

طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای یک بعدی و دوبعدی

تالیف

دکتر عباس شفیعی



انتشارات دانشگاه تهران

شماره ۳۰۷۶

شماره مسلسل ۶۴۶۸

شفیعی، عباس، ۱۳۱۶ - طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای یک بعدی و دوبعدی / تألیف عباس شفیی. - تهران: دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات، ۱۳۸۹. ۳۸۰ ص: مصور، جدول، نمودار. (انتشارات دانشگاه تهران: ۳۰۷۶). ISBN 978-964-03-6061-3		
فهرستویسی براساس اطلاعات فیا. کتابنامه. واژه‌نامه. طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای، دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات. ۱۳۸۹ ۵۴۳/۶۶ QD ۹۶ / ش ۷ ط ۹ شماره کتابشناسی ملی ۱۹۶۲۶۵۴		

عنوان: طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای یک‌بعدی و دوبعدی

تألیف: دکتر عباس شفیی

ویراستار: شهناز ترکان

نوبت چاپ: اول

تاریخ انتشار: ۱۳۸۹

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

چاپ و صحافی: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

ISBN 978-964-03-6061-3

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۰۳-۶۰۶۱-۳

«مسئولیت صحت مطالب کتاب با مؤلف است»

«کلیه حقوق برای ناشر محفوظ است»

بها: ۵۸۰۰۰ ریال

خیابان کارگر شمالی - خیابان شهید فرش مقدم - مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

پست الکترونیک: press@ut.ac.ir - سایت: www.press.ut.ac.ir

پخش و فروش: تلفکس ۸۸۰۱۲۰۷۸

فهرست

موضوع.....	صفحه
پیشگفتار.....	س
فصل اول: طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای..... ۱	
۱-۱ خواص مغناطیسی هسته‌ای.....	۱
۲-۱ نظریه تشدید مغناطیسی هسته‌ای.....	۵
۱-۲-۱ اشباع شده گی.....	۶
۲-۲-۱ فرایند آسایش.....	۷
۳-۱ طیف سنجی موج پیوسته.....	۹
۱-۳-۱ مکانیسم جذب.....	۹
۴-۱ طیف سنجی تبدیل فوری ضربانی.....	۱۰
۱-۴-۱ انتقال فوری.....	۱۱
۲-۴-۱ مزایای تشدید مغناطیسی هسته‌ای انتقال فوری.....	۱۲
فصل دوم : جابجائی شیمیائی..... ۱۳	
۱-۲ اندازه گیری جابجائی شیمیائی.....	۱۴
۲-۲ معادل بودن شیمیائی.....	۱۷
۳-۲ عواملی که در جابجائی شیمیائی موثرند.....	۱۹
۱-۳-۲ الکترونگاتیویته.....	۱۹
۲-۳-۲ اثر هیبریداسیون.....	۲۲
۳-۳-۲ اثر ناپوشیدگی وان در والس.....	۲۳

ح طیف‌سنجی مغناطیسی

۲۳	۴-۳-۲ اثرات آنیزوتراپی
۲۴	۱-۴-۳-۲ الکن‌ها
۲۸	۲-۴-۳-۲ اجسام عطری
۳۲	۳-۴-۳-۲ الکن‌ها
۳۶	۴-۴-۳-۲ سیکلو الکان‌ها
۳۷	۵-۴-۳-۲ اثر آنیزوتروپی در حلقه سیکلو پروپان
۳۷	۴-۲ انتگرال گیری

فصل سوم: ارقام مربوط به جابجائی شیمیائی پروتون..... ۳۹

۳۹	۱-۳ الکان‌ها
۴۲	۲-۳ سیکلو الکان‌ها
۴۳	۳-۳ الکن‌ها
۴۵	۴-۳ مشتقات بنزن
۴۶	۵-۳ الکل، تیول، آمین (NH, SH, OH)
۴۷	۶-۳ اثر محدودیت در چرخش
۴۹	۷-۳ حلالهائی که در NMR مورد استفاده قرار میگیرد
۴۹	۱-۷-۳ انتخاب حلال
۵۰	۲-۷-۳ تغییر محل در اثر حلال - اثرات غلظت و حرارت
۵۱	۳-۷-۳ پیوند هیدروژنی بین ملکولی

فصل چهارم: اثرات متقابل اسپین ها یا مزدوج شدن اسپین ها..... ۵۳

۵۳	۱-۴ شاخه دار شدن نوار جذبی
۵۵	۱-۱-۴ ثابت اثر اسپین ها
۵۸	۲-۱-۴ سیستم های مزدوج شونده بغرنج تر

فهرست خ

فصل پنجم: طیف‌هایی که درجه اول نیستند ۶۳

۱-۵ تبادل شیمیایی ۷۰

۲-۵ عواملی که در ثابت اثر اسپین‌ها (J) موثرند ۷۲

۱-۲-۵ نکات عمومی ۷۲

۲-۲-۵ ثابت اثر اسپین پروتون‌هایی که بر روی یک کربن هستند ۷۳

۳-۲-۵ ثابت اثر اسپین در پروتون‌های مجاور ۷۴

۴-۲-۵ ثابت اثر اسپین در سیستم الیلک ۷۴

۵-۲-۵ مزدوج شدن W و Zig-Zag ۷۵

۶-۲-۵ عوامل موثر بر ثابت اثر اسپین‌های پروتون مجاور ۷۷

۳-۵ مزدوج شدن پروتون‌هایی که بر روی یک کربن قرار دارند ۸۷

۱-۳-۵ عواملی که بر روی J_{gem} موثرند ۸۸

۴-۵ مزدوج شدن اتم‌های غیر مشابه ۹۱

۱-۴-۵ مزدوج شدن با فلونور ۹۱

۲-۴-۵ مزدوج شدن با دوتریوم ۹۲

۳-۴-۵ مزدوج شدن با ازت ۹۳

۵-۵ تبادل با دوتریوم ۹۳

۶-۵ رابطه بین طیف و ساختمان ملکول ۹۴

۱-۶-۵ معادل و قرینه بودن و کایرالیت ۹۴

۲-۶-۵ هموتوپیک، آنانتیوتوپیک و دیاستروتوپیک ۹۷

۷-۵ سیستم‌های عطری ۹۹

۸-۵ سیستم وینیل والیل ۱۰۰

فصل ششم: ساده کردن طیف‌های بغرنج ۱۰۳

۱-۶ قوی کردن میدان مغناطیسی ۱۰۳

۲-۶ مزدوج زدائی به روش تشدید دوگانه ۱۰۴

د طیف‌سنجی مغناطیسی

- ۳-۶ معرف هائی که برای تغییر جابجائی شیمیائی به کار می‌روند ۱۰۶
- ۴-۶ کامپیوتر برای متوسط کردن انتقال ها (C. A. T.) ۱۰۸
- ۵-۶ روشهای تشدید دوگانه ۱۰۹
- ۱-۵-۶ قلقلک اسپین ۱۰۹
- ۲-۵-۶ تشدید دوتائی بین هسته‌ای ۱۱۴
- ۶-۶ اثر هسته‌ای اورهازر ۱۲۰
- ۷-۶ تشدید مغناطیسی هسته‌ای در دماهای مختلف ۱۲۶

فصل هفتم: تشدید مغناطیسی هسته‌ای کربن -۱۳ ۱۲۹

- ۱-۷ مقدمه ۱۲۹
- ۲-۷ قدرت تفکیک ۱۳۰
- ۳-۷ مزدوج شدن ۱۳۱
- ۴-۷ مزدوج زدائی پروتون ۱۳۱
- ۱-۴-۷ فزونی شدت جذب در اثر NOE ۱۳۱
- ۵-۷ انتگرال خطوط کربن -۱۳ ۱۳۲
- ۶-۷ روشهای متداول در ثبت طیف کربن -۱۳ ۱۳۲
- ۷-۷ موارد استعمال تشدید مغناطیسی هسته‌ای کربن -۱۳ ۱۳۴
- ۸-۷ الکان‌ها ۱۳۶
- ۹-۷ مشتقات الکان‌ها ۱۴۱
- ۱۰-۷ سیکلو الکانها و هتروسیکل‌ها ۱۴۳
- ۱۱-۷ الکن‌ها و مشتقات آنها ۱۴۶
- ۱-۱۱-۷ الکن‌های یک استخلافی ۱۴۷
- ۱۲-۷ الکین‌ها ۱۵۱
- ۷- ترکیبات عطری -۱۳ ۱۵۳
- ۱۴-۷ هتروسیکل‌های عطری - پنج ضلعی ۱۵۶
- ۱-۱۴-۷ هتروسیکل‌های عطری شش ضلعی ۱۵۸

فهرست ذ

۱۵۹	۲-۱۴-۷ متروسیکل های عطری چند حلقه ای
۱۶۱	۱۵-۷ اترها ، استال ها و اپوکسیدها
۱۶۲	۱۶-۷ آمین ها
۱۶۵	۱۷-۷ تیولها ، سولفیدها و دی سولفیدها
۱۶۵	۱۸-۷ گروه کربونیل
۱۶۷	۱۹-۷ مزدوج شدن کربن -۱۳
۱۶۷	۱-۱۹-۷ مزدوج شدن ^{13}C - ^{13}C
۱۶۷	۲-۱۹-۷ مزدوج شدن ^1H - ^{13}C
۱۶۸	۲۰-۷ روشهای تعیین ^{13}C
۱۶۸	۱-۲۰-۷ روش INEPT و روش DEPT
۱۷۳	۲-۲۰-۷ آزمون پروتون اتصال یافته (APT)

فصل هشتم : طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای دو بعدی ۱۷۹

۱۷۹	۱-۸ مقدمه
۱۸۰	۲-۸ نظریه
۱۸۶	۳-۸ طیف سنجی همبسته COSY
۱۹۷	۴-۸ طیف سنجی دو بعدی ارتباط هسته های نامشابه
۱۹۷	۱-۴-۸ تفسیر طیف HETCOR
۲۰۱	۲-۴-۸ آزمون ارتباطی چند کوانتایی هسته های نامشابه HMQC
۲۰۵	۳-۴-۸ طیف سنجی دو بعدی ارتباط چند پیوندی اتم های نامشابه (HMBC)
۲۱۹	۴-۴-۸ آزمون انتخابی TOCSY
۲۲۵	۵-۴-۸ آزمون ارتباط ^{13}C - ^{13}C
۲۲۶	۶-۴-۸ آزمون یک بعدی INADEQUATE
۲۲۸	۷-۴-۸ آزمون دو بعدی INADEQUATE
۲۳۱	۸-۴-۸ آزمون دو بعدی NOESY

ر طیف‌سنجی مغناطیسی

فصل نهم: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای دینامیک ۲۳۵

۱-۹ مقدمه ۲۳۵

۲-۹ محاسبات کمی ۲۴۰

۱-۲-۹ تجزیه و تحلیل شکل - نوار ۲۴۰

۲-۲-۹ دمای هم آمیزی نوارهای جذبی (T_c) و ثابت سرعت مربوطه (k_c) ۲۴۲

۳-۲-۹ انرژی فعالسازی ۲۴۴

۱-۳-۲-۹ انرژی فعالسازی آرینوس (E_A) ۲۴۴

۲-۳-۲-۹ انرژی آزاد فعالیت ($\Delta G^\ddagger$) ۲۴۵

۳-۳-۲-۹ تخمین حدود اشتباه ۲۴۷

۴-۲-۹ ثابت های سرعت برای واکنش هایی با مراحل بینابینی ۲۴۷

۵-۲-۹ مقیاس زمانی NMR چه حد است؟ ۲۴۹

۳-۹ موارد استعمال ۲۴۹

۱-۳-۹ چرخش حول پیوندهای یگانه CC ۲۵۰

۲-۱-۳-۹ پیوند های $C(SP^3)-C(SP^2)$ ۲۵۰

۳-۱-۳-۹ پیوندهای $C(SP^2)-C(SP^2)$ ۲۵۱

۲-۳-۹ چرخش حول پیوند دو گانه جزئی ۲۵۲

۳-۳-۹ وارونگی در اتم های نیتروژن و فسفر ۲۵۵

۴-۳-۹ وارونگی حلقه ۲۵۷

۵-۳-۹ نوتومری کتو - انول ۲۶۰

۶-۳-۹ تبادل پروتون بین ملکولی ۲۶۲

فصل دهم: مسائل مربوط به رزونانس مغناطیسی هسته ای پروتون ۲۶۵

۱-۱۰ مقدمه ۲۶۵

حل مسائل مربوط به طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای پروتون ۲۶۶

فهرست ز

فصل یازدهم: مسائل مربوط به طیف کربن- ^{13}C رزونانس مغناطیسی.....

هسته‌ای ($^{13}\text{C-NMR}$)..... ۲۹۹

۱-۱۱ مقدمه..... ۲۹۹

حل مسائل مربوط به طیف کربن- ^{13}C رزونانس مغناطیسی هسته‌ای..... ۳۰۰

($^{13}\text{C-NMR}$)..... ۳۰۰

فصل دوازدهم: مسائل مربوط به طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای.....

پروتون ، کربن همراه با طیف‌های دیگر..... ۳۲۵

۱-۱۲ مقدمه..... ۳۲۵

حل مسائل مربوط به طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای..... ۳۲۷

پروتون ، کربن همراه با طیف‌های دیگر

فهرست منابع..... ۳۶۱

فهرست الفبایی..... ۳۶۵

فهرست اجسام..... ۳۶۹

پیشگفتار

پس از انتشار کتاب کروماتوگرافی و طیف‌سنجی در سال ۱۳۷۳ و استقبال دانشجویان و محققان ارجمند شیمی و داروسازی از این کتاب با توجه به پیشرفت‌های زیادی که در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای در دو دهه اخیر اتفاق افتاده است بر آن شدم که کتاب جدیدی در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای با استفاده از منابع جدید علمی و نیز تحقیقات مؤلف بنویسم. در تدوین کتاب تلاش شد که از آموخته‌های مؤلف در تدریس این درس نیز استفاده شود تا مطالب نوشتاری مفید واقع شود. برخی از مؤلفان و مدرسان در تدوین کتاب و تدریس این درس به جنبه‌های فیزیکی موضوع و توضیح معادلات پیچیده می‌پردازند، در حالی که منظور از تدوین کتاب و تدریس چگونگی استفاده از رزونانس مغناطیس هسته‌ای، تعیین ساختمان مواد مختلف است. در این کتاب تلاش شده است که به جنبه‌های فیزیکی کمتر پرداخته و بیشتر به کاربرد آن توجه شود.

هفت فصل اولیه به طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای یک بعدی می‌پردازد و بیشتر مطالب از فصل هشتم کتاب کروماتوگرافی و طیف‌سنجی نویسنده برداشت و تلاش شده است که اطلاعات جدید مانند NOSY و APT به آن اضافه شود.

فصل هشتم به طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته دوی بعدی اختصاص داده شده و در آن افزون بر تئوری به توضیح مطالب نکات مهمی چون COSY, HETCOR, HMQC, HSQC, INADEQUATE, TOCSY, HMBC پرداخته است.

فصل نهم به طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای دینامیک اختصاص دارد. فصل دهم تا دوازدهم به مسایلی در مورد طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون (فصل دهم) طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای کربن -۱۳ (فصل یازدهم) و طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون، کربن همراه با طیف‌های دیگر (فصل دوازدهم) می‌پردازد. افزون بر این، حل مسایل، روش تفسیر و استفاده از طیف‌های مذکور تمرین می‌شود.

پیشگفتار ش

این کتاب برای دانشجویان رشته‌های شیمی، بیوشیمی، داروسازی و همچنین پژوهشگرانی که در این زمینه فعالیت دارند، بالارزش است.

امیدوارم حاصل تلاش اینجانب در تألیف این کتاب مورد استفاده دانشجویان عزیز و محققان قرار گیرد. کتاب پیش رو خالی از اشکال نیست و امیدوارم مانند همیشه از راهنمایی خوانندگان و صاحب‌نظران بهره‌مند شوم و در چاپ‌های بعد کتاب را اصلاح کنم.

از همه کسانی که در تدوین کتاب سهیم بوده‌اند، به‌ویژه جناب آقای دکتر محسن امینی به دلیل بازخوانی و تصحیح و سرکار خانم منظر عباسی برای تایپ متن، همچنین کارکنان مؤسسه انتشارات دانشگاه صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم.

دکتر عباس شفیعی

دانشکده داروسازی - دانشگاه علوم پزشکی تهران