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 العاشرة باللغة العربية : مطيافية ^{13}C–NMR

اسم المحاضرة العاشرة باللغة الإنكليزية : ^{13}C–NMR Spectroscopy

المحاضرة العاشرة

2 - ^{13}C–NMR Spectroscopy

المقدمة :

ان جميع الذرات التي تمتلك عدد كتلي فردي تمتلك عزم نووي مغناطيسي وتكون فعالة في طيف NMR ومن هذه الذرات الهيدروجين العدد الكتلي لها واحد والتقنية المستخدمة هي ^{1}H-NMR وكذلك نظير ذرة الكاربون ^{13}C تمتلك عزم مغناطيسي والتقنية المستخدمة هي ^{13}C-NMR . اما ذرة الكاربون ^{12}C الذي عددها الكتلي 12 زوجي فهي لاتمتلك عزم مغناطيسي ولذلك تكون غير فعالة في طيف NMR . وبما ان المركب العضوي اساس تركيبه الكاربون و الهيدروجين لذلك تم استخدام هاتين التقنيتين في تشخيص المركبات العضوية . ان نسبة C^{13} في المركب العضوي تكون بحدود 1 – 2 % وهذه النسبة الضئيلة يمكن الاستفادة منها في تشخيص المركبات العضوية بتقنية ^{13}C-NMR .

ملاحظات مهمة في طيف ^{13}C-NMR :

1 - جميع ذرات C^{13} تعطي اشارة احادية اي لايحصل فيها انشطار في الاشارة لعدم وجود ظاهرة ازدواج البرم كما في تقنية ^{1}H-NMR لانه نادرا" ما يكون وجود C^{13} مجاور الى ذرة كاربون C^{13} اخرى بسبب نسبتها الضئيلة جدا" في المركب العضوي .

2 – تتراوح الازاحة الكيميائية لذرات C^{13} بين ppm (0 – 220) بقياس (δ) .

3 – عددالاشارات في الطيف يدل على عدد ذرات C^{13} المختلفة بالبيئة الالكترونية في المركب العضوي فمثلا" اذا اعطى الطيف خمس اشارات احادية يدل على وجود خمس ذرات كاربون C^{13} مختلفة بالبيئة الالكترونية . اما اذا تشابهت البيئة الالكترونية لجميع ذرات الكاربون C^{13} في جزيئة المركب العضوي فسيعطي الطيف اشارة احادية واحدة لجميع ذرات C^{13} .

4 – موقع الاشارة يعتمد على نوع المجموعة الوظيفية المرتبطة بـ C^{13} . ومن جداول خاصة بمطيافية ^{13}C-NMR يمكن معرفة المجموعة الوظيفية .

5 – لايوجد تكامل (integration) في طيف ^{13}C-NMR لان عدد ذرات C^{13} قليلة .

6 – يتم استخدام نفس المذيبات المستخدمة في تقنية ^{1}H-NMR وتكون ديتريوم ايضا" , مثل $CDCl_3$, DMSO , D_2O , C_2D_5OD , ... وغيرها .

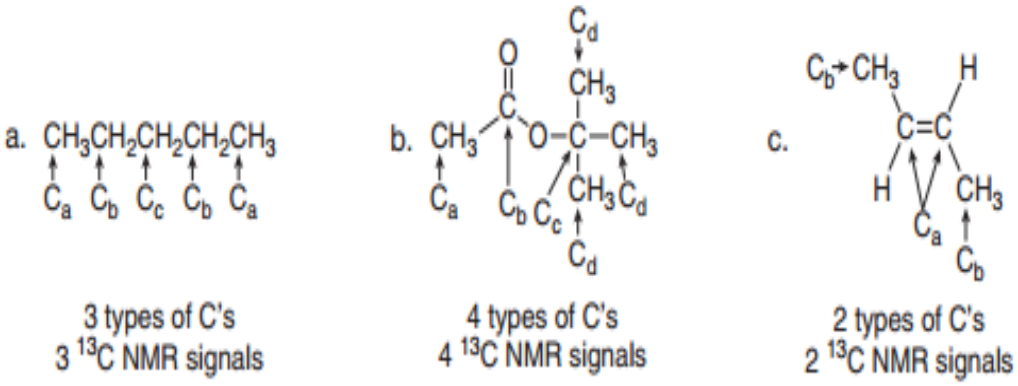
7 - المادة القياسية المستخدمة في معايرة الجهاز (المرجع) هي نفسها في ^{1}H-NMR وهي مادة رباعي مثيل سيلين (TMS) .

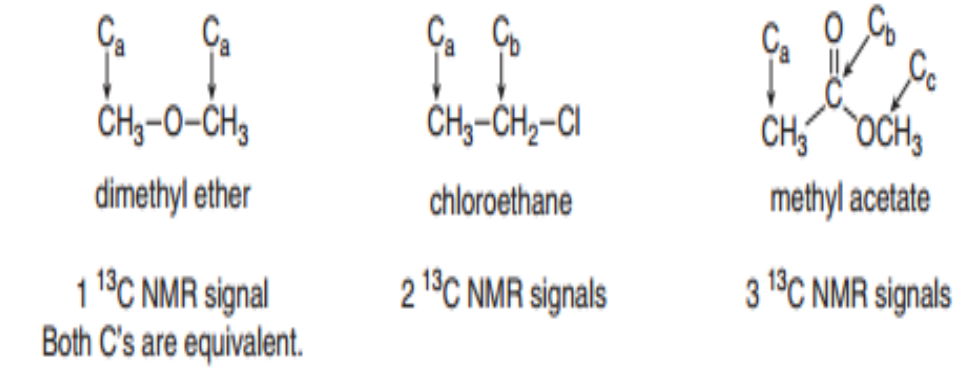
8 – لايمكن الاعتماد على طيف ^{13}C-NMR فقط في تشخيص المركب العضوي وانما نحتاج الى طيف ^{1}H-NMR لاكتمال المعلومات في التشخيص .

9 – هناك عامل مهم جدا" يؤثر على موقع الاشارة في طيف ^{13}C-NMR وهو الكهروسالبية للمجموعة المرتبطة بـ C^{13} وهو نفس التفسير في طيف ^{1}H-NMR والخاص بالمجاميع الدافعة و الساحبة . فالمجموعة الساحبة تقلل من الكثافة الالكترونية حول C^{13} من خلال السحب الالكتروني وبالتالي تكون غير محجوبة والنتيجة تظهر في مدى عالي اي بعيدة عن اشارة TMS . والمجموعة الدافعة تسبب زيادة الكثافة الالكترونية حول C^{13} اي تكون محجوبة وبالتالي تظهر الاشارة في مدى واطىء اي قريبة من TMS .

10 - بشكل عام فان ذرات ^{13}C الاليفاتية تظهر على يمين الطيف اي قريبة من اشارة TMS اما ذرات ^{13}C الاروماتية فإنها تظهر على يسار الطيف اي بعيدة عن اشارة TMS .

الامثلة التالية توضح عدد الاشارات في طيف ^{13}C-NMR :

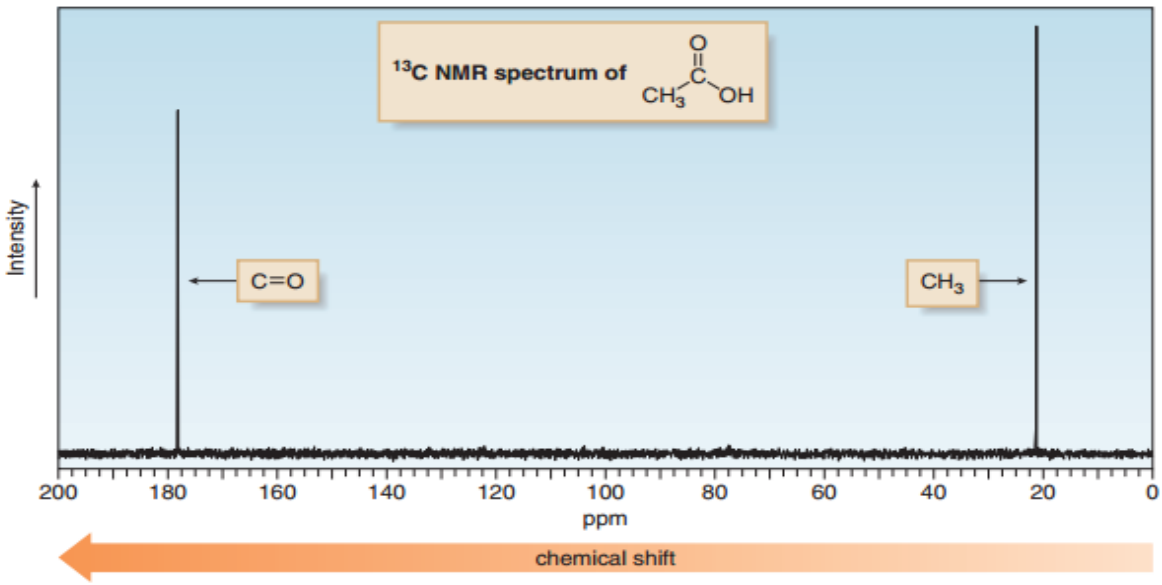




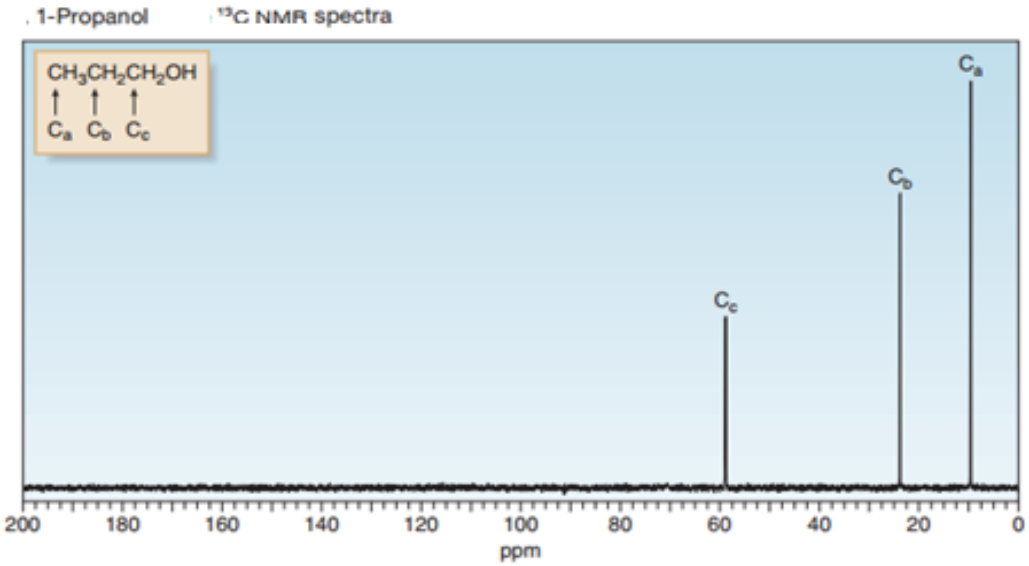
مواقع الازاحة الكيميائية (Chemical shift) لبعض ذرات ^{13}C :

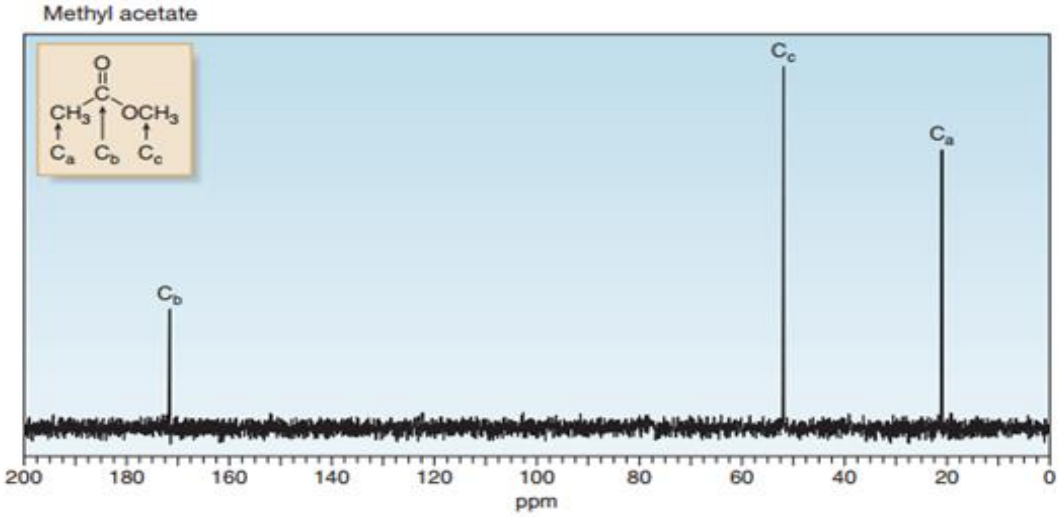
Approximate Values of Chemical Shifts for ^{13}C NMR

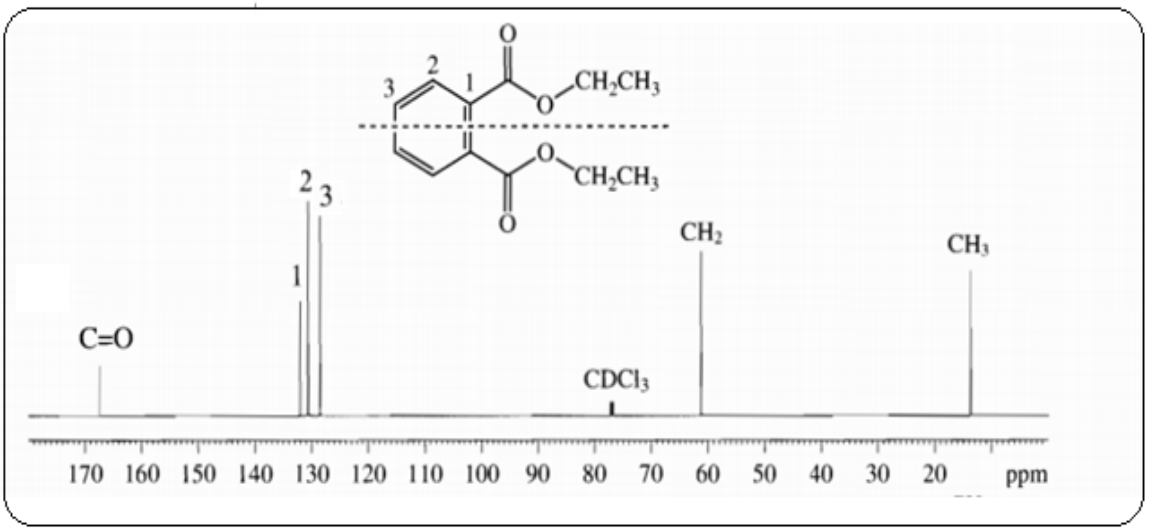
Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)	Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)
$(CH_3)_4Si$	0	C—I	0–40
R—CH_3	8–35	C—Br	25–65
CH3 - Ar	20 - 25	C—Cl	35–80
		C—N	40–60
C≡C	65–85	C—O	50–80
		R, C=O, —N	165–175
C=C	100–150		
C (aromatic)	110–170	R, C=O, RO	165–175
- CO - CO - diketone	195 - 205	R, C=O, HO	175–185
		R, C=O, H	190–200
		R, C=O, R	205–220

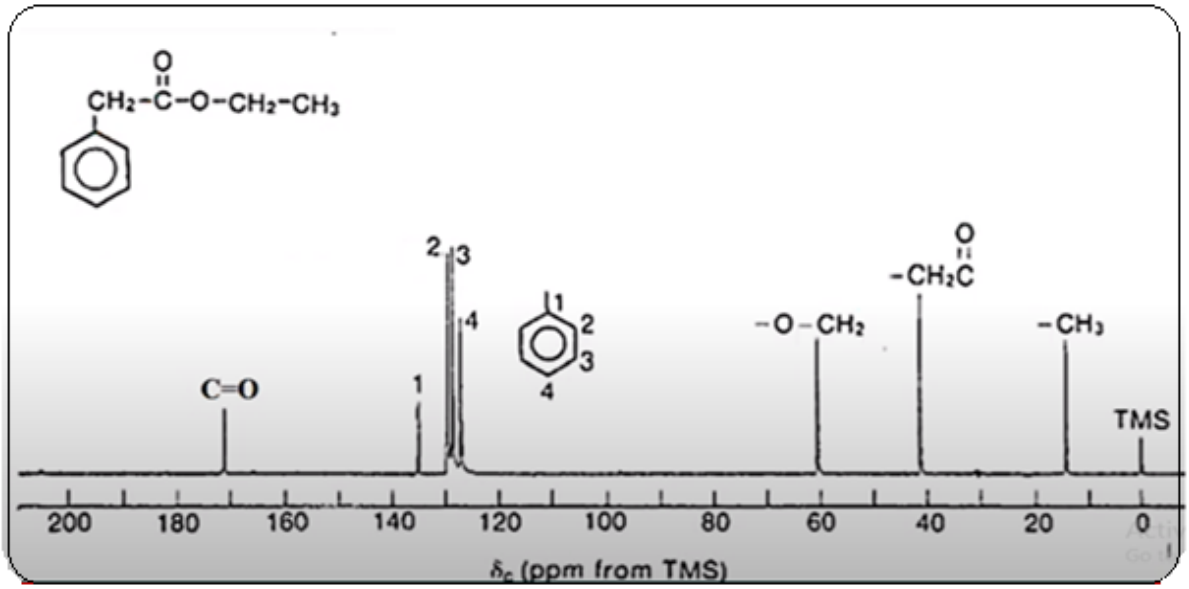


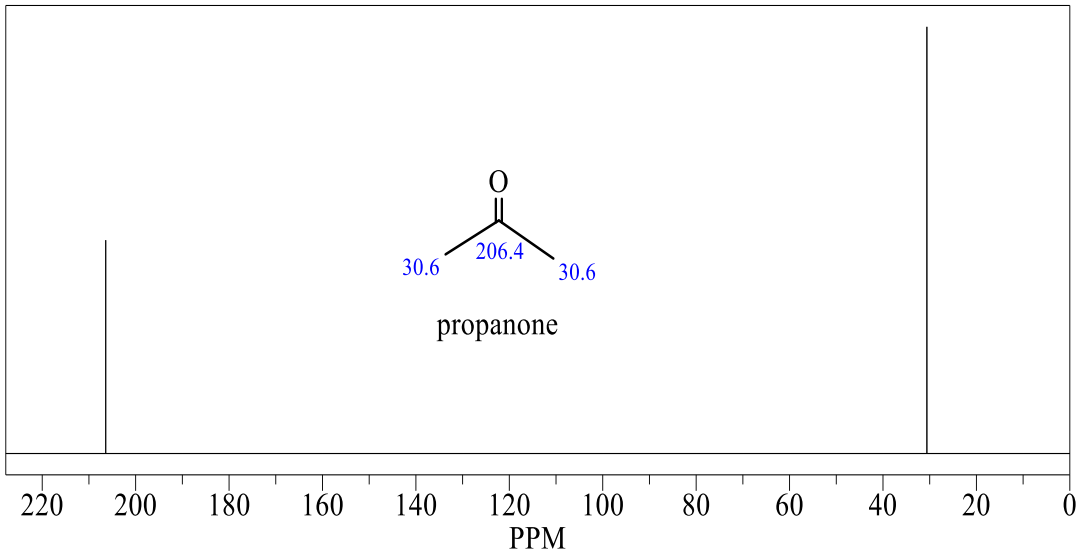
أمثلة على طيف ^{13}C-NMR :

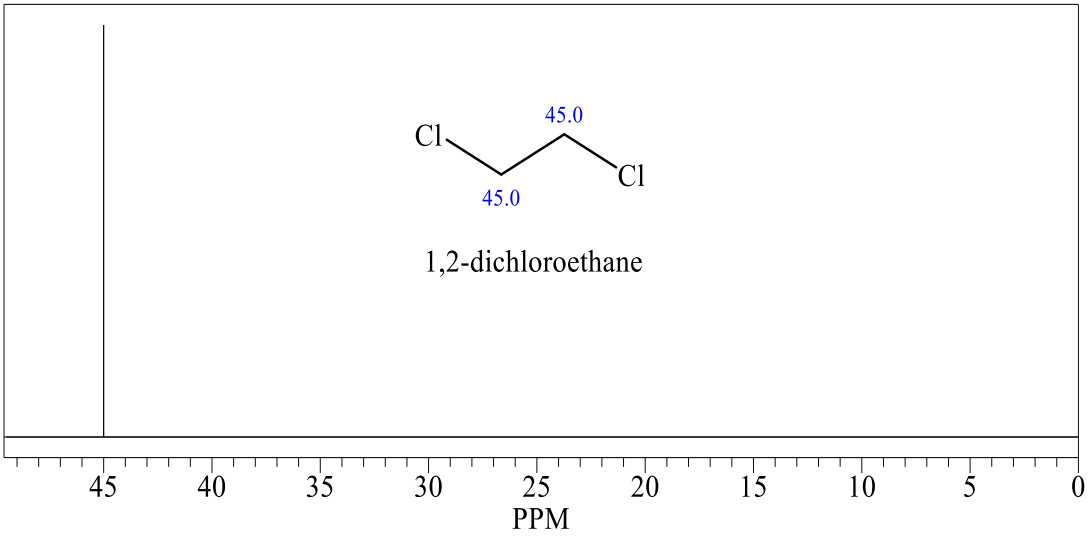


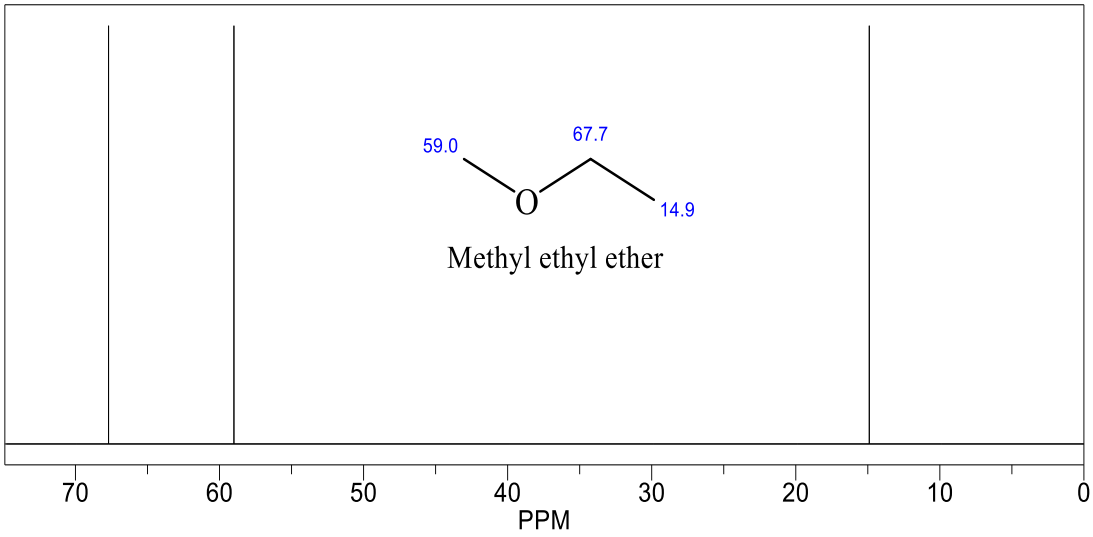


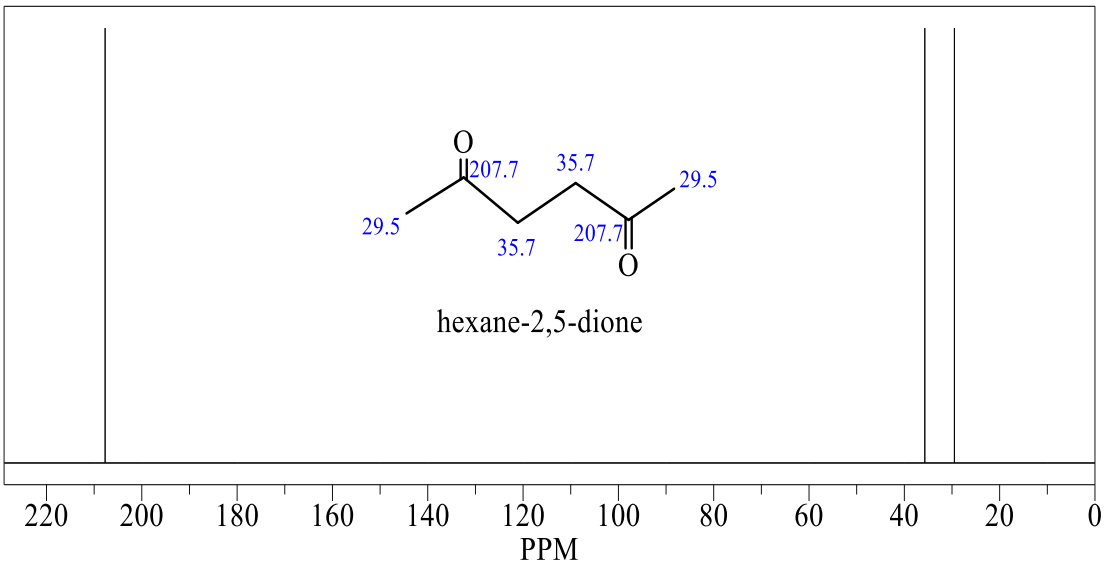


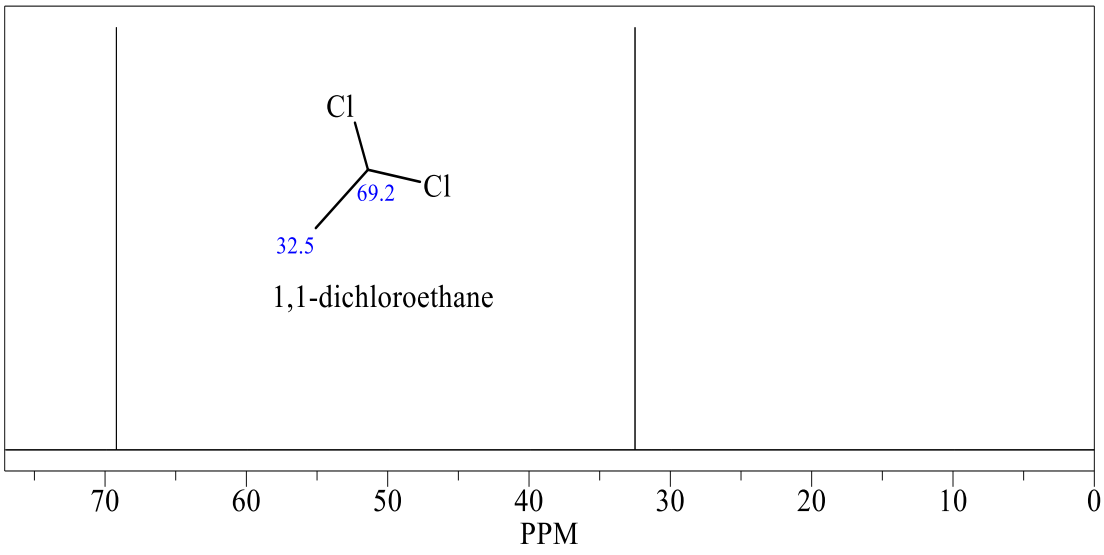

CH₂-C-O-CH₂-CH₃
O
C=O
1
2
3
4
-O-CH₂
-CH₂C
-CH₃
TMS
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
δc (ppm from TMS)

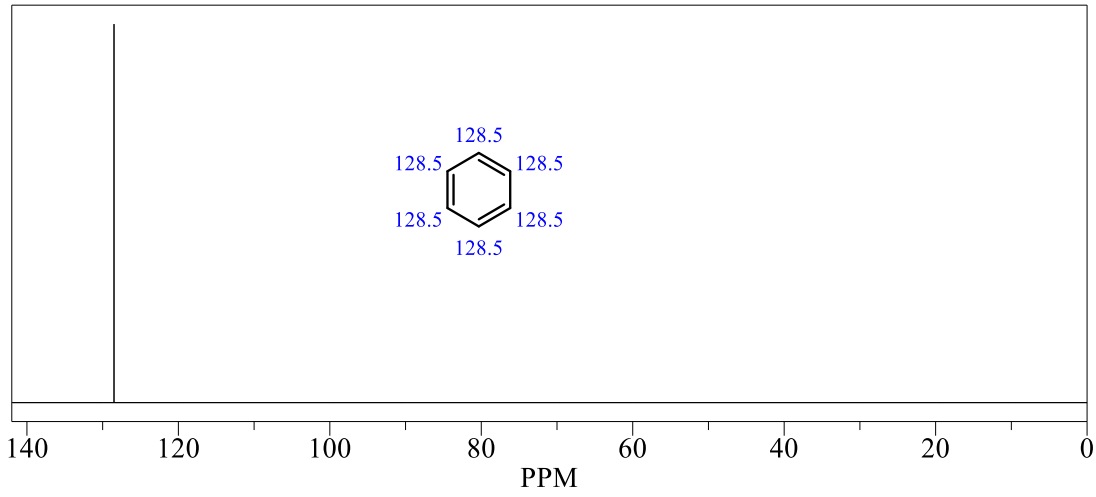

O
30.6
206.4
30.6
propanone
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

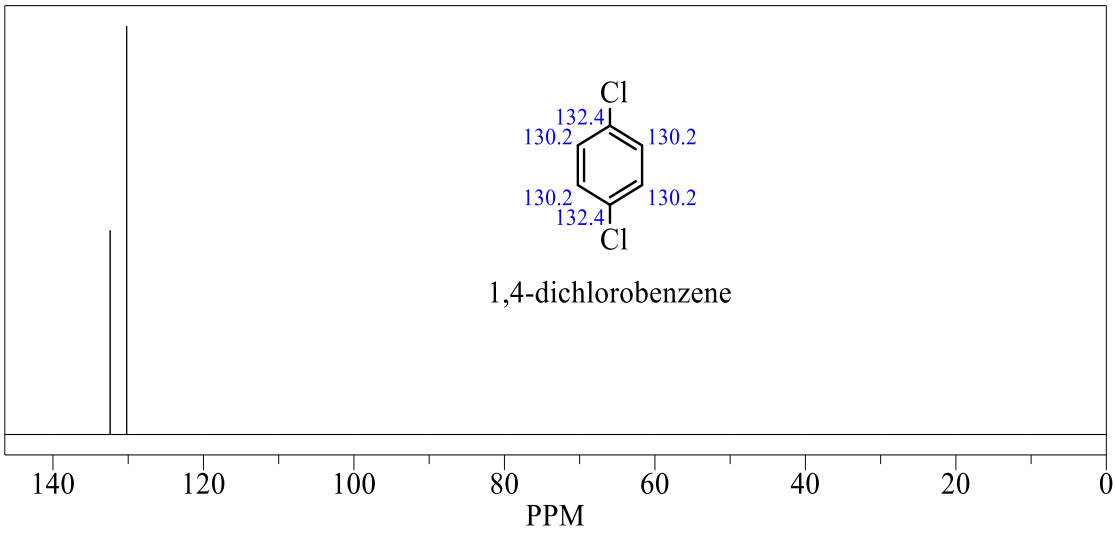

Cl
45.0
Cl
45.0
1,2-dichloroethane
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
PPM

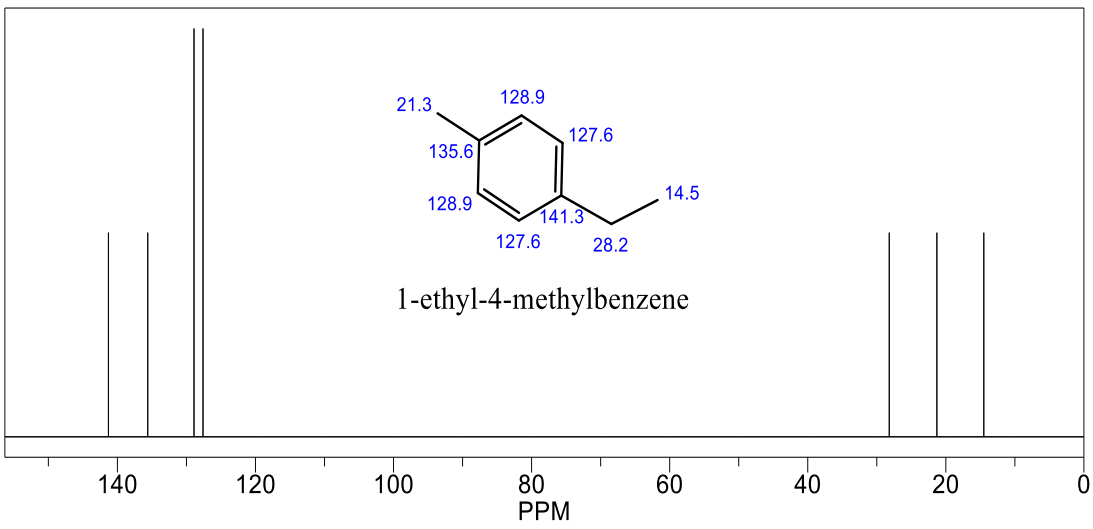

59.0
67.7
O
14.9
Methyl ethyl ether
70
60
50
40
30
20
10
0
PPM


O
207.7
35.7
29.5
29.5
35.7
207.7
O
hexane-2,5-dione
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM


Cl
69.2
Cl
32.5
1,1-dichloroethane
70
60
50
40
30
20
10
0
PPM

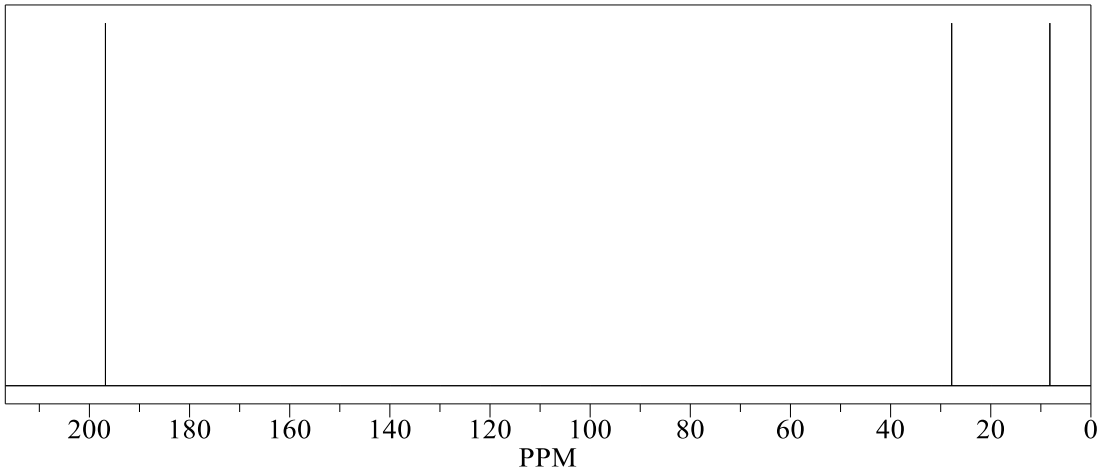

128.5
128.5
128.5
128.5
128.5
128.5
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM


Cl
132.4
130.2
130.2
130.2
130.2
132.4
Cl
1,4-dichlorobenzene
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

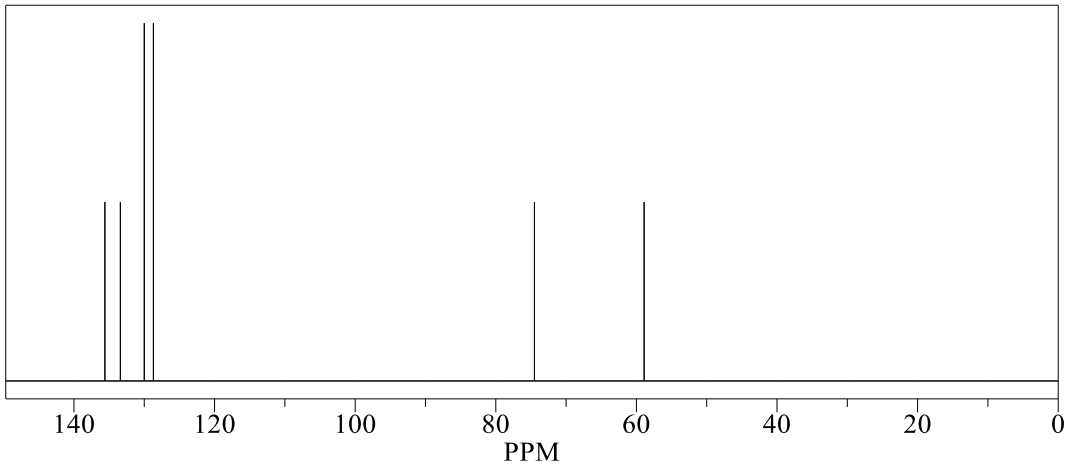

21.3
128.9
127.6
135.6
14.5
128.9
141.3
127.6
28.2
1-ethyl-4-methylbenzene
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

مسائل في طيف ^{13}C-NMR :

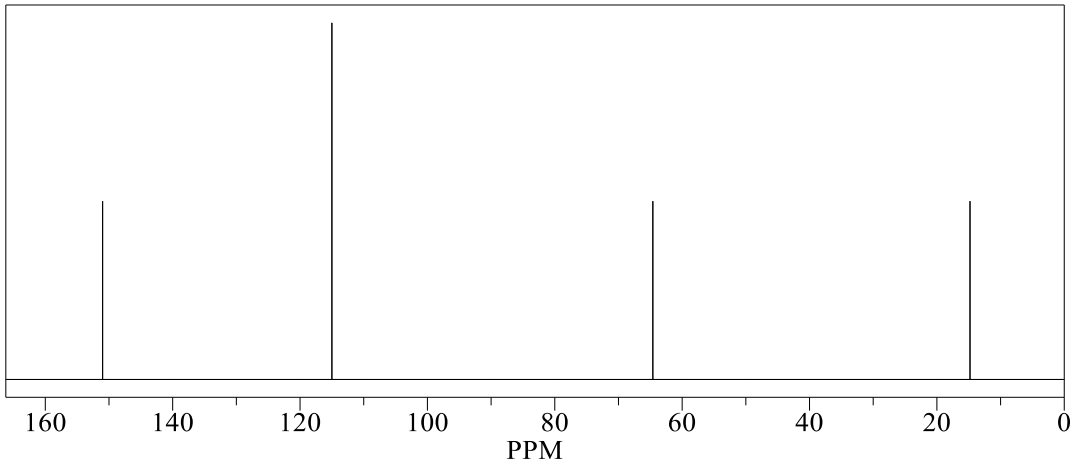
Q1 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula ($C_6H_{10}O_2$) with explain relative signals .



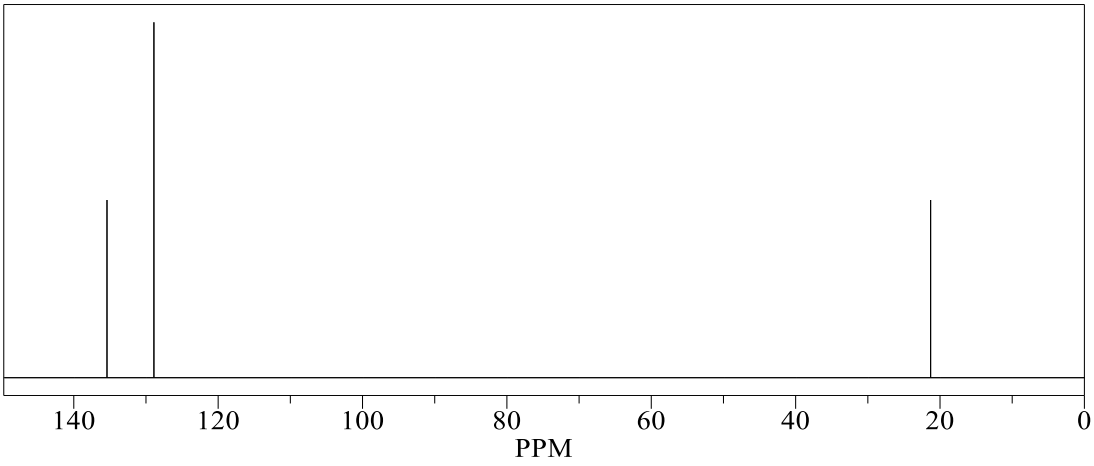
Q2 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula (C_8H_9OCl) with explain relative signals .



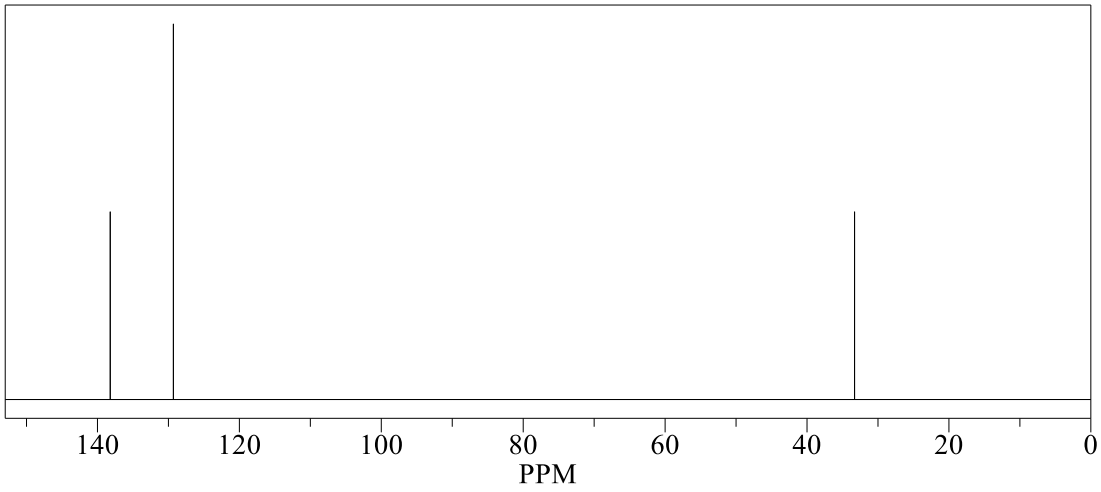
Q3 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula ($C_{10}H_{14}O_2$) with explain relative signals .



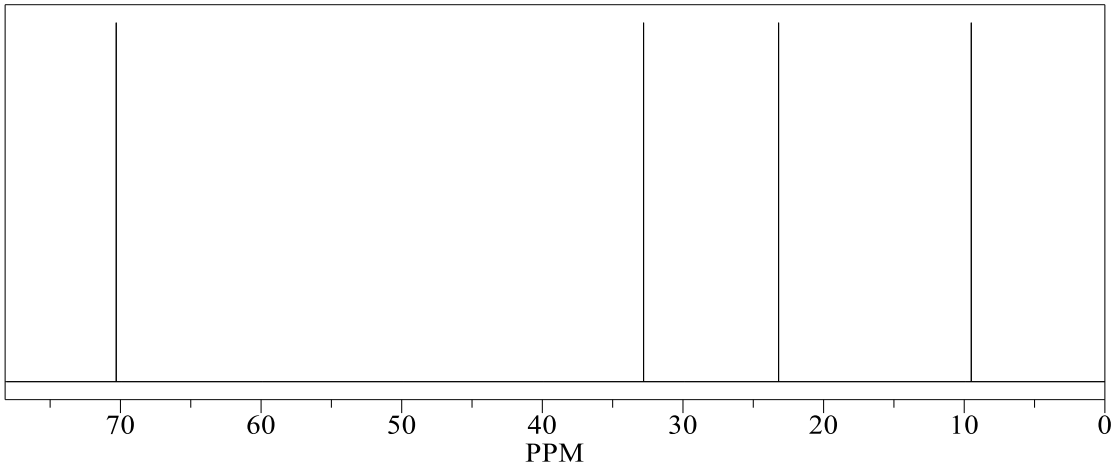
Q4 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula (C_8H_{10}) with explain relative signals .



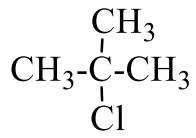
Q5 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula ($C_8H_8Br_2$) with explain relative signals .



Q6 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula ($C_4H_{10}O$) with explain relative signals .



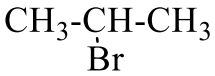
س7 : اعط عدد الاشارات لطيف (^{13}C-NMR) للمركبات التالية :



( )

CH_3-CH_2-Br

( )



( )

$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$

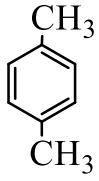
( )

CH_3-O-CH_3

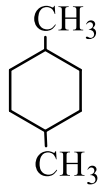
( )

$CH_3-OCH_2CH_3$

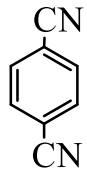
( )



( )



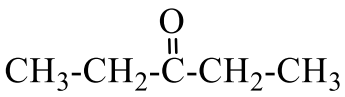
( )



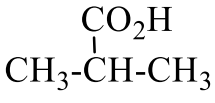
( )

$CN-CH_2-CH_2-CN$

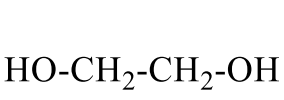
( )



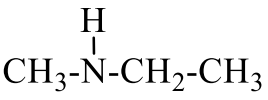
( )



( )



( )

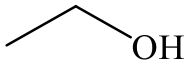


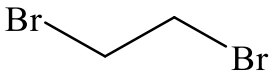
( )

$Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br$

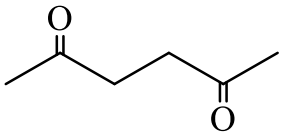
( )

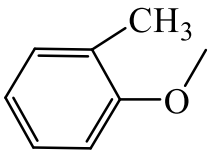
Q8 : Draw the (^{13}C-NMR) spectrum for thes Organic Compounds with explain relative signals .

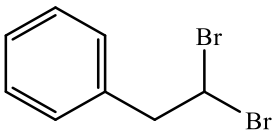
(a) 

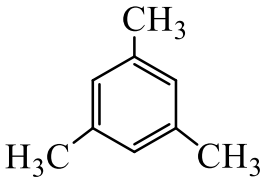
(b) 

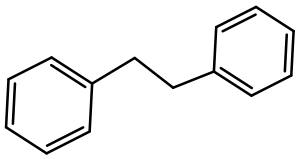
(c) CH_3-CH_2-CH_3

(d) 

(e) 

(f) 

(g) 

(h) 

Q9 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this (^{1}H-NMR) and (^{13}C-NMR) spectrum figure and the molecular formula ($C_5H_9ClO_2$) with explain relative signals .