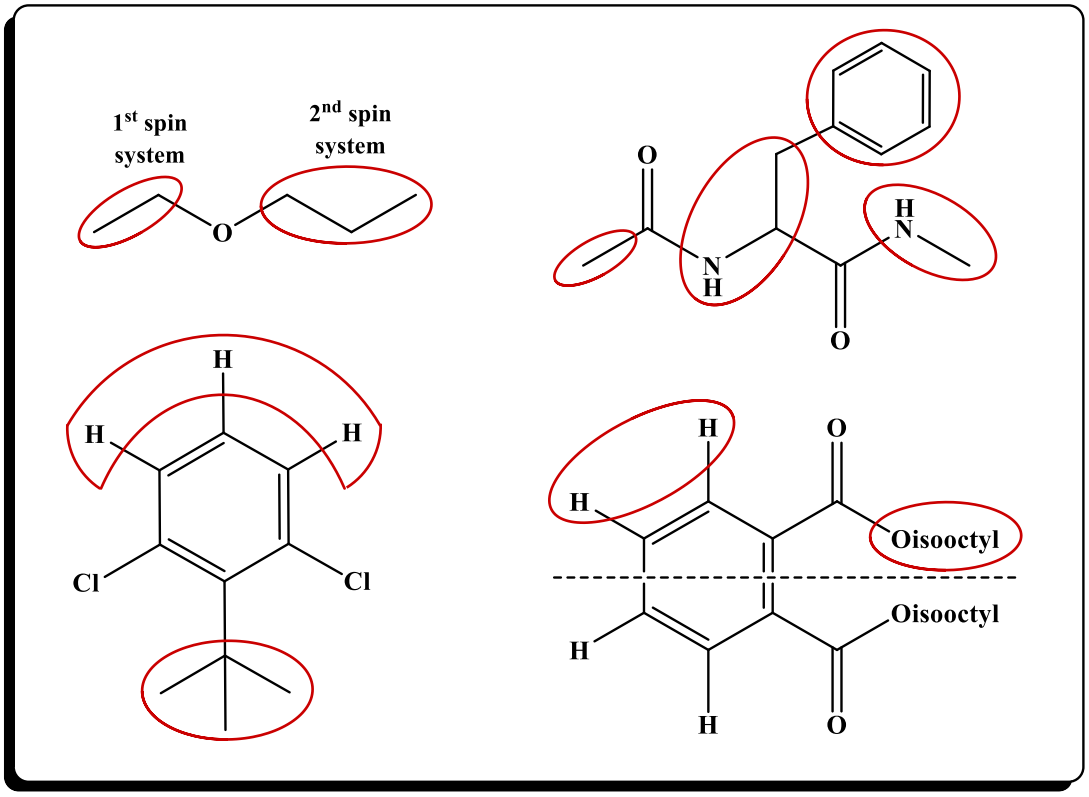
## عدد انظمة البرم في الجزيئة Number of Spin Coupling in Mulecule

يعرف نظام البرم بانه مجموعة من النويات ( البروتونات ) الموجودة في الجزيئة وتكون جميع هذه النويات مزدوجة بالكامل مع بعضها البعض فجزيئة Ethyl Propyl Ether تحتوي على نظامي برم الاول يثمثل بمجموعة بروتونات مجموعة الاثيل اما الثاني فيتمثل بمجموعة بروتونات البروبيل وان السبب في تصنيفها الى نظامي برم يعود الى ان كل مجموعة من هذه البروتونات لا يمكن ان تزدوج مع بعضها البعض فجذر البروبل لا يزدوج مع جذر الاثيل ، حيث ستمتلك بروتونات كل جذر ثابت ازدواج يختلف عن ثابت ازدواج بروتونات الجذر الاخر .

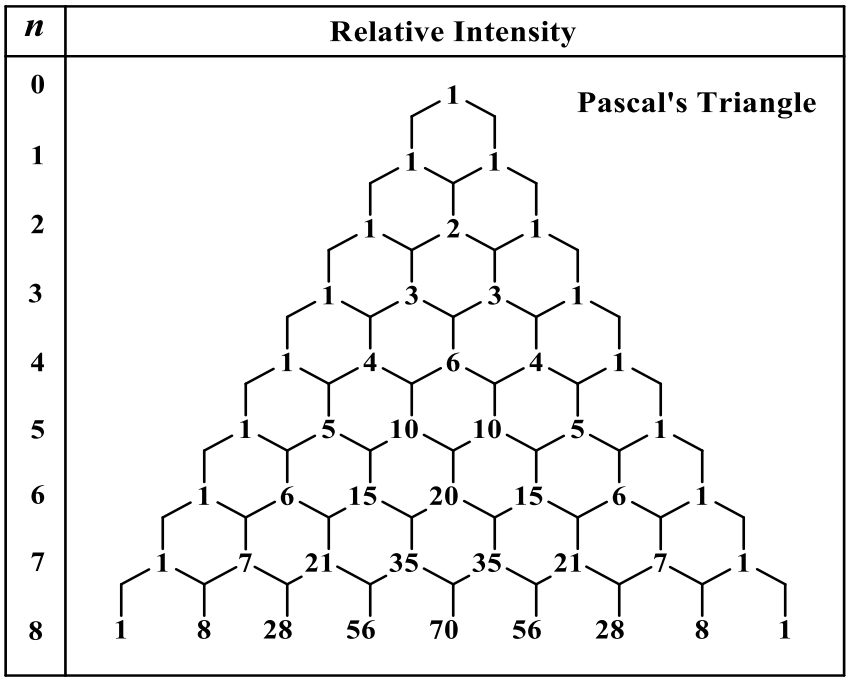



## طيف الرتبة الأولى First order spectra

ينتج من ازدواج البروتونات التي لها ازاحة كيميائية مختلفة جداً أي ($\Delta\upsilon/J > 8$) او اكثر وهذا النوع من الطيف يمكن تفسيره بخطوتين

1- تنفصل اشارة امتصاص البروتونات بواسطة البروتونات المجاورة وتعددية الاشارة تحدد بعدد البروتونات المجاورة هذه ، فالبروتون الواحد يعطي اشارة ثنائية والبروتونين تعطي اشارة ثلاثية وحسب العلاقة n+1 حيث n عدد البروتونات المجاورة للبروتون او البروتونات المدروسة والصيغة العامة التي تغطي جميع انواع الانوية هي 2nI+1 حيث I عدد كم البرم .

2- تعتمد الكثافة النسبية للحزم المتعددة على قيمة n فالاشارة الثنائية لها n=1 وبذلك ستكون كثافتها 1:1 والاشارة الثلاثية لها n=2 وكثافتها 1:2:1 ويمكن الحصول على تعددية وكثافة الاشارات من مثلث باسكال التالي




**رموز بوبل Pople Notation**

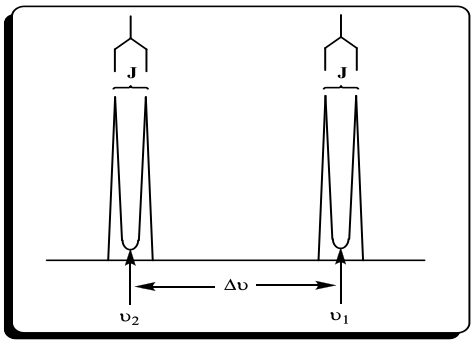
John Pople عالم بريطاني ولد في سنة 1925 متخصص في كيمياء الكم النظرية حاز على جائزة نوبل مع العالم Walter Kohn سنة 1998 لتطويره لطريقة حاسوبية في كيمياء الكم ، اقترح بوبل طريقة لتصنيف اشارات البروتونات الظاهرة في الطيف الى مجاميع بالاعتماد على تكافوء الازاحة الكيميائية والتكافوء المغناطيسي للنواة المدروسة وتتضمن الطريقة ترميز الاشارات الظاهرة في الطيف باحرف كبيرة بجانبها رقم يمثل عدد البروتونات المسؤولة عن ظهور هذه الاشارة ويتم اختيار هذه الرموز بالاعتماد على الفرق في الازاحة الكيميائية وثابت الازدواج ($\Delta\upsilon/J$) وكما يلي

**ترميز الطيف المحتوي على نظامي برم :**

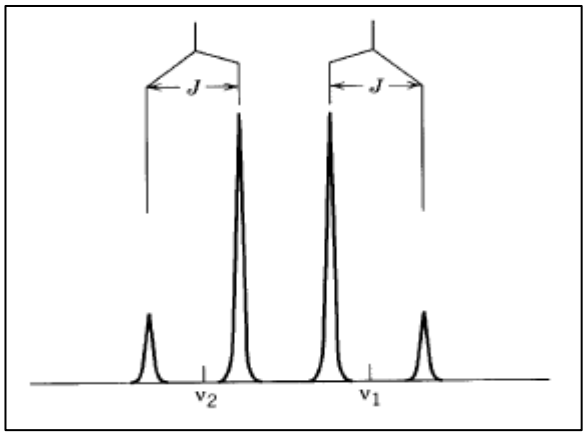
1- اذا كانت ($\Delta\upsilon/J > 8$) فان المجموعات لها ازدواج ضعيف اي تكون مفصولة وهذه يرمز لها باحرف ابجدية مفصولة مثل AX or AM كما يشار الى عدد البروتونات في كل مجموعة بعدد منخفض بعد الحرف

2- اذا كانت ($\Delta\upsilon/J < 8$) فهذا يعني ان المجموعات لها ازدواج قوي وتكون قريبة من بعضها البعض ويتم الترميز في هذه الحالة باحرف متقاربة مثل AB كما يشار الى عدد البروتونات في كل مجموعة بعدد منخفض بعد الحرف .

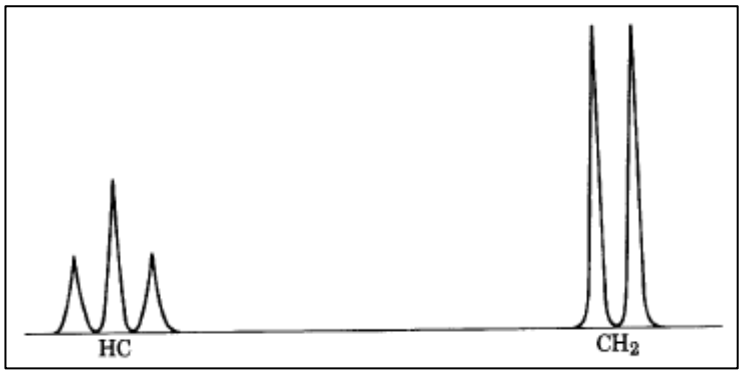
فالطيف في الشكل التالي يمثل نظام برم من نوع AX بسبب تباعد ازاحة الاشارتين




اما الشكل التالي فيمثل نظام برم من نوع AB بسبب تقارب ازاحة الاشارتين




كما ان الطيف التالي يمثل نظام البرم من نوع $A_2X$ حيث يشير الرقم 2 الى عدد البروتونات الموجود في هذه المجموعة .




ان انخفاض قيمة $\Delta\upsilon/J$ تؤدي الى تحول نظام البرم من $A_2X$ الى $A_2B$ وبهذه الحالة سيكون الفصل من الدرجة الاولى الاكثر تعقيداً ( او يسمى من الدرجة الاولى الكاذبة )

من الملاحظات المهمة هو ان الاشارات في الانظمة المحتوية على نظامي برم يكون ثابت الازدواج متساوي لكلا الاشارتين .

**ترميز الطيف المحتوي على ثلاث انظمة برم**

يرمز لهذا النظام بثلاثة حروف ويعتمد اختيار الاحرف على الازاحة الكيميائية بين كل اشارتين وتوجد اكثر من حالة وكما يلي :

1- انفصال مجموعتين بازاحة كيميائية صغيرة اما الاشارة الثالثة فتنفصل بازاحة كبيرة وبهذه الحالة يرمز لهذا النظام بالرمز $A_aM_mX_x$

2- جميع ازاحات انظمة البرم متقاربة في ازاحتها الكيميائية وبهذه الحالة يرمز لهذا النظام بالرمز $A_aB_bC_c$ اي ان المجموعات الطرفية A , C تزدوج مع B ولكل واحدة ثابت ازدواج مختلف وقد يكون هناك ازدواج بين المجاميع A , C او لا يكون .

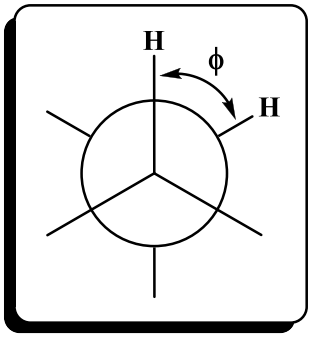
يعتبر نظام البرم $A_aM_mX_x$ من الدرجة الاولى اما $A_aB_bX_x$ فيمكن ان يقرب باستعمال قواعد الرتبة الاولى لكن نظام البرم $A_aB_bC_c$ لايمكن ملاحظته بسهولة لوجود نمط اكثر تعقيداً سيلاحظ لاحقاً .

**طيف الرتبة الثانية Second order spectra**

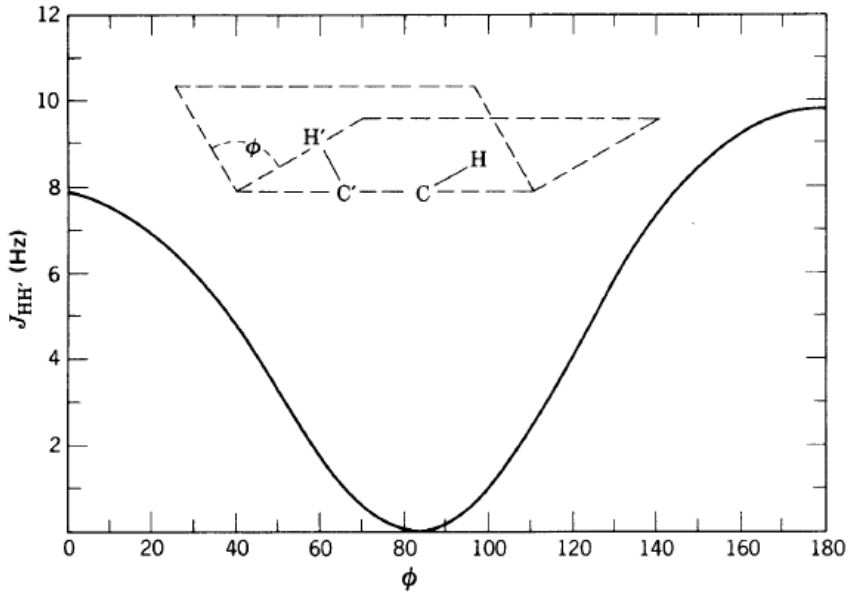
إذا كانت الاختلاف فى الازاحة الكيميائية بين البروتونات متوسطا فيرمز للنظام AM أو ABC للنظام الذى يحتوى على نوعين أو ثلاثة أنواع من البروتونات على التوالى ، ويكون طيف هذا النظام هو طيف الرتبة الثانية والذى يصعب تفسيره فى معظم الحالات من نتائج تجربة واحدة ، ويستعان ببعض التجارب الإضافية لإمكان تفسير هذا النظام مثل إزالة الإزدواج decoupling أو أستخدام أجهزة ذات مجال مغناطيسى قوى .

## الازدواج التوأمي والمتجاور Vicinal and Geminal Coupling

يعتمد الازدواج بين البروتونات المتصلة بذرتين كاربون متجاورة على زاوية ثنائي السطوح φ بين مستوى H-C-C' و C-C'-H ويمكن تصور هذه العلاقة من خلال النظر على مستوى المحور الرابط بين ذرتي الكاربون .




حيث تتأثر قيمة ثابت الازدواج بقيمة الزاوية φ حسب علاقة كاربلوس Karplus التقريبية وتتضح هذه العلاقة في جزيئة Cyclohexane and Cyclopentane والسكريات والانظمة متعددة الحلقات الاليفاتية فلوحظ في جزيئة Cyclopentane ان J=8 Hz عند φ =90 للبروتونات التي تكون بوضعية Cis بينما عند φ=0 تكون J=0 للوضعية trans .



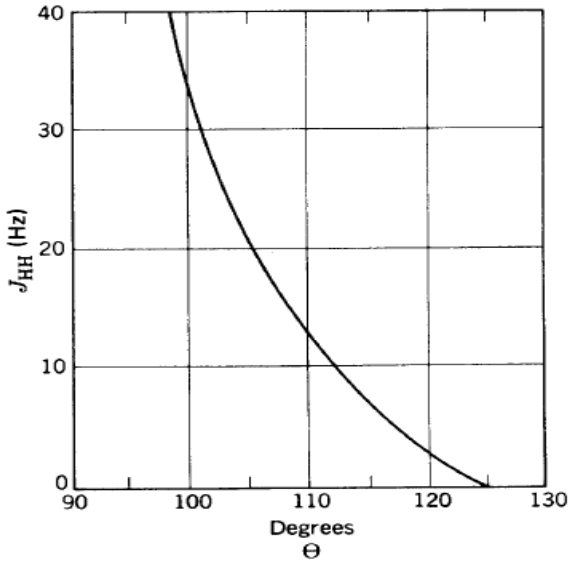

اما في الهكسان الحلقي او حلقة البايرانوس pyranose تكون الكرسي هي المفضلة وفي هذه الحالة سيكون ثابت الازدواج $^3J$ له القيم التالية

| Direction | Dihedral Angle | Calculated J(Hz) | Observed J(Hz) |
|---|---|---|---|
| aa | 180 | 9 | 8-10 |
| ae | 60 | 1.8 | 2-3 |
| ee | 60 | 1.8 | 2-3 |
| **a=axial , e=equatorial** | | | |

ايضا تطبق علاقة كاربليوس على الازدواج في الالكينات حيث يكون ثابت الازدواج في الايزومر trans ( $\varphi = 180$ ) اكبر من الايزومر cis ( $\varphi = 0$ ) كما لوحظ ان ازدواج الايزومر cis في الحلقات غير المشبعة يقل بزيادة حجم الحلقة ( زيادة قيمة زاوية الحلقة )

| Comp. | Cyclohexene | Cyclopentene | Cyclobutene | Cyclopropene |
|---|---|---|---|---|
| $^3$J Hz | 8.8-10.5 | 5.1-7.8 | 2.5-4.0 | 0.5-2.0 |

اما ثابت الازدواج للاواصر الواقعة على نفس ذرة الكاربون (توأمي geminal ) فيعتمد على زاوية الاصرة θ في H-C-H



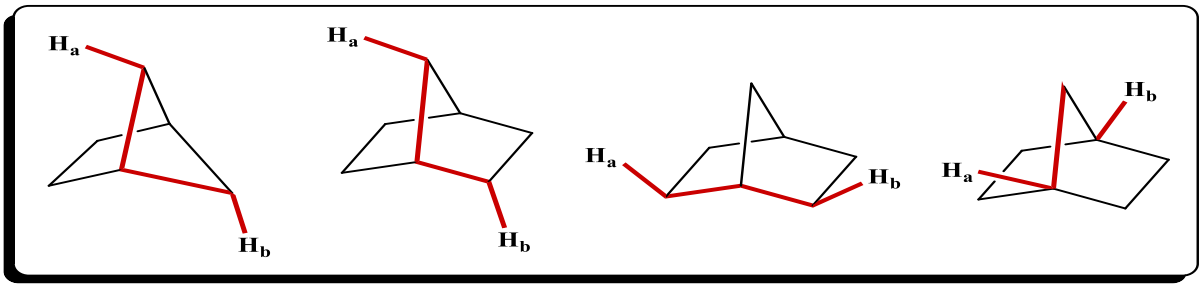

تقلل المجاميع الساحبة للالكترونات من ثابت الازدواج J لذرات الهيدروجين التوأمية بينما يزيد التهجين من نوع $SP^2$ , SP من قيمة J هذه .

**الازدواج بعيد المدى Long Range Coupling**

يقدر الازدواج H-H بعد ثلاث اواصر ( بعيد المدى ) اقل من 1 Hz ويلاحظ هذا النمط في الالكينات والالكاينات والمركبات الاروماتية والاروماتية غير المتجانسة وانظمة الحلقات المشدودة ( حلقات صغيرة او

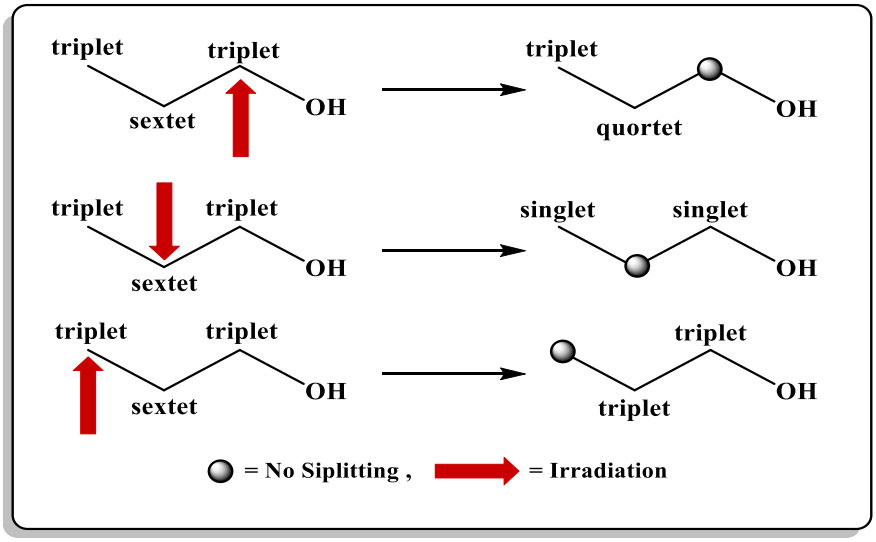
محتوية على جسر ) ، كما يلاحظ في بروتونات نظام الاليل H-C-C=C-H لهاقيمة J=1.6 Hz فضلاً عن ازدواج ميتا في البنزين J=1-3 Hz ، والبارا J=0-1 Hz ؛ وفي الحلقات الخماسية والخماسية غير المتجانسة يلاحظ ان الازدواج بين بروتونات الموقعين 2 , 4 له قيمة J = 0-2 Hz .

كما يمكن ملاحظة هذا النوع من الازدواج في بعض الانظمة ثنائية الحلقة الاليفانية Bicyclo كما في المركب Bicyclo[2.1.1]hexane و Bicyclo[2.2.1]heptane .




## انفصال البرم Spin Decoupling

يؤدي تشعيع البروتون الموجود في نظام البرم الى ازالة ازدواجه مع البروتونات المتجاورة التي كان قبل التشعيع يزدوج مع برمها فالتشعيع المتعاقب لبروتونات المركب 1-Propanol يؤدي الى الحصول على النتائج التالية

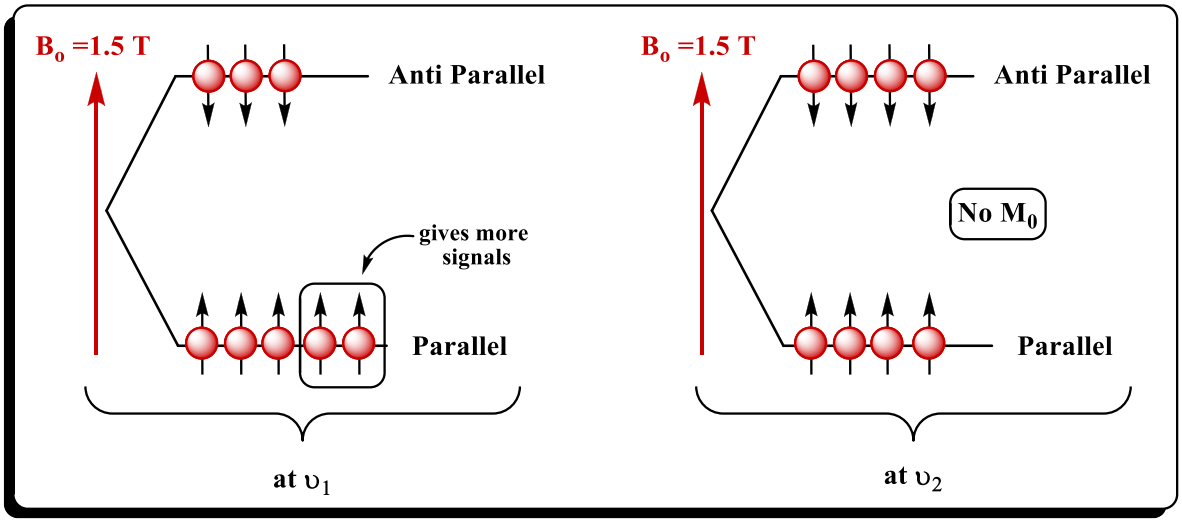



وبهذه الحالة سنكون قد امتلكنا اداة مفيدة لتحديد نوعية اتصال البروتونات خلال الاواصر وتعيين اشارات هذه البروتونات ، كما يمكن اعتماد هذا السلوك في تبسيط شكل الاشارة التي تكون متداخلة نتيجة ظهورها في ازاحات

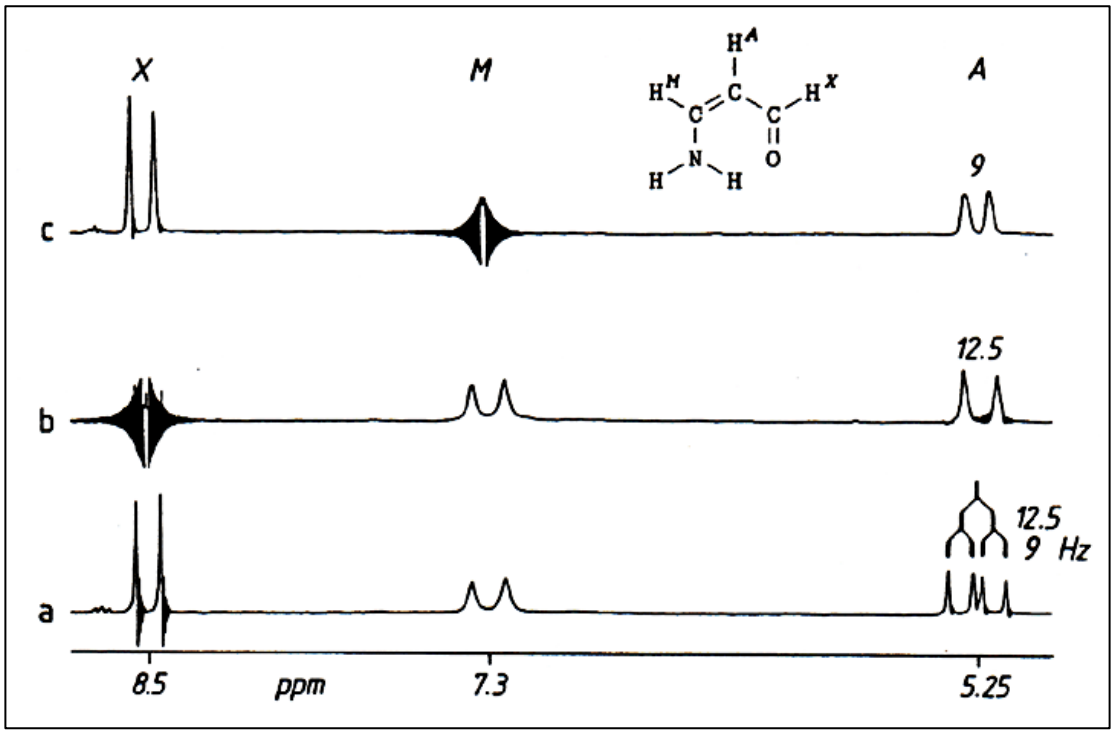
كيميائية متشابهة تقريباً عن طريق ازالة ازدواج احد هذه المجاميع مع المجموعة المجاورة وبالتالي وضوح اشارات الطيف .

آلياً تتم عملية التشعيع للبروتون او مجموعة من البروتونات عن طريق وضع مجس اضافي مع موجة مستمرة قوية $\nu_2$ على البروتون المعين او مجموعة من البروتونات عند وصولها الرنين بينما يتم مشاهدة اشارة بقية البروتونات .

ان قوة التشعيع $\nu_2$ تؤدي الى حالة الاشباع المغناطيسي والتبادل المباشر لمستويات طاقة البروتونات المشعة ( اي ان $\nu_2$ تؤدي الى تساوي عدد البروتونات في كلا المستويين $N_\alpha = N_\beta$ وبهذه الحالة لن يكون هناك محصلة مغناطيسية تعاني رنين )




يتكون الطيف الذي تمت عملية ازالة الازدواج Decoupling من اطياف تساوي عدد البيئات الالكترونية الموجودة في المركب العضوي ، فيحتوي طيف Decoupling للمركب 3-amino acroline المحتوي على ثلاث بيئات الكترونية ( عدا مجموعة الامين ) على ثلاث اطياف كل طيف يحتوي على اشاراتين فقط اما الثالثة فقد تمت ازالة ازدواجها مع البروتونات المجاورة وهذه تظهر اشارتها على شكل بقعة سوداء وكما موضح بالمثال التالي


X
M
A
9
c
12.5
b
12.5
9 Hz
a
8.5
ppm
7.3
5.25