

# تجزیه و تحلیل طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ترکیبات آلی

(سیستم‌های شامل چهار پروتون و بالاتر)

نوشته :

دکتر محمد رؤف درویش

دانشیار دانشگاه تهران

سیستم‌های شامل چهار پروتون - ما کزیم تعداد خطوط ، طیفی مربوط به سیستم شامل چهار پروتون که متقابلاً کوپل شده باشد عبارت از ۲۸ خط میباشد (۴-۶) .

سیستم‌های  $AX_3$  و  $AB_3$  .

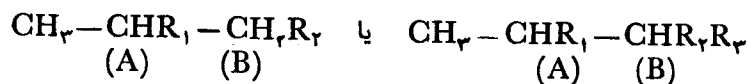
ساده‌ترین حالت سیستمی است که در آن سه ثابت کوپلاژ  $J_{AB}$  برابر باشد ، مثال :  $CH - CH_3$  (ثابت کوپلاژ بین گروه متیل و پروتن مجاور آن دارای مقدار مشخص و بین ۶ و ۸C/S میباشد) ، سیستم فقط تابع رابطه  $\phi = \frac{|v_A - v_B|}{J_{AB}}$  میباشد .

در حالت  $AX_3$  (مقدار زیاد  $v - \gamma > \phi$ ) ، قسمت X بصورت یک «دوتائی» ظاهر میشود ، جدائی بین دو خط برابر با ثابت کوپلاژ  $J_{AX}$  است ، قسمت A بصورت چهارتائی در میآید .

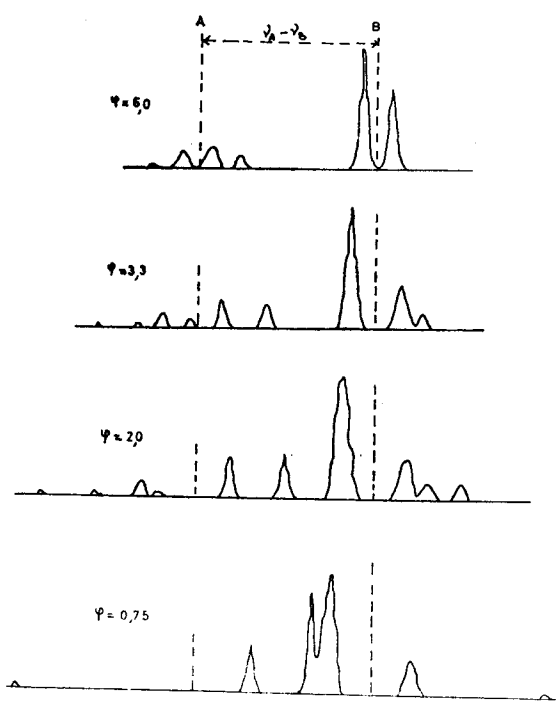
در حالت  $AB_3$  وضع طیف نسبت به وضع سیستم  $AX_3$  تغییر می‌کند مثلاً «دوتائی» قسمت B وقتی که  $\phi \ll 4$  باشد ، قابل تشخیص نمی‌باشد ، هرچند به لحاظ نظری خطوط زیادی قابل نشان دادن است ولی روی طیف واقعی شمارش این خطوط مشکل میباشد . بنظر میرسد بهتر است که حالت چند طیف تئوری مربوط به مقادیر مختلف  $\phi$  را نشان دهیم (شکل ۴-۲) تا اینکه مانند حالت  $AB_3$  گرافیک کامل نشان داده شود .

مقایسه بین تجربه و نظری موقعی دارای معنی است که سیستم مورد نظر  $AB_3$  خالص باشد (۴-۱) :

نیدرژن روی کربن  $\alpha$  نباشد بالنتیجه سیستم های (۴۲) مانند :



نمیتواند مانند سیستم های  $AB_3$  مطرح گردد ، زیرا پروتن های مجاور  $H_B$  اثرغیر قابل اغماض (حتی اگر  $J_{H_B} \cdot \text{CH}_3 = 0$  باشد) بر روی رزونانس گروه متیل دارد این نفوذ و اثر در حالت سیستم  $ABX_3$  (۴۳) بطور نظری مورد بررسی قرار گرفته و نتایج زیر بدست آمده است :



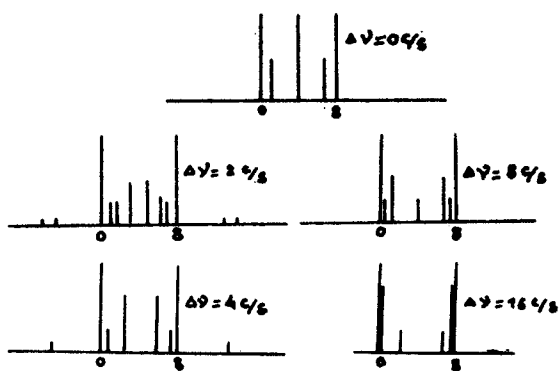
شکل ۲۴ - سیستم  $AB_3$  اقتباس از منبع (۲۰) صفحات ۳۰۷ - ۳۰۲ ، جابجائی شیمیائی ثابت میماند و تغییر ثابت کوپلاژ اجازه میدهد که مقادیر مختلف  $\phi$  را بدست آوریم .

- هر گاه  $| \nu_A - \nu_B | \ll J_{AB}$  باشد اختلاف قابل ملاحظه ای روی متیل ایجاد می گردد و «دوتائی» مربوط به آن ظاهر نمی شود .

- چنانچه  $| \nu_A - \nu_B | \geq 2J_{AB}$  باشد ، اختلال وارده قابل اغماض است و «دوتائی» خالص برای متیل ظاهر میشود .

در حالت  $ABC_3$  چنین اثر مشابهی انتظار میرود .

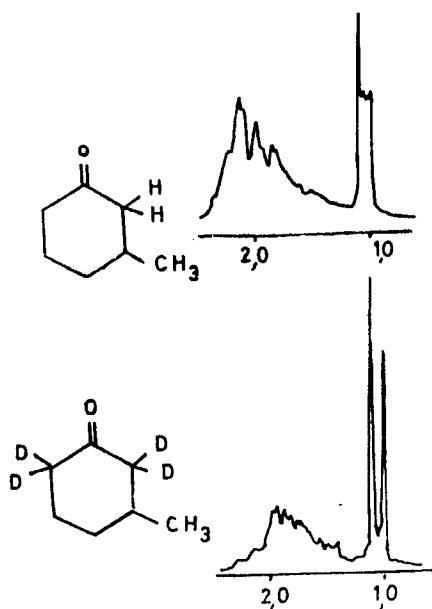
بالنتیجه گروه  $\text{CH}-\text{CH}_3$  منکولی می تواند بصورت یک «دوتائی» ، یک علامت باحالت و ظاهر «دوتائی» ، حتی بصورت یک «چندتائی» با جدا شوندگی بسیار بد ظاهر گردد ، مذالک هر حالتی ایجاب می کند که شرایط دقیق سیستم منکولهای مورد مطالعه در مد نظر گرفته شود ، مثالهای زیر (۴۲) اجازه میدهد که چنین سیستم هائی را مشخص نمود .



شکل ۲۵ - نمایش نظری قسمت X ، سیستم  $ABX_3$  ،  $\Delta\nu = |v_A - v_B|$  :

$$J_{BX} = 0 \text{ c/s} ; J_{AB} = J_{AX} = \Delta c/s$$

- (۱) ۲- متیل سیکلو هگزانون. متیل به صورت «دوتائی» با جدا شوندگی بسیار خوب ظاهر میشود؛ در اثر وجود گروه کربونیل، تغییر مکان شیمیائی پروتن ۲ با اندازه کافی با پروتن های موقعیت ۳ (این پروتنها بر روی رزونانس متیل اثری ندارند) و گروه متیل فرق دارد: سیستم  $AX_3$ .
- (۲) ۳- متیل سیکلو هگزانون (شکل ۲۶).



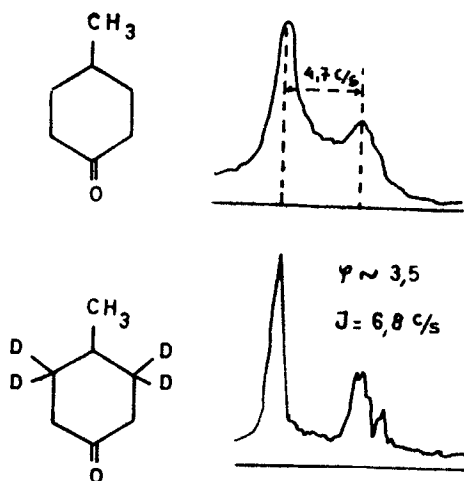
شکل ۲۶

متیل به صورت یک «چندتائی» که حالت و ظاهر «دوتائی» را حفظ می کند، ظاهر میشود. هر چند تغییر مکان شیمیائی پروتن موقعیت ۳ و متیل به حد کافی با هم فرق دارد (که از طیفی از نوع  $AX_3$  نیز انتظار میرود).

وجود دو پروتن در موقعیت ۲ که دارای تغییر مکان شیمیائی نزدیک (بر اثر نفوذ  $C=O$ ) به تغییر مکان شیمیائی پروتن ۳ است پیچیدگی غتر منتظره رزونانس متیل را توجیه می کند. بالنتیجه طیف

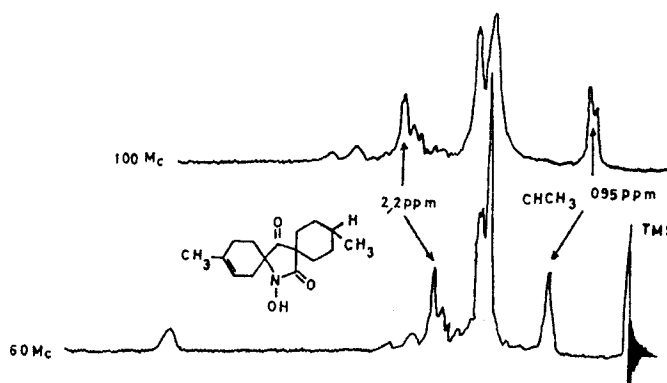
۶،۶،۲،۲-تترا دو تریه ۲-متیل سیلکوهگزانون «دوتائی» با جدا شوندگی بسیار خوب برای متیل نشان میدهد و این امر اثر و نفوذ پروتن های موقعیت ۲ را روی رزونانس گروه متیل نشان میدهد، با توجه به نتایج تجربی باید نتیجه گرفت که نفوذ دو پروتن در موقعیت ۴ قابل اغماض است و تغییر مکان شیمیائی آن با پروتن های موقعیت ۳ تفاوت دارد.

۳) متیل سیلکوهگزانون (شکل ۲۷).



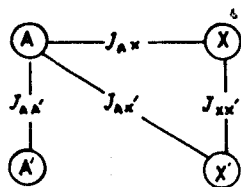
شکل ۲۷

این ملکول به علت وجود چهار پروتن مجاور پروتن A یک سیستم AB<sub>۳</sub> اختلال یافته را نشان میدهد. علامت مربوط به جذب متیل یک «چندتائی» است که حالت یک «دوتائی» را دارد ولی اندازه ثابت کوپلاژ ۷ c/s کاملاً باحقیقت وفق نمی دهد. با دوتریه کردن کامل موقعیت ۳ و ۴ میتوان علامت سیستم AB<sub>۳</sub> را (φ ≈ ۳۰) با J = ۶۸ c/s بدست آورد. روشن نمودن گروه CH-CH<sub>۳</sub> بوسیله R.M.N نسبتاً آسان است معمولاً CH در میدان ضعیف تری نسبت به متیل خارج میشود. معذالک در برخی حالات بعلت، اثرات از فاصله دور، تغییر مکان شیمیائی دو گروه می تواند خیلی نزدیک هم باشد، علامت جذب متیل بصورت «دوتائی» ظاهر نمی گردد؛ بکار بردن میدان مغناطیسی با شدت زیاد می تواند این شناسائی را بهتر کند (شکل ۲۸).

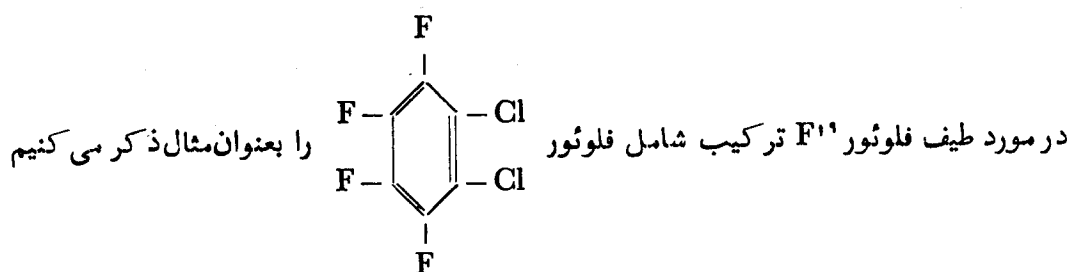
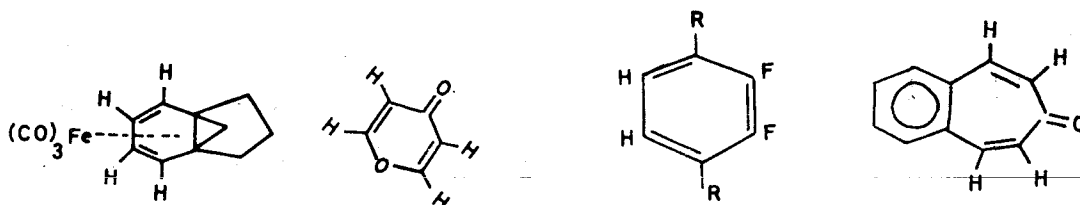
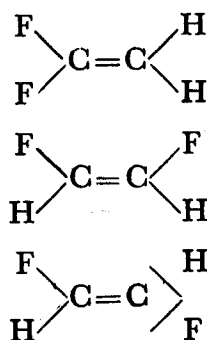


شکل ۲۸ — شناسائی گروه متیل با بکار بردن میدان مغناطیسی قوی تر تسهیل شده است؛ اقتباس از

سیستم‌های شامل چهار پروتون متقارن: سیستم‌های  $AA'XX'$  و  $(A_2B_2, A_2X_2)AA'BB'$ .  
 الف) سیستم  $AA'XX'$  (۴۴)، (۴۰)، (۴۶) دو جفت اسپین که هر جفت در جایگاهی شیمیائی معادل ولی از نظر مغناطیسی نامعادل باشند سیستم  $AA'XX'$  تشکیل میدهد.



برای این نوع سیستم شش کوپلاژ وجود دارد ولی بعلاوه تقارن، آشکار فقط چهار زونانس مغناطیسی وجود دارد؛ اگر  $J_{AX} = J_{AX'}$  باشد (دو گروه از نظر مغناطیسی هم‌ارز) سیستم بصورت  $A_2X_2$  تعیین می‌گردد. در زیر تعدادی مثال از سیستم  $AA'XX'$  ذکر شود:



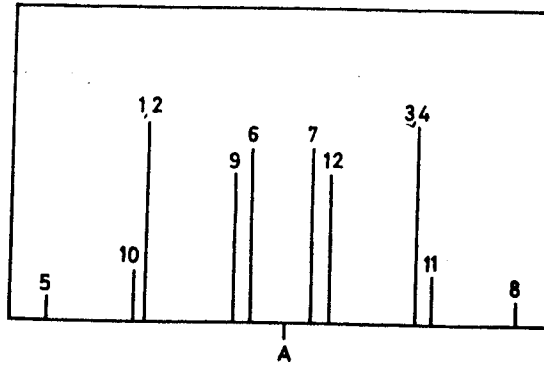
امکان سیستم  $AA'XX'$  زیاد است زیرا مقدار  $\nu_A - \nu_B$  زیاد است. سیستم بوسیله پارامترهای زیر مشخص می‌شود.

$$K = J_{AA'} + J_{XX'}$$

$$L = J_{AX} - J_{AX'}$$

$$M = J_{AA'} - J_{XX'}$$

$$N = J_{AX} + J_{AX'}$$



شکل ۲۹ - قسمت‌های محاسبه شده  $AA'XX'$ .

در شکل ۲ قسمت محاسبه شده نشان داده شده و پارامترهای مربوط بصورت زیر است :

$$\begin{aligned} J_{AA'} &= 90 \text{ cps} & K &= 12 \\ J_{XX'} &= 30 \text{ cps} & M &= 6 \\ J_{AM} &= 120 \text{ cps} & N &= 16 \\ J_{AX'} &= 30 \text{ cps} & L &= 10 \end{aligned}$$

قسمت مربوط به  $X$  عیناً مانند بالاست. و شدت نسبی خطوط بصورت زیر تعیین می‌گردد :

$$\begin{aligned} \cos 2\theta_s : \sin 2\theta_s : 1 &= K : L : (K^2 + L^2)^{1/2} \\ \cos 2\theta_a : \sin 2\theta_a : 1 &= M : L : (M^2 + L^2)^{1/2} \end{aligned}$$

اسپکتر کامل  $AA'XX'$  باید شامل ۴ خط باشد ولی آنچه دیده میشود مانند  $X$  است که در بالانشان داده شد که قسمت  $A$  مانند قسمت  $X$  است. دوازده انتقال قسمت  $A$  در  $\nu_A$  متقارن میباشد همانطوریکه در شکل ۲ و ۹ نشان داده شده است فقط ده انتقال حقیقتاً مشاهده میشود. انتقال‌های ۱ و ۲ و انتقال‌های ۳ و ۴ همیشه مغشوش میباشد، موقعیت خطوط و شدت نسبی آن در جدول ۱ داده شده است.

بالتیجه مشاهده میشود :

- جدائی خطوط ۱، ۲، ۳ و ۴، معادل  $N = J_{AX} + J_{AX'}$  میباشد.
- جدائی خطوط ۵ و ۶ (۸ و ۷) را میدهد.
- جدائی خطوط ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ مقدار  $M$  را میدهد.
- جدائی خطوط ۵، ۶، ۷ و ۸ چهارتائی متقارن در  $\nu_A$  را تشکیل میدهد.
- جدائی خطوط ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ چهارتائی متقارن در  $\nu_A$  میباشد.
- فاصله خطوط ۵ و ۶ و خطوط ۸ و ۷ مقدار  $(K^2 + L^2)^{1/2}$  را میدهد و فاصله خطوط ۹ و ۱۰ (۱۲ و ۱۰)  $(M^2 + L^2)^{1/2}$  را میدهد.

روند طیفی  $AA'XX'$  نسبت به علامات نسبی  $K, L, N, M$  هم‌چنین نسبت به بهم‌خوردگی ترتیب  $K$  و  $L$  حساس نیست. علامات نسبی  $J_A$  و  $J_B$  قابل وصول نیست و مقدارشان بین خود قابل تعویض است.

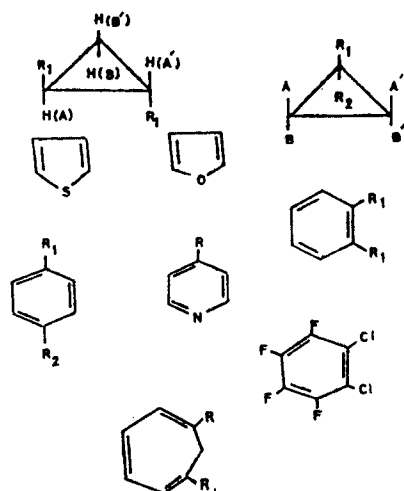
جدول ۱۰- ترانزیسیون‌های سیستم AA'XX'

خط طیفی	موقعیت خطوط*	شدت نسبی
۱	$\frac{1}{2} N$	1 } 2
۲	$\frac{1}{2} N$	
۳	$-\frac{1}{2} N$	1 } 2
۴	$-\frac{1}{2} N$	
۵	$\frac{1}{2} K + \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
۶	$-\frac{1}{2} K + \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
۷	$\frac{1}{2} K - \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
۸	$-\frac{1}{2} K - \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
۹	$\frac{1}{2} M + \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$
۱۰	$-\frac{1}{2} M + \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
۱۱	$\frac{1}{2} M - \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
۱۲	$-\frac{1}{2} M - \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$

\* - نسبت به  $\nu_A$

### سیستم AA'BB'

وقتی اختلاف جابجائی شیمیائی میان هسته‌های A و X حدود ثابت کوپلاژ باشد اسپکترو AA'BB' خواهیم داشت. تعداد زیادی از سیستم‌های اسپین‌دار، طیفی از این نوع دارند که تعدادی مثال ذکر می‌شود:



سیستم  $AA'AB'$  اشکالاتی دارد که مؤلفین زیادی (۲، ۴۵، ۶۴، ۷۴) به آن اشاره کرده‌اند در بحث این سیستم مجدداً قسمت A اسپکتر را مطالعه می‌کنیم چون طیف کامل در  $\frac{1}{4}(v_A + v_B)$  متقارن می‌باشد به‌رحال طیف تقارنی مانند سیستم  $AA'XX'$  ندارد طبیعی است که در برخی از بحث‌ها راجع به این سیستم فقط نیمه اسپکتر نشان داده می‌شود.

انتقالات ۲ و ۳؛ و طیف  $AA'XX'$  (جدول ۱۰) در طیف  $AA'BB'$  مغشوش نیستند. ۲۴ خط مربوط به ۲ ترانزیسیون ممکن از سطوح انرژی مختلف تشکیل می‌شود: در جدول ۱۱ انتقالات مربوط به قسمت A اسپکتر نشان داده می‌شود.

علاوه بر پارامترهای K، L، M، N که همان تعریفی دارند که در اسپکتر  $AA'XX'$  ملاحظه

شد که  $X'X$  بوسیله  $B'B$  جانشین شده است باید زوایای  $\phi$ ،  $\psi_+$  و  $\psi_-$  را مشخص کنیم:

$$\cos 2\phi : \sin 2\phi : 1 = (v_A - v_B) : N : [(v_A - v_B)^2 + N^2]^{1/2}$$

$$\cos 2\psi_+ : \sin 2\psi_+ : 1 = [(v_A - v_B) + M] : L : \{[(v_A - v_B) + M]^2 + L^2\}^{1/2}$$

$$\cos 2\psi_- : \sin 2\psi_- : 1 = [(v_A - v_B) - M] : L : \{[(v_A - v_B) - M]^2 + L^2\}^{1/2}$$

باید اضافه کرد که تئوری، چهار خط اضافی را پیش‌بینی میکند ولی این خطوط، خطوط ترکیبی هستند و شدت آن‌ها کم و قابل اغماض است و در جدول ۱۱ به آنها اشاره نشده است.

جدائی خطوط ۳ و ۱ N را میدهد. فاصله کلی آنها از مرکز طیف می‌توان تغییر مکان شیمیائی

$v_A$  و  $v_B$  را بدست آورد. شکستگی و جدا شدن خطوط ۲ و ۳ از ۱ گاهی عملی نمی‌شود و غالباً بصورت یک تائی ظاهر شوند.

اگر مقدار  $(v_A - v_B)$  کم گردد در مرکز شدت طیف زیادتر است. این عمل ممکن است رؤیت

خطوط B را مشکل سازد. نخست باید ساده‌ترین حالت که در آن  $J_{AB} = J_{AB'}$  باشد در نتیجه  $L = 0$  می‌گردد مورد مطالعه قرار گیرد. چنین سیستمی بصورت  $A_2B_2$  معرفی می‌شود.

وقتی  $K = M = L = 0$  باشد وضعیت طیف با کمیت زیر ظاهر می‌شود.

$$N/2(v_A - v_B) = J_{AB} / (v_A - v_B)$$



جدول ۱۱ - ترازسیون‌های سیستم AA'BB'

خطوط طیفی	موقعیت خطوط*	شدت نسبی
۱	$\frac{1}{2} N + \frac{1}{2} [(v_A - v_B)^2 + N^2]^{1/2}$	$1 - \sin^2 \varnothing$
۲	—	—
۳	$-\frac{1}{2} N + \frac{1}{2} [(v_A - v_B)^2 + N^2]^{1/2}$	$1 + \sin^2 \varnothing$
۴	—	—
۵	—	—
۶	—	—
۷	—	—
۸	—	—
۹	$\frac{1}{2} \left\{ [(v_A - v_B) + M]^2 + \frac{1}{2} (M^2 + L^2) \right\}^{1/2}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_+)$
۱۰	$\frac{1}{2} \left\{ [(v_A - v_B) - M]^2 + \frac{1}{2} (M^2 + L^2) \right\}^{1/2}$	$\cos^2(\theta_a + \psi_-)$
۱۱	$\frac{1}{2} \left\{ [(v_A - v_B) + M]^2 - \frac{1}{2} (M^2 + L^2) \right\}^{1/2}$	$\cos^2(\theta_a - \psi_+)$
۱۲	$\frac{1}{2} \left\{ [(v_A - v_B) - M]^2 - \frac{1}{2} (M^2 + L^2) \right\}^{1/2}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_-)$

\* - نسبت به  $\frac{1}{2} (v_A + v_B)$  ، مرکز طیف

درصد  $(v_A - v_B) = \infty$  هر قسمتی از طیف یک «سه تایی» میباشد. وقتی  $v_A - v_B$  کاهش یابد خطوط سه تایی چند شاخه می‌شوند. در این شرایط خطوط ۱۲، ۹، ۸، ۵ از بین می‌روند و شدت خطوط ۱۱، ۱۰، ۷ کاهش می‌رود. نیمه طیف فقط شامل  $\nu$  خط میباشد (بدون در نظر گرفتن خطوط ترکیبی). با توجه به حالت پیچیده طیف AA'BB' بهتر است آنها را از نظر مغناطیسی نسبی N، L، M، K گروه بندی کنیم:

(I)  $A_2B_2$  که شرح آن در بالا داده شده است

(II) ترکیب دو استخلافی بنزن در موقیت ارتو

(III) ترکیب « » « » پارا

(IV)  $X - CH_2 - CH_2 - Y$

ممکن است تصور شود که پروتنها در حالت IV دو گروه کاملاً متفاوت تشکیل می‌دهند و باید

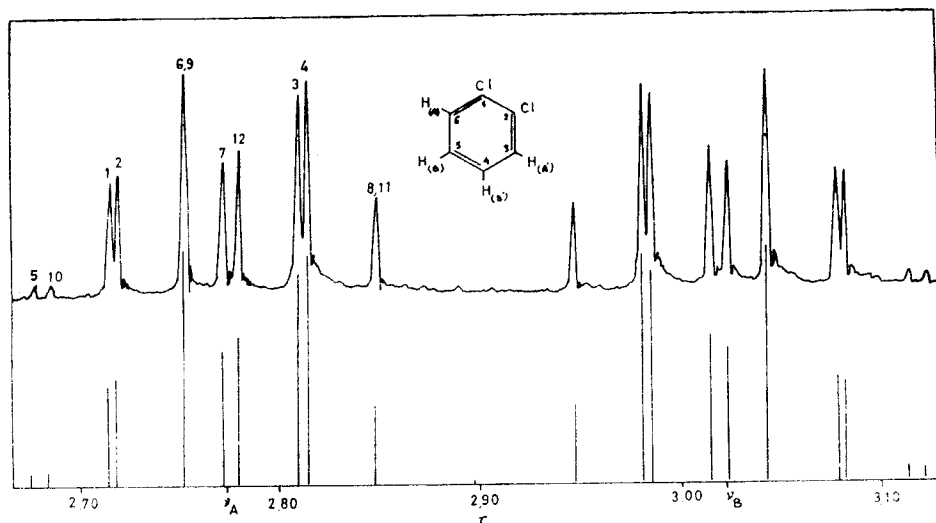
طیف سیستم  $A_2B_2$  تشکیل دهند ولی عملاً بطور نرمال کوپلاژ مجاور Vicinal  $J_{AB}$  و  $J_{AB'}$  نامعادل وجود دارد.

(V) سیکلوپروپان استخلاف شده.

یادآوری میشود که مانند حالت قبلی طیف AA'BB' در اینجا نیز شامل یک سری ابهام است. طیف نسبت به علامات نسبی K و N حساس است ولی به M، L با توجه به K و N بستگی ندارد. در نتیجه در کوپلاژها، عملاً نمی‌توانیم بگوئیم کدامیک، JAA' و کدام JBB' است و نمی‌توانیم JAB را از JAB' تشخیص بدهیم.

حال یک سری طیف‌های تجربی را مورد بررسی قرار میدهیم: نخستین طیف مربوط به ارتودی کلروبنزن است که از نوع II میباشد طیف تجربی (100 Mc/sec) و محاسبه شده در شکل ۳ نشان داده میشود. پارامترهای زیر از حل مربوط به آن نتیجه می‌گردد:

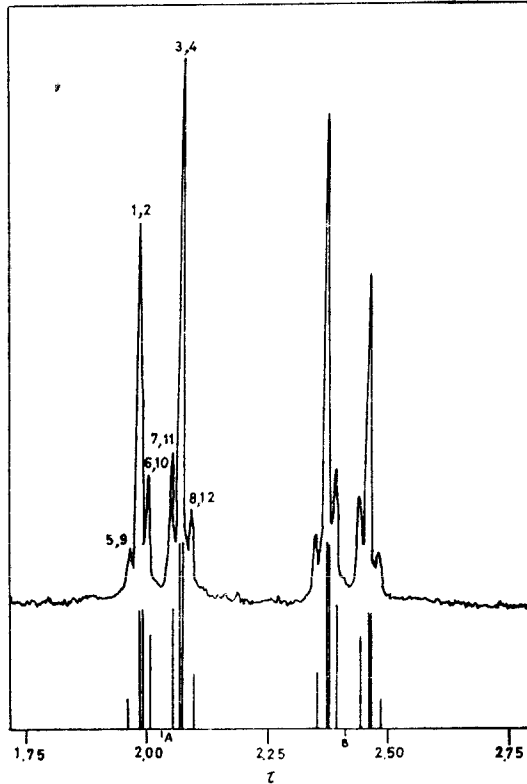
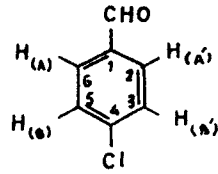
$$\begin{array}{lll} \nu_A - \nu_B = 2590 \text{ cps} & J_{AA'} = 0.3 \text{ cps} & K = 7.8 \\ \nu_A = 2777.4 \tau & J_{BB'} = 790 \text{ cps} & M = -7.2 \\ \tau_B = 2702.4 \tau & J_{AB} = 810 \text{ cps} & N = 9.7 \\ & J_{AB'} = 190 \text{ cps} & L = 6.6 \end{array}$$



شکل ۳ - طیف تجربی و محاسبه شده ارتودی کلروبنزن در 25°C (100 Mc/sec).

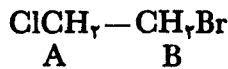
طیف از نوع III پاراکلروبنزالدئید مثال آورده میشود (شکل ۳۱). پارامترهای زیر مربوط به پروتون‌های حلقه بنزنی میباشد:

$$\begin{array}{lll} \tau_A - \tau_B = 2770 \text{ cps} & J_{AA'} = 211 \text{ cps} & K = 4.2 \\ \nu_A = 2703.0 \tau & J_{BB'} = 211 \text{ cps} & M = 0.0 \\ \nu_B = 2740.0 \tau & J_{AB} = 83 \text{ cps} & N = 8.7 \\ & J_{AB'} = 0.4 \text{ cps} & L = 7.9 \end{array}$$



شکل ۳۱ - طیف تجربی (قسمت بالا) و طیف محاسبه شده (قسمت پایین) پاراکلروبنزالدئید (محلول ۱۰٪ در تری فلوروامتیك اسید در ۲۰°C : ۱۰۰ Mc/sec).

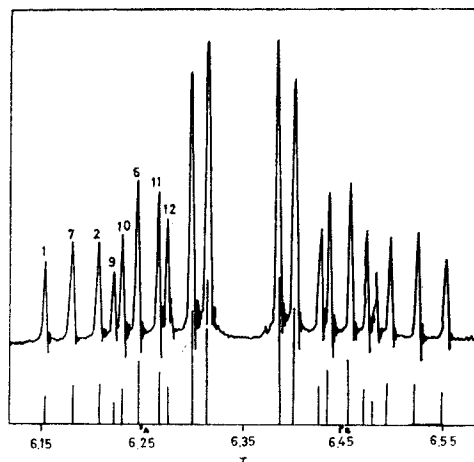
لازم به یادآوری است که نسبت دادن پروتنهای A و B به میدان بالاتر و یا ضعیف تر نمی تواند. تنها براساس یک طیف باشد بلکه مستلزم داشتن اطلاعات اضافی از طیف های مشابه است طیفی از نوع IV را می توان توسط ۱- برومو ۲- کلرواتان نشان داد :



در چنین ملکول هائی آزادی چرخشی (کنفورماسیون) وجود دارد کوپلاژهای مجاور  $J_{AB}$  و  $J_{AB'}$  باحلال تغییر می کنند زیرا در حلال های مختلف ، جمعیت کنفورمرها مختلف میباشد : طیف محاسبه شده و تجربی در محلول ۱۰٪ تراکلورکربن در شکل ۳۲ نشان داده میشود .

پارامترهای زیر در مورد این ترکیب توسط Bovey (ε ε) بدست آمده است :

$J_{AA'}$ =	غیر قابل تعیین	$K$ =	غیر قابل تعیین
$J_{BB'}$ =	غیر قابل تعیین	$M$ =	۱
$J_{AB}$ =	۰۶۰ cps	$N$ =	۱۶۲۰
$J_{AB'}$ =	۱۰۰۰ cps	$L$ =	-۴۹۰



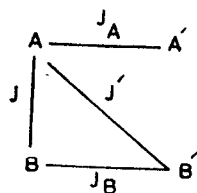
شکل ۳۲ - طیف تجربی (بالا) و طیف محاسبه شده (پائین) ۱- برومو ۲- کلرواتان [محلول ۱۰٪ در تتراکلورکربن حجم / حجم در ۲۵°C ، ۱۰۰Mc/sec]

نظر به پیچیدگی که این نوع طیف‌ها دارند، بعنوان مثال اضافی طیف از نوع  $X-CH_2-CH_2-Y$  که در مطالعه کمنفورماسیون توسط E. Bouvier و همکارانش (۸) مطالعه شده است، در اینجا آورده میشود.

	$Y-(CH_2-CH_2-X)_n$	
$n=1$	$x=Co_rCu_r$	$Y=$ ۱ دی‌متیل آمینو ۲ دی‌اتیل آمینو ۳ پیرولیدینو ۴ سرفولینو
$n=1$	$x=CN$	$Y=$ ۵ دی‌متیل آمینو ۶ دی‌اتیل آمینو ۷ پیرولیدینو ۸ بی‌پریدینو ۹ سورفولینو
$n=1$	$x=C-CH_2$    O	$Y=$ ۱۰ دی‌متیل آمینو ۱۱ دی‌اتیل آمینو
$n=2$	$x=Co_rC_rH_o$	$Y=C_1H_oCH_2N$ ۱۲ $N C_1H_oCH_2N$ ۱۳

تعیین پارامترهای مختلف :

$$\begin{aligned} v_0 \delta &= v_A - v_B \\ N &= |J + J'| \\ L &= |J - J'| \\ M &= |J_A - J_B| \\ K &= |J_A + J_B| \end{aligned}$$



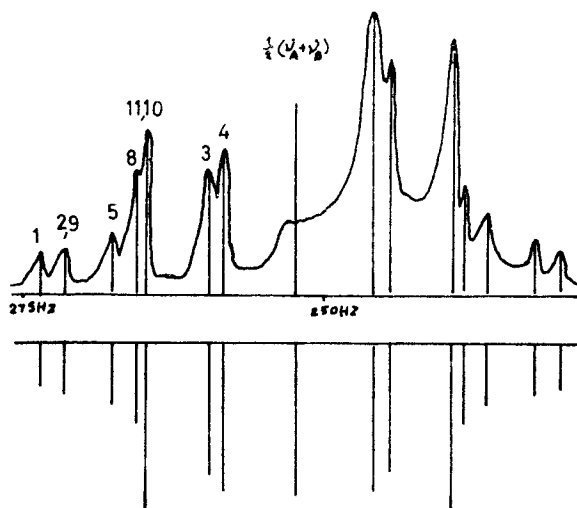
J و J' و J<sub>A</sub> و J<sub>B</sub> ثابت های کوپلاژ سیستم را بیان می کند

شناسائی این پارامترها اجازه میدهد که ثابت های کوپلاژ مختلف را محاسبه نمود مقادیر پنج

پارامتر بطور تجربی بکمک معادلات زیر انجام می گیرد :

$$\begin{aligned} v_1 - v_3 &= N \\ v_1 + v_3 &= [(v_0 \delta)^2 + N^2]^{1/2} \\ v_9 - v_{11} &= [(M^2 + L^2)]^{1/2} \\ v_9 + v_{11} &= [ [(v_0 \delta) + M]^2 + L^2 ]^{1/2} \\ (K + E_n) \left\{ E_n^2 + NE_n^2 - E_n \left( \frac{1}{4} N^2 + (v_0 \delta)^2 \right) - \frac{1}{4} N^2 \right\} \\ &\quad - \frac{1}{4} L^2 \left\{ 3E_n^2 - \left[ \frac{3}{4} N^2 - (v_0 \delta)^2 \right] \right\} = 0 \end{aligned}$$

معادله درجه ۴ به ماتریس ۴ × ۴ مربوط می گردد و دارای ریشه E<sub>۱</sub> ، E<sub>۲</sub> ، E<sub>۳</sub> ، E<sub>۴</sub> میباشد .



شکل ۳۳ - طیف تجربی و محاسبه شده ۳ - بیرولفدیو پروپیونات متیل ، قسمت



جدول ۱۲- نتایج تجربی و محاسبه شده . حلال  $\text{CCl}_4$  ، درجه حرارت در موقع رسم طیف  $۲۸^\circ\text{C}$  ، مبنای داخلی T.M.S غلظت حدود  $۱۰^{-3}$  mole / ht و  $۱۰$  و  $۱$

ترکیبات	$\nu_0$ Hz	$\nu_A = \nu_{A'} \text{ Hz}$		$\nu_B = \nu_{B'} \text{ Hz}$		J Hz		J' Hz		J <sub>A</sub> Hz		J <sub>B</sub> Hz	
		تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده	تجربی	محاسبه شده
۱	۱۳۲۶۴	۲۳۳۲۸	۲۳۳۲۰۲	۲۴۷۲۱۶	۲۴۷۲۱۷	۵۲۴	۵۲۴	۸۲۳	۸۲۳	۱۴۵	۱۴۵	۸۲۳	۸۲۳
۲(۰۰)	۳۶۷۰	۲۲۸۰	۲۲۸۰۴۹	۲۶۴۹	۲۶۴۲۰	۵۲۸	۵۲۸	۹۰۲	۹۰۲	۱۴۵	۱۴۵	۹۰۲	۹۰۲
۳(۰۰)	۲۷۰۰	۲۳۶۰۸	۲۳۶۲۰	۲۶۳۴۱	۲۶۳۴۰	۶۲۳	۶۲۳	۸۹۱	۸۹۱	۱۴۵	۱۴۵	۸۹۱	۸۹۱
۴(۰)	۱۸۷۲	۲۴۰۲۸۷	۲۴۰۲۸۲	۲۵۹۷۶	۲۵۹۷۵	۴۹	۴۹	۹۲۲	۹۲۲	۱۴۵	۱۴۵	۹۲۲	۹۲۲
۵	۱۱۷۶	۲۴۰۲۱	۲۴۰۲۴۲	۲۵۲۳۱	۲۵۲۳۱۸	۵۲۵	۵۲۵	۸۰۷	۸۰۷	۱۴۵	۱۴۵	۸۰۷	۸۰۷
۶	۳۶۶۷	۲۳۰۲۳	۲۳۰۲۱۶	۲۶۶۸۷	۲۶۶۸۳	۴۷۹	۴۷۹	۹۱۹	۹۱۹	۱۴۵	۱۴۵	۹۱۹	۹۱۹
۷	۲۵۵۶	۲۴۱۰۴	۲۴۰۲۹۰	۲۶۶۴۷	۲۶۶۴۶	۶۴۱	۶۴۱	۷۷۹	۷۷۹	۱۴۵	۱۴۵	۷۷۹	۷۷۹
۸	۲۵۴۴	۲۳۸۲۳	۲۳۸۲۶	۲۶۳۸۸	۲۶۳۷۰	۵۲۱	۵۲۱	۸۰	۸۰	۱۴۵	۱۴۵	۸۰	۸۰
۹(۰)	۱۳۲۲	۲۵۰۲۱۹	۲۴۹۷۷	۲۶۲۴۴	۲۶۲۴۹	۴۸۲	۴۸۲	۸۰۰	۸۰۰	۱۴۵	۱۴۵	۸۰۰	۸۰۰
۱۰	۰	۲۲۱۰		۲۲۱۰									
۱۱	۲۰۰۳	۲۳۷۹۶	۲۳۷۹۶	۲۵۸۰۴	۲۵۷۹۷	۶۷۱	۶۷۱	۷۱۵	۷۱۵	۱۴۵	۱۴۵	۷۱۵	۷۱۵
۱۲(۰)	۳۶۹۷	۲۳۸۵۱	۲۳۸۱۸	۲۷۵۲۵	۲۷۵۱۵	۵۸۹	۵۸۹	۸۸۵	۸۸۵	۱۴۵	۱۴۵	۸۸۵	۸۸۵
۱۳(۰)	۳۵۹۴	۲۴۰۲۲	۲۴۰۳۷	۲۷۶۳۷	۲۷۶۳۰	۵۲۲	۵۲۲	۸۸۱	۸۸۱	۱۴۵	۱۴۵	۸۸۱	۸۸۱

HA ۱۰۰ و A-۶۰ طیف -۰۰

A-۶۰ طیف -\*

ترانزیسیون‌های  $\sigma$  و  $\pi$  اجازه می‌دهد که  $E_3$  را تعیین کنیم  $\left( E_3 = \frac{1}{4} (v_A - v_B) \right)$ . با بردن مقادیر  $E_3$  در معادله  $E_3$  می‌توان  $N$  و  $L$  را شناخت و  $K$  را محاسبه نمود.

بنابراین مشاهده می‌شود که تعیین تقریبی پنج پارامتر ( $v_5, v_6, v_7, v_8, v_9$ )  $K, M, L, N$  لازم‌اش اختصاص دادن  $\nu$  خط از  $1, 2$  خط طیفی است:  $v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9, v_{10}, v_{11}$ .

عملاً مشاهده می‌شود که برخی از خطوط رویهم می‌افتند و برخی دیگر دارای شدت بسیار ضعیف می‌باشد. بدین ترتیب در این حالت دو گروه  $1, 2$  خط به دو گروه  $\nu$  یا  $\pi$  خط کاهش می‌آید (شکل ۳۳). برای بدست آوردن دقت زیادتر، طیف نظری را از روی طیف تجربی با استفاده از ماشین (IBM ۱۱۳۰) به کمک برنامه  $LABCN$ ؛  $N$  مربوط به Musso (۴۹) نیز محاسبه گردیده است (طیف ۳۳ و جدول ۱۲). مؤلفین یادآور شده‌اند که پروتون‌های  $\alpha$  متوکسی کاربونیل نسبت به پروتون‌های  $\alpha$  گروه آمینو بطرف میدان قوی تغییر مکان می‌آید. بنابراین باید قبول کرد که پروتون‌های  $AA'$  در موقعیت  $\alpha$  متوکسی (تغییر مکان شیمیائی ضعیف‌تر) و پروتون‌های  $BB'$  در موقعیت  $\alpha$  ازت خواهد بود:



در مورد ترکیبات سیانوردار نیز وضع چنین است.

### سیستم‌های شامل پنج پروتون

ما کمزیم خطوط طیف سیستم شامل  $\sigma$  پروتون که متقابلاً کوپل شده باشند یکصد و بیست می‌باشد (منبع ۲، صفحه ۵۷۹).

سیستم  $A_2B_3$  و  $A_2X_3$ . حالت قابل ملاحظه از ملکول ترکیبات آلی می‌توان گروه اتیل را بیان نمود (۵). که برای آن تمام ثابت‌های کوپلاژ  $J_{AX}$  (یا  $J_{AB}$ ) برابر می‌باشد.

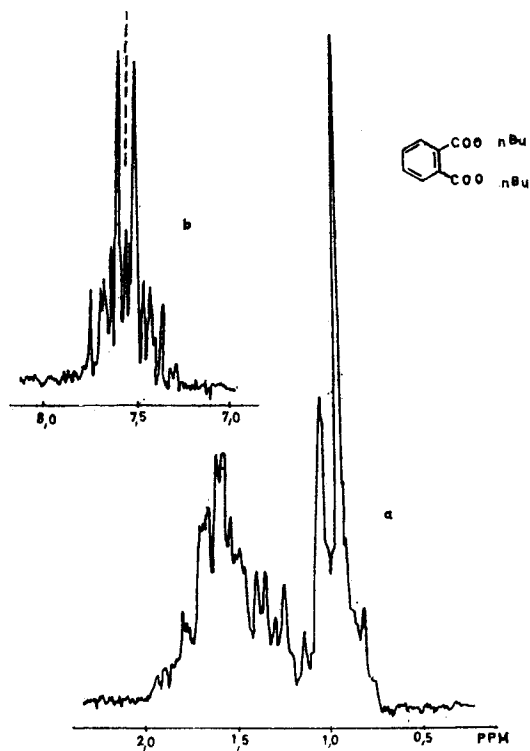
در حالت  $A_2X_3$  قسمت  $A$  بصورت یک «چهارتائی» و قسمت  $X$  بصورت یک «سه تائی» است. ثابت کوپلاژ عبارت است از فاصله بین دو خط متوالی یکی از دو گروه چندتائی است، بعنوان مثال می‌توان اتانل، اتیل مرکاپتان و تری اتیل آمین را ذکر نمود. وقتی  $\phi \ll \pi$  است سیستم  $A_2B_3$  است. در ملکول‌های آلی تعبیر طیف گروه اتیل بصورت  $A_2X_3$  غالباً ناشی از وجود اتم ناجور (یا گروه

الکترونگاتیو) در موقعیت  $\alpha - \text{CH}_2 -$  می‌باشد. در حالت  $-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  تغییر مکان شیمیائی

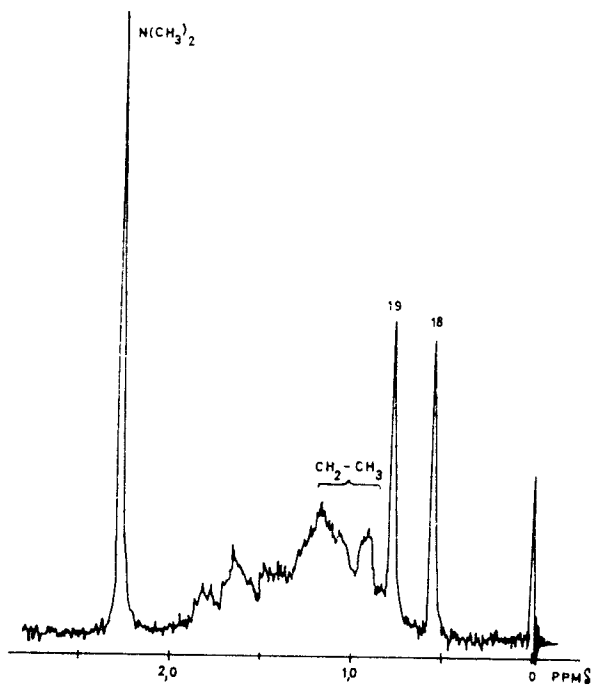
متیلان و متیل نسبتاً نزدیک می‌باشد سیستم از نوع  $A_2B_3$  می‌باشد (فتالات  $n -$  بوتیل شکل ۳۴).

باید در نظر داشت که اثر پروتون که در موقعیت  $\alpha - \text{CH}_2$  قرار دارد می‌تواند علامت متیل را پیچیده کند حتی اگر کوپلاژ مستقیم بین آنها موجود نباشد. بنابراین گاهی مشکل است که در بعضی از ترکیبات آلی پیچیده وجود گروه اتیل را به ثبوت رساند برای مثال می‌توان ترکیب:

$\alpha$  preganane dimethyl amino  $\beta$  (شکل ۳۵) و اسیدهای چوب را ذکر نمود.



شکل ۲۴ - فثالات - n بوتیل (حلال  $\text{CCl}_4$  ،  $60\text{Mc/s}$  ) علامت  $\text{O}-\text{CH}_2$  (سدتائی) نشان داده نشده است.



شکل ۲۵ - طیف  $\alpha$ -pregnane - dimethyl - amino -  $\beta$  ،  $60\text{Mc/s}$  ، حلال  $\text{CDCl}_3$ .



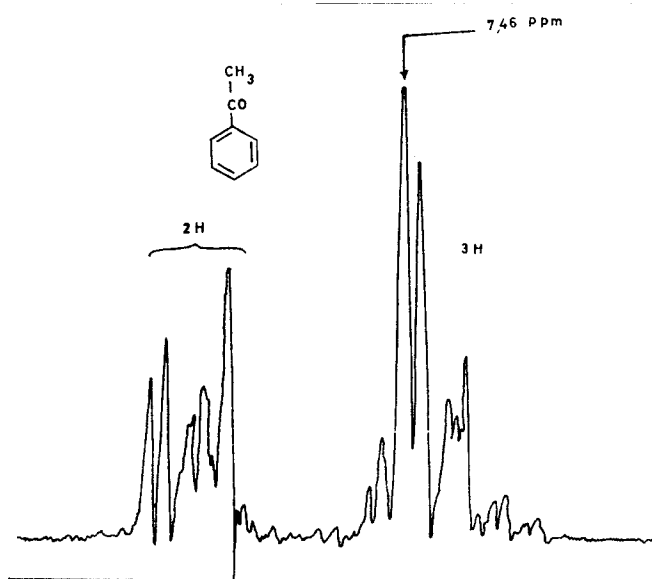
سایر سیستم‌های شامل  $AB_2C_2$  ، پروتون  $ABX_2$  ، مورد بررسی قرار گرفته شده است



(۵۱ ، ۵۲). و می‌توان ملکول‌های بنزنی یک استخلافی را ذکر نمود

(a) اگر  $R=CH_3$  و آلکیل باشد ، سه تغییر مکان شیمیائی بسیار نزدیک هم میباشد پنج پروتون بنزنی بصورت «یک تائی» ظاهر میشود : تولوئن .

(b) اگر  $R = -NO_2 : -O-CH_3 : -CO-CH_3$  باشد دو پروتون که در موقعیت  $\alpha$  استخلاف قرار دارد کاملاً دارای تغییر مکان شیمیائی متفاوت باشد پروتون دیگر دارد .  
مثال : نیتروبنزن و استوفنون (شکل ۳۶).



شکل ۳۶ - طیف قسمت حلقه بنزنی استوفنون :  $CCl_4$  :  $60 Mc/s$  .  
حالت مشابه بوسیله ملکول پیریدین نشان داده است (۵۲) سیستم  $AB_2K_2$  میباشد .

### سیستم‌های بیش از ۵ پروتون

تجزیه تحلیل کامل طیف‌های پیچیده بخاطر پارامترهای بیشمار مشکل میباشد و تجزیه و تحلیل تنها در مورد مثال‌های کاملاً مشخص انجام می‌گیرد . سیستم  $A_2B_2C$  : اتیل استات ، اتیل مرکاپتان (۵۳) ؛ سیستم  $A_2B_2X_2$  (۵۴) ؛ سیستم شامل ۶ پروتون توسط منوفلوئوربنزن نشان داده میشود (۵۵)  $A_2X_2$  (۵۶) . در منابع شماره‌های (۶۱۹۶ ، ۵۹ ، ۵۸ ، ۵۷) تکنیک محاسبه طیف‌های R.M.N (مبنای تئوری ، پروگرام‌های برای ماشین حساب الکترونی ...) ذکر شده است و خواننده می‌تواند به این منابع برای طیف‌های پیچیده مراجعه کند .

بطور کلی مقادیر تغییر مکان شیمیائی و ثابت کوپلاژ بطور قطعی فقط بوسیله آنالیز طیف‌ها بدست می‌آید . و خط‌های ناشی از اندازه‌گیری مستقیم روی طیف‌ها فقط در مورد حالات  $A_nX_m$  قابل اغماض است .

### References

منابع مربوط به دو قسمت مقاله

- 1) P.L. Corio and R.C. HIRST ; J. Chem. Educ 1969 , 46 , 344
- 2) J.A. Pople ; W.G. Schneider and H.J. BERNSTEIN ; High Resolution nuclear magnetic resonance ; Mc Graw--Hill 1959.
- 3) A.L. Bloom and J.N. Shoolery ; Phys. Rev ; 1955 , 97 , 1961.
- 4) L.M. Jackman , Applications of N.M.R Spectroscopy inorganic chemistry; Pergamon press 1959 , P.102.
- 5) A.Gaudner ; J. Polonsky and E. WENKERT ; Bull . Soc . Chim. Fr. 1964 ; P.407.
- 6) M.MOUSSERON ; J.M.KAMENKA and M.R. DARVICH ; Bull. Soc. Chim Fr. 1970 , P 208
- 7) M. MOUSSERON ; J.M. KAMENKA and M.R. DARVICH: Bull. Soc. Chim. Fr. 1970 P. 1435.
- 8) M.R. DARVICH. Thèse. Montpellier 1969.
- 9) E.W. RABRISCH and D.B. PATTERSON ; J. Amer . Chem . Soc. 1968 , 85 ' 3228.
- 10) C. Filliatre ; G. Brigand and R. LALANDE ; Bull. Soc Chim. Fr. 1971 , P 170.
- 11) P.J. KROPP ; J. Amer. Chem. Soc. 86 , 4053 (1964).
- 12) T. TAKAHASHI ; Tetrahedron letters , 565 (1964).
- 13) J.C. BRIAL ; THESE Docteur—ingénieur ; Montpellier 1968. P. 73.
- 14) J. C ; LANET ; THESE Docteur — ingénieur ; Montpellier 1968 P. 42 , 45 , 46.
- 15) H.W. Moore and H.R. Synder ; J. org. Chem ; 28 , 297 (1963).
- 16) G. Buchi ; J.D. White and G.N. Wogan ; J. Amer. Chem. Soc ; 87 , 3484 (1965).
- 17) M.A. Butt and J.A. Elvidge ; J. Chem. Soc ; 4483 (1963).
- 18) R. FREEMAN and W. A. ANDERSON ; J. Chem. Phys . 1962 , 37 , 2062.

- 19) Refrence (2) P. 134.
- 20) K. B. Wiberg and B. J. NIST ; The interpretation of N.M.R Spectra  
W.A. Brnjamin—Inc. New—York. 1962 , P 26.
- 21) ibid , P. 32—33.
- 22) J.PARELLO , A. MELERA and R. Goutabel ; Bull. Soc. Chim. Fr .  
1963 P. 898.
- 23) R. J. ABRAHAM and H. J. BERNSTEIN , Cand.J. Chem ; 1961 ,  
39. 216.
- 24) L.M. Jackmæn ; S. Sternhell ; Applications of Nuclear magnetic resonance  
spectrescopy in organic chemistry ; 1969 ; 126.
- 25) Refrence 20 , P 21—300.
- 26) C.N. BANWELL and N. Sheppard ; Mol. phys 1960. 3 , 351.
- 27) J.R. CAVANAUGH J. Chem. Phys ; 1963 , 39 , 2378.
- 28) B. BARAILLON and C. Corolleur ; Bull. Soc. Chim Fr ; 1963, P.1048.
- 29) S. Castellano and J.S. Waugh , J. Chem. Phys. 1961 , 34 , 295.
- 30) M. CHARPENTIER—Morize and P. Colard , Bull. Soc. Chim Fr 1962,  
P. 1962.
- 31) J.T. Gerig ; J. Amer Chem. Soc. 90 , 1968 , 2681.
- 32) S. Bory ; J. Lin and M. FETIZON ; Bull. Soc Chim, Fr. 1971. P. 1299.
- 33) G.J. MARTIN and N. Naulet ; Bull. Soc. Chim Fr 1970 , P. 4002.
- 34) M.Y. Dewolf and J.D. BALDESCHWIELER ; J. Mol. Spectra. 1964 ;  
13 , 344.
- 35) R. ESCALE , F. PETRUS and J. VERDUCCI ; Bull. Soc. Chim.  
Fr ; 1974 , P. 731
- 36) H. MAZARGUIL and H. Lattes ; Bull. Soc. Chim. Fr ; 1974 , P.502.
- 37) J. DOURIS and L. Giral ; Bull Soc. Chim. Fr. 1970 ; P. 3533.
- 38) W.B. Smith , S. Biesemeier and D. DEAVENPORT J. Org. Chem.  
1971 ; 2853.
- 39) Refrence 24. P. 147—148.
- 40) A.B. Gilly and D.F Watterhouse ; Aust. J. Chem ; 17 , 1311 , 1964.
- 41) R. J. ABRHAM , J. A. Pople and H. J. BRENSTEIN , Canad—J .  
Chem 1957 , 35 , 1060.
- 42) F.A.L. Anet , Cand. J. Chem ; 1961 , 39 , 2262.
- 43) R.X. FESSENDEN and J.S. Waugh. J. chem. Chys ; 1959. 30 , 994.
- 44) F.A. Bovey. N.M.R. Spectroscopy. Acad. Press 119. 1969.
- 45) Harold gunther. Agewandte chemie P. 907 ; P 1972.
- 46) M.L.Martin ; G.J.Martin ; Manuel de resonnance magnetique nucléaire  
1971. P , 111.

- 47) D.M. Grant ; R.G. Hirst and H.S. Gutowsky. J. chem. Phys. 38 , 470 (1963).
- 48) E. Bouvier ; J. MUSSO and A. Cambon. Bull. Soc. Chim. Fr ; 1806 , 1972
- 49) J. MUSSO and ISAIA. J. Chem. Phys ; 1959 , P. 1643.
- 50) B.R. Mc GARVEY and G. Slomp ; J. Chem. Phys ; 1956.30.1586.
- 51) H.M. Hutton and T. Schefer , Canad. J. Chem. 1963.2774.
- 52) W.G. Schneider ; H.J. BERNSTEIN and J.A. Pople ; Canad. J. Chem 1957 , 35.1487.
- 53) P.T. NAHASIMHAN and H.T. Rogers , J. Chem. Phys. 1960 , 32 , 727.
- 54) V.I. Glokov ; optics and spectroscopy ; 1960 ; 9 ; 217.
- 55) S. Fujiwara ; H. Shimizu , J. Chem. Phys , 1960 , 32 , 1936.
- 56) R.M. Lynden-BELL. Mol. Phys ; 1963 , 6 , 601.
- 57) P.L. Corio ; Chem. Rev , 1960 P.6.
- 58) G. Cloumoussis and J.D. SWALEN ; J. Chem. Phys. 1962 , 36 , 2077.
- 59) J.D. Roberts in Spin-spin Splitting ; W.A. Benjamin , Inc ; Newyork 1961 .
- 60) D.R. ; WHITMAN : J. Chem. Phys ; 1962 , 36 , 2085.
- 61) J.A. Pople and T. Schaeffer , Mol. Phys , 1960 , 3 , 547.