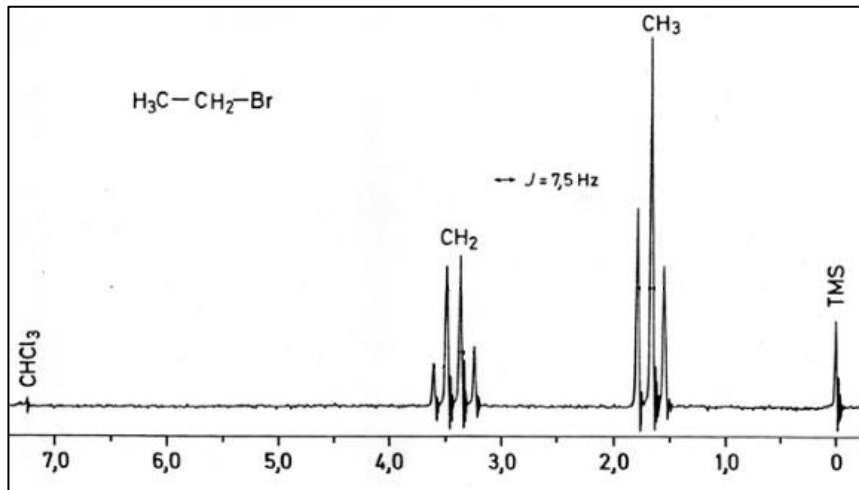


## مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

## Nuclear Magnetic Resonance ( NMR )

## المقدمة Introduction

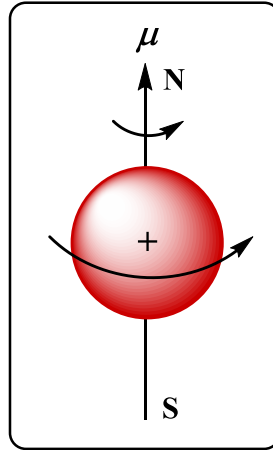
تصنف هذه التقنية من التقنيات الطيفية التي تتضمن امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي وانبعائه كما هو الحال في مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية ولكل تقنية من هذه التقنيات تطبيقاتها الخاصة بها يتضمن العمل بتقنية NMR توفر بعض الشروط مثل وجود مجال مغناطيسي ونموذج بإمكانه امتصاص الاشعاع بمنطقة الامواج الراديوية (Radio Frequency (RF) ، تنتج التحاليل من هذه التقنية على شكل رسومات تتضمن ترددات الامتصاص مقابل كثافة الاشارات الظاهرة بالترددات المميزة لها وكما يلي :



كما تستخدم هذه التقنية للتعرف على انواع ذرات الهيدروجين في المركبات العضوية فيما اذا كانت اروماتية او اليقاتية كما يتم التعرف على عدد ذرات الهيدروجين المسؤولة عن ظهور هذه الاشارات والتمييز بين الايزومرات فمثلا لا يمكن التمييز بين المركبين 1-chloropropane و 2-chloropropane بتقنية الاشعة تحت الحمراء او فوق البنفسجية وانما يتم التمييز بينهما عن طريق تقنية الرنين النووي المغناطيسي حيث ان كل مركب يعطي اشارات تختلف عن المركب الثاني .

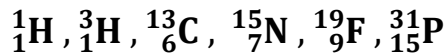
يتم التعامل بهذه التقنية مع نواة الذرة كما يجب معرفة ان ليس كل النويات الموجودة في ذرات الجدول الدوري فعالة بهذه التقنية وسنتطرق لعدد من هذه الشروط فيما بعد .

وسنتناول نواة ذرة الهيدروجين كمثال حيث تتكون من بروتون فقط  $P^+$  وبذلك ستكون الشحنة الظاهرة على النواة هذه موجبة كما ان هذه النواة تدور Spinning حول محورها مولدة مجال مغناطيسي ثنائي القطب ( مشابه للمغناطيس ) Magnetic dipole وكما يلي



Spinning charge on proton generate nuclear magnetic dipole

الزخم الزاوي The angular momentum لدوران الشحنة هذه يوصف بمصطلح عدد كم البرم Quantum spin number والذي يرمز له بالرمز I ويمكن ان يأخذ القيم ( 0 , 1/2 , 1 , 3/2 ..etc ) حيث يشير الرقم 0 لعدد كم البرم الى ان هذه النواة لا تمتلك دوران . يمكن تحديد عدد كم البرم من عدد الكتلة الذرية والعدد الذري للذرة ، كما يعبر عن العزم المغناطيسي ثنائي القطب النووي المتكون نتيجة الدوران هذا بالرمز  $\mu$  ، وبهذا يمكن دراسة العديد من اطيف الرنين النووي المغناطيسي للذرات مثل



وفيما يلي استعراض لعدد من الاصناف الذرية المدروسة بهذه التقنية

1- النواة التي لها عدد كتلة فردي وهذه يكون لها عدد كم برمي I كما يلي

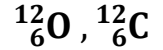
$$I = 1/2 , 3/2 , 5/2 \dots \text{etc}$$

مثل  ${}^1\text{H} , {}^{13}\text{C} , {}^{19}\text{F} , {}^{31}\text{P} , {}^{15}\text{N}$  وتكون هذه النويات فعالة بطيف الرنين النووي المغناطيسي .

## 2- النواة التي لها عدد كتلة وعدد ذري زوجي وهذه يكون لها I

## I = 0 ( NMR Inactive )

هذا يعني ان مثل هذه النويات لا تمتلك برم لذلك تكون غير فعالة بطيف الرنين النووي المغناطيسي مثل



## 3- النويات التي لها عدد كتلة زوجي مع عدد ذري فردي وهذه يكون لها I

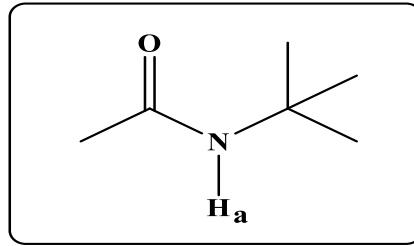
## I = 1,2,3 .... etc ( nuclear quadrupole )

تعني كلمة quadrupole رباعي القطب اي تتولد نتيجة البرم النووي لهذا الصنف من النويات اربعة اقطاب بدل

الثنائي وهذا النوع من الصعب التعامل معه مثل  $^2_1\text{H}$ ,  $^{14}_7\text{N}$  وسنرى فيما بعد ان هذا يؤثر على وقت الاسترخاء

وبالتالي على عرض خطوط الاشارات والازدواج مع النواة المجاورة ، فعند قياس طيف رنين البروتون للمركب

التالي لوحظت اشارة مفردة للبروتون  $\text{H}_a$  وهذا يدل على ان البروتون لا يزدوج مع النتروجين للأسباب اعلاه

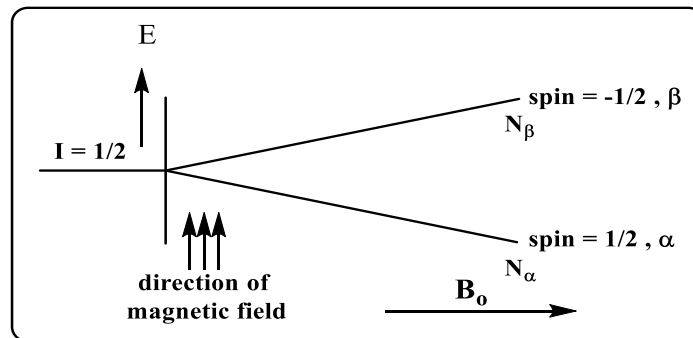


كما يمكن حساب عدد حالات البرم من المعادلة

$$\text{Spin states} = 2I+1$$

وبتطبيق المعادلة اعلاه على عدد كم البرم المساوي لـ 1/2 نلاحظ ان هناك حالتين للبرم والتي يمكن توضيحها

كما يلي



يخضع توزيع البروتونات على المستويات الطاقة عندما مثلا  $I=1/2$  لقانون بولتزمان للتوزيع حيث يكون  $(N_\alpha > N_\beta)$  هذا يعني ان عدد البروتونات الموجودة في المستوى الطاقي الواطئ  $\alpha$  اكثر من الموجودة في المستوى الطاقي العالي  $\beta$  .

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/RT} \dots\dots\dots 1$$

يعبر عن فرق الطاقة بين المستويين بالمعادلة

$$\Delta E = h\nu \dots\dots\dots 2$$

كما يعبر عن التردد بالمعادلة التالية

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \dots\dots\dots 3$$

وبإدخال المعادلة 3 في 2 وتعويض الناتج بالمعادلة 1 نحصل على

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{h\nu B_0}{2\pi RT}} \dots\dots\dots 4$$

حيث  $h$  ثابت بلانك ،  $B_0$  قوة المجال المغناطيسي المطبق ،  $\gamma$  ثابت المغناطيسية الكايروسكوبية ، تشير المعادلة 4 الى ان زيادة قوة المجال المغناطيسي المطبق يزيد من عدد البروتونات المتواجدة في الحالة  $\beta$  وكما موضح في الجدول التالي

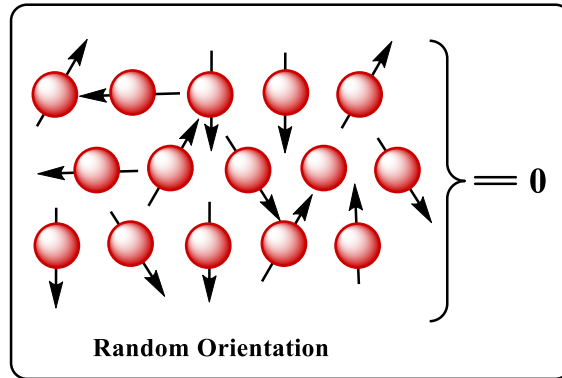
$N_\alpha$	$N_\beta$	Magnetic strength	
		Gauss	MHz
1000000+6	1000000	23500	100
1000000+48	1000000	70500	300
1000000+64	1000000	94000	400
1000000+81	1000000	117500	500
1000000+128	1000000	188000	800

يمكن التعبير عن ثابت المغناطيسية الكايروسكوبية  $\gamma$  بواسطة النسبة بين العزم المغناطيسي وعدد الكم البرم

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$$

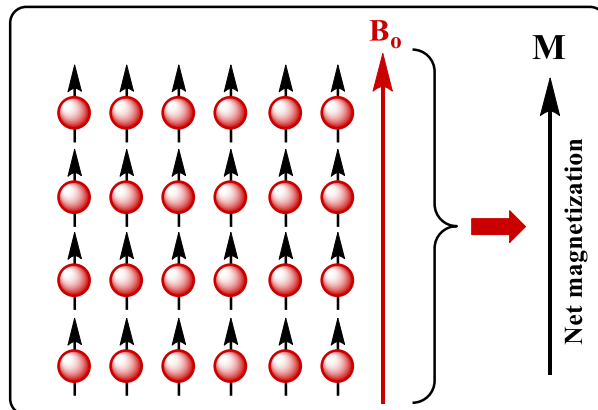
## البروتونات والمجال المغناطيسي الخارجي : Protons and external Magnetic field

يتم العمل بهذه التقنية ضمن منطقة تردد الاشعة الراديوية (Radio frequency (rf) وبوجود مغناطيس خارجي قوي ، ففي غياب المجال المغناطيسي الخارجي لا يكون هناك اتجاه ثابت للعزوم المغناطيسية للبروتونات وتكون عشوائية Random ومحصلة العزوم المغناطيسية لها مساوية للصفر وكما موضح في ادناه .

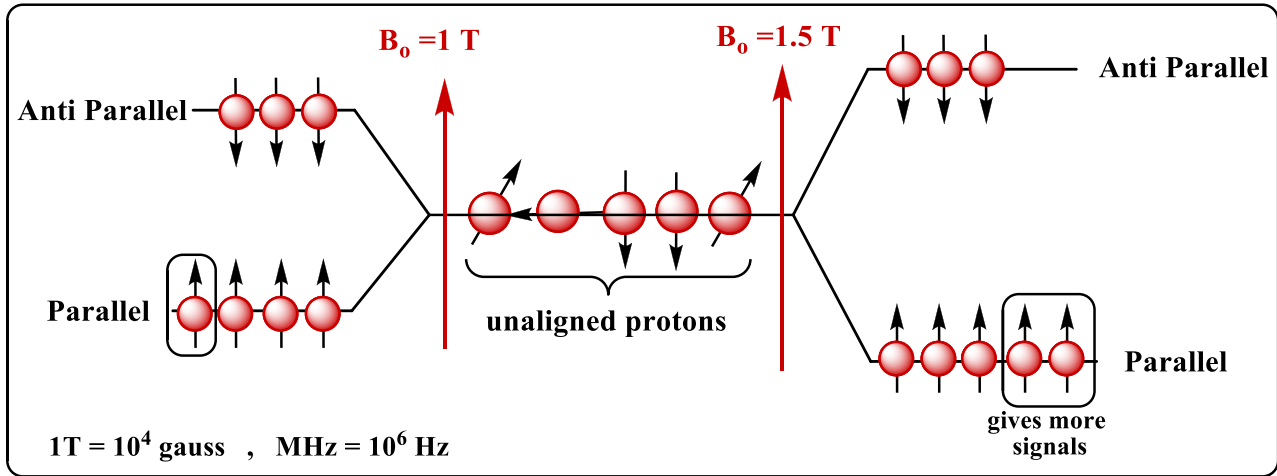


عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي  $B_0$  على هذه البروتونات فإنها تعيد ترتيب نفسها Reorientation بحيث تكون اما موازية لاتجاه المجال المغناطيسي  $B_0$  وهذه تكون واطئة الطاقة ؛ او ان تكون بعكس اتجاه المجال المغناطيسي  $B_0$  وهذه تكون عالية الطاقة ، فلو تم وضع مليون بروتون بمجال مغناطيسي 300 MHz لكان 500024 بروتون موازية لاتجاه المجال المغناطيسي  $B_0$  و 499976 بعكس اتجاه المجال المغناطيسي  $B_0$  .

ان العدد 24 للبروتونات ستكون هي المسؤولة عن حصول الرنين ، من خلا تكوينها محصلة مغناطيسية Net Magnetization يرمز لها بالرمز M



يعتمد عدد البروتونات المسؤولة عن اعطاء اشارات الرنين على قوة المجال المغناطيسي المطبق فكلما ازدادت القوة ازداد العدد .

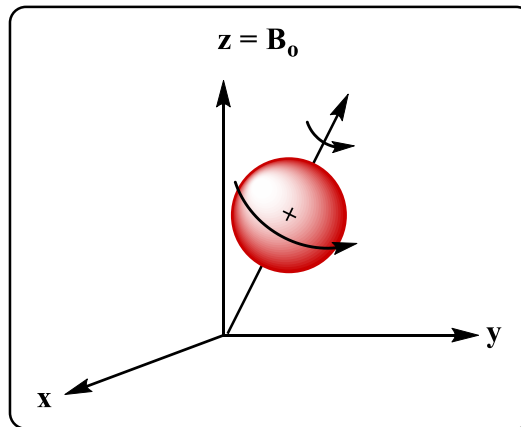


### ميكانيكية عمل الرنين النووي المغناطيسي *Mechanism of NMR*

عند وضع البروتون بمجال مغناطيسي خارجي قوي فسلاحظ حصول العمليات التالية

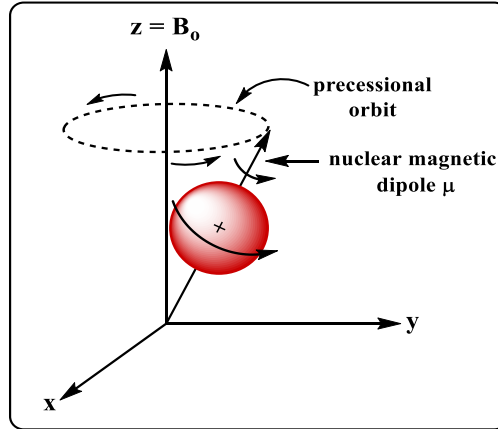
- 1- Larmor precession .
- 2- Zeeman Effect.
- 3- Spin flip.

**Larmor precession -1** : عند وضع البروتون (الذي يبرم Spin حول نفسه) في المجال المغناطيسي الخارجي والذي يكون له ثلاث اتجاهات x,y,z ويكون اتجاه هذا المجال  $B_0$  متطابق على المحور z سيحصل هناك ميلان لمحور هذا البروتون .



بعد ميلان البروتون فإنه يدور حول محوره كما ان العزم المغناطيسي ثنائي القطب  $\mu$  للبروتون يبدأ بالدوران حول محور المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  والمساوي للمحور  $Z$  وبمسار دائري بعملية تدعى precession وهذه تحدث بسرعة معينة تدعى Larmor frequency وهذا التردد يعتمد على قوة المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  فقط وكما يلي :

$$\nu_L = \gamma \cdot B_0$$

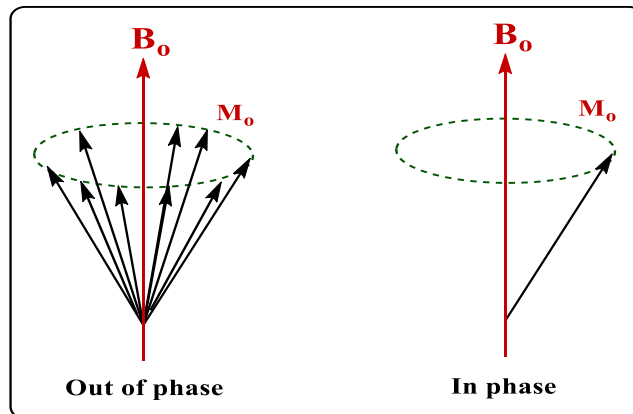


وبدوران البروتونات الموجودة في العينة والتي تكون زائدة عن نصف العدد ( 24 في حال كان هناك مليون بروتون ) ينتج عزم مغناطيسي يرمز له بالرمز ( M ) ويكون باتجاه المحور Z تقريباً .

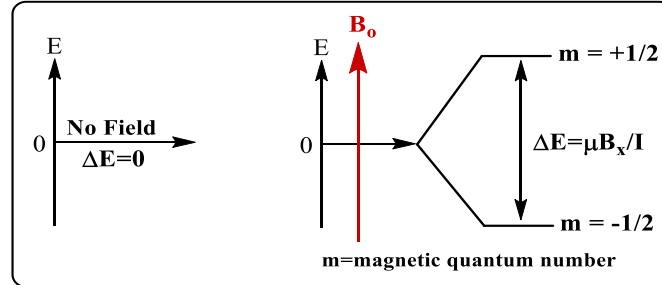
يوجد نوعين لحركة البروتونات المكونة للعزم المغناطيسي M حول محور  $B_0$  المطبق هذا وكما يلي

أ- دوران جميع البروتونات سويةً وتدعى In phase

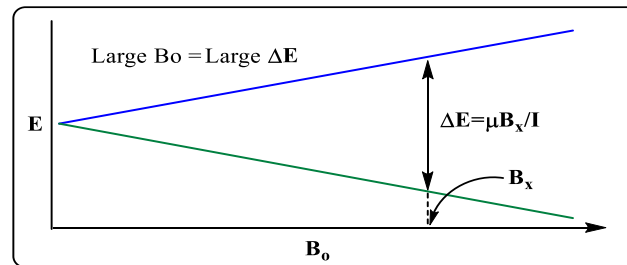
ب- دوران البروتونات بصورة مختلفة وتدعى Out of phase



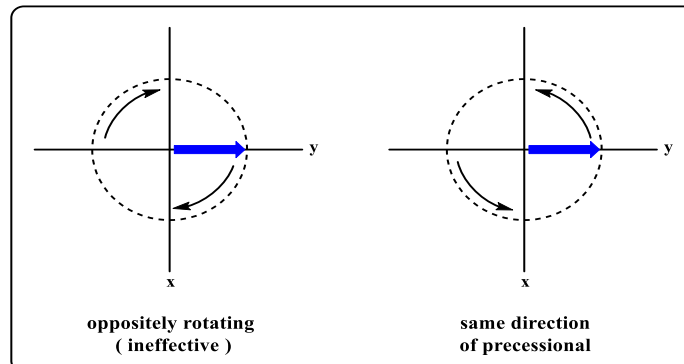
**Zeman Effect -2** : بعد اصطفاف البروتونات مع وضد المجال  $B_0$  يحصل انفصال لمستويات هذه البروتونات وحسب طاقتها فلو كان  $I=1/2$  فهنا سنلاحظ وحسب العلاقة  $2I+1$  وجود مستويين للطاقة وكما يلي :



يزداد فرق الطاقة بين المستويين كلما زادت قوة المجال المغناطيسي الخارجي  $B_0$  وكما موضح فيما يلي :

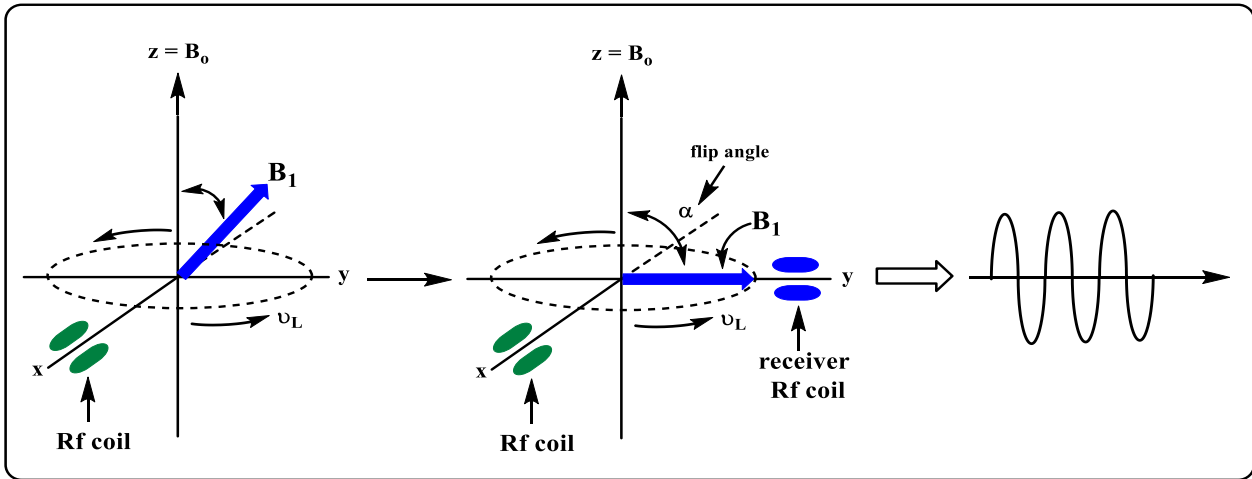


**Flip Spin -3** : ان الهدف الرئيسي من عملية قلب برم البروتون هو لجعل اتجاه صافي المغنطة  $M_0$  في المستوى xy وقياس محصلتها النهائية بهذا المستوى وكل هذه العملية تتم من خلال وضع ملف مولد لذبذبات التردد الراديوي ( RF oscillator ) على المحور x ويكون عمودي على اتجاه المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  وتكون وضيقة هذا الملف هي توليد موجة مستمرة من الترددات التي تغطي المنطقة الراديوية ( continuous wave CW ) وهذه تعطي مجال مغناطيسي  $B_1$  على طول اتجاه المحور x الذي يمكن ان يكون له اتجاهين اما ان يكون اتجاهه بعكس اتجاه عملية precession وهذا الاتجاه غير فعال او ان يكون بنفس اتجاه عملية precession وهذا يكون فعال .





وبتسليط حزمة من الترددات الراديوية ( frequency scan  $\nu_1$  ) على المجال  $B_1$  فان تطابق تردد دورانه مع تردد الاشعاع يحدث الرنين ، ويدعى التردد الذي يدور به المجال  $B_1$  عند حدوث عملية الرنين Larmor frequency ويرمز بالرمز  $\nu_L$  . ان المحصلة المغناطيسية المتولدة في المستوى xy يمكن تحسسها بواسطة ملف استلام موضوع في نفس المستوى xy يعمل على ترجمة الاشارات المستلمة الى طيف يمكن من خلاله معرفة تفاصيل العينة قيد الدراسة .

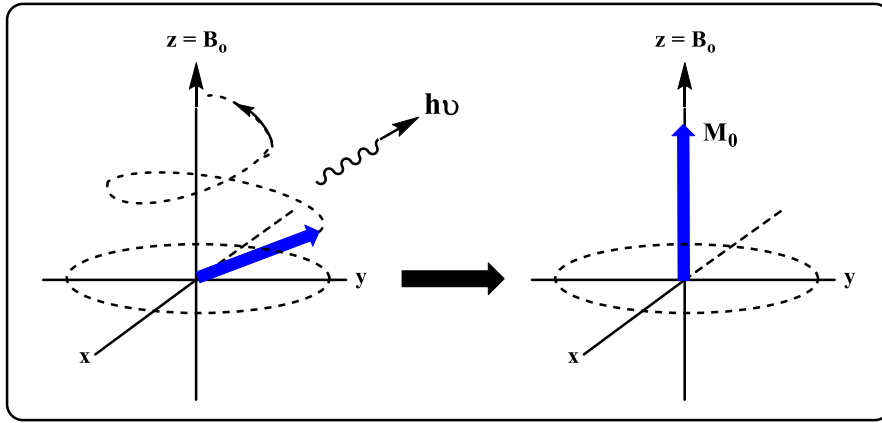


## الاسترخاء Relaxation

بعد وضع المحصلة المغناطيسية في المستوى xy واخذ الطيف للمركب ماذا سيحدث للبروتونات التي اعطت الطيف هل تبقى بهذا المستوى ام ترجع لما كانت عليه؟؟ والاجابة هي ان البروتونات ترجع الى اتجاهها الاصلي اي باتجاه المحور z بعملية تدعى بالاسترخاء relaxation التي تصنف الى صنفين بالاعتماد على اسلوب فقدان طاقة البروتون وكما يلي

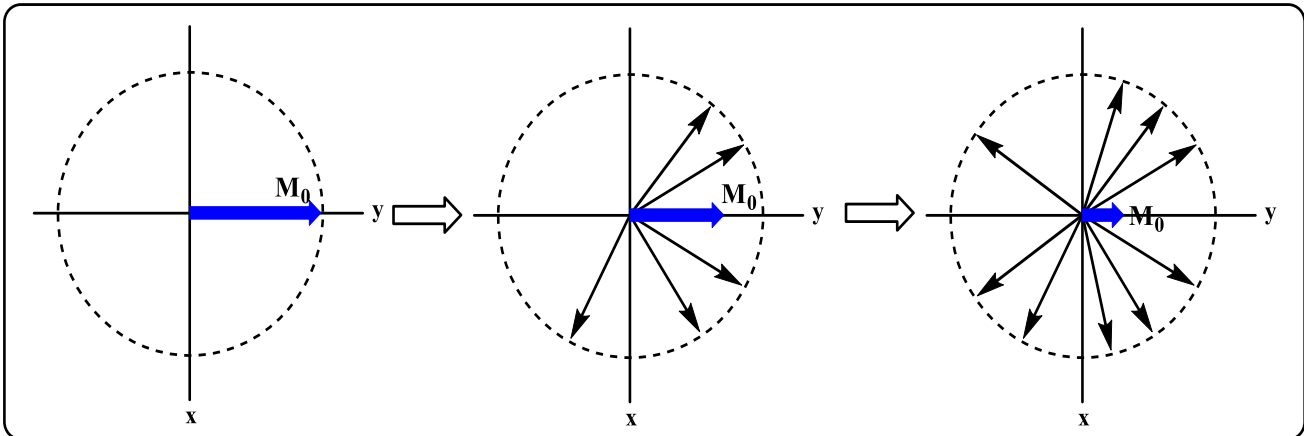
### 1- الاسترخاء العمودي ( الشبكي ) ( lattice ) Longitudinal Relaxation

يرمز لهذا الاسترخاء بالرمز  $T_1$  ويتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة الى البروتونات المحيطة الاخرى التي لها نفس التردد ورجوع المحصلة المغناطيسية الى اتجاه المحور z بمسار حلزوني



## 2- الاسترخاء المستعرض ( برم - برم ) ( spin - spin ) Transverse Relaxation

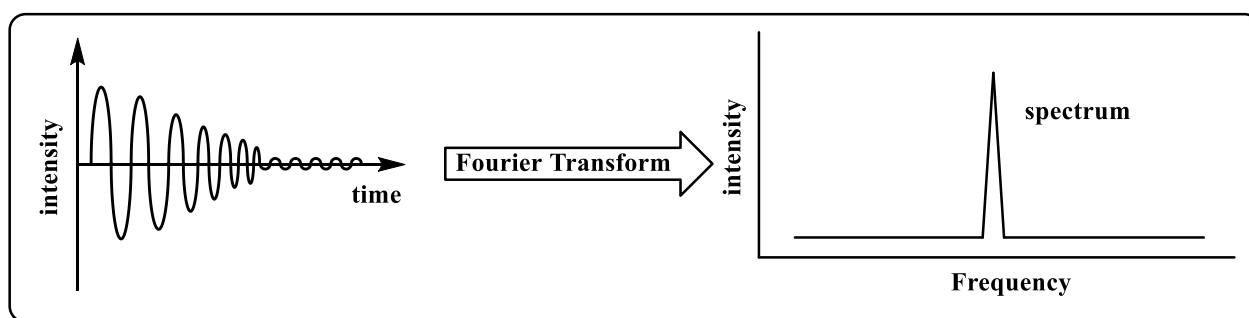
يرمز لهذا الاسترخاء بالرمز  $T_2$  ويتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة الى البروتونات الواقعة قيد المعالجة اي التي تكون واقعة بالمستوى  $xy$  مما يؤدي الى توسيع خطوط الطيف وفقدان الاشارة .



ففي المحاليل العادية غير اللزجة يعطي الاسترخاء  $T_1$  ,  $T_2$  قمم حادة شدتها تتناسب مع عدد البروتونات حيث يمكن معرفة عدد البروتونات المسؤولة عن ظهور الاشارة عن طريق حساب المساحة تحت القمة ، وفي الاجهزة الحديثة يتم تزويد الطيف بمساحة كل قمة تظهر في الطيف وسنتطرق لكيفية معرفة عدد البروتونات لاحقاً كما ان نواة  $^{15}\text{N}$  &  $^{13}\text{C}$  تأخذ وقت استرخاء اطول من البروتون حيث تعاني هذه الانوية استرخاء  $T_1$  ثنائي القطب بتداخلها مع البروتون المرتبط بها وهذا يكون اكثر تعقيدا مع نواة  $^{15}\text{N}$  .

## نابض فوريير ( تحويل الطيف ) ( Pulsed Fourier ( Transform Spectrometry )

تطرقنا في الفقرات السابقة الى عملية البرم والتداخل بين المحصلة المغناطيسية للبروتونات المتطابقة  $M_0$  مع المجال المغناطيسي الثابت  $B_0$  ومولدات الاشعة الراديوية RF لتوليد المجال  $B_1$  وللحصول على الطيف توجد طريقتان الاولى تتضمن تثبيت المجال المغناطيسي  $B_0$  وتسلط مدى واسع من التردد الراديوي ( Scan RF ) اما الثانية فتتضمن تثبيت التردد الراديوي وتغيير شدة المجال المغناطيسي  $B_0$  وفي كلتا الحالتين يحدث الرنين لجميع البروتونات المختلفة الواحد تلو الاخر ويدعى هذا النوع من المطياف بمطياف الموجة المستمرة Continuous wave spectrophotometer ( CW ) وهذا النمط كان معتمداً في الاجهزة القديمة واطئة الدقة Low Resolution ، اما في الوقت الحالي فقد حلت محولات فوريير النبضية Pulsed Fourier Transformer وهذه تم تصميمها بشكل واسع وذات حساسية عالية لتتمكن من الكشف عن اطيف الكربون  $^{13}C$  حيث تتضمن هذه الاجهزة تسليط نبض للتردد الراديوي RF pulse وبموجة قصيرة وباتجاه المحور x حيث ان هذا يؤدي الى ان تكون المحصلة المغناطيسية  $M_0$  في المستوى xy حيث يتم تحسس اشارة المغنطة هذه مباشرة بعد اعطاء النبض الراديوي يتم تضخيم الاشارة ومعالجتها حاسوبياً ( تطبيق معادلات تحويل فوريير ) واستخراج الطيف حيث تدعى الفترة الزمنية التي تتم معالجة الاشارة فيها الى ظهور الطيف بفترة الاستحواذ Acquisition period وخلال هذه الفترة يتم ايضا انحلال الاشارات بعملية تدعى بالانحلال الحر المحتث Free Induction Decay ويرمز لهذا الانحلال ( FID ) .



## الازاحة الكيميائية Chemical Shift

حسب المعادلة الاساسية للرنين النووي المغناطيسي

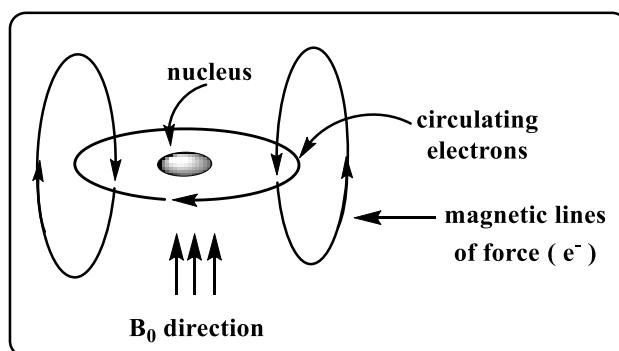
$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

نتوقع ان نشاهد اشارة واحدة للبروتون عند تداخله مع المجال المغناطيسي  $B_0$  والتردد الراديوي RF ولكن في الحقيقة ليس كل البروتونات لها نفس الظروف الالكترونية حيث ان بعض البروتونات تكون محجوبة بالغيمة الالكترونية التي تكونها الالكترونات من تأثير المجال المغناطيسي المسلط والبعض الاخر غير محجوب بسبب قلة الكثافة الالكترونية التي تحيط بالبروتون وان هذا الاختلاف في الظروف يؤدي الى اختلاف مواقع الامتصاص كما ان قدرة التمييز بين هذه البروتونات تتوفر بالأجهزة التي تسمى High resolution NMR Spectrometry ، ولا بد من اضافة ثابت الحجب  $\sigma$  للمعادلة اعلاه لتصبح قابلة للتطبيق على جميع اصناف البروتونات وكما يلي

$$\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

$\nu_{eff}$  : التردد الفعال لحصول الرنين عند قيمة  $B_0$

ان حركة الالكترونات في اوربتالاتها تحت تأثير المجال المغناطيسي  $B_0$  تولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال  $B_0$  وبالتالي تكون هذه البروتونات محجوبة ( Shielding protons ) ويدعى هذا التأثير بضعف النفاذية المغناطيسية diamagnetism وهذا يلاحظ في اغلب المواد العضوية ( اي المواد التي لا تحتوي على الكترول منفرد ) .

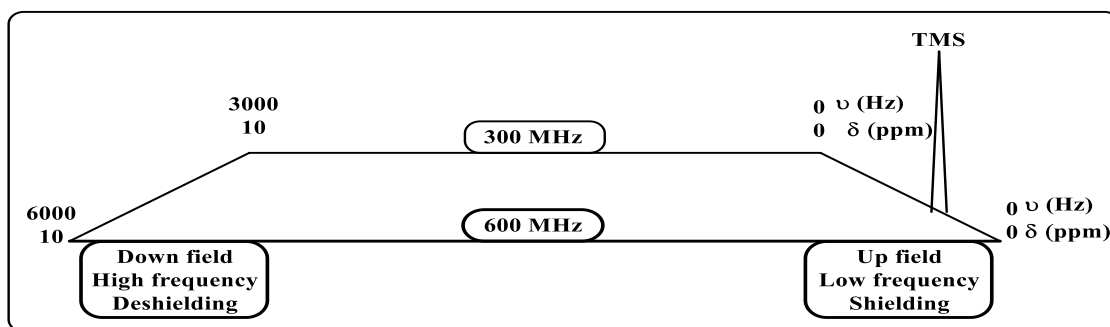


فالبروتونات التي لها بيئة الكترونية مختلفة تكون لها ازاحة كيميائية مختلفة اما البروتونات التي بيئتها الكترونية متشابهة يكون لها ازاحة كيميائية متشابهة فمجموعة الميثيلين في المركب  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  تكون لها بيئة الكترونية مختلفة وازاحة متشابهة تقريباً اما في المركب  $\text{PhCH}_2\text{CHBrCl}$  فالبروتون الوحيد الموجود على مجموعة الميثيلين يختلف في البيئة والازاحة عن بروتوني الميثيلين .

لذلك تعرف الازاحة الكيميائية بانها الفرق بمواقع امتصاص البروتونات مقارنةً بحزمة امتصاص المادة المرجع التي هي Tetramethylsilane ويرمز لها بالرمز TMS وتتميز هذه المادة بعدة مميزات جعلتها تستعمل كمرجع داخلي عند التحليل بمطيافية NMR مثل خاملة كيميائياً ، تمتلك اثنا عشر بروتوناً متناظرة ، تتطاير عند

27 مئوية ، ذائبة في اغلب المذيبات العضوية ، تعطي اشارة مفردة حادة وواضحة عند  $\delta = 0$  ، بروتوناتها محجوبة اكثر من اغلب المركبات العضوية ولها الصيغة التركيبية التالية  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  ، كما توجد مادة ثانية تستعمل كمرجع داخلي في المحاليل المائية وتسمى Sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate ويرمز لها ( DSS ) ولها الصيغة التركيبية  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

لنستعرض مخطط يوضح قوة التردد والمجال المغناطيسي قبل الخوض بالعوامل المؤثرة على الحجب



وللتحويل من التردد الى ppm يتم باستعمال المعادلة التالية

$$ppm = \frac{\nu_{Hz}}{\nu_{Hz} \times 10^6} \times 10^6$$

فالتردد 300 يقابل 1 ppm . وهكذا .

تعتمد درجة الحجب على العوامل التالية

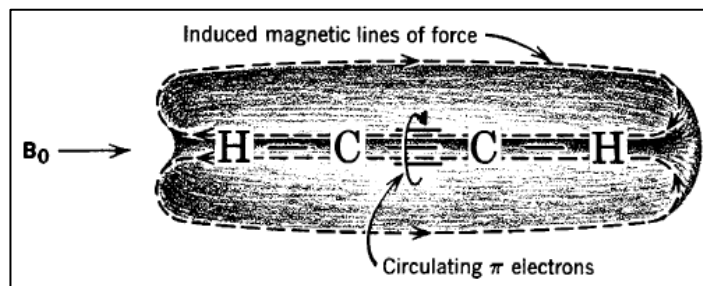
### 1- المجاميع الساحبة والدافعة للإلكترونات ( التأثير الحاث ) Donating & Withdrawing groups

المجاميع الساحبة للإلكترونات تقلل من الكثافة الإلكترونية المحيطة بالبروتون ( اقل حجباً ) وبالتالي يلاحظ ان مثل هذه البروتونات تظهر اشاراتها بمجال واطي ( تردد عالي ) اما المجاميع الدافعة للإلكترونات فإنها تزيد من الكثافة الإلكترونية المحيطة بالبروتون ( اكثر حجباً ) وبالتالي تظهر اشارات مثل هذه البروتونات بمجال عالي ( تردد واطي ) . بتعبير ادق ان زيادة الكثافة الإلكترونية حول البروتون ستولد مجال مغناطيسي معاكس وبالتالي تقليل قوة المجال المتولد للبروتون وهذا يتطلب مجال مغناطيسي خارجي قوي ( Up field ) لحصول الرنين ، والجدول التالي يوضح تأثير السحب الإلكتروني على اشارات مجموعة الميثيل

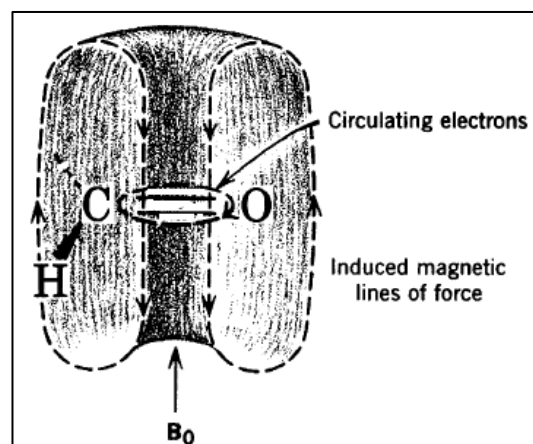
Comp.	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{F}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{RCO}_2\text{CH}_3$
ppm	0.23	2.68	3.05	4.3	3.27	3.7

### 2- التباين المغناطيسي Magnetic Anisotropy

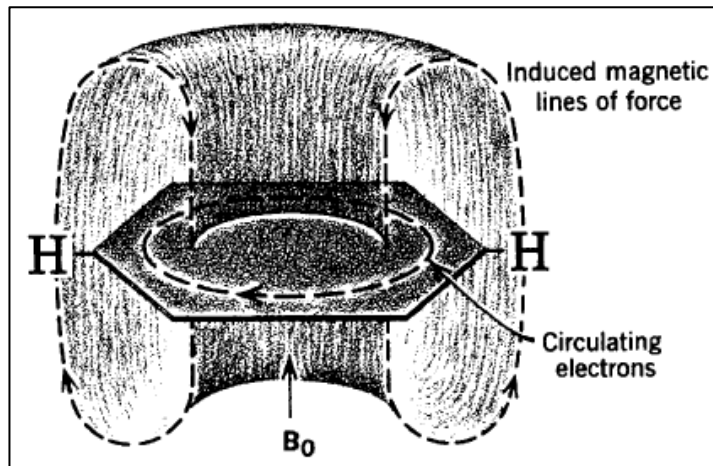
ويقصد به الاختلاف المكاني والاتجاهي للمجال المغناطيسي في الفراغ والذي ينتج من ان توزيع الكترونات باي غير كروي يأخذ شكل الاوربتال وحركة الكترونات باي القوية ، حيث يلاحظ ان هناك فروق غير متوقعة في الازاحة الكيميائية لعدد من المركبات المحتوية على عدم الشبع فالبروتونات الاستيلينية تكون لها  $\delta=1.8$  ppm وهذه تكون اكثر حجباً من البروتونات الفاينيلية التي تلاحظ اشارتها عند  $\delta=5.25$  ppm بينما البروتونات الاروماتية  $\delta=7.27$  ppm وهذه اكثر حجباً من البروتون الالديهائي الذي له  $\delta=9.97$  ppm وسنعمد على ظاهرة التباين المغناطيسي لتوضيح هذه الاختلافات وسنبدأ بجزئية الاستيلين الخطية المحتوية على الاصرة الثلاثية المتناظرة حول محور الجزئية وان حركة الالكترونات المكونة لاواصر باي ستكون بزواوية قائمة مع محور الجزئية وان خطوط المجال المغناطيسي المحتث عند البروتونات الاستيلينية سيكون بعكس اتجاه المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  وينتج عن هذا بروتونات محجوبة وكما يلي



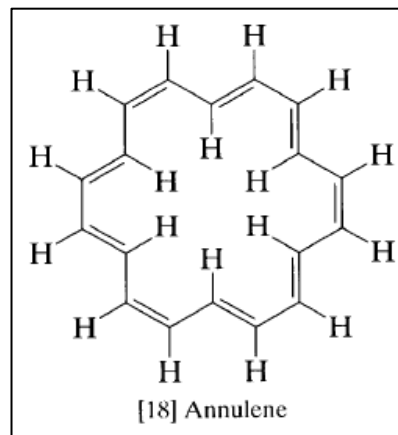
اما البروتون الالديهائي والفاينيلي فانه يقع بمنطقة اللاحجب من وذلك لان مجموعة الكاربونيل مسطحة وان خطوط المجال المغناطيسي المحتث عند منطقة البروتون ستكون مع اتجاه المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  وكما موضح .



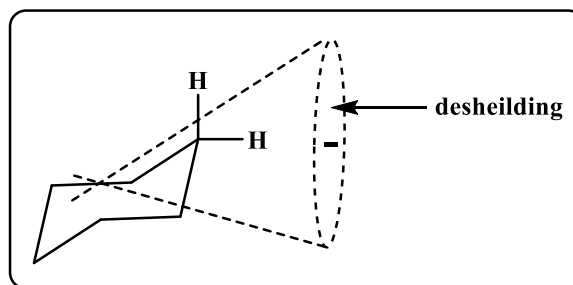
يدعى هذا بتأثير تيار الحلقة Ring Current Effect الذي يمكن ان يلاحظ ايضاً في حلقة البنزين المحتوي على بروتونات غير محجوبة



كما ان مركبات الانيلين 18 تحتوي على نوعين من البروتونات وهذا ناتج من تأثير تيار الحلقة فالبروتونات الواقعة خارج الحلقة تكون غير محجوبة بقوة  $\delta=9.3\text{ppm}$  اما الموجودة في داخل الحلقة فإنها تكون محجوبة بقوة  $\delta=-3.0\text{ppm}$  اكثر من بروتونات TMS  $\delta=0.0\text{ppm}$

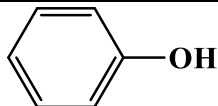


كما يمكن لاواصر سكما ان تقدم تأثير قليل فمحور الاصرة C-C في الهكسان الحلقي تمثل منطقة اللاحجب فالبروتونات التي تكون استوائية e ثابتة تكون لها قيمة  $\delta$  اعلى من a ب  $0.1-0.7\text{ppm}$



### 3- التآصر الهيدروجيني Hydrogen Bonding

يعمل التآصر الهيدروجيني على اعادة توزيع الكثافة الالكترونية للجزئية ، وان زيادة التآصر يؤدي الى اللاحجب وبالتالي ظهور اشارات البروتونات في ازاحة كيميائية اعلى ؛ ففي المحاليل المخففة تكون قيمة  $\delta$  واطئة وان زيادة التركيز يؤدي الى زيادة قيمة  $\delta$  ، ايضاً في المذيبات غير البروتونية تكون قيمة  $\delta$  واطئة بينم في المذيبات البروتونية تكون  $\delta$  عالية لزيادة التآصر الهيدروجيني ، فقيمة  $\delta$  لبروتون مجموعة الهيدروكسيل تتراوح 1 - 2 ppm وتختلف هذه القيم باختلاف التركيز وكما موضح

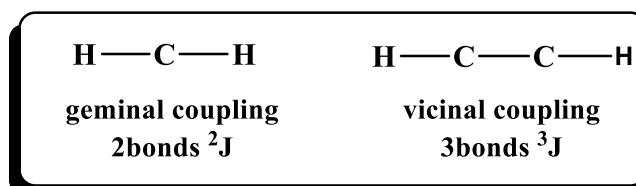
	<b><math>\delta</math> value</b>	
	<b>1%</b>	<b>Pure liquid (100%)</b>
	<b>4.35</b>	<b>7.45</b>
<b>CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH</b>	<b><math>\delta</math> value</b>	
	<b>5% CCl<sub>4</sub></b>	<b>Pure liquid</b>
	<b>1.0</b>	<b>5.13</b>

ايضاً يمكن الكشف عن التآصر الهيدروجيني للمجموعة N-H في جزيئات DNA نموذج Watson Crick فبغياب التآصر تظهر الاشارة عند  $\delta=11$  ppm والتي تعود الى N-H في القواعد النتروجينية وبوجود التآصر تلاحظ الاشارة عند  $\delta=13$  ppm .

### ازدواج البرم Spin Coupling

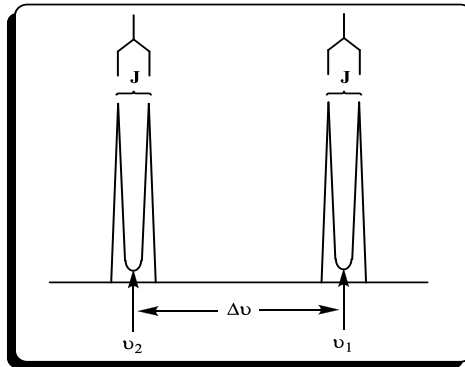
بعد الحصول على الاشارات التي تعود الى البروتونات المختلفة في بيئتها الالكترونية وان كل واحدة من هذه الاشارات لها مساحة معينة تمثل عدد البروتونات المسؤولة عن ظهورها لا بد من تأمل ظاهرة ازدواج البرم Spin Coupling بين هذه البروتونات وهذه تعرف على انها ازدواج غير مباشر لبرم البروتون خلال تداخله مع الالكترونات التآصرية ، ويحصل التداخل هذا نتيجة ميل الالكترون التآصري لإقران برمه مع اقرب بروتون .

يصبح الازدواج غير مهم او غير مجدي بعد تجاوز ثلاث اواصر مالم يكن هناك توتر حلقي كما في انظمة الحلقات الصغيرة الجسرية او اتصال اربعة اواصر وترتيب حرف W ، فضلا عن وجود نوعان من الازدواج الاول يحصل خلال آصرتين ويسمى germinal ويرمز له بالرمز  $^2J$  والآخر يحصل خلال ثلاث اواصر ويسمى vicinal وهذا يرمز له بالرمز  $^3J$  .

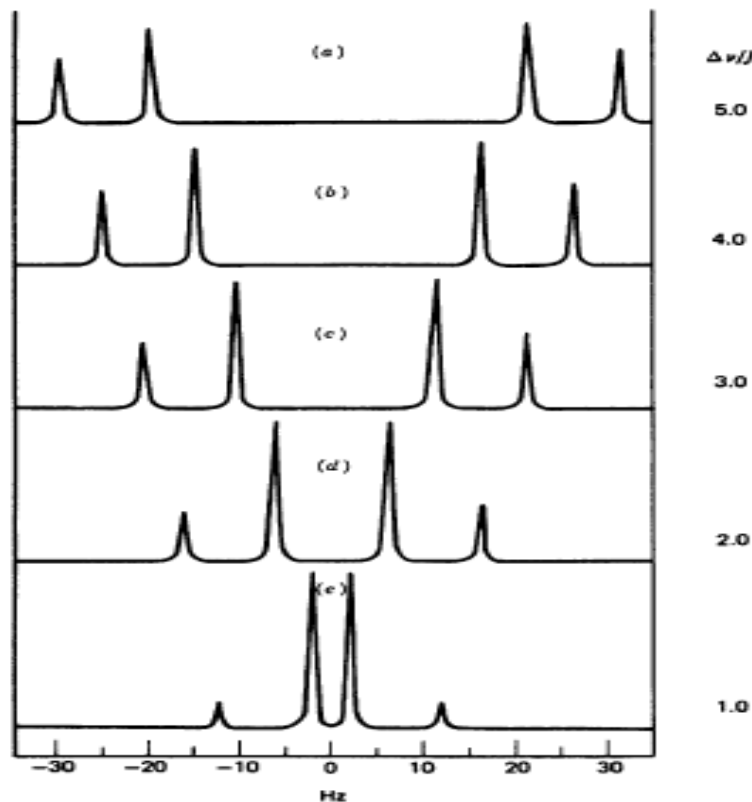




فلو كان لدينا بروتونين متجاورين وكل واحد من هذه البروتونات له بيئة الكترونية مختلفة عن الاخر كما في المركب  $(RO)_2CH-CH(CR_3)_2$  ، كل بروتون سيعطي اشارة واضحة ومعزولة عن اشارة البروتون الثاني لكن برم هذه البروتونات سيتأثر بالبروتون المجاور من خلال تداخل الالكترونات التآصيرية وفي هذه الحالة ستظهر اشارة الامتصاص لكل بروتون على شكل اشارة ثنائية doublet .



الفرق بين اشارة واخرى يدعى بثابت الازدواج وهذا لا يعتمد على قوة المجال المغناطيسي  $B_0$  ويقاس بوحدة Hz ونادرا ما يزيد ثابت الازدواج بين البروتونات على 20 Hz ، والقيمة  $(\Delta\nu/J > 8)$  تكون شائعة للإشارة الثنائية وكلما قلت قيمة  $\Delta\nu/J$  اقتربت الاشارتين من بعضها البعض وبهذه الحالة ستزداد كثافة الاشارتين الداخلية وتقل كثافة الاشارتين الخارجية .



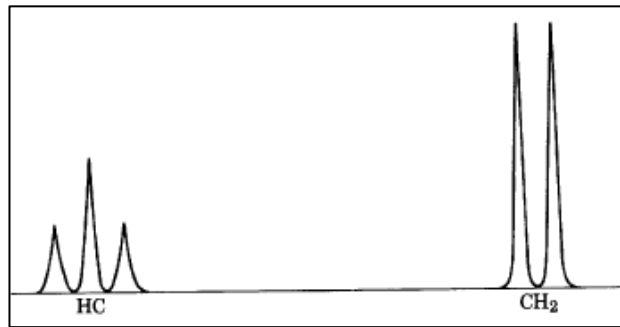
ان قيمة ثابت الازدواج لكل اشارة لا يتغير وهذا واضح من الشكل السابق فقط يحصل اقتراب للإشارتين من بعضهما البعض نحو مركز الثقل .

ان نقصان قيمة  $\Delta U$  تؤدي الى حدوث ارباك في معرفة نوع الاشارة في هذا النوع من الاطياف حيث يكون شكل الاشارة وكأن البروتون مجاور لثلاث بروتونات متماثلة ( d ) اضافة الى بعض الاحيان نفشل بملاحظة الاشارتين 1 و 4 وهذا يؤدي الى الاعتقاد بان الاشارة ثنائية كما في الشكل ( e ) ، اما عند وصول قيمة  $\Delta U$  الى الصفر ففي هذه الحالة تندمج الاشارتين 2 و 3 وتصبح وكأنها اشارة مفردة مع اختفاء الاشارات الطرفية وفي هذه الحالة سنتوقع ان البروتونات متماثلة في البيئة الالكترونية .

تعتمد الازاحة الكيميائية على المجال المغناطيسي ولا يعتد ثابت الازدواج على ذلك كذلك تعتمد الازاحة الكيميائية على المذيب بينما ثابت الازدواج يتأثر قليلاً بتغير المذيب .

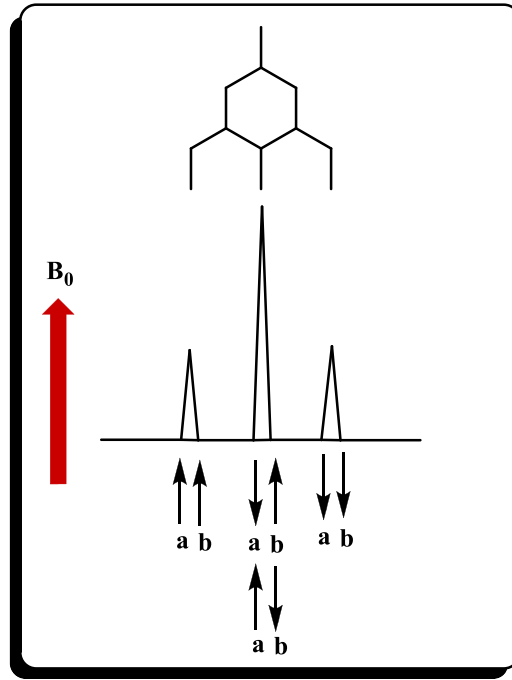
اما في النظام  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$  كما في المركب  $(\text{RO})_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CR}_3$  فبروتون الميثين في بيئة الكترونية مختلفة تماماً عن بروتون المثيلين وبذلك ستكون اشاراتهم مفصولة بوضوح ، حيث ستكون مساحة الاشارة بنسبة 1:2 .

بروتون الميثين سيزدوج مع بروتوني المثيلين وبذلك ستتشرط اشارة بروتونات المثيلين الى اشارة ثنائية متناظرة ونسبة هذا الانشطار ( 1 : 1 ) وكما يلي :



وبنفس السلوك ستظهر لبروتون الميثين اشارة ثلاثية وبنسبة (1:2:1) بسبب ازدواجها مع بروتونات مجموعة المثيلين .

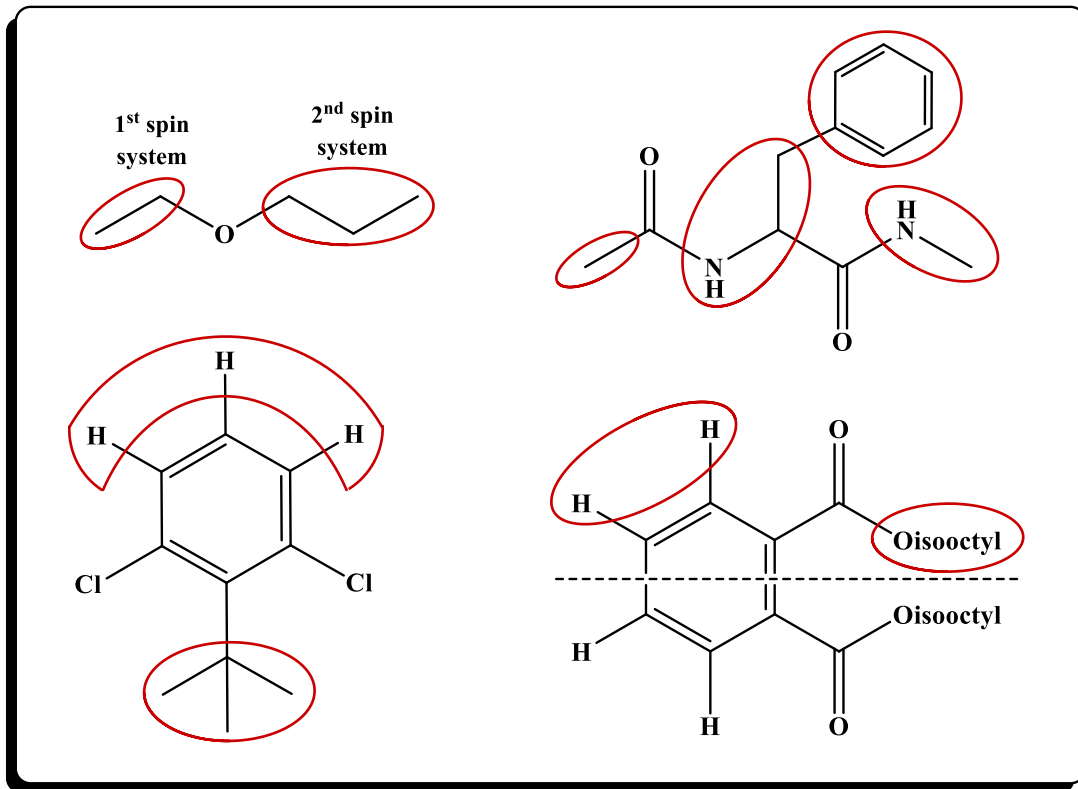
ان سبب ظهور اشارة لبروتون الميثين يعود الى توجهات بروتونات مجموعة المثيلين ( a , b ) والتي يمكن توضيحها بالشكل التالي



اما في حال كانت لبروتونات مجموعة المثلين والميثين بيئة الكترونية متشابهة ففي هذه الحالة الاشارة الثنائية والثلاثية ستتحول الى اشارة معقدة ممكن ان تتكون من سبعة الى تسعة خطوط وفي هذه الحالة لم يعد ممكنا تحليلها لان المسافة بين هذه الاشارات لن يتطابق مع ثابت الازدواج ، وعلى هذا الاساس فان نمط ثابت الازدواج البسيط يمكن ان ينشأ من ازدواج البروتونات التي تكون لها بيئات الكترونية مختلفة جداً ، وبهذه الحالة يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسي NMR بناء على قيمة ثابت الازدواج (J) تقسيم ثابت الازدواج الى ما يلي

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

يعرف نظام البرم بانه مجموعة من النويات ( البروتونات ) الموجودة في الجزيئة وتكون جميع هذه النويات مزدوجة بالكامل مع بعضها البعض فجزئة Ethyl Propyl Ether تحتوي على نظامي برم الاول يمثّل 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 تزوج مع بعضها البعض فجزر البروبيل لا يزوج مع جزر الاثيل ، حيث ستمتلك بروتونات كل جزر ثابت ازدواج يختلف عن ثابت ازدواج بروتونات الجزر الاخر .



### طيف الرتبة الأولى First order spectra

ينتج من ازدواج البروتونات التي لها ازاحة كيميائية مختلفة جداً أي ( $\Delta\nu/J > 8$ ) 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

$n$	Relative Intensity
0	1 <b>Pascal's Triangle</b>
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1
6	1 6 15 20 15 6 1
7	1 7 21 35 35 21 7 1
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1

### 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 تكافؤ الازاحة الكيميائية والتكافؤ 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 ( $\Delta U/J$ ) وكما يلي

ترميز الطيف المحتوي على نظامي برم :

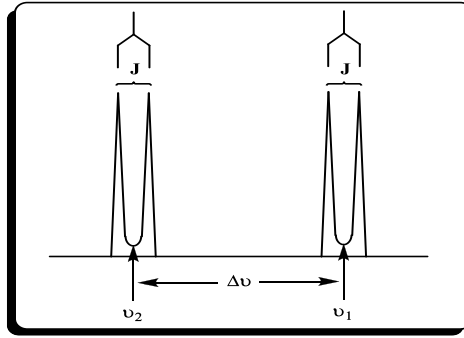
1- اذا كانت ( $\Delta U/J > 8$ ) فان المجموعات لها ازدواج ضعيف اي تكون مفصولة وهذه يرمز لها باحرف

ابجدية مفصولة مثل AX or AM كما يشار الى عدد البروتونات في كل مجموعة بعدد منخفض بعد الحرف

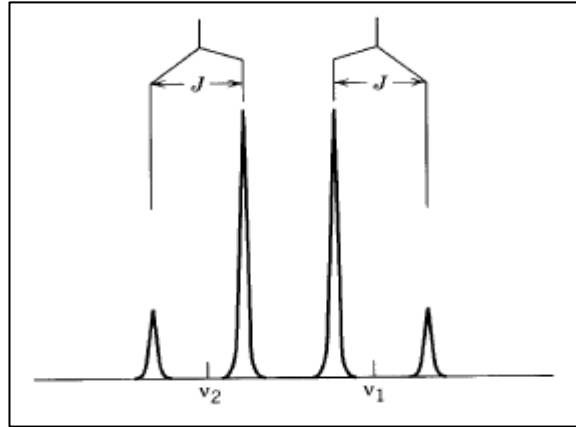
2- اذا كانت ( $\Delta U/J < 8$ ) فهذا يعني ان المجموعات لها ازدواج قوي وتكون قريبة من بعضها البعض ويتم

الترميز في هذه الحالة باحرف متقاربة مثل AB كما يشار الى عدد البروتونات في كل مجموعة بعدد منخفض بعد الحرف .

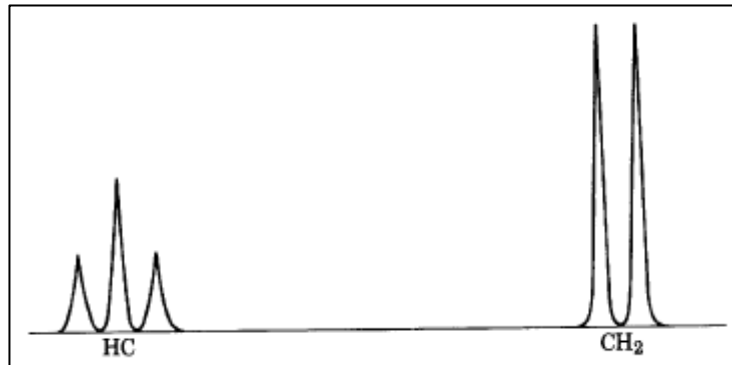
فالطيف في الشكل التالي يمثل نظام برم من نوع AX بسبب تباعد ازاحة الاشارتين



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 .

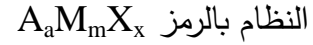


ان انخفاض قيمة  $\Delta\nu/J$  تؤدي الى تحول نظام البرم من  $A_2X$  الى  $A_2B$  وبهذه الحالة سيكون الفصل من الدرجة الاولى الاكثر تعقيداً ( او يسمى من الدرجة الاولى الكاذبة ) من الملاحظات المهمة هو ان الاشارات في الانظمة المحتوية على نظامي برم يكون ثابت الازدواج متساوي لكلا الاشارتين .

## ترميز الطيف المحتوي على ثلاث أنظمة 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 فتفصل بازاحة كبيرة وبهذه الحالة يرمز لهذا



2- جميع ازاحات أنظمة البرم متقاربة في ازاحتها الكيميائية وبهذه الحالة يرمز لهذا النظام بالرمز  $A_a B_b C_c$

اي ان المجموعات الطرفية  $A, C$  , تزودج مع  $B$  ولكل واحدة ثابت ازدواج مختلف وقد يكون هناك ازدواج بين المجاميع  $A, C$  او لا يكون .

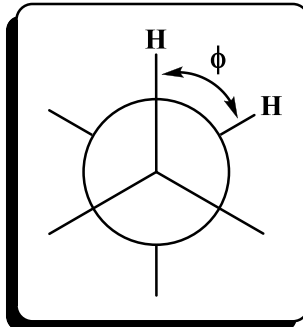
يعتبر نظام البرم  $A_a M_m X_x$  من الدرجة الاولى اما  $A_a B_b X_x$  فيمكن ان يقرب باستعمال قواعد الرتبة الاولى لكن نظام البرم  $A_a B_b C_c$  لا يمكن ملاحظته بسهولة لوجود نمط اكثر تعقيداً سيلاحظ لاحقاً .

## طيف الرتبة الثانية Second order spectra

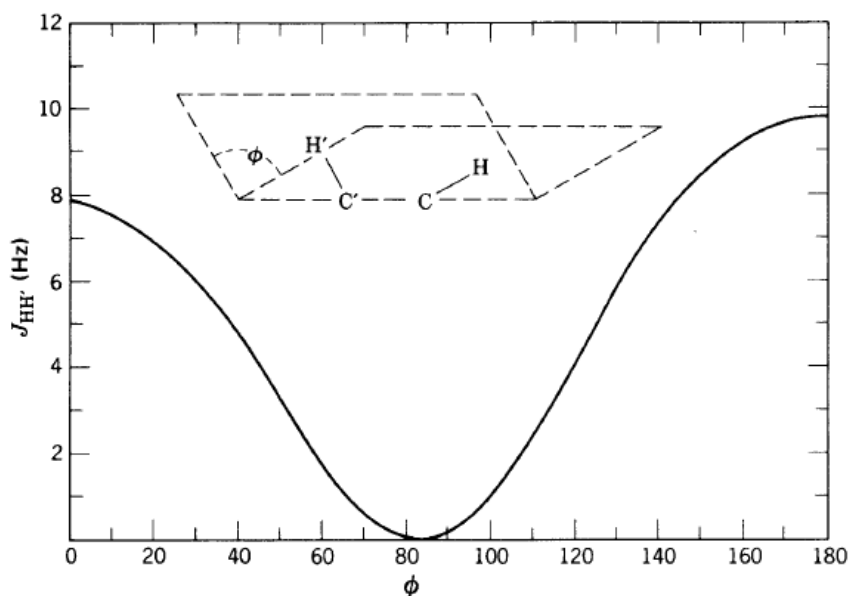
إذا كانت الاختلاف في الازاحة الكيميائية بين البروتونات متوسطاً فيرمز للنظام  $AM$  أو  $ABC$  للنظام الذي يحتوى على نوعين أو ثلاثة أنواع من البروتونات على التوالي ، ويكون طيف هذا النظام هو طيف الرتبة الثانية والذي يصعب تفسيره في معظم الحالات من نتائج تجربة واحدة ، ويستعان ببعض التجارب الإضافية لإمكان تفسير هذا النظام مثل إزالة الإزدواج decoupling أو استخدام أجهزة ذات مجال مغناطيسي قوى .

## الازدواج التوأمي والمتجاور Vicinal and Geminal Coupling

يعتمد الازدواج بين البروتونات المتصلة بذرتين كاربون متجاورة على زاوية ثنائي السطوح  $\phi$  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  $\phi$  حسب علاقة كاربلوس Karplus التقريبية وتوضح هذه العلاقة في جزيئة Cyclohexane and Cyclopentane والسكريات والانظمة متعددة الحلقات الاليفاتية فلو حظ في جزيئة Cyclopentane ان  $J=8$  Hz عند  $\phi=90$  للبروتونات التي تكون بوضعية Cis بينما عند  $\phi=0$  تكون  $J=0$  للوضعية trans .



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

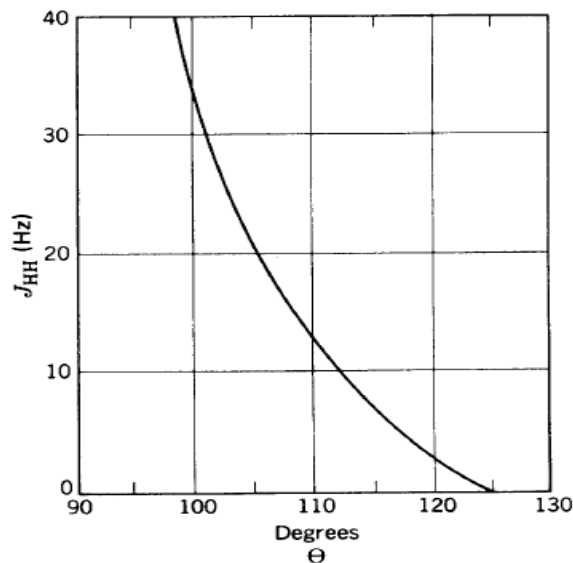
Direction	Dihedral Angle	Calculated J(Hz)	Observed J(Hz)
aa	180	9	8-10
ae	60	1.8	2-3
ee	60	1.8	2-3
a=axial , e=equatorial			

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

Comp.	Cyclohexene	Cyclopentene	Cyclobutene	Cyclopropene
$^3J$ 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 الكربون (توأمي geminal) فيعتمد على زاوية الاصرة  $\theta$  في H-C-H

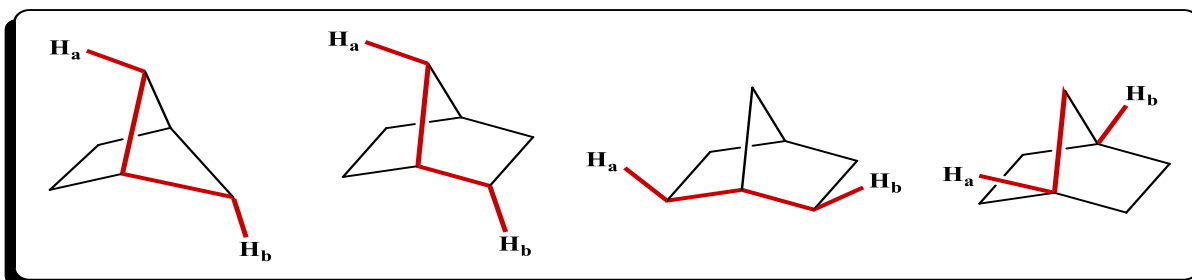


تقلل المجاميع الساحبة للالكترونات من ثابت الازدواج  $J$  لذرات الهيدروجين التوأمية بينما يزيد التهجين من نوع  $SP^2$ ,  $SP$  من قيمة  $J$  هذه .

### الازدواج بعيد المدى Long Range Coupling

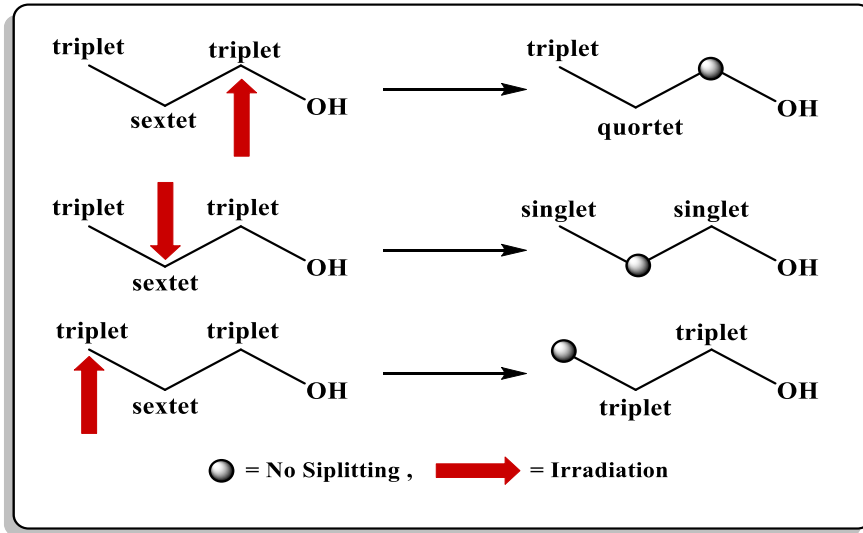
يقدر الازدواج H-H بعد ثلاث اواصر ( بعيد المدى ) اقل من 1 Hz ويلاحظ هذا النمط في الالكينات والالكينات والمركبات الاروماتية والاروماتية غير المتجانسة وانظمة الحلقات المشدودة ( حلقات صغيرة او محتوية على جسر ) ، كما يلاحظ في بروتونات نظام الاليل H-C-C=C-H لها قيمة  $J=1.6$  Hz فضلاً عن ازدواج ميتا في البنزين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



## انفصال البرم Spin Decoupling

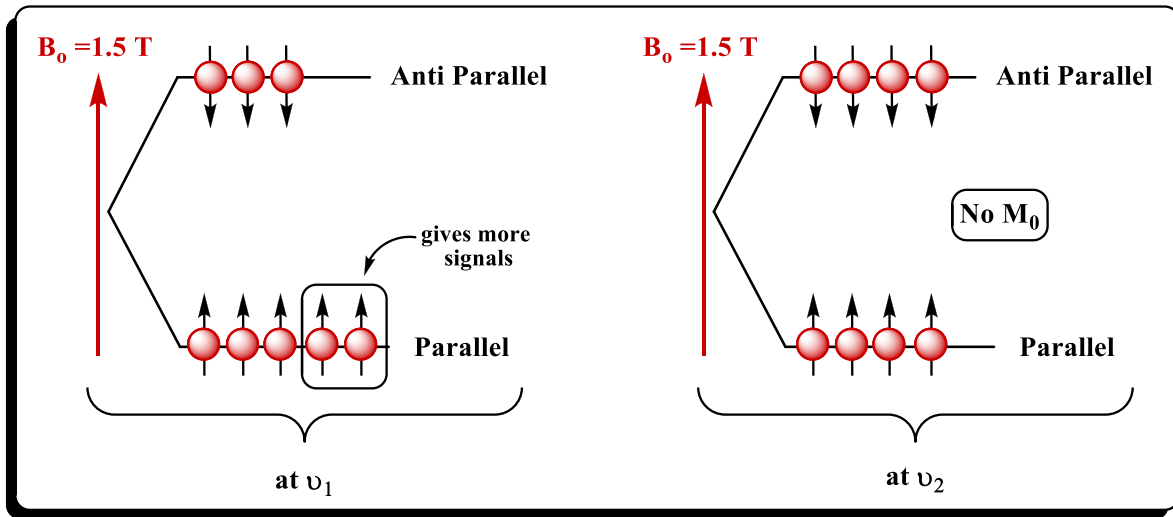
يؤدي تشيع البروتون الموجود في نظام البرم الى ازالة ازدواجه مع البروتونات المتجاورة التي كان قبل التشيع يزدوج مع برمها فالتشيع المتعاقب لبروتونات المركب 1-Propanol يؤدي الى الحصول على النتائج التالية



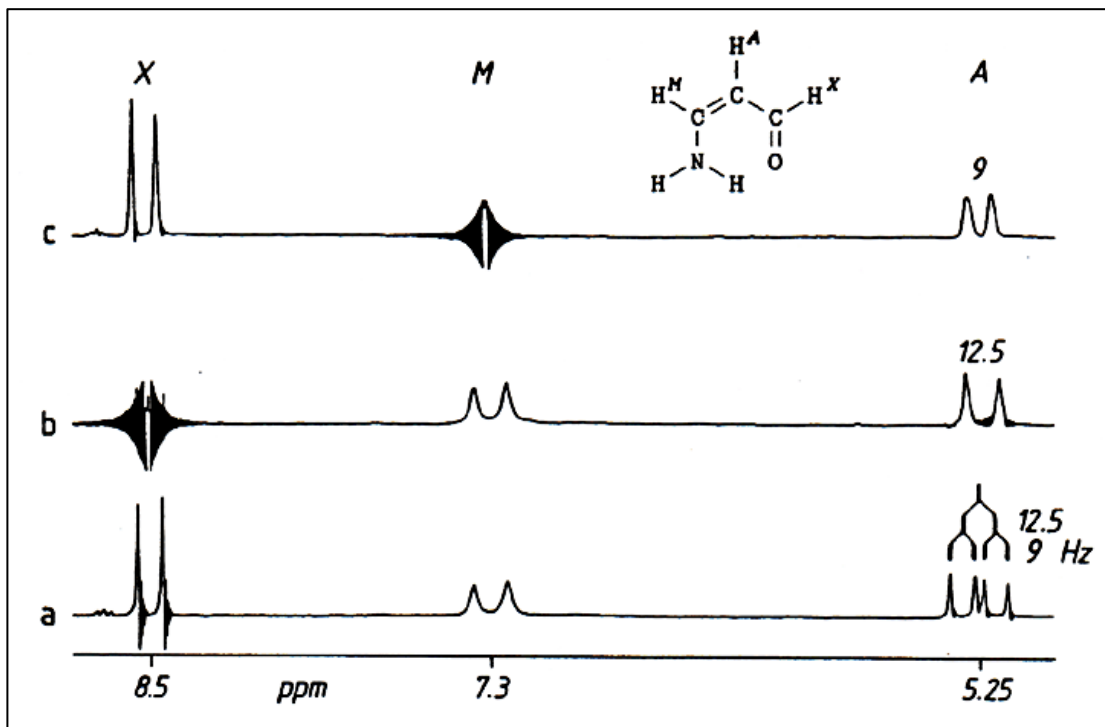
وبهذه الحالة سنكون قد امتلنا اداة مفيدة لتحديد نوعية اتصال البروتونات خلال الاواصر وتعيين اشارات هذه البروتونات ، كما يمكن اعتماد هذا السلوك في تبسيط شكل الاشارة التي تكون متداخلة نتيجة ظهورها في ازاحات كيميائية متشابهة تقريباً عن طريق ازالة ازدواج احد هذه المجاميع مع المجموعة المجاورة وبالتالي وضوح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

آلياً تتم عملية التشيع 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 التشيع  $\nu_2$  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 اشارتين فقط اما الثالثة فقد تمت ازالة ازدواجها مع البروتونات المجاورة وهذه تظهر اشارتها على شكل بقعة سوداء وكما موضح بالمثال التالي



## NMR Shift Reagents كواشف الازاحة في الرنين النووي المغناطيسي

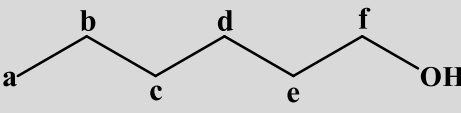
تتداخل اشارات بعض الاطياف نتيجة لقرب ازاحتها الكيميائية ، ويؤدي هذا التداخل الى صعوبة التمييز بين اشارات هذا الطيف وبالتالي صعوبة التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب ولحل هذه المشكلة تم استخدام بعض مركبات اللانثيدات المرتبطة بمجموعة عضوية مثل اليوربيوم Eu حيث ترتبط هذه الكواشف مع المجموعات القطبية في 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 اللانثيدات بالازاحة المحتثة للانثيدات Lanthanide Induced Shifts .

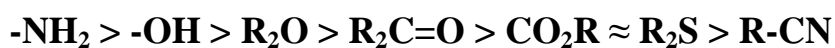
ومن فوائد هذه المواد ما يلي :

- 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 للوليفينات 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

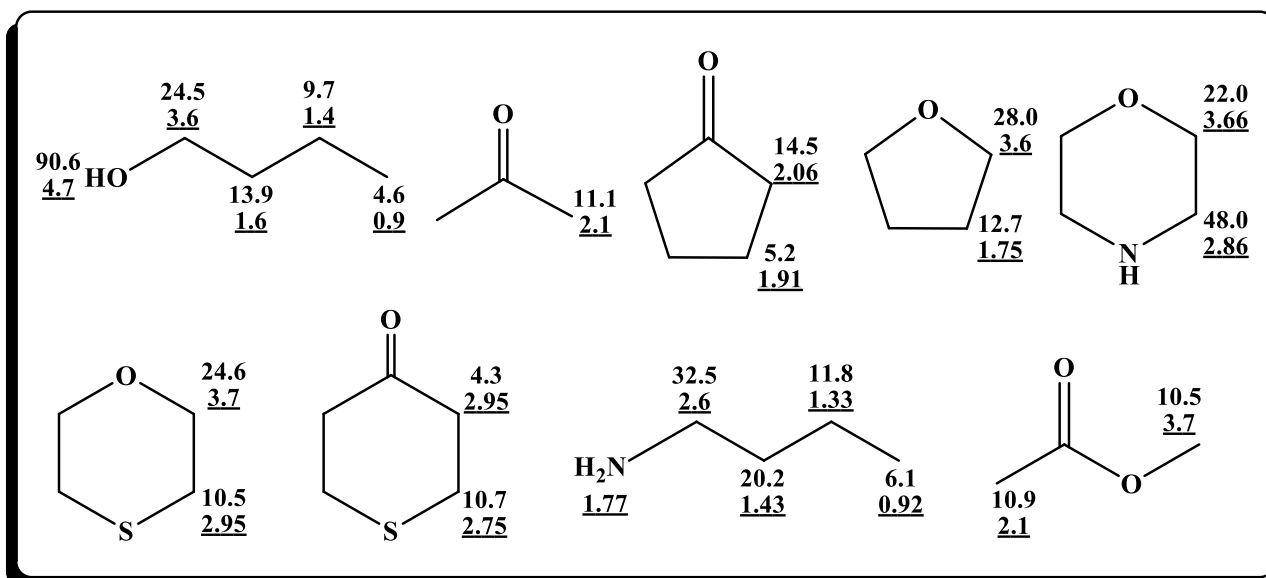
Spectrum type						
	a	b	c	d	e	f
Normal	0.9 triplet	1-1.4 complex			1.5 complex	3.5 triplet
6.5% Eu(fod) <sub>3</sub>	1 triplet	1.5 sextet	1.77 pentet	2.35 pentet	2.9 pentet	5.9 triplet
14% Pr(fod) <sub>3</sub>	0.5 triplet	0.65 sextet	0.25 complex	-0.75 pentet	-1.5 complex	-1.7 triplet

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  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  مع ملاحظة ان

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



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

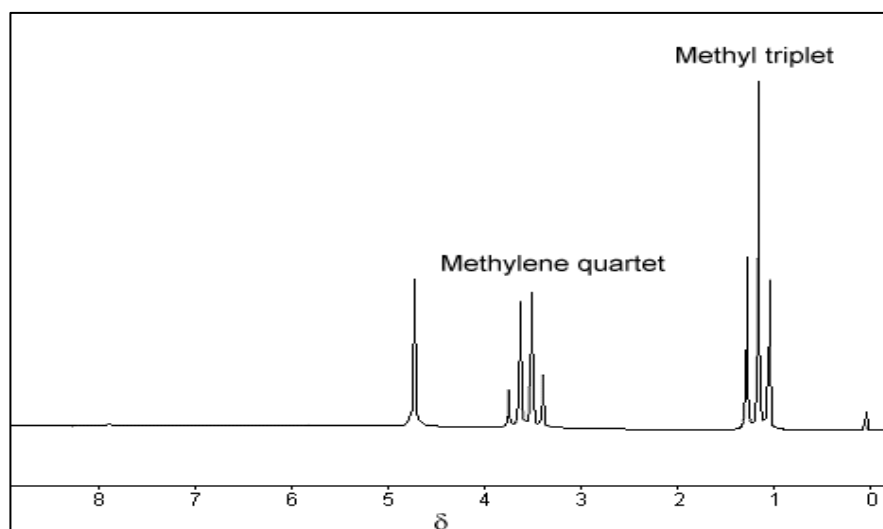
وفيما يلي بعض الصيغ التركيبية لكواشف الازاحة الكيميائية واسماؤها العلمية .

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

## البروتونات الموجودة على ذرة الاوكسجين Protons on Oxygen Atom

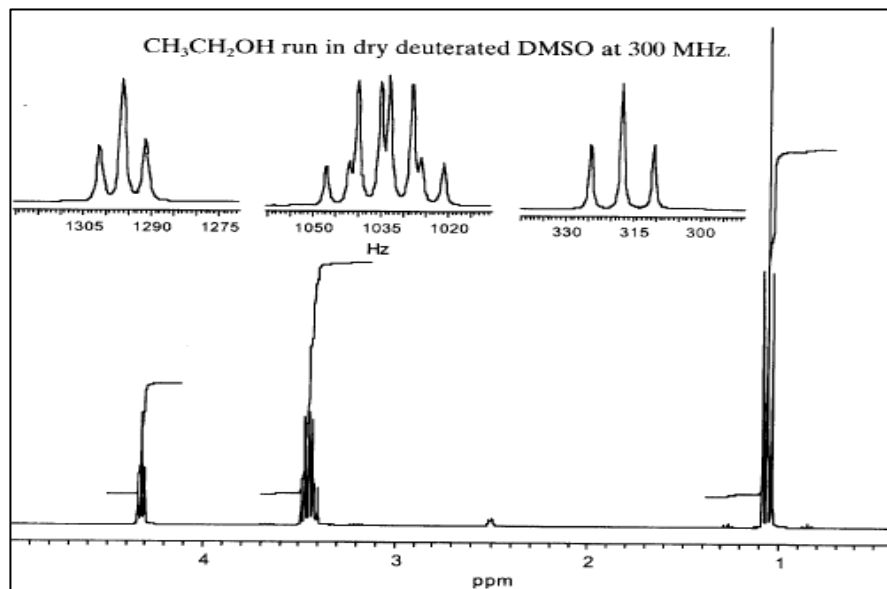
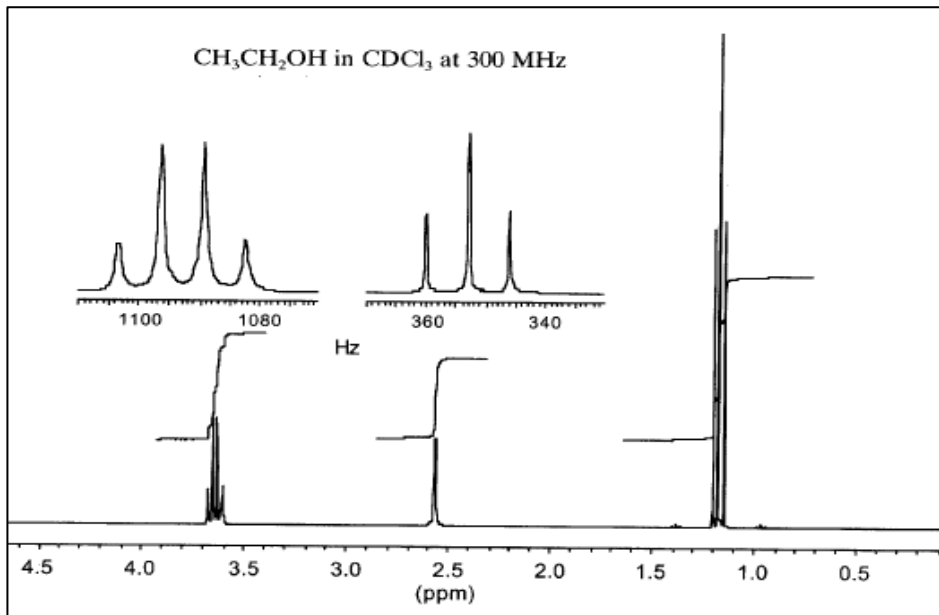
**الكحولات** : تعتمد اشارة مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات على التركيز حيث يمكن مشاهدة هذه الاشارة ضمن المدى  $\delta=0.5 - 4.0$  كما ان التغير في درجة الحرارة والمذيب يؤدي الى ازاحة موقع الحزمة ، فالتأصر الهيدروجيني البيني Intermolecular Hydrogen Bonding يعتمد على التركيز فكلما زاد التركيز زاد التأصر 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 بوليمرية 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 .



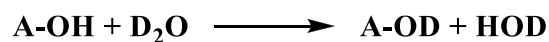
يقل معدل تبادل بروتون مجموعة الهيدروكسيل بانخفاض درجة الحرارة او بمعاملة المذيب بكاربونات الصوديوم او الالمنيوم اللامائية او المناخل الجزيئية Molecular Sieves من نوع A3 او A4 وترشيح المحلول واخذ الطيف مباشرة .

ان استعمال مذيب DMSO او الاسيتون المديترة 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<sub>2</sub>O او اخذ الطيف بمحلول اوكسيد الديوتريوم D<sub>2</sub>O 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 التأصر 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 التأصر 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  $^{14}\text{N}$  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

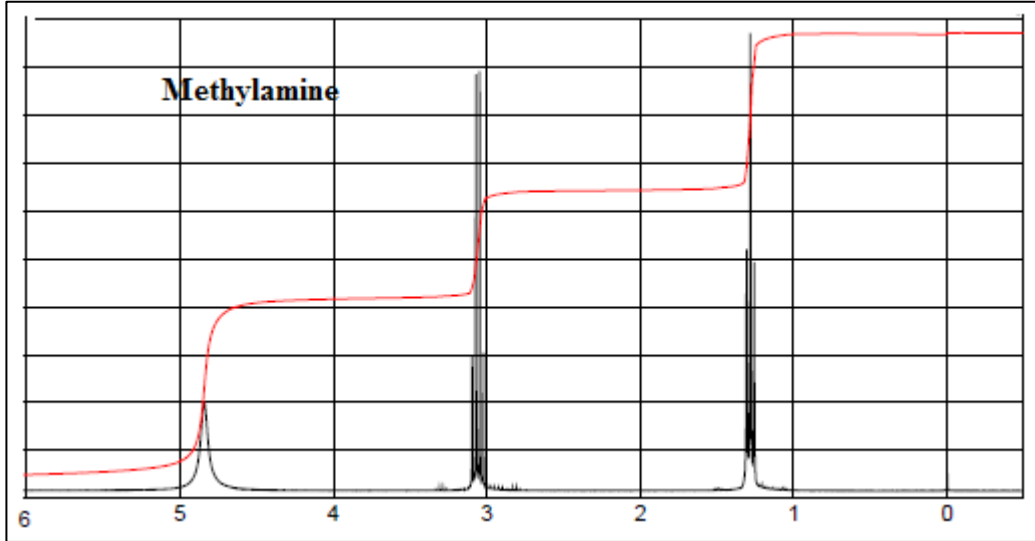
1- معدل سرعة تبادل الهيدروجين المتصل بالنتروجين .

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

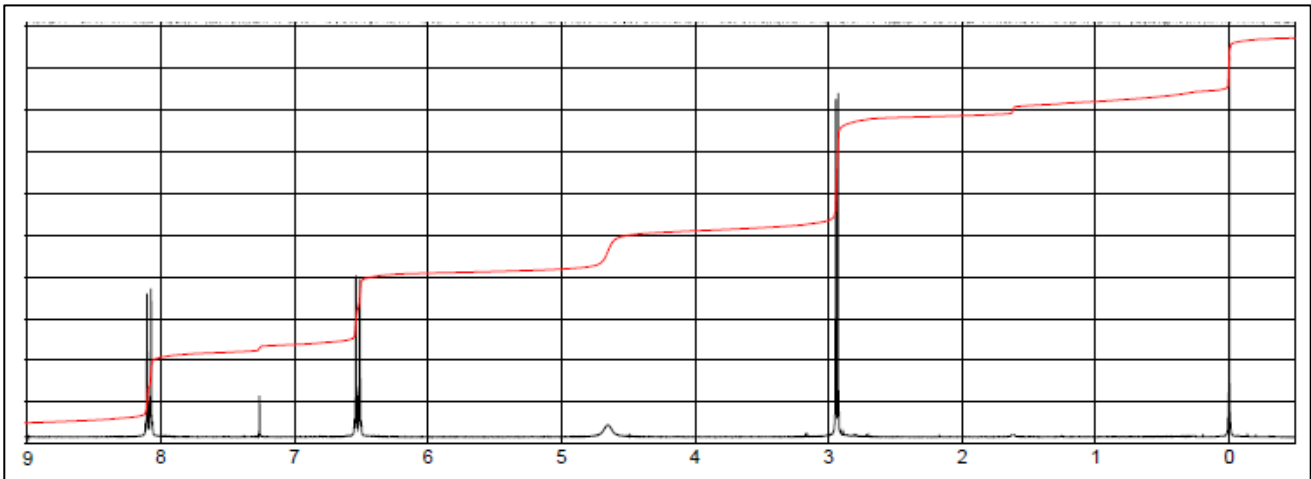
وهذه تجعلنا نلاحظ الحالات التالية :



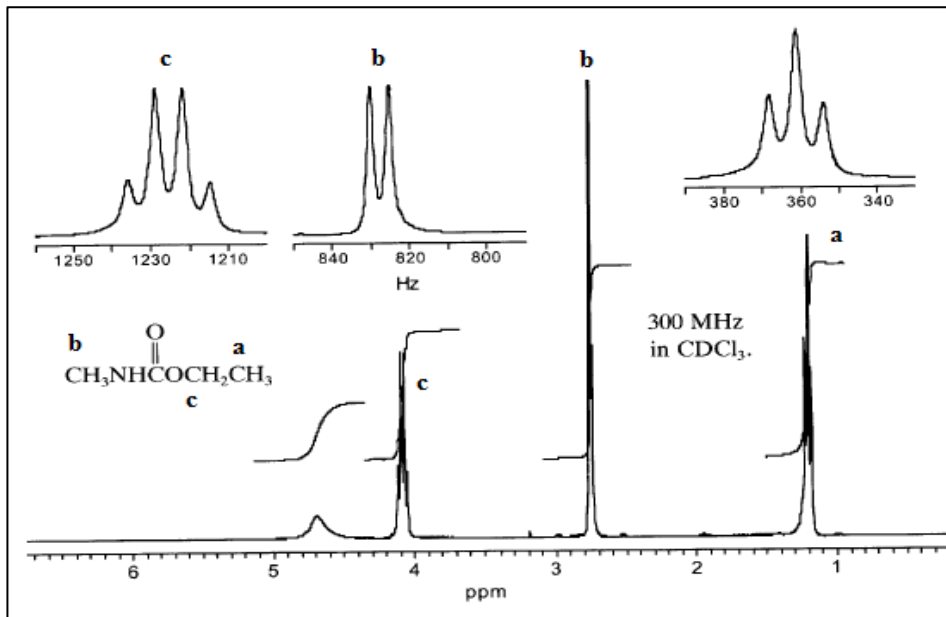
**الحالة الاولى :** اذا كان التبادل سريع او متوسط في هذه الحالة ينفصل البروتون من النتروجين وتكون اشارة NH مفردة وحادة و اشارة CH المجاورة لا تنفصل بفعل NH وهذا ما يلاحظ في معظم الامينات الاليفاتية مثل طيف المركب مثيل امين التالي المذاب في الكلوروفورم (300MHz)



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

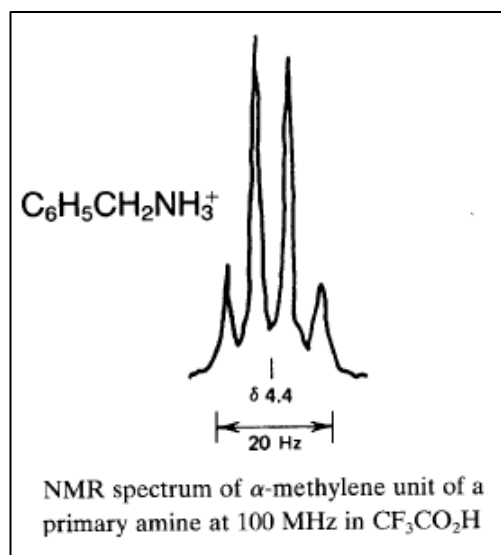


**الحالة الثالثة :** معدل سرعة تبادل البروتون NH ضعيف وفي هذه الحالة سنلاحظ ثلاث حالات برم للنتروجين وجميع هذه الحالات تتداخل لتكون اشارة NH عريضة اما بروتونات CH المجاورة فتزدوج مع بروتونات الامين NH ، وهذا ما يلاحظ في اطياف البايروول والاندول والامينات الثانوية والاميدات الاولية والكارباميت RO-CO-NHR



تمتص بروتونات NH في الامينات الالفاتية 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 والاميدات والبايول 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

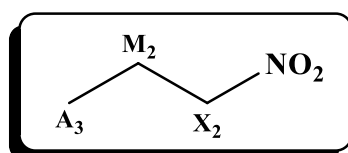
	Rate of N-H Exchange		
	Fast	Intermediate	Slow
Effect on N-H	Singlet Sharp	Singlet Broad	Singlet Broad
Effect on C-H	No Coupling	No Coupling	Coupling

### اطياف السلاسل الهيدروكربونية Hydrocarbons Chains Spectrums

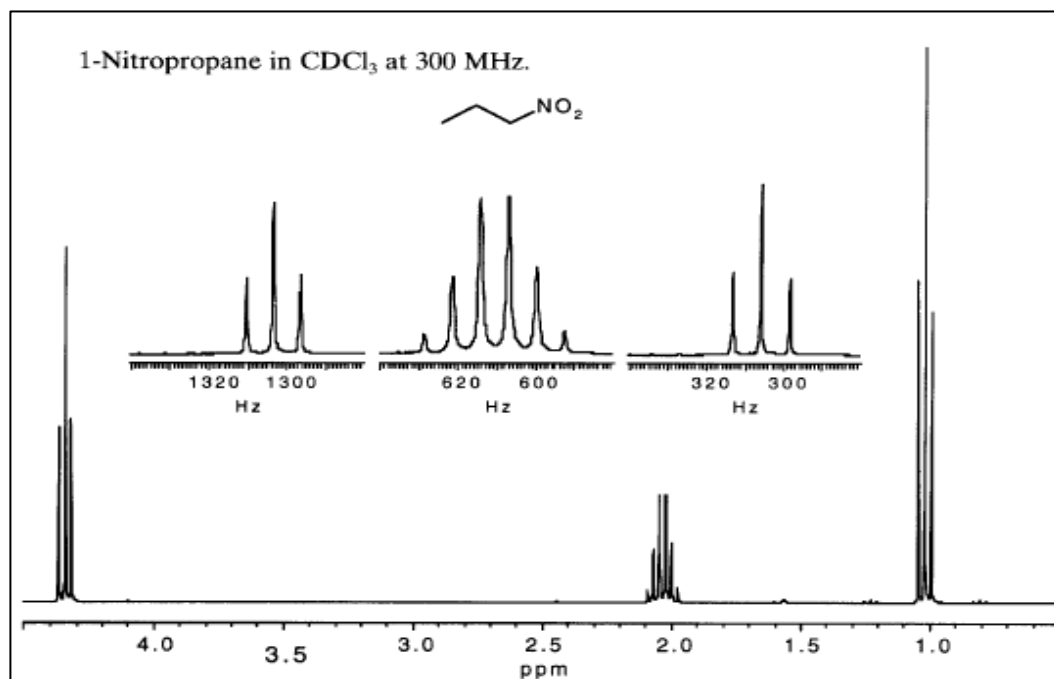
#### السلاسل غير المتناظرة Unsymmetrical Chains

لا تمتلك السلاسل المفتوحة وضعية ثابتة في درجة حرارة الغرفة وكل مجموعة منها تصبح متكافئة مغناطيسياً

تقريباً ، يوصف طيف المركب 1-Nitropropane بنظام  $A_3M_2X_2$

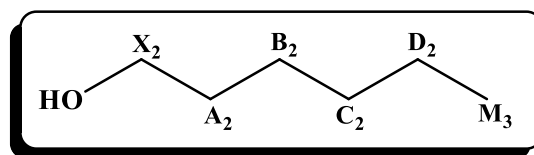
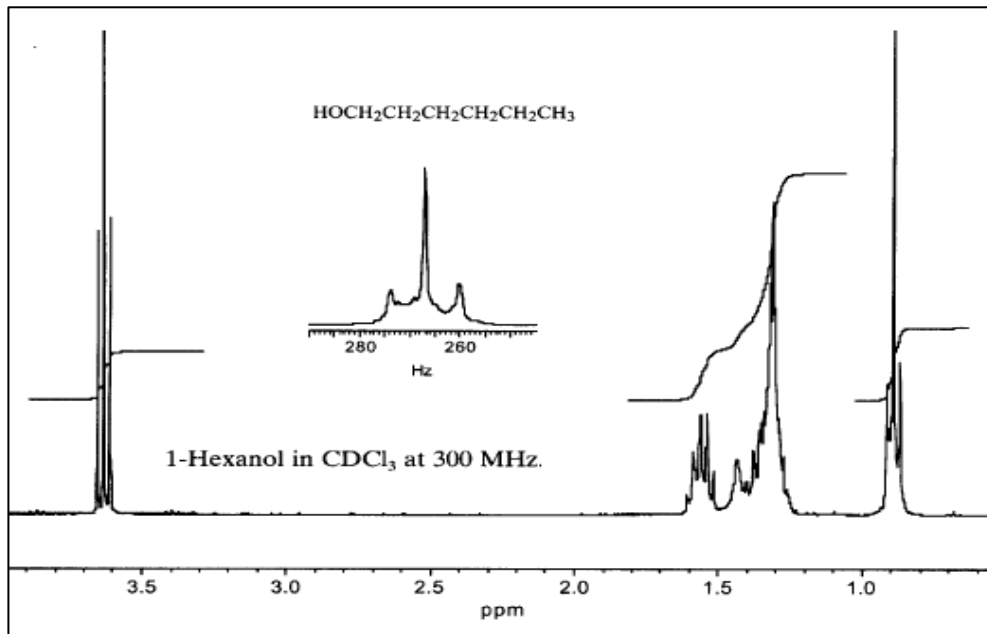


وبهذه الحالة تطبق قواعد طيف الرتبة الاولى على هذا الطيف



تعتبر بروتونات  $X_2$  غير محجوبة وبقوة بسبب تأثير مجموعة النايتر و بينما بروتونات  $M_2$  غير محجوبة وبدرجة اقل من  $X_2$  اما بروتونات  $A_3$  فتكون محجوبة ، يحتوي هذا النظام على ثابتي حجب  $J_{AM}$  و  $J_{MX}$  وتتشابه هذه

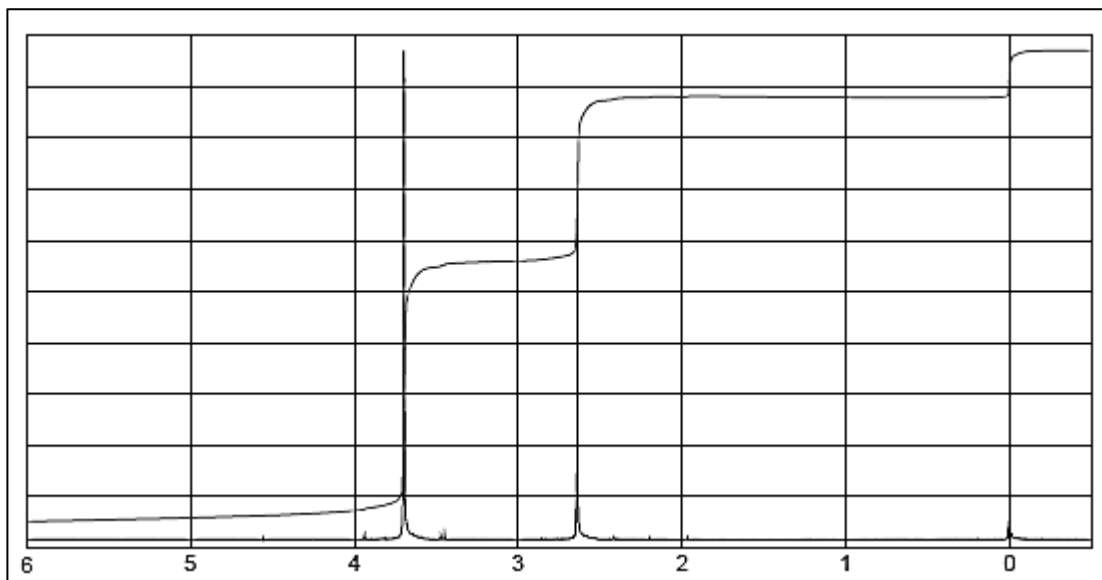
الثوابت بدرجة كبيرة ولكن غير متساوية ، إشارة  $A_3$  ثلاثية  $(n_M+1)$  ، إشارة  $M_2$  سداسية عريضة  $(n_A+n_X+1)$  بينما إشارة  $X_2$  ثلاثية  $(n_M+1)$  ، ففي الاجهزة عالية الدقة High Resolution يلاحظ ان الطيف يحتوي على 12 إشارة ، خلافاً لذلك لوحظ ان طيف المركب 1-hexanol له الطيف التالي



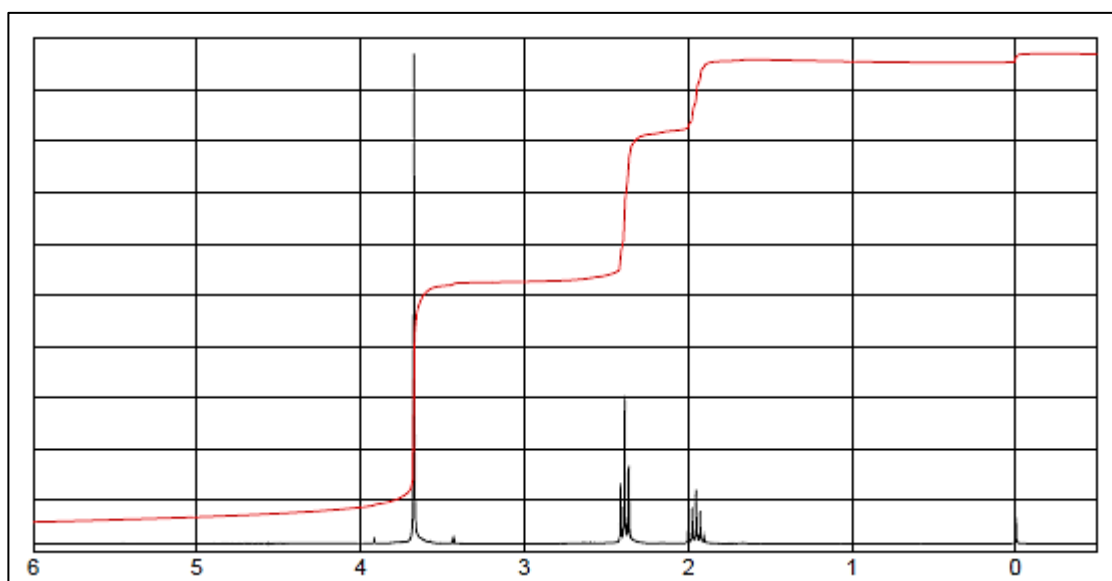
لا يمكن التعامل مع هذا النظام حسب قواعد الرتبة الاولى بسبب الازدواج القوي بين مجاميع المثلين الوسطية وتشابه الازاحة الكيميائية لها ، فإشارة امتصاص مجموعة المثل توصف بهذه الحالة بانها واسعة مشوهة مملوءة بالثلاثية ، فإشارة امتصاص مجموعة المثلين  $X_2$  غير المحجوبة ثلاثية تلاحظ عند 3.63 ppm اما إشارة بروتونات  $A_2$  تظهر على شكل إشارة خماسية عند 1.57 ppm اما بقية مجاميع المثلين ( $B_2$  ,  $C_2$  ,  $D_2$ ) المتشابهة في الازاحة الكيميائية فانها تزوج مع بعضها البعض بقوة وتظهر على شكل كتل من ازدواج البرم .

### Symmetrical Chains السلاسل المتناظرة

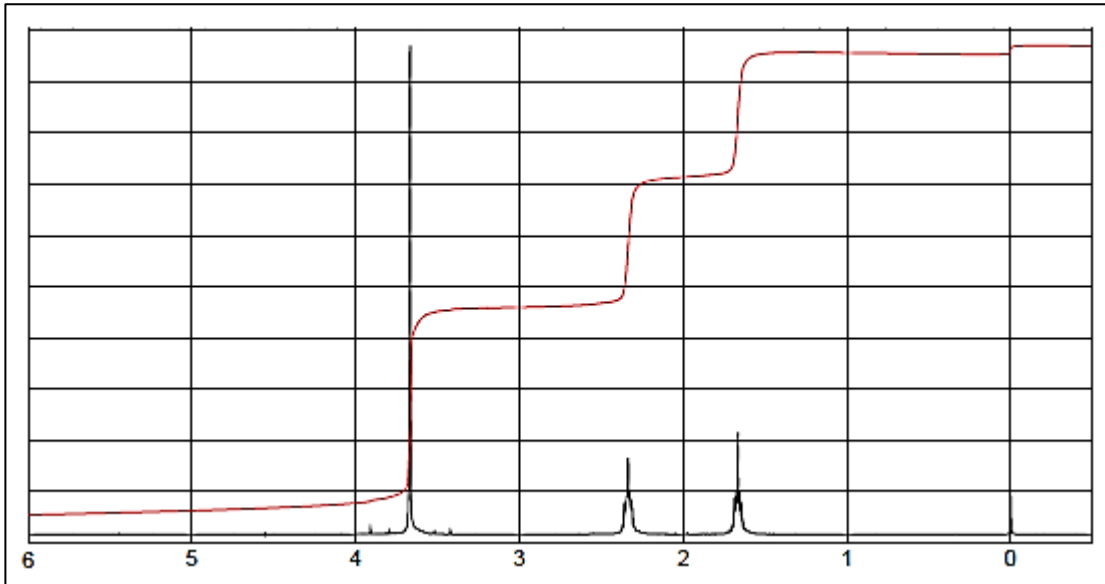
وهذا الصنف يشمل السلاسل المفتوحة مثل سلسلة diester كما في المركب MeOOC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOMe الذي يعطي إشارة مفردة تعود لأربعة بروتونات عند 2.7ppm وإشارة مفردة تعود لست بروتونات عند 3.8ppm في مذيب CDCl<sub>3</sub> عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



كما ان المركب  $\text{MeOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOME}$  dimethylglutarate يعطي اشارة خماسية تعود لبروتوني مجموعة المثلين الوسطية عند 1.9 ppm ، واخرى ثلاثية تعود للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثلين الطرفية عند 2.4ppm ، واخرى مفردة عند 3.7 ppm تعود للبروتونات الستة لمجموعتي المثل في مذيب  $\text{CDCl}_3$  عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي

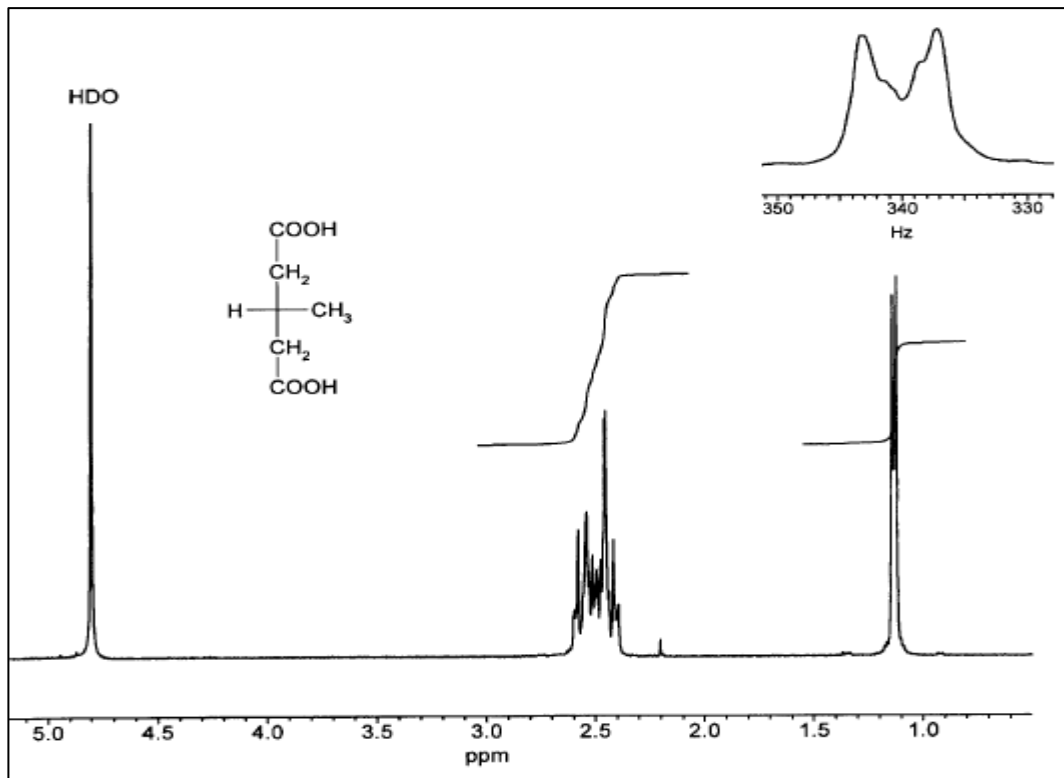


ايضاً المركب  $\text{MeOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOME}$  dimethyladipate يعطي اشارة ثلاثية عند 1.7 ppm للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثلين الوسطية، واخرى ثلاثية عند 2.4 ppm تعود للبروتونات الاربعة لمجموعتي المثلين الطرفية في مذيب  $\text{CDCl}_3$  عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



### السلاسل الاقل تناظر Less Symmetrical Chains

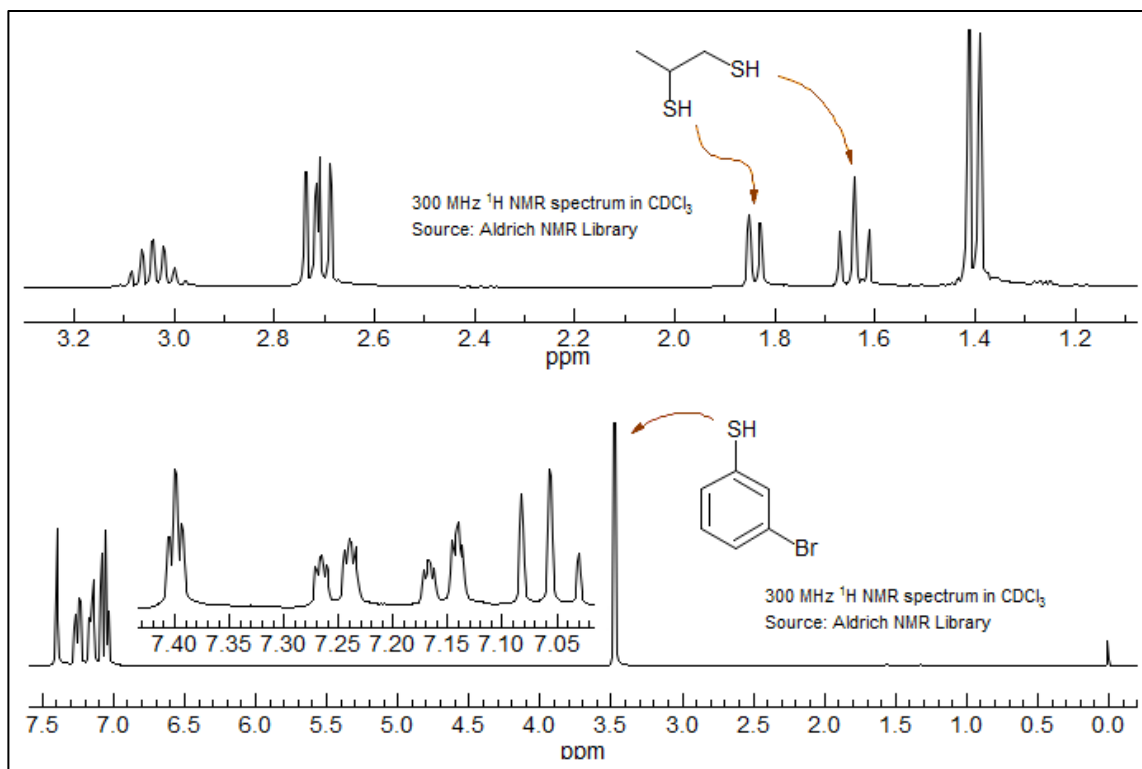
يمكن الحصول على هذا النوع من السلاسل من خلال تعويض الكربون الوسطية بمجموعة مثل مجموعة المثيل كما في المركب 3-Methylglutaric acid والذي تظهر فيه اشارة مجموعة المثيل ثنائية عند 1.1 ppm و اشارة بروتون الميثيلين والمثيلين على شكل اشارة متعددة ضمن المدى 2.35-2.64 ppm في مذيب  $D_2O$  عند 300MHz وكما موضح في الشكل التالي



## بروتونات الكبريت Protons on Sulfur

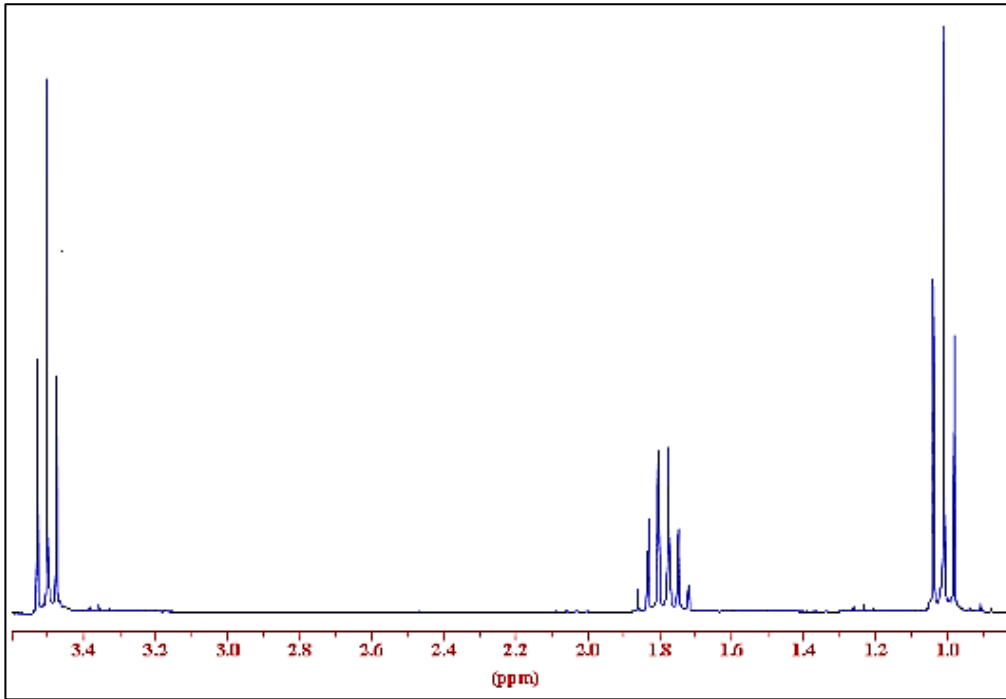
ان انخفاض سرعة تبادل بروتونات السلفوريل بدرجة حرارة الغرفة جعلها تزوج مع البروتونات الموجودة على ذرة الكربون المجاورة (  $J \approx 8 \text{ Hz}$  ) ولا يمكن لهذه البروتونات ان تتبادل مباشرةً مع بروتونات الهيدروكسيل او الحوامض الكربوكسيلية او الاينول الموجودة في نفس الجزيئة او في جزيئة اخرى ، بينما يمكن ان يتبادل مع الديوتريوم في حال خلط المركب مع اوكسيد الديوتريوم ورج المحلول لعدة دقائق .

يمكن ملاحظة اشارة امتصاص بروتونات السلفوريل الالفاتية ضمن المدى 1.2-1.6 ppm اما الاروماتية فتلاحظ ضمن المدى 2.8-3.6 ppm ، كما ان مواقع هذه الاشارات تتأثر بالتركيز والمذيب ودرجة الحرارة .



## البروتونات القريبة من نواة الكلور والبروم واليود Protons near chlorine , bromine or iodine nuclei

لا تزوج البروتونات مع الكلور والبروم واليود بسبب العزم رباعي القطب لهذه الانوية والدليل على ذلك يلاحظ طيق NMR للمركب  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  انه يحتوي على اشارتين ثلاثية واخرى سداسية فقط .



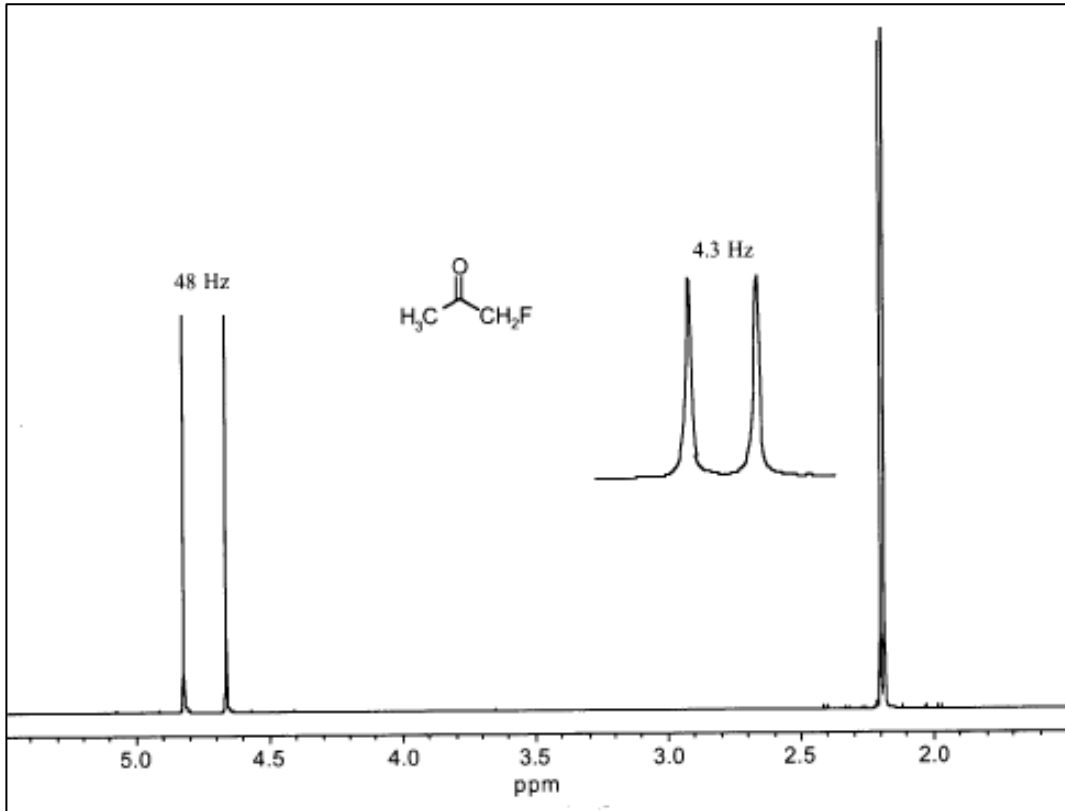
### ازدواج البروتونات مع الانوية المهمة الأخرى Coupling of protons to other important nuclei

يمكن أن يحدث إزدواج بين بروتون الهيدروجين ونوايا بعض الذرات الأخرى التي لها خواص مغناطيسية مثل الفوسفور والفلور والكربون 13 ، وعلى ذلك فإن عدد الانقسامات في امتصاص البروتونات الناتجة من تأثير الفلور أو الفوسفور ، تكون مشابهة لتلك الناتجة من البروتون. ولكن الملاحظ في هذه الحالة أن قيمة J تكون كبيراً وقد يحدث خلال عدة روابط ، وقد تصل قيمة J إلى 12Hz بين الفوسفور والبروتون ( $J_{P-H}$ ) .

### ازدواج البروتونات مع الفلور $^{19}F$ Coupling of protons to $^{19}F$

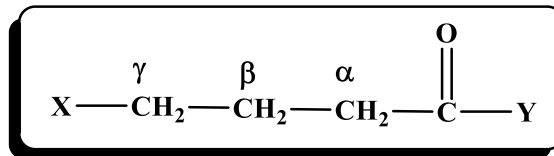
ان امتلاك نواة الفلور  $^{19}F$  على عدد كم برم  $I=1/2$  يؤدي الى حصول ازدواج من نوع HF ويتبع هذا الازدواج نفس القواعد المتبعة في الازدواج HH ، وبصورة عامة يمتلك ثابت الازدواج  $J_{HF}$  مدى واسع مقارنةً بالازدواج  $J_{HH}$  ، فطيف المركب Fluoroacetone المذاب في  $CDCl_3$  عند 300MHz يظهر اشارة ثنائية عند  $J=4.36Hz / 2.2 ppm$  تعود لمجموعة المثل وان سبب ظهور الاشارة الثنائية هذه هو الازدواج بعيد المدى مع نواة الفلور ، كما لوحظت اشارة ثنائية عند  $J=48Hz / 4.75 ppm$  تعود الى بروتونات مجموعة المثيلين التي تزودج مع نواة الفلور التوأمية .





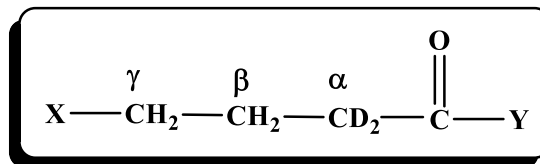
### ازدواج البروتونات مع الديوتريوم (D or $^2\text{H}$ )

يمتلك الديوتريوم عدد كم برم  $I=1$  وبهذا سيكون له ثابت ازدواج صغير مع البروتون ، يتم ادخال الديوتريوم في الجزيئة للكشف عن مجموعة ما او لتبسيط الطيف ، تم اخذ قياس  $^1\text{H-NMR}$  للكيتون التالي



X و y مجاميع لا تحتوي على بروتونات .

لوحظ ان الطيف يحتوي على اشارة ثلاثية لبروتونات  $\alpha$  و اشارة خماسية لبروتونات  $\beta$  واخرى ثلاثية لبروتونات  $\gamma$  ولو تم استبدال ذرات الهيدروجين على ذرة الكاربون  $\alpha$  في الكيتون اعلاه نحصل على



طيف  $^1\text{H-NMR}$  للكيتون المعوض بالديوتريوم يشير الى اختفاء اشارة بروتونات  $\alpha$  مع ظهور اشارة بروتونات  $\beta$  وتكون مشوهة (متوسطة الوضوح) اضافة الى اشارة ثلاثية لبروتونات  $\gamma$  .

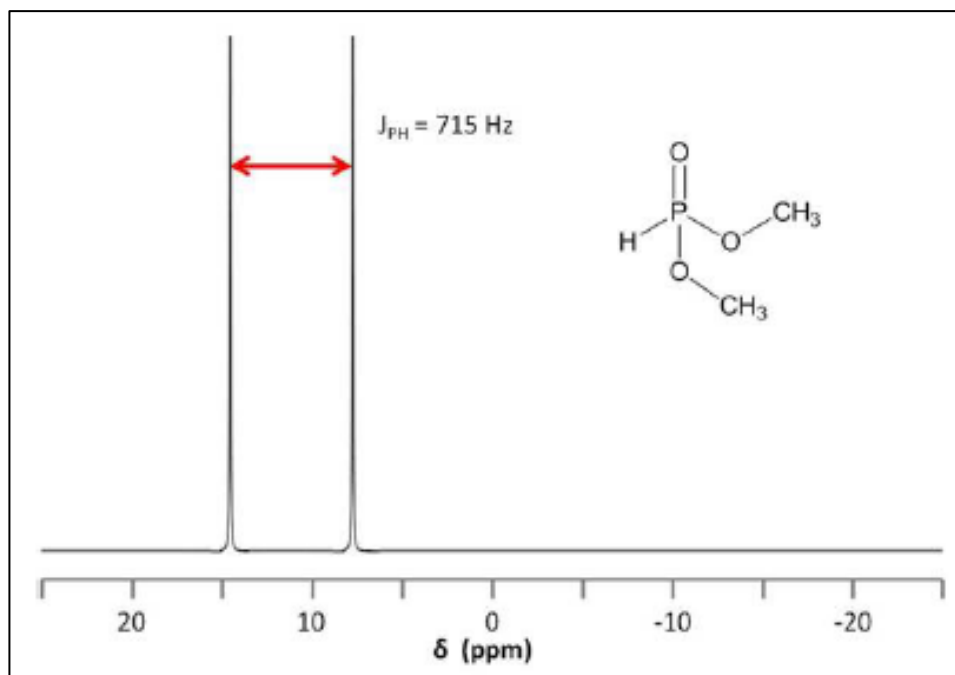
في الحقيقة تظهر اشارة بروتونات  $\beta$  في الاجهزة عالية الدقة High resolution على شكل اشارة خماسية متقاربة ( $J_{H-C-C-D}$ ) بسبب العلاقة  $2nI+1 = 2*2*1+1=5$  حيث  $n$  تمثل عدد نويات الديوتريوم المزدوجة مع بروتونات  $\beta$ .

تحتوي اغلب المذيبات المديترة على كمية قليلة من الجزيئات التي تحتوي على H فمذيب DMSO يحتوي على  $(CD_3)_2C=O$  يحتوي على  $(CHD_2)_2C=O$  الذي يعطي اشارة خماسية حسب العلاقة  $(J \approx 2) / 2nI+1$  وكثافة الخطوط (1:2:3:2:1) وغالباً ماتكون هذه الاشارات عبارة عن اشارة عريضة .

### ازدواج البروتونات مع الفسفور $^{31}P$ Coupling of protons to $^{31}P$

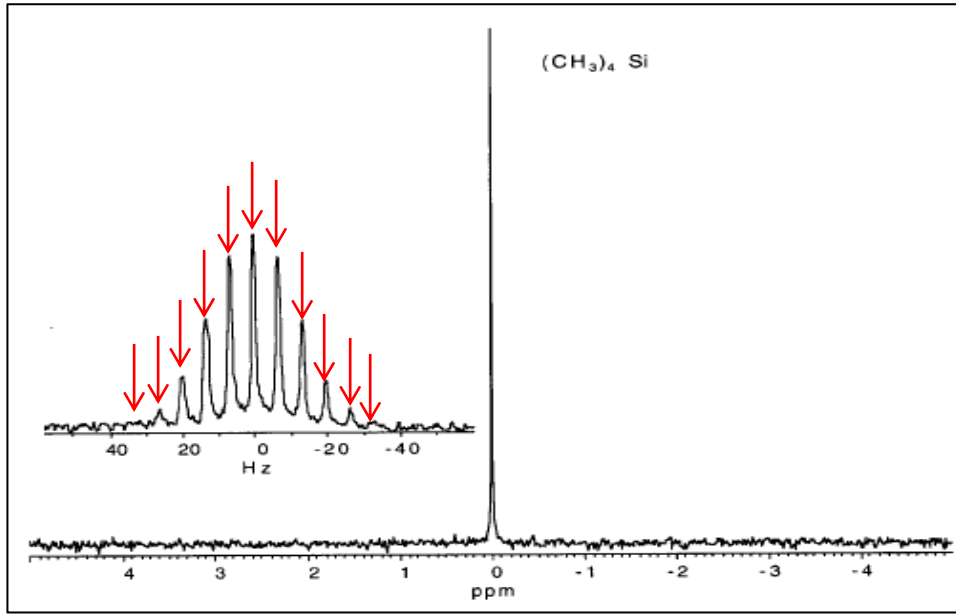
لنواة الفسفور  $^{31}P$  وفرة نسبية 100% ولها عدد كم برم  $I=1/2$  وقواعد تعددية الفصل لـ H-P هي نفسها المعتمدة

لتحديد تعددية H-H وثابت ازدواج كبير  $J_{H-P}=200-750\text{Hz}$  و  $J_{H-C-P}=0.5-20\text{ Hz}$



### ازدواج البروتونات مع السلكون $^{29}Si$ Coupling of protons to $^{29}Si$

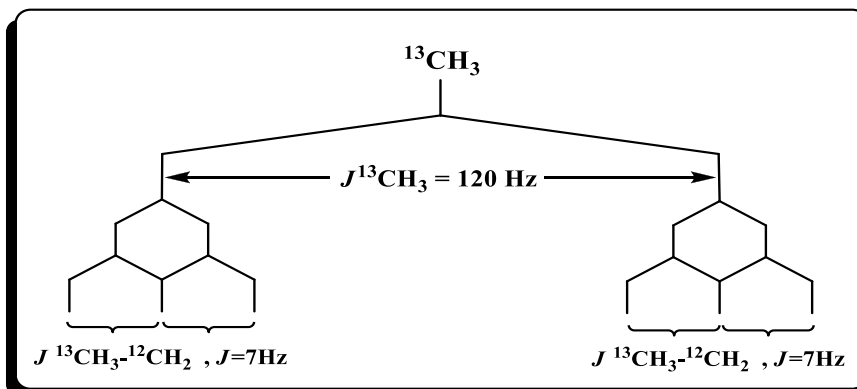
لنواة السلكون  $^{29}Si$  وفرة نسبية 4.70% وله عدد كم برم  $I=1/2$  قيمة  $J_{Si-CH} \approx 6\text{Hz}$  تتميز اشارة السلكون بانها واطئة الكثافة وقواعد تعددية الفصل لـ  $^{29}Si-CH$  هي نفسها المعتمدة لتحديد تعددية H-H .



حسب العلاقة  $2nI+1$  المفروض ملاحظة اشارة متعددة مكونة من ثلاثة عشر قمة في الطيف اعلاه ولكن الواضحة هي تسعة واثنان يمكن ان نتوقعها اما القمتين الخارجية ضعيفة جداً وتم فقدانها بسبب التشويش او الضوضاء Noise

### الازدواج مع الكربون $^{13}\text{C}$ Coupling With $^{13}\text{C}$

لنظير الكربون  $^{13}\text{C}$  وفرة نسبية 1.1% والبروتونات التي ترتبط بهذا الكربون تكون لها اشارة ثنائية doublet وقيمة ثابت الازدواج لها عالية (  $J=115 - 270 \text{ Hz}$  ) فالمجموعة  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  تكون في الغالب  $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{12}\text{CH}_2$  وتحتوي على كمية قليلة من  $^{13}\text{CH}_3\text{-}^{12}\text{CH}_2$  و  $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2$  وفي هذه الحالة تنتشر اشارة بروتونات المجموعة المثل  $^{13}\text{CH}_3$  الى ثنائية doublet بفعل  $^{13}\text{C}$  وبثابت ازدواج  $J=120$  ، كما ان كل اشارة من هذه الاشارات تنتشر الى ثلاثية triplet بفعل بروتونات  $^{12}\text{CH}_2$  وبثابت ازدواج  $J=7$  ، ان الاشارات الظاهرة في الطيف للمجموعة  $^{13}\text{CH}_3$  تكون صغيرة بسبب نسبة تواجدتها القليلة في المركبات .



تأثر الازاحة الكيميائية بواسطة المجموع الفعالة ( مجموعتين او ثلاثة ) المتصلة مباشرة

### 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 بالمجموع الفعالة المرتبطة بها مباشرة 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 :

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

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

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

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

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  $\sigma$  الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة المثل والمثيلين

Y or Z	$\sigma$	Y or Z	$\sigma$	Y or Z	$\sigma$
-H	0.34	-I	2.1	-C≡N	1.59
-CH <sub>3</sub>	0.68	-OH	2.56	-NR <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	1.57
-C=C	1.32	-OR	2.36	-NPh	2.04
-C≡C	1.44	-OPh	2.94	-NHC(=O)R	2.27
-Ph	1.83	-OC(=O)R	3.01	-N <sub>3</sub>	1.97
-CF <sub>2</sub>	1.12	-OC(=O)Ph	3.27	-NO <sub>2</sub>	3.36
-CF <sub>3</sub>	1.14	-C(=O)R	1.50	-SR(H)	1.64
-F	3.30	-OC(=O)Ph	1.90	-OSO <sub>2</sub> R	3.13
-Cl	2.53	-OC(=O)OR	1.46		
-Br	2.33	-C(=O)NR <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	1.47		

## ثانياً : مجموعة الميثين CHXYZ

يمكن حساب الازاحة الكيميائية لمجموعة الميثين CHXYX

$$\delta (\text{CHXYZ}) = 2.5 + \sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z$$

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

$$\delta [\text{CH}(\text{OEt})_2\text{CH}_3] = 2.5 + \sigma_{\text{EtO}} + \sigma_{\text{EtO}} + \sigma_{\text{CH}_3}$$

$$\delta [\text{CH}(\text{OEt})_2\text{CH}_3] = 2.5 + 1.14 + 1.14 + 0.0 = 4.78 \quad // \quad 4.72 \text{ found}$$

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض  $\sigma$  الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتون مجموعة الميثين .

Y or Z	$\sigma$	Y or Z	$\sigma$
-F	1.59	-Ar	0.99
-Cl	1.56	-C=C	0.46
-Br	1.53	-C≡C	0.79
-NO <sub>2</sub>	1.84	-C≡N	0.66
-NH <sub>2</sub>	0.64	-COR , -COOR , -COOH	0.47
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.34	-CONH <sub>2</sub>	0.60
-NHCOR	1.80	-COAr	1.22
-OH , -OR	1.14	-SH , -SR	0.61
-OAr	1.79	-SO <sub>2</sub> R	0.94
-OCOR	2.07	-R	0.0

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

$$\delta (\text{CHXYZ}) = \delta (\text{CH}_3)_2\text{CHZ} + \Delta_{xy}$$

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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHZ					
Z	δ ppm Obs.	Z	δ ppm Obs.	Z	δ ppm Obs.
H	1.33	R(H)C≡C	2.59	F <sub>3</sub> CC(=O)O	5.20
CH <sub>3</sub>	1.56	C≡N	2.67	ArSO <sub>2</sub> O	4.70
R	1.50	R <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )N	3.07	R(H)S	3.16
XCH <sub>2</sub>	1.85	R(H)C(=O)NH	4.01	RSS	2.63
R(H)C(=O)	2.54	NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )NC(=O)	2.44	PhO	4.51	I	4.24
Ph	2.89	R(H)C(=O)O	4.94		
R <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )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	Δxy	الالكانات الحلقية	Δxy
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	0.0		-1.0
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{R} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-0.20		0.40
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-0.40		0.20
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{X} \\   \\ \text{H} \end{array}$	0.20		Monosub. 0.20 Axial = -0.45 Equat. = 0.25
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	0.40		0.00
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Ph} \\   \\ \text{H} \end{array}$	1.15		0.00
$\begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{Ph} \\   \\ \text{H} \end{array}$	0.90		

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

1- يتم تحديد المجموعة Z الأكثر قطبية وفي هذا المثال تكون مجموعة الفينيل

2- من جدول الازاحة الكيميائية لبروتون الايزوبروبيل المعوض بمجموعة فنيل

$$\delta(\text{CH}_3)_2\text{CHPh} = 2.89 \text{ ppm}$$

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

$$\Delta_{xy}(\text{CH}_3) = 0.00$$

$$\Delta_{xy}(\text{CH}=\text{CH}_2) = 0.40$$

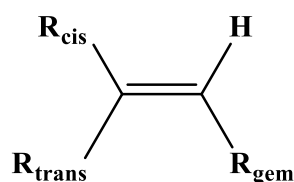
$$\delta[\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2] = \delta(\text{CH}_3)_2\text{CHPh} + \Delta_{xy}(\text{CH}_3) + \Delta_{xy}(\text{CH}=\text{CH}_2)$$

$$\delta[\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2] = 2.89 + 0.0 + 0.40 = 3.2 \text{ ppm} \quad // \quad 3.44 \text{ found}$$

ثالثاً : الالكينات :

يمكن حساب الازاحة الكيميائية لبروتونات الفاينيل باستعمال ثوابت المعوضات  $\sigma$  اضافة الى الكيمياء الفراغية

فيما اذا كانت هذه المعوضات ( gem , cis , trans )

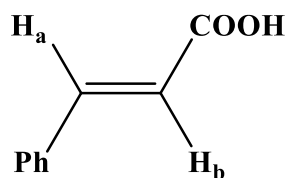


$$\delta\text{H} = 5.25 + \sigma_{\text{gem}} + \sigma_{\text{cis}} + \sigma_{\text{trans}}$$

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض  $\sigma$  الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية لبروتون الاثيلينات

Subs.	$\sigma$			Subs.	$\sigma$		
	$\sigma_{\text{gem}}$	$\sigma_{\text{cis}}$	$\sigma_{\text{trans}}$		$\sigma_{\text{gem}}$	$\sigma_{\text{cis}}$	$\sigma_{\text{trans}}$
-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 <sub>2</sub> Cl , CH <sub>2</sub> Br	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 <sub>2</sub>	1.58	1.15	0.95
-COOR	0.84	1.15	0.56	-NR <sub>2</sub> 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**

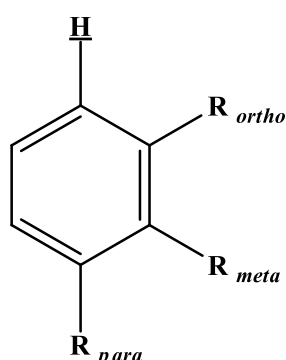


$$\delta H_a = 5.25 + 1.38 + 0 + 0.98 = 7.61 \quad // \quad 7.82 \text{ found}$$

$$\delta H_b = 5.25 + 0.80 + 0 + 0.36 = 6.41 \quad // \quad 6.47 \text{ found}$$

رابعاً : المركبات الاروماتية :

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



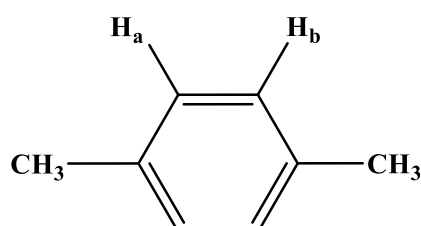
ويتم حساب الازاحة الكيميائية باستعمال المعادلة التالية

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

والجدول التالي يوضح قيم ثابت التعويض  $\sigma$  الخاصة بحساب الازاحة الكيميائية للبروتونات الاروماتية

Sub.	$\sigma$			Sub.	$\sigma$		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	0	0	0	-Cl	1.24	0.02	-0.05
-CH <sub>3</sub>	-0.18	-0.10	-0.20	-F	1.22	-1.07	-1.21
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.26	0.38	-CONH <sub>2</sub>	1.38	0.36	-0.07
-COOH	0.85	0.18	0.25	-CH=CH <sub>2</sub>	1.24	0.02	-0.05
-OCH <sub>3</sub>	1.38	0.36	-0.07	-SO <sub>3</sub> H	1.22	-1.07	-1.21

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





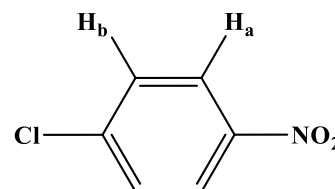
$$\delta H = 7.26 + \sigma_{ortho} + \sigma_{meta} + \sigma_{para}$$

وتحديد ثوابت التعويض من الجدول اعلاه نحصل على

$$\delta H_a = 7.26 - 0.18 - 0.10 = 6.98 \text{ ppm} \quad // \quad 6.97 \text{ found}$$

$$\delta H_b = \delta H_a$$

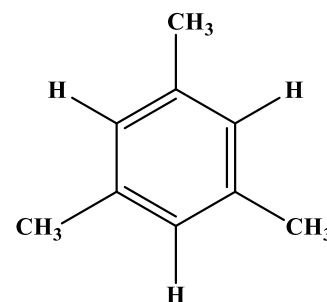
### For 1-Chloro-4-nitrobenzene



$$\delta H_a = 7.26 + 0.95 - 0.02 = 8.19 \quad // \quad 8.17 \text{ found}$$

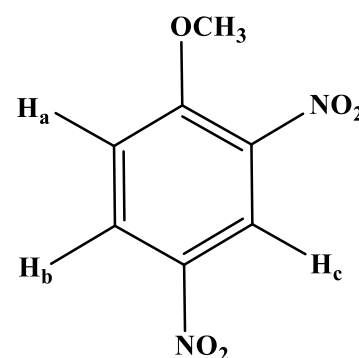
$$\delta H_b = 7.26 + 0.03 + 0.26 = 7.55 \quad // \quad 7.52 \text{ found}$$

### For mesitylene



$$\delta H = 7.26 - 2 * 0.18 - 0.20 = 6.70 \quad // \quad 6.78 \text{ found}$$

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



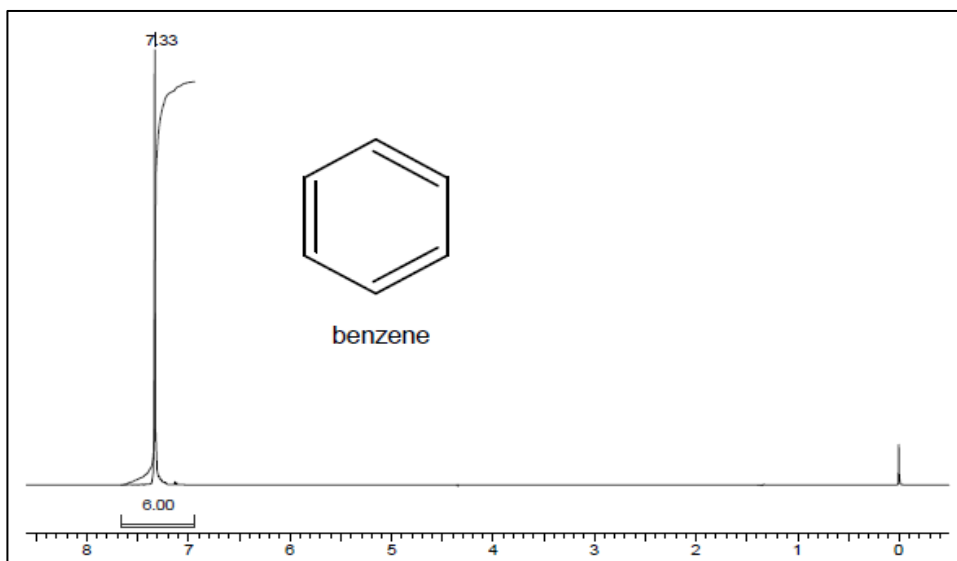
$$\delta H_a = 7.26 - 0.48 + 2 * 0.26 = 7.30 \quad // \quad 7.28 \text{ found}$$

$$\delta H_b = 7.26 + 0.95 + 0.38 - 0.09 = 8.50 \quad // \quad 8.47 \text{ found}$$

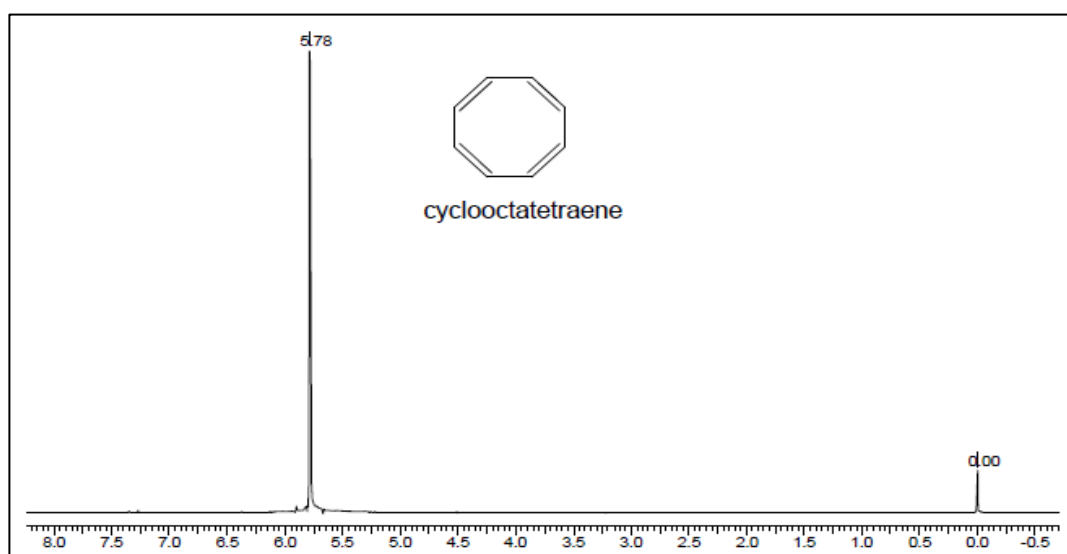
$$\delta H_c = 7.26 + 2 * 0.95 - 0.09 = 9.07 \quad // \quad 8.72 \text{ found}$$

## طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية $^1\text{H-NMR}$ for Aromatic Compounds

يعتبر البنزين اصغر المركبات الاروماتية ويحتوي على ست ذرات كاربون وست ذرات هيدروجين متكافئة كيميائياً ومغناطيسياً ويزاح امتصاص هذه البروتونات في طيف الرنين النووي المغناطيسي الى مجال واطي ( تردد عالي ) حيث تلاحظ اشارة بروتونات الحلقة على شكل اشارة مفردة عند 7.33 ppm وبمساحة تكاملية مقدارها 6 مقارنة ببروتونات الالكين التي تلاحظ ضمن المدى 4.5 – 6.5 ppm .



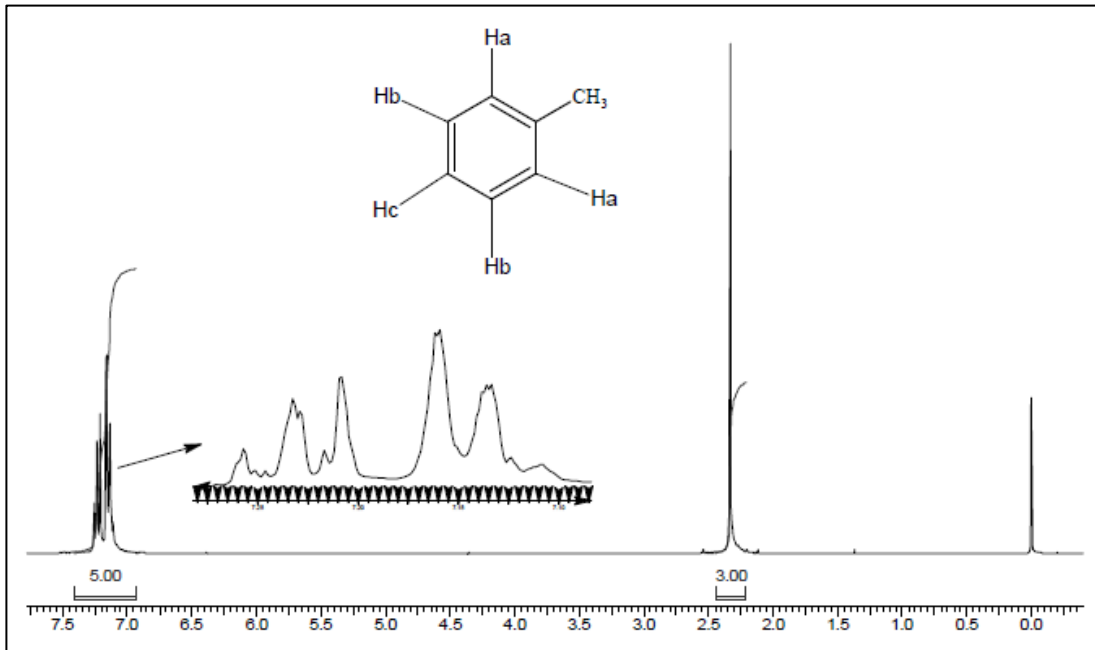
تعتبر تقنية الرنين النووي المغناطيسي اداة مفيدة ودقيقة لدراسة وتحديد المركبات الاروماتية حيث يمكن بواسطتها التمييز بين بروتونات الالكين والمركبات الاروماتية فطيف المركب 1,3,5,7-cyclooctatetraene يعطي اشارة بروتونات الحلقة ضمن مدى بروتونات الالكين 5.78 ppm بينما تلاحظ بروتونات المركبات الاروماتية تلاحظ بالقرب من 7 ppm .



**اولا: طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية احادية التعويض**

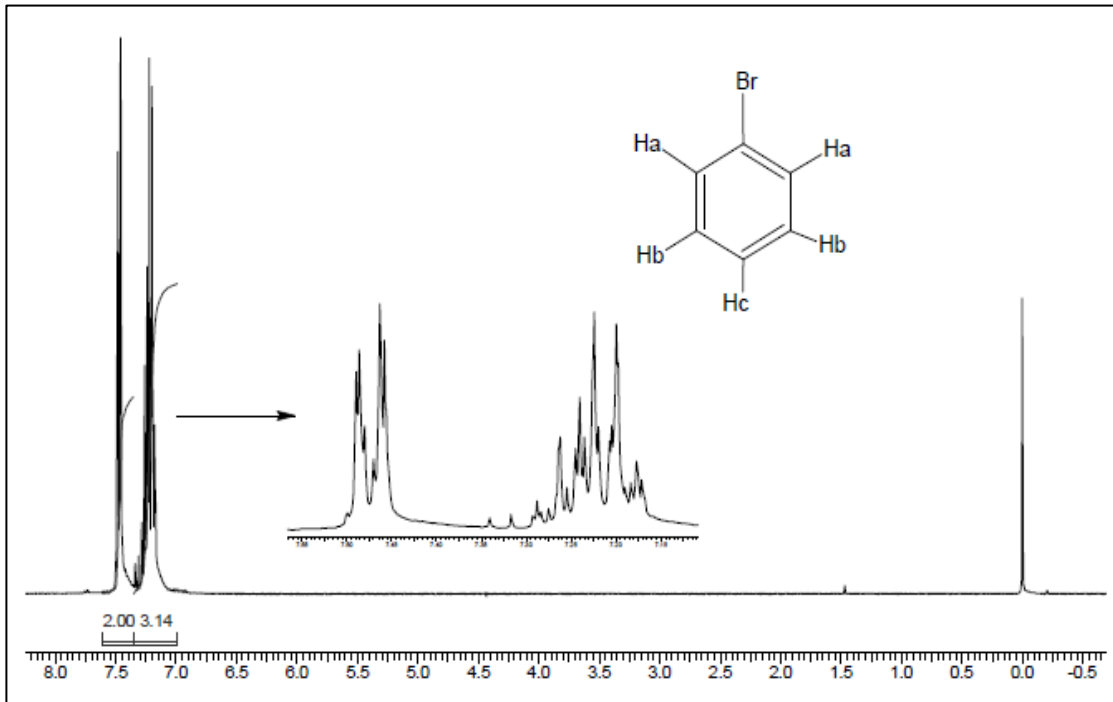
عند استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة اخرى مثل مجموعة المثل في مركب التلوين سيختلف تكافؤ بعض ذرات الهيدروجين وسينتج في هذه الحالة ثلاث انواع من الهيدروجين وهذه ستزدوج مع بعضها البعض عبر الحلقة الاروماتية وسيكون لكل ازدواج ثابت مميز له .

تعتبر بروتونات  $H_b$  و  $H_a$  تعويض اورثو الواحد بالنسبة للأخر وبهذه الحالة سيكون لهما  $J_{ortho}=6-10$  Hz اما بروتونات  $H_c$  و  $H_a$  فتعتبر ميتا الواحد بالنسبة للأخر وبهذه الحالة سيكون لهما  $J_{meta}=1-3$  Hz كما ان هناك ازدواج اخر وهو ازدواج الباربا وسيكون لهما  $J_{para}=0-1$  Hz وهذا يحصل بين ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكاربون 1,4 الواحد بالنسبة للأخر ، وبهذه الحالة سيكون شكل اشارة البروتونات الاروماتية متعددة ومعقدة بسبب وجود اكثر من ثابت ازدواج ، اما في حال استخدام الاجهزة عالية الدقة فبالإمكان تمييز هذه الاشارة بشيء من الوضوح .



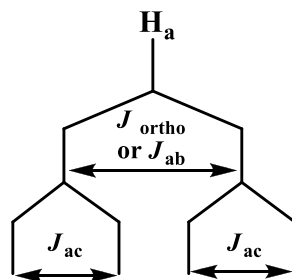
اما في حال استبدال احدى ذرات الهيدروجين في جزيئة البنزين بمجموعة ساحبة للإلكترونات electron withdrawing group مثل Br او Cl كما في المركب bromobenzene فان البروتونات المجاورة للذرة او المجموعة الساحبة ( اورثو بالنسبة للمجموعة الساحبة ) يزاح امتصاصها الى مجال واطي ( تردد عالي ) بسبب السحب الإلكتروني وستلاحظ اشارتها ضمن المدة 7.4-7.5 ppm ، حيث سيزدوج بروتون  $H_a$  مع بروتون  $H_b$

وبثابت ازدواج  $J_{ortho}=6-10\text{ Hz}$  وتنتج اشارة ثنائية doublet وهذه ستفصل بتأثير الازدواج مع بروتون  $H_c$  وبثابت ازدواج  $J_{meta}=1-3\text{ Hz}$ .



**الاستنتاج :** اذا كانت الحلقة احادية التعويض توجد حالتين :

- 1- اذا كانت المجموعة المعوضه دافعة للالكترونات او لا تمتلك سالبه عالية فان اشارة بروتونات الحلقة تظهر على شكل اشارة معقدة ضمن المدى 7-8 ppm ولا يمكن تمييزها بسهولة كما في طيف التلوين .
- 2- اذا كانت الحلقة معوضه بمجموعة ساحبة مثل الهالوجين او النايترؤ او اي مجموعة اخرة ساحبة للالكترونات فان اشارة البروتونات اورثو بالنسبة للمجموعة المعوضه ستزاح باتجاه المجال الواطي وسيكون شكل الاشارة ثنائية dd تشمل الازدواج اورثو وميتا وكما موضح في ادناه .

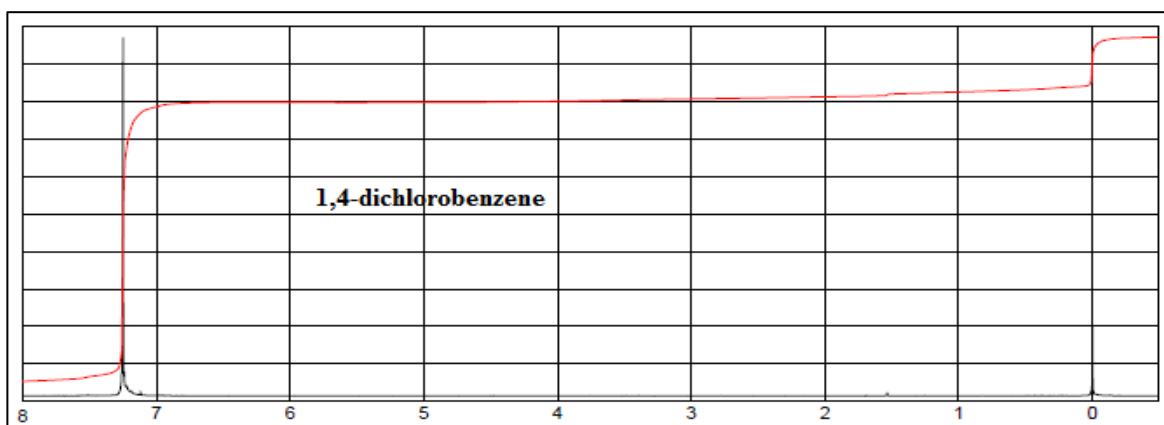


**ثانيا : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الاروماتية ثنائية التعويض :**

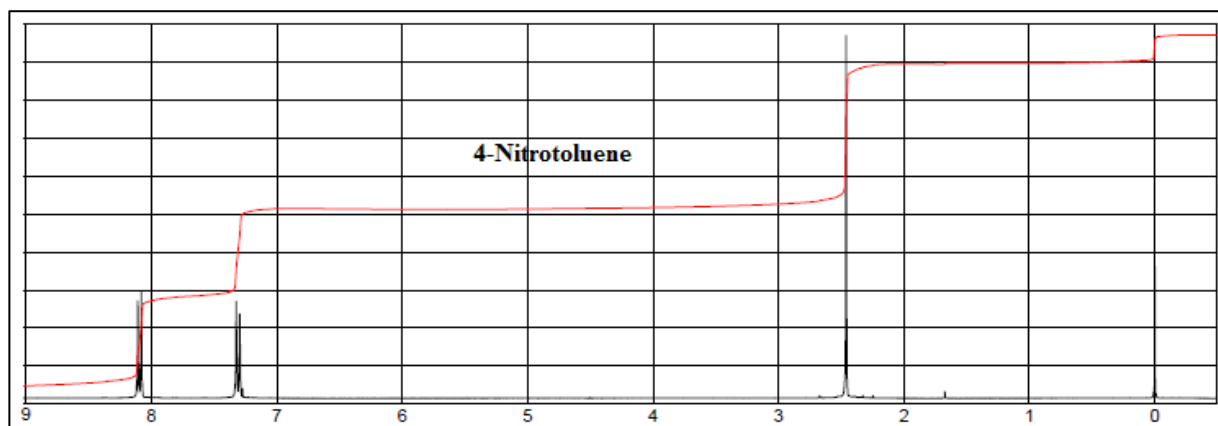
توجد ثلاث ايزومرات للتعويض الثنائي ولكل ايزومر نمط اشارة رنين مميز يختلف عن الايزومر الاخر كما يمكن الاعتماد على قيمة ثابت الازدواج في تمييز طيف المركب الاروماتي حيث ان  $J_{ortho} = 6-10 \approx 9 \text{ Hz}$  ،  $J_{para} = 0-1 \approx 0 \text{ Hz}$  ،  $J_{meta} = 1-3 \approx 3 \text{ Hz}$  . وسنتناول بصورة منفصلة كل ايزومر وتفصيله وكما يلي :

**1- المركبات ثنائية التعويض 1,4-Disubstituted Compounds**

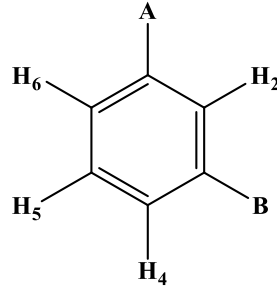
يمتلك هذا التعويض ابطط طيف في حال كانت المجاميع المعوضه متشابهة او مختلفة وتوجد حالتين وكما يلي الحالة الاولى اذا كانت المجاميع المعوضه متشابهة ففي هذه الحالة ستكون جميع بروتونات الحلقة متكافئة وبذلك ستكون اشارتها مفردة .



الحالة الثانية اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة ففي هذه الحالة سيكون كل بروتون مجاور لبروتون واحد وستكون البروتونات 6 و 2 متكافئة واشارتها ثنائية وكذلك البروتونات 3 و 5 متكافئة واشارتها ثنائية وبالنتيجة نحصل على اشارة تدعى dd اي doublet of doublet وتتميز كل من هذه الاشارات الثنائية بثابت ازدواجها الذي يتراوح بين  $J_{ortho} = 6-10 \approx 9 \text{ Hz}$  لان هذه البروتونات اورثو الواحد بالنسبة للآخر .

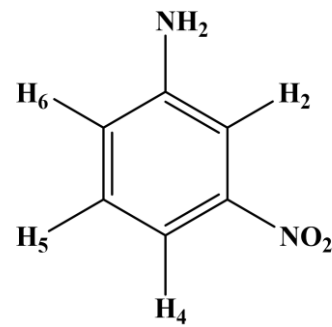
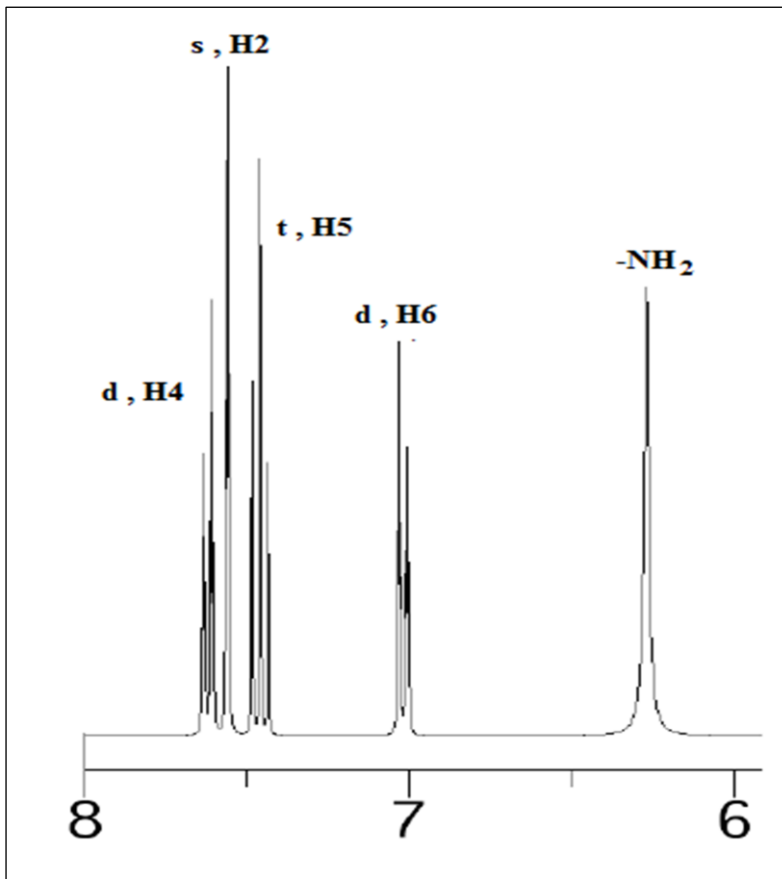


## 2- المركبات ثنائية التعويض 3,1 1,3-Disubstituted Compounds

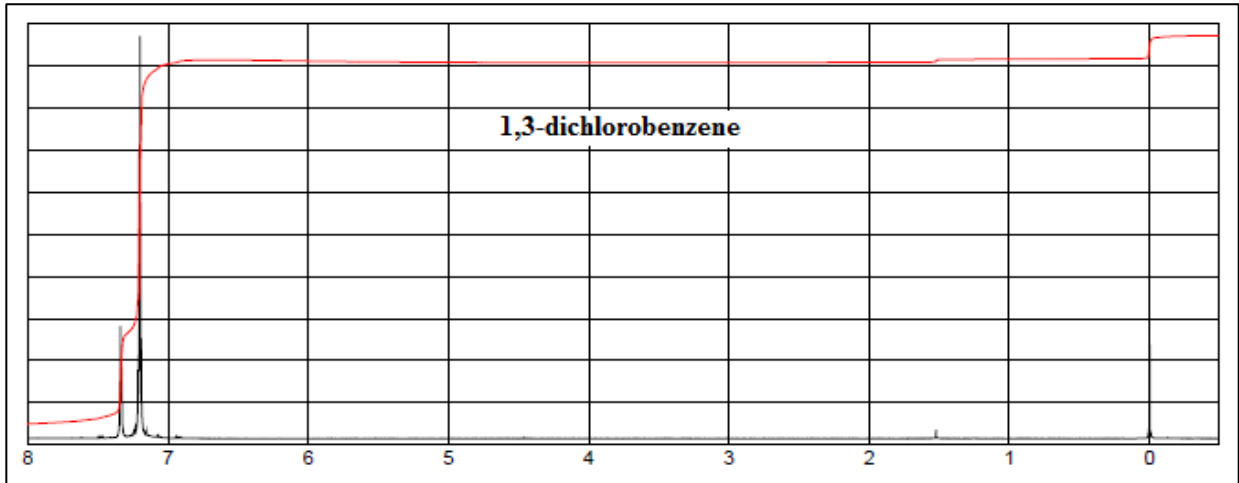


لهذا التعويض حالتين ايضاً

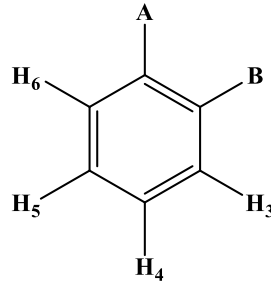
**الحالة الاولى** اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة  $A \neq B$  ففي هذه الحالة ستكون هناك اربعة بروتونات غير متكافئة فالبروتون  $H_2$  غير مجاور لأي بروتون وبذلك ستكون اشارته مفردة ، اما اشارة كل من  $H_4$  و  $H_6$  فتكون مزدوجة لأنها مجاورة لبروتون واحد ( $H_5$ ) بينما اشارة البروتون  $H_5$  ستظهر ثلاثية ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .



**الحالة الثانية** اذا كانت  $A=B$  ففي هذه الحالة ستكون  $H_4$  و  $H_6$  متكافئة وتكون اشارتها ثنائية متطابقة coincide اما  $H_2$  فغير مجاورة لاي بروتون وبذلك ستكون اشارتها مفردة بينما  $H_5$  فأشارتها ثلاثية لمجاورتها بروتونين ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .

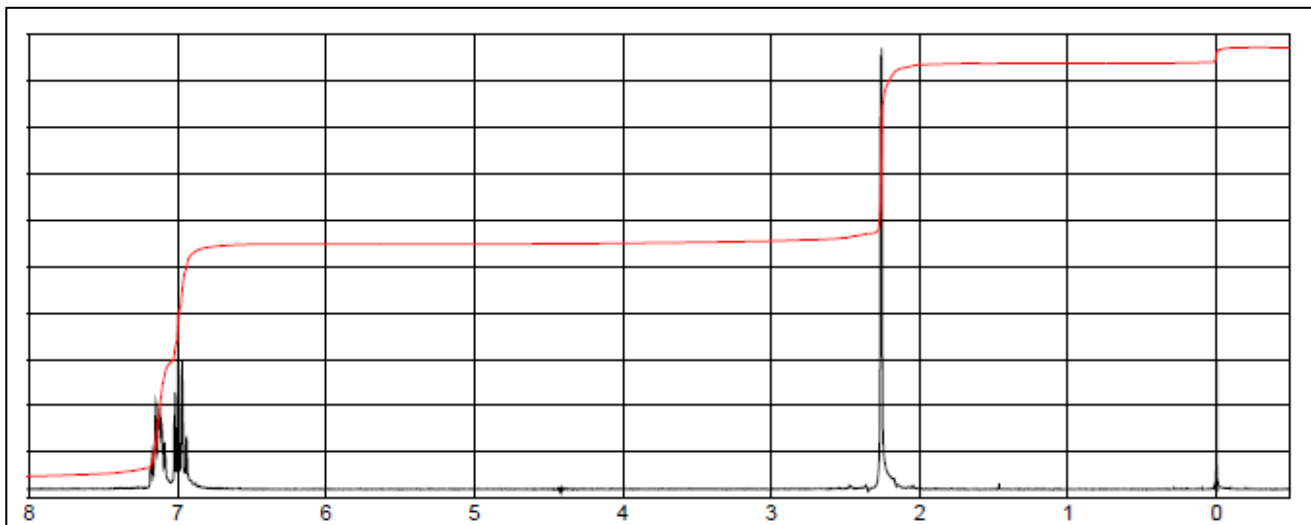


### 3- المركبات ثنائية التعويض 2,1 1,2-Disubstituted Compounds

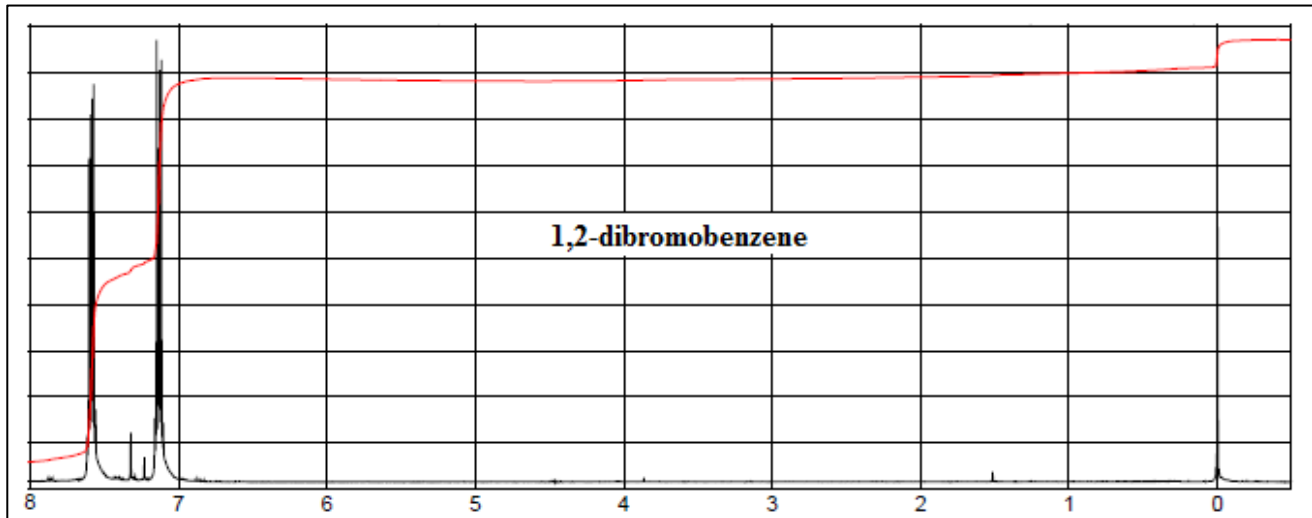


لهذا التعويض حالتين

**الحالة الاولى** اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة  $A \neq B$  ففي هذه الحالة ستكون هناك اربعة بروتونات غير متكافئة فالبروتونات  $H_3$  و  $H_6$  مجاورة لبروتون واحد وبذلك ستكون اشارتها ثنائية اما بروتونات  $H_4$  و  $H_5$  فستكون اشارتها ثلاثية بسبب مجاورتها لبروتونين ولكل اشارة من هذه الاشارات ثابت ازدواج خاص يعتمد على موقعه بالنسبة لبقية البروتونات .



**الحالة الثانية** اذا كانت  $A=B$  ففي هذه الحالة سيكون هناك زوجين من البروتونات المتكافئة وبذلك فان اشارة مثل هذه المركبات ستكون معقدة ولا يمكن تمييز ثابت الازدواج بدقة .

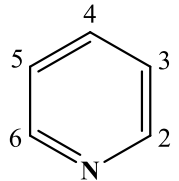
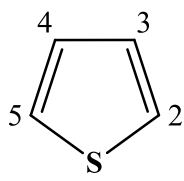
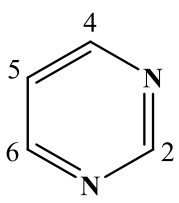
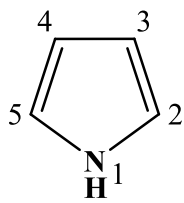
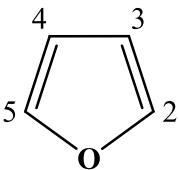
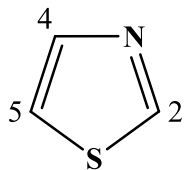


والجدول التالي يوجز انماط الاشارات لعدد من معوضات البنزين الثنائي التعويض

NMR Signals for Disubstituted Benzene			
Isomer			
$A \neq B$	H <sub>3</sub> "d" H <sub>4</sub> "t" H <sub>5</sub> "t" H <sub>6</sub> "d"	H <sub>2</sub> "s" H <sub>4</sub> "d" H <sub>5</sub> "t" H <sub>6</sub> "d"	H <sub>2,6</sub> "d" H <sub>3,5</sub> "d"
$A=B$	H <sub>3,6</sub> $\neq$ H <sub>4,5</sub> Complex	H <sub>2</sub> "s" H <sub>4,6</sub> "d" H <sub>5</sub> "t"	H <sub>2,6</sub> = H <sub>3,5</sub> "s"

اما بالنسبة لبقية المعوضات الثلاثية والرابعة فيتم اتباع نفس النظام الذي تم اتباعه في تحديد تعددية اشارات المعوضات الثنائية وكذلك الحلقات غير المتجانسة الخماسية والسداسية ولكن الاختلاف بين معوضات البنزين والحلقات غير المتجانسة يكون في قيمة ثابت الازدواج ، وادناه قيم بعض ثابت الازدواج لعدد من الحلقات غير المتجانسة



Type	$J_{ab}$ (Hz)	$J_{ab}$ Typical	Type	$J_{ab}$ (Hz)	$J_{ab}$ Typical
	$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(3-5)$ $J(2-5)$ $J(2-6)$	5-6 $\approx$ 5 7-9 $\approx$ 8 1-2 $\approx$ 1.5 1-2 $\approx$ 1.5 0-1 $\approx$ 1 0-1 $\approx$ 0		$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	4.9-6.2 $\approx$ 5.4 3.4-5.0 $\approx$ 4.0 1.2-1.7 $\approx$ 1.5 3.2-3.7 $\approx$ 3.4
	$J(4-5)$ $J(2-5)$ $J(2-4)$ $J(4-6)$	4-6 1-2 0-1 2-3		$J(1-2)$ $J(1-3)$ $J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	2-3 2-3 2-3 3-4 1-2 1.5-2.5
	$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	1.3-2.0 $\approx$ 1.8 3.1-3.8 $\approx$ 3.6 0-1 $\approx$ 0 1-2 $\approx$ 1.5		$J(4-5)$ $J(2-5)$ $J(2-4)$	3-4 1-2 $\approx$ 0