۴. آنالیز طیف و محاسبات

اطلاعاتی که از طیف حاصل می شوند عبارتند از:

- جابجایی شیمیایی δ
- شدت سیگنالها I
- ثابت های جفت شدن اسپین - اسپین غیرمستقیم J
- نوع طیف Spectral Type (آنالیز)
- زمانهای آسایش T_1 و T_2
- جفت شدنهای اسکالر و دوقطبی بین هسته های همسایه
- شکل خطوط line shape

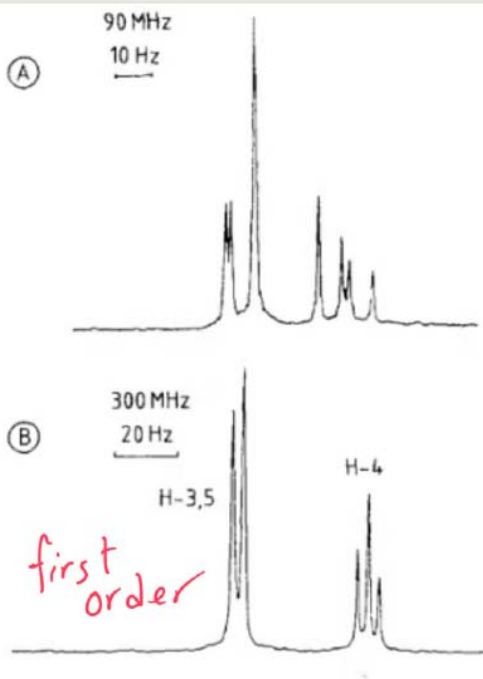
یک طیف لطفا همزمان تمامی اطلاعات فوق را به دست نمی دهد

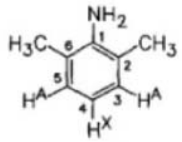
برحسب نوع اطلاعات مورد نظر باید روشهای ویژه ای را بکار گرفت

$\Delta\nu \gg J$ First Order

$\Delta\nu/J < 5$ Hz Second Order

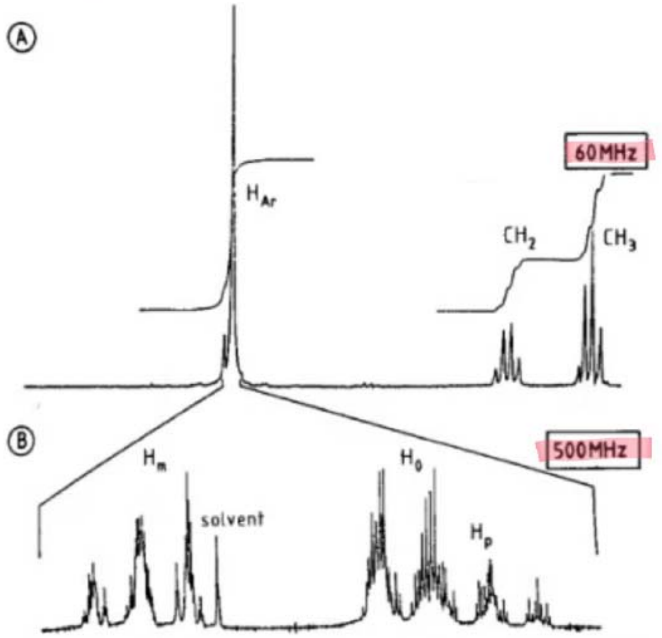
$\Delta\nu/J < 1$ Hz تغییر طیف بسیار پیچیده می‌شود و ممکن است بررسی سیگنال‌های چند تایی به سادگی امکان پذیر نباشد

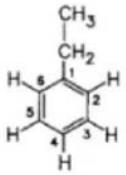




1

Figure 4-1.
Part of the ^{1}H NMR spectrum of 2,6-dimethylaniline (**1**) in CCl_4 recorded at different frequencies; A: 90 MHz; B: 300 MHz. Only the signals of the aromatic ring protons are shown. In the 90 MHz spectrum the CH_3 protons were decoupled.





2

Figure 4-2.
A: 60 MHz ^{1}H NMR spectrum of ethylbenzene (**2**) in $CDCl_3$.
B: Portion of the 500 MHz ^{1}H NMR spectrum of **2**. Only the signals of the aromatic ring protons are shown.

ناگلداری

نام‌گذاری سیستماتیک برای سیستم‌های اسپینی

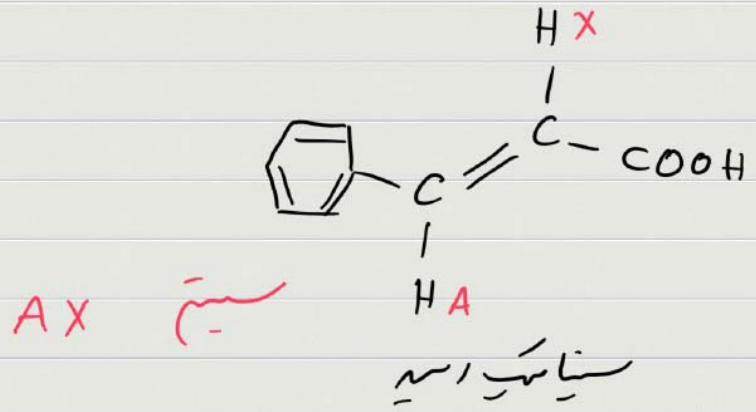
چند هسته‌ای که با هم جفت می‌شوند یک سیستم اسپینی را تشکیل می‌دهند

برای مثال پروتون‌های یک گروه اتیل یک سیستم اسپینی را تشکیل می‌دهند

و تمام هسته‌ها جفت نشوند طیف ترتیب‌داری مشخص‌های یک دیاگرام

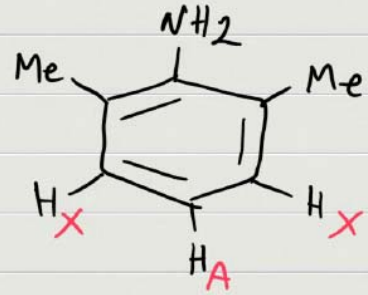
- هسته های متقارن شیمیایی بوسیله حروف مختلف الفبا مشخص میشوند (با شروع از حرف A)
- در جایی که امکان داشته باشد، برحسب نوع طیف علامت گذاری ترتیب سنگینی در طیف از چپ به راست انجام میشود

- از جایی که چندین هسته معادل شیمیایی حضور داشته باشند به همگی آنها حرف یکسانی اختصاص داده شده و تعداد هسته های معادل به صورت اندیس ذکر میشود
- اگر $J \ll \Delta\nu$ هسته ها را با حروفی نشان میدهند که در ترتیب حروف الفبا از هم دورند



سیستم AX

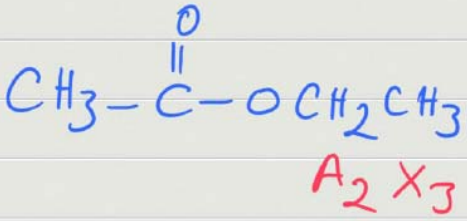
سینامیک اسید



۲،۶- دی متیل آنیلین

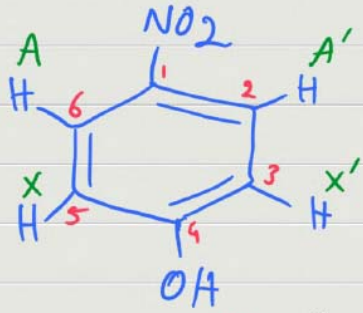
سیستم AX_2 (300 MHz)

در 90 MHz به صورت سیستم AB_2 دیده می‌شود



معادل شیمیایی و مغناطیسی

Chemical and Magnetic Equivalence



H-2, 6
H-3, 5
Chemically Equivalent

سیستم اسپینی A_2X_2 مرتبه ۰ چرا؟

پس H-6, H-2 معادل مغناطیسی نیستند (Magnetic non-equivalent)
- H-2 با H-3 کوپلینگ ارتو دارد
- H-6 با H-3 کوپلینگ پارا دارد

و به همین ترتیب کوپلینگ H-2 و H-6 با H-5 نیز همین ترتیب
H-3 و H-5 هم معادل مغناطیسی نیستند

Chemical Equivalence

در هسته n، k معادل شیمیایی هستند اگر فرکانس رزونانس یکسانی داشته باشند یعنی

$$\nu_i = \nu_k$$

مثل H-2 و H-6 یا H-3 و H-5 در P-نیتروتولوئن

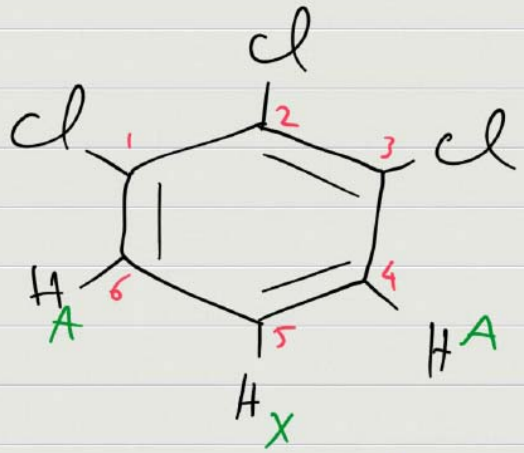
اگر زمان های رزونانس دو هسته مختلف بطور تصادفی یکسان باشد (isochronism) بطور ظاهری شرایط معادل شیمیایی برقرار است. اما بطور واقعی معادل شیمیایی نیستند

Magnetic Equivalence

دو هسته i و k معادل مغناطیسی هستند اگر:

① • معادل شیمیایی باشند $\nu_i = \nu_k$

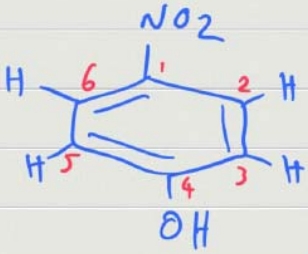
② • برای تمام جفت شدگی های هسته های i و k با سایر هسته های مانند l در مولکول تساوی $J_{il} = J_{kl}$ برقرار باشد



سایل مغناطیسی { H-4 / H-6

A_2X

$^3J(H\text{-}4, H\text{-}5) = {}^3J(H\text{-}6, H\text{-}5)$



chemical equivalent { H-2 / Magnetic non-equivalent { H-6

$^3J(H\text{-}2, H\text{-}3) \neq {}^3J(H\text{-}6, H\text{-}5)$

$^5J(H\text{-}6, H\text{-}3) \neq {}^5J(H\text{-}2, H\text{-}5)$

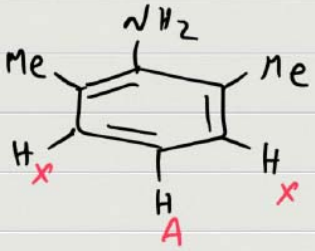
اگر دو هسته معادل شیمیایی باشند اما از نظر مغناطیسی معادل نباشند

طرف یک‌پی برای آنها یکبار بروی شود و برای یکی از آنها مثلاً

"پرایم" یکبار بروی شود

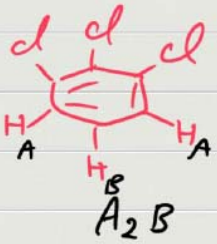
مثلاً $AA'XX'$ برای پروتونهای نشردفنیل

$[Ax]_2$ گاپیام علامت یکبار بروی شود



AX_2

AB_2



A_2B

Two-Spin System

AX

مثال: $J_{AX}=0$ زمانی که هسته‌ها یکسان باشند (Homonuclear)

$$E_{A_{\alpha,\beta}} = -m_A \gamma \hbar (1-\sigma_A) B_0$$

$$E_{X_{\alpha,\beta}} = -m_X \gamma \hbar (1-\sigma_X) B_0$$

اگر $m = \pm 1/2$ باشد چهار سطح انرژی برای سیستم AX وجود خواهد داشت:

$\alpha\alpha$:

$$E_1 = E_{A_\alpha} + E_{X_\alpha}$$

$$= -\frac{1}{2}\gamma\hbar(1-\sigma_A)B_0 - \frac{1}{2}\gamma\hbar(1-\sigma_X)B_0$$

$$= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0\left[(1-\sigma_A)+(1-\sigma_X)\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\gamma\hbar(2-\sigma_A-\sigma_X)B_0$$

four energy values:

$$\alpha\alpha: E_1 = E_{A\alpha} + E_{X\alpha} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar\,(2 - \sigma_A - \sigma_X)\,B_0$$

$$\alpha\beta: E_2 = E_{A\alpha} + E_{X\beta} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar\,(\sigma_X - \sigma_A)\,B_0 \qquad (4\text{-}2)$$

$$\beta\alpha: E_3 = E_{A\beta} + E_{X\alpha} = +\frac{1}{2}\gamma\hbar\,(\sigma_X - \sigma_A)\,B_0$$

$$\beta\beta: E_4 = E_{A\beta} + E_{X\beta} = +\frac{1}{2}\gamma\hbar\,(2 - \sigma_A - \sigma_X)\,B_0$$

حال اگر فرض شود هسته های A و X با هم جفت شوند

انرژی جفت شدن اسپین - اسپین ها را در نظر گرفته شود

$$E_{SS} = J_{AX}\, m_A\, m_X\, h$$

برای $I = \frac{1}{2}$ داریم :

$$E_{SS} = J_{AX}\left(\pm\tfrac{1}{2}\right)\left(\pm\tfrac{1}{2}\right)h = \pm\tfrac{1}{4}J_{AX}\,h$$

$$E_1 + \frac{1}{4} J_{AX} h$$

$$E_2 - \frac{1}{4} J_{AX} h$$

$$E_3 - \frac{1}{4} J_{AX} h$$

$$E_4 + \frac{1}{4} J_{AX} h$$

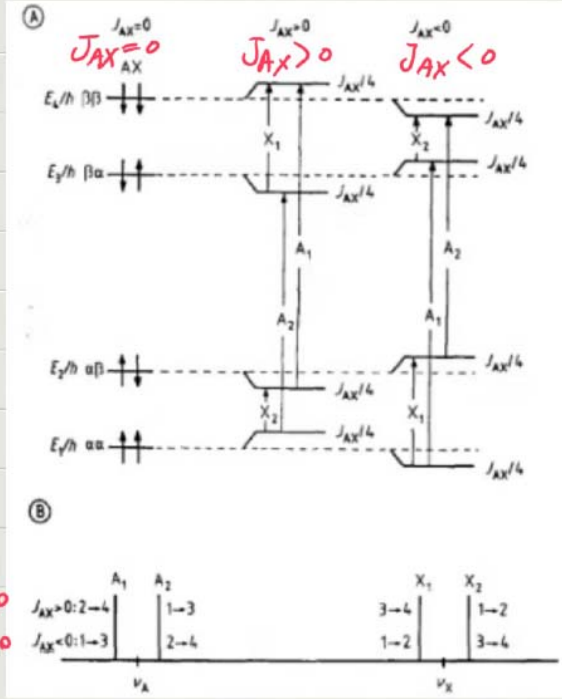
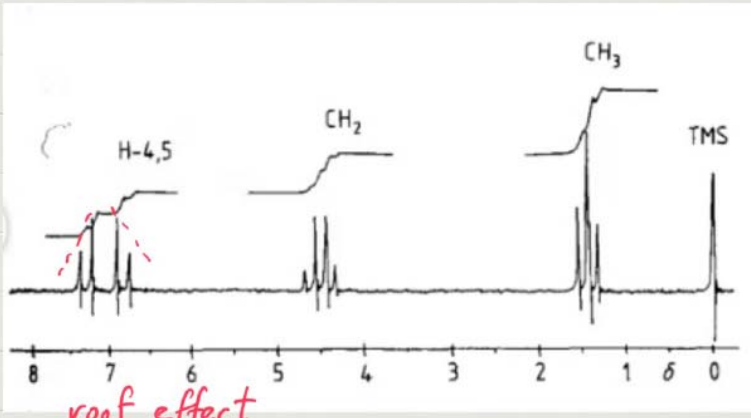


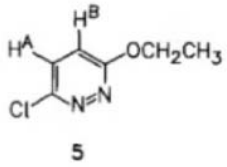
Figure 4-3.
A: Energy level scheme for a two-spin AX system for the cases $J_{AX} = 0$, $J_{AX} > 0$ and $J_{AX} < 0$. The arrows indicate the spin orientations (z-components). A_1, A_2, X_1 and X_2 are the allowed nuclear resonance transitions for the A and X nuclei; B: stick spectrum and signal assignments for positive or negative J_{AX}.

selection rule
$\Delta m = \pm 1$

$J_{AX} > 0$
$J_{AX} < 0$



roof effect



5

Figure 4-5.
60 MHz ^{1}H NMR spectrum of 3-chloro-6-ethoxypyridazine (**5**) in CCl_4 with integrated curve.

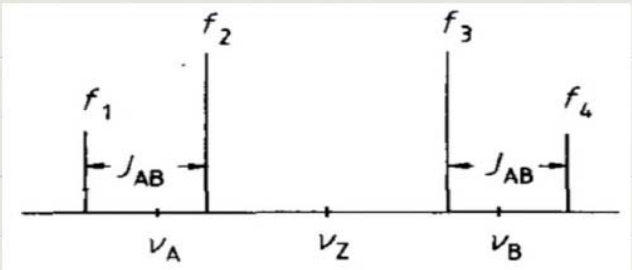


Figure 4-6.
Sketch for analyzing a two-spin AB system.

$$\nu_A = \nu_Z + \frac{\Delta\nu}{2}$$

$$\nu_B = \nu_Z - \frac{\Delta\nu}{2}$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{|f_1 - f_4|}{|f_2 - f_3|}$$

$$|J_{AB}| = |f_1 - f_2| = |f_3 - f_4| \quad [Hz]$$

$$\Delta\nu = \sqrt{|(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)|} \quad [Hz]$$

S میانگین هندسی (geometrical mean)