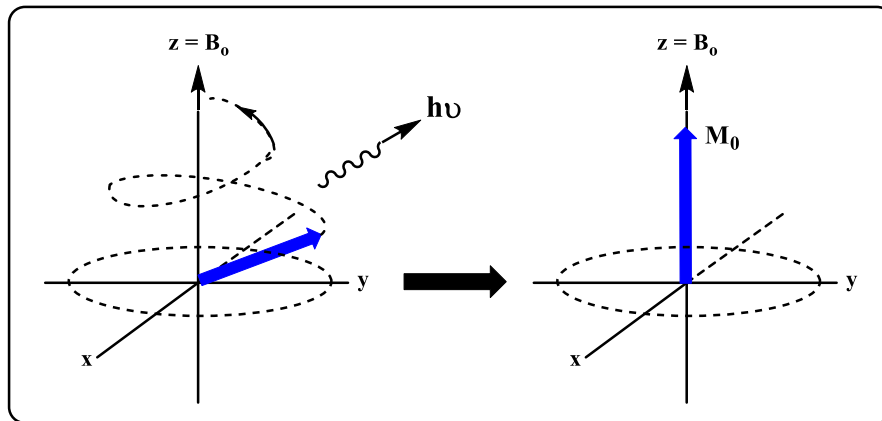


## الاسترخاء Relaxation

بعد وضع المحصلة المغناطيسية في المستوى  $xy$  واخذ الطيف للمركب ماذا سيحدث للبروتونات التي اعطت الطيف هل تبقى بهذا المستوى ام ترجع لما كانت عليه؟؟ والاجابة هي ان البروتونات ترجع الى اتجاهها الاصلي اي باتجاه المحور  $z$  بعملية تدعى بالاسترخاء relaxation التي تصنف الى صنفين بالاعتماد على اسلوب فقدان طاقة البروتون وكما يلي

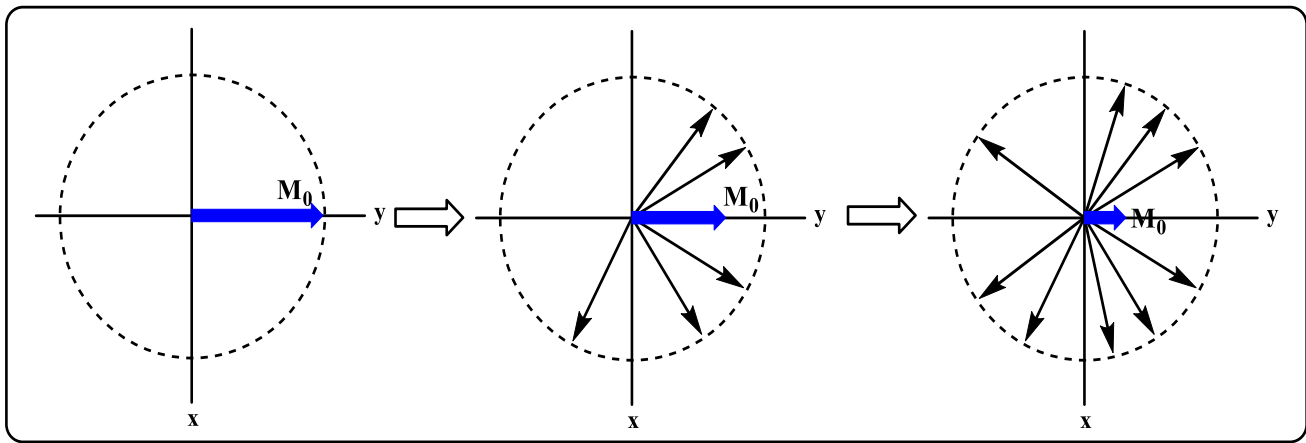
### 1- الاسترخاء العمودي ( الشبكي ) ( lattice ) Longitudinal Relaxation

يرمز لهذا الاسترخاء بالرمز  $T_1$  ويتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة الى البروتونات المحيطة الاخرى التي لها نفس التردد ورجوع المحصلة المغناطيسية الى اتجاه المحور  $z$  بمسار حلزوني



### 2- الاسترخاء المستعرض ( برم - برم ) ( spin - spin ) Transverse Relaxation

يرمز لهذا الاسترخاء بالرمز  $T_2$  ويتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة الى البروتونات الواقعة قيد المعالجة اي التي تكون واقعة بالمستوى  $xy$  مما يؤدي الى توسيع خطوط الطيف وفقدان الاشارة .

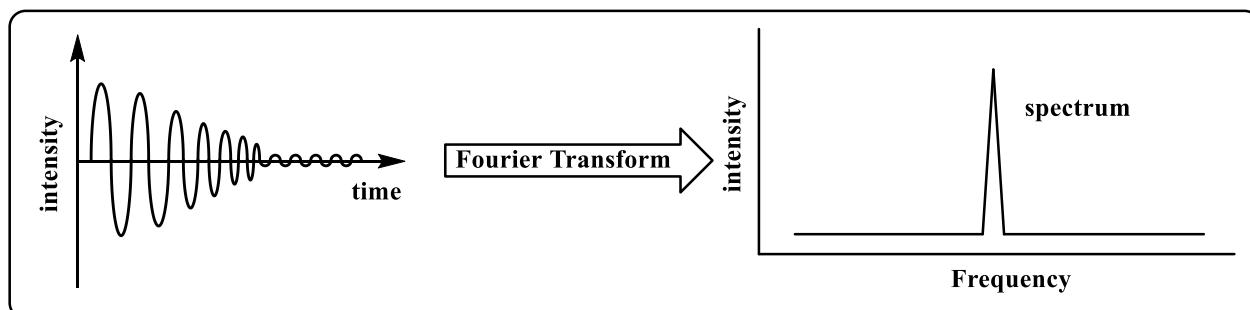


ففي المحاليل العادية غير اللزجة يعطي الاسترخاء  $T_1$  ,  $T_2$  قمم حادة شدتها تتناسب مع عدد البروتونات حيث يمكن معرفة عدد البروتونات المسؤولة عن ظهور الإشارة عن طريق حساب المساحة تحت القمة ، وفي الاجهزة الحديثة يتم تزويد الطيف بمساحة كل قمة تظهر في الطيف وسنتطرق لكيفية معرفة عدد البروتونات لاحقاً كما ان نواة  $^{15}\text{N}$  &  $^{13}\text{C}$  تأخذ وقت استرخاء اطول من البروتون حيث تعاني هذه الانوية استرخاء  $T_1$  ثنائي القطب بتداخلها مع البروتون المرتبط بها وهذا يكون اكثر تعقيدا مع نواة  $^{15}\text{N}$ .

### نابض فوريير ( تحويل الطيف ) ( Pulsed Fourier ( Transform Spectrometry )

تطرقنا في الفقرات السابقة الى عملية البرم والتداخل بين المحصلة المغناطيسية للبروتونات المتطابقة  $M_0$  مع المجال المغناطيسي الثابت  $B_0$  ومولدات الاشعة الراديوية RF لتوليد المجال  $B_1$  وللحصول على الطيف توجد طريقتان الاولى تتضمن تثبيت المجال المغناطيسي  $B_0$  وتبسيط مدى واسع من التردد الراديوي ( Scan RF ) اما الثانية فتتضمن تثبيت التردد الراديوي وتغيير شدة المجال المغناطيسي  $B_0$  وفي كلتا الحالتين يحدث الرنين لجميع البروتونات المختلفة الواحد تلو الاخر ويدعى هذا النوع من المطياف بمطياف الموجة المستمرة Continuous wave spectrophotometer ( CW ) وهذا النمط كان معتمداً في الاجهزة القديمة واطئة الدقة Low Resolution ، اما في الوقت الحالي فقد حلت محولات فوريير النبضية Pulsed Fourier Transformer وهذه تم تصميمها بشكل واسع وذات حساسية عالية لتتمكن من الكشف عن اطياف الكاربون  $^{13}\text{C}$  حيث تتضمن هذه الاجهزة تبسيط نبض للتردد الراديوي RF pulse وبموجة قصيرة وباتجاه المحور x حيث ان هذا يؤدي الى ان تكون المحصلة المغناطيسية  $M_0$  في المستوى xy حيث يتم تحسس اشارة المغنطة هذه مباشرة بعد اعطاء النبض الراديوي يتم تضخيم الإشارة ومعالجتها حاسوبياً ( تطبيق معادلات تحويل فوريير ) واستخراج الطيف حيث تدعى

الفترة الزمنية التي تتم معالجة الإشارة فيها إلى ظهور الطيف بفترة الاستحواذ Acquisition period وخلال هذه الفترة يتم أيضا انحلال الإشارات بعملية تدعى بالانحلال الحر المحتث Free Induction Decay ويرمز لهذا الانحلال ( FID ) .



### الازاحة الكيميائية Chemical Shift

حسب المعادلة الأساسية للرنين النووي المغناطيسي

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

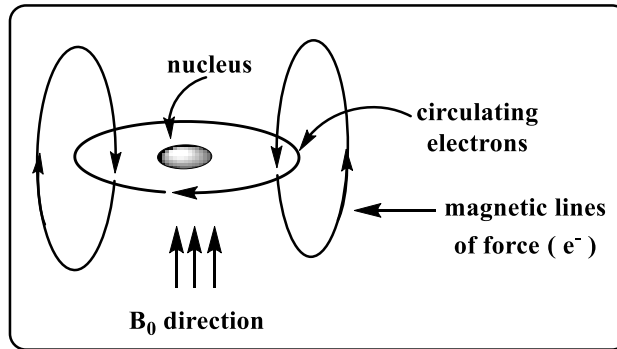
نتوقع ان نشاهد اشارة واحدة للبروتون عند تداخله مع المجال المغناطيسي  $B_0$  والتردد الراديوي RF ولكن في الحقيقة ليس كل البروتونات لها نفس الظروف الالكترونية حيث ان بعض البروتونات تكون محجوبة بالغيمة الالكترونية التي تكونها الالكترونيات من تأثير المجال المغناطيسي المسلط والبعض الاخر غير محجوب بسبب قلة الكثافة الالكترونية التي تحيط بالبروتون وان هذا الاختلاف في الظروف يؤدي الى اختلاف مواقع الامتصاص كما ان قدرة التمييز بين هذه البروتونات تتوفر بالأجهزة التي تسمى High resolution NMR Spectrometry ، ولا بد من اضافة ثابت الحجب  $\sigma$  للمعادلة اعلاه لتصبح قابلة للتطبيق على جميع اصناف البروتونات وكما يلي

$$\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

$\nu_{eff}$  : التردد الفعال لحصول الرنين عند قيمة  $B_0$

ان حركة الالكترونيات في اوربتالاتها تحت تأثير المجال المغناطيسي  $B_0$  تولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال  $B_0$  وبالتالي تكون هذه البروتونات محجوبة ( Shielding protons ) ويدعى هذا التأثير بضعف النفاذية

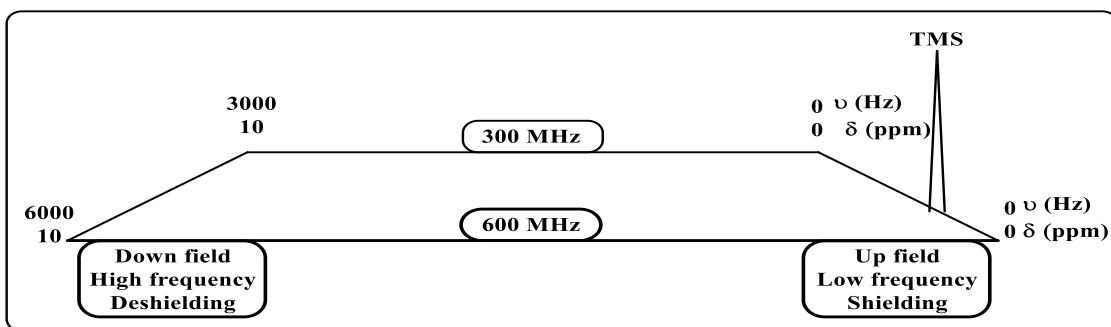
المغناطيسية diamagnetism وهذا يلاحظ في اغلب المواد العضوية ( اي المواد التي لا تحتوي على الكترول منفرد ) .



فالبروتونات التي لها بيئة الكترونية مختلفة تكون لها ازاحة كيميائية مختلفة اما البروتونات التي بيئتها الكترونية متشابهة يكون لها ازاحة كيميائية متشابهة فمجموعة المثلين في المركب  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  تكون لها بيئة الكترونية مختلفة وازاحة متشابهة تقريباً اما في المركب  $\text{PhCH}_2\text{CHBrCl}$  فالبروتون الوحيد الموجود على مجموعة المثلين يختلف في البيئة والازاحة عن بروتوني المثلين .

لذلك تعرف الازاحة الكيميائية بانها الفرق بمواقع امتصاص البروتونات مقارنةً بحزمة امتصاص المادة المرجع التي هي Tetramethylsilane ويرمز لها بالرمز TMS وتتميز هذه المادة بعدة مميزات جعلتها تستعمل كمرجع داخلي عند التحليل بمطيافية NMR مثل خاملة كيميائياً ، تمتلك اثنا عشر بروتوناً متناظرة ، تتطاير عند 27 مئوية ، ذائبة في اغلب المذيبات العضوية ، تعطي اشارة مفردة حادة وواضحة عند  $\delta = 0$  ، بروتوناتها محجوبة اكثر من اغلب المركبات العضوية ولها الصيغة التركيبية التالية  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  ، كما توجد مادة ثانية تستعمل كمرجع داخلي في المحاليل المائية وتسمى Sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate ويرمز لها ( DSS ) ولها الصيغة التركيبية  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

لنستعرض مخطط يوضح قوة التردد والمجال المغناطيسي قبل الخوض بالعوامل المؤثرة على الحجب



وللتحويل من التردد الى ppm يتم باستعمال المعادلة التالية

$$ppm = \frac{\nu_{Hz}}{\nu_{Hz} \times 10^6} \times 10^6$$

فالتردد 300 يقابل 1 ppm وهكذا .

تعتمد درجة الحجب على العوامل التالية

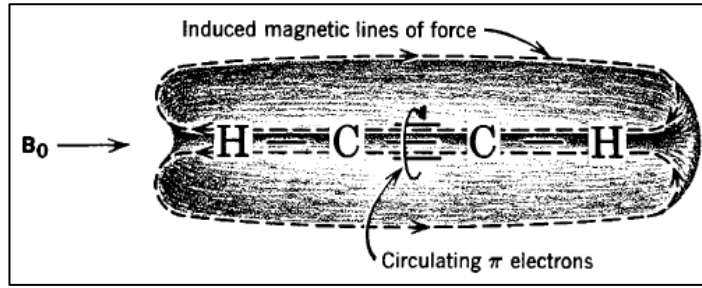
### 1- المجاميع الساحبة والدافعة للإلكترونات ( التأثير الحاث ) Donating & Withdrawing groups

المجاميع الساحبة للإلكترونات تقلل من الكثافة الإلكترونية المحيطة بالبروتون ( اقل حجماً ) وبالتالي يلاحظ ان مثل هذه البروتونات تظهر اشاراتها بمجال واطي ( تردد عالي ) اما المجاميع الدافعة للإلكترونات فإنها تزيد من الكثافة الإلكترونية المحيطة بالبروتون ( اكثر حجماً ) وبالتالي تظهر اشارات مثل هذه البروتونات بمجال عالي ( تردد واطي ) . بتعبير ادق ان زيادة الكثافة الإلكترونية حول البروتون ستولد مجال مغناطيسي معاكس وبالتالي تقليل قوة المجال المتولد للبروتون وهذا يتطلب مجال مغناطيسي خارجي قوي ( Up field ) لحصول الرنين ، والجدول التالي يوضح تأثير السحب الإلكتروني على اشارات مجموعة الميثيل

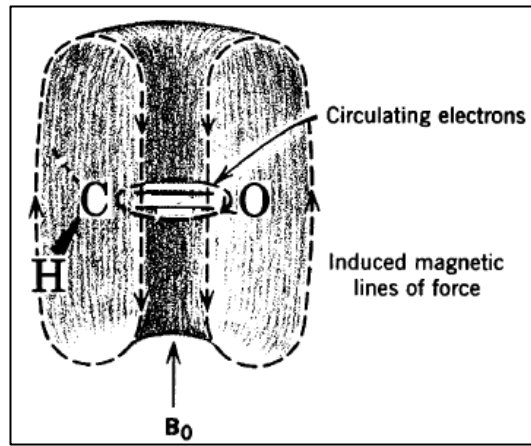
Comp.	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	RCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
ppm	0.23	2.68	3.05	4.3	3.27	3.7

### 2- التباين المغناطيسي Magnetic Anisotropy

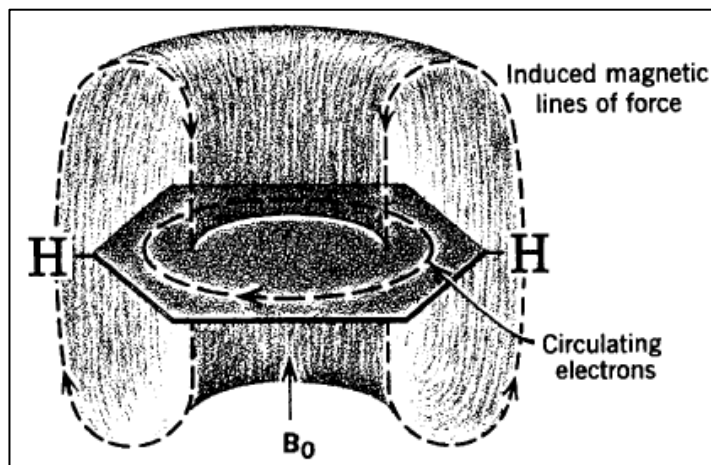
ويقصد به الاختلاف المكاني والاتجاهي للمجال المغناطيسي في الفراغ والذي ينتج من ان توزيع الكترونات باي غير كروي يأخذ شكل الاوربتال وحركة الكترونات باي القوية ، حيث يلاحظ ان هناك فروق غير متوقعة في الازاحة الكيميائية لعدد من المركبات المحتوية على عدم الشبع فالبروتونات الاستيلينية تكون لها  $\delta=1.8$  ppm وهذه تكون اكثر حجماً من البروتونات الفايثيلية التي تلاحظ اشارتها عند  $\delta=5.25$  ppm بينما البروتونات الاروماتية  $\delta=7.27$  ppm وهذه اكثر حجماً من البروتون الالديهايدي الذي له  $\delta=9.97$  ppm وسنعمد على ظاهرة التباين المغناطيسي لتوضيح هذه الاختلافات وسنبدأ بجزئية الاستيلين الخطية المحتوية على الاصرة الثلاثية المتناظرة حول محور الجزئية وان حركة الالكترونات المكونة لاواصر باي ستكون بزوايا قائمة مع محور الجزئية وان خطوط المجال المغناطيسي المحتث عند البروتونات الاستيلينية سيكون بعكس اتجاه المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  وينتج عن هذا بروتونات محجوبة وكما يلي



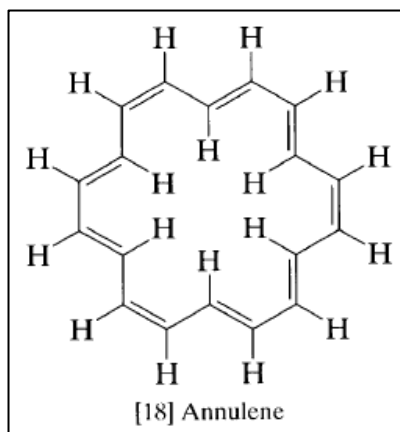
اما البروتون الالديهايدي والفاينيلي فانه يقع بمنطقة اللاحجب من وذلك لان مجموعة الكاربونيل مسطحة وان خطوط المجال المغناطيسي المحتث عند منطقة البروتون ستكون مع اتجاه المجال المغناطيسي المطبق  $B_0$  وكما موضح .



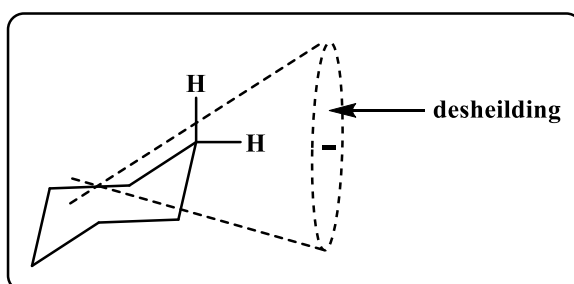
يدعى هذا بتأثير تيار الحلقة Ring Current Effect الذي يمكن ان يلاحظ ايضاً في حلقة البنزين المحتوي على بروتونات غير محجوبة



كما ان مركبات الانوليون 18 تحتوي على نوعين من البروتونات وهذا ناتج من تأثير تيار الحلقة فالبروتونات الواقعة خارج الحلقة تكون غير محجوبة بقوة  $\delta=9.3\text{ppm}$  اما الموجودة في داخل الحلقة فإنها تكون محجوبة بقوة  $\delta=-3.0\text{ppm}$  من بروتونات TMS  $\delta=0.0\text{ppm}$



كما يمكن لاواصر سكما ان تقدم تأثير قليل فمحور الاصرة C-C في الهكسان الحلقي تمثل منطقة اللاحجب فالبروتونات التي تكون استوائية e ثابتة تكون لها قيمة  $\delta$  اعلى من a ب 0.1-0.7ppm



### 3- التآصر الهيدروجيني Hydrogen Bonding

يعمل التآصر الهيدروجيني على اعادة توزيع الكثافة الالكترونية للجزيئة ، وان زيادة التآصر يؤدي الى اللاحجب وبالتالي ظهور اشارات البروتونات في ازاحة كيميائية اعلى ؛ ففي المحاليل المخففة تكون قيمة  $\delta$  واطئة وان زيادة التركيز يؤدي الى زيادة قيمة  $\delta$  ، ايضاً في المذيبات غير البروتونية تكون قيمة  $\delta$  واطئة بينم في المذيبات البروتونية تكون  $\delta$  عالية لزيادة التآصر الهيدروجيني ، فقيمة  $\delta$  لبروتون مجموعة الهيدروكسيل تتراوح 1 – 2 ppm وتختلف هذه القيم باختلاف التركيز وكما موضح

	$\delta$ value	
	1%	Pure liquid (100%)
	4.35	7.45
<chem>CH3-CH2-OH</chem>	$\delta$ value	

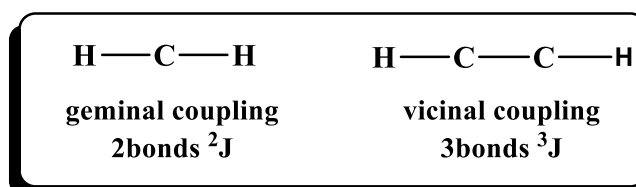
	5% CCl <sub>4</sub>	Pure liquid
	1.0	5.13

ايضاً يمكن الكشف عن التآصر الهيدروجيني للمجموعة N-H في جزيئات DNA نموذج Watson Crick فبغياص التآصر تظهر الاشارة عند  $\delta=11$  ppm والتي تعود الى N-H في القواعد النتروجينية وبوجود التآصر تلاحظ الاشارة عند  $\delta=13$  ppm .

### ازدواج البرم Spin Coupling

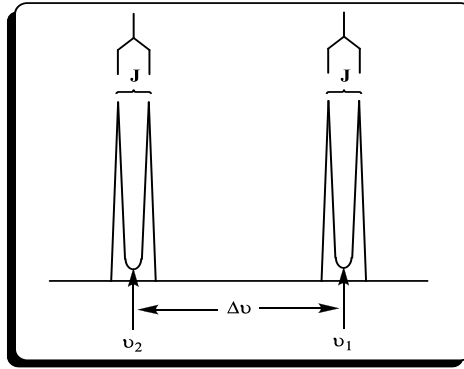
بعد الحصول على الاشارات التي تعود الى البروتونات المختلفة في بيئتها الالكترونية وان كل واحدة من هذه الاشارات لها مساحة معينة تمثل عدد البروتونات المسؤولة عن ظهورها لا بد من تأمل ظاهرة ازدواج البرم Spin Coupling بين هذه البروتونات وهذه تعرف على انها ازدواج غير مباشر لبرم البروتون خلال تداخله مع الالكترونات التآصرية ، ويحصل التداخل هذا نتيجة ميل الالكترون التآصري لإقران برمه مع اقرب بروتون .

يصبح الازدواج غير مهم او غير مجدي بعد تجاوز ثلاث اواصر مالم يكن هناك توتر حلقي كما في انظمة الحلقات الصغيرة الجسرية او اتصال اربعة اواصر وترتيب حرف W ، فضلا عن وجود نوعان من الازدواج الاول يحصل خلال آصرتين ويسمى geminal ويرمز له بالرمز  $J^2$  والآخر يحصل خلال ثلاث اواصر ويسمى vicinal وهذا يرمز له بالرمز  $J^3$  .

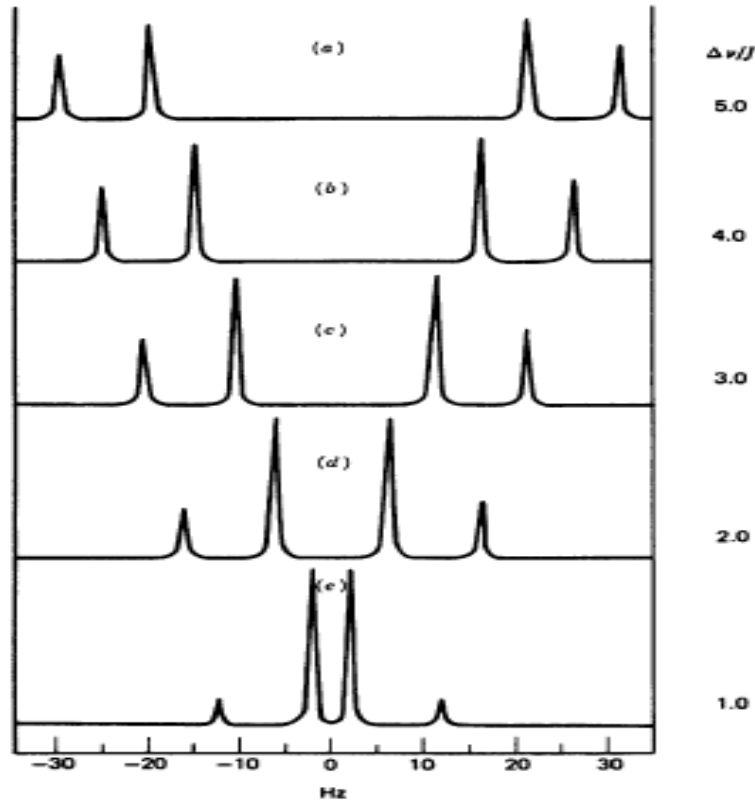


فلو كان لدينا بروتونين متجاورين وكل واحد من هذه البروتونات له بيئة الكترونية مختلفة عن الآخر كما في المركب  $(RO)_2CH-CH(CR_3)_2$  ، كل بروتون سيعطي اشارة واضحة ومعزولة عن اشارة البروتون الثاني لكن برم هذه البروتونات سيتأثر بالبروتون المجاور من خلال تداخل الالكترونات التآصرية وفي هذه الحالة ستظهر اشارة الامتصاص لكل بروتون على شكل اشارة ثنائية doublet .





الفرق بين اشارة واخرى يدعى بثابت الازدواج وهذا لا يعتمد على قوة المجال المغناطيسي  $B_0$  ويقاس بوحدة Hz ونادرا ما يزيد ثابت الازدواج بين البروتونات على 20 Hz ، والقيمة ( $\Delta\nu/J > 8$ ) تكون شائعة للإشارة الثنائية وكلما قلة قيمة  $\Delta\nu/J$  اقتربت الاشارتين من بعضها البعض وبهذه الحالة ستزداد كثافة الاشارتين الداخلية وتقل كثافة الاشارتين الخارجية .



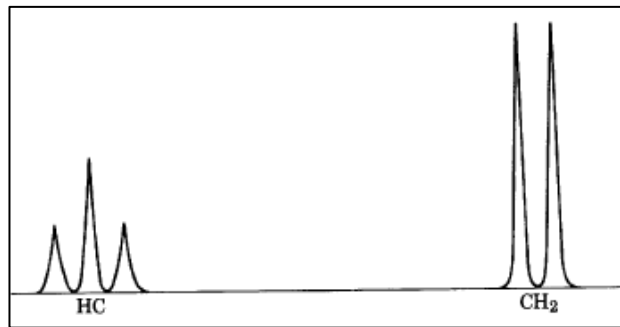
ان قيمة ثابت الازدواج لكل اشارة لا يتغير وهذا واضح من الشكل السابق فقط يحصل اقتراب للإشارتين من بعضهما البعض نحو مركز الثقل .

ان نقصان قيمة  $\Delta\nu$  تؤدي الى حدوث ارباك في معرفة نوع الاشارة في هذا النوع من الاطياف حيث يكون شكل الاشارة وكأن البروتون مجاور لثلاث بروتونات متماثلة ( d ) اضافة الى بعض الاحيان نفضل بملاحظة

الإشارتين 1 و 4 وهذا يؤدي إلى الاعتقاد بأن الإشارة ثنائية كما في الشكل ( e ) ، أما عند وصول قيمة  $\Delta U$  إلى الصفر ففي هذه الحالة تندمج الإشارتين 2 و 3 وتصبح وكأنها إشارة مفردة مع اختفاء الإشارات الطرفية وفي هذه الحالة سنتوقع أن البروتونات متماثلة في البيئة الإلكترونية .

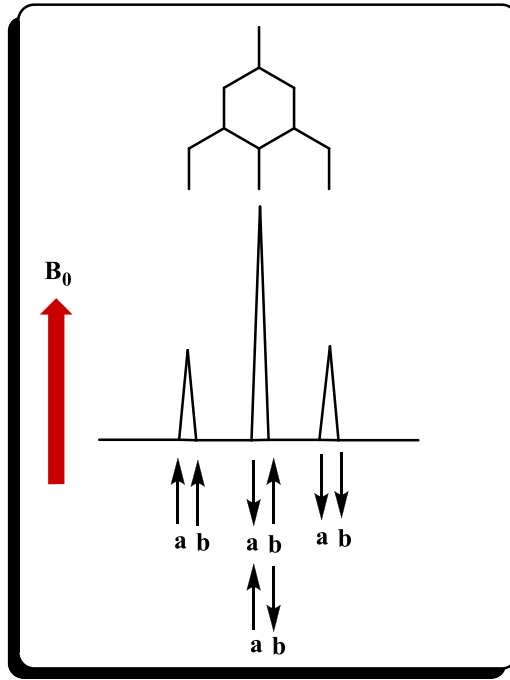
تعتمد الإزاحة الكيميائية على المجال المغناطيسي ولا يعتد ثابت الأزواج على ذلك كذلك تعتمد الإزاحة الكيميائية على المذيب بينما ثابت الأزواج يتأثر قليلاً بتغير المذيب .

أما في النظام  $-CH-CH_2-$  كما في المركب  $(RO)_2CH-CH_2CR_3$  فبروتون الميثين في بيئة إلكترونية مختلفة تماماً عن بروتون المثيلين وبذلك ستكون إشاراتهم مفصولة بوضوح ، حيث ستكون مساحة الإشارة بنسبة 1:2 . بروتون الميثين سيزدوج مع بروتون المثيلين وبذلك ستتشر إشارة بروتونات المثيلين إلى إشارة ثنائية متناظرة ونسبة هذا الانشطار ( 1 : 1 ) وكما يلي :



وبنفس السلوك ستظهر لبروتون الميثين إشارة ثلاثية وبنسبة (1:2:1) بسبب أزواجها مع بروتونات مجموعة المثيلين .

إن سبب ظهور إشارة لبروتون الميثين يعود إلى توجهات بروتونات مجموعة المثيلين ( a , b ) والتي يمكن توضيحها بالشكل التالي



اما في حال كانت لبروتونات مجموعة الميثيلين والميثين بيئة الكترونية متشابهة ففي هذه الحالة الاشارة الثنائية والثلاثية ستتحوّل الى اشارة معقدة ممكن ان تتكون من سبعة الى تسعة خطوط وفي هذه الحالة لم يعد ممكنا تحليلها لان المسافة بين هذه الاشارات لن يتطابق مع ثابت الازدواج ، وعلى هذا الاساس فان نمط ثابت الازدواج البسيط يمكن ان ينشأ من ازدواج البروتونات التي تكون لها بيئات الكترونية مختلفة جداً ، وبهذه الحالة يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسي NMR بناء على قيمة ثابت الازدواج (J) تقسيم ثابت الازدواج الى ما يلي