

رزونانس مغناطیس هسته

در شیمی معدنی

تألیف

دکتر حمید خانمحمدی

دانشیار شیمی معدنی، عضو هیات علمی دانشگاه اراک

زمستان ۱۳۹۳

سرشناسه	:	خانمحمدي، حميد
عنوان و نام پديدآور	:	رزونانس مغناطيس هسته در شيمي معدني / تاليف حميد خانمحمدي؛ ويراستاري علمي محمدعلي بداعي فرد.
مشخصات نشر	:	اراك: دانشگاه اراك، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهري	:	۲۵۲ ص: مصور؛ ۲۹×۲۲ س.م.
فروست	:	دانشگاه: ۸۰. گروه: ۱.
شابك	:	۹۷۸-۹۶۴-۷۳۲۰-۷۲-۶
وضعيت فهرست نويسي	:	فيا
يادداشت	:	واژه نامه.
موضوع	:	شيمي معدني
موضوع	:	طيف‌نمايي تشديد مغناطيسي هسته‌اي
شناسه افزوده	:	بداعي فرد، محمدعلي، ۱۳۵۵ -، ويراستار
رده بندي كنگره	:	TP۲۰۰/خ/۴ ۱۳۹۳
رده بندي ديويي	:	۶۶۱
شماره كتابشناسي ملي	:	۳۷۵۵۹۴۵



رزونانس مغناطيس هسته در شيمي معدني

تاليف: حميد خانمحمدي

تيراژ: ۱۰۰۰

قيمت: ۱۲۰۰۰۰ ريال

حق چاپ براي ناشر محفوظ است.

پیش گفتار

حمد و سپاس بی‌پایان خداوند بلند مرتبه را که منت نهاد و شرایطی فراهم نمود تا این کتاب به سرانجام برسد که اگر نبود الطاف بی‌پایانش نه توانی برای آغاز کار وجود داشت و نه امیدی به پایان آن. امید است نتیجه کار در بارگاه با عظمتش مقبول افتد.

طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته، به عنوان یکی از روشهای رزونانسی، از دهه ۱۹۶۰ و با گسترش کمپلکس‌های فلزی و تنوع روشهای سنتز آن‌ها و همگام با رشد فناوری برای شیمیدانان معدنی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرد. از آن زمان تا کنون نمونه‌های بی‌شماری از کاربردهای NMR در بررسی مکانیسم واکنش‌های معدنی، مطالعه پیوندهای شیمیایی، بررسی برهمکنش‌های درون مولکولی و بین مولکولی، بررسی رفتار درون پویایی کمپلکس‌های معدنی و ... در گزارش‌های علمی و کتاب‌های درسی ارائه شده است. از طرف دیگر، تنوع تکنیک‌های بکار گرفته شده در طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته در سالهای اخیر و همچنین سهولت دستیابی به طیف‌های NMR از جمله موضوعاتی هستند که توجه بیش از پیش به مقوله آموزش و ارتقای مهارت‌های عملی در این حوزه را الزامی ساخته است.

اگر چه درک مناسب از مفاهیم بنیادی طیف بینی NMR، به عنوان یک ابزار تحقیقاتی قوی، و دستیابی به مهارت تفسیر طیف‌های NMR ترکیبات معدنی و همچنین بررسی ارتباط‌های موجود میان داده‌های طیفی از جمله موضوعاتی هستند که یک دانشجوی فعال با گرایش شیمی معدنی با مطالعه کتاب‌ها و منابع بین‌المللی می‌تواند به آن‌ها دست پیدا می‌کند اما مقایسه دیدگاه‌های متفاوت در بیان مطالب علمی در این حوزه، مشابه با سایر علوم، می‌تواند راهگشای بسیاری از ابهامات پیش رو باشد. از طرف دیگر، عدم دسترسی ساده به کتاب‌های درسی و منابع مناسب در این حوزه کار را برای دانشجویان ایرانی به مراتب سخت‌تر می‌کند. به همین منظور در نگارش این کتاب تلاش شده به طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته نه بصورت یک بحث کاملاً نظری، با مبنای پیچیده ریاضی، بلکه بصورت یک روش دستگاهی جذاب و کاملاً کاربردی نگاه شود که قادر است دیدگاه مخاطبین در مورد نحوه دستیابی به اطلاعات طیفی، بررسی نظام‌های موجود و سامان بخشی آن‌ها را ارتقا بخشد. بسیاری از مباحث همراه با نمونه‌های عملی، بصورت تمرین حل شده یا پرسش‌های چالشی، در کتاب ارائه شده و هر جا که لازم بوده موضوعات مهم و قابل تعمق بصورت نکات کاربردی مطرح شده‌اند. فصل اول کتاب در برگیرنده مطالب مختصری در مورد اصول بنیادی طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته است و خواندن آن به دانشجویانی که مفاهیم بنیادی این تکنیک را با اختصار فراوان فرا گرفته‌اند توصیه می‌شود. اگر چه بسیاری از مطالب ارائه شده در فصل دوم در بسیاری از کتابهای مرجع و برای تفسیر طیف‌های ^1H NMR ترکیبات آلی ارائه شده‌اند، اما تلاش شده در این فصل مفاهیمی همانند جابجایی‌های شیمیایی و ثابت‌های جفت‌شدن با دیدگاه یک شیمیدان معدنی و با در نظر گرفتن نقش آن‌ها در تفسیر طیف‌های NMR کمپلکس‌ها و ترکیبات معدنی و همچنین ترکیبات آلی فلزی مورد بررسی قرار گیرند. با

توجه به گستردگی و اهمیت فسفر در ترکیبات آلی، لیگاندها و همچنین کمپلکس‌های فلزی بررسی طیف‌های ^{31}P NMR بطور مستقل در فصل سوم ارائه شده است. اگر چه مطالعه دقیق NMR عناصر اصلی و واسطه، بطور مستقل، در مقوله موضوعات مطرح شده در این کتاب نمی‌گنجد اما تلاش شده قابلیت طیف بینی NMR در مطالعات ساختاری و ارتباط‌های موجود میان پارامترهای طیفی و وابستگی‌های ساختاری برای این دسته از عناصر در فصل‌های چهارم و پنجم تا حدودی بررسی شود. البته، کتاب حاضر برای بررسی جامع‌تر NMR ترکیبات معدنی به فصول دیگری هم نیاز دارد که در چاپ‌های بعدی به آن اضافه خواهند شد.

بدون شک تجربه سالها تدریس در دوره‌های کارشناسی ارشد و دکتری، در دانشگاه‌های مختلف، همراه با یک دوره هفت ساله سرپرستی آزمایشگاه NMR در دانشگاه اراک در نحوه تنظیم و ارائه مطالب این کتاب بی‌تاثیر نبوده است. با این حال، و بدور از تعصب‌های شخصی، ارتباط علمی با دانشجویان، با توانمندی‌های علمی متفاوت، همچنین همنشینی با اساتید زبر دست و فرهیخته در این حوزه، در تنظیم مطالب کتاب بی‌تاثیر نبوده. آنچه که برای اینجانب مایه مباهات است این است که هر چه تلاش کرده ام تا در تنظیم مطالب کتاب خلاق و مبتکر باشم باز هم ایده بسیاری از مباحث بطور مستقیم یا غیرمستقیم از همکاران، اساتید و بویژه دانشجویان نشأت گرفته است و امیدوارم که این بزرگواران عدم امکان فیزیکی برای نام بردن از آن‌ها در این کتاب را به معنی بی‌ارزش بودن کارشان تصور نکنند. با وجودیکه تمام سعی اینجانب بر این بوده که کتاب عاری از ایراد باشد اما مطمئنا خالی از اشکال نیست. به همین منظور از کلیه دوستان، دانشجویان و همکاران عزیز استدعا دارم هر گونه ایراد را به اینجانب منعکس کنند تا در رفع آن اقدام و در چاپ‌های بعدی اصلاح گردد.

در این مقال لازم میدانم از سرکار خانم خاطره رضائیان، دانشجوی دوره دکتری شیمی معدنی، بخاطر مطالعه دقیق و متفکرانه نسخه‌های اولیه کتاب صمیمانه تشکر کنم. از همکار گرامی آقای دکتر محمد علی بداغی فرد سپاسگزارم که ضمن ویراستاری علمی، با دیدگاه یک استاد شیمی آلی، مطالب مندرج در کتاب را مورد بررسی دقیق قرار داده اند. همچنین، از همکاری مسئولان محترم دانشگاه اراک که امکانات لازم برای چاپ این کتاب را فراهم کرده‌اند تشکر و قدردانی می‌کنم.

در پایان بر خود لازم میدانم از همکاری‌های صمیمانه خانواده عزیزم که در طی سالهای متمادی و در تمام مراحل نگارش کتاب با صبر و بردباری مثال زدنی در به سامان رسیدن این مهم مرا یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی کنم.

حمید خانمحمدی

h-khanmohammadi@araku.ac.ir

زمستان ۱۳۹۳

فهرست

صفحه	مقدمه/ای بر رزونانس مغناطیس هسته (زمینه‌های فیزیکی)	فصل اول
۱	مقدمه	۱-۱-
۲	اعداد کوانتومی، اسپین هسته و رفتار مغناطیسی هسته‌ها	۱-۲-
۱۲	توزیع بولتزمن	۱-۳-
۱۵	پدیده‌های آسایش در NMR	۱-۴-
۱۹	قدرت تفکیک در NMR	۱-۵-
۲۰	حساسیت در NMR	۱-۶-
	اصول اساسی طیف بینی NMR	فصل دوم
۲۵	مقدمه	۲-۱-
۲۵	پوشیدگی و ناپوشیدگی: جابجایی شیمیایی	۲-۲-
۳۰	منشا پوشش هسته‌ای	۲-۳-
۳۰	اثرهای موضعی	۲-۳-۱-
۳۴	اثرهای دور دست	۲-۳-۲-
۳۵	الکترو نگاتیوی گروه‌های های جانبی	۲-۳-۳-۱-
۴۱	ناهمسانگردی گروه‌های مجاور	۲-۳-۳-۲-
۴۶	اثر اتم سنگین (اثرهای نسبیتی)	۲-۳-۳-۳-
۵۱	تاثیر کوردیناسیون (عدد کوردیناسیون، ساختار، حالت اکسایش، ماهیت لیگاند و ماهیت فلز	۲-۳-۴-
۵۲	اثرهای حلال و برهمکنش‌های بین مولکولی	۲-۳-۵-
۵۴	اثرهای ایزوتوپی	۲-۳-۶-
۶۰	جفت‌شدگی بین هسته‌ها و ثابت جفت‌شدن، J	۲-۴-
۶۳	مکانسیم‌های جفت‌شدن	۲-۵-
۶۳	جفت‌شدن مستقیم اسپین-اسپین (جفت‌شدن از طریق فضا یا جفت‌شدن دوقطبی)	۲-۵-۱-
۶۴	جفت‌شدن غیر مستقیم اسپین-اسپین (جفت‌شدن از طریق پیوند یا جفت‌شدن اسکالر)	۲-۵-۲-
۶۷	الگوهای جفت‌شدن بین هسته‌های اسپین دار	۲-۶-
۶۷	جفت‌شدن با هسته‌های با $I=1/2$ و فراوانی ۱۰۰٪	۲-۶-۱-

۶۹	جفت شدن با هسته های با $I=1/2$ و فراوانی کمتر از ۱۰۰٪	۲-۶-۲
۷۶	جفت شدن با هسته های چهار قطبی، $I \leq 1$	۲-۶-۳
۷۹	بزرگی ثابت های جفت شدن و عوامل موثر بر آنها	۲-۷

فصل ۳ طیف بینی ^{31}P NMR

۹۱	مقدمه	۳-۱
۹۲	اطلاعات حاصل از طیف های ^{31}P NMR	۳-۲
۹۲	اطلاعاتی که از جابجایی های شیمیایی بدست می آید	۳-۲-۱
۹۴	اثرهای الکترونی	۳-۲-۱-۱
۹۸	اثرهای فضایی	۳-۲-۱-۲
۱۰۰	حالت اکسایش	۳-۲-۱-۳
۱۰۴	کوردیناسیون	۳-۲-۱-۴
۱۰۹	عدد کوردیناسیون	۳-۲-۱-۵
۱۱۰	نفوذ ترانس	۳-۲-۱-۶
۱۱۰	اثرهای اندازه حلقه	۳-۲-۱-۷
۱۱۳	اثرهای مربوط به موقعیت کوردیناسیون	۳-۲-۱-۸
۱۱۴	ثابت های جفت شدن فسفر	۳-۳
۱۱۶	ثابت های جفت شدن یک پیوندی	۳-۳-۱
۱۱۶	ثابت جفت شدن یک پیوندی فسفر - هیدروژن، $^1J_{P-H}$	۳-۳-۱-۱
۱۲۰	ثابت جفت شدن یک پیوندی فسفر - فسفر، $^1J_{P-P}$	۳-۳-۱-۲
۱۲۰	ثابت جفت شدن یک پیوندی فسفر - کربن، $^1J_{P-C}$	۳-۳-۱-۳
۱۲۱	ثابت جفت شدن یک پیوندی فسفر - E (E=X, F, Se, O, M, ...)	۳-۳-۱-۴
۱۳۲	ثابت های جفت شدن دو پیوندی و سه پیوندی، $^nJ_{P-X}$ (n=۲, ۳)	۳-۳-۲
۱۳۲	ثابت های جفت شدن دو پیوندی فسفر - هیدروژن، $^2J_{P-H}$	۳-۳-۱-۲
۱۳۵	ثابت های جفت شدن دو پیوندی فسفر - فسفر، $^2J_{P-P}$	۳-۳-۲-۲
۱۳۶	ثابت های جفت شدن فلز - فسفر	۳-۳-۲-۳

فصل ۴ NMR هیدریدها و ترکیبات عناصر اصلی

۱۴۹	مقدمه	۴-۱
-----	-------	-----

۱۴۹	طیف‌های ^1H NMR	۲-۴-
۱۴۹	گروه‌های آلیفاتیک در ترکیبات معدنی، کمپلکس‌های آلی فلزی	۱-۲-۴-
۱۵۶	هیدریدها	۲-۲-۴-
۱۶۰	اطلاعاتی که از جابجایی‌های شیمیایی و الگوی شکافتگی علامت‌ها در	۱-۲-۲-۴-
۱۶۰	تعیین نفوذ ترانس لیگاندها در کمپلکس‌های هیدریدی	۱-۱-۲-۲-۴-
۱۶۱	بررسی ایزومرهای فضایی کمپلکس‌های هیدریدی	۲-۱-۲-۲-۴-
۱۷۰	طیف‌های NMR برخی از عناصر گروه‌های اصلی	۳-۴-
۱۷۰	NMR عناصر گروه ۱	۱-۳-۴-
۱۷۲	NMR عناصر گروه ۱۳	۲-۳-۴-
۱۸۲	NMR عناصر گروه ۱۴	۳-۳-۴-
۱۹۳	NMR عناصر گروه ۱۵	۴-۳-۴-
۲۰۰	NMR عناصر گروه ۱۶	۵-۳-۴-
۲۰۴	NMR عناصر گروه ۱۷	۶-۳-۴-
۲۱۲	NMR عناصر گروه ۱۸	۷-۳-۴-

فصل ۵ NMR برخی از عناصر واسطه

۲۲۳	مقدمه	۱-۵-
۲۲۵	مطالعه NMR برخی از فلزات واسطه	۲-۵-
۲۳۶	مطالعه NMR کمپلکس‌ها با هسته‌های پارامغناطیس	۳-۵-

پیوست‌ها

۲۴۳	برخی از واحدهای فیزیکی و ضرایب تبدیل آن‌ها در سیستم SI	پیوست ۱
۲۴۴	برخی از واحدهای فیزیکی در سه سیستم متفاوت	پیوست ۲
۲۴۵	جابجایی‌های شیمیایی هیدروژن‌های مربوط به ترکیبات مختلف که به عنوان ناخالصی ...	پیوست ۳
۲۴۹		واژه نامه