كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة السابعة باللغة العربية : ملاحظات مهمة في مطيافية ^{1}H-NMR

اسم المحاضرة السابعة باللغة الإنكليزية : ^{1}H-NMR Spectroscopy

المحاضرة السابعة

ملاحظات مهمة في مطيافية ^{1}H-NMR :-

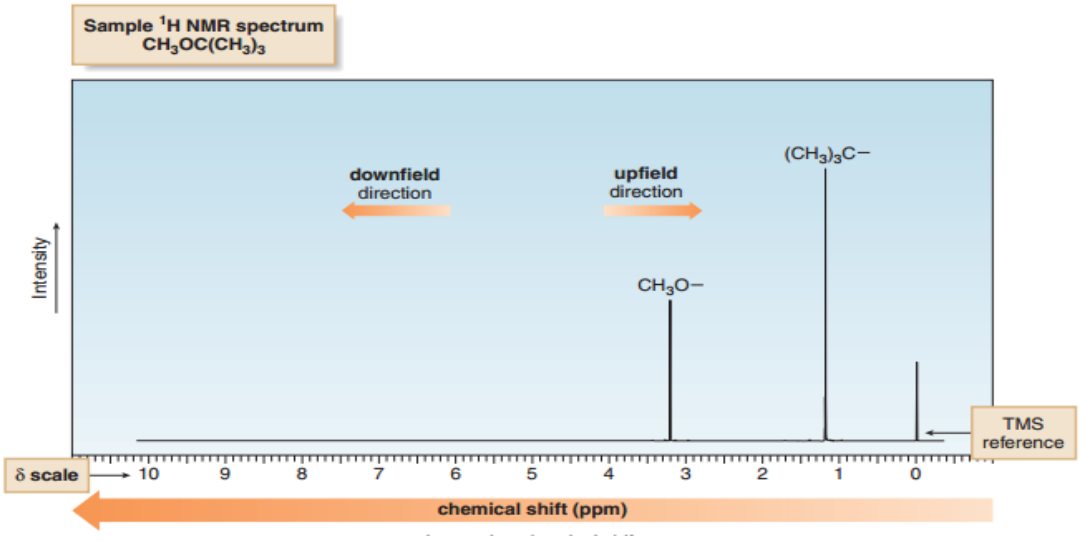
1 - المجاميع الدافعة للالكترونات تزيد من الكثافة الالكترونية حول البروتون وبالتالي تجعله اكثر حجباً (shielding) اي يظهر على يمين الطيف في المجال الواطىء (down field) اي تكون قيمة الازاحة الكيميائية له واطئة وقريبة من اشارة TMS .

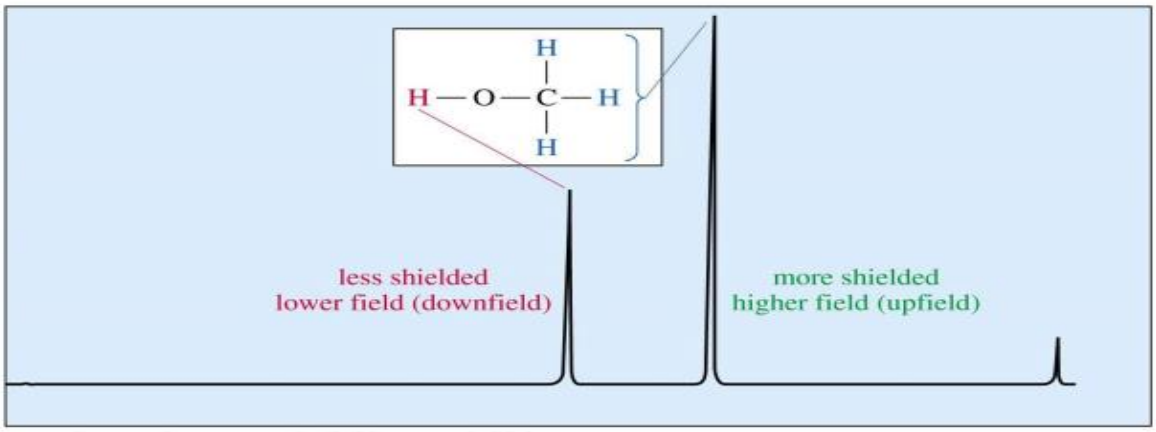
2 - المجاميع الساحبة للالكترونات تقلل من الكثافة الالكترونية حول البروتون و تجعله اقل حجباً (deshielding) اي يظهر على يسار الطيف في المجال العالي (up field) اي تكون قيمة الازاحة الكيميائية له عالية وبعيدة عن اشارة TMS .

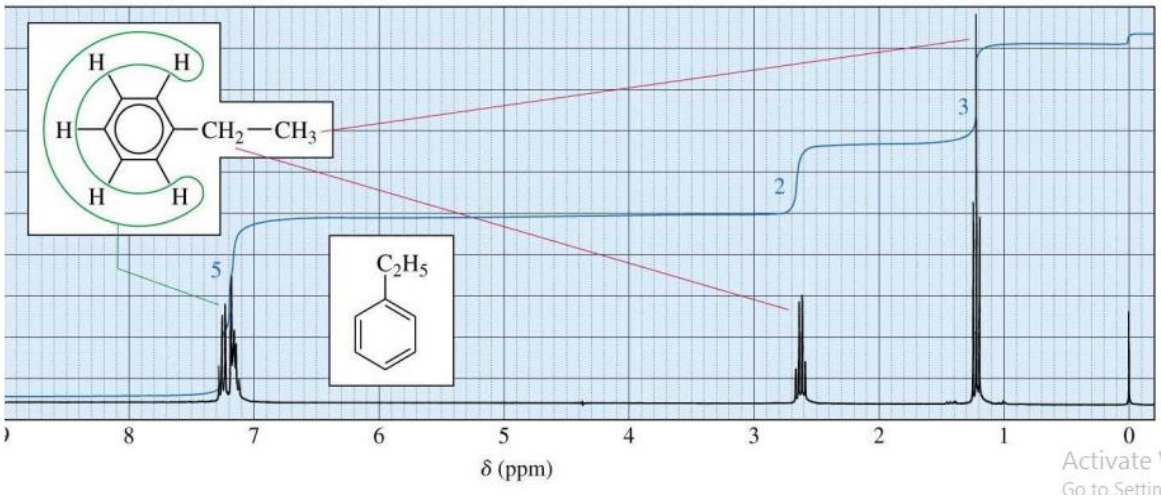
3 - بشكل عام فان البروتونات الاليفاتية تظهر على يمين الطيف اما البروتونات الاروماتية فإنها تظهر على يسار الطيف .

4 - يتم استخدام مذيبات لاتحتوي على بروتونات لكي لاتتداخل اشارة المذيب مع اشارات المركب العضوي او استخدام مذيبات تحتوي على ذرات الديتريوم (D^{2}) نظير الهيدروجين بدلا" من الهيدروجين (H^{1}) لان العدد الكتلي للديتريوم زوجي 2 وبالتالي ليس له عزم مغناطيسي أي انه غير فعال في طيف NMR .

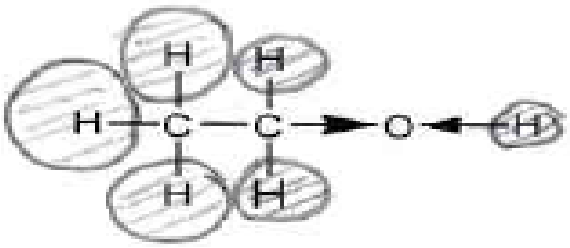
5 – الازاحة الكيميائية لتقنية ^{1}H-NMR في الاجهزة الحديثة تتراوح بين ppm (0 – 14) بقياس (δ) .

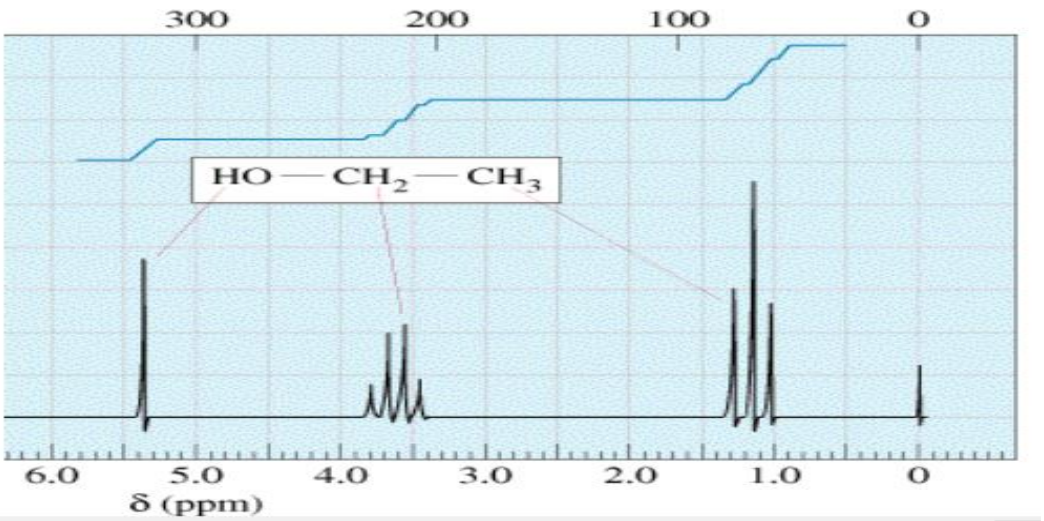






مثال : ما هي توقعاتك لطيف (NMR) للإيثانول ؟





الفوائد والاستنتاجات من الاشارات في طيف ^{1}H-N.M.R :-

1 – ان عدد الاشارات في الطيف تدل على عدد ذرات الهيدروجين المختلفة بالبيئة الموجودة في المركب .

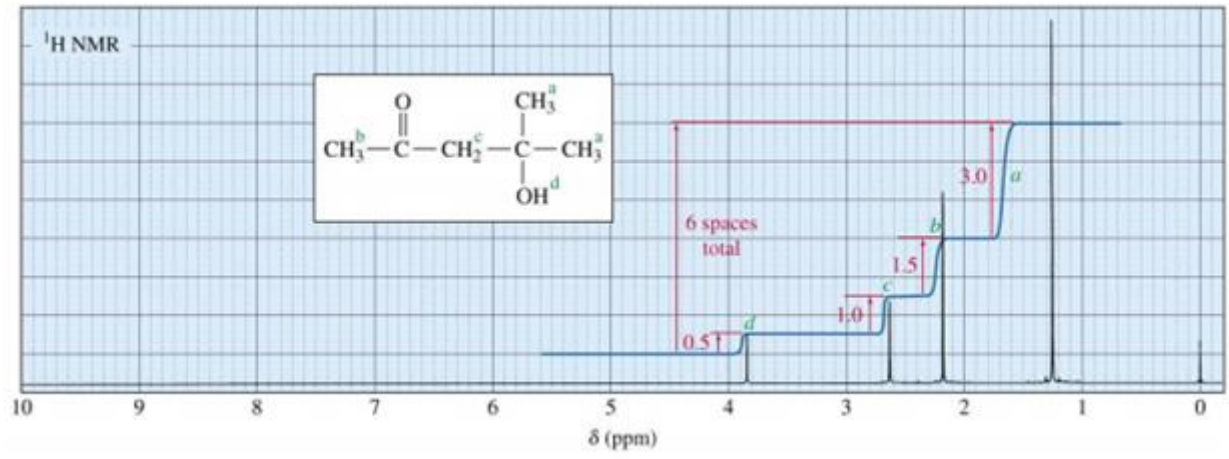
2 – موقع الاشارة للبروتون يدل على نوع المجموعة الموجودة في المركب العضوي والمجاورة للبروتون من خلال الحجب واللاحجب . ومن خلال جداول خاصة وموقع الاشارة وشكلها نستدل على نوع وطبيعة البروتون .

3 – التكامل (integration) الموجود في الطيف يفيد في التعرف على عدد ذرات الهيدروجين في المركب العضوي .

4 – عدد الانشطارات في الاشارة تدلنا على عدد ذرات الهيدروجين المجاورة للبروتون قيد الدراسة الذي اعطى هذه الاشارة .

NMR Signals

- The ***number*** of signals shows how many different kinds of protons are present.
- The ***location*** of the signals shows how shielded or deshielded the proton is.
- The ***intensity*** of the signal shows the number of protons of that type.
- Signal ***splitting*** shows the number of protons on adjacent atoms.

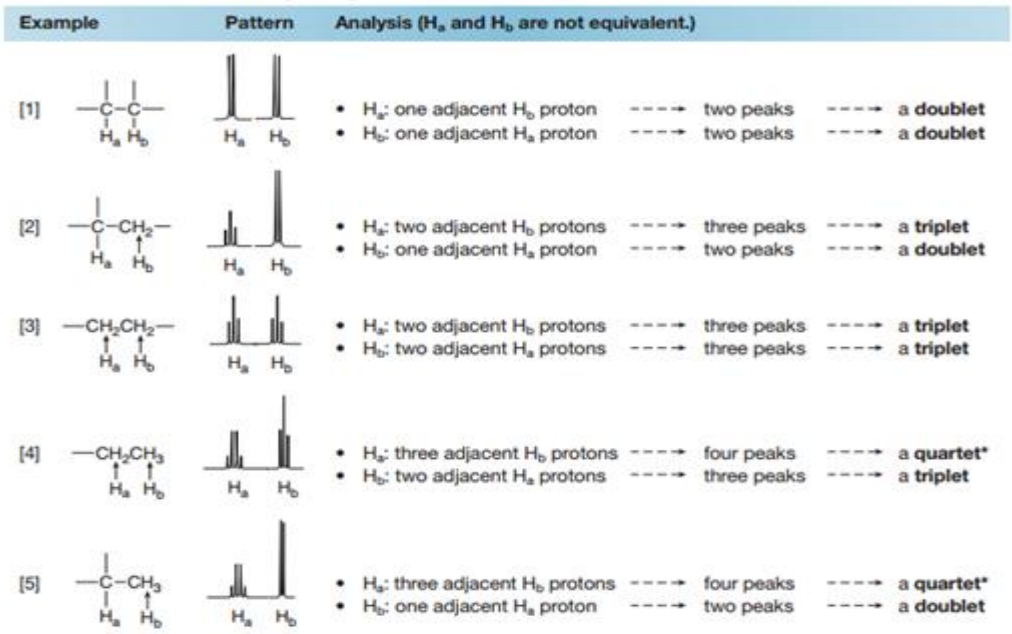


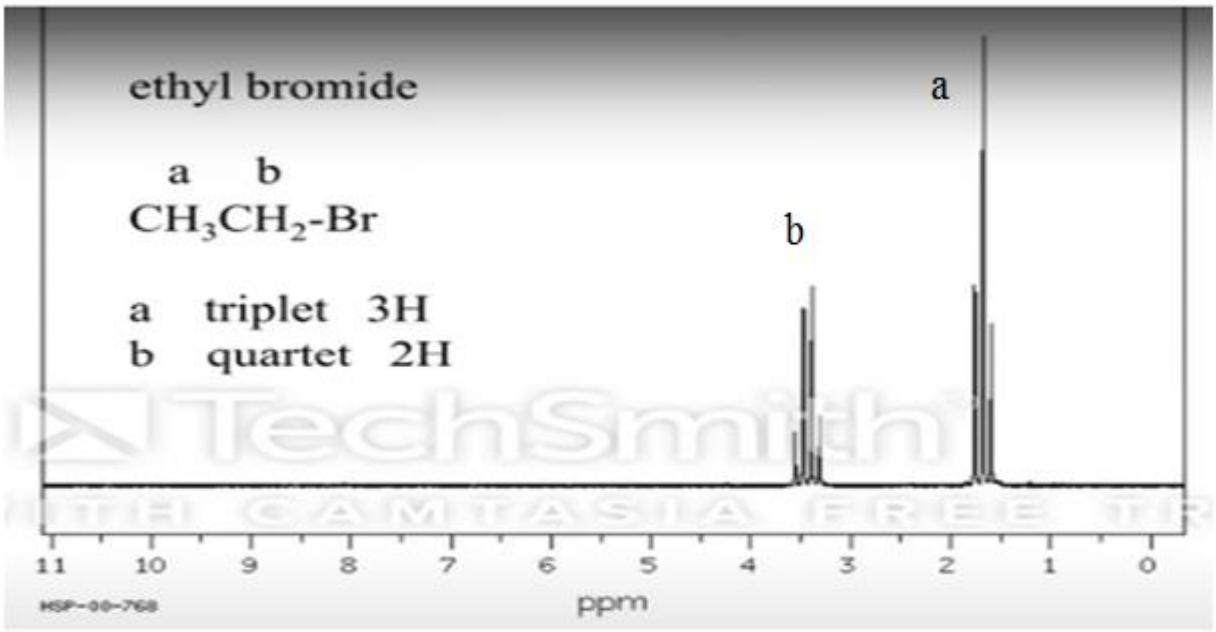
انشـــطار إشـــارات الرنيـــن و أسبـــابـه :

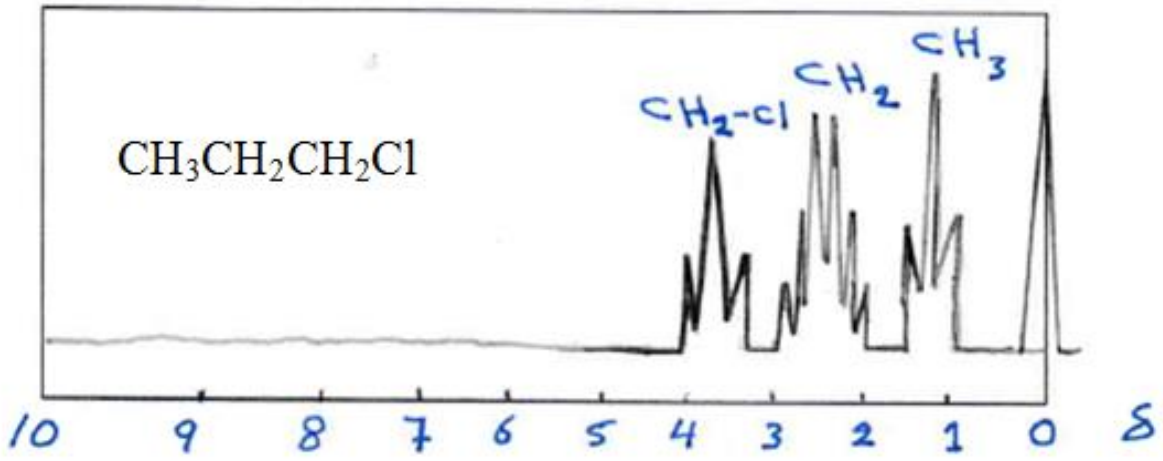
ان البروتونات المتجاورة في جزيئة المركب العضوي يؤثر بعضها على البعض الاخر عن طريق ظاهرة ازدواج البرم (Spin coupling) وتؤدي هذه الظاهرة الى انشطار اشارة البروتونات و هذا الانشطار يخضع للعلاقة التالية (n+1) حيث (n) يمثل عدد البروتونات المجاورة للبروتون قيد الدراسة , اما المقدار (n+1) فيمثل عدد الانشطارت في البروتون قيد الدراسة . ويتم تطبيق العلاقة (n+1) في حالة البروتونات المختلفة في البيئة الالكترونية فقط , اما البروتونات المتشابهة بالبيئة الالكترونية فلا يحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة (n + 1) عليها لذلك تعطي اشارة احادية اي لايحصل فيها انشطار في اشارتها . و تستخدم هذه العلاقة للانشطارات البسيطة وهناك انشطارات معقدة و لكنها ليست في مجال دراستنا حالياً .

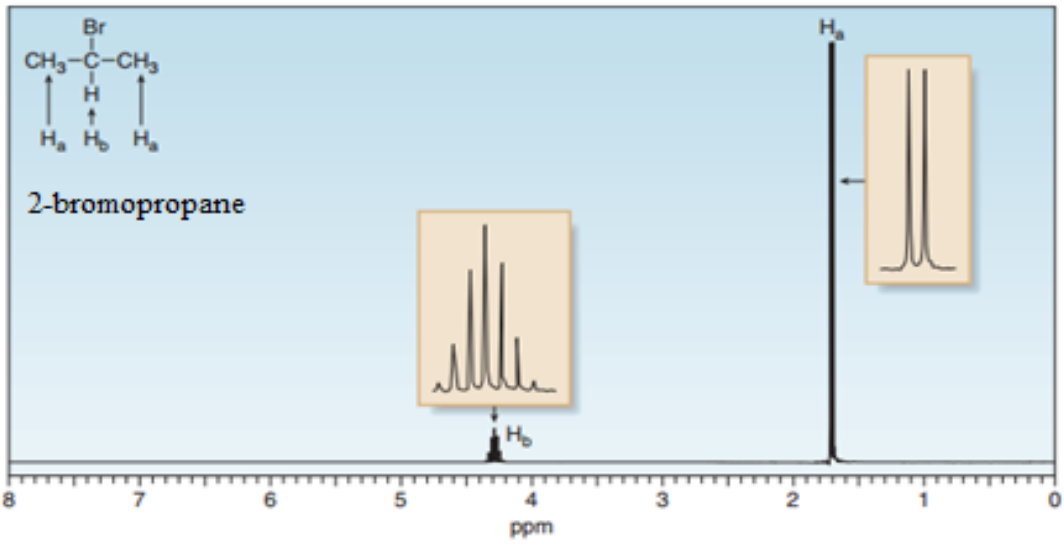
وهذه الانشطارات تكون بالشكل التالي :

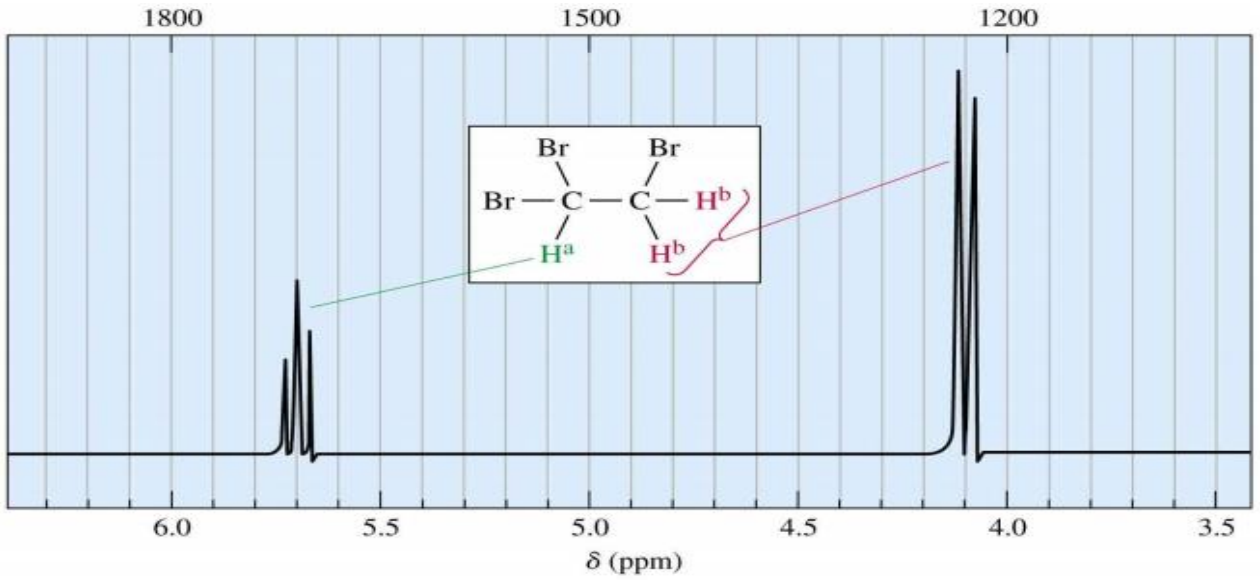
عدد البروتونات المجاورة (n)	عدد الانشطارات (n + 1)	نوع الاشارة	نسبة الانشطار
0	1	احادية (S) Singlet	1
1	2	ثنائية (d) doublet	1 1
2	3	ثلاثية (t) triplet	1 2 1
3	4	رباعية (q) quartet	1 3 3 1
4	5	خماسية quintet	1 4 6 4 1
5	6	سداسية sextet	1 5 10 10 5 1
6	9 , 8 , 7	متعددة (m) multiplet	نسبة انشطار متعددة

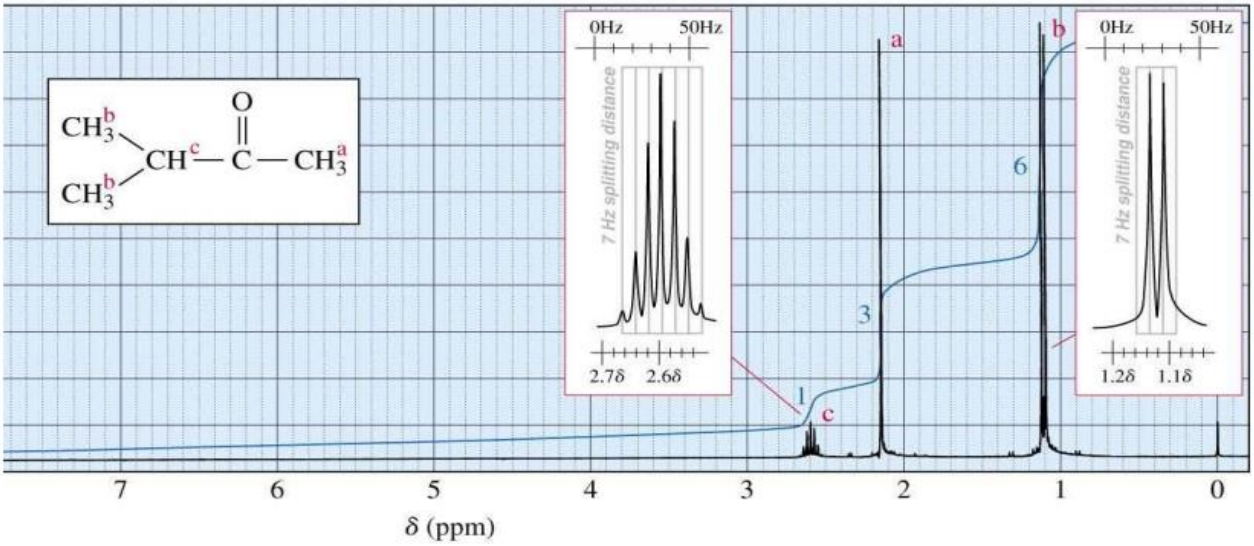


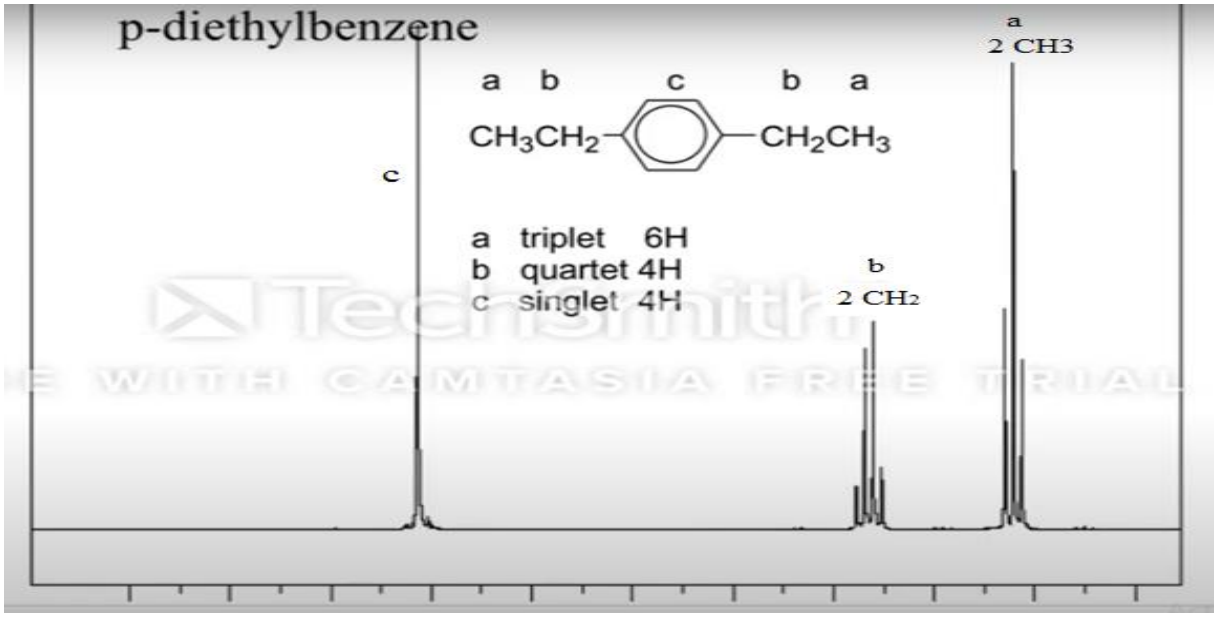

ethyl bromide
a b
CH_3CH_2-Br
a triplet 3H
b quartet 2H
a
b
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
ppm


$CH_3CH_2CH_2Cl$
CH_2-Cl
CH_2
CH_3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ


Br
CH_3-C-CH_3
H
H_a H_b H_a
2-bromopropane
H_a
H_b
8 7 6 5 4 3 2 1 0
ppm


1800
1500
1200
Br
Br
Br
C
C
H^b
H^a
H^b
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
δ (ppm)


O
CH_3^b
CH^c
C
CH_3^a
CH_3^b
0Hz
50Hz
7 Hz splitting distance
2.7δ
2.6δ
a
b
6
3
1
c
1.2δ
1.1δ
7
6
5
4
3
2
1
0
δ (ppm)


p-diethylbenzene
a b c b a
CH_3CH_2
CH_2CH_3
a triplet 6H
b quartet 4H
c singlet 4H
a
2 CH3
b
2 CH2
c