



قسمت دوم طیف سنجی (NMR)

کنکور دکتری شیمی آلی

شامل مباحث : طیف سنجی دو بعدی شامل مباحث

TOCSY, INADEQUATE, HMBC , HMQC, HETCOR, COESY, NOE, NOESY, J-Resolved

و به همراه مسائل تالیفی و پاسخ تشریحی

تهیه شده توسط:

محمد هادی باقرصاد

دپارتمان تخصصی شیمی



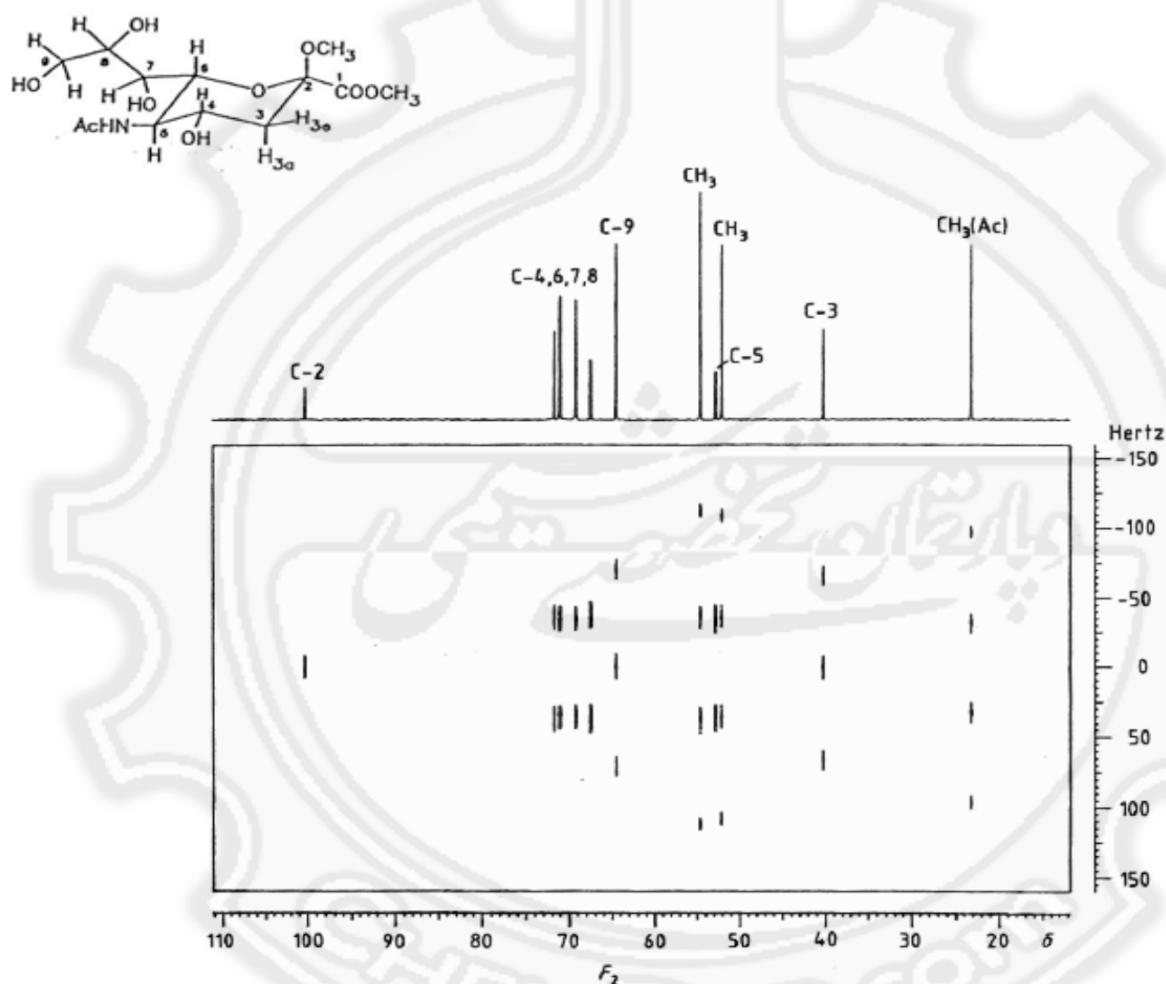
CHEMDEP.com

آزمایش های دو بعدی NMR

در طیف های NMR یک بعدی، در یک محور فرکانس و در محور دیگر شدت سیگنال ها را داریم. در طیف های دو بعدی NMR، دو محور فرکانس وجود دارد و محور شدت، عمود بر صفحه این دو محور است. اگر جابجایی های شیمیایی به عنوان یک محور و ثابت های کوپلاژ محور دیگر در نظر گرفته شود به آن طیف دو بعدی J-Resolved گفته می شود و اگر هر دو محور، جابجایی شیمیایی باشد به آن طیف Correlated گفته می شود که به دو دسته تقسیم می شود: طیف H_1H_1 -Cosy و طیف C_1H_1 -Cosy یا HETCOR.

طیف دو بعدی J-Resolved

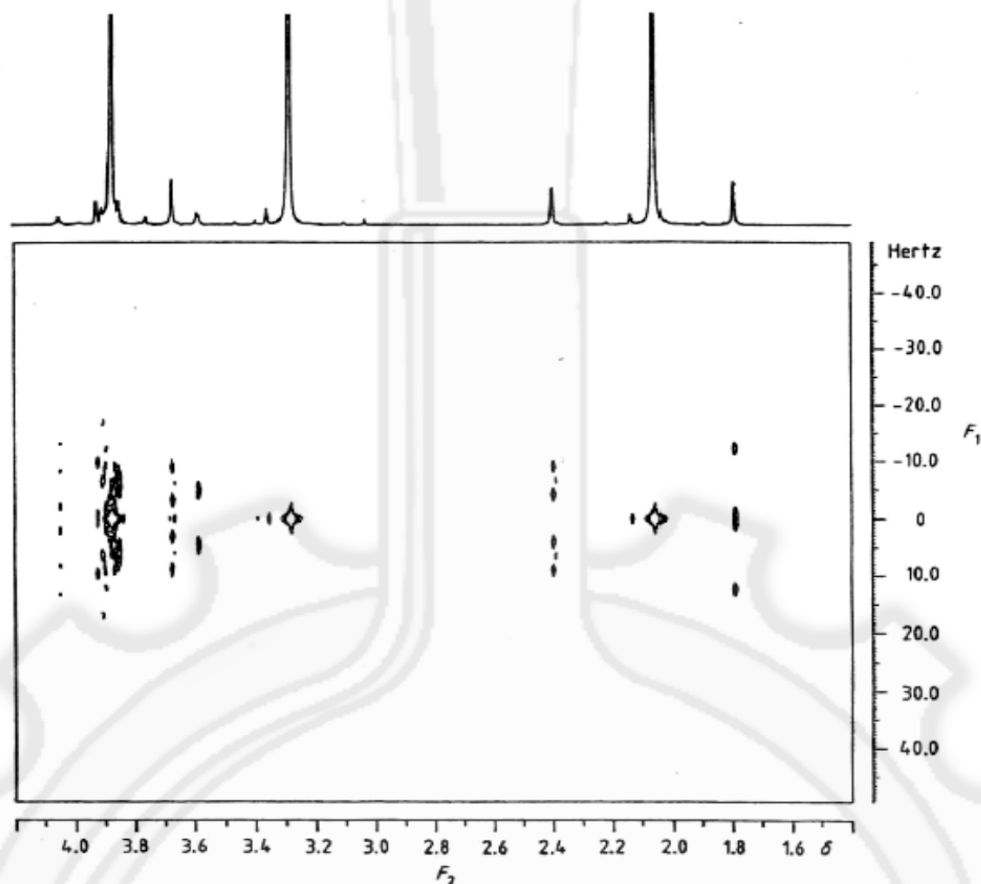
این آزمایش را می توان به دو صورت انجام داد، Homonuclear و Heteronuclear. در شکل زیر مثالی از طیف Heteronuclear مشاهده می شود. جابجایی های شیمیایی کربن در محور افقی و محور عمودی مربوط به فرکانس است که می توان به وسیله آن ثابت کوپلاژ کربن - هیدروژن را به دست آورد.



در شکل بالا، محور افقی مربوط به طیف کربن ۱۳ با BB می باشد و در محور عمودی کوپلاژ کربن - هیدروژن نشان داده شده است. از طریق این شکل می توانیم انواع کربن را با توجه به چندگانگی ها مشخص کنیم و همچنین با استفاده از فاصله بین دو خط در یک چندگانگی می توانیم مقدار ثابت کوپلاژ کربن - هیدروژن را به دست آوریم به این صورت که فاصله بین دو خط در یک چندگانگی برابر است با $J_{C,H}/2$.



در شکل زیر مثالی از طیف Homonuclear برای مولکول بالا مشاهده می‌شود که محور افقی، جابجایی‌های شیمیایی هیدروژن و محور عمودی مربوط به فرکانس است و می‌توان به وسیله آن ثابت‌های کوپلاژ هیدروژن - هیدروژن را محاسبه کرد.

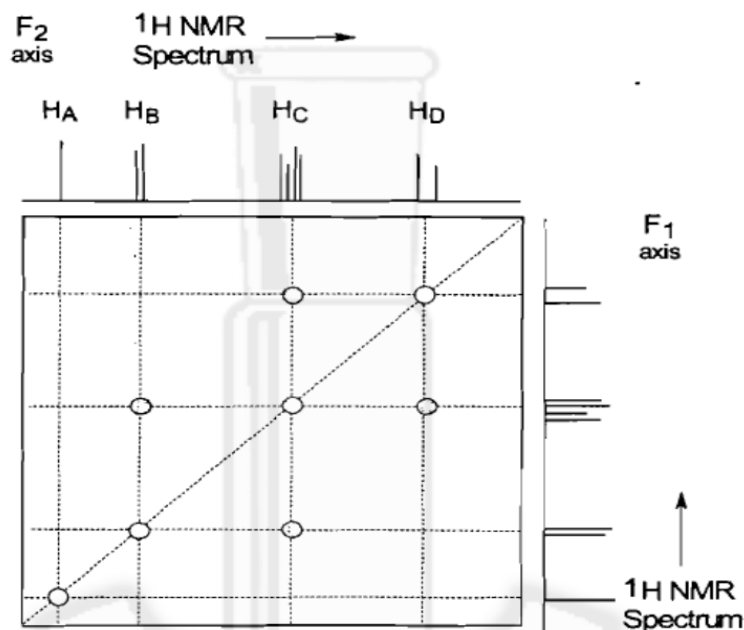


طیف دو بعدی Correlated:

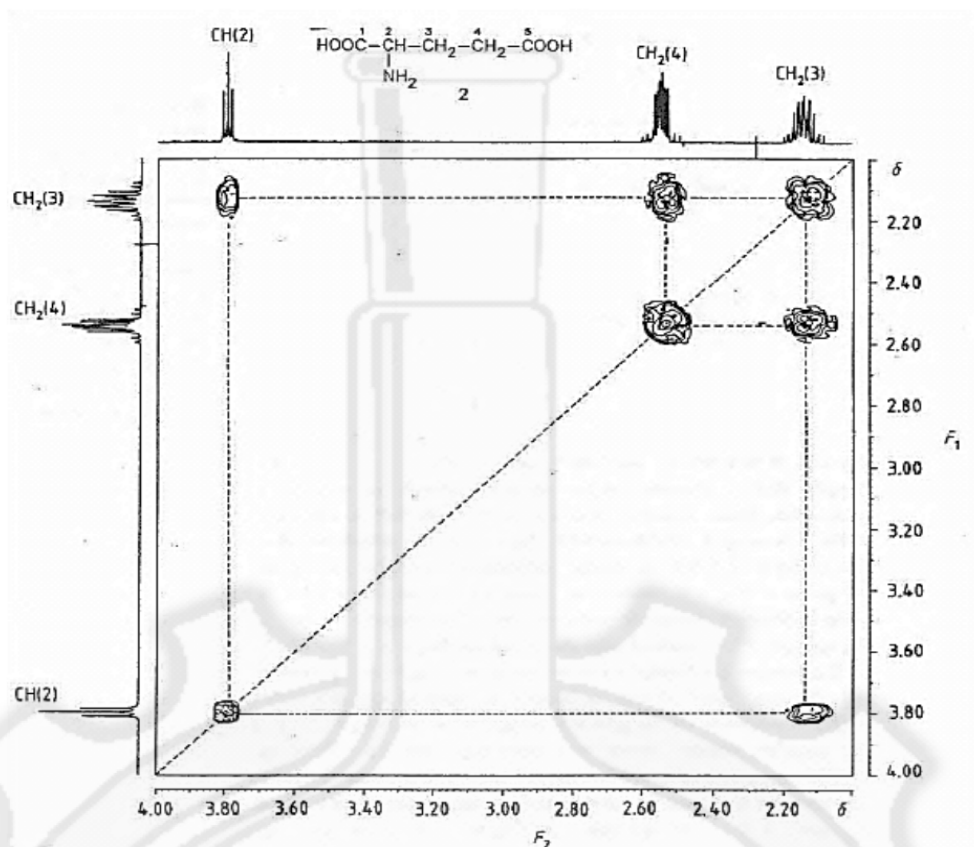
این طیف نیز به دو صورت ثبت می‌شود: Homonuclear و Heteronuclear.

طیف Correlated Homonuclear یا $^1\text{H},^1\text{H}$ -Cosy:

در این طیف می‌توانیم کوپلاژهای نزدیک هیدروژن‌ها را ببینیم. یعنی می‌توانیم بفهمیم که کدام هیدروژن‌های با یکدیگر کوپلاژ دارند. این طیف دارای یک خط قطری می‌باشد که پیک‌ها نسبت به آن قرینه هستند در نتیجه متقارن است. شکل شماتیک این طیف به صورت زیر است:

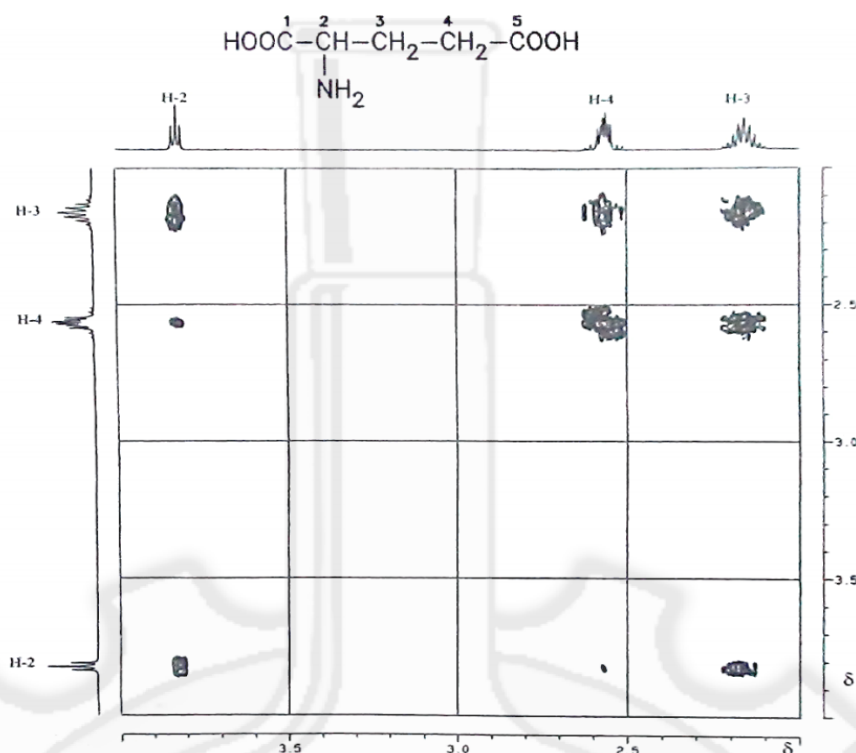


در این شکل، پیک های غیر قطری نشان می دهند که بین H_C و H_D و همچنین بین H_C و H_B کوپلاژ وجود دارد اما H_A کوپلاژی با هیدروژن های دیگر ندارد. برای هر پروتون بر روی خط قطری نیز می توانیم یک پیک پیدا کنیم. به عنوان یک مثال ساده در شکل زیر طیف H_2H -Cosy را برای گلو تامیک اسید مشاهده می کنید. در روی محور عمودی و افقی، طیف هیدروژن معمولی مشاهده می شود. از سه نوع چندگانگی که در این طیف موجود است، در $3/8$ ppm سیگنال مربوط به CH_2 کاملاً قابل شناسایی می باشد. در این شکل بر روی خط قطری سه نوع سیگنال مشاهده می شود که معادل سه نوع چندگانگی در طیف معمولی است. از این پیک های قطری و همچنین پیک های دیگر که روی خط قطری نیستند (به آنها Cross Peak می گویند) ما می توانیم دو مربع رسم کنیم که به وسیله آن می توانیم ببینیم که هر کدام از چندگانگی ها با کدام یک در ارتباط یا کوپلاژ است. به عنوان مثال می توان دید که هیدروژن های ۳ با هیدروژن های ۴ و ۲ کوپلاژ دارد.



نکته ۳۱: نقص طیف H,H -Cosy معمولی این است که برای مولکول‌های بزرگ، بسیار پیچیده است. با استفاده از یک نوع طیف H,H -Cosy موسوم به Cosy-۴۵ این مشکل حل می‌شود.

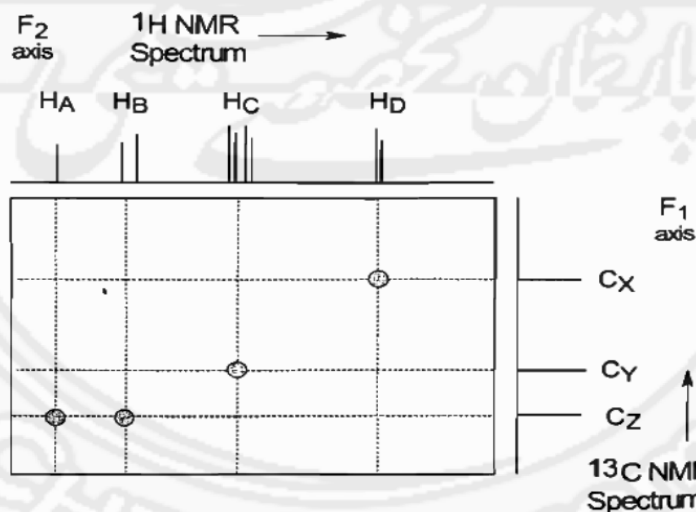
نکته ۳۲: نوع دیگر این طیف که در آن می‌توان کوپلاژهای دوربرد هیدروژن - هیدروژن را مشاهده نمود، Long - Range H,H -Cosy نام دارد که در شکل صفحه بعد آمده است:



این طیف مربوط به مولکول گلوتامیک اسید است که قبلاً طیف H,H -Cosy معمولی آنرا دیده بودیم. در مقایسه با طیف H,H -Cosy معمولی در این طیف پیک‌های ضعیفی مشاهده می‌شود که متعلق به کوپلاژ دوربرد از طریق چهار پیوند است یعنی کوپلاژ $H-2$ با $H-4$ که در طیف معمولی مشاهده نمی‌شود.

طیف Correlated Homonuclear یا C,H -Cosy یا HETCOR یا HSC:

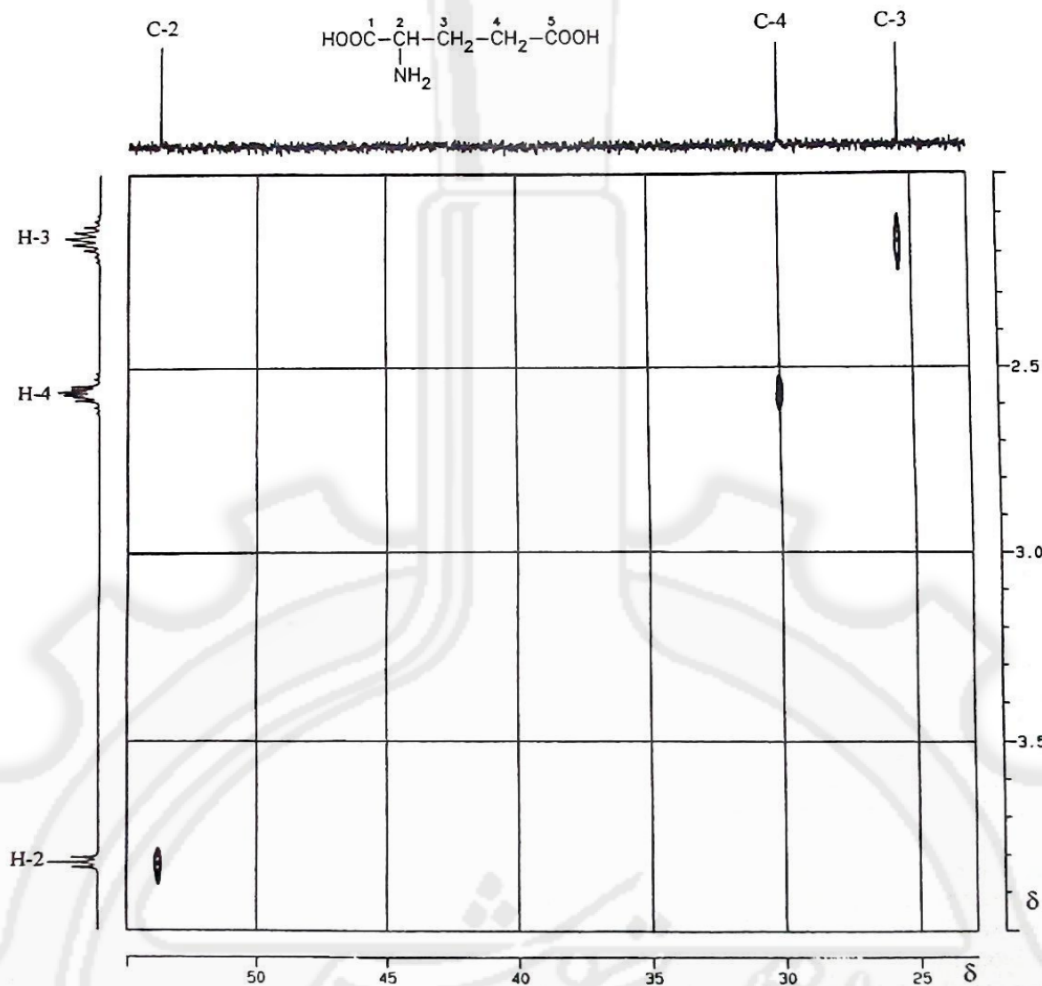
به وسیله این طیفی‌توان فهمید که کدام هیدروژن با کدام کربن دارای کوپلاژ است. در این طیف خط قطری وجود ندارد و باید تمام طیف را مورد بررسی قرار دهیم. شکل شماتیک این طیف به صورت زیر است:



در این شکل H_A و H_B با C_Z ، H_C با C_Y و H_D با C_X کوپلاژ دارند.

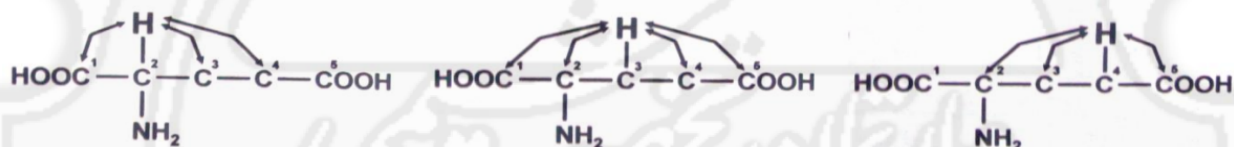
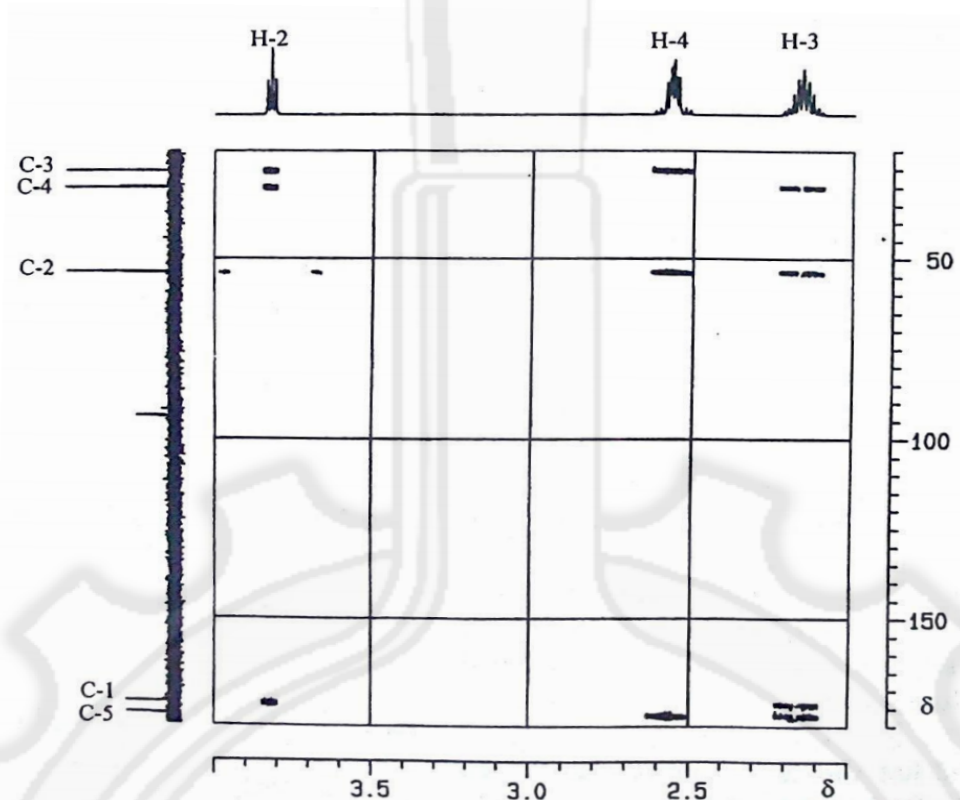
مثال: در شکل زیر که مربوط به گلوتامیک اسید است در محور افقی طیف کربن شامل سه پیک مشاهده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به کربن‌هایی هستند که حامل هیدروژن هستند و در نتیجه پیک‌های کربن‌های نوع چهارم که هیدروژنی ندارند دیده نمی‌شود چون ارتباطی با

محور عمودی که مربوط به طیف هیدروژن است ندارند. با رسم خط چین هایی می توان مشخص نمود که کدام کربن با کدام هیدروژن در ارتباط است. مثلاً کربن شماره ۲ با هیدروژن ۲ در ارتباط است.



طیف HMBC:

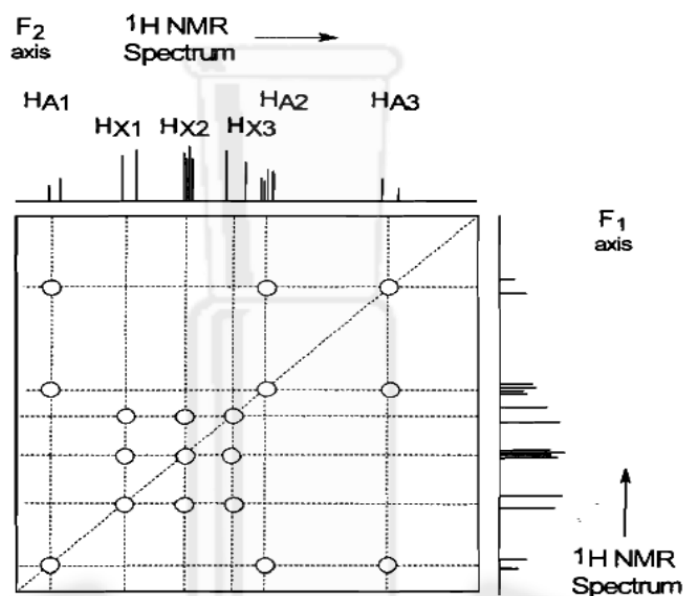
این طیف مشابه HETCOR است، یعنی در آن کوپلاژ کربن - هیدروژن را می بینیم. فرق آن با HETCOR این است که در این طیف کوپلاژهای $^2J_{C,H}$ و $^3J_{C,H}$ نیز وجود دارد. در طیف HETCOR ارتباط بین هیدروژن ها و کربن های نوع چهارم قابل مشاهده نمی باشد چون در این طیف فقط کوپلاژ $^1J_{C,H}$ مورد استفاده قرار می گیرد. در شکل زیر طیف HMBC برای گلوتامیک اسید که قبلاً طیف HETCOR آن آمده است، مشاهده می شود. در این طیف کوپلاژ کربن - هیدروژن حذف نشده است.



برای آنالیز این طیف از سیگنال مربوط به $H-2$ شروع می‌کنیم. اگر به صورت عمودی به سمت پایین حرکت کنیم پیک های می بینیم که مربوط به کربن های ۳ و ۴ است که به ترتیب دارای کوپلاژ های ژمینال و ویسینال با هیدروژن مورد نظر هستند. یک ارتباط دیگر در پایین طیف مشاهده می‌شود که مربوط به کوپلاژ با کربن ۱ است. اگر از سیگنال $H-3$ شروع کنیم، پیک های مربوط به کربن های ۴ و ۲ مشاهده می‌شود و همچنین پیک های مربوط به کوپلاژ با هردو کربن گروه های کربونیل. در انتها در مورد $H-4$ می‌توان پیک های مربوط به کوپلاژ با کربن های ۳ و ۲ و کربن کربونیل ۵ قابل مشاهده است.

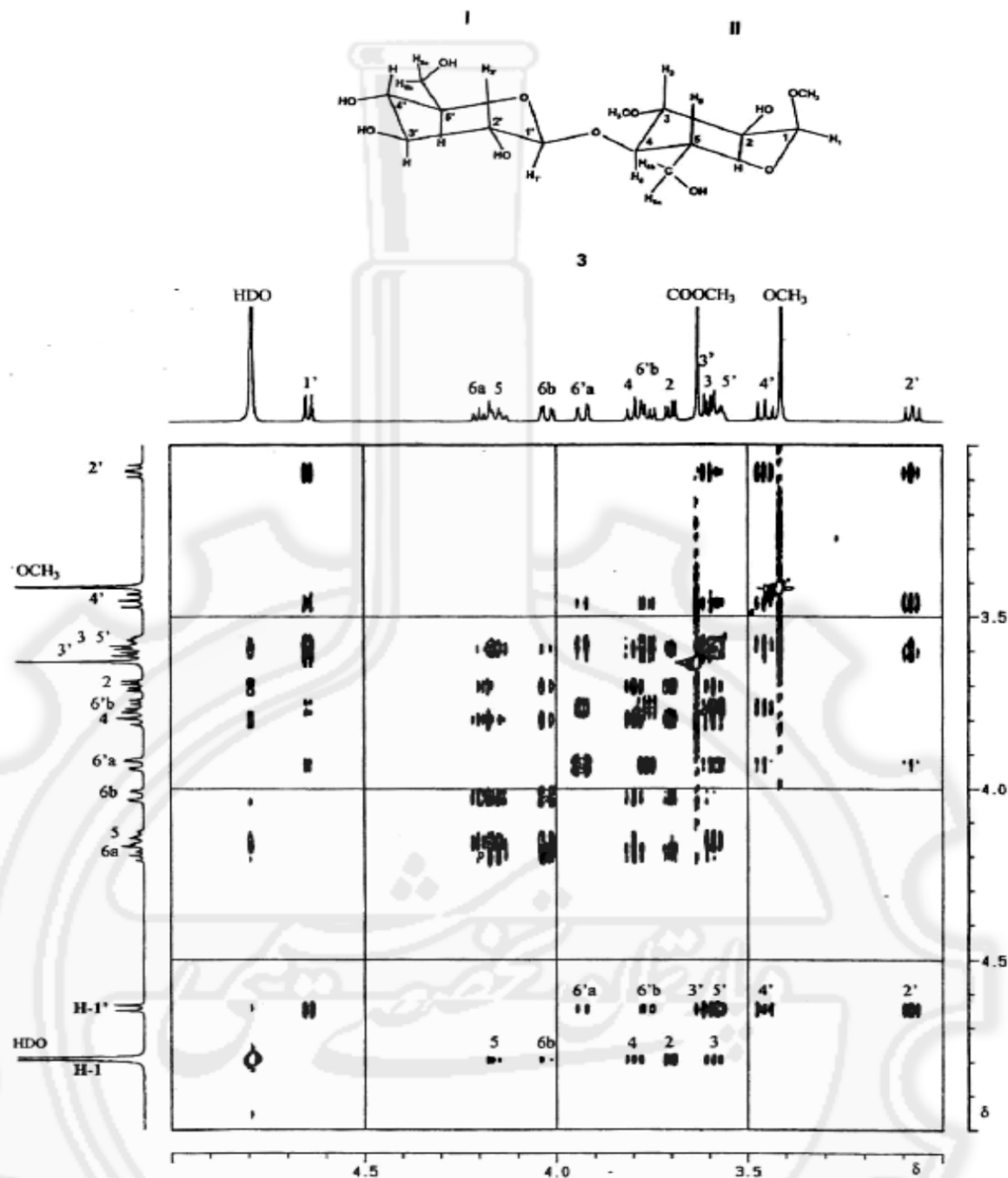
طیف TOCSY دوبعدی:

در طیف TOCSY دیدیم که همه پروتون های متعلق به یک سیستم اسپینی به وسیله این آزمایش قابل تشخیص هستند. در شکل زیر نمونه ای از طیف TOCSY دوبعدی که مربوط به سلوبیوز است مشاهده می‌کنید. مانند طیف COSY سیگنال های روی خط قطری معادل سیگنال های طیف های یک بعدی است در حالیکه بقیه سیگنال ها ارتباط بین هیدروژن ها را که متعلق به یک سیستم اسپینی هستند نشان می‌دهند. در این طیف پیک های غیر قطری نشان دهنده ارتباط یک هیدروژن روی محور F_1 با هیدروژن دیگر بر روی محور F_2 است که در یک سیستم اسپینی قرار دارند. شکل شماتیک این طیف به صورت زیر است:



در این شکل دو سیستم اسپینی مشاهده می‌شود: هیدروژن‌های X و A و پیک‌های غیر قطری به وضوح نشان می‌دهد که کدام رزونانس‌ها مربوط به کدام سیستم اسپینی می‌باشد.

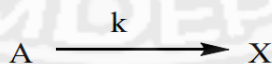
مثال: در شکل صفحه بعد طیف TOCSY سلوبیوز آمده است. اگر در طول یک خط افقی از $H-1'$ به سمت راست حرکت کنیم، علاوه بر پیک موجود بر روی خط قطری، شش پیک ارتباطی پیدا می‌کنیم. این پیک‌ها، ارتباط بین $H-1'$ و شش پروتون قسمت I مولکول را مشخص می‌کند.



طیف‌های NOESY، ROESY و EXSY:

در همه طیف‌های دو بعدی قبلی انتقال مغناطیس شدگی یا اطلاعات اسپینی از طریق پیوند ها اتفاق می افتاد. علاوه براین، دو مکانیسم دیگر نیز برای مغناطیس شدگی وجود دارد:

- برهمکنش‌های دو قطبی - دوقطبی از طریق فضا. این اثر همان NOE است. آزمایش‌های مربوط به این اثر NOESY و ROESY نامیده می‌شود.
- فرآیندهای تعویض شیمیایی به عنوان مثال



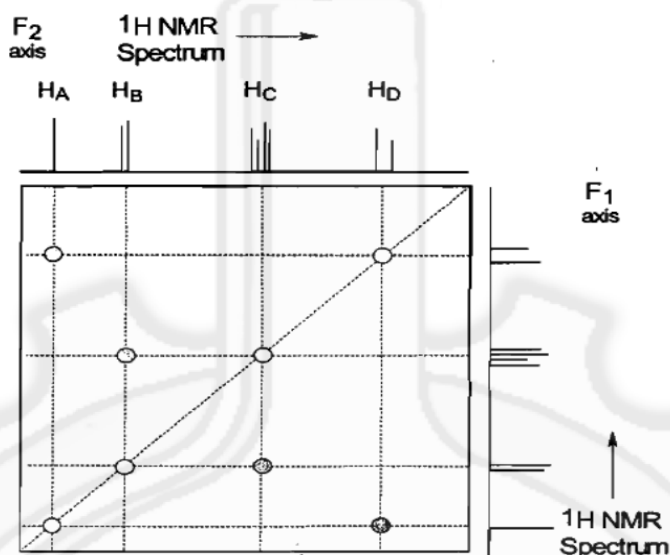


در این مورد اگر هسته A پلاریزه شود، یک انتقال پلاریزاسیون از A به X با ثابت سرعت k اتفاق می افتند. آزمایش مربوط به این انتقال EXSY نامیده می شود.

از میان این سه طیف، NOESY و ROESY مهمتر هستند.

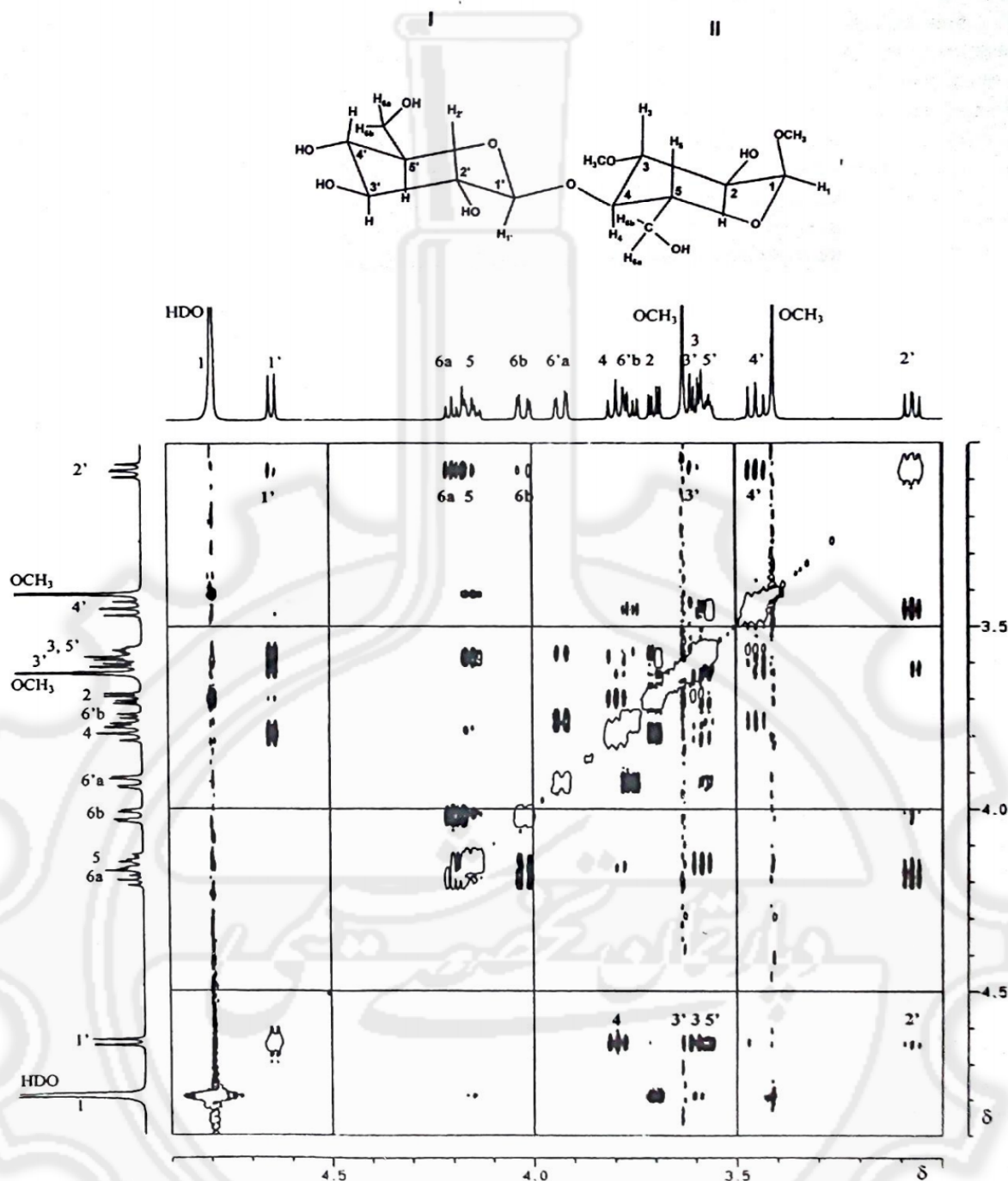
طیف NOESY:

طیف های دوبعدی مربوط به NOE را NOESY می نامند. این طیف نشان می دهد که کدام دو هسته در فضا به یکدیگر نزدیک هستند. این طیف بسیار شبیه به طیف COSY می باشد. هر دو محور در این طیف مربوط به یک هسته مانند هیدروژن می باشند. شکل شماتیک این طیف به صورت زیر است:



این طیف نشان می دهد که H_A از لحاظ فضایی به H_D نزدیک است و H_C به H_B نزدیک می باشد.

مثال: در این مثال می خواهیم طیف NOESY را برای دی ساخارید زیر بررسی کنیم. اگر یک خط افقی را که از سیگنال هیدروژن ۱' شروع می شود (بر روی محور افقی) را در نظر بگیریم، پیک های ارتباطی را برای هیدروژن های ۲'، ۳' و ۵' می توانیم ببینیم. علاوه بر این می توانیم پیک های ارتباطی را برای هیدروژن های ۳ و ۴ را نیز ببینیم. اگر از سیگنال هیدروژن ۲' شروع کنیم، علاوه بر پیک های ارتباطی برای ۱'، ۳' و ۴'، می توانیم پیک های ارتباطی را برای هیدروژن های ۵، ۶a و ۶b نیز ببینیم. هیچ ارتباطی بین هیدروژن ۲' و ۴ مشاهده نمی شود. نتیجه ای که از این مشاهدات می توان گرفت اینست که کانفورماسیون ارجح، پیچ خورده (twisted) است که در آن جهت گیری نسبی صفحه های دو حلقه شش ضلعی (که به وسیله اتم های اکسیژن، کربن ۲ و ۳ و ۵ ایجاد می شود) طوری است که بین هیدروژن ۲' و ۴ هیچ ارتباطی وجود ندارد.

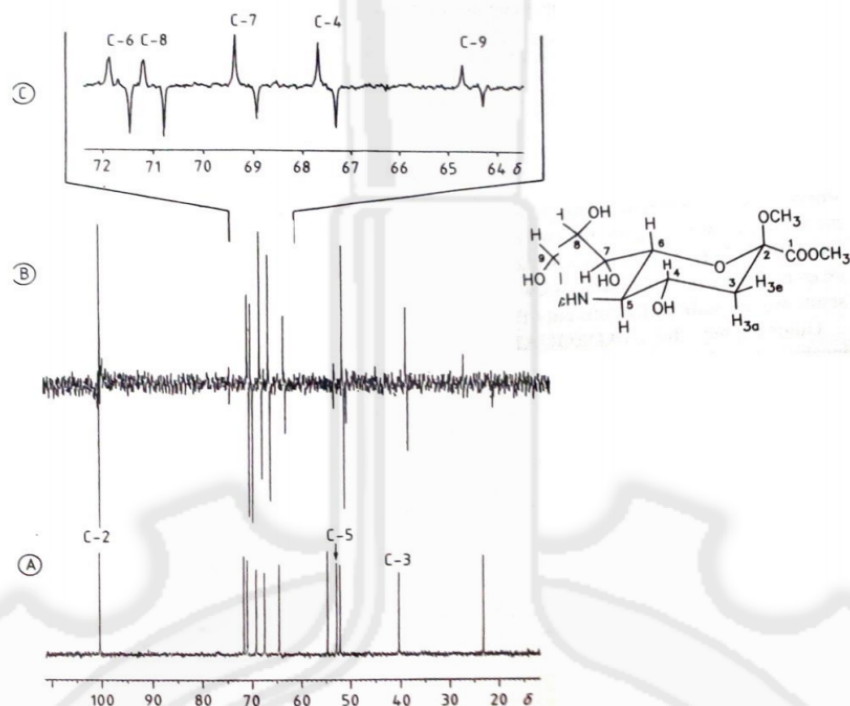


طیف INADEQUATE یک بعدی

با استفاده از این طیف سیگنال‌های پیک اصلی حذف می‌شود و فقط satelliteها باقی می‌مانند که به صورت سیگنال‌های مثبت و منفی هستند. از این طیف در واقع برای اندازه‌گیری ثابت کوپلاژ کربن - کربن استفاده می‌شود.

مثال: در شکل زیر، طیف A، طیف ^{13}C NMR با BB است. طیف B، طیف INADEQUATE است و طیف C، طیف گسترده از ۶۴ تا ۷۲ ppm است. سیگنال موجود در ۶۴/۵ مربوط به هسته کربن گروه متیلن (C_9) است و چهار سیگنال بعدی مربوط به گروه‌های CH است یعنی C_4 ، C_6 ، C_7 و C_8 . از آنجاییکه در همسایگی هر چهار کربن CH، دو اتم کربن دیگر وجود دارد، ما انتظار داریم دو دابلت به عنوان

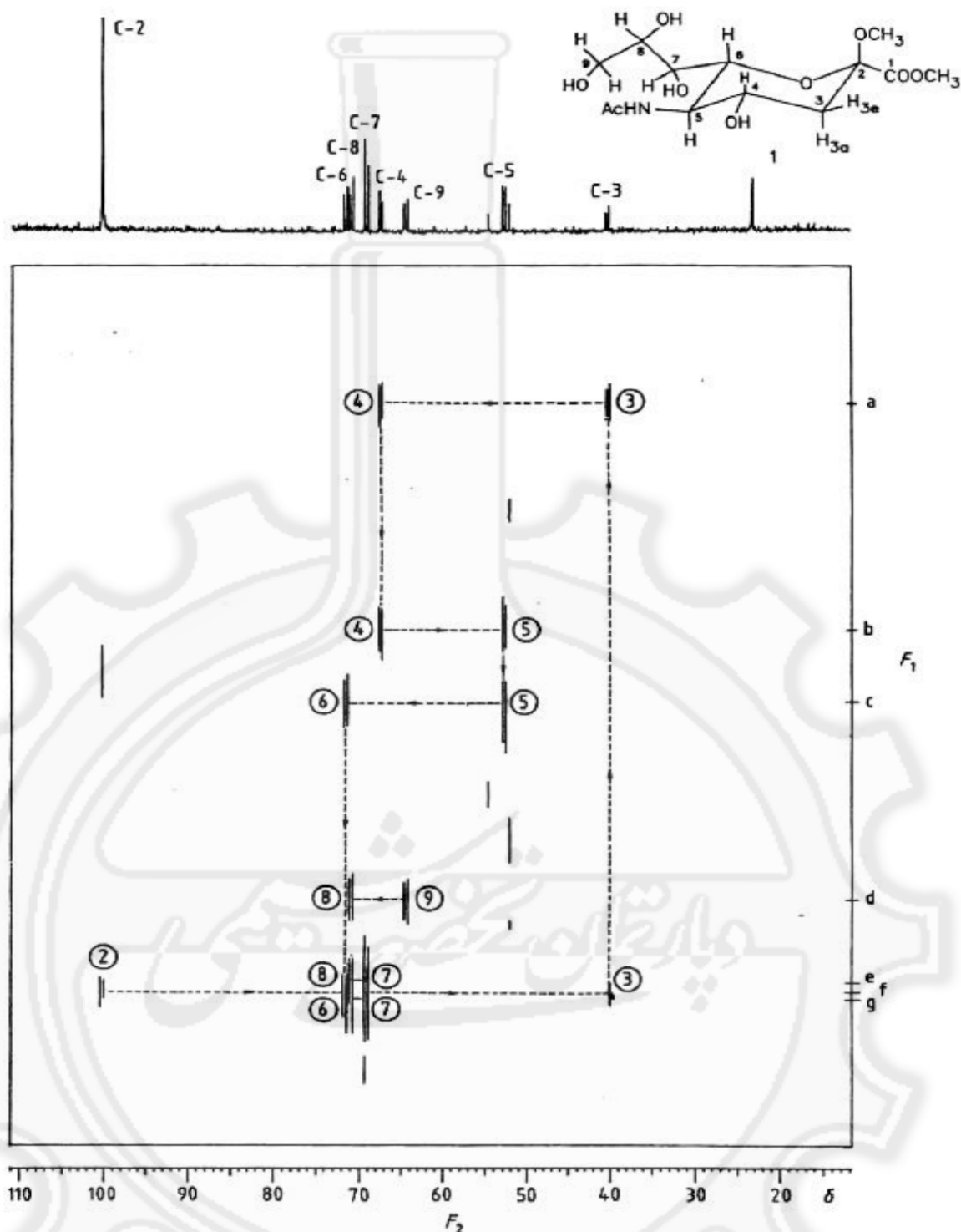
satellite در هر مورد ببینیم. در نهایت، ثابت کوپلاژ کربن - کربن دو همسایه، مساوی یا نزدیک به هم است و در نتیجه دو دابلت روی هم می افتد. ثابت های کوپلاژ اندازه گیری شده، نیز در ادامه آمده است.



$J(C,C)$	$J [Hz]$
$J(2,3)$	36.9 ± 0.2
$J(3,4)$	37.1 ± 0.2
$J(4,5)$	38.1 ± 0.8
$J(5,6)$	39.7 ± 0.7
$J(6,7)$	43.7 ± 0.7
$J(7,8)$	44.0 ± 0.5
$J(8,9)$	41.1 ± 0.2

طیف INADEQUATE دوبعدی:

از طیف INADEQUATE اشاره گردید که از این طیف برای به دست آوردن ثابت کوپلاژ کربن - کربن بکار می رود و در آن از satelliteها استفاده می شود. در اینجا از یک طیف کربن معمولی در محور افقی استفاده می شود اما سیگنال های موجود در طیف دوبعدی مربوط به satelliteها هستند. معمولاً هدف این طیف دوبعدی محاسبه مقدار کوپلاژ کربن - کربن نیست بلکه مشخص نمودن نحوه اتصالات در مولکول است. به عنوان مثال طیف INADEQUATE نورامینیک اسید به صورت زیر است:



برای آنالیز این طیف از سیگنال ۱۰۰/۳۲ ppm شروع می‌کنیم که به طور مشخص مربوط به کربن نوع چهارم ۲ است. همانطور که در شکل به وسیله خط چین فلش دار مشخص شده، به کربن ۳ می‌رسیم که نشاندهنده کوپلاژ کربن ۲ با ۳ است. با ادامه این کار به کربن ۴ می‌رسیم و به ترتیب همه کربن‌ها مشخص می‌شوند. توجه داشته باشید دلیل انتخاب کربن ۲ اینست که فقط با یک کربن مشخص یعنی ۳ ارتباط دارد. کربن کربونیل یعنی کربن ۱ با هیچ هیدروژنی ارتباط ندارد و در نتیجه satellite ندارد و در این طیف سیگنالی از آن نمی‌بینیم پس تنها



کربنی که با کربن ۲ در ارتباط است کربن ۳ است. کربن ۳ نیز با دو کربن ۲ و ۴ در ارتباط است. ارتباط ۳ با ۲ را قبلاً مشخص کردیم پس فقط کربن ۴ باقی می ماند و همین طور تا آخر ادامه می دهیم تا همه ارتباط ها مشخص شود.

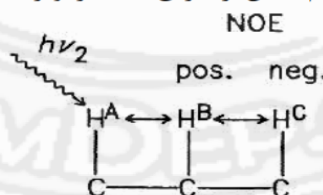
خلاصه انواع طیف های یک بعدی و دو بعدی:

در جدول زیر خلاصه ای از همه طیف های یک بعدی و دو بعدی که مورد بررسی قرار گرفت آمده است:

نام آزمایش	هسته های مورد مشاهده	کاربرد
تکنیک های یک بعدی		
J-modulated spin - echo	^{13}C	کربن CH_3 و CH سیگنال های مثبت و کربن های C (نوع چهارم) و CH_2 سیگنال های منفی می دهند
INEPT	^1H و ^{13}C	از توالی پالس این آزمایش در تکنیک های دوبعدی مانند HSQC استفاده می شود
DEPT	^{13}C	انواع کربن به جز کربن نوع چهارم را مشخص می نماید
TOCSY	^1H	همه هیدروژن های موجود در یک سیستم اسپینی را مشخص می نماید
INADEQUATE	^{13}C	ثابت کوپلاژ کربن - کربن را مشخص می نماید
تکنیک های دوبعدی		
Heteronuclear J-resolved ^{13}C NMR	^{13}C	مشخص نمودن ثابت کوپلاژ کربن - هیدروژن و انواع کربن مانند DEPT
Homonuclear J-resolved ^1H NMR	^1H	مشخص نمودن مقدار های جابجایی شیمیایی در طیف های پیچیده و چندگانگی ها
H,H-Cosy	^1H	مشخص نمودن سیگنال ها در طیف های پیچیده
Long-range H,H-Cosy	^1H	مشخص نمودن کوپلاژ های دوربرد
H,C-Cosy	^1H و ^{13}C	مشخص نمودن سیگنال ها در طیف کربن و هیدروژن با شروع از یک سیگنال شناخته شده
HMBC	^1H و ^{13}C	مشخص نمودن سیگنال های کربن و هیدروژن بر پایه کوپلاژ های $^2\text{J}_{\text{C,H}}$ و بیشتر
NOESY	^1H	شواهدی مبنی بر نزدیکی هسته ها به یکدیگر به دست می دهد
INADEQUATE	^{13}C	مشخص نمودن سیگنال ها با استفاده از مشاهده کوپلاژ بین هسته های کربن

NOE یا Nuclear Overhauser Effect:

هدف در NOE این است که از بین دو هسته ای که با یکدیگر کوپلاژ دارند یکی را تابش دهیم و افزایش شدت را در دیگری مشاهده کنیم. در این جا به جز برهمکنش اسپینی از طریق پیوندها، بر هم کنش از طریق فضا نیز مؤثر است:





برای فهم کامل این اثر ابتدا ماباید با ترازهای انرژی یک سیستم دو اسپینی مانند AX آشنا شویم. اگر بین دو هسته A و X کوپلاژی وجود نداشته باشد یعنی $J_{A,X} = 0$ باشد طبق رابطه‌های ۷ و ۱۵ داریم:

$$E_{A_{\alpha,\beta}} = -m\gamma\hbar(1 - \sigma_A)B_0 \quad (18)$$

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

اگر مقدارهای $+1/2$ و $-1/2$ را برای هر m جایگزین کنیم چهار مقدار انرژی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\alpha\alpha: E_1 = E_{A_{\alpha}} + E_{X_{\alpha}} = -\frac{1}{4}\gamma\hbar(2 - \sigma_A - \sigma_X)B_0 \quad (19)$$

$$\alpha\beta: E_1 = E_{A_{\alpha}} + E_{X_{\beta}} = -\frac{1}{4}\gamma\hbar(\sigma_X - \sigma_A)B_0$$

$$\beta\alpha: E_1 = E_{A_{\beta}} + E_{X_{\alpha}} = +\frac{1}{4}\gamma\hbar(\sigma_X - \sigma_A)B_0$$

$$\beta\beta: E_1 = E_{A_{\beta}} + E_{X_{\beta}} = +\frac{1}{4}\gamma\hbar(2 - \sigma_A - \sigma_X)B_0$$

در صورتی که بین دو هسته کوپلاژ وجود داشته باشد مقدار انرژی کوپلاژ را که با E_{SS} نشان می‌دهند باید در رابطه‌های بالا وارد نمود.

$$E_{SS} = J_{AX}m_Am_xh$$

در نتیجه برای هسته ای با $I = \frac{1}{2}$ داریم:

$$E_{SS} = \pm \frac{1}{4}J_{AX}h$$

با جایگزینی مقدار E_{SS} در رابطه‌های (۱۹) مقدار های انرژی به صورت زیر در می‌آید:

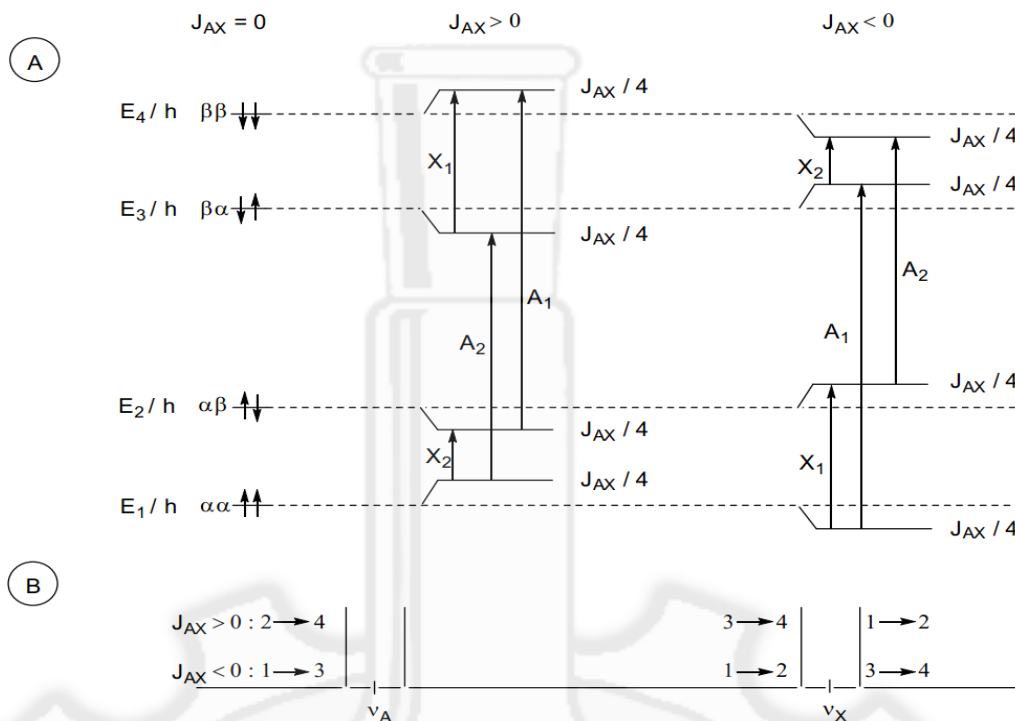
$$E_1 + \frac{1}{4}J_{AX}h \quad (20)$$

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

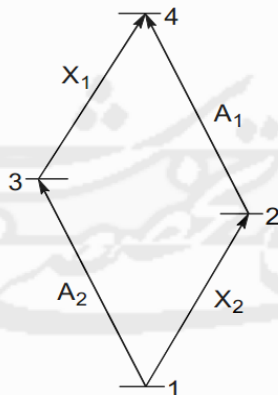
$$E_3 - \frac{1}{4}J_{AX}h$$

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

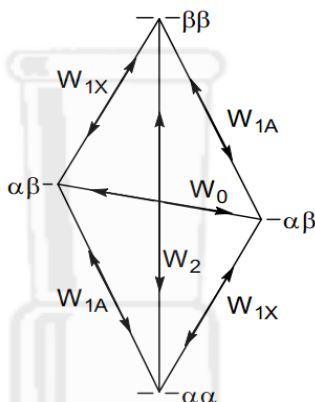
در شکل زیر می‌توانید این ترازهای انرژی را ببینید:



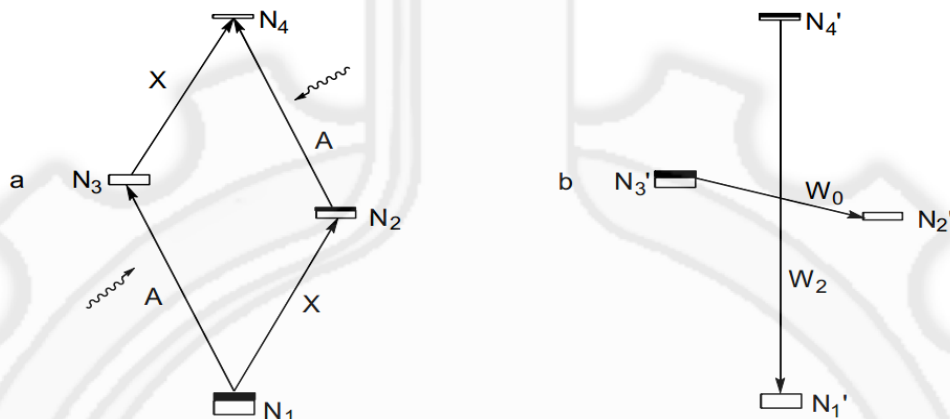
شکل بالا A سمت چپ ترازهای انرژی برای یک سیستم دو اسپینی است که بین دو هسته کوپلاژی وجود ندارد و در سمت راست ترازهای انرژی برای همان سیستم در صورتی است که کوپلاژ منفی یا مثبت وجود داشته باشد. فلش‌ها نمایانگر انتقالات رزونانس هسته‌ای مجاز است یعنی $\Delta m = \pm 1$. A_1 و A_2 انتقالات مجاز برای هسته A، و X_1 و X_2 انتقالات مجاز برای هسته X است. این چهار انتقال باعث بوجود آمدن چهار پیک در طیف این دو هسته می‌شود (شکل B). به صورت شماتیک می‌توان این ترازها و انتقالات را به صورت زیر نشان داد:



NOE شدت سیگنال‌ها را افزایش می‌دهد. به خاطر بیاورید که چه چیزی شدت سیگنال را در NMR تعیین می‌نماید. اختلاف جمعیت دو تراز انرژی که باعث بوجود آمدن انتقالات رزونانسی هسته می‌شود، تعیین کننده شدت سیگنال است. در NOE انتقالات یک هسته مانند A به طور مداوم اشباع می‌شود و این باعث تغییر نسبت جمعیت ترازها می‌شود. در شکل زیر تمام انتقالات ممکن برای دو هسته نشان داده شده است:



انتقالات W_0 و W_2 غیر مجاز هستند اما آسایش از این دو طریق مجاز است و این درحالی است که تابش مداوم مسیرهای A، آسایش از این دو مسیر را غیر ممکن می سازد و در نتیجه آسایش از مسیرهای W اتفاق می افتد. در شکل a جمعیت ترازها به صورت شماتیک نشان داده شده است:



اگر انتقالات A اشباع شود، ترازهای ۱ و ۳ دارای جمعیت مساوی می شوند و همچنین ترازهای ۲ و ۴ (شکل b). تغییرات در جمعیت ترازها اثری بر شدت کلی سیگنال X ندارد زیرا این مسئله فقط به مغناطیس شدگی M_X بستگی دارد و این مغناطیس شدگی با اشباع کردن انتقالات A تحت تأثیر قرار نمی گیرد اما آسایش از طریق W_0 و W_2 شدت سیگنالها را تغییر می دهد اما چه طور؟ همانطور که مشاهده می شود $N_1 < N_2$ و $N_3 < N_4$ در نتیجه نسبت جمعیتی $N_1' < N_2'$ کوچکتر از N_1/N_2 است. بنابراین فرایند آسایش W_2 کوشش می کند تا N_1 را افزایش دهد تا جمعیت N_2 به حالت تعادلی برگردد. این باعث افزایش اختلاف جمعیت $N_1' - N_2'$ و $N_3' - N_4'$ و در نتیجه تعیین شدت انتقالات X و بنابراین افزایش شدت سیگنال می شود. برعکس فرایند آسایش W_0 می خواهد جمعیت N_2' را افزایش دهد تا جمعیت N_3' به حالت تعادل بازگردد. این انتقال باعث کاهش اختلاف جمعیت $N_1' - N_2'$ و $N_3' - N_4'$ و در نتیجه کاهش شدت سیگنال می شود. ترکیب این دو مکانیسم آسایش که مخالف یکدیگر عمل می کنند، تغییر شدت سیگنال را که NOE نام دارد، تعیین می کند. بنابراین بر اساس مقدار شرکت این دو فرایند در آسایش، شدت سیگنالها می تواند افزایش یا کاهش یابد.

در اینجا ترازهای جمعیتی به صورت انتخابی اشباع می شود و اثر NOE را بین هسته‌هایی مشاهده می کنیم که:

(۱) بتوانند از طریق مکانیسم دوقطبی آسایش داشته باشند.

(۲) فاصله هسته‌ها در حالت ایده آل $3\text{\AA}$ و حد اکثر $5\text{\AA}$ باشد.

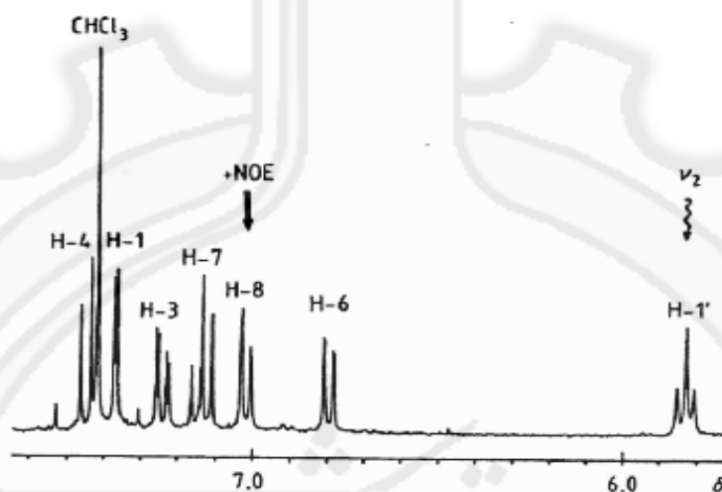
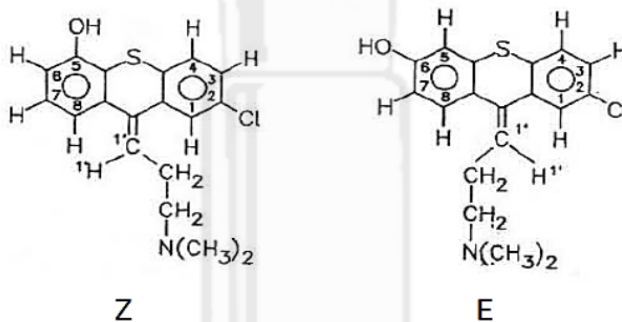
(۳) کوپلاژ بتواند از طریق پیوند ها یا فضا صورت بگیرد

نکته ۳۳: در مولکولهای کوچک و محلول های رقیق W_2 و در ماکرومولکولها W تعیین کننده است. پس در مولکولهای کوچک و محلول های رقیق، NOE مثبت (افزایش شدت سیگنال) و در ماکرومولکولها NOE منفی (کاهش شدت سیگنال) مشاهده می کنیم.

نکته ۳۴: NOE به فاصله بین دو هسته نیز بستگی دارد بنابراین می توان در تعیین ساختار از این خاصیت استفاده نمود. در این باره به مثال های زیر توجه کنید:

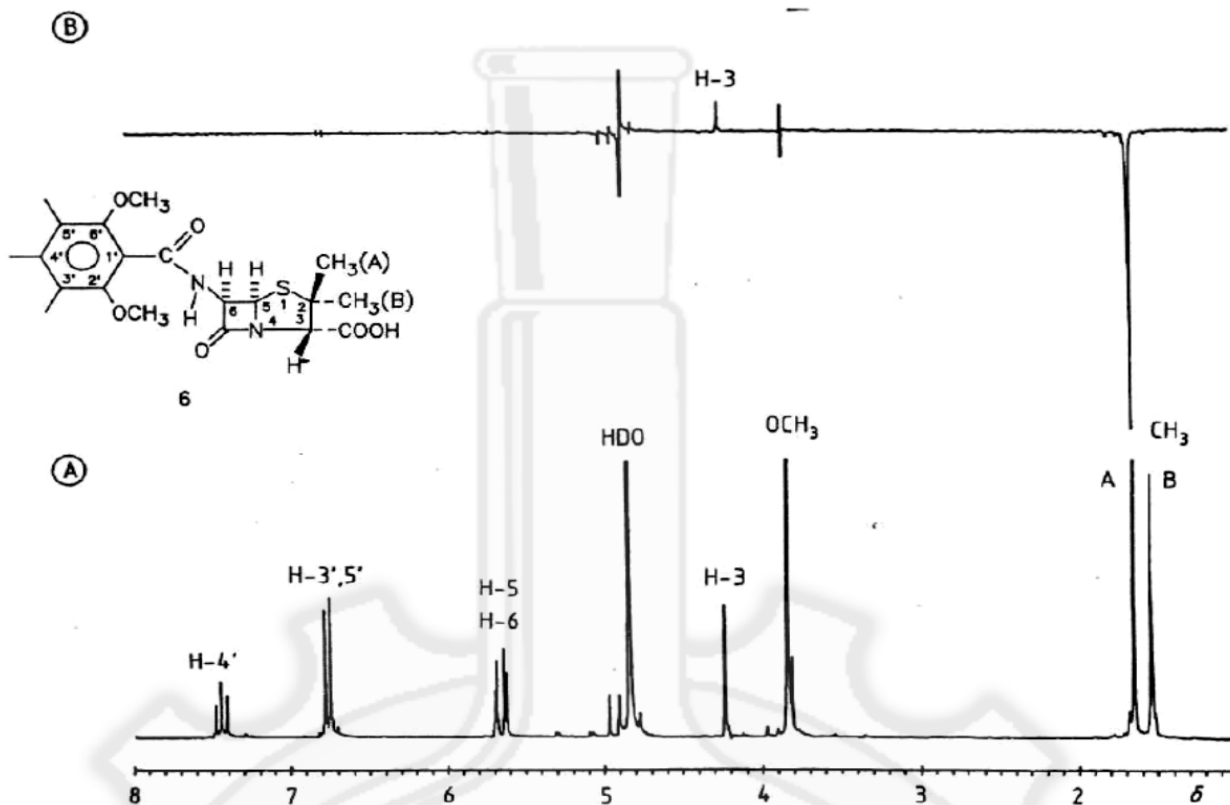


مثال: در مولکول زیر می خواهیم بدانیم که گروه هیدروکسیل در موقعیت ۵ یا ۸ قرار دارد. آزمایش NOE نشان می دهد که موقعیت صحیح، موقعیت ۵ است زیرا اشباع کردن رزونانس هیدروژن ۱'، باعث به وجود آمدن NOE مثبت برای سیگنال موجود در ۷/۰۲ ppm می شود. پس در نزدیکی هیدروژن ۱' باید هیدروژن دیگری وجود داشته باشد که با توجه به جابجایی شیمیایی این هیدروژن آروماتیک است پس در موقعیت ۸ یک هیدروژن وجود دارد و گروه هیدروکسیل در موقعیت ۵ قرار دارد. این آزمایش همچنین نشان می دهد که پیوند دوگانه دارای پیکربندی Z است زیرا در صورتی که پیکربندی E داشت، اثر NOE باید برای هیدروژن ۱ مشاهده می شد.

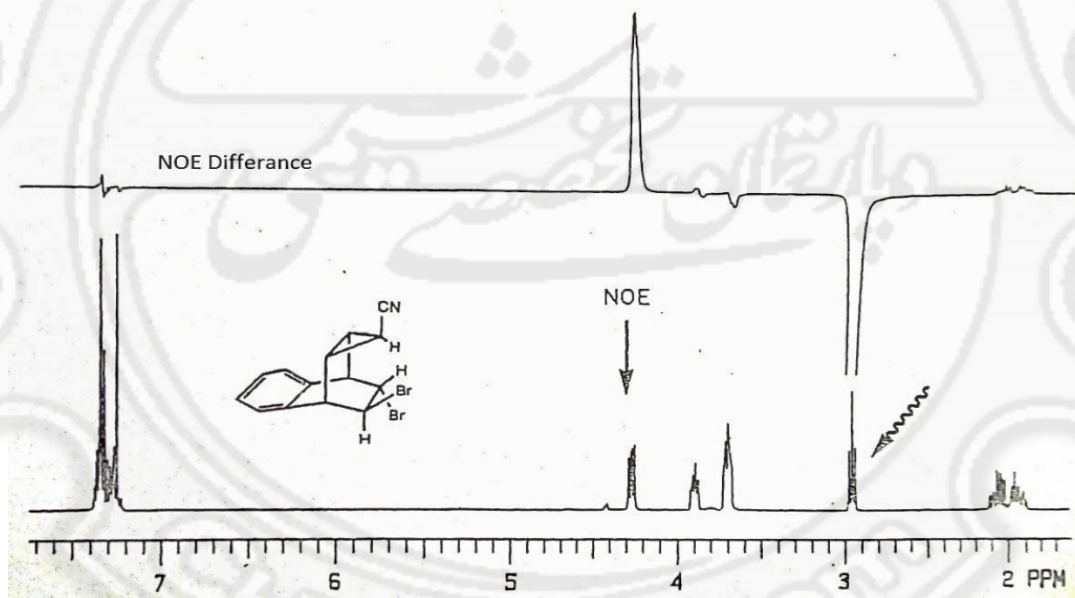


مثال: در ترکیب زیر به جز سیگنال های گروه های متیل A و B، همه سیگنال ها را از مقدار جابجایی شیمیایی و ثابت های کوپلاژ، می توان شناسایی کرد (شکل A). اشباع کردن سیگنال متیل در ۱/۷ ppm باعث ایجاد NOE مثبت در سیگنال هیدروژن ۳ می شود. این مسئله را می توان به وضوح در طیف تفاضلی NOE (NOE Difference) مشاهده نمود (شکل B).

برای به دست آوردن طیف NOE Difference، اسپکترومتر، طیف معمولی و طیف حاصل از NOE را از یکدیگر کم می کند. در این طیف سیگنال های دیگر به جز به دست آوردن طیف آنهایی که متاثر از NOE هستند حذف می شوند. در نتیجه به راحتی می توان سیگنال های مورد نظر را شناسایی نمود. در طیف تفاضلی بالا، اغلب سیگنال های باقی مانده را از رزونانس قوی حلال و گروه های متیل نمی توان به طور کامل حذف نمود. همچنین یک سیگنال منفی بزرگ همیشه در فرکانس مورد تابش ایجاد می شود.



مثال: در مولکول زیر با استفاده از طیف NOE Difference می‌توان فهمید که هیدروژن‌های متصل به کربن‌های دارای گروه سیانید و برم به یکدیگر نزدیک هستند و در نتیجه به سمت یکدیگر قرار دارند. در واقع می‌توان جهت گیری گروه سیانیدی و حلقه سیکلوپروپیلی (به سمت فنیل یا خیر) را تشخیص داد.



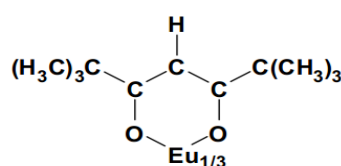
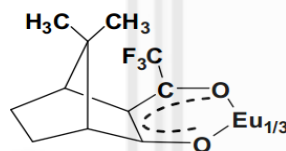
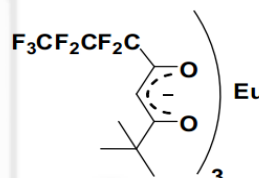
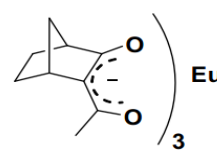
معرف های جابجایی یا Shift Reagent:

در آزمایش NMR همیشه به دنبال ساده کردن طیف‌ها هستیم. تاکنون دو روش را مطالعه کرده ایم: استفاده از دستگاه‌های با قدرت بیشتر و استفاده از آزمایش‌های رزونانس مضاعف. سومین روشی که به این منظور استفاده می‌شود، استفاده از معرف های جابجایی است. اضافه نمودن

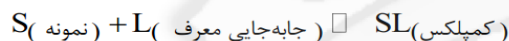


مقادیر مشخصی از این معرف ها به نمونه، موجب تغییر جابجایی شیمیایی هیدروژن یا کربن می شود. این تغییر می تواند منجر به تبدیل طیف درجه دوم به درجه اول گردد. این ترکیبات، معمولاً به صورت کمپلکس بعضی از عناصر گروه لانتانیدها به خصوص Eu و Yb می باشند و دارای لیگاند های آلی هستند که موجب انحلال آنها در حلال مورد استفاده می شود. همچنین این لیگاندها می توانند کایرال باشند که این موجب جداسازی طیف انانتیومرها یا جداسازی سیگنال های هسته های انانتیوتاپیک می شود. به این ترکیبات عوامل جابجایی کایرال (Chiral Shift Reagent) می گویند.

این مواد پارامغناطیس می باشند و برهمکنش الکترون های فرد با اسپین هسته مورد مطالعه، باعث به وجود آمدن اختلافی در جابجایی شیمیایی می شود. خاصیت پارامغناطیسی این مواد بر زمان آسایش نیز مؤثر است (از طریق مکانیسم دو قطبی) و در نتیجه هر عنصر پارامغناطیس را نمی توان استفاده نمود زیرا باعث پهن شدن سیگنال ها می شود اما به هر حال لانتانیدها از این نظر بر دیگر عناصر برتری دارند. ساختار بعضی از این معرف ها به صورت زیر است:

Eu(DPM)₃Eu(TFC)₃Eu(fod)₃Eu(facam)₃

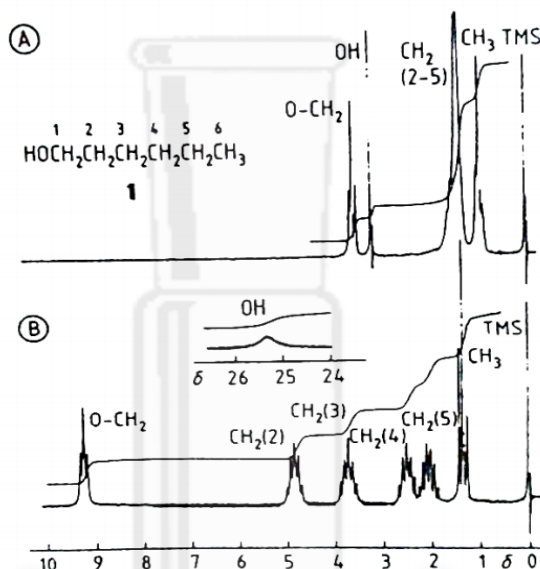
ترکیباتی که دارای اتم هایی مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر هستند می توانند با معرف های جابجایی کئوردینه شوند و در نتیجه تعادل زیر ایجاد شود:



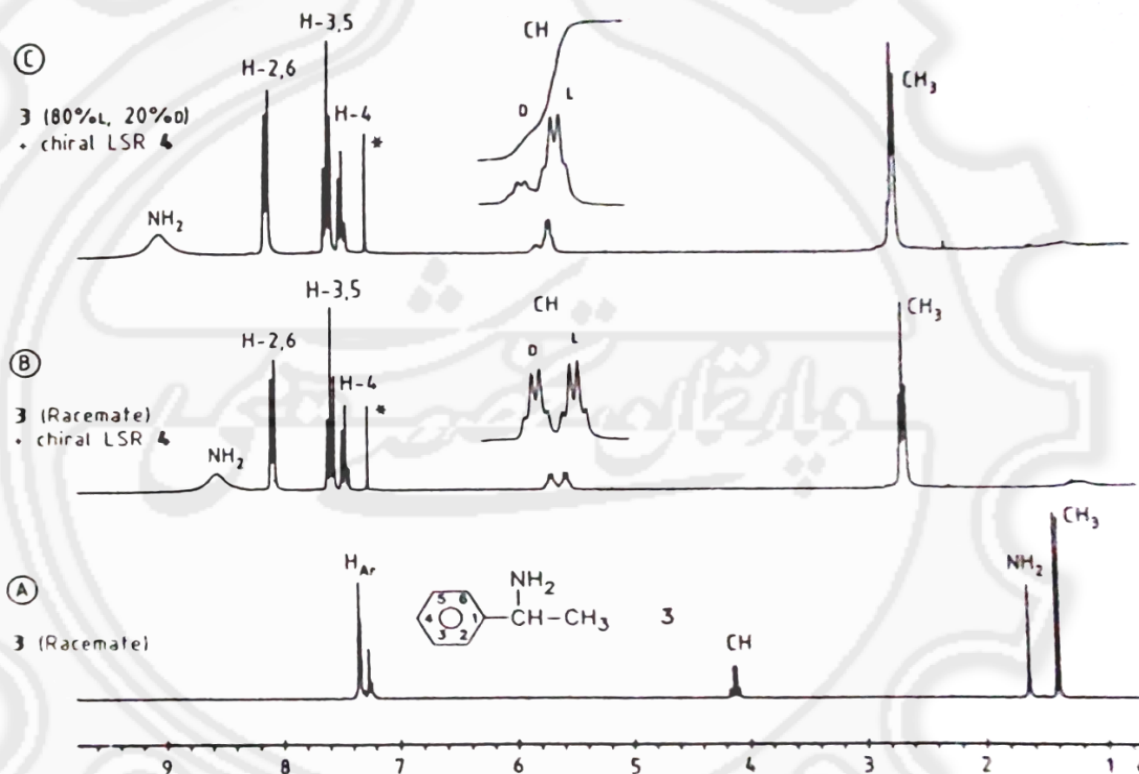
جابجایی شیمیایی نمونه با کمپلکس تشکیل شده متفاوت است و با توجه به ثابت تشکیل کمپلکس، غلظت های تعادلی متفاوتی از نمونه و کمپلکس نمونه - معرف وجود دارد. هر چه ثابت تشکیل بیشتر باشد میزان تغییر در جابجایی شیمیایی بیشتر است. دما نیز بر روی جابجایی شیمیایی مؤثر است. هرچه در مولکول نمونه به هسته کئوردینه شده نزدیک تر شویم، تغییرات بیشتری در جابجایی شیمیایی مشاهده می کنیم و این امر موجب ساده شدن طیف می شود.

یکی از کاربردهای این معرف ها، تعیین مقدار اضافه انانتیومری (ee) می باشد. اگر یک معرف جابجایی کایرال (CSR) به نمونه مورد مطالعه اضافه نماییم، انانتیومرها تبدیل به دیاستریومرها می شوند و از روی طیف می توانیم این مقدار را به دست آوریم همچنین می توانیم از یک حلال کایرال به جای معرف جابجایی کایرال استفاده نماییم. مثال ها در ادامه آمده است.

به طور مثال در نمودارهای زیر، A: طیف هگزان -1- آل در غیاب معرف جابجایی و B: در حضور Eu(DPM)₃:



همچنین در نمودارهای زیر، A: طیف ۱- فنیل اتیل آمین B: طیف مخلوط راسمیک ترکیب مذکور در حضور یک معرف جابجایی کایرال Eu(TFC)₃ و C: طیف مخلوطی از ۸۰ درصد آنانتیومر L و ۲۰ درصد آنانتیومر D در Eu(TFC)₃



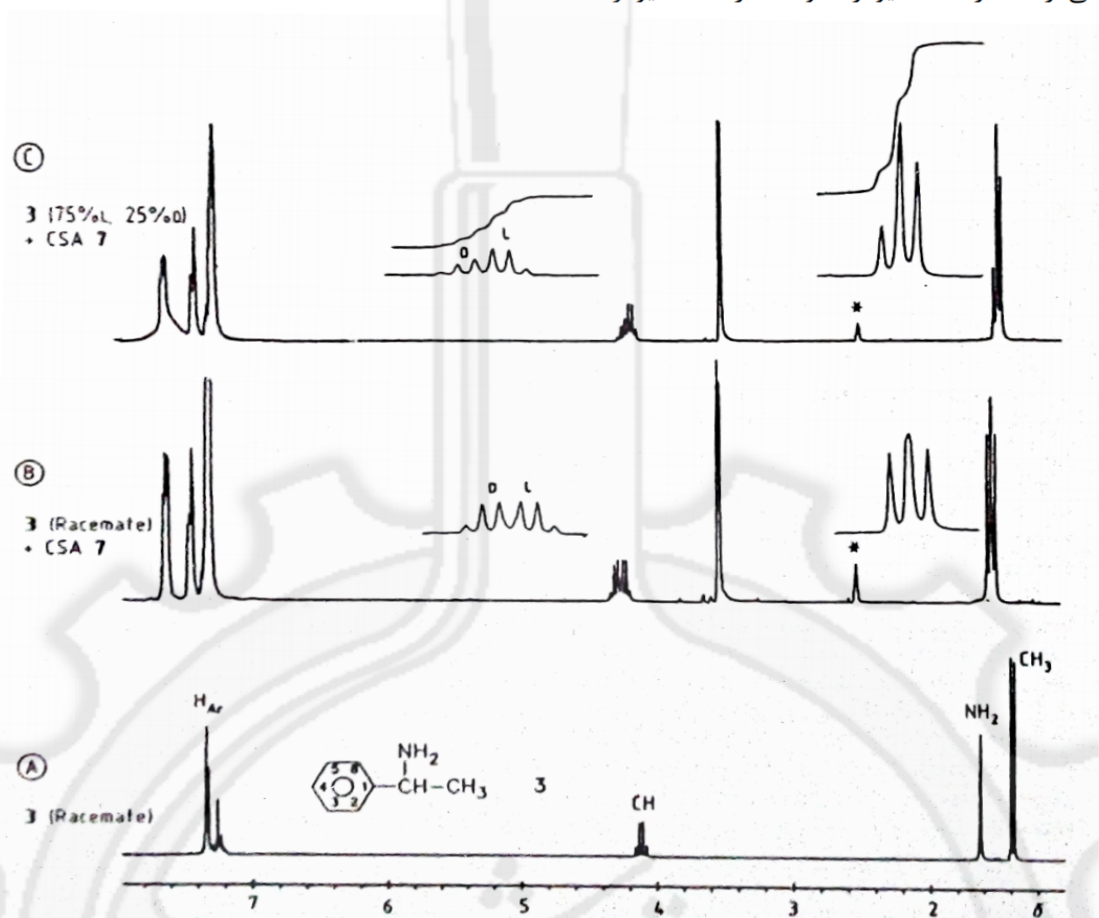
در مثال بالا با استفاده از یک معرف جابجایی کایرال مانند Eu(TFC)₃ می‌توانیم پیک‌های مربوط به دو آنانتیومر را از یکدیگر جدا کنیم اما نمی‌دانیم کدام سیگنال مربوط به کدام آنانتیومر است. بنابراین با استفاده از مقدار اضافه یک آنانتیومر که می‌دانیم L است یا D می‌توانیم جای سیگنال هر کدام از آنانتیومرها را شناسایی کنیم (طیف C) و سپس با استفاده از طیف B و انتگراسیون یک پیک مشخص از هر دو آنانتیومر درصد هریک را به دست آوریم.



A: طیف ۱- فنیل اتیل آمین

B: طیف مخلوط راسمیک ترکیب مذکور در حضور ترکیب کایرال زیر به عنوان حلال کایرال

C: طیف مخلوطی از ۷۵ درصد انانتیومر L و ۲۵ درصد انانتیومر D.



آزمون جامع

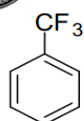
کدام یک از هسته‌های زیر در NMR قابل مشاهده نمی‌باشد؟

^{14}N (۴)

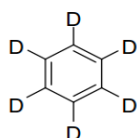
^{33}S (۳)

^{14}N (۲)

^{32}S (۱)



۲- شکل طیف $^{13}\text{C NMR}$ با BB برای کرین CF_3 - در ترکیب روبرو کدام است ؟



۳- شکل طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب روبرو کدام است ؟



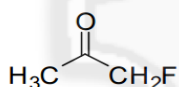
۴- شکل طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب DCH_2I کدام است ؟



۵- شکل طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب D_2CHI کدام است ؟



۶- شکل طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب F_2CHI کدام است ؟



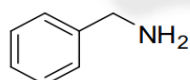
۷- کدام گزینه در مورد طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب روبرو صحیح است ؟

(۱) دو سیگنال یکتایی

(۲) یک سیگنال دوتایی و یک سیگنال یکتایی

(۳) دو سیگنال دو تایی

(۴) یک سیگنال سه تایی، یک سیگنال دوتایی و یک سیگنال یکتایی



۸- سیگنال گروه متیلن ترکیب روبرو در تری فلئورو استیک اسید چگونه است ؟

(۱) چهارتایی

(۲) یکتایی

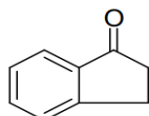
(۳) یکتایی پهن

(۴) چندتایی

۹- سیستم اسپینی را برای گروه‌های متیلنی در مولکول داده شده مشخص نمایید.

(۱) A_2B_2

(۲) A_2X_2





AA'XX' (۳)

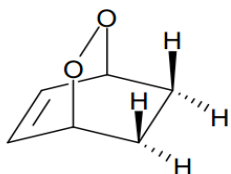
AA'BB' (۴)

۱۰- سیستم اسپینی را برای گروه‌های متیلنی در مولکول داده شده مشخص نمایید.

 A_2B_2 (۱) A_2X_2 (۲)

AA'XX' (۳)

AA'BB' (۴)

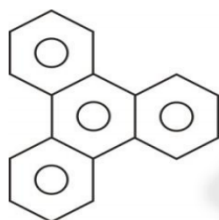
۱۱- ترکیب روبه‌رو در $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ به ترتیب از راست به چپ چند پیک می‌دهد؟

(۱) دو پیک و سه پیک

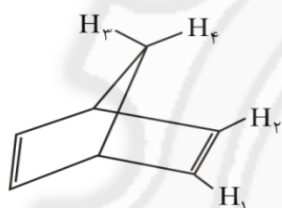
(۲) دو پیک و شش پیک

(۳) چهار پیک و سه پیک

(۴) یک پیک و شش پیک



۱۲- کدام یک از موارد زیر در مورد ارتباط هیدروژن‌ها صحیح است؟

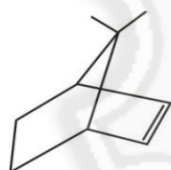
(۱) H_1 و H_2 معادل شیمیایی و معادل مغناطیسی‌اند.(۲) H_3 و H_4 نه معادل شیمیایی و نه معادل مغناطیسی‌اند.(۳) H_1 و H_2 معادل شیمیایی هستند اما معادل مغناطیسی نیستند.(۴) H_3 و H_4 معادل شیمیایی هستند اما معادل مغناطیسی نیستند.۱۳- تعداد پیک‌های کربن معادل در $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب مقابل کدام است؟

(۱) ۴

(۲) ۵

(۳) ۶

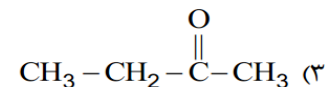
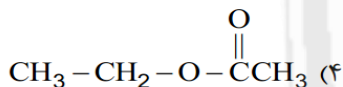
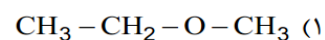
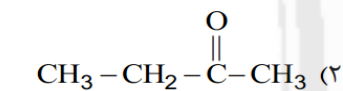
(۴) ۷



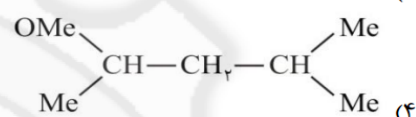
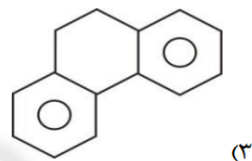
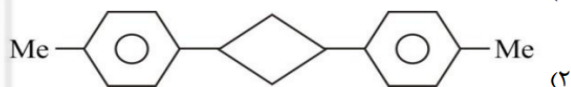
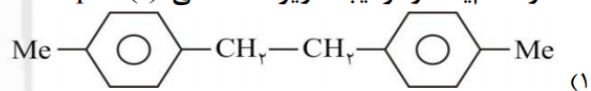


۱۴- کدام ترکیب با اطلاعات طیفی زیر سازگار است؟

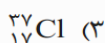
۱/۷δ (سه شاخه ۳H)، ۲/۶δ (تک شاخه ۳H) و ۴/۵δ (چهار شاخه ۲H)



۱۵- در کدام یک از ترکیبات زیر شکافتگی (t) triplet مشاهده می شود؟



۱۶- کدام یک از عناصر زیر چنانچه در ترکیب وجود داشته باشد سبب شکافتگی نمی شود؟



۱۷- سیستم اسپینی ترکیب مقابل در طیف $^1\text{H NMR}$ کدام است؟

AA'BB' (۱)

AA'XX' (۲)

A₂B₂ (۳)

A₂X₂ (۴)

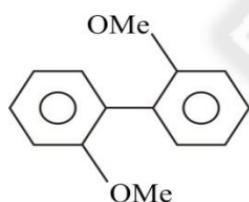
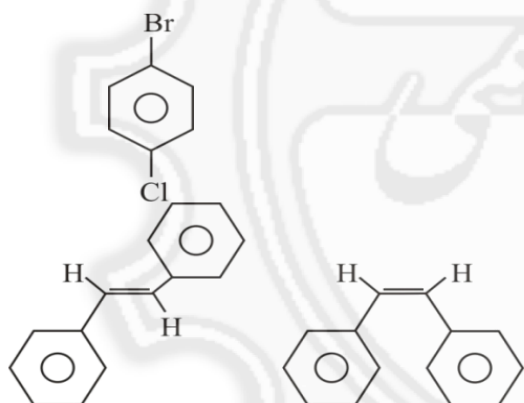
۱۸- بهترین روش برای تشخیص دو ترکیب مقابل کدام است؟

IR (۱)

uv (۲)

$^1\text{H NMR}$ (۳)

$^{13}\text{C NMR}$ (۴)



۱۹- ترکیب روبه رو در $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ چند پیک می دهد؟

$^{13}\text{C NMR}$: ۷ ، $^1\text{H NMR}$: ۱۰ (۱)

$^{13}\text{C NMR}$: ۱۴ ، $^1\text{H NMR}$: ۱۰ (۲)

$^{13}\text{C NMR}$: ۷ ، $^1\text{H NMR}$: ۵ (۳)

$^{13}\text{C NMR}$: ۱۴ ، $^1\text{H NMR}$: ۵ (۴)



۲۰- داده‌های $^1\text{H}_{\text{NMR}}$ ، $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ ، IR و MS یک ماده آلی از این قرار است:

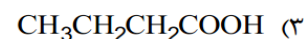
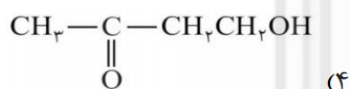
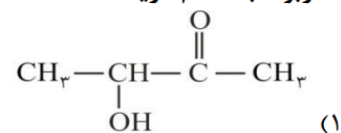
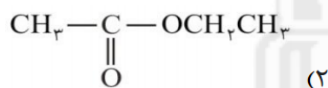
$^1\text{H}_{\text{NMR}}$ (۲۰۰ MHz, CDCl_3) ، δ : ۱/۲۵(t)(۳H) ، ۲/۱(s)(۳H) ، ۴/۲ppm(q)(۲H)

$^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ (۵۰۰ MHz, CDCl_3) ، δ : ۱۷۰s, ۶۰t, ۲۰q, ۱۵ppm q

IR ۲۹۸۴, ۱۷۴۱, ۱۲۴۳

MS: M^+ ۸۸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$)

داده‌ها مربوط به کدام گزینه هستند؟



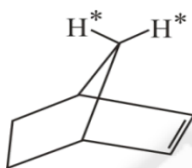
۲۱- ترکیب روبه‌رو در $^1\text{H}_{\text{NMR}}$ و $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ چند پیک می‌دهد؟

$^1\text{H}_{\text{NMR}}$: ۶ ، $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$: ۴ (۱)

$^1\text{H}_{\text{NMR}}$: ۶ ، $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$: ۶ (۲)

$^1\text{H}_{\text{NMR}}$: ۴ ، $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$: ۴ (۳)

$^1\text{H}_{\text{NMR}}$: ۳ ، $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$: ۳ (۴)



۲۲- هیدروژن‌های متیلن در ترکیب روبه‌رو چگونه در $^1\text{H}_{\text{NMR}}$ ظاهر می‌گردد؟

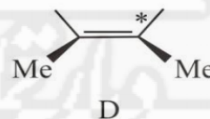
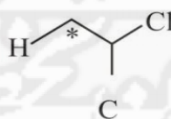
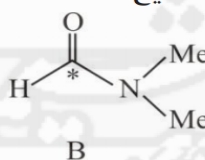
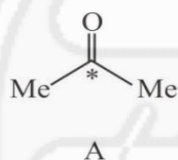
(۱) هموتوپیک و یک پیک t

(۲) انانتیوتوپیک و دو پیک d, t

(۳) انانتیوتوپیک و یک پیک t

(۴) دیاسترئوتوپیک و دو پیک d, t

۲۳- کدام ترکیب برای جابه‌جایی شیمیایی کربن‌های مشخص شده صحیح است؟



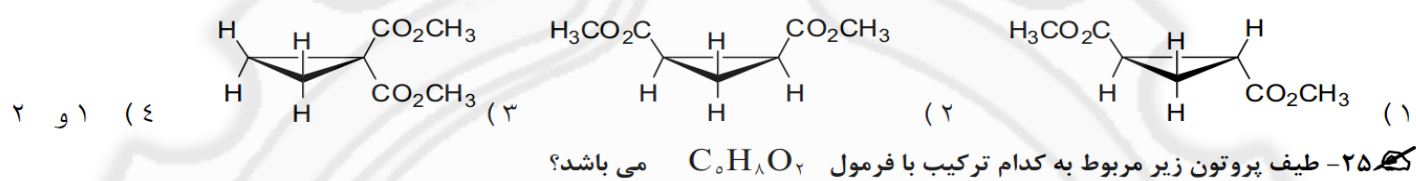
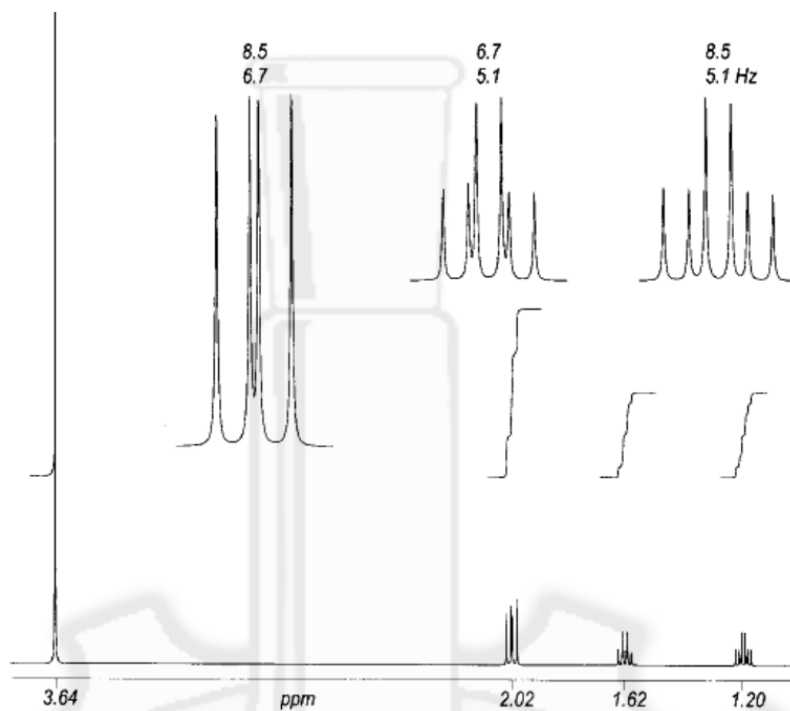
$\delta_d > \delta_b > \delta_a > \delta_c$ (۴)

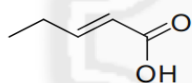
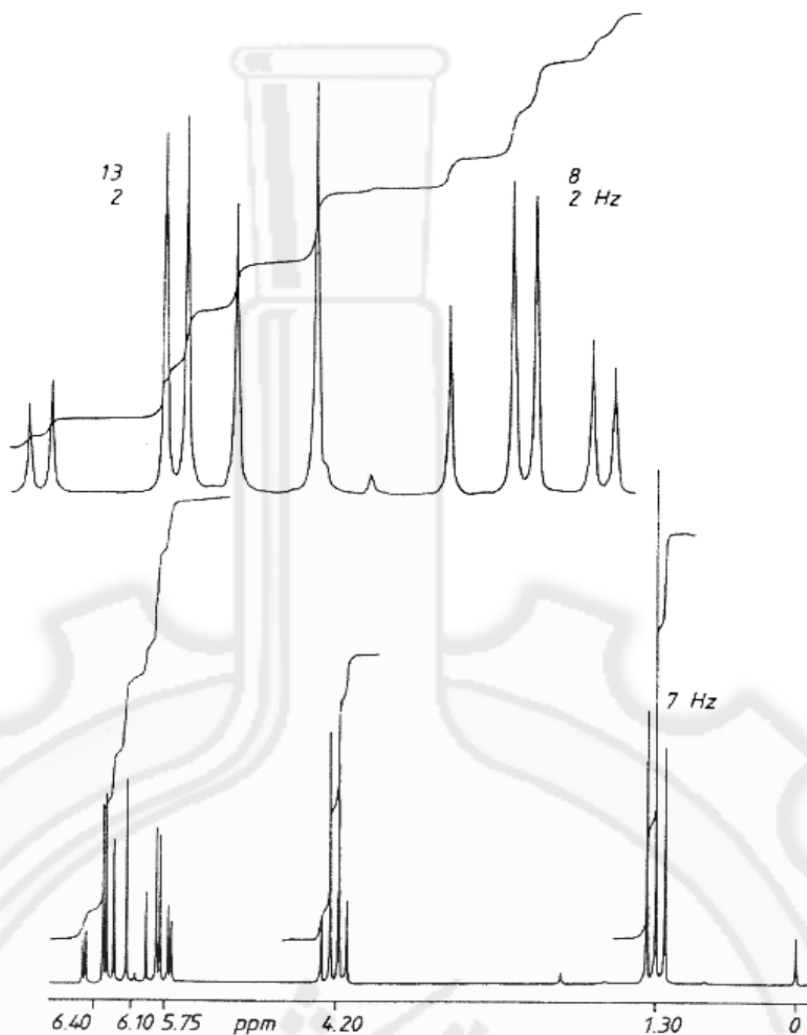
$\delta_b > \delta_d > \delta_a > \delta_c$ (۳)

$\delta_a > \delta_b > \delta_c > \delta_d$ (۲)

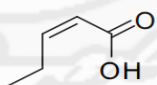
$\delta_a > \delta_d > \delta_b > \delta_c$ (۱)

۲۴- طیف هیدروژن زیر متعلق به کدام یک از ترکیبات زیر می‌باشد؟

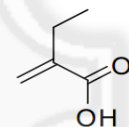




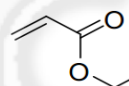
(۳)



(۲)



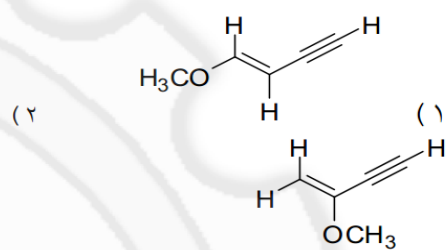
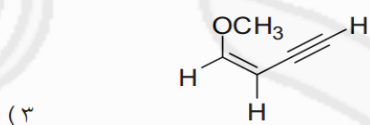
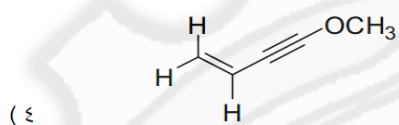
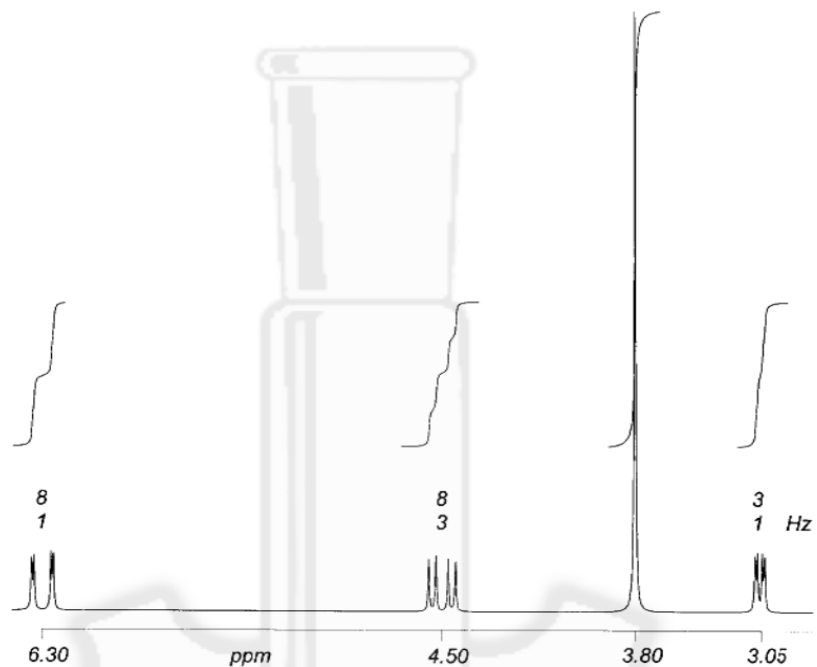
(۱)



(۴)

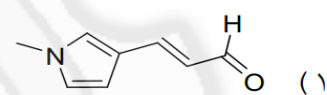
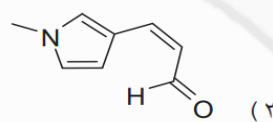
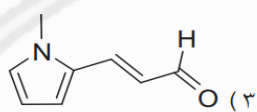
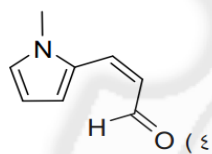
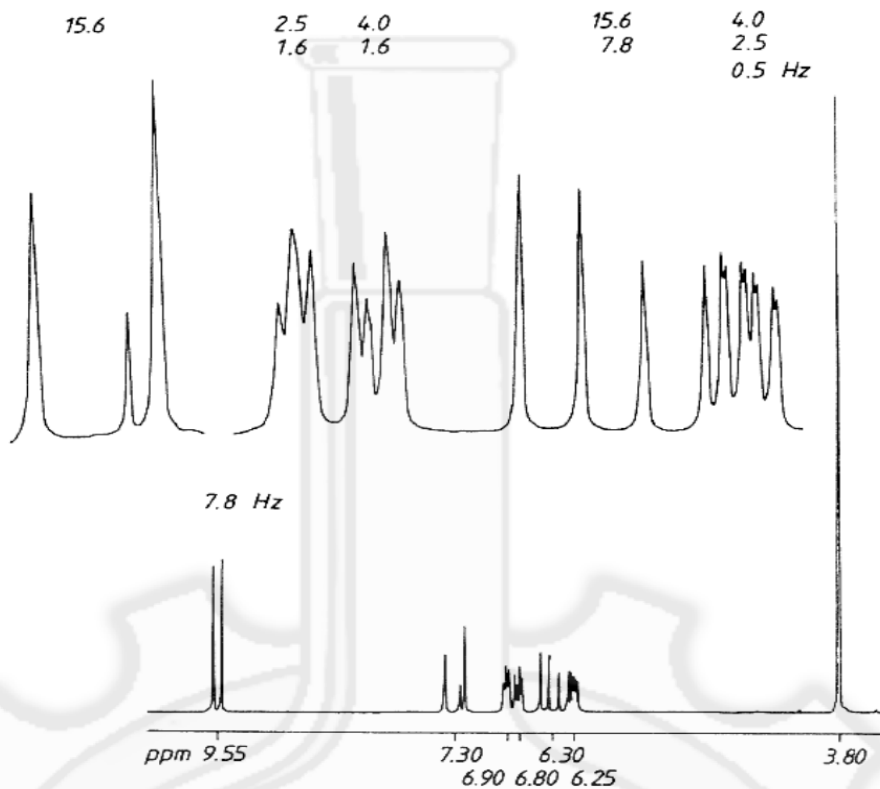
۲۶- طیف زیر مربوط به کدام ترکیب با فرمول C_5H_8O می باشد؟

CHEMDEP.com

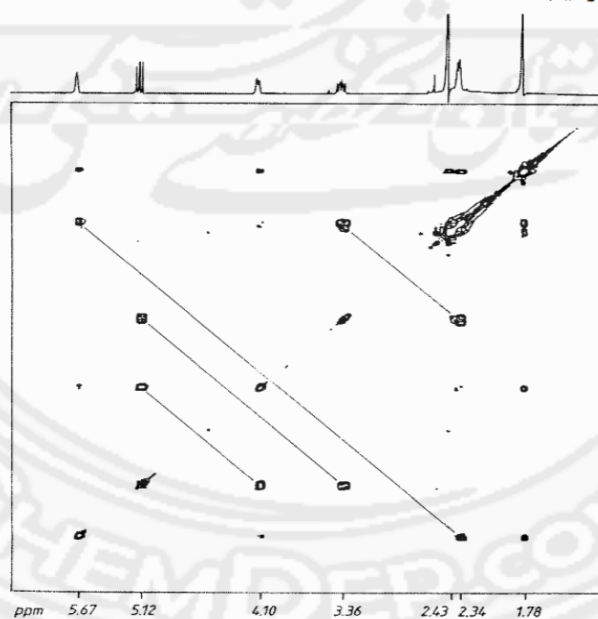


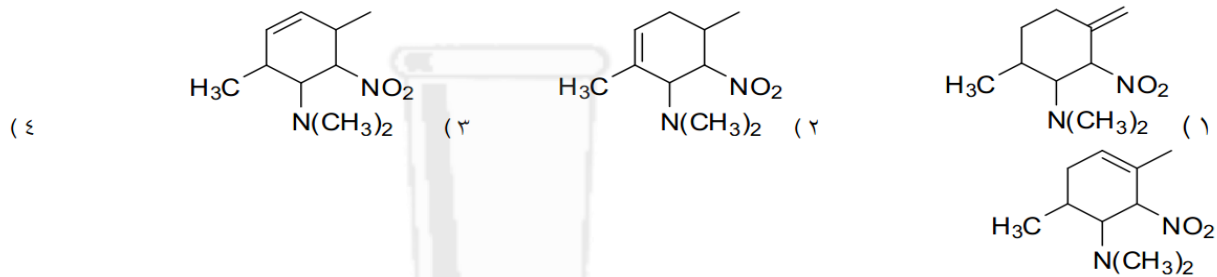
(۱)

۲۷- طیف زیر مربوط به کدام ترکیب با فرمول C_8H_8NO می باشد؟

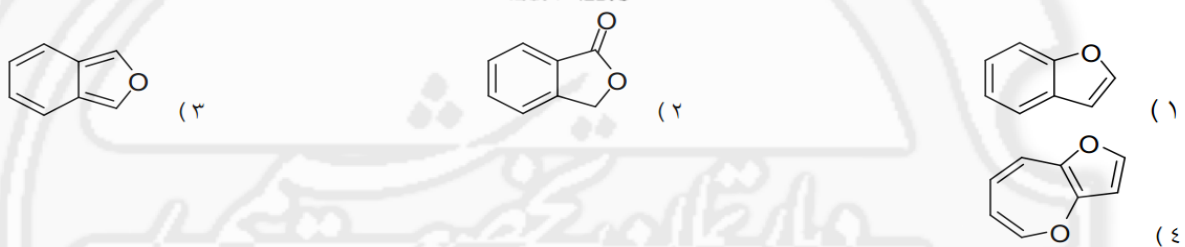
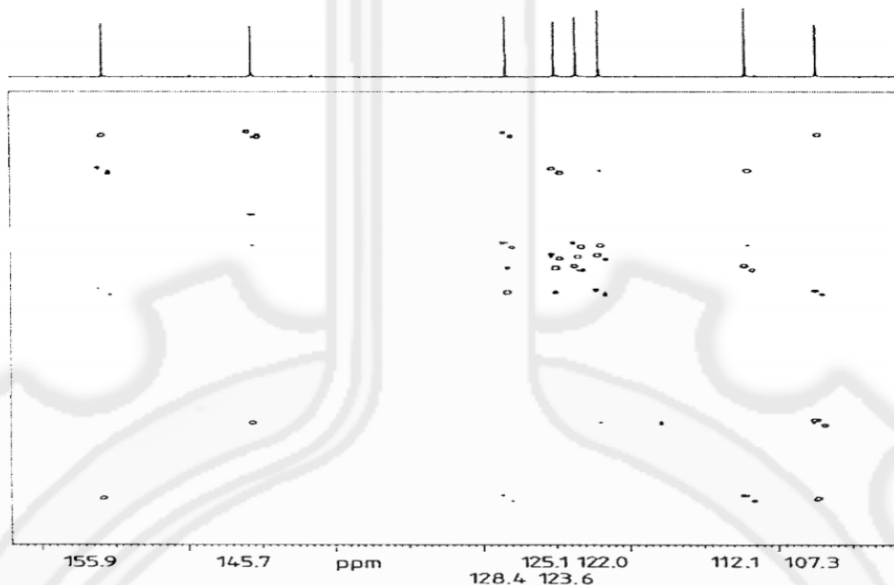


۲۸- طیف cosy زیر مربوط به کدام ترکیب است ؟



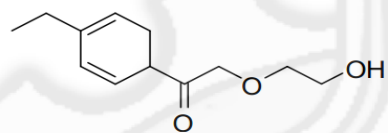
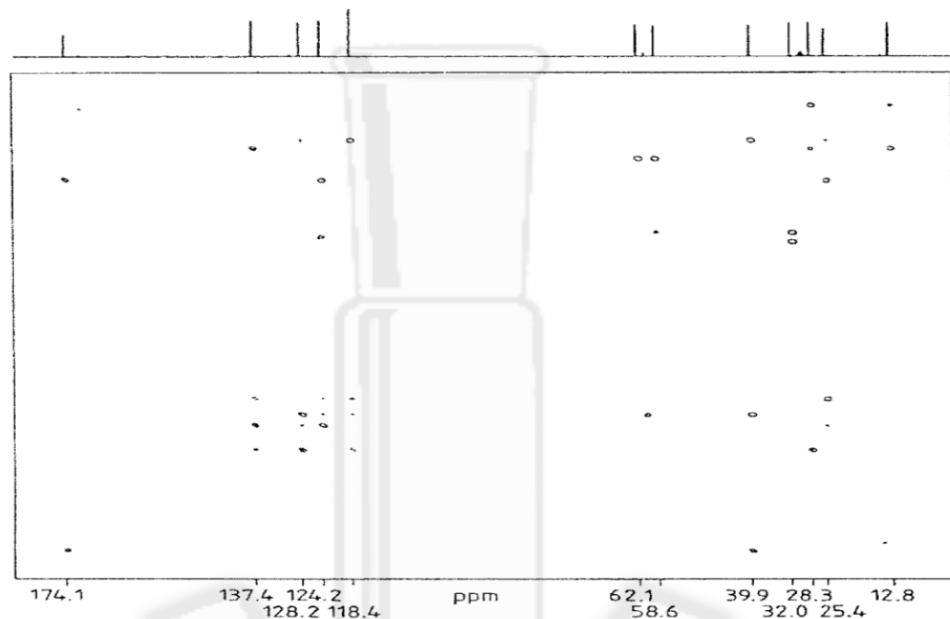


۲۹- طیف INADEQUATE زیر مربوط به کدام ترکیب است ؟

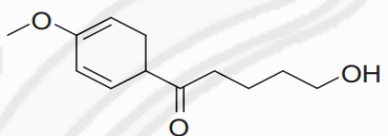


۳۰- طیف INADEQUATE زیر مربوط به کدام ترکیب است ؟

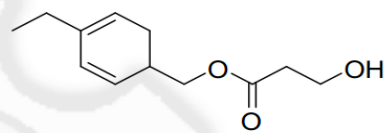
CHEMDEP.com



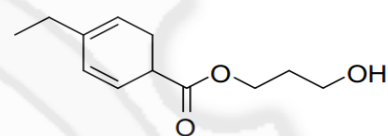
(۲)



(۴)

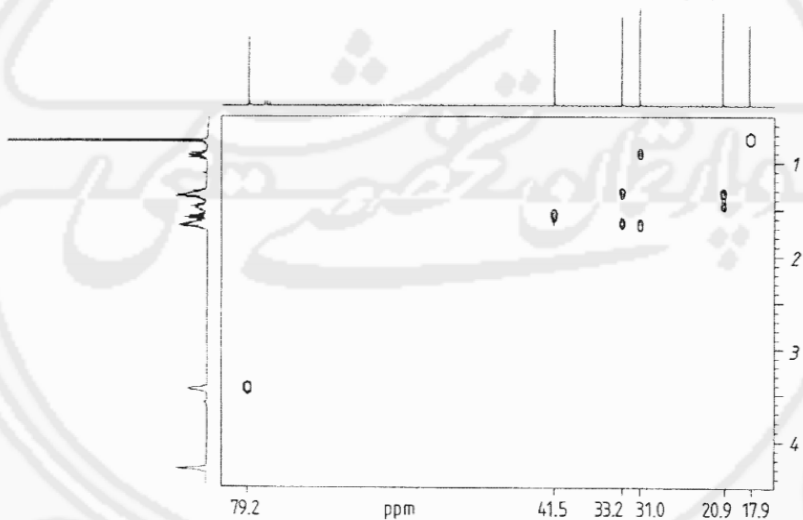


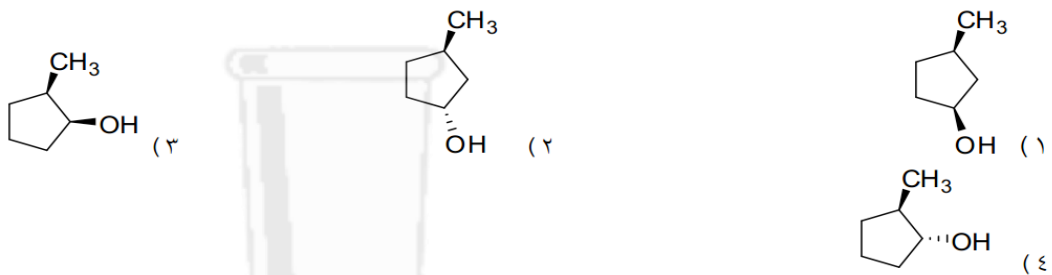
(۱)



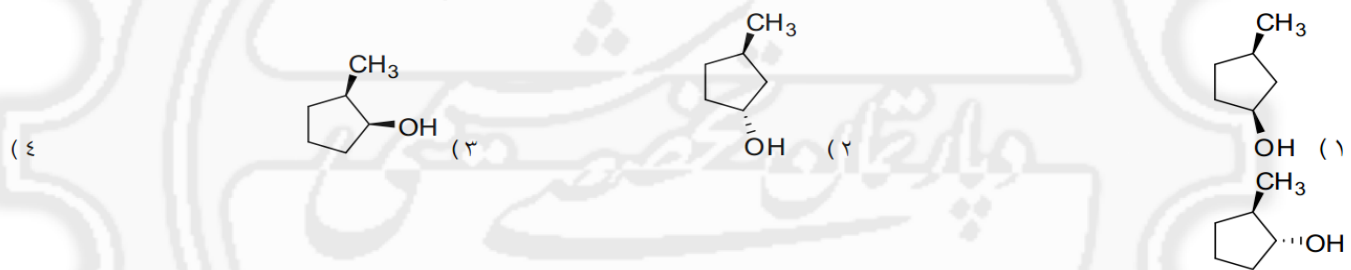
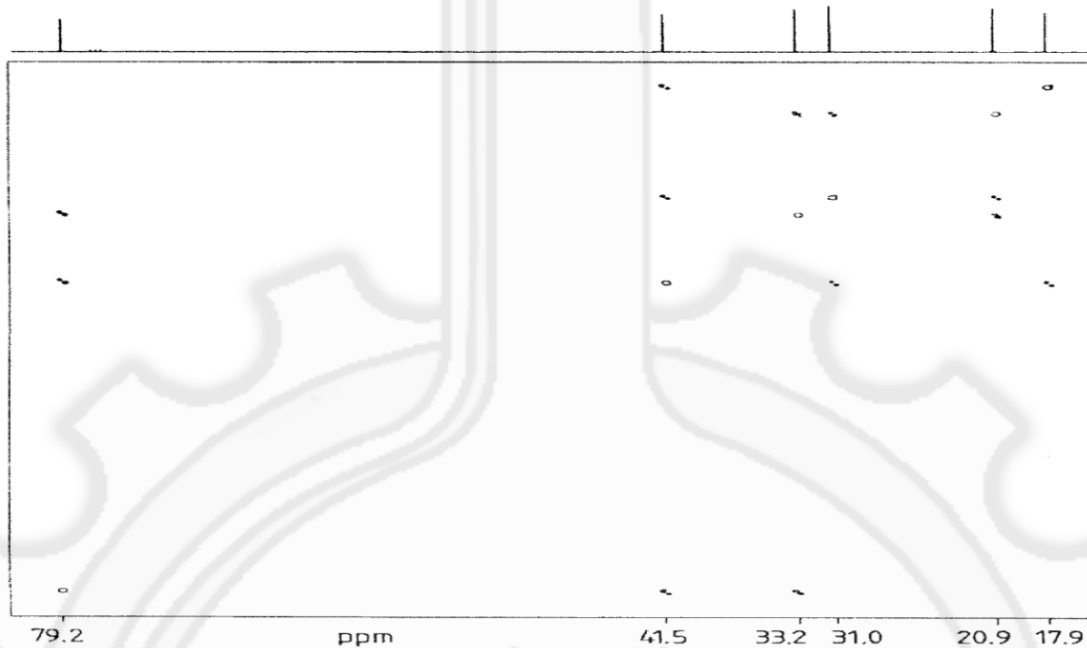
(۳)

ک-۳۱- طیف cosy زیر مربوط به کدام ترکیب است ؟



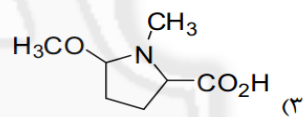
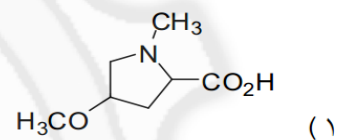
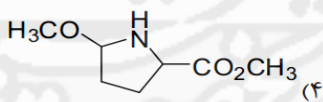
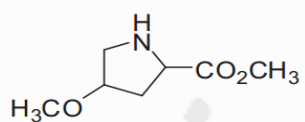
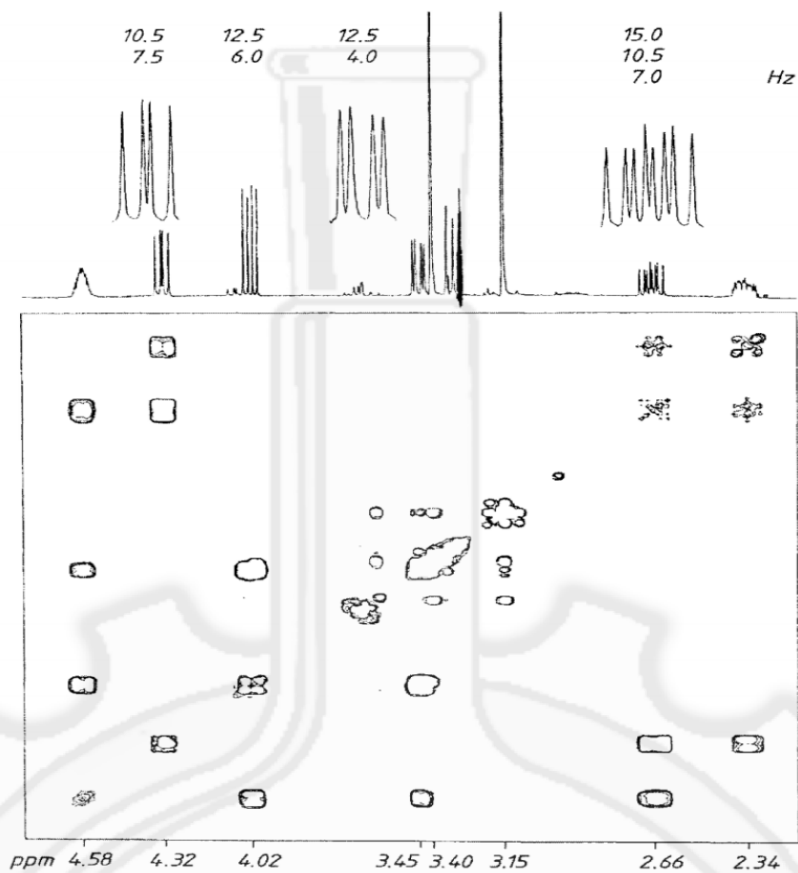


۳۲- طیف INADEQUATE زیر مربوط به کدام ترکیب است؟



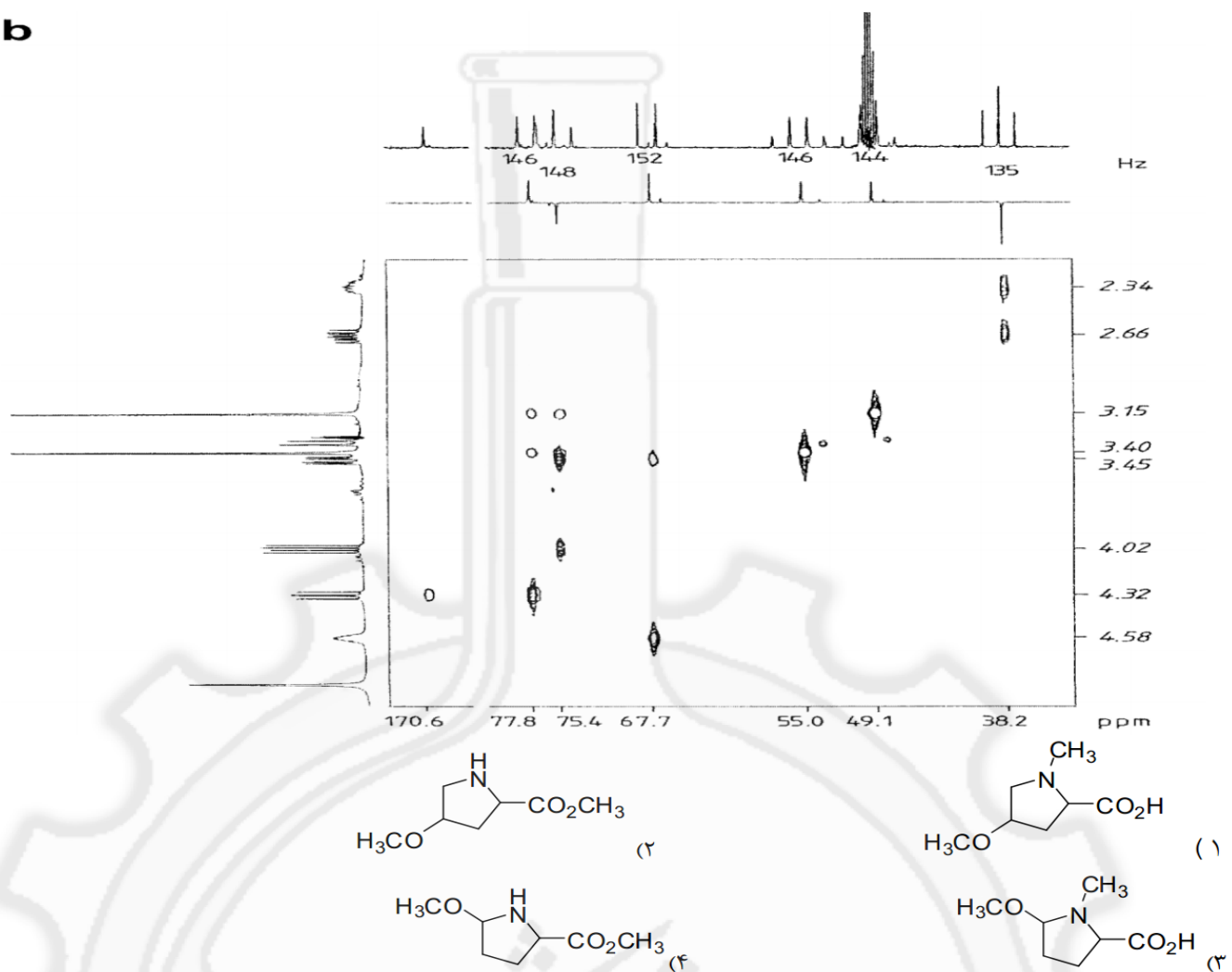
۳۳- طیف cosy زیر مربوط به کدام ترکیب است؟

CHEMDEP.com



۳۴- طیف cosy زیر مربوط به کدام ترکیب است ؟

b





پاسخنامه آزمون جامع

۱- گزینه «۱» بدلیل اینکه این هسته دارای عدد اتمی و عدد جرمی زوج می باشد و بنابراین دارای $I = 0$ می باشد در نتیجه قابل مشاهده نمی باشد.

۲- گزینه «۴» اسپین فلزور $1/2$ است. در طیف کربن معمولاً کوپلاژ کربن - هیدروژن حذف می شود یعنی طیف به صورت BB ثبت می شود اما کوپلاژ کربن - فلزور حذف نمی شود در نتیجه مشاهده می شود. کربن گروه CF_3 به سه اتم فلزور متصل است در نتیجه با استفاده از قانون $n+1$ باید یک کوارتت نشان دهد که با توجه به اینکه اسپین فلزور $1/2$ است برای شدت ها می توان از مثلث خیام - پاسکال استفاده نمود و بنابراین شدت ها $1:2:2:1$ می باشد.

۳- گزینه «۳» کربن های بنزن دوتره شده همه معادلند پس برای همه یک سیگنال مشاهده می شود. از طرفی اسپین دوتریم 1 است و در نتیجه برای یک کربن بنزن دوتره شده چندگانگی برابر است با $2(1)(1)+1=3$ ، بنابراین یک تریپلت با شدت های مساوی مشاهده می گردد. توجه داشته باشید که از مثلث خیام - پاسکال نمی توان برای به دست آوردن شدت سیگنال ها استفاده نمود و برای این کار باید از آنالیز اسپینی که نمونه ای از آن در متن آمده است استفاده نمود.

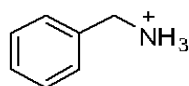
۴- گزینه «۲» جواب در متن

۵- گزینه «۳» جواب در متن

۶- گزینه «۳» جواب در متن

۷- گزینه «۳» بطور کلی ثابت های کوپلاژ برای هیدروژن - فلزور دامنه وسیعتری را در مقایسه با هیدروژن - هیدروژن می پوشاند در نتیجه هسته فلزور نه تنها باعث شکافتگی گروه متیلن می شود ($J = 48 \text{ Hz}$) بلکه گروه متیل را نیز می شکافتد ($J = 4/3 \text{ Hz}$) و دو سیگنال دو تایی در طیف این ترکیب مشاهده می شود.

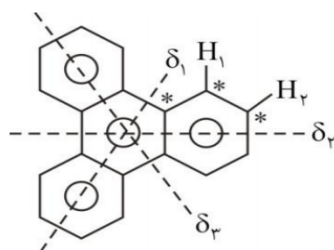
۸- گزینه «۱» در حلال تری فلزورواستیک اسید، ترکیب مورد سوال پروتونه می شود و به نمک آمونیوم تبدیل می شود در نتیجه تبادل هیدروژن های روی نیتروژن آهسته اتفاق می افتد و بنابراین گروه متیلن با آنها کوپلاژ می کند و یک سیگنال چهارتایی نشان می دهند.



۹- گزینه «۴» هیدروژن های هر گروه متیلنی از لحاظ شیمیایی با یکدیگر معادلند اما از لحاظ مغناطیسی با هم معادل نیستند این مطلب گزینه های ۱ و ۲ را رد می کند. جایجایی شیمیایی متیلن متصل به کربونیل و متیلن بنزلی نزدیک به هم می باشد.

۱۰- گزینه «۴»

۱۱- گزینه «۱» ترکیب مقابل دارای ۳ صفحه تقارن است و بنابراین دارای ۳ پیک در $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ و ۲ پیک در $^1\text{H}_{\text{NMR}}$ است.

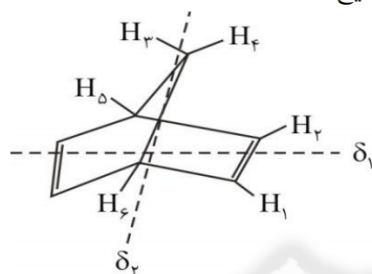


۱۲- گزینه «۳» H_1 و H_2 برابر صفحه تقارن δ_1 به هم تبدیل می‌شود و معادل شیمیایی هستند.

H_3 و H_4 برابر صفحه تقارن δ_2 به هم تبدیل می‌شوند و معادل شیمیایی هستند.

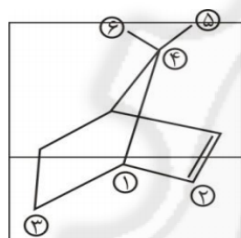
H_1 و H_2 به علت تفاوت در شکافتگی توسط H_3 و H_4 معادل مغناطیسی نیستند.

H_3 و H_4 به علت تشابه در شکافتگی توسط H_5 و H_6 معادل مغناطیسی است. در نتیجه گزینه ۳ صحیح است.



۱۳- گزینه «۳» کربن‌هایی که با محور تقارن و صفحه تقارن به هم تبدیل شوند معادل هستند.

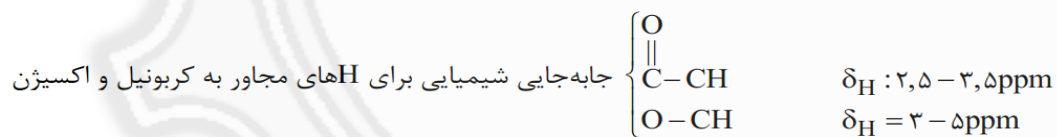
صفحه تقارن دومتیل را دربرمی‌گیرد.



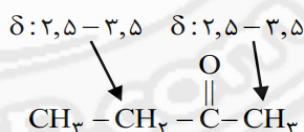
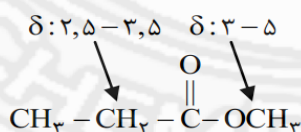
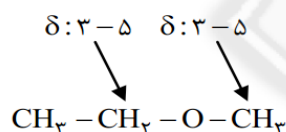
صفحه تقارن

۱۴- گزینه «۴» هر چهار گزینه دارای الگوی شکافتگی مشابهی هستند و فقط تفاوت در جابه‌جایی شیمیایی گروه‌های متصل به اکسیژن و

کربونیل است.

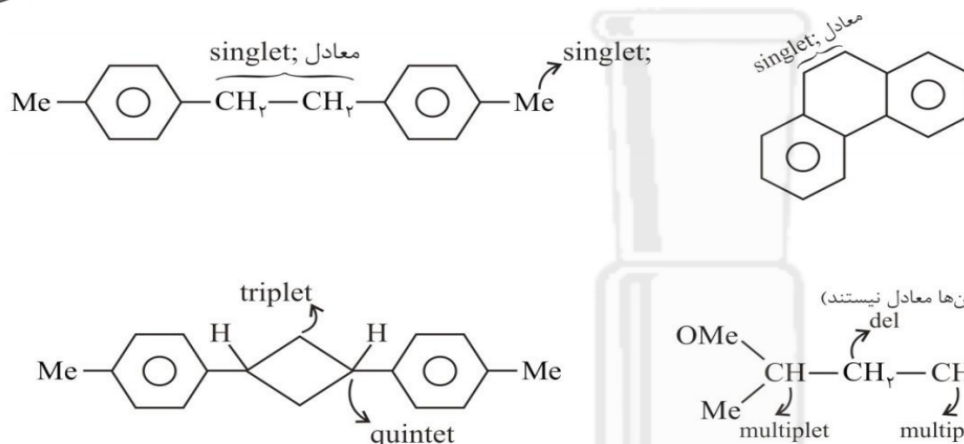


بنابراین براساس محدوده جابه‌جایی شیمیایی گزینه ۴ صحیح است.





۱۵- گزینه «۲»



در گزینه ۴ به دلیل اینکه CH ها معادل نیستند از قاعده $n+1$ پیروی نمی‌کند و CH_2 به صورت dd می‌شکافد.

۱۶- گزینه «۴» چنانچه تعداد پروتون و نوترون زوج باشد میعان مغناطیسی اتم موردنظر صفر است و سبب شکافتگی نمی‌شود مانند $^{12}_6\text{C}$ ، $^{16}_8\text{O}$ و $^{32}_{16}\text{S}$.

$$^2_1\text{D} \longrightarrow I=1$$

$$^{37}_{17}\text{Cl} \longrightarrow I=\frac{3}{2}$$

$$^{31}_{15}\text{P} \longrightarrow I=\frac{1}{2}$$

۱۷- گزینه «۱» هیدروژن‌ها چنانچه توسط محور تقارن و صفحه تقارن به هم تبدیل شوند معادل شیمیایی هستند در صورتی‌که هیدروژن‌های معادل شیمیایی که از لحاظ مغناطیسی (نحوه شکافتگی سایر اتم‌ها و قرارگیری در فضا) با هم معادل باشند معادل مغناطیسی هستند.

دو هیدروژن که هم معادل شیمیایی و هم معادل مغناطیسی: A_2

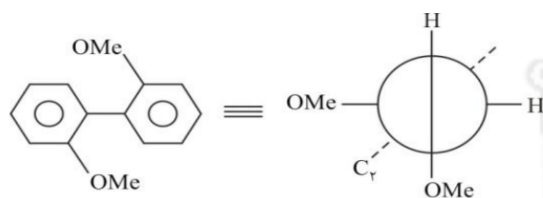
دو هیدروژن که معادل شیمیایی هستند ولی معادل مغناطیسی نیستند: AA'

سیستم‌های $AB \longleftarrow \frac{\Delta\nu}{J} < 5$ و سیستم‌های $\frac{\Delta\nu}{J} > 10$ و هیدروژن‌ها از لحاظ جابه‌جایی شیمیایی اختلاف قابل ملاحظه‌ای دارند.

۱۸- گزینه «۳» براساس مقدار J که در $^1\text{H NMR}$ مشخص می‌گردد می‌توان دو ترکیب را شناسایی کرد و تعداد کربن‌ها در هر دو ترکیب ۵ است.



۱۹- گزینه «۳» ساختار بی‌فنیل به دلیل عمود بودن حلقه‌ها می‌توان به صورت مقابل رسم کرد و بنابراین دارای محور تقارن C_2 است و دو حلقه قابل تبدیل به یکدیگر است.

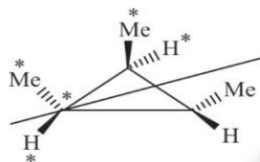


بنابراین با معادل بودن دو حلقه ترکیب دارای ۵ پیک در $^1\text{H NMR}$ و ۷ پیک در $^{13}\text{C NMR}$ است.

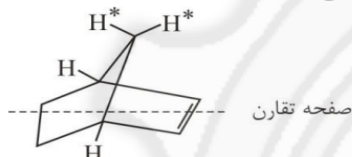
۲۰- گزینه «۲» براساس اطلاعات $^1\text{H NMR}$ ترکیب دارای CH_3 متصل، CH_2 و CH_3 متصل، CH_3 است و همچنین دارای یک گروه

CH_2 که singlet است. براساس اطلاعات $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب دو گروه CH_3 و یک گروه CH_2 و یک گروه $\text{C}=\text{O}$ (۴۷۰ ppm) دارد. براساس اطلاعات IR ترکیب دارای گروه کتونی یا استری (1791 cm^{-1}) است بنابراین براساس اطلاعات طیفی گزینه ۲ صحیح است.

۲۱- گزینه «۳» ترکیب دارای یک صفحه متقارن است بنابراین دارای ۴ پیک C NMR و ۴ پیک در $^1\text{H NMR}$ است.



۲۲- گزینه «۴» صفحه تقارن از روی دو هیدروژن عبور می کند و دو هیدروژن را به هم تبدیل نمی کند بنابراین دیاسترئوتوپیک است و هر هیدروژن با هیدروژن مجاور به صورت d و با دو هیدروژن پای پل که با هم معادل هستند به صورت t شکافته می شود.

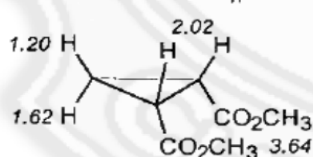


۲۳- گزینه «۲» جابه جایی شیمیایی کربن:

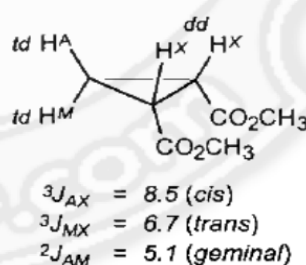
آلیفاتیک > کربن متصل به هالوژن و اکسیژن و نیتروژن > آلکن و آروماتیک > استروآمید و اسید > آلدئید کتون

۲۴- گزینه «۲» سیستم اسپینی ۱و۲- سیس سیکلوپروپان های استخلاف شده به صورت AMX_2 می باشد. پروتون های X_2 یک دوتایی دوتایی (doublet of doublet) با ثابت کوپلاژ $^3J_{\text{AX}}$ (۸/۵ Hz) تشکیل می دهند و کوپلاژ ترانس $^3J_{\text{MX}}$ (۶/۷ Hz) . سیگنال های پروتون های H^{M} و H^{A} همچنین یک کوپلاژ ژمینال $^2J_{\text{AM}}$ (۵/۱ Hz) و شکافتگی سه تایی دوتایی (triplet of doublet) نشان می دهند. در ایزومر ترانس، یک سیستم چهار اسپینی به صورت $\text{AA}'\text{BB}'$ یا $\text{AA}'\text{XX}'$ باید مشاهده شود.

^1H chemical shifts δ_{H}



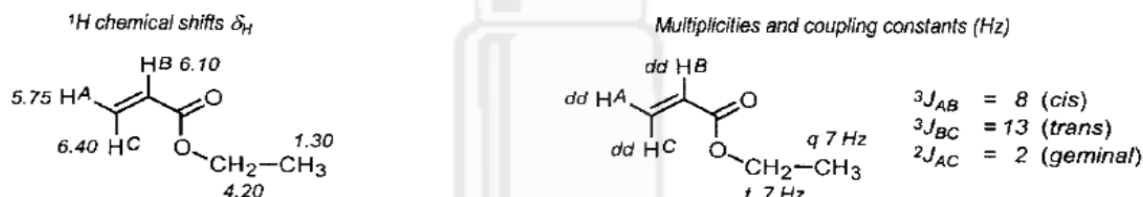
Multiplicities and coupling constants (Hz)





۲۵- گزینه «۴» فرمول تجربی نشان می دهد که دو درجه غیر اشباع شدگی در این مولکول وجود دارد. طیف پروتون یک سیستم

چندتایی که انتگراسیون آن نشاندهنده هشت پروتون با نسبت ۳ : ۲ : ۳ است. سه تایی موجود در ۱/۳ ppm و چهارتایی موجود در ۴/۲ ppm با ثابت کوپلاژ ۷ Hz متعلق به یک سیستم A_2X_2 یعنی یک گروه اتیل متصل به اکسیژن می باشد ($-OCH_2CH_2-$). به پروتون آلکنی بین ۵/۷ و ۶/۶ ppm با کوپلاژهای ژمینال، سیس و ترانس (۲ و ۸ و ۱۳ Hz) نشان دهنده یک سیستم اسپینی ABC متعلق به گروه وینیلی ($-CH=CH_2$) می باشد. اگر این دو بخش با یکدیگر ترکیب شود ($C_7H_8O = -CH=CH_2 + -OCH_2CH_2-$) و با فرمول تجربی مقایسه شود، کربن و اکسیژن به صورت یک گروه کربونیل بدست می آید تا دو درجه اشباع شدگی این فرمول تکمیل شود.

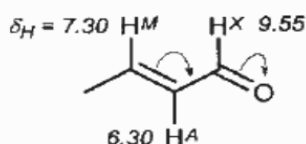


توجه داشته باشید که به علت roof effect سیستم های BC و AB، شدت های دوتایی دوتایی پروتون B در طیف تغییر می کند.

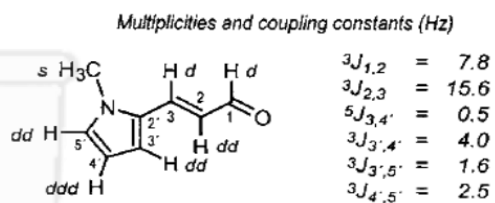
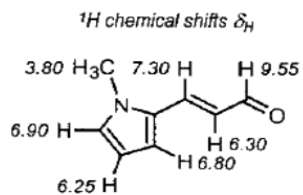
۲۶- گزینه «۲» سه درجه غیر اشباع شدگی در فرمول تجربی داده شده، مشخص است. سیگنال موجود در ۳/۰۵ ppm نشاندهنده یک گروه اتیل با پروتون انتهایی H_A می باشد. یک سیستم اسپینی M_X در محدوده آلکنی یعنی $M = 4/5$ ppm و $X = 6/30$ ppm ثابت کوپلاژ $^3J_{MX} = 8$ Hz، نشاندهنده یک واحد اتنی ($-CH=CH-$) با کانفیگوراسیون سیس برای پروتون ها می باشد. یکتایی پرشدت در ۳/۸ ppm متعلق به یک گروه متوکسی می باشد که موجب ناپوشیدگی پروتون H_X شده است و در عین حال بعلاوه اثر رزونانسی موجب پوشیدگی پروتون H_M می شود. وجود اتصال بین گروه های اتیل و اتیل و اتیل در کوپلاژهای دوربرد $^3J_{AM} = 3$ Hz و $^5J_{AX} = 1$ Hz قابل تشخیص است.



۲۷- گزینه «۳» فرمول تجربی نشاندهنده وجود ۴ درجه غیر اشباع شدگی می باشد. در طیف داده شده، یک سیگنال دوتایی در ۹/۵۵ ppm مشاهده می شود که مربوط به هیدروژن آلدهیدی می باشد. از آنجاییکه فقط یک اتم اکسیژن در فرمول موجود است، بنابراین سیگنال متیل در ۳/۸۰ ppm مربوط به گروه متوکسی نمی باشد بلکه متعلق به یک گروه N-متیل است. ثابت کوپلاژ دوتایی آلدهیدی (۷/۸ Hz) در سیگنال دوتایی دوتایی در ۶/۳ ppm تکرار شده است. شکافتگی بزرگتر آن یعنی ۱۵/۶ Hz نیز در دوتایی موجود در ۷/۳ ppm مشاهده می شود و نشاندهنده یک پیوند دوگانه $C=C$ با کانفیگوراسیون ترانس می باشد. کوپلاژ ۷/۸ Hz در سیگنال های ۹/۵۵ ppm و ۶/۳ ppm نشاندهنده ساختار (E)-پروپانال می باشد. جابجایی شیمیایی بزرگ در ۹/۵۵ ppm، انعکاسی از اثر رزونانسی گروه کربونیل مزدوج با پیوند دوگانه است.



جدای از گروه N-متیل، سه درجه غیر اشباع شدگی و سه چندگانگی در دامنه مربوط به حلقه های هتروآروماتیک پراکترون یعنی ۶/۹ ppm و ۶/۲ وجود دارد در نتیجه می توانیم N-متیل پیرول را گزینه مناسبی برای این بخش در نظر بگیریم. از آنجاییکه در چندگانگی موجود در ۶/۲۵ و ۶/۸۰ ppm، یک ثابت کوپلاژ ۴ Hz برای پروتون های پیرول در موقعیت ۳ و ۴ مناسب است، حلقه پیرولی در موقعیت ۲ دارای استخلاف می باشد.



۲۸- گزینه «۲»

۲۹- گزینه «۱»

۳۰- گزینه «۳»

۳۱- گزینه «۴»

۳۲- گزینه «۴»

۳۳- گزینه «۱»

۳۴- گزینه «۱»