

The Chemical Shift

جابجایی شیمیایی

در اغلب مولکولها حرکت هسته با به صورت فضا طوسی پوشش داده شده اند و میدان مغناطیسی در مرکز در قسمت کبی هسته ضعیف تر از میدان خارجی نگار برن شده است.

اثر ذوق برسد *shielding constant* ، σ اندازه گیری می شود.
تلاش های انجام شده برای محاسبه تئوری σ تعدادی دقیق بدست نمانده است.

محاسبه میدان خارجی H_0 ، فرکانس رزونانس مربوطه عمدتاً برسد توزیع چگالی الکترونی در مولکول تعیین می شود.
بنابراین جابجایی های شیمیایی به صورت قابل دگر برسد است که فاکتور دگر این توزیع الکترونی را تعیین می کند تا اثر دگر آن بر

نموده اثر است که فاکتور جابجایی شیمیایی :

- انسانی Inductive
 - مزوری Mesomeric
 - از طریق فضای
 - تا اثرات متقابل بین مولکولی
- از طریق پیوندهای شیمیایی {

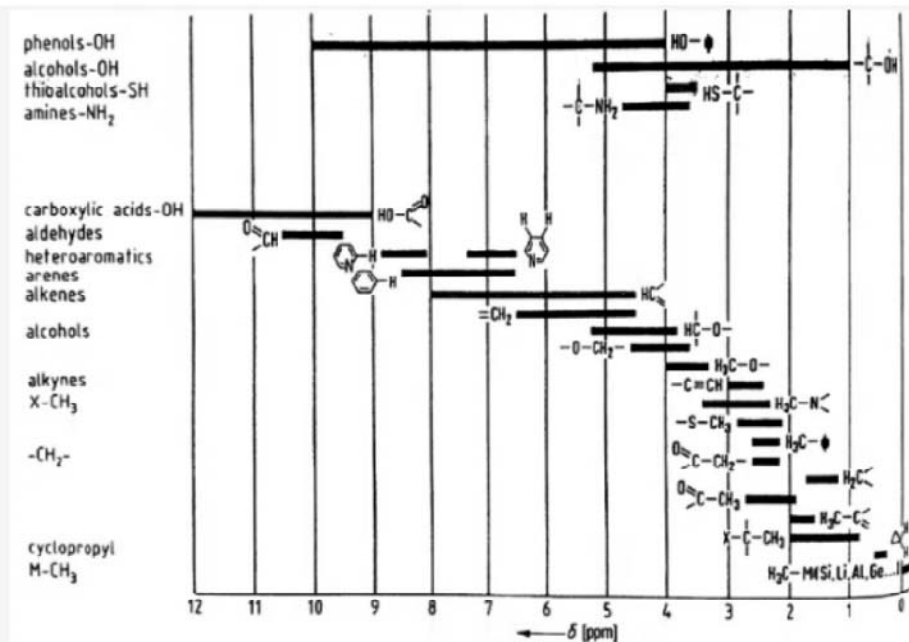


Figure 2-1.
Chemical shifts of ¹H nuclei in organic compounds.

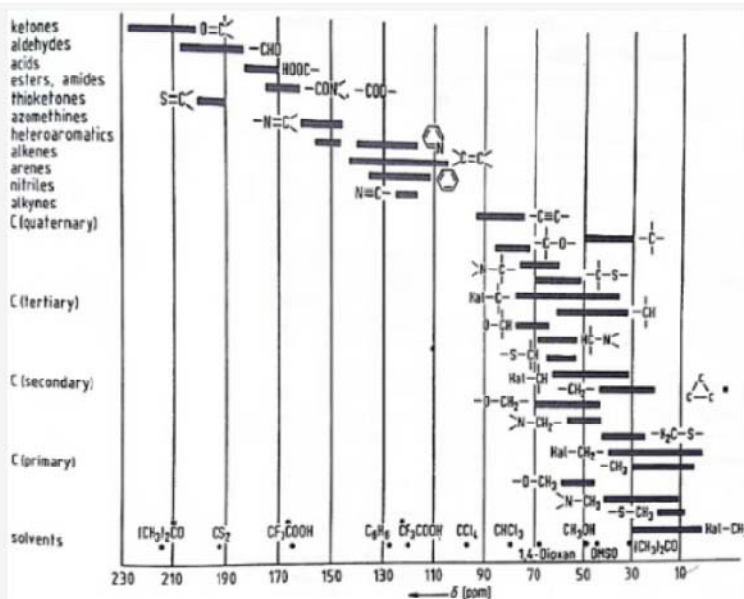


Figure 2-2.
Chemical shifts of ¹³C nuclei in organic compounds.

Influence of Charge Density on Sheilding

شیلدینگ منطقی است هسته بطور عمده بر سید الکتریکی پوسته (Shell) یعنی مرکز
 میان منطقی است که جریانی الکتریکی را در لایه بیرونی (پوسته) الکتریکی القا کند. این جریان الکتریکی
 که میان منطقی را در موقعیت هسته ایجاد کند که میان مرکز هسته را کاهش می دهد.
 برای آتم هیدروژن بابت الکتریکی در ساحت حاک دارای توزیع بار متعادلی است این دقت در
 شیلدینگ Diamagnetic sheilding term ، σ_{dia} بر نامه

σ_{dia} با استفاده از مدل کلاسیک ساد که الکتریکی در سیت اربیتال دایره ای قابل محاسب است

Lamb formula

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3 m_e} \int_0^\infty r p(r) dr$$

با افزایش تعداد الکترون
 σ_{dia} هم مقدار بسیار
 زیاد افزایش می یابد

1H	σ_{dia} 17.8×10^{-6}
^{13}C	260.7×10^{-6}
^{31}P	961.1×10^{-6}

در تجربی NMR ثابت حاک شیلدینگ منطقی
 اهمیت ندارد. مدل کلاسیک ساد برای محاسبه
 قابل کاربرد نیست چون همون توزیع بار متعادلی ندارد

مقادیر مهمه بیشتر است به مقدار داتی بسیار بزرگ هسته
 مثلاً برای متیکول H_2 مقدار متیکول $\sigma_{dia} = 32.1 \times 10^{-6}$ در این مورد در سکتور با سکتور شیلدینگ
 26.6×10^{-6}

برای اصحاح اختلاف معادلات
 σ_{para} ، paramagnetic shielding term
 فیلد برینگ

که مربوط به توزیع گزینشی اثر
 non-spherical charge distribution است

معادله پارامگنتیک از این حقیقت سرچشمه گرفته که معادله σ_{para} متغیر با معادله σ_{dia} است

برای مثال معادله شیلدینگ پارامگنتیک با این توزیع مربع حالتی برانگیزه همگن نیست که تنها برای موارد کم و استثنای نقش است. معادله داتن فقط برای برنترها که LiH, H_2 امکان پذیر است.

نقش پدیده است که σ_{para} است عکس با ΔE
 average electronic excitation energy

$\sigma_{para} \propto \Delta E^{-1}$

برای هیپرژن ΔE بزرگ است در نتیجه σ_{para} نقش کمی در 1H NMR دارد

برای اتم های سنگین دهنه ^{13}C ، ΔE کوچک است ، σ_{dia} عامل سرچشمه

تأثیرهای شیمیایی و هم چنین جابجایی‌های شیمیایی گت‌های اینترکریپت هستند زیرا نوسان کجالی آن‌ها در گت‌ها سرکول بطور معمول تدارک کرده ندارد و در نتیجه δ و هم چنین در زمان در زمان هسته سررا مشاهده به سمت پایین سرکول نسبت به میدان خارجی B_0 کشیده می‌شود.

چون در سرکول سرکولها در دایره حرکت می‌کنند سریع هستند

Chemical shift anisotropy

بطور شش‌گوشی مرتباً گسترش می‌دهد و در طرف همواره تمام پیک‌های باقی‌مانده در سبقت‌های مرتباً سبقت‌ها دیده می‌شوند

در مورد جابجایی‌ها

پیک‌های NMR چندین گیتور از جابجایی دارند

تعداد زیادی از این پیک‌ها ناشی از اینترکریپت جابجایی‌های شیمیایی است

از نظر تئوری نشان داده شده است که این اثر در صورتی که نمونه جامد (مثلاً پودر) با فرکانس بالای (تا 10^5 Hz) در حال چرخش باشد با زاویه 54.7° نسبت به میدان خارجی B_0 بچرخد به صفر می‌رسد

Magic Angle

این تکنیک را MAS Magic Angle Spinning می‌خوانند

به این ترتیب در شرایط چرخش در هر یک از طرف NMR جابجایی‌ها را بازرسی می‌کنند

Effects of Neighboring Groups

در نظر گرفتن پارامترهای σ_{para} و σ_{dia} برای محاسبه دامنه اثر کربن همسایه ضروری است
 و با این اثرات دیگر راهی برای در نظر گرفتن

دخات اثر دینامیک که بطور مستقیم در پارامتر هسته مورد نظر در تاندم خود نشان آید

$$\sigma = \sigma_{dia}^{local} + \sigma_{para}^{local} + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_i \quad (2-3)$$

دخات اثر دینامیک فضای گروهای همسایه

اثر Ring Current در آهن ما

اثر میدان الکتریکی اثرات تأخیرات مستقیم بین مرکز کربن و هسته هیدروژنی و اثرات حاصل

Magnetic Anisotropy of Neighboring Groups

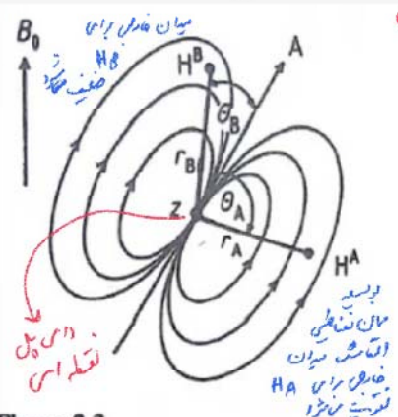


Figure 2-3. Differential shielding of HA and HB in the dipolar field of a magnetically anisotropic neighboring group (McConnell model).

فون: میان مجموعت point Dipole

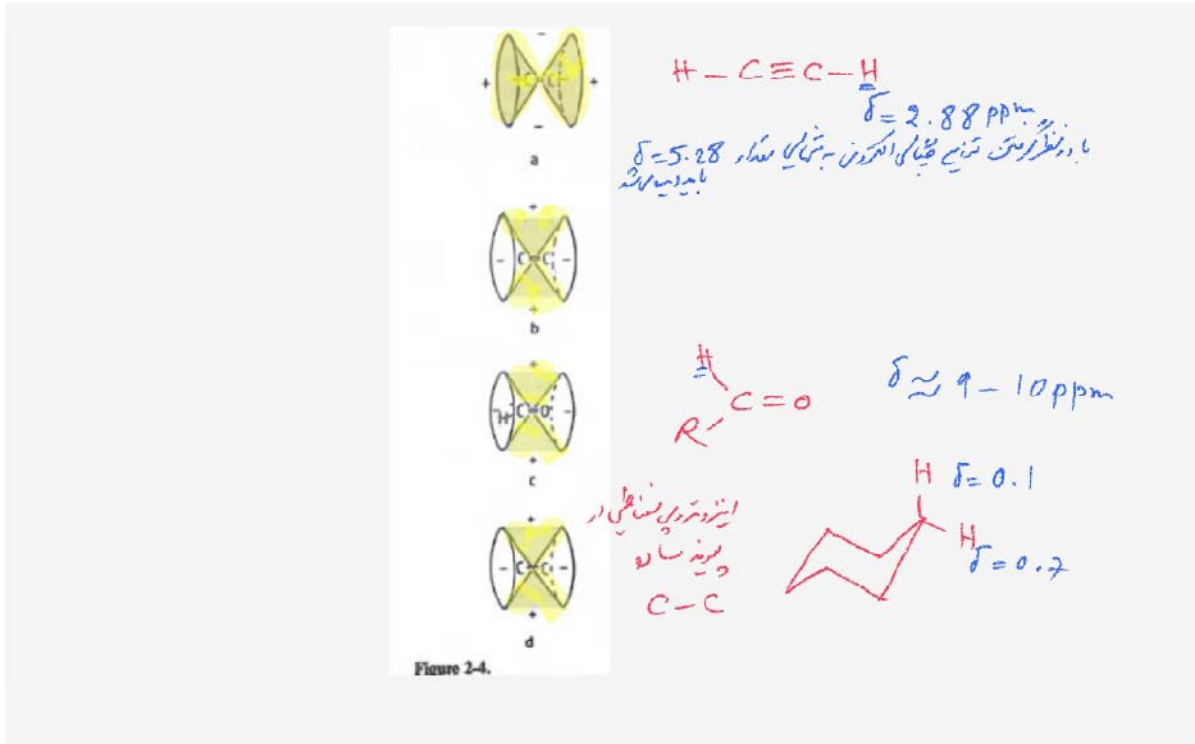
پهنای میدان شیمیایی از نظر فضای انیزوتروپیک هسته دوارسی susceptibility
 تحت دو دسته به اشتباه
 در نتیجه ماهانه فضای القاشت برسیوگیت میدان فضای خالی B0 برای ابعاد مختلف میدان نیست و سبب تغییرات هسته به بوقیست همگام آن است به با این
 مرکز کربن همسایه دارد.

susceptibility مغناطیسی
 susceptibility مغناطیسی

$$\sigma_N = \frac{1}{3r^3} \frac{4\pi}{4\pi} (\chi_{||} - \chi_{\perp}) (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (2-4)$$

فاصله تا مرکز دایره از نقطه اسی z
 زاویه بین خط متصل کننده مرکز z به هسته مورد نظر
 و محور A
 سطح میدان فضای القاشته

نقطه به هندسه و susceptibility نسبت دارد درجه بر نظر نسبت ندارد.
 پس میزان تأثیر براساس همکال H، C¹³ میان است
 وقتی که زاویه $\theta = 54.7^\circ$ ، $\bar{\sigma}_N = 0$
 پس یک double cone در اطراف کرده است به همان ترتیب کرد که
 زاویه شکستگی است یعنی زاویه همگرا کند
 در اصل سطح double cone ، $\bar{\sigma}_N = 0$

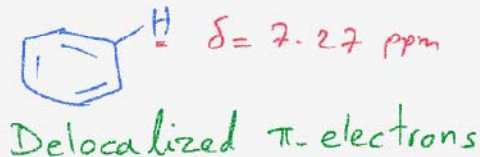
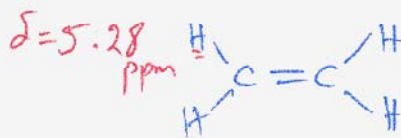
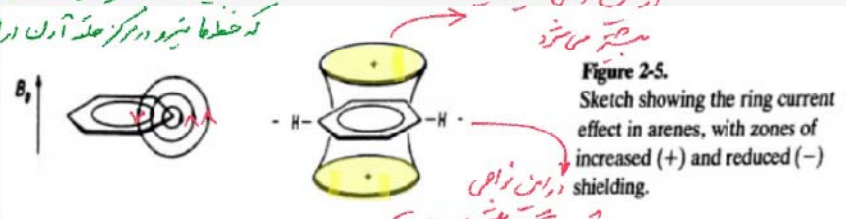


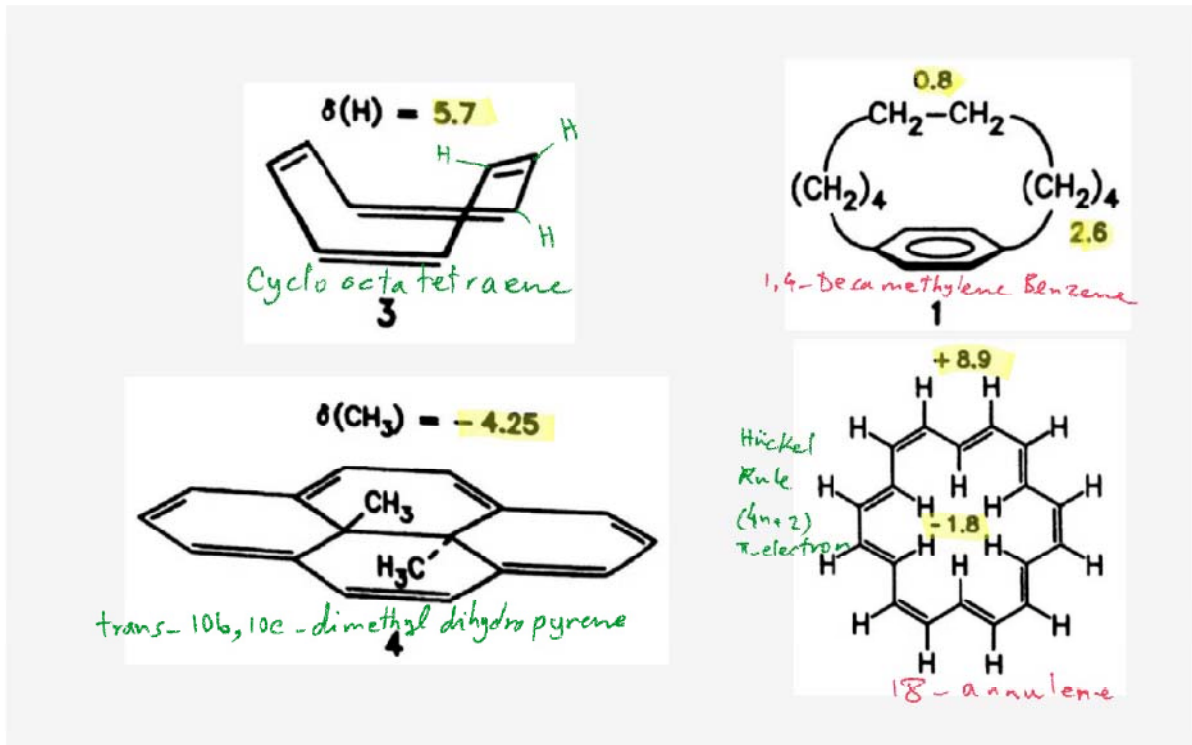
اثر انیزوتروپی منطقه‌ای مستقیم از جهت برداشته شدن
 بنابراین کیفیت‌ها برای ^1H و ^{13}C از نظر تعداد سیگنال در هر محیط ppm است

از آنجا که محدود کلی جابجایی شیمیایی در ^{13}C NMR بزرگتر است
 ^1H NMR است ، سهم انیزوتروپی منطقه‌ای کمتر دیده می‌شود
 هر چند که قابل صرف نظر کردن است

Ring Current Effects

جریان حلقه‌ای سیگنال منطقه‌ای امانی ایجاد می‌کند
 که خطاطی نیرو در مرکز حلقه آهن در جهت مخالف میدان
 خارجی B_0
 قرار می‌گیرد.





از پدیده ring current برای توجیه
 Aromaticity استفاده شده است

در ^{13}C NMR اثر بزرگ حلقه کرانت دارد

چرخش به میزان زیادی در سیکلینگ کلسون دارد

در مورد سیکلینگ اتم های کربن بررسی current loop و اثر کرانت
 جایگاه که میدان الکترون در آنجا صفر است.

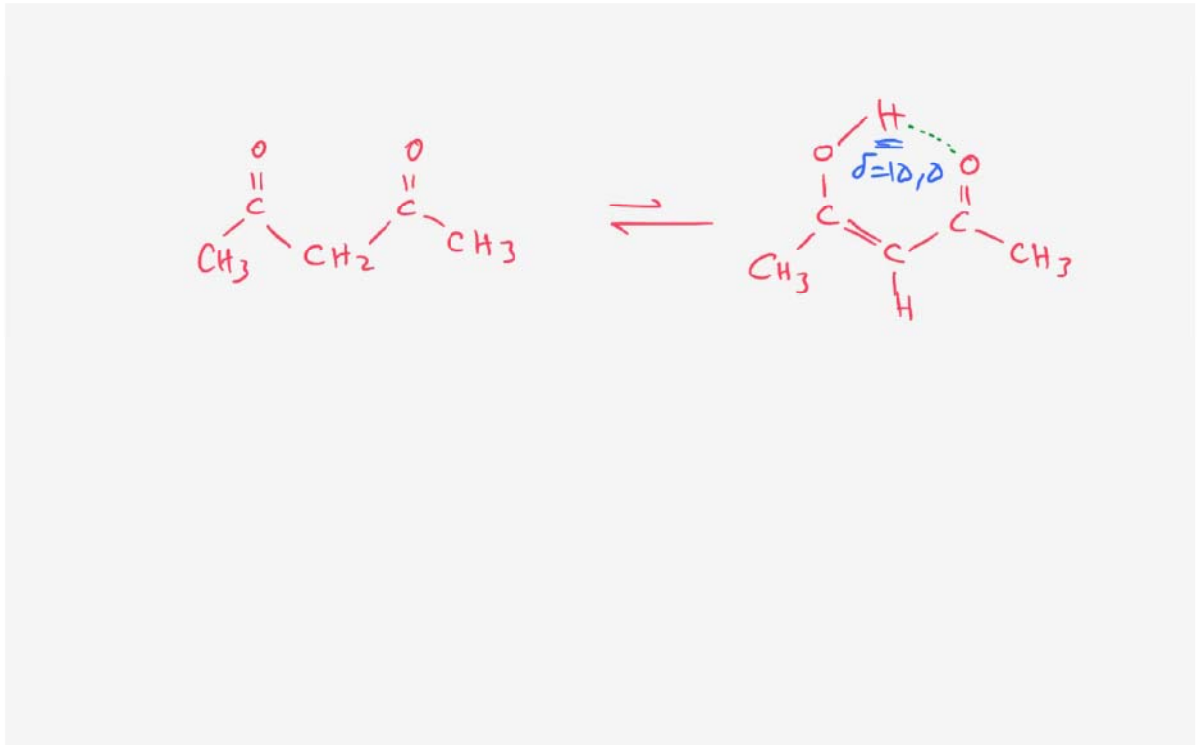
Electric Field Effects

در یک مولکول حامل گرادیان قطبی می‌شود. گرادیان یا نیروی میدان الکتریکی درون مولکول وجود دارد.

این میدان موجب جابجایی الکترون در مولکول در نتیجه سبب می‌شود تا مناطق حساس را تحت تأثیر قرار دهد.

Intermolecular Interactions Hydrogen Bonding And Solvent Effects

برقراری مستقیم بین اتم‌های از طریق پیوندهای هیدروژنی. سبب می‌شود تا کم‌ترین انرژی در پیوندهای از برابری
که بزرگتر از ۱۰ است.
مربوط است به دما و غلظت بسیار دارد.
برای پیوندهای NH و SH هم این مورد می‌تواند



اگر ترکیب حل شده دارای تأثیر متقابل با حلال باشد، این تأثیر به صورت جایلی در دسترس
سگنی‌ها مشاهده می‌شود

اثرات زیر در این مورد قابل توجه است

- حلال غیر قطبی CCl_4 سس
- حلال قطبی سس $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$
- حلال استرزدروبی سس $[\text{D}_6]-\text{benzene}$
- حلال کامبرال
(در مورد مراد حل شده کامبرال)