# الازاحة الكيميائية The chemical shift

تعود اهمية الرنين المغناطيسي الى ان البروتونات في الجزيئات تعطي الرنين وان كل بروتون لهُ تردد خاص بهُ و ان البروتونات المختلفة في الجزيئة تعطي رنين في ترددات مختلفة وغير متساوية و السبب يعود الى اختلاف الكثافة الالكترونية حول كل بروتون في الجزيئة فالبروتونات محاطة بالالكترونات وهذة الالكترونات تدور مولدة مجال مغناطيسي لهُ اتجاة عكس اتجاة المجال المغناطيسيالخارجي المسلط لذا فان البروتونات تكون مغلفة بمجال مغناطيسي من قبل الالكترونات يعزلها بمقدار معين وحسب الكثافة الالكترونية حولها عن المجال المغناطيسي الخارجي فكلما كازدة الالكترونات حول النواة زاد المجال امغناطيسي المتولد عنها والمعاكس للمجال الخارجي لذلك تكون محصلة المجالين قليلة وتقل قيمة المجال المسلط كذلك يقل تردد الشعاع المسلط الكهرومغناطيسي لذلك فان البروتونات تعطي رنين في ترددات مختلفة حسب الكثافة الالكترونية حول البروتون ان الاختلافات في ترددات الرنين هذة تكون صغيرة فمثلا الفرق في تردد الرنين للبروتونات في كل من كلوروميثان و فلوروميثان حوالي 72Hz عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط 14.100Gauss وان تردد الشعاع المسلط الذي يحدث امتصاص او رنين يعادل 60MHz و ان الفرق بين الكلورو ميثان و الفلورو ميثان يعتبر صغيرا جدا حوالي اكثر من جزء بالمليون ومن الصعوبة حساب هذاغ المقدار من التردد لذلك استعمل مرجع داخلي لمادة معينة معروفة توضع مع المادة المراد فحصها وترددات البروتونات المختلفة في العينة تقاس نسبة الى تردد رنين بروتونات مادة المرجع المعلوم وهو رباعي مثيل السليكون Tetramethylsilane (TMS) $(CH_3)_4Si$ وختير هذا المرجع لان البروتونات في مجاميع الالكيل الاربعة تكون مغلفة بكبر كمية من الالكترونات واكثر من اي مركب اخر لذلك عندما نريدة حساب حساب تردد اي مركب اخر لذلك عندما نريد حساب تردد اي مركب مجهول فان ترددات الرنين لبروتوناتة تسجل بالقياس الى ترددات رنين TMS و يحسب الفرق بـ(Hz) بينها وبين TMS يعتمد الفرق بالهيرتز(Hz) عن TMS على شدة المجال المغناطيسي المسلط و يكون تردد البروتون في المجال المغناطيسي 14.100 حوالي 60MHz ويكون المجال المغناطيسي 23.50 Gauss حوالي 100MHz وتكون النسبة بين الترددات الرنين هي نفس النسبة بين شدة المجالين

ان النسبة بين ازاحة البروتون ب Hz وتردد الجهاز ب MHzنطلق عليها الازاحة الكيميائية $\delta$ وتساوي

$$\delta = \frac{(\text{shift in Hz})}{(\text{spectrometer frequency in MHz})}$$

اي هي عبارة عن الفرق بين بروتونات العينة وتردد TMS مقسوم على تردد الجهاز السبيكترومتر اي جزء بالمليون وان الازاحة بـ$\delta$ هي واحدة مهما اختلفة اجهزة الطيف

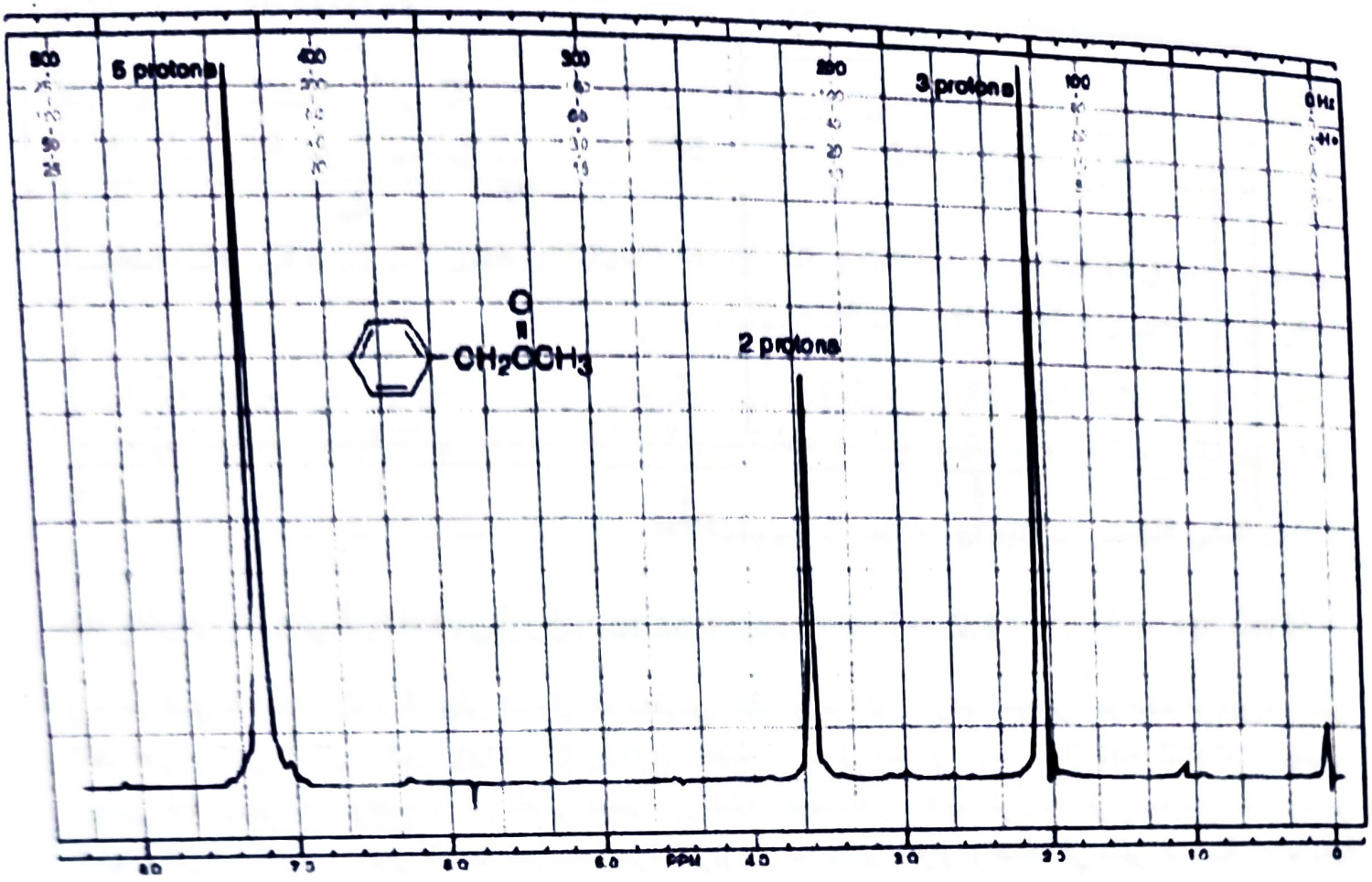
مثال

اذا كان الجهاز لهُ تردد 60MHZ و 23.5Gauss فالازاحة بالهيرتز لمادة $CH_3Br$ عن TMS تساوي 162Hz في جهاز MHz و تكون الازاحة 270Hz في جهاز 100MHz وفي الحالتين تكون الازاحة الكيميائية $\delta$= 2.7ppm

$$\delta = \frac{162\ \text{Hz}}{60\ \text{MHz}} = \frac{270\ \text{Hz}}{100\ \text{MHz}} = 2.70\ \text{ppm}$$

الشكل التالي يوضح دوران الالكترونات تحت تاثير المجال المغناطيسي وبدورانها تولد مجالها المغناطيسي الخاص الذي يكون مضادا للمجال المسلط $H_o$ فيقل عندها المجال بمقدار H وتصبح المحصلة في المجال او المجال الكلي هو

H




نلاحظ من الطيف احلاة ثلاث خطوط او قمم واحدة تعود الى مجموعة $CH_3$ وتظهر في المجال المغناطيسي العالي وقرب قمم المرجع TMS بازاحة كيميائية $\delta$=2.1PPM والسبب يعود الى ان الكثافة الالكترونية التي تعود لهذة المجموعة اكثر من بقية المجاميع الاخرى وان المجال المغناطيسي الحثي H يكون اكبر على مجموعة المثيل يكون اكثر لذلك يجب ان يزداد المجال المغناطيسي المسلط حتى يظهر الرنين اذا مجموعة $CH_3$ تظهر في مجال مغناطيسي عالي و اما بروتونات الحلقة ph فان لها كثافة الكترونية محيطة لها كثافة الكترونية محيطة بها اقل من كل المجاميع لذا فانها تظهر في المجال المغناطيسي الواطىء اما $CH_2$ فان الكثافة الالكترونية المحيطة بها تكون وسط بين المجموعتين , ph, $CH_3$ لذا فان فانها تظهر في مجال مغناطيسي اقل من $CH_3$ ومجال مغناطيسي اعلى من بروتونات الحلقة فتكون ازاحتها كما في الرسم تساوي تقريبا $\delta$=3.5PPM

نلاحظ كذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج 1,2,2-Trichloropropane

و الذي يظهر خطي طيف يعودان الى مجموعة المثلين $CH_2$ ومجموعة المثيل $CH_3$ ونظرا لاتصال مجموعة الالمثيلين بذرة كلور ساحبة للالكترونات والتي تقلل الكثافة اللالكترونية لمجموعة المثلين اي ان المجال المغناطيسي الحثي H على مجموعة المثلين اقل منه من مجموعة المثيل لذلك يظهر خط الامتصاص لمجموعة المثلين في مجال الاوطا وان الفرق في المجال المغناطيسي لامتصاص مجموعة المثيل و المثلين حوالي 0.005 علما ن المجال المسلط هو 14.1G والشكل التالي يوضح ذلك

## الازاحة الكيميائية و العوامل المؤثرة على موقعها

تعتمد الازاحة الكيميائية على الحجب الدايا مغناطيسي الموضعي local diamagnetic shielding الذي يحث بواسطة المجال المغناطيسي الخارجي المسلط $H_0$ حيث قد وضحنا بان بان الالكترونات المحيطة بالبروتونات تدور وتولد مجال مغناطيسي معاكس للمجال المسلط و تقلل من قيمتة لذا يجب ان نزيد من شدة المجال المغناطيسي المسلط على النواة لغرض الحصول على الرنين و من احد العوامل التي تقلل من تاثير الالكترونات التي تغلف البروتونات هو ر جود المجاميع الساحبة للالكترونات وبفعل الحث الساحب حيث تعمل هذه المجاميع على تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتون وتقليل الحجب الدايا مغناطيسي المتولد من دوران هذة الالكترونات

والجدول التالي يوضح العلاقة بين الازاحة الكيميائية والعناصر ذات السالبية الكهربائية

**DEPENDENCE OF THE CHEMICAL SHIFT OF $CH_3X$ ON THE ELEMENT X**

| Compound $CH_3X$ | $CH_3F$ | $CH_3OH$ | $CH_3Cl$ | $CH_3Br$ | $CH_3I$ | $CH_4$ | $(CH_3)_4Si$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Element X | F | O | Cl | Br | I | H | Si |
| Electronegativity of X | 4.0 | 3.5 | 3.1 | 2.8 | 2.5 | 2.1 | 1.8 |
| Chemical shift δ | 4.26 | 3.40 | 3.05 | 2.68 | 2.16 | 0.23 | 0 |

**SUBSTITUTION EFFECTS**

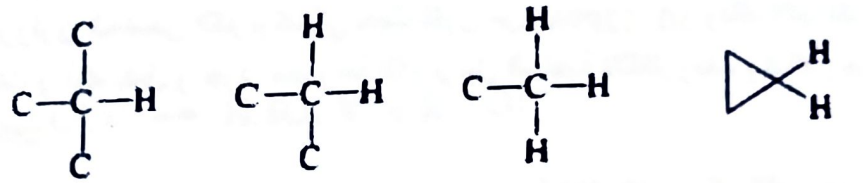
| $CHCl_3$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_3Cl$ | $-CH_2Br$ | $-CH_2-CH_2Br$ | $-CH_2-CH_2CH_2Br$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7.27 | 5.30 | 3.05 | 3.30 | 1.69 | 1.25 |

نلاحظ من الجدول انة كلما قلت السالبية للعنصر قلت الازاحة الكيميائية اي ظهور قمم NMR في مجال مغناطيسي عالي اي الى اليمين رسم الطيف بالقرب من المرجع TMS

انه هذة العناصر تقلل الكثافة الالكترونية حول البروتون ويقل تاثير مجالها المغناطيسي المتولد من دورانها اي بمعنى اخر تقل عملية حجب البروتونات و تزداد عملية التعرية لهذة البروتونات من الالكترونات المحيطة بها

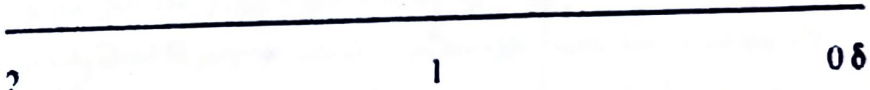
## العامل الثاني التهجين Hybridization effects

لـ تهجين $sp^3$ ان كل ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة كاربون من نوع $sp^3$ يكون لها رنين بين (2-0)ppm



Aliphatic region

3° > 2° > 1° > Strained ring

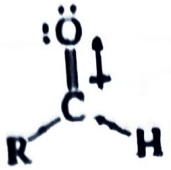



بعد

## تهجين من نوع $sp^2$

في الشكل التالي الاصره المفردة σ بين ذرة الهيدروجين وبين ذرة الكاربون عبارة عن ($sp^2$_s) اي اتحاد مدار s مع مدار $sp^2$ الذي بية صفة s اكبر من مما في التهجين $sp^3$ اي انة ساحب للالكترونات بشكل اكبر و هذا يعمل على تعرية بروتون الهيدروجين من الالكترونات وتقليل عملية الحجب لذا تظهر

في ازاحة كيميائية اكبر و على هذا الاساس فان هايدروجين الفنيل H-vinyl لة ازاحة كيميائية اكبر من هيدروجين المركبات الالفاتية و كذلك الهيدروجين الاروماتي لة ازاحة كيميائية اكبر بحدود 7_8ppm وتظهر قمة NMR في المجال المغناطيسي الواطيء وكذلك نفس الشيء الى بروتون الالديهايد حيث له ازاحة كيميائية من 9_10ppm في المجال الواطئ ايضا وسبب ذلك هو سالبية الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل و التي تقلل الكثافة الالكترونية حول نواة ذرة الهيدروجين



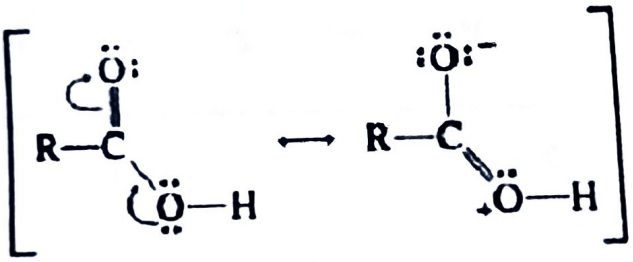
An aldehyde

ج_ التهجين sp مثال ذلك ذرة الهيدروجين الاستلين حيث تكون الاصرة بين الهيدروجين و الكاربون ناتجة من اندماج مدار S ومدار SP من الكاربون و نحن علم بان مدار SP به نسبة عالية من S فهو اذان يحتبر ساحب للالكترونات فنحن نتوقع ان تكون الازاحة الكيميائية في الاستلين اكبر ولكن العكس صحيح حيث تظهر قمة البروتوني بين 2_3PPM لماذا

## ٣_ العامل الثالث

الهيدروجين الحامضية ، الاصرة الهيدروجنية ، البروتونات المتبادلة

اكثر البروتونات ازاحة كيميائية هو بروتون الحامض الكاربوكسيلي حيث تكون من 10_12PPM وذلك لانها اكثر تعرية او اقل حجب من بقية البروتونات و ذلك بفعل و جود مجموعة الكاربونيل الساحبة للالكترونات وكذلك وجود ذرة الاوكسجين المتصلة بذرة هيدروجين



اما الاصرة الهيدروجينية

والتي تحدث بسن بروتونات الهيدروكسيل و الامين فانها تعطي ازاحة متغيرة المناطق و لها مسافات عريضة كما نلاحظ

| | | |
|---|---|---|
| Acid | RCOOH | 10.5 _ 12.0δ |
| Phenol | Ar-OH | 4.0 _ 7.0 |
| Alcohol | R-OH | 0.5 _ 5.0 |
| Amines | $RNH_2$ | 0.5 _ 5.0 |
| Amide | $RCONH_2$ | 5.0 _ 8.0 |
| Enols | CH=CH-OH | ≥15 |

السبب في ذلك انه الاصرة الهيدروجينية تقلل من الكثافة الالكترونية على ذرة الهيدروجين و ذلك لارتباط الالكتروني مع ذرة اخرى مثل ذرة الاوكسجين كما نلاحظ