

أسس التحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي

The Principle of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy .

N.M.R

مطيافيات الرنين النووي المغناطيسي هي إحدى التقنيات الحديثة التي تساعد في استنباط الصيغ التركيبية والتشكل الفراغي للمركبات العضوية.

فكرة عمل جهاز الرنين النووي المغناطيسي:-

تختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي عن أجهزة الطيف الأخرى إلى حد ما . فمستويات الطاقة المغناطيسية التي تحدث بينها عملية الانتقال، يعتمد وجودها على وجود مجال مغناطيسي خارجي قوي . بينما في طرق التحليل الطيفي الأخرى يعتبر وجود مستويات الطاقة الخاصة بهذه التحاليل (مستويات الطاقة الالكترونية و الاهتزازية والدورانية) خاصية ذاتية قائمة في الجزيئات. و الأشعة الكهرومغناطيسية المستخدمة ذات طول موجي كبير وثابتة من أشعة الراديو بينما نغير شدة المجال المغناطيسي وبذلك يحدث الامتصاص للأشعة عندما تتساوى مع طاقة الأشعة h

تعتمد هذه التقنية على تميز بعض أنوية الذرات مثل (P31, F19, C13, H1) بعدد فردي من البروتونات وبالتالي لها غزلا نوويا مقداره ٢/١ لذلك يكون لأنويتها عزمًا مغناطيسيا أثناء حركتها المغزلية حول نفسها . ومن المعلوم أن أنوية هذه الذرات مشحونة كهربائيا لذلك فإن حركتها المغزلية تكون مصحوبة بمجال مغناطيسي ضعيف أي ما يشبه المغناطيس الصغير جدا ، وفي حالة عدم وجود مجال مغناطيسي يؤثر عليه فإن محور غزله يأخذ أي اتجاه وتكون محصلة هذا الغزل تساوي صفر

تطبيقات الجهاز:-

1-استنباط الصيغ التركيبية والتشكل الفراغي للمركبات العضوية.

2-دراسة سرعة تفاعلات بعض المركبات الكيميائية.

3-دراسة تأثير درجة الحرارة على المركبات العضوية المختلفة وتفاعلاتها

4 - دراسة تأثير الأنوية المختلفة وأماكن تواجدها وعلاقتها ببعض

مكونات الجهاز

1-مغناطيس **The magnet**: توضع العينة بين قطبي مغناطيس قوي وثابت وذلك لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية في أنوية ذرات الهيدروجين أو أنوية الذرات الأخرى التي لها غزل مغناطيسي

2-وحدة تغير شدة المجال المغناطيسي **The magnetic field sweep generator**

يمكن أن تغير شدة المجال المغناطيسي في منطقة معينة في حدود طفيفة

3-مصدر أنتاج أشعة الراديو **Radiofrequency** :

تختار وحدة إنتاج الأشعة بناء على تردد الأشعة المطلوب توافقها مع شدة المجال المغناطيسي المستخدم فمثلا عند استخدام مغناطيس 14.09 كيلوجاوس يكون تردد الأشعة ٦٠ هيرتز , وتكون الأشعة الناتجة مستقطبة وحيدة المستوى.

4-الكاشف:-

يمكنه الكشف عن إمتصاص أشعة الراديو **Receiver coil** ويتم تكبيرها وتسجيلها.

5-مكان وضع العينة **Sample holder** :

تستخدم أنابيب من زجاج قطرها الداخلي خمسة ملمتر وطولها ٢٥ سم يثبت بها تربين يدار بالهواء يمكن بواسطته دوران الأنوية العينة حول محورها الرأسي بواسطة ضغط الهواء وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج من عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي .

تحضير العينات:- **Sample Preparation**

يستخدم في تذويب العينة الصلبة أو تخفيف العينة السائلة مذيب مناسب شرط أن لا يحوي هيدروجين في تركيبه ويستخدم

نظير الهيدروجين (الديوتيريوم) **Deuterium** مثل

T.M.S DMSO-d6 D2O or CDCI3 or ثم تضاف المادة القياسية

الخواص المغناطيسية للجسيمات الأولية

pdfMachine

A pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Produce quality PDF files in seconds and preserve the integrity of your original documents. Compatible across nearly all Windows platforms, if you can print from a windows application you can use pdfMachine.

Get yours now!

Magnetic properties of Elementary Particles

كما إن للإلكترون حركة مغزلية spin ، فان البروتون و النيوترونات لهما أيضا حركة مغزلية . وينتج عن هذه الحركة المغزلية كمية تحرك زاوية Angular momentum ، وهي كمية متجهة يكون اتجاهها موازي لمحور الدوران . وحاصل جميع هذه الكميات المتجهة لكل من البروتونات والنيوترونات يعطى كمية التحرك الزاوي الكلي لنواة الذرة

(P) Angular momentum of the nucleus

ونظرا لأن للنواة شحنة ، فيرتبط بكمية التحرك الزاوي عزم مغناطيسي magnetic moment (μ) يكون إتجاهها مطابقا لاتجاه كمية التحرك الزاوي نظرا لأن شحنة النواة موجبة ، بينما يكون في اتجاه مضاد لكمية التحرك الزاوي في حالة الجسيمات السالبة (الالكترن) ويمكن تقدير العزم من المعادلة $\mu = \gamma P$

حيث γ ثابت خاص لكل نواة يطلق عليه نسبة المغناطيسية المدومة gyro magnetic ratio ، P هي كمية التحرك الزاوي.

وفي حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي فان العزم المغناطيسي يمكن أن يوجد في اي اتجاه ، وتكون محصلة طاقة هذه الاتجاهات متساوية.

Energy level in magnetic field

مستويات الطاقة في وجود مجال مغناطيسي عند وضع أنوية الذرات في مجال مغناطيسي خارجي ، فان العزم المغناطيسي لهذه الانوية يأخذ اتجاهات محددة في الفراغ space quantized . ويتوقف عدد الاتجاهات المسموح بها يتوقف على الخواص المغناطيسية للنواة ، كما ان طاقة هذه المستويات (الاتجاهات) يتوقف ايضا على الخواص المغناطيسية لهذه الانوية . وكذلك على شدة المجال المغناطيسي الخارجى

Absorption of Radiation: امتصاص الأشعة:

ان طاقة المستوى β العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجى (وطاقة المستوى α العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجى) ، يختلفان بمقدار $E = 2 \mu B_0$ ، فإذا أمدت هذه الأنوية بكمية الطاقة المناسبة والتي تسوى ΔE ، فان الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة β سوف تمتص هذه الطاقة وترتفع الى مستوى الطاقة α ويكون نتيجة لذلك انعكاس اتجاه العزم المغناطيسي للأنوية من الاتجاه الموازى للمجال المغناطيسي الخارجى parallel الى الاتجاه المضاد ويتم التغيير في اتجاه العزم المغناطيسي للأنوية نتيجة لتأثير المجال المغناطيسي للأشعة والكهرومغناطيسية في حالة استخدام الطاقة الإشعاعية والتي تكون في منطقة أشعة الراديو.

ويمكن حساب تردد الاشعة اللازمة لعملية الانتقال المذكورة كالتالي:

$$E = h \nu \text{ فطاقة الاشعة}$$

$$\Delta E = 2 \mu B_0 \text{ الفرق في طاقة المستويين}$$

$$h \nu = 2 \mu B_0 \text{ أي } E = \Delta E \text{ وحتى تتم عملية الامتصاص فيجب أن}$$

وعلى ذلك فان تردد الاشعة اللازمة لعملية الانتقال بين المستوى β والمستوى α يتوقف على كل من العزم المغناطيسي للنواة μ وعلى شدة المجال المغناطيسي الخارجى B_0 فزيادة شدة المجال المغناطيسي تؤدي الى زيادة قيمة الفرق في الطاقة بين المستويين (ΔE) وهذا بدوره يؤدي الى امتصاص الاشعة على تردد اعلى ، كما يؤدي الى زيادة عدد من الأنوية الموجودة في المستوى β ، وبالتالي كثافة امتصاص الاشعة .

Measurement of Chemical shift تقدير الانتقال الكيميائي

حتى يمكن تفادى الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائي δ لمركب واحد باختلاف اجهزة NMR التى تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة ، وكذلك صعوبة قياس تردد الاشعة المكتسبة في عملية الامتصاص للبروتونات المختلفة في الجزيء ، فقد روعى ألا تتوقف قيمة الانتقال الكيميائي على شدة المجال المغناطيسي في الاجهزة المختلفة . ويتم ذلك باستخدام مادة قياسية تحتوي على نوع واحد من الهيدروجين واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية ، ثم تحدد مواقع الامتصاصات الخاصة بالبروتونات في الجزيء في هذه الحالة هو الفرق في مواقع هذه الامتصاصات (اي تردد الامتصاصات

(وامتصاص المادة القياسية.

وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة تتراميثيل سيلان (T M S) وذلك لأنها مادة سهلة الذوبان في معظم المذيبات العضوية ودرجة غليانها منخفضة ٢٧ م ، وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة ، كما تعطى امتصاصا دائما كثيفا نتيجة لوجود ١٢ ذرة هيدروجين متماثلة وغير فعالة كيميائيا.

الانتقال الكيميائي للبروتونات في المركبات العضوية

Chemical shift of protons in organic molecules

تستخدم قيمة الانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية في الجزيء تماما مثل امتصاص الأشعة تحت الحمراء المستخدم في التعرف على المجموعات الدالة في الجزيء فقيمة الانتقال الكيميائي لمجموعة كيميائية يتغير بدرجة صغيرة من جزيء لآخر ، وعلى ذلك فإنه يمكن استخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيميائي والمنشورة في التعرف على المجموعات الكيميائية في جزيء غير معروف التركيب على الانتقال الكيميائي للبروتون في المجموعات الكيميائية الشائعة في الجزيئات العضوية.

ففي المركبات الأليفاتية **aliphatic** يلاحظ ان قيمة الانتقال الكيميائي في المجموعة **C-H** يزداد في الاتجاه **CH > CH** (**δ** **CH 3** **> 2** تساوى ١.٣٠ ، ١.٥ ، على التوالي) وفي الأليفينات **olefins** يقع الانتقال الكيميائي للبروتون في مجموعة **CH =** في المدى من ٤ الى ٦.٥ أما المركبات العطرية فيقع الانتقال الكيميائي من ٧-٩ ويلاحظ ان الانتقال الكيميائي للبروتون في المجموعات **OH** ، **NH₂** ، **CO₂** يتوقف على درجة الحرارة وعلى طبيعة المذيب وعلى التركيز ، ويرجع ذلك الى قابلية البروتون في هذه المجموعات الى تكوين الروابط الهيدروجينية . ومن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية ايضا الامتصاص الناتج عن هذه المجموعات يكون امتصاصا عريضا **broad peak** ، وقد يكون من الصعب بعض الاحيان الكشف عن هذا الامتصاص

المساحة المميزة لكل امتصاص Area Under Absorption Signal

بالإضافة إلى ما سبق فإنه يمكن الحصول ايضا على العدد النسبي لذرات الهيدروجين في كل مجموعة كيميائية . فمن المعروف ان المساحة تحت المنحى لكل امتصاص تتناسب طرديا مع عدد ذرات الهيدروجين المسببة لهذا الامتصاص . ويتم حساب المساحة النسبية لكل امتصاص بواسطة وحدة تكامل الكترونية في الجهاز . ويعبر عن المساحة لكل امتصاص بخط راسي يرتبط بكل امتصاص يكون طول هذا الخط في المنطقة الرأسية معبرا عن عدد النسبي لذرات الهيدروجين في كل امتصاص

و من الأمور التي يجب مراعاتها أنه يمكن فقط تقدير العدد النسبي لذرات الهيدروجين في كل مجموعة وليس العدد المطلق وعلى ذلك فإن كل من ايثيل فورمات وداي ايثيل مالمونات تعطي نفس النسب .

ازدواج الحركات المغزلية للأتوية المتجاورة : Spin spin coupling

إذا كانت الكثافة الالكترونية حول نواة الهيدروجين ، وكذلك التوزيع الفراغي لهذه الذرات في الجزيء هما العاملين الوحيدان المسئولان عن تحديد شكل طيف الرنين النووي المغناطيسي فإنه من المتوقع في هذه الحالة الحصول على طيف الامتصاص للجزيء يحتوي على عدة امتصاصات فردية ، يعبر كل امتصاص منها عن نوع واحد من البوتونات المتماثلة ، كما ان كثافة كل امتصاص تعبر عن عدد النسبي لذرات الهيدروجين

<http://www.biochemistry4all.com/forums/showthread.php?p=81444>



pdfMachine

A pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Produce quality PDF files in seconds and preserve the integrity of your original documents. Compatible across nearly all Windows platforms, if you can print from a windows application you can use pdfMachine.

Get yours now!