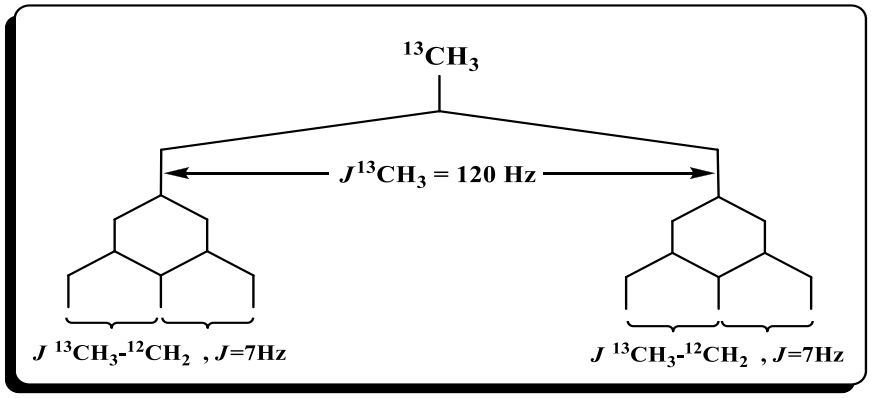
**الازدواج مع الكاربون 13 $^{13}C$ Coupling With**

لنظير الكاربون $^{13}C$ وفرة نسبية 1.1% والبروتونات التي ترتبط بهذا الكاربون تكون لها اشارة ثنائية doublet وقيمة ثابت الازدواج لها عالية ( J=115 – 270 Hz ) فالمجموعة $CH_3$-$CH_2$ تكون في الغالب $^{12}CH_3$-$^{12}CH_2$- وتحتوي على كمية قليلة من $^{13}CH_3$-$^{12}CH_2$- و $^{12}CH_3$-$^{13}CH_2$- وفي هذه الحالة تنشطر اشارة بروتونات مجموعة المثيل $^{13}CH_3$- الى ثنائية doublet بفعل $^{13}C$ وبثابت ازدواج J=120 ، كما ان كل اشارة من هذه الاشارات تنشطر الى ثلاثية triplet بفعل بروتونات $^{12}CH_2$- وبثابت ازدواج J=7 ، ان الاشارات الظاهرة في الطيف للمجموعة $^{13}CH_3$ تكون صغيرة بسبب نسبة تواجدها القليلة في المركبات .




**تأثر الازاحة الكيميائية بواسطة المجاميع الفعالة ( مجموعتين او ثلاثة ) المتصلة مباشرةً**

**Effect on Chemical Shift by Two or Three Attached Functional Group**

اقترحت هذه القواعد من قبل James Nelson Shoolery وتنص على ان الازاحة الكيميائية لأي مجموعة تتأثر بالمجاميع الفعالة المرتبطة بها مباشرةً حيث يمكن حساب الازاحة الكيميائية نظرياً بواسطة قاعدة شوليري Shoolery's Rule لعدد من الانظمة وكما يلي :

**اولا : مجموعة المثيلين Z-$CH_2$-Y :**

يمكن حساب الازاحة الكيميائية لمجموعة المثيلين المرتبطة بمجموعتين فعالة Z-$CH_2$-Y عن طريق جمع ثابت التعويض للمجموعتين المعوضه مع الازاحة الكيميائية لبروتونات الميثان وكما يلي :

$$\delta\ (Z\text{-}CH_2\text{-}Y) = 0.23 + \sigma_X + \sigma_Y$$

فالازاحة الكيميائية لبروتونات المثيلين في المركب Benzyl bromide يمكن ان تحسب كما يلي

$$\delta\ (Ph\text{-}CH_2\text{-}Br) = 0.23 + \sigma_{Ph} + \sigma_{Br}$$

**$\delta$ (Ph-$CH_2$-Br) = 0.23 + 1.85 + 2.33 = 4.41 ppm // 4.43 ppm (found)**

تحتوي هذه الطريقة على نسبة انحراف عن القيمة الملاحظة العملية للمواد التي تم قياسها وكما موضح ادناه

| % | 62 | 92 | 96 | 99 |
|---|---|---|---|---|
| Deviation (ppm) | ± 0.02 | ± 0.3 | ± 0.4 | ± 0.5 |

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض σ الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة المثيل والمثيلين

| Y or Z | σ | Y or Z | σ | Y or Z | σ |
|---|---|---|---|---|---|
| **-H** | **0.34** | **-I** | **2.1** | **-C≡N** | **1.59** |
| **-$CH_3$** | **0.68** | **-OH** | **2.56** | **- $NR_2(H_2)$** | **1.57** |
| **-C=C** | **1.32** | **-OR** | **2.36** | **-NHPh** | **2.04** |
| **-C≡C** | **1.44** | **-OPh** | **2.94** | **-NHC(=O)R** | **2.27** |
| **-Ph** | **1.83** | **-OC(=O)R** | **3.01** | **-$N_3$** | **1.97** |
| **-$CF_2$** | **1.12** | **-OC(=O)Ph** | **3.27** | **-$NO_2$** | **3.36** |
| **-$CF_3$** | **1.14** | **-C(=O)R** | **1.50** | **-SR(H)** | **1.64** |
| **-F** | **3.30** | **-OC(=O)Ph** | **1.90** | **-$OSO_2R$** | **3.13** |
| **-Cl** | **2.53** | **-OC(=O)OR** | **1.46** | | |
| **-Br** | **2.33** | **-C(=O)$NR_2(H_2)$** | **1.47** | | |

**ثانياً : مجموعة الميثين CHXYZ**

يمكن حساب الازاحة الكيميائية لمجموعة الميثين CHXYX

**$\delta$ (CHXYZ) = 2.5 + $\sigma_X$ + $\sigma_Y$ + $\sigma_Z$**

تعطي المعادلة اعلاه نتائج مرضية في حال كان المركب محتوي على الاقل مجموعتين ساحبة للالكترونات او بتعبير اخر يجب ان يحتوي المركب على مجموعة الكيل مفردة على الاقل ، كما في المركب 1,1-diethoxyethane

**$\delta$ [$CH(OEt)_2CH_3$] = 2.5 + $\sigma_{EtO}$ + $\sigma_{EtO}$ + $\sigma_{CH3}$**

**$\delta$ [$CH(OEt)_2CH_3$] = 2.5 + 1.14 + 1.14 + 0.0 = 4.78 // 4.72 found**

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض σ الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتون مجموعة الميثين .

| Y or Z | σ | Y or Z | σ |
|---|---|---|---|
| **-F** | **1.59** | **-Ar** | **0.99** |
| **-Cl** | **1.56** | **-C=C** | **0.46** |
| **-Br** | **1.53** | **-C≡C** | **0.79** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **$-NO_2$** | **1.84** | **-C≡N** | **0.66** |
| **$-NH_2$** | **0.64** | **-COR , -COOR , -COOH** | **0.47** |
| **$-NH_3^+$** | **1.34** | **$-CONH_2$** | **0.60** |
| **-NHCOR** | **1.80** | **-COAr** | **1.22** |
| **-OH , -OR** | **1.14** | **-SH , -SR** | **0.61** |
| **-OAr** | **1.79** | **$-SO_2R$** | **0.94** |
| **-OCOR** | **2.07** | **-R** | **0.0** |

كما يمكن حساب الازاحة الكيميائية لبروتون الميثين المحتوي على مجموعتين الكيلية من المعادلة

$$\delta\ (CHXYZ) = \delta\ (CH_3)_2CHZ + \Delta xy$$

X و Y مجاميع الكيلية او مجاميع واطئة القطبية

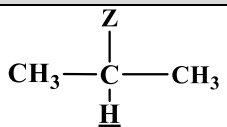
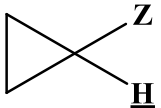
Z المعوض الاكثر قطبية

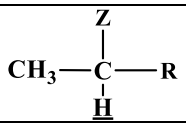
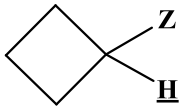
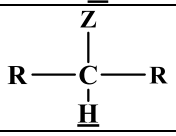
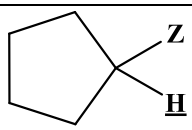
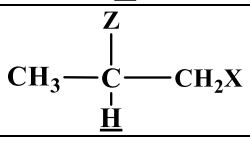
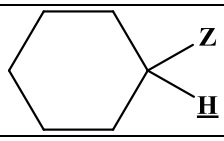
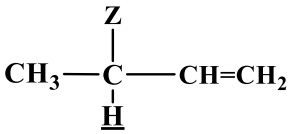
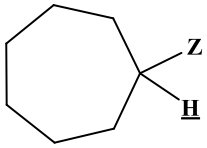
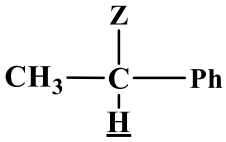
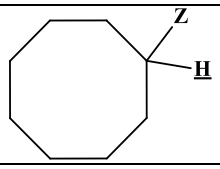
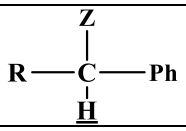
$\Delta xy$ عامل تصحيح

والجدول التالي يوضح الازاحة الكيميائية الملاحظة لبروتون الميثين في مشتقات الايزوبروبيل

| **$(CH_3)_2CHZ$** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Z** | **δ ppm Obs.** | **Z** | **δ ppm Obs.** | **Z** | **δ ppm Obs.** |
| **H** | **1.33** | **R(H)C≡C** | **2.59** | **$F_3CC(=O)O$** | **5.20** |
| **$CH_3$** | **1.56** | **C≡N** | **2.67** | **$ArSO_2O$** | **4.70** |
| **R** | **1.50** | **$R_2(H_2)N$** | **3.07** | **R(H)S** | **3.16** |
| **$XCH_2$** | **1.85** | **R(H)C(=O)NH** | **4.01** | **RSS** | **2.63** |
| **R(H)C(=O)** | **2.54** | **$NO_2$** | **4.67** | **F** | **4.50** |
| **PhC(=O)** | **3.58** | **OH** | **3.94** | **Cl** | **4.14** |
| **R(H)OC(=O)** | **2.52** | **OR** | **3.55** | **Br** | **4.21** |
| **$R_2(H_2)NC(=O)$** | **2.44** | **PhO** | **4.51** | **I** | **4.24** |
| **Ph** | **2.89** | **R(H)C(=O)O** | **4.94** | | |
| **$R_2(H_2)C=CR(H)$** | **2.62** | **RC(=O)O** | **5.22** | | |

اما الجدول التالي فيوضح عوامل التصحيح لبروتون الميثين في بعض السلاسل المفتوحة والالكانات الحلقية

| بروتون الميثين في السلاسل المفتوحة | $\Delta xy$ | بروتون الميثين في الالكانات الحلقية | $\Delta xy$ |
|---|---|---|---|
|  | 0.0 |  | -1.0 |

| | | | |
|---|---|---|---|
|  | -0.20 |  | 0.40 |
|  | -0.40 |  | 0.20 |
|  | 0.20 |  | Monosub. 0.20<br>Axial = -0.45<br>Equat. = 0.25 |
|  | 0.40 |  | 0.00 |
|  | 1.15 |  | 0.00 |
|  | 0.90 | | |

مثال ذلك تحديد الازاحة الكيميائية لبروتون الميثين في المركب 3-phenyl-1-butene نتبع الخطوات التالية

1- يتم تحديد المجموعة Z الاكثر قطبية وفي هذا المثال تكون مجموعة الفنيل

2- من جدول الازاحة الكيميائية لبروتون الايزوبروبيل المعوض بمجموعة فنيل

$\delta(CH_3)_2CHPh = 2.89$ ppm

3- من جدول عوامل التصحيح نستخرج عوامل التصحيح للمجموعتين X و Y

$\Delta xy(CH_3) = 0.00$

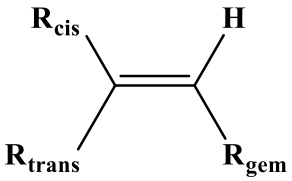
$\Delta xy(CH{=}CH_2) = 0.40$

$\delta[CH_3\text{-}C\underline{H}(Ph)\text{-}CH{=}CH_2] = \delta(CH_3)_2CHPh + \Delta xy(CH_3) + \Delta xy(CH{=}CH_2)$

$\delta[CH_3\text{-}C\underline{H}(Ph)\text{-}CH{=}CH_2] = 2.89 + 0.0 + 0.40 = 3.2$ ppm // 3.44 found

**ثالثاً : الالكينات :**

يمكن حساب الازاحة الكيميائية لبروتونات الفاينيل باستعمال ثوابت المعوضات σ اضافة الى الكيمياء الفراغية فيما اذا كانت هذه المعوضات ( gem , cis , trans )

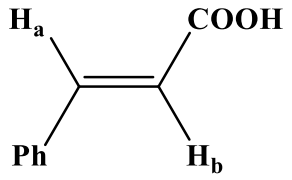



$$\delta H = 5.25 + \sigma_{gem} + \sigma_{cis} + \sigma_{trans}$$

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض σ الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتون الاثيلينات

| Subs. | σ | | | Subs. | σ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_{gem}$ | $\sigma_{cis}$ | $\sigma_{trans}$ | | $\sigma_{gem}$ | $\sigma_{cis}$ | $\sigma_{trans}$ |
| -H | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -CO-Cl | 1.10 | 1.41 | 0.99 |
| Alkyl | 0.44 | -0.26 | -0.29 | -OR , -R | 1.18 | -1.06 | -1.28 |
| $CH_2Cl$ , $CH_2Br$ | 0.72 | 0.12 | 0.07 | -Ar | 1.35 | 0.37 | -0.10 |
| C≡C | 0.50 | 0.35 | 0.10 | Cl | 1.00 | 0.19 | 0.03 |
| C≡N | 0.23 | 0.78 | 0.58 | -Br | 1.04 | 0.40 | 0.55 |
| -C=O | 1.10 | 1.13 | 0.81 | -SR | 1.00 | -0.24 | -0.04 |
| -COOH | 1.00 | 1.35 | 0.74 | $-SO_2$ | 1.58 | 1.15 | 0.95 |
| -COOR | 0.84 | 1.15 | 0.56 | $-NR_2$ aliph. | 0.69 | -1.19 | -1.31 |
| -CHO | 1.03 | 0.97 | 1.21 | -OCOR | 2.09 | -0.40 | -0.67 |

مثال ذلك تحديد الازاحة الكيميائية لبروتون الاثيلين في المركب **Trans cinnamic acid**

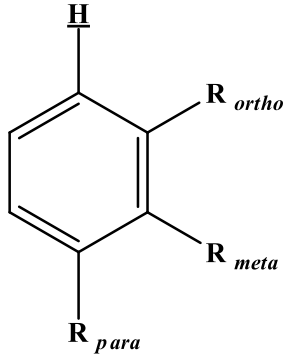



$\delta H_a = 5.25 + 1.38 + 0 + 0.98 = 7.61$ // **7.82 found**

$\delta H_b = 5.25 + 0.80 + 0 + 0.36 = 6.41$ // **6.47 found**

**رابعاً : المركبات الاروماتية :**

تسمح لنا قاعدة شوليري بحساب الازاحة الكيميائية للمركبات الاروماتية وباستعمال القيمة الاساسية 7.26 هذه لحسابات الازاحة الكيميائية لمركبات البنزين .



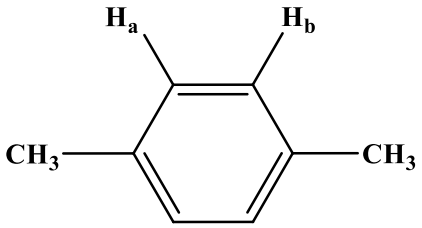
ويتم حساب الازاحة الكيميائية باستعمال المعادلة التالية

$$\delta H = 7.26 + \sigma_{ortho} + \sigma_{meta} + \sigma_{para}$$

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض σ الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية للبروتونات الاروماتية

| Sub. | σ | | | Sub. | σ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *ortho* | *meta* | *para* | | *ortho* | *meta* | *para* |
| **H** | **0** | **0** | **0** | **-Cl** | **1.24** | **0.02** | **-0.05** |
| **$-CH_3$** | **-0.18** | **-0.10** | **-0.20** | **-F** | **1.22** | **-1.07** | **-1.21** |
| **$-NO_2$** | **0.95** | **0.26** | **0.38** | **$-CONH_2$** | **1.38** | **0.36** | **-0.07** |
| **-COOH** | **0.85** | **0.18** | **0.25** | **$-CH{=}CH_2$** | **1.24** | **0.02** | **-0.05** |
| **$-OCH_3$** | **1.38** | **0.36** | **-0.07** | **$-SO_3H$** | **1.22** | **-1.07** | **-1.21** |

مثال ذلك تحديد الازاحة الكيميائية للبروتونات الاروماتية في المركب *p*-Xylene



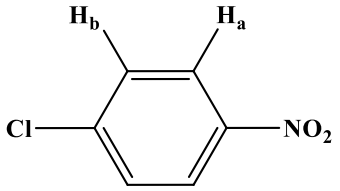

بتطبيق القانون

$$\delta H = 7.26 + \sigma_{ortho} + \sigma_{meta} + \sigma_{para}$$

وتحديد ثوابت التعويض من الجدول اعلاه نحصل على

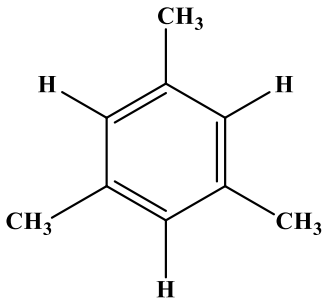
**$\delta H_a$= 7.26 - 0.18 - 0.10 = 6.98 ppm // 6.97 found**
**$\delta H_b = \delta H_a$**

**<u>For 1-Chloro-4-nitrobenzene</u>**



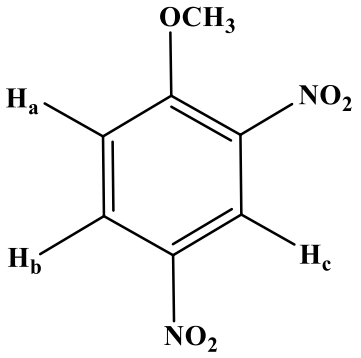

**$\delta H_a$ = 7.26 + 0.95 - 0.02 = 8.19 // 8.17 found**
**$\delta H_b$ = 7.26 + 0.03 + 0.26 = 7.55 // 7.52 found**

**<u>For mesitylene</u>**




**δH = 7.26 - 2 * 0.18 - 0.20 = 6.70 // 6.78 found**

**For 2,4-dinitro-1-methoxybenzene**




**$\delta H_a$ = 7.26 - 0.48 + 2 * 0.26 = 7.30 // 7.28 found**
**$\delta H_b$ = 7.26 + 0.95 + 0.38 - 0.09 = 8.50 // 8.47 found**
**$\delta H_c$ = 7.26 + 2 * 0.95 - 0.09 = 9.07 // 8.72 found**