المصادر :

1- **Identification of organic compounds,** Robert **M.** Silverstein**. Francis X. Webster.**
2- **Introduction to Spectroscopy, Donald L. Pavia , Gary M. Lampman , George S. Kriz. 4th Edition**

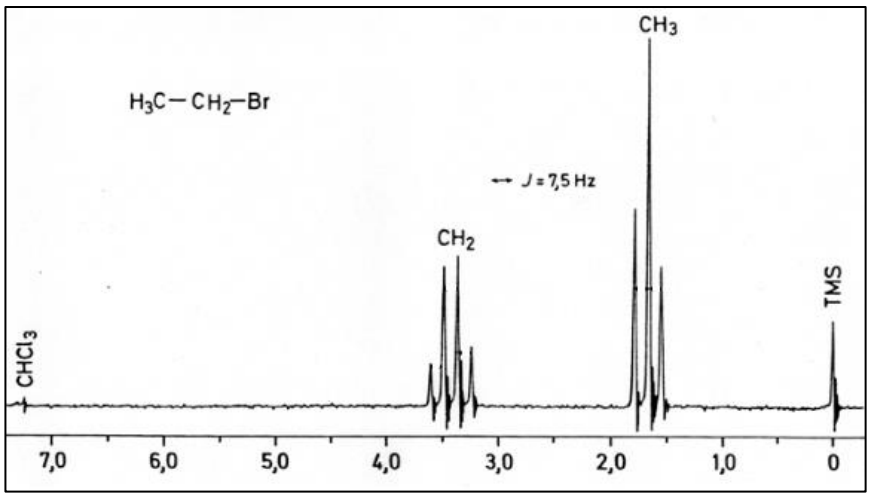
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

المقدمة Introduction

تصنف هذه التقنية من التقنيات الطيفية التي تتضمن امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي وانبعاثه كما هو الحال في مطيافية امتصاص الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية ولكل تقنية من هذه التقنيات تطبيقاتها الخاصة بها

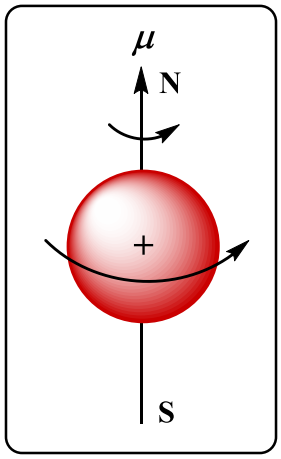
يتضمن العمل بتقنية **NMR** توفر بعض الشروط مثل وجود مجال مغناطيسي ونموذج بإمكانه امتصاص الاشعاع بمنطقة الامواج الراديوية Radio Frequency (RF) ، تنتج التحاليل من هذه التقنية على شكل رسومات تتضمن ترددات الامتصاص مقابل كثافة الاشارات الظاهرة بالترددات المميزة لها وكما يلي :



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

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

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



Spinning charge on proton generate nuclear magnetic dipole

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

$\mathbf{^1_1H}$, $\mathbf{^3_1H}$, $\mathbf{^{13}_6C}$, $\mathbf{^{15}_7N}$, $\mathbf{^{19}_9F}$, $\mathbf{^{31}_{15}P}$

وفيما يلي استعراض لعدد من الاصناف الذرية المدروسة بهذه التقنية

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

I = 1/2 , 3/2 , 5/2 …. etc

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

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

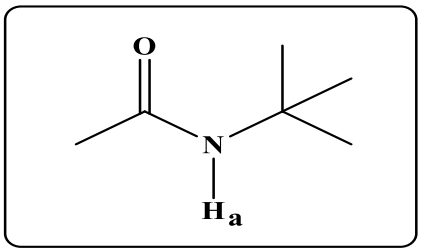
I = 0 (NMR Inactive)

هذا يعني ان مثل هذه النويات لا تمتلك برم لذلك تكون غير فعالة بطيف الرنين النووي المغناطيسي مثل $^{12}_{6}C$, $^{12}_{6}O$

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

I= 1,2,3 …. etc (nuclear quadrupole)

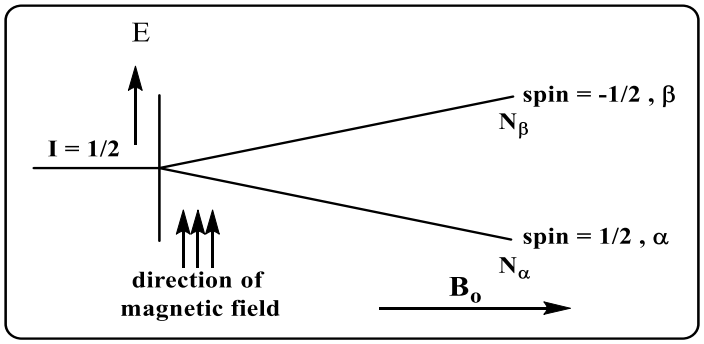
تعني كلمة quadrupole رباعي القطب اي تتولد نتيجة البرم النووي لهذا الصنف من النويات اربعة اقطاب بدل الثنائي وهذا النوع من الصعب التعامل معه مثل $^{14}_{7}N$, $^{2}_{1}H$ وسنرى فيما بعد ان هذا يؤثر على وقت الاسترخاء وبالتالي على عرض خطوط الاشارات والازدواج مع النواة المجاورة ، فعند قياس طيف رنين البروتون للمركب التالي لوحظت اشارة مفردة للبروتون H_a وهذا يدل على ان البروتون لا يزدوج مع النتروجين للأسباب اعلاه



كما يمكن حساب عدد حالات البرم من المعادلة

Spin states = $2I+1$

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



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

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

يعبر عن فرق الطاقة بين المستويين بالمعادلة

$$\Delta E = h\upsilon \quad \text{..... 2}$$

كما يعبر عن التردد بالمعادلة التالية

$$\upsilon_1 = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \text{... ... ... .3}$$

وبإدخال المعادلة 3 في 2 وتعويض الناتج بالمعادلة 1 نحصل على

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{h\gamma B_o}{2\pi}/RT} \text{ ... ... 4}$$

حيث h ثابت بلانك ، B_o قوة المجال المغناطيسي المطبق ، γ ثابت المغناطيسية الكايروسكوبية ، تشير المعادلة 4 الى ان زيادة قوة المجال المغناطيسي المطبق يزيد من عدد البروتونات المتواجدة في الحالة β وكما موضح في الجدول التالي

N_α	N_β	Magnetic strength	
		Gauss	MHz
1000000+6	1000000	23500	100
1000000+48	1000000	70500	300
1000000+64	1000000	94000	400
1000000+81	1000000	117500	500

1000000+128	1000000	188000	800

يمكن التعبير عن ثابت المغناطيسية الكايروسكوبية γ بواسطة النسبة بين العزم المغناطيسي وعدد الكم البرم

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