N.M.R

Nuclear Magnetic Resonance. (કેન્દ્રીય ચુંબકીય સંસ્પંદન)

1 NMR નો સિધ્ધાંત :→

જે પરમાણુઓના કેન્દ્ર સ્પીન ભ્રમણવાળા હોય તેમને ચુંબકીયક્ષેત્ર માં રાખી રેડીયો તરંગપ્રમાણે હરવા માં આવે તો શોષણ વર્ણપટ ઉત્પન્ન થે છે. જે NMR વર્ણપટ કહેવાય છે.

દરેક કેન્દ્ર વીજભારયુક્ત હોય છે. જે પૈકી ના કેટલાક કેન્દ્રો તેમની કેન્દ્રીય અક્ષ ઉપર સ્પીન ભ્રમણ કરતા હોય છે. જેને લીધે અક્ષ ની દીશા માં ચુંબકીય ચાકમાત્રા ઉત્પન્ન થાય છે. સ્પીન વીજભાર નો ભ્રમણ કવન્ટમ અંક I ની કિંમત થી દર્શાવાય છે. જે પરમાણુભાર અને પરમાણુક્રમાંક ની કિંમત ઉપર આધારીત છે. જે નીચે મુજબ છે.

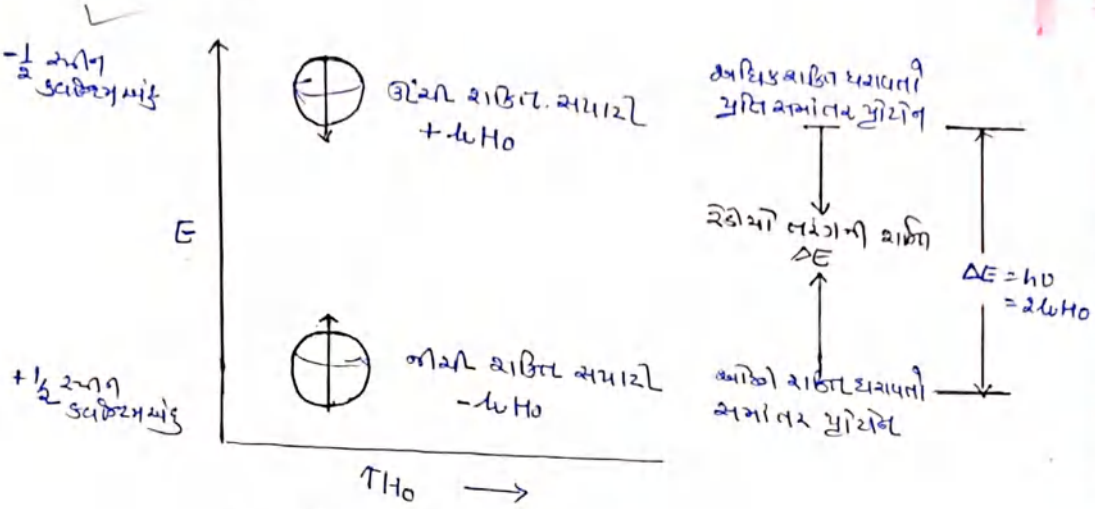
પરમાણુભાર	પરમાણુક્રમાંક	I ની કિંમત
એકી (વિષમ)	એકી અથવા બેકી.	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ .....
બેકી (સમ)	બેકી	0
બેકી	એકી.	1, 2, 3 .....

કેટલાક કેન્દ્રોના (^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P) ભ્રમણ આંક I નું મુલ્ય ½ હોય છે. તેઓમાં વિજભાર વિતરણ ગોળાકાર હોય છે. આવા કેન્દ્રો NMR વર્ણપટ આપે છે.

કેટલાક તત્વો ના કેન્દ્ર માં પ્રોટોન અને ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા બેકી હોય છે. તેઓ ની I ની કિંમત 0 (શૂન્ય) હોય છે. (દા.ત. ^{12}C, ^{16}O વગેરે) આવા કેન્દ્રો NMR વર્ણપટ આપતા નથી.

કેટલાક કેન્દ્રો (દા. ^{14}N, ^{2}H વગેરે) માટે I ની કિંમત 1 અથવા વધુ પૂર્ણાંક સંખ્યા હોય છે. આ પ્રકાર ના તત્વો માં વિજભાર નું વિતરણ ક્વાડ્રુપોલ (લંબગોળ) હોય છે. જે NMR સક્રિય હોય છે. અને બહુજ પહોળા ચીક આપે છે.

જ્યારે કોઈ પરમાણુ ના કેન્દ્ર ને બાહ્ય ચુંબકીયક્ષેત્ર માં મુકવા માં આવે છે. ત્યારે તેઓ નું 2I + 1 જેટલા શક્તિસ્તરો માં વિભાજન થાય છે. પ્રોટોન માટે $I = +\frac{1}{2}$ હોવા થી, ચુંબકીયક્ષેત્ર ની હાજરી માં તેની સ્પીન, લગાડેલ ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની સમાંતર (દીશા માં) અથવા પ્રતિ સમાંતર (દિશા માં) ગોઠવાઈ જાય છે. બન્ને શક્તિસપાટી માં પ્રોટોન ની શક્તિ નું પ્રમાણ, કેન્દ્રીય ચુંબકીય ચાકમાત્રા μ_n અને લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર H_0 ના સમ પ્રમાણ માં હોય છે.



[પ્રોટોન ની શક્તિ સપાટી આંક]

આમ, બંને સ્થિતિઓની બીજી સ્થિતિ માં પ્રોટોન ની સંક્રાંતિ માટે ΔE જેટલી શક્તિ નું અવશોષણ કે ઉત્સર્જન જરૂરી છે.

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0 \quad \text{——— (1)}$$

જ્યાં ν = વિકીરણ ની આવૃત્તિ, μ = કેન્દ્ર ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા
H_0 = લગાડેલ ચુંબકીય ક્ષેત્રબળ, h = પ્લાન્ક અચળાંક.

તેથી H_0 ચુંબકીય ક્ષેત્ર માં પ્રોટોન ની બે શક્તિ સપાટી સ્થાપિત થયા પછી, નીચી શક્તિ સપાટી માંથી ઊંચી શક્તિ સપાટી માં સંક્રમણ માટે $h\nu$ ક્વાન્ટમ જેટલી શક્તિ આપવી પડે છે. ચુંબકીયક્ષેત્ર H_0 અને આવૃત્તિ (ν) ને સંબંધતું સૂત્ર નીચે મુજબ છે.

$$h\nu = 2\mu H_0$$

$$\therefore \nu = \frac{2\mu H_0}{h}$$

પરંતુ ગાયરોમેગ્નેટીક રેશિયો $\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad \text{——— (2)}$$

$$\therefore \frac{\gamma I}{2\pi} = \frac{2\mu}{h}$$

પરંતુ $I = \pm\frac{1}{2}$ $\therefore \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{2\mu}{h}$

$$\therefore \frac{2\mu}{h} = \frac{\gamma}{2\pi}$$

ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની અસર નીચે પ્રોટોન ની અક્ષ ચુંબકીયક્ષેત્ર ની અક્ષ ની આજુબાજુ ભ્રમરડાની જેમ પ્રિસેશન ગતિ કરે છે. આ પ્રિસેશન નો કોણીય વેગ ω_0, γ અને H_0 ના ગુણાકાર બરાબર હોય છે.

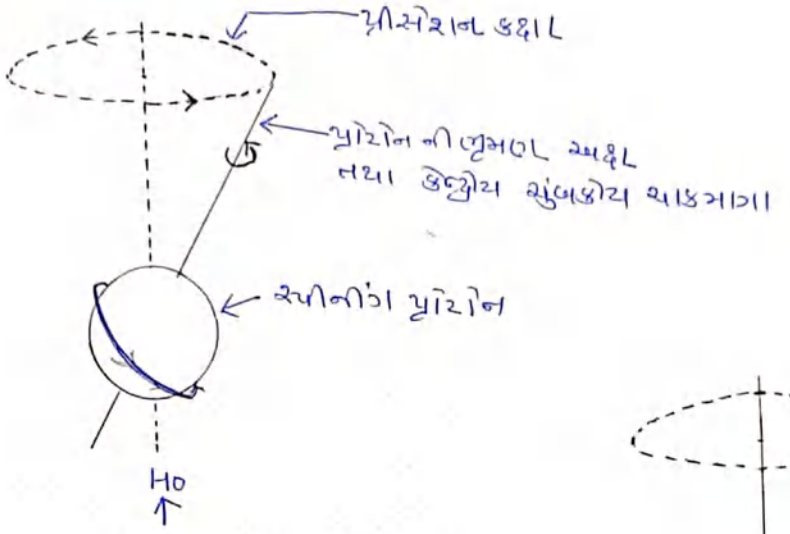
$$\therefore \omega_0 = \gamma H_0$$

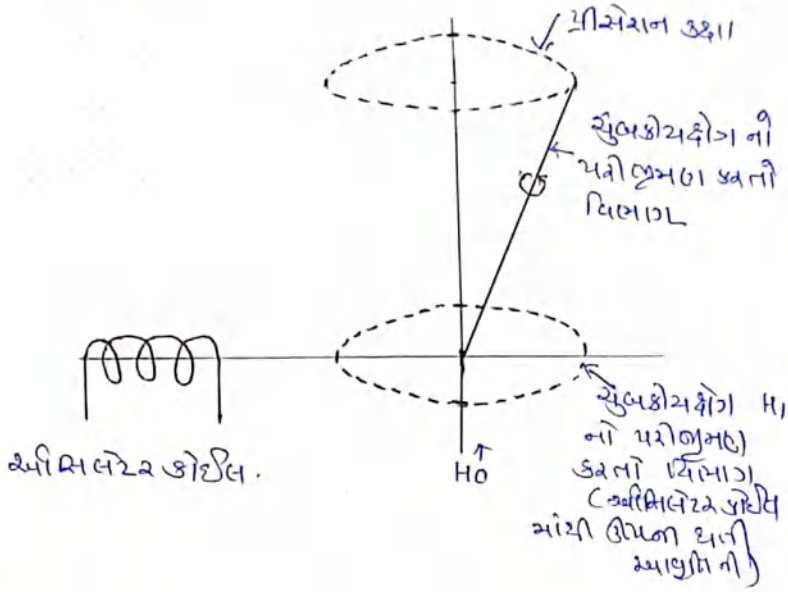
સમીકરણ (2) ઉપર થી. $\gamma H_0 = \nu \cdot 2\pi$.

$$\therefore \omega_0 = \nu \cdot 2\pi$$

$$\therefore \omega_0 = 2\pi\nu \quad \text{——— (3)}$$

આમ, જ્યારે ચોક્કસ વિકીરણ આવૃત્તિ લગાડી એ તો તે પ્રિસેશન ના કોણીય વેગ બરાબર થાય કે તરત જ કેન્દ્ર વિકીરણ આવૃત્તિ નું શોષણ કરી ઊંચી શક્તિ સપાટી માં કૂદકો (Flip) મારે છે. જ્યારે સ્વતંત્ર (નવજાત) પ્રોટોન ને 14092 ગૌસ ચુંબકીય ક્ષેત્ર માં રાખ્યો હોય ત્યારે, પ્રોટોન ની કક્ષીય માટે 60 MHz વિજચુંબકીય આવૃત્તિ લગાડવી પડે છે. આ ચુંબકીય આવૃત્તિ





એવી રીતે લગાડવા માં આવે છે કે જેથી ચુંબકીય આવૃત્તિ(H1) પ્રોટોન ની લગાડેલ બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર (H0) ની લંબ રહે છે. અને પ્રિસેશન કરતા પ્રોટોન ની સાથે ભ્રમણ કરે છે. આંદોલિત ગૂંચળું (ઓસીલેટર કોઈલ) જેની અક્ષ, H0 ની લંબ દોરાયા મા હોય છે. જે આવૃત્તિ માં ઇચ્છિયા અનુસાર ચુંબકીય ક્ષેત્ર (H1) ઉત્પન્ન કરી શકે છે. આમ, આંદોલીત આવૃત્તિ માં ફેરફાર કરવામ આવે છે. ત્યારે ભ્રમણ કરતાં ચુંબકીયક્ષેત્ર (H1) નો કોણીય વેગ ફેરફાર પામે છે. જ્યારે આ મૂલ્ય પ્રિસેશન પામતા પ્રોટોન ના કોણીય વેગ (ω0) બરાબર થશે ત્યારે સંસ્પંદન થશે અને શક્તિ નું શોષણ થશે. આ વખતે કેન્દ્ર નીચી સપાટી એથી ઊંચી શક્તિ સપાટી એ કૂદકો (flip) મારે છે. જ્યારે આ નીચી અને ઊંચી શક્તિ સપાટીઓ માં રહેલા પ્રોટોન ની સંખ્યા સમાન થશે. ત્યારે શક્તિ નું શોષણ અટકી પડશે. તેથી કેન્દ્રીય ચુંબકીય સંસ્પંદન પણ અટકી પડે. પરંતુ ઉત્તેજીત પ્રોટોન નીચે મુજબ બે રીતે પોતા ની શક્તિ ગુમાવી નીચી શક્તિ સપાટી એ જાય છે. જેથી ત્યાં સંખ્યા વધારે રહેતાં શોષણ ચાલુ રહે છે. જેથી. કેન્દ્રીય ચુંબકીય સંસ્પંદન પણ ચાલુ રહે છે.

① સ્પીન-લેટીસ શિથિલતા અસર (Spin-Lattice Relaxation effect)

ઊંચી શક્તિવાળા પ્રોટોન અણુલેટીસ માં શક્તિ ગુમાવી નીચી શક્તિ સપાટી માં આવી જાય છે. અહી શક્તિ ની લેવલ-રેસ્ટ ની સમય T ઓછો તેમ શિથિલ થવાનો માર્ગ છે. અને જેમ સમય T વધુ તેમ શિથિલતા તીવ્ર માર્ગ છે. આ ઘટના ને સ્પીન લેટીસ

શિથીલતા અસર કહે છે. દ્રાવ્ય પ્રવાહી અને વાયુરૂપ પદાર્થો આ પ્રમાણે પરીણામ શિખરો આપે છે. જ્યારે ઘનસ્થિતિ માં તે સાંકડા શિખરો ~~આપ~~ આપે છે.

(2) સ્પીન-સ્પીન શિથિલતા અસર (Spin-Spin Relaxation effect)

આ પ્રકાર ની અસર ઘન પદાર્થ માં NMR સ્પેક્ટ્રા માં જોવા મળે છે. અહી ઉત્તેજીત પ્રોટોન (કેન્દ્ર) નજીક આવેલા ઓછી શક્તિવાળા પ્રોટોન ને શક્તિ આપે છે. અહી કુલ શક્તિ માં ફેરફાર થતો નથી. પરન્તુ બધા પ્રોટોનો માં વહેચાઈ જાય છે. આ અસર થી મળતા સિગ્નલો ખૂબ પરીણામ હોય છે. જેથી ઘન પદાર્થો ના આ વર્ણપટ કાર્બનિક રસાયણશાસ્ત્ર માટે ઉપયોગી છે.

૨. NMR સક્રિય અને નિષ્ક્રિય તત્વો.

કોઈ પણ પરમાણુ માં કેન્દ્ર અને બહિર કેન્દ્ર એમ બે વિભાગો હોય છે. કેન્દ્ર માં પ્રોટોન અને ન્યુટ્રોન હોય છે. જ્યારે બહિર કેન્દ્ર માં ઈલેકટ્રોન હોય છે. ઈલેકટ્રોન કેન્દ્ર થી દુર હોય છે. તેથી તેની અસર કેન્દ્ર સ્પીન પર નહીવત હોય છે. આથી NMR વર્ણપટ મુખ્યત્વે કેન્દ્ર માં આવેલા પ્રોટોન તેમજ ન્યુટ્રોન ના સ્પીન પર આધાર રાખે છે. કેન્દ્ર નો સ્પીન તેમાં રહેલા પ્રોટોન અને ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા પર આધારીત છે. કેન્દ્રીય સ્પીન ગણવા માટે સૌથી પ્રથમ કેન્દ્ર માં પ્રોટોન અને ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા ગણવા માં આવે છે. દરેક પ્રોટોન તેમજ દરેક ન્યુટ્રોન સ્પીન ખંડ માં $\frac{1}{2}$ નો ફાળો આપે છે. પ્રોટોન નું સ્પીન પ્રોટોન વડે અને ન્યુટ્રોન નું સ્પીન ન્યુટ્રોન વડે તટસ્થ થાય છે. આ માટે પ્રોટોન ની કુલ સંખ્યા માંથી જોડકાં બનાવવા માં આવે છે. જોડકા માં રહેલા એક પ્રોટોન નો સ્પીન $+\frac{1}{2}$ અને બીજા પ્રોટોન નો સ્પીન $-\frac{1}{2}$ લેવા માં આવે છે. આથી જોડકાં માં બે પ્રોટોન નો સ્પીન શૂન્ય બને છે. જોડકાં બનાવ્યા પછી એક પ્રોટોન બાકી રહેતો કહી શકાય કે કેન્દ્ર સ્પીન ધરાવે છે. આ સંજોગો માં તેવુ તત્વ કે પરમાણુ NMR સક્રિય ગણાય છે.

જો જોડકા બનાવ્યા પછી એક પણ પ્રોટોન બાકી ન રહે તો તેવુ તત્વ કે પરમાણુ NMR નિષ્ક્રિય ગણાય છે. આજ પરમાણુ માં ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા નક્કી કરવા માં તેના પ્રોટોન ની જેમ સ્પીન ગણવા માં આવે છે. અને NMR સક્રિયતા સક્રિયતા પ્રોટોન ની જેમ ગણી શકાય છે. પ્રોટોન તેમજ ન્યુટ્રોન બન્ને ના સ્પીન માંથી કોઈપણ એક નો સ્પીન તટસ્થ થતો ન હોય તો પણ પરમાણુ NMR સક્રિય ગણાય છે.

(1) બેકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવતા તત્ત્વો.

$_6C^{12}$, $_8O^{16}$, $_{14}Si^{28}$ (સીલીકોન), $_{16}S^{32}$ (સલ્ફર) જેવા તત્ત્વો બેકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવે છે.

ગણતરી :-

કાર્બન નો પરમાણુક્રમાંક અને પરમાણુભાર 6 અને 12 છે. તેથી તેમાં 6 p^+ અને 6 n_0 આવેલા છે. બધાં નાના બંડકાં બનાવતાં મોટા-મોટા બંડકાં બને છે. આ પછી એક પણ પ્રોટોન તેમજ એક પણ ન્યુટ્રોન બાકી રહેતો નથી. તેથી કેન્દ્ર નો સ્પીન શૂન્ય બને છે.

$_6C^{12}$ → 6 p^+
$_6C^{12}$ → 6 n^0

(A) 6 p^+ → 3 બંડકા + એકલવાયા પ્રોટોન ની સંખ્યા શૂન્ય

∴ કેન્દ્રીય સ્પીન શૂન્ય.

(B) 6 n_0 → 3 બંડકાં + એકલવાયા ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા શૂન્ય

∴ કેન્દ્રીય સ્પીન શૂન્ય.

∴ પરમાણુ કેન્દ્ર નો સ્પીન શૂન્ય

∴ $_6C^{12}$ → NMR નિષ્ક્રિય.

આ ઉપરથી જોઈ શકાય કે બેકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવતા તત્ત્વો. NMR નિષ્ક્રિય હોય છે.

(2) એકી પરમાણુક્રમાંક અને એકી પરમાણુભાર ધરાવતા તત્ત્વો.

$_1D^2$, $_7N^{14}$ જેવા તત્ત્વો એકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવે છે. આ પ્રકાર ના તત્ત્વો માં પ્રોટોન તેમજ ન્યુટ્રોન એમ બન્ને કેન્દ્રીય સ્પીન ધરાવે છે. અને તેથી કુલ કેન્દ્રીય સ્પીન પૂર્ણાંક સંખ્યા માં હોય છે. આથી તેમાં નો કેન્દ્રીય ચીજભાર ક્વાડ્રુપોલ (ચતુર્ધ્રુવ) હોય છે. આવા તત્ત્વો NMR સક્રિય હોય છે.

(A) $_1D^2$ → 1 p^+ → $\frac{1}{2}$ સ્પીન
$_1D^2$ → 1 n^0 → $\frac{1}{2}$ સ્પીન

∴ કુલ સ્પીન = $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ = 1

(B) $_7N^{14}$ → 7 p^+ → 3 બંડકાં + 1 p^+ મુક્ત ∴ સ્પીન = $\frac{1}{2}$
$_7N^{14}$ → 7 n^0 → 3 બંડકાં + 1 n^0 મુક્ત સ્પીન = $\frac{1}{2}$

∴ કુલ સ્પીન = 1

Patel Suresh G.
Lecturer in Chemistry
Science College
Himatnagar

(3) બેકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવતા તત્ત્વો.

$_1H^1$, $_9F^{19}$, $_{15}P^{31}$ વગેરે જેવા તત્ત્વો બેકી પરમાણુક્રમાંક તેમજ બેકી પરમાણુભાર ધરાવે છે. આ પ્રકાર ના તત્ત્વો માં કુલ પ્રોટોન ના જોડકાં બનાવતાં બેકલવાયો પ્રોટોન બાકી રહે છે. તેથી પરમાણુ નું કેન્દ્ર સ્પીન ધરાવે છે ન્યુટ્રોન ની સંખ્યા બેકી હોવાથી તેના તરફ થી સ્પીન શૂન્ય હોય છે.

$_1H^1$ — → 1 p^+ } હાઈડ્રોજન માં પ્રોટોન ની સંખ્યા બેકી હોવા થી તેનો કેન્દ્રીય સ્પીન શૂન્ય બનતો નથી. અને તેથી H પરમાણુ NMR સક્રિય છે
→ 0 n^0

$_9F^{19}$ — → 9 p^+ ⇒ 4 જોડકા + 1 પ્રોટોન
∴ 1 પ્રોટોન ને લીધે સ્પીન = ½
→ 10 n^0 = 5 જોડકાં + એક પણ ન્યુટ્રોન મુક્ત નથી.
∴ તેથી સ્પીન શૂન્ય
} કુલ સ્પીન = ½

કેન્દ્રીય સ્પીન અર્ધપૂર્ણાંક હોવા થી કેન્દ્રીય સ્પીન ગોળાકાર છે. અને તે સપાટી પર વહેંચાયેલો હોય છે. ફરતો હોય છે.

(4) બેકી પરમાણુક્રમાંક અને બેકી પરમાણુભાર ધરાવતા તત્ત્વો.

$_6C^{13}$ જેવા તત્ત્વો. આના ઉદા. છે તેમાં પ્રોટોન ના જોડકાં બનાવતાં બેકલવાયો પ્રોટોન હોતો નથી. પરંતુ ન્યુટ્રોન બેકલ વાયો હોય છે. તેથી $_6C^{13}$ ન્યુટ્રોન ના લીધે સ્પીન ગુણધર્મ ધરાવે છે

$_6C^{13}$ — → 6 p^+ = 3 જોડકાં + 0 બેકલવાયો પ્રોટોન
→ 7 n^0 = 3 જોડકા + 1 બેકલવાયો ન્યુટ્રોન (½ સ્પીન)
} કુલ સ્પીન ½
∴ NMR સક્રિય.

(3) NMR નુ અર્થઘટન :-

જ્યારે સ્પીન ગુણધર્મ ધરાવતાં પ્રોટોન યુક્ત સંયોજન ને બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર માં મૂકવા માં આવે છે ત્યારે તે પ્રિસેશન ગતિ ધારણ કરે છે. અને તેનું બે શક્તિ સપાટી ઓમાં વિભાજન થાય છે. જ્યારે આ પ્રિસેશન આવૃત્તિ . આપાત ચુંબકીય તરંગ ની આવૃત્તિ થી સમાન બને ત્યારે જ પ્રોટોન દ્વારા શક્તિ નું શોષણ થાય છે. અને પ્રોટોન ની સંક્રાંતિ થાય છે. આ સંક્રાંતિ બે રીતે થઈ શકે છે.

① બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર નિયત રાખી વિદ્યુતચિકીત્સા ની આવૃત્તિ માં ફેરફાર કરી ને

② ચિકીત્સા ની આવૃત્તિ નિયત રાખી બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર માં ફેરફાર કરીને

વાસ્તવિક રીતે આવૃત્તિ નિયત રાખી ચું. ક્ષેત્ર માં ફેરફાર કરવો સરળ છે. જે નિયત ચું. ક્ષેત્ર ની કિંમતે ચિકીત્સા ની આવૃત્તિ અને પ્રોટોન ને ક્રમીય કરાવવા જરૂરી શક્તિ બરાબર થાય તે ચુંબકીયક્ષેત્રે શક્તિ નું શોષણ થતાં વર્ણપટ માં સિગ્નલ મળે છે.

કોઈ પણ કાર્બનિક સંયોજન ના PMR વર્ણપટ 60, 80, 90 કે 100 MHz આવૃત્તિ ના રેડીયો તરંગો આધારે કરાય છે.

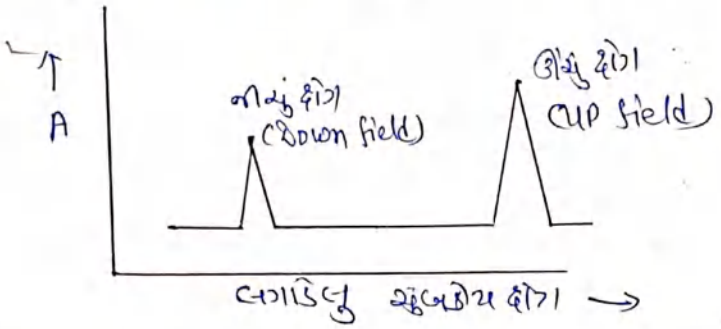
અને તેના અનુવર્તી ચુંબકીય ક્ષેત્રો અનુક્રમે 14092, 18667, 21000 કે 23500 ગૌસ જેટલું ન લગાડી ને મેળવવા માં આવે છે. પરીણામે પ્રોટોન ની આવૃત્તિ માં ફેરફાર થાય છે.

સંયોજન માંના જુદા જુદા પ્રોટોન ની ફરે આસપાસ નું ઈલેક્ટ્રોનીય પર્યાવરણ જુદુ જુદુ હોવા થી જુદી જુદી ચુંબકીય ક્ષેત્રો શોષિત કરી, સંક્રાંતિ પામી, અલગ અલગ સિગ્નલ આપે છે. જે NMR વર્ણપટ કહેવાય છે.

આ સિગ્નલ ના સ્થાન અને પ્રકાર ઉપર થી સંયોજન માંના વિવિધ પ્રકાર ના પ્રોટોન ની પરિસ્થિતિ સમજી શકાય છે.

આ પ્રકાર ના વર્ણપટ માં ફક્ત પ્રોટોન ની સંક્રાંતિ જોવા મળતી હોઈ તેમને PMR વર્ણપટ કહેવામાં આવે છે.

લગાડેલ ચુંબકીય ક્ષેત્ર → શોષણ (A) ના આલેખ દ્વારા જુદા જુદા સિગ્નલ મળે છે.



④ NMR વર્ણપટ ના વિવિધ પાસાં

① સિગ્નલ ની સંખ્યા :→ વર્ણપટ માં જેટલા સિગ્નલ દેખાય છે તેટલા પ્રકાર ના પ્રોટોન સંયોજનો માં હોય છે.

② સિગ્નલ નુ સ્થાન :- વર્ણપટ ના સિગ્નલ ના સ્થાન ઉપર થી સિગ્નલ આપતા પ્રોટોન ની આજુબાજુ ના ઈલેક્ટ્રોનીય વાતાવરણ (પર્યાવરણ) અંગે નું અનુમાન થઈ શકે છે. એટલે કે સિગ્નલ નુ સ્થાન પ્રોટોન ના પ્રકાર દર્શાવે છે.

③ સિગ્નલ ની પ્રબળતા :- સિગ્નલ ની પ્રબળતા ઉપર થી કોઈ ચોક્કસ પ્રકાર ના પ્રોટોન ની સંખ્યા જાણી શકાય છે.

④ સિગ્નલ નુ વિભેદન :-

સિગ્નલ નુ જેટલા ફીલ્ડ માં વિભેદન થાય છે તેના ઉપર થી સિગ્નલ આપતા પ્રોટોન ની આજુબાજુ તેના કરતાં જુદા પ્રકાર ના કેટલા પ્રોટોન આવેલા છે. તે જાણી શકાય છે.

5. સિગ્નલ ની સંખ્યા

આપેલા અણુમાં એક જ પરિસ્થિતિવાળા પ્રોટોન એકસરખું ચુંબકીય ક્ષેત્ર અનુભવે છે. તેથી આવા પ્રોટોન એક જ સ્થાને સિગ્નલ આપે છે. આથી સંયોજન માં જેટલા પ્રકાર ના પ્રોટોન આવેલા હોય તેટલા સિગ્નલ NMR વર્ણપટ માં જોવા મળે છે. ચુંબકીય પ્રોટોન સામાન્યરીતે પણ સમાન છે.

સમતુલ્ય (સમયોગી) અને અસમતુલ્ય (અસમયોગી) પ્રોટોન.

- ઈનેન્શીયોમેરીક (પ્રતિબિંબરૂપક) અને કાય સ્ટીરીયોટોપીક પ્રોટોન (ત્રિ વિન્યાસરૂપક)

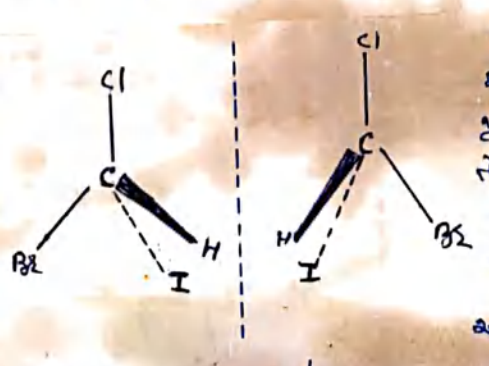
March-92,

જોઈ પણ કાર્બનિક સંયોજન માં રહેલા જે પ્રોટોન ની આસપાસ નું વિદ્યુતીય પર્યાવરણ સમાન હોય તો તેઓ એક ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની પ્રબળતા ની શક્તિ નું શોષણ કરે છે. અને તેથી તેઓ ના પીક NMR વર્ણપટ માં એક જ સ્થાને મળે છે. આવા પ્રોટોન એકબીજા ને સમતુલ્ય કે સમયોગી પ્રોટોન કહેવાય છે.

જે સંયોજન માં પ્રોટોન ની આસપાસ નું વિદ્યુતીય પર્યાવરણ અલગ અલગ હોય તો જુદા-જુદા ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની પ્રબળતા એ શક્તિ નું શોષણ કરે છે. અને તેથી તેઓ ના પીક NMR વર્ણપટમાં જુદા જુદા સ્થાને મળે છે. આવા પ્રોટોન એકબીજા ને અસમતુલ્ય કે અસમયોગી પ્રોટોન કહેવાય છે.

આમ, NMR વર્ણપટ માં સંયોજન માં જેટલા પ્રકાર ના સમતુલ્ય પ્રોટોન હોય તેટલા પર પ્રાપ્ત થાય છે. જેમ કે. કોઈ ના સંયોજન માં આવેલા બધા પ્રોટોન સમયોગી છે. તેથી એક સિગ્નલ NMR વર્ણપટ માં મળે છે. દા.ત. CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_3CH_2I, CH_2CH_2Br વગેરે.

ઉપર ના સંયોજન માં ક્લોરો, બ્રોમો, આયોડો મિથેન માં અસમ કાર્બન ને કારણે તેના બે વિન્યાસ સમઘટકો (દક્ષિણ અને વામ ભુજીય) મળે.



D (R વિન્યાસ) L (S વિન્યાસ)

આ બન્ને સમઘટકો માંના ઇલેક્ટ્રોન એકબીજા ના પ્રતિબિંબી છે. આ બન્ને પ્રોટોન એકબીજા ને સમયોગી હોય છે. તેથી NMR વર્ણપટ માં એક જ સ્થાને સિગ્નલ આપે છે. આ બન્ને વિન્યાસ સમઘટકો ~~[illegible]~~ પ્રતિબિંબી (enantiomer) હોવા થી આવા પ્રોટોન ને પ્રતિબિંબકારક (enantiotopic) પ્રોટોન કહેવા માં આવે છે)

તેથી તેઓ એક જ સ્થાને NMR સિગ્નલ આપતા હોવાથી NMR વર્ણપટ ની સહાયથી પ્રતિબિંબિ પ્રોટોન ને અલગ ઓળખી શકાતા નથી

CH_3-CH_3 , $Cl-CH_2-CH_2-Cl$, $Cl_2CH-CHCl_2$

ઉપર ના સંયોજનો માં પ્રોટોન જુદા જુદા કાર્બન સાથે જોડાયેલા છે. પરંતુ તેમની આસપાસ ની ઈલેક્ટ્રોનીય પરિસ્થિતિ સમાન હોવા થી તેઓ એક જ PMR સિગ્નલ આપે છે. આમ ઉપર ના સંયોજનો માં એક જ પ્રકાર ના સમયોગી પ્રોટોન હોય છે.

CH_3CH_2-Cl , CH_3CHCl_2 $ClCH_2CHCl_2$

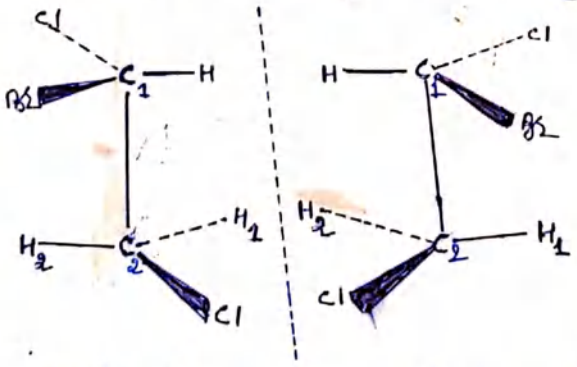
ઉપર ના સંયોજનો માં પ્રોટોન જુદા જુદા કાર્બન સાથે જોડાયેલો છે. ઉપરાંત એક કાર્બન સાથે જોડાયેલા પ્રોટોન ની ઈલેક્ટ્રોનીય પરિસ્થિતિ બીજા કાર્બન સાથે જોડાયેલા પ્રોટોન કરતાં જુદી છે. આમ, ઉપર ના ત્રણે સંયોજનો માં બે પ્રકાર ના સમયોગી પ્રોટોન આવેલા છે. તેથી તેઓ બે સ્થાને NMR સિગ્નલ આપે છે.

$CH_3CH_2-O-CH_3$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH_2CHCl_2$

એવી જ રીતે ઉપર ના સંયોજનો માં ત્રણ પ્રકાર ના જુદા જુદા કાર્બન સાથે જોડાયેલા સમયોગી પ્રોટોન આવેલા છે તેથી તેઓ ત્રણ સ્થાને સિગ્નલ આપશે.

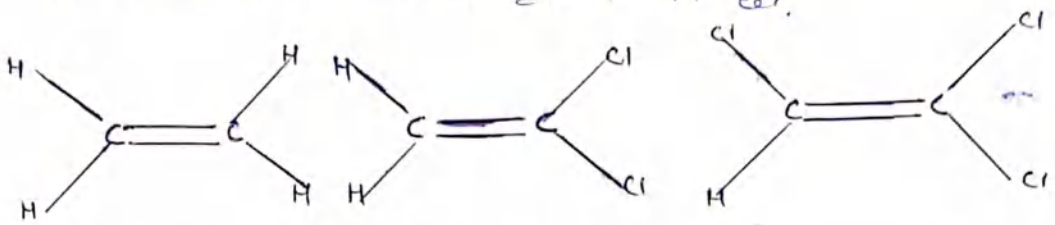
• ➡

1-બ્રોમો-1-2 ડાયક્લોરો ઈથેન માં ($ClCH_2-CHClBr$) એવી અણુ રચના જેનાં પ્રથમ દૃષ્ટિ એ કહી શકાય કે તેમાં બે પ્રકાર ના સમયોગી પ્રોટોન જુદા જુદા કાર્બન સાથે જોડાયેલા હોય છે. આ સંયોજન ના નીચે પ્રમાણે બે વિન્યાસ સમઘટકો મળે છે.



અહીં C_1 કાર્બન સાથે એક પ્રોટોન અને C_2 કાર્બન સાથે બે પ્રોટોન જોડાયેલા છે. C_1 કાર્બન અસમ હોવાથી બન્ને વિન્યાસ સમઘટકો માં પ્રોટોન ની પરિસ્થિતિ સમાની હોય છે. આ પ્રકાર ના પ્રોટોન પ્રતિબિંબ-કારી કહેવાય છે. જ્યારે C_2 કાર્બન સાથે જોડાયેલા બે પ્રોટોન માંથી H_1 પ્રોટોન C_1 ના H ની નજીક અને Br થી દૂર હોય છે. આજ પ્રમાણે H_2 ની પરિસ્થિતિ હોય છે. પરંતુ તે વિપરીત છે. આથી C_2 કાર્બન સાથે બે પ્રોટોન જોડાયેલા હોવા છતાં ઈલેક્ટ્રોનીય પરિસ્થિતિ જુદી હોવા થી તેઓ અસમયોગી બને છે. આમ, આ અણુ માં ત્રણ પ્રકાર ના સમયોગી પ્રોટોન આવેલા હોય છે. આમ ઉપર ના બન્ને સમઘટકો ને વિવિન્યાસ સમઘટકો (diastereomeric) કહેવાય છે. આવા પ્રોટોન ને ડાયસ્ટીરીયો ટોપીક (વિવિન્યાસ કારક) પ્રોટોન કહેવાય છે

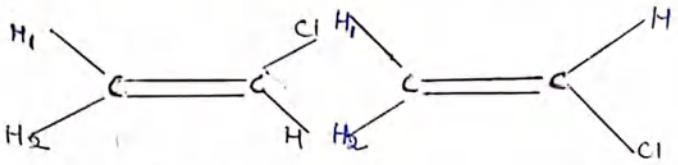
તેઓ અસમયોગી પ્રૂયોથી તેઓના સિગ્નલ અલગ-અલગ સ્થાને મળે છે. આમ, અસમ કાર્બન ની પડોશમાં આવેલા $-CH_2-$ સમૂહના બન્ને પ્રોટોન ડાયસ્ટીરીયો ટોપીક પ્રોટોન બને છે.



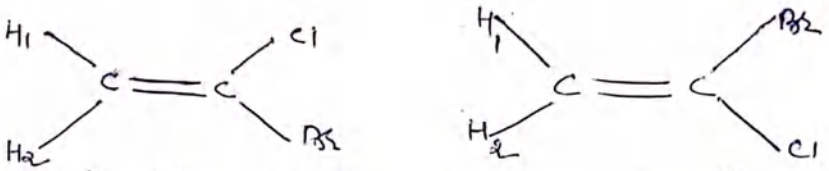
ઈથીલીન 1,1-ડાયક્લોરો ઈથીલીન 1,1,2- ટ્રાયક્લોરો ઈથીલીન

આમ, દ્વિબંધ ધરાવતા ઉપરનાં સંયોજનો એક જ પ્રકારના સમયોગી પ્રોટોન ધરાવે છે.

જ્યારે વિનાઈલ ક્લોરાઈડ કે 1,1 ક્લોરો બ્રોમો ઈથીલીન માં નીચે મુજબ સમઘટકો શક્ય બને છે.



[I] [વિનાઈલ ક્લોરાઈડ] [II]



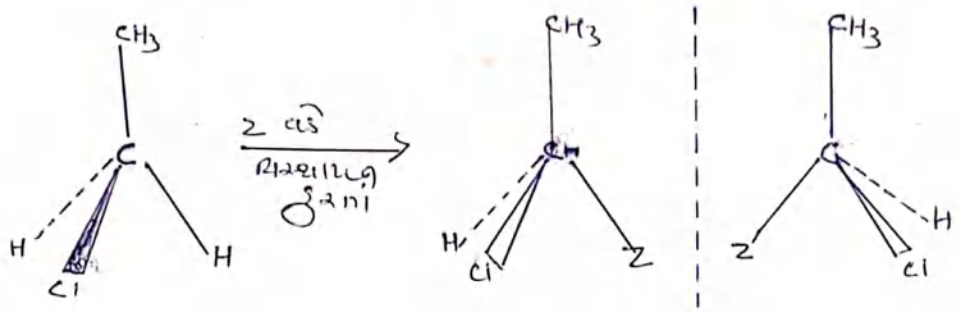
(1) [1,1 ક્લોરો બ્રોમો ઈથીલીન] (2)

અહીં બન્ને સંયોજનો પૈકી (1) માં પહેલા કાર્બન સાથે જોડાયેલ H_1 પ્રોટોન Cl ની નજીક અને (II) માં H_1 પ્રોટોન Cl થી દૂર છે આજ રીતે પરંતુ તેથી વિપરીત સ્થિતિ H_2 પ્રોટોન ની છે. આમ, બન્ને સંયોજનો માં C1 કાર્બન સાથે જોડાયેલ બન્ને પ્રોટોન અસમયોગી છે.

★ સમયોગી અને અસમયોગી પ્રોટોન પારખવાની રીત

જો એક સમૂહના પ્રોટોન ને બારા ફરતી બીજા પરમાણુ Y વડે વિસ્થાપીત કરવા થી એક જ સમઘટક અથવા પ્રતિબિંબી સમઘટક મળે તો તે પ્રોટોન સમયોગી પ્રોટોન થાય છે. દા.ત. CH_3CH_2Cl ના કોઈ પણ મિથાઈલ ($C-CH_3$ ના) પ્રોટોન નું Z વડે વિસ્થાપન કરતાં ફક્ત એક જ સમઘટક CH_3Z-CH_2Cl મળશે. તેથી બધાય મિથાઈલ પ્રોટોન

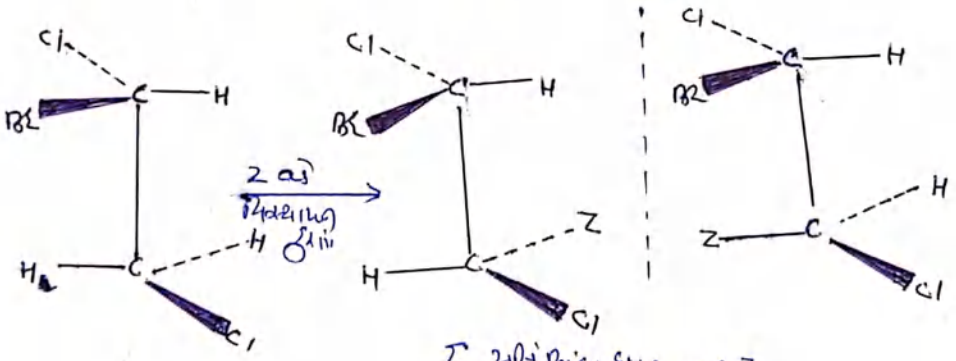
સમયોગી થશે. જ્યારે મીથીલીન (CH_2) ના પ્રોટોન ને વિસ્થાપીત કરતાં બે પ્રતિબિંબ સમઘટકો નીચે પ્રમાણે મળશે. આમ, પ્રતિબિંબકારક પ્રોટોન હોવા થી તેઓ સમયોગી પ્રોટોન બનશે.



આમ ઈથાઈલ ક્લોરાઈડ માં બે પ્રકાર ના C મિથાઈલ અને મિથિલીન) સમયોગી પ્રોટોન આવેલા છે.

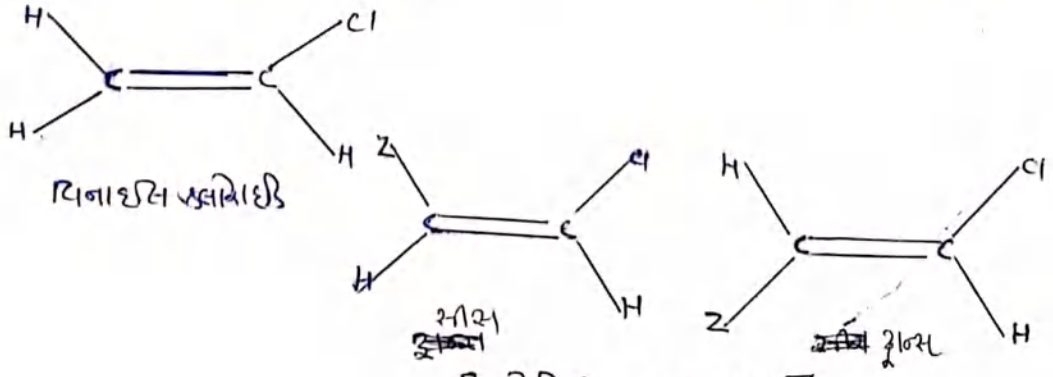
1 બ્રોમો, 1-2 ડાયક્લોરો ઈથેન $CH_2Cl-CHClBr$ માં થયેલા અસમ કાર્બન ઉપર ના એક પ્રોટોન ને Z વડે વિસ્થાપન કરતાં બે પ્રતિબિંબ સમઘટકો બને છે. આ ~~બન્ને~~ પ્રતિબિંબકારક પ્રોટોન સમયોગી બને છે.

બીજા કાર્બન ઉપર બે મિથીલીનીક પ્રોટોન છે. આ મિથિલીનીક પ્રોટોન ને Z વડે વારાફરતી વિસ્થાપીત કરવા થી બે ત્રિવિન્યાસ સમઘટકો મળશે. આમ બન્ને પ્રોટોન ત્રિવિન્યાસ થવા થી અસમયોગી પ્રોટોન થશે.



[પ્રતિબિંબકારક વર્તે]

તેવી જ રીતે બ્યુટાઈલ ક્લોરાઈડ માં Z વડે વિસ્થાપીત કરતાં ભૌમિતિક સમઘટકો C સીસ 2 ટ્રાન્સ 1 બને છે જેથી પ્રોટોન ને અલગ-અલગ ઓળખી શકાય છે.



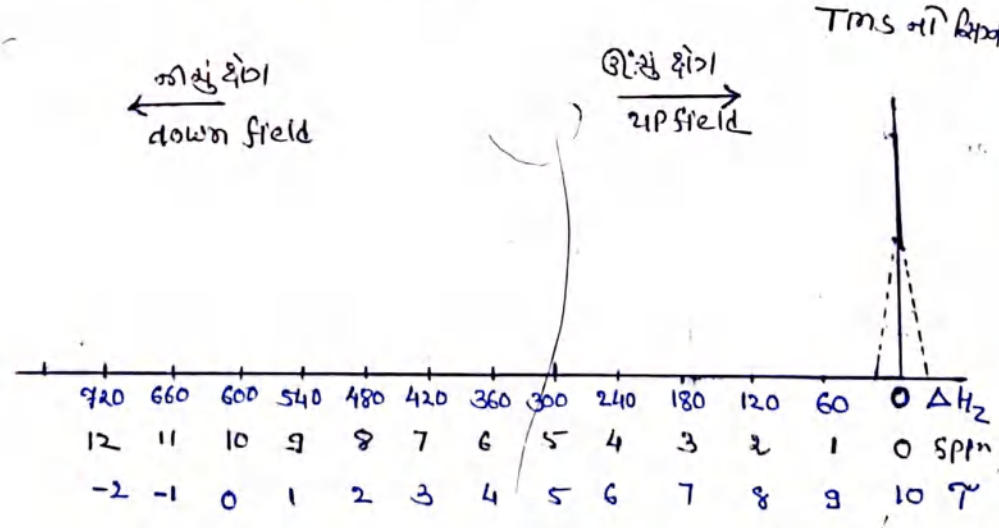
[ભૌમિતિક સમઘટક]

⑥ સિગ્નલ નું સ્થાન :- TMS માપદંડ

Or Que:- N.M.R. માં વપરાતા આંતરીક સંદર્ભ ઉપર ટૂંકનોંધ લખો.

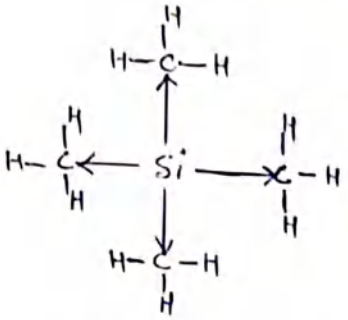
Or NMR માં TMS ને પ્રમાણિત પદાર્થ તરીકે શા માટે લેવા માં આવે છે.

કાર્બનિક સંયોજનો માં રહેલા જુદા જુદા પ્રકારના પ્રોટોન નું NMR આલેખન નિશ્ચિત આવૃત્તિ ના રેડીયો તરંગ વડે કરવા માં આવે છે. તેથી બધી તરંગલંબાઈ → શોષણ ની આલેખ દોરી શકાતો નથી. સૈદ્ધાંતિક રીતે 14092 ગાસ ચુંબકીયક્ષેત્ર ની ઉર્જા માં 60 MHz રેડીયોતરંગો નું શોષણ કરે છે. પરંતુ હાઈડ્રોજન પરમાણુ કોઈ પરમાણુ સાથે જોડાય તો તેની આસપાસ કક્ષકીય ઈલેકટ્રોન વીજભાર ઘટે છે. તેથી નવજાત પ્રોટોન ની સરખામણી એ તેઓછું ચુંબકીયક્ષેત્ર (H0) આપવુ પડે છે. ટૂંક માં પ્રોટોન ની આસપાસ ના ઈલેકટ્રોનીય વીજભાર અનુસાર શોષણ માટે જરૂરી ચું.ક્ષેત્ર આપવામાં આવે છે. પ્રાયોગિક ધોરણે 60 MHz રેડીયો તરંગો ના શોષણ માટે 14092 ગાસ જેટલું ચુંબકીયક્ષેત્ર અચળ રાખી તેમાં જરૂરી H0 નો અલ્પ ફેરફાર કરવા માટે ગોળા ચુંબક નો ઉપયોગ કરાય છે. આવી ચું.ક્ષેત્ર → શોષણ નો આલેખ દોરવા માં આવે છે. જે NMR વર્ણપટ કહેવાય છે.



NMR વર્ણપટ માં સિગ્નલ નું સ્થાન નક્કી કરવા માટે સંદર્ભ (આપેક્ષ શૂન્ય) તરીકે ટેટ્રા મિથાઈલ સીલેન (TMS) નો નીચે ના કારણોસર ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.

① TMS માં (બાજુ માં દર્શાવ્યા અનુસાર) Si સાથે C પરમાણુ જોડાયેલા છે. કાર્બન ની ઋણતામયતા Si કરતાં વધારે છે. પરીણામે બંધ ના ઈલેકટ્રોન કાર્બન તરફ આકર્ષાયેલા હોય છે.



આથી કાર્બન ની અસરકારક ન્યૂક્લિયર ચાર્જ ૨.૫ કરતાં ઓછો થાય છે. તેથી C–H બંધના ઇલેકટ્રોન કાર્બન તરફ વધુ પ્રમાણમાં આકર્ષાતા નથી. તેથી TMS ના પ્રોટોન માં ઇલેકટ્રોનીય ઘીજ્યાર લગભગ સ્વતંત્ર (નવજાત) ઇલેક્ટ્રોન જેટલી ગણી શકાય. બીજા કાર્બનિક પ્રોટોન ની સરખામણીમાં TMS ના પ્રોટોન વધુ ગડકાવીજભાર (ઇલે. ઘનતા) ધરાવે છે. તેથી NMR વર્ણપટ બીજા મોટાભાગના પ્રોટોન ની સરખામણી માં ઊંચા ક્ષેત્રીય ક્ષેત્ર બાજુ (up field) માં શોષણ દર્શાવે છે.

(2) તેમાં 12 બાઇસવેલેન્ટ (સમયોગી) પ્રોટોન ધરાવેલા હોવા થી તે એક તીવ્ર સિંગલેટ ઊંચા ક્ષેત્રબાજુ (up field) માં સિગનલ આપે છે જે સરેલાઈથી ઓળખી શકાય છે.

(3) TMS રાસા. રીતે નિષ્ક્રિય છે. તેથી કાર્બનિક નમૂના સાથે પ્રક્રિયા કરતું નથી.

(4) તે બાષ્પશીલ છે (b.p = 27°C) તેથી તેને નમૂના માંથી સરેલાઈથી કા દૂર કરી શકાય છે.

(5) મોટાભાગના કાર્બનિક સંયોજનો તેમાં દ્રાવ્ય થાય છે.

NMR આલેખ માં ઉપર સુજબ પ્રમાણિત શૂન્ય નક્કી કર્યા પછી જમણી બાજુ થી ડાબી બાજુ તરફ ΔHz નોંધવા માં આવે છે. આ પરિમાણ ઓછુ વ્યવહારીક ગણાય છે. તેથી NMR સિગનલ નું સ્થાન δ માપક્રમ માં નીચે દર્શાવેલ સૂત્ર નો ઉપયોગ કરી ને મેળવાય છે. તેનો એકમ ppm (Parts Per million) છે.

$$\delta = \frac{\Delta Hz}{R.F(Hz)} \times 10^6 \text{ ppm}$$

જ્યાં ΔHz = અજ્ઞાત પ્રોટોન નું TMS સિગનલ ની સાપેક્ષે સ્થાન (Hz) માં

R.F = પ્રાયોગિક રેડીયો આવૃત્તિ (Hz) માં

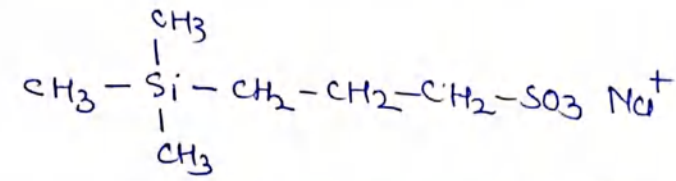
લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર ના નીચા મૂલ્યે (down field) δ ppm વધે છે. અને ઊંચા મૂલ્યે (up field) માં δ ppm મૂલ્ય ઘટે છે. આથી સરળતા માટે બીજો માપક્રમ τ (ટૌ કે ટાઉ) પસંદ કરવા માં આવ્યો δ સાથે તેનો સંબંધ નીચે મુજબ છે

$$\tau = 10 - \delta$$

τ નું મૂલ્ય ઓછુ તેમ ચુંબકીય ક્ષેત્ર નું મૂલ્ય વધારે (down field) અને વધુ મૂલ્ય તેમ ચુંબકીય ક્ષેત્ર નું મૂલ્ય વધુ (up field) TMS કરતાં ઊંચા ક્ષેત્રે જાગ્યે જ સિગનલ જોવા મળે છે.

જ્યારે નમૂના નુ દ્રાવણ D_2O ના દ્રાવણ માં બનાવેલું હોય ત્યારે TMS ને સંદર્ભ તરીકે વાપરી શકાતો નથી કારણ કે TMS, D_2O માં અદ્રાવ્ય છે. પરંતુ જ્યારે D_2O માં નમૂના નું દ્રાવણ બનાવેલુ હોય ત્યારે DSS ને સંદર્ભ પદાર્થ તરીકે લેવા માં આવે છે.

DSS



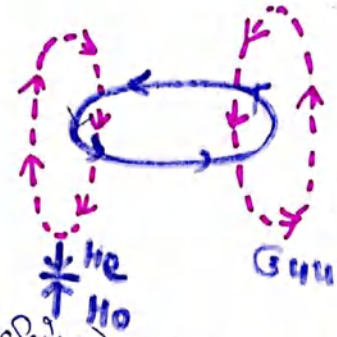
સોડીયમ ૨,૨ ડાયમિથાઈલ ૨-સિલેપેન્ટેન-૫-સલ્ફોનેટ

DSS બાષ્પશીલ નથી અને તે CH_3-Si- સિવાય ના પ્રોટોન નુ પણ શીખર દર્શાવે છે. આ તેની મર્યાદા છે.

પ્રશ્ન:-7. રક્ષિત અને અરક્ષિત પ્રોટોન. March-96.

દરેક પ્રોટોન ની આસપાસ વીજભાર ધરાવતા ઈલેકટ્રોન હોય છે. જ્યારે પ્રોટોન ને પ્રબળ ચુંબકીય ક્ષેત્ર માં મૂકેલા હોય ત્યારે Ho ને કાટખૂણે સમતલ માં ઈલેકટ્રોન ભ્રમણ કરતા હોય છે. આ ઈલેકટ્રોન ના ભ્રમણ થી ઉપપ્રેરિત ચુંબકીય ક્ષેત્ર He ઉત્પન્ન થાય છે. જેની દિશા પ્રોટોન નજીક Ho ની વિરુધ્ધ હોય છે. પરીણામે પ્રોટોન ઉપર Ho ની અસર ઘટે છે. આવા પ્રોટોન ને રક્ષિત પ્રોટોન (shielded Proton) કહે છે.

[સ્વતંત્ર અથવા નવજાત પ્રોટોન
$1p^+ + 1e^-$, 100% ઈલે. ઘનતા]



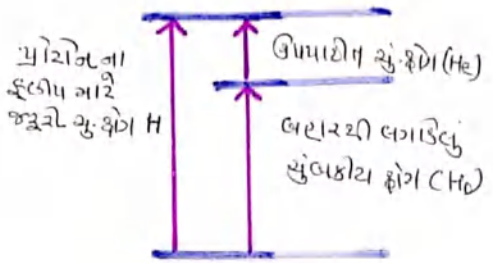
સ્વતંત્ર H માં ઈલેકટ્રોન ઘનતા વધુ હોવાથી (100%) તેમાં મહત્તમ He ઉત્પન્ન થશે. માટે આવી સ્વતંત્ર H માંનો પ્રોટોન વધુ રક્ષિત છે. આવા સ્વતંત્ર H નો પ્રોટોન 14092 ગાસ Ho ના મૂલ્યે 60 MHz રેડીયો તરંગો નું શોષણ કરે છે.

એટલે કે ઉપપ્રેરિત ચુંબકીયક્ષેત્ર બહાર થી લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની વિરુધ્ધ દિશા માં હોય તો પ્રોટોન ઉપર અનુભવાતું પરીણામી ચુંબકીયક્ષેત્ર બહાર થી લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર કરતાં ઓછું હોય છે. જેથી પ્રોટોન ને રેઝોનેન્સ કરવા માટે બહાર નું ચુંબકીયક્ષેત્ર ધારણા કરતાં વધુ જોઈએ છે. આમ, શિલ્ડીંગ ના કારણે શોષણ અપફિલ્ડ માં થાય છે. C અથવા શિલ્ડેડ પ્રોટોન ઊંચા ક્ષેત્ર માં શોષણ દર્શાવે છે.

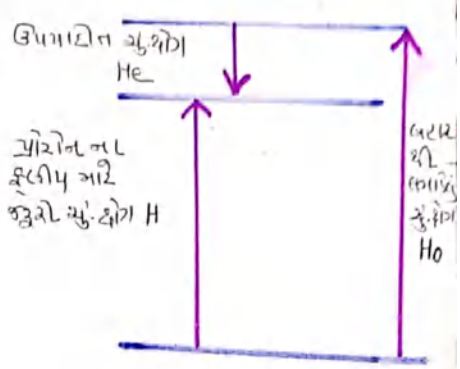
જો કાર્બનિક સંયોજન માં રહેલા પ્રોટોન વધુ વિદ્યુતઋણતા ધરાવતા પરમાણુ C, O, S અને N સાથે જોડાયેલ હોય તો આવા પ્રોટોન સ્વતંત્ર H ની તુલના માં ઓછી ઈલે. ઘનતા ધરાવે છે. તેથી તેવા પ્રોટોન માટે નો He ઓછો હોય છે. આથી આવા પ્રોટોન ને Ho ની સામે ઓછુ રક્ષણ મળે છે. તેથી આવા પ્રોટોન ને ઓછો રક્ષિત અથવા અરક્ષિત પ્રોટોન (deshielded Proton) કહે છે. આવા પ્રોટોન માટે 60 MHz રેડીયો તરંગો નું શોષણ થવા Ho નુ મૂલ્ય 14092 ગાસ કરતાં ઓછુ જોઈએ. એટલે કે ઊંચી δ PPM એ મળે છે.

જો ઉપપ્રેરિત ચુંબકીય ક્ષેત્ર બહાર થી લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની દિશા માં હોય તો પ્રોટોન ઉપર અનુભવાતું પરીણામી ચુંબકીય

[ડીશીલ્ડીંગની સમજુતી]



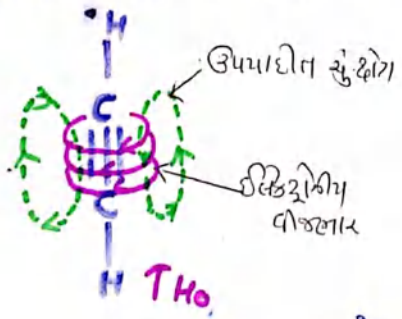
[શીલ્ડીંગ ની સમજુતી]

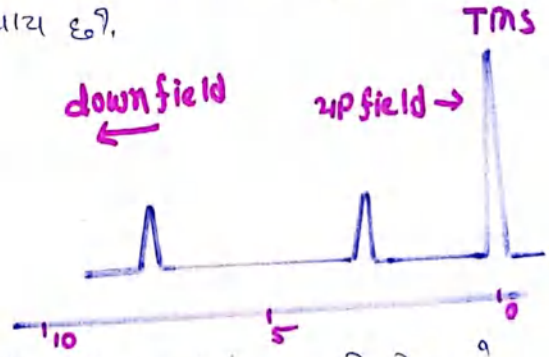


ક્ષેત્ર બહાર થી લગાડેલા ચુંબકીય ક્ષેત્ર કરતાં અધિક હોય છે. જેથી પ્રોટોન ને ફ્લીપ થવા માટે ઘાવશ્યક કરતાં ઓછા ચુંબકીય ક્ષેત્ર નું શોષણ થાય છે. પરીણામે ઓછા ચુંબકીય ક્ષેત્ર નું શોષણ થાય છે. જેથી આવા ડીશીલ્ડેડ પ્રોટોન નીચલા ક્ષેત્ર માં શોષણ દર્શાવે છે.

કેટલીક વાર પડોશી સમૂહ અથવા પડોશી ગ્ર-ઈલે. ને કારણે લગાડેલ ચુંબકીય ક્ષેત્ર વિરુધ્ધ, પ્રોટોન નું રક્ષણ વધારે ઘટે છે. પરિણામે પ્રોટોન સક્રિય અથવા અવક્રિય બને છે.

જે સંયોજનો બેન્ઝિન જેવુ નળાકાર ઈલેક્ટ્રોનીય આવરણ ધરાવતા હોય તેવા નમૂનારૂપી પદાર્થના અણુઓને બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની અસર નીચે મુકતાં, તેમાં રહેલા ગ્ર-ઈલે. પણ બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની અસર નીચે પરીભ્રમણ કરતા હોય છે. પરીણામે દ્વિતીયક ચુંબકીય ક્ષેત્ર Hગ્ર મળે છે. આ ઉત્પન્ન થયેલ Hગ્ર ક્ષેત્ર, ઉપપાદીત ચુંબકીય ક્ષેત્ર He ને સમાંતર અને Ho ને વિરુધ્ધ હોય છે. તેથી પ્રોટોન ડીશીલ્ડ થાય છે. તેથી સિગનલ up field માં મળે છે. આ પ્રકાર ની અસર કાયમચેઝનેટીક એનીસોટ્રોપી કહેવાય છે.





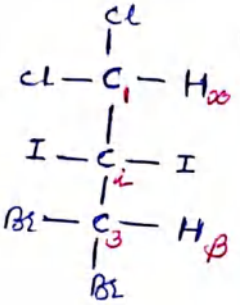
પ્રોટોન ધરાવતો કાર્બન અણુ ગ્ર-બંધ ધરાવતો હોય તો તેમાં બે ઈલે. વાદળ પરમાણુ સમતલ ની ઉપર & નીચે હોય છે. આ પદાર્થ ના અણુઓને ચું.ક્ષેત્ર માં મુકવા માં આવે છે ત્યારે તેમાંનો ઈલે. પણ બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની અસર હેઠળ પરીભ્રમણ કરે છે પરીણામે Hગ્ર ઉત્પન્ન થાય છે. જે બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર ની દીશા માં હોય છે. ~~હોય છે~~. તેથી સમતલ માંના પ્રોટોન નું ડિશીલ્ડીંગ થાય છે. ~~થાય~~ તેથી પ્રોટોન અવક્રિય બને છે. જેમ કે બેન્ઝીન, આલ્કીન અને કાર્બોનિલ અણુ ધરાવતા પદાર્થો માં NMR signal down field માં મળે છે.

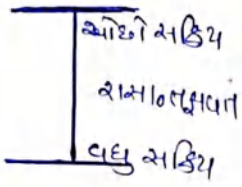
S.G. Patel

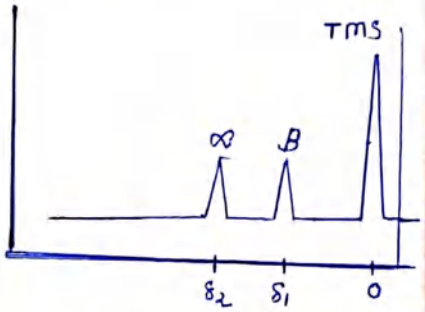
રાસા. સ્થાનાંતર (Chemical Shift)

સૈદ્ધાંતિક રીતે કોઈ પણ પ્રોટોન નો NMR તેના ઉપર રહેલી ઈલે. ઘનતા ઉપર આધારીત છે. એટલે કે H_e ના મૂલ્યો ઉપર આધારીત છે. આમ, પ્રોટોન ના NMR પીક ની સ્થાન તેની સુંબકીય ગુણવત્તા ઉપર આધારીત છે.

એકસરખી સુંબકીય ગુણવત્તા ધરાવનાર પ્રોટોન એક જ સ્થાને NMR Peak આપે છે. જ્યારે જુદી જુદી સુંબકીય ગુણવત્તા ધરાવનાર પ્રોટોન જુદા-જુદા સ્થાને Peak આપે છે.







આમ, $\delta_2 - \delta_1 = \Delta$
= રાસા. સ્થાનાંતર

C_1 જોડે જોડાયેલા H_α ઉપર ઈલેક્ટ્રોન ઘનતા ઓછી છે કારણ કે H_α ધરાવતા કાર્બન સાથે વધુ ગ્રડણમય બે Cl પરમાણુઓ જોડાયેલા છે. માટે H_α ની આસપાસ ઉચ્ચકક્ષીય ઈલેક્ટ્રોન ની અસર થી નીપજતું સુંબકીય ક્ષેત્ર H_e (ઉપયોજીત) નું મૂલ્ય ઓછું હોય છે. માટે તેનો NMR પીક TMS થી દૂર (down field) માં મળે છે. (δ વધુ)

C_3 સાથે જોડાયેલો H_β ઉપર ઈલે. ઘનતા વધુ છે કારણ કે આજુબાજુના સાથે ઓછા ગ્રડણમય બે Br પરમાણુ જોડાયેલા છે. માટે H_β ની આસપાસ ઉચ્ચકક્ષીય ઈલે. ની અસર થી નીપજતું ઉપયોજીત સુંબકીય ક્ષેત્ર H_e નું મૂલ્ય વધુ હોય છે. માટે તેનો NMR Peak TMS ના Peak થી નજીક (δ નું મૂલ્ય ઓછું) મળે છે.

આમ, કાર્બનિક સંયોજન માં જુદાજુદા ગુણવત્તા વાળા પ્રોટોન હોવાથી તેઓના NMR સીગ્નલ જુદા-જુદા સ્થાને ઉદ્ભવે છે. કોઈ પણ બે NMR સિગ્નલ વચ્ચે નું અંતર રાસાયણિક સ્થાનાંતર Δ કહેવાય છે.

આમ, રાસા. સ્થાનાંતર $= \delta_2 - \delta_1 = \Delta$.

હવે રાસા. સ્થાનાંતર $\Delta \propto$ (સુંબકીય ગુણવત્તા ની તફાવત)

આ સ્નિગ્ધતા એ પ્રોટોન ની આસપાસ ના ઝાકીય ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ના લક્ષણ ઉપર આધારીત હોય છે (25)

(Δ) રાસા૦ સ્થાનાંતર ∝ ઝાકીય ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ની લક્ષણ.

રાસાયણિક પ્રક્રિયા ની આધાર ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ઉપર હોય છે. તેથી ઝકાકીય ~~સ્નિગ્ધતા~~ ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ની લક્ષણ રાસા૦ સ્નિગ્ધતા ની લક્ષણ ગણી શકાય

Δ ∝ (રાસા સ્નિગ્ધતા ની લક્ષણ)

આમ, રાસા૦ સ્થાનાંતર નું મૂલ્ય રાસા૦ સ્નિગ્ધતા ઉપર આધારીત હોય છે તેથી જ તેને રાસાયણિક સ્થાનાંતર કહે છે.

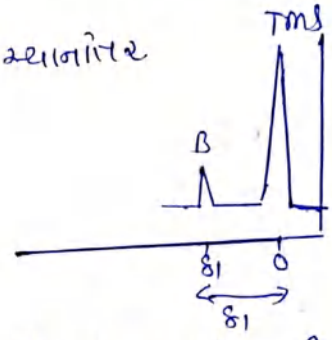
આમ, કોઈ પણ બે સિગ્નલ વચ્ચે નું અંતર રાસા૦ સ્થાનાંતર કહેવાય છે.

કોઈ પણ પ્રોટોન થી આપતા NMR Peak અને TMS થી આપતા Peak વચ્ચે નું અંતર રાસા૦ સ્થાનાંતર (δ) કહે છે.

~~આમ~~ આમ, $\delta = \delta_1 - \delta_{TMS}$ = રાસા. સ્થાનાંતર

$= \delta_1 - 0$

$= \delta_1$



NMR સ્પેક્ટ્રમ માં TMS થી નજીક આપતા પિક ને (δ નું મૂલ્ય ઓછું) high field માં આપતા પીક અને TMS થી દૂર ના અંતરે આપતા પીક ને down field નો આપતા પીક કહે છે. high field ≠ down field આપેક્ષા સ્થાનો છે.

રાસા૦ સ્થાનાંતર δ ને નીચેના સૂત્ર થી દર્શાવવા માં આવે છે.

$$\delta_{ppm} = \frac{\text{TMS ના સિગ્નલ ની આપેક્ષે સિગ્નલનું સ્થાન (Hz માં)} \times 10^6}{\text{આપાત રેડીયો તરંગ ની આવૃત્તિ (Hz માં)}}$$

$$= \frac{\Delta Hz \times 10^6}{R.F. \text{ (Hz માં)}}$$

અહી રાસા૦ સ્થાનાંતર નું મૂલ્ય આપાત વિકિરણ ની આવૃત્તિ ઉપર આધારીત નથી. એટલે કે આપાત વિકિરણ ની આવૃત્તિ બદલતાં અજાણ્યા સિગ્નલ નું સ્થાન TMS ના સંદર્ભમાં Hz માં બદલાય છે. પરંતુ δ નું મૂલ્ય બદલાતું નથી.

પ્રશ્ન: રાસા. સ્થાનાંતર ને અસર કરતાં પરીબળો :

સરખી ચુંબકીય રાખવાળા ધરાવતા ઘણા પ્રોટોન NMR ચીક એક જ સ્થાને આપે છે. અને જુદી જુદી ચુંબકીય રાખવાળા ધરાવતા પ્રોટોન જુદા જુદા સ્થાને NMR ચીક આપે છે. કોઈપણ બે NMR ચીક વચ્ચેના અંતર ને રાસા. સ્થાનાંતર (δ) કહે છે. જો આપેલા NMR ચીક ને TMS ના સંદર્ભ માં લેવા માં આવે તો δ ના મૂલ્ય ને રાસા. સ્થાનાંતર કહે છે. રાસા. સ્થાનાંતર ઉપર નીચે ના પરીબળો અસરકારક હોય છે.

A. વિદ્યુતપ્રરક્ષણ . પ્રેરક અસર :-

NMR સ્પેક્ટ્રમ માં પ્રોટોન ના સિગ્નલ નું સ્થાન તેની આસપાસ ની ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ની ઘનતા ઉપર આધારીત હોય છે. પ્રોટોન ની આસપાસ ઈલેક્ટ્રોનીય ઘનતા વધુ હોય તો ઉપાદીત ચુંબકીય બળ He વધું ઊપજાવતાં પ્રોટોન રક્ષિત બને છે. અને તેનો પર યા field માં મળે છે. જો પ્રોટોન ની આસપાસ ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ઓછો હોય તો આછી ઊલટું બને છે. અને તેનો પ્રોટોન down field માં સિગ્નલ આપે છે.

① વિદ્યુતપ્રરક્ષામય સમૂહ ~~ની અસર~~ પ્રકાર

જ્યારે પ્રોટોન કોઈ તત્વ સાથે જોડાય ત્યારે તે તત્વ ની ગ્રહણમયતા ઉપર સિગ્નલના સ્થાન નો આધાર હોય છે. C, N અને O ની ગ્રહણમયતા ક્રમશઃ વધતી જાય છે. તેથી તેની સાથે જોડાયેલા પ્રોટોન ની આસપાસ ઈલેક્ટ્રોનીય વીજભાર ક્રમશઃ ઘટતો જાય છે. તેથી પ્રોટોન ક્રમશઃ અરક્ષિત બને છે. આમ, C-H, N-H અને O-H ના NMR સિગ્નલ ક્રમશઃ down field માં મળતા જાય છે.

વિદ્યુતપ્રરક્ષણ નો ક્રમ :

$$O > N > C$$

$$-O-H < -\dot{N}-H < -\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

← સીગ્નલ down field માં મળે છે.
∴ δ નું મૂલ્ય વધુ હોય છે.
← પ્રોટોન ની અરક્ષિતતા વધે છે.

જ્યારે વિદ્યુતપ્રરક્ષામય પરમાણુ મિથાઈલ સમૂહ સાથે જોડાયેલા હોય ત્યારે મિથાઈલ પ્રોટોન ના δ મૂલ્યો નો ક્રમ નીચે મુજબ હોય છે

$$CH_3-O-, \quad CH_3-N-, \quad CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

← મિથાઈલ પ્રોટોન ની અરક્ષિતતા વધે છે
∴ સંકેત down field માં મળે, δ નું મૂલ્ય વધે છે.

આયોડીન થી ફ્લોરીન તરફ જતાં વિદ્યુતઋણતા માં ક્રમશઃ વધારો થાય છે. પરીણામે હેલો મીથેન ના પ્રોટોન નું રાસાયણિક સ્થાનાંતર નું મુલ્ય તેમાં રહેલ હેલોજન પરમાણુ ની વિદ્યુતઋણતા સાથે સીધો સંબંધ ધરાવે છે. અહી બધા હેલોજન પરમાણુ માંથી ફ્લોરીન નો પરમાણુ મિથાઈલ સમૂહ ની ઈલે. ઘનતા માં મહત્તમ ઘટાડો કરે છે. પરીણામે ફ્લોરો મિથેન, બ્રોમો મિથેન અને આયોડો મિથેન માં હેલોજન ની વિદ્યુતઋણતા ક્રમશઃ ઘટતા પ્રોટોન વધારે રક્ષિત બનતો જાય છે. જેથી સિગ્નલ પણ ક્રમશઃ up field માં મળે છે.

CH_3-F	CH_3-Cl	CH_3-Br	CH_3-I
4.26 ppm	3.00 ppm	2.82 ppm	2.16 ppm

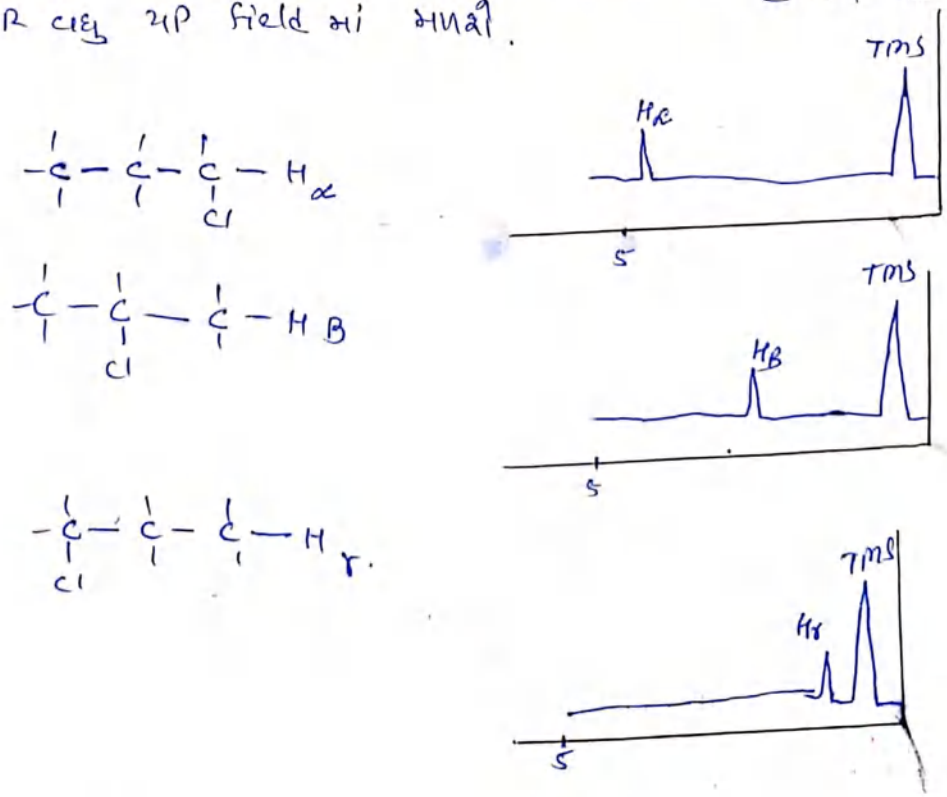
* હેલોજન ની વિદ્યુતઋણતા (-I અસર) નો ક્રમ

$$I < Br < Cl < F$$

← મિથાઈલ પ્રોટોન ની અરક્ષિતતા વધે.
: સંકેત down field માં મળે.
δ ની મુલ્ય વધે.

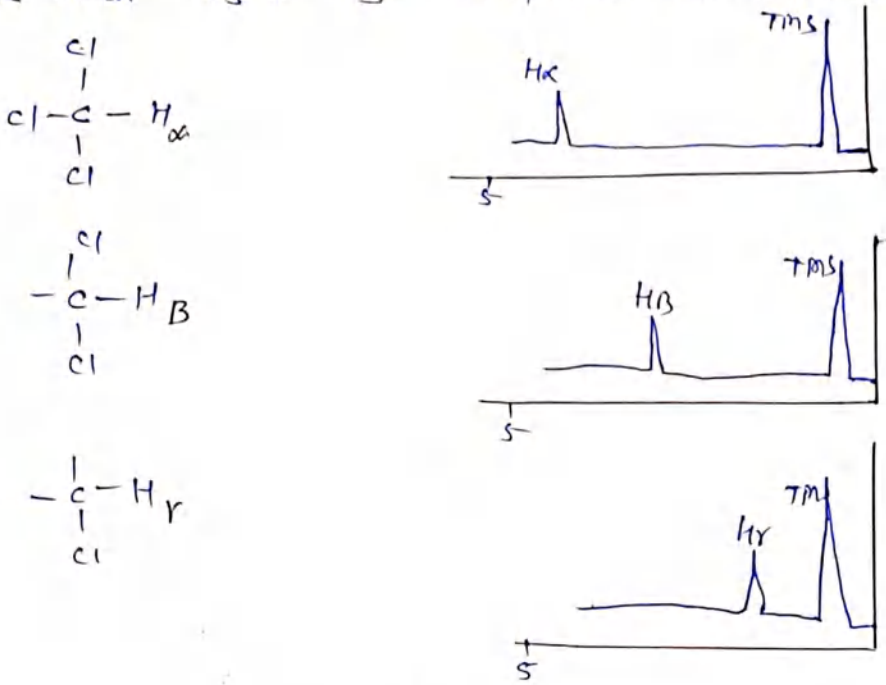
(2) વિદ્યુતઋણમય સમૂહ નું H (પ્રોટોન) થી અંતર :-

પ્રોટોન થી ઋણમય સમૂહ નું અંતર જેમ વધતું જાય તેમ આવા સમૂહ ની પ્રેરક (-I) અસર ઘટે છે. તેથી પ્રોટોન ની ઈલે. ઘનતા વધે છે. તેથી તેવો પ્રોટોન નો NMR વધુ up field માં મળશે.



③ વિદ્યુતપ્રત્યાકર્ષક સમૂહ ની સંખ્યા :-

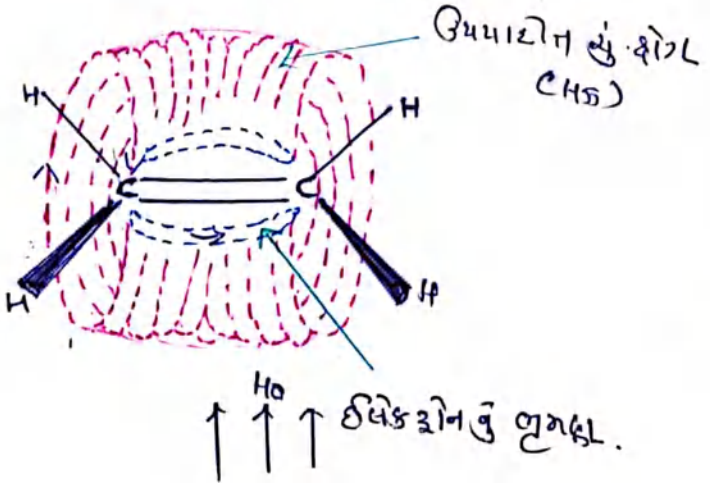
પ્રોટોન જે કાર્બન ઉપર જોડાયેલ હોય તે કાર્બન ઉપર વિદ્યુતપ્રત્યાકર્ષક સમૂહ કે પરમાણુઓની સંખ્યા વધે તેમ તેવા પ્રોટોનનો NMR Peak વધુ ને વધુ down field માં મળતો જશે.

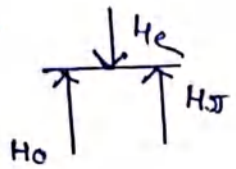


B. અણુમાં રહેલા π-ઈલે. ની અસર :

sp^2 કે sp કાર્બન માં π-ઈલે. વાદળ હોય છે. આવા કાર્બન ધરાવતા અણુ માં NMR આલેખન કરતાં π-ઈલે. ના ચુંબકત્વ ની ઉત્પન્ન ચુંબકીય ક્ષેત્ર ઉદ્ભવે છે, જેને H_π થી દર્શાવાય છે. હવે જો આવા કાર્બન સાથે પ્રોટોન જોડાયેલ હોય તો પ્રોટોન ના H_e ઉપર H_π ની અસર થાય છે. આમ આવા પ્રોટોન ના NMR સિગ્નલ નું સ્થાન HIT ઉપર આધારીત હોય છે.

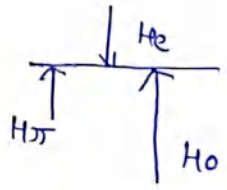
① ઈથીલીનીક પ્રોટોન :



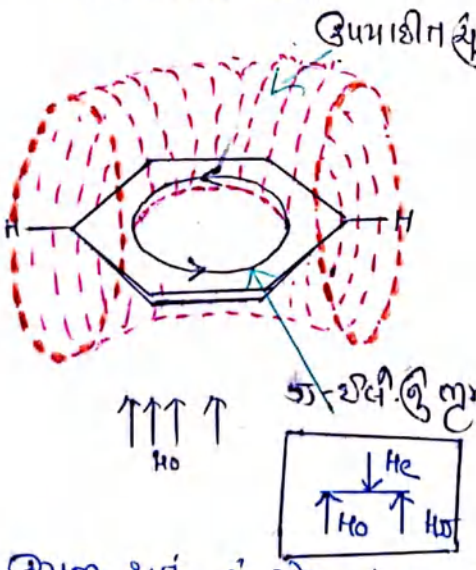


ઈથીલીનીક કાર્બન sp^2 સંકરણ ધરાવતાં હોવાથી સમતલીય હોય છે. તેમાં π-બંધ સમતલ આકારિય સ્થાનોને સમાંતર હોય છે. NMR આલેખન વખતે લગાડેલ ચું.ક્ષેત્ર ની અસર હેઠળ π-ઈલે. ના ભ્રમણ થી ચું.ક્ષેત્ર H_π ઉદ્ભવે છે. આ ચું.ક્ષેત્ર H_π ની દિશા આકૃતિ માં દર્શાવ્યા અનુસાર પ્રોટોન ના સ્થાને H_0 ને પ્રબળ અને પ્રોટોન ના રક્ષણ ક્ષેત્ર H_e થી વિરુધ્ધ હોય છે. પરીણામે પ્રોટોન નું આવરણ ઘટે છે. એટલે કે પ્રોટોન અવરિત બને છે. આમ, આકૃતિ માં દર્શાવેલ ડોન (શંકુ) આકાર ના વિસ્તાર માં રહેલા પ્રોટોન અવરિત બને છે. અને તેથી δ ના મૂલ્ય માં વધારો થાય છે જ્યારે ડોન ની બહાર ના વિસ્તાર માં રહેલા પ્રોટોન રક્ષિત બને છે. ઈથીલીન માં આવેલા બધા પ્રોટોન પેરામેગ્નેટીક વિસ્તાર માં હોવા થી અવરિત બનતાં તેમનો સિગ્નલ ડાઉનફીલ્ડ માં (δ = 3.5 થી 5.0) મળે છે.

* H_π ની દિશા H_0 ને પ્રબળ છે.
* ∴ આવો પ્રોટોન ઓછો રક્ષિત
* ∴ તેનો NMR સિગ્નલ down field માં મળશે.
  (δ = 3.5 to 5.0)

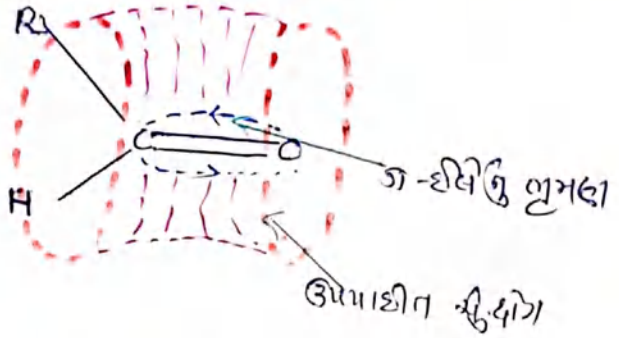


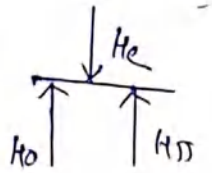
② એરાઈલ પ્રોટોન



બેન્ઝીન અને તેના જેવા એરોમેટીક હાઈડ્રોકાર્બન માં કાર્બન સાથે જોડાયેલો પ્રોટોન એરાઈલ પ્રોટોન કહેવાય છે. આ સંયોજનો માં કાર્બન sp^2 સંકરણ ધરાવે છે. તેથી આણુ સમતલીય હોય છે. આણુ ને સમાંતર સમતલ માં π-બંધ ના ઈલેક્ટ્રોન હોય છે NMR આલેખન વખતે ચુંબકીય ક્ષેત્ર H_0 ની અસર નીચે π-બંધ ના ઈલે. આપાત ચુંબકીયક્ષેત્ર H_0 ને ગારબૂતો આકૃતિ માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે ભ્રમણ કરે છે. તેમના ભ્રમણ થી ઉત્પન્ન થતું ચું.ક્ષેત્ર H_π, પ્રોટોન ના સ્થાને આપાત ચું.ક્ષેત્ર H_0 ને પ્રબળ જ્યારે રક્ષક ક્ષેત્ર H_e ને વિરુધ્ધ હોય છે. આથી એરાઈલ પ્રોટોન અવરિત બને છે. આથી તેનો NMR સિગ્નલ ડાઉનફીલ્ડ માં મળે છે. એરોમેટીક સંયોજનો માં π-ઈલે. ની સંખ્યા ઈથીલીન કરતાં વધુ હોય છે. તેથી ઉત્પન્ન થતું ચું.ક્ષેત્ર H_π વધારે હોવા થી એરાઈલ પ્રોટોન, ઈથીલીનીક પ્રોટોન કરતાં વધારે અવરિત બનતાં વધારે down field માં સિગ્નલ (δ = 6.5 to 8.) આપે છે.

③ આલ્ડીહાઈડિક પ્રોટોન ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$)





* Hπ ની દિશા H0 ને પૂરક છે.
* તેથી પ્રોટોન ઓછો વીકિરણ ↑ સિગ્નલ વધુ down field માં

આ સમૂહ માં C અને O સિંગલ થી જોડાયેલા છે અને sp² સંકરણ હોય છે. અને ઈથિલીન ની જેમ જ π-ઈલે. નું સમતલ અણુના સમતલને સંમાંતર હોય છે. NMR આલેખ કરતી વખતે આ સમતલ ચુંબકક્ષેત્ર H0 ને કાટખૂણે ગોઠવાય છે. તેથી પ્રોટોન અણુ ની ઘરી થી દૂર કાટખૂણે હોય છે.

આલ્ડીહાઈડિક પ્રોટોન π-ઈલે. ની અસર થી અવરોધાય બને છે. કારણ કે π-ઈલે. ના ભ્રમણ થી ઉદ્ભવતું ચું.ક્ષેત્ર (Hπ) પ્રોટોન ના સ્થાને H0 ને પૂરક હોય છે. એટલે કે રક્ષક ક્ષેત્ર He કરતાં વિરુદ્ધ હોય છે. તેથી ઈથિલીનીક પ્રોટોન ની જેમ આલ્ડીહાઈડિક પ્રોટોન નો NMR સિગ્નલ down field માં હોવા જોઈએ.

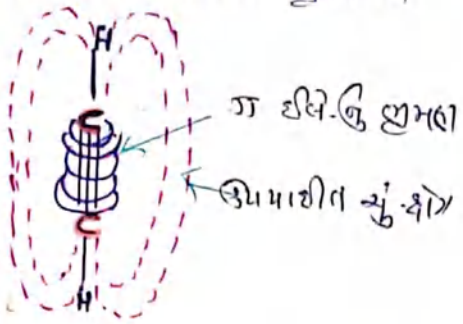
પ્રાયોગિક અવલોકન સૂચવે છે કે આલ્ડીહાઈડિક પ્રોટોન નો NMR સિગ્નલ 8 → 9 δppm વિસ્તાર માં હોય છે. જે ઈથિલીનીક પ્રોટોન કરતાં ઘણો down field માં જણાય. આ માટે નીચે ના બે પરીબળો કારણભૂત ગણાય છે

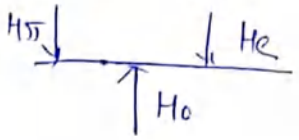
(i) કાર્બોનિલ કાર્બિક્સજન ઉપર અવરોધકારક ઈલે. હોય છે. જે π-ઈલે. સાથે ભળી જઈ ભ્રમણ કરતાં વીજભાર નું પ્રમાણ વધારે છે. તેથી ઉપપ્રેરિત ચું.ક્ષેત્ર Hπ ની કિંમત ઘણી વધુ હોય છે. પરીણામે આલ્ડીહાઈડિક પ્રોટોન વધુ અવરોધાય બને છે.

(ii) ઓક્સિજન ની ગરણામયતા કાર્બન કરતાં ઘણી વધારે હોવા થી તેની -I અસર ને લીધે કાર્બોનિલ કાર્બન ધનવિજભારીત બને છે. તેથી C-H બંધ ના ઈલેક્ટ્રૉન કાર્બન તરફ વધુ આકર્ષાય છે. પરીણામે પ્રોટોન ની આસપાસ નો ઈલેક્ટ્રૉનીય વીજભાર ઘટતાં રક્ષક ક્ષેત્ર He ઘટે છે.

તેથી આલ્ડીહાઈડ્રીક પ્રોટોન નો સિગ્નલ down field માં મળે છે

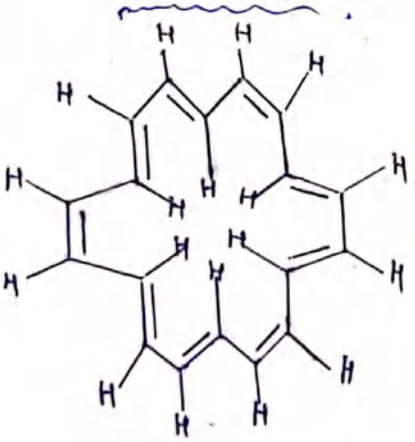
(4) સર્કિસીટીનીક પ્રોટોન ≡C–H

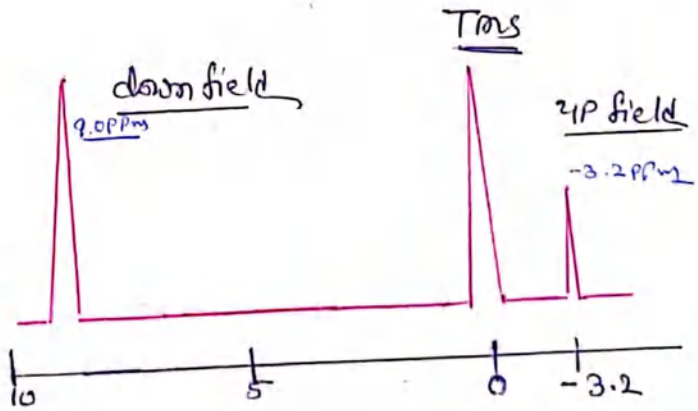




ત્રિબંધ ધરાવતા કાર્બન સાથે જોડાયેલો પ્રોટોન સિમિરીલી-
-નીક પ્રોટોન કહેવાય છે. આ કાર્બન SP સંકરણ ધરાવે છે. અને
અણુ રેખીય હોય છે. અને અણુની આજુ સુંબકીય ધરી બને છે.
NMR આલેખન દરમ્યાન લગાડેલ સુંબકીય ક્ષેત્ર (Ho) ની અસર
હેઠળ અણુ આકૃતિ માં દર્શાવ્યા મુજબ સંમાંતર ગતિવાય છે.
અને ગ્ર-ઈલે. Ho ને કારણે ભ્રમણ કરે છે. આ ભ્રમણ થી
ચું.ક્ષેત્ર Hગ્ર નિપજે છે. જેની દિશા પ્રોટોન ના સ્થાને Ho
કરતાં વિરુદ્ધ & રક્ષક ક્ષેત્ર He ને પૂરક હોય છે. પરીણામે
સિમિરીલીનીક પ્રોટોન ની સરખામણી એ એરોમેટીક પ્રોટોન
રક્ષિત હોય છે. પરીણામે તેનો NMR વર્ણપટ નીચા મૂલ્યે
(δ = 1.5 to 3.5) મળે છે.

(5) 18- એન્યુલીન.





સૈદ્ધાંતિક રીતે એરાઈલ પ્રોટોન નો NMR વર્ણપટ down field
માં હોય છે. કારણ કે ગ્ર-ઈલે. ની અસર થી નીપજતા Hગ્ર વડે
એરોમેટીક પ્રોટોન અરક્ષિત બને છે. જો આ સિદ્ધાંત વાસ્તવિક
હોય તો એરોમેટીક ઉદ્દેશ માં અંદર ની તરફ આવેલ પ્રોટોન
Hગ્ર ની અસર થી રક્ષિત બને અને તેનો NMR સિગ્નલ up field
માં મળવો જોઈએ. આવા સમર્થન માટે વિચાર એરોમેટીક
હાઈડ્રોકાર્બન 18-એન્યુલીન લેવા માં આવ્યો. આ અણુ આકૃતિ.

દર્શાવ્યા પ્રમાણે છ અંતર્ગત પ્રોટોન અને બાર બહિર્મુખ પ્રોટોન આવેલા હોય છે. ઉપરના સિદ્ધાંત મુજબ ઉત્પન્ન થતા MMF ની અસર થી બહિર્મુખ પ્રોટોને ઉચ્ચ field માં અને અંતર્ગત પ્રોટોન up field માં NMR સિગ્નલ આપવા જોઈએ.

18- એનુલીન નો NMR વર્ણપટ બે સિગ્નલ દર્શાવે છે. એક સિગ્નલ ઉચ્চ field માં ($\delta = 9$ ppm) અને બીજો સિગ્નલ up field માં ($\delta = -3.2$ ppm) આપે છે. ઉચ્ચ field માં આવતો લગભગ ઊંચાઈનો NMR સિગ્નલ બાર બહિર્મુખ પ્રોટોન ને લીધે અને up field નો આડશી ઊંચાઈનો સિગ્નલ છ અંતર્મુખ પ્રોટોન ને લીધે નીપજે છે.

(C) કાર્બન પરમાણુ ની પ્રકૃતિ ની અસર :

$-\overset{\vert}{C}-H$	$-CH_2-$	$-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$
મીથાઈન પ્રોટોન	મિથીલીન પ્રોટોન	મિથાઈલ પ્રોટોન

અસરકારક વિદ્યુતપ્રહતા ને આધારે કહી શકાય કે H ઉપર રહેલી ઈલે. ઘનતા ની અપેક્ષા ક્રમ નીચે મુજબ છે

$-CH_3 > -CH_2- > \equiv C-H$

ઉપર ઈલે ઘનતા વધે છે
∴ up field માં સિગ્નલ

મિથાઈલ પ્રોટોન નો NMR up field માં આવશે જ્યારે મિથીલીન ઉચ્ચ field માં & મિથાઈન નો પ્રોટોન વધુ ઉચ્ચ field માં આવશે

$R-CH_3$ = 0.9 δ ppm
R_2CH_2 = 1.3 δ ppm
R_3CH 1.5 ppm

(D) H-બંધન :

H. બંધ ના બે પ્રકાર હોય છે

① આંતર આણવીય H-બંધ :-

આંતર આણવીય H-બંધ ની પ્રબળતા કાર્બન ની સાંકળ, પદાર્થની ભૌતિક સ્થિતિ & તાપમાન ઉપર આધાર રાખે છે.

જેમ જેમ સાંકળ કાર્બન ની મોટી કરીએ તેમ અલગ-અલગ આણ્વીય વચ્ચે નું અંતર વધે છે. & H-બંધ ની પ્રબળતા ઘટે છે.) તેથી & નું મૂલ્ય ઘટે છે [H વિલીન બને છે].

② આંતર આણવીય H-બંધ :

આ પ્રકાર નો બંધ તાપમાન, સાંકળ કે ભૌતિક પરિસ્થિતિ પર આધારીત નથી. તેમાં ની સાંકળ બદલતાં સિગ્નલ ના સ્થાન

માં કોઈ ફેરફાર થતો નથી.

(E) ગ્રાફ ની રચના :-

સામાન્ય રીતે જીવંત NMR વર્ણપટ મેળવવા માટે કાર્બનિક સંયોજન ના દ્રાવણ નો ઉપયોગ થાય છે. પણ કાર્બનિક સંયોજન દ્રાવ્ય પ્રવાહી ના સ્થિર નો સીધો પણ ઉપયોગ કરાય છે.

NMR વર્ણપટ મેળવવા સંયોજન ની 10% દ્રાવણ પૂરતી છે. તેથી દ્રાવ્ય ની ઘણાંની સરળ છે. પરંતુ પ્રોટોક દ્રાવકો NMR વર્ણપટ આપતા હોવા થી ~~તેના નિર્ણય પણ મળે છે તેથી~~ અપ્રોટોક દ્રાવકો વપરાય છે. દા.ત CCl_4, CS_2, $CDCl_3$, DMF, D_2O,

પ્રવાહી સ્વરૂપ ૨ દ્રાવકો ના PMR વર્ણપટ ને એક્સિમોસ્પેક્ટ્રમ PMR કહે છે. : ઘન વા વર્ણપટ ને બ્રોડ લાઈન સ્પેક્ટ્રમ કહે છે.

Que : PMR ના સિગ્નલ નું વિભેદન (Splitting of Singnals) or સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ :- **March-95, 93,**

સિગ્નલ નું વિભેદન એટલે સિગ્નલ નું વિભાજન.

સિગ્નલ અમંગ એક જ રેખા માં ન રહેતાં અત્યંત નજીક-નજીક રહેલ રેખાઓમાં વિભાજીત થાય છે. તેને સિગ્નલ નું વિભેદ કે વિભાજન કે ગુણાકાર કહે છે.

NMR ના સિગ્નલો નું વિભાજન શું કારણે, પ્રોટોન ધરાવતા કાર્બન ની બાજુના કાર્બન ઉપર રહેલા બીજા પ્રકારો ના પ્રોટોનો ના સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ ની અસર છે. જેને પડોશી સમાન પ્રકાર ના પ્રોટોન નું એક શિખર જ ન આપતાં શિખરો નો સમૂહ આપે છે. અને શિખરો ની ઊંચાઈ અપેક્ષા કરતાં ઘટે છે. આમ, કોઈ પણ સિગ્નલ નું વિભાજન એ શીખવા કરતાં પ્રોટોન ની આસપાસ ની પડોશિયાં દર્શાવે છે.

દરેક પ્રોટોન ઉપર અનુભવાતું ચુંબકીયક્ષેત્ર, બહારથી લગાડેલ ચુંબકીય ક્ષેત્ર (H_0), કે.સી. ના પ્રવાહ નું ઉત્પાદીત ચુંબકીય ક્ષેત્ર (H_{ind}) અને નજીક રહેલા અલગ પ્રકાર ના પ્રોટોન ના ઉત્પાદીત-ચુંબકીયક્ષેત્ર ની પડોશાની ક્ષેત્ર જેટલું હોય છે.

જેટલા પ્રોટોન હોય તે કરતાં એક વધારે શક્તિ સમાયો સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ થી થયાય છે. તેથી પ્રોટોન ના સિગ્નલ ના વિભેદન ની સંખ્યા બાજુ ના કાર્બન ઉપર-બાજુ રહેલા અલગ પ્રકાર ના પ્રોટોન કરતાં એક વધારે હોય છે. આમ

"~~કે, પ્રોટોન~~ જે પ્રકાર ના પ્રોટોન ના સિગ્નલ નુ વિભેદન થાય છે. તેની સંખ્યા તે પ્રોટોન ના વિભેદન ઉપર કોઈ જ અસર કરતી નથી. પ્રોટોન ની બાજુ ના કાર્બન ઉપર (બાજુમાં) રહેલા અલગ પ્રકાર ના પ્રોટોન ની સંખ્યા કરતાં એક વધારે વિભેદન દેખાય છે."

પ્રોટોન ના યુગ્મીકરણ માં જે યુગ્મીકરણ, સમાન શક્તિ ના હોય તેની અસર સમાન રહે છે. કિયન જોડાણ થી કુલ જેટલી શક્તિ સમાયો થાય તેટલી સંખ્યા માં તેની બાજુ ના પ્રોટોન નું વિભેદન થાય છે.

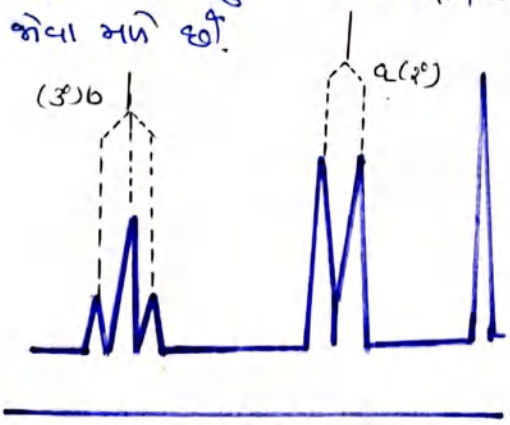
દા.ત. $CH_3Br_2-CH_2Br$ 1,1,2 ટ્રાયબ્રોમો ઈથેન ના NMR વર્ણપટ માં બે પ્રકાર ના પ્રોટોન ને કારણે બે શીખર ને બદલે NMR માં ત્રણ શિખરો મળે છે. આમ, NMR ના સિગ્નલો નું આ વિભાજન પ્રોટોન ના સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ ને કારણે ઉદ્ભવે છે. જેને પરિણામે સમાન પ્રકાર ના પ્રોટોન નું એક શિખર ન મળતાં શિખરો નો સમૂહ મળે છે.

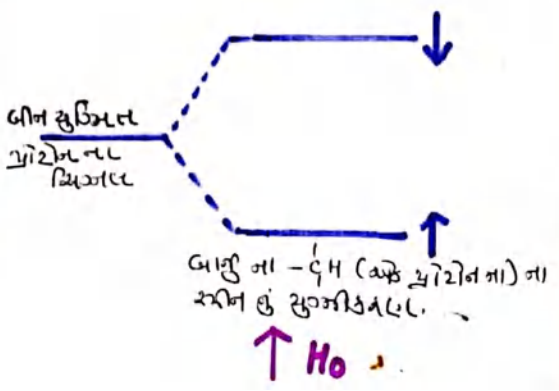
હવે દ્વીતીયક પ્રોટોન અને તૃતીયક પ્રોટોન નું એકબીજા ની યુગ્મી માં શોધો વિચારીએ,

$$-\underset{3^\circ}{CH}-\underset{2^\circ}{CH_2}-$$

અહીં 2°-પ્રોટોન ની પાસે એક તૃતીયક પ્રોટોન આવેલ છે. આ તૃતીયક પ્રોટોન ની સ્પીન વડે 2° પ્રકાર ના પ્રોટોન વડે અનુભવાતા ચું.ક્ષેત્ર ની પ્રબળતા વધે છે અથવા ઓછી થતે છે.

જો આ 3° પ્રોટોન ની સ્પીન, લગાડેલ ચું.ક્ષેત્ર (H_0) ની દિશામાં હોય તો 2° પ્રોટોન દ્વારા અનુભવાતા ચું.ક્ષેત્ર ની પ્રબળતા વધે છે. અને વિરુદ્ધ દિશા માં હોય તો અનુભવાતા ચું.ક્ષેત્ર ની પ્રબળતા ઘટે છે. આથી અડધા પ્રોટોનો વડે શોષાતા ઓછી પ્રબળતા વાળા ક્ષેત્ર તરફ અને બાકી ના અડધા માટે શોષાતા વધુ પ્રબળતાવાળા ક્ષેત્ર તરફ સ્થાનાંતર પામે તેમ ગણીએ તો સમાન તીવ્રતા વાળા બે શીખરો (doublet) જોવા મળે છે.

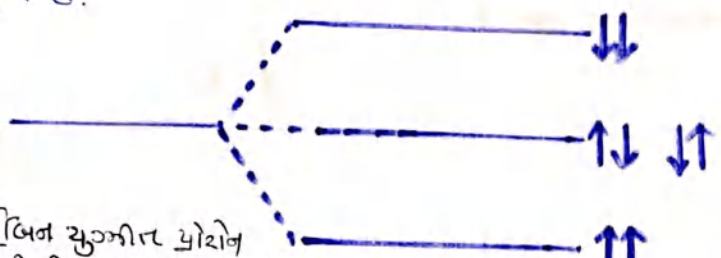




જ્યારે તૃતીયક પ્રોટોન ની બાજુ ના કાર્બન ઉપર બે દ્વિતીયક પ્રકાર ના પ્રોટોન આવેલા છે. આ ૨° પ્રોટોન (~~બે પ્રોટોન~~ ની સ્પિન ની ગોઠવણી નીચે મુજબ ચાર પ્રકાર થઈ શકે છે.

(i) ↑↑ (ii) ↑↓ (iii) ↓↑ (iv) ↓↓

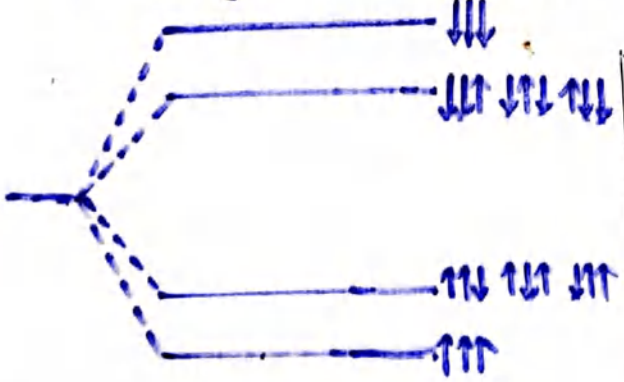
જેમાં ની (ii) & (iii) સ્થિતિ સમાન છે. તેથી કોઈ પણ સમયે ૩° પ્રોટોન, ઉપર ના ગણા સુગ્રહિત કોષો માંના કોઈ પણ એક કોષ ને અનુભવી શકે છે. આથી સિગ્નલ ને સમાન અંતરે રહેલા ત્રણ શિખરો માં વિભાજીત થાય છે જે Triplet કહેવાય છે તેના શિખર ની સાપેક્ષ તીવ્રતા 1:2:1 હોય છે. વચલા શીખર ની તીવ્રતા, બે સમાન સુગ્રહિતકોષો (ગોઠવણી) ને કારણે બમણી હોય છે.



[બિન સુગ્રહિત પ્રોટોન ની સ્થિતિ] [નજીક ના -CH2- સુગ્રહિતકોષ] ↑ Ho

આમ $CH_2Br-CHBr_2$ માં $-CH_2-$ સમૂહ ના 1:1 ડબલેટ અને $-CH-$ ના 1:2:1 ટ્રિપ્લેટ મળે છે. એક સિગ્નલ ના વિભાજીત શીખરો વચ્ચે ના અંતર ને સ્પીનસ્પીન સુગ્રહિતકોષ સ્થાપાંક J કહેવામાં આવે છે.

આમ, સ્પીન-સ્પીન સુગ્રહિતકોષ બે પ્રવર્તમાન અનુભવાતા ઘટના છે. અને જે તેના થી નજીક માં જુદા પ્રકાર ના એક પ્રોટોન થી NMR બે શિખરો માં, બે પ્રોટોન થી NMR ત્રણ શિખરો માં વિભાજીત થાય છે. આમ, નજીક માં જુદા જુદા પ્રકાર ના જેટલા પ્રોટોન હોય તેના કરતાં એક વધારે શિખરો વિભાજન પામે છે. તેથી પડોશી માં અસમાન n પ્રોટોન હોય તો (n+1) વિભાજીત શિખરો મળે છે. આ ગણેલ પ્રોટોન પડોશી માં આવેલ હોય તો થતુ વિભાજન 1:3:3:1 ક્વાર્ટેટ આપે છે.



[બિન સુગ્રહિત પ્રોટોન ની સ્થિતિ] ↑ Ho [નજીક ના -CH2- સ્પીનસ્પીન સુગ્રહિતકોષ]

પડોશી પ્રોટોન (અસમાન) n	શિખરો ની સંખ્યા (n+1)	ગુણોત્તર પ્રમાણ	ગુણકતા ક્રમાંક
1	2	1:1	ડબલેટ
2	3	1:2:1	ટ્રીપ્લેટ
3	4	1:3:3:1	ક્વાર્ટેટ
4	5	1:4:6:4:1	પેન્ટેટ ક્વિન્ટેટ
5	6	1:5:10:10:5:1	સેક્સટેટ
6	7	1:6:15:20:15:6:1	હેપ્ટેટ સેપ્ટેટ

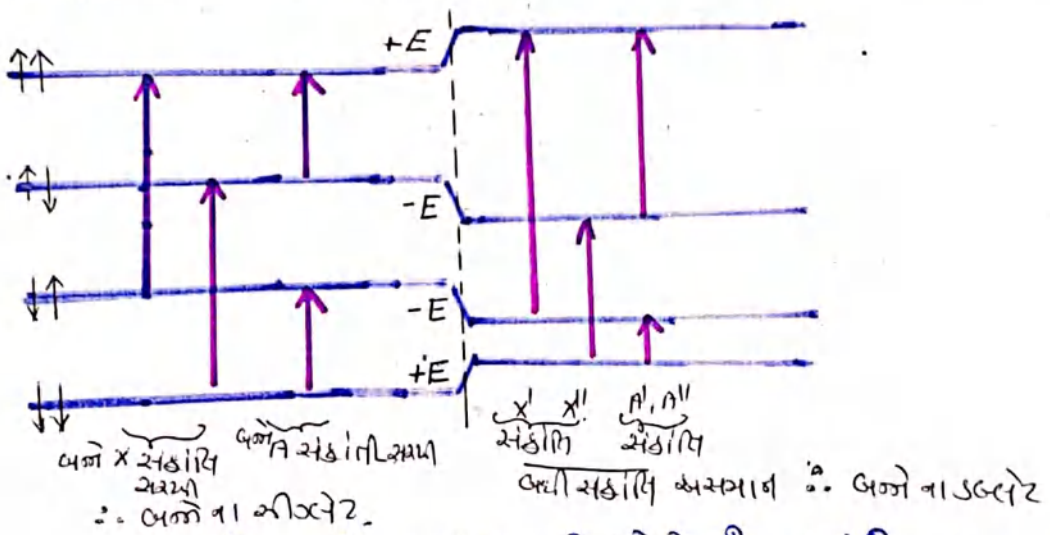
n = 5 અથવા વધુ હોય તો મલ્ટીપ્લેટ

વિષય: સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ અચળાંક

૨: યુગ્મીકરણ નું પ્રમાણ, યુગ્મીકરણ ૨ સંયોગીકરણ અચળાંક (J)

પડોશી માં અસમાન પ્રોટોન હોય ત્યારે NMR વર્ણપટ માં પ્રાપ્ત થતા પ્રોટોન ના સિગ્નલ નું વિભાજન થાય છે. સિગ્નલ નું જ્યારે વિભાજન થાય ત્યારે પ્રાપ્ત થતાં શિખરો વચ્ચે નું અંતર સ્પીન-સ્પીન સંયોગીકરણ અચર (આંતરક્રિયા) દર્શાવે છે. જેને યુગ્મિકરણ અચળાંક J શબ્દ વડે દર્શાવવા માં આવે છે. જેને Hz અથવા CPS માં દર્શાવવા માં આવે છે.

સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ અચળાંક J, સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ (બે કેન્દ્ર વચ્ચે ની આંતરક્રિયા નું) માપ છે. આ આંતર ક્રિયા વચ્ચે આવતા ઈલે. ની અવરોધ થાય છે. બે પ્રોટોન માટે NMR સંક્રાંતિ માટે કુલ ચાર શક્તિસ્તરો સંકળાયેલા છે. આ શક્તિ સ્તરો ના આંતરકેન્દ્રિય યુગ્મીકરણ ની નિયંત્રિત સંબંધિત સ્થાન નીચે આકૃતિ માં દર્શાવેલા છે.



અહીં ઘણી સંક્રાંતિ આવે પરંતુ જે સંક્રાંતિ દરમ્યાન ફક્ત એક જ કેન્દ્રીય સ્પીન ની ફેરફાર થતો હોય તે માન્ય સંક્રાંતિ કહેવાય છે. એટલે કે ↓↑ → ↑↑ સંક્રાંતિ માન્ય છે. પરંતુ ↑↓ → ↑↓ સંક્રાંતિ અમાન્ય ગણાય.

જ્યારે બે ન્યુક્લિયસ (ધારો કે અસમતુલ્ય પ્રોટોન A અને X) વચ્ચે યુગ્મીકરણ ના થતુ હોય (zero coupling) ત્યારે બન્ને X સંક્રાંતિ આવે અને બન્ને A સંક્રાંતિ આવે સમાન બનતાં, ન્યુક્લિયસ (પ્રોટોન) એક જ લાઈન ધરાવતો (સીગ્નેટ) પર આવે છે. આમ, અહીં બન્ને ના singlet મળે છે.

જ્યારે A અને X વચ્ચે કપલીંગ થાય છે. ત્યારે આ શક્તિ સ્તર, આંતરક્રિયા શક્તિ ને કારણે ધારો કે ±E જેટલા

બદલાય તો સંક્રાંતિઓ સમાન રહેતી નથી અને X સંક્રાંતિ ને બદલે X' (સંક્રાંતિ શક્તિ X + 2E) અને X'' (સંક્રાંતિ શક્તિ = X − 2E) સંક્રાંતિઓ મળે છે. તેવી જ રીતે A સંક્રાંતિ ને બદલે (A + 2E) અને A'' (A − 2E) સંક્રાંતિઓ પ્રાપ્ત થાય છે. તેથી બન્ને પ્રોટોન ડબ્લેટ આપે છે.

અહીં X' અને X'' તથા A' અને A'' વચ્ચે નું અંતર સમાન એટલે કે 4E જેટલું હોય છે. જે યુગ્મીકરણ અચળાંક 'J' કહેવાય છે. આમ, યુગ્મીકરણ ને લીધે બન્ને પ્રોટોન ના વિભાજીત સિગ્નલ વચ્ચે નાં અંતર 'J' નું મૂલ્ય સમાન જોવા મળે છે.

→ J ને શક્તિ ના એકમ, મોટે ભાગે Hz માં દર્શાવાય છે.

→ ઉષ્મીય આંતરક્રિયા નુ માપ એટલે કે J, બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર થી સંપૂર્ણપણે સ્વતંત્ર છે. એટલે કે બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્ર બદલીએ તો પણ J નું મૂલ્ય અચળ રહે છે.

→ સમાન ગુણધર્મ વાળા પ્રોટોન ના યુગ્મીકરણ અચળાંક સમાન હોય છે. દા.ત. $-CH-CH_2-$ પ્રણાલી માં મિથાઈન $-CH-$ પ્રોટોન ના સિગ્નલ નું વિભેદન બે સમાન ગુણધર્મ વાળા મિથિલિન $(-CH_2-)$ પ્રોટોન વડે થાય છે. આ બન્ને યુગ્મીકરણ અચળાંક સમાન હોય છે.

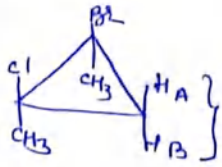
→ નજીક નજીક ના અસમાન પ્રોટોન વચ્ચે યુગ્મીકરણ થાય ત્યારે વિભાજીત થયેલા શિખરો વચ્ચે ની જગ્યા એકસરખી હોય છે. આ રીતે નજીક-નજીક ના પ્રોટોન એકલાઈ થી પારખી શકાય છે.

→ દ્રાવ્ય દ્રાવક ની અસર યુગ્મીકરણ અચળાંક પર નહીવત્ હોય છે.

→ યુગ્મીકરણ અચળાંક ની કિંમત રાસા૦ સ્થાનાંતર ની સરખામણી એ ઘણી ઓછી હોય છે. અને તે અસમાન પ્રોટોન વચ્ચે ના અંતર ઉપર આધારીત હોય છે.

① જેમીનલ યુગ્મીકરણ

જેમીનલ યુગ્મીકરણ એટલે કે એક જ કાર્બન પર ના અસમાન પ્રોટોન ના યુગ્મીકરણ અચળાંક નું મૂલ્ય ઘણું હોય છે. & તે H − C − H ખૂણા ઉપર આધાર રાખે છે.



} Geminal Protons
Two doublet,
J = 5.0 Hz.

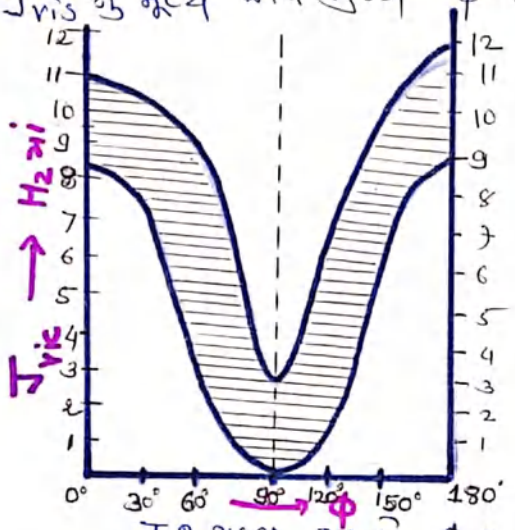
સામાન્ય રીતે જેમીનલ પ્રોટોન વચ્ચે યુગ્મીકરણ થતુ નથી. પરંતુ ક્રેટલીક સક્રિય રચનાવાળા બંધારણ જેવાકે સાયક્લો પ્રોપેન,

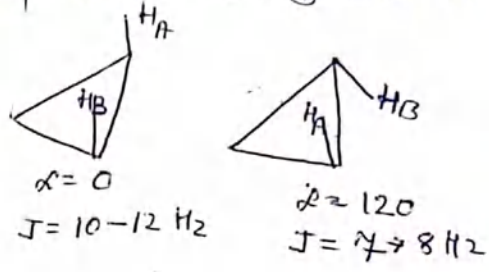
S.G.Patel

સાયકલો બ્યુટેન, સાયકલો પેન્ટેન, સાયકલો હેક્સેન માં યુગ્મીકરણ શક્ય બને છે. ઉપર આપેલ ઉદા. માં HA & HB પ્રોટોન માં HA પ્રોટોન ટા અને મિ ની અસર નીચે છે. જ્યારે HB પ્રોટોન મિથાઈલ સમૂહ ની અસર નીચે છે. આથી HA અને HB ની ચુંબકીય અસર જુદી જુદી હોય છે. તેથી તે બન્ને પ્રોટોન વચ્ચે યુગ્મીકરણ થઈ શકે છે.

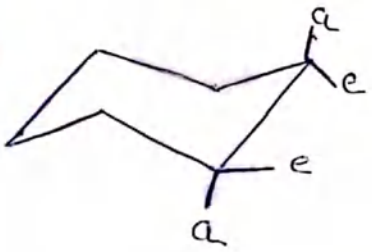
(2) વીસીનલ યુગ્મીકરણ :-

કુમિક કાર્બન પર આવેલા પ્રોટોન નુ યુગ્મીકરણ Vicinal coupling તરીકે ઓળખાય છે. આ યુગ્મીકરણ માં J_{vic} નુ મૂલ્ય તેમના ડાયહેડ્રલ ખૂણા ϕ ઉપર આધાર રાખે છે. આ માટે કાર્પલસ ના સમી. નું આલેખીય નિરૂપણ નીચે મુજબ છે. જેમાં J_{vic} નુ મૂલ્ય નીચે મુજબ ϕ ના મૂલ્ય સાથે બદલાતુ જોવા મળે છે.





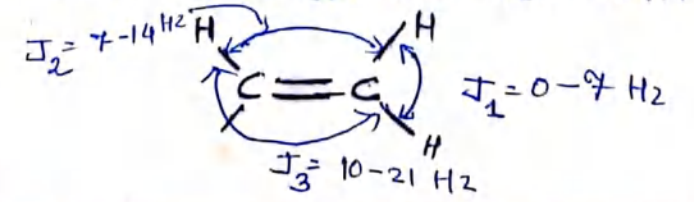
J નુ મૂલ્ય જ્યારે $\phi = 0$ અને $\phi = 180°$ હોય ત્યારે વધુ અને 90° હોય ત્યારે સૌથી ઓછુ થાય છે. સાયકલો હેક્સેન માં બે એક્ષીયલ (a) પ્રોટોન ના યુગ્મીકરણ અચળાંક નું મૂલ્ય 10-13 હોય છે. & તેમની વચ્ચે ખૂણા નુ માપ $\phi = 180°$ હોય છે જ્યારે a-e & e-e પ્રોટોન વચ્ચે ϕ નુ મૂલ્ય 60° હોય છે તેથી $J = 2 \to 5\ Hz$ હોય છે.



(3) જો અસમાન પ્રોટોન વચ્ચે ત્રણ કે વધુ કાર્બન હોય તો યુગ્મીકરણ થતુ નથી

$H_A - C - C - C - H_B$ $J = 0$

(4) J નુ મૂલ્ય બંધ ખૂણા ઉપર પણ આધાર રાખે છે.



.G.Patel

(5) બેરોમેટીક યુગ્મીકરણ માં યુગ્મીકરણ પામતા પ્રોટોન નું સ્થાન એકેજીમ ની અપેક્ષે રહેલ છે. તેના ઉપર J ના મૂલ્ય નો આધાર છે.

$J_{ortho} =$ 7 → 10 Hz

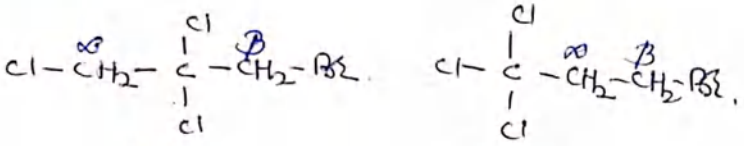
$J_{meta} =$ 2 → 3 Hz

$J_{para} =$ 0 → 1 Hz.

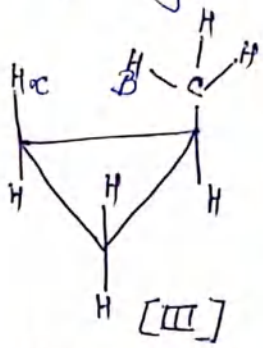
Que: દુરોગામી સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ:→

પડોશી કાર્બન સાથે જોડાયેલા અસમાન ગુણધર્મ વાળા પ્રોટોન સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ થી વિભાજીત NMR સિગ્નલ આપે છે.

દા.ત. નીચે આપેલા બંધારણ (1) માં H_α & H_β અસમાન ગુણધર્મ ધરાવે છે. પરંતુ તેઓ પડોશી કાર્બન ઉપર નથી. તેથી તેમનું સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ થતું નથી. આથી તેઓના NMR singlet મળે છે.



[I] [II]



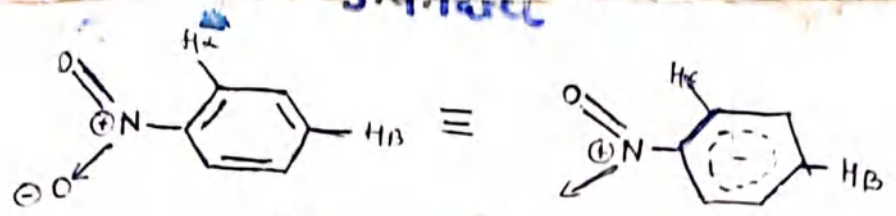
[III]

સંયોજન (III) માં અસમાન સંકુચીત ગુણધર્મ વાળા H_α અને H_β પડોશી કાર્બન પર છે. આથી તેઓ વચ્ચે સ્પીન યુગ્મીકરણ થાય છે. તેથી તેમના NMR સંકેત ડબલેટ મળે છે. પડોશી કાર્બન સાથે જોડાયેલ પ્રોટોન વચ્ચે અંતર ઘણું ઓછું હોય છે. તેથી તેમના સ્પીન ભ્રમણ થી નીપજતા સંયોગ નો એકેજીમ ઉપર પ્રભાવ પડે છે. તેથી સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ થઈ શકે છે.

વાસ્તવ માં સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ માટે અસમાન પ્રોટોન વચ્ચે નું અંતર ઓછું હોવું જોઈએ. પડોશી કાર્બન સાથે પ્રોટોન ન જોડાયા હોય છતાં, બંધારણીય લાક્ષણિકતા ને લીધે તેઓ નજીક માં હોય તો સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ થઈ વિભાજીત સિગ્નલ મળે છે.

1- બિસાઈક્લ સાયક્લો પ્રોપેન (III) માં H_α અને H_β પ્રોટોન પડોશી કાર્બન પર નથી છતાં સાયક્લો પ્રોપેન ની સક્રિય રચના નાની હોવા થી H_α અને H_β ઘણા નજીક છે. આથી $-CH_3$ ના ત્રણ પ્રોટોન સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ વડે H_α ના સંકેત નું વિભાજન કરી ક્વાર્ટેટ નીપજાવે છે.

આમ, દૂર ના કાર્બન સાથે જોડાયેલા પ્રોટોન નું સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ દુરોગામી સ્પીન-સ્પીન યુગ્મીકરણ કહેવાય છે.



જો અસમાન ગુણવત્તાવાળા બે પ્રોટોન કોઈ મેરોમેરિક પ્રણાલી માં દૂર ના કાર્બન સાથે જોડાયા હોય તો તેમની સ્થીતિ નું સુગ્રીકરણ કોઈ મેરોમેરિક એક ના σ-ઈલે. મારફતે થાય છે. દા.ત. નાઈટ્રોબેન્ઝીન માં ઓર્થો (H_α) અને પેરા (H_B) પ્રોટોન અસમાન હોય છે. H_α નું સ્થીતિ ભૂમણ ડિનાઈલ રીંગ માં ફરતા σ-ઈલે. મારફતે H_B ની ~~અસર~~ સ્થીતિ પર સુગ્રીકરણ અસર નીપજાવે છે. આથી H_α અને H_B ના સિગ્નલ વિલાણ બને છે.

Que 02. "ડ્યુટેરીયમ વિનીમય પ્રક્રિયા આનો NMR માં ઉપયોગ" વિશે નોંધ લખો.

ઉત્તર : ડ્યુટેરીયમ લેબલીંગ. Deuterium Labeling

H અને D બન્ને PMR સક્રિય છે. તેથી બન્ને ના PMR સિગ્નલ શક્ય છે. પરંતુ D ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા H કરતાં ઓછી હોવા થી તે તીવ્ર ક્ષેત્ર માં વિકીરણ નું શોષણ કરે છે. એટલે કે H અને D માટે અલગ-અલગ આવૃત્તિ અને ચુંબકીય ક્ષેત્ર જરૂરી છે. પરીક્ષામાં પ્રોટોન NMR સ્પેક્ટર માં ($\delta = 0$ થી 10 ppm) માં D સિગ્નલ આપતો નથી.

ડ્યુટેરીયમ D (^2H) માં $I = 1$ હોય છે. તેથી તેની સાથે એકસરખી માત્રા ધરાવતી ત્રણ સ્થીતિ ઓ સંકળાયેલી છે. (−1, 0, +1) આથી પડોશી પ્રોટોન, સુગ્રીકરણ ને લીધે જુદા જુદા ત્રણ પ્રકાર નું ચુંબકીય ક્ષેત્ર અને સંકલન અનુભવે છે. બધી ડ્યુટેરીયમ ની ત્રણે સ્થીતિઓની માત્રા સમાન હોવા થી, મળતા ડબલેટ ની તીવ્રતા 1:1:1 હોય છે. આમ પ્રોટોન ના ડ્યુટેરીયમ સાથેના સુગ્રીકરણ થી ડબલેટ મળવો જોઈએ. પરંતુ D−H નો સુગ્રીકરણ અચળાંક એ H−H સુગ્રીકરણ અચળાંક કરતાં 1/6.5 ગણો છે. તેથી થતું સ્થીતિ-સ્થીતિ સુગ્રીકરણ નિર્બળ હોવા થી આ વિભેદન જોવા મળતું નથી. માત્ર પર જ પરીણામ બને છે.

કેટલાક કાર્બનિક પદાર્થોની રચના જટીલ હોય છે. તેથી તેઓ NMR સ્પેક્ટર માં સંકીર્ણ સ્પેક્ટર દર્શાવે છે (અથવા શ્રેણીઓ થી પારખી ન શકાય તેવો સ્પેક્ટર દર્શાવે છે.) આથી કયા પ્રોટોન અને કેટલા પ્રોટોન વડે કયો સંકેત મળ્યો હશે? તે બરાબર નક્કી કરી શકાતુ નથી. આવા NMR સ્પેક્ટર ને સરળ(સાદા) બનાવવા માટે પદાર્થ માંના જુદા જુદા H ની જગ્યાએ D દાખલ કરવા માં આવે છે. આ પદ્ધતિ ને ડ્યુટેરીયમ લેબલીંગ

પ્રદર્શિત કરે છે.

આમ, કોઈ પણ સંયોજન માં પ્રોટોન (H) નું D ડ્યુટેરીયમ વડે વિસ્થાપન કરવા માં આવે છે. ત્યારે વિસ્થાપીત થયેલા પ્રોટોન નો સિગ્નલ NMR વર્ણપટ માંથી દૂર થાય છે. અને એ પ્રોટોન દ્વારા થતુ અન્ય પ્રોટોન ના સિગ્નલ નું વિભેદન પણ જોવા મળતુ નથી. આથી ડ્યુટેરીયમ થી વિસ્થાપન કરતાં સંયોજન માં પરમાણુ હોય જ નહી તેવુ લાગે છે.

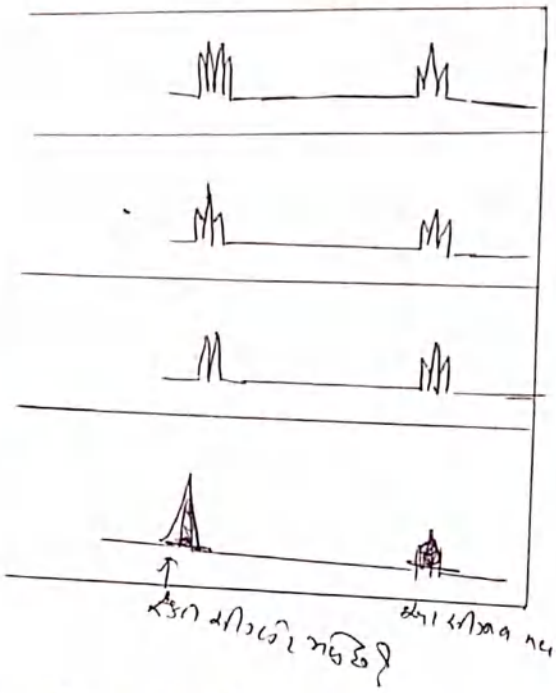
Examples - 1

① $\overset{a}{C}H_3-\overset{b}{C}H_2-Br$
Triplet Quartet

② $\overset{a}{C}H_2D-\overset{b}{C}H_2-Br$
Triplet Triplet

③ CHD_2-CH_2-Br
Triplet Doublet.

④ CD_3-CH_2-Br
Singlet.



Examples - 2.

(a) -OH માંનો પ્રોટોન $\delta = 4 \rightarrow 7$ δppm માં NMR આપે છે. આજ વિસ્તાર માં α-α ડાયએલાઈડ, કેટલાક આલ્કીન સંયોજનો તથા દ્વિતીયક એમાઈન નો પ્રોટોન (>NH) NMR ~~વર્ણપટ~~ સિગ્નલ આપે છે. પરીક્ષામાં -OH માંનાં પ્રોટોન નો NMR પારખવા તેની જગ્યા એ D દાખલ કરવાં માં આવે છે તેથી. -OH માંના પ્રોટોન નો સિગ્નલ દૂર થાય છે.

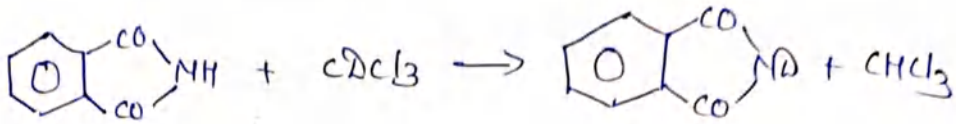
-OH માંના પ્રોટોન નું વિસ્થાપન ડ્યુટેરીયમ પરમાણુ વડે કોઈ પ્રમાણે $CDCl_3$ કે D_2O વડે સહેલાઈ થી થઈ શકે છે.

$$-\overset{|}{C}-OH + CDCl_3 \longrightarrow -\overset{|}{C}-OD + CHCl_3$$

$$-\overset{|}{C}-OH + D_2O \longrightarrow -\overset{|}{C}-OD + HOD$$

(b) પ્યોલેમાઈડ નું $CDCl_3$ માં દ્રાવણ બનાવી તેનો NMR લેવાથી >NH સમૂહ નો NMR સંકેત ગેરહાજર દેખાય છે.

આવી બોમાઈડ સમૂહ ની હાજરી પણ પારખી શકાય છે.



Examples-3 :-

$$X-\overset{\gamma}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-CO\sim$$

Triplet Quintate Triplate

$$X-CH_2-CH_2-CD_2-CO\sim$$

Triplet Triplet

એ α-સ્થાન ઉપર H ને બદલે D લાવતાં α-સ્થાન ઉપર કોઈ પણ પ્રકારનો સિગ્નલ મળશે નહી. પરંતુ β અને γ-સ્થાન ઉપર ના બન્ને પ્રોટોન નો Triplet મળે છે. આ બન્ને માં β સ્થાન ઉપર રહેલા H ને લીધે મળેલ Triplet પ્રમાણ માં ઘટેલો હોય છે. કારણ કે H કે તેની બાજુમાં ના α- કાર્બન ઉપર D આવેલા છે

$-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CD_2}\sim$ માં β પ્રોટોન્સ પણ Triplet તરીકે હોય છે. પરંતુ α - ડ્યુટેરોયમ પણ Triplet હોય છે પરંતુ J = ~ 1 Hz જેટલો નાનો ફ તેનો NMR વર્ણપટ 0 – 10 ppm માં દેખાતો નથી.