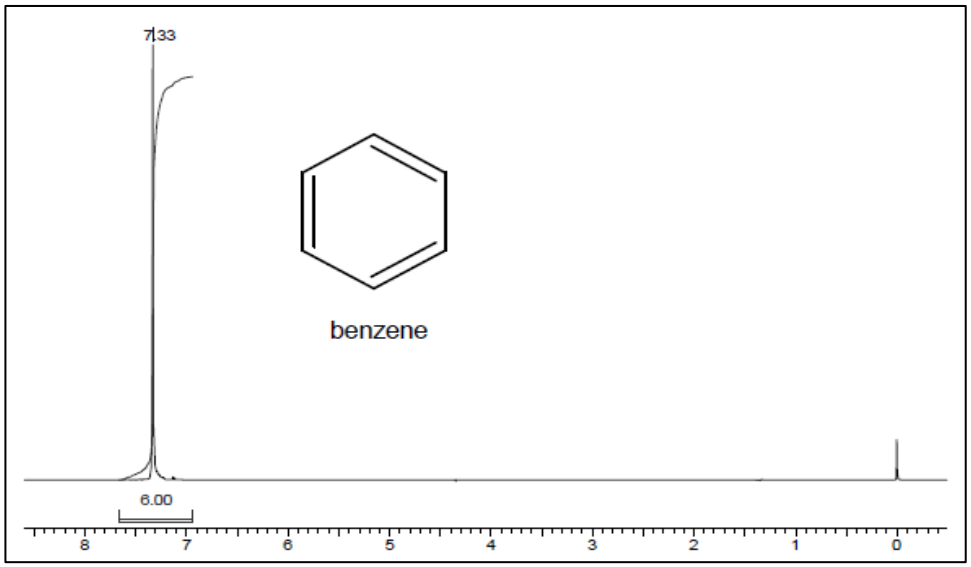
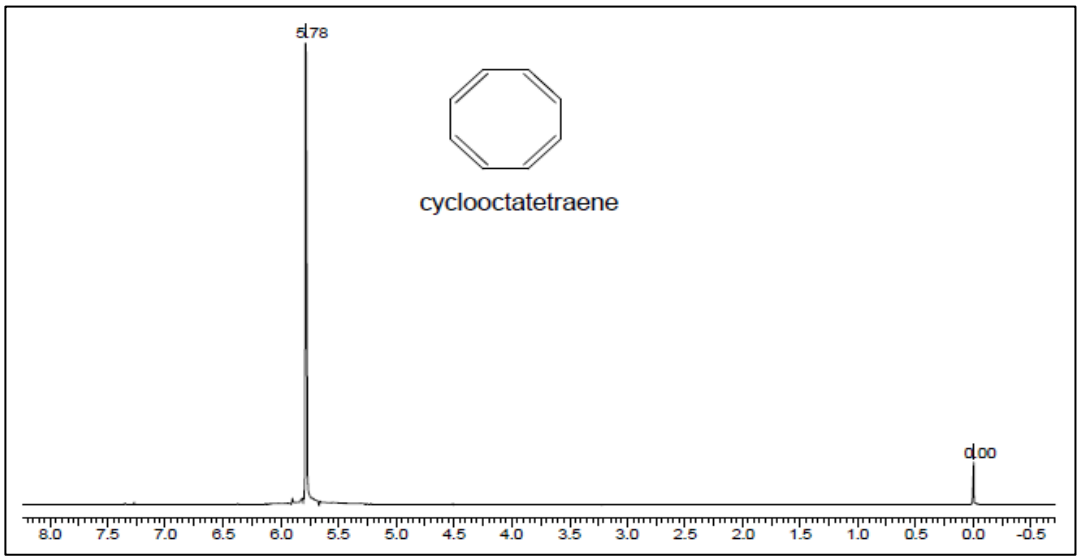
طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية $_1$H-NMR for Aromatic Compounds

يعتبر البنزين اصغر المركبات الاروماتية ويحتوي على ست ذرات كاربون وست ذرات هيدروجين متكافئة كيميائياً ومغناطيسياً ويزاح امتصاص هذه البروتونات في طيف الرنين النووي المغناطيسي الى مجال واطي (تردد عالي) حيث تلاحظ اشارة بروتونات الحلقة على شكل اشارة مفردة عند 7.33 ppm وبمساحة تكاملية مقدارها 6 مقارنة ببروتونات الالكين التي تلاحظ ضمن المدى 4.5 – 6.5 ppm .



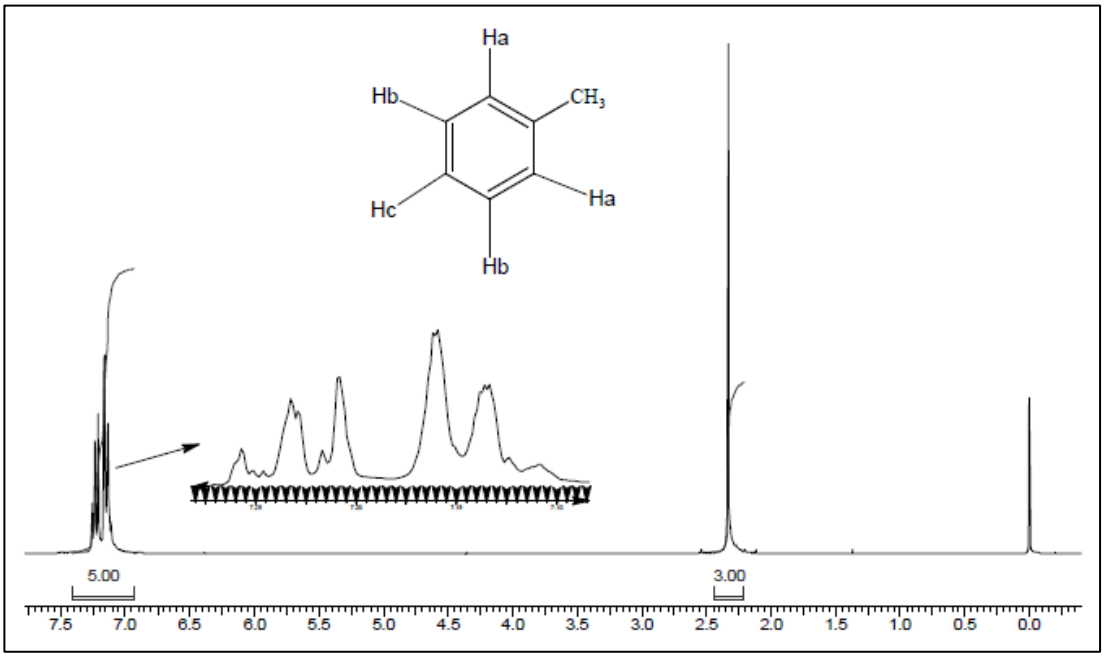
تعتبر تقنية الرنين النووي المغناطيسي اداة مفيدة ودقيقة لدراسة وتحديد المركبات الاروماتية حيث يمكن بواسطتها التمييز بين بروتونات الالكين والمركبات الاروماتية فطيف المركب 1,3,5,7-cyclooctatetraene يعطي اشارة بروتونات الحلقة ضمن مدى بروتونات الالكين 5.78 ppm بينما تلاحظ بروتونات المركبات الاروماتية تلاحظ بالقرب من 7 ppm .



اولا : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية احادية التعويض

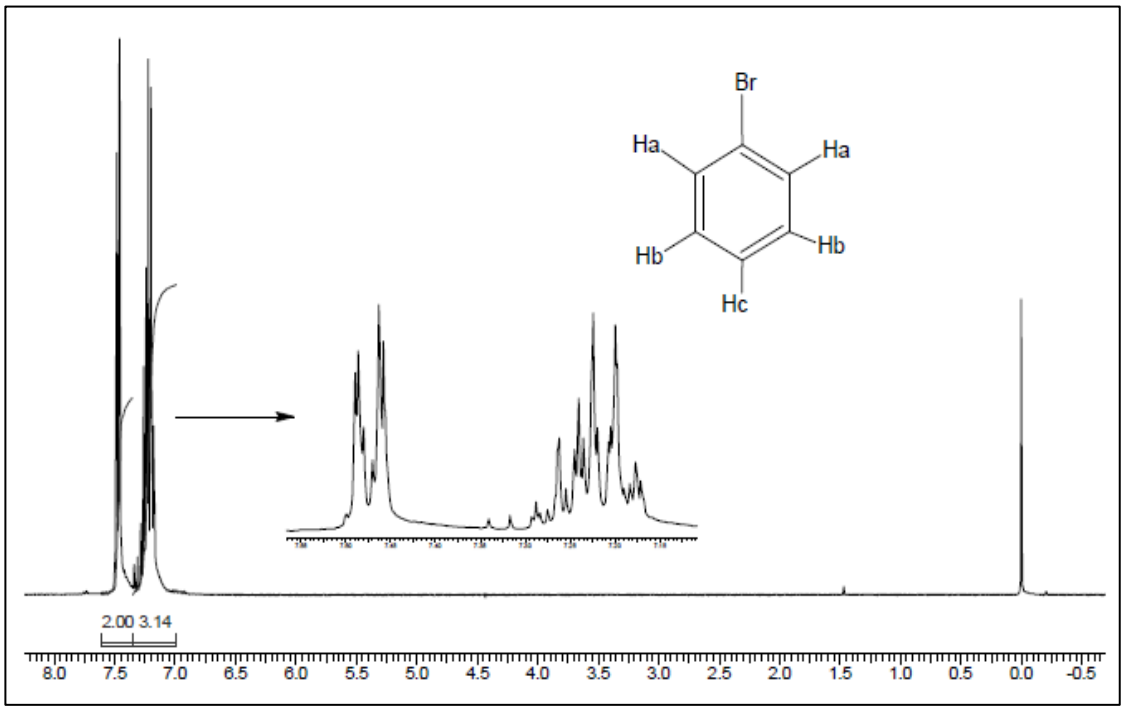
عند استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة اخرى مثل مجموعة المثيل في مركب التلوين سيختلف تكافؤ بعض ذرات الهيدروجين وسينتج في هذه الحالة ثلاث انواع من الهيدروجين وهذه ستزدوج مع بعضها البعض عبر الحلقة الاروماتية وسيكون لكل ازدواج ثابت مميز له .

تعتبر بروتونات $\mathbf{H_a}$ و$\mathbf{H_b}$ تعويض اورثو الواحد بالنسبة للأخر وبهذه الحالة سيكون لهما J_{ortho}=6-10 Hz اما بروتونات $\mathbf{H_a}$ و$\mathbf{H_c}$ فتعتبر ميتا الواحد بالنسبة للأخر وبهذه الحالة سيكون لهما J_{meta}=1-3 Hz كما ان هناك ازدواج اخر وهو ازدواج البارا وسيكون لهما J_{para}=0-1 Hz وهذا يحصل بين ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكاربون 1,4 الواحد بالنسبة للأخر ، وبهذه الحالة سيكون شكل اشارة البروتونات الاروماتية متعددة ومعقدة بسبب وجود اكثر من ثابت ازدواج ، اما في حال استخدام الاجهزة عالية الدقة فبالإمكان تمييز هذه الاشارة بشيء من الوضوح .



اما في حال استبدال احدى ذرات الهيدروجين في جزيئة البنزين بمجموعة ساحبة للالكترونات electron withdrawing group مثل Br او Cl كما في المركب bromobenzene فان البروتونات المجاورة للذرة او المجموعة الساحبة (اورثو بالنسبة للمجموعة الساحبة) يزاح امتصاصها الى مجال واطي (تردد عالي) بسبب السحب الالكتروني وستلاحظ اشارتها ضمن المدة 7.4-7.5 ppm ، حيث سيزدوج بروتون $\mathbf{H_a}$ مع بروتون $\mathbf{H_b}$

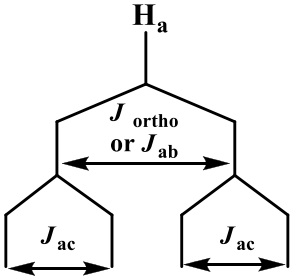
وبثابت ازدواج J_{ortho}=6-10 Hz وتنتج اشارة ثنائية doublet وهذه ستنفصل بتأثير الازدواج مع بروتون H_c وبثابت ازدواج J_{meta}=1-3 Hz .



الاستنتاج : اذا كانت الحلقة احادية التعويض توجد حالتين :

1- اذا كانت المجموعة المعوضه دافعة للالكترونات او لا تمتلك سالبيه عالية فان اشارة بروتونات الحلقة تظهر على شكل اشارة معقدة ضمن المدى 7-8 ppm ولا يمكن تمييزها بسهولة كما في طيف التلوين .

2- اذا كانت الحلقة معوضه بمجموعة ساحبة مثل الهالوجين او النايترو او اي مجموعة اخرة ساحبة للالكترونات فان اشارة البروتونات اورثو بالنسبة للمجموعة المعوضه ستزاح باتجاه المجال الواطي وسيكون شكل الاشارة ثنائية dd تشمل الازدواج اورثو وميتا وكما موضح في ادناه .



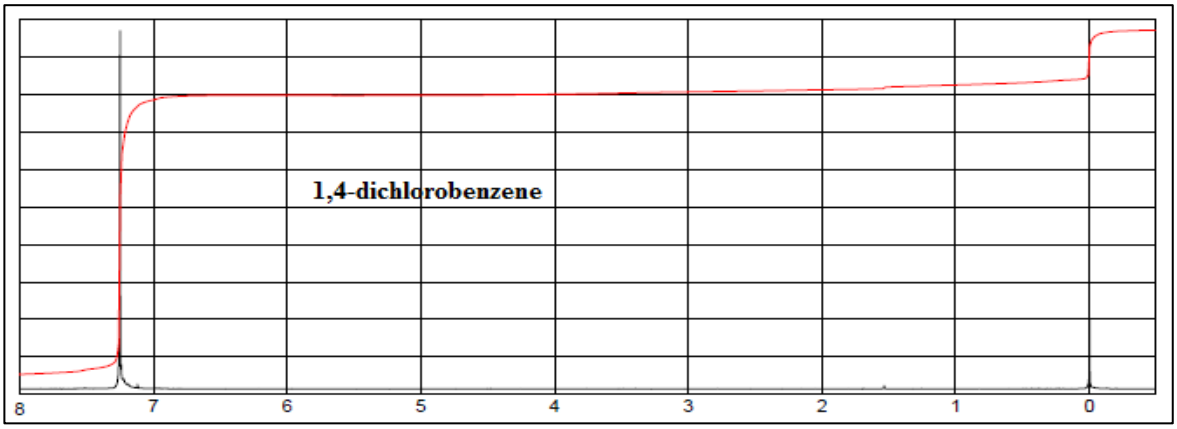
ثانيا : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية ثنائية التعويض :

توجد ثلاث ايزومرات للتعويض الثنائي ولكل ايزومر نمط اشارة رنين مميز يختلف عن الايزومر الاخر كما يمكن الاعتماد على قيمة ثابت الازدواج في تمييز طيف المركب الاروماتي حيث ان J_{ortho} = 6-10 ≈ 9 Hz ، J_{meta} = 1-3 ≈ 3 Hz ، J_{para} = 0-1 ≈ 0 Hz . وسنتناول بصورة منفصلة كل ايزومر وتفاصيله وكما يلي :

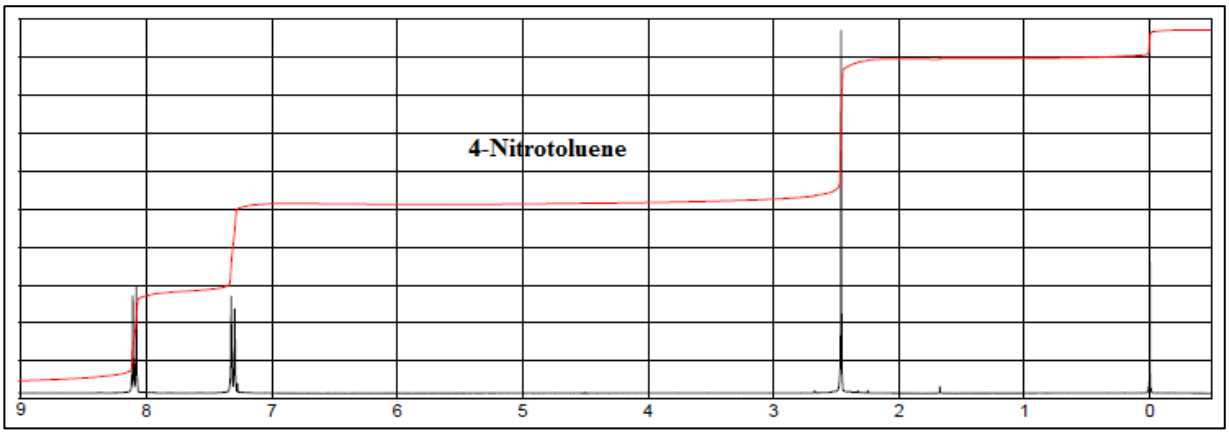
1- المركبات ثنائية التعويض 1,4 Disubstituted Compounds

يمتلك هذا التعويض ابسط طيف في حال كانت المجاميع المعوضه متشابهة او مختلفة وتوجد حالتين وكما يلي

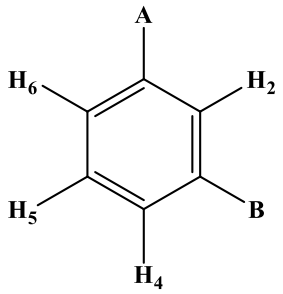
الحالة الاولى اذا كانت المجاميع المعوضه متشابهة ففي هذه الحالة ستكون جميع بروتونات الحلقة متكافئة وبذلك ستكون اشارتها مفردة .



الحالة الثانية اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة ففي هذه الحالة سيكون كل بروتون مجاور لبروتون واحد وستكون البروتونات 6 و 2 متكافئة واشارتها ثنائية وكذلك البروتونات 3 و 5 متكافئة واشارتها ثنائية وبالنتيجة نحصل على اشارة تدعى dd اي doublet of doublet وتتميز كل من هذه الاشارات الثنائية بثابت ازدواجها الذي يتراوح بين J_{ortho} = 6-10 ≈ 9 Hz لان هذه البروتونات اورثو الواحد بالنسبة للآخر .

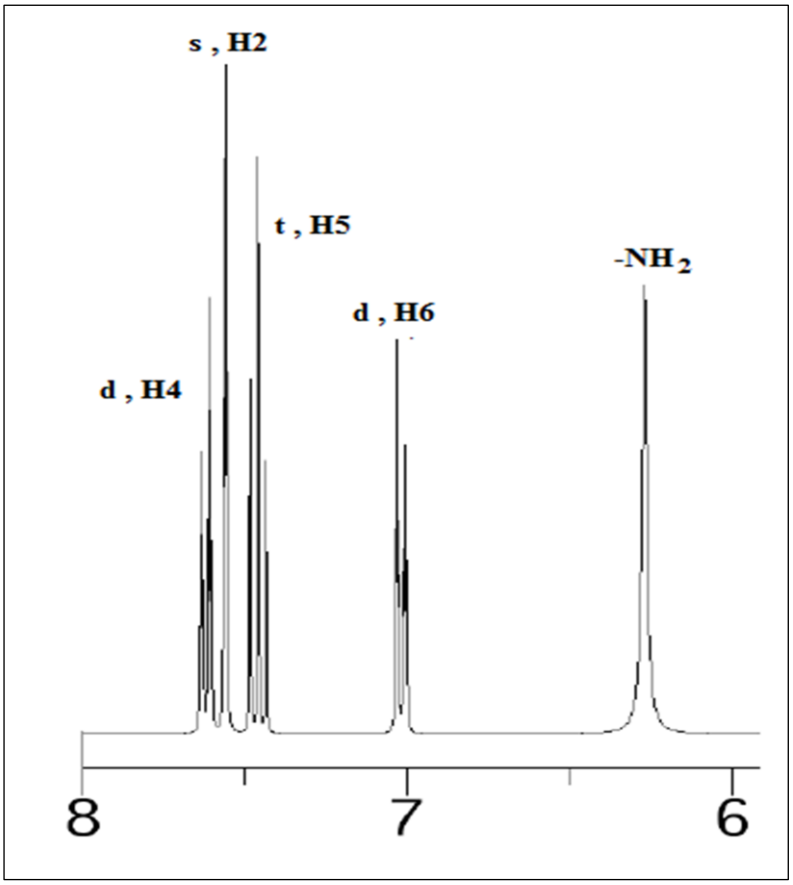


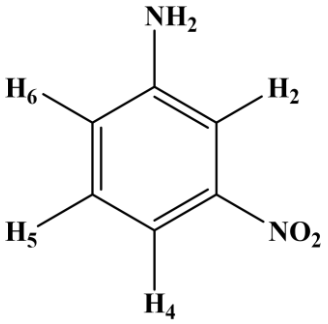
2- المركبات ثنائية التعويض 3,1 1,3-Disubstituted Compounds



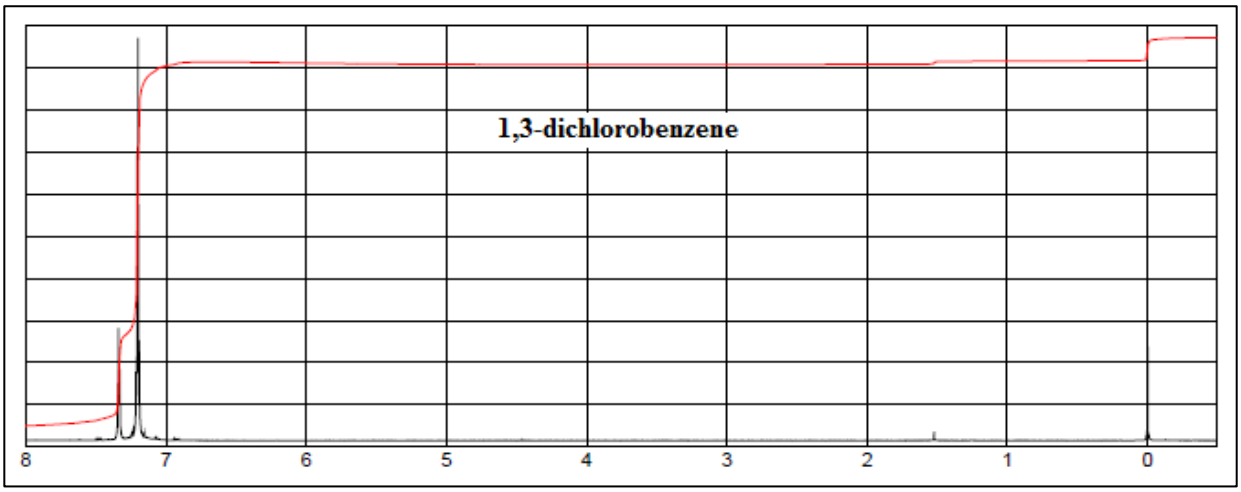
لهذا التعويض حالتين ايضاً

الحالة الاولى اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة A≠B ففي هذه الحالة ستكون هناك اربعة بروتونات غير متكافئة فالبروتون H_2 غير مجاور لأي بروتون وبذلك ستكون اشارته مفردة ، اما اشارة كل من H_4 و H_6 فتكون مزدوجة لأنها مجاورة لبروتون واحد (H_5) بينما اشارة البروتون H_5 ستظهر ثلاثية ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .

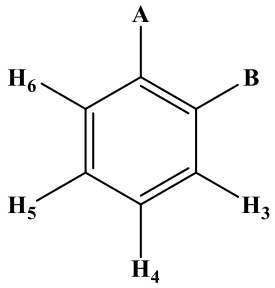




الحالة الثانية اذا كانت A=B ففي هذه الحالة ستكون H_4 و H_6 متكافئة وتكون اشارتها ثنائية متطابقة coincide اما H_2 فغير مجاورة لاي بروتون وبذلك ستكون اشارتها مفردة بينما H_5 فأشارتها ثلاثية لمجاورتها بروتونين ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .

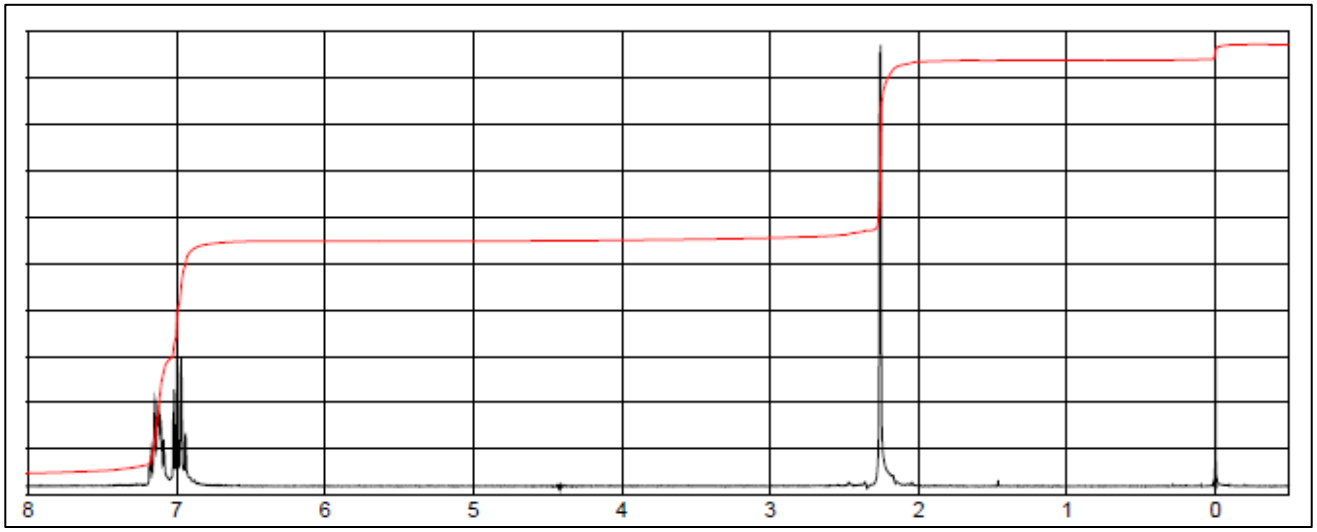


3- المركبات ثنائية التعويض 2,1 1,2-Disubstituted Compounds

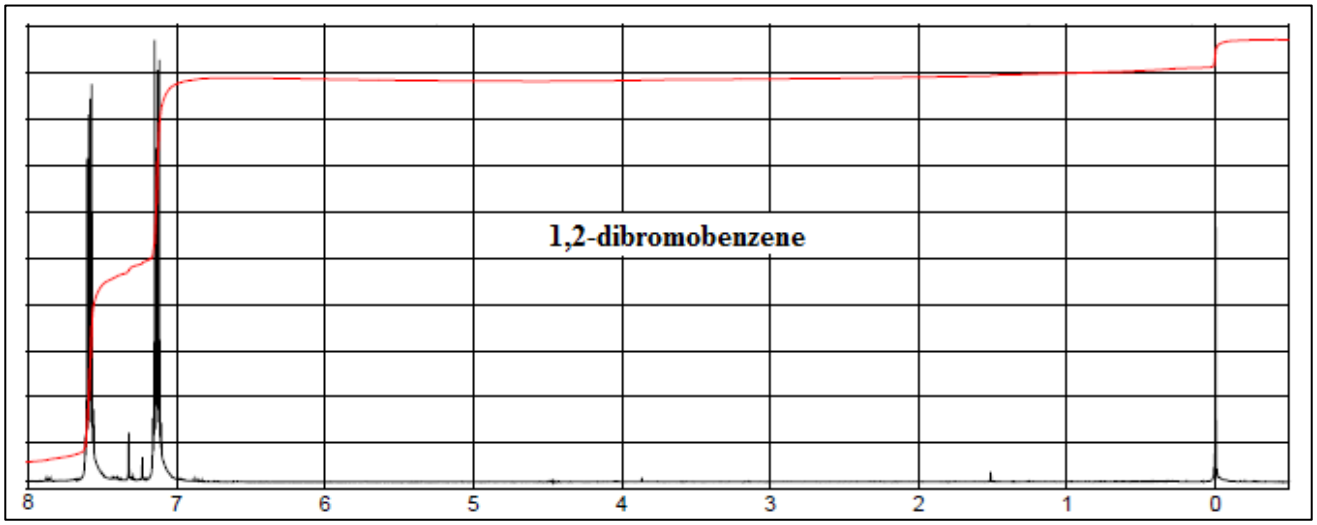


لهذا التعويض حالتين

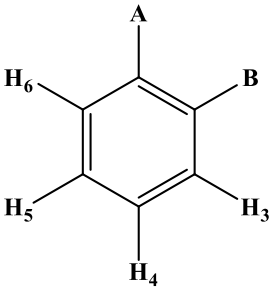
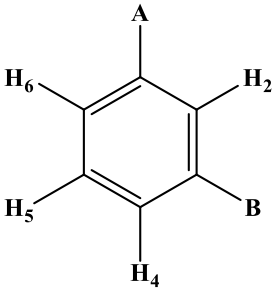
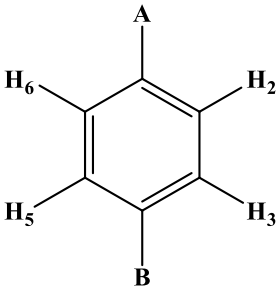
الحالة الاولى اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة A≠B ففي هذه الحالة ستكون هناك اربعة بروتونات غير متكافئة فالبروتونات H_3 و H_6 مجاورة لبروتون واحد وبذلك ستكون اشارتها ثنائية اما بروتونات H_4 و H_5 فستكون اشارتها ثلاثية بسبب مجاورتها لبروتونين ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .



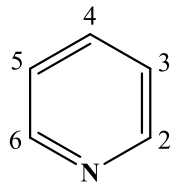
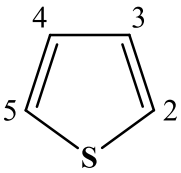
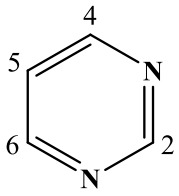
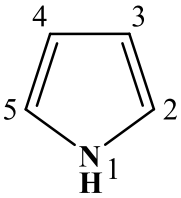
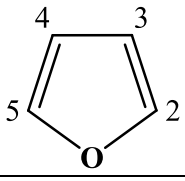
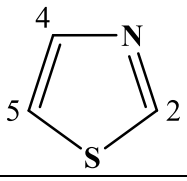
الحالة الثانية اذا كانت A=B ففي هذه الحالة سيكون هناك زوجين من البروتونات المتكافئة وبذلك فان اشارة مثل هذه المركبات ستكون معقدة ولا يمكن تمييز ثابت الازدواج بدقة .



والجدول التالي يوجز انماط الاشارات لعدد من معوضات البنزين الثنائي التعويض

NMR Signals for Disubstituted Benzene			
Isomer			
A≠B	H_3 "d" H_4 "t" H_5 "t" H_6 "d"	H_2 "s" H_4 "d" H_5 "t" H_6 "d"	$H_{2,6}$ "d" $H_{3,5}$ "d"
A=B	$H_{3,6} \neq H_{4,5}$ Complex	H_2 "s" $H_{4,6}$ "d" H_5 "t"	$H_{2,6} = H_{3,5}$ "s"

اما بالنسبة لبقية المعوضات الثلاثية والرباعية فيتم اتباع نفس النظام الذي تم اتباعه في تحديد تعددية اشارات المعوضات الثنائية وكذلك الحلقات غير المتجانسة الخماسية والسداسية ولكن الاختلاف بين معوضات البنزين والحلقات غير المتجانسة يكون في قيمة ثابت الازدواج ، وادناه قيم بعض ثابت الازدواج لعدد من الحلقات غير المتجانسة

Type	J_{ab} (Hz)	J_{ab} Typical	Type	J_{ab} (Hz)	J_{ab} Typical
	J(2-3) J(3-4) J(2-4) J(3-5) J(2-5) J(2-6)	5-6 ≈5 7-9 ≈8 1-2 ≈1.5 1-2 ≈1.5 0-1≈1 0-1≈0		J(2-3) J(3-4) J(2-4) J(2-5)	4.9-6.2 ≈5.4 3.4-5.0 ≈4.0 1.2-1.7 ≈1.5 3.2-3.7 ≈3.4
	J(4-5) J(2-5) J(2-4) J(4-6)	4-6 1-2 0-1 2-3		J(1-2) J(1-3) J(2-3) J(3-4) J(2-4) J(2-5)	2-3 2-3 2-3 3-4 1-2 1.5-2.5
	J(2-3) J(3-4) J(2-4) J(2-5)	1.3-2.0 ≈1.8 3.1-3.8 ≈3.6 0-1 ≈0 1-2 ≈1.5		J(4-5) J(2-5) J(2-4)	3-4 1-2 ≈0