

المحاضرة الثانية عشر

العوامل الخارجية المؤثرة على طيف

2/ العوامل الخارجية

- 1/ لا تتأثر أماكن حزم امتصاص البروتونات المرتبطة بالكربون كثيرا بزيادة التركيز أو ارتفاع درجة الحرارة 0
- 2/ أما البروتونات المرتبطة بذرة أكثر كهروسالبية مثل الأوكسجين أو النيتروجين , فإن مكان امتصاصها يعتمد على تركيز المادة ودرجة الحرارة وذلك لحساسية هذا النوع من البروتونات للرابطة الهيدروجينية الجسرية 0
- 3/ تكون هنالك صعوبة في تحديد أماكن حزم هذه الأنواع من البروتونات 0
- 4/ إن وجود رابطة هيدروجينية يؤدي إلى انزياح الامتصاص نحو اليسار 0
- 5/ يمكن التمييز بين الرابطة الهيدروجينية الجسرية وغير الجسرية , وذلك برفع درجة الحرارة , أو التخفيف حيث يحدث تفكك للرابطة الأولى فقط مما يؤدي إلى انزياح الطيف نحو اليمين 0
- 6/ تمتاز خطوط أطيف مجموعتي -OH, -NH بأنها عريضة وذلك لسهولة استبدال هذه البروتونات مع بعضها البعض ومع بروتونات المذيب 0

مناطق امتصاص البروتونات المختلفة

- ينحصر امتصاص معظم البروتونات في المنطقة صفر -15 دلتا
- البروتونات المرتبطة بمعادن ثقيلة أو انتقالية تمتص في المجال -7-20 دلتا 0
- البروتونات المرتبطة بذرة كربون مشبعة تمتص في المجال 0,2-0,5 دلتا 0 وبوجود ذرة ساحبة للإلكترونات ينزاح الامتصاص إلى قيمة دلتا عالية (بروتون الكلورفورم يمتص عند 7,28)
- امتصاص البروتونات المتصلة بذرة كربون غير مشبعة يتراوح بين -4,5-10,0 دلتا 0
- البنزين تمتص بروتوناته عند 7,27 دلتا 0 وينزاح الامتصاص نحو قيم عالية بوجود ذرات ساحبة للإلكترونات 0 والعكس صحيح عند وجود مجاميع مانحة للإلكترونات 0
- تقع خطوط طيف مشتقات البنزين أحادية البديل في المدى 6,2-8,5 دلتا 0 بغض النظر عن نوع المجموعة البديلة 0
- تعدد المجاميع على حلقة البنزين سواء كانت ساحبة أو دافعة للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الامتصاص 0 ويعتمد على نوع المجاميع البديلة و موقعها

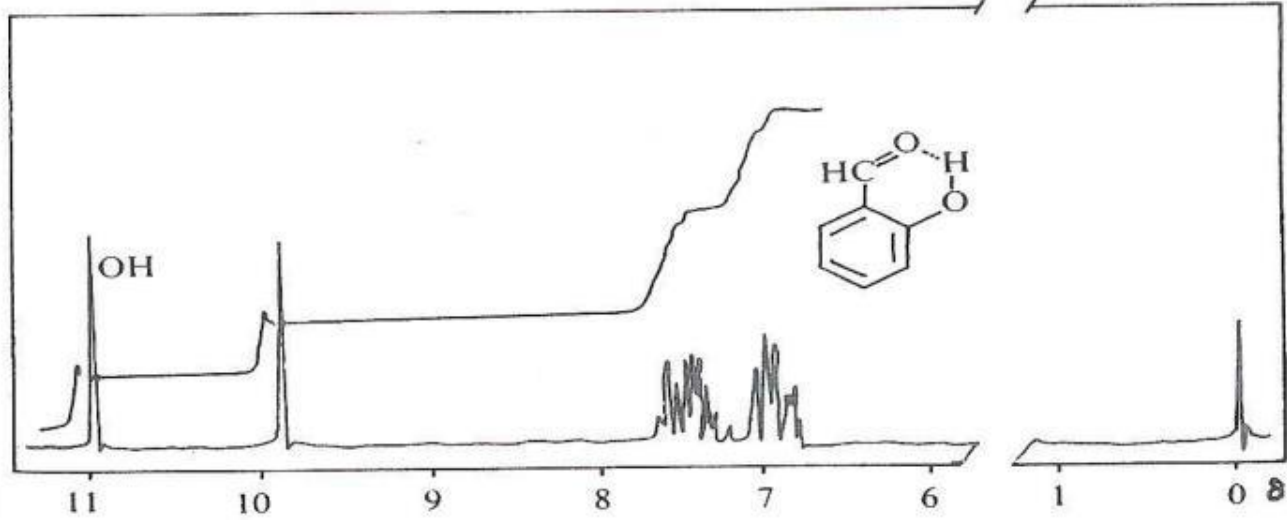
□ يمكن الكشف بواسطة الطيف النووي المغناطيسي عن نوع المجموعة الفعالة (مثلا مجموعة الالدهيد هي الوحيدة التي تمتص عند 9,4-10 دلتا) 0

□ **يمتص بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات عند 4-5,5 اذا توفرت الظروف المناسبة من تركيز (0,1-0,5 مول) ودرجة حرارة , ومذيب لا يكون رابطة هيدروجينية جسريه 0**

□ **بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الفينولات يمتص في المجال (4-7,5) وتزداد هذه القيمة إلى 11 , عند تكون رابطة هيدروجينية جسريه 0**

□ **يمتص بروتون مجموعة الحموض الكربوكسيلية في المدى (9,5-12,5) في الشروط النظامية 0**

□ البروتون المرتبط بذرة نيتروجين في الأمينات الاليفاتية و العطرية عند (1-6) ويتاثر موقعها كذلك بتغير درجة الحرارة و المذيب والتركيز 0



شكل ٣ - ٨ : طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتونات مركب الساليسالدهيد.

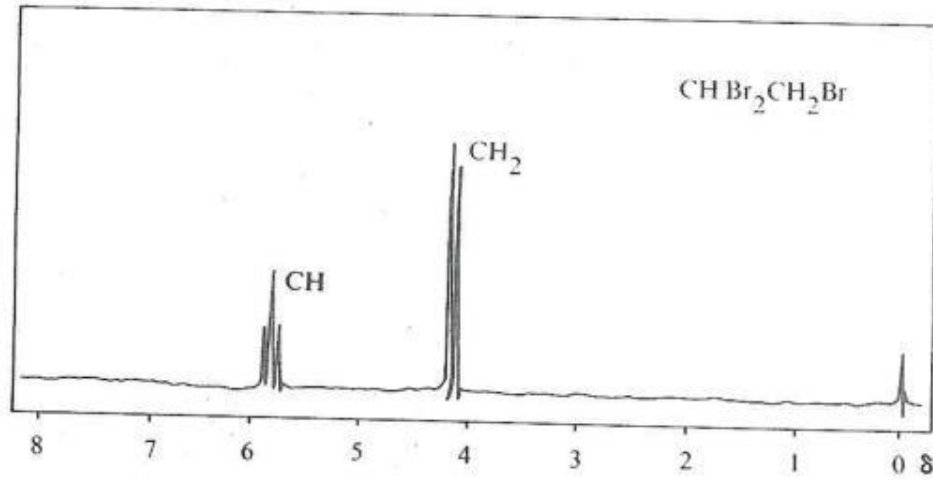
□ يمكن التمييز بين خطوط مجموعة الهيدروكسيل و الامين , حيث تكون الأولى , دقيقة و حادة بينما خطوط الثانية تكون عريضة في الغالب ويرجع ذلك لان ذرة النيتروجين تتمتع بخواص مغناطيسية مما قد يؤدي إلى الازدواج بين البروتون وذرة النيتروجين 0

□ **بروتون مجموعة SH-, , يمتص في المجال (1-4 دلتا) 0**

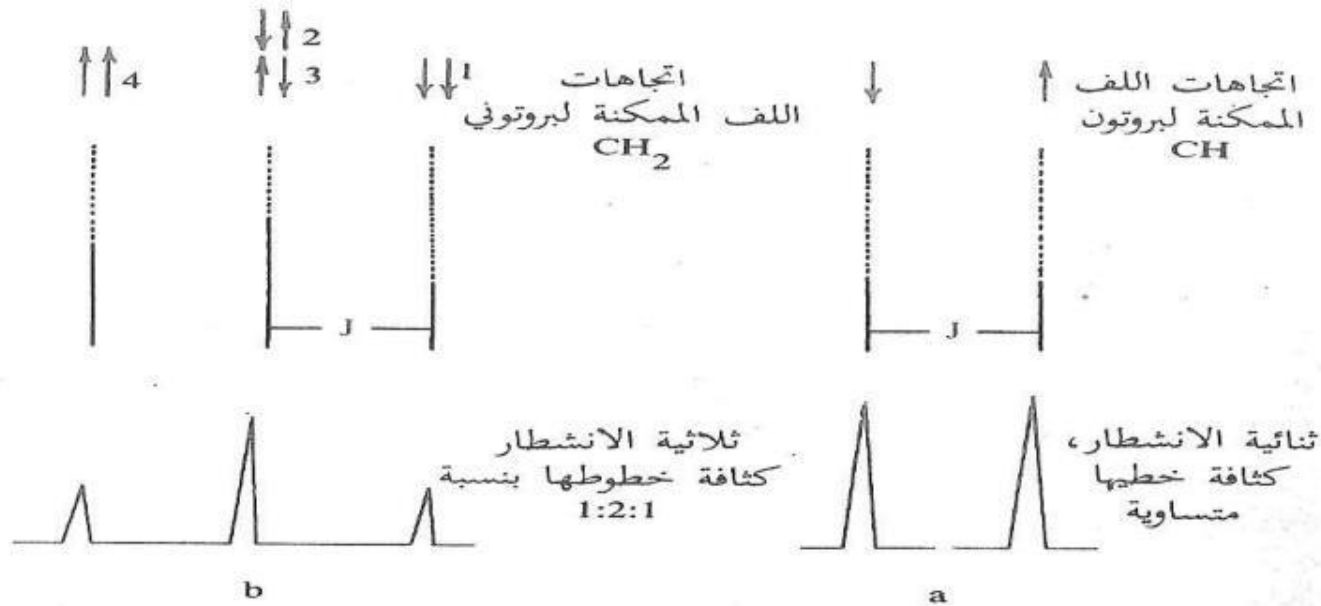
□ **يسهل التعرف على البروتون المرتبط بذرة أوكسجين , نيتروجين أو كبريت 0 وذلك بإضافة قطرات من الماء الثقيل إلى العينة فيختفي امتصاص هذا البروتون 0**

انشطار حزم الامتصاص

- يعطي المركب 1,1,2-ثلاثي برومو ايثان حزم امتصاص تقع احدهما عند 5,75 دلتا ثلاثية الانشطار , والتي تمثل مجموعة CH_2 , والأخرى تقع عند 4,2 دلتا ثنائية الانشطار 0 بالنسبة لمجموعة CH_2
- يرجع الانشطار إلى ازدواج بروتونات المجموعتين مع بعض عبر الكترونات الروابط الكيميائية 0
- ثابت الازدواج (J) : هي عبارة عن المسافة الفاصلة بين خطوط الطيف ويقدر بالهرتز 0 ويكون له المميزات الآتية :
 - 1/ لا يعتمد على قوة المجال المغناطيسي 0
 - 2/ ولا يتأثر بالمذيب إلا فيما ندر 0



شكلا ٣ - ٩ : طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتونات مركب



شكل ٣ - ١٠ : الازدواج مع بروتون واحد (CH) يؤدي إلى نشوء حزمة ثنائية الانشطار الازدواج مع بروتوني المجموعة (CH_2) يؤدي إلى نشوء حزمة ثلاثية الانشطار

أطياف ذات طابع درجة أولى

- يكون الفرق بين مواقع خطوط الطيف أكبر بكثير من قيمة ثابت الأزواج لبروتونات هذه المجاميع ($\Delta E > 6J$) , كما تكون قيمته واحدة 0 وهي تتميز بالقواعد الآتية :
- 1/ البروتونات المتكافئة تكون لها خطوط طيف أحادية , بغض النظر عن قوة الأزواج بين هذه البروتونات 0
- 2/ عدد الخطوط الطيفية لبروتون معين (أو مجموعة بروتونات متكافئة) يحدده عدد البروتونات المرتبطة بذرة كربون مجاورة $n+1=$ حيث n هي عدد البروتونات المجاورة 0
- 3/ يؤدي الانشطار للخطوط الطيفية الخاصة بمجموعة بروتونات إلى شكل متناظر , وتعتبر نقطة المنتصف عن قيمة مواقع خطوط الطيف
- تحدد النسبة بين كثافة الخطوط الطيفية الممثلة لبروتونات المجموعة الواحدة بواسطة مثلث باسكال 0

مثلث پاسکال

