

مقدمة عامة عن الطيف

ما هو علم الطيف Spectroscopy

تعرف دراسة تفاعل الضوء مع المادة بعلم الاطيفاف، لذلك يعتبر طريقة مهمة لتشخيص المواد ودراسة التراكيب الذرية والجزيئية.

* هناك نوعان رئيسيان من الاطيفاف وهما

1. طيف الامتصاص (Absorption Spectroscopy (UV,IR, NMR

2. طيف الانبعاث Emission Spectroscopy مثل الفلورة

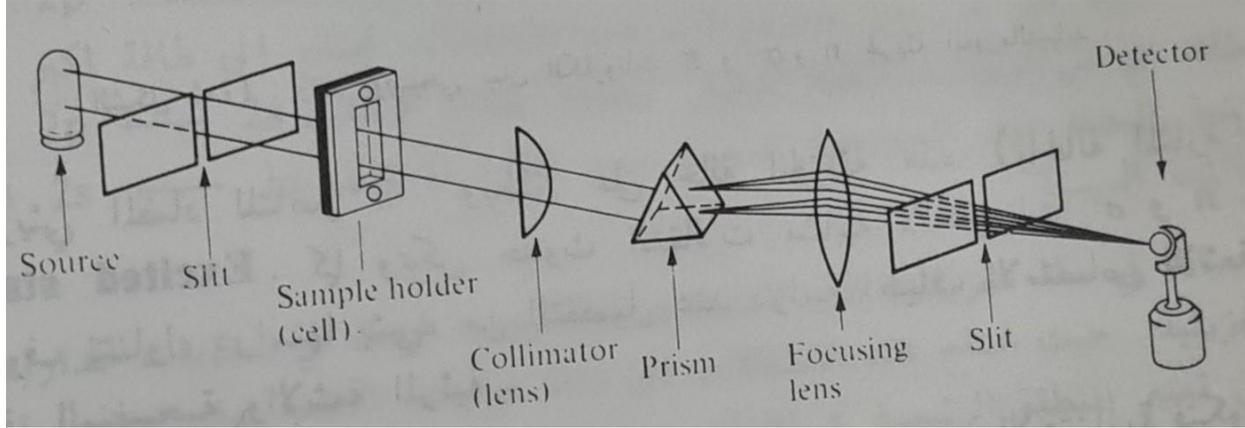
كيف ينتج طيف الامتصاص؟

ان الغازات مكونة من ذرات، والذرات مكونة من نوى موجبة تدور حولها الالكترونات في مدارات محددة. فعند تمرير ضوء على عينة مما يجعل هذه العينة مستثارة فيكتسب الالكترون طاقة وينتقل من مستوى طاقة واطئ الى مستوى طاقة عالي (أي تقديم الطاقة الى ذرات الغاز مما يجعل الذرة مستثارة أي ينتقل الالكترون من مستوى طاقة واطئ الى مستوى اعلى) لكن الذرة تمتص الضوء الذي طاقته تساوي الفرق بين المستويين حيث ان ذرات الغاز تمتص الطول الموجي المحدد بدقة وهذا الانتقال من مستوى (أساسي) واطئ الى مستوى اعلى يعطي طيف يسمى طيف الامتصاص

اما طيف الانبعاث فانه ينتج عندما تفقد الجزيئة طاقتها وتعود الى الحالة المستقرة (أي الى مستوى الطاقة الواطئ) وعند الهبوط يبعث ضوء وتسمى العملية بالانبعاث

السبيكتروميتر Spectrometer

جهاز يقوم بتحليل لطاقة النافذة نسبة الى الطاقة الساقطة



المكونات الأساسية للأجهزة الطيفية

1. مصدر للأشعة الكهرومغناطيسية للحصول على نوع معين من الأمواج اللازمة للدراسة
2. حامل للعينة (المادة) بحيث تمر الأشعة من خلالها
3. محلل للحزمة الإشعاعية الخارجة من العينة وينشره الى طيف
4. الكاشف: يقوم بكشف الأمواج التي امتصتها العينة
5. المسجل

تفسير ظاهرة الامتصاص

يملك الإشعاع الساقط على المادة او الجزيئة طاقة مكماء والتي تتناسب مع تردد الإشعاع ν (وهو عدد الاهتزازات في الثانية الواحدة)

$$E = h \nu$$

حيث ان h : هو ثابت بلانك ، ν تردد الإشعاع

يتم انتقال طاقة الاشعاع الى المادة او امتصاص المادة لهذا الاشعاع عندما يكون هناك تساوي بين طاقته (E) وبين الطاقة اللازمة لحدوث احد الانتقالات الممكنة ΔE والتي تعتمد قيمتها على بنيه الجزيئية

* الطاقة الكلية للجزيئية هي محصلة لانواع متميزة من الطاقة حيث ان

طاقة كلية ET

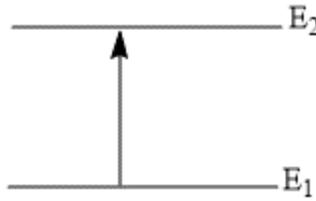
طاقة انتقالية Et

طاقة اهتزازية Ev

طاقة الكترونية Ee

طاقة دورانية Er

طاقة اتجاهية نووية Enu



$$ET = Et + Ee + Ev + Er + Enu$$

وتكون هذه الطاقة مكماة (لها مستويات محددة)

حيث ان $\Delta E =$ الطاقة الممتصة، C سرعة الضوء، λ الطول الموجي

$$\Delta E = E2 - E1 = hv$$

$$\Delta E = h c/\lambda$$

ان امتصاص الطاقة من قبل الجزيئية يتسبب في انتقال الجزيئية من مستوى لآخر ونتيجة الانتقال نحصل على خط الطيف.

كيف نحصل على الطيف ؟

ان امتصاص الطاقة من قبل الجزيئة تسبب انتقال الجزيئة من مستوى لآخر ونتيجة الانتقال نحصل على خط الطيف ويتعين هذا الخط بموقعه مقاسا اما بدلالة التردد ν او بالطول الموجي λ او العدد الموجي ν' .

وحدات القياس

1. الانكستروم (A°) للطول الموجي للمختصين بالكيمياء الفيزيائية

2. المايكرون (μ) للطول الموجي للمختصين بالكيمياء التحليلية

3. (cm^{-1}) بدلالة العدد الموجي للمختصين بالكيمياء العضوية

ν' العدد الموجي $= 1 / \lambda$ ، حيث ان λ الطول الموجي، c سرعة الضوء، ν التردد

$$E = h \nu' c$$

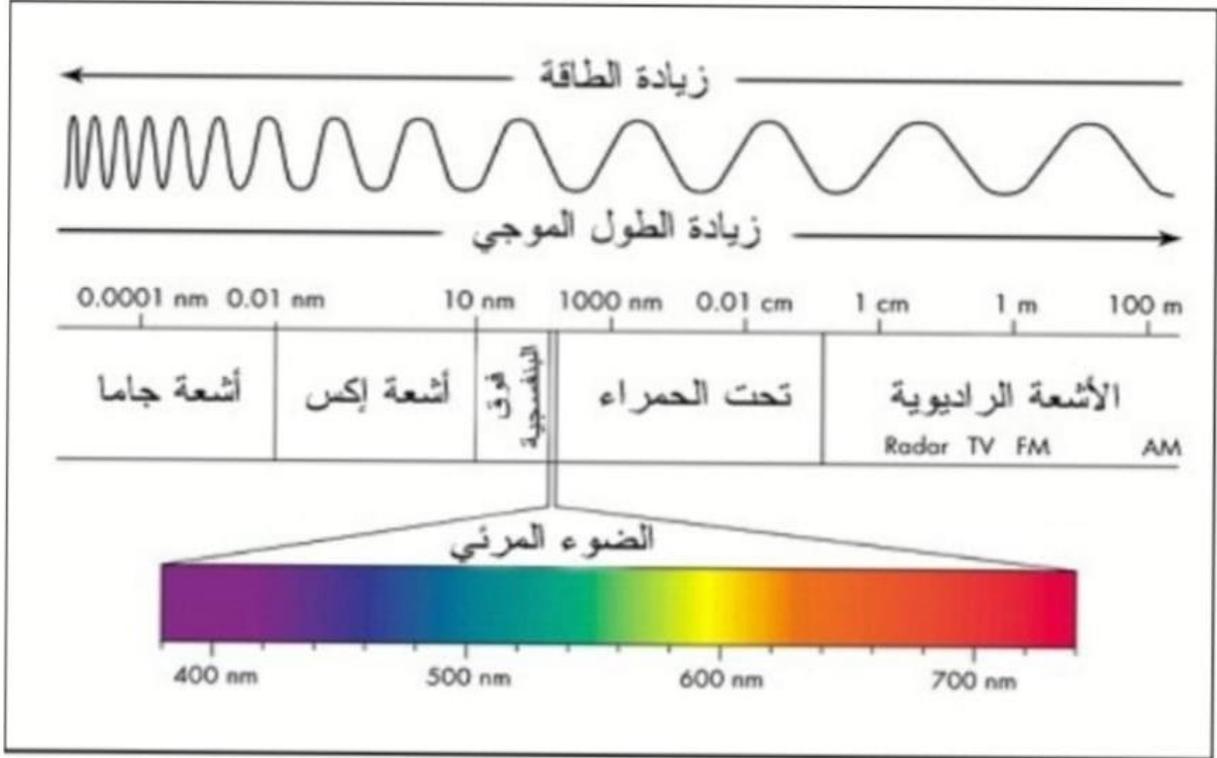
$$\nu' = \nu / c$$

$$\lambda = c / \nu$$

أي ان العدد الموجي يتناسب طرديا مع التردد ولذلك يشار الى الاعداد الموجية بوحدة cm^{-1}

سبب عرض خطوط الطيف؟

ان الامتصاصات الطيفية لا تكون بشكل خطوط بالغة الحدة لكنها تبدو بشكل خطوط عريضة ويعزى السبب في ذلك الى الفتحات الميكانيكية في أجهزة الطيف التي لا تكون ضيقة الى ابعاد الحدود وبذلك تسمح بمدى من الترددات لتسقط على الكاشف بدلا من تردد فردي بالرغم من تطور الأجهزة فان هناك عرضا طبيعيا ادنى لايمكن لاي انتقال ذري او جزيئي ان يتجاوزه مهما كانت قوة الفصل عالية.



يتكون الطيف الكهرومغناطيسي من مجموعات من الموجات لها نفس الخصائص الا انها تختلف في اطوالها الموجية وفي تردداتها وفي طاقتها، وتستخدم الوحدة e.v الكترن فولط للتعبير عن طاقة الاشعة الكهرومغناطيسة

طيف الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectrum

يقع طيف الأشعة تحت الحمراء بين الطيف المرئي وطيف الأشعة المايكروية (الموجات الدقيقة) وهي من ضمن الطيف الكهرومغناطيسي، ويختص هذا الطيف بدراسة المجاميع الوظيفية في الجزيئات العضوية، وتتميز هذه الأشعة بامتلاكها طول موجي طويل أي انها تمتلك طاقة اقل ولهذا فان تأثيرها يكون على مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية في الجزيئة.

تأثير IR على الطاقة الاهتزازية

تتكون الجزيئات من ذرات متآصرة تمتلك عدد من الجزيئات الاهتزازية وعندما نسلط اشعة IR فان الجزيئات تمتص طاقة هذه الأشعة وتتهيج مستويات الطاقة الاهتزازية الى مستويات طاقة اعلى وعندما يحصل تغير في عزم ثنائي القطب تصبح الجزيئة فعالة نحو IR وتعطي طيف يسمى بطيف IR. لكن عندما لا يحصل تغير في عزم ثنائي القطب وانما يحصل تغير في الاستقطابية تكون الجزيئة غير فعالة نحو IR. وانما يمكن ان نحصل على طيف اخر يسمى بطيف رامن Raman Spectrum.

ميكانيكية امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة الجزيئات

ان امتصاص الأشعة تحت الحمراء يؤدي الى اثاره اهتزازية ودورانية في الجزيئة.

الطاقة الاهتزازية لهذه الحركة هي

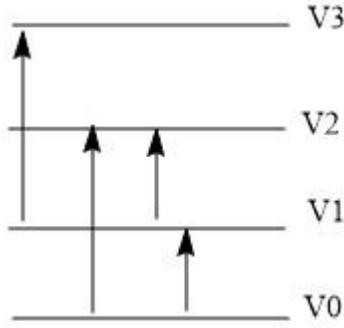
$$E = (v + 1/2) h v$$

حيث ان E هي الطاقة، h ثابت بلانك ويساوي 6.624×10^{-27} ، والتردد v (NU) و v هي مستويات الطاقة الاهتزازية وهي عدد صحيح (0, 1, 2, 3). وعليه فان التردد الممتص سوف يؤدي الى حدوث انتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية واذا حدث الانتقال من v_0 الى v_1 او من v_1 الى v_2 هذا يسمى بالانتقال الأساسي ويعطي حزمة أساسية .

اما اذا حدث الانتقال من v_0 الى v_2 يسمى انتقال نغمي توافقي ويسمى الاوفر تون (overtone). ولو حصلت كل هذه الانتقالات يصبح طيف IR معقد ولكن طيف IR ابسط من ذلك بموجب قواعد

الاختيار (selection rule) الذي ينص على انه في ظروف معينة يسمح بظهور حزمة ما وفي ظروف معينة أخرى لا يسمح بظهور تلك الحزمة. وعلى هذا الأساس تظهر الحزم الأساسية v_0 الى v_1 او v_1 الى v_2 .

اما حزم الاوفرتون v_0 الى v_2 فهي لاتظهر وان ظهرت فان شدتها ضعيفة



مستويات الطاقة الاهتزازية

اهتزاز الجزيئة ثنائية الذرات

تتحرك الذرات حركة اهتزازية تقارب قانون الحركة التوافقية البسيطة عند امتصاصها للأشعة تحت الحمراء وتكون هذه الاهتزازات مكماة ويمكن حساب تردد هذه الحركة حسب القانون التالي (قانون هوك)

$$v = (1/2\pi) * \sqrt{(k/mr)}$$

حيث ان

$K =$ ثابت القوة ووحدته (داين / سم)

$v =$ تردد اهتزاز الجزيئة ثنائية الذرات وحدتها (هيرتز)

$mr =$ الكتلة المصغرة $(m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$

وهذا يعني انه باستخدام هذا القانون يمكن حساب الترددات الامتطاطية لاي مجموعة.

مثال / تردد المط للمجموعة $C - H$ المحسوبة نظريا $= 3040 \text{ cm}^{-1}$

وتردد المط للمجموعة $C - H$ المقاسة عمليا $= (2850-2950) \text{ cm}^{-1}$

ان عدم تطابق الرقمين يعود الى تاثير البيئة للمجموعة $C - H$ في المركب العضوي الذي يؤدي الى إزاحة قمة التردد. حيث ان الاهتزاز في الاواصر المرتبطة بإحدى الذرات يؤثر في اهتزاز الاواصر الأخرى المجاورة ثم يزيح امتصاصها الى مناطق اقل او اكثر بقليل من المتوقعة رياضيا.

من الممكن حساب عدد حزم الامتصاص الأساسية لاي جزيئة بالاعتماد على عدد الذرات ودرجات الحرية التابعة لها.

درجات الحرية يقصد بها الاحداثيات التي تدور حولها الجزيئة

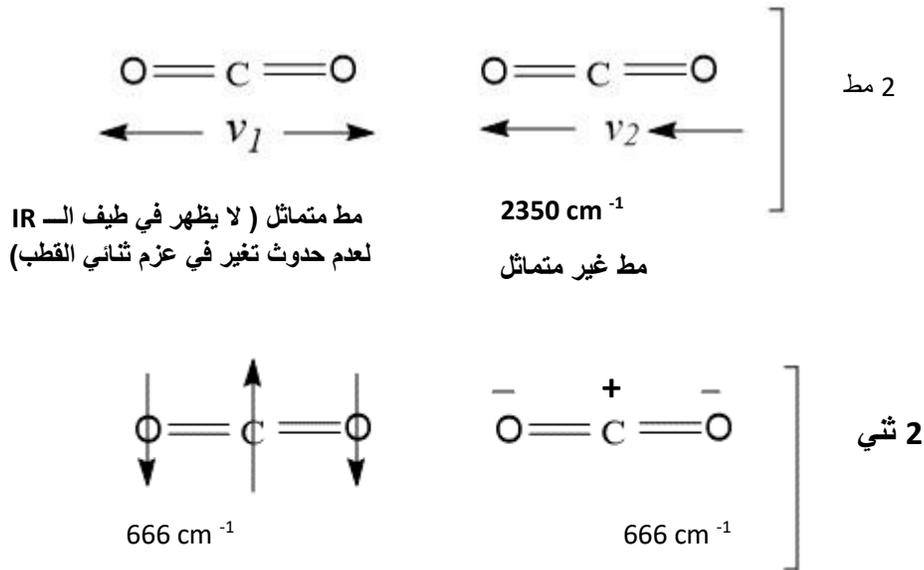
الجزيئات المستقيمة : عدد حزم الامتصاص = $3N - 5$

الجزيئات غير المستقيمة : عدد حزم الامتصاص = $3N - 6$

حيث ان $N =$ عدد الذرات

مثال : CO_2 جزيئة مستقيمة

عدد الاهتزازات الأساسية = $3N - 5 = 4$ ، $3 * 3 - 5 = 4$



اما اذا كانت الجزيئة ثنائية الذرة متناظرة لا تظهر في طيف الـ IR ؟

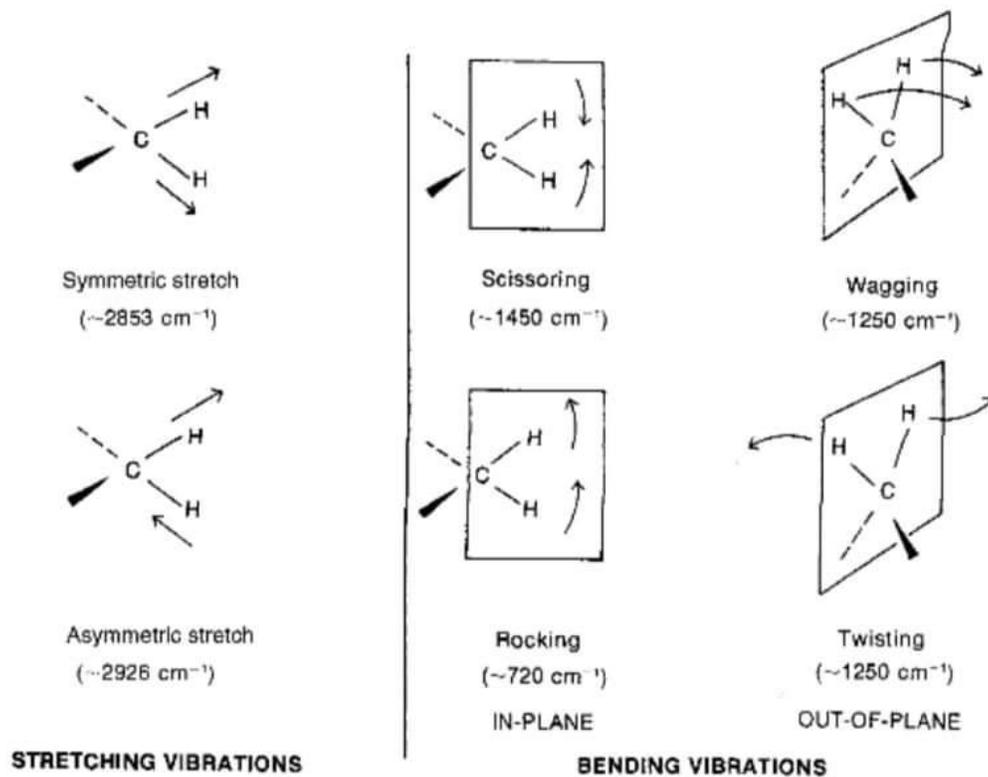
لعدم حدوث تغير في عزم ثنائي القطب مثل الاولفينات كما في الاثيلين $CH_2 = CH_2$

أنواع حزم الأشعة تحت الحمراء:-

1. الحزم الأساسية وتشمل حزم المط وحزم الثني
 2. النغمات التوافقية overtones تظهر عند مضاعفات التردد الأساسي
 3. الحزم المتحدة : تظهر عند ترددات مساوية لمجموع او الفرق بين ترددين او اكثر من الترددات الأساسية
 4. الحزم المقترنة : تنتج من تداخل شكلين اهتزازين از اكثر لنفس الجزيئة
 5. حزم رنين فرمي: عند اقتران الشكل الأساسي مع النغمات التوافقية المنحلة تظهر حزم رنين فرمي وتكون ذات كثافة غير اعتيادية وتزاح بعدة اعداد موجية عن مواقعها المتوقعة
- الاهتزازات الجزيئية :

عندما تمتص الجزيئة طاقة IR نحصل على نوعين اساسيين من الاهتزازات في الجزيئة

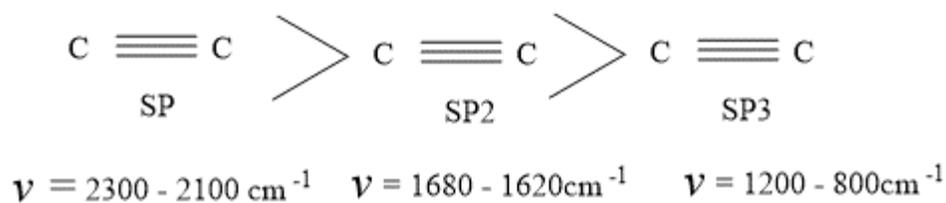
1. الاهتزازات الامتطاطية (مط) حيث تزداد المسافة ما بين الذرتين وتبقى الذرتان في محور الاصرة نفسه وتتناسب الطاقة اللازمة لحدوثها مع قوة الاصرة التي تربط الذرتين
 2. الاهتزازات الانحنائية : يتغير فيها مواقع الذرات بالنسبة لمحور الاصرة الأصلي ويحتاج الى طاقة اقل من الاهتزازات الامتطاطية ولذلك يظهر عدد موجي اقل
- وكما هو موضح في الشكل ادناه



العوامل التي تؤثر على تردد حزم الامتصاص في طيف الاشعة تحت الحمراء

س. لماذا تظهر حزم الامتصاص في مواقع مختلفة في طيف الـ IR ؟

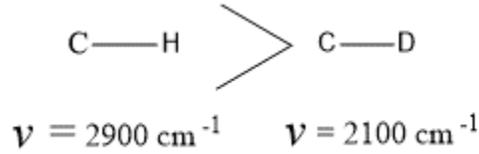
1. قوة الاصرة الكيميائية التي تربط بين الذرات حيث كلما تزداد رتبة الاصرة يزداد التردد



السبب لان ثابت القوة في الاصرة الثلاثية اكبر.

2. كتلة الذرات المتاصرة : كلما كانت الذرات خفيفة كان ترددها اكثر حسب القانون

$$v = (1/2\pi) \sqrt{(k/mr)}$$



3. طبيعة وحجم وساليه الذرات المجاورة

4. الاواصر الهيدروجينية

5. تغير الحالة (صلبة، سائلة، غازية)

6. الإعاقة الفراغية

ملاحظة: تحتاج الاهتزازات الامتطاطية الى طاقة اكثر من الاهتزازات الانحنائية ولذلك تظهر عند ترددات اعلى

تقسم الاشعة تحت الحمراء الى ثلاثة مناطق

يمتد الطول الموجي لمنطقة الاشعة تحت الحمراء من (0.75 مايكرون – 830 مايكرون) الذي يضم ثلاثة مناطق

1. منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة : وهي الأقرب الى الاشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر (0.75 – 2.5) مايكرون

2. المنطقة الأساسية (2.5 – 15.4) مايكرون تعادل cm^{-1} (4000 – 650) (المهمة في الدراسة)

3. منطقة الاشعة تحت الحمراء البعيدة (15.4 – 830) مايكرون

تحضير النماذج :

1. الحالة الغازية : خلايا خاصة بسمك بضع سنتمترات

2. الحالة الصلبة

أ. قرص KBr (1-2 ملغم من المادة، 100-200 ملغم KBr)

ب. عجينة (5 ملغم من المادة تمزج مع النوجول hexachloro butadiene)

2. الحالة السائلة : طبقة رقيقة من المادة السائلة توضع بين قرصين من NaCl او KBr

4. المحاليل % (10 – 2) من المادة في مذيب مناسب ويتراوح طول الخلية mm (0.0002- 0.1) وتصنع

هذه الخلايا من مواد بصرية مثل CeBr, KBr, NaCl

اهم المذيبات المستخدمة :

من الخواص المهمة للمذيبات قدرته على اذابة العينة بسهولة وكذلك يجب ان يكون خالي من الرطوبة (لان

الرطوبة تؤثر على المادة المصنوعة منها الخلايا) كما يجب ان يكون له عدد قليل من حزم الامتصاص

1. رابع كلوريد الكربون CCl_4 وله حزم قوية cm^{-1} (670 – 830)

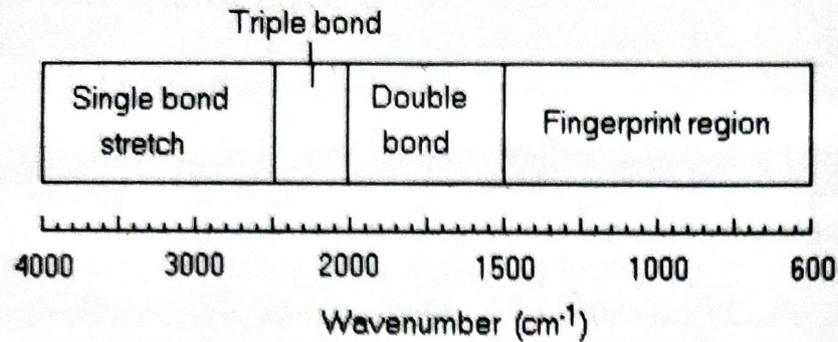
2. كبريتيد الكربون CS_2 حزم قوية عند cm^{-1} (1350 - 1650, 2160, 2350)

3. الكلوروفورم $CHCl_3$ حزم قوية عند cm^{-1} (670-830, 1220, 3030)

تحليل بيانات مخطط الطيف

عند تحليل جارت طيف ال (IR) لاي مركب مجهول ، في البداية يكون التركيز على وجود بعض المجاميع الفعالة ، وهي مجاميع مميزة ومهمة في التشخيص وهي $C=O$ ، $O-H$ ، $N-H$ ، $C-O$ ، $C=C$ ، $alkyne$ ، CN ، NO_2 اذا تواجدت هذه المجاميع فممکن بشكل مباشر الاستدلال على بعض الصفات التركيبية للمركب . تجنب محاولة تحليل بعض التفاصيل مثل حزمة امتصاص CH قرب 3000 cm^{-1} ، لان اغلب المركبات تمتلك هذه الامتصاصات .

الحزمة	نوع الحزمة	التردد	الشدة
C-H Alkanes (stretch)	stretch	3000 – 2850	s
-CH ₃	Bend	1450 - 1375	m
-CH ₂ -	Bend	1465	m
Alkenes	Stretch	3100 - 3000	m
	bend	1000-1700	s
Aromatics	Stretch	3150-3050	S
	Out of plane bend	1000-700	S
Alkyne	Stretch	3300	s
Aldehyde		2900 – 2800 2800 - 2700	W w
C=C Alkene		1600-1680	
C=C Aromatic		1400 – 1600	
CC Alkyne		2100- 2250	
C=O Aldehyde		1740 - 1720	
C=O Ketone		1725 - 1705	
C=O Carboxylic acid		1725 - 1700	
C=O Ester		1750 – 1730	
C=O Amide		1700 - 1640	
C=O Anhydride		1810 1760	
C-O Alcohols, ethers, esters, Carboxylic acid		1300 – 1000	
O-H alcohols, Phenols			
Free		3650-3600	
H-Bonded		3400 - 3200	
Carboxylic acid		3300- 2500	
N-H primary and secondary amines		3500	
CN Nitriles		2260- 2240	
N=O Nitro		1600-1500 1400 – 1300	
C-X Floride		1400 - 1000	
Chloride		800 - 600	
Bromide , Iodide		<600	



وسُميت بهذا الاسم وذلك تشبيهاً ببصمات الأصابع التي تميّز الشخص عن غيره . فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والآخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالإكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.

C-H Stretching Region		مناطق اهتزازات مط C-H	
تتراوح الاهتزازات المطية للاصرة C-H بين 3300-2750 cm ⁻¹ وكما هو موضح بالتالي:			
3300 cm ⁻¹ (3.03μ)	3100 cm ⁻¹ (3.22μ)	3000 cm ⁻¹ (3.33μ)	2850 cm ⁻¹ & 2750 cm ⁻¹ (3.51μ) (3.64μ)
Acetylenic ≡C-H	Vinyl =C-H Aromatic =C-H	Aliphatic C-H (See table below)	Aldehyde
	Cyclopropyl -C-H		

Sp ← Sp² ← Sp³
 ← Strain moves absorption to left
 ← Increasing character moves absorption to left

Group	Stretching vibration (cm ⁻¹)	
	Asymmetric	Symmetric
Methyl CH ₃ -	2962	2872
Methylene -CH ₂ -	2926	2853
Methine	2890 very weak	

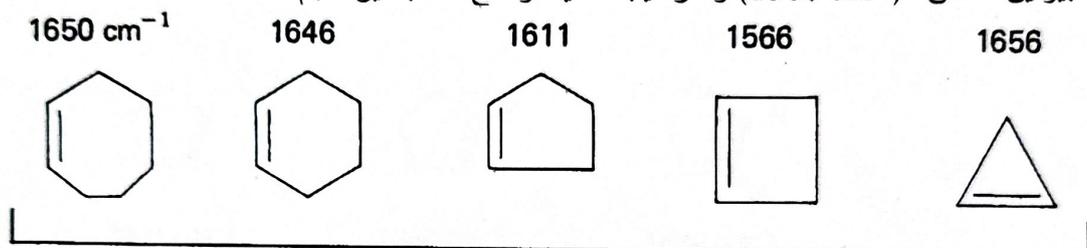
ان تأثير التهجين Sp Sp² & Sp³ يؤثر على قيمة امتصاص C-H

Bond	≡C-H	=C-H	-C-H
type	Sp	Sp ²	Sp ³

length	1.08A	1.10A	1.12A
Strength	506 kJ	444KJ	422KJ
IR frequency	3300 cm ⁻¹	~3100cm ⁻¹	~2900 cm ⁻¹

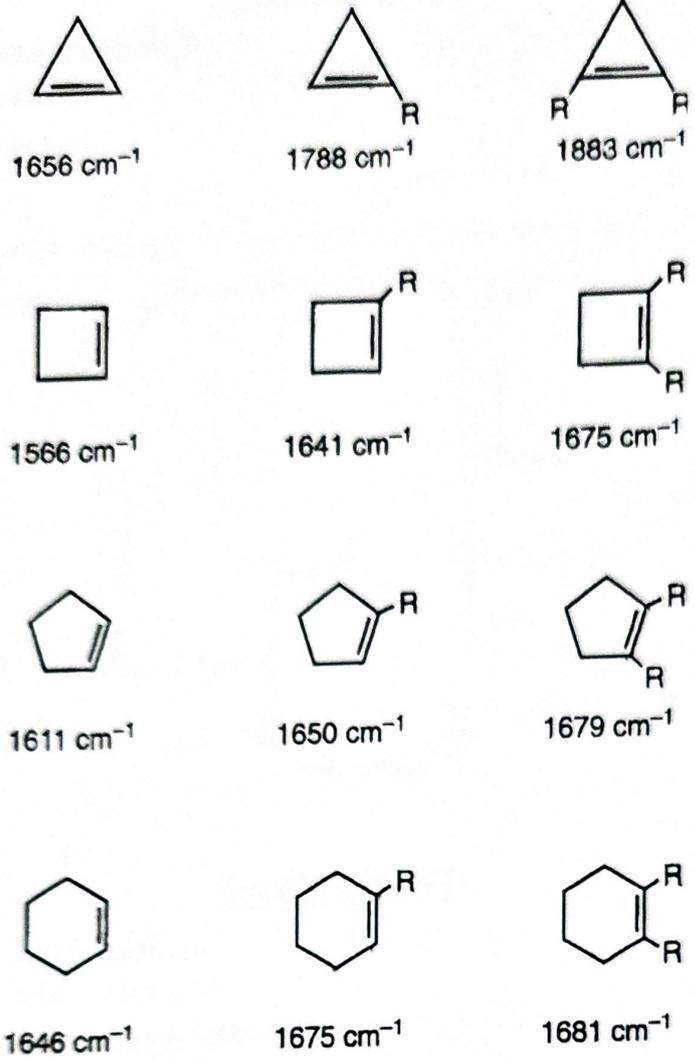
مناطق اهتزازات المط للأصرة المزدوجة C=C Stretching vibration
 ان الالكيل البسيط المعوض بالالكين تظهر عادة الاصرة المزدوجة للالكين غير الحلقي بين 1670 and 1640 cm⁻¹ (1600 cm⁻¹) ال C=C الاروماتية .
 اذا لم يكن تبادل في الاصرة (uncojugated) وعند وجود التبادل تقل قيمة الامتصاص حتى تصل لحدود

اما في الاوليفينات الحلقية ان امتصاص الاصرة المزدوجة الالداخلية في نظام الهكسين الحلقي غير المتوتر هو من حيث الاساس نفس امتصاص السيز - ايزومر في المنظومة غير الحلقية يزدوج اهتزاز مط C=C مع مط C-C للاواصر المتجاورة . وكلما اصبحت الزاوية C-C=C اصغ يصبح التداخل اقل حتى تصل قيمة ادنى في 90 في البيوتين الحلقي (1566 cm⁻¹) والتركييب التالية توضح ذلك بتاثير حجم الحلقة

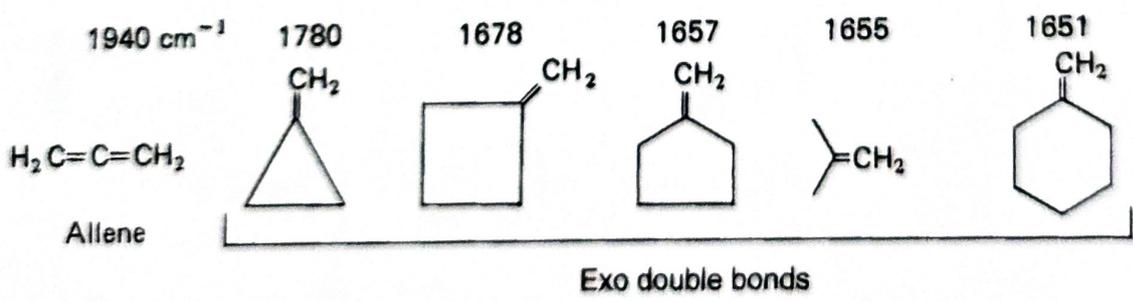


Endo double bonds

ان استبدال ذرة الهيدروجين الفا بمجاميع الكيل في الانظمة الحلقية المتوترة يعمل على زيادة ترد امتصاص C=C فالسيكلوبيوتين يمتص في 1566 cm⁻¹ و 1- مثل سايكلوبيوئين يمتص في (1641 cm⁻¹) كما هو موضح ادناه لبعض المركبات الحلقية الاوليفينية



يزداد تردد امتصاص الاواصر الاوليفينية الخارجية بالنسبة لحجم الحلقة , حيث يزداد مع انخفاض حجم الحلقة وكما يلي :



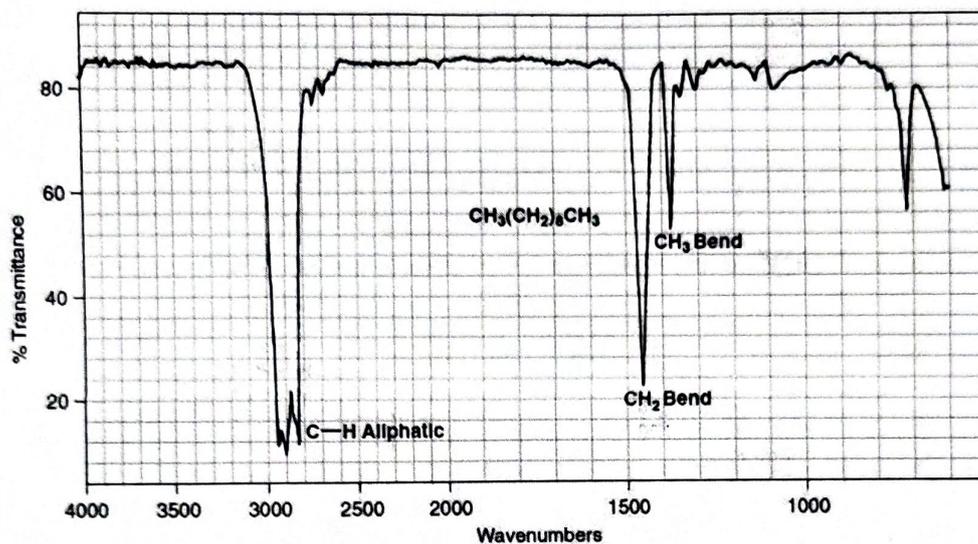
وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للالكينات والالكينات وكما يلي .

الانكانات Alkanes

C-H stretch $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$

CH_2 bend 1450 cm^{-1}

CH_3 bend 1375 cm^{-1}

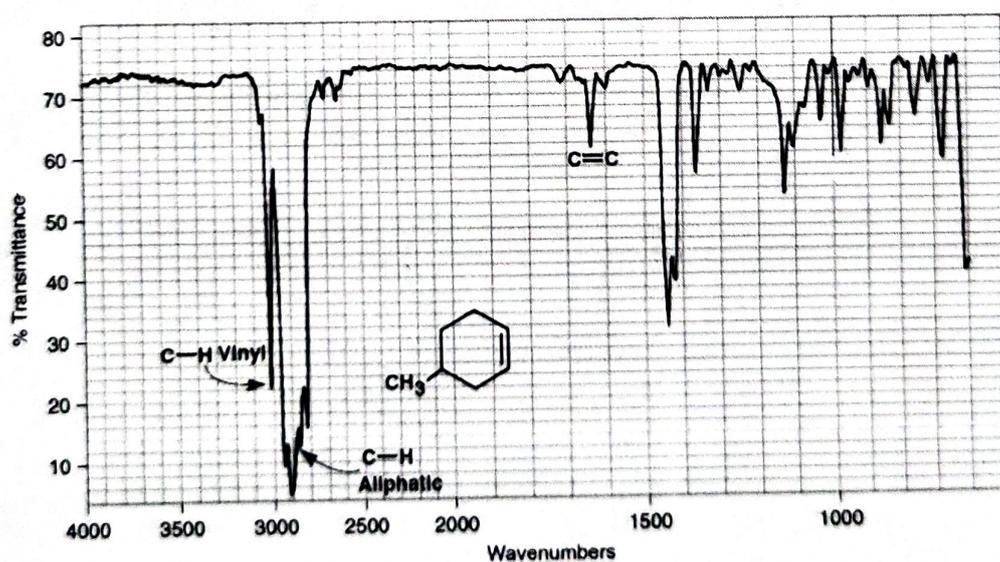


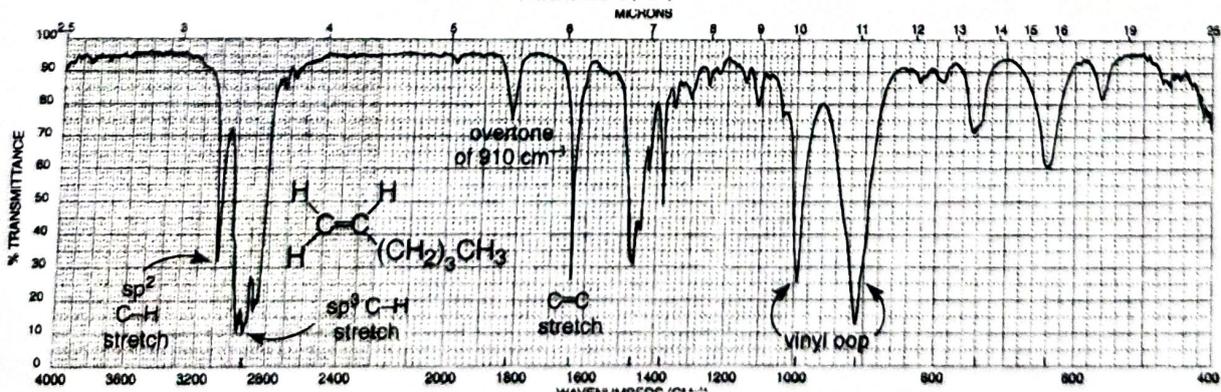
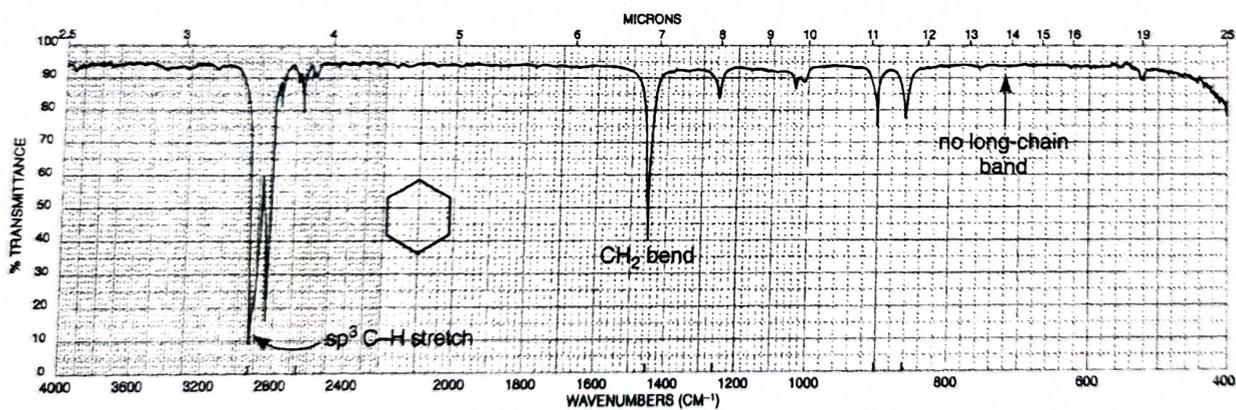
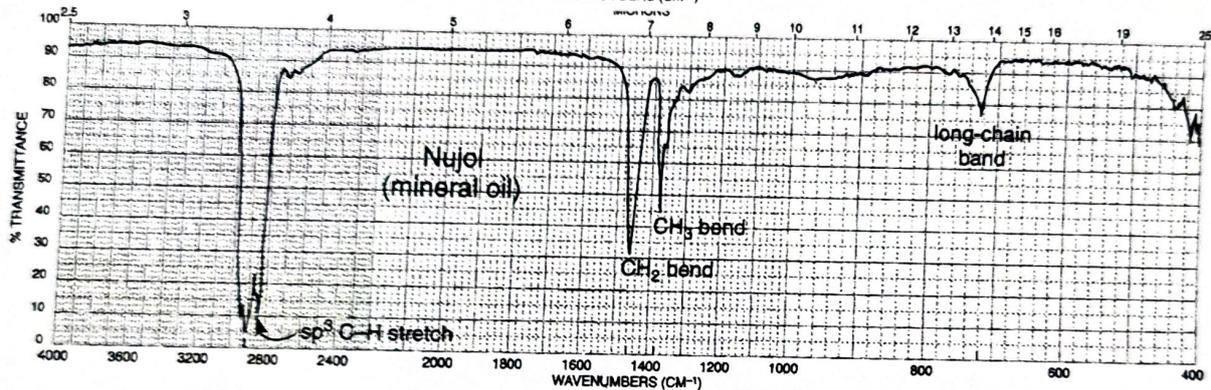
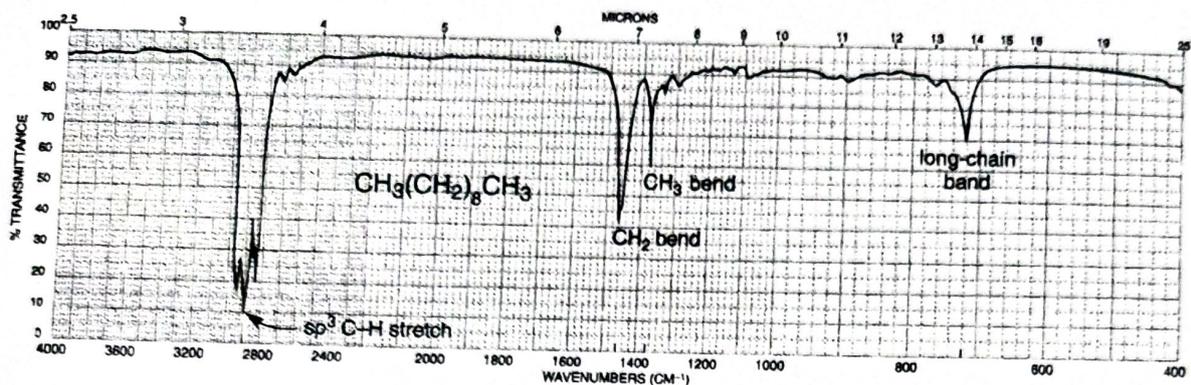
الانكينات Alkenes

C=C stretch $1600 - 1675 \text{ cm}^{-1}$

=C-H stretch $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$

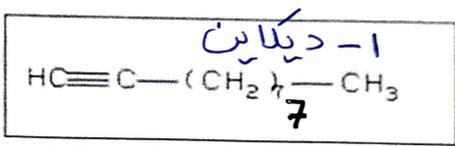
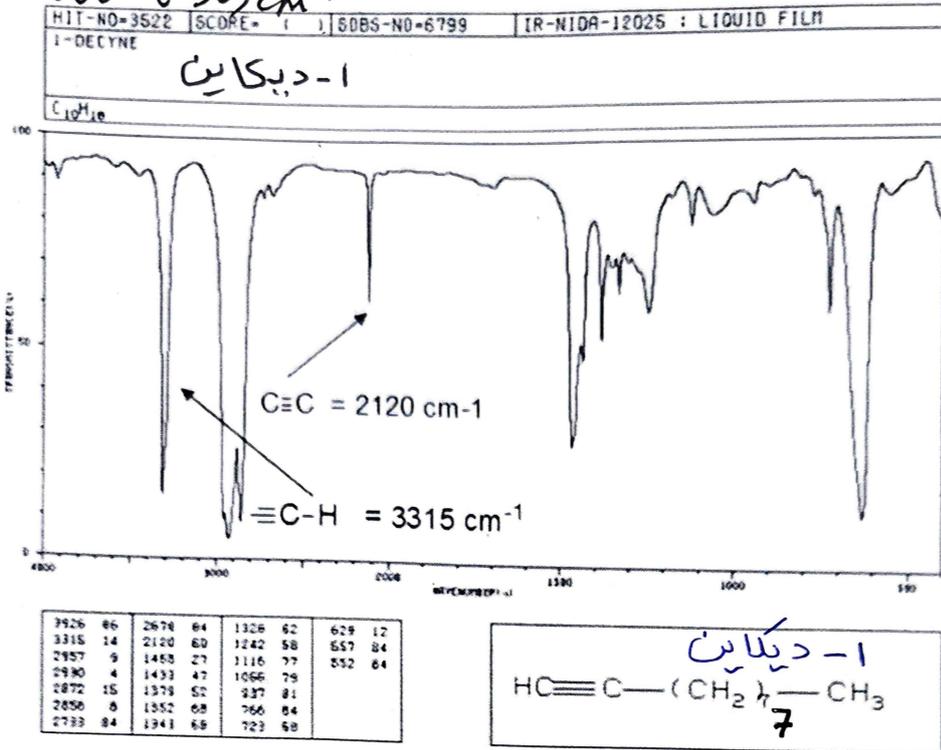
=C-H bend out of plane (oop) $1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$





الانكايئات Alkynes

حزمة حادة Alkyne C-H stretch 3300 cm^{-1}
 حزمة $\text{C}\equiv\text{C}$ stretch 2150 cm^{-1} ($2050-2300\text{ cm}^{-1}$)
 حزمة $\equiv\text{C}-\text{H}$ ($600-650\text{ cm}^{-1}$)



ملاحظة: الانكايئات المتناظرة لا تعطي امتصاص لحزمة $\text{C}\equiv\text{C}$ في المنطقة ما تحت الحمراء. (لان عزوم تناكس قطبية لها ميسا ويرى حزمة)

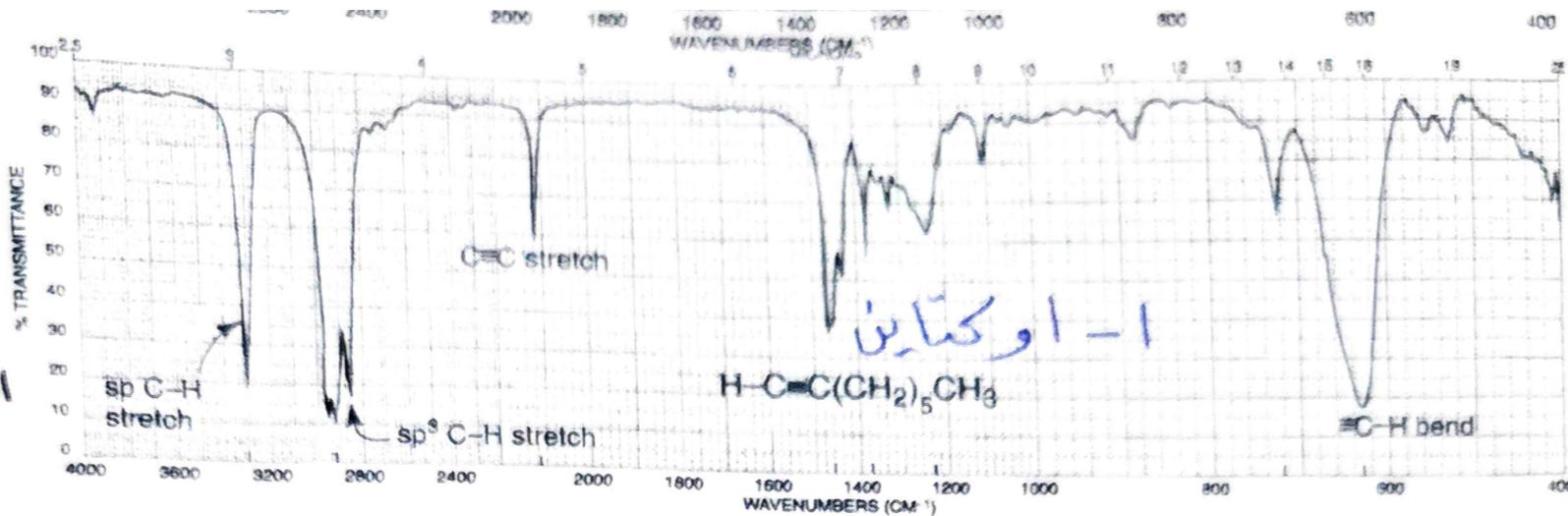
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ حروفه
 تردد حزمة $2050-2140\text{ cm}^{-1}$ حزمة ضعيفة
 حزمة $2190-2260\text{ cm}^{-1}$ حزمة متغيرة الشدة
 وسطية ($\text{RC}\equiv\text{CR}$)

ملاحظة (حزمة حادة $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ ~~تظهر في نفس المنطقة~~ لكنها تكون عريضة بسبب التآثر الهيدروجيني اما حزمة $\equiv\text{C}-\text{H}$ تكون حادة.)

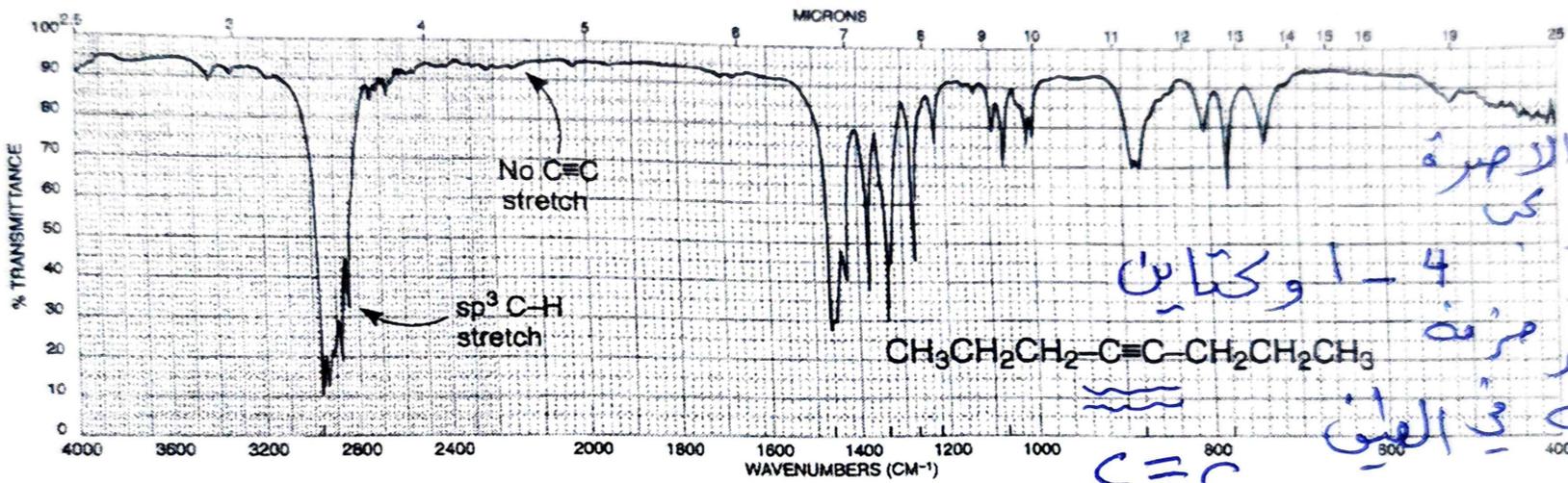
* كذلك تردد حزمة $\text{C}\equiv\text{N}$ يظهر عند $(2050-2052\text{ cm}^{-1})$ لكن يكون اكثر شدة

سؤال: ميز بين المركبين طيفياً باستعمال طيف الاشعة تحت الحمراء؟
 $\text{C}\equiv\text{N}$ و $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

1- اوكتاين



4. اوكتاين



موقع الاصله
- جعل المركب
متناظر
فلا تظهر
الترسب في العيين

Aromatic ring الحلقة الأروماتية

هزم مط فتغير السعة
المخاض C-H خارج مستوى الحلقة

- ① =C-H stretch $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$
- ② =C-H bending out of plane $900 - 690 \text{ cm}^{-1}$

في العادة هذا الامتصاص يعطي بعض المعلومات القيمة عن المعوضات وموقعها على الحلقة الأروماتية.

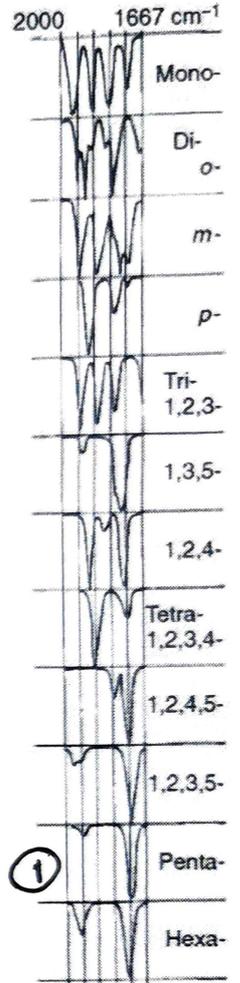
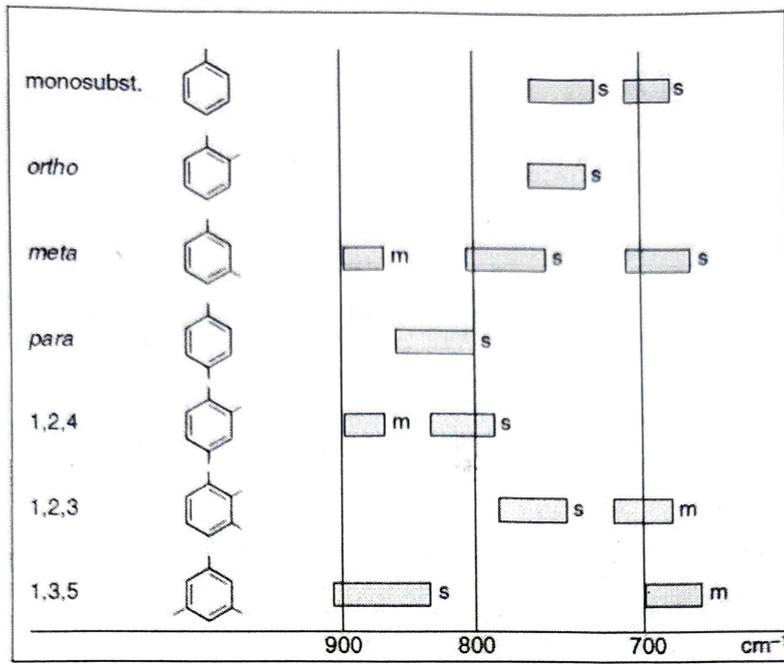
- ③ C=C stretch ^{Four} peaks (1450 - 1500 cm^{-1} و 1535, 1600) تعود للاهتزازات الهيكلية
- ④ Overtone absorptions $2000 - 1667 \text{ cm}^{-1}$ نغمات توافقية وتكون شدتها ضعيفة

4000 3500 3000 2500 2000 1500
Wavenumbers

٩٥٢ ٨

تظهر سلسلة الحزم القصيرة في العادة في المنطقة من $2000 - 1667 \text{ cm}^{-1}$ ويعتمد ظهورها على موقع التعويض على

الحلقة وعلى عدد المعوضات سواء كان أورثو او بارا او ميتا كما في الجدول ادناه :



A

B

اهتزازات الشبي

① بنزين احادي الاستبدال (يظهر حزمين)

$710 - 690 \text{ cm}^{-1}$ قويه (s)

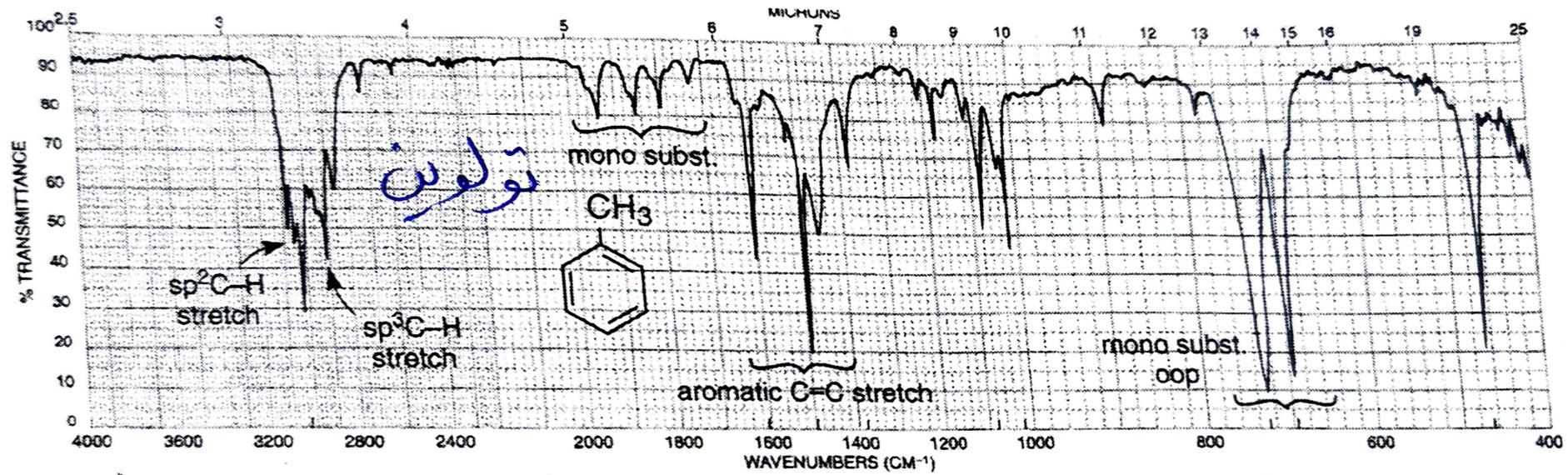
$770 - 730$ قويه (s)

② بنزين ثنائي الاستبدال - اورثو (حزمه واحدة) $770 - 735 \text{ cm}^{-1}$ قويه (s)

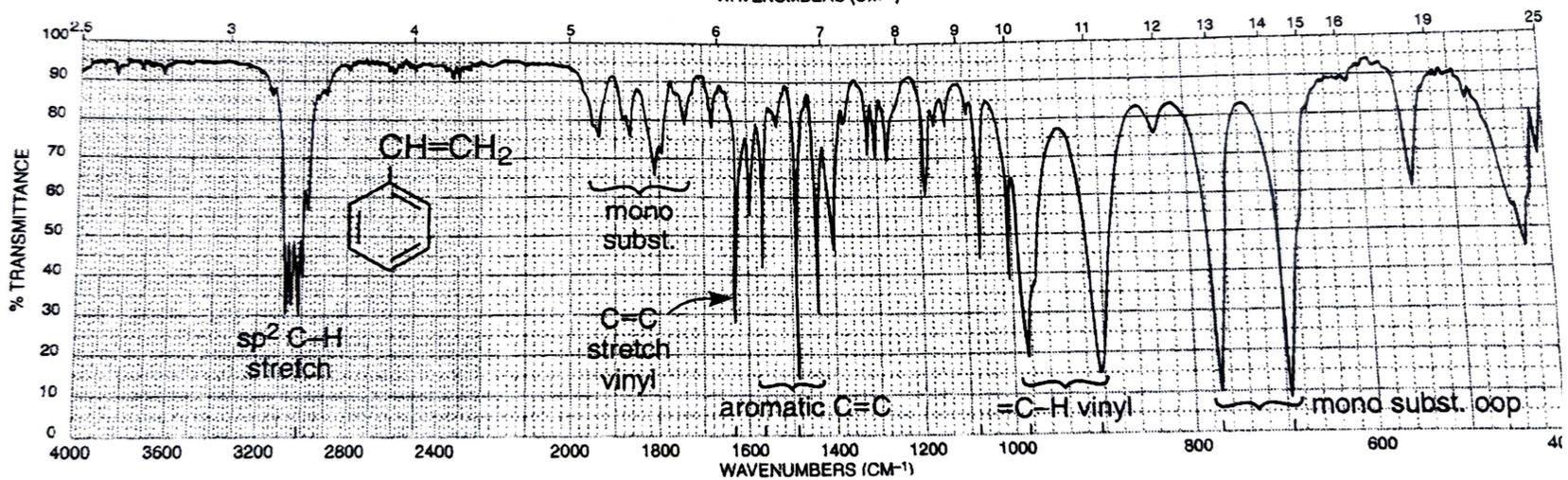
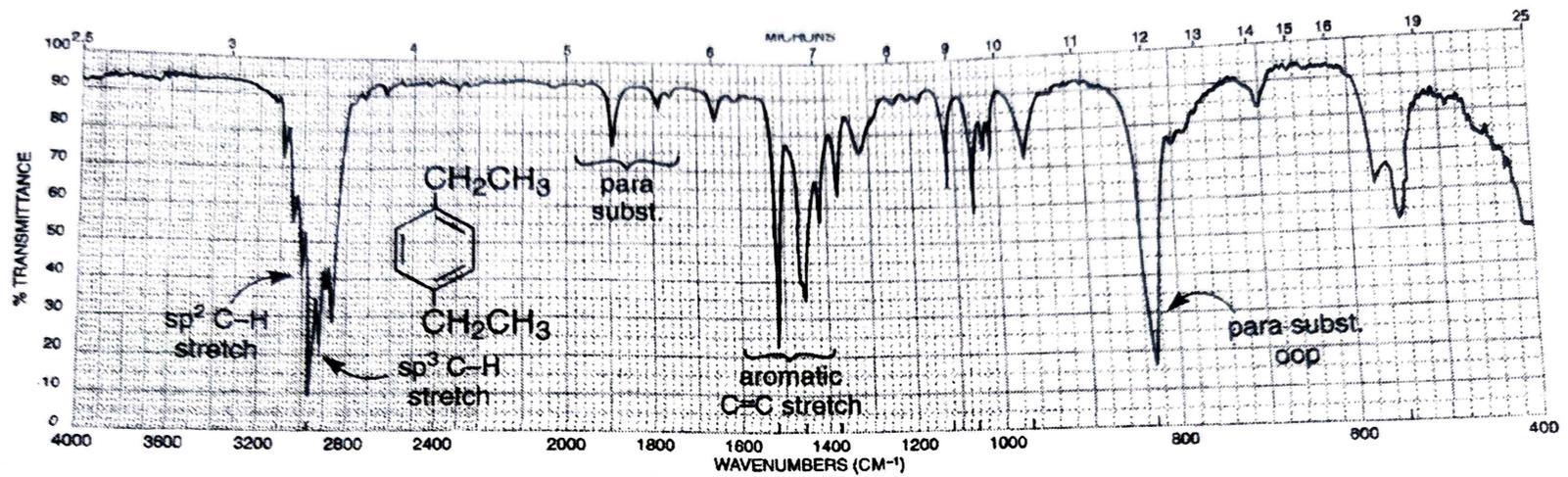
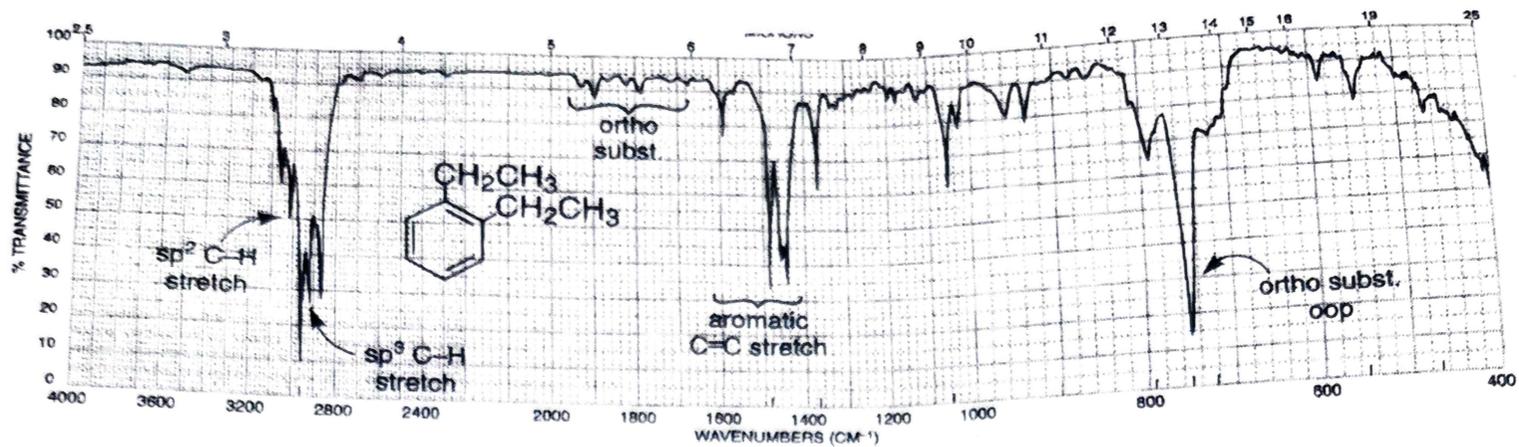
③ بنزين ثنائي الاستبدال - بارا - (حزمة) $840 - 790 \text{ cm}^{-1}$ قويه

④ بنزين ثنائي الاستبدال - ميتا (حزمين) $725 - 680 \text{ cm}^{-1}$ قويه

$810 - 750 \text{ cm}^{-1}$ قويه



toluene تولوين



الكحولات والفينولات :

عند استبدال ذرة الهيدروجين من الهيدروكربونات الاليفاتية بمجموعة O-H فان حزما جديدة سوف تظهر في الطيف تعود لامتصاص O-H ، C-O الجديدة. ويعتمد شكل الحزمة وموقعها الصحيح بدرجة كبيرة على درجة التاصر الهيدروجيني وقد تظهر حزمة حادة وقوية في المنطقة الواقعة فوق 3600 سم⁻¹ عند احتواء العينات الغازية والمحاليل المخففة جدا على مجاميع هيدروكسيل حرة او غير متاصرة.

ويؤدي التاصر الهيدروجيني عادة الى زيادة عرض الحزمة وازاحتها الى ترددات اوطا. وفي الحقيقة كلما ازدادت درجة التاصر الهيدروجين الجزيني البيني قلت شدة الحزمة الناتجة عن مجموعة الهيدروكسيل الحرة، وتظهر حزم إضافية عند ترددات اوطا. وتزداد درجة تاصر الهيدروجيني الجزيني البيني بزيادة تركيز المحلول. اما في حالة التاصر الهيدروجيني الضمني لا تتغير عند تغير تراكيز المحاليل.

تردد مط مجموعة C-O تتراوح بين (1000 ، 1230) سم⁻¹ للكحولات والفينولات

تردد مط مجموعة C-O في الكحولات الأولية (1050) سم⁻¹

تردد مط مجموعة C-O في الكحولات الثانوية (1100) سم⁻¹

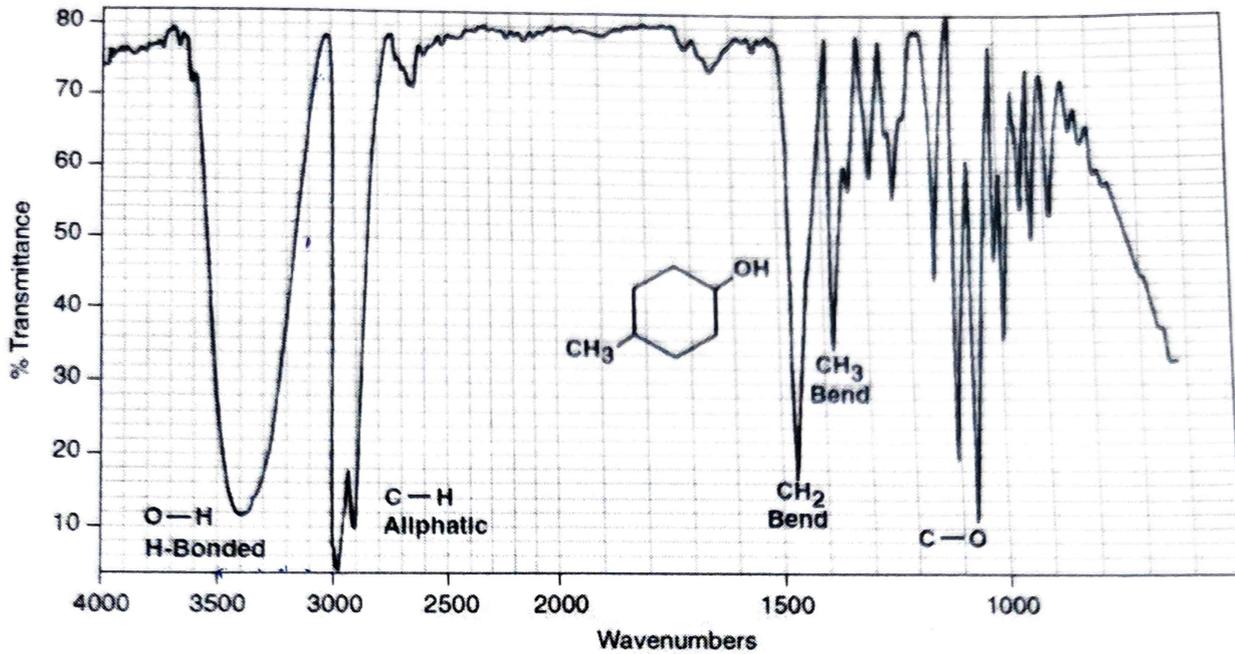
تردد مط مجموعة C-O في الكحولات الثالثية (1150) سم⁻¹

تردد مط مجموعة C-O في الفينولات (1230) سم⁻¹

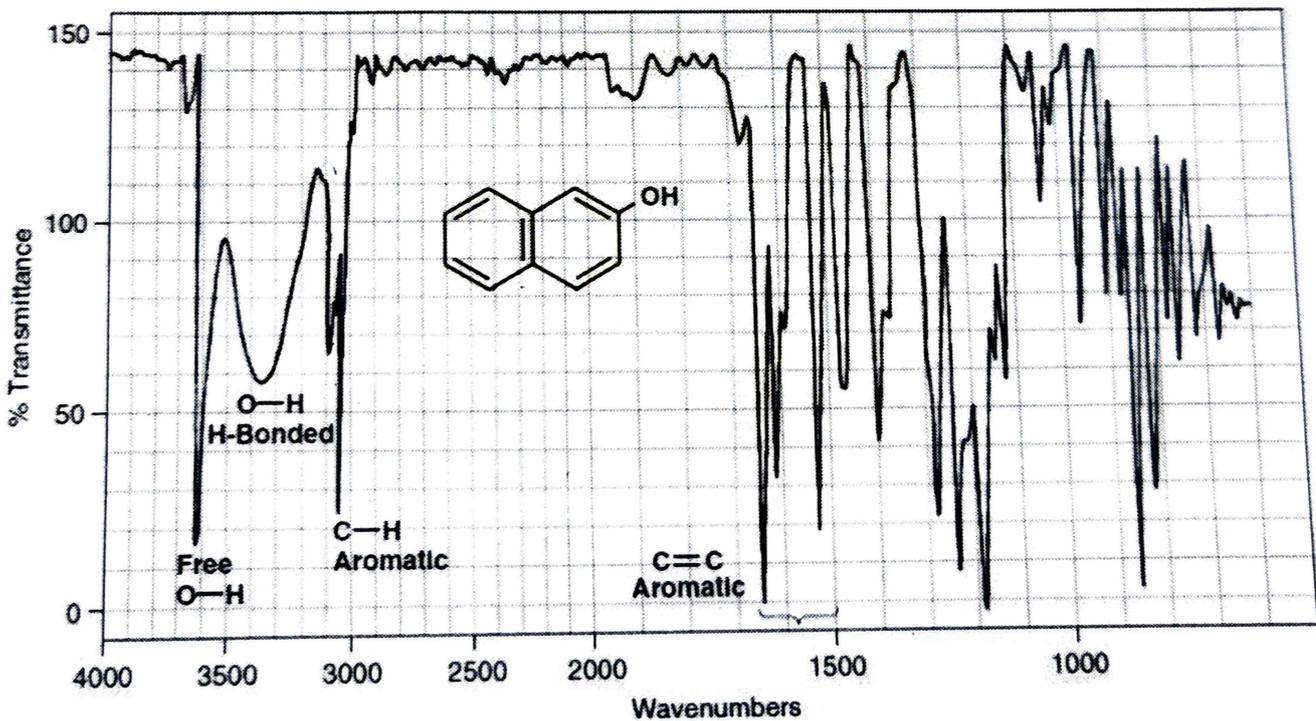
اما اهتزاز الشبي ل-O-H في (1260 - 1410) سم⁻¹

الايثرات

تحتوي الايثرات على نظام C-O-C ويظهر تردد المط (1000 - 1230) سم⁻¹



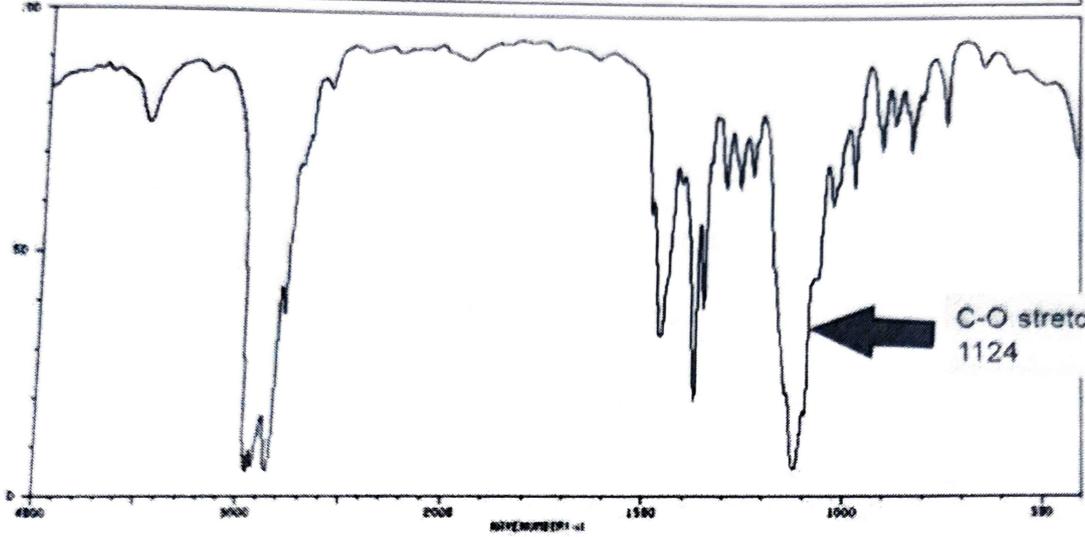
ملاحظة: في بعض المركبات المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل O-H، فإنها توجد بصيغتين، واحدة تكون مرتبطة باواصر هيدروجينية وأخرى تكون بدون اواصر هيدروجينية لذلك يلاحظ في الجارت حزمتين تظهر سوية لامتناس ال O-H كما في الجارت ادناه:



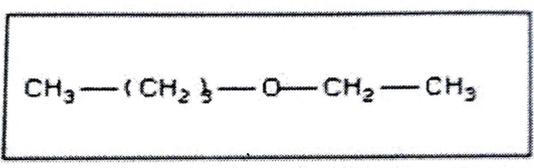
HIT-NO-2232 | SCORE= 1 | SOBS-NO-3296 | IR-NIDA-21940 : LIQUID FILM

BUTYL ETHYL ETHER

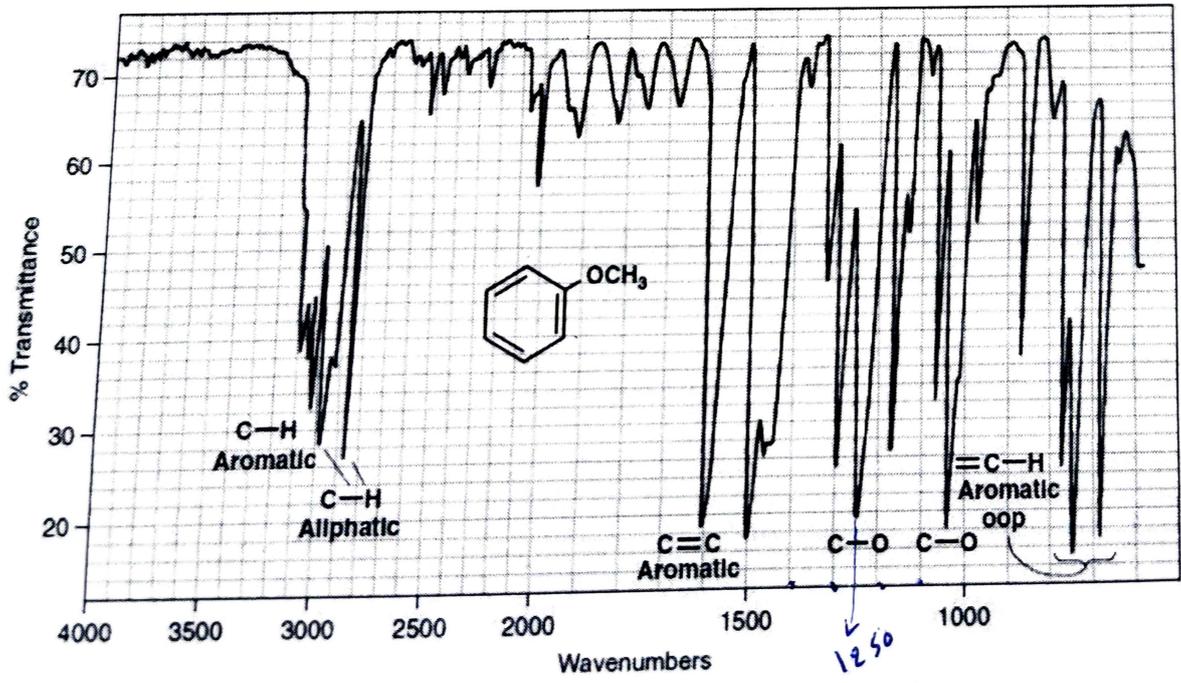
$C_8H_{18}O$



3499	74	1488	66	1264	60	902	68
3199	84	1466	32	1231	64	871	74
2961	4	1460	31	1124	5	827	68
2936	6	1412	62	1096	16	799	79
2863	4	1377	18	1027	58	739	74
2800	39	1354	37	1015	82	646	85
2696	81	1300	68	972	62		



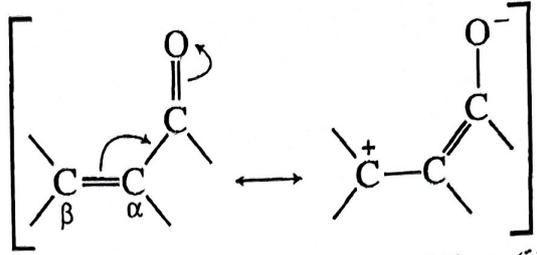
ملاحظة: الايثرات الفينولية والفاينيلية تزاح الى يسار الطيف ، بينما الايثرات الاليفاتية تزاح الى يمين الطيف .



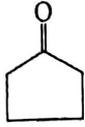
مركبات الكربونيل

ان امتصاص المط للمجموعة $C=O$ يتأثر بعدة عوامل من اهمها :

- 1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects
- 2- ظاهرة التعاقب بالاصرة المزدوجة $C=C$ مع $C=O$ يزيد التعاقب من زيادة خصائص الاصرة المنفردة للاصرتين $C=C$ مع $C=O$ وان الرزونانس يقلل من ثابت القوة K وينتج بذلك انخفاض في امتصاص تردد الكربونيل و الاصرة المزدوجة , حيث ان يشكل عام التداخل β, α للاصرة المزدوجة والكربونيل يقلل التردد للكربونيل بمقدار $25-45 \text{ cm}^{-1}$. وان امتصاص الاصرة المزدوجة الاعتيادية بحدود 1650 cm^{-1} لكن في التعاقب يقل قيمة التردد ويظهر بحدود 1640 cm^{-1}



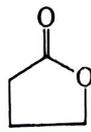
تأثير حجم الحلقة (توتر الحلقة) Ring-Size Effect
 ان تقليل حجم الحلقة يزيد من تردد امتصاص $C=O$ كما موضح ادناه وتأثير حجم الحلق للاصرة
 المزدوجة ذكر سابقا في موضوع الالكينات .



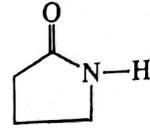
Cyclic ketone
 $1715 \rightarrow 1745 \text{ cm}^{-1}$



Cyclic ketone
 $1715 \rightarrow 1780 \text{ cm}^{-1}$

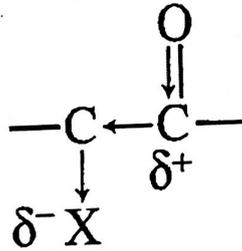


Cyclic ester
 (lactone)
 $1735 \rightarrow 1770 \text{ cm}^{-1}$

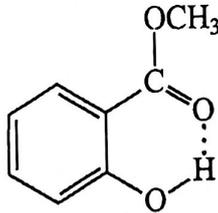


Cyclic amide
 (lactam)
 $1690 \rightarrow 1705 \text{ cm}^{-1}$

3- التأثيرات الالكترونية وتأثير المجاميع المعوضة
 يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليقاتي مشبع بذرة مغايرة (X) في ازاحة امتصاص الكربونيل .
 ويعتمد اتجاه الازاحة على سيادة تأثير الحث او تأثير الرزونانس
 فتأثير الحث يخفض طول الاصرة $C=O$ ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تأثير الرزونانس فيزيد
 طول الاصرة $C=O$ ويخفض تردد امتصاصها .



4- تأثير التاصر الهيدروجيني (ضمنية او بينية) Hydrogen - Bonding Effect ان التاصر
 الهيدروجيني الضمني يخفض تردد امتصاص مط الكربونيل الى درجة اكبر مما يخفضة التاصر البيني



Methyl salicylate
 1680 cm^{-1}

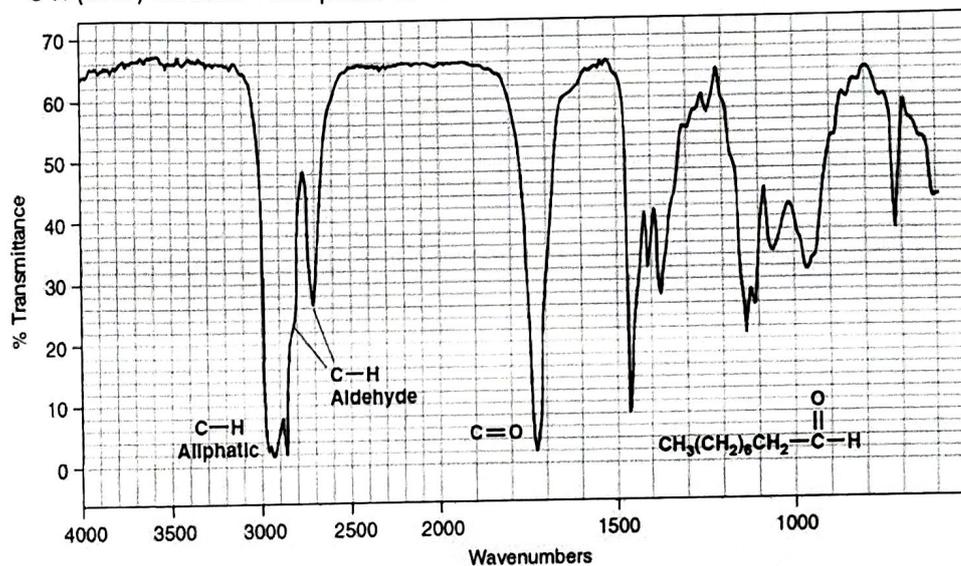
Carbonyl compounds مركبات الكربونيل

←————— cm^{-1} —————→							
1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690
Anhydride (band 1)	Acid chloride	Anhydride (band 2)	Ester	Aldehyde	Ketone	Carboxylic acid	Amide

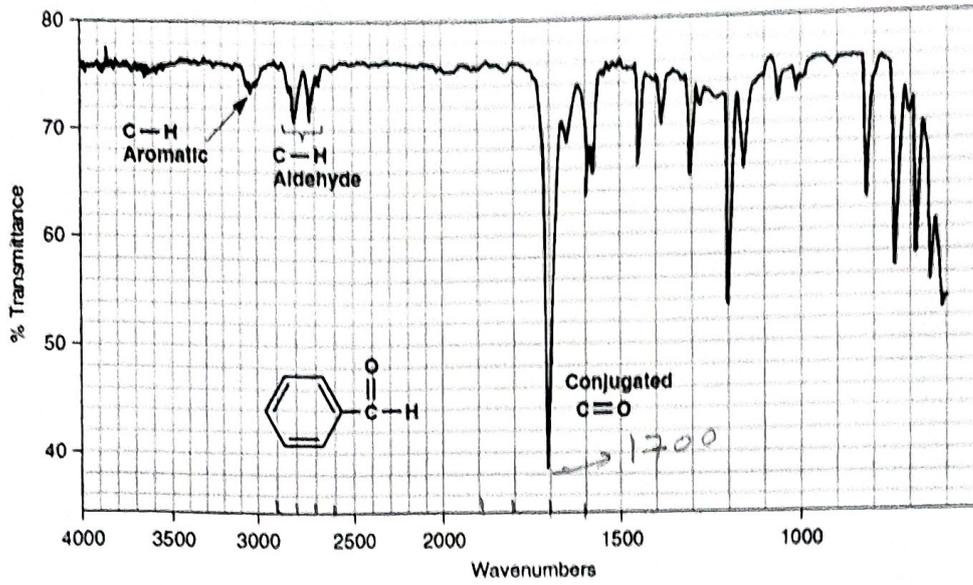
الدهيدات Aldehydes

C=O stretch 1725 cm^{-1}

C-H (CHO) stretch two peaks at 2750 cm^{-1} and 2850 cm^{-1}



ملاحظة وجود القتران لمجموعة الكربونيل مع نظام اواصر مزدوجة ، سوف تزاح حزمة الامتصاص الى يمين الطيف.

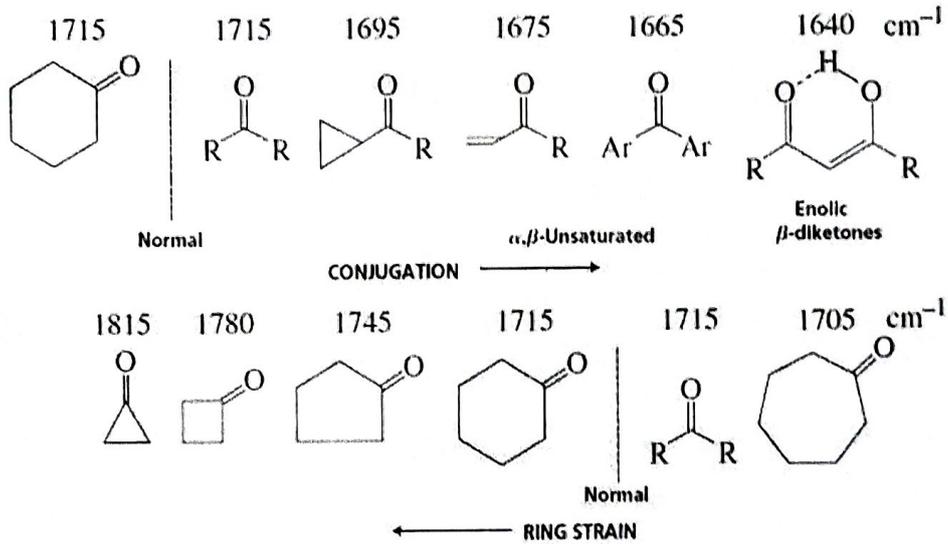


الكيتونات Ketones

C=O stretch 1715 cm^{-1}

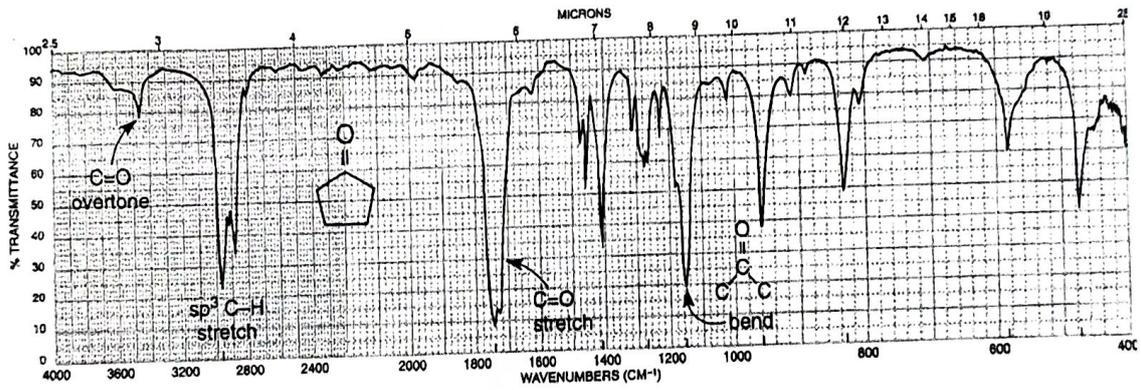
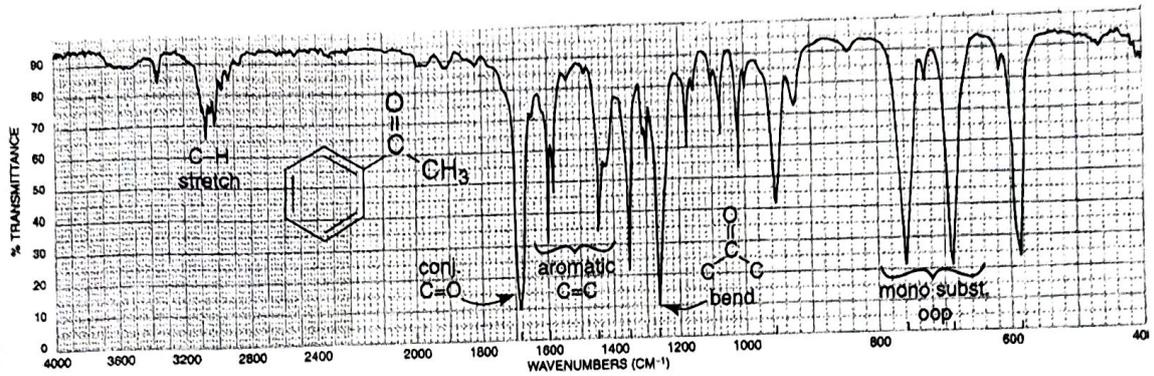
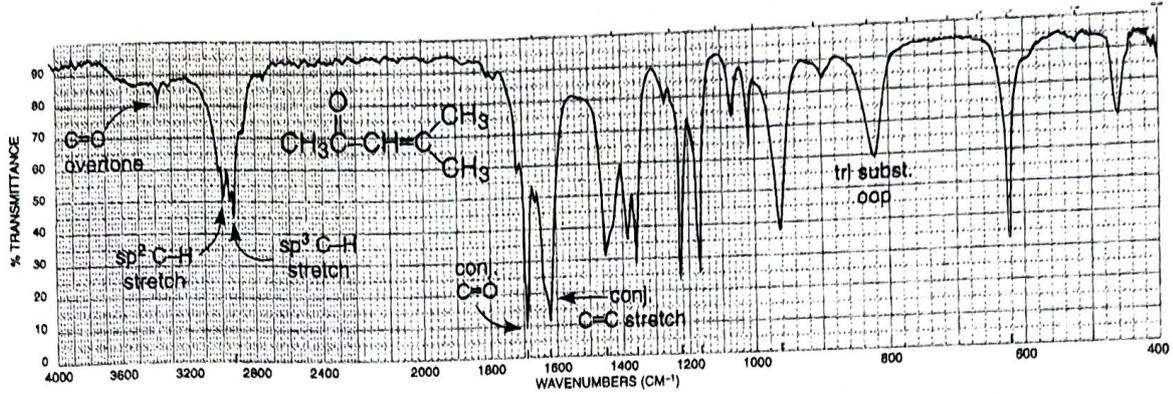
الاقتران يزيح الحزمة الى يمين الطيف. اما في حالة الحلقات المتوترة Strained rings فان الحزمة تزاح الى يسار الطيف

كما موضح ادناه:

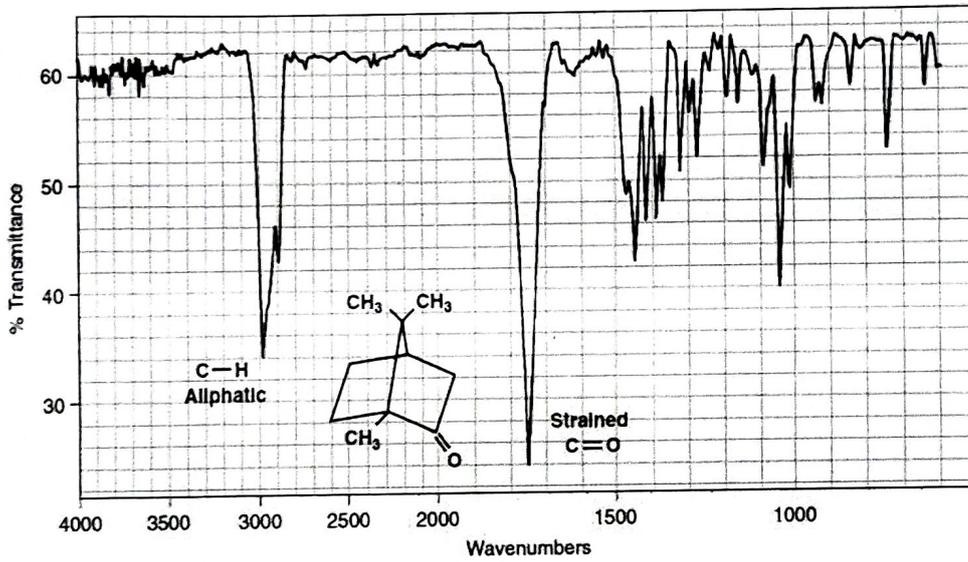
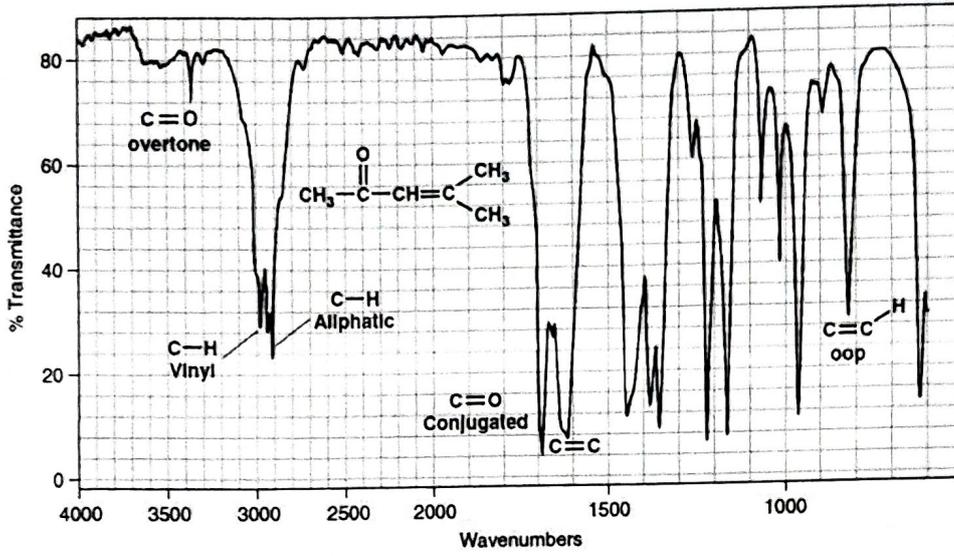


الانحناء يظهر بشدة متوسطة بمدى $1300-1100\text{ cm}^{-1}$

وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الأشعة ما تحت الحمراء



ان اهتزاز المط $\text{C}=\text{O}$ بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



Carboxylic acid الحوامض الكاربوكسيلية

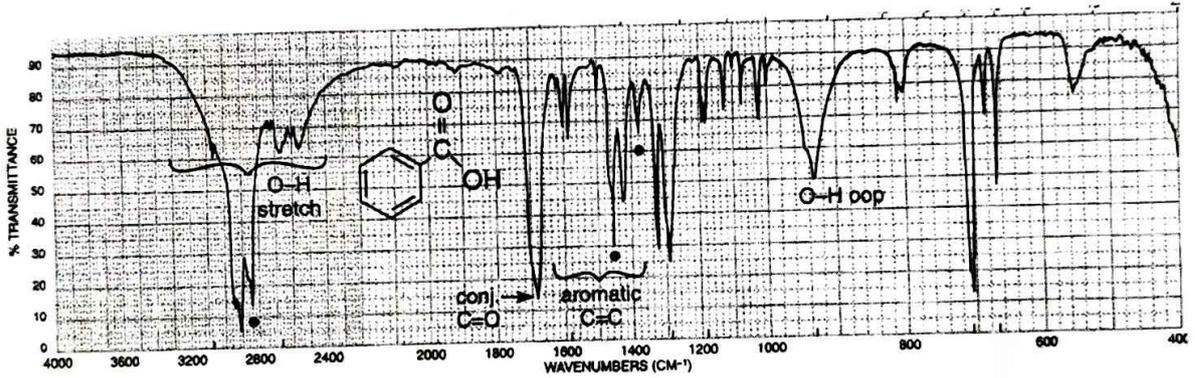
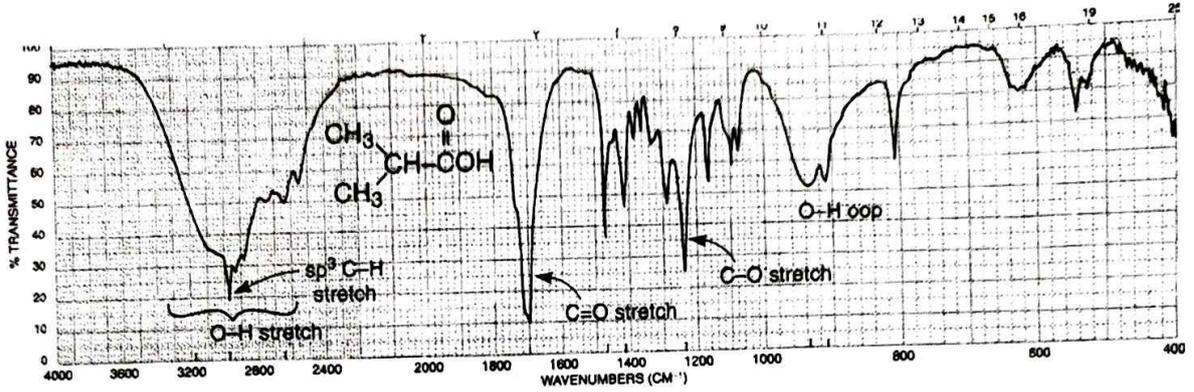
O-H stretch very broad $3300-2500\text{ cm}^{-1}$

C=O stretch broad $1730-1700\text{ cm}^{-1}$

الاقتران يزيح الحزمة الى يمين الطيف.

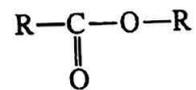
C-O stretch $1320 - 1210\text{ cm}^{-1}$

تكون مجاميع كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية أكثر شدة من الكيتونات. تمتص كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية قرب $1706-1720 \text{ cm}^{-1}$ الحزم المتوقعة للحامض الكاربوكسيلي
 O-H تكن جدا عريضة اهتزاز المط بحدود $2400-3400 \text{ cm}^{-1}$
 C=O تحدث اهتزاز المط $1730-1700 \text{ cm}^{-1}$ وان التعاقب يغير الامتصاص نحو تردد اوطا .
 C-O المط يحدث بالمدي $1320-1210 \text{ cm}^{-1}$ وتكون ذات شدة متوسطة .
 كما في الامثلة التالية :

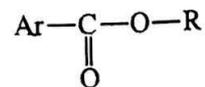
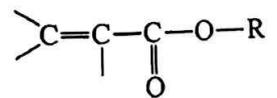


الاسترات Esters

تكون مجاميع كاربونيل الاسترات الاليفاتية البسيطة تظهر قرب $1750-1735 \text{ cm}^{-1}$ الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكاربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفينيل
 يستجيب تردد كاربونيل الاستر الى التغيرات البينية بجوار مجموعة الكاربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي
 توضيح لامتصاصات الطيفية وتأثير البيئة المجاورة للكاربونيل.

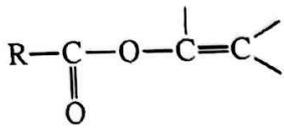


تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الاليفاتية المشبعة عند $1735-1750 \text{ cm}^{-1}$

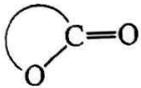


تقع حزمة امتصاص $C=O$ للاسترات الفاتر بينا غير المشبعة عند 1715-1745 cm^{-1} وامتصاص الاصرة المزدوجة $(C=C)$ عند 1640-1625 cm^{-1}

تعاقب مجموعة الكاربونيل $C=O$ مع الفينيل: امتصاص $C=O$ المشبعة عند 1715-1740 cm^{-1} و امتصاص -1600 cm^{-1} يعود للحلقة



ان التعاقب الحاصل بين الاصرة المفردة للاوكسجين و $(C=C)$ او الفينيل يكون امتصاص حزمة امتصاص $C=O$ عند 1765-1762 cm^{-1}

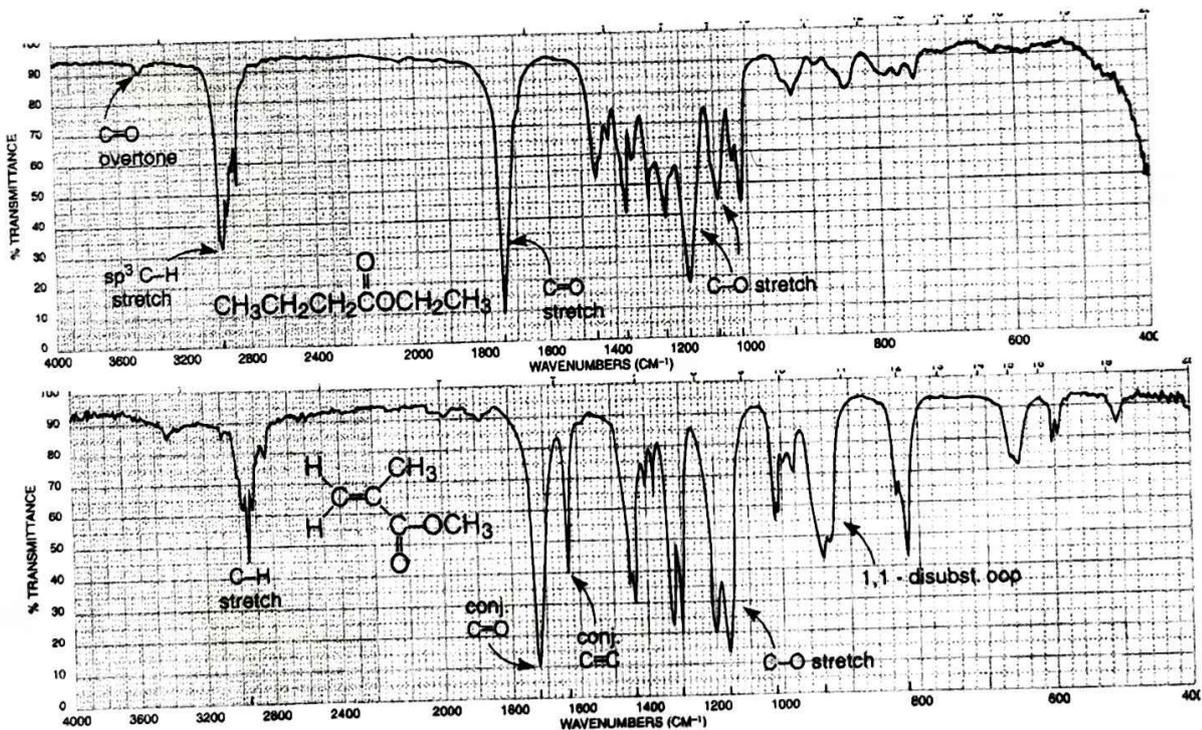


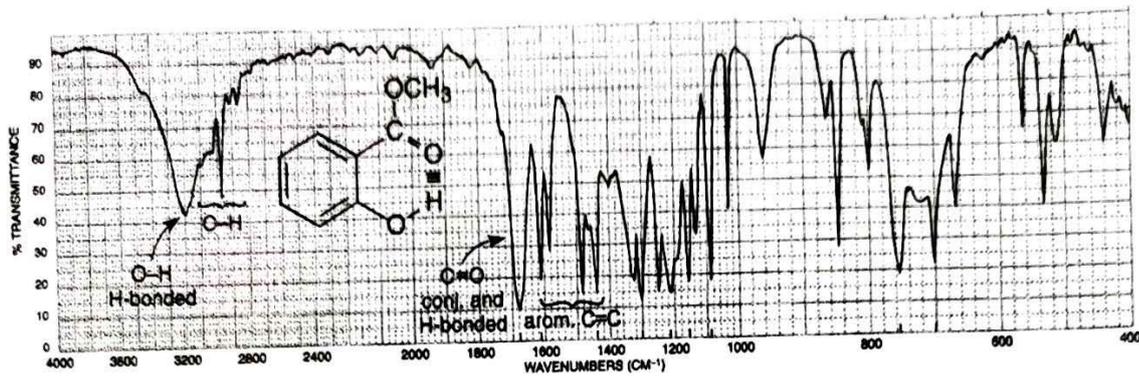
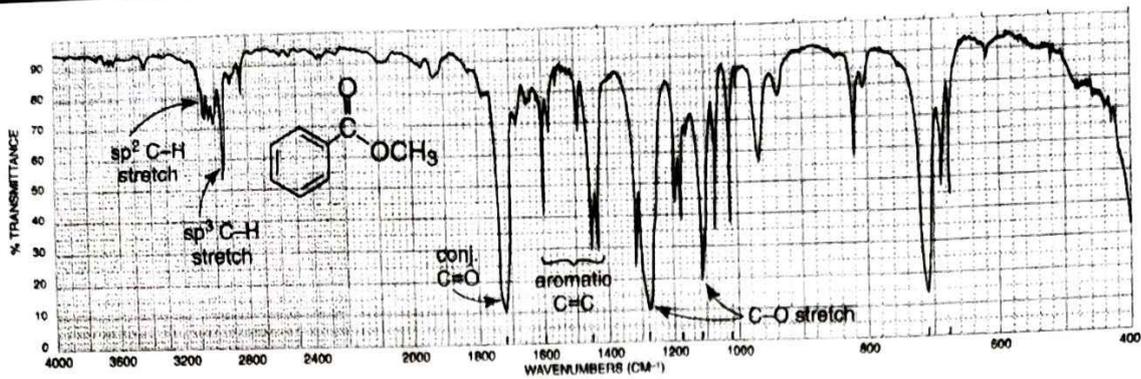
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص $C=O$ مع تقليل حجم الحلقة

المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى -1300 cm^{-1} الى 1000 cm^{-1}

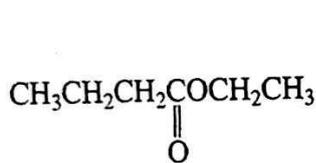


التالي امثلة لاطياف لمركبات استرية

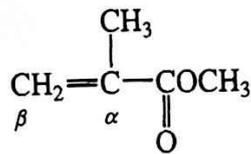




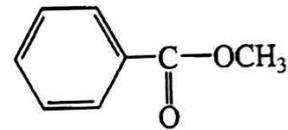
ان تأثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :



Ethyl butyrate
1738 cm⁻¹

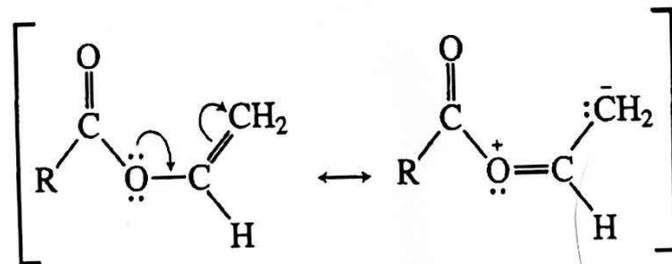


Methyl methacrylate
1725 cm⁻¹

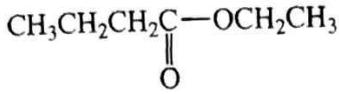


Methyl benzoate
1724 cm⁻¹

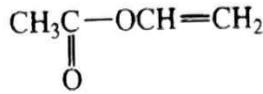
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكربونيل C=O وكما موضح ادناه تأثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكربونيل



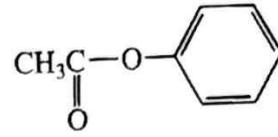
ان C=O يظهر امتصاص عند 1762cm⁻¹ ويقل بمقدار 25 cm⁻¹ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

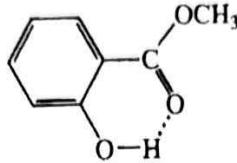


Vinyl acetate
1762 cm^{-1}



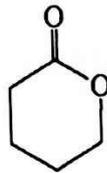
Phenyl acetate
1765 cm^{-1}

ان تأثير التاصر الهيدروجيني عندما يكون ظمني او بيني intramolecular(internal) hydrogen bonding يؤدي الى تقليل التردد لمجموعة الكربونيل كما موضح لطيف المثل سلسليت

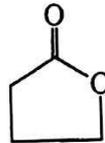


Methyl salicylate
1680 cm^{-1}

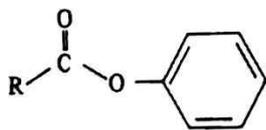
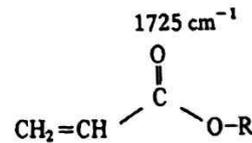
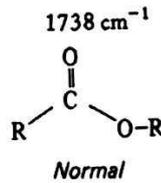
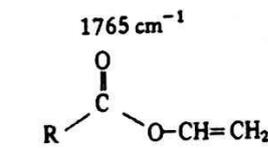
كذلك الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة الكربونيل يؤدي زيادة التردد عند تقليل حجم الحلقة . فالحلقة السداسية للاستر يكون امتصاص مجموعة الكربونيل مشابهها لاستر غير الحلقي ويكون بحدود 1735cm^{-1} . ولكن بسبب زيادة الشد الزاوي فيكون الاستر الخماسي الحلقة يكون امتصاص الكربونيل يزيد بمقدار 35cm^{-1} مقارنة مع الاستر السداسي الحلقة .



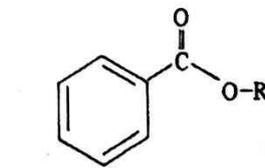
δ -Valerolactone
1735 cm^{-1}



γ -Butyrolactone
1770 cm^{-1}

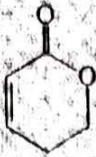
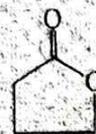
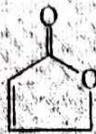


Conjugation
with oxygen



α,β or aryl
conjugation

والجدول التالي يبين تأثير حجم الحلقة وتأثير التعاقب مع الاوكسجين وتأثير $\beta\alpha$ غير المشبعة في امتصاصات $\text{C}=\text{O}$ واللاكتونات

Ring-Size Effects (cm^{-1})	α, β Conjugation (cm^{-1})	Conjugation with Oxygen (cm^{-1})
 1735	 1725	 1760
 1770	 1750	 1800
 1820		

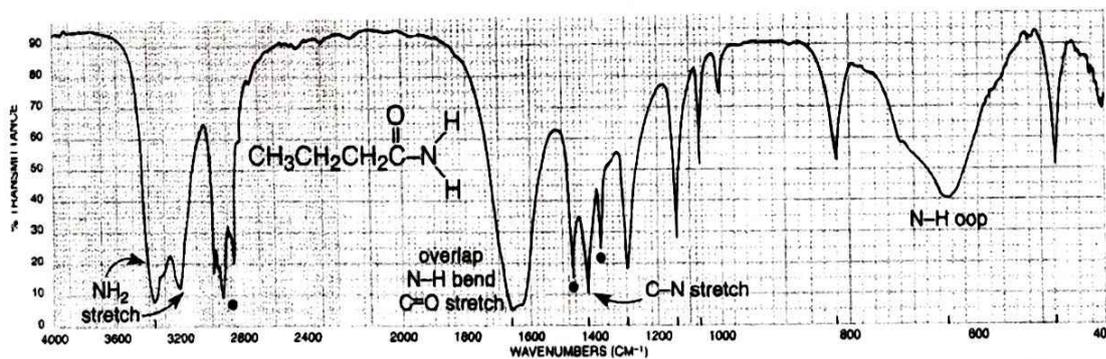
الاميدات Amides

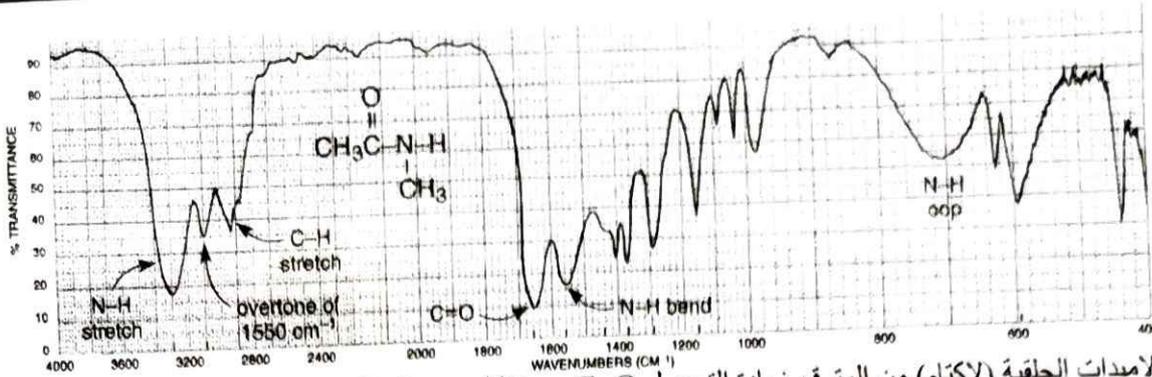
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ في المدى $1680-1630\text{cm}^{-1}$ وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناه

$\text{C}=\text{O}$ اهتزاز المط يحدث بحدود $1680-1630\text{cm}^{-1}$

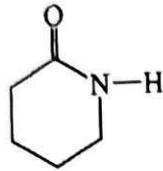
$\text{N}-\text{H}$ المط للاميدات الاولية $-\text{NH}_2$ يعطي حزمتين قريبتين من $3350\&3180\text{cm}^{-1}$. الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود 3300cm^{-1}

$\text{N}-\text{H}$ الاهتزاز الانحنائي للاميدات الاولية والثانوية يحدث بحدود $1640-1550\text{cm}^{-1}$

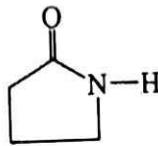




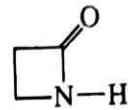
ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل C=O مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناه



$\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$



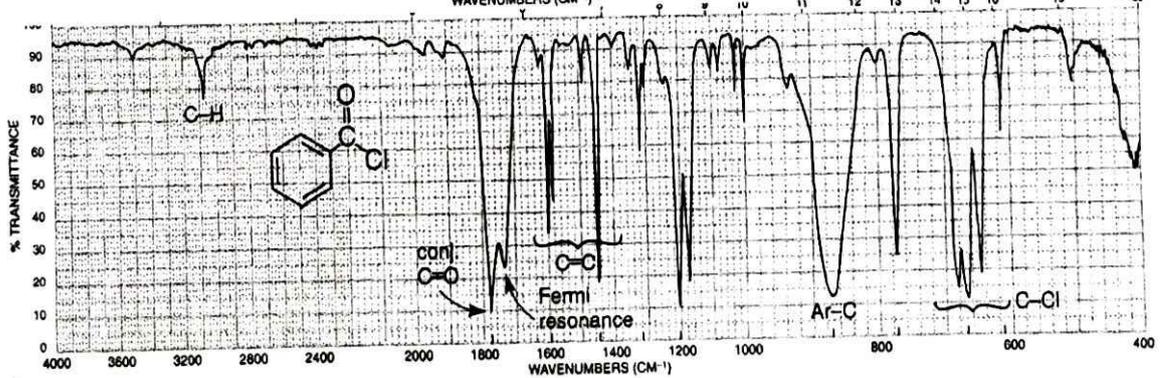
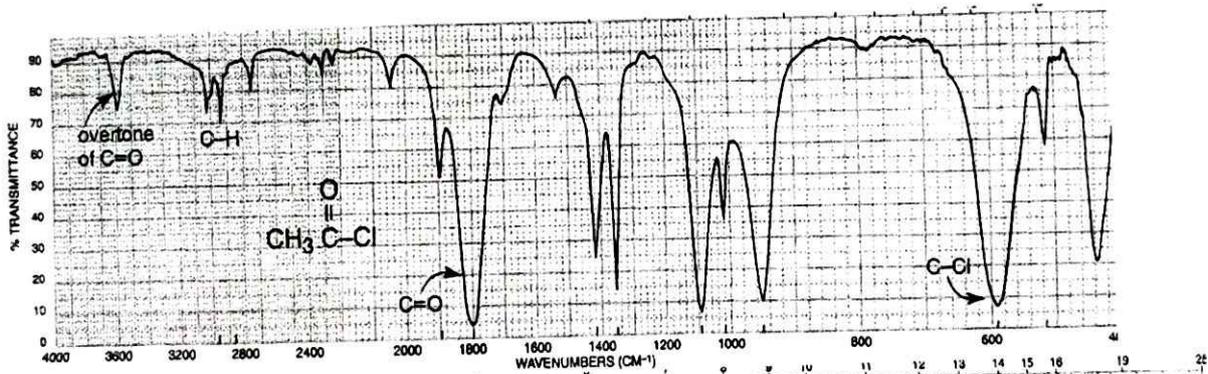
$\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$



$\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$

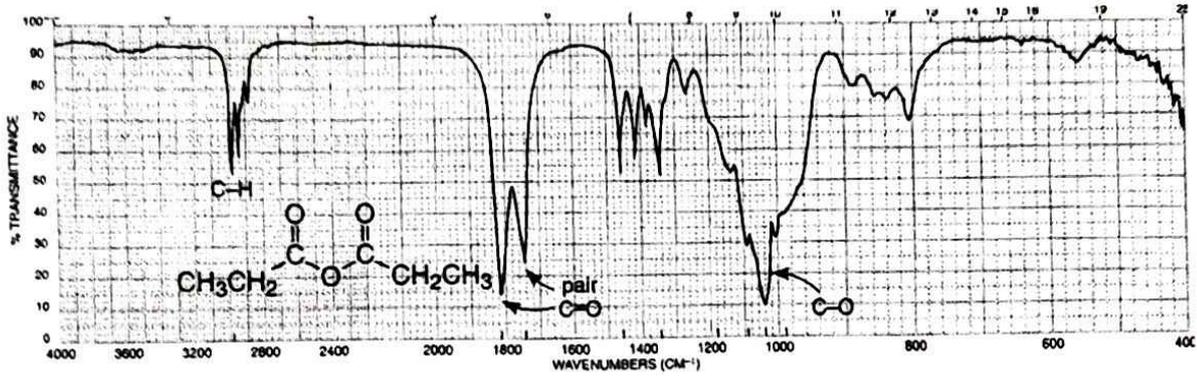
هاليدات الحوامض Acids Halides

ان اهتزاز المط لمجموعة الكربونيل C=O لهاليدات الحوامض غير المتبادلة يظهر امتصاص شديد عند 1810 cm^{-1} . اما هاليدات الحوامض المتعاقبة بتردد اوطا مثل كلوريدات الحوامض المتعاقبة يكون التردد من $1780-1760 \text{ cm}^{-1}$. وان اهتزاز المط ل C-Cl يكون بالمدى $730-550 \text{ cm}^{-1}$ والاشكال التالية توضح طيف كلوريد المثيل وكلوريد البنزويل.



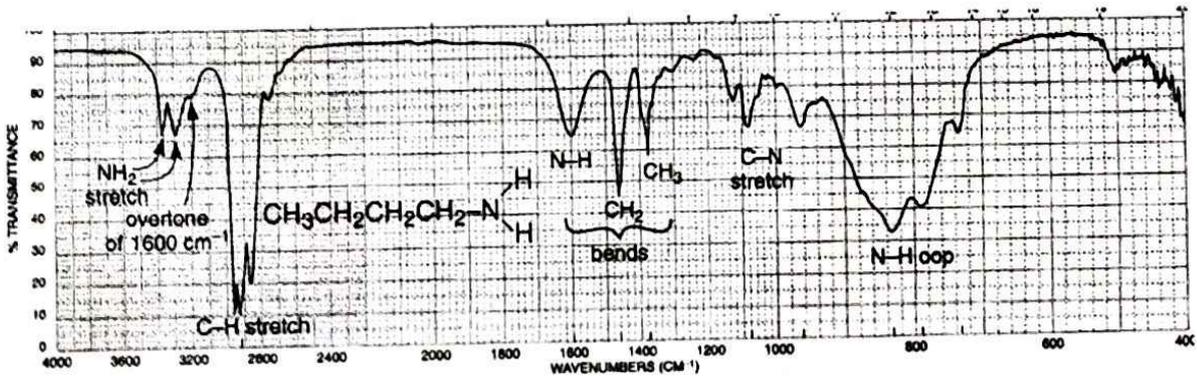
Carboxylic Acid Anhydrides الكاربوكسيلية

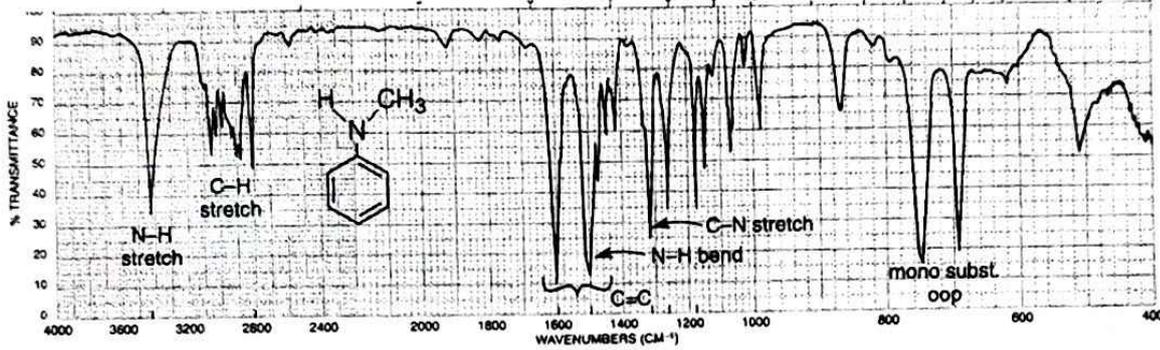
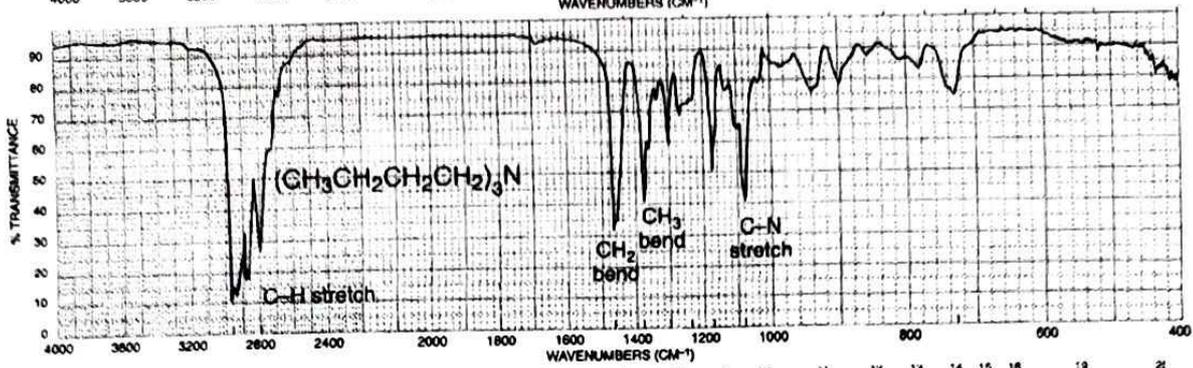
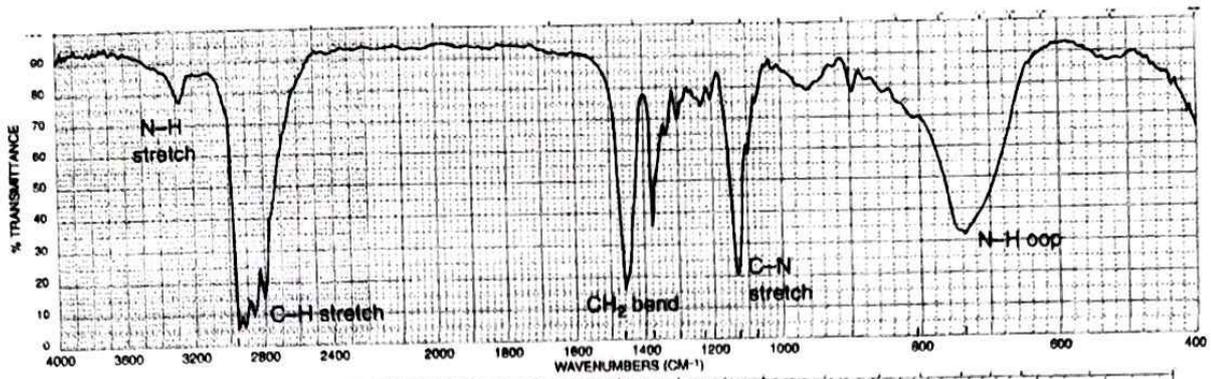
تظهر الانهيدريدات حزمتي مط في منطقة الكربونيل لمجموعة C=O تنشأ الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الآتي -1830 و $1740-1775-1800\text{cm}^{-1}$. وان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس. كذلك شد الحلقة للانهدريدات الحلقية يغير الامتصاص الى تردد عالي. كذلك تظهر الانهدريدات الحلقية ذات الحلقات الخماسية امتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الانهدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة. ان امتصاص اهتزاز امطلل C-O يحدث بالمدى $1300-900\text{cm}^{-1}$. والتالي يمثل طيف انهيدريد البروبانوك.



الامينات Amines

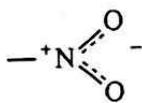
تظهر الامينات الاولية عند فحصها في المحلول المخفف حزمتي امتصاص للمط بالمدى $3500-3300\text{cm}^{-1}$ حيث يمثلان مط N-H غير متناظر ومتناظر حر واهتزاز انحنائي (bend) لل اصرة N-H تكون عريضة بالمدى $1640-1560\text{cm}^{-1}$. وتظهر الامينات الثانوية حزمة واحدة ضعيفة عند نفس المنطقة واهتزاز انحنائي (bend) لل اصرة N-H عند 1500cm^{-1} اما الامينات الثالثية لا تظهر امتصاص في هذه المنطقة $3500-3300\text{cm}^{-1}$. وان امتصاص اهتزاز المط للاصرة C-N يحدث بالمدى $1350-1000\text{cm}^{-1}$. ان الامينات الاروماتية تمتص الاصرة N-H في ترددات اعلى قليلا من الامينات الاليفاتية كذلك مط للاصرة C-N للامينات الاروماتية يظهر الامتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الامتصاص المقابل للامينات الاليفاتية لان ثابت قوة الاصرة C-N يزداد بالروزونانس مع الحلقة وكما هو مبين بالتمثلة التالية:





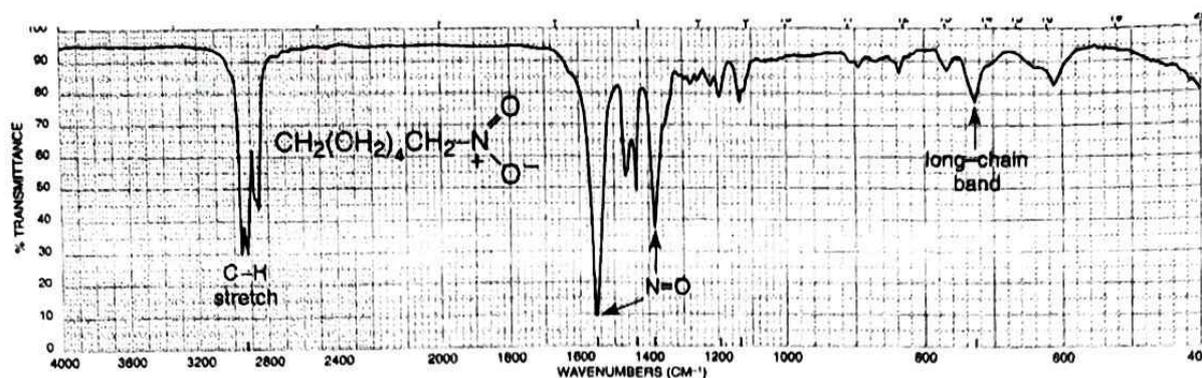
مركبات النترو، النترات، النترينات، اليزوسيانات والايمنات
يمكن تلخيصها بالاتي

NITRO COMPOUNDS



Aliphatic nitro compounds: asymmetric stretch (strong), $1600\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$;
symmetric stretch (medium), $1390\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$.

Aromatic nitro compounds (conjugated): asymmetric stretch (strong),
 $1550\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$; symmetric stretch (strong), $1355\text{--}1315\text{ cm}^{-1}$.



NITRILES $R-C\equiv N$

$-C\equiv N$ Stretch is a medium-intensity, sharp absorption near 2250 cm^{-1} . Conjugation with double bonds or aromatic rings moves the absorption to a lower frequency.

Examples: butyronitrile (Fig. 2.62) and benzonitrile (Fig. 2.63).

ISOCYANATES $R-N=C=O$

$-N=C=O$ Stretch in an isocyanate gives a broad, intense absorption near 2270 cm^{-1} .

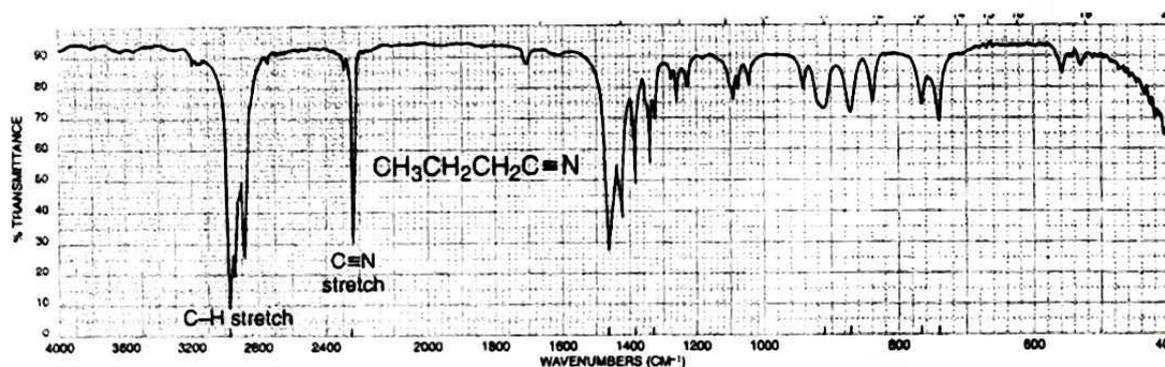
Example: benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

ISOTHIOCYANATES $R-N=C=S$

$-N=C=S$ Stretch in an isothiocyanate gives one or two broad, intense absorptions centering near 2125 cm^{-1} .

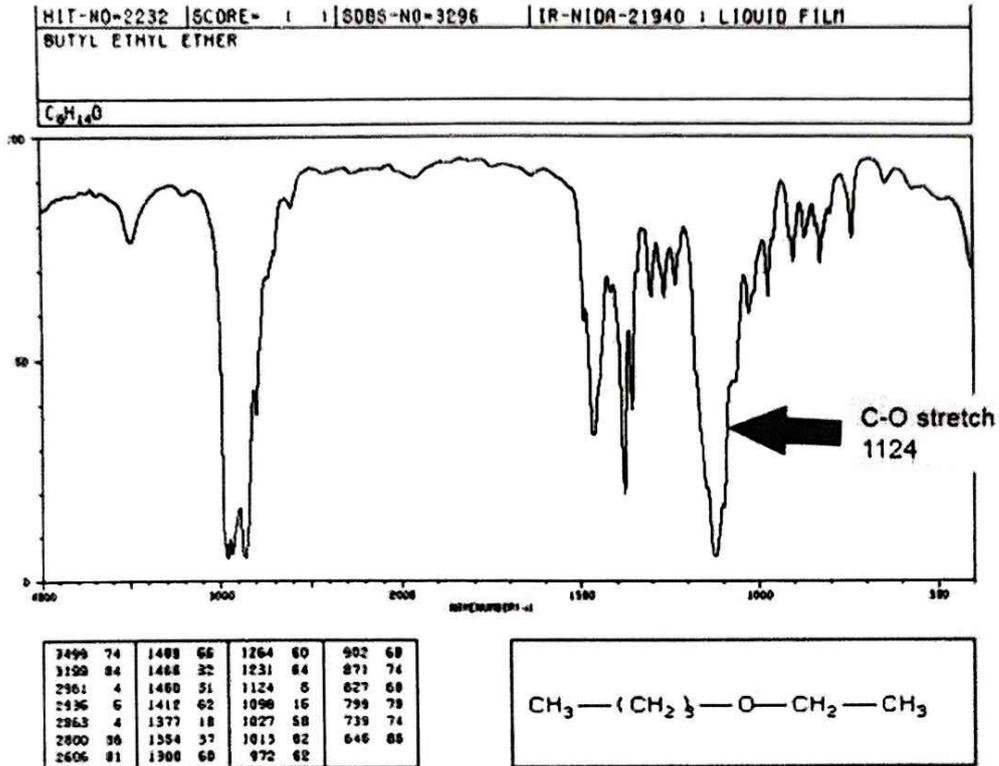
IMINES $R_2C=N-R$

$-C=N-$ Stretch in an imine, oxime, and so on gives a variable-intensity absorption in the range $1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$.

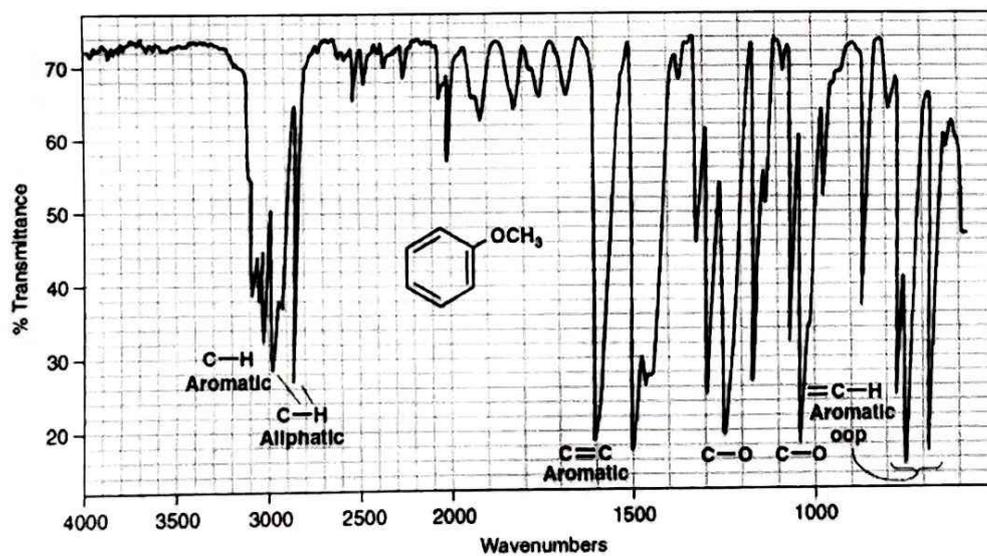


الايثرات Ethers

C-O stretch $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$



ملاحظة : الايثرات الفينولية والفائنية تزاح الى يسار الطيف ، بينما الايثرات الالفاتية تزاح الى يمين الطيف .

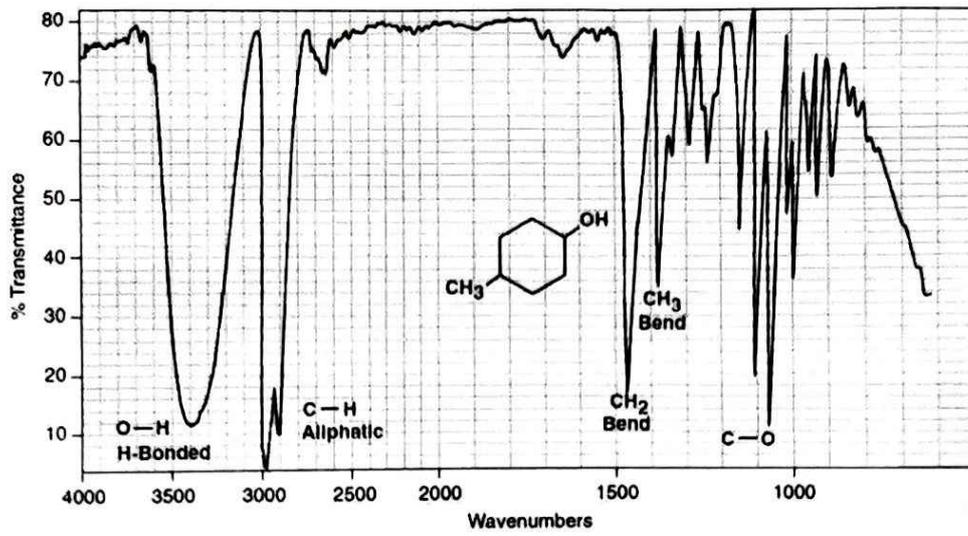


الكحولات والفينولات Alcohols and Phenols

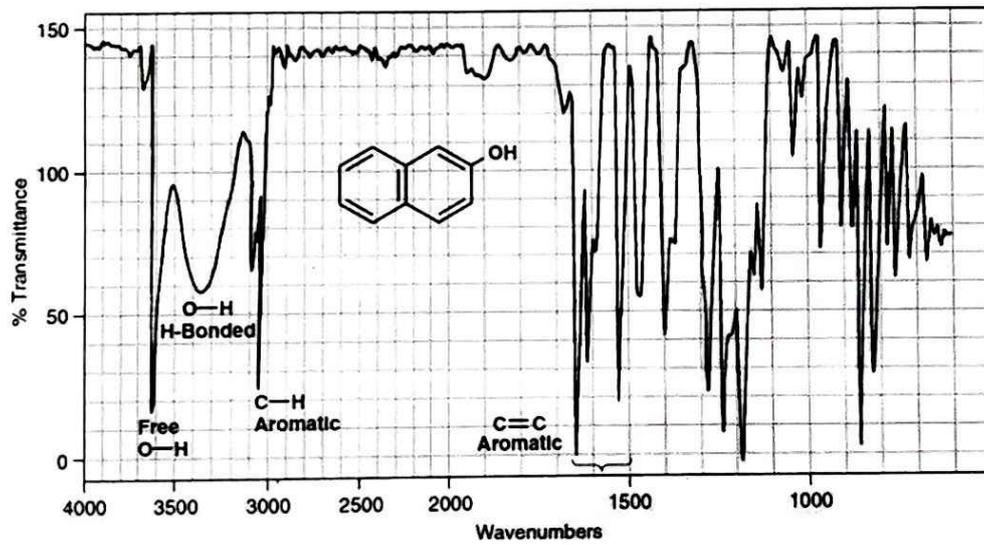
O-H stretch $3650 - 3600 \text{ cm}^{-1}$

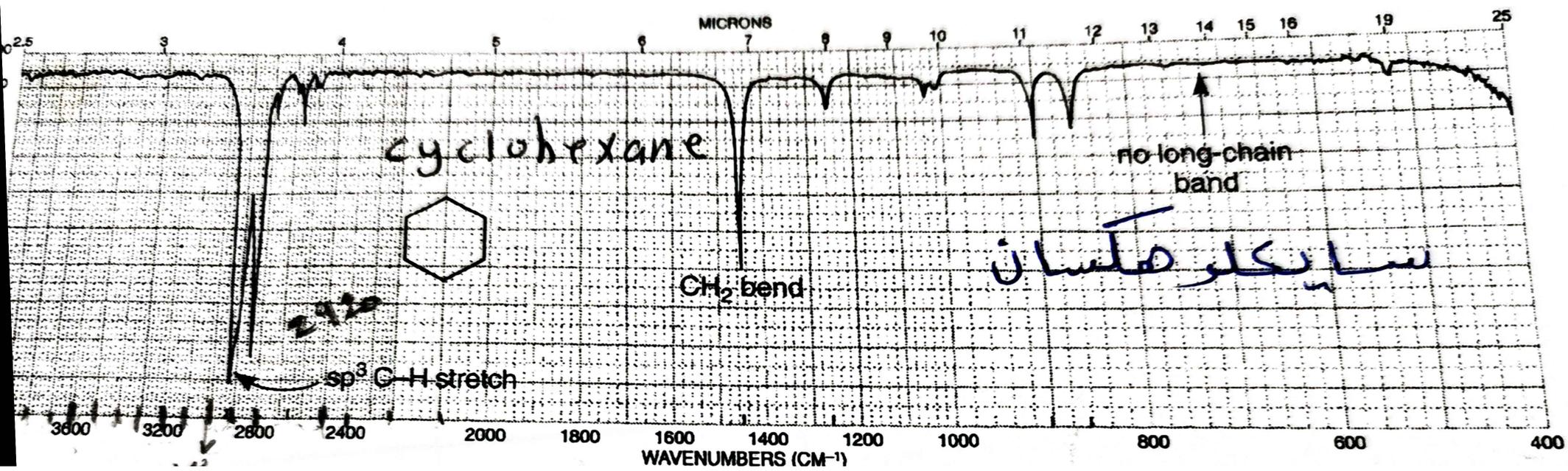
عند عدم وجود اواصر هيدروجينية فان مجموعة O-H تعطي امتصاص حاد في المنطقة $3650 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ، اما في حالة وجود اواصر هيدروجينية فمجموعة O-H تعطي امتصاص عريض يقع في المنطقة $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ،

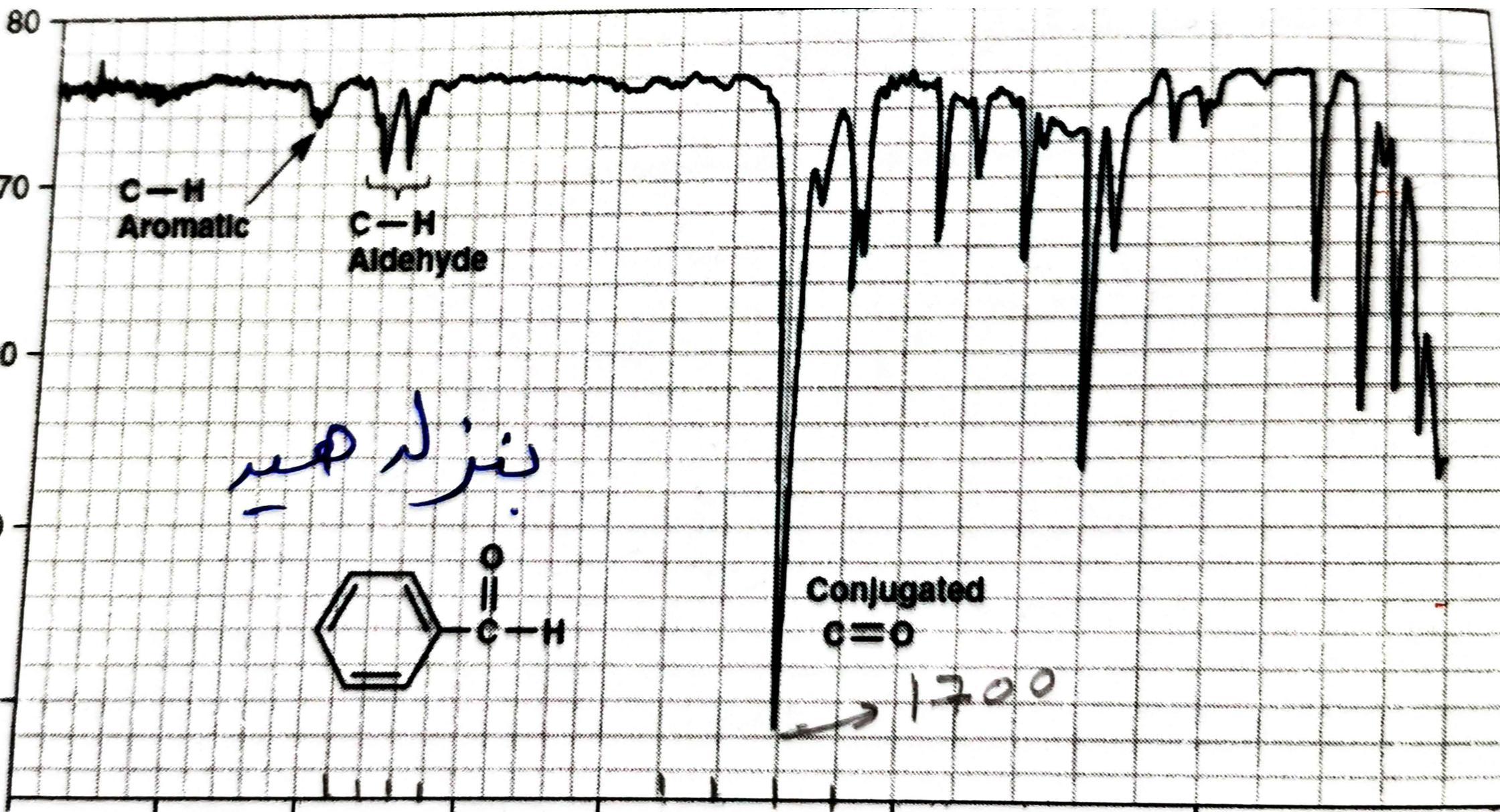
C-O stretch $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$



ملاحظة: في بعض المركبات المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل O-H ، فإنها توجد بصيغتين ، واحدة تكون مرتبطة باواصر هيدروجينية واخرى تكون بدون اواصر هيدروجينية لذلك يلاحظ في الجارت حزمتين تظهر سوية لامتناس ال O-H كما في الجارت ادناه:







C-H
Aromatic

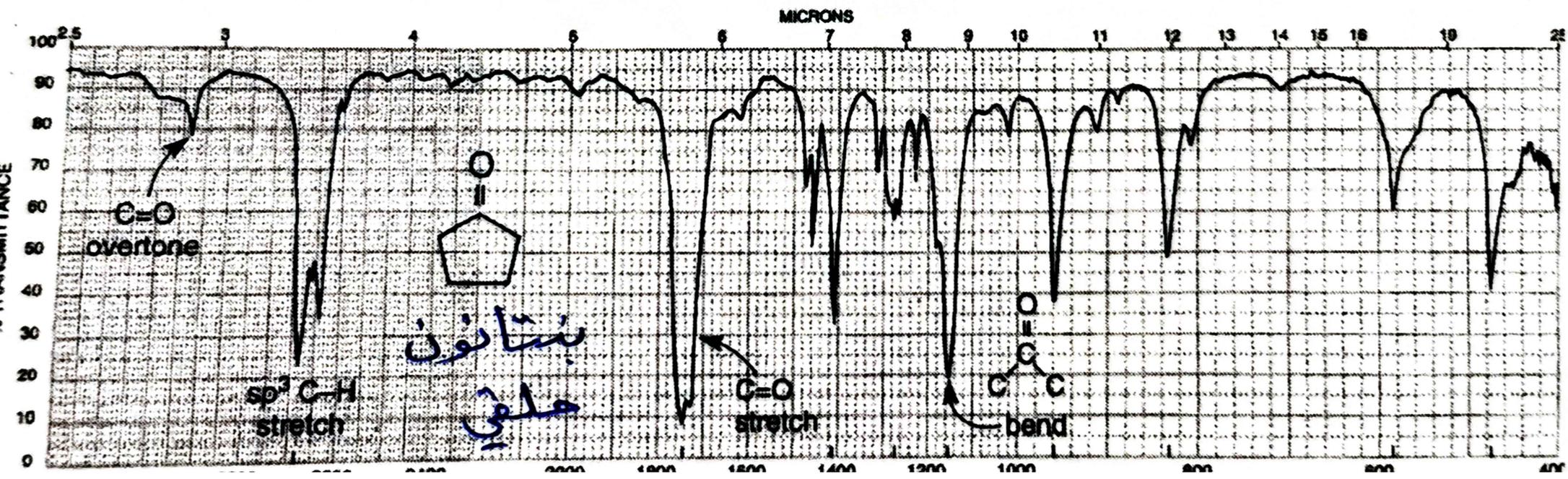
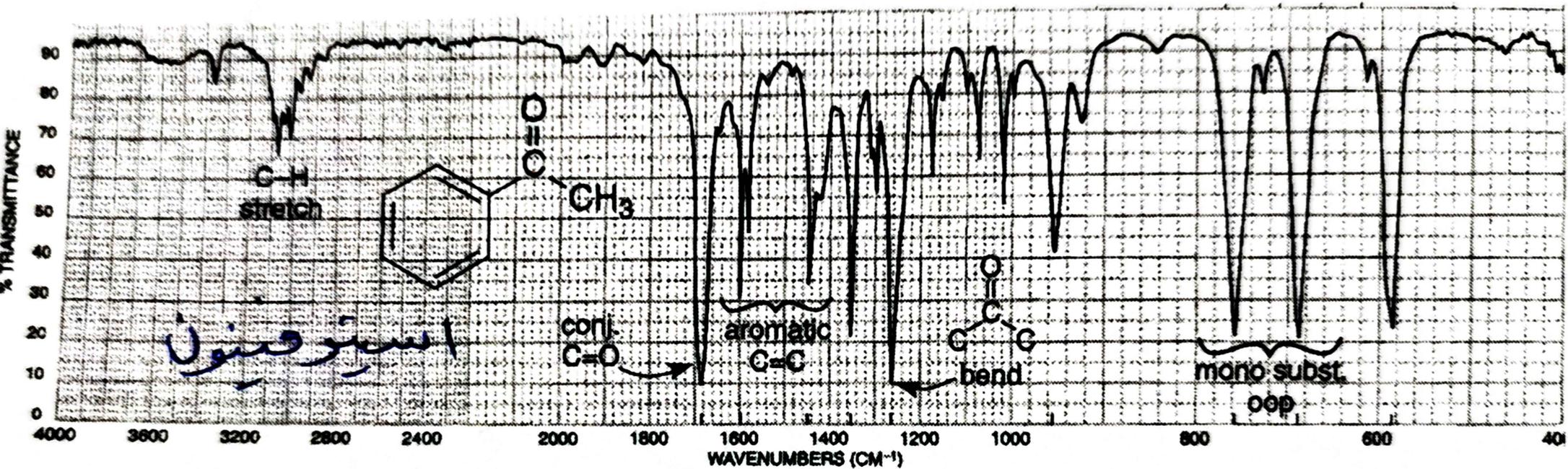
C-H
Aldehyde

بنزalde هيد

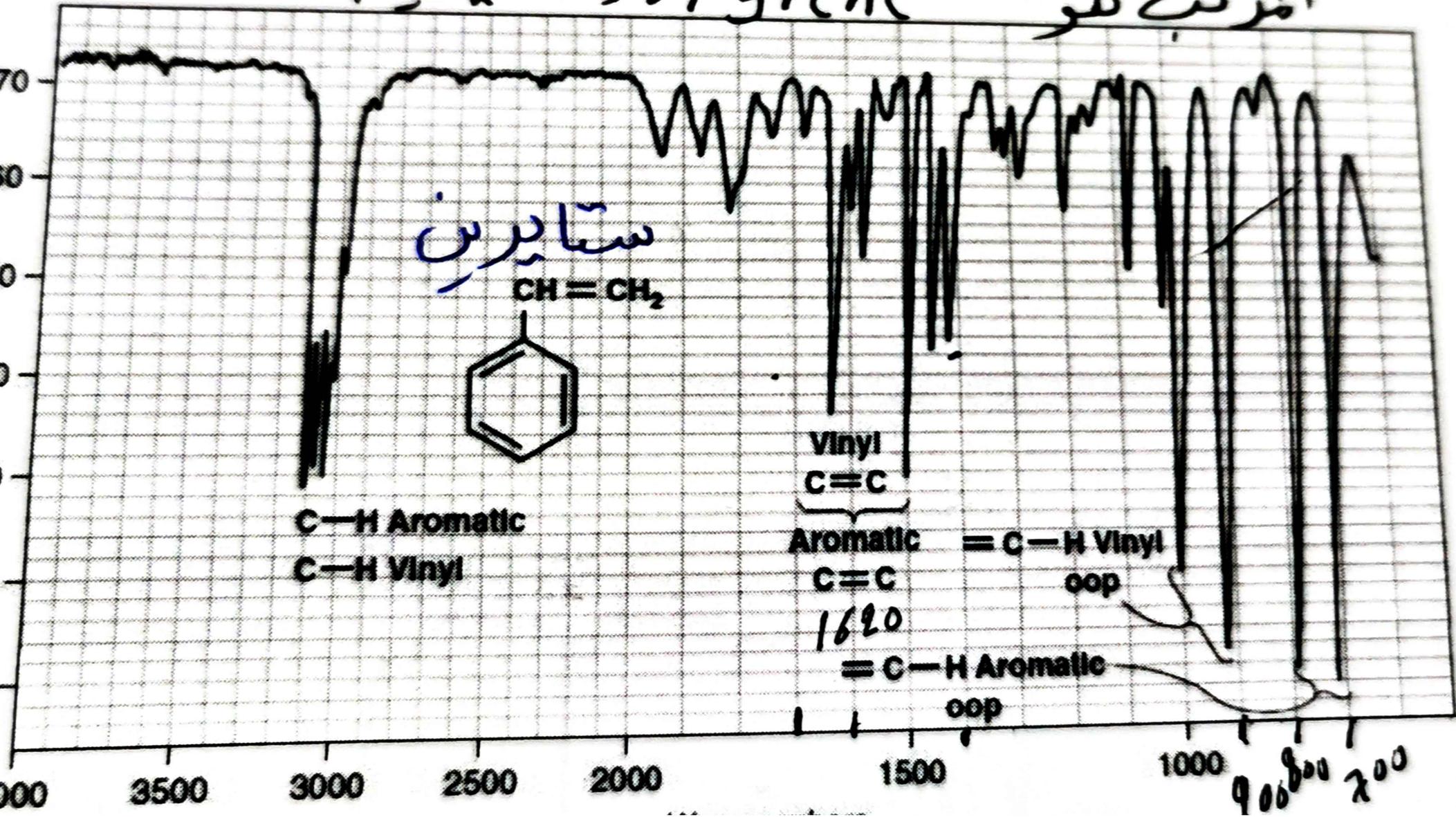


Conjugated
C=O

1700



المركب هو styrene (ستايرين)

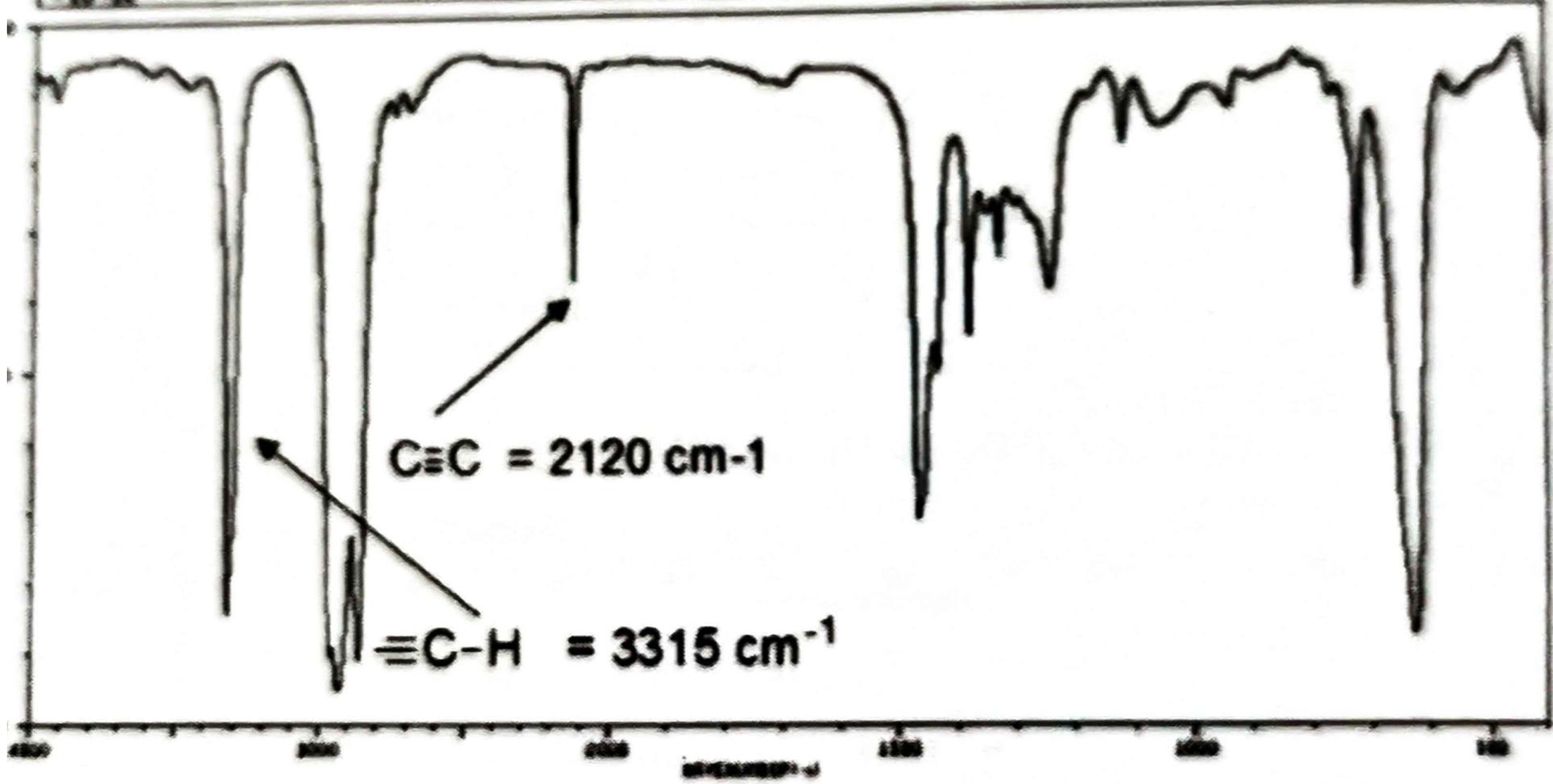


(600-650) cm^{-1}

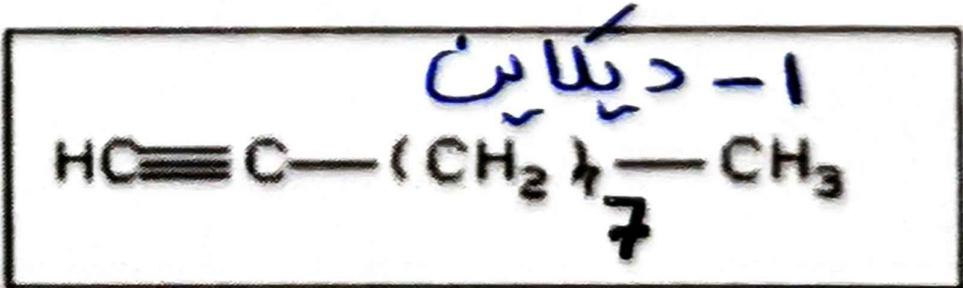
HIT-NO-362 | D.C.M.L. | SUBS-NO-8799 | IR-NUM-12025 | LIQUID FILM

1-DECYNE

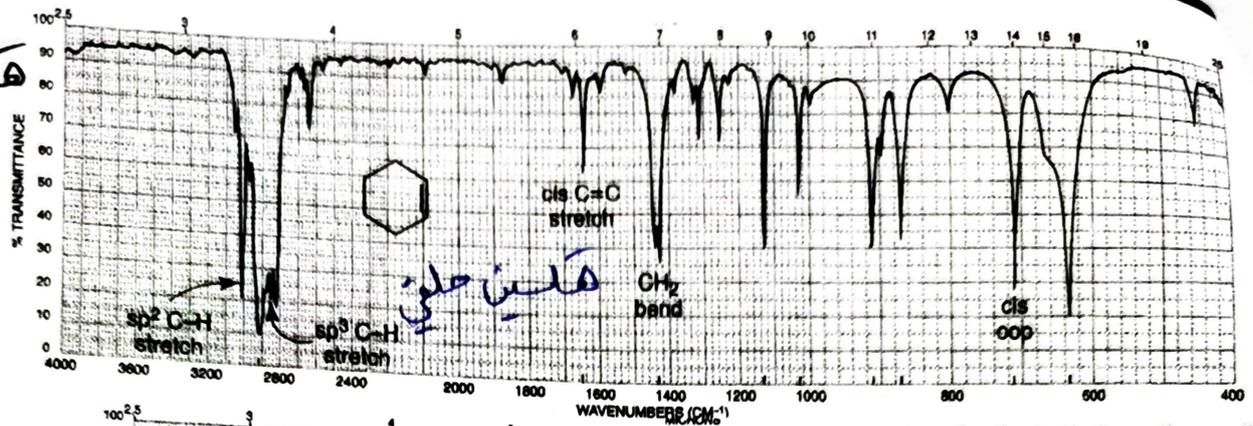
۱-دیکائین



3326	86	2878	84	1326	82	629	12
3315	14	2120	80	1242	58	557	84
2957	9	1468	27	1116	77	552	84
2930	4	1433	47	1066	79		
2872	15	1378	52	937	81		
2856	8	1352	68	766	84		
2733	84	1343	69	723	88		

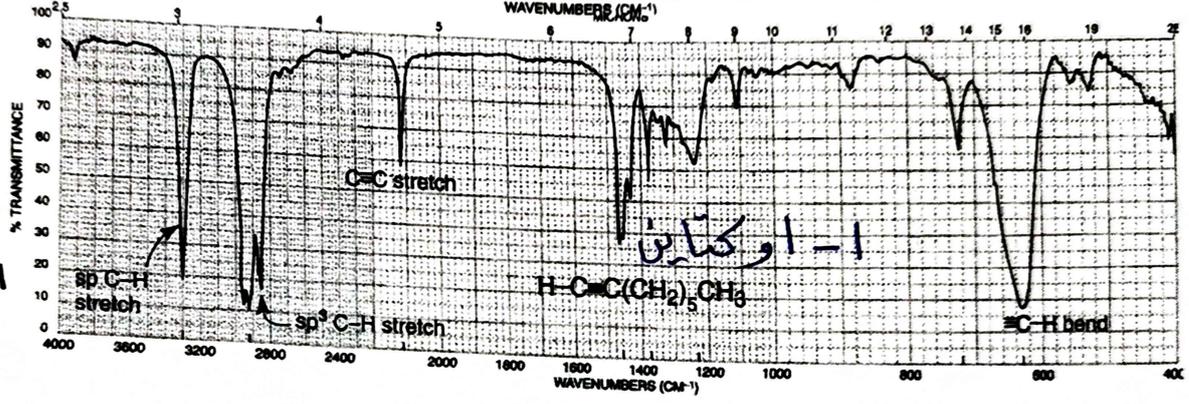


هكسين حلقي



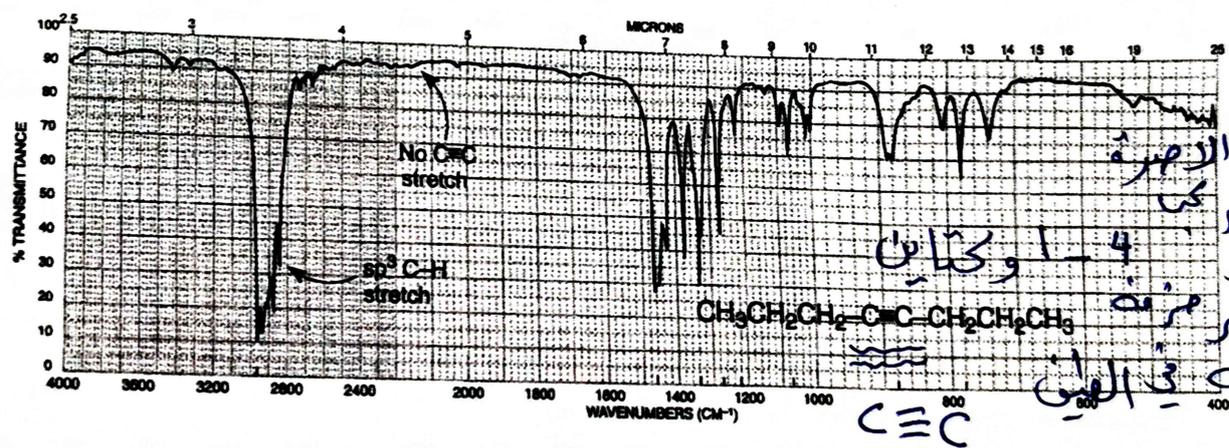
هكسين حلقي

1-اوكتانين



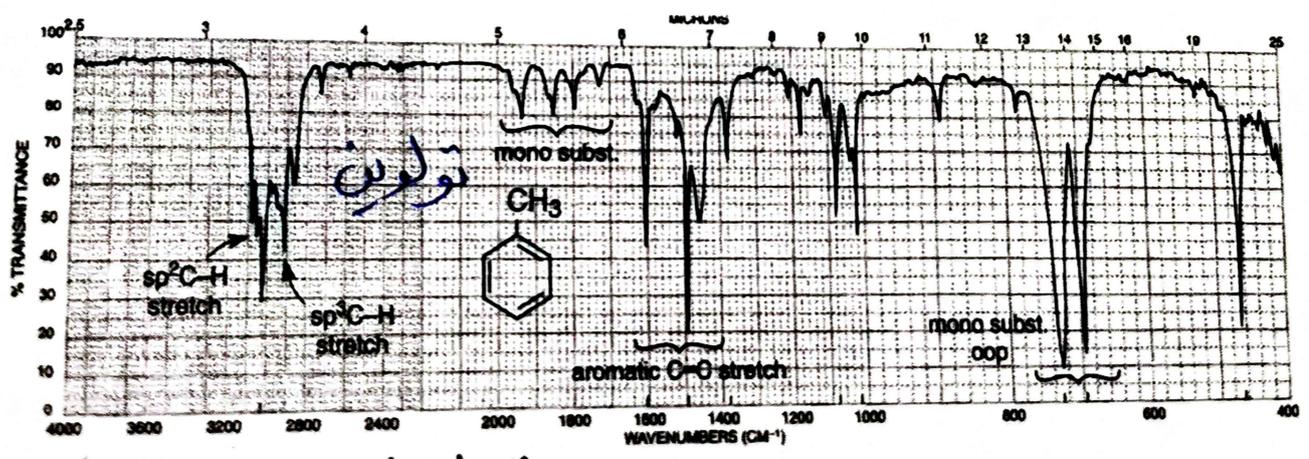
1-اوكتانين

1.4 اوكتانين



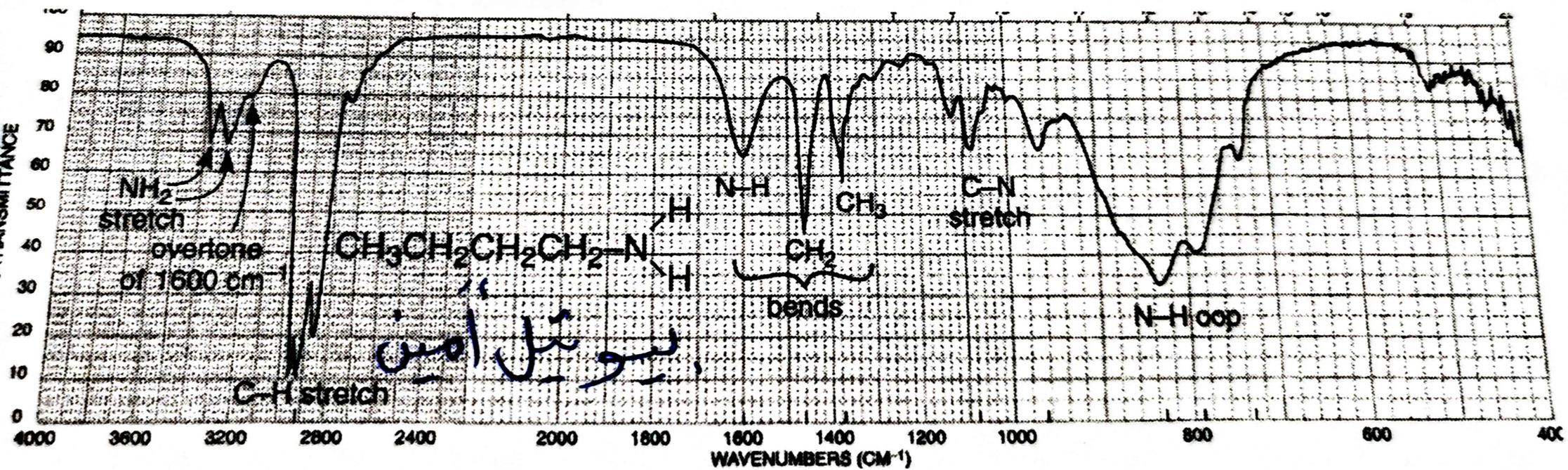
4-اوكتانين

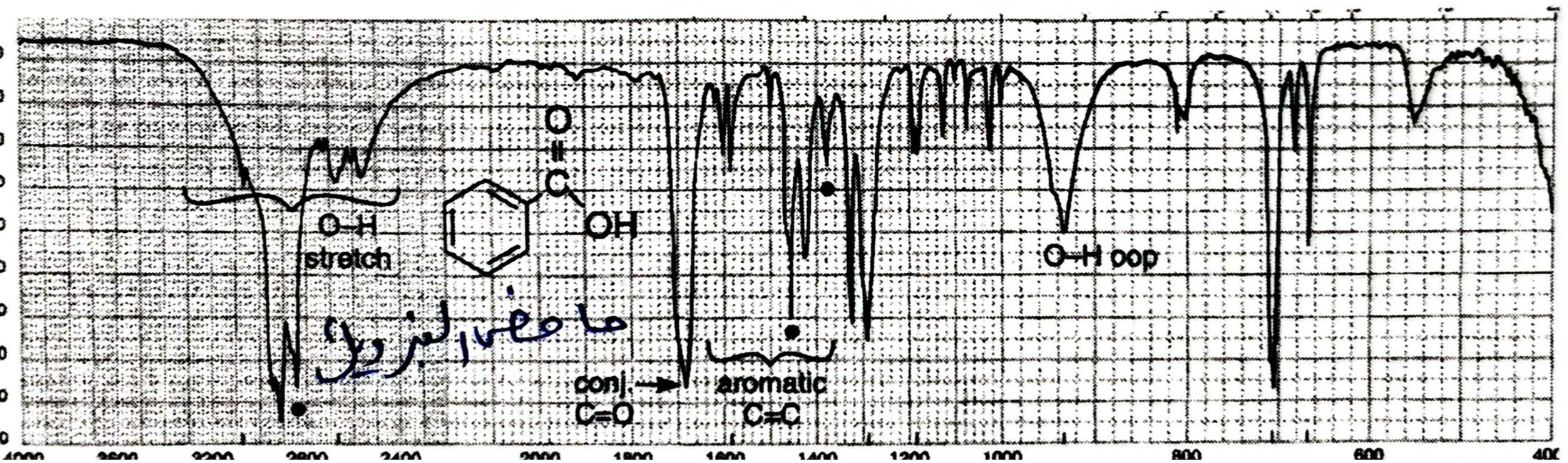
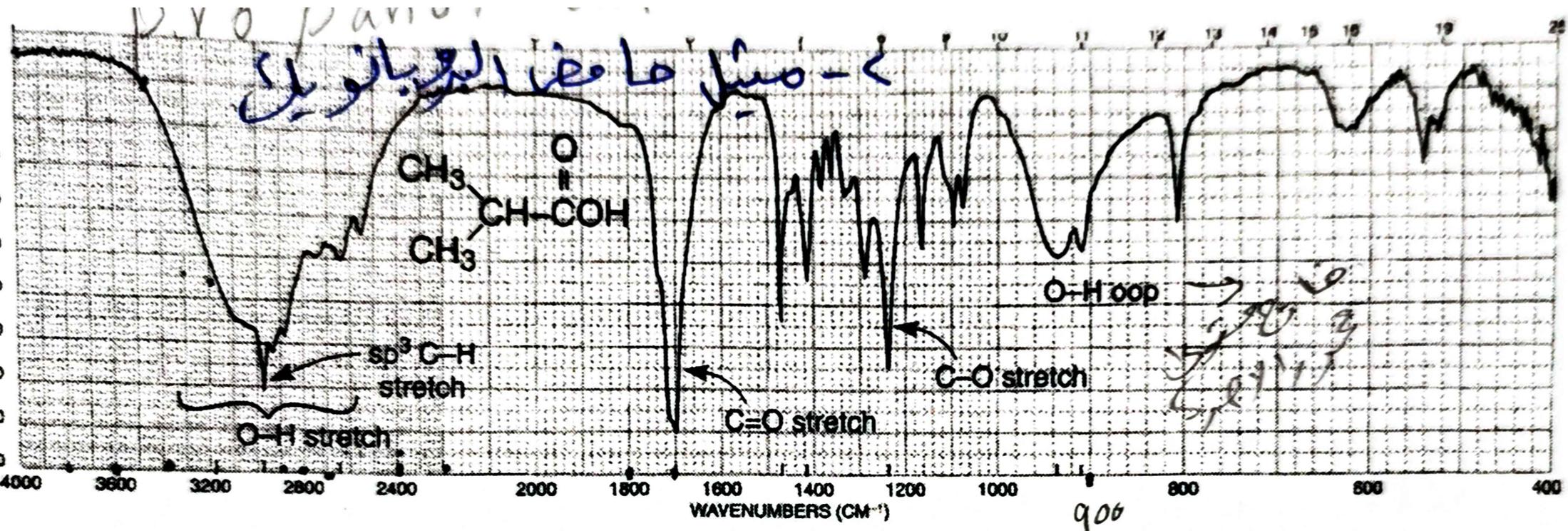
موقع الاصلية
بجعل المر
متناظر
ملا نظر
الترتيب في اليمين

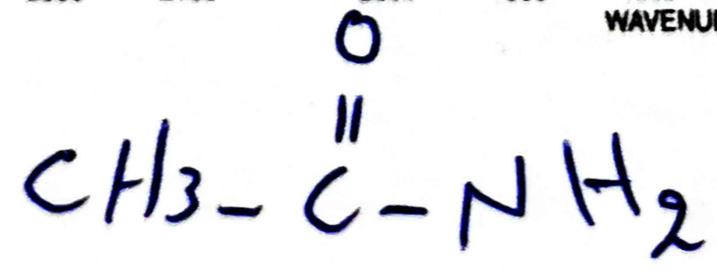
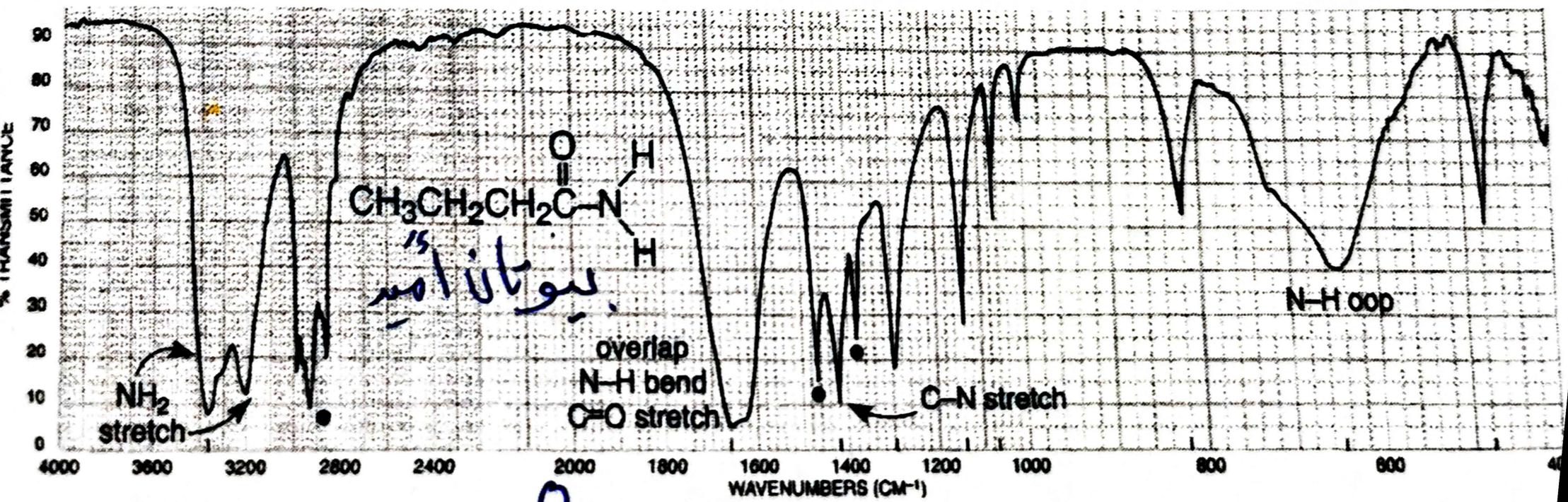


تولوين

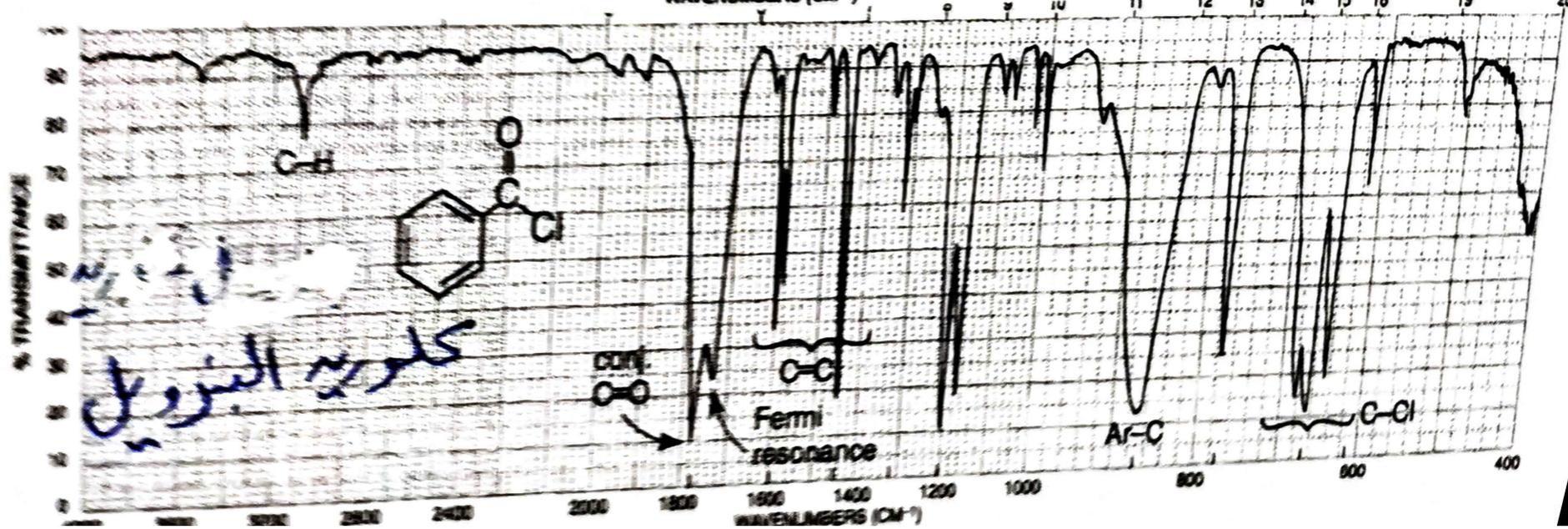
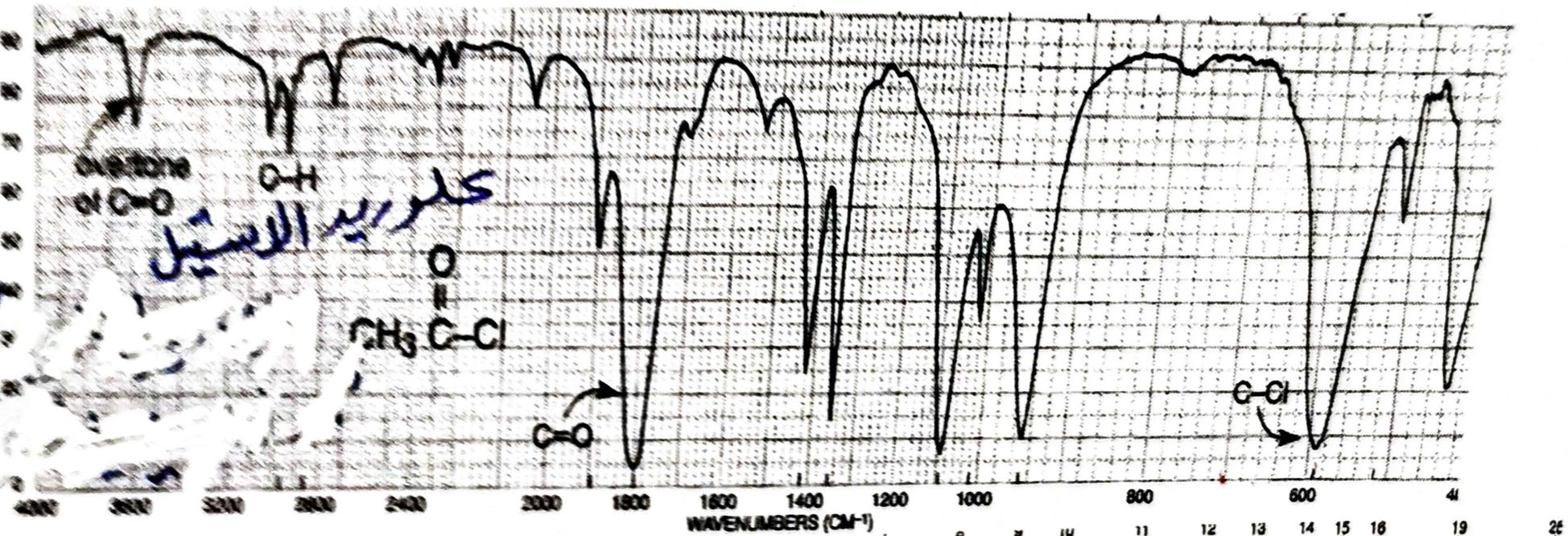
toluene تولوين





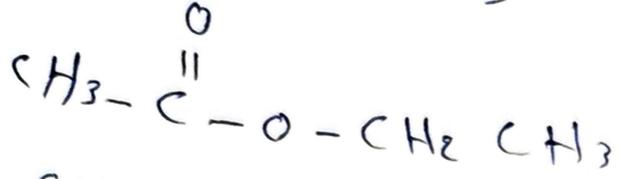


استيلامين

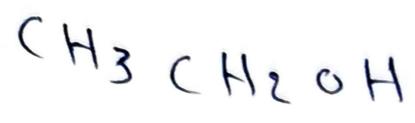


مركبات هيدرات الكربون النورية

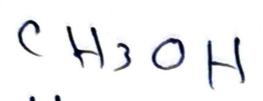
الأ



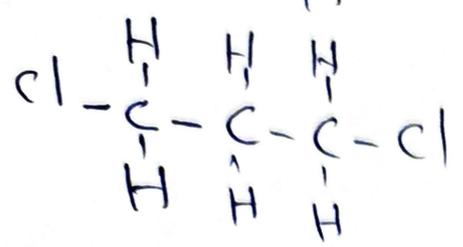
خلات الاثيل



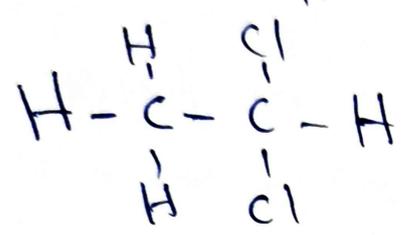
الايثانول



الميثانول



الكلوروايثان



الكلوروايثان

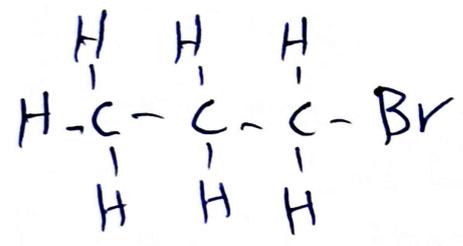


البروموايثان

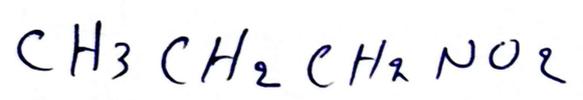


الكلوروايثان

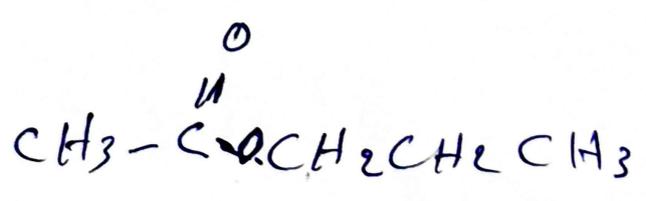
الكلوروايثان



البروموايثان



النتروبرومان



خلات البروبيل



تشخيص المركبات العضوية

بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

المرحلة الرابعة

الدكتورة أمينة الياس احمد الطائي

الدكتورة أمينة الياس الطائي

تشخيص المركبات العضوية بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

يعطي طيف ال IR لمركب ما صورة للمجاميع الفعالة المختلفة في الجزيئة ولكنه لا يعطي صورة واضحة عن الهيكل الهيدروكربوني للجزيئة اما طيف الرنين النووي المغناطيسي فانه يملأ هذا الفراغ بتزويدنا بصورة لذرات الهيدروجين في الجزيئة.

وتعتمد طريقة أطياف الرنين النووي المغناطيسي على امتصاص نوى معينة في الجزيئات العضوية للموجات الراديوية عندما توضع في مجال مغناطيسي شديد أي انها تمتص الاشعاع الكهرومغناطيسي في منطقة تردد الراديو التي هي اشعة طاقتها واطئة جدا وموجتها طويلة جدا ويكون تأثيرها محدود على مستويات الطاقة الدورانية للنواة. ان الطول الموجي المستخدم ($10^7 - 10^8$) مايكرون

تعريف طيف الرنين النووي المغناطيسي

هو تقنية فيزيائية تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة. وتستخدم هذه التقنية لدراسة الجزيئات العضوية من حيث البنية التركيبية والتشكيل الفراغي وبالتالي تحديد هوية المركب.

النوى المغناطيسية والنوى الغير مغناطيسية

يمكن اعتبار نواة الذرة قطعة مغناطيسية حيث انها جزء مشحون بالشحنة الموجبة يدور حولها الالكترونات ذات الشحنة السالبة والنواة بحد ذاتها تدور حول نفسها بحركة مغزلية او ما يسمى برم. وان هذه الحركة تكون اما باتجاه عقارب الساعة او عكس اتجاه عقارب الساعة.

عدد الكم المغزلي I

ان الاجسام النووية الموجودة في النواة تدور او تلف او تبرم حول محورها مثل الالكترونات وبذلك يكون لها عزم برم زاوي كمي او عدد برم كمي او عدد كم مغزلي.

حيث يكون لكل بروتون ونيوترون عدد كم مغزلي مقداره $(+1/2)$ ، $(-1/2)$.

ولكل حركة نواة عدد كم مغزلي يرمز له بالرمز (I) والذي يمكن ان تكون قيمته $(0, 1/2, 1, 3/2, \dots)$ وتعتمد قيمة هذا العدد على عددين اخرين هما :

العدد الذري والوزن الذري وحسب الجدول الاتي

الوزن الذري	العدد الذري	عدد الكم المغزلي I
فردى	زوجى او فردى	$1/2, 3/2, 5/2$
زوجى	زوجى	0 لا يظهر لها امتصاص في طيف الNMR
زوجى	فردى	$1, 2, 3$

نستنتج من ذلك

1. النواة التي لها عدد كتلي فردى (أي عدد فردى من النويات) فلها عدد برم كمي مثل $(1/2, 3/2, \dots, 5/2)$
 2. ان النواة التي لها اعداد فردى من البروتونات والنيوترونات (أي عدد كتلي زوجى يكون لها عدد برم كمي صحيح مثل $(1, 2, 3, \dots)$)
 3. يكون للنواة التي لها اعداد زوجية من البروتونات والنيوترونات أي عدد كتلي زوجى لها برم مقداره صفر دائما (ويعزى ذلك الى ان هناك ازدوجا في برمين متعاكسين في النويات الخاصة بها).
- ان النواة التي لها عدد مغزلي مساوي للنصف ومضاعفاته او واحد ومضاعفاته يكون لها امتصاص في منطقة الNMR مثال : $^1\text{H}, ^2\text{H}, ^3\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$
- اما عندما يكون العدد المغزلي (I) يساوي صفر فان النواة لاتمتص في ال NMR مثال $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}$

العزم المغناطيسي النووي μ

تعتبر النواة مغناطيس صغير جدا محوره يتطابق مع محور الحركة المغزلية وله عزم مغناطيسي μ . وياخذ قيمة مميزة في جميع النوى التي لها قيمة (I) اكبر من صفر والذي يمثل بالعلاقة التالية

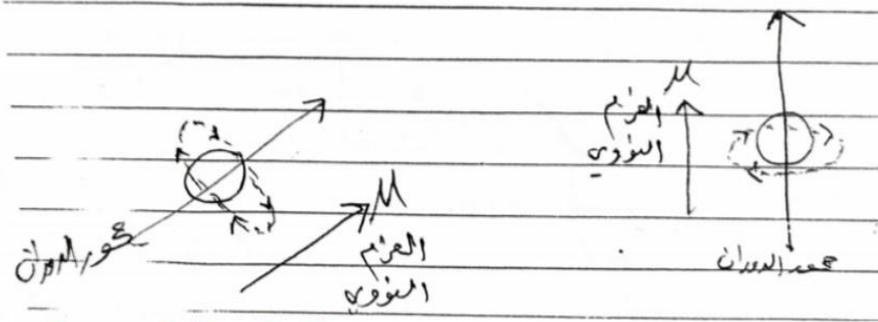
$$\mu = \gamma h / 2\pi$$

μ العزم المغناطيسي

γ النسبة الجيرومغناطيسية وتعتمد على نوع النواة

I عدد الكم المغزلي

h ثابت بلانك



يُحدد عدد الاتجاهات التي يمكن ان تتخذها النواة في مجال مغناطيسي مسلط عليه (H_0) بقيمة عدد الكم المغزلي I

$$\text{عدد الاتجاهات المحتملة} = (2I + 1)$$

ففي ذرة الهيدروجين يكون عدد الاتجاهات التي تاخذها نواة الهيدروجين عند تسليط مجال مغناطيسي عليها يساوي $(2 = 1 + 1/2 * 2)$ أي اتجاهين احدهما مع عقارب الساعة والآخر عكس عقارب الساعة.

الرنين النووي

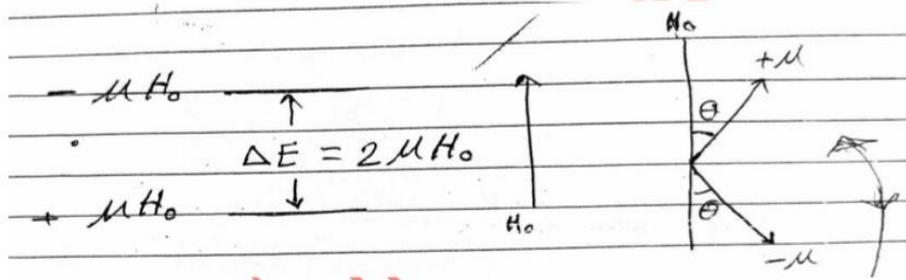
يمكن افتراض البروتون كمغناطيس صغير يمكن ان يترتب باتجاهين عند وضعه في مجال مغناطيسي وهذان الاتجاهان يمثلان حالتين من الطاقة

1. اتجاه موازي للمجال المسلط ذو طاقة واطنة ($+\mu H_0$)

2. اتجاه ضد اتجاه المجال المسلط ذو طاقة عالية ($-\mu H_0$)

وان فرق الطاقة بين الحالتين (ΔE)

$$(\Delta E = +\mu H_0 - (-\mu H_0) = 2\mu H_0)$$



وبسبب الحركة المغزلية للنواة فان العزم المغناطيسي للنواة يتحرف في الحالتين بزاوية مقدارها (θ) وعند تعرض البروتون المغمور في مجال مغناطيسي وهو في مستوى طاقته الواطئ ($+\mu H_0$) فانه سوف يتجهج الى مستوى طاقة اعلى ($-\mu H_0$) بحيث يكون فرق الطاقة ($\Delta E = hv$) حيث ان v هي تردد الاشعاع الساقط أي ان

$$(\Delta E = hv = 2\mu H_0)$$

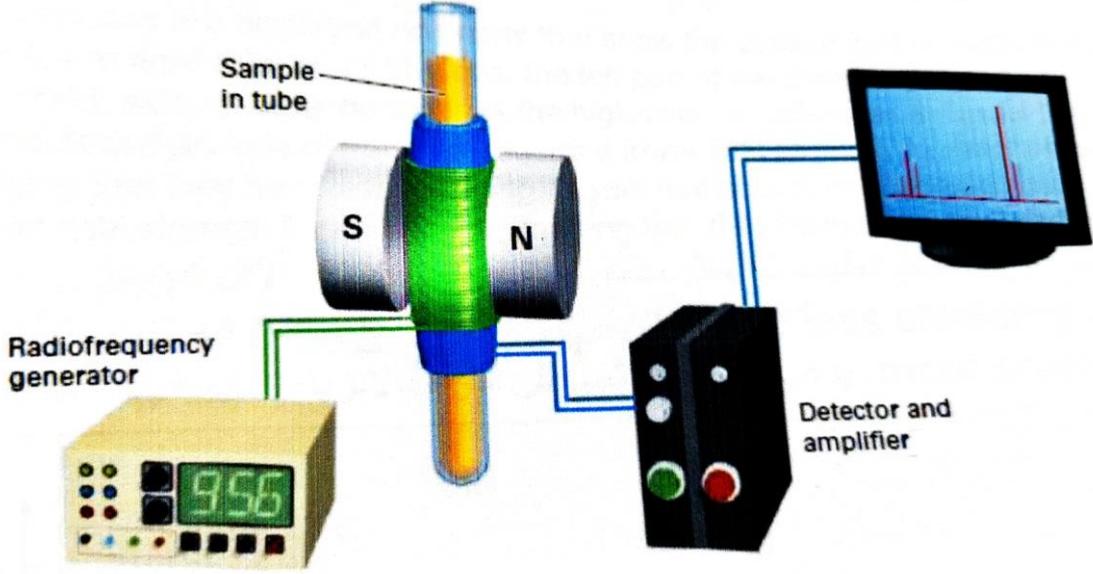
$$v = 2\mu \frac{H_0}{h}$$

أي ان تردد الاشعاع يتناسب تناسبا طرديا مع شدة المجال المغناطيسي الخارجي المسلط .

ويقع التردد اللازم لامتنصاص الطاقة (حدوث الرنين) من قبل البروتون في مجال شدته (14000) كاوس ضمن المدى المستعمل عادة في ترددات الراديو والتلفزيون عند (60) ميكا هيرتز . وعند استخدام مجال شدته

23000 كاوس يلزم اشعاع تردده 100 ميكا هيرتز

مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي



1. وحدة مولد الموجات الراديوية (مرسل الموجات الراديوية)
2. وحدة تغير شدة المجال
3. وحدة المغناطيس يستخدم لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة
4. وحدة وضع العينة
5. كاشف ومستقبل الموجات الراديوية

الازاحة الكيميائية: Chemical Shift

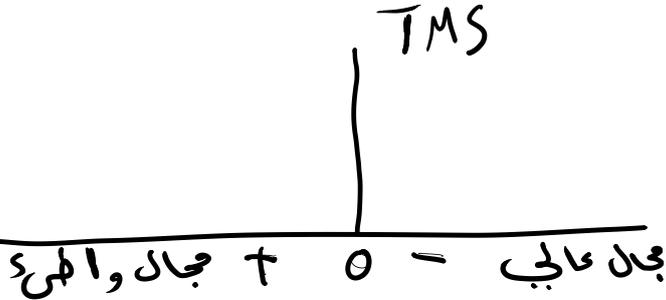
هي مقدار الفرق بين موقع التردد الرنيني لبروتون معين وموقع التردد الرنيني لبروتونات المرجع TMS (رباعي مثيل السيلكون) ويرمز لها بالرمز دلتا δ او لرمز تاو τ

$$\delta \text{ (جزء بالمليون ppm)} = \frac{\text{تردد إشارة ال TMS} - \text{تردد إشارة العينة}}{\text{تردد المطياف}} \times 10^6$$

او تسجل قيمة التاو وتساوي ($10 - \delta$)

ويفضل رباعي مثيل سيلكون ال TMS للاستخدام كمرجع في جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي للأسباب التالية:

1. غير فعال كيميائيا ولا يتفاعل مع العينة
2. متناظر ولذلك يعطي حزمة واحدة لاثني عشر بروتون متكافئ
3. مركب متطاير جدا وبذلك يمكن استعادة العينة بصورة نقية
4. يحصل له رنين في مجال مغناطيسي قوي جدا وهكذا فإن معظم بروتونات المركبات العضوية تظهر في مجال اضعف نوعا ما، حزمة ال-TMS لا تتداخل مع حزم الطيف الأخرى ونستطيع تحديد الاطيف بجعل قيمة تردد بروتونات ال-TMS مساوية الى الصفر.

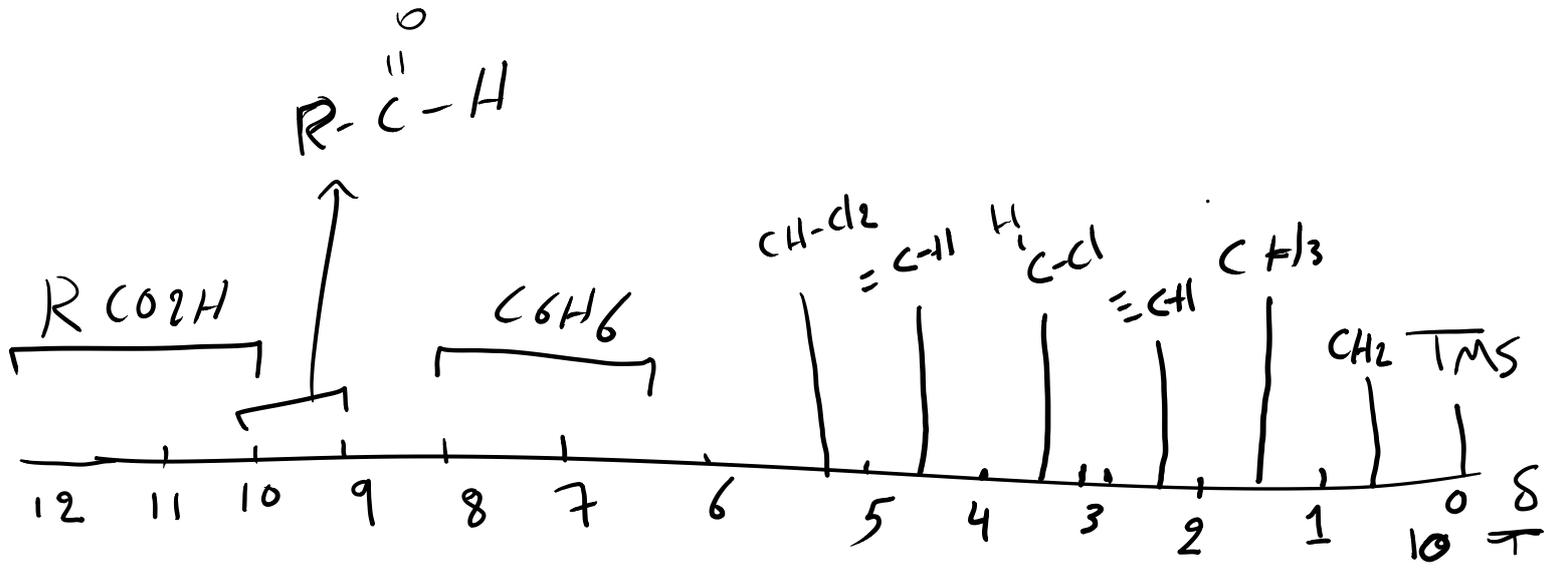


والازاحة الكيميائية تتناسب طرديا مع شدة المجال المسلط ولكي يسهل مقارنة الاطيف عند استخدام أجهزة NMR متباينة الترددات والمجالات المغناطيسية تعرف بالازاحة الكيميائية التي يرمز لها بالرمز دلتا

مثال: اذا كانت لازاحة الكيميائية لبروتونات CH_3 في الاسيتون 130 Hz عند قياسها بجهاز تردده 60 MHz، و 216.7 Hz عند قياسها بجهاز تردده 100 MHz؟

$$2.17 = 10^{-6} * (60 \text{ MHz} \setminus 130 \text{ Hz}) = (\text{ppm}) \text{ الازاحة الكيميائية}$$

$$2.17 = 10^{-6} * (100 \text{ MHz} \setminus 216.7 \text{ Hz}) = (\text{ppm}) \text{ الازاحة الكيميائية}$$



التكامل: Integration

تتناسب المساحة تحت حزمة الامتصاص تناسباً طردياً مع عدد البروتونات المسؤولة عن الإشارة وتقاس المساحة الكترونياً ثم نطابق الطيف على أنها منحنى التكامل، وتعطي نسبة ارتفاعات الحزم في المنحنى نسبة عدد البروتونات المختلفة التي تتضمنها كل إشارة

مثال: الإيثانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$$3\text{H} \approx 3.1 = 5 \setminus 15.5$$

$$2\text{H} \approx 2.04 = 5 \setminus 10.2$$

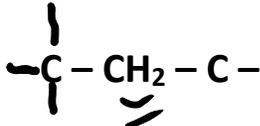
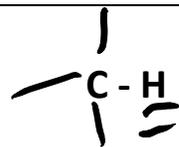
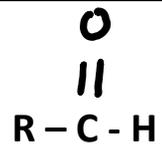
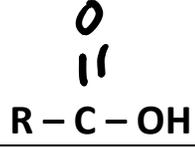
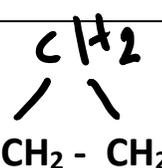
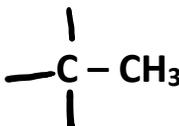
$$1\text{H} = 5 \setminus 5$$



لقتسم على
 ابرز فاعه
 و هي 5 سم

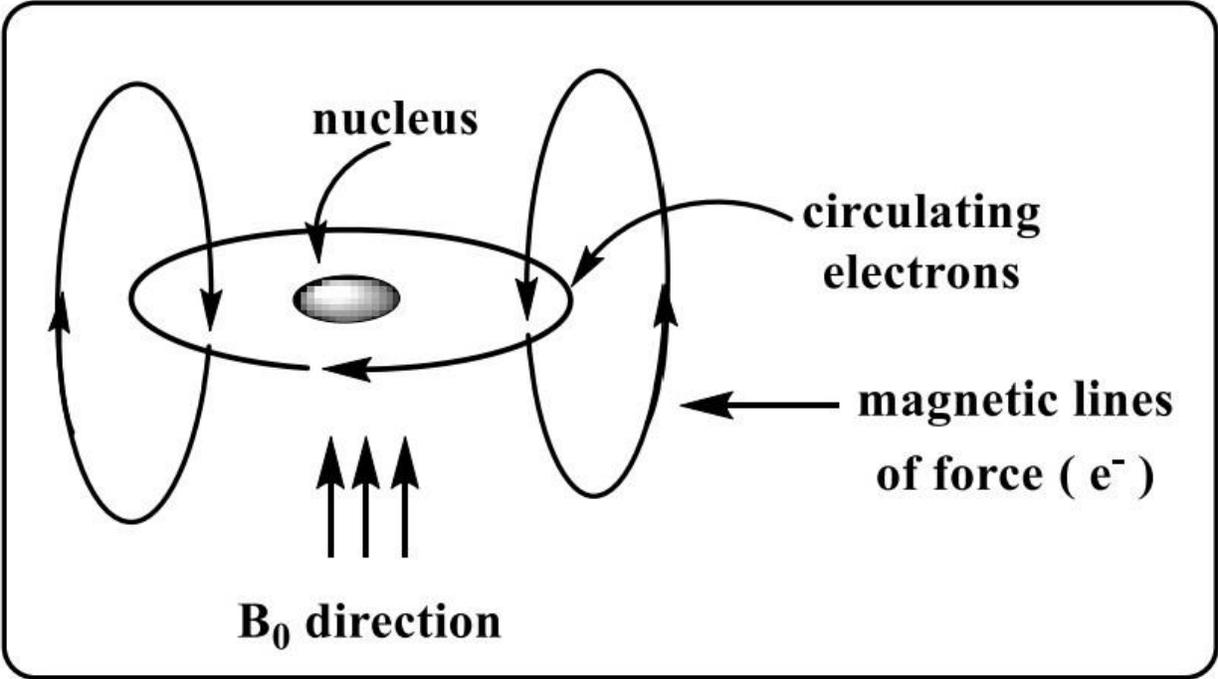
شدة المجال
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

القيم المميزة ب-(δ) للبروتونات في المركبات العضوية

3.6-3.4	X-CH ₃ X= هالوجين		1.2-1.4
3.9-3.3	O-CH ₃		1.6-1.4
5.5-0.5	RO-H	R-NH ₂ حزمة عريضة	0.6-0.4
7.5-4.5	=CH ₂ , =CHR	=C-CH ₃	1.8-1.6
8.4-6.4	Ar-H	≡C-CH ₃	1.95-1.65
8.1-7.9	RCONH ₂	Ar-CH ₃	2.5-2.2
9.0-4.5	Ar-O-H	-C≡CH	1.9-1.7
10.1-9.5			
12.4-10.8			
12.2-11.6	RSO ₃ H		
4.8-2.9	Ar-NH ₂		
TMS 0.00	(CH ₃) ₄ Si		
0.22			
1.2-1.0			

* الحجب SHIELDING

ان نويات الهيدروجين تكون محاطة بالكترونات التكافؤ وان حركة هذه الالكترونات تؤدي الى توليد مجال مغناطيسي ثانوي صغير في المنطقة المجاورة للبروتون ويعمل هذا المجال المحتث ضد المجال المسلط ويحجب البروتون من تاثير المجال المسلط ويسمى هذا الحجب بالدايا مغناطيسي Diamagnetic Shielding

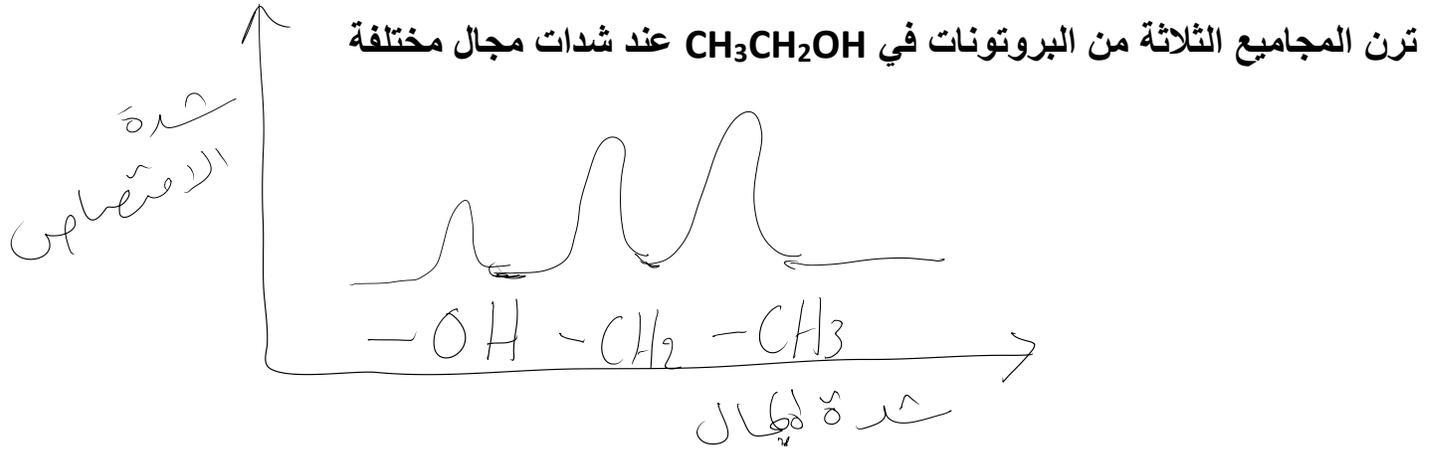


ولكي نوصل البروتون الى الرنين يجب زيادة المجال المسلط للتغلب على تاثير هذا النوع من الحجب اي بتسليط مجال اعتيادي اضافي للتغلب على تاثير حجب المجال H^1

$$H = H_0 + H_1$$

وتعتمد قيمة الحجب بصورة كبيرة على الكثافة الالكترونية في منطقة البروتون ولذلك:

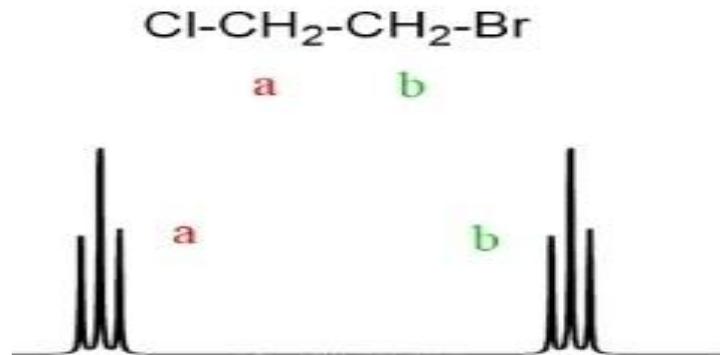
ان البروتونات الموجودة في بيئات كيميائية مختلفة تكون مختلفة مغناطيسيا وتحتاج الى زيادات مختلفة في المجال لايصالها الى الرنين



العوامل الجزيئية التي تؤثر على الازاحة الكيميائية:

1. الكثافة الالكترونية: وهذا يبدو مما سبق مقدار الحجب يعتمد على الكثافة الالكترونية المحيطة بالنواة والتي تعتمد على السالبية الكهربائية في المجموعة المرتبطة في النواة تحت الدراسة.

وتلعب السالبية الكهربائية للذرات المجاورة دورا كبيرا في تحديد الكثافة الالكترونية في المنطقة المجاورة للبروتون، كلما عظم تأثير الحث الذي يتعرض له البروتون كلما قل المجال الاضافي اللازم لحصول الرنين ففي المركب $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br})$ تمتص بروتونات المثلين المرتبطة بالروم عند مجال اعلى من البروتونات المرتبطة بالكلور الاعلى سالبية كهربائية

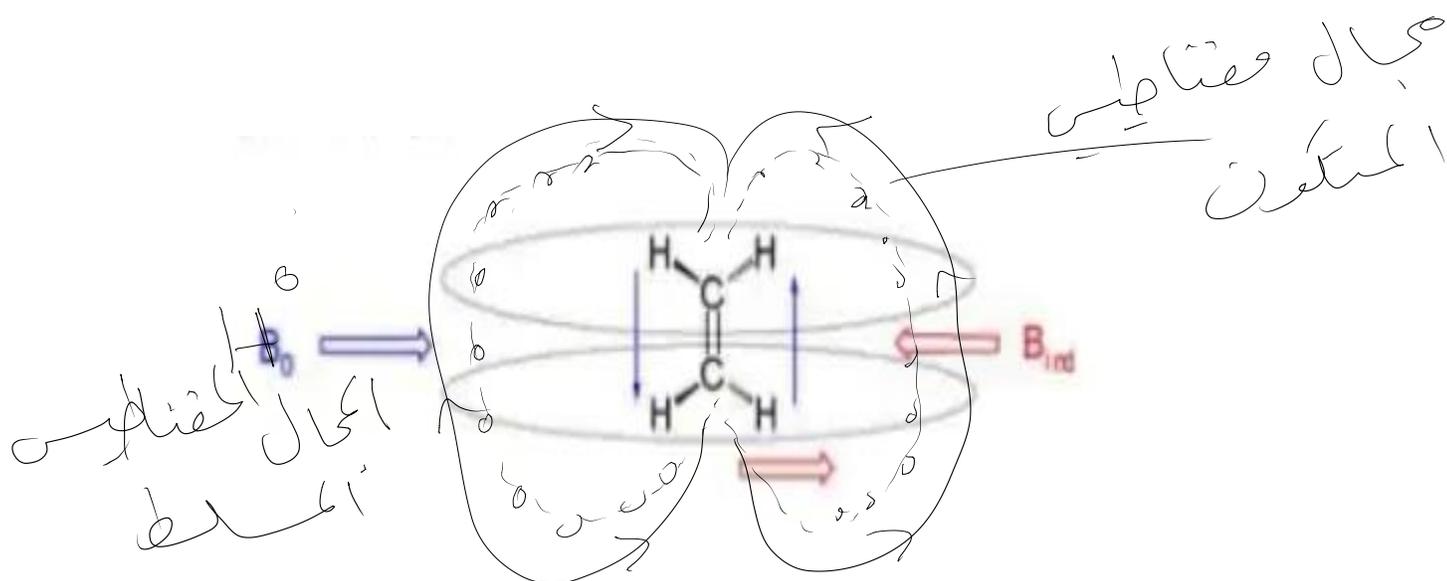


إذا كلما يكون حجب البروتون بواسطة الكثرونات التكافؤ عاليا كلما يكون المجال الذي يرن عنده البروتون عاليا اي كلما زادت الكثافة الالكترونية حول البروتون زاد الحجب وزاد المجال الذي يحدث فيه الرنين او الامتصاص

2. التيارات الموضعية داخل الجزيئة:

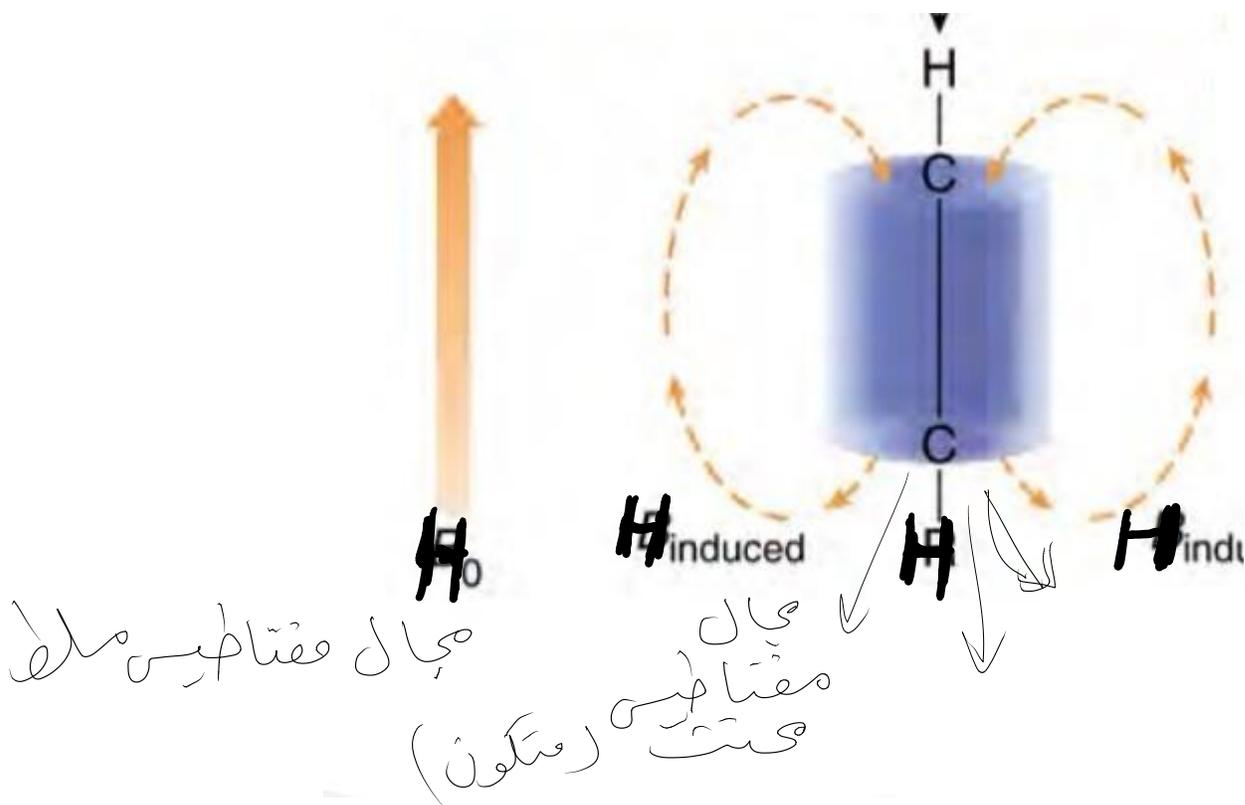
بالإضافة الى تأثير الكثافة الالكترونية على الرنين النووي المغناطيسي في بعض الأحيان التيارات المغناطيسية التي تتكون داخل الجزيئة عندما يوضع البروتون في مجال مغناطيسي فانها تؤدي في بعض الأحيان الحجب او اللاحجب في المركبات التي تحتوي او اصر متعددة (ثنائية او ثلاثية) ان البيئة المغناطيسية للاصرة المضاعفة هي بيئة متباينة الخواص حيث انها غير منتظمة في الاتجاهات ولكنها تعتمد على العلاقة الهندسية للمواقع بالنسبة للاصرة المتعددة حيث تنقسم البيئة القريبة من الاصرة الى منطقتين الاولى يكون فيها البروتون محجب من المجال المغناطيسي والاخرى يكون فيها البروتون معطل الحجب من المجال المغناطيسي حسب موقع البروتون من هذه التيارات المتكونة كما في الأمثلة التالية

الالكينات: يحدث لها لا حجب لان البروتونات تقع في المنطقة التي يكون فيها المجال المتكون موازي للمجال المسلط



تقع البروتونات الالكينية في منطقة تعطيل الحجب ولذلك تظهر عند مجال اقل من البروتونات المشبعة ($\delta 6 - 4.6$)

الالكينات (الاستلينات) :- يحدث لها حجب لان البروتونات تقع في منطقة يكون فيها المجال المتكون معاكس للمجال المسلط

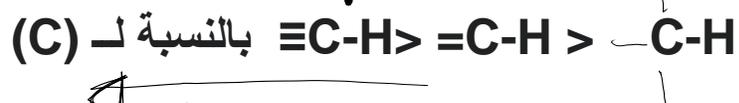
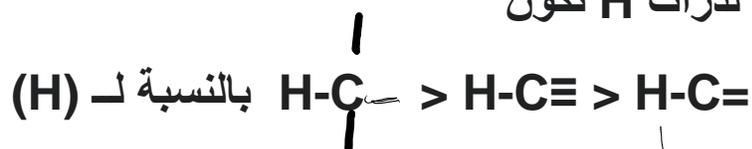


ويظهر في منطقة الحجب لذلك تظهر عند مجال اعلى من البروتونات في الالكينات ولذلك فان قيم δ لها اوطأ ($\delta 3.1 - 1.8$) من البروتونات الالكينية

وهذا غير متوقع عند مقارنة السالبية الكهربائية لذرات الكربون SP, SP^2, SP^3 حيث ان سالبية ذرات الكربون (C) تكون وفق الترتيب التالي

$$C_{SP} > C_{SP^2} > C_{SP^3}$$

بينما ترتيب الازاحة الكيمياوية لذرات H تكون

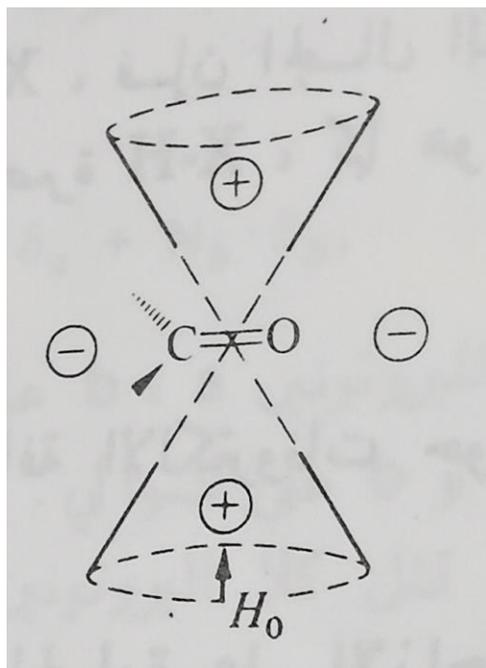


زيادة في السالبية

الالديهيدات

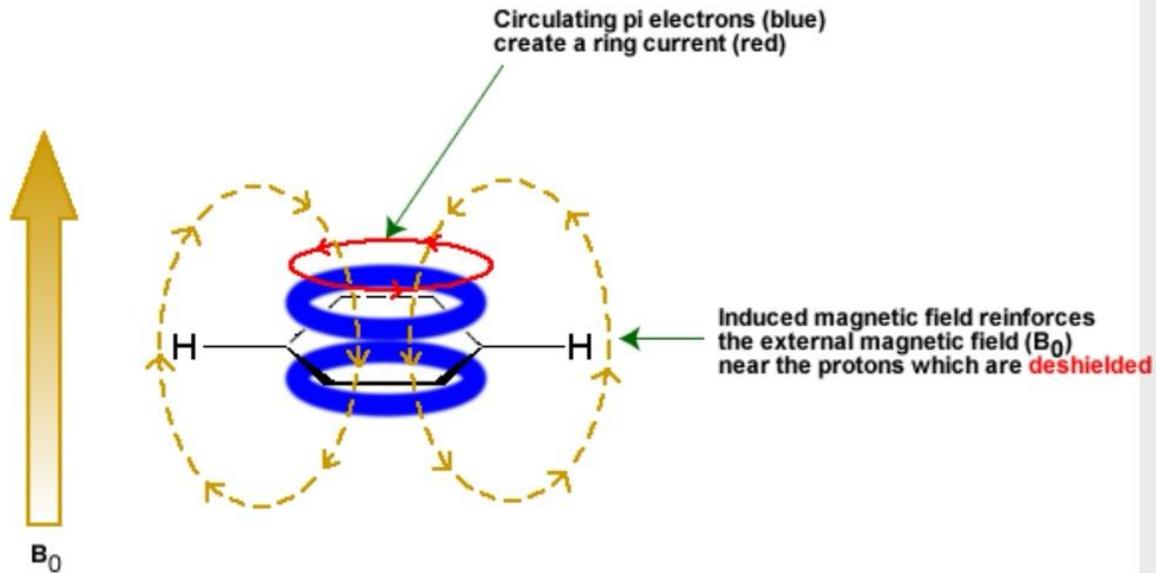
يقع البروتون في الالديهيد في منطقة تعطيل الحجب كما ان التأثير الحثي لمجموعة $\text{C}=\text{O}$ يزيد من تاثير اللاحجب وبذلك تظهر عند مجال واطى جدا

(δ 10.0 – 9.2)



المركبات الاروماتية:

يظهر تأثير تعطيل الحجب (اللاحجب) بشكل اكبر في حلقة البنزين بسبب التيارات المحتثة التي تحدثها الكترونات π ولذلك تظهر في منطقة المجال الواطئ (δ 8.5 - 6.6)



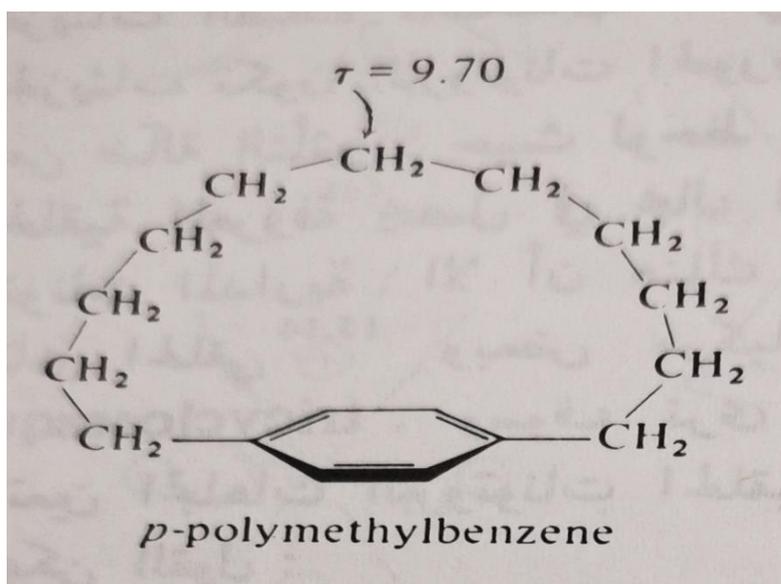
" ان تأثير التيار الحلقي يؤدي الى لاحجب للبروتونات الاروماتية "

ومن الطبيعي فان البروتونات التي لا تقع مباشرة في المجال المؤثر للتيار الحلقي لاتعاني من لاحجب. حيث يوجد مجال دايا مغناطيسي محتث قوي في

الحيز المقابل تمام لسطح البنزين و عليه فان اي بروتون يقع في هذه المنطقة يعاني من حجب كبير شاذ

مثال ذلك المركب P-Poly methyl benzene

تمتص بروتونات مجموعة CH_2 عند مجال عالي غير متوقع نتيجة للتيار الحلقي المحتث (حجب عالي)

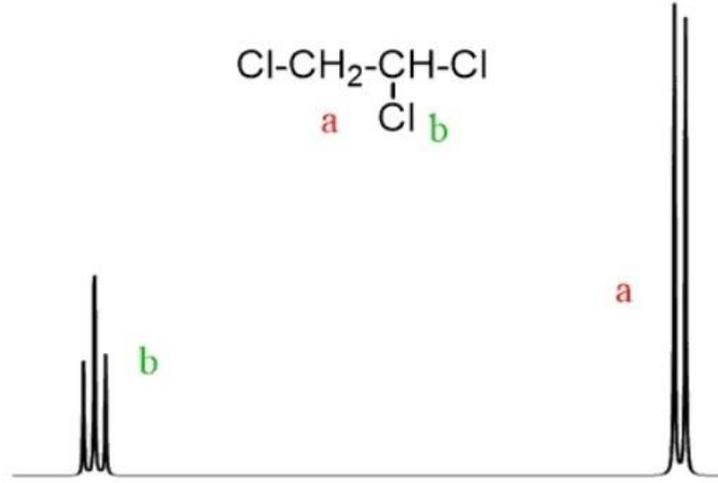


ان مفهوم التيارات الحلقية المحتثة في نظام الكترولونات π المطلقة تستخدم بشكل واسع كمقياس للاروماتية **Aromaticity**

الازدواج (انشطار الاشارات)

تأثير الازدواج المغزلي للنواة المتجاورة

مثال:



الإشارة العائدة لـ H_b (CH_2)

تتأثر نواتي H_b بمغناطيسية نواة H_a التي لها احتمالين متساويين بالاتجاه مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط (H_0) أو ضده وبذلك تزيد من شدة المجال الذي تشعر به نواتي H_b (تردد أعلى) أو تقلل من شدة المجال (تردد أقل) وهذا ينعكس على الإشارة العائدة لـ H_b حيث يحصل حجب لنصفها وإزالة حجب للنصف الآخر ولذلك تظهر حزمة ثنائية كذلك إشارة H_a تتأثر بروتونين.

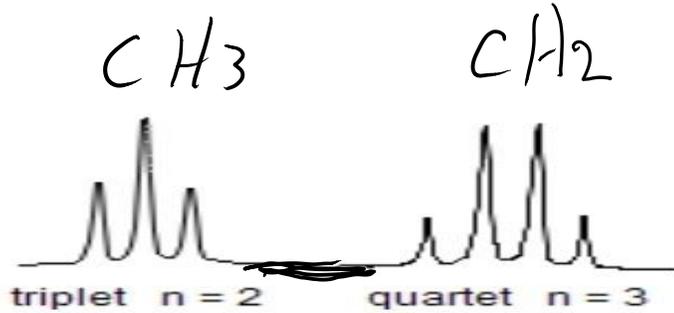
عدد حزم الامتصاص لبروتون ما = عدد البروتونات المجاورة + 1

ثابت الأزواج المغزلي (J)

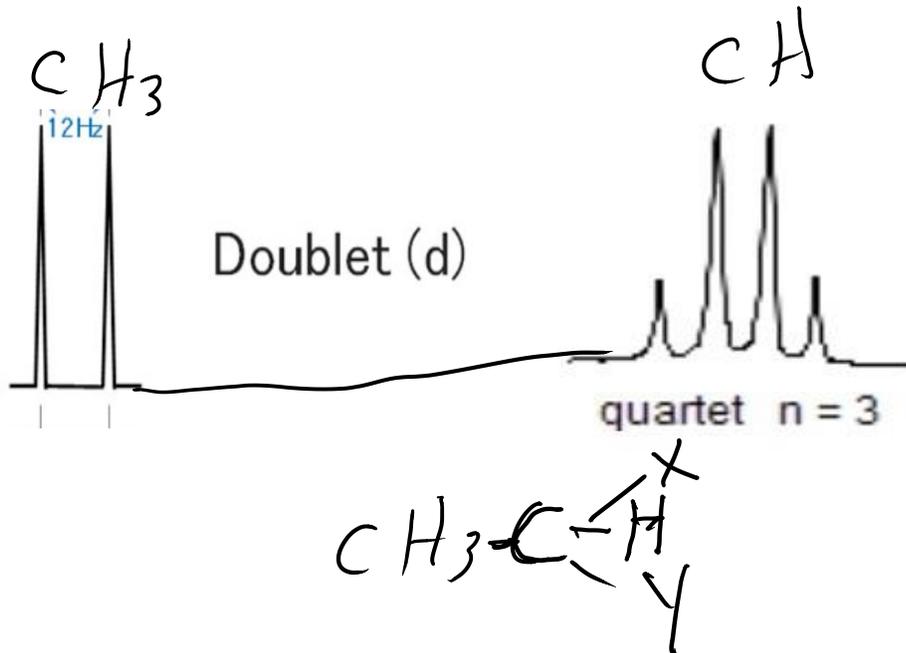
هو المسافة التي تفصل الخطوط في إشارة كل مجموعة وتكون قيمته متساوية في الإشارتين

امثلة :

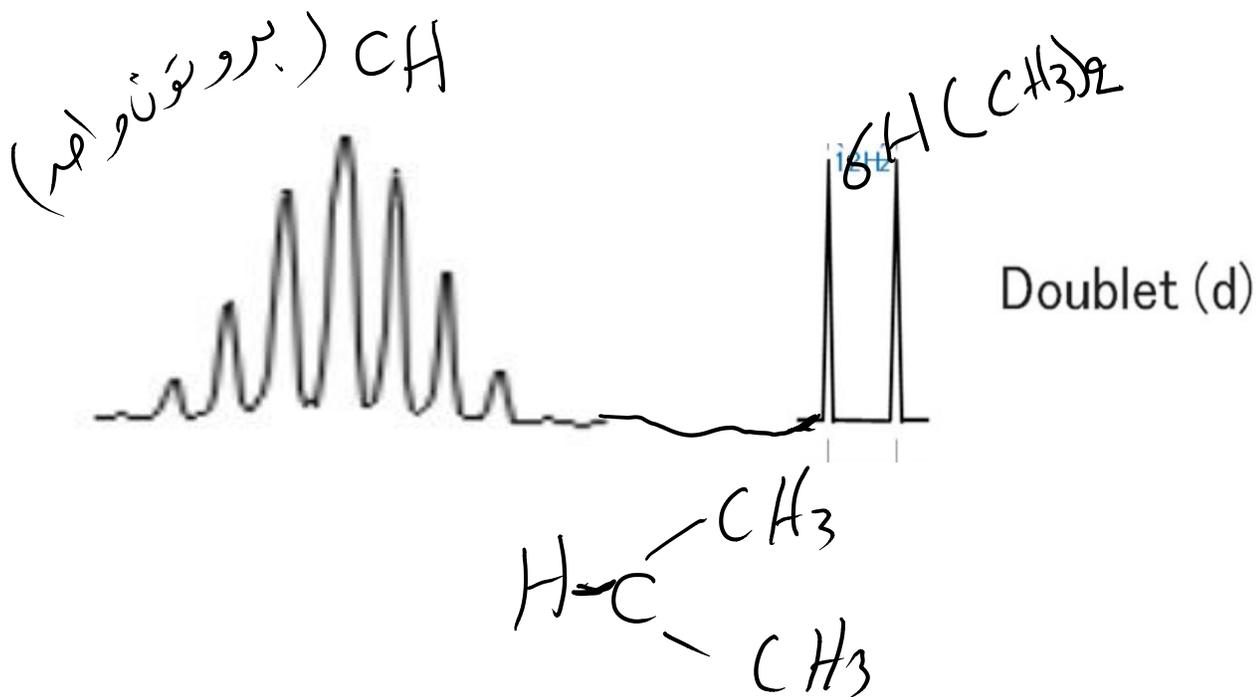
1. اشارة ثلاثية (3H) مزدوجة مع اشارة رباعية (2H) تعني مجموعة



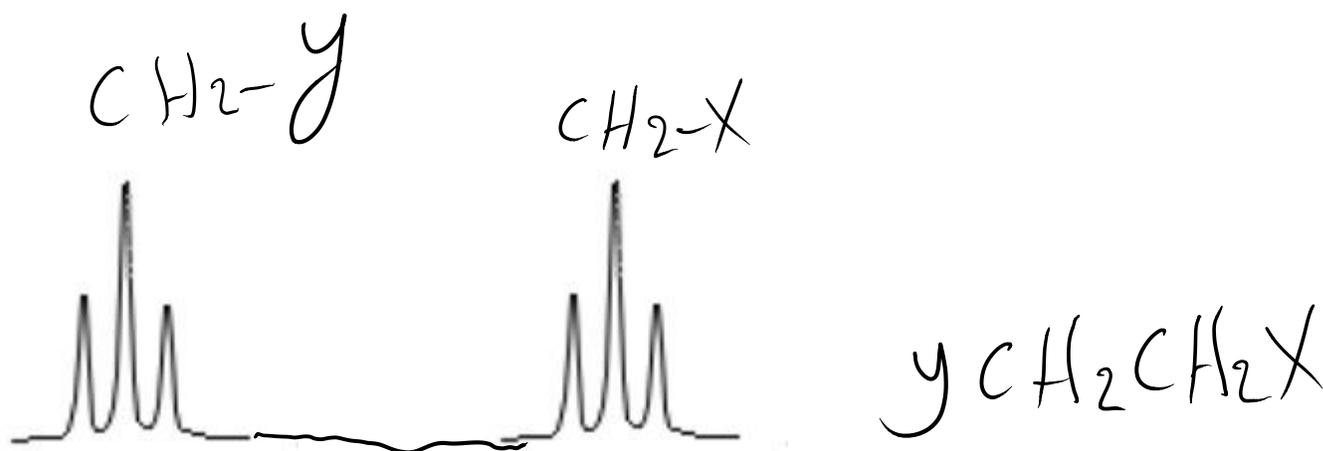
2. اشارة ثنائي (3H) مزدوجة مع اشارة رباعية (H) تعني



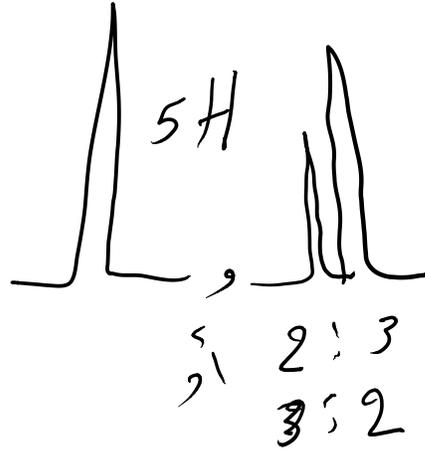
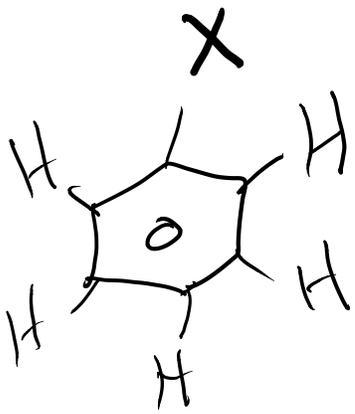
3. إشارة ثنائية (6H) مزدوجة مع إشارة سباعية (1H) تعني



4. إشارة ثلاثية (2H) مزدوجة مع إشارة ثلاثية (2H)

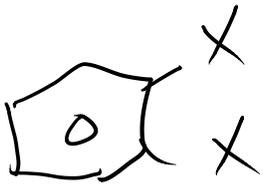


حيث x,y ذرة غير C او ذرة C لا تحمل H مثل ذرة C في جزء من حلقة البنزين



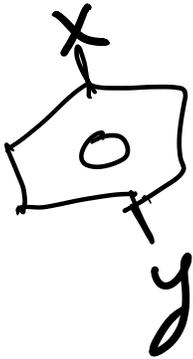
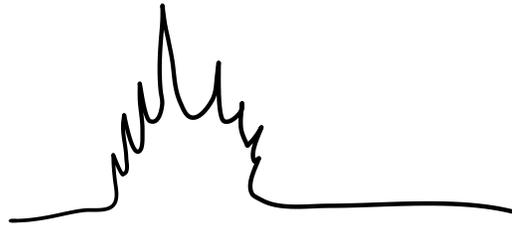
النظام الاروماتي :

- تعويض احادي (5H)



- تعويض ثنائي في الموقع اورثو (متجانس) (4H)

متعددة



- تعويض ثنائي غير متجانس في موقع بارا

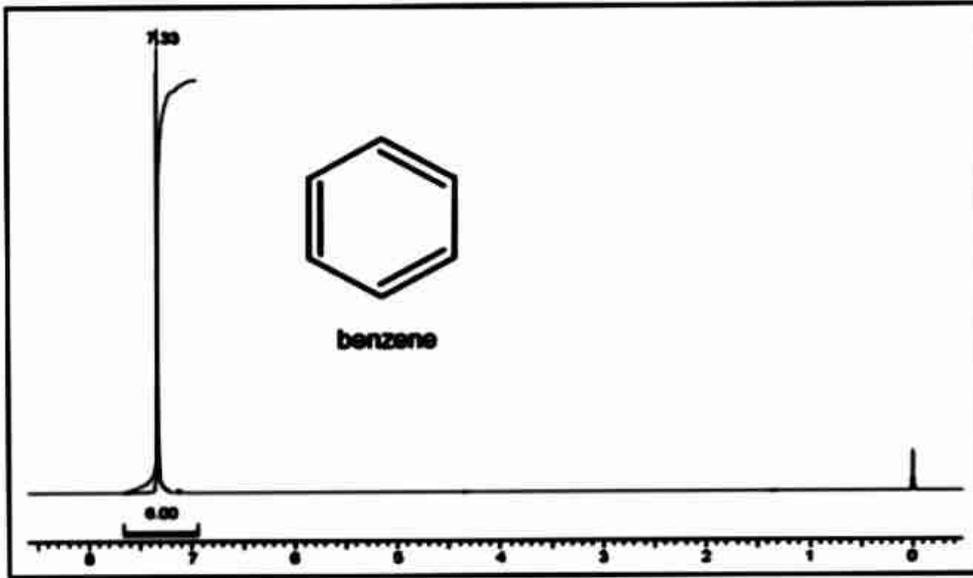


الدكتورة هديل سمير عزيز

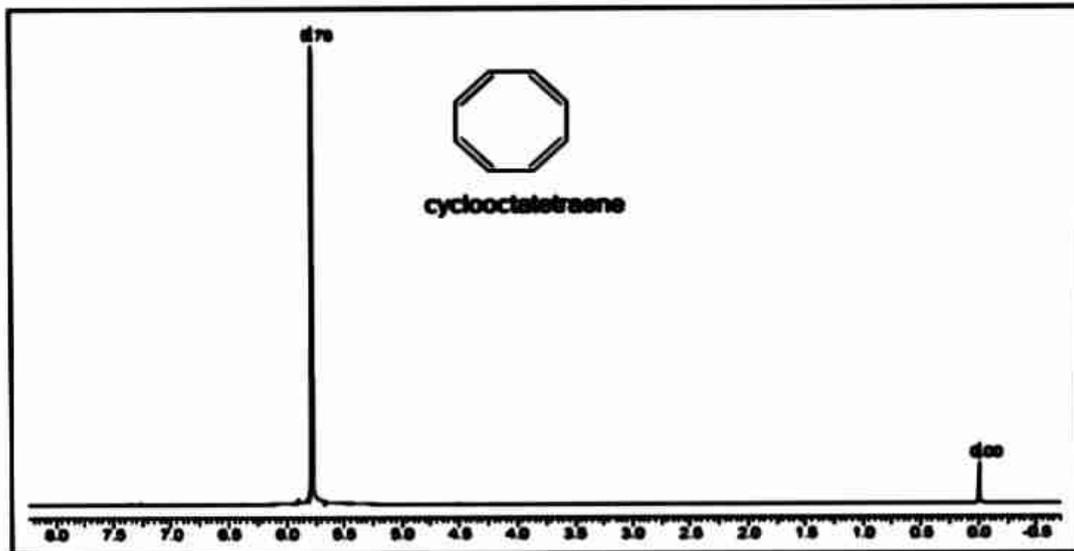
الدكتورة امنة الياس احمد

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

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



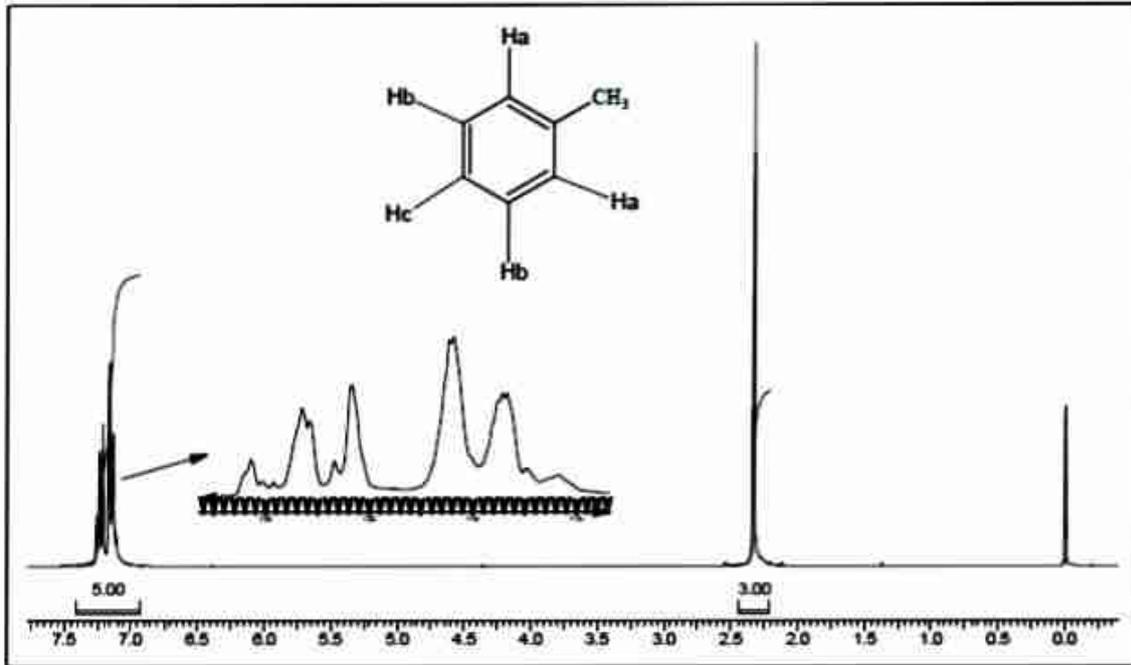
تعتبر تقنية الرنين النووي المغناطيسي اداة مفيدة ودقيقة لدراسة وتحديد المركبات الاروماتية حيث يمكن بواسطتها التمييز بين بروتونات الالكين والمركبات الاروماتية لطيف المركب $1,3,5,7\text{-cyclooctatetraene}$ يعطي اشارة بروتونات الحلقة ضمن مدى بروتونات الالكين 5.78 ppm بينما تلاحظ بروتونات المركبات الاروماتية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



أولاً: طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الأروماتية احادية التعويض

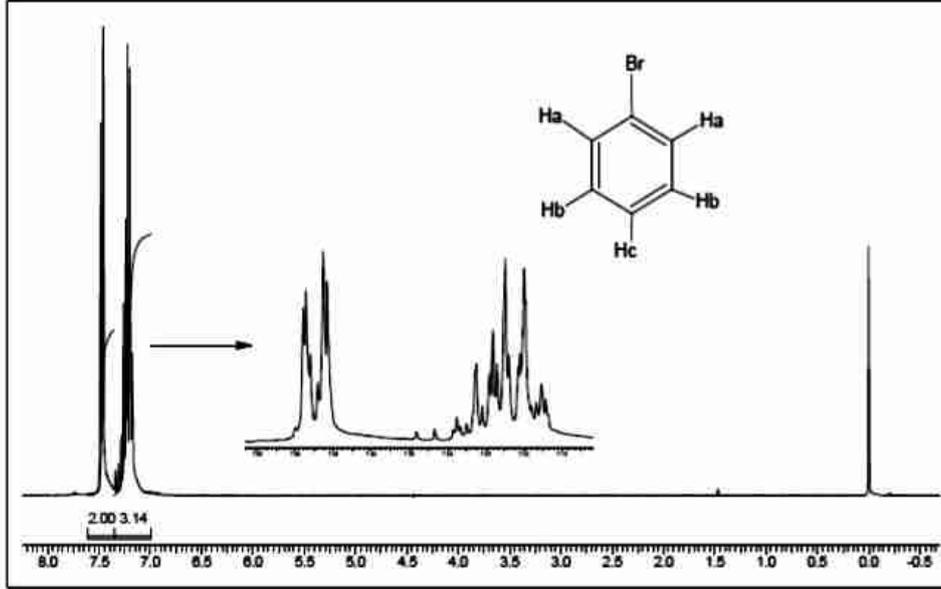
عند استبدال احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة اخرى مثل مجموعة المثل في مركب التلوين سيختلف تكافؤ بعض ذرات الهيدروجين وسينتج في هذه الحالة ثلاث انواع من الهيدروجين وهذه ستزدوج مع بعضها البعض عبر الحلقة الأروماتية وسيكون لكل ازواج ثابت مميز له .

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



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

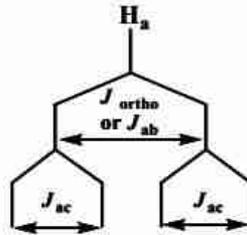
وبثابت ازدواج $J_{ortho}=6-10\text{ Hz}$ وتنتج اشارة ثنائية doublet وهذه ستفصل بتأثير الازدواج مع بروتون H_c وبثابت ازدواج $J_{meta}=1-3\text{ Hz}$.



الاستنتاج : اذا كانت الحلقة احادية التعويض توجد حالتين :

1- اذا كانت المجموعة المعوضة دافعة للإلكترونات او لا تمتلك سالبية عالية فان اشارة بروتونات الحلقة تظهر على شكل اشارة معقدة ضمن المدى 7-8 ppm ولا يمكن تمييزها بسهولة كما في طيف التلوين .

2- اذا كانت الحلقة معوضة بمجموعة ساحبة مثل الهالوجين او النايترؤ او اي مجموعة اخرة ساحبة للإلكترونات فان اشارة البروتونات اورثو بالنسبة للمجموعة المعوضة ستزاح باتجاه المجال الواطي وسيكون شكل الاشارة ثنائية dd تشمل الازدواج اورثو وميتا وكما موضح في ادناه .

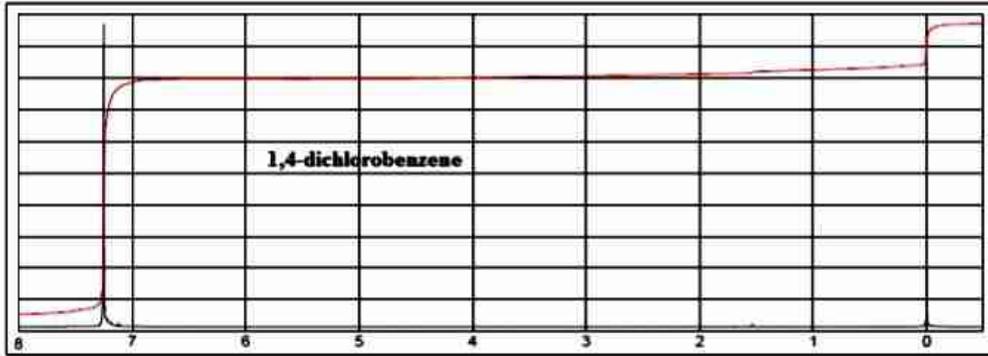


ثانياً : طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات الأروماتية ثنائية التعويض :

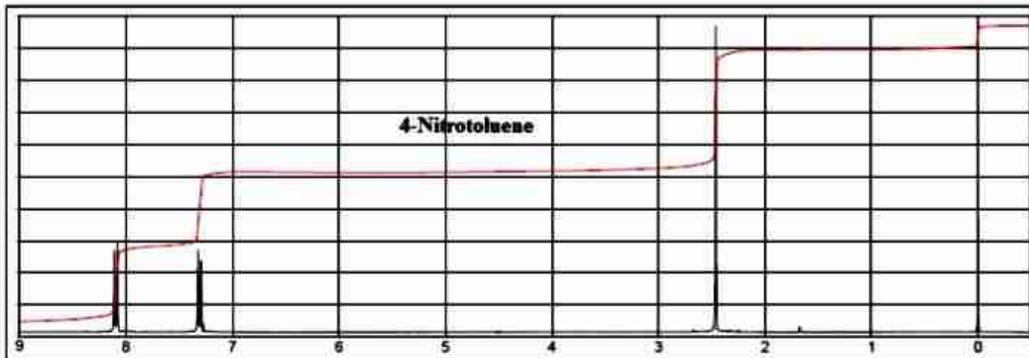
توجد ثلاث ايزوملات للتعويض الثنائي ولكل ايزومر نمط اشارة رنين مميز يختلف عن الايزومر الاخر كما يمكن الاعتماد على قيمة ثابت الازدواج في تمييز طيف المركب الأروماتي حيث ان $J_{ortho} = 6-10 \approx 9 \text{ Hz}$ ، $J_{meta} = 1-3 \approx 3 \text{ Hz}$ ، $J_{para} = 0-1 \approx 0 \text{ Hz}$. وسنتناول بصورة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

1- المركبات ثنائية التعويض 1,4-Disubstituted Compounds

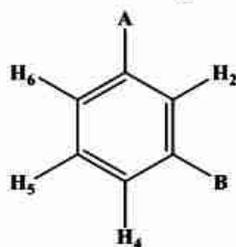
يملك هذا التعويض ايسط طيف في حال كانت المجاميع المعوضه متشابهة او مختلفة وتوجد حالتين وكما يلي **الحالة الاولى** اذا كانت المجاميع المعوضه متشابهة ففي هذه الحالة ستكون جميع بروتونات الحلقة متكافئة وبذلك ستكون اشارتها مفردة .



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

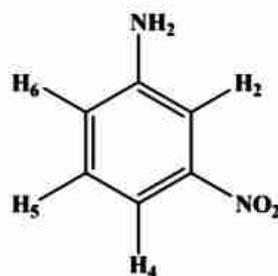
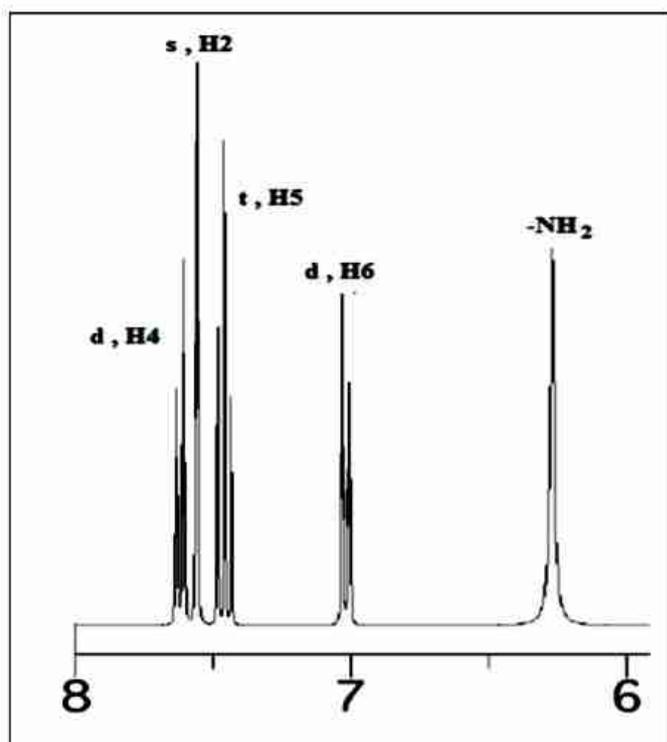


2- المركبات ثنائية التعويض 3,1 1,3-Disubstituted Compounds

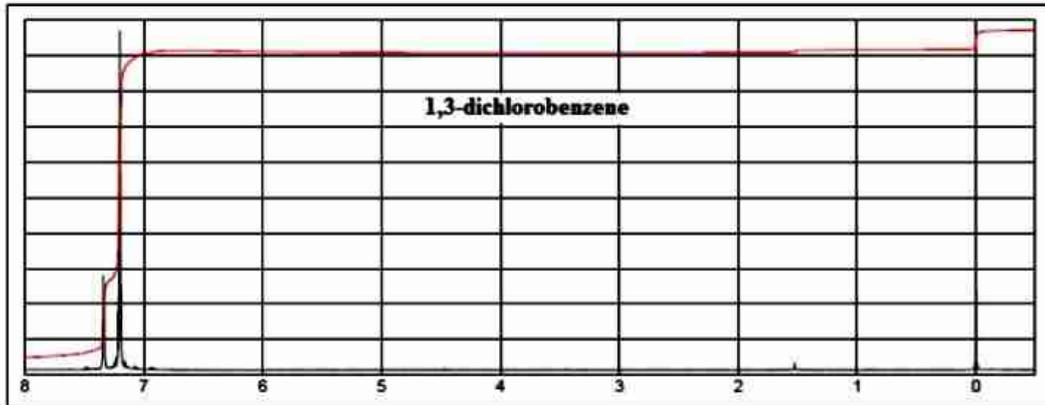


لهذا التعويض حالتين ايضاً

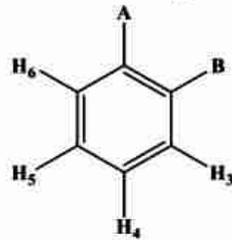
الحالة الاولى اذا كانت المجاميع المعوضه مختلفة $A \neq B$ ففي هذه الحالة ستكون هناك اربعة بروتونات غير متكافئة فالبروتون H_2 غير مجاور لأي بروتون وبذلك ستكون اشارته مفردة ، اما اشارة كل من H_4 و H_6 فتكون مزدوجة لأنها مجاورة لبروتون واحد (H_5) بينما اشارة البروتون H_5 ستظهر ثلاثية ولكل اشارة من هذه الاشارات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



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

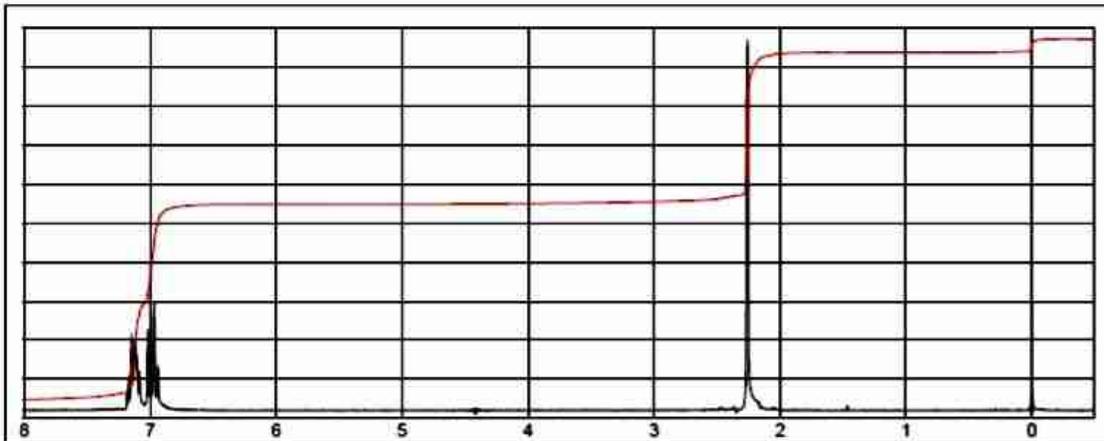


3- المركبات ثنائية التعويض 2,1 1,2-Disubstituted Compounds

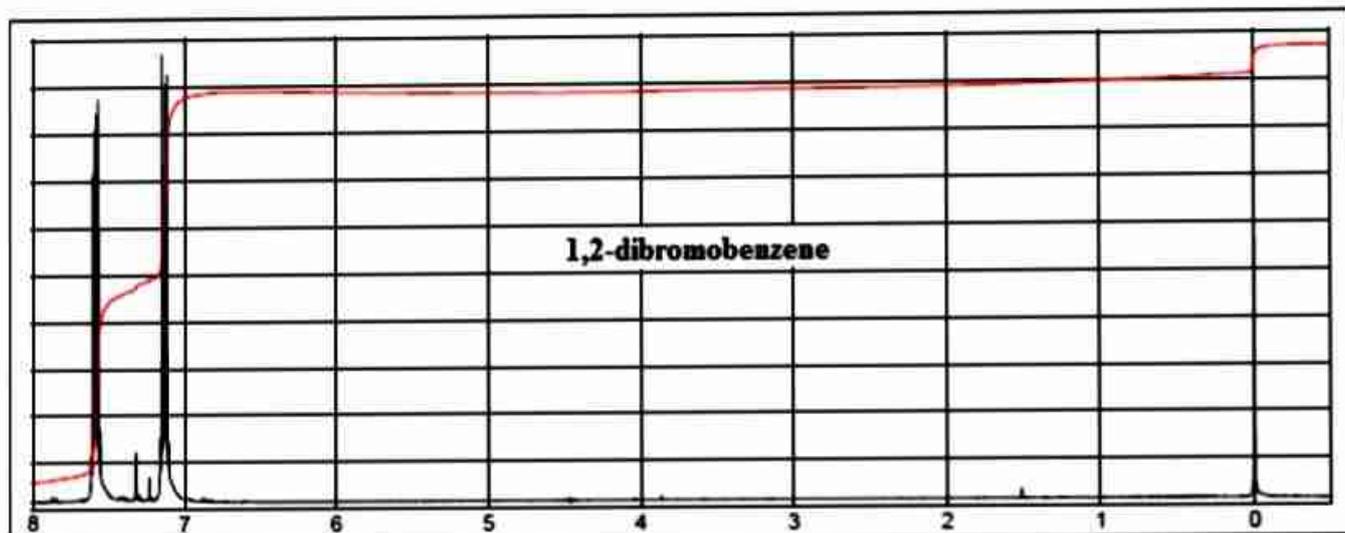


لهذا التعويض حالتين

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



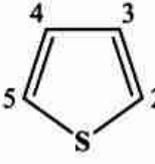
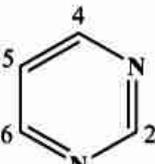
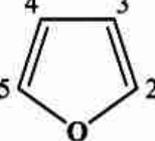
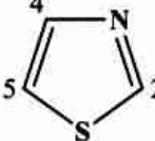
الحالة الثانية اذا كانت $A=B$ ففي هذه الحالة سيكون هناك زوجين من البروتونات المتكافئة وبذلك فان اشارة مثل هذه المركبات ستكون معقدة ولا يمكن تمييز ثابت الازدواج بدقة .



والجدول التالي يوجز انماط الاشارات لعدد من معوضات البنزين الثنائي التعويض

NMR Signals for Disubstituted Benzene			
Isomer			
$A \neq B$	H ₃ "d" H ₄ "t" H ₅ "t" H ₆ "d"	H ₂ "s" H ₄ "d" H ₅ "t" H ₆ "d"	H _{2,6} "d" H _{3,5} "d"
$A=B$	H _{3,6} \neq H_{4,5} Complex}	H ₂ "s" H _{4,6} "d" H ₅ "t"	H _{2,6} = H_{3,5} "s"}

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

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