الكيمياء
كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة تكريت
التحليل الطيفي باستخدام
طيف الرنين النووي المغناطيسي
2024 / 2023 م
م 7

الهيدروجين فى المجموعة المجاورة. وإذا كانت هناك مجموعة مجاورة أخرى تختلف فى قيمة الإنتقال الكيميائى عن المجموعة الأولى ، فيجب الأخذ فى الأعتبار التأثير الناتج من المجموعتين كل على حدة.

المجموعة CH_y-CH_a-CH_x يكون تأثير ذرة الهيدروجين H_x على ذرة H_a هو أنقسامها إلى إمتصاصين ويكون تأثير الذرة H_y على الذرة H_a هو أنقسام هذين الأمتصاصين إلى أربعة إمتصاصات. ثم يحدث تداخل بين الإمتصاصين القريبين ويتضاعف كثافة الإمتصاص لتصبح 1: 2: 1 بدلاً من أن تكون النسبة 1: 1: 1: 1

وعلى ذلك فإن الكثافة النسبية للانقسامات فى هذه الرتبة تتبع العلاقة:-

1

1 1

1 2 1

1 3 3 1

1 4 6 4 1

1 5 10 10 5 1

1 6 15 20 15 6 1

وكذلك يكون قيمة J فى هذه الرتبة كبيرة بين البروتونات التى لا تنفصل عن بعضها بأكثر من 3 روابط كيميائية، وتقل بعد ذلك بحيث تكون قيمته أقل من عرض الامتصاص الرئيسى وبذلك لا يمكن ملاحظته.

ويطلق على البروتونات التى تختلف بدرجة كبيرة فى قيمة الانتقال الكيميائى بالرمز AX للنظام الذى يحتوى على نوعين من البروتونات (بروتونات A وبروتونات X) ويعطى

النظام فى هذه الحالة طيفاً من الدرجة الأولى ويمكن تفسيره بواسطة قواعد الرتبة الأولى.

طيف الرتبة الثانية Second order spectra

إذا كان الاختلاف فى الانتقال الكيميائى بين البروتونات متوسطا فيرمز للنظام AM أو ABC للنظام الذى يحتوى على نوعين أو ثلاثة أنواع من البروتونات على التوالى ، ويكون طيف هذا النظام هو طيف الرتبة الثانية والذى يصعب تفسيره فى معظم الحالات من نتائج تجربة واحدة ، ويستعان ببعض التجارب الإضافية لإمكان تفسير هذا النظام مثل إزالة الإزدواج decoupling أو أستخدام أجهزة ذات مجال مغناطيسى قوى أو إستخدام جواهر كشافة تزيد من قيمة الانتقال الكيميائى.

الازدواج بين الأنوية الأخرى Coupling with other nuclei

يمكن أن يحدث إزدواج بين بروتون الهيدروجين ونوايا بعض الذرات الأخرى التى لها خواص مغناطيسية مثل الفوسفور والفلور ، وعلى ذلك فإن عدد الانقسامات فى امتصاص البروتونات الناتجة من تأثير الفلور أو الفوسفور ، تكون متشابهة لتلك الناتجة من البروتون. ولكن الملاحظ فى هذه الحالة أن قيمة J يكون كبيراً وقد يحدث خلال عدة روابط. وقد يصل قيمة J إلى 12Hz بين الفوسفور والبروتون (J_{P-H})

الازدواج فى مركب 2, 2,2-Trifluoroetharol CF_3- CH_2-OH :

نلاحظ أن إمتصاص مجموعة CH_2- يظهر فى صورة أربعة إنقسامات نتيجة لوجود 3 ذرات فلور مجاورة.

ويختلف البروتون المرتبط بذرة غير ذرة الكربون OH- من حيث أنه يكون أقل إرتباطا بهذه الذرات ، وبذلك يكون أقل تعرضا للتأثير الناتج من المجال المغناطيسى للبروتونات المجاورة ، وبذلك فإنه فى حالات كثيرة يعطى إمتصاصا فرديا singlet كما أن دخول البروتون فى هذه الذرات يجعل موضع إمتصاصه غير ثابت بل يتوقف على كثير من الظروف المحيطة فى المحلول مثل التركيز ونوع المذيب ودرجة الحرارة.

OH- فى الكحولات يمتص فى مدى كبير δ 2 - 5.35 ويتوقف ذلك على التركيز ودرجة الحرارة ، ومن ناحية أخرى يكون الإمتصاص singlet لأن البروتون سريع التبادل مع الوسط ، ولذلك لايستمر مدة كافية على ذرة الأكسجين حتى يحس بالتأثير

المغناطيسى من البروتونات المجاورة ، ولذلك لا يحدث إزدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة.

معاملة الكحولات النقية ببعض المركبات الخاصة مثل الأسيتون acetone أو مركب dimethylsulfoxide يؤدى إلى انخفاض معدل تبادل البروتون فى مجموعة OH- وفى هذه الحالة يحدث إزدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة.

وعلى ذلك يصبح إمتصاص OH- ثلاثياً triplet فى الكحولات الأولية $R\text{-}CH_2\text{-}OH$ ، بينما يكون الامتصاص ثنائياً doublet فى الكحولات الثانوية $R_2\text{-}CH\text{-}OH$.

إزالة الإزدواج المغزلى Spin decoupling

يعتبر ازالة الازدواج المغزلي decoupling من الطرق الفعالة فى تبسيط طيف NMR وكذلك لتحديد مصدر الانقسام فى كل إمتصاص رئيسى.

فإذا تصورنا مجموعتين من البروتونات A & B يحدث بينهم إزدواج مغزلى وتعطى مثلا إمتصاص ثنائى لكل منهما -CH-CH- فإنه يمكن إزالة هذا الإزدواج المغزلى عن طريق إعطاء حزمة أشعة إضافية للذرة.

الجواهر الكشافة التى تزيد الانتقال الكيميائى Shift reagent

يؤدى إستخدم الجواهر الكشافة إلى تبسيط طيف NMR وتأثيرها يشبه إستخدام مجال مغناطيسى قوى ، حيث يضاف إلى محلول العينات جوهر كشاف يعمل ازاحة للانتقال الكيميائي ويطلق على هذا الجوهر shift reagent ، وأشهر هذه الجواهر بعض عناصر اللانثانيدات ومنها اليوربيوم Eu مع مجموعة عضوية حيث ترتبط هذه الجواهر مع المجموعات القطبية فى الجزىء وتكون معقد.
ونظراً لأن هذه الجواهر عبارة عن مواد paramagnetic فهى تؤدى إلى تغيير الانتقال الكيميائى للمجموعات القريبة من الارتباط فى المعقد.

التعرف على التركيب الجزيئي

أهم المعلومات التى نحصل عليها من طيف الرنين المغناطيسي nmr spectrum ما يلى:-

1-الأنتقال الكيميائى للإمتصاصات chemical shift (δ)

الانتقال الكيميائي يحدد نوع البروتونات فى الجزىء حيث أن عدد الإمتصاصات يدل على أنواع البروتونات (الهيدروجين) الموجودة فى الجزىء.

فنجد مثلاً أن مركب C_6H_5-CH_2-CH_3 يعطى ثلاثة إمتصاصات عند ثلاثة قيم مما يوضح أن هناك ثلاثة أنواع من البروتونات تختلف عن بعضها من ناحية الظروف الأليكترونية ، بينما نجد مركب CH_3-OH يعطى إمتصاصين فقط عند قيمتين مختلفتين من الانتقال الكيميائى ليدل بذلك على وجود نوعين من البروتونات.

والطريقة النموذجية للتعرف على التركيب الجزيئى للمركب هى البدء بالرمز الجزيئى molecular formula وذلك لتحديد درجة عدم التشبع unsaturation أو عدد الحلقات العطرية ويفيد فحص الانتقال الكيميائى chemical shift فى التفرقة بين عدم التشبع والحلقات العطرية ، فإذا كانت هناك إمتصاصات فى المنطقة ما بين δ 8.5 : 7 فهذا يدل على وجود حلقة عطرية أما إذا ظهر إمتصاص فى المنطقة δ 6 : 4.5 فيمكن إفتراض وجود رابطة زوجية.

2-عدد الانقسامات الداخلية فى كل إمتصاص رئيسى Spin Spin Coupling

إن فحص عدد الانقسامات فى كل إمتصاص رئيسى يفيد فى تحديد الوضع النسبى لهذه البروتونات ، فالانقسام الثلاثى يشير إلى وجود مجموعة CH_2 مجاورة أو مجموعة CH على كل جانب ، أما الانقسام الرباعى يشير إلى وجود مجموعة CH_3 مجاورة أو مجموعتين إحداهما CH_2 على جانب ، CH على الجانب الأخر ، أما الأنقسام الثنائى يشير إلى وجود مجموعة CH مجاورة وهكذا.

وإذا كان الجزىء يحتوى على ذرة أكسجين أو نتروجين فإنه يجب أن نبحث عن إمتصاص فردى عريض للبروتون لمجموعة OH أو NH وفى حالة عدم وجود هذا الإمتصاص فإن هناك إحتمالا لأن تكون المادة مركب كربونيلى C=O أو R-O-R

3-كثافة الإمتصاصات integration

يوضح نسبة ذرات الهيدروجين إلى بعضها فى الجزىء وكذلك عدد البروتونات فى كل مجموعة إمتصاص حيث أن كثافة كل إمتصاص يتناسب طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين.

4- ثابت الإزدواج Coupling Constant (J)