

الصفحة	الموضوع	ت
ا	المحتويات	
ب	فهرست الجداول	
ج	فهرست الاشكال	
	الخلاصة	
	الفصل الاول	
١	المقدمة	1.1
٧	عملية الإسترخاء	2.1
٧	طرق عملية الاسترخاء	3.1
٨	NMR spectrum طيف الرنين النووي المغناطيسي	4.1
٨	نواة ذرة الهيدروجين (البروتون)	5.1
	الفصل الثاني	
١١	مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي	1.2
١١	المغناطيس Magnet	2.2
١٢	وحدة تغيير شدة المجال Magnetic Field Sweep Generator	3.2
١٢	مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو Radiofrequency Transmitter	4.2

١٢	Sample Holder and Probe وحدة وضع العينة	5.2
١٣	Radiofrequency Receiver or Detector وحدة الكشف	6.2
١٣	Electronic Integrator وحدة التكامل الألكترونية	7.2
١٣	MHz NMR ٦٠ جهاز	8.2
الفصل الثالث		
١٥	Sample handling تحضير العينات	1.3
١٦	Nuclear Spin & Chemical Shift الانتقال الكيميائي	2.3
١٨	Measurement of Chemical Shift تقدير الانتقال الكيميائي	3,3
٢٠	طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي	4.3
٢٠	Benzyl nmr لمركب خلات البنزاييل acetate	5.3
٢١	وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الانتقال Intramolecular factors الكيميائي تسمى	6.3
٢٥	Spin-Spin coupling ازدواج الحركات المغزلية	7.3
٣٠	First order spectra طيف الرتبة الأولى	8.3
٣١	Second order spectra طيف الرتبة الثانية	9.3
الجداول		

٤	الدوران المغزلي لبعض الأنوية	1-1
	الاشكال	
٣	طاقة الحركة المغزلية	1-1
٦	اتجاه عزم الأنوية عند وضعها في مجال مغناطيسي	2-1
١٠	مطياف الرنين النووي المغناطيسي	3-1
١١	رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي	2-1
١٦	NMR Chart لرسم طيف الامتصاص	1-3
٢٨	نسبة التقسيم في كحول الايثايل Spin-spin splitting	2-3
٢٩	طيف الرنين النووي لكحول الايثايل	3-3

## الفصل الاول

### 1.1 مقدمة:

تعد ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) Nuclear magnetic resonance إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص **المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة**. ويستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. وتستخدم هذه الظاهرة لدراسة **الجزيئات** من حيث البنية و التشكيل الفراغي.

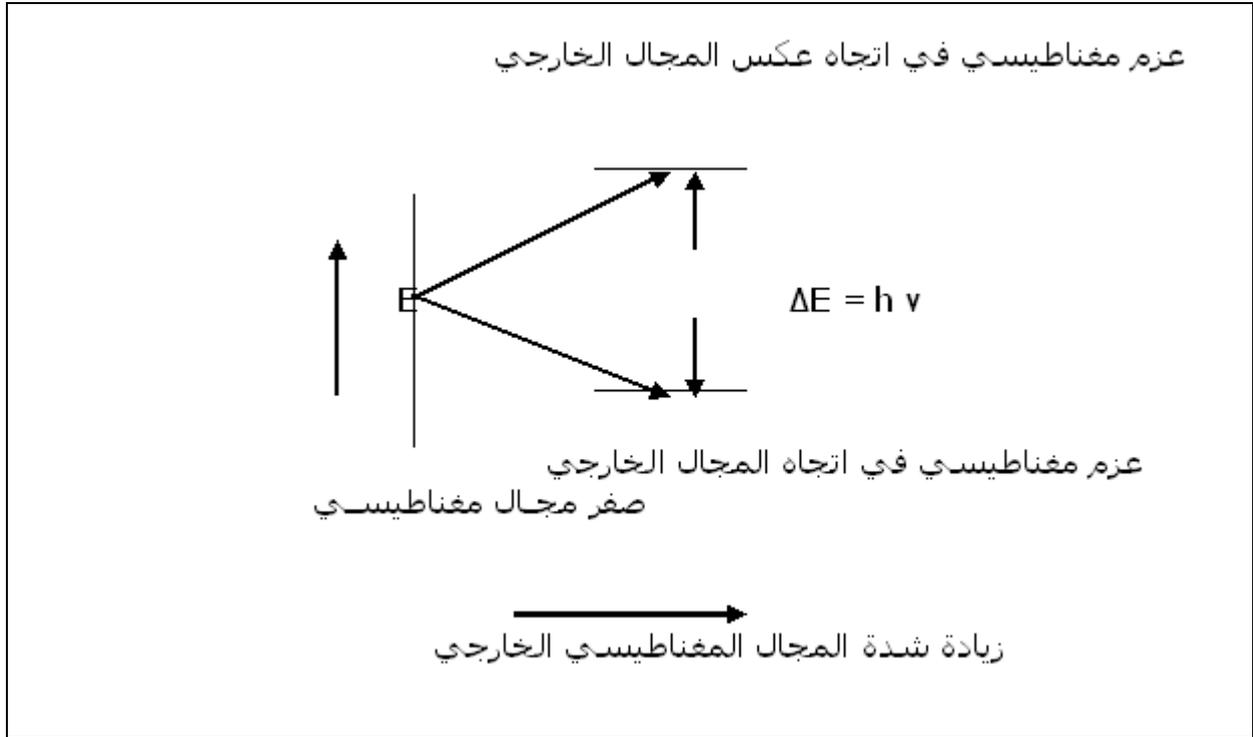
وتعتمد الظاهرة أساسا على أن جميع الأنوية الذرية التي تملك عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي intrinsic وعزم زاوي momentum angular ، وأكثر الأنوية التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين  $H^1$  وهي أكثر نظائر الهيدروجين توافرا في الطبيعة ، وكذلك نواة ذرة الكربون- $^{13}$ . وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل.

وينتج عن الدوران المغزلي spinning motion لأنوية هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي (M) magnetic moment ، وعند وضع هذه الأنوية بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ، فإنه يحدث تأثير على مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية spin energy level لهذه الأنوية ، مما يؤدي إلى انفصال splitting طاقة الحركة المغزلية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة المغزلية وهما:-

- مستوى طاقي منخفض Low energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.
- مستوى طاقي مرتفع High energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي - كما سيتضح في شكل (١) - ولذلك توضع هذه الأنوية في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو Radiowave ، فتمتص هذه الأنوية طاقة أشعة الراديو وتنتقل إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك تغير في اتجاه الحركة المغزلية للنواة ، ثم ترجع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا ، ويطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وإمتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي resonance signal

ويظهر كل جزئ عدة إمتصاصات تعبر عن الظروف الأليكترونية المحيطة بكل نواة والتي تحدد نوع الرابطة والذرات الأخرى المرتبطة بهذه النواة ، ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي فى التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



شكل (١-١): طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية فى منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات هرتز ، ميغاهيرتز (1MHz = 10<sup>6</sup> Hz), MHz, Hertz (Hz)

ويوجد عدد محدود من العناصر التى تحتوى على أنوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملى لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - مثل: الهيدروجين <sup>1</sup>H ، والكربون <sup>13</sup>C بالإضافة الى بعض العناصر الأخرى ، مثل: البورون <sup>11</sup>B، والفلور <sup>19</sup>F ، والفوسفور <sup>31</sup>P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوى على عدد فردى odd number من البروتونات أو النيوترونات ، لها رقم كم مغزلى (Spin Quantum Number) يساوى 1/2 . وعلى ذلك يكون رقم الكم المغناطيسى (Magnetic Quantum Number) لها يساوى ±1/2

ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسى  $2 = 2$

ويمكن حساب طاقة المستويات الناتجة عن الإتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسى بواسطة المعادلة التالية:

$$E = - m \mu B_0 / I$$

حيث أن:

E هى طاقة المستوى

$B_0$  شدة المجال المغناطيسى الخارجى

m رقم الكم المغناطيسى

I رقم الكم المغزلى

$\mu$  العزم المغناطيسى.

وعلى ذلك ، فإن طاقة المستويات فى حالة الأنوية التى لها كوانتم مغزلى يساوى  $1/2$  تكون :

$$E_1 = -1/2 \mu B_0 / 1/2 \quad \text{where: } m = + 1/2 \quad \bullet \quad E = - \mu B_0$$

$$E_2 = 1/2 \mu B_0 / 1/2 \quad \text{where: } m = - 1/2 \quad \bullet \quad E = + \mu B_0$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = + \mu B_0 - ( - \mu B_0)$$

$$= +\mu B_0 + \mu B_0$$

$$= 2\mu B_0$$

ويوضح جدول (١-١) التالي حالة البروتونات والنيوترونات ، وكذلك الدوران المغزلي لبعض الأنوية. كما يتضح من الجدول أن الدوران المغزلي لكل من الهيروجين-١ والفسفور-٣١ والفلور-١٩ والكربون-١٣ يساوي 1/2

جدول (١-١): الدوران المغزلي لبعض الأنوية.

Number of protons	Number of neutrons	Spin number	Examples
Even	Even	0	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}$
Odd	Even	1/2	$^1\text{H}, ^{31}\text{P}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$
Even	Odd	1/2	$^{13}\text{C}$
Odd	Odd	1	$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$
Odd	Even	3/2	$^{11}\text{B}, ^{79}\text{Br}$
Even	Odd	5/2	$^{127}\text{I}$

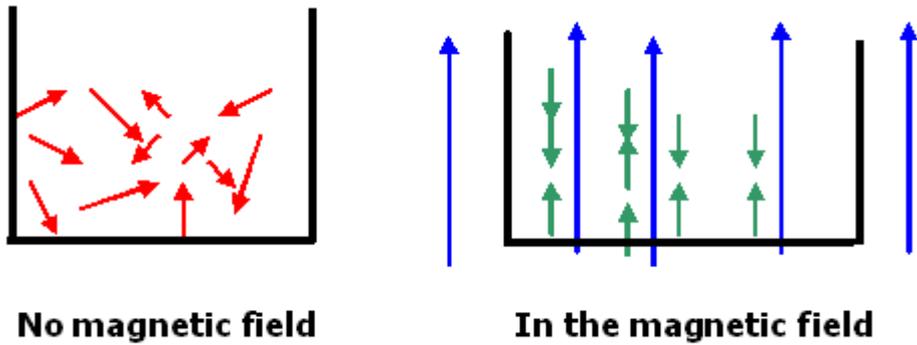
وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات والنيوترونات زوجي ، تكون حركتها مغزلية في اتجاه واحد ، وبذلك يكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي صفراً .

وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات أو النيوترونات فردي ، فتكون حركتها المغزلية في اتجاهين ، ويكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي 1/2 .

أما في غياب المجال المغناطيسي الخارجى ، فإن العزم المغناطيسى لهذه الأنوية يمكن أن يوجد فى أى اتجاه ، وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية ، و عدد الأنوية (البروتونات) الموجودة فى هذه المستويات متساوية أيضاً .

وأما فى وجود المجال المغناطيسى الخارجى ، فان طاقة الحركة المغزلية تنفصل الى مستويين: أحدهما ، عالى والآخر ، منخفض فى الطاقة - ولذلك نجد أن هذه الأنوية تحت هذه الظروف توجه نفسها بحيث يكون إتجاه العزم المغناطيسى لها فى إتجاه المجال المغناطيسى الخارجى ، لتكون عند مستوى طاقي منخفض وتظل بعض الأنوية عكس اتجاه المجال المغناطيسى الخارجى وتتناوب هذه الأنوية بحيث تغير اتجاهها لتصبح كل منها مرة فى اتجاه المجال ومرة عكس اتجاه المجال - كما واضح فى- (شكل ٢).

ودائما يكون المستوى المنخفض فى الطاقة ( $m=1/2$ ) مشغول بعدد أكبر من البروتونات عن المستوى المرتفع فى الطاقة ( $m= -1/2$ ) لأن كل نظام يميل الى التواجد فى المستوى الطاقي المنخفض.



شكل (٢-١): اتجاه عزم الأنوية عند وضعها فى مجال مغناطيسى

وقيمة العزم المغناطيسى تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من الأنوية ، وقد وجد أنه عند وضع تلك الأنوية ذات الخواص المغناطيسية فى مجال مغناطيسى خارجى شدته ١٤,٠٠٠ جاوس على درجة حرارة الغرفة ( $300\text{ K}$ ) يكون ١,٠٠٠٠١٠ نواة فى مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد ١,٠٠٠٠٠٠ نواة فقط

فى مستوى الطاقة العالى وبذلك يكون الفرق فى عدد الأنوية فى كلا المستويين هو عشر أنوية وهى التى تكون مسئولة عن عملية الأمتصاص للطاقة فى الرنين النووى المغناطيسى.

وبزيادة شدة المجال المغناطيسى ، يزداد الفرق فى الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدى إلى زيادة عدد الأنوية الموجودة فى مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد الأنوية الموجودة فى مستوى الطاقة المرتفع.

وتختلف أجهزة NMR عن بعضها فى شدة المجال المغناطيسى المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسى نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من الأنوية المختلفة فى الجزئيات.

## Relaxation process

## 2.1 عملية الإسترخاء

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل الأنوية من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف النظام عن الإتزان الحرارى وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالى فى الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الإمتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع saturation ويكون الامتصاص فى هذه الحالة صغير جداً وقد لا يمكن الكشف عنه عمليا ، ولكن الذى يحدث فى الأنظمة الكيمائية أن الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الأمتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة فى هذه الحالة تسمى عملية الإسترخاء relaxation process أما الوقت الذى يستغرق لفقد هذه الطاقة يسمى

relaxation time

## 3.1 طرق عملية الاسترخاء

وتتم عملية الإسترخاء relaxation process بطريقتين هما:

### **أولاً: الإسترخاء الطولي Longitudinal or spin-lattice relaxation**

يتم الإسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء. وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذى يستغرق فى عملية نقل الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغير يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك إتساع منحنى الإمتصاص broadening ، وتحدث هذه العملية فى حالة السوائل والمحاليل والغازات.

### **ثانياً: الإسترخاء المستعرض Transverse or spin- spin relaxation**

يتم الإسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة ، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى نواة أخرى مجاورة توجد فى مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية فى حالة المواد الصلبة.

## **4.1 طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectrum**

يتم تسجيل طيف امتصاص الرنين النووي المغناطيسي لأنوية نوع واحد من العناصر التى لها خواص مغناطيسية داخل نفس الجزيء الواحد. وذلك لأن كل نوع من أنوية ذرات العناصر يمتص طاقة الأشعة على تردد مختلف ، كما أن جهاز NMR يتميز بقدرته على تمييز نوع واحد من أنوية العناصر بالنسبة للظروف المحيطة بهذه الأنوية فى الجزيء.

### **5.1 نواة ذرة الهيدروجين (البروتون):**

عند حدوث إمتصاص واحد لأنوية ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نتحصل على أى معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين فى الجزيئ يودى إلى وجود هذه الأنوية فى ظروف أليكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الأليكترونات فى الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى. وهذا التباين فى التوزيع الأليكترونى حول أنوية الهيدروجين فى الجزيئ يودى إلى إمتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين فى الجزيئ.

ف نجد أن الهيدروجين فى كلا من  $-CH_3$  &  $-CH_2$  &  $-OH$  - يختلف من ناحية الظروف الأليكترونية المحيطة، وبذلك يحدث إمتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الإمتصاص فى كل مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات فى هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئى.

وتختلف أجهزة الرنين النووى المغناطيسى (شكل ٣) عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التى تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسى خارجى قوى ، بينما فى طرق التحليل الطيفى الأخرى يعتبر وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الأليكترونية والأهتزازية) خاصة ذاتية قائمة فى الجزيئات. الأشعة الكهرومغناطيسية EMR المستخدمة فى أجهزة NMR ذات طول موجى كبير جداً radiowave . وعلى ذلك فإن الوحدات المستخدمة فى إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى.

فى أجهزة التحليل الطيفى - السابق ذكرها -  $UV - VL$  &  $IR$  يمكن إحداث إمتصاص بتغيير طاقة الأشعة (الطول الموجى أو التردد) ويحدث الإمتصاص عند الطول الموجى الذى تكون فيه طاقة الأشعة مساوياً للفرق فى الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم فى تغيير الطول الموجى فى منطقة radiowave المستخدمة فى أجهزة NMR بدقة كافية وعلى ذلك فإن

أجهزة NMR تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو ، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسى وبذلك يحدث الإمتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة. وحيث أن كل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) فى الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة فى الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسى فى وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.

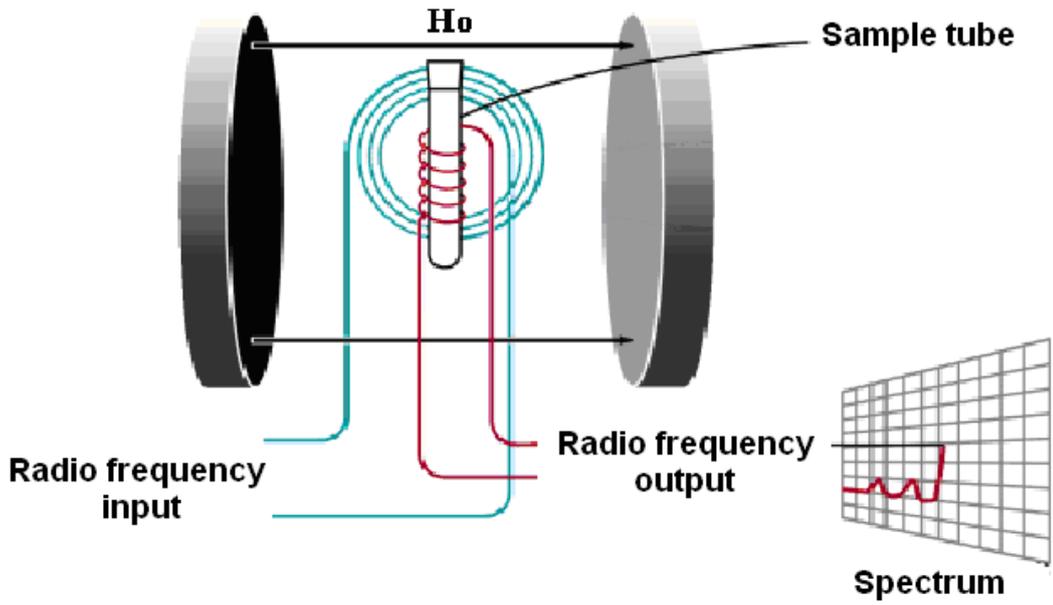


شكل (٣-١): مطياف الرنين النووي المغناطيسى

## الفصل الثاني

### 1.2 مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء رئيسية كما هو موضح لاحقاً بشكل (١-٢).



شكل (٢-١): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

## 2.2 المغناطيس Magnet

يستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة ، ويمكن استخدام مغناطيس دائم permanent magnet أو مغناطيس كهربى electromagnet ، وتوضع العينة في الجهاز بين قطبي المغناطيس الذى يشترط فيه أن يعطى مجالاً مغناطيسياً متجانساً Homogeneous field وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة.

## 3.2 وحدة تغيير شدة المجال Magnetic Field Sweep Generator

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف coil فى مواجهة قطبي المغناطيس وهذا الملف متصل بمولد كهربى متغير sweep generator فعند تغيير شدة التيار الكهربى المستمر DC فى الملف يتغير شدة المجال المغناطيسى فى منطقة العينة فى حدود طفيفة وهذا التغيير يكون فى حدود

١٠٠٠ هرتز فى مطياف الرنين النووي المغناطيسي الذي يستخدم أشعة ترددها 60 MHz والذي يسمى 60 MHz NMR

## 4.2 مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو Radiofrequency Transmitter

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو radiofrequency oscillator حيث تغذى فى سلك مزدوج coil ملفوف حول العينة والذي يسمى ملف الأرسال transmitter coil ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي.

ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف بالتالى على شدة المجال المغناطيسي المستخدم فى الجهاز ، على سبيل المثال فى حالة إستخدام مغناطيسي ١٤ كيلو جاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz

## 5.2 وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe

تستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلى 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتربين turbine يدار بالهواء ، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسى عدة مئات من الدورات فى الدقيقة cycle / min ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس فى المجال المغناطيسي الخارجى.

## 6.2 وحدة الكشف Radiofrequency Receiver or Detector

يمكن الكشف عن إمتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويطلق عليه ملف الإستقبال receiver coil ويتولد فيه فيض كهربي ينتقل إلى المستقبل receiver حيث يتم تكبيره وتسجيله.

## 7.2 وحدة التكامل الألكترونية Electronic Integrator

تحتوى جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحني إمتصاص وتسمى وحدة تكامل أليكترونية Electronic Integrator وهذه المساحة تتناسب طردياً مع عدد البروتونات المسئولة عن هذا الامتصاص.

وكما ذكرنا سابقاً تختلف أجهزة NMR عن بعضها فى شدة المجال المستخدم وبالتالي فى تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتميز الأجهزة المختلفة بناء على تردد الأشعة المستخدمة فى الجهاز.

**8.2 جهاز 60 MHz NMR** : هو الجهاز الذى يستخدم أشعة ترددها 60 MHz وللحصول على هذا التردد يستخدم شدة مجال مغناطيسى حوالى ١٤ كيلو جاوس وهذا المجال المغناطيسى يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون فى مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة فى الجهاز.

ومن الأجهزة الأخرى المستخدمة: 90, 100, 220, 300, 360 and 500 MHz وبزيادة شدة المجال نحصل على هذه الترددات العالية لأشعة الراديو.

وفى بعض الأجهزة نجد أنه يثبت شدة المجال Fixed Magnetic Field مثلاً عند ١٤ كيلو جاوس ثم يغير فى التردد Vary the Frequency حتى يعمل Location للرنين Resonance وهذه هى الأكثر شيوعاً ، حيث أن كل نواة - مثلاً الهيدروجين  $^1\text{H}$  أو الفلور  $^{19}\text{F}$  أو الفوسفور  $^{31}\text{P}$  أو الكربون  $^{13}\text{C}$  - لها تأرجح Resonance عند تردد مختلف.

أما فى الأجهزة الأعلى 300 MHz والتي تتطلب مجال قوي جدا يتم غمر مغناطيس قوي فى حمام من الهليوم المسال liquid helium ويطلق عليه superconducting magnet لأن له مجال قوي high field بمعنى أن ملف المغناطيس هنا يوصل التيار الكهربى بالكامل بحيث تكون المقاومة تساوي صفراً.

ولكي يوصل ملف المغناطيس magnet coil التيار الكهربى بكفاءة عالية يجب أن يحفظ على درجة حرارة منخفضة جدا تصل الى درجة برودة الهليوم المسال ، أما اذا ارتفعت درجة حرارة ملف المغناطيس فان المقاومة تزداد وينطلق حرارة ويبدأ الهليوم في الغليان (درجة غليان الهليوم 4.3 درجة مطلقة ) ويحدث اعاقه quenching للمجال المغناطيسي.

ويطلق على هذه الأجهزة

- Fourier transform nuclear magnetic resonance (FT NMR spectrometer).
- Magnetic resonance imaging (MRI) machine.

## الفصل الثالث

### 1.3 تحضير العينات Sample handling

يمكن عمل  $^1\text{H-nmr}$  للعينات السائلة أو الصلبة بعد عمل محلول منها افى مذيب مناسب حيث يذاب وزنه من العينة فى حدود 30 mg فى المذيب ويشترط ألا يحتوى المذيب على هيدروجين فى تركيبه.

وفى حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيب قطبى مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوى على نظير الهيدروجين وهو الديوتيريوم حيث أنه ليس له إمتصاص فى الـ  $^1\text{H-nmr}$  وتسمى مثل هذه المذيبات Deuterated solvents وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

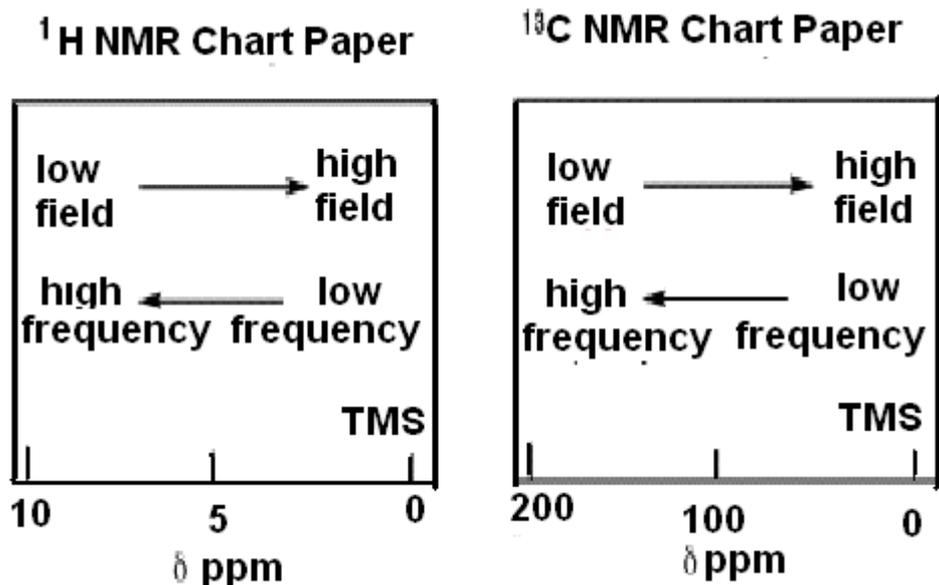
Deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Deuterated Ethanol  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$

Deuterated chloroform  $\text{CDCl}_3$

Deuterated benzene  $\text{C}_6\text{D}_6$

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي ٢٠-٣٠ ملليجرام من المادة الصلبة أو ٥٠ ميكروليتر من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تخفف العينة السائلة بحوالى ٠,٥ مل من المذيب المناسب ، ثم توضع العينة فى أنبوبة التحليل (5mm i.d. glass tube) ، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون إرتفاع المحلول فى الأنبوبة حوالى ٣-٧ سم ، ويضاف إلى العينة مادة قياسية reference substance وهى غالباً عبارة عن مادة رابع ميثيل سيلان Tetra methyl silan ويطلق عليها (TMS) ثم تغطى الأنبوبة بغطاء بلاستيك ثم توضع الأنبوبة داخل الـ turbine فى المكان المخصص لها وهو بين قطبى المغناطيس ويدفع تيار من الهواء من خلال مضخة pump فتدور الأنبوبة بسرعة عالية ثم نعمل location لمادة TMS عند الصفر ثم نعمل scan للعينة على chart خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات (شكله).



شكل (٢-١): NMR Chart لرسم طيف الامتصاص

### 2.3 الانتقال الكيميائي Nuclear Spin & Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث إمتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الإمتصاص الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الإنتقال الكيميائي ( $\delta$ ) chemical shift

وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي ( $\delta$ ) لأي إمتصاص في ال nmr تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسئول عن هذا الإمتصاص مثل :



ولمعرفة عدد البروتونات فى كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل إلكترونية 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:

### 3.3 تقدير الانتقال الكيميائى Measurement of Chemical Shift

حتى يمكن تفادى الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائى  $\delta$  لمركب واحد باختلاف أجهزة NMR التى تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين وأعتبر 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 ٢٧°م وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرة أخرى.
- تعطى إمتصاصاً حاداً كثيفاً نظراً لوجود ١٢ 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 فإن المجاميع التى تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالى high field ، بينما المجاميع التى تظهر بعيداً عن TMS يكون امتصاصها عند المجال المنخفض down field

ويعبر عن الانتقال الكيميائى  $\delta$  بالمعادلة التالية:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{TMS}}}{\text{Operating frequency in MHz } (\nu_0)}$$
$$= \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{TMS}}}{60 \text{ MHz}}$$

ويعبر عن الانتقال الكيميائى النسبى كجزء فى المليون ppm ويرمز له بالرمز  $\delta$  ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة فى المدى 1 - 12 ppm وقد يستخدم مقياس آخر يسمى تاو ( $\tau$ ) بدلاً من دلتا ( $\delta$ )

$$\tau = 10 - \delta$$

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  $\delta$  zero أو  $\tau$  10 للمادة القياسية ، حيث تظهر إمتصاصات البروتونات المختلفة عند قيم مختلفة من الانتقال الكيمياءى  $\delta$ .

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

### 4.3 طيف الامتصاص فى الرنين النووي المغناطيسى:

إذا إحتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزيء الميثان  $\text{CH}_4$  ، فإن الجزيء فى هذه الحالة يعطى إمتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة فى الجزيء، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل فى هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات فى الجزيء متكافئة equivalent فالبروتونات التى يحدث لها إمتصاص على نفس التردد (أى لها نفس قيمة الانتقال الكيماوى) مثل البروتونات فى مجموعة  $\text{CH}_3$  ومجموعة  $\text{CH}_2$  يطلق عليها بروتونات متكافئة فى الانتقال الكيمايى chemical shift equivalent أو متكافئة فى ترددتها Resonance frequency equivalent وتكون البروتونات متكافئة فى الانتقال الكيمايى (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها فى الجزيء نتيجة للدوران أو الإنعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

### 5.3 طيف الرنين المغناطيسى nmr لمركب خلاات البنزايلى Benzyl

acetate



نجد أن له ٣ إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أى ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات فى  $\text{CH}_3$ - متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيماوى  $\delta_1$  وكذلك نجد أن البروتونين فى  $\text{CH}_2$ - متكافئة ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى  $\delta_2$  وأخيراً نجد أن الخمسة بروتونات فى الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى واحدة وهى  $\delta_3$ .

**6.3 وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الانتقال الكيماوي تسمى Intramolecular factors يمكن ايجازها فيما يلي:**

### **١-الكثافة الأليكترونية حول البروتون (Inductive effect (Electron density)**

تؤثر المجاميع أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين على الانتقال الكيماوي 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:

الجزء	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> F
درجة سحب الأليكترونات	٢,٨	٣	٤
الانتقال الكيماوى δ	٢,٦	٣	٤,٦

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للأليكترونات تنخفض الكثافة الأليكترونية أكثر:

CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
٠,٢	٢,٦	٤,٩	٦,٨

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.

## ٢- التأثير الناتج عن التباين فى الخواص المغناطيسية

### Magnetic Anisotropy of Chemical Bonds

في المركبات التي تحتوي على أليكترونات electron فى روابط باي (الروابط الزوجية أو الروابط الثلاثية) أن هذه الأليكترونات تكون أقل إرتباطاً عن الإليكترونات التي توجد فى رابطة sigma (الروابط فردية) ، ويقل الارتباط بصورة أكبر فى المركبات التي تحتوي على روابط زوجية أو ثلاثية متبادلة conjugated فعند وجود هذه الأليكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسى الخارجى تدور هذه الأليكترونات 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 إتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد وجد اضافة أن قيمة الانتقال الكيمياءى للبروتون فى مجموعة الألدheid H-C=O هي 9,97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأوكسجين ، 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 anisotropic effect

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

فمثلاً وجد أن:

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

قيمة الانتقال الكيمياءى للهيدروجين فى مجموعة الألدheid CHO هي  $\delta=9.97$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الكلوروفورم عند  $\delta=7.25$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأسيتون عند  $\delta=2.09$

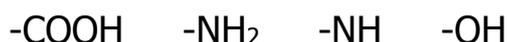
قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في المركبات الأليفاتية فى المجموعة C-H  
يزداد فى الاتجاه  $CH > CH_2 > CH_3$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأوليفينات مثلا فى المجموعة =CH  
يقع فى المدى من  $\delta = 4 - 6.5$  ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين  
 $\delta = 7 - 9$

### ٣- تأثير الروابط الهيدروجينية Effect of hydrogen bonding

وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر على قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون حيث يظهر down field بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الروابط ، وينتج كذلك عن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً broad peak وقد يكون من الصعب فى بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص. 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:



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 قطبي.

فقد وجد أن مجموعة -OH فى كحول الإيثانول ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي 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  $200^{\circ}\text{C}$  :  $-150^{\circ}\text{C}$  ويستخدم لذلك نetroجين سائل فى عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية

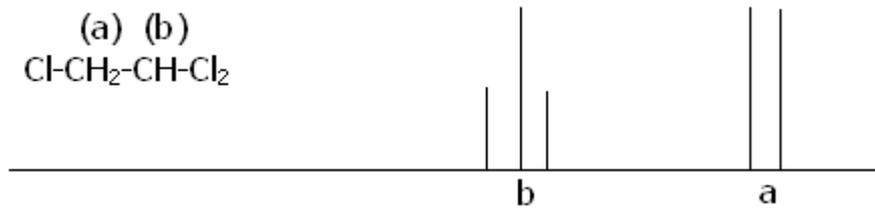
### 7.3 إزدواج الحركات المغزلية Spin-Spin coupling

مما سبق نجد أن الكثافة الأليكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغى لذرات الهيدروجين فى الجزيء هى التى تحدد مواضع الانتقال الكيماوي chemical shift ، ولكن لماذا نجد بعض الأمتصاصات singlet والبعض الآخر doublet أو triplet وهكذا؟

فى الحقيقة نجد أن بعض الإمتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة إمتصاصات وترجع هذه الإنقسامات إلى التأثير المغناطيسى المتبادل بين البروتونات المتجاورة والغير متكافئة أى إلى ما يسمى بالإزدواج المغزلى spin-spin coupling وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتم خلال الأليكترونات الداخلة فى تركيب الروابط التى تربط بين البروتونات ، ويؤدى هذا التأثير المتبادل إلى إنقسام الإمتصاصات الناتجة من كل نوع من البروتونات إلى

عدة إنقسامات ، ويتوقف عدد هذه الإنقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات المغزلية بالنظر الى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو ايثان 1, 1, 2-trichloro ethane

حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي doublet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أما الامتصاص الثاني يكون ثلاثي triplet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 ، ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص؟ يفسر ذلك كما يلي:



إذا نظرنا الى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنين ورمزنا الى البروتون الأول (á) والبروتون الثاني (ã) نجد أن تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

١- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both paralle

٢- أحدهما يوازي المجال á Parallel والآخر عكس المجال ã antiparallel

٣- أحدهما يوازي المجال ã Parallel والآخر عكس المجال á antiparallel

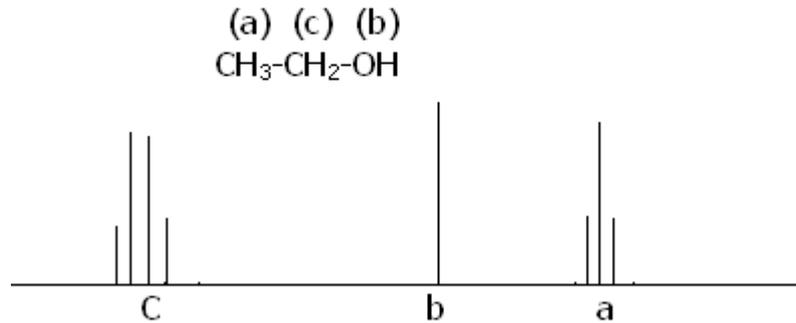
٤- - كلا البروتونين غيرمتوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه Both antiparalle

وبما أن الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أن بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1 : 2 : 1 بدلا من 1:1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps

وعلى الجانب الآخر نجد أن بروتوني  $\acute{a}$  &  $\tilde{a}$  متكافئين وبالتالي يؤثر بروتون b الوحيد على بروتونات a المتكافئة باحتمالين فقط اما أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أن بروتوني a تظهر امتصاص ثنائي فقط وبنسبة متساوية 1:1 وثابت الازدواج بينهما أيضا حوالي 6 cps

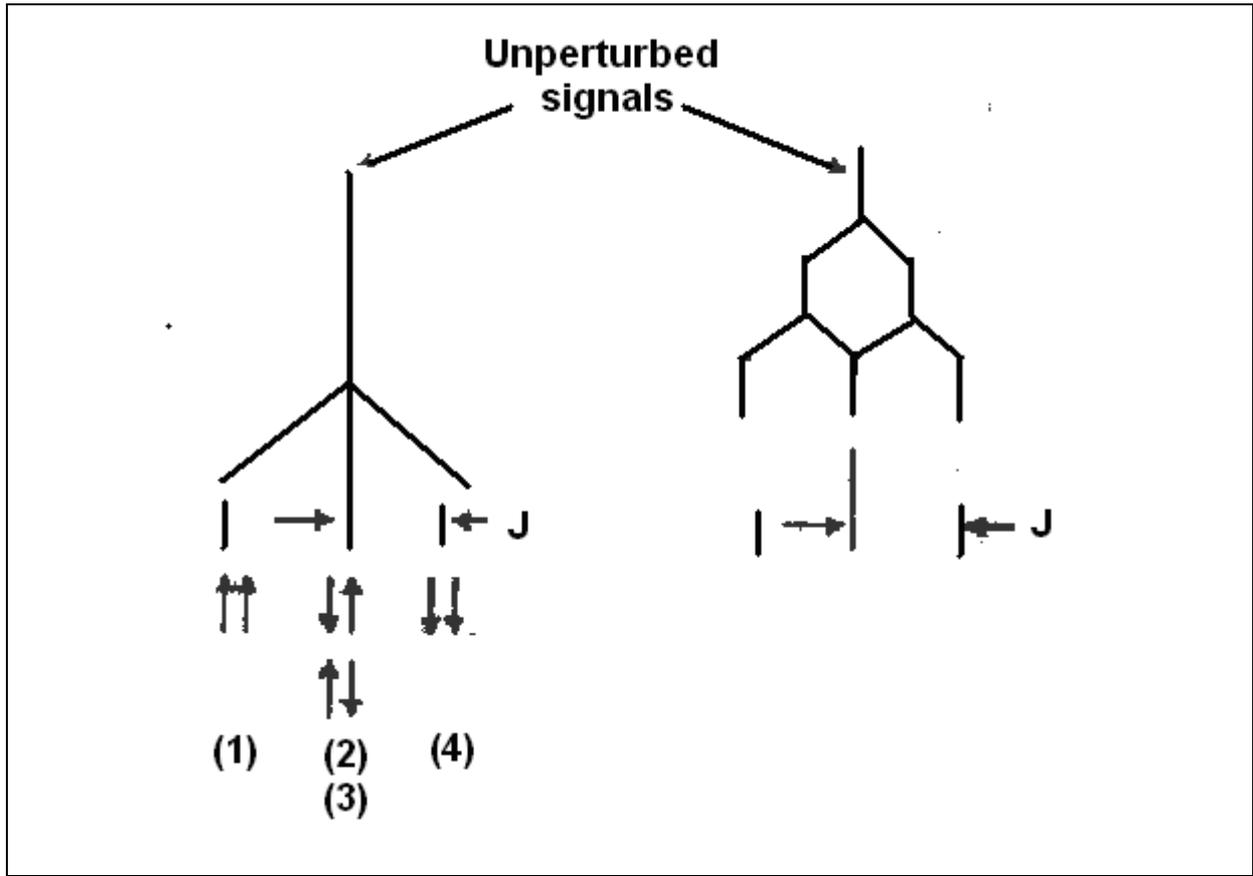
وأیضا نجد أن بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر رنين عند مجال منخفض down field أي بعيدا عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور واحدة والتي تظهر رنين عند مجال عالي up field ويرجع ذلك الى أن قدرة ذرتين كلور على سحب الأليكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور واحدة وبالتالي فان تعرية بروتونات b تكون أكثر من تعرية بروتونات a فتظهر بروتونات b عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات a عند مجال أعلى أي قريبا من TMS

### طيف كحول الايثانول



هناك طريقة أسهل في تقدير عدد الامتصاصات يمكن شرحها على النحو التالي:

تظهر مجموعة الميثيل (بروتونات a) امتصاص ثلاثي عند قيمة انتقال كيميائي 1.22 ppm لأن جميع بروتونات مجموعة الميثيل متكافئة فيكون لها امتصاص واحد ولكنها تجاور ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين فتؤثر كل ذرة من تلك الذرتين على امتصاص مجموعة الميثيل وتقسمه الى قسمين متساويين ويتداخل القسم الثاني والثالث معا ليكون في النهاية نسبة التقسيم 1:2:1 كما هو موضح بالشكل (٢-٢).



**شكل (٢-٣): نسبة التقسيم في كحول الايثانول Spin-spin splitting**

أما مجموعة الميثيلين  $\text{CH}_2$  (بوتونات C) المجاورة لمجموعة الميثيل  $\text{CH}_3$  فإنها لها امتصاص واحد لأنها تحمل بروتونين متكافئين ويتأثر هذا الامتصاص بثلاثة بروتونات مجموعة الميثيل فتقوم كل واحدة من بروتونات الميثيل بشق امتصاص مجموعة الميثيلين الى نصفين تتداخل هذه الانشاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة 1 : 3 : 3 : 1

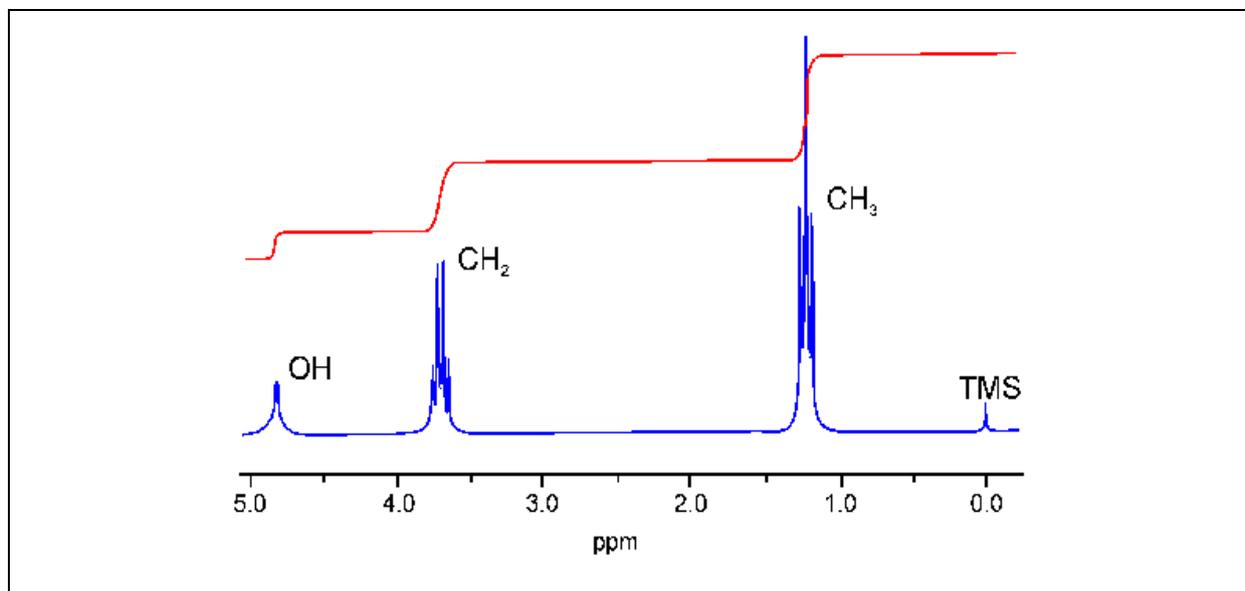
ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فإنها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة.

أي أن عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + ١

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايثانول = ١ + ٢ = ٣

أما امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايثانول = ١ + ٣ = ٤

أما امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايثانول = 1 لأن ذرة الأكسجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة (شكل ٧).



### شكل (٣-٣): طيف الرنين النووي لكحول الايثانول

ومن الجدير بالذكر أن قيمة ثابت الأزواج (J) coupling constant لا تتغير بتغيير شدة المجال المغناطيسي الخارجى بعكس الانتقال الكيماوى الذى يتوقف على شدة هذا المجال.

يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسي NMR بناء على قيمة ثابت الأزواج (J) وكذلك قيمة الانتقال الكيماوي ( $\delta$ ) إلى:

### 8.3 طيف الرتبة الأولى First order spectra

وفيه تكون قيمة  $\delta$  بين المجموعتين اللتين يحدث بينهما الأزواج المغزلى كبيرة ، ويكون عدد الانقسامات فى كل امتصاص رئيسى مساوياً ( $n+1$ ) حيث  $n$  هى عدد ذرات الهيدروجين فى المجموعة المجاورة. وإذا كانت هناك مجموعة مجاورة أخرى تختلف فى قيمة الانتقال الكيماوى عن المجموعة الأولى ، فيجب الأخذ فى الاعتبار التأثير الناتج من المجموعتين كل على حدة.



وكذلك يكون قيمة  $J$  فى هذه الرتبة كبيرة بين البروتونات التى لا تنفصل عن بعضها بأكثر من ٣ 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.

### 9.3 طيف الرتبة الثانية Second order spectra

إذا كان الاختلاف فى الانتقال الكيميائى بين البروتونات متوسطاً 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 استخدام أجهزة ذات مجال مغناطيسى قوى أو استخدام جواهر كشافه تزيد من قيمة الانتقال الكيميائى.