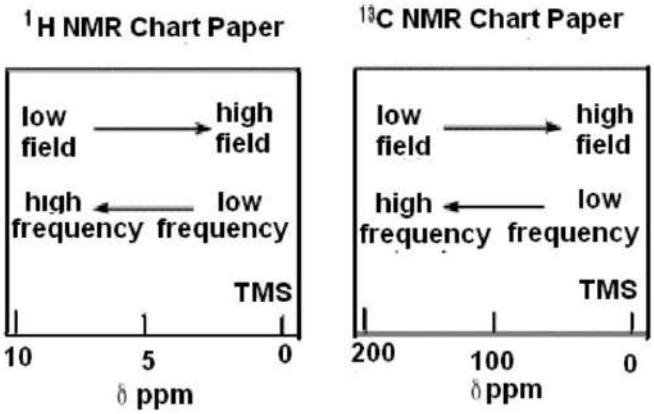
الكيمياء
كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة تكريت
التحليل الطيفي باستخدام
طيف الرنين النووي المغناطيسي
2024 / 2023 م
م 4



شكل (6-5): NMR Chart لرسم طيف الامتصاص

الانتقال الكيميائي Nuclear Spin & Chemical Shift

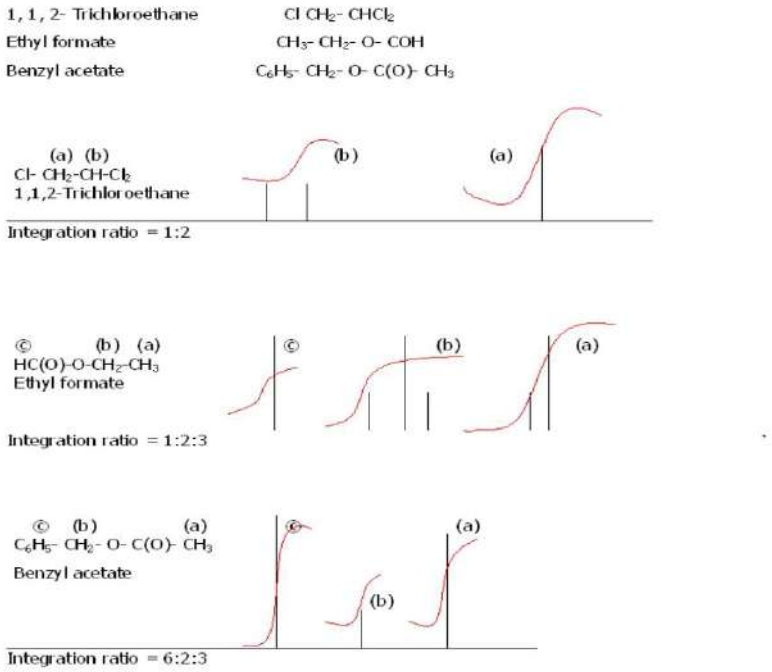
يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين فى ظروف أليكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالاضافة إلى التوزيع الأليكترونى فى الجزىء ككل مما يؤدي الى حدوث إمتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف فى موضع الإمتصاصات الناتج عن وجود البروتونات فى ظروف أليكترونية مختلفة يطلق عليه الإنتقال الكيميائى (δ) chemical shift

وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائى (δ) لأى إمتصاص فى الـ nmr تحدد نوع المجموعة الكيميائية فى الجزىء والتى تحتوى على البروتون المسئول عن هذا الإمتصاص مثل :

NH, OH, CH, CH_2, CH_3, SH

ولمعرفة عدد البروتونات فى كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل أليكترونية electronic integrator وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحنى إمتصاص مع عدد البروتونات التى ينتج عنها هذا الامتصاص.

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 يلي:

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

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

ثالثا: نلاحظ أن بعض هذه الإمتصاصات بسيطة أى إمتصاص فردى singlet ، والبعض الآخر إمتصاصات ليست بسيطة ، فنجدها تنقسم داخلياً إلى إمتصاصين doublet ، أو ثلاثة إمتصاصات triplet ، أو أربعة إمتصاصات quartet . وهذا الإنقسام ينتج عن التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسى للأنوية المتجاورة spin-spin coupling و الفرق بين طاقة هذه الإمتصاصات المنقسمة داخلياً بوحدات التردد يطلق عليها ثابت الإزدواج coupling constant (J)

وعند إستخدام مجال مغناطيسى شدته 14 كيلو جاوس يحدث إمتصاص للبروتون الحر للأشعة التى ترددها 60 MHz ، ولكن إمتصاص البروتونات الأخرى المختلفة في الجزيء يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة.

ويحدث الانتقال الكيميائى أساساً (أى إمتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الأليكترونات الموجودة فى الرابطة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى. فالمجال المغناطيسى الخارجى B يحدث دوران للسحابة الأليكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الأليكترون تيار مستحث induced current وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسى مستحث induced magnetic moment عند النواة فى إتجاه مضاد لإتجاه المجال المغناطيسى الخارجى وهذا يؤدى إلى خفض شدة المجال الخارجى عند النواة.

ويمكن حساب الإنخفاض فى شدة المجال المغناطيسى أى حساب شدة المجال المغناطيسى عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{local} = B_o - \sigma' B_o$$

حيث أن: B_{local} شدة المجال المغناطيسى المؤثر عند النواة.

B_o شدة المجال المغناطيسى الخارجى.

σ ثابت يسمى ثابت التغليف shielding constant

σB_0 يعبر عن شدة المجال المغناطيسى المستحث 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 تفادى الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائى δ لمركب واحد بإختلاف أجهزة NMR التى تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم إستخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين وأعتبار الإمتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد مواقع الإمتصاصات الخاصة بالبروتونات فى المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هى مادة رابع ميثيل سيلان Tetramethylsilan (TMS) كما ذكرنا.

وتتميز مادة رابع ميثيل سيلان سهلة بأنها:

- سهلة الذوبان فى المذيبات العضوية.
- درجة غليانها 27°م 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 الذى تمتص عنده TMS أعلى مجال high field ، وعلى ذلك فان المجاميع التى تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالي high field ، بينما المجاميع التى تظهر بعيداً عن TMS يكون امتصاصها عند المجال المنخفض down field

ويعبر عن الانتقال الكيميائى δ بالمعادلة التالية: