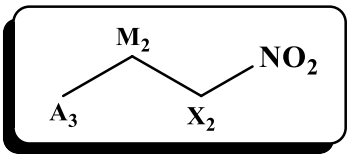
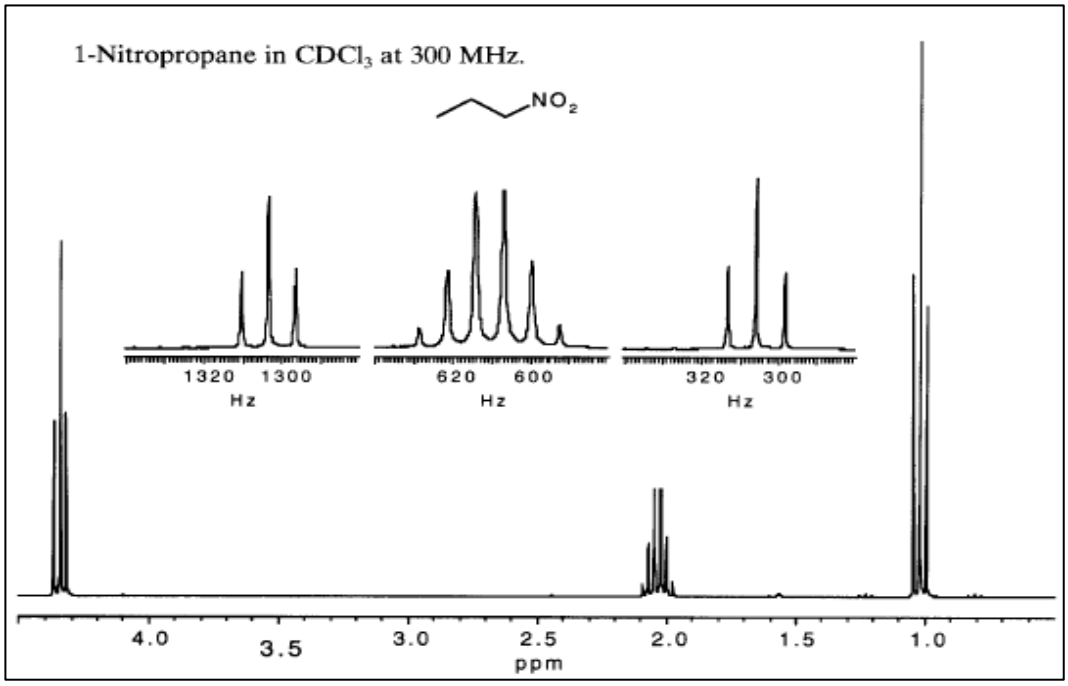
اطياف السلاسل الهيدروكاربونية Hydrocarbons Chains Spectrums

السلاسل غير المتناظرة Unsymmetrical Chains

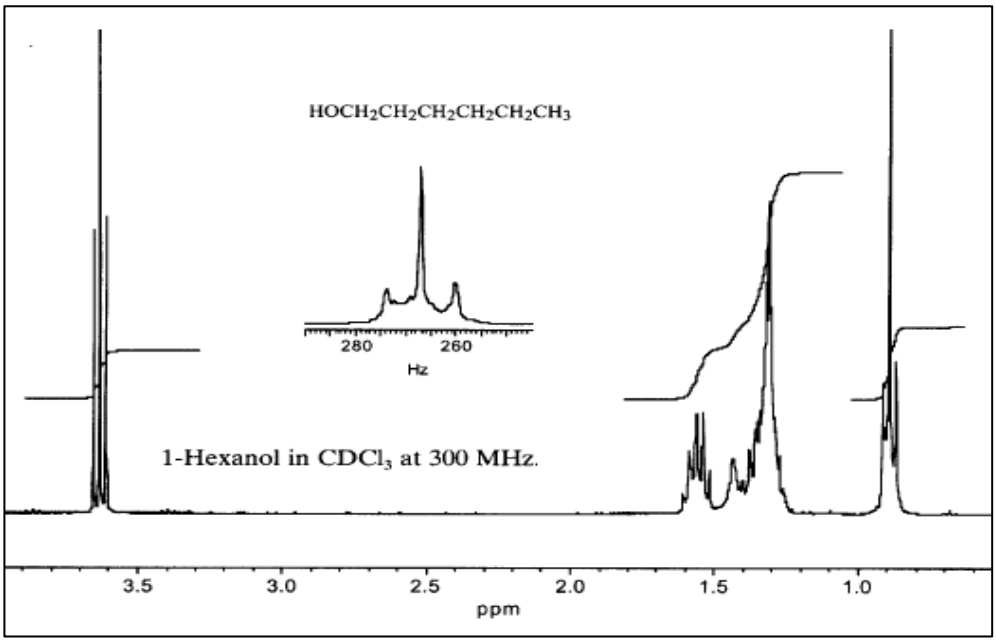
لا تمتلك السلاسل المفتوحة وضعية ثابتة في درجة حرارة الغرفة وكل مجموعة منها تصبح متكافئة مغناطيسياً تقريباً ، يوصف طيف المركب 1-Nitropropane بنظام $A_3M_2X_2$

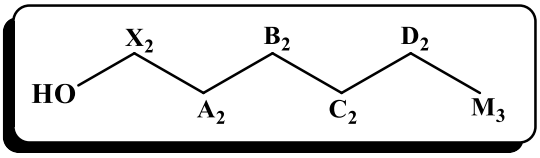


وبهذه الحالة تطبق قواعد طيف الرتبة الاولى على هذا الطيف



تعتبر بروتونات X_2 غير محجوبة وبقوة بسبب تأثير مجموعة النايترو بينما بروتونات M_2 غير محجوبة وبدرجة اقل من X_2 اما بروتونات A_3 فتكون محجوبة ، يحتوي هذا النظام على ثابتي حجب J_{AM} و J_{MX} وتتشابه هذه الثوابت بدرجة كبيرة ولكن غير متساوية ، اشارة A_3 ثلاثية (n_M+1) ، اشارة M_2 سداسية عريضة (n_A+n_X+1) بينما اشارة X_2 ثلاثية (n_M+1) ، ففي الاجهزة عالية الدقة High Resolution يلاحظ ان الطيف يحتوي على 12 اشارة ، خلافاً لذلك لوحظ ان طيف المركب 1-hexanol له الطيف التالي

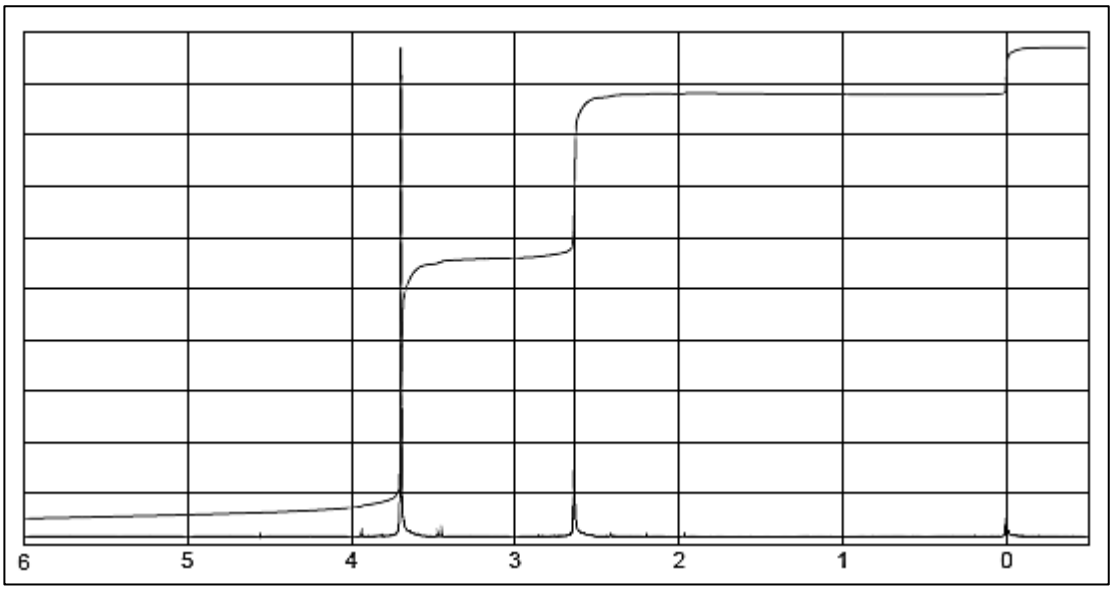




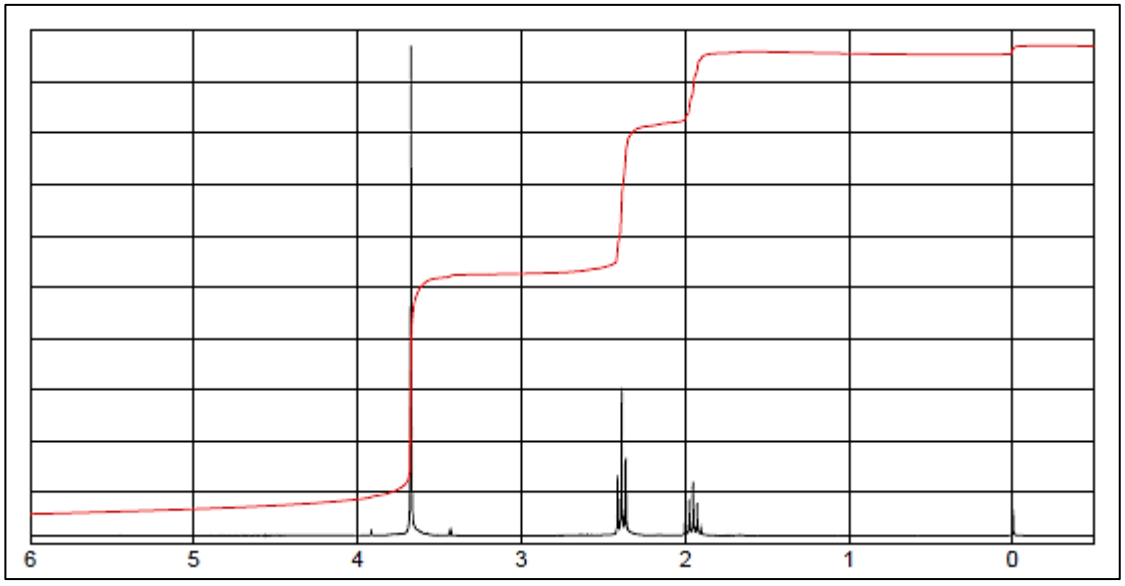
لا يمكن التعامل مع هذا النظام حسب قواعد الرتبة الاولى بسبب الازدواج القوي بين مجاميع المثيلين الوسطية وتشابه الازاحة الكيميائية لها ، فإشارة امتصاص مجموعة المثيل توصف بهذه الحالة بانها واسعة مشوهة مملوءة بالثلاثية ، فإشارة امتصاص مجموعة المثيلين X_2 غير المحجوبة ثلاثية تلاحظ عند 3.63 ppm اما اشارة بروتونات A_2 تظهر على شكل اشارة خماسية عند 1.57 ppm اما بقية مجاميع المثيلين (B_2 , C_2 , D_2) المتشابهة في الازاحة الكيميائية فانها تزدوج مع بعضها البعض بقوة وتظهر على شكل كتل من ازدواج البرم .

السلاسل المتناظرة Symmetrical Chains

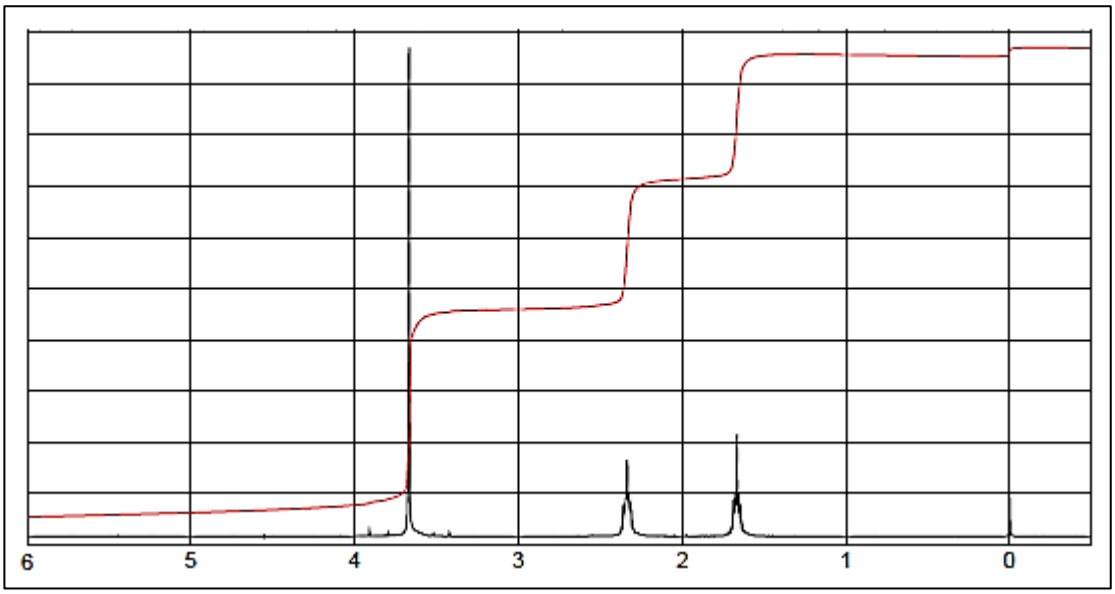
وهذا الصنف يشمل السلاسل المفتوحة مثل سلسلة diester كما في المركب $MeOOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}COOMe$ الذي يعطي اشارة مفردة تعود لأربعة بروتونات عند 2.7ppm واشارة مفردة تعود لست بروتونات عند 3.8ppm في مذيب $CDCl_3$ عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



كما ان المركب MeOOC-$CH_2CH_2CH_2$-COOMe dimethylglutarate يعطي اشارة خماسية تعود لبروتوني مجموعة المثيلين الوسطية عند 1.9 ppm ، واخرى ثلاثية تعود للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثيلين الطرفية عند 2.4ppm ، واخرى مفردة عند 3.7 ppm تعود للبروتونات الستة لمجموعتي المثيل في مذيب $CDCl_3$ عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي

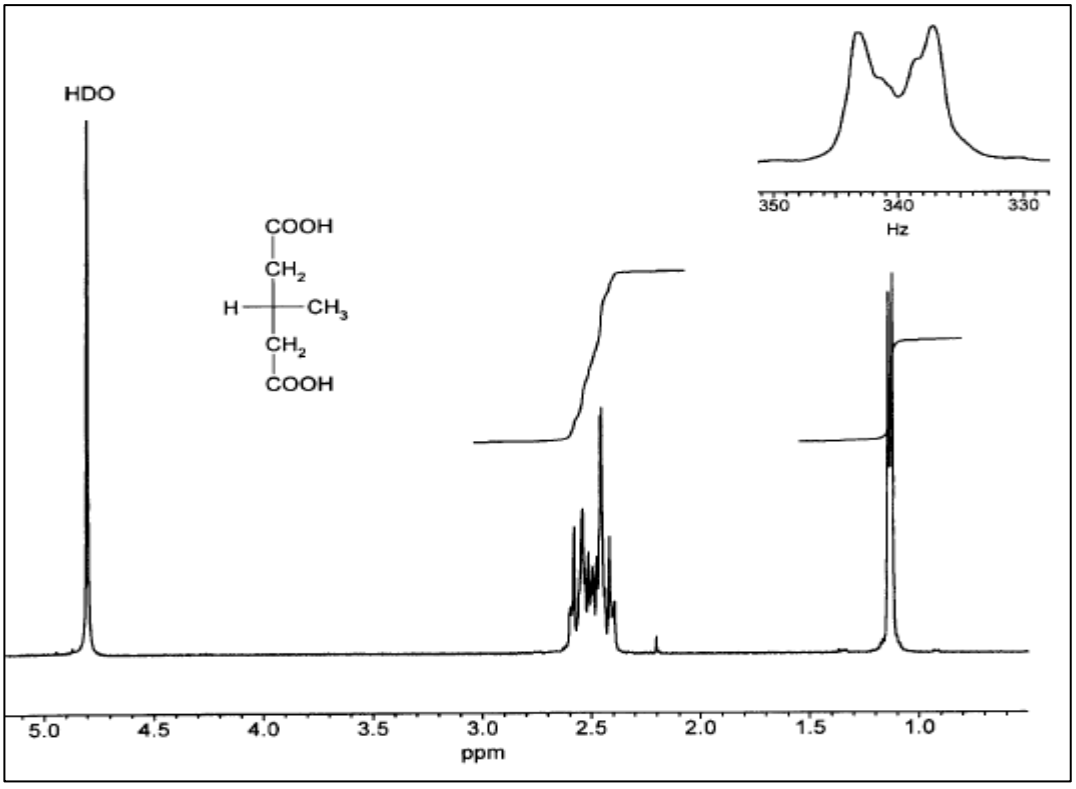


ايضاً المركب MeOOC-$CH_2CH_2CH_2CH_2$-COOMe dimethyladipate يعطي اشارة ثلاثية عند 1.7 ppm للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثيلين الوسطية، واخرى ثلاثية عند 2.4 ppm تعود للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثيلين الطرفية في مذيب $CDCl_3$ عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



السلاسل الاقل تناظر Less Symmetrical Chains

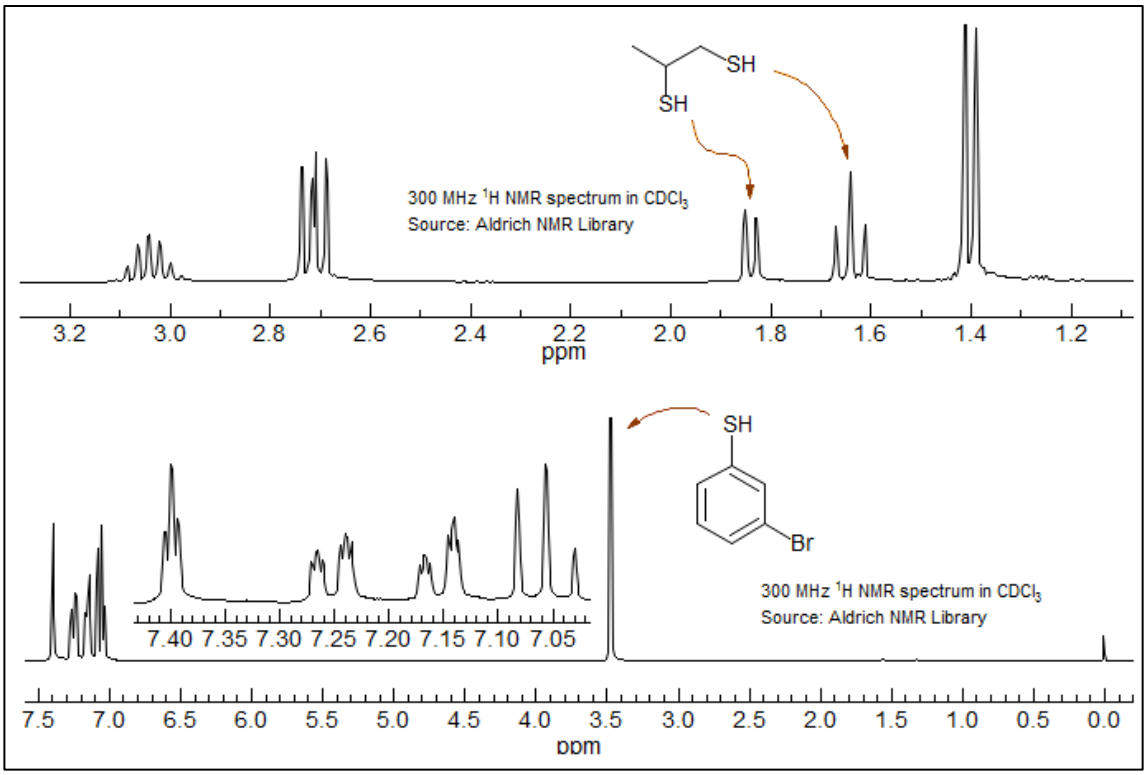
يمكن الحصول على هذا النوع من السلاسل من خلال تعويض الكاربون الوسطية بمجموعة مثل مجموعة المثيل كما في المركب 3-Methylglutaric acid والذي تظهر فيه اشارة مجموعة المثيل ثنائية عند 1.1 ppm واشارة بروتون الميثين والمثيلين على شكل اشارة متعددة ضمن المدى 2.35-2.64 ppm في مذيب D_2O عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



بروتونات الكبريت Protons on Sulfur

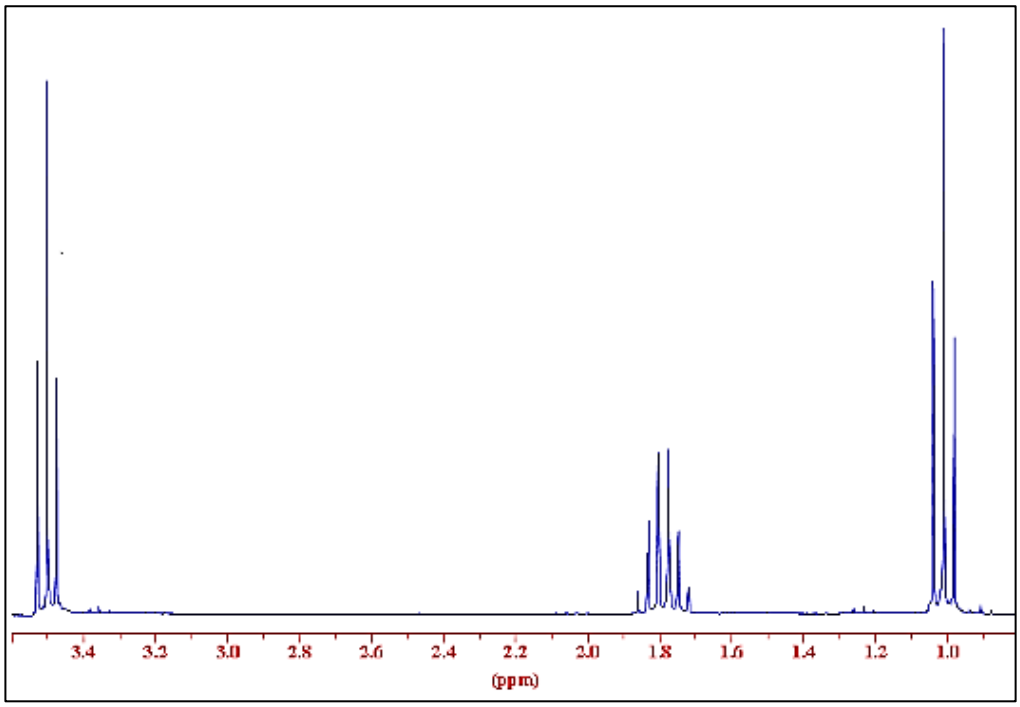
ان انخفاض سرعة تبادل بروتونات السلفوريل بدرجة حرارة الغرفة جعلها تزدوج مع البروتونات الموجودة على ذرة الكاربون المجاورة (J≈8 Hz) ولا يمكن لهذه البروتونات ان تتبادل مباشرةً مع بروتونات الهيدروكسيل او الحوامض الكاربوكسيلية او الاينول الموجودة في نفس الجزيئة او في جزيئة اخرى ، بينما يمكن ان يتبادل مع الديوتريوم في حال خلط المركب مع اوكسيد الديوتريوم ورج المحلول لعدة دقائق .

يمكن ملاحظة اشارة امتصاص بروتونات السلفوريل الاليفاتية ضمن المدى 1.2-1.6 ppm اما الاروماتية فتلاحظ ضمن المدى 2.8-3.6 ppm ، كما ان مواقع هذه الاشارات تتأثر بالتركيز والمذيب ودرجة الحرارة .



البروتونات القريبة من نواة الكلور والبروم واليود Protons near chlorine , bromine or iodine nuclei

لا تزدوج البروتونات مع الكلور والبروم واليود بسبب العزم رباعي القطب لهذه الانوية والدليل على ذلك يلاحظ طيق NMR للمركب $CH_3CH_2CH_2Br$ انه يحتوي على اشارتين ثلاثية واخرى سداسية فقط .

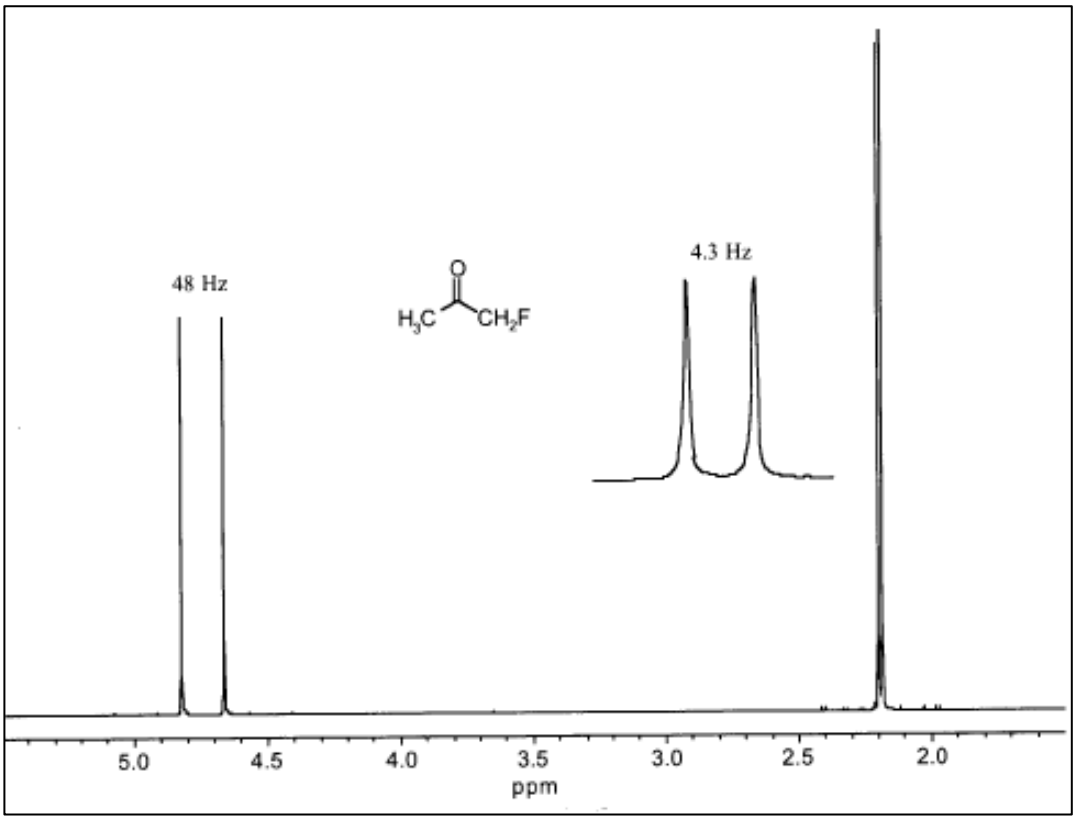


ازدواج البروتونات مع الانوية المهمة الاخرى Coupling of protons to other important nuclei

يمكن أن يحدث إزدواج بين بروتون الهيدروجين ونوايا بعض الذرات الأخرى التى لها خواص مغناطيسية مثل الفوسفور والفلور والكاربون 13 ، وعلى ذلك فإن عدد الانقسامات فى امتصاص البروتونات الناتجة من تأثير الفلور أو الفوسفور ، تكون مشابهة لتلك الناتجة من البروتون. ولكن الملاحظ فى هذه الحالة أن قيمة J تكون كبيراً وقد يحدث خلال عدة روابط ، وقد تصل قيمة J إلى 12Hz بين الفوسفور والبروتون (J_{P-H}) .

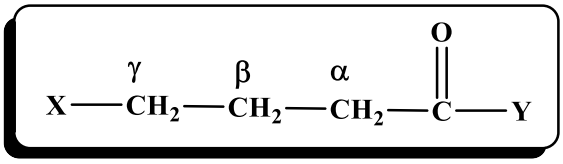
ازدواج البروتونات مع الفلور Coupling of protons to ^{19}F

ان امتلاك نواة الفلور ^{19}F على عدد كم برم $I=1/2$ يؤدى الى حصول ازدواج من نوع HF ويتبع هذا الازدواج نفس القواعد المتبعة في الازدواج HH ، وبصورة عامة يمتلك ثابت الازدواج J_{HF} مدى واسع مقارنةً بالازدواج J_{HH} ، فطيف المركب Fluoroacetone المذاب في $CDCl_3$ عند 300MHz يظهر اشارة ثنائية عند J=4.36Hz / 2.2 ppm تعود لمجموعة المثيل وان سبب ظهور الاشارة الثنائية هذه هو الازدواج بعيد المدى مع نواة الفلور ، كما لوحظت اشارة ثنائية عند J=48Hz / 4.75 ppm تعود الى بروتونات مجموعة المثيلين التي تزدوج مع نواة الفلور التوأمية .



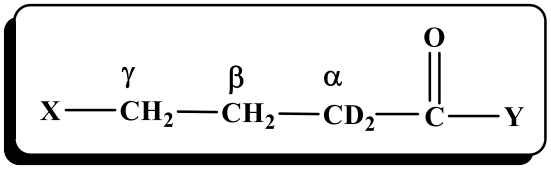
ازدواج البروتونات مع الديوتريوم (D or ^2H) Coupling of protons to

يمتلك الديوتريوم عدد كم برم $I=1$ وبهذا سيكون له ثابت ازدواج صغير مع البروتون ، يتم ادخال الديوتريوم في الجزيئة للكشف عن مجموعة ما او لتبسيط الطيف ، تم اخذ قياس ^{1}H-NMR للكيتون التالي



X و y مجاميع لا تحتوي على بروتونات .

لوحظ ان الطيف يحتوي على اشارة ثلاثية لبروتونات α واشارة خماسية لبروتونات β واخرى ثلاثية لبروتونات γ ولو تم استبدال ذرات الهيدروجين على ذرة الكاربون α في الكيتون اعلاه نحصل على



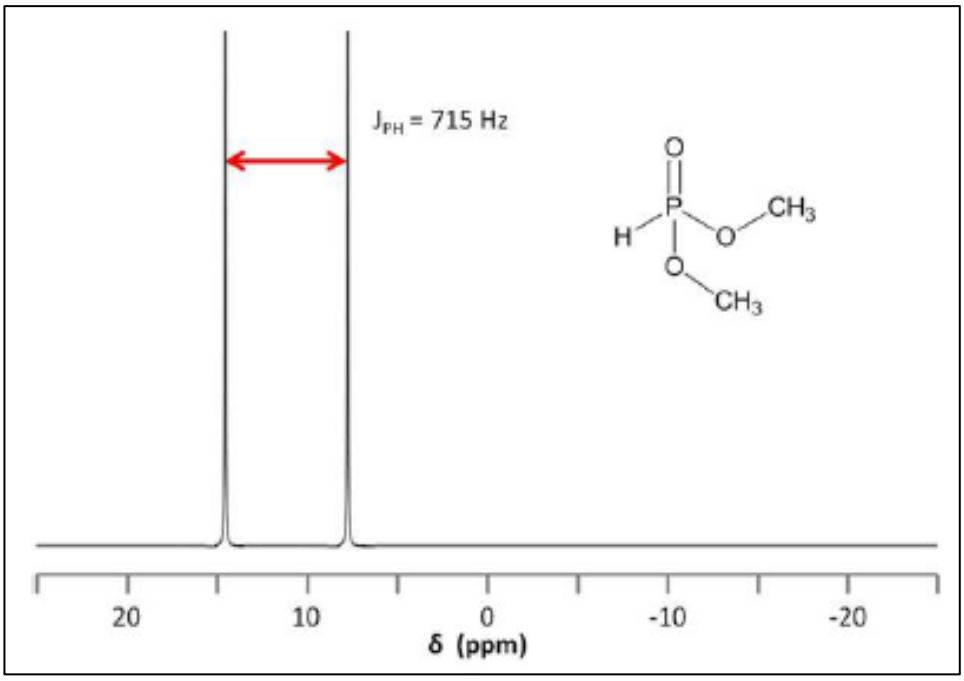
طيف ^{1}H-NMR للكيتون المعوض بالديوتريوم يشير الى اختفاء اشارة بروتونات α مع ظهور اشارة بروتونات β وتكون مشوهة (متوسطة الوضوح) اضافة الى اشارة ثلاثية لبروتونات γ .

في الحقيقة تظهر اشارة بروتونات β في الاجهزة عالية الدقة High resolution على شكل اشارة خماسية متقاربة ($J_{H-C-C-D}$) بسبب العلاقة 2nI+1 = 2*2*1+1=5 حيث n تمثل عدد نويات الديوتريوم المزدوجة مع بروتونات β .

تحتوي اغلب المذيبات المديترة على كمية قليلة من الجزيئات التي تحتوي على H فمذيب DMSO $(CD_3)_2C=O$ يحتوي على $(CHD_2)_2C=O$ الذي يعطي اشارة خماسية حسب العلاقة 2nI+1 / (J≈2) وكثافة الخطوط (1:2:3:2:1) وغالباً ماتكون هذه الاشارات عبارة عن اشارة عريضة .

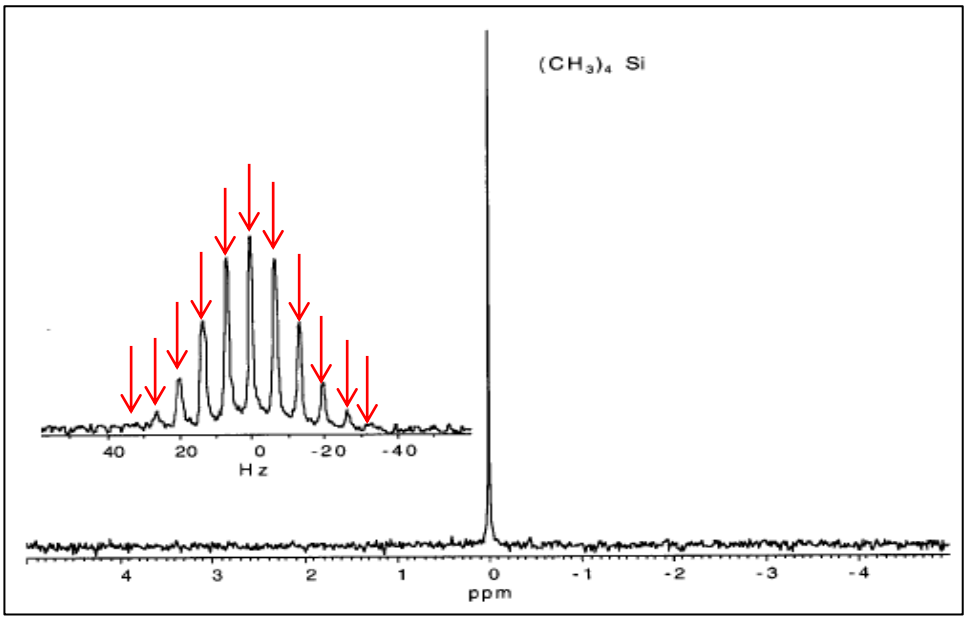
ازدواج البروتونات مع الفسفور Coupling of protons to ^{31}P

لنواة الفسفور ^{31}P وفرة نسبية 100% ولها عدد كم برم $I=1/2$ وقواعد تعددية الفصل لـ H-P هي نفسها المعتمدة لتحديد تعددية H-H وثابت ازدواج كبير J_{H-P}=200-750Hz و J_{HC-P}=0.5-20 Hz



ازدواج البروتونات مع السلكون Coupling of protons to ^{29}Si

لنواة السلكون ^{29}Si وفرة نسبية 4.70% وله عدد كم برم $I=1/2$ قيمة J^{29}_{Si-CH}≈6Hz تتميز اشارة السلكون بانها واطئة الكثافة وقواعد تعددية الفصل لـ ^{29}Si-CH هي نفسها المعتمدة لتحديد تعددية H-H .



حسب العلاقة 2nI+1 المفروض ملاحظة اشارة متعددة مكونة من ثلاثة عشر قمة في الطيف اعلاه ولكن الواضحة هي تسعة واثنان يمكن ان نتوقعها اما القمتين الخارجية ضعيفة جداً وتم فقدانها بسبب التشويش او الضوضاء Noise