المحاضرة الحادية عشر

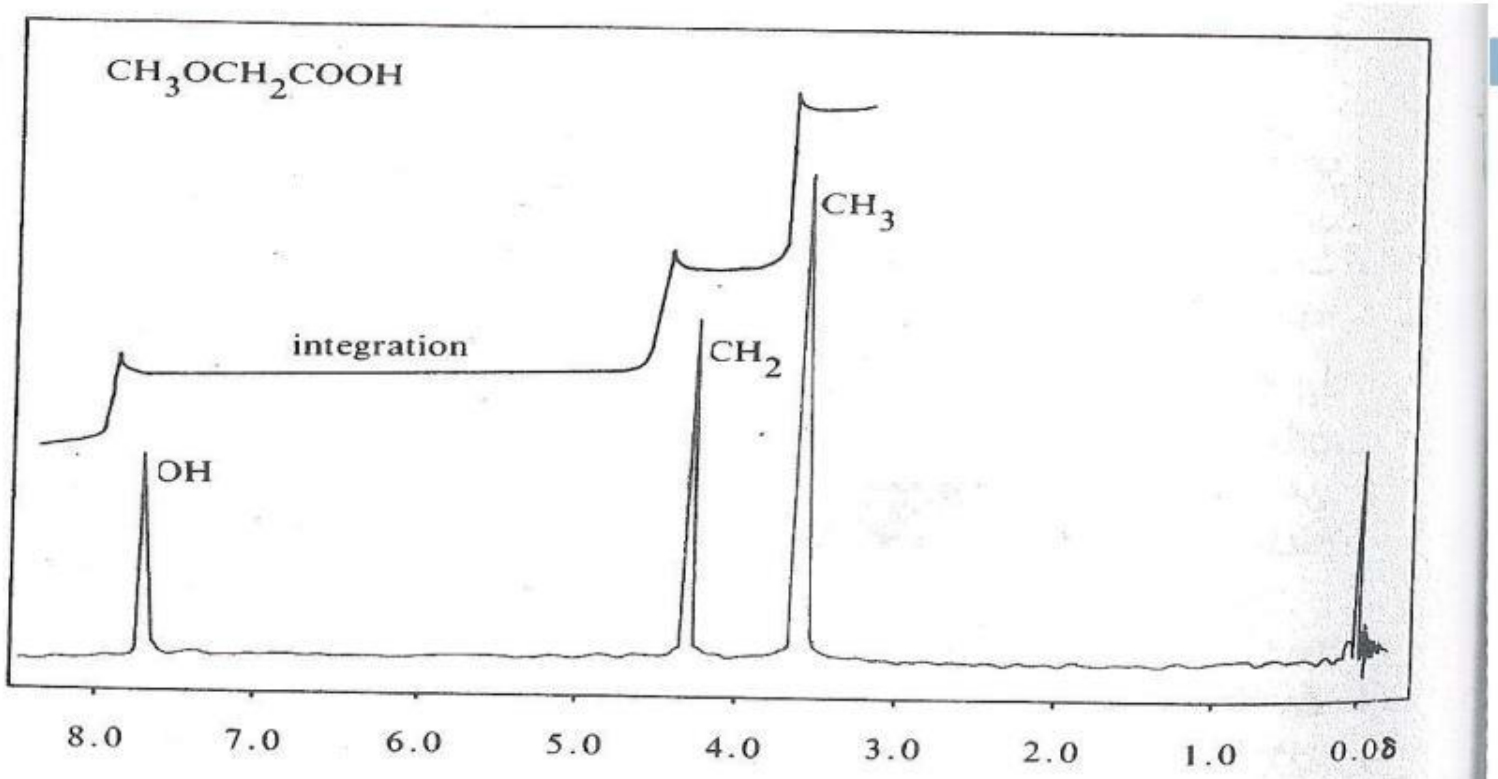
صفات المميزة لطيف NMR

الصفات المميزة لطيف الطنين النووي المغناطيسي

- 1/ الانزياح الكيميائي (مواقع خطوط الطيف)
- 2/تكامل خطوط الطيف
- 3/ثوابت الازدواج

مواقع خطوط الطيف

- يمتاز طيف المركب $CH_3OCH_2\text{-}COOH$ بثلاثة أنواع من البروتونات , بروتونات المجموعة الميثيلية CH_3, بروتونات المجموعة الميثيلينية CH_2 , وبروتونات مجموعة الهيدروكسيل ولاختلاف البيئة الالكترونية لها لذلك نلاحظ ثلاثة خطوط طيفية لهذا الحمض0
- الانزياح الكيميائي : هو عبارة عن الأبعاد الكائنة بين أماكن طنين النوى الموجودة في بيئة الكترونية مختلفة0
- المرجع المستخدم لمعرفة الانزياح الكيميائي هو : رابع ميثيل السيلان **tetramethylsilane (TMS)** , الذي يستخدم كدليل داخلي بإضافة كمية بسيطة منه إلى العينة ,كما يستخدم كدليل خارجي عند استخدام الماء الثقيل كمذيب نظرا لعدم ذوبانه في الماء الثقيل 0



شكل ٣ ــ ٤ : طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتونات مركب CH_3OCH_2COOH

مميزات دليل TMS

- 1/ مركب خامل كيميائيا لا يتفاعل ولا يكون روابط هيدروجينية جسرية 0
- 2/سائل متطاير يغلي عند 26,5 درجة مئوية , لذا يسهل طرده من العينة إذا لزم الأمر 0
- 3/تمتص بروتناته عند قوة مجال مغناطيسي واحدة كخط طيفي واحد حاد , وعند مجال مغناطيسي أعلى من مجال الخطوط الطيفية لمعظم المركبات العضوية 0 ويعطى طيفه القيمة صفر على مقياس دلتا 0

- يعبر عن مواقع خطوط الطيف بأجزاء المليون (ppm) وهي تقابل وحدة التدرج الشائع دلتا (δ) وقد يعبر عنه كذلك بالهرتز 0وتعرف دلتا بالعلاقة الآتية :
- موقع خط الطيف (Hz)
- δ = ———— أجزاء من المليون
- تردد المطياف المستخدم بالمقاهرتز

- هنالك مقياس آخر لقوة المجال المغنطيسي (تو)
- تو =10- دلتا

تكامل خطوط الطيف

- عبارة عن المساحة التي يحصرها كل حط طيفي خاص ببرتون او مجموعة بروتونات عند دراسة طيف الطنين النووي المغناطيسي 0 فمن معرفة تكامل خط طيفي معين ونسبته إلى تكامل بقية خطوط الطيف يمكن الاستدلال على عدد البروتونات :
- فمثلا كان نتيجة التكامل بنسبة:
- 1.05 و 2,95 فيكون بالتقريب الحط الأول يمثل بروتونا واحدا والثاني يمثل 3 بروتونات 0

العوامل المؤثرة على مواقع حزم الامتصاص

- 1/ عوامل داخلية وهي تتعلق ببيئة و تركيب جزيئات مادة عضوية معينة
- 2/عوامل خارجية مثل المذيب ,درجة الحرارة 0

1/ عوامل داخلية

- عند وضع ذرة مغناطيسية في مجال مغناطيسي متجانس , فانه يحدث للالكترونات المحيطة بالنواة دوران ينتج عنه مجال مغناطيسي ثانوي في منطقة النواة , يعاكس المجال المغناطيسي الخارجي في الاتجاه وعليه فان المسار الدائري للالكترونات يسبب حجب النواة من تأثير المجال المغناطيسي الخارجي , مما يجعل ظهور طيف هذه النواة عند مجال مغناطيسي عال , وعليه وجود ذرة عالية السالبية الكهربية يؤدي إلى قلة كثافة الالكترونات التي تحجب النواة , مما يؤدي إلى ظهور الطيف في مجال مغناطيسي منخفض 0

العلاقة بين الكهروسالبية و ومواقع خطوط الطيف للبروتونات

المجموعة	الكهروسالبية	موقع حزم الطيف (دلتا)
CH_3-C-	الكربون =2,5	0,8
CH_3-N-	النتروجين=3,0	3,2
CH_3-O-	الأوكسجين =3,5	3,3

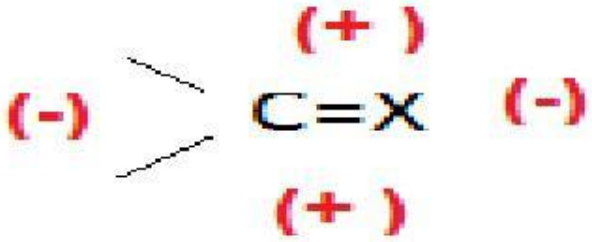
مواقع خطوط طيف الايثلين و الاستلين

المركب	الامتصاص
الاستلين	2,88
الايثلين	5,84

يرجع السبب في ذلك إلى كون جزئ الاستلين جزئ خطي مستقيم والرابطة فيه متناظرة حول المحور , فإذا كان هذا المحور في نفس اتجاه المجال الخارجي فان , فان الكترونات باي يكون لها القدرة على الدوران بزوايا يمينية بالنسبة لهذا المجال مما يؤدي الى تكوين مجال مغناطيسي ثانوي معاكس للمجال المغناطيسي المستخدم وحيث أن البروتونات تقع على المحور المغناطيسي فان دوران الالكترونات سيعمل على حجب البروتونات مما يجعل الخط الطيفي يظهر عند مجال أعلى مما هو متوقع 0

المركبات الحاوية على مجموعة كربونيل او مجموعة C=N-

نجد أن البروتونات الواقعة في المنطقة (+) في مجموعة الكربونيل تمتص نحو اليمين , بينما تلك الواقعة في المنطقة (-) تمتص نحو اليسار 0 ويسمي هذا التأثير بظاهرة التباين (انزوتروبي) وهو عبارة عن تأثير مجال مغناطيسي يحدث في الفراغ وليس عبر الروابط الكيميائية , كما يحدث نتيجة للفعل التحريضي 0

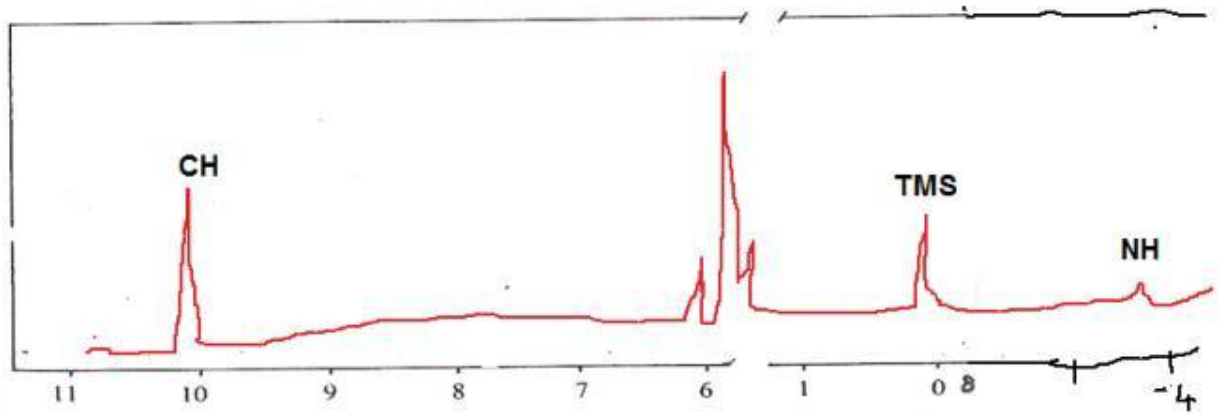


مثال (1)على ظاهرة التباين

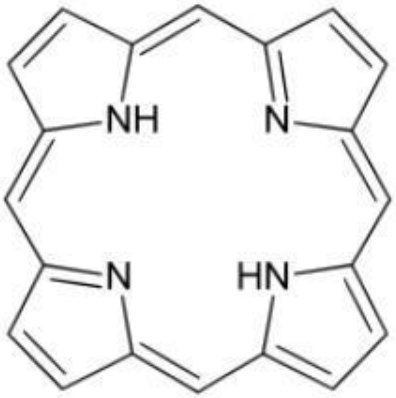
- في حالة عدم وجود مجموعة الكربونيل في هذا المركب سوف يتطابق مكان امتصاص مجموعتي الميثيل 0
- عند وجود مجموعة الكربونيل يحدث تباين في امتصاص مجموعتي الميثيل وذلك للاتي :
- ا/ نتيجة للفعل التحريضي لمجموعة الكربونيل وهو تفسير غير مقبول , حيث تفصل ذرة الأوكسجين عن بروتونات مجموعة الميثيل بواسطة خمسة الروابط (حيث يتلاشى الفعل التحريضي بعد أربع روابط وأكثر)0
- 2/ نتيجة لتباين المجال المغناطيسي لمجموعة الكربونيل حيث حدث إزاحة لليسار لطيف مجموعة الميثيل القريبة من مجموعة الكربونيل 0
- يفسر تأثير هذا التباين امتصاص بروتون مجموعة الالدهيد عند مجال مغناطيسي منخفض (9-10 دلتا)
- ظهور حزم امتصاص البروتونات المرتبطة أو المجاورة للرابطة الثنائية يحدث عند مجال منخفض يفسر نتيجة للتباين الذي يحدث في نظام الكترونونات الرابطة الثنائية, وليس لتأثير الحجب نتيجة لكهروسالبية الرابطة المضاعفة

2/التيار الحلقي في المركبات العطرية

- يحدث إزاحة لليسار لبروتونات الخلقة العطرية مقارنة ببروتونات الرابطة المضاعفة المعزولة 0
- السبب في ذلك أن التيار الحلقي يسبب مجالا ثانويا يعزز المجال الخارجي عند وضع المركب العطري في مجال مغناطيسي خارجي , مما يسبب إزاحة الطيف لهذه البروتونات نحو اليسار 0
- امتصاص بروتونات خلقة البنزين (7,27 دلتا)0
- كلما كان التيار الخلقي كبيرا تزداد الازاجة أكثر نحو اليسار (حلقة بورفيرين حيث تمتص عند 9,96 دلتا) 0
- عندما توجد مجموعة فوق أو تحت مستوى الخلقة تحدث إزاحة ناحية مجال أعلى (بروتونات مجموعة (NH)



طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتونات كوبروبورفيرين



3/ مركب الانيولين

- أن بروتونات مجموعة (CH2) تمتص عند -2,1 دلتا وذلك للتيار الحلقي في هذا المركب لان المجموعة فوق مستوى الخلقة 0