

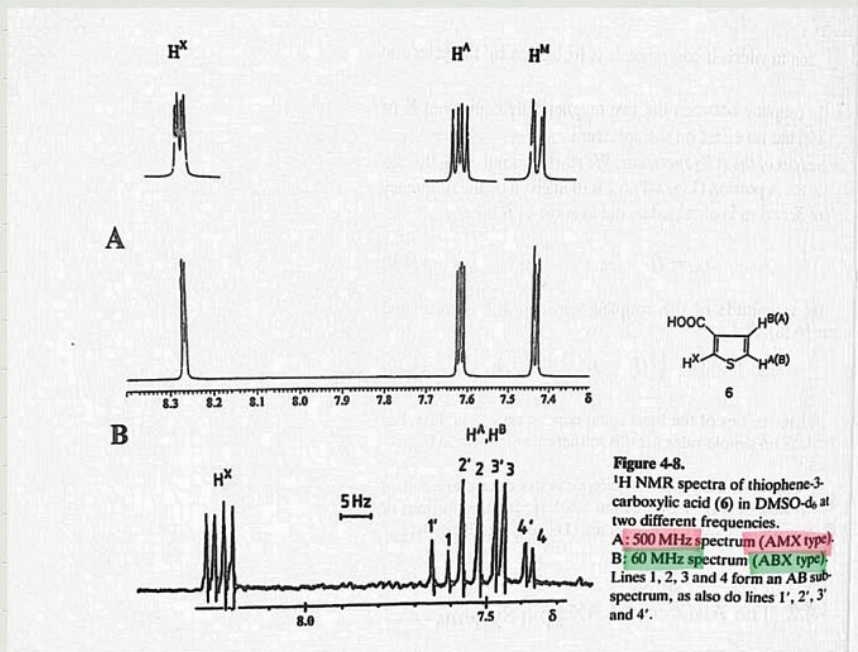
سبده کلاس

5 Double Resonance Experiments

Double Resonance Experiments, NMR برای بسیاری از استانداردهای گندمان طیف بینی NMR مترادف با Spin Decoupling است

در گذشته هدف اصلی از چنین تجربیاتی ساده سازی طیف بود است

امروزه در دسترس بودن طیف سنسورهای میدان بالا و در نتیجه افزایش کمردادهایی (دستی که در مرتزهای به شدت) طیفها را ساده تر کرده است و بسیاری از طیفهای حاصل از دستگاههای قدیمی تر را پس از تهیه طیف با دستگاههای میدان بالا با روشهای مرتزهای اول روان تر کردن



← امروزه با استفاده از ترتیب پالهای یکپرده در روش‌های جدیدی کمک‌های ویژه‌تری در تشخیص هستند که اغلب اوقات راه‌های جانبی را برای حل مسائل آنالیز طیف در اختیار ما می‌گذاردند.

← با این حال این بدان معنا نیست که کربایت واجب‌ترین در طیف‌بینی ^{13}C NMR می‌تواند به کار نرود. زمانی که
وقت که این روش برای مسائل مناسب دیگر برده شده اغلب اوقات با نام‌های دیگری آمده

← با وجود اینکه واجب‌ترین این برای ساده‌سازی طیف‌های پیچیده ^{13}C NMR است
روش‌های دیگری نیز وجود دارند

• معمولاً طیف ^{13}C به صورت broad-band decoupling رزنانسی ^1H ثبت می‌شود.

این کار طیف ^{13}C حاوی پیک‌های تک‌گانه را می‌دهد.

در به سوزنات آن افزایش تا ۲۰٪ در شدت سیگنال از طریق NOE دیده می‌شود
(nuclear Overhauser effect)

• تجزیهات رزنانس دوگانه به عنوان راهنمای برای تعیین

Energy level schemes

و
Relative sign of coupling constants

قابل استفاده است

selective polarization transfer

One-dimensional selective TQCSY Experiment

هم تجربیه رزونانس دوگانه به میزان یک درصد کله‌ری

دو صد دارد (فصل ۸)

Dynamic NMR spectroscopy (DNMR)

تجربیه رزونانس دوگانه در سه شل

Saturation transfer

را میزان برای اندازه‌گیری ثابت‌های سرعت

در فرآیندهای تبادل لیگاند

در این بخش و سری در تجربه داجت کردن اسپین مول مرکزی داریم :

Homonuclear Decoupling

که عمدتاً در $^1\text{H NMR}$ بکار برده و به معنی داجت کردن پروتون‌ها محاذ یا گروهای پروتون‌های
کنیه مرکزی از یکدیگر است
نابراین شکل از $\text{selective Decoupling}$ مربوط است

Heteronuclear Decoupling

در اینجا برای طیف بین $^{13}\text{C NMR}$ بکار برده
که در کده اشکال یا غیر اشکال است $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Spin Decoupling in $^1\text{H NMR}$ Spectroscopy

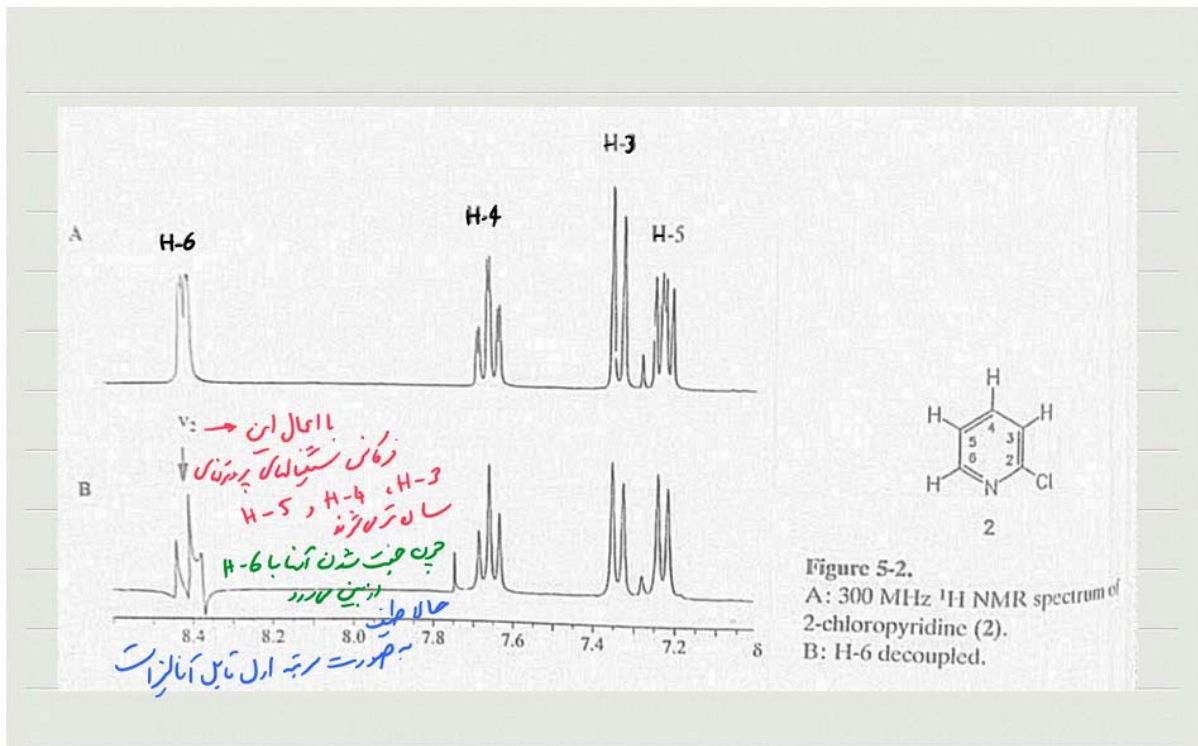
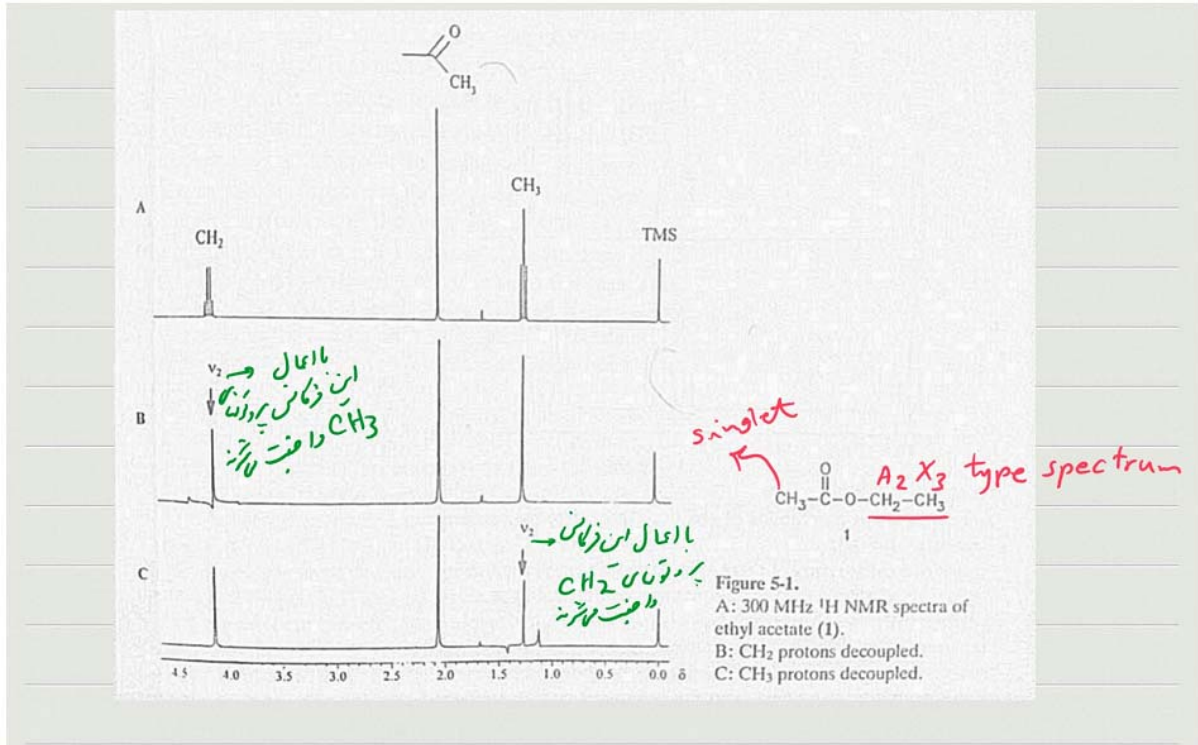
simplification of spectra by selective Spin Decoupling

• تأثیر مستقیم در قلبی‌ها که در ω به سبب شکافتن سیگنال ω در ω اگر هسته بت یا اسپین
خود در میدان مستقیم ظاهر B_0 در برابر مدتها طولانی تر از $T_1 = \frac{1}{\nu}$ حفظ کند.

• معمولاً برای پروتون‌ها و هسته‌های ^{13}C این شرایط وجود دارد

• در تجربه داجت کردن از طریق تابش اشکال با فرکانس ω_2 در زمان T_1 کاهش
دارد و در حال حال طیف به طیف معمولی تبدیل می‌گردد
• فرکانس ω_2 نزدیک به فرکانس رزونانس واقعی هسته است که در واقع داجت می‌شود

• این کار به سبب
کاهش شکافتن سیگنال
ناشی از جفت کردن
اسپین‌ها است
تا در نتیجه
تأثیر مستقیم
تأثیر مستقیم



Spin Tickling Experiment

• تمام خطوط ^1H و ^{13}C اشباع می‌شوند

• براساس مثال شما می‌توانید تفاوت ^1H و ^{13}C اشباع را درک کنید

• این تکریم برای تعیین

energy level schemes و

relative sign of coupling constants قابل کاربرد است

Suppression of a Solvent signal

← از آنجا که حلالتی در تکریم دارد، تجزیه $^1\text{H NMR}$ کاربرد ندارد، در مورد سیگنال‌های مربوط به کربن در تکریم دار شده، حاصل سبب می‌شود اشکال داشته باشد

← اگر کار در می‌ماند، این اشکال می‌تواند (مثلاً در مورد سیگنال‌های ^1H)، سیگنال آب در $\delta = 4.7 - 5$ مشاهده شود

← جهت اگر از D_2O استفاده شود، باز هم در صورت سیگنال HDO نیز گزارش سیگنال مشاهده می‌شود

در 24°C $\delta = 4.8$ و در 80°C $\delta = 4.4$: به مقدار زیاد وابسته به دماست

• اگر با تیردا نتران ستنیال حاصل را از ستنیال‌ها نمونه جدا کرد

متران در ضمن طیف‌گیری در محل فرکانس ستنیال حاصل میدان بزرگتری را اعمال کرد

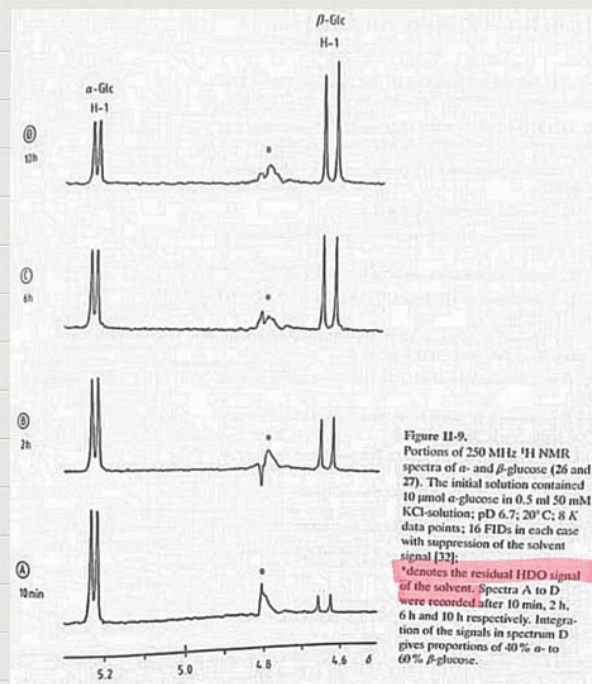
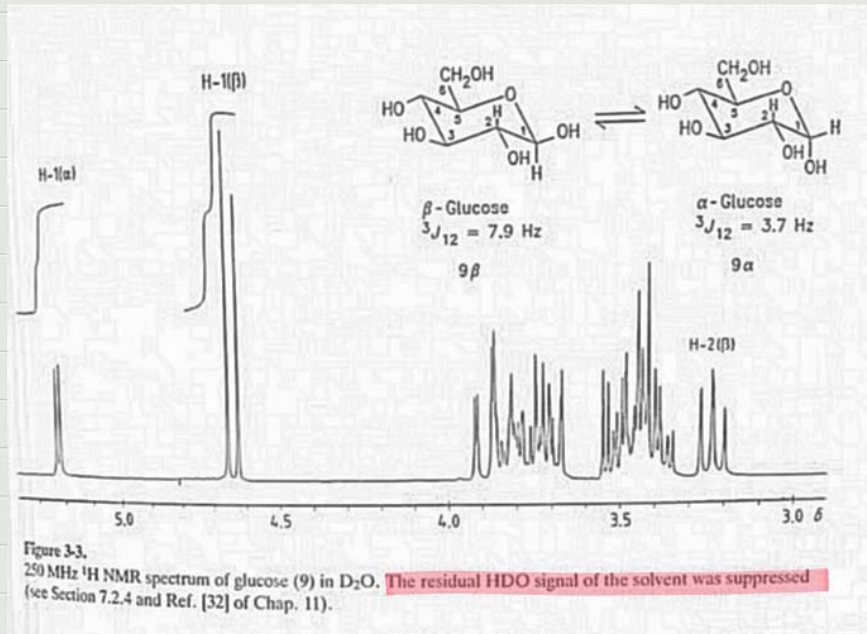
در نتیجه شدت ستنیال حاصل کم شد

• شانس ستنیال‌ها نمونه کم کرد در آن خاصه قرار گرفته اند ممکن است اشباع کرده
در بعضی یا تمام آنها از طیف حذف شده

• کم بین مکات اشباع کردن به پودر ناه قابل تبادل OH^- و NH_4^+ نیز مشکل شد و شدت
آنها کم کاهش یابد

• بر این رنج این مشکل مبران واجبت کرده. را چند دم مانده قبل از ثبت داده خارج کرد

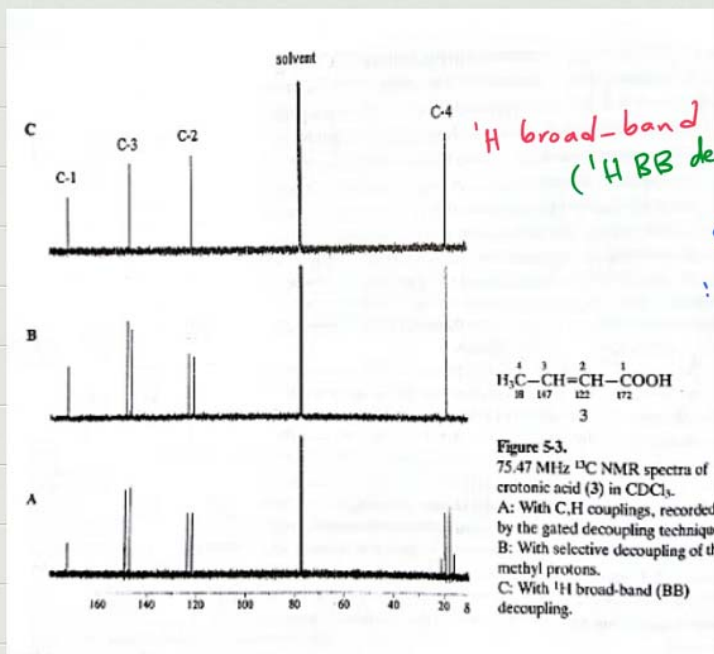
• به خاطر شدت در زمانهای آبی، پودرهای نمونه در حال آسانی هسته در حال که ستنیال
HDO هنوز اشباع است



Spin Decoupling in ^{13}C NMR spectroscopy

^1H Broad-Band Decoupling

• در طیف proton-decoupled تمام اتمک هسته های کربن یک سیگنال تکاملی دارند
به شرط آنکه مرکزهای هسته های کربن شش فلورین، فسفر، دربرآمده نباشد



^1H broad-band decoupling
(^1H BB decoupling)

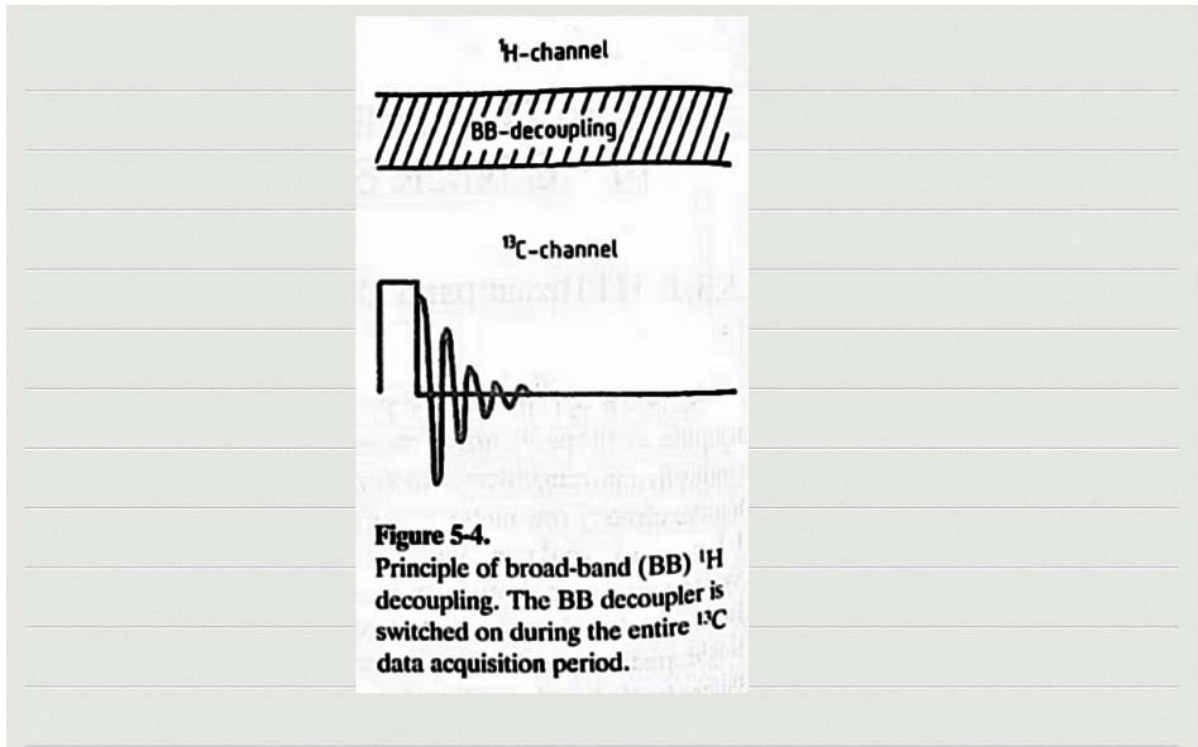
در این طیف تنها سیگنال شیمیایی دیده می شود اما او نهیست دارد!

۱- شدت کل در کربنهای مختلف

۲- در اثر NOE

شدت به میزان پروتون

انرژیایی می یابیم

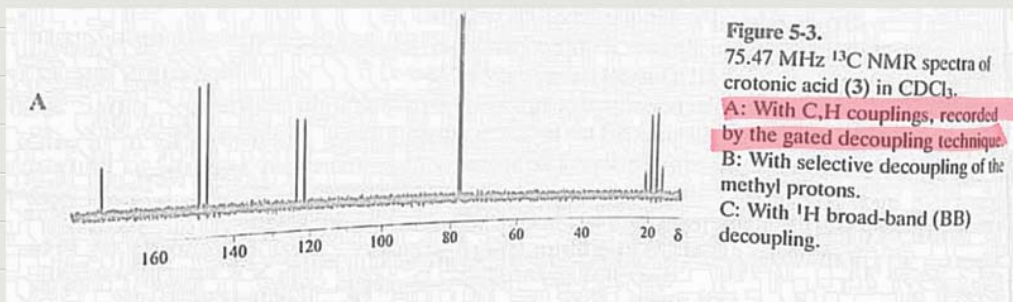
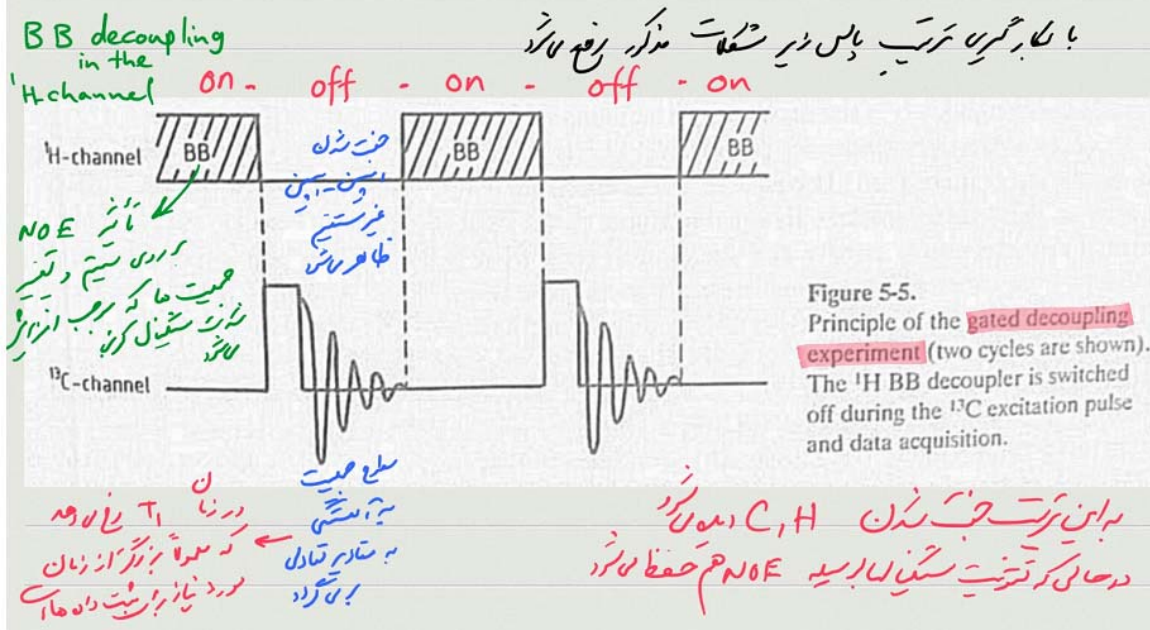


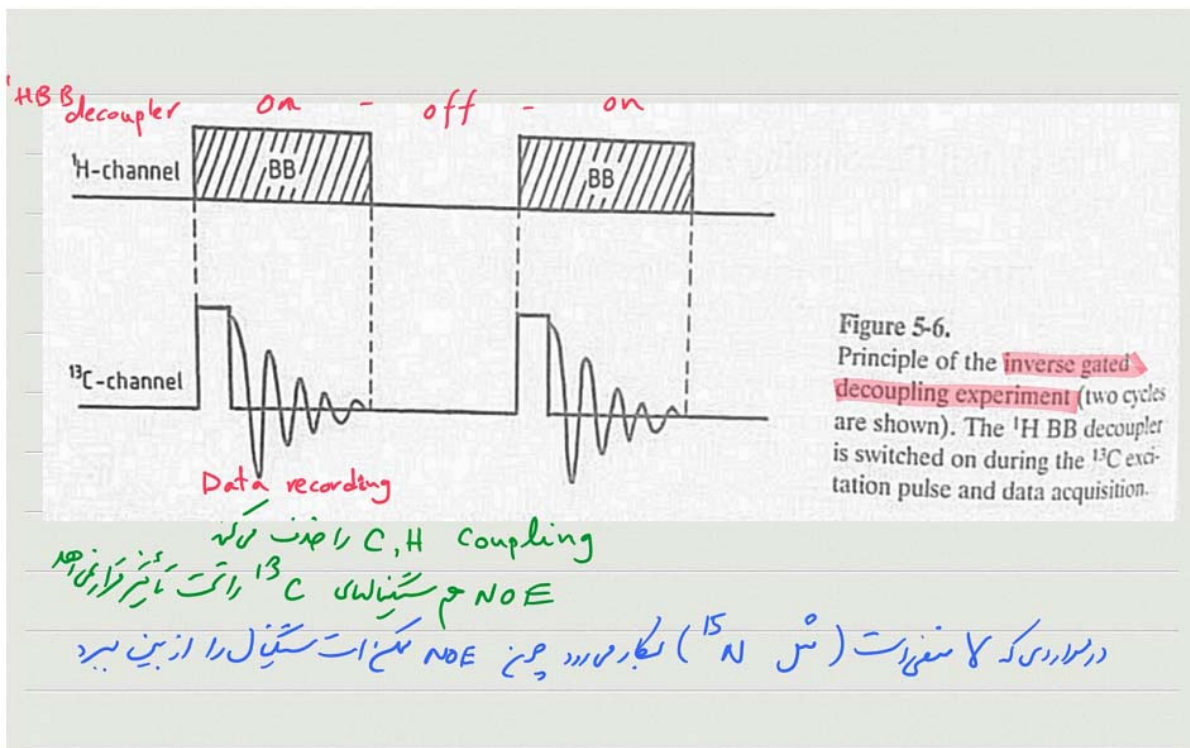
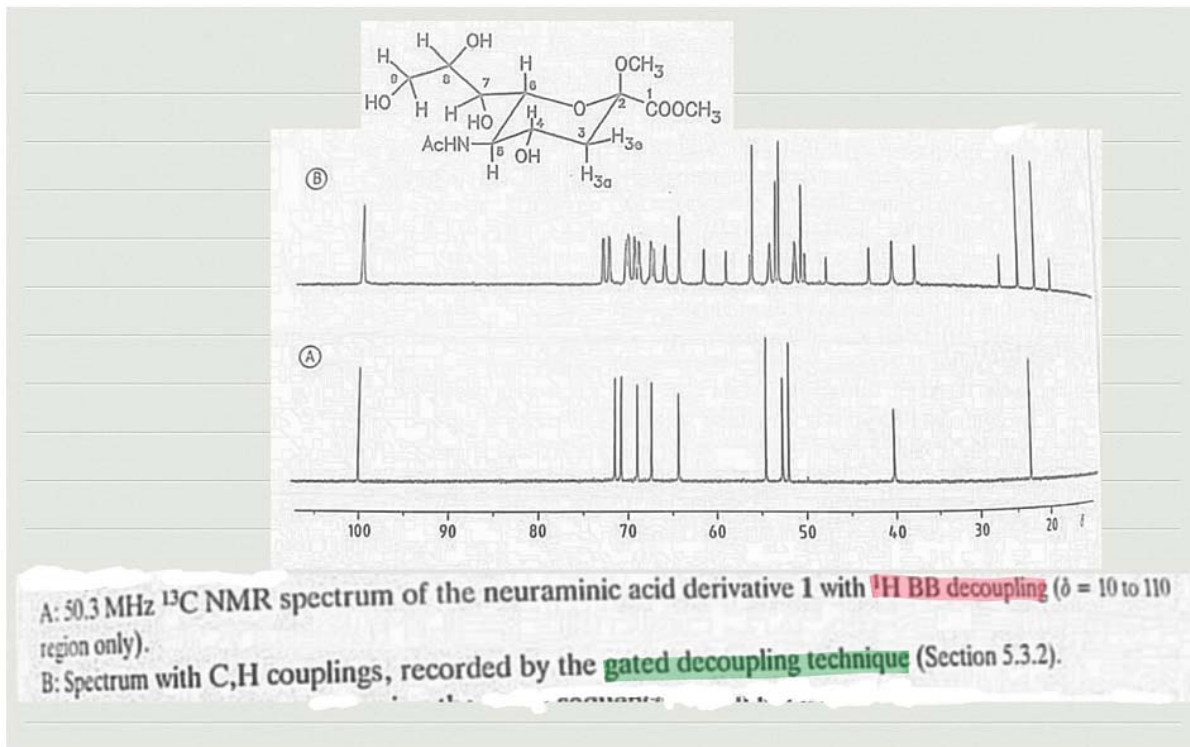
The Gated Decoupling Experiment

• وقتی که طیف ^{13}C NMR همراه با واچت کردن ^1H BB سبب می‌شود، کرانه‌ها روشن‌تر و باک‌سبب طیف به‌ترتیب نشان داده می‌شوند اطلاعاتی مثل جهت شدن C, H نام می‌کنند

• اگر اطلاعات مذکور مورد نیاز نباشد بهتر است طیف ^{13}C NMR جهت شده (non-decoupled) را سبب کرد

این کار به زمان طولانی نیاز دارد و چون
- شدت حرکتی از سیگنال‌ها در حین تابش‌ها تقسیم می‌شود
- اثر NOE دیده نمی‌شود





^1H off-Resonance Decoupling

طیف ^{13}C NMR با روش های پالسی سرکول شده اثر

و بطور همزمان تمام رزونانس های ^1H با رادرفراکی با قدرت کافی که به میزان قابل توجهی
تک تا یک رادرفراکی طیفی
حذف شده اند C, H در طیف راکت تأثیر قرار دهد به دست آمده اند و کاملاً حذف شده

با تنظیم دقیق دستگاه به این ترتیب تنها جفت نه از طریق یک پیوند در

طیف دیده می شود

به این ترتیب در آن تعداد کم های هیپررفرنسی که بطور مستقیم به هسته های کربن متصل

هستند را تشخیص داد

CH_3 quartet

CH_2 triplet

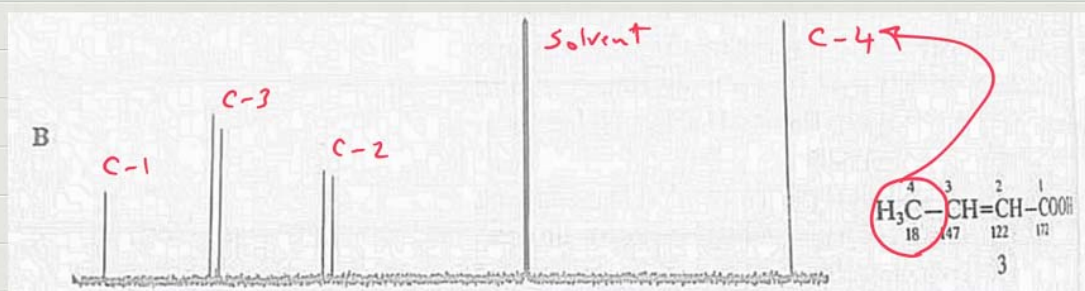
CH doublet

C singlet

به تعداد زیادی از آن
هم حتماً باید
در مورد آن که طیف از سربسته های بالاتر باشد
ممکن است افزاینده این روش
NOE
APT و DEPT جایگزین روش فوق می باشد

Selective Decoupling in ^{13}C NMR Spectroscopy

در این تجربه از زینت‌ها سه کربن در سه کربن بطور ویژه اشباع شده به کربن کربن
 جذب شده آن جذب شده



75.47 MHz ^{13}C NMR spectra of crotonic acid
 in CDCl_3
 with selective decoupling of the methyl protons