كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة السادسة باللغة العربية : مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

اسم المحاضرة السادسة باللغة الإنكليزية : Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

المحاضرة السادسة

الفصل الثاني

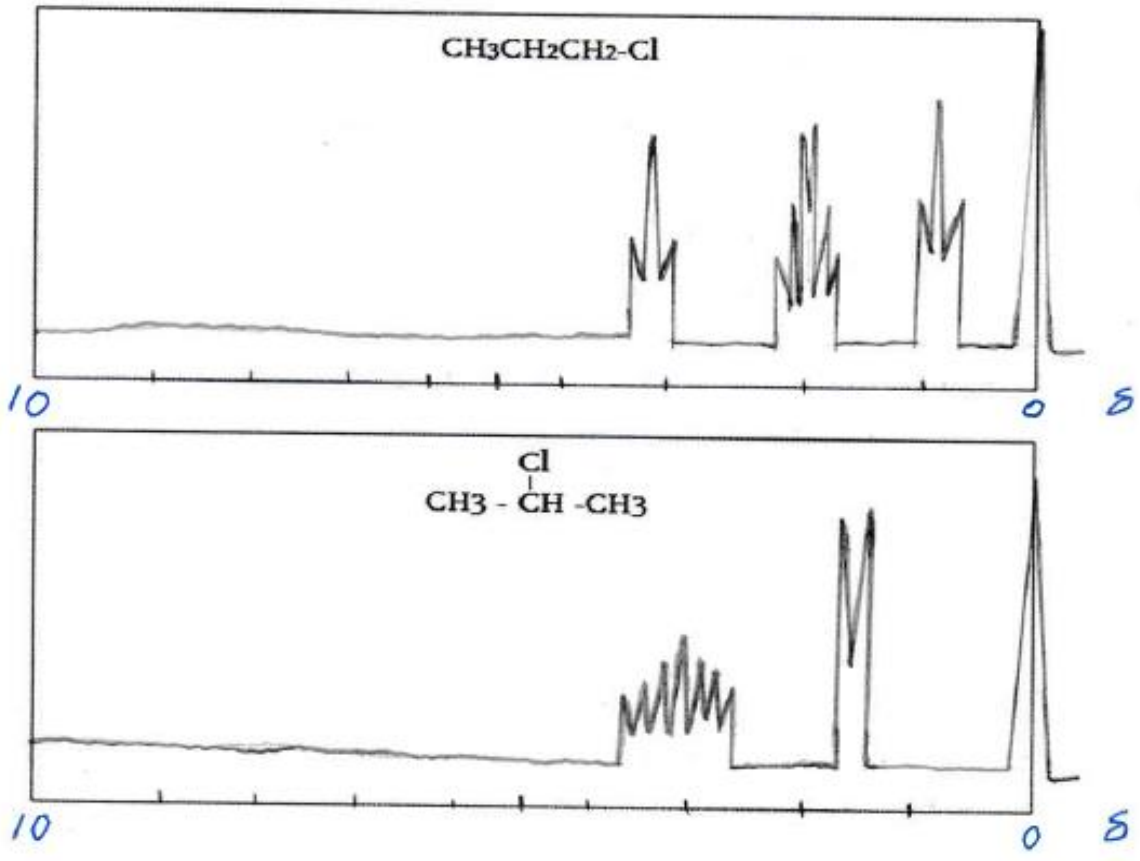
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)(NMR)

^{1}H-NMR Spectroscopy - 1

المقدمة :

ان الغاية الاساسية من مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (**^{1}H-NMR**) هو تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على عدد و نوع ذرات الهيدروجين في المركب العضوي ومن ثم التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب . وتعتبر مطيافية**(^{1}H-NMR)** مهمة في تشخيص المركبات العضوية فمثلاً عندما يراد التميز بين المركبين (1- كلوروبروبان) و(2- كلوروبروبان) فلا يمكن التميز بينهما بمطيافية (IR) و السبب لأنهما يعطيان طيفين متشابهين بحزم الامتصاص للمجاميع الفعالة و التي هي (C-C) و(C-H) و(C-Cl) لانهما يحتويان على نفس المجاميع وبالنتيجة لايمكن التمييز بينهما بطيف (IR) . ولكن يمكن التمييز بينهما بمطيافية (**^{1}H-NMR**) حيث انهما يعطيان طيفين مختلفين وكما موضح :

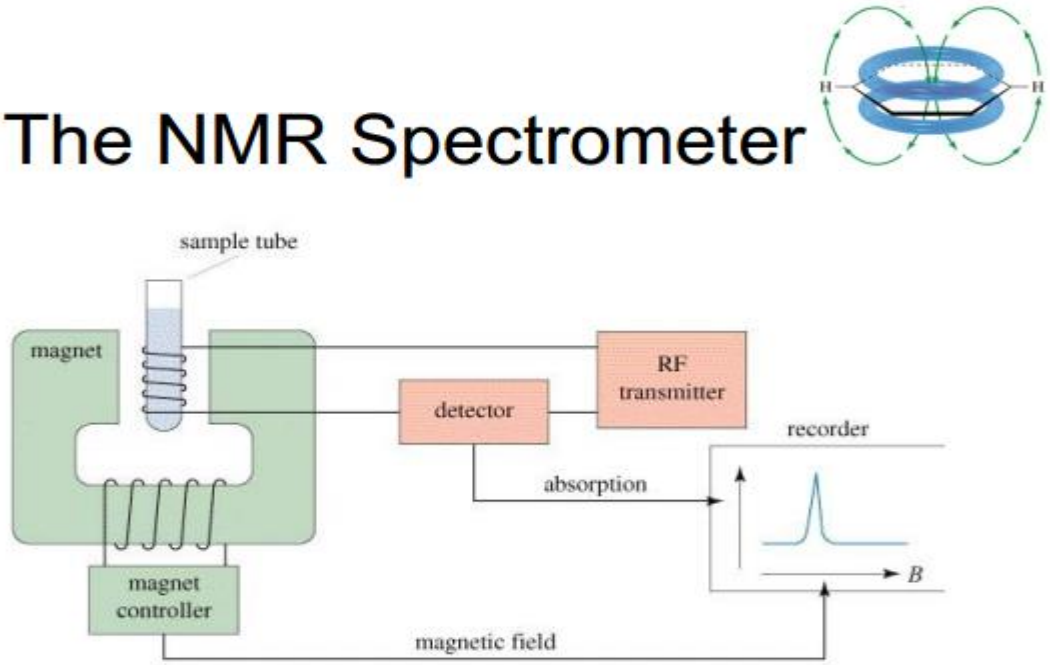


و تستخدم في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي اشعة طويلة الموجة جداً و طاقتها واطئة جداً وهي (الاشعة الراديوية) وهذه الاشعة ليست لها الطاقة الكافية للتأثير على المستويات الطاقية الالكترونية او التذبذبية او الدورانية للجزيئة الا ان لها القابلية على التفاعل و التأثير على نوى معينة في الجزيئة العضوية , ولهذا تدعى هذه المطيافية بمطيافية الرنين النووي المغناطيسي .

أجـــــزاء الجـــــهاز :

يتكون جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي من الاجزاء التالية :

1- حامل النموذج .
2- مغناطيس قوي .
3- منظم اشعة للتردد الراديوي .
4- مستلم للتردد الراديوي .
5- الكاشف و المسجل .



تحضير العينة :

يتم تهيئة العينة للمركبات العضوية الصلبة او السائلة من خلال عمل محلول منها في مذيب مناسب حيث يذاب بحدود 30 mg من المادة في مذيب مناسب بشرط ألا يحتوي المذيب على هيدروجين في تركيبه مثل (D_2O , C_2D_5OD , $CDCl_3$, وغيرها) ثم يوضع المحلول في خلية خاصة ويأخذ الطيف له بعد تصفير الجهاز على المادة المرجع TMS .

كيفيـــة حـــدوث الرنيـــن النـــووي :

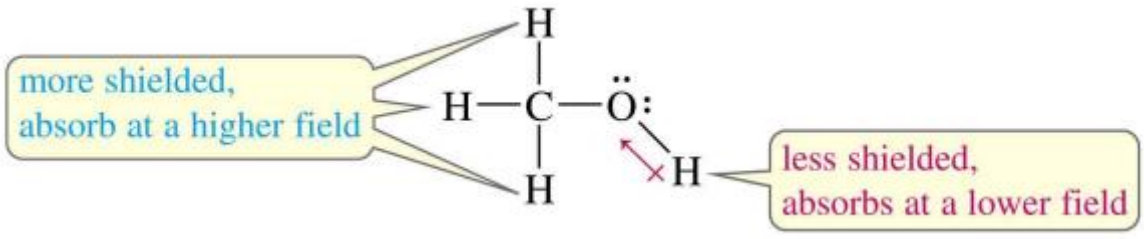
ان البروتونات في جزيئة المركب العضوي تكون بمستويين طاقيين احداهما يعاكس في برمها المستوى الطاقي الاخر, فعند تسليط مجال مغناطيسي خارجي على ذرات الهيدروجين (البروتونات) فإن البروتونات التي بالمستوى الطاقي الواطئ يكون مجالها المغناطيسي مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط , و البروتونات التي بالمستوى الطاقي العالي يكون مجالها المغناطيسي ضد المجال المغناطيسي الخارجي المسلط .

و لأجل وضع جميع ذرات الهيدروجين (البروتونات) بالمستوى الطاقي العالي فسوف نحتاج الى طاقة راديوية (radiowave) و المتوفرة في جهاز (NMR), فعند تسليط هذه الاشعة على ذرات الهيدروجين سوف تُمتص هذه الاشعة وتنتقل الى مستوي الطاقة الاعلى و سوف يؤدي ذلك الى قلب برمها ثم ترجع هذه الانوية من المستوي الطاقي العالي الى المستوي الطاقي الواطىء وفي هذه اللحظة سوف تعطي هذه البروتونات اشارة في طيف (NMR) موقع هذه الاشارة و شكلها يعتمد على نوع ذلك البروتون والبيئة الالكترونية التي يعيش فيها.

الخلاصة : ان البروتونات في جزيئة المركب العضوي موجودة في مستويين طاقيين متعاكسين بالبرم وهذا لكل بروتون .عند تسليط اشعة راديوية على الجزيئة في مطيافية NMR سوف تمتص البروتونات هذه الاشعة ويؤدي الى تغير برم هذه البروتونات والانتقال من المستوي الطاقي الواطىء الى المستوي الطاقي العالي في هذه اللحظة يعطي كل بروتون اشارة . موقع الاشارة وشكلها يعتمد على البيئة الالكترونية الموجود فيها هذا البروتون .

الحجب و اللاحجب :

ان الكثافة الالكترونية حول البروتون بدورانها تولد مجال مغناطيسي داخلي وهذا المجال المغناطيسي اما ان يكون منتظماً مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط على البروتون فعند ذلك نقول ان هذا البروتون غير محجوب (**de-shielded**) وتظهر البروتونات غير المحجوبة على يسار الطيف اي في المجال الضعيف اي بعيدة عن اشارة (TMS) . او ان يكون المجال المغناطيسي الداخلي ضد المجال المغناطيسي الخارجي المسلط فنقول ان هذا البروتون محجوب (**shielded**) وتظهر البروتونات المحجوبة على يمين الطيف اي في المجال القوي اي قريبة من اشارة (TMS) . والشكل التالي يوضح ذلك :



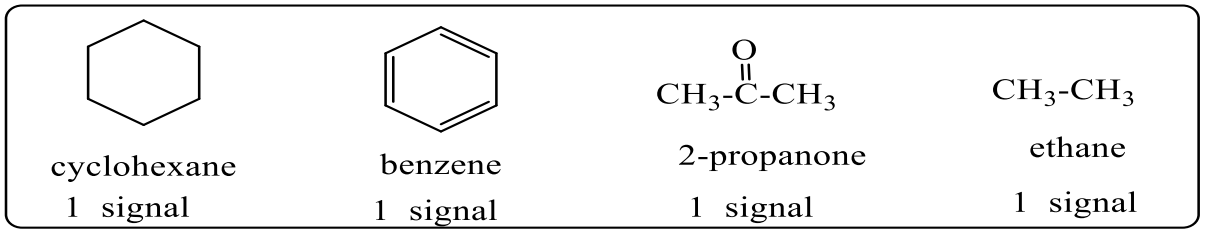
حجب قليل (مجال ضعيف) حجب عالي (مجال قوي)

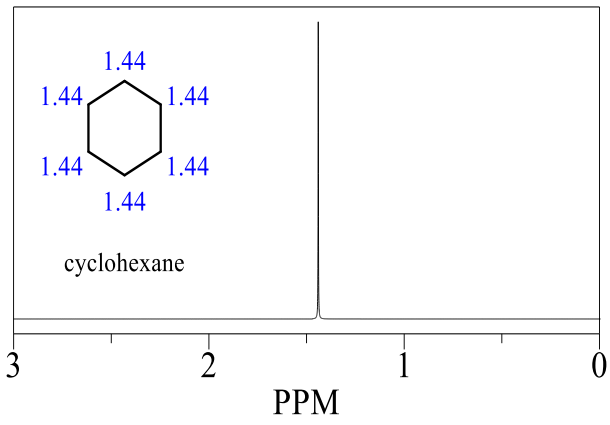
الازاحة الكيميائية : Chemical Shift

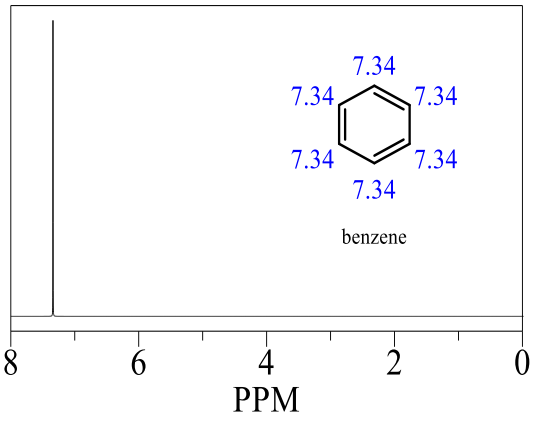
يمكن تعريف (**الازاحة الكيميائية**) **:** هي ظهور اشارات البروتونات للمركبات العضوية في مواقع مختلة تبعاً لاختلاف البيئة الالكترونية لهذه البروتونات . وتكون البروتونات على نوعين محجوبة و غير محجوبة .

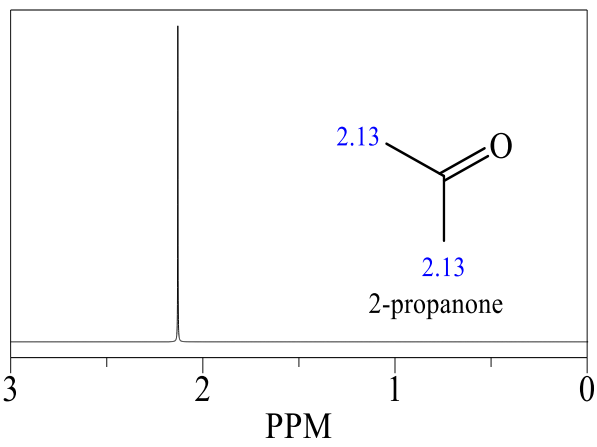
ان البروتونات في المركبات العضوية تكون بحالتين :

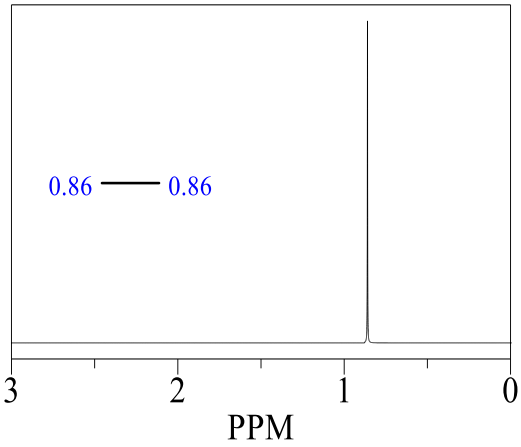
أ- اما ان تكون في بيئة الكترونية متشابهة و نقصد بالبيئة الكثافة الالكترونية حول البروتون و المتمثلة (بالإلكترونات (π) , الالكترونات غير المتأصرة , المجاميع الساحبة , المجاميع الدافعة و غيرها). والبروتونات المتشابهة بالبيئة الالكترونية في جزيئة المركب العضوي تعطي جميعها اشارة واحدة في نفس المكان وتكون الاشارة احادية اي لايحصل فيها انشطار في اشارتها لانه لايحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة (n + 1) عليها . وكما موضح في الجزيئات والاطياف التالية :



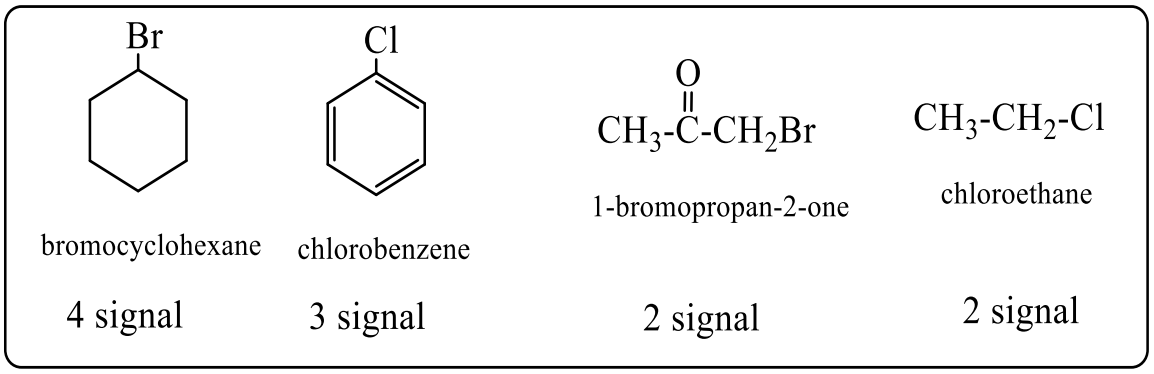


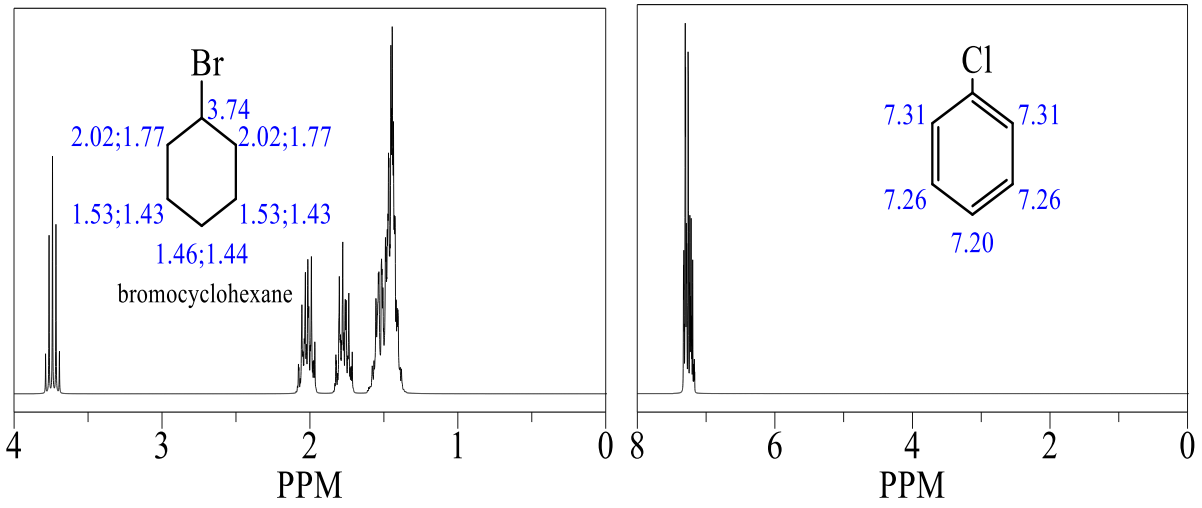


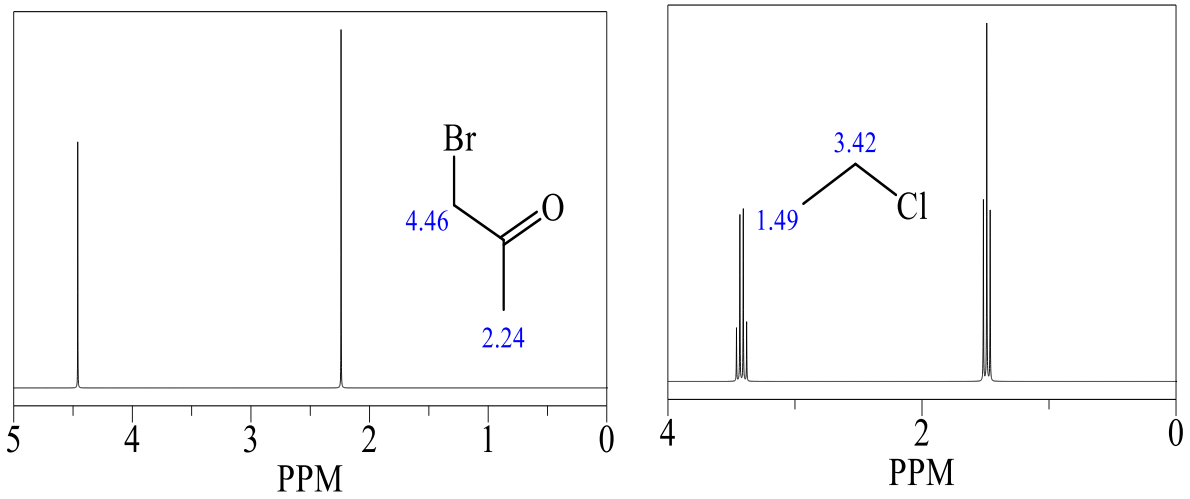




ب- البروتونات المختلفة في البيئة الالكترونية وتعطي هذه البروتونات في مثل هذه الجزيئات اشارات في مواقع مختلفة وحسب عدد البروتونات المختلفة بالبيئة ويحصل انشطار في اشاراتها وحسب القاعدة (n + 1) وكما موضح في الجزيئات والاطياف التالية :

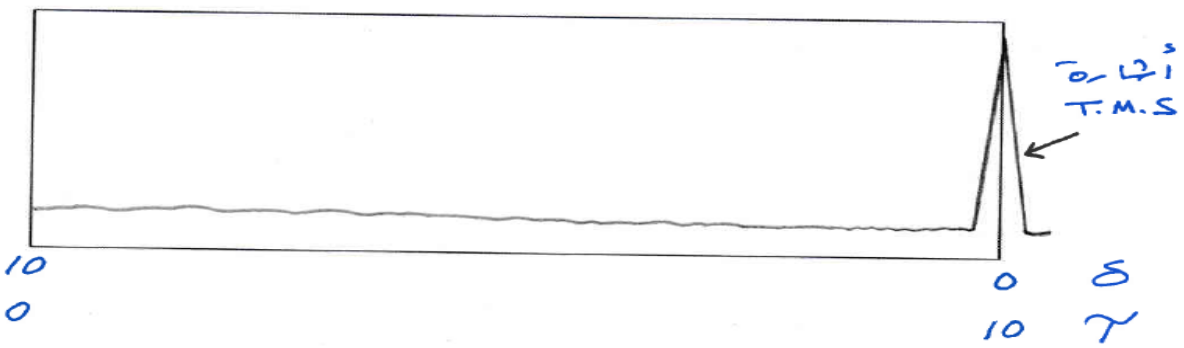




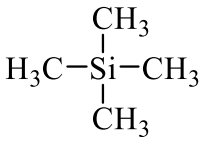


قيـــاسات موقــع الاشـــــارة فـــــي طيف (^{1}H-NMR) :

هناك قياسين لتحديد موقع الاشارة هما (δ) من (0 - 10) و قياس (τ) من (10 – 0) . علما" ان القياس الاكثر استخدام والشائع هو قياس الدلتا (δ) .

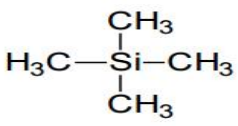


و تمثل نقطة الصفر في قياس (δ) ونقطة العشرة في قياس (τ) اشارة المادة المرجع و التي هي عبارة عن رباعي مثيل سيلين (TMS) ($(CH_3)_4Si$) .

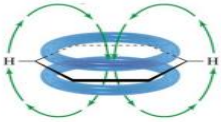


و ان سبب اختيار هذه المادة كمرجع في طيف (NMR) يعود للاسباب التالية :-

1- ان البروتونات في هذه المادة تكون عالية الحجب (محجوبة) و السبب هو السالبية الكهربائية الواطئة للسيلين حيث تكون اوطىء من الكاربون .
2- بروتونات المركبات العضوية تكون اقل حجباً من هذه المادة و تظهر اشارتها بعد اشارة (TMS) .
3- هي المادة العضوية الوحيدة التي تمتلك اكبر عدد من البروتونات المتشابهة في البيئة الالكترونية و التي عددها 12 بروتون و بالتالي تعطي هذه المادة اشارة و احدة احادية تعود لـ 12 بروتون .
4- هذه المادة (المرجع) تضاف الى النموذج .



Tetramethylsilane



- TMS is added to the sample.
- Since silicon is less electronegative than carbon, TMS protons are highly shielded. Signal defined as zero.
- Organic protons absorb downfield (to the left) of the TMS signal.