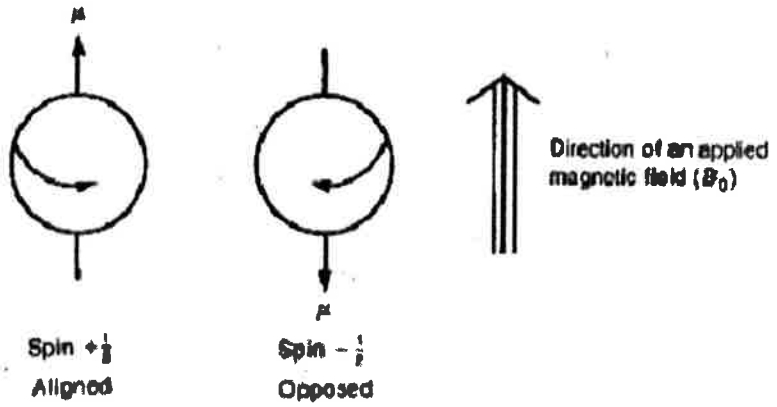
Nuclear magnetic Resonance spectroscopy HNMR

كما تدور الالكترونات فان نوى الذرات كذلك تدور وان النواة تحوي شحنة موجبة فان دورانها يولد حزم مغناطيسي باتجاة محور الدوران لذلك فانه تسلك و كانها مغناطيس صغير و اذا ماوضع البروتين في مجال مغناطيس خارجي فان عزمها المغناطيسي يكون في اتجاهين اما اتجاة مع المجال المغناطسي المسلط او عكسة و الاول يكون اكثر استقرار واقل طاقة و عندما تمتص الطاقة من قبل النواة فان مغناطيسية البروتون تنقلب الى وضع اقل استقرار وبطاقة عالية وعكس المجال المسلط



ان الطاقة الازمة لانقلاب دورات البروتون تعتمد على زيادة شدة المجال المغناطيسي المسلط وعلى زيادة التردد لان $\Delta E=hy$ والتردد يتناسب طرديا مع شدة المجال المسلط حسب المعادلة

$$\upsilon = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) B_0$$

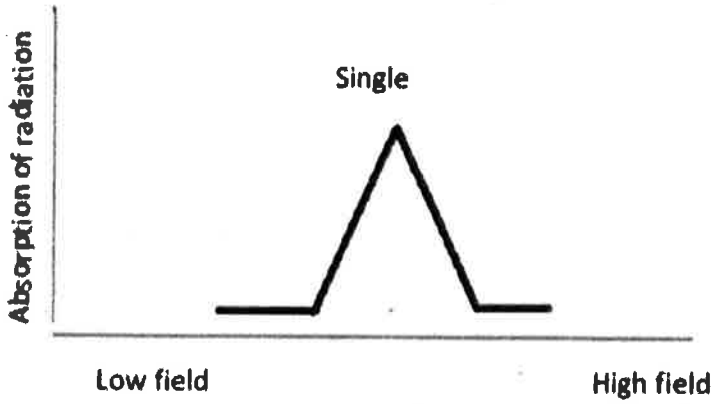
β_o= strength of the magnetic field in gauss

γ= a nuclear constant, the gyromagnetic ratio 26,750 for the proton

في مجال مغناطيسي مقدارة 14.092 gauss تكون الطاقة الازمة لحدوث الامتصاص مساوية لتردد مقدارة 60MC

60 million cycles per second

للحصول على طيف NMR هناك طريقتان اماتثبت المجال المغناطيسي الخارجي المسلط على البروتون وتغيير تردد الاشعاع الراديوي وتغير شدة المجال المغناطيسي الى ان نصل الى حد معين من المجال بحيث يحدث انقلاب البروتون وعندها نحسب طاقة الاشعاع التي عندها يحدث الامتصاص او ظهور الطيف او ظهور القمة ان هذا الطيف نطلق علية طيف الرنين الووي المغنطيسي



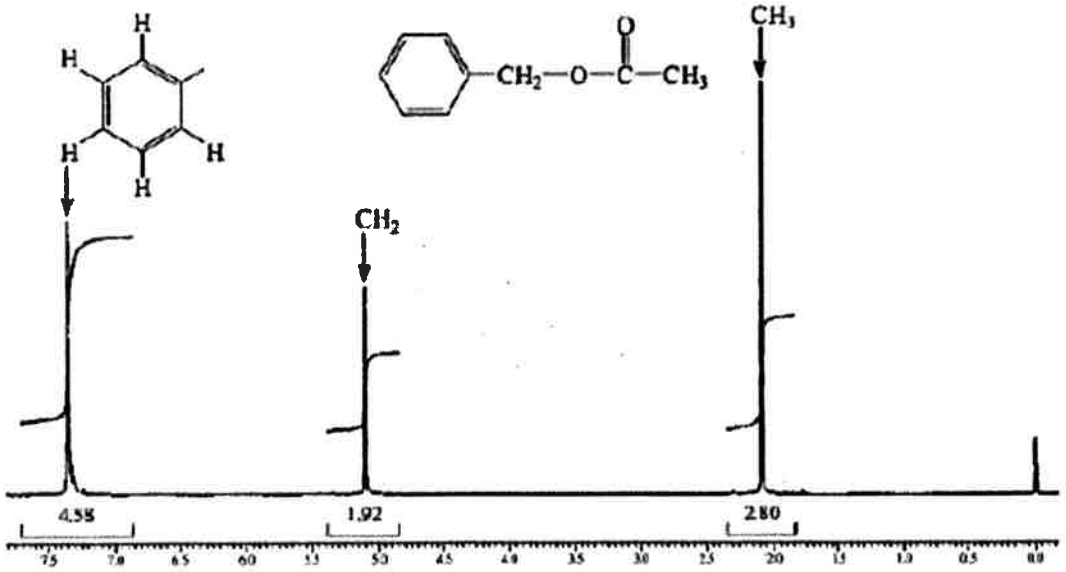
ان التردد الذي عندة يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وان المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الالكترونية المحيطة بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لاتتشابة جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لاحداث الامتصاص وعلى هذا الاساس لايظهر signal قمة واحدة بل عدد من القمم كل حسب نوع البرتون ومايحيطة من مجاميع اخرى نحن اذن نستطيع من طيف NMR التعرف على

ا- عدد القمم يزودنا بمعلومات عن الانواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة

ب-موقع القمم يزودنا بمعلومات عن الظروف الالكترونية لكل بروتون

ج-شدة القمم توضح لنا عدد البروتونات في كل مجموعة

خ-عدد الانشطارات التي تحد في كل قمة تخبرنا بالظروف المحيطة بالبروتن وتاثيرة بالبروتونات المجاورة



نلاحظ اعلاة رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي benzyl acetate وتبدو فية ثلاث قمم الاولى في موقع δ2.0 وتعود الى بروتونات مجموعة cH_2 و الثانية في موقع δ5.1 تعود الى بروتونات مجموعة CH_2 و الثالثة في موقع δ7.1 تعود الى برتونات حلقة البنزين الخمسة وهذه القمم يكون الرتفاعها النسبي ٣:٢:٥ اي يتناسب مع مع عدد البروتونات في المجاميع الثلاثة بما ان هذه القمم مفردة وغير منشطر على نفسها فهذا يدل على ان البروتونات في كل مجموعة معزول عن البروتونات الاخرى

حالات الدوران النووي

الانوية التي لها عدد ذري فردي او عدد كتلي فردي يكون لها عزم دوران زاوي مكمم quantized spin angular moment

ولها عزم مغناطيسي magnetic moment ومن امثلة النويات التي تدور او تبرم (spin) , $_{9}^{19}F$, $_{8}^{17}O$, $_{7}^{14}N$. $_{6}^{13}C$, $_{1}^{2}H$, $_{1}^{1}H$, ليس لها برم لذلك فان عدد حالات الدوران تحدد بعدد الدوران Nuclear spin I quantum number وان حالات الدوران تساوي 2I+1 وتكون بالشكل الاتي

+I to –I →-I (-I+1),.....,(I-1),I

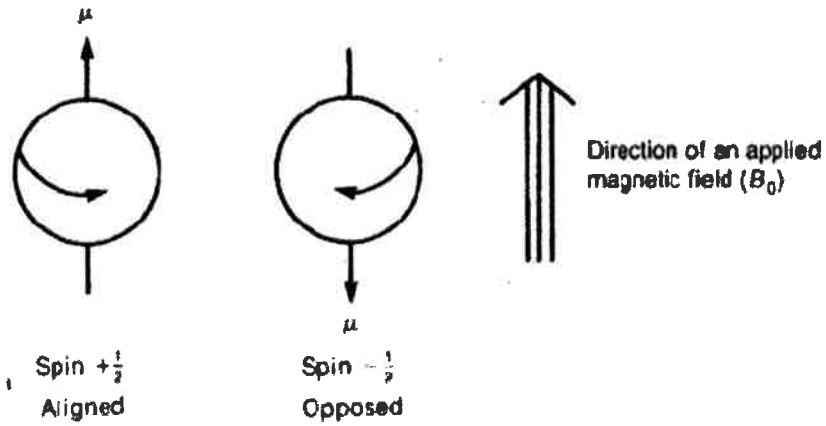
فمثلاً نوات ذرة الهيدروجين لها I يساوي 1/2 اذاً لها حالتان للدوران 2=1+(1/2)2 وهما 1/2- و، 1/2+اما نوات ذرة الكلور فان قيمة 3/2=I ولها اربعة حالات لدوران 4=1+(3/2)2 وهم (3/2+) ، (1/2+) ، (1/2-) - (3/2-)

I -I+1 ,-I

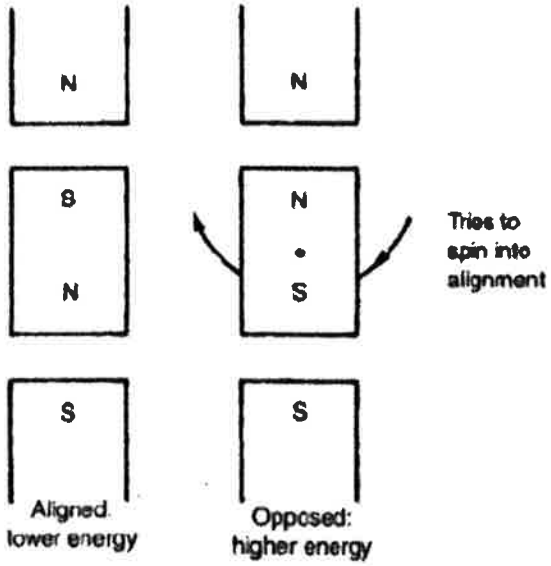
و الجدول التالي يوضح عدد الدوران المكمم I لمجموعة من الانوية وكذلك حالات الدوران

Element	$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{12}_{6}C$	$^{13}_{6}C$	$^{14}_{7}N$	$^{16}_{8}O$	$^{17}_{8}O$	$^{19}_{9}F$	$^{31}_{15}P$	$^{35}_{17}Cl$
Nuclear spin quantum number	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Number of spin states	2	3	0	2	3	0	6	2	2	4

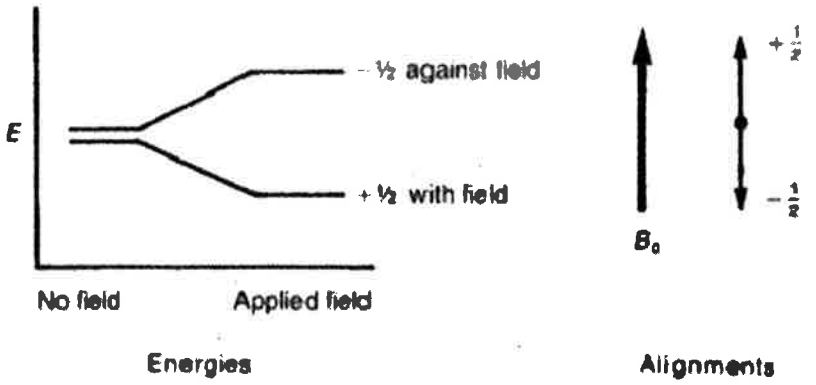
اذا سلط مجال مغناطيسي خارجي فان حالات الدوران يكون لها طاقات مختلفة لان النواة لها شحنة وعندما تدور فانها تولد حزم مغناطيسي و مجال مغناطيسي خاص بها وان نواة ذرة الهايدروجين لهادوران مع عقرب الساعة 1/2+ وعكس دوران عقرب الساعة 1/2- ويكون العزم المغناطيسي (μ) في الحالتين متعاكس الاتجاة ويوجد المجال المغناطيسي الخارجي تكون هذة الاتجاهات اما مع اتجاه المجال الخارجي او عكس



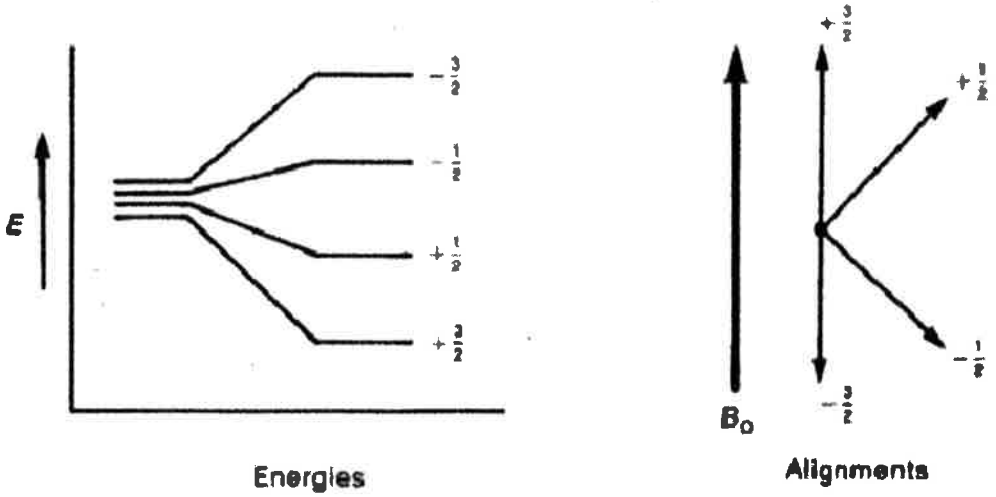
ان حالة الدوران 1/2+ لها طاقة واطئة لانها مع المجال اما الحالة 1/2- لهاطاقة عالية لانها عكس اتجاة المجال المغناطيسي المسلط ويمكن تمثيل ذلك بالقطعة المغناطيسية (النواة) بين اقطاب المغناطيس



لذلك عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي فان حالات الدوران تنفصل الى حالتين مختلفتين بالطاقة حسب شكل



اما في حالة نواة ذرة الكلور فان حالات التدوير تكون بالشكل الاتي



حالات دوران نواة ذرة الكلور بوجود وعدم وجود المجال المغناطيسي المسلط

Absorption of Energy

امتصاص الطاقة

ظاهرت الرنين النووي المغناطيسي تظهر عندما تمتص النواة الطاقة بحيث بتغير دورانها وبتغير العزم المغناطيسي عكس المجال المغناطيسي المسلط

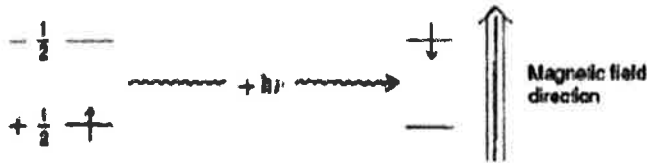


FIGURE 3.5 The NMR absorption process for a proton.

مقدار الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين الحالتين

$$E = (E_{-1/2} - E_{+1/2}) = h\nu$$

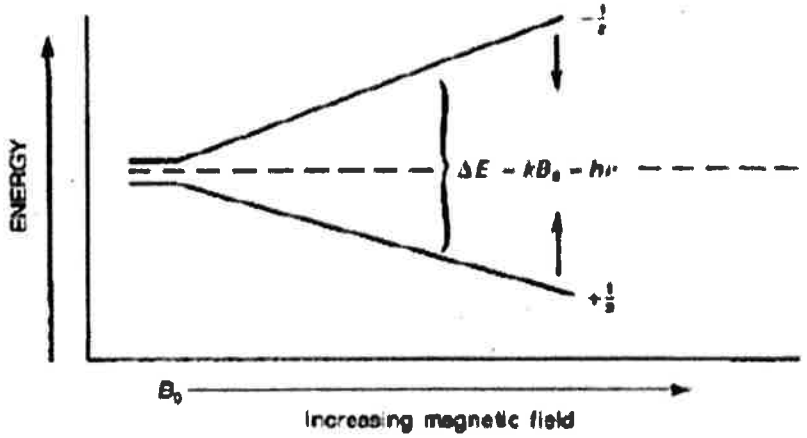


FIGURE 3.6 The spin-state energy separation as a function of the strength of the applied magnetic field B_0.

من الشكل اعلاة اعتماد الفرق في الطاقة على قوة المجال المغناطيسي المسلط فكلما زاد الفرق بين الحالتين

$$\Delta E = f(\delta H_o) = h\nu$$

وان مقدار الفرق في الطاقة يعتمد كذلك على نوع النواة مثل (Cl,H) كل واحدة لها δ ثابتة وهي الجايرو مغناطيسي وهي النسبة العزم المغناطيسي نتيجة دوران الشحنة والعزم الزاوي نتيجو دوران كتلة النواة لكل ذرة كتلة وشحنة خاصة بها وتختلف عن الاخرى ان النسبة δ magnetogyricritio ثابتة لكل نواة وهي تستخدم لحساب الطاقة اعتمادا على المجال ولما كان العزم الزاوي لة قيمة مكممة بالوحدة $(h/2\pi)$

تكون المعادلة اعلاة

$$\Delta E = \delta(h/2\pi) H_o = h\nu$$

نحل المعادلة بالنسبة للتردد للطاقة الممتصة

$$Y = (\delta/2\pi) H_o$$

اذا عوضت القيمة الحقيقية ل δ للبروتون في المعادلة اعلاه نجد ان البروتون يجب ان يمتص اشعاع لة تردد $60MH_2$ في مجال شدتة 14,000Gauss الجدول التالي يوضح شدة المجال المغناطيسي والترددات التي عندها عدد من الانوية تعطي رنين اي تمتص الطاقة وتحدث انتقالات

Isotope	Natural Abundance (%)	Field Strength, B_0 (Tesla*)	Frequency, ν (MHz)	Magnetogyric Ratio, γ (radians/Tesla)
^1H	99.98	1.00	42.6	267.53
		1.41	60.0	
		2.35	100.0	
		4.70	200.0	
		7.05	300.0	
^2H	0.0156	1.00	6.5	41.1
^{13}C	1.108	1.00	10.7	67.28
		1.41	15.1	
		2.35	25.0	
		4.70	50.0	
		7.05	75.0	
^{19}F	100.0	1.00	40.0	251.7
^{31}P	100.0	1.00	17.2	108.3

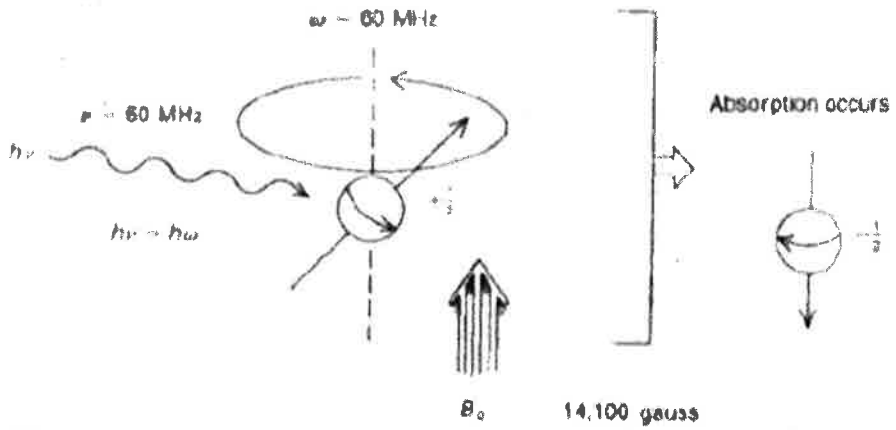
* 1 Tesla = 10,000 Gauss

اذا كانت قوة المجال المغناطيسي المسلط على البروتون 1400 كاوس فان الفرق في الطاقة بين حالتي الدوران تكون حوالي 5.72×10^{-6}Kcal / mol وهذا مايعادل تردد مقدار $60MH_2$ اي $60,000.000H_2$ اي في منطقة الاشعة الراديوية امابقية الانوية فانها اتختلف عن ذرة الهيدروجين في مقدار الفرق في الطاقة

ميكانيكة امتصاص الطاقة (الرنين)

The mechanism of Absorption (Resonance)

عندمايسلط مجال مغناطيسي خارجي على البروتونات فانها سوف تدور حول محورها بتردد زاوي ω الذي يتناسب مع شدة المجال بصورة طردية فلو فرضنا ان شدة المجال 4.1Gauss عندها سيكون التردد الزاوي $60MH_z$ وهذا يعني ان المجال الكهربائي المتذبذب الناتج من الدوران لة نفس التردد و عند تسليط اشعة راديوية بصورة عمودية على اتجاة المجال المغناطيسي الخارجي وبنفس التردد $60MH_z$ على البروتون وهو في حالة دوران فان الطاقة سوفة تمتص لانة سيحدث اندماج في الترددين تردد المركبة الكهربائية المتذبذبة للاشعاع الراديوي وتردد المجال الكهربائي المتذبذبة للاشعاع الراديوي وتردد المجال الكهربائي الناشي من دوران البروتون فتصبح الطاقة في اعظمها وعندها تمتص هذه الطاقة و يحدث تغير في الدوران اي تحدث عملية الرنين و الشكل التالي يوضح عملية حدوث الامتصاص



The nuclear magnetic resonance process; absorption occurs when $\nu = \omega$.

يحصل امتصاص الطاقة عندما W=γ

الازاحة الكيميائية The chemical shift

تعود اهمية الرنين المغناطيسي الى ان البروتونات في الجزيئات تعطي الرنين وان كل بروتون لة تردد خاص بة و ان البروتونات المختلفة في الجزيئة تعطي رنين في ترددات مختلفة وغير متساوية و السبب يعود الى اختلاف الكثافة الالكترونية حول كل بروتون في الجزيئة فالبروتونات محاطة بالالكترونات وهذة الالكترونات تدور مولدة مجال مغناطيسي لة اتجاة عكس اتجاة المجال المغناطيسيالخارجي المسلط لذا فان البروتونات تكون مغلفة بمجال مغناطيسي من قبل الالكترونات يعزلها بمقدار معين وحسب الكثافة الالكترونية حولها عن المجال المغناطيسي الخارجي فكلما كازدة الالكترونات حول النواة زاد المجال اسغناطيسي المتولد عنها والمعاكس للمجال الخارجي لذلك تكون محصلة المجالين قليلة وتقل قيمة المجال المسلط كذلك يقل تردد الشعاع المسلط الكهرومغناطيسي لذلك فان البروتونات تعطي رنين في ترددات مختلفة حسب الكثافة الالكترونية حول البروتون ان الاختلافات في ترددات الرنين هذة تكون صغيرة فمثلا الفرق في تردد الرنين للبروتونات في كل من كلوروميثان و فلوروميثان حوالي 72Hz عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط 14.100Gauss وان تردد الشعاع المسلط الذي يحدث امتصاص او رنين يعادل 60MHz و ان الفرق بين الكلورو ميثان و الفلورو ميثان يعتبر صغيرا جدا حوالي اكثر من جزء بالمليون ومن الصعوبة حساب هذاغ المقدار من التردد لذلك استعمل مرجع داخلي لمادة معينة معروفة توضع مع المادة المراد فحصها وترددات البروتونات المختلفة في العينة تقاس نسبة الى تردد رنين بروتونات مادة المرجع المعلوم وهو رباعي مثيل السليكون $(CH_3)_4Si$ Tetramethylsilane (TMS) وختير هذا المرجع لان البروتونات في مجاميع الالكيل الاربعة تكون مغلفة بكبر كمية من الالكترونات واكثر من اي مركب اخر لذلك عندما نريدة حساب حساب تردد اي مركب اخر لذلك عندما نريد حساب تردد اي مركب مجهول فان ترددات الرنين لبروتوناتة تسجل بالقياس الى ترددات رنين TMS و بحسب الفرق ب(Hz) بينها وبين TMS يعتمد الفرق بالهيرتز(Hz) عن TMS على شدة المجال المغناطيسي المسلط و يكون تردد البروتون في المجال المغناطيسي 14.100 حوالي 60MHz ويكون المجال المغناطيسي 23.50 Gauss حوالي 100MHz وتكون النسبة بين الترددات الرنين هي نفس النسبة بين شدة المجالين

ان النسبة بين ازاحة البروتون ب Hz وتردد الجهاز ب MHzنطلق عليها الازاحة الكيميائية δ وتساوي

$$\delta = \frac{(\text{shift in Hz})}{(\text{spectrometer frequency in MHz})}$$

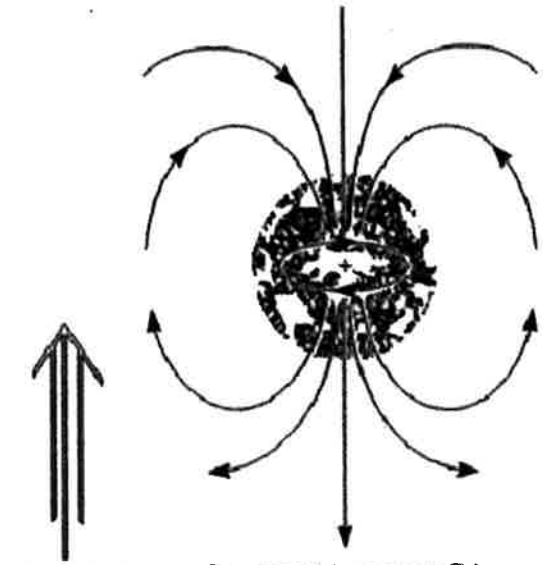
اي هي عبارة عن الفرق بين بروتونات العينة وتردد TMS مقسوم على تردد الجهاز السبيكترومتر اي جزء بالمليون وان الازاحة بـδ هي واحدة مهما اختلفة اجهزة الطيف

مثال

اذا كان الجهاز لة تردد 60MHZ و 23.5Gauss فالازاحة بالهيرتز لمادة CH_3Br عن TMS تساوي 162Hz في جهاز MHz و تكون الازاحة 270Hz في جهاز 100MHz وفي الحالتين تكون الازاحة الكيميائية δ= 2.7ppm

$$\delta = \frac{162\ \text{Hz}}{60\ \text{MHz}} = \frac{270\ \text{Hz}}{100\ \text{MHz}} = 2.70\ \text{ppm}$$

الشكل التالي يوضح دوران الالكترونات تحت تاثير المجال المغناطيسي وبدورانها تولد مجالها المغناطيسي الخاص الذي يكون مضادا للمجال المسلط H_o فيقل عندها المجال بمقدار H وتصبح المحصلة في المجال او المجال الكلي هو H



δ

عمل جهاز السبيكترومتر

يذاب المركب في مذيب لايحتوي على بروتون مثل CCl_4 وتوضع كمية قليلة من TMS كمرجع داخلي ثم يوضع المزيج في انبوبة رفيعة معلقة بين اقطاب المغناطيس ثم تدور الانبوبة بسرعة حول محورها حتى يحدث تجانس في المحلول و تتعرض جميع النويات الى مجال مغناطيسي متماثل ثم تلف الانبوبة بسلك يولد اشعة راديوية بتردد 60MHz يطلق عليه REgenerater والذي يولد طاقة كهرو مغناطيسية تعمل على تغير دوران البروتون وتلف الانبوبة كذلك بسلك يتصل بكشاف وعندما تمتص الطاقة من النموذج يحدث رنين ويرسل النموذج ترددات راديوية تنقل بواسطة سلك الكشاف الموجود حول الانبوبة والذي يرسلها الى سجل ليقوم بتسجيلها على شكل قمم بعض الاجهزة تستعمل اشعة راديوية ذات ترددات ثابت وتغير شدة المجال المغناطيسي حتى تعطي الرنين وترسم القمم على ورق ويكون اتجاة القلم من اليسار الى اليمين اي من المجال المغناطيسي الواطى الى المجال المغناطيسي العالي والقمة التي ترسم عند $\delta=0$ تعود الى المرجع الداخلي TMS

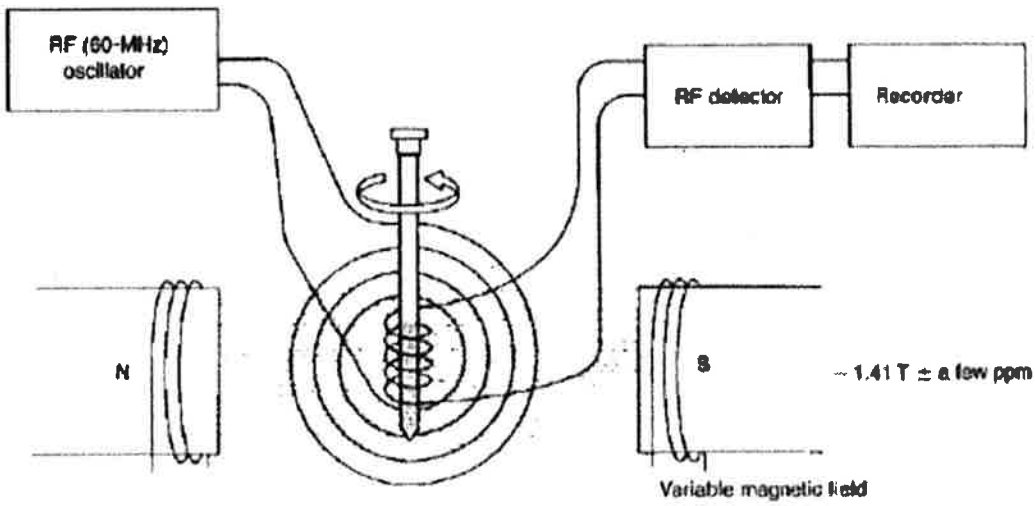
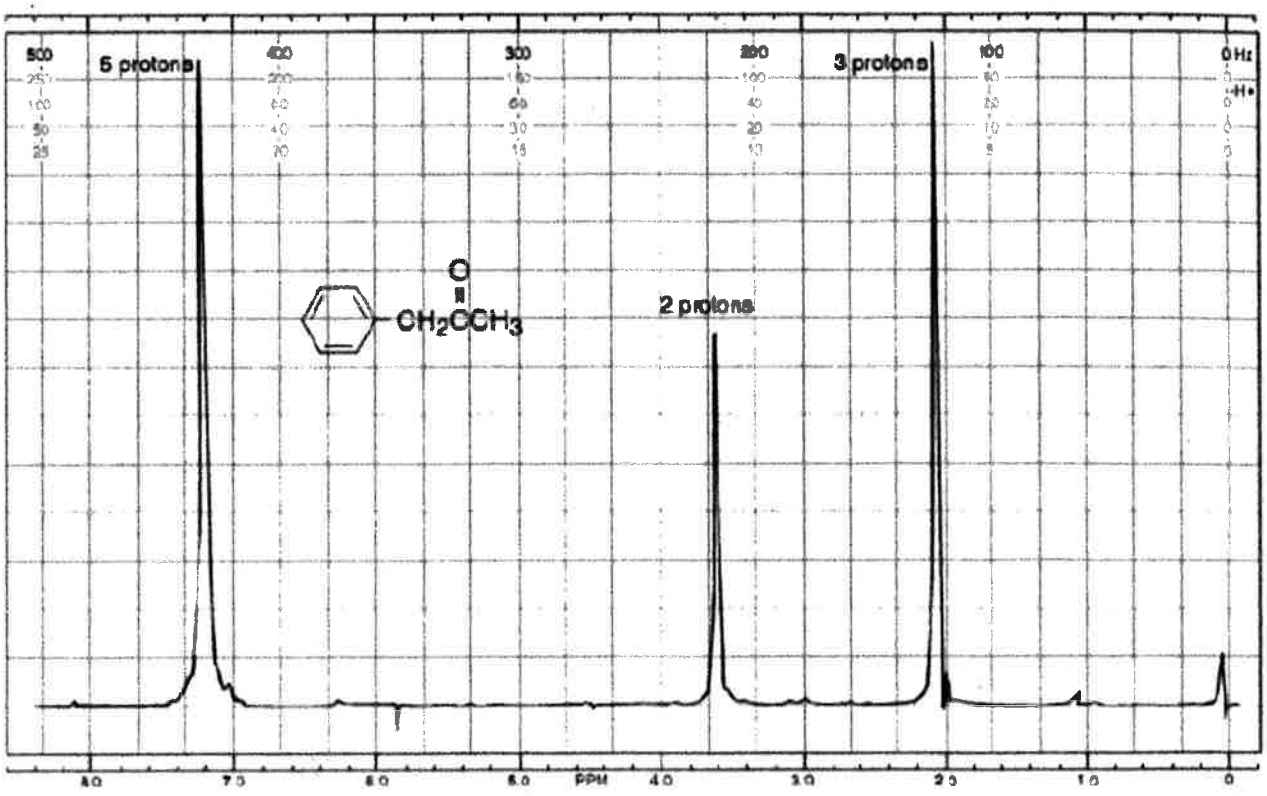


FIGURE 3.11 The basic elements of the classical nuclear magnetic resonance spectrometer.

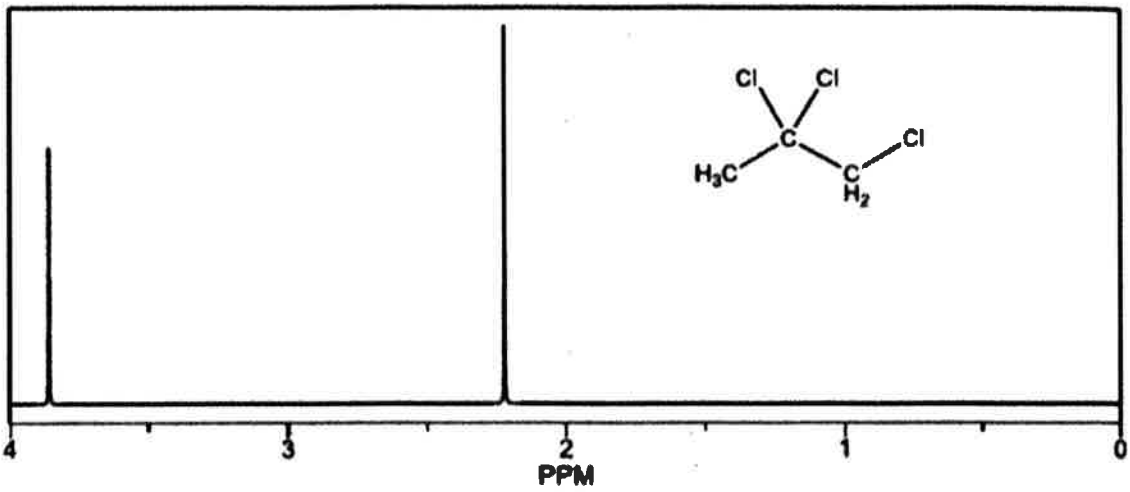
الأجزاء الرئيسية لجهاز الرنين النووي المغناطيسي



نلاحظ من الطيف اعلاة ثلاث خطوط او قمم واحدة تعود الى مجموعة CH_3 وتظهر في المجال المغناطيسي العالي وقرب قمم المرجع TMS بازاحة كيميائية δ=2.1PPM والسبب يعود الى ان الكثافة الالكترونية التي تعود لهذة المجموعة اكثر من بقية المجاميع الاخرى وان المجال المغناطيسي الحثي H يكون اكبر على مجموعة المثيل يكون اكثر لذلك يجب ان يزداد المجال المغناطيسي المسلط حتى يظهر الرنين اذا مجموعة CH_3 تظهر في مجال مغناطيسي عالي و اما بروتونات الحلقة ph فان لها كثافة الكترونية محيطة لها كثافة الكترونية محيطة بها اقل من كل المجاميع لذا فانها تظهر في المجال المغناطيسي الواطىء اما CH_2 فان الكثافة الالكترونية المحيطة بها تكون وسط بين المجموعتين , ph, CH_3 لذا فان فانها تظهر في مجال مغناطيسي اقل من CH_3 ومجال مغناطيسي اعلى من بروتونات الحلقة فتكون ازاحتها كما في الرسم تساوي تقريبا δ=3.5PPM

نلاحظ كذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج 1,2,2-Trichloropropane

و الذي يظهر خطي طيف يعودان الى مجموعة المثلين CH_2 ومجموعة المثيل CH_3 ونظرا لاتصال مجموعة الالمثيلين بذرة كلور ساحبة للالكترونات والتي تقلل الكثافة اللالكترونية لمجموعة المثلين اي ان المجال المغناطيسي الحثي H على مجموعة المثلين اقل منه من مجموعة المثيل لذلك يظهر خط الامتصاص لمجموعة المثلين في مجال الاوطا وان الفرق في المجال المغناطيسي لامتصاص مجموعة المثيل و المثلين حوالي 0.005 علما ن المجال المسلط هو 14.1G والشكل التالي يوضح ذلك



طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب 1,2,2-Trichloropropane

و علميا لسهولة اعداد الاجهزة يبقى المجال المغناطيسي ثابتا ويتم تغير التردد الموجي للموجات الراديوية ويعتبر امتصاص رباعي المثيل سيلان TMS $(CH_3)_4$ Si حيث انة سائل متطاير يعد خاملا تجاه التفاعلات الكيميائية ويظهر خط الامتصاص واضحاى في اقصى اليمين من الطيف بسبب ان ذرة si ترتبطة باربع مجاميع مثيل ويظهر فعلها عكس فعل ذرات الكلور السالبة المرتبطة بذرة كاربون وهذا يظهر الفرق واضحا في تاثير السالبية الكهربائية في موقع ظهور خط الرنين ويظهر لنا الفرق بين موقع ظهور امتصاص TMS
و مجموعة المثيل 134HZ وان هذ الفرق هو اكثر من جزء بالمليون من تردد جهاز السبيكترومبتر ونطلق علية الازاحة الكيميائية ومن خلال مقارنة مساحة خطوط الامتصاص لطيف الرنين النووي المغناطيسي يمكننا معرفة عدد البروتونات العائدة لكل خط من هذة الخطوط تعد هذة العملية مكملة لعملية تشخيص المركب و معرفة صيغتة التركيبية

الازاحة الكيميائية و العوامل المؤثرة على موقعها

تعتمد الازاحة الكيميائية على الحجب الدايا مغناطيسي الموضعي local diamagnetic shielding الذي يحث بواسطة المجال المغناطيسي الخارجي المسلط H_0 حيث قد وضحنا بان بان الالكترونات المحيطة بالبروتونات تدور وتولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال المسلط و تقلل من قيمتة لذا يجب ان نزيد من شدة المجال المغناطيسي المسلط على النواة لغرض الحصول على الرنين و من احد العوامل التي تقلل من تاثير الالكترونات التي تغلف البروتونات هو و جود المجاميع الساحبة للالكترونات وبفعل الحث الساحب حيث تعمل هذه المجاميع على تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتون وتقليل الحجب الدايا مغناطيسي المتولد من دوران هذة الالكترونات

والجدول التالي يوضح العلاقة بين الازاحة الكيميائية والعناصر ذات السالبية الكهربائية

DEPENDENCE OF THE CHEMICAL SHIFT OF CH_3X ON THE ELEMENT X

Compound CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegativity of X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

SUBSTITUTION EFFECTS

$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3Cl	$-CH_2Br$	$-CH_2-CH_2Br$	$-CH_2-CH_2CH_2Br$
7.27	5.30	3.05	3.30	1.69	1.25

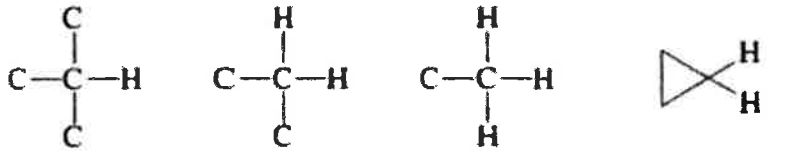
نلاحظ من الجدول انة كلما قلت السالبية للعنصر قلت الازاحة الكيميائية اي ظهور قمم NMR في مجال مغناطيسي عالي اي الى اليمين رسم الطيف بالقرب من المرجع TMS

انه هذة العناصر تقلل الكثافة الالكترونية حول البروتون ويقل تاثير مجالها المغناطيسي المتولد من دورانها اي بمعنى اخر تقل عملية حجب البروتونات و تزداد عملية التعرية لهذة البروتونات من الالكترونات المحيطة بها

العامل الثاني التهجين Hybridization effects

أ- تهجين sp^3 ان كل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة كاربون من نوع sp^3 يكون لها رنين بين (2-0)ppm

Aliphatic region

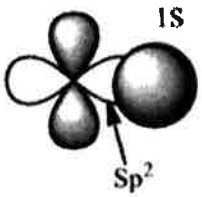


3° > 2° > 1° > Strained ring

2 1 0 δ

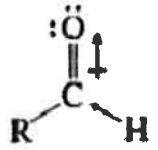
ب-

تهجين من نوع sp^2



في الشكل التالي الاصره المفردة σ بين ذرة الهيدروجين وبين ذرة الكاربون عبارة عن (sp^2_s) اي اتحاد مدار s مع مدار sp^2 الذي بية صفة s اكبر من مما في التهجين sp^3 اي انة ساحب للالكترونات بشكل اكبر و هنا يعمل على تعرية بروتون الهيدروجين من الالكترونات وتقليل عملية الحجب لذا تظهر

في ازاحة كيميائية اكبر و على هذا الاساس فان هايدروجين الفنيل H-vinyl لة ازاحة كيميائية اكبر من هيدروجين المركبات الالفاتية و كذلك الهيدروجين الاروماتي لة ازاحة كيميائية اكبر بحدود 7_8ppm وتظهر قمة NMR في المجال المغناطيسي الواطيء وكذلك نفس الشيء الى بروتون الالديهايد حيث له ازاحة كيميائية من 9_10ppm في المجال الواطئ ايضا وسبب ذلك هو سالبية الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل و التي تقلل الكثافة الالكترونية حول نواة ذرة الهيدروجين

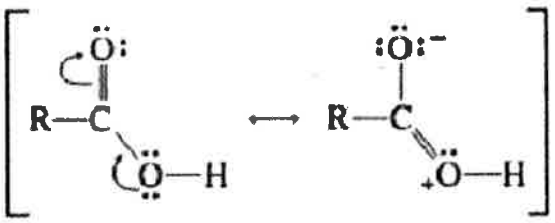


An aldehyde

ج_ التهجين sp مثال ذلك ذرة الهيدروجين الاستلين حيث تكون الاصرة بين الهيدروجين و الكاربون ناشئة من اندماج مدار S ومدار SP من الكاربون و نحن علم بان مدار SP بة نسبة عالية من S فهو اذان يجتبر ساحب للالكترونات فنحن نتوقع ان تكون الازاحة الكيميائية في الاستلين اكبر ولكن العكس صحيح حيث تظهر قمة الرنين البروتوني بين 2_3PPM لماذا

٣_ العامل الثالث

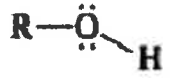
الهيدروجين الحامضية ، الاصرة الهيدروجنية ، البروتونات المتبادلة
اكثر البروتونات ازاحة كيميائية هو بروتون الحامض الكاربوكسيلي حيث تكون من 10_12PPM وذلك لانها اكثر تعرية او اقل حجب من بقية البروتونات و ذلك بفعل و جود مجموعة الكاربونيل الساحبة للالكترونات وكذلك وجود ذرة الاوكسجين المتصلة بذرة هيدروجين

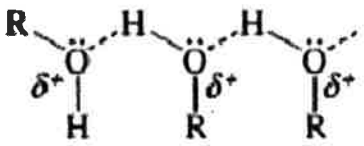


اما الاصرة الهيدروجينية
والتي تحدث بسن بروتونات الهيدروكسيل و الامين فانها تعطي ازاحة متغيرة المناطق و لها مسافات عريضة كما نلاحظ

Acid	RCOOH	10.5 _ 12.0δ
Phenol	Ar-OH	4.0 _ 7.0
Alcohol	R-OH	0.5 _ 5.0
Amines	RNH_2	0.5 _ 5.0
Amide	$RCONH_2$	5.0 _ 8.0
Enols	CH=CH-OH	≥15

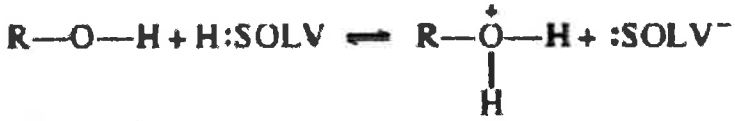
السبب في ذلك انه الاصرة الهيدروجينية تقلل من الكثافة الالكترونية على ذرة الهيدروجين و ذلك لارتباط الالكتروني مع ذرة اخرى مثل ذرة الاوكسجين كما نلاحظ





Free (dilute solution) Hydrogen bonded (concentrated solution)

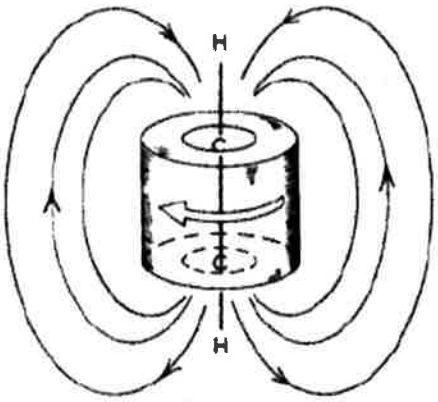
ملاحظة تعتمد هذة الاربطة على التركيز ففي المحاليل المخففة تقل الرابطة و يزداد الحجب اي تقل التعرية للبروتونات من قبل الالكترونات فتكون الازاحة 0.5_1.0δ مجال عالي اما المحاليل المركزة فتكون هناك رابطة هيدروجينية بشكل اوسع فيقل الحجب وتزداد التعرية للبروتونات فتظهر في ازاحة كبيرة 4_5ppm اما ذرات الهيدروجين المتبادلة مع ذرات اخرى او مع المذيب كذلك تعطي ازاحات متغيرة الموقع



عدم التجانس المغناطيسي Magnetic Anisotropy

تمتلك بروتونات حلقة البنزين ازاحة كيميائية كبيرة 7-8δ مقارنتان مع بروتونات مجموعة الفنيل و الالكين و الالكاين و الالديهايدات و هذة حقيقة غير متوقع و السبب هو وجود الكترونات π بالقرب من البروتونات وهذة الالكترونات تحت تاثير المجال الخارجي تدور وتشكل تيار الحلقة الذي يولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال الخارجي وان بروتونات الحلقة تكون معرضة الى ثلاث مجالات مغناطيسية الاول فهو الاقوى و هوالمجالخارجي المسلط و الثاني مسلط من منقبل دوران الكترون التكافؤ في ذرة هيدروجين و المجال الثالث ناشيء من عدم تجانس دوران الكترونات الحلقة و عدم التجانس هذ يؤدي الى تعرية ذرات الهيدروجين و عدم حجبها بشكل كبير و بتالي تكون الازاحة كبيرة

لناخذ مثال الاستلين C_2H_2 الجزيء ، خطي ، و اصرتة الثلاثية متناظرة حول المحور اذا اصطفى المحور مع المجال المغناطيسي فان الالكترونات π سوف تدور بزاويا عمودية على المجال المسلط فتحث بذلك مجال مغناطيسي معاكس للمجال المسلط و بما ان البروتونات تقع على المحور المغناطيسي فان الخطوط المغناطيسية للقوة المحثة من قبل الالكترونات الدائرة تعمل على حجب البروتونات وبذلك تجعل قمة ال MNR في موقع من المجال اعلى مما نتوقعة من السالبية الكهربائية



Diamagnetic anisotropy in acetylene.

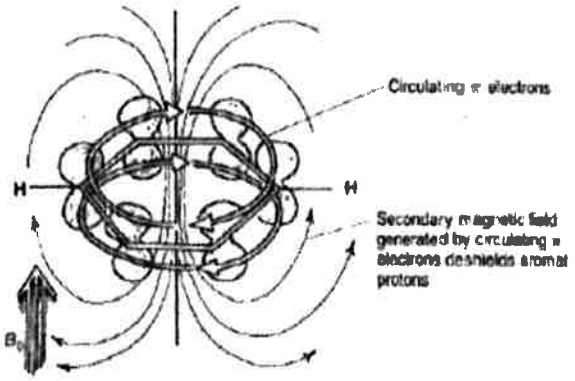
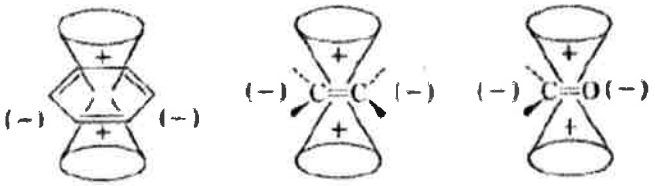
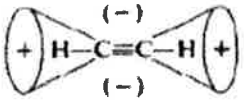


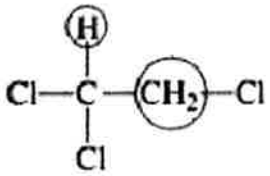
FIGURE 3.21 Diamagnetic anisotropy in benzene.





انشطار خطوط الرنين بسبب ذرات الهيدروجين المتجاورة (spin-spin-splitting)

أذا نظرنا الى طيف المركب 1,2,2-Trichloroethane ($C_2H_3Cl_3$) شاهدنا نوعين من البروتونات زوجا من البروتونات على ذرة الكاربون رقم 2 و بوتون واحدا على ذرة الكاربون رقم 1



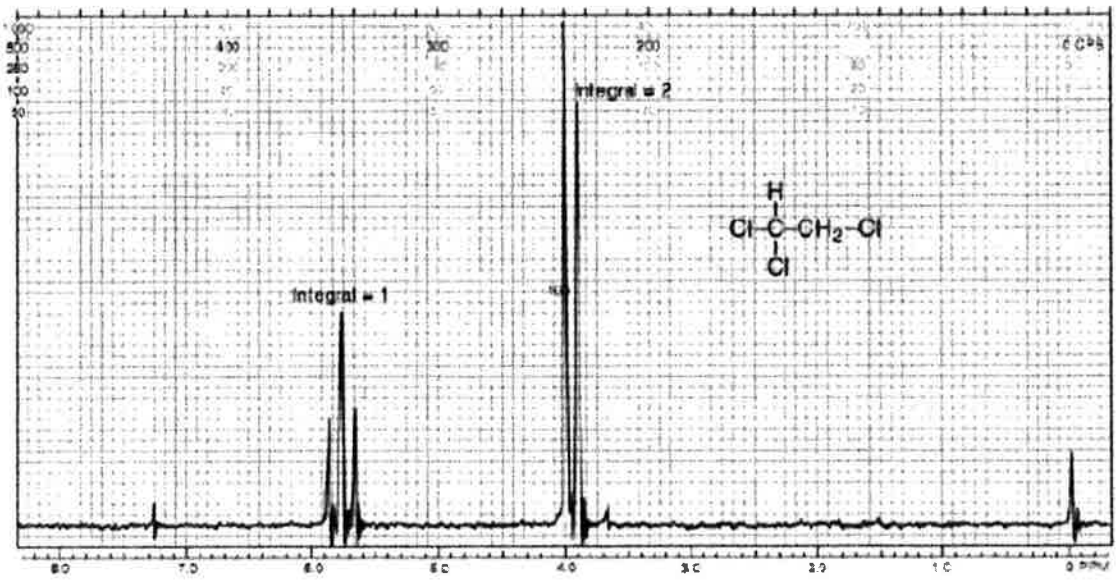


FIGURE 3.25 The ^{1}H NMR spectrum of 1,1,2-trichloroethane (80 MHz).

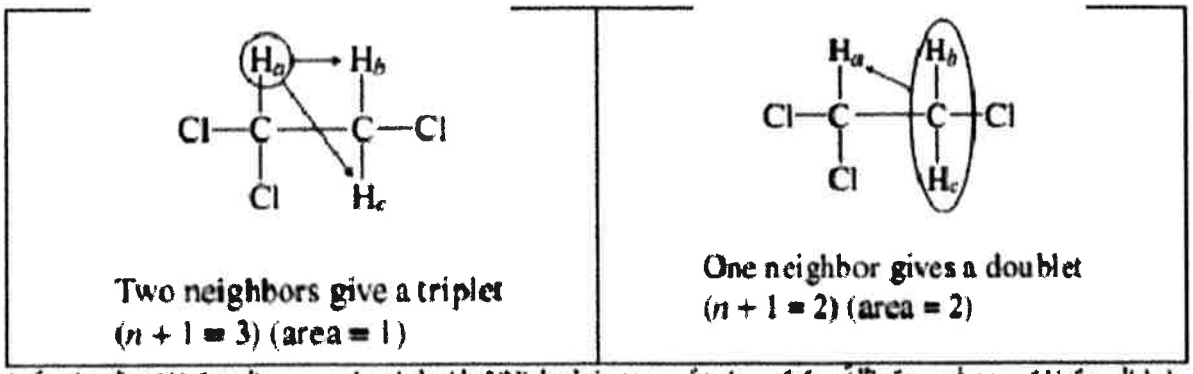
١٤

نسبة مساحة القمم (integral ratio) هي 2/1 و تتناسب مع عدد البروتونات حيث على ذرة الكاربون رقم 2 بروتونان و على ذرة الكاربون رقم 1 بروتون واحد لنفرض ان مقادير ارتفاع البروتونات H_b من عملية integration يساوي ٤سم و مقدار ارتفاع بروتون H_a من integral يساوي 2سم فيكون نسبة الارتفاع

$H_b/H_a = 4cm/2cm=2cm$

اي ضعف لان عدد بروتونات H_b هي ضعف بروتونات H_a البروتونات H_a يعطي قمة منشطرة الى ثلاث خطوط بسبب تاثرة بالبروتونات $2H_b$ المجاورة حيث تنص القاعدة (n+1) على ان عدد الخطوط الانشطار

تساوي عدد البروتونات المجاورة زائد واحد



اما البروتونات H_c فهي متماثلة و تعتبر واحدة و عدد خطوط الانشطار لها يساوي عدد البروتونات بالمجاورة زائد واحد اي بروتون و احد و هو H_a اذان ١+١=٢ و مما تقدم نستنتج اعلاقة البسيطة هي ان عدد الخطوط لبروتون ما تساوي عدد البروتونات المجاورة +١ فمثلا طيف الامتصاص يوديد الاثيل CH_3CH_2I

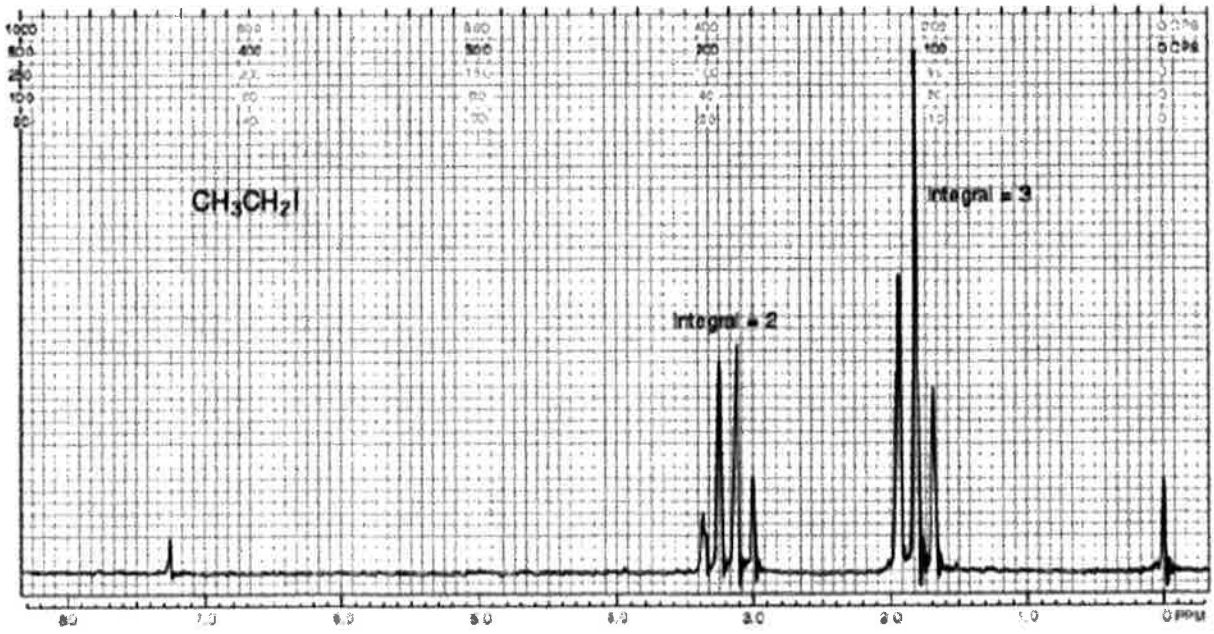
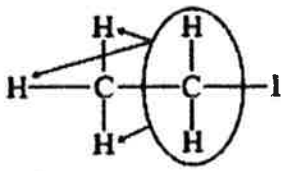
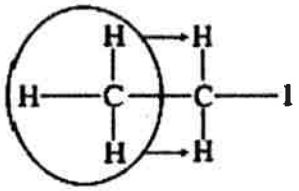


FIGURE 3.26 The ^{1}H NMR spectrum of ethyl iodide (60 MHz).

ان سبة ارتفاع القمم كنسبة عدد البروتونات في المجالميع وان مجموعة المثلين تظهر في مجال مغناطيسي واطىء بسبب ارتباطها بذرة هالوجين ساحبة للالكترونات و مجموعة المثيل تظهر في مجال مغناطيسي عالي
لان الكثافة الالكترونية عليها تكون اكثر لعدم ارتباطها بذرة ساحبة وان مجموعة CH_2 تعطي اربعة خطوط وذلك حسب القاعدة ثلاث ذرات هيدروجين مجاورة زائد ١ يساوي 4 اما مجموعة المثيل CH_3 فانها تعطي ثلاث خطوط بسبب مجاورتها لبروتونين و حسب القاعدة 1+2=3



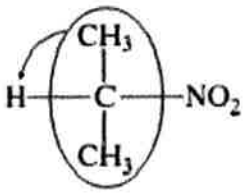
Three equivalent neighbors give a quartet
($n + 1 = 4$) (area = 2)



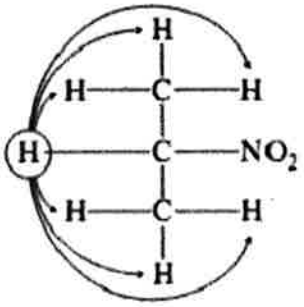
Two equivalent neighbors give a triplet
($n + 1 = 3$) (area = 3)

ملاحظة

ان البروتونات المتجاورة فقط تعطي خطوط انشطار اما البروتونات المنفصلة فلا تعطي خطوط انشطار



One neighbor gives a doublet
($n + 1 = 2$) (area = 6)



Six equivalent neighbors give a septet
($n + 1 = 7$) (area = 1)

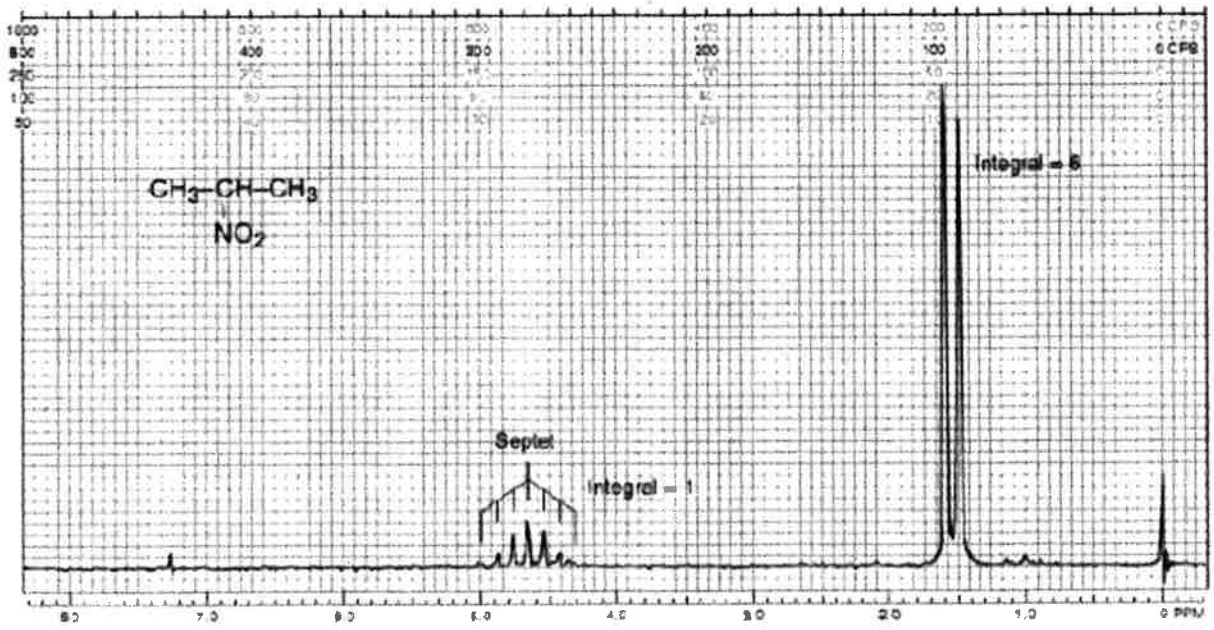
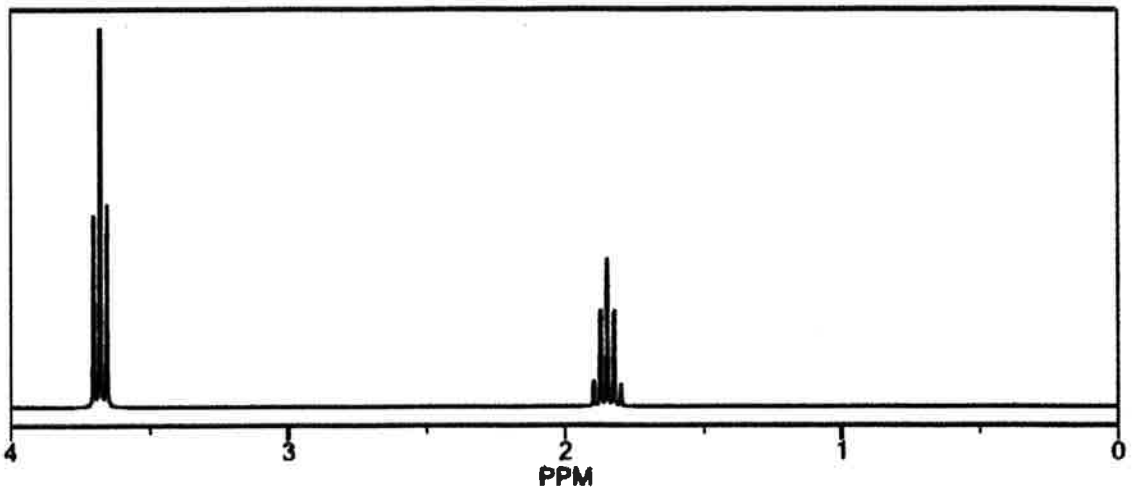


FIGURE 3.27 The ^{1}H NMR spectrum of 2-nitropropane (60 MHz).

مثال طيف المركب $ClCH_2CH_2CH_2Cl$



الوحدات التي تعبر عن حزم طيف الرنين النووي المغناطيسي يتم تعين ترددات الامتصاص للبروتونات نسبة الى مرجع مناسب و من ثمة يمكن التعبير عن الازاحة الكيميائية بمقدار الفرق بين ردد الرنين لبروتونات العينة γ_{sample} و التردد الرنيني لبروتونات المرجع $\gamma_{standard}$ اي رابع مثيل السليكون TMS في المحلول الحاوي على المركب المراد فحصة اي مرجع داخلي و يفضل للاسباب

١_ غير فعال كيميائيا ولا تتحد مع العينة

٢_مركب متطاير يمكن استعادة العينة مة

٣_يحصل له رنين في مجال مغناطيسي قوي جدا و كل المركبات العضوي تقريبا تظهر بعيدا عنة نستطيع تحديد الاطياف و ذلك يجعل قيمة TMSمساوية صفرا الا اذا كانت قد ظهرت اية حزمة في اية حزمة في مجال اقوى من المجال الذي تظهر فية حزم المرجع فعند ئذا تكون الحزمة سالبة اي قيمتها اقل من الصفر و تعرف الازاحة الكيميائية التي يرمز لها بالرمز دالتا (δ) بانها

$$\delta = \frac{Hz(sample) - Hz(Tms)}{Spectroscopy\ frequency\ in\ MHz}$$

δ هي كمية بدون وحدات

مثال طيف المثيل اثيل كيتون اخذ بجهاز 60MHz و استعمال TMS مرجعا داخليا يلاحظ ظهور حزمة طويلة حادة بموقع يبعد حوالي 130 هيرتز من موقع TMS باتجاة المجال المنخفض

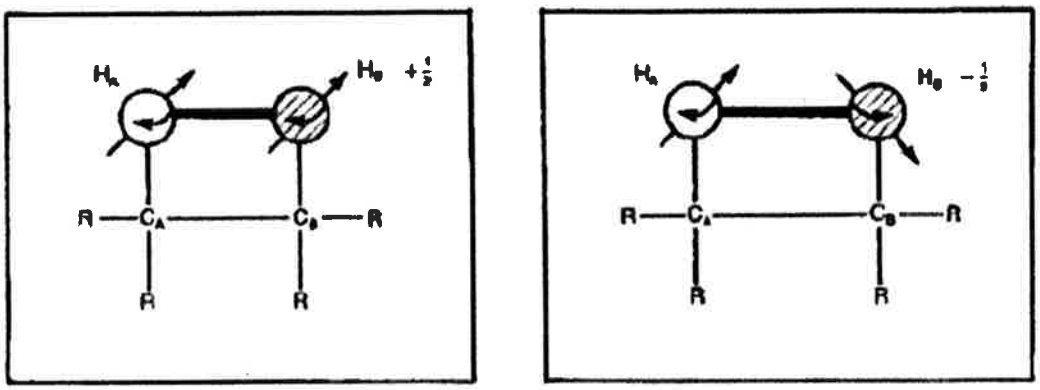
δ = 130Hz/60MHz= 2.17 ppm

وهناك نظام هو قياس التاو (τ) taw و تزداد مع ازدياد المجال المغناطيسي المسلط و TMS باخذ قيمة 10 في هذا النظام

τ= 10 - δ

سبب انشطارات الحزم origin of spin _ spin splitting

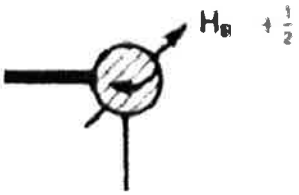
يحدث الانشطار في قمة NMR لان ذرات الهيدروجين المتجاوره تؤثر الواحدة على الاخرى فمثلا ذرة الهيدروجين A تتاثر بدوران ذرة الهيدروجين B المجاورة و بالعكس بعض الجزيات في المحلول تكون فيها ذرات الهيدروجين B ذات دوران مع اتجاة عقارب الساعة اي 1/2+ كما في الشكل (١) اما البعض الاخر من الجزيئات في المحلول يكون للدوران عكس اتجاة دوران عقارب الساعة اي 1/2-كما في الشكل (٢) اي عكس اتجاة المجال المغناطيسي



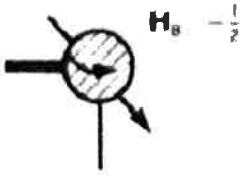
X-type molecule Y-type molecule

FIGURE 3.2 Two different molecules in a solution with differing spin relationships between protons H_A and H_B.

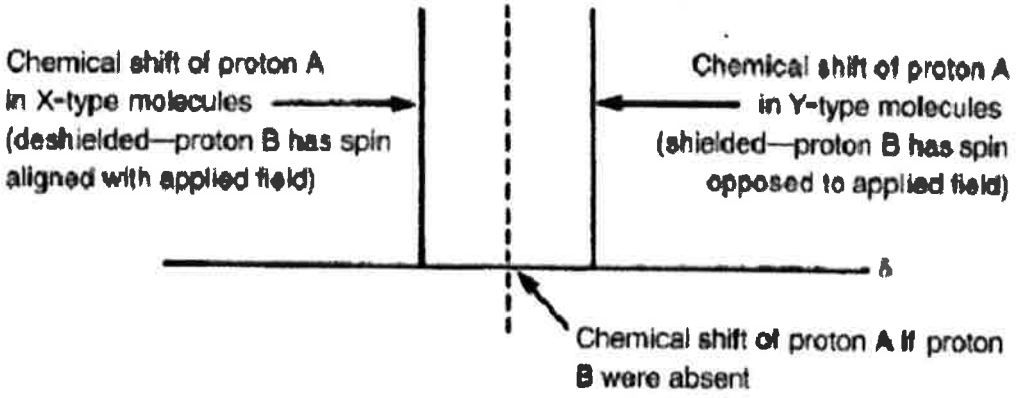
اذ ان الازاحة الكيميائية δ لبروتون A تتاثر بفعل اتجاة دوران البروتون B اي يمكن القول بان ابروتون A يزدوج مع البروتون B و المحيط المغناطيسي للبروتون A تكون له ازاحة كيميائية في الشكل الاول تختلف عن الشكل الثاني ففي الحالة الاولى البروتون A يكون غير محجوب لان مجال البروتون B مع المجال المسلط و عزمة المغناطيسي يضاف الى المجال المغناطيسي المسلط H_0



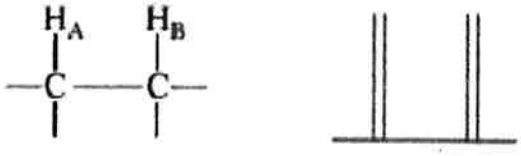
اما في الحالة الثانية فان البروتون A يكون بعض الشيء مغلفا او محجوبا اكثر مما لو كان لو حدة و لايجاورة بروتون اخر و في هذة الحالة مجال بروتون B يقلل من تاثير المجال المغناطيسي الخارجي على البروتون A لانة يولد من دورانة عكس عقرب الساعة عزم مغناطيسي مضاد للمجال المغناطيسي المسلط H_0



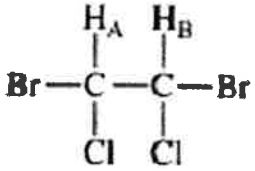
و الخلاصة ان دوران البروتون B يولد عزم مغناطيسي اما يكون مع اتجاة المجال المسلط فتظهر قمة البروتون A الاول في ازاحة كيميائية δ كبيرة او يكون الدوران عكس المجال المسلط فتظهر قمة امتصاص بروتون A الثانية في ازاحة كيميائية δ قليلة اي في مجال مغناطيسي اعلى اي الى جهة TMS



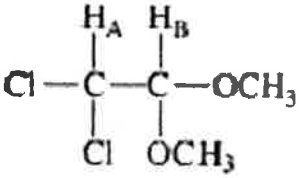
اذان البروتون A يعطي خطين doublet بسبب تاثير البروتون B علية . ونفس الشي يحدث على البروتون B كذلك يعطي doublet خطين بسبب تاثرة بالبروتون A



اذان دائما يكون هناك قمتان و كل واحدة منشطرة الى خطين الى اذا كانت البروتونات A,B متماثلين في المحيط المغناطيسي المحيط بهم كما في المركب التالي حيث نلاحظ قمة واحدة فقط تعود الى البروتون A,B وذلك لان لهم ازاحة كيميائية واحدة وفي الحقيقة متماثلان

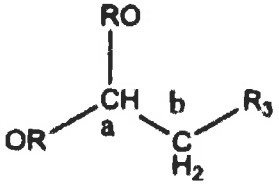


اما في المركب الثاني فان كل قمة منشطرة الى خطين و ذلك لان بروتون A يختلف عن البروتون B و ان لهم ازاحة كيميائية مختلفة

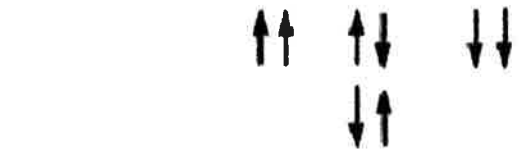


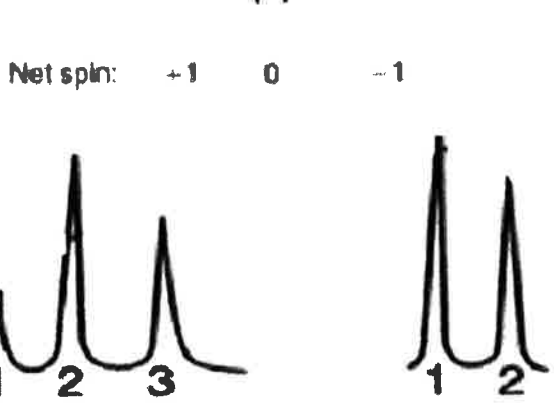
ان الازدواج بين البروتونات يحدث عندما تكون متجاورة اي الانشطار يحدث فقط عندما تتجاور بروتونات A,B اما اذا كانت مفصولة فلايحدث ازدواج او انشطار

مثال / النظام



الذي يكون فية بروتون الميثاين METHINE بروتون (a) المفردة في بيئة مختلفة جدا عن بروتوني مجموعة المثلين (b) نلاحظ مجموعتين من القمم تفصلهما مسافة واسعة ازاحة كيميائية δ يزدوج بروتون المثاين H_B مع بروتوني مجموعة المثيلين CH_2 (b) فينشطر قمة امتصاص بروتوني المثلين (b) الى شطرين متناظرين و السبب هو و جود حالتان لدوران بروتون (a) واحدة مع اتجاة المجال المسلط و الثانية ضد اتجاة المجال اي 1/2+ ,, 1/2-
و يشطر بروتونا مجموعة المثيلين (b) قمة امتصاص بروتون الميثاين (a) الى ثلاث انشطارات بسبب وجود ثلاث حالات لدوران البروتون في بروتوني المثلين اي حالات الدوران تكون 1-,0,1+



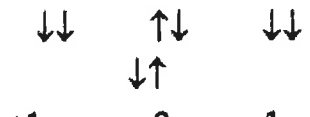


CH_2(b)

ثلاث حالات للدوران او الطاقة
وهي 1/2- , 0 , 1/2+
تؤدي الى شطر قمة CH الى ثلاث انشطارات
او خطوط، حالة رقم ٢ تعتبر واحدة لانهم متكافئان
(واحدة تولغي الاخرى)

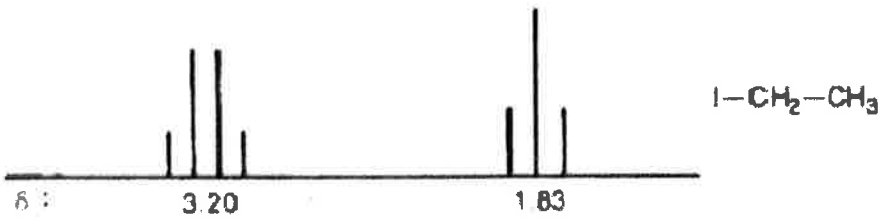
cH (a)

حالتان للدوران هما 1/2- ,1/2+
تؤدي الى شطر قمة cH_2(b) الى شطرين



مثال / مجموعة CH_3CH_2_ في المركب CH_3CH_2I

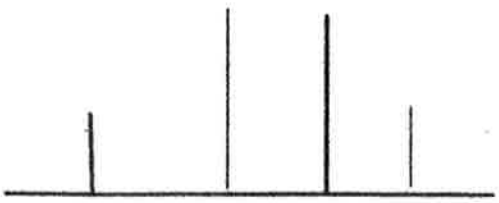
تنظر طيف ethyl iodide فنشاهد بروتونات مجموعة المثيل تعطي قمة منشطرة الى ثلاث انشطارات في موقع 1.88 وبروتونات المثلين تعطي قمة رباعية الخطوط او الانشطار في موقع 3.208 لانها متصلة بمجموعة ساحبة وهي عنصر I



توجد اربع حالات لدوران بروتونات CH_3 او اربع طاقات مختلفة تؤدي الى شطر قمة CH_2 الى اربعة خطوط او انشطارات بنسبة 1:3:3:1

انشطارات مجموعة CH_2

بسبب مجموعة CH_3



اربع حالات لدوران بروتونات CH_3 او اربع طاقات مختلفة تؤدي الى شطر قمة مجموعة CH_2 الى اربعة خطوط بنسبة 1:3:3:1

احتمالات دوران بروتونات مجموعة CH_3

↑↑↑ ↓↓↑ ↑↓↓ ↓↓↓

↑↓↑ ↓↑↓

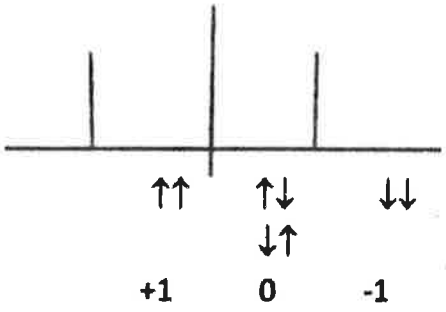
↓↑↑ ↓↓↑

+3/2 +1/2 -1/2 -3/2

ثلاث احتمالات لدوران بروتونات CH_2 او ثلاث طاقات مختلفة / 1- ,0, 1-

لنشطارات مجموعة CH_3 بسبب مجموعة CH_2

تؤدي الى شطر قمة امتصاص CH_3 الى ثلاث انشطارات بنسبة 1:2:1



قاعدة باسكل Pascal's Triangle

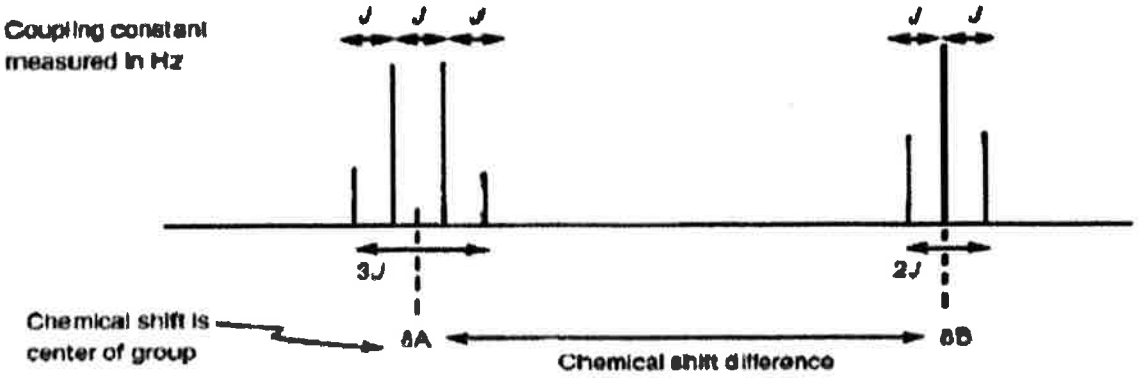
ان الشدات النسبية لقمم تعتمد على n فان قمم الثنائية doublet (n=1) هي بنسبة 1:1 و قمم الثلاثية tripletهي بنسبة 1:2:1اما الرباعية quartets بنسبة 1:3:3:1 وهذه التددية و الشدات النسبية يمكن الحصول من مثلث باسكال

Pascal's triangle.

Singlet	1
Doublet	1 1
Triplet	1 2 1
Quartet	1 3 3 1
Quintet	1 4 6 4 1
Sextet	1 5 10 10 5 1
Septet	1 6 15 20 15 6 1

ثابت الازدواج The coupling constant

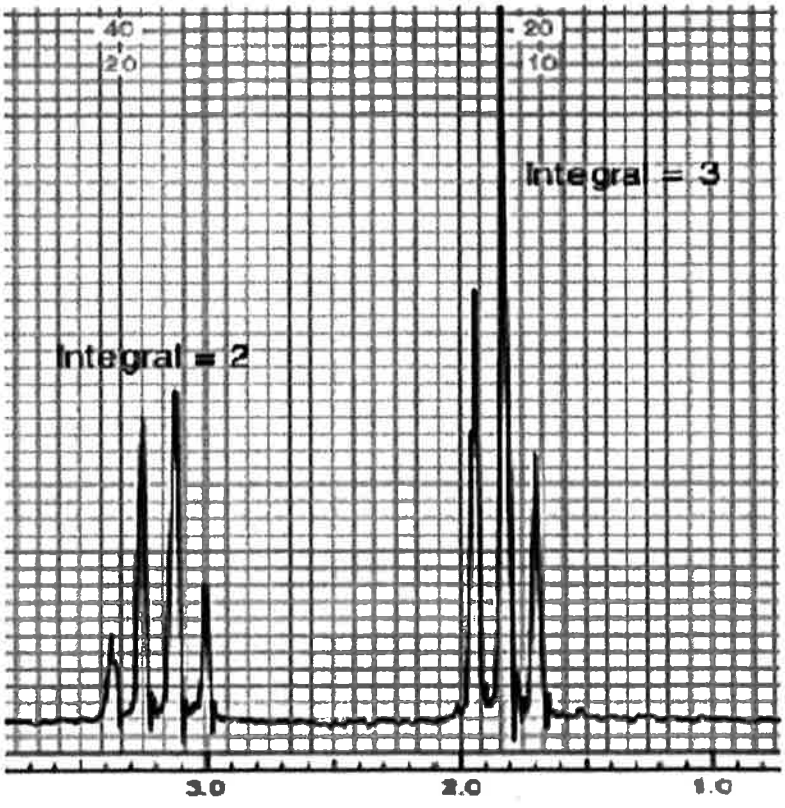
هو المسافة بين خطوط الانشطار في قمم NMR و تقاس بنفس و حدات الازاحة الكيميائية (δ) و يعبر عنها بالهيرتز HZ او عدد الذبذبات في الثانية cycles per second (cps) ويرمز له بالحرف J حيث نجد لهُ قيمة تساوي 7.5HZ في المركب ايوديد الاثيل ethyliodide



حساب قيمة J ننظر الى رسم طيف CH_3CH_2I على الورق البيانية كما في الشكل التالي حيث اخذ الطيف بالجهاز 60MHZ كل جزء بالمليون من الازاحة الكيميائية (δ) يمثل 60HZ حيث نلاحظ من الرسم الطيف وجود ١٢ خط او قسم صغير لكل 1ppm و كل خط اذان يمثل 60Hz/12=5HZ و لو نظرنا الى التدرج على الورقة نجدانها مقسومة ال (CPS) وهي تعطي نفس قيمة HZ حيث كل 100 CPS مقسمة الى 20 قسم وكل قسم يعادل 100 CPS/20 = 5CPS = 5HZ ولو تفحصنا خطوط الانشطار من الرسم نجد المسافة بين هذة الخطوط تساوي 1.5 قسم لذلك يكون J من المعادلة

$$J = 1.5\ \text{div} \times \frac{5\ \text{Hz}}{1\ \text{div}} = 7.5\ \text{Hz}$$

*ثابت الازدواج J بين بروتونات المثيل و الاثيل يساوي 7.5HZ



ويكون ثابت الازدواج واحد ولايتغير اذا تغير تردد جهاز الNMR من 60MHZ الى 100 HZ كما نلاحظ في الشكل و لكن الذي يتغير فقط هو الازاحة الكيميائية بين مجموعة المثيل و الاثيل فتصبح المسافة بين الاثنين او مع

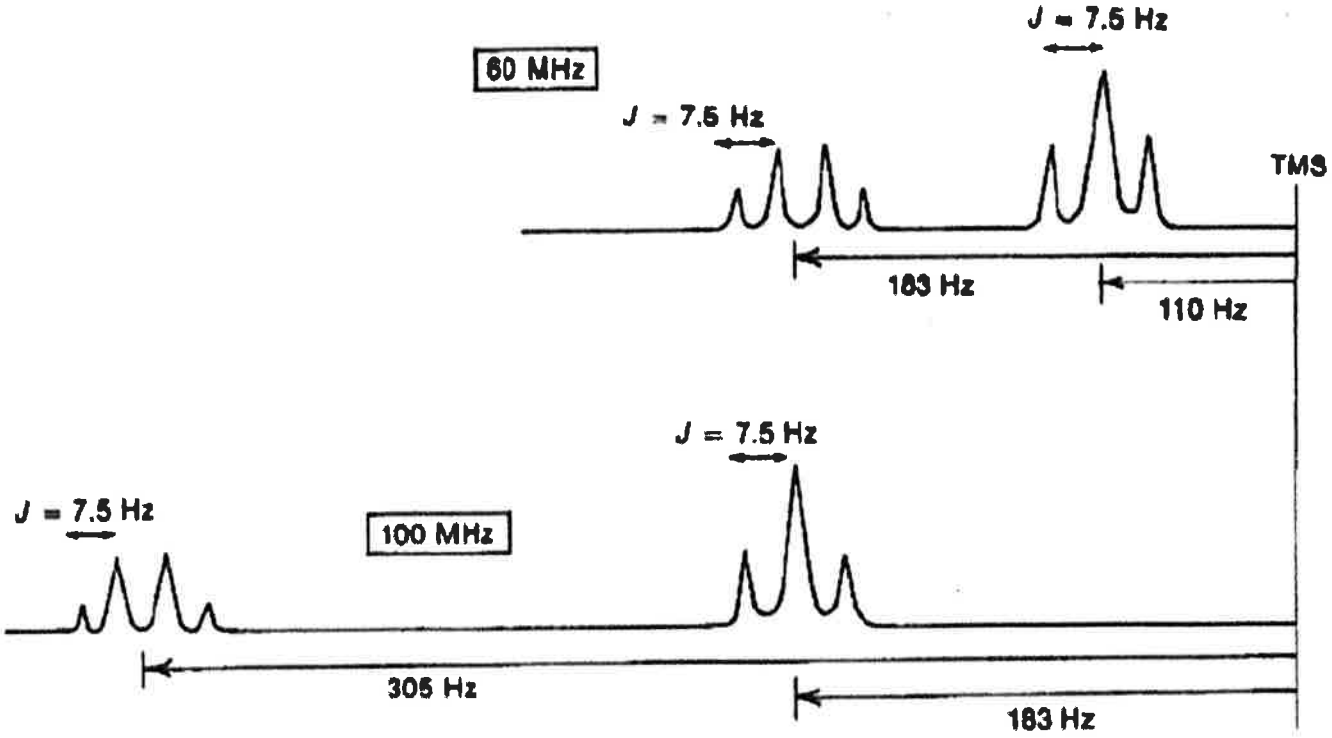
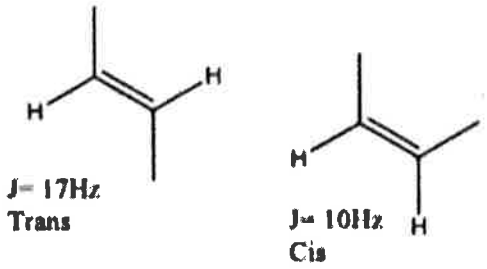
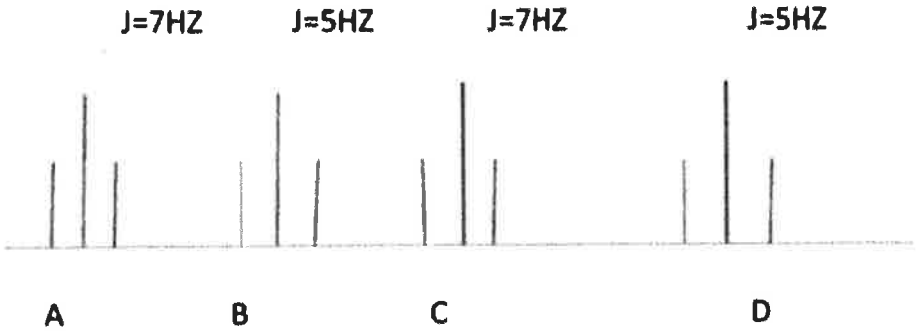


FIGURE 3.35 An illustration of the relationship between the chemical shift and the coupling constant.

في المركبات الالفتية الحلقية يكون ال J حوالي 7HZ بالمقارنة مع 1,1,2_TRICHLORO ETHANE J=6HZ و ٢_نتروبروبان J=7HZ وهذة القيم للمركبات التي يكون فيها الكاربون SP^3 و لكل نوع من البروتونات يوجد J معين فمثلا في الايزومرين Cis , trans



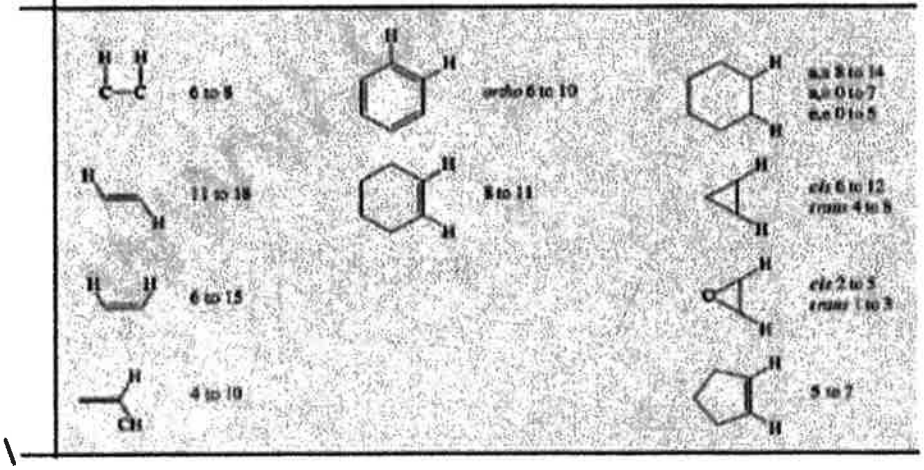
ان هذة المعلومات مفيدة في اعطاء فكرة عن صيغة المركب العضوي وهناك جدول يوضح قيم J لكثير من البروتونات المتجاورة في المركبات العضوية و كذلك اذا وجدت عدة مجاميع من البروتونات متجاورة فالمجموعات التي لها نفس قيمة J هي التي تؤثر الواحدة بالاخرى



هناك مجموعة B تزدوج مع مجموعة D لان لهم نفس الثابت J ومجموعة A تزدوج مع مجموعة C لهم J=7HZ

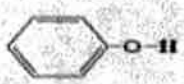
قيم ثابت الأزدواج J لبعض المركبات

SOME REPRESENTATIVE ^3J COUPLING CONSTANTS AND THEIR APPROXIMATE VALUES (HZ)



جدول يوضح الازاحات الكيميائية للبروتون حسب نوع المجموعة

TABLE 3.4
APPROXIMATE CHEMICAL SHIFT RANGES (PPM) FOR SELECTED TYPES OF PROTONS[a]

$R-CH_3$		0.7 – 1.3
$R-CH_2-R$		1.2 – 1.4
R_3CH		1.4 – 1.7
$R-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-H$		1.6 – 2.6
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{C}-H$, $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{C}-H$		2.1 – 2.4
$RO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{C}-H$, $HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{C}-H$		2.1 – 2.5
$N\equiv C-\overset{|}{C}-H$		2.1 – 3.0
		2.3 – 2.7
$R-C\equiv C-H$		1.7 – 2.7
$R-S-H$	var	1.0 – 4.0[b]
$R-\underset{|}{N}-H$	var	0.5 – 4.0[b]
$R-O-H$	var	0.5 – 5.0[b]
	var	4.0 – 7.0[b]
	var	3.0 – 5.0[b]
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{|}{N}-H$	var	5.0 – 9.0[b]
$R-\underset{|}{N}-\overset{|}{C}-H$		2.2 – 2.9
$R-S-\overset{|}{C}-H$		2.0 – 3.0
$I-\overset{|}{C}-H$		2.0 – 4.0
$Br-\overset{|}{C}-H$		2.7 – 4.1
$Cl-\overset{|}{C}-H$		3.1 – 4.1
$R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}(=O)-O-\overset{|}{C}-H$		ca. 3.0
$RO-\overset{|}{C}-H$, $HO-\overset{|}{C}-H$		3.2 – 3.8
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{|}{C}-H$		3.5 – 4.8
$O_2N-\overset{|}{C}-H$		4.1 – 4.3
$F-\overset{|}{C}-H$		4.2 – 4.8
$R-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-H$		4.5 – 6.5
		6.5 – 8.0
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$		9.0 – 10.0
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$		11.0 – 12.0

1-Alkan

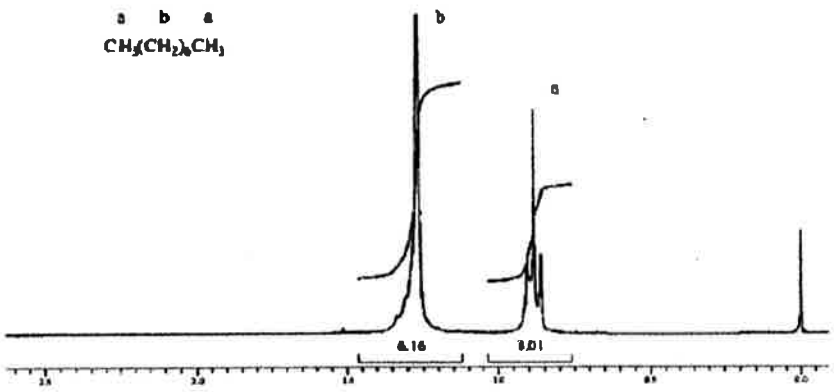


FIGURE 3.37 ^1H spectrum of octane.

2-Alkenes

CHEMICAL SHIFTS

C=C–H	4.5–6.5 ppm
C=C–C–H	1.6–2.6 ppm

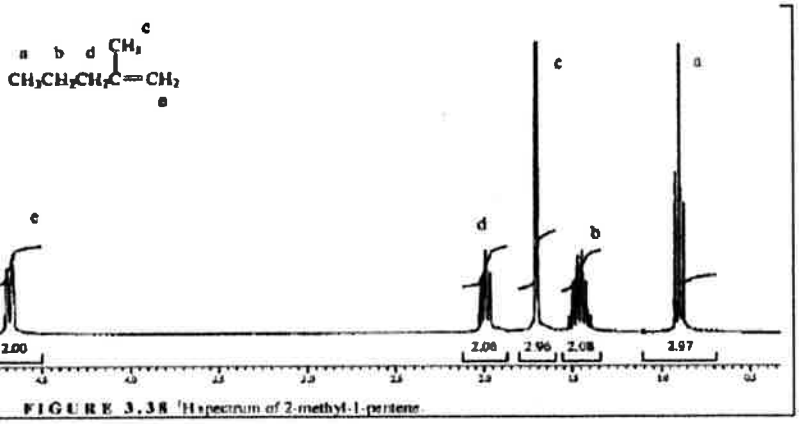


FIGURE 3.38 ^1H spectrum of 2-methyl-1-pentene.

3- Aromatic Compounds

CHEMICAL SHIFTS

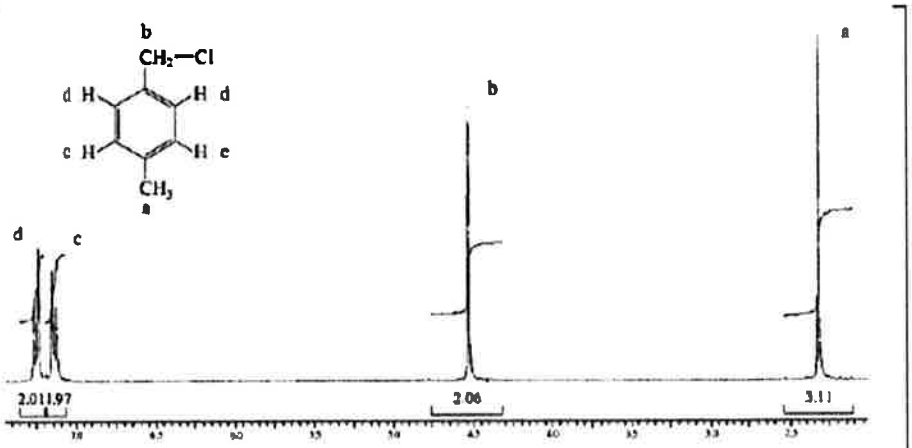


FIGURE 3.39 ^1H spectrum of α-chloro-p-xylene.

4- Alkynes

CHEMICAL SHIFTS

C≡C−H	1.7–2.7 ppm
C≡C−CH−	1.6–2.6 ppm

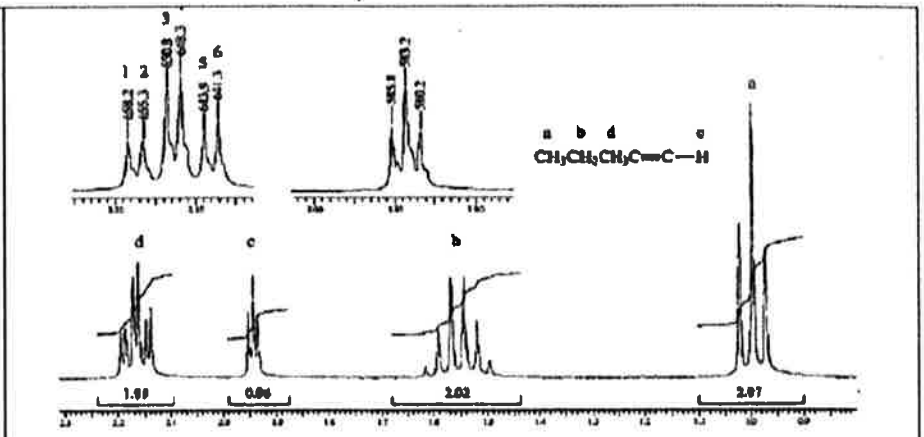


FIGURE 3.40 ^{1}H spectrum of 1-pentyne.

5-Alkyl halides

CHEMICAL SHIFTS

−CH−I	2.0– 4.0 ppm
−CH−Br	2.7– 4.1 ppm
−CH−Cl	3.1– 4.1 ppm
−CH−F	4.2– 4.8 ppm

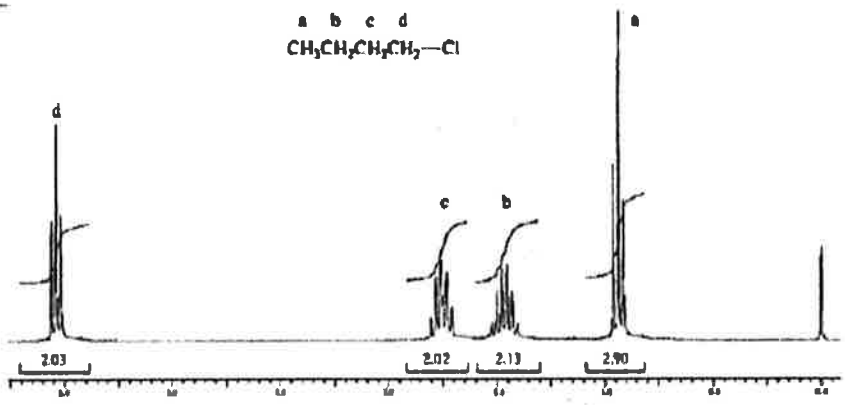


FIGURE 3.41 ^{1}H spectrum of 1-chlorobutane.

6- Alcohols

CHEMICAL SHIFTS

C−OH	0.5–5.0 ppm
CH−O−H	3.2–3.8 ppm

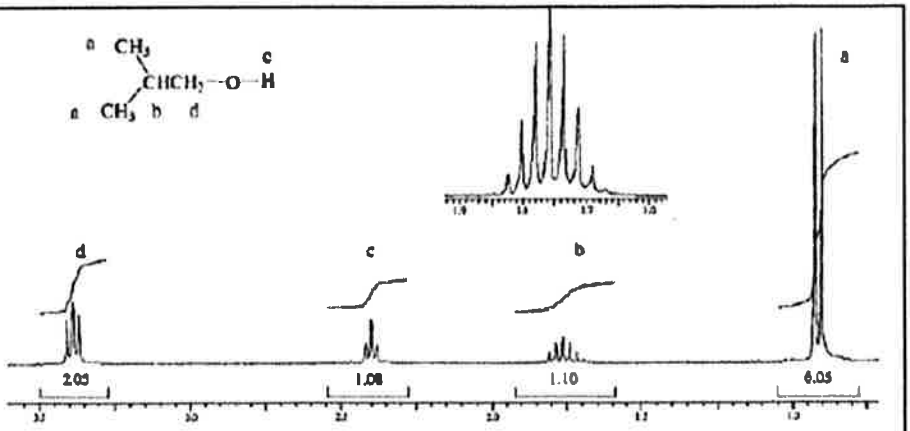


FIGURE 3.42 ^{1}H spectrum of 2-methyl-1-propanol.

٢٦

7-Ethers Compound

CHEMICAL SHIFTS

R–O–CH– 3.2–3.8 ppm

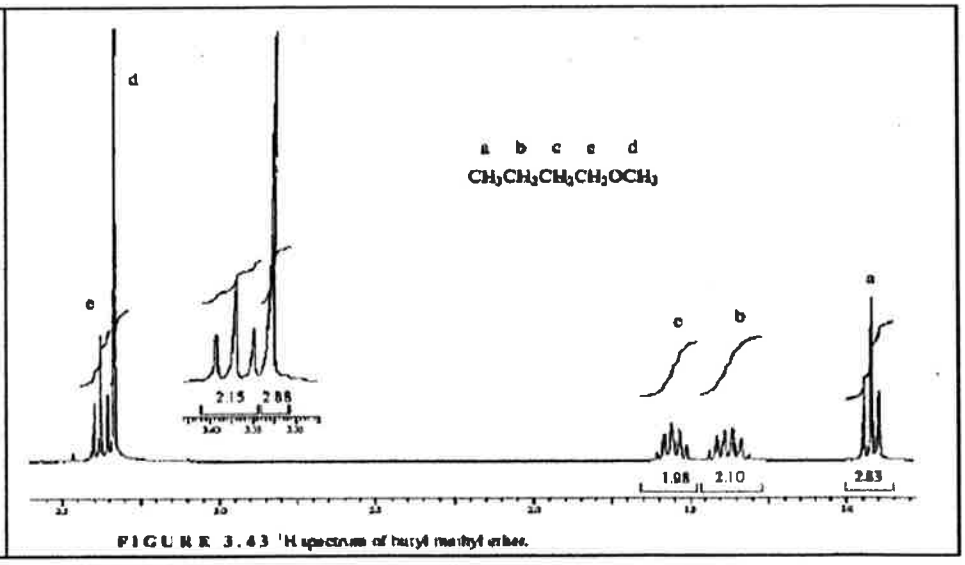


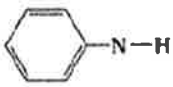
FIGURE 3.43 ^{1}H spectrum of butyl methyl ether.

8-Amines Compound

CHEMICAL SHIFTS

R–N–H 0.5–4.0 ppm

–CH–N– 2.2–2.9 ppm



3.0–5.0 ppm

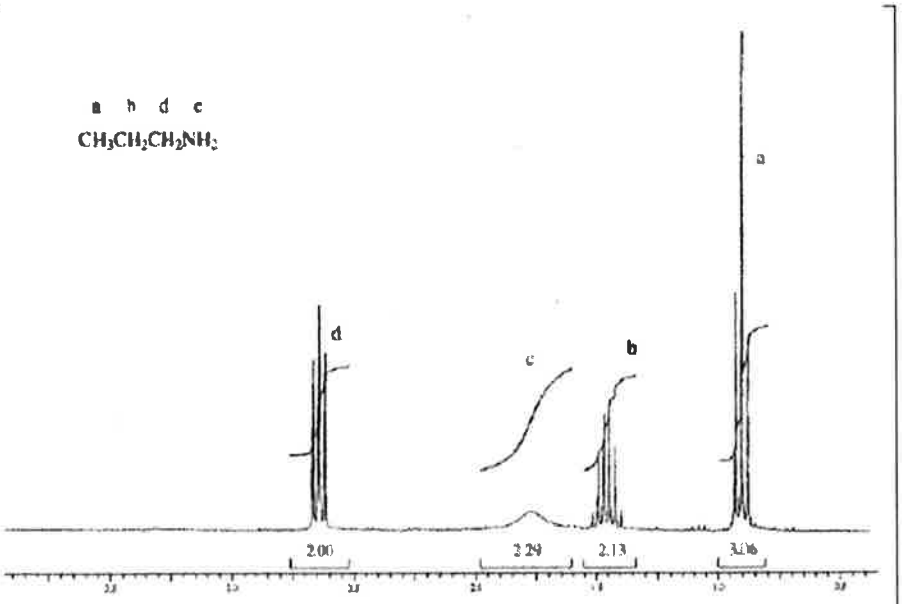


FIGURE 3.44 ^{1}H spectrum of propylamine.

9-Aldehydes compound

CHEMICAL SHIFTS

R–CHO	9.0–10.0 ppm
R–CH–CH=O	2.1–2.4 ppm

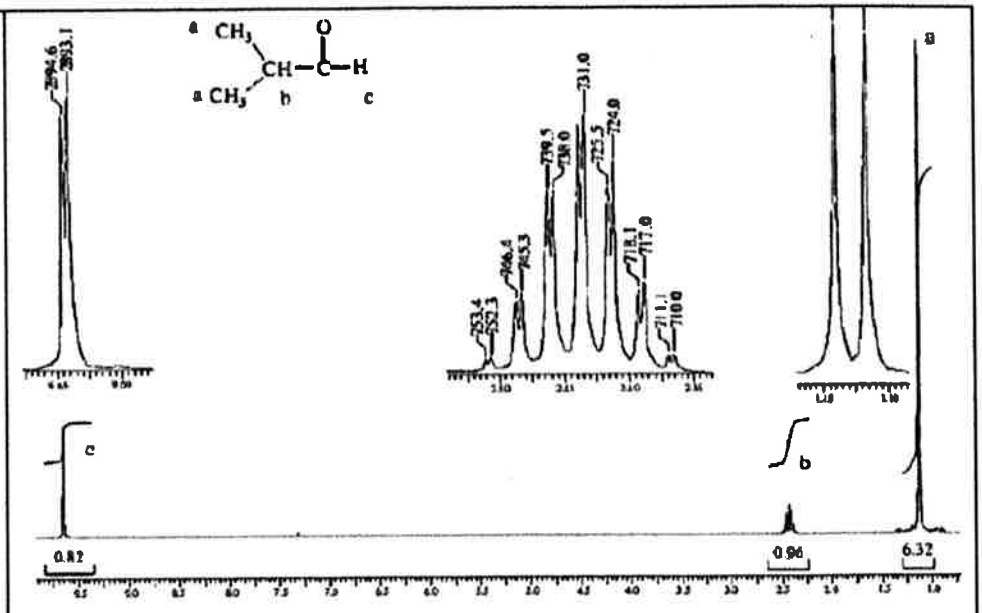


FIGURE 3.46 ^{1}H spectrum of 2-methylpropanal (isobutyraldehyde).

10-Ketones compound

CHEMICAL SHIFTS

R–CH–C=O	2.1–2.4 ppm
R	

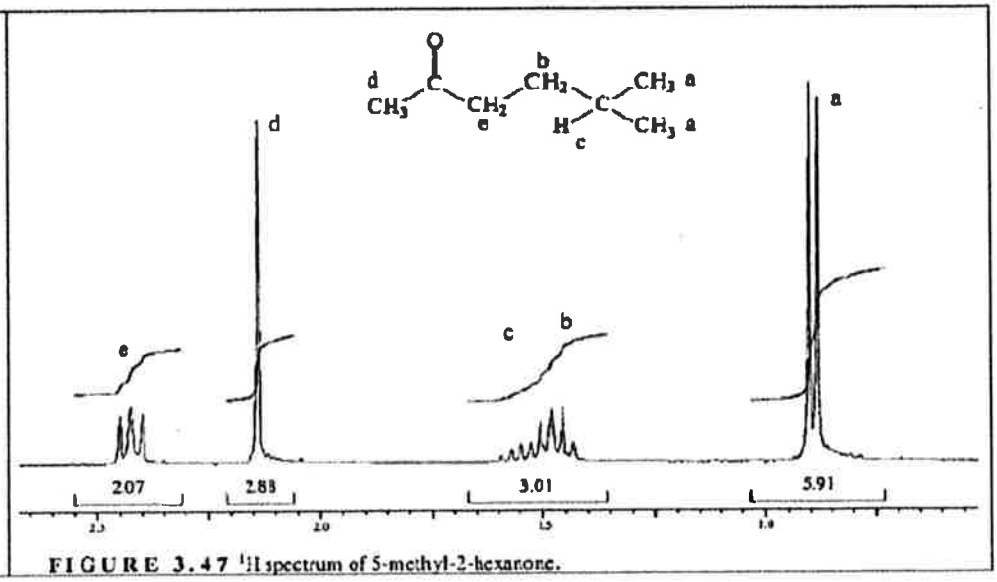
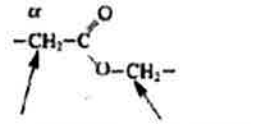


FIGURE 3.47 ^{1}H spectrum of 5-methyl-2-hexanone.

11- Ester compounds

CHEMICAL SHIFTS



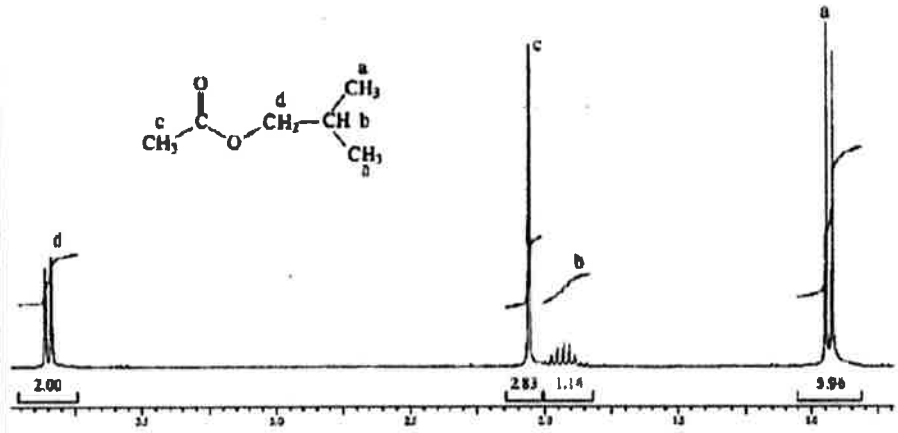


FIGURE 3.48 ^{1}H spectrum of isobutyl acetate.

12- Carboxylic Acid

CHEMICAL SHIFTS

R−COOH	11.0–12.0 ppm
−CH−COOH	2.1–2.5 ppm

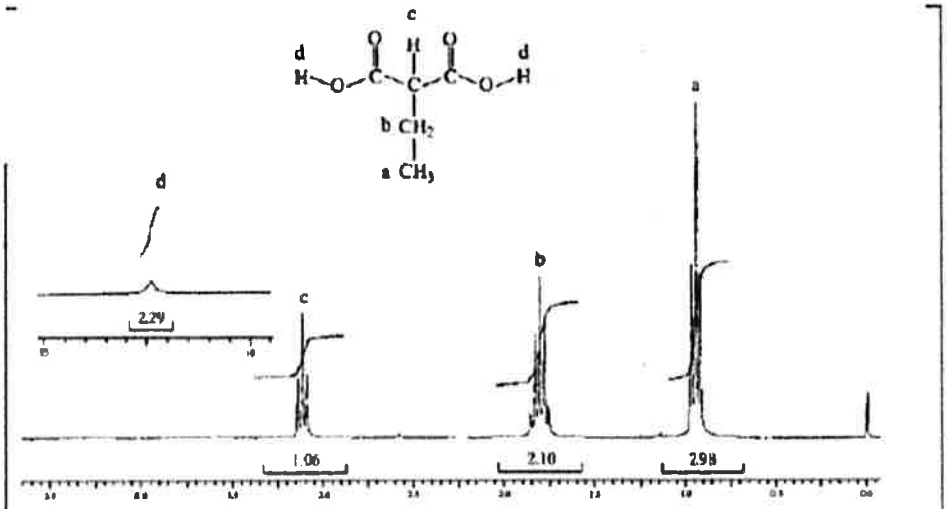


FIGURE 3.49 ^{1}H spectrum of ethylmalonic acid.

13-Amides compound

CHEMICAL SHIFTS	
R(CO)–N–H	5.0–9.0 ppm
–CH–CONH–	2.1–2.5 ppm
R(CO)–N–CH	2.2–2.9 ppm

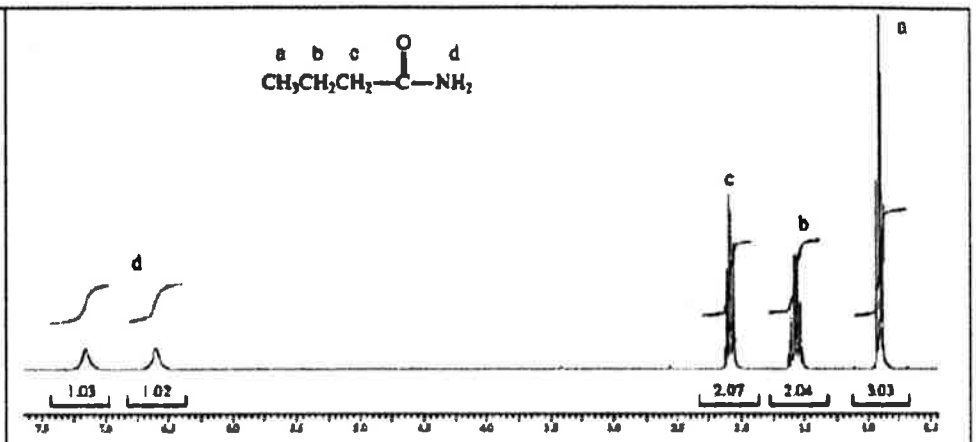


FIGURE 3.50 ^{1}H spectrum of butyramide.

14-Nitro Alkane

Chemical shift
–CH–NO_2

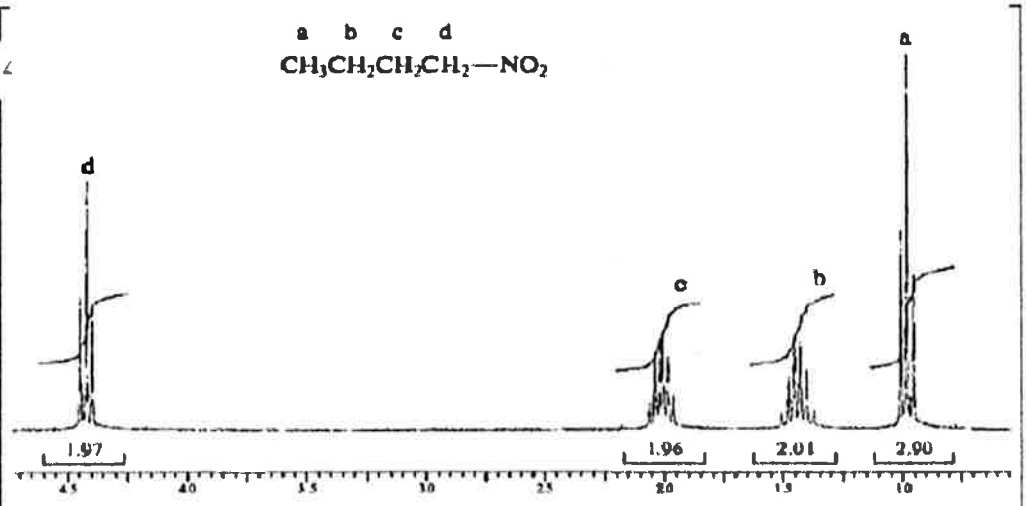
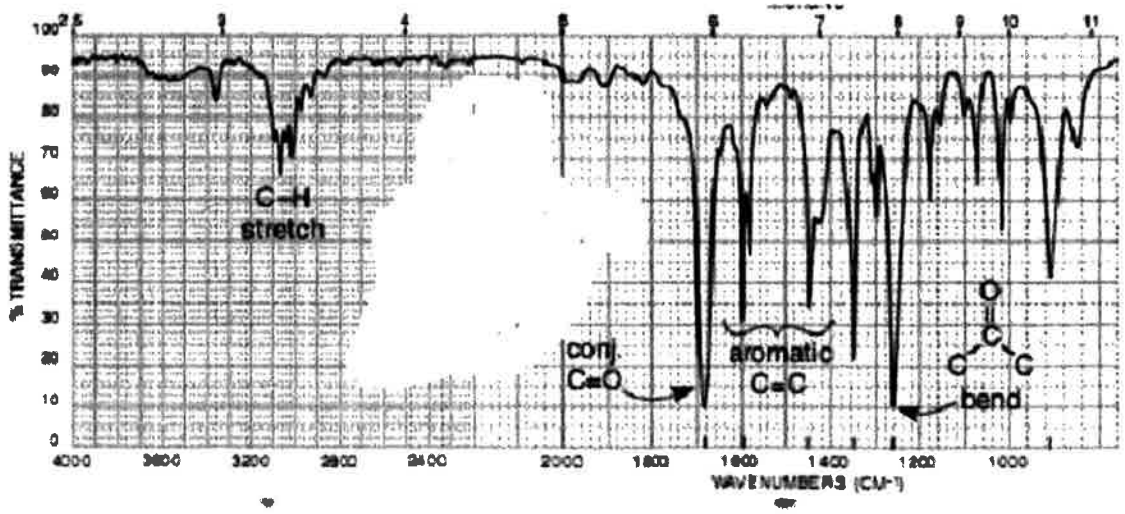
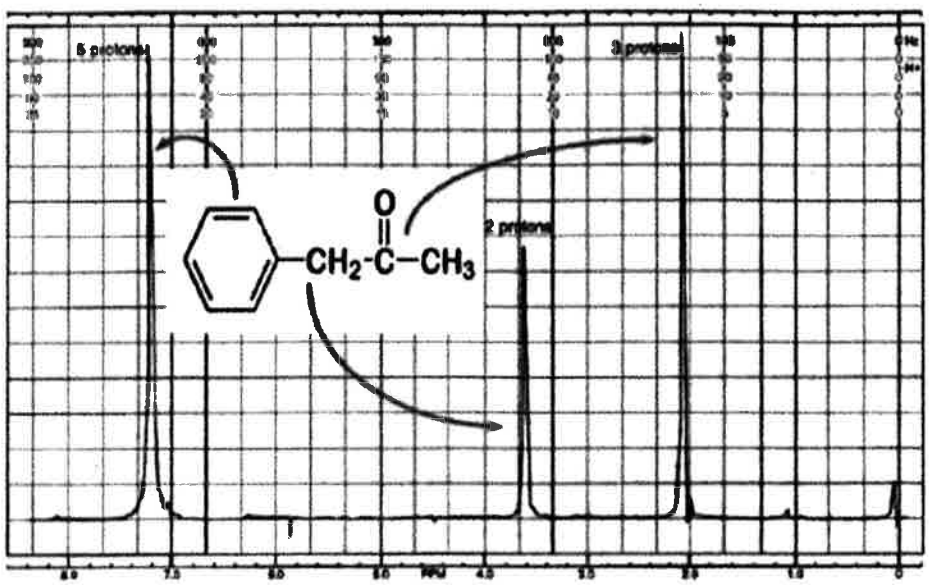
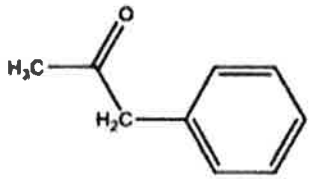


FIGURE 3.51 ^{1}H spectrum of 1-nitrobutane.

استنتج الصيغة التركيبية للمركب $C_9H_{10}O$ من طيف الاشعة ماتحت الحمراء IR و طيف الرنين النووي المغناطيسي HNMR المرفق







الجواب

في الشكل الاول القمة في اليمين $3000Cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط للاصرة C-H الاروماتية و القمة الى يمينها $2900Cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز المط الى الاصرة C-H و هذا الموقع هو للكيتون الاعتيادي الذي تكون فية مجموعة unconjugated C=O غير متصلة مع الحلقة مباشرة القمم في $1460cm^{-1}$ 1600, cm تعود الى اهتزاز المط للاصرة C=C الأروماتية القمم في $740cm^{-1}$, $700cm^{-1}$ تعود الى اهتزاز الانحناء خارج المستوى (oop) للاصرة C-H الاروماتية و هذا الموقع يخص الحلقة الاروماتية احادية التعويض في الشكل الثاني طيف HNMR نلاحض قمم مفردة وهذا الموقع 4.68 PPM , 2.1PPM وهما تعودان الى المجاميع CH_2 , CH_3 على التواي فلو كانت هذة المجاميع متجاورة لما حصلنا على قمم مفردة اذان تكون بمجموعة C=O بين الاثنين اي بهذا لاشكل $-CH_2COCH_3$ اي انه اذا كانت C=O بالشكل التالي

$-COCH_2CH_3$ لكان عندنا قمم غير مفردة و الدليل الاخر على ان C=O غير متصلة مباشرة مع الحلقة هو ظهور بروتونات الحلقة الاروماتية بشكل مفرد 5H فلو كانت C=O متصلة مع الحلقة مباشرتان لما ظهرت بروتونات الحلقة بشكل مفرد لانة اتصال C=O الحلقة مباشر تجعل بروتونات الحلقة تعطي قمم متعددة multiplet

الجواب بشكل مختصر

IR =At 3000cm.$_1$ is the aromatic (C-H) absorption (stretch) 2900cm^{-1}is the (C-H) aliphatic stretch 1720cm^{-1}is the C=O stretch 1600cm^{-1}and 1460cm^{-1} is the C=C Aromatic stretch 740cm^{-1}, 700cm^{-1} is the =C-H Aromatic (oop) bend

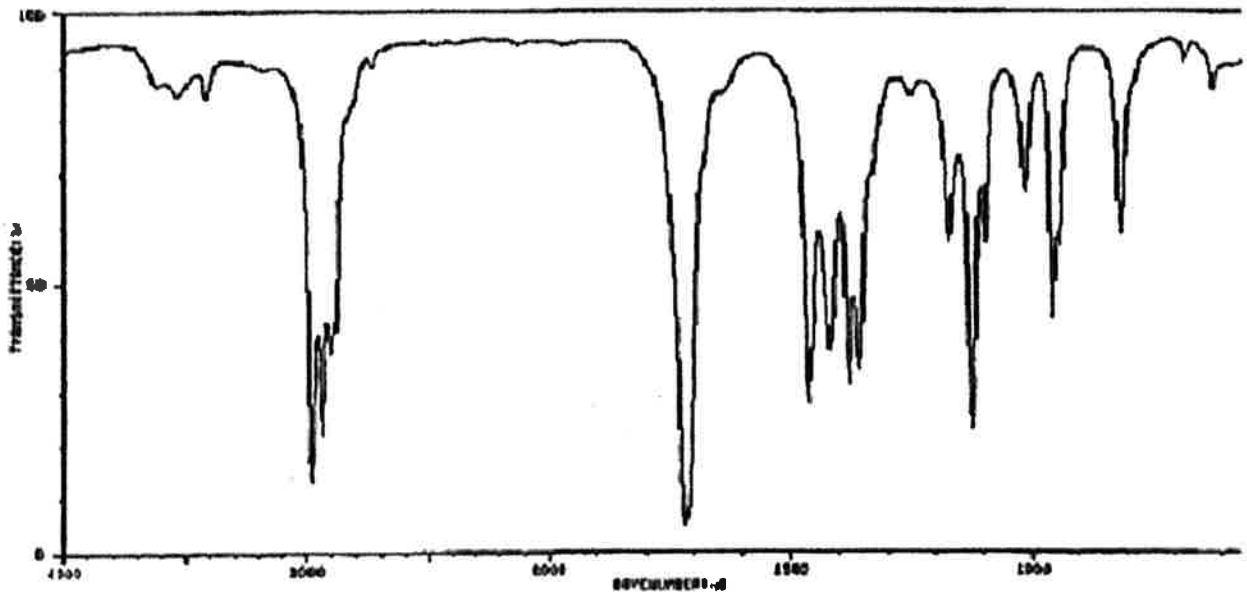
HNMR

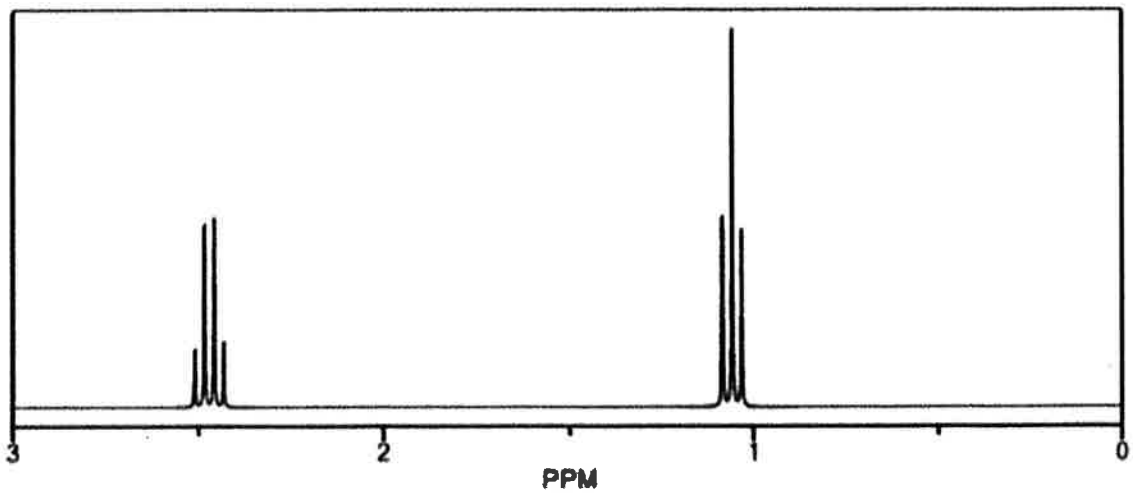
δ2.1(singlet) is for 3H of Ch_3 group

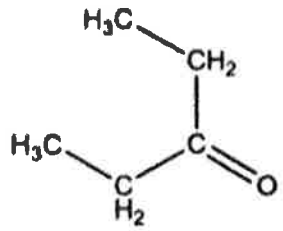
δ3.68(singlet) is for 2H of cH_2 group

δ7.2(singlet) is for 5H of the ring

استنتج الصيغة التركيبية للمركب $C_5H_{10}O$ من طيف IR وطيف H-NMR في الشكلين المرفقين على التوالي



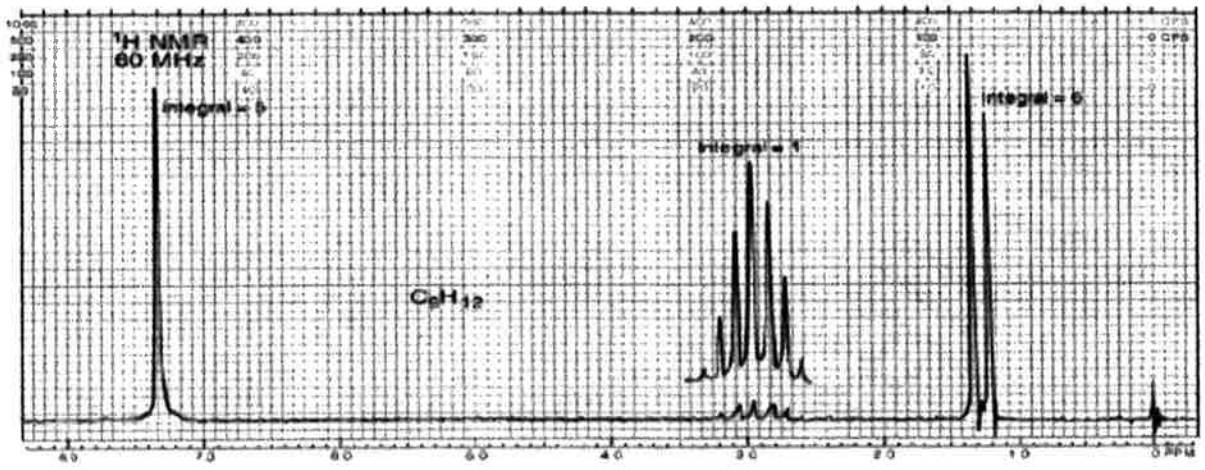


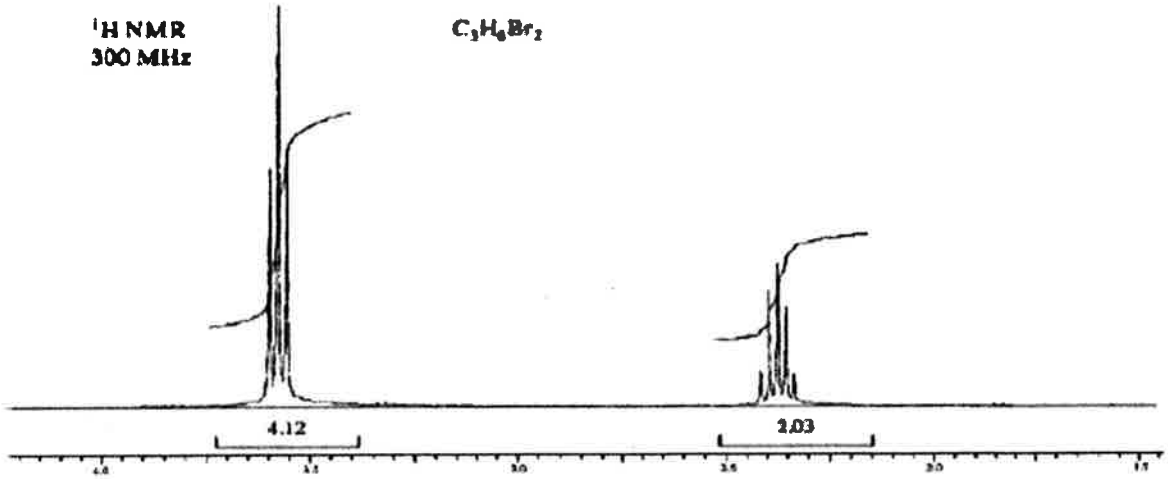


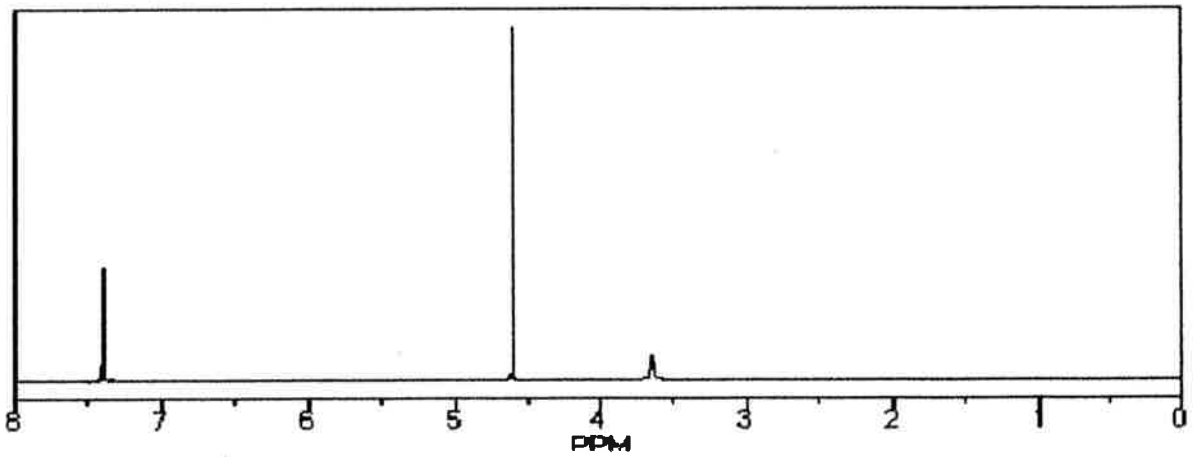
pentan-3-one

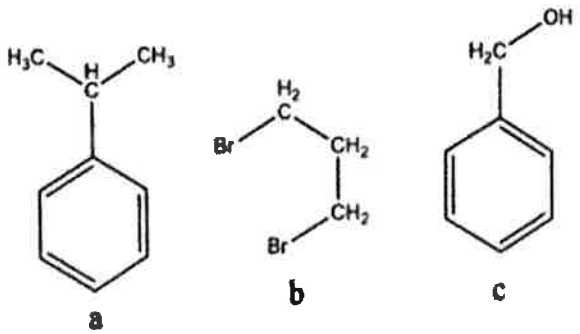
استنتج الصيغة التركيبية للمركب a,b,c من اطياف الرنين النووي المغناطيسي HNMR المرفقة

a- C_9H_{12}, b- $C_3H_6Br_2$, c- C_7H_8O





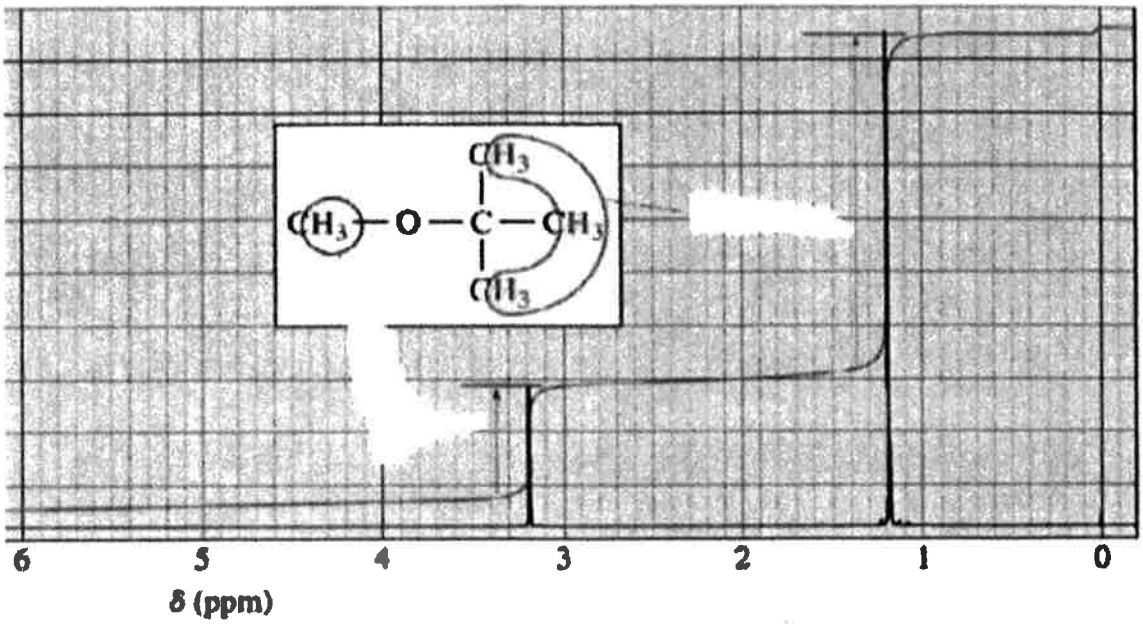


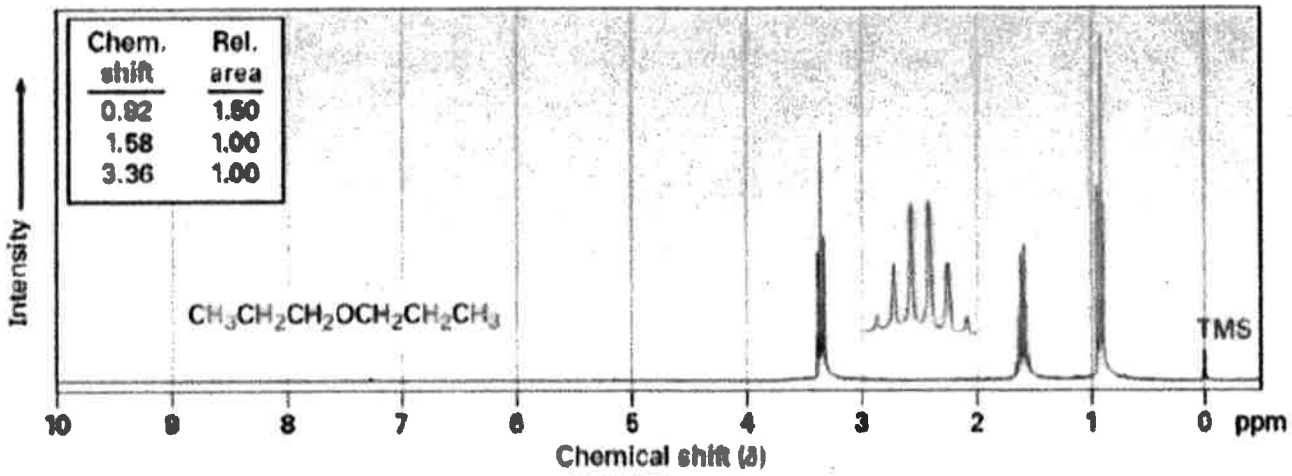


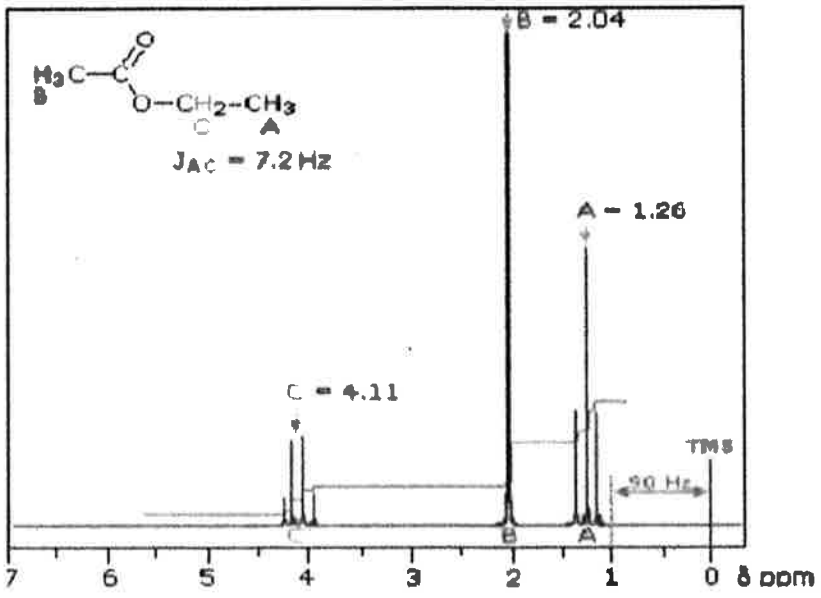
a b c

استنتج الصيغة التركيبية للمركبات R,Q,P طيف HNMR المرفقة لكل منهم

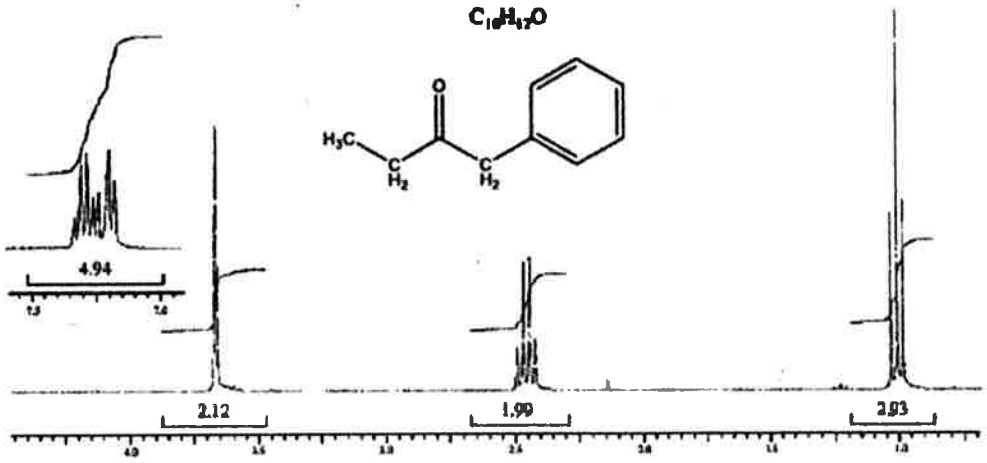
a-$C_5H_{12}O$, b-$C_6H_{14}O$, c-$C_4H_8O_2$, d-$C_{10}H_{12}O$





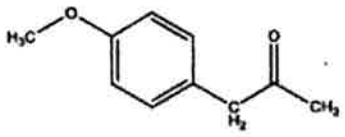


$C_{10}H_{12}O$

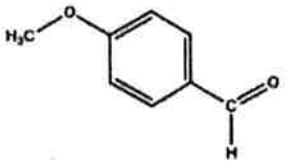


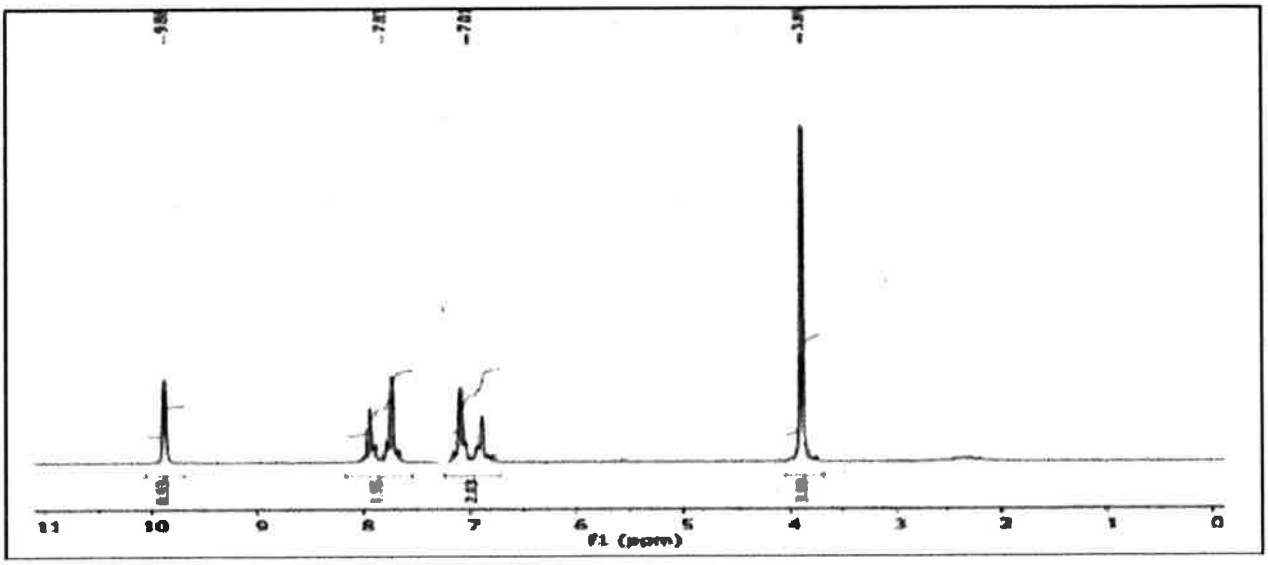
ميز بين المركبين Q,R بالأعتماد على النتائج الطيفية المستحصل عليها لكل من طيف IR وطيف H-NMR المرافق لكل منهما

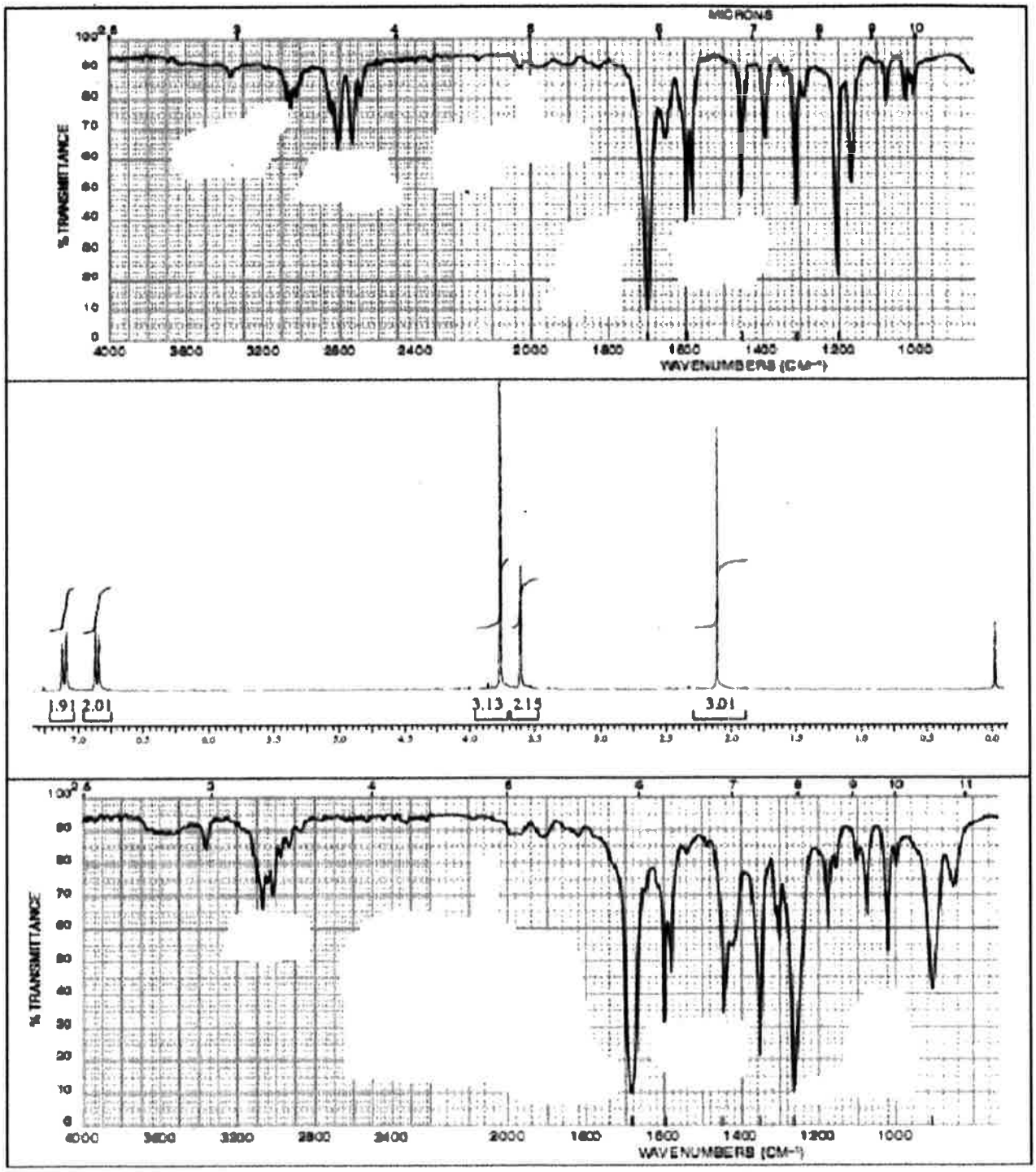
R-



Q-






MICRONS
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
1.91
2.01
3.13
2.15
3.01
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)

العينة

يستعمل مابين ١_ ٣٠٠ ملغم من المادة بشكل محلول مخفف في مذيب لايحتوي على ذرات H ويستعمل رابع كلورايد الكاربون CCl_4 في الغالب و الكلوروفورم الديتيريومي $CDCl_3$ و البنزين الديتيريومي C_6D_6 في المحاليل القليلة القطبية اما اذا كانت المادة تذوب في المذيبات القطبية فقط فيستعمل عادة اوكسيد الديتيريوم D_2O او الاسيتون D_6 او ثنائي مثيل سلفوكسيد D_6_

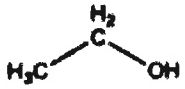
وفي حالة استعمال D_2Oلايستعمل TMS لانة لايذوب بة ان الكمية التي توضع في الانبوبة قليلة جدا 1/2 الى ١مل وقطر الانبوبة يكون 1/2CM ثم يمزج بضع قطرات من المادة المستعملة مرجعا داخليا ثم توضع الانبوبة في الفراغ الضيق الموجود بين لقطاب المغناطيس حيث تدور الانبوبة بواسطة توربين هوائي

امثلة من طيف الرنين النووي المغناطيسي الذي يظهر الازاحات الكيميائية و شكل القمم و عدد ذرات الهيدروجين نستطيع ان نستنتج الصيغة التركيبية للمركبات التالية

1- C_2H_6O

δ=1.2(Triplet.3H,CH_3) ,2.58 (Singlet 1H,OH)3.7(quartet,2H , CH_2)

من هذة المعلومات يمكن رسم الطيف

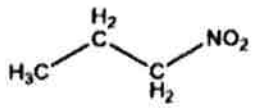


ethanol

2_ $C_3H_7NO_2$

من معلومات الطيف نستنتج ان الصيغة $C_3H_7NO_2$ تعود الى ١_نتروبروبان و ليس ٢_ نتروبروبان

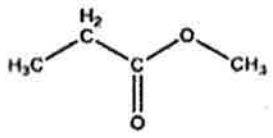
δ=1.03(t, 3H, CH_3), 2.07(six, 2H, CH_2), and 4.38(t, 2H, CH_2NO_2)



1-nitropropane

3-$C_4H_8O_2$

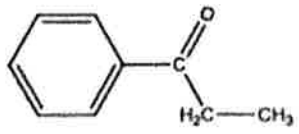
δ= 1.2(t, 3H, CH_3), 2.3(q, 2H, CH_2), and 3.68(s, 3H, OCH_3)



methyl propionate

4- $C_9H_{10}O$

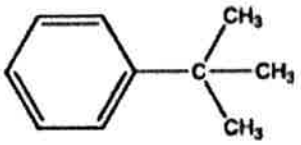
δ= 1.2(t, 3H, CH_3), 3 (q, 2H, CH_2), and 7.4 to 8 (multiplet, 5H)



propiophenone

5- $C_{10}H_{14}$

δ= 1.3(s,9H, $3CH_3$), and 7.2(m, 5H, Ph)

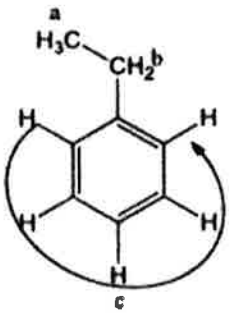


tert-butylbenzene

مثال _٦_

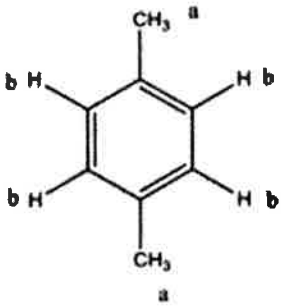
اكتب الصيغة التركيبية للمركبات التالية ثم بين عدد قمم NMR المتوقعة وشكلها

1- Ethylbenzene عدد القمم المتوقعه ثلاث قمم



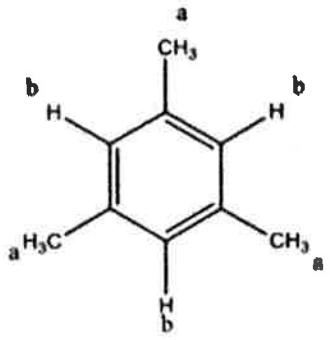
a= triblate
b= quartet
c= singlate

2- P-xylene عدد القمم المتوقعه زوج من القمم المفردة



a= singlate
b= singlate

3- Mesitylene عدد القمم المتوقعة زوج من القمم المفردة



a= singlate
b= singlate

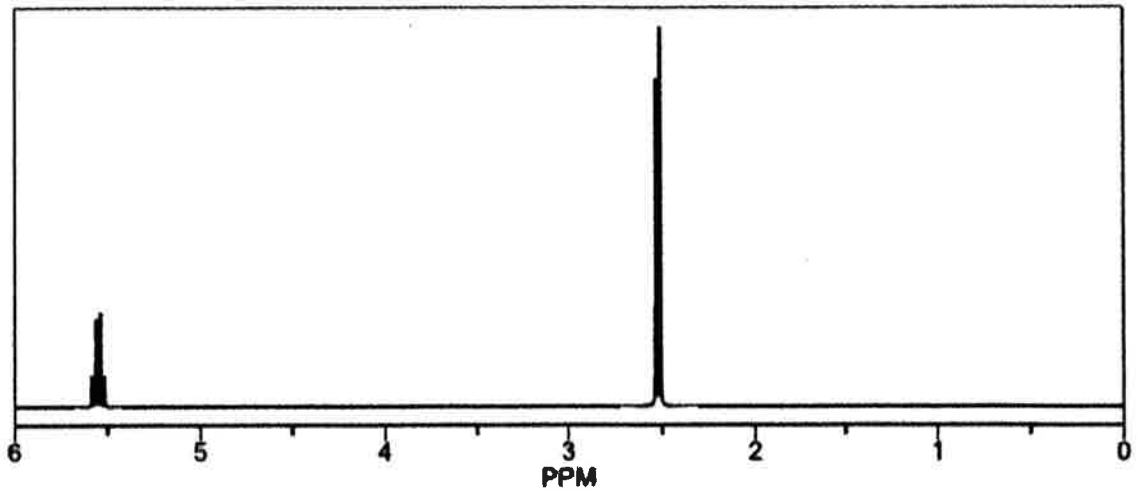
المركب يعطي 2signals اي قمتان واحدة مفردة تعود الى مجاميع CH_3 (a) و القمة الثانية كذلك مفردة و تعود الى بروتونات الحلقة (B) لانها كذلك متماثلة

4- Benzyalcohol ?

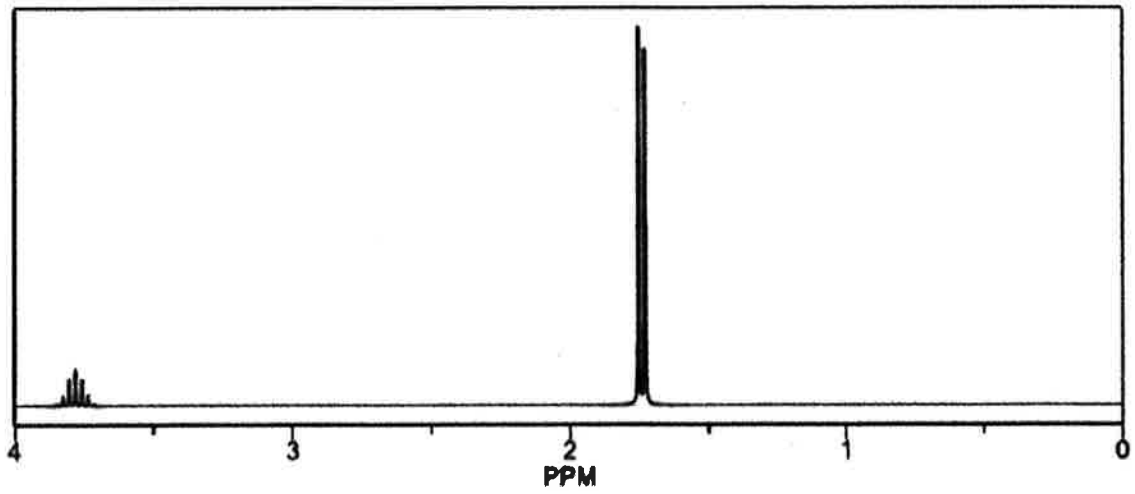
مثال _ ٧

استنتج من الصيغة الجزيئية للمركبات الآتية و شكل اطيافها الصيغة التركيبية لكل مركب من المركبات الاتية

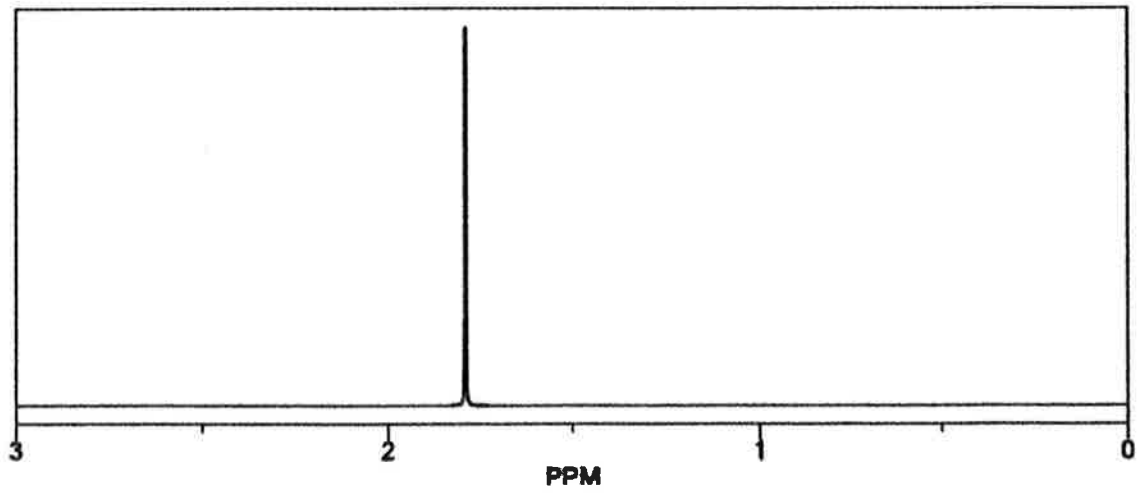
1-$C_2H_4Br_2$



2-C_3H_7Br



3- C_4H_9Br



مثال _٨_

بين عدد حالات الدوران لكل من الذرات التالية

^{14}N= -1, 0, +1, ^{13}C= -1/2, +1/2, ^{19}F= -1/2,.+1/2 , -5/3, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2

مثال _٩_

احسب الازاحة الكيميائية (δ) ب PPM لبروتون ترددة 128HZ باتجاة المجال المغناطيسي الواطىء في جهاز سبيكترومتر ذات تردد 60mhz

$$\delta = \frac{128Hz}{60MHz} = 2.13$$

مثال _١٠_

بروتون يعطي رنين 90HZ اسفل المجال بعيدا عن TMS عندما يكون المجال ذات شدة 14.10 gauss و تردد الجهاز 60mhz

ا_ماهي الازاحة ب HZ اذا زاد المجال المجال من 14.10G الى 28.20 وتردد الجهاز الى 120MHZ

ب_ ماهي الازاحة (δ) ب ppm

في السؤال قد تضاعف كل من شدة المجال و تردد الجهاز اذن الازاحة الكيميائية تبقى بدون تغير

$$\delta = \frac{90Hz}{60MHz} = 1.5\delta$$

$$\delta = \frac{Hz}{120MHz}$$

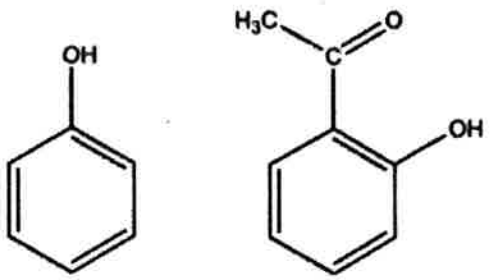
$$1.5 = \frac{Hz}{120MHZ} = 180Hz$$

مثال _١١_

يعطي الاسيتونايترل CH_3CN رنين في 1.97δ بينما يعطي CH_3CL رنين في 3.05δ و المركب الاول لة حزم ثنائي القطب3.92D والثاني 1.85D و هذا يعني ان السالبية لمجموعة CN اكبر من سالبية الكلور . بين لماذا تكون ذرة الهيدروجين في CH_3CN اكثر حجما من ذرة الهيدروجين في CH_3CL وعلى عكس ماتتوقع

الجواب _ بما ان مجموعة CN مجموعة ساحبة اقوى من CL فحن نتوقع ان يكون الرنين لبروتون CH_3CN في المجال الواطىء ثم ظهر العكس و السبب هو عدم التجتنس المغناطيسي لمجموعة C≡N_ وان ذرة الهيدروجين تكون محجوبة بالغيمة الالكترونية للاصرة الثلاثية كما في جزيئة الاستيلين

مثال _١٢_ يتغير موقع الرنين OH في الفينول مع تغير تركيز المحلول كما في الجدول المبين و لكن البروتون مجموعة OH في اورثو_هايدروكس اسيتوفينون يظهر في 12.05 ولايتغير بتخفيف المحلول



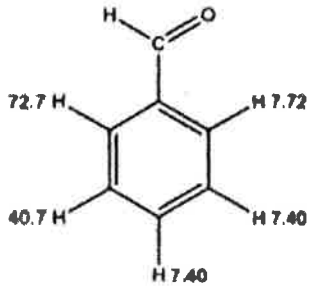
conc .w/v%	δ(ppm)
100	7.45
20	6.75
10	6.45
5	5.95
2	4.88
1	4.37

في مركب اورثو هايدروكسي اسيتوفينونتوجد رابطة هيدروجينية ضمنية بين ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل و ذرة الهيدروجين لمجموعة OH و البروتونات يكون معرى او غير محجوب The proton is deshielded و تغير التركيز لايؤثر على الرابطة الهيدروجينية الضمنية في حين في الفينول توجد رابطة هيدروجينية لبنية intermolecular hydrogen bonded و بزيادة التركيز تزداد الرابطة الهيدروجينية و يزداد التعري او يقل الحجب وعندما تزداد قيمة(δ)

مثال _١٣_

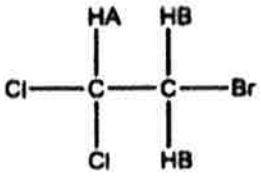
واسباب اختلاف موقع الرنين بروتونات البنزالديهايد حيث بروتونين لهم رنين في 7.72δ و البقية او الثلاثة الباقية لهم رنين في 7.40δ

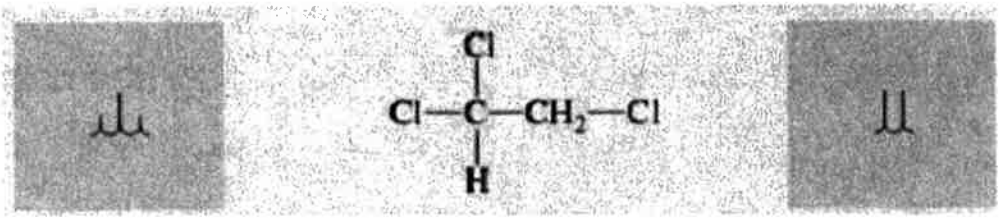
لان مجموعة الكاربونيل C=O تعري البروتونات في موقع اورثو بفعل عدم التجانس المغناطيسي anisotropy او بمعنى اخر بروتونات اورثو تكون غير محجوبة بفعل المجال المسلط من قبل C=O



مثال_١٤_

وضح عدد الانشطارات في قمم NMR للمركب التالي ثم بين السبب

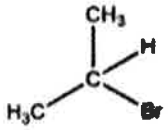


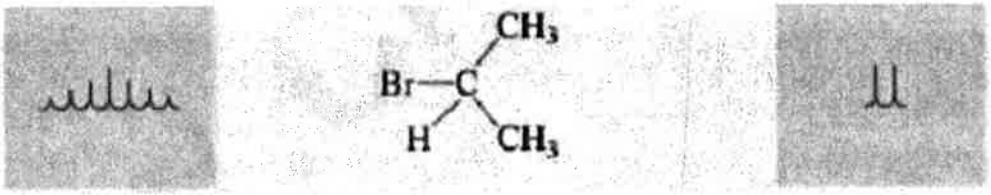


عدد حالات الدوران HA ٢ تؤدي الى شطر HB الى شطرين أماعدد حالات الدوران البروتون HB فهي ٣ وبالتالي تؤدي الى شطر بروتونات HA الى ثلاث انشطارات

مثال _١٥_

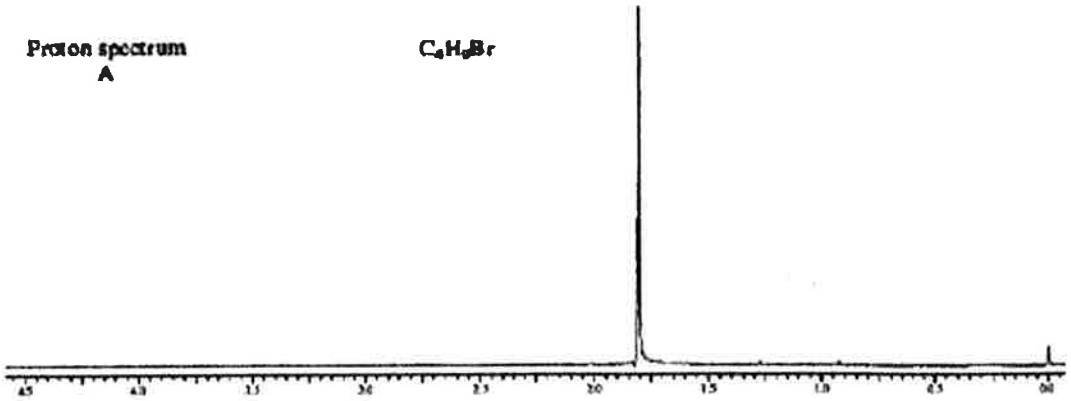
ارسم طيف NMR للمركب ثم بين شدة القمم النسبية

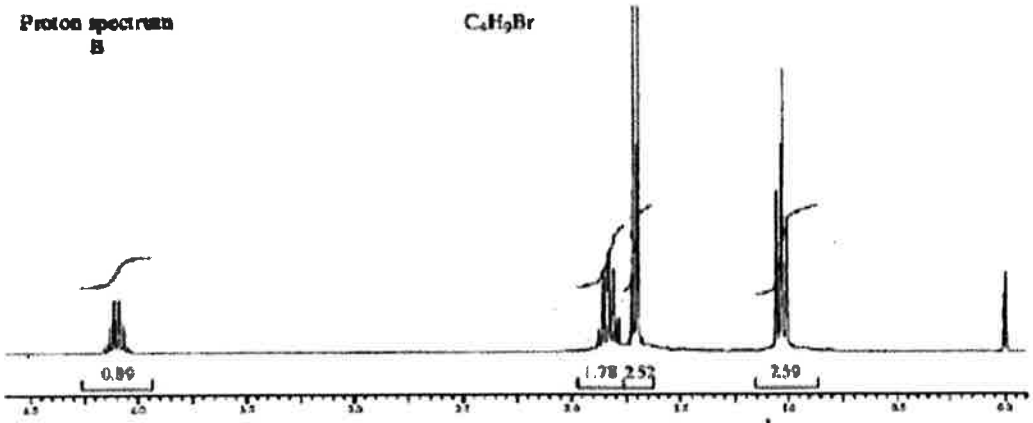


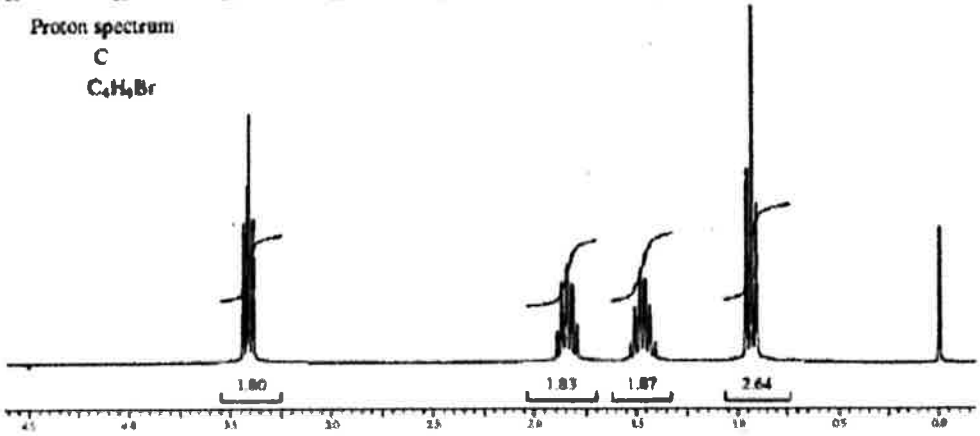


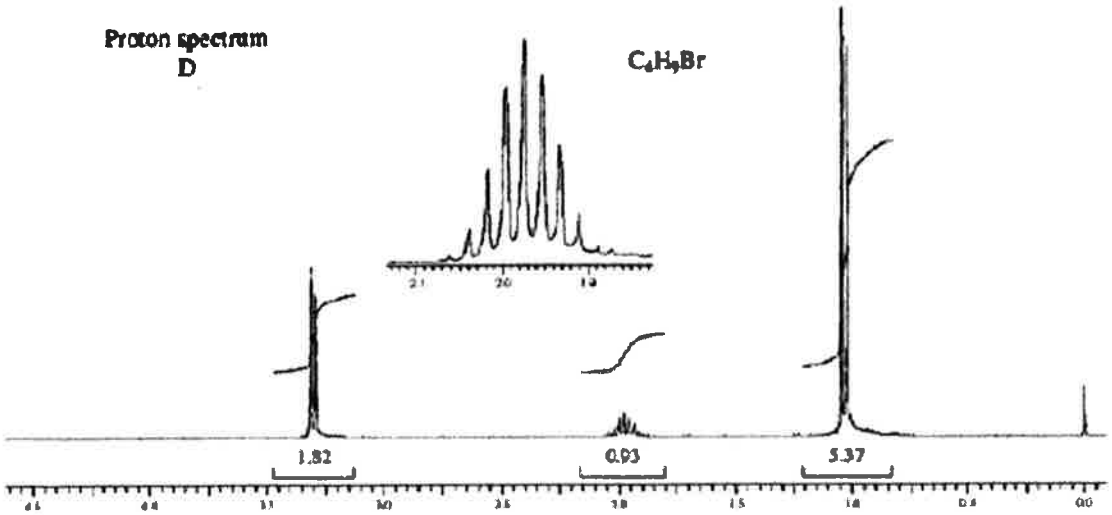
تمارين

١- أستنتج التراكيب الكيميائية للأيزومرات التي تمتلك الصيغة الوضعية C_4H_9Br من البيانات الطيفية المرفقة

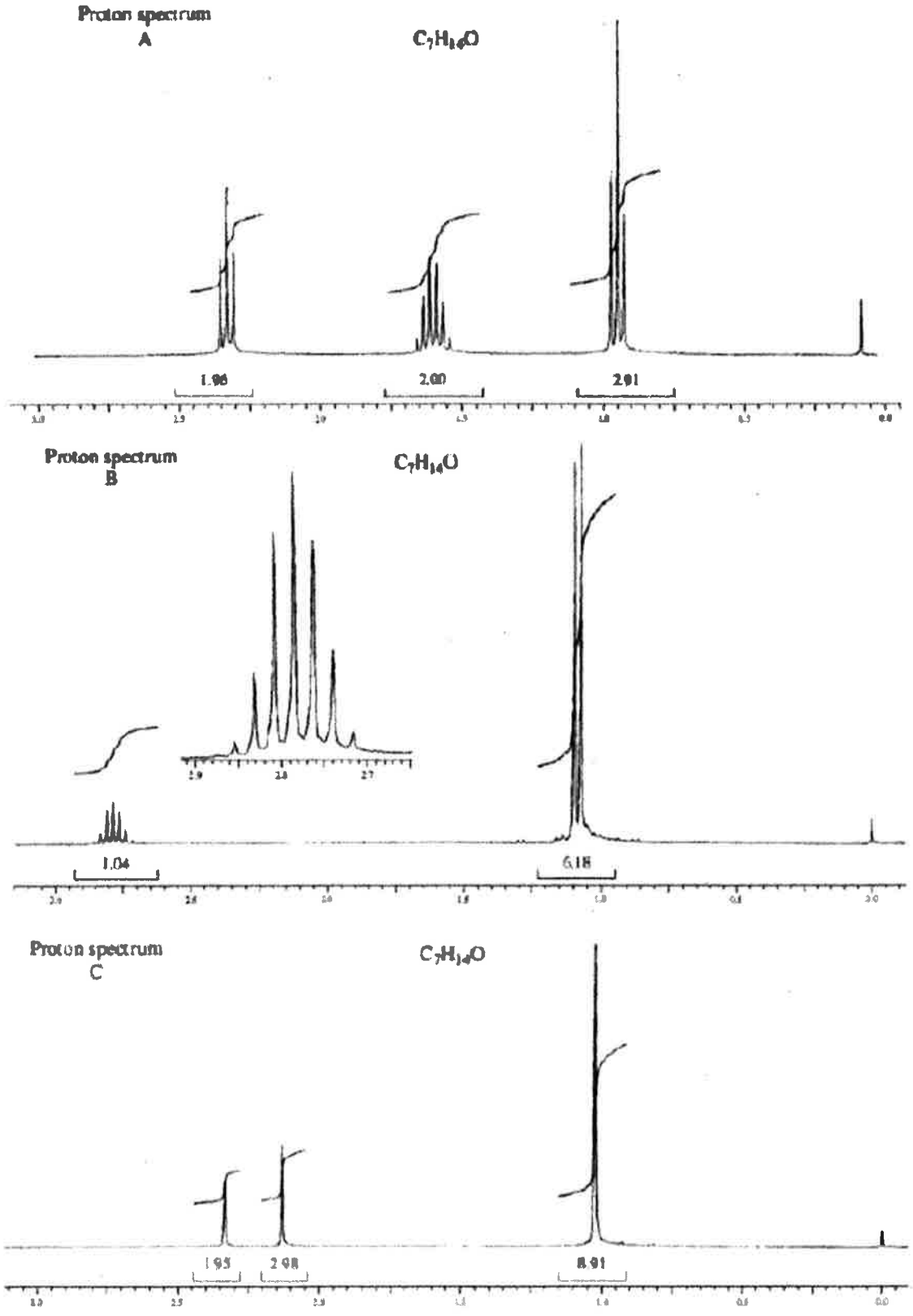


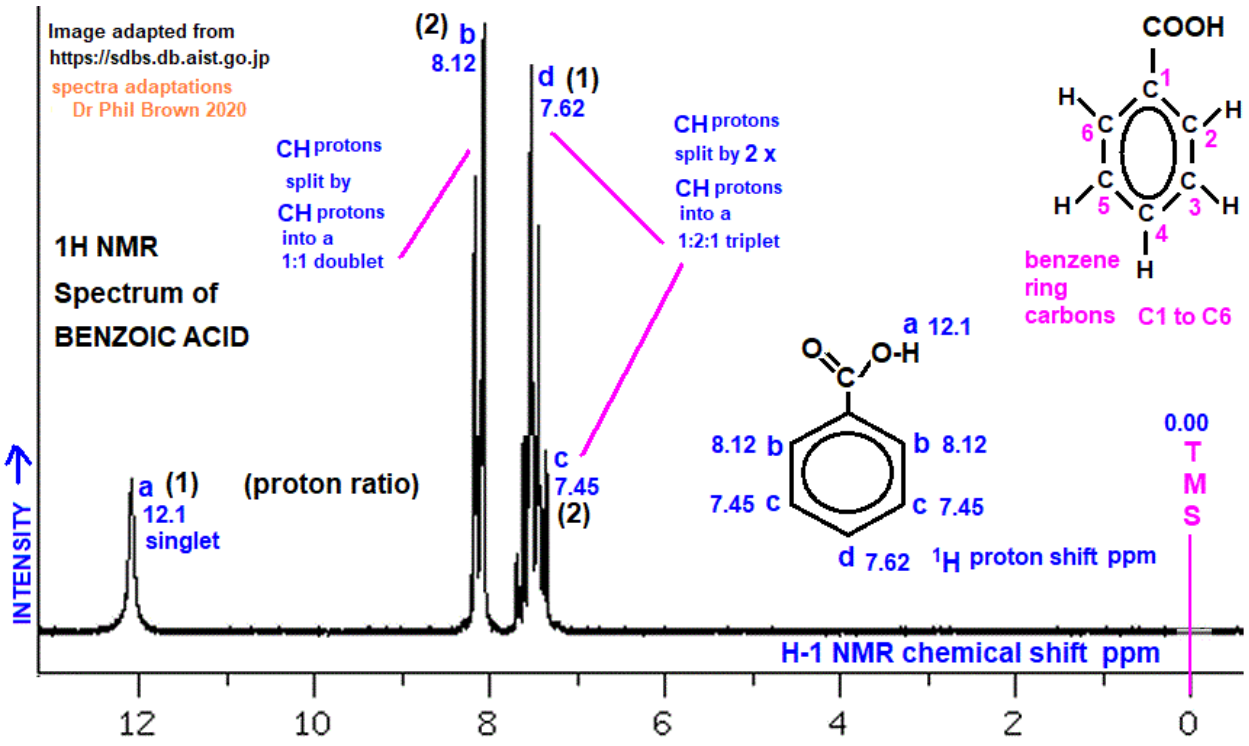




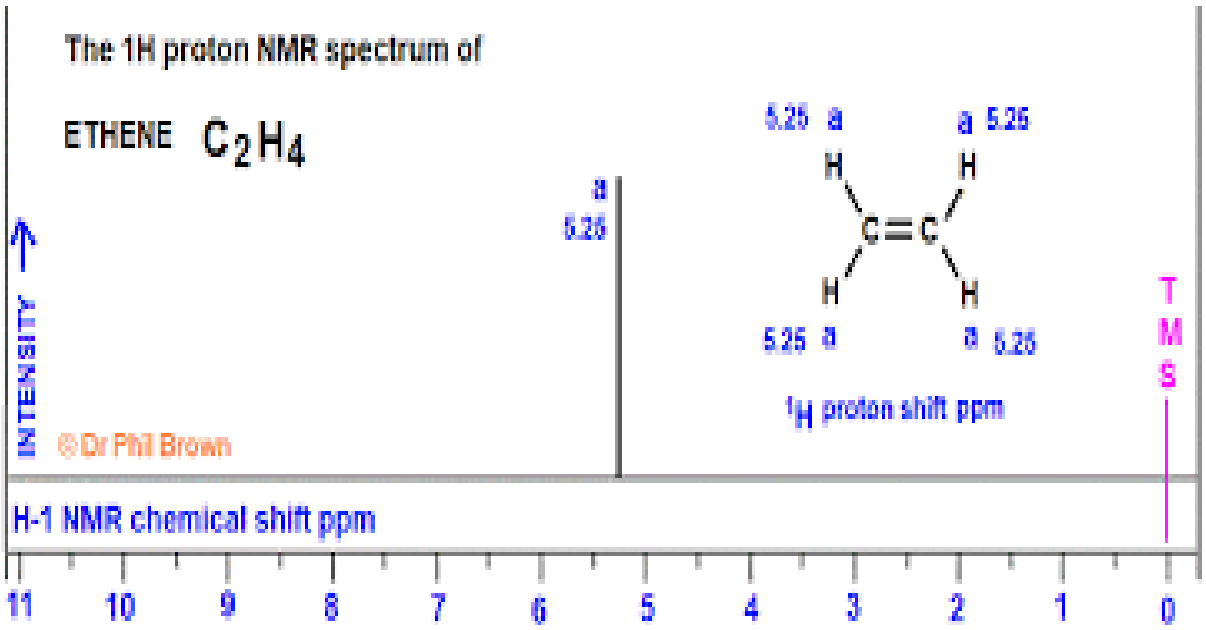


٢- أستنتج التراكيب الكيميائية للأيزومرات التي تمتلك الصيغة الوضعية $C_7H_{14}O_2$ من البيانات الطيفية المرفقة

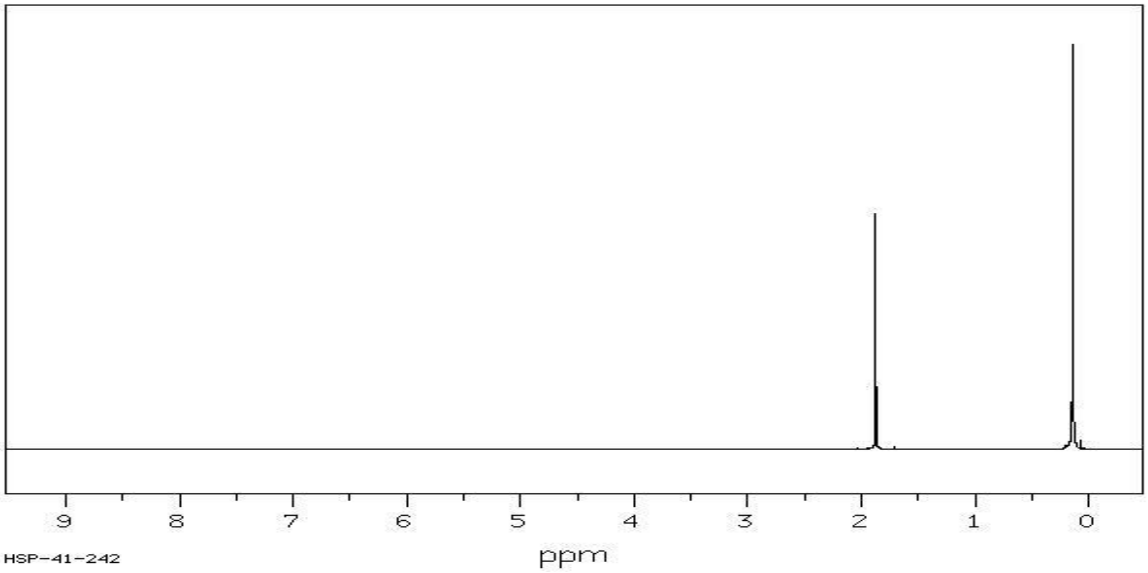




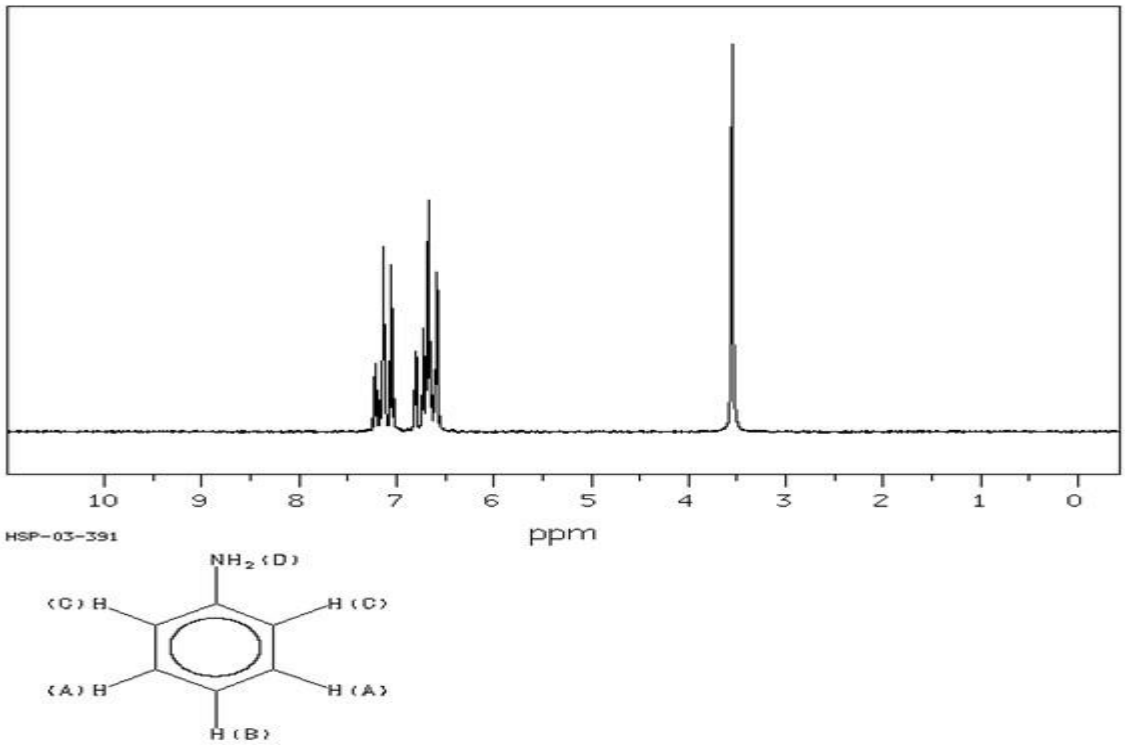
مثال رقم 1: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لحامض البنزويك



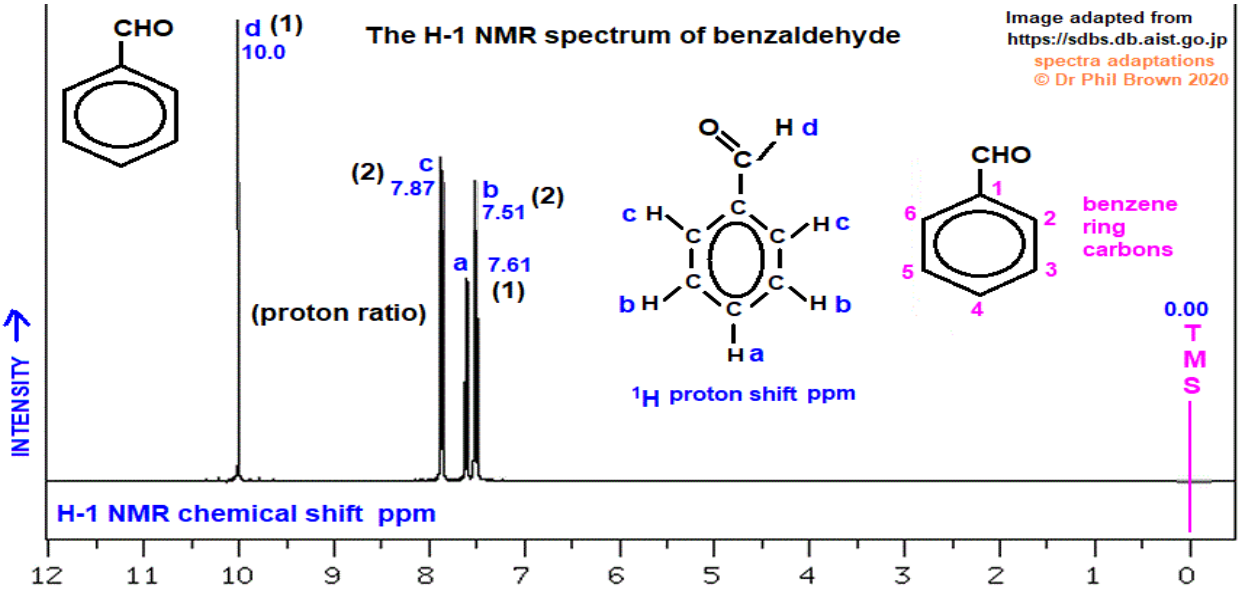
مثال رقم 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب الايثين



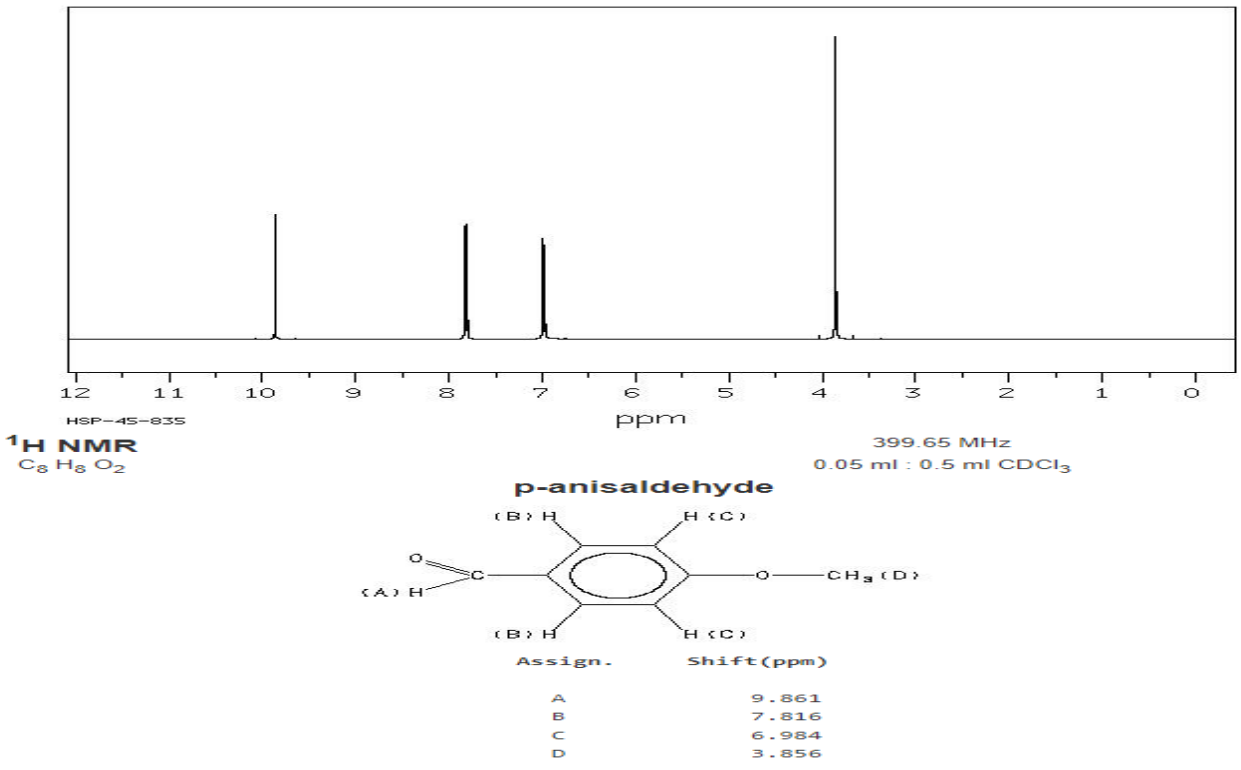
مثال رقم 3: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمرکب 1- بروباين



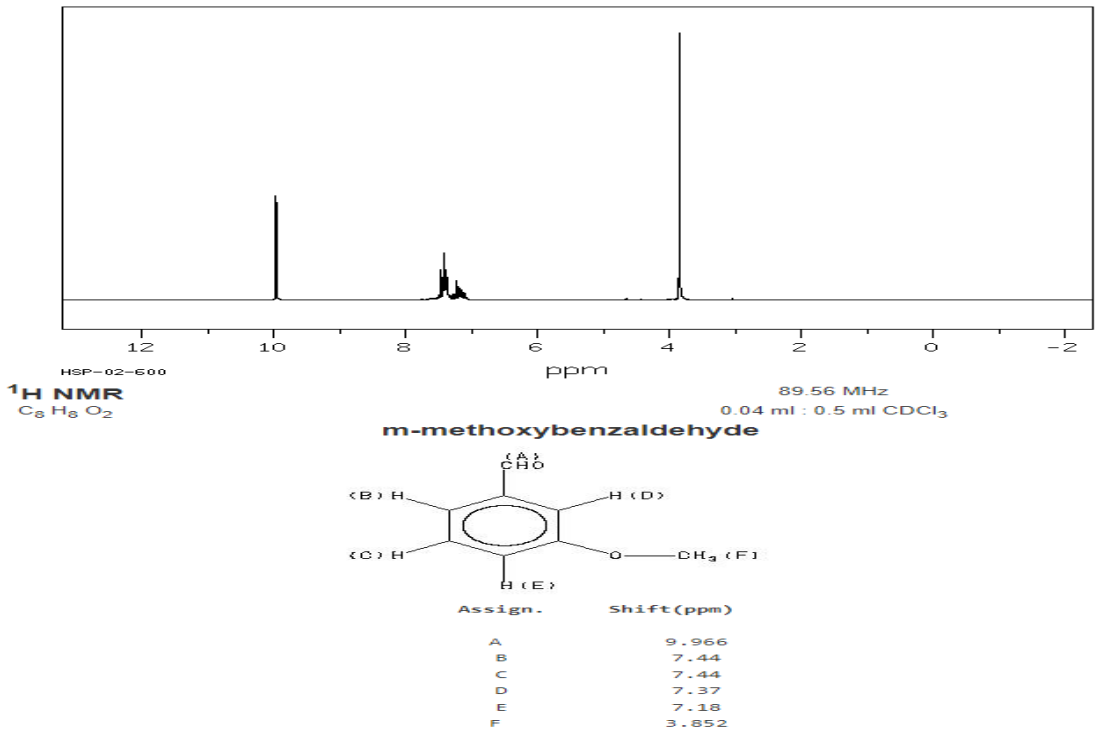
مثال رقم 4: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمرکب الانلين



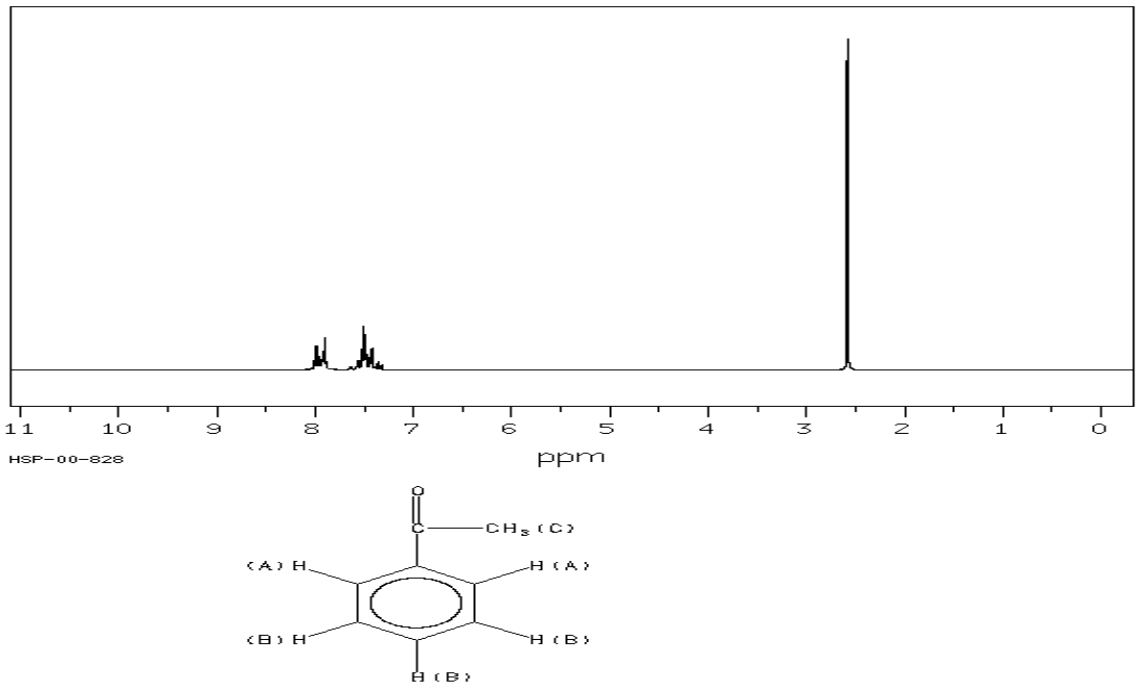
مثال رقم 5: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب البنزالديهايد



مثال رقم 6 : طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب 4-ميثوكسي بنزالديهايد



مثال رقم 7 : طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب 3-ميثوكسي بنزالديهايد



مثال رقم 8 : طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب الاسيتوفينون