كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة تكريت

الكيمياء

التحليل الطيفي باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي

2023 / 2024 م

م 5

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

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 مقياس آخر يسمى تاو (τ) بدلاً من دلتا (δ)

$$\tau = 10 - \delta$$

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

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

طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي:

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

طيف الرنين المغناطيسي nmr لـمركب خلات البنزايل Benzyl acetate

$$CH_3 - C(O) - O - CH_2 - C_6H_5$$

نجد أن له 3 إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أى ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات فى CH_3- متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيماوى δ_1 وكذلك نجد أن البروتونين فى CH_2- متكافئة ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى δ_2 وأخيراً نجد أن الخمسة بروتونات فى الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى واحدة وهى δ_3.

وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الانتقال الكيميائي تسمى Intramolecualar factors يمكن ايجازها فيما يلي:

1-الكثافة الأليكترونية حول البروتون Inductive effect (Electron density)

تؤثر المجاميع أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين على الانتقال الكيميائي لها ، فالمجموعات الساحبة للأليكترونات electron withdrawal تقلل من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أى 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، أى تكون قيمة الإنتقال الكيماوى لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل فى الكهروسالبية electronegativity.

فمثلاً معروف أن الفلور يسحب الأليكترونات بدرجة أعلى من الكلور يليه البروم يليه اليود:

الجزىء	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
درجة سحب الأليكترونات	2.8	3	4
الأنتقال الكيماوى δ	2.6	3	4.6

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للأليكترونات تنخفض الكثافة الألكترونية 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 المغناطيسى الخارجى 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 فى الدفع الأليكترونى.

2-التأثير الناتج عن التباين فى الخواص المغناطيسية

Magnetic Anisotropy of Chemical Bonds

نجد في المركبات التى تحتوى على أليكترونات electron فى روابط باي (الروابط الزوجية أو الروابط الثلاثية) أن هذه الأليكترونات تكون أقل إرتباطاً عن الإليكترونات التى توجد فى رابطة sigma (الروابط فردية) ، ويقل الارتباط بصورة أكبر فى المركبات التى تحتوى على روابط زوجية أو ثلاثية متبادلة conjugated فعند وجود هذه الأليكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسى الخارجى تدور هذه الألكترونات محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر على قيمة المجال المغناطيسى الخارجى عند الأنوية ، وقد يكون هذا المجال المغناطيسى الثانوى فى اتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس إتجاة المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد جد أن قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون في مجموعة الألدهيد H-C=O هي 9.97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين ، ويرجع ذلك الى حركة الأليكترونات فى الرابطة C=O حيث وجد أن مجموعة الكربونيل تعمل تغطية shielding للبروتونات الواقعة فى الفراغ المخروطي cone أعلى وأسفل مجموعة الكربونيل ولكنها تعمل تعرية deshielding للبروتونات التى تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يسمى بـ anisotroic effect

وتستخدم قيمة الانتقال الكيماوى chemical shift فى التعرف على المجموعات الكيميائية فى الجزىء وعلى ذلك يمكن إستخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيميائى فى التعرف على المجموعات الكيميائية فى جزىء غير معروف التركيب.

فمثلاً وجد أن:

قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين فى جزىء البنزين $\delta=7.23$

قيمة الانتقال الكيماوى للهيدروجين فى مجموعة الألدهيد CHO هى $\delta=9.97$

قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الكلوروفورم عند δ=7.25
قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الأسيتون عند δ=2.09
قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في المركبات الأليفاتية فى المجموعة C-H يزداد فى الاتجاه $CH > CH_2 > CH_3$
قيمة الانتقال الكيميائى للهيدروجين في الأوليفينات مثلا فى المجموعة CH= يقع فى المدى من δ = 4 - 6.5 ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين δ = 7 - 9

3- تأثير الروابط الهيدروجينية Effect of hydrogen bonding

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

ومن أهم المجاميع التى يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هى:

-COOH $-NH_2$ -NH -OH

وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية فى 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 قطبى.

فقد وجد أن مجموعة OH- فى كحول الإيثانول ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذى 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 200 °C : 150- ويستخدم لذلك نتروجين سائل فى عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربية.