

تجزیه و تحلیل طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای

ترکیبات آلی (کوپلاژ بین اسپین هسته‌ها در

رزونانس مغناطیسی هسته)

نوشته :

دکتر محمد روف درویش

دانشیار گروه شیمی دانشگاه تهران

مقدمه - برای تجزیه و تحلیل طیف پیچیده هسته‌ها، در صورتیکه مقدار تغییر مکان شیمیائی هسته

تقریباً برابر باشد بر حسب قرار داد A و B ... چنانچه مقادیر متفاوت داشته باشد بصورت M و N ... و یا

X و Y نشان داده می‌شود. هسته‌های معادل یا ایزوکرون isochrone با یکنوع حرف مشخص می‌شود.

سیستم‌های مختلف عبارتند از A₁, A₂, A₁B₁, AMX, ABX, AB, A₁A₂, A₁B₂ و غیره ...

سیستم‌های شامل دوپروتون : AX, AB, A₂

طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای سیستمی که از دو پروتون تشکیل شده و متقابلاً کوپل شده

باشند از دو دوتائی (Loublet) تشکیل می‌یابد. فاصله بین دو خط طیفی، ثابت کوپلاژ نامیده می‌شود

و به حرف J نمایش داده می‌شود (۱).

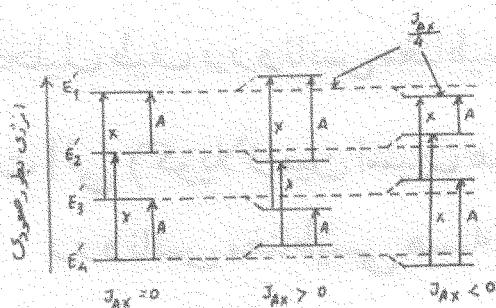
در سیستم AX میتوان رابطه انرژی را (۲ و ۳) بصورت رابطه زیر نوشت :

$$E = -\frac{\gamma}{2\pi} [m_A H_0 (1 - \sigma_A) + m_X H_0 (1 - \sigma_X) + J_{AX} m_A m_X]$$

$$1 - \text{یا } \frac{1}{2} \text{ میتوان } m_A \text{ و } m_X \text{ که عدد اسپین را نشان میدهد.}$$

طبق رابطه بالا انرژی کلی سیستم بهارت دیگر مجموع انرژی‌های هریک از تشکیل دهنده‌های

سیستم AX را در نظر می‌گیریم (در مورد سیستم‌هایی که شدیداً عمل کوپل‌لر صورت می‌پذیرد نمی‌توان انرژی مخصوص هر یک از تشکیل دهنده‌های سیستم را در نظر گرفت، بلکه فقط به انرژی کلی باید توجه داشت). به مقادیر مختلف m_A و m_X چهار طرز از انرژی E_1, E_2, E_3, E_4 مربوط می‌شود (جدول ۱) و وقتی $J_{AX} = 0$ باشد سطوح انرژی عبارتند از E'_1, E'_2, E'_3, E'_4 . حالات مختلف از انرژی در دیاگرام زیر نمایشن داده می‌شود (شکل ۱).



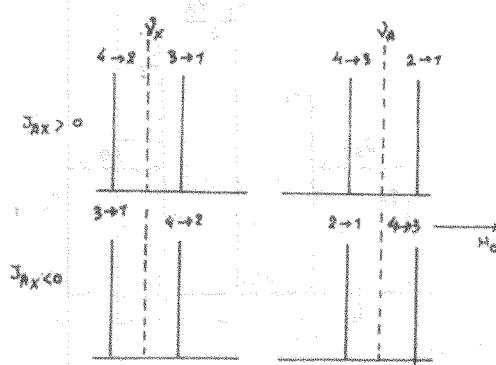
شکل ۱ — فرض می‌شود که $\sigma_A > \sigma_X > 0$

می‌توان فرض کرد که پروتون‌های A و X (سیستم بطور ضعیف کوپل شده است) مستقل از یکدیگر متocom قابل تحمل تغییر البرزی می‌گردند، در نتیجه انتقالات ۱ → ۲ و ۲ → ۳ ایجاد می‌کند که

جدول ۱

m_A	m_X	$F_Z = m_A + m_X$	انرژی (بر حسب c/s)
- $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$	- ۱	$E_1 = \frac{\gamma}{4\pi} H_o (2 - \sigma_A - \sigma_X) + \frac{J_{AX}}{4}$
+ $\frac{1}{2}$	- $\frac{1}{2}$.	$E_2 = \frac{\gamma}{4\pi} A_o (\sigma_A - \sigma_X) - \frac{J_{AX}}{4}$
- $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$.	$E_3 = - \frac{\gamma}{4\pi} H_o (\sigma_A - \sigma_X) - \frac{J_{AX}}{4}$
+ $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$	+ ۱	$E_4 = - \frac{\gamma}{4\pi} H_o (2 - \sigma_A - \sigma_X) + \frac{J_{AX}}{4}$

تغییر هم زمان حالت اسپین در سطح X و A قدرخون باشد؛ بر عکس تمام انتقالات در سطح A مستقل از انتقالات در سطح X (و بالعکس) مجاز می‌باشد، یعنی ۱ → ۲، ۲ → ۳؛ برای X و ۱ → ۲، ۲ → ۳؛ برای A وابن مورد از روی رابطه $\Delta F_z = \pm 1$ (قاعده انتخابی) نتیجه می‌شود.



شکل ۲ - تعمیض علامت ثابت کوبلاز هیچ تغییری روی طیف وارد نمی کند تنها دیاگرام انرژی را تغییر میدهد.

وقتی اختلاف تغییر مکان شیمیائی بین دو پروتون دارای مقداری قابل مقایسه با مقدار ثابت کوبلاز باشد رابطه ارزشی ندارد، در اینجا سیستم حالت AB دارد و حل رابطه ۲:

$$E = -\frac{\gamma}{4\pi} \vec{I}_1 \vec{H}_0 (1 - \sigma_1) - \frac{\gamma}{4\pi} \vec{I}_2 \vec{H}_0 (1 - \sigma_2) + J \vec{I}_1 \vec{I}_2 \quad \text{رابطه ۲}$$

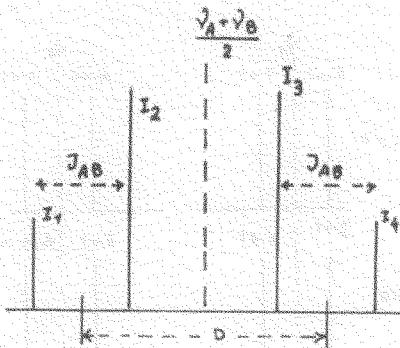
چهار طراز انرژی زیر را میدهد.

جدول ۲

F_z	c/s	انرژی بر حسب
+1	$E_1 = \frac{\gamma}{4\pi} H_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{J_{AB}}{4}$	
-1	$\left\{ \begin{array}{l} E_2 = \frac{1}{2} \sqrt{J_{AB}^2 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2} (\sigma_A - \sigma_B)^2 - \frac{J_{AB}}{2}} \\ E_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{J_{AB}^2 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2} (\sigma_A - \sigma_B)^2 - \frac{J_{AB}}{2}} \\ E_4 = -\frac{\gamma}{4\pi} H_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{J_{AB}}{4} \end{array} \right.$	

باید توجه داشت چنانچه علامت $\sigma_A - \sigma_B$ عوض شود حالات انرژی E_2 و E_3 بدون تغییر میمانند؛ و این نشان میدهد وقتی $F_z = 0$ باشد پروتون های A و B دیگر قابل تشخیص نیست، این حالت برای سیستم AX که قبل از دنظر گرفته شد موجود نیست. بالنتیجه برای $J_{AB} \gg \Delta\gamma$ یعنی

$$\frac{\gamma}{4\pi} H_0 (\sigma_A - \sigma_B) \gg J_{AB}$$



شکل ۳ - سیستم AB نظری مربوط به دو سرکز دو «دوقائی» را نشان میدهد. I_1, I_2, I_3, I_4 شدت خطوط می‌باشد.

موقعیت و شدت خطوط یک سیستم شامل دو بروتون که متقابل کوبن شده باشند بوسیله روابط زیر بیان می‌شود:

$$1) \text{ تغییر مکان شیمیائی } \Delta v = |v_B - v_A|$$

$$J = J_{AB} \quad \text{یا} \quad J_{AX}, \quad \Delta v = \sqrt{D' - J'}$$

۲) رابطه شدت خطوط طیفی:

$$r = \frac{l_r}{l_1} = \frac{l_r}{l_4} = \frac{D + J}{D - J}$$

موضوع قابل ملاحظه در چنین سیستمی آن است که طیف آن نسبت به فرکالس $\frac{v_A + v_B}{2}$

قرینه است و تنها داشتن رابطه $\frac{\Delta v}{|J'|} = \varphi$ برای تعیین آن کافی می‌باشد، بالنتیجه $\frac{D}{J}$ و r فقط تابع φ می‌باشند.

$$\frac{D}{J} = \sqrt{1 + \varphi^2} \quad r = \frac{1 + \sqrt{1 + \varphi^2}}{-1 + \sqrt{1 + \varphi^2}}$$

تعویض J بصورت $J = \text{تعییری در طیف نمیدهد}$ ، بنابراین بررسی سیستم AB با AX فقط $|J'|$ را بدست می‌باشد: همچنین در نتیجه تقارن سیستم، $v_A - v_B$ فقط بصورت مقدار مطلق مشناخته می‌شود، تنها یک رابطه شیمیائی علامت آنرا تعیین می‌کند.

حالات AB.

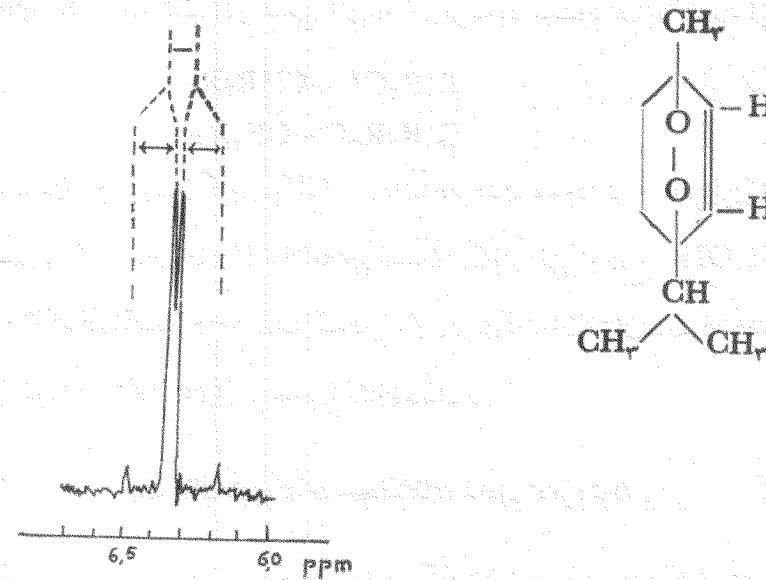
وقتی $\varphi < 0$ است، تعییر مکان شیمیائی بكمك رابطه $J' = \sqrt{D' - \Delta v}$ محاسبه می‌شود.

مثال: ملکول اسکاریدول (Ascaridole)، دو بروتون نامعادل در موقعیت سیس نشان میدهد، که سیستم AB با مشخصات زیر میدهد.

$$D = 158 \text{ c/s}$$

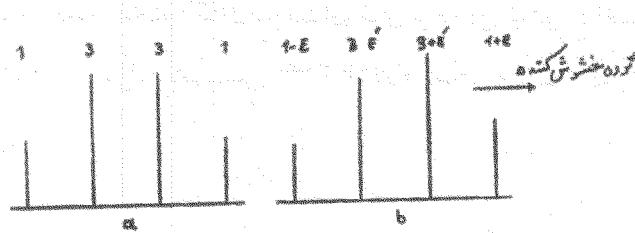
$$\Delta v = 149 \text{ c/s}$$

$$J = 8.0 \text{ c/s}$$



شکل ۴

بصره: چنانچه AB (معنی $\Delta v = J\sqrt{2}$) باشد سیستم AB بلحاظ نظری باید بصورت چهار خط طیفی مشابه با یک «چهارتائی» مربوط به کوپلаз (۲ \times A_n) ظاهر شود.



شکل ۵ (a) سیستم AB نظری
(b) چهارتائی یک سیستم

در حالت دوم (شکل ۵b) خطوط معادل شدت کاملا برابر ندارد، نزدیک‌ترین خطوط گروه CH_3 مخصوص گشته Perturbateur بطور جزئی دارای شدت زیادتری است.

وقتی حالت یک سیستم AB با تغییر مکان شیمیائی ضعیف بین دو پروتون باشد، دو خط جانبی نسبت به خطوط وسطی دارای شدت بسیار ضعیف می‌باشد: بطور تجربی سیستم AB قابل خواندن نیست. معاذالک در حالت طیف با صدای زمینه ضعیف، ثابت کوپلاز باز هم قابل اندازه‌گیری است. در حد بی‌نهایت زیاد می‌شود، دو خط سرکزی یکی گشته و شدت دو خط جانبی صفر

می‌گردد (سیستم A_2)؛ هرچند که قابل کوپل‌تر دارای مقدار معینی است از روی طیف قابل اندازه‌گیری نیست.

سیستم‌های AB که غالباً در شیمی آلی یا آن برخورد می‌شود عبارت است از:



نامعادل بودن دو پروتون گروه $-CH_2-$ غالباً به علت وجود کربن نامتقارن نزدیک، مخصوص

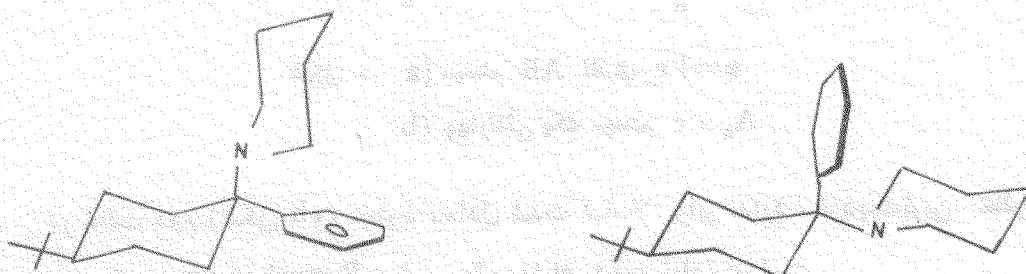
در موقعیت α است (ع). مثال‌های کامل روش توسط ملکولهای از نوع $R_1 R_2 R_3 C^* - CH_2 OH$

و $R_1 R_2 R_3 C^* - CH_2 OAC$ داده شده است (ه). باید خاطرنشان ساخت که مقدار ثابت کوپل‌تر

بین 9 و 13 $C/8$ (کوپل‌تر geminée) برحسب مثال می‌باشد.

چند مثال مربوط به سیستم‌های شامل دوپروتون.

دو استر نوایزومر، ۱-فنیل ۴-ترسیپروپوتیل سیکلوهگزیل پیریدین که در یکی فنیل بصورت استوانی equatorial و در دیگری بصورت محوری axial قرار دارد (۶ و ۷ و ۸)، طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای دوازده‌میکرولیتر «دوتائی» نشان میدهد که در میدان ضعیف ظاهر می‌شود. این «دوتائی» قسمتی از سیستم AB مربوط به پروتون‌های He_7 و He_8 حلقه سیکلوهگزان را تشکیل میدهد که بهده سیستم همراه سایر پروتون‌های حلقه سیکلوهگزان در میدان قوی تر ظاهر می‌شود (تغییر مکان شیمیائی $He_{2,6}$ در ایزومترانس $266 P^{0,m}$ و در ایزومرسیس $272 P^{0,m}$ است و ثابت کوپل‌ترین $J = 11 HZ$ و $J = 12 HZ$ می‌باشد).

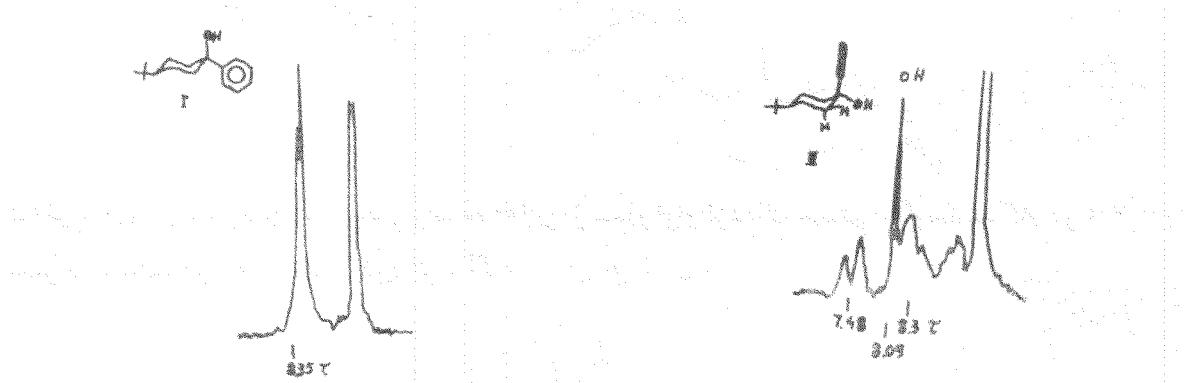


ترانس ۴ - تریسیپروپوتیل ۱ - فنیل سیکلوهگزیل
پیریدین

سیس ۴ - تریسیپروپوتیل ۱ - فنیل سیکلوهگزیل
پیریدین

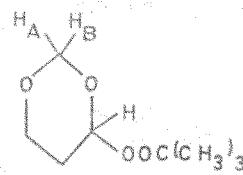
چنین سیستمی در سایر سیکلوهگزیل آمین‌های مشابه نیز مشاهده می‌گردد (۶ و ۷ و ۸). هم‌چنین دوبله‌ای که در طیف سیس ۴ - تریسیپروپوتیل ۱ - فنیل سیکلوهگزانول در $748 = 2$ (شکل ۶) و در

استر نوایزومر ترانس در $\tau = 8.25$ (شکل ۷) مربوط به پروتون‌های $\text{H}_{\text{e},\text{f}}$ می‌باشد که مانند ترکیبات ۱-فنیل سیکلوهگزیل آمین‌ها قسمتی از سیستم AB را تشکیل میدهد.

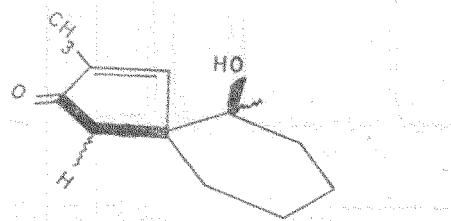


شکل ۶ — (۱۰٪ در D_2O : 10MC : CDCl_3)

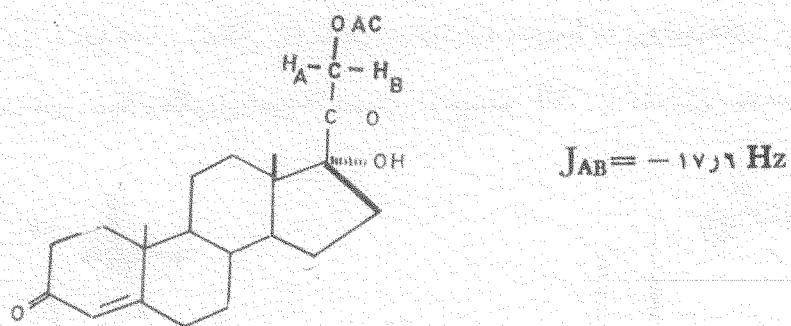
طیف ۴-ترسیپوبوتیل ۱-پراکسی (۱۰٪ علاوه بر «یک تائی» که در $\tau = 8.27$ p.p.m (پروتون گروه ترسیپوبوتیل) ظاهر می‌شود. مجموعه‌ای از علامات مربوط به یک سیستم AB مربوط به دوپروتون موجود در موقعیت ۲ پراکسید را نیز نشان میدهد ($\delta_{\text{AB}} = 2.62\text{Hz}$ و $J_{\text{AB}} = -6\text{Hz}$) که با «سه تائی» مشترک در p.p.m ۱.۰ مربوط به پروتون موقعیت ۴ پراکسید پوشانیده می‌شود.



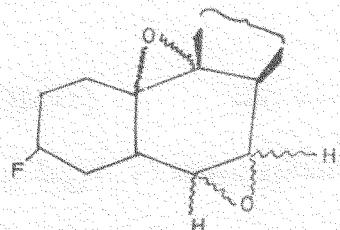
پروتون β -وینیلیک (۱۱) در ترکیب زیر بصورت چهارتائی ($J_{\text{AB}} = 1.0\text{ c.p.s.}$) در $\tau = 2.76$ و متیل استخلافی در α بصورت دوتائی ($J_{\text{AB}} = 1.0\text{ c.p.s.}$) در $\tau = 8.23$ ظاهر می‌شود. پروتون‌های متیلن مربوط به گروه کربونیل تشکیل سیستم نوع AB میدهد که در $\tau = 7.20$ و $\tau = 8.10$ «دوتائی» تشکیل می‌دهد ($J_{\text{AB}} = 1.8\text{ c.p.s.}$)



ترکیب زیر نمونه‌ای از سیستم AB را نشان میدهد.

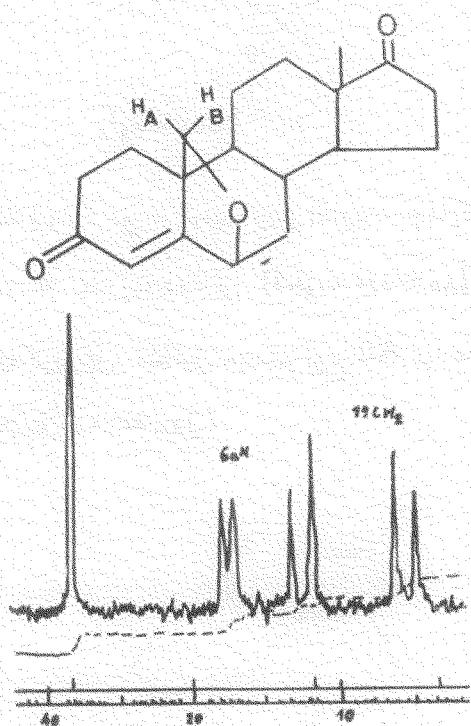


بروتون های H_A و H_B در دی اپو کسید زیر مجموعه ای از چهار نوار لزدیک سیستم AB میدهد که در $\delta = 7.4 \text{ ppm}$ متمرکز میباشد (m) که ثابت کوبلاژ Hz و $\tau = 4$ است :



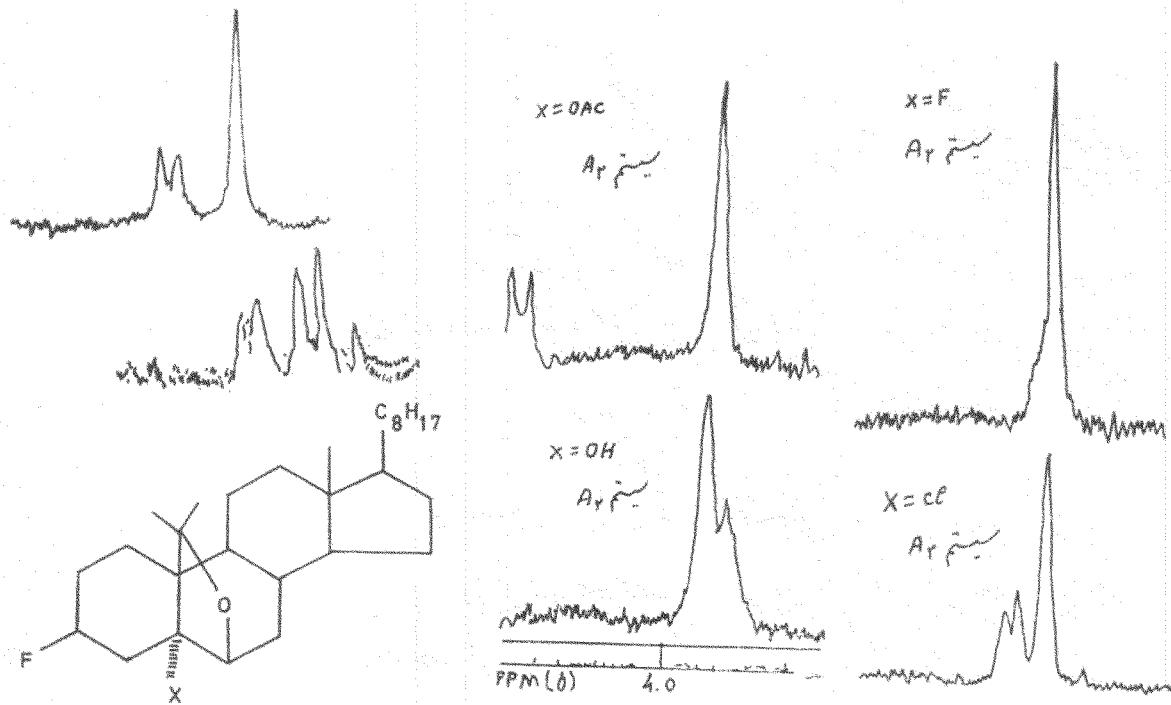
در ترکیب استروئیدی (شکل ۸) بروتون های H_A و H_B از نظر ژئومتری مختلف میباشدند، بروتون H_A به عنوان دوگانه و سیکلوبروپان تغییر مکان شیمیائی داشته سیستم AB را تشکیل میدهد (d) :

$$\Delta\tau = 11 \text{ ppm} \quad \Delta\nu = 11 \text{ Hz}$$



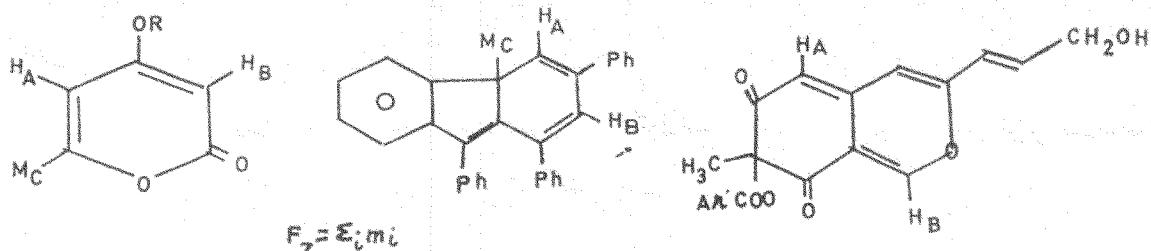
شکل ۸

ولی در ترکیب اتری زیر وقی $X=H, F, Cl, OAc, OH$ باشد متیلن خود را بصورت سیستم A_2 نشان میدهد چون هیچ استخلافی جابجایی شیمیائی هیچکدام از پروتونها را تغییر نمی دهد، لیکن وقی $X=Br$ است بعلت بزرگی اتم برم، بر روی پروتون B اثر می گذارد $\Delta\delta = 11 \text{ Hz}$ (شکل ۹).



شکل ۹ - علامات ۱۹ متبین ۱۹ و پروتون α, β ایوکسیدهای $19 : 19$

برای سیستم‌های شامل دوپروتون با کوپلر از راه دور (Long-range Coupling) مثالهای زیر ذکر می‌شود. (شماره منابع هریک درست راست ترکیب مریبوط ذکر گردیده است).



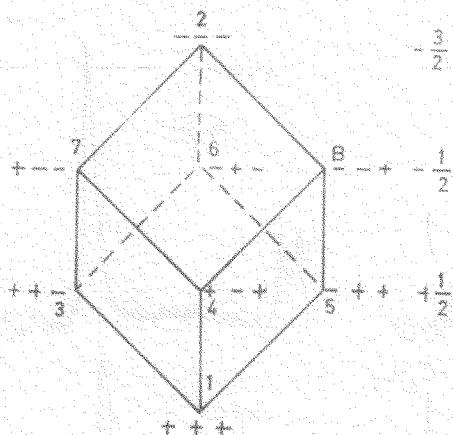
$$J_{AB} = 1.6 \text{ Hz} \quad (10)$$

$$J_{AB} = 1 \text{ Hz} \quad (11)$$

$$J_{AB} = 2.6 - 2.8 \text{ Hz} \quad (12)$$

سیستم‌های شامل سه پروتون

سیستم‌های شامل سه پروتون دارای ۸ طراز انرژی است که مطابق شکل ۱۰ در هشت قله یک مکعب، مربوط به پانزده انتقال: $\Delta F_z = 1$ ، نشان داده می‌شود (فقط ترانزیسیون‌های مربوط به جذب در نظر گرفته شده است).



شکل ۱۰ — دیاگرام انرژی سیستم شامل سه پروتون (۱۸)

دوازده انتقال با شدت قوی مربوط به ۱۲ خط تقاطع مکعب می‌باشد (این امرایجاب می‌کند که تعویض اسین در سطح هسته تنها انجام گیرد).

سه انتقال دیگر، به صور قطر ۸-۴-۶-۳، ۷-۵-۲-۰ مربوط می‌شود، که تغییر اسین را در آن واحد در سه هسته ایجاب می‌کند (خطوط ترکیبی). وقتی سیستم شدیداً کوپل شود شدت خطوط بهمان اندازا زیادتر می‌شود: سیستم ABC.

شش قطر ۶-۱-۸، ۱-۴-۲، ۲-۰-۵ مربوط به ترانزیسیون‌هایی است که لازمه آن کواتوم انرژی مضاعف است، وقتی که قدرت تشعشع الکترومغناطیسی قابل ملاحظه باشد (شرایط اشباع شدن) چنین انتقالهایی ظاهر می‌شود.

سیستم ABX: سیستم ABX شامل سه پروتون نامعادل است که بوسیله سه تغییر مکان شیمیائی v_A, v_B, v_X و سه ثابت کوبیلز J_{AX}, J_{BX}, J_{AB} بیان می‌شود:

$$|v_B - v_X| \gg J_{AX}, J_{BX}, J_{AB} \quad \text{و} \quad \left| \begin{array}{c} v_A - v_B \\ v_A - v_X \end{array} \right| \simeq J_{AB}$$

طیف آن از قسمت‌های زیر تشکیل می‌شود:

جدول ۳

خط طیفی		موقعیت (c/s)	شدت نسبی
۱	B	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (-J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin \tau \Phi_-$
۲	B	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (-J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 - \sin \tau \Phi_+$
۳	B	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (\tau J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 + \sin \tau \Phi_-$
۴	B	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (\tau J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin \tau \Phi_+$
۵	A	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (-\tau J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 + \sin \tau \Phi_-$
۶	A	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (-\tau J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_-$	$1 + \sin \tau \Phi_+$
۷	A	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (\tau J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 - \sin \tau \Phi_-$
۸	A	$v_{AB} + \frac{1}{\tau} (\tau J_{AB} + J_{Ax} + J_{BX}) + D_+$	$1 - \sin \tau \Phi_+$
۹	X	$v_X - \frac{1}{\tau} (J_{AX} + J_{BX})$	۱
۱۰	X	$v_X + D_+ - D_-$	$\cos \tau (\Phi_+ - \Phi_-)$
۱۱	X	$v_X - D_+ + D_-$	$\cos \tau (\Phi_+ - \Phi_-)$
۱۲	X	$v_A + \frac{1}{\tau} (J_{AX} + J_{BX})$	۱
۱۲ (comb.)		$\tau v_{AB} - v_X$.
۱۴ comb.		$v_X - D_+ - D_-$	$\sin \tau (\Phi_+ - \Phi_-)$
۱۵ comb.		$v_X + D_+ + D_-$	$\sin \tau (\Phi_+ - \Phi_-)$

$$D \pm = \frac{1}{\tau} \left\{ \left[v_A - v_B \pm \frac{1}{\tau} (J_{AX} - J_{BX}) \right]^\tau + J_{AB} \right\}^{1/\tau}; D \pm > .$$

$$D \pm \cos \tau \Phi \pm = \frac{1}{\tau} (v_A - v_B) \pm \frac{1}{\tau} (J_{AX} - J_{BX})$$

$$D_+ \sin \tau \Phi \pm = D_- \sin \tau \Phi_- = \frac{1}{\tau} J_{AB}$$

$$v_{AB} = \frac{1}{\tau} (v_A + v_B)$$

سیستم ABX شامل سه پرتوون نامعادل است که بوسیله تغییر مکان شیعیانی

و سه کوپلر J_{BX}, J_{AX}, J_{AB} بیان میشود:

- دو «چهارتائی» که کم و بیش برای قسمت AB هم دیگر را می پوشانند.

- شش خط که دو بدو نسبت به v_X متقاض میباشد: قسمت X (دو خط ترکیبی).

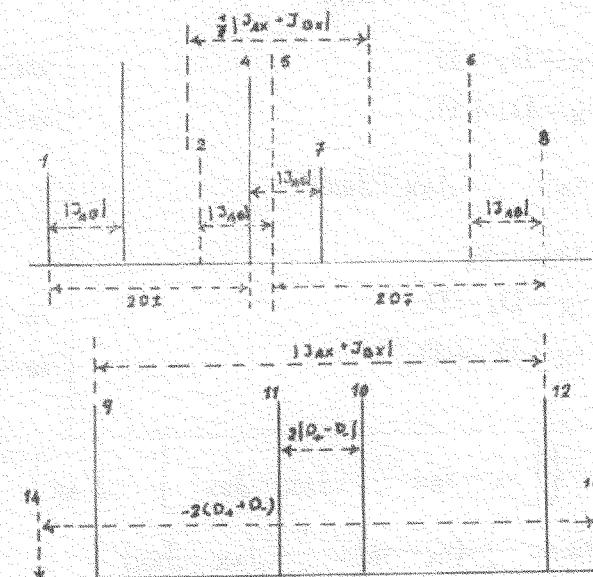
جدول ۳ موقعیت خطوط را بر حسب C/S و شدت مربوط را نشان میدهد (۱۹).

فاصله AB در قسمت AB چهار بار تکرار شده است و این نتیجه را می توان از جدول ۳

استنتاج کرد.

$$(۲)-(۱)=(۴)-(۲)=(۷)-(۰)=(۸)-(۶)=J_{AB}$$

فاصله بین سط هریک از چهارتائی ها عبارت است از $\frac{1}{2} J_{AX} + J_{BX}$ ا . مقادیر v_D و v_{D_+} برای آسانی محاسبات وارد میشود و به جدا شدن دو خط غیر متواالی از یک چهارتائی مربوط میباشد و اختصاص دادن مقدار مستقل یان امکان ندارد ، بالنتیجه چنانچه در جدول ۳ ، در D_+ و D_- تعویض انجام شود ، هیچ گونه تغییری بر روی تقسیم و شدت خطوط ندارد. چنانچه J_{AB} به صورت $J_{AB} - \text{تغییر}$ یابد (همچنین هرگاه در آن واحد علامت دو ثابت کوپلазر J_{AX} و J_{BX} عوض شود) طیف تغییری نمی کند ، بالنتیجه فقط مقدار ثابت کوپلازر را می توان شناخت . بالعکس چنانچه فقط علامت یکی از ثابت های کوپلازر J_{AX} یا J_{BX} تغییر کند ، طیف تغییر میابد ، ولی بطور تعبیری این تغییر را وقتی میتوان دید که $v_A - v_B \geq J_{AB}$ باشد (۲۰).



شکل ۱۱

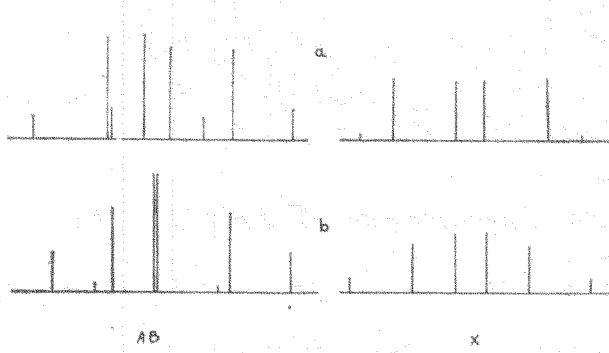
مثال : دو طیف ABX را در نظر می گیریم :

$$J_{BX} = -1 \text{ C/S} , J_{AX} = 1 \text{ C/S} , J_{AB} = 1 \text{ C/S} , v_A = v_B = 1 \text{ C/S}$$

$$J_{BX} = -1 \text{ C/S} , J_{AX} = 1 \text{ C/S} , J_{AB} = 1 \text{ C/S} , v_A - v_B = 1 \text{ C/S}$$

نمایش نظری آن توسط شکل ۱۲ داده می‌شود؛ در این حالت انتخاب بین دو گروه از مقادیر پارامترها می‌تواند بطور تجربی الجام شود ($J_{AB} / v_A - v_B = 0.66$).

باید خاطرنشان ساخت که ثابت‌های کوپلاز J_{AX} و J_{BX} مستقیماً قابل اندازه‌گیری روی طیف نهست، هیچ فاصله‌ای در آن برابر نیست. هرگاه $|J_{AB}| \gg |v_A - v_B|$ باشد دو ثابت کوپلاز با تقریب مناسبی قابل خواندن روی طیف است. در حالت طیفی ناشناس، گروه قسمت



شکل ۱۲ - طیف نظری ABX

$$J_{BX} = -1 \text{ c/s}, J_{AX} = +1 \text{ c/s}, J_{AB} = +1 \text{ c/s}, v_A - v_B = +1 \text{ c/s} \quad (a)$$

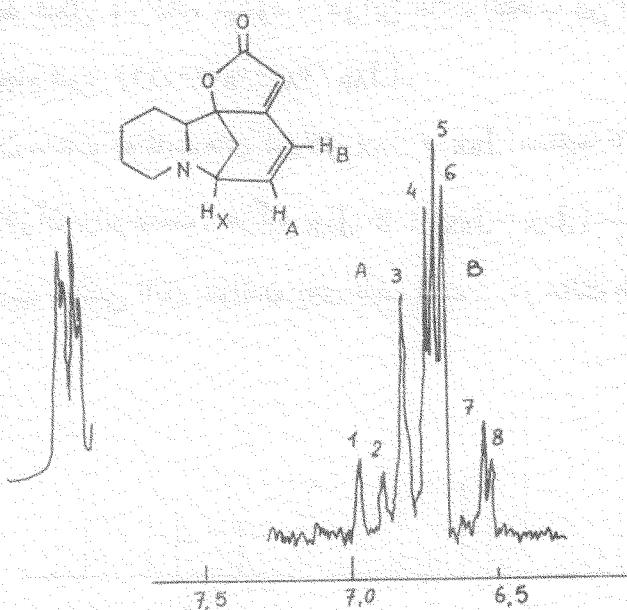
$$J_{BX} = +1 \text{ c/s}, J_{AX} = +1 \text{ c/s}, J_{AB} = +1 \text{ c/s}, v_A - v_B = +1 \text{ c/s} \quad (b)$$

AB بدو چهارتائی به حل واحدی منجر نمی‌شود؛ بدین ترتیب، قسمت AB سیستم ABX ترکیب (۲۲) بصورت زیر بیان می‌گردد (شکل ۱۳). (ترتیب خطوط متابعت از جهت صعودی میدان مغناطیسی داشته و بدوآ هیچ رابطه‌ای با جدول ۳ ندارد).

$$(2) - (1) = (4) - (2) = (7) - (6) = (8) - (6) = 1.42 \pm 0.02 \text{ c/s}$$

(ثابت کوپلاز J_{AB})

خط طیفی	۱	۲	۳	۴
موقعیت بر حسب C/S	۰	۱۶۹۰	۹۵۶۰	۱۴۵۲
خط طیفی	۰	۶	۷	۸
موقعیت بر حسب C/S	۱۶۵۲	۱۷۵۹	۲۰۵۶	۲۷۵۲



شکل ۱۲ - قسمت ABX سیستم Phyllochrysine که نشان داده شده است

گروه چهارنی میتواند بدرو طریق الجام پذیرد : ۷۰۰۶۴۴۲ و ۷۰۵۴۳۶۱ یا ۸۰۶۶۳۶۱ و

۷۰۰۶۴۴۲ : هریک از دو گروه به یک مقدار $J_{AX} + J_{BX}$ منجر نمی گردد. قسمت X به صورت مجموعه شش خط طیفی قرینه نسبت به ν_X ظاهر میشود. جدائی بین دو خط دارای شدت زیاد تر عبارت از $|J_{AX} + J_{BX}|$ است، محاسبه یک سیستم ABX بصورت زیر مورد بحث قرار می گیرد :

J_{AB} : میانگین چهار مقدار.

- انتخاب بین دو امکان از گروههای چهارتائی به کمک قسمت X (چنانچه امکان پذیر باشد) و

الدازه گیری D_- و D_+ .

- روابط :

$$(\nu_A - \nu_B) + \frac{J_{AX} - J_{BX}}{4} = \pm \sqrt{D^r_+ - J'_{AB}}$$

$$(\nu_A - \nu_B) - \frac{J_{AX} - J_{BX}}{4} = \pm \sqrt{D^r_- - J'_{AB}}$$

مقادیر $|J_{AX} - J_{BX}|$ و $|\nu_A - \nu_B|$

را بدست میدهد. میتوان بین دو گروه از مقادیر یکی را انتخاب کرد، خواه با بررسی شدت خطوط، خواه با مقایسه ثئیولیانی این امر بما احازه میدهد برخی از مقادیر ثابت کوپلیاز که کمتر احتمال دارد، نظر نمود، این امر حتی با بکار بردن روش رزونانس مضاعف امکان پذیر است.

محاسبه کامل در حالت Phyllochrysine بصورت زیر انجام می‌گیرد:

$$|J_{AB}| = 9.3 \pm 0.2 \text{ c/s} \quad (2)$$

تنهای گروه چهارتائی که با نتایج رزونانس مضاعف موافق دارد عبارت است از: ۸۶۹'۴۶۲ - ۷۰۵'۳۶۱

بالتوجه:

$$D_+ + D_- = 8.20 \pm 0.05 \text{ c/s}$$

$$|J_{AX} + J_{BX}| = 9.85 \pm 0.02 \text{ c/s} \quad (\text{رسیله رزونانس مضاعف ۷})$$

جدول ۴

خط طیفی	موقعیت پررسیدن c/s		شدت	
	محاسبه شده		ملاحظه شده	محاسبه شده
	a	b		
۱	۲۷۴۰	۲۷۵۰	۲۷۵۲	۹.۶
۲	۲۲۵۳۶	۲۱۵۳۰	۲۲۵۲	۹.۶
۳	۱۸۵۱۰	۱۷۵۹۰	۱۸۵۰	۹.۰
۴	۱۲۵۹۰	۱۲۵۰۰	۱۲۵۹	۹.۰
۵	۱۱۵۰۰	۱۰۵۰۰	۱۰۵۹	۹.۲
۶	۹۵۳۰	۹۵۳۰	۹۵۳۰	۹.۷
۷	۹.۷	۹.۸۵	۹.۷	۹.۶
۸

(a) محاسبه از روی پارامترهای زیر انجام گرفته است:

$$|v_A - v_B| = 11.0, J_{AB} = 9.3, J_{AX} = 9.9, J_{BX} = 9.9$$

(b) محاسبه از روی پارامترهای زیر انجام گرفته است:

$$|v_A - v_B| = 11.0, J_{AB} = 9.2, J_{AX} = 9.9, J_{BX} = 9.9$$

تنهای مقادیری از $|v_A - v_B|$ و $|J_{AX}|$ و $|J_{BX}|$ که با نتایج رزونانس مضاعف موافق

دارد عبارت است از:

$$|v_A - v_B| = 11.0 \pm 0.2 \text{ c/s} \quad (\text{رسیله رزونانس مضاعف ۱۰})$$

$$|J_{AX}| = 9.9 \pm 0.2 \text{ c/s}, |J_{BX}| = 9.9 \pm 0.2 \text{ c/s}$$

(اندازه‌گیری مستقیم این دو ثابت از روی طیف مقدار $1.0 \pm 0.2 \text{ c/s}$ و $1.0 \pm 0.2 \text{ c/s}$ را بدست نیدهد).

نتایج ستون ۲ با نتایج تجربی موافق کامل دارد و این اجازه میدهد که گفته شود که ثابت‌های کوپلر از J_{BX} و J_{AX} هم علامت می‌باشد.

هم‌چنین قسمت X (چهارتائی بدلست آمده با روش رزونانس مضاعف؛ شکل ۱۳)، بنحو رضایت‌بخش بوسیله محاسبه مورد بررسی قرار گرفته است؛ خطوط ترکیبی وجود ندارد زیرا:

$$|\Phi_+ - \Phi_-| = 12^\circ$$

است؛ باید خاطرنشان ساخت که طبق شکل ۳، شدت اجراء چهارتائی موافق خوبی با شدت پیش‌بینی شده لظری ندارد، شرط دکوپلر به کار رفته با شرط اوپتیموم مطابقت ندارد. بر حسب مقادیر نسبی پارامترها، سیستم ABX میتواند مقدار خطوط کمتر از ۲٪ نشان دهد، بخصوص خطوط ۱۰ و ۱۱، قسمت X (جدول ۴) وقتی $D_+ = D_-$ باشد باهم مخلوط می‌شوند (یا حتی اگر $D_- \approx D_+$ نباشد)؛ این شرط طبق ضوابط زیر به تحقق پیوسته است:

a) $J_{AX} = J_{BX}$ یا:

b) $v_A = v_B$ یا:

c) $v_A = v_B$ $J_{AX} = J_{BX}$ (سیستم AX) و:

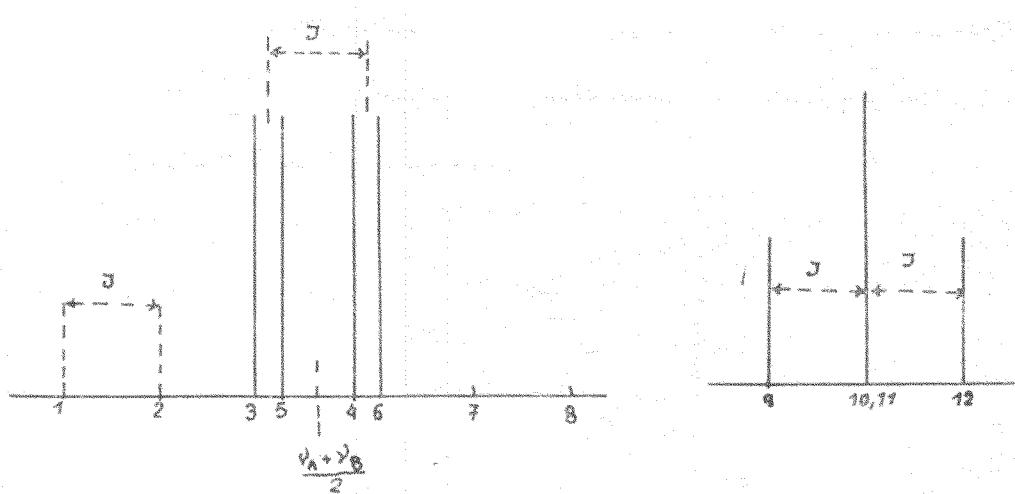
a) $J_{AX} = J_{BX} \quad ; \quad v_A \neq v_B$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_+ = D_- = \frac{1}{r} [(v_A - v_B)^r + J_{AB}^r]^{1/r} \\ \cos r\Phi_+ = \cos r\Phi_- = \frac{v_A - v_B}{[(v_A - v_B)^r + J_{AB}^r]^{1/r}} \\ \sin r\Phi_+ = \sin r\Phi_- = \frac{J_{AB}}{[(v_A - v_B)^r + J_{AB}^r]^{1/r}} \end{array} \right.$$

در نتیجه $\Phi_+ = \Phi_-$ است.

قسمت X بصورت یک «ستتاً» ظاهر می‌شود؛ چون خطوط ۱۰ و ۱۱، مخلوط می‌شوند (شدت ۲ نسبت به شدت خط ۹ یا ۱۲، بعنوان واحد درنظر گرفته می‌شود) و خطوط ۱۴ و ۱۵ دارای شدت صفر می‌باشند.

قسمت AB شامل ۸ خط متقارن نسبت به $\frac{v_A + v_B}{r}$ نشان داده می‌شود (شکل ۱۴).



شكل ١٤

b)

$$v_A = v_B ; J_{AX} \neq J_{BX}$$

$$D_+ = D_- = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{\epsilon} (J_{AX} - J_{BX})^* + J'_{AB} \right]^{1/\tau} = D$$

$$\cos \tau \Phi_+ = - \cos \tau \Phi_- = \frac{J_{AX} - J_{BX}}{\tau D}$$

$$\sin \tau \Phi_+ = \cos \tau \Phi_- = \frac{J_{AB}}{\tau D}$$

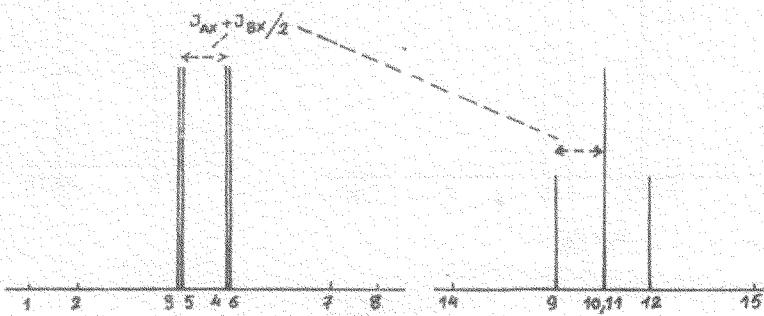
بالتالي $\Phi_+ + \Phi_- = \frac{\pi}{2}$ است.

فرکانس و شدت خطوط قسمت X بصورت زیر نوشته میشود:

نوار طیفی	فرکانس	شدت
9	$-\frac{1}{\tau} (J_{AX} + J_{BX})$	1
10, 11		$2 \sin^2 \tau \Phi_+$
12	$+\frac{1}{\tau} (J_{AXB} + J_X)$	1
14	$-\left[\frac{1}{\epsilon} (J_{AX} - J_{BX})^* + J'_{AB} \right]^{1/\tau}$	$\cos^2 \tau \Phi_+$
15	$+\left[\frac{1}{\epsilon} (J_{AX} - J_{BX})^* + J'_{AB} \right]^{1/\tau}$	$\cos^2 \tau \Phi_+$

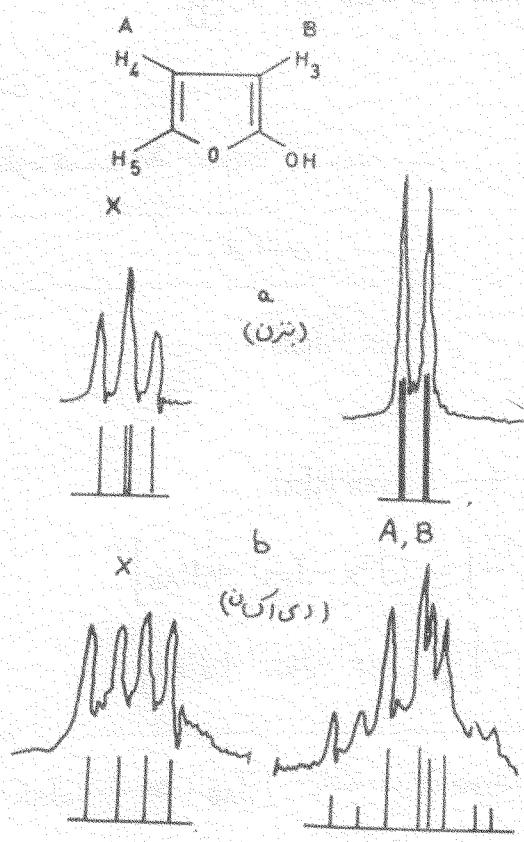
$\sin \tau \Phi_+ \approx 1$ و $D \approx \frac{J_{AB}}{\tau}$ باشد در آن صورت $|J_{AB}| \gg \frac{1}{\tau} |J_{AX} - J_{BX}|$ چنانچه میباشد.

قسمت X بصورت یک «ستائی» (۱،۲،۱) در می‌آید، قسمت B بصورت یک «دوستائی» است.
 فاصله بین دو خط $\frac{J_{AX}+J_{BX}}{2}$ است (در این حالت شدت خطوط ۱، ۲، ۷، ۸ صفر است و خطوط ۳، ۹ و ۶ به ترتیب با هم مخلوط می‌شوند (شکل ۱۰).



شکل ۱۰

جایگزینی $J_{AX}=J_{BX}$ و $v_A=v_B$ (c) : این حالت مربوط به سیستم A_2X می‌باشد که بعداً بررسی می‌شود.
 اگر $J_{AX}-J_{BX}$ و v_A-v_B دارای چنان مقداری است که مجموع $D_+ \approx D_-$ ؛ کم و بیش به حالت a نزدیک می‌شود، برای قسمت AB که شدیداً کوپل شده باشد $v_A-v_B \ll J_{AB}$ است. طیف



شکل ۱۱

قسمت X بصورت یک «سه تائی» در می‌آید هرچند که ثابت‌های کوپلاژ J_{AX} و J_{BX} میتوانند مقادیر کاملاً مشخص داشته باشند.

حالات مختلف، بوسیله Bernstein و Abraham (۲۲) در مقاله‌ای با عنوان «تجربه و تحلیل برخی طیف‌ها با ساده‌گی گول زنده» بررسی شده است که نمونه‌ای از آن در شکل ۶ نمایش داده می‌شود.

(بنزن؛ ۶۰ Mc/s) . طیف با شرط d مطابقت دارد:

$$J_{AX} - J_{BX} = 0.98 \text{ c/s} \quad \text{و} \quad v_A - v_B \sim 0$$

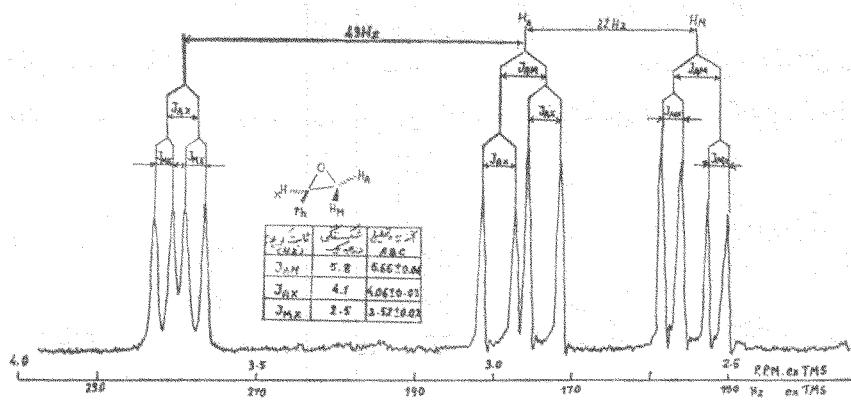
بطوریکه:

$$(v_A - v_B) + \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}) \leq 216 \quad ; \quad 216 = J_{AB}$$

(دی‌اکسان؛ ۶۰ Mc/s) . اسیکتر تیپ ABX با پارامترهای زیر:

$$|v_A - v_B| = 412 \text{ c/s} ; \quad J_{AB} = 216 \text{ c/s} ; \quad J_{AX} = 418 \text{ c/s} ; \quad J_{BX} = 0.91 \text{ c/s}$$

سیستم AMX: دوازده انتقال در طیف چنین سیستمی دیده می‌شود، سه ترانزیسیون ترکیبی دارای شدت صفر می‌باشد اکسید استیرن (۴) مثال خوبی برای این سیستم می‌باشد که طیف آن در شکل ۱۷ نمایش داده می‌شود.

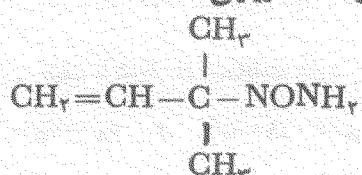


شکل ۱۷ — طیف اکسید استیرن (۶۰ MHz؛ ۲۵ درصد در CCl_4) قسمت مریوط به پروتون‌های آروماتیک در طیف نشان داده نشده است.

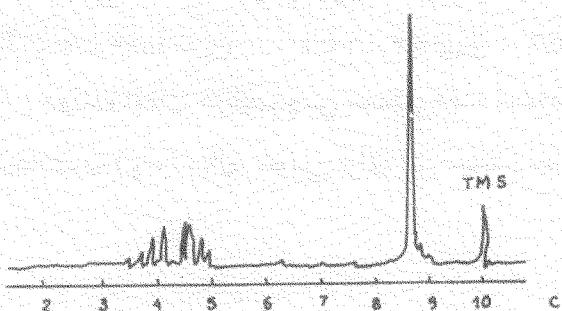
بهتره: در حالت خاص وقتی $v_M = v_X$ باشد دو هسته از نظر مغناطیسی هم‌ارز بوده و از سوین پروتون دورتر واقع شده اند سیستم AX₂ می‌باشد؛ باید خاطرنشان ساخت حالت A₂X مانند حالت AX₂ تجزیه و تحلیل می‌شود. در حالت JAM = JAX؛ $v_M = v_X$ ؛ AX₂ و JAX را بنا براین طیف ساده‌تر شده است. از روی طیف می‌توان v_A ، v_X و J_{AX} را خواند که کافی برای تجزیه تحلیل طیف می‌باشد.

سیستم ABC : شناسائی سیستم ABC غالباً دقیق و مشکل نیافرند (عدم تقارن). بررسی بوسیله محاسبه مشکل : روش تابش، روش جبری انجام می‌گیرد. در کتاب Nist و Wiberg تعداد بسیار مهم از سیستم‌های ABC وجود دارد. آنالیز طیف‌های نوع ABC و ABX بوسیله مؤلفین بیشمار انجام گرفته است (۲۶، ۲۷، ۲۸).

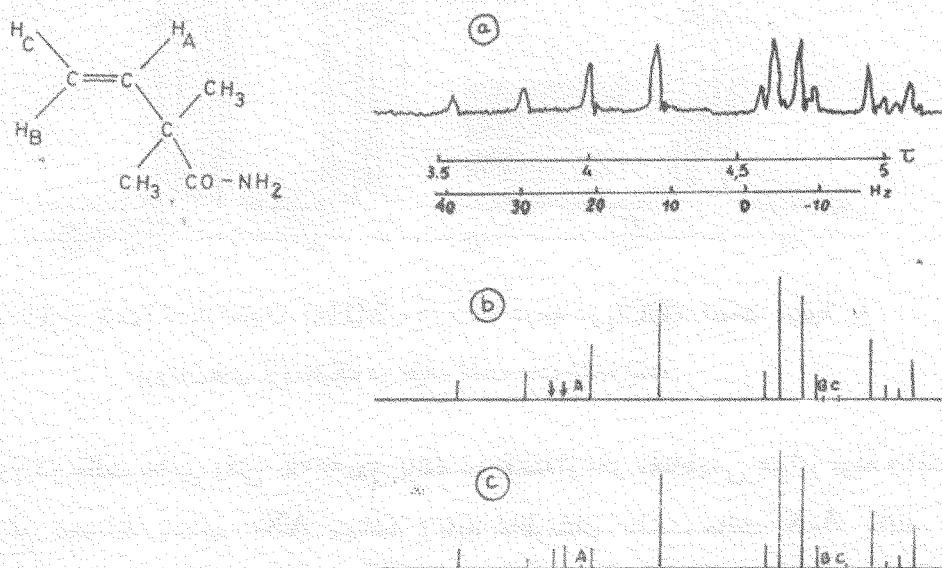
تجزیه و تحلیل طیف نیدرزن‌های وینیلی، ۲،۲ دی‌متیل-۳-بوتون آمید : (سیستم ABC).



طیف این ترکیب در شکل ۱۸ نمایش داده می‌شود. در این ترکیب کوپل‌لرین پروتون‌های وینیلی و بقیه ملکول را می‌توان صفر در نظر گرفت. گروه نیدرزن‌های وینیلن سیستم ABC را تشکیل می‌دهد منبع (۲۸).



شکل ۱۸ - طیف پروتون‌های ۲،۲ دی‌متیل-۳-بوتون آمید، (CDCl_3 ، حلال، 40 MHz). چنانچه میدانیم طیف چنین سیستمی از پانزده خط تشکیل می‌یابد که منه خط آن مربوط به خطوط



شکل ۱۹ (a) طیف تجربی که در 40 MHz گرفته شده، حلال CDCl_3
(b) طیف نظری، حل شماره I
(c) طیف نظری، حل شماره II

ترکیبی است که در حال حاضر بسیار ضعیف و نمی‌توان روی طیف مشاهده نمود.

در شکل ۹ طیف قسمت مربوط به پروتون‌های وینیلی داده می‌شود.

انحرافات فرکانس هر کدام از دوازده خط نسبت به تراستیل سیلان T.M.S. (مبنای داخلی)

اندازه گیری شده که در جدول ۹ ستون دوم برده شده است. هر کدام از تابع حداقل میانگین ده اندازه گیری و میکریم انحراف استاندارد Hz ۰.۲۰ را دارد. شدت خطوط را با اندازه گیری فضای محدوده هر کدام

(جدول ۹) بدست آمده است.

(۱)	(۲)	(۳)	(۴)	(۵)	(۶)	(۷)	(۸)	(۹)
۱	۲۰۸۰۸۱	۲۰۷۰۷۹	۰۹۰۰۰	A _۱	A _۱	۰۰۶۶	۰۰۴۲۲	۰۰۴۳۰
۲	۲۴۸۰۵۷	۲۴۸۰۰۹	۰۹۰۰۰	A _۲	C _x	۰۰۵۹	۰۰۵۸۱	۰۰۴۲۴
۳	۲۲۹۰۸۲	۲۲۹۰۸۱	۰۱۰۹۷	A _۳	B _x	۰۰۲۲	۰۰۰۷۳	۰۰۴۶۳
۴	۲۲۰۰۶۰	۲۲۰۰۶۱	۰۱۰۸۷	A _۴	A _۴	۰۰۹۳	۰۰۹۲۶	۰۰۹۴۱
۵	۲۱۶۰۳۴	۲۱۶۰۳۴	۰۰۰۰۰	B _۱	B _۱	۰۰۵۷	۰۰۵۸۷	۰۰۵۱۶
۶	۲۱۴۰۴۳	۲۱۴۰۴۴	۰۰۰۰۰	B _۲	B _۲	۰۰۱۲	۰۰۰۶۰	۰۰۰۶۰
۷	۲۱۱۰۱۰	۲۱۱۰۱۷	۰۰۰۰۷	C _۱	C _۱	۰۰۱۰	۰۰۰۹۱	۰۰۰۵۴
۸	۲۰۹۰۲۷	۲۰۹۰۲۷	۰۰۰۰۷	C _۲	C _۲	۰۰۶۹	۰۰۰۱۳	۰۰۰۲۱
۹	۲۰۱۰۹۷	۲۰۱۰۹۷	۰۰۰۰۷	C _۳	B _۳	۰۰۱۰	۰۰۱۹۸	۰۰۱۶۱
۱۰	۲۰۰۰۱۰	۲۰۰۰۰۷	۰۰۰۰۷	C _۴	B _۴	۰۰۲۹	۰۰۲۹۶	۰۰۱۰۳
۱۱	۱۹۸۰۳۷	۱۹۸۰۳۶	۰۰۰۰۸	B _۳	C _۳	۰۰۲۰	۰۰۲۲۱	۰۰۲۶۶
۱۲	۱۹۶۰۴۰	۱۹۶۰۴۶	۰۰۰۰۸	B _۴	C _۴	۰۰۷۱	۰۰۷۸۰	۰۰۹۰۶
۱۳	شیرقابل		۰۰۰۹۲	A _x	A _x	غیرقابل	۰۰۰۰۳	۰۰۰۰۴
۱۴	رؤیت		۰۰۰۹۸	B _x	A _x	رؤیت	۰۰۰۰۱	۰۰۵۲۱
۱۵			۰۰۰۲۴	C _x	A _x		۰۰۰۰۰	۰۰۴۲۴
مجموع		۱۲×۲۱۸۰۷۶	۰			۱۲	۱۲	۱۲

جدول ۹- جذب نیدرزن‌های وینیلی ۰۰۲- ۰۰۳- دی‌متیل- ۰- بوتن آمید.

۱) شمازه خطوط طیفی

۲) انحراف فرکانس‌ها (بر حسب Hz) اندازه گیری شده نسبت به T.M.S.

۳) انحراف فرکانس‌های برابر شده نسبت به T.M.S.

۴) انحراف فرکانس‌های برابر شده نسبت به میانگین عددی دوازده انحراف ستون ۳

۵) طبقه‌بندی خطوط بدست آمده از روی حل X₁

۶) طبقه‌بندی خطوط بدست آمده از روی حل X_{11}

۷) شدب تجربی خطوط

۸) شدت محاسبه شده بوسیله حل X_1

۹) شدت محاسبه شده بوسیله حل X_{11} .

این قسمت از طیف طبق روش Waugh و Castellano (۲۹) تجزیه و تحلیل شده است و

این روش اجازه میدهد که تمام مقادیر پارامترهای ملکول را که همسان با فرکانس‌های خطوط طیفی یک سیستم ABC است بدست آید. این پارامترها عبارتند از: δ_A , δ_B , δ_C و ثابت کوپلائز J_{BC} , J_{AB} و J_{CA} . بین این دوازده خطوط طیفی قابل رویت می‌توان باسانی سه فاصله را مشاهده نمود که هر کدام درست چهار بار تکرار شده‌اند.

شرط (C) (۲۹) اجازه میدهد که طبقه‌بندی موقتی خطوط انجام

شود. از پانزده خط طیفی مربوط به سیستم ABC می‌توان فرض نمونه که ۱۳ خط مشاهده نمی‌شود که عبارتند از خطوط ترکیبی A_x , B_x , C_x (جدول ۵ ستون ۵).

میانگین دوازده خط برآورده شده بعنوان مبنای جدید گرفته می‌شود [شرط (a)]؛ بدین ترتیب می‌توان الگرافات فرکانس‌های جدول ۵ ستون ۴ را بدست آورد، و برای خطوط ترکیبی A_x , B_x , C_x این مقادیر از روی شرط (b) بدست آمده است.

مجموع فواصل تکرار شده اختصاص به خطوط ترکیبی با علامات معکن عبارتند از:

$$\pm 290.8 \text{ Hz}$$

$$\pm 204.28 \text{ Hz}$$

$$\pm 102.18 \text{ Hz}$$

$$\pm 68.8 \text{ Hz}$$

بنابراین مجموع $J_{BC} + J_{CA} + J_{AB} = 8$ ؛ برابر با یکی از این مقادیر است [شرط f]. از طرف دیگر در برخی از این قبیل ترکیبات اندازه‌گیری شده است (رادیکال وینیل که به یک اتم کربن متصل است) و همیشه بین $28.0 / 28.2 \text{ Hz}$ بوده است. که در اینجا $290.8 = 8$ است. طبقه‌بندی فرکانس کاملاً با شرط (f) تطبیق می‌کند. با بکار بردن شرط (d) سطوح انرژی E_1 , E_2 , E_3 و سیستم اسپین‌ها بدست می‌آید. سپس شش سطوح انرژی دیگر $E_4, E_5, E_6, E_7, E_8, E_9$ کم کم از جدول فرکانس‌های گروه‌بندی شده استخراج می‌گردد.

با بکار بردن فرمول‌های ۱ تا ۴، منبع شماره (۲۹) اجازه میدهد که معادله کمکی ۱ (از همین

متبوع) پلست آید که شامل دو ریشه حقیقی بین -2 و $+2$ میباشد:

$$X_1 = -1999859 \quad ; \quad X_{11} = -199996$$

از روی هریک از این ریشه‌ها می‌توان مقادیر پارامترهای ملکولی (جدول ۶) را حساب کرد. فرکانس‌های که می‌توان از مقادیر پلست آورد دقیقاً همان فرکانس‌های تجربی برآنده شده (جدول ۶ ستون ۴) میباشد.

	I حل	II حل
δ_A	۲۲۵۶۹	۲۲۵۶۰
δ_B	-۱۰۲۵	-۹۶۳
δ_C	-۱۲۵۲۴	-۱۲۵۲۲
J_{BC}	۰۹۷	۰۹۰
J_{CA}	۱۰۶۴	۱۲۴۸
J_{AB}	۱۷۴۴۷	۱۴۷۰

جدول ۶- مقادیر محاسبه شده شش پارامتر ملکولی (برحسب H_2) قسمت وینیلی
۲۶۲ دی میلادی - ۳ بوتن آمید.

باید خاطرنشان ساخت که X_{11} خیلی نزدیک به -2 یافت میشود، فرمول ۱۶ مربوط به متبوع (۲۹) بصورت تقریباً نامعین ظاهر میشود و این امر دقت محاسبه را کم می‌کند. می‌توان سط زیر را برحسب توان‌های صعودی کمیت $\epsilon = k(P_+ - Q_-) + k^{-1}(Q_+ - P_-)$ بکار برد، وقتی -2 است صفر می‌گردد و ریشه معادله کمکی ۱۳ میباشد. این بسط بصورت زیر نوشته میشود:

$$K = k + k^{-1} + \dots$$

$$I_1 = K' - (P_+ + Q_-)(P_- - Q_+)$$

$$M = k^{-1}Q_+ - kQ_- - \frac{P_+ + Q_+ - P_- - Q_-}{K}$$

$$\sin^2\theta = \frac{\sqrt{L}}{K} \left(1 + M - \frac{\epsilon}{\sqrt{L}} + \dots \right)$$

ترتیب اجراء قطری $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7, E_8, E_9, E_{10}, E_{11}, E_{12}$ و $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$ ها میتوانی بهمان ترتیب سطوح انرژی $E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7, E_8, E_9, E_{10}, E_{11}, E_{12}$ و $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$ است که به طبقه‌بندی قطعی خطوط طیفی منجر می‌شود. طبقه‌بندی موقعی با حل شماره I تأیید می‌شود (جدول ۶ ستون ۵)، ولی با حل شماره II تغییر می‌کند (جدول ۶ ستون ۶). برای محاسبه شدت‌ها، ترجیح داده شده است که از روش کلی استفاده شود. محاسبات لازم با دستگاه محاسبات الکترونیک $C_{AB} \dots C_{AB}$ برنامه مخصوص انجام گرفته شده است که اجازه میدهد که انحرافات

فرکانس‌ها و شدت را از روی اجزاء‌ها می‌لتوانی بدست آورد. انحراف فرکانس‌های بدست آمده بالانحراف فرکالس‌های برازنده شده برابر است (جدول ه ستون ۴)، شدت‌های مربوط به ستون ۸ (حل I) و نه (حل II) جدول ۴ بروزه شده است. طیف‌هایی که باین ترتیب محاسبه شده است در شکل‌های ۸b (حل I) و ۸c (حل II) نمایش داده است. واضح است که با مقایسه با طیف تجربی تنها حل شماره I قابل قبول می‌باشد. با درنظرگرفتن T.M.S بعنوان مبنای (فرانس) بافرض اینکه فرکانس اسپکتروستردست برابر با MHz ۱۰ است مقادیر ۲ برای تیدرزن‌های A و B و C شرح زیر بدست می‌آید:

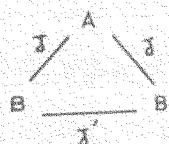
$$\tau_A = ۳۷۹۶۹ \pm ۰.۰۰۱$$

$$\tau_B = ۳۷۷۸۸ \pm ۰.۰۰۱$$

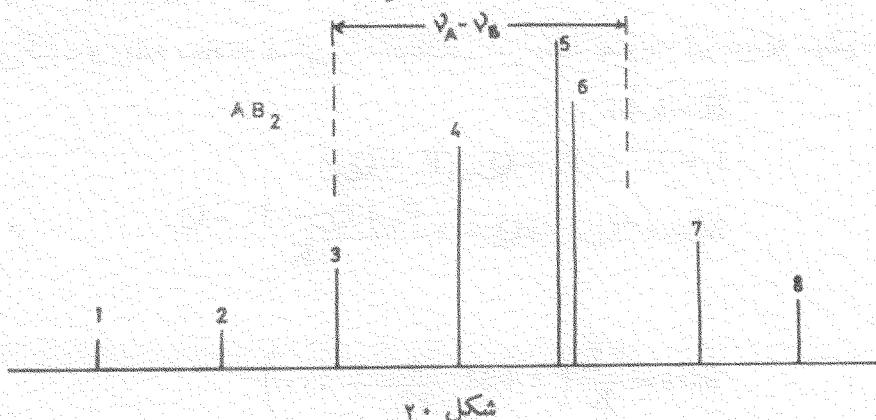
$$\tau_C = ۴۷۸۳۸ \pm ۰.۰۰۱$$

سیستم AB₂:

طیف چنین سیستمی شامل نه خط طیفی است.



چهار خط برای قسمت A (۴۱۳۲۰۱) و پنج خط برای قسمت B (۵۸۷۶۹۰) و یک خط ترکیبی ۹ باشد ضعیف.



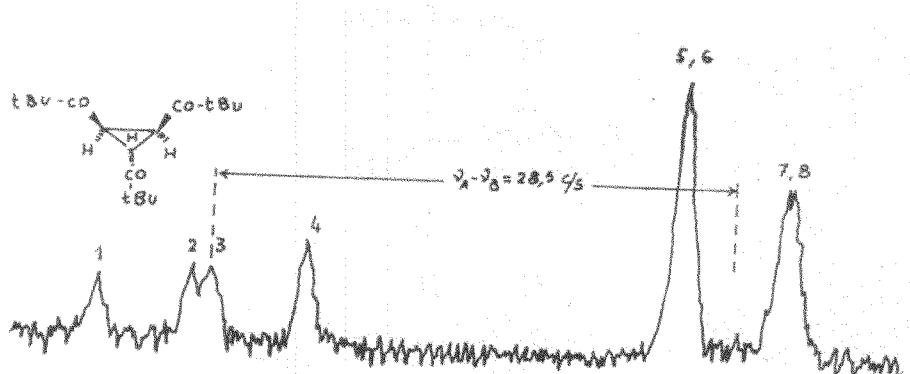
توجه کامل چنین سیستمی احتیاج به تجهیزه و تحلیل ریاضی طیف دارد معاذالک می‌توان اجزاء زیرین را استخراج کرد (منبع ۲ صفحه ۱۲۰).

- تغییر مکان شیمیائی A بوسیله خط ۳ داده می‌شود.

- تغییر مکان شیمیائی B بوسیله وسط خطوط ۵ و ۷ داده می‌شود.

بعنوان مثال برای سیستم AB₂ میتوان Tripivalylcyclopropane ترانس (۳.) را ذکر کرد

. که $J = 6 \pm 0.4 \text{ c/s}$ و $|v_A - v_B| = 28.9 \pm 0.4 \text{ c/s}$ است. (شکل ۲۱).



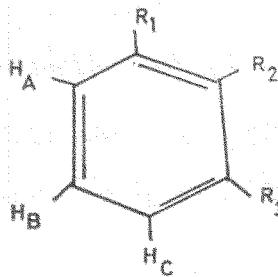
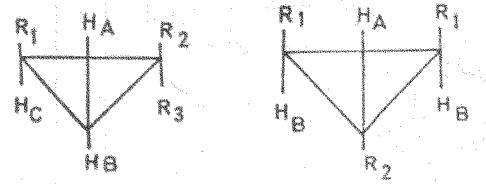
شکل ۲۱

نمونه هایی از سیستم AB₂, ABC, ABX که در شیمی آلی با آن برخورد میشود:

- پروتون های اتیلنی :



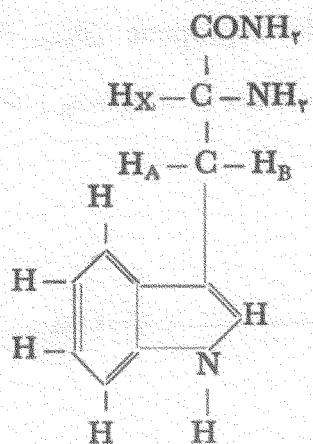
- سیکلوپروپان سه استخلافی :



- بنزن سه استخلافی :

چند مثال در مورد سیستم های شامل سه پروتون :

ترکیب (۲۱) α -CHymotrypsin سیستم ABX نشان میدهد.



ثابت کوپلارز

تغییرسکان شیمیائی (برحسب p.p.m)

$$J_{AB} = -156 \pm 0.3$$

$$\nu_A = 0.679 \pm 0.002$$

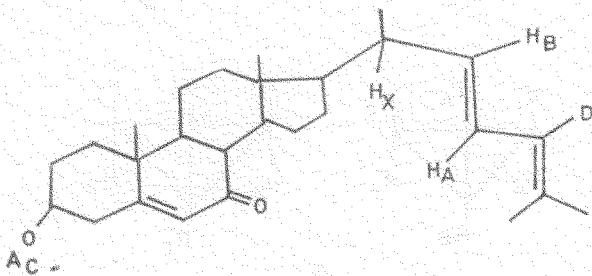
$$J_{BX} = 0 \pm 0.2$$

$$\nu_B = 1.272 \pm 0.001$$

$$J_{AX} = 8.2 \pm 0.2$$

$$\nu_X = 1.405 \pm 0.002$$

در ترکیب امتروئنیدی زیر (۳۲) که در موقعیت ۴ دوتربیوم جانشین شده است پروتون های H_{22} و H_{23} (که به ترتیب H_A و H_B نشان داده می شود) قسم AB یک سیستم ABX را تشکیل می دهد، ثابت کوپلارز $J_{AB} = 1.0 \text{ Hz}$ است و نشان می دهد که اتصال Δ^{\ddagger} دارای آرایش ترانس می باشد.



طیف های RMN برومورهای وینیلی (۳۳) از نوع ABX^n ($n=1, 2$ یا 2) می باشد که بأسانی بطریق معمولی (۳۴) تجزیه و تحلیل می شود انحراف $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ (جدول ۷) ، $\nu_A = 0.679 \pm 0.002$ ، $\nu_B = 1.272 \pm 0.001$ برای سری ترانس در حالیکه در ایزومرهای سیس کمتر و با علامت مخالف است $\nu_A = 1.405 \pm 0.002$ ، $\nu_B = 0.679 \pm 0.002$.

ترکیب زیر را می توان بعنوان سیستم A_2X (۳۵) ذکر نمود که $J_{AX} = 2 \text{ Hz}$ تا 8 Hz است.

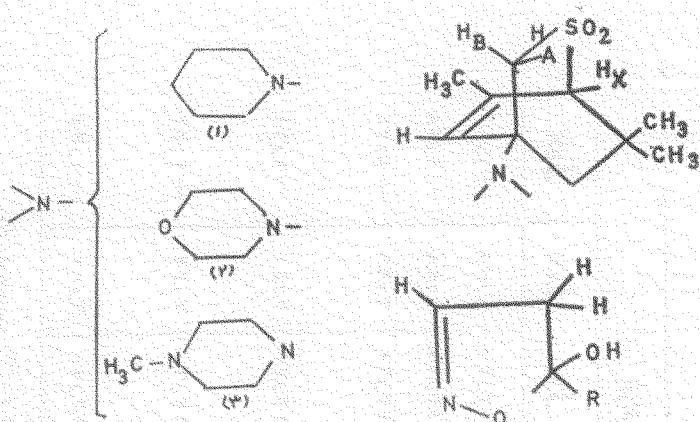


در طیف رزوئانس مغناطیسی هسته ای سولفون های زیر (۳۶) می توان سیستم ABX را مشاهده نمود در جدول ۸، پارامتری های مربوط ثبت شده در شکل ۲ طیف و همچنین نحوه د کوپلارز نشان داده می شود.

$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array} > \text{CH} - \text{CH} = \text{CHBr}$
 جدول ۷ برای اسیدهای
 رومبریک و پیشین RMN
 میکس و ترانس .

R	R'	میکس						ترانس					
		δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
H	H	۱.۸۰	۲.۳۰	۱.۹۵	۷.۰۰	۷.۰۰	—	۲.۷۰	۱.۰۰	۱.۰۰	۰.۲۳	۰.۲۶	۰.۸۸
CH ₃	H	۱.۳۰	۱.۳۰	۱.۴۰	۷.۰۰	۷.۰۰	—	۱.۱۰	۱.۱۰	۱.۱۰	۰.۱۲	۰.۱۲	۰.۸۸
C ₂ H ₅	H	۱.۰۰	۱.۰۰	۱.۱۰	۷.۰۰	۷.۰۰	—	۰.۹۰	۰.۹۰	۰.۹۰	۰.۱۳	۰.۱۳	۰.۹۹
CH ₃	CH ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
i-C ₄ H ₉	H	۰.۷۰	۰.۷۰	۰.۸۰	۲.۱۰	۲.۱۰	—	۰.۳۰	۰.۳۰	۰.۳۰	۰.۱۲	۰.۱۲	۰.۲۲
nC ₄ H ₉	H	۰.۴۰	۰.۴۰	۰.۵۰	۲.۰۰	۲.۰۰	—	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۳۰

δ در حسب Hz . J در حسب Hz

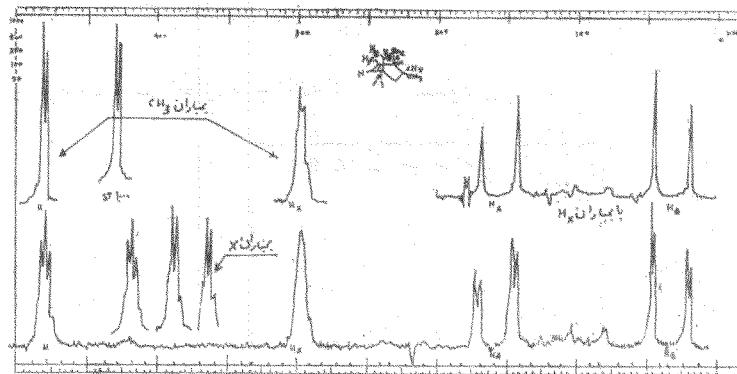


جدول ۸

Sulfone N°	محل	δ ppm			J (Hz)			δ ppm			H اتیلن
		H _A	H _B	H _X	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}	CH _T	CH _T	(CH _T) _T	
1	CDCl ₃	۴۱۸	۲۷۰	۴۶۱	۱۲۱	۱۵۷	۱۵۳	۱۷۰	۱۷۲	۱۷۳	۰۷۲
	C ₇ H ₇	۴۸۳	۲۶۰	۴۶۰	۱۲۱	۱۵۷	۱۵۲	۱۴۷	۱۶۰	۰۹۷	۰۶۶
2	CDCl ₃	۴۸۴	۲۶۷	۴۶۷	۱۲۱	۱۵۶	۰۸۰	۱۷۸	۱۸۳	۱۷۴	۰۷۰
	C ₇ D ₇	۴۲۲	۲۶۶	۴۶۷	۱۲۱	۱۵۶	۰۷۰	۱۸	۱۸۳	۱۷۱	۰۷۲
(a)	CDCl ₃	۴۸۸	۲۶۶	۴۶۹	۱۲۱	۱۵۶	۰۸۰	۱۷۸	۱۸۷	۱۷۶	۰۶۶
	C ₇ D ₇	۴۲۸	۲۶۶	۴۶۹	۱۲۱	۱۵۶	۰۸۰	۱۷۸	۱۸۷	۱۷۶	۰۶۶
(a) $\Delta\delta = \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_7\text{D}_7)$											

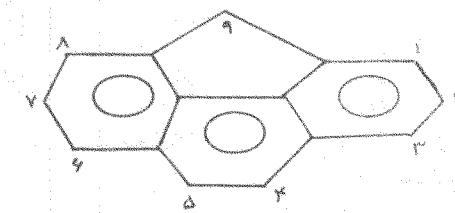
جدول ۹- ثابت کوپلر مشاهده شده برای سولفون (۱).

بروتون بمساران شده	کوپلر مشاهده شده	J(Hz)
متیل اتیلن	H _X —H	۱۱
اتیلن H	H _X —	۰۹
H _X	—H متیل	۱۴

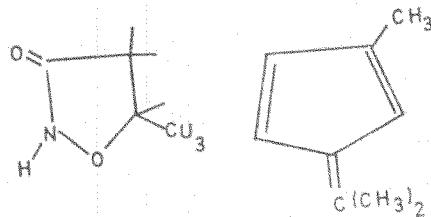


شکل ۲۲ - مطالعه RMN سولفون ۱ (C₇D₇، VARIAN H_A ۱۰۰، حلal)

در ملکول سیکلوپنتا (f,e,d) فناکرن (ستقارن)، پروتون های ۳،۲،۱ از یک طرف و پروتون های ۸،۷،۶ از طرف دیگر بصورت سیستم ABC است که بوسیله مؤلفین (۳۷) تجزیه و تحلیل شده است و نتایج با طیف نظری مطابقت کامل دارد (J_{۳۴}=۷۵۰ Hz، J_{۴۵}=۷۵۰ Hz، J_{۵۶}=۷۵۰ Hz، J_{۶۷}=۷۵۰ Hz، J_{۷۸}=۷۵۰ Hz، J_{۸۹}=۷۵۰ Hz، J_{۹۰}=۷۵۰ Hz).



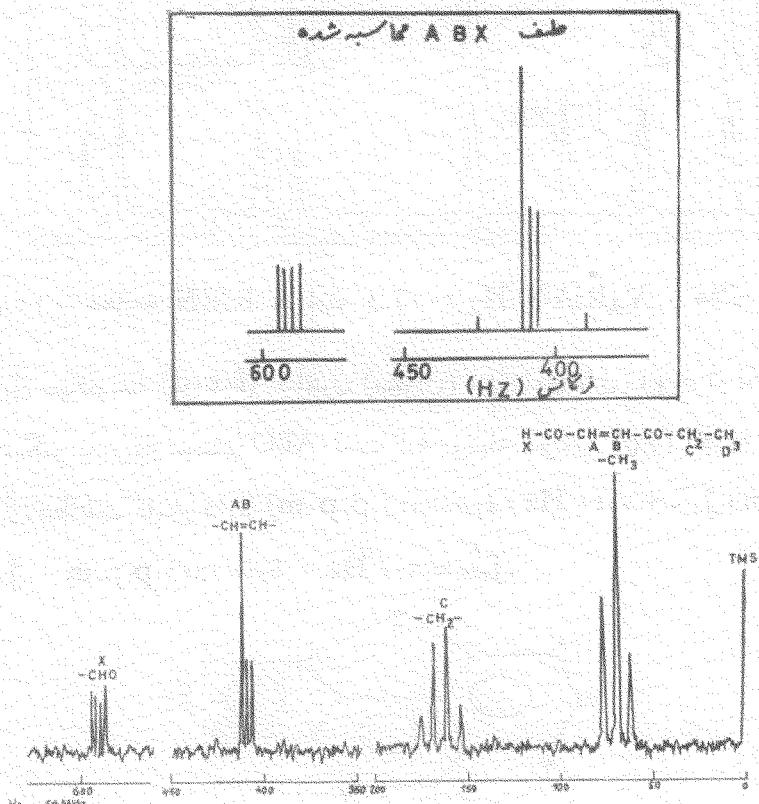
طیف R.M.N ترکیب Trimethyl Fulvene (CCl₄ حلال ۲۰۶۶۶) تیپ سیستم ABC را نشان میدهد (۳۸). J_{BC}=۲۸ Hz، J_{AC}=۱۱۸ Hz، J_{AB}=۰/۲ Hz و δ بر حسب p.p.m بترتیب ۱۴۱، ۱۴۳ و ۱۴۶ میباشد.



در ترکیب هتروسیکل پروتون های ناحیه ۴، نامعادل در سیستم AMX در ۴۲.۶ p.p.m (J_{gem}=۱۶ Hz) است و نیدرژن در موقعیت ۰ بصورت چند تائی در ظاهر میشوند (J_{۰۴}=۱۶ Hz، J_{۰۵}=۱۶ Hz) ظاهر میشود.

در سورد کوپلینگ بالقوه (Virtual Coupling، Couplage Virtuel) در سیستم ABX (V.A.R.I.A.N. ۱۰۰، ۲۹) میتوان ترکیب آلدئیدی CH₃CH₂COCH=CH-CHO را بعنوان مثال ذکر نموده.

که پارامتری محاسبه شده آن عبارتند از $v_{AB} = ۱۷۶$ Hz، $J_{AX} = ۷۱۴$ Hz و $J_{BX} = ۰۰۴$ Hz، $J_{AB} = ۱۶۶۲$ Hz نشان داده می‌شود.



شکل ۲۲

بعثت طولانی بودن مقاله نمایه آن همراه با منابع در شماره آینده به چاپ خواهد رسید
مسئول مجله