

مطياف الرنين النووي المغناطيسى

$$\delta = \gamma_{\text{sample}} - \gamma_{\text{TMS}} / \text{Operating frequency in MHz} (\gamma_0)$$
$$= \gamma_{\text{sample}} - \gamma_{\text{TMS}} / 60 \text{ MHz}$$

ويعبر عن الانتقال الكيميائى النسبى كجزء فى المليون ppm ويرمز له بالرمز δ ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة فى المدى 12 ppm - 1 وقد يستخدم مقاييس آخر يسمى تاو (τ) بدلاً من دلتا (δ)

$$\tau = 10 - \delta$$

يستخدم فى أجهزة NMR ورق بياني chart paper سبق معايرته وذلك لتسجيل طيف الامتصاص وعلى ذلك يكون المطلوب فى هذه الحالة هو ضبط إمتصاص TMS على صفر إنتقال كيمياوى. فعند إجراء القياس لمادة معينة يضاف إليها نقط قليلة من TMS ويضبط الجهاز بحيث يعطى قراءة δ zero أو $\tau = 10$ للمادة القياسية ، حيث تظهر إمتصاصات البروتونات المختلفة عند قيم مختلفة من الانتقال الكيميائى δ .

فى أجهزة NMR 60MHz تكون قيمة الوحدة من δ تساوى 60Hz بينما تساوى هذه الوحدة 100Hz فى أجهزة 100MHz وهكذا.

طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسى:

إذا إحتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزء الميثان CH_4 ، فإن الجزيء فى هذه الحالة يعطى إمتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة فى الجزيء، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل فى هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات فى الجزيء متكافئة equivalent فالبروتونات التى يحدث لها إمتصاص على نفس التردد (أى لها نفس قيمة الانتقال الكيمياوى) مثل البروتونات فى مجموعة CH_3 ومجموعة CH_2 يطلق عليها بروتونات متكافئة فى الانتقال الكيميائى chemical shift equivalent أو متكافئة فى ترددتها Resonance frequency equivalent وتكون البروتونات متكافئة فى الانتقال الكيمياوى (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها فى الجزيء نتيجة للدوران أو الانعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

طيف الرنين المغناطيسى nmr لمركب خلات البنزازيل Benzyl acetate



نجد أن له 3 إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أي ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات في CH_3 -متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيمياوى δ_1 وكذلك نجد أن البروتونين في CH_2 -متكافئان ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيمياوى δ_2 وأخيراً نجد أن الحمسة بروتونات في الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيمياوى واحدة وهى δ_3 .

وتوحد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الانتقال الكيميائي تسمى **Intramolecular factors يمكن ايجازها فيما يلى:**

1-الكتافة الأليكترونية حول البروتون (Electron density)

تؤثر المجاميع أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين على الانتقال الكيميائي لها ، فالمجموعات الساحبة للأليكترونيات electron withdrawal تقلل من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أي تعمل تعرية للنواة وهذا ما يسمى deshielding وتزداد بذلك شدة المجال المغناطيسى الخارجى المؤثر عند النواة ، وتمتص الأنوية الأشعة على تردد مرتفع upfield بالنسبة للمادة القياسية، أي تكون قيمة الانتقال الكيمياوى لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل فى الكهروسالبية .electronegativity

فمثلاً معروف أن الفلور يسحب الأليكترونيات بدرجة أعلى من الكلور بليه البروم بليه اليود:

CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	الجزء
4	3	2.8	درجة سحب الأليكترونيات
4.6	3	2.6	الانتقال الكيمياوى δ

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للأليكترونيات تنخفض الكثافة الأليكترونية أكثر:

CHBr_3	CH_2Br_2	CH_3Br	CH_4
6.8	4.9	2.6	0.2

وعلى العكس من ذلك نجد أن المجاميع الدافعة للأليكترونات تزيد من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أى تعمل تغطية shielding للنواة، ويقل بذلك شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة وتمتص الأنوية الأشعة على تردد منخفض down field بالنسبة للمادة القياسية أى تكون قيمة الانتقال الكيماوى لهذه البروتونات صغيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بمجاميع أقل في الدفع الأليكتروني.

2-تأثير الناتج عن التباين في الخواص المغناطيسية

Magnetic Anisotropy of Chemical Bonds

نجد في المركبات التي تحتوي على أليكترونات electron في روابط باي (الروابط الزوجية أو الروابط الثلاثية) أن هذه الأليكترونات تكون أقل إرتباطاً عن الإليكترونات التي توجد في رابطة sigma (الروابط فردية)، ويقل الارتباط بصورة أكبر في المركبات التي تحتوي على روابط زوجية أو ثلاثة متبادلة conjugated فعند وجود هذه الأليكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسي الخارجي تدور هذه الأليكترونات محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر على قيمة المجال المغناطيسي الخارجي عند الأنوية ، وقد يكون هذا المجال المغناطيسي الثانوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس إتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد جد أن قيمة الانتقال الكيمايى للبروتون في مجموعة الألدهيد $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ هي 9.97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين ، ويرجع ذلك إلى حركة الأليكترونات في الرابطة $\text{C}=\text{O}$ حيث وجد أن مجموعة الكربونيل تعمل تغطية shielding للبروتونات الواقعة في الفراغ المخروطي أعلى وأسفل مجموعة الكربونيل ولكنها تعمل تعرية deshielding للبروتونات التي تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يسمى بـ anisotropic effect

وتسخدم قيمة الانتقال الكيمايى chemical shift في التعرف على المجموعات الكيمايية في الجزيء وعلى ذلك يمكن استخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيمايى في التعرف على المجموعات الكيمايية في جزء غير معروف التركيب.

فمثلاً وجد أن:

قيمة الانتقال الكيمايى للهيدروجين في جزء البنزين $\delta=7.23$

قيمة الانتقال الكيمايى للهيدروجين في مجموعة الألدهيد CHO هي $\delta=9.97$

مطياف الرنين النووي المغناطيسى

قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الكلوروفورم عند $\delta=7.25$

قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الأسيتون عند $\delta=2.09$

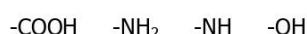
قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في المركبات الأليفاتية فى المجموعة C-H يزداد
في الاتجاه $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$

قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الأوليفينات مثلاً في المجموعة $=\text{CH}$ يقع في
المدى من $\delta = 6.5 - 4$ ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين $\delta = 7 - 9$

3- تأثير الروابط الهيدروجينية Effect of hydrogen bonding

وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر على قيمة الانتقال الكيميائى للبروتون حيث يظهر down field بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الروابط ، وينتج كذلك عن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً broad peak وقد يكون من الصعب في بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص.
ويتوقف تكوين الروابط الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة وكذلك على تركيز المركب الكيماوى.

ومن أهم المجاميع التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:



وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية في كل من الفينولات والأحماض الكربوكسيلية يجعل الانتقال الكيماوى يظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm

ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة مذيب قطبي.

فقد وجد أن مجموعة OH- في كحول الإيثanol ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثanol بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة الهيدروجينية.

ولذلك نجد أن معظم أجهزة NMR مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 150 : 200 °C . ويستخدم لذلك نتروجين سائل في عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية.