بسم الله الرحمن الرحيم

سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

مطيافية الطنين النووي المغناطيسي في الكيمياء غير العضوية

NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry

تأليف

جوناثان أ. آيجو

Jonathan A. Iggo

ترجمة

د. محمد سعادة المراشدة **د. محمد رفيق صديقي**

قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة الملك سعود

منشورات أكسفورد العلمية

دار جامعة الملك سعود للنشر

ص ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية

ح جامعة الملك سعود، ١٤٣٥هـ (٢٠١٤م)

الطبعة الأولى ١٤٣٠هـ (٢٠٠٩م)

الطبعة الثانية ١٤٣٥هـ (٢٠١٤م)

هذه الترجمة العربية مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:

By: Jonathan A. Iggo

© Oxford University Press, 2005

This translation of NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry originally published in English in 2005 is published by an arrangement with Oxford University Press.

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

أيجو ، جوناثان

مطيافية الطنين النووي المغناطيسي في الكيمياء غير العضوية ، جوناثان آيجو ؛ محمد سعادة المراشدة ؛ محمد رفيق صديقي – الرياض ، ١٤٣٥هـ

١٧٣ص ؛ ١٧ × ٢٤ سم

ردمك: ٢-٢٧٦-٥٠٧-٦٠٣-٩٧٨

١- الرنين النووي المغناطيسي ٢ -الكيمياء غير العضوية أ-المراشدة ، محمد سعادة (مترجم) ب-صديقي ، محمد رفيق (مترجم) ج – العنوان

ديوي ٥٣٨,٣ ١٤٣٥/٥٩٥٩

رقم الإيداع: ١٤٣٥/٥٩٥٩

ردمك: ٢-٢٧٦-٥٠٧-٦٠٣-٩٧٨

وافق المجلس العلمي بالجامعة على إعادة طباعة هذا الكتاب، في اجتماعه السادس عشر للعام الدارسي ١٤٣٤هـ /١٤٣٥هـ المعقود ١٤٣٥/٥/٩هـ الموافق ٢٠١٤/٣/١٠م.

النشر العلمي والمطابع ١٤٣٥هـ

مقدمة المترجمين للطبعة الثانية

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله. إنه لمن دواعي سرورنا أن تنفذ الطبعة السابقة بهذه السرعة مما يوحي باهتمام العاملين في مجال الطنين النووي المغناطيسي (ط. ن. م) في الكيمياء العضوية بهذه التقنية المفيدة والمهمة في تحديد البنية التركيبية للمركبات غير العضوية.

نعتقد أن الإقبال على هذا الكتاب كان بسبب قلة أو ندرة الكتب العربية التي تتعرض لمجال الطنين النووي المغناطيسي في الكيمياء غير العضوية، وهو ما يوجب أن يحفز العاملين في هذا المجال لبذل المزيد من الجهد للتأليف فيه باللغة العربية أو ترجمة كتب تتعرض إلى هذا المجال من اللغات الأخرى إلى اللغة العربية.

لا يوجد تغيير في هذه الطبعة أو إضافة مادة أخرى لأن هذا الكتاب مترجم ولا يحق لنا التعديل أو التغيير فيه إلا بإذن من المؤلف والناشر، هذا بالإضافة إلى اعتقادنا أن مادته تفي بالغرض لمدرسي الكيمياء العضوية أو طلابها.

أخيراً نتوجه بالشكر الجزيل للعاملين في مركز الترجمة والمجلس العلمي ودار جامعة الملك سعود للنشر على جهودهم الطيبة لإخراج هذا الكتاب، والله سبحانه وتعالى الموفق.

المترجمان

مقدمة المترجمين للطبعة الأولى

تلعب مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (**ط،ن.م**) دورا مهما في تحديد البنية التركيبية للمركبات. ولكن غالبا ما تطبق هذه التقنية لتحديد البنية التركيبية للمركبات العضوية. على كل حال، هذا الكتاب هو مثال واضح لتطبيقات عديدة لتقنية الطنين النووي المغناطيسي في مجال الكيمياء غير العضوية. هذا الكتاب هو امتداد مثالي للكتاب الأول الذي ترجمناه من نفس سلسلة أكسفورد، ونعتقد أنه سيعطي الطلاب فكرة ممتازة عن تطبيقات الطنين النووي المغناطيسي في الكيمياء غير العضوية باستخدام طرق غير رياضية. يعرض هذا الكتاب بوضوح شمول تقنية الطنين النووي المغناطيسي بجانب مطيافية البروتون والكربون-١٣ المألوفة.

سوف يعين هذا الكتاب، ليس فقط طلاب المرحلة الجامعية، بل طلاب الدراسات العليا الذين يبحثون عن فهم تطبيقات الطنين النووي المغناطيسي في الكيمياء غير العضوية. يعالج هذا الكتاب الأسس وتعيين التركيب البنائي من وجهة نظر مختلفة تماما مقارنة بالكتب التقليدية المتعلقة بهذا المجال والتي ترتكز أساسا على

الكيمياء العضوية. يوجد هناك أيضا أمثلة واضحة للقراء في التطبيقات الحديثة مثل الطنين النووي المغناطيسي ثنائي الأبعاد 2D NMR في الكيمياء غير العضوية. عالجت تطبيقات مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للحالة الصلبة المركبات غير العضوية أكثر مما هي للمركبات العضوية. كان الهدف الأكبر من وضع هذا الكتاب بصورته الحالية هو تفصيلات مطيافية الحالة الصلبة؛ على كل حال، يعطي هذا الكتاب الطلاب فرصة لتذوق هذه التقنية المفيدة.

كل ما نرجوه أن يعطي هذا الكتاب خلفية جيدة لدارسي الكيمياء غير العضوية الذين يرغبون في استيعاب مفاهيم وتطبيقات هذه التقنية الطيفية المهمة.

في الختام، نتوجه بالشكر الجزيل لمن ساهم في إخراج هذا الكتاب، ونخص بالذكر مدير مركز الترجمة الأستاذ الدكتور **محمود سليم الدين منشي** على حسن تعاونه ودعمه المتواصل لنا.

المترجمان

هدف هذه السلسلة

تعتبر تقنية *الطنين النووي المغناطيسي NMR* (*ط.ن.م*) – وسنرمز لها بهذا الاختصار فيما بعد – التقنية الأهم المستخدمة لتحديد التركيب البنائي للمركبات .كتبت معظم الكتب إما من وجهة نظر أساسية فيزيائية ، أو هي موجهة نحو تطبيقات الكيمياء العضوية .أهمية ط.ن.م في الكيمياء غير العضوية لا يمكن تجاهلها ، وهذا المجال يحتاج لفهم سمات ط.ن.م التي نحتاجها بشكل أقل في الكيمياء العضوية مثل : النوى رباعية القطب ، انعكاسات خطوط الطيف Satellites ، السلوك المتغير وتأثيرات الحالة الصلبة . وقد صممت سلسة أكسفورد لمبادئ الكيمياء لردم هذه الفجوة ولإعطاء مقدمة دقيقة ومنسطة لجميع طلاب الكيمياء بتوفير مادة علمية تصلح في العادة لتكوين ٨ – ١٠ محاضرات .بالإضافة لإعطاء معلومات متجددة عن الكيمياء ، تصف هذه السلسلة التفسيرات والأسباب التي تكون إطار عمل لفهم المعلومات الحديثة عن الكيمياء غير العضوية.

استغل جوناثان آيجو خبرته الجيدة لتطوير تطبيقات ط.ن.م في الكيمياء غير العضوية والعضو معدنية لتوفير خلفية جيدة في ط.ن.م في الأنظمة غير العضوية .وهذا يوفر مقدمة سهلة متجددة في هذا المجال لطلاب المرحلة الجامعية ومرحلة الدراسات العليا.

جون إيفانز
قسم الكيمياء، جامعة ساوثمبتون

تمهيد

يتعرف معظم الطلاب على مطيافية ط.ن.م أولا في الكيمياء العضوية. إن الطريقة المعتادة هي الاهتمام بتفسير أطياف البروتون في ط.ن.م وتجاهل معظم ، إن لم يكن كل الأسس الفيزيائية التقنية. بينما تمكن هذه الطريقة الطلاب من تفسير أطياف البروتون البسيطة فإن الكثير منهم يواجه صعوبات في تفسير أطياف ط.ن.م لنوى أخرى – بعضهم لا يعرف أن ط.ن.م تشمل أكثر من البروتونات !يهدف هذا الكتاب لتوفير خلفية غير رياضية في فيزياء مطيافية ط.ن.م واستخدامها في استكشاف استخدامات مطيافية ط.ن.م في الكيمياء غير العضوية .يأمل المؤلف أن الفصل الأول " الأساسيات " والثاني" تعيين التركيب البنائي " سيكون مفيدا وفي متناول طلاب السنة الثانية الكيميائية وما فوق ، بينما الفصل الثالث" العمليات الديناميكية (الحراكية)" Dynamic processes يمتد لطلاب السنة الثالثة .يعطي الفصل الرابع مقدمة مختصرة عن الحالة الصلبة .

حاول المؤلف إدراج أمثلة من مختلف مجالات الكيمياء غير العضوية حيث تتوفر أمثلة مناسبة ، وعلى كل حال ، تعكس الأمثلة المستخدمة في هذا الكتاب كمية

العمل المبذول في كل نواة .ليست كل الأمثلة الموصوفة هنا من صنع المؤلف نفسه ؛ فهناك شكر لآخرين موجود في النص حيثما وجدت أمثلة معينة ؛ ولأن البيانات أخذت من مصادر مختلفة ، لتوفير بيانات مقارنة ، كان من غير الممكن شكر العاملين خلال النص فشكرهم تم هنا.

جوناثان آيجو، ليفربول ١٩٩٩

المحتويات

مقدمة المترجمين للطبعة الثانية.....هـ
مقدمة المترجمين للطبعة الأولى .....ز
هدف هذه السلسلة.....ط
تمهيد .....ك
الفصل الأول: الأسس (المبادئ) ١
(١,١) مقدمة ١
(١,٢) الأعداد الكمية، مستويات الطاقة وأشياء أخرى ٣
(١,٢,١) الغزل النووي.....٤
(١,٢,٢) الزخم المغزلي الزاوي والعزم النووي المغناطيسي ٧
(١,٢,٣) أرقام الكم المغزلية النووية ٧
(١,٣) تداخل الغزل النووي مع المجال المغناطيسي.....٨
(١,٣,١) تأثير تطبيق المجال المغناطيسي ٨
(١,٣,٢) طاقات حالات الكم النووي ٩

(١,٤) مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ١٠
(١,٤,١) الترددات الطنينية ١٠
(١,٤,٢) قواعد الاختيار ١١
(١,٤,٣) شدة خطوط الطيف ١١
(١,٥) الغزل النووي وبيئته المحيطة ١٣
(١,٥,١) مقاييس الزمن ١٤
(١,٦) الحجب الكيميائي ١٤
(١,٦,١) الانزياح الكيميائي ومقياس الجزء من المليون ١٦
(١,٧) الازدواج العددي (غير الموجه)..... ١٨
(١,٧,١) الازدواج مع نواة ذات غزل ٢/١ - ميكانيكية الازدواج العددي-١ ..... ٢٠
(١,٧,٢) ميكانيكية الازدواج العددي-٢ ..... ٢١
(١,٧,٣) عدم الازدواج ٢٢
(١,٧,٤) ميكانيكية عدم الازدواج..... ٢٣
(١,٧,٥) ثابت الازدواج..... ٢٤
(١,٧,٦) الازدواج مع نواة لها غزل > ٢/١ ..... ٢٥
(١,٧,٧) الازدواج مع عدة نوى متماثلة لها غزل ٢/١ ..... ٢٦
(١,٧,٨) الازدواج مع عدة نوى متماثلة لها غزل > ٢/١ ..... ٢٧
(١,٧,٩) الازدواج مع نوى غير متكافئة ٢٧
(١,٧,١٠) مخططات العصا..... ٢٩
(١,٨) الازدواجات ثنائية الدرجة ٢٩

(١,٨,١) التكافؤ الكيميائي مقابل التكافؤ المغناطيسي ٣٠
(١,٩) الوفرة الطبيعية ٣٣
(١,٩,١) النظائر المتماكبة ٣٥
(١,٩,٢) انعكاسات خطوط الطيف ٣٦
(١,١٠) الاسترخاء ٣٧
(١,١٠,١) ميكانيكيات الاسترخاء..... ٣٩
(١,١٠,٢) الاسترخاء ثنائي القطب..... ٣٩
(١,١٠,٣) الاسترخاء رباعي القطب ٤٢
(١,١١) التجارب العملية ٤٤
(١,١١,١) مطيافية موجة ط.ن.م المتصلة ٤٤
(١,١١,٢) طريقة تحول فوريه ٤٥
(١,١٢) النموذج المتجه والاطار الدوار ٤٦
(١,١٢,١) العزم المغناطيسي لمجموعة من حالات الغزل ٤٦
(١,١٢,٢) دوران الغزل النووي..... ٤٨
(١,١٢,٣) الهيكل الدوار..... ٤٨
(١,١٢,٤) نبضة الإثارة ٤٩
(١,١٢,٥) النموذج المتجه للانزياحات الكيميائية ٥١
(١,١٢,٦) النموذج المتجه للازدواجات العددية ٥١
(١,١٢,٧) صورة النموذج المتجه للاسترخاء ٥٢
(١,١٢,٨) قياس T_1 و T_2..... ٥٤

الفصل الثاني: تحديد التركيب البنائي..... ٥٥
(٢,١) مقدمة ٥٥
(٢,٢) تفسير طيف ط.ن.م ٥٦
(٢,٢,١) التفريق بين الانزياحات الكيميائية والازدواجات العددية (غير الموجهة) ٥٦
(٢,٢,٢) تعيين الازدواجات وأنماط الازدواجات ٥٨
(٢,٢,٣) انعكاس خطوط الطيف ٦١
(٢,٣) اتجاهات عامة للانزياح الكيميائي ٦٣
(٢,٣,١) العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي- الشكل الفراغي ٦٣
(٢,٣,٢) العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي - السالبية الكهربية ، الشحنة وحالة التأكسد ٦٦
(٢,٣,٣) العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي - العدد التناسقي ٦٧
(٢,٣,٤) العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي- تأثير التناسق على المتصلات (اللجند) ٦٩
(٢,٣,٥) العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي - تأثير التناسق على المعدن الانتقالي ٧١
(٢,٤) اتجاهات عامة لثابت الازدواج ٧٣
(٢,٤,١) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- النسبة الجيرومغناطيسية ٧٤
(٢,٤,٢) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- الدورية ٧٤
(٢,٤,٣) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- خصائص المدارs في الرابطة. ٧٦
(٢,٤,٤) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- التهجين ٧٦

(٢,٤,٥) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- العدد التناسقي ٧٨
(٢,٤,٦) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- السالبية الكهربية ٧٨
(٢,٤,٧) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- تأثير - ترانز..... ٨٠
(٢,٤,٨) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- زوايا الروابط الداخلية ٨١
(٢,٤,٩) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- الزوج الإلكتروني الحر..... ٨٥
(٢,٤,١٠) العوامل المؤثرة على ثابت الازدواج- الحالة التأكسدية ٨٦
(٢,٥) الاسترخاء والتركيب البنائي ٨٧
(٢,٥,١) معقدات الهيدروجين الجزيئية ٨٩
(٢,٥,٢) التحرير الطيفي باستخدام أزمنة الاسترخاء..... ٩٣
(٢,٥,٣) هيدروجين على سطح المعدن ٩٤
(٢,٦) طرق النبضة المتعددة ٩٧
(٢,٦,١) طرق ط. ن.م أحادية البعد ٩٧
(٢,٦,٢) مطيافية ط.ن.م ثنائية الأبعاد..... ١٠٠
(٢,٦,٢,١) المطيافية الترابطية ١٠٢
(٢,٦,٢,٢) الاتساق الكمي المتعدد الغير متجانس القوى..... ١٠٤
الفصل الثالث: العمليات الديناميكية والطنين النووي المغناطيسي(ط. ن.م) .. ١٠٧
(٣,١) مقدمة ١٠٧
(٣,٢) بعض النظرية..... ١٠٨
(٣,٢,١) مقياس زمن ط.ن.م ١٠٨
(٣,٢,٢) حدود التبادل السريع والبطيء ١١٠
(٣,٢,٣) تأثير الحرارة ١١١

(٣,٢,٤) التبادل المنسق مقابل التبادل غير المنسق..... ١١٢
(٣,٣) تعيين الثوابت الدالة الثيرموديناميكية والحركية للتبادل ١١٤
(٣,٣,١) ثابت السرعة ١١٥
(٣,٣,٢) $\Delta G^{\ddagger}$ ١١٥
(٣,٣,٣) تحليل شكل خط الطيف ١١٦
(٣,٣,٤) التعريض(الاتساع) التفاضلي ١١٨
(٣,٣,٥) العمليات الديناميكية متعددة المواقع ١١٩
(٣,٤) تأثير العمليات الديناميكية على الاسترخاء..... ١٢٠
(٣,٥) انتقال الإشباع ١٢١
(٣,٥,١) مراقبة التبادل باستخدام نقل الإشباع ١٢٢
(٣,٥,٢) حساب السرعة باستخدام نقل الإشباع..... ١٢٤
(٣,٦) تأثير التبادل على الازدواج المغزلي- المغزلي ١٢٦
(٣,٦,١) توسيط ثابت الازدواج في عملية ضمن جزيئية..... ١٢٦
(٣,٦,٢) عدم الازدواج التبادلي في عملية بين جزيئية ١٢٧
(٣,٧) الطرق ثنائية الأبعاد لدراسة التبادل..... ١٢٩
(٣,٧,١) مطيافية التبادل..... ١٣٠
(٣,٧,٢) التبادل متعدد المواقع..... ١٣١
(٣,٧,٣) التبادل الافتراضي..... ١٣١
الفصل الرابع: الحالة الصلبة..... ١٣٧
(٤,١) مقدمة ١٣٧
(٤,٢) التداخلات النووية في الحالة الصلبة ١٣٩

(٤,٢,١) تباين الحجب ١٤٠
(٤,٢,٢) نظام المحور الرئيسي ١٤٢
(٤,٢,٣) التداخلات ثنائية القطب..... ١٤٢
(٤,٣) لف الزاوية السحرية ١٤٤
(٤,٣,١) تطبيقات لف الزاوية السحرية في ط.ن.م..... ١٤٦
(٤,٤) الاستقطاب التبادلي ١٤٨
(٤,٤,١) تطبيقات الاستقطاب التبادلي ١٤٩
اختصارات..... **١٥١**
المراجع **١٥٣**
ثبت المصطلحات **١٥٥**
أولاً: عربي – إنجليزي ١٥٥
ثانياً: إنجليزي – عربي ١٦٢
كشاف الموضوعات **١٦٩**