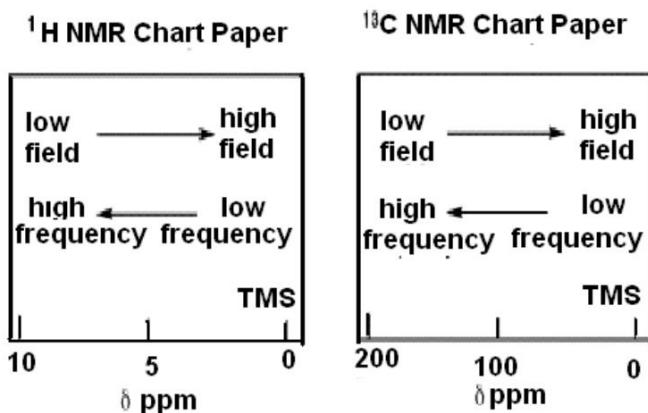


مطياف الرنين النووي المغناطيسي

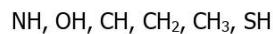


شكل (5-6): رسم طيف NMR Chart

الانتقال الكيميائي Nuclear Spin & Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنواع ذرات الهيدروجين في طروف أليكترونيه مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الأليكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث إمتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الإمتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في طروف أليكترونية مختلفة يطلق عليه الإنتقال الكيميائي (δ) chemical shift

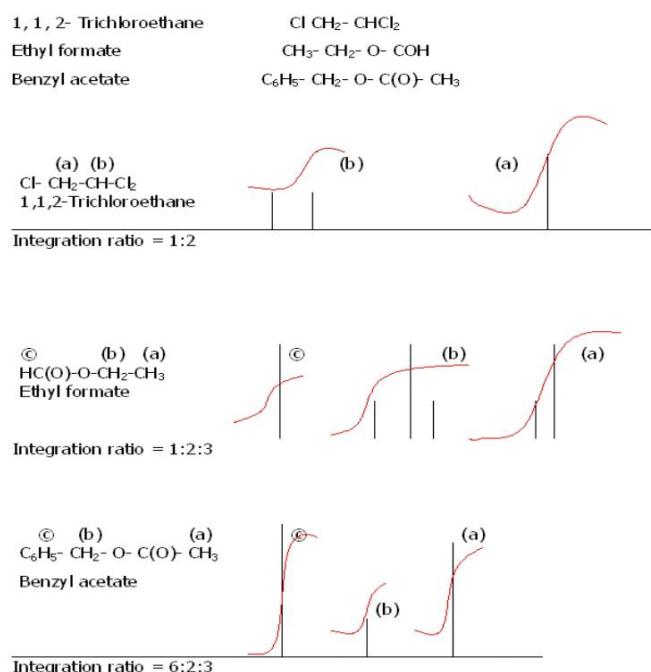
وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) لأى إمتصاص في الـ nmr تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوى على البروتون المسئول عن هذا الإمتصاص مثل :



ولمعرفة عدد البروتونات في كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل أليكترونية electronic integrator وعادة تناسب المساحة تحت كل منحنى إمتصاص مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الإمتصاص.

مطياف الرنين النووي المغناطيسى

ولكى نشرح طيف الرنين المغناطيسى للبروتون وخصائصه الأساسية دعنا نناقش nmr spectrum لثلاثة مركبات يختلف فيها وضع الهيدروجين وهى:



ويمكننا ملاحظة طيف امتصاص أشعة موجات الراديو nmr spectra للمركبات الثلاثة السابقة فيما يلى:

أولاً: توجد عدة امتصاصات للبروتونات (أنوية ذرات الهيدروجين) المختلفة فى كل جزء، ويرجع ذلك إلى وجود هذه البروتونات فى ظروف كيميائية مختلفة داخل الجزء، ويوجد فى حالة مركب 1,1,2- trichloroethane إمتصاصين فقط لتعبر عن عدد البروتونات المختلفة فى الجزء ، بينما فى حالة كل من ethyl formate ، benzyl acetate يوجد ثلاثة إمتصاصات، كما نلاحظ أن هذه الأمتصاصات منفصلة عن بعضها وهى ما يسمى الإنتقال الكيميائى chemical shift

ثانياً: المساحة تحت كل منحنى إمتصاص تكون متناسبة مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص حيث نجدها 1: 2 في المركب الأول. بينما في المركب الثاني نجد أن هذه النسبة 1: 3 ، أما في المركب الثالث نجدها 6: 3: 2 ، وهذه النسب تشرح لنا نسبة توزيع ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيء.

ثالثاً: نلاحظ أن بعض هذه الإمتصاصات بسيطة أي إمتصاص فردي singlet ، والبعض الآخر إمتصاصات ليست بسيطة ، فجدها تنقسم داخلياً إلى إمتصاصين doublet ، أو ثلاثة إمتصاصات triplet ، أو أربعة إمتصاصات quartet . وهذا الانقسام ينتج عن التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي للأئنوية المجاورة spin-spin coupling و الفرق بين طاقة هذه الإمتصاصات المنقسمة داخلياً بوحدات التردد يطلق عليها ثابت الإزدواج coupling constant (J)

وعند استخدام مجال مغناطيسي شدته 14 كيلو جاوس يحدث إمتصاص للبروتون الحر للأشعة التي ترددتها 60 MHz ، ولكن إمتصاص البروتونات الأخرى المختلفة في الجزيء يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة.

ويحدث الانتقال الكيميائي أساساً (أي إمتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الأليكترونات الموجودة في الرابطة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى، فالمجال المغناطيسي الخارجي B يحدث دوران للسحابة الأليكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الأليكترون تيار مستحسن induced current وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسي مستحسن induced magnetic moment عند النواة في إتجاه مضاد لإتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وهذا يؤدي إلى خفض شدة المجال الخارجي عند النواة.

ويمكن حساب الإنخفاض في شدة المجال المغناطيسي أي حساب شدة المجال المغناطيسي عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{\text{local}} = B_0 - \sigma' B_0$$

حيث أن: B_{local} شدة المجال المغناطيسي المؤثر عند النواة.
 B_0 شدة المجال المغناطيسي الخارجي.

σ ثابت يسمى ثابت التغليف shielding constant σ يعبر عن شدة المجال المغناطيسى المستحدث الناتج عن دوران الأليكترونات.

ويتوقف ثابت التغليف على الكثافة الأليكترونية حول النواة والذى يتحدد على حسب المجاميع المجاورة للبروتون هل هى دافعة للأليكترونات فتزيد من الكثافة الأليكترونية حول النواة أم هى مجموعة ساحبة للأليكترونات فتقلل من الكثافة الإليكترونية حول النواة وذلك يعكس إختلاف تردد الأشعة الممتصة لأنوية الهيدروجين.

تقدير الانتقال الكيميائى Measurement of Chemical Shift

حتى يمكن تفادي الحصول على قيم مختلفة لالانتقال الكيميائى δ لمركب واحد باختلاف أجهزة NMR التي تستعمل مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين وأعتبر الإمتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد موقع الإمتصاصات الخاصة بالبروتونات في المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة رابع ميثيل سيلان (TMS) Tetramethylsilane كما ذكرنا.

وتحتوى مادة رابع ميثيل سيلان سهلة بأنها:

- سهلة الذوبان في المذيبات العضوية.
- درجة غليانها 27°C وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرة أخرى.
- تعطى إمتصاصاً حاداً كثيفاً نظراً لوجود 12 ذرة هيدروجين متماثلة وغير فعالة كيميائياً chemically equivalent

وجميع المركبات العضوية وجد أن رنين بروتوناتها resonate يكون عند مجال أقل من TMS ولذلك فإن TMS يظهر عند الصفر ويعتبر هذا المكان الذي تمتص عنه TMS أعلى مجال high field ، وعلى ذلك فإن المجاميع التي تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالى high field ، بينما المجاميع التي تظهر بعيداً عن TMS يكون امتصاصها عند المجال المنخفض down field

ويعبر عن الانتقال الكيميائى δ بالمعادلة التالية: