



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الثالثة/نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

١٢

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

التحليل الطيفي للجزيئات العضوية

مقدمة : تعتبر مطيافية ما فوق البنفسجي، ومطيافية تحت الأحمر، والطين النوي المغناطيسي، ومطيافية الكتلة من أهم التقنيات التي يستخدمها الكيميائي العضوي بصورة روتينية من أجل التحليل البنيوي والتحليل الكمي ، أو لدراسة تفاعل كيميائي ما ، إذ تُقدم الدراسة المطيافية بشكل سريع معلومات جيدة ، لا تعطيها أية مجموعة من التفاعلات والاختبارات الكيميائية .

تستطيع المركبات امتصاص الطاقة في مناطق الطيف الكهرطيسي المختلفة وتصبح متهيجة ، وتؤدي إلى تغير للوف الذاتية في الجزيء أو إثارة دوران الجزيء أو الإلكترونات التكافؤية أو اهتزازاتها . حيث تتمتع الأشعة الكهرطيسية كالضوء بالثنوية الجسيمية الموجية ، فهي مؤلفة من فوتونات تتحرك بحركة موجية ، ويعرف الضوء (وهو من أشكال الأشعة الكهرطيسية) بطول موجته λ وبتواتره ν ويرتبطان عكسياً ، وثابت تناسبهما هو سرعة الضوء C في الخلاء وفق التالي :

$$\nu = C / \lambda$$

حيث أن λ الطول الموجي بالسنتيمترات (cm) ، و ν التواتر بالهرتز (Hz)
و C سرعة الضوء في الخلاء (3×10^{10} cm / sec) .

ويرتبط تواتر الإشعاع بطاقته وفق العلاقة التالية :

$$\epsilon = h \nu = h C / \lambda$$

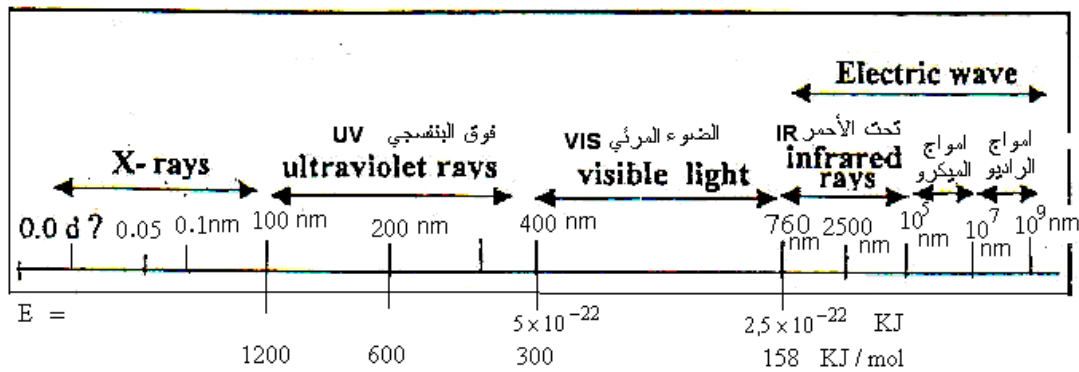
حيث h ثابت بلانك (6.624×10^{-34} J sec) و ϵ طاقة الفوتون وبالتالي تكون طاقة عدد افوكادرو ($N = 6.023 \times 10^{23}$) من الفوتونات هي : $E = N h \nu$

وعندما يمتص مركب ما إشعاعات ذات طول موجي معين ، فإن كل جزيئة تمتص كمية من الطاقة ϵ وكل مول من المركب تمتص كمية من الطاقة E .

يعبر عن الطاقة، في الكيمياء العضوية، بوحدات الكيلو كالوري في المول:

$$E \text{ (in Kcal . mol}^{-1}\text{)} = \frac{2.86 \times 10^{-3}}{\lambda \text{ (cm)}}$$

والمطيافية هي التقنية المستخدمة لقياس كمية الإشعاع الممتص من المادة عند الأطوال الموجية المختلفة ، وتتغير قيم λ المستعملة من $10^3 - 10^{-7}$ cm ، ويبين الشكل (7 - 1) المناطق المختلفة من الطيف الكهرطيسي .



الشكل (7 - 1) المناطق المختلفة من الطيف الكهرطيسي

من الملاحظ أن قيم E للطيف الكهرطيسي تقع في مجال واسع :

$$E = 2 \times 10^{-14} \quad - \quad 2 \times 10^{-34} \text{ KJ}$$

لن نتعرض في دراستنا المختصرة هذه لمناقشة الأسس النظرية لوسائل التحليل الطيفية هذه إلا عندما يكون ذلك ضرورياً ، ودراستنا هنا تقتصر على شرح كيفية تفسير النتائج المطيافية والتطبيقات المختلفة لها .

يعود امتصاص الضوء ما فوق البنفسجي والضوء المرئي إلى الإثارة الإلكترونية في الجزيء ، مما يجعل الطيف في هذا المجال لا يقدم إلا معلومات محدودة حول بنيته الجزيئية . أما الامتصاص تحت الأحمر فسيبه نوع من الاهتزازات الجزيئية ، وبالتالي يكون الطيف شديد التعقيد ويحوي الكثير من قمم الامتصاص ، ولذا لا يمكن أن نفسر إلا بعضاً منها تفسيراً دقيقاً .

يقدم طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب ما تفسيراً كلياً لبنية الجزيء ، فهو يعطي معلومات جيدة عن عدد البروتونات وما يحيط بها ، وعن الهيكل الكربوني كاملاً ، ويتضمن هذا الطيف انتقالات نووية مغزلية .

7 - 1 . الطيف المرئي وفوق البنفسجي

يؤدي امتصاص المركبات العضوية للإشعاع المرئي أو ما فوق البنفسجي التي تقع أطوال أمواجها في المجال من 100 وحتى 800 نانومتر إلى تهيج الإلكترونات التكافؤية (إلكترونات الطبقة الإلكترونية الخارجية) ، ولذا يفضل أحياناً استخدام تعبير " المطيافية الإلكترونية " لتسمية هذا النوع من المطيافية ، والتي تبين تغيرات الطاقة الممتصة ، هذا ويمثل المنحني في هذا الطيف شدة الامتصاص بتبعية طول الموجة λ .

يمتد مجال الطول الموجي للأشعة المستخدمة عملياً في تسجيل الطيف الإلكتروني للجزيئات العضوية من :

200 - 400 نانومتر (مصباح الهيدروجين) ، منطقة ما فوق البنفسجي .

400 - 800 نانومتر (مصباح التنغستن) ، الضوء المرئي .

ولكي نحصل على معلومات مفيدة من طيف ما فوق البنفسجي أو المرئي لمركب ما ، لابد من تحديد الطول الموجي المقابل للامتصاص الأعظمي (λ_{max}) ، وشدة الامتصاص بدقة ، كما ينبغي أن يكون المركب منحلأ في محل مناسب بحيث لا يمتص المحل الضوء في المنطقة التي يتم فيها تسجيل الطيف . (يعطى في الكيمياء التحليلية)

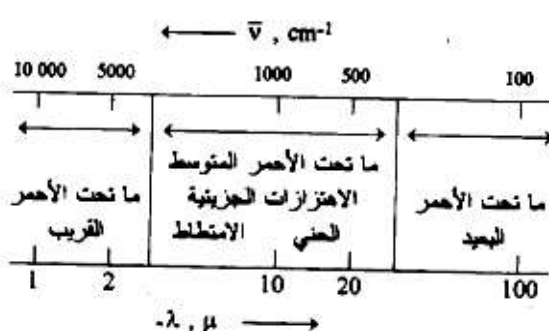
7 - 2 . مطيافية تحت الأحمر Infra red spectroscopy

تتميز معظم المركبات العضوية وغير العضوية التي تحتوي على روابط مشتركة بامتصاصها لتواترات كهربية من إشعاع تحت الأحمر ، تتوافق مع التواترات الاهتزازية الجزيئية (الامتطاط Stretching و الانحناء Bending) للروابط المشتركة الموجودة في المركبات المختلفة ، وهذا ما يوافق منطقة إشعاع تحت الأحمر المتوسطة 2.5 - 25 μ .

تمتد منطقة الأشعة تحت الحمراء من أمواج طولها (مقدرة بالنانومتر) 800 nm إلى أطوال أمواج 100.000 nm ، ويمكن التعبير عن أطوال الموجات أيضاً بالميكرون (0.8 - 100 μ) .

كما ويمكن وصف مناطق الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء وذلك بإعطاء قيمة التواتر الموافق لواحدات العدد الموجي أي بـ سم⁻¹ . حيث ($1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm} = 10^4 \mu$) .

يعرف العدد الموجي بأنه عدد الأمواج الموجودة في اسم على طول انتشار الشعاع بينما طول الموجة هي المسافة المحصورة بين قيمتين من النبضة.

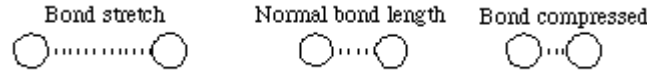


$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

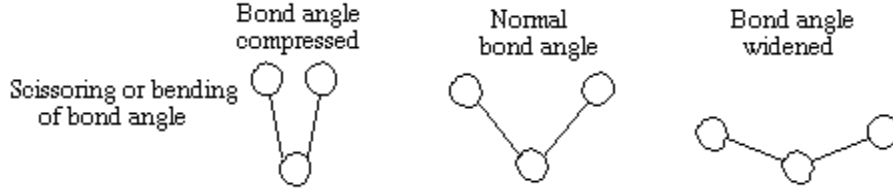
$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda(\mu)$$

إن امتصاص أي مركب عضوي لتواترات أشعة تحت الحمراء ذات طاقة معينة (ذات تواتر وطول موجي معين) ، يؤدي إلى إثارة هذا المركب من مستوى طاقة اهتزازي إلى مستوى آخر ، نتيجة اهتزاز بين ذرات هذا المركب

على شكل اهتزاز امتطاط Stretching أو انحناء Bending للروابط المشتركة الموجودة بين ذرات المركب . يمكن تمثيل هذين الاهتزازيين بين الروابط ، بتصور وجود نابض يربط كرتين من طرفيه فالاهتزاز الطولي (الامتطاط) يحدث إذا أخذت الكرتان المتصلتان بالنابض بالابتعاد والاقتراب إحداهما عن الأخرى.

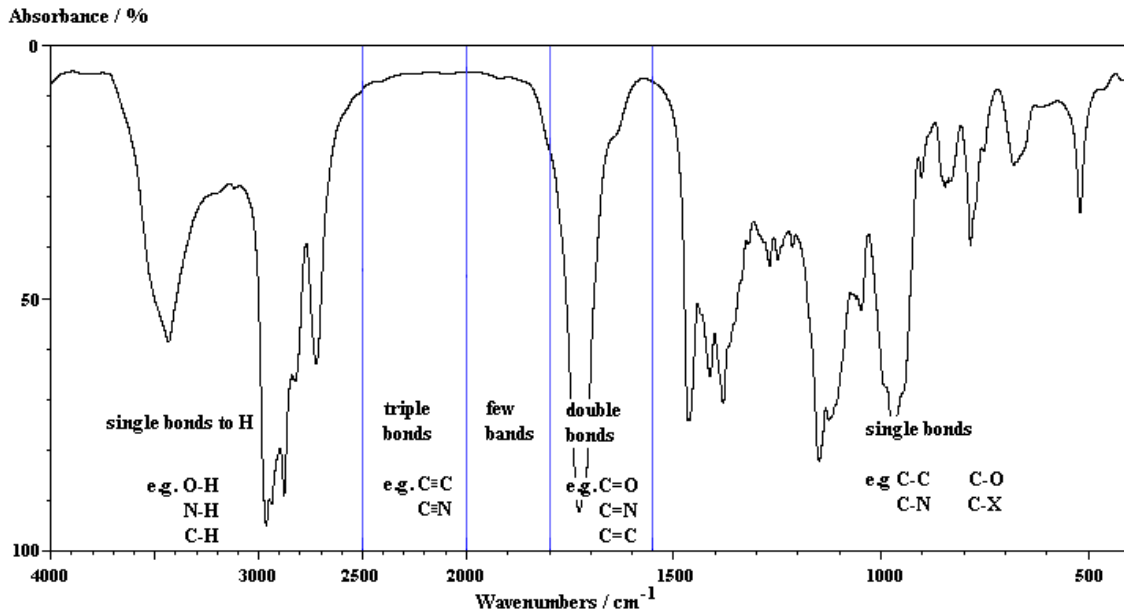


أما بالنسبة لاهتزاز الانحناء يمكن أن تدخل فيه ثلاث ذرات أو أكثر ويوضح بالرسم على النحو التالي :



عند مرور الأشعة الحمراء خلال محلول لمركب عضوي ما، يمتص هذا المحلول بعض التواترات الساقطة ، وتنفذ التواترات الأخرى دون أي امتصاص . إذا رسمنا النسبة المئوية للضوء النافذ بدلالة التواتر أو الطول الموجي فسيكون لدينا ما يسمى بطيف تحت الأحمر ، تسجل أجهزة قياس طيف تحت الأحمر امتصاص الطاقة مقابل تناقص التواتر من اليسار إلى اليمين ، وعادة يحدد موقع عصابة امتصاص في طيف تحت الأحمر بوحدات العدد الموجي $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) ، كما في الشكل (5 – 7) .

تقع طاقات الاهتزازات الامتطاطية لجميع الجزيئات العضوية في طيف تحت الأحمر في المنطقة الموافقة لـ $\bar{\nu}$ ما بين 4000 – 1200 سم⁻¹ ، أي أغلب الزمر الوظيفية الموجودة في المركبات العضوية لها عصابات امتصاص في هذه المنطقة ، الشكل (5 – 7) .

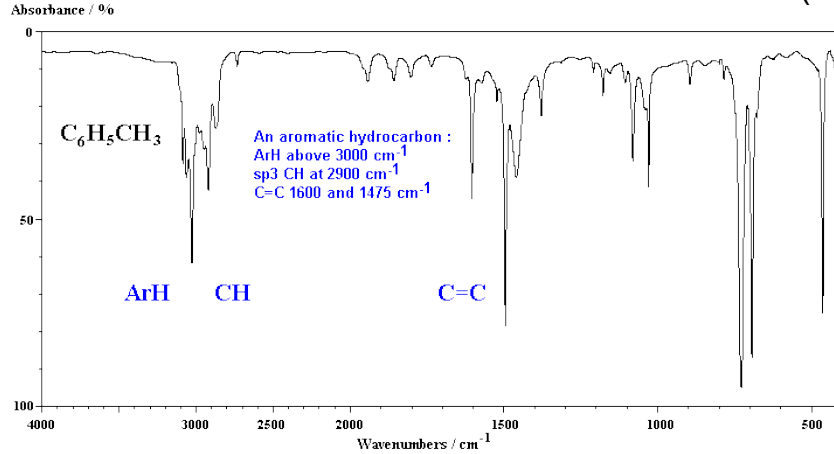


الشكل (5 – 7) حدود المواقع التي تظهر بها الزمر الوظيفية في طيف تحت الأحمر

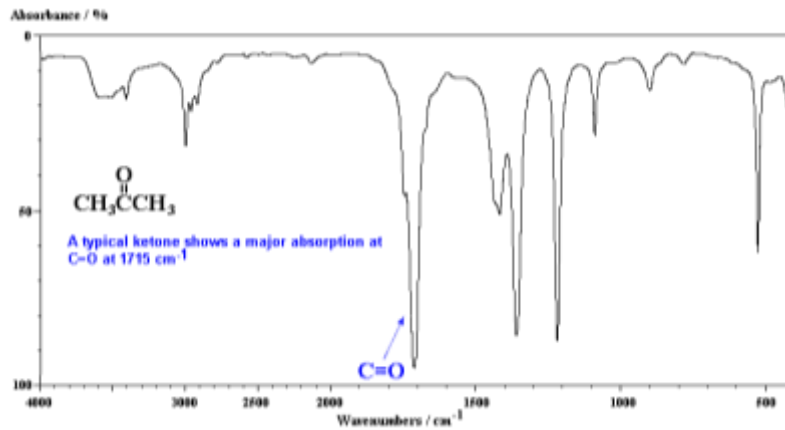
يؤخذ طيف الأشعة الحمراء للمركبات الصلبة بحل المركب في مذيب (محل) مناسب ثم يوضع المحلول في خلية تقابلها خلية مرجعية تحوي المذيب النقي ، أو تحضر على شكل قرص رقيق جداً ، وذلك بعد خلط عينة المركب المراد دراسته بشكل جيد مع مركب كلور الصوديوم أو بروم الصوديوم وسحق هذا الخليط بشكل جيد أيضاً ، ومن ثم وضع هذا المسحوق في قالب قرصي وتعريضه لضغط هيدروليكي مرتفع ، فنحصل على قرص تتوزع فيه العينة خلال الملح

(كلور الصوديوم أو بروم الصوديوم) بانتظام كبير ، وبذلك لا نحتاج هنا لاستخدام مرجع . أما إذا كانت المادة نقية سائلة يمكن استخدام خلية واحدة تحوي على المادة وحدها .

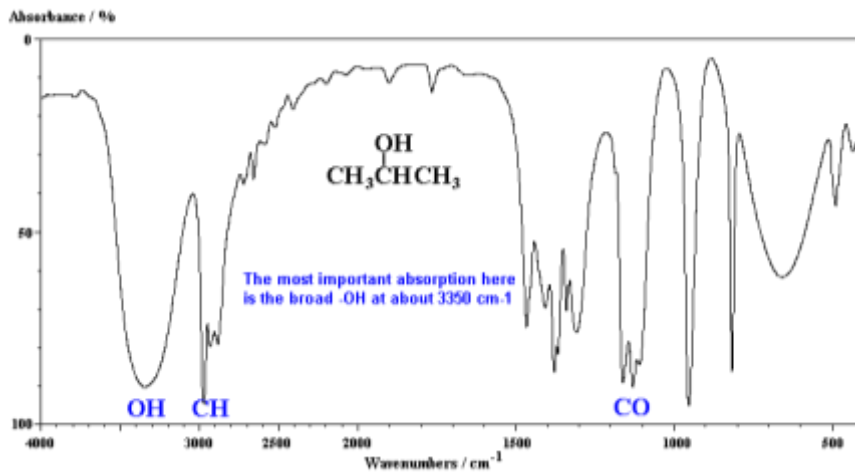
إن وجود عصابة امتصاص في منطقة الزمر الوظيفية في طيف تحت الأحمر يدل دائماً على أن زمرة وظيفية موجودة في هذا المركب ، الجدول (7 – 3) ، وبشكل مشابه غياب عصابة امتصاص في منطقة محددة يعني أن الزمرة الوظيفية الخاصة بهذه المنطقة غير موجودة في المركب ، كما هو مبين في الأشكال (7 – 6) و (7 – 7) و (7 – 8) و (7 – 9) و (7 – 10) .



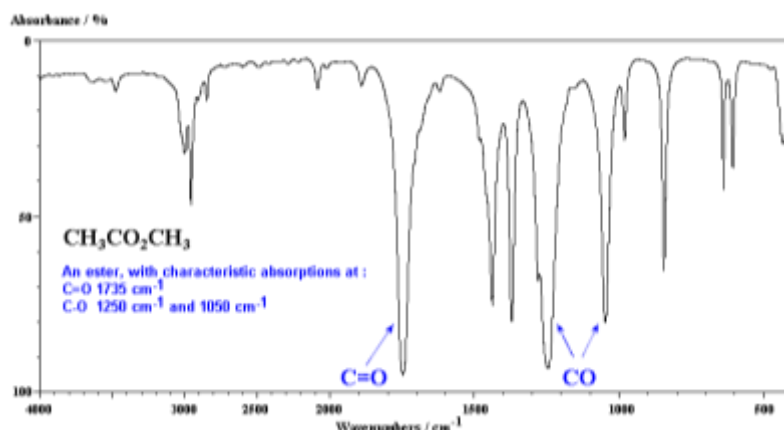
الشكل (7 – 6) طيف تحت الأحمر للتولوين



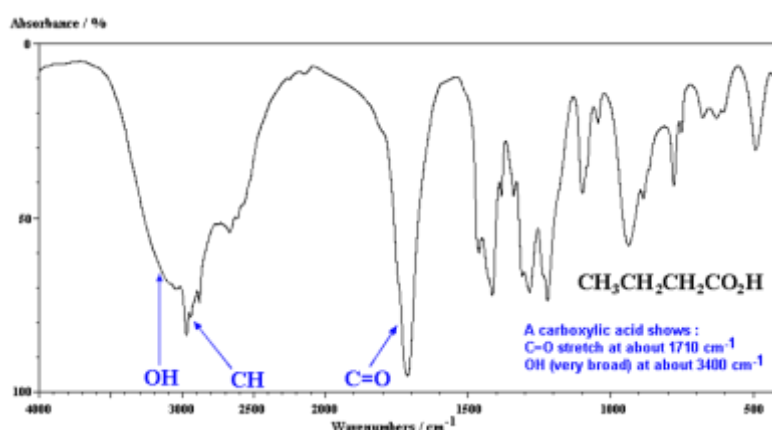
الشكل (7 – 7) طيف تحت الأحمر للأكيتون



الشكل (7 – 8) طيف تحت الأحمر للبروبانول - 2



الشكل (7 - 9) طيف تحت الأحمر لخلات الميثيل



الشكل (7 - 10) طيف تحت الأحمر لحمض البوتانويك

الجدول (7 - 3) أهم توترات الامتصاص المميزة في مطيافية تحت الأحمر

المجموعة الوظيفية	الرابطية	منطقة الامتصاص سم ⁻¹
الأغوال ، الفينولات	O-H	3600-3200
الأمينات ، الأميدات	N-H	3400-3250
الحموض الكربوكسيلية	O-H	3300-2500
الألكينات	-C≡C-H (C-H)	3330-3270
المركبات العطرية	Ar-H (C-H)	3100-3000
الألكانات	-C=C-H (C-H)	3100-3000
الألكانات	C-H	3000-2850
الألدهيدات	H-C=O (C-H)	2830-2695
النتريلات	-C≡N	2260-2210
الألكينات	- C≡C-	2260-2100
الزمرة الكربونيلية (بشكل عام)	C=O	1760-1665
الحموض الكربوكسيلية	C=O	1760-1690
الاسترات	C=O	1750-1735
الألدهيدات	C=O	1740-1720
الكيتونات	C=O	1715
الألكانات	-C=C-	1680-1640
المركبات العطرية	C-C	1600-1585
مركبات النيترو	N-O	1550-1475

3-7. مطيافية الطنين النووي المغناطيسي

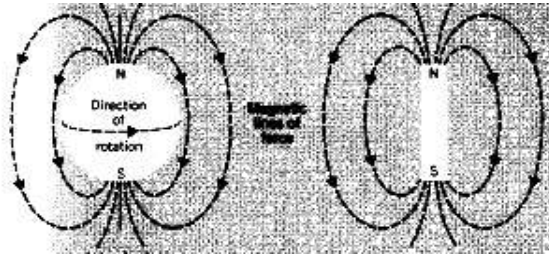
تعد مطيافية الطنين النووي المغناطيسي nmr بالنسبة للكيميائي العضوي ، طريقة من أهم الطرائق التي تتيح له تمييز المركبات العضوية وتحليلها ووصف تركيبها البنوي ، حيث تقدم هذه التقنية معلومات هامة حول البنية الجزيئية من خلال تفحص الخواص المغناطيسية لبعض الذرات الخاصة في الجزيء .

يمكن لمركب أن يمتص في شروط معينة أشعة كهرومغناطيسية في منطقة تواترات الراديو ، ويعتمد مبدأ التحليل المطيافي المغناطيسي على أن تواترات الامتصاص هذه ترتبط ارتباطاً وثيقاً بحضور بعض النوى الخاصة وبالتحديد تلك الذرات التي تملك عزماً نووياً مغناطيسياً (هي الذرات التي لها كتل ذرية فردية ، سواءً أكانت أعدادها الذرية فردية أم زوجية) مثل : ^1H ، ^{13}C ، ^{15}N ، ^{19}F ، ^{31}P .

يكون لهذه النوى عزماً زاوياً (moment angulaire) أو سبين نووي I مغاير للصفر ويساوي $I = \pm 1/2$.

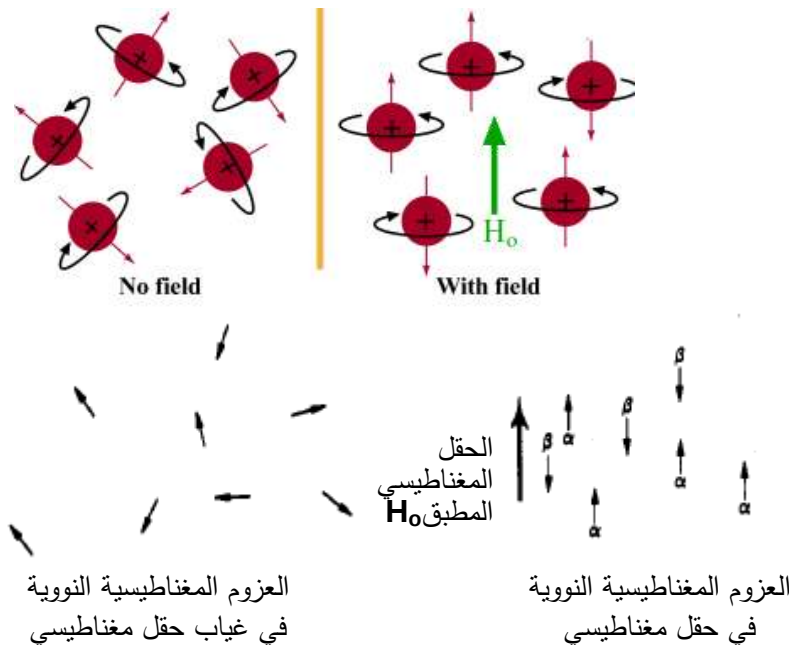
7-3-1. توجهات نواة في حقل مغناطيسي خارجي

بما أن البروتون (نواة ذرة الهيدروجين) مشحون كهربائياً فإن دورانه (لفه الذاتي) يولد عزماً مغناطيسياً صغيراً H' على طول محور اللف ، وهذا العزم المغناطيسي يضيف على البروتونات صفات تشابه صفات قضيب مغناطيسي صغير (الشكل 7 - 11) .



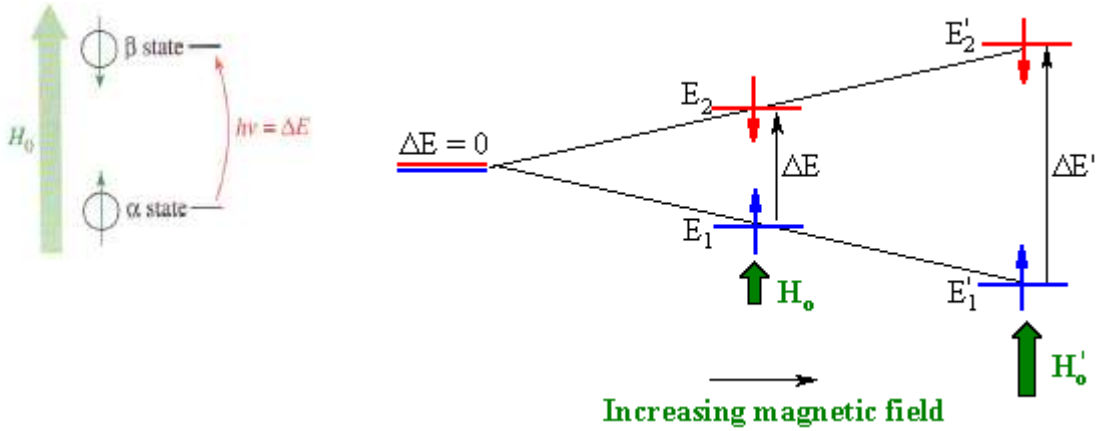
الشكل (7 - 11) العزم المغناطيسي الناتج عن دوران البروتون

تكون هذه العزوم المغناطيسية متجهة عشوائياً في كافة الاتجاهات عندما تكون بعيدة عن حقل مغناطيسي خارجي H_0 ، لكنها تمتاز بخاصة كوانتية هامة، وهي عندما توضع هذه النوى (نواة ذرة الهيدروجين مثلاً) في حقل مغناطيسي خارجي ، فإن العزوم المغناطيسية لهذه النوى تتجه في جهة الحقل المطبق (السبين $\alpha = +1/2$) وفي عكس جهة هذا الحقل (السبين $\beta = -1/2$) ، الشكل (7 - 12) .

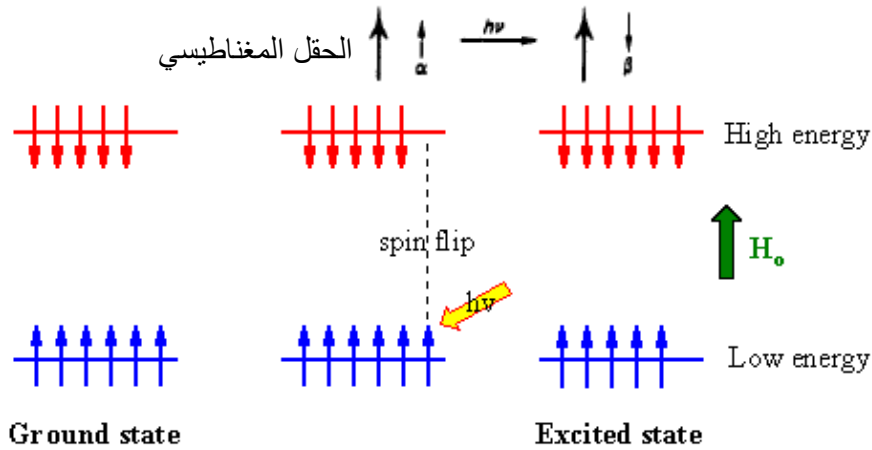


الشكل (7 – 12) توجه العزوم المغناطيسية في حقل مغناطيسي H_0 خارجي

يكون المغناطيس المتجه بعكس اتجاه الحقل الخارجي (الحالة السبينية β) في حالة طاقة أعلى من المغناطيس المتجه مع الحقل (الحالة السبينية α) .



يكون فرق الطاقة بين الحالتين يوازي في قيمته الطاقة الخاصة بأمواج الراديو، وبذلك إذا عرضت هذه الأنوية الواقعة في المجال المغناطيسي الخارجي لإشعاع يتطابق تردده تماماً مع فرق الطاقة بين الحالتين امتصت بعض أنوية المستوى الأدنى (الحالة السبينية α) وانتقلت إلى المستوى الأعلى (الحالة السبينية β)، أي ينقلب اللف النووي لبعض البروتونات من حالة إلى حالة أخرى ، وهذا ما يدعى الطنين المغناطيسي النووي (NMR) ويسجل كخط امتصاص بوسائل الكترونية خاصة . ولو كانت جميع البروتونات في المركبات العضوية متماثلة في امتصاصها ، لما كان لهذه الطريقة فائدة تحليلية تذكر. غير أن أنوية الهيدروجين تتأثر بالبيئة الالكترونية المحيطة بها ، وبذلك يكون هناك نمط (مجموعة) أو أكثر من النوى في كل مركب عضوي (الشكل 7 – 13) .



الشكل (7 – 13) الانتقال القفزي من حالة لف ذات طاقة دنيا إلى حالة لف ذات طاقة أعلى

إن فرق الطاقة بين حالي اللف الذاتي (الحالتين السبنتين α و β) لكل نمط من أنماط النوى محدداً بالعلاقة التالية :

$$\Delta E = h \nu = \frac{\gamma h H}{2\pi}, \quad \nu = \frac{\gamma H}{2\pi}$$

حيث: ΔE = فرق الطاقة بين حالي اللف الذاتي α و β .

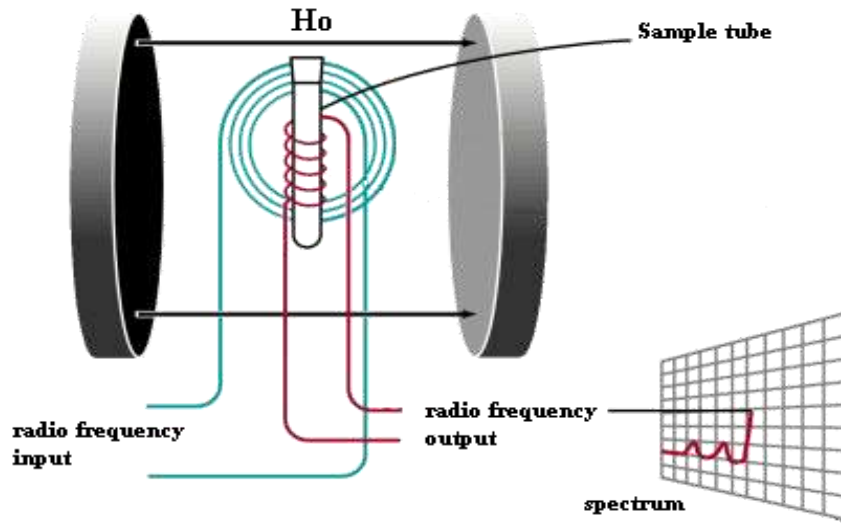
h = ثابت بلانك

γ = ثابت نسبة الجيرومغناطيسية وقيمته للبروتون ($26.753 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$)

H = المجال المغناطيسي عند النواة

7 - 3 - 2. مطياف الطنين النووي

يوضح الشكل (7 - 14) مخططاً للأجزاء الأساسية لمطياف الطنين النووي المغناطيسي ، حيث توضع العينة المطلوب دراستها في الأنبوب الزجاجي الخاص بالجهاز والموجود في مركز وشيعة موضوعة بين قطبي مغناطيس قوي يعمل الحقل المغناطيسي المتولد على توجيه معظم نوى ذرات الهيدروجين في العينة إلى حالتَي السبين α و β . وعند تعريض العينة المدروسة لتواترات مختلفة من أمواج راديوية بواسطة الوشيعة التي تحيط بأنبوب العينة يحصل لكل نمط (مجموعة) من البروتونات في المركب المدروس امتصاص مميز للطاقة من الأمواج الراديوية ، وتنتقل من حالة لف إلى حالة لف أخرى ، وبذلك يحدث الطنين ، ويقوم الجهاز عندئذ بقياس الامتصاص وتضخيمه وإظهاره على شكل إشارة تسجل في الطيف الذي يبين الطنين مقابل التواتر .



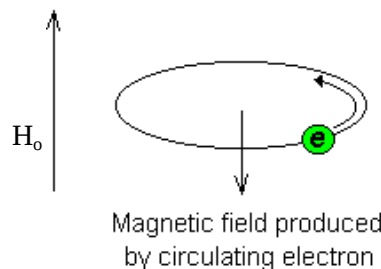
الشكل (7 - 14) مخطط للأجزاء الأساسية لمطياف الطنين النووي المغناطيسي

تبين أن الأسهل من الناحية العملية أن يستخدم في المطياف إشعاع ذو تواتر ثابت عند قيمة معينة ويتم تغيير شدة الحقل المغناطيسي تدريجياً ضمن المجال الذي يحدث عنده الطنين .

من الأجهزة التي استخدمت في هذا المجال تلك التي تعمل عند تواتر قدره 60 ميغا هرتز (MHz) والذي يقابله حقل مغناطيسي H شدته 14.1 كيلو غوص، وهناك أجهزة تعمل عند 100، 250، 360 ميغا هرتز، وتتوفر الآن أجهزة أكثر تطوراً تعمل عند تواترات عالية جداً مثل 400 ، 600 ميغا هرتز.

7 - 3 - 3. الإنزياح الكيميائي : Chemical shift

عند وضع ذرة هيدروجين معزولة في حقل مغناطيسي خارجي H_0 ، يتولد عن الإلكترون الموجود في المدار $1s$ حقل مغناطيسي محرض h يعاكس الحقل الخارجي H_0 ويتناسب معه، وبذلك يكون الحقل المؤثر على نواة هذه الذرة (الهيدروجين) أقل من الحقل الخارجي المطبق بمقدار الحقل (المعاكس) المحرض h .



وبشكل عام تحاط النوى الذرية في أي جزيء بغمامات إلكترونية مختلفة الكثافة تبعاً لطبيعة الروابط الكيميائية الموجودة بين الذرات المشكلة لهذا الجزيء ، ولذا فإن هذه النوى لا تخضع فعلياً إلى الحقل H_0 وإنما إلى حقل موضعي H أضعف من الحقل الخارجي :

$$H = H_0 - h$$

ولذا يمكن القول إن حركة الإلكترونات حول النواة تعيق مرور الحقل المغناطيسي الخارجي وتشكل ما يشبه بالحجاب الذي يحمي النواة من تأثير هذا الحقل . تتناسب قوة الحقل المحرض h طردياً مع شدة الحقل الخارجي H_0 وتعاكسه في الاتجاه وقيمه : $h = -\sigma H_0$.

تدعى الثابتة σ ثابتة الحجب ، وهذه الثابتة صغيرة جداً من مرتبة 10^{-6} ، وهي تتعلق بالبيئة الجزيئية المحيطة بكل نمط من البروتونات ، لذلك يوجد في الطيف عدد من عصابات الامتصاص مساوٍ لقيم ثوابت الحجب σ .

وبذلك عندما تكون الكثافة الإلكترونية حول نواة ما عالية ، يؤدي إلى الحد من أثر الحقل المغناطيسي الخارجي المطبق فيقل فرق الطاقة بين الحالتين وبالتالي يحدث الانتقال بينهما بامتصاص إشعاع تواتره منخفض . وتوصف مثل هذه النوى بأنها محجوبة Shielded وعلى عكس ذلك إذا ازدادت المؤثرات البنوية حول النوى إلى خفض الكثافة الإلكترونية فإن فرق الطاقة بين حالتي النوى يكون كبيراً وبالتالي تمتص في انتقالها إشعاعاً تواتره عال ويقال إنها غير محجوبة deshielded .

يعبر عن الانزياح الكيميائي بالموضع الذي يحدث فيه الطنين ، في طيف الطنين النووي المغناطيسي ، لنواة ما في بيئة جزيئية معينة ، والذي يتعلق بالتغيرات الناجمة عن البيئة المحاطة بكل نواة وليس من الضروري أن يكون الفرق في البيئة الكيميائية كبيراً جداً لتظهر الفروق ولذلك فإن الانزياح الكيميائي للهيدروجين في مركب عضوي يتغير حسب نوع ذرة الكربون التي يتصل بها الهيدروجين .

يسجل الانزياح الكيميائي عادة بالنسبة إلى إشارة طنين قياسية، بحيث تكون هذه الإشارة (إشارة الطنين القياسية) خاصة بمركب (يعبر عنه بالمرجع) تخضع بروتوناته لحجب عال ولذلك تمتص عند مجال أعلى بالمقارنة مع بروتونات معظم المركبات الأخرى والمرجع المؤلف هو رباعي ميثيل السيلان Tetramethylsilane (TMS) : $(CH_3)_4Si$ ويعد موقع امتصاصه صفراً.

بما أن الطاقة اللازمة لطنين نواة ما تتوقف قيمتها على تواتر الجهاز المستخدم وشدة الحقل ، لذا نجد أن الانزياح الكيميائي المعبر عنه بالهرتز يتغير من جهاز إلى آخر . لذا وجد من المناسب أن تحول قيم الانزياح الكيميائي إلى قيم مستقلة عن قيمتي التردد وشدة الحقل ، ويتم ذلك بقسمة الانزياح الكيميائي بالهرتز $\Delta\nu$ على تردد الجهاز بالميجاهرتز Hz $\times 10^6 = MHz$ وتعرف هذه القيم بوحدات جزء من مليون (ppm) ويستخدم لها الرمز δ :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{TMS} (Hz)}{\nu_o (Hz)} \times 10^6 ppm$$

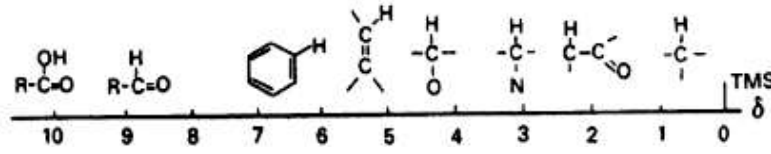
حيث أن : δ_i : الانزياح الكيميائي للبروتون i : ppm

ν_i : تواتر الطنين للبروتون i : Hz

ν_{TMS} : تواترات الطنين لبروتونات المركب المعياري TMS : Hz

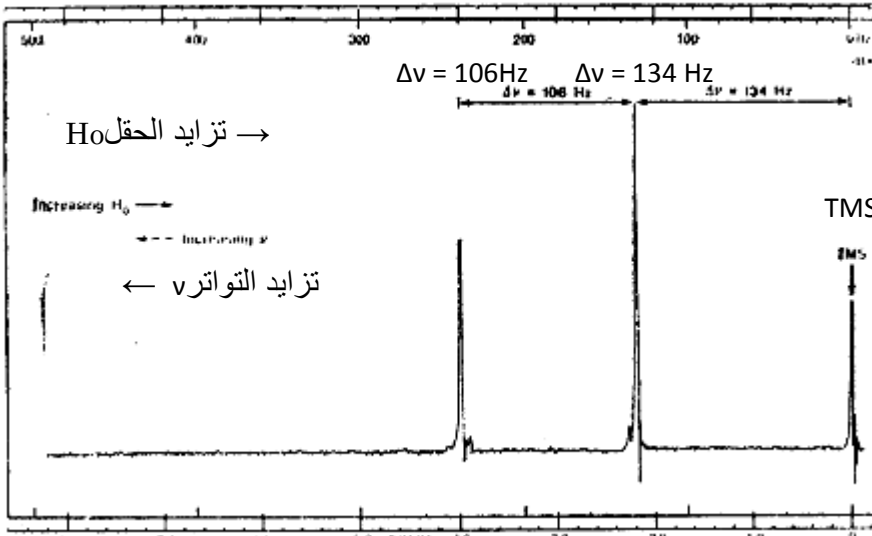
ν_o : تواتر المطياف : Hz

فعلى سبيل المثال إذا كانت $\Delta\nu = 240 Hz$ في جهاز تواتره 60 MHz فإن الانزياح الكيميائي $\delta = 4.0 ppm$ ، ووجد أن قيم δ لمعظم البروتونات المؤلفه في المركبات العضوية تنحصر ما بين (0 - 10) . ويوضح المخطط التالي بشكل تقريبي الانزياح الكيميائي الخاص بأصناف البروتونات المشهورة :

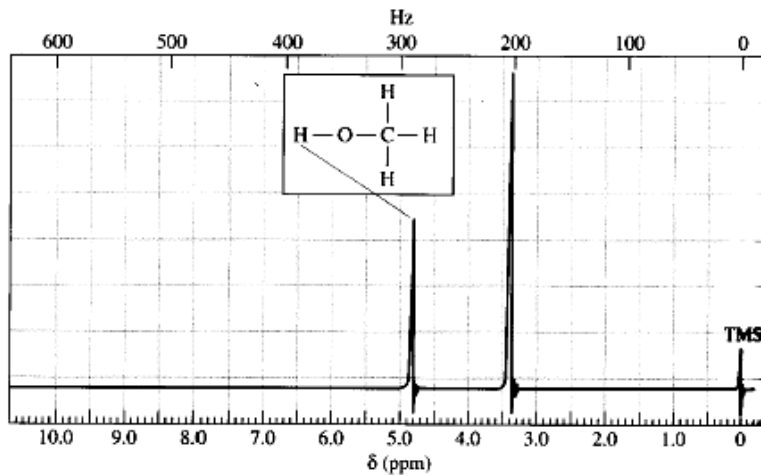


مخطط تفصيلي لأغلب الانزياحات الكيميائية

يبين الشكل (7 - 15) طيف nmr لـ $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ، يتألف هذا الطيف من قمتين حادتين ، تقابلان الزمرتين، الميثيلية ($-\text{CH}_2-$) والميثيلية ($-\text{CH}_3$) ، وبما أن الزمرة الميثيلية مرتبطة بالكلور وهو ذرة أكثر كهربية من الكربون، فإنه يجذب الإلكترونات من الكربون والهيدروجين ، فتقل الكثافة الإلكترونية حول البروتونات الميثيلية ، ويصبح الحجب المغناطيسي عند هذه البروتونات أقل من الحجب المغناطيسي عند البروتونات الميثيلية، وبذلك يكون الحقل الواجب تطبيقه واللازم للوصول إلى الطنين لأجل $-\text{CH}_2-$ أقل مما يلزم لأجل $-\text{CH}_3$ ، ولذلك تظهر البروتونات الميثيلية في الجهة اليسرى ، أي في الحقل المنخفض .

الشكل (7 - 15) طيف nmr لـ $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

بنفس المناقشة السابقة يمكن تفسير سبب ظهور بروتونات الميثانول وفق ما هو مبين في الشكل (7 - 16) ، حيث إن أثر ذرة الأكسجين على البروتون المرتبط بها مباشرة أكبر من أثرها على بروتونات مجموعة الميثيل .



الشكل (7 - 16) طيف nmr للميثانول

يحتوي الجدول (7 - 4) قيم الانزياح الكيميائي (بالنسبة لرباعي ميثيل السيلان) التي تميز البروتونات في بيئات جزيئية مختلفة ، وعملياً يمكن أن تنحرف هذه القيم عما هو مبين في الجدول (7 - 4) بمقدار صغير يتراوح بين 5 -

25 هرتز ، وذلك لأن الانزياح الكيميائي يتعلق أيضاً إلى حدٍ ما بطبيعة المذيب الذي يستخدم في حل العينة ودرجة الحرارة والتركيز .

الجدول (4 - 7) قيم الانزياح الكيميائي لبعض البروتونات

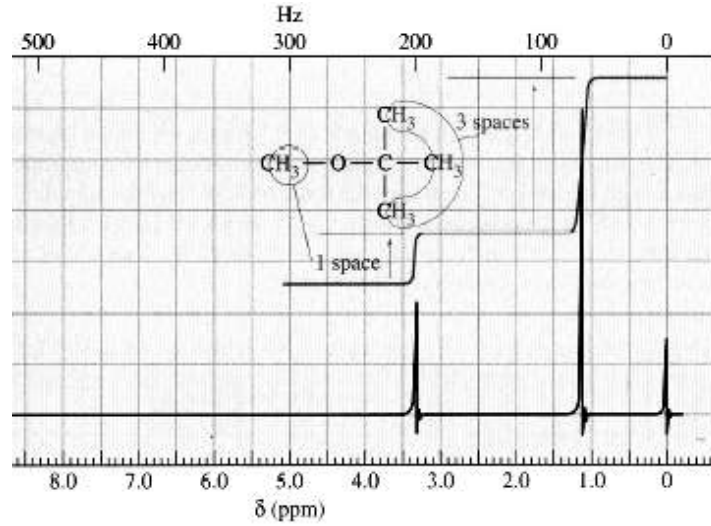
CH ₃	δ, ppm	CH ₂	δ, ppm	CH	δ, ppm	H - Y	δ, ppm
<chem>CH3-C-</chem>	0.9	<chem>-CH2-C-</chem>	1.4	<chem>-CH-C-</chem>	1.5	<chem>H-N<</chem>	1-3
<chem>CH3-C=C<</chem>	1.6	<chem>-CH2-C=C<</chem>	2.3	<chem>-CH-C=C<</chem>	2.6	<chem>H-OR</chem>	1-5
<chem>CH3-C(=O)-</chem>	2.1	<chem>-CH2-C(=O)-</chem>	2.4	<chem>-CH-C(=O)-</chem>	2.5	<chem>H-C#C-</chem>	2.5
<chem>CH3-NR2</chem>	2.2	<chem>-CH2-NR2</chem>	2.5	<chem>-CH-NR2</chem>	2.9	<chem>H-C=C<</chem>	5.5
<chem>CH3-Ar</chem>	2.3	<chem>-CH2-Ar</chem>	2.7	<chem>-CH-Ar</chem>	3.0	<chem>H-Ar</chem>	7.3
<chem>CH3-Br</chem>	2.7	<chem>-CH2-Br</chem>	3.3	<chem>-CH-Br</chem>	4.1	<chem>H-C(=O)-</chem>	10
<chem>CH3-Cl</chem>	3.1	<chem>-CH2-Cl</chem>	3.4	<chem>-CH-Cl</chem>	4.1	<chem>H-OC(=O)-</chem>	9-12
<chem>CH3-O-</chem>	3.3	<chem>-CH2-O-</chem>	3.4	<chem>-CH-O-</chem>	3.7		
<chem>CH3-N<</chem>	3.3						

3 - 4. منحنى التكامل أو أعداد البروتونات

إذا تفحصنا طيف الـ NMR بشكل عام نجد أنه عبارة عن إشارات تظهر في مواقع مشيرة إلى الانزياح الكيميائي الخاص بكل مجموعة بروتونات متكافئة مغناطيسياً، ويكون عادة سطح كل إشارة يتناسب طردياً مع عدد النوى المسؤولة عن هذا الامتصاص . وهذا يعني أن المساحة المحصورة تحت كل إشارة تتناسب فعلاً مع العدد النسبي لكل نمط من ذرات الهيدروجين .

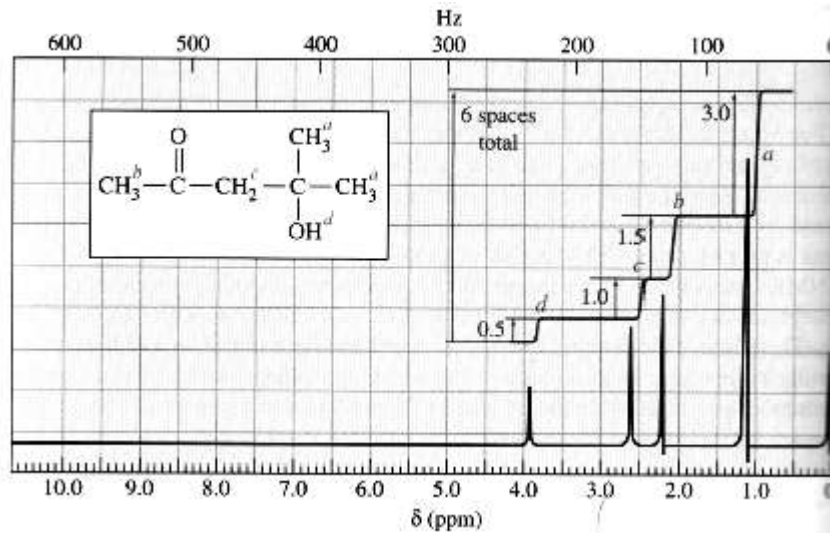
وتقوم أجهزة الـ NMR بعملية الحساب بصورة آلية (بواسطة مكامل إلكتروني يرتبط مباشرة بالمسجل) وترسمها على هيئة خط مدرج يمتد بصورة أفقية تقريباً إلى أن يصل إلى قمة امتصاص فيصعد رأسياً بما يمثل العدد النسبي للبروتونات المكافئة التي تقابل كل إشارة طنين ، ويعود إلى السير الأفقي مرة أخرى إلى أن يصادف قمة أخرى وهكذا تدعى هذه العملية بالتكامل Intergration ، ويعرف هذا الخط بالمنحنى التكاملي .

فمثلاً نجد في طيف الـ NMR البروتوني (¹H NMR) لميثيل ثالثي بوتيل CH3-O-C(CH3)3 إشارتين ، الأولى عند δ = 1.2 ppm والثانية عند δ = 3.4 ppm ، وبالرجوع إلى فقرة الانزياح الكيميائي نجد أن الإشارة الأولى تشير إلى زمرة ثلاثي البوتيل (حيث يوجد تسع ذرات هيدروجين) ، والإشارة الثانية تشير إلى الزمرة الميثيلية (حيث ثلاث ذرات هيدروجين) ، وبالنظر إلى المنحنى التكاملي المعبر عن مساحتي الإشارتين نجد أنه أعطى ارتفاعاً فوق الإشارة الأولى تساوي ثلاثة أمثال ما أعطاه فوق الإشارة الثانية ، أي نسبة المساحتين هي 3 : 1 ، وهي بالضبط نسبة عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في المجموعتين (الشكل 7-17) .



الشكل (7 - 17) طيف nmr لميثيل ثالثي بوتيل الإيثر مع خط التكامل

يُظهر طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركب 4-هيدروكسي - 4 - ميثيل البننتانول-2 (الشكل 7 - 18) خط التكامل الذي يبين أن الارتفاعات النسبية هي (3 : 1.5 : 1 : 0.5) وهي تكافؤ العدد النسبي للبروتونات ، وأن كل جزء يقابل ذرتي هيدروجين .



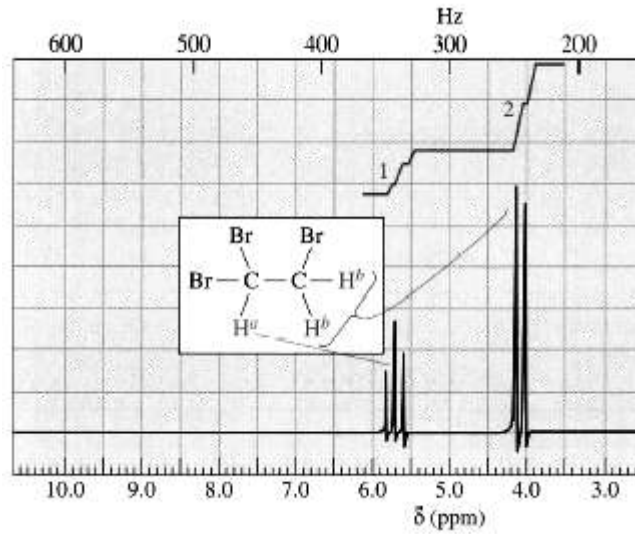
الشكل (7 - 18) طيف nmr 4-هيدروكسي -4- ميثيل البننتانول-2 مع خط التكامل

7 - 3 - 5. الانشطار (التزاوج) لف - لف¹ Spin - Spin Splitting

من الواضح أن المركب 1،1،2 - ثلاثي بروم الإيتان يحوي مجموعتين من البروتونات ، تحتوي المجموعة الأولى على بروتونين (يمكن أن نشير لكل منهما بـ H^a) ، وتحتوي الثانية على بروتون واحد (نشير له بـ H^b) ، وبالتالي ووفقاً لما درسناه حتى الآن يجب أن يظهر لهذا المركب في طيفه الطنيني النووي المغناطيسي البروتوني (1H NMR) اشارتان ، تظهر الإشارة الأولى عند $\delta = 4.12$ ppm حيث ذرة بروم واحدة إلى جوار البروتونين H^b ، وتظهر الإشارة الثانية عند $\delta = 5.71$ ppm (الحقل المنخفض) حيث ذرتا بروم إلى جوار البروتون H^a ، وأن تكون المساحتان النسبيتان لهاتين الإشارتين موجودة بنسبة 2 : 1 على الترتيب . لكن وبعد الإطلاع على طيف 1H NMR الخاص بالمركب 1،1،2 - ثلاثي بروم الإيتان الشكل (7 - 19) ، نلاحظ أن الجديد في هذا الطيف بالنسبة لما درسناه حتى الآن أن الإشارة الأولى ظهرت منشطرة (ثنائية) والإشارة الثانية ظهرت ثلاثية ، أي ثمة تعقيد آخر في طيف الـ nmr لابد من دراسته وتفسيره . ولكن تبين أن مثل هذا الانقسام في إشارة الطنين يقدم معلومات في غاية الأهمية عند تعيين البنية الجزيئية للمركب المدروس . تعزى هذه الظاهرة إلى الحقل المغناطيسي السبيني المرافق لكل بروتون مجاور

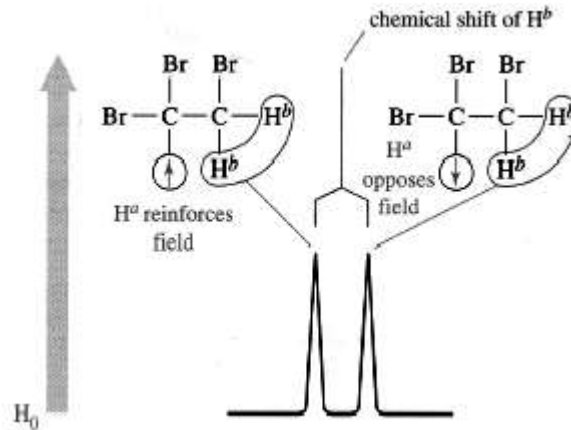
¹ - وفقاً لما درسناه حتى الآن ، ارسم طيف nmr للمركب 1،1،2 - ثلاثي بروم الإيتان

(البروتون المرتبط بذرة الكربون المجاورة) وتعرف هذه الظاهرة تحت اسم الانشطار لف - لف (أو التزاوج لف - لف)



الشكل (7 - 19) طيف nmr للمركب 1,1,2,2 - ثلاثي بروم الإيثان مع خط التكامل

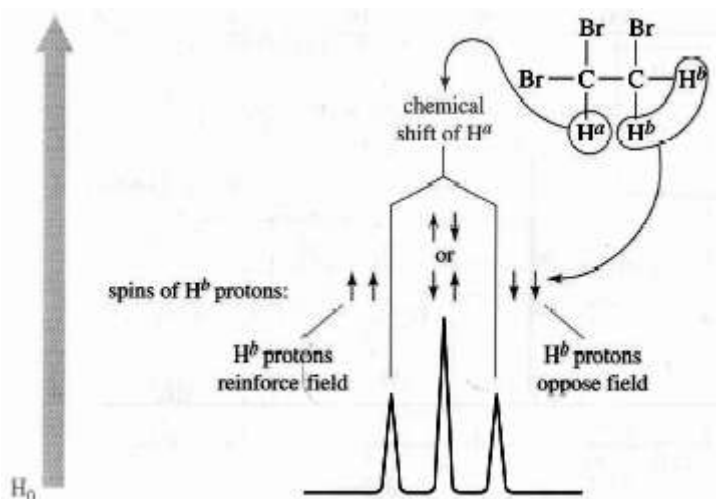
يعود سبب ظهور الإشارة الأولى الخاصة بـ H^b منشطرة (ثنائية) ، نتيجة لوجود بروتون وحيد مجاور هو H^a يكون عزمه المغناطيسي (تحت تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 المطبق) متجهاً بطريقتين فقط ومتساويتين في الوجود (الوفرة) ، الأولى في جهة الحقل المطبق (حيث السبين $\alpha = +1/2$) وفي الثانية يكون عكس جهة هذا الحقل (حيث السبين $\beta = -1/2$) ، الشكل (7 - 20) ففي الحالة الأولى (حيث السبين α) ينضم الحقل المغناطيسي المرافق للبروتون H^a إلى الحقل المطبق من الجهاز في التأثير على H^b ، ويكون الحقل الفعلي المؤثر على H^b أقوى قليلاً (بمقدار الحقل الناتج عن H^a) من الحقل المطبق من الجهاز ، أي تحدث عملية الطنين لـ H^b عند حقل مطبق أقل من الحقل اللازم في حالة غياب H^a ، وهذا ما يوافق انزياحاً طفيفاً نحو الحقل المنخفض . أما في الحالة الثانية (وحيث السبين β) ، يكون الحقل المغناطيسي المرافق للبروتون H^a معاكساً للحقل المطبق من الجهاز ، وبذلك يكون الحقل المغناطيسي المؤثر على H^b أضعف قليلاً من الحقل المطبق ، ويجب أن يقدم جهاز nmr حقلاً أقوى قليلاً للوصول إلى شرط الطنين بالنسبة لـ H^b ، وتكون النتيجة انزياحاً طفيفاً نحو الحقل الأقوى في طيف nmr ، وكما هو ملاحظ في الشكل (7 - 20) . ومن الملاحظ أن مساحة كل من شطري (قمتي) هذه الإشارة مساوية للأخرى وهذا يعود إلى أن احتمالي التوجه α و β لـ H^a متساويان .



الشكل (7 - 20) الانشطار لف - لف نتيجة وجود بروتون واحد في الجوار

وبتعميم المناقشة السابقة يكون سبب ظهور الإشارة الثانية الخاصة بـ H^a منشطرة (ثلاثية) ، نتيجة لوجود بروتونين مجاورين لـ H^a ، يمكن لعزميهما المغناطيسي أن يتوجها (تحت تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 المطبق) وفق الاحتمالات المبينة في الشكل (7 - 21) والموافقة للسبينات التالية ($\alpha\alpha$) و ($\alpha\beta$ أو $\beta\alpha$) و ($\beta\beta$) ، ونتيجة

لذلك عندما يكون سبينا H^b هما $\alpha\alpha$ (المتجهة مع الحقل الخارجي) فإن حقليهما المغناطيسيين يقويان الحقل المطبق، ولذلك يطن H^a عند حقل مطبق أقل . بينما عندما يكون سبينا H^b هما $\alpha\beta$ أو $\beta\alpha$ فإنهما لا يؤثران في الحقل الذي تخضع له نوى H^a ، لأن السبينين المتعاكسين يفني أحدهما الآخر ، أما عندما تملك كل من النواتين H^b السبين β ينطرح مجموع حقليهما المغناطيسيين من H_0 المطبق ، وهذا ما يتطلب حقلاً مطبقاً أكبر لتصل البروتونات H^a إلى الطنين . كما نلاحظ أن مساحة القمم الموجودة في هذه الإشارة توافق النسبة (1:2:1) ، وهذا ما يتفق مع عدد احتمالات التوجه لبروتوني الجوار في كل حالة ($\alpha\alpha$) و ($\alpha\beta$ أو $\beta\alpha$) و ($\beta\beta$) .



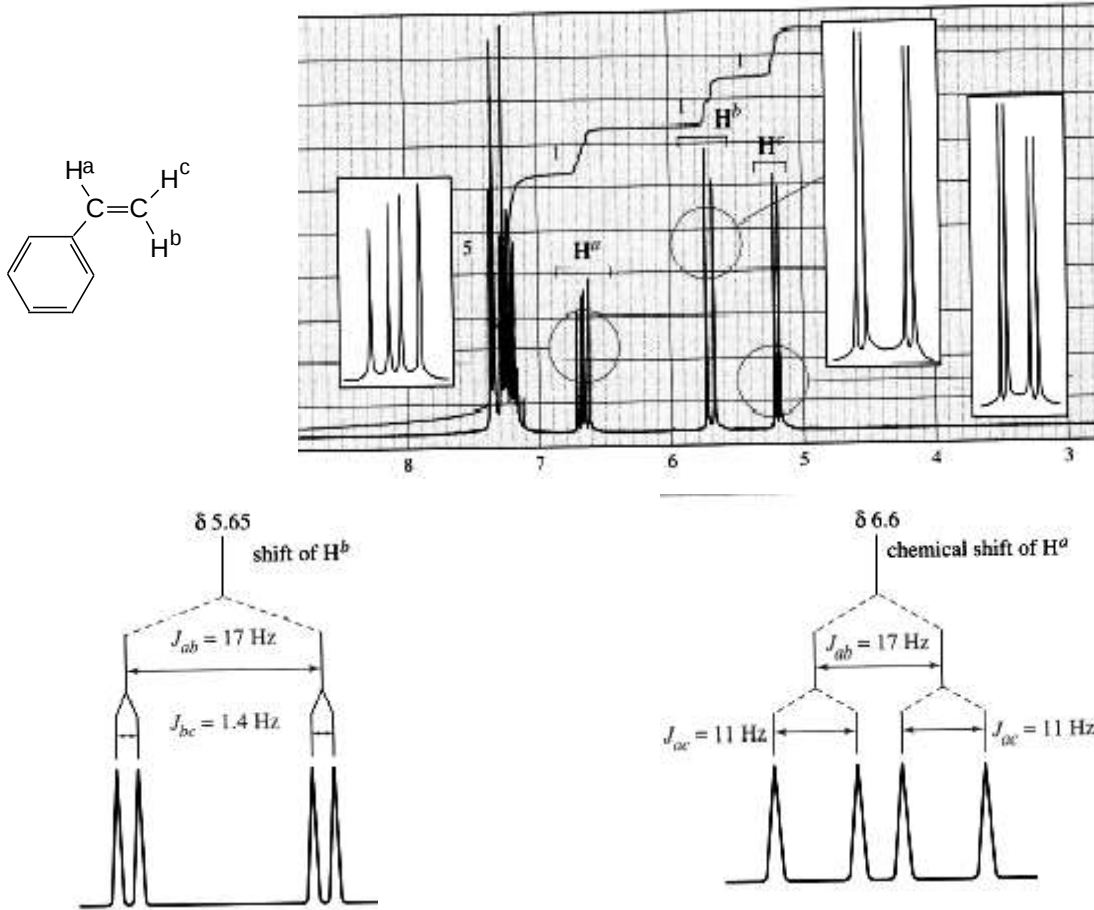
الشكل (7 - 21) الانشطار لف - لف نتيجة وجود بروتونين في الجوار

يدعى الانشطار لف - لف الذي أسلفنا شرحه بالانشطار البسيط (انشطار من المرتبة الأولى ، وسنكتفي في هذا الكتاب بدراسة هذا النوع من الانشطار) ، ويكون عدد القمم N في أي إشارة لأي نمط من البروتونات المتكافئة يساوي دائماً عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون المجاور (n) ومضافاً إليه (1) أي $N = n + 1$ ، وتكون نسبة مساحة القمم داخل أي إشارة متوافقاً مع عدد احتمالات التوجه لبروتونات الجوار في كل حالة ، (الجدول 5 - 7) .

الجدول (5 - 7) عدد ونسبة مساحة القمم داخل أي إشارة بالنسبة لعدد بروتونات الجوار

عدد هيدروجينات الجوار	عدد القمم في كل إشارة	نسبة المساحات
0	1 (singlet)	1
1	2 (doublet)	1 : 1
2	3 (triplet)	1 : 2 : 1
3	4 (quartet)	1 : 3 : 3 : 1
4	5 (quintet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6 (sextet)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	7 (septet)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

إن المسافات بين القمم العائدة إلى الانشطار لف - لف في أي إشارة منشطرة تكون متساوية ولا تتغير بتغير الحقل المغناطيسي ، وقيمتها مرتبطة بالعلاقة البنيوية بين البروتونات المتزاوجة ، وتدعى المسافة الفاصلة بين القمم المعبرة عن الانشطار لف - لف (التزاوج السبين - السبيني) في إشارة طنين ما باسم ثابت التزاوج ، ويرمز له بالرمز J . يعبر عن القيمة العددية لـ J بالهرتز وتتراوح عادة قيم J ما بين 4 - 21 هرتز ، ويمكن تحديد هذا الثابت بدقة كبيرة جداً إذا نشرنا الإشارة المعنية ، كما هو ملاحظ في طيف الستيرن ، الشكل (7 - 22) .



الشكل (7 - 22) طيف nmr لمركب الستيرن مع توضيح الانشطار لف - لف

الجدير ذكره أن البروتونات المرتبطة بذرة أكسجين أو ذرة أزوت (بروتونات الزمرة الهيدروكسيلية والزمرة الأمينية) لا تخضع لظاهرة الانشطار لف - لف . ويعود السبب في ذلك إلى أن هذه البروتونات حمضية ، تنتقل بسرعة كبيرة جداً بين الجزيئات .

7 - 3 - 6. مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للكربون - 13

إن مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني pmr هي وسيلة تحليلية مهمة جداً من الوسائل المتاحة أمام الكيميائي العضوي . وبالرغم من ذلك تطورت إمكانات مطيافية الطنين النووي المغناطيسي بشكل مذهل خلال السبعينات ، وذلك بإدخال أجهزة تسجيل طيوف الطنين النووي المغناطيسي لذرات الكربون - 13 (cmr) في المركبات العضوية ، ويسجل طيف الـ nmr للكربون - 13 عند 14100 غوص .

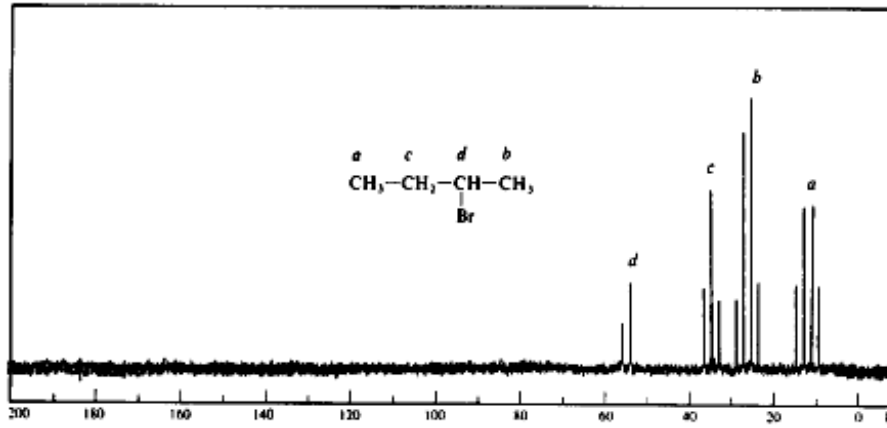
إن طيف الـ cmr يعود إلى طنين النظير ^{13}C ، وبسبب النسبة المنخفضة لهذا النظير (1.1%) . ينبغي أن نستخدم أجهزة طيف حساسة جداً ومجهزة بوسائل خاصة لتسجيل طيوف الـ ^{13}C nmr .

يقدم لنا طيف الـ cmr صورة جيدة وواضحة ، يمكن من خلالها أن نقرأ الهيكل الكربوني مباشرة ، حيث نرى خطوطاً لجميع ذرات الكربون الموجودة في الجزيء (بعض ذرات الكربون في الجزيئات العضوية لا ترتبط بالهيدروجين ، ولهذا لا تظهر لها أية إشارة طنين في طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني) . ومن أهم المميزات الجيدة لمطيافية الكربون - 13 اتساع مجال الانزياح الكيميائي لإشارات طنين نوى ^{13}C ، فالإشارات التي تعطيها ذرات الكربون في المركبات العضوية تغطي مجالاً واسعاً من الانزياح الكيميائي يصل إلى 250 ppm . بينما هي في طيوف البروتون ، وكما نعلم ، أقل من 20 ppm . ويبين الجدول (7 - 6) بشكل تقريبي الانزياح الكيميائي الخاص بأنصاف الكربون في المركبات العضوية .

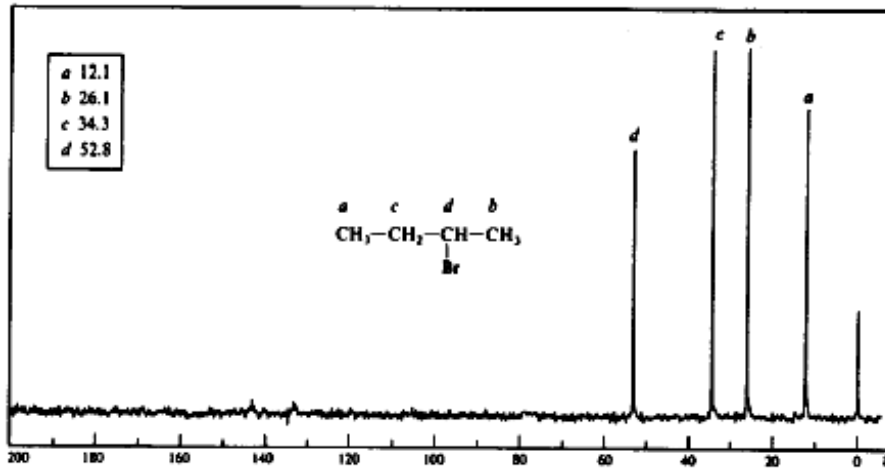
الجدول (6 – 7) قيم δ_{ppm} في مطيافية cmr بالنسبة إلى TMS

المجموعة	δ (ppm)	المجموعة	δ (ppm)
RCH ₃	0 – 35	RCH ₂ Br	20 – 40
R ₂ CH ₂	15 – 40	RCH ₂ Cl	25 – 50
R ₃ CH	25 – 50	RCH ₂ NH ₂	35 – 50
R ₄ C	30 – 40	RCH ₂ OH and RCH ₂ OR	50 – 65
RC $\equiv$ CR	65 – 90	RC $\equiv$ N	110 -125
R ₂ C = CR ₂	100 – 150	RCOOH and RCOOR	160 – 185
	110 - 175	RCOH and RCOR	190 – 220

يحدث الانشطار لف – لف بين نوى ^{13}C و ^1H (البروتونات الموجودة عند الكربون نفسه) ، فيظهر طيف cmr في هذه الحالة على شكل مجموعة من الإشارات المنشطرة تمثل كل واحدة كربوناً (أو مجموعة متكافئة من ذرات الكربون) وتكون إشارة مجموعة الميثيل رباعية ، أما المجموعة CH_2 فتظهر كإشارة ثلاثية ، والمجموعة CH كإشارة ثنائية ، وتبقى إشارة الطنين الخاصة بالكربون غير المرتبط بهيدروجين على شكل إشارة أحادية ، كما هو ملاحظ في طيف 2 – بروم البوتان (الشكل 7 – 23) .

الشكل (7 – 23) طيف cmr لـ 2 – بروم البوتان بوجود تزاوج بين ^{13}C و ^1H

تتيح لنا أجهزة طيف الطنين النووي المغناطيسي الحديثة ، تسجيل أطياف cmr بعد أن ننزع الانشطار لف – لف بين نوى ^{13}C و ^1H ، ويمكننا هذا بالحصول على أطياف ^{13}C يكون فيها طنين كل ذرة كربون عبارة عن إشارة أحادية (الشكل 7 – 24) ، ويقال عن مثل هذه الأطياف إنها منزوعة التزاوج مع البروتون .

الشكل (7 – 24) طيف cmr لـ 2 – بروم البوتان منزوع التزاوج بين ^{13}C و ^1H

7 - 4 . مطيافية الكتلة

يؤدي قذف الجزيئات العضوية وهي في الحالة البخارية في حجرة صغيرة مفرغة من الهواء بواسطة حزمة من الإلكترونات ذات طاقة عالية (70 ev) إلى إحداث تغيرات متنوعة في البنية الجزيئية ، ويمكن تلخيص هذه التغيرات فيما يلي :

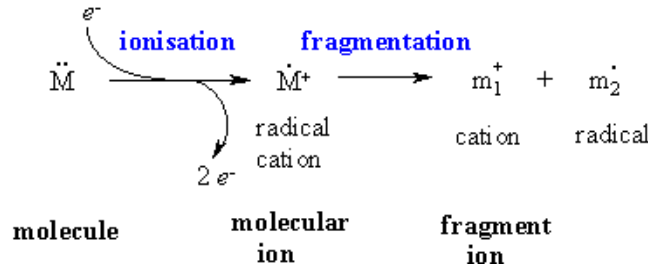
1- يتم انتزاع إلكترون من الجزيء العضوي ، ويتحول إلى شاردة موجبة ، وبنفس الوقت تكون هذه الشاردة عبارة عن جذر حر ، ولذلك تعرف باسم الجزيء المتأين أو الراديكال الكاتيوني (Molecule ion or Radical cation) :



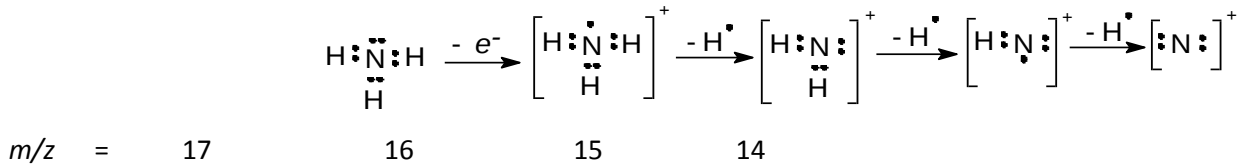
Molecule ion

(Radical cation)

2 - تنشط بعض الشوارد الموجبة الجزيئية التي تتشكل في الخطوة الأولى إلى شظايا مشحونة أو غير مشحونة .

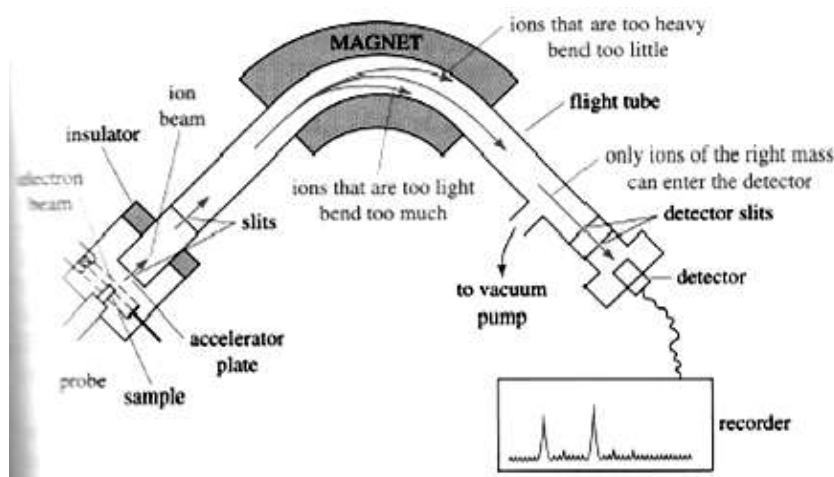


يعد تشكل الشاردة الموجبة الجزيئية والشظايا المختلفة عند قذف الجزيء بالإلكترونات أساس الطريقة التحليلية لمطيافية الكتلة . فمثلاً يعطي النشادر كاتيونات كتلتها 17 و 16 و 15 و 14 .



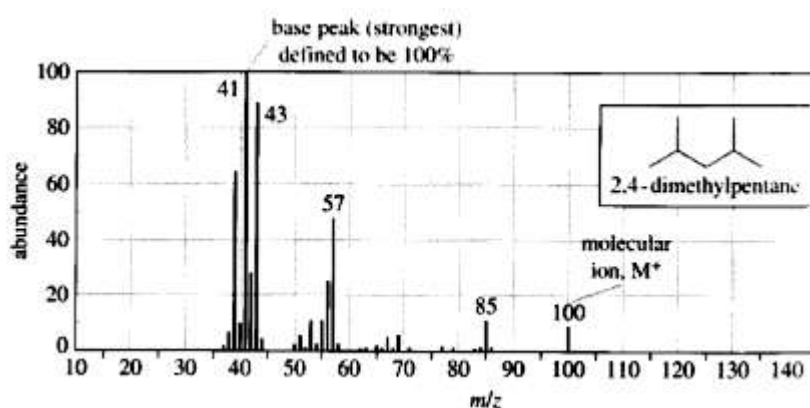
7 - 4 - 1 . مطياف الكتلة

يصمم مطياف الكتلة على أساس انحراف الشوارد المتحركة في مجال مغناطيسي ، وبين الشكل (7 - 25) الأجزاء المختلفة الرئيسة التي يتألف منها مطياف الكتلة ، ويتضمن هذا المطياف حجرة القذف التي يتم فيها تبخير كمية قليلة جداً من العينة ، ثم تقذف بحزمة إلكترونية . تنتشر الشوارد الموجبة (الشاردة الموجبة الجزيئية والشظايا المختلفة) التي تتشكل بعد قذف العينة بالإلكترونات عند مرورها بين صفيحتين مشحونتين ، وتمر بعد ذلك من خلال شق التحكم إلى حقل مغناطيسي ، لتتبع ممراً دائرياً ، يتوقف نصف قطره على نسبة الشاردة الجزيئية ، تدخل هذه الشوارد بعد ذلك إلى مجمع الشوارد ، حيث ترتطم بأنبوب مضخم ضوئي ، فتتولد نتيجة ذلك تيارات صغيرة تتناسب وشدة الحزم الشاردية الساقطة ، ثم تتضخم بعد ذلك هذه التيارات الصغيرة وتسجل بطريقة مناسبة لتعطي الطيف الكتلي للعينة المدروسة .



الشكل (7 - 25) جهاز مطياف الكتلة

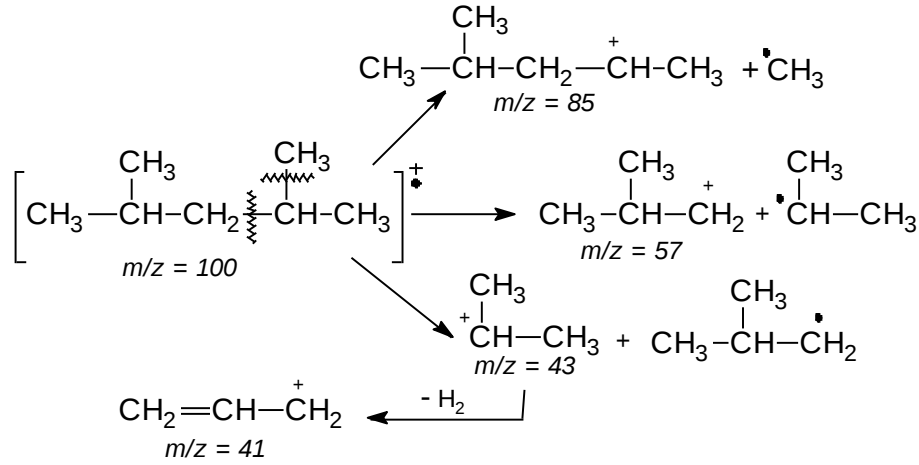
يسجل الطيف بوضع نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/z) مقابل نسبة توفر كل شظية شاردية إلى القمة الأكثر وفرة ، كما هو مبين في الطيف الكتلي لـ 2،4-ثنائي ميثيل البوتان (الشكل 7 - 26).



m/z	Abundance (% of base peak)
39	62
41	100 (base peak)
42	24
43	90
56	23
57	50
85	11
100 (M^+)	10

الشكل (7 - 26) طيف الكتلة لـ 2،4-ثنائي ميثيل البوتان

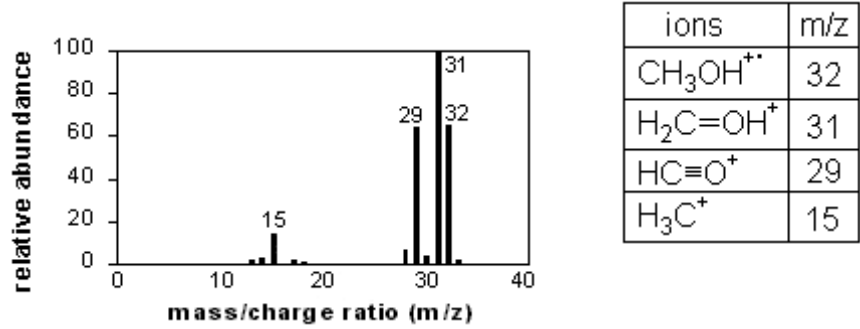
ويمكن اقتراح النمط التالي من التشظية لشرح الطيف السابق ، والتي توضح بأن الكربوكاتيون الأكثر ثباتية هو الموافق للقمة الأكثر وفرة :



2-4-7 . الشاردة الجزئية والصيغة الجزئية

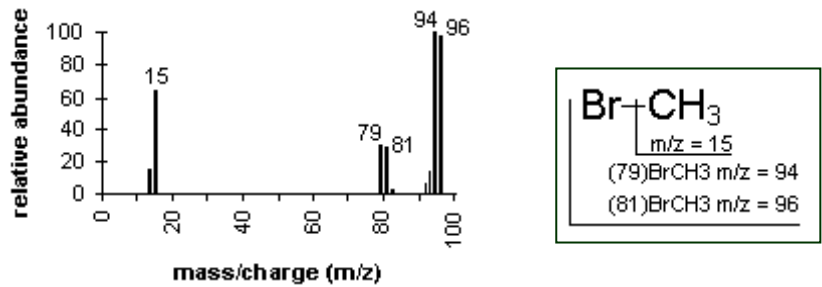
تتشكل الشاردة الجزئية $[M]^+$ بعد فقدان إلكترون من الجزيء في العينة المدروسة نتيجة لقذفها بالحزمة الإلكترونية المناسبة في حجرة التشرّد ، لذا يحوي الطيف الكتلي قمة توافق قيمتها m/z تماماً الكتلة الجزيئية للعينة ، وتكون هذه القمة في أحيان كثيرة أعلى قمة في الطيف .

نجد في طيف المركبات العضوية قمة صغيرة أيضاً عند $M+1$ بسبب توفر نظير الكربون - 13 (^{13}C) كما هو واضح في الشكل (7 - 27) .

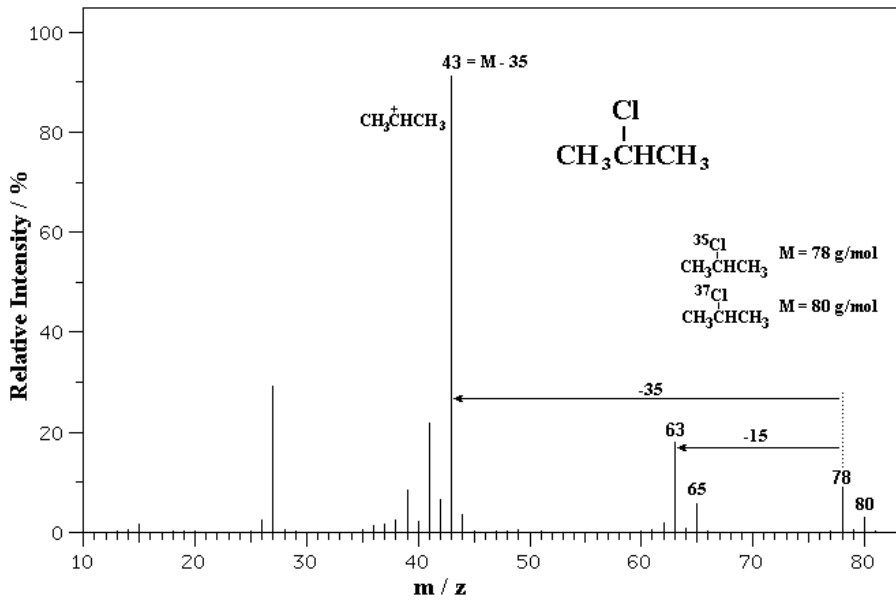


الشكل (7 - 27) الطيف الكتلي للميثانول

تكون القمة $M+2$ ذات أهمية خاصة في الطيف الكتلي للمركبات التي تحوي كلوراً أو بروماً ، حيث أن الكلور هو مزيج من نظيرين ^{35}Cl و ^{37}Cl بنسبة (3 : 1) ، أما البروم فهو مزيج من ^{79}Br و ^{81}Br بنسبة (1 : 1) ، الشكلين (7 - 28 ، 7 - 29) .

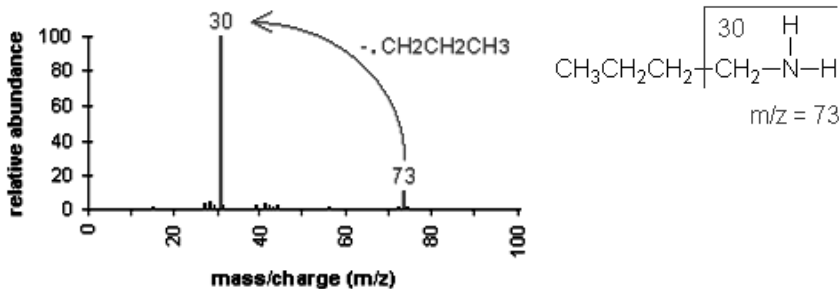


الشكل (7 - 28) الطيف الكتلي لبروم الميثان



الشكل (7 - 29) الطيف الكتلي لـ 2 - كلور البروبان

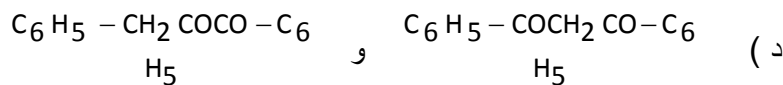
يسمح طيف الكتلة في كثير من الأحيان بتحديد هوية المركبات المجهولة وتحديد بنيتها الفراغية . ويتطلب قراءة الطيف معرفة كافية بآلية تقطع الجزيء (تشكل الشظايا) ، الأمر الذي يتطلب معرفة كافية بقواعد وأسس الروابط في المركبات العضوية وطبيعتها وأسس تشكلها . فعلى سبيل المثال تحدث تنشيطية الأمينات بصورة أساسية عند الرابطة $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ ، ولا يحوي طيف الكتلة للأمينات البسيطة عادة قمة شديدة تقابل الشاردة الجزيئية $[\text{M}]^+$ لأن تنشيطيتها سريعة جداً ومفضلة ، كما هو ملاحظ طيف الكتلة لبوتيل أمين (الشكل 7 - 30) .



الشكل (7 - 30) الطيف الكتلي لبوتيل أمين

أسئلة وتمارين

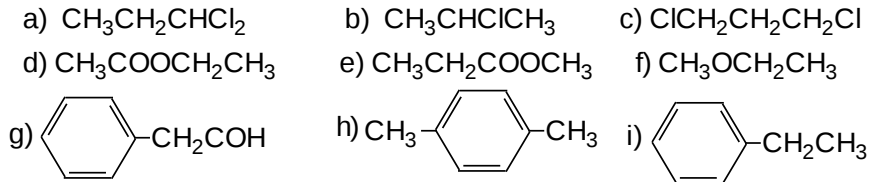
1- اعتمد الطرق الطيفية المناسبة للتفريق بين أزواج المركبات التالية :



2- لماذا نستخدم مرجعاً داخلياً في طيف الطنين النووي المغناطيسي (nmr) ؟ ولماذا يعد رباعي ميثيل السيلان مرجعاً داخلياً جيداً ؟ .

3- إذا استخدم الميثان CH_4 كمرجع داخلي، أي اعتبار موقع امتصاصه صفراً ($\delta \text{CH}_4 = 0$) . ما قيمة الانزياح الكيميائي لرباعي ميثيل السيلان ؟ ، وما قيم الانزياح الكيميائي عندئذٍ لإشارات طنين الطيف الموجود في الشكل 7- 18 ؟ .

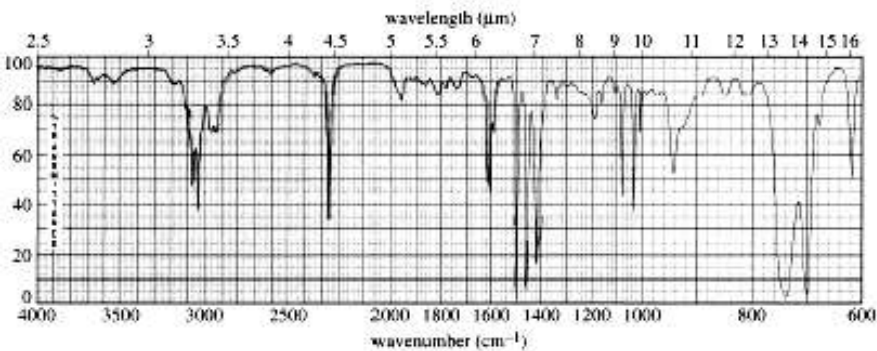
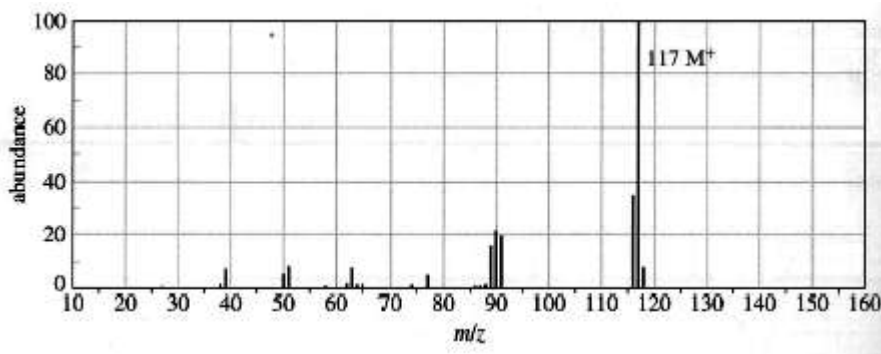
4- ارسم مخططاً مبسطاً لطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني pmr (^1H NMR) والكربون- ^{13}C cmr 13 (NMR) الموافق لكل من المركبات التالية:

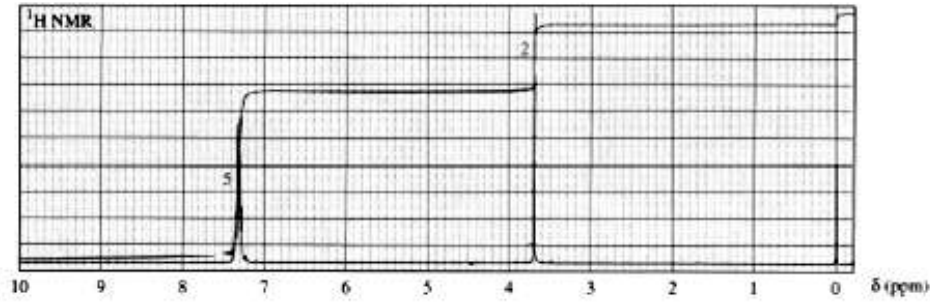


5- إذا كانت المعطيات المطيافية pmr لبعض مماكبات الصيغة $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ كما يلي ، استنتج الصيغة البنوية لكل مماكب من هذه المماكبات .

- a) $\delta(\text{ppm})$ 1.0 (s, 6H) ; 3.4 (s, 4H) .
b) $\delta(\text{ppm})$ 1.0 (t, 6H) ; 2.4 (q, 4H) .
c) $\delta(\text{ppm})$ 0.9 (d, 6H) ; 1.5 (m, 1H) ; 1.85 (t, 2H) ; 5.3 (t, 1H).
d) $\delta(\text{ppm})$ 1.0 (s, 9H) ; 5.3 (s, 1H) .
e) $\delta(\text{ppm})$ 1.0 (d, 6H) ; 1.75 (m, 1H) ; 3.95 (d, 2H) ; 4.7 (q, 1H) .
f) $\delta(\text{ppm})$ 1.3 (m, 2H) ; 1.85 (m, 4H) ; 3.35 (t, 4H) .

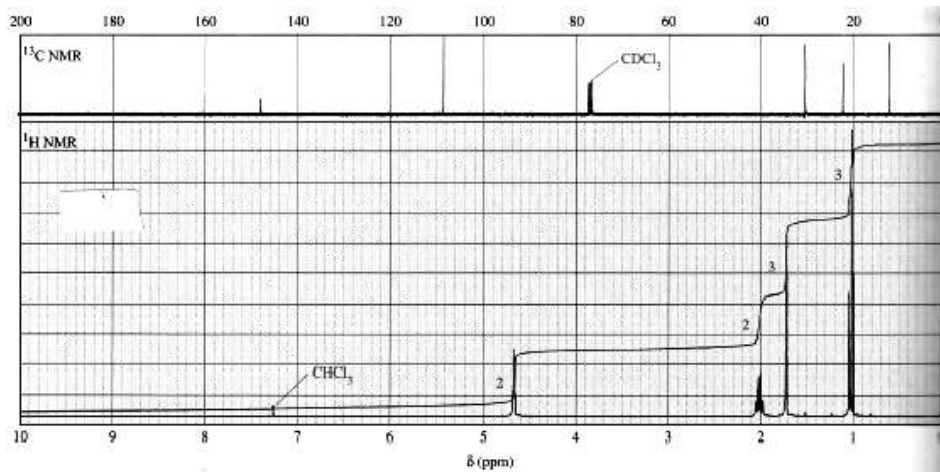
6- في الأشكال التالية المعطيات المطيافية (Mass spectrum , IR, ^1H NMR) لمركب عضوي مجهول ، اقترح الصيغة المفصلة لهذا المركب ، وبين كيف توصلت لذلك .





7- يحوي مركب فعال ضوئياً 73.5 % كربون ، 10.2 % هيدروجين ، 16.3 % أكسجين، ويتضمن طيف pmr لهذا المركب إشارات الطنين التالية : أحادية $\delta = 3.35$ ، أحادية $\delta = 2.5$ ، رباعية $\delta = 1.62$ ، أحادية $\delta = 1.38$ ، ثلاثية $\delta = 1$ بالنسب 3:3:2:1:1 على الترتيب . يحوي طيف تحت الأحمر لهذا المركب عصابات الامتصاص عند 3571، 3311، 2104، 1370، 119 سم⁻¹ . اقترح الصيغة المفصلة لهذا المركب الفعال ضوئياً ، وبين كيف توصلت إلى هذه النتيجة .

8- استنتج الصيغة البنوية لمركب عضوي مجهول صيغته المجملية C_5H_{10} في ضوء معطياته المطيافية (cmr , pmr) المعطاة في الشكل التالي :



9- استنتج الصيغة البنوية لكل من المركبات التالية في ضوء الصيغة المجملية وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني pmr وطيف ماتحت الأحمر IR لكل منها .

(a) C_4H_8O : δ 1.05 (t , 3H) ; 2.13 (s , 3H) ; 2.47 (q , 2H) $\bar{\nu}$ 1720 cm⁻¹ (امتصاص قوي) .

(b) C_7H_8O : δ 2.43 (s , 1H) ; 4.58 (s , 2H) ; 7.28 (multiplet , 5H) $\bar{\nu}$ 3200 - 3550 cm⁻¹ (امتصاص عريض) .

(c) $C_4H_7BrO_2$: δ 1.08 (t , 3H) ; 2.07 (m , 2H) ; 4.23 (t , 1H) ; 10.97 (s , 1H) $\bar{\nu}$ 2500 - 3000 cm⁻¹ (عريض) ; 1715 cm⁻¹ (قوي) .

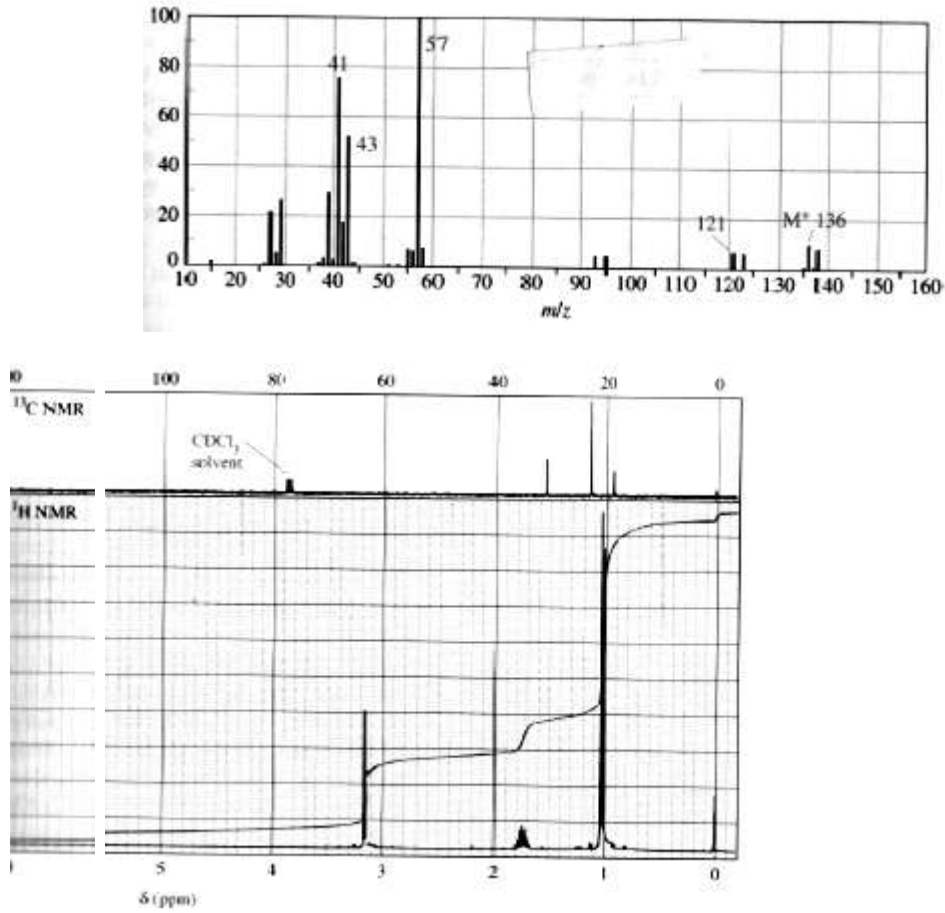
(d) $C_4H_8O_3$: δ 1.27 (t , 3H) ; 3.66 (q , 2H) ; 4.13 (s , 2H) ; 10.95 (s , 1H) $\bar{\nu}$ 2500 - 3000 cm⁻¹ (عريض) ; 1715 cm⁻¹ (قوي) .

(a) $C_5H_{10}O$: δ 1.10 (d , 6H) ; 2.10 (s , 3H) ; 2.50 (septet , 1H) . $\bar{\nu}$ 1720 cm⁻¹ (امتصاص قوي) .

10- إذا كانت المعطيات المطيافية ^{13}C NMR لبعض مماكبات الصيغة $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ كما يلي ، استنتج الصيغة البنوية لكل مماكب من هذه المماكبات .

- a) δ 18.9 (CH_3) ; 30.8 (CH) ; 69.4 (CH_2) .
 b) δ 10.0 (CH_3) ; 22.7 (CH_3) ; 32.0 (CH_2) ; 69.2 (CH) .
 c) δ 31.2 (CH_3) ; 68.9 (CH_3) ; 32.0 (CH_2) ; 69.2 (CH) .

11- في الشكلين التاليين المعطيات المطيافية (Mass spectrum , cmr, pmr) لمركب عضوي مجهول ، اقترح الصيغة المفصلة لهذا المركب ، وبين كيف توصلت لذلك .



12- استنتج الصيغة البنوية لمركب عضوي مجهول صيغته المجملية $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ في ضوء معطياته المطيافية (IR , ^1H NMR) التالية :

^1H NMR : δ (ppm) 1.25 (t , 3H) ; 2.13 (s , 3H) ; 2.55 (t , 2H) ;
 2.65 (t , 2H) ; 4.05 (q , 2H) .

IR spectrum : $\bar{\nu}$ 1720 cm^{-1} (امتصاص قوي)