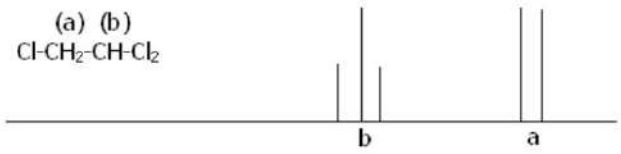
الكيمياء
كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة تكريت
التحليل الطيفي باستخدام
طيف الرنين النووي المغناطيسي
2024 / 2023 م
م 6

إزدواج الحركات المغزلية Spin-Spin coupling

مما سبق نجد أن الكثافة الأليكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغى لذرات الهيدروجين فى الجزىء هى التى تحدد مواضع الانتقال الكيماوي chemical shift ، ولكن لماذا نجد بعض الأمتصاصات singlet والبعض الآخر doublet أو triplet وهكذا؟

فى الحقيقة نجد أن بعض الإمتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة إمتصاصات وترجع هذه الإنقسامات إلى التأثير المغناطيسى المتبادل بين البروتونات المتجاورة والغير متكافئة أى إلى ما يسمى بالإزدواج المغزلى spin-spin coupling وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتم خلال الأليكترونات الداخلة فى تركيب الروابط التى تربط بين البروتونات ، ويؤدى هذا التأثير المتبادل إلى إنقسام الإمتصاصات الناتجة من كل نوع من البروتونات إلى عدة إنقسامات ، ويتوقف عدد هذه الإنقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات المغزلية بالنظر الى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو ايثان 1, 1, 2-trichloro ethane حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي doublet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أما الامتصاص الثاني يكون ثلاثي triplet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 ، ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص؟ يفسر ذلك كما يلي:



اذا نظرنا الى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنين ورمزنا الى البروتون الأول (á) والبروتون الثاني (ã) نجد أن تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

1- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both paralle

2- أحدهما يوازي المجال á Parallel والآخر عكس المجال ã antiparallel

3- أحدهما يوازي المجالã Parallel والآخر عكس المجال á antiparallel

4- - كلا البروتونين غيرمتوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه Both antiparalle

وبما أن الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أن بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1 :2 :1 بدلا من 1:1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps

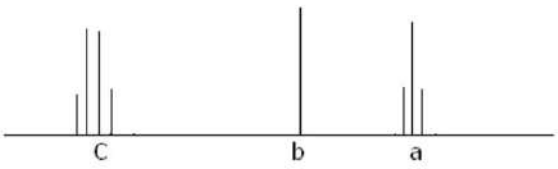
وعلى الجانب الآخر نجد أن بروتوني á & ã متكافئين وبالتالي يؤثر بروتون b الوحيد على بروتونات a المتكافئة باحتمالين فقط اما أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أن بروتوني a تظهر امتصاص ثنائي فقط وبنسبة متساوية 1:1 وثابت الازدواج بينهما أيضا حوالي 6 cps

وأيضا نجد أن بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر رنين عند مجال منخفض down field أي بعيدا عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور واحدة والتي تظهر رنين عند مجال عالي up field ويرجع ذلك الى أن قدرة ذرتين كلور على سحب الأليكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور واحدة وبالتالي فان تعرية بروتونات b تكون أكثر من تعرية بروتونات a فتظهر بروتونات b عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات a عند مجال أعلى أي قريبا من TMS

طيف كحول الايثانول

(a) (c) (b)

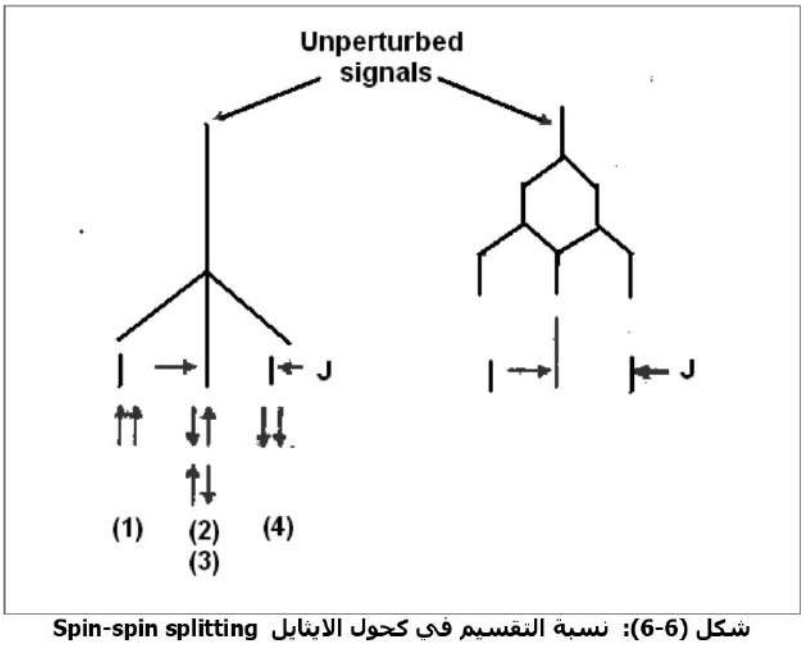
CH_3-CH_2-OH



توجد طريقة أسهل في تقدير عدد الامتصاصات يمكن شرحها على النحو التالي:

تظهر مجموعة الميثيل (بروتونات a) امتصاص ثلاثي عند قيمة انتقال كيميائي 1.22 ppm لأن جميع بروتونات مجموعة الميثيل متكافئة فيكون لها امتصاص واحد ولكنها

تجاور ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين فتؤثر كل ذرة من تلك الذرتين على امتصاص مجموعة الميثيل وتقسمه الى قسمين متساويين ويتداخل القسم الثاني والثالث معا ليكون في النهاية نسبة التقسيم 1:2:1 كما هو موضح بالشكل (6-6).



شكل (6-6): نسبة التقسيم في كحول الايثايل Spin-spin splitting

أما مجموعة الميثيلين CH_2 (بروتونات C) المجاورة لمجموعة الميثيل CH_3 فانها لها امتصاص واحد لأنها تحمل بروتونين متكافئين ويتأثر هذا الامتصاص بثلاثة بروتونات مجموعة الميثيل فتقوم كل واحدة من بروتونات الميثل بشق امتصاص مجموعة الميثيلين الى نصفين تتداخل هذه الانشقاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة 1: 3: 3: 1

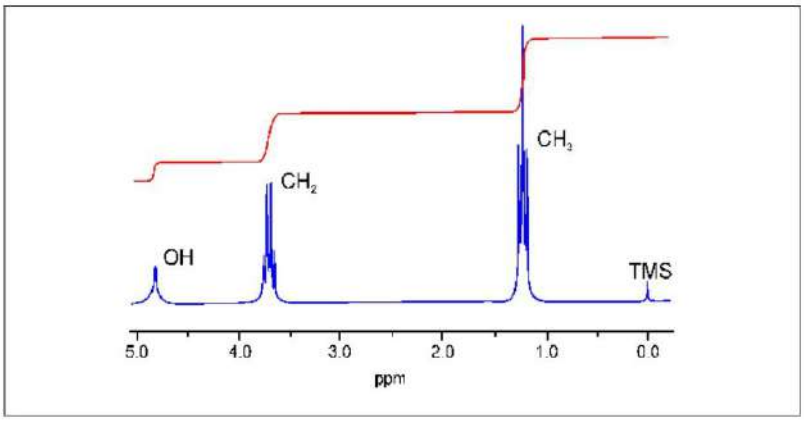
ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فانها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة.

أي أن عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايثانول = 2 +1 = 3

أما امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايثانول = 3 +1 = 4

أما امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايثانول = 1 لأن ذرة الأكسيجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة (شكل 6-7).



شكل (6-7): طيف الرنين النووي لكحول الايثايل

ومن الجدير بالذكر أن قيمة ثابت الأزدواج (J) coupling constant لا تتغير بتغيير شدة المجال المغناطيسى الخارجى بعكس الأنتقال الكيماوى الذى يتوقف على شدة هذا المجال.

يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسي NMR بناء على قيمة ثابت الازدواج (J) وكذلك قيمة الانتقال الكيماوي (δ) إلى:

طيف الرتبة الأولى First order spectra

وفيه تكون قيمة δ بين المجموعتين اللتين يحدث بينهما الازدواج المغزلى كبيرة ، ويكون عدد الانقسامات فى كل امتصاص رئيسى مساوياً (n+1) حيث n هى عدد ذرات