Chemical Shifts of other Nuclides

- برای "ناجورهسته‌ها" (heteronuclides) معمولاً جابجایی شیمیایی تنها پارامتر طیفی مورد استفاده در آنالیز است

- عموماً محدوده جابجایی شیمیایی بسیار بزرگتر از محدوده‌های ^{1}H و ^{13}C است.

در بسیاری از عناصر احتمال مشاهده دو یا چند ایزوتوپ توسط طیف‌سنجی NMR وجود دارد.

مثل: ^{1}H , ^{2}H , ^{3}H

^{10}B , ^{11}B

^{14}N , ^{15}N

به جز تعادلهای اندک مربوط به اثر ایزوتوپی جابجایی شیمیایی برای ایزوتوپهای مختلف یک عنصر یکسان است

نابرابر عامل تعیین کننده انتخاب اندروتوپ مناسب برای آنالیز NMR سادگی تکنیکی و ویژگی های مناسب هسته ای است.

اگر عنصری اندروتوپی با اسپین هسته $\frac{1}{2}$ داشته باشد معمولاً ترجیح داده میشود حتی اگر فراوانی طبیعی آن کم باشد مثل ^{15}N

^{2}H and ^{3}H

- دوتریوم دار شدن یا تبادل H-D می تواند موجب ناپدید شدن سیگنال در طیف ^{1}H NMR می شود که به تشخیص برخی از سیگنال ها کمک می کند

- جایگزین شدن برخی از پروتون ها با ^{2}H طیف پروتون های باقیمانده را ساده می کند چون ثابتهای جفت شدن H,D فقط حدود یک ششم ثابتهای جفت شدن H,H هستند و معمولاً فقط موجب کمی پهن شدن خطوط رزونانس می گردند

- مقادیر جابجایی شیمیایی ^{2}H به مقادیر مربوط به ^{1}H بسیار نزدیک است

- دیگر های هسته ای ^{3}H آن را به اندازه آن ترین هسته شناخته شده از نظر NMR تبدیل کرده است

با این حال عیب آن ناپایداری است (β-emitter است)
و بایستی در کارهای خاص با احتیاط کافی مورد استفاده قرار گیرد.

Boron ^{10}B and ^{11}B

^{10}B → $I = 3$ ۱۹,۹٪

^{11}B → $I = 3/2$
این ایزوتوپ جان مغناطیسی بزرگتری دارد و فراوانی طبیعی آن بیشتر است (۸۰٫۱٪) و معمولاً برای تجربه NMR ترجیح داده میشود

محدوده کلی جابجایی شیمیایی: ۲۰۰ ppm

ماده مرجع:

$BF_3(OEt_2)$
External standard
$\delta = 0$

جابجایی شیمیایی به مقدار زیادی تحت تأثیر اتمهای که بطور مستقیم به اتم بور متصل هسته قرار میگیرد.

$\delta[B(CH_3)_3] = +86.3$

$\delta[B(CH_3)(OCH_3)] = +53.8$

$\delta[B(CH_3)(OCH_3)_2] = +32.1$

$\delta[B(OCH_3)_3] = +18.3$

تعداد اجزای اکسیژن دار OR متصل به اتم بور را به آسانی از روی جابجایی شیمیایی میتوان تشخیص داد

از مرتبه سنگنل میتوان عدد کوردیناسیون اتم بور را تعیین کرد

$\delta = +20$ to -12 four fold coordinated boron

$\delta = +92$ to -8 threefold coordinated boron

Nitrogen ^{14}N and ^{15}N

^{14}N → $I=1$

^{15}N → $I=1/2$

شاخص ۱ برای هر دو ایزوتوپ کوچک است
پس هسته های نیز حساس هستند

سان چارچوب الکترونی ^{14}N نسبتاً کوچک است و بنابراین سیگنال خیلی پهن نمی شوند

محدوده جابجایی شیمیایی 900 – 1000 ppm

شایع ترین نیتروژن در آمین ها
کمترین پراکندگی در ترکیبات نیتروزو

ماده استاندارد : نیتروژن (مایع)

استاندارد دیگر : محلول مائی NH_4NO_3 ← $\delta\ ^{15}NH_4^{\oplus}\ ion = 0$

Oxygen ^{17}O

تنها ایزوتوپ اکسیژن دارای سیگنال در NMR

$I = 5/2$

فراوانی طبیعی = 0.038 %

دارای ممان چهارقطبی الکتریکی (خیلی بزرگ نیت)

شیفت شیمیایی هسته ^{17}O ترکیبات با پیوند یگانه با اکسیژن مثل الکل ها و اترها

$\delta = -50$ to $+100$

نسبت به $\delta[H_2O]=0$

کم پوشیده ترین در نیترو ها $\delta \approx 800$

و ترکیبات نیتروزو $\delta \approx 600$

که در آنها اتم اکسیژن پیوند دوگانه دارد

گروه کربوکسی
O C=O تنها یک سیگنال می دهد

↓

دو هسته کربن isochronous هستند

Fluorine ^{19}F

$I = 1/2$

نزدیک ۱۰۰ = فراوانی طبیعی

مانند ^{1}H

شاهد این هستیم که از آب نرسین برادر است

محدوده کمیاب شیفت وسیع تر از ^{1}H است

phosphorus ^{31}P

رزونانس های ^{31}P مانند ^{1}H و ^{19}F بدون شکل قابل مشاهده است

محدوده کمکال شیفت : حدود 300 ppm

بنابراین حتی تغییرات ساختاری کوچک
به مقدار زیادی طیف را تحت تاثیر قرار می دهد

مثلا $P(CH_3)_3$ و $P(C_2H_5)_3$ حدود 40 ppm اختلاف

PBr_3 $\delta = 227$

PCl_3 $\delta = 219$

PI_3 $\delta = 178$

PF_3 $\delta = 97$

ترکیبات شناخته
در اینجا دقت داریم:
ionic character
و
double bond
character
P-F
در

نسبت به استاندارد خارجی H_3PO_4 85٪

Alkali and alkaline earth metals

همگی دارای سان چهار قطبی و ۷ کوچک هستند
و بنابراین برای مطالعات NMR خیلی مناسب نیستند

اغلب مطالعات بر روی محلولهای آبی این عناصر انجام میگیرد

نتایج نشان میدهد که جابجایی های شیمیایی به مقدار زیادی تحت تأثیر
تأثیرات متقابل یون - یون قرار میگیرد و بنابراین به ماهیت Counterions
(مثل Cl^-، Br^-، I^- هم بستگی دارد)

هسته ها دارای اسپین هستند

مرجع : محلول نمک با غلظت مشخص به عنوان مرجع خارجی

$^{43}Ca^{2\oplus}$ و $^{25}Mg^{2\oplus}$ ، $^{39}K^{\oplus}$ ، $^{23}Na^{\oplus}$

در مطالعات بیوشیمیایی اهمیت دارند

شاهده $^{23}Na^{\oplus}$ آسان است

در مورد $^{25}Mg^{2\oplus}$ و $^{43}Ca^{2\oplus}$ ، enriched کردن نمونه ضروری است

600 ppm گستره	Silicon	^{29}Si	$I = 1/2$
3000 ppm	Tin	^{119}Sn	〃

فراوانی طبیعی
4.68٪
8.59٪

علاوه بر کربن دو عنصر مهم گروه IV که در مطالعات NMR مورد استفاده قرار گرفته اند سیلیکون و قلع هستند

عوامل مؤثر در جابجایی شیمیایی: الکترونگاتیوی، فلز مرکزی، زوایای پیوند و تعداد لیگاندهای کوردینه شده

ترکیبات مرجع: $Si(CH_3)_4$ و $Sn(CH_3)_4$

The transition metals:

^{57}Fe iron گستره جابجایی ppm ۲۰۰۰

جابجایی شیمیایی بوسیله الکترونگاتیوی formal charge و لیگاندهای فلزی تحت تاثیر قرار میگیرد

واردکردن یک گروه پنتادی‌ان مثل $[Fe(CO)_3(1,3\text{-butadiene})]$ در یک کمپلکس فلز سیلیکون هسته آهن را در مقایسه با کمپلکس مورد انتظار به میزان 1.0 ppm محافظت می‌کند در حالی که تاثیر گروه پنتادی‌ان trans مورد ۱۳۰ ppm است

platinum

^{195}Pt

$I = 1/2$

فراوانی طبیعی : 33.83٪

محدوده جابجایی شیمیایی : هزاران ppm

$[PtF_6]^{2\ominus}$ $\delta = 11847$ $(in\ CH_2Cl_2)$

$[PtI_6]^{2\ominus}$ $\delta = -1545$ $(in\ H_2O)$