جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (2)

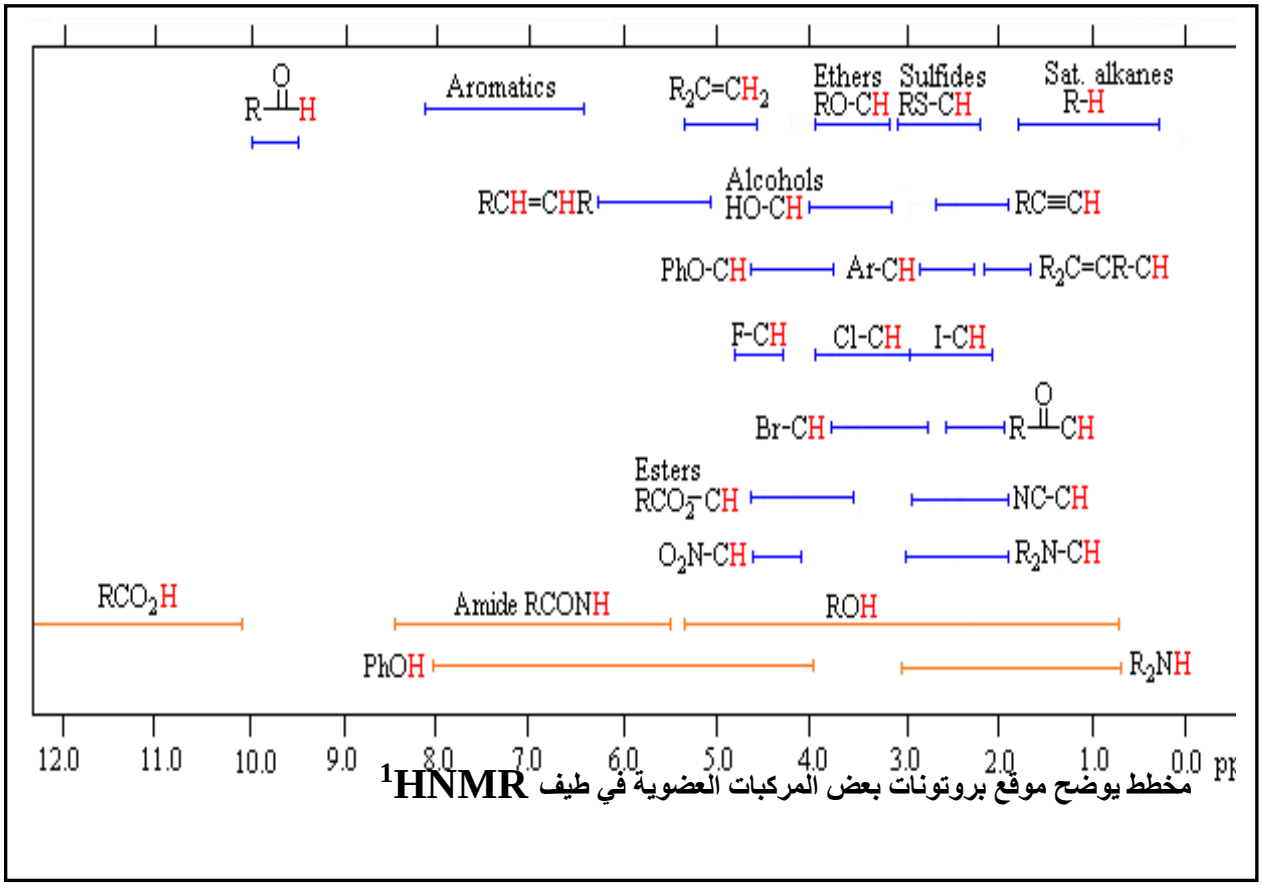
المواقع النسبية لامتصاص البروتونات

أعـداد

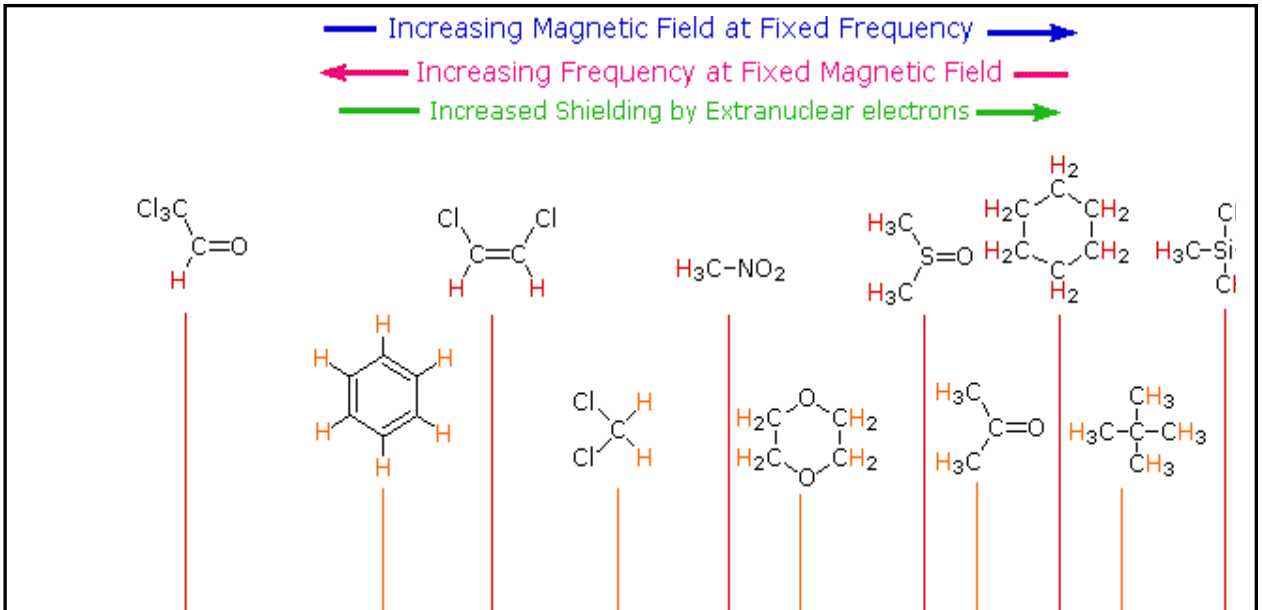
أ.د. سلوى عبد الستار جبار

s.abd@tu.edu.iq

رسم يوضح المواقع النسبية لامتصاص البروتونات المختلفة في طيف ^{1}HNMR



مخطط يوضح موقع بروتونات بعض المركبات العضوية في طيف ^{1}HNMR



أن التردد الذي عنده يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وأن المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الالكترونية المحيطة بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لا تتشابهه جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لأحداث الامتصاص وعلى هذا الأساس لا يظهر الطيف بشكل قمة واحدة (**singlet**) بل عدد من القمم (**doublet**) أو (**triplet**) أو(**quartet**) أي ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو أكثر وحسب نوع كل بروتون وما يحيطه من مجاميع أخرى نحن أذن نستطيع من طيف **^{1}HNMR** التعرف على:-

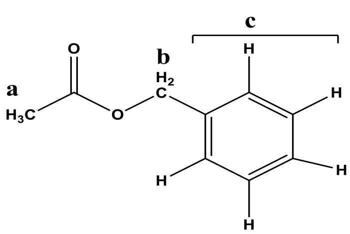
١-عدد القمم يزودنا بمعلومات عن الأنواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة.

٢- موقع القمم يزودنا بمعلومات عن الظروف الالكترونية لكل بروتون.

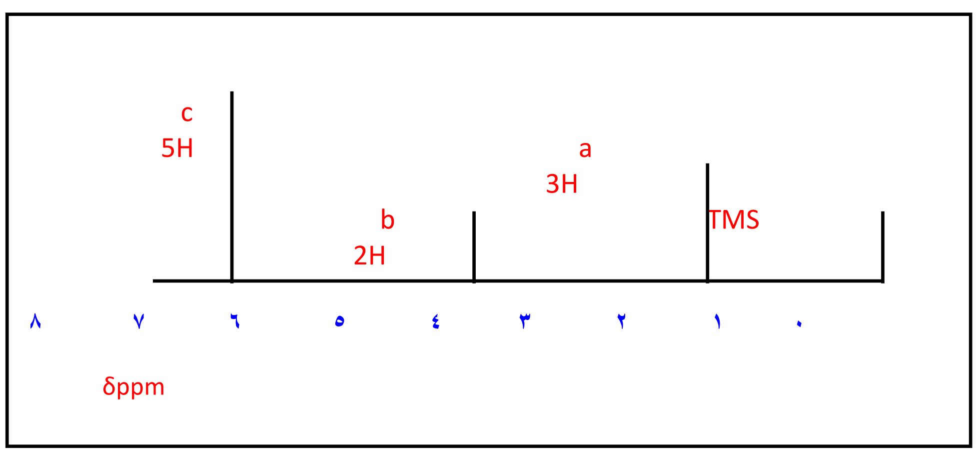
٣- شدة القمم توضح لنا عدد البروتونات في كل مجموعة.

٤- عدد الانشطارات التي تحدث قي كل قمة تخبرنا بالظروف المحيطة بالبروتون وتأثيره بالبروتونات المجاورة .

مثال :



benzyl ethanoate



نلاحظ في الرسم أعلاه ثلاث قمم مساحتها (ارتفاعها) يتناسب طرديا مع عدد البروتونات :

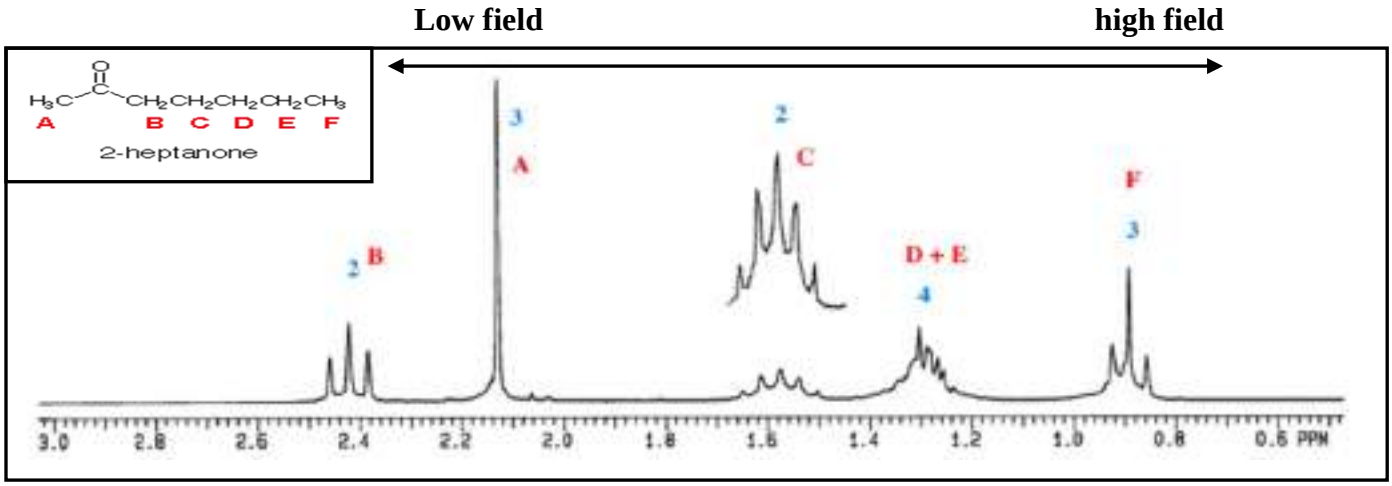
a- (3H) for (CH_3) δ= 2.1 ppm .

b- (2H) for (CH_2) δ= 4.8 ppm .

c- (5H) for (phenyl) δ= 7.5 ppm .

ويكون ارتفاع القمم النسبي **5:3:2** أي يتناسب مع عدد البروتونات في المجاميع الثلاثة وبما أن هذه القمم مفردة وغير منشطرة على نفسها فهذا يدل على أن البروتونات في كل مجموعة معزولة عن باقي البروتونات .

مثال طيف **2-heptanone** :



نلاحظ بالرسم أعلاه ستة أشارات (قمم) هي :-

A – ثلاث بروتونات (**3H**) مجموعة المثيل المعزولة بمجموعة الكاربونيل تعطي أشارة مفردة (**singlet**) عند**δ=2.14ppm**.

B – بروتونين (**2H**) مجموعة المثيلين تعطي أشارة ثلاثية (**triplet**) عند **δ=2.42ppm** .

C- بروتونين (**2H**) مجموعة المثيلين تعطي أشارة خماسية (**pentet**) عند **δ=1.6ppm** .

E and D- بروتونين (**2H**) مجموعة المثيلين تعطي أشارة خماسية وسداسية متداخلة (**pentet and sextet**) عند **δ=1.3ppm** .

F – ثلاث بروتونات (**3H**) مجموعة المثيل تعطي أشارة ثلاثية (**triplet**) عند**δ=0.9ppm .**

حساب عدد البروتونات .

١- البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة .

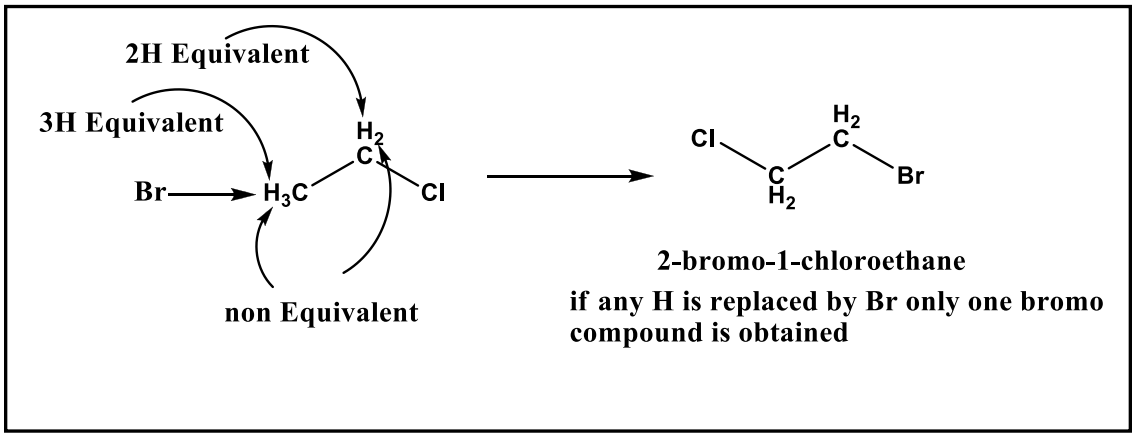
أن للبروتونات التي تكون في نفس البيئة المغناطيسية في جزيئه ما لها نفس الإزاحة الكيمياوية (**δ**) في طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (**^{1}HNMR**) ويقال لمثل هذه البروتونات بأنها بروتونات متكافئة مغناطيسيا ، أما البروتونات التي تكون في بيئات مغناطيسية مختلفة فلها إزاحات كيمياوية مختلفة تدعى البروتونات غير المتكافئة

أن البروتونات المتكافئة مغناطيسيا في أطياف (**NMR**) هي نفسها البروتونات المتكافئة كيمياويا .

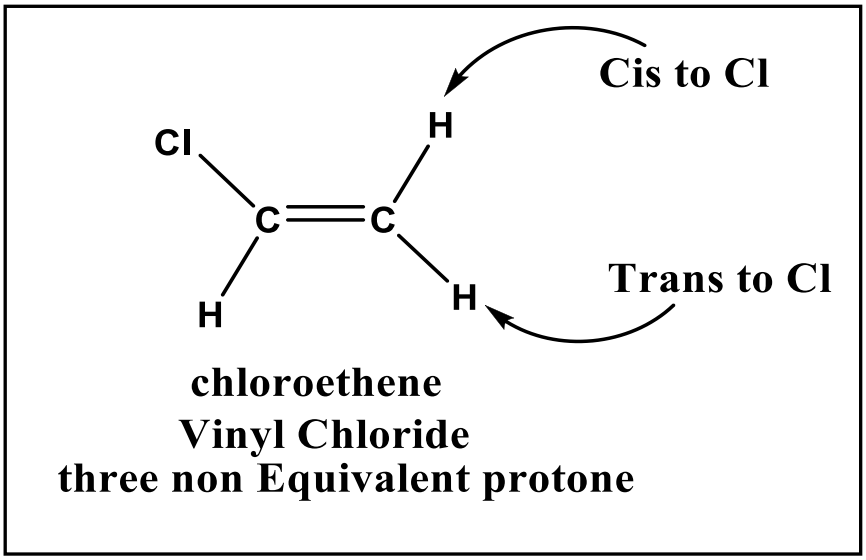
مثال ذلك البروتونات الموجودة في كلوروالميثان (**CH_3CH_2Cl**) تكون بروتونات المثيل (**CH_3**) الثلاثة متكافئة مغناطيسيا وكيمياويا وللتأكد من تكافؤها كيمياويا عند تفاعل البروم واستبداله بأي من البروتونات الثلاثة فانه سوف

ينتج ناتج واحد فقط بصرف النظرعن أي من البروتونات الثلاثة قد استبدل فيعطي(**1-bromo-2-chloroethane**) وكذلك البروتونين في مجموعة (**$-CH_2Cl$**–) متكافئان مغناطيسيا وكيمياويا أيضا لكن البروتونات الثلاثة في مجموعة (**CH_3**) ليست مكافئة لبروتوني مجموعة(**CH_2**) .

لبروتونات (**CH_3**) الثلاثة نفس الإزاحة الكيميائية (**δ**) وتمتص في نفس الموقع في طيف (**NMR**) ، أما بروتون مجموعتي (**CH_2**) فهي أقل حجبا بالمقارنة ببروتونات المثيل (**CH_3**) ولها أزاحه كيميائية أكبر (**δ**) بسبب ارتباطها المباشر مع ذرة الكلور (ساحبة وذو كهروسالبية عالية) التي تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتونات في مجموعة (**CH_2**) وبالتالي تصبح البروتونات هذه معراة وتعطي أشارة في المجال الواطئ .

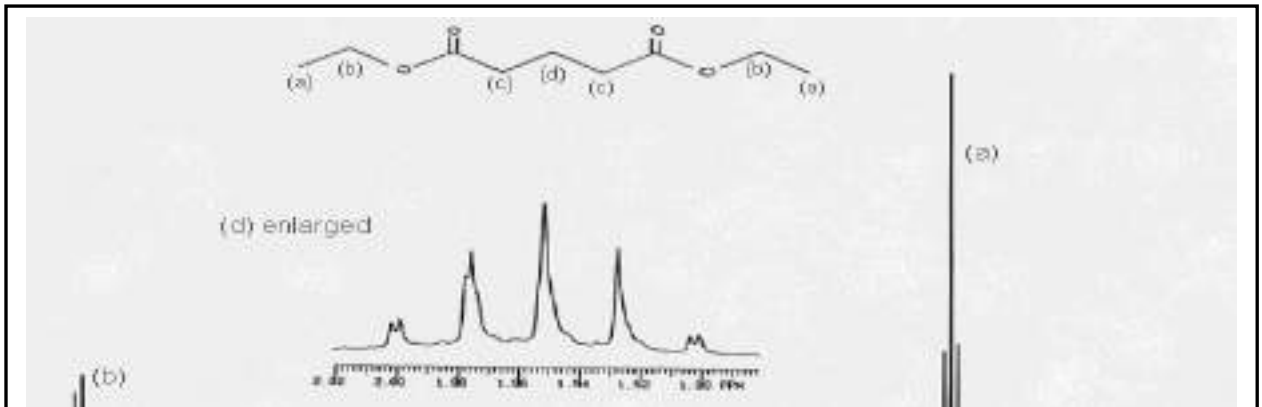


في الكلوروايثين البروتون سيز(**Cis**) بالنسبة لذرة الكلور في بيئة مختلفة عن بيئة البروتون ترانس(**Trans**) ، وكلا هذين البروتونين هما في بيئة مغناطيسية مختلفة عن البروتون على ذرة الكاربون (**C-Cl**)، فالبروتونات الثلاثة في كلوروايثين ليست متكافئة .



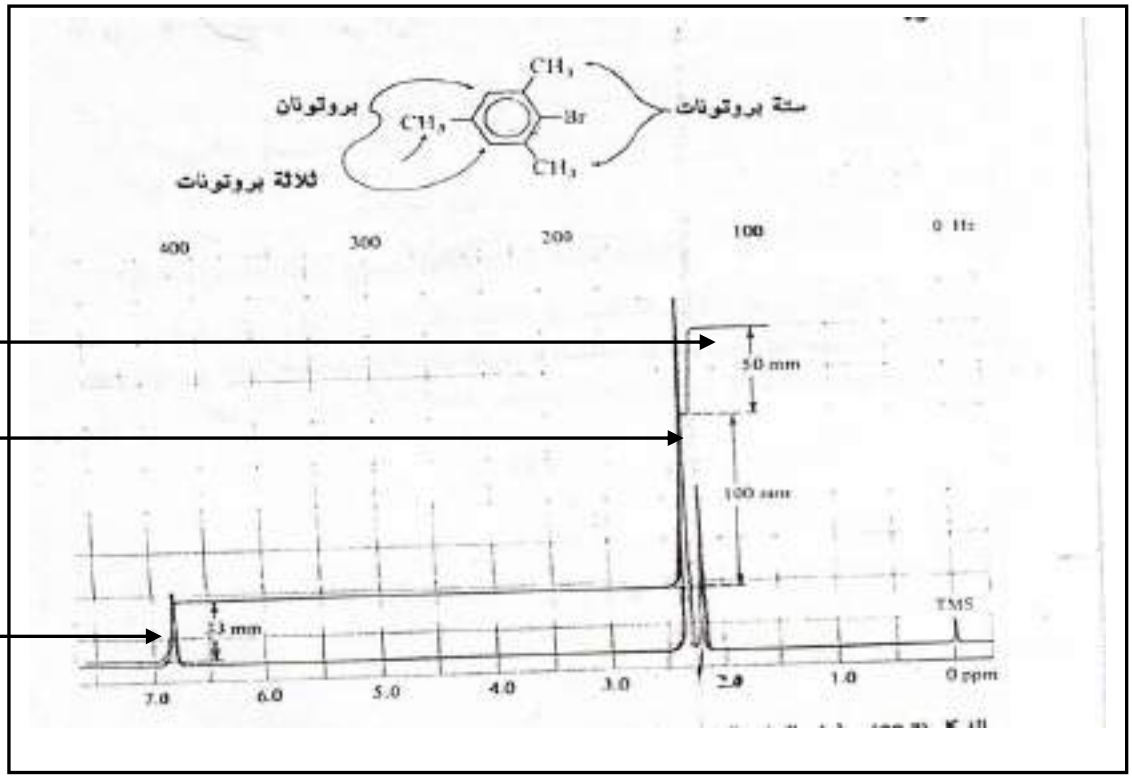
٢- المساحات تحت القمم

عند قياس المساحات تحت قمم امتصاص أطياف الرنين النووي المغناطيسي نجد أن المساحات هي بنفس نسبة عدد البروتونات الممتصة في تلك القمة ، ففي حالة الكلورو إيثان في المركب السابق نجد أن النسبة هي **2** : **3** (ملاحظة أن ارتفاعات القمم ليست مهمة ولكن المساحة تحت القمة هي الاهم) أما في المثال التالي نجد أن نسبة **a**($2CH_3$) إلى **b** ($2CH_2$) هي **3:2** وان نسبة **c** ($2CH_2$) إلى **d** (CH_2) هي **2:1** .



تحتوي معظم مطاييف (**^{1}HNMR**)على أجهزة خاصة بالتكامل (**integrators**) تعطي أشارات تبين المساحات النسبية تحت القمم في الطيف . وتظهر التكاملات كمجموعة من الخطوات (تشبه السلم) فوق الطيف. وأن ارتفاع كل خطوة فوق كل قمة امتصاص يتناسب مع المساحة تحت تلك القمة ، فالارتفاعات النسبية للخطوات على منحني التكامل تعطينا المساحات النسبية تحت القمم.

مثال ذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي ١- برومو- ٢،٤،٦- ثلاثي مثيل بنزين يحتوي على ثلاث مجاميع من البروتونات (**6H , 3H , 2H**) .



شكل خطوط التكامل تشبه السلم وهي بالتتابع من المجال الواطئ (**33mm**) تعود للبروتوني حلقة الفنيل ، و(**50mm**) تعود لبروتوني مجموعة المثيل (CH_3) ، و(**100mm**) في المجال العالي عائدة لبروتونات مجموعتي المثيل (CH_3)الستة ، ألان كيف تم تحويل النسب التكاملية السابقة **33mm ، 50mm ، 100mm** والمقاسة بالمسطرة إلى قيم عددية بسيطة (**6:3:2**) تقابل عدد البروتونات في التركيب الكيمياوي المعلوم والتي تساعدنا في حساب نسب الأنواع المختلفة من البروتونات في المركب وكالاتي:-

١- أقسم كل ارتفاع على أصغر الأرقام (**33** في هذه الحالة).

لذلك:

33/33=1 , 50/33 = 1.51 , 100/33 = 3.03

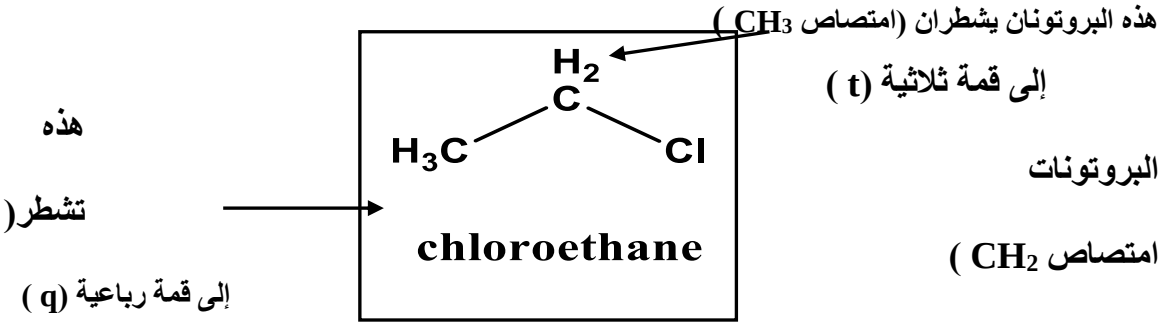
٢- أضرب النسب برقم بحيث يحولها إلى أقرب عدد صحيح (قربها عند الحاجة)

1x2=2 1.51x2=3 3.03x2=6

أذن النسبة التي حصلنا عليها **6:3:2** ، لو رجعنا للمركب نجد فعلا هناك (^2H) لبروتوني حلقة البنزين ، (^3H) بروتونات متكافئة تابعة لمجموعة (CH_3) و(^6H) متكافئة خاصة بمجموعتي (CH_3) .

ازدواج البرم والبرم spin-spin coupling

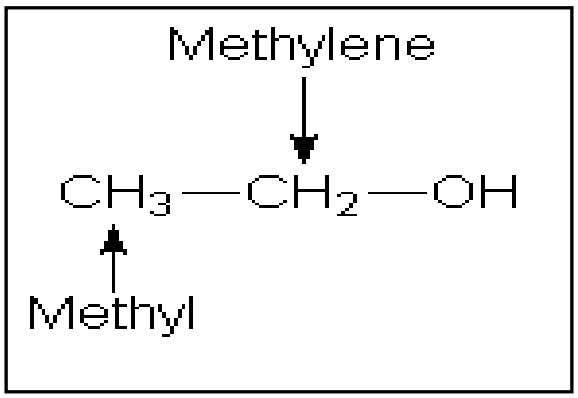
أن طيف كلورو إيثان التالي تظهر فيه مجاميع من القمم بسبب انشطار قمم البروتونات هذا النوع من الانشطار يدعى انشطار برم والبرم ومنشأه وجود بروتونات مجاورة (بروتونات على ذرة الكاربون المجاورة) وهي غير مكافئة للبروتون تحت الدرس ، تدعى البروتونات التي يشطر الواحد منها امتصاصات الآخر بأنها عانت ازدواج برم - برم



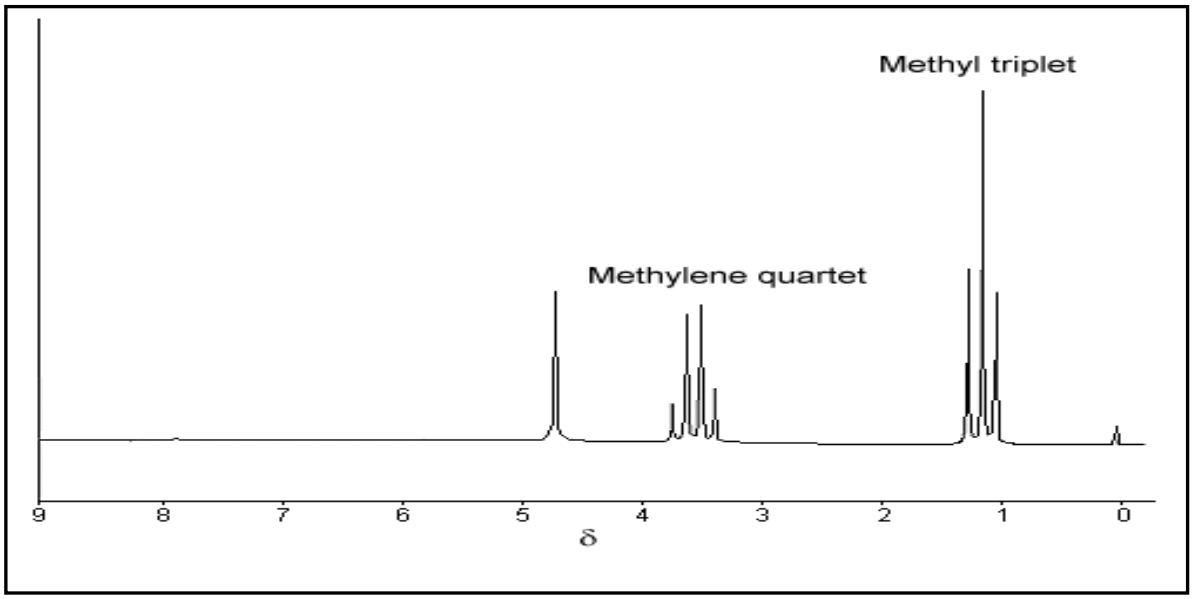
- لماذا تعاني البروتونات ازدواج برم - برم **spin-spin coupling** ؟

ينشأ انشطار قمة الامتصاص من حالتي البرم (مواز ومعاكس) في البروتونات المجاورة للبروتون قيد الدرس

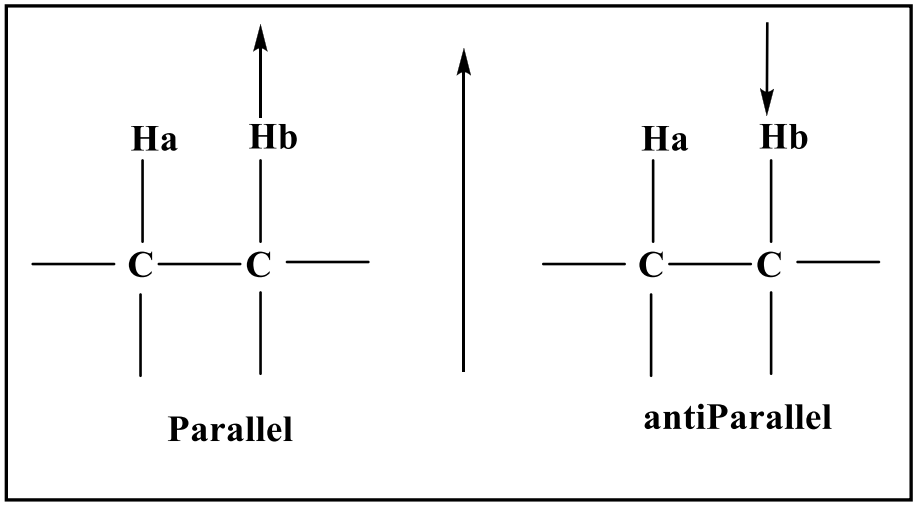
مثال ذلك كحول الايثانول الآتي :



نلاحظ ظهور بروتونات مجموعة المثيلين بقمة رباعية (**q**) باتجاه المجال الواطئ وبروتونات مجموعة المثيل بقمة ثلاثية (**t**) بالمجال العالي وقمة مفردة (**s**)لبروتون مجموعة هيدروكسيل الكحول في المجال العالي وتفسير ذلك هو:



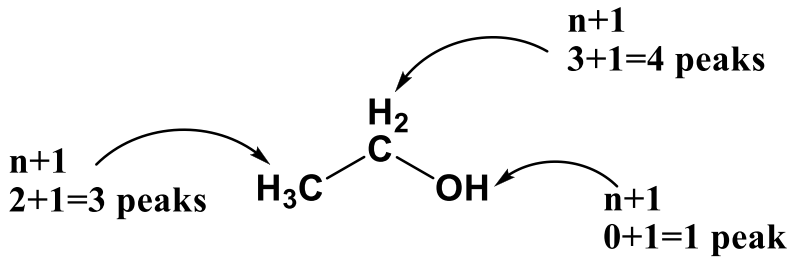
يولد برم البروتون عزما مغناطيسيا ، فإذا كان برم البروتون موازيا للمجال المغناطيسي المسلط فأن عزمه يضاف إلى المجال المغناطيسي الخارجي المسلط وبالتالي يتحسس البروتون (**Ha**) مجالا مغناطيسيا اشد قليلا ويصل حالة الرنين في شدة مجال مغناطيسي أوطأ قليلا . وإذا كان البروتون المجاور في حالة معاكسة فعزمه المغناطيسي يقلل المجال المغناطيسي حول البروتون الأول ، وفي هذه الحالة نحتاج إلى مجال مغناطيسي أشد قليلا لجلب ذلك البروتون لحالة الرنين ، وبما أن حوالي نصف نوى (**Ha**) موازية ونصفها الآخر معاكسه في أية لحظة.يمكننا القول بأن هناك نوعين من بروتونات (**Ha**) في الجزيئة ، وهي البروتونات المجاورة لـ (**Hb**) في حالة برم مواز للمجال المغناطيسي الخارجي والبروتونات المجاورة لـ (**Hb**) في حالة برم معاكس للمجال الخارجي والنتيجة هي ظهور قمتين لـ (**Ha**) بدلا من قمة واحدة .



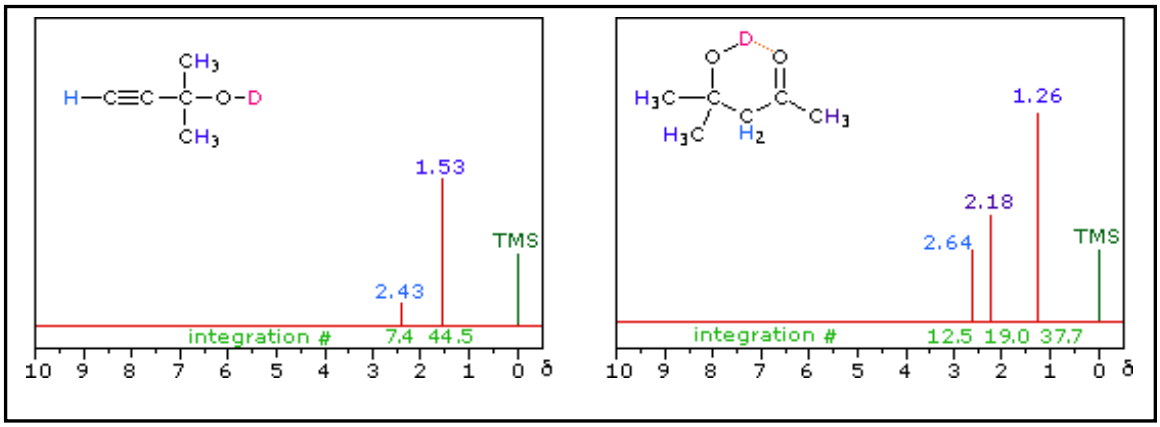
Bo

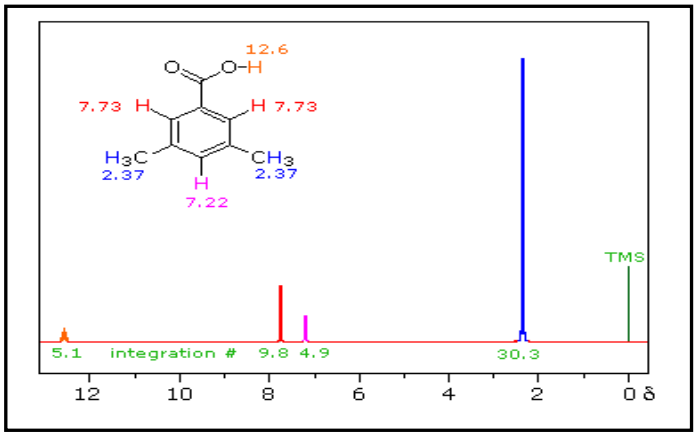
أذن نحن نستطيع التبوء بعدد القمم الناتجة من انشطارات برم- برم (**Spin-Spin- Splitting**) في طيف **^{1}HNMR** لبروتون ما أو لمجموعه من البروتونات المتكافئة وذلك من خلال العلاقة التالية :

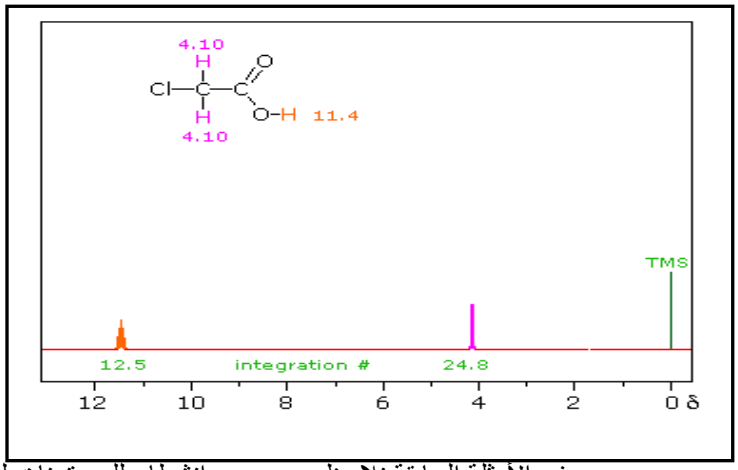
(**n+1**) حيث أن **n** هي مجموع البروتونات غير المكافئة للبروتون قيد الدرس لذلك في مثال الايثانول السابق لاحظنا ظهور بروتونات مجموعة المثيلين بقمة رباعية (**q**) وبروتونات مجموعة المثيل بقمة ثلاثية (**t**)



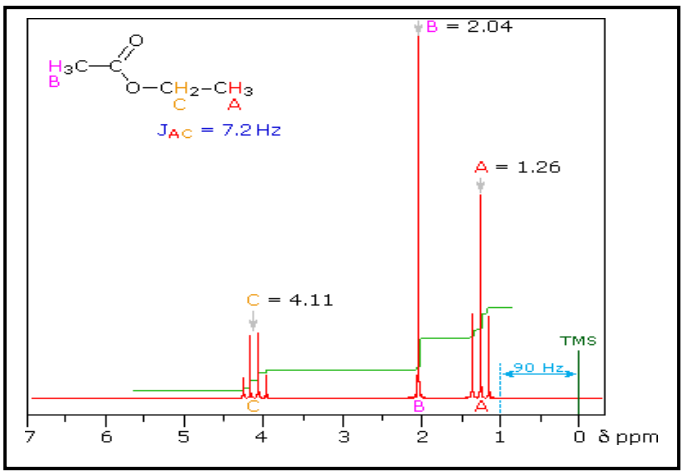
أمثلة :

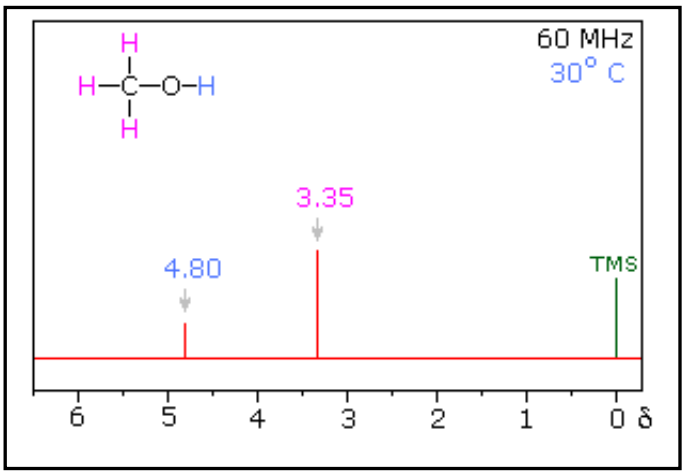


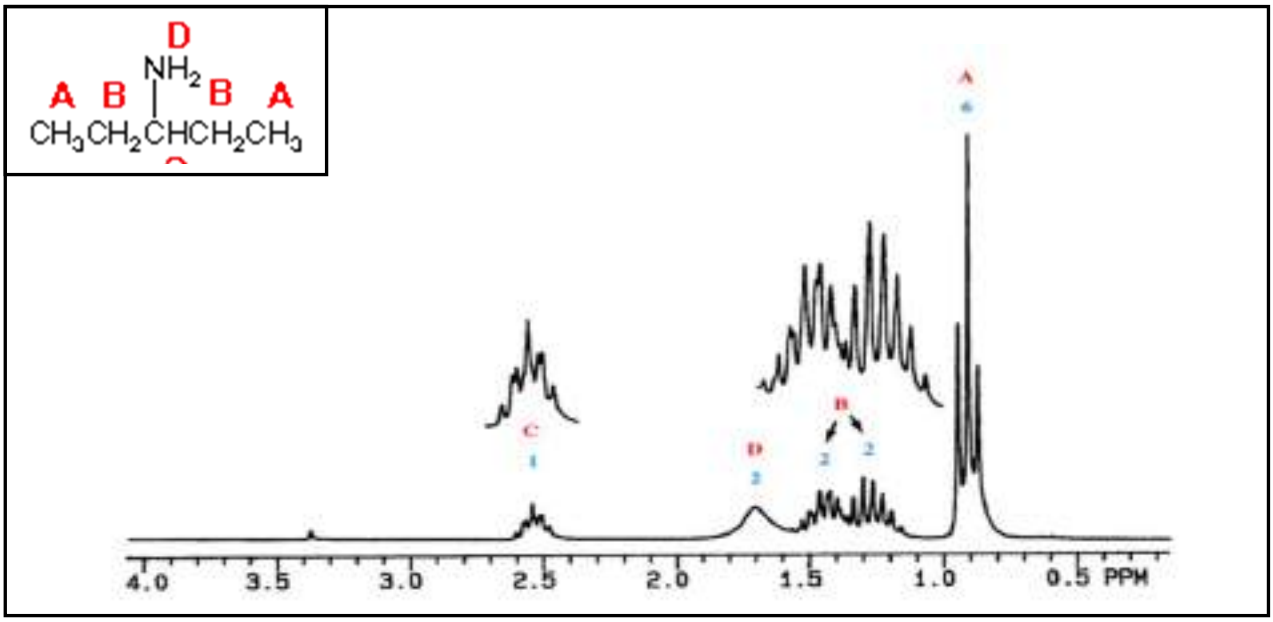


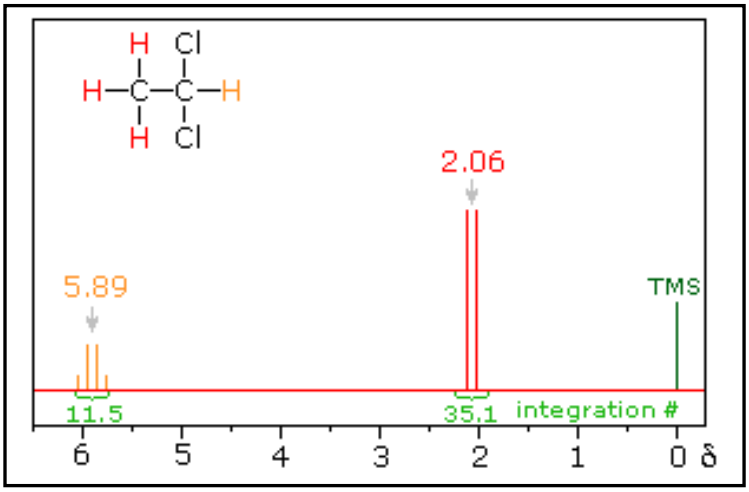


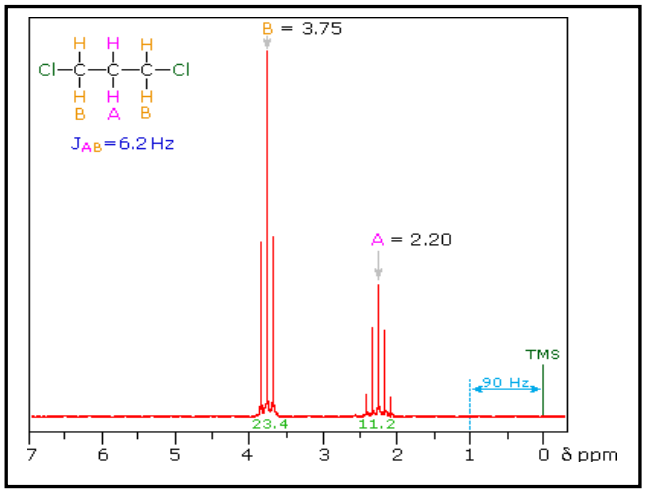
في الأمثلة السابقة نلاحظ عدم وجود انشطار للبروتونات لعدم تجاورها مع بروتونات غير متكافئة أي معزولة أما في الأمثلة التالية نلاحظ وجود انشطارات للبروتونات لوجود تجاور لهذه البروتونات مع بروتونات غير مكافئه لها مما يؤدي إلى تأثير بعضها للبعض الآخر :


B = 2.04
A = 1.26
C = 4.11
TMS
90 Hz
7 6 5 4 3 2 1 0 δ ppm

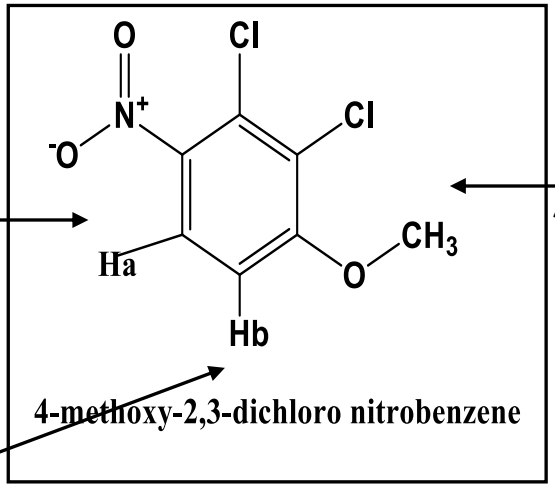

60 MHz
30° C
3.35
4.80
TMS
6 5 4 3 2 1 0 δ


D
NH2
A B B A
CH3CH2CHCH2CH3
4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 PPM


2.06
5.89
TMS
11.5
35.1 integration #
6 5 4 3 2 1 0 δ


B = 3.75
A = 2.20
JAB=6.2 Hz
TMS
90 Hz
23.4
11.2
7 6 5 4 3 2 1 0 δ ppm

- نلاحظ شرط الانشطار أن تكون البروتونات متجاورة أي عندما تكون معزولة لايحدث انشطار كالآتي :



لايوجد H مجاوره لاتنشطر هذه البروتونات الثلاثة مجاور غير

يؤثر Hb

حسب القاعدة

(n+1)

بروتون واحد

مكافئ له هو Hb **لذلك**

عليه ويشطره إلى قمتين

=1+1=2

بروتون واحد مجاور

مكافئ له هو Ha **لذلك**

عليه ويشطره إلى قمتين

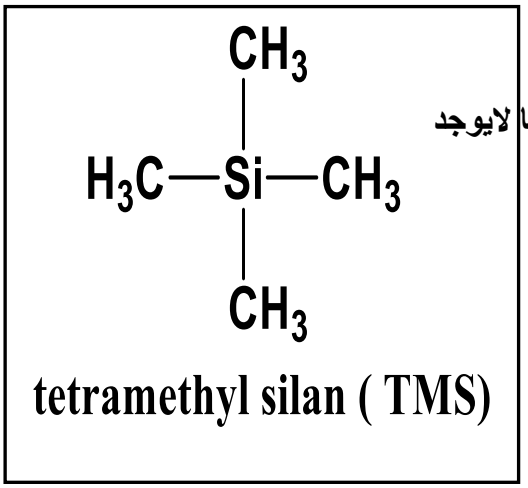
n+1)=1+1=2

غير

يؤثر Ha

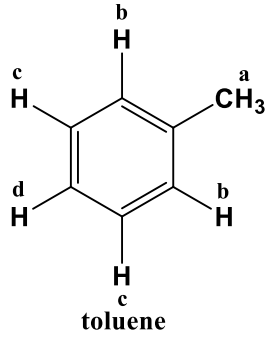
حسب القاعدة

(



12 بروتون متكافئا لايوجد انشطار

* في بعض الحالات تكون البيئة المغناطيسية حول البروتونات غير المتكافئة كيمياويا متقاربة جدا بحيث تظهر البروتونات في نفس الإزاحة الكيمياوية مثال ذلك التلوين حيث توجد أربع مجاميع من البروتونات (**a,b,c,d**) غير المتكافئة كيمياويا ومع ذلك يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي حزمتي امتصاص واحدة لبروتونات (CH_3) والأخرى لبروتونات الحلقة .

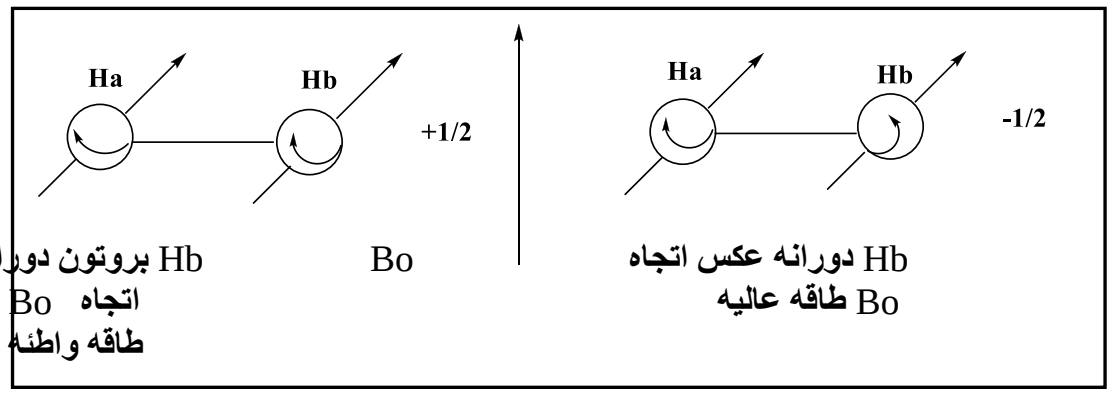


toluene

الخلاصة :١- تتعين الإزاحة الكيمياوية (**δ**) لبروتون ما بالمجال المغناطيسي الجزئي المتولد حوله .

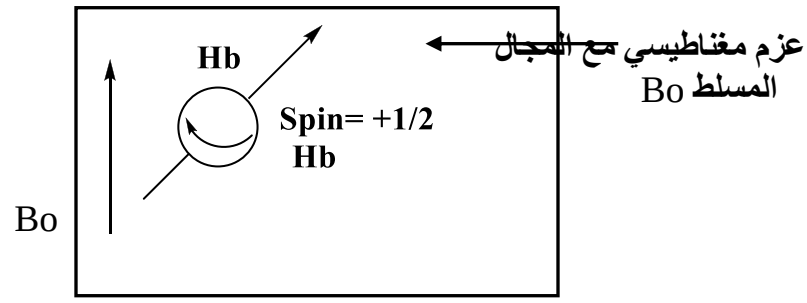
٢- تتعين المساحة تحت حزمة امتصاص في طيف **^{1}HNMR** بعدد البروتونات المتكافئة التي تعطي حزمة الامتصاص الخاصة بها .

٣- يعتمد انشطار برم – برم لحزمة ما على عدد البروتونات غير المتكافئة للبروتون الذي يعطي الحزمة وكالاتي :-

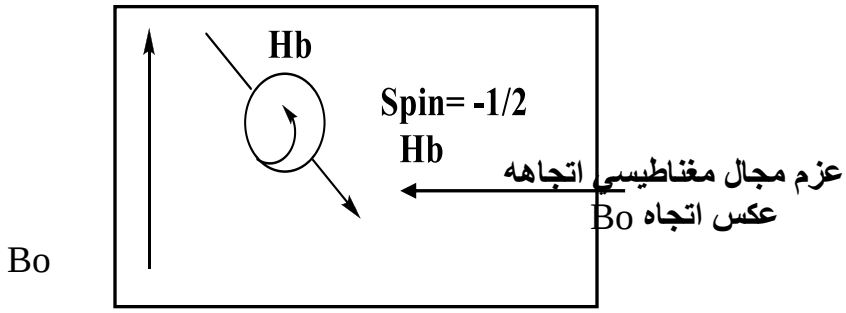


الإزاحة الكيمياوية (**δ**) لبروتون (**Ha**) تتأثر بفعل اتجاه دوران البروتون (**Hb**) ، أي يمكن القول بأن البروتون

(**Ha**) يزدوج مع البروتون (**Hb**) والمحيط المغناطيسي للبروتون (**Ha**) يتأثر بحالات دوران البروتون (**Hb**) لذلك فأن بروتون (**Ha**) تكون له أزاحه كيمياوية عندما يكون (**Hb**) دورانه باتجاه المجال تختلف عن الازاحه الكيمياوية عندما يكون (**Hb**) عكس المجال ففي الحالة الأولى البروتون (**Ha**) يكون غير محجوب لان مجال البروتون (**Hb**) مع اتجاه المجال المسلط وعزمه المغناطيسي يضاف إلى المجال المغناطيسي الخارجي **Bo** .



أما في الحالة الثانية فان بروتون (**Ha**) يكون بعض الشيء محجوبا أكثر مما لو كان لوحده ولايجا وره بروتون آخر وفي هذه الحالة مجال بروتون (**Hb**) يقلل من تأثير **Bo** على البروتون (**Ha**) لأنه يولد من دورانه عكس عقرب الساعة عزم مغناطيسي مضاد للمجال المغناطيسي المسلط **Bo** .



وبالتالي فأن دوران البروتون (**Hb**) يولد عزم مغناطيسي أما يكون مع اتجاه المجال المسلط فتظهر قمة بروتون (**Ha**) الأولى في إزاحة كيمياوية (**δ**) كبيرة (غير محجوب) أو يكون الدوران عكس المجال المسلط فتظهر قمة امتصاص بروتون (**Ha**) الثانية في إزاحة كيمياوية (**δ**) قليلة (بروتون محجوب) أي في مجال مغناطيسي **Bo** أعلى .

δ **لبروتون** Ha **في الحالة الثانية (عندما يكون عزم**	δ **لبروتون** Ha **فيما لو كان البروتون لوحده**	δ **لبروتون** Ha **في الأولى (عندما يكون**

Hb **المغناطيسي عكس باتجاه** Bo **أي الحجب من قبل** Hb **اكبر بروتون قليل**

Hb **ولا يجاوره بروتون**

Hb **المغناطيسي** Bo **أي الحجب من**

δ ppm

أذن بروتون **Ha** يعطي خطين (**doublet**) بسبب تأثير بروتون **Hb** عليه وحسب القاعدة (**n+1**) والشيء نفسه بالنسبة لبروتون **Hb** يعطي خطين (**doublet**) بسبب تأثير بروتون **Ha** عليه وكالاتي :-

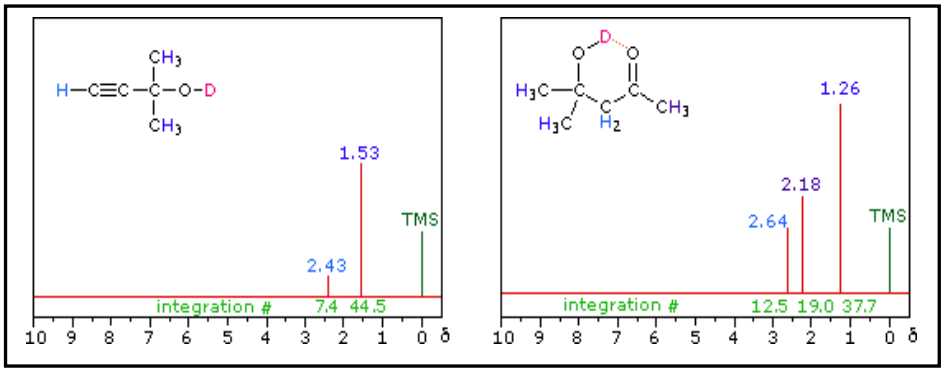
التكامل Integration

هو عدد البروتونات المتكافئة في قمة امتصاص واحدة في الطيف

أنماط الانشطارات :

١ـ الحزمة المفردة singlet .

يظهر البروتون الذي ليس بجواره بروتونات غير مكافئه له مغناطيسيا حزمة واحدة تدعى بالحزمة المنفردة singlet . مثال :-

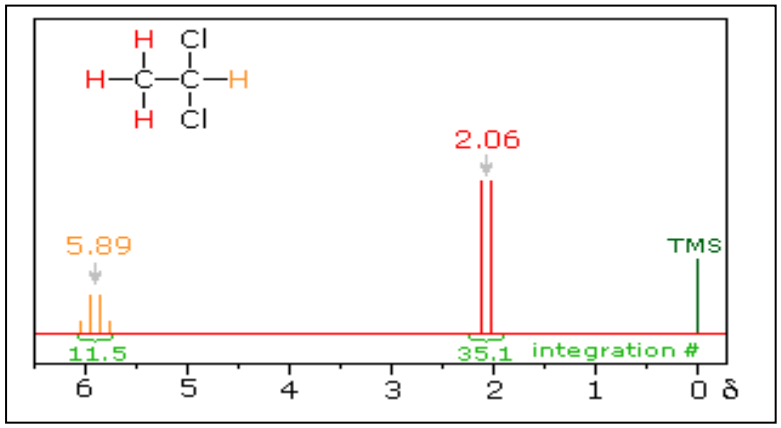


٢ـ الحزمة المزدوجة doublet .

يعطي البروتون الذي يجاوره بروتون واحد غير مكافئ له حزمة مزدوجة **doublet** في المثال التالي

يظهر حزمة

مزدوجة لبروتونات مجموعة المثيل الثلاث لمركب **dichloro ethane**-1,1 عند δ= **2.6** .



في طيف ^{1}**HNMR** تقدر قيمة δ لكل بروتون عند مركز الحزمة المزدوجة ، أن المساحات النسبية تحت كل الحزم المزدوجة في هذه الحالة (**1:1**) عاكسة الحقيقة أن الحزمة المزدوجة تنشأ من امتصاص بروتون واحد .

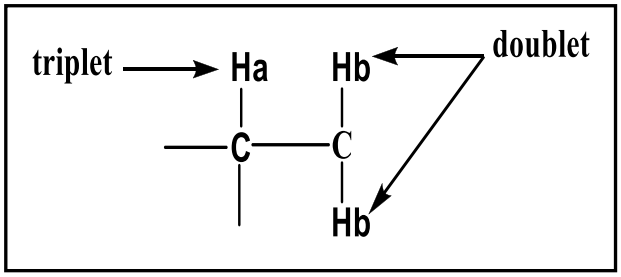
تدعى المسافة بين القمتين في الحزمة المزدوجة بثابت الازدواج (**J**)ويتغير مع بيئة البروتونات .

تقدر قيمة J بالهرتز **Hz** لذلك يستخدم المقياس في أعلى طيف ^{1}**HNMR** المقدر بالهرتز لحساب **J** وقيمة **J** لزوج من البروتونات المتجاورة وغير المتكافئة على ذرتي كاربون تدور بحرية هي **7Hz** .

٣- الحزمة الثلاثية **Triplet** .

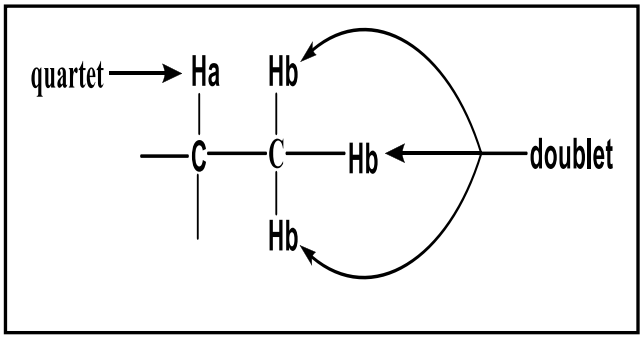
عندما يكون بروتون ما (**Ha**) مجاور إلى بروتونين متكافئين تظهر قمة الامتصاص في طيف ^{1}**HNMR** كحزمة ثلاثية **Triplet** وحسب القاعدة (**n+1**) أي :-

(Ha) n+1= 2(Hb) +1=3(t)
(Hb) n+1=1(Ha) +1=2(d)



أذن طيف طيف ^{1}HNMR الفرضي للمركب السابق يتألف من حزمة ثلاثية تابعه لبروتون Ha ومن حزمة مزدوجة تابعه لبروتني Hb ، أن القمم في الحزمة الثلاثية (t) تنفصل عن بعضها بنفس قيمة J كما هي الحال في الحزمة المزدوجة فالسعه الكلية للحزمة الثلاثية (من القمة الجانبية إلى القمة الجانبية الأخرى) هي 2J والمساحة تحت الحزمة الثلاثية كلها إلى مساحة الحزمة المزدوجة كلها هي بنسبة (1) للبروتون Ha إلى (2) للبروتونين Hb أما المساحات النسبية ضمن الحزمة الثلاثية هي بنسبة 1:2:1.

٤- الحزمة الرباعية Quartet .

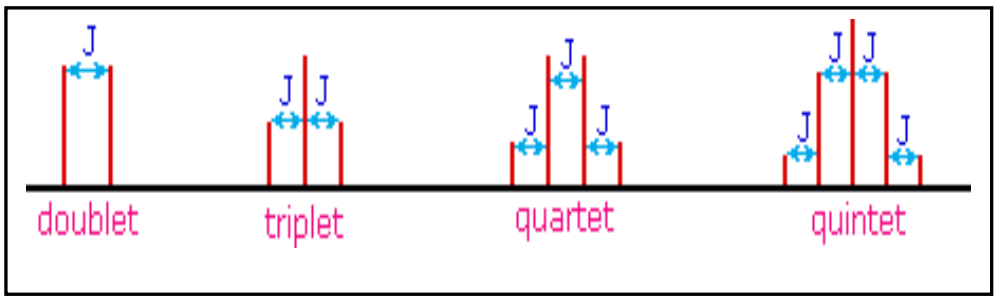


نلاحظ المثال أعلاه تظهر بروتونات Hb الثلاثة المتكافئة كحزمة لأنها مجاورة لبروتون واحد غير مكافئ لها هوHa والمساحة النسبية لها هي 3 (للبروتونات الثلاثة) وتنشأ القمة الرباعية لبروتونات Ha لأنها مجاورة لثلاث بروتونات متكافئة Hb وحسب القاعدة n+1 وكالاتي :

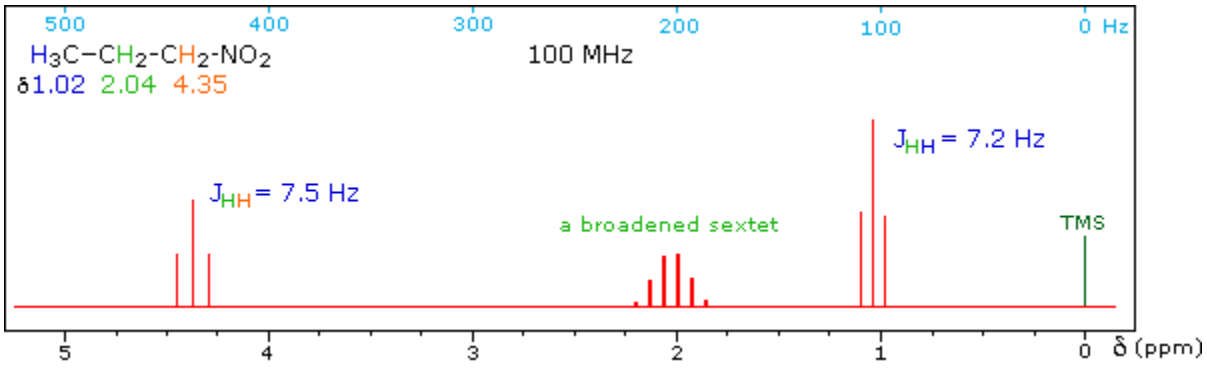
(Ha) n+1 = 3 (Hb) + 1 = 4 (q) رباعية

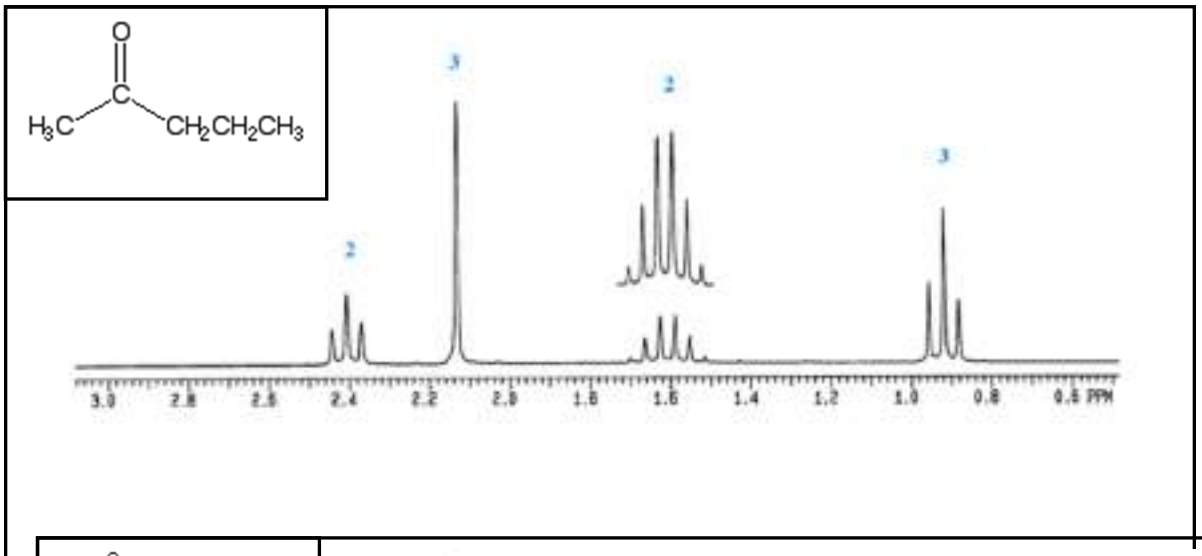
(Hb) n+1 = 1 (Ha) + 1 = 2 (d) مزدوجة

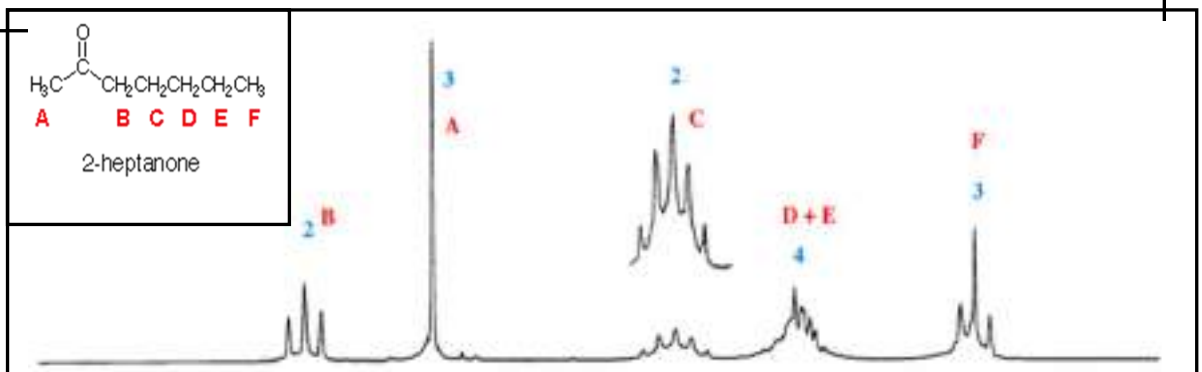
أن قيمة J بين أي زوج من القمم في الحزمة الرباعية هي نفس قيم J في الحزمة المزدوجة ، ففي مثالنا هذا تكون المساحة الكلية تحت الحزمة الرباعية الناشئة عن البروتون Ha هي 1:3:3:1


J
J J
J J J
J J J J
doublet
triplet
quartet
quintet

أمثلة :-

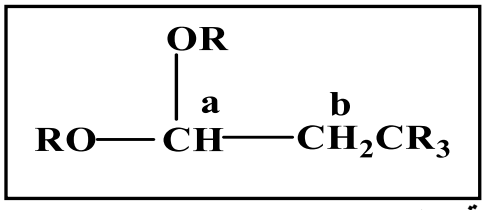

500
400
300
200
100
0 Hz
H3C–CH2-CH2-NO2
δ1.02 2.04 4.35
100 MHz
JHH = 7.5 Hz
a broadened sextet
JHH = 7.2 Hz
TMS
5
4
3
2
1
0 δ (ppm)


O
C
H3C
CH2CH2CH3
3
2
2
3
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6 PPM


O
C
H3C
CH2CH2CH2CH2CH3
A B C D E F
2-heptanone
3
A
2
C
2
B
D + E
4
F
3

a b

النظام $CH\text{-}CH_2$ في صيغة المركب التالي :



بروتون الميثاين (CH) وهو بروتون Ha مفرد في بيئة مختلفة جدا

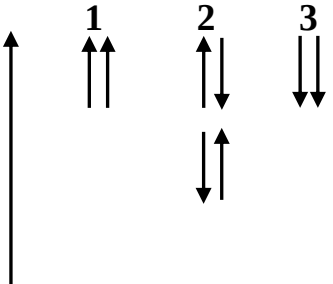
عن بروتون مجموعة المثيلين (CH_2) وهو بروتون Hb نلاحظ ظهور

مجموعتين من القمم تفصلهما مساحة واسعة أي δ كبيرة .

بروتون Ha يظهر في الطيف بشكل حزمة ثلاثية (t) بسبب تأثره ببروتوني Hb والذي تشطره إلى ثلاث

انشطارات بسبب وجود ثلاث حالات لدوران البروتون(الطاقة) في بروتوني المثيلين Hb (1-, 0 ,1+)

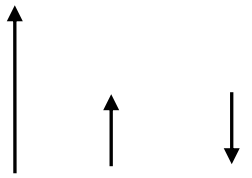
كالآتي :-



بروتونات بروتونات
عكس Bo باتجاه Bo
-1 ٠ +1
واحد مع Bo
والثاني عكس Bo

Bo

أما بروتون Ha فانه يزدوج مع بروتوني Hb فيشطر قمة امتصاص بروتوني Hb إلى شطرين متناظرين والسبب هو وجود حالتان لدوران بروتون Ha واحدة باتجاهBo والثانية عكس Bo كالآتي :



-1/2 +1/2

Bo

مثال : CH_3CH_2Br

بروتونات مجموعة المثيل (CH_3) تعطي قمة منشطرة إلى ثلاث انشطارات في المجال العالي من الطيف

أما بروتونات مجموعة المثيلين (CH_2) تعطي قمة رباعية الخطوط أو الانشطارات في المجال الواطئ من