Isotope Effects

در مورد ^{12}C و ^{13}C
تنها جابجایی کمی در فرکانس ^{1}H
مشاهده می‌شود
اثرات بزرگتر در طیف $^{13}CNMR$
ترکیبات دوتریوم دار مشاهده می‌شوند

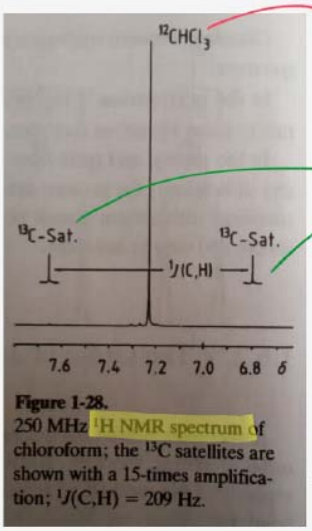


Figure 1-28.
250 MHz ^{1}H NMR spectrum of chloroform; the ^{13}C satellites are shown with a 15-times amplification; $^{1}J(C,H) = 209$ Hz.

سیگنال مربوط به $^{12}CHCl_3$

دابلت مربوط به وجود مقدار کمی $^{13}CHCl_3$ (satellites)

مرکز دابلت در حدود ۰/۷ Hz نسبت به سیگنال اصلی جابجا شده است
این جابجایی ناشی از اثر ایزوتوپی است

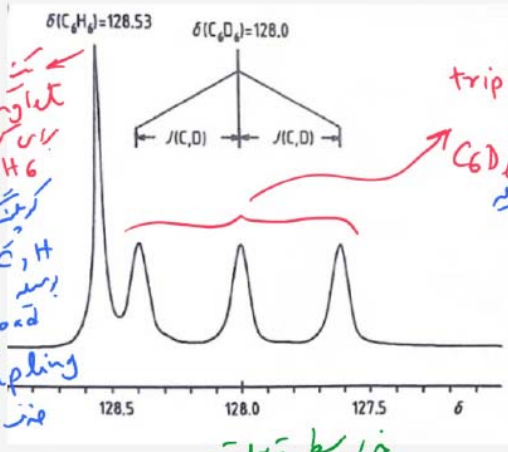


Figure 2-6.
62.9 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR spectrum of a mixture of about 10% C_6H_6 and 90% C_6D_6. For C_6D_6 a triplet is obtained because of the C,D coupling. Isotope shift: 33.3 Hz (0.53 ppm); $^{1}J(C,D) = 24.55$ Hz.

یک singlet برای کربنهای C_6H_6 کوپلینگ C,H بوسیله ^{1}H broad band decoupling حذف می‌شود

یک triplet برای کربنهای C_6D_6 چون کوپلینگ C,D بوسیله ^{1}H broad-band decoupling حذف نمی‌شود

خط وسطی تریپلت نسبت به سیگنال به میزان ۳۳/۳ Hz یا ۰/۵۳ ppm جابجا شده است

^1H chemical shifts of Organic Compounds

شیفت‌های بیش از ۹۵ درصد پروتون‌های مولکول‌های آلی در محدوده باریک $\delta = 0-10$ قرار می‌گیرند

شیفت مرجع $\delta(TMS) = 0$

اغلب ارتفاع محدوده شیفت‌های گروه‌های مختلف با هم همپوشانی دارند

مقادیر δ را با دقت ppm ۰/۱ یا بهتر می‌توان تعیین نمود

Alkanes and Cycloalkanes

Table 2-1.
^1H chemical shifts δ [ppm] of methyl protons for different substituents X.

X	$\delta(X-CH_3)$	E_X[a]
Li	−1	1.0
R_3Si	0	1.8 (Si)
H	0.4	2.1
CH_3	0.8	2.5 (C)
NH_2	2.36	3.0 (N)
OH	3.38	3.5 (O)
I	2.16	2.5
Br	2.70	2.8
Cl	3.05	3.0
F	4.25	4.0
COOH	2.08	
NO_2	4.33	

[a] E_X: electronegativities according to Pauling [4]

اثر اصلی مربوط به آلکان‌ها است

الکترونگاتیوی آلکان‌ها تأثیر مهمی دارد

(اثرات القایی آلکان‌ها)

تأثیر فاصله اتمها از پروتون مورد نظر:

	CH_3-Cl	CH_3-CH_2-Cl	$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$
δ	3.05	1.42	1.04

در مورد میدان اتمها، تأثیر هر اتم اضافه شونده کمتر می‌شود

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
δ	0.23	3.05	5.33	7.26
$\Delta\delta$		2.82	2.28	1.93

برای تخمین سیگنال‌های HNMR می‌توان از قواعد تجربی استفاده نمود (فصل ۶ درس)

Shoolery's Rule

مثال:

$$X-CH_2-Y$$

$$\delta = 0.23 + \underbrace{S_x + S_y}_{\text{effective sheilding constants}}$$

$S_{phenyl} = 1.83$

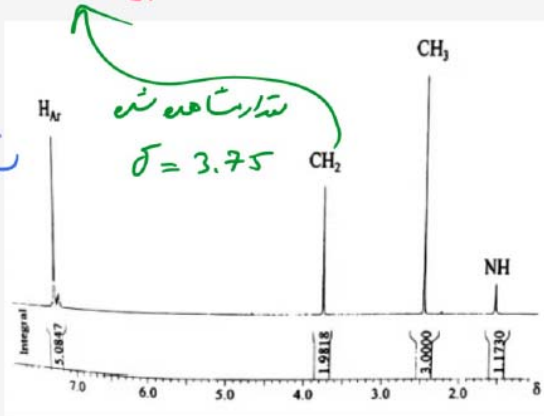
$S_{NHR} = 1.58$

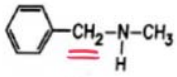
$\Sigma S = 3.40$

$\delta(CH_2) = 0.23 + 3.40 = 3.63$

بقیه سیگنال‌ها به آسانی با توجه به نسبت شدت سیگنال‌ها 5 : 2 : 3 : 1 قابل تشخیص هستند

مقدار مشاهده شده $\delta = 3.75$





5

Figure 2-7. 300 MHz ^{1}H NMR spectrum of *N*-benzylmethylamine (**5**) in $CDCl_3$ with integrated intensities shown below.

Cycloalkanes

عوامل مؤثر:

- اندازه حلقه
- ترک کننده ماسوری
- اثرات فضایی

(در سیکلوآلکان‌های دارای استخلاف آلکیل اثرات فضایی بر بقیه مقدیر دارند)

Table 2-2.
^{1}H chemical shifts δ [ppm] of cycloalkanes.

Compound	δ
Cyclopropane	0.22
Cyclobutane	1.94
Cyclopentane	1.51
Cyclohexane	1.44
Cycloheptane	1.54
Cyclooctane	1.54

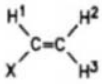
انیزوتروپی دیامغناطیسی حلقه سیکلوپروپان

در حلقه‌های بزرگتر از سیکلوهپتان δ تقریباً ثابت می‌ماند

Alkenes

امکان تخمین جابجایی های شیمیایی
با استفاده از
تاثیر افزایشی استخلافها که به صورت
تجربی تعیین شده اند
(Shoolery's Rule)

Table 2-3.
^{1}H chemical shifts δ [ppm] of monosubstituted ethylenes; δ (ethylene) = 5.28 ppm.

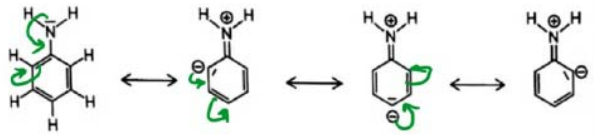


X	δ (H^1) (*gem*)	δ (H^2) (*trans*)	δ (H^3) (*cis*)
CH_3	5.73	4.88	4.97
C_6H_5	6.72	5.20	5.72
F	6.17	4.03	4.37
Cl	6.26	5.39	5.48
Br	6.44	5.97	5.84
I	6.53	6.23	6.57
OCH_3	6.44	3.88	4.03
$OCOCH_3$	7.28	4.56	4.88
NO_2	7.12	5.87	6.55

نحوه اثر استخلافها :
- القایی
- مزومری
- فضایی

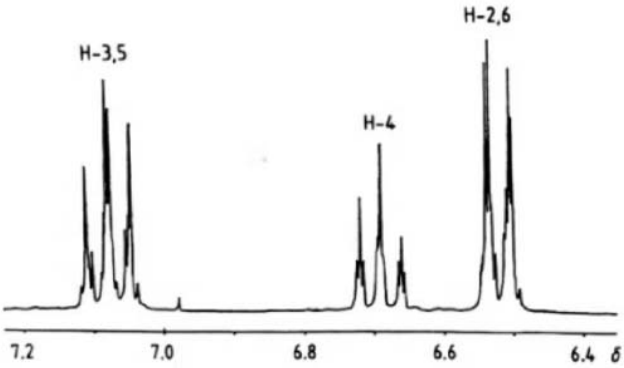
Arenes

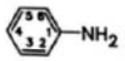
مهم ترین عامل :
اثرات مزومری



6

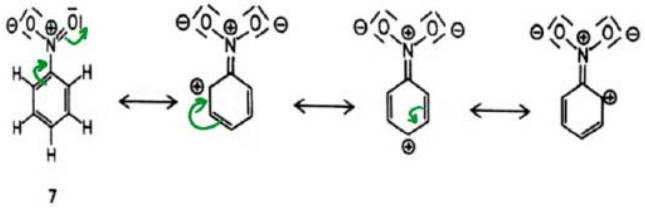
Scheme I





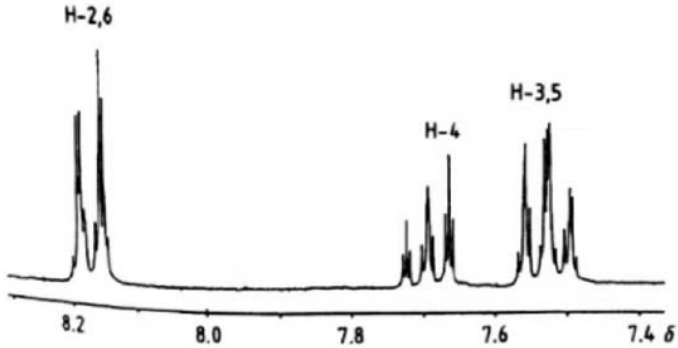
6

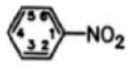
Figure 2-8.
Portion of the 250 MHz ^{1}H NMR spectrum of aniline (**6**) in $CDCl_3$ (δ (NH_2) = 3.45 ppm).



7

Scheme II





7

Figure 2-9.
250 MHz ^{1}H NMR spectrum of nitrobenzene (**7**) in $CDCl_3$.

Alkyne

ناحیه مربوط به جابجایی شیمیایی پروتونهای استیلنی (δ ~ 2-3) با سایر انواع پروتونها به ویژه آلکانهای اشباع در همپوشانی دارد

برای تشخیص وجود پروتونها مقادیر ثابتهای کوپلینگ کمک کننده

سیگنالهای پروتون استیلنی تنها از طریق کوپلینگ از راه دور شناسایی می‌شوند

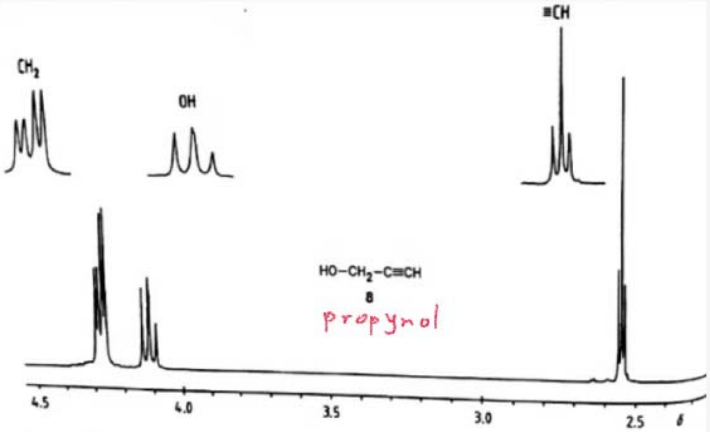
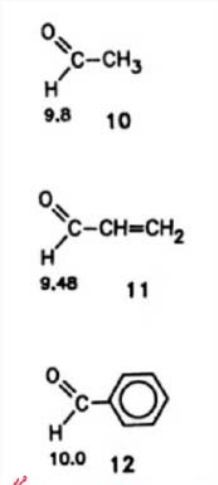


Figure 2-10.
250 MHz ^{1}H NMR spectrum of propynol (**8**). The multiplets are shown expanded by the same factor in each case. $^4J(H,H) = 2.4$ Hz; $^3J(H,OH) = 5.8$ Hz.

Aldehydes



مزدوج شدن با حلقه یا پیوند دوگانه C=C
جابجایی بزرگی در δ آلدهیدی ایجاد نمی کند

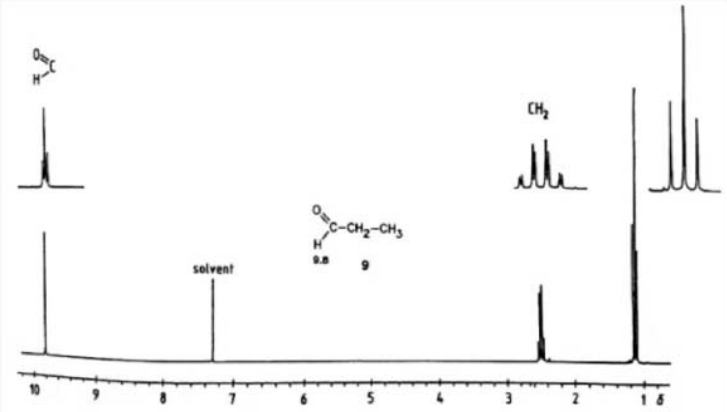


Figure 2-11.
250 MHz ^{1}H NMR spectrum of propionaldehyde (**9**) in $CDCl_3$. The multiplets are shown expanded by the same factor in each case. $J(H^1,H^2) = 1.4$ Hz.

OH, SH, NH

- Hydrogen bonding
- Exchange
- Acidic Character

- عوامل مؤثر:
  - غلظت
  - دما
  - حلال
  - ناخالصی های مثل آب

Table 2-4.
Chemical shift ranges for OH, NH and SH protons.

Compound types		δ (H) [ppm]
– OH:	Alcohols	1 – 5
	Phenols	4 – 10
	Acids	9 – 13
	Enols	10 – 17
– NH:	Amines	1 – 5
	Amides	5 – 6.5
	Amido groups in peptides	7 – 10
– SH:	Thiols	
	aliph.	1 – 2.5
	arom.	3 – 4

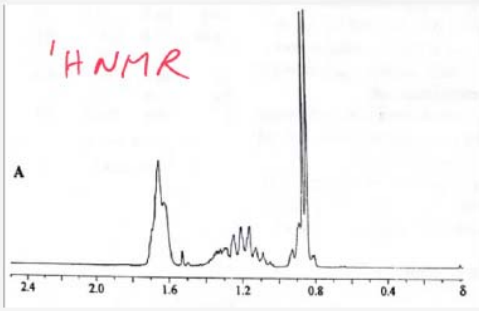
- تبادل اتم های هیدروژن با دوتریوم از نظر ماکروسکوپی مهم است چون در اثر این تبادل سیگنال پروتون در ^{1}HNMR ناپدید می گردد

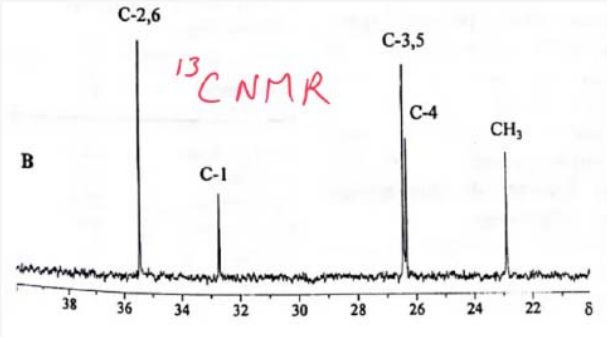
- در اغلب موارد سیگنال های OH سنگین و پهن دیده می شوند دلیل این موضوع تبادل اتم های هیدروژن در شرایط مشاهده آنهاست

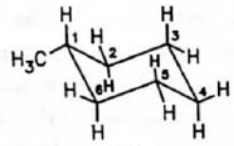
- در مواردی که چندین اتم هیدروژن قابل تبادل حضور داشته باشند فرایندهای تبادل درون مولکولی و بین مولکولی موجب مشاهده یک سیگنال متوسط می شوند:

^{13}C chemical shifts of Organic Compounds

- رزونانس های ^{13}C در محدوده ای بیش از ۲۰۰ppm بسط یافته اند
- در اغلب موارد طیف های یک سیگنال برای هر نوع اتم کربن در مولکول است
- امکان تعیین جابجایی های شیمیایی ^{13}C با استفاده از داده های تجربی وجود دارد







13

Figure 2-12.
A: 300 MHz ^{1}H NMR spectrum of methylcyclohexane (**13**) in $CDCl_3$.
B: 75 MHz ^{13}C NMR spectrum of **13**.

Alkanes and Cycloalkanes

Table 2-5.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of alkanes.

Compound	$\delta(C^1)$	$\delta(C^2)$
CH_4	− 2.3	
H_3C-CH_3	6.5	
$CH_2(CH_3)_2$	16.1	16.3
$(H_3C-CH_2)_2$	13.1	24.9
$CH(CH_3)_3$	24.6	23.3
$C(CH_3)_4$	27.4	31.4

عوامل موثر :
تعداد اتم های کربن همسایه
در موقعیت های
α و β
و تعداد شاخه ها

$^{13}CI_4$
$\delta = -292.2$

بیشترین جابجایی به میدان بالا در سوپرکنداکتورهای خنثی

Table 2-6.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of propane derivatives
$XC^{\alpha}H_2-C^{\beta}H_2-C^{\gamma}H_3$

X	$\delta(C^{\alpha})$	$\delta(C^{\beta})$	$\delta(C^{\gamma})$
H	16.1	16.3	16.1
CH_3	24.9	24.9	13.1
NH_2	44.6	27.4	11.5
OH	64.9	26.9	11.8
NO_2	77.4	21.2	10.8
F	85.2	23.6	9.2
Cl	46.7	26.0	11.5
Br	35.4	26.1	12.7
I	9.0	26.8	15.2

اثر اتم یدید استثنائی است
تعداد زیاد الکترون در اتم ید و کوپلینگ Spin-Orbit
عبارت diamagnetic sheilding هسته ^{13}C متصل شده به آن را شدت تاثیر قرار می دهد
(Heavy Atom Effect)

اثر کتری که ارتباط مستقیم با الکترونگاتیوی نشان می دهد

اثر استخلافها :

α-effect
با افزایش الکترونگاتیویته استخلاف زیاد می شود

مربوط به تاثیرات فضایی
steric Interactions

Table 2-7.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of cycloalkanes.

Compound	δ
Cyclopropane	− 2.8
Cyclobutane	22.4
Cyclopentane	25.8
Cyclohexane	27.0
Cycloheptane	28.7

انرژی مشابه با طیف سنجی ^{1}HNMR

فشار حلقه‌ای بیشتر از حلقه‌های بزرگتر

Alkenes

محدوده رزونانسی ^{13}C $\delta \approx 100 - 150$

عوامل موثر:
- Inductive
- Mesomeric

Table 2-8.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of alkenes.

Compound	δ (C^1)	δ (C^2)	δ (C^3)
$H_2C^1 = C^2H_2$	123.5		
$H_3C^3C^1H = C^2H_2$	133.4	115.9	19.9
$H_3CCH = CHCH_3$ *(cis)*	124.2		11.4
$H_3CCH = CHCH_3$ *(trans)*	125.4		16.8
$(H_3C)_2C = CH_2$	141.8	111.3	24.2
Cyclohex-1-ene	127.4		25.4 (C^4: 23.0)

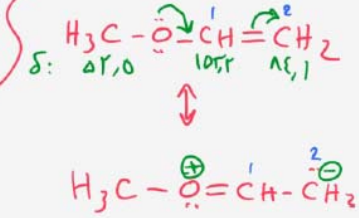
بهترین اختلاف بین ایزومرهای Z و E دیده می‌شود

Table 2-9.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of monosubstituted ethylenes.

X	$\delta(C^1)$	$\delta(C^2)$
H	123.5	123.5
CH_3	133.4	115.9
$CH = CH_2$	137.2	116.6
C_6H_5	137.0	113.2
F	148.2	89.0
Cl	125.9	117.2
Br	115.6	122.1
I	85.2	130.3
OCH_3	153.2	84.1
$OCOCH_3$	141.7	96.4
NO_2	145.6	122.4
CN	108.2	137.5

Heavy Atom Effect

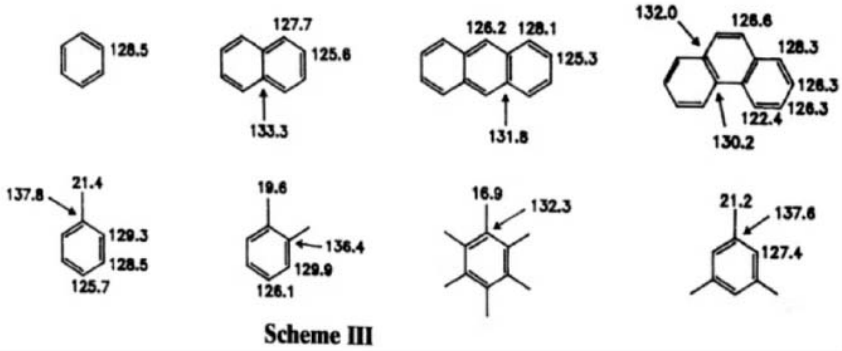
اثرات حجم بزرگ این گروه‌ها را
با در نظر گرفتن ساختارهای مزومری
می‌توان درک نمود



Arenes

$\delta = 120-140$ محدوده نسبتاً باریک

$\delta = 100-150$ وارد شدن استخلاف محدوده را وسیع می‌کند



Scheme III

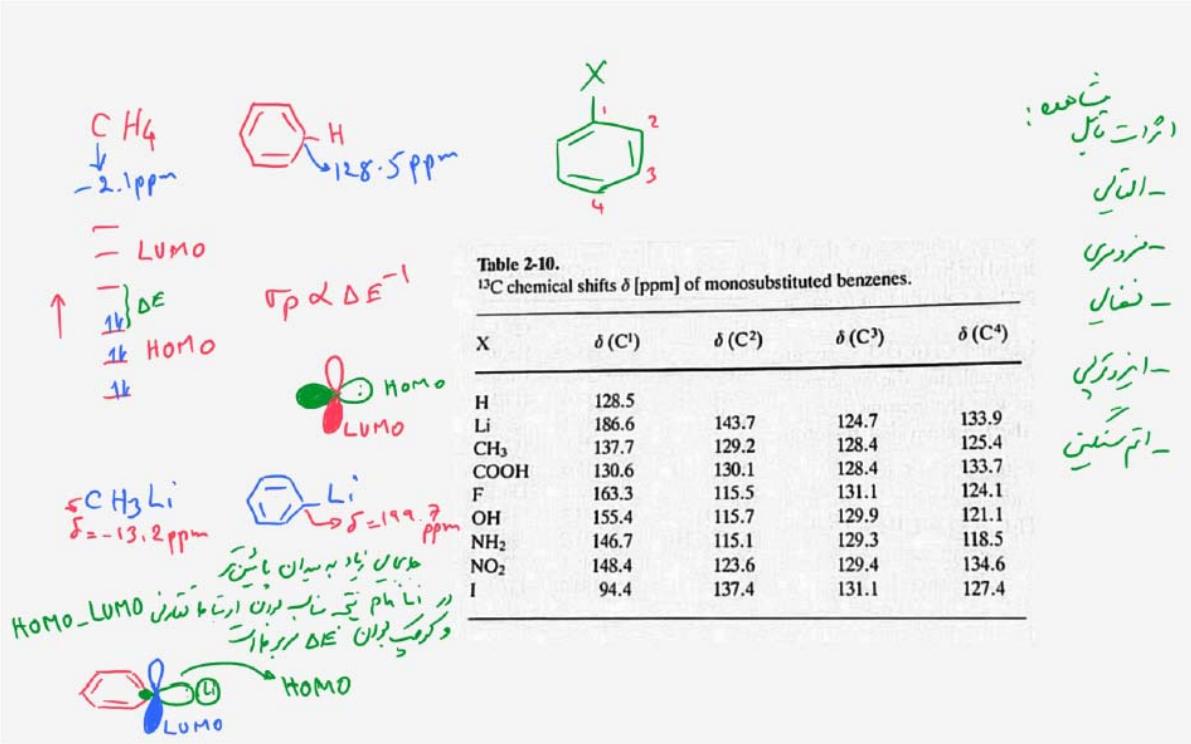


Table 2-10.
^{13}C chemical shifts δ [ppm] of monosubstituted benzenes.

X	δ (C^1)	δ (C^2)	δ (C^3)	δ (C^4)
H	128.5			
Li	186.6	143.7	124.7	133.9
CH_3	137.7	129.2	128.4	125.4
COOH	130.6	130.1	128.4	133.7
F	163.3	115.5	131.1	124.1
OH	155.4	115.7	129.9	121.1
NH_2	146.7	115.1	129.3	118.5
NO_2	148.4	123.6	129.4	134.6
I	94.4	137.4	131.1	127.4