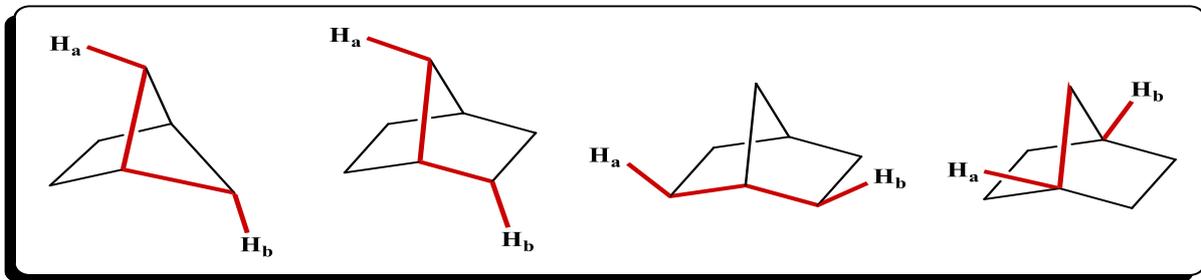


الازدواج بعيد المدى Long Range Coupling

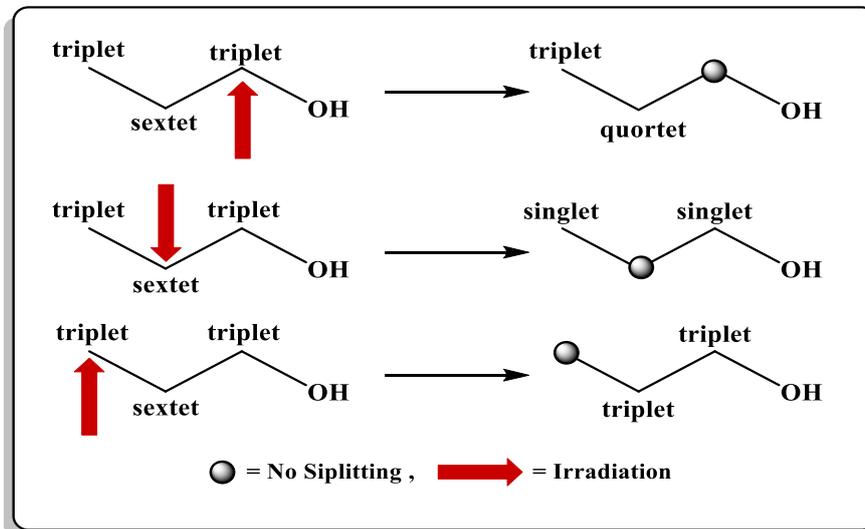
يقدر الازدواج H-H بعد ثلاث اواصر (بعيد المدى) اقل من 1 Hz ويلاحظ هذا النمط في الالكينات والالكينات والمركبات الاروماتية والاروماتية غير المتجانسة وانظمة الحلقات المشدودة (حلقات صغيرة او محتوية على جسر) ، كما يلاحظ في بروتونات نظام الاليل H-C-C=C-H لهاقيمة $J=1.6$ Hz فضلاً عن ازدواج ميتا في البنزين $J=1-3$ 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 الالفانية Bicyclo كما في المركب Bicyclo[2.1.1]hexane و Bicyclo[2.2.1]heptane .



انفصال البرم Spin Decoupling

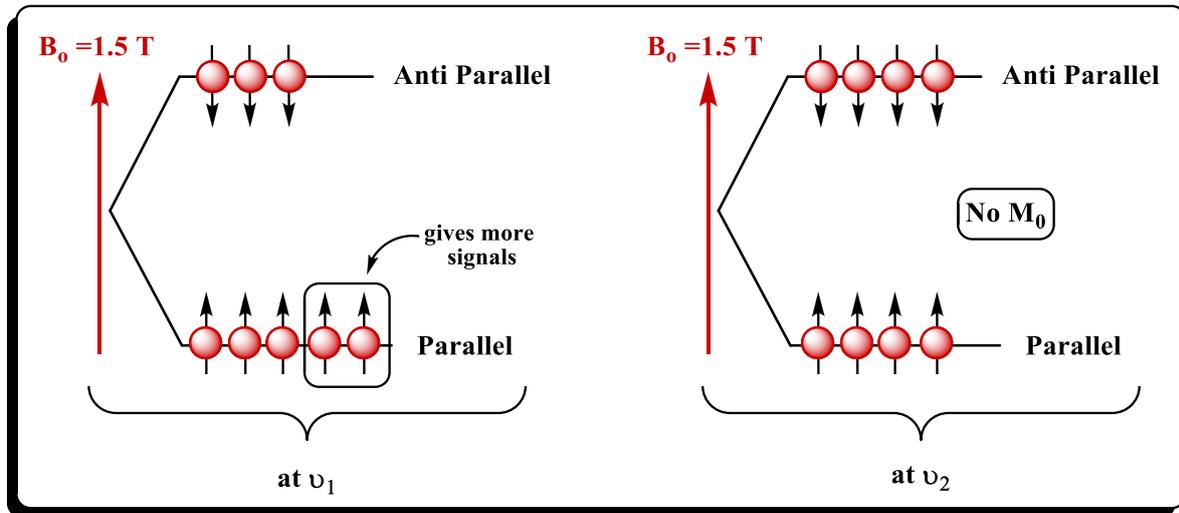
يؤدي تشيع البروتون الموجود في نظام البرم الى ازالة ازدواجه مع البروتونات المتجاورة التي كان قبل التشيع يزدوج مع برمها فالتشيع المتعاقب لبروتونات المركب 1-Propanol يؤدي الى الحصول على النتائج التالية



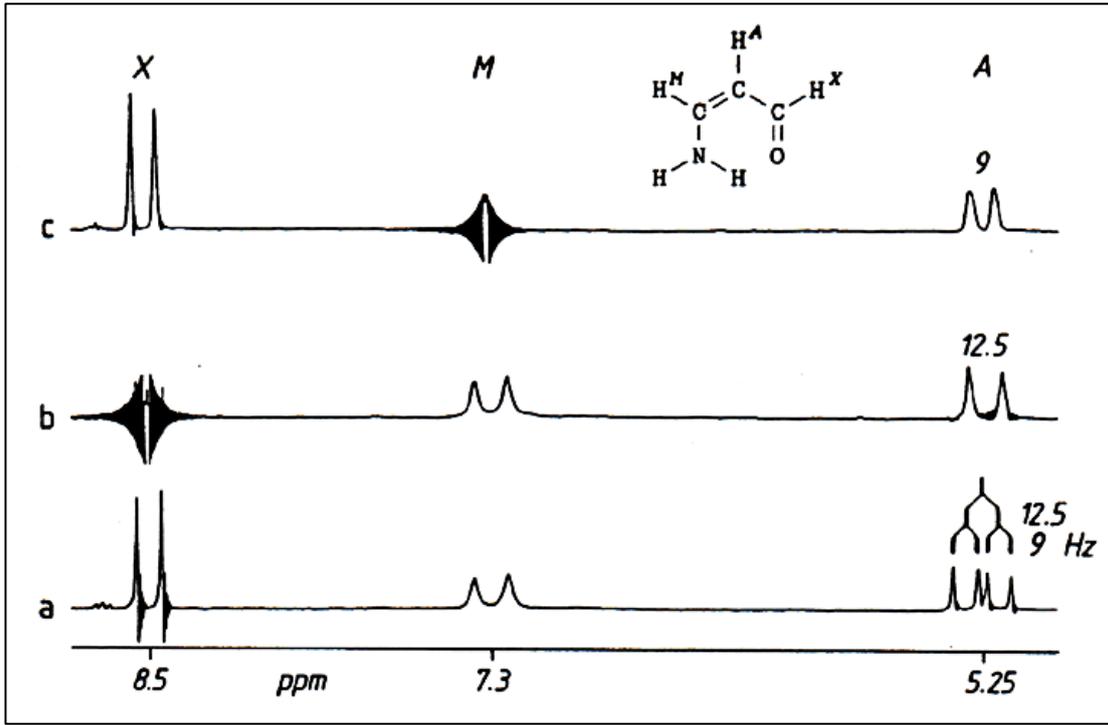
وبهذه الحالة سنكون قد امتلكننا اداة مفيدة لتحديد نوعية اتصال البروتونات خلال الاواصر وتعيين اشارات هذه البروتونات ، كما يمكن اعتماد هذا السلوك في تبسيط شكل الاشارة التي تكون متداخلة نتيجة ظهورها في ازاحات كيميائية متشابهة تقريباً عن طريق ازالة ازدواج احد هذه المجاميع مع المجموعة المجاورة وبالتالي وضوح اشارات الطيف .

آلياً تتم عملية التشعيع للبروتون او مجموعة من البروتونات عن طريق وضع مجس اضافي مع موجة مستمرة قوية ν_2 على البروتون المعين او مجموعة من البروتونات عند وصولها الرنين بينما يتم مشاهدة اشارة بقية البروتونات .

ان قوة التشعيع ν_2 تؤدي الى حالة الاشباع المغناطيسي والتبادل المباشر لمستويات طاقة البروتونات المشعة (اي ان ν_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 اشارتين فقط اما الثالثة فقد تمت ازالة ازدواجها مع البروتونات المجاورة وهذه تظهر اشارتها على شكل بقعة سوداء وكما موضح بالمثل التالي



كواشف الازاحة في الرنين النووي المغناطيسي NMR Shift Reagents

تتداخل اشارات بعض الاطياف نتيجة لقرب ازاحتها الكيميائية ، ويؤدي هذا التداخل الى صعوبة التمييز بين اشارات هذا الطيف وبالتالي صعوبة التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب ولحل هذه المشكلة تم استخدام بعض مركبات اللانثينيدات المرتبطة بمجموعة عضوية مثل اليوربيوم Eu حيث ترتبط هذه الكواشف مع المجموعات القطبية في الجزيئة المدروسة مكونة معقداً مع العنصر .

ان وجود مثل هذه المواد في العينة يؤدي الى تداخل البرم النووي للنواة المدروسة مع الالكترون المفرد غير المزدوج لهذه المواد (paramagnetic) وبالتالي تقليل وقت الاسترخاء الذي يؤدي الى ازاحة الاشارة ، يدعى هذا السلوك لعناصر اللانثينيدات بالازاحة المحتثة للانثينيدات Lanthanide Induced Shifts .

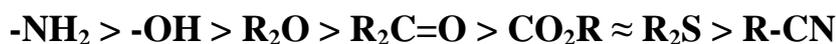
ومن فوائد هذه المواد ما يلي :

- 1- تبسيط الاطياف المعقدة
- 2- فصل الاشارات المتداخلة
- 3- اعطاء قياس دقيق للمساحة التكاملية بعد فصل الاشارات
- 4- الدقة في تحديد فراغية الجزيئة

لا يمكن للاوليفينات والمركبات الاروماتية ان تكون الازاحة المحتثة للانثيدات لعدم احتوائها على مجاميع قطبية
 فمركب 1-Hexanol يمكن ان يظهر طيفه الاعتيادي اشارات متداخلة لعدد من مجاميع المثيلين ولكن بعد
 استعمال كواشف الازاحة يتم فصل الاشارات ووضوح الطيف وكما يلي

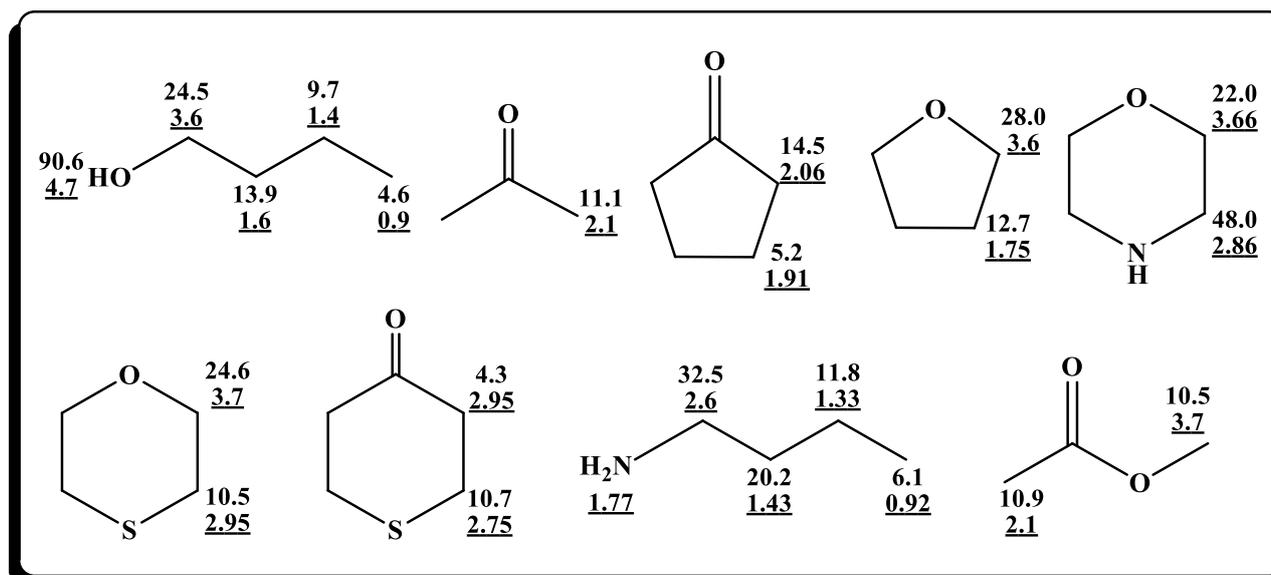
Spectrum type						
	a	b	c	d	e	f
Normal	0.9 triplet	1-1.4 complex			1.5 complex	3.5 triplet
6.5% Eu(fod) ₃	1 triplet	1.5 sextet	1.77 pentet	2.35 pentet	2.9 pentet	5.9 triplet
14% Pr(fod) ₃	0.5 triplet	0.65 sextet	0.25 complex	-0.75 pentet	-1.5 complex	-1.7 triplet

تعمل هذه الكواشف مع الجزيئات التي تمتلك جانب يحتوي على قاعدة لويس ويمكن ذكر الترتيب التقريبي لقوة
 قاعدة لويس كما يلي



وفيما يلي بعض الامثلة التي توضح $\Delta\delta$ في 1equiv. من Eu(fod)₃ مع ملاحظة ان

$\Delta\delta = \delta_2 - \delta_1$



ملاحظة // القيمة التي تحتها خط تمثل القيمة الاصلية قبل ازاحتها بالكواشف

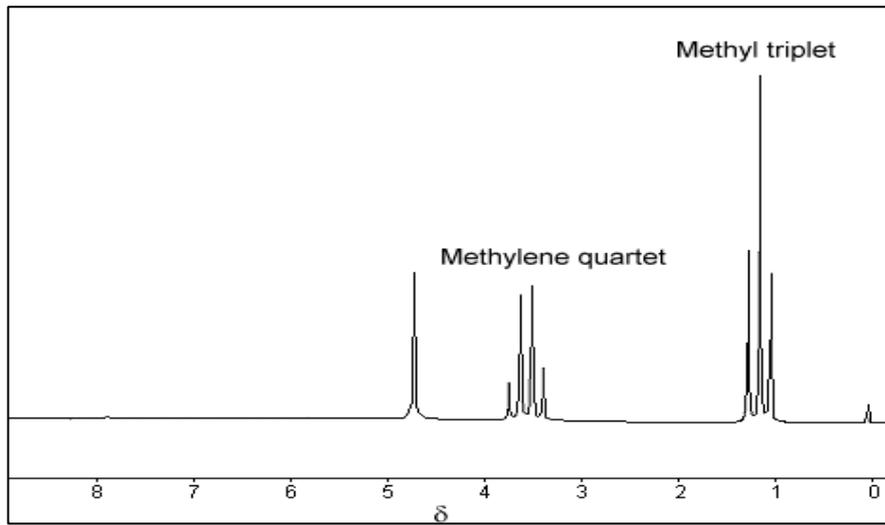
وفيما يلي بعض الصيغ التركيبية لكواشف الازاحة الكيميائية واسماؤها العلمية .

Symbol	Structure	IUPAC Name	Eu(symbol) ₃
dpm		2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione	Eu(dpm) ₃
fod		6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyloctane-3,5-dione	Eu(fod) ₃
facam		3-Trifluoroacetyl-D-camphor	Eu(facam) ₃
hfbc		3-heptafluorobutyryl-D-camphor	Eu(hfbc) ₃

البروتونات الموجودة على ذرة الاوكسجين Protons on Oxygen Atom

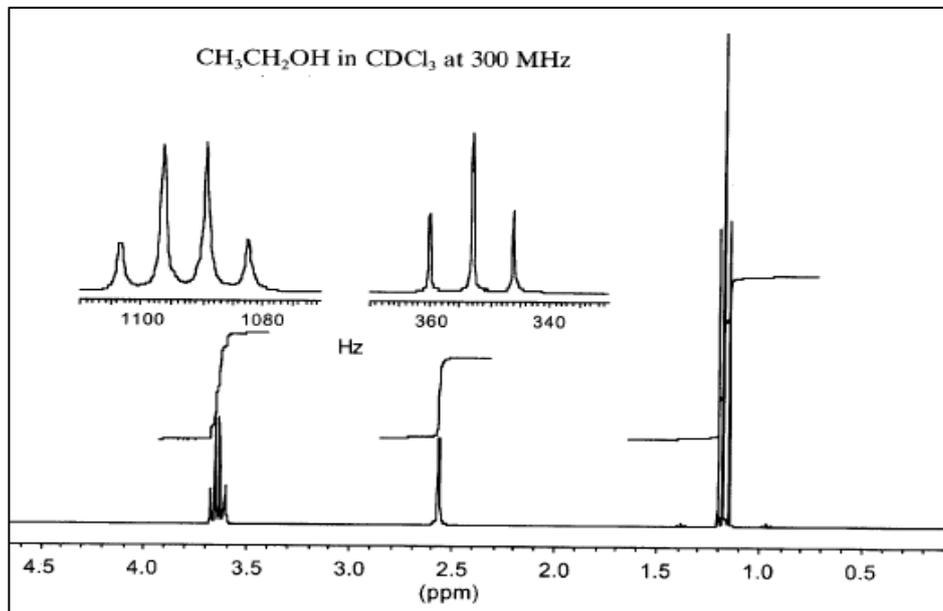
الكحولات : تعتمد اشارة مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات على التركيز حيث يمكن مشاهدة هذه الاشارة ضمن المدى $\delta=0.5 - 4.0$ كما ان التغير في درجة الحرارة والمذيب يؤدي الى ازاحة موقع الحزمة ، فالتأصر الهيدروجيني البيني Intermolecular Hydrogen Bonding يعتمد على التركيز فكلما زاد التركيز زاد التأصر الهيدروجيني الذي يؤدي الى تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتون وبالتالي تحريك اشارة البروتون هذا الى تردد عالي كما ان تقليل التركيز في المذيبات غير القطبية يؤدي الى تقليل التأصر الهيدروجيني وبالتالي ازاحة الاشارة الى تردد واطى اي ان جزيئة الكحول تصبح اقل بولمرية Less polymeric ودرجة الحرارة تأثير مشابه لتأثير التأصر الهيدروجيني .

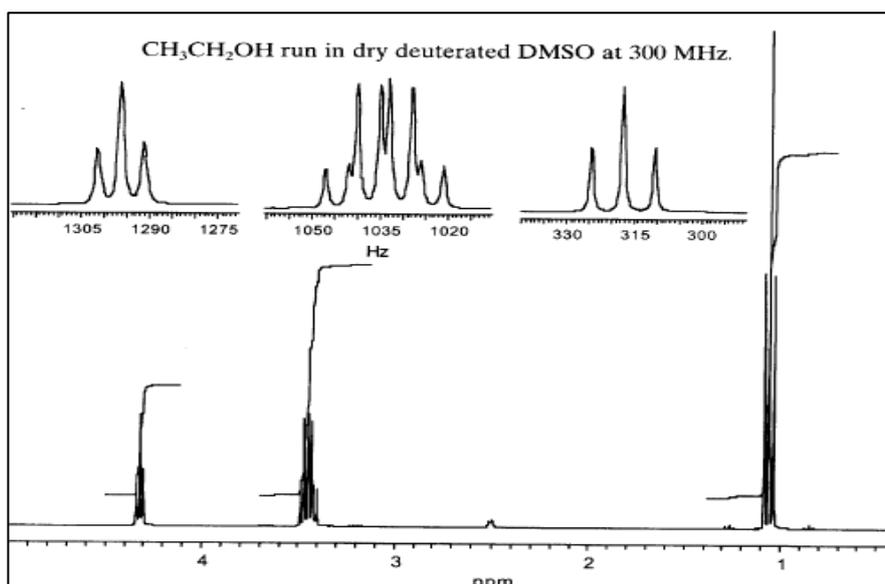
يكون شكل اشارة مجموعة الهيدروكسيل مفردة وهذا يعود الى قابلية هذه المجموعة على التبادل السريع اي لا يكون البروتون متواجد على ذرة الاوكسجين في الجزيئة بوقت كافي ليتأثر بمجموعة المثيلين في جزيئة الايثانول مثلا لذلك لا يحدث ازدواج .



يقل معدل تبادل بروتون مجموعة الهيدروكسيل بانخفاض درجة الحرارة او بمعاملة المذيب بكاربونات الصوديوم او الالمنيوم اللامائية او المناخل الجزيئية Molecular Sieves من نوع A3 او A4 وترشيح المحلول واخذ الطيف مباشرة .

ان استعمال مذيب DMSO او الالسيون المديرة النقية والجافة يؤدي الى تقليل التبادل وبالتالي ازاحة اشارة بروتون مجموعة الهيدروكسيل الى تردد عالي بسبب التأصر الهيدروجيني بين الكحول والمذيب .





يمكن ان تظهر المركبات ثنائية مجموعة الهيدروكسيل diol اشارات امتصاص مفصولة لكل بروتون في هذه المجاميع ، وفي هذه الحالة يكون معدل التبادل اقل من الفرق بين الامتصاصات المفصولة وبهذه الحالة ستندمج الاشارتين مؤدية الى الحصول على اشارة عريضة .

يمكن تبسيط الطيف المحتوي على بروتونات سريعة التبادل من خلال ازالة امتصاص هذا البروتون وهذه تتم ببساطة من خلال ازالة امتصاص هذا البروتون من خلال خلط محلول المادة مع اوكسيد الديوتريوم D_2O او اخذ الطيف بمحلول اوكسيد الديوتريوم D_2O اذا كانت المادة ذائبة فيه .



حيث ستظهر اشارة HOD ضمن المدى 5-4.5 في المذيبات غير القطبية وبالقرب من 3.3 في DMSO.

الفينولات : يتشابه سلوك البروتون الفينولية مع البروتون الكحولية ، تكون اشارة البروتون الكحولية حادة ومفردة بسبب تبادلها السريع وازاحة هذه الاشارة تعتمد على التركيز ودرجة الحرارة والمذيب وتلاحظ في المدى 4-7.5 ppm .

تعمل مجموعة الكربونيل في الموقع اورثو على ازاحة اشارة الامتصاص الى المدى 10-12ppm بسبب التأخر الهيدروجيني الضمني Intramolecular Hydrogen Bonding حيث تلاحظ اشارة مجموعة الهيدروكسيل في المركب *O*-hydroxy acetophenone عند 12.05 ppm تقريباً بينما اشارة بروتون الهيدروكسيل في المركب *O*-chlorophenol في تركيز 1M عند 6.3 ppm وعند 5.6ppm في المحاليل المخففة جداً.

الحوامض الكربوكسيلية : تتواجد الحوامض الكربوكسيلية على شكل دايمرات مستقرة عن طريق التآصر الهيدروجيني في المحاليل غير القطبية المخففة وبهذه الحالة سيكون بروتون الكربوكسيل مميز وتلاحظ اشارته عند المدى 10-13.2 ppm وتتأثر هذه الاشارة قليلاً بالتركيز .

تعمل المحاليل القطبية على فصل الدايمرات هذه قليلاً وازاحة الاشارة وفقاً لذلك كما يكون شكل هذه الاشارة في درجة حرارة الغرفة من الحاد الى العريض وهذا يعتمد على معدل التبادل للحامض الذي يكون مباشر (سريع) مع بروتونات الماء والكحولات ليعطي اشارة مفردة ازاحتها تعتمد على التركيز .

البروتونات الموجودة على ذرة النتروجين Protons on Nitrogen Atom

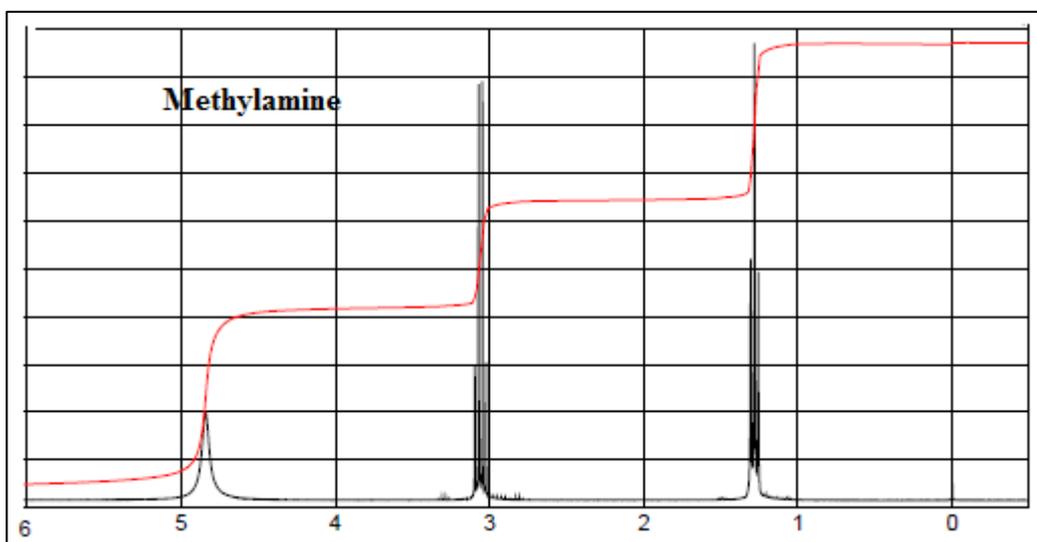
تمتلك نواة ذرة النتروجين ^{14}N عدد كم برم $I=1$ وبالاعتماد على $2I+1$ يجب ان تتسبب للبروتونات المتصلة بها والمتصلة بالكربون المجاورة ازدواج لتعطي اشارة ثلاثية متكافئة . لكن الصورة اعقد من هذه الحالة لوجود عاملين رئيسية تتحكم بالازدواج وبالتالي شكل الاشارات الظاهرة في الطيف وهي

1- معدل سرعة تبادل الهيدروجين المتصل بالنتروجين .

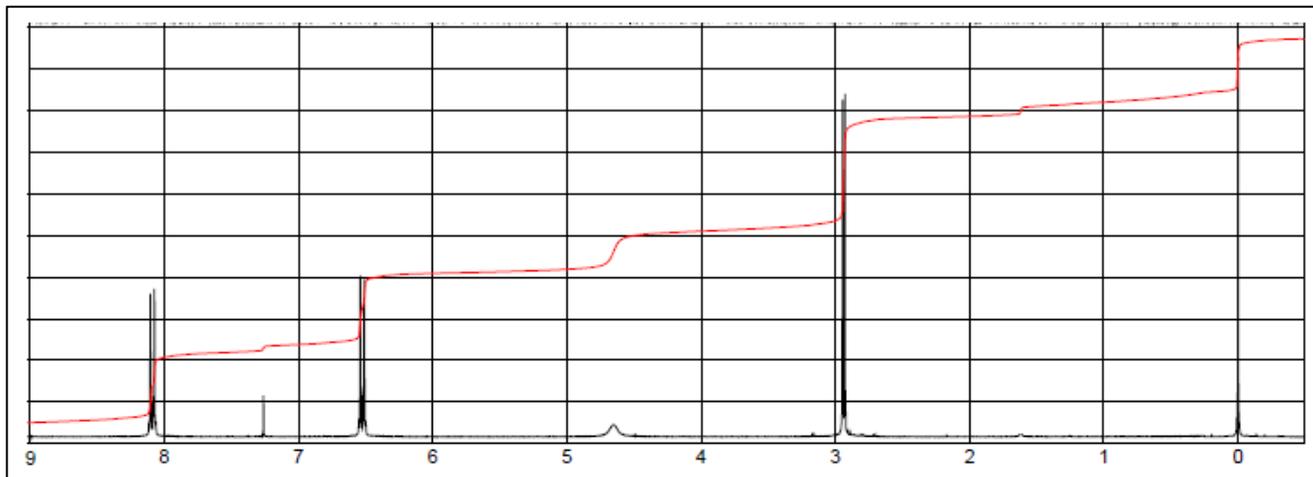
2- العزم رباعي القطب لذرة النتروجين ^{14}N

وهذه تجعلنا نلاحظ الحالات التالية :

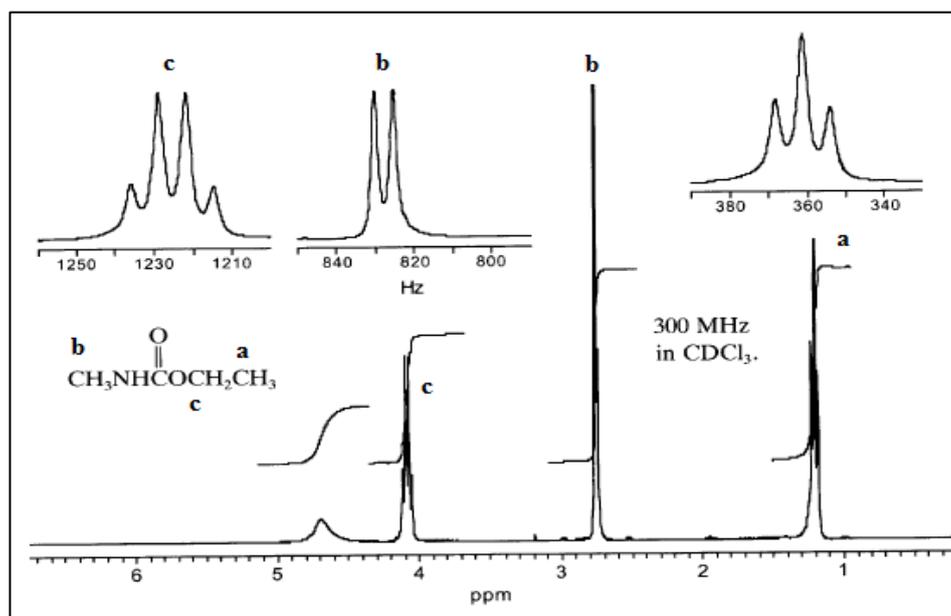
الحالة الاولى : اذا كان التبادل سريع او متوسط في هذه الحالة ينفصل البروتون من النتروجين وتكون اشارة NH مفردة وحادة واطارة CH المجاورة لا تتفصل بفعل NH وهذا ما يلاحظ في معظم الامينات الاليفاتية مثل طيف المركب مثيل امين التالي المذاب في الكلوروفورم (300MHz)



الحالة الثانية : انفصال البروتون جزئياً وبهذه الحالة نحصل على اشارة عريضة ل NH اما اشارة بروتونات الكربون المجاورة لا تتفصل بتأثير NH وهذا ما يلاحظ في حالة المركب N-Methyl-p-nitroaniline التالي المذاب في الكلوروفورم (300MHz)

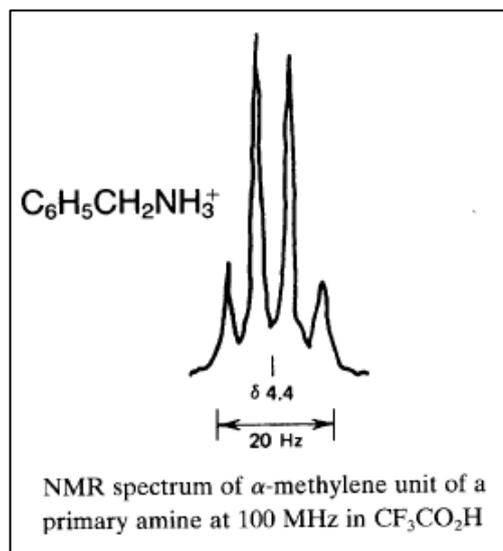


الحالة الثالثة : معدل سرعة تبادل البروتون NH ضعيف وفي هذه الحالة سنلاحظ ثلاث حالات برم للنتروجين وجميع هذه الحالات تتداخل لتكون اشارة NH عريضة اما بروتونات CH المجاورة فتزدوج مع بروتونات الامين NH ، وهذا ما يلاحظ في اطياف البايرون والاندرول والامينات الثانوية والامينات الاولية والكارباميت RO-CO-NHR



تمتص بروتونات NH في الامينات الاليفاتية والحلقية ضمن المدى 0.5-3.0 ppm بينما الامينات الاروماتية تمتص عند 3.0 ppm وسبب هذا يعود الى التأصر الهيدروجيني ، ايضاً تعتمد الازاحة على التركيز ودرجة الحرارة والمذيب كما تلاحظ اشارة NH للاندول والامينات والبايرون عند 5.0-8.5 ppm .

اما بروتونات النتروجين في املاح الامينات فلها معدل تبادل معتدل وتلاحظ هذه البروتونات على شكل اشارة عريضة ضمن المدى 6.0-8.5 ppm ، كما ان اشارات البروتونات الموجودة على ذرة الكربون المجاورة تزوج مع بروتونات النتروجين هذه .



يستعمل المركب Trifluoroacetic acid كعامل مبرتن protonating agent ومذيب بنفس الوقت كما يستعمل في التمييز بين اصناف الامينات من خلال تعددية اشارة البروتونات المرتبطة بالكربون المجاور .

والجدول التالي يوجز سلوك البروتونات في التركيب H-N-C-H

	Rate of N-H Exchange		
	Fast	Intermediate	Slow
Effect on N-H	Singlet Sharp	Singlet Broad	Singlet Broad
Effect on C-H	No Coupling	No Coupling	Coupling