مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

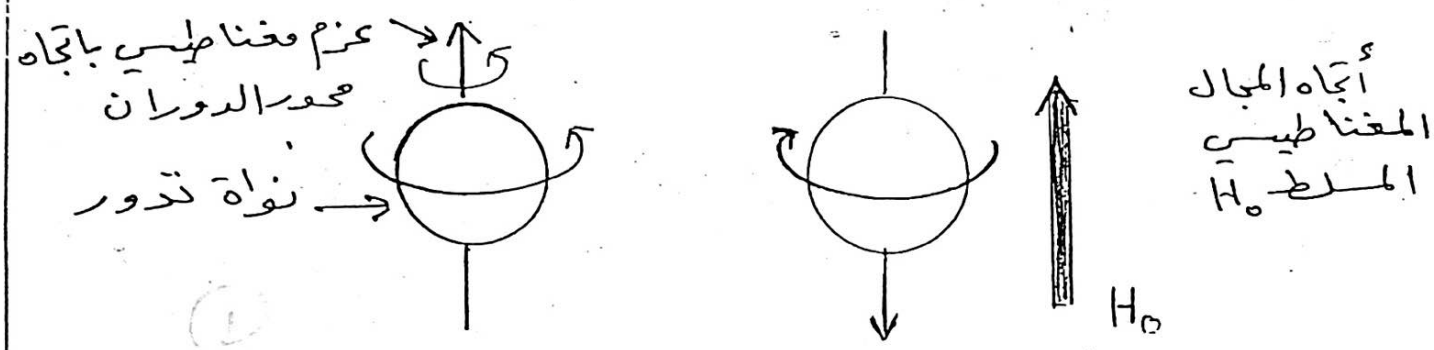
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

H^1 NMR

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy H^1NMR

كما تدور الالكترونات فأن نوى الذرات كذلك تدور وان النواة تحوي شحنات موجبة فان دورانها يولد عزم مغناطيسي باتجاه محور الدوران لذلك فأنها تسلك وكأنها مغناطيس صغير. وإذا ما وضع البروتون في مجال مغناطيسي خارجي فان عزمها المغناطيسي يكون في اتجاهين، أما اتجاه مع المجال المغناطيسي المسلط أو عكسه والدول يكون اكثر استقرار واقل طاقة. وعندما تمتص الطاقة من قبل النواة فان مغناطيسية البروتون تنقلب الى وضع أقل أستقرار وبطاقة عالية وعكس المجال المسلط.



أن الطاقة اللازمة لقلب دوران البروتون تعتمد على زيادة شدة المجال المغناطيسي المسلط وعلى زيادة التردد لان $\Delta E = h\nu$ والتردد يتناسب طردياً مع شدة المجال المسلط حسب المعادلة

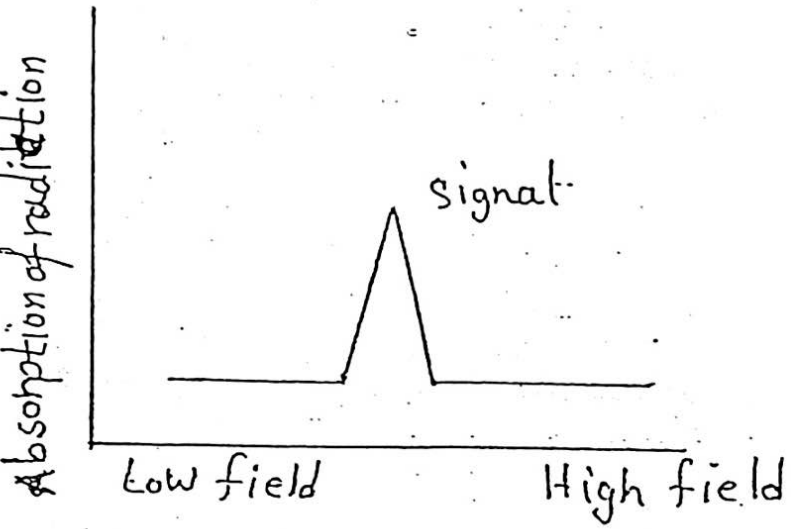
$$\nu = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$$

ν = frequency, in cycle per second
H_o = strength of the magnetic field, in gauss
γ = a nuclear constant, the gyromagnetic ratio
26,750 for the proton

في مجال مغناطيسي مقداره 14.092 كاوس gauss تكون الطاقة اللازمة لحدوث الامتصاص مساوية لتردد مقداره 60Mc

60 million cycles per second

للحصول على طيف NMR هناك طريقتان اما تثبت المجال المغناطيسي الخارجي المسلط على البروتون وتغير تردد الاشعة الراديوية بصورة تدريجية كما يحصل في طيف IR ونلاحظ التردد الذي عنده يحدث الامتصاص او تثبت تردد الاشعاع الراديوي وتغير شدة المجال المغناطيسي الى ان نصل الى مقدار معين من المجال. بحيث يحدث انقلاب البروتون وعندها تحسب طاقة الاشعاع التي عندها يحدث الامتصاص او ظهور الطيف او ظهور القمة، ان هذا الطيف نطلق عليه طيف الرنين النووي المغناطيسي



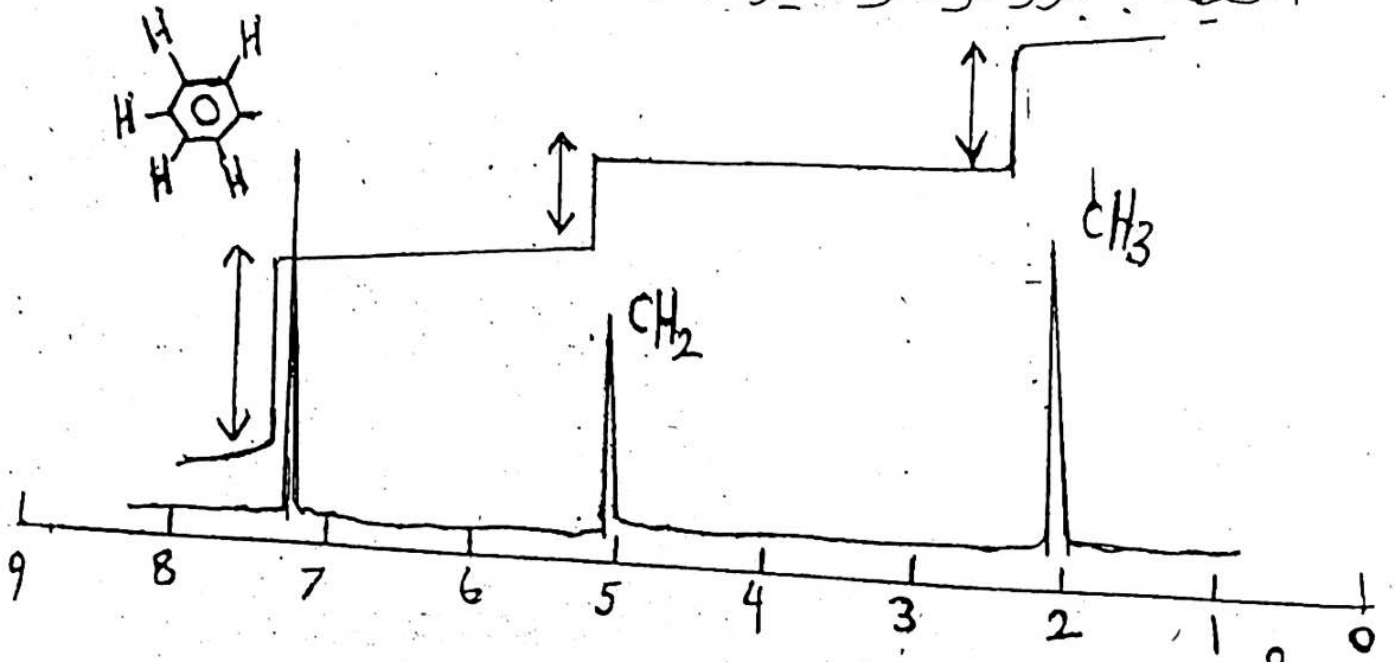
ان التردد الذي عنده يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وان المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الالكترونية المحيط بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لا تتشابه جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لحدوث الامتصاص وعلى هذا الاساس لا يظهر signal قمة واحدة بل عدد من القمم كل حسب نوع البروتون. لذلك نلاحظ عدد من القمم حسب نوع كل بروتون وما يحيطه من مجاميع اخرى، حيث اذن نستطيع من طيف NMR التعرف على

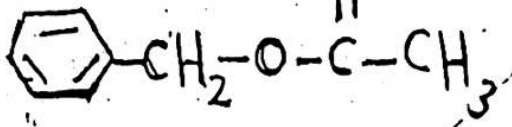
١- عدد القمم يزودنا بمعلومات عن الانواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة.

ب- موقع القمم يزودنا بمعلومات عن الظروف الالكترونية لكل بروتون

ب- شدة القمم توضح لنا عدد البروتونات في كل مجموعة

ج- عدد الانشطارات التي تحدث في كل قمة تخبرنا بالظروف المحيطة بالبروتون وتاثيره بالبروتونات المجاورة.





Benzyl acetate لاحظ اعلاه رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي لـ

ويتبين فيه ثلاث قمم، الاولى في موقع δ 2.0 وتعود الى بروتونات مجموعة CH_3 والثانية في موقع δ 5.1 تعود الى بروتونات مجموعة CH_2 والثالثة في موقع δ 7.1 تعود الى بروتونات حلقة البنزين الخمسة وهذه القمم تكون ارتفاعها النسبي ٢ : ٢ : ٥ اي يتناسب مع عدد البروتونات في المجاميع الثلاثة، وبما ان لهذه القمم مفردة وغير منشطر على نفسها فهذا يدل على ان البروتونات في كل مجموعة معزولة عن البروتونات الاخرى

② Nuclear spin states حالات الدوران النووي

النوية التي لها عدد ذري فردي او عدد كتلي فردي يكون لها عزم دوران زاوي مكمم quantized spin angular momentum ولها عزم مغناطيسي magnetic moment ومن امثلة النويات التي تدور أو تبرم (Spin) $^{14}_{7}N$ ، $^{13}_{6}C$ ، $^{2}_{1}H$ ، $^{1}_{1}H$ بينما أنوية الذرات $^{19}_{9}F$ ، $^{17}_{8}O$ ، $^{16}_{8}O$ ، $^{12}_{6}C$ ليس لها برم ولذلك فان عدد حالات الدوران تحدد بعدد الدوران I (Nuclear spin quantum number) وان حالات الدوران تساوي $2I+1$ وتكون بالشكل التالي

$$+I \text{ to } -I \rightarrow \underline{-I, (-I+1), \ldots, (I-1), I}$$

فمثلاً نواة ذرة الهيدروجين لها I يساوي $\frac{1}{2}$ اذن لها حالتان للدوران $2(\frac{1}{2})+1=2$ وهما $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$

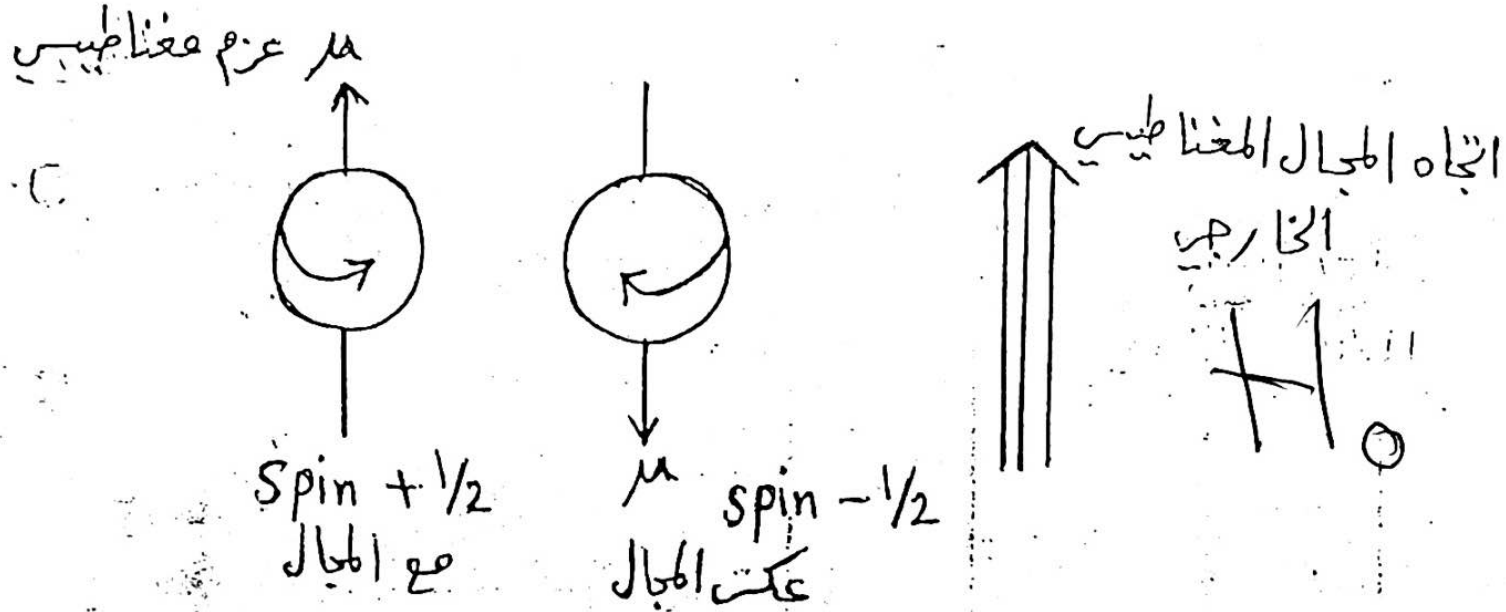
اما نواة ذرة الفلور فان قيمة $I = \frac{3}{2}$ ولها اربعة حالات للدوران $2(3/2)+1=4$ وهم $(-3/2), (-\frac{1}{2}), (+\frac{1}{2}), (+3/2)$

$-I, -I+1, I-1, I$

والجدول التالي يوضح عدد الدوران المكمم I لمجموعة من الانوية وكذلك حالات الدوران

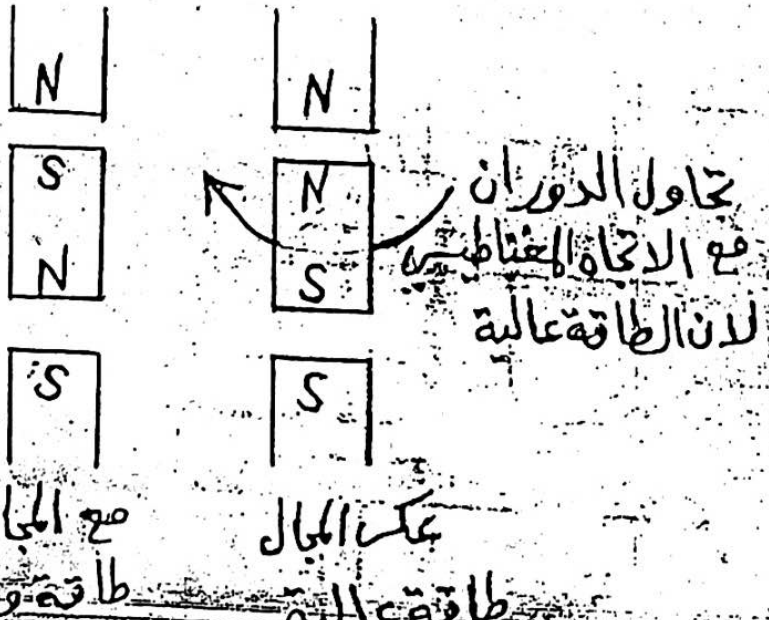
Element	$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{12}_{6}C$	$^{13}_{6}C$	$^{14}_{7}N$	$^{16}_{8}O$	$^{17}_{8}O$	$^{19}_{9}F$	$^{31}_{15}P$	$^{35}_{17}Cl$
I	1/2	1	0	1/2	1	0	5/2	1/2	1/2	3/2
عدد حالات الدوران	$2(\frac{1}{2})+1=2$	$2(1)+1=3$	0	2	$2(1)+1=3$	0	6	2	2	4

⑥ إذا سلط مجال مغناطيسي خارجي فان حالات الدوران يكون لها طاقات مختلفة لان النواة لها شحنة وعندما تدور فانها تولد عزم مغناطيسي ومجال مغناطيسي حاصلها وان نواة ذرة الهيدروجين لها دوران هو عقرب الساعة $+1/2$ وعكس دوران عقرب الساعة $-1/2$ ويكون العزم المغناطيسي (μ) في الحالتين متعاكس الاتجاه وبوجود المجال المغناطيسي الخارجي تكون هذه الاتجاهات اما مع اتجاه المجال الخارجي او عكسه

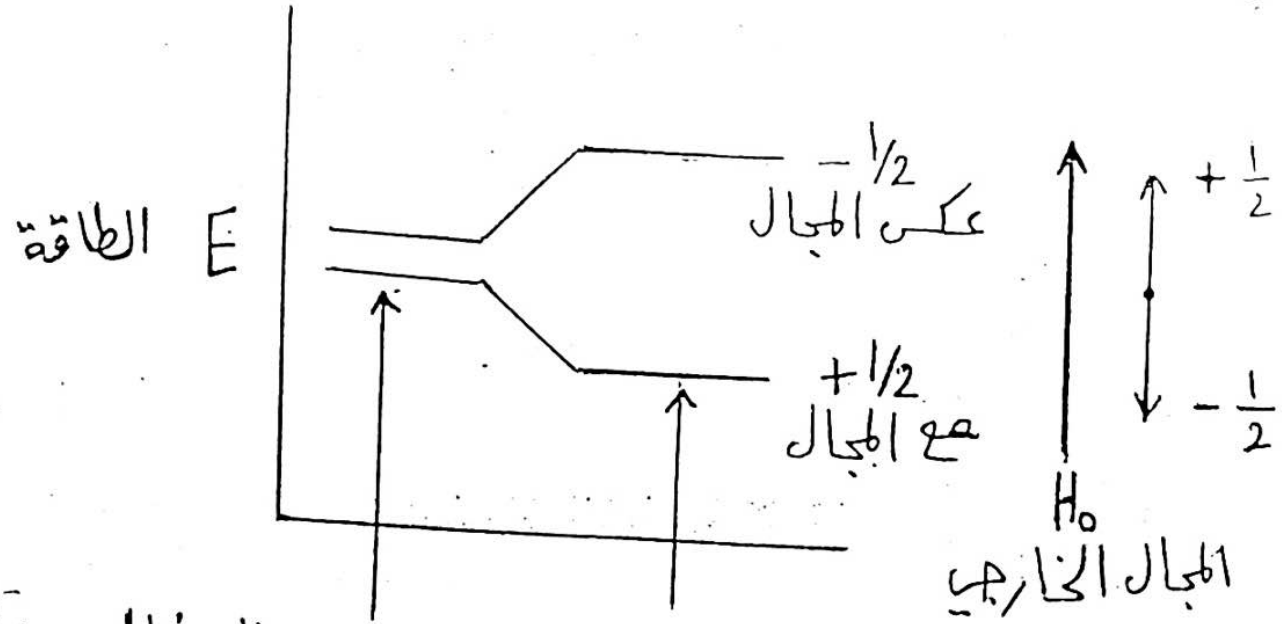


ان حالة الدوران $+1/2$ لها طاقة واطئة لانها مع المجال اما الحالة $-1/2$ فان لها طاقة عالية لانها عكس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط

ويمكن تمثيل ذلك بالقطعة المغناطيسية (النواة) بين اقطاب المغناطيس



لذلك عند تسليط مجال مغناطيس خارجي فان حالات الدوران ⑥
تنفصل الى حالتين مختلفتين بالطاقة حسب الشكل

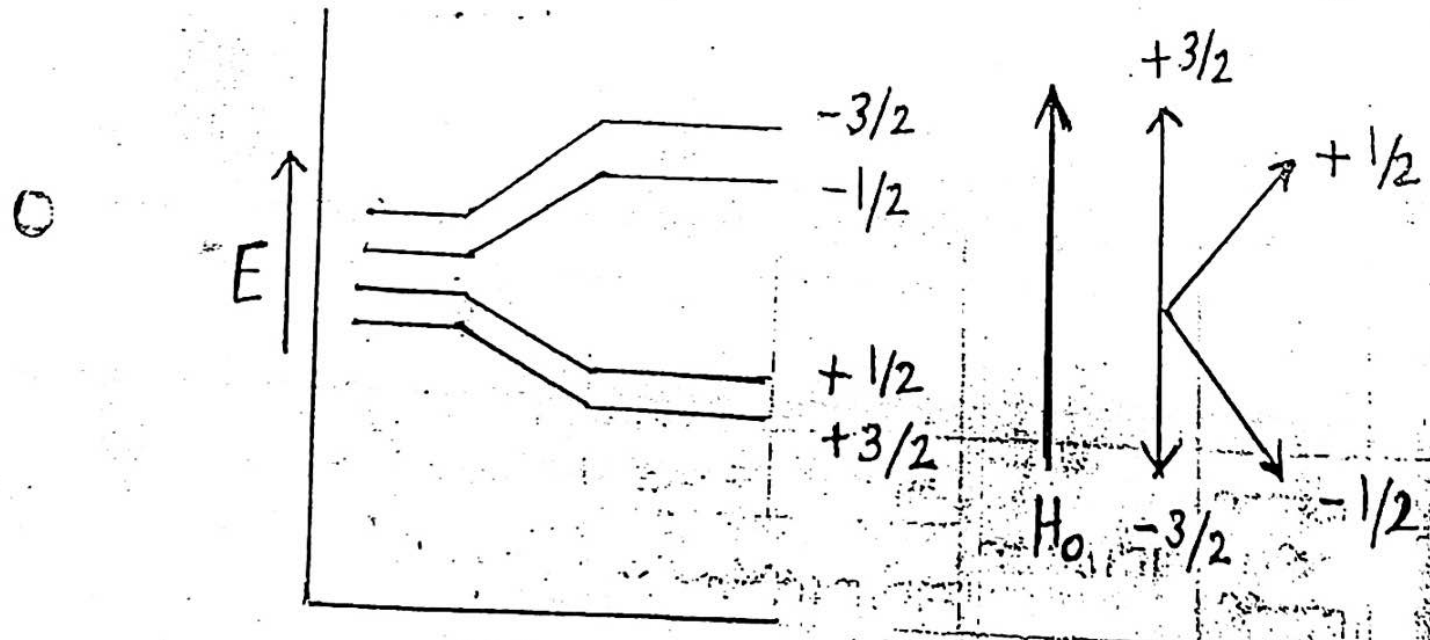


C

لا يوجد مجال مغناطيسي خارجي
(الطاقة متساوية)

وجود المجال المغناطيسي الخارجي
(الطاقة غير متساوية)

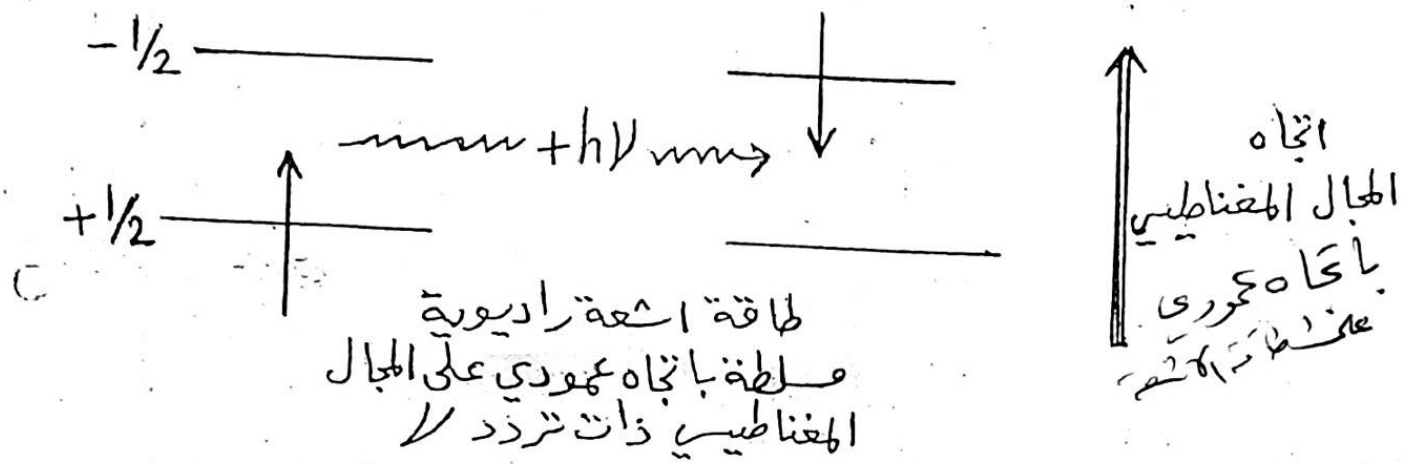
اما في حالة نواة ذرة الكلور فان حالات التدوير تكون بالشكل التالي



حالات دوران نواة ذرة الكلور بوجود وعدم وجود المجال المغناطيسي المسلط.

⑦ Absorption of Energy أمتصاص الطاقة

ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي تظهر عندما تمتص النواة الطاقة. حيث يتغير دورانها ويتغير العزم المغناطيسي عكس المجال المغناطيسي المسلط.

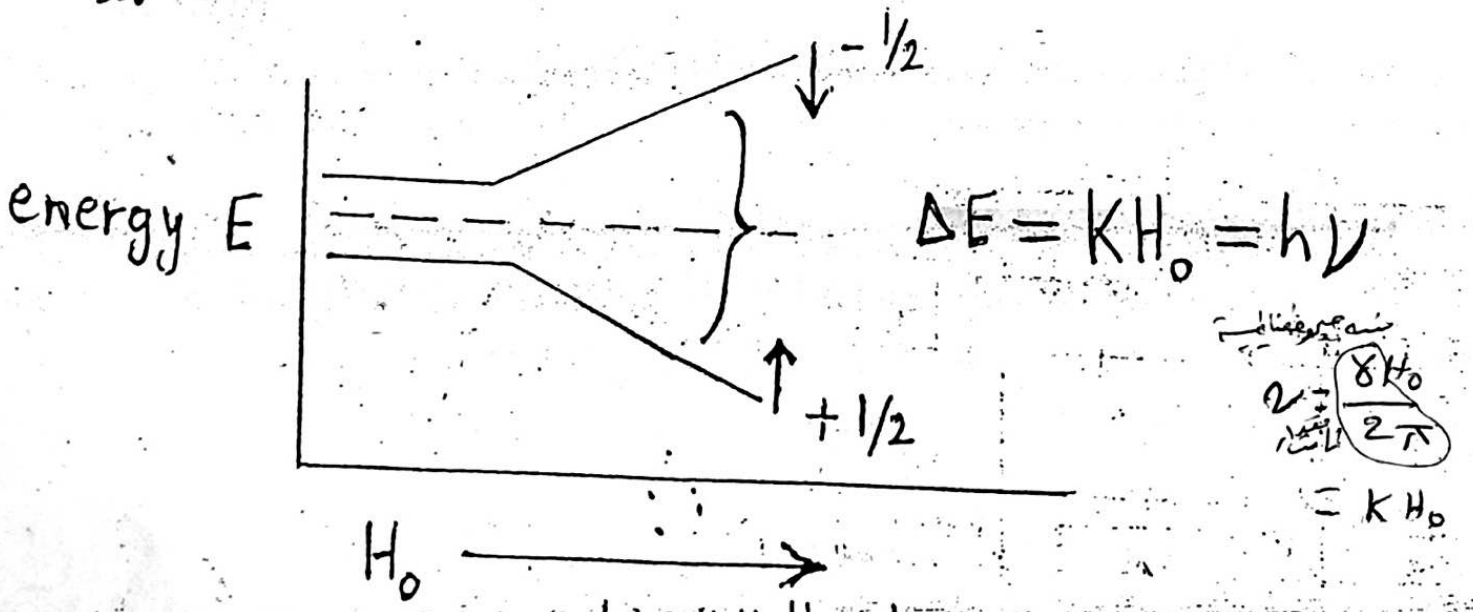


The NMR Absorption process for a proton

مقدار الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين الحالتين

$$E = \left(E_{-1/2} - E_{+1/2}\right) = h\nu$$

E ← الطاقة الممتصة



سبب جيرومغناطيسي $\frac{\gamma H_0}{2\pi}$ = $K H_0$

من الشكل اعلاه نلاحظ اعتماد الفرق في الطاقة على قوة المجال المغناطيسي المسلط فكلما زاد المجال زاد الفرق بين الحالتين

$$\Delta E = f(\gamma H_0) = h\nu$$

وان مقدار الفرق في الطاقة يعتمد كذلك على نوع النواة مثل (H ، Cl) كل واحدة لها لا ثابتة وهي الجايرومغناطيس والتي هي النسبة بين العزم المغناطيسي (نتيجة دوران الشحنة) والعزم الزاوي (نتيجة دوران كتلة النواة). لكل ذرة كتلة وشحنة خاصة بها وتختلف عن الاخرى، ان النسبة magnetogyric ratio ثابتة للنواة وهي تستخدم لحساب الطاقة بالاعتماد على المجال.

ولما كان العزم الزاوي له قيمة محكمة بالوحدة $\frac{h}{2\pi}$ تكون المعادلة اعلاه

$$\Delta E = \gamma\left(\frac{h}{2\pi}\right)H_0 = h\nu \qquad 2\pi = \frac{\gamma}{2\pi} H$$

نحل المعادلة بالنسبة للتردد للطاقة الممتصة

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

واذا عوضت القيمة الحقيقية لـ لا للبروتون في المعادلة اعلاه نجد ان البروتون يجب ان يمتص اشعاع له تردد 60 MH_z في مجال شدته 14.000 Gauss. الجدول التالي يوضح شدة المجال المغناطيسي والترددات التي عندها عدد من الانوية تعطي رنين، اي تمتص الطاقة وتحدث انتقالات

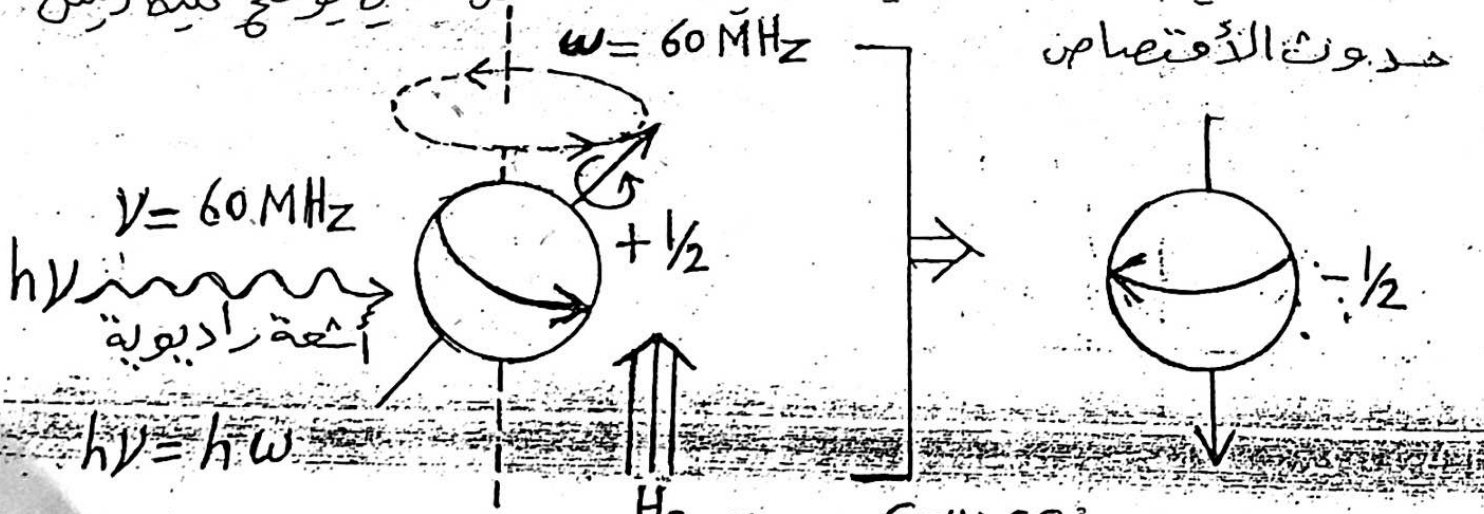
Isotope	Field strength (H_0)	Frequency (ν)
^1H	10,000 Gauss	42,6 MH_z
	14,100	60,0
	23,500	100,0
	51,480	220,0
^2H	10,000	6.5
^{13}C	10,000	10.7
^{19}F	10,000	40,0
^{35}Cl	10,000	4.2

إذا كانت قوة المجال المغناطيسي المسلط على البروتون 14.00 كاوس
فان الفرق في الطاقة بين مالتي الدوران تكون موالي
$5.72X10^{-6}$ Kcal/mole وهذا مايعادل تردد مقداره 60MHz
اي (60,000,000 Hz) اي في منطقة الاشعة الراديوية
اما بقية الذرة فانها تختلف عن نواة ذرة الهيدروجين
في مقدار الفرق في الطاقة .

ميكانيكية أمتصاص الطاقة (الرنين)

The mechanism of Absorption (Resonance)

عندما يسلط مجال مغناطيسي خارجي على البروتونات فانها سوف تدور
حول محورها بتردد زاوي (ω) والذي يتناسب مع شدة المجال
بصورة طردية فلو فرضنا ان شدة المجال 14.1 Gauss عندما
ستكون التردد الزاوي 60MHz وهذا يعني ان المجال الكهربائي
المتذبذب الناتج من الدوران له نفس التردد وعندتسليط
اشعة راديوية بصورة عمودية على اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.
وبنفس التردد 60MHz على البروتون وهو في حالة دوران
فان الطاقة سوف تمتص لدنه سيحدث انرجاع في الترددين
تردد المركبة الكهربائية المتذبذبة للاشعاع الراديوي وتردد
المجال الكهربائي الناشئ من دوران البروتون فتصبح الطاقة
في اعظمها وعندها تمتص هذه الطاقة ويحدث تغير في
الدوران أي تحدث عملية الرنين . والشكل التالي يوضح عملية الرنين



- الرنين النووي المغناطيسي: امتصاص الطاقة يحدث عندما ω = التردد الزاوي

⑩ The chemical shift الازاحة الكيميائية

تعود أهمية الرنين النووي المغناطيسي الى ان البروتونات في الجزيئة تحطي رنين وان كل بروتون له تردد خاص به. وان البروتونات المختلفة في الجزيئة تحطي رنين في ترددات مختلفة وغير متساوية والسبب يعود الى اختلاف اختلاف الكثافة الالكترونية حول كل بروتون في الجزيئة فالبروتونات محاطة بالالكترونات وهذه الالكترونات تدور مولدة مجال مغناطيسي له اتجاه عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي المسلط لذا فان البروتونات تكون مختلفة بمجال مغناطيسي من قبل الالكترونات يعزلها بمقدار معين وحسب الكثافة الالكترونية حولها عن المجال المغناطيسي الخارجي، فكلما زادت الالكترونات حول النواة زاد المجال المغناطيسي المتولد عنها والمعاكس للمجال الخارجي لذلك تكون محصلة المجالين قليلة وتقل قيمة المجال المسلط وكذلك يقل تردد الشعاع المسلط الكهرومغناطيسي لذلك فان البروتونات تحطي رنين في ترددات مختلفة حسب الكثافة الالكترونية حول كل بروتون، ان الاختلاف في ترددات الرنين لهذه تكون صغيرة، فمثلاً الفرق في تردد الرنين للبروتونات في كل من كلوروميثان وفلوروميثان حوالي 72 Hz عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط 14.100 Gauss وان تردد الشعاع المسلط الذي يحدث امتصاص او رنين يعادل 60MHz وان الفرق بين الكلوروميثان والفلوروميثان يعتبر صغيراً جداً حوالي اكثر من جزء بالمليون وهي الصغوبة حساب هذا المقدار من الحزالتردد لذلك استعمل مرجع داخلي لمادة معينة معروفة توضع مع المادة المراد فحصها وترددات البروتونات المختلفة في العينة تقاس نسبة الى تردد رنين بروتونات مادة المرجع المعلوم وهو رباعي مثيل السليكون Tetramethylsilane (TMS) $(CH_3)_4Si$

واختير هذا المرجع لان البروتونات في مجاميع الالكيل الاربعة تكون محاطة باكبر كمية من الالكترونات واكثر من اي مركب آخر لذلك عندما نريد حساب تردد اي مركب مجهول فان ترددات الرنين لبروتوناته تسجل بالقياس الى ترددات رنين TMS وحسب الفرق بال (H_z) بينهما وبين TMS ، يعتمد الفرق بالهيرتز (H_z) عن TMS على شدة المجال المغناطيسي المسلط وتكون تردد البروتون في المجال المغناطيسي 14.100 Gauss حوالي 60 MH_z وتكون في المجال المغناطيسي 23-50 Gauss حوالي 100 MH_z وتكون النسبة بين ترددات الرنين هي نفس النسبة بين شدة المجالين

$$\frac{100\,MHz}{60\,MHz} = \frac{23\text{-}50\,Gauss}{14\text{-}10\,Gauss} = \frac{5}{3}$$

ان النسبة بين ازاحة البروتون بـ H_z وتردد الجهاز بـ MH_z تطلق عليها الازاحة الكيميائية δ وتساوي

$$\delta = \frac{\text{Shift in } H_z}{(\text{Spectrometer frequency in } MH_z)}$$

C

$$\delta \text{ (جزء بالمليون)} = \frac{\nu \text{ (العينة)} - \nu_{TMS} \text{ (بالهرتز)}}{\text{تردد الجهاز بالميكاهرتز}}$$

اي هي عبارة الفرق بين تردد بروتونات العينة وتردد TMS مقسوم على تردد جهاز السبكترومتر اي جزء بالمليون وان الازاحة بـ δ هي واحدة مهما اختلفت اجهزة الطيف

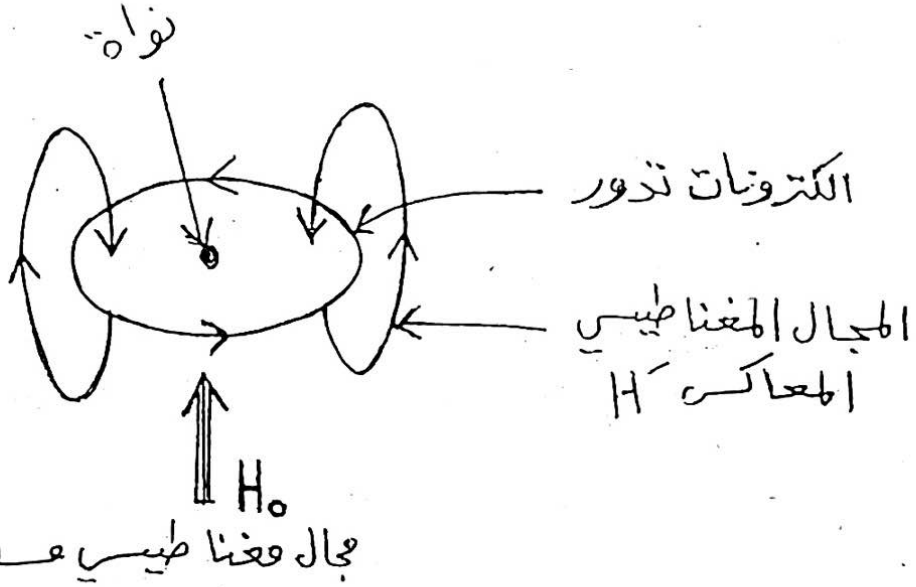
مثال: اذا كان للجهاز له تردد 60 MH_z و 14.10 Gauss اوكان له تردد 100 MH_z ومجال مغناطيس 23.5 Gauss فالازاحة الكيميائية لـ CH_3Br عن TMS تساوي 162 H_z في جهاز 60 MH_z وتكون الازاحة 270 H_z في جهاز 100 MH_z وفي الحالتين تكون الازاحة الكيميائية

$$\delta = 2\text{-}7\ ppm$$

(١٧) $\delta = \frac{162\,Hz}{60\,MHz} = \frac{270\,Hz}{100\,MHz} = 2\text{-}70\ ppm$

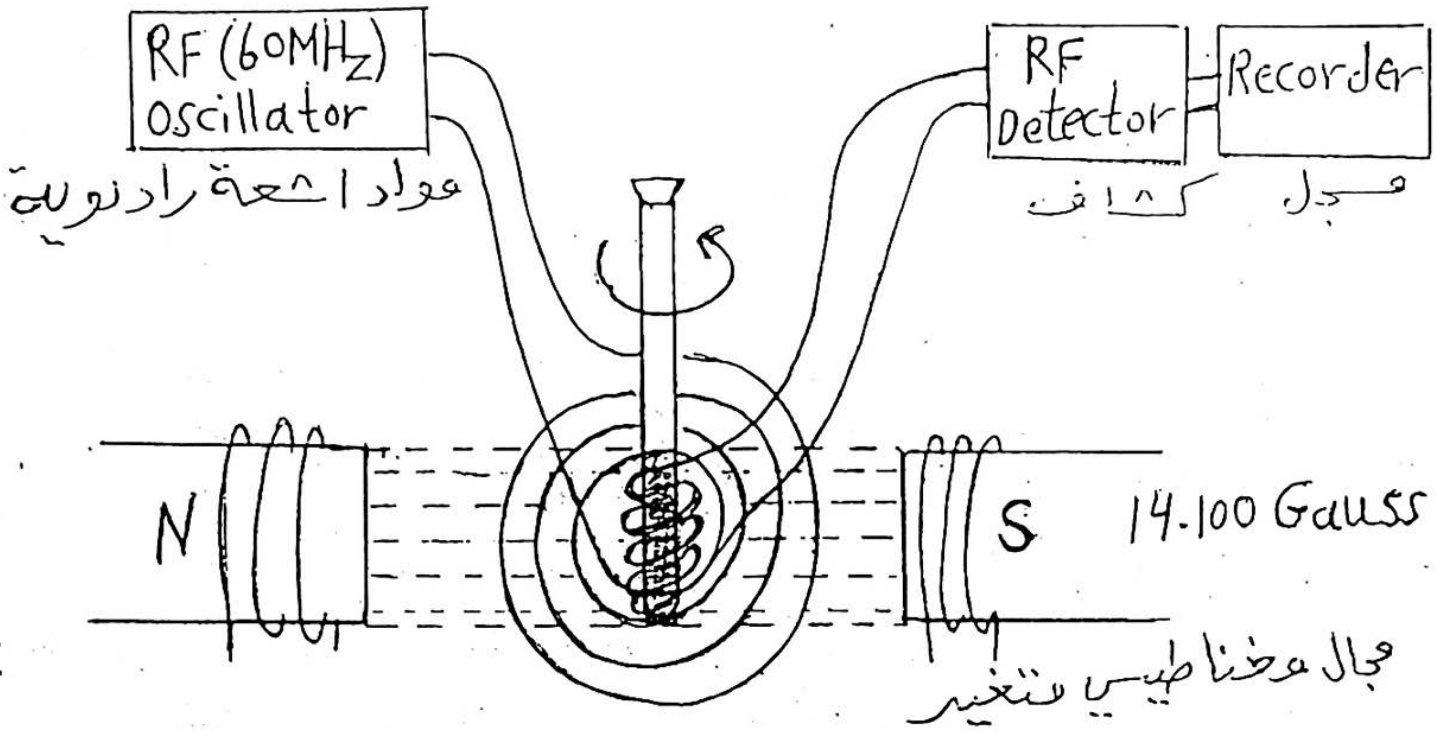
الشكل التالي يوضح دوران الالكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسي وبدورانها تولد مجالها المغناطيسي الخاص الذي يكون مضاداً للمجال المسلط H_o فيقل عندها المجال بمقدار H' وتصبح المحصلة في المجال او المجال الكلي هو H

محصلة المجال المغناطيسي الفعلي المسلط على النواة $H = H_o - H'$

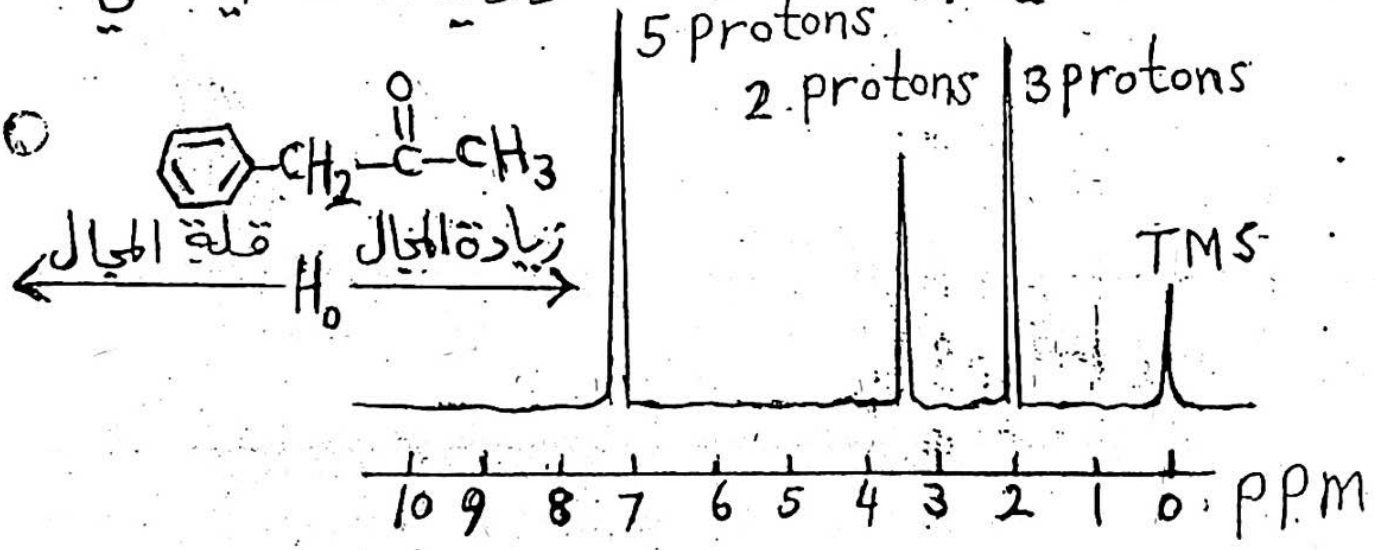


عمل جهاز السبكترومتر: يذاب المركب في مذيب لا يحتوي على بروتون مثل CCl_4 وتوضع كمية قليلة من TMS كمرجع C. داخل ثم يوضع المزيج في انبوبة رفيعة معلقة بين أقطاب المغناطيس ثم تدور الانبوبة بسرعة حول محورها جيدا - حيث تجاس في المحلول وتتعرض جميع النويات الى مجال مغناطيسي متماثل ثم تلف الانبوبة بملف يولد اشعة راديوية بتردد 60MHz يطلق عليه RF generator والذي يولد طاقة كهرومغناطيسية تعمل على تغيير دوران البروتون وتلف الانبوبة كذلك بملف يتصل بكشاف وعندما تمتص الطاقة من قبل النموذج - حدث رنين ويرسل النموذج ترددات راديوية تنتقل بواسطة ملف الكشاف الموجود حول الانبوبة والذي يرسلها الى مسجل ليقوم بتسجيلها على شكل قمم، بعض الاجهزة تستعمل

(١٢) اشعة راديوية ذات تردد ثابت وتغير شدة المجال المغناطيسي مثل تحطي الرنين وترسم القمم على ورقة ويكون اتجاه القلم من اليسار الى اليمين اي من المجال المغناطيسي الواطئ الى المجال العالي والقمة التي ترسم عند $\delta = 0$ تعود الى المرجع الداخلي TMS



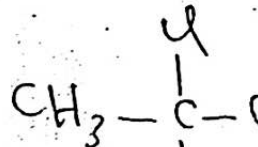
الأجزاء الرئيسية لجهاز الرنين النووي المغناطيسي



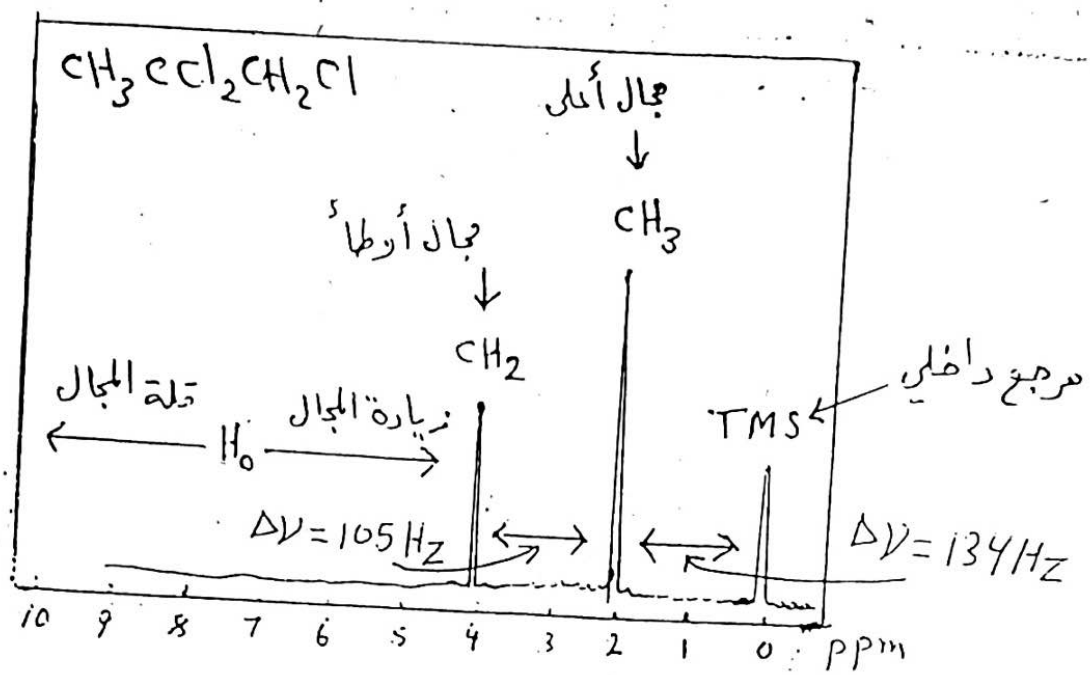
رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي phenylacetone

نلاحظ من الطيف اعلاه ثلاثة خطوط أو قمم واحدة تعود الى مجموعة CH_3 وتظهر في المجال المغناطيسي العالي وقرب قمة المرجع TMS بإزاحة كيميائية $\delta = 2.1\ ppm$ والسبب يعود الى ان الكثافة الالكترونية لهذه المجموعة اكثر من بقية المجاميع الاخرى وان المجال المغناطيسي الحث H على مجموعة المثيل يكون اكثر لذلك يجب أن يزداد المجال المغناطيسي المسلط حتى يظهر الرنين اذن مجموعة CH_3 تظهر في مجال مغناطيسي عالي ، واما بروتونات الحلقة ph فان لها كثافة الكترونية محيطة بها اقل من كل المجاميع لذا فانها تظهر في المجال المغناطيسي الواطئ ، اما CH_2 فان الكثافة الالكترونية المحيطة بها تكون وسط بين المجموعتين CH_3 ، ph لذا فانها تظهر في مجال مغناطيسي اقل من CH_3 ومجال مغناطيسي اعلى من بروتونات الحلقة فتكون ازاحتها كما في الرسم تساوي تقريباً $\delta = 3.5\ ppm$.

نلاحظ كذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 1,2,2-Trichloropropane



والذي يظهر فيه طيف يعود الى مجموعة المثلين CH_2 ومجموعة المثيل CH_3 ونظراً لاتصال مجموعة المثلين بذرة كلور ساحبة للالكترونات والتي تقلل الكثافة الالكترونية لمجموعة المثلين اي ان المجال المغناطيسي الحث H على مجموعة المثلين اقل منه في مجموعة المثيل لذلك يظهر طيف الامتصاص لمجموعة المثلين في المجال الاوطأ وان الفرق في المجال المغناطيسي لامتصاص مجموعة المثيل والمثلين يساوي $0.005\ G$ علماً ان المجال المسلط هو $14.1\ G$ والشكل التالي يوضح ذلك .



طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 1,2,2-Trichloropropane

وعملياً ولسهولة اعداد الاجهزة يبقى المجال المغناطيسي ثابتا ويتم تغيير التردد الموجي للموجات الراديوية ويعتبر امتصاص رباعي الميثيل سيلان TMS $(CH_3)_4Si$ حيث انه سائل متطاير يعد عاملاً اتجاه التفاعلات الكيميائية ويظهر خط امتصاص واضحاً في اقصى اليمين من الطيف بسبب ان ذرة Si المرتبطة باربع مجاميع ميثيل C ويظهر فعلها عكس فعل ذرات الكلور السالبة المرتبطة بذرة الكاربون وهنا يظهر الفرق واضحاً في تأثير السالبية الكهربائية في موقع ظهور خط الرنين. ويظهر لنا الفرق بين موقع ظهور امتصاص TMS ومجموعة الميثيل $134\,Hz$ وان هذا الفرق هو اكثر من جزء بالمليون من تردد جهاز السبكترومتر وتطلق عملية الازاحة الكيميائية. δ

من خلال مقارنة مساحات خطوط الامتصاص لطيف الرنين النووي المغناطيسي يمكننا معرفة عدد البروتونات المحاذية لكل خط من هذه الخطوط تعد هذه العملية مكملة لعملية تشخيص المركب ومعرفة صيغته التركيبية.

الازاحة الكيميائية والعوامل المؤثرة على مواقعها

تعتمد الازاحة الكيميائيه على الحجب الذاتي مغناطيسي الموضعي Local Diamagnetic Shielding الذي يحدث بواسطة المجال المغناطيسي الخارجي المسلط H_o ، حيث قد اوضحنا بان الالكترونات المحيطة بالبروتونات تدور وتولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال المسلط وتقلل من قيمته لذا يجب ان نزيد من شدة المجال المغناطيسي المسلط على النواة لغرض الحصول على الرنين ، ومن احد العوامل التي تقلل من تأثير الالكترونات التي تحلف البروتونات هو وجود المجاميع الساحبة للالكترونات وتفعل الحث الساحب حيث تعمل هذه المجاميع على تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتون وتقليل الحجب الدايامغناطيسي المتولد من دوران هذه الالكترونات ، والجدول التالي يوضح العلاقة بين الازاحة الكيميائية والعناصر ذات السالبية الكهربائية .

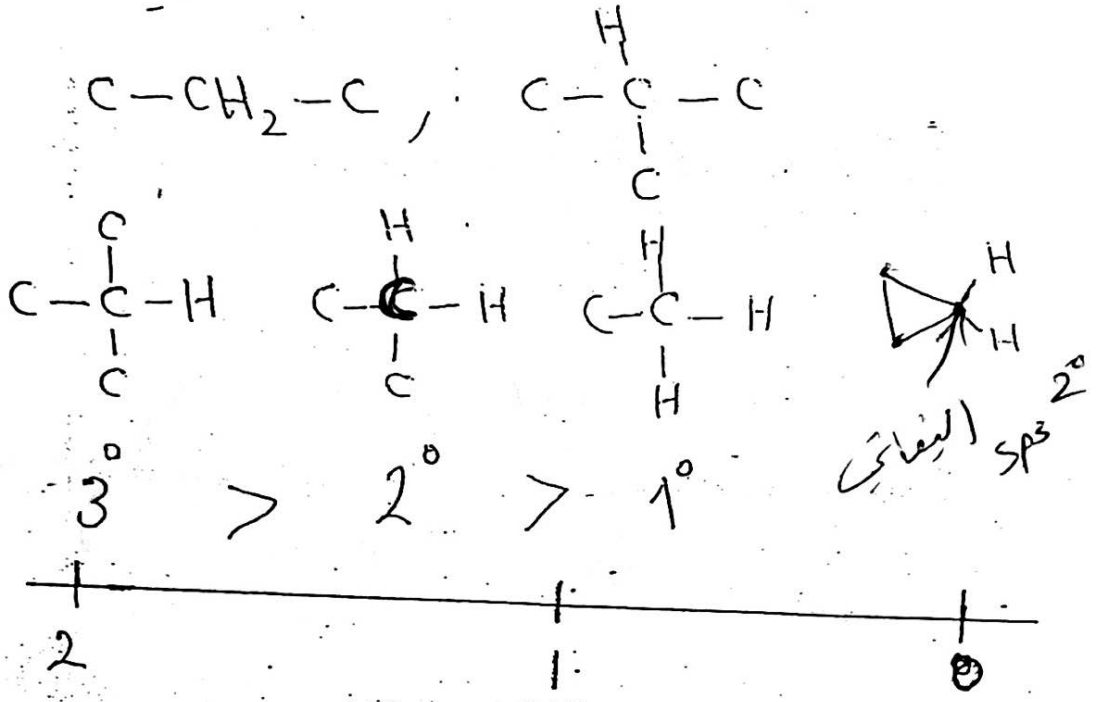
المركب CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
العنصر X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
السالبية الكهربائية لـ X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
الازاحة الكيميائية δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

نلاحظ من الجدول انه كلما قلت السالبية للعنصر قلت الازاحة الكيميائية اي ظهور قمم NMR في مجال مغناطيس عالي اي الى اليمين (قرب الطيف) بالقرب من المرجع TMS

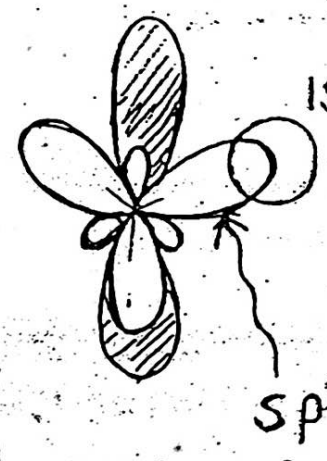
(17) ان هذه العناصر تقلل الكثافة الالكترونية حول البروتون وبقل تاثير مجالها المغناطيسي المتولد من دورانها اي بمعنى ان تقل عملية حجب البروتونات وتزداد عملية التعرية لهذه البروتونات من الالكترونات المحيطة بها . اكثر تعرية اقل حجب

العامل الثاني التهجين Hybridization effects

(أ) تهجين sp^3 ان كل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة كاربون من نوع sp^3 تكون رنين بين (0-2) ppm

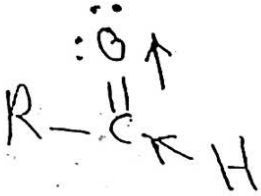


(ب) تهجين sp^2



في الشكل التالي مدار sp^2 يحتوي على نسبة الكرن S الاصرة المفردة بين ذرة الهيدروجين وبين ذرة الكاربون عبارة عن $(Sp^2 - S)$ اي اتحاد مدار S مع مدار sp^2 الذي به صفة S اكبر مما في تهجين sp^3 اي ان ساحب للالكترونات بشكل اكبر وهذا يعمل على تعرية بروتون ذرة الهيدروجين من الالكترون وتقليل عملية الحجب لذا تظهر

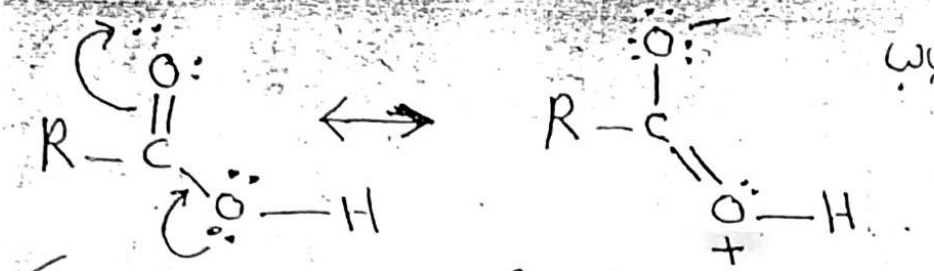
في ازاحة كيميائية اكبر من sp^3 وعلى هذا الاساس فان هيدروجين الفنيل $-C\equiv C-H$ له ازاحة كيميائية اكبر من هيدروجينات المركبات الالكانية وكذلك الهيدروجين الاروماتي له ازاحة كيميائية اكبر بحدود (7-8) ppm وتظهر قمة NMR في المجال المغناطيسي الواطئ وكذلك تقل الشيء الى بروتون الالدهايد $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ حيث له ازاحة كيميائية 9-10 ppm في المجال الواطئ أيضاً وسبب ذلك هو سالبية الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل والتي تقلل الكثافة الالكترونية حول نواة ذرة الهيدروجين



ب) ترجيح sp مثال على ذلك ذرة هيدروجين الاستلين $-C\equiv C-H$ حيث تكون الآصرة بين الهيدروجين والكاربون ناشئة من اندماج مدار (s) ومدار (sp) من الكاربون ونحن نعلم بان مدار sp له نسبة عالية من s وهو اذن يعتبر جاذب للالكترونات فنحن نتوقع ان تكون الازاحة الكيميائية لذرة H في الاستلين كبيرة ولكن العكس هو الصحيح حيث تظهر قمة الرنين البروتوني بين 2 الى 3 ppm (لماذا؟)

٢) العامل الثالث :-
الهيدروجينات الحامضية ، الآصرة الهيدروجينية ، البروتونات المتبادلة. اكثر البروتونات ازاحة كيميائية هو بروتون الحامض الكاربوكسيلي حيث تكون من 10 - 12 ppm وذلك لانها اكثر تعريه او أقل حجب من بقية البروتونات وذلك بفعل وجود مجموعة الكاربونيل الساحبة للالكترونات وكذلك وجود ذرة الاوكسجين المتصلة بذرة الهيدروجين.

(19)

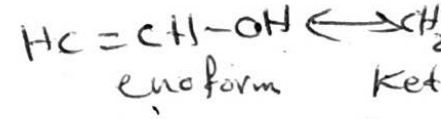


تأثير مزدوج + و - الكتروني ساحب

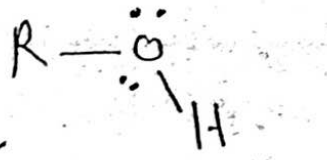
اما الاصرة الهيدروجينية

والتي تحدث بين بروتونات الهيدروكسيل والامين غازيا تعطي ازاحة متغيرة المناطق ولها مساقات عريضة كما نلاحظ من الجدول

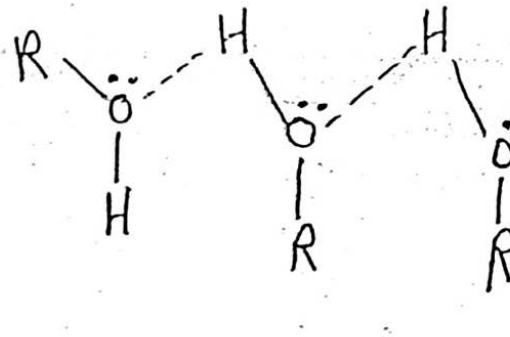
Acid	RCOOH	10.5 — 12.0 δ
Phenol	ArOH	4.0 — 7.0
Alcohol	ROH	0.5 — 5.0
Amines	RNH_2	0.5 — 5.0
Amides	$RCONH_2$	5.0 — 8.0
Enols	CH=CH−OH	≥ 15



والسبب في ذلك هو ان الاصرة الهيدروجينية تقل عن الكثافة الالكترونية على ذرة الهيدروجين وذلك لارتباط الالكترون مع ذرة اخرى مثل ذرة الاوكسجين كما نلاحظ



محلول مخفف للكحول
لاتوجد اصرة هيدروجينية



اصرة هيدروجينية
محلول مركز

تعتمد هذه الرابطة على التركيز ففي المحاليل المخففة تقل الرابطة ويزداد الحجب اي تقل النزعة للبروتونات من قبل الالكترونات فتكون الازاحة 0.5 — 1.0 δ مجال عالي اما المحاليل المركزة

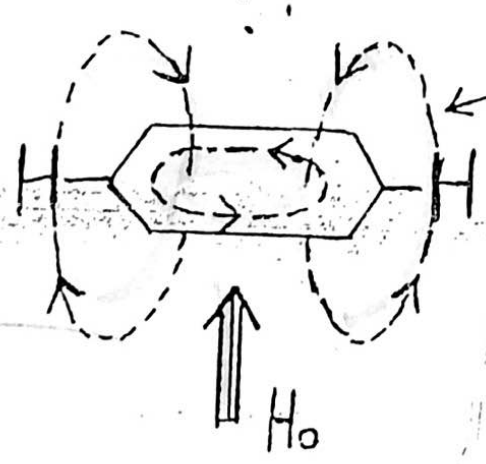
فتكون هناك رابطة هيدروجينية بشكل اوسع اي تقل الحجب وتزداد التعرية للبروتونات فتظهر في ازاحة كبيرة (4-5) ppm . اما ذرات الهيدروجين المتبادلة مع ذرات اخرى او مع المذيب كذلك فانها تعطي ازاحات متغيرة الموقع

$$R-O-H_a + R'-O-H_b \longrightarrow R-O-H_b + R'-O-H_a$$

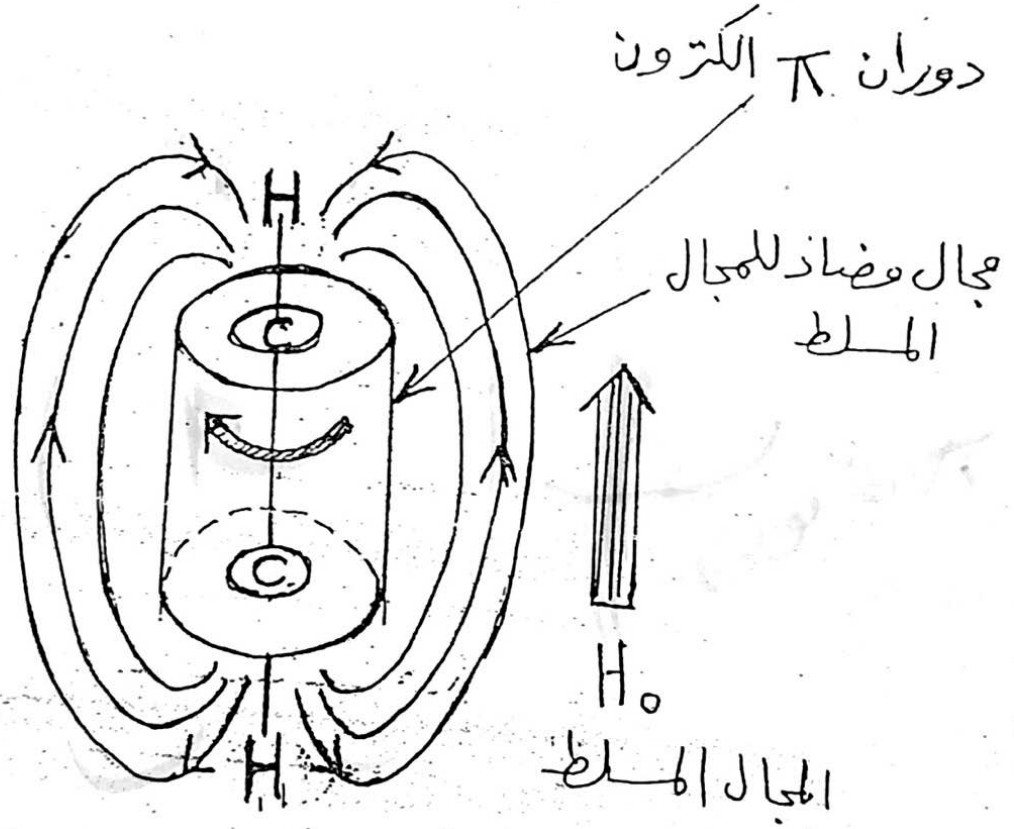
$$R-O-H + H{:}Solv \rightleftharpoons R-\overset{+}{\underset{|}{O}}-H + {:}Solv^-$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad H$$

عدم التجانس المغناطيسي Magnetic Anisotropy

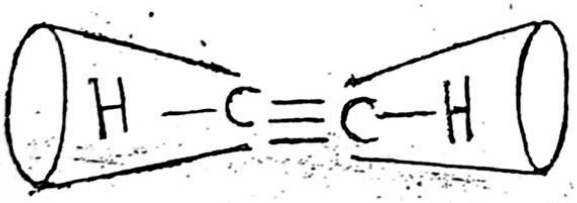
تمتلك بروتونات حلقة البنزين ازاحة كيميائية كبيرة 7-8 δ مقارنة مع بروتونات مجموعة الفنيل والالكين والالكاين والالدهيد وهذه حقيقة غير متوقعة والسبب هو وجود الكترونات π بالقرب من البروتونات وهذه الالكترونات تحت تأثير المجال الخارجي تدور وتشكل تيار الحلقة الذي يولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال الخارجي وان بروتونات الحلقة تكون معرضة الى ثلاث مجالات مغناطيسية الاول هو الاقوى وهو المجال الخارجي المسلط والثاني مسلط من قبل دوران الكترون التكافؤ في ذرة الهيدروجين والمجال الثالث ناشئ من عدم التجانس الحاصل في دوران الكترونات الحلقة وعدم التجانس هذا يؤدي الى تعرية ذرات الهيدروجين وعدم حجبها بشكل كبير وبالتالي تكون الازاحة كبيرة.



لنأخذ مثال الاستلين $H-C\equiv C-H$ الجزيئ فضاي وأصدره الثلاثية متنافرة حول المحور. إذا اصطف المحور مع المجال المغناطيسي فان الكترونات π تدور بزوايا عمودية على المجال المسلط فتحدث بذلك مجالها المغناطيسي باتجاه معاكس لاتجاه المجال المسلط وبما ان البروتونات تقع على المحور المغناطيسي فان الخطوط المغناطيسية للقوة المحثة من قبل الالكترونات الدائرة تعمل على حجب البروتونات وبذلك تجعل قيمة الـ NMR في موقع من المجال اعلى مما نتوقعه من السالبية الكهربائية.

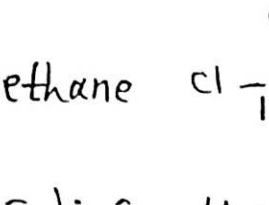


حجب البروتونات الأستلينية



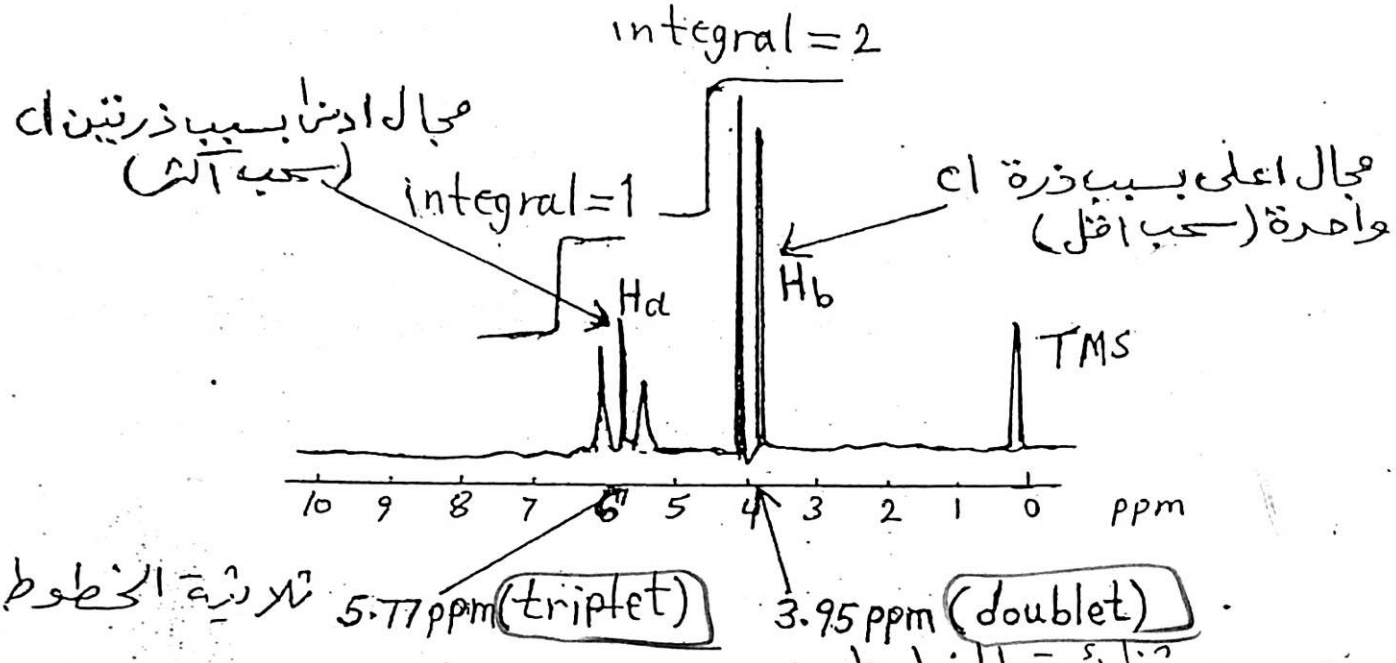
أنشطار خطوط الرنين بسبب ذرات الهيدروجين المتجاورة
Spin-spin-splitting

1,1,2-Trichloro ethane



إذا نظرنا الى طيف المركب

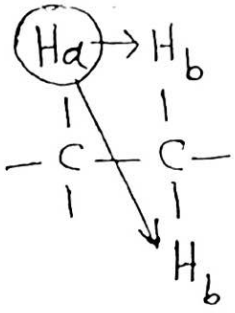
- هنا نوعين من البروتونات ، زوجاً من البروتونات على ذرة الكاربون رقم 2 وبروتوناً واحداً على ذرة الكاربون 1



نسبة مساحة القمم (integral ratio) هي $\frac{2}{1}$ وتتناسب مع عدد البروتونات حيث على ذرة الكاربون رقم 2 بروتونان وعلى ذرة الكاربون رقم 1 بروتون واحد ، لنفرض ان مقدار ارتفاع البروتونات H_b من عملية integration يساوي ٤ سم ومقدار ارتفاع البروتون Ha من integral يساوي ٢ سم فيكون نسبة الارتفاعات $\frac{Hb}{Ha} = \frac{٤\text{ سم}}{٢\text{ سم}} = \frac{2}{1}$ أي ضعف لان عدد البروتونات H_b هي ضعف عدد بروتونات Ha . البروتون Ha يعطي قمة منشطرة الى ثلاث خطوط بسبب تأثره بالبروتونات $2H_b$ المجاورة حيث تنص القاعدة $(n+1)$ على ان عدد خطوط الانشطار

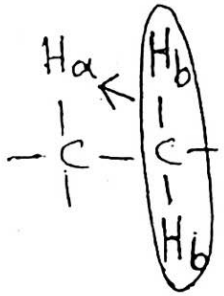
تساوي عدد البروتونات المجاورة زائد واحد = عدد

عدد البروتونات المجاورة للبروتون Ha
اثنان اي $2H_b$



اذن عدد الانشطارات او عدد الخطوط
التي يحطيها البروتون Ha تساوي
$1+1 = 2$ خطوط

اما البروتونات H_b فهي متماثله وتعتبر واحدة وعدد خطوط الانشطار لها يساوي عدد البروتونات المجاورة زائد واحد اي بروتون

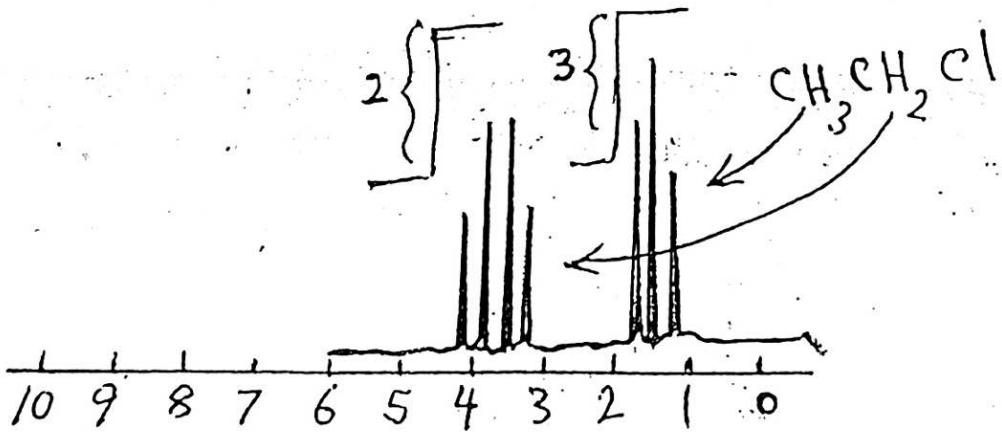


عدد البروتونات المجاورة
1

واحد وهو Ha اذن $1+1=2$ ، ومما تقدم نستنتج العلاقة البسيطة وهي ان عدد الخطوط لبروتون ما تساوي عدد البروتونات المجاورة +1، فمثلاً طيف الامتصاص للكلوريد الاثيل CH_3CH_2Cl

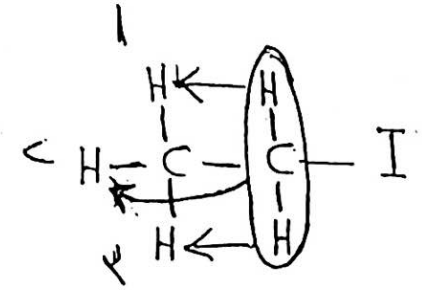
C

integral = 2 integral = 3



ان نسبة ارتفاع القمم كنسبة عدد البروتونات في المجاميع وان مجموعة المثيلين تظهر في مجال مغناطيسي واطئ بسبب ارتباطها بذرة هالوجين ساحبة للالكترونات ومجموعة المثيل تظهر في مجال مغناطيسي عالي

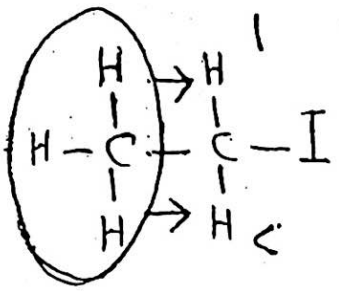
لان الكتانة الالكترونية عليها تكون اكثر لعدم ارتباطها بذرة ساحبة
ان مجموعة CH_2 تعطي اربعة خطوط وذلك حسب القاعدة
ثلاث ذرات هيدروجين مجاورة زائد ١ يساوي ٤



4 = quartet

∴ عدد الانطارات لـ CH_2 هي ٢ + ١ = ٣ خطوط
quartet

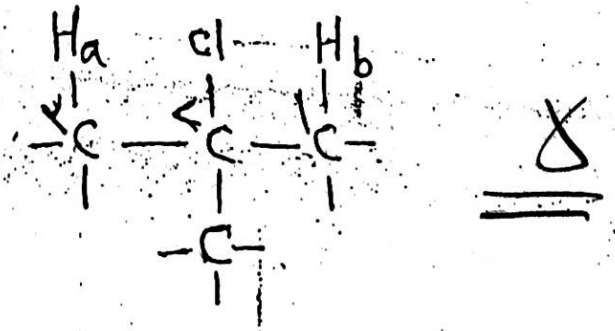
اما مجموعة المثيل CH_3 فانها تعطي ثلاثة خطوط بسبب مجاورتها
الى بروتونين وحسب القاعدة ٢ + ١ = ٣



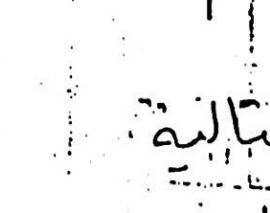
3 = triplet

ملاحظة

ان البروتونات المتجاورة فقط تعطي خطوط انشطار اما ⊖
البروتونات المنفصلة فلا تعطي خطوط انشطار



هنا البروتون Ha منفصل عن H_b فلا يعطي خطوط انشطار



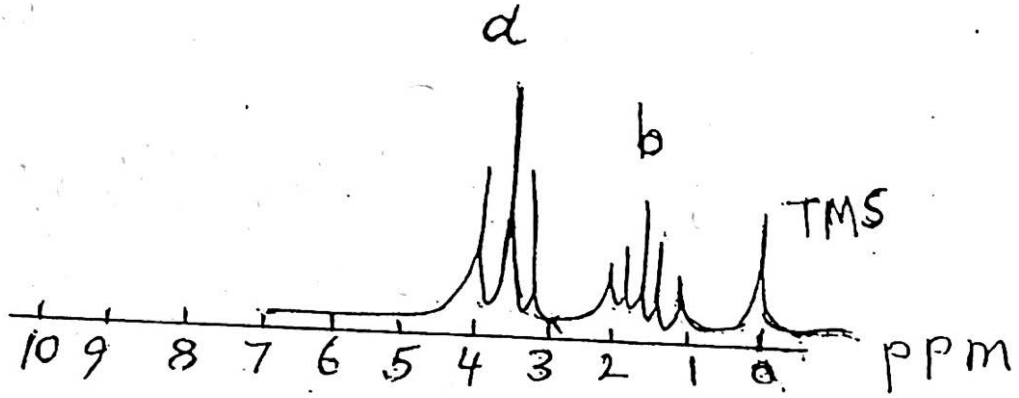
اما الحالة التالية فانها تظهر انشطار
لان Ha مجاور الى H_b

مثال طيف المركب $Cl\overset{a}{C}H_2\overset{b}{C}H_2\overset{a}{C}H_2Cl$

الطيف المتوقع يكون كما يلي :-

بروتونات a تكون متماثلة فتعطي قمم في موقع ادنى من المجال المغناطيسي لانها متصلة بذرة كلور سالبة وساحبة للالكترونات اما عدد الانطارات هي فتكون مساوية الى عدد البروتونات المجاورة +١ أي $٢ = ١ + ١$

اما بروتونات b فتكون في موقع اعلى من المجال المغناطيسي اي الى جهة اليمين الى قرب TMS وعدد الانطارات تكون مساوية الى عدد البروتونات المجاورة + ١ اي $٥ = ١ + ٤$;



$Cl\,CH_2CH_2CH_2Cl$

عدد الخطوط = عدد البروتونات المجاورة +١

$= ١ + ١ = ٢$ triplet

عدد الخطوط = عدد البروتونات المجاورة +١

$= ١ + ٤ = ٥$

الوحدات التي تعبر عن موقع حزم طيف الرنين النووي المغناطيسي

يتم تعيين ترددات الامتصاص للبروتونات نسبة الى مرجع مناسب وفق ثم يمكن التعبير عن الازاحة الكيميائية بمقدار الفرق بين تردد الرنين لبروتونات العينة ν_{sample} والتردد الرنيني لبروتونات المرجع $\nu_{standard}$ اي رابع مثيل السليكون TMS في المحلول الحاوي على المركب المراد فحصه اي مرجع داخلي ويفضل للاسباب التالية

١- غير فعال كيميائياً ولا يتفاعل مع العينة
٢- مركب متطاير يمكن استعادة العينة منه.
٣- يعطي له رنين في مجال مغناطيسي قوي جداً وكل المركبات العضوية تقريباً تظهر بعيداً عنه. نستطيع تحديد الانزياح وذلك بجعل قيمة TMS عادية صفراً فإذا كانت قد ظهرت اية حزمة في مجال اقوى من المجال الذي تظهر فيه حزم المرجع فعندئذ تكون الحزمة سالبة اي قيمتها اقل من الصفر وتعرف الازاحة الكيميائية التي يرمز لها بالرمز ذلتا (δ) بانها

$$\delta(\text{in parts per million}) \frac{(\nu_{sample} - \nu_{TMS}) \text{ in Hz}}{\text{Spectrometer frequency in MHz}}$$

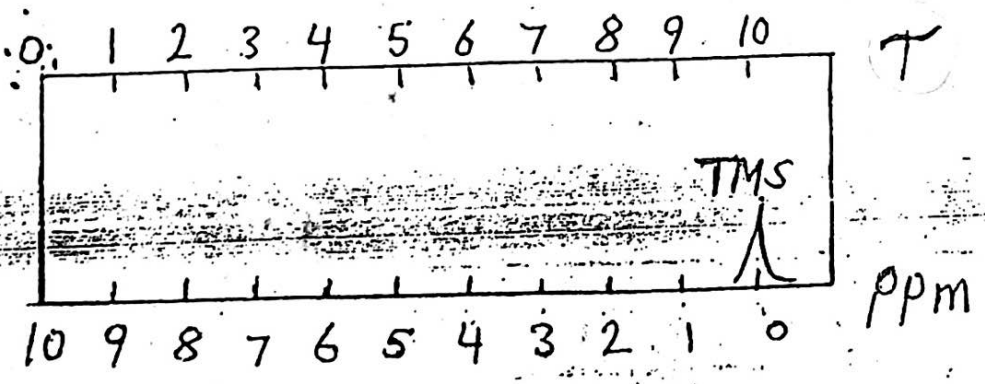
اي δ (جزء بالمليون) = $\frac{\nu \text{ العينة} - \nu_{TMS} \text{ بالهرتز}}{\text{تردد الجهاز بالميكاهرتز}}$

δ هي كمية بدون وحدات

مثال: طيف الميثيل اثيل كيتون اخذ بجهاز 60MHz واستعمل TMS مرجعاً داخلياً، يلاحظ ظهور حزمة طويلة حادة بموقع يبعد حوالي 130 هرتز عن موقع TMS باتجاه المجال المنخفض

$$\therefore \delta = \frac{130 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 2.17 \text{ جزء بالمليون}$$

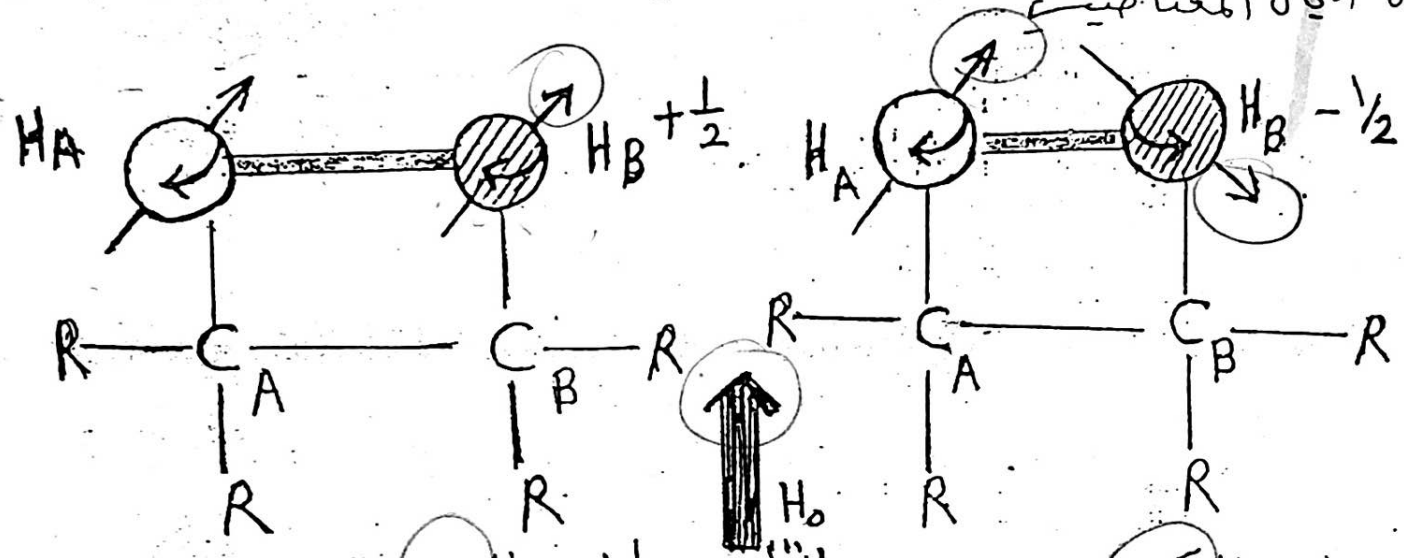
وهناك نظام آخر هو قياس التاو (τ) tau وتزداد مع زيادة المجال المغناطيسي المسلط و TMS يأخذ القيمة 10 في هذا النظام



$\tau = 10 - \delta$

Origin of Spin-Spin Splitting سبب انشطارات الحزم

- يحدث الانشطار في قمة امتصاص NMR لذرات الهيدروجين المتجاورة تؤثر الواحدة على الاخرى، فمثلاً ذرة الهيدروجين A تتأثر بدوران ذرة الهيدروجين B المجاورة وبالعكس.
بعض الجزيئات في المحلول تكون فيها ذرات الهيدروجين B على ذرات الكاربون B ذات دوران مع اتجاه عقرب الساعة اي $+\frac{1}{2}$ كما في الشكل (١) والبعض الآخر من الجزيئات في المحلول يكون الدوران عكس اتجاه دوران عقرب الساعة اي $-\frac{1}{2}$ كما في الشكل (٢) اي عكس اتجاه المجال المغناطيسي

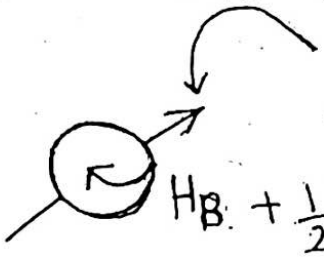


اتجاه دوران H_B مع اتجاه المجال المسلط
طاقة واطئة
شكل -١-

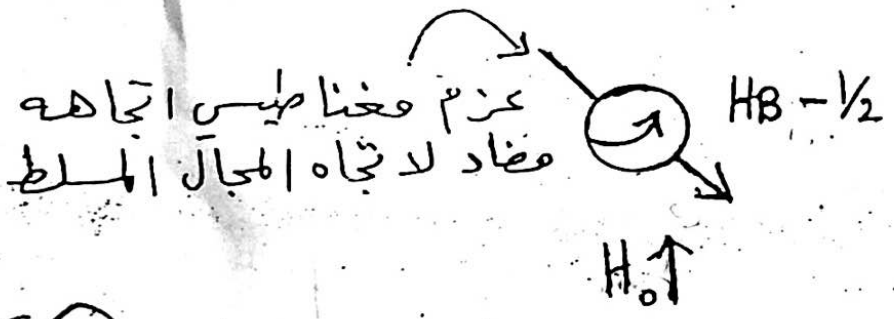
اتجاه دوران
اتجاه دوران H_B عكس اتجاه المجال H_o
طاقة عالية
شكل -٢-

اذن الازاحة الكيميائية δ لبروتون A تتأثر بفعل اتجاه دوران البروتون B اي يمكن القول بان البروتون A يزدوج مع البروتون B والمحيط المغناطيسي للبروتون A يتأثر بحالات دوران البروتون B لذلك فان بروتون A تكون له ازاحة كيميائية في الشكل الاول تختلف عن الشكل الثاني، ففي الحالة الاولى البروتون A يكون غير محجوب لان مجال البروتون B مع المجال المسلط وعزمه المغناطيسي يضاف الى المجال المغناطيسي المسلط H_o

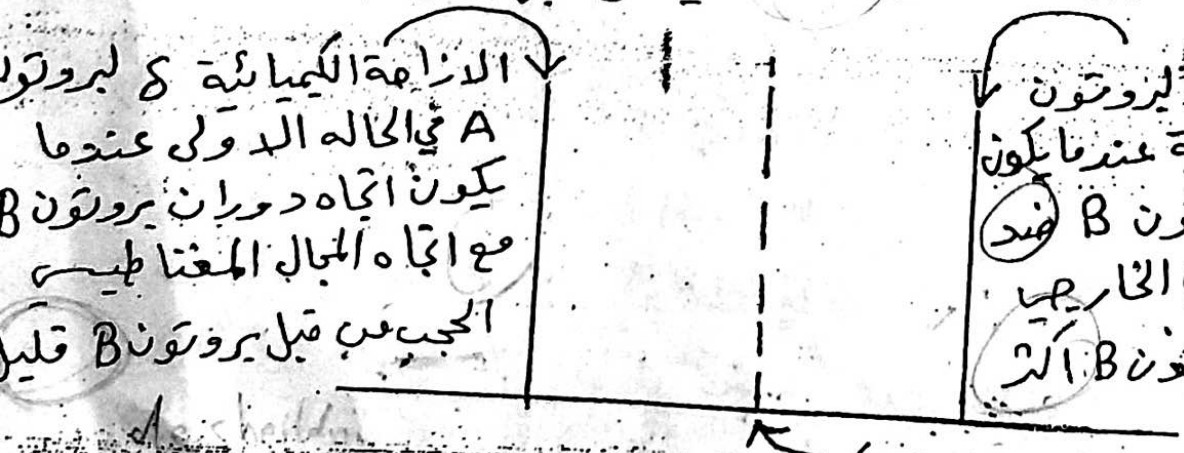
د. صباح طالب



اما في الحالة الثانية فان بروتون A يكون بعض الشيء مغلفاً او محجوباً اكثر مما لو كان لوحده ولا يجاوره بروتون آخر وفي هذه الحالة مجال بروتون B يقلل من تاثير المجال المغناطيسي الخارجي على البروتون A لدنه يولد من دورانه عكس عقرب الساعة عزم مغناطيسي مضاد للمجال المغناطيسي المسلط H_o

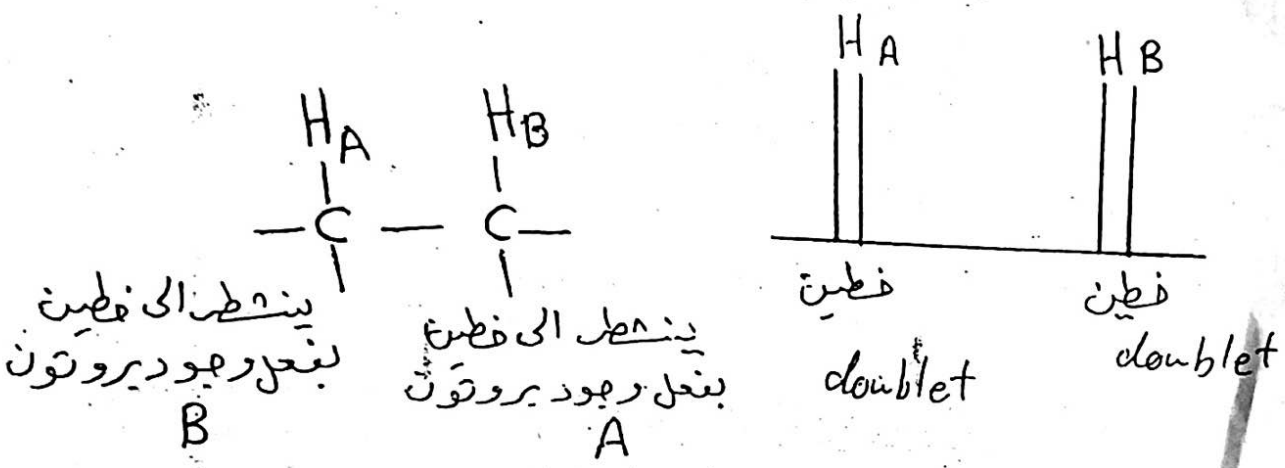


والخلاصة ان دوران البروتون B يولد عزم مغناطيسي اما يكون مع اتجاه المجال المسلط فتظهر قمة بروتون A الاولى في ازاحة كيميائية δ كبيرة او يكون الدوران عكس المجال المسلط فتظهر قمة امتصاص بروتون A الثانية في ازاحة كيميائية δ قليلة اي في مجال مغناطيسي اعلى اي الى جهة TMS



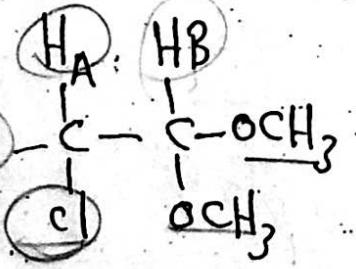
الازاحة الكيميائية لبروتون A فيها كوكان البروتون لوحده ولا يجاوره بروتون B

اذن البروتون A يعطي فطين doublet بسبب تأثير البروتون B عليه وفس الشيء يحدث لبروتون B كذلك يعطي فطين doublet بسبب تأثره بالبروتون A



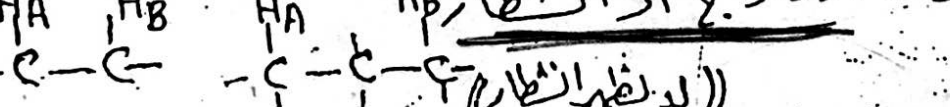
اذن دائماً سيكون هناك قمتان وكل واحدة ينشطرة الى فطين إلا إذا كانت البروتونات B ، A متماثلتين في المحيط المغناطيسي المحيط بهم كما في المركب التالي حيث نلاحظ قمة واحدة فقط تعود الى البروتونات B ، A وذلك لان لهم ازاحة كيميائية واحدة وفي الحقيقة متماثلتان

اما في المركب الثاني فان كل قمة منشطرة الى فطين وذلك لان بروتون A يختلف عن بروتون B وان لهم ازاحة كيميائية مختلفة نفس الظروف تحيط بكل من B ، A



الكثافة الالكترونية المحيطة بكل من A ، B مختلفة

ان الازدواج بين البروتونات يحدث عندما تكون متجاورة اي الانشطار يحدث فقط عندما تتجاور بروتونات B ، A اما اذا كانت منفصله فلا يحدث ازدواج او انشطار

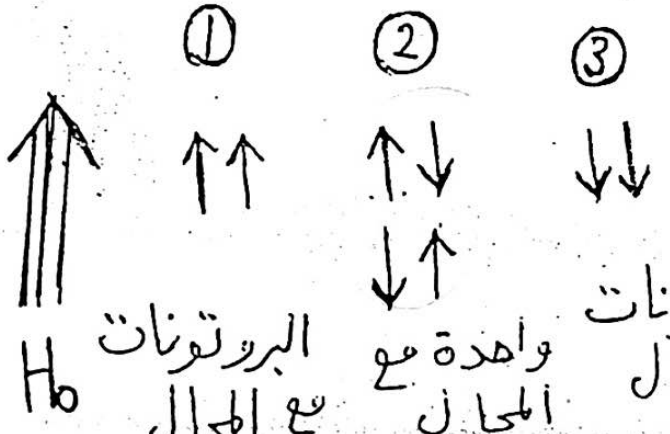


(٢٠) $RO-\underset{a}{CH}-\underset{b}{CH_2}-CH_3$ في المركب $\overset{a}{CH}-\overset{b}{CH_2}$ النظام مثال

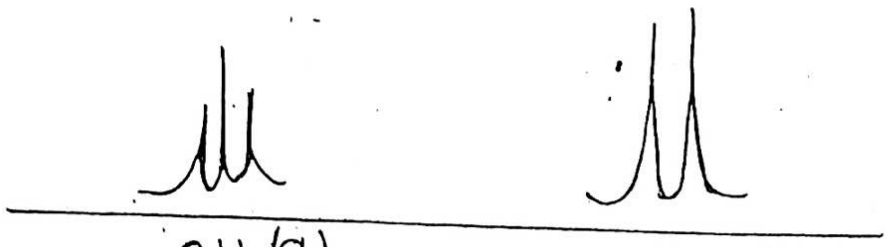
الذي يكون فيه بروتون الميثاين methine بروتون (a) المفرد في بيئة مختلفة جداً عن بروتوني مجموعة المثيلين (b) نلاحظ مجموعتين من القمم تفصلها مسافة واسعة اي ازاحة كيميائية δ . يزدوج بروتون الميثاين H_a مع بروتوني مجموعة المثيلين CH_2 (b) فيتشطر قمة امتصاص بروتوني المثيلين (b) الى شطرين متناظرين والسبب هو وجود حالتان لدوران بروتون (a) واصفة مع اتجاه المجال المسلط والثانية ضد اتجاه المجال اي $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$.

↓ ↑

ويشطر بروتونا مجموعة المثيلين (b) قمة امتصاص بروتون الميثاين (a) الى ثلاث انشطارات بسبب وجود ثلاث حالات لدوران البروتون في بروتوني المثيلين اي حالات الدوران تكون $-1, 0, +1$



الحالتان متكافئتان تعتبر واحدة



CH_2 (b)

ثلاث حالات للدوران او الطاقة وهي $+\frac{1}{2}$ ، 0 ، $-\frac{1}{2}$

تؤدي الى خط قمة CH_2 الى ثلاث انخطافات او خطوط ، الحالة رقم > تعتبر واحدة لديهم متكافئتا واحدة تلغي الاخرى

CH (a)

حالتا للدوران $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$

تؤدي الى خط قمة CH_2 (b) الى خطين

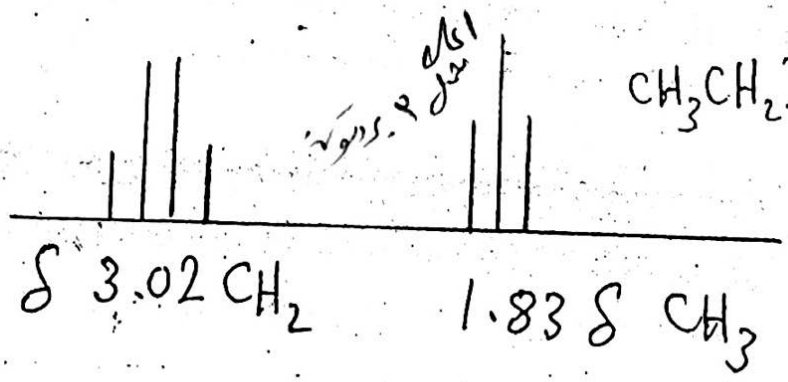
↑↑ ↑↓ ↓↓

↓↑

$+\frac{1}{2}$ 0 $-\frac{1}{2}$

مثال مجموعة CH_3CH_2- في المركب CH_3CH_2I

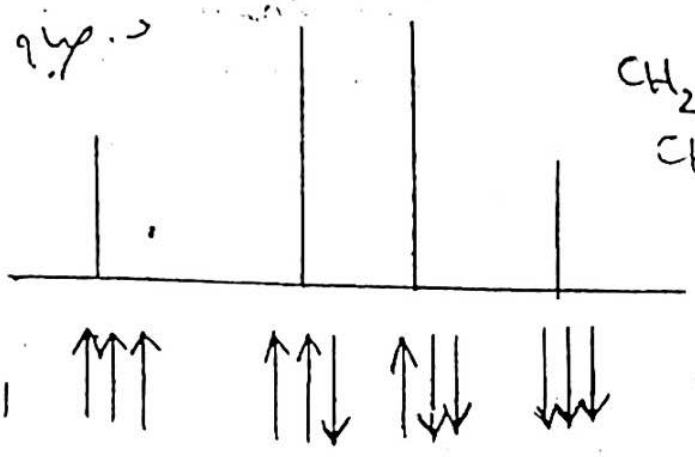
ننظر طيف ethyl iodide فنشاهد بروتونات مجموعة المثيل تعطي قمة منشطرة الى ثلاث انخطافات في موقع 1.8δ وبروتونات المثيلين تعطي قمة رباعية الخطوط او الانخطافات في موقع 3.20δ لانها متصلة بمجموعة سالبة وهي عنصر I



توجد اربع حالات لدوران بروتونات CH_3 او اربع طاقات مختلفة تؤدي الى خط قمة CH_2 الى اربعة خطوط او انخطافات بنسبة 1:3:3:1

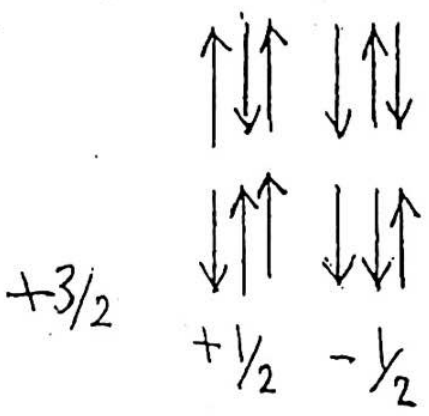
د. صباح طالب

انطلقات مجموعة CH_2
لـ بسبب مجموعة CH_3



اربع مالات لدوران بروتونات CH_3 او اربع طاقات مختلفة تؤدي الى شطر قمة مجموعة CH_2 الى اربعة قطوط بنسبة 1:3:3:1

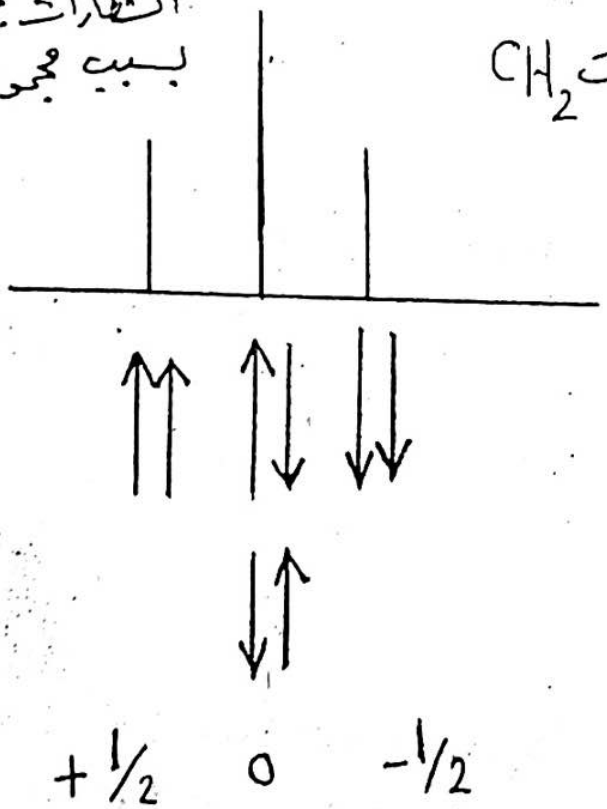
احتمالات دوران بروتونات مجموعة CH_3



$+3/2$ $+1/2$ $-1/2$ $-3/2$

1:3:3:1

انطلقات مجموعة CH_3 بسبب مجموعة CH_2



$+1/2$ 0 $-1/2$

ثلاث احتمالات لدوران بروتونات CH_2 او ثلاث طاقات مختلفة $-1/2$ 0 $-1/2$ تؤدي الى شطر قمة اقتصاص CH_3 الى ثلاث انطلقات بنسبة 1:2:1

قاعدة باسكال Pascal's Triangle

ان الشدات النسبية لقمم المتعددة تعتمد على n فان قمم الثنائية doublet ($n=1$) هي بنسبة 1:1 وقمم الثلاثيه triplet هي بنسبة 1:2:1 اما الرباعية Quartets فهي بنسبة 1:3:3:1 وهوذه التعددية والشدات النسبية يمكن الحصول عليها من مثلث باسكال

Singlet

Doublet

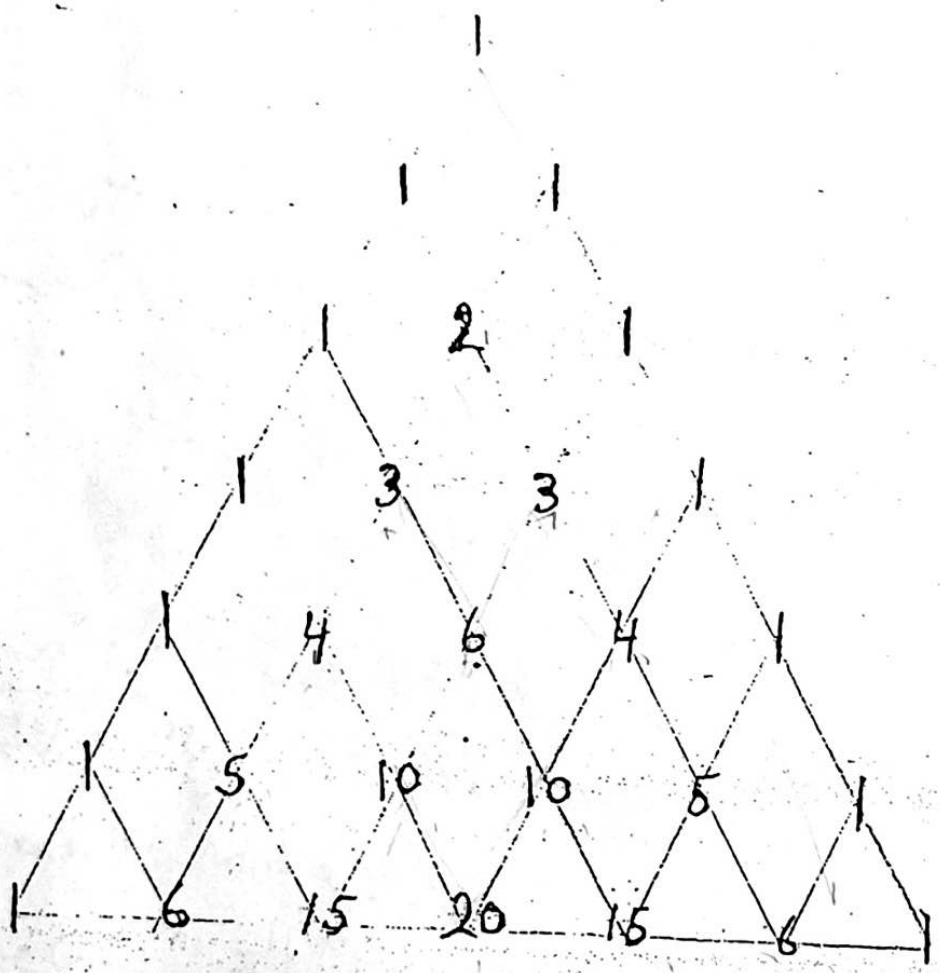
Triplet

Quartet

Quintet

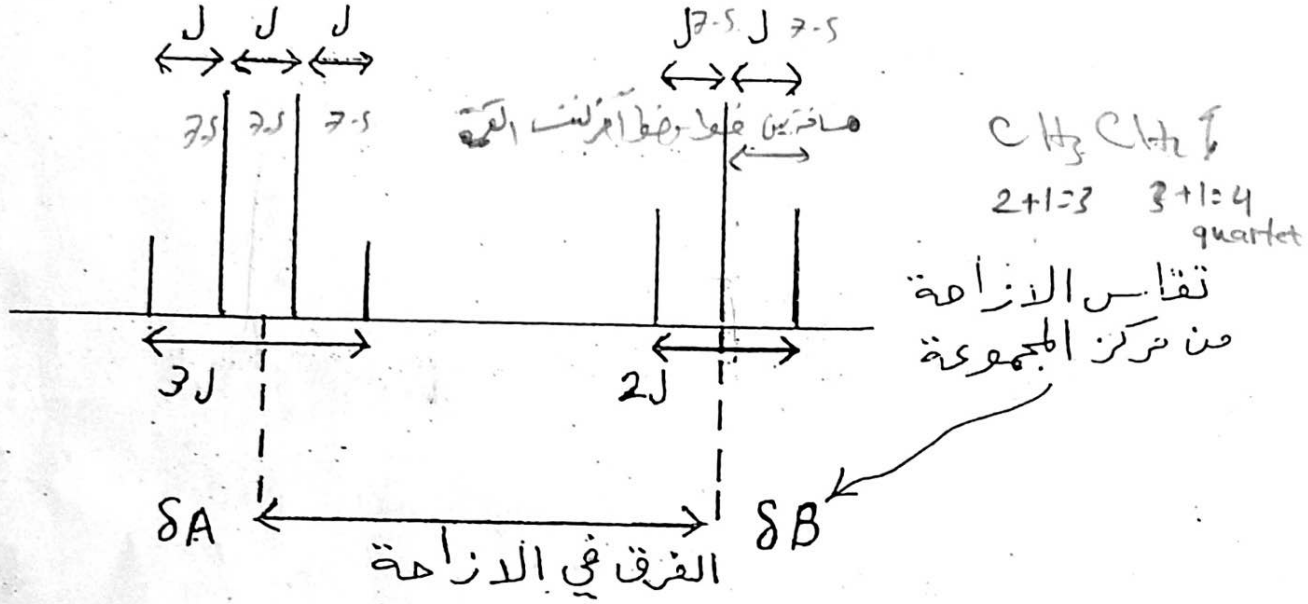
Sextet

Septet



(٢٤) The coupling constant ثابت الازدواج

هو المسافة بين خطوط الامتصاص في قمم NMR وتقاس بنفس وحدات الازاحة الكيميائية (δ) ويعبر عنها بالهرتز Hz او Hertz او عدد الذبذبات في الثانية cycles per second (cps) ويرمز له بالحرف J حيث نجد له قيمة تساوي 7.5 Hz في المركب ايوديد الاثيل ethyl iodide



حساب قيمة J ننظر الى رسم طيف CH_3CH_2I على الورقة البيانية كما في الشكل التالي حيث اخذ الطيف بجهاز 60MHz ، كل جزء بالمليون من الازاحة الكيميائية (δ) يمثل 60Hz

$$\delta \text{ جزء بالمليون (ppm)} = \frac{1\,Hz}{1{,}000{,}000\,Hz} = \frac{1\,Hz}{1\,MHz} = \frac{60\,Hz}{60\,MHz}$$

حيث نلاحظ من رسم الطيف وجود ١٢ فط اوقسم صغير لكل 1ppm وكل فط اذن يمثل $60\,Hz/12 = 5\,Hz$ ولو نظرنا الى التدريج على الورقة نجدانها مقسمة بال (cps) وهي تعطي نفس قيمة Hz حيث كل 100 cps مقسمه الى 20 قسم وكل قسم يعادل $100\,cps/20 = 5\,cps = 5\,Hz$ ولو تفحصنا خطوط الامتصاص من الرسم نجد المسافة بين هذه الخطوط تساوي 1.5 قسم لذلك يكون

J من المعادلة $= \frac{1.5 \text{ سم} \times 5 \text{ Hz}}{1} = 7.5 \text{ Hz}$

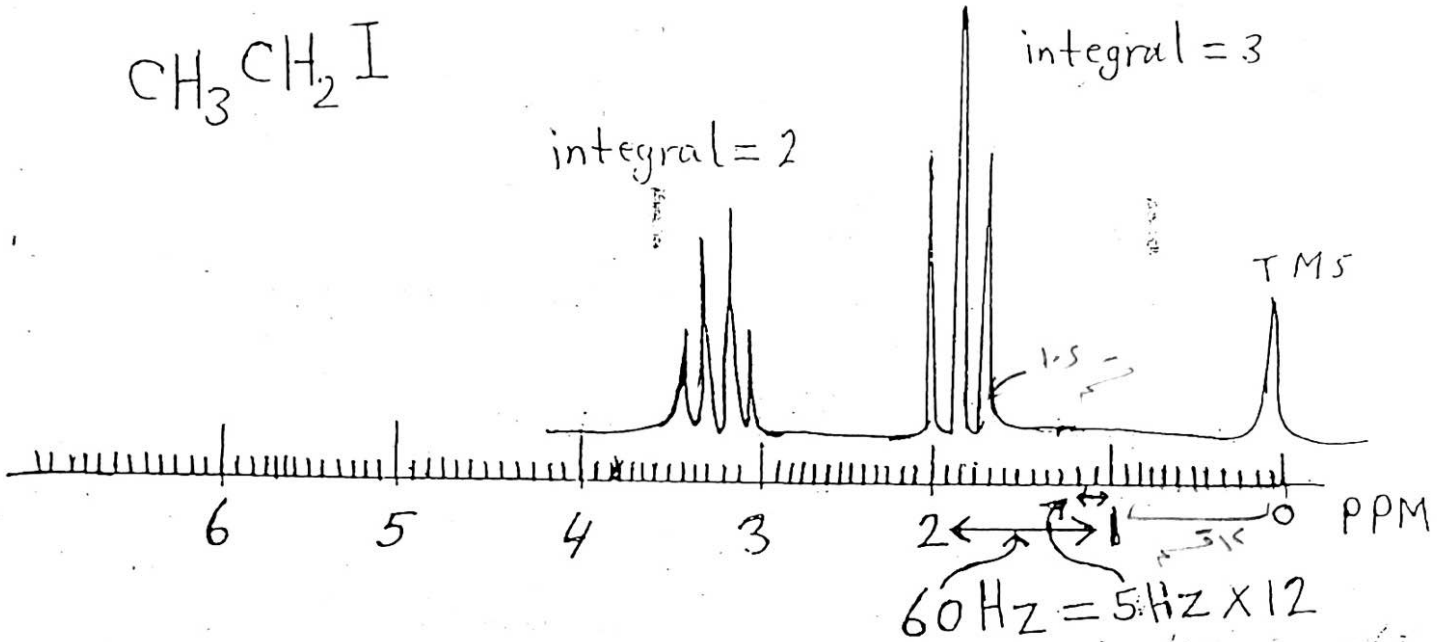
أو $\frac{1.5 \text{ div} \times 5 \text{ Hz}}{1 \text{ div}} = 7.5 \text{ Hz}$

5 Hz ← 1 divition

J ← 1.5 divition

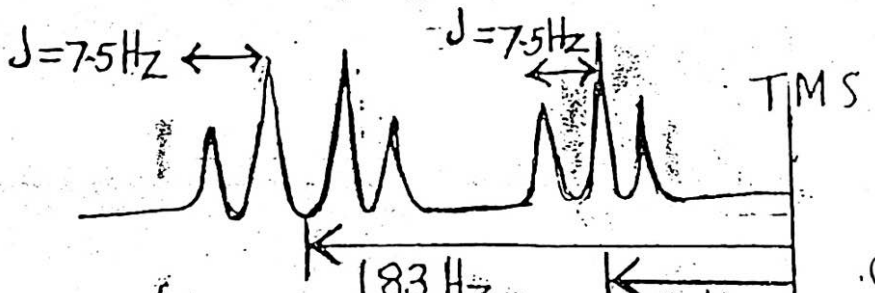
∴ ثابت الازدواج J بين بروتونات المثيل والاثيل يساوي 7.5 Hz

CH_3CH_2I

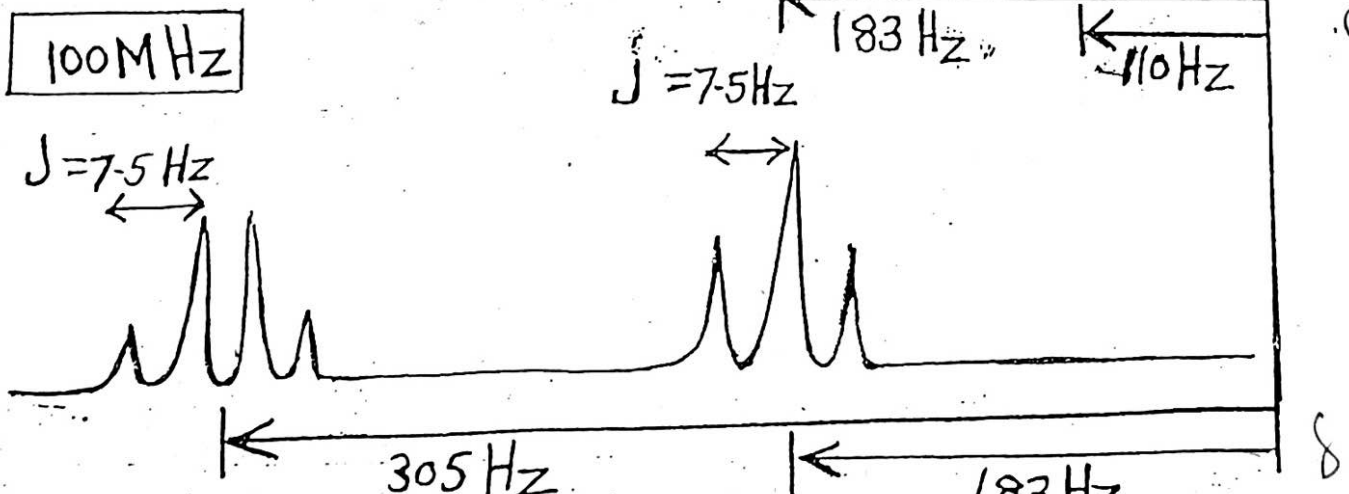


ان ثابت الازدواج يكون واحد ولا يتغير اذا تغير تردد جهاز الـ NMR من 60 MHz الى 100 MHz كما نلاحظ في الشكل ولكن الذي يتغير فقط هو الازاحة الكيميائية بين مجموعة المثيل والاثيل فتصبح المسافة بين الاشين أوسع

60 MHz



100 MHz

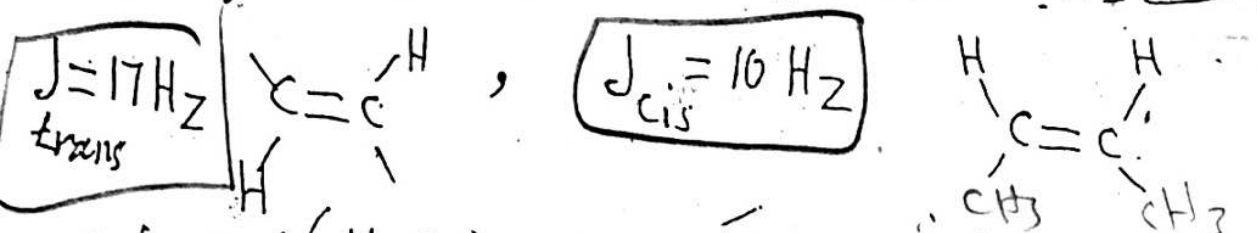


في المركبات الالفاتية الحلقية يكون J حوالي 7Hz بالمقارنة مع

$J = 7Hz$ 1,1,2-trichloro ethane . $J = 6Hz$ و c- نزدوبان

وهذه القيم للمركبات التي يكون فيها الكاربون Sp^3 ولكل نوع من البروتونات يوجد (J) معين يمثلك في الايزومرين cis

$J = 17Hz$ trans , $J_{cis} = 10Hz$ trans ,



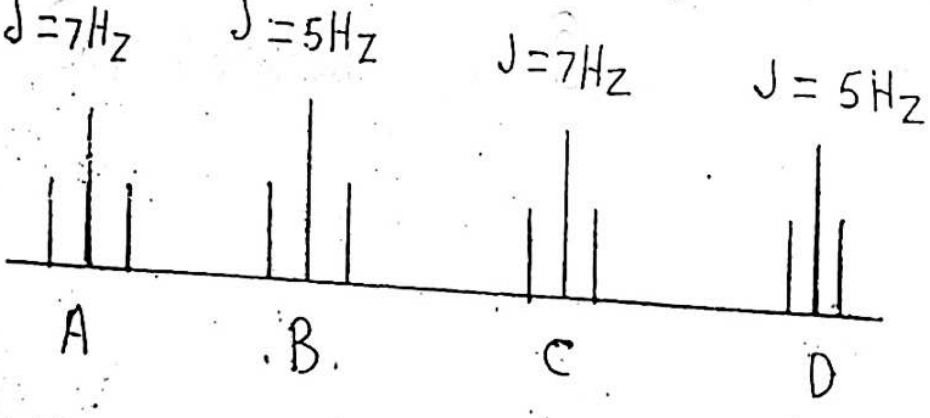
ان هذه المعلومات مفيدة في اطار فكره عن هندسة المركب العضوي

وهناك جدول يوضح قيم J لكثير من البروتونات المتجاورة في

المركبات العضوية وكذلك اذا وجدت عدة مجاميع من

البروتونات متجاورة فالمجموعات التي لها نفس قيمة J هي التي

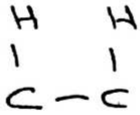
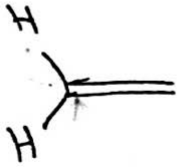
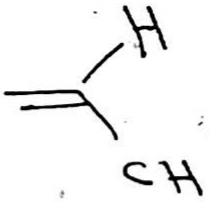
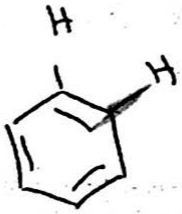
تؤثر الواحد بالاخرى

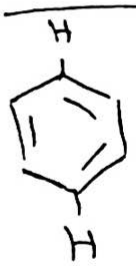
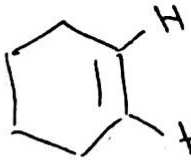
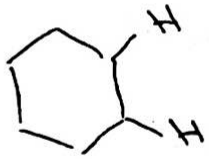
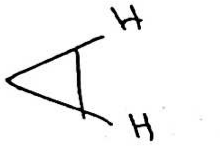
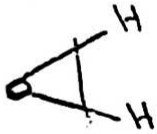
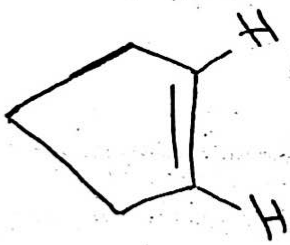


هنا مجموعة B تزدوج مع مجموعة D لان لهم نفس الثابت J

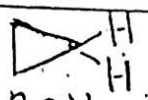
ومجموعة A تزدوج مع مجموعة C لهم $J = 7Hz$

قيم ال الثابت J لبعض المركبات

المركب	الثابت J
	6 to 8
	11 to 18
	6 to 15
	0 to 5
	4 to 10
$H-C\equiv C-CH$	0 to 3
	ortho 6 to 10
	meta 1 to 4

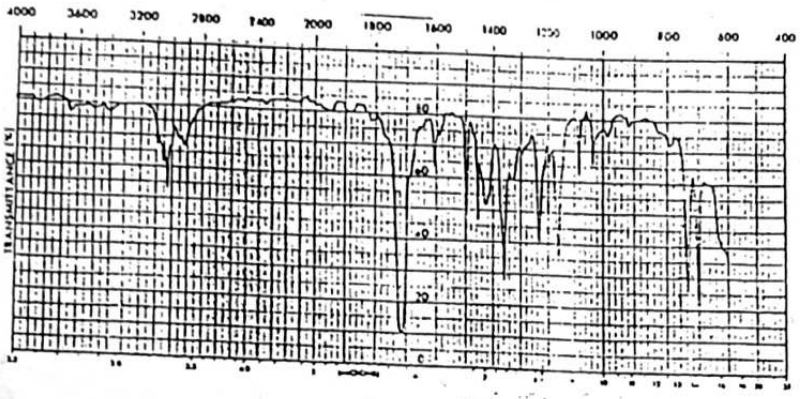
المركب	الثابت J
	para 0 to 2
	8 to 11
	a,a 8 to 14 a,e 0 to 7 e,e 0 to 5
	cis 6 to 12 trans 4 to 8
	cis 2 to 5 trans 1 to 3
	5 to 7

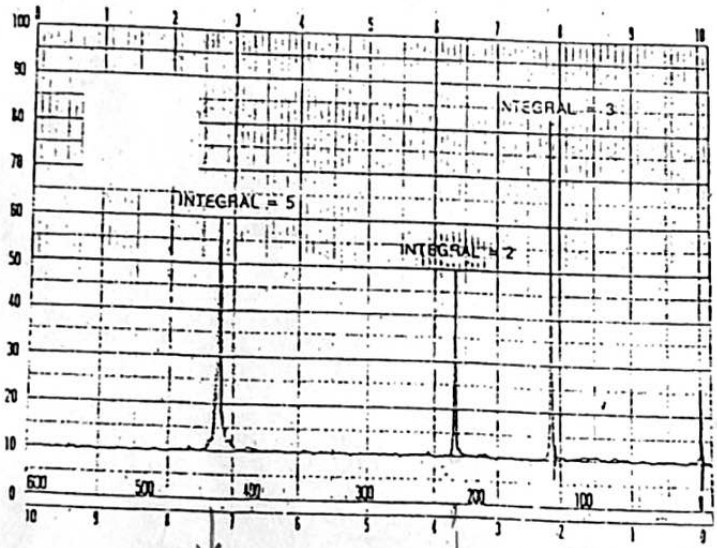
جدول يوضح الازاحات الكيميائية للبروتون حسب نوع المجموعة

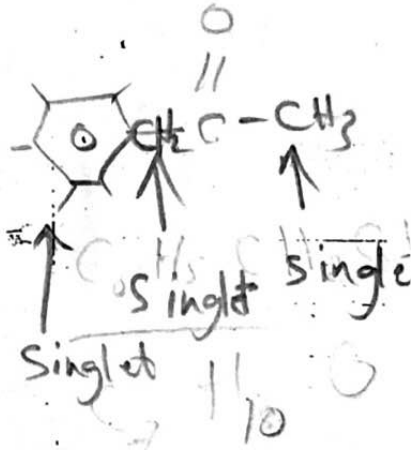
Type of proton		Chemical shift, ppm
Cyclopropane		0.2
Primary	RCH_3	0.9
Secondary	R_2CH_2	1.3
Tertiary	R_3CH	1.5
Vinylic	C=C-H	4.6-5.9
Acetylenic	C≡C-H	2-3
Aromatic	Ar-H	6-8.5
Benzylic	Ar-C-H	2.2-3
Allylic	C=C-CH_3	1.7
Fluorides	HC-F	4-4.5
chlorides	HC-Cl	3-4
Iodides	HC-I	3.4-4
Bromides	HC-Br	2-4
Alcohols	HC-OH	3.4-4
Ethers	HC-OR	3.4-4
Esters	RCOO-CH	3.7-4.1
Esters	HC-COOR	2-2.2
Acids	HC-COOH	2-2.6
Carbonyl compounds	HC-C=O	2-2.7
Aldehydic	RCHO	9-10
Hydroxylic	ROH	1-5.5
phenolic	ArOH	4-12
Carboxylic	RCOOH	10.5-12
Amino	RNH_2	1-5

deuced ①

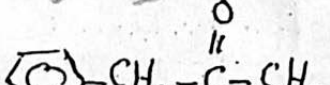
استنتج الصيغة التركيبية للمركب $C_9H_{10}O$ من طيف الاشعة فائقة الحمراء IR وطيف الرنين النووي المغناطيسي H^1NMR المرفق.







تعويض احادي بالبنزين 7.2 — 7.8 مزدوج — 2.1 مزدوج



Phenylacetone

الجواب

380

في الشكل الاول القمة الى يمين $3000cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للآصرة sp^2 C-H 3 الذروماتية. والقمة الى يسار $2900cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للآصرة sp^3 C-H 2 الألفاتية. القمة في $1720cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للآصرة C=O 17 وهذا الموقع هو للكيتون الاعتيادي الذي تكون فيه مجموعة C=O unconjugted غير متصلة مباشرة مع الحلقة. القمم في $1600cm^{-1}$ ، $1460cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للآصرة C=C الذروماتية. القمم في $700cm^{-1}$ ، $740cm^{-1}$ تعود

الى الاهتزاز الانحناء خارج المستوى (oop) لأصرة C-H
الاروماتية وهذا الموقع يخص الحلقة الاروماتية احادية التعويض.
في الشكل الثاني طيف H'NMR نلاحظ قمم مفردة Singlets وهذه المواقع
CH_2 ، CH_3 على التوالي 3.68ppm ، 2.1 ppm وهما تعودان الى المجاميع
نلاحظ كانت هذه المجاميع مجاورة لما حصلنا على قمم مفردة. اذن
تكون مجموعة $=C=O$ بين الاثنين اي بهذا الشكل $-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
اي انه اذا كانت $>C=O$ بالشكل التالي $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$ فان عندنا
قمم غير مفردة. والدليل الآخر على ان $>C=O$ غير متصلة
مباشرة مع الحلقة هو ظهور بروتونات الحلقة الاروماتية
بشكل مفرد (singlet) 5H. اذا كانت $>C=O$ متصلة مع
الحلقة مباشرة كما ظهرت بروتونات الحلقة بشكل مفرد
لانه اتصال $>C=O$ بالحلقة مباشرة $\bigcirc-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ تجعل
بروتونات الحلقة تعطي قمم متعددة (multiplet)

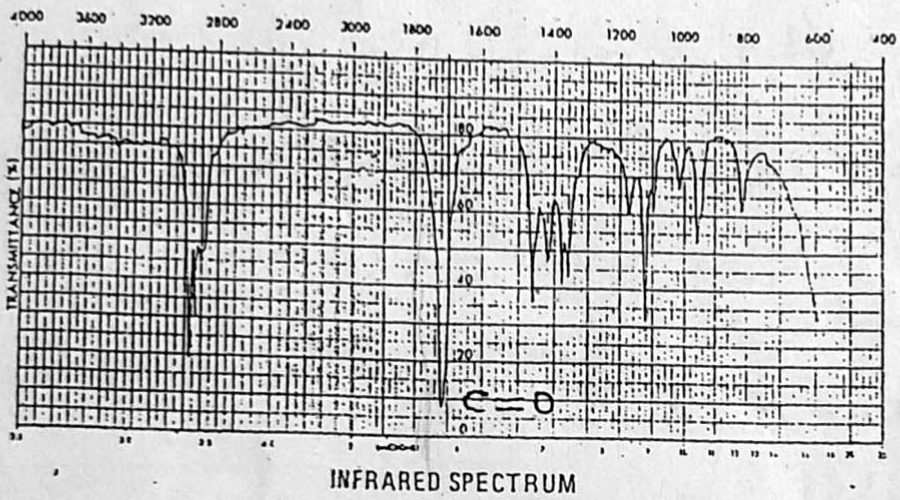
IR الجواب بشكل مختصر

at 3000 cm^{-1} is the aromatic (C-H) absorption (stretch)
2900 cm^{-1} is the (C-H) aliphatic stretch.
1720 cm^{-1} is the $>C=O$ stretch.
1600 cm^{-1} and 1460 cm^{-1} is the C=C Aromatic stretch.
740 cm^{-1}, 700 cm^{-1} is the =C-H Aromatic (oop) bend

H'NMR

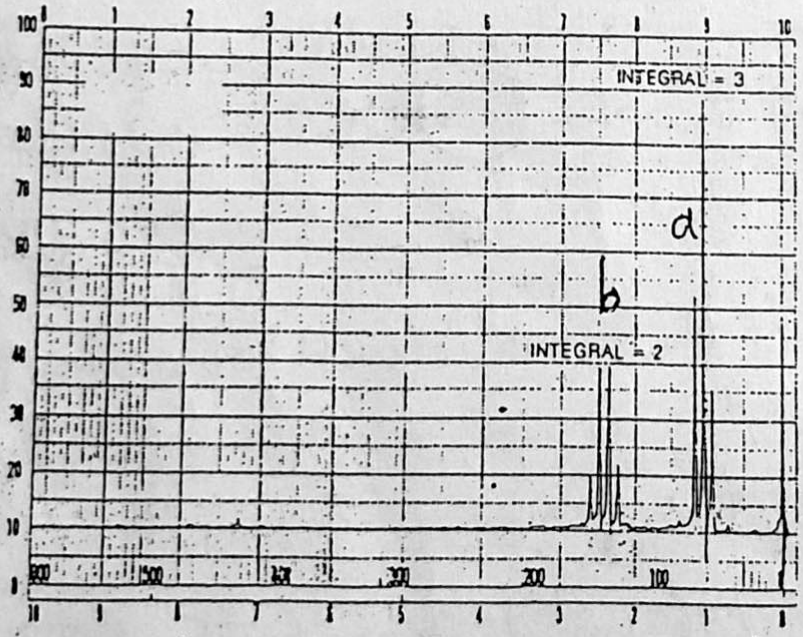
δ 2.1 (singlet) is for 3H of CH_3 group.
δ 3.68 (singlet) is for 2H of CH_2 group
δ 7.2 (singlet) is for 5H of the ring

استنتج الصيغة التركيبية للمركب $C_5H_{10}O$ من طيف IR وطيف H^1NMR في الشكلين المرفقين على التوالي.

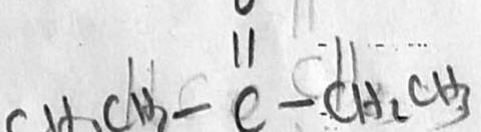


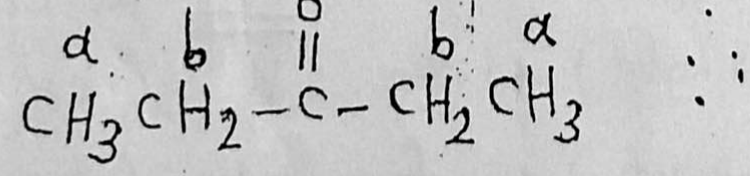
INFRARED SPECTRUM

2900 cm^{-1} C-H
sp3
1740 C=O Ketone



NMR SPECTRUM

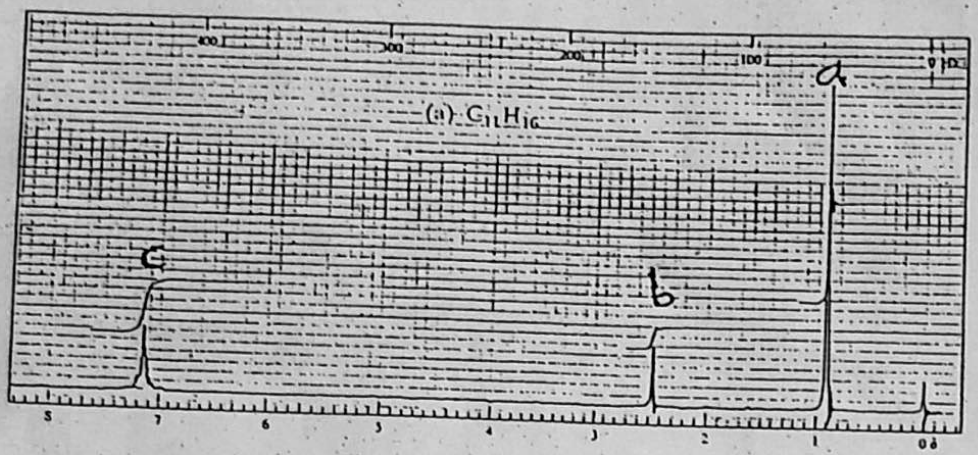




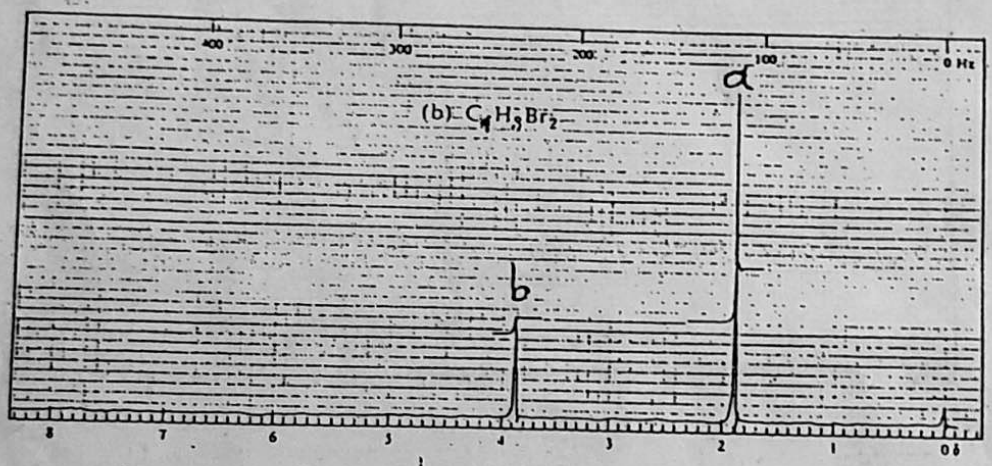
3-pentanone

(٢)- أستنتج الصيغ التركيبية للمركبات a, b, c من أطياف الرنين النووي المغناطيسي (^1HNMR) المرفقة.

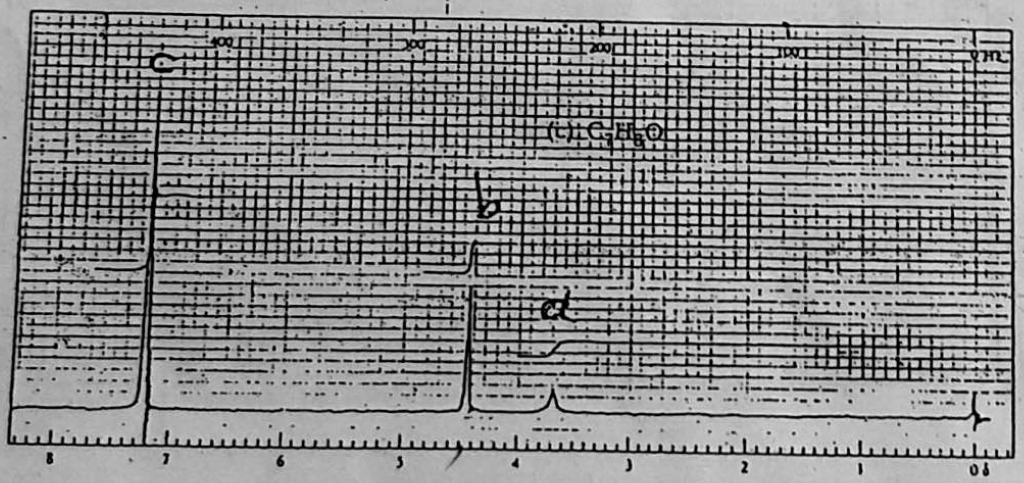
(a)
$C_{11}H_{16}$



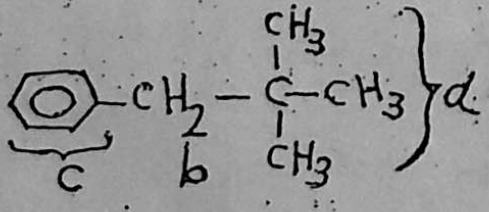
(b)
$C_4H_8Br_2$

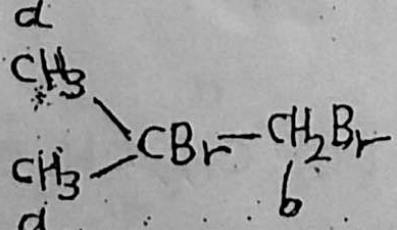


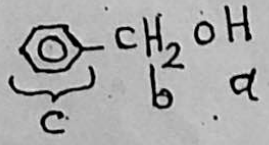
(c)
C_7H_8O



(a) Neopentylbenzene (b) Isobutylenebromide (c) Benzyl alcohol

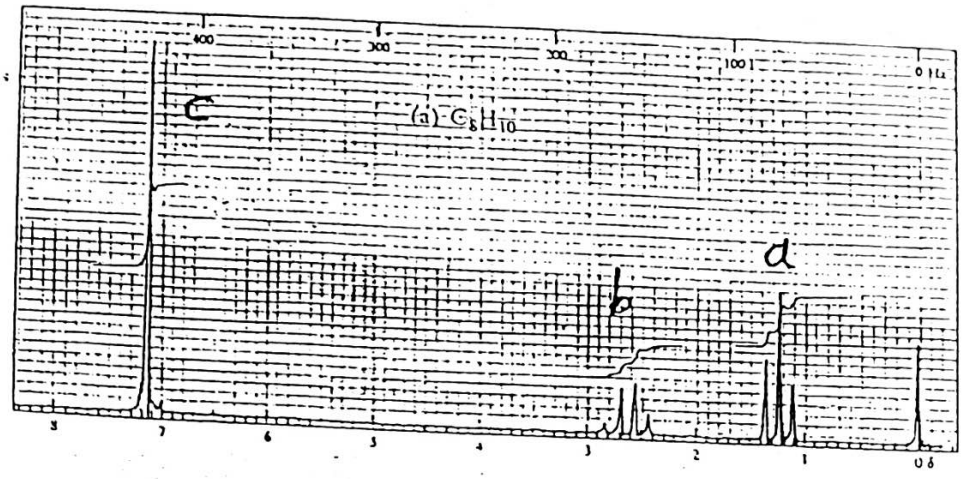




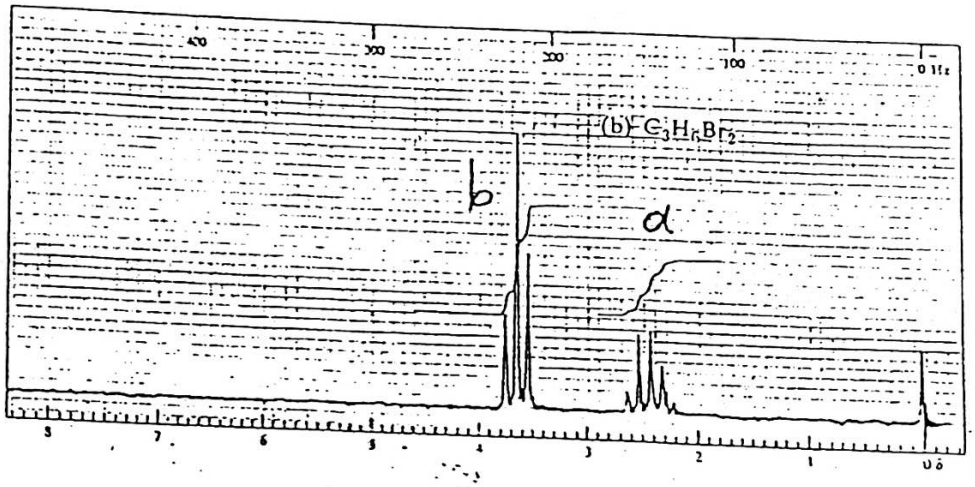


a b c

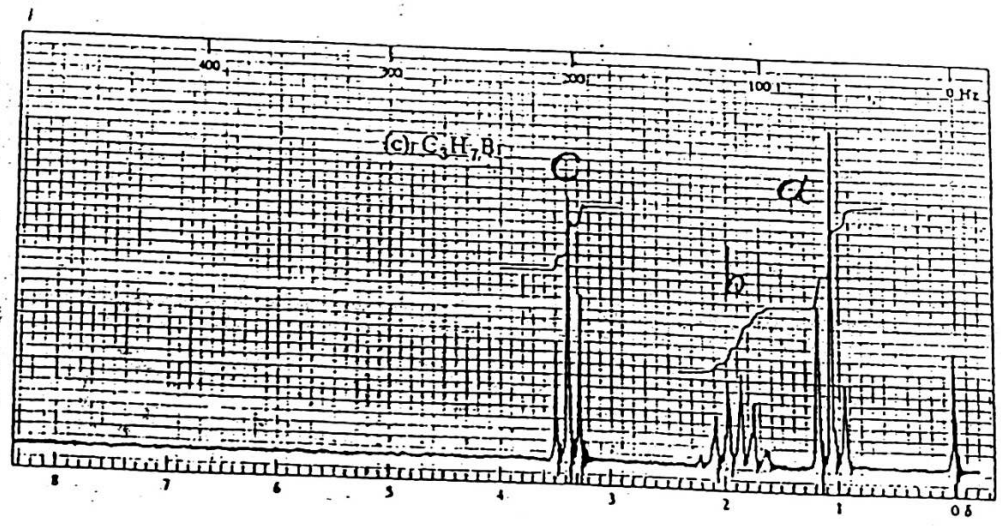
C_8H_{10}
(a)

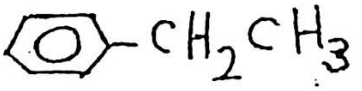


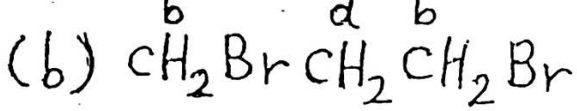
$C_3H_6Br_2$
(b)

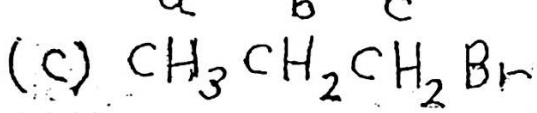


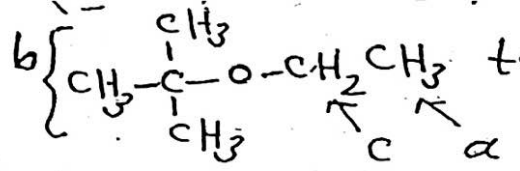
C_3H_7Br
(c)



(a) 

(b) 

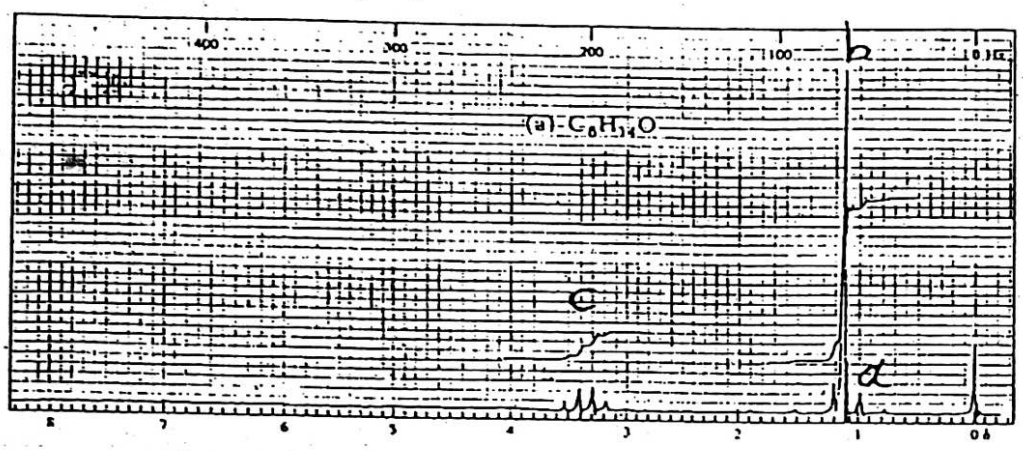
(c) 

(a) 

tert-Butyl ethyl ether

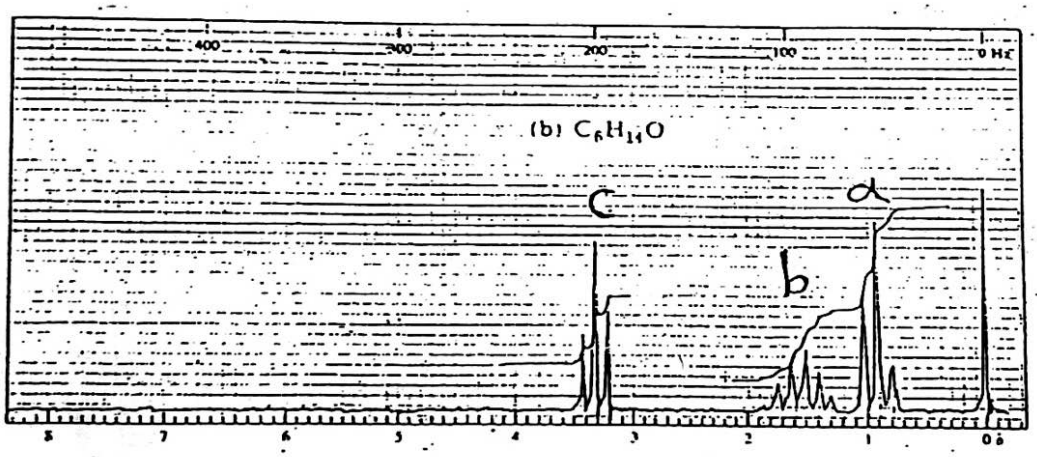
$C_6H_{14}O$

(a)



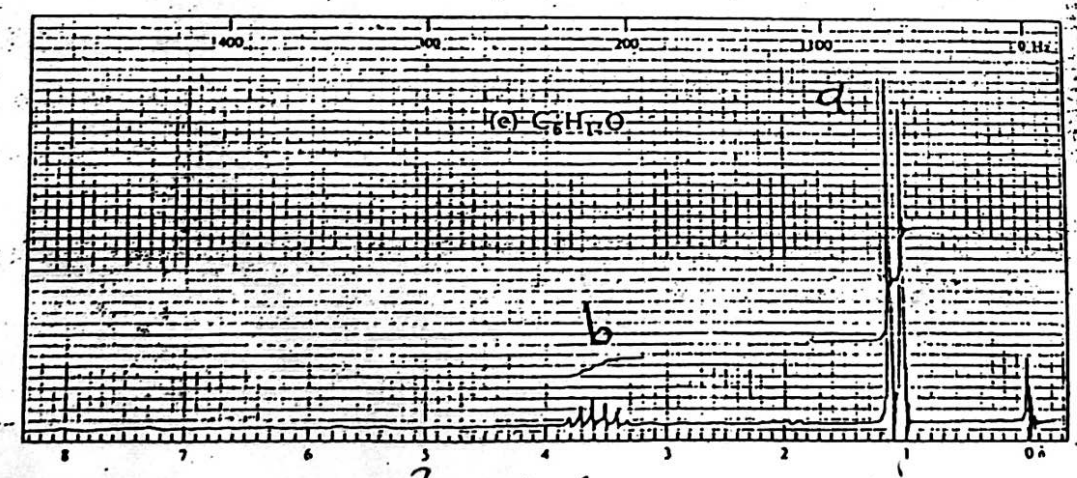
$C_6H_{14}O$

(b)



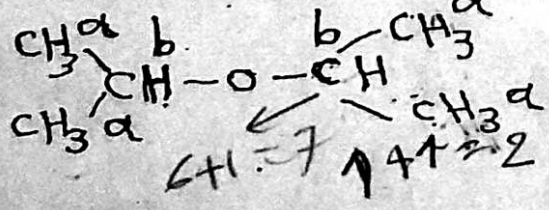
$C_6H_{14}O$

(c)



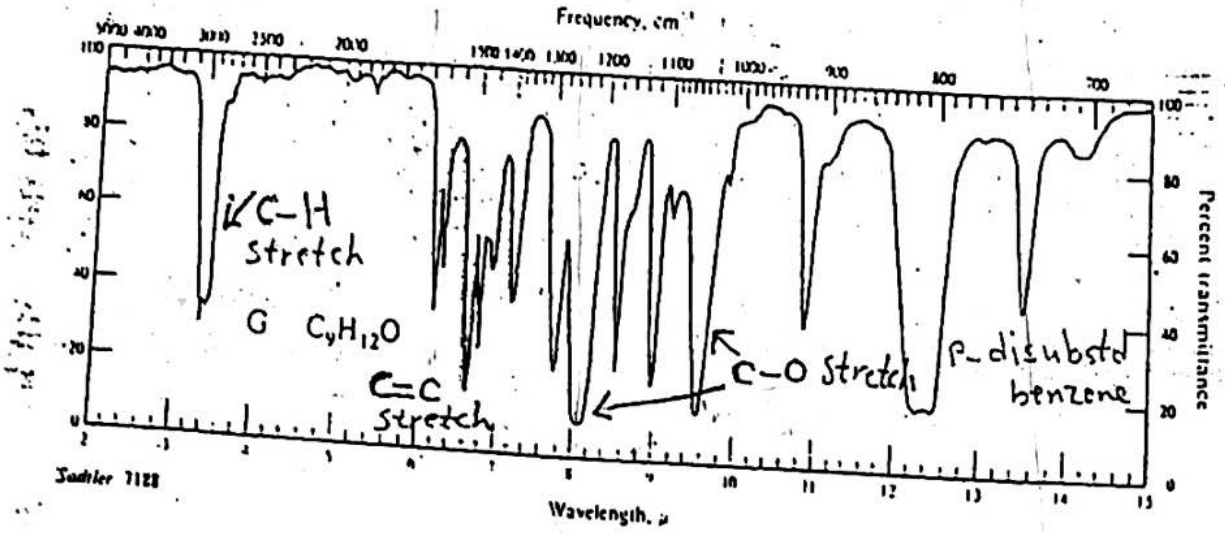
2H=3 3H=6 2H=3

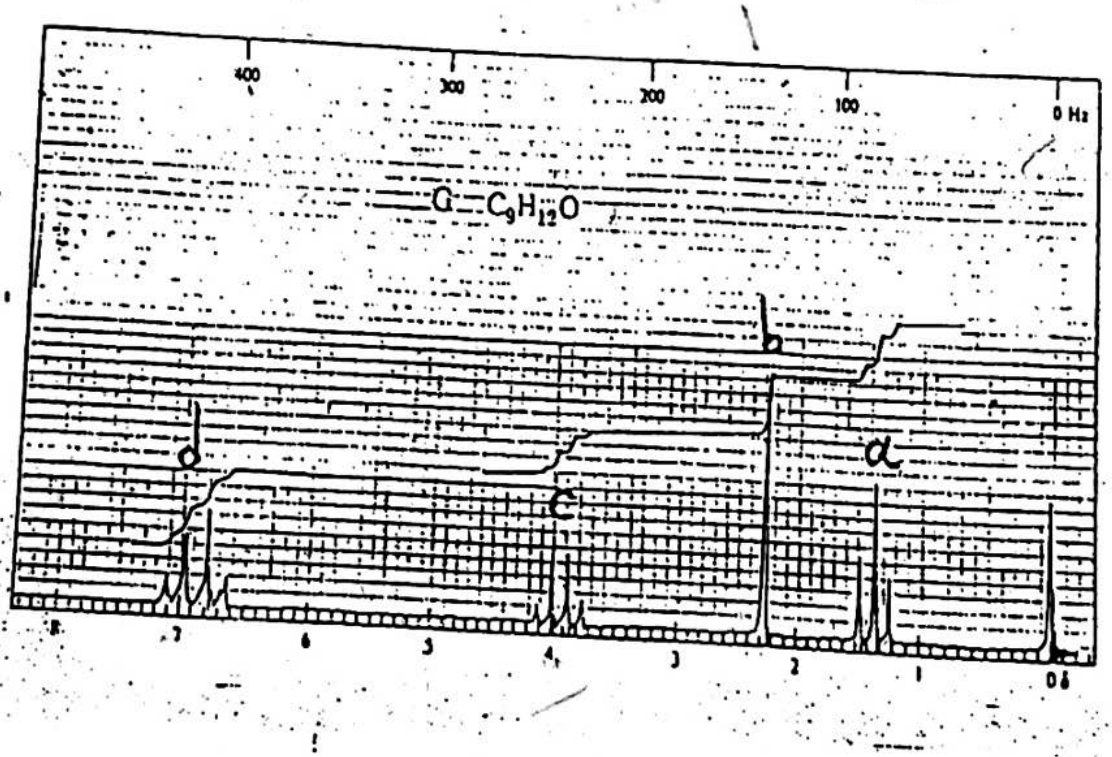
(b) $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}\overset{c}{CH_2}-O-\overset{c}{CH_2}\overset{b}{CH_2}\overset{a}{CH_3}$ n-propyl ether

(c) 

Isopropyl ether

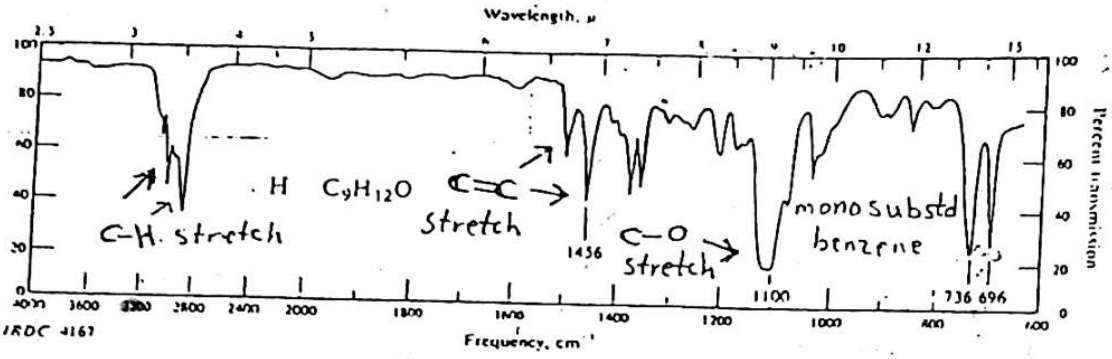
أستنتج الصيغ التركيبية للمركبات G ، H ، I من طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي المرفقة لكل منهم.

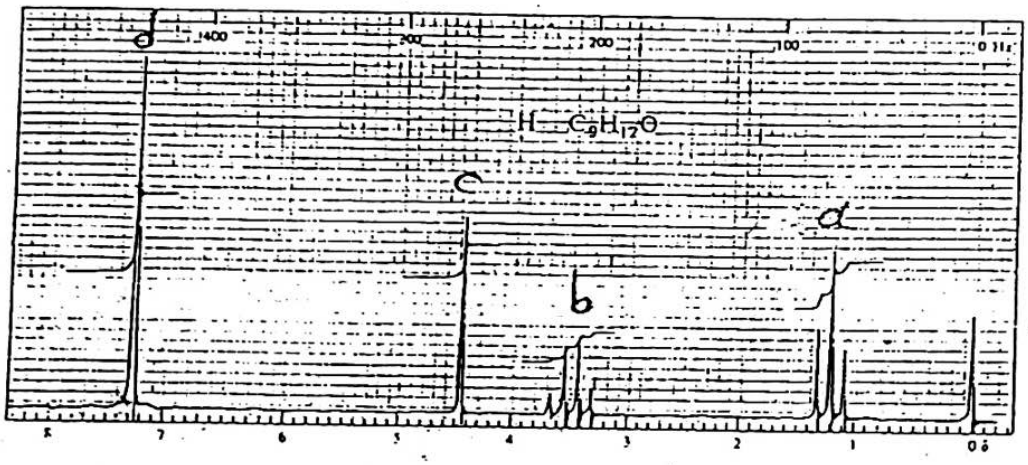




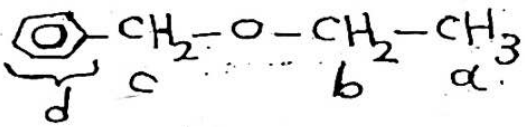
G $CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH_3$

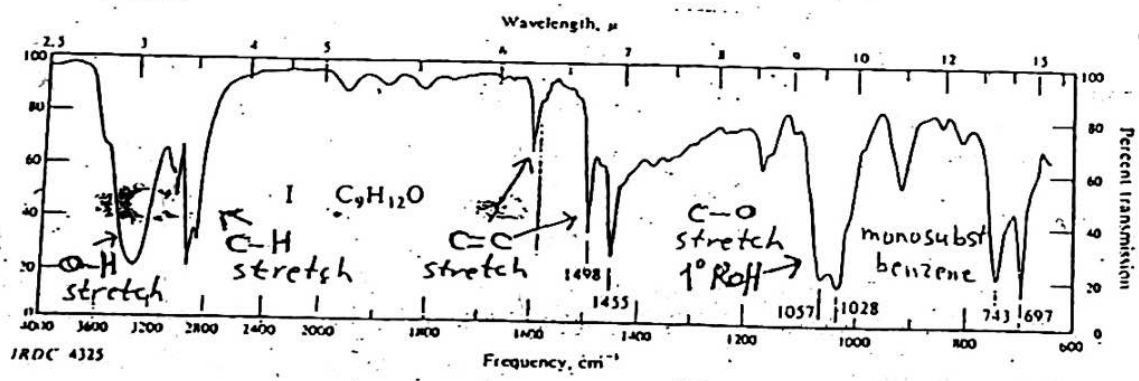
b d c a

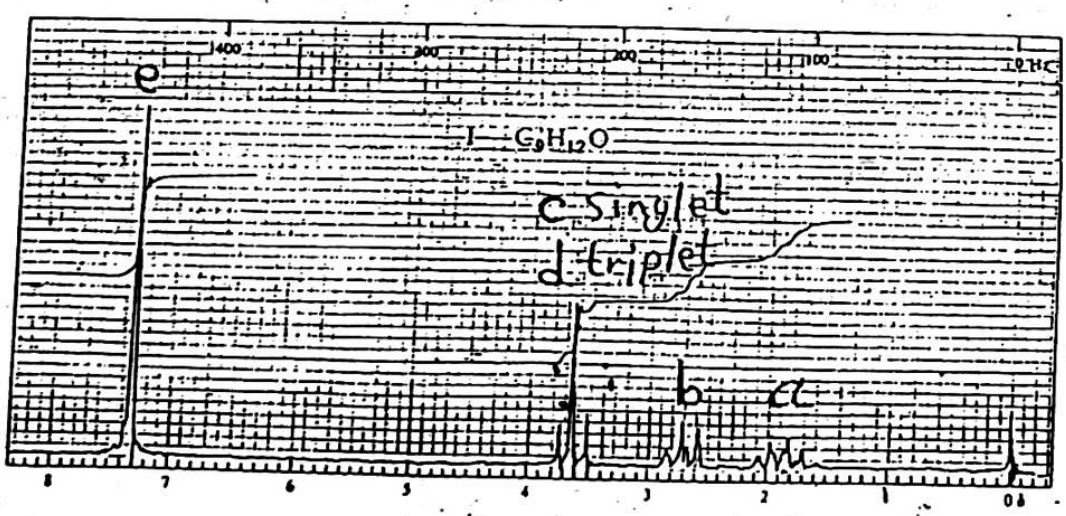




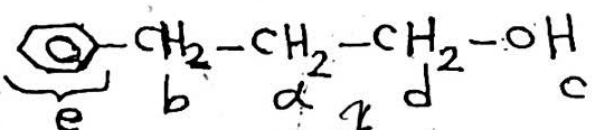
H benzyl ethyl ether



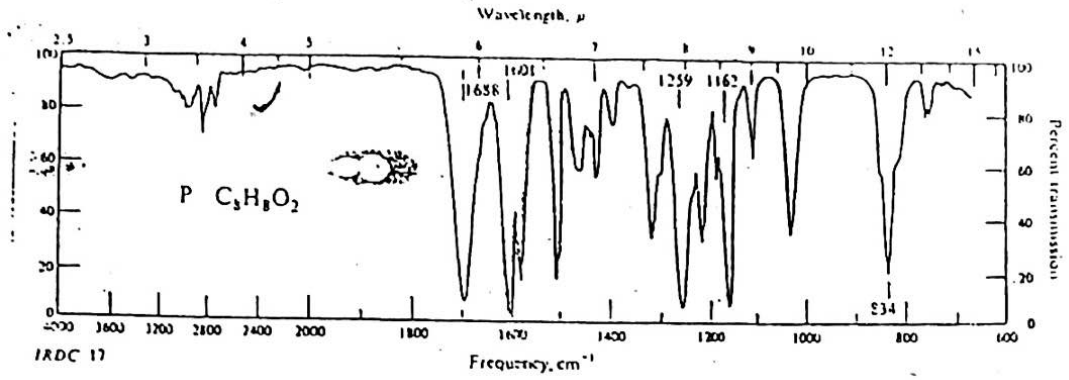


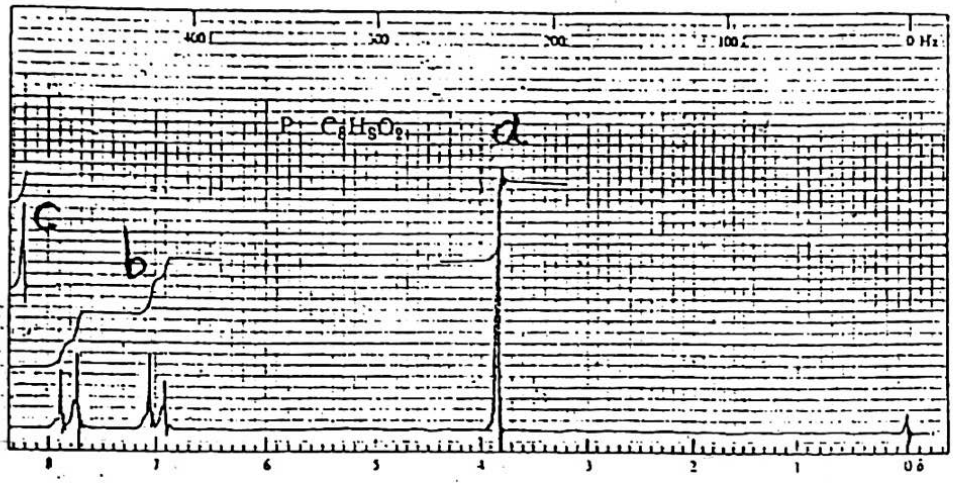


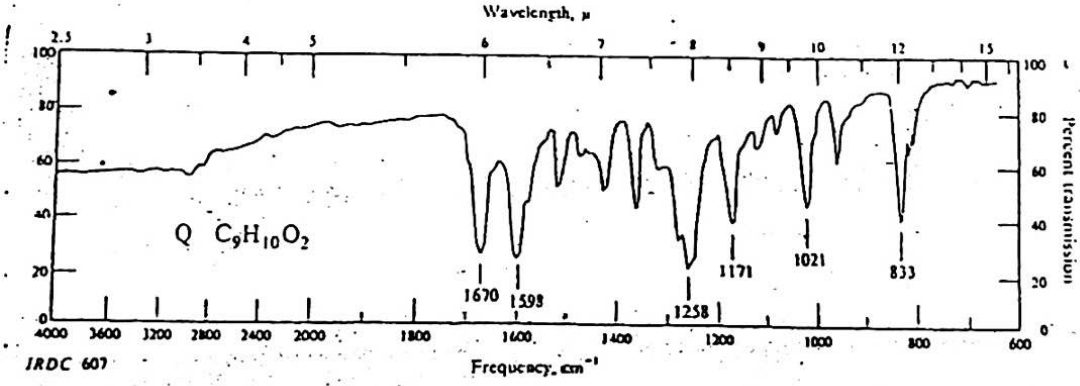
I 3-Phenyl-1-Propanol

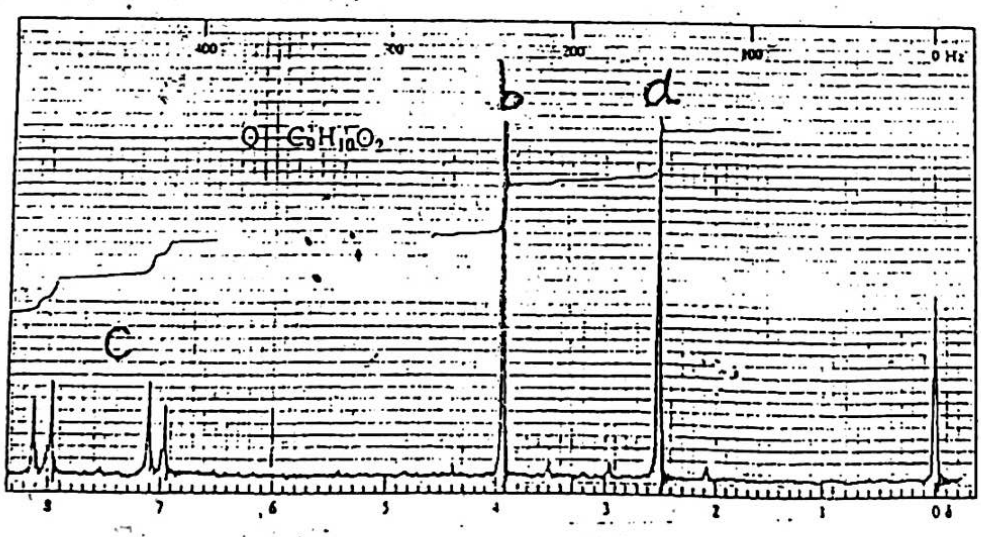


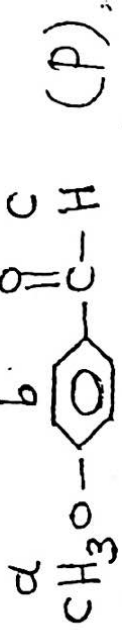
استنتج الصيغ التركيبية للمركبات P ، Q ، R
من طيف IR وطيف ^1HNMR المرفق لكل منهم



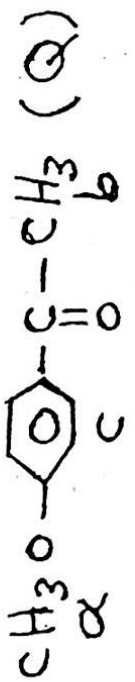




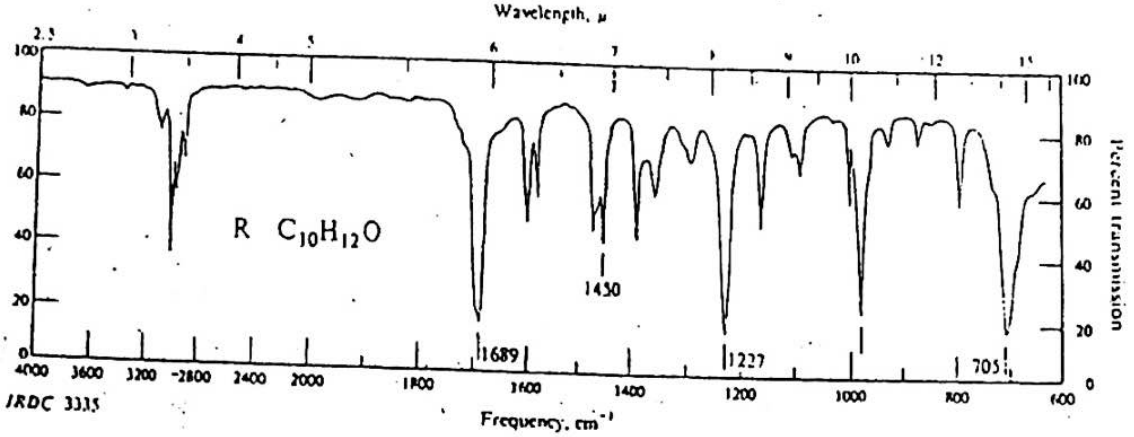


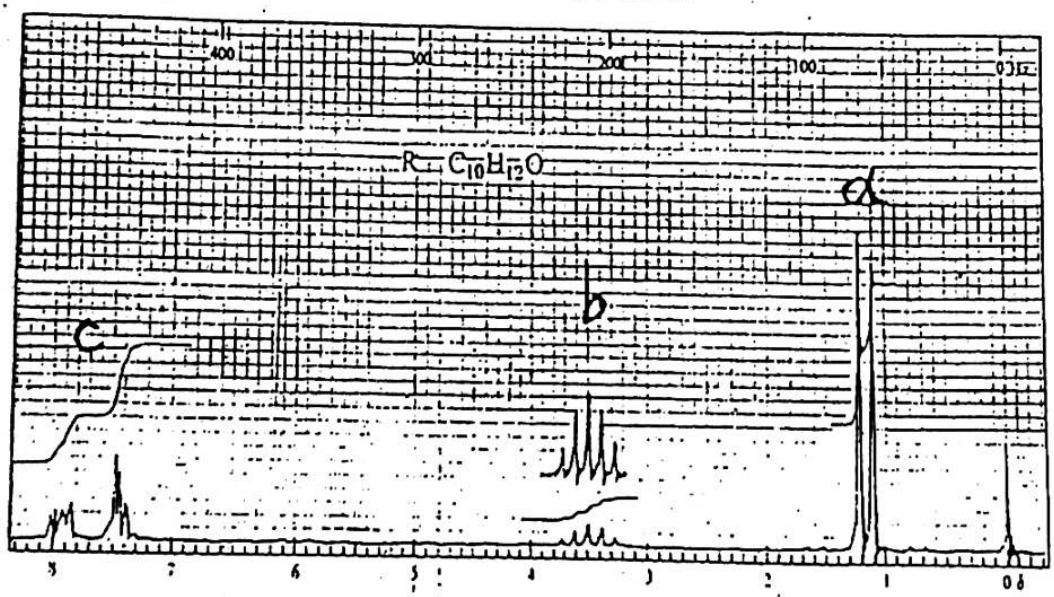


p-Methoxy benzaldehyde

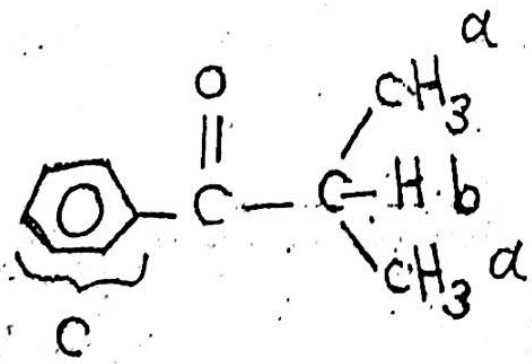


p-Methoxy acetophenone





(R)



Isobutyrophenone

د. صباح الزبيدي / كلية التربية

العينة يستعمل مابين ١ — ٢٠٠ ملغم من المادة بشكل محلول
مخفف في مذيب لا يحتوي على ذرات H ويستبدل
رابع كلوريد الكاربون CCl_4 في الغالب والكلوروفورم الديتيريومي
$CDCl_3$ والبنزين الديتيريومي C_6D_6 في تحضير المحاليل القليلة
القطبية اما اذا كانت المادة تذوب في المذيبات القطبية فقط
فيستعمل عادة اوكسيد الديتيريوم D_2O أو الاسيتون D_6
او ثنائي مثيل سلفوكسيد - D_6 وفي حالة
$(CD_3)_2C=S$
استعمال D_2O لا يستعمل TMS لان الهيدروجين
له . ان الكمية التي توضع في الانبوبة قليلة جداً $\frac{1}{2}$ الى اقل
وقطر الانبوبة يكون $\frac{1}{2}$ سم ثم يمزج بضع قطرات من المادة
المستحلة مرجعة وآخليا ثم توضع الانبوبة في الفراغ الضيق
الموجود بين اقطاب المغناطيس حيث تدور الانبوبة بواسطة
توربين الهوائي

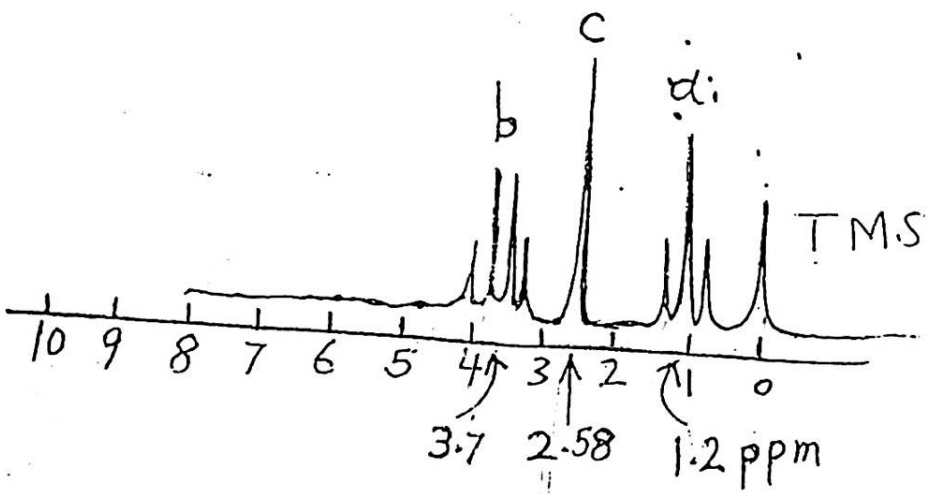
أمثلة من طيف الرنين النووي المغناطيسي الذي يظهر
الازاحات الكيميائية وشكل القمم وعدد ذرات الهيدروجين
نستطيع ان نستنتج الصيغة التركيبية للمركبات

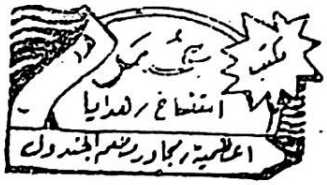
الايثانول مثال-1- C_2H_6O

δ 1.2 (Triplet, 3H, CH_3), 2.58 (singlet, 1H, OH) 3.7 (quartet, 2H, CH_2)

من هذه المعلومات يمكن رسم الطيف

a b c
CH_3CH_2OH





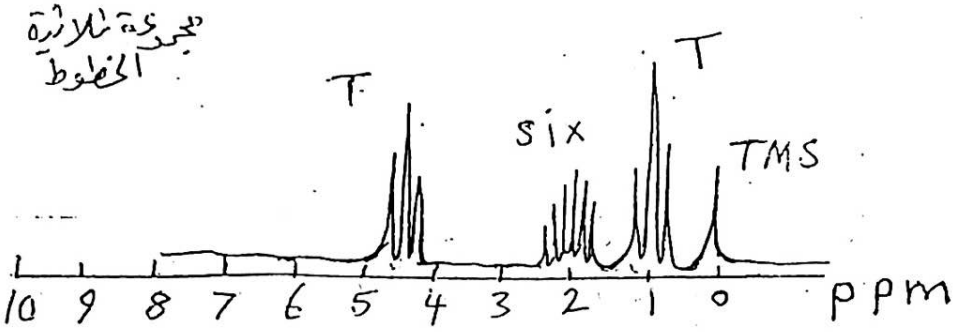
(59) 1-Nitropropane $CH_3CH_2CH_2NO_2$ $C_3H_7NO_2$ مثال ٦

من معلومات الطيف يستنتج بان الصيغة $C_3H_7NO_2$ تعود الى ١- نترو بروبان وليس الى ٢- نترو بروبان $CH_3\underset{NO_2}{CH}CH_3$

المعلومات

δ 1.03 (T, 3H, CH_3), 2.07 (six, 2H, CH_2), 4.38 (T, 2H, CH_2NO_2).

T = Triplet مجموعة ثلاثية الخطوط

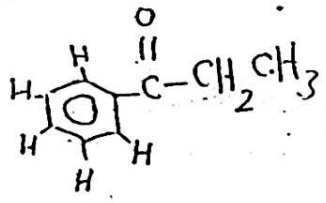


2-Nitropropane ملاحظة أرسم طيف

مثال ٧ methylpropanoate $C_4H_8O_2$ $CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ (استر)

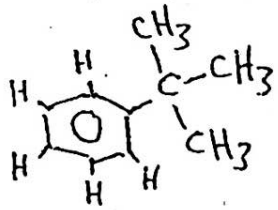
δ 1.2 (T, 3H, CH_3), 2.3 (q, 2H, CH_2), and 3.68 (S, 3H, OCH_3).

S = singlet قمة مفردة ملاحظة أرسم الطيف

مثال ٨ 1-phenyl-1-propanone  $C_9H_{10}O$

δ 1.2 (T, 3H, CH_3), 3.0 (q, 2H, CH_2), and 7.4 to 8.0 (multiplet, 5H)

متعدد

مثال ٩ tert-Butylbenzene  $C_{10}H_{14}$

ملحقة البنزين

$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ تعود

δ 1.3 (S, 9H, $3CH_3$), and 7.2 (m, 5H, Ph).

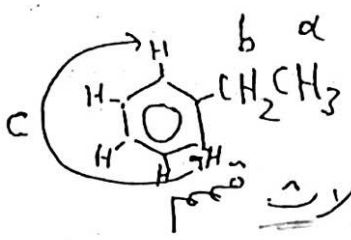
تعود متعدد

ملاحظة عدم وجود $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ مثل بالكتة تمثل مزدوج

مثال ٦ اكتب الصيغة التركيبية للمركبات التالية ثم بين عدد قمم NMR المتوقعة وشكلها

1-) ethylbenzene

الحل

الصيغة التركيبية 

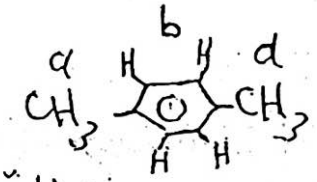
عدد القمم المتوقعة ثلاث قمم

وهي a تعطي Triplet ثلاثية

b تعطي quartet رباعية

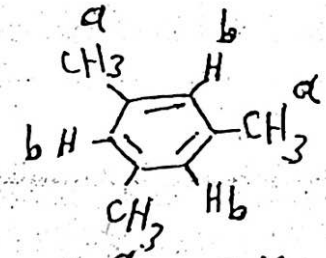
c تعطي singlet مفردة

2-) P- Xylene

الصيغة التركيبية 

عدد القمم المتوقعة زوج من القمم المفردة واحدة تعود الى مجموعتين CH_3 لانهما متماثلتان والاخرى تعود الى بروتونات الحلقة اي تعطي (Singlet, Singlet) 2 signals قمتان فقط

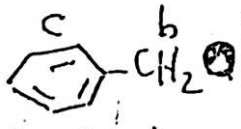
3-) Mesitylene

الصيغة التركيبية 

مجاميع CH_3 كلها متماثلة (a)

المركب يعطي 2 signals اي قمتان واحدة مفردة تعود الى مجاميع CH_3 (a) والقمة الثانية كذلك مفردة وتعود الى بروتونات الحلقة (b) لانها كذلك متماثلة.

4-) Benzylalcohol

الصيغة 

عدد القمم ٤ كلها مفردة وهي a، b، c، (لماذا؟)

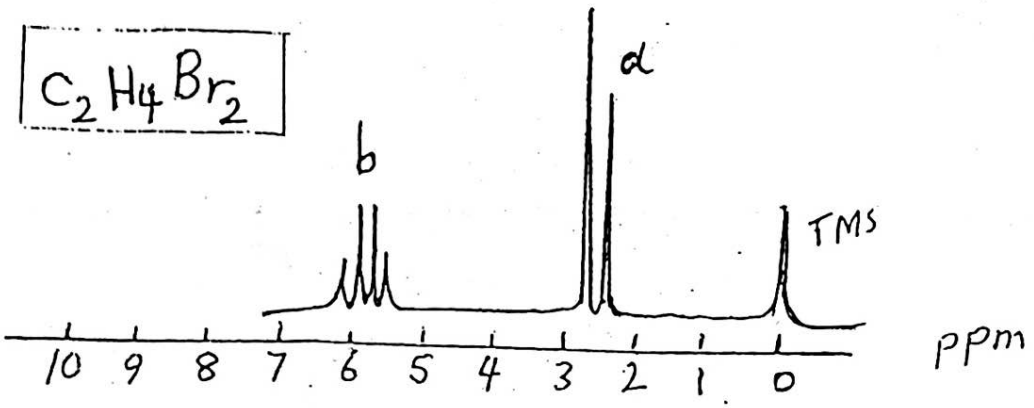
مثال -٧-

أستنتج من الصيغة الجزيئية للمركبات الآتية (٥٤)

وحلل أطيافها الصيغة التركيبية لكل مركب من المركبات الآتية:

-أ-

$C_2H_4Br_2$



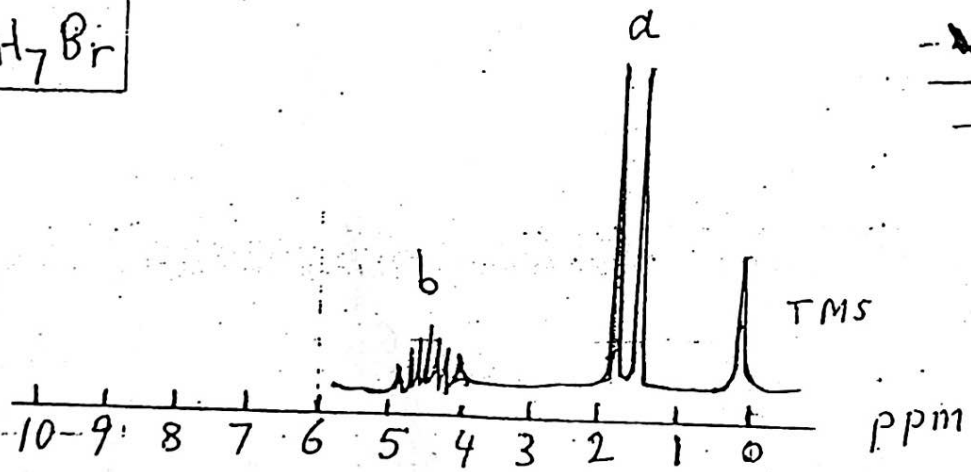
الحل الصيغة التركيبية

$CH_3\overset{b}{C}H\overset{a}{B}r_2$

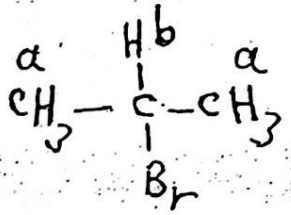
مثال -٧-

-ب-

C_3H_7Br



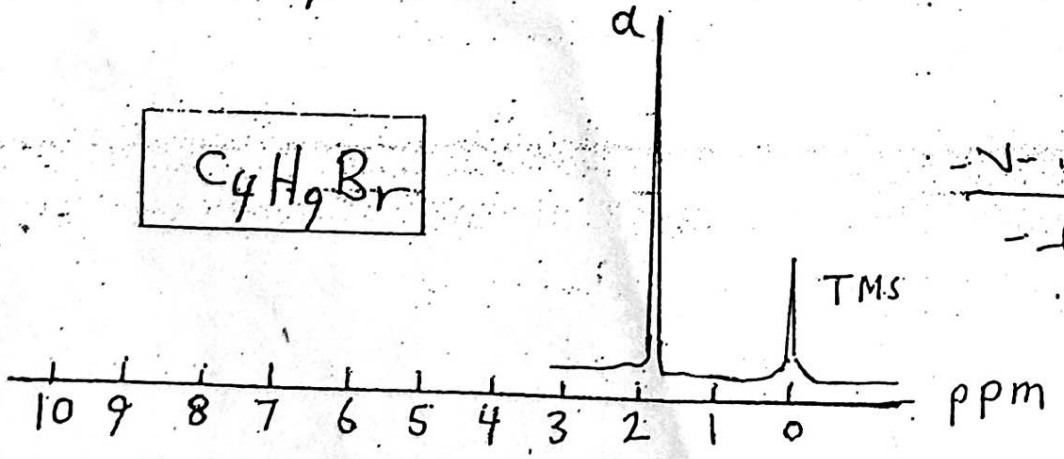
الحل الصيغة التركيبية



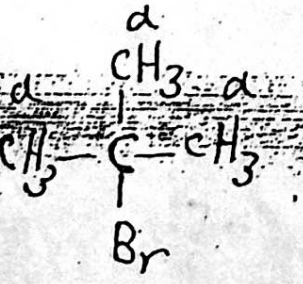
مثال -٧-

-ج-

C_4H_9Br



الحل الصيغة التركيبية



د. صباح الزبيدي / كلية التربية

مثال-٨- بين عدد حالات الدوران لكل من الذرات التالية

^{19}F ، ^{17}O ، ^{13}C ، $^{14}_{7}N$

$^{14}_{7}N$ $-1, 0, +1$ ^{13}C $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ ، ^{19}F $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

^{17}O $-5/2, -3/2, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +3/2, +5/2$

مثال-٩- احسب الازاحة الكيميائية (δ) بـ ppm لبروتون تردده 128Hz باتجاه المجال المغناطيسي الواطئ في جهاز سبكترومتر ذات تردد 60MHz

$$\delta = \frac{128\,Hz}{60\,MHz} = 2.13\,\delta$$

مثال-١٠- بروتون يعطي رنين 90Hz اسفل المجال بعيداً عن TMS عندما تكون المجال ذات شدة 14.10 Gauss وتردد الجهاز 60MHz

أ- ما هي الازاحة بـ Hz واذا زاد المجال من 14.10G الى 28.20 وتردد الجهاز الى 120MHz

ب- ما هي الازاحة (δ) بـ ppm ؟

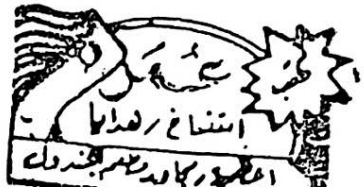
في السؤال قد تضاعف كل من شدة المجال وتردد الجهاز اذن الازاحة الكيميائية تبقى بدون تغير

ب- $\delta = \frac{90\,Hz}{60\,MHz} = 1.5\,\delta$

$\therefore \delta = \frac{\text{الازاحة (Hz)}}{120\,MHz}$

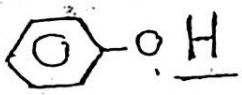
$1.5 = \frac{\text{الازاحة (Hz)}}{120\,MHz}$

أ- $\text{الازاحة Hz} = 1.5 \times 120 = 180\,Hz$



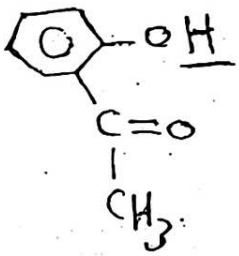
مثال -١١- يعطي الاسيتونايترل CH_3CN رنين في 1.97δ بينما يعطي CH_3Cl رنين في 3.05δ والمركب الاول له عزم ثنائي القطب 3.92D والثاني 1.85D وهذا يعني ان السالبية لمجموعة CN اكبر من سالبية الكلور، بين لماذا تكون ذرة H في CH_3CN اكثر حجباً من ذرة الهيدروجين في CH_3Cl وعلى عكس ماتتوقع الجواب. بما ان مجموعة CN مجموعة سالبة اقوى من Cl فنحن نتوقع ان يكون الرنين لبروتون CH_3CN في المجال الواطئ ولكن ظهر العكس والسبب هو عدم التجاذب المغناطيسي لمجموعة $-C\equiv N$ وان ذرة H تكون محجوبة بالغيمة الالكترونية للآصرة الثلاثية كما في حزيئة الاستلين.

مثال -١٢- لتغير موقع رنين OH في الفينول مع تغير تركيز المحلول كما في الجدول المبين ولكن بروتون مجموعة OH في اورثو-هايدروكسي اسيتوفينون يظهر في 12.05δ ولا يتغير بتخفيف المحلول



phenol

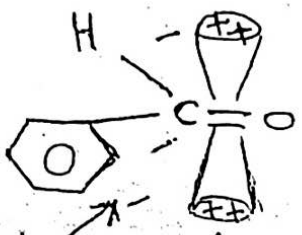
Conc. W/V in CCl_4	δ (ppm)
100%	7.45
20%	6.75
10%	6.45
5%	5.95
2%	4.88
1%	4.37



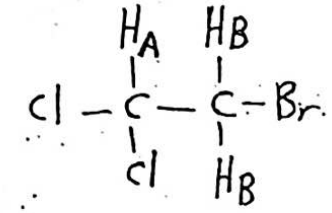
في مركب اورثو-هايدروكسي اسيتوفينون توجد رابطة هيدروجينية ضمنية بين ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة الهيدروجين في مجموعة OH والبروتون يكون معرى او غير محجوب the proton is deshielded فتغير التركيز لا يؤثر على الرابطة الهيدروجينية الضمنية في حين في الفينول توجد رابطة هيدروجينية بين جزيئية intermolecular hydrogen bonded وبزيادة التركيز تزداد الرابطة الهيدروجينية ويزداد التعري أو يقل الحجب وعندها تزداد قيمة (δ)

مثال -١٢- واسس اختلاف موقع رنين بروتونات البنزالديهايد حيث بروتونين لهم رنين في 7.72 δ والبقية او الثلاثة الباقية لهم رنين في 7.40 δ.

لذا مجموعة الكاربونيل C=O تعزي البروتونات في موقع اورثو بفعل بدم التجاذب المغناطيسي anisotropy او بمعنى آخر بروتونات اورثو تكون غير محجوبة بفعل المجال المسلط من قبل C=O



مثال -١٤- وضح عدد الاشارات في قمم NMR للمركب التالي ثم بين السبب

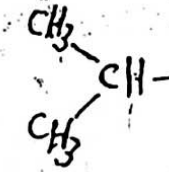


$+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ ⇑ ⇓ ⇑ ⇓

حالات الدوران ← تؤدي الى شطر H_B الى شطرين

+1 , 0 , -1

حالات الدوران ← تؤدي الى شطر بروتونات H_A الى ثلاث اشطارات

مثال -١٥- ارسم طيف NMR للمركب  ثم بين شدة القمم النسبية