

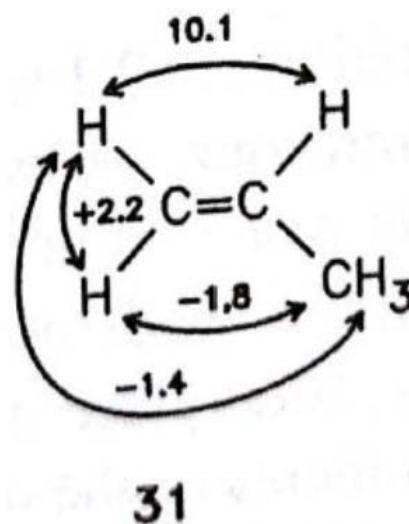
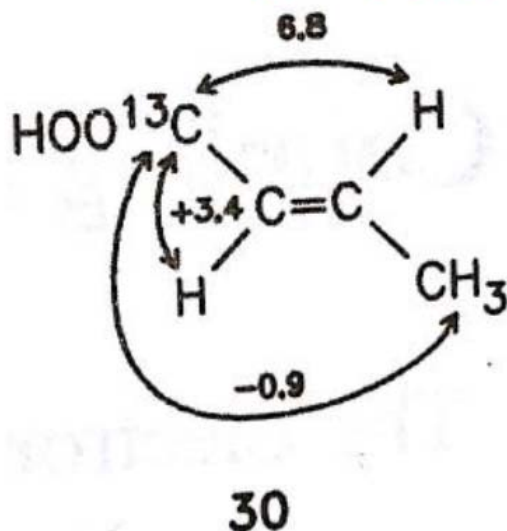
C,C Coupling Constants and Chemical Structures

احتمال آنکه دو اتم ^{13}C در یک مولکول قرار داشته باشند حدود 10^{-4} است
برای اندازه گیری مقادیر ثابت جفت شدن کربن-کربن به مقادیر زیاد نمونه
و زمان طولانی جمع آوری داده نیاز است
می توان از ترکیبات نشان دار شده با کربن- 13 استفاده کرد

Table 3-17.
C,C coupling constants in ethane,
ethylene and acetylene.

Compound	$^1J(\text{C,C})$ [Hz]
Ethane	34.6
Ethylene	67.6
Acetylene	171.5

Correlations between C,H and H,H Coupling Constants



$${}^3J(\text{C,H}) \approx 0.6 {}^3J(\text{H,H})$$

- مقایسه ها تنها برای مولکولهایی با ساختار مشابه معتبر هستند
- یک اتم هیدروژن مولکول مورد مقایسه با گروه کربونیل یا متیل جایگزین شده است
- محاسبه تنها یک تخمین تقریبی برای ثابتهای جفت شدن C,H می دهد

مقایسه جفت شدنهای C,H و H,H از طریق دو پیوند به
ارتباط کلی ساده مشابه با 3J منتهی نمی شود

برای آلکنها نسبت ${}^2J(\text{C,H}) : {}^2J(\text{H,H})$ کمتر از $1/5$ است
برای آلکنها این نسبت بین $1/5$ تا 4 متغیر است
برای ترکیبات کربونیل این نسبت بین $1/5$ و $1/0$ است

Coupling Mechanisms

1- The Electron-Nuclear Interaction

ارائه تصویر فیزیکی ساده برای توصیف

Indirect Spin-Spin Coupling

مدل برداری ساده شده

Dirac

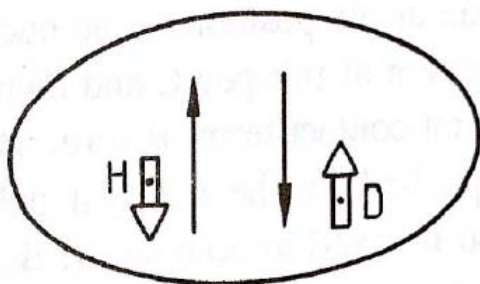


Figure 3-4. Indirect spin-spin coupling in the HD molecule, transmitted through the bonding electrons. The sketch shows the energetically preferred configuration of the nuclear and electron spins.

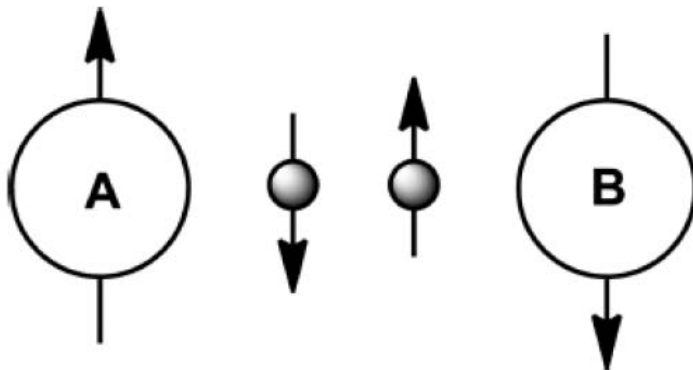
در مولکول HD

(نسبت ژيرومگنتیک برای هر دو هسته مثبت است)

حالتی از نظر انرژی ارجحیت دارد که در آن ممان مغناطیسی هسته (مثلاً هیدروژن) و ممان مغناطیسی نزدیکترین الکترون پیوندی ضد موازی باشد

به این ترتیب هر هسته

به جهت یابی دیگری پاسخ می دهد



Coupling of nuclei A and B via electron spin polarization.

Chem. Rev. 2014, 114, 4838–4867

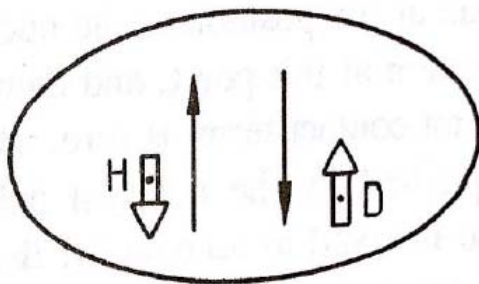


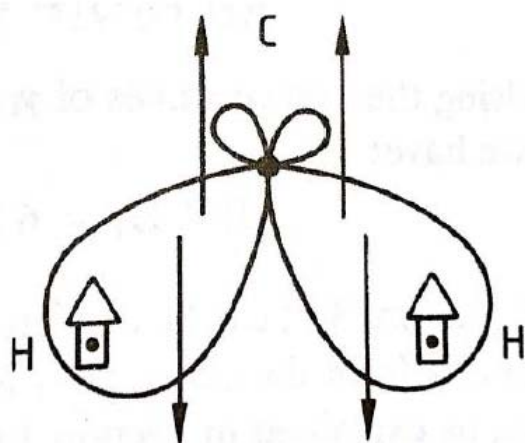
Figure 3-4. Indirect spin-spin coupling in the HD molecule, transmitted through the bonding electrons. The sketch shows the energetically preferred configuration of the nuclear and electron spins.

در این حالت ثابت جفت شدن دارای

علامت مثبت تعریف می شود

حالتی پایدار می شود که در آن

اسپینهای هسته ضد موازی هستند

 **2J**

اسپین پروتونها موازی

علامت ثابت جفت شدن منفی

Figure 3-5.

Indirect spin-spin coupling through two bonds in a CH_2 group. The sketch shows the energetically preferred configuration of the nuclear and electron spins.

با افزایش هر پیوند اضافی علامت تغییر می کند
این موضوع برای جفت شدن H,H در بسیاری از

موارد صحیح است

هر چند که استثناهایی نیز دارد

Fermi contact interaction

the magnetic interaction between
an electron and an atomic nucleus when
the electron is inside that nucleus

$$A = -\frac{8}{3}\pi \langle \mu_n \cdot \mu_e \rangle |\Psi(0)|^2 \quad (\text{c.g.i})$$

A is the energy of the interaction,

μ_n is the nuclear magnetic moment,

μ_e is the electron magnetic dipole moment,

$\Psi(0)$ is the electron wave function at the nucleus

H,D Coupling

همانند جفت شدنهای H,H به وسیله Fermi contact term تعیین می شوند

طبق تئوری ثابت جفت شدن متناسب با حاصل ضرب نسبتهای مگنتوژیوریک است

$$J(H,H) \propto \gamma_H \gamma_H$$

$$J(H,D) \propto \gamma_H \gamma_D \quad (۷-۳)$$

$$J(H,H) : J(H,D) = \gamma_H : \gamma_D \quad (۸-۳)$$

$$J(H,H) = 6.514 J(H,D) \quad (۹-۳)$$

ارتباط بین جفت شدن و طول عمر یک حالت اسپینی

اگر طول عمر حالت اسپین دارای شرط زیر باشد جفت شدن اسپین-اسپین غیر مستقیم در طیف مشاهده می شود:

$$\tau_1 > J^{-1} \quad [s]$$

معمولاً در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن این شرط برقرار می شود

در مورد هسته هایی که اسپین ۱ یا بزرگتر دارند علاوه بر ممان مغناطیسی، ممان چهار قطبی الکتریکی وجود دارد

که از طریق آسایش سریع باعث کوتاه شدن τ_1 می شوند

در نتیجه شکافتگی سیگنال ناشی از جفت شدن ناپدید می شود

NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei (Spin $> 1/2$)

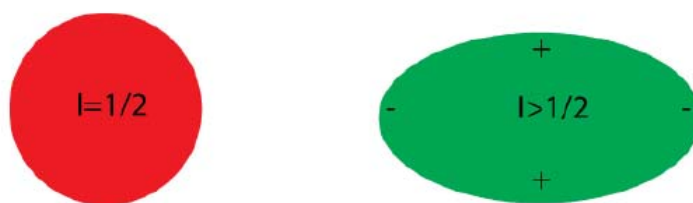
T_1 is determined by two factors:

(a) The electric quadrupole moment (Q)

A large moment can result in efficient relaxation of the nucleus by molecular motion, hence very broad lines

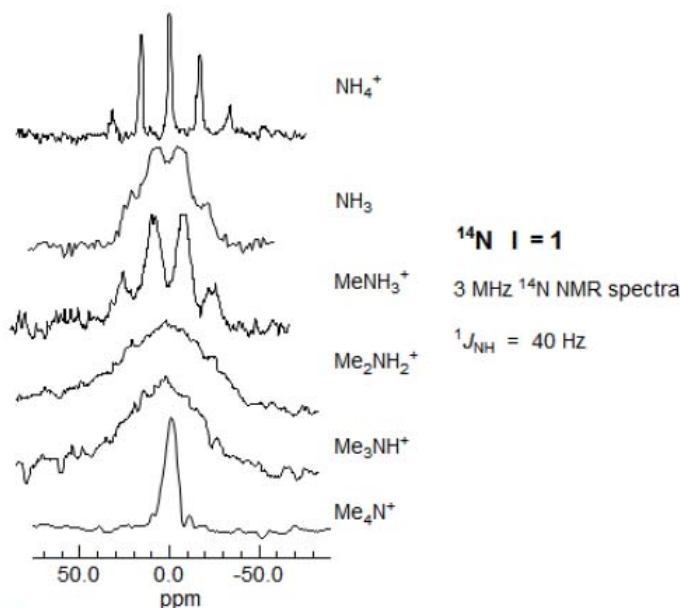
(b) The presence of electric field gradients across the nucleus.

Thus molecules with high symmetry (tetrahedral and octahedral) in which the quadrupolar nucleus in question is at the center of symmetry can give sharp lines and J -multiplets

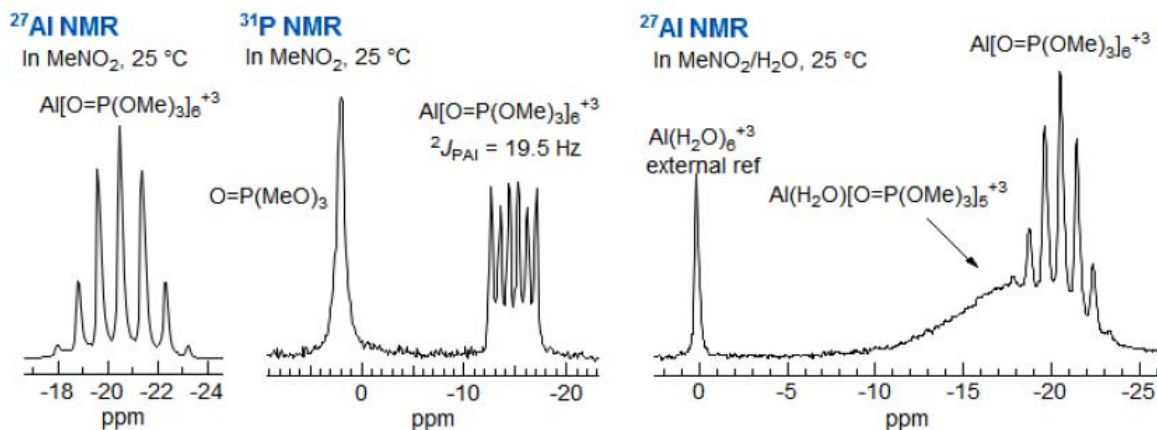


Graphical depiction of the charge distribution
between a spin $1/2$ (red) nucleus and a quadrupolar
nucleus (green)

$^{14}\text{NH}_4^+$ $T_1 > 50$ sec, line width < 0.1 Hz
 $\text{CH}_3\text{-C}^{14}\text{N}$ $T_1 = 0.022$ sec, line width > 50 Hz



3 MHz ^{14}N NMR spectra ($I = 1$, $Q = 0.016$) (Ogg, R. A.; Ray, J. D. *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 1339, from Emsley, Feeney, Sutcliffe, Vol 2. p. 1038). The ammonia sample was neat, the others were aqueous solutions. All are on the same horizontal scale, but chemical shifts are widely different.



^{27}Al ($I = 5/2$, $Q = 0.15 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-1}$, 22.63 MHz)
 and

^{31}P (24.288 MHz)

NMR spectra of a solution $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ containing excess trimethyl phosphate in nitromethane (left two spectra) and aqueous nitromethane (right spectrum) (from J.-J. Delpuech et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3373).