جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (1)

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكاربون

أعـداد

أ.د. سلوى عبد الستار جبار

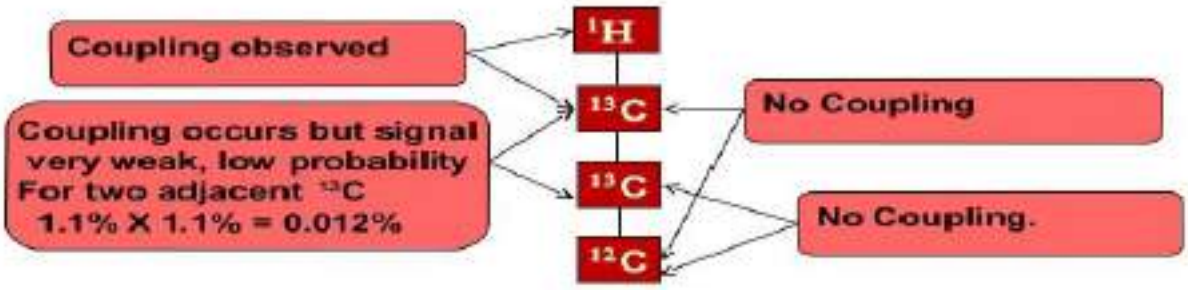
s.abd@tu.edu.iq

مطيافية الطنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C-NMR

^{13}C-NMR Spin-Spin Coupling

- **^{1}H NMR:** Splitting reveals number of H neighbours.

^{13}C NMR: Limited to nuclei separated by just one sigma bond; no Pi bond.

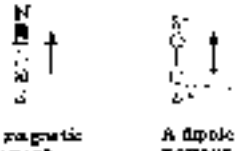


طيف الطنين المغنطيسي للكربون - 13 ^{13}C-NMR spectrum

درست العديد من الجزيئات العضوية التي تحتوي ذرات كربون بواسطة طيف NMR. لسوء الحظ فان نواة الكربون -12 لا تملك سبين نووي وتكون غير فعالة ، لكن نواة الكربون (C-13) وبسبب وجود نيوترون غير متزاوج unpaired neutron، هذه النظائر المشعة الوحيدة للكربون ذات السبين يمكن كشفها بطيف NMR. ان استعمال طرق NMR لكشف الكربون تكون معقدة بسبب الوفرة الطبيعية المنخفضة جداً لنظائر الكربون المشعة النشيطة والفعالة بطيف NMR (C-13). تكون نسبة كربون -13 تقريباً واحد بالمائة من نوى الكربون على الأرض(1.1%) C . لذا يكون طيف NMR للكربون -13 أقل حساسية من طيف NMR للهيدروجين وهذا يعني بأن 1 في 100 من نواة الكربون في المركبات العضوية يمكن أن تُكتشف من قبل طيف NMR. على أية حال يمكن ان يُستعمل طيف NMR للكربون -13 لإكمال طيف NMR للهيدروجين المدروس سابقاً. إن تقنيّ العلم توجه نحو تصميم مغناطيس ملائم وروشيعة حلزونية RF ساعدا على جعل محليافية spectroscopy الكربون -13 عمل روتيني في اغلب مقاييس الطيف NMR. ان الإبداع في تصميم مقاييس الطيف spectrometer مكّنت طيف C-13 NMR من ان يُصبح اداة هيكلية كثيرة الاستعمال

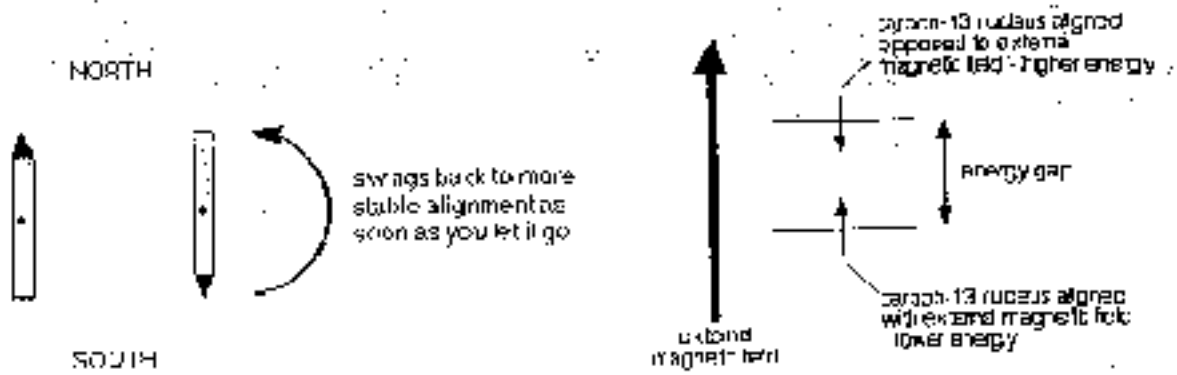
Nucleus	Isotope	% Natural Abundance	Protons	Neutrons	NMR Active
Carbon	^{12}C	99	6	6	No
Carbon	^{13}C	1	6	7	yes

سلوك نواة الكربون كمغنطيس صغير Carbon-13 nuclei as little magnet



يملك القضيب المغنطيسي عزم مغنطيسي مشابه لعزم ثنائي القطب الموجود في الروابط الكيميائية يكون العزم المغنطيسي المرتبط بالأنوية الذرية صغيرا جدا وعند الحقل الخارجي تكون العزوم المغنطيسية موجهة بشكل عشوائي وتملك كل نواة نفس الطاقة وعندما توضع النواة في حقل خارجي B_0 تأخذ العزوم المغنطيسية اتجاهات [illegible]

يمكن اعتبار ذرات الكربون مغانط صغيرة little magnets وبالتطرق إلى سلوك المغنطيس في البوصلة



نجد إبرة البوصلة تتوضع دائما باتجاه الشمال ويمكن تدوير الإبرة بالإصبع لتأخذ وضع معاكس للحقل المغنطيسي الأرضي أي باتجاه الجنوب فتصبح بوضع غير مستقر وعند تركيها حرة تدور وتعود ثانية للوضع الأول الأكثر استقرارا. تسلك نواة الكربون المومنوعة في حقل مغنطيسي خارجي سلوك المغنطيس فيمكن ان تصطف باتجاه الحقل المغنطيسي او باتجاه معاكس له وتكون النواة المتوضعة بشكل معاكس للحقل الخارجي اقل استقرارا (ذات طاقة عالية) يمكن للنواة الانتقال من الوضع الأكثر استقرارا إلى الوضع الأقل استقرارا بامتصاص الطاقة)

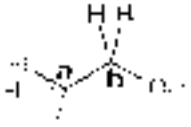
مواقع القمم Peak position

يتكون طيف من الخطوط الحادة المنفصلة تقابل ذرة كربون، وهذا الطيف يقع بالمجال النموذجي من 0 إلى 220 ppm وتقع قمة إشارة TMS المرجعية عند 0 ppm. إن الميزة الرئيسية لطيف $C^{13}NMR$ قدرتها لإعطاء معلومات تتعلق بالبيئة الكيميائية لذرات الكربون. وهذا يساعد في تعريف أي مجموعات وظيفية حاضرة كذلك إعطاء معلومات حول تركيب المركب

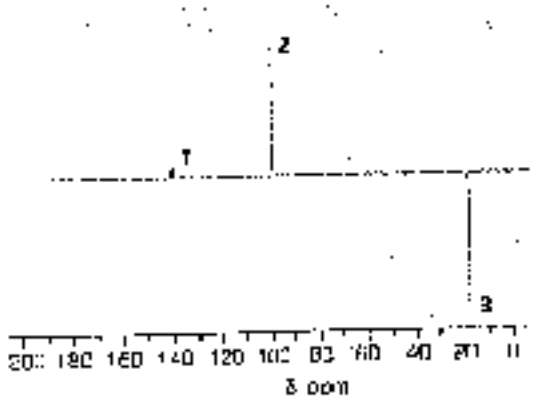
إتجاه القمم للكربون في طيف الطنين المغنطيسي لنكربون - 13 Peak direction

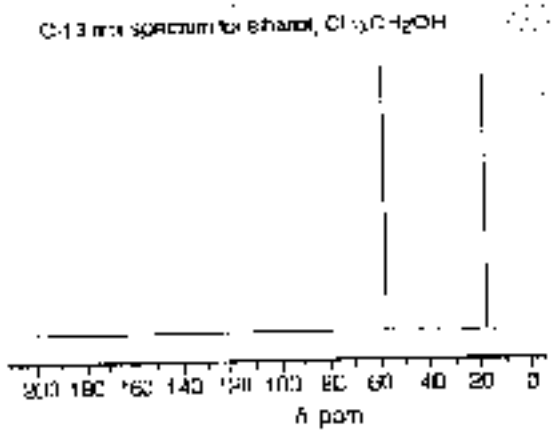
يكون الاتجاه الذي تشير القمة إليه مهما كما تشير إلى ذرة الكربون المسؤولة التي ترتبط بعدد زوجي أو عدد فردي من ذرات الهيدروجين. فالكربون الذي عدد روجي من ذرات الهيدروجين ($-CH_2-$) أو ($-C(-)_2-$) . وبنفس الطريقة يشير العدد الفردي من الهيدروجين إلى مجموعة CH أو CH_3 .

في هذه الحالة، المذيب "مديتر كتوروفورم deuterated الذي له الصيغة الكيميائية $CDCl_3$ حيث ذرة الكربون في $CDCl_3$ ليس لها هيدروجين مرتبط (زوجية) تظهر القمة في الإتجاه "السنوي" الزوجي.



مثال إيضاحي لطيف C13 للإيثانول.





تشير القمة 1 إلى المذيب $CDCl_3$ وتظهر على شكل ثريبلت مع انزياح كيميائي δ77.0ppm وهي ذات نزع حجب كبير بسبب ارتباط الكربون بثلاثة ذرات شديدة الكيرسلبية من الكلور

تشير القمة2 لذرة الكربون b المرتبطة بذرة أكسجين كهرسلبية الانزياح الكيميائي للزمرة الوظيفية 70- 45 ppm

تشير القمة3 لذرة الكربون c ذات الانزياح الكيميائي17.8 ppm وتعود للكربون الوالي بزمرة CH_3

اشارات المذيبات المستخدمة في مطيافية Solvents for NMR spectroscopy NMR

تستخدم في طيف C^{13}NMR نفس المذيبات المستخدمة في طيف H^1NMR وفي الطيوف الحديث لايتم استخدام المشعر الداخلي

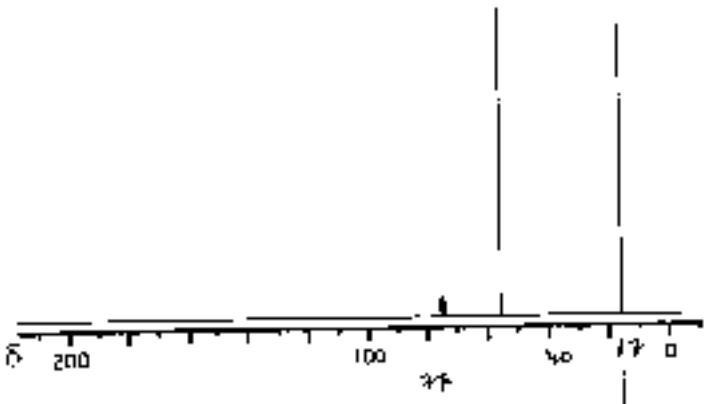
Residual Peaks Due to Solvent (Protio Impurity for ^{1}H NMR) or Water

Solvent	^{1}H NMR Chemical Shift (# of signals)	^{1}H NMR ... water signal	^{13}C NMR Chemical Shift (# of signals)
Acetic Acid	11.65 (1) , 2.04 (5)		179.0 (1) , 20.0 (7)
Acetone	2.05 (5)	2.8	206.7 (13) , 29.9 (7)
Acetonitrile	1.94 (5)	2.1	... (1) , 1.3 (7)
Benzene	7.16 (1)	0.4	128.4 (3)
Chloroform	7.26 (1)	1.6	77.2 (3)
Dichloromethane	5.32 (3)	1.5	54.00 (5)
Dimethyl Sulfoxide	2.50 (5)	3.3	39.5 (7)

(DMSO)			
Methanol	4.87 (1) , 3.31 (5)	4.8	49.1 (7)
Dichloromethane	5.32 (3)	1.5	54.00 (5)
Pyridine	8.74 (1) , 7.58 (1) , 7.22 (1)	4.9	150.3 (1) , 135.9 (3) , 123.9 (5)
Tetrahydrofuran (THF)	3.58, 1.73		67.4, 25.2
Toluene	7.09, 7.00, 6.98, 2.09	3.3	137.5, 128.9, 128.0, 125.2, 20.4
Water (D_2O)	4.8	4.8	

طيف الايثانول في مذيب الكلوروفورم والماء المدوتر

CH_3CH_2OH $CDCl_3$



CH_3CH_2OH D_2O

مقارنة بين مطيافية H-NMR و C-NMR

هناك بعض الاختلافات والتشابهات بين بين مطيافية C-NMR و H NMR :

-^{13}C"يملك فقط وفرة طبيعية حوالى 1.1 % من ذرات الكربون

- ^{12}C لا يخضعُ لطريقة NMR لان العزم المغزلي له I = 0

العزم المغزلي للمواة ^{13}C I=1/2

-كنتيجة تكون نواة C اقل حساسة بحوالي 400 مرة من نواة H إلى ظواهر NMR

- بسبب الوفرة المنخفضة لا نرى عادة ازدواج C13-C13

– مجال الازياح الكيميائي Chemical shift range يقع بالمجال 0 إلى ppm220 و "يقاس بالنسبة لـ tetramethylsilane (CH3)4Si TMS)

– العواملُ التي تؤثرُ في حالة13 C تكون مماثلة للعواملُ التي تؤثر على الازياحات الكيميائية في H NMR

-أوقات الارتخاء relaxation times "تصبح طويلة (من الحالة المثارة الى الحالة الاساسية) تعني لا وجود للتكامل

– تكون طيوف ^{13}C الناتجة "normal" 13C spectra على شكل قمم حريصة و البروتون غير مقترن " decoupled" مع الكربون لذا تظهر القمم كخطوط وحيدة single lines

-"عدد القمم يشير إلى عدد أنواع C (types of C)

تظهر طيوف C13 انواع ذرات الكربون الموجودة

-البيئة الالكترونية المحيطة بذرات الكربون الموجودة بالجزيء

-عدد ذرات الكربون التي تملك انقسامات (splitting)

–لا يجري طيف الكربون تكامل لان شدة الطنين تعتمد على عدد البروتونات المرتبطة بذرة الكربون فالتكامل يكون خاطئا للخط

مجال طيف الكربون(0-200 ppm) ومن اجل البروتون (1-10 ppm)

القمم العريضة ولا تزاوج البروتونات ***broadband, proton decoupled***

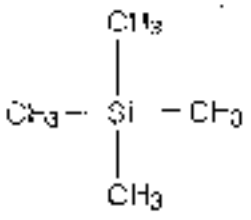
[illegible] حساسية تفسيره لذلك في طيف "normal" 13C spectra نزال ظاهرة التزاوج بتطبيق اشارة راديوية ثانية مستمرة من مجال التردد العريض حيث تهيج كل البروتونات وتلغي كل نماذج التزاوج العائدة

للتأثير المتبادل بين H و ^{13}C وهذا يعني ظهور كل كربون ناتج شكل خط واحد single line وهذا لا يؤدي للحصول على معلومات عن عدد البروتونات المرتبطة بكل ذرة كربون

في الحالة المعاكسة *off-resonance decoupling*: فان تزاوج الرابطة C-H يبقى بحيث ان اشارة ذرة كربون تعطى بعدد البروتونات المرتبطة بها وفق قاعدة n+1 rule. مثال CH_3 تظهر على شكل رباعية quartet و CH_2- تظهر بشكل ثلاثية triplet.

المعياري تترامثيل سيلان TMS

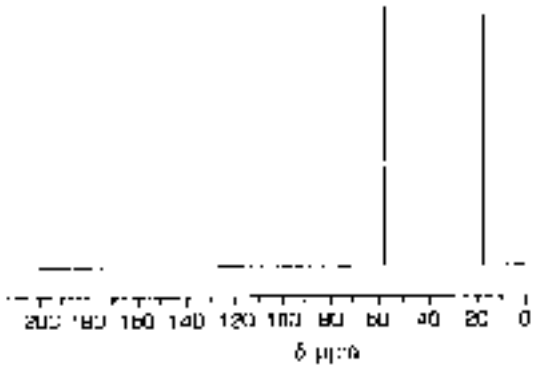
يستخدم تترا مثيل سيلان *TMS* كمعياري للمقارنة ويقع طيفه في نقطة الصفر



The chemical shift

The horizontal scale is shown as δ(ppm). δis called the *chemical shift* and is measured in *parts per million* – ppm

The C-13 NMR spectrum for ethanol

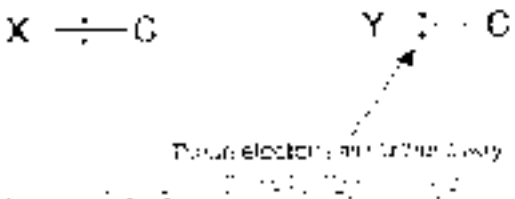


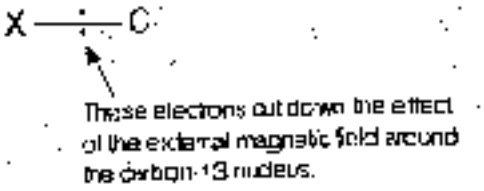
الانزياحات الكيميائية ^{13}C chemical

يظهر الانزياح الكيميائي δ على الخط الافقي من الطيف ويقاس بواحدة (ppm).

ان العوامل الاكثر تأثيرا في الانزياحات الكيميائية هي

1-كهرسلبية الذرة المرتبطة بالكربون Electronegativity



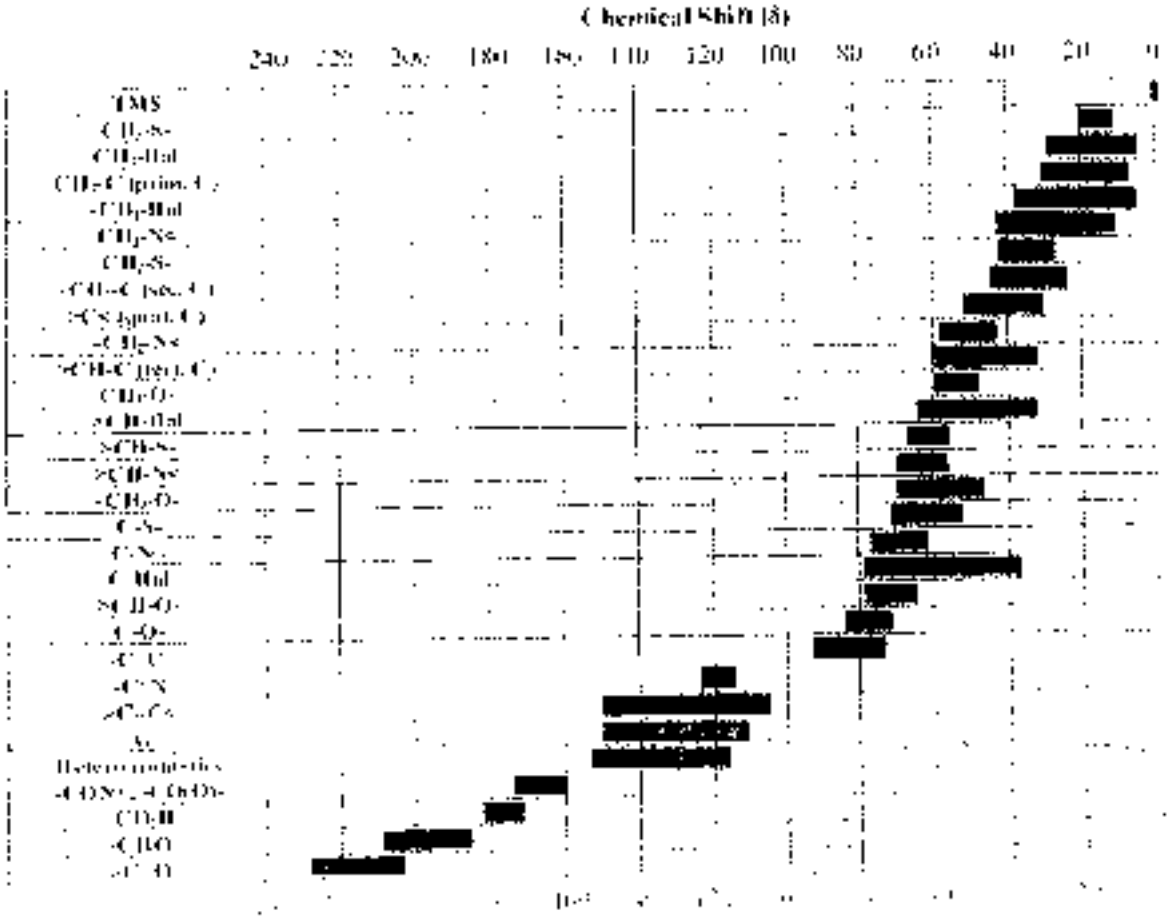


2-تهجين ذرة الكربون Hybridisation ويظهر فيما يلي جدول بسيط للازياحات الكيميائية

A table of typical chemical shifts in C-13 NMR spectra

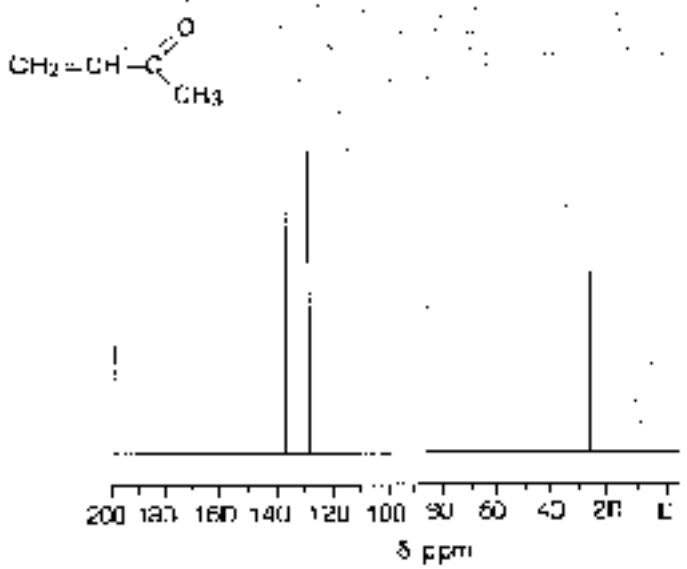
carbon environment	chemical shift (ppm)
C=O (in ketones)	205 – 220
C=O (in aldehydes)	190 – 200
C=O (in acids and esters)	170 – 185
C in aromatic rings	125 – 150
C=C (in alkenes)	115 – 140
RCH_2OH	50 - 65
RCH_2Cl	40 - 45
RCH_2NH_2	37 - 45
R_3CH	25 - 35
CH_3CO	20 - 30
R_2CH_2	16 - 25
RCH_3	10 - 15

carbon environment	chemical shift (ppm)
C-C	0 - 50
C-O	50 - 100
C=C	100 - 150
C=O	150 - 200

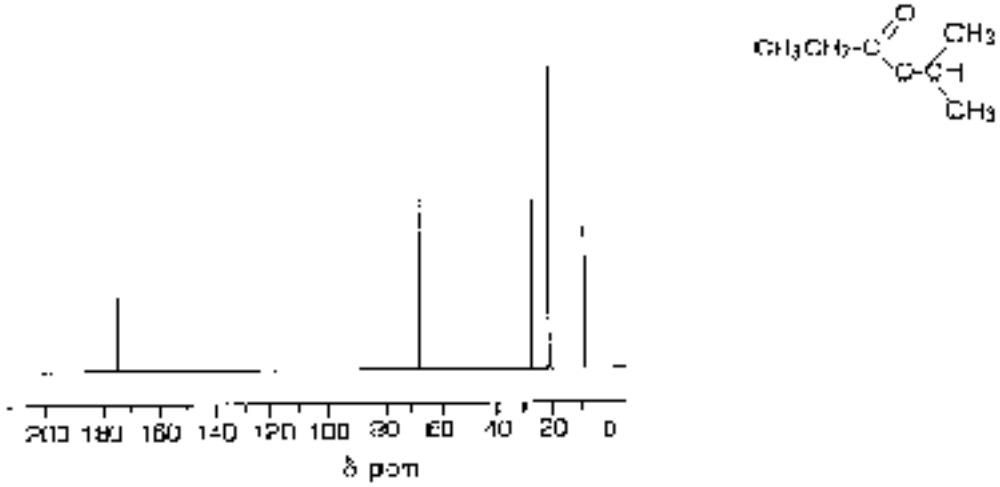


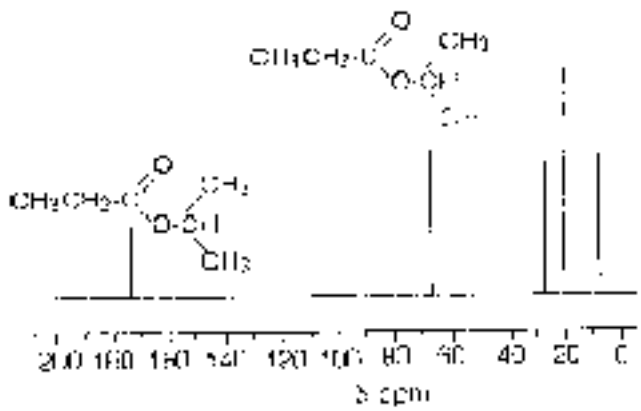
بعض الأمثلة عن طيوف C-13 NMR

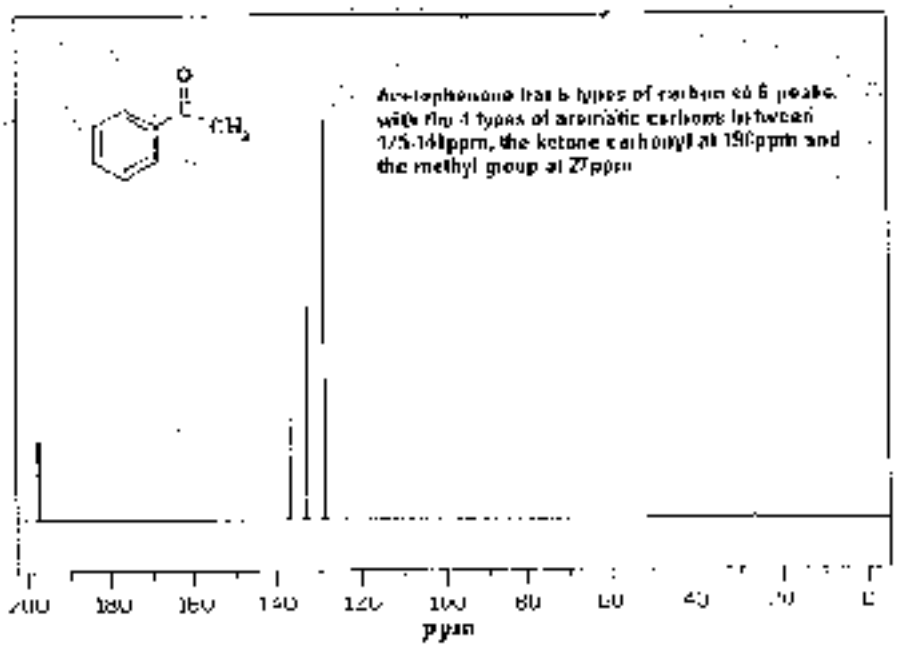
The C-13 NMR spectrum for but-3-en-2-one



The C-13 NMR spectrum for 1-methylethyl propanoate







تفسير الطيوف C13-NMR Interpretation

1-يتم تحديدعدد الخطوط الموجودة بالطيف وهذا يشير الى انواع ذرات الكربون الموجودة (بحالة وجود ذرات كربون متناظرة يكون عدد الخطوط اقل من عدد ذرات الكربون

-كل كربون وحيدunique يعطي خط منفصل

-كل ذرتين متطابقتين (متناظرتين) تعطي نفس الخط

– بحالة وجود ذرات كربون أكثر من عدد الخطوط بالطيف هذا يعني وجود تناظر

2- فحص الازياحات الكيميائية ("chemical shift windows")

يتم فحص الازياحات الكيميائية للخطوط لتحديد وجود او غياب الزمر الوظيفية **functional groups** في الجزيء المدروس

3-فحص الانقسامات Check Splitting

يتم تحديد ذرات الكربون غير المرتبطة **decoupled** حيث تظهر كل ذرة كربون على شكل احادية singlet وبحالة وجود تزاوج C13 NMR "coupled" يكون للانقسامات اهمية وهي مفيدة ونطبق لا مرة N+1 (

Quartert (q) CH3 - Triplet (t) CH2 - Doublet (d) CH- Singlet (s) C (no attached hydrogens).

4- ارتفاع وحجم الاشارة Signal Height/Size

- تكون اشارة ذرة الكربون التي لا ترتبط بالهيدروجين قصيرة وهي شائعة بالنسبة للكربونيل وكربون حلقة البنزن المستبدلة
- بحالة وجود ذرتي كربون متناظرتين يكون الخط أطول من العادي

5-العطرية والتناظر Aromatics, Symmetry, and C-13 Signals

تملك معظم المركبات العطرية تناظر ويدل كلا من عدد الخطوط العطرية وانقسام الخطوط العطرية الى نموذج الاستبدال بالبنزن .يملك كلا من احادي و P ثنائي الاستبدال para-disubstituted في البنزن تناظر symmetry

4 liness, d, d, d Monosubstituted benzene. (Has symmetry).
4 liness, s, d, d Para-disubstituted benzene. (Has symmetry).
6 liness, s, d, d, d, d Ortho- or meta-disubstituted benzene. (Has no symmetry).

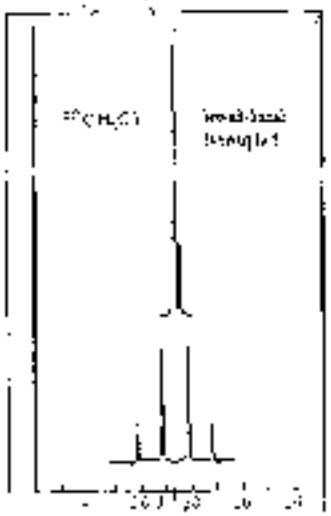
التزاوج سبين –سبين Spin-Spin Coupling

يحدث التزاوج بين انوية ذرات ^{13}C مثلما يحدث بين انوية البروتونات ^{1}H وحيث وفرة ^{13}C صغيرة 1% فان احتمال وجود جسيمات ^{13}C- ^{13}C تقريبا 1 in 10,000 (0.01 x 0.01) فلا يلاحظ التزاوج $^{1}J_{C-C}$ لان التزاوج $^{1}J_{C-H}$ يكون شائعا وتطبق القاعدة n+1 ويقال بان طنين ^{13}C بالنسبة $^{13}CH_3$ هو doublet ومن اجل $^{13}CH_2$ هو triplet ومن اجل $^{13}CH_3$ هو quartet.

يظهر بالشكل التالي طيف CH_3Cl المكون من رباعية مركزة عند 28.7 ppm مع ثابت تزاوج δ – 28.7 ppm, $^{1}J_{C-H}$ = 147 Hz حيث wide band decoupling ^{13}C mode نسجل معظم طيوف .

يظهر التزاوج spin-spin ويظهر كل كربون على شكل خط ويظهر بالشكل مقارنة بين الطيوف ^{13}C-NMR المتزاوجة coupled وغير المتزاوجة decoupling للمركب CH_3Cl

^{13}C-NMR Spectra of Chloromethane



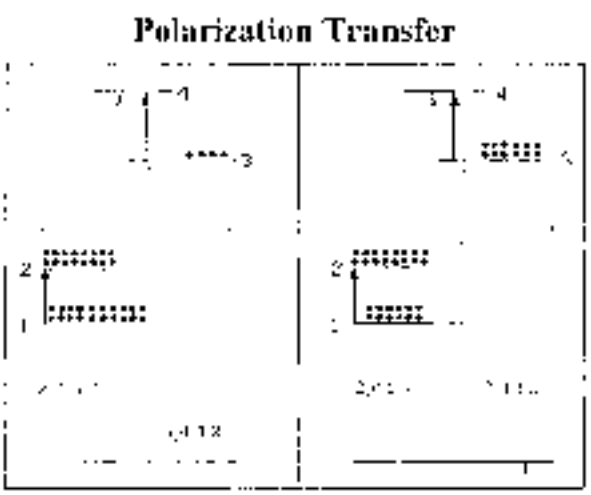
طيوف DEPT Spectroscopy DEPT

تكون شدة اشارة طيف ^1H اكبر من شدة اشارة طيف ^{13}C بـ 400 مرة لذلك استخدمت ظاهرة نقل الاستقطابية polarization transfer لزيادة شدة الاشارة واحدى هذه الطرق تدعى تقنية اعلام التكاره بنقل الإستقطابية **DEPT** Distortionless Enhancement by Polarization Transfer. DEPT.

تستعمل كلمة استقطابية لوصف الفرق بالاسكان لحالات السبين المختلفة الناتجة عند تعرض العينة لحقل مغنطيسي خارجي B_0 بحالة غياب الحقل الخارجي فان العزم المغنطيسي للنواة يكون موجه عشوائيا وتملك جميعها نفس الطاقة.عند تطبيق حقل خارجي قوي تزال العشوائية وتصير الانوية على ان تأخذ اتجاه الحقل B_0 او عكسه وهذا التغير من الحالة العشوائية إلى الموجهة يدعى بالاستقطابية polarization

يظهر بقمة الشكل التالي (الشكل الايسر)استقطاب انوية ^{13}C و ^1H في عينة الكلوروفورم $CHCl_3$ ان حالات السبين1-0 تنتج من التزاوج السبيني لذرات C و H وتمثل النقاط فرق الاسكان population differences بحالات السبين المختلفة. ان فرق اسكان بين الحالات 1و 2 عبارة عن 4 وحدات وبين 2و 4 هو 16 وحدة وهو نفس الفرق بين الحالات 1و 3 يكون لون الانتقالات المرتبطة بانوية ^{13}C باللون الزهري واللون الصماوي للانتقالات ^1H تمثل الانتقالات اسفل ويسار الشكل الطيف يلاحظ ان شدة اشارات ^1H اكبر 4 مرات من شدة اشارات ^{13}C

Figure 1



عند سقوط إشعاع راديوي على هذه الجملة بفرق طاقة ΔE بين المستويات 1 و3 تغير بعض الانوية حالاتها المغزلية

يظهر المخطط (القسم الايمن من الاعلى) حالة الرنين الناتجة عندما يتساوى إسكان الحالة 1 و 3 وفرق الإسكان بين الحالتين 1و 2 ينعكس ويوجد 4 وحدات بالمستوى 2 اكثر من المستوى 1 ويبقى الانتقال 2 ،4 دون تغير وشدة الخطوط 1 ،3 تهبط الصفر ، ان الانتقال 1 ،2 يعطي قمة سلبية واشارة الانتقال 3 ،4 تصبح اقوى أي تدعم بانتقال الاستقطاب enhanced by polarization tran . ان التعامل مع اسكان حالات السبين بإشعاع مختار لانتقال نوعي هو اساس طريقة DEPT

ان فائدة تطيافية DEPT تتعلق بالهيدروجينات المرتبطة بالكربون وتظهر الاشارة على شكل قمة موجبة او سالبة فزمرة CH_3 تختلف عن زمرة CH وتختلف عن CH2 وتختلف عن الكربون الذي لايرتبط بأي هيدروجين ويتم اجراء ثلاثة انواع من الطيوف:

-طيف عادي normal broad-band decoupled spectrum (دون تزاوج)

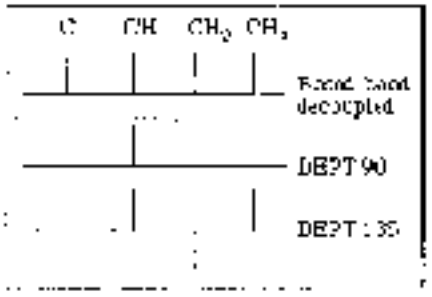
-طيف DEPT 90

-طيف DEPT 135

حيث يشير الرقم لفترة الشعاع ويظهر الشكل التالي تفسير الطيوف الثلاثة

Figure 2

Interpreting DEPT Spectra



ملاحظات

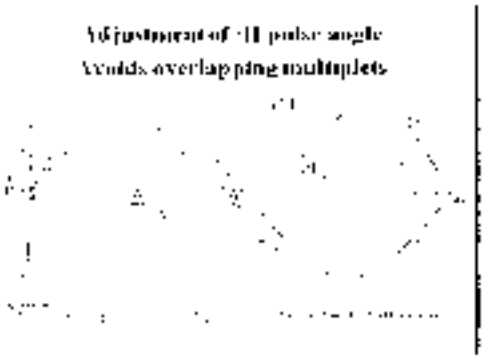
1-لاتظهر ذرات الكربون غير المرتبطة بالهيدروجينات

2- تظهر ذرات كربون الميثين (CH) Methine بشكل قمة موجبة بطيف DEPT 90 وطيف DEPT 135.

3-لاتظهر ذرات كربون الميثلين(CH_2) Methylene بطيف DEPT 90 وتظهر على شكل قمة سالبة بطيف DEPT 135

4- لاتظهر ذرات كربون الميثل (CH_3) Methyl بطيف DEPT 90 وتظهر على شكل قمة موجبة بطيف DEPT 135

DEPT طيف تقوية انعدام التشوه بنقل الإستقطابية



من اجل هذه الغاية يتم إجراء ثلاثة تجارب حيث يتم تغيرتبض التابع Φ بثلاث زوايا

45° (a), 90° (b), 135° (c).

في (DEPT-45) تكون كل الإشارات موجبة

في (DEPT-90) تظهر إشارات الزمر CH فقط

في (DEPT-135) تكون إشارات الزمر CH_2 سالبة بينما زمر CH و CH_3 تكون موجبة

تتيح هذه التقنية تحقيق عدد ذرات الكربون بالجزئ وتحديد أنماطها عند ذرات الهيدروجين المرتبطة بها (اولية ثانوية ثالثية رابعية)

أستعمل طيف DEPT لتحسين حساسية الكربون الملاحظ في أطياف C13، حيث يتم كسبُ الحساسية بإثارة البروتون وتحوّلُ المغنطة magnetisation (العملية معروفة بنقل الإستقطابية). ينجمُ الكسب عن إنتقالات الإسكان الأكثر المرتبط بنيوترونات، والذي دخل أربع نترات الكربون تُعدّلُ الصفة الناتجة سعة وإشارة طنين الكربون وفقا لعدد البروتونات المرتبطة مباشرة به،مما يسمح بكشف تعددية الكربون.تتم التجربة نموذجياً بإستعمال زوايا بعض بروتون مختلفة تؤدي الى إشارات مختلفة (٧٥ أو ٩٠) لطنين كربون تستخدم الإنبعاث لكربون الزمني روابط مباشرة مع البروتونات لكنك لا تظهر له قمم في طيف DEPT