



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الأنبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

منهج

(التشخيص العضوي الطيفي)

(Spectrometric Organic Identification)

المرحلة الرابعة

الكورس الاول

الاستاذ المساعد

د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

المحاضرة الاولى

مفردات منهج التشخيص العضوي الطيفي

* مقدمة في التشخيص العضوي

* الفصل الاول : مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR)

- المقدمة
- ميكانيكية امتصاص الاشعة تحت الحمراء
- انواع الاهتزازات في الجزيئة العضوية
- اجزاء الجهاز
- تحضير العينة
- ملاحظات وقواعد مهمة في طيف IR والعوامل المؤثرة على موقع الحزم وتتضمن :
(المركبات الاروماتية ، المركبات الاليفاتية ، الالكانات ، الالكينات ، الالكينات ، الكحولات والفينولات ، الامينات ، الاثيرات ، مركبات الكربونيل ، مركبات السلفونيل ، المركبتان ، النتريلات ، الانظمة الاروماتية)
- المجاميع الفعالة و أماكن ظهورها في طيف IR
- تطبيقات (IR) في تشخيص المركبات العضوية
- مسائل في طيف IR

* الفصل الثاني : مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR)

1 - $^1\text{H-NMR}$

- المقدمة
- اجزاء الجهاز
- تحضير العينة
- كيفية حدوث الرنين النووي
- الحجب واللاحجب
- الإزاحة الكيميائية
- قياسات موقع الاشارة في طيف $^1\text{H-NMR}$
- ملاحظات مهمة في مطيافية $^1\text{H-NMR}$
- الفوائد والاستنتاجات من الاشارات في طيف $^1\text{H-NMR}$
- انشطار اشارات الرنين واسبابه
- الانظمة الاروماتية
- مواقع الازاحة الكيميائية للبروتونات في طيف $^1\text{H-NMR}$
- تطبيقات ($^1\text{H-NMR}$) في تشخيص المركبات العضوية
- مسائل في طيف $^1\text{H-NMR}$

^{13}C - NMR – 2

- المقدمة
- ملاحظات مهمة في طيف ^{13}C - NMR
- مواقع الازاحة الكيميائية لبعض ذرات ^{13}C
- امثلة على طيف ^{13}C - NMR
- مسائل في طيف ^{13}C - NMR

*** الفصل الثالث : مطيافية الاشعة فوق البنفسجية (UV)**

- المقدمة
- الفوائد والاستنتاجات من استخدام طيف uv في تشخيص المركبات العضوية
- اجزاء الجهاز
- ميكانيكية امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية
- مصطلحات مهمة في طيف uv
- العوامل المؤثرة على مواقع الحزم في طيف الأشعة فوق البنفسجية (الاوكسوكروم ، التآصر الهيدروجيني ، لتعاقب ، الإعاقة الفراغية)
- البنزين و مشتقاته و المركبات الأروماتية الأخرى
- تفسير اطياف الأشعة فوق البنفسجية .

*** الفصل الرابع : مطيافية الكتلة (MS)**

- المقدمة
- اجزاء الجهاز
- تهيئة النموذج
- الاستنتاجات من طيف الكتلة
- الشكل العام لطيف الكتلة
- تطبيقات وأمثلة لطيف (Mass) في تشخيص المركبات العضوية

*** مسائل في التشخيص الطيفي للمركبات العضوية****المصادر :**

- 1 – Spectrometric Identification Of Organic Compounds , Seventh Edition ,Robert M. Silverstein , New York , 2005
- 2 - Organic Chemistry ,Third Edition , Janice Gorzynski Smith , New York , 2011
- 3 – أطياف امتصاص الجزيئات العضوية ، ترجمة : أ.د. عبدالحسين خضير عباس الشربة ، جاسم محمد علي الراوي ، محمد احمد العراقي ، جامعة الموصل ، 1985 .

مقدمة في التشخيص العضوي :

Spectrometric identification

- التشخيص الطيفي :

هو معرفة الصيغة الجزيئية و التركيبية للمركب العضوي المجهول باستخدام الاجهزة الطيفية ، وفي هذه الطريقة يمكن تشخيص المركبات العضوية بفترة قصيرة و بنتائج اضبط و أدق ، ومن الاجهزة الطيفية المستخدمة هي :

1- مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) :

وتفيد هذه التقنية في التعرف على وجود المجاميع الفعالة كمجاميع $[C-O-C, NO, C=O, NH_2, OH...ext.]$ كما يفيد بالتعرف على نوع المركب العضوي اليقاتي ام اروماتي، وايضاً يفيد في التعرف على نوع الاصرة C-C (احادية ، ثنائية ، ثلاثية) .

2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) :

(^1H-NMR) : وتستخدم هذه التقنية في تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على عدد ونوع ذرات الهيدروجين في المركبات العضوي و التعرف على موقع وطبيعة المجاميع الفعالة و بالتالي التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب العضوي المجهول .

($^{13}C-NMR$) : وتستخدم هذه التقنية في تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على عدد ونوع ذرات الكربون في المركب العضوي و التعرف على مواقع المجاميع الفعالة و بالتالي التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب العضوي المجهول .

3- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية (UV) :

وتستخدم هذه التقنية في التعرف على وجود الاواصر المزدوجة في المركب العضوي ، ومعرفة وجود التعاقب وكذلك التعرف على نوع الاواصر، وعلى وجود المجاميع الفعالة ، كما تفيد هذه التقنية في التعرف على وجود مجاميع الكروموفور مثل ($C=C, C=O, N=N$) والاكسوكروم مثل (OH, NH) ومواقعها في جزيئة المركب العضوي .

4- مطيافية الكتلة (MS) :

ان الغاية الاساسية من هذه التقنية هو تعيين الوزن الجزيئي للمركب العضوي ، كما يفيد في التعرف على وجود بعض النظائر، و كذلك التعرف على وجود المجاميع الفعالة في المركب العضوي.

ان جميع هذه الاجهزة الطيفية تعطينا صورة للمركب العضوي او ما يسمى بالطيف (Spectrom) ويكون بشكل اما حزم امتصاص او اشارات او بشكل قمم او جداول وحسب نوعية التقنية المستخدمة ومن صورة الطيف هذه يمكن جمع المعلومات للتعرف على الصيغة الجزيئية و التركيبية للمركب العضوي . وهذا الطيف يمثل دراسة التداخلات بين الطاقة الشعاعية ضمن الطيف الكهرومغناطيسي والجزيئة العضوية والتغيرات التي ستحدث للجزيئة عند تعرضها للاشعة والتي يمكن تمثيلها بحزم الامتصاص او الاشارات وغيرها وحسب تقنية الطيف المستخدمة .

– التشخيص الكيميائي (العملي) :

و تتمثل باستخدام الطرق الكيميائية و الفيزيائية كاللون و الانصهار و الاذابة و التفاعلات الكيميائية و كشف الطوائف و هذه الطرق هي اول الطرق التي استخدمت في تشخيص المركبات العضوية و معرفة المجاميع الفعالة فيها ولكن هذا التشخيص او هذه الطريقة لا يمكن الاعتماد عليها كلياً في تشخيص المركبات العضوية الا ما ندر و سيتم استخدامها في المختبر للتعرف على طرق تشخيص المركبات العضوية بالطرق الكيميائية .

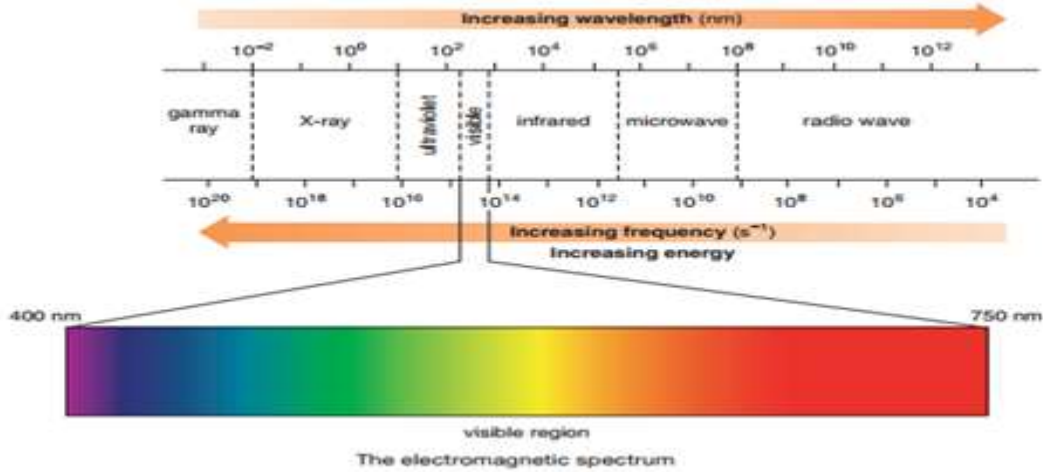
Electromagnetic Spectrom

الطيف الكهرومغناطيسي :

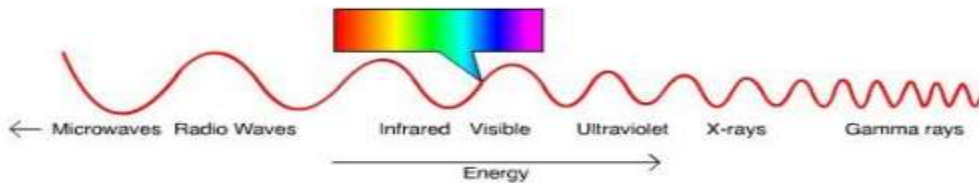
هو التمثيل العام للامواج الكهرومغناطيسية و يتكون من الاجزاء التالية : -

- 1 – الاشعة الكونية (Cosmic rays)
- 2- اشعة كاما (Camma ray)
- 3 – اشعة أكس (X – ray)
- 4 – الاشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet rays)
- 5 – الاشعة المرئية (Visible rays)
- 6 – الاشعة تحت الحمراء (Infrared rays)
- 7 – اشعة الميكروويف (Microwaves ray)
- 8 – الاشعة الراديوية (Radio rays)

والمخطط التالي يوضح الطيف الكهرومغناطيسي :



هذا المخطط يوضح العلاقة بين الطول الموجي والطاقة حيث ان العلاقة عكسية :



المحاضرة الثانية

الفصل الاول

مطيافية الاشعة تحت الحمراء

(Infrared spectroscopy) (IR)

المقدمة :

ان الغاية الاساسية من استخدام جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء هي تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على وجود المجاميع الفعالة في المركبات العضوية كمجاميع الهيدروكسيل و الامين و الكربونيل (OH , NH₂ , C=O , و غيرها) . كما يستخدم في التعرف على نوع الاصرة (C-C) الاحادية و الثنائية و الثلاثية ، وايضا" التعرف على نوع المركب العضوي اليقاتي ام اروماتي .

ان مدى الاشعة تحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح بين (0.78-100 μm) وان الجزء المهم من هذا المدى المستخدم في مطيافية الاشعة تحت الحمراء هو الذي يتراوح بين (2.5-50 μm) والذي يقابله بالعدد الموجي (4000-200 cm^{-1}) .

ميكانيكية امتصاص الاشعة تحت الحمراء :

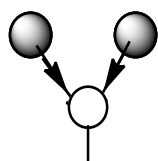
ان الاساس الذي يعتمد عليه ظهور الحزم في طيف (IR) هو انه عند تسليط الاشعة الكهرومغناطيسية في جهاز (IR) على جزيئة المركب العضوي فان الالكترونات المكونة للأواصر سوف تمتص هذه الاشعة و يتولد في الجزيئة مجال مغناطيسي و عند تساوي تردد الاشعة الكهرومغناطيسية (تحت الحمراء) المسلطة على الجزيئة مع تردد المجال الكهربائي الناتج للجزيئة سوف تعطي هذه المجموعة في الجزيئة حزمة امتصاص ، موقع هذه الحزمة و شدتها يعتمد على طبيعة و نوع تلك المجموعة او الاصرة الموجودة في تلك الجزيئة .

انواع الاهتزازات في الجزيئة العضوية :

يعتمد تردد حزمة الامتصاص في طيف (IR) على ثابت قوة الاصرة اولاً وعلى الكتل النسبية للذرات المتأصرة ثانياً . ولكي تكون الجزيئة فعالة في طيف (IR) يجب ان يحصل فيها تغير في العزم ثنائي القطب ، وهناك عدة انواع من الاهتزازات في الجزيئة العضوية الفعالة في طيف الاشعة تحت الحمراء :

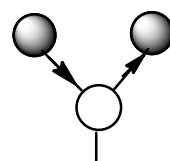
1- الاهتزازات الامتطاطية (Stretching Vibrations) :

وهي على نوعين :



Symmetrical

متناظرة

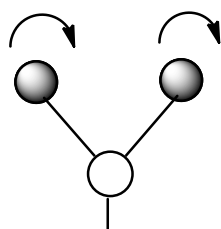


Asymmetrical

غير متناظرة

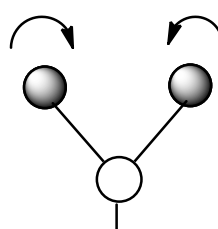
2- الاهتزازات الانحنائية (Bending Vibrations) :

وهي على اربعة انواع :



Rocking

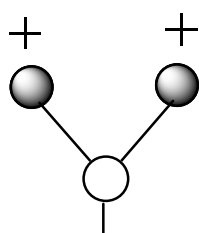
تأرجحية



Scissoring

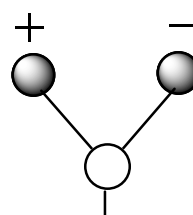
مقصيه

(داخل المستوي In-plane deformations)



Wagging

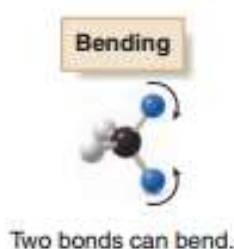
ارتجاجية



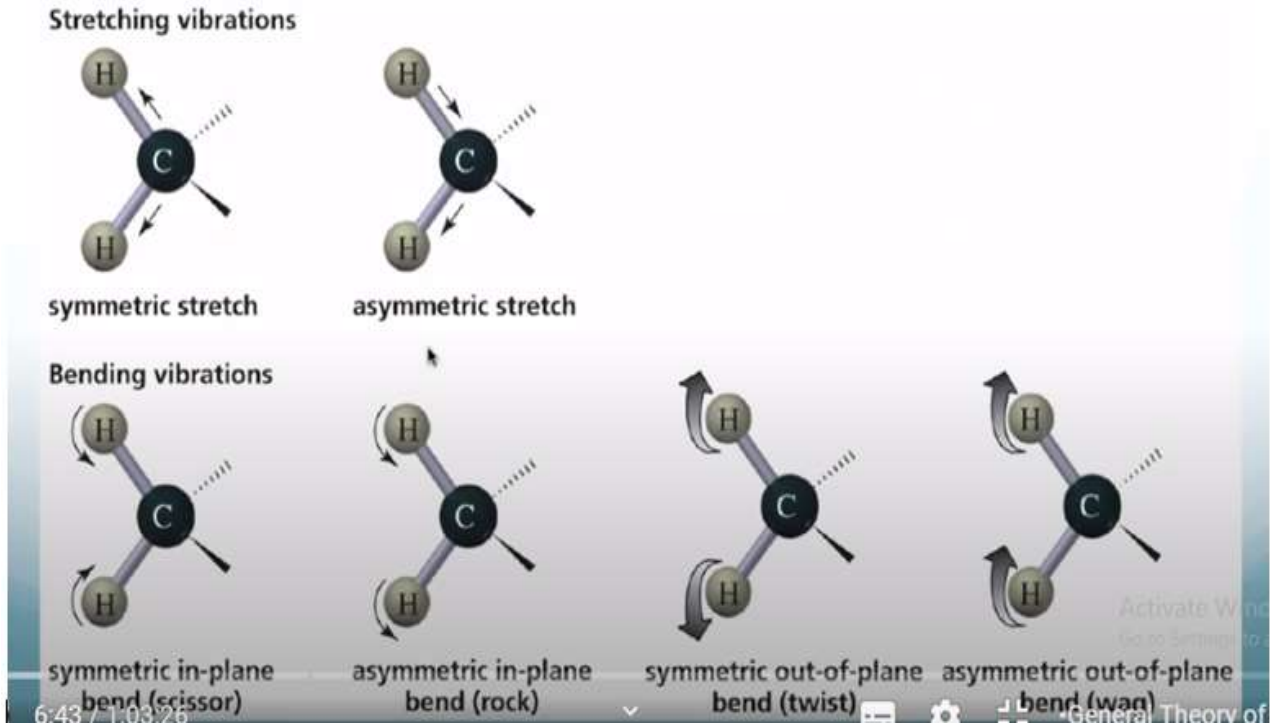
Twisting

التوائية

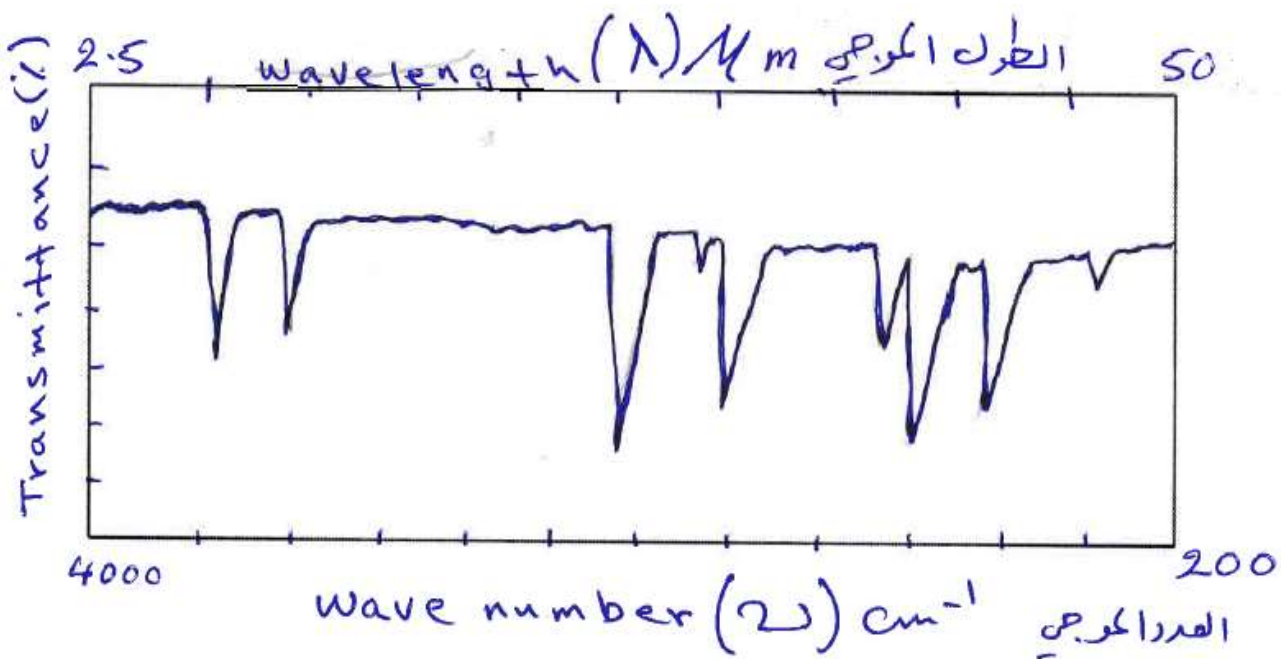
(خارج المستوي out - of plane deformations)



Normal modes of vibration = stretching and bending



و بشكل عام فان الاهتزازات الامتطاطية تحتاج الى طاقة اعلى من الاهتزازات الانحنائية لنفس المجموعة اي ان حزمة امتصاص المط تظهر بعدد موجي اعلى من حزمة الانحناء لنفس المجموعة. ان صورة طيف (IR) يمكن تمثيلها بالشكل التالي :



اجزاء الجهاز :

يتكون جهاز طيف (IR) من الاجزاء الرئيسية التالية :

- 1- مصدر الاشعة .
- 2- موضع النموذج .
- 3- الفوتوميتر (الخلية الضوئية)
- 4- المونوكروميتر
- 5- الكاشف .
- 6- المسجل .



Sample Preparation

تحضير العينة :

ان المادة العضوية المراد اخذ طيف (IR) لها اما ان تكون بحالة صلبة او سائلة او غازية و يتم تحضير العينة للمادة العضوية بالشكل التالي :-

1- الحالة الصلبة : و تتم بطريقتين

أ- عمل عينة :

ويتم في هذه الطريقة اخذ كمية قليلة جداً من المركب العضوي الصلب النقي والجاف بحدود (2 gm) و يوضع في جفنة خزفية خاصة بالتحليل الطيفي و يسحق سحقاً جيداً . ثم يضاف اليه قطرة واحدة من مادة (النوجل) وهي عبارة عن مزيج من هيدروكربونات بارافينية و يمزج بشكل جيد ثم يُأخذ هذا المزيج و يوضع بين قرصين من اقراص كلوريد الصوديوم الخاص بالتحليل الطيفية (IR) و يوضع في خلية خاصة و يُؤخذ طيف (IR) له . ولكن هذه الطريقة غير مفضلة في اغلب الاحيان والسبب هو ان مادة (النوجل) تُظهر حزم امتصاص تعود لمجاميع (C-C ,C-H) و هذه الحزم سوف تتداخل مع حزم امتصاص المركب العضوي المراد تشخيصه و بالتالي يصعب التشخيص .

ب- هاليدات الفلزات القلوية :

و يستخدم في هذه الطريقة مادة بروميد البوتاسيوم (KBr) الخاص بالتحليل الطيفية وذلك بأخذ كمية قليلة جداً من المركب العضوي الصلب (2 gm) و يوضع في جفنة خزفية خاصة ثم يضاف اليها مادة (KBr) بنسبة 1:2 ثم يسحق المزيج سحقاً جيداً و يعمل منه قرص بواسطة مكبس خاص ثم يوضع القرص في خلية خاصة و يؤخذ طيف (IR) له . وهذه الطريقة هي الطريقة المفضلة و ذلك لان جميع حزم الامتصاص التي ستظهر في الطيف تعود الى المركب العضوي ، اي ان مادة (KBr) لا تعطي اي حزمة امتصاص .

2- الحالة السائلة :

يتم اخذ طيف (IR) للمركب العضوي السائل و ذلك بأخذ قطرة واحدة من المركب و يوضع بين قرصين من اقراص كلوريد الصوديوم الخاص بالتحليل الطيفية ثم يوضع في خلية خاصة ثم يؤخذ طيف (IR) له . وجميع الحزم التي سوف تظهر في الطيف تعود الى المركب العضوي لأن اقراص (NaCl) لا يعطي اي حزمة امتصاص في طيف (IR) .

3- الحالة الغازية :

يتم اخذ طيف (IR) للمادة الغازية و ذلك بأخذ عينة في خلية خاصة و توضع في جهاز طيف (IR) ثم يؤخذ الطيف .

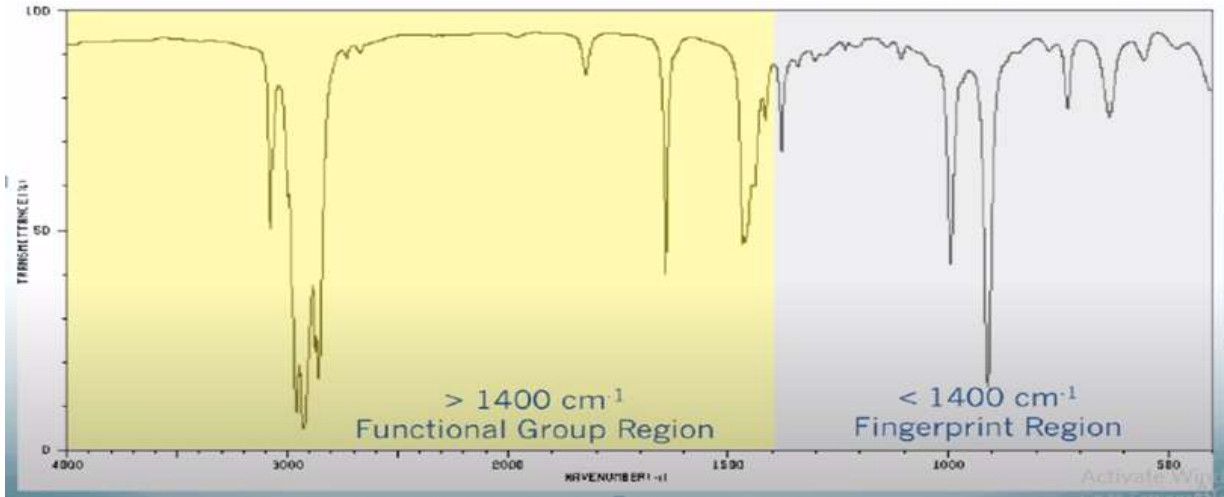
المحاضرة الثالثة

(ملاحظات و قواعد مهمة في طيف (IR) والعوامل المؤثرة على مواقع الحزم)

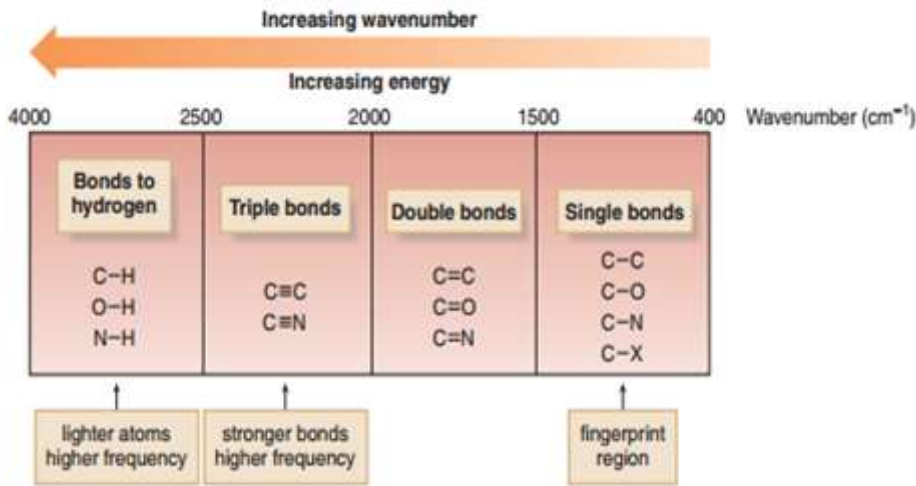
1- يمكن تقسيم طيف (IR) الى منطقتين رئيسيتين هما :

أ- المنطقة المحصورة عند المدى ($4000-1400 \text{ cm}^{-1}$) تسمى بمنطقة المجاميع الفعالة (Functional groups) حيث تظهر فيها حزم امتصاص المجاميع الفعالة مثل (الكاربونيل ، الامين ، الهيدروكسيل الخ)

ب- المنطقة الثانية هي المنطقة المحصورة عند المدى ($1400-400 \text{ cm}^{-1}$) و تسمى هذه المنطقة بمنطقة طبع الاصابع (Finger print) حيث تظهر في هذه المنطقة حزم امتصاص تختلف من مركب الى اخر ولا يوجد مركبين مختلفين لها نفس حزم الامتصاص في هذه المنطقة لهذا سميت هذه المنطقة بمنطقة طبع الاصابع . والمخطط التالي يوضح مناطق طيف (IR) :



والمخطط التالي يوضح بعض المجاميع الفعالة واماكن ظهورها :

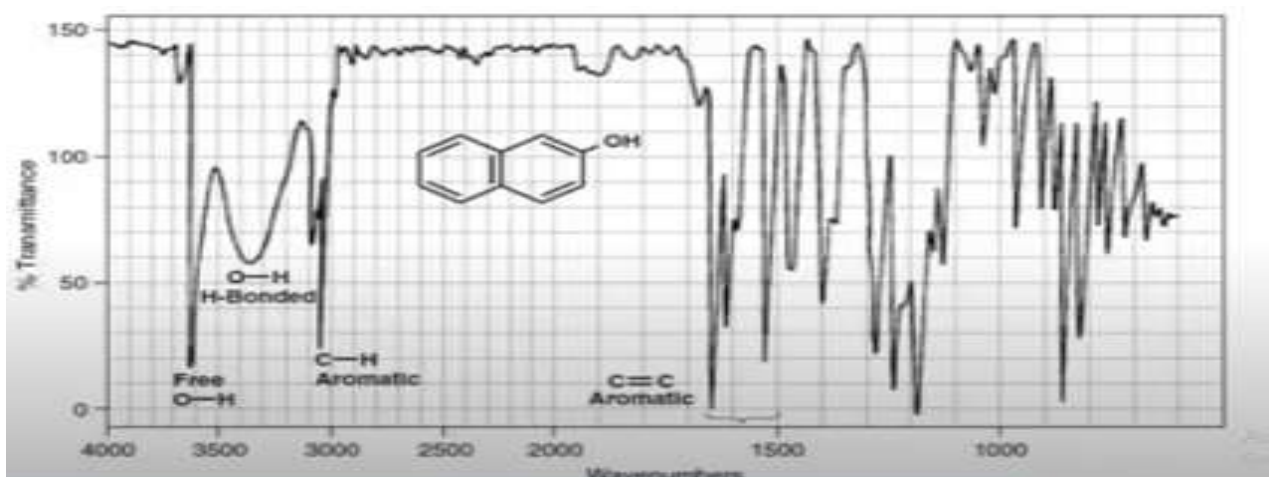


The four regions of the IR spectrum

Aromatic Compounds

2 - المركبات الاروماتية :

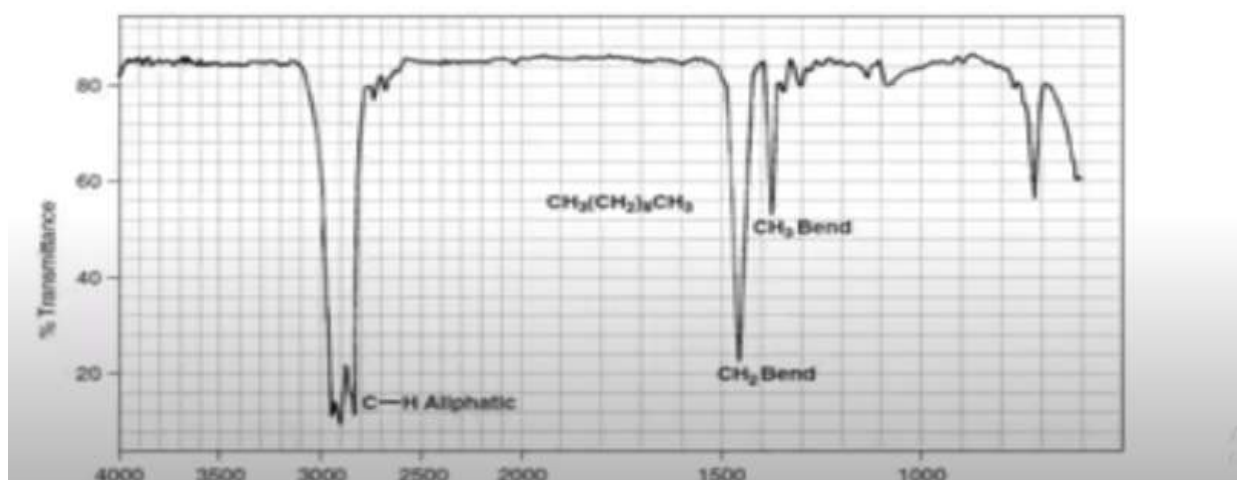
اذا اعطى الطيف حزمة امتصاص فوق (3000 cm^{-1}) اي بحدود ($3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C-H) الاروماتية وأعطى ثلاث الى اربعة حزم حادة وقوية عند المدى ($1600-1400\text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C=C) الاروماتية و اعطى ايضاً حزمة امتصاص انحاء لمجموعة (C-H) الاروماتية عند المدى ($900-700\text{ cm}^{-1}$) يدل ذلك على ان المركب اروماتي او يحتوي في تركيبه على حلقة اروماتية . والطيف التالي يوضح حزم الامتصاص للمركب الاروماتي :



Aliphatic Compounds

3 - المركبات الالفاتية :

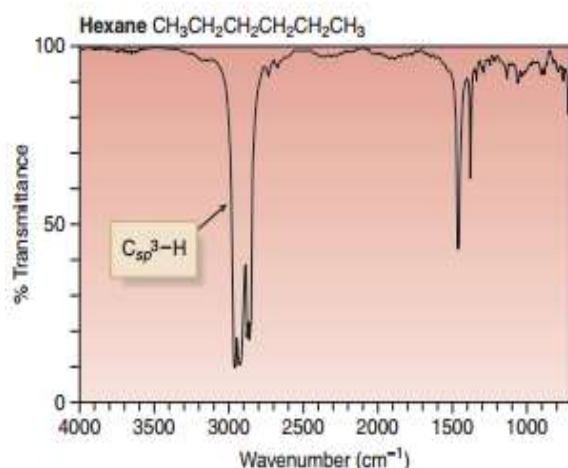
اذا لم يُظهر الطيف جميع الحزم المذكورة في المركب الاروماتي و اعطى حزمة امتصاص دون (3000 cm^{-1}) اي عند المدى ($3000 - 2840\text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C-H) الالفاتية فذلك يدل على ان المركب العضوي هو مركب اليفاتي . والطيف التالي يوضح حزم الامتصاص لمركب اليفاتي :



ملاحظة : اما اذا اعطى الطيف جميع الحزم المذكورة في النقطة (2 و 3) يدل ذلك على ان المركب العضوي يحتوي على حلقة اروماتية و سلسلة اليفاتية .

Alkanes

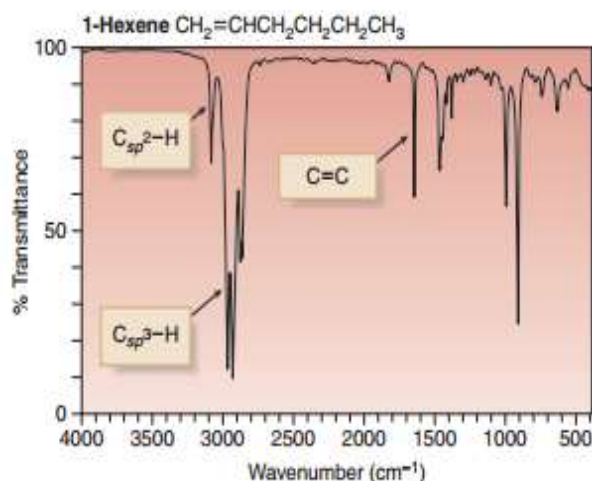
4 - الألكانات :



- The **alkane** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ has only C-C single bonds and sp^3 hybridized C atoms. Therefore, it has only one major absorption above 1500 cm^{-1} , its $C_{sp^3}-H$ absorption at $3000-2850\text{ cm}^{-1}$.

Alkenes

5 - الألكينات :

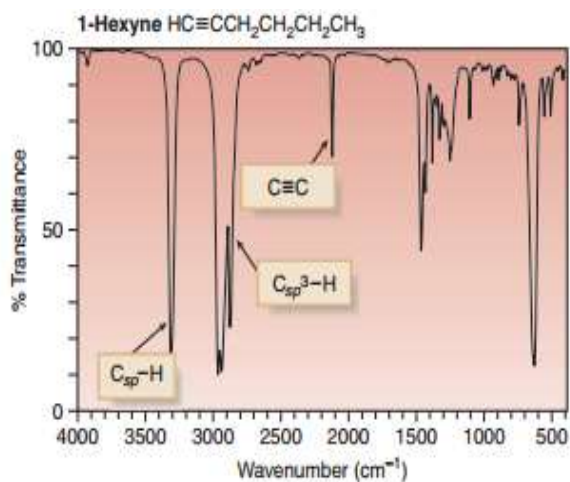


- The **alkene** $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ has a C=C and $C_{sp^2}-H$, in addition to its sp^3 hybridized C atoms. Therefore, there are three major absorptions above 1500 cm^{-1} :

- $C_{sp^2}-H$ at $3150-3000\text{ cm}^{-1}$
- $C_{sp^3}-H$ at $3000-2850\text{ cm}^{-1}$
- C=C at 1650 cm^{-1}

Alkynes

6 - الألكينات :



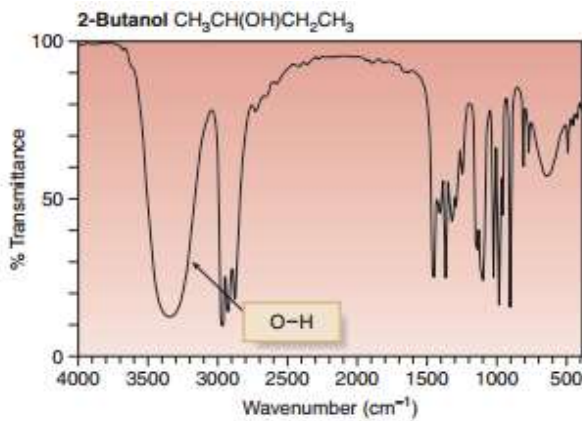
- The **alkyne** $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ has a $\text{C}\equiv\text{C}$ and $C_{sp}-H$, in addition to its sp^3 hybridized C atoms. Therefore, there are three major absorptions:

- $C_{sp}-H$ at 3300 cm^{-1}
- $C_{sp^3}-H$ at $3000-2850\text{ cm}^{-1}$
- $\text{C}\equiv\text{C}$ at $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$

Phenols & Alcohols

7 - الكحولات والفينولات :

ان ظهور حزمة قوية عند المدى ($3700-3200 \text{ cm}^{-1}$) فذلك يعتبر دليل قوي على ان المركب العضوي اما كحول او فينول عند وجود ذرة الاوكسجين ضمن صيغته الجزيئية حيث ان هذه المركبات تعطي حزمة امتصاص تعود الى المجموعة الفعالة الهيدروكسيل (OH) عند هذا المدى بالاضافة الى حزم الامتصاص الاخرى الخاصة بالمركب الاروماتي او الالفاتي . وفي حالة عدم وجود هذه المجموعة الفعالة في المركب العضوي وأظهر هذه الحزمة فيدل على ان المركب العضوي يحتوي على قليل من الرطوبة .



• The OH group in the alcohol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ shows a strong absorption at $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$.

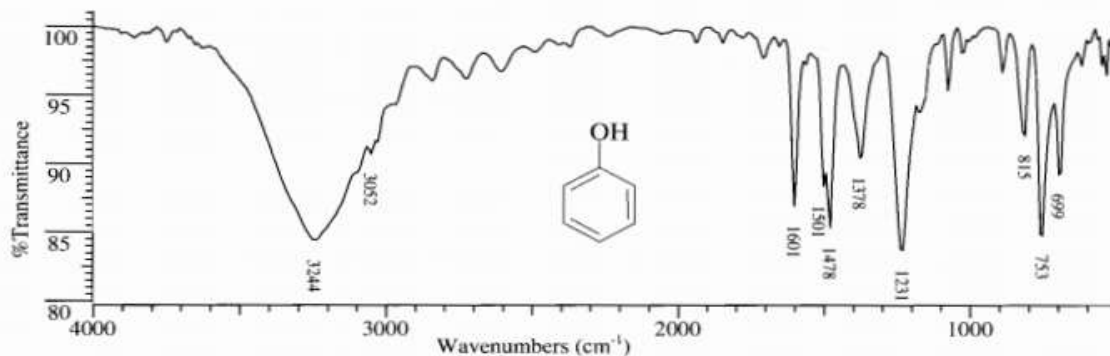


FIGURE 2.17. Phenol (Melt). Broad intermolecular hydrogen bonded, O—H stretch, 3244 cm^{-1} . Aromatic C—H stretch, 3052 cm^{-1} . Overtone or combination bands, $2000-1667 \text{ cm}^{-1}$. C=C ring stretch, $1601, 1501, 1478 \text{ cm}^{-1}$. In-plane O—H bend, 1378 cm^{-1} . C—O stretch, 1231 cm^{-1} . Out-of-plane C—H bend, $815, 753 \text{ cm}^{-1}$. Out-of-plane ring C=C bend, 699 cm^{-1} . (Broad) hydrogen-bonded, out-of-plane O—H bend, about 650 cm^{-1} .

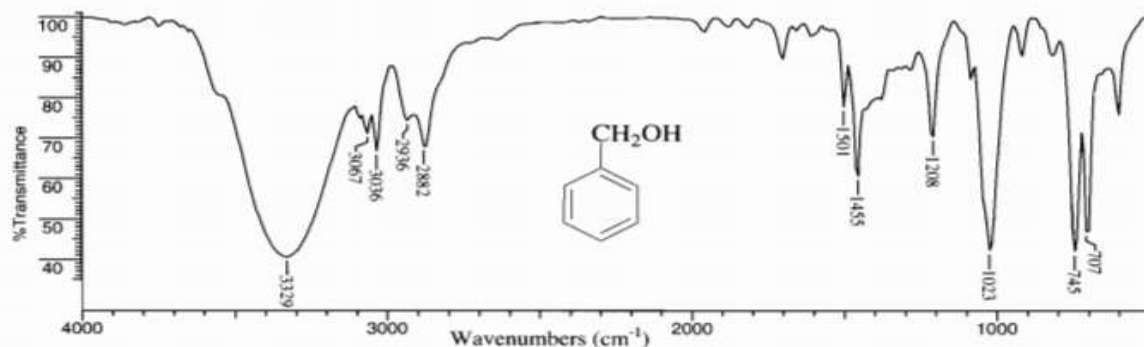
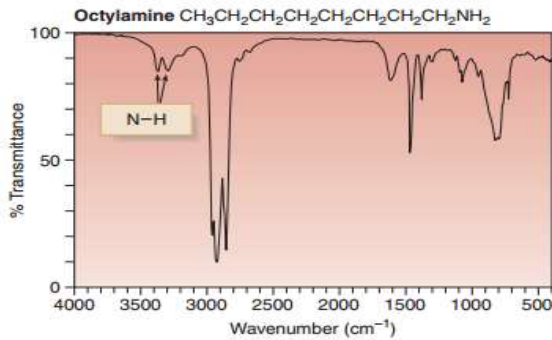


FIGURE 2.16. Benzyl alcohol. O—H stretch: intermolecular hydrogen bonded, 3329 cm^{-1} . C—H stretch: aromatic $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$. C—H stretch: methylene, $2940-2860 \text{ cm}^{-1}$. Overtone or combination bands, $2000-1667 \text{ cm}^{-1}$. C=C ring stretch, $1501, 1455 \text{ cm}^{-1}$, overlapped by CH_2 scissoring, about 1471 cm^{-1} . O—H bend, possibly augmented by C—H in-plane bend, 1209 cm^{-1} . C—O stretch, primary alcohol (see Table 2.5) 1023 cm^{-1} . Out-of-plane aromatic C—H bend, 745 cm^{-1} . Ring C=C bend, 707 cm^{-1} .

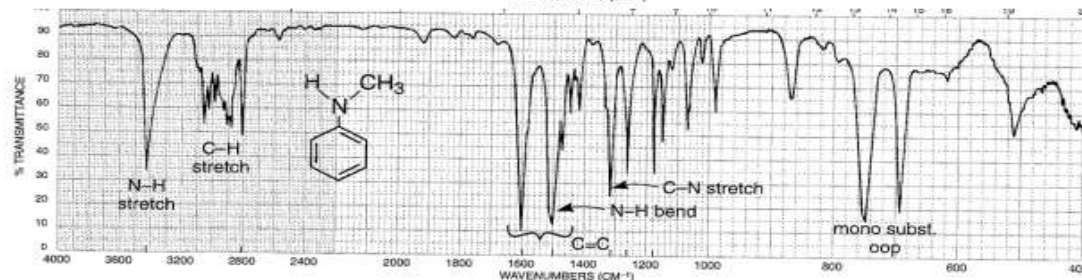
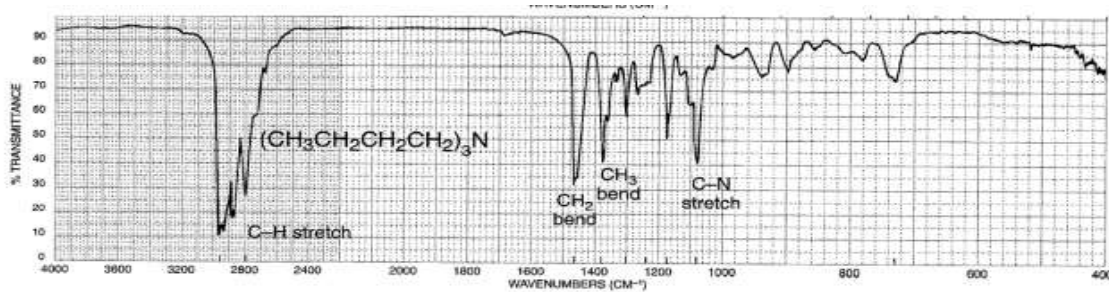
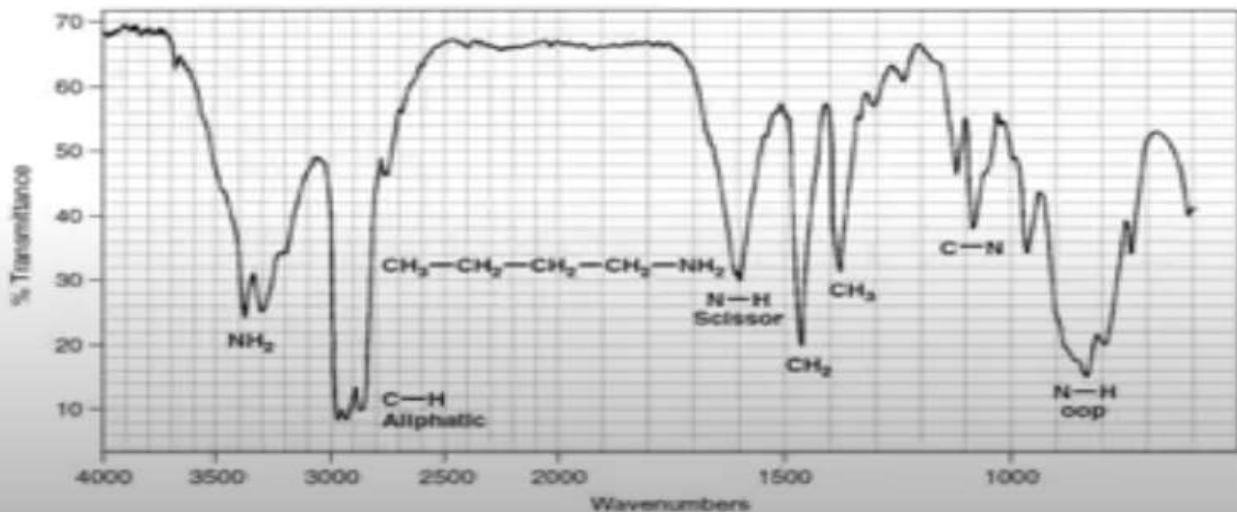
Amines

8 - الامينات :

الامينات الاولية (RNH_2) تعطي حزمتين امتصاص متصلتين قوية عند المدى ($3550\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) اما الامينات الثانوية (R_2NH) فانها تعطي حزمة امتصاص واحدة عند هذا المدى والتي تعود الى المجموعة الفعالة (NH) اما الامينات الثالثية (R_3N) فانها لاتعطي حزمة امتصاص في هذا المدى وكما موضح بالامثلة التالية :



- The N-H bonds in the amine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ give rise to two weak absorptions at 3300 and 3400 cm^{-1} .

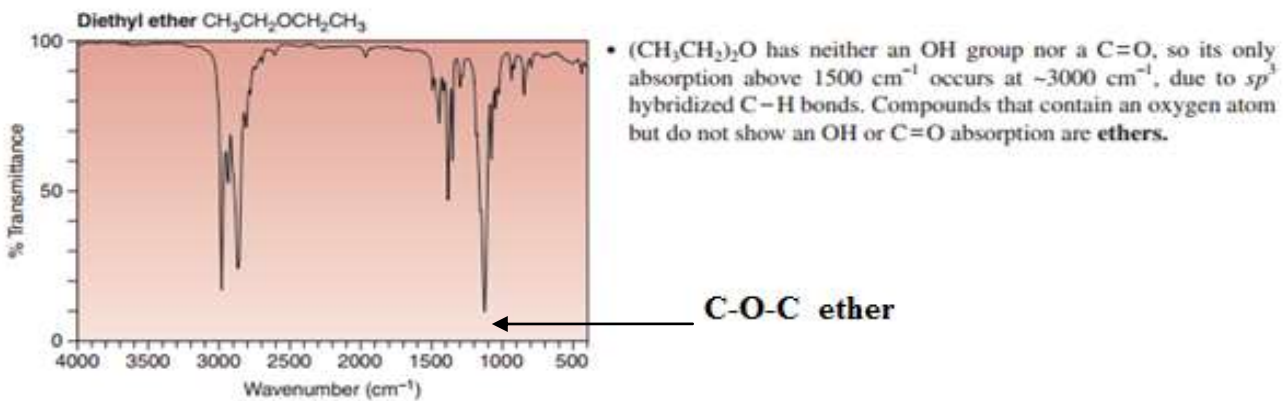


المحاضرة الرابعة

Ethers

9 - الايثرات :

تعتبر حزمة امتصاص (C-O-C) عند المدى ($1230-1000 \text{ cm}^{-1}$) هي الحزمة المهمة في تشخيص الايثرات غير انه يمكن ملاحظة ظهور هذه الحزمة في طيف المركبات الاوكسيجينية الاخرى كالكحولات و الالديهيدات و الكيتونات و الحوامض الكربوكسيلية و الاسترات ... الخ ، ولكن يتم اعتبار النموذج هو ايثر اذا لم يظهر المركب الاوكسيجيني حزمة امتصاص عند المدى ($3700-3200 \text{ cm}^{-1}$) والتي تعود الى امتصاص مجموعة الهيدروكسيل او حزمة امتصاص عند المدى ($1850-1550 \text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مجموعة الكربونيل .



Carbonyl Compounds

10 - مركبات الكربونيل :

تعتبر حزمة امتصاص مط مجموعة الكربونيل عند المدى ($1850-1550 \text{ cm}^{-1}$) من اكثر الحزم المميزة في تشخيص المركبات الكربونيلية ، وان سبب هذا المدى الواسع في تردد مجموعة الكربونيل يعود الى التأثيرات الالكترونية الجزيئية و المتمثلة بـ (المجاميع المعوضة ، التاصر الهيدروجيني الجزيئي الضمني و التفاعلات الداخلية غير المتاصره ... الخ) ، **والعوامل الجزيئية البينية و المتمثلة بـ (الحالة الفيزيائية واتحاد المذيب والتاصر الهيدروجيني الجزيئي البيني ... الخ)**.

وكما ذكرنا سابقاً فإن ثابت قوة الاصرة هو من اهم العوامل الذي يحدد تردد حزمة الامتصاص للمجموعة ، حيث يكون ثابت قوة الاصرة حسب الترتيب التالي :



اي ان ثابت قوة الاصرة الثلاثية أعلى من الثنائية و الثنائية أعلى من الاحادية ، وكلما يزداد ثابت قوة الاصرة يزداد تردد حزمة الامتصاص لتلك المجموعة .

وعليه فان اي عامل يسبب زيادة صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل (قلة قطبية مجموعة الكربونيل) سوف يزيد من ثابت قوة الاصرة لـ (C=O) وبالتالي سوف تمتص مجموعة الكربونيل بتردد أعلى . واي عامل يسبب قلة صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل (زيادة

قطبية مجموعة الكربونيل (سوف يقلل من ثابت قوة الاصرة لـ (C=O) وبالتالي سوف تمتص مجموعة الكربونيل بتردد أوطأ .

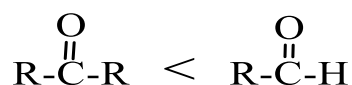
فعد دراسة امتصاص مجموعة الكربونيل في المركبات الكربونيلية ذات الصيغة العامة (R-C(=O)-X) حيث ان (R) مجموعة الكيلية ثابتة اما (X) هي المجموعة المتغيرة و تشمل المركبات التالية :

X = CH ₃ or CH ₂ CH ₃	Ketone
X = H	Aldehyde
X = OH	Carboxylic acid
X = OR	ester
X = O-CO-R	Anhydride
X = NH ₂	Amide
X = Cl , Br	acid halide

فإن هناك عدة عوامل تؤثر على امتصاص مجموعة الكربونيل هي :

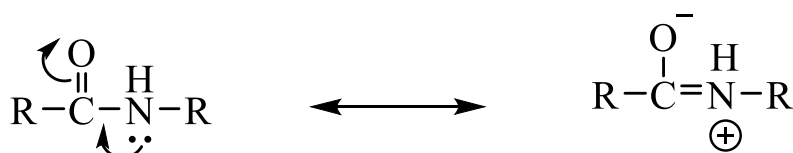
أ- الحث الإلكتروني الدافع والرنين :

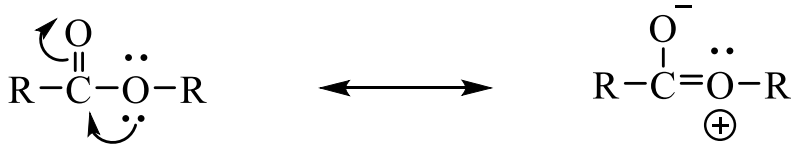
ان تأثير عامل الحث الإلكتروني الدافع والرنين يتسببان في تقليل صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل و بالتالي قلة ثابت قوة الاصرة و بالتالي امتصاص مجموعة الكربونيل في تردد اوطأ و ايسر مثال على تأثير الحث الإلكتروني الدافع هو:



اي ان امتصاص مجموعة الكربونيل في الالديهيدات تمتص في تردد اعلى من الكيتونات بثبوت (R) والسبب هو ان ثابت قوة الاصرة في الالديهيد أعلى من الكيتون وذلك بسبب عامل الدفع الإلكتروني في الكيتونات الذي يقلل من ثابت قوة الاصرة وبالتالي تمتص في تردد اقل مقارنة بالالديهيدات .

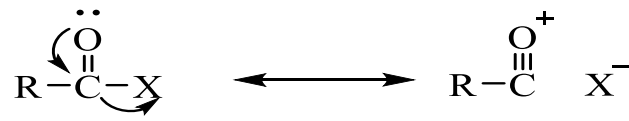
ومن الامثلة على تأثير عامل الرنين هو :





ب- الحث الإلكتروني الساحب :

وهذا العامل هو معاكس في تأثيره للعامل الاول حيث ان زيادة السالبية الكهربائية للمجموعة (X) سوف تزيد من صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل من خلال تأثير السحب الإلكتروني و بالتالي زيادة ثابت قوة الاصرة و بالتالي امتصاص مجموعة الكربونيل في ترددات عالية ، و افضل مثال على ذلك هي هاليدات الحوامض الكربوكسيلية حيث انها تمتص عند المدى (1800 cm⁻¹) تقريبا" ويمكن توضيح هذا التأثير بالشكل التالي:

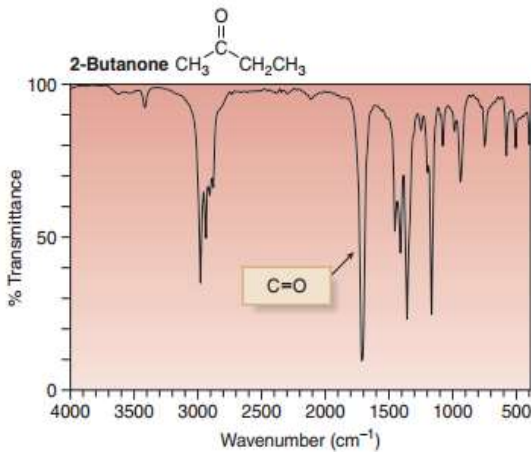


X = F , Cl , Br , I

ومن الامثلة على مركبات الكربونيل :

Ketones

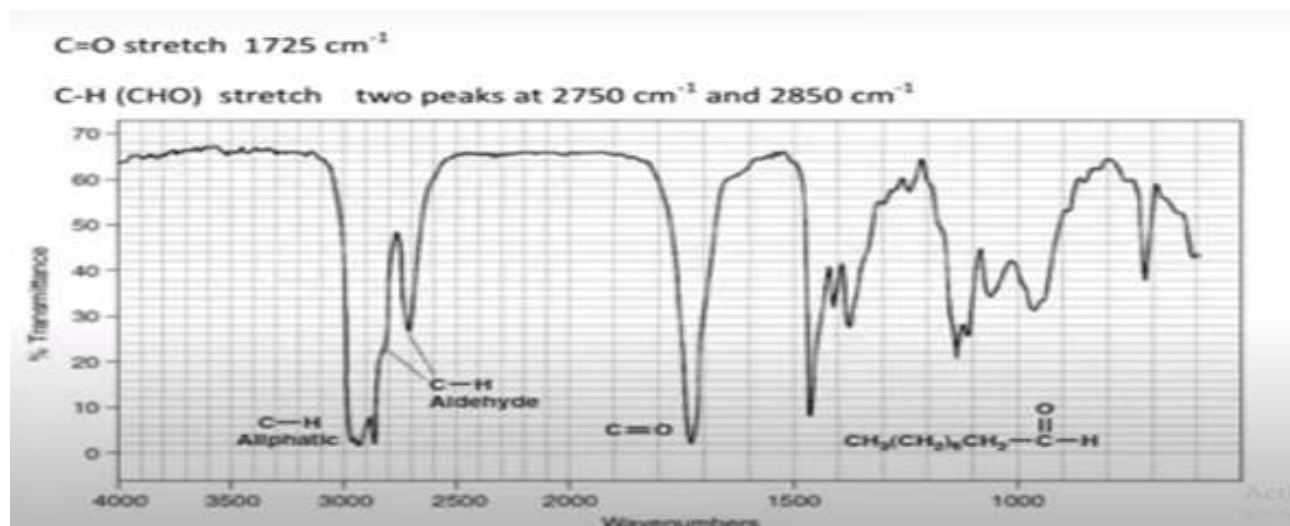
أ - الكيتونات :



- The C=O group in the ketone CH₃COCH₂CH₃ shows a strong absorption at ~1700 cm⁻¹.
- The exact location of the C=O absorption depends on the particular type of carbonyl group, whether the carbonyl carbon is part of a ring, and whether there are nearby double bonds. These details are discussed in Chapters 21 and 22.

Aldehydes

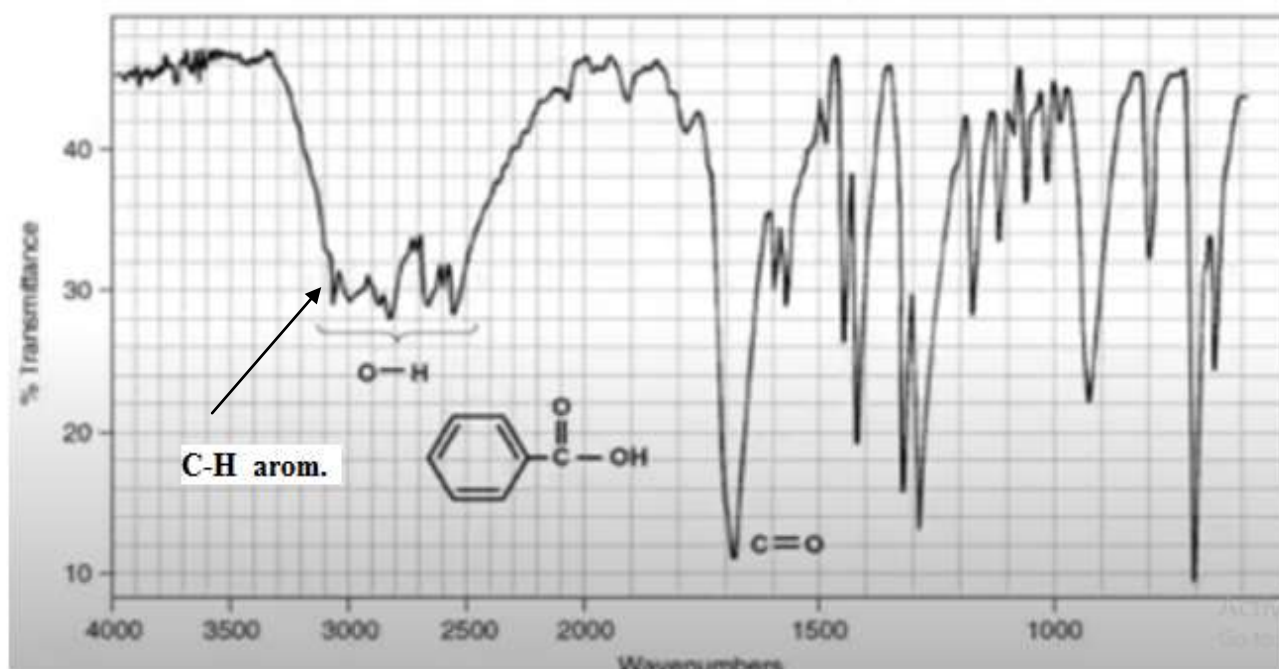
ب - الالديهيدات :



Carboxylic acids

ج - الحوامض الكربوكسيلية :

يمكن تمييز الحوامض الكربوكسيلية عن المركبات الكربونيلية الأخرى بواسطة طيف (IR) حيث ان حزمة امتصاص مجموعة (C=O) تكون بشدة عالية عند المدى ($1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$) كما تعطي الحوامض الكربوكسيلية حزمة امتصاص مجموعة (OH) عريضة جداً عند المدى ($3300 - 2500\text{ cm}^{-1}$) وهناك ملاحظة أخرى وهي ان التأصر الهيدروجيني الجزيئي البيني و الضمني يسبب امتصاص مجموعة الكربونيل في تردد أوطأ فيما يخص الحوامض الكربوكسيلية .



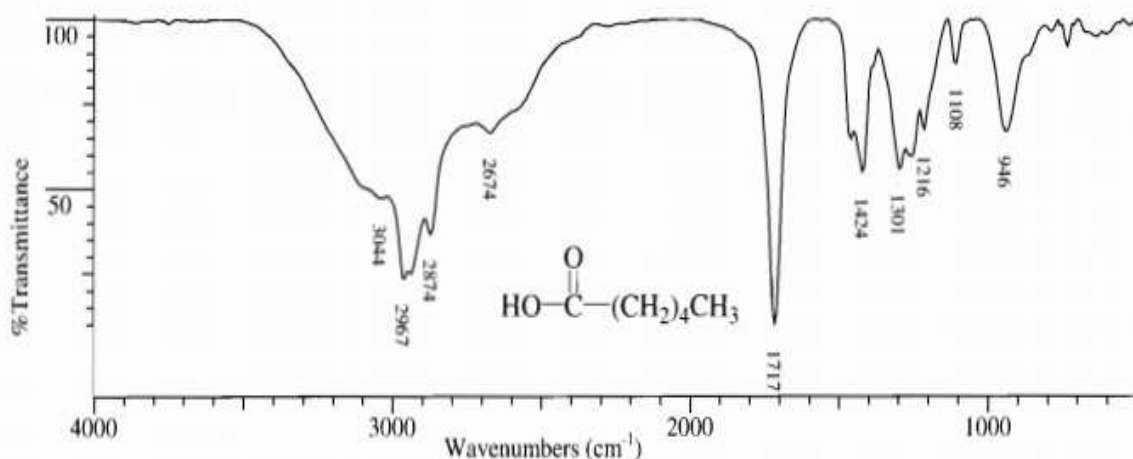
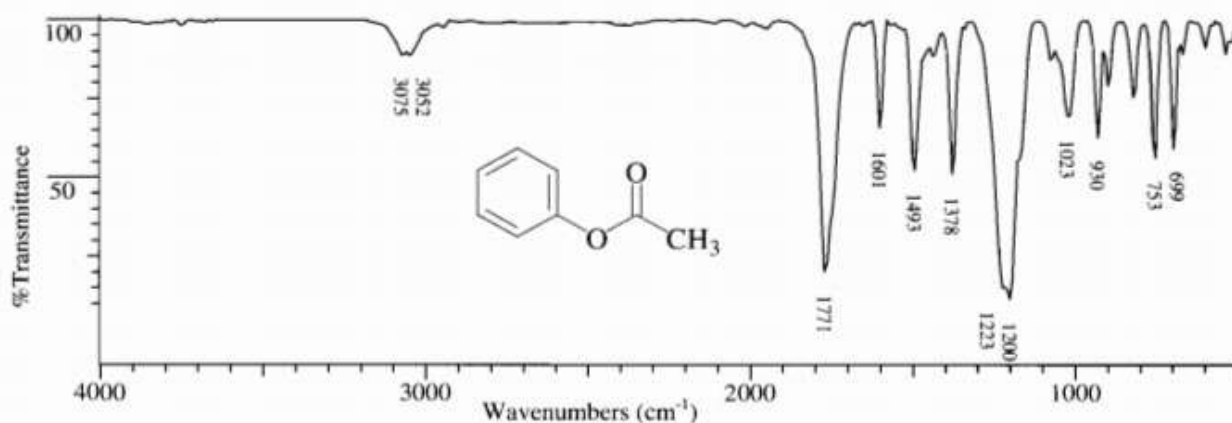


FIGURE 2.23. Hexanoic acid. Broad O—H stretch, 3300–2500 cm^{-1} . C—H stretch (see Figure 2.8), 2967, 2874, 2855 cm^{-1} . Superimposed upon O—H stretch. Normal, dimeric carboxylic C=O stretch, 1717 cm^{-1} . C—O—H in-plane bend, 1424 cm^{-1} . C—O stretch, dimer, 1301 cm^{-1} . F. O—H out-of-plane bend, 946 cm^{-1} .

Esters

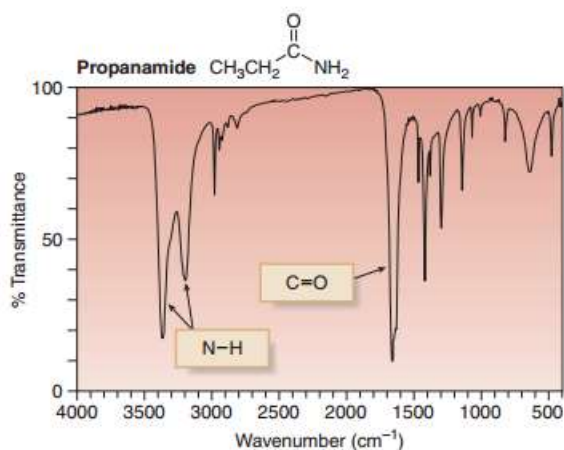
د - الاسترات :

يمكن تمييز الاسترات عن المركبات الكربونيلية الأخرى بواسطة طيف (IR) حيث أنها تعطي بالإضافة إلى امتصاص مجموعة الكربونيل عند المدى ($1780 - 1710 \text{ cm}^{-1}$) حزمين مهمتين في تشخيص الاسترات تعود للمجموعة (C-O-C) الاسترية الأولى عند المدى ($1300-1160 \text{ cm}^{-1}$) و الحزمة الثانية عند المدى ($1150-1035 \text{ cm}^{-1}$) وتعتبر هاتين الحزمتين من الحزم المهمة جدا في تشخيص الاسترات .



Amides

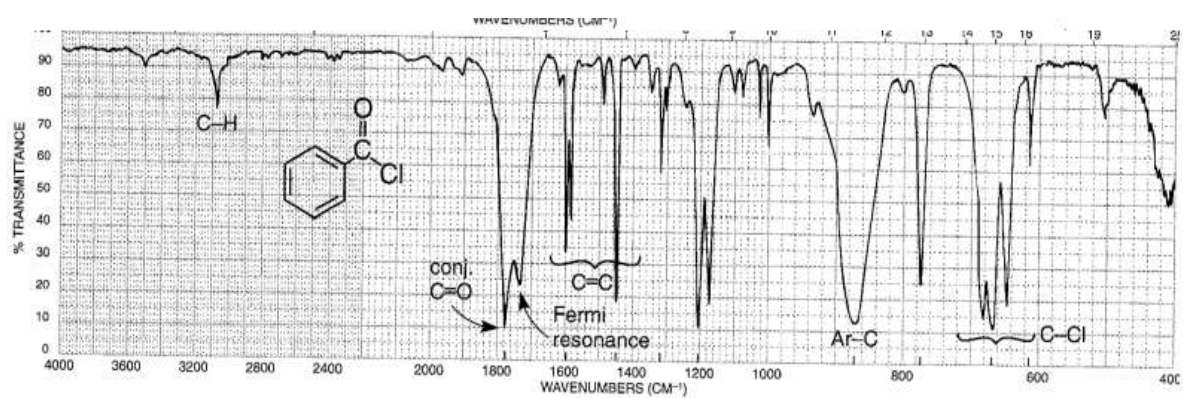
ه - الاميدات :



- The amide CH3CH2CONH2 exhibits absorptions above 1500 cm^{-1} for both its N-H and C=O groups:
 - N-H (two peaks) at 3200 and 3400 cm^{-1}
 - C=O at 1660 cm^{-1}

Acids halides

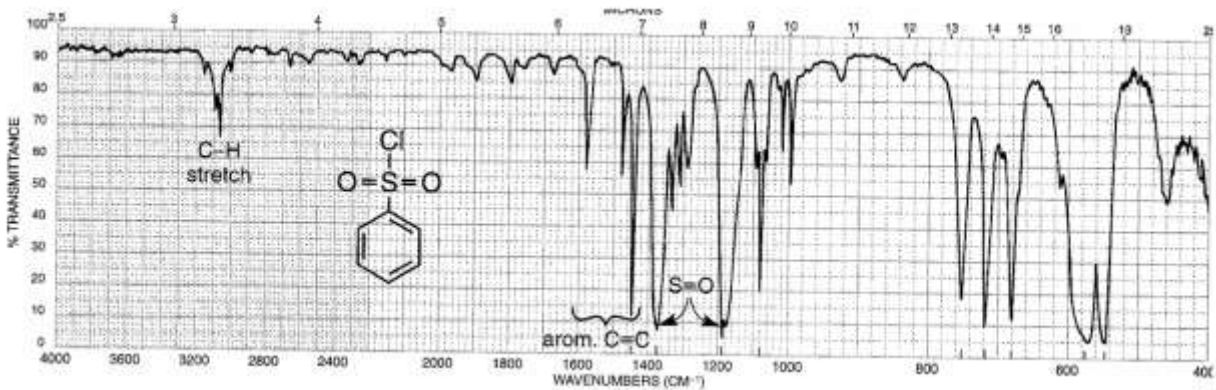
و- هاليدات الحوامض :



المحاضرة الخامسة

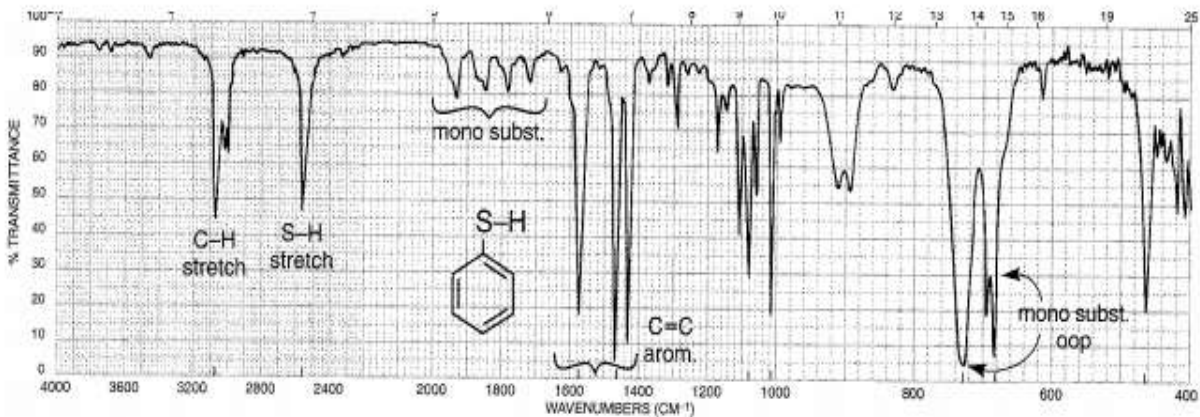
Sulfonyl Compounds

11 - مركبات السلفونيل :



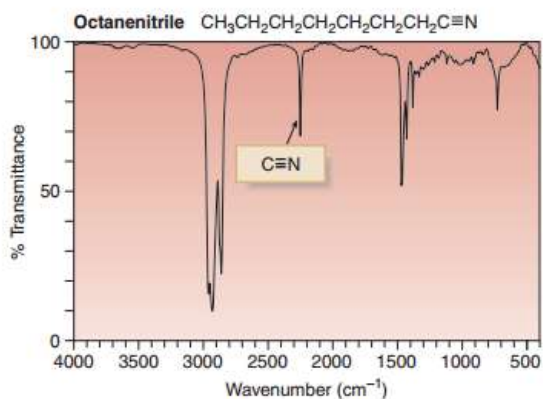
Mercaptan or Thiol

12 - المركبتان :



Nitrile

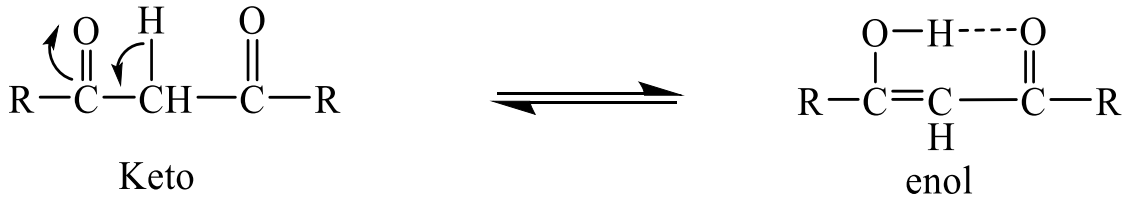
13 - النتريلات :



- The C≡N group of the nitrile $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CN}$ absorbs in the triple bond region at ~2250 cm⁻¹.

14 - الانظمة التوتومرية :

تعتبر مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) تقنية مهمة في دراسة الانظمة التوتومرية (الظاهرة التوتومرية) (Tautomerism) وهي المركبات التي لها القابلية على تكوين شكل الاينول و الكيتون وتحصل هذه الظاهرة في المركبات ثنائية الكيتون- بيتا (3,1- ثنائي الكيتون). ويمكن توضيح الظاهرة التوتومرية في مثل هذه المركبات بالشكل التالي :



ويمكن تشخيص هذه الظاهرة بطيف (IR) فاذا اعطى المركب ثنائي الكيتون حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل عند المدى (1700 cm^{-1}) (الكيتونية) مع حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل دون (1700 cm^{-1}) اي بحدود ($1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$) (الاينولية) مع حزمة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل الاينولية عند المدى ($3200-2500 \text{ cm}^{-1}$) يدل على ان هذا المركب يمتلك ظاهرة توتومرية . اما اذا لم يعطي المركب ثنائي الكيتون - بيتا جميع هذه الحزم اعلاه و اعطى فقط حزمة مجموعة الكربونيل الكيتونية عند المدى (1700 cm^{-1}) فان ذلك يدل على ان هذا المركب لايمتلك الظاهرة التوتومرية .

15 - ملاحظات اخرى :

- يجب ان يعطي الطيف حزم حادة وقوية .
- يجب ان يكون المركب العضوي الذي تاخذ منه العينة جاف ونقي لان الشوائب قد تعطي حزم امتصاص تتداخل مع حزم امتصاص المركب العضوي وبالتالي يحدث خطأ في التشخيص .
- يجب معايرة الجهاز وتفسيره قبل اخذ الطيف وذلك للحصول على حزم في موقعها الصحيح .
- يجب تهيئة وتحضير النموذج بشكل جيد .
- هـ- يجب ان يكون مؤشر النفاذية (Transmittance) فوق 60 % على الاقل للحصول على حزم واضحة.

(المجاميع الفعالة واماكن ظهورها في طيف IR)

العدد الموجي بـ (cm^{-1})	المجموعة الفعالة	المركبات العضوية
Wave number	Functional Group	Organic Compounds
3000 - 2850	str. C-H	الالكانات Alkanes
1480 - 1350	ben. C-H	
1200 - 800	C-C	
2960	-CH ₃	
3100 - 3010	=C-H	الالكينات Alkenes
1680 - 1620	C=C	
3300 - 3200	\equiv C-H	الالكينات Alkynes
2300 - 2100	C \equiv C	
3100 - 3000	str. C-H	المركبات الاروماتية Aromatic compounds
900 - 700	ben. C-H	
1600 - 1400	C=C	
3700 - 3200	OH	الكحولات والفينولات Alcohols and phenols
1230 - 1000	C-O	
1230-1000	C-O-C	Ethers الايثرات
1850 - 1550	C=O	مركبات الكربونيل
1740 - 1690	C=O	الالديهيدات Aldehydes
2830 - 2650	C-H	
1730 - 1650	C=O	الكيتونات Ketones
1720	C=O	Acetone
1780 - 1710	C=O	الاسترات Esters
(1300-1160),(1150-1035)	C-O	
1730 - 1700	C=O	الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic acids
3300 - 2500	عريضة O-H	
1570 - 1540	C=O	ايونات و املاح الحوامض

1810 - 1790	C=O	كلوريدات الحوامض Acid chlorides
1820 - 1760	C=O	انهيدريدات الحوامض Anhydrides
1700 - 1640	C=O اولي	الاميدات Amides
1650 - 1520	C=O ثانوي	
3500 - 3200	N-H	
1640 - 1500	C-N	
3500 - 3200	N-H	الامينات Amines
1700	C=O الكيتونية	مركبات α,β -diketone
1690 - 1640	C=O الاينولية	كاربونيل الاينول
2260 - 2220	C≡N	النتريلات Nitriles
1690 - 1630	C=N	الايوكسيمات، قواعد شف، البريديينات، الكوينولينات، البرميدينات
~ 1500	N=N	مركبات الازو Azo Com.
2600 - 2500	S-H	المركبتان Mercaptan
1300 - 1100	S=O	مركبات السلفونيل Sulfones Com.
1550 - 1300	NO ₂	مركبات النيترو Nitro Com.
1400 - 1000	C-F	هاليدات الالكيل Alkyl Halides
800 - 600	C-Cl	
600 - 500	C-Br	
500	C-I	

ملاحظة: تم التركيز في هذا الجدول على حزم الامتصاص الامتطاطية (Stretching) لكل مجموعة فعالة في الطوائف العضوية (لانها الاساس في التشخيص) دون التركيز على حزم الامتصاص الانحنائية وذلك لتسهيل الحفظ والسيطرة على معرفة مواقع حزم الامتصاص للمجاميع الفعالة وتشخيصها .

المحاضرة السادسة

تطبيقات (IR) في تشخيص المركبات العضوية

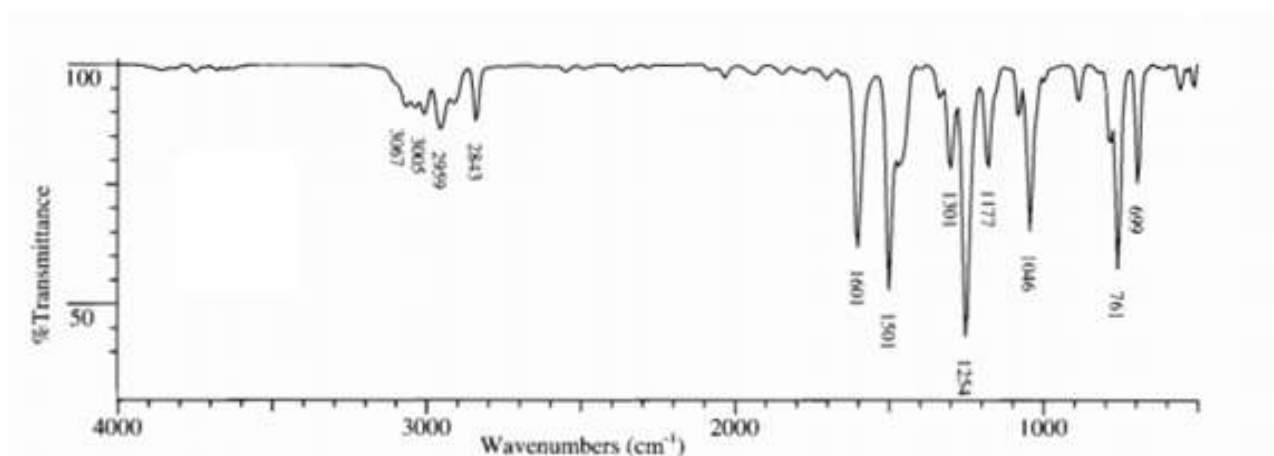
(Applications IR Spectrum in Identification Organic Compounds)

Example (1) :

Identification the Organic Compound unknown which gave him this (IR) spectrum figure and the molecular formula (C_7H_8O).

مثال (1) :

شخص المركب العضوي الذي اعطى طيف (IR) له الشكل التالي و صيغته الجزيئية (C_7H_8O).

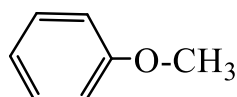


من طيف (IR) نستنتج التالي :

- 1- الحزمة التي بحدود (3067 cm^{-1}) الى امتصاص مط (C-H) الاروماتية .
- 2- الحزمة التي بحدود (2959 cm^{-1}) الى امتصاص مط (CH_3) الاليفاتية .
- 3- الحزم الحادة والقوية عند المدى ($1600-1400\text{ cm}^{-1}$) وهي (1601, 1501) تعود الى امتصاص مط (C=C) الاروماتية .
- 4- الحزمة عند (1046 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مجموعة (C-O-C) الايثرية .
- 5- الحزمة عند (761 cm^{-1}) تعود الى امتصاص انحاء (C-H) الاروماتية .

ومن المعلومات اعلاه نستنتج ان المركب العضوي المجهول هو (Phenyl Methyl Ether)

والذي له الصيغة التركيبية التالية :

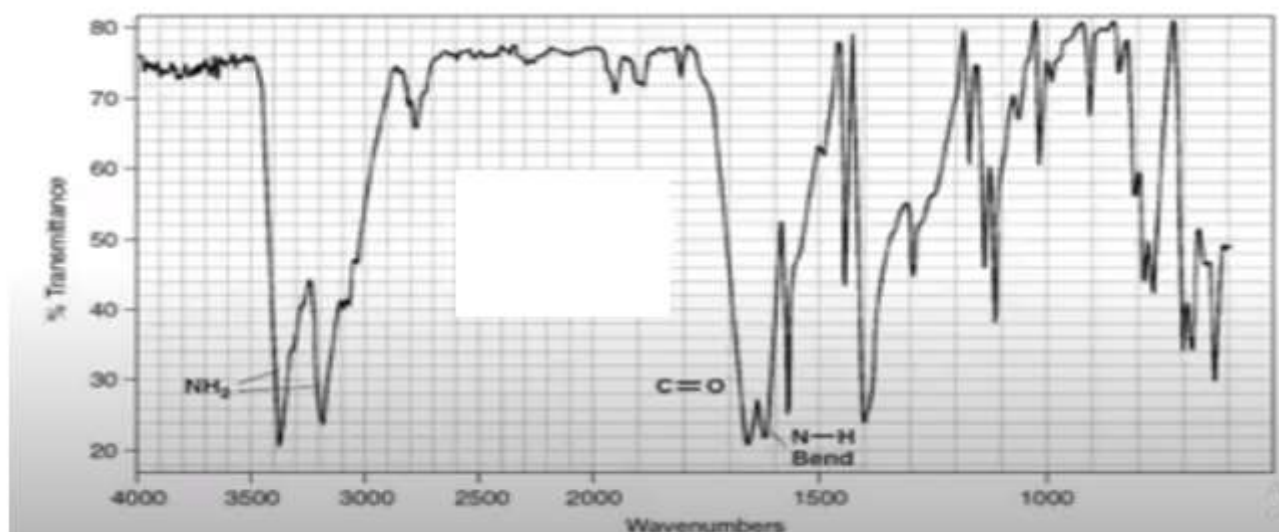


Example (2) :

Identification the Organic Compound unknown which gave him this (IR) spectrum figure and the molecular formula (C_7H_7ON) .

مثال (2) :

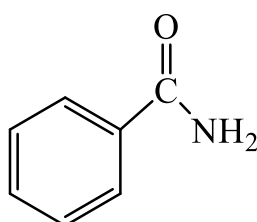
شخص المركب العضوي الذي اعطى طيف (IR) له الشكل التالي وصيغته الجزيئية (C_7H_7ON) .



من طيف (IR) نستنتج التالي :

- 1- الحزمتين التي بحدود (3400 cm^{-1}) و (3200 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مط (NH) لمجموعة (NH_2) .
- 2- الحزمة التي بحدود (3060 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مط (C-H) الاروماتية .
- 3- الحزمة التي بحدود (1660 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مجموعة الكربونيل (C=O) في الاميدات .
- 4- الحزم التي بحدود (1590 cm^{-1}) و (1450 cm^{-1}) تعود الى امتصاص (C=C) الاروماتية .
- 5- الحزمة التي بحدود (750 cm^{-1}) تعود الى امتصاص انحاء (C-H) الاروماتية .

ومن المعلومات اعلاه نستنتج ان المركب العضوي المجهول هو (Phenyl amide) والذي له الصيغة التركيبية التالية:



Example (3) :

The Organic Compound unknown it has molecular formula ($C_4H_6O_2$) which gives these bands : (3030 cm^{-1} weak , 2960 cm^{-1} weak , 1765 cm^{-1} strong , 1649 cm^{-1} strong , 1225 cm^{-1} strong , 1140 cm^{-1} strong).

Identification these bands and gave the structure formula expected for this compound .

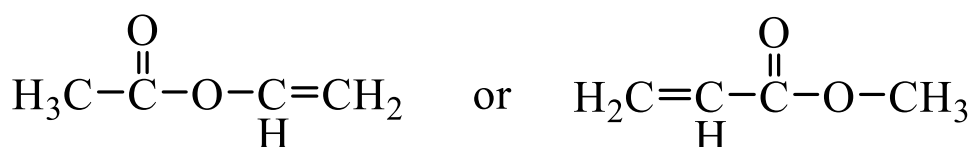
مثال (3) :

مركب عضوي مجهول له الصيغة الجزيئية ($C_4H_6O_2$) اعطى حزم الامتصاص التالية (، ، ، ، ، ، ،) شحص هذه الحزم و اعطي الصيغة التركيبية المتوقعة لهذا المركب .

من تشخيص الحزم نستنتج الاتي :

- 1- من الحزم والصيغة الجزيئية نستنتج ان المركب غير اروماتي .
- 2- الحزمة عند (3030 cm^{-1}) تعود الى (C-H) في الالكينات (C=C) .
- 3- الحزمة عند (2960 cm^{-1}) تعود الى مجموعة المثيل (CH_3) .
- 4- الحزمة عند (1765 cm^{-1}) تعود الى مجموعة الكاربونيل (C=O) .
- 5- الحزمة عند (1649 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C=C) في الالكينات .
- 6- الحزمتين (1225 cm^{-1}) و (1140 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-O-C) الأسترية .

و الصيغ التركيبية المتوقعة لهذا المركب هي :



Example (4) :

The Organic Compound unknown it has molecular formula (C_7H_6O) which gives these bands : (3090 cm^{-1} weak , 2700 cm^{-1} weak , 1730 cm^{-1} strong , 1590 cm^{-1} strong , 1501 cm^{-1} strong , 1450 cm^{-1} strong , 750 cm^{-1} weak).

Identification these bands and gave the structure formula expected for this compound .

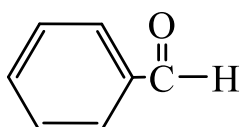
مثال (4) :

مركب عضوي مجهول له الصيغة الجزيئية (C_7H_6O) اعطى حزم الامتصاص التالية (، ، ،) (.....) شخص هذه الحزم واعطي الصيغة التركيبية المتوقعة لهذا المركب .

من تشخيص الحزم نستنتج الاتي :

- 1- الحزمة التي بحدود (3090 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مط (C-H) الاروماتية .
- 2- الحزمة التي بحدود (2700 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مط (C-H) الالديهيد .
- 3- الحزمة التي بحدود (1730 cm^{-1}) تعود الى امتصاص مط (C=O) الالديهيد .
- 4- الحزم الثلاثة الحادة القوية عند ($1450 , 1501 , 1590$) cm^{-1} تعود الى امتصاص (C=C) الاروماتية
- 5- الحزمة التي بحدود (750 cm^{-1}) تعود الى امتصاص انحاء مجموعة (C-H) الاروماتية .

من المعلومات اعلاه نستنتج ان المركب العضوي المجهول هو (Benzaldehyde) و الذي له الصيغة التركيبية التالية :

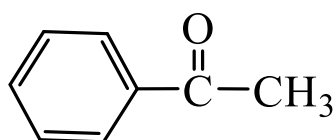


Example (5) :

What is your expectation for the absorption bands (IR) spectrum for the (Acetophenone) compound .

مثال (5) :

ماهي توقعاتك لحزم الامتصاص لطيف (IR) لمركب (Acetophenone) .

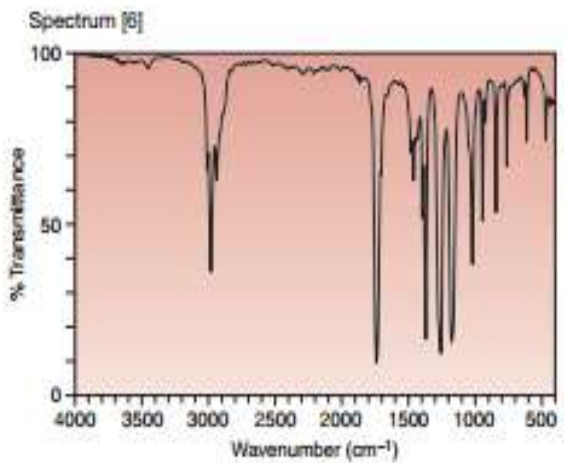
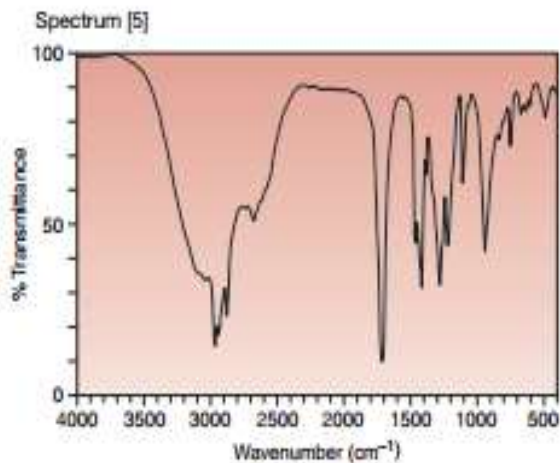
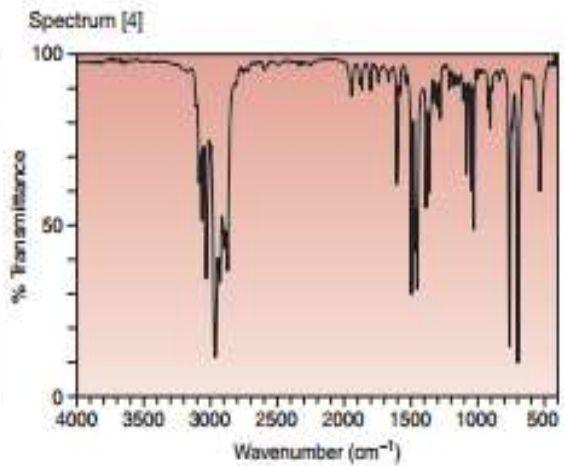
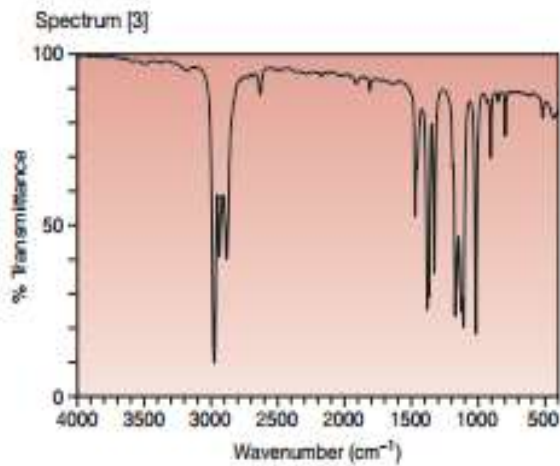
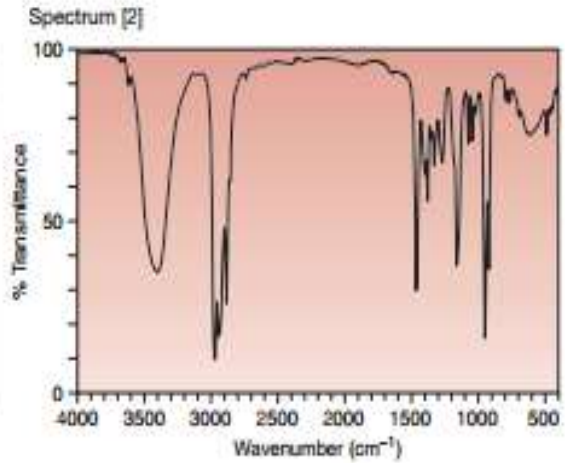
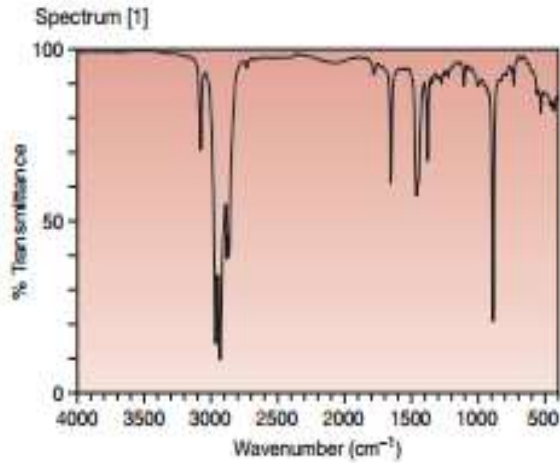
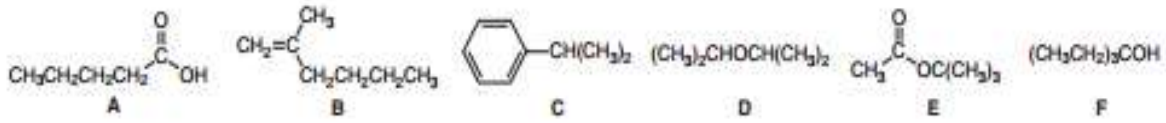


نتوقع ظهور الحزم التالية :

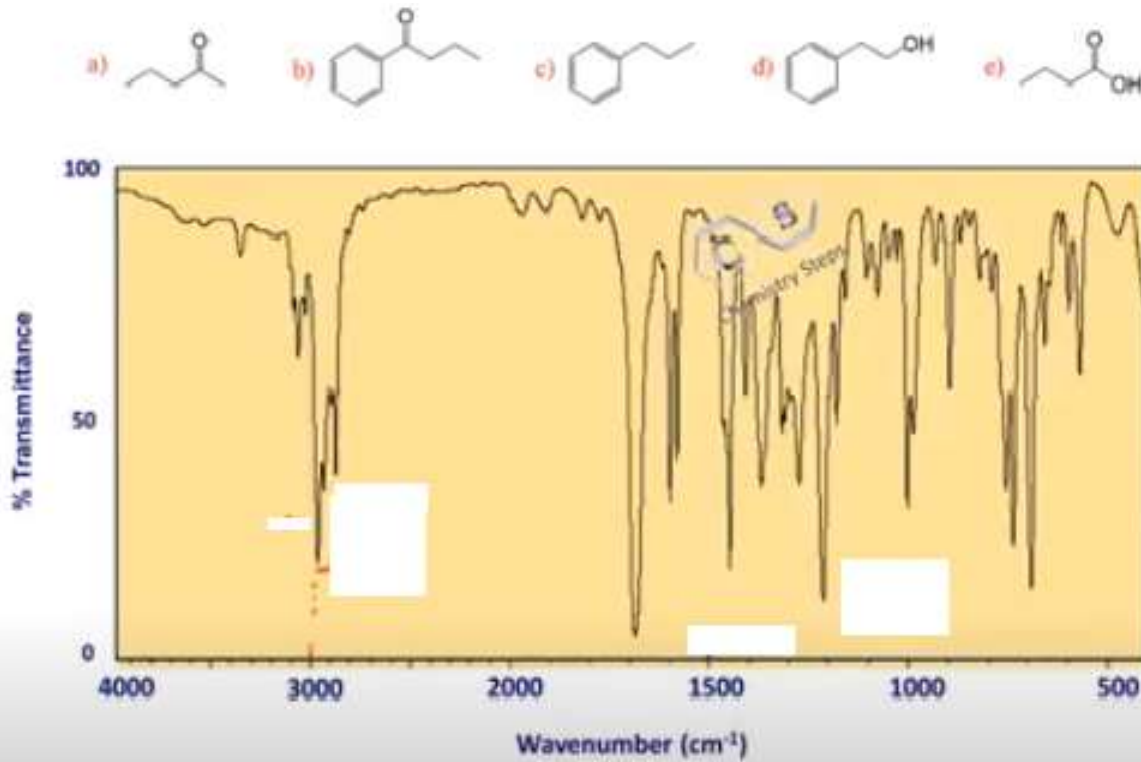
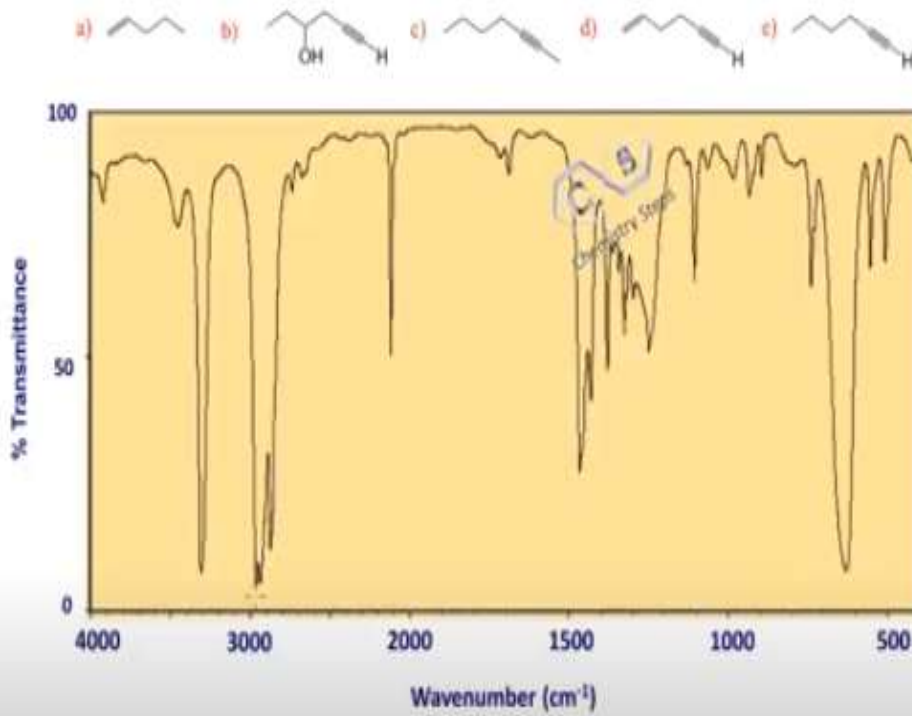
- 1- حزمة بحدود ($3100-3000 \text{ cm}^{-1}$) تعود الى مط (C-H) الاروماتية .
- 2- ظهور حزمة عند المدى (2960 cm^{-1}) والتي تعود الى مجموعة (CH_3) الاليفاتية .
- 3- ظهور حزمة عند المدى ($1730-1700 \text{ cm}^{-1}$) تقريباً و التي تعود الى امتصاص مجموعة الكربونيل .
- 4- ظهور (3-4) حزم قوية و حادة عند المدى ($1600-1400 \text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى مجموعة (C=C) الاروماتية.
- 5- ظهور حزمة عند المدى ($900-700 \text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص انحناء (C-H) الاروماتية.
- 6- ظهور حزمة عند المدى ($1200-800 \text{ cm}^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص (C-C) الاليفاتية .

مسائل في طيف (IR) :-

أختر المركب العضوي الاقرب الى كل طيف من الاطياف التالية :



أختار المركب العضوي الاقرب الى طيف (IR) التالي :



المحاضرة السابعة

الفصل الثاني

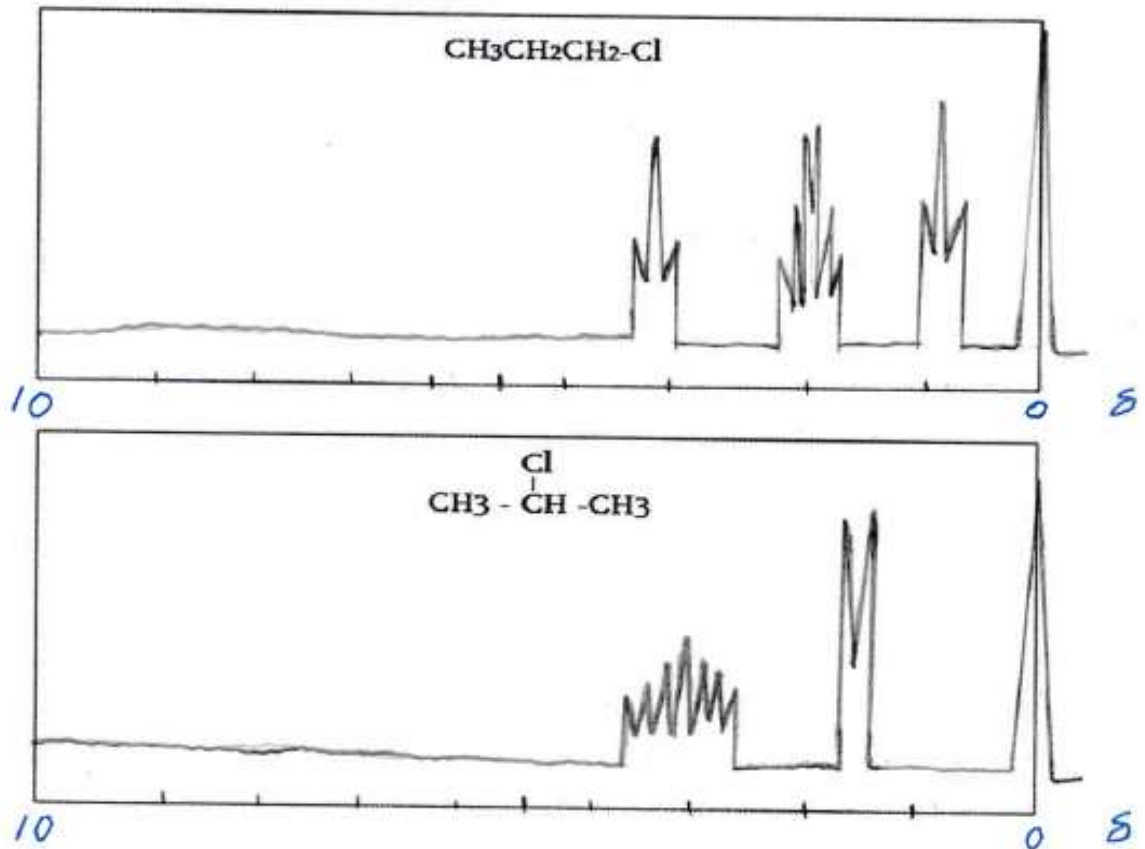
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) (NMR)

 $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy - 1

المقدمة :

ان الغاية الاساسية من مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) هو تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على عدد و نوع ذرات الهيدروجين في المركب العضوي ومن ثم التوصل الى الصيغة التركيبية للمركب . وتعتبر مطيافية ($^1\text{H-NMR}$) مهمة في تشخيص المركبات العضوية فمثلاً عندما يراد التمييز بين المركبين (1- كلوروبروبان) و (2- كلوروبروبان) فلا يمكن التمييز بينهما بمطيافية (IR) و السبب لأنهما يعطيان طيفين متشابهين بحزم الامتصاص للمجاميع الفعالة و التي هي (C-C) و (C-H) و (C-Cl) لانهما يحتويان على نفس المجاميع وبالنتيجة لا يمكن التمييز بينهما بطيف (IR) . ولكن يمكن التمييز بينهما بمطيافية ($^1\text{H-NMR}$) حيث انهما يعطيان طيفين مختلفين وكما موضح :



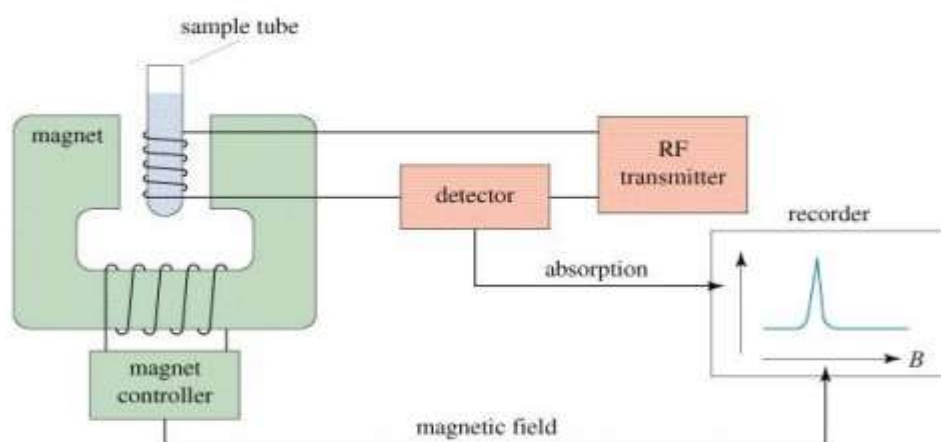
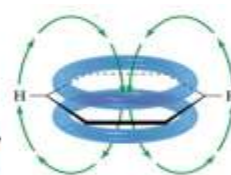
و تستخدم في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي اشعة طويلة الموجة جداً و طاقتها واطئة جداً وهي (الاشعة الراديوية) وهذه الاشعة ليست لها الطاقة الكافية للتأثير على المستويات الطاقية الالكترونية او التذبذبية او الدورانية للجزيئة الا ان لها القابلية على التفاعل و التأثير على نوى معينة في الجزيئة العضوية ، ولهذا تدعى هذه المطيافية بمطيافية الرنين النووي المغناطيسي .

أجزاء الجهاز :

يتكون جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي من الاجزاء التالية :

- 1- حامل النموذج .
- 2- مغناطيس قوي .
- 3- منظم اشعة للتردد الراديوي .
- 4- مستلم للتردد الراديوي .
- 5- الكاشف و المسجل .

The NMR Spectrometer



تحضير العينة :

يتم تهيئة العينة للمركبات العضوية الصلبة او السائلة من خلال عمل محلول منها في مذيب مناسب حيث يذاب بحدود 30 mg من المادة في مذيب مناسب بشرط ألا يحتوي المذيب على هيدروجين في تركيبه مثل (D_2O , C_2D_5OD , $CDCl_3$, وغيرها) ثم يوضع المحلول في خلية خاصة ويأخذ الطيف له بعد تصفير الجهاز على المادة المرجع TMS .

كيفية حدوث الرنين النووي :

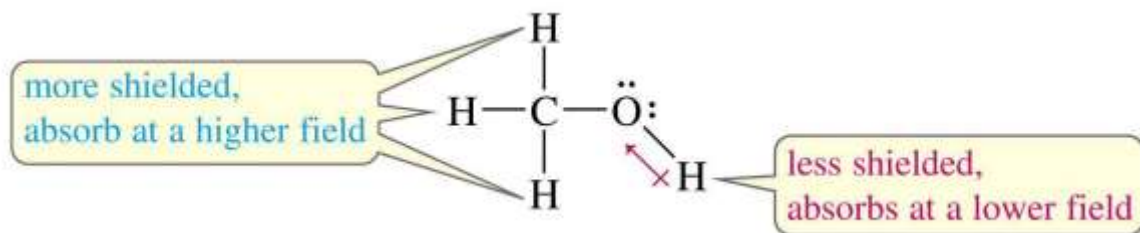
ان البروتونات في جزيئة المركب العضوي تكون بمستويين طاقيين احدهما يعاكس في برمها المستوى الطاقى الاخر، فعند تسليط مجال مغناطيسي خارجي على ذرات الهيدروجين (البروتونات) فإن البروتونات التي بالمستوى الطاقى الواطئ يكون مجالها المغناطيسي مع المجال المغناطيسي الخارجى المسلط ، و البروتونات التي بالمستوى الطاقى العالى يكون مجالها المغناطيسي ضد المجال المغناطيسي الخارجى المسلط .

و لأجل وضع جميع ذرات الهيدروجين (البروتونات) بالمستوى الطاقى العالى فسوف نحتاج الى طاقة راديوية (radiowave) و المتوفرة في جهاز (NMR)، فعند تسليط هذه الاشعة على ذرات الهيدروجين سوف تمتص هذه الاشعة وتنتقل الى مستوى الطاقة الاعلى و سوف يؤدي ذلك الى قلب برمها ثم ترجع هذه الانوية من المستوى الطاقى العالى الى المستوى الطاقى الواطئ وفي هذه اللحظة سوف تعطي هذه البروتونات اشارة في طيف (NMR) موقع هذه الاشارة و شكلها يعتمد على نوع ذلك البروتون والبيئة الالكترونية التي يعيش فيها.

الخلاصة : ان البروتونات في جزيئة المركب العضوي موجودة في مستويين طاقيين متعاكسين بالبرم وهذا لكل بروتون . عند تسليط اشعة راديوية على الجزيئة في مطيافية NMR سوف تمتص البروتونات هذه الاشعة ويؤدي الى تغير برم هذه البروتونات والانتقال من المستوى الطاقى الواطئ الى المستوى الطاقى العالى في هذه اللحظة يعطي كل بروتون اشارة . موقع الاشارة و شكلها يعتمد على البيئة الالكترونية الموجود فيها هذا البروتون .

الحجب و اللاحجب :

ان الكثافة الالكترونية حول البروتون بدورانها تولد مجال مغناطيسي داخلي وهذا المجال المغناطيسي اما ان يكون منتظماً مع المجال المغناطيسي الخارجى المسلط على البروتون فعند ذلك نقول ان هذا البروتون غير محجوب (**de-shielded**) وتظهر البروتونات غير المحجوبة على يسار الطيف اي في المجال الضعيف اي بعيدة عن اشارة (TMS) . او ان يكون المجال المغناطيسي الداخلي ضد المجال المغناطيسي الخارجى المسلط فنقول ان هذا البروتون محجوب (**shielded**) وتظهر البروتونات المحجوبة على يمين الطيف اي في المجال القوي اي قريبة من اشارة (TMS) . والشكل التالي يوضح ذلك :



حجب عالى (مجال قوي)

حجب قليل (مجال ضعيف)

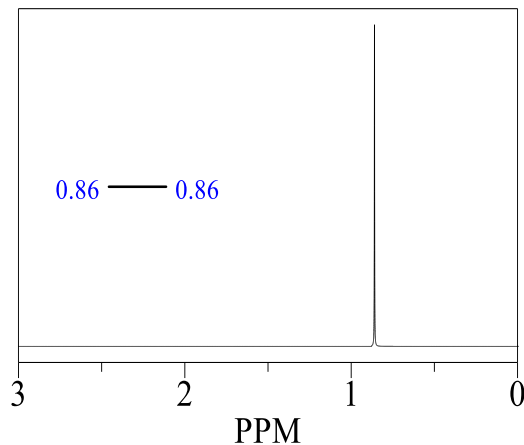
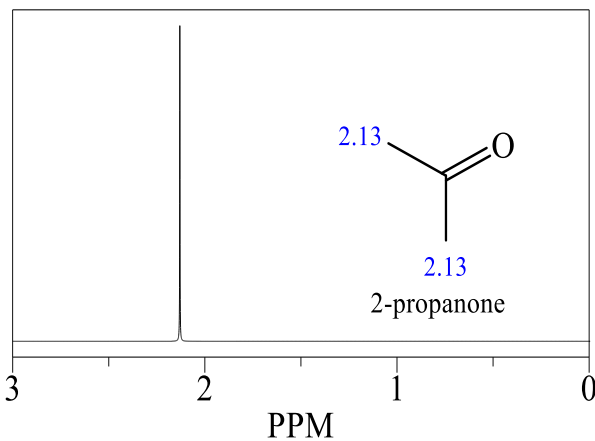
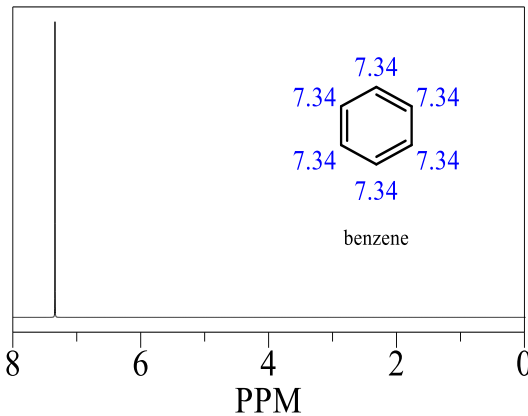
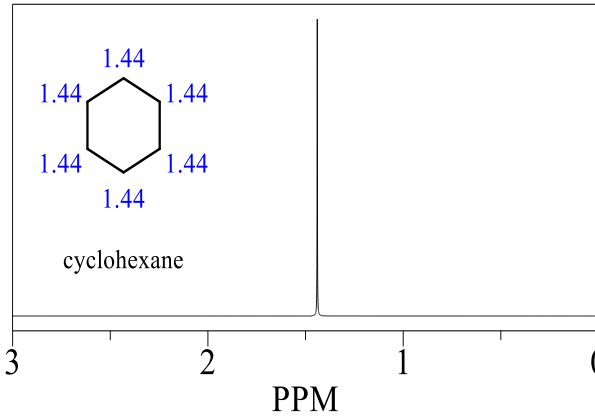
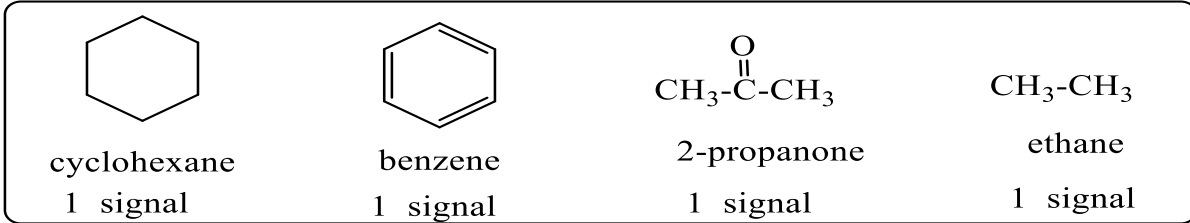
Chemical Shift

الازاحة الكيميائية :

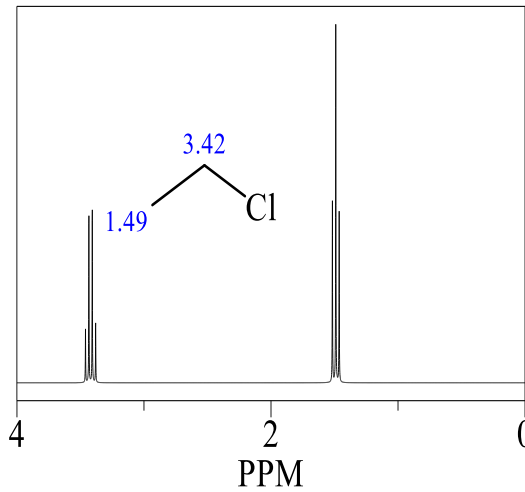
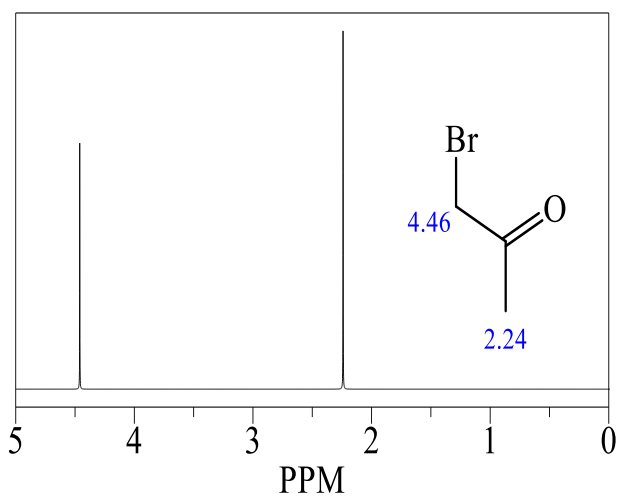
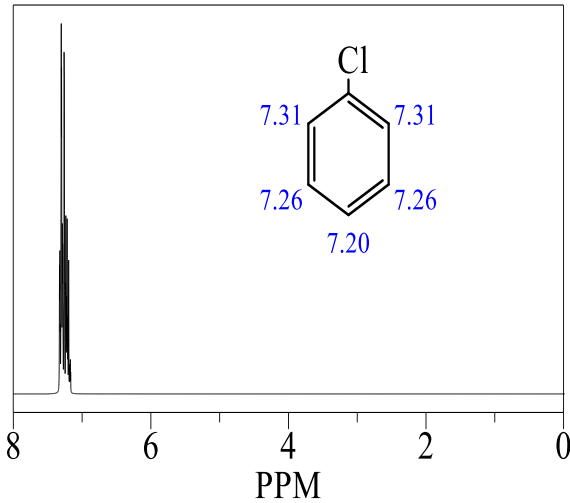
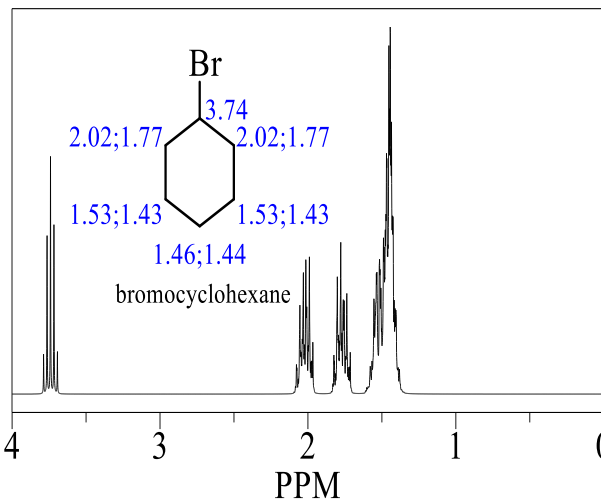
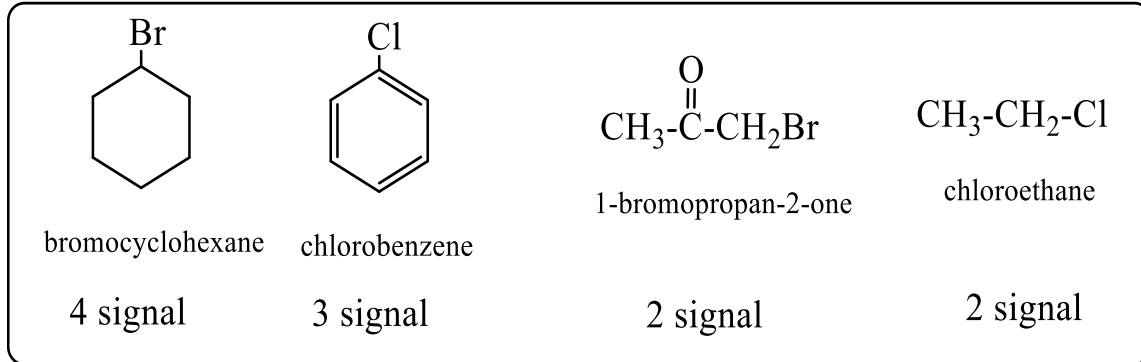
يمكن تعريف (الازاحة الكيميائية) : هي ظهور اشارات البروتونات للمركبات العضوية في مواقع مختلفة تبعاً لاختلاف البيئة الالكترونية لهذه البروتونات . وتكون البروتونات على نوعين محجوبة و غير محجوبة .

ان البروتونات في المركبات العضوية تكون بحالتين :

أ- اما ان تكون في بيئة الكترونية متشابهة و نقصد بالبيئة الكثافة الالكترونية حول البروتون و المتمثلة (بالإلكترونات (π) ، الإلكترونات غير المتأصرة ، المجاميع الساحبة ، المجاميع الدافعة و غيرها) . والبروتونات المتشابهة بالبيئة الالكترونية في جزيئة المركب العضوي تعطي جميعها اشارة واحدة في نفس المكان وتكون الاشارة احادية اي لا يحصل فيها انشطار في اشارتها لانه لا يحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة ($n + 1$) عليها . وكما موضح في الجزيئات والاطياف التالية :



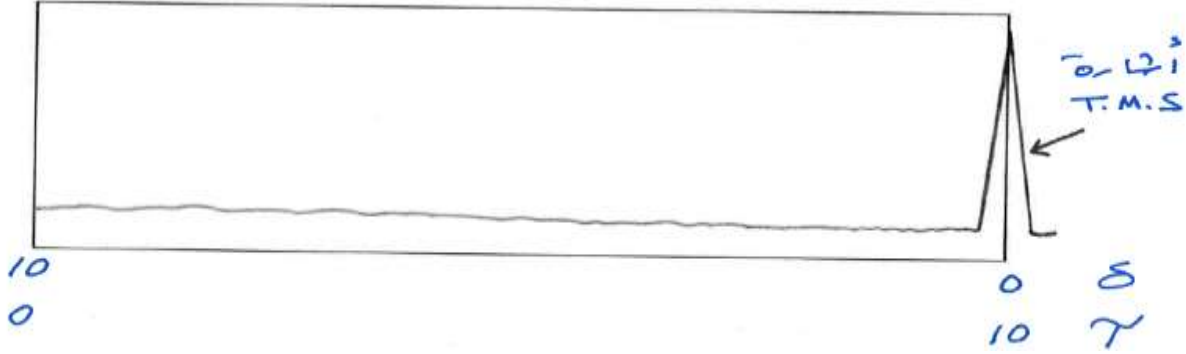
ب- البروتونات المختلفة في البيئة الالكترونية وتعطي هذه البروتونات في مثل هذه الجزيئات اشارات في مواقع مختلفة وحسب عدد البروتونات المختلفة بالبيئة ويحصل انشطار في اشاراتها وحسب القاعدة (n + 1) وكما موضح في الجزيئات والاطيف التالية :



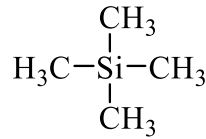
المحاضرة الثامنة

قياسات موقع الاشارة في طيف ($^1\text{H-NMR}$):

- هناك قياسين لتحديد موقع الاشارة هما (δ) من (0 - 10) و قياس (τ) من (0 - 10).
 علماً ان القياس الاكثر استخدام والشائع هو قياس الدلتا (δ).

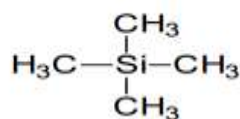


و تمثل نقطة الصفر في قياس (δ) ونقطة العشرة في قياس (τ) اشارة المادة المرجع و التي هي عبارة عن رباعي مثيل سيلين (TMS) ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$).

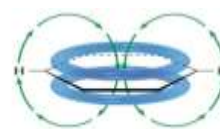


و ان سبب اختيار هذه المادة كمرجع في طيف (NMR) يعود للأسباب التالية :-

- 1- ان البروتونات في هذه المادة تكون عالية الحجب (محجوبة) و السبب هو السالبية الكهربائية الواطنة للسيلين حيث تكون اوطىء من الكربون .
- 2- بروتونات المركبات العضوية تكون اقل حجباً من هذه المادة و تظهر اشارتها بعد اشارة (TMS) .
- 3- هي المادة العضوية الوحيدة التي تمتلك اكبر عدد من البروتونات المتشابهة في البيئة الالكترونية و التي عددها 12 بروتون و بالتالي تعطي هذه المادة اشارة و احدة احادية تعود لـ 12 بروتون .
- 4- هذه المادة (المرجع) تضاف الى النموذج .



Tetramethylsilane



- TMS is added to the sample.
- Since silicon is less electronegative than carbon, TMS protons are highly shielded. Signal defined as zero.
- Organic protons absorb downfield (to the left) of the TMS signal.

ملاحظات مهمة في مطيافية $^1\text{H-NMR}$:-

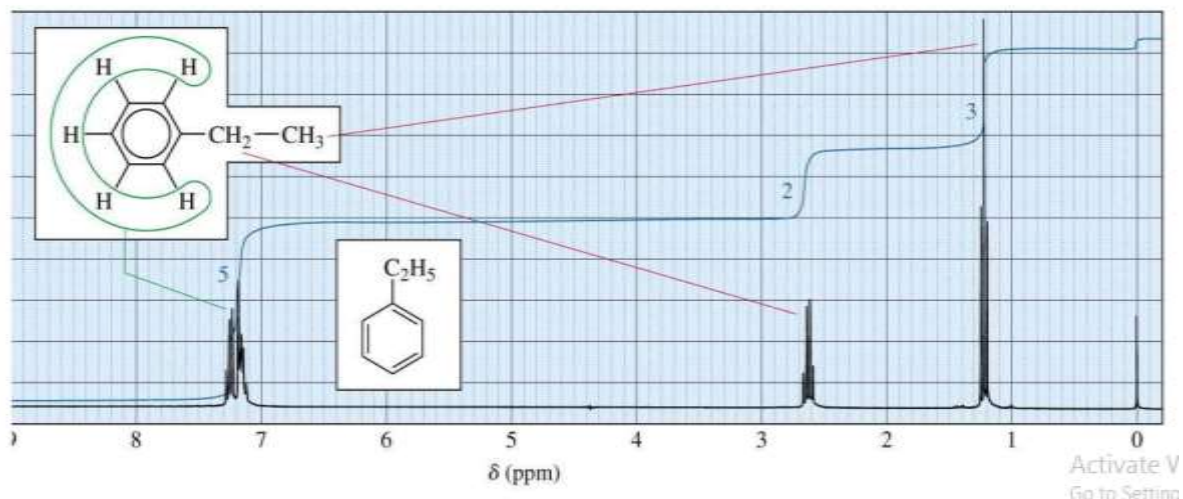
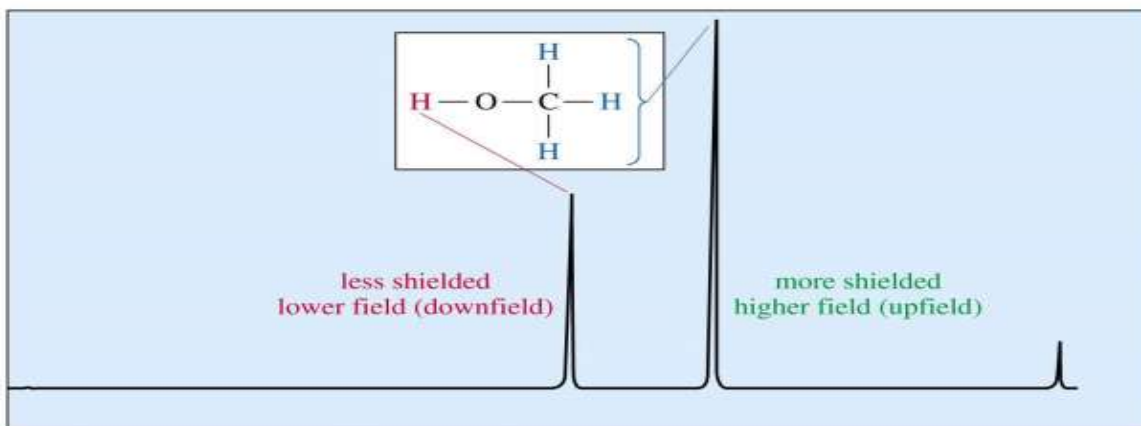
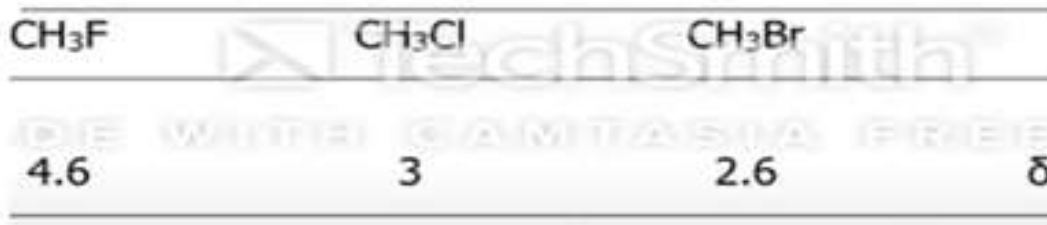
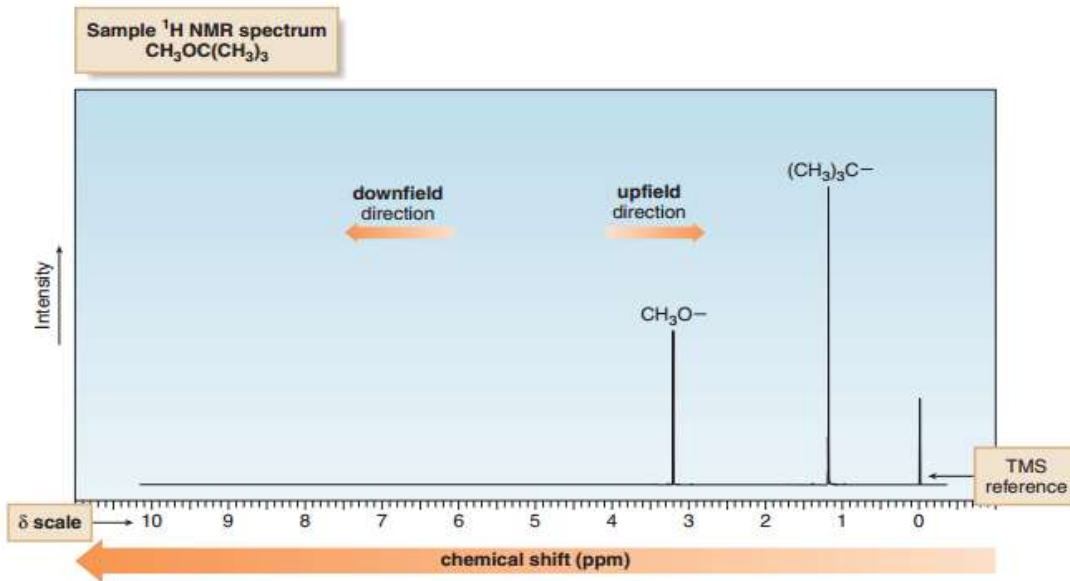
1 - المجاميع الدافعة للالكترونات تزيد من الكثافة الالكترونية حول البروتون وبالتالي تجعله اكثر حجباً (shielding) اي يظهر على يمين الطيف في المجال الواطيء (down field) اي تكون قيمة الازاحة الكيميائية له واطنة وقريبة من اشارة TMS .

2 - المجاميع الساحبة للالكترونات تقلل من الكثافة الالكترونية حول البروتون و تجعله اقل حجباً (deshielding) اي يظهر على يسار الطيف في المجال العالي (up field) اي تكون قيمة الازاحة الكيميائية له عالية وبعيدة عن اشارة TMS .

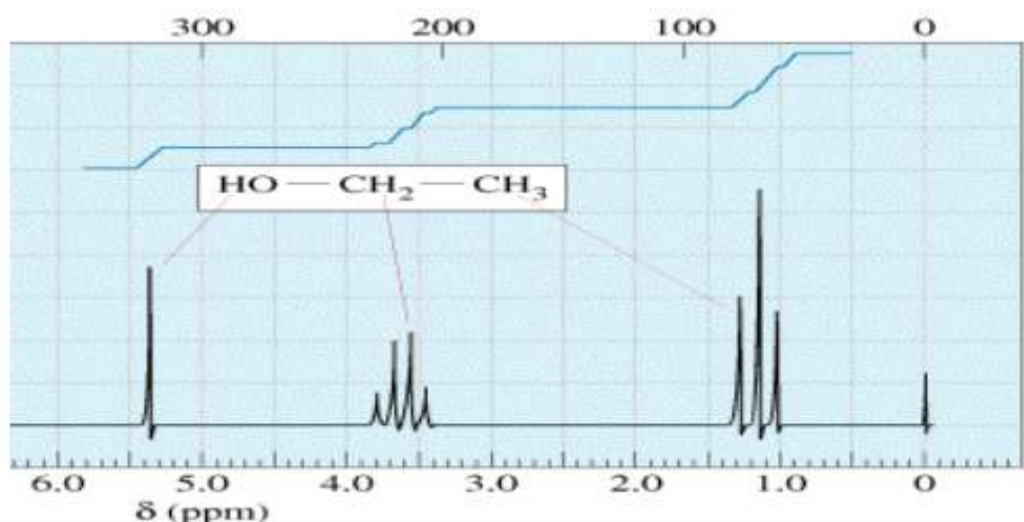
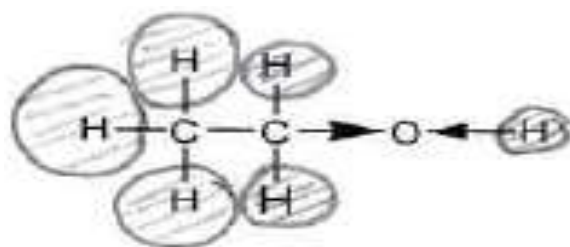
3 - بشكل عام فان البروتونات الاليفاتية تظهر على يمين الطيف اما البروتونات الاروماتية فإنها تظهر على يسار الطيف .

4 - يتم استخدام مذيبات لاتحتوي على بروتونات لكي لاتتداخل اشارة المذيب مع اشارات المركب العضوي او استخدام مذيبات تحتوي على ذرات الديتريوم (D^2) نظير الهيدروجين بدلا" من الهيدروجين (H^1) لان العدد الكتلي للديتريوم زوجي 2 وبالتالي ليس له عزم مغناطيسي أي انه غير فعال في طيف NMR .

5 - الازاحة الكيميائية لتقنية $^1\text{H-NMR}$ في الاجهزة الحديثة تتراوح بين (0 - 14) ppm بقياس (δ) .



مثال : ما هي توقعاتك لطيف (NMR) للإيثانول ؟

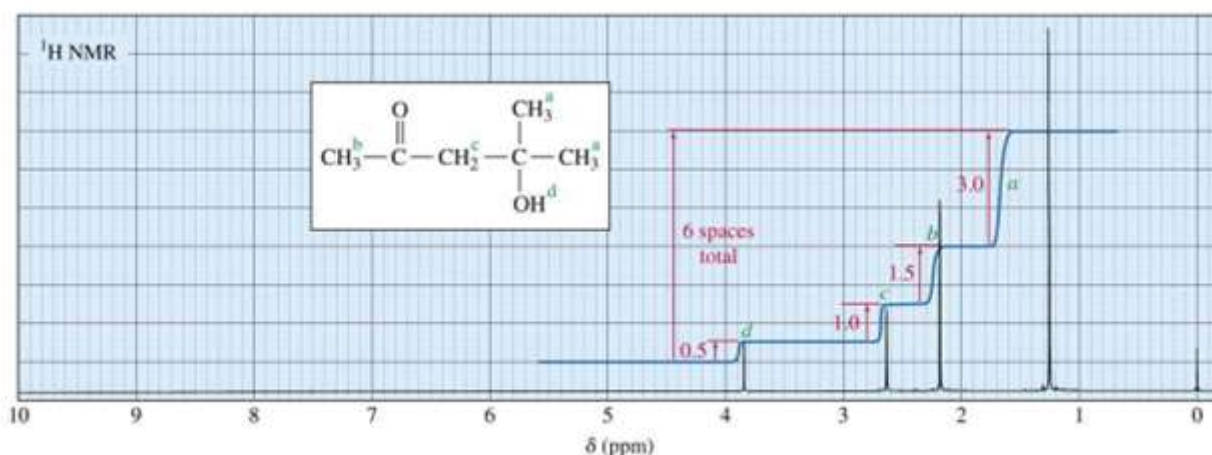


الفوائد والاستنتاجات من الاشارات في طيف $^1\text{H-N.M.R}$:-

- 1 - ان عدد الاشارات في الطيف تدل على عدد ذرات الهيدروجين المختلفة بالبيئة الموجودة في المركب .
- 2 - موقع الاشارة للبروتون يدل على نوع المجموعة الموجودة في المركب العضوي والمجاورة للبروتون من خلال الحجب واللاحجب . ومن خلال جداول خاصة وموقع الاشارة وشكلها نستدل على نوع وطبيعة البروتون .
- 3 - التكامل (integration) الموجود في الطيف يفيد في التعرف على عدد ذرات الهيدروجين في المركب العضوي .
- 4 - عدد الانشطارات في الاشارة تدلنا على عدد ذرات الهيدروجين المجاورة للبروتون قيد الدراسة الذي اعطى هذه الاشارة .

NMR Signals

- The **number** of signals shows how many different kinds of protons are present.
- The **location** of the signals shows how shielded or deshielded the proton is.
- The **intensity** of the signal shows the number of protons of that type.
- Signal **splitting** shows the number of protons on adjacent atoms.




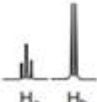

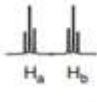

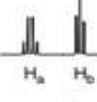

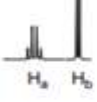


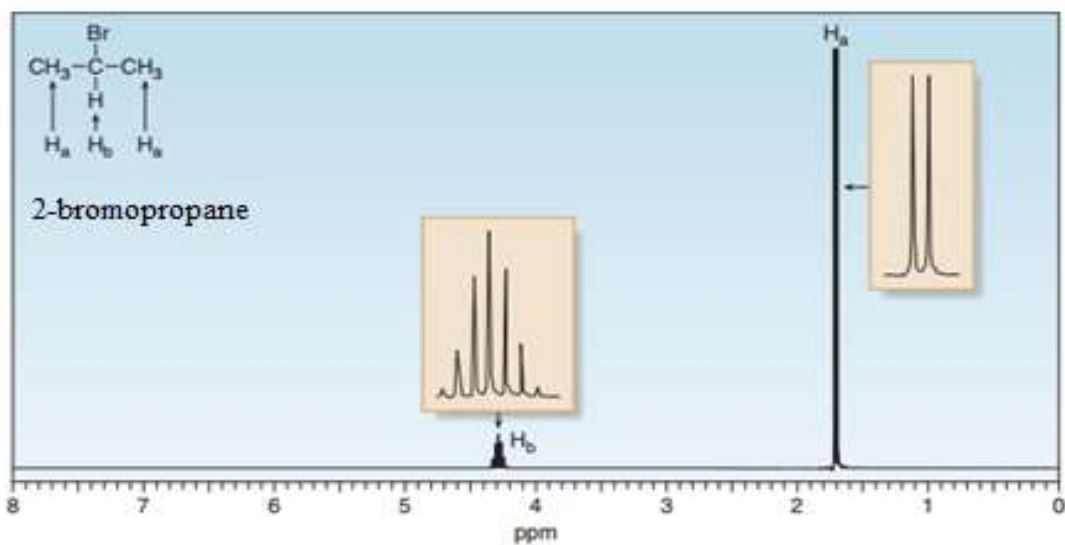
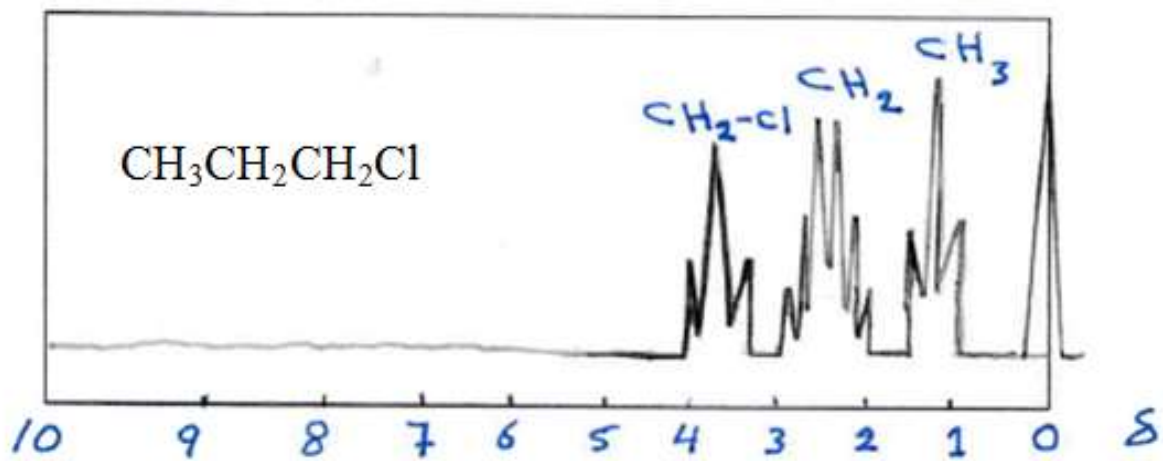
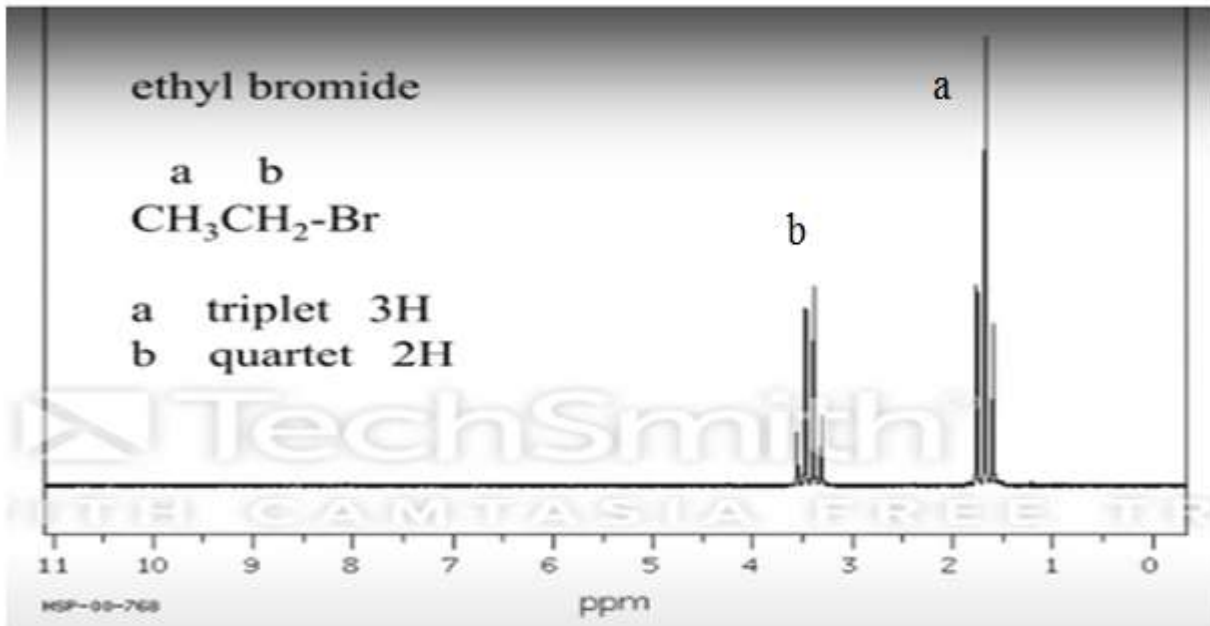
انشطار إشارات الرنين و أسبابه :

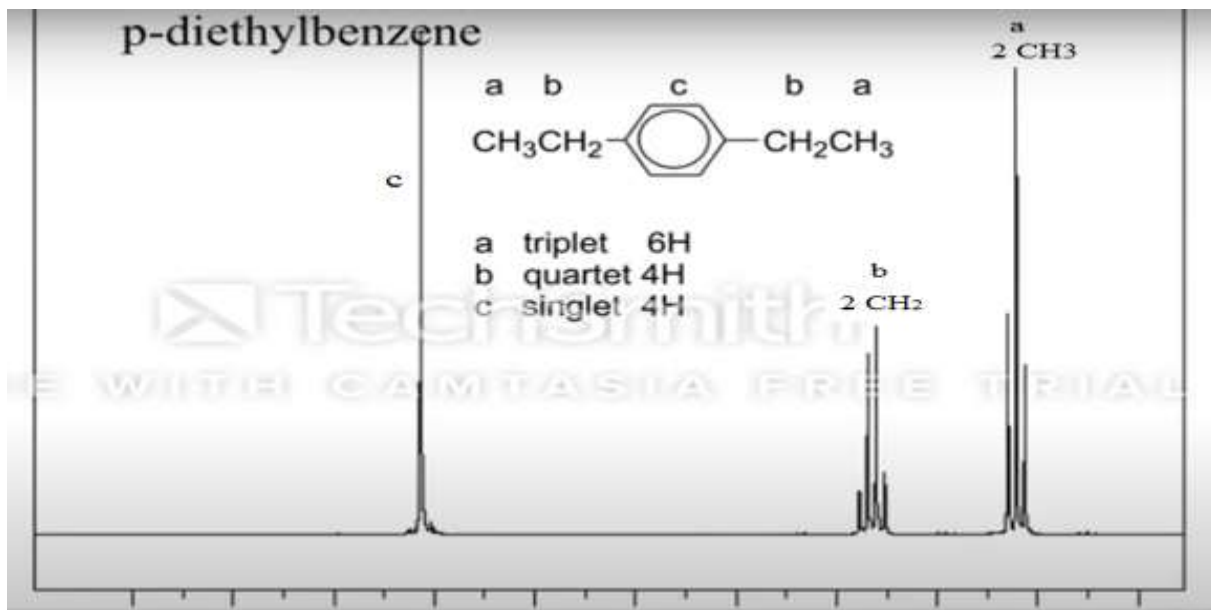
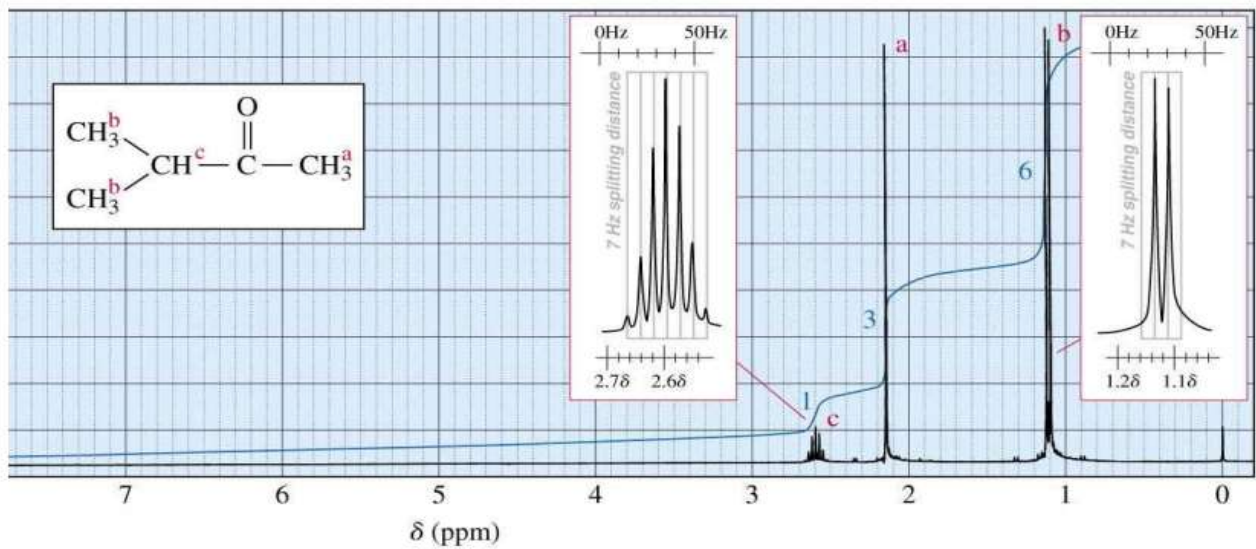
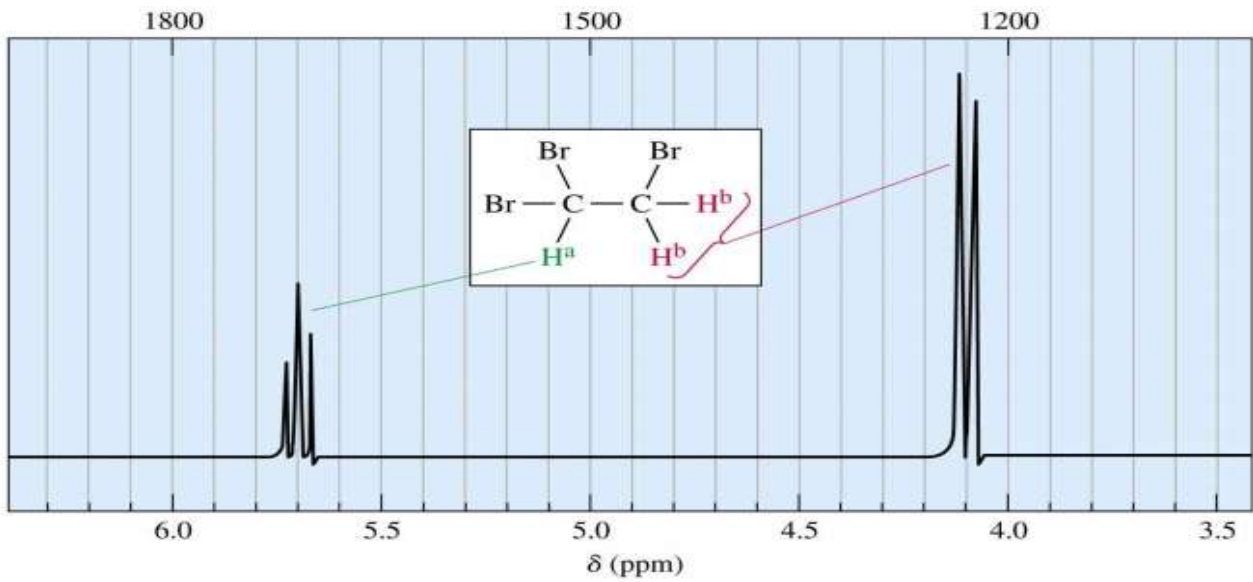
ان البروتونات المتجاورة في جزيئة المركب العضوي يؤثر بعضها على البعض الاخر عن طريق ظاهرة ازدواج البرم (Spin coupling) وتؤدي هذه الظاهرة الى انشطار اشارة البروتونات و هذا الانشطار يخضع للعلاقة التالية ($n+1$) حيث (n) يمثل عدد البروتونات المجاورة للبروتون قيد الدراسة ، اما المقدار ($n+1$) فيمثل عدد الانشطارات في البروتون قيد الدراسة . ويتم تطبيق العلاقة ($n+1$) في حالة البروتونات المختلفة في البيئة الالكترونية فقط ، اما البروتونات المتشابهة بالبيئة الالكترونية فلا يحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة ($n+1$) عليها لذلك تعطي اشارة احادية اي لا يحصل فيها انشطار في اشارتها . و تستخدم هذه العلاقة للانشطارات البسيطة وهناك انشطارات معقدة و لكنها ليست في مجال دراستنا حالياً .

وهذه الانشطارات تكون بالشكل التالي :

نسبة الانشطار	نوع الاشارة	عدد الانشطارات (n + 1)	عدد البروتونات المجاورة (n)
1	Singlet (S) احادية	1	0
1 1	doublet (d) ثنائية	2	1
1 2 1	triplet (t) ثلاثية	3	2
1 3 3 1	quartet (q) رباعية	4	3
1 4 6 4 1	quintet خماسية	5	4
1 5 10 10 5 1	sextet سداسية	6	5
نسبة انشطار متعددة	multiplet (m) متعددة	9, 8, 7	6

Example	Pattern	Analysis (H _a and H _b are not equivalent.)
[1] 		<ul style="list-style-type: none"> H_a: one adjacent H_b proton ----- two peaks ----- a doublet H_b: one adjacent H_a proton ----- two peaks ----- a doublet
[2] 		<ul style="list-style-type: none"> H_a: two adjacent H_b protons ----- three peaks ----- a triplet H_b: one adjacent H_a proton ----- two peaks ----- a doublet
[3] 		<ul style="list-style-type: none"> H_a: two adjacent H_b protons ----- three peaks ----- a triplet H_b: two adjacent H_a protons ----- three peaks ----- a triplet
[4] 		<ul style="list-style-type: none"> H_a: three adjacent H_b protons ----- four peaks ----- a quartet* H_b: two adjacent H_a protons ----- three peaks ----- a triplet
[5] 		<ul style="list-style-type: none"> H_a: three adjacent H_b protons ----- four peaks ----- a quartet* H_b: one adjacent H_a proton ----- two peaks ----- a doublet

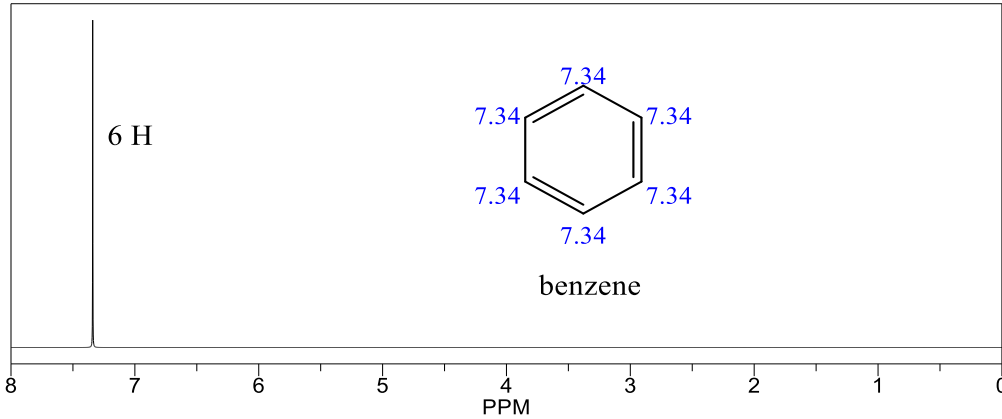




المحاضرة التاسعة

الأنظمة الاروماتية :

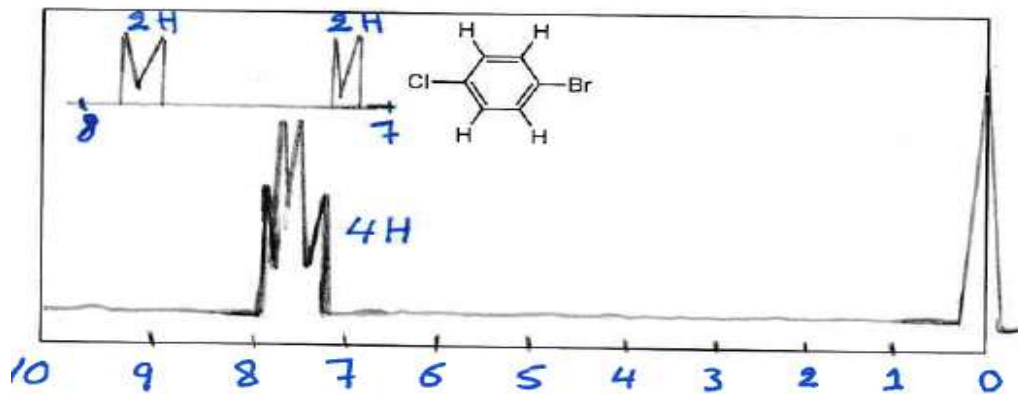
كما ذكر سابقا" فان بروتونات حلقة البنزين غير المعوض جميعها تعيش في نفس البيئة الالكترونية لذلك تعطي جميعها اشارة واحدة احادية في نفس المكان عند $(\delta) (7.3)$ اي لا يحصل فيها انشطار في اشارتها لانه لا يحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة $(n + 1)$ عليها . وكما موضح في الطيف التالي :

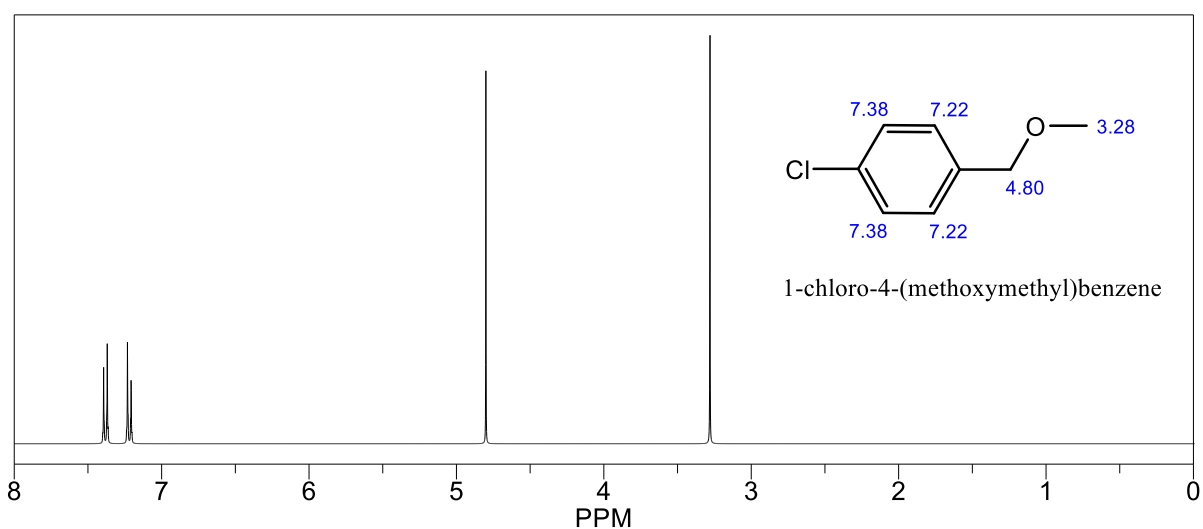
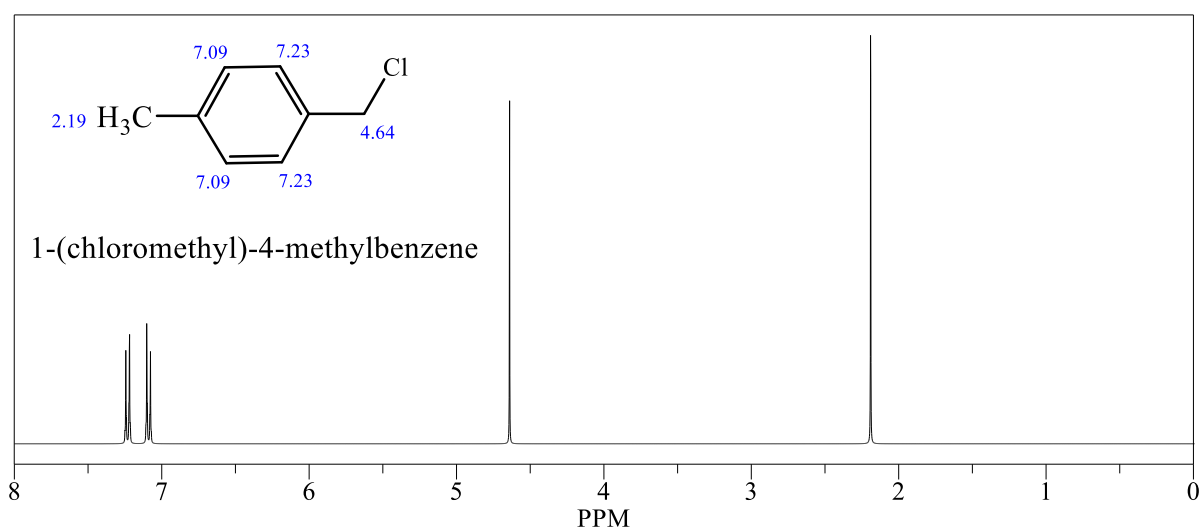
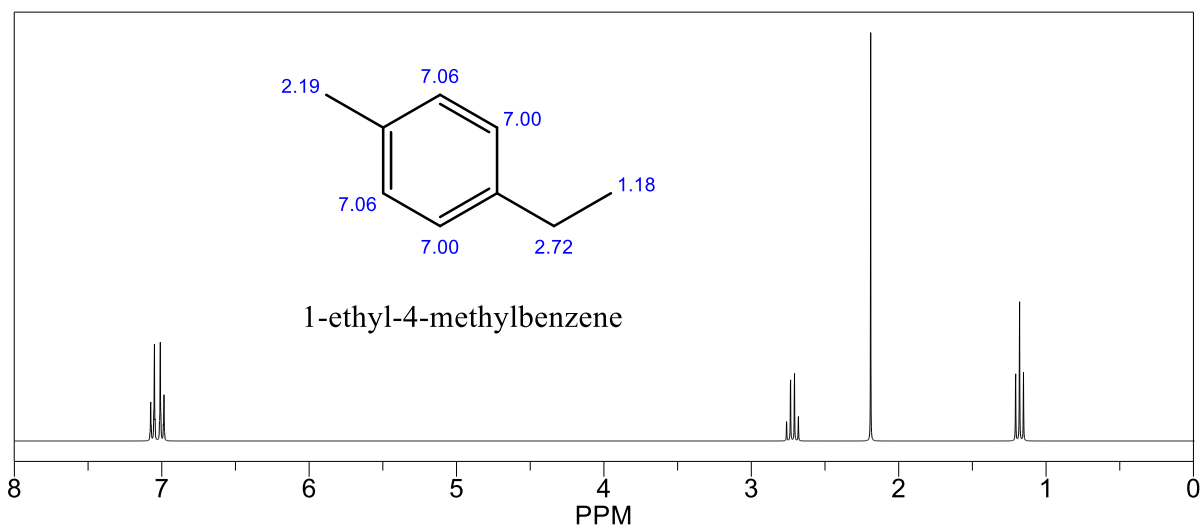


اما في المركبات الاروماتية المعوضة فهناك عدة ملاحظات حول شكل اشارة بروتونات الحلقة الاروماتية وهذا يعتمد على نوع و طبيعة و موقع المجموعة المعوضة في الحلقة الاروماتية حيث تظهر اشارات هذه البروتونات عند المدى $(7 - 8)$ تقريبا" بقياس (δ) . و افضل مثال على ذلك هي مركبات البنزين ويمكن توضيح ذلك بالشكل التالي :

1- في حالة وجود مجموعتين معوضتين في الموقع بارا مختلفتين :

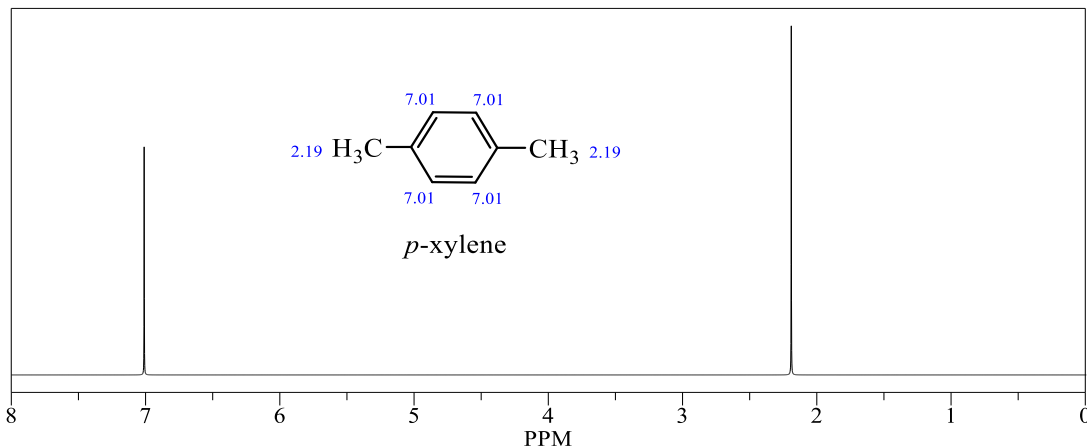
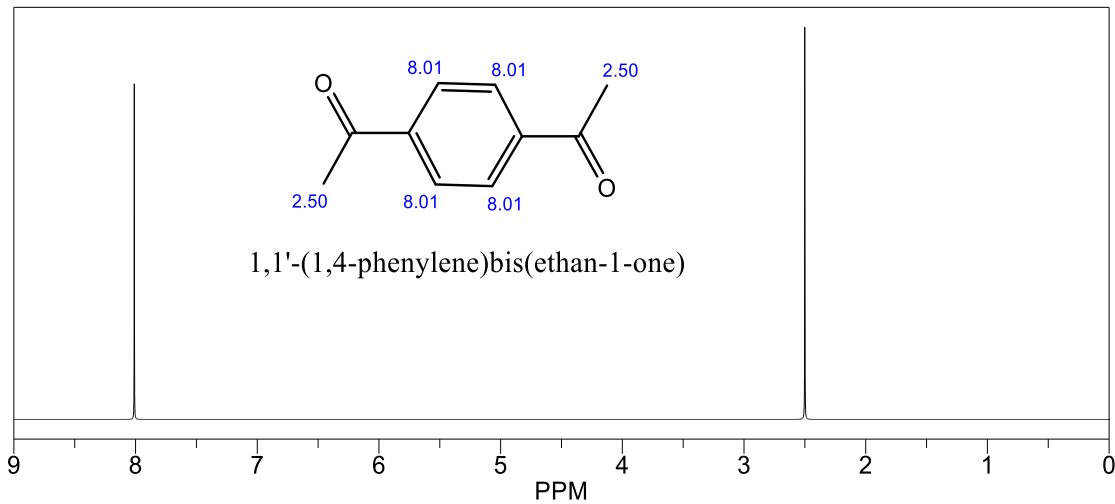
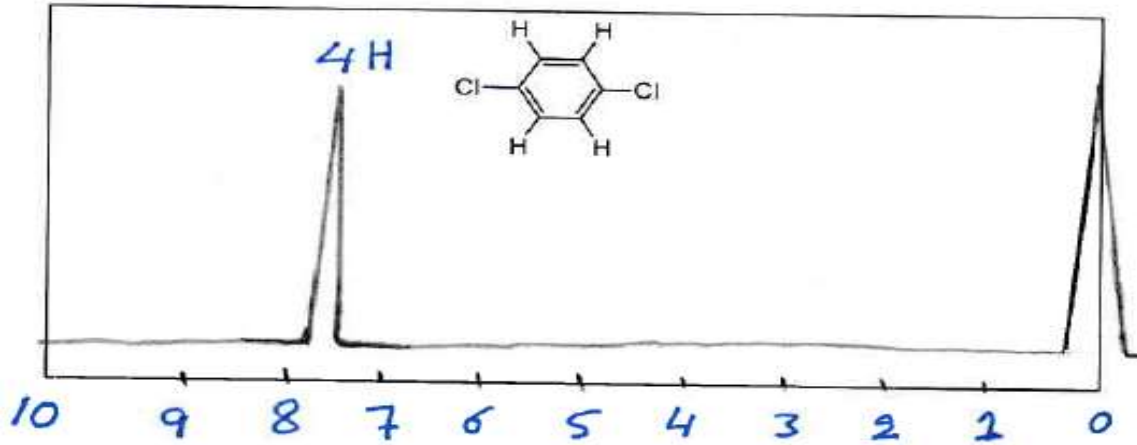
ففي هذه الحالة سوف تكون هناك نوعين من البروتونات للحلقة مختلفة البيئة الالكترونية و لهذا سوف تتأثر بظاهرة ازدواج البرم وبالتالي حصول انشطار باشارات هذه البروتونات حيث يعطي كل بروتون اشارة ثنائية اي سوف تعطي بروتونات هذه الحلقة اشارتين ثنائيتين (doublet) في موقعين مختلفين ، وفي بعض الاحيان وبسبب تقارب الانزياح الكيميائي لهاتين الاشارتين سوف تندمج لتعطي اشارة رباعية متناسقة وكما موضح في الامثلة التالية :



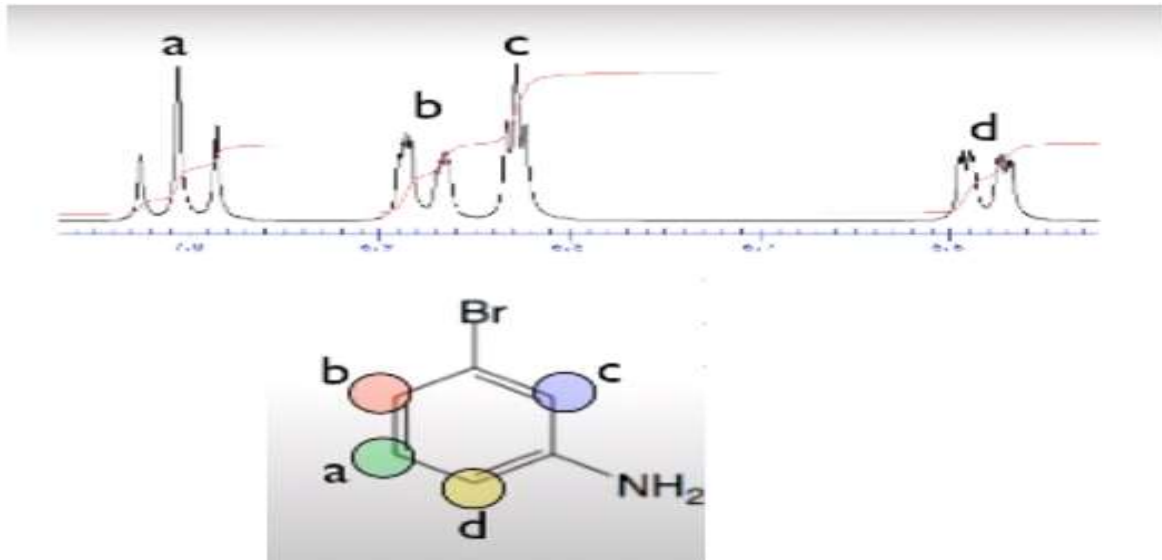
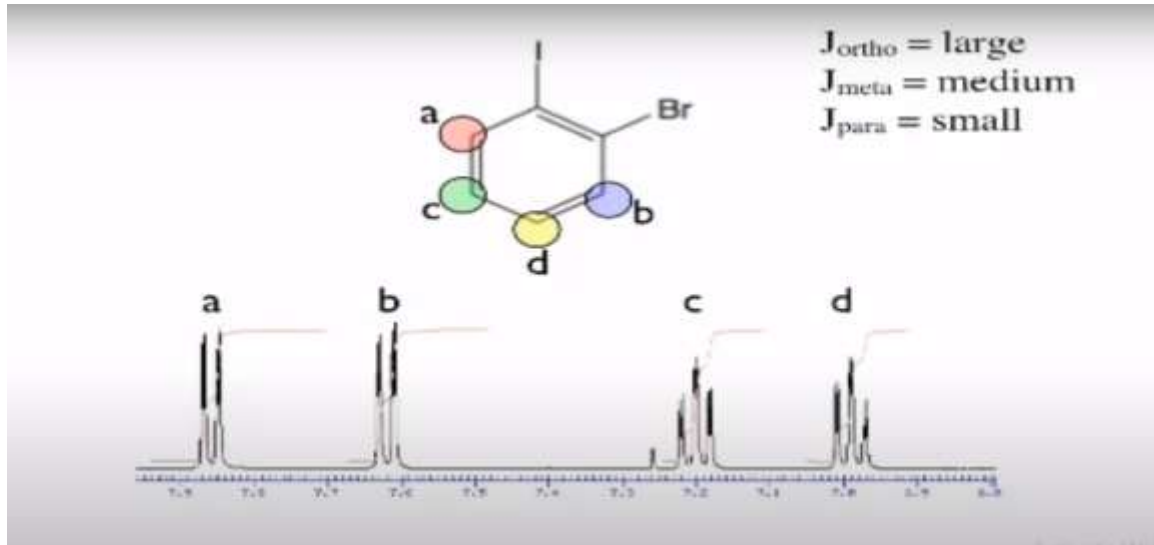
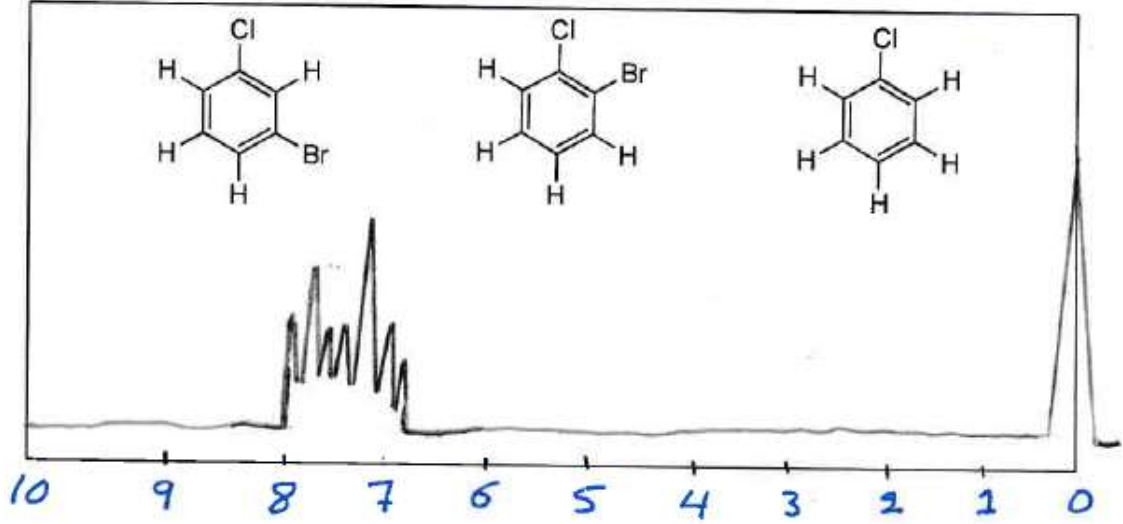


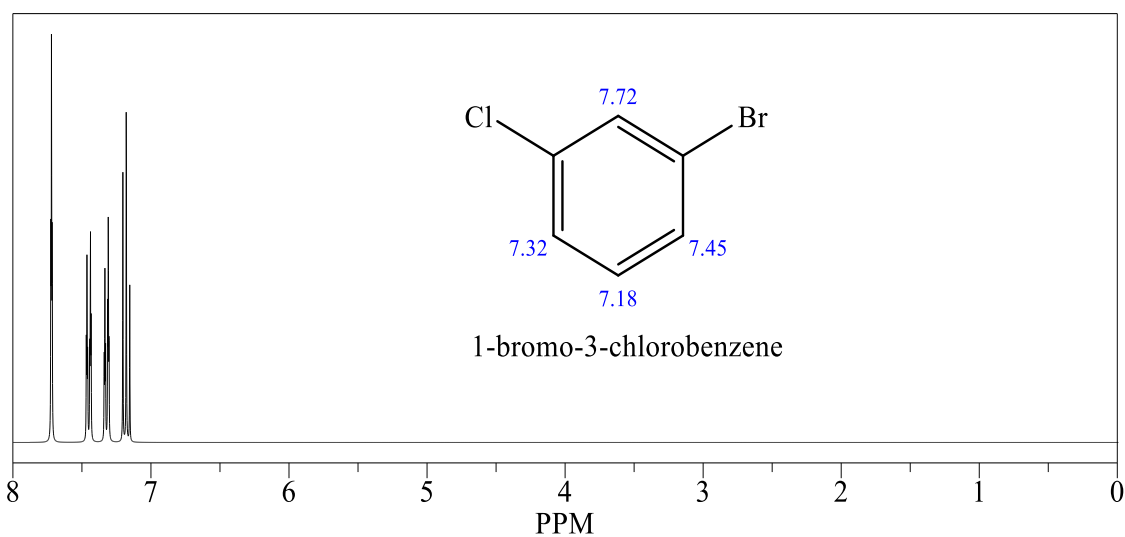
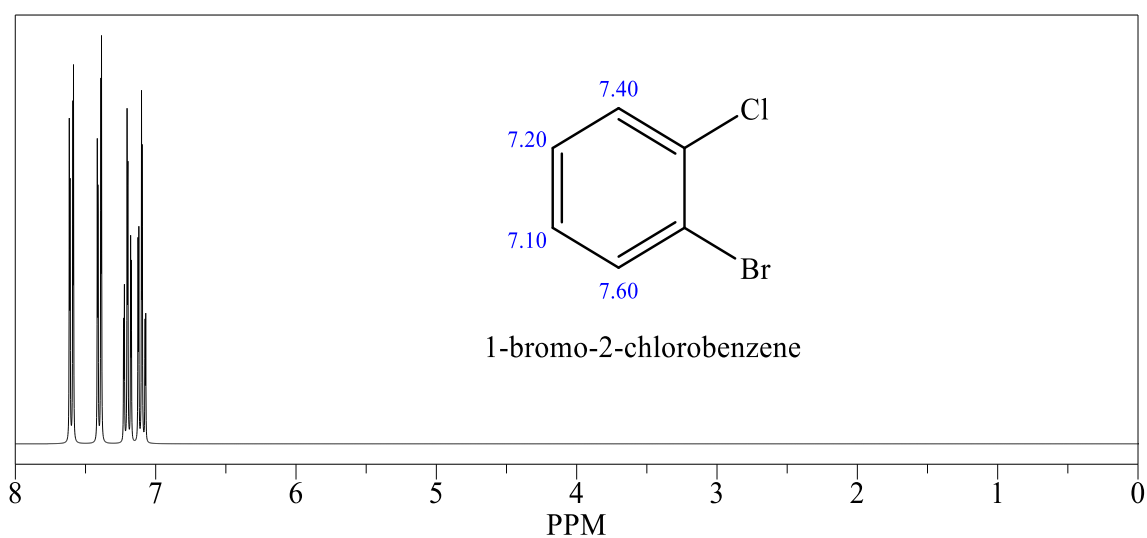
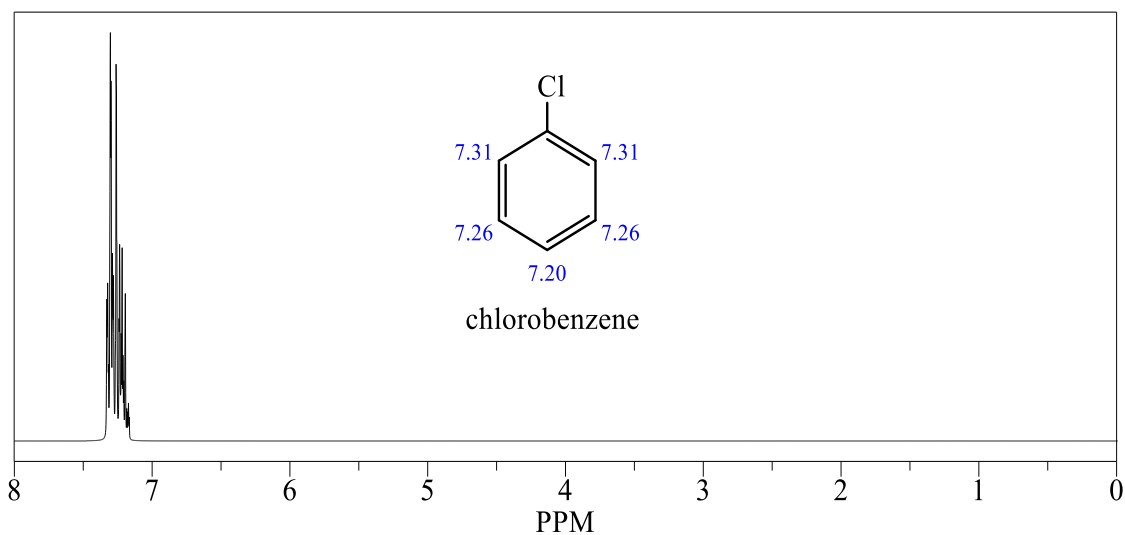
2- في حال وجود مجموعتين معوضتين في الموقع بارا متشابهتين :

ففي هذه الحالة يكون هناك نوع واحد من البروتونات من حيث البيئة الالكترونية ولهذا لا تحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم و لا تطبق القاعدة (n+1) هنا . و سوف تعطي البروتونات الاربعة لحلقة البنزين هذه اشارة واحدة احادية في نفس المكان تعود الى اربعة بروتونات و كما موضح في الامثلة التالية :



3- في حالة حلقة البنزين احادية التعويض او ثنائية التعويض في الموقع اورثو او ميتا :
 فإن جميع هذه المركبات سوف تعطي بروتونات الحلقة اشارات مختلفة الانشطار وفي مواقع مختلفة حسب طبيعة وموقع المجموعة المعوضة وبسبب تقارب الانزياح الكيميائي لهذه الاشارات سوف تندمج لتعطي اشارة متعددة غير متناسقة . وكما موضح في الامثلة التالية :





مواقع الازاحة الكيميائية للبروتونات في طيف ($^1\text{H-NMR}$) بقياس (δ):

بروتونات المجموعة	موقع الازاحة الكيميائية	بروتونات المجموعة	موقع الازاحة الكيميائية
TMS	0.0	R-CHO or Ar-CHO	10 – 9
CH ₃ -C	1.2 – 0.9	R-COOH	12 - 10
C-CH ₂ -C	1.3	Ph-OH	9
-CH-	1.4	Ar-OH	10.5 – 9
CH ₂ -C-O	1.9 – 1.2	-C≡CH	3 – 2.5
CH ₂ -C-Ar		CH ₂ - (I , Br , Cl)	3.6 – 3
CH ₂ -C-C=C-		CH ₂ -O-R	3.6 – 2.3
CH ₃ -C=C	1.9 – 1.6	CH ₃ -O-	3.8 – 3.5
CH ₂ -C- (Cl ,Br , I)	2 – 1.6	Ar-CH ₂ -Ar	4 – 3.8
CH ₃ - (Ar ,N,CO ,S)	2.8 - 2	Ar-NH ₂	4 – 3.4
Br-CH=C-	7 – 6.6	(Br ,Cl) -CH ₂ -CN	4 – 3.7
CH=C-(Ar,CO ,OR)	6.2 – 4.6	Ar-CH ₂ - (Br,Cl,OR)	4.5 – 4.4
Ph-H	7.3	CH ₃ Cl	3
Ar-H (benzenoid)	8 - 6.6	R-OH	5 – 3
Ar-H(nonbenzenoid)	8.6 – 6.2	R-CO-NH-	7.7 – 6
ملاحظة تقريبية : CH-C , CH=C , CH=C			
التهجين : SP ³ , SP ² , SP			
~ 1 ~ 2 ~ 3 : δ			

ملاحظة :

(مع التركيز على مواقع الازاحة الكيميائية للبروتونات في الامثلة المعطاة في هذا الفصل لجمع معلومات اكثر على مواقع الاشارات للاستفادة منها في تشخيص المركبات).

المحاضرة العاشرة

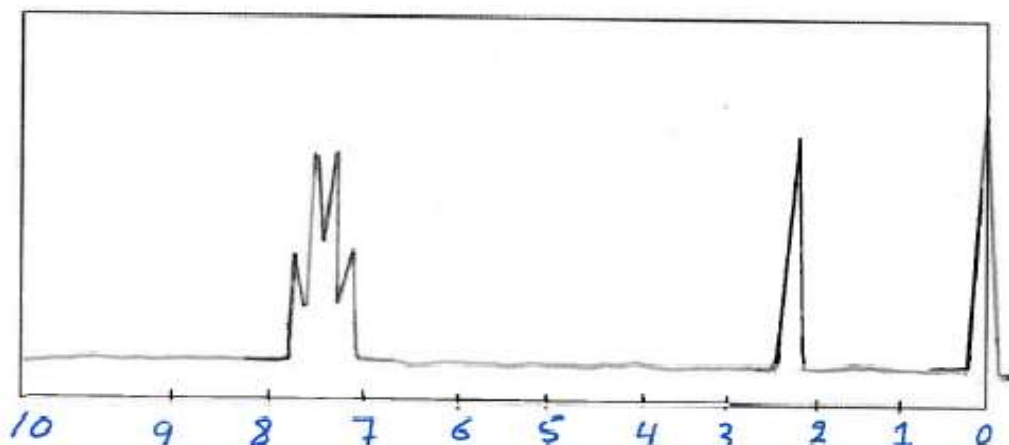
تطبيقات ($^1\text{H-NMR}$) في تشخيص المركبات العضوية :(Application($^1\text{H-N.M.R}$) spectrum in identification organic compounds)

Example (1) :

Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$) with explain relative signals .

مثال (1) :

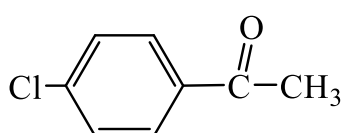
شخص المركب العضوي الذي اعطى طيف ($^1\text{H-NMR}$) له الشكل التالي وصيغته الجزيئية هي ($\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$) مع توضيح عائدة الاشارات .



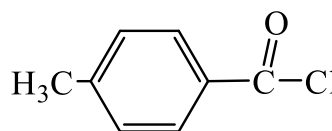
الحل :

من الطيف نستنتج الاتي :

- 1- الاشارة الاحادية عند (2.2 ppm) تعود الى البروتونات في المجموعة ($\text{C}-\text{CH}_3$) او $\text{Ph}-\text{CH}_3$
- 2- الاشارة الرباعية المنتاسقة عند (8-7 ppm) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية ثنائية التعويض في موقع بارا ($p-$) بمجموعتين مختلفتين .
- 3- الصيغ التركيبية المتوقعة للمركب هي :



or



Example (2) :

Draw the ($^1\text{H-NMR}$) spectrum for the Organic Compound (2-butanone) with explain relative signals ?

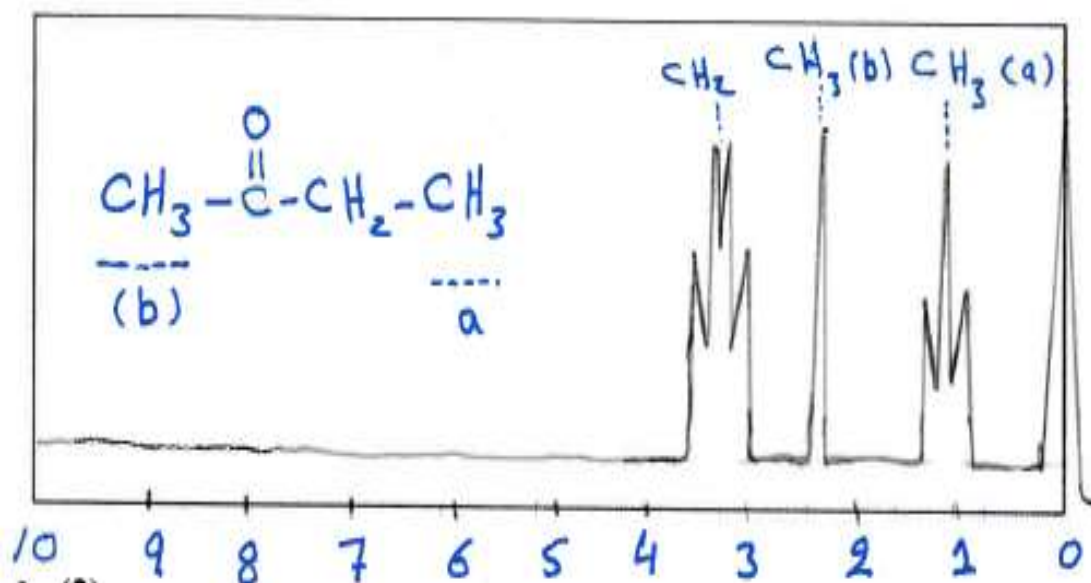
مثال (2) :

ارسم طيف ($^1\text{H-NMR}$) للمركب (2-butanone) مع توضيح عائديه الاشارات ؟

الحل :

في حل هذا السؤال نتبع الخطوات التالية :

- 1- نكتب الصيغة التركيبية للمركب ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).
- 2- نحدد نوع البروتونات .
- 3- تسلسل الاشارات .
- 4- شكل الاشارة .
- 5- رسم الطيف .



Example (3) :

The Organic Compound unknown it has molecular formula ($C_6H_{10}O_2$) which gives these signals: singlet (2.2) and singlet (2.8) by measurement (δ). Identification these signals and gave the structure formula expected for this compound ?

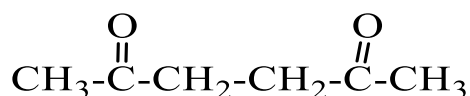
مثال (3) :

مركب عضوي مجهول صيغته الجزيئية ($C_6H_{10}O_2$) اعطى الاشارات التالية : احادية عند (2.2) و احادية عند (2.8) بمقياس (δ) . شخص الاشارات واعط الصيغة التركيبية المتوقعة لهذا المركب .

الحل :

نستنتج من الطيف الاتي :

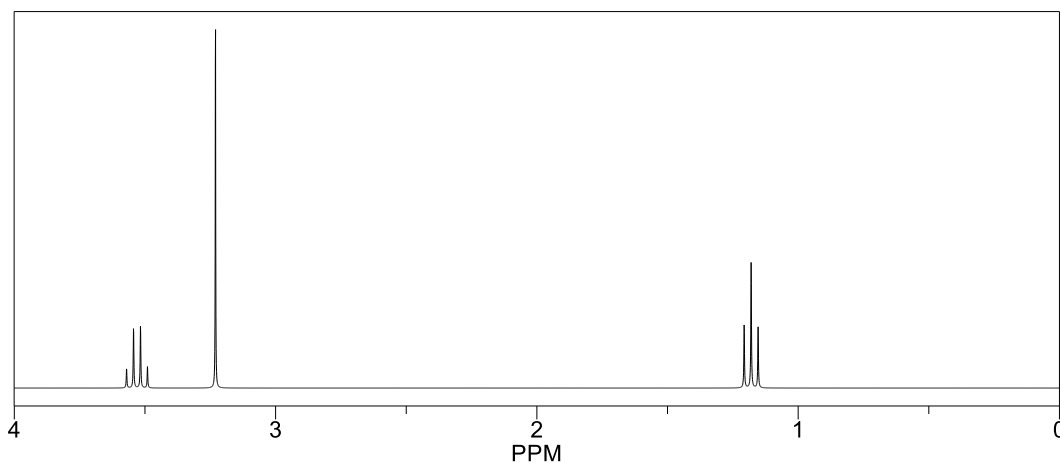
- 1- عدم وجود اشارة عند المدى (7 – 8) يدل على ان المركب اليقاتي .
- 2- الاشارة الاحادية عند (2.2) تعود لمجموعة المثيل كاربونيل ($CH_3-C=O$) .
- 3- الاشارة الاحادية عند (2.8) تعود لبروتونات ($CH_2-C=O$) .
- 4- بما انه لا توجد اشارات اخرى فهذا يدل على ان البروتونات المتبقية والتي عددها ضعف البروتونات المشخصة هي بروتونات لها نفس البيئة الالكترونية للبروتونات في النقطة (2 و 3) اي تظهر بنفس المكان وهي ($CH_2-C=O$ و $CH_3-C=O$) .
- 5- اي ان الصيغة التركيبية المتوقعة للمركب هي :

**Example (4) : (H.W)**

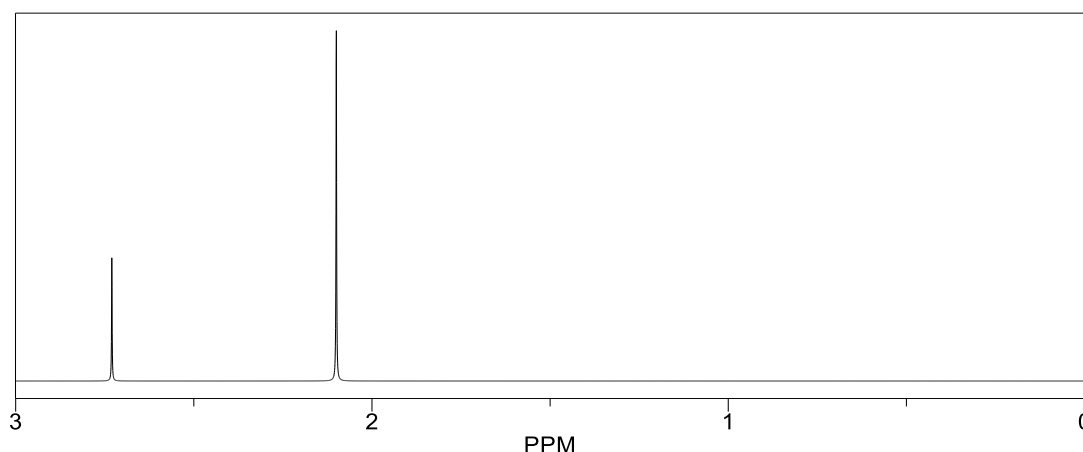
Draw the (1H -NMR) spectrum for the Organic Compound (ph-CO- CH_2CH_3) with explain relative signals ?

مسائل في طيف $^1\text{H-NMR}$:

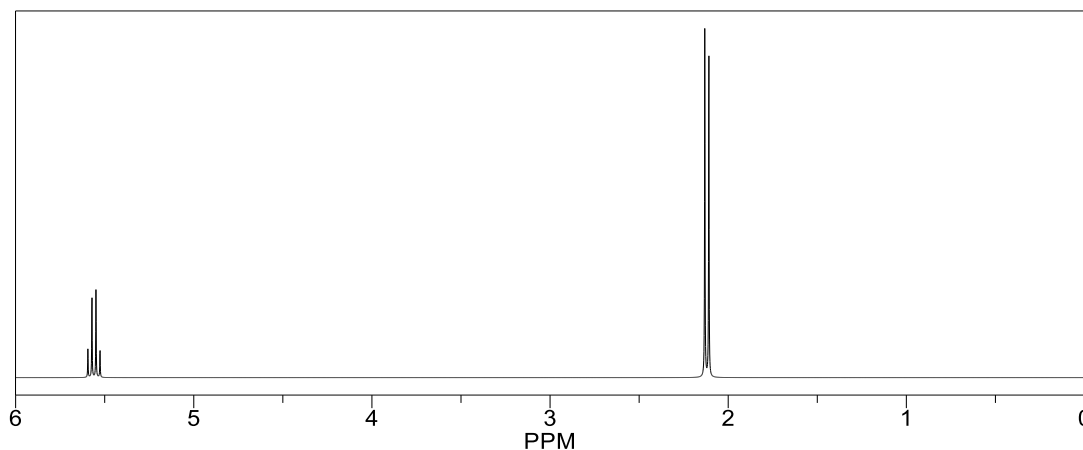
Q1 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) with explain relative signals .



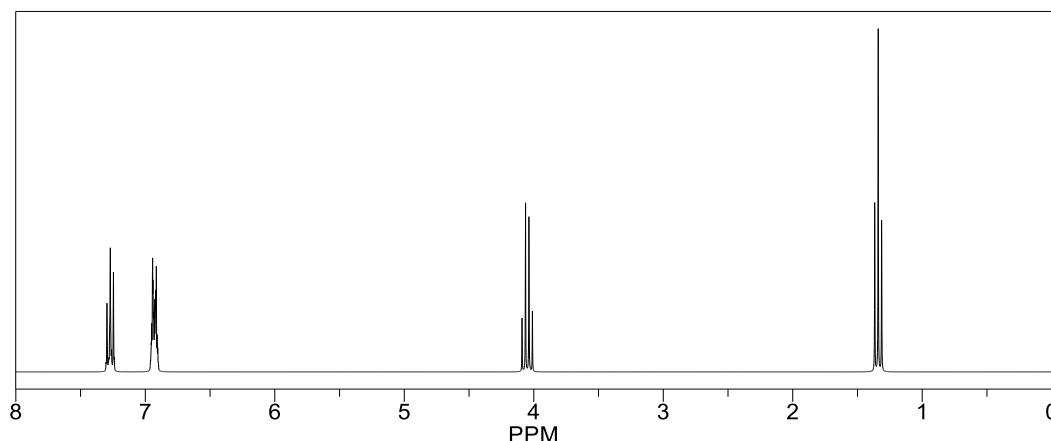
Q2 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) with explain relative signals .



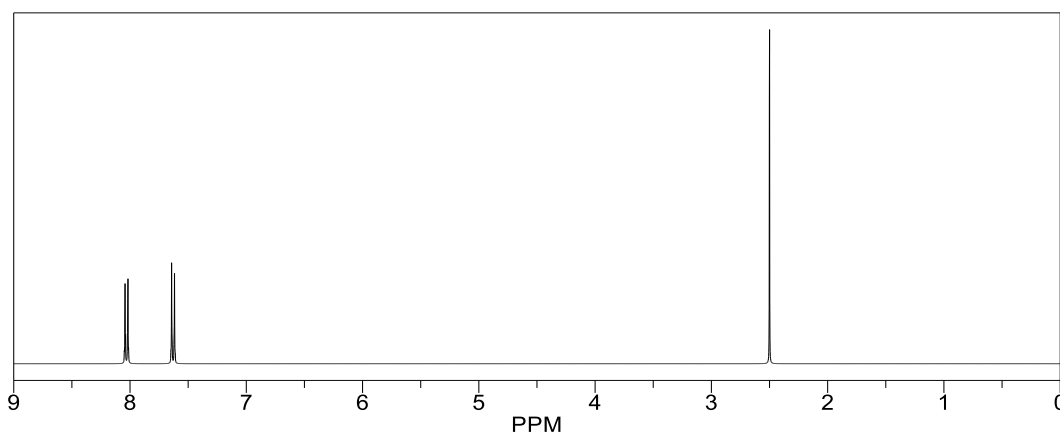
Q3 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) with explain relative signals .



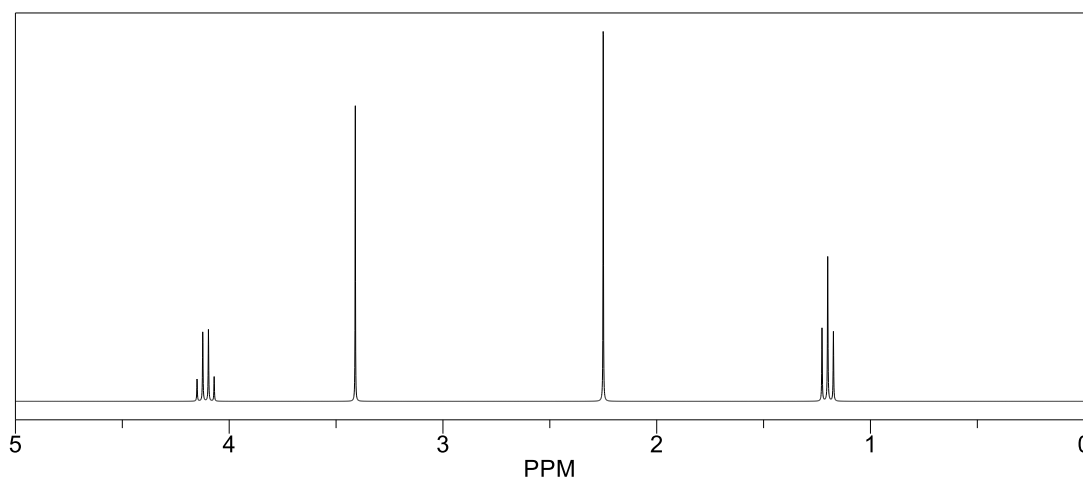
Q4 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) with explain relative signals .



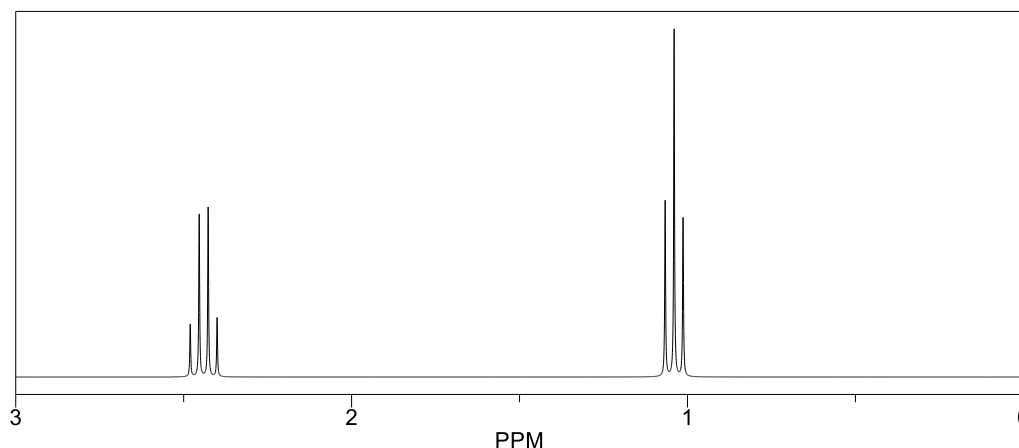
Q5 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_7\text{OBr}$) with explain relative signals .



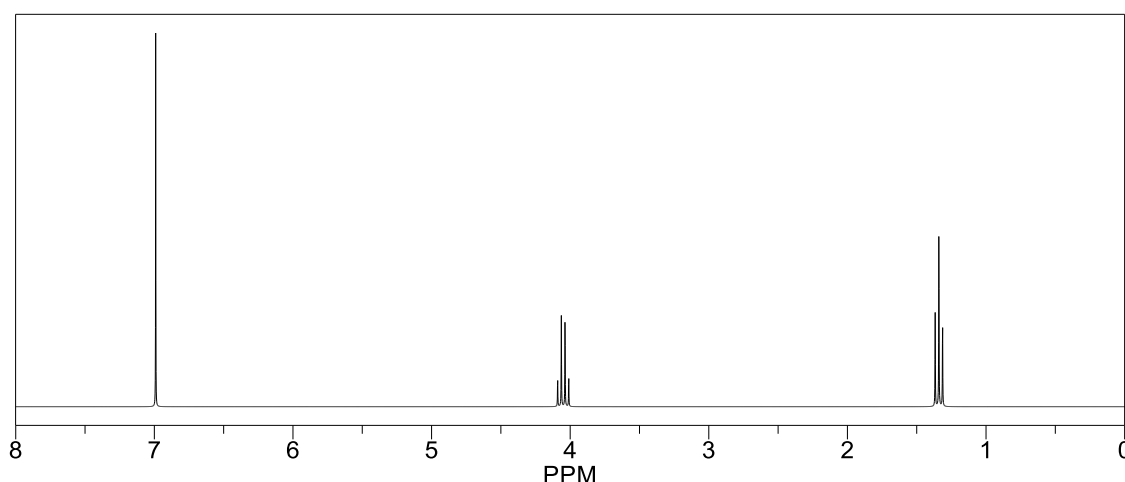
Q6 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) with explain relative signals .



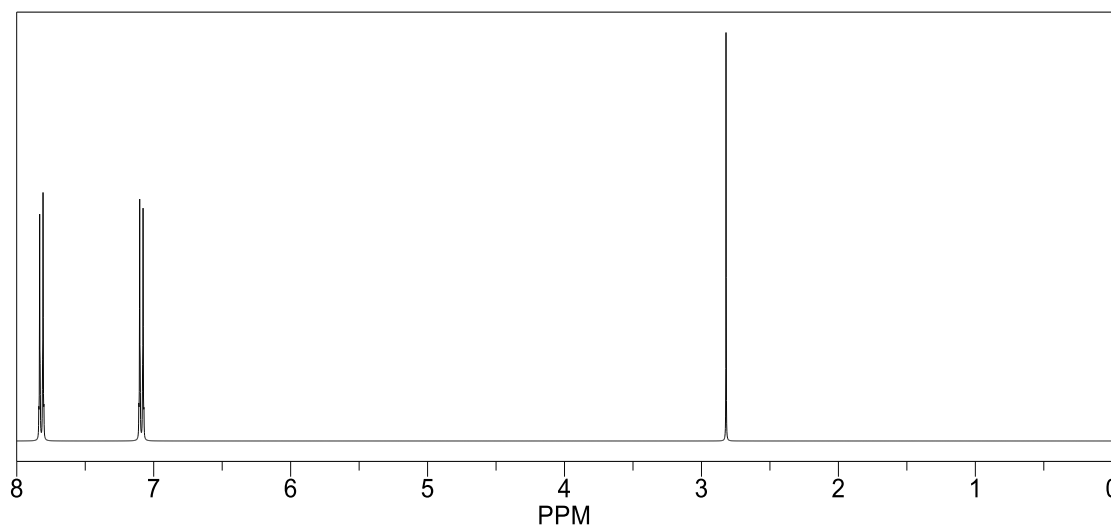
Q7 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) with explain relative signals .



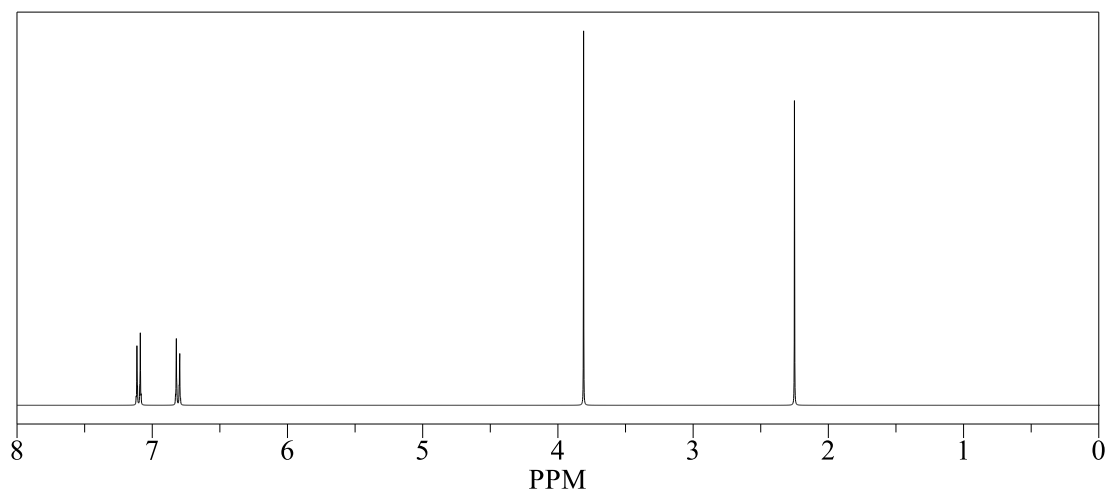
Q8 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$) with explain relative signals .



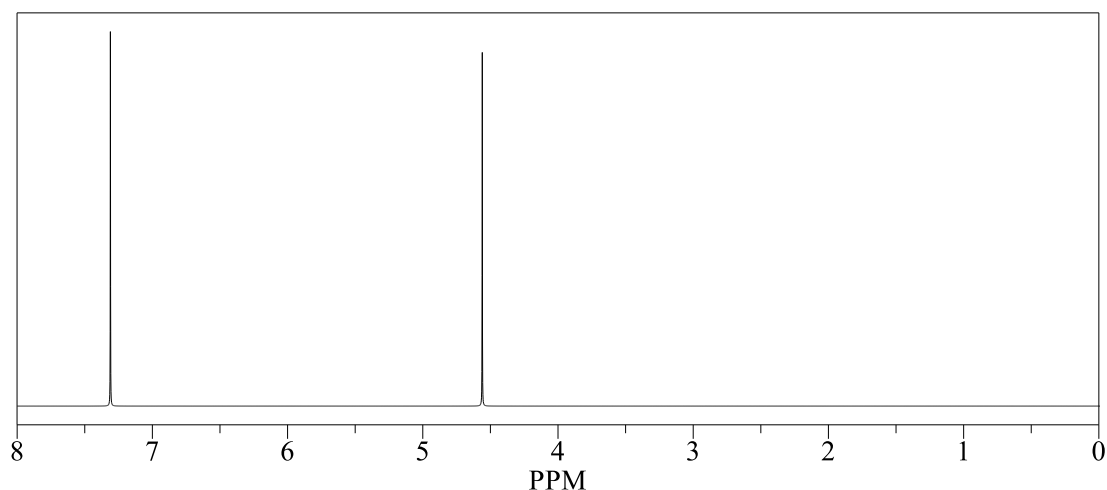
Q9 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$) with explain relative signals .



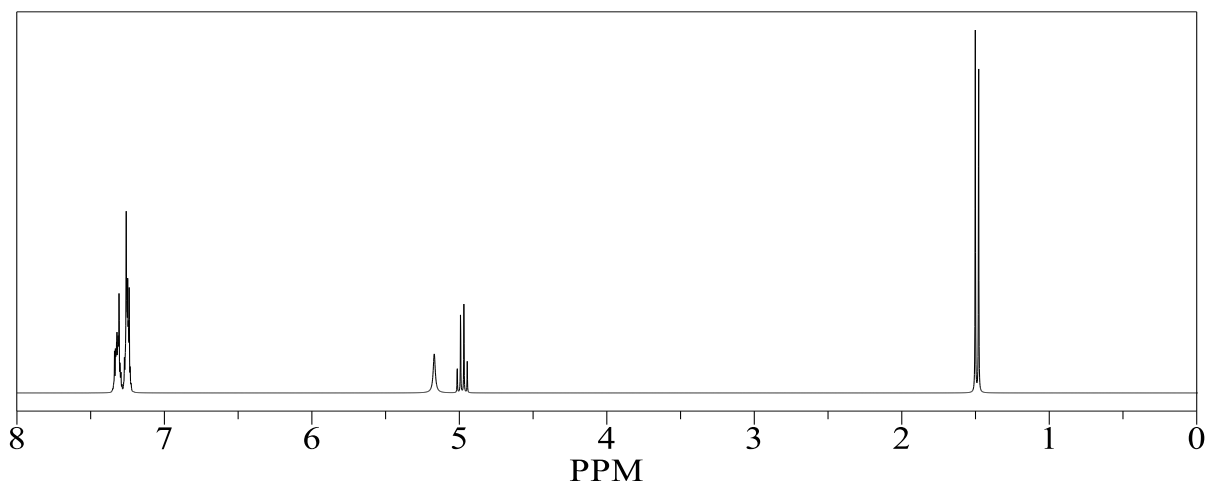
Q10 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) with explain relative signals .



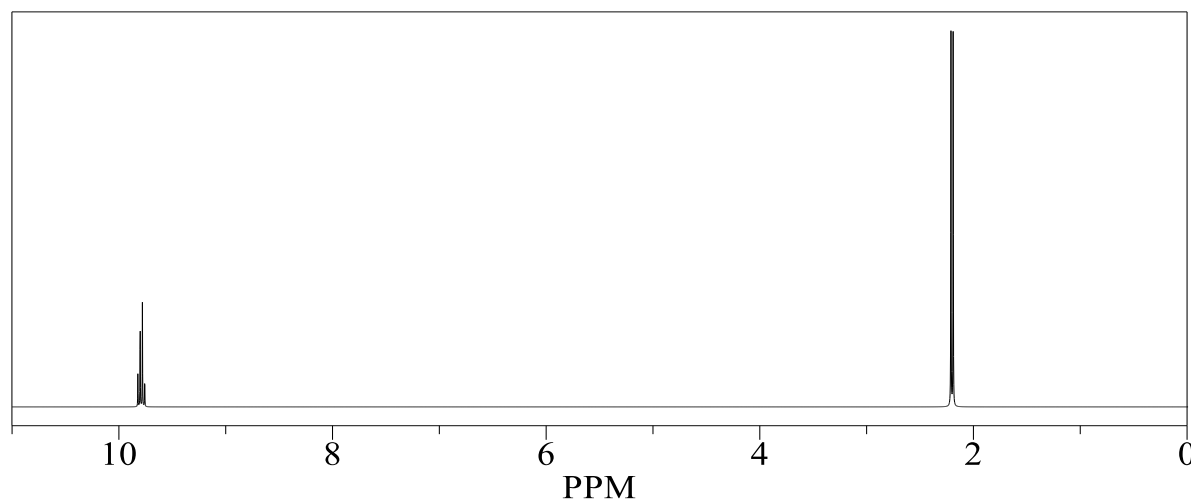
Q11 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$) with explain relative signals .



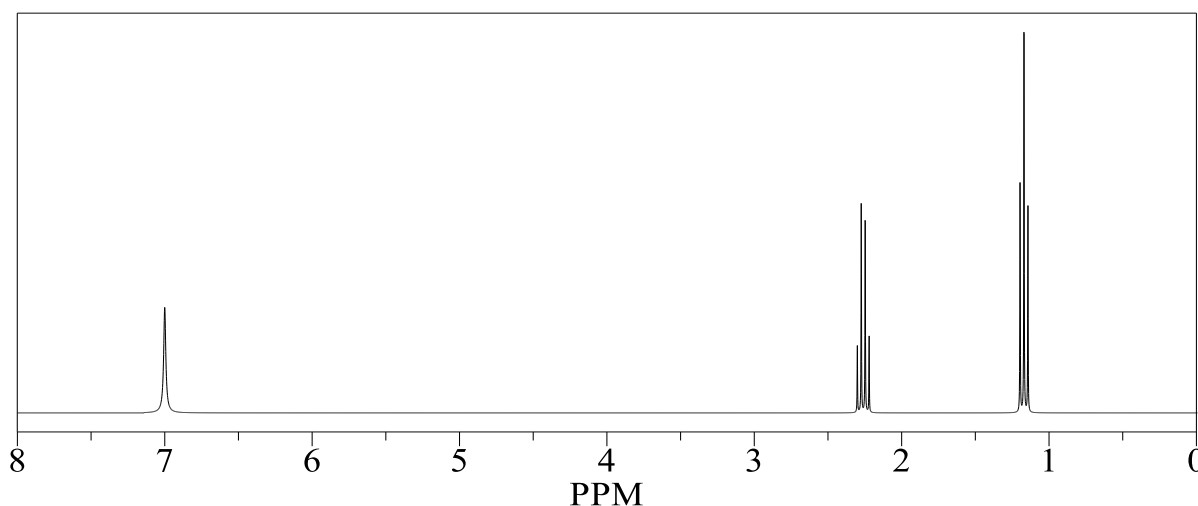
Q12 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) with explain relative signals .



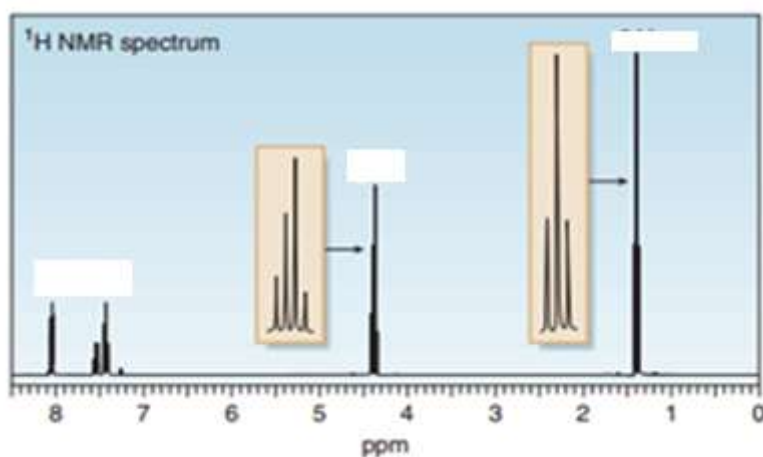
Q13 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) with explain relative signals .



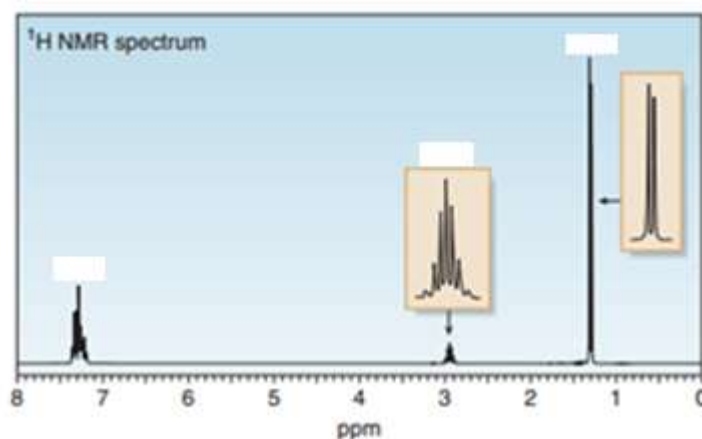
Q14 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$) with explain relative signals .



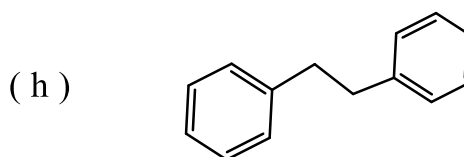
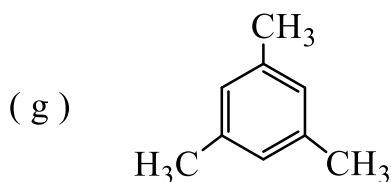
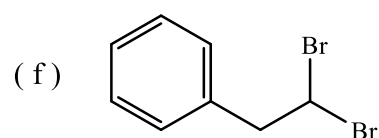
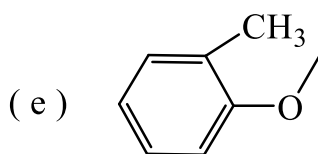
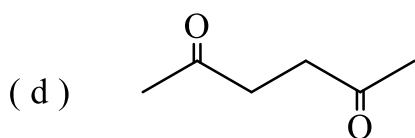
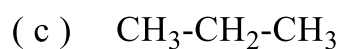
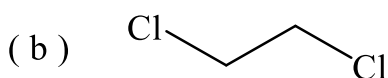
Q15 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$) with explain relative signals .

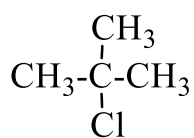


Q16 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula (C_9H_{12}) with explain relative signals .



Q17 : Draw the ($^1\text{H-NMR}$) spectrum for these Organic Compounds with explain relative signals .

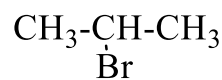


س18 : اعط فقط عدد الاشارات لطيف ($^1\text{H-NMR}$) للمركبات التالية :

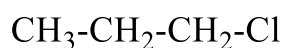
()



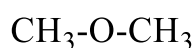
()



()



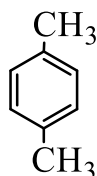
()



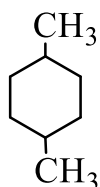
()



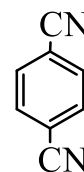
()



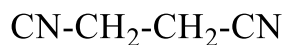
()



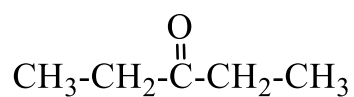
()



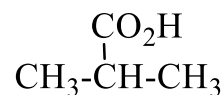
()



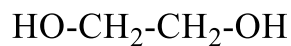
()



()



()



()



()



()

المحاضرة الحادية عشر

2 - $^{13}\text{C-NMR}$ Spectroscopy

المقدمة :

ان جميع الذرات التي تمتلك عدد كتلي فردي تمتلك عزم نووي مغناطيسي وتكون فعالة في طيف NMR ومن هذه الذرات الهيدروجين العدد الكتلي لها واحد والتقنية المستخدمة هي $^1\text{H-NMR}$ وكذلك نظير ذرة الكربون ^{13}C تمتلك عزم مغناطيسي والتقنية المستخدمة هي $^{13}\text{C-NMR}$. اما ذرة الكربون ^{12}C الذي عددها الكتلي 12 زوجي فهي لا تمتلك عزم مغناطيسي ولذلك تكون غير فعالة في طيف NMR . وبما ان المركب العضوي اساس تركيبه الكربون و الهيدروجين لذلك تم استخدام هاتين التقنيتين في تشخيص المركبات العضوية . ان نسبة ^{13}C في المركب العضوي تكون بحدود 1 - 2 % وهذه النسبة الضئيلة يمكن الاستفادة منها في تشخيص المركبات العضوية بتقنية $^{13}\text{C-NMR}$.

ملاحظات مهمة في طيف $^{13}\text{C-NMR}$:

1 - جميع ذرات ^{13}C تعطي اشارة احادية اي لا يحصل فيها انشطار في الاشارة لعدم وجود ظاهرة ازدواج البرم كما في تقنية $^1\text{H-NMR}$ لانه نادرا ما يكون وجود ^{13}C مجاور الى ذرة كربون ^{13}C اخرى بسبب نسبتها الضئيلة جدا في المركب العضوي .

2 - تتراوح الازاحة الكيميائية لذرات ^{13}C بين ppm (0 - 220) بقياس (δ) .

3 - عددا الاشارات في الطيف يدل على عدد ذرات ^{13}C المختلفة بالبيئة الالكترونية في المركب العضوي فمثلا اذا اعطى الطيف خمس اشارات احادية يدل على وجود خمس ذرات كربون ^{13}C مختلفة بالبيئة الالكترونية . اما اذا تشابهت البيئة الالكترونية لجميع ذرات الكربون ^{13}C في جزيئة المركب العضوي فسيعطي الطيف اشارة احادية واحدة لجميع ذرات ^{13}C .

4 - موقع الاشارة يعتمد على نوع المجموعة الوظيفية المرتبطة بـ ^{13}C . ومن جداول خاصة بمطيافية $^{13}\text{C-NMR}$ يمكن معرفة المجموعة الوظيفية .

5 - لا يوجد تكامل (integration) في طيف $^{13}\text{C-NMR}$ لان عدد ذرات ^{13}C قليلة .

6 - يتم استخدام نفس المذيبات المستخدمة في تقنية $^1\text{H-NMR}$ وتكون ديتريوم ايضا ، مثل CDCl_3 , DMSO , D_2O , $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$, وغيرها .

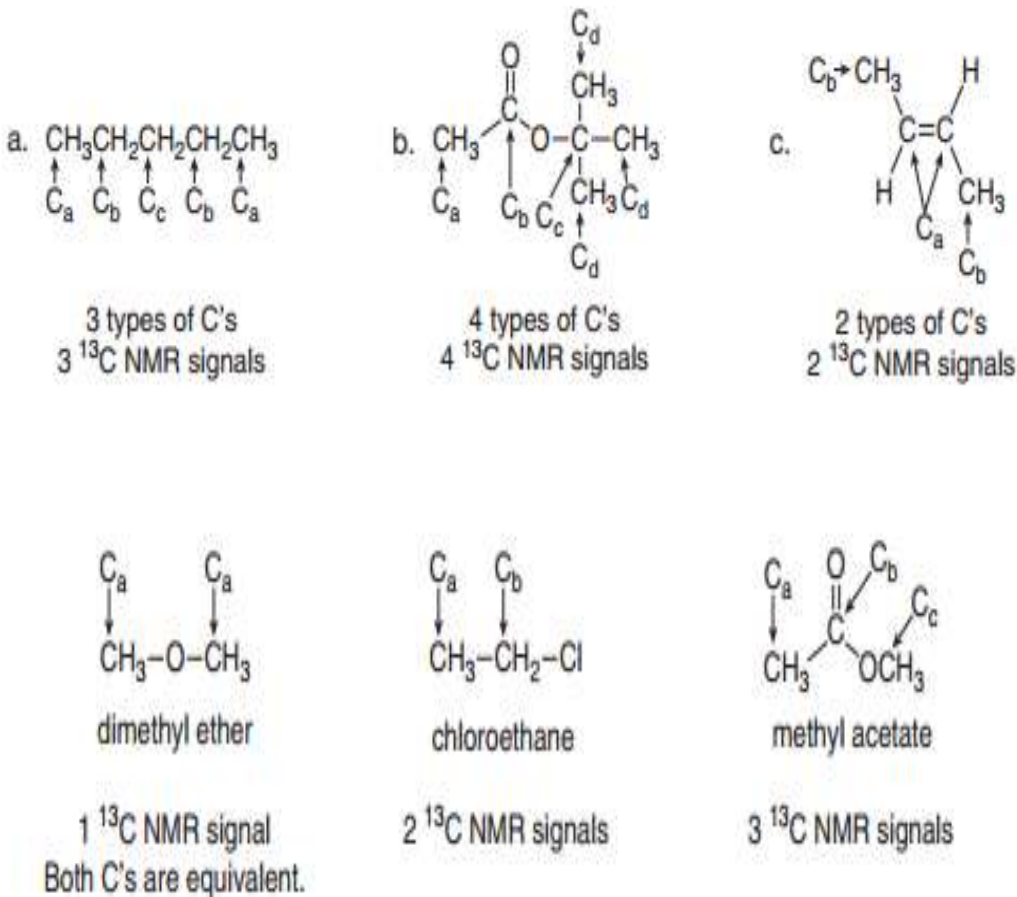
7 - المادة القياسية المستخدمة في معايرة الجهاز (المرجع) هي نفسها في $^1\text{H-NMR}$ وهي مادة رباعي مثيل سيلين (TMS) .

8 - لا يمكن الاعتماد على طيف $^{13}\text{C-NMR}$ فقط في تشخيص المركب العضوي وانما نحتاج الى طيف $^1\text{H-NMR}$ لاكمال المعلومات في التشخيص .

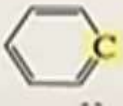
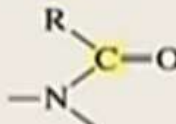
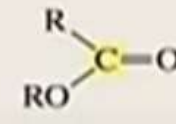
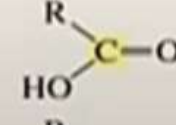
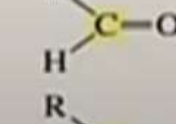

9 - هناك عامل مهم جدا" يؤثر على موقع الاشارة في طيف $^{13}\text{C-NMR}$ وهو الكهروسالبية للمجموعة المرتبطة بـ C^{13} وهو نفس التفسير في طيف $^1\text{H-NMR}$ والخاص بالمجاميع الدافعة و الساحبة . فالمجموعة الساحبة تقلل من الكثافة الالكترونية حول C^{13} من خلال السحب الالكتروني وبالتالي تكون غير محجوبة والنتيجة تظهر في مدى عالي اي بعيدة عن اشارة TMS . والمجموعة الدافعة تسبب زيادة الكثافة الالكترونية حول C^{13} اي تكون محجوبة وبالتالي تظهر الاشارة في مدى واطىء اي قريبة من TMS .

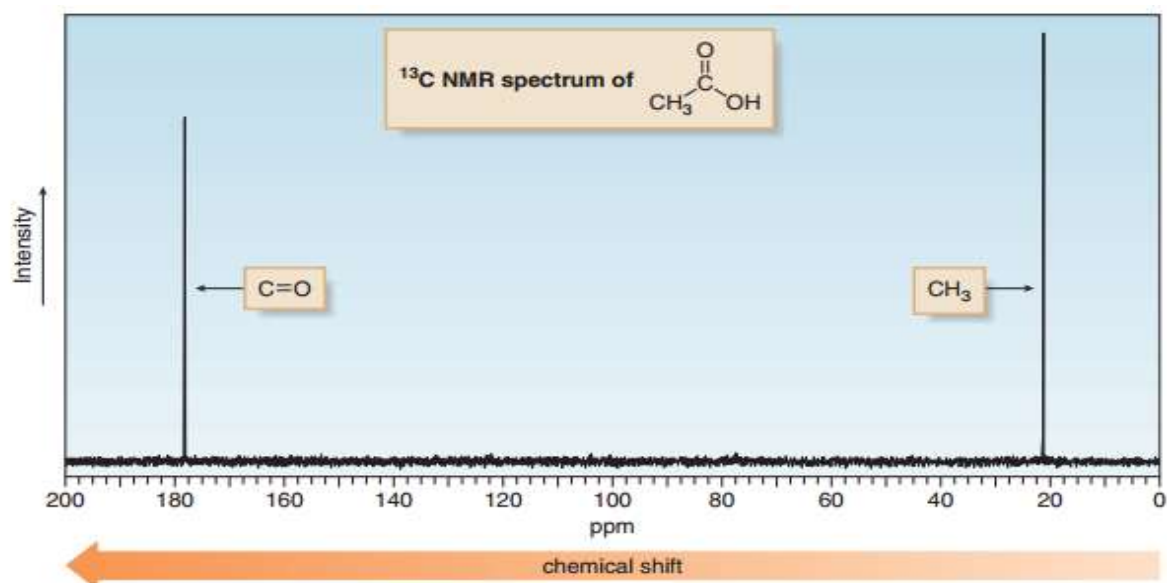
10 - بشكل عام فان ذرات ^{13}C الاليفاتية تظهر على يمين الطيف اي قريبة من اشارة TMS اما ذرات ^{13}C الاروماتية فإنها تظهر على يسار الطيف اي بعيدة عن اشارة TMS .

الامثلة التالية توضح عدد الاشارات في طيف $^{13}\text{C-NMR}$:

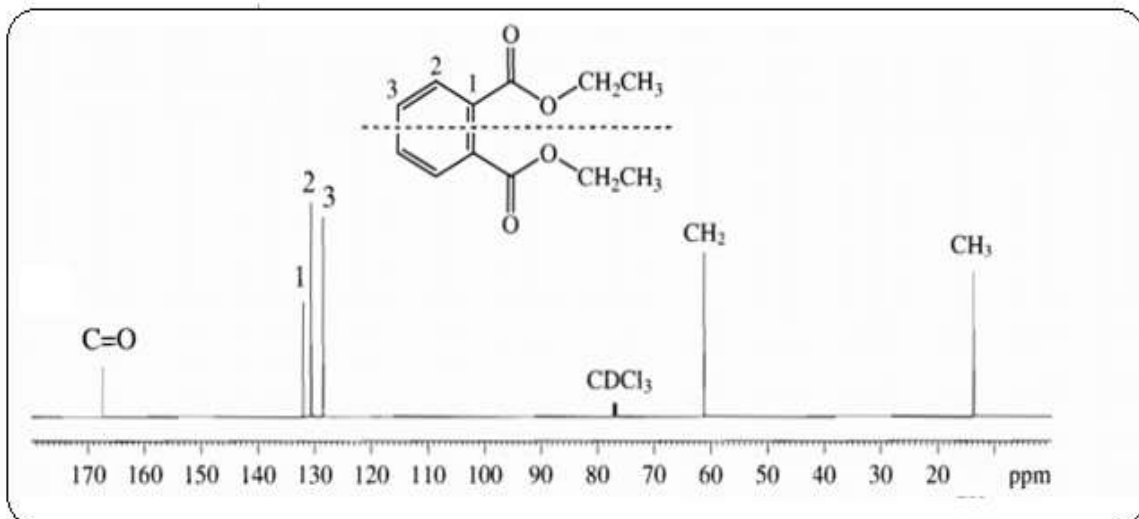
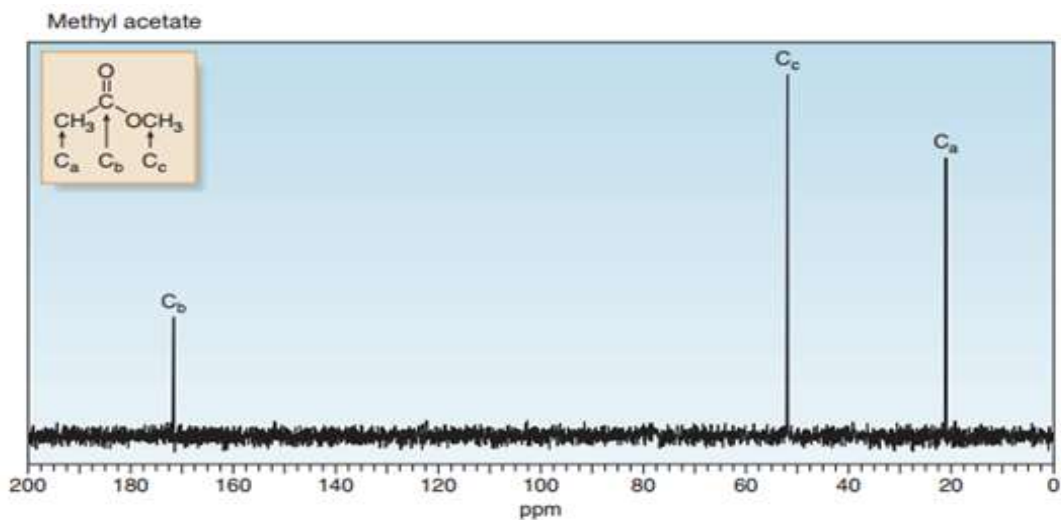
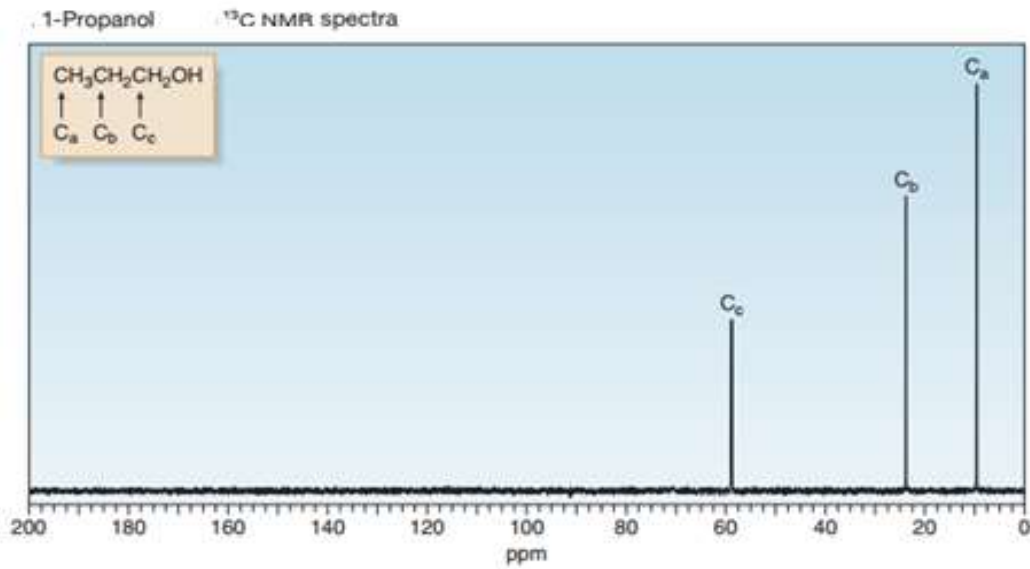


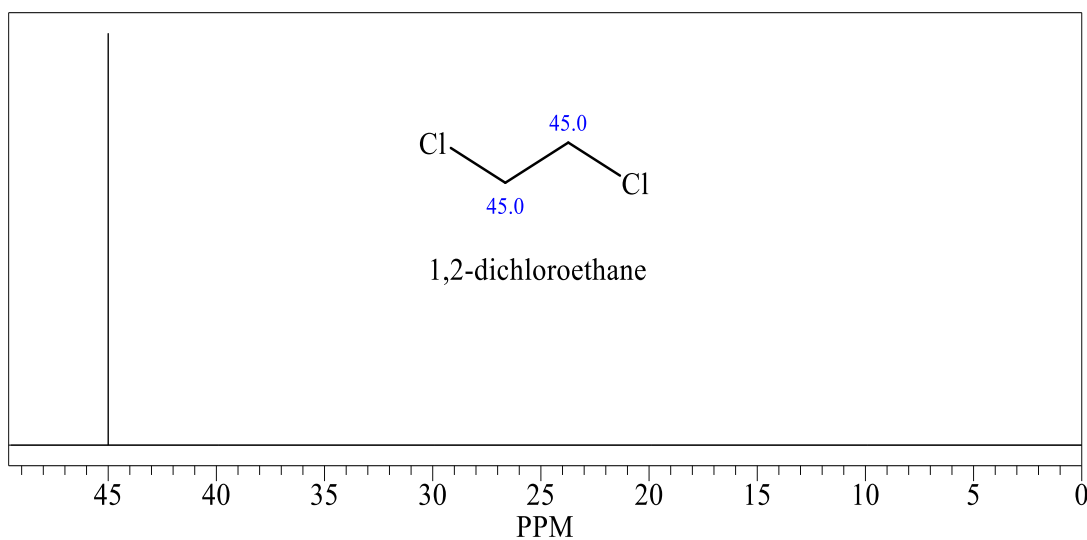
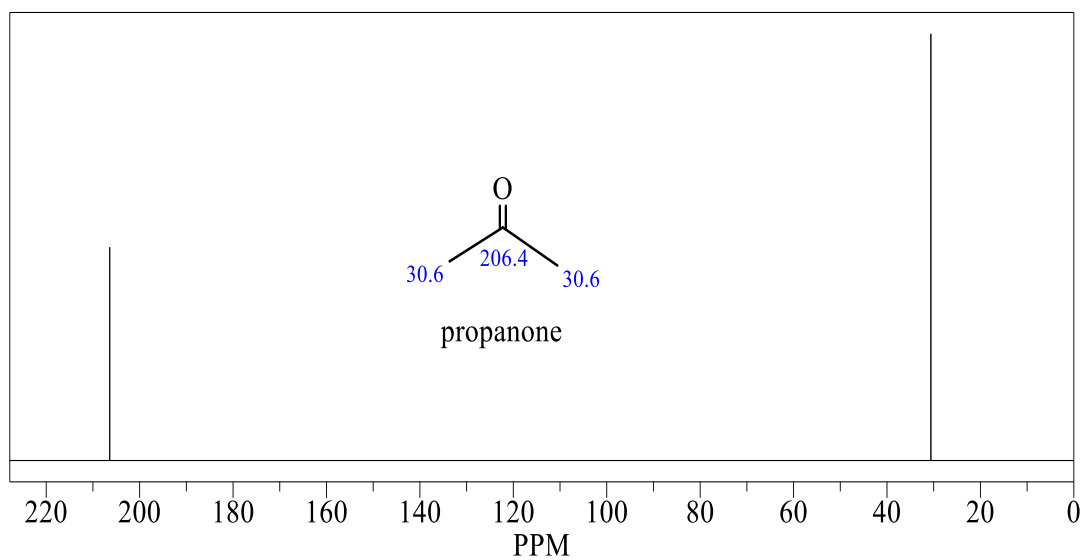
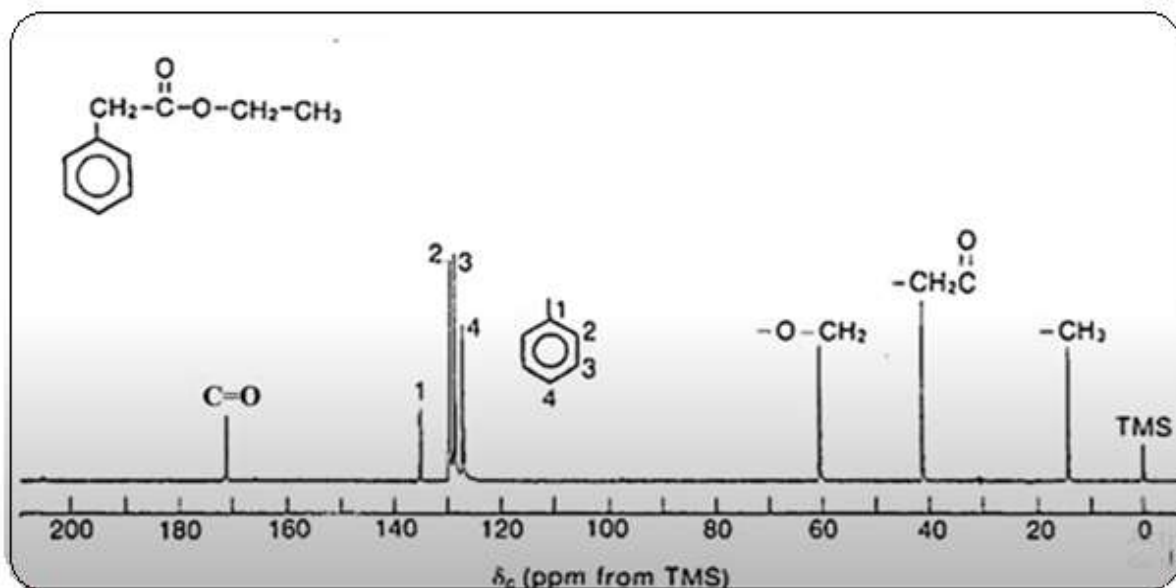
مواقع الازاحة الكيميائية (Chemical shift) لبعض ذرات ^{13}C :

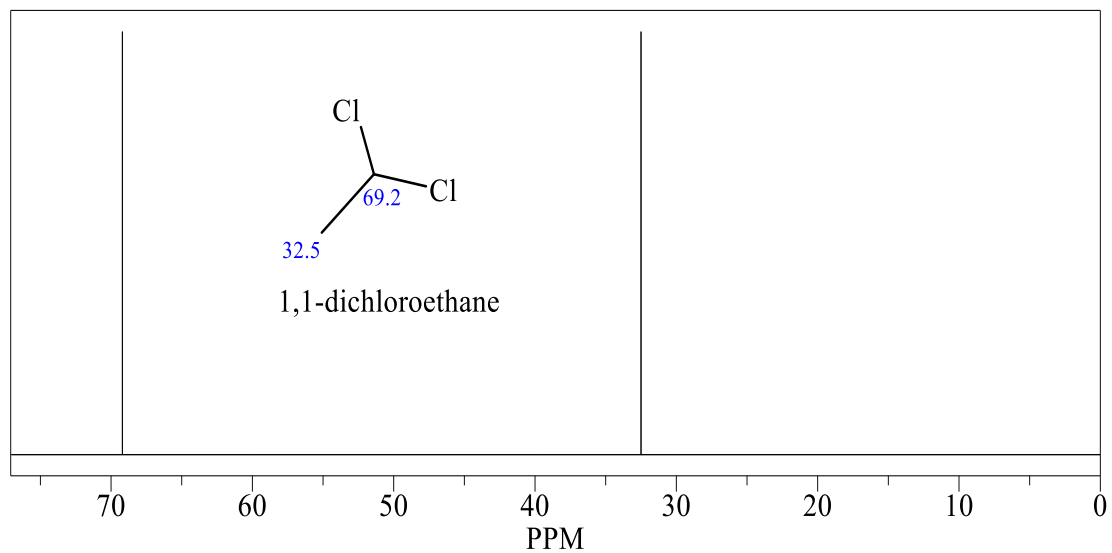
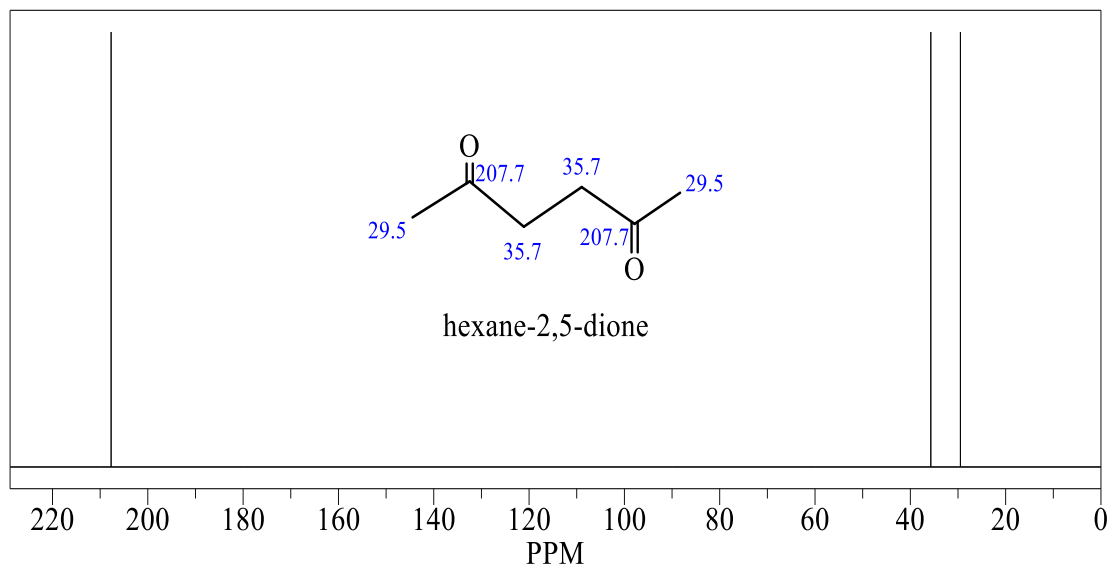
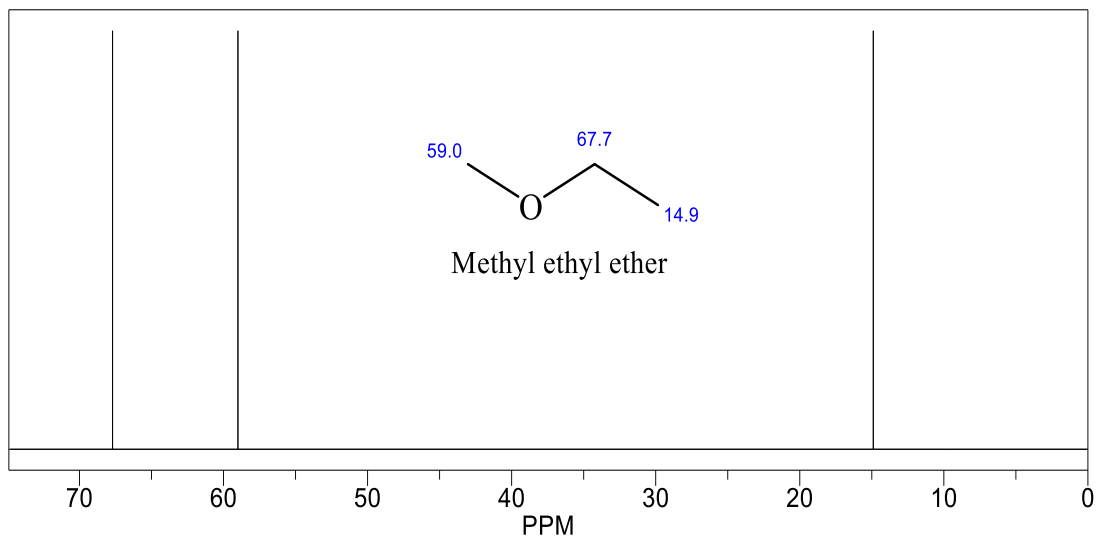
Approximate Values of Chemical Shifts for ^{13}C NMR			
Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)	Type of carbon	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0	$\text{C}-\text{I}$	0-40
$\text{R}-\text{CH}_3$	8-35	$\text{C}-\text{Br}$	25-65
$\text{C}\equiv\text{C}$	65-85	$\text{C}-\text{Cl}$	35-80
$\text{C}=\text{C}$	100-150	$\text{C}-\text{N}$	40-60
	110-170	$\text{C}-\text{O}$	50-80
			165-175
			165-175
			175-185
			190-200
			205-220

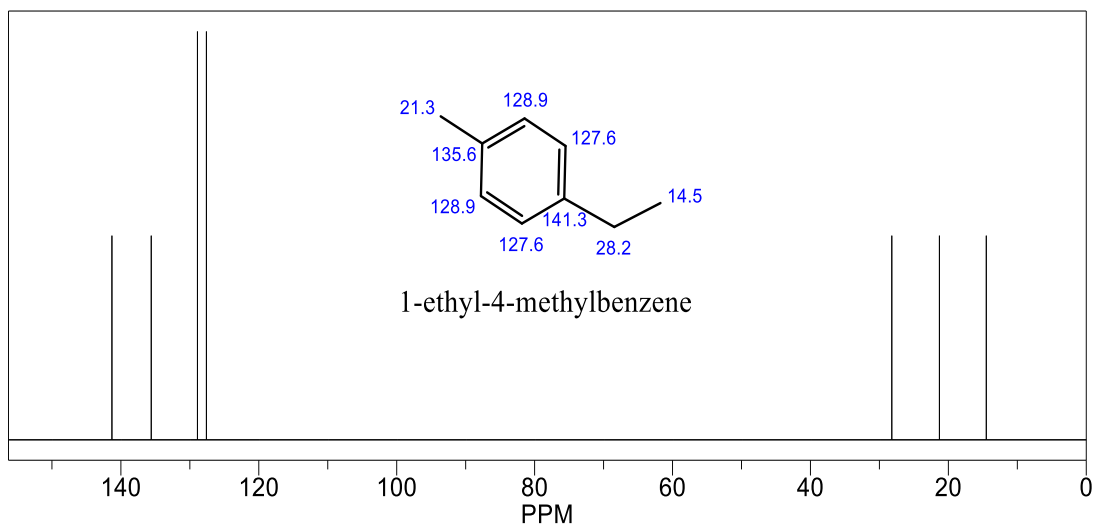
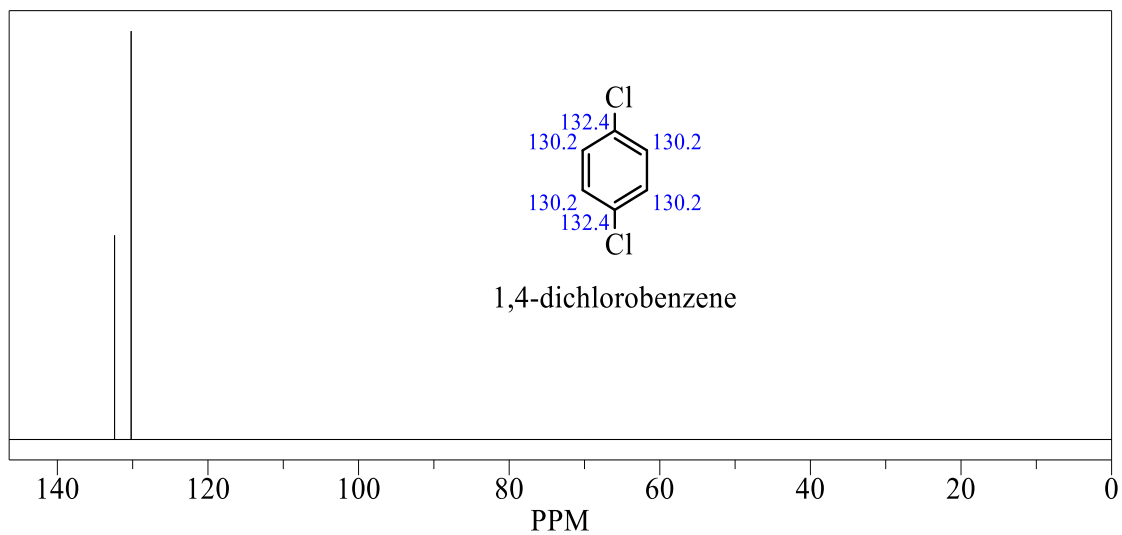
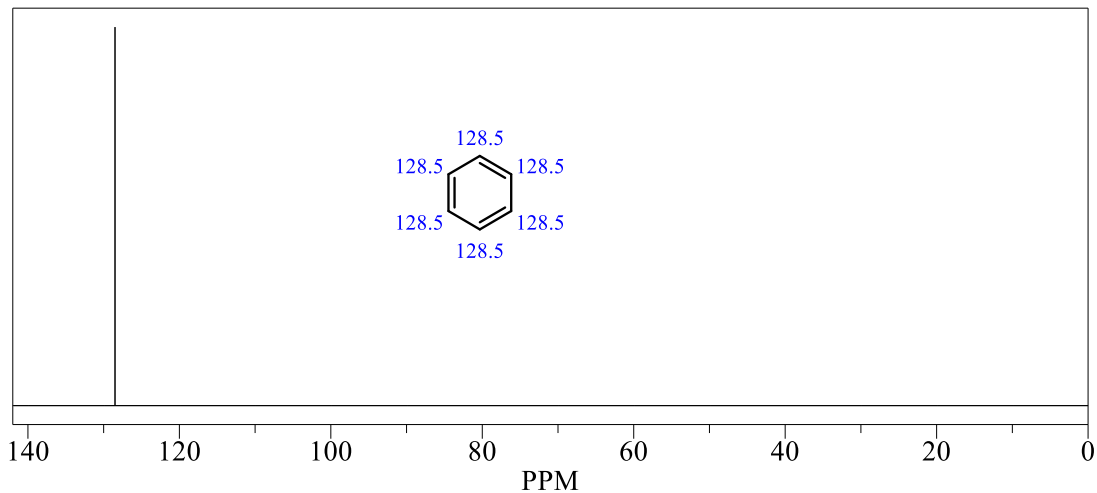


أمثلة على طيف $^{13}\text{C-NMR}$:



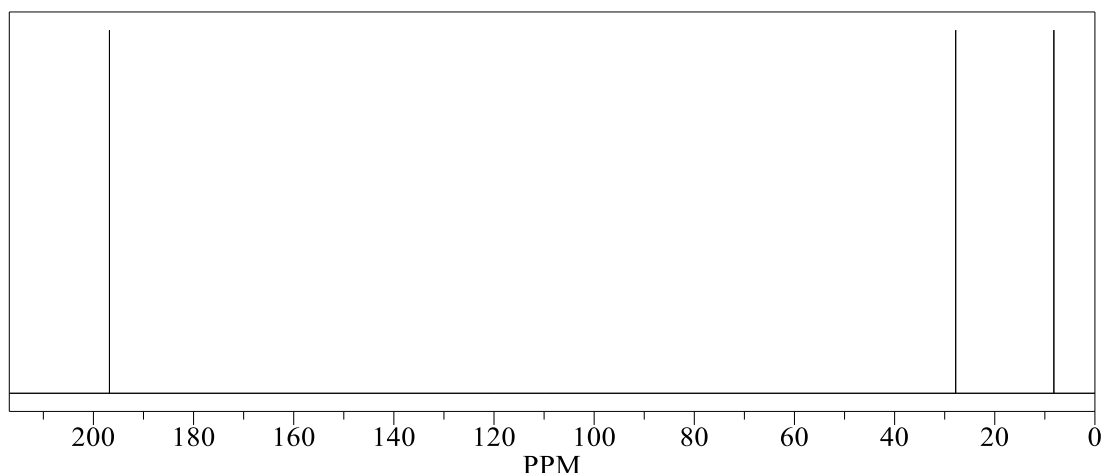




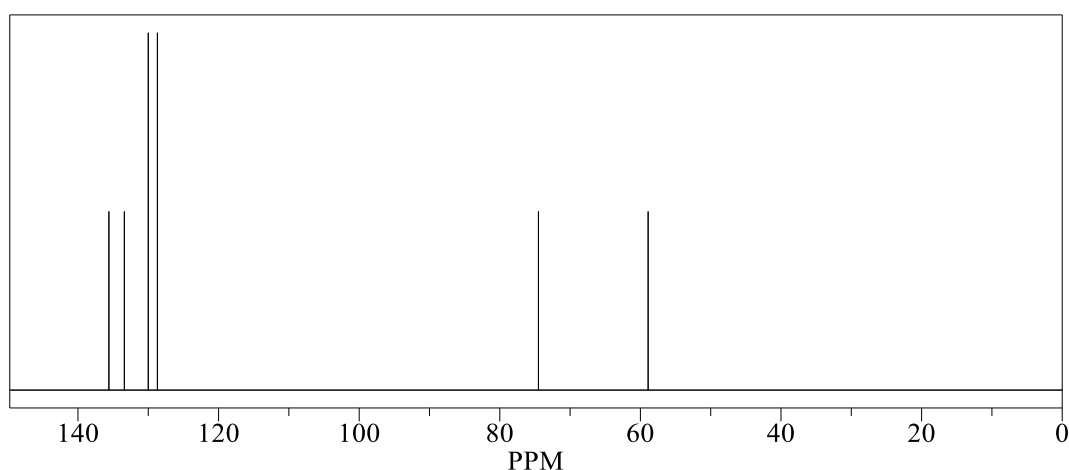


مسائل في طيف $^{13}\text{C-NMR}$:

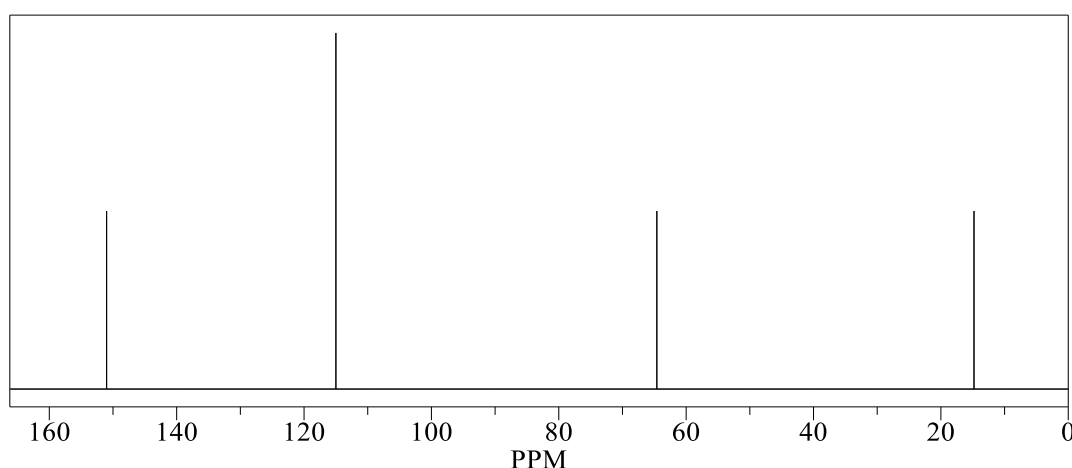
Q1 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) with explain relative signals .



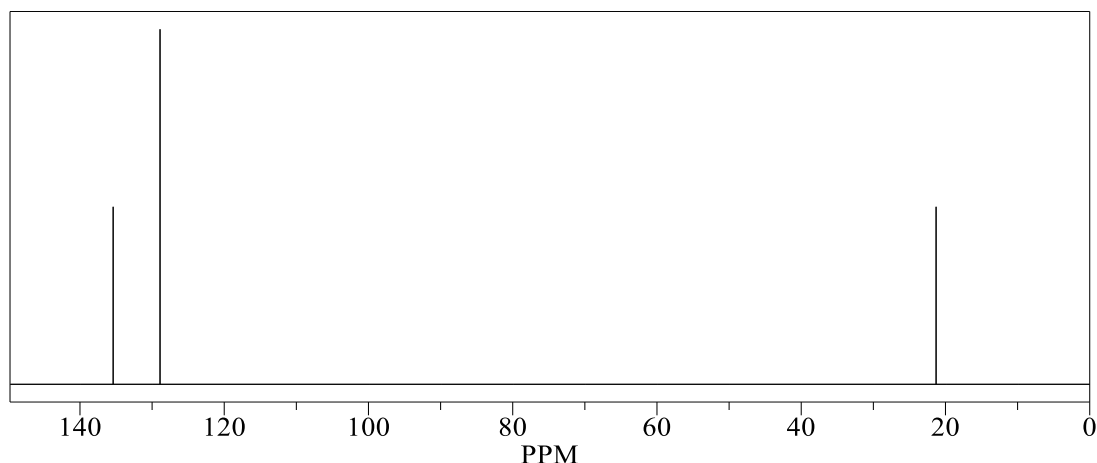
Q2 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}$) with explain relative signals .



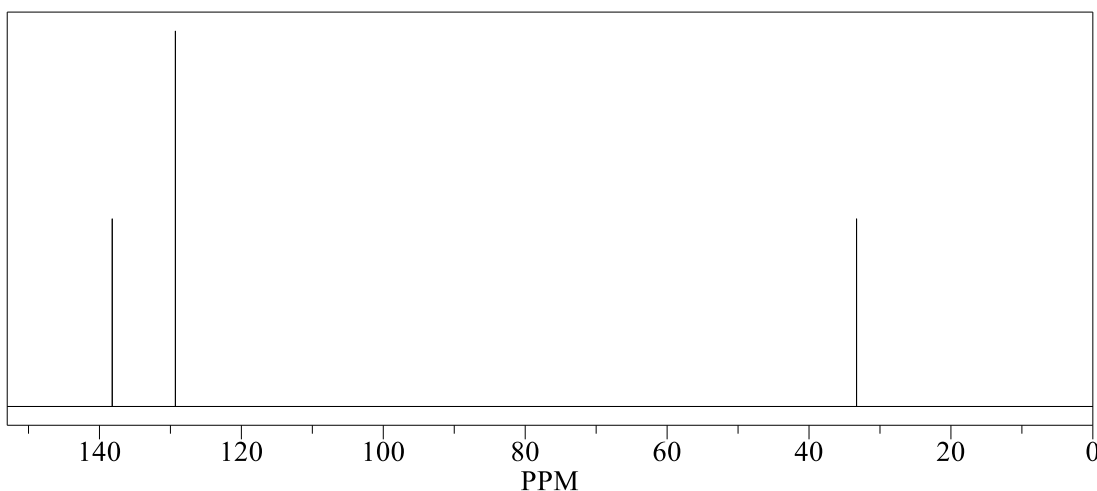
Q3 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$) with explain relative signals .



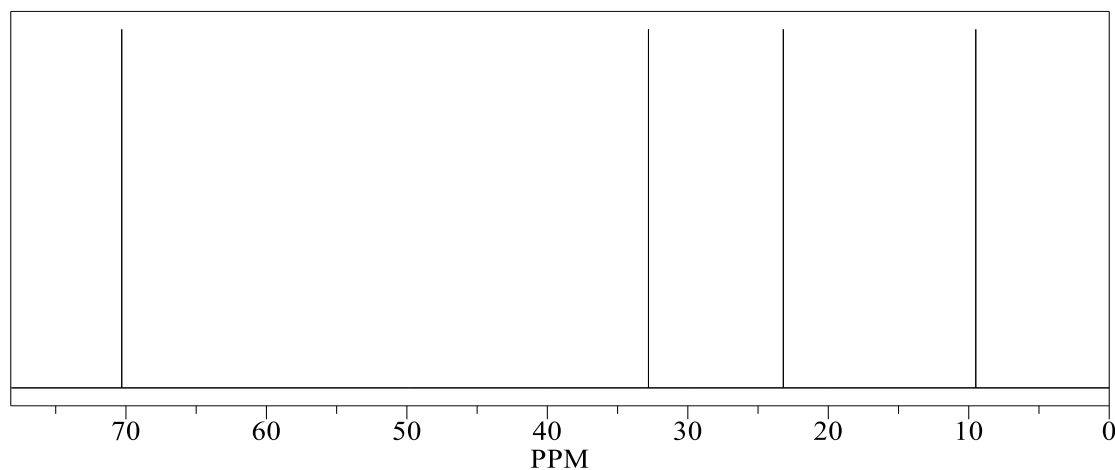
Q4 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula (C_8H_{10}) with explain relative signals .

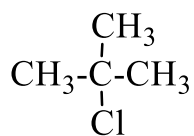


Q5 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$) with explain relative signals .



Q6 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) with explain relative signals .

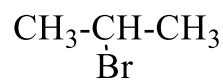


س7 : اعط عدد الاشارات لطيف ($^{13}\text{C-NMR}$) للمركبات التالية :

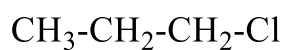
()



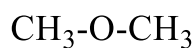
()



()



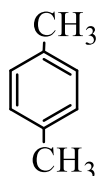
()



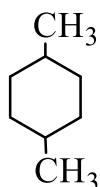
()



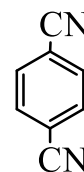
()



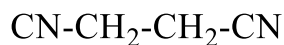
()



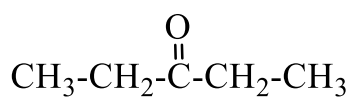
()



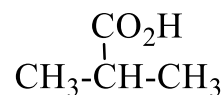
()



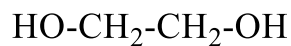
()



()



()



()

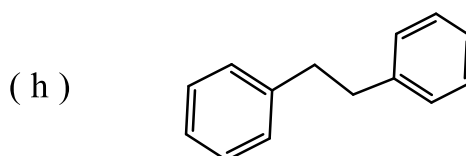
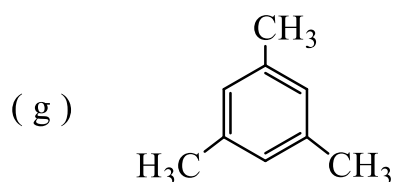
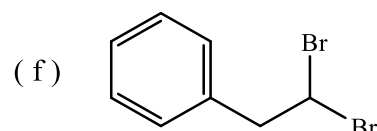
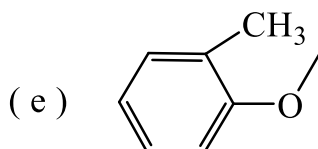
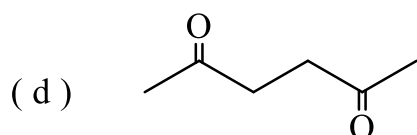
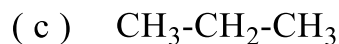
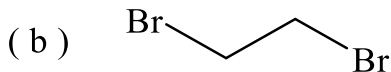


()

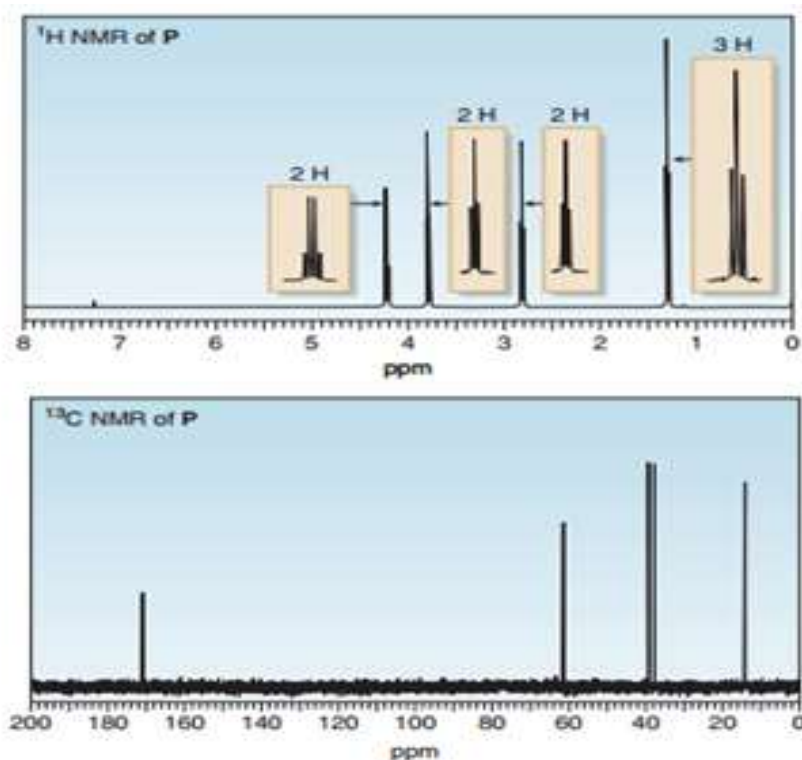


()

Q8 : Draw the ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum for thes Organic Compounds with explain relative signals .



Q9 : Identification the Organic Compound unknown which gave him this ($^1\text{H-NMR}$) and ($^{13}\text{C-NMR}$) spectrum figure and the molecular formula ($\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$) with explain relative signals .



المحاضرة الثانية عشر

الفصل الثالث

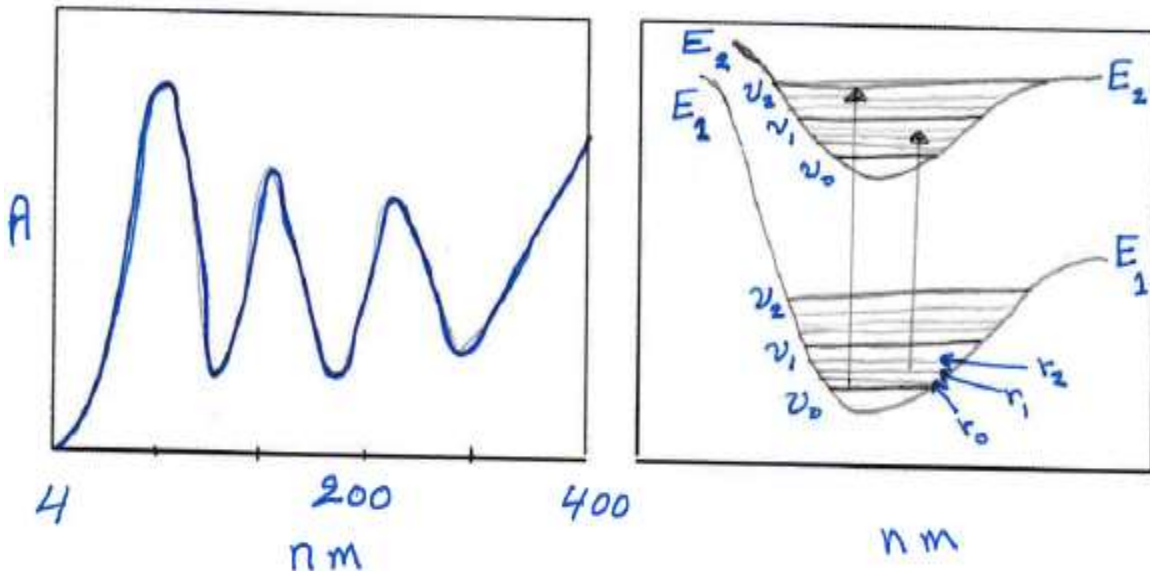
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

(Ultra-Violet Spectroscopy) (UV)

مقدمة :

تمتد الأشعة فوق البنفسجية في الطيف الكهرومغناطيسي بين $4000 - 40$ A^0 او $400 - 4$ nm ويمكن تقسيم هذه الأشعة إلى الأشعة فوق البنفسجية القريبة وتقع بين $4000-2000$ A^0 والبعيدة بين $2000-40$ A^0 ، وعند دراسة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة يجب استخدام أجهزة مفرغة من الهواء وذلك لأن الهواء يمتص الأشعة فوق البنفسجية في هذه المنطقة نظراً لاحتوائه على الرطوبة وكذلك حدوث بعض الانتقالات الإلكترونية في الأوكسجين والنيتروجين وثاني أوكسيد الكربون ولهذا تعرف هذه المنطقة بالمنطقة المفرغة ، وكذلك يمكن للزجاج الاعتيادي امتصاص الأشعة فوق البنفسجية الأقل من 3000 A^0 لذلك يجب استخدام زجاج الكوارتز في هذه المنطقة .

إن شكل الحزمة في طيف (u.v) تمتاز بأنها حزمة عريضة والسبب يعود الى أن هذه الأشعة تؤثر على الانتقالات الإلكترونية بين المستويات الطاقة وكذلك فإن هذه الانتقالات الإلكترونية مقترنة دائماً بعدد كبير من الانتقالات الدورانية والتذبذبية ايضاً والتي تحتاج هذه الى طاقة أقل من الإلكترونية لذلك سوف تظهر حزمة (u.v) عريضة وكما هو موضح في الشكل التالي :-



الفوائد والاستنتاجات من استخدام طيف (u.v) في تشخيص المركبات العضوية :

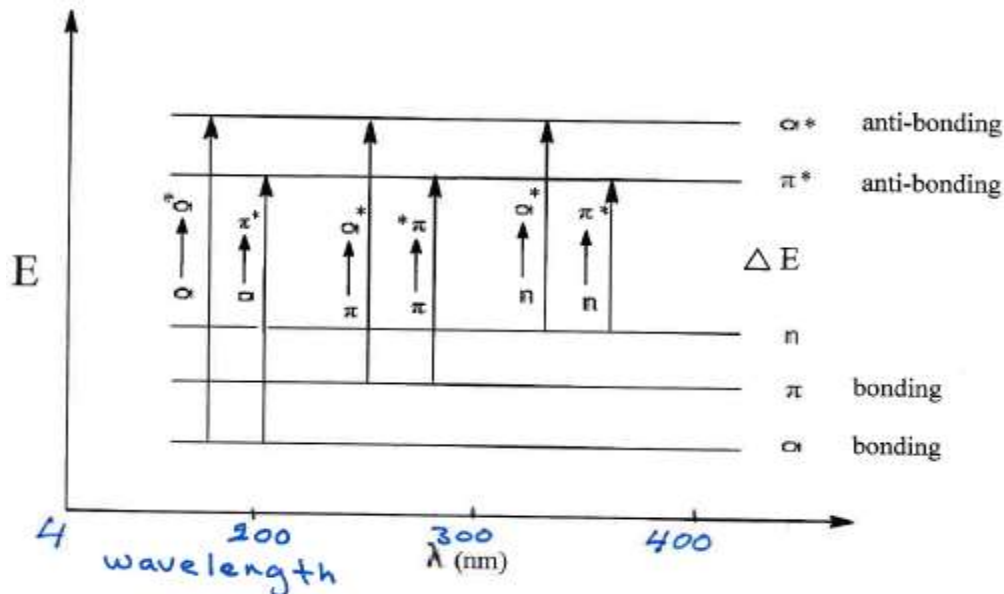
يفيد طيف u.v في تشخيص المركب العضوي المجهول من خلال التعرف على نوعية الأواصر التي تربط بين ذرات الجزيئة وهي (n , π , σ) وكذلك اواصر (C - C) الاحادية والثنائية والثلاثية وعلى وجود المجاميع الحاملة للون مجاميع الكروموفور مثل (C=C , C=O , N=N) وعلى مجاميع الاوكسوكروم مثل (OH , NH , X) ومواقعها في جزيئة المركب العضوي . أو احتواء المركب على ذرات غير متجانسة أو وجود حالة التبادل في مجاميع الكروموفور .

ان استخدام اطياف الاشعة فوق البنفسجية محدودة وذلك لان كمية المعلومات التي تعطيها هذه الاطياف لا تفيد كثيرا" في تشخيص المركبات العضوية .

ميكانيكية امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية :

عندما تتعرض الجزيئة العضوية الى طاقة كافيها لنقل الجزيئة من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة فسوف تمتص الالكترونات في هذه الجزيئة الطاقة مسببة انتقال الالكترونات من الاوربيبتالات المتأصرة الى الاوربيبتالات ضدية التآصر والمتمثلة بالانتقالات الالكترونية الموضحة ادناه . يؤدي ذلك الى رفع الالكترون من مدار أو مستوى طاقي مملوءة واطى الطاقة الى مستوى فارغ عالي الطاقة ، ومقدار هذه الطاقة ΔE متوفر في الأشعة فوق البنفسجية . وعند عودة الجزيئة من حالتها المثارة الى الحالة المستقرة فسوف تفقد هذه الطاقة الممتصة لتعطي حزمة امتصاص موقع هذه الحزمة وشكلها يعتمد على طبيعة ونوع المجموعة (الالكترونات) الممتصة لهذه الطاقة .

ويمكن توضيح الانتقالات الالكترونية المحتملة بالجزيئة العضوية بالشكل التالي :



الانتقالات الالكترونية ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) تحتاج الى طاقة عالية و ($\pi \rightarrow \pi^*$) تحتاج الى طاقة أقل أما ($n \rightarrow \pi^*$) فإنها تحتاج الى أقل طاقة في الأشعة فوق البنفسجية .

مصطلحات مهمة في طيف (u.v) :

الكروموفور : هي المجاميع الفعالة الحاملة للون والحاوية على أوامر غير مشبعة والتي تمتص الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية مثل ($C=C$ ، $C=O$ ، $N=N$) .

الايكسوكروم : وهي المجاميع التي لا تمتص هذه الأشعة وان وجودها بالجزيئة يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول ويزيد من شدة الامتصاص مثل (NH_2 ، OH ، الهالوجينات) .

أجزاء الجهاز :

يتكون الجهاز من ثلاثة أقسام رئيسية هي :

- 1- مصدر الأشعة .
- 2- محلل الحزمة الشعاعية .
- 3- أجهزة الكشف القياسي .



تأثير الاوكسوكروم على موقع حزمة الاشعة فوق البنفسجية :

ان مجاميع الاوكسوكروم هي (OH , NH₂ ، الهالوجينات وغيرها) وان وجود هذه المجاميع في الجزيئة يسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول ، حيث ان هذه المجاميع تحتوي على الالكترونات غير المتاصرة (n) والتي يمكن ان تثار هذه الالكترونات الى مستوى طاقي (σ^*) وان الطاقة اللازمة للاثارة من ($n \rightarrow \sigma^*$) اقل من الطاقة اللازمة للاثارة من ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) . فمثلاً عند مقارنة امتصاص المركبات الهيدروكاربونية المشبعة كالايثان و البروبان والهكسان وغيرها في طيف (u.v) والتي تحصل فيه اثاره ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) فقط عند (4 - 200) nm تمتص الكحولات في المنطقة (170 - 175) nm وذلك بسبب حصول امتصاص ($n \rightarrow \sigma^*$) التي تحتاج الى طاقة اقل من اثاره ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) بسبب اضافة مجموعة (OH) على المركب الهيدروكاربوني المشبع ، وفي الامينات المشبعة من (190 - 200) nm وفي الكلوريدات المشبعة من (170-175) nm ، وفي البروميدات المشبعة من (200 - 210) nm .

يُظهر الاثيلين (CH₂=CH₂) حزمتين امتصاص تعودان الى الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) عند (165) nm و (210) nm وعند استبدال احد بروتونات الاثيلين بمجاميع اوكسوكروم مثل (NH₂) فانها تسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول (ازاحة نحو الاحمر) حيث انها تزاح الى (250) nm بسبب حصول اثاره ($n \rightarrow \pi^*$) التي تحتاج الى طاقة اقل لاثارتها وهذه الاثارة سببها مجموعة (NH₂) . وعند اتصال مجموعة الكيل واحدة تزاح الى حوالي (214) nm حيث يشارك المزدوج الالكتروني (n) بين مجاميع الالكيل من خلال ظاهرة فوق التعاقب على ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول .

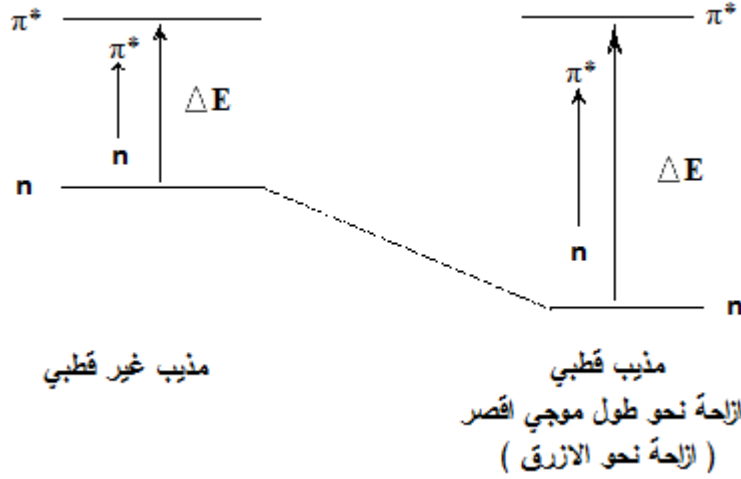
وتعتمد ازاحة الامتصاص نحو الطول الموجي الاطول على سهولة اثاره الكترونات (n) . اما اذا ازدادت استقراريه الكترونات (n) في جزيئة المركب العضوي من خلال التاصر الهيدروجيني مثلاً " فهذا يسبب صعوبة اثاره الكترونات (n) فان الامتصاص يزاح الى طول موجي اقصر (ازاحة نحو الازرق) ويحصل هذا عندما تقاس هذه الاطياف لهذه المواد في مذيبات لها القابلية على التاصر الهيدروجيني .

تأثير التاصر الهيدروجيني على موقع الحزمة في طيف الاشعة فوق البنفسجية :

ان ارتباط جزيئات المذيب مع جزيئات المذاب بالتاصر الهيدروجيني له تأثير كبير على الخواص الطيفية للمذاب ، فعند اذابة المركب الكربونيلي في الماء مثلاً فسوف تتكون اواصر هيدروجينية بين المذيب و الكترونات (n) في المركب العضوي و بالتالي ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر (ازاحة نحو الازرق) والسبب يعود الى زيادة استقرارية الكترونات (n) من خلال التاصر الهيدروجيني في حالة المذيب القطبي والذي يسبب زيادة الطاقة اللازمة للاثارة الكترونات (n) ،

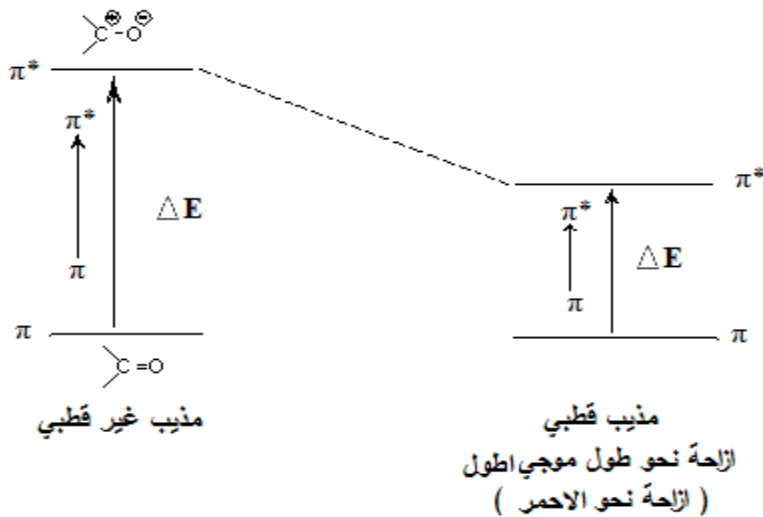
فمثلاً يحدث انتقال ($n \rightarrow \pi^*$) للأستيون المذاب في الهكسان (مذيب غير قطبي) عند $(279) \text{ nm}$ بينما يحدث الامتصاص للأستيون المذاب في الماء (مذيب قطبي) عند $(264) \text{ nm}$ اي ان الطاقة اللازمة لحدوث انتقال ($n \rightarrow \pi^*$) عند اذابة الاستيون في الماء تكون اعلى اي طول موجي اقل بسبب التاثير الهيدروجيني بين المذاب والمذيب. والمخطط التالي يوضح تاثير التاثير الهيدروجيني على حزمة امتصاص ($n \rightarrow \pi^*$):

1- انتقال ($n \rightarrow \pi^*$):



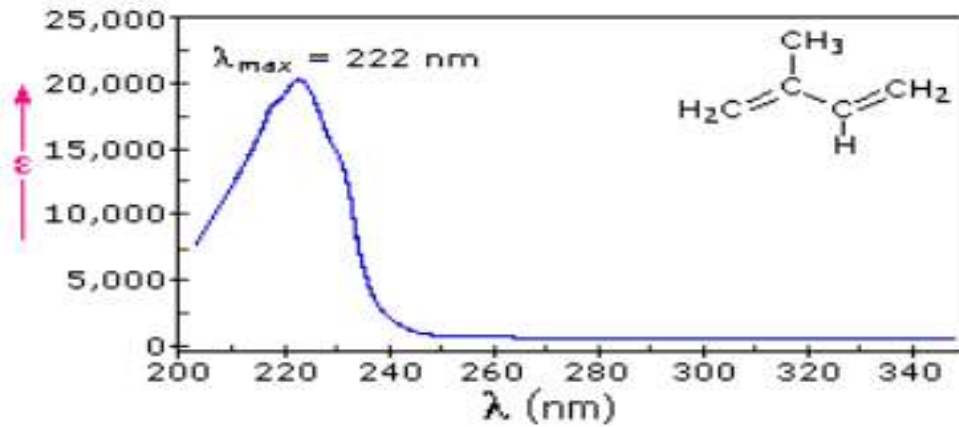
من ناحية اخرى تؤدي انتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) في المركبات الكربونيلية الى تكوين شكل ثنائي القطب في الحالة المثارة (C^+-O^-) وهذه الحالة لها القابلية على التاثير الهيدروجيني مع المذيبات القطبية والتي تسبب زيادة اسقرارية الحالة المثارة وبالتالي خفض طاقة الاثارة لـ ($\pi \rightarrow \pi^*$) والنتيجة حدوث الامتصاص في طول موجي اطول (ازاحة نحو الاحمر) ، ولا يمكن حصول ذلك في المذيبات غير القطبية . والمخطط التالي يوضح تاثير التاثير الهيدروجيني على حزمة امتصاص ($\pi \rightarrow \pi^*$):

2- انتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$):

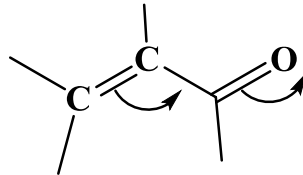


تأثير التعاقب على موقع حزمة الأشعة فوق البنفسجية :

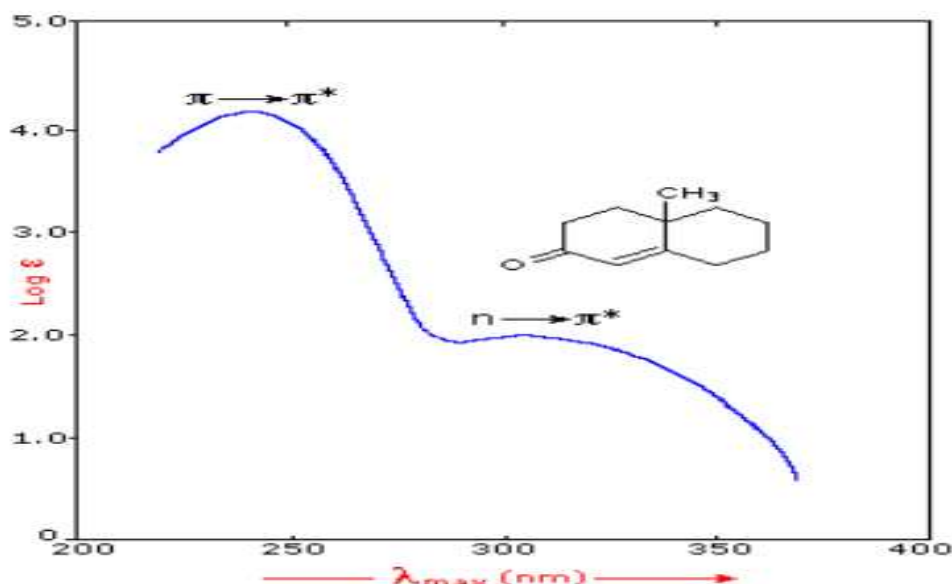
يسبب التعاقب أزاحة الامتصاص لحزمة (u.v) نحو طول موجي أطول (ازاحة نحو الأحمر) فمثلاً يحدث الأمتصاص ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الأثلين ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) عند (175) nm وعند احتواء الألكين على كروموفورين ولكنهما مفصولين بثلاث اواصر أي غير متعاقب فإن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) يحدث في نفس الموقع اعلاه تقريباً ، وعندما تكون الاصرتين المزدوجتين متعاقبتين فإن الامتصاص يحدث في طول موجي اطول وهذا له فائدة كبيرة في طيف (u.v) لتشخيص المركبات العضوية فمثلاً تكون الطاقة اللازمة لأثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) لـ (1,3-بيوتاديين) اقل من الطاقة اللازمة للأثارة في الأثلين وذلك لان التعاقب يقلل الطاقة اللازمة للأثارة للألكترونات . ففي البيوتاديين يحدث الانتقال عند (220 nm) ، ويمتص (1,3,5-هكساترايين) عند (256 nm) بينما يمتص (α -كاروتين) الحاوي على عشرة اواصر مزدوجة متعاقبة في المنطقة المرئية عند (445 nm) اي يزداد الامتصاص بحوالي (40 nm) لكل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية . والمثال التالي يوضح تأثير ظاهرة التعاقب على حزمة امتصاص (u.v) مقارنة بالأثلين :



وقد يكون التعاقب ليس فقط مع كروموفورين متشابهين وإنما مع كروموفورين مختلفين مثل (C=C) متعاقبة مع (C=O) :-

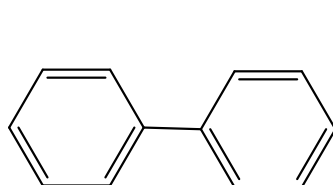


حيث ان الكروموفور (C=C) المعزول يمتص ($\pi \rightarrow \pi^*$) عند (175 nm) ، بينما (C=O) المعزول يمتص ($\pi \rightarrow \pi^*$) عند (170 nm) وحزمة ($n \rightarrow \pi^*$) عند حوالي (290 nm) . بينما عندما يكونان متعاقبين فإن الانتقال من ($\pi \rightarrow \pi^*$) يحصل عند طاقة اقل بحدود (218 nm) ويحدث انتقال ($n \rightarrow \pi^*$) بحدود (320 nm) . وكما موضح في المثال التالي :



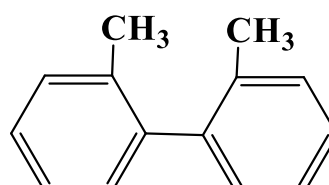
تأثير الإعاقة الفراغية على موقع الحزمة في طيف الأشعة فوق البنفسجية :

يؤثر الرنين على قيم الامتصاص حيث أنه يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول ، ولكي يحصل الرنين يجب ان تكون الجزيئة بشكل مستوي ولهذا فان اي عامل فراغي يجعل الجزيئة بشكل غير مستوي أو يقلل هذه الصفة سوف يقلل الرنين وبالتالي يؤثر على قيم الامتصاص ويمكن توضيح ذلك في المثال التالي :-



1,1'-biphenyl

(1)



2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl

(2)

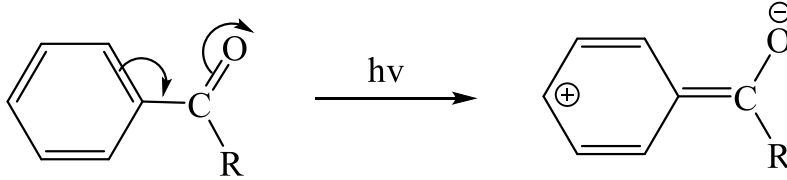
حيث أن المركب (1) يمتلك رنين أكثر من المركب (2) والسبب هو أن مجموعتي المثل في المركب (2) تسبب تداخلات فراغية تؤدي الى قتل الاصرة الاحادية بين الحلقتين الاروماتية وبالتالي تفقد الحلقتان صفة الاستواء وهذا يقلل الرنين مقارنة مع الحلقتين في المركب (1) التي تكونان بشكل مستوي واكثر رنين والذي يسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول ولهذا يعطي المركب (1) حزمة عريضة قوية عند (245 nm) بينما يمتص المركب (2) عند (222 nm) والتي تعود الى اثاره ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

البنزين ومشتقاته :

يعتبر البنزين هو أبسط الجزيئات أو المركبات الاروماتية ويحتوي البنزين على الكترونات (π) والتي تسبب الاثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث يعطي البنزين حزمة قوية عند (202 nm) والتي تعرف بالحزمة الاولى ، وحزمة ضعيفة عند (255 nm) وتعرف بالحزمة الثانوية ، وعند تعويض مجاميع الاوكسوكروم على حلقة البنزين مثل (NH_2 ، OH) والحاوية على الكترونات (n) فان هذه الالكترونات تسبب ازاحة حزم الامتصاص الاولى والثانوية للبنزين نحو طول موجي اطول .

فمثلاً الفينول يعطي امتصاص الحزمة الاولى عند (210 nm) والحزمة الثانوية عند (270 nm) ويعطي الانلين الاولى عند (230 nm) والثانوية (280 nm) .

كذلك فان وجود مجاميع كروموفورية معوضة على حلقة البنزين يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول بسبب ظاهرة التعاقب وكما موضح :



حيث تعطي امتصاصات ($\pi \rightarrow \pi^*$) و ($n \rightarrow \pi^*$) فمثلاً :

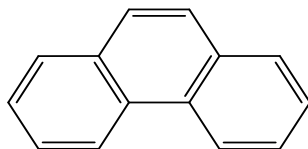
البنزالديهيد يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولى عند (244 nm) والثانوية عند (280 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (328 nm) .

البنزوفينون يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولى عند (252 nm) والثانوية عند (280 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (330 nm) .

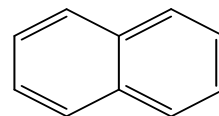
الاسيتوفينون يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولى عند (238 nm) والثانوية عند (278 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (320 nm) .

وكذلك تمتص المركبات الاروماتية متعددة الحلقات في اطوال موجية اطول وهذا يعود الى التعاقب باواصر (π) بسبب وجود الحلقات الاروماتية المتعددة فمثلاً :

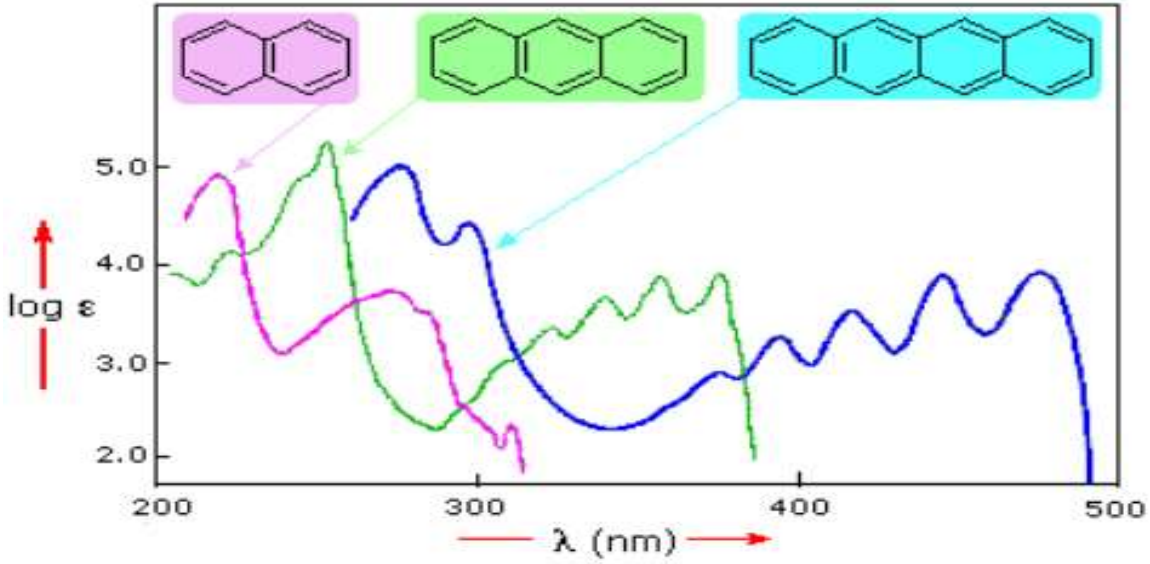
النفثالين يعطي الحزمة الاولى (القوية) عند (275 nm) والحزمة الثانوية (الضعيفة) عند (314 nm) ، والفينانثرين الاولى عند (295 nm) والثانوية عند (330 nm) .



phenanthrene



naphthalene



تفسير الأطياف :

يعتمد طيف الامتصاص (u.v) على التركيب الالكتروني والتركيب الفراغي للجزيئة وظاهرة التعاقب التي قد تحصل في المركب ومن الامتصاصات المتوقعة في المركبات العضوية :

1- المركبات الحاوية على الكترونات (σ) فقط :

وتشمل المركبات الهيدروكاربونية المشبعة الحاوية على الكترونات (σ) وأن الطاقة اللازمة لأثارة ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) متوفرة في شعاع فوق البنفسجية البعيدة أي بحدود (200 - 4 nm) كما في الايثان ، البروبان ، الهكسان ، السايكلوبنتان وغيرها .

2- المركبات المشبعة والحوية على الكترونات (n) غير المتأصرة :

أن الطاقة اللازمة لأثارة ($n \rightarrow \sigma^*$) تحتاج الى أقل من طاقة اثارة ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) وتكون بحدود (170-270 nm) وكما في الكحولات ، الايثرات ، الكبريتيدات ، الثايولات ، الأمينات والهاليدات .

3- المركبات الحاوية على الكترونات (n, π) :

والتي تحصل فيها انتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) وتحتاج إلى طاقة تكون بحدود (270 - 350 nm) وامثلة ذلك الكيتونات والالديهيدات والحوامض الكربوكسيلة والاميدات .

4- أن الطاقة اللازمة لأثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) الأثيلينية المعزولة تحتاج الى شعاع فوق البنفسجية البعيدة أي دون (200 nm) ، وان حصول ظاهرة التعاقب مع كروموفورات اخرى يزيح الامتصاص (ازاحة حمراء) وكلما يزداد التعاقب يزداد الأزاحة نحو الطول الموجي الأطول حتى تمتص بعضها في المنطقة المرئية اي فوق (400 nm) حيث يكون من المحتمل احتواء المركب على سلسلة طويلة متعاقبة أو كروموفور أروماتي متعدد الحلقات .

يجب أن لا نتوقع من طيف الأشعة فوق البنفسجية (u.v) ان يعطي الصيغة التركيبية الكاملة للمركب العضوي ولكن يجب أن نحاول الحصول على أكبر كمية من المعلومات حول التركيب .

المحاضرة الثالثة عشر

الفصل الرابع

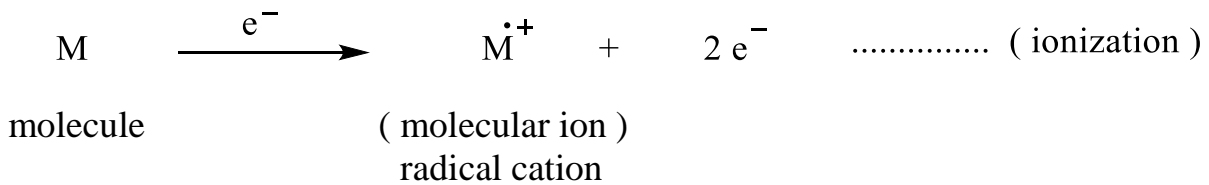
مطيافية الكتلة

(Mass Spectroscopy) (MS)

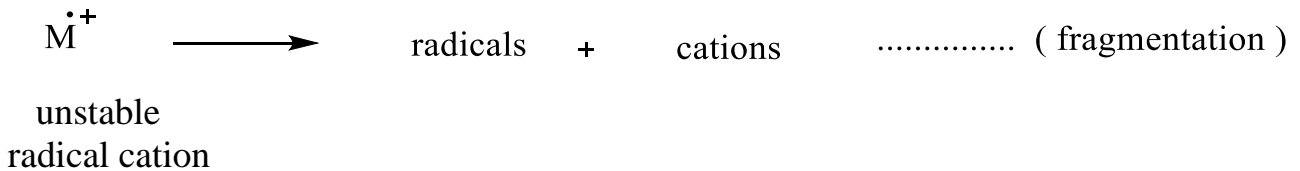
مقدمة :

تستخدم مطيافية الكتلة في تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على الوزن الجزيئي للمركب و صيغته الجزيئية والتركيبية و دراسة النظائر المستقرة و دراسة كيمياء الجذور الحرة في الحالة الغازية ، وكذلك يستخدم في البحوث الطبية .

في مطيافية الكتلة تُعرض الجزيئات العضوية وهي في حالتها الغازية او البخارية تحت ضغط منخفض للقذف بالكترونات ذات طاقة عالية (high-energy electrons) مما يسبب ازالة وزحزة الكترون واحد من الجزيئة ليكون جذر موجب يدعى (بالأيون الجزيئي) او (الايون الاصيل) او (الايون الام) (molecular ion) (M^+) والايون الجزيئي هو جذر حر فضلاً عن كونه ايون موجب اي انه جذر موجب (radical cation) ووزنه (Mw) يمثل الوزن الجزيئي للمركب وتسمى هذه العملية بالتأين (Ionization) وكما موضح في المعادلة التالية :



وبعد عملية التأين تتم عملية التكسير (fragmentation) على (M^+) في جهاز طيف الكتلة لتعطي الجذور الحرة والايونات الموجبة وكما موضح في المعادلة التالية :

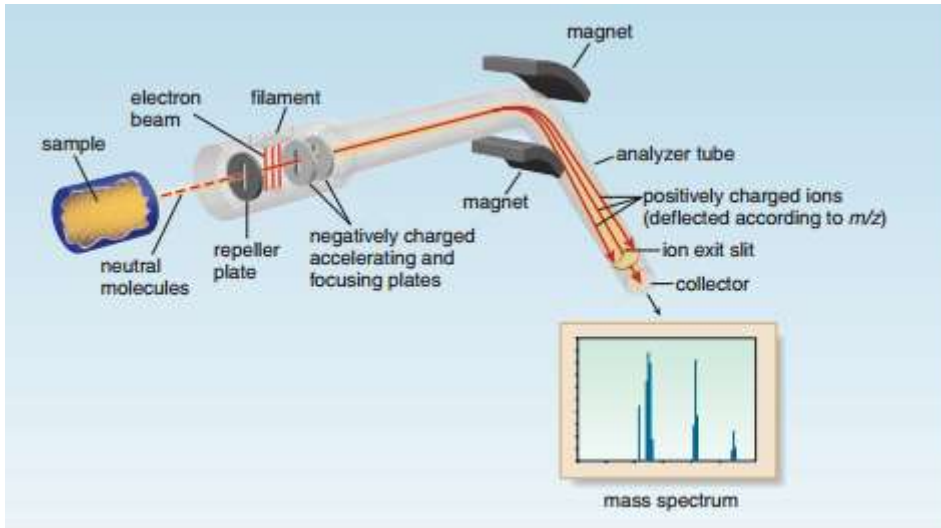


وفي هذه العملية يتم تكسير المركب الايوني الى ايونات صغيرة ويتم التكسير في اواصر مختلفة من المركب ومن هذه الايونات يمكن التعرف على المجاميع الموجودة في المركب من خلال جداول خاصة بطيف الكتلة ، وعند عملية التكسير يجب كسر الاصرة التي تعطي الايونات الموجبة (cations) الاكثر استقرار . و يقوم جهاز مطيافية الكتلة بفرز هذه الايونات على اساس نسبة

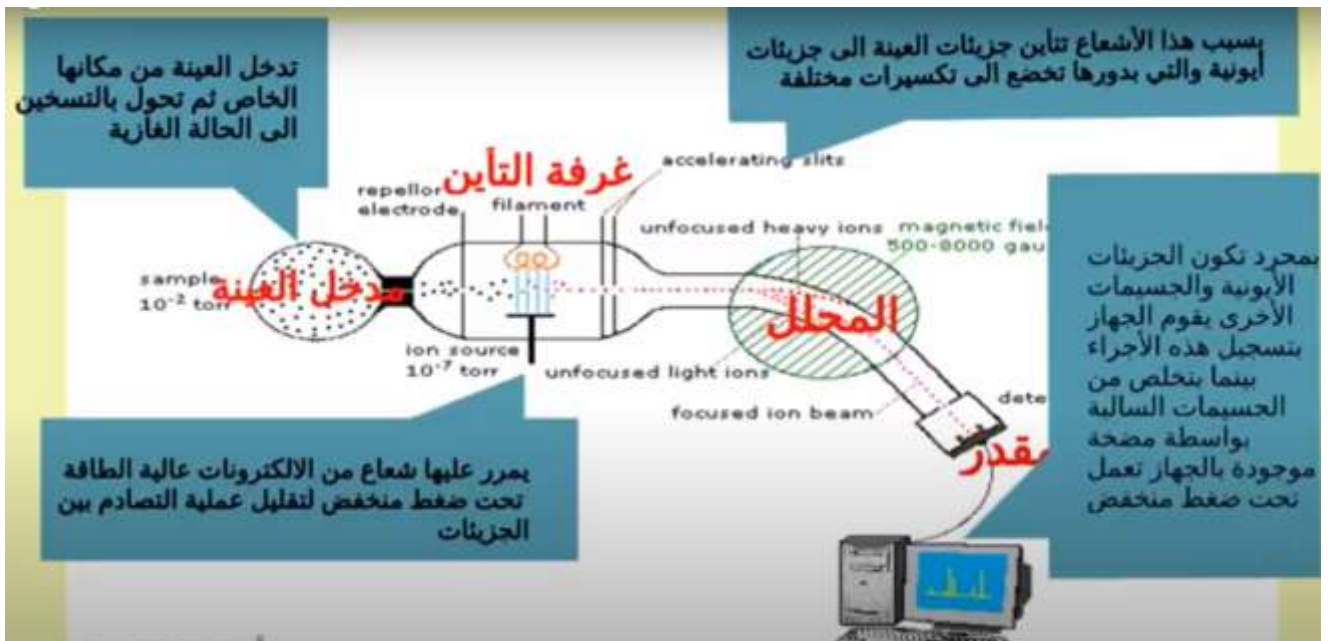
(الكتلة / الشحنة) (m/e) ثم يسجل وفرتها النسبية ويرسمها مقابل قيم (m/e) ، او قد يعطى الطيف بشكل جدول .

تهيئة النموذج :

يستخدم النموذج في طيف الكتلة بحالته الغازية او البخارية تحت ضغط منخفض لهذا يجب تفريغ مسالك الجهاز من الهواء باستعمال اجهزة التفريغ . يوضع النموذج المتطاير المراد دراسته في انبوبة النموذج الخاصة بجهاز طيف الكتلة ، و لمنع تطايره يبرد النموذج و ذلك بوضع انبوبة النموذج في حاوية النتروجين السائل ثم يفرغ الجهاز من الهواء و بعدها يسمح لبخار النموذج بالدخول الى غرفة التأين الخاصة بجهاز طيف الكتلة . والمخطط التالي يوضح جهاز طيف الكتلة :



كما يوضح المخطط التالي كيفية تهيئة النموذج واخذ الطيف له :



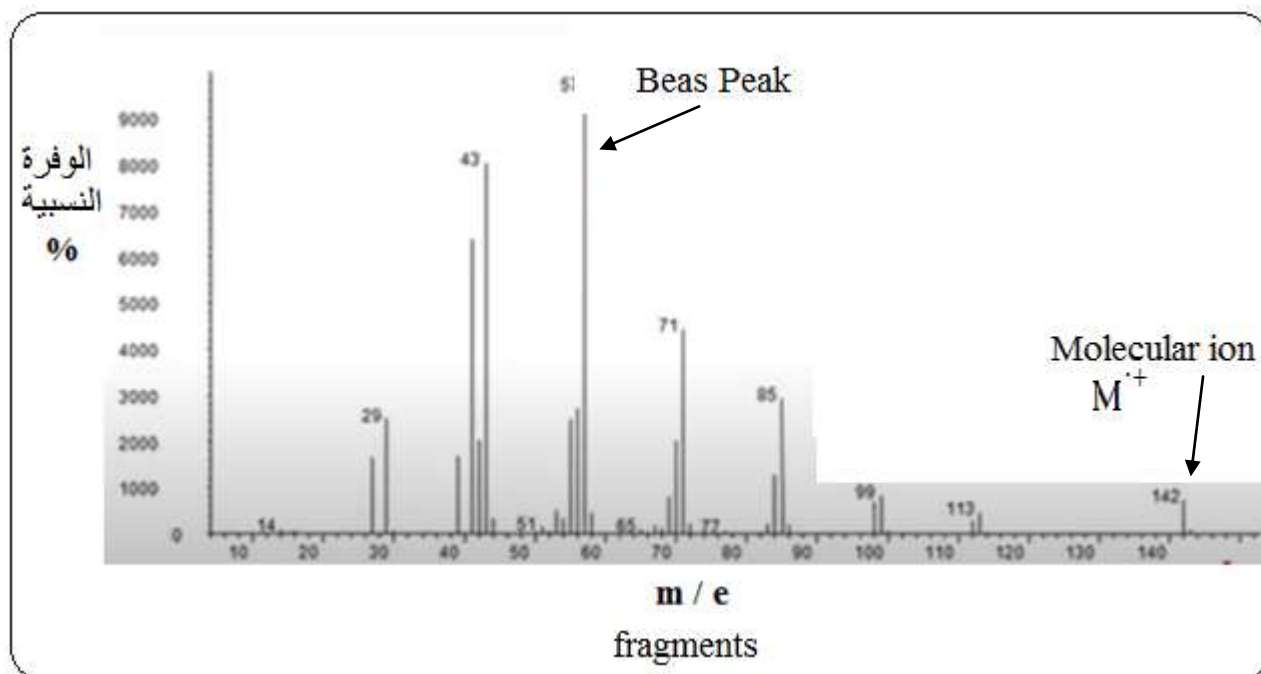
الاستنتاجات من طيف الكتلة :

- 1 - ان اخر قمة في طيف الكتلة تمثل (molecular ion) (M^+) وهذه القمة تمثل الوزن الجزيئي للمركب العضوي ومنه يتم اثبات صحة الصيغة الجزيئية للمركب .
- 2 - من الاوزان الجزيئية (m/e) للايونات الناتجة من عملية التكسير يمكن التعرف على المجاميع الموجودة في المركب ومن خلال جداول خاصة بطيف الكتلة يمكن التعرف على هذه الاجزاء ومنها يمكن التوصل للصيغة التركيبية للمركب العضوي .
- 3 - هناك اعلى قمة في الطيف تسمى (Base peak) وتمثل اعلى نسبة في الايونات الناتجة من عملية التكسير وهو الايون الاكثر استقرار والذي لا يمكن تكسيره مرة اخرى .
- 4 - من مزايا طيف الكتلة اننا نستطيع ان نحصل على طيف الكتلة لجميع المركبات العضوية الصلبة والسائلة والغازية وباستخدام كمية ضئيلة جدا من المادة .
- 5 - في حالة عدم وجود قمة مجاورة تماما لقمة (M^+) (|) في الطيف فهذا يدل على عدم احتواء المركب على هالوجين ، وفي حالة وجود قمة مجاورة لقمة (M^+) ويكون الوزن الجزيئي لها ($M + 2$) ووفرتها النسبية بنفس الطول (||) فهذا يدل على احتواء المركب على البروم Br ، اما اذا كانت الوفرة النسبية لـ ($M + 2$) بقدر ثلث قمة (M^+) (||) فهذا يدل على احتواء المركب على الكلور Cl في تركيبه .
- 6 - اذا كان الوزن الجزيئي للمركب عدد فردي مثلا 89 يعني ان المركب يحتوي على ذرة نيتروجين واحدة في تركيبه ، اما اذا كان الوزن الجزيئي عدد زوجي 88 هذا يعني ان المركب لا يحتوي على النيتروجين .
- 7 - قد يعطي الطيف قمة صغيرة جدا " مجاورة لقمة (M^+) وزنها الجزيئي يكون مساوي الى ($M + 1$) وهذه القمة تعود الى المركب العضوي لنظير ^{13}C .

ومن خلال المعلومات التي تم الحصول عليها من الاجهزة الطيفية الاخرى مثل (N.M.R , I.R) يتم معرفة الصيغة التركيبية للمركب العضوي بالشكل المضبوط .

الشكل العام لطيف الكتلة :

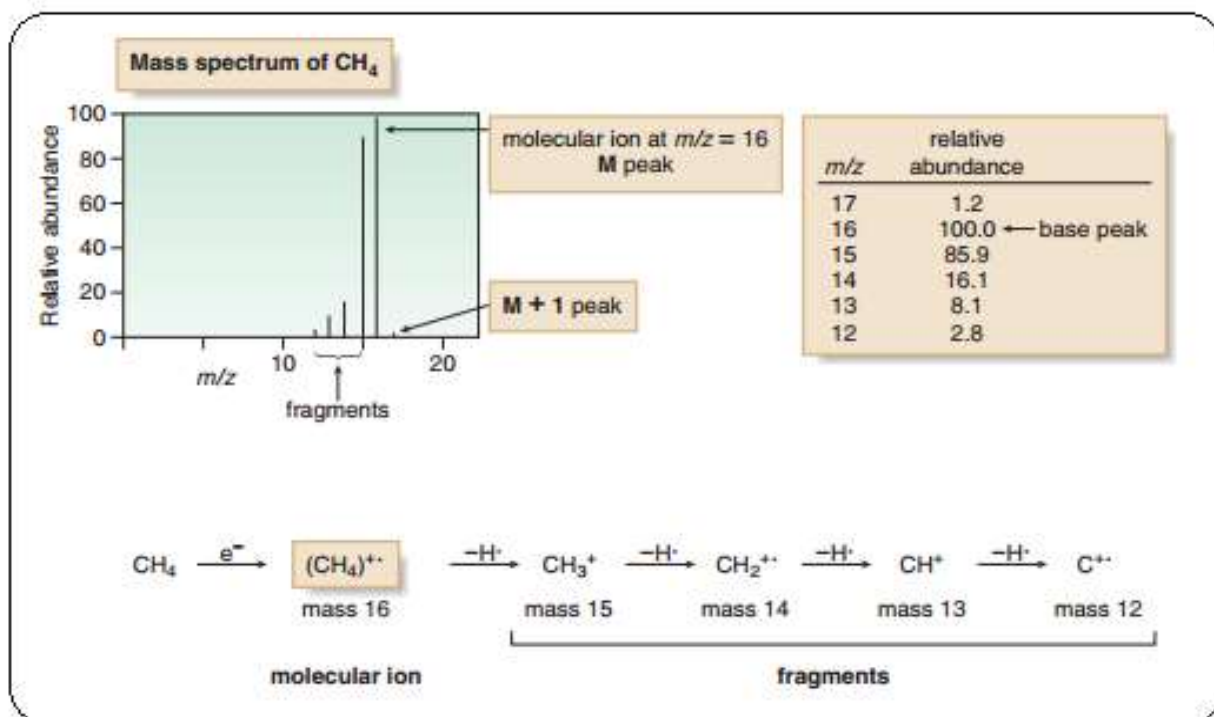
يظهر طيف الكتلة على شكل خطوط والخط الاعلى وفرة يعرف بخط الاساس (Base peak) ويعطي وفرة نسبية قيمتها (100 %) ثم تنسب اليه وفرة كل خط اخر في الطيف . اما كتل الايونات (m / e) او (m / z) التي تظهر في طيف الكتلة فهي تمثل كتل الذرات المكونة للايون مقربة لأقرب عدد صحيح وهي الذرات الموجودة بكثرة في المركبات العضوية : (H = 1 , C = 12 , N = 14 , O = 16 , Cl = 35) او قد يظهر طيف الكتلة على شكل جدول يعطي قيم (m / e) والوفرة النسبية لكل ايون :



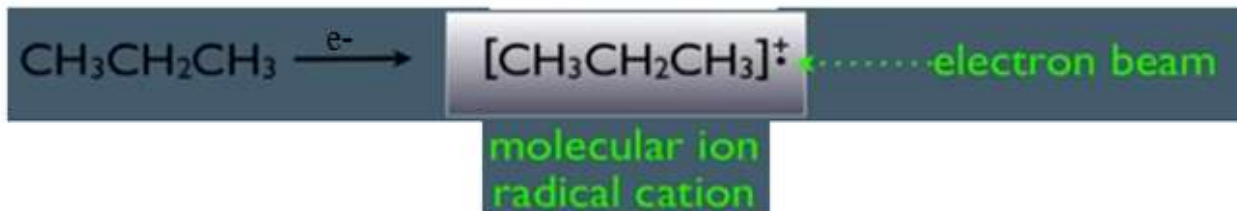
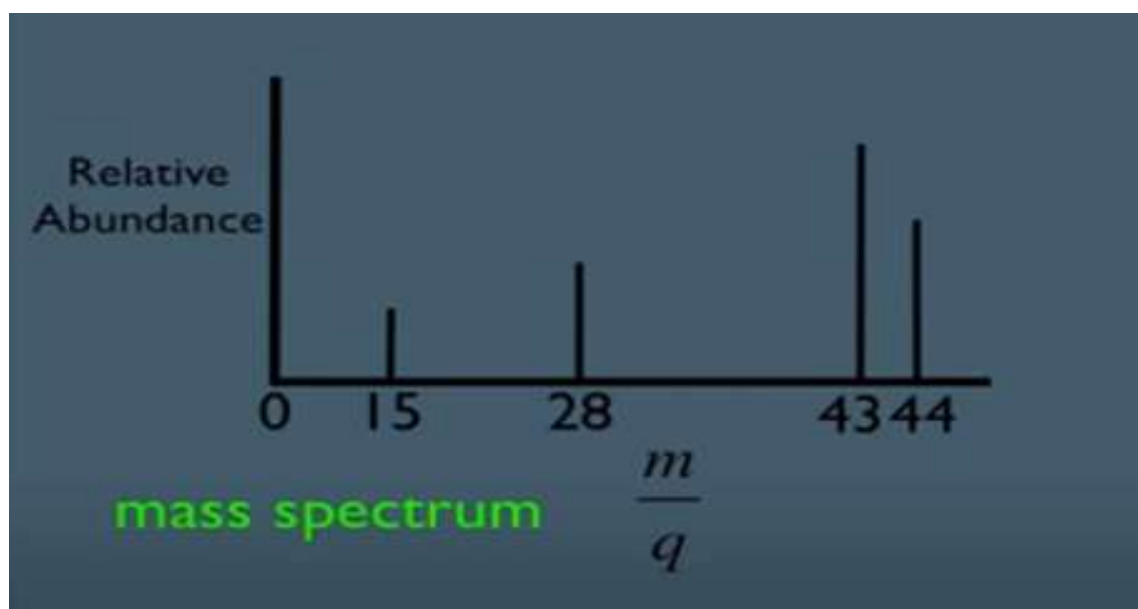
m/e	%	m/e	%	m/e	%
26	4	27	3	37	5
38	6	38	0.4	39	14
50	18	51	20	52	20
73	2	74	5	75	2
77	14	78	100(m)	79	6

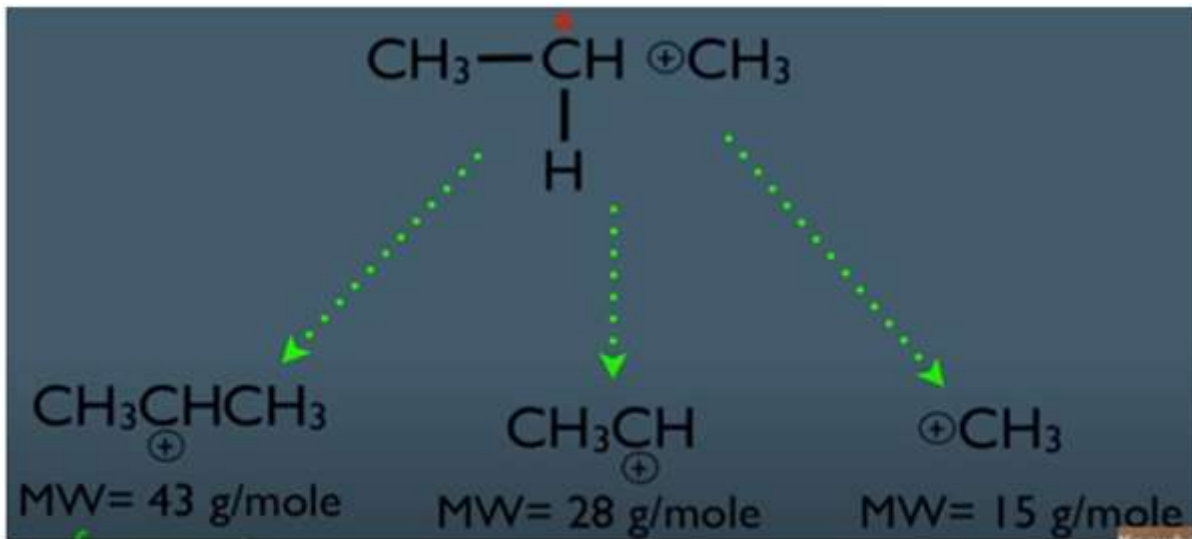
أمثلة على طيف mass :

1 - طيف الميثان : CH_4

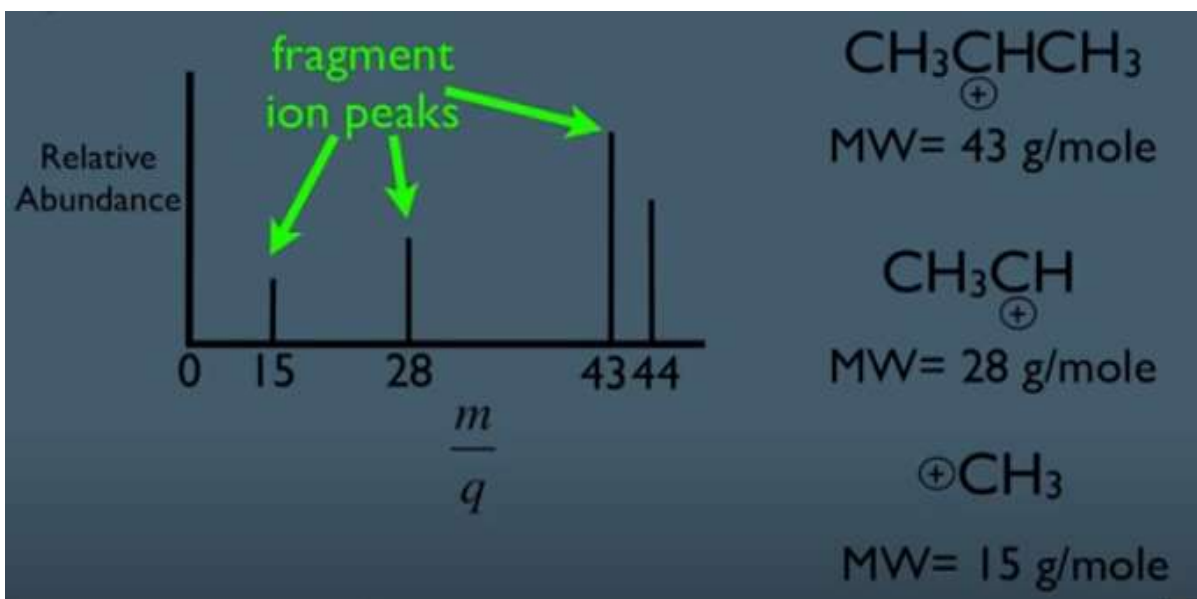
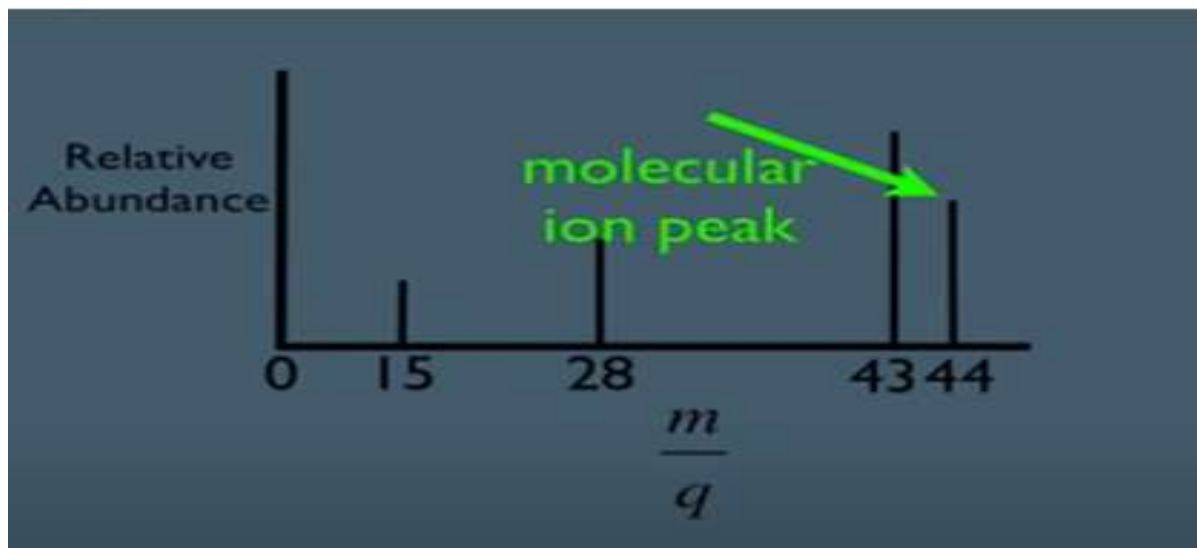


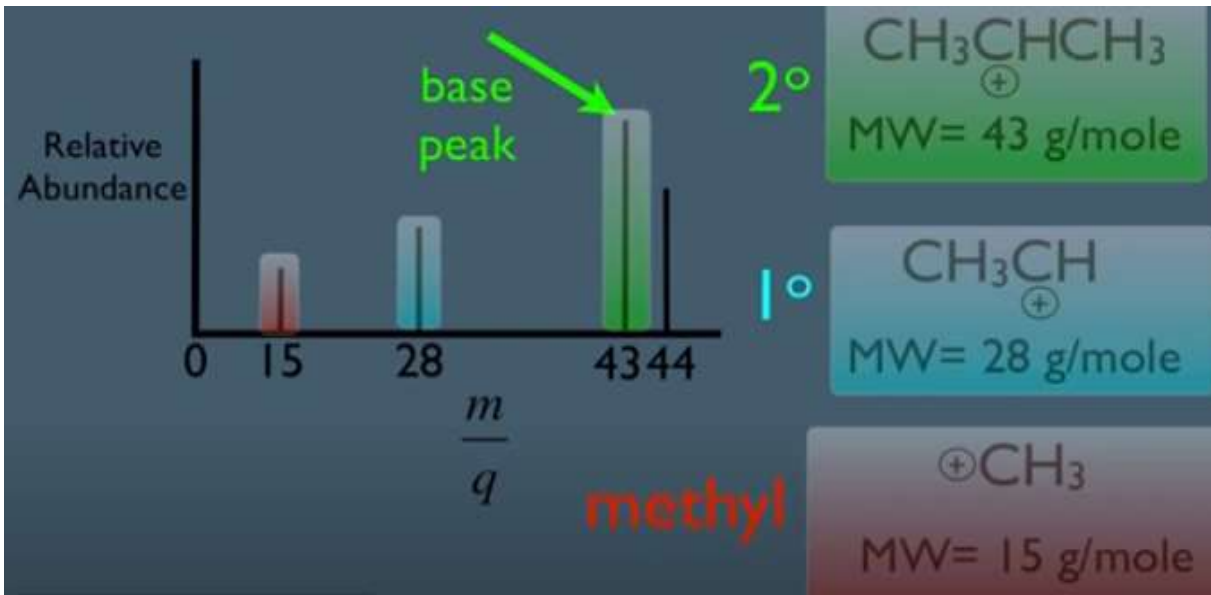
2 - طيف البروبان : C_3H_8



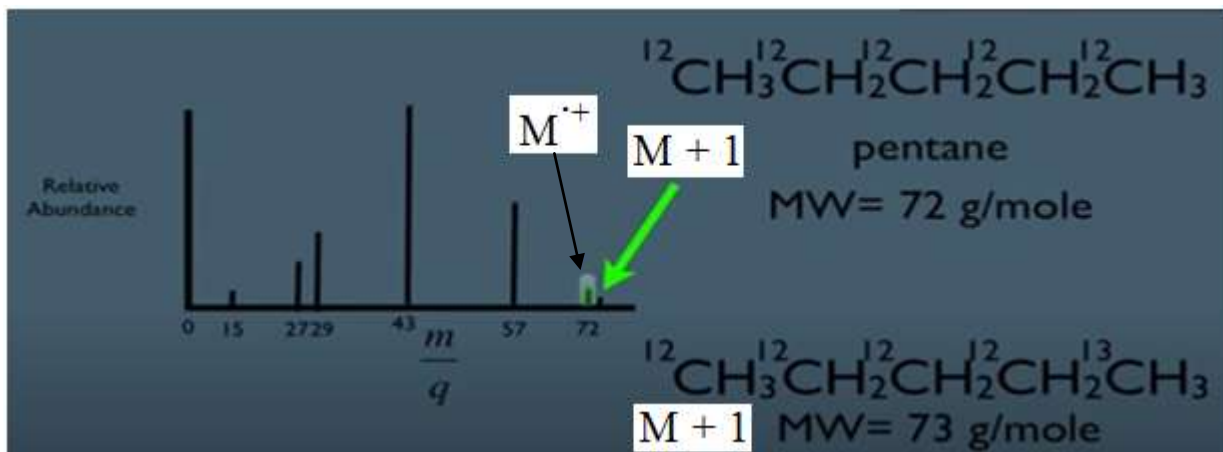
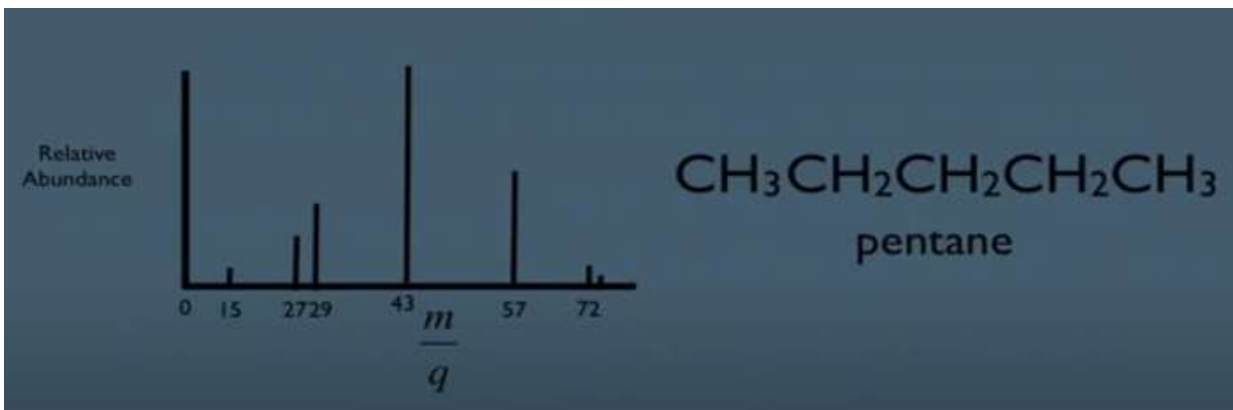


fragments

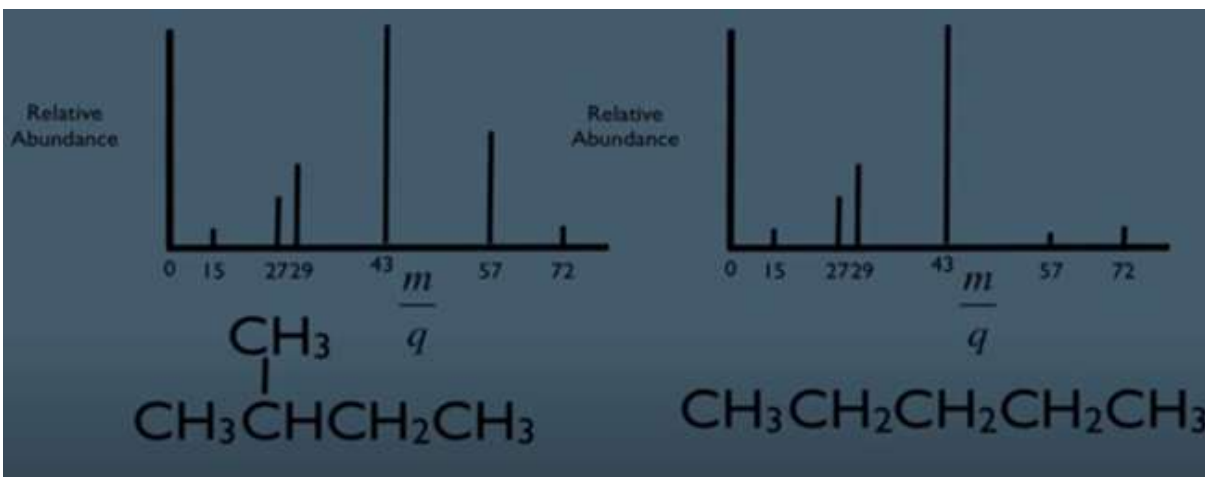
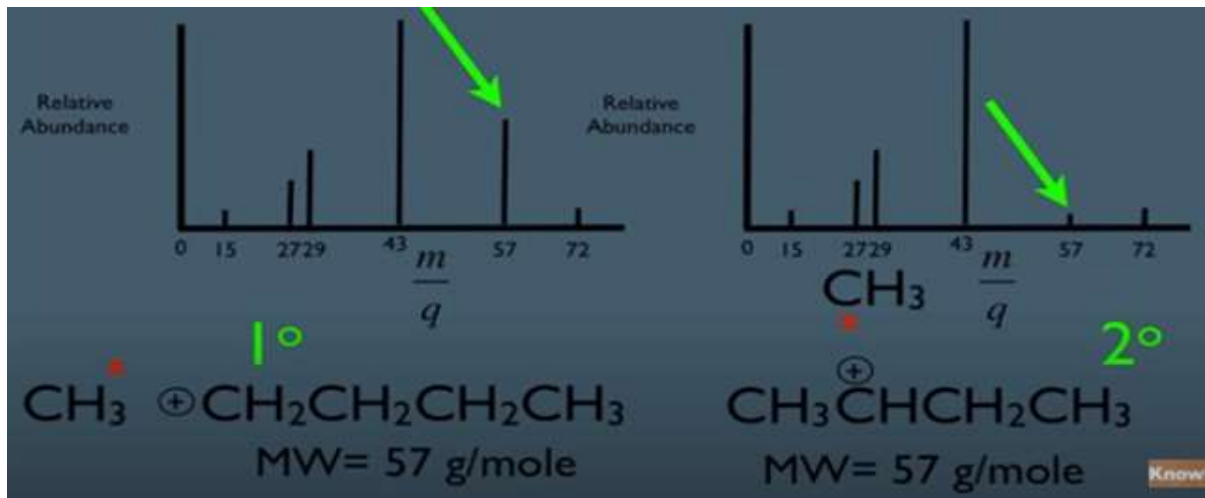
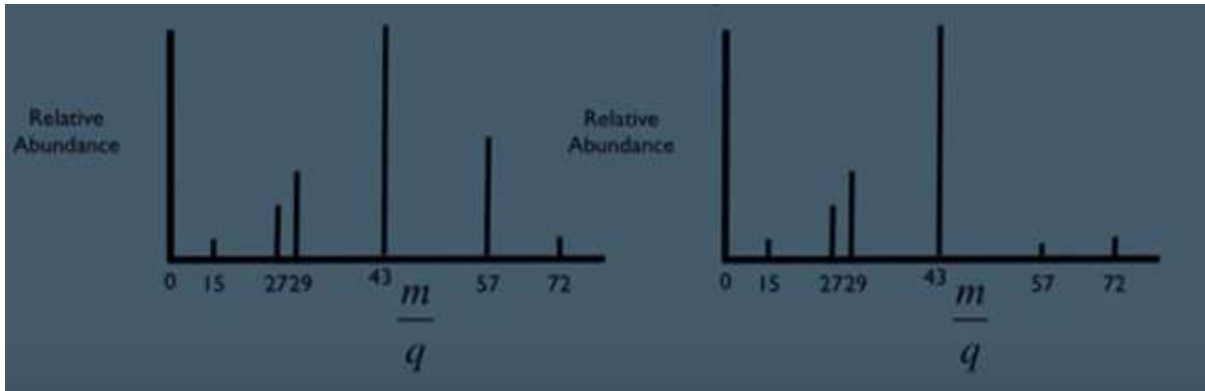




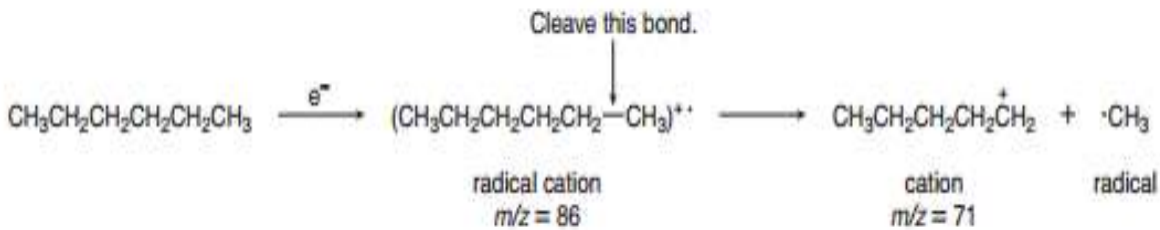
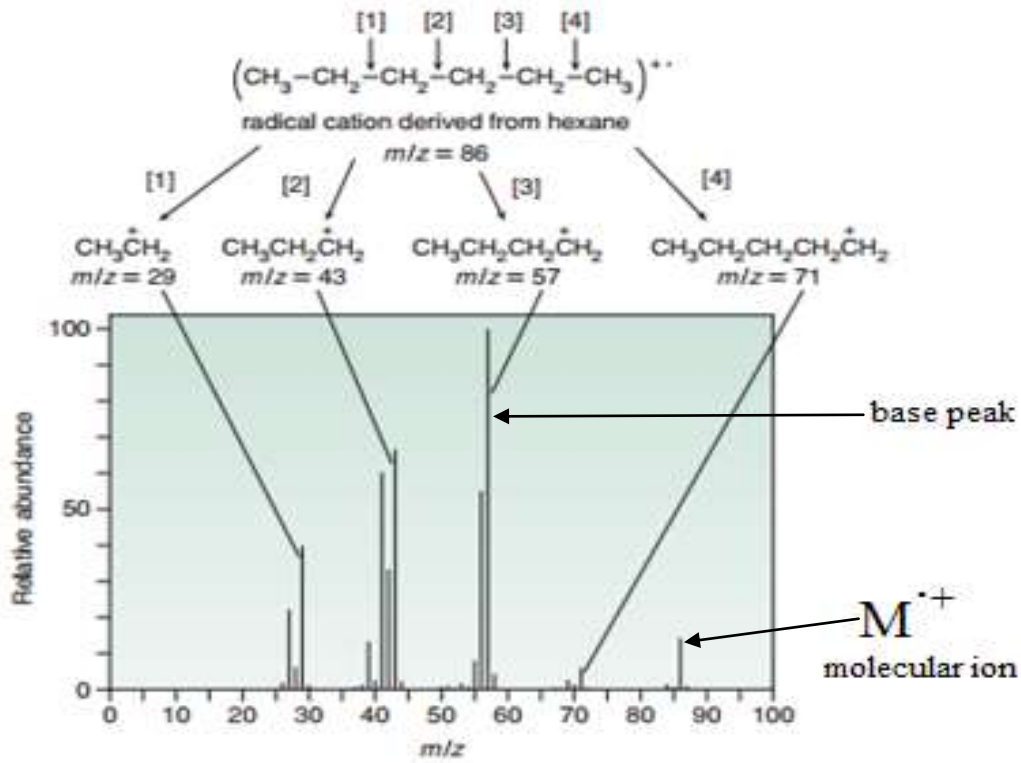
3 - طيف البنتان : C_5H_{12}



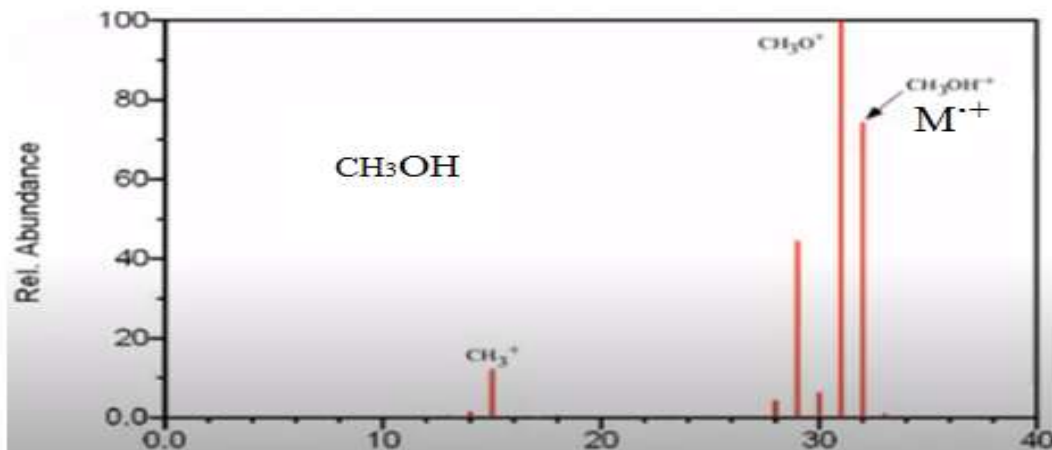
مثال : في الطيفين التاليين ايهما يمثل طيف البنتان وايهما يمثل طيف 2- ميثيل بيوتان ؟ مع توضيح عائدة القمم ؟

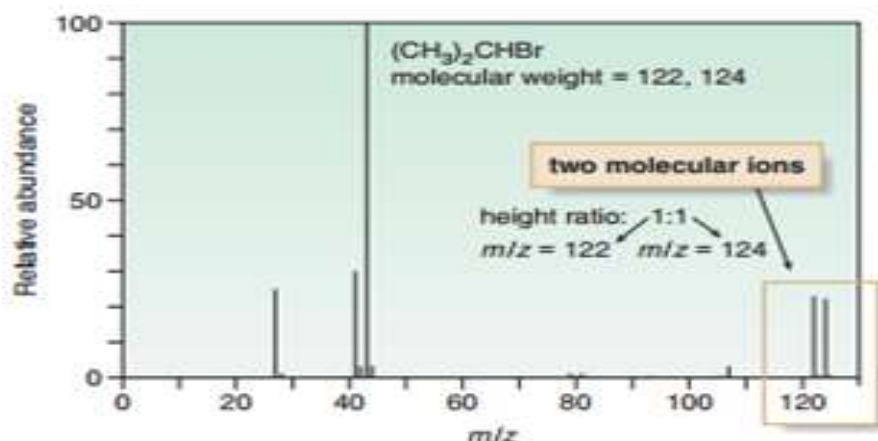


4 - طيف الهكسان : C_6H_{14}



5 - طيف الميثانول : CH_4O

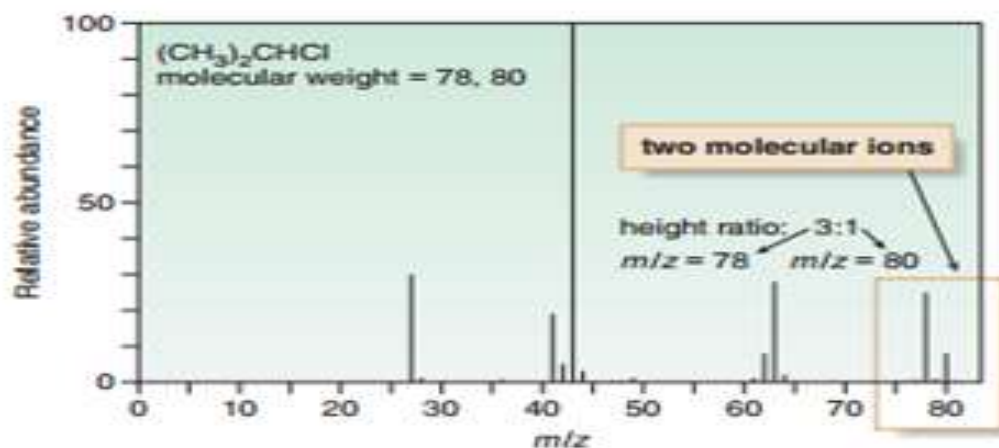


6 - طيف 2- بروموبروبان : C_3H_7Br 

Mass spectrum of
2-bromopropane [(CH₃)₂CHBr]

Bromine has two common isotopes, ⁷⁹Br and ⁸¹Br, which occur naturally in a 1:1 ratio. Thus, there are two peaks in a 1:1 ratio for the molecular ion of an alkyl bromide. In the mass spectrum of 2-bromopropane (Figure 13.4), for example, there is an M peak at $m/z = 122$ and an M + 2 peak at $m/z = 124$.

- When the molecular ion consists of two peaks (M and M + 2) in a 1:1 ratio, a Br atom is present in the molecule.

7 - طيف 2- كلوروبروبان : C_3H_7Cl 

Mass spectrum of
2-chloropropane [(CH₃)₂CHCl]

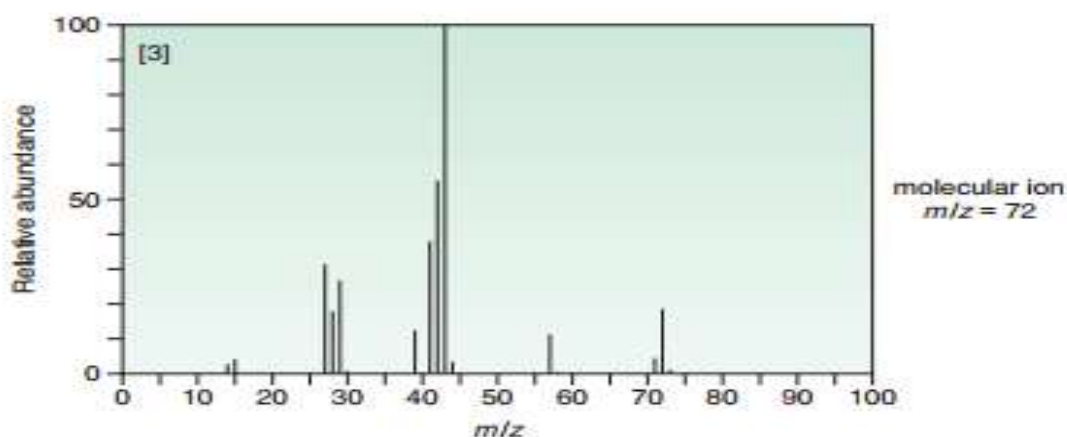
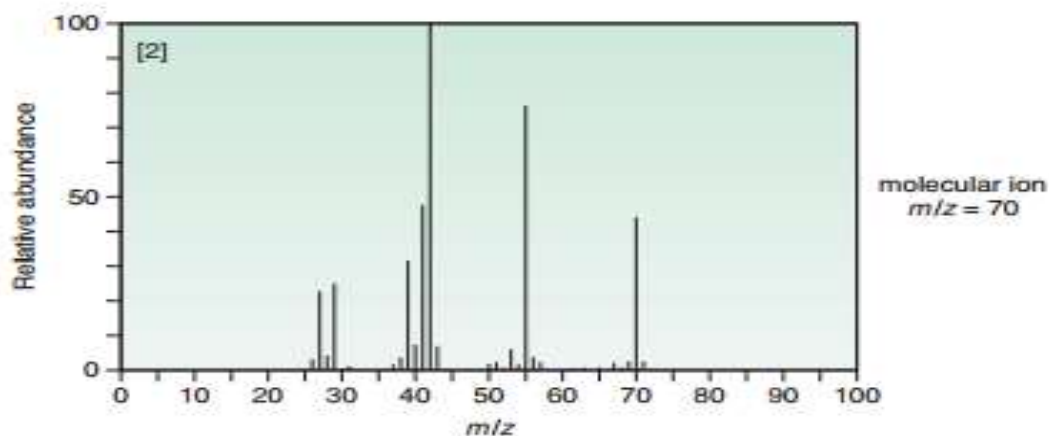
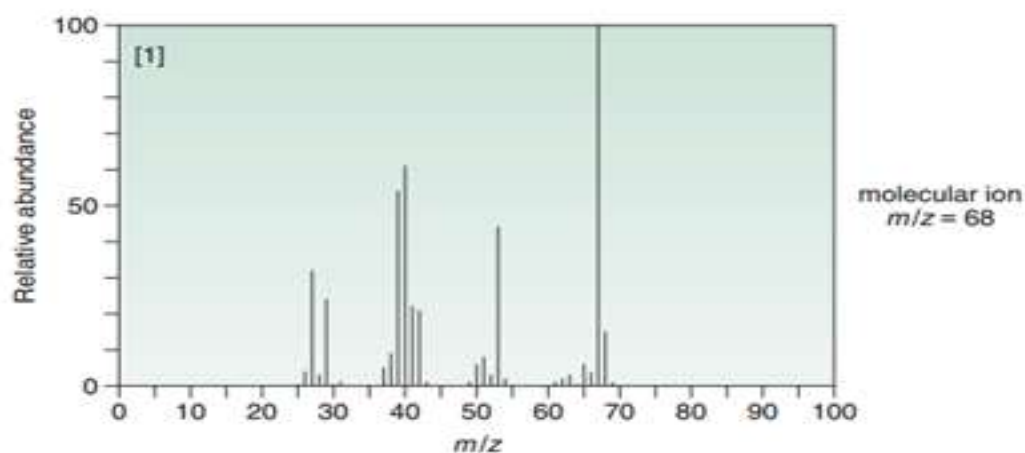
Calculate the molecular weight using each of the common isotopes of Cl.

Molecular formula	Mass of molecular ion (m/z)
$C_3H_7^{35}Cl$	78 (M peak)
$C_3H_7^{37}Cl$	80 (M + 2 peak)

There should be two peaks in a ratio of 3:1, at $m/z = 78$ and 80, as illustrated in the mass spectrum of 2-chloropropane in Figure 13.3.

مسألة محلولة :

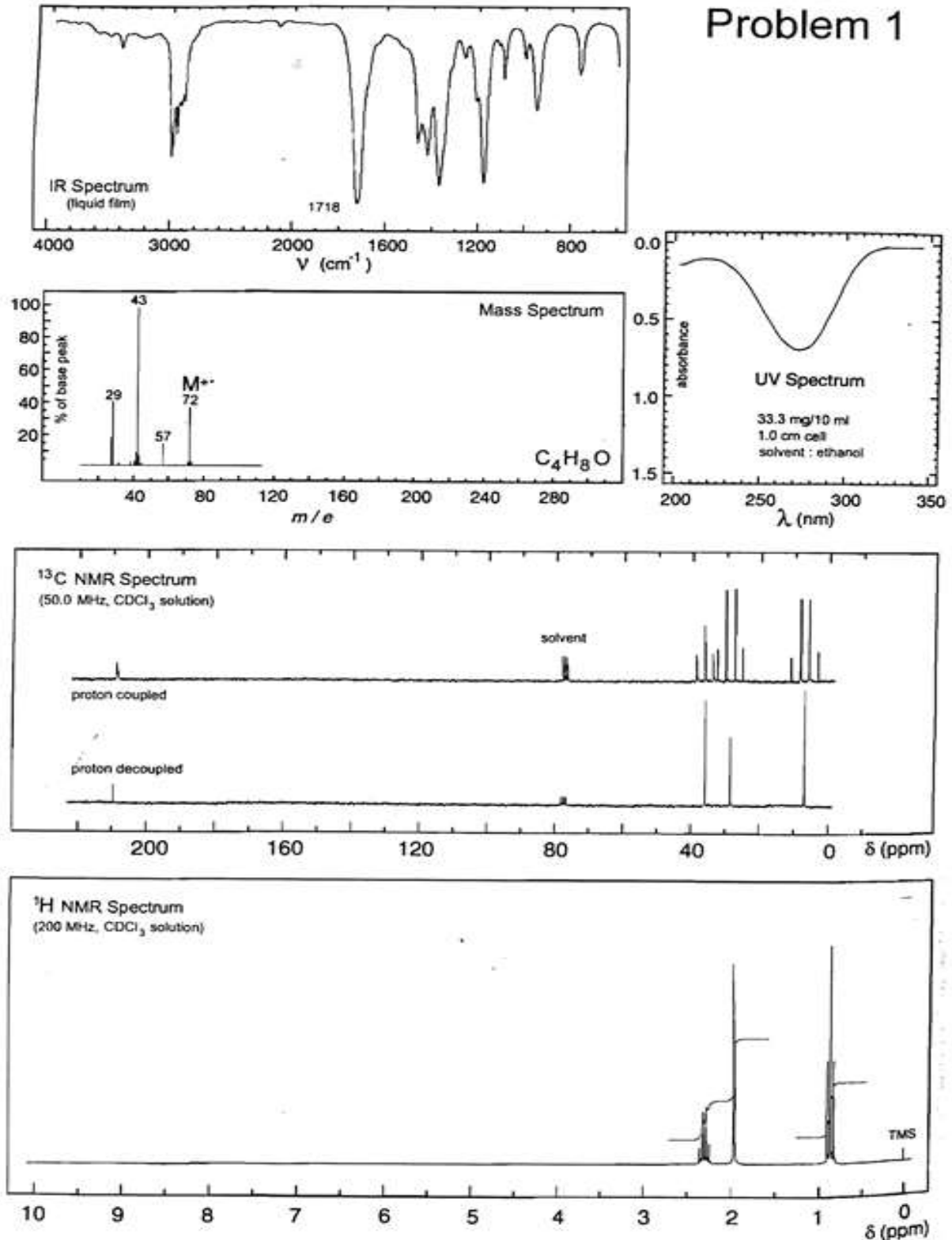
Pentane, 1-pentene, and 1-pentyne are low-boiling hydrocarbons that have different molecular ions in their mass spectra. Match each hydrocarbon to its mass spectrum.



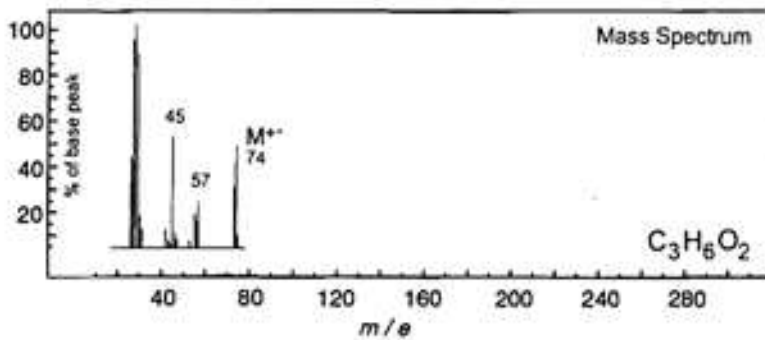
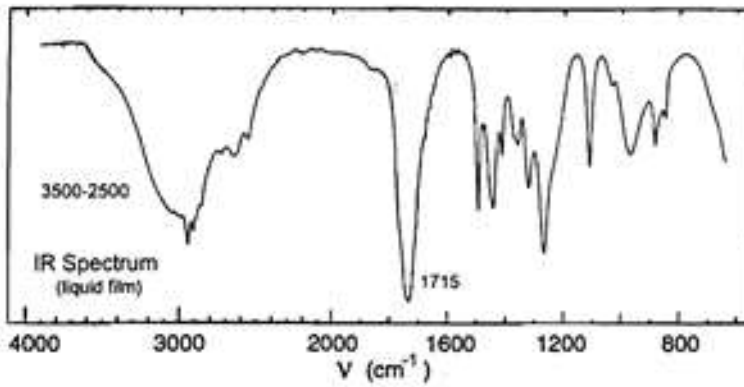
Compound	Molecular formula	Molecular weight = m/z of molecular ion	Spectrum
pentane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{12}	72	[3]
1-pentene, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{10}	70	[2]
1-pentyne, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_8	68	[1]

المحاضرة الاخيرة

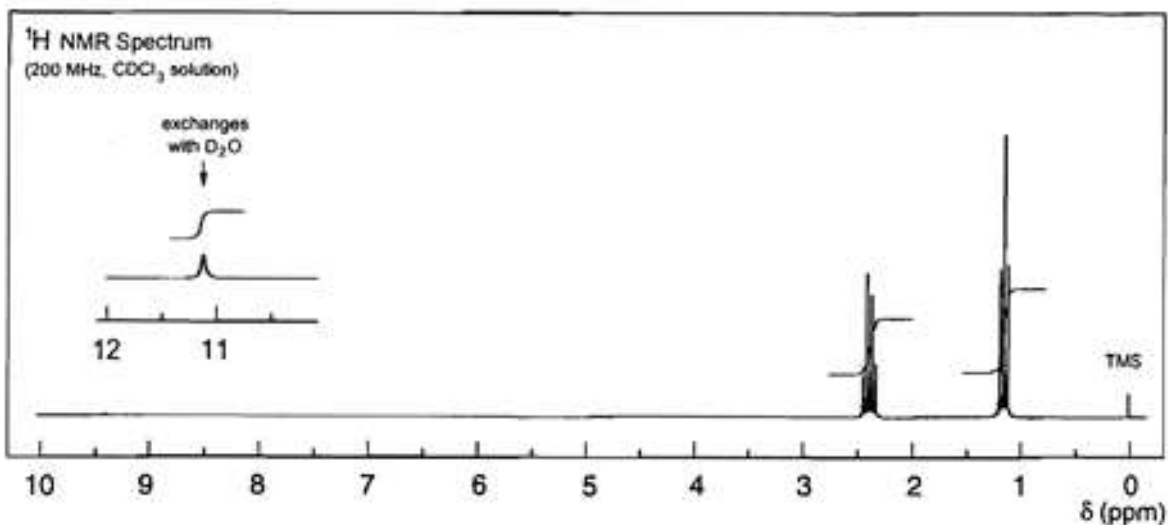
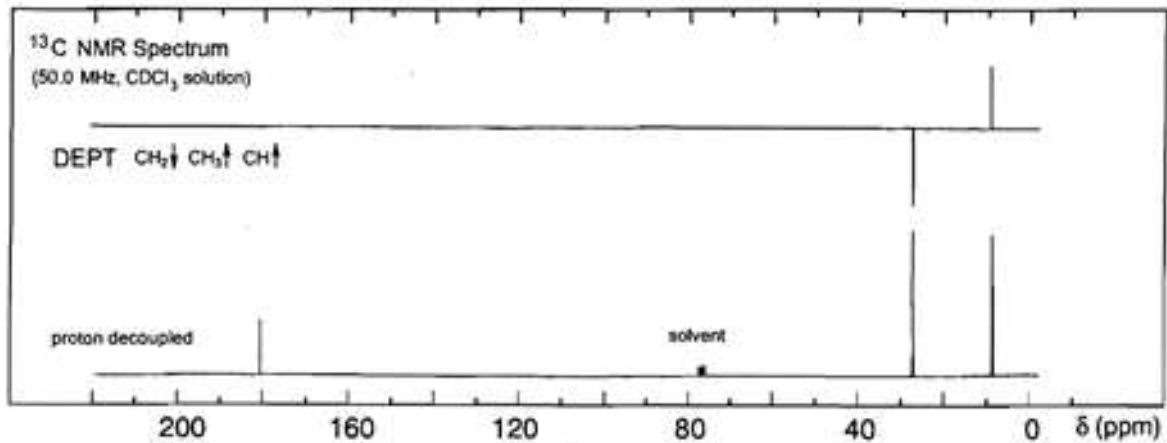
مسائل في التشخيص الطيفي للمركبات العضوية



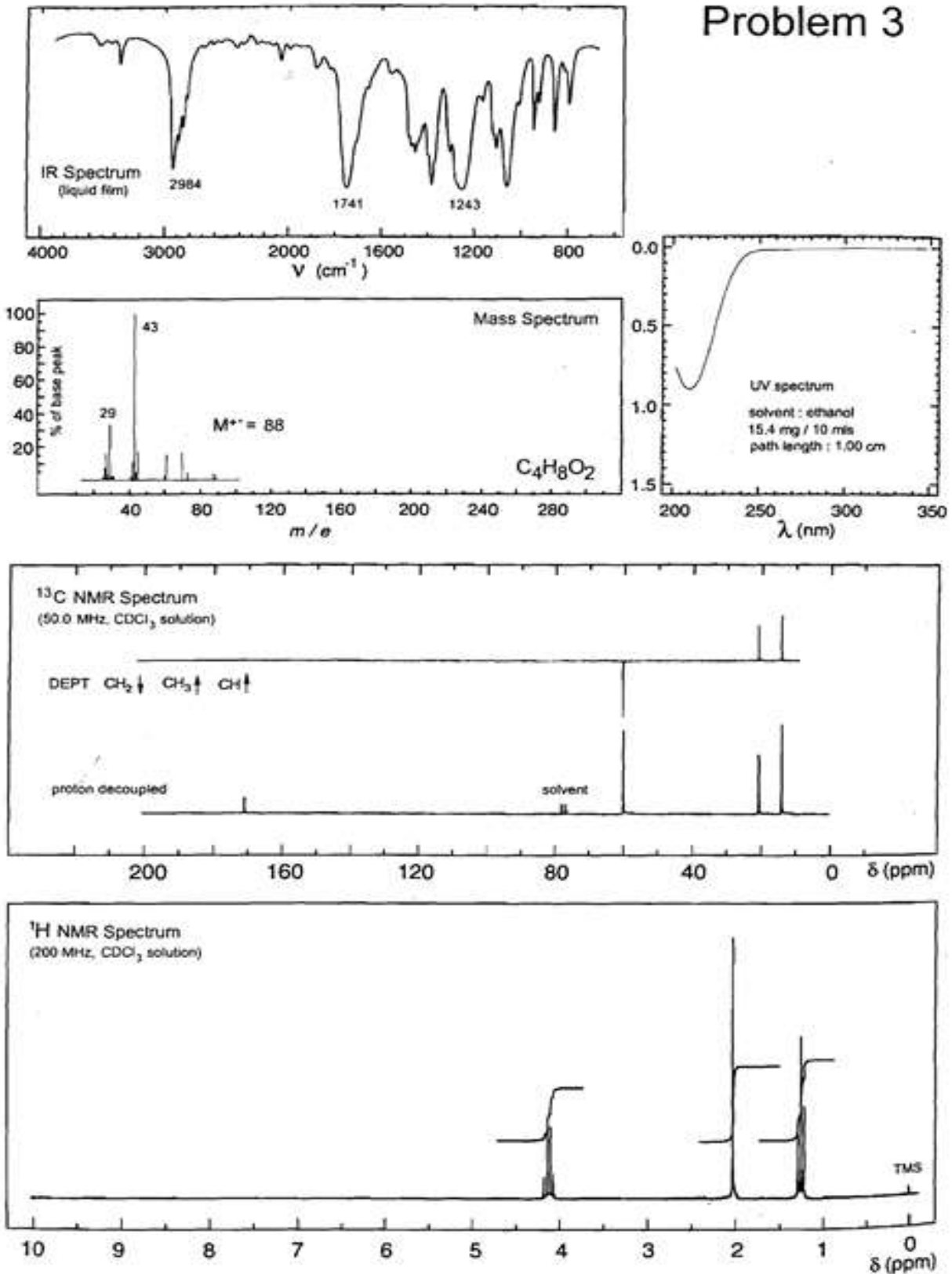
Problem 2



No significant UV absorption above 220 nm

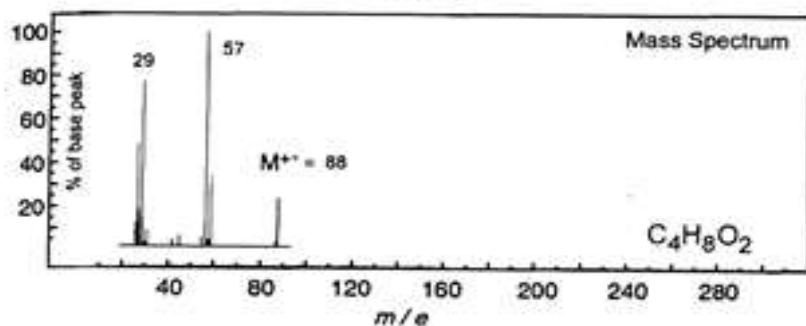
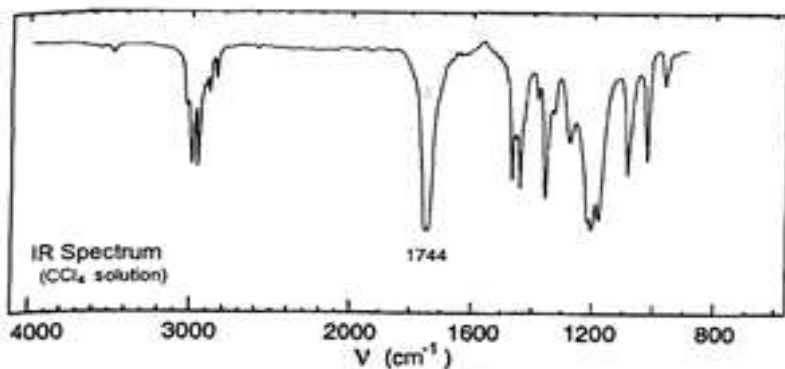


Problem 3

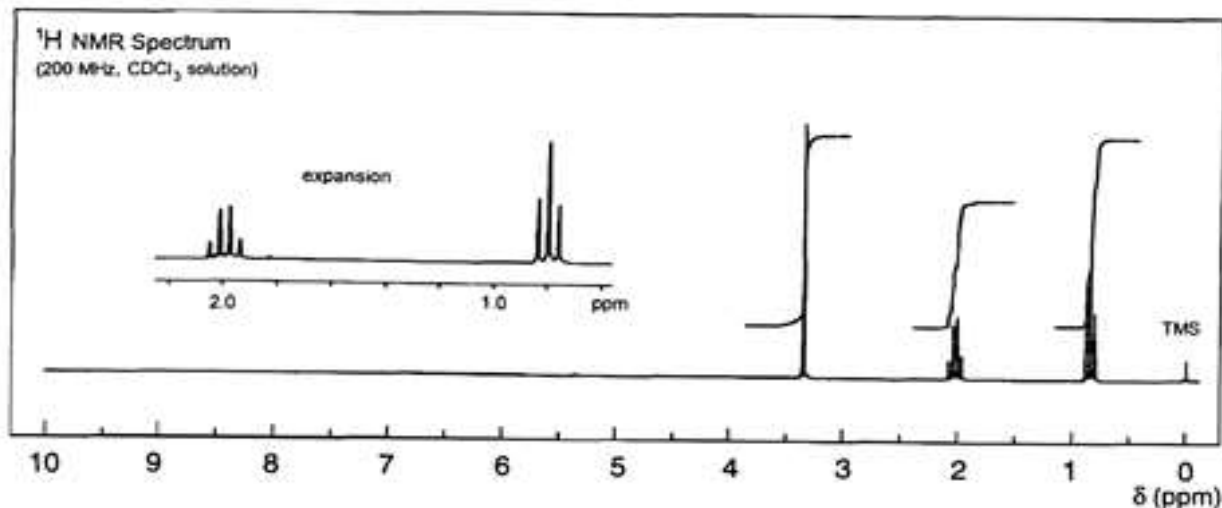
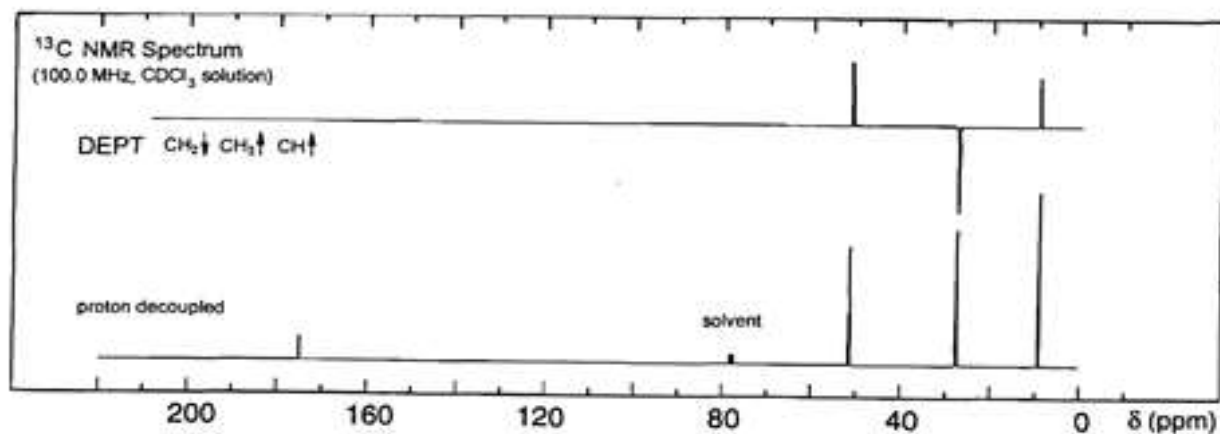


92

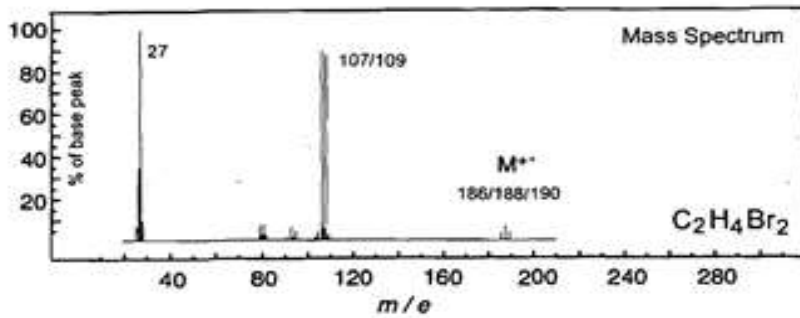
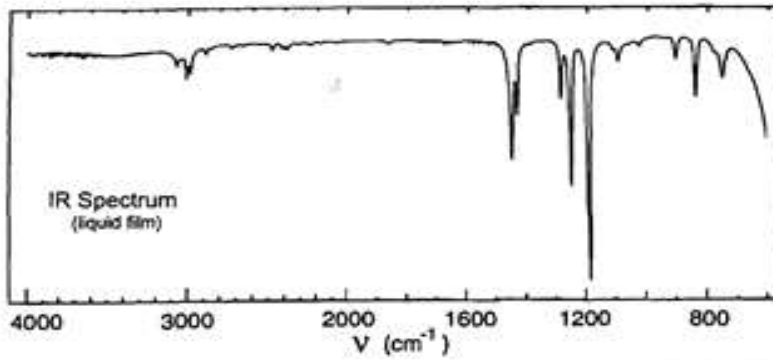
Problem 4



No significant UV
absorption above 220 nm



Problem 5



No significant UV
absorption above 220 nm

