

Spectral Parameters: a Brief Survey The Chemical Shift

در شیمی معمولاً با سرنوشتی سرگمار داریم که در آنها هسته سرنظر با الکترون‌ها در برآم‌ها احاطه شده است. نتیجه آن است که در سرنوشتی دایمنطیس میدان منطیس سرنشر بر روی هسته همواره کمتر از میدان منطیس بکار برده شده (B_0) است یعنی هسته پوشیده شده (Shielded) است (B_{eff})

این اثر با وجود کوچک بودن قابل اندازه‌گیری است

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$$



Shielding constant

ثابت بدون بُعد

در مرتبه 10^{-5} برای پروتون

در سرنوشتی‌های سنگین‌تر سرنشر بزرگ‌تری دارد چون سرنوشتی با انرژی سرنوشتی الکترون‌ها زیادتر

تأثیر σ شایسته مربوط به بریکر است و به میدان مغناطیسی بستگی ندارد.

$$\gamma \hbar B_0 = h \nu_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta E = \gamma \hbar B_0 \\ \Delta E = h \nu_1 \end{array} \right. \quad \text{در سیستم}$$

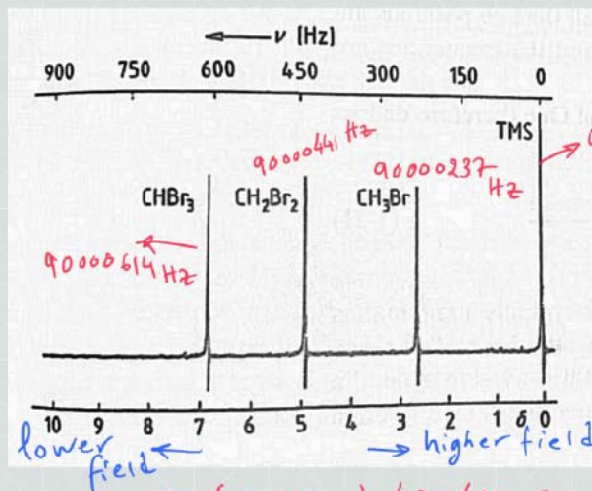
$$\nu_2 = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad \text{شرط رزونانس:}$$

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0$$

$\downarrow$ resonance frequency $\downarrow$ shielding factor $\rightarrow$ Magnetic flux density

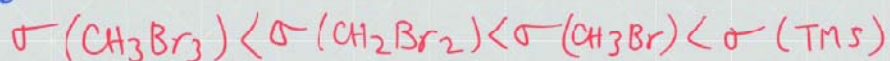
با در نظر گرفتن ثابت شیلدینگ داریم:

پس هسته های غیر سادل از نظر شیمیایی با مقادیر متفاوتی شیلدینگ دارند و دستگاهی که رزونانس
تفاوت در طیف می دهد



- Recorded with frequency sweep method

Figure 1-19.
90 MHz ^1H NMR spectrum of a mixture of CHBr_3 (3), CH_2Br_2 (4), CH_3Br (5) and TMS (6).



بطور معمول سینکال در طیف NMR به نوی مت در کند که ثابت شلینگ σ
از چپ به راست افزایش یابد

Reference Compounds

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0$$

شش از رانش B_0 میدان مغناطیسی خارجی
 ν_1 فرکانس از رانش
 σ با اندازه به دستش این در حجم برای برقراری
 شش از رانش σ مقیاس طیفی مطلق وجود ندارد
 در NMR

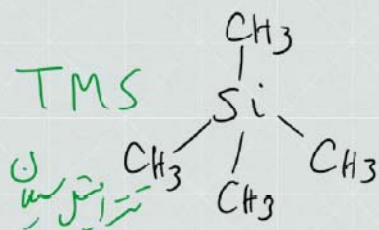
یک مقیاس بی مورد استفاده قرار می‌گیرد که طبق آن تفاوت فرکانس بین
 سیگنال‌های از رانش نمونه و ترکیب مرجع (از رانش) مورد استفاده قرار می‌گیرد
 (۵۷)

در طیف‌سنجی‌های مدون فاصله بین سیگنال‌ها را بر حسب H_2 میزان
 مشاهده و ثبت نمود

Internal Standard

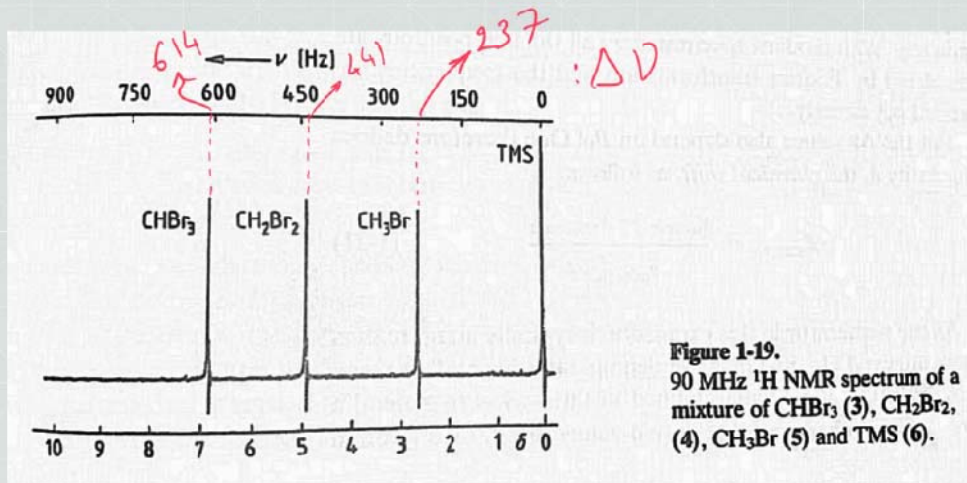
- ترکیب مرجع قبل از آزمون به نمونه افزوده می شود

- در عمل حلالی مورد استفاده قرار می گیرد که حاوی مقدار مناسبی از ترکیب مرجع باشد



مرجع معمول در $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$

- مزایای TMS :
- پدیدهٔ تبادل بسیار شده دارد . بنابراین افزودن مقدار بسیار کمی از آن کافی است
 - تنها یک سیگنال کربنی شارپ می دهد که در یک راست طیف و کاملاً مجزا از سیگنال های ریزدانه های دیگر قرار می گیرد
 - از نظر شیمیایی خنثی است
 - از نظر فیزیکی نیز سرد است
 - نقطه جوش پایین دارد (۲۶.۵°C) و در مواردی که نمونه مورد نیاز باشد به آسانی از آن قابل جدا سازی است



$$\delta_{\text{sample}} = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{reference}}}{\nu_{\text{reference}}}$$

Chemical Shift

$\Delta \nu$ به B_0 نسبت دارد

ppm (part per million)

$$\delta_{\text{sample}} [\text{ppm}] = \frac{\Delta \nu [\text{Hz}]}{\nu_{\text{reference}} [\text{MHz}]}$$

$$\delta(\text{TMS}) = 0 \text{ ppm}$$

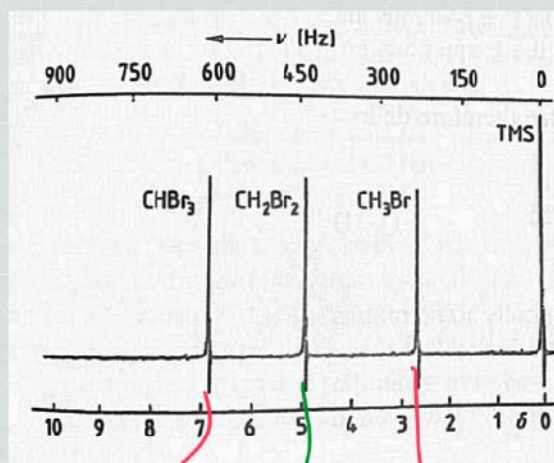


Figure 1-19.
90 MHz ^1H NMR spectrum of a mixture of CHBr_3 (3), CH_2Br_2 (4), CH_3Br (5) and TMS (6).

$$\delta = 6.82 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{441}{90 \times 10^6} = 4.90 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{237}{90 \times 10^6} = 2.63 \text{ ppm}$$

	$\Delta \nu \text{ (Hz)}$	
	300 MHz	90 MHz
CHBr_3	2046	614
CH_2Br_2	1470	441
CH_3Br	789	237

$$\delta = \frac{\Delta \nu \text{ (Hz)}}{\nu_{\text{reference}} \text{ (MHz)}} \text{ (ppm)}$$

External Standard

همیشه امکان افزودن TMS به نمونه مورد آزمون وجود ندارد

— TMS در آب نامحلول است

در چنین مواردی می‌توان از استاندارد دیگری استفاده کرد و نتایج را به
مقیاس TMS تبدیل نمود

گاهی از استاندارد خارجی در آنگین نمونه مورد استفاده می‌شود

برای این کار می‌توان استاندارد خاصی را که در لوله sealed شش‌ای
قرار دارد در تیرب نمونه قرار داد یا
از تیرب‌های Coaxial استفاده کرد