

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی فسفر-۳۱

مقدمه‌ای کوتاه برای شیمیدان آلی و آلی سنتزی

تالیف: اولاف کوهل

مترجمین: دکتر قاسم مرندی و دکتر ملک طاهر مقصودلو

Kuhl, Olaf.

کوהל، اولاف

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر -۳۱ / تالیف اولاف کوהל ، ترجمه قاسم مرندی و ملک طاهر مقصودلو . - ارومیه : دانشگاه ارومیه ، ۱۳۹۲ .

س، ۲۱۹ ص.: جدول ، نمودار . - (انتشارات دانشگاه ارومیه: ۱۳۰)

شابک : ۹۷۸-۶۰۰-۶۶۴۸-۲۴-۸

Phosphorus-۳۱ NMR Spectroscopy عنوان اصلی:

کتابنامه

۱- طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته ای . . الف . مرندی ، قاسم ، مترجم . ب. مقصودلو، ملک

طاهر ، مترجم همکار. ج. عنوان. د . فروست.

کک ۸۹ ط / ، ۹۶ ، QD



عنوان: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر -۳۱

مؤلف: اولاف کوהל

مترجمین: دکتر قاسم مرندی و دکتر ملک طاهر مقصودلو

ویراستار علمی: دکتر نادر نوروزی پسیان

ویراستار ادبی: دکتر کرمعلی قدمیاری

ناشر: دانشگاه ارومیه

سال نشر: ۱۳۹۲

سری انتشارات: ۱۳۰

شمارگان: ۱۰۰۰

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۶۶۴۸-۲۴-۸

پیشگفتار مؤلف

رزونانس مغناطیسی هسته‌ی ابزار قدرتمند، مخصوصاً برای شناسایی ترکیبات آلی است که تاکنون شناخته نشده‌اند. طیف سنجی ^1H و ^{13}C NMR بوسیله‌ی هر شیمیدان آلی که واقعاً بطور سنتزی کار می‌کند شناخته شده و بکار برده می‌شود. در نتیجه، عواملی که بر مقادیر جابجایی شیمیایی تسلط دارد بر اساس محیط شیمیایی، پیوندی، دما، حلال، PH و غیره بخوبی درک می‌شوند و روشهای ویژه‌ای تقریباً برای هر ساختار قابل تصور که مورد تردید است گسترش می‌یابد. طیف سنجی پروتون و کربن قسمتی از اکثر رشته‌های پایه کارشناسی است که همراه با روشهای پیشرفته در پایه‌ی کارشناسی ارشد و دوره‌های تحصیلی دیگر واقع است.

از نقطه نظر دانش کلی درباره طیف سنجی پروتون و کربن در جامعه شیمی، به NMR نا هم هسته هنوز با چنین اندازه‌ای از حس کنجکاو قابل ملاحظه‌ای نگاه می‌شود. مسلماً، بیشتر ترکیبات آلی فقط شامل اتمهای نیتروژن، اکسیژن و گوگرد بخوبی اتمهای بالجبار هیدروژن و کربن هستند، اتمهایی که به هنگام ورود در طیف سنجی NMR توزیع ایزوتوپی نامساعدی پیدا می‌کنند. هر کدام از این سه عنصر یک ایزوتوپ غالب دارد؛ (فراوانی طبیعی ^{14}N (۹۹/۶۳٪)، ^{16}O (۹۹/۷۶٪) و ^{32}S (۹۵/۰۲٪) با ^{33}S ، ^{16}O و ^{34}S (۴/۲۱٪) غیرفعال در ^{14}N NMR. دارای یک گشتاور هسته‌ی $I=1$ و گشتاور چهار قطبی نسبتاً بزرگی است که معمولاً سیگنالها را خیلی پهن و برای آنالیز نمودن مشکل می‌سازد.

بطور کلی ناجور هسته‌های کمتر عادی چندی، مخصوصاً در شیمی آلی عنصری با کاربردهای خیلی مهمی در کاتالیز واکنشهای تشکیل پیوندهای C-C و C-N، شیمی پزشکی، داروسازی، شیمی سبز و سنتز ترکیبات طبیعی وجود دارد، نامیدن‌های چندی که مطالعه طیف سنجی را برای آن جزء که در ارتباط با شیمی هستند و خود را مشغول تحقیقات، تولید و پخش این مواد می‌کنند خیلی سودمند می‌سازد.

مخصوصاً، ^{31}P (۱۰۰٪)، ^{19}F (۱۰۰٪)، ^{11}B (۸۰/۴۲٪) و تا اندازه‌ای کمتر ^{27}Al (۱۰۰٪)، ^{29}Si (۴/۷۰٪) و ^{195}Pt (۳۳/۸٪) در طیف سنجی NMR مهمترین ناجور هسته‌های قابل بحث هستند. کتابها و مجلات مروری دسترس پذیر بسیار زیادی وجود دارند که در مورد نواحی زیادی از محدوده جابجایی شیمیایی این ناجور هسته‌ها بحث می‌کند، همراه با ازدیاد کتابهای تئوری و مجلات در تمام جنبه‌های دستگاهی، الگوریتمها، هامیلتونی‌ها، توالی مثبت و غیره، که شاید خیلی برای کاربر یا متخصص NMR سودمند باشد، اما آنها برای شیمیدان سنتزی بی‌معنی است. شیمیدان سنتزی به تشخیص یک ترکیب علاقه مند است و علاوه بر این از جابجایی‌های شیمیایی به عنوان وسیله‌ای برای اثبات ارتباط ترکیبات

شامل ناجور هسته ها استفاده می کند و نیازمند به وسیله ای برای تعیین مقدار جابجایی شیمیایی است که جنبه های ساختاری ترکیب مورد نظرش را در برداشته باشد.

NMR هسته های ناجور در این زمینه خیلی سودمند است، زمانیکه یک ترکیب داده شده بطور عادی تنها شامل اتمهای کمی از این هسته ها باشد طیف گیری نسبتاً آسان است، مخصوصاً زمانیکه با NMR کربن یا پروتون مقایسه شود.

سادگی در توضیح حوضه ی بسیار پیچیده NMR فسفر برای غیرمتخصص و مخصوصاً شیمیدان سنتزی لازم است. همچنین سادگی، کوتاهی اصلی این کتاب است؛ توضیحات دشوار گاهی بطور عمدی و ناچاراً برای حفظ جنبه های کتاب و بصیرت لایق خواننده بسیار ساده شده است.

در این رابطه از پوزش طلبی دوری می کنم، زیرا که معتقدم به اینکه درست یاد دادن به ۹۹ دانشجو حقاً بیشتر اوقات بهتر از این است که فقط یک نفر در تمام مواقع بطور صحیح یاد گرفته باشد.

آن اولین هدف این کتاب است که خواننده را قادر به تعیین فاکتورهای اصلی حکمفرما بر مقادیر جابجایی شیمیایی فسفر در طیف ^{31}P NMR می سازد و ایجاد حدس آموخته را نماید آنچنان که جای رزونانسهای فسفر ترکیب مورد نظر داده شده بتواند مورد انتظار باشد. این در جنبه این کتاب نیست که کسی را به طور صحیح قادر به پیشگویی جابجایی شیمیایی فسفر، یا حتی حواشی معقول از خطا با استثنای قابل توجهی کند.

در صورتی که طیف سنجی NMR پروتون و کربن بطور زیادی بوسیله ی مشارکتهای پیوندی σ یا واحدهای پیوند داده π که بخوبی تعریف شده اند تحت نفوذ واقع می شود، تأثیر بر هم کنشهای پیوندی π (فوق مزدوج شدن، فوق مزدوج شدن منفی و پیوندهای دهنده از نوع π) بر جابجایی های شیمیایی فسفر از لحاظ اندازه بسیار تکراری و بزرگ است. غالباً فرمول تجربی ساده ای برای توصیف محیط شیمیایی اتمهای فسفر، ایجاد محاسبات کمی خیلی پیچیده و غیر عملی وجود ندارد. در حقیقت، اغلب محاسبات تئوری جابجایی های شیمیایی فسفر اگر هفته ها وقت نگیرد روزها وقت می گیرد و شماری از منابع مالی و دستگاهی برای فراهم کردن نتایج مشابه (یا بدتر) همچون حدسهای آموخته یک محقق مرتبط در این زمینه را صرف می کند.

این کتاب بیشتر قصد دارد که به خوانند در تعیین موضوعات مهمتر، از قبیل مرتبه پیوند، بر هم کنشهای پیوندی π از استخلافها، وجود یا عدم وجود متالاسیکلها و غیره کمک کند. خلاصه، تعیین ساختارها بدون کمک مطالعات ساختاری اشعه X یا شیمیدانهای تئوری و توصیف تفاوتهای ساختاری در محلول و حالت جامد در هر جا مقتضی است.

متأسفم که کتاب مستلزم داشتن دانش خوب از شیمی آلی- فلزی برای فصولی است که در رابطه با لیگاندهای فسفر و استخلافهای پیوند شده به اتمهای فلز بحث می کند. آنهایی که تحقیقاتشان آنها را به قلمرو ترکیبات فسفر کئوردینه شده به فلز می کشاند، بدون شک قبلاً دارای این دانش هستند. برای آنان که این کتاب را با یک حس کنجکاوی می خوانند، بهترین توصیه ی من به آنها این است که یکی از فوق العاده ترین کتابهای مرجع قابل دسترس در این زمینه را بدقت مطالعه کنند.

سپاسگذاری

از دانشگاه آلاباما بخاطر ملاقاتهای استادی تشکر می‌کنم. مخصوصاً از دکتر جوزف تراشر، مدیر سابق بخش شیمی و دکتر آنتونی جی آردوانگویی پرفسور شیمی که با همدیگر کار می‌کردیم و مرا به آموزش ”روشهای طیف سنجی در شیمی آلی“ ترغیب نمود، دوره‌ای که این کتاب را بوجود آورد. سپاسگذاری من از دانشجویانی که انگیزه‌ها، توانایی‌ها و توصیه‌های ارزشمندشان را برای ایجاد این کتاب با من سهیم شدند: آیمارا آلوری، دیونیکو مارتینز سولاریو، آماندا جوی مولر، جین هولی پوپلین، جیسون رونیون و کریگ ویلسون. می‌خواهم از پرفسور ماساکی یوشیفوجی و دکتر کریستین شایل بخاطر حمایتها و تشویقهایشان و پرفسور پیر برونشتاین (دانشگاه لوییز پاسکال، استراسبورگ فرانسه) و ماساکی یوشیفوجی (دانشگاه توهیلکو، سندای ژاپن: دانشگاه آلاباما) بخاطر نظرات ارزشمندشان در این دست نوشته تشکر کنم. من مدیون پرفسور دیتریخ گودات (دانشگاه اشتوتگارد، آلمان) به خاطر وقت گذاری ایشان در دادن پندهای متین در این دست نوشته از لحاظ جنبه‌های کارشناسانه NMR هستم. کتاب بدون او خیلی ناقص‌تر خواهد بود، اگر چه من نتوانستم به پاس احترام خوانندگان غیر تخصصی ام همه‌ی پیشنهادهای او را وارد کنیم.

گریفزوالد ژوئن ۲۰۰۸

اولاف کوهل

پیشگفتار مترجمین

رشد پیشرفت علم در سالهای اخیر چنان با سرعت شگرفی روبرو است که محققان نیازمند استفاده از تجارب و یافته های سایر دانشمندان در زمینه های تحقیقاتی خود و در اختیار قرار دادن تجربیات خود جهت استفاده سایر علاقه مندان می باشد .

به هر حال قطار علمی در کشور عزیزمان ایران با سرعت افتخار آمیزی رو به جلو در حرکت می باشد و از این میان علم شیمی، به عنوان یکی از پرافتخارترین علوم در قسمتی از این پیشرفت سهیم می باشد.

کتابی که پیش رو دارید یکی از جدید ترین منابع موجود است که بینش علمی عمیقی در زمینه طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی اتم فسفر-۳۱ در اختیار علاقه مندان به شیمی اتم فسفر قرار می دهد. در سالهای اخیر رشد مقالات علمی در زمینه استفاده از ترکیبات فسفردار و سنتز ترکیبات جدید که دارای اتم فسفر می باشند شتابی روز افزون پیدا کرده است که دانشمندان بسیاری چون پرفسور عیسی یاوری یکی از پیشگامان در این عرصه می باشند.

یاد آوری این نکته خالی از لطف نیست که در سالهای اخیر در کشورمان در حدود بیش از ۱۰۰۰ مقاله علمی در زمینه های گوناگون به چاپ رسیده است که اتم فسفر نقش اساسی در آنها داشته است . وجود اتم فسفر به عنوان یکی از عناصر جدول تناوبی در بسیاری از ساختارهای طبیعی و بیولوژیک و همچنین هزاران ترکیب مفید دیگر و نیز شناسایی این اتم در ساختارهای سنتز شده ی جدید ما را بر آن داشت که به ترجمه کتاب حاضر که یکی از جدید ترین کتابهای روز دنیا در زمینه اتم فسفر می باشد پردازیم . باید خاطرنشان شویم که منابعی از این دست که بتواند اطلاعات ذی قیمتی را به زبان فارسی در اختیار علاقه مندان به این عرصه قرار دهد بسیار اندک بوده و حتی به جرات می توان گفت که نسخه اخیر اولین آنها به زبان فارسی است که می تواند راهگشای حل بسیاری از مشکلات در تعیین ساختارهای جدید و مشابه باشد .

کتاب طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ نگاهی دقیق و موşkافانه به بسیاری از ساختارهای حاوی اتم فسفر دارد که در مورد دلایل و علل جابجایی های شیمیایی عنصر فسفر در بسیاری از ساختارهای آلی و معدنی بحث کرده و آنها را به نمایش می گذارد.

کتاب حاضر اطلاعاتی در مورد بسیاری از ساختارهای آلی و معدنی در اختیار علاقه مندان قرار می دهد که خوانندگان می توانند از آن استفاده نمایند و همچنین دانشجویان رشته های شیمی آلی و معدنی که زمینه های تحقیقاتی آنها مرتبط با اتم فسفر می باشد می توانند از این اثر استفاده نمایند.

این کتاب در ۷ فصل ترجمه شده است که در برگیرنده اطلاعات اساسی و نحوه اتصال اتم فسفر به سایر اتمها می باشد و در انتهای هر فصل تعدادی مرجع نیز برای آن فصل معرفی گردیده است .

مترجمین امیدوارند که با ترجمه کتاب طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی فسفر-۳۱ گامی موثر در کمک به شناسایی ترکیبات جدید با استفاده از مطالب این کتاب برای محققان، دانشجویان و علاقه‌مندان به اتم فسفر برداشته باشند.

در پایان بر خود لازم میدانیم که از آقای اولاف کوهل به خاطر اجازه‌ی ایشان در ترجمه این کتاب و راهنمایی‌های ارزنده‌شان در طی ترجمه تشکر کنیم. بدون شک، بدون این راهنمایی‌ها نمی‌توانستیم مطالب موجود را برای درک افراد مبتدی به خوبی ادا نماییم. همچنین جا دارد که در اینجا از آقایان دکتر نادر نوروزی پسیان و دکتر کرمعلی قدمیاری به خاطر ویراستاری علمی و ادبی کتاب حاضر تشکر و قدردانی صمیمانه‌ای داشته باشیم.

قاسم مرندی

ملک طاهر مقصودلو

اردیبهشت ۱۳۹۲

فهرست مطالب

۱	مروری کوتاه بر تئوری رزونانس مغناطیسی هسته	۳
۱-۱	منبع طیف	۳
۲-۱	جفت شدن با سایر هسته ها	۹
۱۱	کتابشناسی فصل ۱	۱۱
۲	دامنه ی جابجایی های شیمیایی، ثابتهای کوپلاژ و عوامل موثر بر آنها	۱۲
۱-۲	مقادیر جابجایی شیمیایی	۱۵
۲-۲	ثابتهای کوپلاژ	۲۹
۱-۲-۲	کوپلاژ با هیدروژن	۲۹
۱-۱-۲-۲	ثابتهای کوپلاژ J_{PH}^1	۲۹
۲-۱-۲-۲	ثابتهای کوپلاژ J_{PH}^2 و J_{PH}^3	۳۱
۳-۱-۲-۲	ثابتهای کوپلاژ J_{PH}^4	۳۳
۲-۲-۲	کوپلاژ با کربن	۳۳
۱-۲-۲-۲	ثابتهای کوپلاژ J_{PC}^n	۳۴
۲-۲-۲-۲	فسفرهایی با ظرفیت چهار	۳۵
۳-۲-۲-۲	فسفرهایی با کنوردیناسیون پنج	۳۷
۳-۲-۲	کوپلاژ با فسفر	۳۸
۴-۲-۲	کوپلاژ با فلزات	۴۰
۴۲	کتابشناسی فصل ۲	۴۲
۳	حالت اکسایش از فسفر (III-) با گذر از (۰) به فسفر (V+).....	۴۳
۵۰	کتابشناسی فصل ۳	۵۰
۵۱	فسفینهای λ^5	۵۱
۶۰	کتابشناسی فصل ۴	۶۰
۶۱	فسفینهای λ^3	۶۱
۶۱	۱- پیوندهای ساده اتم فسفر	۶۱
۷۳	توضیحات بیشتر: ویژگیهای الکترونی و فضایی فسفینها و فسفیتها	۷۳
۷۹	۲- پیوندهای چند گانه فسفر-کربن	۷۹

۳-۵	پیوندهای فسفر-فسفر	۱۰۱
۳-۵	۱-دی فسفین ها	۱۰۲
۳-۵	۲-دی فسفن ها	۱۱۰
	کتابشناسی فصل ۵	۱۱۵
	۶ ترکیبات گروه اصلی	۱۱۸
۱-۶	به عنوان باز لوئیس	۱۱۹
۲-۶	به عنوان اسید لوئیس P(V) و P(III) ، P(I)	۱۲۵
	کتابشناسی فصل ۶	۱۳۶
	۷ کمپلکسهای فلز واسطه	
		۱۳۸
۱-۷	فسفینها	۱۳۸
۲-۷	فسفینهای کی لیت (تاثیر اندازه حلقه)	۱۴۶
۳-۷	فسفیدهای (انتهایی و پل)	۱۴۹
۴-۷	فسفیندین های (انتهایی و پل)	۱۷۰
۵-۷	کمپلکسهای فسفاستیلن	۱۸۹
۶-۷	بر هم کنشهای M-P-H آگوستیک	۱۹۴
۷-۷	فسفر ساده	۱۹۹
	توضیحات بیشتر: تنوری هم پی	۲۱۳
	کتابشناسی فصل ۷	۲۱۶

علائم اختصاری مورد استفاده

Ad	آدامانتیل
Bu ⁱ	ایزوبوتیل
Bu ⁿ	بوتیل نرمال
Bu ^t	ترسیو بوتیل
Bz	بنزیل
C ₄ (۴)	از تئوری گراف: یک زنجیر متوالی تکراری متشکل از چهار اتم که یکی از آنها دهنده‌ی هیدروژن و دیگری پذیرنده‌ی هیدروژن است.
Cp	سیکلو پنتادی انیل
Cp ^R	سیکلو پنتادی انید استخلافدار
Cp [*]	پنتا متیل سیکلو پنتادی انید
Cp ^o	تترا متیل اتیل سیکلو پنتادی انید
Cy	سیکلو هگزیل
d	دوتایی
δ	جابجایی شیمیایی
δ _C	جابجایی شیمیایی کربن
Δ _{coord}	جابجایی شیمیایی کنوردیناسیون
Δδ	تفاوت بین دو جابجایی شیمیایی
ΔI	گذار کوانتومی اسپین هسته
δ _p	جابجایی شیمیایی فسفر
dppe	بیس-دی فنیل فسفینو اتان
dppm	بیس-دی فنیل فسفینو متان
dppp	بیس-دی فنیل فسفینو پروپان
Δ _R	جابجایی شیمیایی حلقه
E _{ar}	پارامتر تاثیر آریل (پارامتر QALE)
Et	اتیل

fac	الگوی استخلاف <i>fac</i> (Δ شکل) در هشت وجهی
FT	تبدیل فوریه
γ	نسبت ژيرومغناطیس
gem	دوقلو
η	هاپتویی: تعدادی از اتمهای یک لیگاند که برای پیوند با یک اتم فلز استفاده می شود
HOMO	بالا ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده
<i>I</i>	اسپین هسته
I-effect	اثر القایی
κ	شماری از اتمهای یک لیگاند مورد استفاده برای کئوردینه شدن به اتمهای فلز
L	لیگاند، دهنده ی - σ
λ^{r}	سه ظرفیتی (فسفر)
λ°	پنج ظرفیتی (فسفر)
LUMO	پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده
μ	گشتاور مغناطیسی
	اتم یا لیگاند پل
Me	متیل
M-effect	اثر مزومری
mer	کمربندی الگوی استخلاف <i>mer</i> (T شکل) در هشت وجهی
Mes	مزیلیل، ۲ و ۴ و ۶-تری متیل فنیل
	سوپر مزیلیل، ۲ و ۴ و ۶-تریس ترسیو بوتیل فنیل
Mes*	که همچنین به عنوان Smes نیز شناخته می شود
ν	فرکانس
OTf	تریفلات CF_3SO_3^-
PALP	زوج الکترون تنهای اتم فسفر
Ph	فنیل
Pr^i	ایزوپروپیل
Pr^n	پروپیل نرمال
<i>p</i> -Tol	پارا تولیل

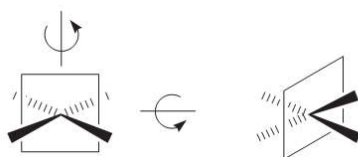
P_4	فسفر سفید، یک P_4 چهار وجهی
q	چهار تایی
QALE	آنالیز کمی اثرات لیگاند
π_p	اسیدی- π (پارامتر QALE)
S	یک تایی
σ^c	پارامتر جابجایی
Σ	علامت ریاضی "مجموع"
	سوپر مزیتیل، ۲ و ۴ و ۶- تریس ترسیو بوتیل فنیل
Smes	که همچنین به عنوان Mes^* نیز شناخته می شود
t	سه تایی
tbp	دوهرمی سه گوش
thf	تتراهیدروفوران
Θ	زاویه ی دو وجهی (کوپلاژ)
	زاویه ی کنج تولمن (پارامتر QALE)
Tol	تولیل
Tp	تریس پیرازولاتو بورات
triphos	تریس دی فنیل فسفینو ترسیو بوتان
VE	الکترونهای ظرفیت
VSEPR	دافعه زوج الکترون لایه ظرفیت
VT	دماهای مختلف
χ_d	ظرفیت دهندگی- σ (پارامتر QALE)
*	اتم بی تقارن
	مرکز کایرال

قراردادها

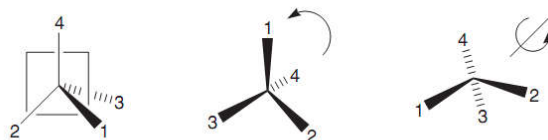
شیمی فضایی

ما برای شرح دادن شیمی فضایی حول یک اتم مورد نظر از قرارداد مورد استفاده در شیمی آلی استفاده خواهیم کرد. این بدان معنی است که اتم مرکزی و سایر اتمها به وسیله ی یک خط مستقیم در صفحه ی کاغذ به آن متصل می شوند، اتم متصل شده به آن با یک پیوند ممتد گوه مانند خارج از صفحه بوده (استخلاف جلوی صفحه) و اتمی که به وسیله ی یک خط نقطه چین به اتم مرکزی متصل است در پشت صفحه می باشد (استخلاف پشت صفحه). این موارد در شکل زیرین نشان داده شده است.

ما بطور معمول از تصویر سمت چپ برای اشکال هندسی مسطح مربعی (هشت وجهی) و چهار وجهی حول اتم فعال نوری استفاده خواهیم نمود. تصویر دوم برای یک هندسه ی چهار وجهی شکل شماره داری را نشان می دهد که مطابق با قواعد اولیه ی کان-اینگولد-پرلوگ می باشد.



square planar



tetrahedral

استاندارد رزونانس مغناطیسی

هسته

مقادیر جابجایی شیمیایی برحسب ppm با ۸۵٪ H_2SO_4 به عنوان استاندارد خارجی (مگر اینکه استانداردهای دیگری بیان شود) با عددهای مثبت که اشاره به یک جابجایی میدان پایین دارد، داده شده است.

جابجایی شیمیایی میدان پایین

یک جابجایی شیمیایی میدان پایین به وسیله ی ناپوشیدگی هسته ها و بعلاوه یک افزایش در مقدار جابجایی شیمیایی (نسبت به سمت چپ طیف) تشخیص داده می شود.

جابجایی شیمیایی میدان بالا

یک جابجایی شیمیایی میدان بالا به وسیله ی پوشیدگی هسته ها و بعلاوه یک کاهش در مقدار جابجایی شیمیایی (نسبت به سمت راست طیف) تشخیص داده می شود.

فصل ۱

مروری کوتاه بر تئوری رزونانس مغناطیسی هسته

این کتاب قصد ندارد تا به طور مفصل طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته را توضیح دهد. حتی قصد ندارد تئوری را به قدری توضیح دهد که خواننده قادر به فهمیدن طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ بدون داشتن دانش طیف سنجی رزونانس مغناطیسی پروتون و کربن-۱۳ باشد. کتابهای زیادی وجود دارد که توضیحات مفصلی در رابطه با طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی پروتون و کربن-۱۳ ارائه می دهند.

انتظار آن می رود که خواننده ی این کتاب با این هسته در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته آشنا بوده و درک جزئی از آن داشته باشد. لیکن یادآوری مختصر مفاهیم پایه طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته در این فصل به صورت مقدمه بیان می شود.

۱-۱ منبع طیف

هسته ی یک اتم شامل پروتونها و به غیر از هسته پروتون-۱، شامل نوترونهاست. هر پروتون و هر نوترون به طور انفرادی دارای یک اسپین هسته است. اسپین کل هسته، (I) ی هسته ها به وسیله ی بردار مجموع اسپینهای انفرادی پروتون و نوترون تعیین می شود. یک تقریب سریع از صحیح، نیمه صحیح و یا صفر بودن عدد اسپین هسته از تعداد پروتونها (عدد اتمی) و نوترونهای (جرم اتمی - عدد اتمی) آن هسته که شامل آنهاست می تواند انجام شود. خلاصه ای از این موارد در جدول ۱-۱ ارائه شده است.

هسته ای با اسپین $I = 0$ طیف رزونانس مغناطیس هسته ای ندارد و در رزونانس مغناطیس هسته ای غیر فعال است و با هسته های دیگر جفت نمی شود. کربن-۱۲، اکسیژن-۱۶ و گوگرد-۳۲ مواردی مهم از این قبیل می باشند. ما با همه ی نتایج آن در رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ آشنا هستیم. هر جا که ایزوتوپ کربن-۱۲ غالب است یک هسته فاقد رزونانس مغناطیس هسته ای می باشد. کربن-۱۳ که یک هسته ی فعال در رزونانس مغناطیس هسته ای است فقط دارای فراوانی ۱/۱٪ است. جفت شدن آن با پروتون مشاهده می شود و معمولاً به وسیله ی واجفت شدنهای دوربرد غیر فعال می شود. جفت شدن با کربن مشاهده نمی شود مگر در مواردی که به طور اجبار احتمال غنی شدن با کربن-۱۳ وجود داشته باشد.

توجه: کوپلاژ با فسفر و سایر نا هم هسته های فعال در رزونانس مغناطیسی هسته، در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ مشاهده می شود.

جدول ۱-۱: اشاره ای سریع به ایزوتوپهایی با عدد اسپین صفر، نیمه صحیح و صحیح.

I	Atomic Mass	Atomic Number	Nuclei
Half-integer	Odd	Odd	$^1_1\text{H}(1/2)$, $^{31}_{15}\text{P}(1/2)$
Half-integer	Odd	Even	$^{13}_6\text{C}(1/2)$, $^{73}_{32}\text{Ge}(9/2)$
Integer	Even	Odd	$^{14}_7\text{N}(1)$, $^2_1\text{H}(1)$
Zero	Even	Even	$^{12}_6\text{C}(0)$, $^{16}_8\text{O}(0)$, $^{32}_{16}\text{S}(0)$

هسته هایی با اسپین $I = \frac{1}{2}$ هسته های دوقطبی نامیده می شوند. آنها به صورت کره ای که دارای توزیع بار یکپارچه در تمام سطح است، ظاهر می شوند. زمانیکه هسته به صورت کروی ظاهر می شود، اختلالی در تمایل به میدان الکترومغناطیسی که مستقل از جهت است ایجاد می نماید.

نتیجه به صورت یک سیگنال رزونانس مغناطیسی هسته ی قوی و تیز است. فسفر-۳۱ یک هسته دوقطبی است. هسته هایی با $I > \frac{1}{2}$ هسته هایی چهار قطبی نامیده می شوند. آنها دارای یک توزیع بار غیر کروی هستند و از اینرو باعث غیر کروی بودن میدانهای الکتریکی و مغناطیسی می شوند. نتایج به صورت پیچیدگیهای عمده در طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته ی آنها ظاهر می شود، مانند پهن نمودن خطوط، پیکهای سطحی (کم عمق)، مشکلات در انتگرال گیری و انتگرال.

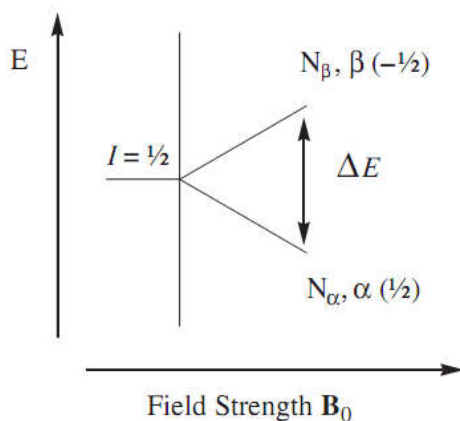
جای خوشبختی است که فسفر-۳۱ یک هسته دوقطبی است، با این وجود به دفعات به هسته های چهار قطبی مانند نیتروژن-۱۴، کبالت-۵۹، مس-۶۳، پالادیم-۱۰۵، ایریدیم-۱۹۳ و طلا-۱۹۷ متصل می شود. بزرگی پیچیدگیها وابسته به عواملی چون فراوانی طبیعی ایزوتوپ، ممان چهار قطبی و پذیرندگی نسبی (اتصال نسبی) می باشد.

توجه: اتمهای فسفر متصل به هسته های چهار قطبی، پهن شدگی خطوط شدیدی را می توانند تجربه کنند.

آزمایش استاندارد رزونانس مغناطیسی هسته برای یک هسته ی دوقطبی چون فسفر-۳۱ مستلزم موضوعی است که به جاربوب نمودن یک میدان مغناطیسی خارجی با قدرت ثابت B_0 و فرکانس رادیویی ν برمی گردد. در چنین میدانی هسته های فسفر می توانند خودشان را یا در جهت موازی و یا غیر موازی با میدان خارجی تنظیم نمایند. این می تواند به صورت N_α یا N_β نمایش داده شود (شکل ۱-۱). ممان مغناطیسی هسته μ بطور مستقیم متناسب با اسپین I ی هسته است.

$$\mu = \gamma I h / 2\pi$$

ثابت تناسب γ نسبت ژیرومغناطیس نامیده می شود و برای هر هسته ای مقدار ویژه ای دارد. انرژی ΔE مورد نیاز برای یک انتقال بین دو حالت N_β و N_α انرژی انتقال نامیده می شود.



شکال ۱-۱: توصیف نموداری انرژی انتقال برای یک هسته ی فسفر-۳۱.

$$\Delta E = (h \gamma / 2\pi)$$

توجه: فقط گذارهای کوانتومی محض و $\Delta I = 1$ در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مجاز می باشند.

چون داده های رزونانس مغناطیسی هسته معمولاً برحسب فرکانس بیان می شود، بهتر است که انرژی گذار ΔE با استفاده از رابطه ی $\Delta E = h\nu$ به فرکانس مربوطه تبدیل شود.

$$\nu = (\gamma / 2\pi) B.$$

با استفاده از رزونانس مغناطیسی هسته ی پروتون و کربن-۱۳ درمی یابیم که یک نسبت ثابت بین فرکانس رزونانس و قدرت میدان بکار رفته وجود دارد. قدرت میدان بکار گرفته شده در دستگاههای مدرن رزونانس مغناطیسی هسته، یک پارامتر غیر قابل تغییر می باشد.

$$\nu / B. = \gamma / 2\pi$$

ثابت تناسب، نسبت زیرومغناطیس برای هر هسته ای مانند مورد بحث ما، فسفر-۳۱ می باشد. یک نسبت ثابت بین فرکانس رادیویی و میدان مغناطیسی بکار رفته است. نظر به اینکه میدان مغناطیسی بکار گرفته شده برای یک دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته

ثابت است، ما نیازمند این خواهیم بود که فرکانس رادیویی ν را برحسب MHz برای هر هسته ای که می خواهیم اندازه گیری نماییم، تغییر دهیم.

توجه: بعد از اینکه طیف پروتون براساس فرکانس توسط طیف سنجها اندازه گیری شد، آن دستگاهها به نام رزونانس مغناطیسی هسته معروف شدند. فرکانس مورد استفاده برای هسته ی دیگری چون X ، از نسبت ژیرومغناطیسی آن هسته نسبت به پروتون می تواند محاسبه گردد.

$$\nu_x = \gamma_x \cdot \nu_H / \gamma_H$$

توجه: زمانیکه فرکانس طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته افزایش داده شود قدرت میدان مغناطیسی با همان نسبت افزایش می یابد. طیف سنجهای رزونانس مغناطیسی هسته با فرکانس بیش از ۵۰۰ MHz به این دلیل با مشکلات زیر ساختی مواجه هستند.

از جدول ۱-۲ مشخص می شود که نسبت ژیرومغناطیسی برای فسفر در حدود ۲/۵ مرتبه کوچکتر از هیدروژن است. بنابراین فرکانس رادیویی مورد نیاز طیف سنج در حدود ۲/۵ مرتبه کوچکتر از مورد هیدروژن است. برای یک طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته ۴۰۰ MHz مقدار محاسبه شده تقریباً ۱۶۱ MHz می باشد.

تا اینجا ما در مورد هسته بر اساس یک ایزوتوپ ویژه بحث نموده ایم، در مورد بحث خودمان تنها طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ برای ما مفید است، زیرا یک تفاوت بین اتمهای فسفر در محیطهای محلی متفاوت وجود دارد. هر اتم فسفر در محیط محلی خود دارای مقدار جابجایی شیمیایی δ_p منحصر بفردی است که با ppm اندازه گیری می شود.

ما از رزونانس مغناطیسی هسته ی پروتون و کربن-۱۳ می دانیم که ذاتاً جابجایی های شیمیایی در نتیجه ی (پوشیدگی و ناپوشیدگی) اتم فسفر توسط اتمهای همسایه به وقوع می پیوندد. بطور ریاضی این پدیده را به وسیله ی معادله ی زیرین توصیف می نماییم.

$$\nu_{eff} = (\gamma/\pi) B_0 (1-\sigma)$$

جدول ۱-۲: نسبت ژیرومغناطیسی و فرکانسهای رزونانس مغناطیسی هسته های معمول.

Nucleus	Natural Abundance [%]	Magnetic Moment μ [μN]	Magnetogyric Ratio γ [$10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	NMR frequency Ξ [MHz]	Standard	Relative Receptivity D^p	Relative Receptivity D^c
^1H	99.985	4.83724	26.7519	100.000000	TMS	1.00	5.67×10^1
^{13}C	1.108	1.2166	6.7283	25.145004	TMS	1.76×10^{-4}	1.00
^{15}N	0.37	-0.4903	-2.712	10.136783	$\text{MeNO}_3^+ [\text{NO}_3]^-$	3.85×10^{-6}	2.19×10^{-2}
^{19}F	100	4.5532	25.181	94.094003	CCl_3F	0.834	4.73×10^0
^{29}Si	4.70	-0.96174	-5.3188	19.867184	TMS	3.69×10^{-4}	2.10
^{31}P	100	1.9602	10.841	40.480737	85% H_3PO_4	0.0665	3.77×10^2

عامل (۱-۵) شرط رزونانس عمومی برای هسته ی فسفر-۳۱ را به شرط رزونانس ویژه برای تنها اتم فسفری در ترکیب واقعی تبدیل می کند، که ما می خواهیم اندازه گیری کنیم. پارامتر σ حامل تمام تاثیراتی است که اتم فسفر مورد نظر ما تابع آن است. اینها بطور عادی محدود به فاکتورهای دیامغناطیس از قبیل الکترونگاتیوی استخلافها و ناهمسانگردی دیامغناطیس به سبب مشارکت در پیوند دوگانه یا مخروط پوشیدگی گروههای عاملی همسایه می باشد.

توجه: مشاهده خواهیم کرد که پیوند π تاثیر بسیار بزرگی در مقادیر جابجایی شیمیایی اتمهای فسفر در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ دارد.

۲-۱ جفت شدن با سایر هسته ها

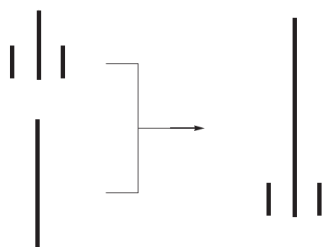
فسفر-۳۱ با هر هسته ی دیگری با اسپین هسته ی $I > 0$ جفت می شود. جدا از پروتون و کربن-۱۳ (دومین مورد فقط در رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن قابل مشاهده است)، هسته های فسفر-۳۱ با خودشان (کوپلاژ فسفر-فسفر)، فلورئور (^{19}F)، بور (^{10}B , ^{11}B) و فلزات گوناگون بویژه فلزات واسطه جفت می شوند.

اکثر فلزات واسطه فراوانی طبیعی نسبتاً کمی از ایزوتوپهای فعال در رزونانس مغناطیسی هسته دارند. بنابراین شکل طیف رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ به وسیله ی پیکهای اقماری چندگانه مخصوص خود به صورت یک پیک یکتایی قوی دامنه دار (پهن) ظاهر می شود (شکل ۲-۱).

توجه: اگر چندگانگی اتفاق افتد، یک پیک یکتایی قوی به صورت تصادفی بر روی آن قرار گرفته و خط مرکزی یک پیک چندگانه با آن منطبق می شود و علاوه بر این خط وسطی پیک چندگانه خیلی بزرگ می شود.

توجه: اگر فلز بیش از یک ایزوتوپ فعال در رزونانس مغناطیسی هسته داشته باشد به تعداد بیش از یک مورد چندگانگی های اقماری مشاهده خواهد شد.

کوپلاژ با پروتون را می توان با استفاده از تکنیک واجفت کردن پهنای پیک پروتون غیر فعال نمود. یادآوری ها مخصوص طیف رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱، ${}^3\text{P}$ NMR جفت شده با پروتون و طیف ${}^3\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR واجفت شده با پروتون است. این یادداشتها مشابه با موردی است که در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ استفاده می شود.



شکل ۱-۲: انطباق یک سه تایی با یک یکتایی (شبیه به یک دوتایی اقماری به نظر می رسد).

کتابشناسی فصل ۱

Grim S O, Mitchell J D, Inorg Chem ۱۶ (۱۹۷۷) ۱۷۷۰.

Harris R K, Mann B E, NMR and the Periodic Table, Academic Press ۱۹۷۸.

Kemp W, NMR in Chemistry, A Multinuclear Introduction, McMillan, ۱۹۸۶.

Nelson J H, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (USA) ۲۰۰۳.

Pregosin P S, Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance Studies in: Inorganic Chemistry Vol. ۱۳, Elsevier, ۱۹۹۱.

Pregosin P S, Kunz R W, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphane Complexes, Springer-Verlag, Heidelberg, ۱۹۷۹.

Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J, Spectrometric Identification of Organic Compounds, ۷th Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, ۲۰۰۵.

Yadav L D S, Organic Spectroscopy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL) ۲۰۰۵.

فصل ۲

دامنه‌ی جابجایی‌های شیمیایی، ثابتهای کوپلاژ و عوامل موثر بر آنها

به مدت بیش از یک قرن، از زمانیکه لوئیس قانون هشتایی خود را اعلام کرد، دانشمندان عادت داشتند دنیای مولکولها را از عینکی که دو الکترون را در وسط یک پیوند نشان می‌دهد تماشا نمایند و به طور عموم به وسیله‌ی یک خط مستقیم بین دو اتم نمایش داده می‌شود. این تصور به تئوری پیوند ظرفیت توسعه یافت، بقدری قدرتمند بود که پی در پی و ماهرانه با افزایش بصیرت نسبت به پیوند بین دو اتم از یک مولکول به واسطه‌ی پیشرفت در روشهای شیمی تئوری یا در مفاهیم نظیر آن از قبیل تئوری اوربیتال مولکولی سازگاری خوبی یافت.

و اینک ما در مورد پیوندهای سه مرکزی دو الکترونی، سه مرکزی چهار الکترونی، پیوندهای تک الکترونی و خیلی موارد دیگر اطلاعات بیشتری داریم و برای هر کدام از آنها توصیفی از پیوند ظرفیت ارائه می‌دهیم.

همچنین ما یک قانون غنی از اسامی را برای توضیح سریع مشاهداتمان از پیوند در مولکولها توسعه داده ایم که از آن جمله اصطلاحهای "فوق مزدوج شدن"، "فوق مزدوج شدن منفی (آنیونی)"، "ساختارهای افزایش ظرفیت" و "پیوندهای دهنده- π " مواردی است که با آنها سروکار داریم. ما از این موارد برای توصیف جابجاییهای شیمیایی میدان بالا و میدان پایین در طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته‌ی فسفر-۳۱ ترکیبات استفاده می‌کنیم در حالیکه آنها را صرفاً توسط پیوندهای- σ معمولی نمی‌توانستیم توصیف کنیم.

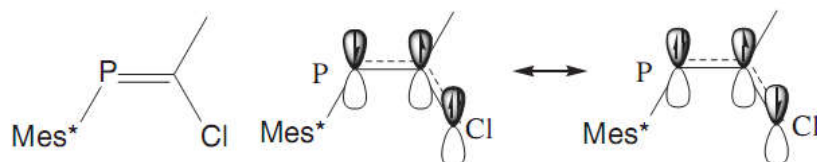
ویژگی عادی پشت همه‌ی اصطلاحات بالا اشغال اوربیتالهای خالی قبلی با π -مقارن به وسیله‌ی الکترون و از جهات دیگر اشغال اوربیتالهایی با σ -مقارن است. اصطلاح "برهمکنش پیوندی- π " که به دفعات در این کتاب استفاده می‌شود دلالت بر این دارد که

موقعیتی از آن، یک اوربیتال (ضد پیوندی) از سیستم π -متقارن، چگالی الکترون از فسفر یا یک اتم همسایه را می پذیرد و علاوه بر این جابجایی شیمیایی فسفر را قدری تحت تاثیر قرار می دهد. و اما درباره ی منبع اصلی این دانسته الکترونی به چیزی اشاره نمی شود.

برای منظور اصلی این کتاب همین مقدار کافی است که ناحیه ی تقریبی رزونانس فسفر یک ترکیب را پیشگویی کند و شیمیدان سنتزی را در تشخیص ترکیبات جدید و تفسیر طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ یاری نماید.

لیکن، ما به یک درک پایه از اصولی که سبب این برهمکنشهای پیوندی- π می شوند نیازمندیم، به این اساس شرح مختصر و ساده ای به جای توضیح جزئیات برای این سه اصطلاح که در متون شیمی یافت می شود، گنجانده می شود.

پیوند دهنده ی- π ، توانایی یک استخلاف برای استفاده از اوربیتال P کاملاً پر خود برای برهمکنش با اوربیتال π یک پیوند $P=X$ یا یک اوربیتال خالی فسفر است. این پیوندهای دهنده ی- π مستلزم هم صفحه بودن گروههای مشارکت کننده اند تا به طور موثر پیوندهای سه مرکزی چهار الکترونی ایجاد نمایند.



شکل ۲-۱: توصیف ترسیمی پیوند دهنده ی- π در یک کلرو فسفاآلکن.

البته، این مورد زمانی واضح تر است که اتم فسفر حامل یک بار مثبت باشد. پس آگاهی از موقعیت اوربیتال P کاملی از اتم X برهمکنش کننده با اوربیتال P خالی فسفر برای ایجاد فرم $P=X^+$ لازم است.

فوق مزدوج شدن: فوق مزدوج شدن در اصل مزدوج شدن یک پیوند- σ با پیوند دوگانه یا سه گانه را توصیف می دارد. بنابراین، آن برهمکنش اوربیتالهای متقارن π از این پیوند ساده با یک اوربیتال P از این پیوند دوگانه یا سه گانه است. بطور کلی تر، آن برهمکنش

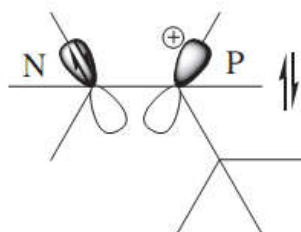
$\sigma \Rightarrow \pi^*$ یا $n \Rightarrow \pi^*$ می باشد. در شکل ۲-۲ ما برهمکنشی را مشاهده می کنیم که از پیوند P-N با خاصیت جزئی پیوند

دوگانه ایجاد شده است. تفاوت عمده بین فوق مزدوج شدن و پیوند دهنده ی- π براساس عمل آن است. طوریکه فوق مزدوج شدن مستلزم هم صفحه بودن نیست، اما برای تمام زوایای متفاوت از 90° موثر است، بزرگی این اثر به زاویه بستگی دارد.

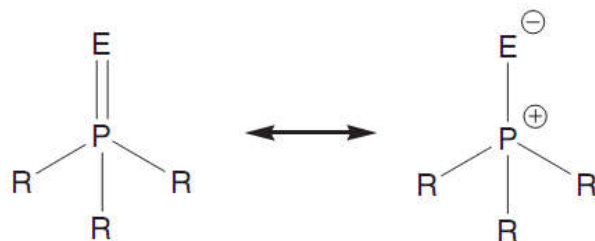
فوق مزدوج شدن منفی: همچنین فوق مزدوج شدن منفی به عنوان فوق مزدوج شدن آنیون شناخته شده و اساساً برهمکنش مکمل

فوق مزدوج شدن بر خلاف جریان الکترون است. در نتیجه ما باید به $\pi \Rightarrow \sigma^*$ یا $\pi \Rightarrow n$ اشاره کنیم.

وضعیت پیوند پیچیده در فسفین اکسیدها (سولفیدها و ایمینها) می تواند به توصیفی از فوق مزدوج شدن ساده شود، به وضعیتی که پیوند دوگانه به یک زوج الکترون بر روی (E) و بار مثبت که بر روی فسفر متمرکز می شود تحلیل کرد. با اشاره به قانون پیوند دوگانه در مراجع شگفت انگیز نیست که گوگرد عنصر ردیف سوم جدایی بار را ترجیح می دهد، در حالیکه اکسیژن و نیتروژن عناصر ردیف دوم خاصیت، پیوند دوگانه ی بیشتری را حفظ می کنند.



شکل ۲-۲: فوق مزدوج شدن در یک کاتیون $N-P^+$.



$E = NR, O, S$

شکل ۲-۳: پیوند در فسفین اکسید، فسفین سولفید و فسفین ایمین.

۲-۱ مقادیر جابجایی شیمیایی

جابجایی های شیمیایی فسفر-۳۱ در ترکیبات دیامغناطیس محدوده ای حول ۲۰۰۰ ppm را شامل می شود و بعلاوه بزرگی آن یک مرتبه از کربن و دو مرتبه از پروتون بیشتر است. انتهای میدان بالای محدوده ی جابجایی شیمیایی در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ به وسیله ی فسفر سفید P_4 در -488 تا -527 ppm تعریف می شود و وابسته به حلال و آب نمونه است. انتهای میدان پایین محدوده نسبتاً با $[Cr(CO)_5(\mu-PBu^t)]$ داشتن یک رزونانس فسفر در 1362 ppm بیشتر پویا شده است.

به عنوان مثال فسفر سفید P_4 نشان می دهد که جابجایی شیمیایی فسفر-۳۱ به حلالها و حضور ترکیبات دیگر حساس است. همچنین آنها به دما و (فشار) نیز حساسند. این تاثیرات در این کتاب مورد بحث قرار نخواهد گرفت، اما خواننده به هنگام نگاه کردن به داده های رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ یا به هنگام طرح یک آزمایش باید در ذهن خود داشته باشد.

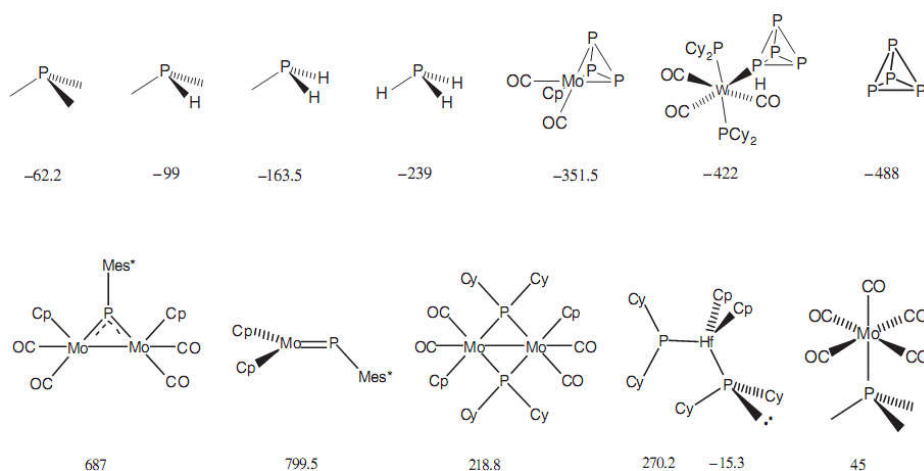
امروزه، استاندارد مرجع قابل قبول (استاندارد خارجی) برای طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ اسید فسفریک ۸۵٪ است، به این معنی که یک آمپول بسته شامل محلول ۸۵٪ اسید فسفریک در یک لوله ی طیف گری دستگاه NMR پر شده و با D_2O اندازه گیری شده و در حافظه دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته به عنوان مرجع ذخیره می شود. رزونانس مغناطیسی هسته ی فسفر-۳۱ نیاز به حلالهای دوتریوم دار ندارد، اما دستگاههای طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته امروزی به چند قطره از حلالهای دوتریوم دار برای قفل نمودن سیگنال نیازمندند. اگرچه طیف سنج های رزونانس مغناطیسی هسته می توانند بدون قفل شدن کار کنند، این برای کاربر مبتدی پیشنهاد نمی شود. (برای یک موتور سوار پریدن از روی ۲۴ اتوبوس پارک شده امکان پذیر است، لیکن بیشتر افراد بطور عاقلانه از این عمل امتناع می ورزند).

بعد از دهه ی ۱۹۶۰، وابستگی رزونانس فسفر به زاویه ی پیوند، الکترونگاتیوی استخلافها و خصلت پیوندی- π استخلافها فرمول بندی شد. این سه عامل می تواند به این صورت توصیف شود: میزان خصلت-S اوربیتال در پیوند تشکیل شده به وسیله ی فسفر (زاویه ی پیوندی)، دانسیته ی الکترونی بر روی فسفر (الکترونگاتیوی) و مخروطهای پوشیدگی توسط سیستمهای غیر اشباع. مخروطهای

پوشیدگی پدیده هایی هستند که به خوبی در طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی پروتون شناخته شده اند و می توانند در رزونانس مغناطیسی هسته ی پروتون و فسفر-۳۱ استفاده شوند.

با یک پله صعود، شاید بررسی تاثیر یک پیوند چندگانه ی فسفر بر روی جابجایی شیمیایی چیست. از رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ به خاطر داریم که رزونانسهای آلکن دارای میدان پایین تری از رزونانس آلکانهاست و رزونانس یک آلکین در بین آن دو قرار دارد، اما به آلکان نزدیکتر است. این به وسیله ی ناهمسان گردی دیامغناطیسی توضیح داده می شود و باید رفتار پیوندهای P-C، P=C و P≡C مشابه باشد.

در شکل ۲-۴، ما می توانیم از روند کلی در محدوده ی جابجایی شیمیایی فسفر پیروی کنیم. در انتهای میدان بالا، فسفر سفید P_۴ در δ_p = -۴۸۸ ppm رزونانس می کند. این به آسانی به وسیله ی ساختار خوشه ای غنی از الکترون با زوایای ۶۰ درجه ای پیوند P-P توصیف می شود. کئوردینه شدن به یک فلز واسطه، باعث کاهشی در دانسیته ی الکترونی بر روی فسفر می شود، چرا که یک زوج تنهای P_۴ برای تشکیل پیوند استفاده می شود.* بطور مشابه، استخلافدار شدن یک اتم فسفر به وسیله ی یک جزء فلز واسطه ی شبه سنگین سبب یک جابجایی پایین میدان می شود، چون دانسیته ی الکترونی از اتم فسفر غنی از الکترون به فلز کم الکترون تر منتقل می شود.



شکل ۲-۴: محدوده ی جابجایی های شیمیایی فسفر-۳۱.

* بطور عمومی، جابجایی های کئوردیناسیون منفی امکان پذیر است. توصیفی برای جابجایی های کئوردیناسیون منفی و سببهای آن در فصل ۷ داده شده است.

تفاوت بین فسفر خوشه ای و یک فسفین با نزدیک شدن به منوفسفین PH_3 آشکار می شود، یک جابجایی شیمیایی پایین میدان $\Delta\delta = 249 \text{ ppm}$ در این روند، مانده تنها تغییرات الکترونی، بلکه زمانیکه فسفر خوشه ای شکسته و باز می شود تغییرات زاویه ی پیوندی را نیز مشاهده می کنیم. جایگزین شدن هیدروژن توسط کربن الکترونکاتیوتر در فسفینها جابجایی پایین میدان مورد انتظاری را به صورت خطی با تغییر الکترونکاتیوی به دنبال دارد.

از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ و پروتون، می دانیم که استخلاف آلکیل بر روی حلقه های فنیل به یک جابجایی میدان بالا در رزونانسهای C-H باقی مانده می انجامد. جابجایی های شیمیایی فسفر رفتار متفاوتی دارند. استخلافهای آلکیل یک اثر I- بر روی فسفر دارند. رزونانس فسفر با افزایش آلکیل بر روی آن به میدان پایین جابجا می شود (جدول ۱-۲ را ببینید). استخلافهای فنیل سبب یک جابجایی میدان بالا در مقایسه با ترکیبات آلکیل دار مربوطه می شود. تری فنیل فسفین دارای جابجایی شیمیایی $\Delta\delta = -6 \text{ ppm}$ است، در حالیکه جابجایی شیمیایی تری سیکلو هگزیل فسفین در $\Delta\delta = 9 \text{ ppm}$ قرار دارد. به این ترتیب، جابجایی های شیمیایی فسفر، به وسیله ی تغییرات در زاویه ی کنج تولمن تحت تاثیر قرار می گیرد.

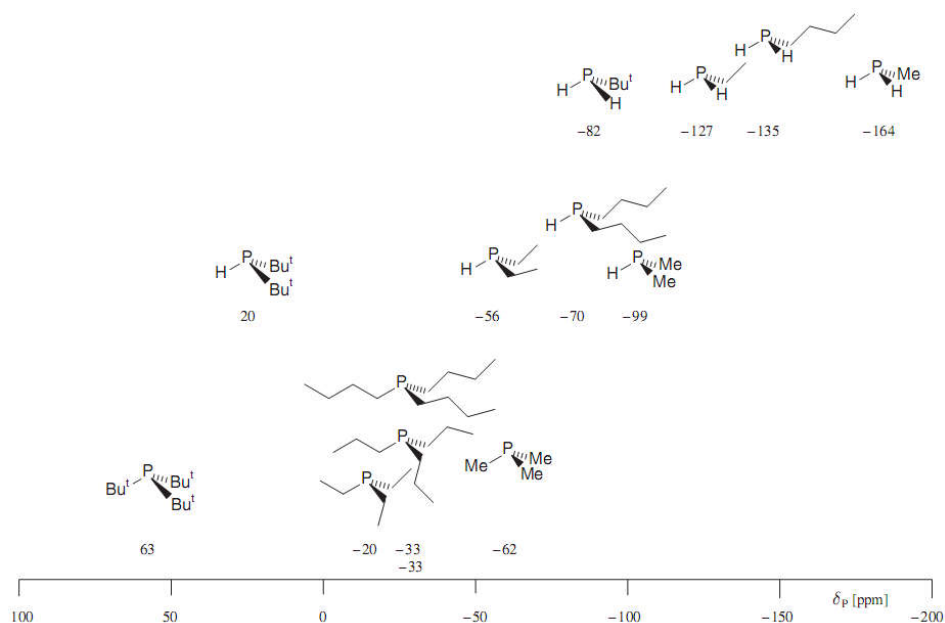
جدول ۱-۲: اثر استخلاف بر جابجایی های شیمیایی فسفر-۳۱ در ترکیبات فسفردار.

Molecule	δ_p [ppm]	Molecule	δ_p [ppm]	Molecule	δ_p [ppm]
PMe_3	-62.2	PBu_3^t	63	PPh_3	-6
PMe_2Cl	92	PBu_2^tCl	145	PPh_2Cl	81.5
PMeCl_2	191.2	PBu^tCl_2	198.6	PPhCl_2	165
PCl_3	218				

جدول ۲-۲: بستگی جابجایی های شیمیایی فسفر در فسفینها به تعداد استخلافهای هیدروژن.

Compound Class	Formula	δ_p [ppm]
Primary phosphanes	CPH_2	-170 to -70
Secondary phosphanes	C_2PH	-100 to 20
Tertiary phosphanes	C_3P	-70 to 70

خلاصه ای از جابجایی های شیمیایی فسفر در جدول ۲-۲ و در نمایش ترسیمی شکل ۲-۵ آورده شده است. هر دوی آنها به روشنی جابجایی پایین میدان رزونانس فسفر با جایگزین شدن کربن به جای هیدروژن را با پیشروی از فسفین های نوع اول به فسفینهای نوع دوم و سوم با ارایه ی شکل توضیح می دهد.



شکل ۲-۵: نموداری تصویری از وابستگی جابجایی های شیمیایی فسفر به تعداد استخلافهای هیدروژن در فسفینها.

در شکل ۲-۵ روند کلی را مشاهده می کنیم که جایگزین شدن هیدروژن به جای یکی از استخلافهای کربن باعث یک جابجایی شیمیایی میدان قوی می شود. در این نمودار حرکت برای فسفینها از قسمت پایین سمت چپ به گوشه ی بالای سمت راست است. کنکاش دقیق تر استثنائات کمی را در روند کلی، نشان می دهد چون استخلافهای آلکیل در سری داده شده را مورد امتحان قرار می دهیم.

در سری فسفینهای نوع سوم PMe_3 ، PEt_3 ، PPr^n_3 و PBu^n_3 ما انتظار یک جابجایی پایین میدان پیوسته را داشتیم، چون طول زنجیر آلکیل افزایش می یابد. آخرین فسفین در سری PBu^t_3 ، باید یک مشارکت اضافی به خاطر اثر فضایی نشان دهد.

مقادیر جابجایی شیمیایی واقعی $\delta_P = -62 \text{ ppm}$, $\delta_P = -20 \text{ ppm}$, $\delta_P = -33 \text{ ppm}$, $\delta_P = -33 \text{ ppm}$ و $\delta_P = 63 \text{ ppm}$ می باشند و معنی آن این است که با حرکت از اتیل به سوی n -پروپیل تفاوت جابجایی شیمیایی $\Delta\delta = -13 \text{ ppm}$ برخلاف انتظار به سمت میدان بالا است نه میدان پایین. بطور مشابه تفاوت جابجایی شیمیایی $\Delta\delta = 0 \text{ ppm}$ بین n -پروپیل و n -بوتیل وجود ندارد. اگر یک نگاه به عنوان معرف به تفاوت جابجایی شیمیایی بین PMe_3 و PEt_3 ($\Delta\delta = 42 \text{ ppm}$) میدان بالا) داشته باشیم نمونه آخری، PBu_3^t از PEt_3 با اندازه ی $\Delta\delta = 83 \text{ ppm}$ در میدان پایین تری قرار دارد. و علاوه بر این در ناحیه مورد انتظار واقع است. از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ی کربن-۱۳ می دانیم که استخلاف شدن یک گروه عاملی الکترونگاتیو سبب یک جابجایی شیمیایی پایین میدان کاهشی برای اتمهای کربن در طول زنجیر آلکیل می شود (شکل ۲-۶). این الگو برای کربن- γ گسیخته می شود که در عوض یک نوع جابجایی شیمیایی بالا میدان را تجربه می کند. اگر این آگاهی را برای آلکیل فسفینهایمان بکار ببریم انتظار خواهیم داشت که به خاطر استخلاف- γ PPr^n_3 و PBu^n_3 باید یک جابجایی میدان بالا داشته باشند، اما نه برای PBu^t_3 ، چون دومی دارای استخلافهای ترسیو بوتیل برای فسفر به صورت β است نه γ .