

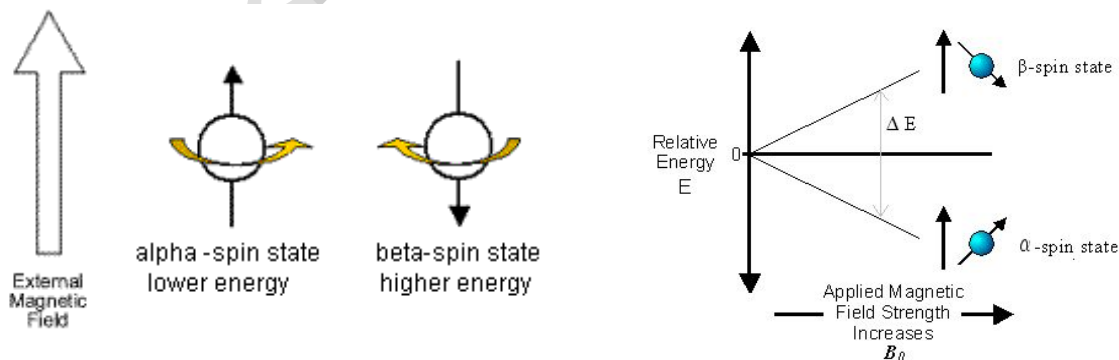
مقدمة:

تعد ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) Nuclear magnetic resonance إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة. ويستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. وتستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات حيث البنية و التشكيل الفراغي.

وتعتمد الظاهرة أساسا على أن جميع الأنوية الذرية التي تملك عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي intrinsic وعزم زاوي momentum angular ، وأكثر الأنوية التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين H^1 وهي أكثر نظائر الهيدروجين توافرا في الطبيعة ، وكذلك نواة ذرة الكربون ^{13}C . وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل.

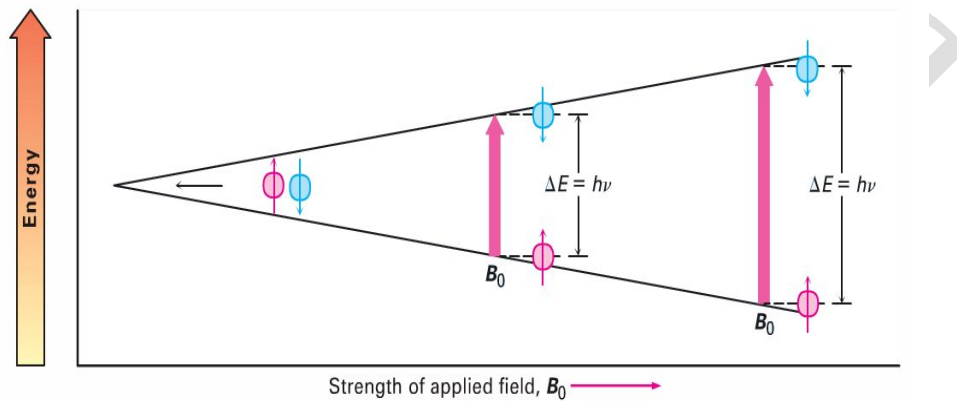
وينتج عن الدوران البرمي spinning motion لأنوية هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي (M) magnetic moment ، وعند وضع هذه الأنوية بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ، فإنه يحدث تأثير على مستويات الطاقة الخاصة بالحركة البرمية spin energy level لهذه الأنوية ، مما يؤدي إلى انفصال splitting طاقة الحركة البرمية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة البرمية وهما:-

- مستوى طاقي منخفض Low energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.
- مستوى طاقي مرتفع High energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.



ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي كما سيتضح في الشكل الاتي ولذلك توضع هذه الأنوية في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو Radiowave ، فتمتص هذه الأنوية طاقة أشعة

الراديو وتنقل إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك تغير في اتجاه الحركة البرمية للنواة ، ثم ترجع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة الى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا ، ويطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وإمتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي resonance signal وتظهر كل جزيئة عدة إمتصاصات تعبر عن الظروف الألكترونية المحيطة بكل نواة والتي تحدد نوع الاصرة والذرات الأخرى المرتبطة بهذه النواة ، ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي فى التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية فى منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات هرتز ،
ميغاهيرتز (1MHz = 10⁶ Hz), MHz, Hertz (Hz).

* ينتج الزخم الزاوي البرمي النووي (nuclear spin angular momentum) من الحركة البرمية للنواة حول محورها وهذا الزخم الزاوي يكون محددا او كمى (quantized) ويستدل عليه بعدد كم البرم النووي I (nuclear spin quantum number) والذي يمكن ان يأخذ القيم صفر، 1/2 ، 11/2..... وذلك حسب طبيعة النواة المدروسة . ان بعض النويات تمتلك زخم زاوي برمي :

- ١- عندما يكون العدد الكتلي (A) (mass number) فرديا فان عدد الكم البرمي النووي (I) لهذه النواة يكون نصف عدد صحيح (اي n+1/2 حيث n هي عدد صحيح او صفر)
 - ٢- عندما يكون كل من العدد الكتلي (A) والعدد الذري (Z) (atomic number) زوجيا فان عدد الكم البرمي النووي I يأخذ القيمة صفر في هذه الحالة .
 - ٣- عندما يكون العدد الكتلي (A) زوجيا والعدد الذري (Z) فرديا فان عدد الكم البرمي النووي يكون عددا صحيحا (1,2,3.....)
- ان النويات التي تمتلك عدد كم برمي نووي ذا قيمة اكبر من صفر يكون لها زخم زاوي برمي نووي

س/ بين اي النويات الاتية تمتلك عدد كم برمي نووي I ذا قيمة لا تساوي صفرا (I لا يساوي صفرا) وهل ستكون قيمة (I) عددا صحيحا او نصف عدد صحيح ؟



ج/ تمتلك نواة F_9^{19} عددا كتليا فرديا (19) لذا يكون I نصف عدد صحيح بينما تمتلك نواة C_6^{12} عددا كتليا زوجيا (12) وعددا ذريا زوجيا (6) لذا تكون قيمة I مساوية للصفر .

ويوجد عدد محدود من العناصر التى تحتوى على أنوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملى لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - كما ذكرنا - مثل: الهيدروجين ^1H ، والكربون ^{13}C بالإضافة الى بعض العناصر الأخرى ، مثل: البورون ^{11}B ، والفلور ^{19}F ، والفوسفور ^{31}P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوى على عدد فردى odd number من البروتونات أو النيوترونات ، لها عدد كم برمي (Spin Quantum Number) يساوى $1/2$. وعلى ذلك يكون عدد الكم المغناطيسى (Magnetic Quantum Number) لها يساوى $\pm 1/2$ ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسى $2=$ ويمكن حساب طاقة المستويات الناتجة عن الإتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسى بواسطة المعادلة التالية:

$$E = - m \mu B_0 / I$$

حيث أن:

E هى طاقة المستوى

B_0 شدة المجال المغناطيسى الخارجى

m عدد الكم المغناطيسى

I عدد كم البرم

μ العزم المغناطيسى.

وعلى ذلك ، فإن طاقة المستويات فى حالة الأنوية التى لها كوانتم برمي يساوى $1/2$ تكون :

$$E_1 = -1/2 \mu B_0 / 1/2 \quad \text{where: } m = + 1/2 \quad \bullet \quad E = - \mu B_0$$

$$E_2 = 1/2 \mu B_0 / 1/2 \quad \text{where: } m = - 1/2 \quad \bullet \quad E = + \mu B_0$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = + \mu B_0 - (- \mu B_0) \\ &= +\mu B_0 + \mu B_0 \\ &= 2\mu B_0 \end{aligned}$$

ويوضح الجدول الاتي التالي حالة البروتونات والنيوترونات ، وكذا الدوران البرمي لبعض الأنوية. كما يتضح من الجدول أن الدوران البرمي لكل من الهيدروجين ^1H والفوسفور ^{31}P والفلور ^{19}F والكربون ^{13}C يساوي $1/2$

جدول: الدوران البرمي لبعض الأنوية:

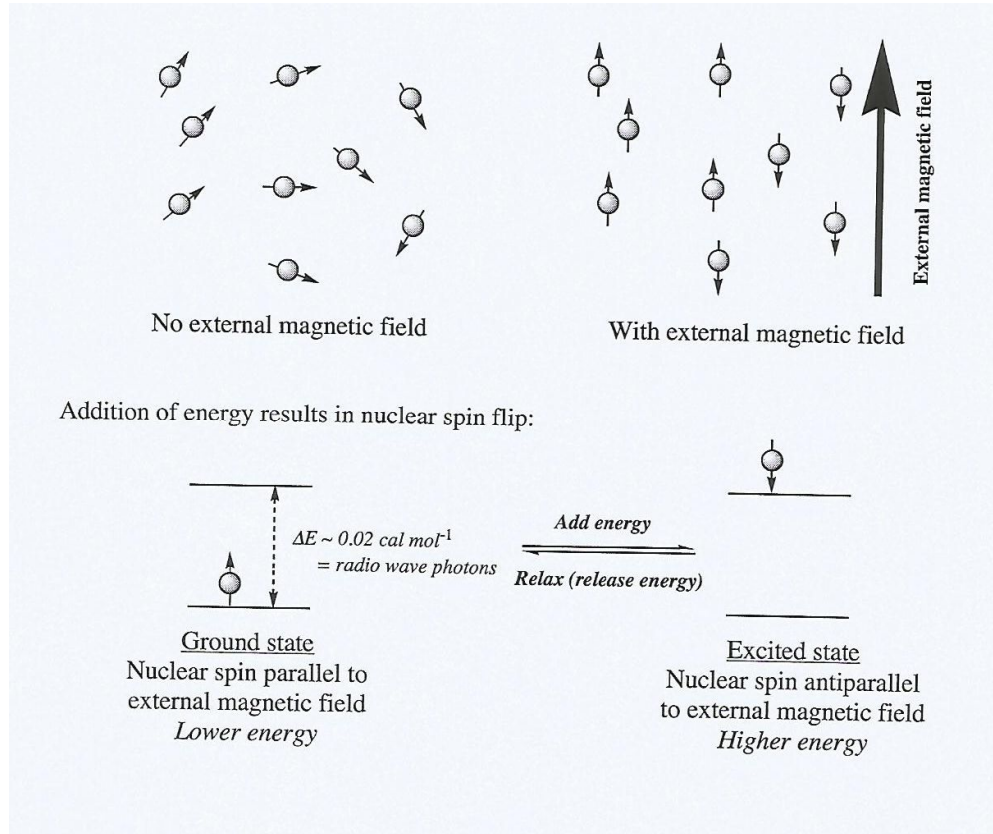
Number of protons	Number of neutrons	Spin number	Examples
Even	Even	0	^{12}C , ^{16}O , ^{32}S
Odd	Even	$1/2$	^1H , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F
Even	Odd	$1/2$	^{13}C
Odd	Odd	1	^1H , ^{15}N
Odd	Even	$3/2$	^{11}B , ^{79}Br
Even	Odd	$5/2$	^{127}I

وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات والنيوترونات زوجي ، تكون حركتها برمية في اتجاه واحد ، وبذلك يكون عدد كم البرم لها يساوي صفراً .
وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات أو النيوترونات فردي ، فتكون حركتها البرمية في اتجاهين ، ويكون عدد كم البرم لها يساوي $1/2$.

أما في غياب المجال المغناطيسي الخارجى ، فإن العزم المغناطيسى لهذه الأنوية يمكن أن يوجد في أى اتجاه ، وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية ، و عدد الأنوية (البروتونات) الموجودة في هذه المستويات متساوية أيضاً .

وأما في وجود المجال المغناطيسى الخارجى ، فإن طاقة الحركة البرمية تنفصل الى مستويين: أحدهما ، عالي والآخر ، منخفض في الطاقة كما سبق وشرحنا - ولذلك نجد أن هذه الأنوية تحت هذه الظروف توجه نفسها بحيث يكون إتجاه العزم المغناطيسى لها فى إتجاه المجال المغناطيسى الخارجى ، لتكون عند مستوى طاقي منخفض وتظل بعض الأنوية عكس اتجاه المجال المغناطيسى الخارجى وتتناوب هذه الأنوية بحيث تغير اتجاهها لتصبح كل منها مرة في اتجاه المجال ومرة عكس اتجاه المجال – كما واضح في الشكل التالي.

ودائما يكون المستوى المنخفض فى الطاقة ($m=1/2$) مشغول بعدد أكبر من البروتونات عن المستوى المرتفع فى الطاقة ($m=-1/2$) لأن كل نظام يميل الى التواجد فى المستوى الطاقى المنخفض.

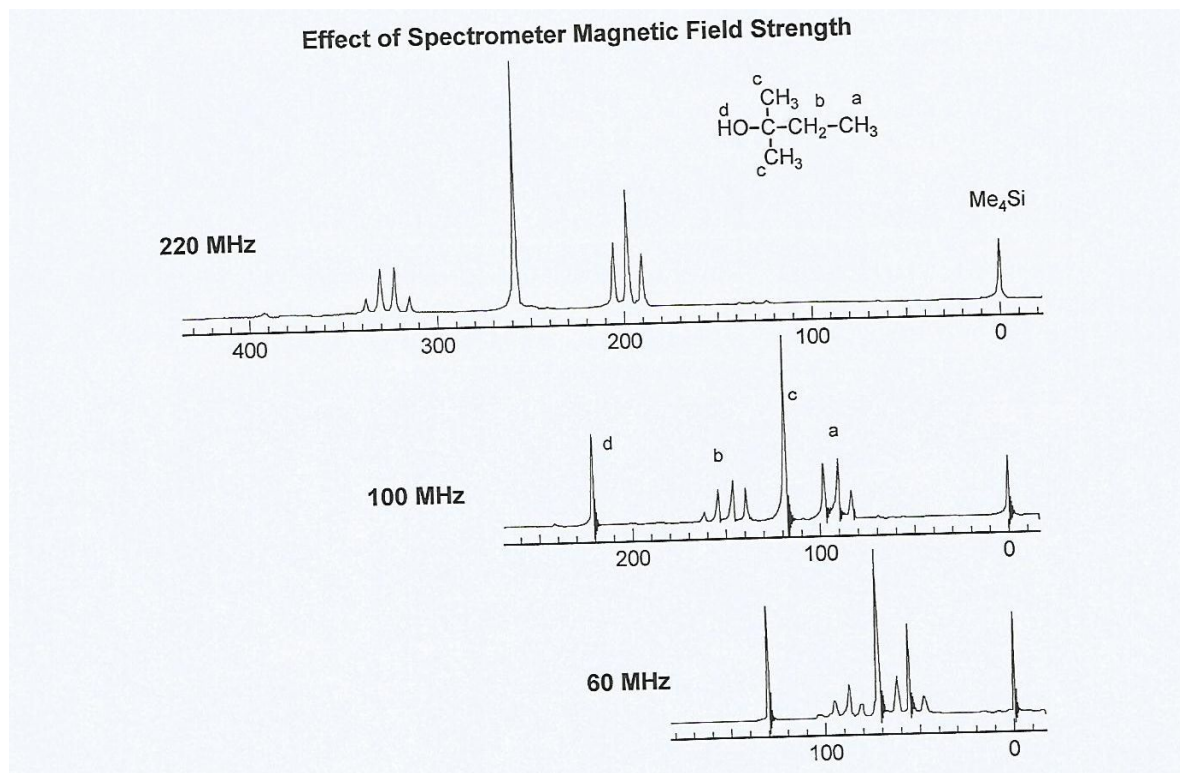


شكل: اتجاه عزم الأنوية عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من الأنوية ، وقد وجد أنه عند وضع تلك الأنوية ذات الخواص المغناطيسية فى مجال مغناطيسي خارجي شدته ١٤.٠٠٠ جاوس على درجة حرارة الغرفة (300 K) يكون ١.٠٠٠٠٠١٠ نواة فى مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد ١.٠٠٠٠٠٠٠٠ نواة فقط فى مستوى الطاقة العالي وبذلك يكون الفرق فى عدد الأنوية فى كلا المستويين هو عشر أنوية وهى التى تكون مسئولة عن عملية الأمتصاص للطاقة فى الرنين النووي المغناطيسي.

وبزيادة شدة المجال المغناطيسي ، يزداد الفرق فى الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد الأنوية الموجودة فى مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد الأنوية الموجودة فى مستوى الطاقة المرتفع.

وتختلف أجهزة NMR عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من الأنوية المختلفة في الجزيئات.



* عندما توضع النويات التي تمتلك زخما زاويا في مجال مغناطيسي فانها تتخذ عددا محددا من الاتجاهات هو $2I+1$ نسبة لاتجاه المجال المسلطان كل واحد من هذه الاتجاهات يمثل حالة معينة من الطاقة بالنسبة لهذه النواة
س/ ما عدد الاتجاهات المختلفة نسبة الى المجال المغناطيسي والذي يتخذها بروتون H_1^1 عندما يوضع في مجال مغناطيسي حيث ان قيمة I تساوي $1/2$.

ج/

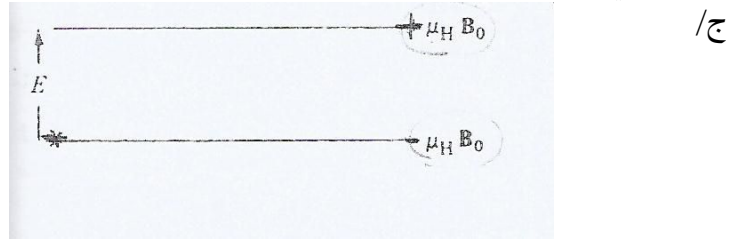
$$\text{عدد الاتجاهات} = 2I+1$$

و حيث ان I يساوي $1/2$ ، لذا ،

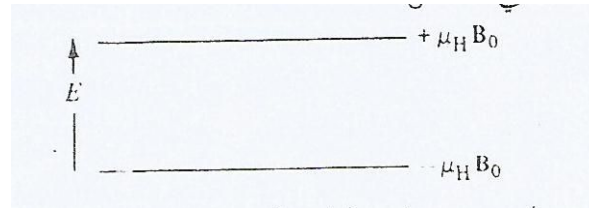
$$\text{اتجاهان} = 2 \times 1/2 + 1 = 2 = \text{عدد الاتجاهات}$$

* بالنسبة لبروتون (H_1^1) فان طاقة الاتجاه تقابل $(\pm \mu_H B_0)$ حيث ان (μ_H) تمثل العزم المغناطيسي (magnetic moment) للبروتون وان B_0 تمثل شدة المجال المغناطيسي المسلط . ان العزم المغناطيسي هو كمية ثابتة بالنسبة لنوع معينة من النويات وان مستوى الطاقة الاعلى للبروتون هو الحالة ذات الطاقة التي قدرها $(+\mu_H B_0)$.

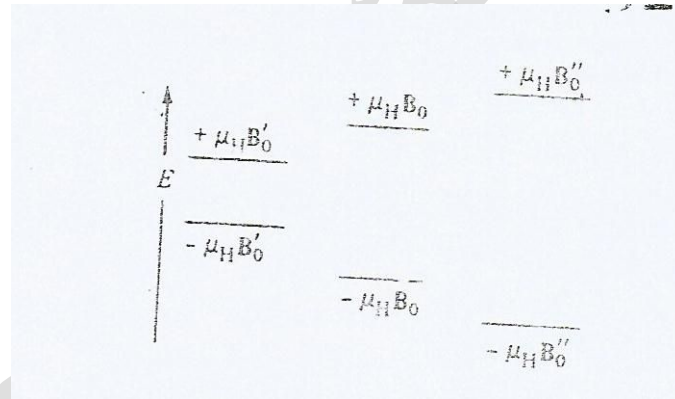
س/ ارسم مخطط مستويات الطاقة الذي يمثل مستويين للطاقة بالنسبة لبروتون في مجال مغناطيسي (B_0). ميز مستويات الطاقة ؟



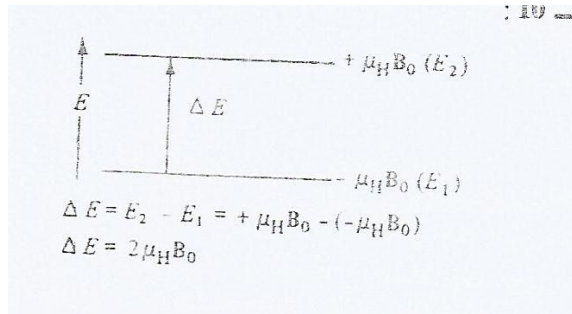
س/ ادانة مخطط مستويات الطاقة لبروتون في مجال مغناطيسي شدة (B_0).



ارسم مستويات الطاقة لبروتون في مجال مغناطيسي شدة (B_0) و (B_0^-). حيث ان : $B_0^- > B_0 > B_0^-$



س/ ان انتقال الطاقة الهام بالنسبة لظاهرة الرنين النووي المغناطيسي هو انتقال النواة من مستوى الطاقة الادنى الى المستوى الاعلى حيث يكون الفرق بالطاقة بي المستويين هو ΔE . بدلالة المجال المغناطيسي المسلط والعزم المغناطيسي ما هي الطاقة الضرورية لتهييج بروتون من حالة الطاقة الادنى (E_1) الى حالة الطاقة الاعلى (E_2) ؟ يمتلك البروتون عزمًا مغناطيسيا (μ_H) ويوجد في مجال شدة (B_0).



$$\Delta E = E_2 - E_1 = \mu_H B_0 - (-\mu_H B_0)$$

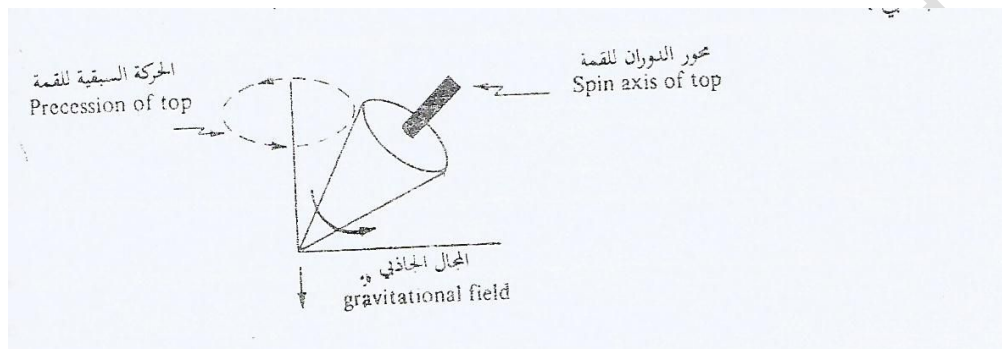
$$\Delta E = 2\mu_H B_0$$

س/عند زيادة شدة المجال المغناطيسي المسلط فهل سنحتاج الى طاقة اكبر ام اقل لا حدث الانتقال من مستوى الطاقة الادنى (E1) الى حالة الطاقة الاعلى (E2).
ج/ نحتاج الى طاقة اكبر ، حيث

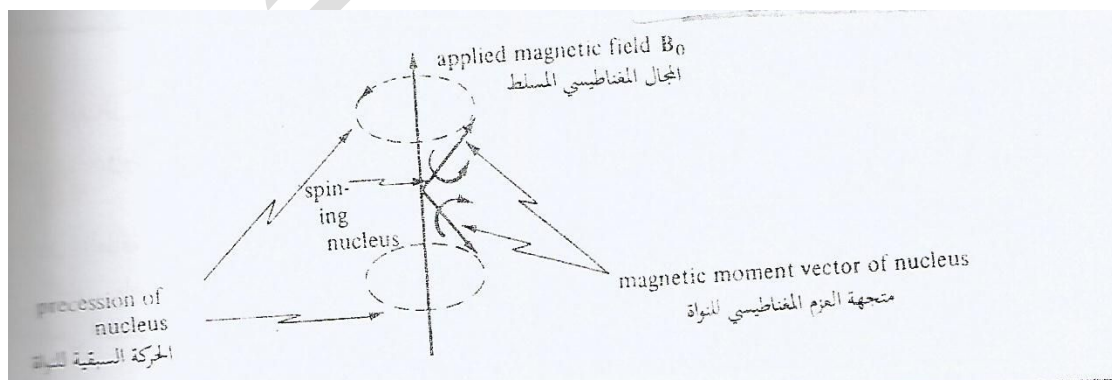
$$\Delta E = 2\mu_H B.$$

فعند زيادة (B₀) . تزداد ΔE

* سنعطي صورة فيزيائية لمستويات الطاقة لنواة بآمل قمة تعاني حركة برمية (مغزلية) بحيث لا يتطابق محور الدوران مع اتجاه المجال التجاذبي ستعاني القمة حركة سبقيه اي ستدور في دائرة عمودية على المجال الجاذبي .

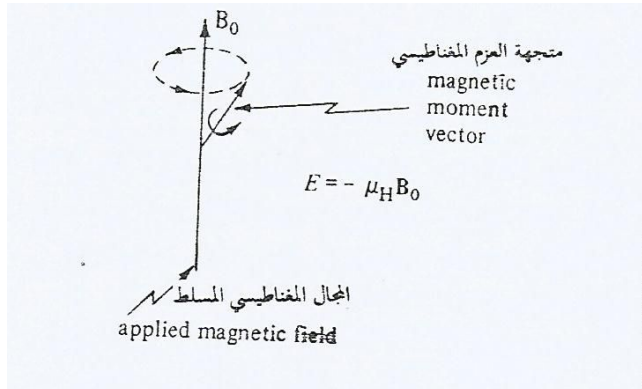


يمكن تشبيه نواة ذات عدد كم برم نووي يساوي 2/2 بحركة سبقيه حول نقطة حيث تتخذ النواة البرمية (المغزلية) اتجاهها يكون اما مع او عكس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط ، و حيث ان العزم المغناطيسي لا يمكن ان يكون موازيا بصورة مضبوطة للمجال المسلط فانه يعاني حركة سبقيه حول المجال . وكلما ازدادت شدة المجال المغناطيسي المسلط ازدادت سرعة التردد السبقي للعزم المغناطيسي .



س/ ان نواة الهيدروجين التي يكون عزمها المغناطيسي باتجاه المجال المغناطيسي المسلط تمثل حالة الطاقة الدنيا من بين حالتين الممكنتين . ارسـم هذه الحالة مع اعطاء مقدار الطاقة التي يمثلها هذا الاتجاه (الحالة البرمية)

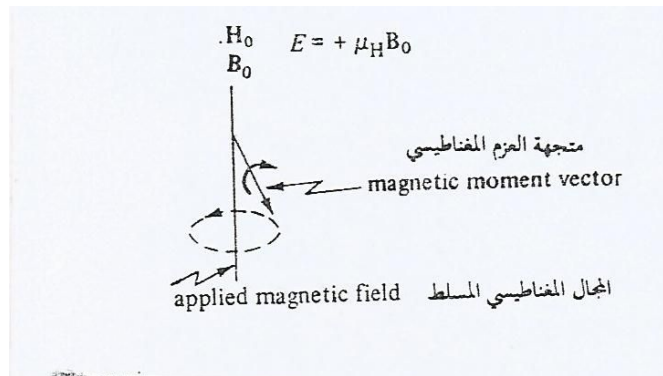
ج/



$$E = -\mu_H B_0$$

س/ ارسـم وبين مقدار الطاقة بالنسبة للحالة البرمية ذات الطاقة الاعلى لنواة الهيدروجين .

ج/

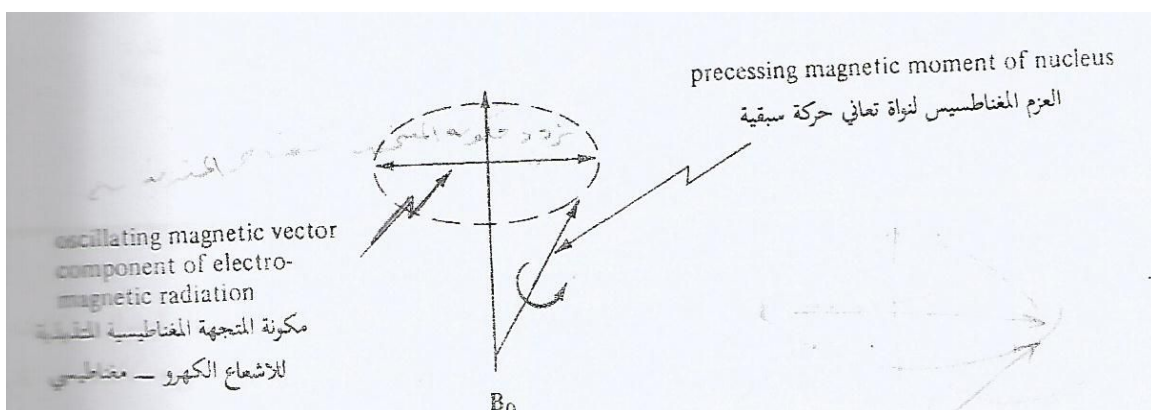


$$E = +\mu_H B_0$$

س/ بدلالة الحالات البرمية النووية وضح ماذا يحدث عندما تعاني نواة ما انتقالا من مستوى الطاقة الدنيا الى مستوى الطاقة الاعلى ؟

ج/ تنقلب النواة من الحالة البرمية التي يكون فيها العزم المغناطيسي باتجاه المجال المغناطيسي الى الحالة البرمية التي يكون فيها العزم المغناطيسي بعكس المجال المغناطيسي المسلط .
س/ لماذا نغني بالتردد السبقي لمتجهة العزم المغناطيسي حول المجال المغناطيسي المسلط ؟
ج/ ان التردد السبقي هو عدد الدورات الكاملة التي تصنعها متجهة العزم المغناطيسي حول المجال المغناطيسي المسلط في ثانية واحدة .

*يتطلب الانتقال من حالة برمية الى اخرى بالنسبة لنواة الهيدروجين مقدارا من الطاقة مساويا ل $2\mu B_0$. يمكن تزويد هذه الطاقة بواسطة اشعاع كهرومغناطيسي يسلط بكيفية تجعل مكونة المتجهة المغناطيسية للاشعاع تتذبذب في مستوي عمودي على المجال المسلط



عندما يتساوى تردد مكونة المتجهة المغناطيسية المتذبذبة للاشعاع الكهرومغناطيسي والتردد السبقي للعزم المغناطيسي للنواة تدعى هذه الحالة بالرنين (resonance) وعندها يمكن ان تنتقل الطاقة من الاشعاع الكهرومغناطيسي الى نواة الهيدروجين ، عند حدوث الرنين ينتقل البروتون (نواة الهيدروجين) من حالة برمية الى اخرى .

س/ ما هي العلاقة بين طاقة الانتقال ΔE وتردد الاشعاع الكهرومغناطيسي ν ؟
ج/

$$\Delta E = h\nu$$

اذ ان h هو ثابت بلانك
س/ اشتق علاقة تربط بين تردد الاشعاع الكهرومغناطيسي اللازم لا حدوث الرنين وشدة المجال المغناطيسي المسلط (B_0) .

$$\Delta E = 2\mu B_0$$

$$\Delta E = h\nu$$

تتساوى قيم ΔE المحسوبة من المعادلتين اعلاه في حالة الرنين لذا

$$h\nu = 2\mu B_0$$

$$\nu = \frac{2\mu}{h} B_0$$

* لكي يحدث انتقال بروتون من حالة برمية الى اخرى يجب وضع العينة التي تحتوي على هذا النوع من النويات في مجال مغناطيسي مسلط ذي شدة B_0 ، اذ يغير تردد مكونة المتجهة المغناطيسية المتذبذبة للاشعاع الكهرومغناطيسي (ν) حتى الوصول الى حالة الرنين ، وكبدل اخر يمكن استعمال اشعاع كهرومغناطيسي ذي تردد ثابت اذ يغير المجال المغناطيسي حتى الوصول الى حالة الرنين إن الطريقة الثانية هي اكثر ملائمة من الناحية العملية . اذ يستعمل تردد متذبذب ثابت ويغير المجال المغناطيسي بصورة بطيئة حتى الوصول الى حالة الرنين .
عندما يستعمل تردد متذبذب ثابت قدرة 60MHz (60 ميكا دورة لكل ثانية) . ينبغي استعمال مجال مغناطيسي شدته بحدود 14,000 Gauss تقريبا لكي يحدث الرنين بالنسبة للبروتون .
يجب استعمال مجال مغناطيسي ذي شدة عالية B_0 لكي يكون بالامكان الحصول على فرق في مستويات الطاقة يمكن قياسه .

عملية الإسترخاء Relaxation process

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل الأنوية من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف النظام عن الإتزان الحرارى وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالى فى الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الإمتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع saturation ويكون الامتصاص فى هذه الحالة صغير جداً وقد لا يمكن الكشف عنه عمليا ، ولكن الذى يحدث فى الأنظمة الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الأمتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة فى هذه الحالة تسمى عملية الإسترخاء relaxation process أما الوقت الذى يستغرق لفقد هذه الطاقة يسمى relaxation time

وتتم عملية الإسترخاء relaxation process بطريقتين هما:

أولاً: الإسترخاء الطولي Longitudinal or spin-lattice relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق فقدان الطاقة الفائضة من النواة إلى بقية اجزاء الجزيئة التي تسمى شبكية الجزيئة. وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذى يستغرق فى عملية نقل الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغير يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك إتساع منحنى الإمتصاص broadening ، وتحدث هذه العملية فى حالة السوائل والمحاليل والغازات.

ثانياً: الإسترخاء المستعرض Transverse or spin- spin relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق تأثير الحركات البرمية للأنوية المجاورة ، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى نواة أخرى مجاورة توجد فى مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية فى حالة المواد الصلبة.

طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectrum

يتم تسجيل طيف امتصاص الرنين النووى المغناطيسى لأنوية نوع وا حد من العناصر التى لها خواص مغناطيسية داخل نفس الجزيئةلوا حد. وذلك لأن كل نوع من أنوية ذرات العناصر يمتص طاقة الأشعة على تردد مختلف ، كما أن جهاز NMR يتميز بقدرته على تمييز نوع وا حد من أنوية العناصر بالنسبة للظروف المحيطة بهذه الأنوية فى الجزيئة.

نواة ذرة الهيدروجين (البروتون):

عند حدوث إمتصاص وا حد لأنوية ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نتحصل على أى معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين فى الجزيئة يؤدى إلى وجود هذه

الأنوية فى ظروف ألكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الألكترونات فى الاصرة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى وهذا التباين فى التوزيع الألكترونى حول أنوية الهيدروجين فى الجزيئة يؤدى إلى إمتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين فى الجزيئة.

ف نجد أن الهيدروجين فى كلا من $-CH_3$ & $-CH_2-$ & $-OH$ - يختلف من ناحية الظروف الألكترونية المحيطة، وبذلك يحدث إمتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الإمتصاص فى كل مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات فى هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئى.

وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسى كما فى الشكل القادم عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التى تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسى خارجى قوى ، بينما فى طرق التحليل الطيفى الأخرى يعتبر وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الألكترونية والأهتزازية) خاصية ذاتية قائمة فى الجزيئات. الأشعة الكهرومغناطيسية EMR المستخدمة فى أجهزة NMR ذات طول موجى كبير جداً radiowave وعلى ذلك فإن الوحدات المستخدمة فى إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى.

فى أجهزة التحليل الطيفى UV – Vis & IR يمكن إحداث إمتصاص بتغيير طاقة الأشعة (الطول الموجى أو التردد) ويحدث الإمتصاص عند الطول الموجى الذى تكون فيه طاقة الأشعة مساوياً للفرق فى الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم فى تغيير الطول الموجى فى منطقة radiowave المستخدمة فى أجهزة NMR بدقة كافية وعلى ذلك فإن أجهزة NMR تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو ، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسى وبذلك يحدث الإمتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة.

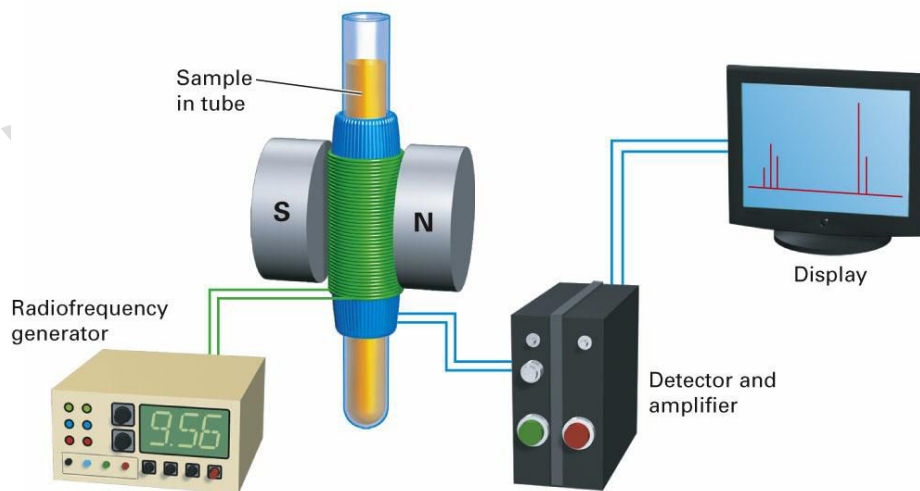
و حيث أن كل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) فى الجزيئة له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة فى الجزيئة وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسى فى وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.



شكل: مطياف الرنين النووي المغناطيسي

مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء رئيسية كما هو موضح بالشكل الاتي



شكل: رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

(١) المغناطيس Magnet

(٢) وحدة تغيير شدة المجال Magnetic Field Sweep Generator

(٣) مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو Radiofrequency Transmitter

(٤) وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe

(٥) وحدة الكشف Radiofrequency Receiver or Detector

وحدة التكامل الألكترونية Electronic Integrator

تحتوى جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى إمتصاص وتسمى وحدة تكامل ألكترونية Electronic Integrator وهذه المساحة تتناسب طردياً مع عدد البروتونات المسؤولة عن هذا الإمتصاص.

وكما ذكرنا سابقاً تختلف أجهزة NMR عن بعضها في شدة المجال المستخدم وبالتالي في تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتميز الأجهزة المختلفة بناء على تردد الأشعة المستخدمة في الجهاز.

تحضير العينات Sample handling

يمكن عمل $^1\text{H-NMR}$ للعينات السائلة أو الصلبة بعد عمل محلول منها في مذيب مناسب حيث يذاب وزنه من العينة في حدود 30 mg في المذيب ويشترط ألا يحتوى المذيب على هيدروجين في تركيبه.

وفي حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيب قطبي مثل الماء أو الإيثانول يجب استخدام مذيب يحتوى على نظير الهيدروجين وهو الديوتريوم حيث أنه ليس له إمتصاص في الـ $^1\text{H-nmr}$ وتسمى مثل هذه المذيبات Deuterated solvents وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

Deuterated water (D_2O)

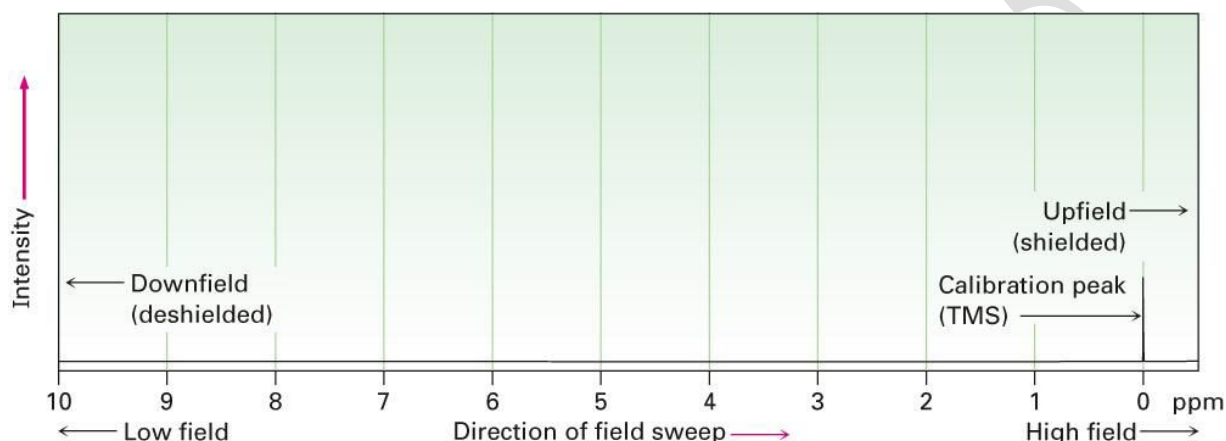
Deuterated Ethanol $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$

Deuterated chloroform CDCl_3

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي 20-30mg ملليجرام من المادة الصلبة أو 50 ميكروليتر من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تخفف العينة السائلة بحوالي 0.5 ml مل من المذيب المناسب ، ثم توضع العينة في أنبوبة

التحليل (5mm i.d. glass tube) ، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون إرتفاع المحلول فى الأنبوبة حوالي 3-7 cm ، ويضاف إلى العينة مادة قياسية reference substance وهى غالباً عبارة عن مادة رباعي ميثيل سيلان Tetra methyl silan ويطلق عليها (TMS) ثم تغطى الأنبوبة بغطاء بلاستيك ثم توضع الأنبوبة داخل الـ turbine ثم فى المكان المخصص لها وهو بين قطبى المغناطيس ويدفع تيار من الهواء من خلال مضخة pump فتدور الأنبوبة بسرعة عالية ثم نعمل location لمادة TMS عند الصفر ثم نعمل scan للعينة على chart خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات .



شكل: NMR Chart لرسم طيف الامتصاص

الازاحة الكيميائية والبرم النووي Nuclear Spin & Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق اواصر كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين فى ظروف ألكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الاواصر والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الألكترونى فى الجزيئة ككل مما يؤدي الى حدوث إمتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف فى موضع إمتصاصات الناتج عن وجود البروتونات فى ظروف ألكترونية مختلفة يطلق عليه

الازاحة الكيميائية (δ) chemical shift

وعلى ذلك فإن قيمة لاجزا حة الكيميائية (δ) لأى إمتصاص فى ال- NMR تحدد نوع المجموعة الكيميائية فى الجزيئة والتي تحتوى على البروتون المسئول عن هذا الإمتصاص مثل :



ولمعرفة عدد البروتونات فى كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل ألكترونية electronic integrator وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحى إمتصاص مع عدد البروتونات التى ينتج عنها هذا الإمتصاص. وعند إستخدام مجال مغناطيسى شدته ١٤ كيلو جاوس يحدث إمتصاص للبروتون الحر للأشعة التى ترددها 60 MHz ، ولكن إمتصاص البروتونات الأخرى المختلفة فى الجزيئة يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة.

وتحدث لاجزا حة الكيميائية أساساً (أى إمتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الألكترونات الموجودة فى الاصرة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى. فالمجال المغناطيسى الخارجى يحدث دوران للسحابة الألكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الألكترون تيار مستحث induced current وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسى مستحث induced magnetic moment عند النواة فى إتجاه مضاد لإتجاه المجال المغناطيسى الخارجى وهذا يؤدى إلى خفض شدة المجال الخارجى عند النواة. ويمكن حساب الإنخفاض فى شدة المجال المغناطيسى أى حساب شدة المجال المغناطيسى عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{\text{local}} = B_0 - \sigma B_0$$

حيث أن: B_{local} شدة المجال المغناطيسى المؤثر عند النواة.

B_0 شدة المجال المغناطيسى الخارجى.

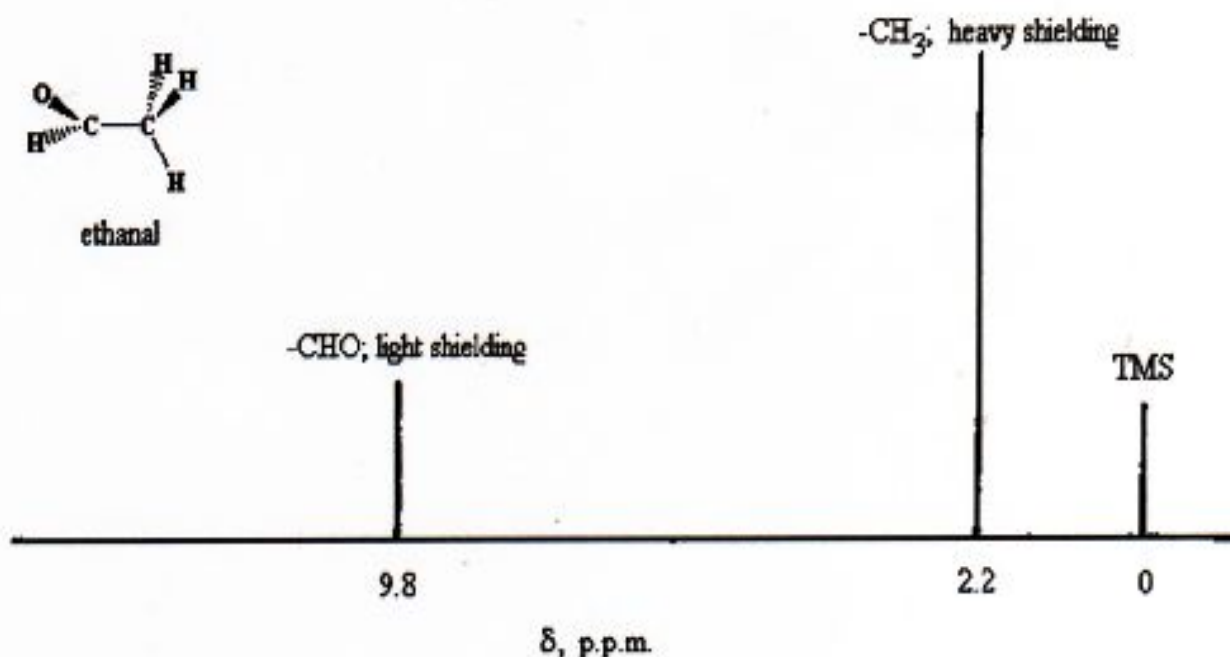
σ ثابت يسمى ثابت الحجب shielding constant

σB_0 يعبر عن شدة المجال المغناطيسى المستحث الناتج عن دوران الألكترونات.

ويتوقف ثابت الحجب على الكثافة الأليكترونية حول النواة والذى يتحدد على حسب المجاميع المجاورة للبروتون هل هى دافعة للألكترونات فتزيد من الكثافة الأليكترونية حول النواة أم هى مجموعة سطبة للألكترونات فتقلل من الكثافة الأليكترونية حول النواة وذلك يعكس إختلاف تردد الأشعة الممتصة لأنوية الهيدروجين.

الحجب Shielding وعدم الحجب (التعرية) deshielding :

تنقلب البروتونات الموجودة في ظروف جزيئية مختلفة في قيم مختلفة للمجال المغناطيسي المسلط لأن المجال المغناطيسي الجزئي المستحث يمكنه أن يقوي أو يعاكس ويضعف المجال المغناطيسي الخارجي وعملياً كل المجالات المغناطيسية المستحثة تعاكس المجال المغناطيسي الخارجي ، فإذا تعاكس المجال المغناطيسي الخارجي (B_0) والمجال المغناطيسي الجزئي المستحث) بعضهما البعض ، عندئذ نحتاج إلى مجال مغناطيسي خارجي (B_0) اكبر لجلب البروتون إلى حالة الرنين ، ففي هذه الحالة يقال بأن البروتون محجوب (shielding) ولا حظ امتصاصه في أعلى المجال في الطيف وعندما يوازي المجال المستحث المجال المغناطيسي الخارجي (B_0) فإنه يضاف إليه لذلك نحتاج إلى قيم أوطأ من (B_0) لجلب البروتون إلى حالة الرزونانس فهذا البروتون ليس محجوباً (shielding) ويظهر الامتصاص في المجال الواطئ . الحجب (shielding) وعدم الحجب (deshielding) هما مصطلحان نسبيا للحصول على قياسات كمية نحتاج إلى نقطة مرجع ، المركب الذي وقع الاختيار عليه ليكون المرجع هذه هو رباعي مثيل سيلان (Tetramethylsilane) ($(CH_3)_4Si.(TMS)$) حيث تمتص بروتوناته (12) إلى اليمين بعيداً في أطياف 1H NMR ولا حظ امتصاصات معظم البروتونات الأخرى في المجال الواطئ من (TMS) وعملياً تضاف كمية صغيرة من (TMS) مباشرة إلى العينة وتلاحظ قمة امتصاص TMS في الطيف بالاضافة إلى قمة الامتصاص الأخرى الناتجة من العينة فالفرق بين موقع امتصاص (TMS) وامتصاص بروتون ما يدعى بالإزاحة الكيميائية (chemical shift) ويرمز لها δ .



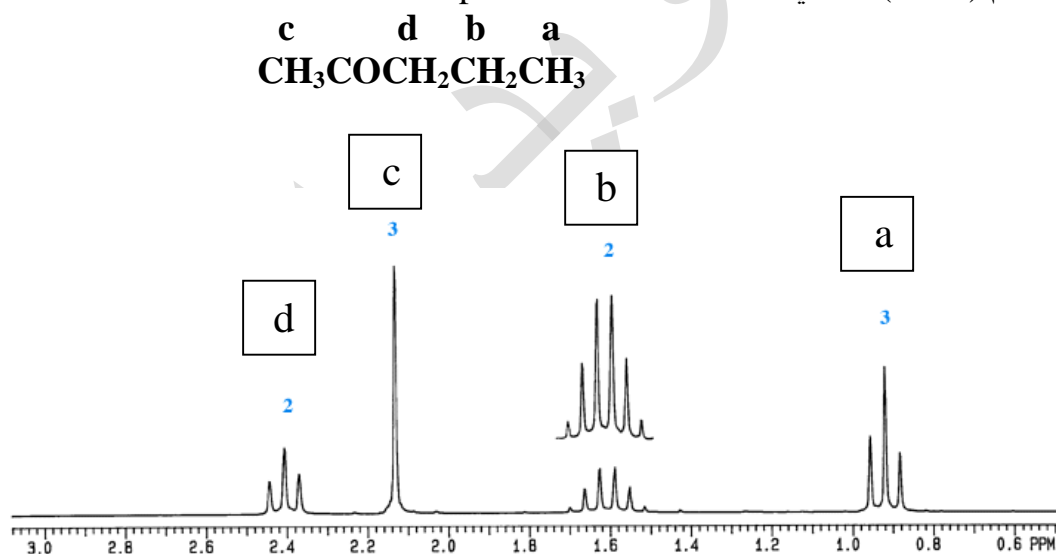
الإزاحة الكيميائية (δ) : Chemical Shift

يجب الحصول على قمة واحدة نتيجة التأثير المتبادل لطاقة التردد الراديوي والمجال المغناطيسي القوي على البروتون وفقا لمعادلة NMR الأساسية التي تكون فيها (γ) النسبة الجيومغناطيسية صفه جوهريه للنواة تتناسب مسا حة القمة مع عدد البروتونات التي تماثلها. لا يبدو طيف NMR وتحديد مواقع ذروات الامتصاص سهلا وذلك بسبب (حجب النوية بواسطة غيوم الكترونها) تتغير كثافة الغيمة الالكتروني مع البيئة المحيطة بها مما يؤدي هذا التغير إلى ظهور مواقع مختلفة لذروات الامتصاص.

الإزاحة الكيميائية يرمز لها بالرمز (δ) أو (τ) والأول هو الغالب عالمياً حيث أنها تعرف: **بالفرق بين موقع امتصاص ذلك البروتون وموقع امتصاص بروتون ذلك المرجع (TMS) عادة.**

كلما زادت الالكترونات حول النواة زاد المجال المغناطيسي المتولد عنها والمعاكس للمجال الخارجي لذلك تكون محصلة المجالين قليلة وتقل قيمة المجال المسلط وكذلك يقل التردد للإشعاع الساقط الكهرومغناطيسي لذا فإن البروتونات تعطي رنين في ترددات مختلفة حسب الكثافة الالكترونية حول كل بروتون .

هذه الترددات تكون صغيرة جداً حوالي أكثر من جزء بالمليون ومن الصعوبة حساب هذا المقدار من التردد لذلك استعمل مرجع داخلي لمادة معينة معروفة توضع مع المادة المراد فحصها وترددات البروتونات المختلفة في العينة تقاس نسبة إلى تردد رنين بروتونات مادة المرجع المعلوم (TMS) كما في طيف المركب 2-pentanone



تأثير الحجب :Shielding effect

تدور الكتلونات النوية تحت تأثير المجال المغناطيسي وبدورانها تولد المجال المغناطيسي الخاص الذي يكون مضادا للمجال المسلط وبذلك تولد تأثير حجب يعطل هذا التأثير لحساب الدايامغناطيسية التي تظهرها المواد العضوية جميعاً وفي حالة المواد ذات الإلكترون غير المزدوج فإن البارامغناطيسية التي ترافق برم الإلكترون الصافي تفوق الدايامغناطيسية للإلكترونات المزدوجة الدائرة

أذن الإزاحة الكيميائية يرمز لها (δ) وتعرف بأنها الفرق في موقع امتصاص بروتون معين من موقع بروتون المرجع. كل أطيف NMR لأي نوية تؤخذ نسبة لمادة المرجع ..

من المواد المستخدمة كمرجع $(CH_3)_4Si$ TMS ولهذا المركب فوائد ومواصفات هي:-

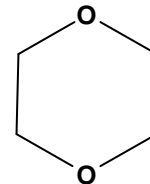
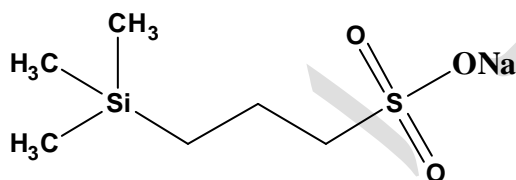
١- خامل كيميائياً ٢- متساوي الخصائص مغناطيسياً ٣- مادة طيارة درجة غليانه (27C) ٤- يذوب في معظم المذيبات ٥- له ذروة امتصاص منفردة و حادة عند المجال العالي High Field مقاسه مع اغلب البروتونات العضوية.

امتصاص (δ) TMS في المجال العالي حتى يظهر الرسغظيف وهي ذروات حادة وجميع امتصاص البروتونات قيد الدرس تكون نسبة لمادة المرجع.

بروتونات TMS لها ذروة واحدة (12protons) لأنها متكافئة عند $\delta = 0$

وعند استخدام (H_2O) أو الماء الثقيل (D_2O) الديتريوم كمذيب تستخدم مادة TMS كمرجع خارجي ويوضع في أنبوب شعري بعد قفلها حكام ويغمر فيه بالمحلول. من المركبات الأخرى التي تستخدم كمرجع داخلي المادة :

2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate (DSS)



dioxan

وكذلك في المحاليل المائية التي تستخدم كمرجع الدايكوسان والاسيتونايتريل (CH_3COCN).

الإزاحة الكيميائية δ يعبر عنها بالقانون:-

$$\delta = \frac{\text{position of signal (sample)} - \text{position of TMS peak}}{\text{Spectrometer frequency}} \times 10^6$$

هي عبارة عن الفرق بين تردد بروتونات العينة وتردد TMS بالهيرتز مقسوماً على تردد جهاز السبكتروميتر بالميجاهرتز أي جزء بالمليون .

$$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ HZ}$$

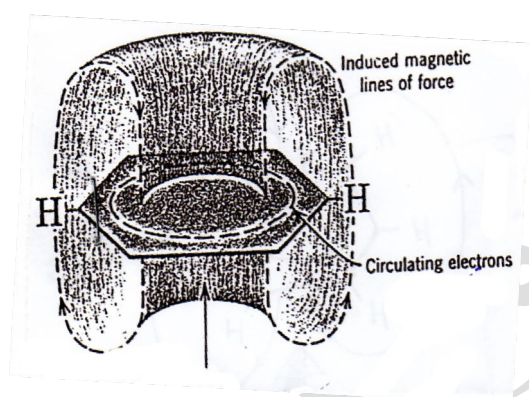
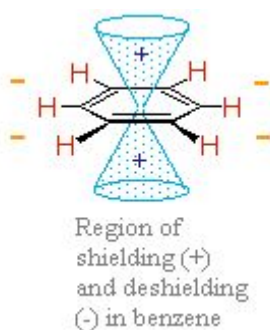
وأن الإزاحة الكيميائية (δ) هي واحدة مهمما اختلفت أجهزة الطيف .

Magnetic Anisotropy

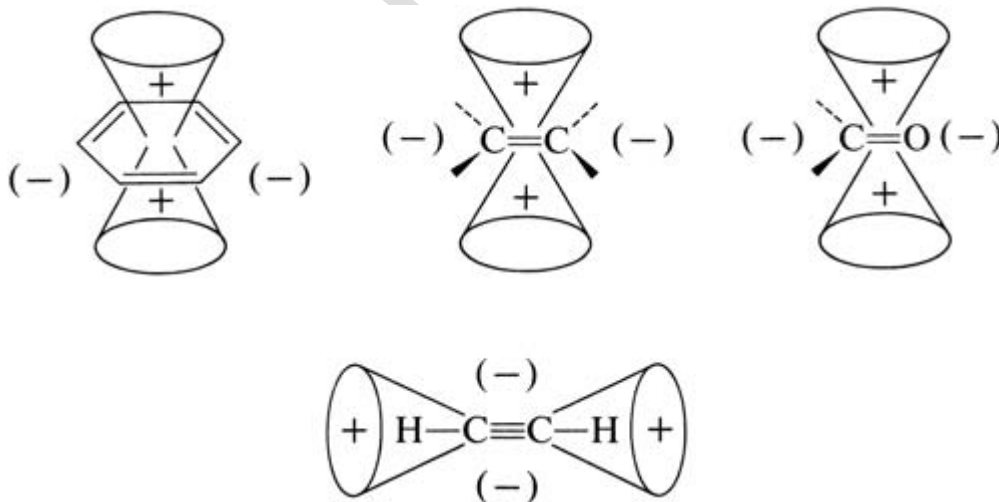
عدم التجانس المغناطيسي

تمتلك بروتونات حلقة البنزين إزاحة كيميائية كبيرة δ عند (7-8ppm) مقارنة مع بروتونات مجموعة الالكين والالكين وهذه حقيقة غير متوقعة والسبب هو وجود الكترونات π بالقرب من البروتونات وهذه البروتونات تحت تأثير المجال الخارجي تدور وتشكل تيار الحلقة الذي يولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال الخارجي وان بروتونات الحلقة تكون معرضة إلى ثلاث مجالات مغناطيسية.

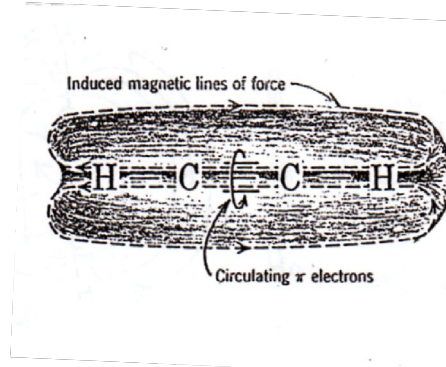
الأول هو الأقوى وهو المجال المغناطيسي الخارجي المسلط، الثاني مجال مسلط من قبل دوران إلكترون التكافؤ في ذرة الهيدروجين والمجال الثالث ناشئ من عدم التجانس الحاصل في دوران الكترونات الحلقة وعدم التجانس هذا يؤدي إلى تعرية ذرات الهيدروجين وعدم حجبها بشكل كبير بالتالي تكون الإزاحة كبيرة.



نلاحظ دوران الكترونات π
في البنزين يحث مجال مغناطيسي
يقلل من حجب البروتونات
المجاورة (كل بروتونات البنزين الستة غير محجوبة)



لنأخذ الاستيلين $HC\equiv CH$ كمثال ، الجزئي خطي وأصرته الثلاثية متظرة حول محور الجزيئة ، إذا اصطف المحور مع المجال المغناطيسي فإن الكترونات π تدور بزوايا عمودية على المجال المسلط فتحت بذلك مجالها المغناطيسي باتجاه مضاد لاتجاه المجال المسلط وبما أن البروتونات تقع على المحور المغناطيسي فإن الخطوط المغناطيسية للقوة المحثة من قبل الالكترونات الدائرة تعمل على حجب البروتونات وبذلك تجعل قمة $^1H NMR$ في موقع من المجال أعلى مما نتوقعه من السالبية الكهربائية



أن التردد الذي عنده يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وأن المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الالكترونية المحيطة بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لا تتشابه جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لأحداث الامتصاص وعلى هذا الأساس لا يظهر الطيف بشكل قمة واحدة (singlet) بل عدد من القمم (doublet) أو (triplet) أو (quartet) أي ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو أكثر و حسب نوع كل بروتون وما يحيطه من مجاميع أخرى نحن أذن نستطيع من طيف $^1H NMR$ التعرف على:-

- ١- عدد القمم يزودنا بمعلومات عن الأنواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة.
- ٢- موقع القمم يزودنا بمعلومات عن الظروف الالكترونية لكل بروتون.
- ٣- شدة القمم توضح لنا عدد البروتونات في كل مجموعة.
- ٤- عدد الانشطارات التي تحدث في كل قمة تخبرنا بالظروف المحيطة بالبروتون وتأثيره بالبروتونات المجاورة .

س/ يعطي الاسيتونايتريل CH_3CN (acetonitril) ازا حة كيميائية في 1.97 بينما يعطي CH_3Cl ازا حة كيميائية في 3.05 ، والمركب الاول لة عزم ثنائي القطب 3.92D والثاني 1.85 D وهذا يعني ان السالبية الكهربائية لمجموعة CN اكبر من السالبية الكهربائية لذرة الكلور .

بين لماذا تكون ذرة H في CH_3CN أكثر حجباً من ذرة H في CH_3Cl وعلى عكس ما متوقع ؟

ج/ بما ان مجموعة CN مجموعة ساحبة اقوى من Cl فنحن نتوقع ان يكون الرنين (الازا حة) لبروتون CH_3CN في المجال الواطى ولكن ظهر العكس والسبب هو عدم التجانس المغناطيسي لمجموعة $C=N$ وان ذرة H تكون محجوبة بالغيمة الالكترونية للاصرة الثلاثية كما في جزيئة الاستلين .

حساب عدد البروتونات .

١- البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة .

أن للبروتونات التي تكون في نفس البيئة المغناطيسية في جزيئه ما لها نفس الإزاحة الكيميائية (δ) في طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) ويقال لمثل هذه البروتونات بأنها بروتونات متكافئة مغناطيسيا ، أما البروتونات التي تكون في بيئات مغناطيسية مختلفة فلها إذا حات كيميائية مختلفة تدعى البروتونات غير المتكافئة

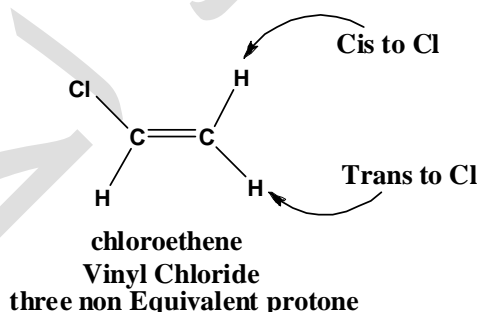
أن البروتونات المتكافئة مغناطيسيا في أطياف (NMR) هي نفسها البروتونات المتكافئة كيميائيا

مثال ذلك البروتونات الموجودة في كلوروميثان ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) تكون بروتونات المثل (CH_3) الثلاثة متكافئة مغناطيسيا وكيميائيا .

وكذلك البروتونين في مجموعة ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) متكافئان مغناطيسيا وكيميائيا أيضا لكن البروتونات الثلاثة في مجموعة (CH_3) ليست مكافئة لبروتوني مجموعة (CH_2) .

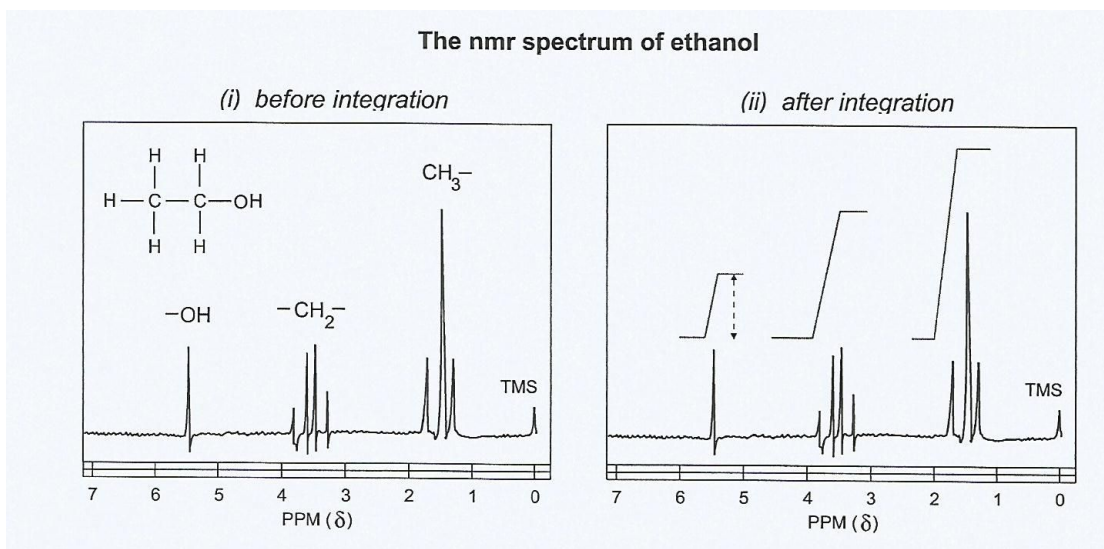
لبروتونات (CH_3) الثلاثة نفس الإزاحة الكيميائية (δ) وتمتص في نفس الموقع في طيف (NMR) ، أما بروتون مجموعتي (CH_2) فهي أقل حجبا بالمقارنة ببروتونات المثل (CH_3) ولها إذا حة كيميائية أكبر (δ) بسبب ارتباطها المباشر مع ذرة الكلور بها حبة وذو كهروسالبية عالية) التي تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتونات في مجموعة (CH_2) وبالتالي تصبح البروتونات هذه معرأة وتعطي إشارة في المجال الواطئ .

في الكلوروايثين البروتون سيز (Cis) بالنسبة لذرة الكلور في بيئة مختلفة عن بيئة البروتون ترانس (Trans) ، وكلا هذين البروتونين هما في بيئة مغناطيسية مختلفة عن البروتون على ذرة الكربون (C-Cl) ، فالبروتونات الثلاثة في كلوروايثين ليست متكافئة .



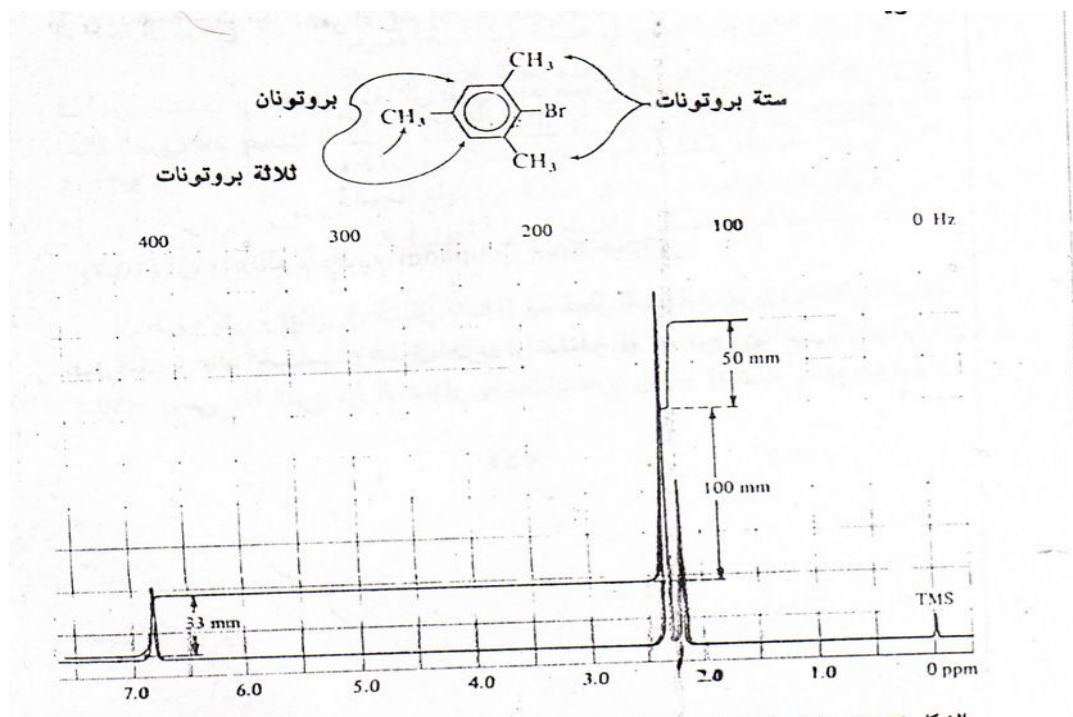
١- المساحات تحت القمم

عند قياس المساحات تحت قمم امتصاص أطيف الرنين النووي المغناطيسي نجد أن المساحات هي بنفس نسبة عدد البروتونات الممتصة في تلك القمة ففي حالة الكلورو إيثان في المركب السابق نجد أن النسبة هي 2 : 3 (حالة أن ارتفاعات القمم ليست مهمة ولكن المساحة تحت القمة هي الأهم) كما في المثال التالي :



تحتوي معظم مطاييف ($^1\text{H NMR}$) على أجهزة خاصة بالتكامل (integrators) تعطي أشارات تبين المساحات النسبية تحت القمم في الطيف . وتظهر التكاملات كمجموعة من الخطوات (تشبه السلم) فوق الطيف. وأن ارتفاع كل خطوة فوق كل قمة امتصاص يتناسب مع المساحة تحت تلك القمة فالارتفاعات النسبية للخطوات على منحنى التكامل تعطينا المساحات النسبية تحت القمم.

مثال: ذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي (1-Bromo-2,4,6-trimethyl benzene) يحتوي على ثلاث مجاميع من البروتونات (6H , 3H , 2H) .



شكل خطوط التكامل تشبه السلم وهي بالتتابع من المجال الواطئ (33mm) تعود للبروتوني حلقة الفينيل ، و(50mm) تعود لبروتوني مجموعة المثل (CH₃) ، و(100mm) في المجال العالي عائدة لبروتونات مجموعتي المثل (CH₃) الستة ، ألان كيف تم تحويل النسب التكاملية السابقة 33mm ، 50mm ، 100mm والمقاسة بالمسطرة إلى قيم عددية بسيطة (6:3:2) تقابل عدد البروتونات في التركيب الكيميائي المعلوم والتي تساعدنا في حساب نسب الأنواع المختلفة من البروتونات في المركب وكالاتي:-

١- أقسم كل ارتفاع على أصغر الأرقام (33 في هذه الحالة).

لذلك:

$$33/33=1 , 50/33 = 1.51 , 100/33 = 3.03$$

٢- أضرب النسب برقم بحيث يحولها إلى أقرب عدد صحيح (قربها عند الحاجة)

$$1 \times 2 = 2 \quad 1.51 \times 2 = 3 \quad 3.03 \times 2 = 6$$

أذن النسبة التي حصلنا عليها 6:3:2 ، لو رجعنا للمركب نجد فعلا هناك (2H) لبروتوني حلقة البنزين ، (3H) بروتونات متكافئة تابعة لمجموعة (CH₃) و(6H) متكافئة خاصة بمجموعتي (CH₃) .

مثال اخر :

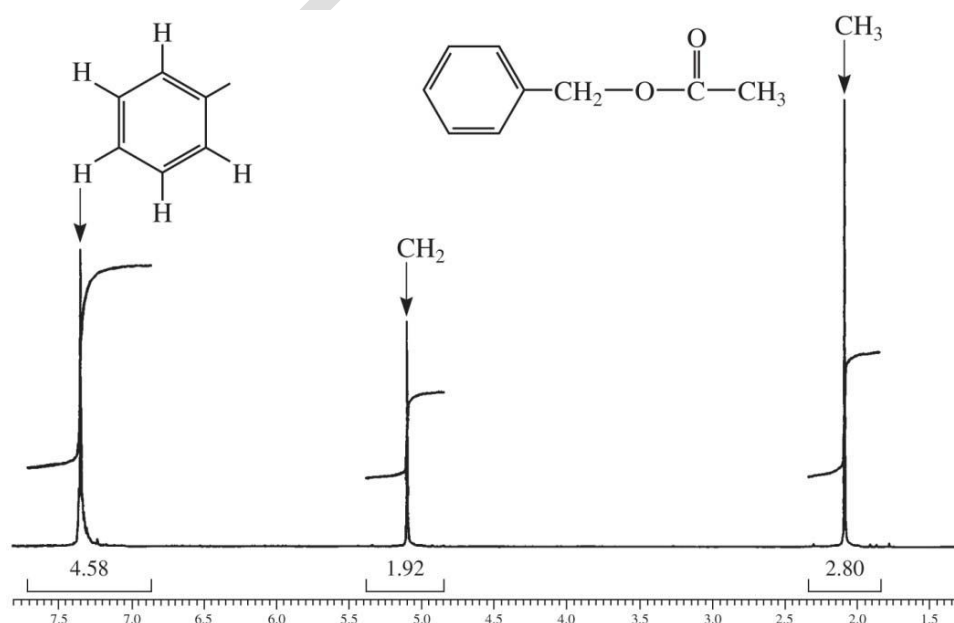
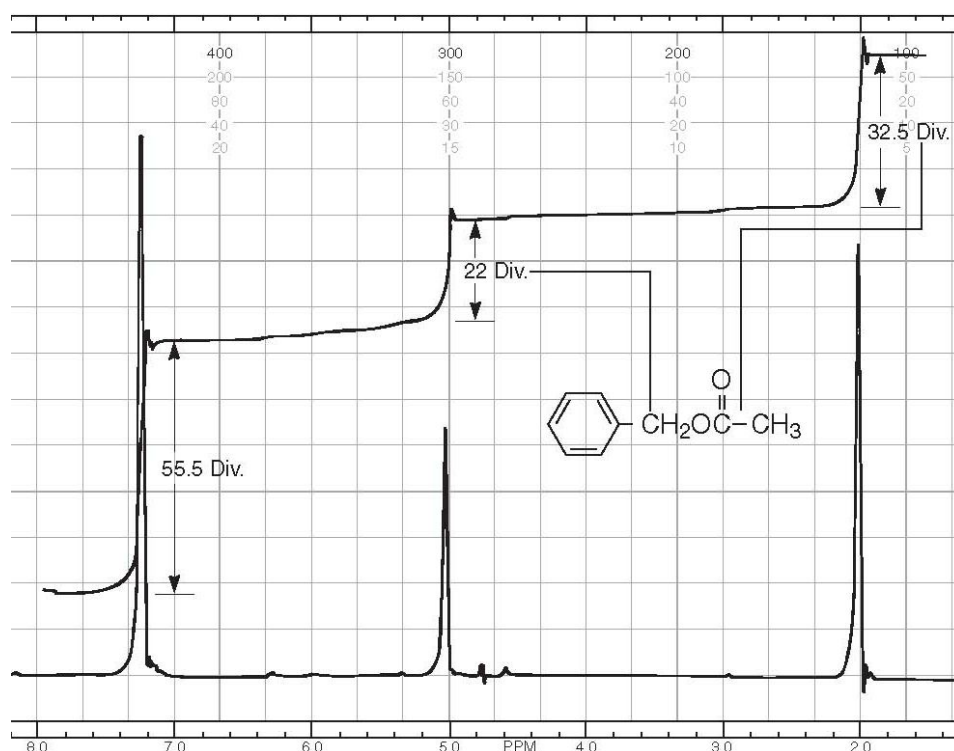
2. Integration التكامل

- determines the number of equivalent H for a signal
- determined through the area under the signal
- given through a step trace (need a ruler!)

55.5 : 22 : 32.5

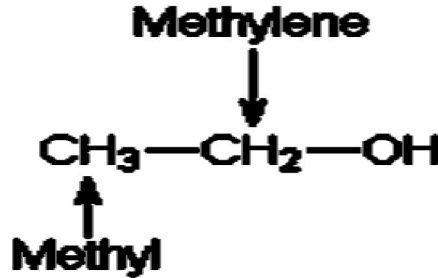
2.5 : 1 : 1.5

5 : 2 : 3 \Rightarrow for a total of 10 iH!

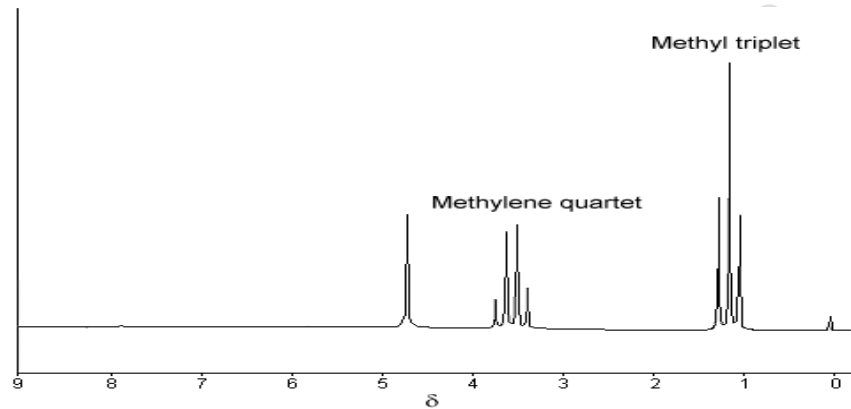


• لماذا تعاني البروتونات ازدواج برم - برم spin-spin coupling ؟

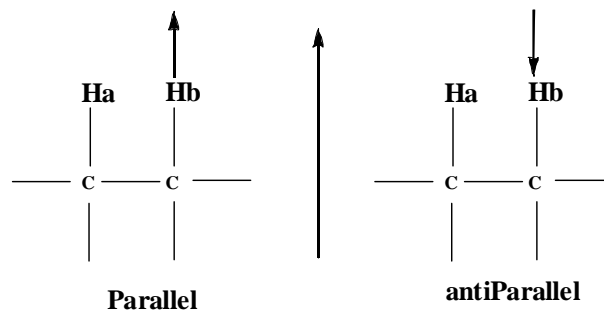
ينشأ انشطار قمة الامتصاص من حالتى البرم (مواز ومعاكس) في البروتونات المجاورة للبروتون قيد الدرس مثال ذلك كحول الايثانول الآتي :



نلاحظ ظهور بروتونات مجموعة الميثيلين بقمة رباعية (q) باتجاه المجال الواطئ وبروتونات مجموعة الميثيل بقمة ثلاثية (t) بالمجال العالي وقمة مفردة (s) لبروتون مجموعة هيدروكسيل الكحول في المجال العالي وتفسير ذلك هو:

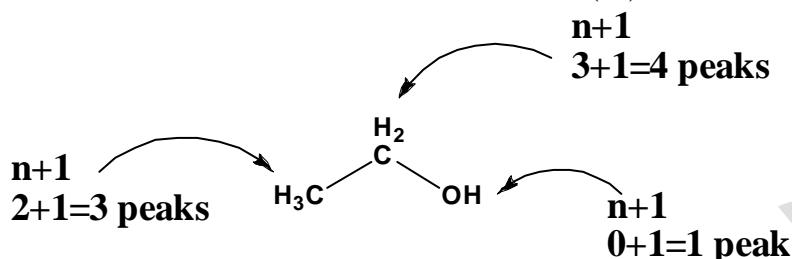


يولد برم البروتون عزمًا مغناطيسيًا ، فإذا كان برم البروتون موازيا للمجال المغناطيسي المسلط فإن عزمه يضاف إلى المجال المغناطيسي الخارجي المسلط وبالتالي يتحسس البروتون (Ha) مجالًا مغناطيسيًا أشد قليلًا ويصل حالة الرنين في شدة مجال مغناطيسي أوطأ قليلًا . وإذا كان البروتون المجاور في حالة معاكسة فعزمه المغناطيسي يقلل المجال المغناطيسي حول البروتون الأول ، وفي هذه الحالة نحتاج إلى مجال مغناطيسي أشد قليلًا لجلب ذلك البروتون لحالة الرنين ، وبما أن حوالي نصف نوى (Ha) موازية ونصفها الآخر معاكسة في أية لحظة يمكننا القول بأن هناك نوعين من بروتونات (Ha) في الجزيئة ، وهي البروتونات المجاورة لـ (Hb) في حالة برم مواز للمجال المغناطيسي الخارجي والبروتونات المجاورة لـ (Hb) في حالة برم معاكس للمجال الخارجي والنتيجة هي ظهور قمتين لـ (Ha) بدلاً من قمة واحدة .

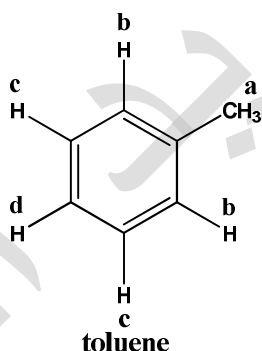


أذن نحن نستطيع التنبؤ بعدد القمم الناتجة من انشطارات برم- برم (Spin-Spin- Splitting) في طيف $^1\text{H NMR}$ لبروتون ما أو لمجموعه من البروتونات المتكافئة وذلك من خلال العلاقة التالية :

($n+1$) حيث أن (n) هي مجموع البروتونات غير المكافئة للبروتون قيد الدرس لذلك في مثال الايثانول السابق لا حظنا ظهور بروتونات مجموعة المثلين بقمة رباعية (q) وبروتونات مجموعة المثل بقمة ثلاثية (t)



*في بعض الحالات تكون البيئة المغناطيسية حول البروتونات غير المتكافئة كيميائياً متقاربة جداً بحيث تظهر البروتونات في نفس الإزاحة الكيميائية مثال ذلك التلوين حيث توجد أربع مجاميع من البروتونات (a, b, c, d) غير المتكافئة كيميائياً ومع ذلك يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي حزمتي امتصاص واحدة لبروتونات (CH_3) والأخرى لبروتونات الحلقة .



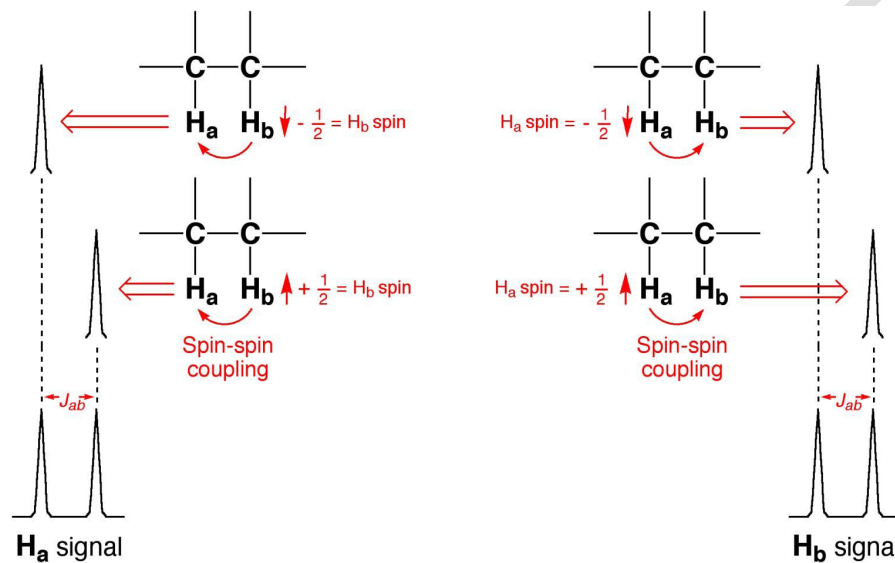
أنماط الانشطارات :

١- الحزمة المفردة . singlet

يظهر البروتون الذي ليس بجواره بروتونات غير مكافئة له مغناطيسيا حزمة واحدة تدعى بالحزمة المفردة . singlet

٢- الحزمة المزدوجة . doublet

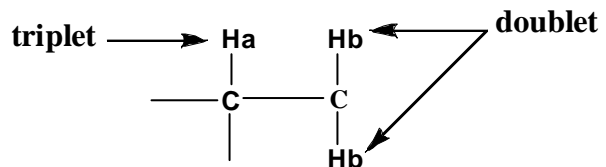
يعطي البروتون الذي يجاوره بروتون واحد غير مكافئ له حزمة مزدوجة doublet، في طيف $^1\text{H NMR}$ تقدر قيمة δ لكل بروتون عند مركز الحزمة المزدوجة أن المساحات النسبية تحت كل الحزم المزدوجة في هذه الحالة (1:1) عاكسة الحقيقة أن الحزمة المزدوجة تنشأ من امتصاص بروتون واحد تدعى المسافة بين القمتين في الحزمة المزدوجة بثابت الازدواج (J) ويتغير مع بيئة البروتونات . تقدر قيمة J بالهرتز Hz لذلك يستخدم المقياس في أعلى طيف $^1\text{H NMR}$ المقدّر بالهرتز لحساب J وقيمة J لزوج من البروتونات المتجاورة وغير المتكافئة على ذرتي كربون تدور بحرية هي 7Hz .



٣- الحزمة الثلاثية . Triplet

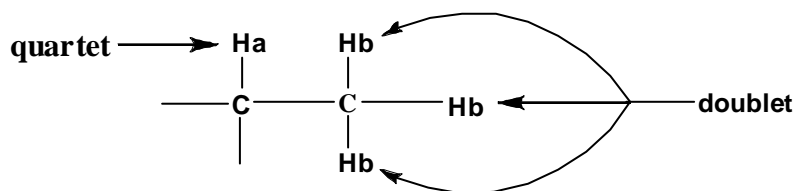
عندما يكون بروتون ما (H_a) مجاور إلى بروتونين متكافئين تظهر قمة الامتصاص في طيف $^1\text{H NMR}$ كحزمة ثلاثية Triplet حسب القاعدة ($n+1$) أي :-

$$\begin{aligned} (\text{H}_a) \quad n+1 &= 2(\text{H}_b) + 1 = 3(t) \\ (\text{H}_b) \quad n+1 &= 1(\text{H}_a) + 1 = 2(d) \end{aligned}$$



أذن طيف طيف $^1\text{H NMR}$ الفرضي للمركب السابق يتألف من حزمة ثلاثية تابعة لبروتون H_a ومن حزمة مزدوجة تابعة لبروتون H_b ، أن القمم في الحزمة الثلاثية (t) تنفصل عن بعضها بنفس قيمة J كما هي الحال في الحزمة المزدوجة فالسعة الكلية للحزمة الثلاثية (من القمة الجانبية إلى القمة الجانبية الأخرى) هي 2J والمساحة تحت الحزمة الثلاثية كلها إلى المساحة الحزمة المزدوجة كلها هي بنسبة (1) للبروتون H_a إلى (2) للبروتون H_b أما المساحات النسبية ضمن الحزمة الثلاثية هي بنسبة 1:2:1.

٤- الحزمة الرباعية Quartet .



نلاحظ المثال أعلاه تظهر بروتونات Hb الثلاثة المتكافئة كحزمة لأنها مجاورة لبروتون واحد غير مكافئ لها هو Ha والمساحة النسبية لها هي 3 (للبروتونات الثلاثة) وتنشأ القمة الرباعية لبروتونات Ha لأنها مجاورة لثلاث بروتونات متكافئة Hb حسب القاعدة $n+1$ وكالاتي :

رباعية (q) $(Ha) n+1 = 3 (Hb) + 1 = 4$

مزدوجة (d) $(Hb) n+1 = 1 (Ha) + 1 = 2$

أن قيمة J بين أي زوج من القمم في الحزمة الرباعية هي نفس قيم J في الحزمة المزدوجة ، ففي مثالنا هذا تكون المساحة الكلية تحت الحزمة الرباعية الناشئة عن البروتون Ha هي 1:3:3:1

1 adjacent H

can be aligned either with (α) or against (β) the field
only two equally probable possibilities
the signal is split into **2 peaks of equal intensity**

Fig. 1

2 adjacent H's

more possible combinations - signal is more complex
get **3 peaks** in the ratio **1 : 2 : 1**

Fig. 2

3 adjacent H's

even more possible combinations
get **4 peaks** in the ratio **1 : 3 : 3 : 1**

Fig. 3

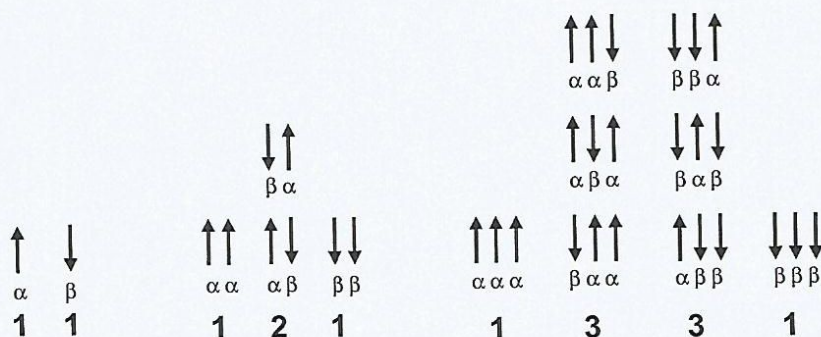


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

TABLE 11.4
Some Common Spin Multiplicities

Number of equivalent adjacent protons	Multiplet	Ratio of intensities
0	Singlet	1
1	Doublet	1:1
2	Triplet	1:2:1
3	Quartet	1:3:3:1
4	Quintet	1:4:6:4:1
6	Septet	1:6:15:20:15:6:1

Measurement of Chemical Shift تقدير الازاحة الكيميائية

حتى يمكن تفادي الحصول على قيم مختلفة لـ δ الكيميائية لمركب واحد باختلاف أجهزة NMR التي تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوي على نوع واحد من الهيدروجين وأعتبر الإمتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد مواقع الإمتصاصات الخاصة بالبروتونات في المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة رابع ميثيل سيلان Tetramethylsilan (TMS) كما ذكرنا. وجميع المركبات العضوية وجد أن رنين بروتوناتها resonate يكون عند مجال أقل من TMS ولذلك فإن TMS يظهر عند الصفر ويعتبر هذا المكان الذي تمتص عنده TMS أعلى مجال high field ، وعلى ذلك فإن المجاميع التي تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالي high field ، بينما المجاميع التي تظهر بعيداً عن TMS يكون امتصاصها عند المجال المنخفض down field

ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون ppm ويرمز له بالرمز δ ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى 1 - 12 ppm وقد يستخدم مقياس آخر يسمى تاو (1) بدلاً من دلتا (δ)

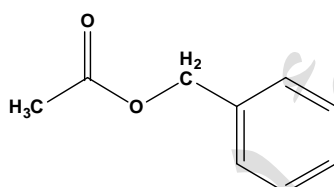
$$\tau = 10 - \delta$$

في أجهزة NMR 60MHz تكون قيمة δ تساوى 60Hz بينما تساوى هذه الوحدة 100Hz في أجهزة 100MHz وهكذا.

طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي:

إذا احتوت الجزيئة على نوع واحد من البروتونات مثل جزيئة الميثان CH_4 ، فإن الجزيئة في هذه الحالة تعطي امتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة في الجزيئة ، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل في هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات في الجزيئة متكافئة equivalent فالبروتونات التي يحدث لها امتصاص على نفس التردد (أي لها نفس قيمة الانتقال الكيميائي) مثل البروتونات في مجموعة CH_3 ومجموعة CH_2 يطلق عليها بروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي chemical shift equivalent أو متكافئة في ترددها Resonance frequency equivalent وتكون البروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها في الجزيئة نتيجة للدوران أو الإنعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

طيف الرنين المغناطيسي NMR لمركب خلاات البنزاييل Benzyl acetate



Benzyl acetate

نجد أن له (3) إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أي ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات في CH_3 - متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيميائي δ_1 وكذلك نجد أن البروتونين في CH_2 - متكافئة ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيميائي δ_2 وأخيراً نجد أن الخمسة بروتونات في الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيميائي δ_3 و هي حدة وهي δ_3 .

- وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الإزاحة الكيميائية تسمى

Intramolecular factors يمكن إيجازها فيما يلي:

١- الكثافة الألكترونية حول البروتون Inductive effect (Electron density)

تؤثر المجاميع أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين على الإزاحة الكيميائية لها ، فالمجموعات السالبة للالكترونات electron withdrawal تقلل من الكثافة الألكترونية حول البروتون أي تعمل تعرية للنواة وهذا ما يسمى deshielding وتزداد بذلك شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة ، وتمتص الأنوية الأشعة على تردد مرتفع upfield بالنسبة للمادة القياسية، أي تكون قيمة الإزاحة الكيميائية لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل في الكهروسالبية electronegativity.

فمثلاً معروف أن الفلور يسحب الأليكترونات بدرجة أعلى من الكلور يليه البروم يليه اليود:

الجزئية	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
درجة سحب الأليكترونات	٢.٨	٣	٤
الازاحة الكيميائية δ	٢.٦	٣	٤.٦

وكما زادت عدد المجموعات السا حبة للأليكترونات تنخفض الكثافة الأليكترونية أكثر:

CH ₄	CH ₃ Br	CH ₂ Br ₂	CHBr ₃
٠.٢	٢.٦	٤.٩	٦.٨

وعلى العكس من ذلك نجد أن المجاميع الدافعة للأليكترونات تزيد من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أى تعمل حجب shielding للنواة، ويقل بذلك شدة المجال المغناطيسى الخارجى المؤثر عند النواة وتمتص الأنوية الأشعة على تردد منخفض down field بالنسبة للمادة القياسية أى تكون قيمة الازاحة الكيميائية لهذه البروتونات صغيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بمجاميع أقل فى الدفع الأليكترونى .

وجود مجاميع سا حبة للأليكترونات بفعل الحث السا حب (على طول ثلاث ذرات) حيث تعمل هذه المجاميع السا حبة على تقليل الكثافة الأليكترونية حول البروتون وتقليل الحجب الدايمغناطيسى المتولد من دوران هذه الأليكترونات وهذه المجالات على نوعين:-

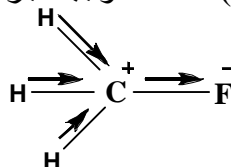
a- المجالات المستحثة بالكثافة الأليكترونية سيكما (σ) .

ترتبط كل ذرة هيدروجين فى المركب العضوي إلى كاربون ، أو كسجين أو أية ذرة أخرى بأصرة سكما فالمجال الخارجى المسلط يسبب دوران الكثافة الأليكترونية سيكما هذه والنتيجة هي مجال مغناطيسى جزئى صغير يعاكس (Bo).

ولأن المجال المستحث يعاكس المجال الخارجى فأن البروتون المرتبط بأصرة سيكما يكون محجوب (shielded) ويحتاج إلى مجال مغناطيسى أعلى للتغلب على تأثير المجال المستحث لجلب البروتون لحالة الرنين .

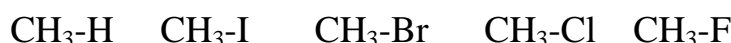
ولذلك فالبروتون يمتص فى مجال مغناطيسى عالى بالمقارنة ببروتون أعزل وتعتمد شدة المجال المستحث على الكثافة الأليكترونية كلما كانت أعلى كان المجال المستحث أكبر وإزاحة الامتصاص الملحوظ إلى المجال الاعلى تكون ابعد .

تتأثر الكثافة الأليكترونية لأصرة كاربون – هيدروجين التساهمية بالسالبية الكهربائية للذرات الأخرى المرتبطة بالكربون . مثال ذلك (CH₃F) أن أصرة (C-F) قطبية تحمل ذرة (F) شحنة سالبة جزئية وتحمل ذرة (C) شحنة موجبة جزئية وبسبب هذه الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكاربون



تنسحب الكترونات سيكما في أواصر (C-H) باتجاه الكربون وبعيدة عن ذرة الهيدروجين ، وهذه الإزاحة في الكثافة الالكترونية باتجاه (F) عنصر سالب الكهربية خير مثال على التأثير الحاث ، وبسبب سحب الفلور للإلكترونات وزيادة كثافتها على ذرة (F) وبالمقابل نقصان الكثافة الالكترونية حول كل ذرات (H)، نقول أن البروتونات في (CH₃F) غير محجوبة وتمتص في المجال الواطئ بالمقارنة مع بروتونات CH₄.

أعلى كهروسالبية $I < Br < Cl < F$ أقل كهروسالبية



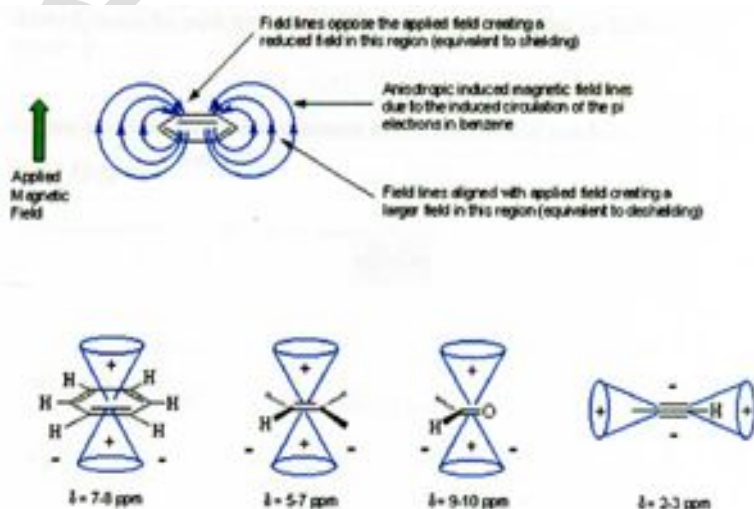
نقصان في حجب ذرات الهيدروجين

ففي جزيئه وا حدة يكون البروتون المرتبط بذرة كربون تحمل ذرة سالبة الكهربية اقل حجا من البروتونات الأخرى .

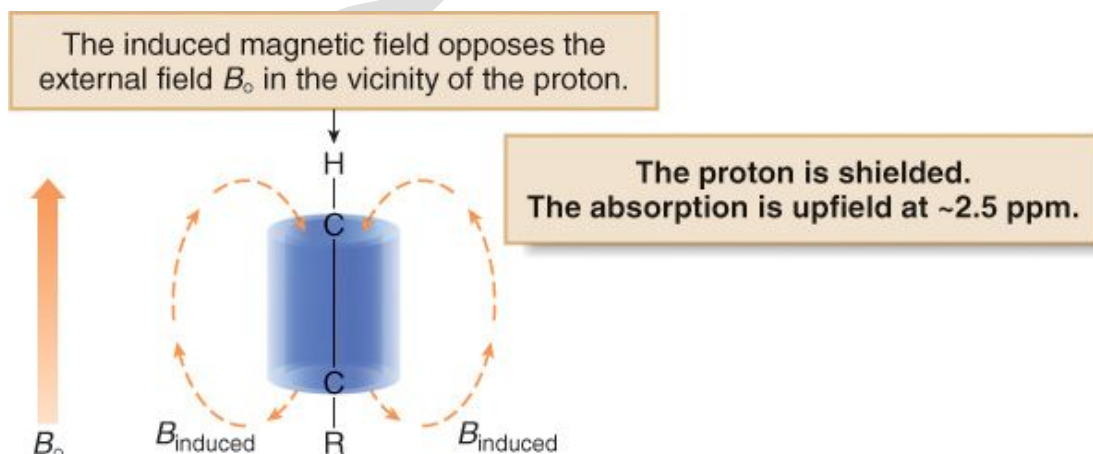
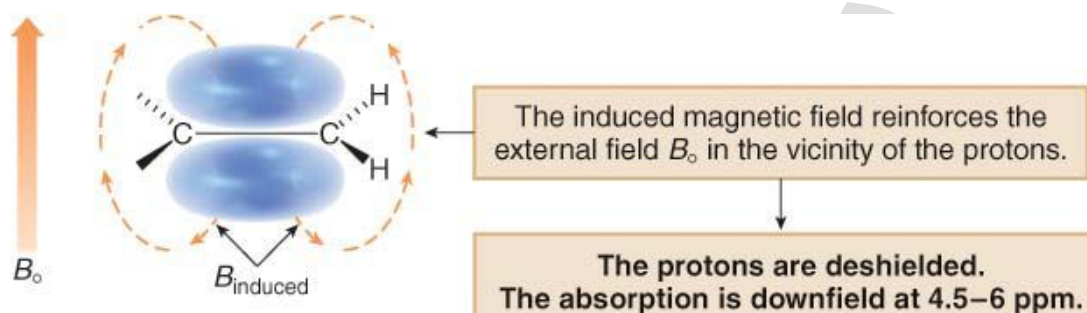
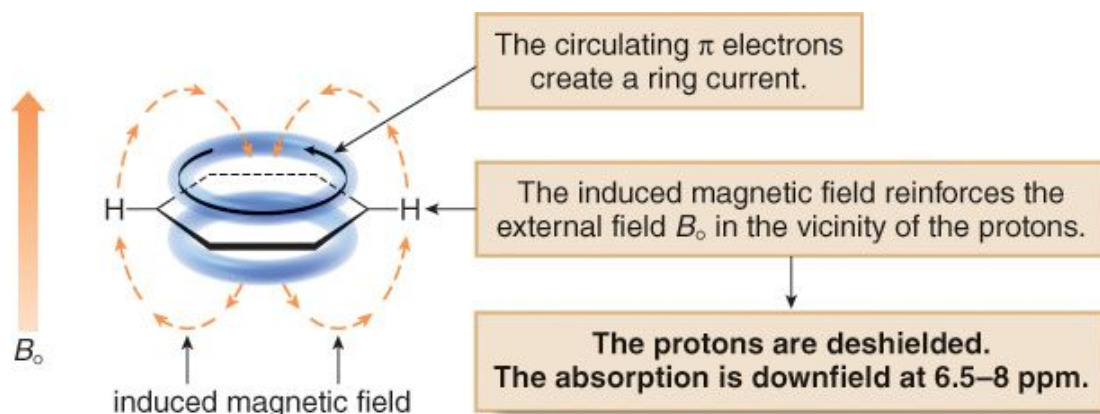
أن التأثير الحاث لذرة سالبة كهربية يتناقص بسرعة عند مروره بعدد من أواصر كما وفي طيف ¹H NMR يهمل التأثير الحاث بعد ثلاث ذرات كربون من الذرة السالبة الكهربية. أما في المرجع (CH₃)₄Si فإن (Si) أقل سالبية كهربية من الكربون وأن أصرة (C-Si) مستقطبة بحيث تحمل ذرة الكربون شحنة جزئية سالبة وبالتالي فإن الكترونات الأصرة سيكما (C-H) تنفر وتبتعد من ذرة الكربون السالبة وتندفع باتجاه ذرات الهيدروجين وبالتالي تكون بروتونات مجموعة (SiCH₃) محجوبة بصورة كبيرة بسبب ازدياد الكثافة الالكترونية حولها وهذا هو السبب في امتصاص بروتونات TMS عند المجال العالي .

b- المجالات المستحثة بالكترونات باي (π)

أن المجالات المغناطيسية المستحثة بالكترونات π هي اتجاهية (أي غير متناظرة) فقياس تأثير مجموعة يتغير معتمدا على اتجاه المجموعة في المجال المغناطيسي . الكترونات π عند تعرضها إلى مجال مغناطيسي خارجي (B₀) فأنها تدور وتشكل تيار مغناطيسي معاكس للمجال الخارجي المسلط ويعمل على تعرية اليوتونات بسبب تيار الحلقة الذي تشكله حركة دوران الكترونات π. هذا يظهر جليا في حالة البنزين.



Schematic diagram of shielding cones to common pi systems. The + denotes shielding areas and - denotes deshielding areas. Remember shielding lowers the chemical shift, δ and deshielding increases δ. Typical H δ values are also shown.

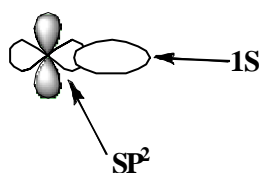


٢- التأثير الناتج عن التباين فى الخواص المغناطيسية (التهجين Hybridization effects) Anisotropy of Chemical Bonds Magnetic

نجد في المركبات التى تحتوى على إلكترونات electron فى اواصر باي (الواصر الزوجية أو الاواصر الثلاثية) أن هذه الإلكترونات تكون أقل ارتباطاً عن الإلكترونات التى توجد فى اصرة sigma (الواصر الفردية) ، ويقل الارتباط بصورة أكبر فى المركبات التى تحتوى على اواصر زوجية أو ثلاثية متبادلة conjugated فعند وجود هذه الإلكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسى الخارجى تدور هذه الإلكترونات محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر على قيمة المجال المغناطيسى الخارجى عند الأنوية ، وقد يكون هذا المجال المغناطيسى الثانوى فى اتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس إتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد جد أن قيمة لازا حة الكيميائية للبروتون فى مجموعة الألهيد $H-C=O$ هي ٩.٩٧ وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأوكسجين ، ويرجع ذلك الى حركة الإلكترونات فى الاصرة $C=O$ حيث وجد أن مجموعة الكربونيل تعمل تغطية shielding للبروتونات الواقعة فى الفراغ المخروطي cone أعلى وأسفل مجموعة الكربونيل ولكنها تعمل تعرية deshielding للبروتونات التى تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يسمى بـ anisotropic effect.

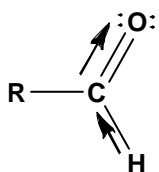
-a تهجين SP^3 : أن كل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة كاربون من نوع SP^3 يكون لها رنين بين (0-2ppm)



-b تهجين SP^2 :

في الشكل التالي الأصرة المفردة بين ذرة الهيدروجين وبين ذرة الكاربون عبارة عن مدار SP^2 يحتوي على نسبة أكبر من S- (SP^2-S) أي اتحاد مدار S مع مدار SP^2 الذي به صفة S أكبر مما في تهجين SP^3 أي أنه ساهب للإلكترونات بشكل أكبر وهنا يعمل على تعرية بروتون ذرة الهيدروجين من الإلكترونات وتقليل عملية الحجب لذا تظهر في إزا حة كيميائية أكبر من SP^3 وعلى هذا الأساس فإن هيدروجين الفينيل Vinyl ($H-C=C$) له إزا حة كيميائية أكبر من هيدروجين المركبات الأليفاتية وكذلك الهيدروجين الأروماتي له إزا حة كيميائية أكبر بحدود 7-8 ppm وتظهر قمة NMR في المجال المغناطيسي الواطئ وكذلك نفس الشيء إلى بروتون الألددهايد (R-CHO) حيث له إزا حة كيميائية 9-10 ppm في المجال الواطئ أيضاً

وسبب ذلك السالبية الكهربائية للأوكسجين في مجموعة الكربونيل والتي تقلل الكثافة الإلكترونية حول نواة ذرة الهيدروجين .



c- تهجين SP:

مثال ذلك ذرة هيدروجين الاستيلين ($C \equiv C - H$) حيث تكون الأصرة بين ذرة الهيدروجين والكربون ناشئة من اندماج مدار (S) ومدار (SP) من الكربون ونحن نعلم بأن مدار (SP) به نسبة عالية من (S) هو أذن يعتبر سا حب للالكترونات فنحن نتوقع أن تكون الإزاحة الكيميائية لذرة (H) في الاستيلين كبيرة ولكن العكس هو الصحيح حيث تظهر قمة الرنين البروتوني عند 2-3ppm.

وتستخدم قيمة الإزاحة الكيميائية chemical shift في التعرف على المجموعات الكيميائية في الجزيئة وعلى ذلك يمكن إستخدام البيانات الخاصة بالإزاحة الكيميائية في التعرف على المجموعات الكيميائية في جزيئة غير معروفة التركيب.
فمثلاً وجد أن:

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في جزيء البنزين $\delta = 7.23$

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في مجموعة الألدهيد CHO هي $\delta = 9.97$

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في الكلوروفورم عند $\delta = 7.25$

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في الأسيتون عند $\delta = 2.09$

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في المركبات الأليفاتية في المجموعة C-H يزداد في الاتجاه $CH > CH_2 > CH_3$

قيمة الإزاحة الكيميائية للهيدروجين في الأوليفينات مثلاً في المجموعة $=CH$ يقع في المدى من

$\delta = 4 - 6.5$ ، أما في المركبات الأروماتية يقع المدى بين $\delta = 7 - 9$

٣- تأثير الروابط الهيدروجينية، الهيدروجين الحامضية، البروتونات المتبادلة :

وجود اواصر هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر على قيمة الإزاحة الكيميائية للبروتون حيث يظهر down field بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الاواصر ، وينتج كذلك عن تأثير تكوين الاواصر الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً broad peak وقد يكون من الصعب في بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص.

ويتوقف تكوين الاواصر الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة وكذلك على تركيز المركب الكيميائي.

ومن أهم المجاميع التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:

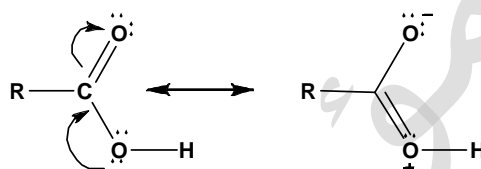


وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الاواصر الهيدروجينية في كل من الفينولات والاحماض الكربوكسيلية يجعل لآثارها الكيميائية تظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm.

ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة مذيب قطبي. فقد وجد أن مجموعة -OH في كحول الإيثانول ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة الهيدروجينية. ولذلك نجد أن معظم أجهزة NMR مجهزة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 200 °C : -150 °C - ويستخدم لذلك نيتروجين سائل في عملية التبريد، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية.

أكثر البروتونات أثارها كيميائية هو بروتون الحامض الكربوكسيلي حيث تكون من 10-12 ppm وذلك لأنها أكثر تعرية أو أقل حجب من بقية البروتونات وذلك بفعل وجود مجموعة الكربونيل السالبة للالكترونات وكذلك وجود ذرة الأوكسجين المتصلة بذرة الهيدروجين.

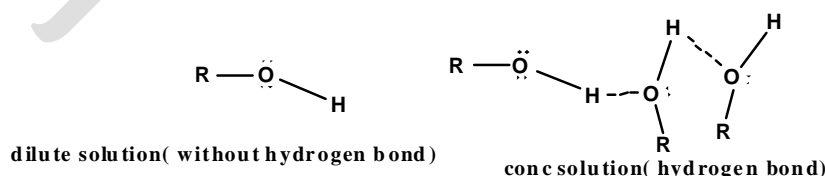
تأثير ميزوميري + حث
الالكتروني ساحب



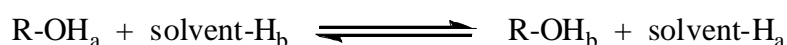
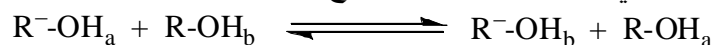
أما الأصرة الهيدروجينية والتي تحدث بين بروتونات الهيدروكسيل والأمين فأنها تعطي أثارها متغيرة المناطق ولها مسافات عريضة كمثالا حظ من الجدول

		δ
Acid	RCOOH	10.5-12.0
Phenol	ArOH	4.0 - 7.0
Alcohol	ROH	0.5 - 5.0
Amines	RNH ₂	0.5 - 5.0
Amides	RCONH ₂	5.0 - 8.0
Enols	CH=CH-OH	≥ 15

والسبب في ذلك هو أن الأصرة الهيدروجينية تقلل من الكثافة الالكترونية على ذرة الهيدروجين وذلك لارتباط الإلكترون مع ذرة أخرى مثل ذرة الأوكسجين كما نلاحظ .



تعتمد هذه الرابطة على التركيز ففي المحاليل المخففة تقل الرابطة ويزداد الحجب أي تقل التعرية للبروتونات من قبل الالكترونات فتكون الإزاحة (0.5-1.0 δ) أي في المجال عالي أما المحاليل المركزة فتكون هناك رابطة هيدروجينية بشكل أوسع أي يقل الحجب وتزداد التعرية للبروتونات فتظهر في إزاحة كبيرة (4-5) ، أما ذرات الهيدروجين المتبادلة مع ذرات أخرى أو مع المذيب فأنها تعطي إزاحات متغيرة الموقع.



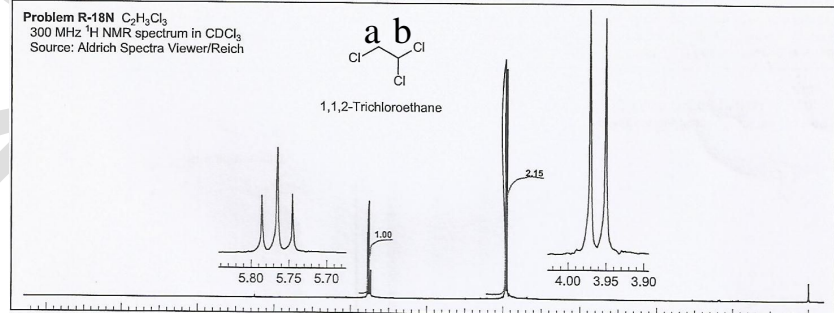
إزدواج الحركات البرمية Spin-Spin coupling

مما سبق نجد أن الكثافة الألكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغي لذرات الهيدروجين في الجزيئة هي التي تحدد مواضع الاشارة الكيميائية chemical shift ، ولكن لماذا نجد بعض الأمتصاصات singlet والبعض الآخر doublet أو triplet وهكذا؟

في الحقيقة نجد أن بعض الإمتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة إمتصاصات وترجع هذه الإنقسامات إلى التأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات المتجاورة والغير متكافئة أى إلى ما يسمى بالإزدواج البرمي spin-spin coupling وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتم خلال الألكترونات الداخلة في تركيب الاواصر التي تربط بين البروتونات ، ويؤدى هذا التأثير المتبادل إلى إنقسام الإمتصاصات الناتجة من كل نوع من البروتونات إلى عدة إنقسامات ، ويتوقف عدد هذه الإنقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات البرمية بالنظر الى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو ايثان 1, 1, 2-trichloro ethane

حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي doublet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أما الامتصاص الثاني يكون ثلاثي triplet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 ، ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص؟ يفسر ذلك كما يلي:

(a) (b)
CH-CH₂-CH-Cl₂



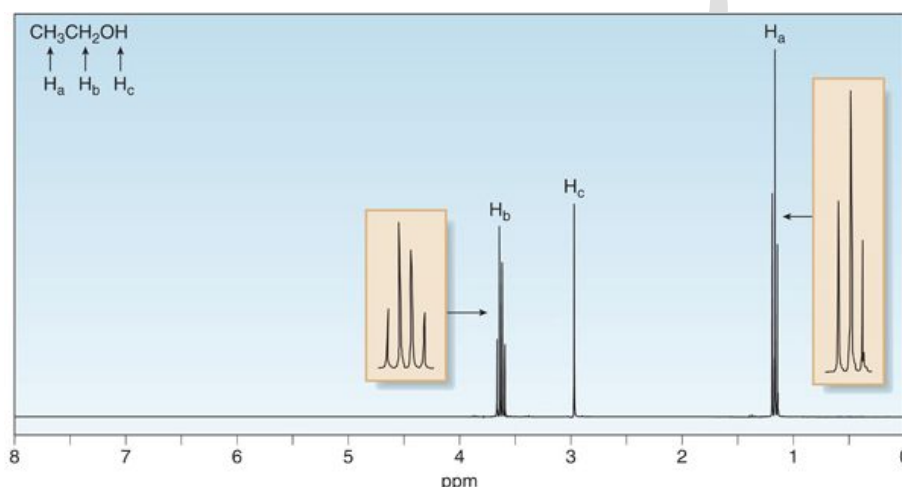
إذا نظرنا الى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنتين ورمزنا الى البروتون الأول (a-) والبروتون الثاني (a-) نجد أن تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

- ١- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both parallel
- ٢- أحدهما يوازي المجال (a-) Parallel والآخر عكس المجال (a-) antiparallel
- ٣- أحدهما يوازي المجال (a-) Parallel والآخر عكس المجال (a-) antiparallel
- ٤- كلا البروتونين غير متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه Both antiparallel

وبما أن الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أن بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1: 2: 1 بدلا من 1:1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps

وعلى الجانب الآخر نجد أن بروتوني (a⁻) & (a⁻) متكافئين وبالتالي يؤثر بروتون b لو حيد على بروتونات a المتكافئة با حتمالين فقط اما أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أن بروتوني a تظهر امتصاص ثنائي فقط وبنسبة متساوية 1:1 وثابت الازدواج بينهما أيضا حوالي 6 cps

وأيضا نجد أن بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر رنين عند مجال منخفض down field أي بعيدا عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور وا حدة والتي تظهر رنين عند مجال عالي up field ويرجع ذلك الى أن قدرة ذرتين كلور على سحب الألكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور وا حدة وبالتالي فان تعرية بروتونات b تكون أكثر من تعرية بروتونات a فتظهر بروتونات b عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات a عند مجال أعلى أي قريبا من TMS



تظهر مجموعة الميثيل (بروتونات a) امتصاص ثلاثي عند قيمة 1.22 ppm لأن جميع بروتونات مجموعة الميثيل متكافئة فيكون لها امتصاص واحد ولكنها تجاور ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين فتؤثر كل ذرة من تلك الذرتين على امتصاص مجموعة الميثيل وتقسمة الى قسمين متساويين ويتداخل القسم الثاني والثالث معا ليكون في النهاية نسبة التقسيم 1:2:1.

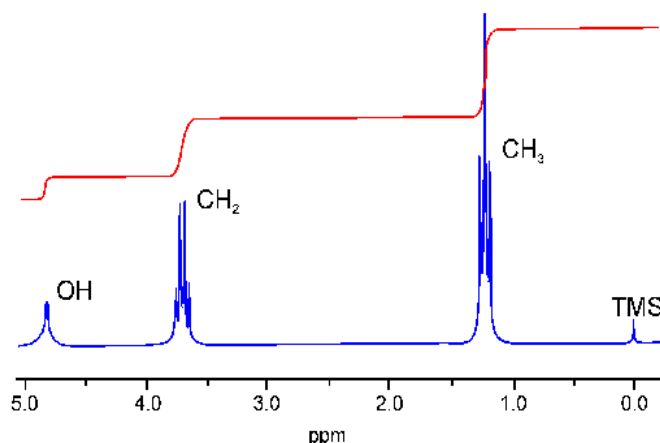
أما مجموعة الميثيلين CH_2 (بروتونات b) المجاورة لمجموعة الميثيل CH_3 فانها لها امتصاص واحد لأنها تحمل بروتونين متكافئين ويتأثر هذا الامتصاص بثلاثة بروتونات مجموعة الميثيل فتقوم كل واحدة من بروتونات الميثيل بشق امتصاص مجموعة الميثيلين الى نصفين تتداخل هذه الانشاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة 1: 3: 3: 1 ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فانها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة.

أي أن عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايثانول = 1 + 2 = 3

أما امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايثانول = 1 + 3 = 4

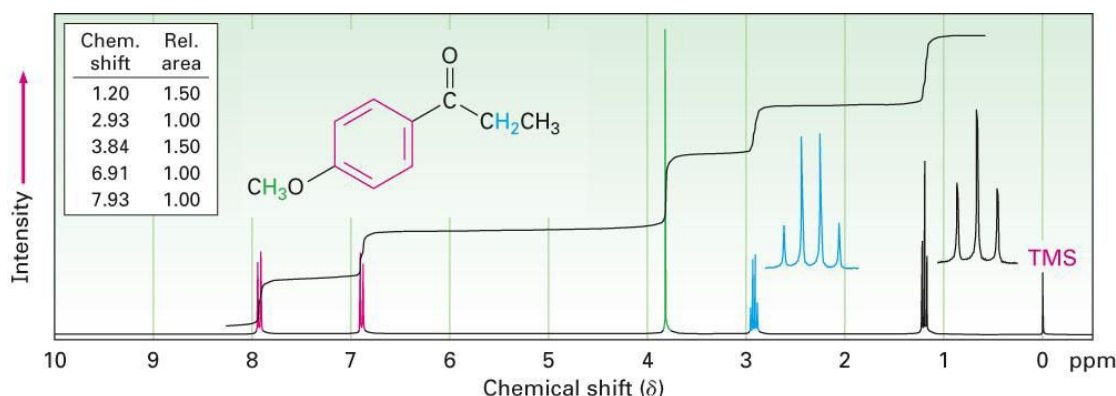
أما امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايثانول = 1 لأن ذرة الأكسجين تحول دون ازواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة.

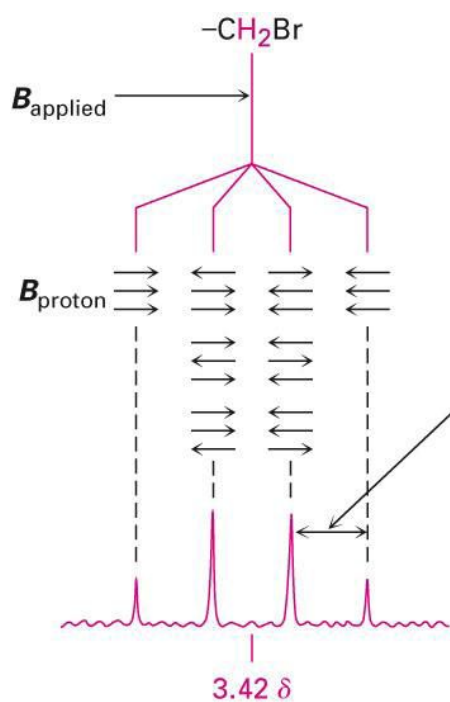
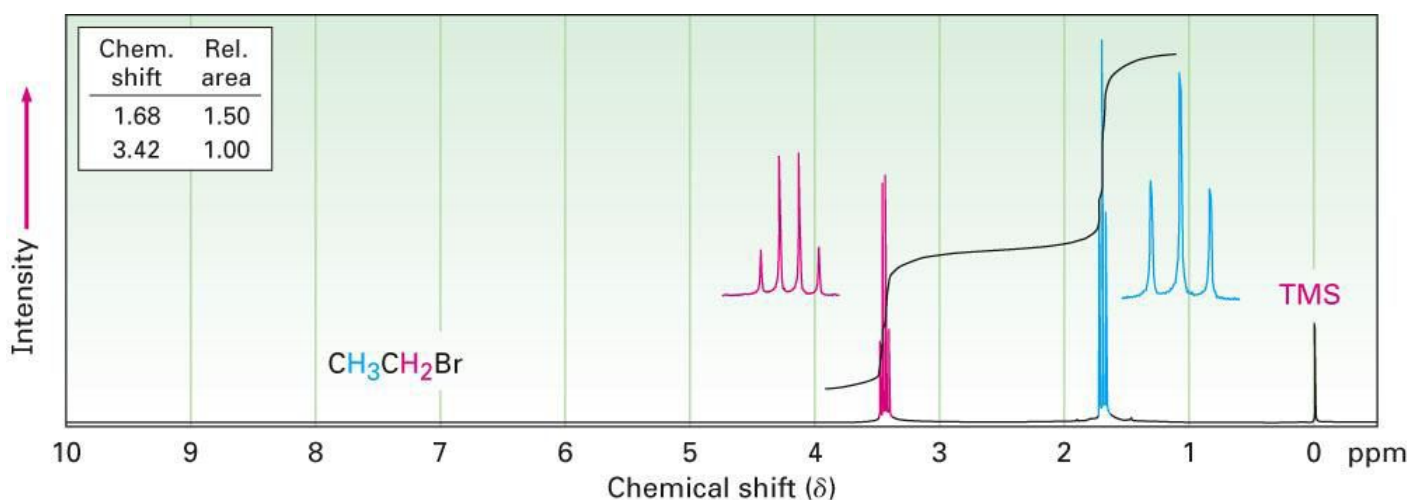


شكل: طيف الرنين النووي لكحول الايثانول

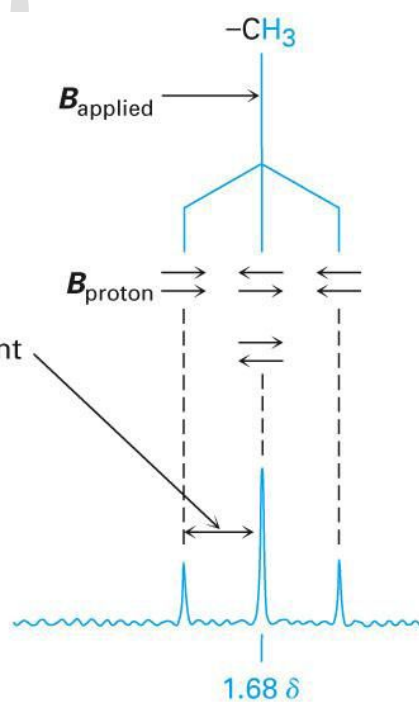
ومن الجدير بالذكر أن قيمة ثابت الأزواج (J) coupling constant لا تتغير بتغيير شدة المجال المغناطيسي الخارجى بعكس الانتقال الكيمائى الذى يتوقف على شدة هذا المجال.

امثلة :

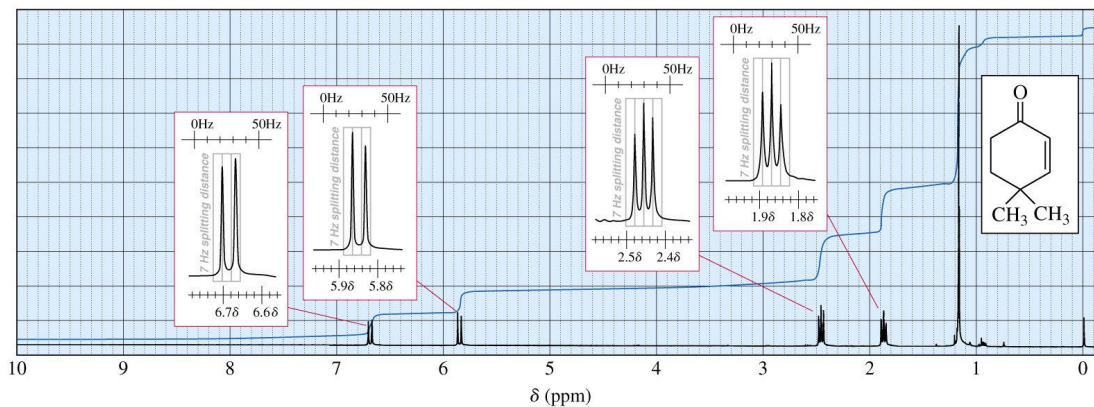
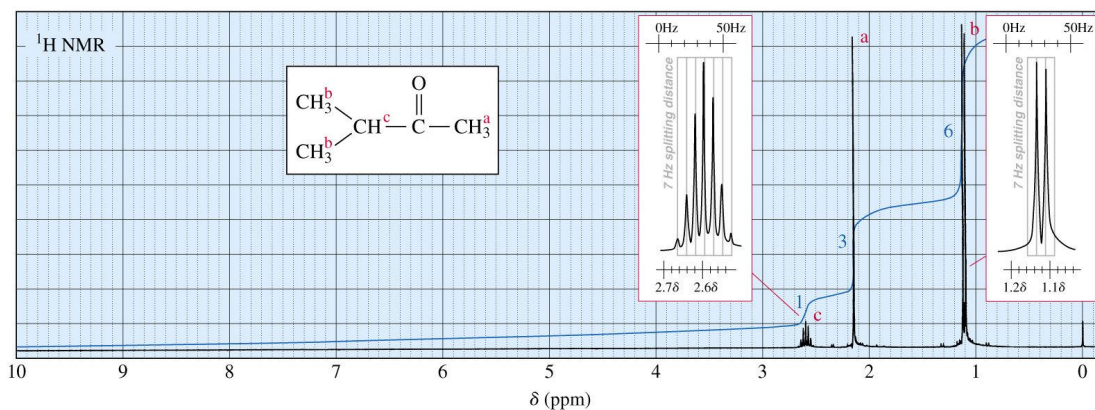
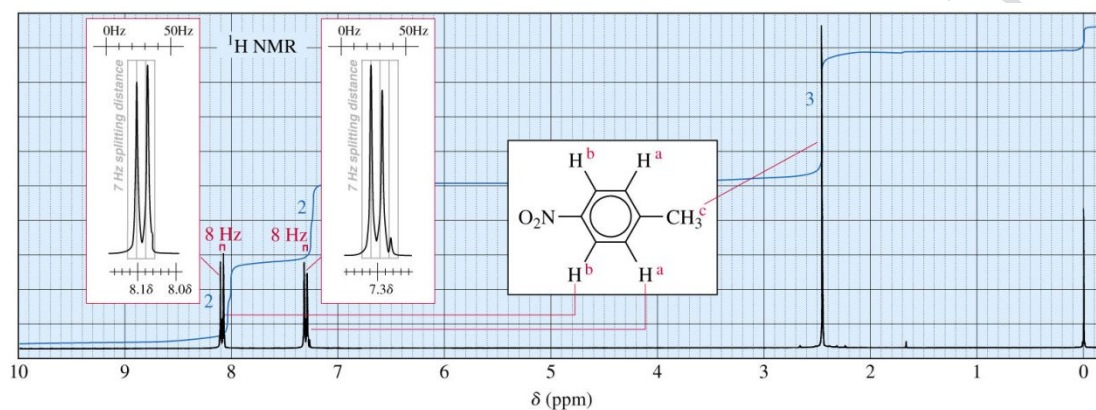
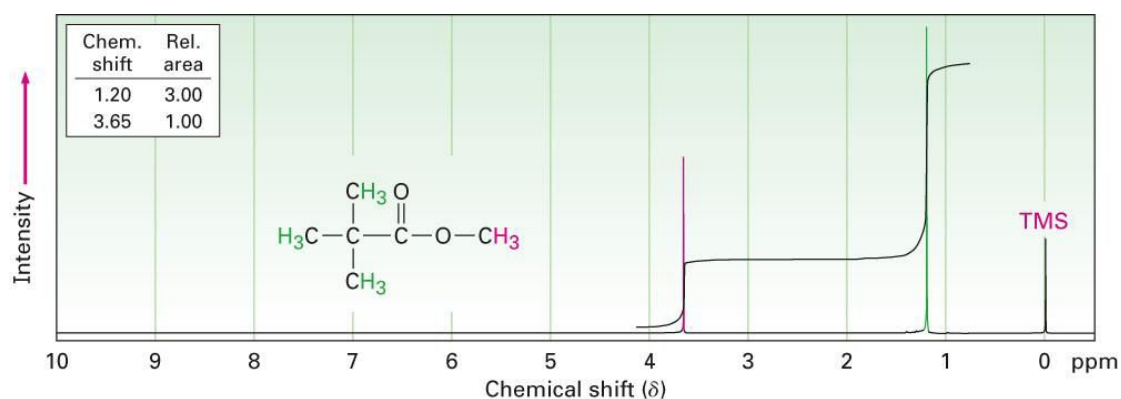


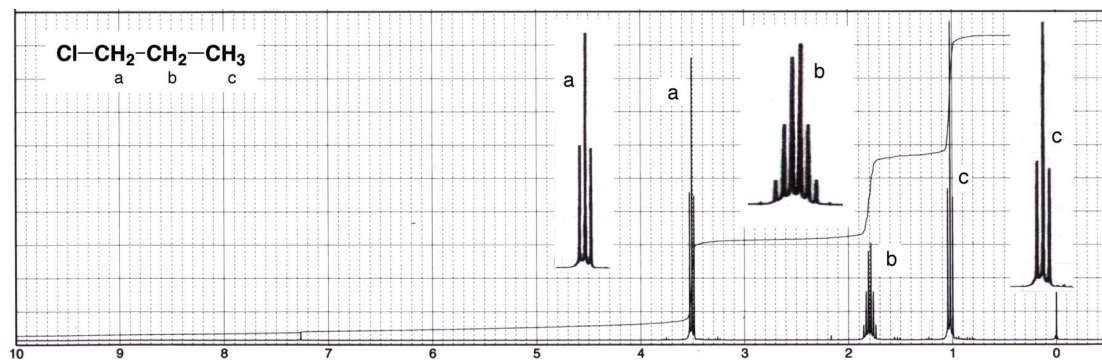
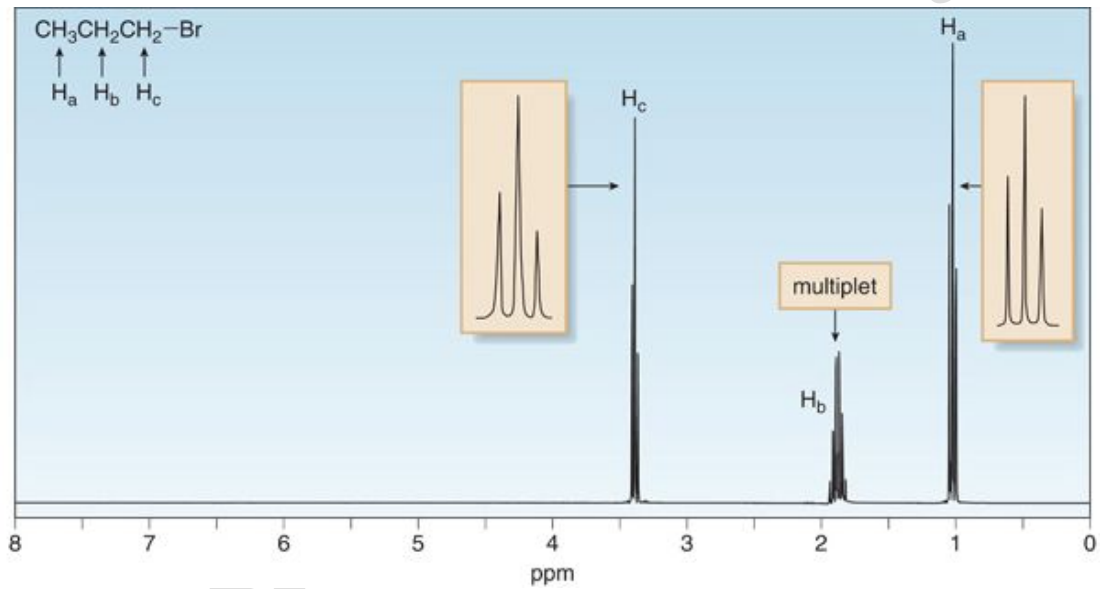
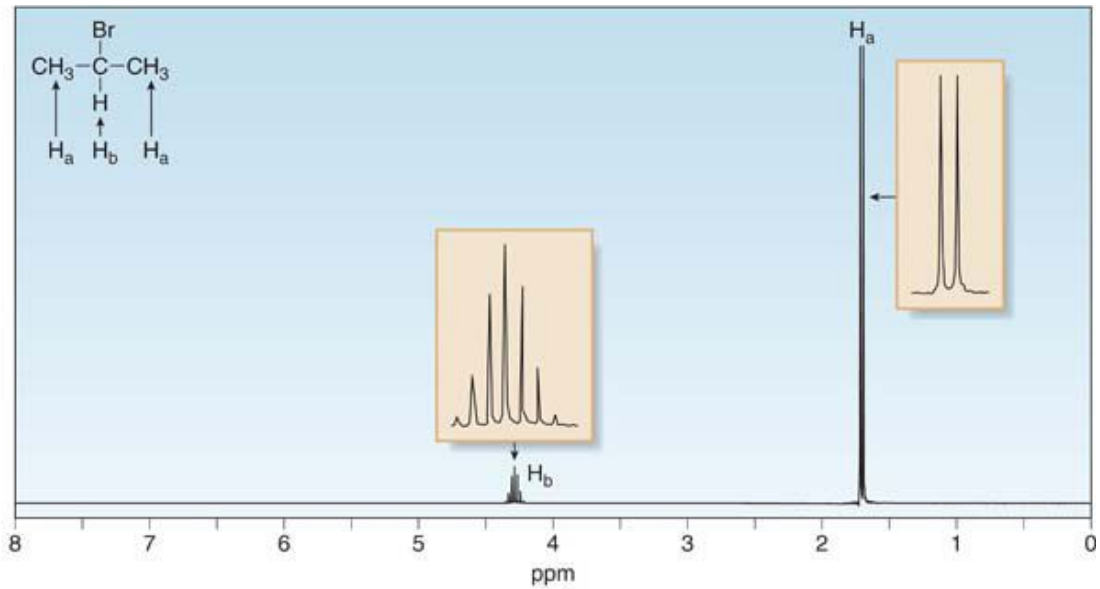


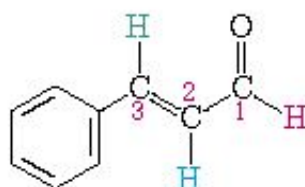
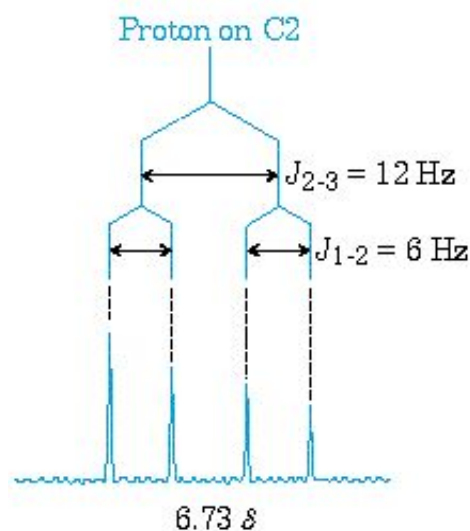
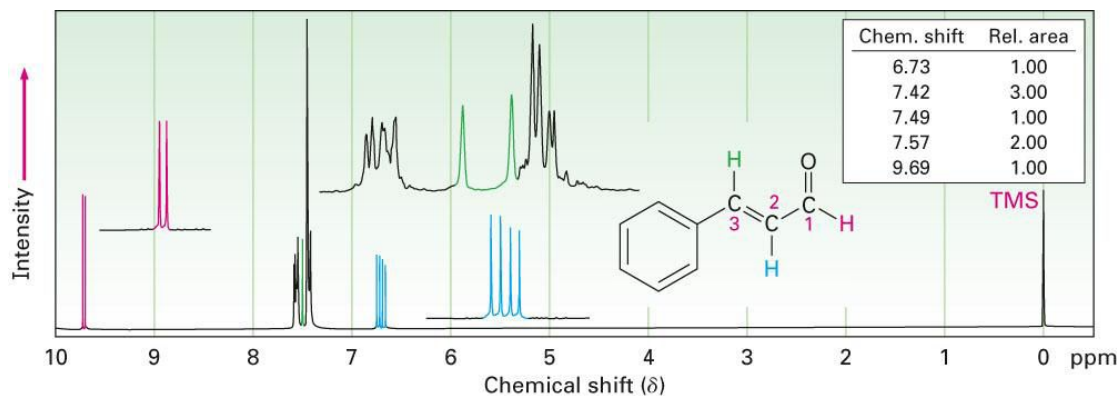
Quartet due to coupling with -CH_3



Triplet due to coupling with $\text{-CH}_2\text{Br}$

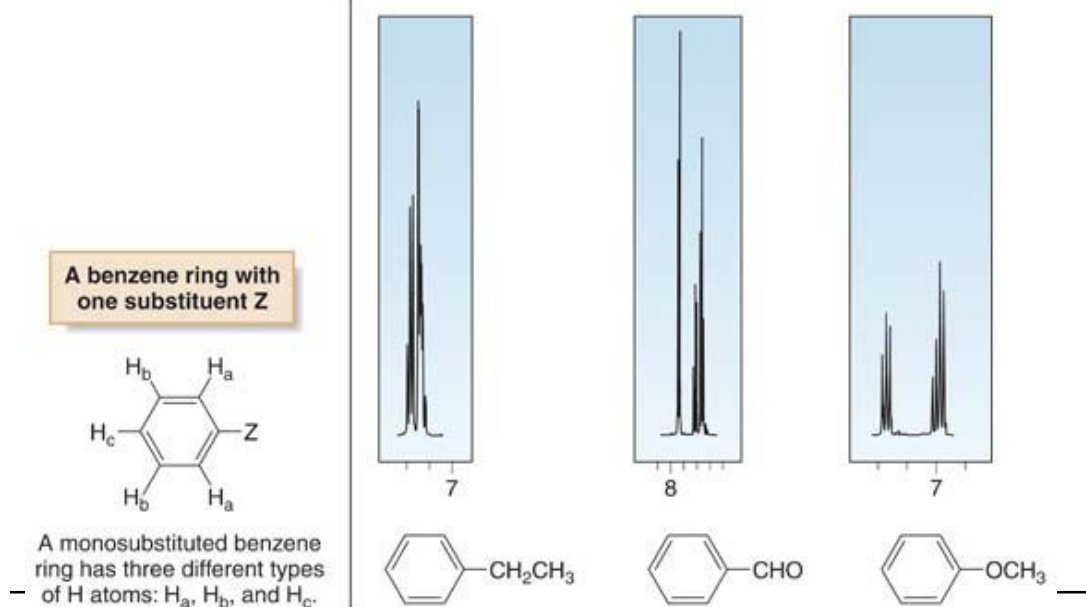






التعويض بمجموعة واحدة على حلقة البنزين:

البنزين المعوض بمجموعة واحدة حدة يمتلك ثلاث انواع مختلفة من البروتونات Ha, Hb and Hc



التعرف على التركيب الجزيئي

أهم المعلومات التي نحصل عليها من طيف الرنين المغناطيسي NMR spectrum ما يلي:-

١-الازاحة الكيميائية للإمتصاصات (δ) chemical shift

الازاحة الكيميائية تحدد نوع البروتونات في الجزيئة حيث أن عدد الإمتصاصات يدل على أنواع البروتونات (الهيدروجين) الموجودة في الجزيئة.

فنجذ مثلاً أن مركب $C_6H_5-CH_2-CH_3$ يعطى ثلاثة إمتصاصات عند ثلاثة قيم مما يوضح أن هناك ثلاثة أنواع من البروتونات تختلف عن بعضها من ناحية الظروف الألكترونية ، بينما نجد مركب CH_3-OH يعطى إمتصاصين فقط عند قيمتين مختلفتين من الازاحة الكيميائية ليدل بذلك على وجود نوعين من البروتونات.

والطريقة النموذجية للتعرف على التركيب الجزيئي للمركب هي البدء بالرمز الجزيئي molecular formula وذلك لتحديد درجة عدم التشبع unsaturation أو عدد الحلقات الاروماتية وبفحص الازاحة الكيميائية chemical shift في التفرقة بين عدم التشبع والحلقات الاروماتية ، فإذا كانت هناك إمتصاصات في المنطقة ما بين δ 8.5 : 7 فهذا يدل على وجود حلقة اروماتية أما إذا ظهر إمتصاص في المنطقة δ 6 : 4.5 فيمكن إفتراض وجود اصرة مزدوجة.

٢-عدد الانشطارات الداخلية في كل إمتصاص رئيسي Spin Spin Coupling

إن فحص عدد الانشطارات في كل إمتصاص رئيسي يفيد في تحديد الوضع النسبي لهذه البروتونات ، فالانشطار الثلاثي يشير إلى وجود مجموعة CH_2 مجاورة أو مجموعة CH على كل جانب ، أما الانشطار الرباعي يشير إلى وجود مجموعة CH_3 مجاورة أو مجموعتين إحداهما CH_2 على جانب ، CH على الجانب الآخر ، أما الانشطار الثنائي يشير إلى وجود مجموعة CH مجاورة وهكذا.

وإذا كانت الجزيئة تحتوي على ذرة أوكسجين أو نايتروجين فإنه يجب أن نبحث عن إمتصاص فردي عريض للبروتون لمجموعة OH أو NH في حالة عدم وجود هذا الإمتصاص فإن هناك احتمالاً أن تكون هذه المادة مركب كاربونيلي $C=O$ أو إيثر $R-O-R$

٣-كثافة الإمتصاصات integration

يوضح نسبة ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيئة وكذلك عدد البروتونات في كل مجموعة إمتصاص حيث أن كثافة كل إمتصاص يتناسب طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين.

٤- ثابت الإزدواج Coupling Constant (J)

إن عملية الإزدواج لا تظهر في البروتونات المتكافئة مغناطيسياً مثال ذلك البروتونات الموجودة على مجموعة CH_3 لأن هذه البروتونات لها نفس التردد ويكون لها نفس ثابت الإزدواج مع البروتونات التي في المجموعات المتجاورة. وهذه الثلاثة بروتونات في المجموعة $C-CH_3$ لها حرية الدوران حول الاصرة الكاربونية أما في حالة البروتونات الغير متكافئة مغناطيسياً يحدث لها إزدواج بقيم مختلفة مع بروتون معين من المجموعة الأخرى.

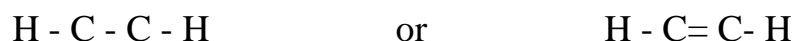
ويقسم ثابت الإزدواج إلى ثلاثة أصناف:-

١. إزدواج البروتونات على نفس ذرة الكربون **Geminal coupling**

ويفصل البروتونات في هذه الحالة اصرتان $H-C-H$

٢. إزدواج للبروتونات المتجاورة **Vicinal coupling**

ويفصل البروتونات في هذه الحالة ثلاثة اواصر كيميائية كما في كل من



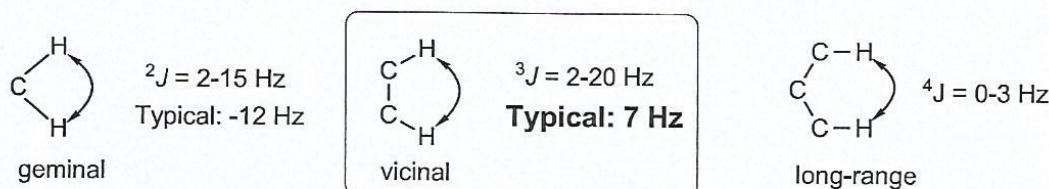
٣. الإزدواج على مدى طويل **Long range coupling**

مثال ذرات الهيدروجين على جزيئة البنزين أو الهكسان الحلقي.

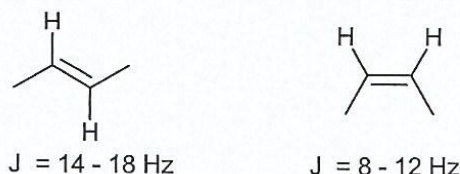
وعموماً قيمة ثابت الإزدواج مهمة جداً في عملية تفسير الطيف spectrum حيث أن قيمة coupling constant (J) بين البروتونات (الهيدروجين) تكون صغيرة ، حيث نجد أنها مثلاً في المركب HC-CH تتراوح بين 2-20 Hz بينما في المركب $-CH_2-$ تتراوح بين 2-15 Hz كما أن قيمة J تختلف باختلاف الايزومرات الهندسية فبينما نجد أن قيمة J في المركب *cis*- ethylene تساوي 8-12 Hz نجده يكون في المدى 14-18 Hz في الايزومر *trans*- ethylene

Coupling Constants

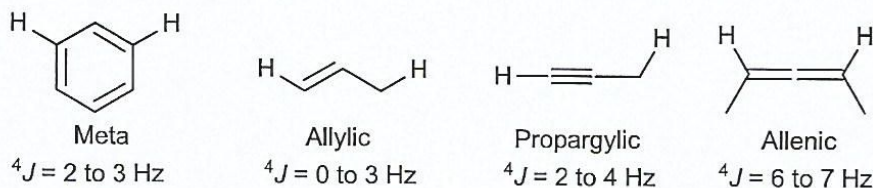
Coupling constants J vary widely in size, but the vicinal couplings in acyclic molecules that we are mostly going to be interested in are usually 7 Hz. The leading superscript (3J) indicates the number of bonds between the coupled nuclei.



One situation where the size of J provides important information is in the vicinal coupling across double bonds, where *trans* couplings are always substantially larger than *cis* couplings.



There are also a few situations where coupling across 4 bonds are observed in NMR spectra. This is rarely seen across single bonds, but small couplings (typically 1-3 Hz) are seen when there are intervening double or triple bonds.



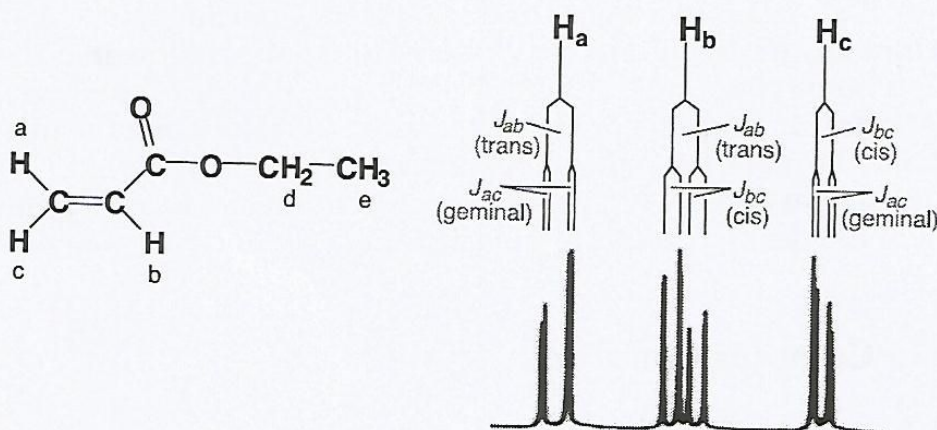
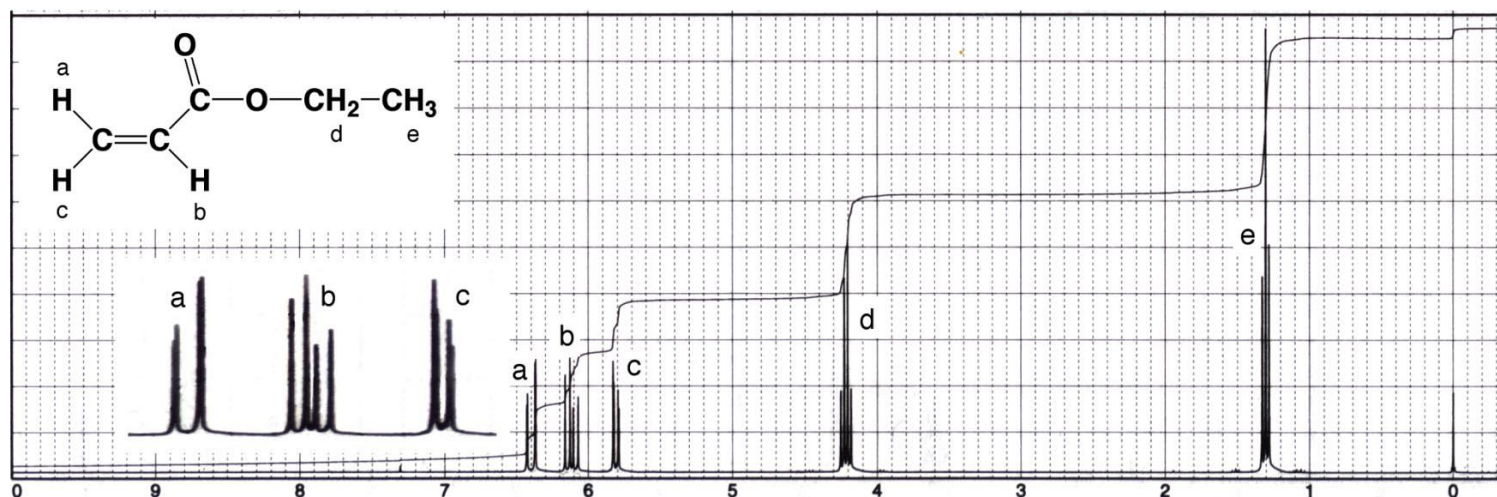
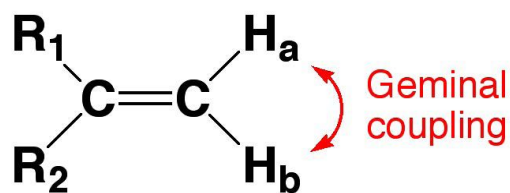
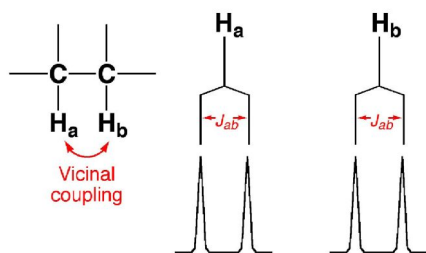


Figure 11 Tree diagrams for the complex coupling seen for the alkenyl H atoms in the ^1H -NMR spectrum of ethyl propenoate. All three alkenyl H atoms are non-equivalent and couple with each other. Notice that the *trans* coupling constant, J_{ab} , is the largest, followed by the *cis* coupling constant, J_{bc} . The geminal coupling constant, J_{ac} , is so small that it can only be seen by close inspection of the signals for H_a and H_c .

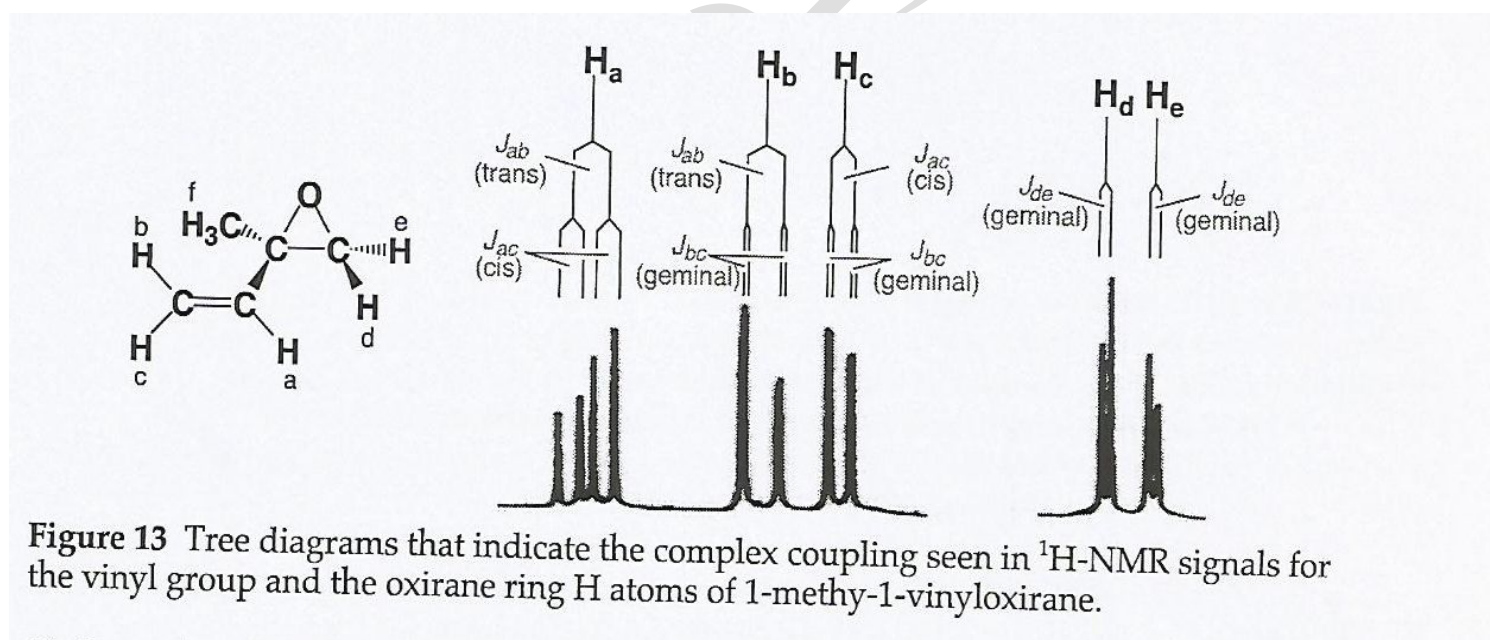
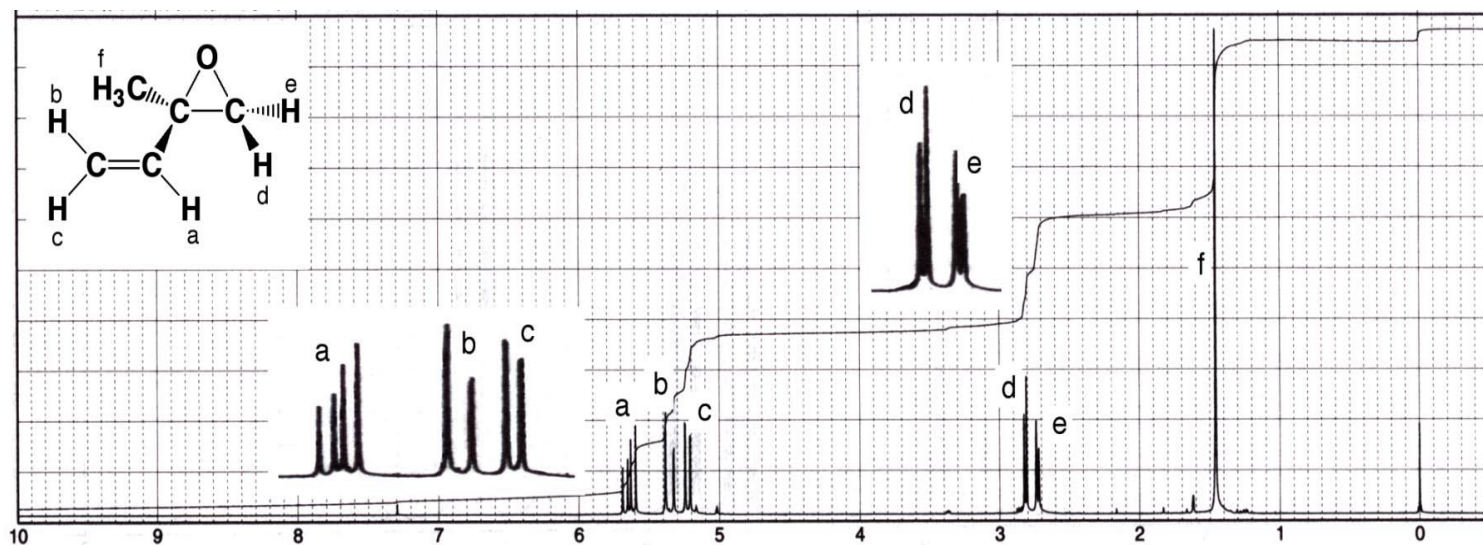
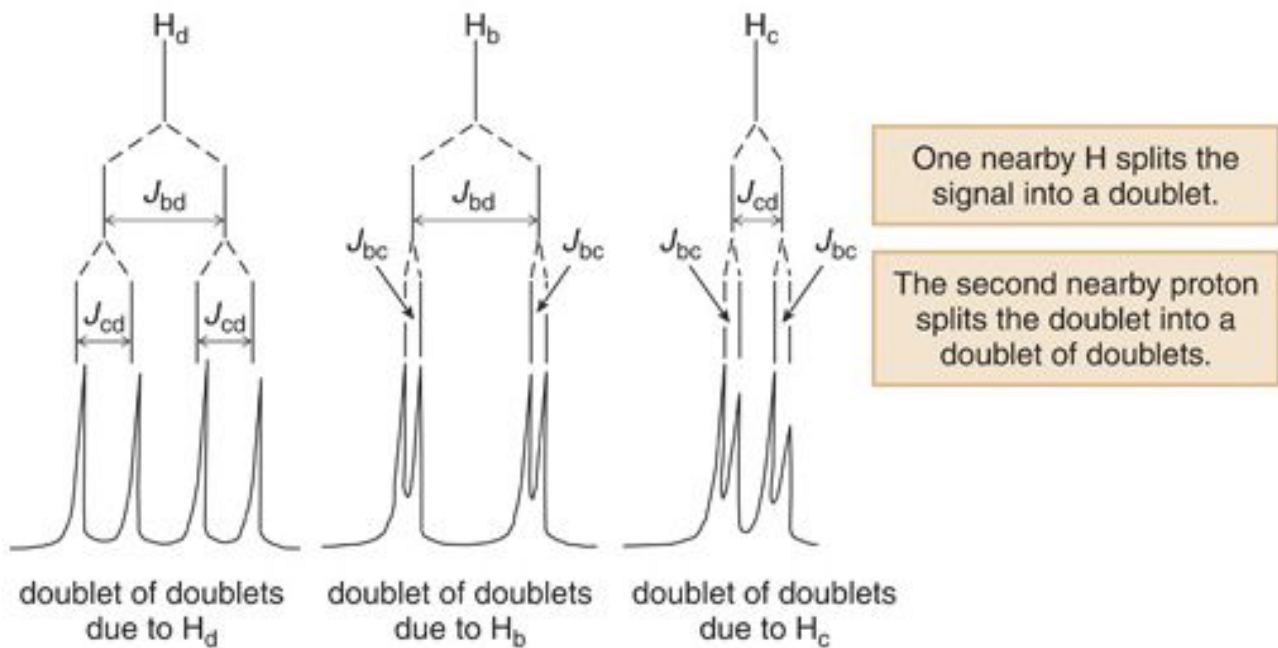
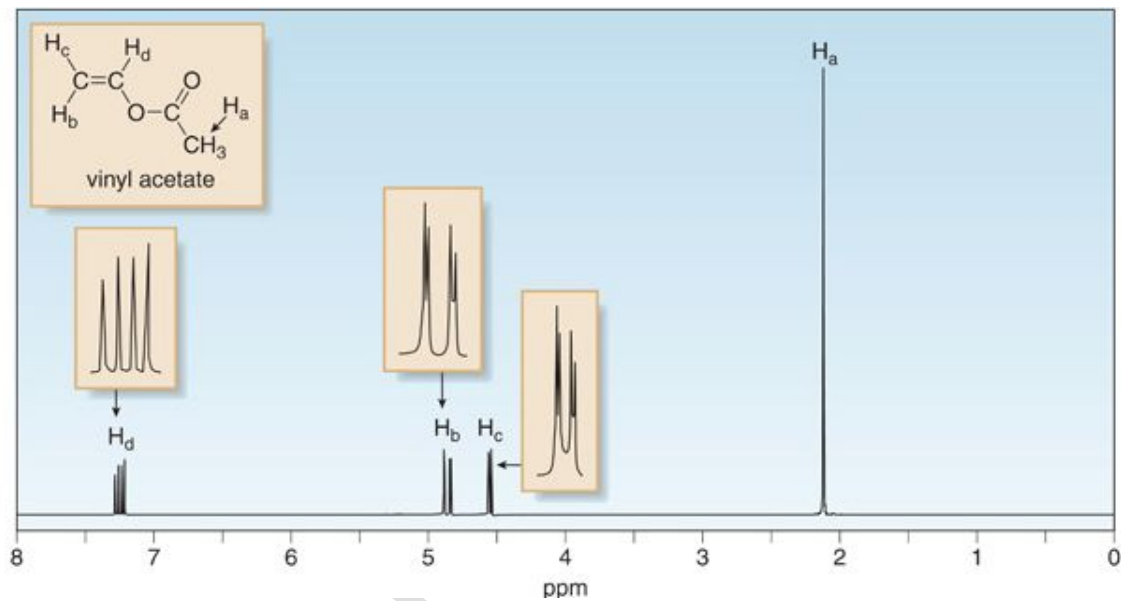
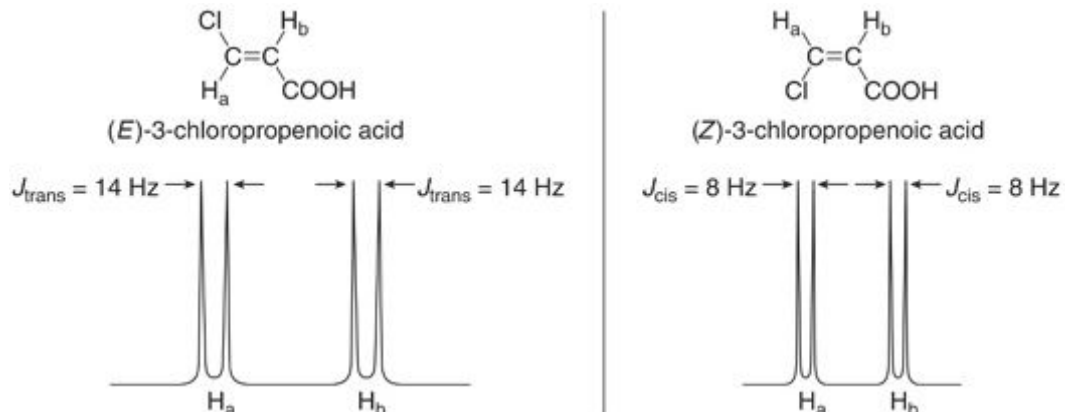


Figure 13 Tree diagrams that indicate the complex coupling seen in ^1H -NMR signals for the vinyl group and the oxirane ring H atoms of 1-methy-1-vinyloxirane.



البروتونات على ذرات مغايرة protons on the hetero atoms

تختلف البروتونات على الذرات المغايرة عن البروتونات على ذرة الكربون في :
١- أنها قابلة للاستبدال . ٢- معرضة للتأثر الهيدروجيني . ٣- معرضة جزئياً إلى تعرية بواسطة تأثيرات العزم رباعي القطب الكهربائي لبعض الذرات المغايرة .

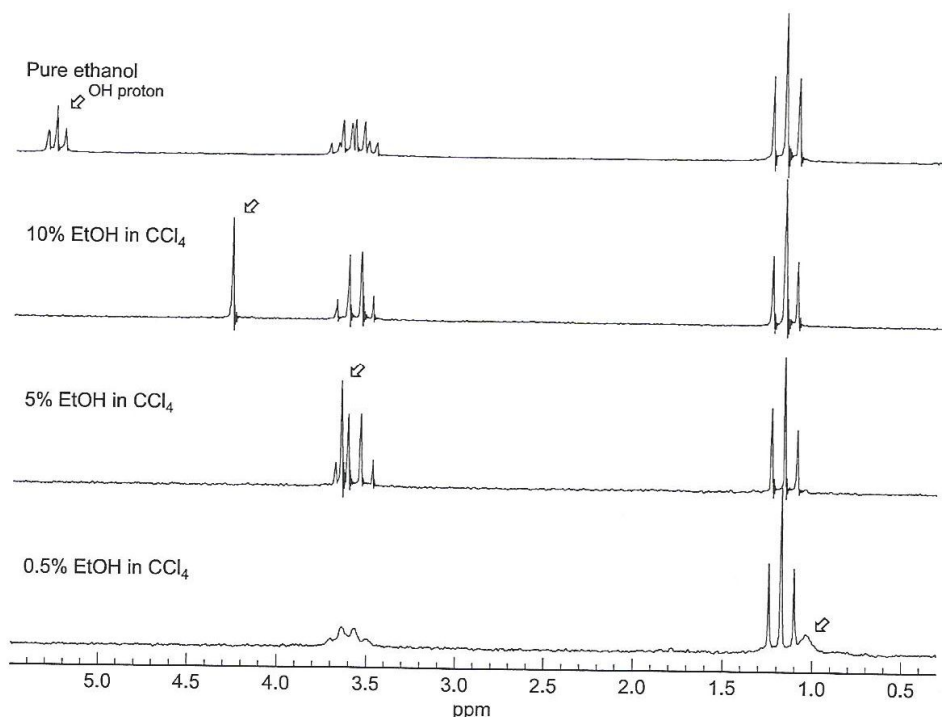
(A) البروتونات على ذرة الأوكسجين protons on the oxygen atom

١- الكحولات (R-OH) Alcohols

ان موقع البروتون الكحولي (OH) متغير ويعتمد على التركيز ودرجة الحرارة والمذيب وهذا يعود الى التأثر الهيدروجيني الذي يقلل من الكثافة الإلكترونية حول البروتون ويزيح امتصاصه الى مجال اوطا ، فمثلا الايثانول C_2H_5OH يظهر البروتون الهيدروكسيلي (اي بدون مذيب) فيه عند $\delta = 5.35\text{ppm}$ وعند تخفيف التركيز 20-5 % في مذيب غير قطبي مثل CCl_4 أو $CDCl_3$ تظهر القمة للبروتون الهيدروكسيلي عند $\delta = 4$ and 2 ppm وعند التخفيف أكثر تصل الإزاحة إلى $\delta = 0.5\text{ppm}$.
في الكحولات يتميز البروتون OH (كذلك NH في الامينات) بأنها قابلة للاستبدال وقابلة للتأثر الهيدروجيني .

فاذا اخذنا طيف الكحول الايثيلي النقي جدا ، سنرى ان الاقتران يحدث بين النوى الثلاثة المختلفة وبذلك يعطينا ثلاث مناطق امتصاص .

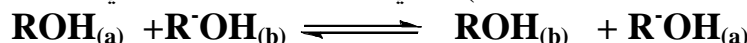
الا ان طيف الكحول الايثيلي في الظروف الاعتيادية نادر ما يعطي طيف من هذا النوع حيث ينعدم الاقتران بين OH و CH_2 المجاورة وذلك بسبب التبادل السريع بين بروتونات OH و جزيئات H_2O الموجودة في الكحول حتى لو كانت موجودة بكميات ضئيلة .
ان بروتون OH وبسبب التبادل السريع لا يبقى على الاوكسجين مدة كافية لكي يشارك في حالات البرم الثلاثة لبروتونات CH_2 وبذلك لا يقترن معها .



*الازاحة الكيميائية لبروتون OH تتغير بشدة بواسطة الناصر الهيدروجيني وتذهب نحو المجال الواطي مقارنة مع الازاحة عندما تكون مجموعة OH و NH حرة .
*الازاحة لبروتون OH تذهب الى مجال واطي عندما يكون تركيز الكحول عالي جدا وذلك بسبب زيادة الاواصر الهيدروجينية

استبدال البروتونات في تقنية H-NMR

تتأثر مواقع قمم الامتصاص لبعض البروتونات بواسطة تفاعلات الاستبدال (Exchange reaction) حيث ان ذرات الهيدروجين الحامضية (اي تلك المتصلة بذرات الاوكسجين ، النتروجين ، والكبريت) تعاني تفاعلات استبدال كما في التفاعل الموضح ادناه :

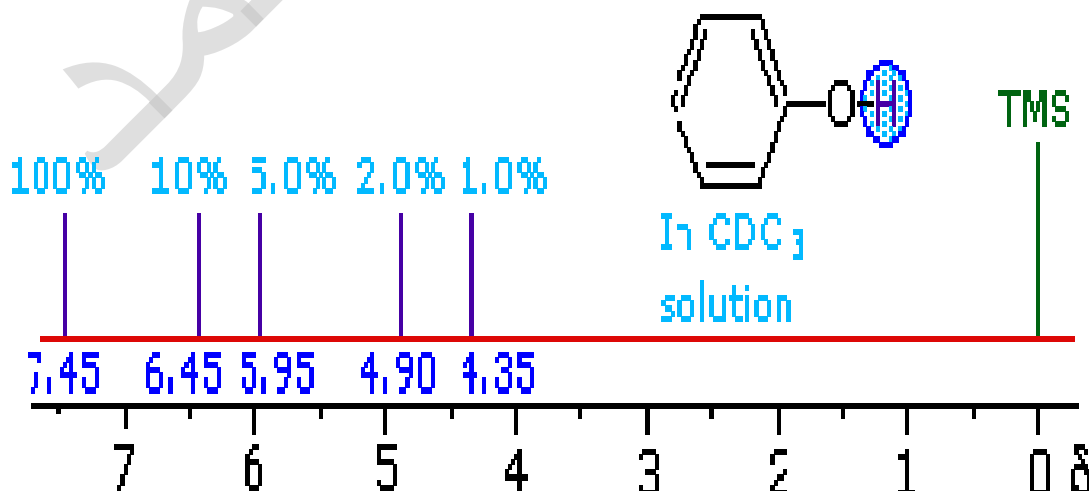


عندما يحدث استبدال سريع كهذا لا يمكن ملا حظة قمم امتصاص منفصلة بالنسبة للبروتونات (a) و (b) غير ان قمة مفردة هي التي تلاحظ .
ان البروتونات المشتركة في تفاعلات استبدال سريعة لا تظهر تركيبا دقيقا ولا تسبب في تشعب (splitting) البروتونات المجاورة .

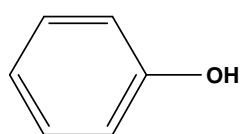
فاذا كانت لدينا عينة نقية جدا من CH_3OH تكون معدل سرعة الاستبدال لبروتونات OH مساوية للصفر فان الطيف يتألف من قمة ثنائية لمجموعة (CH_3) وقمة رباعية لبروتون (OH)

٢- الفينولات phenols

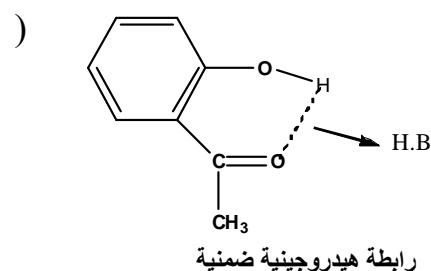
يشبه سلوك البروتون الفينولي سلوك البروتون الكحولي ، تكون قمة البروتون الفينولي عادة مفردة حادة (تبادل سريع دون ازدواج) ومداها اعتمادا على التركيز والمذيب ودرجة الحرارة يكون أسفل المجال $\delta = 4.\text{ppm}$ إلى $\delta = 7.5\text{ppm}$ مقارنة بالبروتون الكحولي . وعند وجود ناصر هيدروجيني ضمني يزاح امتصاص البروتون الفينولي أسفل المجال إلى مدى $10 - 12\text{ppm}$ ، لا حظ كلما يزداد التخفيف من ١% إلى ١٠٠% يزاح البروتون الفينولي باتجاه المجال الواطي .



س/ يتغير موقع رنين OH في الفينول مع تغير تركيز المحلول كما في الجدول المبين ولكن بروتون OH في أورثو-هايدروكسي اسيتوفينون يظهر في 12.05 ولا يتغير بتخفيف المحلول



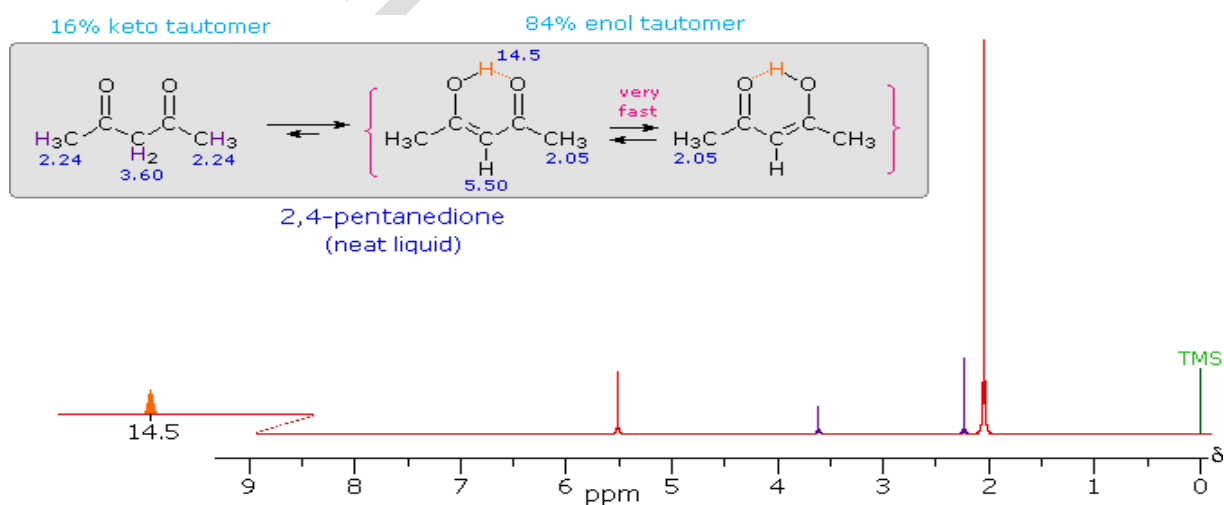
Conc. w/v In CCl4	δ
100%	7.45
20%	6.75
10%	6.45
5%	5.95
2%	4.88
1%	4.37



ج/ في مركب أورثو هايدروكسي اسيتوفينون توجد رابطة هيدروجينية ضمنية بين ذرة الاوكسجين لمجموعة الكربونيل وذرة الهيدروجين في مجموعة OH والبروتون يكون معرّى او غير محجوب (The proton is deshielded) وتغير التركيز لا يؤثر على الرابطة الهيدروجينية الضمنية في حين في الفينول توجد رابطة هيدروجينية بينية (inter molecular hydrogen bonded) وبزيادة التركيز تزداد الرابطة الهيدروجينية ويزداد التعري او يقل الحجب وعندها تزداد قيمة الاشارة الكيميائية δ

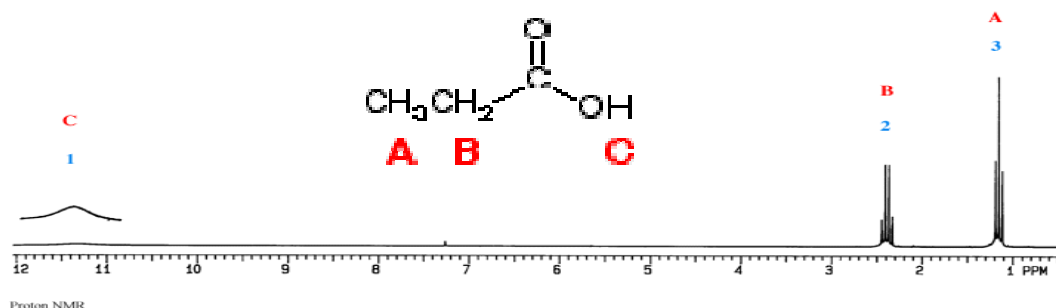
٣- الاينولات Enols

تعمل الأصرة الهيدروجينية الضمنية على استقرار الاينولات وتباین بين قوية جدا في (β -diketones) الالفاتية إلى ضعيفة في (Cyclic- α - diketones) ونسبة إلى بروتونات الكحول فان البروتون الاينولي يمتص في أسفل المجال على بعد $\delta = 16.6\text{ppm}$.



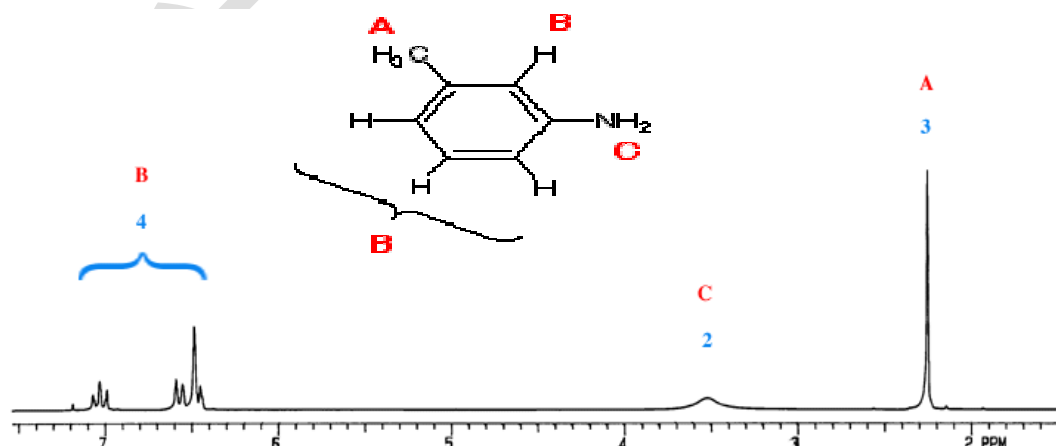
٤- الحوامض الكربوكسيلية (Carboxylic acid (RCOOH)

توجد الحوامض الكربوكسيلية كمزدوجات ثابتة تربطها أواصر هيدروجينية في المذيبات اللاقطية حتى في التخفيف العالي وعليه فان البروتون الكربوكسيلي يمتص في مدى ضيق $\delta = 10 - 13.2$ ppm .



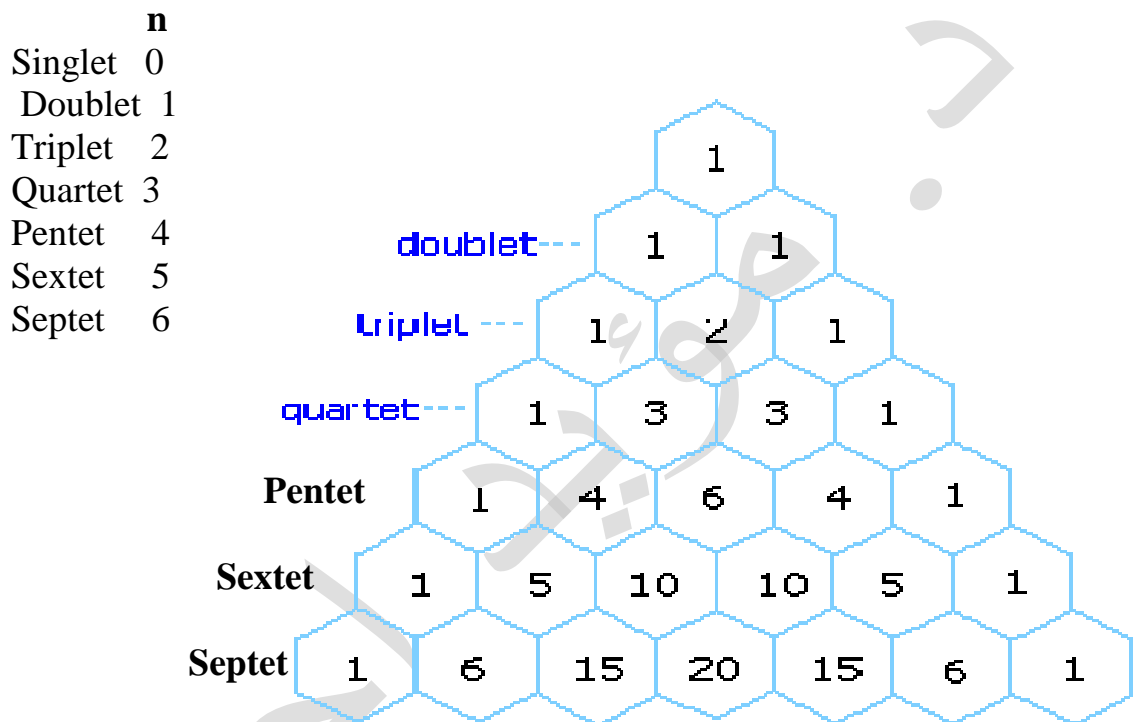
(B) البروتونات على ذرة النتروجين protons on nitrogen atoms

لنواة ^{14}N عدد برم $I=1$ ووفقا للقاعدة $2I+1$ فإنها تجعل البروتون المرتبط بها والبروتون على ذرة كربون مجاورة يظهران ثلاث قمم متساوية الشدة .
يمكن للبروتون على النتروجين أن يعاني تبادل سريعا أو معتدلا أو بطيئا فإذا كان التبادل سريعا فان بروتون (أو بروتونات) الـ (NH) تفك ازدواجها (تنتهي الانشطار) من ذرة النتروجين ومن البروتونات على ذرة الكربون المجاورة عند ذاك تكون قمة الـ (NH) مفردة و حادة ولا تنتشر بروتونات الـ (CH) المجاورة من قبل الـ (NH) وهذه هي حال معظم الأمينات الالفاتية أما في حالة التبادل المعتدل فان بروتون الـ (NH) يفك ازدواجه جزئيا فتتسأ قمة الـ (NH) عريضة ولا تنتشر بروتونات الـ (CH) المجاورة بواسطة بروتون الـ (NH) أما إذا كانت سرعة تبادل الـ (NH) واطئة فان قمة الـ (NH) تزودج مع البروتونات المجاورة وهذه هي حال البيرولات والاندولات والاميدات الأولية والثانوية والكاربامات وكالاتي :
تمتص الـ (NH) للأمينات الالفاتية والحلقية عند $\delta = 0.5 - 3.0$ ppm والأمينات الاروماتية عند $\delta = 5.0$ ppm و $\delta = 3.0$ ppm أما الاميدات والبيرولات والاندولات في $\delta = 5.0 - 8.5$ ppm .



مثث باسكال Pascal's Triangle

أن الشدات النسبية لقمم المتعددة تعتمد على (n) حسب القاعدة (n+1) فقد شاهدنا أن قمم الثنائية (n=1) doublet هي بنسبة (1:1) و قمم الثلاثية (n=2) Triplet هي بنسبة (1:2:1) أما الرباعية (n=3) Quartet هي بنسبة (1:3:3:1) والصيغة العامة رياضيا هي $(a+b)^n$ التي عند فكها إلى قيمة (n) المطلوبة فأن معاملاتها تعطي الشدات النسبية ويمكن الحصول بسهولة على التعددية والشدات النسبية من مثث باسكال التي تمثل فيه عدد البروتونات المزدوجات المكافئة وكالاتي :



مثث باسكال : الشدات النسبية للتعدديات من مرتبة أولى ، n يمثل عدد النوى المتكافئة المزدوجة ذات البرم 1/2 كالبروتونات .

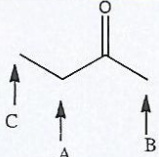
س/ وضح كل مما ياتي للمركبات الاتية :

١. الازاحة الكيميائية ٢. التكامل ٣. الانشطارات ٤. عدد ذرات الهيدروجين المجاورة ٥. نوع الهيدروجين ٦. التركيب الكيميائي والاشارات ٧. درجة عدم التشبع

Question 1

Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-Type	Structure and Assignment
A	3.3	2	Quartet	3	-CH ₂	<chem>Br-CH2-CH3</chem>
B	1.7	3	Triplet	2	-CH ₃	

Question 2

C ₄ H ₈ O		D of U = 1 \rightarrow (درجة عدم التشبع)				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	2.4	2	Quartet	3	-CH ₂ -CH ₃	
B	2.1	3	Singlet	0	-(C=O)CH ₃	
C	1.1	3	Triplet	2	-CH ₃	

Question 3

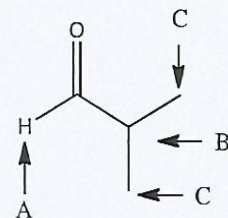
C ₄ H ₈ O ₂		D of U = 1				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	4.1	2	Quartet	3	-CH ₂ -O-	
B	2.0	3	Singlet	0	-(C=O)CH ₃	
C	1.3	3	Triplet	2	-CH ₃	

Question 4

C ₅ H ₁₀ O ₂		D of U = 1				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	5.0	1	Septet	6	-O-CH-(CH ₃) ₂	
B	2.0	3	Singlet	0	-(C=O)CH ₃	
C	1.3	6	Doublet	1	-O-CH-(CH ₃) ₂	

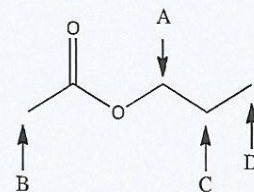
Question 5

C ₄ H ₈ O		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	9.5	1	Singlet	0	O=CH	
B	2.4	1	Septet	6	-O-CH-(CH ₃) ₂	
C	1.11	6	Doublet	1	-O-CH-(CH ₃) ₂	



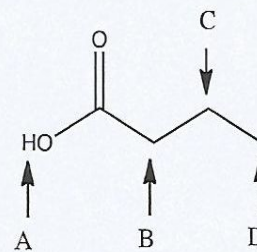
Question 6

C ₅ H ₁₀ O ₂		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	4.0	2	Triplet	2	O-CH ₂	
B	2.0	3	Singlet	0	(O=C)-CH ₃	
C	1.8	2	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
D	1.0	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

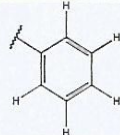
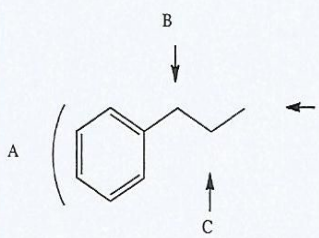


Question 7

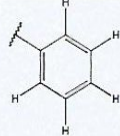
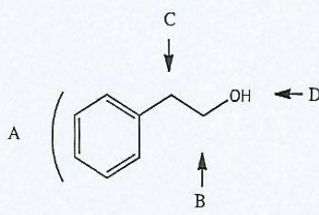
C ₄ H ₈ O ₂		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	11.5	1	Singlet	0	(C=O)OH	
B	2.4	2	Triplet	2	(O=C)CH ₂	
C	1.8	2	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
D	1.0	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	



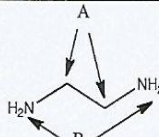
Question 8

C ₉ H ₁₂		D of U = 4				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	7.1	5	Multiplet	-		
B	2.6	2	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₂ -R	
C	1.7	2	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
D	0.9	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

Question 9

C ₈ H ₁₀ O		D of U = 4				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	7.2	5	Multiplet	-		
B	3.8	2	Triplet	2	R-CH ₂ -CH ₂ -R	
C	2.8	2	Triplet	2	R-CH ₂ -CH ₂ -R	
D	2.0	1	Singlet	0	-OH	

Question 10

C ₂ H ₈ N		D of U = 0				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	2.8	1	Singlet	0	CH ₂ -R	
B	1.3	1	Singlet	0	NH ₂ -CH ₂ -	

Question 11

C ₇ H ₁₄ O		D of U = 1				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	2.4	4	Triplet	2	(O=C)-CH ₂ -CH ₂ -	
B	1.6	4	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
C	0.9	6	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

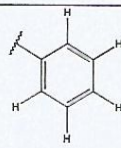
Question 12

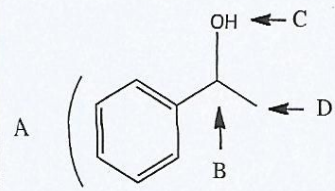
C ₅ H ₈ O ₂		D of U = 2				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	4.1	4	Triplet	2	CH ₂ -CH ₂ -O-	
B	2.7	4	Triplet	2	(O=C)-CH ₂ -CH ₂ -	

Question 13

C ₂ H ₂ Cl ₂		D of U = 0				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	5.9	1	Quartet	3	CH ₃ -CH-R ₂	
B	2.1	3	Doublet	1	CH ₃ -CH-R ₂	

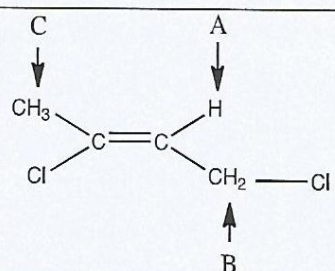
Question 14

C ₈ H ₁₀ O		D of U = 4					Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type		
A	7.3	5	Multiplet	-			
B	4.8	1	Quartet	3	-CH-CH ₃		
C	2.7	1	Singlet	0	-OH		
D	1.4	3	Doublet	1	-CH-CH ₃		

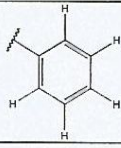


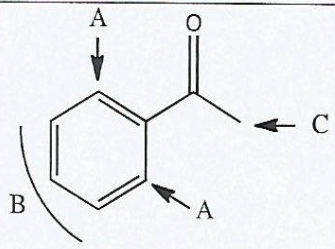
Question 15

C ₄ H ₆ Cl ₂		D of U = 1					Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type		
A	5.8	1	Triplet	2	HC=C-		
B	4.1	2	Doublet	1	-C=C-CH ₂ -		
C	2.1	3	Singlet	0	C=C-CH ₃		



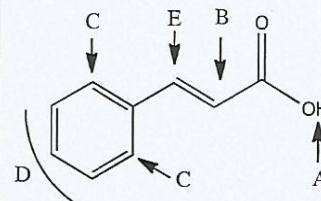
Question 16

C ₈ H ₈ O		D of U = 5					Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type		
A	8.0	2	Multiplet	-			
B	7.5	3	Multiplet	-			
C	2.6	3	Singlet	0	(O=C)-CH ₃		

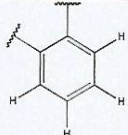


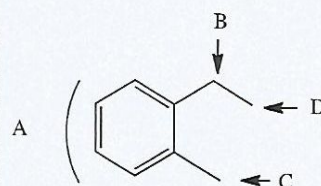
Question 17

C ₉ H ₈ O ₂		D of U = 6				 C E B O OH D C A
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	11.0	1	Singlet	0	-(C=O)OH	
B	7.8	1	Doublet	1	-HC=CH-	
C	7.4	2	Multiplet	-		
D	7.2	3	Multiplet	-		
E	6.4	1	Doublet	1		

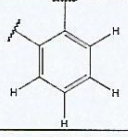


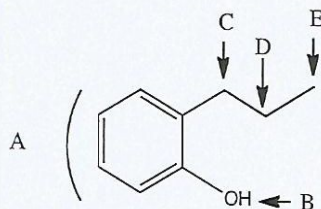
Question 18

C ₉ H ₁₂		D of U = 4				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	7.0	4	Multiplet	-		
B	2.7	2	Quartet	3	-CH ₂ -CH ₃	
C	2.2	3	Singlet	0	-CH ₃	
D	1.2	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

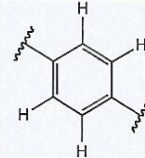
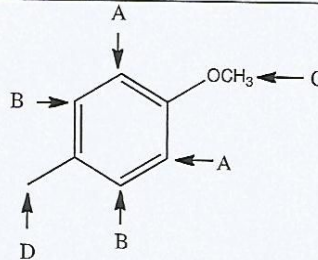


Question 19

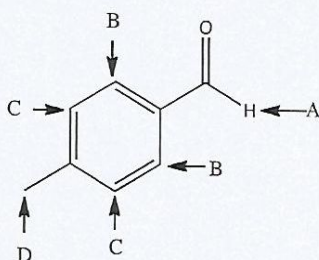
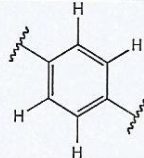
C ₉ H ₁₂ O		D of U = 4				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	6.8	4	Multiplet	-		
B	4.8	1	Singlet	0	-OH	
C	2.5	2	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₂ -	
D	1.6	2	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	
E	1.0	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	



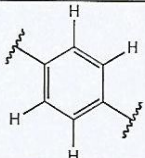
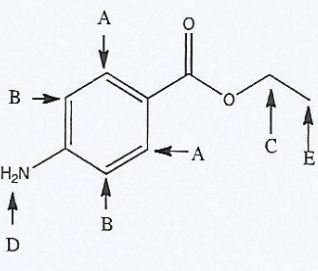
Question 20

C ₈ H ₁₀ O		D of U = 4				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	7.0	2	Doublet	1		
B	6.8	2	Doublet	1		
C	3.7	3	Singlet	0	-OCH ₃	
D	2.2	3	Singlet	0	-CH ₃	

Question 21

C ₈ H ₈ O		D of U = 5				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	9.9	1	Singlet	0	-(C=O)H	
B	7.8	2	Doublet	1		
C	7.3	2	Doublet	1		
D	2.4	3	Singlet	0	-CH ₃	

Question 22

C ₉ H ₁₁ O ₂ N		D of U = 5				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	7.9	2	Doublet	1		
B	6.7	2	Doublet	1		
C	4.4	2	Quartet	3	-CH ₂ -CH ₃	
D	4.1	2	Singlet	0	-NH ₂	
E	1.4	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

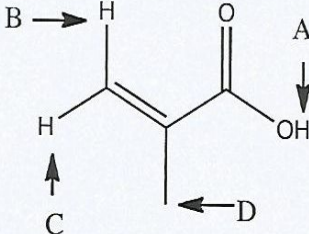
Question 23

C ₆ H ₁₀ O ₃		D of U = 2				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	4.2	2	Quartet	3	-CH ₂ -CH ₃	
B	3.4	2	Singlet	0	R-CH ₂ -R	
C	2.3	3	Singlet	0	R ₃ -CH ₃	
D	1.3	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	

Question 24

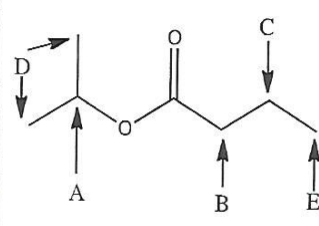
C ₄ H ₉ NO		D of U = 1				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	4.7	2	Singlet	0	-(C=O)-NH ₂	
B	3.7	1	Septet	6	-CH-(CH ₃) ₂	
C	1.3	6	Doublet	1	-CH-(CH ₃) ₂	

Question 25

C ₄ H ₆ O ₂		D of U = 2				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	11.3	1	Singlet	0	-(C=O)-OH	
B	6.3	1	Quartet	3	H ₂ C=C-R	
C	5.7	1	Quartet	3		
D	2.0	3	Triplet	2	-CH ₃	

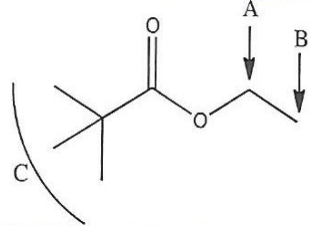
Question 26

C ₇ H ₁₄ O ₂		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	5.0	1	Septet	6	-CH-(CH ₃) ₂	
B	2.2	2	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₂ - (C=O)O-	
C	1.7	2	Sextet	5	-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃	
D	1.2	6	Doublet	1	-CH-(CH ₃) ₂	
E	0.9	3	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	



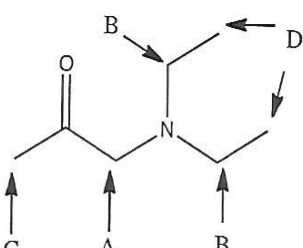
Question 27

C ₇ H ₁₄ O ₂		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	4.1	2	Singlet	0	-CH ₂ -CH ₃	
B	1.3	3	Septet	6	-CH ₂ -CH ₃	
C	1.1	9	Doublet	1	-C-(CH ₃) ₃	

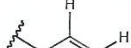
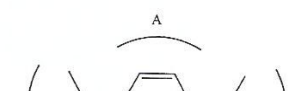


Question 28

C ₇ H ₁₅ NO		D of U = 1				Structure and Assignment
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	
A	3.3	2	Singlet	0	R ₂ N-CH ₂ -	
B	2.5	4	Quartet	3	-CH ₂ -CH ₃	
C	2.1	3	Singlet	0	-(C=O)CH ₃	
D	1.0	6	Triplet	2	-CH ₂ -CH ₃	



Question 29

Signal		Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	7.3	4	Singlet	0			
B	1.3	18	Singlet	0	-C-(CH ₃) ₃		

Question 30

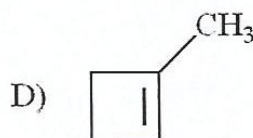
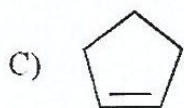
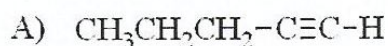
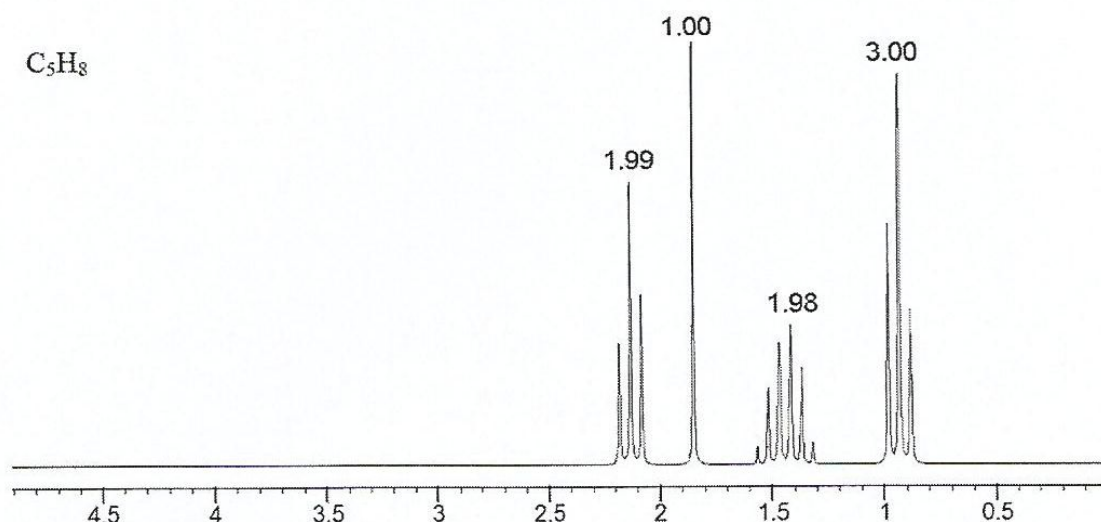
C ₁₀ H ₂₀		D of U=1				
Signal	Chem. Shift	Integration	Multiplicity	Adj. H	H-type	Structure and Assignment
A	5.4	2	Singlet	0	-CH=CH- (trans)	
B	1.4	18	Singlet	0	-C-(CH ₃) ₃	

اسئلة غير محلولة :

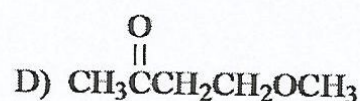
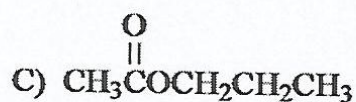
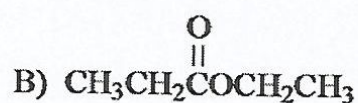
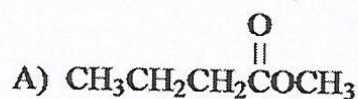
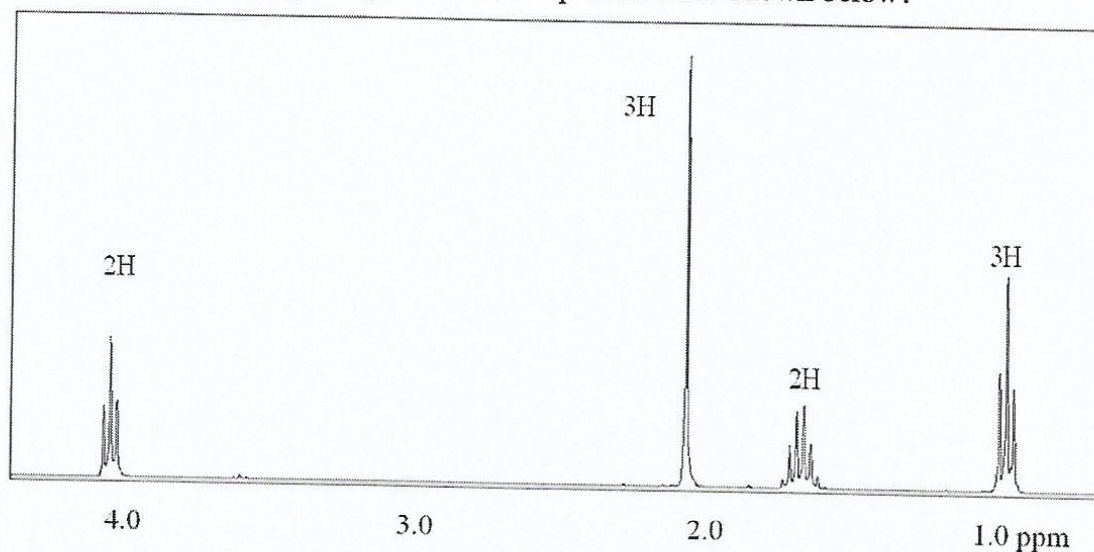
سؤال من الأسئلة التي يجب ان تكون الصيغة الكيميائية متطابقة تماماً مع طيف $^1\text{H NMR}$ اضافة:

37. Which of the following C_5H_8 compounds best fits the proton NMR spectrum shown below?

(The numbers above the peaks are integration values.)

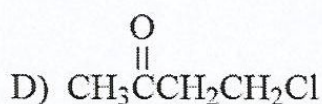
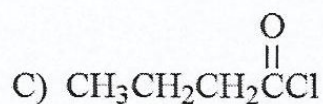
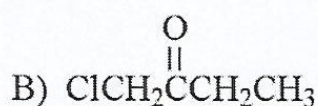
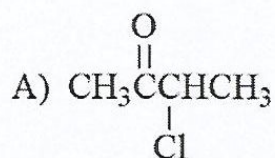
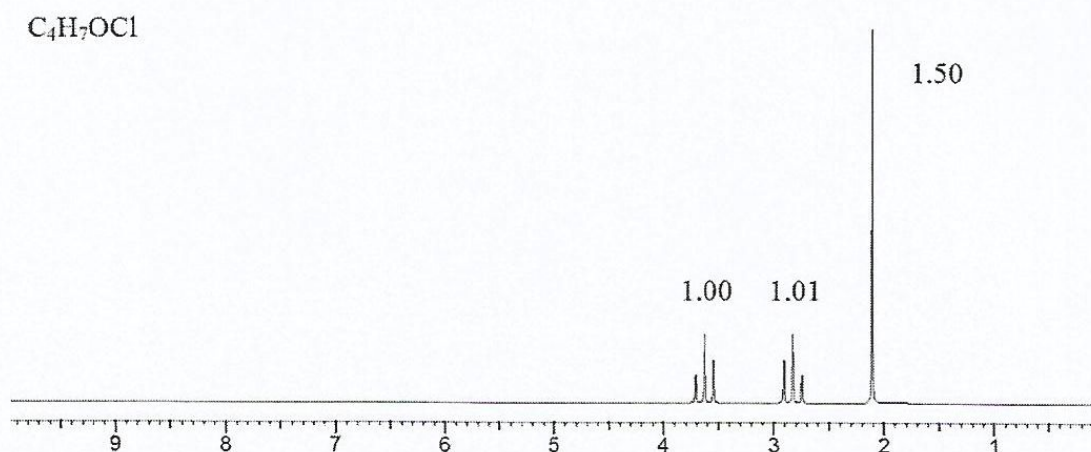


36. Which of the following compounds fits the proton NMR shown below?



38. Which of the following C_4H_7OCl compounds best fits the proton NMR spectrum shown below?

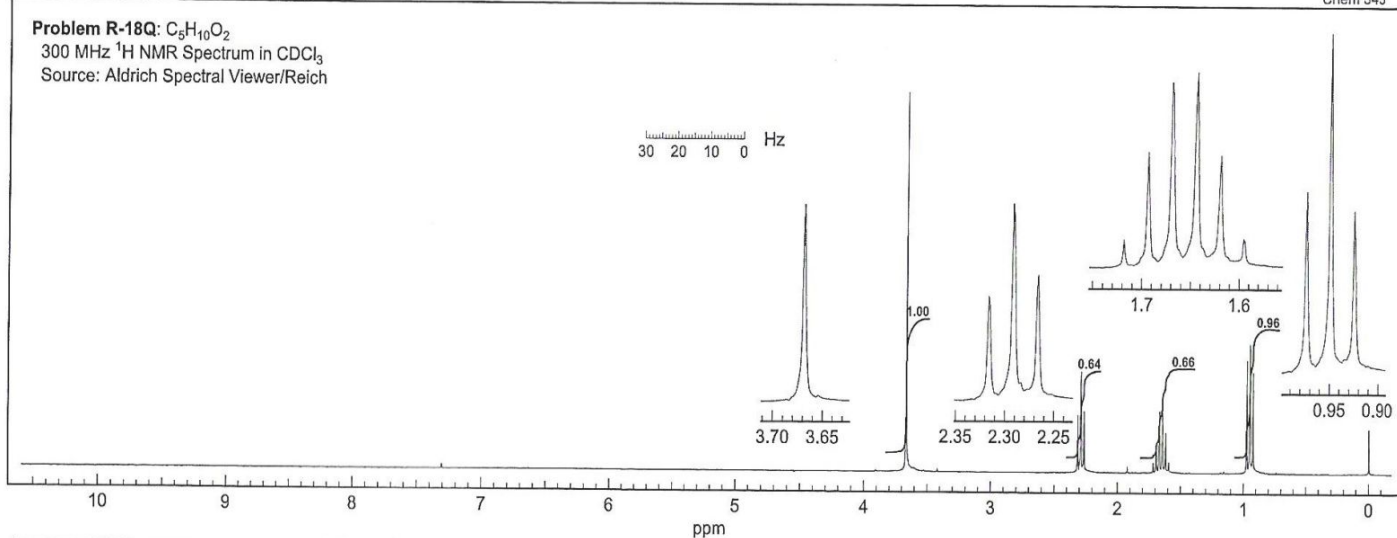
(The numbers above the peaks are integration values.)



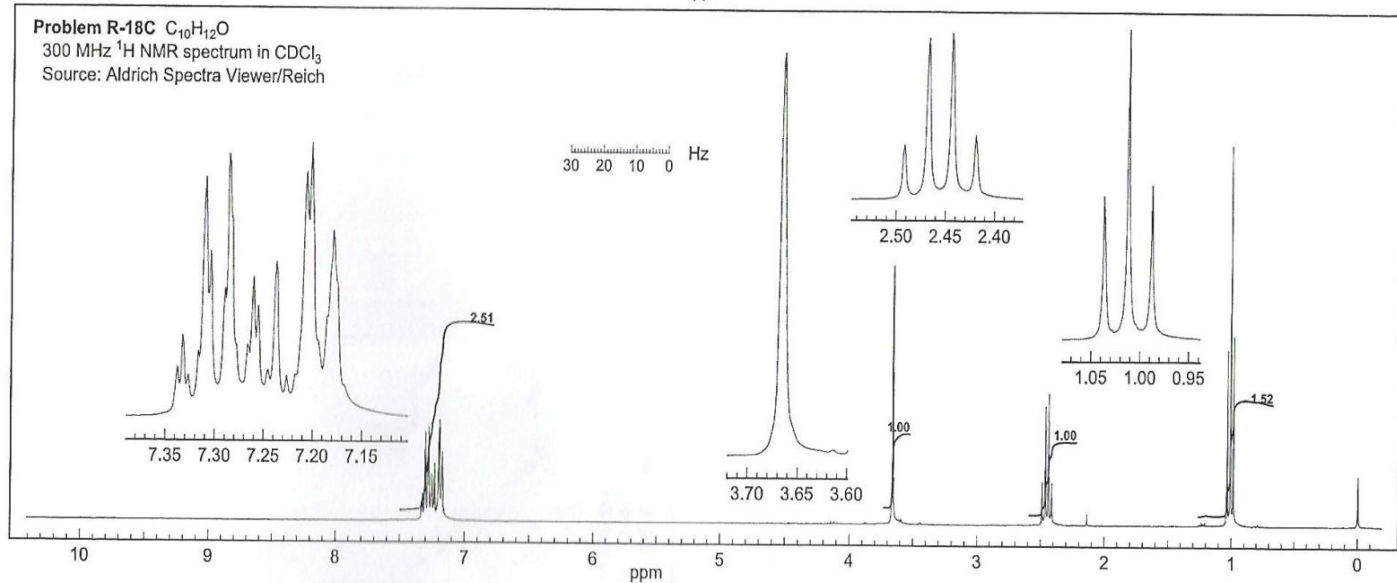
Practice Problems

Reich
Chem 345

Problem R-18Q: $C_9H_{10}O_2$
300 MHz 1H NMR Spectrum in $CDCl_3$
Source: Aldrich Spectral Viewer/Reich



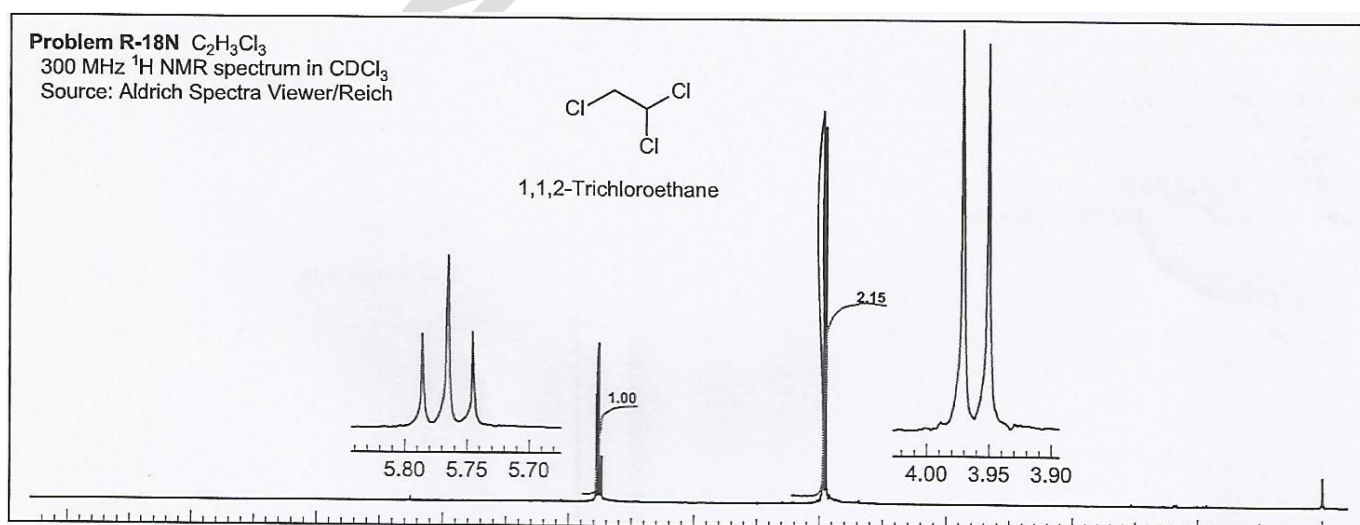
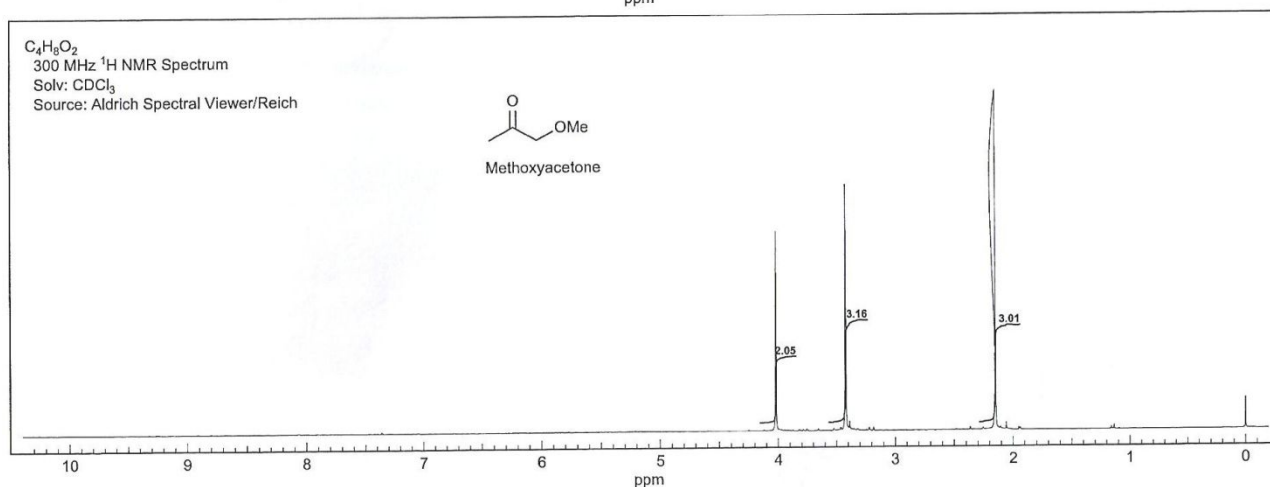
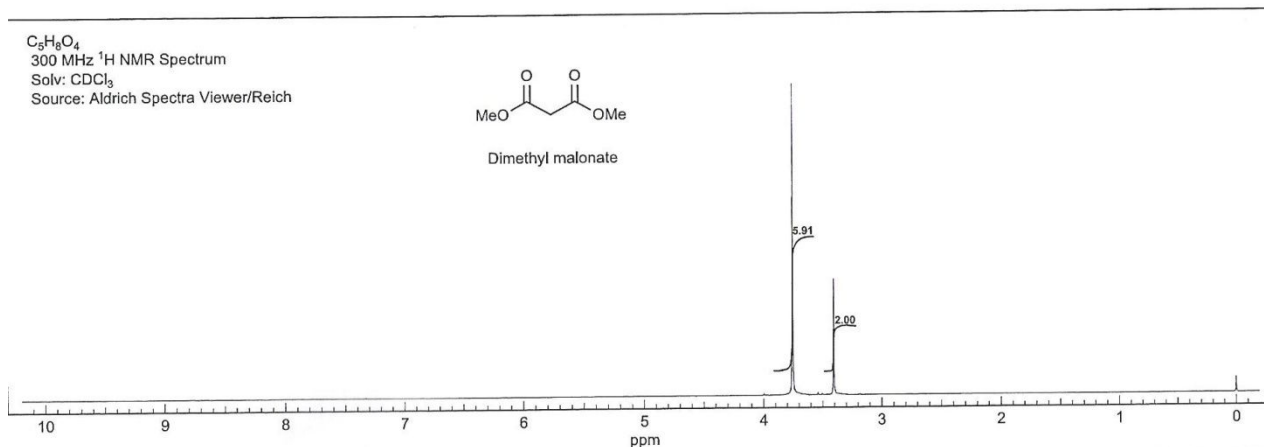
Problem R-18C: $C_{10}H_{12}O$
300 MHz 1H NMR spectrum in $CDCl_3$
Source: Aldrich Spectra Viewer/Reich



امثلة محلولة

NMR Spectra with no Coupling

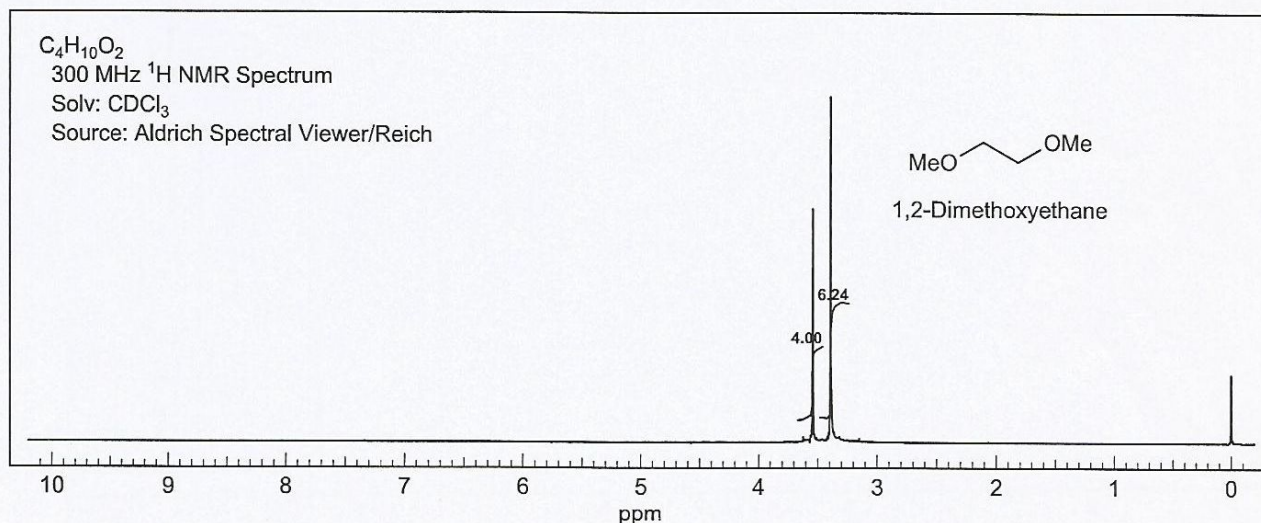
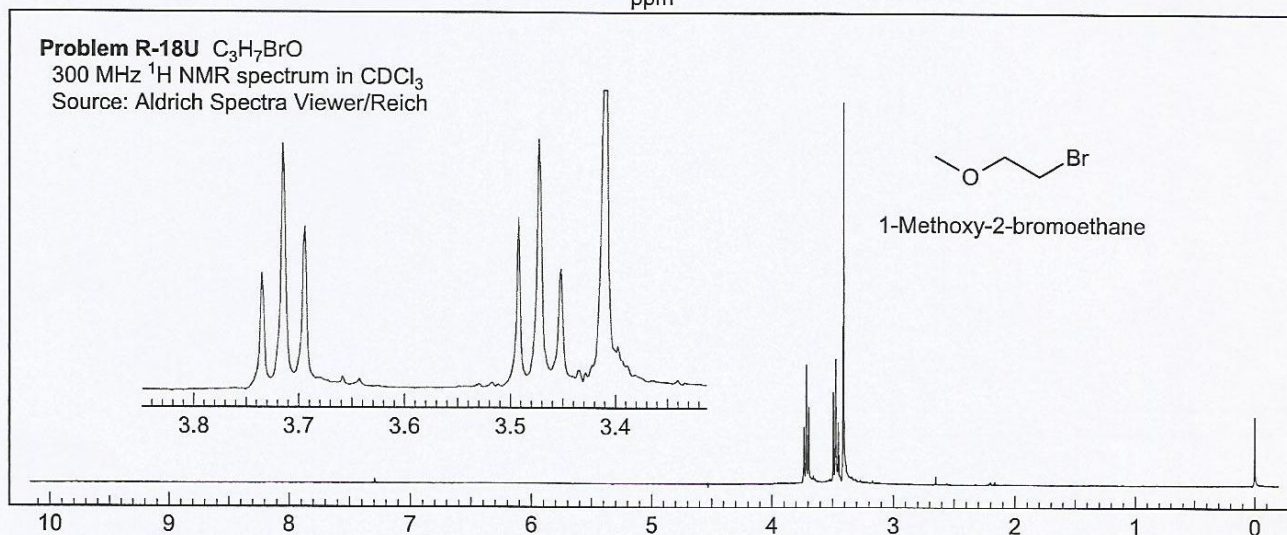
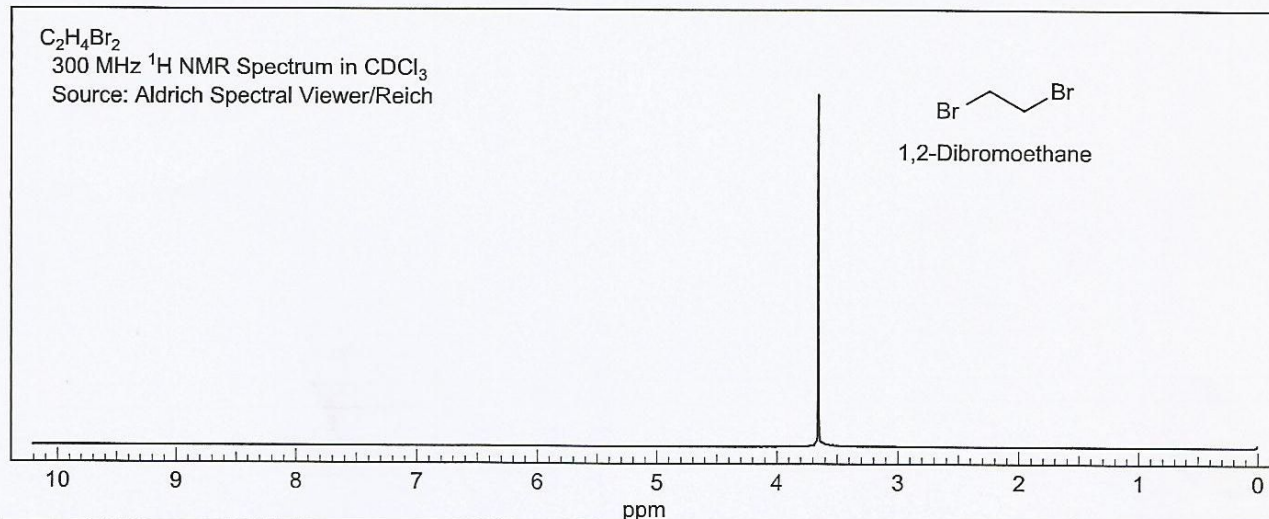
Chem 345

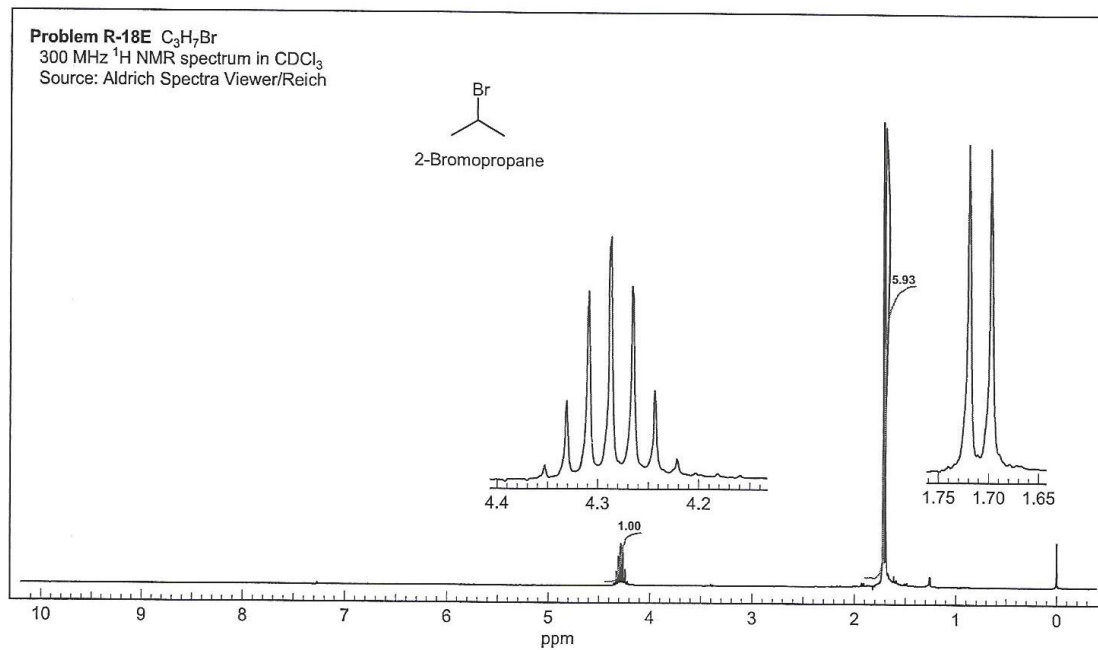
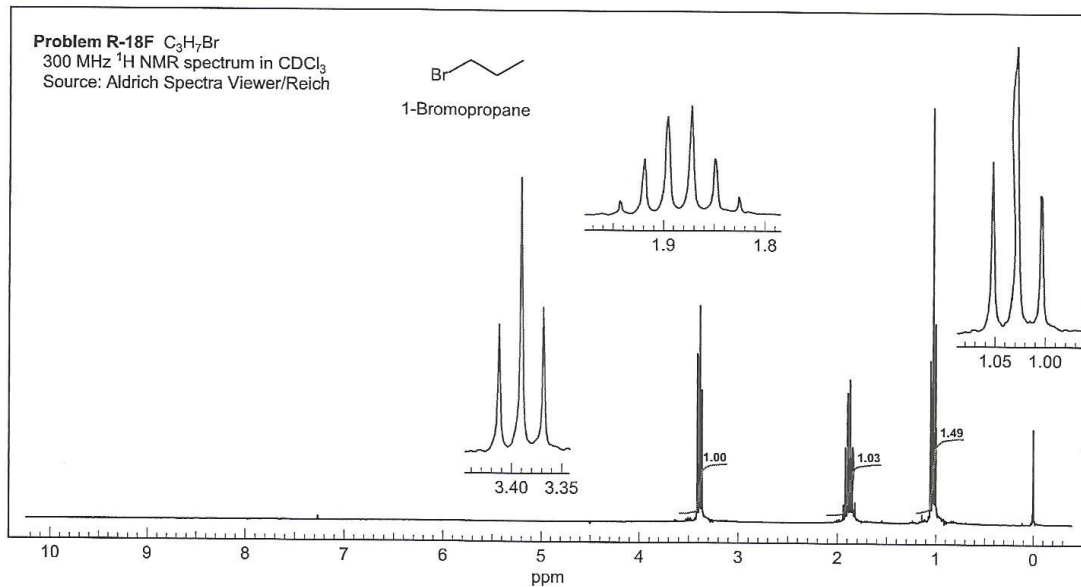


Absence of Splitting between Equivalent Protons

Reich
Chem 345

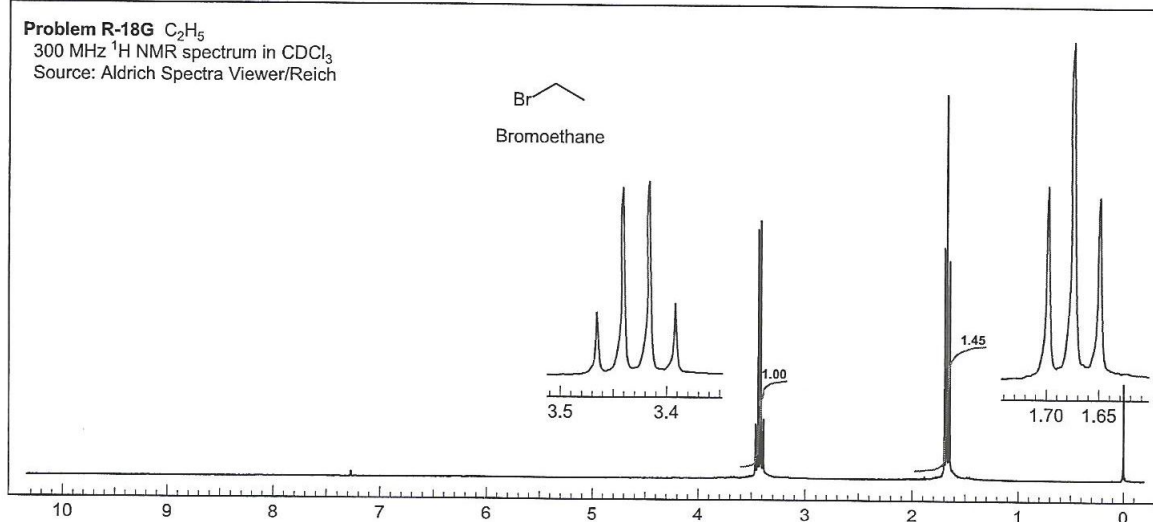
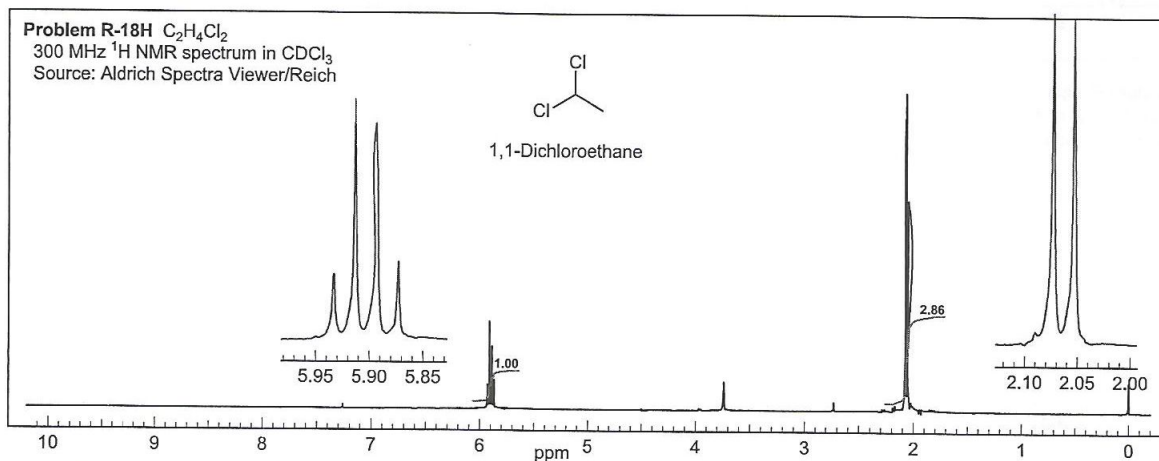
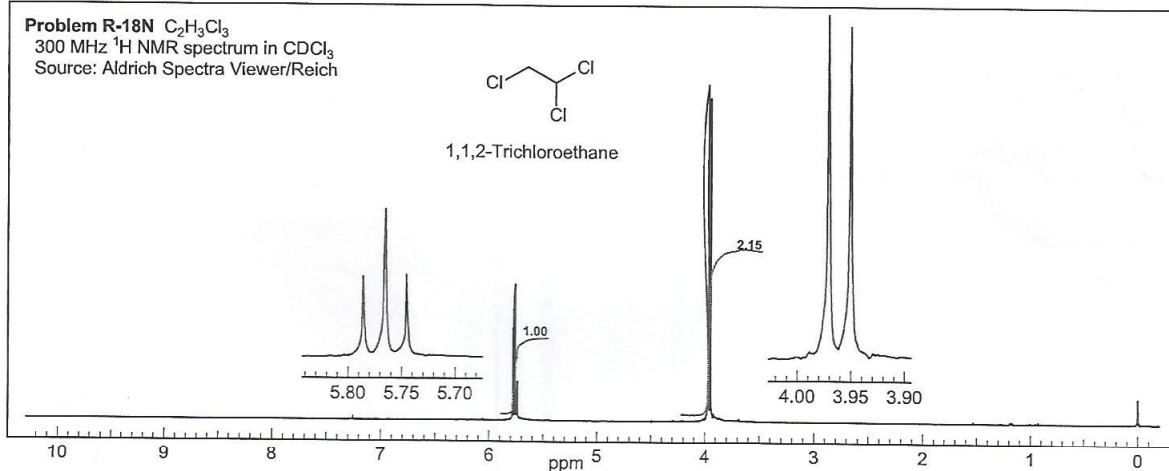
Protons that have the same chemical shift do not show spin-spin splitting. Thus the CH_2 groups of both 1,2-dimethoxy- and 1,2-dibromoethane are singlets, whereas those of $\text{Br-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, where there is significant chemical shift between the CH_2 groups, are two triplets





Simple Coupling Patterns

Reich
Chem 345



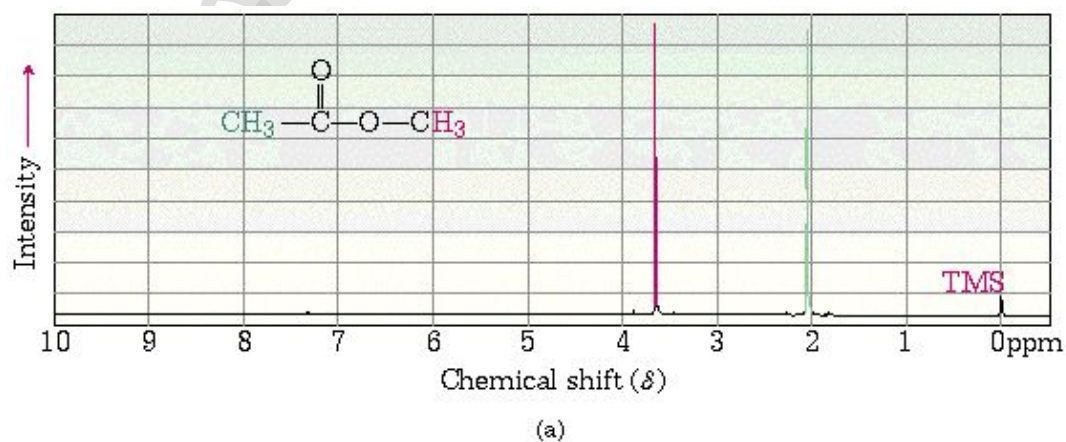
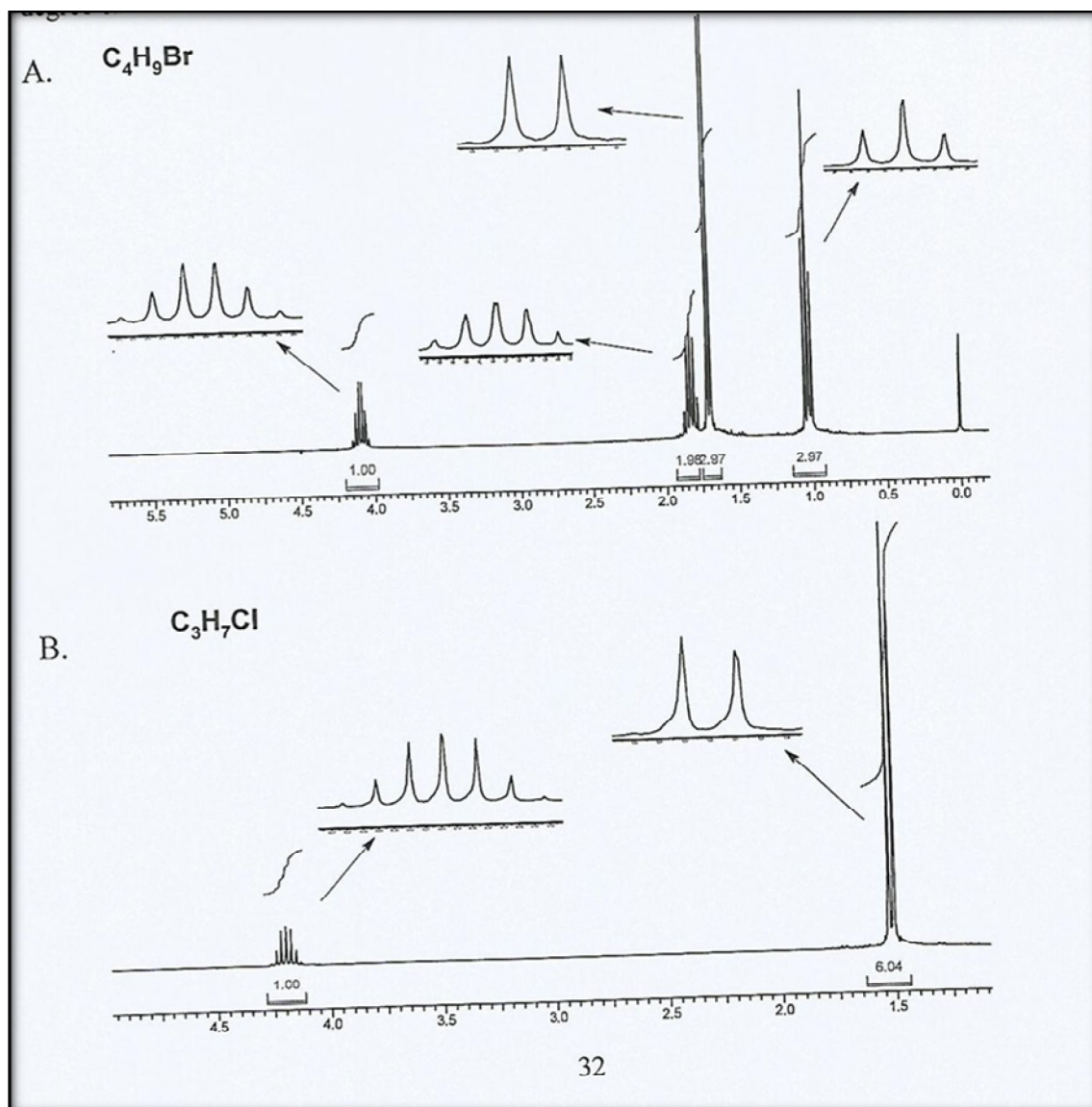
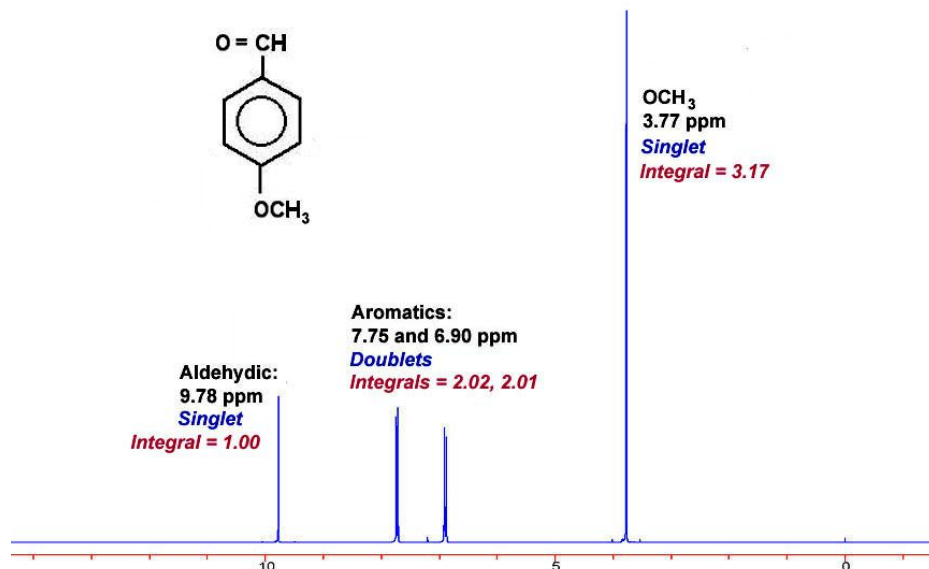


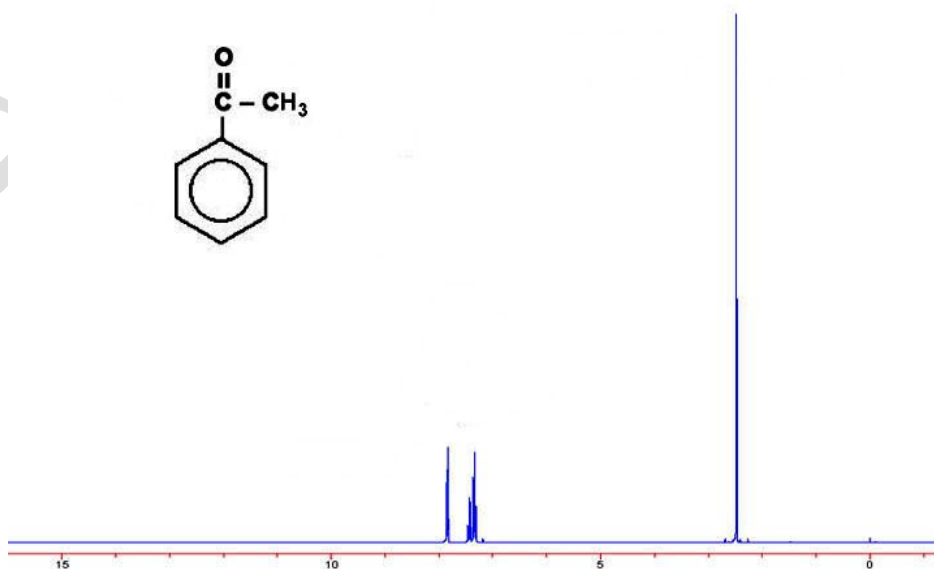
Figure 13.3 (a) The 1H NMR spectrum and (b) the ^{13}C NMR spectrum of methyl acetate, $CH_3CO_2CH_3$.



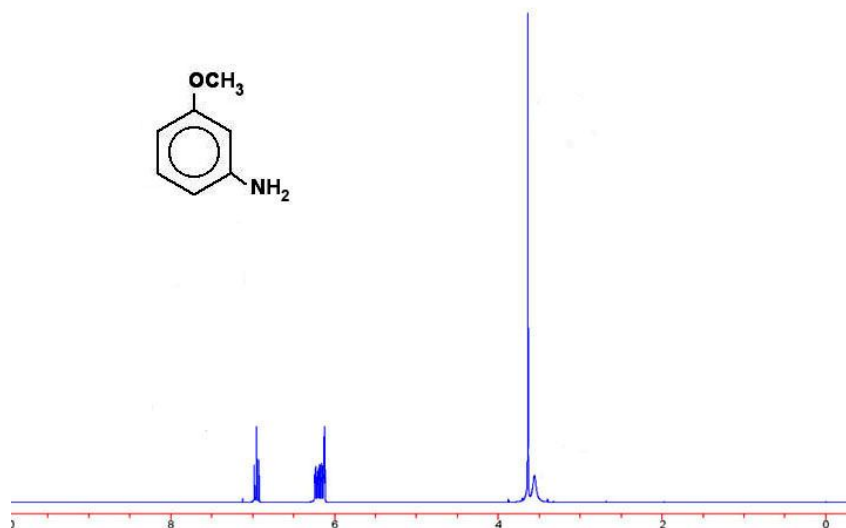
الصيغة الجزيئية



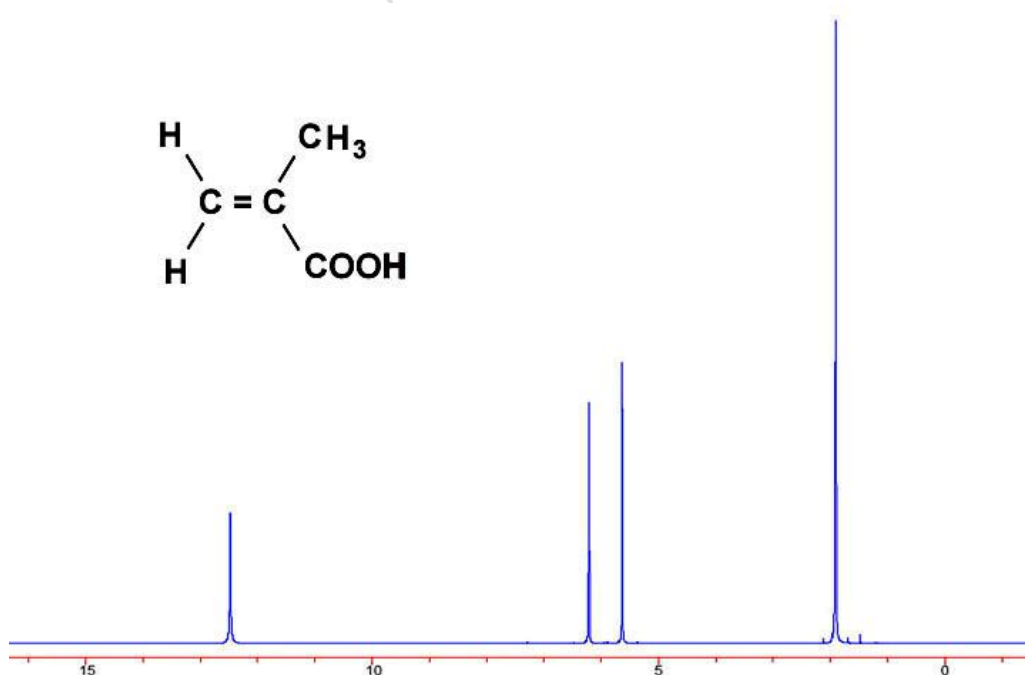
الصيغة الجزيئية (C_8H_8O)



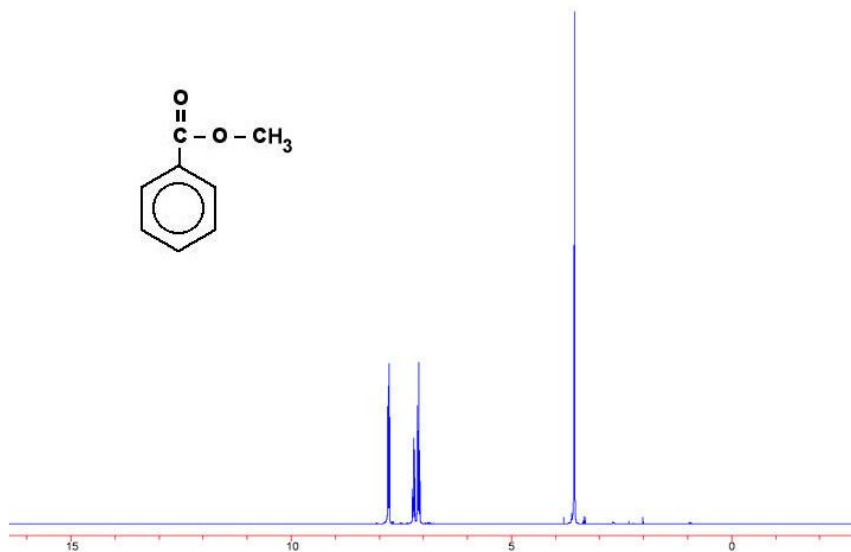
الصيغة الجزيئية (C₇H₉NO)
3-Methoxyaniline



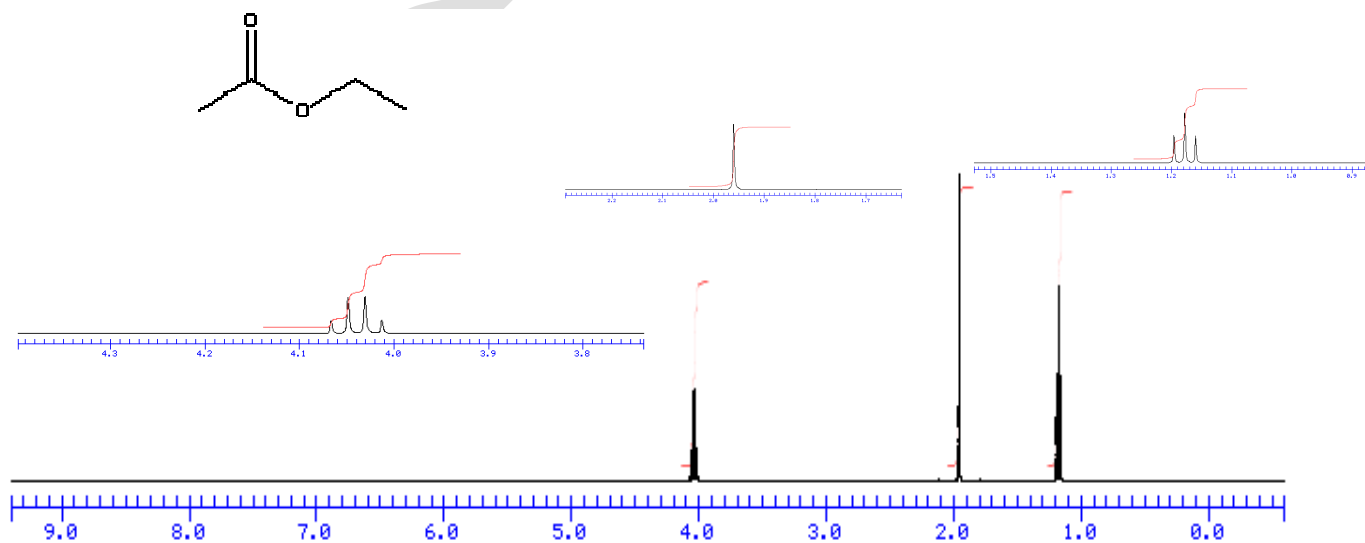
الصيغة الجزيئية (C₄H₆O₂)
Methacrylic acid



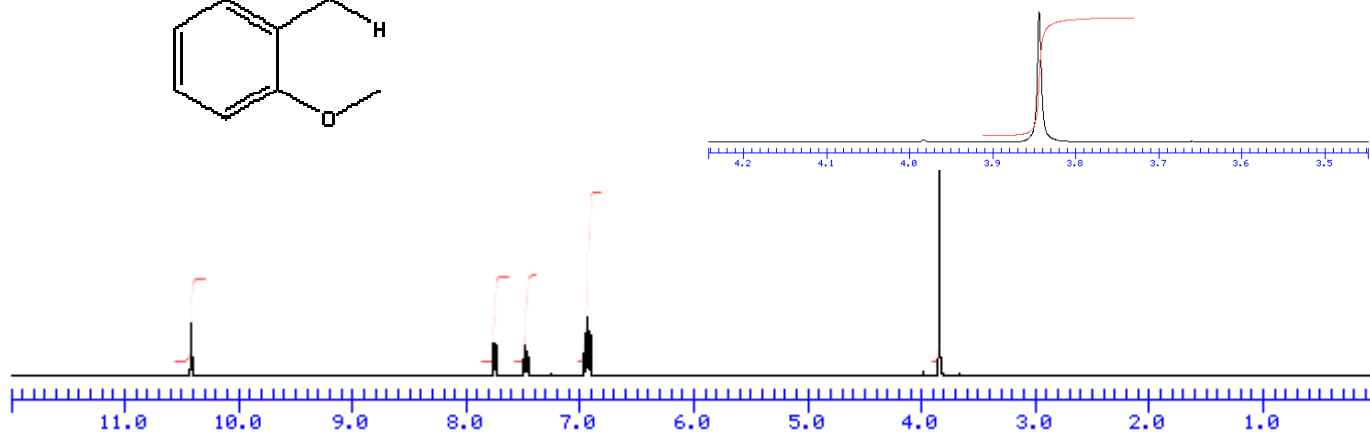
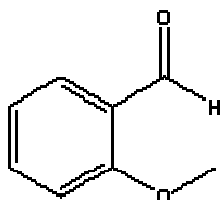
Methyl benzoate ($C_8H_8O_2$)



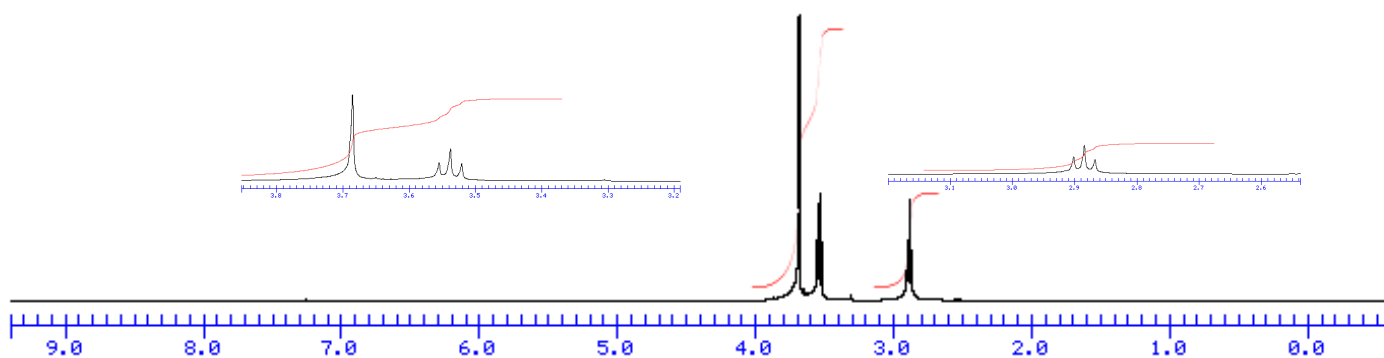
ethyl acetate ethyl ethanoate $C_4H_8O_2$

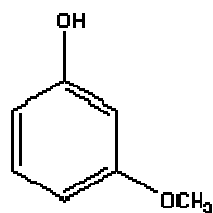


o-Anisaldehyde
C₈H₈O₂ 2-methoxybenzaldehyde

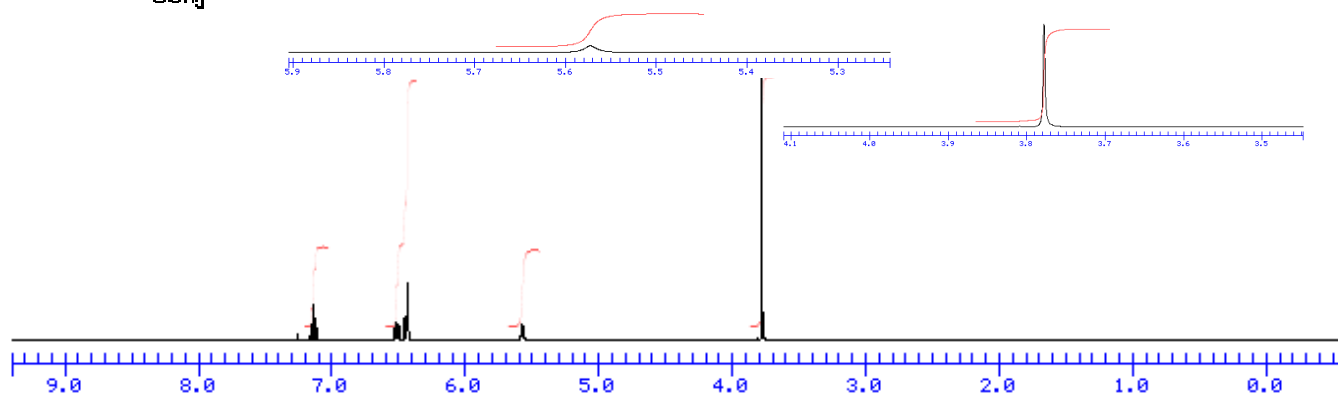


methyl 3-bromopropionate
C₄H₇O₂Br

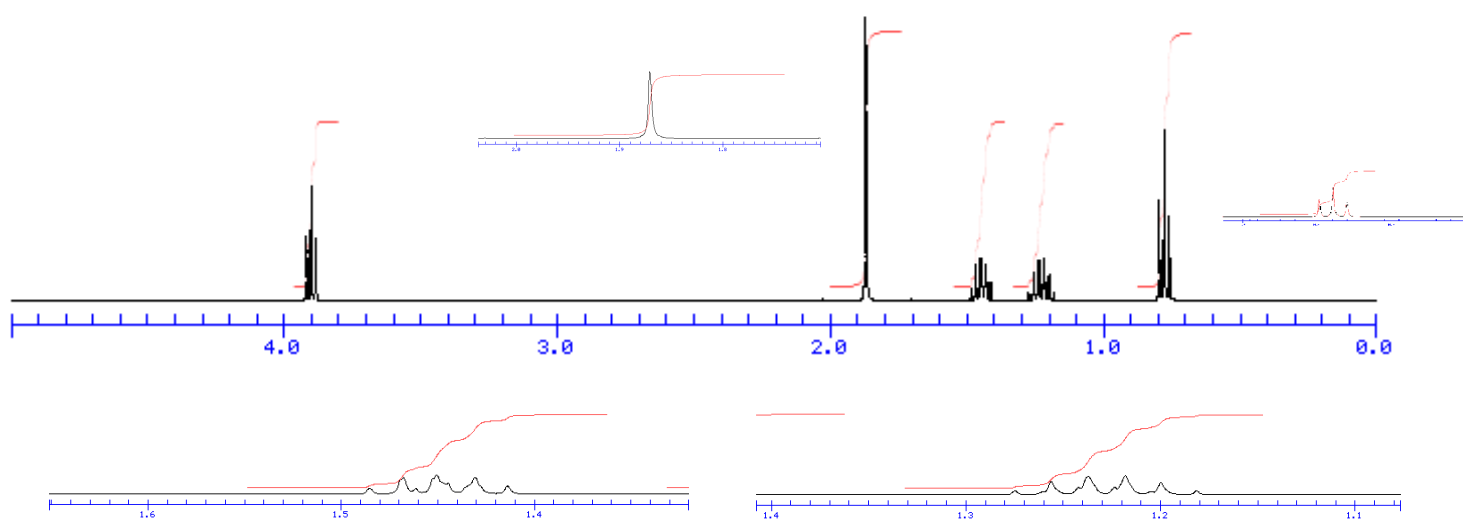


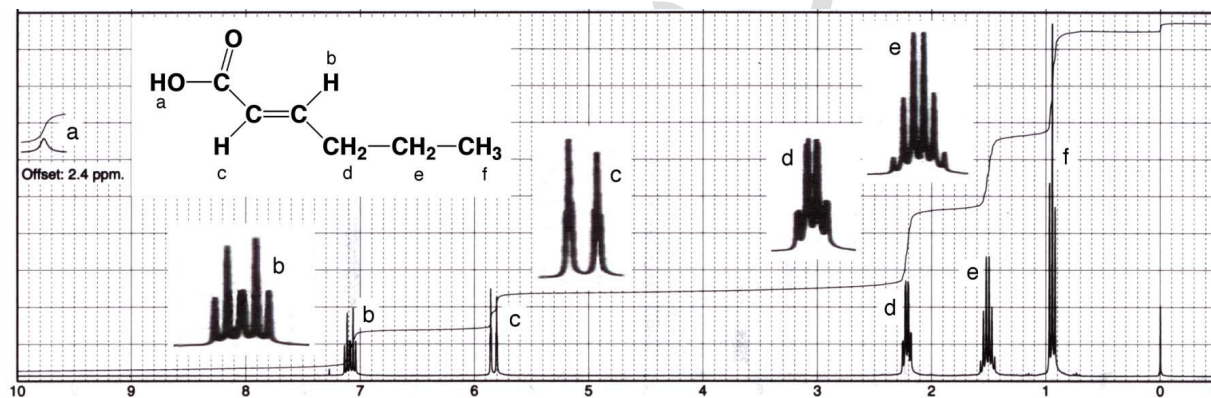
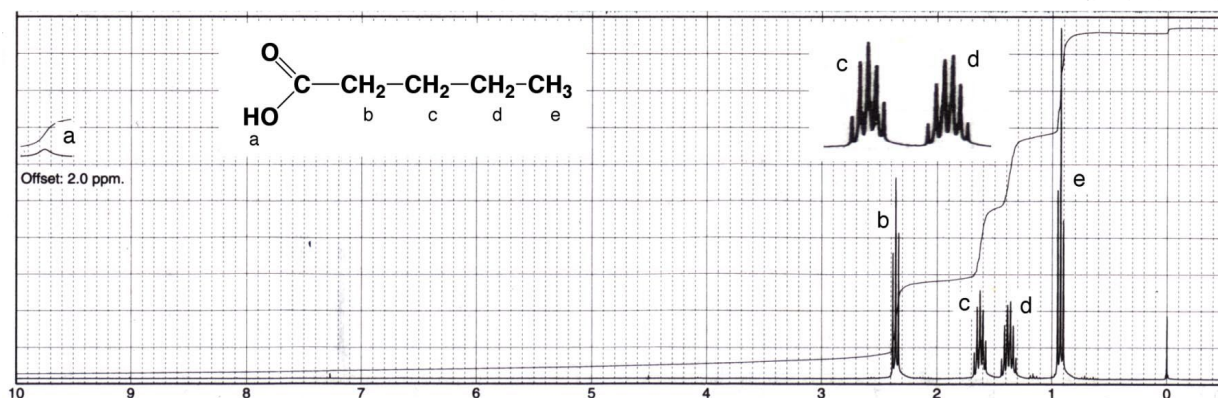
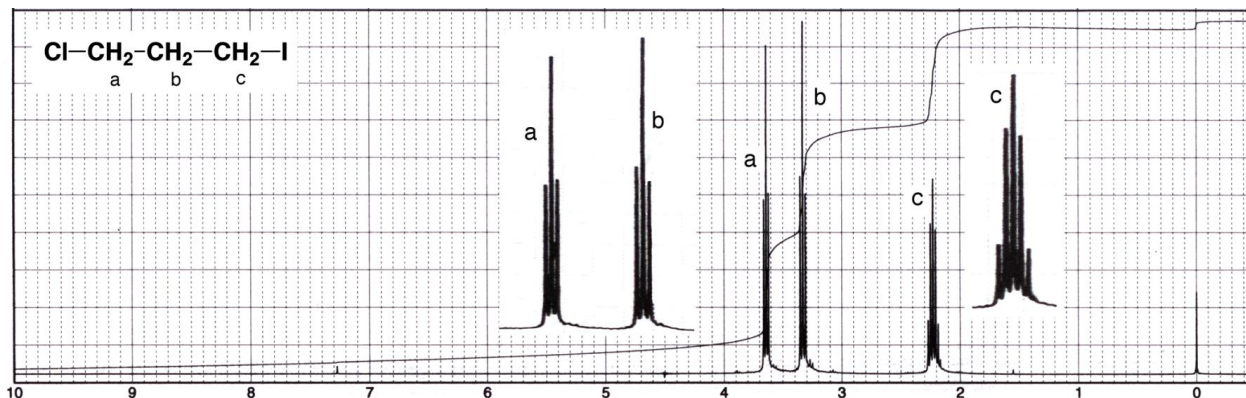


$C_7H_8O_2$ 3-methoxyphenol

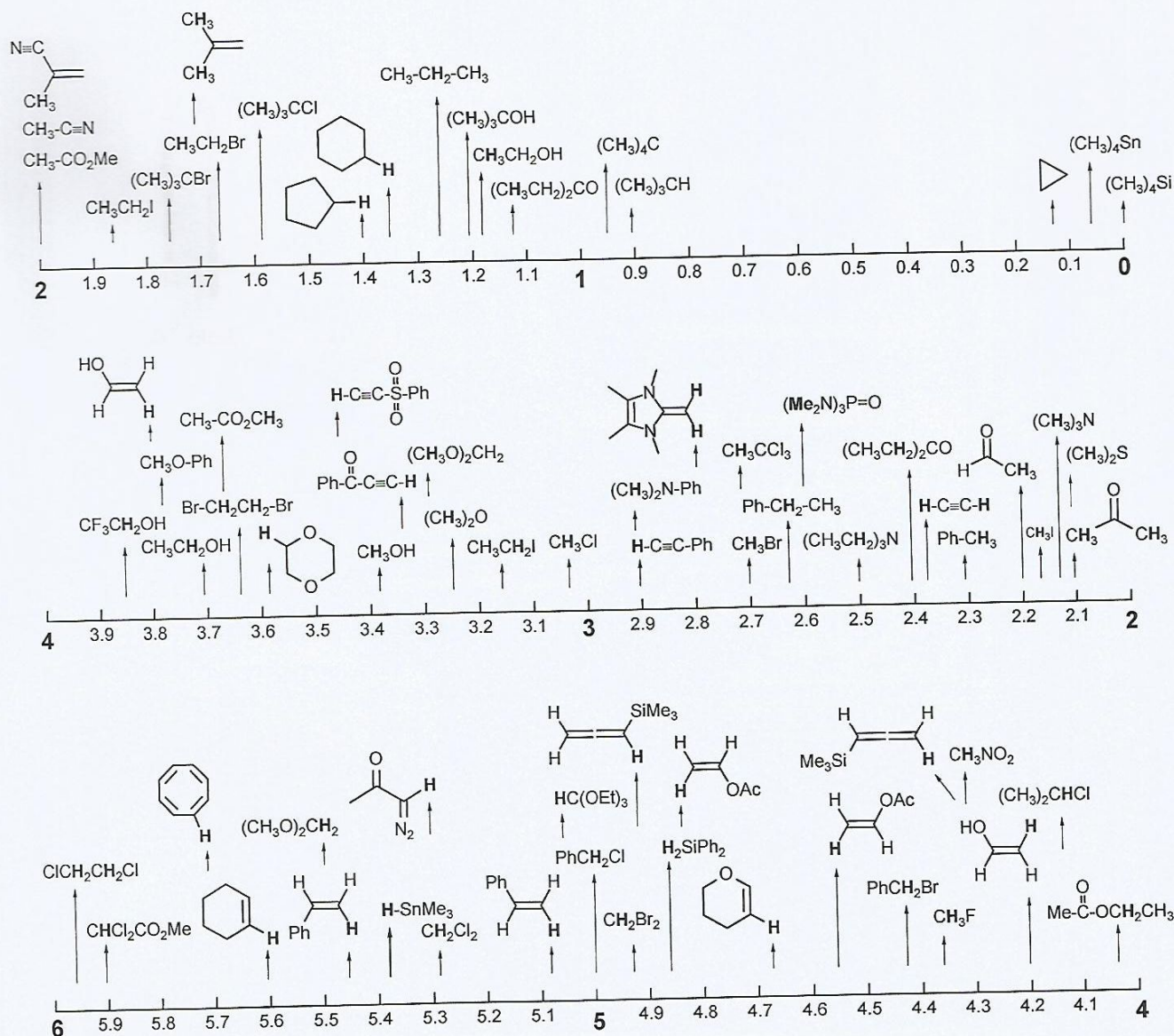


$C_6H_{12}O_2$ butyl acetate
butyl ethanoate

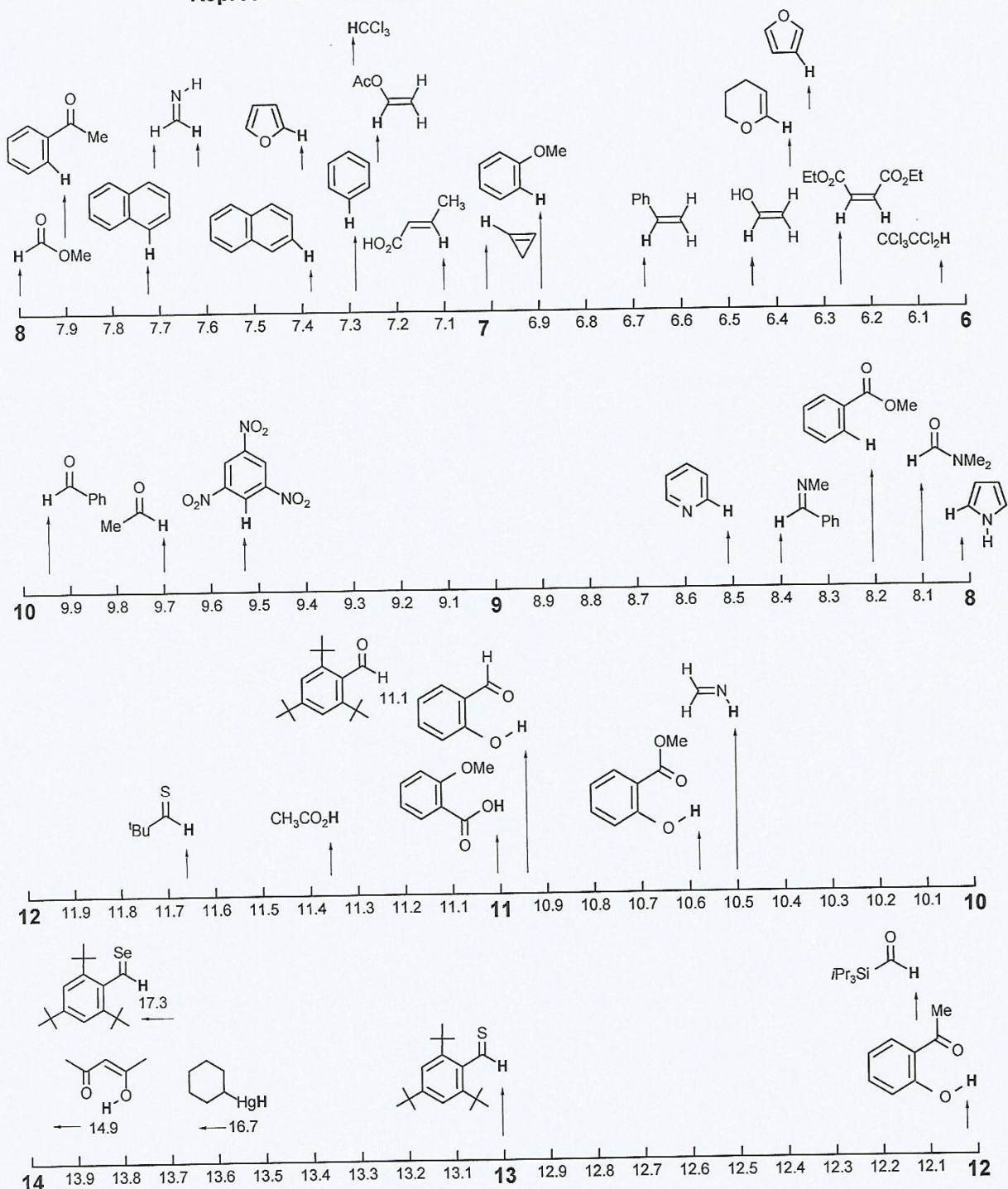




جداول متنوعة توضح قيم الازاحات للبروتونات المختلفة :



Representative Proton Chemical Shift Values (δ 6 to 12)



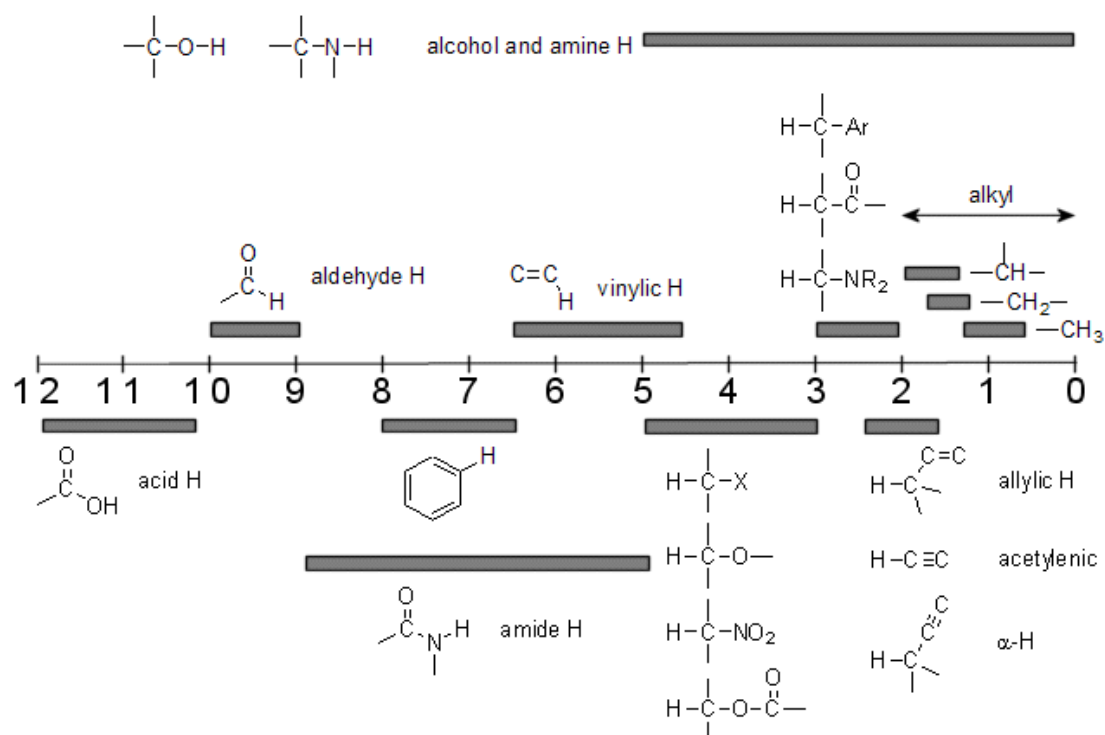
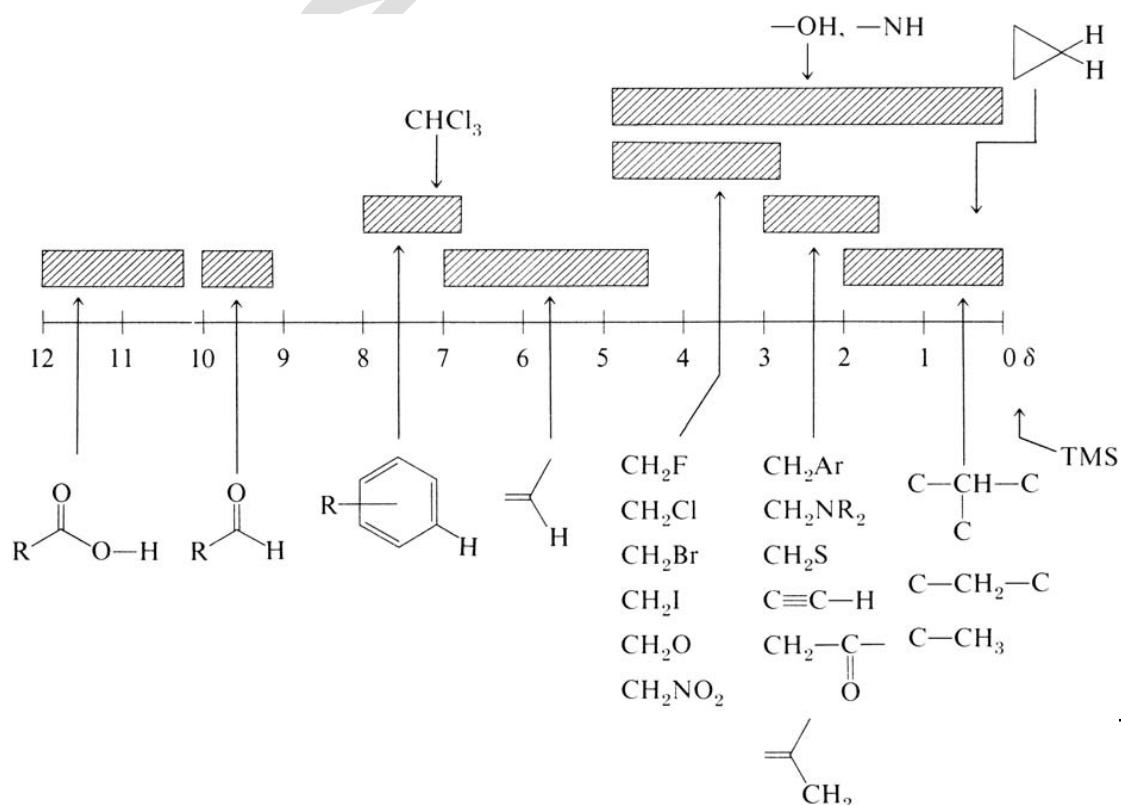


TABLE 11.3
Correlation of ^1H Chemical Shift with Environment

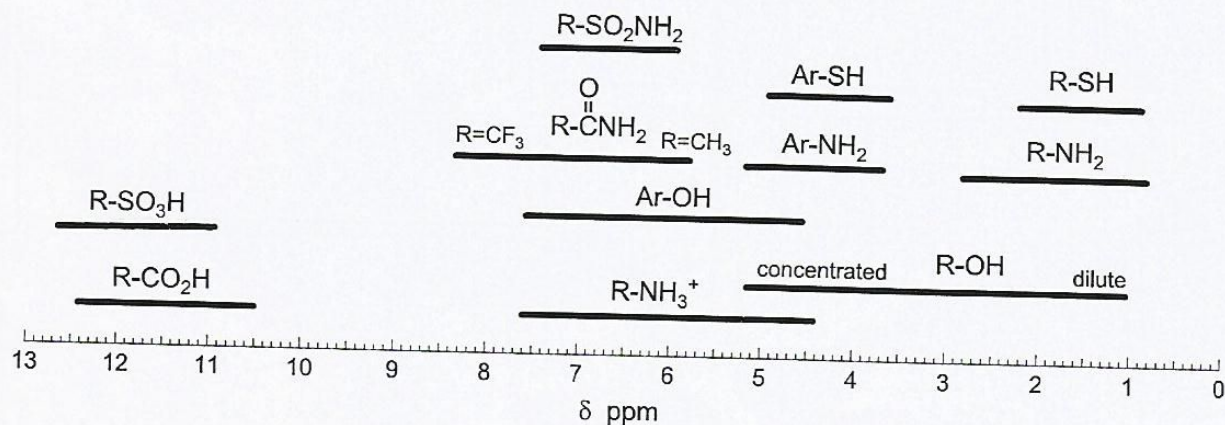
Type of hydrogen		Chemical shift (δ)	Type of hydrogen		Chemical shift (δ)
Reference	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0	Alcohol	$\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$	2.5–5.0
Alkyl (primary)	$-\text{CH}_3$	0.7–1.3	Alcohol, ether	$\text{H}-\text{C}-\text{O}-$	3.3–4.5
Alkyl (secondary)	$-\text{CH}_2-$	1.2–1.6	Vinylic	$\text{H}-\text{C}=\text{C}$	4.5–6.5
Alkyl (tertiary)	$-\text{CH}-$	1.4–1.8	Aryl	$\text{Ar}-\text{H}$	6.5–8.0
Allylic	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$	1.6–2.2	Aldehyde	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$	9.7–10.0
Methyl ketone	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$	2.0–2.4	Carboxylic acid	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	11.0–12.0
Aromatic methyl	$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2.4–2.7			
Alkynyl	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5–3.0			
Alkyl halide	$-\text{CH}_2-\text{Hal}$	2.5–4.0			

Type of proton		Chemical Shift (ppm)
Primary alkyl	RCH_3	0.8-1.0
Secondary alkyl	R_2CH_2	1.2-1.4
Tertiary alkyl	R_3CH	1.4-1.7
benzylic	ArCH_3	2.2-2.5
Alkyl chloride	RCH_2Cl	3.6-3.8
Alkyl bromide	RCH_2Br	3.4-3.6
Alkyl iodide	RCH_2I	3.1-3.3
Alkyl fluoride	RCH_2F	4.0-4.5
Ether	ROCH_2R	3.3-3.9
Ester	$\text{RCOOCCH}_2\text{R}$	3.3-3.9
Alcohol	HOCH_2R	3.3-4.0
Ketone	$\text{RCC}(=\text{O})\text{H}_3$	2.1-2.6
Ester	RCH_2COOR	2.1-2.6
Aldehyde	$\text{RCH}(=\text{O})\text{H}$	9.0-10.0
Vinyllic	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
Aromatic	ArH	6.0-9.0
Alcohol Hydroxyl	ROH	0.5-6.0
Carboxylic	RCOOH	10-13
Phenolic	ArOH	4.5-7.7
Amino	RNH_2	1.0-5.0
Amide	$\text{RCN}(=\text{O})\text{HR}$	5.0-9.0



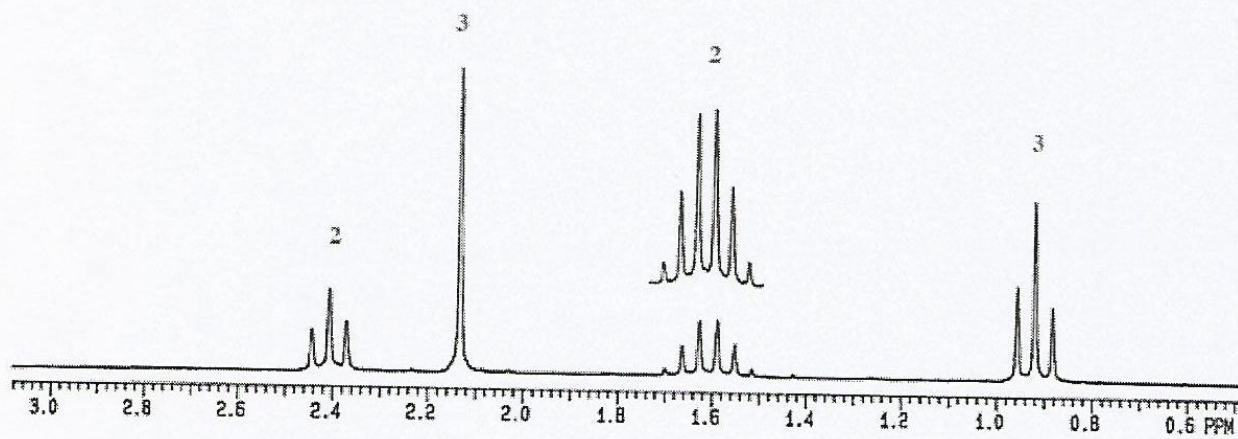
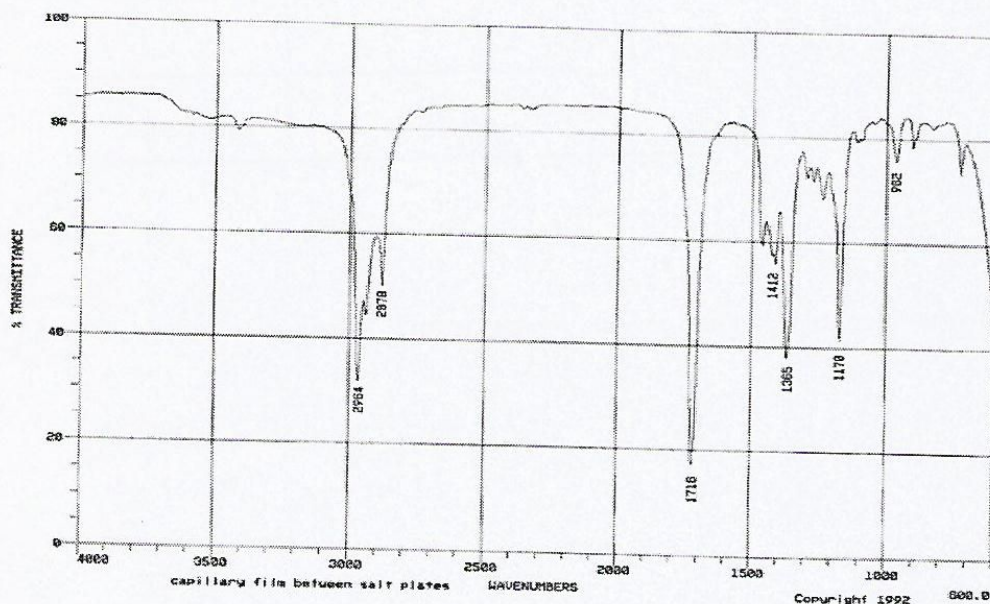
Chemical Shift Ranges of OH, NH and SH Protons:

Except for alcohols, the shifts are for dilute solutions in CDCl_3



س/ استنتج الصيغ التركيبية للمركبات التالية من طيف الاشعة ما تحت الحمراء IR وطيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ المرفقة :

Problem 1 – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$



جواب السؤال الاول/ (ملاحظة : هذا الجواب يعتبر جواب نموذجي لبقية الاسئلة التي من هذا النوع)
في البداية نقوم بحساب درجة عدم التشبع (D of U) او Ω وذلك لمعرفة فيما اذا كانت هذه الصيغة الجزيئية تحتوي على اواصر مزدوجة او حلقات وما عددها .

$$\Omega = \frac{2n+2-(\text{number of hydrogen atoms per molecular formula})}{2} / \text{ج}$$

$$\Omega = \frac{2 \times 5 + 2 - 10}{2} = 1$$

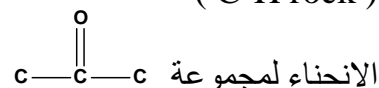
اذن المركب يحتوي على اصرة مزدوجة واحدة .

من خلال طيف الاشعة ما تحت الحمراء IR، وبما ان الصيغة الجزيئية للمركب المطلوب ايجاد صيغته التركيبية يحتوي على ذروكسجين وا حدة فقط لذلك فهناك عدة احتمالات لهذه الصيغة الجزيئية منها : كحول ، ايثر ، الديهايد ، كيتون . في البداية نلاحظ ان المنطقة اعلى من 3000 cm^{-1} لا تحتوي على اي قمة ، فلا وجود لقمة عريضة بين $(3500 - 3200 \text{ cm}^{-1})$ والتي تعود الى اهتزاز المط لمجموعة الهيدروكسيل (OH) في الكحولات ، فلذلك هذه الصيغة الجزيئية لا يمكن ان تكون مركب كحولي .
كذلك عدم وجود قمة اهتزاز مط بين $(3100 - 3000 \text{ cm}^{-1})$ والتي تعود الى اهتزاز مط الاصرة الاوليفينية ($=\text{C}-\text{H}$) وهذا دليل واضح على عدم وجود اواصر غير مشبعة والذي يتأكد اكثر عدم وجود قمتين تعود لمط الاصرة المزدوجة ($\text{C}=\text{C}$) عند المنطقة $1680-1640 \text{ cm}^{-1}$.

ايضا عدم وجود قمة اهتزاز مط بين $(3330-3270 \text{ cm}^{-1})$ والتي تعود الى اهتزاز مط الاصرة الاستيلينية ($=\text{C}-\text{H}$) والذي يدل على عدم وجود الاصرة الثلاثية في هذا المركب .
نتوجه الان الى المنطقة القريبة من 1700 cm^{-1} حيث نلاحظ وجود قمة قوية وحادة وهذه المنطقة يتواجد فيها اهتزاز المط لمجموعة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) والتي تكون موجودة في الالديهايد والكيتون (بعد ان استبعدنا جميع المركبات الاخرى الحاوية على مجموعة الكربونيل مثل الاستر والحمض الكربوكسيلي والاماييد وكلوريد الحامض والانهريدات وذلك لعدم توافق ذرات هذه المركبات مع الصيغة الجزيئية اعلاه) .

بما ان للالديهايد اضافة الى وجود مجموعة الكربونيل المميزة ، كذلك فانه يحتوي على مجموعة مميزة ثنائية هي اهتزاز المط لمجموعة ($\text{C}-\text{H}$) الالديهايدية والتي تظهر عند المنطقة $(2830-2695 \text{ cm}^{-1})$ وهما غير موجودتان في هذا الطيف ، فاذن هذا المركب ليس الديهايد بل هو كيتون ، فوجود القمة عند (1718 cm^{-1}) هو خير دليل على هذا الاستنتاج كذلك نلاحظ قمة عند (2964 cm^{-1}) و (2878 cm^{-1}) والتي تعود الى اهتزاز المط لمجموعة ($\text{C}-\text{H}$) الاليفاتية المتماثلة وغير المتماثلة .

ايضا نلاحظ قمة عند 1365 cm^{-1} والتي تعود الى اهتزاز الانحناء لمجموعة (C-H rock) كذلك نلاحظ قمة عند المنطقة 1178 cm^{-1} والتي تعود الى اهتزاز

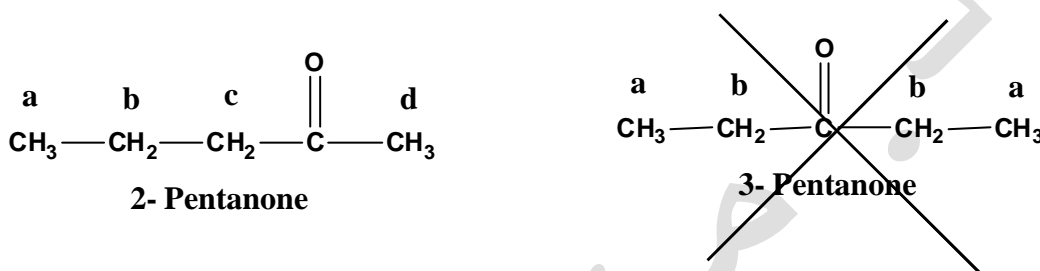


ايضا نلاحظ قمة عند 1465 cm^{-1} والتي تعود الى اهتزاز الانحناء لمجموعة (C-H scissoring) (المقصية)

* بعد ان تم تحديد نوع هذا المركب وهو كيتون وذلك من خلال طيف IR ، يتوجب الان معرفة الصيغة التركيبية لهذا كيتون وهناك ا حتمالان لهذه الصيغة الجزيئية وهما : 2-Pentanone و 3-Pentanone .

من خلال طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) لا حظ ان لدينا اربعة امتصاصات (قمم) وهذا يقودنا الى ان المركب هو 2-Pentanone وليس 3-pentanone . لاننا لو اخترنا المركب 3-pentanone سوف يكون اختيار خاطئ ، لان هذا المركب يعطي امتصاصين فقط في طيف $^1\text{H-NMR}$.

وللتأكد اكثر فعند حساب عدد الانشطارات لهذه الامتصاصات فانها سوف تتطابق مع طيف $^1\text{H-NMR}$ لمركب 2-Pentanone .



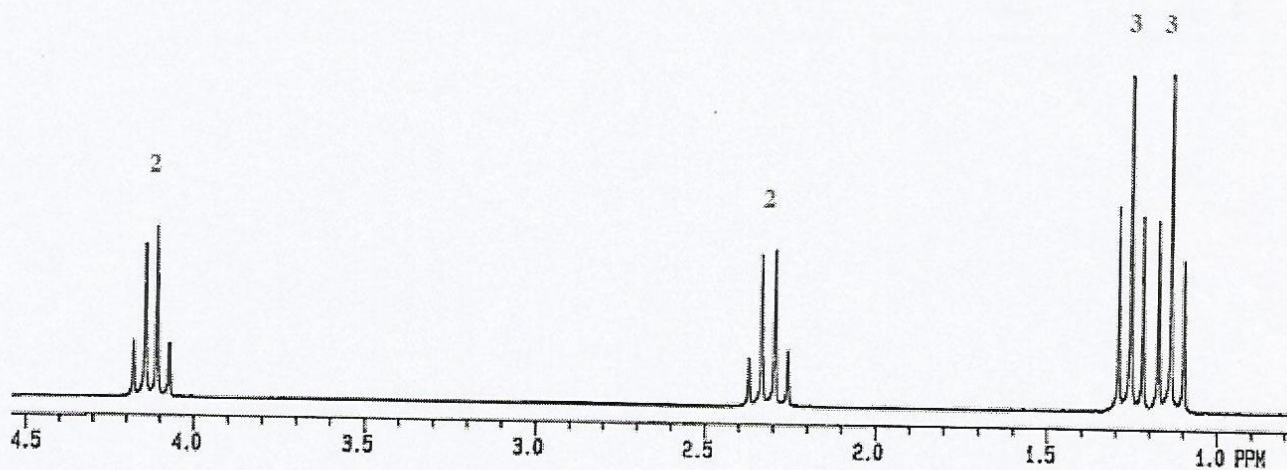
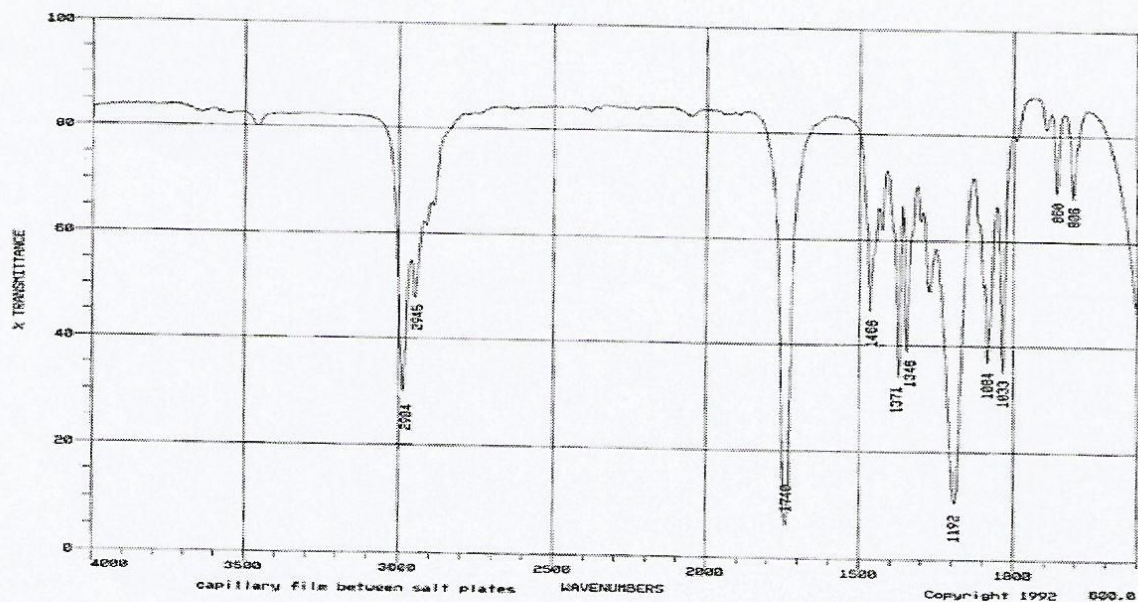
فالقمة عند 0.9 ppm (ثلاث انشطارات) تعود لبروتونات مجموعة (CH_3) ذات الاشارة a حيث انها تجاور بروتونات مجموعة (CH_2) ذات الاشارة b وعند تطبيق القانون $n+1$ فانه سوف ينتج قمة بثلاث انشطارات ، اما سبب ظهورها في مجال عالي فانه يعود الى الحجب المغناطيسي العالي .

اما القمة عند 1.6 ppm (ستة انشطارات) فانها تعود الى بروتونات مجموعة (CH_2) ذات الاشارة b حيث انها تجاور بروتونات مجموعتين هما (CH_2) ذات الاشارة c و (CH_3) ذات الاشارة a وعند تطبيق القانون $n+1$ فانه سوف ينتج قمة بستة انشطارات .

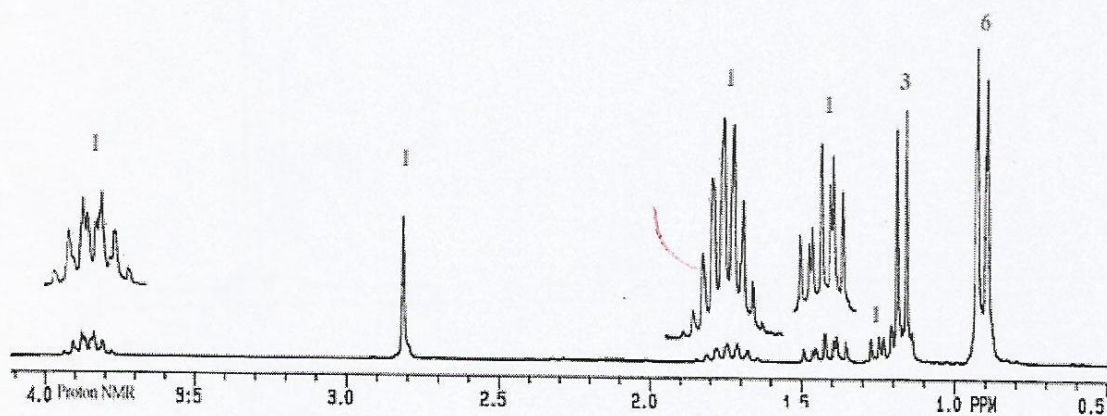
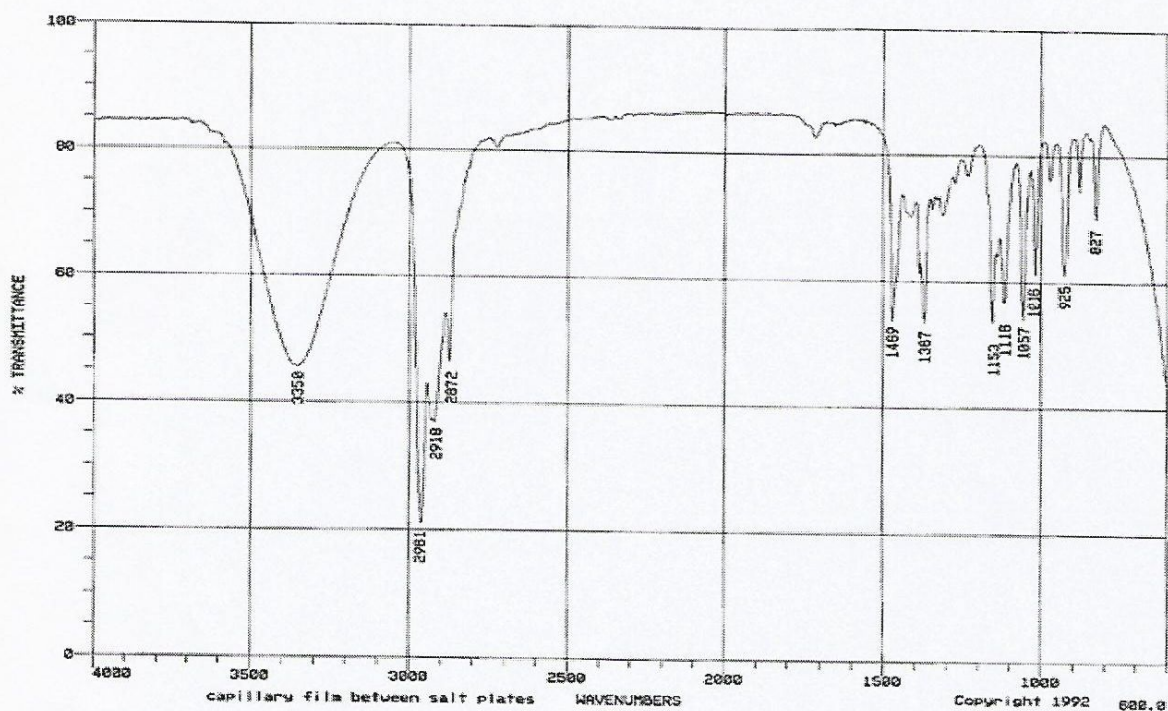
اما القمة عند 2.15 ppm فهي منفردة وهي تعود الى بروتونات مجموعة (CH_3) ذات الاشارة d وقد ظهرت منفردة لانها لا تجاور بروتونات اي مجموعة اخرى فقط مجموعة الكاربونيل والتي بدورها جعلتها تظهر عند مجال واطئ بسبب السحب الالكتروني العالي لمجموعة الكاربونيل والتي تسببت بعمل تعرية حول نواة هذه البروتونات .

اما القمة عند 2.4 ppm (ثلاث انشطارات) فانها تعود الى بروتونات مجموعة (CH_2) ذات الاشارة c حيث انها تجاور بروتونات مجموعة (CH_2) ذات الاشارة b ومجموعة الكاربونيل وعند تطبيق القانون $n+1$ فانه سوف تنتج قمة بثلاث انشطارات ، اما سبب ظهورها في مجال واطئ اكثر هو بسبب تجاورها لمجموعة الكاربونيل السا حبة للالكترونات ومجموعة (CH_2) ذات الاشارة b الاقل سحباً للالكترونات

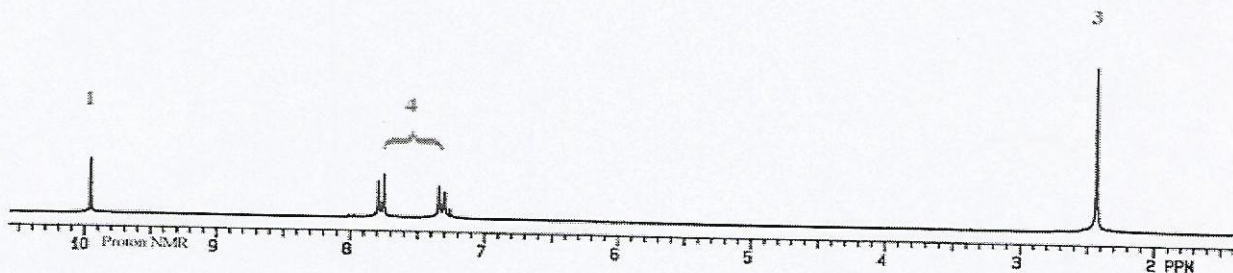
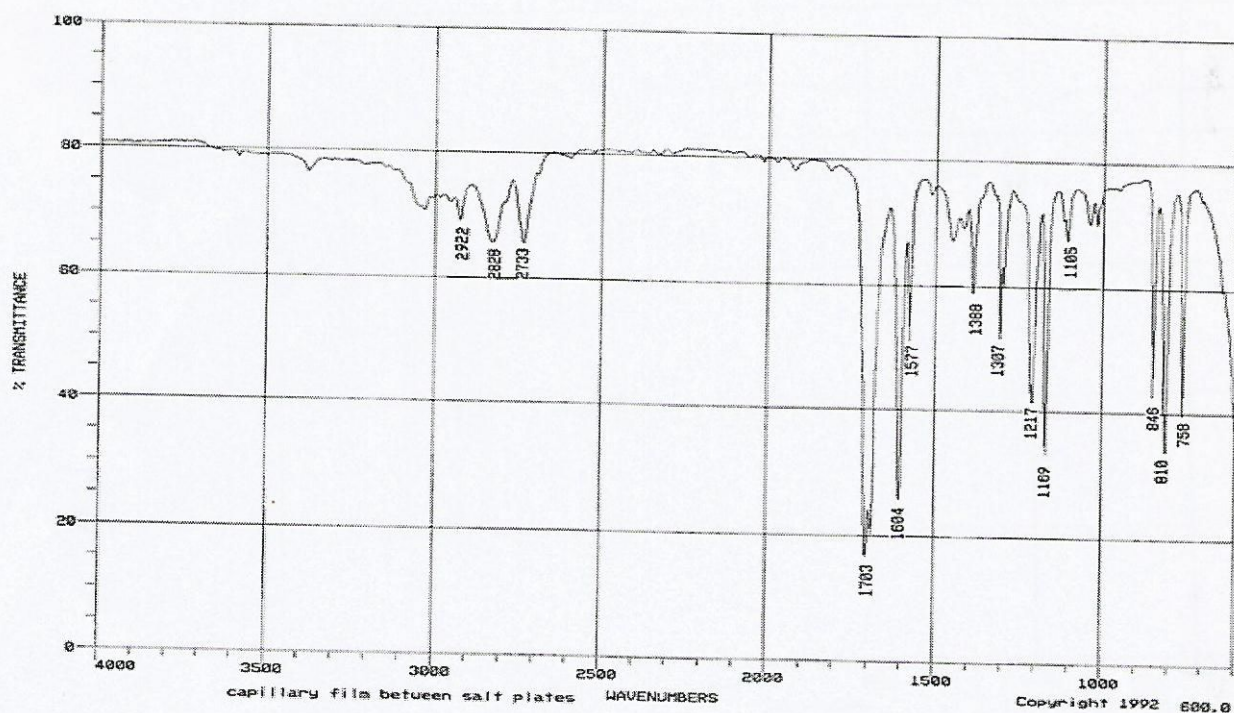
Problem 2 - $C_5H_{10}O_2$



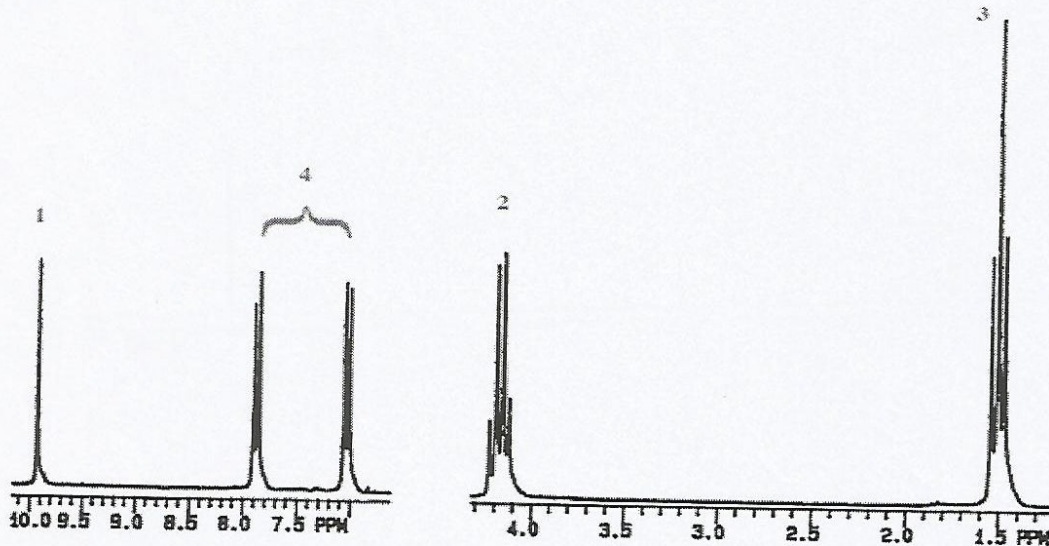
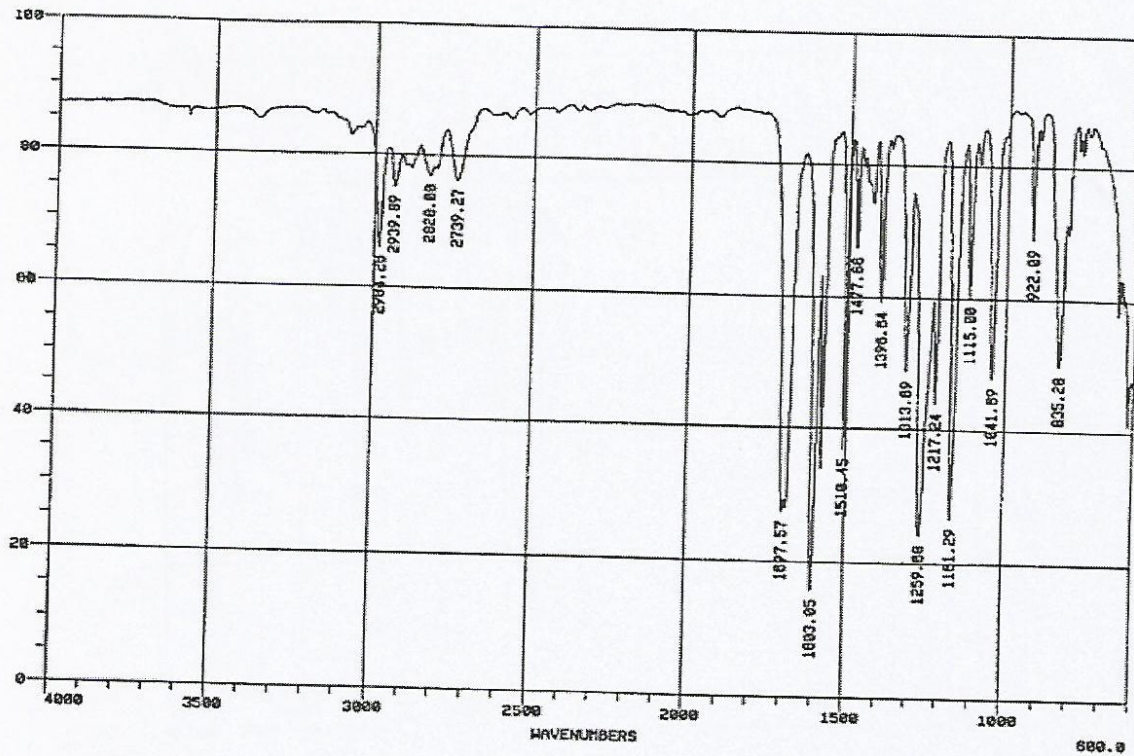
Problem 3 – C₆H₁₄O



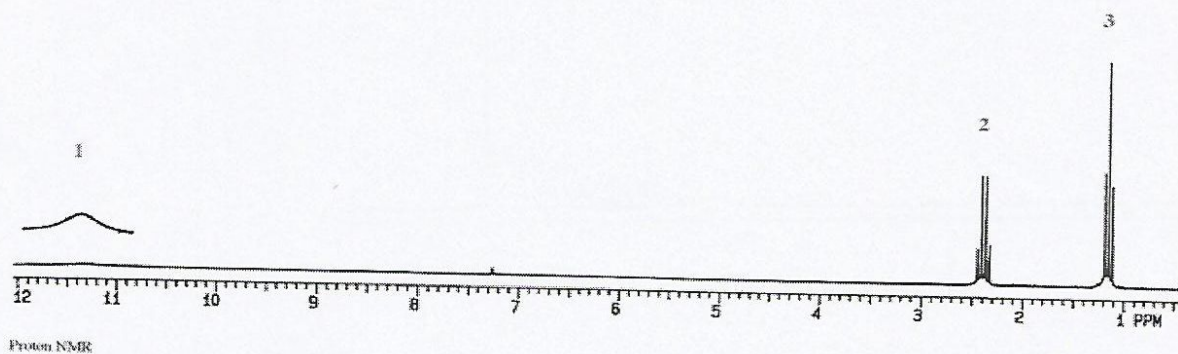
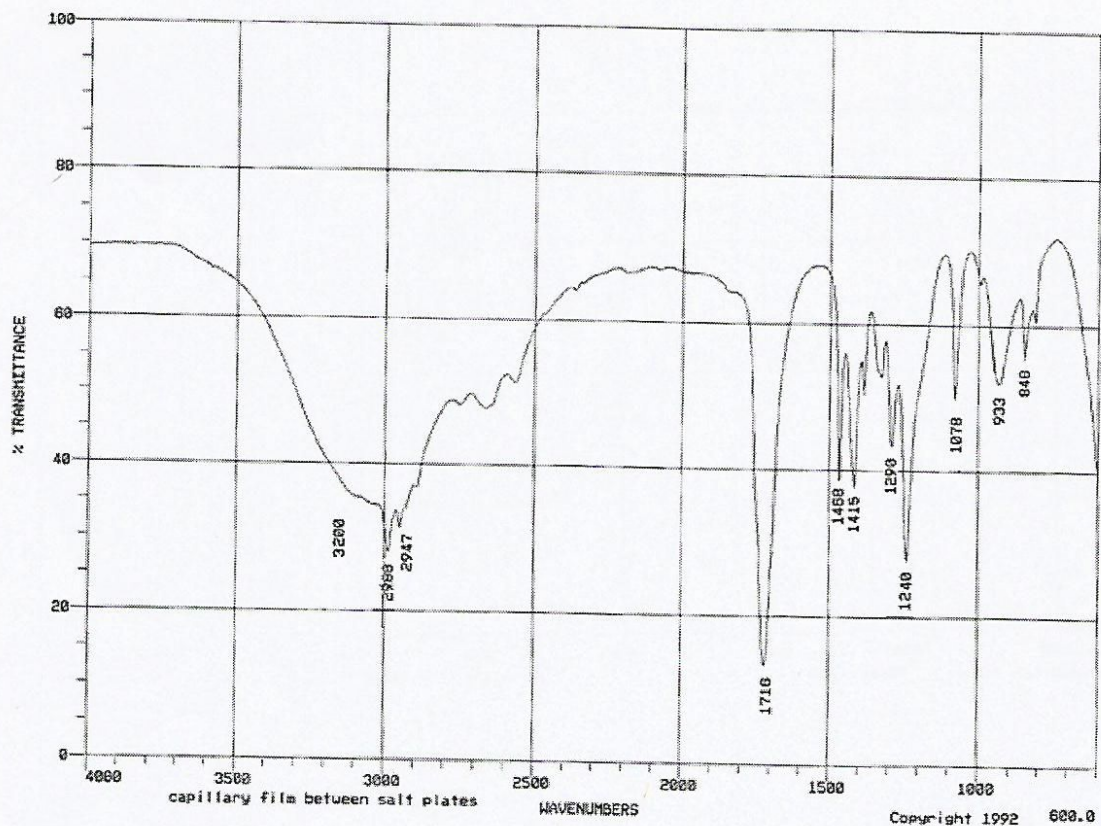
Problem 4 – C_8H_8O



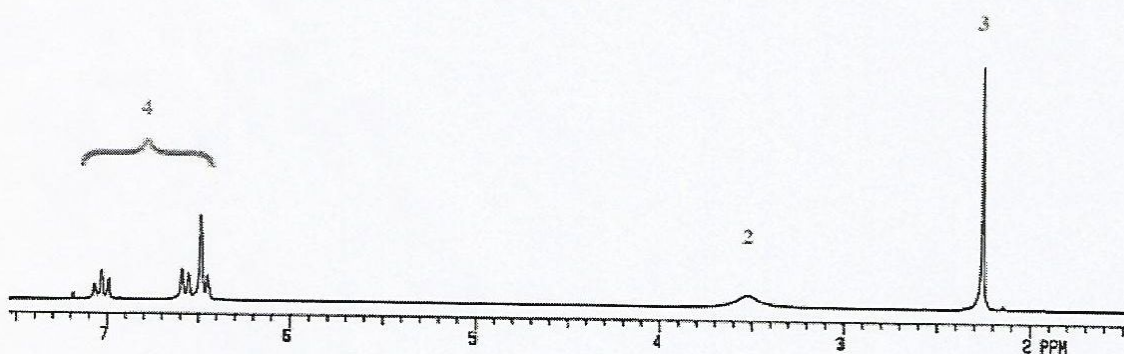
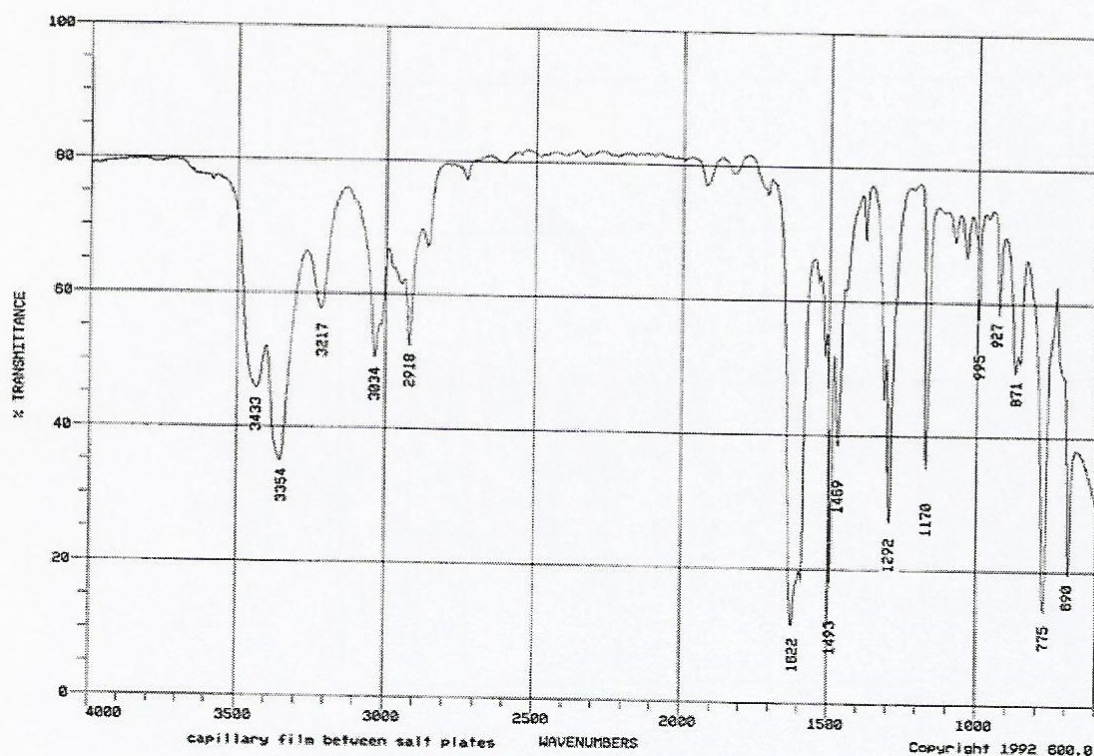
problem 5- $C_9H_{10}O_2$



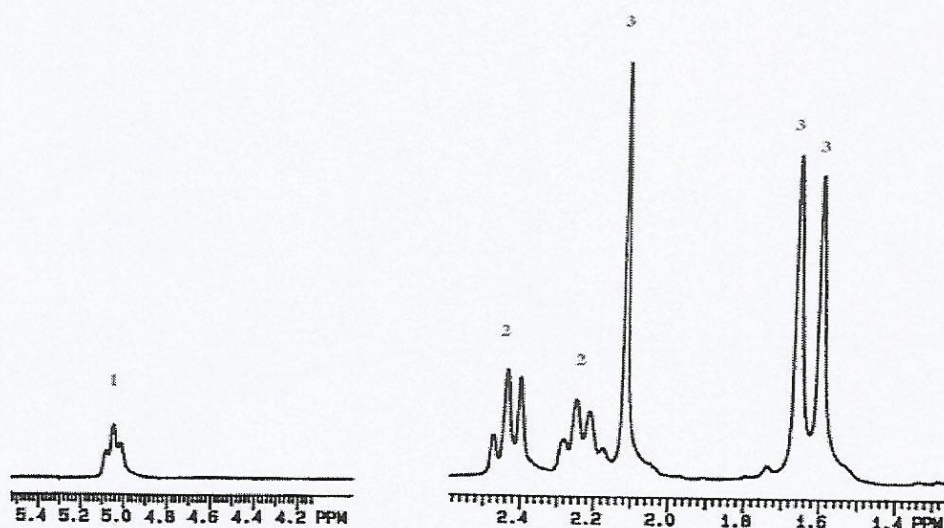
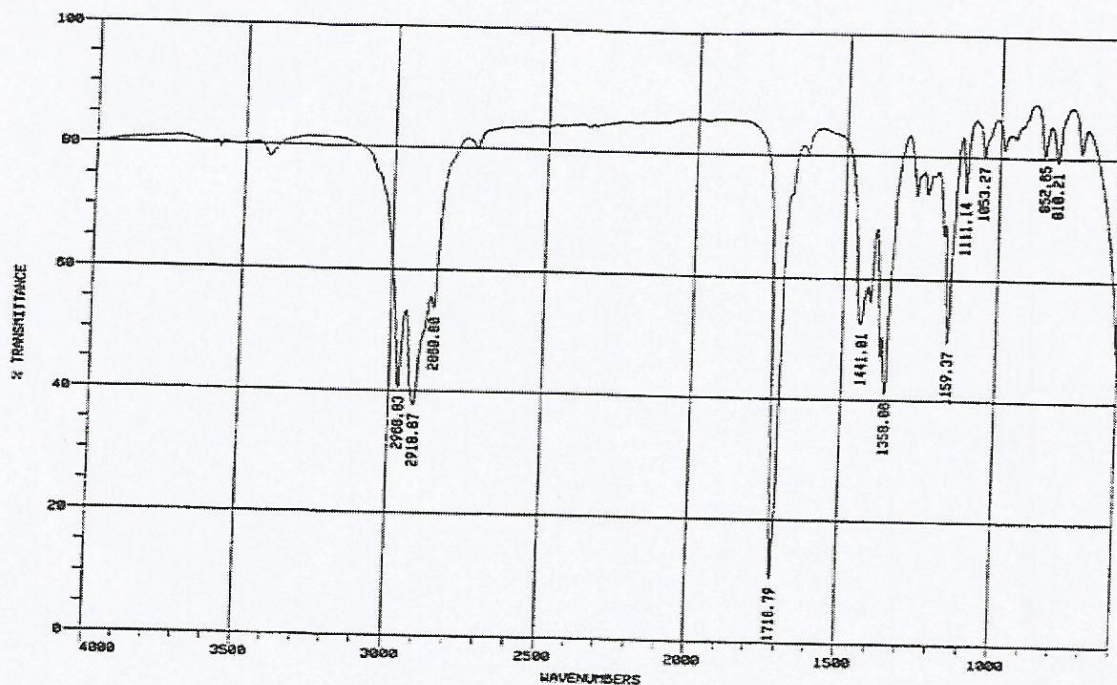
Problem 6 – $C_3H_6O_2$



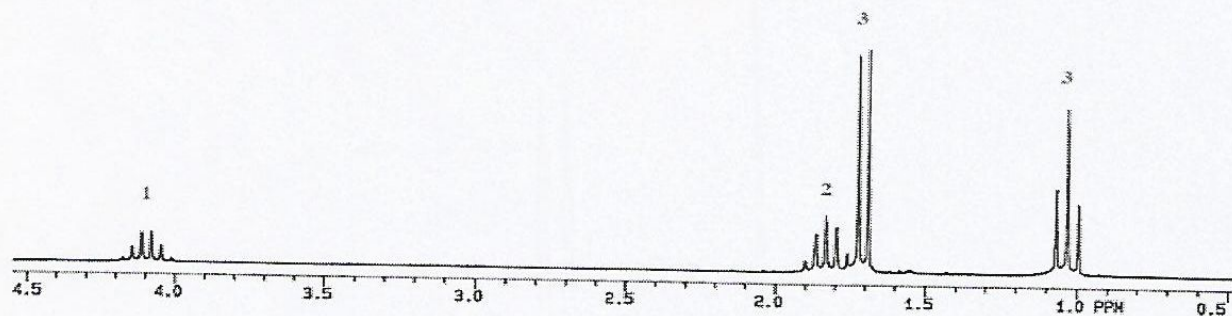
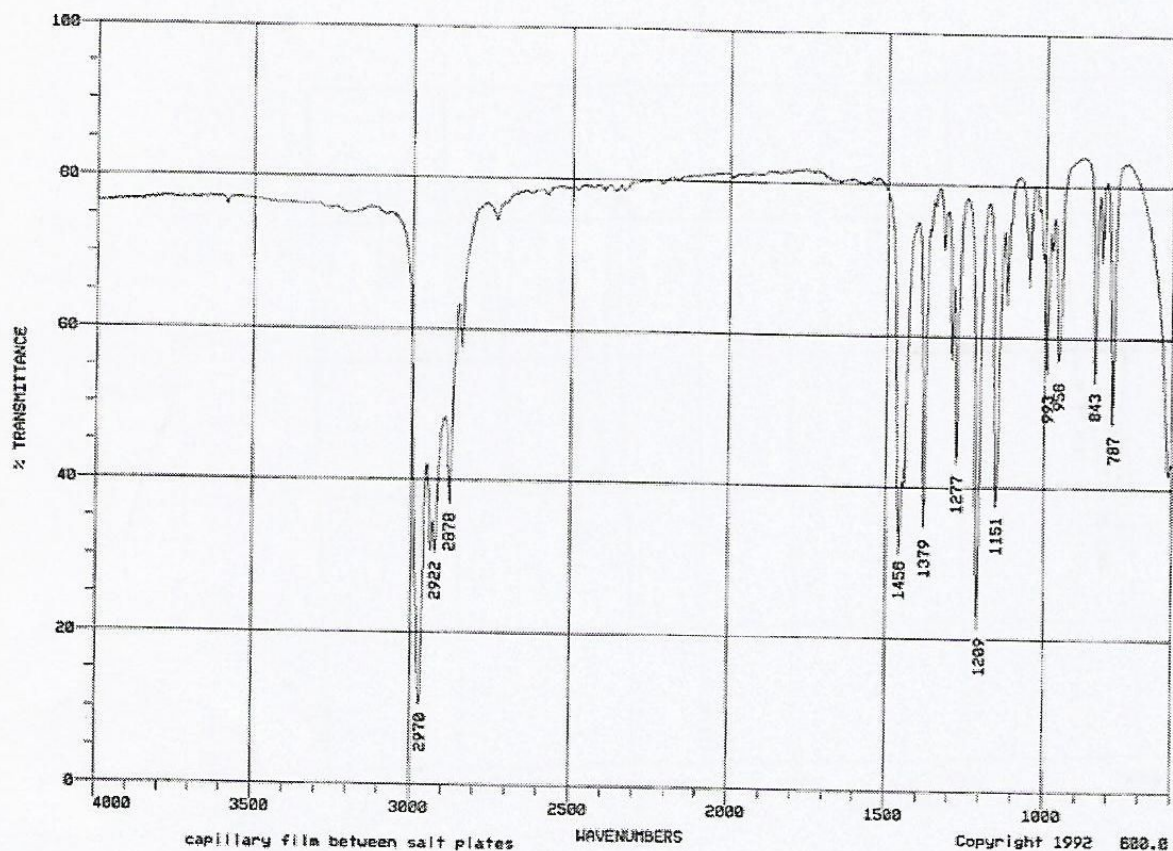
problem 7- C_7H_9N



Problem 8 – C₈H₁₄O



Problem 9 – C₄H₉Br



Problem 10 – $C_{10}H_{14}O$

