

కేంద్రక అయస్కాంత అనునోద వర్ణపట శాస్త్రం

విభాగం-2

డా. టి. వర ప్రసాద్.

రసాయన శాస్త్ర విభాగాధిపతి.

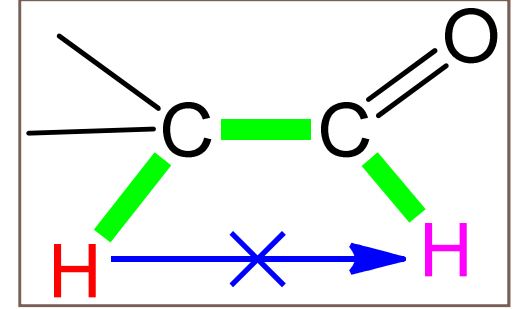
రసాయన శాస్త్ర అధ్యాపకులు.

పి. ఆర్. ప్రభుత్వ కళాశాల (స్వయంప్రతిపత్తి) , కాకినాడ.

స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ: (Spin-Spin Coupling)

- ఒక కార్బన్ పరమాణువు పైగల ప్రోటాన్ భ్రమణం (spin) కు, అదే కార్బన్ పరమాణువు లేదా ప్రక్క కార్బన్ పరమాణువుల పై గల ప్రోటానుల భ్రమణాలతో యుగలీకరణ చెందుటను స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ (spin-spin coupling) అంటారు.

- స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ బంధాల ద్వారా జరుగుతుందేగాని ప్రోటానుల మధ్యగల ప్రదేశం ద్వారా జరగదు.



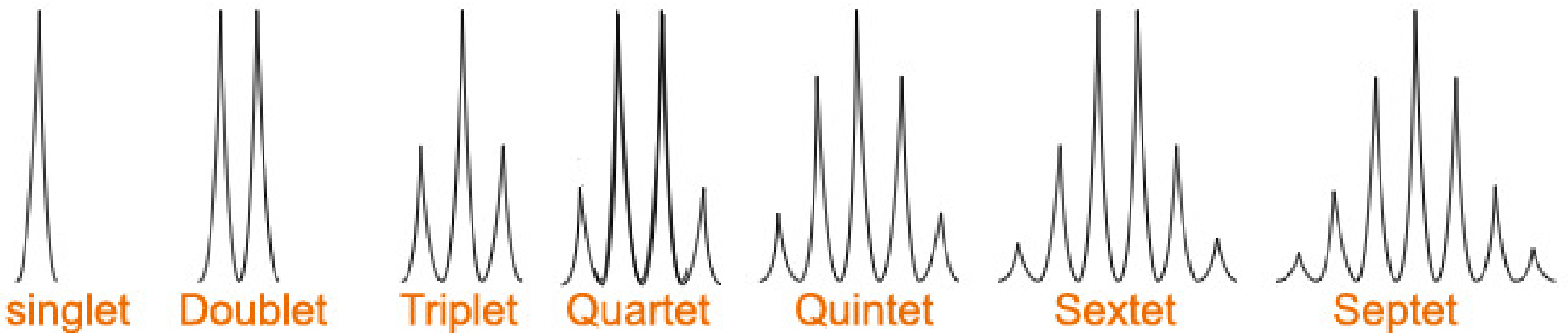
- స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ గరిష్టంగా మూడు బంధాల ద్వారా జరుగును.
- యుగలీకరణ అసమతుల్య ప్రోటానుల మధ్యన మాత్రమే జరుగునే కానీ సమతుల్య ప్రోటానుల మధ్య జరగదు.

స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ: (Spin-Spin Coupling)

- సాధారణంగా O-H, N-H బంధాల ద్వారా యుగలీకరణ జరగదు.
- కర్బన సమ్మేళనంలో ^1H , ^{12}C పరమాణువులతో పాటు ఇతర పరమాణువులు ఉంటాయి.
- ^{12}C కేంద్రకం భ్రమణం చెందదు అందువలన ^{12}C కేంద్రకాలు యుగలీకరణలో పాల్గొనవు.
- స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ వలన NMR వర్ణ పటంలోని ఒకో సంకేతము కొన్ని అంతర శిఖరాలుగా విభజన చెందును.
- అంతర శిఖరాలుగా విభజన చెందినప్పటికీ సంకేతం మొత్తం వైశాల్యంలో మార్పు రాదు.

సంకేతాల విభజన (n+1) Rule

- ఒక ప్రోటాన్ భ్రమణం దానికి సమీపంలోగల మరియు దానికి అసమతుల్యమైన **n** సమతుల్య ప్రోటానుల భ్రమణాలతో యుగలీకరణ చెందినచో ఆ ప్రోటాన్ NMR సంకేతం **(n+1)** అంతర శిఖరాలుగా విడిపోవును.
- శిఖరాల సంఖ్యను బట్టి సంకేతంను క్రింది విధంగా పిలుస్తారు.



Multiplicity $n+1$
భాషాకృత

H_a
సంకేతం

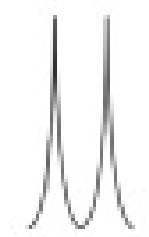
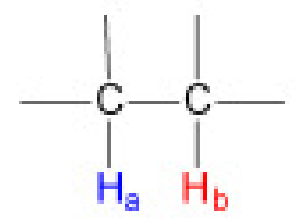
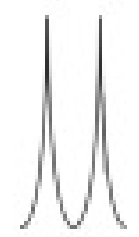
H_b
సంకేతం

$n+1$

Multiplicity
భాషాకృత

Doublet

$1+1=2$

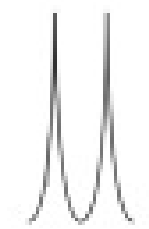
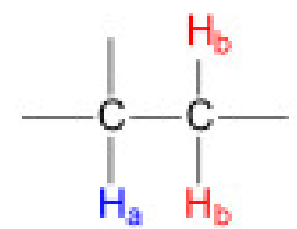
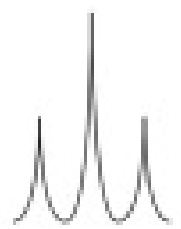


$1+1=2$

Doublet

Triplet

$2+1=3$

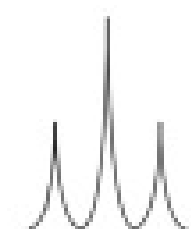
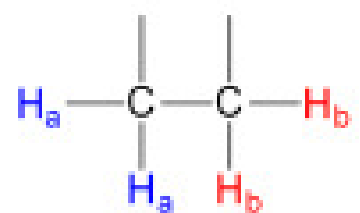
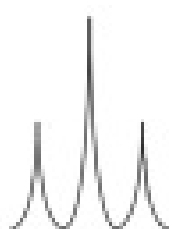


$1+1=2$

Doublet

Triplet

$2+1=3$

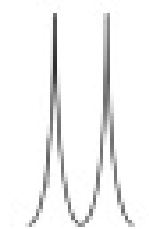
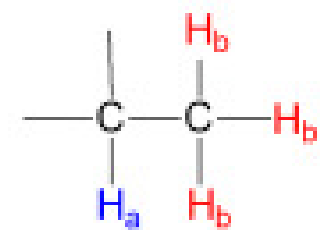
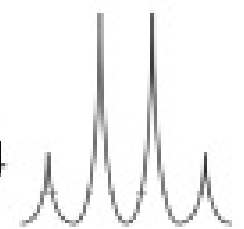


$2+1=3$

Triplet

Quartet

$3+1=4$



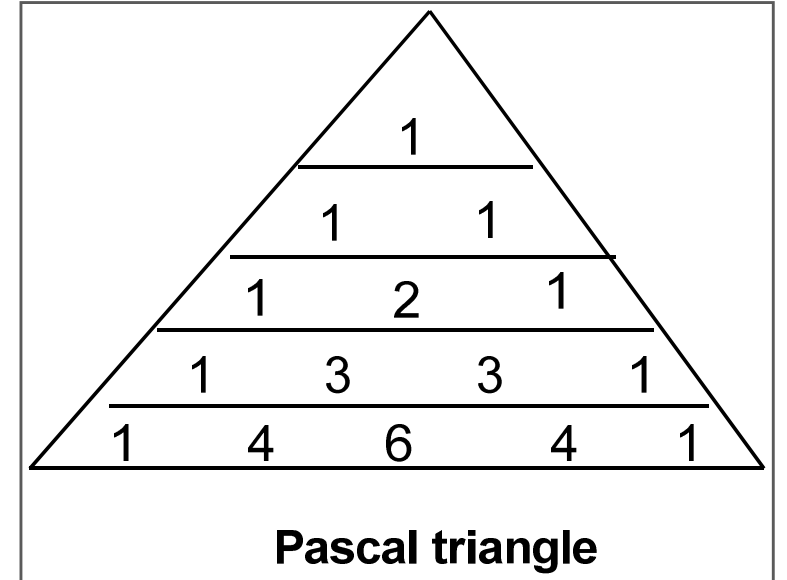
$1+1=2$

Doublet

సంకేతాల విభజన: శిఖరాల ఎత్తులు

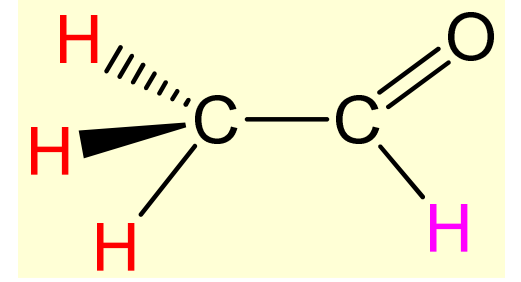
- ఒక ప్రోటాన్ దానికి అసమతుల్యమైన n సమతుల్య ప్రోటానుల భ్రమణాలతో యుగలీకరణ చెందితే ఆ ప్రోటాన్ సంకేతంలోని శిఖరాల ఎత్తులు $(1+x)^n$ యొక్క ద్వీపద విస్తరణలోని గుణకాల నిష్పత్తిలో ఉండును.
- సంకేతంలోని శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తిని పాస్కల్ త్రిభుజం నుండి కూడా పొందవచ్చును.

సంకేతంలోని శిఖరాల సంఖ్య	సంకేతం/బాహు శ్యత పేరు	అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి
1	Singlet	1
2	Doublet	1 : 1
3	Triplet	1 : 2 : 1
4	Quartet	1 : 3 : 3 : 1
5	Quintet	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	Sextet	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1

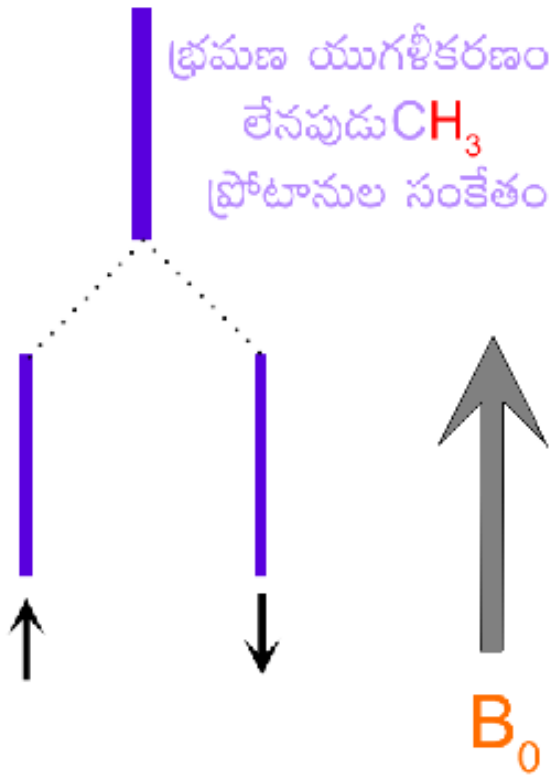
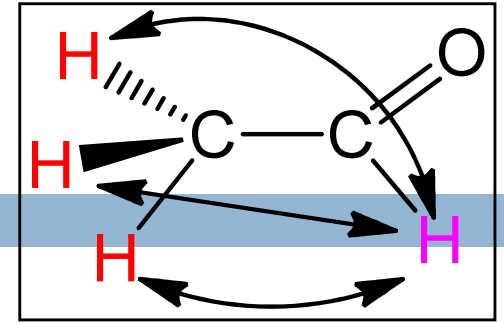


ఎసిటాల్డిహైడ్ (CH_3CHO)లో సంకేతాల విభజన

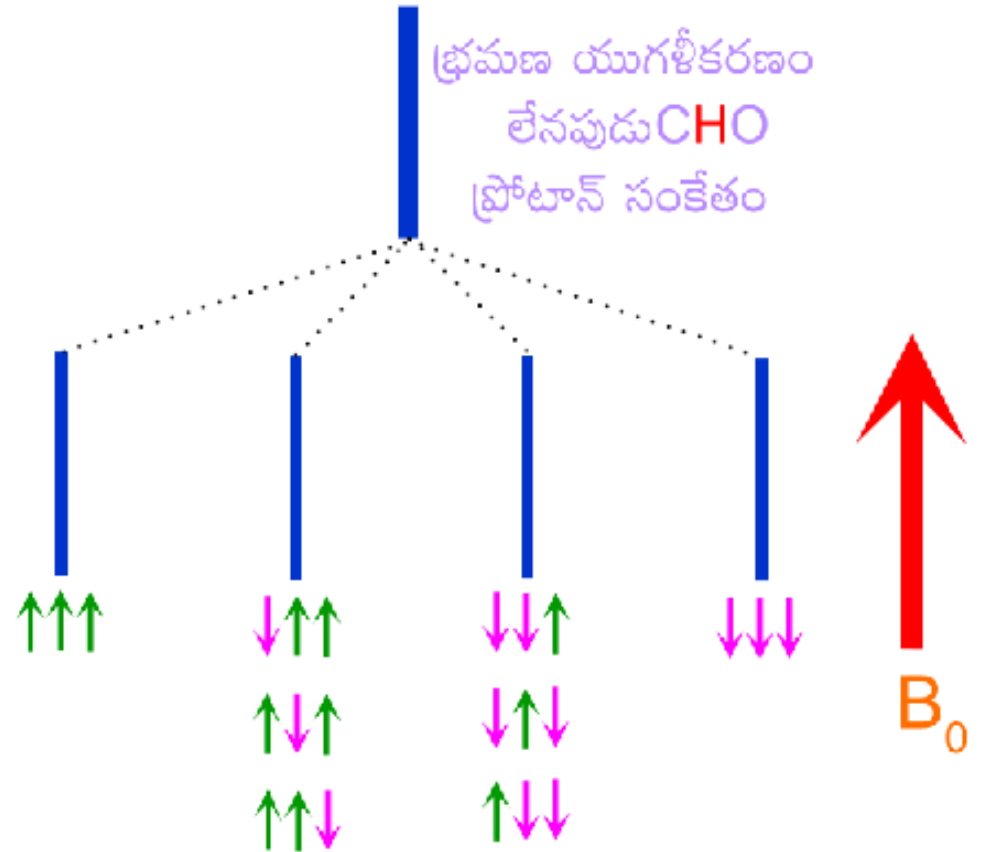
- CH_3 గ్రూప్ లో మూడు సమతుల్య ప్రోటానులు గలవు
 - ఈ ప్రోటానులకు CHO గ్రూప్ ప్రోటాన్ అసమతుల్యమైనది
 - CH_3 గ్రూప్ లోని ప్రోటాన్ల భ్రమణం, CHO గ్రూప్ లోని ప్రోటాన్ భ్రమణముతో యుగలీకరణం చెందును. ఫలితంగా
 - (i) CH_3 గ్రూప్ లోని ప్రోటాన్ల సంకేతం $(1+1) = 2$ శిఖరాలుగాను,
 - (ii) CHO గ్రూప్ ప్రోటాన్ సంకేతం $(3+1) = 4$ శిఖరాలుగాను విడిపోవును
- => ఈ యుగలీకరణ పటం తర్వాత పేజీలో ఇవ్వబడినది



CH₃CHO లో భ్రమణ యుగళీకరణ



CHO ప్రోటాన్ తో భ్రమణ యుగళీకరణ వలన
CH₃ ప్రోటానుల సంకేతం డబ్లెట్ గా విభజన

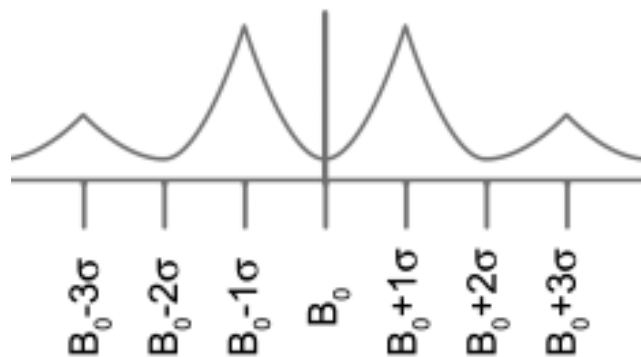


CH₃ ప్రోటానులతో భ్రమణ యుగళీకరణ వలన
CHO ప్రోటాన్ సంకేతం క్వార్టెట్ గా విభజన

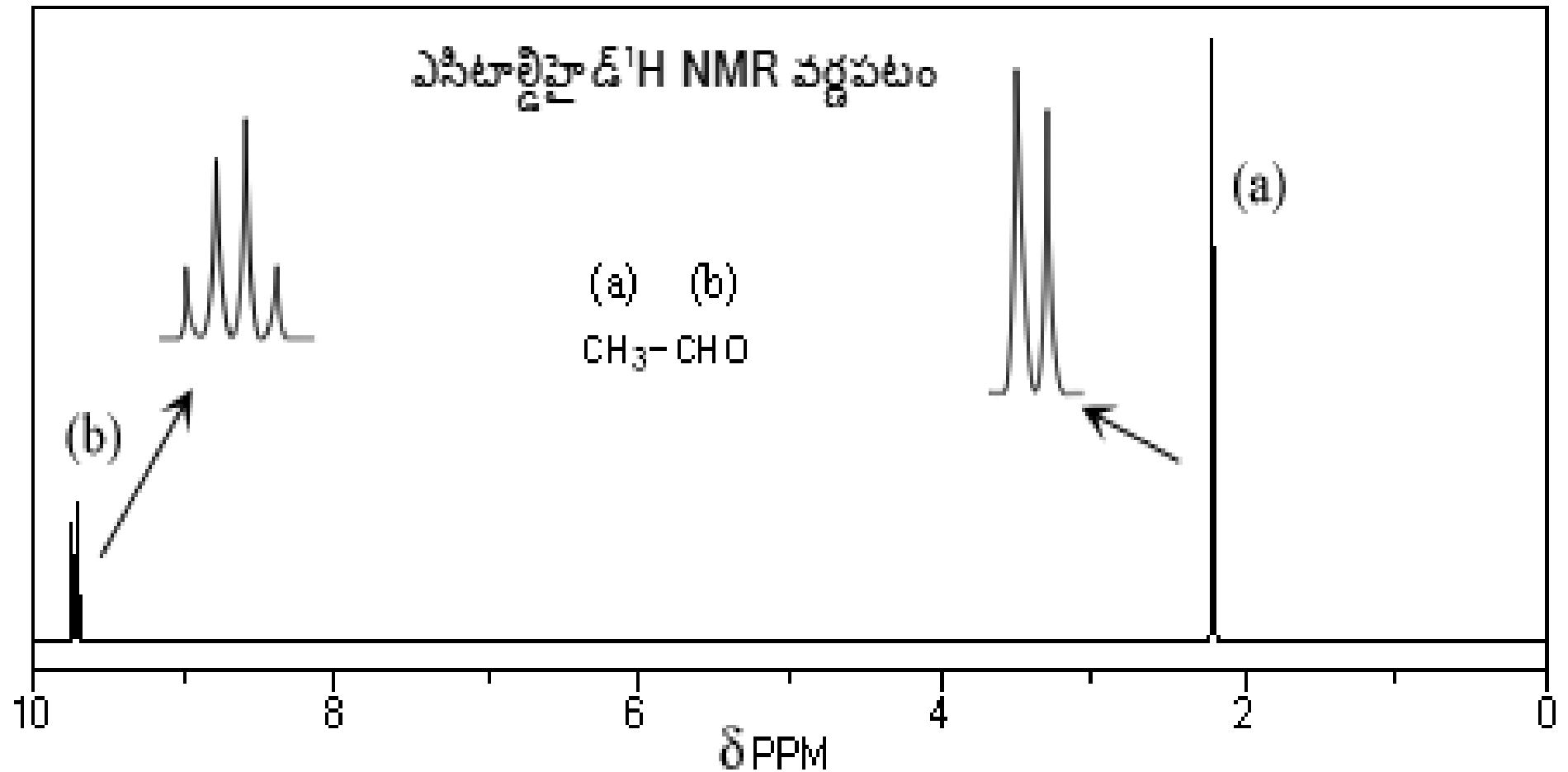
ఒక ప్రోటాన్ యుగళీకరణ వలన ప్రభావిక క్షేత్ర బలంలో మార్పు σ అనుకుంటే

యుగళీకరణ లేనపుడు CHO ప్రోటానుల అనునాదంకు కావాల్సిన బాహ్య క్షేత్ర బలం	CH ₃ ప్రోటానుల భ్రమణాలు	యుగళీకరణ వలన CHO ప్రోటాన్ వద్ద క్షేత్ర బలంలో వచ్చిన మార్పు	CH ₃ ప్రోటానుల తో యుగళీకరణ వున్నపుడు CHO ప్రోటానుల అనునాదంకు కావాల్సిన బాహ్య క్షేత్ర బలం
---	--	--	---

B ₀	↑↑↑	$\sigma + \sigma + \sigma = +3\sigma$	B ₀ - 3σ
B ₀	↓↑↑ ↑↓↑ ↑↑↓	$-\sigma + \sigma + \sigma = +\sigma$	B ₀ - σ
B ₀	↑↓↓ ↓↑↓ ↓↓↑	$+\sigma - \sigma - \sigma = -\sigma$	B ₀ + σ
B ₀	↓↓↓	$-\sigma - \sigma - \sigma = -3\sigma$	B ₀ + 3σ

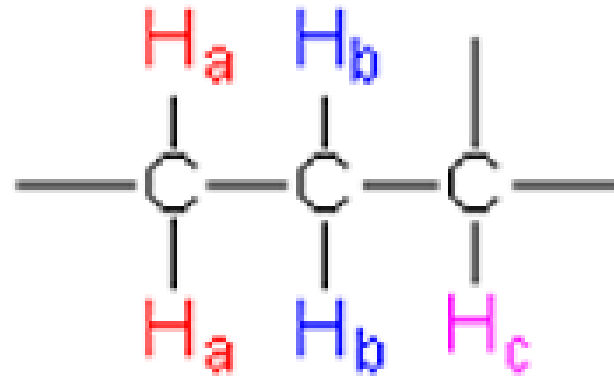


ఎసిటాల్డిహైడ్ NMR వర్ణపటం



రెండు వర్గాల ప్రోటానులతో యుగలీకరణ వలన సంకేతాల విభజన

- ఒక ప్రోటాన్ భ్రమణం దానికి సమీపంలోగల మరియు దానికి అసమతుల్యమైన ఒక సమితి **n** సమతుల్య ప్రోటానుల భ్రమణాలతోను మరియు వేరొక సమితి **m** సమతుల్య ప్రోటానుల భ్రమణాలతోనూ యుగలీకరణ చెందినచో ఆ ప్రోటాన్ NMR సంకేతం **$(n+1) \times (m+1)$** అంతర శిఖరాలుగా విడిపోవును.



Proton H_a సంకేతం

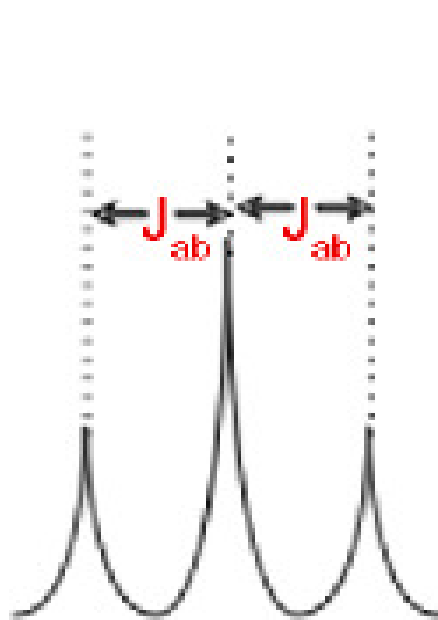
Formula $2+1=3$

H_b సంకేతం

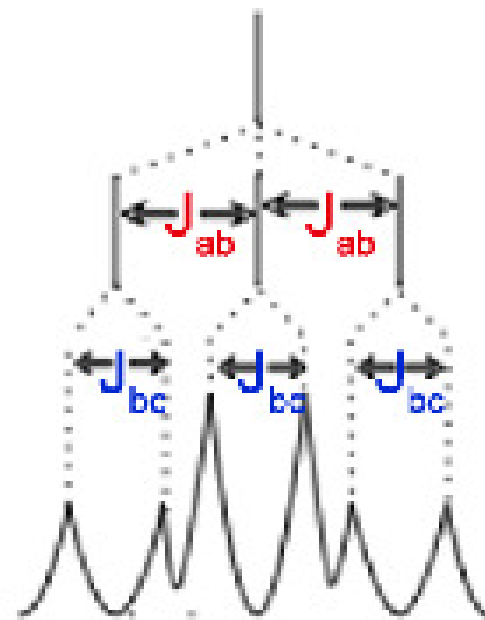
$(2+1)(1+1)=6$

H_c సంకేతం

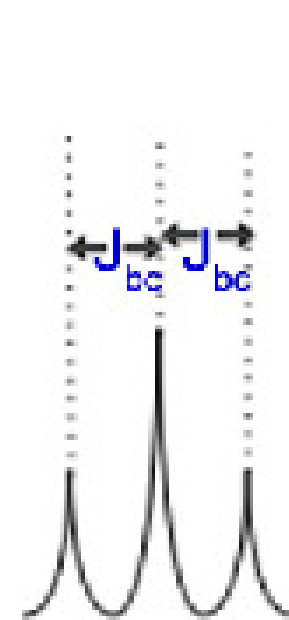
$2+1=3$



Triplet



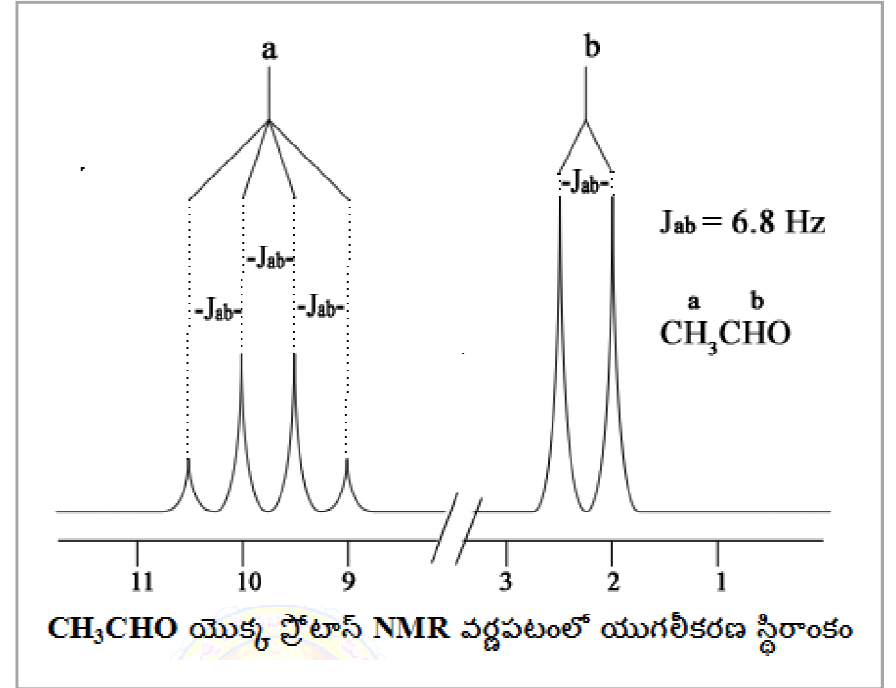
Doublets of triplet



Triplet

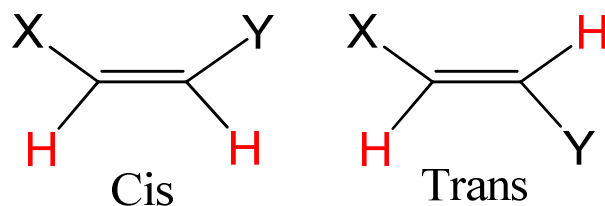
యుగలీకరణ స్థిరాంకం (Coupling constant)

- NMR వర్ణ పటంలో ఒక సంకేతంలో గల ఆసన్న అంతర శిఖరాల మధ్య గల దూరంను స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణ స్థిరాంకం అంటారు.
- దీనిని J అను అక్షరంతో సూచిస్తారు.
- J విలువను సైకిల్ / సెకన్ లేదా హెర్ట్జ్ Hz లలో తెలియజేస్తారు.
- సాధారణంగా J విలువ 0 నుండి 20 హెర్ట్జ్ వరకు ఉండును.



యుగలీకరణ స్థిరాంకం (Coupling constant)

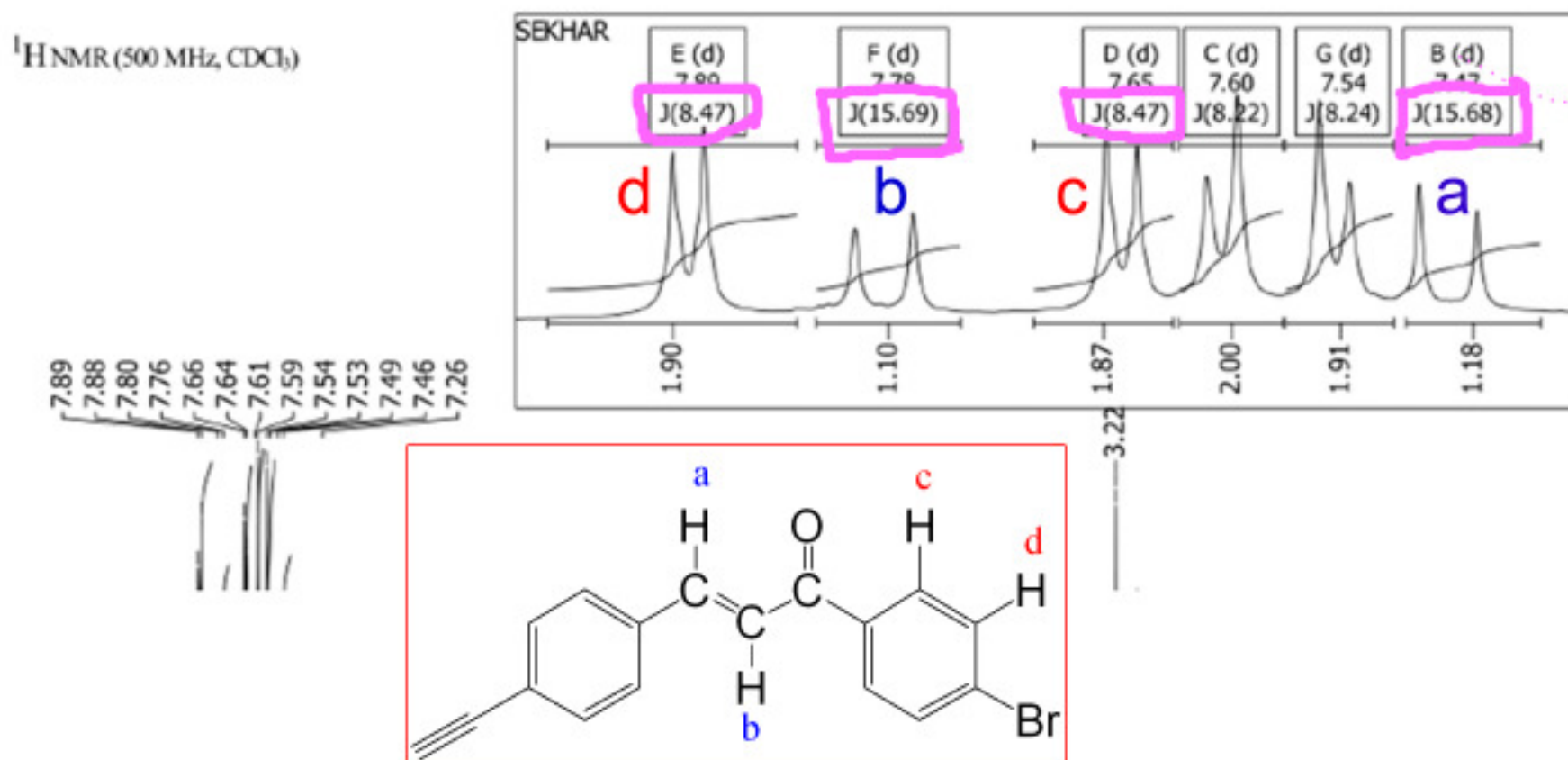
- సిస్ సాదృశ్యం కంటే ట్రాన్స్ సాదృశ్యంకు J విలువ ఎక్కువగా ఉండును.



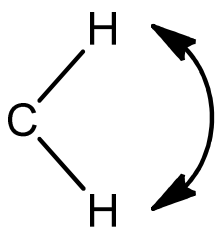
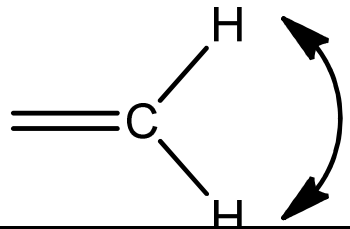
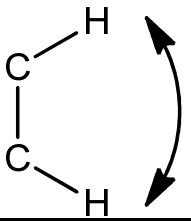
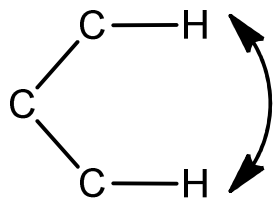
- J విలువ యుగలీకరణ చెందిన ప్రోటానుల మధ్య గల నిర్మాణాత్మక సంబంధంపై మాత్రమే ఆధారపడుతుందే కానీ బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్ర బలం మీద ఆధారపడదు.
- బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్ర బలంను మార్చితే రెండు సంకేతాల మధ్య అంతరం పెరుగుతుందే కానీ ఒక సంకేతంలోని అంతర శిఖరాల మధ్య అంతరం మారదు.

యుగలీకరణ స్థిరాంకం (Coupling constant)

- యుగలీకరణ చెందిన రెండు ప్రోటాన్ సమూహాల సంకేతాలను పరిశీలిస్తే, ఆ రెండు సంకేతాలలోను అంతర శిఖరాల మధ్య అంతరం (J) సమానంగా ఉండును.



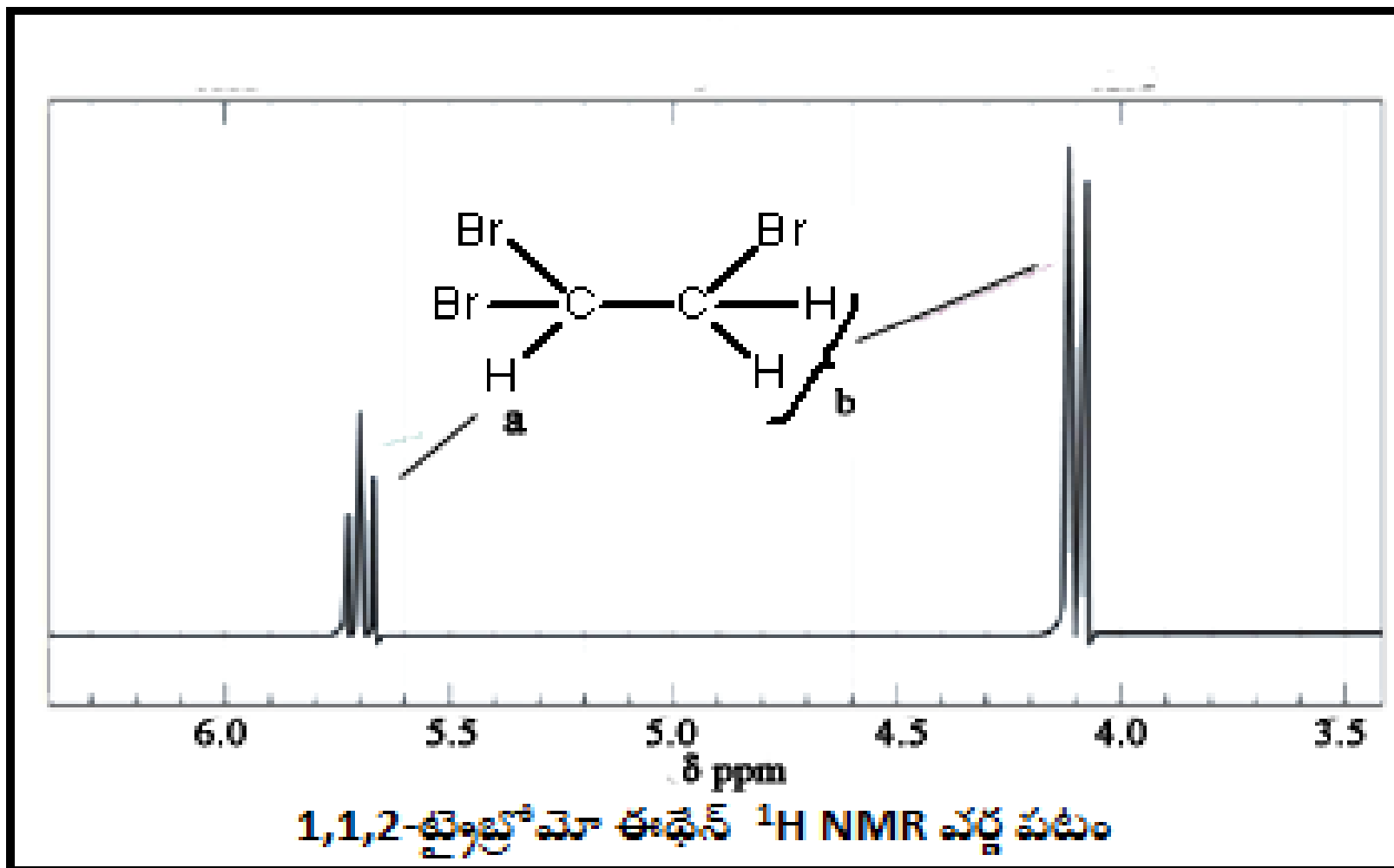
యుగలీకరణలో రకాలు మరియు వాటి విలువల పరిధులు

యుగలీకరణ రకం	పరిధి
Geminal Coupling 	$^2J = 2-15 \text{ Hz}$
Geminal Coupling 	$^2J = 0-3 \text{ Hz (Small)}$
Vicinal coupling 	$^3J = 2-20 \text{ Hz}$ సాధారణంగా 7.0Hz
Long range coupling 	$^4J = 0-3 \text{ Hz}$ సాధారణంగా 0Hz

J ప్రాముఖ్యత:

- J విలువను బట్టి సిస్ మరియు ట్రాన్ సాదృశ్యాలను గుర్తించవచ్చును.
సాధారణంగా ట్రాన్స్ సాదృశ్యంకు J ఎక్కువగా (16Hz వరకు) ఉండును.
- యుగలీకరణ స్థిరాంకం విలువల ఆధారంగా ప్రోటాన్ NMR వర్ణ పటంలో ఆసన్న కార్బన్ల మీది ప్రోటానుల సంకేతాలను గుర్తించవచ్చును.

1,1,2-ట్రై బ్రోమోఈథేన్ ($\text{CHBr}_2\text{-CH}_2\text{Br}$) NMR వర్ణపటం

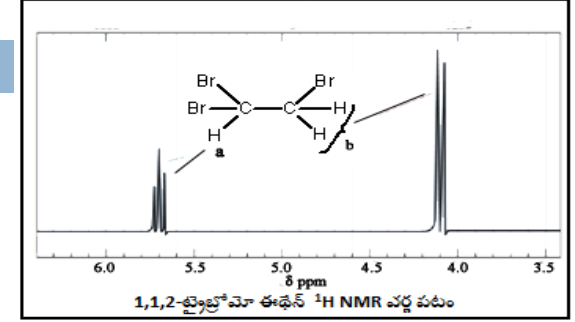


1,1,2-ట్రై బ్రోమోఈథేన్ ($\text{CHBr}_2\text{-CH}_2\text{Br}$) NMR వర్ణపటం

□ ఈ అణువులో రెండు రకాల ప్రోటానులున్నాయి. అవి

□ (i) $-\text{CH}_2$ ప్రోటానులు (ii) CH ప్రోటాన్.

□ $\delta = 5.7$ ppm వద్ద కల సంకేతం (ట్రిప్లెట్) రెండు Br లచే డిష్షిల్డ్ అయిన CH ప్రోటాన్ వలన ఏర్పడును.

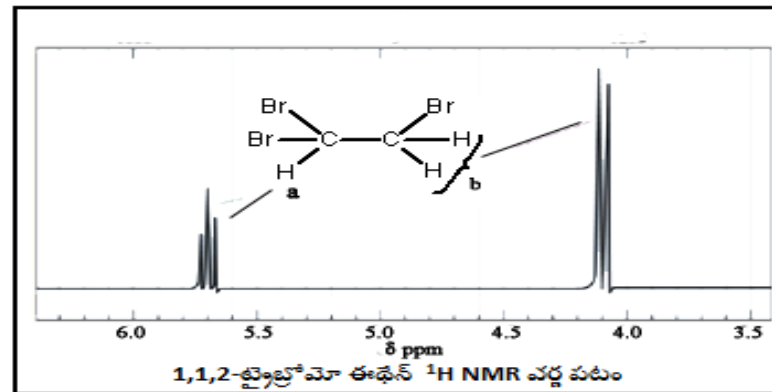


CH ప్రోటాన్, $-\text{CH}_2$ ప్రోటానులతో యుగలీకరణ చెందుట వలన ఈ సంకేతం ట్రిప్లెట్ గా విభజన చెందినది .

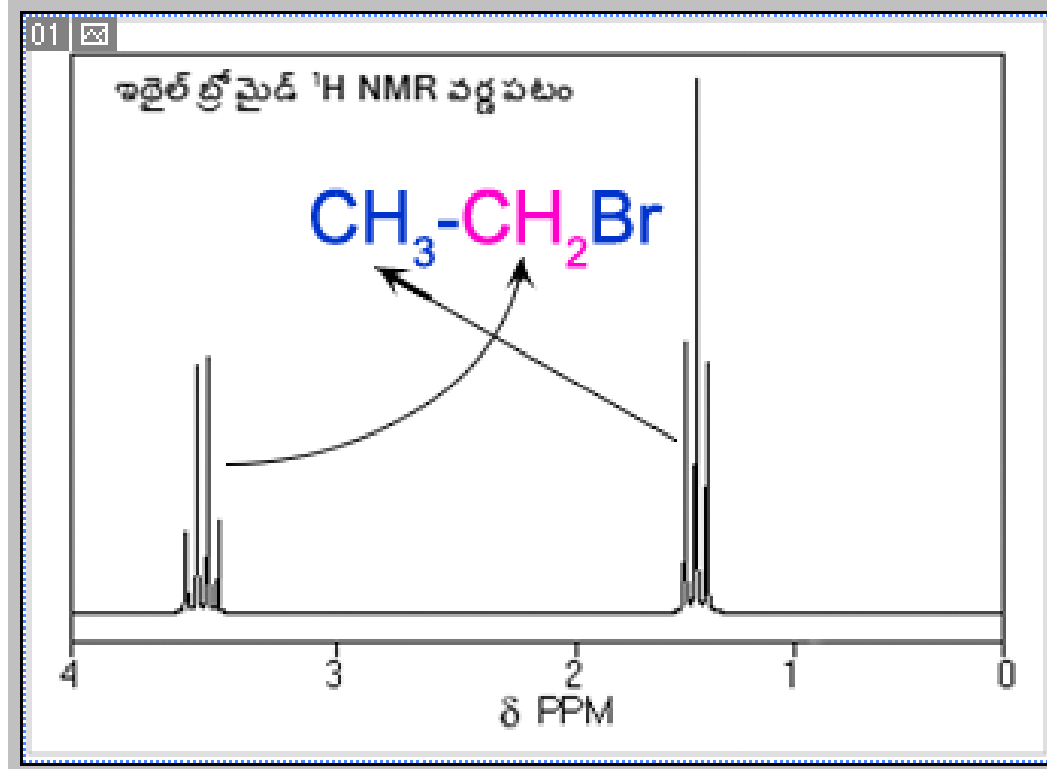
□ $\delta = 4.1$ ppm వద్ద కల సంకేతం (డబ్లెట్) ఒక Br తో మాత్రమే డిష్షిల్డ్ అయిన $-\text{CH}_2$ ప్రోటానుల వలన ఏర్పడును

1,1,2-ట్రై బ్రోమోఈథేన్ ($\text{CHBr}_2\text{-CH}_2\text{Br}$) NMR వర్ణపటం

- $-\text{CH}_2$ ప్రోటానులు CH ప్రోటాన్ తో యుగలీకరణ చెందుట వలన ఈ సంకేతం డబ్లెట్ గా విభజన చెందును
- $>\text{CH}$ ప్రోటాన్ సంకేతం (ట్రిప్లెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:2:1,
- CH_2 ప్రోటానుల సంకేతం (డబ్లెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:1
- $-\text{CH}_2$ మరియు $>\text{CH}$ ప్రోటాన్ సమూహాల సంకేతాల వైశాల్యాలు 2:1 నిష్పత్తి (ప్రోటానుల నిష్పత్తి) వున్నవి

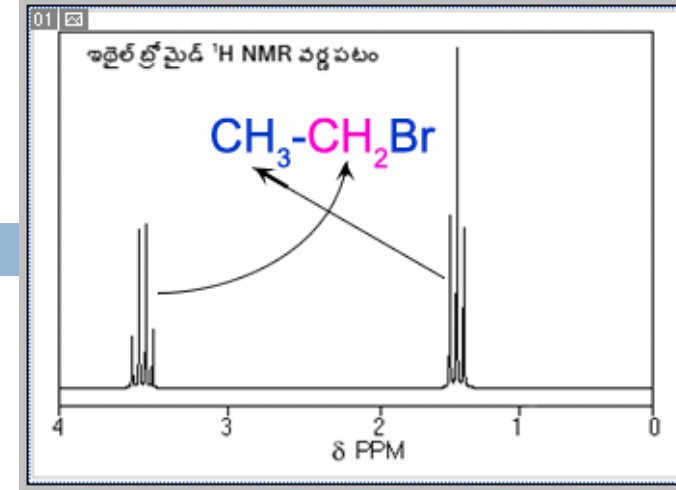


ఇథైల్ బ్రోమైడ్ ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$) NMR వర్ణపటం



- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ అణువులో రెండు గ్రూపుల ప్రోటానులున్నాయి.
- (i) $-\text{CH}_3$ ప్రోటానులు (ii) $\text{CH}_2 -$ ప్రోటానులు.

CH₃-CH₂-Br NMR వర్ణపటం



- $\delta = 3.4$ ppm వద్ద కల సంకేతం (క్వార్టెట్) Br వలన

డీప్లెట్ అయిన CH₂ ప్రోటానుల వలన ఏర్పడును.

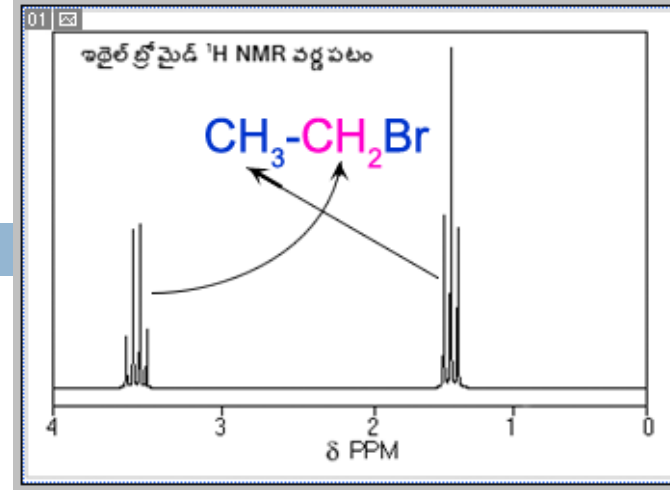
CH₂ ప్రోటానులు, -CH₃ ప్రోటానులతో యుగలీకరణ చెందుట వలన ఈ సంకేతం క్వార్టెట్ గా విభజన చెందినది .

- $\delta = 1.3$ ppm వద్ద కల సంకేతం (ట్రిప్లెట్) డీప్లెట్ కాని CH₃ ప్రోటానుల వలన

ఏర్పడును

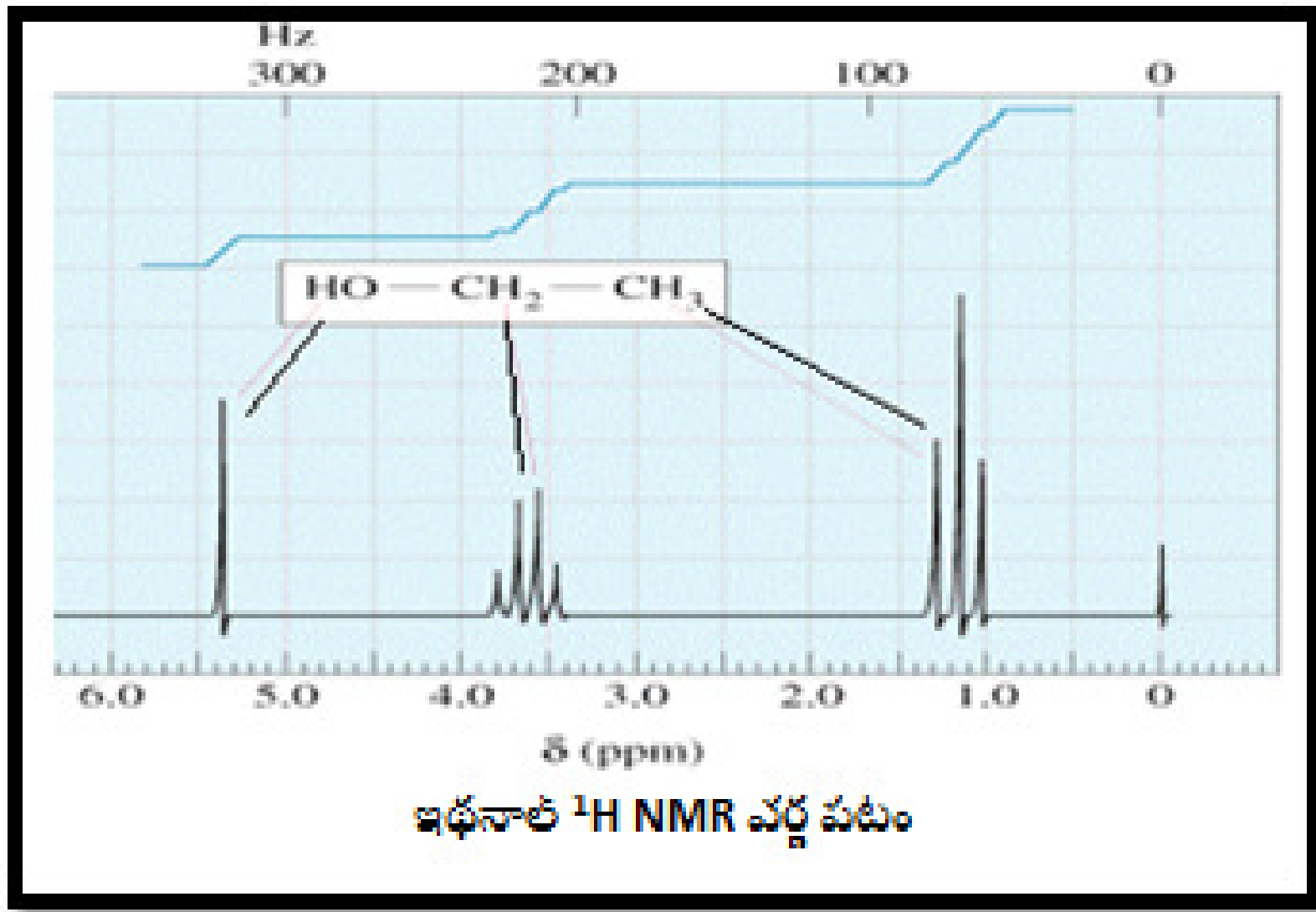
- CH₃ ప్రోటానులు, CH₂ ప్రోటానులతో యుగలీకరణ చెందుట వలన ఈ సంకేతం ట్రిప్లెట్ గా విభజన చెందినది .

CH₃-CH₂-Br NMR వర్ణపటం



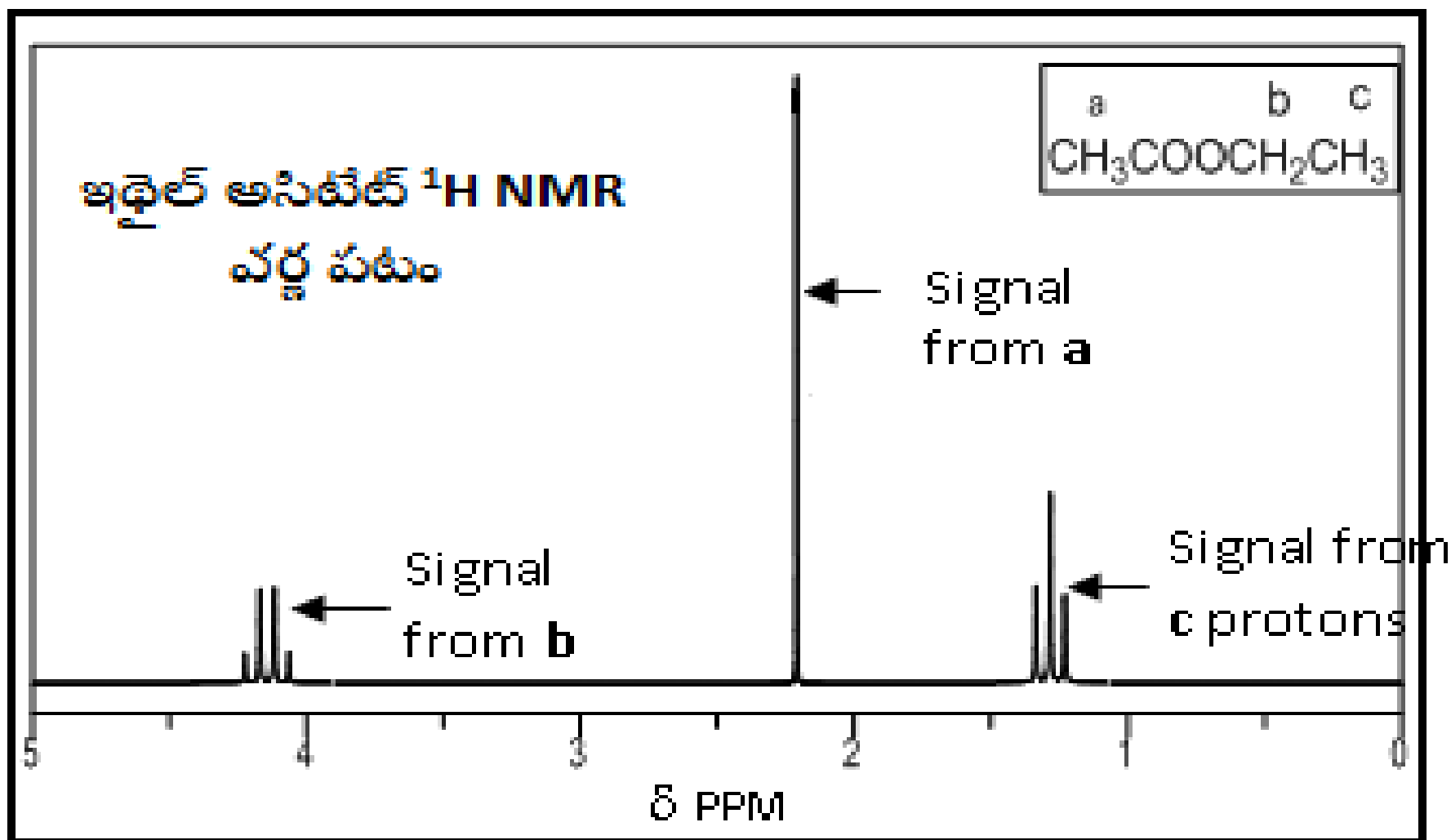
- -CH₃ ప్రోటానుల సంకేతం (ట్రిప్లెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:2:1,
- CH₂ ప్రోటానుల సంకేతం (క్వార్టెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:3:3:1.
- -CH₃ మరియు CH₂ ప్రోటాన్ల సమూహాల సంకేతాల వైశాల్యాల నిష్పత్తి = 3:2

ఇథైల్ ఆల్కహాల్ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) NMR వర్ణపటం

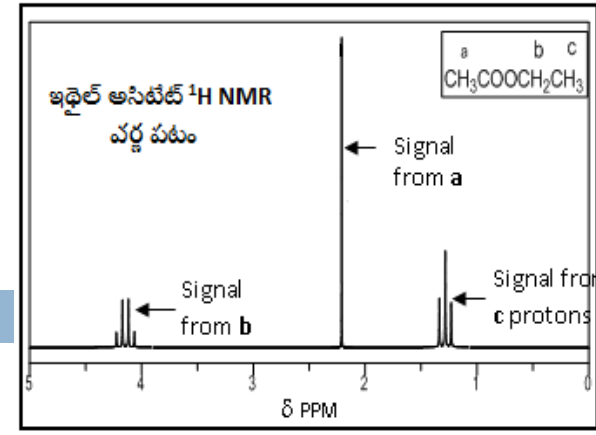


- ఇథైల్ ఆల్కహాల్ అణువు ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)లో మూడు రకాల ప్రోటానులున్నాయి.
- అవి (i) CH_3 ప్రోటానులు (ii) CH_2 ప్రోటానులు (iii) OH ప్రోటాన్.
- CH_2 ప్రోటానులతో యుగలీకరణ వలన CH_3 ప్రోటానులు $\delta = 1.3$ ppm వద్ద ట్రిప్లెట్ ను ఏర్పరచును.
- CH_3 ప్రోటానులతో యుగలీకరణ వలన CH_2 ప్రోటానులు $\delta = 3.6$ ppm వద్ద క్వార్టెట్ ను ఏర్పరచును.
- OH ప్రోటాన్ $\delta = 5.3$ ppm వద్ద సింగ్లెట్ ను ఏర్పరచును.
- CH_3 ప్రోటానుల సంకేతం(ట్రిప్లెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:2:1
- CH_2 ప్రోటానుల సంకేతం(క్వార్టెట్) లో అంతర శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:3:3:1
- CH_3 , CH_2 మరియు OH ప్రోటాన్ సమూహాల సంకేతాల వైశాల్యాల నిష్పత్తి = 3:2:1

ఇథైల్ ఎసిటేట్ ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) NMR వర్ణపటం



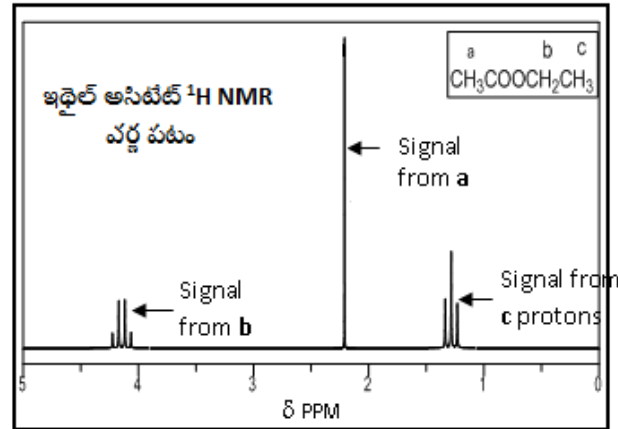
ఇథైల్ ఎసిటేట్ NMR వర్ణపటం



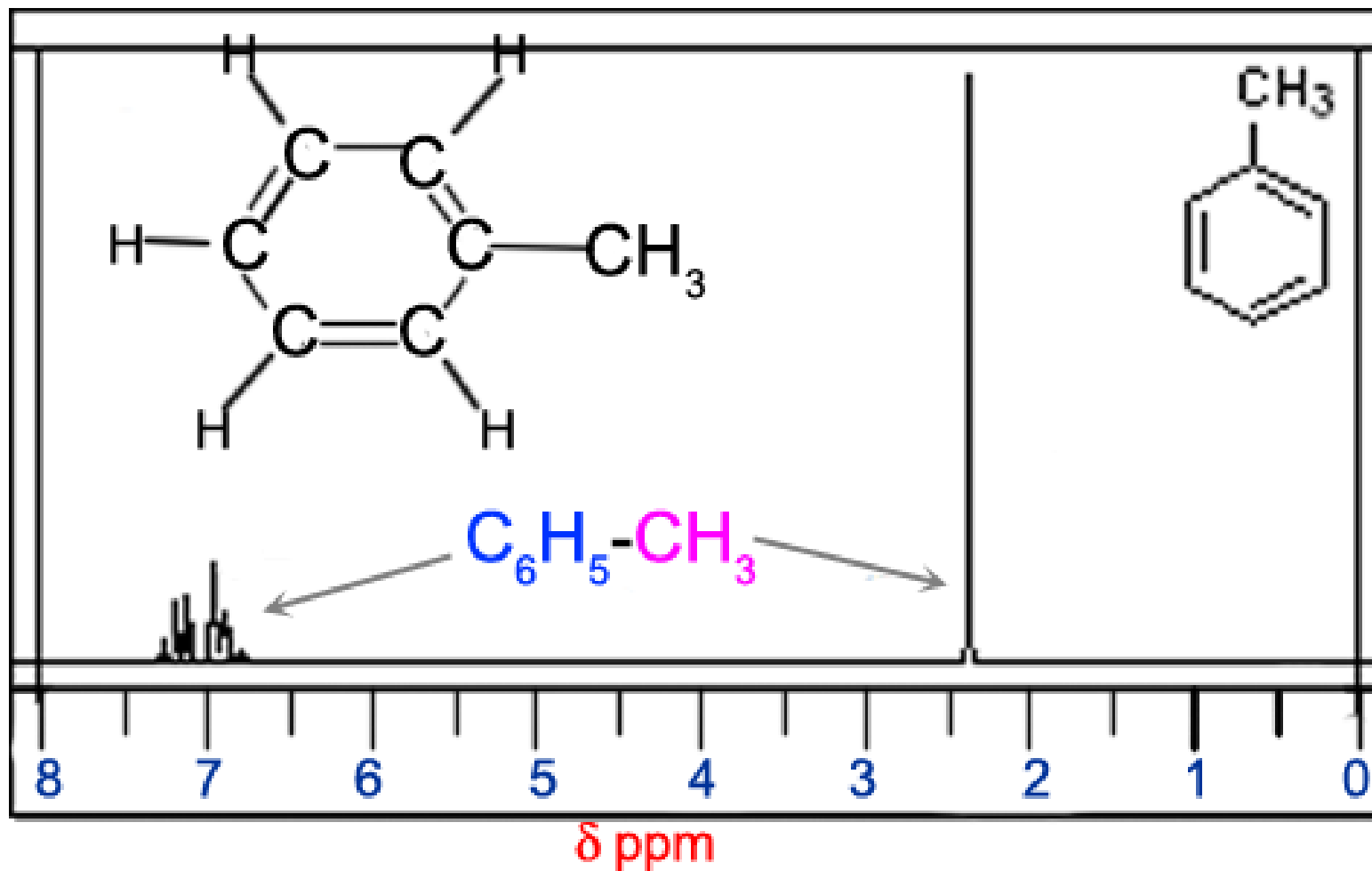
- ఇథైల్ ఎసిటేట్ ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) లో మూడు రకాల ప్రోటానులున్నాయి. అవి ఇథైల్ గ్రూప్ ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$)లోని (i) CH_3 ప్రోటానులు (ii) CH_2 ప్రోటానులు మరియు (iii) ఎసిటేట్ గ్రూప్ (CH_3-COO) లోని CH_3 ప్రోటాన్ లు.
- CH_3 ప్రోటానులు $\delta=2.1$ ppm వద్ద సింగ్లెట్ ను ఏర్పరచును.
- $\delta =4.2$ ppm వద్ద గల CH_2 ప్రోటానుల సంకేతం ఇథైల్ గ్రూప్ లోని CH_3 ప్రోటానులతో యుగలీకరణ వలన క్వార్టెట్ గా విభజన చెందును.
- ఈ సంకేతంలో శిఖరాల ఎత్తుల 1:3:3:1 నిష్పత్తిలో వుండును

ఇథైల్ ఎసిటేట్ ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) NMR వర్ణపటం

- $\delta = 1.2$ ppm వద్ద CH_3 ప్రోటానులు ఏర్పరచిన సంకేతం CH_2 ప్రోటానులతో యుగలీకరణ వలన ట్రిప్లెట్ గా విభజన చెందును.
- CH_3 ప్రోటానుల సంకేతం (ట్రిప్లెట్) లో శిఖరాల ఎత్తుల నిష్పత్తి 1:2:1
- $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ NMR పటంలో ప్రోటాన్ సంకేతాల వైశాల్యాల నిష్పత్తి = 3:2:3



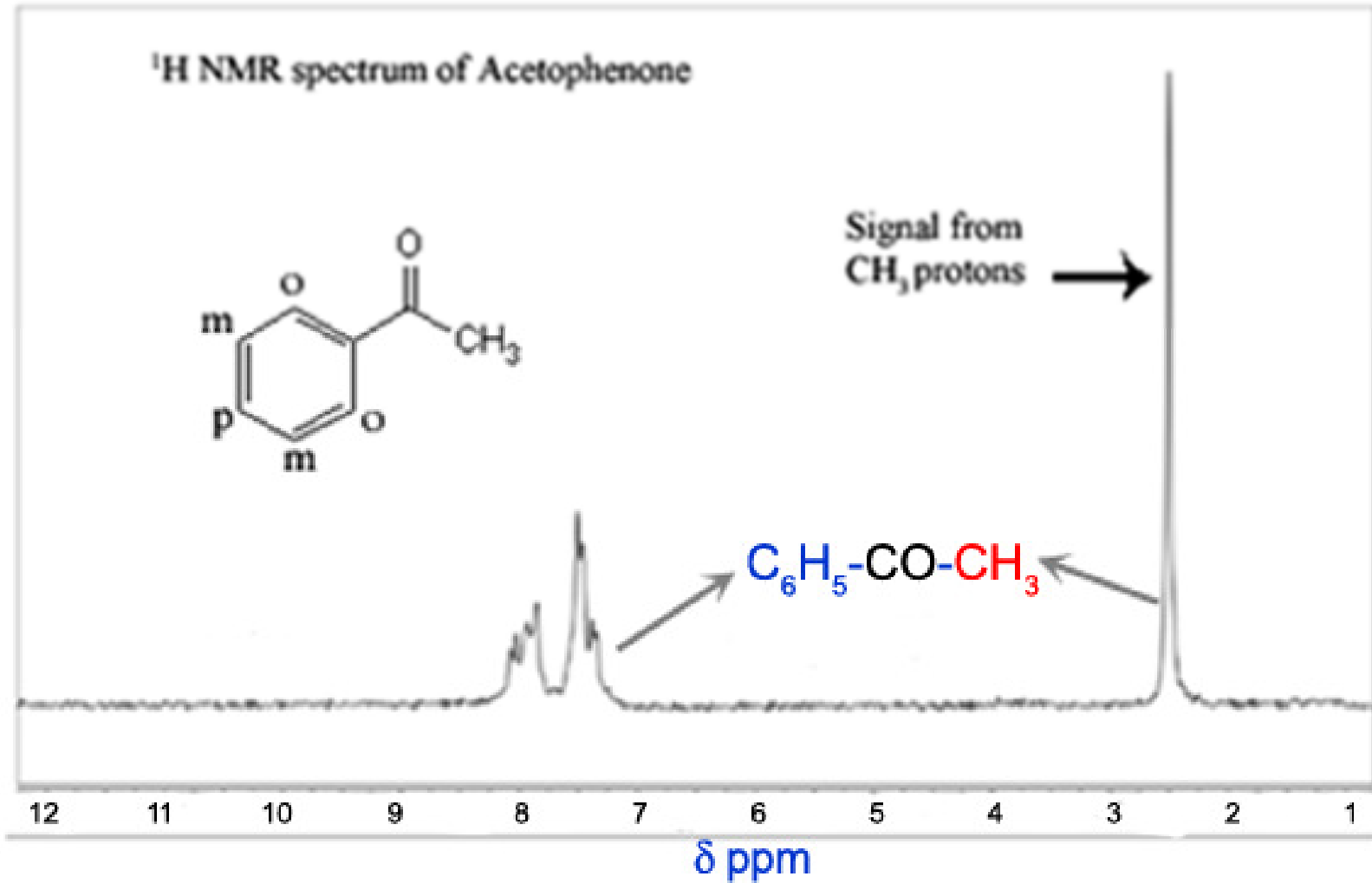
టోలెన్ ($C_6H_5CH_3$) NMR వర్ణపటం



టోలీన్ ($C_6H_5CH_3$) NMR వర్ణపటం

- టోలీన్ అణువులో రెండు రకాల ప్రోటానులున్నాయి. అవి
- (i) $-C_6H_5$ ప్రోటానులు (ii) $-CH_3$ ప్రోటాన్ లు.
- CH_3 ప్రోటానులు $\delta = 2.3$ ppm వద్ద సింగ్లెట్ ను ఏర్పరచును.
- ఫినైల్ ($-C_6H_5$) సమూహంలోని 5 ప్రోటానులు సమతుల్యమైనవి కావు.
- వీటి రసాయన విస్తాపనాలు చాలా దగ్గరగా వుంటాయి మరియు వీటిలో ఒక ప్రోటాన్ ఇతర ప్రోటానుల స్పిన్ లతో యుగళీకరణ చెందును.
- కాబట్టి ఈ ప్రోటానులు అనేక శిఖరాలతో కూడిన మల్టిప్లెట్ ను $\delta = 7.3$ ppm వద్ద ఏర్పరచును.
- $-C_6H_5$ మరియు CH_3 ప్రోటాన్ సమూహాల సంకేతాల వైశాల్యాల నిష్పత్తి = 5:3

అసిటోఫెన్‌న్ ($C_6H_5COCH_3$) NMR వర్ణ పటం



అసిటోఫినోన్ ($C_6H_5COCH_3$) NMR వర్ణ పటం

- అసిటోఫినోన్ ($C_6H_5COCH_3$) ప్రోటాన్ అయస్కాంత అనునాద వర్ణపటంలోని రెండు సంకేతాలు (i) ఫినైల్ సమూహం(C_6H_5) లోని 5 ప్రోటానులు మరియు (ii) CH_3 ప్రోటానుల వలన ఏర్పడును.
- ఫినైల్ సమూహపు ప్రోటానులు సమతుల్యమైనవి కాకపోవుట వలన వాటి భ్రమణాలు ఒక దానితో మరొకటి యుగళీకరణ చెంది $\delta = 7.7$ వద్ద మల్టిప్లెట్ ను ఏర్పరచును
- CH_3 ప్రోటానులు $\delta = 2.7$ వద్ద సింగ్లెట్ ను ఏర్పరచును (సమీప కార్బన్ పై ప్రోటాన్ లేక పోవుట వలన)
- రెండు సంకేతాల వైశాల్యాల నిష్పత్తి = 5:3

Assignment

1. కేంద్ర అయస్కాంత అనునాద వర్ణపట శాస్త్రం సిద్ధాంతం మరియు అంతర్గత సూత్రం ను వివరించండి
2. షీల్డింగ్ మరియు డీషీల్డింగ్ లను సోదాహరణంగా వివరించండి.
3. సమతుల్య మరియు అసమతుల్య ప్రోటానులు అనగానేమి? ఉదాహరణలతో వివరించండి
4. క్రింది వాటి పై లఘు వ్యాఖ్య వ్రాయండి
(i) రసాయన విస్థాపనం (ii)స్పిన్-స్పిన్ యుగలీకరణం (iii) యుగలీకరణ స్థిరాంకం

ధన్యవాదాలు