

مطياف

الرنين النووي المغناطيس

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

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 $spining\ motion$ 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 الى إنفصال $splitting$ طاقة الحركة المغزلية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة المغزلية وهما:-

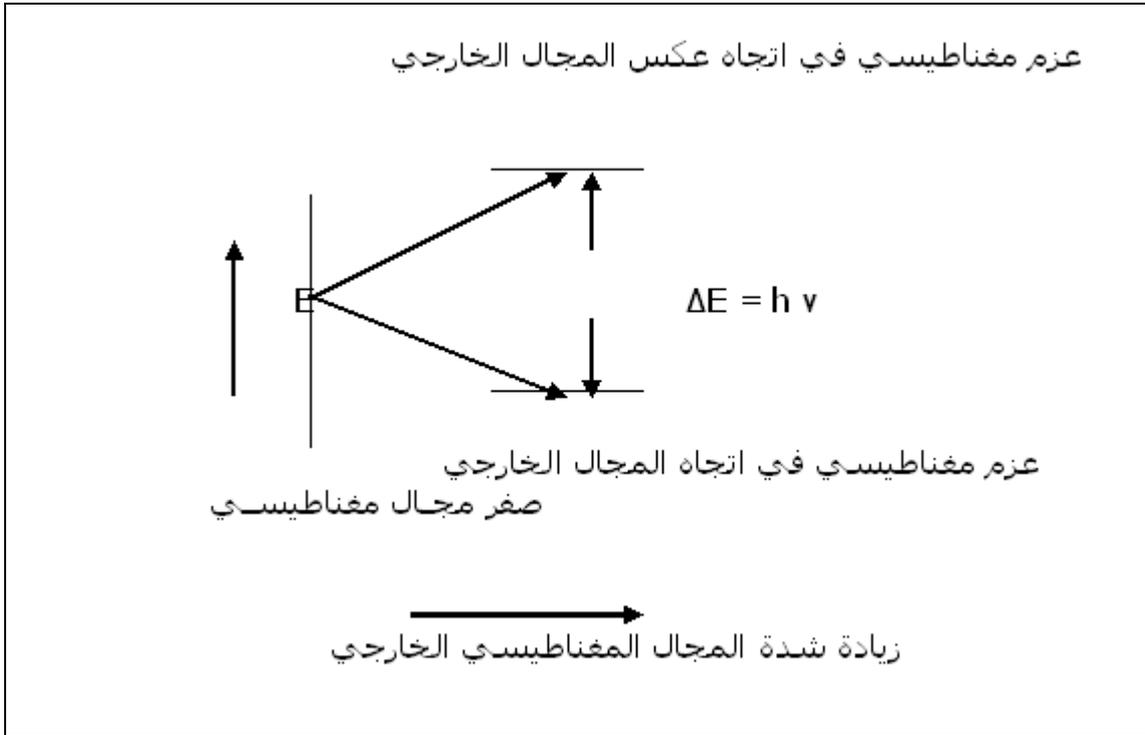
- مستوى طاقي منخفض $Low\ energy\ level$ وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.
- مستوى طاقي مرتفع $High\ energy\ level$ وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجى - كما سيتضح في شكل (6-1) - ولذلك توضع هذه الأنوية في مجال

مطياف الرنين النووي المغناطيسي

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 خطى 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 في التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



شكل (1-6): طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات هرتز ، ميغاهيرتز (1MHz = 10⁶ Hz), MHz, Hertz (Hz)

ويوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوي على أنوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - كما ذكرنا - مثل: الهيدروجين ^1H ، والكربون ^{13}C بالإضافة الى بعض العناصر الأخرى ، مثل: البورون ^{11}B ، والفلور ^{19}F ، والفوسفور ^{31}P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوي على عدد فردي odd number من البروتونات أو النيوترونات ، لها رقم كم مغزلي (Spin Quantum Number) يساوى $1/2$. وعلى ذلك يكون رقم الكم المغناطيسي (Magnetic Quantum Number) لها يساوى $\pm 1/2$ ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسي = 2

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

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

حيث أن:

E هي طاقة المستوى

B_0 شدة المجال المغناطيسي الخارجى

m رقم الكم المغناطيسي

I رقم الكم المغزلي

μ العزم المغناطيسي.

وعلى ذلك ، فإن طاقة المستويات فى حالة الأنوية التى لها كوانتم مغزلي 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 (1-6) التالي حالة البروتونات والنيوترونات ، وكذا الدوران المغزلي لبعض الأنوية. كما يتضح من الجدول أن الدوران المغزلي لكل من الهيدروجين-1 والفوسفور-

31 والفلور-19 والكربون-13 يساوي $1/2$

جدول (1-6): الدوران المغزلي لبعض الأنوية.

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

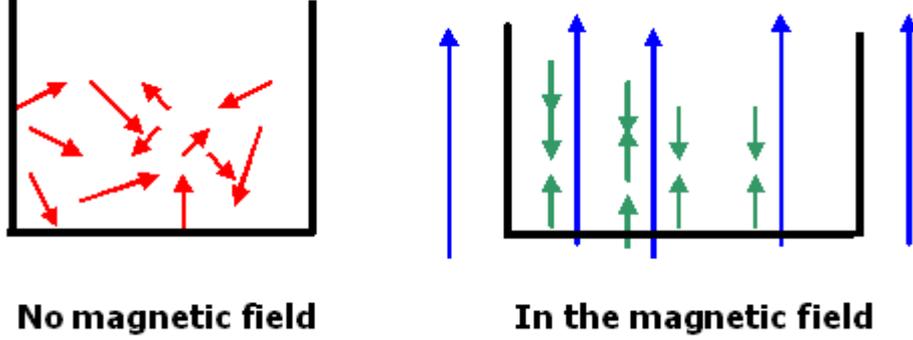
وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات والنيوترونات زوجي ، تكون حركتها مغزلية في اتجاه واحد ، وبذلك يكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي صفراً .

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 إتجاه ، 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 ، عالي والآخر ، منخفض في الطاقة - كما سبق وشرحنا - 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 المغناطيسي الخارجى وتتناوب هذه الأنوية بحيث تغير اتجاهها لتصبح كل منها مرة في اتجاه المجال ومرة عكس اتجاه المجال - كما واضح في- (شكل 2-6).

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 في المستوى الطاقي المنخفض.



شكل (2-6): اتجاه عزم الأنوية عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من الأنوية ، وقد وجد أنه عند وضع تلك الأنوية ذات الخواص المغناطيسية في مجال مغناطيسي خارجي شدته 14.000 جاوس على درجة حرارة الغرفة (300 K) يكون 1.000010 نواة في مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد 1.000000 نواة فقط في مستوى الطاقة العالي وبذلك يكون الفرق في عدد الأنوية في كلا المستويين هو عشر أنوية وهي التي تكون مسئولة عن عملية الأمتصاص للطاقة في الرنين النووي المغناطيسي.

وبزيادة شدة المجال المغناطيسي ، يزداد الفرق في الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المرتفع.

وتختلف أجهزة NMR عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من الأنوية المختلفة في الجزيئات.

عملية الإسترخاء Relaxation process

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 الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الامتصاص 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

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 الجزيئ. 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.

طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectrum

يتم تسجيل طيف امتصاص الرنين النووى المغناطيسى لأنوية نوع واحد من العناصر التى لها خواص مغناطيسية داخل نفس الجزيئ 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 الجزيئ.

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 الجزيء يؤدي 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 الجزيء يؤدي إلى إمتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين فى الجزيء.

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 النووي المغناطيسى (شكل 6-3) 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) خاصية 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.

مطياف الرنين النووي المغناطيسي

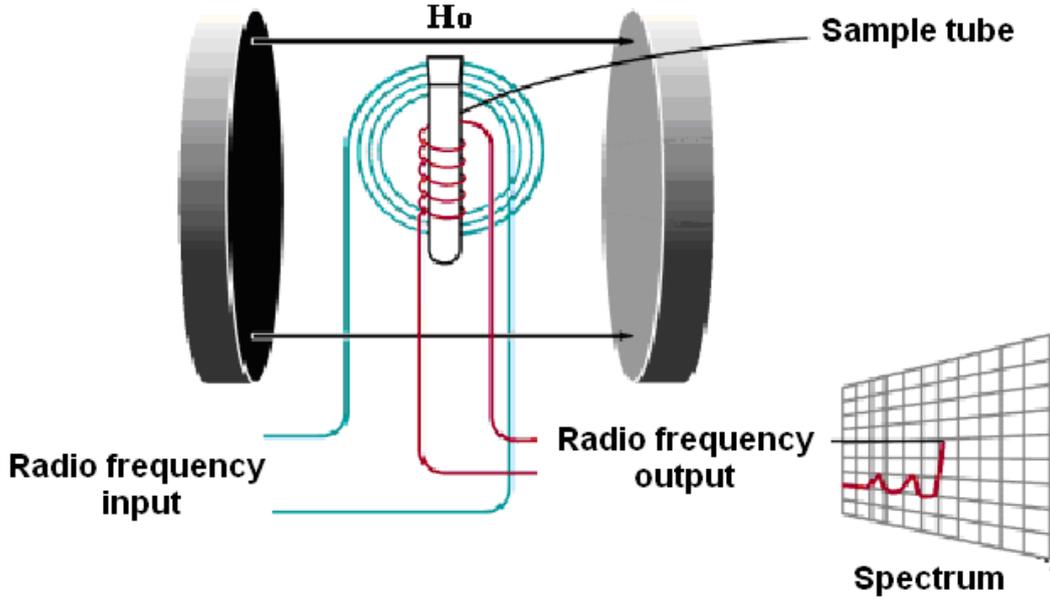
وحيث أن كل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) فى الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة فى الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسى فى وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.



شكل (3-6): مطياف الرنين النووي المغناطيسي

مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء رئيسية كما هو موضح لاحقاً بشكل (4-6).



شكل(4-6): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

(1) 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.

(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 1000 هرتز فى مطياف الرنين النووي المغناطيسي الذى يستخدم أشعة ترددها 60 MHz والذي يسمى 60 MHz NMR

(3) 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 والذى 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 استخدام مغناطيسي 14 كيلو جاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz

(4) وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe

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

(5) 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.

وحدة التكامل الألكترونية Electronic Integrator

تحتوى جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى 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.

جهاز 60 MHz NMR : هو الجهاز الذى يستخدم أشعة ترددها 60 MHz وللحصول على هذا التردد يستخدم شدة مجال مغناطيسي حوالى 14 كيلو جاوس وهذا المجال المغناطيسي 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 مثلًا عند 14 كيلو جاوس ثم يغير فى التردد Vary the Frequency حتى يعمل Location للرنين Resonance وهذه هى الأكثر شيوعاً ، حيث أن كل نواة - مثلاً الهيدروجين ^1H أو الفلور ^{19}F أو الفوسفور ^{31}P أو الكربون ^{13}C - لها تآرجح 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.

ولكى 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 فى الغليان (درجة غليان الهليوم 4.3 درجة مطلقاً) ويحدث اعاقه quenching للمجال المغناطيسي.

ويطلق على هذه الأجهزة

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

تحضير العينات Sample handling

يمكن عمل ^1H -nmr للعينات السائلة أو الصلبة بعد عمل محلول منها فى 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 الديوتريوم حيث أنه ليس له

إمتصاص فى الـ $^1\text{H-NMR}$ وتسمى مثل هذه المذيبات Deuterated solvents وهي عالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

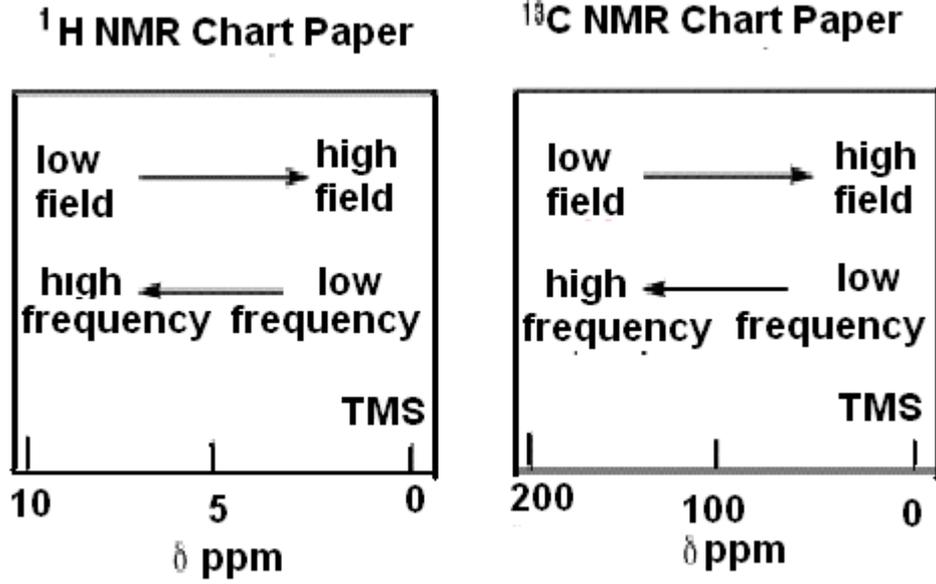
Deuterated water (D_2O)

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

Deuterated chloroform CDCl_3

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي 20-30 ملليجرام من المادة الصلبة أو 50 ميكروليتر من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تخفف العينة السائلة بحوالي 0.5 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 حوالي 3-7 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 ثم فى المكان المخصص لها وهو بين قطبى المغناطيس ويدفع تيار من الهواء من خلال مضخة pump فتدور الأنبوبة بسرعة عالية ثم تعمل location لمادة TMS عند الصفر ثم تعمل scan للعينة على chart خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات (شكل 5-6).



شكل (5-6): NMR Chart لرسم طيف الامتصاص

الانتقال الكيميائي Nuclear Spin & Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين في ظروف أليكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الأليكتروني 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 أليكترونية مختلفة يطلق عليه الإنتقال الكيميائي (δ) chemical shift

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

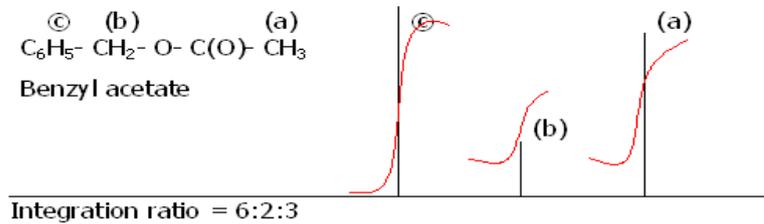
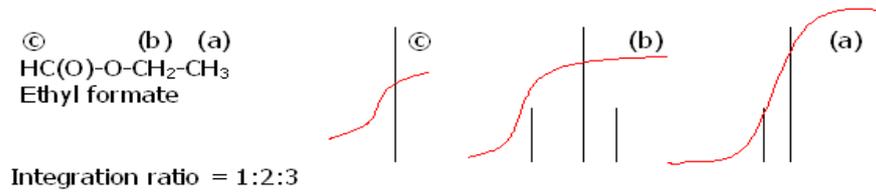
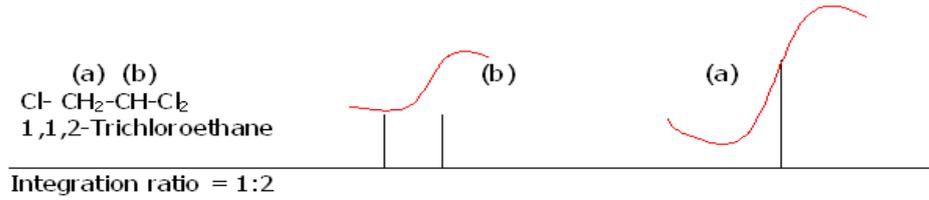


ولمعرفة عدد البروتونات في كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل أليكترونية electronic integrator وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحني إمتصاص مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص.

ولكى نشرح طيف الرنين المغناطيسي للبروتون وخصائصه الأساسية دعنا نناقش nmr spectrum لثلاثة مركبات يختلف فيها وضع الهيدروجين وهى:

1, 1, 2- Trichloroethane
Ethyl formate
Benzyl acetate

Cl CH₂- CHCl₂
CH₃- CH₂- O- COH
C₆H₅- CH₂- O- C(O)- CH₃



ويمكننا ملاحظة طيف امتصاص أشعة موجات الراديو nmr spectra للمركبات الثلاثة السابقة فيما يلي:

أولاً: توجد عدة إمتصاصات للبروتونات (أنوية ذرات الهيدروجين) المختلفة فى كل جزيء ويرجع ذلك إلى وجود هذه البروتونات فى ظروف كيميائية مختلفة داخل الجزيء. ويوجد فى حالة مركب 1,1,2- trichloroethane إمتصاصين فقط لتعبر عن عدد البروتونات المختلفة فى الجزيء ، بينما فى حالة كل من ethyl formate ، benzyl acetate يوجد ثلاثة إمتصاصات، كما نلاحظ أن هذه الأمتصاصات منفصلة عن بعضها وهي ما يسمى الإنتقال الكيميائى chemical shift

ثانياً: المساحة تحت كل منحنى إمتصاص تكون متناسبة مع عدد البروتونات التى ينتج عنها هذا الامتصاص حيث نجدها 1:2 فى المركب الأول. بينما فى المركب الثانى نجد أن هذه النسبة 1:2:3 ، أما فى المركب الثالث نجدها 6:2:3 ، وهذه النسب تشرح لنا نسبة توزيع ذرات الهيدروجين إلى بعضها فى الجزيء.

ثالثاً: نلاحظ أن بعض هذه الإمتصاصات بسيطة أى إمتصاص فردى singlet ، والبعض الآخر إمتصاصات ليست بسيطة ، فنجدها تنقسم داخلياً إلى إمتصاصين doublet ، أو ثلاثة إمتصاصات triplet ، أو أربعة إمتصاصات quartet . وهذا الإنقسام ينتج عن التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسى للأنوية المتجاورة spin-spin coupling و الفرق بين طاقة هذه الإمتصاصات المنقسمة داخلياً بوحدة التردد يطلق عليها ثابت الإزدواج coupling constant (J)

وعند إستخدام مجال مغناطيسى شدته 14 كيلو جاوس يحدث إمتصاص للبروتون الحر للأشعة التى ترددها 60 MHz ، ولكن إمتصاص البروتونات الأخرى المختلفة فى الجزيء يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة.

ويحدث الانتقال الكيمائى أساساً (أى إمتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الأليكترونات الموجودة فى الرابطة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى. فالمجال المغناطيسى الخارجى B يحدث دوران للسحابة الأليكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الأليكترون تيار مستحث induced current وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسى مستحث induced magnetic moment عند النواة فى إتجاه مضاد لإتجاه المجال المغناطيسى الخارجى وهذا يؤدى إلى خفض شدة المجال الخارجى عند النواة.

ويمكن حساب الإنخفاض فى شدة المجال المغناطيسى أى حساب شدة المجال المغناطيسى عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{local} = B_0 - \sigma B_0$$

حيث أن: B_{local} شدة المجال المغناطيسى المؤثر عند النواة.
 B_0 شدة المجال المغناطيسى الخارجى.

σ ثابت يسمى ثابت التغليف shielding constant يعبر عن شدة المجال المغناطيسي المستحث الناتج عن دوران الأليكترونات.

ويتوقف ثابت التغليف على الكثافة الأليكترونية حول النواة والذي يتحدد على حسب المجاميع المجاورة للبروتون هل هى دافعة للأليكترونات فتزيد من الكثافة الأليكترونية حول النواة أم هى مجموعة ساحبة للأليكترونات فتقلل من الكثافة الإليكترونية حول النواة وذلك يعكس إختلاف تردد الأشعة الممتصة لأنوية الهيدروجين.

تقدير الانتقال الكيميائى Measurement of Chemical Shift

حتى يمكن تفادى الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائى δ لمركب واحد باختلاف أجهزة NMR التى تستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم إستخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين وأعتبار 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 27°C وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرة أخرى.
- تعطى إمتصاصاً حاداً كثيفاً نظراً لوجود 12 ذرة هيدروجين متماثلة وغير فعالة كيميائياً $\text{chemically equivalent}$

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 δ بالمعادلة التالية:

$$\delta = \frac{\gamma_{\text{sample}} - \gamma_{\text{TMS}}}{\text{Operating frequency in MHz } (\gamma_0)}$$
$$= \frac{\gamma_{\text{sample}} - \gamma_{\text{TMS}}}{60 \text{ MHz}}$$

ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون ppm ويرمز له بالرمز δ ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى 1 - 12 ppm وقد يستخدم مقياس آخر يسمى تاو (τ) بدلاً من دلتا (δ)

$$\tau = 10 - \delta$$

يستخدم في أجهزة NMR ورق بياني chart paper سبق معايرته وذلك لتسجيل طيف الامتصاص وعلى ذلك يكون المطلوب في 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 δ zero أو τ 10 للمادة القياسية ، حيث تظهر إمتصاصات البروتونات المختلفة عند قيم مختلفة من الانتقال الكيمياءى δ .

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

طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي:

إذا إحتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزيء الميثان 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 CH_3 ومجموعة CH_2 يطلق عليها بروتونات متكافئة فى الانتقال الكيمياءى chemical shift equivalent أو متكافئة فى ترددها Resonance frequency equivalent وتكون البروتونات متكافئة فى الانتقال الكيمياءى (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها فى الجزيء نتيجة للدوران أو الإنعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

طيف الرنين المغناطيسي nmr لمركب خلات البنزائل Benzyl acetate



نجد أن له 3 إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أى ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات فى CH_3 - متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيماوى δ_1 وكذلك نجد أن البروتونين فى CH_2 - متكافئة ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى δ_2 وأخيراً نجد أن الخمسة بروتونات فى الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى واحدة وهى δ_3 .

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

1-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_3Br	CH_3Cl	CH_3F
درجة سحب الأليكترونات	2.8	3	4
الانتقال الكيماوى δ	2.6	3	4.6

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للأليكترونات تنخفض الكثافة الأليكترونية أكثر:

CH_4	CH_3Br	CH_2Br_2	CHBr_3
0.2	2.6	4.9	6.8

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.

2-التأثير الناتج عن التباين فى الخواص المغناطيسية

Magnetic Anisotropy of Chemical Bonds

نجد في المركبات التى تحتوى على أليكترونات electron فى روابط باي (الروابط الزوجية أو الروابط الثلاثية) أن هذه الأليكترونات تكون أقل إرتباطاً عن الإليكترونات التى توجد فى رابطة sigma (الروابط فردية) ، ويقل الارتباط بصورة أكبر فى المركبات التى تحتوى 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 جد أن قيمة الانتقال الكيمايى للبروتون فى مجموعة الألدheid H-C=O هي 9.97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين ، 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 الكيماوى chemical shift فى التعرف على المجموعات الكيمايية فى الجزىء وعلى ذلك يمكن إستخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيمايى فى التعرف على المجموعات الكيمايية فى جزىء غير معروف التركيب.

فمثلاً وجد أن:

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

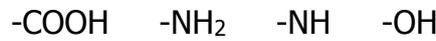
قيمة الانتقال الكيماوى للهيدروجين فى مجموعة الألدheid CHO هي $\delta=9.97$

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 في المجموعة C-H يزداد
في الاتجاه $CH > CH_2 > CH_3$
قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأوليفينات مثلا في المجموعة =CH يقع في
المدى من $\delta = 4 - 6.5$ ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين $\delta = 7 - 9$

3- 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 في بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص.
ويتوقف تكوين الروابط الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة
وكذلك على تركيز المركب الكيماوي.

ومن أهم المجاميع التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:



وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية في كل من الفينولات
والأحماض الكربوكسيلية يجعل الانتقال الكيماوي يظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm

ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة
مذيب قطبي.

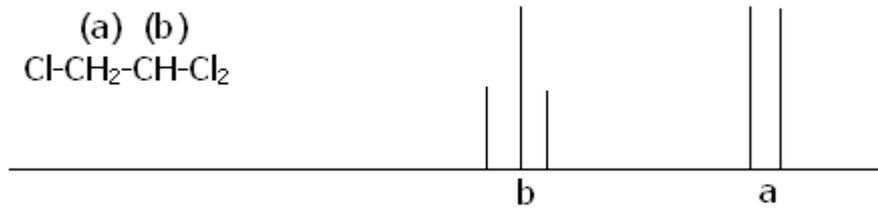
فقد وجد أن مجموعة OH- في كحول الإيثانول ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو
عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة
الهيدروجينية.

ولذلك نجد أن معظم أجهزة NMR مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح
بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين $200 \text{ }^\circ\text{C} : -150$ - ويستخدم لذلك
نتروجين سائل في عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربية.

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 داخليا 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) الاثنتين ورمزنا الى البروتون الأول (á) والبروتون الثاني (ã) نجد أن تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

- 1- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both parallel
- 2- أحدهما يوازي المجال á Parallel والآخر عكس المجال ã antiparallel
- 3- أحدهما يوازي المجال ã Parallel والآخر عكس المجال á antiparallel

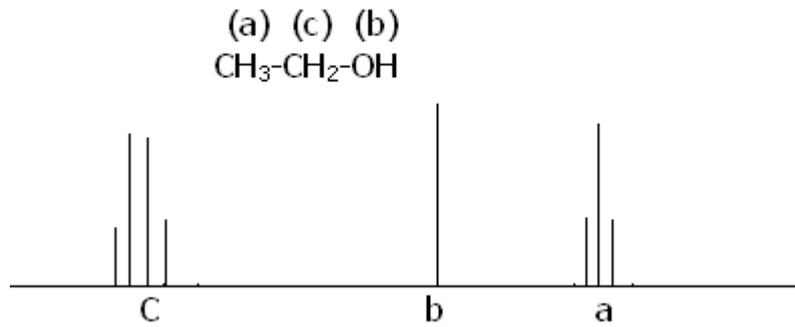
4- - كلا البروتونين غيرمتوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه Both antiparalle

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 \bar{a} & \bar{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

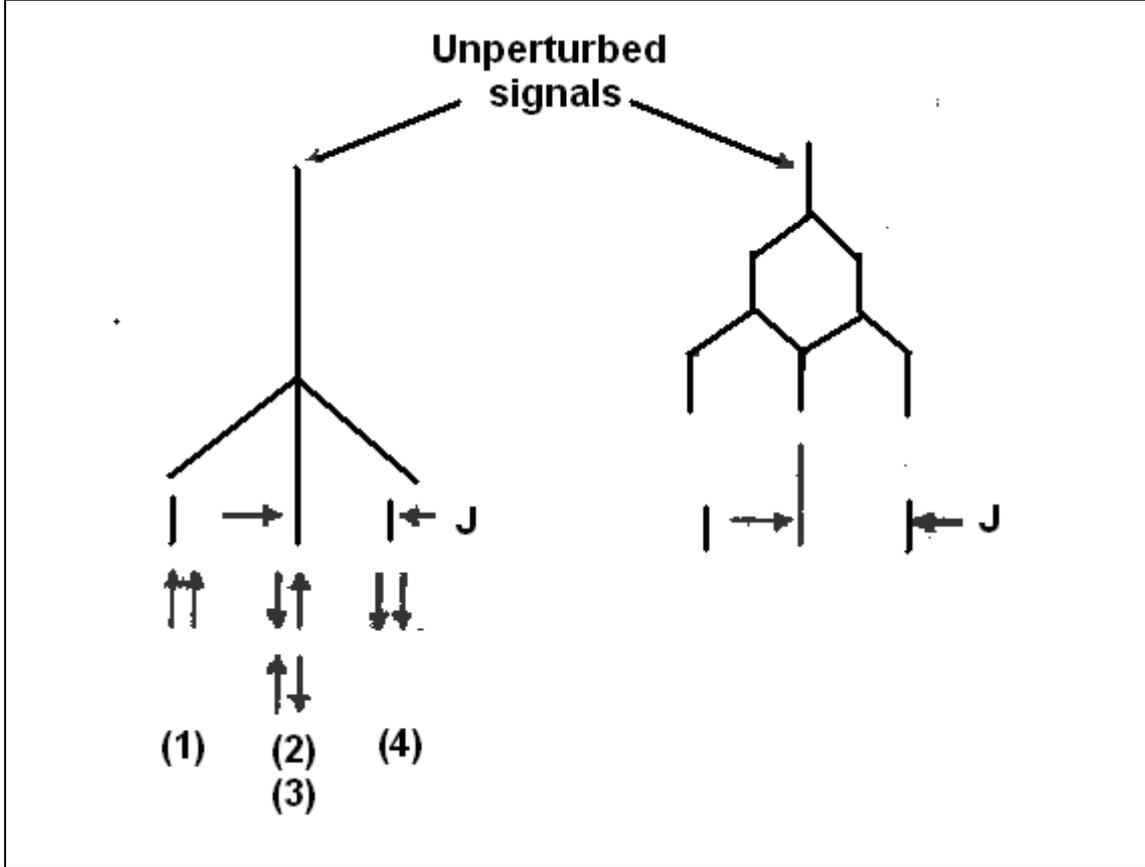
طيف كحول الايثانول



توجد 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 (6-6).



شكل (6-6): نسبة التقسيم في كحول الايثايل Spin-spin splitting

أما مجموعة الميثيلين CH_2 (بوتونات C) المجاورة لمجموعة الميثيل CH_3 فانها 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 الانشقاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة 1: 3: 3: 1

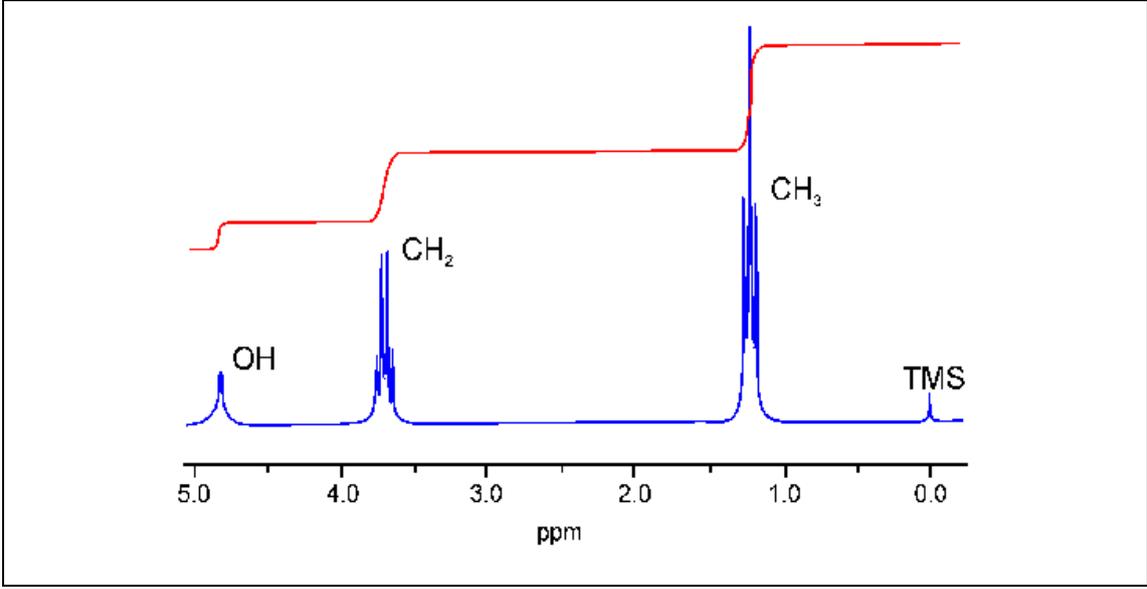
ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فانها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة.

أي أن عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايثانول $3 = 1 + 2$

أما امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايثانول $4 = 1 + 3$

أما امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايثانول $= 1$ لأن ذرة الأكسجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة (شكل 6-7).



شكل (6-7): طيف الرنين النووي لكحول الايثانول

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

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

طيف الرتبة الأولى First order spectra

وفيه تكون قيمة δ بين المجموعتين اللتين يحدث بينهما الأزواج المغزلى كبيرة ، ويكون عدد الانقسامات فى كل امتصاص رئيسى مساوياً $(n+1)$ حيث n هى عدد ذرات

النظام فى هذه الحالة طيفاً من الدرجة الأولى ويمكن تفسيره بواسطة قواعد الرتبة الأولى.

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.

الازدواج بين الأنوية الأخرى Coupling with other nuclei

يمكن أن يحدث إزدواج بين بروتون الهيدروجين ونوايا بعض الذرات الأخرى التى لها خواص مغناطيسية مثل الفوسفور والفلور ، وعلى ذلك فإن عدد الانقسامات فى امتصاص البروتونات الناتجة من تأثير الفلور أو الفوسفور ، تكون متشابهة لتلك الناتجة من البروتون. ولكن الملاحظ فى هذه الحالة أن قيمة J يكون كبيراً وقد يحدث خلال عدة روابط. وقد يصل قيمة J إلى 12Hz بين الفوسفور والبروتون (J_{P-H})

الازدواج فى مركب 2, 2,2-Trifluoroethanol : CF₃-CH₂-OH

نلاحظ أن إمتصاص مجموعة -CH₂ يظهر فى صورة أربعة إنقسامات نتيجة لوجود 3 ذرات فلور مجاورة.

ويختلف البروتون المرتبط بذرة غير ذرة الكربون -OH من حيث أنه يكون أقل إرتباطاً بهذه الذرات ، وبذلك يكون أقل تعرضاً للتأثير الناتج من المجال المغناطيسى للبروتونات المجاورة ، وبذلك فإنه فى حالات كثيرة يعطى إمتصاصاً فردياً singlet كما أن دخول البروتون فى هذه الذرات يجعل موضع إمتصاصه غير ثابت بل يتوقف على كثير من الظروف المحيطة فى المحلول مثل التركيز ونوع المذيب ودرجة الحرارة.

-OH فى الكحولات يمتص فى مدى كبير 5.35 - 2 δ ويتوقف ذلك على التركيز ودرجة الحرارة ، ومن ناحية أخرى يكون الإمتصاص singlet لأن البروتون سريع التبادل مع الوسط ، ولذلك لا يستمر مدة كافية على ذرة الأكسجين حتى يحس بالتأثير

المغناطيسي من البروتونات المجاورة ، ولذلك لا يحدث ازدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة.

معاملة الكحولات النقية ببعض المركبات الخاصة مثل الأسيتون acetone أو مركب dimethylsulfoxide يؤدي إلى انخفاض معدل تبادل البروتون في مجموعة -OH وفي هذه الحالة يحدث ازدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة.

وعلى ذلك يصبح إمتصاص -OH ثلاثياً triplet في الكحولات الأولية R-CH₂-OH ، بينما يكون الامتصاص ثنائياً doublet في الكحولات الثانوية R₂-CH-OH .

إزالة الإزدواج المغزلي Spin decoupling

يعتبر ازالة الازدواج المغزلي decoupling من الطرق الفعالة في تبسيط طيف NMR وكذلك لتحديد مصدر الانقسام في كل إمتصاص رئيسي.

إذا تصورنا مجموعتين من البروتونات A & B يحدث بينهم ازدواج مغزلي وتعطى مثلاً إمتصاص ثنائي لكل منهما -CH-CH- فإنه يمكن إزالة هذا الإزدواج المغزلي عن طريق إعطاء حزمة أشعة إضافية للذرة.

الجواهر الكشافة التي تزيد الانتقال الكيميائي Shift reagent

يؤدي إستخدام الجواهر الكشافة إلى تبسيط طيف NMR وتأثيرها يشبه إستخدام مجال مغناطيسي قوى ، حيث يضاف إلى محلول العينات جواهر كشاف يعمل ازاحة للانتقال الكيميائي ويطلق على هذا الجواهر shift reagent ، وأشهر هذه الجواهر بعض عناصر اللانثانيدات ومنها اليوربيوم Eu مع مجموعة عضوية حيث ترتبط هذه الجواهر مع المجموعات القطبية في الجزيء وتكون معقد. ونظراً لأن هذه الجواهر عبارة عن مواد paramagnetic فهي تؤدي إلى تغيير الانتقال الكيميائي للمجموعات القريبة من الارتباط في المعقد.

التعرف على التركيب الجزيئي

أهم المعلومات التي نحصل عليها من طيف الرنين المغناطيسي nmr spectrum ما يلي:-

1- الانتقال الكيميائي للإمتصاصات (δ) chemical shift

الانتقال الكيميائي يحدد نوع البروتونات فى الجزيء حيث أن عدد الإمتصاصات يدل على أنواع البروتونات (الهيدروجين) الموجودة فى الجزيء. فنجد مثلاً أن مركب $C_6H_5-CH_2-CH_3$ يعطى ثلاثة إمتصاصات عند ثلاثة قيم مما يوضح أن هناك ثلاثة أنواع من البروتونات تختلف عن بعضها من ناحية الظروف الأليكترونية ، بينما نجد مركب CH_3-OH يعطى إمتصاصين فقط عند قيمتين مختلفتين من الانتقال الكيميائي ليبدل بذلك على وجود نوعين من البروتونات.

والطريقة النموذجية للتعرف على التركيب الجزيئى للمركب هى البدء بالرمز الجزيئى molecular formula وذلك لتحديد درجة عدم التشبع unsaturation أو عدد الحلقات العطرية ويفيد فحص الانتقال الكيميائي chemical shift فى التفرقة بين عدم التشبع والحلقات العطرية ، فإذا كانت هناك إمتصاصات فى المنطقة ما بين δ 8.5 : 7 فهذا يدل على وجود حلقة عطرية أما إذا ظهر إمتصاص فى المنطقة δ 6 : 4.5 فيمكن إفتراض وجود رابطة زوجية.

2- عدد الانقسامات الداخلية فى كل إمتصاص رئيسى Spin Spin Coupling

إن فحص عدد الانقسامات فى كل إمتصاص رئيسى يفيد فى تحديد الوضع النسبى لهذه البروتونات ، فالانقسام الثلاثى يشير إلى وجود مجموعة CH_2 مجاورة أو مجموعة CH على كل جانب ، أما الانقسام الرباعى يشير إلى وجود مجموعة CH_3 مجاورة أو مجموعتين إحداهما CH_2 على جانب ، CH على الجانب الأخر ، أما الانقسام الثنائى يشير إلى وجود مجموعة CH مجاورة وهكذا.

وإذا كان الجزيء يحتوى على ذرة أكسجين أو نتروجين فإنه يجب أن نبحث عن إمتصاص فردى عريض للبروتون لمجموعة OH أو NH وفى حالة عدم وجود هذا الإمتصاص فإن هناك احتمالاً لأن تكون المادة مركب كربونيلى $C=O$ أو $R-O-R$

3- كثافة الإمتصاصات integration

يوضح نسبة ذرات الهيدروجين إلى بعضها فى الجزيء وكذلك عدد البروتونات فى كل مجموعة إمتصاص حيث أن كثافة كل إمتصاص يتناسب طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين.

4- ثابت الإزدواج (J) Coupling Constant

إن عملية الإزدواج لاتظهر فى البروتونات المتكافئة مغناطيسياً مثال ذلك البروتونات الموجودة على مجموعة CH_3 لأن هذه البروتونات لها نفس التردد ويكون لها نفس ثابت الإزدواج مع البروتونات التى فى المجموعات المتجاورة. وهذه الثلاثة بروتونات فى المجموعة C-CH_3 لها حرية الدوران حول الرابطة الكربونية. أما فى حالة البروتونات الغير متكافئة مغناطيسياً يحدث لها إزدواج بقيم مختلفة مع بروتون معين من المجموعة الأخرى.

ويقسم ثابت الإزدواج إلى ثلاثة أصناف:-

1. إزدواج البروتونات على نفس ذرة الكربون **Geminal coupling**

ويفصل البروتونات فى هذه الحالة رابطتان H-C-H

2. إزدواج للبروتونات المتجاورة **Vicinal coupling**

ويفصل البروتونات فى هذه الحالة ثلاثة روابط كيميائية كما فى كل من



3. الازدواج على مدى طويل **Long range coupling**

مثال ذرات الهيدروجين على جزئ البنزين أو الهكسان الحلقي.

وعموما قيمة ثابت الإزدواج مهمة جداً فى عملية تفسير الطيف spectrum حيث أن قيمة (J) coupling constant بين البروتونات (الهيدروجين) تكون صغيرة ، حيث نجد أنها مثلاً فى المركب HC-CH تتراوح بين 2-9 Hz بينما فى المركب -CH_2 تتراوح بين 12-20 Hz

كما أن قيمة J تختلف باختلاف المشابهات الهندسية فبينما نجد أن قيمة J فى المركب *cis*- ethylene تساوي 6-14 Hz نجده يكون فى المدى 11-18 Hz فى المشابهة *trans*- ethylene

أما فى حالة الإزدواج بين الهيدروجين والفلور أو الفوسفور فيكون أكبر من ذلك بكثير :

فى حالة المركب H-C-C-F يكون $J = 5 - 25 \text{ Hz}$

فى حالة المركب H-C=C-F يكون $J = 12 - 40 \text{ Hz}$

فى حالة المركب H-C-F يكون $J = 44 - 81 \text{ Hz}$

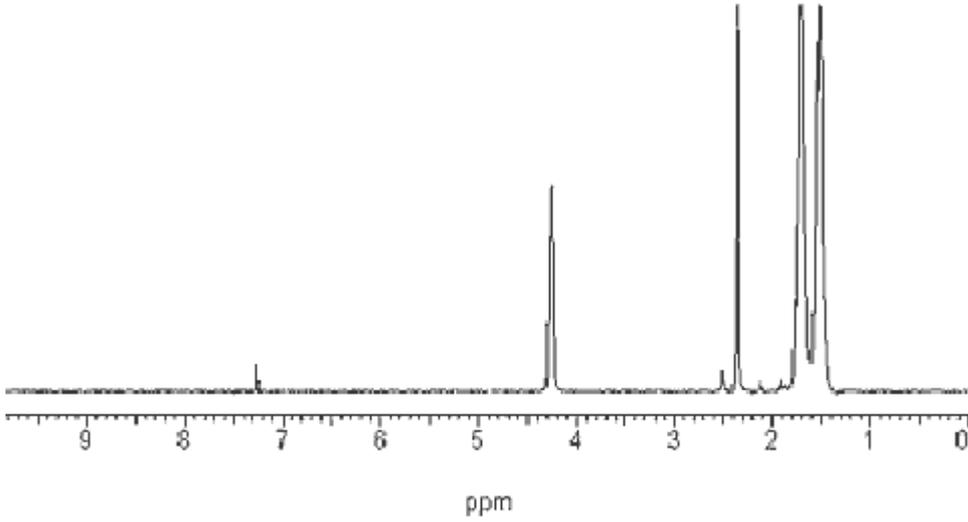
فى حالة المركب H-C-C-C-F يكون $J = 5 \text{ Hz}$

فى حالة المركب H-P- يكون $J = 200 \text{ Hz}$

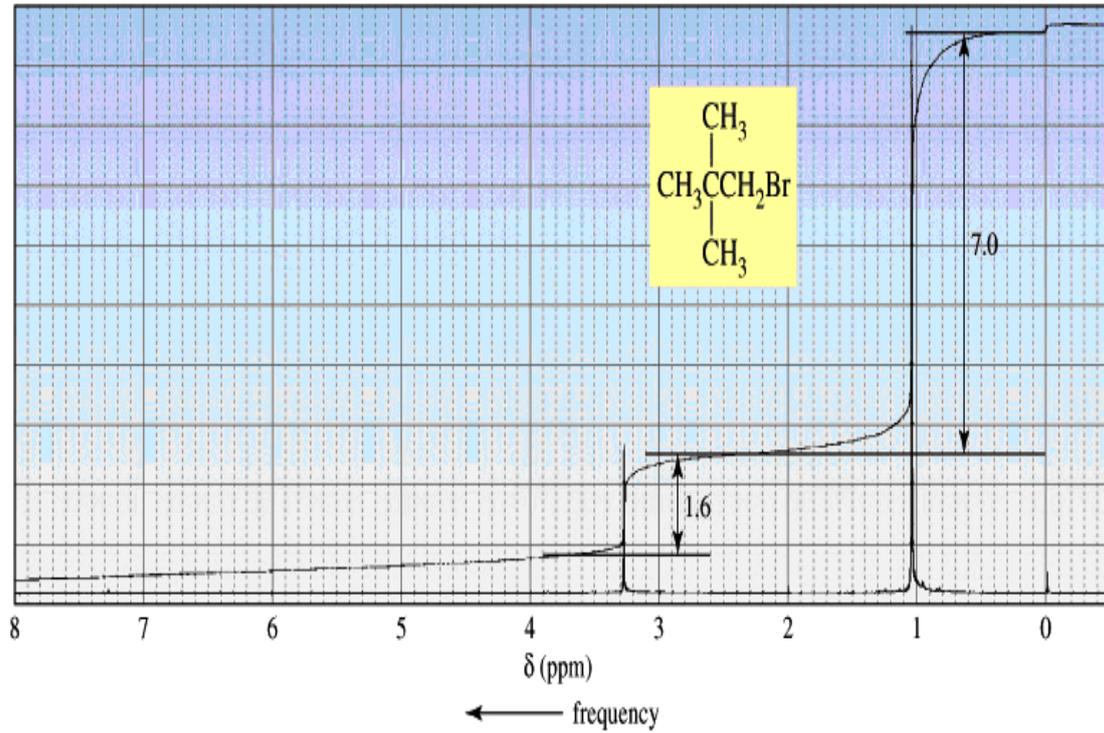
مطياف الرنين النووي المغناطيسي

فى حالة المركب H-C-P=O يكون $J = 10 \text{ Hz}$

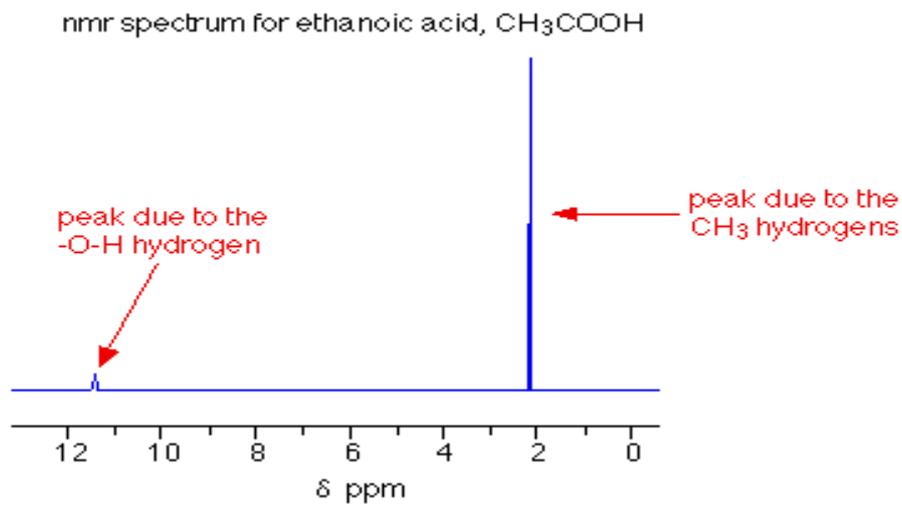
وسوف نستعرض فيما يلي (شكل 8-6 حتى شكل 11-6) أطياف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) لبعض المركبات.



شكل (8-6): طيف الرنين المغناطيسي لمركب البنتانول الحلقي
 $^1\text{H NMR}$ for cyclopentanol

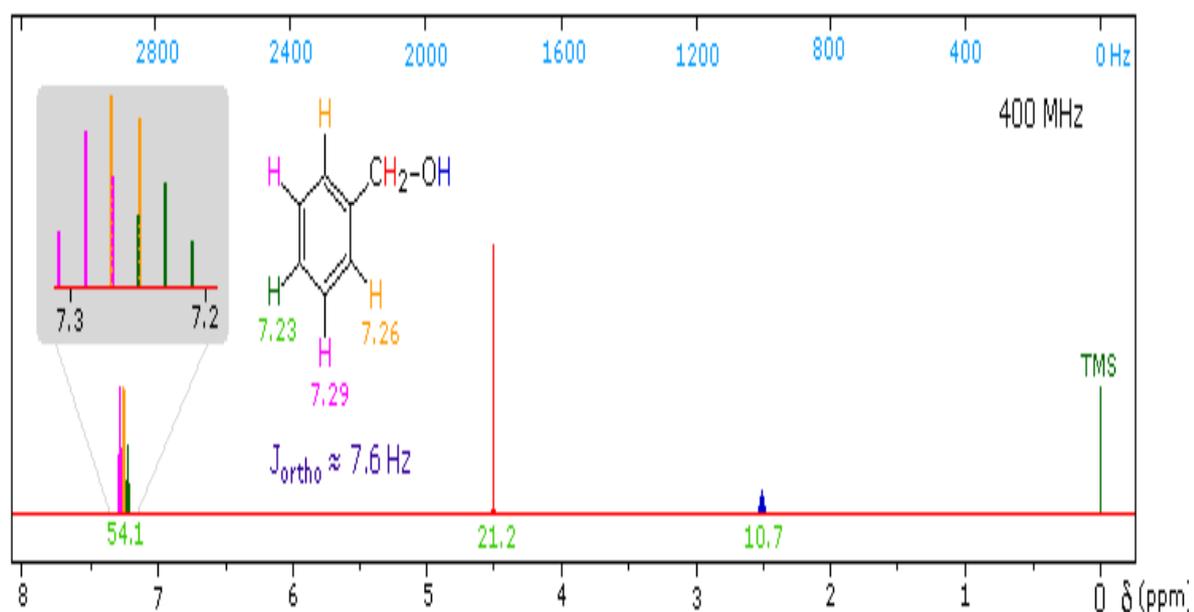
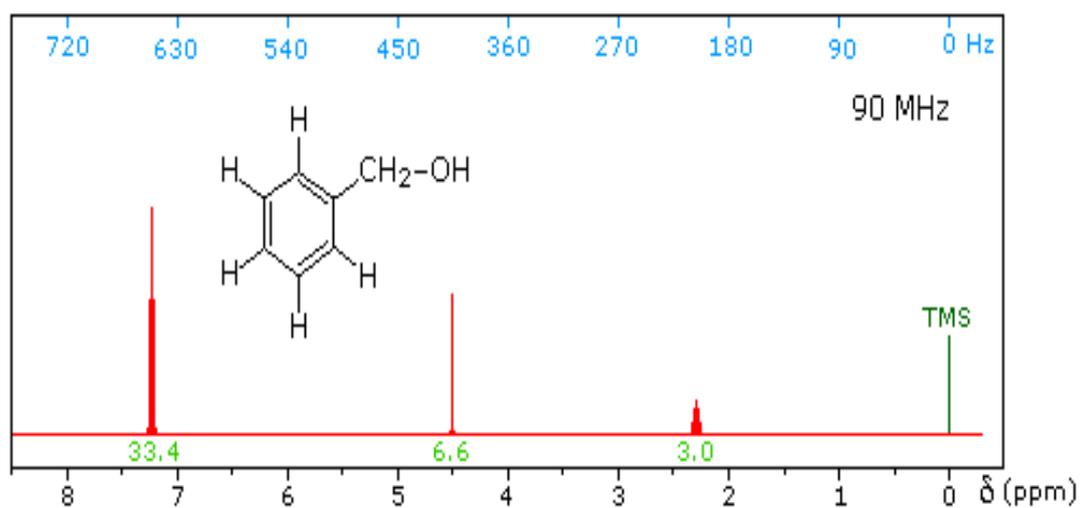


شكل (6-9): طيف الرنين المغناطيسي لمركب
2,2-Dimethyl-bromopropane



شكل (6-10): طيف الرنين المغناطيسي لحمض الخليك

مطياف الرنين النووي المغناطيسي



شكل (11-6): طيف الرنين المغناطيسي لكحول البنزائل

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.

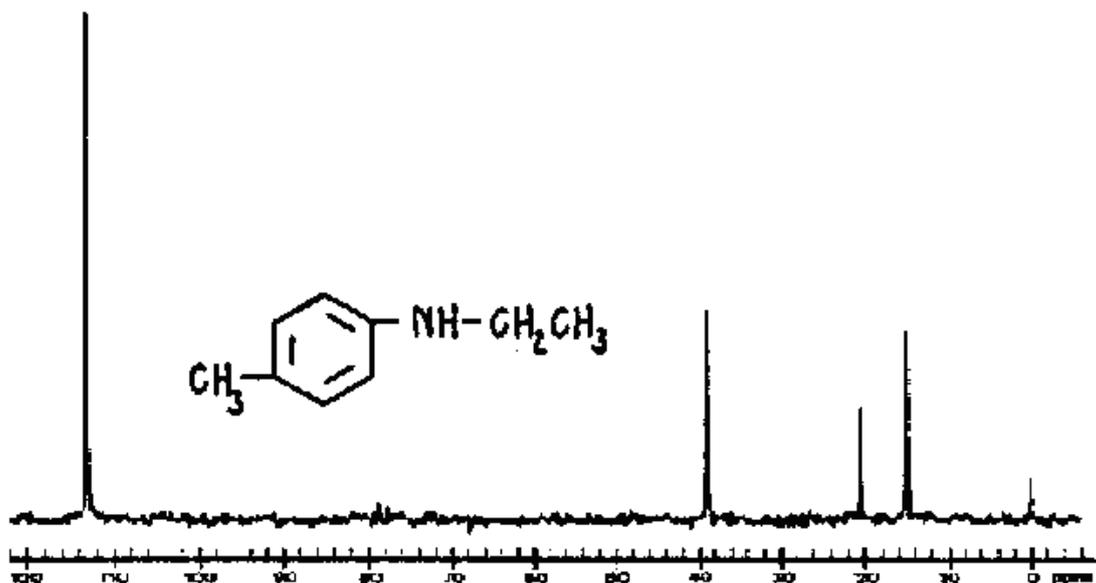
ويجدر الإشارة هنا أنه لا يحدث ازدواج بين ^{13}C ، ^{13}C أخرى لأن احتمال وجود ذرتي كربون ^{13}C متجاورتين في الجزيء احتمال ضئيل جداً ولكن يمكن أن يحدث ازدواج بين ^{13}C وبين ذرات الهيدروجين المجاورة وقد يصل مدى الإزدواج إلى أربعة روابط كيميائية ، وفي هذه الحالة يكون الطيف معقد للغاية.

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.

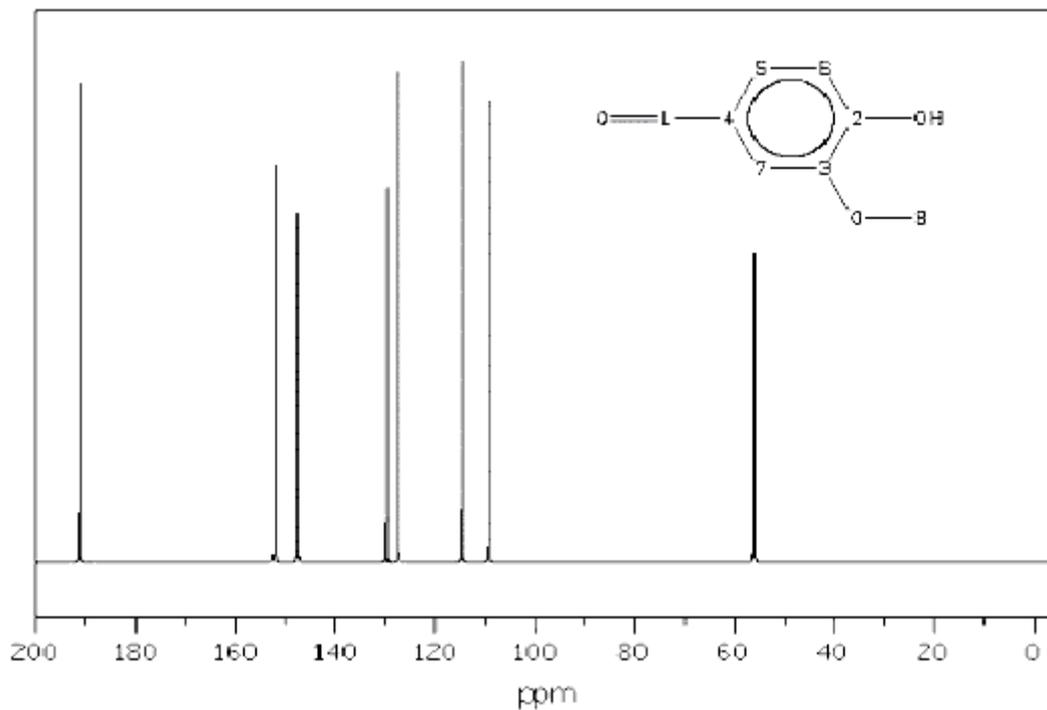
وباستخدام طيف الرنين المغناطيسي nmr للكربون-13 يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء.

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



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



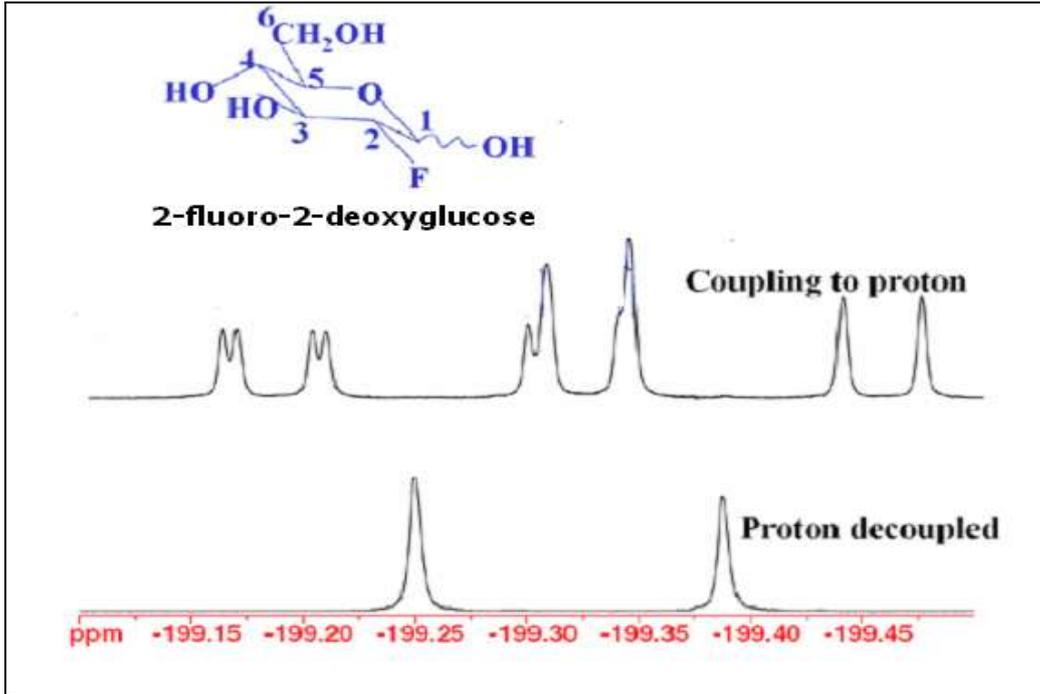
شكل (13-6): طيف الرنين المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ لمركب عطري يحتوي على 8 ذرات كربون

الرنين النووي المغناطيسي للفلور-19

تشابه الخواص المغناطيسية للفلور مع البروتون ولذلك فإن التحليل الطيفي لكلاهما متشابه. ولكن طاقة الإمتصاص تكون قليلة في حالة الفلور وذلك يعتبر ميزة هامة حيث يمكن بذلك إجراء التحليل للفلور في وجود البروتونات في الجزيء بإختيار 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).

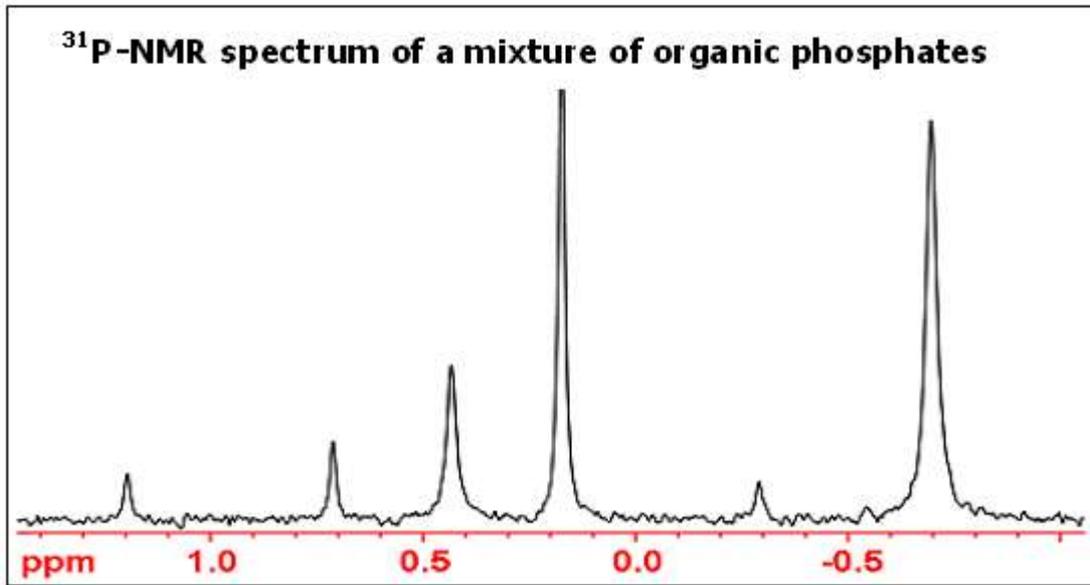


شكل (6-14): طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{19}F -NMR للمركب

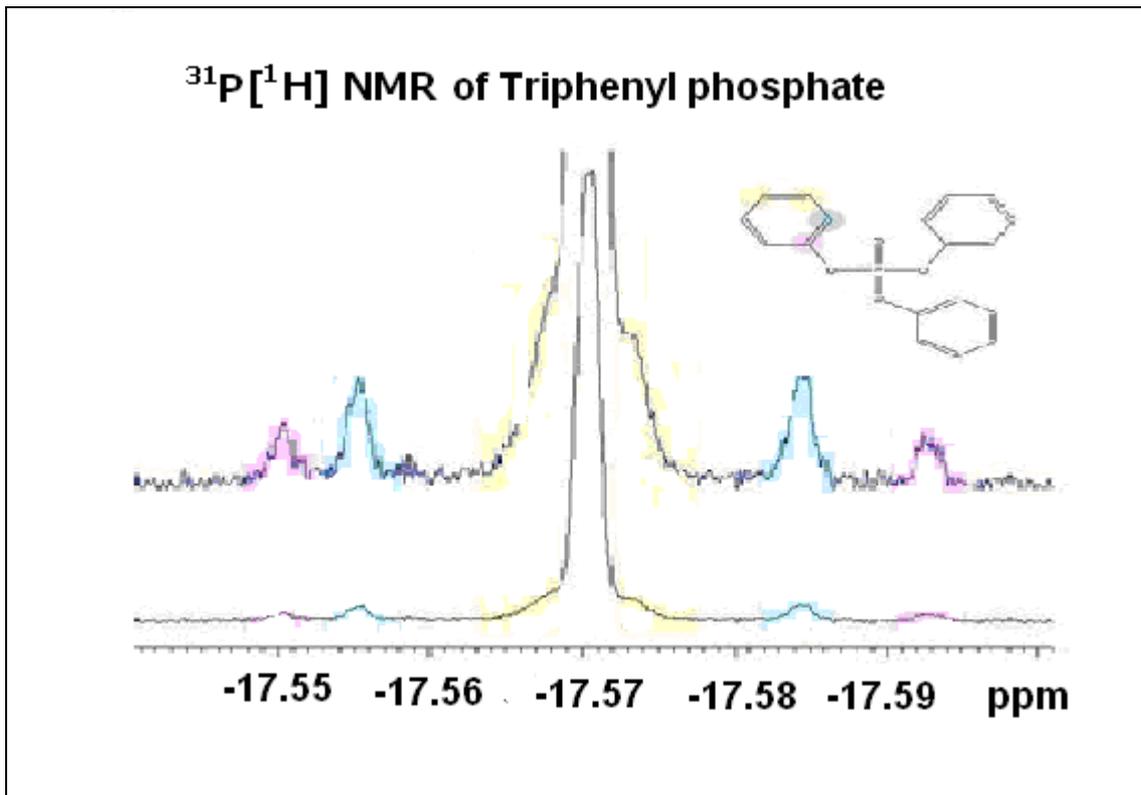
2-fluoro-2-deoxyglucose

الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31

يحدث إزدواج 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.



شكل (6-15): الرنين المغناطيسي ^{31}P -NMR لمخلوط من الفوسفات العضوي



شكل (6-16): الرنين المغناطيسي ^{31}P - $[^1\text{H}]$ NMR لمركب ثلاثي فينيل فوسفات

طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي الاتجاه

Two-Dimensional (2D) NMR Techniques

يستخدم طيف الرنين المغناطيسي ثنائي الاتجاه Two-dimensional Techniques لشرح عملية ازدواج وتداخل الأنوية مع بعضها ، أي توضيح تداخل البروتونات مع بعضها لشرح عملية الانقسام splitting

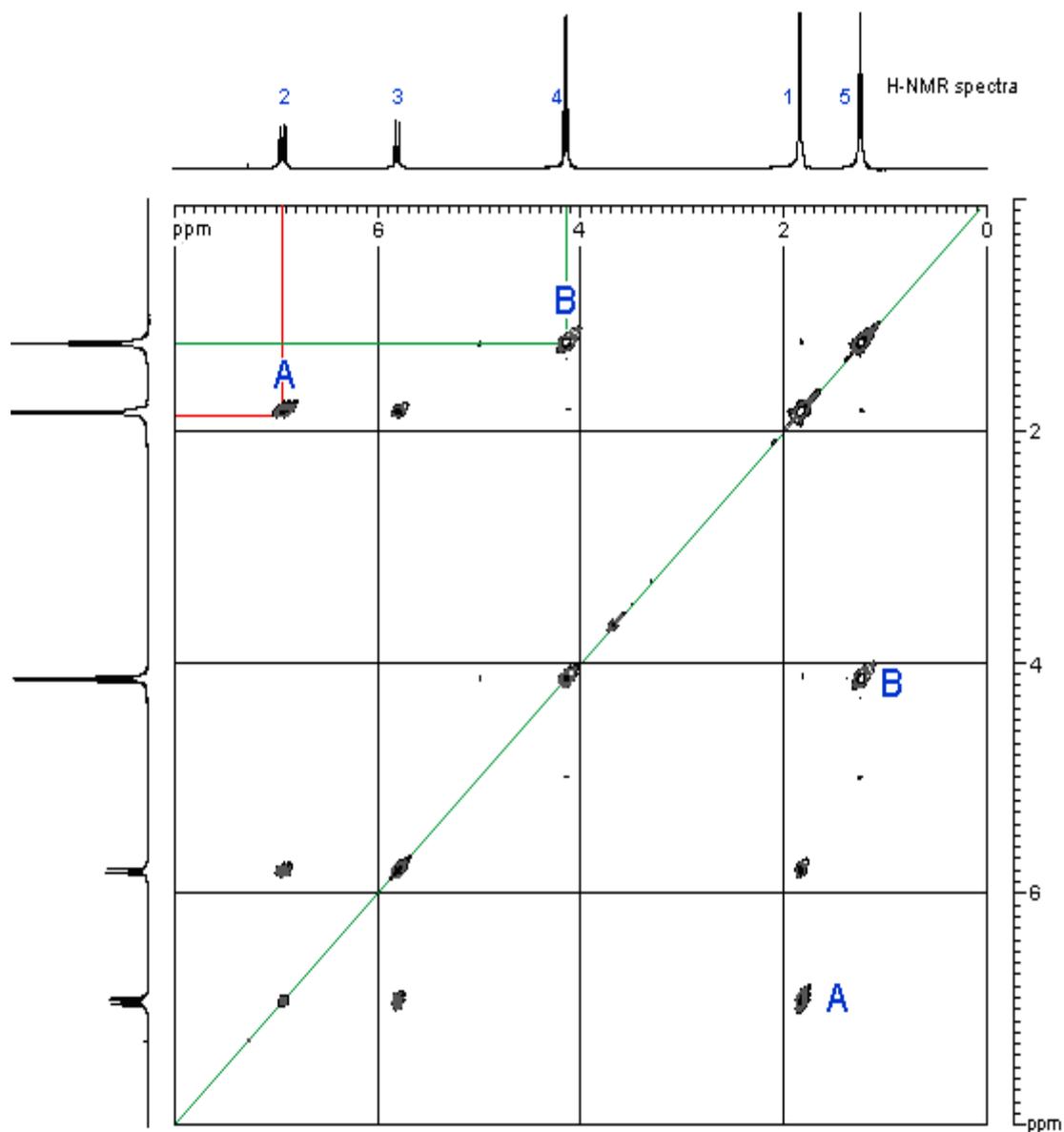
كما يستخدم أيضا لشرح تداخل البروتونات مع الكربون المجاور لها حيث يتم رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي على المحور السيني وكذلك على المحور الصادي أي في اتجاهين ولذلك يطلق عليه two dimensional

وهنا يستخدم نطاقين من ذبذبات أشعة الراديو two radio frequency pulses مع تغيير الزمن بين كل نطاق بحيث يتم بث نطاق تلو الآخر.

وعندما نستخدم Two-Dimensional (2D) NMR Techniques لطيف H^1 -nmr يطلق عليه **Correlation Spectroscopy** H^1 - H^1 أو يسمى **COSY** وهو مفيد في استنتاج العلاقة بين تداخلات ازدواج البروتونات مع بعضها (شكل 6-17).

كما يوجد technique آخر يستخدم لشرح وفهم طبيعة التداخلات بين البروتونات مع ذرات أخرى مثل الكربون مثلا H^1 - C^{13} ، ويطلق علي هذا النوع **Heteronuclear Correlation Spectroscopy** أو يسمى **HETCOR** .

مطياف الرنين النووي المغناطيسي



شكل (6-17): طيف الرنين المغناطيسي ثنائي الاتجاه COSY NMR
لمركب Ethyl 2-butenoate

الرنين المغناطيسي في الطب Magnetic Resonance Imaging (MRI)

من أهم الطرق التطبيقية وأفضل الاستخدامات المعروفة لأجهزة الرنين النووي المغناطيسي NMR هي استخدامه في التشخيص الطبي ، حيث يمكن عن طريقه إجراء فحص للجسم البشري بدون جراحة.

وفي المجال الطبي عادة ما يطلق عليه اسم التصوير بالرنين المغناطيسي ، وحيث أن معظم محتويات الجسم عبارة الماء ، فإن هناك العديد من أنوية الهيدروجين المنتشرة بالجسم والتي يعتمد عليها الجهاز في التشخيص والقياس.

وأجهزة الرنين النووي المغناطيسي المستخدمة في الطب كبيرة الحجم بحيث يمكن أن يدخل فيها الإنسان.

جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي MRI

جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي هو جهاز تصوير مثل جهاز الأشعة السينية X-ray أو جهاز الأشعة المقطعية Computerized Topography (CT) أو ما يطلق أحيانا عليه Computerized Analogues Topography (CAT scanning) وفيها تستخدم الأشعة السينية في الفحص والتصوير ، ولكن هنا في جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي يستخدم المجال المغناطيسي وأمواج الراديو للحصول على صور دقيقة وتفصيلية وثلاثية الأبعاد تمكن الطبيب من رؤية الأجزاء الداخلية لجسم الانسان من عظام ومفاصل والدم وخصوصا الأنسجة الرقيقة مثل المخ والغضاريف بدون استخدام للأشعة السينية أو الحقن بالأصباغ الذي يستخدم لتوضيح الصور وتوضيح الفرق بين الأنسجة المختلفة وخاصة عند عمل X-ray لمنطقة البطن ، ومن خلال التصوير بالرنين المغناطيسي يمكن اكتشاف التغيرات التي قد تطرأ على بعض أعضاء وأنسجة الجسم نتيجة لمرض ما وذلك بالمقارنة مع الأعضاء السليمة.

وقد جاء اكتشاف هذا الجهاز في عام 1977 ، حيث اعتبر حدثا مذهلا في عالم الطب الحديث ، حيث تم إجراء أول فحص باستخدام التصوير بالرنين المغناطيسي في ذلك الوقت وقد استغرقت عملية التصوير أكثر من 5 ساعات ولم تكن تلك الصورة واضحة في

مطياف الرنين النووي المغناطيسي

ذلك الوقت بالمقارنة بتلك التي نحصل عليها الآن وبعد التطور الهائل الذي حدث في ذلك المجال.

ويعتبر التصوير بالرنين المغناطيسي تكنولوجيا معقدة وهي تعتمد على ظاهرة الرنين المغناطيسي النووي.

ويبلغ طول جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) ثلاثة أمتار وعرضه متران وارتفاعه متران ، كما يحتوي على أنبوبة أفقية تمتد خلال مغناطيس ، يستلقي المريض على ظهره على سرير خاص يمر ببطء من خلال الأنبوبة داخل المغناطيس (شكل 6-18).



شكل (6-18): جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي.

وليس بالضروري أن يتم ادخال جسم المريض بالكامل داخل التجويف المغناطيسي وإنما يعتمد ذلك على نوع الفحص المطلوب.

وتختلف أجهزة MRI في الحجم والشكل حسب الجزء من الجسم المراد فحصه وتصويره حيث يتطلب وجود ذلك الجزء من الجسم في مركز التجويف المغناطيسي. وكذلك يتصل الجهاز بمصدرا لتوليد أشعة الراديو التي تستخدم كمصدر لتوليد نبضات من الطاقة.

يقوم جهاز MRI بتصوير أدق التفاصيل في داخل جسم المريض بدقة نصف مليمتر ليكون صور ثنائية الأبعاد أو ثلاثية الأبعاد .

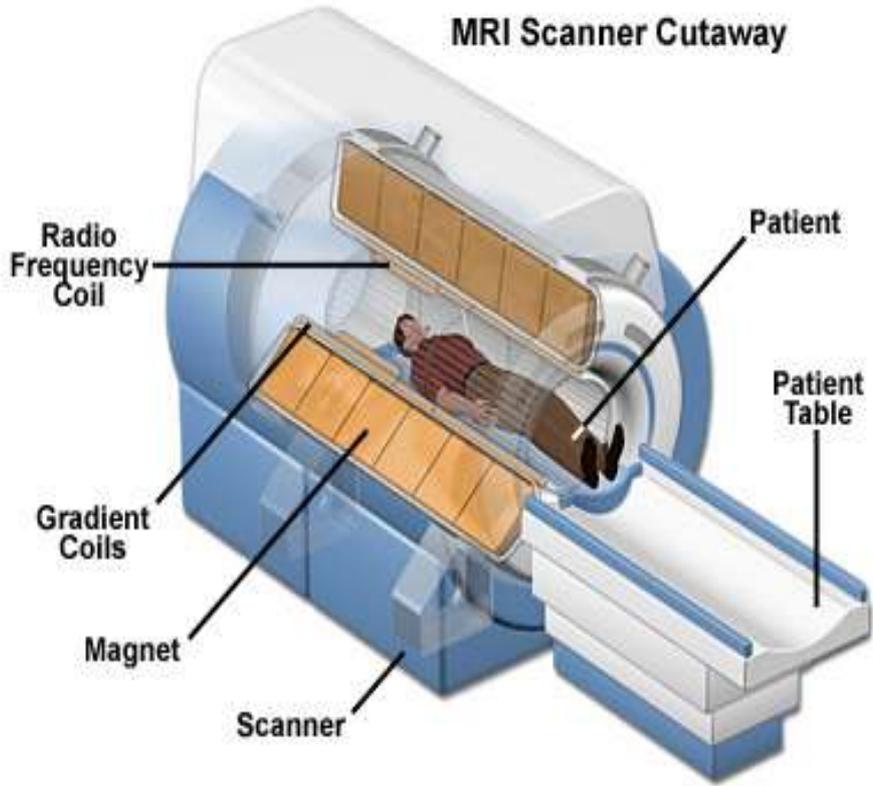
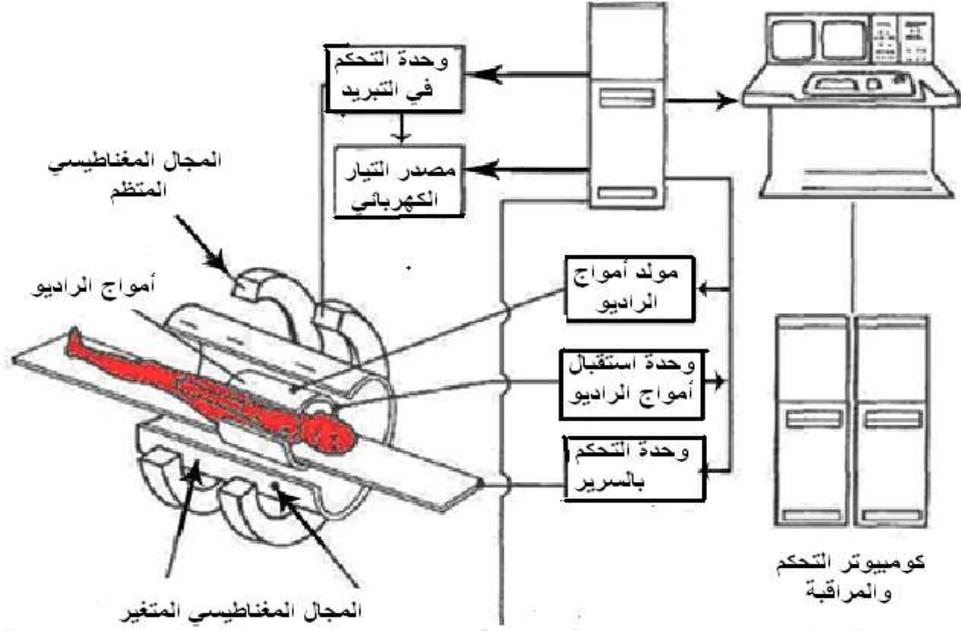
جهاز MRI يمكن الطبيب من مشاهدة وفحص داخل جسم الانسان بدقة عالية بالمقارنة بأجهزة التصوير الطبية المعروفة الأخرى ، حيث أنه يوفر كافة التفاصيل التي يحتاجها الطبيب وبالتالي لا حاجة لاستخدام أجهزة تصوير أخرى اذا حصلنا على صورة بجهاز MRI

كما أنه بتعديل بعض العوامل أثناء الفحص فإن جهاز MRI يسبب تغير في جلد الانسان مما ينتج عنه صور مختلفة تمكن الطبيب من استنتاج ما إذا كان ذلك طبيعيا أو غير ذلك.

ويمكن أيضا أن يتم تصوير تدفق الدم في كل جسم الانسان حتى في أدق الشعيرات الدموية مما يسمح بانجاز الدراسات على أنظمة وأجهزة الانسان الرئيسية.

وهنا ليس بالضرورة حقن المريض بمادة التباين (الصبغات) التي تستخدم في أجهزة التصوير الأخرى. ويوضح شكل (6-19) مكونات جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي.

مطيف الرنين النووي المغناطيسي



شكل (6-19) مخطط توضيحي لمكونات جهاز التصوير باستخدام الرنين المغناطيسي MRI

المجال المغناطيسي في جهاز التصوير بالرنين المغناطيسي:

تصل شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز ما يزيد عن 2 تسلا، والتسلا هي وحدة قياس شدة المجال المغناطيسي والتي تساوي 10 كيلو جاوس ، ومن المعروف أن شدة المجال المغناطيسي للأرض حوالي 0.5 جاوس فقط وهذا دلالة على ضخامة المجال المغناطيسي المستخدم في جهاز NMR.

ولذلك قبل ادخال المريض والمختصين الى غرفة الجهاز فإنه يتم اجراء فحص دقيق للتخلص من الأشياء المعدنية التي قد يحملها المريض اما الاشخاص الذين زرعت في اجسامهم مسامير أو شرائح معدنية لتثبيت العظام فإنه يسمح لهم استخدام الجهاز لان تلك القطع اصبحت ثابتة ولا يمكن ان تتحرك تحت تأثير المجال المغناطيسي وخاصة اذا مر عليها مدة تزيد عن 6 اسابيع.

وإذا وجد نتيجة الفحص احتواء الجسم على اية معادن قابلة للحركة لايسمح للمريض بالتصوير بجهاز MRI ويتم تحويله الى وسيلة تصوير أخرى مثل CAT.

كذلك لا يسمح للمرأة الحامل باستخدام الجهاز لأن تأثير المجال المغناطيسي على الجنين غير معروف حتى الآن ويخشى من تأثر خلايا الجنين بالمجال المغناطيسي وخصوصا وأن الخلايا تكون في طور الانقسام والنمو.

ويوجد ثلاثة أنواع للمغناطيس المستخدم في جهاز التصوير بالرنين النووي:

(1) المغناطيس الكهربى :

ويحتوي على العديد من لفات من سلك حول اسطوانة فارغة ويمرر بالسلك تيار كهربى مما يعمل على توليد مجال مغناطيسي طالما استمر مرور التيار الكهربى في السلك.

ويتميز هذا النوع من المغناطيس بقله تكلفته بالمقارنة بالمغناطيس المصنع من المواد فائقة التوصيل المستخدم في النوع الثالث ولكن يحتاج هذا المغناطيس إلى تيار كهربى كبير تصل قدرته إلى 50,000 وات نظراً لمقاومته المرتفعة نسبياً وهذا يجعل تكاليف التشغيل باهظة جدا وخصوصا اذا تطلب الأمر الوصول إلى مجال مغناطيسي شدته 0.3 تسلا.

(2) المغناطيس الدائم :

وهو ينتج مجال مغناطيسي طوال الوقت مما يعنى تكلفة تشغيل قليلة ولكن المشكلة تكمن في حجم المغناطيس ووزنه والذي يصل إلى أكثر من 7 طن لتوليد مجال مغناطيسي شدته 0.4 تسلا وهذا سبب في صعوبة تصنيعه واستخدامه .

(3) المغناطيس الفائق:

وهو المغناطيس المستخدم عادة في أجهزة MRI ويستخدم مواد فائقة التوصيل لعمل ملف اسطواناني حول اسطوانة كما في المغناطيس الكهربى ولكن هنا التيار الكهربى اللازم أقل كثير من السابق وذلك لأن مقاومة هذه الأسلاك معدومة. وهذا النوع من الأسلاك الفائقة التوصيل تعمل عند درجات منخفضة جدا قريبة من الصفر المطلق وذلك من خلال تبريدها بسائل الهليوم الذي تكون درجة حرارته 452.4 درجة مئوية تحت الصفر.

ويجدر الإشارة الى أن المريض داخل المغناطيس لن يشعر بهذه البرودة القارصة لأن المغناطيس معزول ومفرغ من الهواء أيضا وبهذه الطريقة يمكن الوصول الى مجال مغناطيسي بشدة 2 تسلا أو أكثر ولكن المواد فائقة التوصيل مكلفة جدا وعملية التبريد المستمر بالهليوم السائل مكلفة أيضا.

ولكن بالرغم من التكاليف الباهظة يعتبر هذا النوع من المغناطيسات هو الأنسب والأفضل للوصول الى مجال مغناطيسي شدته 2 تسلا والذي يعنى صور في غاية الوضوح والدقة .

المغناطيس يجعل الجهاز ثقيل جداً فالنماذج القديمة منه كان وزنها يصل إلى 8000 كيلو جرام في حين أن الأجهزة الحديثة والمطورة وصل وزنها إلى 4500 كيلو جرام والجدير بالذكر أن ثمن الجهاز يزيد عن المليون دولار .

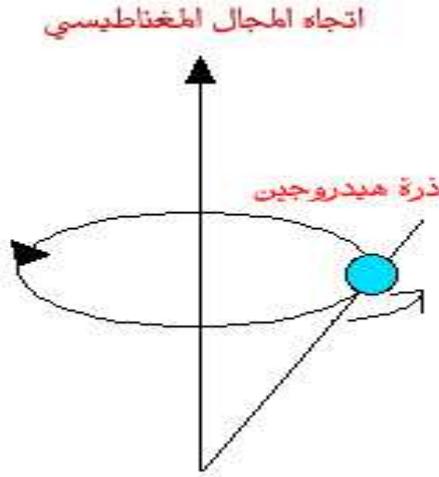
إذا الجزء الرئيسي من تركيب الجهاز هو المغناطيس الضخم الذي يولد مجالاً مغناطيسياً منتظماً ، ولكن هناك نوع آخر من المغناطيس ويعتبر الجزء الثاني من تركيب الجهاز وهو مغناطيس يولد مجالاً مغناطيسياً متزايد بحيث تتغير شدته من 180 جاوس إلى 270 جاوس وهذا لا شك مجال مغناطيسي صغير جداً بالمقارنة بما تحدثنا عنه في السابق .

بينما يقوم المجال المغناطيسي المنتظم بغمر كامل جسم المريض فإن المغناطيس الثاني يعمل على توليد مجال مغناطيسي متغير .

أما الجزء الثالث من تركيب الجهاز هو مولد أمواج الراديو التي تخترق جسم المريض عند إجراء التصوير .

كيف نحصل على الصور باستخدام MRI

نعلم أن أي مادة ومنها جسم الانسان يتكون من بلايين الذرات المختلفة ، ونواة هذه الذرات تتحرك حركة دورانية حول محورها حيث تشكل هذه الحركة مخروط حول محور الدوران (شكل 6-20) .



شكل (6-20): ذرة الهيدروجين في حركة دورانية حول المجال المغناطيسي

ولنتخيل أن هذه البلايين من الأنوية عشوائية في حركتها حيث ان كل نواة تتحرك حول محورها بصورة متسقلة عن النواة الأخرى ، وكما نعلم ان الجسم مكون من مواد مختلفة وبالتالي من ذرات مختلفة ولكن جهاز MRI سيركز فقط علي ذرة الهيدروجين حيث انها الذرة المثالية لأن النواة تحتوي على بروتون واحد وله عزم مغناطيسي كبير نسبياً وهذا يعني أنه عندما تتعرض ذرة الهيدروجين إلى مجال مغناطيسي خارجي فإنها سوف تتأثر به بحيث يصبح اتجاه العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي أو في عكسه كما شرحنا سابقا. كما يحدث للابرة المغناطيسية في مجال مغناطيسي حيث تدور حول محورها وتستقر في النهاية في اتجاه المجال المغناطيسي كما يمكن اجبارها على ان تستقر في عكس اتجاه المجال المغناطيسي.

كل بروتونات ذرة الهيدروجين تترتب في اتجاه المجال أو في عكس اتجاه المجال ولا يمكن أن يكون هناك ترتيب آخر ، العدد الأعظم من تلك البوتونات عزومها المغناطيسية تلغي بعضها البعض ولا يبقى إلا القليل ، فلا يوجد بروتون آخر بعكس اتجاهه ليلاشي عزمه المغناطيسي.

من الممكن أن يتم تطوير أجهزة MRI لتصبح أصغر حجماً ومخصصة لوظيفة محددة مثل أن نجد أجهزة رنين مغناطيسي مخصصة لتصوير بعض أعضاء الجسم مثل تصوير الذراع أو العمود الفقري أو الركبة أو الرقبة أو التجويف البطني أو القفص الصدري أو الدماغ. كذلك يعمل العلماء على استخدام أجهزة الرنين المغناطيسي على تصوير دماغ الانسان أثناء قيامه بأداء بعض المهام مثل الضغط على كرة أو النظر إلى صورة لمعرفة كيف يعمل الدماغ. وبالتالي فإن مستقبل أجهزة الرنين المغناطيسي موجهة إلى الأبحاث العلمية التي يمكن أن تتم باستخدامه لفهم العديد من أسرار جسم الانسان.

يتم توجيه أمواج الراديو على شكل نبضات على الجزء المراد فحصه من جسم الانسان بتردد مناسب لذرة الهيدروجين فقط وتستجيب له فقط البوتونات المفردة التي ذكرناها من قبل وهذا الجزء يسمى الرنين resonance حيث تجعل نبضات أمواج الراديو تلك البوتونات تأخذ اتجاه محدد وتدور بتردد يسمى تردد لارمور Larmour frequency وهو تردد الرنين لأن تردد أمواج الراديو تم اختيارها في مدى استجابة بروتونات ذرة الهيدروجين ، ويتم توليد أمواج الراديو باستخدام ملفات مشكلة بأشكال خاصة حسب العضو المراد فحصه.

والآن يأتي دور المجال المغناطيسي المتغير وهو يقوم باختيار الجزء المراد تصويره بدقة عن طريق تشريحه إلى مقاطع رقيقة لتكوين الصور المجسمة وذلك دون الحاجة إلى تحريك الجهاز لتصوير الجسم من مختلف الاتجاهات كما يحدث في جهاز الأشعة المقطعية CT .

وعندما تتوقف أمواج الراديو فان بروتونات ذرات الهيدروجين التي تأثرت بأمواج الراديو تعود إلى وضعها الأصلي قبل تشغيل نبضات أمواج الراديو محررة الطاقة التي اكتسبتها ، يتم التقاط هذه الطاقة بواسطة ملف توليد أمواج الراديو وترسل إلى الكومبيوتر الذي يقوم بتحليلها باستخدام معادلات رياضية تعرف باسم تحويلات فوريير Fourier transform وهكذا تتم ترجمتها إلى صورة.

إذا نستنتج من ذلك ما يلي :

1. المجال المغناطيسي المنتظم يعمل على ترتيب العزوم المغناطيسية لبروتونات ذرات الهيدروجين.
2. أمواج الراديو تعمل على التأثير على عزوم بروتونات ذرات الهيدروجين المفردة.
3. المجال المغناطيسي المتغير يعمل على تقسيم الجزء المحدد من الجسم الى شرائح رقيقة ليتمكن الطبيب من دراسة وفحص وتصوير المقطع الذي يريد من جسم الانسان.

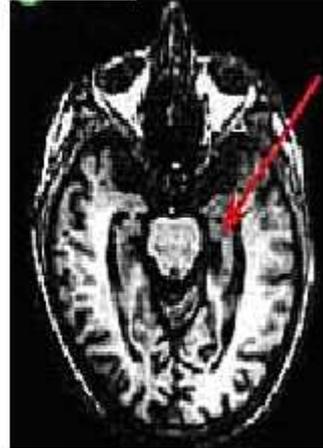
وحيثا تستخدم مواد لزيادة التباين في الرنين المغناطيسي حيث تعمل على تغير المجال المغناطيسي الموضعي للأنسجة التي تفحص ، وتصبح استجابة الأنسجة الطبيعية مختلف عن الأنسجة المريضة مما ونحصل على نتائج مختلفة تميز النسيج السليم والمصاب.

وتوضح الصور التالية نماذج لحالات مرضية مختلفة (شكل 6-21 ، شكل 6-22).

MRI BRAIN IMAGES

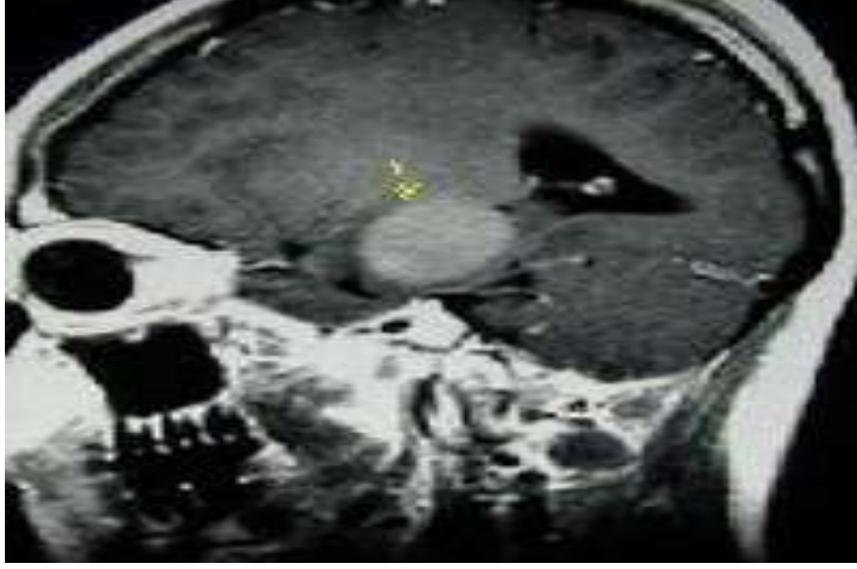


Normal 25
years old



Alzheimer Disease
78 years old

شكل (6-21): صور للدماغ باستخدام جهاز MRI لاعمار مختلفة حيث على اليسار لعمر 25 عام وعلى اليمين شخص عمره 78 عام ومصاب بمرض Alzheimer



شكل (6-22): صورة MRI لدماغ شخص مصاب بالسرطان في الدماغ

يستخدم هذا الجهاز في تشخيص الاصابة بالسرطان وكذلك الاصابة في الدماغ وفي المفاصل وفي العمود الفقري ، كما يستخدم لاكتشاف الاصابة في الكتفين وفي الرسغ وفي الركبة والكوع ويمكن أن يتم حساب وتقدير كتلة الأنسجة في الجسم . كما أنه لا يعتمد على أشعة مؤينة مما يعطي المريض الشعور بالاطمئنان ، ويتميز جهاز MRI عن جهاز CT في امكانية تصوير أي مستوى أو مقطع من جسم الانسان وبأي اتجاه بدون حركة الجسم وبدون حركة الجهاز أيضا بينما جهاز CT يقوم بتصوير مقاطع الجسم في اتجاه واحد حسب موضع الجسم بالنسبة للجهاز. وبالرغم من كل هذه المميزات يصعب هنا تصوير الشخص الضخم وكذلك اذا وجد في الجسم مرابط معدنية ، ويجب على المريض أن يظل ساكنا طوال مدة التصوير والتي تستغرق حوالي 20 دقيقة وقد تصل الى 90 دقيقة وأي حركة قد تسبب تشويه للصورة الناتجة كما أن هذه الأجهزة باهظة الثمن والفحص مكلف جدا.