

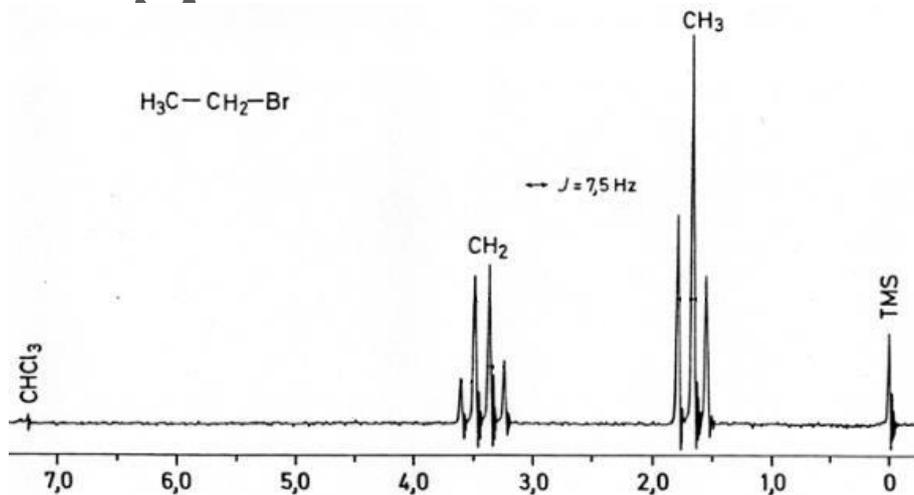
المحور 4: مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) Nuclear Magnetic Resonance

1-IV- مقدمة :

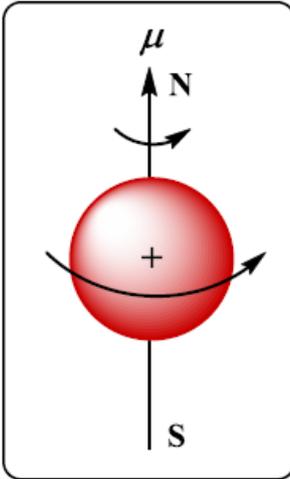
الرنين المغناطيسي النووي (NMR) هو تقنية طيفية تستخدم لتحديد بنية المركبات (سائلة أو صلبة) ، كما تستخدم هذه التقنية للتعرف على انواع ذرات الهيدروجين في المركبات العضوية فيما اذا كانت اروماتية او اليافاتية كما يتم التعرف على عدد ذرات الهيدروجين المسؤولة عن ظهور هذه الاطياف والتمييز بين الايزوميرات فمثلا 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 طيف مختلف عن المركب طريقة التحليل هذه قوية وفعالة للغاية ، وتستخدم في كل من التحليل الهيكلي والتحليل الكمي. الثاني.

حاليا أصبح الرنين المغناطيسي النووي أداة لا غنى عنها ولا تضاهى وهي تنطبق على العناصر ذات رقم الدوران النووي غير الصفري. حيث يعتبر الرنين المغناطيسي النووي اليوم ، في المجال الطبي ، وسيلة فحص أكثر دقة من الأشعة السينية .

تتوافق ظاهرة الرنين المغناطيسي النووي مع الامتصاص الانتقائي للطاقة بواسطة النوى التي تمتلك عزماً مغناطيسياً ، حيث يتم وضعها في مجال مغناطيسي وتشيعها بموجة كهرومغناطيسية بواسطة الامواج الراديوية والنتائج المتحصل عليها تترجم على شكل أطياف تتضمن ترددات الامتصاص مقابل كثافة الاشارات الظاهرة بالترددات المميزة لها كما يلي:



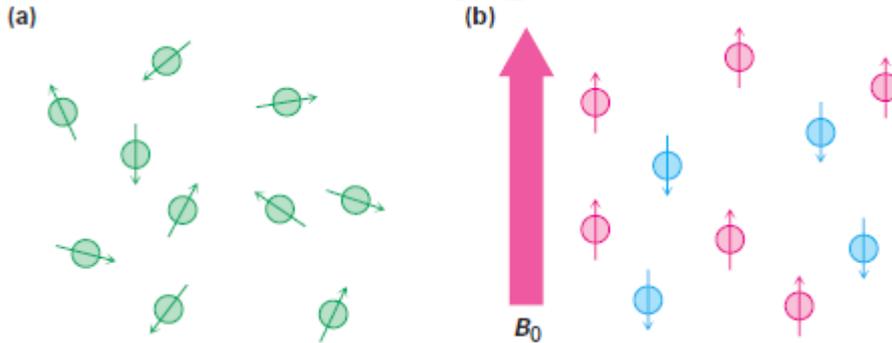
IV-2-المبدأ:



هناك العديد من النوى التي تتصرف كما لو أنها تدور حول محور لها مشابه لدوران الأرض حول محورها : يقال في هذه الحالة أن النواة تملك سبيننا. تسلك هذه النوى سلوك المغنطيس الصغير جدا حيث يمكن أن تتأثر مع حقل مغنطيسي خارجي B_0 .

وكمثال على ذلك نأخذ نواة ذرة الهيدروجين التي تتكون من بروتون فقط $P+$ وبذلك ستكون الشحنة الظاهرة على النواة هذه موجبة كما ان هذه النواة تدور حول محورها مولدة مجال مغنطيسي ثنائي القطب مشابه للمغنطيس - الشكل -

ولحسن الحظ يملك كل من البروتون (1H) و ^{13}C سبيننا، أي أنهما نواتين ممغنطتان فبغياح الحقل المغنطيسي الخارجي يتوجه السبين للنوى الممغنطة بشكل عشوائي وبمحوره تتوجه النوى إما بشكل موازي للحقل الخارجي أو بشكل معاكس له. وبالتالي يكون لدينا مستويين للطاقة α و β ، المنحني الموازي ذو طاقة أقل بقليل من المنحني المعاكس بقيمة تتوقف على قوة الحقل المغنطيسي المطبق.



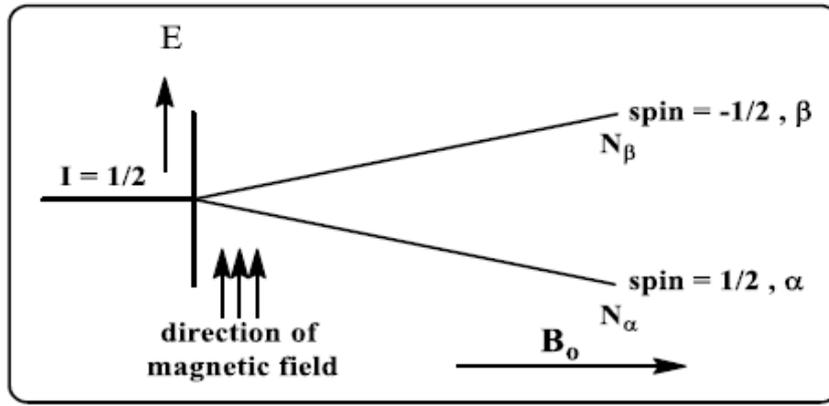
عند تشعيع هذه النوى بإشعاع كهربي بتواتر ملائم تمتص الطاقة وينقلب السبين من من الطاقة الأدنى إلى الطاقة الأعلى ويقال في هذه الحالة أن النوى في حالة رنين ، تتوقف قيمة التواتر (التردد) اللازم لحصول الرنين على كل من قوة الحقل المغنطيسي الخارجي وهوية النواة . فكلما ازدادت قوة الحقل الخارجي يتطلب حصول الرنين (انقلاب السبين) اشعاعا بتواتر راديوي أكبر.

النوى التي خواص ممغنطة هي التي لها عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات أما التي تملك أعدادا زوجية من كلا البروتونات والنيوترونات فلا تبدي ظاهرة الممغنطة .

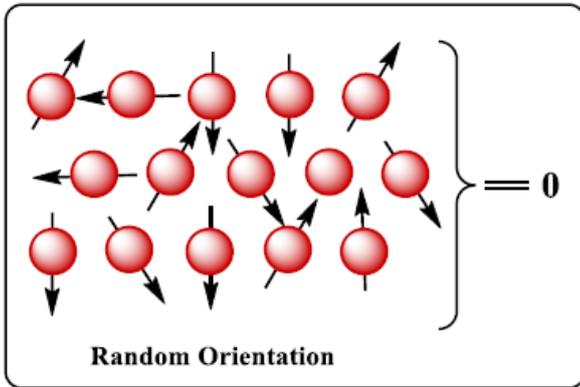
Magnetic nuclei	Nonmagnetic nuclei
1H	^{12}C
^{13}C	^{16}O
2H	^{32}S
^{14}N	
^{19}F	
^{31}P	

الزخم الزاوي لدوران الشحنة يسمى بالعدد الكمي اللفي Quantum spin number ويرمز له بالرمز I ويمكن أن يأخذ القيم $(0, 1/2, 1, 3/2, \dots)$ فعندما لا تملك النواة دوران يأخذ العدد الكمي اللفي الرقم 0. يمكن تحديد عدد كم البرم من العدد الكتلي والعدد الذري للذرة , كما يعبر عن العزم المغناطيسي ثنائي القطب النووي المتكون نتيجة الدوران بالرمز μ . وبهذا يمكن دراسة العديد من اطياف الرنين النووي المغناطيسي للذرات مثل : $^1_1H; ^3_1H; ^{13}_6C; ^{15}_7N; ^{19}_9F$

كما يمكن حساب عدد حالات البرم من المعادلة $Spin\ states = 2I+1$ العدد الكمي المغناطيسي يمكن أن يأخذ القيم : $-l \leq m \leq +l$ وتطبيق المعادلة اعلاه على عدد كم البرم المساوي لـ $1/2$ نلاحظ ان هناك حالتين للبرم $m=+1/2; m=-1/2$ والتي يمكن توضيحها في المخطط التالي :

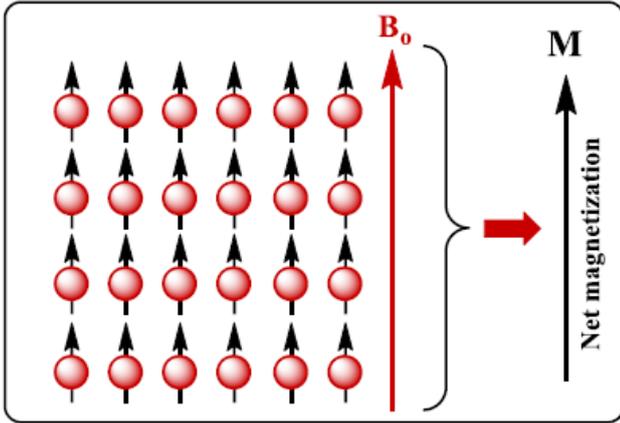


3-IV البروتونات والمجال المغناطيسي الخارجي :



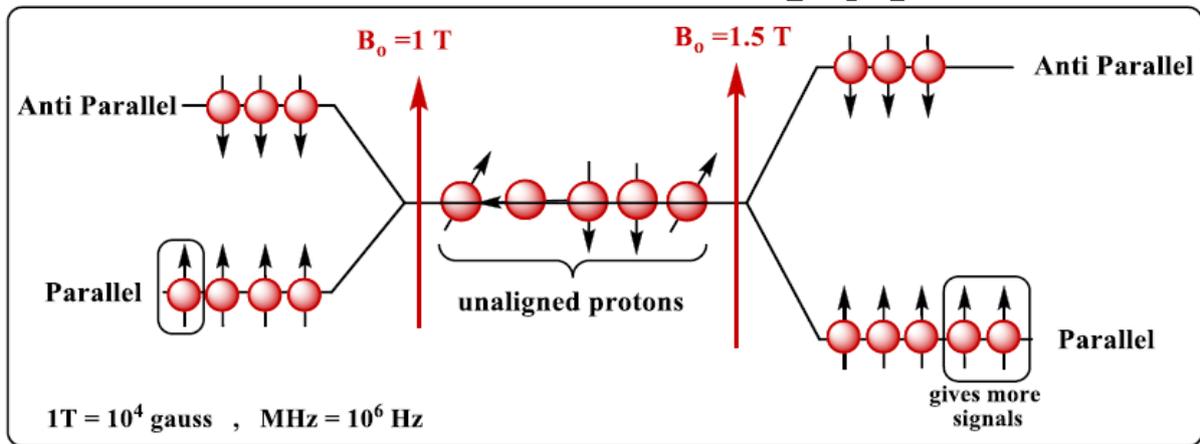
يتم العمل بهذه التقنية ضمن منطقة تردد الاشعة الراديو وبوجود مغناطيس خارجي قوي , ففي غياب المجال المغناطيسي الخارجي لا يكون هناك اتجاه ثابت للعزوم المغناطيسية للبروتونات وتكون عشوائية ومحصلة العزوم المغناطيسية لها مساوية للصفر كما هو موضح موضع في الشكل المرفق.

عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي B_0 على هذه البروتونات فإنها تعيد ترتيب نفسها بحيث تكون اما موازية لاتجاه المجال المغناطيسي B_0 وتكون منخفضة الطاقة ؛ او ان تكون بعكس اتجاه المجال وتكون عالية



الطاقة . فلو تم وضع مليون بروتون بمجال مغناطيسي قيمته 300 MHz لكان 500024 بروتون بروتون موازية لاتجاه المجال المغناطيسي و 499976 بعكس اتجاه المجال المغناطيسي B_0 .
ان العدد 24 للبروتونات ستكون هي المسؤولة عن حصول الرنين , من خلا تكوينها محصلة مغناطيسية يرمز لها بالرمز M

يعتمد عدد البروتونات المسؤولة عن اعطاء اشارات الرنين على قوة المجال المغناطيسي المطبق فكلما ازدادت القوة ازداد العدد.



يخضع توزيع البروتونات على المستويات الطاقوية لقانون بولتزمان للتوزيع عندما مثلا $I=1/2$ حيث يكون :
($N_\alpha > N_\beta$) هذا يعني ان عدد البروتونات الموجودة في المستوى الطاقوي المنخفض α أكثر من

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/RT} \text{ : ونكتب } \beta \text{ في المستوى الطاقوي العالي}$$

$$\Delta E = h\nu \text{ : يعبر عن فرق الطاقة بين المستويين بالمعادلة}$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \text{ : كما يعبر عن التردد بالمعادلة التالية}$$

و بالعمل على الثلاث معادلات نحصل على :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{h\gamma B_0}{2\pi RT}}$$

حيث: h ثابت بلانك.

B_0 قوة المجال المغناطيسي المطبق

γ ثابت المغناطيسية الكايروسكوبية.

تشير المعادلة الاخيرة الى ان زيادة قوة المجال المغناطيسي المطبق يزيد من عدد البروتونات المتواجدة في الحالة β .

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

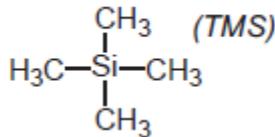
$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$$

4-IV- الانزياح الكيميائي:

حسب المعادلة الاساسية للرنين النووي المغناطيسي $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ نتوقع ان نشاهد اشارة واحدة للبروتون عند تداخله مع المجال المغناطيسي B_0 وتردد الراديو ولكن في الحقيقة ليس كل البروتونات لها نفس الظروف الالكترونية حيث ان بعض البروتونات تكون محجوبة بالسحابة الالكترونية التي تكونها الالكترونات 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 ، ولا بد من اضافة ثابت الحجب σ للمعادلة لتصبح قابلة للتطبيق على جميع اصناف البروتونات ونكتب : $\nu_{eff} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$

ν_{eff} : التردد الفعال لحصول الرنين عند قيمة B_0

لذلك تعرف الازاحة الكيميائية بانها الفرق بمواقع امتصاص البروتونات مقارنةً بحزمة امتصاص المادة المرجع Tetramethylsilane ويرمز لها بالرمز TMS وتتميز هذه المادة بعدة مميزات جعلتها تستعمل كمرجع داخلي عند التحليل بمطيافية NMR وهي أنها خاملة كيميائياً ، تمتلك اثنا عشر بروتوناً متكافئة ، لذلك فهي تُظهر إشارة NMR حادة واحدة فقط ، والتي تعمل كنقطة مرجعية ، كما تظهر إشارات 1H الخاص بهذا المركب في مجال أعلى من معظم إشارات H^1 للمركبات العضوية الأخرى ، مما يجعل من السهل تحديد ذروة TMS ؛ تتطير عند 27 درجة مئوية ، ذائبة في اغلب المذيبات العضوية ، تعطي اشارة مفردة حادة وواضحة عند $\delta = 0$ ، بروتوناتها محجوبة أكثر من اغلب المركبات العضوية.



ولها الصيغة التركيبية التالية $(CH_3)_4Si$.

وللتحويل من التردد الى ppm يتم باستعمال المعادلة التالية :

$$\delta(ppm) = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{appareil}} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_{appareil}} \cdot 10^6$$

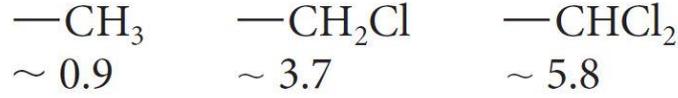
ν_i تواتر الرنين للنواة ، ν_{ref} تواتر الرنين للنواة المرجعية ، $\nu_{apparel}$ تواتر الرنين للنواة وحدة الانزياح الكيميائي هي ppm أي جزء واحد من المليون.

و للتعرف على القيم أو الإشارات في المخطط يمكن مقارنة قيم الانزياحات الكيميائية مع أخرى معروفة مسبقا لمركب مرجعي. على سبيل المثال ، البنزين الذي يمتلك ستة ذرات هيدروجين متكافئة يظهر إشارة واحدة في طيق NMR عند قيمة δ تساوي 7.24. و كذلك الحال بالنسبة للمركبات العطرية الأخرى و التي تظهر انزياح كيميائي δ عند 7. و بالمثل تظهر قيم أغلب هيدروجينات CH_3-Ar عند δ تساوي 2.2 إلى δ تساوي 2.5. تم تعيين الانزياحات الكيميائية لأنوية 1H في بيئات كيميائية مختلفة عن طريق قياس أطيف 1H NMR عدد كبير من المركبات ذات البنية أو التركيب الكيميائي المعروفة. يعطي الجدول الاتي التحولات الكيميائية لعدة أنواع شائعة من نوى 1H .

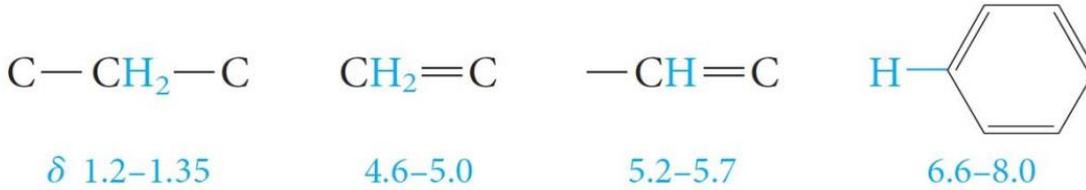
Table 12.2 Typical 1H Chemical Shifts (Relative to Tetramethylsilane)

Type of 1H	δ (ppm)	Type of 1H	δ (ppm)
$C-CH_3$	0.85-0.95	$-CH_2-F$	4.3-4.4
$C-CH_2-C$	1.20-1.35	$-CH_2-Br$	3.4-3.6
		$-CH_2-I$	3.1-3.3
$\begin{array}{c} C \\ \\ C-CH-C \end{array}$	1.40-1.65	$CH_2=C$	4.6-5.0
$CH_3-C=C$	1.6-1.9	$-CH=C$	5.2-5.7
CH_3-Ar	2.2-2.5	$Ar-H$	6.6-8.0
$\begin{array}{c} CH_3-C=O \\ \end{array}$	2.1-2.6	$-C\equiv C-H$	2.4-2.7
$CH_3-N \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	2.1-3.0	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	9.5-9.7
CH_3-O-	3.5-3.8	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	10-13
$-CH_2-Cl$	3.6-3.8	$R-OH$	0.5-5.5
$-CHCl_2$	5.8-5.9	$Ar-OH$	4-8

إن أحد أهم العوامل التي تؤثر على الانزياحات الكيميائية هو الكهروسالبية للمجموعات التي تكون قريبة مباشرة من أنوية H^1 ، حيث تتسبب مجموعات السحب الإلكتروني عمومًا في حدوث إنزياح كيميائي للجهة البعيدة من إشارة TMS. قارن ، على سبيل المثال ، الانزياحات الكيميائية التالية من الجدول السابق

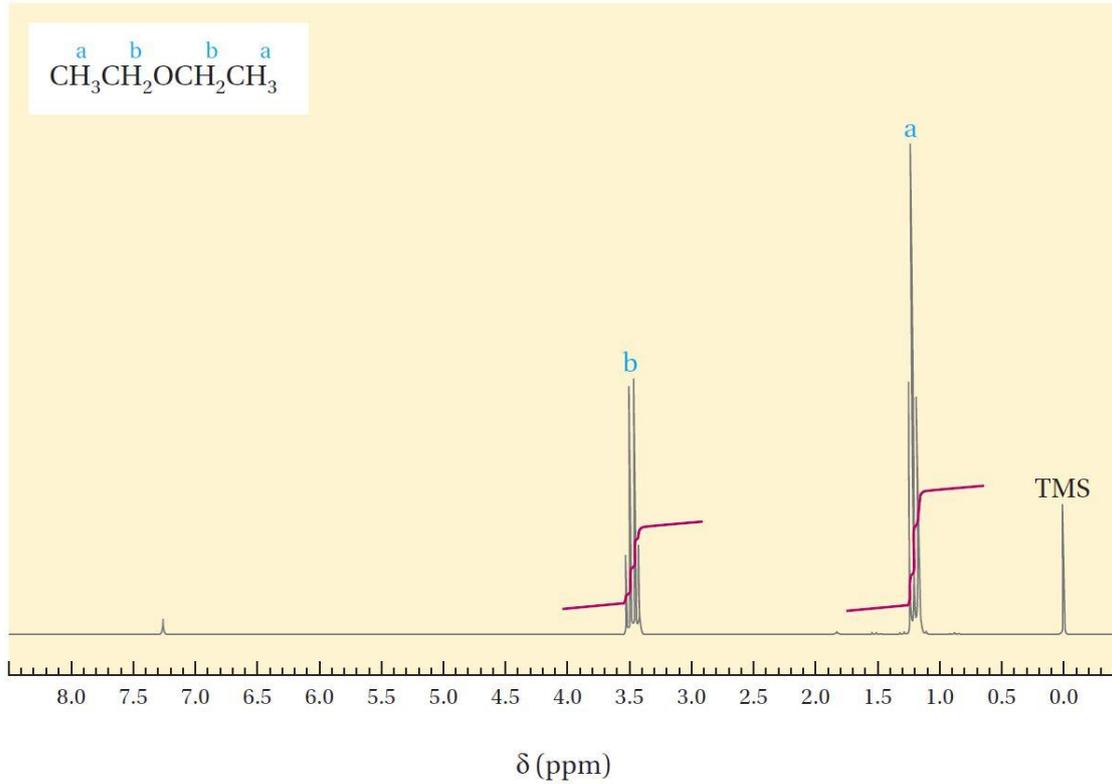


في العادة ، تعمل الإلكترونات المتحركة بالقرب من نواة H^1 على تكوين مجالًا مغناطيسيًا صغيرًا و التي تميل إلى حماية النواة من الحقل المغناطيسي المطبق خارجيًا. أما في حالة وجود الكلور و هو عبارة عن مجموعة تسحب الإلكترونات، فإن سحب الكثافة الإلكترونية بواسطة الكلور يعمل على «إزالة» الغلاف الإلكتروني الحامي للنواة ، مما يسمح لها بقلب دورانه عند مجال خارجي مطبق أقل أو تردد أقل. وبالطبع كلما زاد عدد ذرات الكلور، كلما كان التأثير أكبر. وهناك عامل آخر يؤثر على الإنزياح الكيميائي هو وجود إلكترونات π فذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة كربون تكون جزءا من رابطة ثنائية أو ثلاثية أو حلقة عطرية بالعادة تظهر إشارات أو قممًا في الجهة البعيدة من إشارة TMS .



5-IV-تقسيم وتعدد splitting الإشارات (القمم) :

تعطي العديد من المركبات أطيافًا تظهر قممًا أكثر تعقيدًا من مجرد قمم مفردة (أحادية) لكل نوع من الهيدروجين. دعنا نتفحص بعض أطياف هذا النوع لنرى ما هي المعلومات الهيكلية الإضافية التي تفسرها. يوضح الشكل الموالي طيف الرنين المغناطيسي النووي لمركب ثنائي إيثيل إيثر $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$. ومن المعلومات الواردة في الجدول 12.2 ، ربما كنا نتوقع أن يتكون طيف NMR لثنائي إيثيل إيثر من إشارتين: واحد في المنطقة δ تساوي 0.9 لذرات الهيدروجين الستة لمجموعتي CH_3 و إشارة أخرى عند حوالي δ تساوي 3.5 لهيدروجينات مجموعتي CH_2 الملاصقة لذرة الأكسجين ، حيث تغطي تلك الإشارات مساحة ما نسبته 6:4.

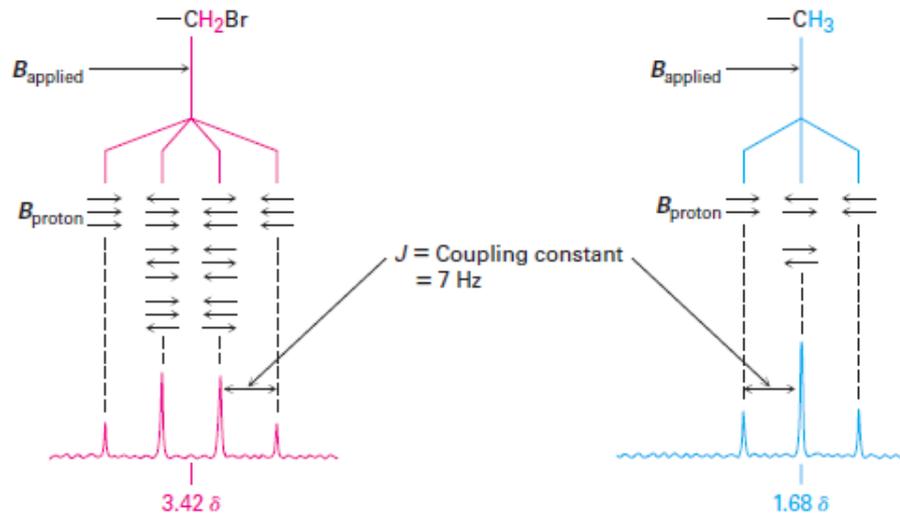


في الواقع ، في الشكل أعلاه، نرى امتصاصاً في كل من هذه المناطق و الذي يغطي نسبة المساحة الإجمالية المتوقعة. لكننا لا نرى إشارات مفردة ! ولكن بدلاً من ذلك ، يتم تقسيم إشارة الميثيل إلى ثلاث قمم ثلاثية (القمم) إلى حد ما عن التركيب الجزيئي و الذي يمكن تفسيره كما يلي:

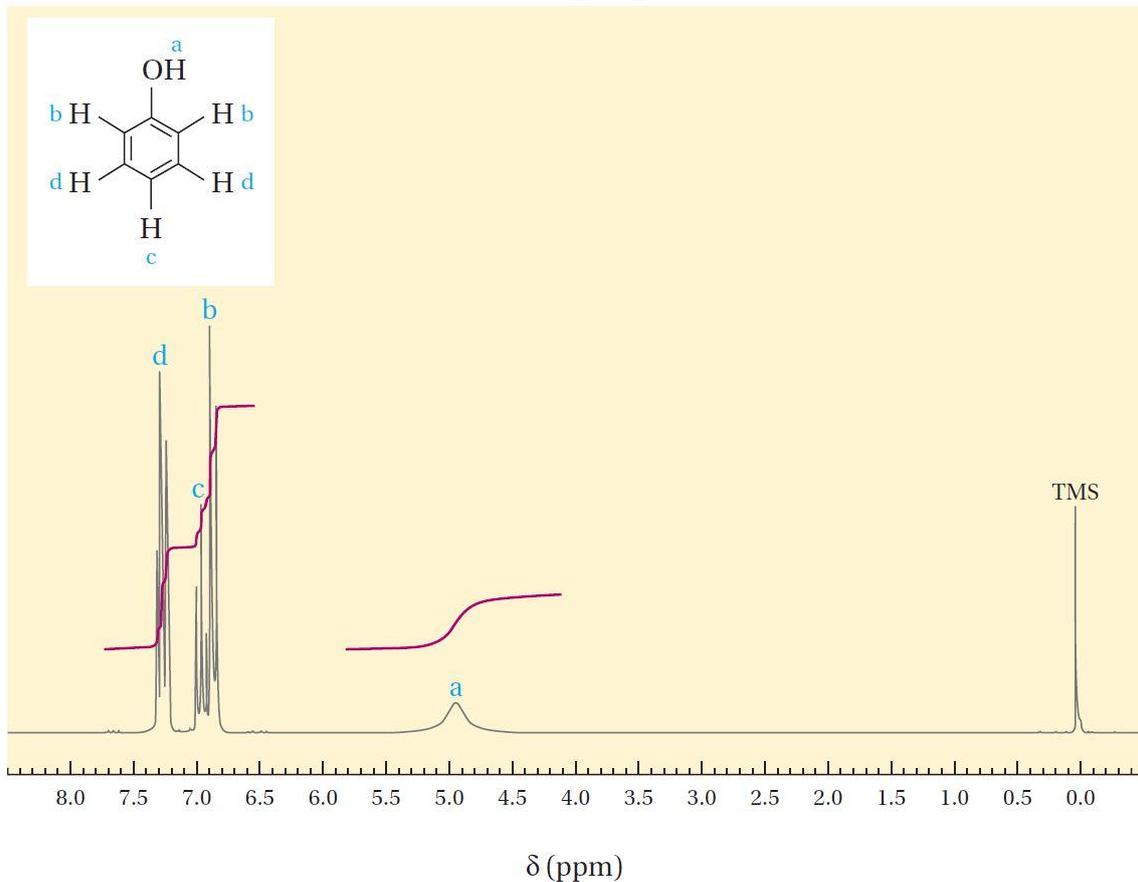
نحن نعلم أن كل نواة هيدروجين H^1 في الجزيء تعمل كمغناطيس صغير. و عندما نشغل مطياف الرنين النووي المغناطيسي فإن كل ذرة هيدروجين «لا تشعر» بالمجال المغناطيسي الكبير المطبق عليها فحسب بل أيضاً تشعر بمجال مغناطيسي صغير بسبب وجود ذرة هيدروجين أخرى المجاورة لها. وعندما نثير أنوية الهيدروجين H^1 التي على ذرة كربون واحد ، فإن الأنوية H^1 التي تكون على ذرات الكربون المجاورة يمكن أن تكون إما في حالة الدوران الأدنى أو الأعلى للطاقة مع احتمالات بوجودها بالتساوي لذا فإن الإشارة التي كان سببها المجال المغناطيسي القوي سوف تثار أيضاً بالمجال المغناطيسي الناتج عن ذرات الهيدروجين المجاورة.

و ين لنا ان نتوقع عدد انقسامات أو تشعبات الإشارة أو القمة بتطبيق قاعدة . $n+1$ فمثلا لو كانت هناك نواة هيدروجين H^1 محاطة بعدد n من أنوية الهيدروجين المجاورة H^1 فإن عدد التشعبات في إشارة نواة الهيدروجين تساوي $n+1$ ففي مركب ثنائي إيثيل إيثر نلاحظ أن هيدروجينات المجموعة CH_3 لديها ذرتي

هيدروجين مجاورة لها (التي على مجموعة CH_2) لذلك نلاحظ أن الإشارة لذرات هيدروجين CH_3 تتشعب و يصبح لها ثلاثة قمم ($3 = 1+2$) ، و في نفس الوقت نلاحظ أن هيدروجينات المجموعة CH_2 سوف يكون لها قمة متشعبة إلى أربعة قمم



و مثال آخر على تقسيم إشارة NMR يظهر في مركب الفينول في الشكل ادناه



بعض المتعددات السبينية الشائعة :

شدة خطوط الاشارة تعطى بواسطة مثلث باسكال

Some Common Spin Multiplicities		
Number of equivalent adjacent protons	Multiplet	Ratio of intensities
0	Singlet	1
1	Doublet	1:1
2	Triplet	1:2:1
3	Quartet	1:3:3:1
4	Quintet	1:4:6:4:1
6	Septet	1:6:15:20:15:6:1

خلف عبد الحميد