



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : اطياف ذرية

المحاضرة : السادسة/نظري/ د. باسل

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

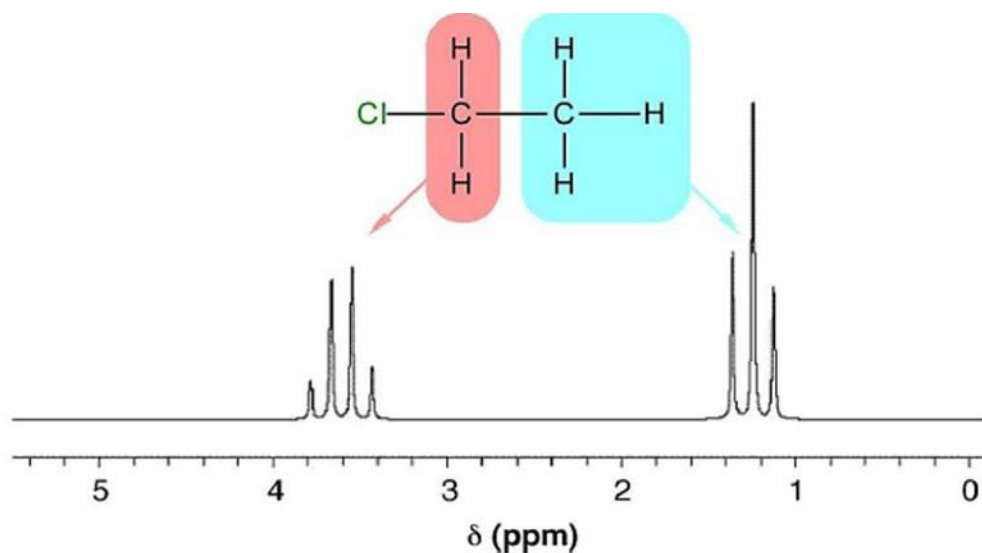
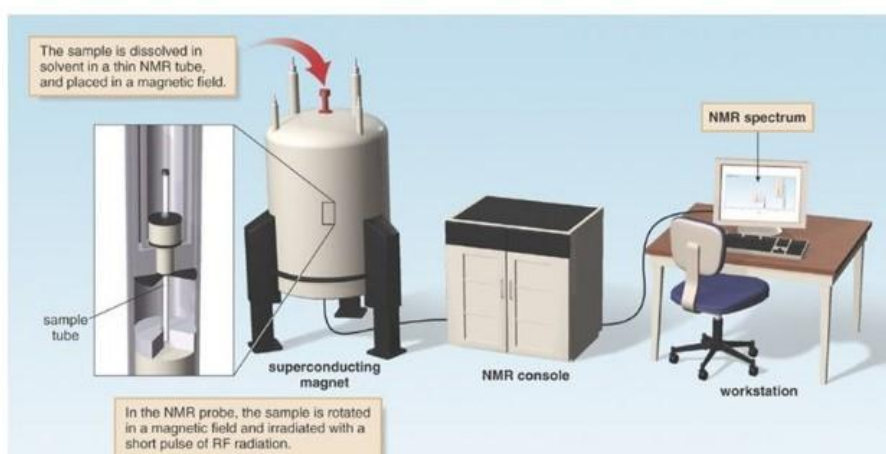
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

## مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

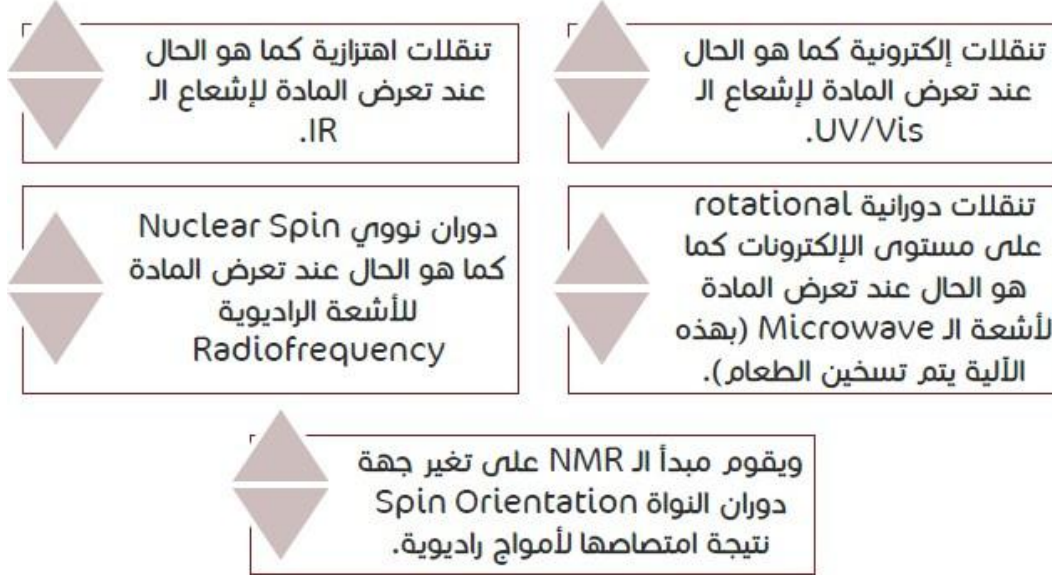
## Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

## NMR Spectrometer



## التحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

- تختلف أنواع التفاعل ما بين المادة والإشعاع الكهرومغناطيسي باختلاف نوع الإشعاع وطاقته حيث تنقسم إلى أربعة أنواع رئيسية:



- يُعتبر التحليل الطيفي باستخدام الـ NMR الأسلوب الأهم في الكشف عن بنية المركبات العضوية نظراً لإمكانية معرفة شكل المركب العضوي بالكامل في خطوة واحدة، كما أنه يُساعد أيضاً في تحديد شكل المركبات الحيوية وغير العضوية.

أن الإلكترون يحمل شحنة سالبة ويمتلك حركة دوران مغزلية حول محوره مع اتجاه عقارب الساعة أو عكسها وتسمى كلتا هاتين الحالتين  $+\frac{1}{2}$  (عدد كم مغزلي علوي Up Spin بحالة الدوران بعكس اتجاه عقارب الساعة)،  $-\frac{1}{2}$  (عدد كم مغزلي سفلي Down Spin بحالة الدوران مع اتجاه عقارب الساعة)، ونتيجة لتلك الحركة ينشأ للإلكترونات مجال مغناطيسي.

إن دوران أي جسم مشحون حول نفسه يؤدي لتولد حقل مغناطيسي (عزم مغناطيسي) أي أنه يسلك سلوك مغناطيسي ضعيف.

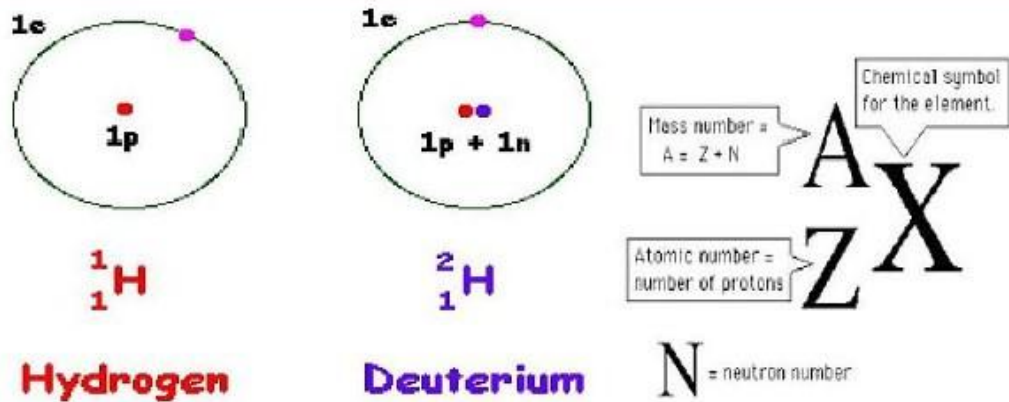


- ونعلم بأن نواة الذرة تتكون من النيوترونات معدلة الشحنة والبروتونات ذات الشحنة الموجبة وبالتالي تكون النواة موجبة الشحنة، كما أنها تمتلك حركة دوران مغزلية حول محورها، وهنا نلاحظ حالتين مختلفتين:

في حال كان كل من العدد الذري (Atomic number (z) (عدد البروتونات) وكذلك العدد الكتلي (Mass number (A) (عدد البروتونات والنيوترونات) زوجيين  $\Leftarrow$  عندها تكون محصلة الحقول المغناطيسية الناشئة عن مكونات النواة مساوية للصفر.

$\Leftarrow$  وبالتالي نقول بأن هذه النواة لا تملك أي عدد كم مغزلي (Spin = 0) ولا يفيدنا هذا النوع من الذرات في التحليل الطيفي باستخدام الـ NMR.

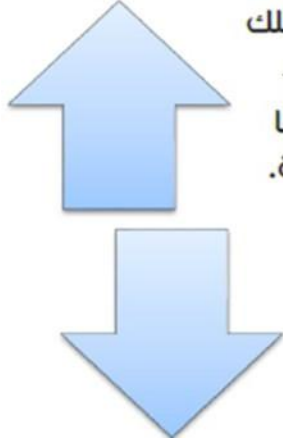
في حال كان العدد الذري Atomic Number فردياً أو كان العدد الكتلي Mass Number فردياً، أو كان كلاهما فردياً فعندها ينشأ حقل مغناطيسي لنوى هذه الذرات ونقول بأنها عدد كم مغزلي (Spin =  $\pm \frac{1}{2}$ ) كما هو الحال في الإلكترونات مثل نواة ذرة الهيدروجين  $H^1$  أو نظير ذرة الكربون  $C^{13}$  أو الفلور أو الفوسفور.





## آلية عمل الـ NMR

- في الحالة الطبيعية (عدم تطبيق حقل مغناطيسي خارجي) تكون محاور الدوران لنوى الذرات موجهة بشكل عشوائي.
- ولكن عندما نقوم بتطبيق حقل مغناطيسي ذو شدة عالية من مصدر خارجي على عينة من مادة عضوية على سبيل المثال تحتوي على ذرات الهيدروجين فعندها تتجه محاور نوى ذرات الهيدروجين من الحالة العشوائية إلى أحد الاحتمالين التاليين:

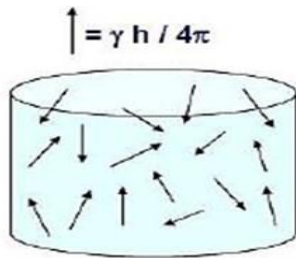
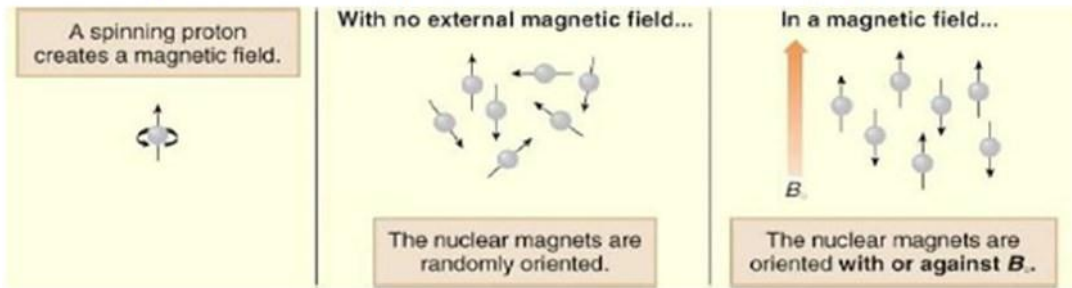


إما أن تتجه مع جهة الحقل المغناطيسي وبالتالي تمتلك

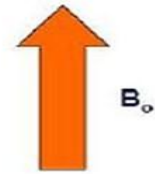
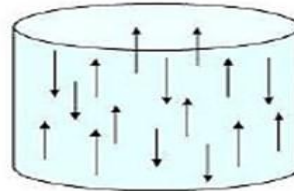
نواة الذرة بهذه الحالة عدد كم مغزلي يساوي  $+\frac{1}{2}$  (Up Spin) ونطلق على هذه الحالة اسم الحالة ألفا ( $\alpha - Spin State$ ) وتكون أكثر استقراراً وأقل طاقة.

أو أن تتجه بعكس جهة الحقل المغناطيسي وبالتالي تمتلك

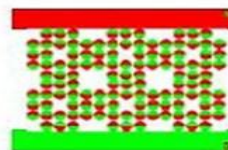
نواة الذرة بهذه الحالة عدد كم مغزلي يساوي  $-\frac{1}{2}$  (Down Spin) ونطلق على هذه الحالة اسم الحالة بيتا ( $\beta - Spin State$ ) وتكون غير مستقرة وتحتاج إلى طاقة أعلى نظراً لكونها مقاومة للحقل المغناطيسي.



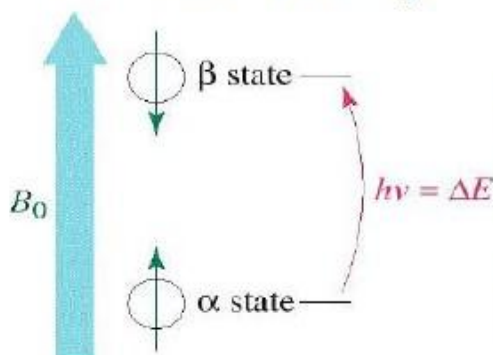
In the absence of external field, each nuclei is energetically degenerate



Add a strong external field ( $B_0$ ) and the nuclear magnetic moment: aligns with (low energy) against (high-energy)



- ويعتمد فرق الطاقة بين الحالتين ألفا وبيتا ( $\Delta E$ ) على شدة المجال المغناطيسي الخارجي المطبق (والتي تقدر بالميغا هرتز MHz) ويزيد بزيادته.
- وكلما زاد الفرق في الطاقة بين الحالتين يزداد الميز (Resolution) وبالتالي يتم التمييز بينهما بشكل أفضل دون تداخلات.
- وعندما نقوم بتعريض العينة الخاضعة للحقل المغناطيسي الخارجي لإشعاع ضمن المجال الراديوي Radio frequency ذو طاقة تساوي الفرق بين كل من الحالتين ألفا وبيتا  $\alpha$  &  $\beta$ .

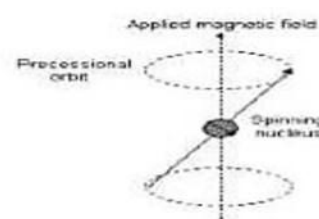
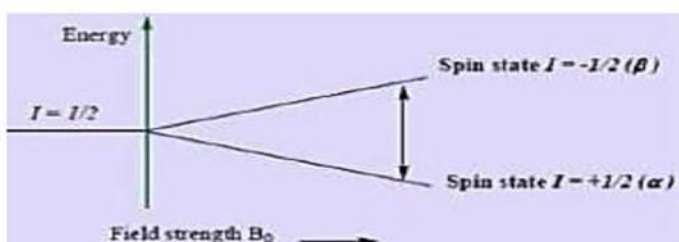


- فعندها تتم إثارة بعض النوى التي تكون ضمن الحالة ألفا (مع جهة الحقل المغناطيسي)، وتغير جهتها Flip بحيث تنتقل إلى الحالة بيتا ذات الطاقة الأعلى والتي تكون بعكس جهة الحقل المغناطيسي.

أي ينتقل (البروتون من  $(\alpha - \text{Spin State})$  إلى  $(\beta - \text{Spin State})$  ويغير اتجاهه ويصبح بنفس اتجاه (البروتون الموجود في  $(\beta - \text{Spin State})$  فيحصل ما يسمى بالطين (Resonance) ومن هنا جاءت التسمية حيث أن: Resonance = the same

- ويتم رصد من هذا الانتقال من خلال جهاز الـ NMR Spectrometer والذي يقوم برسم العلاقة بين تردد الطاقة (حالة الإزاحة الكيميائية Chemical shift) على محور السينات وشدتها على محور العينات لكي يشكل ما يسمى بطيف الرنين النووي المغناطيسي NMR Spectrum ومن خلال قراءة هذا الطيف نتمكن من معرفة شكل المركب ضمن العينة.

عندما نقوم بتطبيق حقل مغناطيسي على عينة المادة فعندها يمكن حساب احتمالات الدوران الخاصة بالنواة من العلاقة  $(2I + 1)$  حيث تعبر الـ  $I$  عن عدد الكم المغزلي Spin والذي يساوي في حالة الهيدروجين  $\frac{1}{2}$  وبالتالي تكون احتمالات دوران نواة الهيدروجين إما  $+\frac{1}{2}$  أو  $-\frac{1}{2}$ .



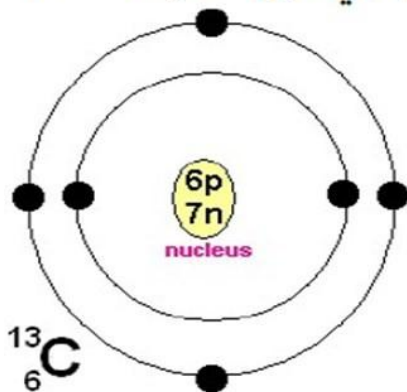
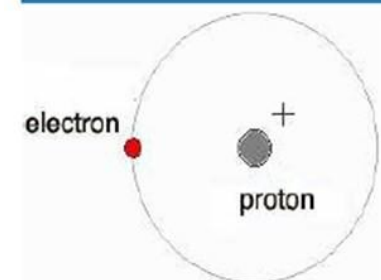


## علاقة الطنين بالكثافة الإلكترونية

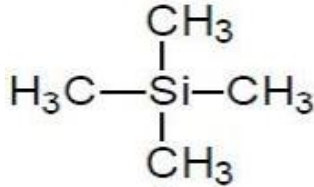
- عند تعريض مركب عضوي إلى حقل مغناطيسي ومجال أمواج راديوي فإننا نتوقع ظهور إشارة أو قمة واحدة فقط على طيف الـ NMR باعتبار أن جميع نوى ذرات الهيدروجين في العينة ستعرض لنفس الحقل المغناطيسي الخارجي ولنفس طاقة الإثارة، ولكن لحسن الحظ نجد أن كل نواة هيدروجين في المركب تشعر بالمجال المغناطيسي بشكل مختلف عن باقي الذرات، مما يؤدي إلى ظهور عدة قمم مختلفة.
- ويُطلق على المجال المغناطيسي الذي تشعر به نواة الذرة اسم المجال المغناطيسي الفعال Effective Magnetic Field ونجد بأنه لا يساوي الحقل المغناطيسي الخارجي تماماً فضلاً عن اختلافه من ذرة لأخرى بحسب مقدار حجب الإلكترونات لنواة الذرة عن الحقل المغناطيسي الخارجي Shielding أي أنه كلما كانت النواة مغلفة بسحابة إلكترونية كثيفة more Shielded سيكون تأثيرها بالمجال المغناطيسي الخارجي قليلاً والعكس صحيح فكلما كانت كثافة الإلكترونات حولها قليلة less shielded سيكون تأثيرها بالمجال الخارجي كبيراً.

## مثال:

- تعتبر نواة ذرة الهيدروجين  $H^1$  ونظير ذرة الكربون  $C^{13}$  من أهم النوى المستخدمة في التحليل الطيفي بواسطة الـ NMR نظراً لوفرتها في الطبيعة.
- حيث يبلغ احتمال تغير حالة البروتونات ضمن نواة ذرة الهيدروجين من الحالة ألفا إلى الحالة بيتا أكثر من 90% (مما يكسبه حساسية عالية) في حين أن احتمال تغير حالة البروتونات ضمن نظير ذرة الكربون  $C^{13}$  لا تتجاوز الـ 1% (وبالتالي تكون حساسيته منخفضة) ويعود سبب اختلاف الاحتمال بينهما إلى الكثافة الإلكترونية المحيطة بهما فإذا دققنا في ذرة الهيدروجين نجد بأنه يتوجب على الحقل المغناطيسي والمجال الراديوي اجتياز إلكترون واحد فقط للوصول إلى النواة.
- في حين أنهما يكونان بحاجة لتجاوز 6 إلكترونات من أجل الوصول إلى نواة نظير ذرة الكربون.



- كما تعتبر المجموعات الساحبة للإلكترونات (ذرات ذات كهرسلبية عالية مثل الكلور) من أهم العوامل التي تؤثر على الكثافة الإلكترونية حيث تقوم بسحب الإلكترونات من ذرات الهيدروجين المجاورة مما يؤدي إلى تخفيف الكثافة الإلكترونية حولها وبالتالي تأثرها بالحقل المغناطيسي الضعيفة.



وبناءً على ما سبق تم الاتفاق على مركب يسمى بـ (TMS) Tetramethylsilane ليكون نقطة الصفر في طيف الـ NMR

- حيث يتكون هذا المركب من ذرة سيليكون ذات كهرسلبية القليلة (أقل من الكربون) ومحاطة بأربع مجموعات ميثيل ونظراً لاختلاف كهرسلبية بين كل من السيليكون والكربون نلاحظ انزياح الإلكترونات باتجاه الكربون مما يؤدي إلى تشكيل كثافة إلكترونية عالية جداً حول ذرات الهيدروجين ضمن هذا المركب بشكل أكبر من أي مركب عضوي آخر.
- وبالتالي يكاد يكون تأثير الحقل المغناطيسي عليه مساوياً للصفر ولذلك تم اعتبار أن درجة تأثره بالحقل المغناطيسي الخارجي هي صفر وبالتالي فإن أي مركب عضوي آخر يتم تحليله ستتأثر ذرات الهيدروجين ضمنه بالحقل المغناطيسي الخارجي بشكل أكبر من الـ TMS ويتم قياس بعد القمم الناتجة عن نقطة الصفر بما يسمى بالإزاحة الكيميائية (Chemical Shift) والتي تقدر بوحدة الـ ppm.
- وكلما كانت النواة محاطة بكثافة إلكترونية أعلى تظهر الإشارة على شكل قمة عند إزاحة كيميائية أقل والعكس صحيح أي كلما كانت النواة محاطة بكثافة إلكترونية أقل (بحالة مركب يحتوي على ذرة ساحبة للإلكترونات مثل Cl أو O أو Br...) فعندها تظهر القمة عند إزاحة كيميائية أعلى.

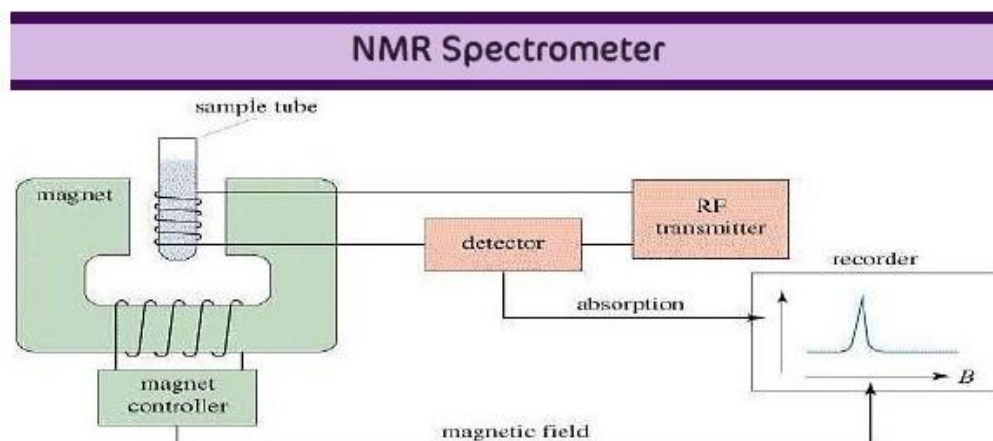
باعتبار أن قيمة تأثر مركب الـ TMS بالحقل المغناطيسي الخارجي مساوية للصفر فيعتبر المحل المفضل لتحضير العينات ضمن الـ NMR.

تعبر واحدة الـ ppm هنا عن تردد الـ Frequency وليس التركيز يتم قياس موضع قمة الطين الخاص بكل نواة هيدروجين في أي مركب وذلك بالنسبة إلى مركب الـ TMS.

- يمكن حساب الإزاحة الكيميائية ( $\delta$ ) Chemical Shift على محور السينات والذي يعرف باسم (Delta Scale) وذلك من خلال علاقة التالية:

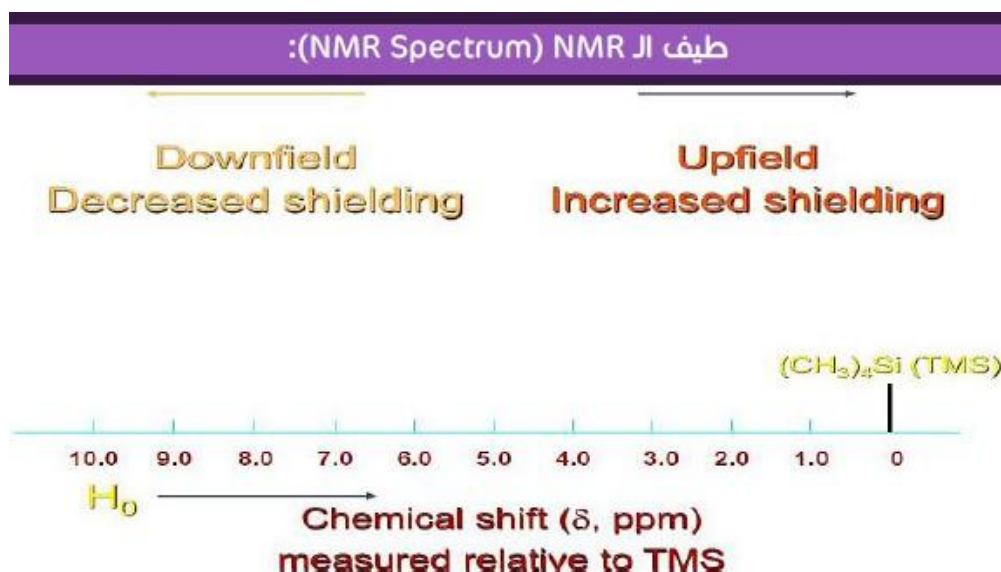
الإزاحة الكيميائية (PPM) = انزياح القمة عن مركب الـ TMS مقدرة بالـ ( $H_z$ ) مقسومة على شدة الحقل (المغناطيسي) الخاص بالجهاز مقدرة بـ ( $MH_z$ ) ومن ملاحظة الواحدات نجد بأن (الهيرتز ( $H_z$ ) يمثل جزءاً بالمليون من (الميفاهرتز ولذلك يعبر عن الإزاحة الكيميائية بالوحدة ppm





يتكون جهاز القياسات الطيفية بواسطة الـ NMR من الأقسام التالية:



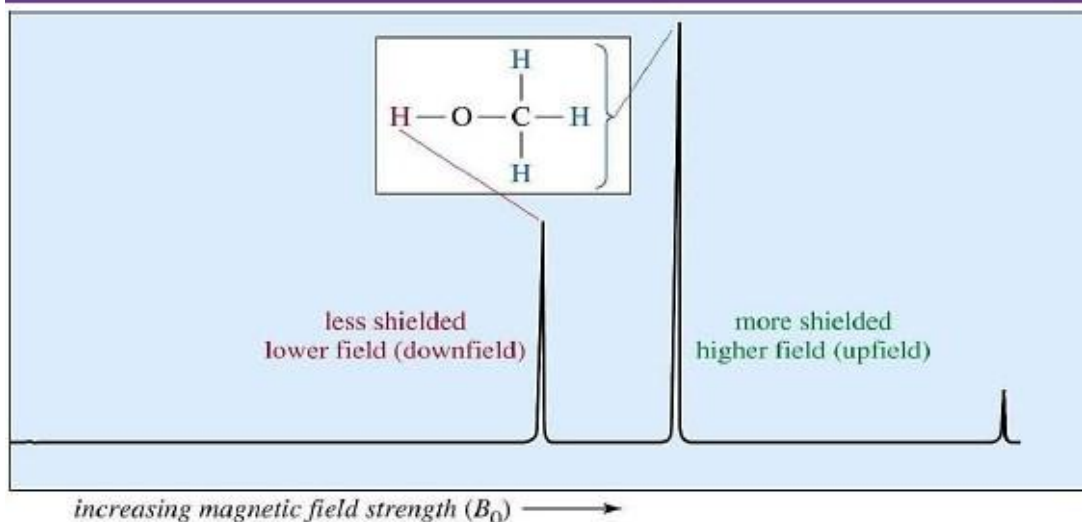


- كما ذكرنا سابقاً يسمى الخط البياني الناتج عن جهاز الـ NMR بطيف الـ NMR الذي يربط ما بين الإزاحة الكيميائية Chemical Shift (تواتر الامتصاص) والتي تقدر بالـ ppm (H<sub>2</sub>/MHz) على محور السينات وشدة الامتصاص على محور العيّنات.
- ويبدأ ترقيم محور السينات من اليمين إلى اليسار حيث تعبر النقطة (0) عن طيف مركب الـ TMS كما ذكرنا.
- وتترايد شدة الحقل المغناطيسي Upfield كلما اتجهنا نحو يمين الطيف (ولذلك تظهر قمم النوى المحاطة بكثافة إلكترونية عالية Increased Shielding عند قيم إزاحة كيميائية قليلة).
- في حين تتناقص شدة الحقل المغناطيسي Downfield كلما اتجهنا نحو يسار الطيف (ولذلك تظهر قمم النوى المحاطة بكثافة إلكترونية قليلة Decreased Shielding عند قيم إزاحة كيميائية عالية).

**ملاحظة : شدة الحقل (المغناطيسي عكس ترقيم الطيف).**

- ويتم ترقيم محور السينات بالتدرجات (0 → 15) بحالة H<sup>1</sup> NMR في حين يتم ترقيمه بالتدرجات (0 → 200) بحالة C<sup>13</sup> NMR.
- ويعبر ارتفاع القمة عن عدد ذرات الهيدروجين التي تمتلك كثافة إلكترونية متماثلة (تتأثر بنفس الحقل المغناطيسي الفعال).

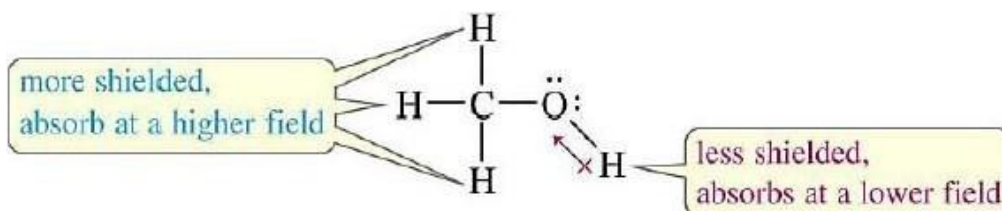
## مثال :



## بملاحظة طيف ال NMR الخاص بالميتانول نلاحظ وجود نوعين مختلفين من ذرات الهيدروجين:

في حين تكون ذرات الهيدروجين الثلاثة الخاصة بالمجموعة  $\text{CH}_3$  ذات حجب إلكتروني أكبر Shielded نظراً لأن تأثير ذرة الأوكسجين الساحب للإلكترونات يكون أقل عليها، وبالتالي تظهر القمة عند إزاحة كيميائية أقل (حقل مغناطيسي أكبر Upfield على يمين الطيف وتكون شدة هذه القمة كبيرة نظراً لأنها تعود إلى 3 ذرات هيدروجين.

حيث يكون الهيدروجين الخاص بمجموعة OH أقل حجاً إلكترونياً Deshielded نظراً لارتباطه بشكل مباشر مع ذرة الأوكسجين الساحبة للإلكترونات، وبالتالي تظهر القمة الخاصة بهذا النوع من الهيدروجين عند إزاحة كيميائية أعلى (حقل مغناطيسي أقل Downfield على يسار الطيف) وتكون شدتها منخفضة نظراً لأنه يعبر عن ذرة هيدروجين واحدة.



في حالة ال  $^1\text{H}$ -NMR لا ننظر إلا إلى ذرات الهيدروجين ضمن المركب.



### مما سبق نجد بأن طيف ال $H^1$ -NMR يقدم لنا المعلومات التالية:

- عدد القمم Number Of Signals والتي تعبر عن عدد أنواع الهيدروجين المختلفة ضمن المركب (كما لاحظنا في طيف الميثانول).
- موضع القمم (Chemical Shift) والذي يوضح لنا أنواع ذرات الهيدروجين (كما لاحظنا في طيف الميثانول).
- المساحة النسبية تحت القمة (Integration): والتي تعبر عن عدد ذرات الهيدروجين التابعة لكل نوع من الأنواع .
- نمط الانقسامات Splitting Pattern: وهو الشيء الذي لم نلاحظه في طيف الميثانول السابق حيث وجد العلماء بأن كل نواة هيدروجين على كربون معين تتأثر أو تقترب (Coupling) بنواة الهيدروجين الواقعة على الكربون المجاور لها مما يؤدي إلى انقسام الإشارة العائدة لهذه النواة إلى عدة قمم بحسب عدد ذرات الهيدروجين المحمولة على الكربونات المجاورة وفق القاعدة  $n+1$ .

حيث  $n$  يعبر عن عدد ذرات (الهيدروجين) المحمولة على (الكربونات) المجاورة، فعلى سبيل المثال: لنفترض بأننا نريد معرفة عدد القمم التابعة للمجموعة (-CH) ضمن المركب  $-CH-CH_2-$  فعندها ننظر إلى (الكربون المجاور  $-CH_2$ ) فنجد بأنه يحمل ذرتي هيدروجين  $\Rightarrow$  بالتالي وبتطبيق القاعدة  $n+1$  نجد بأن القمة (العائدة للمجموعة C-H) ستكون مقسمة إلى  $(2+1=3)$  قمة، ونطلق على هذه القمة (الاسم Triplet أي ثلاثية).

### ملاحظات:

- لم نلاحظ انقسام أي قمة ضمن الميثانول نظراً لعدم وجود هيدروجينات متجاورة محمولة على ذرتي كربون متجاورتين.
- جدير بالذكر أن عدد القمم الظاهرة في حالة مجاورة أكثر من ذرة كربون تحمل هيدروجينات يعتمد على عامل يسمى بمعامل الاقتران أو الـ Coupling Constant والذي يعبر عن مدى تأثير أنوية الهيدروجين ببعضها البعض.

- بتطبيق القاعدة  $n+1$  يمكن معرفة عدد القمم التابعة لكل هيدروجين ونطلق عليها الأسماء التالية حسب عدد القمم الناتجة:

عدد القمم الناتجة	الاسم
1	Singlet
2	Doublet
3	Triplet
4	Quartet
5	Quintet
6	Sextet
7	Septet
أكثر من 7	Complex أو Multi

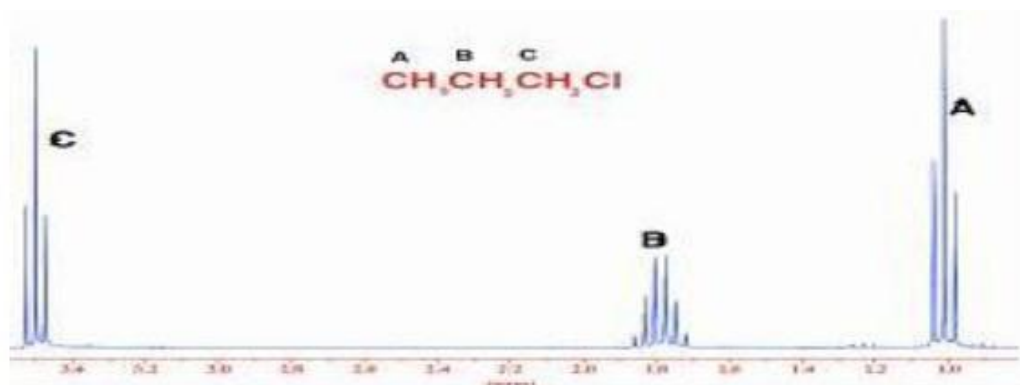
- في بعض الأحيان قد يؤدي وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات إلى ظهور عدد قمم مخالف للقاعدة  $n+1$  وفي هذه الحالة نقوم بوصف القمة بأنها معقدة Complex.
- بناءً على ما سبق نجد بأنه تم وضع جداول معيارية توضح موضع الإزاحة الكيميائية التقريبي لكل نوع من أنواع ذرات الهيدروجين المختلفة كما يوضح الجدول التالي

Type of Proton	Approximate $\delta$	Type of Proton	Approximate $\delta$
alkane ( $-\text{CH}_3$ )	0.9	$\text{>C=C<CH}_3$	1.7
alkane ( $-\text{CH}_2-$ )	1.3	Ph—H	7.2
alkane ( $-\text{CH}-$ )	1.4	Ph—CH <sub>3</sub>	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	R—CHO	9–10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10–12
R—CH <sub>2</sub> —X	3–4	R—OH	variable, about 2–5
(X = halogen, O)		Ar—OH	variable, about 4–7
$\text{>C=C<H}$	5–6	R—NH <sub>2</sub>	variable, about 1.5–4

Note: These values are approximate, as all chemical shifts are affected by neighboring substituents. The numbers given here assume that alkyl groups are the only other substituents present. A more complete table of chemical shifts appears in Appendix 1.

ونلاحظ بأن الرابطة المضاعفة تعتبر ساحبة للإلكترونات.

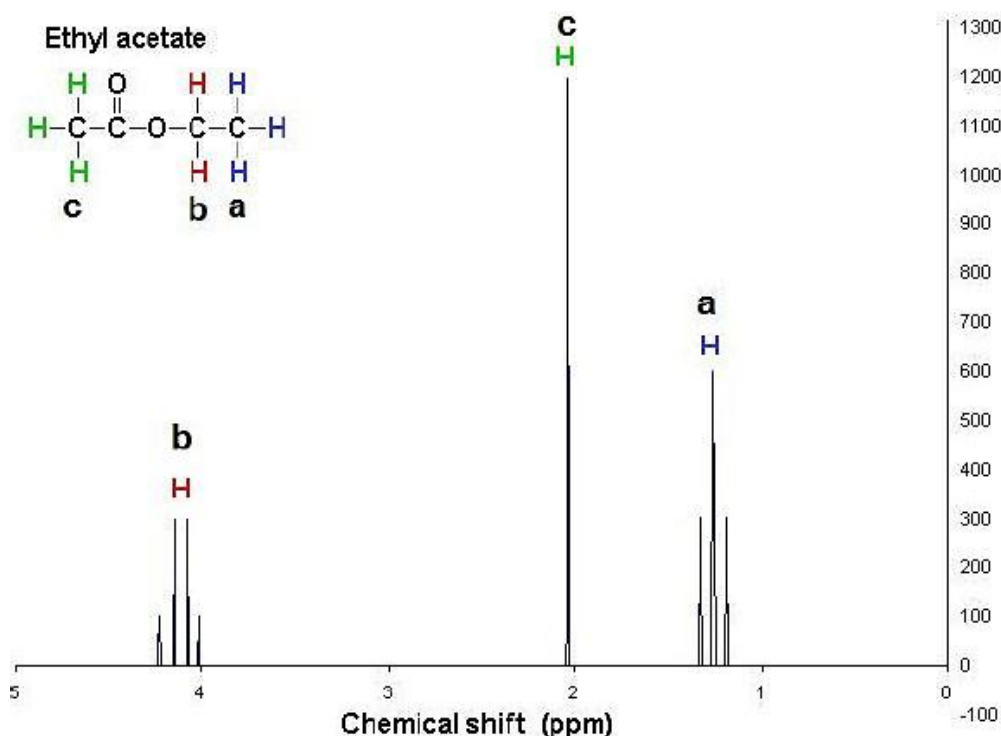
## الأطياف



- حيث نلاحظ امتلاكه لمجموعة ساحبة للإلكترونات Deshielder المتمثلة بذرة الكلور وبالتالي نلاحظ امتلاك هذا المركب لثلاثة أنواع مختلفة من ذرات الهيدروجين كالتالي:
- تمتلك هيدروجينات المجموعة C أقل كثافة إلكترونية محيطة Deshielded نظراً لتأثيرها الشديد بالذرة الساحبة للإلكترونات وبالتالي ستظهر القمة الخاصة بها عند إزاحة كيميائية أعلى (حقل مغناطيسي Downfield أقل على يسار الطيف) وتكون شدتها معبرة عن ذرتي هيدروجين وبالنظر إلى المجموعة المجاورة (B) نجد بأنها تحمل ذرتي هيدروجين وبتطبيق العلاقة  $n+1$  تكون قمة المجموعة C مقسمة إلى ثلاثة قمم، أي يمكن التعبير عن هذه القمة بالشكل 2H Triplet.
  - بملاحظة المجموعة B نجد بأنها ستكون أقل تأثراً بالذرة الساحبة للإلكترونات من المجموعة C (ذات كثافة إلكترونية أكبر) Shielded وبالتالي فإنها تظهر عند إزاحة كيميائية أقل (حقل مغناطيسي أقوى Upfield على يمين الطيف) وتكون شدتها معبرة عن ذرتي هيدروجين وبالنظر إلى المجموعات المجاورة (C&A) نجد بأنها تحمل 5 ذرات هيدروجين وبتطبيق العلاقة  $n+1$  تكون قمة المجموعة B مقسمة إلى 6 قمم، أي يمكن التعبير عنها بالشكل 2H Sextet أو 2H Complex نظراً لوجود المجموعة الساحبة للإلكترونات.

- بملاحظة المجموعة A نجد بأنها ستكون الأقل تأثراً من بين كل المجموعات الساحبة للإلكترونات (ذات الكثافة الإلكترونية الأكبر) most Shielded وبالتالي فإنها تظهر عند أقل إزاحة كيميائية (حقل مغناطيسي أقوى Upfield على يمين الطيف) وتكون شدتها معبرة عن ثلاث ذرات هيدروجين وبالنظر إلى المجموعات المجاورة (B) نجد بأنها تمتلك ذرتي هيدروجين وبتطبيق العلاقة  $n+1$  تكون قمة المجموعة (A) مقسمة إلى 3 قمم ويمكن أن نعبر عنها بالشكل 3H Triplet.





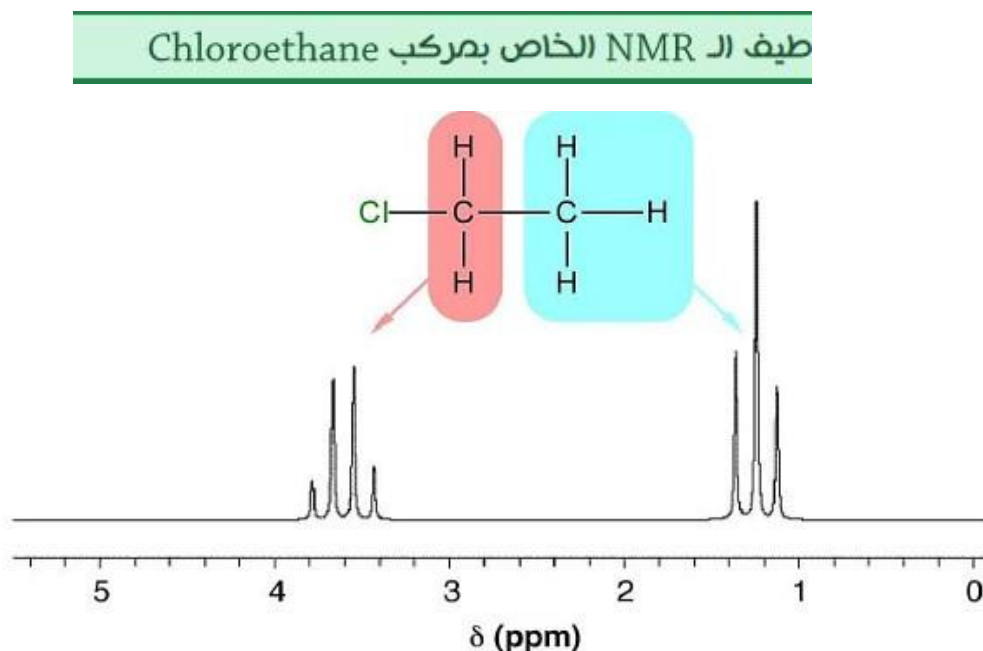
حيث نلاحظ احتواءه على مجموعتين صاحبتين للإلكترونات Deshielded متمثلة بكل من الوظيفة الكيتونية ( $C=O$ ) وذرة الأوكسجين ( $-O-$ ) وبالنظر إلى موقعها نجد بأنه يمتلك 3 أنواع مختلفة من ذرات الهيدروجين:

- بالنظر إلى المجموعة (A) نجد بأنها الأبعد عن المجموعة الساحبة للإلكترونات وبالتالي فإنها تمتلك أعلى كثافة إلكترونية Shielded أي أنها تظهر عند أقل إزاحة كيميائية (حقل مغناطيسي أكبر Upfield على يمين الطيف) وتكون شدتها معبرة عن 3 ذرات هيدروجين وبالنظر إلى المجموعة المجاورة لها (B) نجد بأنها تمتلك ذرتي هيدروجين وتطبيق العلاقة ( $n+1$ ) تكون القمة التابعة للمجموعة (A) مقسمة إلى 3 قمم ويمكن أن نعبر عنها بالشكل 3H Triplet.
- بالنظر إلى المجموعة (B) نجد بأنها الأشد تأثراً بالمجموعات الساحبة للإلكترونات وبالتالي فإنها تمتلك أقل كثافة إلكترونية Deshielded أي أنها تظهر عند أعلى إزاحة كيميائية (حقل مغناطيسي أقل Downfield على يسار الطيف) وتكون شدتها معبرة عن ذرتي هيدروجين وبالنظر إلى المجموعة المجاورة (A) نجد بأنها تمتلك 3 ذرات هيدروجين وتطبيق العلاقة ( $n+1$ ) تكون القمة التابعة للمجموعة (B) مقسمة إلى 4 قمم ويمكن التعبير عنها بالشكل:

2H Quartet

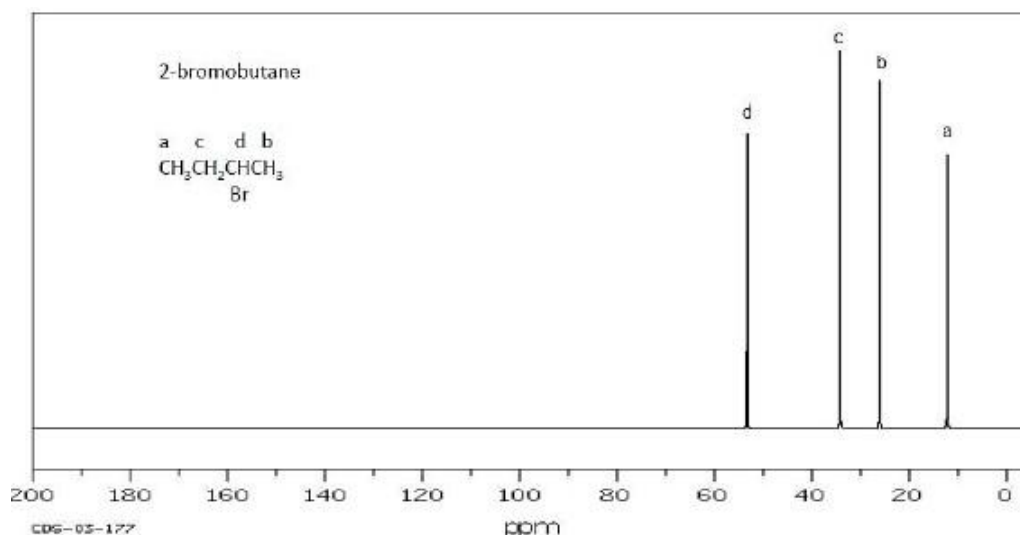
- بالنظر إلى المجموعة (C) نجد بأنها تتأثر بالمجموعة الكيتونية فقط وبالتالي فإنها تمتلك كثافة إلكترونية قليلة ولكن أكثر من المجموعة (B) وبالتالي فإن قمتها ستظهر عند إزاحة كيميائية بين كل من (A) و (B) وتكون شدتها معبرة

عن 3 ذرات هيدروجين ونجد بأن المجموعة المجاورة ( $C = O$ ) لا تحمل أي ذرة هيدروجين وبالتالي تظهر قممها على شكل قمة منفردة ويمكن التعبير عنها بالشكل: 3H Singlet.



حيث نلاحظ احتواءه على مجموعة ساحبة للإلكترونات متمثلة بذرة الكلور، وبناء عليه نجد بأن هذا المركب يحتوي على نوعين من ذرات الهيدروجين:

- بالنسبة للمجموعة  $CH_2$  نجد بأنها أكثر تأثراً بذرة الكلور أي أنها تمتلك كثافة إلكترونية أقل Deshielded وبالتالي تظهر عند إزاحة كيميائية أكبر (حقول مغناطيسي أقل Downfield على يسار الطيف) وتكون شدة القمة الخاصة بها عائدة إلى ذرتي هيدروجين وبالنظر إلى المجموعة المجاورة ( $CH_3$ ) نجد أنها تمتلك 3 ذرات هيدروجين وبتطبيق العلاقة ( $n+1$ ) تكون القمة المعبرة عن المجموعة  $CH_2$  مقسمة إلى أربعة قمم ويمكن التعبير عنها بالشكل 2H Quartet.
- بالنسبة للمجموعة  $CH_3$  نجد بأنها أقل تأثراً بذرة الكلور أي أنها تمتلك كثافة إلكترونية أكبر Shielded وبالتالي فإنها تظهر عند إزاحة كيميائية أقل (حقول مغناطيسي أقوى Upfield على يمين الطيف) وتكون شدة القمة الخاصة بهذه المجموعة عائدة إلى 3 ذرات هيدروجين وبالنظر إلى المجموعة المجاورة  $CH_2$  نجد بأنها تمتلك ذرتي هيدروجين وبتطبيق العلاقة  $n+1$  نجد بأن قمة المجموعة ( $CH_3$ ) تنقسم إلى 3 قمم ويمكن التعبير عنها بالشكل: 2H Triplet.



### يبين الشكل السابق طيف الـ NMR الخاص بمركب 2-bromobutane

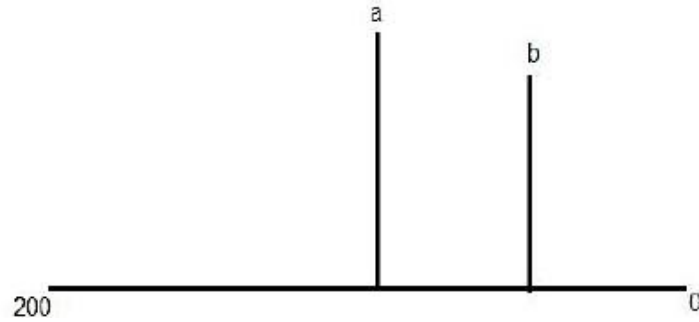
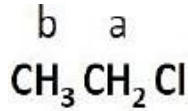
ولكن نلاحظ بأن تدرجات محور السينات تتراوح من 0 إلى 200 مما يدل على أن هذا الطيف عائد إلى جهاز  $C^{13}$ -NMR وبهذه الحالة سيختلف تعاملنا مع الطيف بأننا سننظر إلى ذرات الكربون ضمن المركب بدلاً من النظر إلى ذرات الهيدروجين فضلاً عن أننا نلاحظ بأنه لا يوجد قمم مقسمة ضمن هذا الطيف وإنما نشاهد قمة واحدة عائدة لكل ذرة كربون نظراً لأنه عائد إلى جهاز  $C^{13}$ -NMR غير مقترن مع الهيدروجين .

نلاحظ بأن هذا المركب يحتوي على ذرة ساحبة للإلكترونات Deshielder متمثلة بذرة البروم  $\Leftarrow$  بالتالي وبالنظر إلى موقعها نجد 4 أنماط مختلفة من ذرات الكربون ضمن هذا المركب:

- نلاحظ بأن المجموعة (D) تكون الأكثر تأثراً بالمجموعة الساحبة للإلكترونات وبالتالي تمتلك أقل كثافة إلكترونية Deshielded أي أنها تظهر عند أعلى إزاحة كيميائية (حقل مغناطيسي ضعيف Downfield على يسار الطيف) وتكون شدة هذه القمة عائدة إلى ذرة كربون واحدة.
- نلاحظ بأن المجموعة (C) تكون أقل تأثراً من (D) بالمجموعة الساحبة للإلكترونات وبالتالي تملك كثافة إلكترونية أعلى أي أنها تظهر عند إزاحة كيميائية تلي المجموعة (D) وتكون شدة هذه القمة عائدة إلى ذرة كربون واحدة.
- نلاحظ بأن المجموعة (B) تكون أقل تأثراً من (D) بالمجموعة الساحبة للإلكترونات وبالتالي تمتلك كثافة إلكترونية أكبر من (D) كما أنها تمتلك كثافة إلكترونية أكثر من (C) نظراً لأنها محاطة بثلاث ذرات هيدروجين على عكس المجموعة (C) المحاطة بذرتي هيدروجين فقط وبالتالي تظهر قممتها عند إزاحة كيميائية أقل تلي المجموعة (C) وتكون شدتها عائدة إلى ذرة كربون واحدة.



- تكون المجموعة (A) الأقل تأثراً بالمجموعة الساحبة للإلكترونات وبالتالي تمتلك أكبر كثافة إلكترونية Shielded أي أنها تظهر عند أقل إزاحة كيميائية (حقل مغناطيسي قوي Upfield على يمين الطيف) وتكون شدتها عائدة إلى ذرة كربون واحدة.



- حيث نلاحظ بأن هذا المركب يحتوي على مجموعة ساحبة للإلكترونات متمثلة بذرة الكلور وبحسب موقعها نجد نمطين مختلفين من ذرة الكربون:
- المجموعة (A) تكون أكثر تأثراً بالمجموعة الساحبة للإلكترونات أي أنها تمتلك كثافة إلكترونية أقل Deshielded وبالتالي تظهر قممها عند إزاحة كيميائية أكبر (حقل مغناطيسي أضعف Downfield على يسار الطيف) وتكون شدة هذه القمة عائدة إلى ذرة كربون واحدة.
  - المجموعة (B) تكون أقل تأثراً بالمجموعة الساحبة للإلكترونات أي أنها تمتلك كثافة إلكترونية أكبر Shielded وبالتالي تظهر قممها عند إزاحة كيميائية أقل (حقل مغناطيسي أكبر Upfield على يمين الطيف) وتكون شدة هذه القمة عائدة إلى ذرة كربون واحدة.

## خلاصة

الوزن الجزيئي والصيغة  
وجود زمر وظيفية ونوعها  
الهيكل والإطار الكربوني-الهيدروجيني  
طبيعة جمل الإلكترونات  $\pi$  المترافقة

مطيافية الكتلة (MS)  
مطيافية تحت الأحمر (IR)  
مطيافية التجاوب النووي (NMR)  
مطيافية فوق البنفسجي (UV)