مقياس الطنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (N. M. R)

تعريف ظاهرة الطنين:

الطنين هو ظاهرة تقوم بها نوى بعض العناصر في المركبات وتعرف على أنها : انتقال النواة من حالة قدروية أساسية إلى حالة محرضة بعد امتصاص كمية من الطاقة اللازمة حيث أن نوى بعض العناصر تستطيع أن تدور حول نفسها وحول محور في آن واحد, إن مثل تلك العناصر تقدم ظاهرة الطنين. ومن المعروف أن نوى بعض النظائر هي التي تكون قادرة على إعطاء هذه الظاهرة.

يطلق على دوران النواة حول نفسها بسبين spin النواة أو رفم اللف الذاتي للنواة ويرمز له ب I . وعندما يكون للنواة سبين غير معدوم فهي تعطي ظاهرة الطنين.

شروط حدوث ظاهرة الطنين:

1- قدرة النواة على الدوران حول نفسها وحول محور في آن واحد أي امتلاكها لسبين غير معدوم

2- تعريضها لحقل مغناطيسي متجانس ذي شدة معينة (H_0)

هناك علاقة بين سبين النواة **I** وبين الكتلة الذرية **A** والعدد الذري **Z** .

- إذا كانت **A** و **Z** مزدوجين ⟵ **I = 0** وبالتالي النواة غير قادرة على إعطاء ظاهرة الطنين.

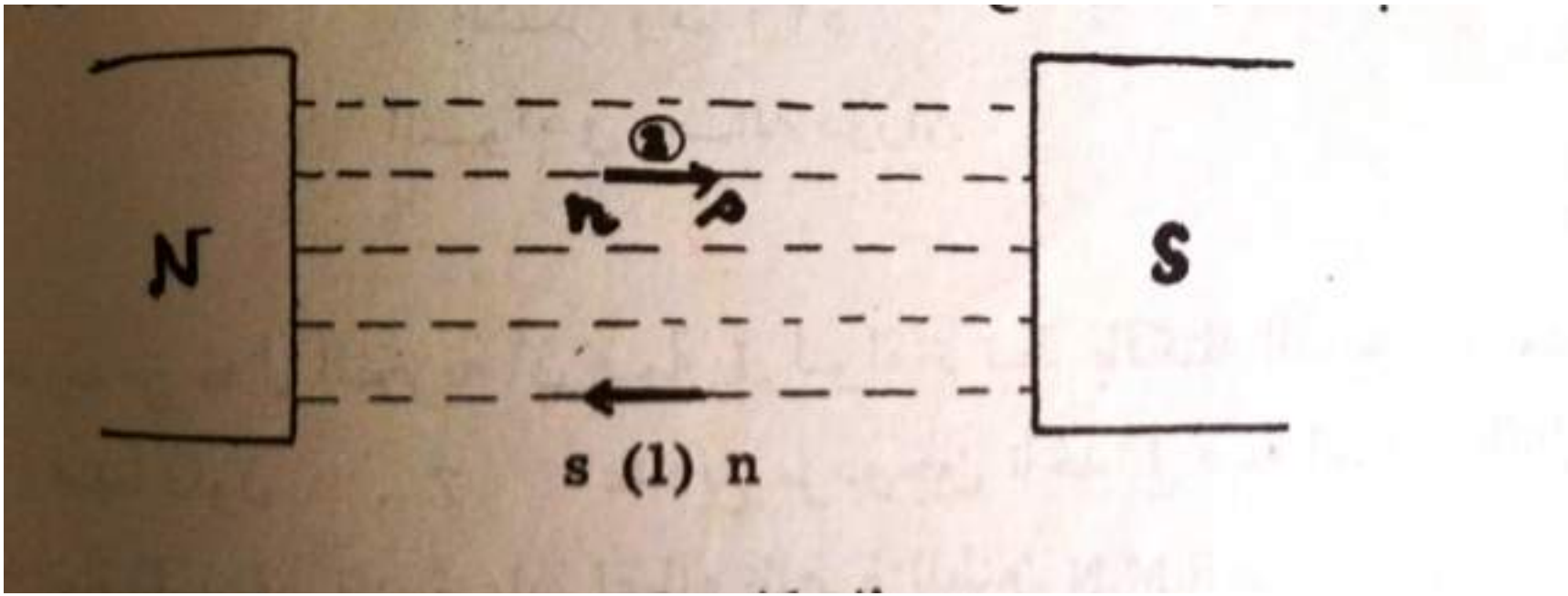
- إذا كانت **A** عدد زوجي و **Z** عدد فردي ⟵ **I = 1 , 2, 3** و تكون النواة فعالة.

- إذا كانت **A** عدد فردي و **Z** عدد زوجي أو فردي ⟵ **I = ½ , 3/2 , 5/2**

وتكون النواة فعالة أيضاً.

A	Z	I	أمثلة
زوجي	زوجي	0	S_{16}^{32}, O_{8}^{16}, C_{6}^{12}
زوجي	فردي	1 , 2 ,3	H_{1}^{2} , N_{7}^{14}
فردي	فردي أو زوجي	½ , 3/2, 5/2	H_{1}^{1}, C_{6}^{13}, N_{7}^{15}

إن النوى التي تتمتع بسبين لايساوي الصفر تتصرف كمغناطيس صغير عند وضعها في حقل مغناطيسي أقوى آخذة اتجاهاً ما يتناسب مع كمية الطاقة التي تملكها. فإما أن تأخذ اتجاه الحالة غير الموازية ($N_{(1)} \longleftarrow S$) أو الاتجاه الموازي ($S_{(2)} \longleftarrow N$) . غير أن الحالة (1) هي الأكثر سهولة لأنها تحتاج إلى الطاقة الأقل بالمقارنة مع الحالة (2).



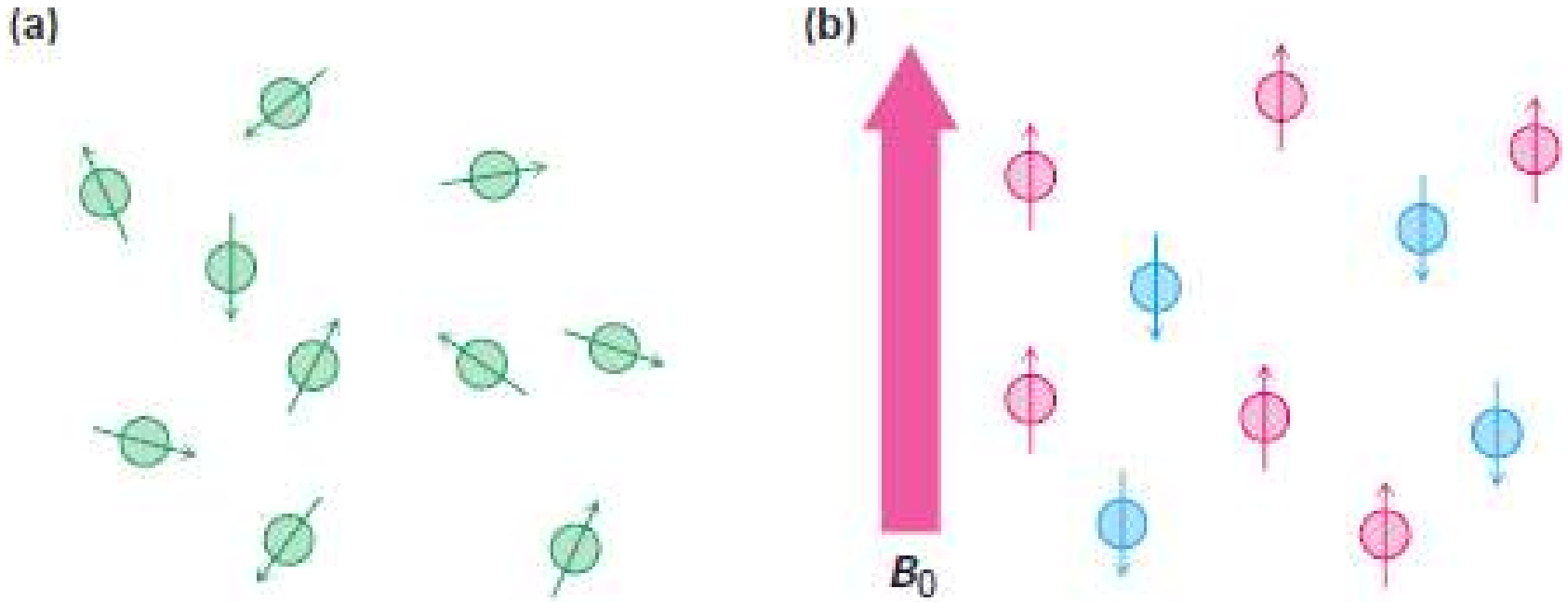


Figure 13.1 **(a)** Nuclear spins are oriented randomly in the absence of an external magnetic field but **(b)** have a specific orientation in the presence of an external field, B_0. Some of the spins (red) are aligned parallel to the external field while others (blue) are antiparallel. The parallel spin state is slightly lower in energy and therefore favored.

إذا تخيلنا الخطوط المنقطة في الشكل مستويات للطاقة فإن المستوى المناسب للحالة (1) يكون أخفض من مستوى الطاقة للحالة (2).

تفسير الطيف:

عند تفسير الطيف الناتج يجب أخذ نقطتين بعين الاعتبار:

1- الوسط المحيط بالنواة أو الانتقال الكيميائي

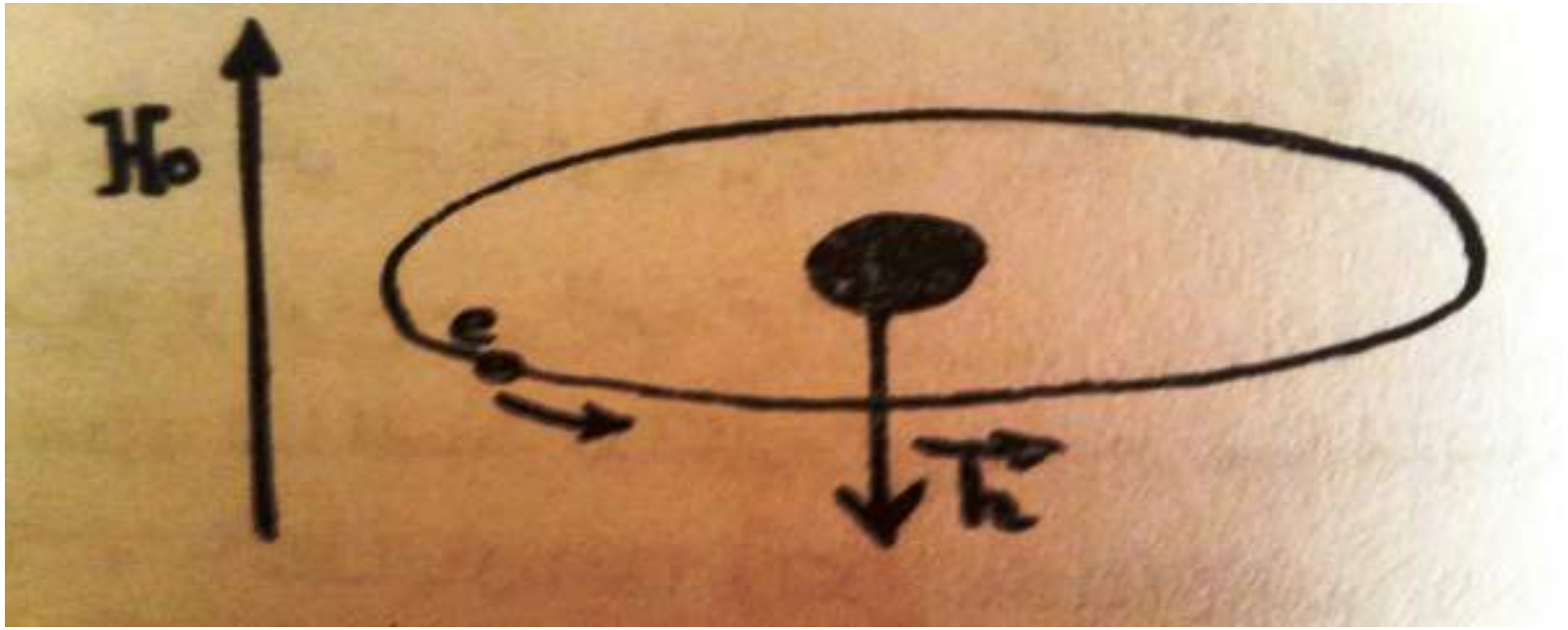
2- الاقتران سبين –سبين

سنقتصر بدراستنا على نواة الهيدروجين لأن أغلب الأجهزة المتداولة تعتمد على دراسة هذه النواة.

آ- الانتقال الكيميائي:

عند دراسة طيف النواة يجب الأخذ بعين الاعتبار المحيط الالكتروني للنواة حيث أن النوى ضمن الجزيئات تكون محاطة بالكترونات تؤثر على الحقل H_0 في مستوى كل بروتون وهذا مايجعل البروتونات تطن بترددات مختلفة.

لنفترض لدينا نواة خاضعة للحقل H_0 , يدور حولها الكترون تمثل حركته تيار كهربائي كروي فينشأ حقل h قد يكون معاكساً للحقل H_0



والحقلان يرتبطان بالعلاقة:

$$h = \sigma H_0$$

حيث σ ثابتة خاصة بالبروتون تتعلق بالمحيط الالكتروني حول النواة المفترضة أي تتعلق بتركيب الجزيئة.

إن الحقل الفعلي المحلي الذي يتعرض له البروتون يكون مساوياً:

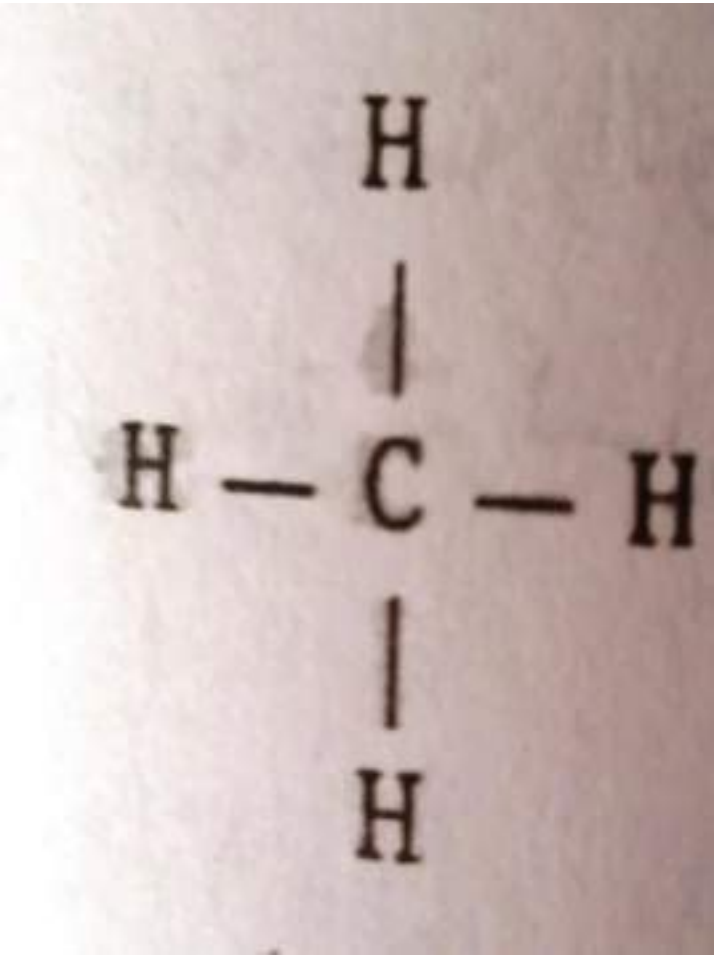
$$H_{loc} = H_0 - h$$

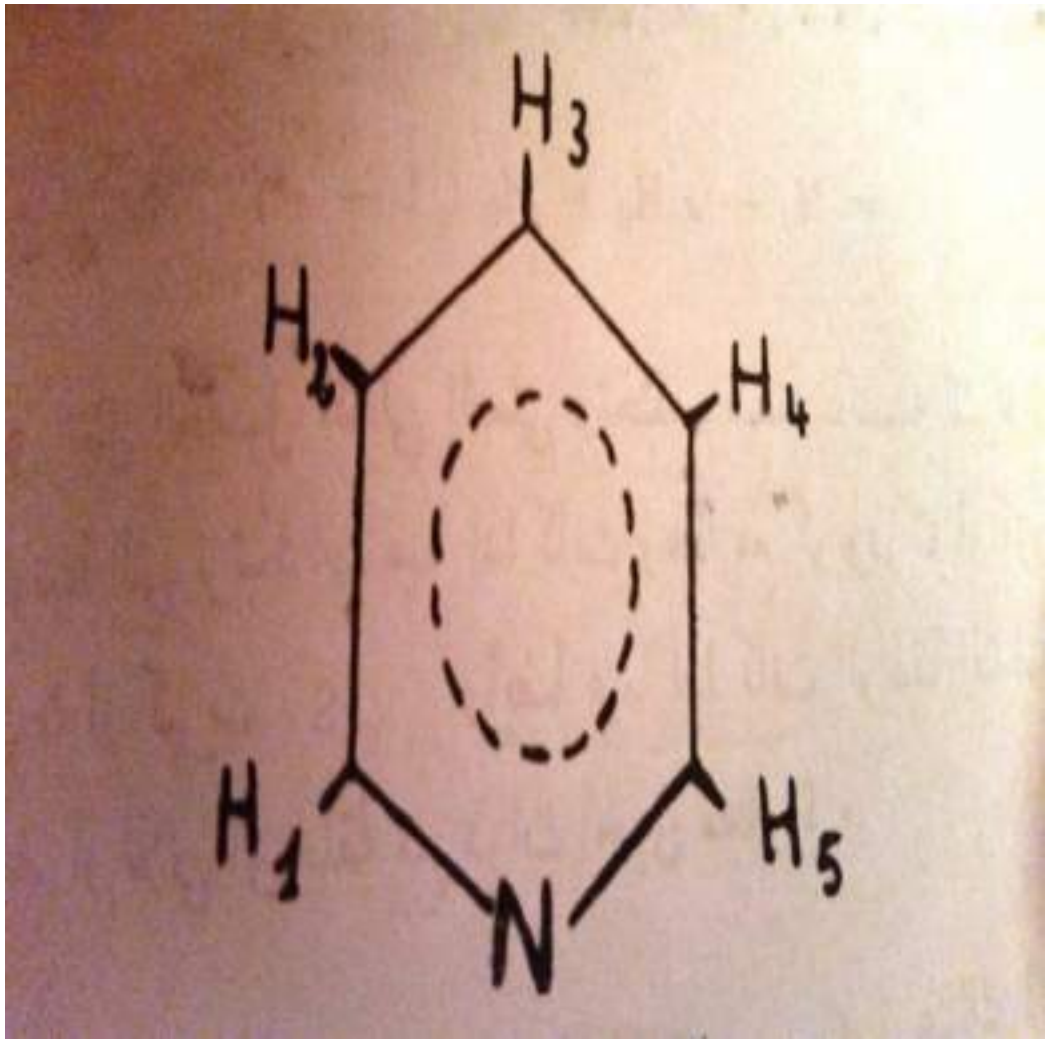
$$H_{loc} = H_0 - \sigma H_0$$

$$= H_0(1-\sigma)$$

حيث أن قيمة H_{loc} تختلف بالنسبة للنواة المفترضة باختلاف الوظيفة التي ترتبط بها فيما إذا كانت رباطاً مع كربون أو آزوت أو أوكسجين.....الخ, أي باختلاف المحيط الالكتروني للنواة الذي يؤثر على الحقل المغناطيسي المطبق.

- إن البروتونات التي تمتاز بمحيط الكتروني متماثل في جزيئة ما تكون متساوية مغناطيسياً
- **مثال:** كيف يكون وضع البروتونات الموجودة في المركبات التالية مغناطيسياً؟


H
H — C — H
H

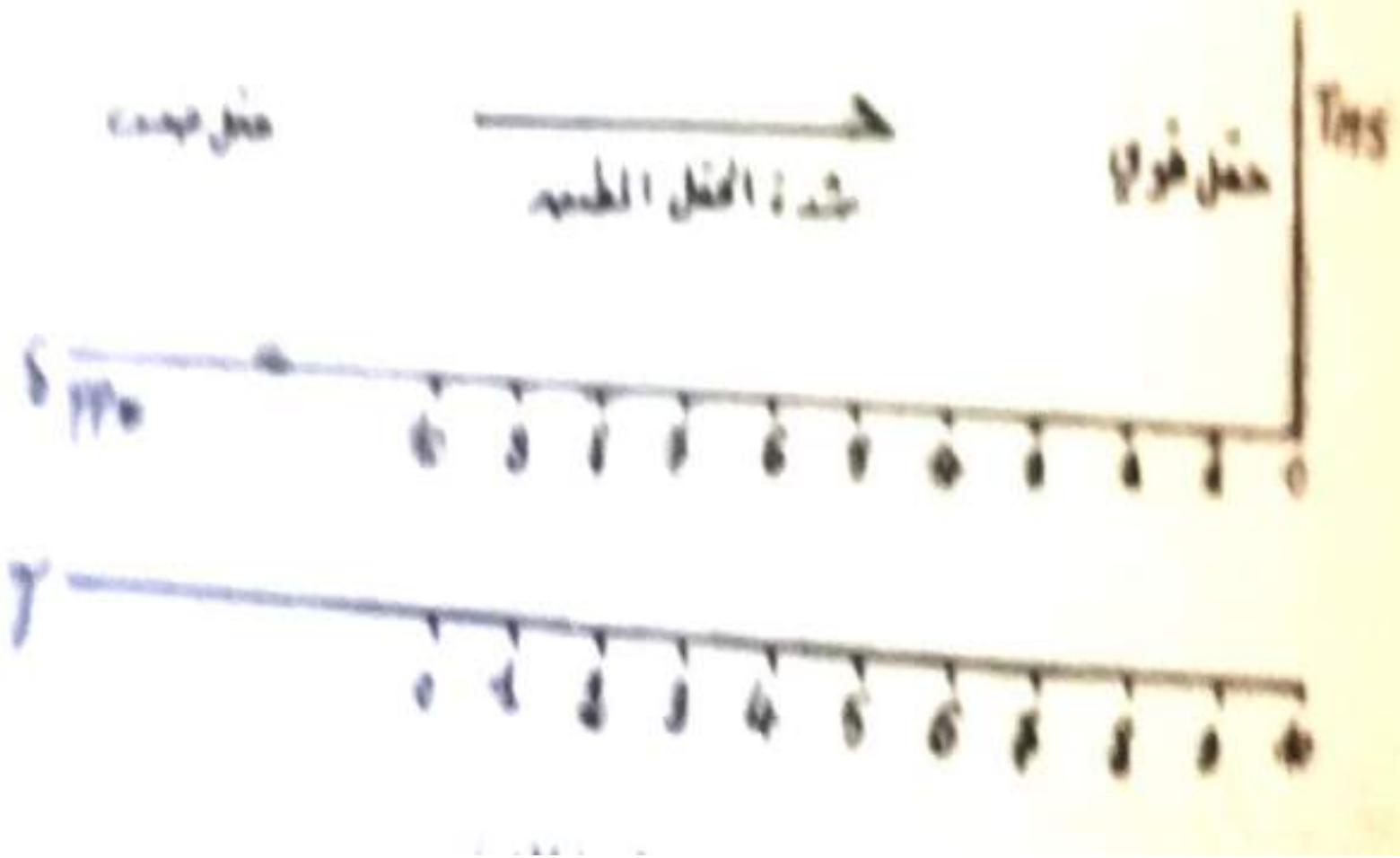

H3
H2
H4
H1
H5
N

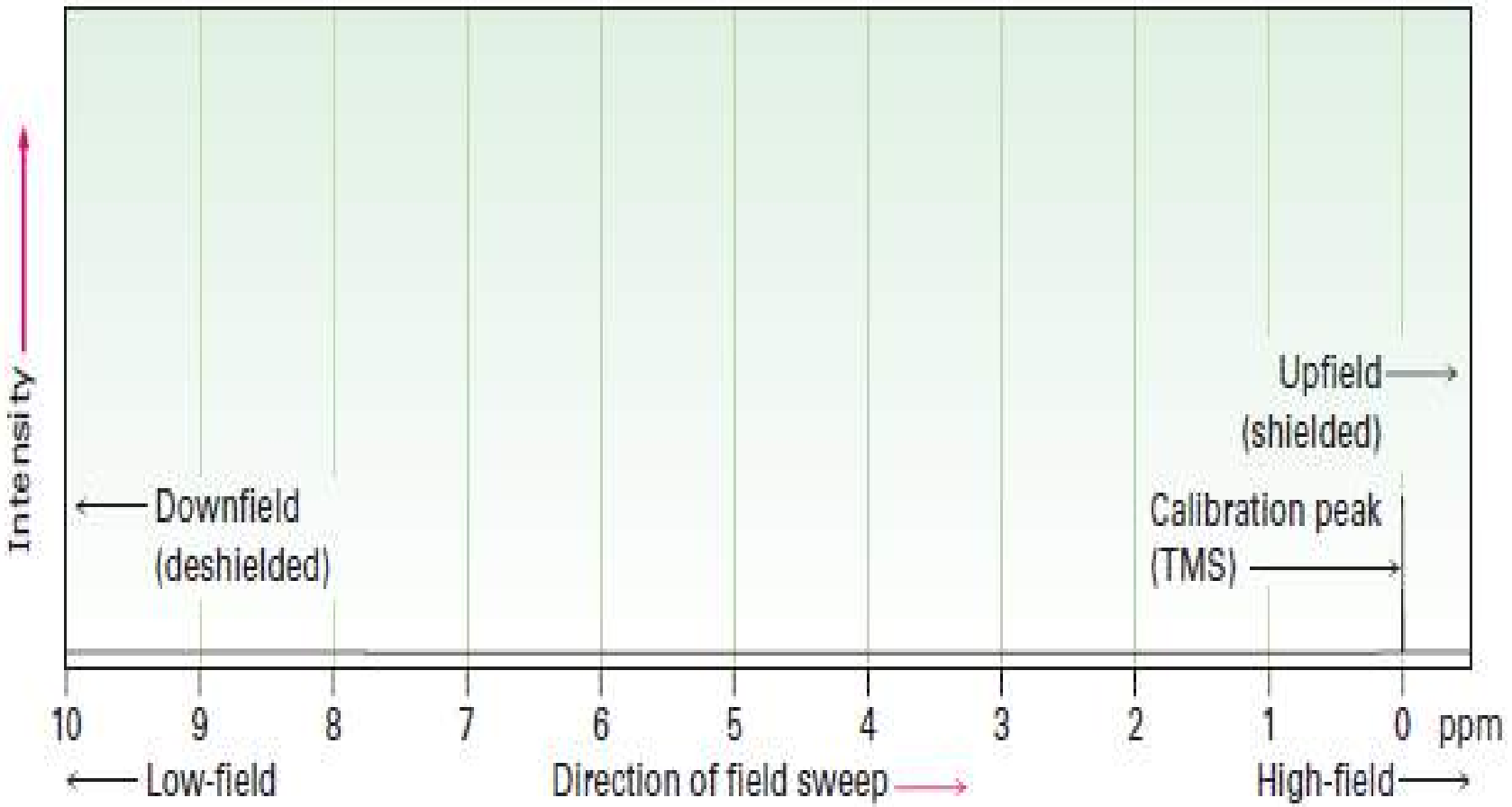
في الميتان تكون البروتونات الأربعة متماثلة في المحيط الالكتروني وبالتالي في التأثير الكيميائي مما يجعلها متماثلة مغناطيسياً أما في البيريدين فهناك 3 أنواع من البروتونات:

- البروتونان 1 و5 لهما المحيط الالكتروني نفسه فهما متماثلان مغناطيسياً
- البروتونان 2 و 4 متشابهان ولكن يختلفان عن 1 و 5 بسبب بعدهما عن N
- البروتون 3 يختلف بمحيطه الالكتروني عن البروتونات السابقة لذلك يكون مختلف مغناطيسياً.

يتوقف الانتقال الكيميائي على الحقل المطبق لذلك لايمكن تقسيم سلم الطيف في هذا النوع على الوحدات الأساسية المستخدمة في دراسة الأطياف في مجال المرئي وال UV وتحت الأحمر ولكن هنا يحدد ظهور القمة بالمقارنة مع مركب شاهد يعد صفر السلم الذي يقسم بأجزاء من المليون بالنسبة إليه. والمركب المختار هو التتراميتيل سيلان $(CH_3)_4$ Si يرمز له ب TMS وقد اختير هذا المركب لأنه يضم 12 ذرة هيدروجين متماثلة مغناطيسياً تطن جميعها بالتردد نفسه فتعطي إشارة قوية خارج المجال الشائع لظهور البروتونات في المركبات المتداولة وتعد هذه الإشارة صفر سلم الطيف.

يقسم السلم إلى 16 قسماً بالنسبة لل TMS ويعبر عن مكان ظهور القمة ب δ وترتفع قيمتها بالنسبة لمكان ظهور ال TMS في حين تنخفض شدة الحقل


Tins
حقل فوتا
حقل مجهد
شد : الحقل المجهد


Intensity
Upfield
(shielded)
Downfield
(deshielded)
Calibration peak
(TMS)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
Low-field
Direction of field sweep
High-field

مثال:

لدينا المركب $CH_3 - CH_2 - CH_2 - I$ بين البروتونات على الطيف مع التعليل.

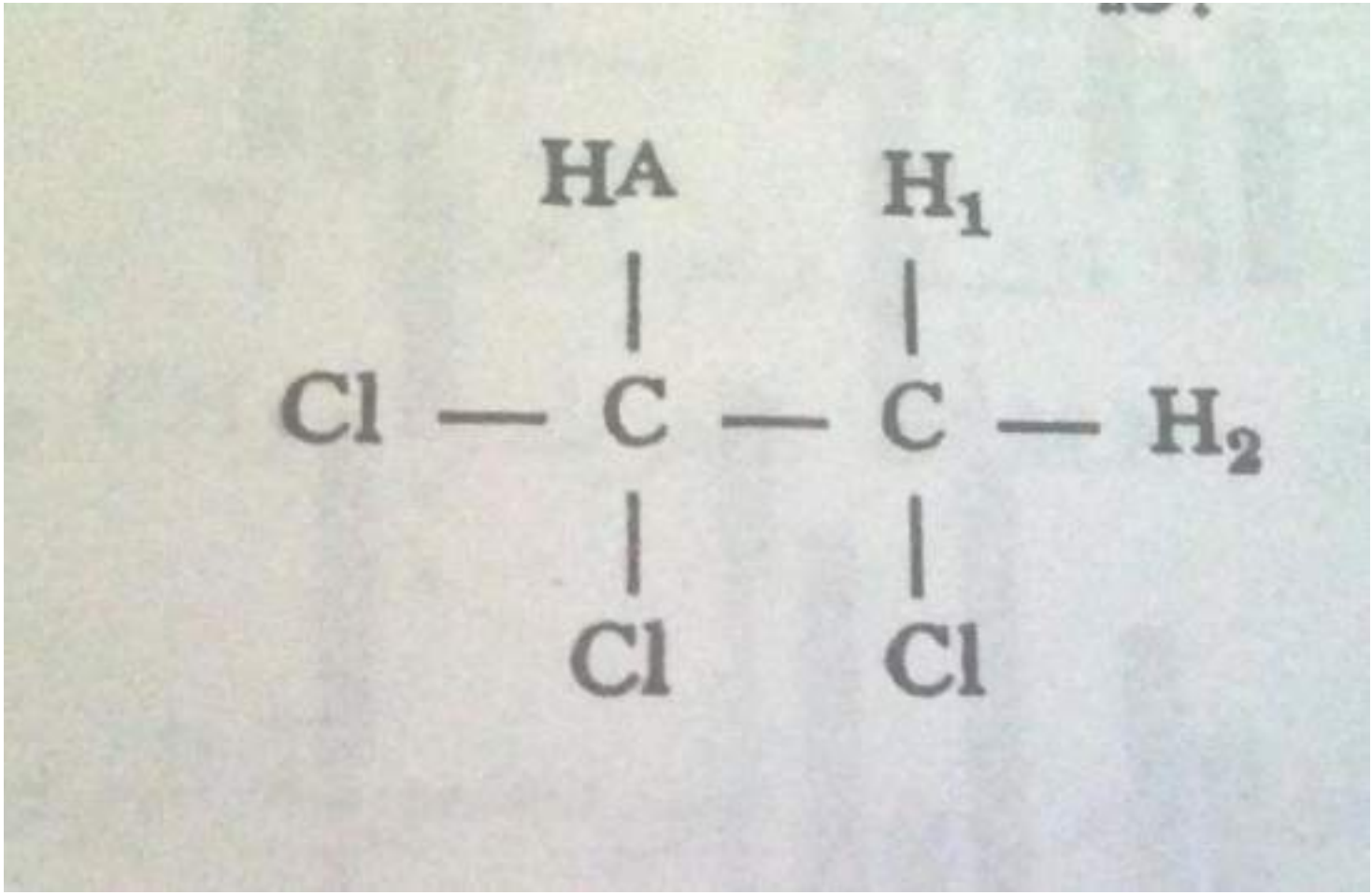
الحل: إن تأثير اليود على بروتونات مجموعة CH_2 المتاخمة له أكبر من تأثيره على مجموعة CH_2 الأبعد ويكون تأثيره أقل مايمكن على مجموعة الميتيل وهكذا تظهر مجموعة الميتيل في منطقة الحقل الأعلى أي الأقرب على TMS تليها مجموعة CH_2 الأبعد عن اليود وتظهر مجموعةCH_2 المتاخمة لليود في الحقل الأضعف

2- الاقتران سبين – سبين:

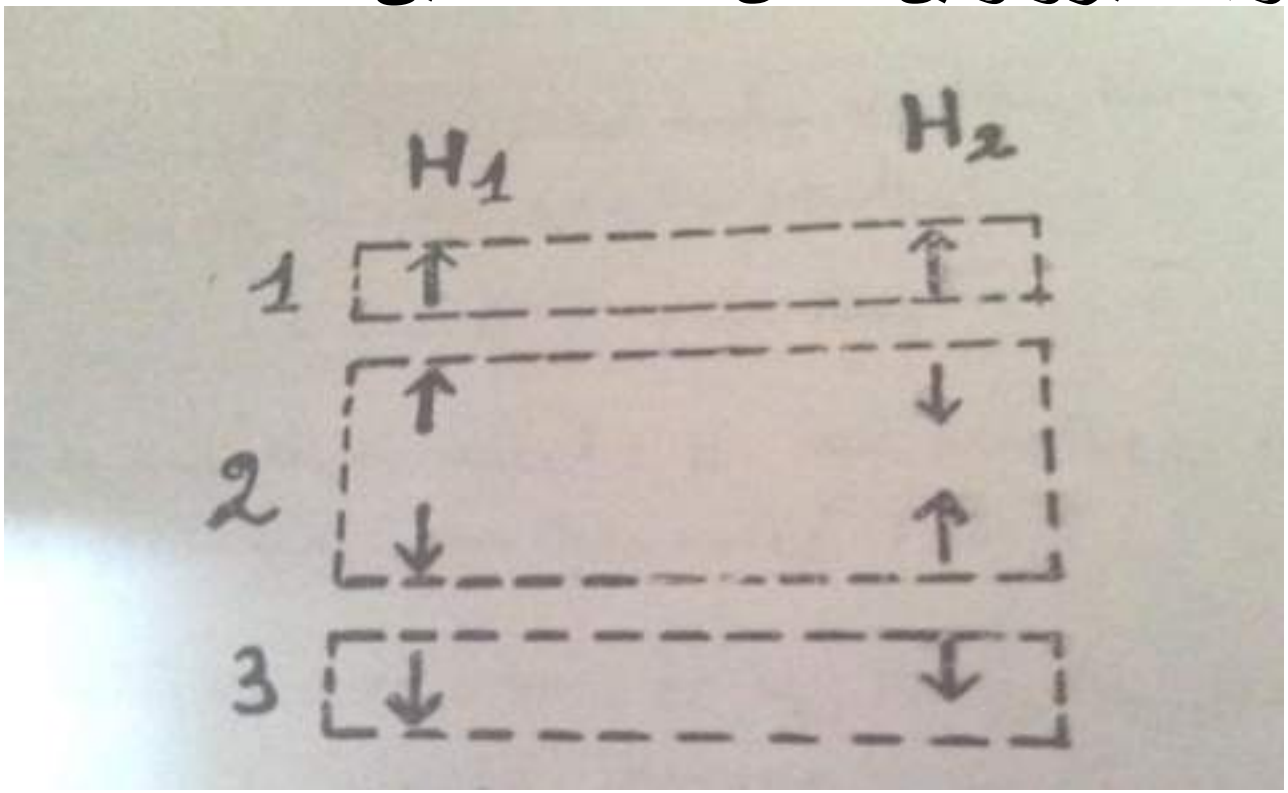
هو اعتبار وجود نوى مجاورة للنواة المدروسة تتميز بصفات مشابهة مغناطيسياً أي لها بدورها سبين لايساوي الصفر مما يؤدي إلى تعقيد القمم الحاصلة عن طريق التأثير في الحقل المغناطيسي المحلي فيحصل تداخل أو اقتران بين النوى المتأثرة ببعضها والتي تمتاز بصفات مغناطيسية متشابهة يتجلى بحدوث انفلاق للقمة الواحدة.

إن تعقد الإشارة وعدد القمم الناتجة يكون متناسباً مع مستويات الطاقة المختلفة التي توجد عليها البروتونات المجاورة شريطة ألا يفصلها عن البروتون المدروس أكثر من 3 أربطة على أبعد حد

مثال : ليكن لدينا المركب التالي:



لندرس حالة البروتون H_A الخاضع لتأثير البروتونين H_1 و H_2 يمكن للبروتون أن يأخذ القيمة $I = +\frac{1}{2}$ ويرمز لها ↑ وتعاكس اتجاه الحقل المطبق أو القيمة $I = -\frac{1}{2}$ ويرمز لها ↓ تكون في اتجاه الحقل المطبق واحتمال وجوده في أي من الحالتين متساو. ويمثل الشكل التالي توجه البروتونين ضمن الحقل المطبق.



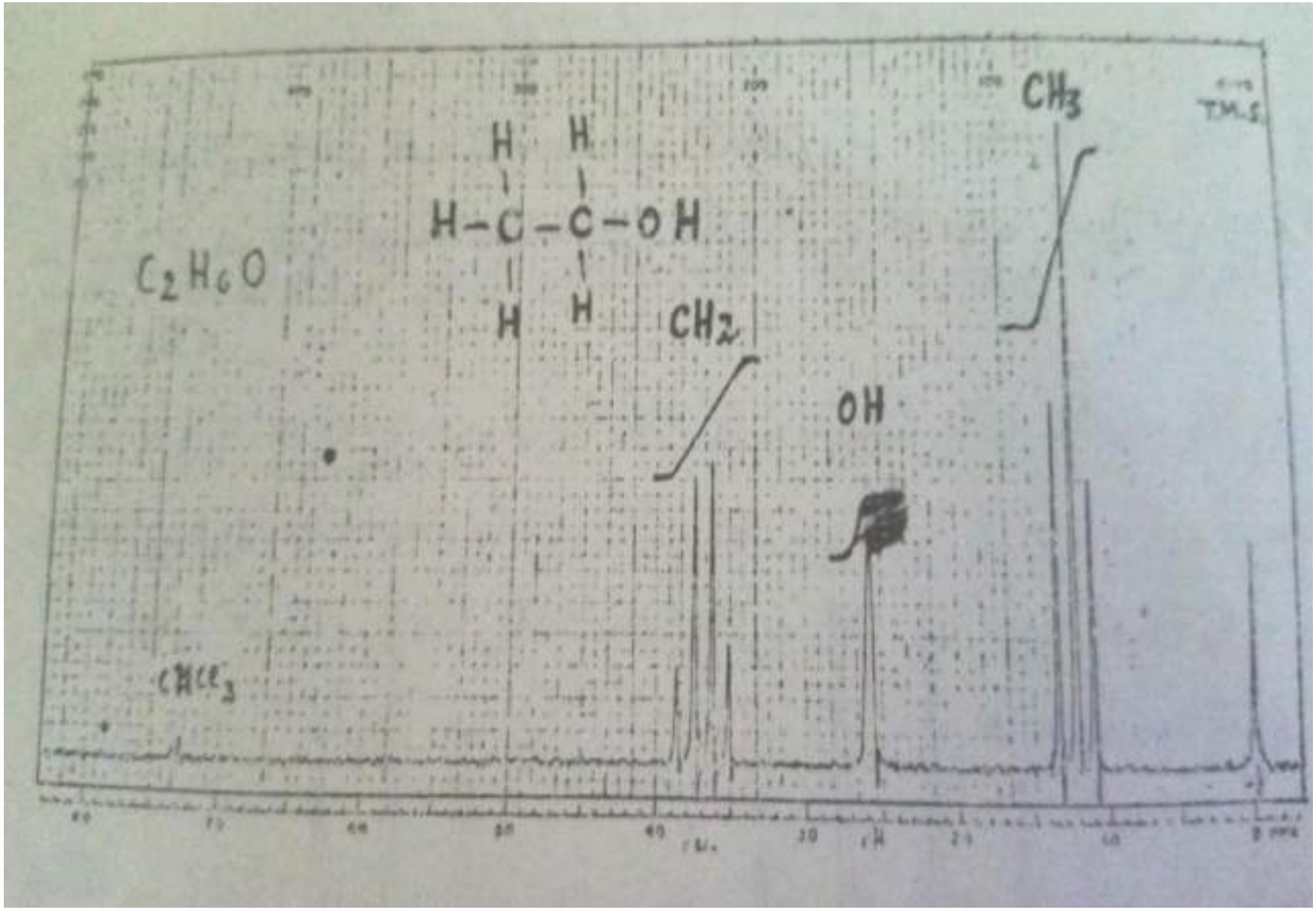
في الحالة رقم 2 نجد حالتين متساويتين طاقياً فهما تمثلان حالة واحدة إذن هناك 3 حالات مختلفة يمكن ان يوجد عليها هذان البروتونان المؤثران على البروتون H_A وهكذا يحصل انفلاق للقمة الممثلة له وتظهر بشكل 3 قمم منفصلة . هناك علاقة بسيطة يحسب بوساطتها عدد القمم المتوقع الحصول عليها عند دراسة بروتون يقع تحت تأثير بروتونات مجاورة

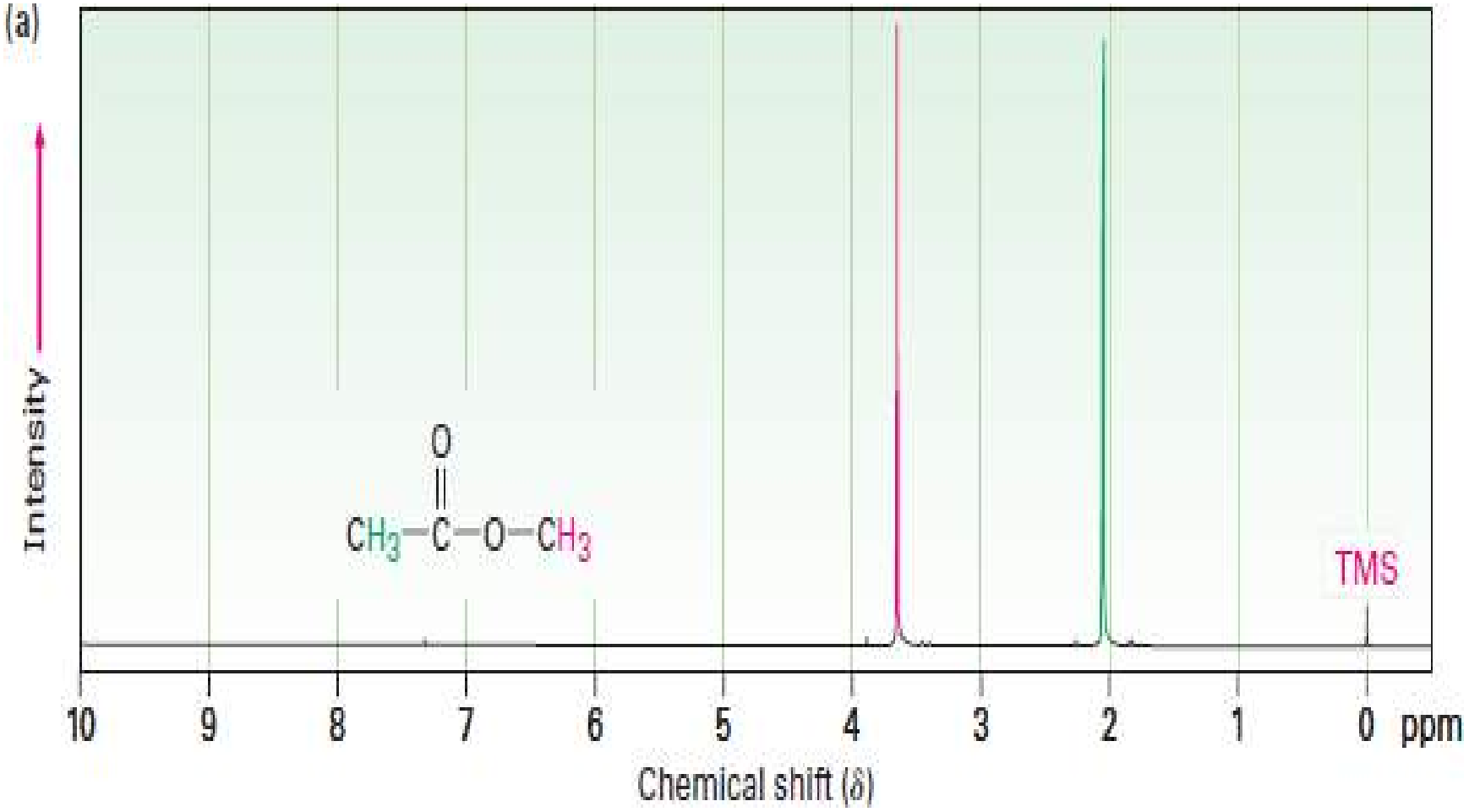
عدد القمم = 2nI + 1

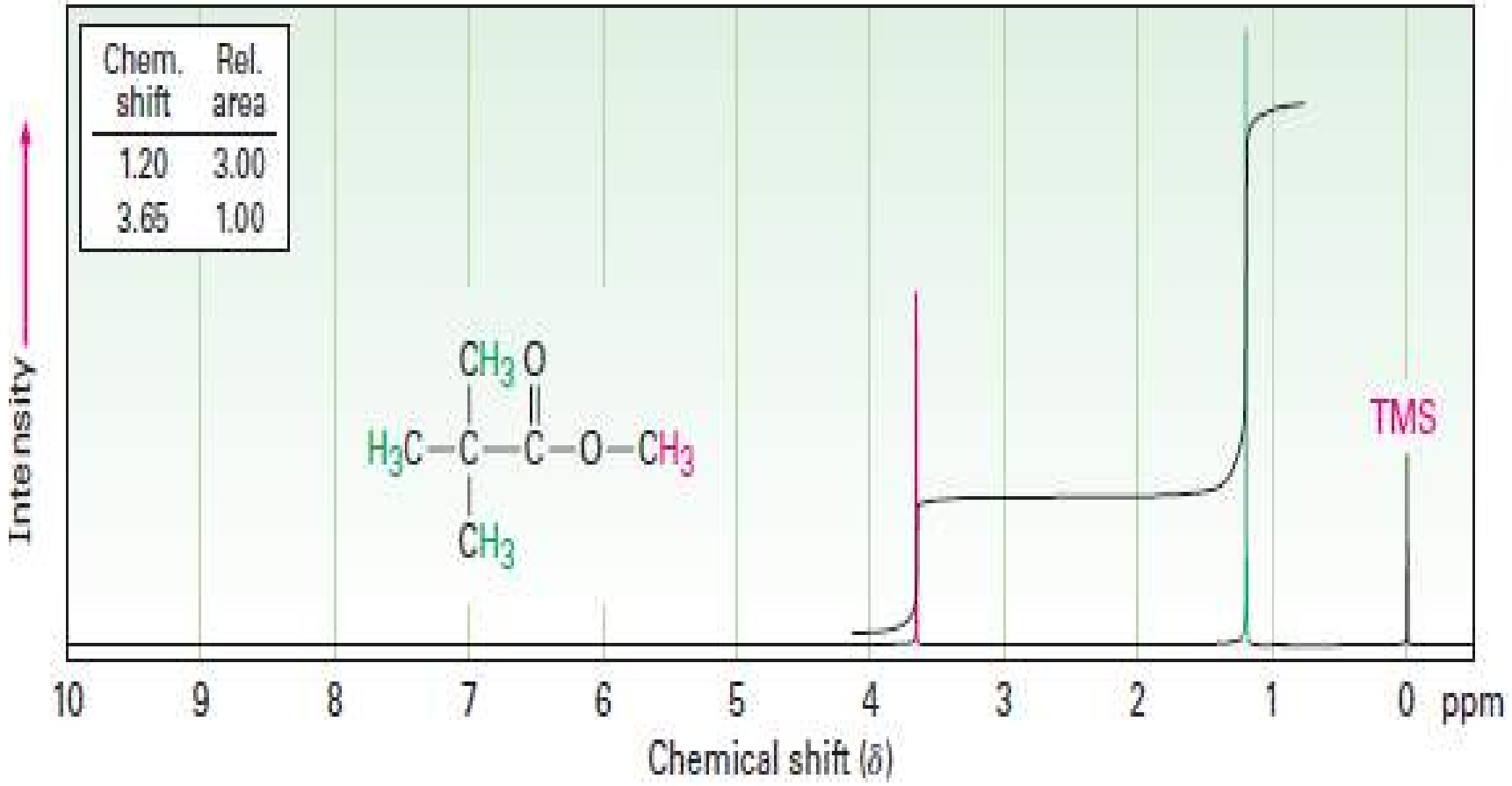
عدد القمم =1 + (2 x 1/2 x n)

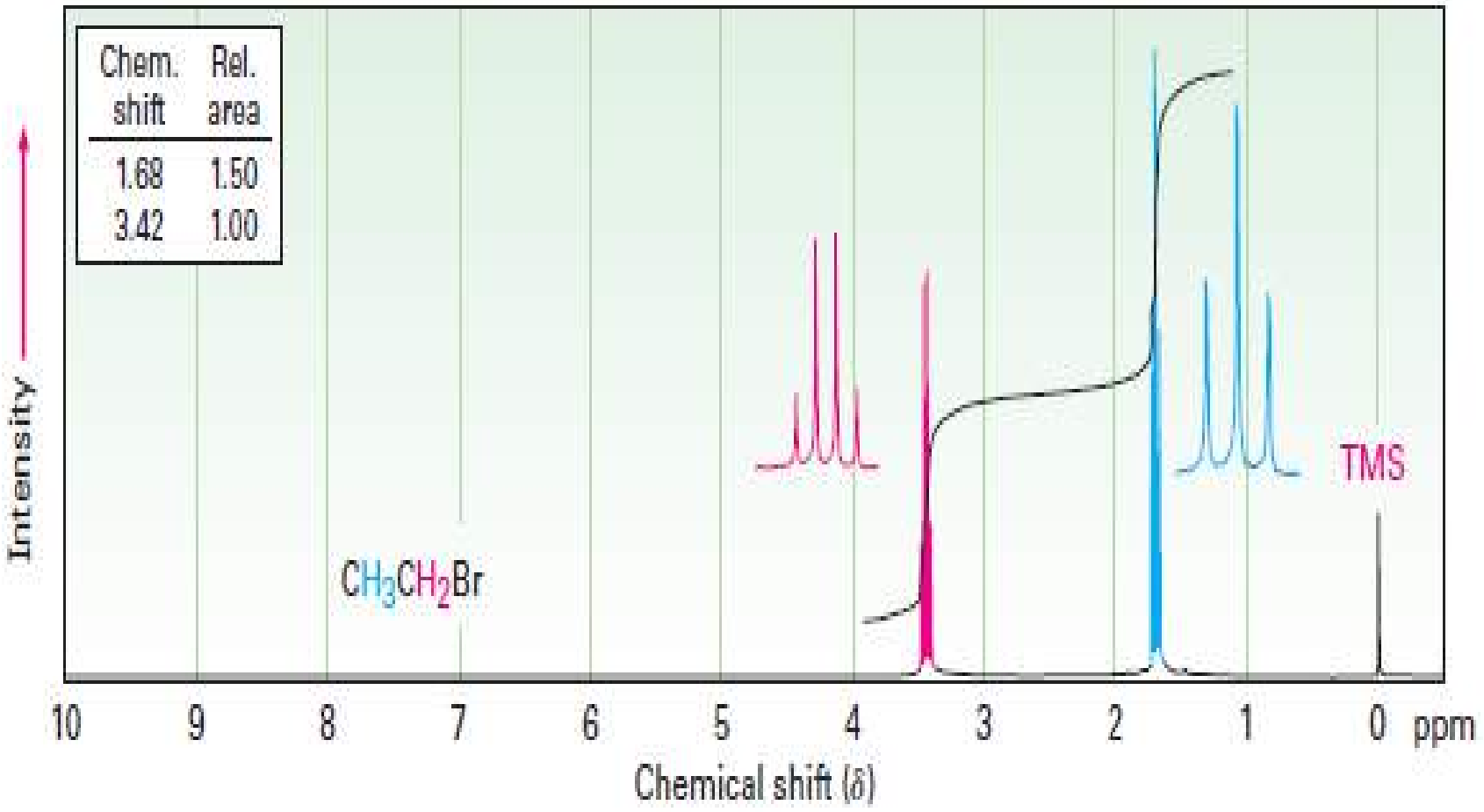
عدد القمم = n + 1

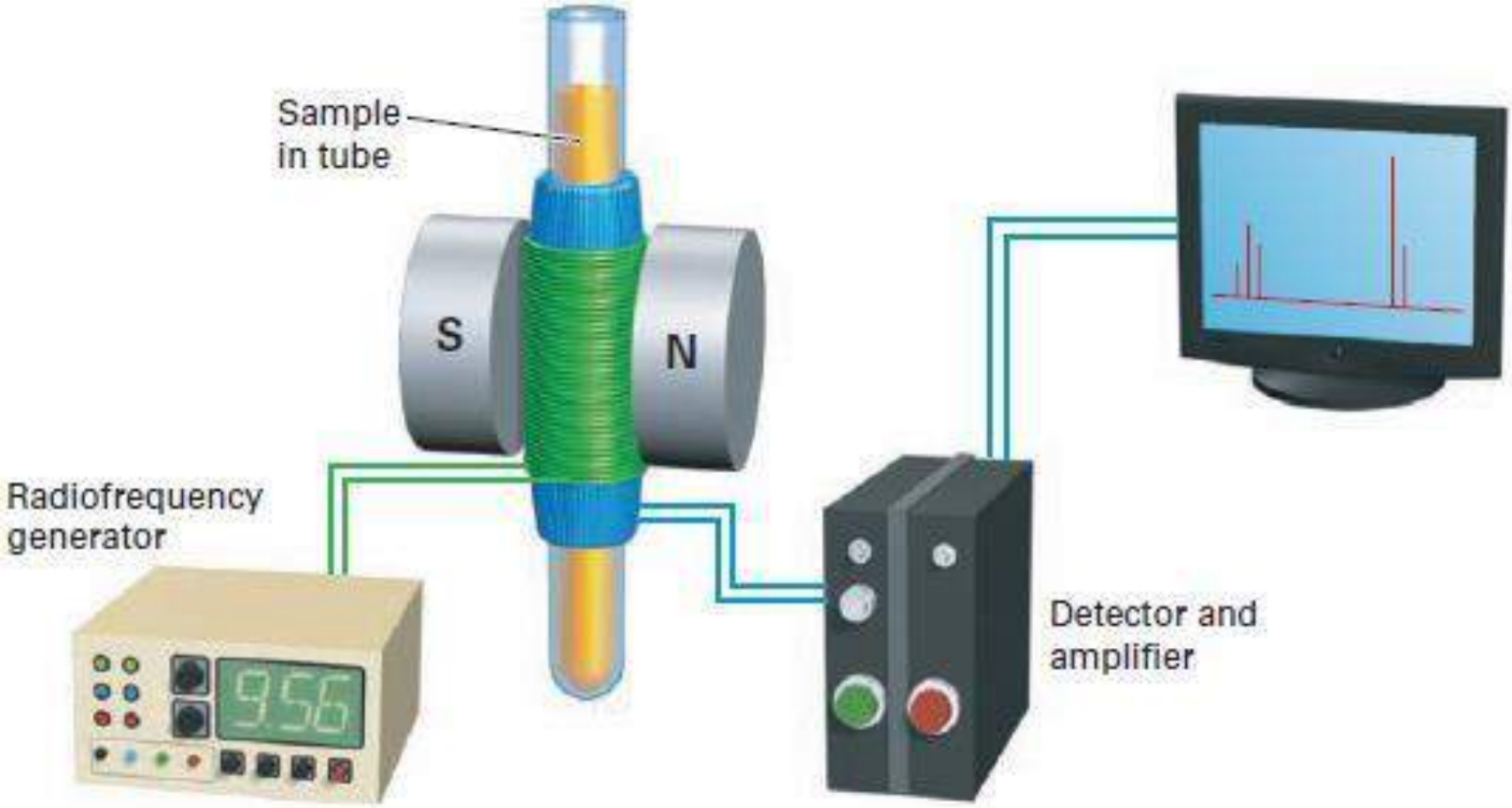
حيث n عدد النوى المجاورة


C_2H_6O
H H
H–C–C–OH
H H
CH_2
OH
CH_3
TMS
$CHCl_3$


(a)
Intensity
O
CH3—C—O—CH3
TMS
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
Chemical shift (δ)


Chem. shift
Rel. area
1.20
3.00
3.65
1.00
CH_3 O
H_3C C C O CH_3
CH_3
TMS
Intensity
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
Chemical shift (δ)


Chem. shift
Rel. area
1.68
1.50
3.42
1.00
Intensity
CH3CH2Br
TMS
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
Chemical shift (δ)


Sample
in tube
S
N
Radiofrequency
generator
Detector and
amplifier