



الكيمياء



التحليل الطيفي باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي

2024 / 2023 م

م 9

الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13

نسبة الكربون-13 في الطبيعة لا تتعدى نسبة 1.11 % ، ولذلك فإن الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 يكون ضعيف وله درجة حساسية أقل بكثير من الأنوية الأخرى ، ومن ناحية أخرى فإن وجود ^{13}C بنسبة ضئيلة يعتبر مفيداً حيث أن التأثير المغزلي بين البروتون والكربون يكون غير واضح.

ويجدر الإشارة هنا أنه لا يحدث ازدواج بين ^{13}C ، ^{13}C أخرى لأن احتمال وجود ذرتي كربون ^{13}C متجاورتين في الجزيء احتمال ضئيل جداً ولكن يمكن أن يحدث ازدواج بين ^{13}C وبين ذرات الهيدروجين المجاورة وقد يصل مدى الإزدواج إلى أربعة روابط كيميائية ، وفي هذه الحالة يكون الطيف معقد للغاية.

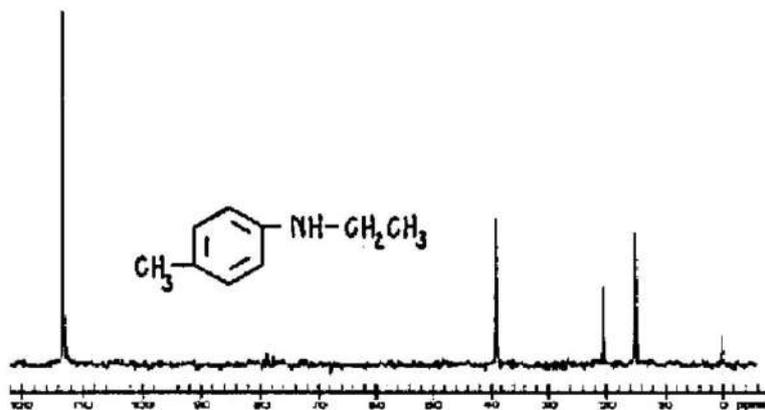
ولذلك هنا نستخدم طريقة إزالة الإزدواج spin-decoupling وتحت هذه الظروف فإن طيف nmr للكربون-13 يظهر في صورة إمتصاصات فردية ويعبر كل إمتصاص عن ذرة كربون واحدة في ظروف إلكترونية معينة.

وباستخدام طيف الرنين المغناطيسي nmr للكربون-13 يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء.

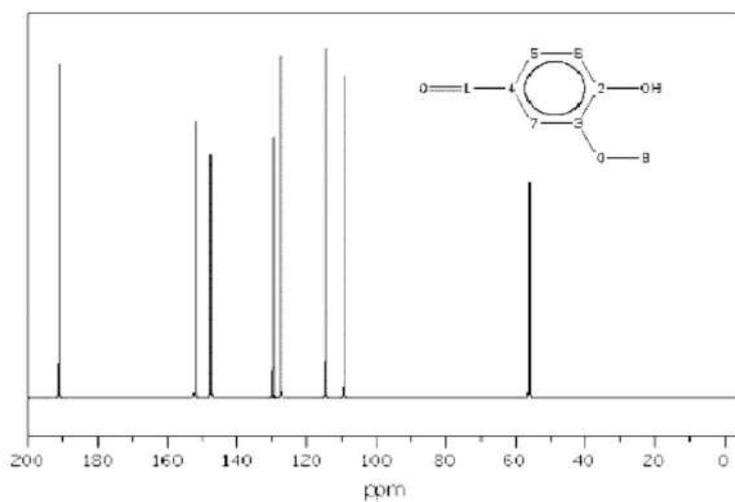
ويلاحظ أيضاً أن الإنتقال الكيميائي في الكربون-13 يشغل مدى كبير أيضاً حيث يبلغ قيمته حوالي 250 δ جزء في المليون.

ويستخدم TMS أو CS_2 كمادة قياسية في حالة الكربون 13 . وفيما يلي طيف الرنين المغناطيسي لبعض المركبات باستخدام ^{13}C -NMR (شكل 6-12) ، (شكل 6-13).

مطياف الرنين النووي المغناطيسي



شكل (12-6): طيف الرنين المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ لمركب



شكل (13-6): طيف الرنين المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ لمركب عطري يحتوي على 8 ذرات كربون

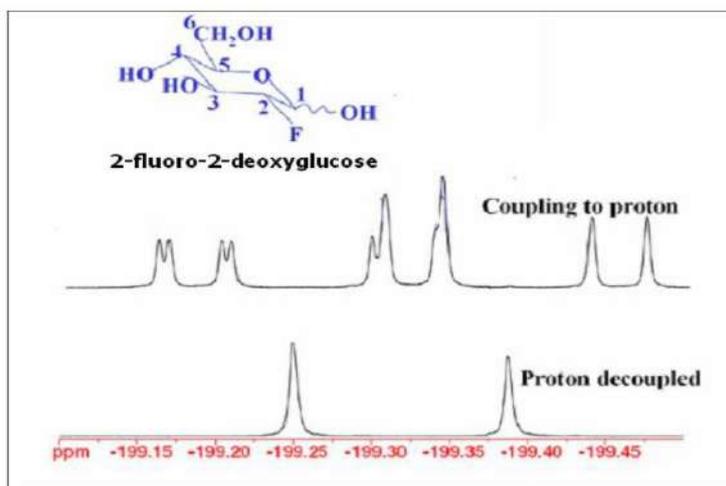
الرنين النووي المغناطيسي للفلور-19

تتشابه الخواص المغناطيسية للفلور مع البروتون ولذلك فإن التحليل الطيفي لكلاهما متشابهة. ولكن طاقة الإمتصاص تكون قليلة في حالة الفلور وذلك يعتبر ميزة هامة حيث يمكن بذلك إجراء التحليل للفلور في وجود البروتونات في الجزيء باختيار مصدر أشعة مناسب يكفي فقط للفلور. ويختلف أيضاً الفلور عن البروتون في أن قيمة الإنتقال الكيميائي (δ) تكون في مدى كبير حوالى 500 ppm وقد يصل إلى 1000 ppm بينما في حالة البروتونات يكون δ في حدود 10-15 ppm

المادة المرجعية في حالة الفلور هي Trichloro fluoro methane $CFCl_3$ حيث يعتبر الإنتقال الكيميائي لهذه المادة يساوى صفر. وهنا يمكن أن يحدث إمتصاص قبل المادة المرجعية أو بعدها.

ويلاحظ أنه يحدث إزدواج مغناطيسي بين الفلور والفلور المجاور أو بين الفلور والبروتون المجاور وعلى ذلك فإن الطيف في معظم الأحيان يتكون من عدد كبير من الإمتصاصات نتيجة لهذا الإزدواج، وتكون قيمة الإزدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون بين الفلور والفلور في حدود $F - F = 2 - 300 \text{ Hz}$ بينما تكون بين الفلور والهيدروجين في حدود $F - H = 40 - 90 \text{ Hz}$ (شكل 6-14).

مطياف الرنين النووي المغناطيسي



شكل (6-14): طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹⁹F-NMR للمركب

2-fluoro-2-deoxyglucose

الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31

يحدث ازدواج مغناطيسي بين الفوسفور والهيدروجين المجاور وعلى ذلك فإن الطيف قد يتكون من عدد كبير من الإمتصاصات نتيجة لهذا الإزدواج ، وتكون قيمة الإزدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون في حالة المركب H-P- حوالي $J = 200 \text{ Hz}$ ويوضح شكل 6-15 وشكل 6-16 طيف بعض المركبات الفوسفورية بواسطة مطياف الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31.