

كلية الصيدلة - جامعة حماة

مقرر الكيمياء العضوية /2- السنة الثانية

د. غدير محمد رضوان الحسن

عنوان المحاضرة :

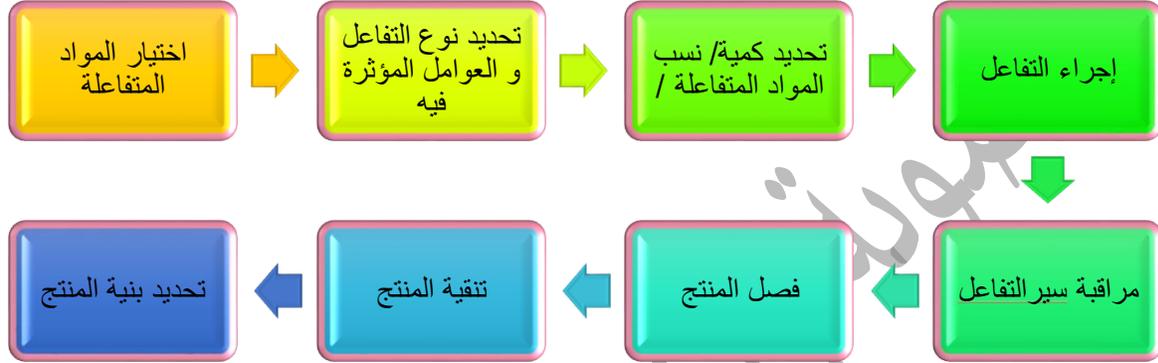
الاصطناع الكيميائي العضوي

موضوع المحاضرة :

أساسيات الاصطناع العضوي
مراحل الاصطناع العضوي
الطرائق الكروماتوغرافية
الطرائق الطيفية

يمر الاصطناع العضوي بعدة مراحل و هو يختلف عن نسبياً عن الاصطناع الدوائي أو تحضير المنتج الدوائي . إن الاصطناع العضوي بكل أنواعه يحتل مكانة هامة في معظم الصناعات بما فيها صناعة المواد المستخدمة في الصناعات الدوائية ، لذا كان من المهم أن نتعرف على الأسس الذي يقوم عليه الاصطناع العضوي .

يبين المخطط (1) المراحل العامة الأساسية المتبعة أثناء الاصطناع العضوي .



المخطط (1) : مراحل الاصطناع العضوي

و سنتطرق لكل مرحلة منها على حدى .

لقد تعرفنا سابقاً إلى لحظة عن أنواع التفاعلات الكيميائية و العوامل المؤثرة في كلٍ منها لذا سنتعرف عن كيفية إجراء التفاعل و مراقبة سير التفاعل وفصل و تنقية المنتج ومن ثم تحديد بنيته .

أولاً : إجراء التفاعل :

يتم إجراء التفاعل في وعاء / حوجلة تفاعل/ مزودة بمحرك مغناطيسي لضمان حدوث التمازج بين المواد المتفاعلة كما يمكن وضع ميزان حرارة لضبط درجة الحرارة أو استعمال حمام مائي أو زيتي أو استخدام الثلج أثناء إجراء التفاعل حسب العوامل المؤثرة في التفاعل وطبيعة المواد المتفاعلة / الشكل (1) /
مثلاً :

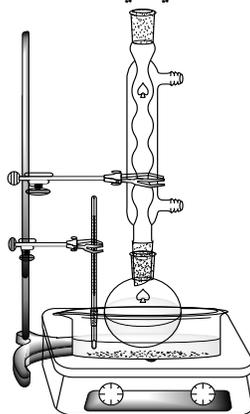
✚ عند استخدام مواد منخفضة درجة الغليان /سهلة التطاير/ : يجب تجنب التسخين المباشر و إجراء التفاعل بوجود مبرد عكوس .

✚ أما عند استخدام مواد درجة غليانها أقل من درجة غليان الماء يمكن استخدام حمام مائي / وضع وعاء التفاعل في حمام مائي / .

✚ أما عندما تكون مرتفعة درجة الغليان أو درجة غليانها أعلى من درجة غليان الماء عندها نستخدم حمام زيتي .

✚ أما عندما تكون المواد المتفاعلة سهلة التفكك بالحرارة نتجنب التسخين أو يمكن إجراء التفاعل في أحواض من الثلج .

الشكل (1) : رسم توضيحي لتوصيل التفاعل الكيميائي في المختبر



الشكل (1) : رسم توضيحي لتوصيل تفاعل في المختبر

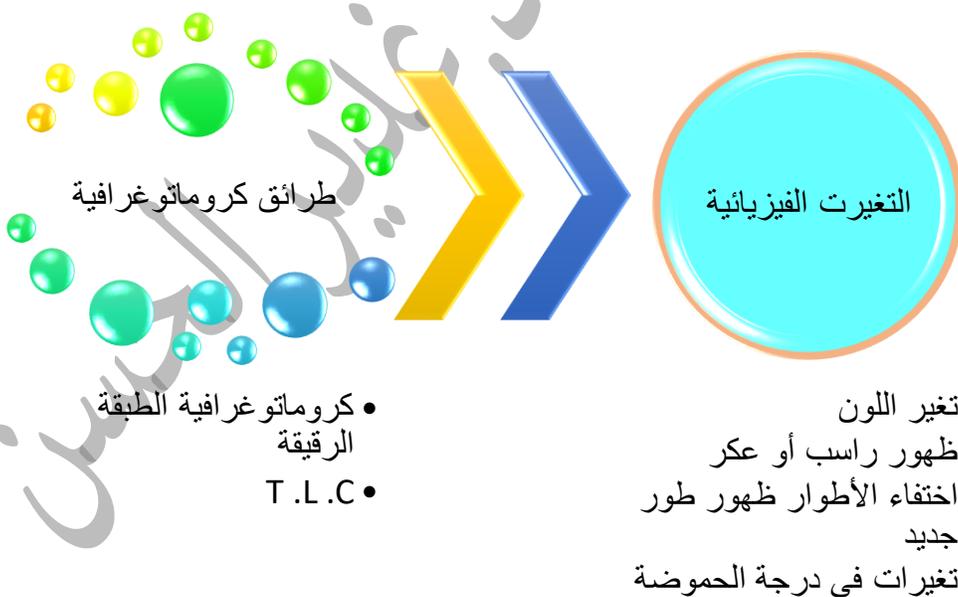
ثانياً مراقبة سير التفاعل :

أثناء سير التفاعل الكيميائي تتحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة .

بشكلٍ عام يعتبر التفاعل منتهياً عندما تتحول المتفاعلات إلى نواتج

لذا لابد من وجود مؤشرات أو دلالات تشير إلى انتهاء التفاعل ، يمكن ذلك كما يظهر في الشكل (2)

بطريقتين : الطرائق الفيزيائية و الكروماتوغرافية .



الشكل (2) : طرائق كشف نهاية التفاعل

أما التغيرات الفيزيائية فهي مؤشرات ولكنها ليست كافية أبداً للحكم على نهاية التفاعل

سنشرح كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة في فقرات لاحقة

ثالثاً : فصل المنتج :

يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية :

تفاعلات انتقائية : بحيث نحصل فيها على منتج واحد فقط .

تفاعلات تحتوي منتج رئيسي و منتجات ثانوية .

تفاعلات تحتوي منتج و فائض من المواد المتفاعلة .

إذاً ماذا يحوي وسط التفاعل الذي يجب فصل المنتج منه ؟

المنتج و حفاز و مذيبات و فائض من المواد المتفاعلة و قد يحتوي فائض من المواد الأولية

في كل الحالات يجب فصل المنتج من وسط التفاعل

يمكن فصل المنتج من وسط التفاعل بعدة طرائق ، حيث نختار الطريقة التي تتوافق مع طبيعة المنتج، يوضح

الشكل /3/ أنواع الطرق المتبعة في عملية الفصل و سنعطي لمحة سريعة عن كل منها ، حيث أنه في بعض

التفاعلات نحتاج اكثر من طريقة أو استخدامها معاً .



الشكل (3) : الطرائق المتبعة في عمليات الفصل

1 - الترشيح / **Filtration** / : تستخدم عملية الترشيح فصل صلب عن سائل حيث يجب اختيار

المرشحة الملائمة حسب أبعاد الجزيئات المفصولة .

2 - التثفيل : / **Centrifuging** / : تستخدم في الحالات الآتية :

فصل صلب عن سائل،

أ سائل عن سائل مختلفي الكثافة

أو الرواسب صعبة الترشيح (هلامية) أو تسد أبعاد المرشح). الشكل(4).



الشكل(4) : الفصل باستخدام المثقلة

3- التقطير / **Distillation** / : تستخدم في الحالات الآتية :

فصل سائل - سائل و يمكن أن يتم

- بالضغط الجوي العادي: / و لكن بشرط وجود فرق واسع في درجات الغليان بين المواد المراد تقطيرها/

مثل :تقطير الماء، تنقية المحلات العضوية

- بالخلاء / أو يسمى التطير تحت الضغط المخفف أو يسمى الضغط تحت التفريغ /: خفض الضغط يخفض

درجة حرارة الحرارة خاصةً بحالة محاليل مواد تتخرب بدرجة الحرارة العالية .

- بالجرف ببخار الماء:جزء المادة الموجودة بحالة بخارية ينجرف مع بخار الماء

بدرجة الحرارة التي يتساوى فيها مجموع ضغطي بخار المادة وبخار الماء المتساويان بالضغط الجوي العادي

الشرط الأساسي ألا تكون المادة المراد جرفها ذوابة بالماء

4 - البلورة / **Crystallization** / :

التبلور (أو البُلُورَة) عبارة عن عملية تشكيل (طبيعية كانت أم اصطناعية) للبلورات الصلبة من المحلول.

تعد عملية التبلور أيضاً من تقنيات الفصل في الجمل الصلبة-السائلة، حيث تحدث عملية انتقال للكتلة للمادة المنحلة من طور المحلول السائل إلى الطور البلوري الصلب والفقّي.

حيث تتم عملية التبلور : في محلول يحتوي على مادة مذابة. تتبلور المادة المذابة مثل السكر عندما يكون المحلول

مركزا وتتنخفض درجة الحرارة، فتتكون بلورات من السكر النقية.

5 - الاستخلاص / **extraction** / :

عملية الاستخلاص تقنية كيميائية يتم بموجبها عزل مركب ما من مزيج صلب أو سائل بمذيب مناسب ينحل به هذا المركب المراد فصله .

مبدأ الاستخلاص ومعامل التوزع :

يعتمد مبدأ الفصل بالاستخلاص عموماً على علاقة توزع المكونات بين سائلين غير قابلين للامتزاج أو على اختلاف قابلية ذوبان المكونات في مذيب ما.

يعتمد مبدأ الاستخلاص من محلول ما على معامل توزع المركبات بين سائلين غير قابلين للامتزاج: فإذا كان مركب

عضوي منحلأ في مذيب ما، وأضيف لهذا الأخير مذيب آخر لا يمتزج معه وشديد الإذابة للمركب العضوي المنحل

في الأول؛ فإن قسماً من المركب سينتقل إلى المذيب الجديد. ويتوزع المركب المنحل بين المذيبين بنسبة

تتوافق تماماً مع انحلالية هذا المركب في كلا المذيبين

وتعتمد نسبة الانحلال على:

-درجة انحلالية المركب المنحل بكلا السائلين.

-حجم السائلين المذيبين المستخدمين.

بالتالي يتوزع المركب المنحل بين المذيبين - عند درجة حرارة معينة - بنسبة تركيزه بكل

منهما، وتكون علاقة توزع المكوّنين بين المذيبين على النحو الآتي:

$$K_d = \frac{[C]_o}{[C]_a}$$

حيث $[C]_o$ تركيز المركب المنحل في الوسط العضوي ، و $[C]_a$ تركيز المركب المنحل في الوسط المائي و K_d معامل التوزيع للمركب بين الطورين العضوي والمائي.

نميز بين نوعين من الاستخلاص :

*صلب - سائل :

*سائل - سائل :

يوجد عدة أنواع للسوائل الاستخلاصية : حموض -أسس ، أغوال مذيبات عضوية أخرى ، ماء و لها عدة صفات منها :

مميزات السوائل الاستخلاصية الجيدة :

1-امتزاج ضعيف بين الطورين

2-اختلاف واضح في كثافة الطورين

3-عدم تشكل استحلاب بين الطورين

4-معامل فصل كبير للمادة المراد استخلاصها

5-لا تتفاعل يذكر مع المواد المراد استخلاصها

6-إمكانية إعادة الحصول على المادة المستخلصة من السائل

الاستخلاص أو إمكانية تحليلها كيميائياً أو كميّاً.

ملاحظة : عملية الاستخلاص هامة جداً في العمليات الدوائية و الصيدلانية و تتعلق في كثير من الأحيان بدرجة

pH الوسط خاصة في عمليات التشرّد .

رابعاً : تنقية المنتج :

قد يكون المنتج الهدف بعد فصله نقيّاً أو يحتوي شوائب ، الشوائب : قد تكون منتج ثانوي أو فائض من المواد الأولية .

تتم التنقية بعدة طرائق منها : إعادة البلورة و الطرائق الكروماتوغرافية .

إعادة البلورة / **Recrystallization** / : هي وسيلة تنقية للمركبات العضوية .

أنواع إعادة التبلور:

✓ إعادة البورة باستخدام مذيب وحيد .

✓ إعادة البلورة باستخدام عدة مذيبات .

✓ إعادة البلورة بالترشيح على الساخن .

كيف تتم عملية إعادة البلورة :

أهم شرط في اختيار مذيب إعادة البلورة أن يكون غير قادر على حل المادة على البارد و أن يكون قادر على حلها على البارد .

- حيث يتم حل المادة المراد تنقيتها على الساخن ليشكل محلول مشبع من المادة المراد تنقيتها.
- يرشّح على الساخن، وذلك من أجل التخلص من الشوائب غير المنحلة.
- تجري بعد ذلك عملية تبريد من أجل دفع المواد على التبلور مرة أخرى، وذلك بشكل تدريجي بحيث نحصل على المادة النقية المرغوبة .

الطرائق الكروماتوغرافية : هي وسيلة تنقية و فصل و لها عدة أنواع و أساليب .

**** ماذا تعني كلمة كروماتوغرافية ؟**

تعد الكروماتوغرافيا chromatography تقنية تحليلية تستخدم لفصل مكونات مزيج ما، أو تنقية مركب ما . وقد سميت بهذا الاسم لأسباب تاريخية حيث كانت تستخدم في البداية لفصل المواد الملونة ، فكلمة " كروماتوغرافيا" تتألف من قسمين: كروماتو " chromato ويعني "لون"، و "غرافيا " graphy" ويعني "كتابة"، أما اليوم فتضم الكروماتوغرافيا في جعبتها كثيراً من طرق الفصل

ما هو مبدأ الطرق الكروماتوغرافية ؟

تتشارك جميع طرق الفصل الكروماتوغرافية بوجود طورين اثنين هما :

(الطور الثابت أو الساكن) (stationary phase) ويكون صلباً أو سائلاً

والطور المتحرك (mobile phase) و يكون سائلاً أو غازاً .

يجري الطور المتحرك معه المزيج المراد فصل مكوناته على الطور الثابت أو عبره ، واعتماداً

على اختلاف ألفه أو ميل هذه المكونات تجاه هذين الطورين يمكن فصلها خلال رحلتها :

- ❖ مكونات المزيج ذات الألفة الأكبر تجاه الطور الثابت ستتحرك على نحو أبطأ ولمسافة أقصر .
- ❖ أما مكونات المزيج ذات الألفة الأقل تجاه الطور الثابت فستتحرك على نحو أسرع ولمسافة أطول .

**** تصنيف الطرائق الكروماتوغرافية المعتمدة في التحليل :**

يوجد عدة طرائق و تصنيف للطرائق الكروماتوغرافية :

التصنيف الأول : التصنيف المعتمد على طبيعة الطور المتحرك :

1- الكروماتوغرافية السائلة (liquid chromatography) في حال كان الطور المتحرك سائلاً).

2- الكروماتوغرافية الغازية (gas chromatography) إذا كان الطور المتحرك غازاً.

و عندما يكون الطور المتحرك سائل فإنه يوجد لدينا أربعة أنواع من طرق الفصل بالكروماتوغرافية السائلة حسب طبيعة الطور الساكن :

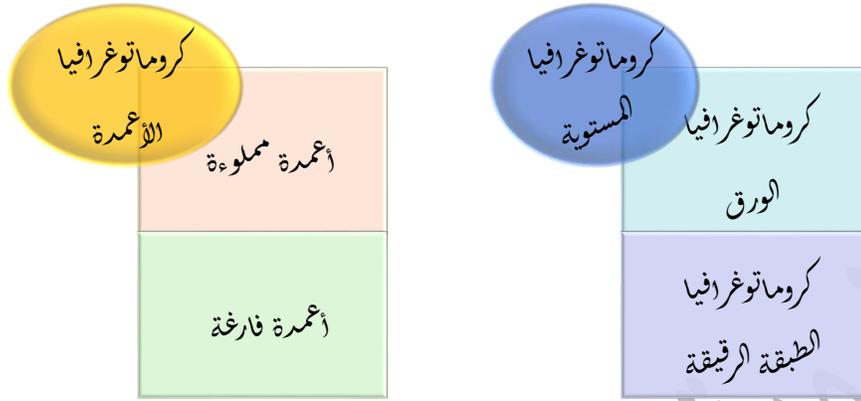
Liquid - Solid Chromatography الكروماتوغرافية السائلة - الصلبة

Liquid-Liquid Chromatography الكروماتوغرافية السائلة - السائلة

Liquid - Gel Chromatography الكروماتوغرافية السائلة - هلام

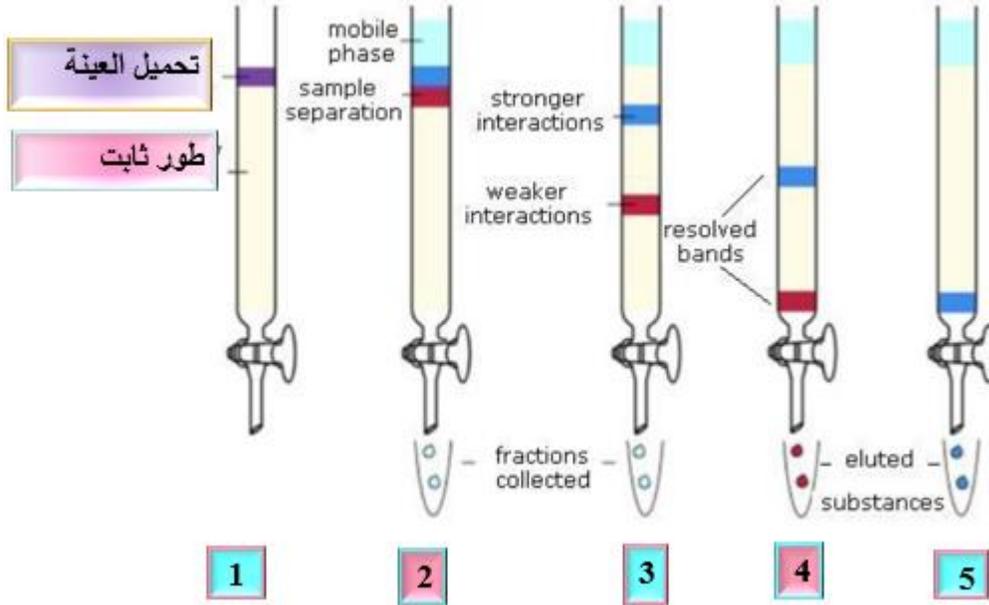
Bonded Phase Chromatography كروماتوغرافية الأطوار المطعمة .

التصنيف الثاني: التصنيف تقنياً حسب الأداة المستخدمة في الفصل الكروماتوغرافي :
يمكن تقسيمها لصنفين رئيسيين كما في الشكل (5)



الشكل (5) : تصنيف طرائق كروماتوغرافية حسب تقنية الفصل

سنتطرق هنا فقط إلى كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .ولكن يمكن أن نوضح فقط شكل توضيحي لكيفية فصل المواد من خلال الأعمدة و أهم الفروقات بين كروماتوغرافية الورقية و الأعمدة .



الشكل (6) : مراحل الفصل عبر العمود الكروماتوغرافي

- ** المرحلة 1 : توضيح حشو العمود بالطور الثابت ثم تحميل العينة المراد فصلها عبر العمود.
- ** المرحلة 2 : إضافة الطور المتحرك و بدأ عملية الفصل و بدأ خروج القطرات المفصولة عبر فتحة العمود .
- ** المرحلة 3 : استمرار عملية الفصل بين المواد حيث أن المادة التي تخرج من فوهة العمود أولاً هي الأقل ارتباطاً مع حشوة العمود .
- ** المرحلة 4 : انتهاء خروج المادة المفصولة أولاً الأقل ارتباطاً مع العمود .

** المرحلة 5 : بدأ فصل و خروج المادة الثانية الأكثر ألفة مع مواد العمود .

التصنيف الثالث :التصنيف المعتمد على ظواهر وآليات الفصل: تعتمد عملية الفصل على ظاهرة أو مجموعة من الظواهر التي تتحقق من خلالها عملية الفصل وهي موضحة في الشكل (7)

التصنيف حسب آلية الفصل

كروماتوغرافيا الامتزاز	كروماتوغرافيا الإلفة	كروماتوغرافيا التبادل الشاردي أو تبادل المرتببات	كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي	كروماتوغرافية التجزئة	كروماتوغرافية الادمصاص أو الامتزاز
---------------------------	-------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------	--

الشكل (7) : تصنيف الطرائق الكروماتوغرافية حسب آلية الفصل

التصنيف الرابع :أنواع الكروماتوغرافيا حسب تقنيات تحليلها:

1-كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

Thin Layer Chromatography

2-الكروماتوغرافيا الغازية

Gas Chromatography

3-الكروماتوغرافيا السائلة

Liquid Chromatography بعض التفاعلات الكيميائية المميزة

نكتفي بهذا القدر عن تصنيف الطرائق الكروماتوغرافيا التي يتم تناولها في مقررات ومواضيع أخرى و

نكتفي بذكر كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

Thin Layer Chromatography

ماهي كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة / T.L.C / ؟

لوح من ألومنيوم أو حديد أوالبلاستيك أو الزجاج مغطاة بالسيليكا وهو الطور الساكن.

في هذا النوع من الكروماتوغرافيا يتم الفصل للمركبات باستخدام طورين هما :

الطور المتحرك (Mobile phase) : ويكون مادة سائلة عادة

(الطور الساكن) (Stationary phase)

تعتبر هذه الطريقة حالة خاصة من طرق الفصل الكروماتوغرافي (سائل سائل) (لأن الطور-

الثابت هو الطبقة الرقيقة من الماء الموجود أصلاً على ورقة السيليلوز ضمن بنيتها بينما تعمل

الورقة كدعامة صلبة .أما الطور المتحرك فيكون عادة مذيب أو خليط من مذيبات عضوية .

**** مبدأ العمل :**

توضع العينة على هيئة بقعة من المحلول عند أحد أركان الورقة وبعد جفاف الورقة يسمح لحافة الورقة بملاسة مذيب عضوي (كطور متحرك) فينتشر المذيب بالخاصية الشعرية ويمر على العينة ويحمل مكوناتها في طريقه بسرعات مختلفة تبعاً لانحلاليتها واختلاف توزيعها بين الطورين الثابت والمتحرك .

**** أقسام الكروماتوغرافيا الورقية:**

تنقسم هذه الطريقة إلى قسمين حسب اتجاه سريان المذيب على الورقة إلى:

أ - الطريقة التصاعدية Ascending - حيث يتجه سريان المذيب من أسفل إلى أعلى .

ب - الطريقة التنازلية Descending - حيث يتجه سريان المذيب من أعلى إلى أسفل الورقة

**** ماهي أهم استخدامات كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة ؟**

- طريقة لتعيين هوية العديد من المواد الدوائية
- اختبار نقاوة المواد الكيميائية .
- مراقبة سير التفاعلات الكيميائية .
- تحديد مكونات مزيج .

****مميزات / محاسن / T.L.C:**

- تطبيق عدة عينات دفعة واحدة ما يسرع من عملية التحليل .
- رخيصة الثمن نسبياً .
- متانة الصفائح ومرونة العمل بها .

مساوئ T.L.C :

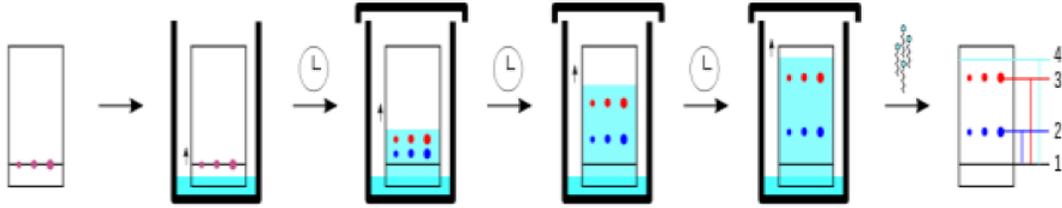
- حساسية محدودة نوعاً ما
- ليست مناسبة للمركبات الطيارة
- تتطلب مهارة خاصة بالمحلل .

**** أساسيات الكروماتوغرافية الطبقة الرقيقة :**

- 1 - تفصل مكونات المزيج على أساس اختلاف معامل التوزيع .
- 2 - يكون الوسط المتحرك إما مذيب واحد أو خليط من المذيبات .
- 3 - تستعمل أشرطة ورق كروماتوجرافيا .
- 4 - يتحرك الوسط المتحرك خلال الوسط الثابت بإحدى الطرق التالية : الخاصة الشعرية الجاذبية الأرضية.
- 5- يسمى الشكل الناتج بعد ترك الورقة لتجف كروماتوغرام

****خطوات العمل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :**

نبين في الشكل (8) مراحل العمل الكلية باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .



الشكل (8) : مراحل تحليل العينة بـكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

1 - تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة (الطور الساكن) .

2 - اختيار المذيب المناسب (الطور المتحرك).

يعتمد اختيار المذيب على نوع المادة المراد فصلها / من حيث القطبية / و قد يكون ضروريا اختيار عدد من المذيبات لإجراء عملية الفصل و يكون الاختيار التقريبي سهلا .

من أمثلة الأطوار المتحركة المؤلفة من مذيبين : الكلوروفورم و البنزن /جملة متوسطة القطبية/ المذيبات المتوسطة القطبية التي تستخدم بصورة واسعة لفصل العديد من المركبات.

3 - تحميل العينة:

يتم وضع حجم معين من المادة المراد اختبارها بواسطة ماصة دقيقة أو أنبوب شعري دقيق على خط البدء (خط الهجرة) أو يسمى خط التحميل الذي يبعد 2 سم من احد أضلاع اللوح.

يجب أن تكون بقعة التحميل صغيرة جداً وللمحافظة على بقاء البقعة صغيرة توضع العينة بأحجام صغيرة عدة مرات مع التجفيف بعد كل إضافة.

4 - الجرف:

يوضع اللوح / الذي تم تحميل المادة عليه / في وعاء مغطى (تجنباً لتبخّر المذيب لأننا نريد جو مشبع) يحتوي على كمية من المذيب المستخدم على بعد عن 1سم داخل الحجرة الجرف (أي لا يصل المذيب إلى خط البدء) .

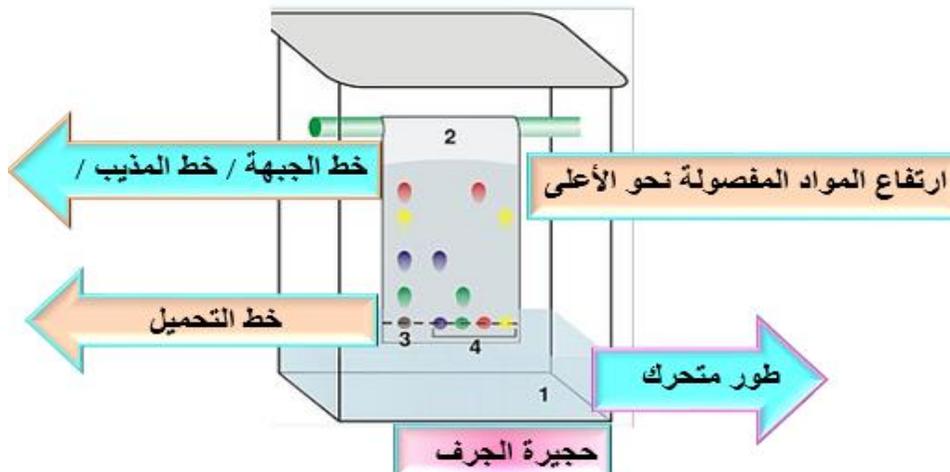
بعد وقت قصير يبدأ المذيب في التحرك إلى أعلى ماراً بالبقعة التي تحتوي على المزيج و يبدأ فصل مكوناته حسب قوة ادمصاص كل منها على سطح الطور الساكن ، و ينتج عن ذلك فصل بقعة المزيج إلى عدة بقع .

عندما تقترب جبهة المذيب من نهاية اللوح نخرج اللوح من الوعاء .

نقوم بتحديد المكان الذي وصلت اليه جبهة المذيب لمعرفة المسافة التي قطعها المذيب . ثم نحدد مواقع البقع

المفصولة .

تقاس المسافة التي قطعتها البقع مباشرة إذا كانت هذه المواد المفصولة ملونة أما إذا كانت غير ملونة فلا بد من إتباع طرق معينة لإظهار البقع.



الشكل (9) : رسم توضيحي لحجيرة الجرف

5 - طرق تظهير البقع المفصولة :

طرق الفصل سهلة في حالة المواد المفصولة ملونة ، إلا انه في اغلب الحالات تكون المواد المفصولة عديمة اللون و يجب جعلها في هذه الحالة ملونة باستعمال بعض الكواشف ، و تسمى هذه بكواشف التظهير .

✚ يمكن استخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية U.V و هي غالبا ما تُظهر المركبات المفصولة على شكل بقع براقعة ساطعة على الطبقة الرقيقة و بعضها يظهر عليه فقط خاصية التألق. (Flourescence) .

✚ التظهير بواسطة اليود .

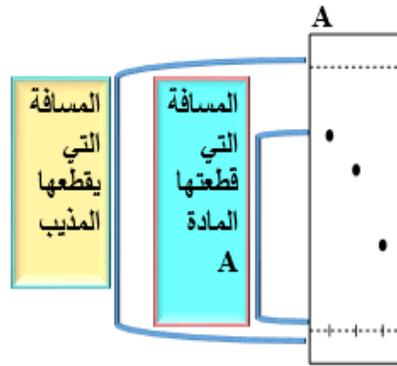
✚ التظهير بمركبات المولبيدينيوم .

6- حساب R_f / معامل التأخير/: الذي يعبر نسبة المسافة التي قطعتها البقعة من خط البداية إلى المسافة التي قطعها الطور المتحرك من خط البداية إلى النهاية ، حيث أن تطابق قيمة R_f للمركب المدروس مع القيم المرجعي يعني أن المركبين متطابقين حيث $R_f < 1$ دائماً.

و يكون معامل التأخير ثابتا للمركب المعطى عندما تكون كل ظروف التجربة هي نفسها و هو يمثل احد الصفات الفيزيائية لهذا المركب.

و يمكن التعرف إلى المادة المجهولة عن طريق حساب تلك المسافات من نقطة البداية إلى مركز المادة.

$$(R_f) = \frac{\text{بعد مركز البقعة عن نقطة البداية}}{\text{بعد المذيب عن نقطة البداية}}$$



الشكل (10) :رسم توضيحي لحساب Rf

أمثلة :

مثال (1) : ماذا يمثل الكروماتوغرام الموجود في الشكل (11) ؟



يعبر عن مزيج مكون من عدة بقع ملونة
مقاربة في الطبيعة و القطبية نسبياً

الشكل (11) :كروماتوغرام مزيج تفاعلي

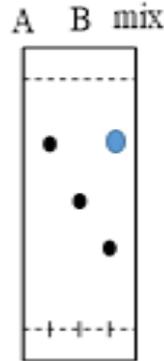
مثال (2) : ماذا يمثل الكروماتوغرام الموجود في الشكل (12) ؟



الشكل (12) : كروماتوغرام مقارنة مزيج مع مواد نقية

مثال 3 : لديك التفاعل الآتي

بين كيف سيكون شكل الكروماتوغرام الناتج عند اختبار وسط التفاعل بحيث يكون لدينا متبقي من المادة الأولى (A) .



الشكل (13) : مقارنة مادة متفاعلة مع ناتج التفاعل

خامساً : تحديد بنية وهوية المنتج :

النقطة الأهم هي تحديد هوية المركب الذي تم اصطناعه أو فصله وهنا لدينا الحالات الآتية :

اصطناع مركب معروف مسبقاً .

اصطناع مركب جديد / جديد ولو بتغير طفيف بإدخال زمرة أو رابطة /

يمكن التأكد من هوية المركب :

من خلال بعض القرائن الفيزيائية : درجة الانصهار و الغليان ومقارنتها مع القيم المرجعية

الطرائق الكروماتوغرافية : مثل كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC .

التقنيات والأجهزة الطيفية .

سنلقي الضوء أولاً وتحديد الصيغة المجملة للمركب و النسبة المئوية للعناصر الداخلة في تركيبه . ومن ثم على التقنيات الطيفية المستخدمة في تحديد بنية المركب

5-1 - تحديد الصيغة المجملة :

تعبّر الصيغة المجملة عن عدد الذرات المختلفة التي تشكل الجزيء يمكن كتابة الصيغة المجملة للمركب العضوي كما يلي : $C_xH_yN_tO_z$

يمكن تحديد الصيغة المجملة من خلال التقنيات الطيفية أو من خلال التحليل العنصري .

التحليل العنصري له نوعين : التحليل العنصري الكيفي و التحليل العنصري الكمي الوزني.

5-1-1- التحليل العنصري الكيفي :

تحدد هوية العناصر المكونة لجزيء عضوي بتحويلها إلى مركبات لاعضوية. يتحول الكربون والهيدروجين إلى CO_2 و H_2O ، أما العناصر الأخرى مثل الآزوت والهالوجينات والكبريت فتنحول بوجود الصوديوم إلى أملاح يسهل تمييزها من خلال تفاعلات كشف معروفة. أما الأكسجين فليس له طريقة بسيطة لتمييزه.

5-1-2- التحليل العنصري الوزني (الكمي) :

يقوم مبدأ التحليل الكمي على حرق عينة من المركب في جو من الأكسجين بوجود مؤكسد مناسب، بغية تحويله إلى مركب لا عضوي. يمكن من خلال التحليل الكمي العنصري معايرة كل عنصر (باستثناء الأكسجين) داخل في تركيب الجزيء.

5-2- الطرائق الطيفية :

من أجل التعرف على الطرق الطيفية في التحليل، يجب علينا التعرف على طيف الأشعة الكهروضوئية بشكل عام، وكذلك على مجال الأطوال الموجية الموافقة لكل نوع من أنواع المطيافيات المختلفة، والتي يمكن استخدامها واستثمارها كل حسب الغاية المراد الوصول إليها.

5-2-1- طيف الأشعة الكهروضوئية :

نكتفي هنا فقط بعض النقاط السريعة الآتية عن مبادئ الطاقة و الموجة و الضوء :

** كل إشعاع يوافق تواتراً ν يتعلق بالطاقة وفق علاقة بلانك : $E = h\nu$ ، h : ثابت بلانك قيمته :

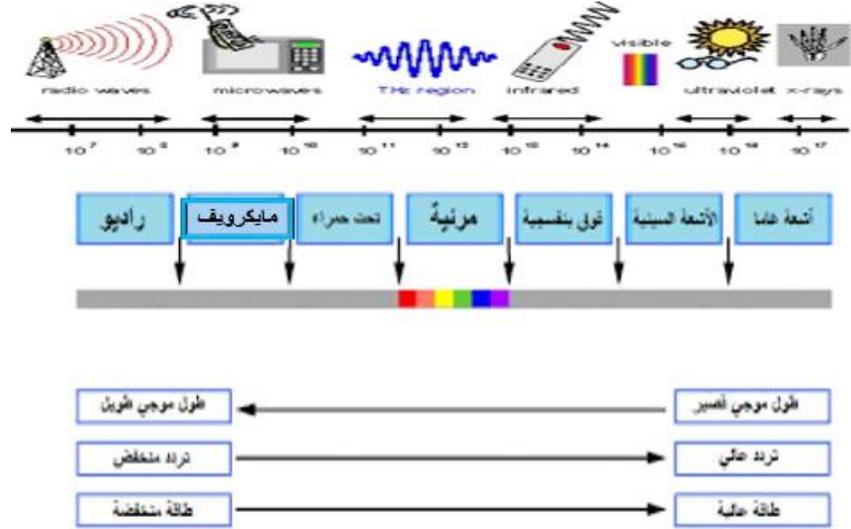
$$h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$$

** ترتبط طول الموجة (λ) مع التواتر بالعلاقة : $\lambda = c/\nu$. فيكون $\nu = c/\lambda$

** فتكون العلاقة بين الطاقة و طول الموجة كمايلي : $E = h.c / \lambda$ أي : $\nu = 1/\lambda$.

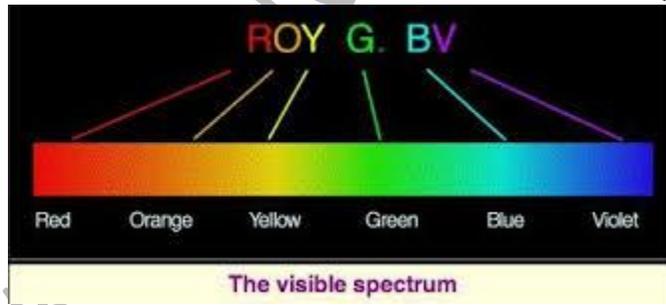
* * v : يسمى العدد الموجي حيث نلاحظ أن الطاقة تتناسب معه طردياً و تتناسب عكساً مع الاطوال الموجية .

* * الطيف الكهرطيسي / الكهرومغناطيسي / : يتألف من عدة مناط مقسمة حسب العدد الموجي أو الطاقة حيث يمكن ترتيبها .



الشكل (14) : الطيف الكهرطيسي

أما تمثيل الطيف المرئي فهو كما الشكل (15) حيث تظهر من الأقل طاقة / منطقة الأحمر / إلى الأعلى طاقة منطقة البنفسجي



الشكل (15) : تمثيل الطيف المرئي

أنواع المطيافيات :

هناك نوعان من المطيافيات، هما مطيافية الامتصاص ومطيافية الإصدار. تعتمد مطيافية الإصدار على إثارة الذرات حرارياً أو كهربائياً، يرتقي الإلكترون بنتيجة ذلك من السوية الأساسية إلى السوية المهيجة، وعند عودته يصدر طاقة على شكل ضوء أو فسفرة.

أما في مطيافية الامتصاص، فإن الجزيء يمتص بعضاً من تواترات الأشعة الساقطة، بينما تنفذ تواترات أخرى. يتم التعرف على الأشعة النافذة بالمقارنة بالأشعة الواردة من خلال المطياف، فنحصل على طيف الامتصاص.

* موضوع دراستنا مطيافيات الامتصاص

هناك مجموعة من مطيافيات الامتصاص مستخدمة في دراسة بنى المركبات العضوية، ونميز بين أنواع مختلفة من هذه المطيافيات، تبعاً لمجال الأشعة الكهرطيسية التي تستخدمها ونذكر منها :

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية : UV

مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء : IR

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي : NMR

مطيافية الكتلة : MS .

مطيافية الطنين النووي المغناطيسي تتضمن ثلاثة أنواع رئيسية :

1 - طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني :

2 - طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني :

3 - طيف الطنين النووي المغناطيسي الإلكتروني ذات المغناطيسية الطردية أو البارامغناطيسية .

المطيافية الأولى : مطيافية الكتلة / MS / :

استخدامات المطيافية :

1 - استخدمت أولاً لتحديد النظائر التي يحتويها العنصر و تقدير كتلتها الذرية و كمياتها النسبية .

2 - تحديد البنية من خلال تحديد نسبة العناصر الداخلة في بنية المركب .

3 - تحديد الكتلة المولية للمركب .

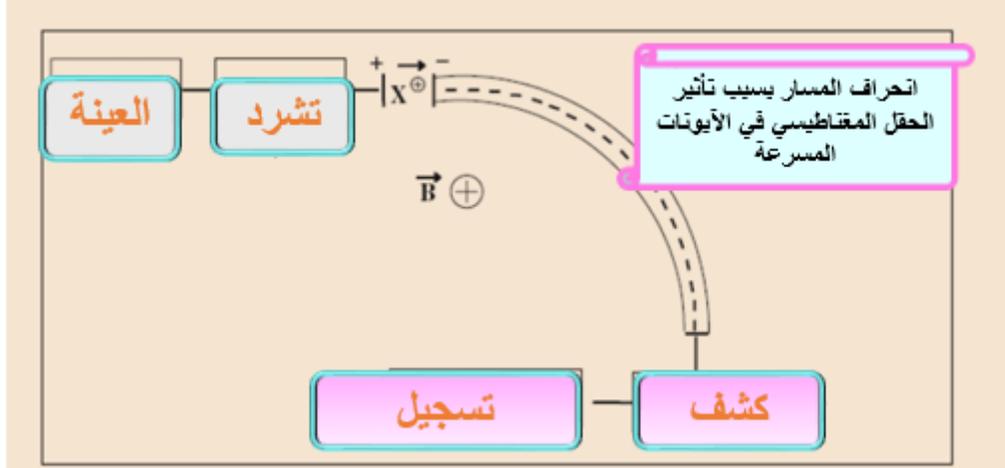
مبدأ المطيافية :

يعتمد مبدأ هذه المطيافية على تأيين (تشريد) العينة، من خلال قذفها بحزمة من الإلكترونات المسرعة، وذات طاقة قدرها 70 الكترون فولط (تسمى هذه الطريقة في التشريد بطريقة الصدم الإلكتروني (IE) Impact Electronique، تكون هذه الطاقة كافية لتأين الجزيئات، مما يؤدي إلى اقتلاع الكترون وتشريد المركب. تتشكل جذور مشحونة بشحنة موجبة والتي تنتشظى لتعطي شوارد، يتم تسريعها بتأثير الحقل الكهربائي



الخطوة الثانية :

ثم تفصل تلك الأيونات أو الشظايا وفقاً لكتلتها، وبعد ذلك تحلل في جهاز يسمى مطياف الكتلة. نبين فيما يلي تمثيلاً تخطيطياً لهذا الجهاز الذي يتكون من منبع الشوارد أو حجرة التشرذم وأنبوب التحليل والمجمع والمسجل .



الشكل (16) : مخطط توضيحي لمطيافية الكتلة

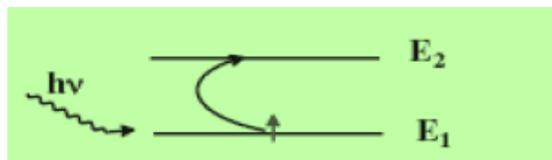
المطيافية الثانية : مطيافية الأشعة المرئية و الأشعة فوق البنفسجية / UV-VIS / :
الاستخدام :

- 1 - تحديد وجود عدم الإشباع في الجزيء / وجود روابط π .
- 2 - تحديد عدد الروابط الثنائية و الثلاثية و الحلقات العطرية .
- 3 - طريقة توضع الروابط .
- 4 - تحديد وجود ذرات متغايرة كالأزوت و الكبريت وغيرها .
- 5 - تحديد وجود الترافق في الجزيء . أو عدمه اعتماداً على أطوال الموجة الممتصة .

مبدأ المطيافية :

يعتمد مبدأ هذه المطيافية على دراسة التحريض الذي تخضع له الجزيئة بتأثير الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية ماذا يحدث للجزيء العضوي عند يخضع للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية ؟

إلى تحريض الانتقالات بين السويات الإلكترونية. تقع الأشعة المرئية وفوق البنفسجية الأشعة في المجال (175 - 800) نانو متر، وهذا يوافق طاقة قدرها (630 - 2520) كيلو جول لكل مول، وهي كافية لتحريض الانتقالات الإلكترونية. لنعبر المستويين الطاقيين E_1 و E_2 لجزيئة



لنفرض أن الإلكترون يشغل السوية الطاقية E_1 وعندما تتعرض الجزيئة لإشعاع ذي طاقة $E = h\nu$ ، سوف يقفز الإلكترون إلى السوية الطاقية الأعلى بامتصاصه طاقة قدرها:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وعند عودة هذا الإلكترون إلى مداره سوف تشع الجزيئة طاقة موافقة للطول الموجي λ_{1-2} وللتواتر ν_{1-2} ، وتعطى هذه الطاقة بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = h \nu_{1-2}$$

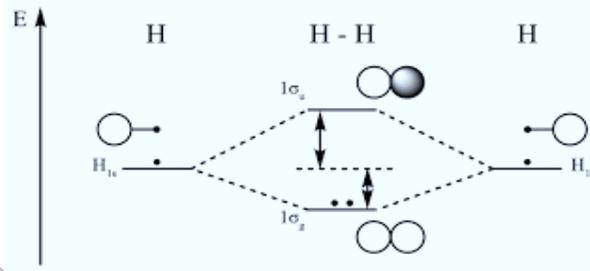
وهذا يوافق طولاً موجياً:

$$\lambda_{1-2} = h c / \Delta E$$

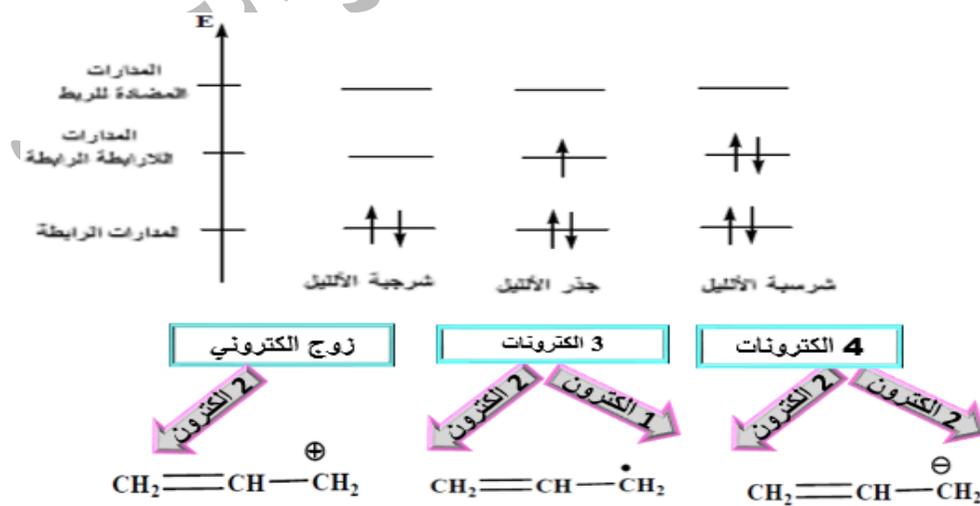
أنواع المحطات داخل الجزيء :

يوجد لدينا داخل الجزيء الكثرونات الروابط (σ ، π) و الإلكترونات اللا رابطة (n).

تتوزع الكثرونات داخل الجزيء على محطات جزيئية رابطة و محطات جزيئية مضادة للربط ، تكون المحطات الجزيئية اللا رابطة أعلى طاقة من المحطات الرابطة لذا يتم توزيع الكثرونات على المحطات الرابطة أولاً كونها أقل طاقة .

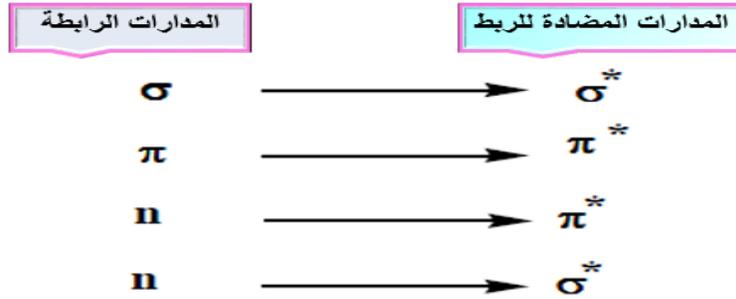


الشكل (17) : المخطط الطاقى لجزيء الهيدروجين



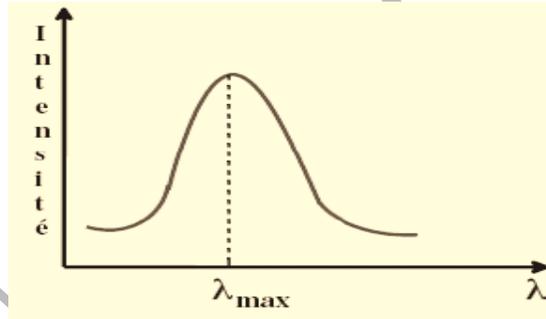
الشكل (18) : المخطط الطاقى لمشتقات الأليل

يحتوي جزيء الهيدروجين على زوج من الالكترونات الرابطة ، تتشكل لدينا بالتالي رابطة بسيطة (σ)



** شكل طيف الأشعة :

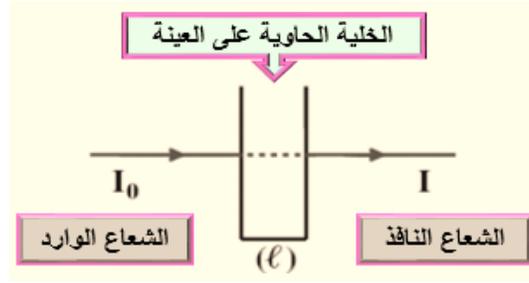
إن طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية هو منحنى بياني يحدد تغيرات امتصاص الطاقة من المادة التي تخضع للإشعاعات المرئية أو فوق البنفسجية. وهو منحنى يمثل شدة الامتصاص أو الامتصاصية كتابع للطول الموجي أو العدد الموجي لذا سيكون الطيف في الحالة الأبسط على شكل جرس انظر الشكل (19).



الشكل (19) : الشكل العام لطيف الـ UV

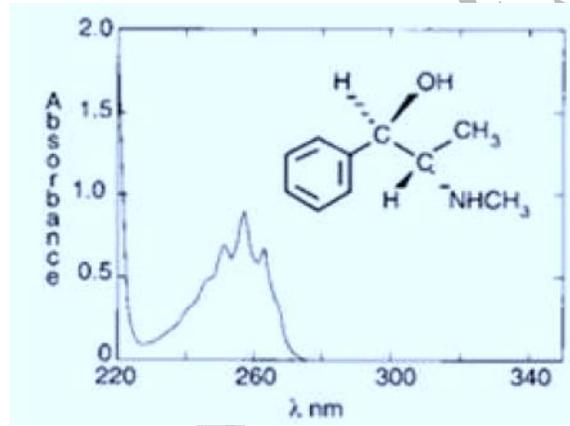
يظهر في هذا الطيف قمة امتصاص موافقة لطول موجة أعظمية λ_{max} ناتجة عن انتقال إلكتروني في الجزيء المعطى. تتعلق هذه الظاهرة باهتزاز الروابط في الجزيء، وهذا ما يجعل الفرق في الطاقة ΔE ليس ثابتاً، وإنما يتغير حول قيمة وسطية لطول الموجة. تكمن أهمية هذا الطيف في إمكانية تحديد الروابط غير المشبعة في الجزيء.

يتم قياس شدة الامتصاصية للعينة المدروسة من خلال وضع هذه العينة بتركيز C في حبيرة من الكوارتز، ذات طول اجتازها شعاع ذو طول موجي λ وذات شدة I_0 :



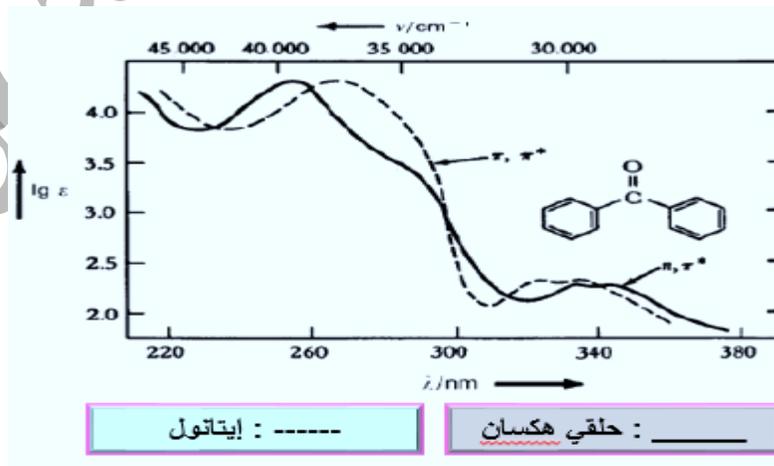
يظهر في الشكل (20) طيف UV للإيفيدرين الذي تظهر فيه أكثر من قمة امتصاص : بسبب وجود رابطة ثنائية وذرات متغايرة في بنيته أي يمكن أن يحدث فيه انتقالات من النوع :

انتقالات $(\pi^* \leftarrow \pi$ و $\pi^* \leftarrow n$).



الشكل(20): طيف الـ UV للإيفيدرين

يمكن أن تختلف أماكن الامتصاص باختلاف المذيب المستخدم نبيان في الشكل (21) طيف للبنزوفينون باستخدام مذيبين : حلقي الهكسان والإيتانول

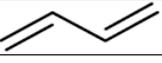
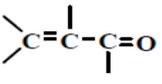
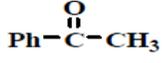
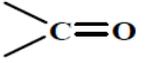


الشكل (21) : طيف الـ UV للبنزوفينون

يطلق على الروابط π اسم الكرومافور chromophore. ويؤدي وجود روابط π مترافقة في جزيئة ما، إلى انخفاض طاقة الانتقالات الإلكترونية، وهذا ما يؤدي إلى انزياح قمة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الكبيرة، وكلما كان الترافق في الجزيء كبيراً، كلما انزاحت قمة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الكبيرة. يسمى هذا الفعل بالفعل الباتوكرومي effet bathochrome.

نبين في الجدول (1) بعض المركبات الزمر الكروموفورية و الانتقالات الموافقة لكل منها :

الجدول (1) :

الروموفور	مثال	الانتقال	الطول لموجي	معامل الامتصاصية
	الايتن	$\pi \leftarrow \pi^*$	165	1000
	البوتادين-1،3	$\pi \leftarrow \pi^*$	217	20900
	البنزن	$\pi \leftarrow \pi^*$	200	8000
		$\pi \leftarrow \pi^*$	255	215
	الاكرولين	$\pi \leftarrow \pi^*$	210	25500
		$\pi \leftarrow \pi^*$	315	15
	الاسيتوفون	$\pi \leftarrow \pi^*$	240	13000
		$\pi \leftarrow \pi^*$	278	11000
		$\pi \leftarrow \pi^*$	319	15
	الاسيتون	$\pi \leftarrow \pi^*$	173	900
		$\pi \leftarrow \pi^*$	279	15

الطيف الثالث : طيف الأشعة ما تحت الحمراء / IR / :

كما رأينا الأشعة فوق البنفسجية تعرض الانتقالات القفزية بين السويات الإلكترونية ، أما الأشعة تحت الحمراء فهي ذات طاقة ضعيفة نسبياً فهي تؤدي فقط إلى انتقالات قفزية في سوية الاهتزاز ، الطاقة الكلية في الجزيء هي مجموع ثلاث طاقات :

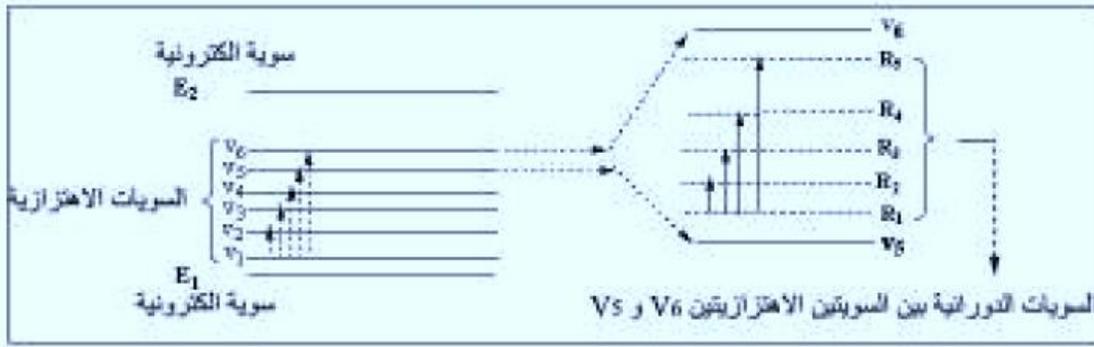
الإلكترونية E_{el} و الاهتزازية E_v والدورانية E_r أي:

$$E = E_{el} + E_v + E_r$$

وتعتبر الطاقة الإلكترونية أكبر من الطاقة الاهتزازية وهي بدورها أكبر من الطاقة الدورانية، وتتوضع سويات الطاقة الاهتزازية فيما بين السويات الإلكترونية، أما السويات الطاقية

الدورانية فإنها تتوضع فيما بين السويات الاهتزازية كما في الشكل (22)

تكون الانتقالات بين السويات الاهتزازية في أغلب الجزيئات في درجات الحرارة العادية معدومة تقريباً. وبما أن الطاقة اللازمة للانتقال بين السويات الاهتزازية هي طاقة صغيرة، فإنه يمكن تحريضها بالأشعة تحت الحمراء، والحصول على طيف ما تحت الأحمر .



الشكل (22) : السويات الطاقية في الجزيء العضوي

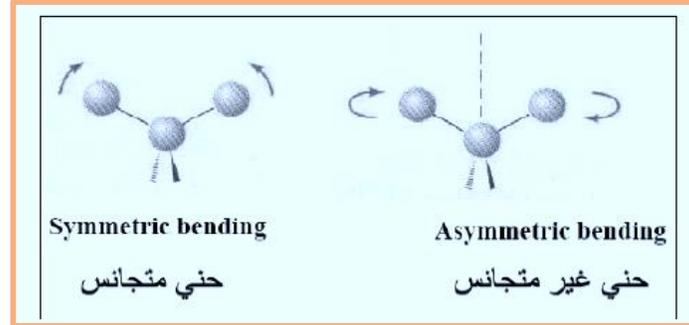
أي عندما نقوم بتمرير الإشعاع الأحمر على مركب ما، بطول موجة معين، فيظهر لنا طيف هذا المركب على شكل عُصابات / منحنى / يربط بين شدة الامتصاصات و العدد الموجي أو التواتر .
ما أهمية طيف تحت الأحمر ؟؟

- 1 - تحديد هوية المنتجات العضوية من حيث معرفة امتصاصات الزمر الوظيفية لكل مجموعة وظيفية عُصابة خاصة بها /توضح هذه عصابات الامتصاص في جداول خاصة / . وهذا هو الاستخدام الأهم .
مثلاً تمتص زمرة الكربونيل في الحموض الكربوكسيلية مختلفة نسبياً عن امتصاص زمرة الكربونيل في الإسترات و امتصاص زمرة الكربونيل مغاير لامتصاص الزمرة الغولية و هذه يختلف شكل العصابة فيما إن كانت تشكل روابط هيدروجينية أو لا تشكلها .
 - 2 - مراقبة سير بعض التفاعلات الانتقائية من خلال مقارنة طيف المادة الأولية مع المنتج مثلاً ندرس أكسدة الغول الثانوي إلى كيتون حيث ينختفي لامتصاص العائد إلى الزمرة الهيدروكسيلية و ظهور الامتصاص العائد للزمرة الكربونيلية
 - 3 - دراسة تشكل الروابط الهيدروجينية .
 - 4 - دراسة التماكب النزوجي أو التوتوميري .
- ** أنواع الاهتزازات التي يمكن تحريضها بطيف تحت الأحمر :**
اهتزازات الامتطاط و اهتزازات الحني أو التشوه .الفرق بينهما .
- 1 - اهتزازات الامتطاط : و هي اهتزازات تؤدي إلى زيادة أو نقص المسافة بين الذرات على طول الرابطة .



وكانه نشبه المسافة بين الذرتين كأنه حلقات نابض مرن.

2 - اهتزازات الحني أو التشوه : تؤدي إلى ابتعاد أو اقتراب الذرات من بعضها و كذلك الزوايا بين الروابط.



و لكلٍ من هذه الاهتزازات طاقة معينة لكي يتولد. تتطلب اهتزازات التشوه بشكلٍ عام طاقة أكبر / أي تحدث عند طول موجة أقل و عدد موجي أكبر / .

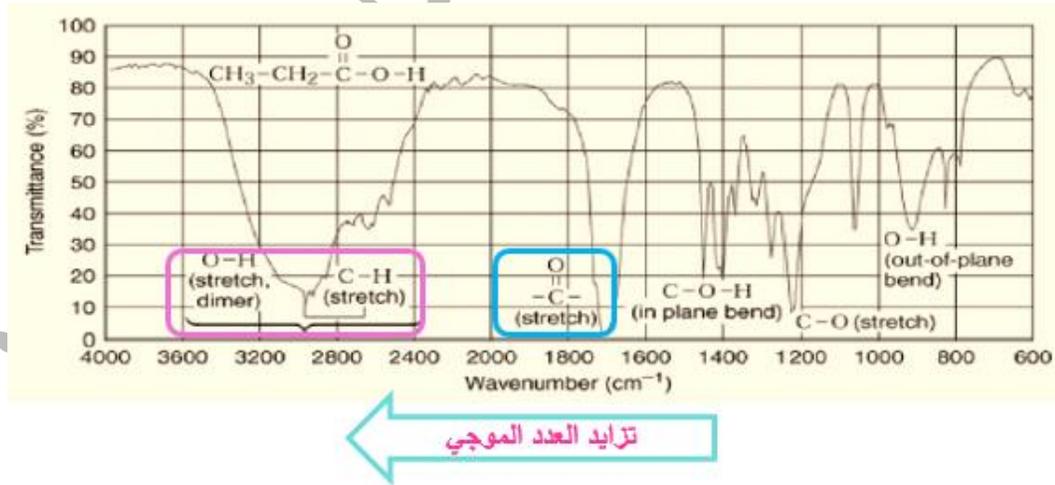
**** تسجيل الطيف :**

يتم تسجيل الطيف عملياً بطريقتين :

إما بمزج العينة مع مادة ليس لها امتصاص في مجال تحت الأحمر (شفافة) مثل بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم ،

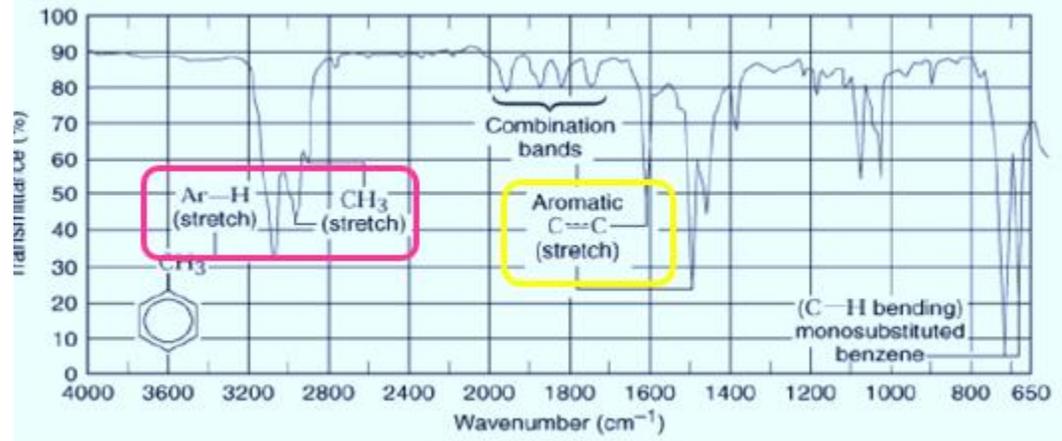
أو بالطريقة السائلة حل المادة بمذيب مناسب ثم وضعها على سطح شفاف وتمرير حزمة الأشعة

**** أمثلة لبعض الأطياف :**



الشكل (23) : طيف تحت الأحمر لحمض البروبانويك

نلاحظ أن الامتصاص العائد لزمرة الكربونيل عند عدد موجي : $1700\ cm^{-1}$



الشكل (24) : طيف تحت الأحمر لمركب التولن

نبين في الجدول (2) : بعض عصابات الامتصاص لبعض الزمر الوظيفية في المركبات العضوية

الجدول (2) : عصابات الامتصاص لبعض الزمر الوظيفية في طيف ماتحت الأحمر

Functional Groups	cm ⁻¹
-CH ₃ (aliphatic)	2975-2950 2885-2865
-CH ₂ - (acyclic)	2940-2915 2870-2840
>CH (acyclic)	2890-2880
Ar-CH ₃	3000-2965 2955-2935

Isolated C=C	1680-1620
C=C conjugated with aryl	1640-1610
C=C conjugated with C=C or C=O	1660-1580
Conjugated, CH ₂ =CH-C≡C-	1620-1610
Dienes and trienes	1670-1610

Saturated aliphatic ethers, C-O-C	1150-1060 1140-820
-----------------------------------	-----------------------

Monosubstituted alkynes, $-C\equiv CH$	2150–2100
Disubstituted alkynes $R-C\equiv CR'$	2260–2190 2240–2190
Conjugated alkynes (see comments)	2270–2200 2125–2035
Saturated aliphatic ketones	1745–1715
Aryl ketones	1700–1680
Diaryl ketones	1670–1600
<i>o</i> -Hydroxy diaryl ketones	1655–1635
α,β -Unsaturated ketones, $\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C-C=O \end{array}$	1700–1660
Free O–H	3670–3580
Hydrogen-bonded O–H (intermolecular), 	3550–3230
Hydrogen-bonded O–H (intramolecular), 	3590–3400

المطيافية الرابعة :مطيافية الرنين النووي المغناطيسي :

الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear magnetic resonance) ، يرمز له اختصاراً (NMR) : هي إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمومية لنواة الذرة. قياس الرنين النووي المغناطيسي يستخدم أيضاً لتعيين خواص الجزيئات ودراسة بنية الجزيئات.

تعد هذه المطيافية شكلاً من أشكال مطيافيات الامتصاص الجزيئي كمطيافية ماتحت الأحمر و مطيافية فوق البنفسجي .

ما هو مبدأ التحليل المغناطيسي ؟

يقوم مبدأ التحليل المغناطيسي على خاصية امتصاص المركبات في شروط معينة لأشعة كهرومغناطيسية من مرتبة توترات الراديو .

كما تعتمد على أن جميع الأنوية الذرية التي فيها عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي ذاتي intrinsic وزخم مداري زاوي. أو بمعنى آخر كل نواة تمتلك قيمة سببين غير معدومة تعطي إشارة امتصاص في مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

أكثر النوى التي تستخدم في هذه التقنيات هي الهيدروجين-1 وهو أكثر نظير للهيدروجين توافراً في الطبيعة إضافة إلى كربون-13. كما يمكن استخدام نظائر عناصر أخرى ولكن استخدامها أقل.

مفهوم السبين النووي / اللف الذاتي النووي / spin :

السبين هو دوران الجسم الأولي حول نفسه و هي خاصية جوهرية في كافة الجسيمات الأولية / بروتونات ونيوترونات و إلكترونات / و تمثل ظاهرة ميكانيكية كمومية أصيلة لا وجود لمقابل لها في الميكانيك الكلاسيكي، لكن تقرب للأذهان عن طريق تشبيهها بدوران الأرض حول نفسها إضافة لدورانها حول الشمس، فذلك الإلكترون يدور حول نفسه و يدور حول النواة

ما هي استخدامات هذه المطيافية ؟

- 📖 تحديد بنية المركبات العضوية .
- 📖 تحديد هوية المركبات العضوية .
- 📖 تحديد نقاوة المركبات العضوية .
- 📖 تحديد نسبة المماكات إلى بعضها البعض في المزائج غير قابلة للفصل.

مبادئ أساسية في مطيافية الرنين :

باختصار نورد أهم النقاط التي تهمننا حالياً من هذه المطيافية :

📖 هنالك العديد من النوى التي تتصرف كما لو أنها تدور حول محور لها، مشابهةً لدوران الأرض .

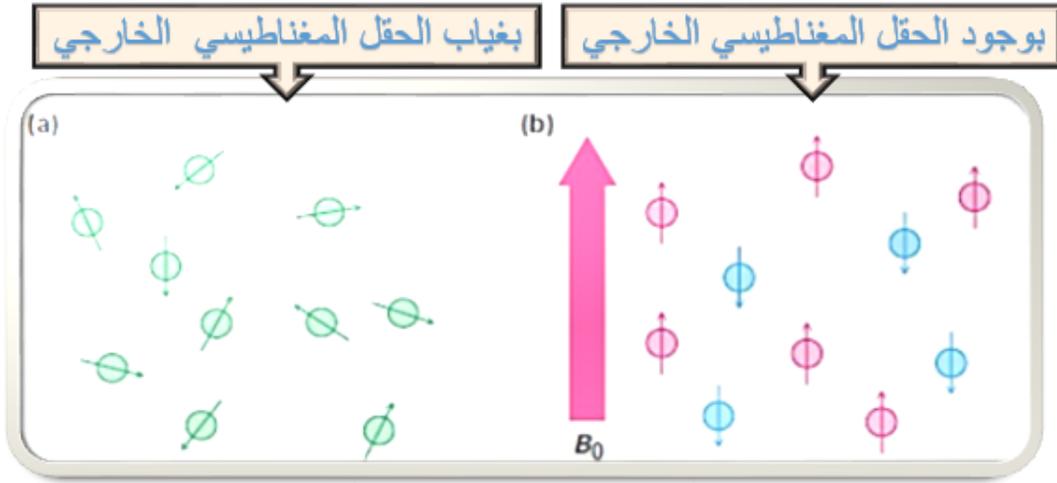
 حول محورها يقال في هذه الحالة أنّ النواة تملك سبين.تسلك هذه النوى سلوك المغناطيس الصغير ، حيث يمكن لها أن تتأثر مع حقل مغناطيسي خارجي. B_0 .

- يملك كل من البروتون (H^1) و نظير الكربون ^{13}C سبيناً، أي أنهما نوتين ممغنطتان.
- بغياب الحقل المغناطيسي الخارجي يتوجه السبين الخاص بالنوى الممغنطة بشكل عشوائي.

بحضوره تتوجه بشكل منتظم.نوي المغناطيسي / الشكل (25) /

□ بشكل موازي له وبجهته (طاقته أقل).

□ بشكل معاكس لجهته (طاقة أعلى).



الشكل (25) : تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي

- عند تشيع هذه النوى بإشعاع كهربي بتواتر ملائم (أمواج راديوية)، تمتص هذه النوى الطاقة، ويتقلب السبين من الطاقة الأدنى إلى الطاقة الأعلى. يقال في هذه الحالة أن النواة في **حالة رنين**.
- تتوقف قيمة التواتر (التردد) اللازم لحصول الرنين على كل من قوة الحقل المغناطيسي الخارجي وقوة النواة. كلما ازدادت قوة الحقل الخارجي يتطلب حصول الرنين (إنقلاب السبين) إشعاعاً بتواتر راديوي أكبر.
- ما هي النوى التي يتم كشفها بجهاز الرنين النووي المغناطيسي؟؟
- هي التي تملك عدداً فردياً من البروتونات والنترونات، أما التي لها عدد زوجي فلا تبدي ظاهرة الممغنطة.
- جميع النوى التي تكون محاطة بالإلكترونات تنتج حقول مغناطيسية محلية صغيرة جداً، والتي تعاكس جهة الحقل المطبق. يقال عن هذه النوى أنها محجوبة (محمية من تأثير الحقل المغناطيسي) (Shielded) ، وهذا ما يسمى الحجب المغناطيسي .

■ الانزياح الكيميائي / δ : Chemical Shift

باختصار يمكن أن نقول أنه : ينتج الانزياح الكيميائي من جراء تأثير تواتر الطنين بالكثافة الإلكترونية المجاور للنواة المدروسة ، ويقدر ب الـ ppm .

بمعنى آخر :

ينتج الانزياح الكيماوي من جراء تأثير الإلكترونات في الروابط الموجودة بجوار البروتون. يسبب الحقل المغناطيسي المطبق B_0 دورانياً تحريضاً للإلكترونات المحيطة بالنواة، ينتج عن ذلك عزم مغناطيسي يعاكس الحقل المطبق، لذلك لا يكون الحقل المطبق هو الحقل الوحيد المؤثر، وبعبارة أخرى يكون الحقل المؤثر أقل من الحقل المطبق، ويعرف هذا التأثير بالحجب المغناطيسي حيث تكون قيمة الحقل المطبق :

$$B = B_0 - \sigma B_0 = B_0 (1 - \sigma)$$

إذاً ما المقصود بثابت الحجب الإلكتروني ؟

σ : يمثل ثابت الحجب الإلكتروني وتتعلق قيمته بالمحيط الإلكتروني للبروتون أي بالبنية الإلكترونية للجزيء حيث تدل المعادلة السابقة على أن كل بروتون يكون محجوباً عن الحقل المغناطيسي المطبق بكمية حجب تعتمد على الكثافة الإلكترونية المحيطة به .
لذلك يتم قياس الانزياح الكيماوي نسبة لمركب مرجعي للقياس، هو رباعي متيل سيلان الذي صيغته هي $Si(CH_3)_4$ ويرمز له بـ TMS. يتم امتصاص كل بروتونات هذا المركب عند نفس القيمة وتعطي إشارة حادة، تسجل بنفس الوقت الذي يسجل فيه المركب المراد دراسته، ويعطى انزياح بروتوناته قيمة الصفر، وهي قيمة موافقة لأعلى شدة للحقل المغناطيسي المطبق. يرمز

العوامل المؤثرة في الانزياح الكيميائي :

يوجد عدة عوامل نذكر بعضها :

1 - الزمر الساحبة و المانحة تحريضياً :

الزمر المانحة تحريضياً : تؤدي إلى زيادة قيمة الكثافة الكترونية حول النواة المدروسة وبالتالي إلى زيادة قيمة ثابتة الحجاب ونقصان قيم الانزياح الكيميائي / أو يسمى الانزياح نحو منطقة الحقل الأقوى .
الزمر الساحبة تحريضياً تؤدي إلى نقصان قيمة كثافة الكترونية حول النواة وبالتالي نقصان قيمة ثابتة الحجاب وبالتالي زيادة الانزياح الكيميائي أي الانزياح نحو منطقة الحقل الضعيف .

2 - الروابط الهيدروجينية :

3 - وجود الكترونات الروابط π .

4 - كهرسلبية الذرة المجاورة: يتأثر الانزياح الكيميائي للكربون بكهرسلبية الذرات المجاورة.

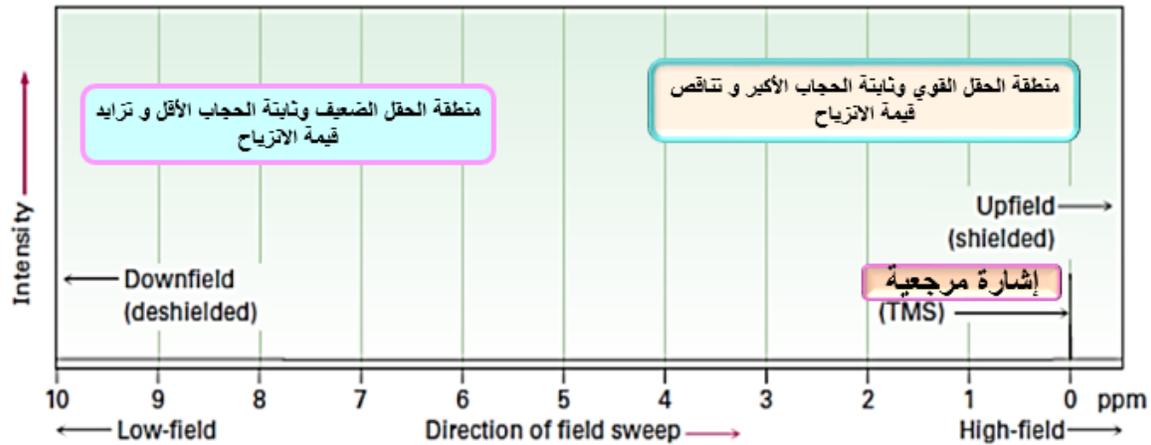
حيث تمتص ذرات الكربون المرتبطة بأوكسجين أو نتروجين أو هالوجين في الحقل المنخفض من الطيف، لأنها تقلل أو تضعف قيمة عامل الجب الإلكتروني للكربون Deshielde
لمحة عن شكل طيف الرنين النووي المغناطيسي :

يتألف طيف الطنين المغناطيسي من منحنى بياني يمثل شدة الامتصاص بدلالة التواتر .

إذاً لدينا بشكل رئيسي طيف البروتون و الطيف الإلكتروني المستخدم في عمليات التصوير الشعاعي للمرضى / RPM / و طيف الكربون و العديد من الأطياف الأخرى في تقنية الرنين النووي المغناطيسي التي لا داعي لذكرها الآن .

تحتاج النوى الأكثر حجاً / محاطة بالكترونات أكثر / إلى حقل مطبق أشد حتى يحصل لها رنين وهي تمتص، بالتالي في الجانب الأيمن من المخطط الطيفي.

أما النوى أقل حجاً إلكترونياً بشكل أقل فتحتاج إلى حقل أضعف كي يحصل لها رنين، وهي بالتالي تمتص في الجانب الأيسر من الطيف يُوضح ذلك في الشكل (26)

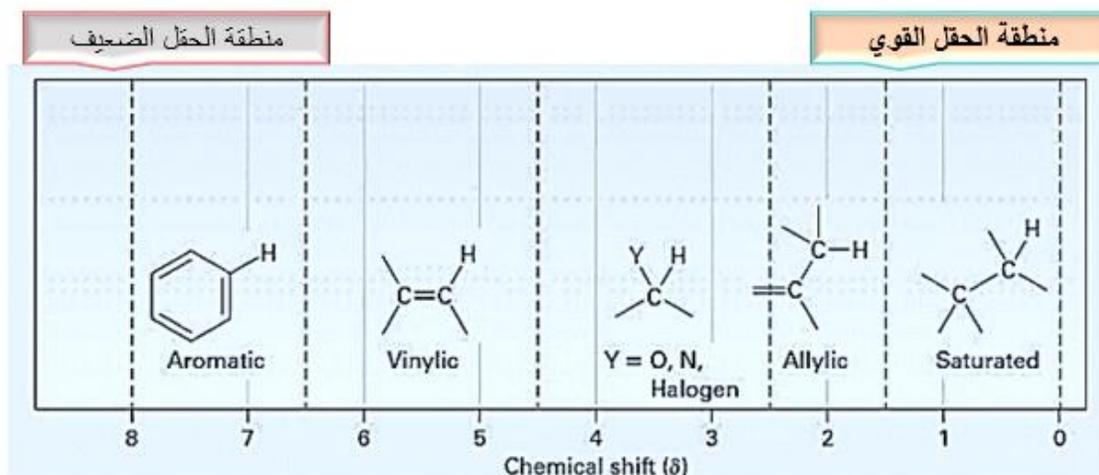


الشكل (26) : الشكل العام لطيف الرنين النووي المغناطيسي

تقع الإنزياحات الكيميائية لمعظم بروتونات الجزيئات العضوية في المجال 0 – 10ppm والذي يمكن تقسيمه إلى خمس مناطق الشكل () بمعنى آخر يمكن تغطية جميع هيدروجينات المركبات العضوية خلال 10 ppm بمعرفة مواقع تلك الإنزياحات، يمكننا غالباً أن نحدد بلمحة سريعة طبيعة البروتونات التي يتألف منها الجزيء فيكون :

- تمتص البروتونات المرتبطة بكاربون مشبع SP^3 في الحقول القوية.
- تمتص البروتونات المرتبطة بكاربون SP^2 في الحقول المنخفضة.
- تمتص البروتونات المحمولة على ذرات كربون مرتبطة بذرات كهرسلبية، مثل: الأكسجين والنترجين في الحقول المنخفضة.

انظر الشكل / 27 / .

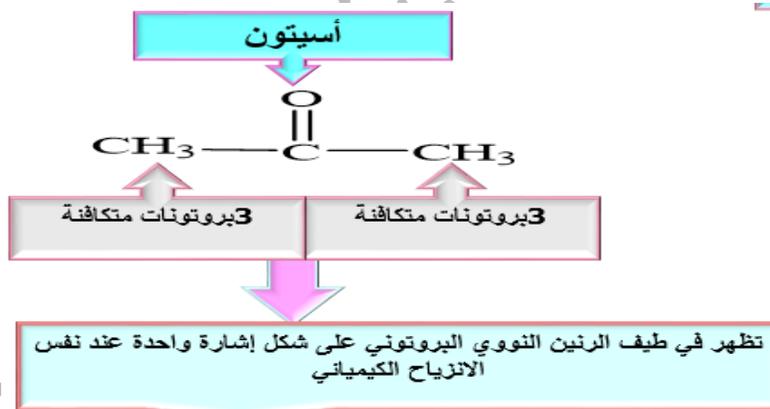


الشكل (27) : الانزياحات الكيميائية لبروتونات بعض الزمر الوظيفية

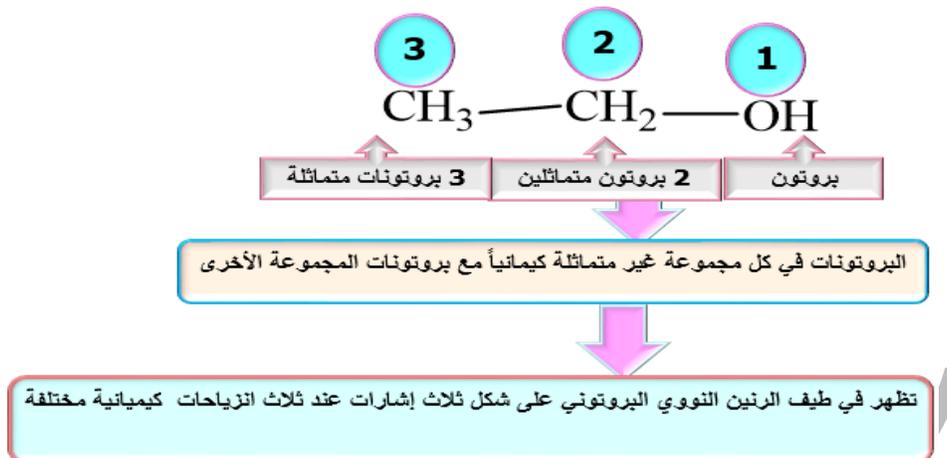
مفهوم البروتونات المتكافئة كيميائياً :

إذا وجد في الجزيء عدد من النوى لها أوساط إلكترونية أو كثافات إلكترونية متطابقة أو متماثلة فإن لهذه النوى ثابتة الحجاب نفسها و ستمتص في القيمة نفسها من شدة الحقل لذا تسمى هذه النوى : نوى متماثلة كيميائياً أما إذا كان لهذه النوى قيم مختلفة من ثابتة الحجاب فتدعى بروتونات غير متماثلة كيميائياً .

مثال : البروتونات المتكافئة :



مثال : البروتونات غير المتكافئة :



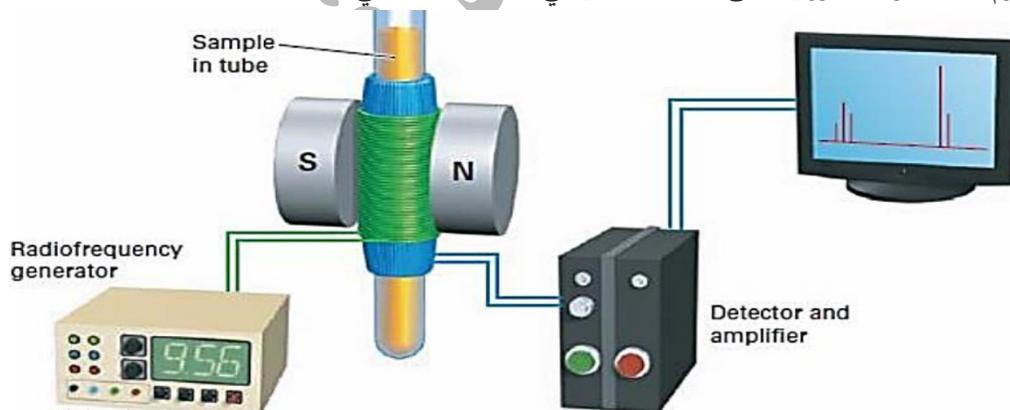
آلية عمل جهاز الرنين النووي المغناطيسي :

نقوم بإحضار المادة التي نريد أن نسجل طيف ال NMR الخاص بها، نلها في محل لا يحوي عادة على هيدروجين.

ثم نضعه بأنبوب ملائم خاص لجهاز ال NMR.

ثم نضع هذا الأنبوب ذو الزجاج الرقيق الحاوي على محلول العينة وعلى قليل من المرجع الداخلي بين قطبي مغناطيس قوي، ثم يتم تشعيه بطاقة تردد راديوي.

يقوم هذا الأنبوب بالدوران، حتى يحصل تجانس في الحقل المغناطيسي.



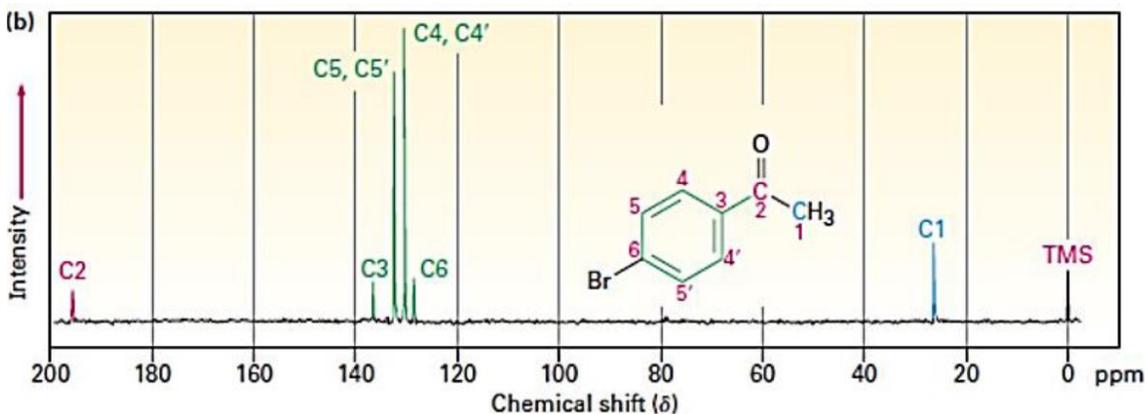
الشكل (28) : شكل توضيحي لجهاز NMR

أمثلة :

* طيف بارا بروم الأسيتوفينون / كربون و بروتون /

1- طيف الكربون :

إذا كان عدد الإشارات في طيف الكربون أقل من عدد ذرات الكربون الفعلية فهذا يعني أن المركب يحتوي مستوي تناظر .



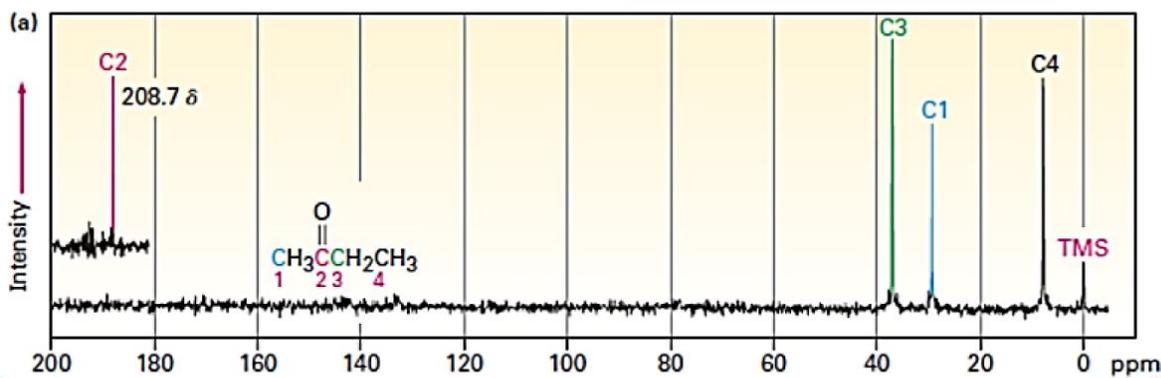
الشكل (29) : طيف الكربون لمركب الأسيتوفينون

نلاحظ ستة امتصاصات بدلاً من ثمانية، وهذا عائد إلى وجود مستوى تناظر في الجزيء، مما

يجعل الكربونين (4,4') و (5,5') متكافئين

** طيف أسيتات الميثيل :

نلاحظ ذرة الكربون المرتبطة بأوكسجين تتوضع في الأخير لأن ال O تضعف الحجب الإلكتروني./الترقيم هنا ليس له علاقة بالتسمية /

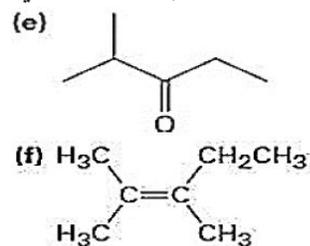


الشكل (30) : طيف الكربون لمركب خلات الميثيل

** تمرين:

ما هو عدد ذرات الكربون المتوقعة في طيف الرنين الكربوني ^{13}C للمركبات الآتية ، نظم إجابتك في جدول :

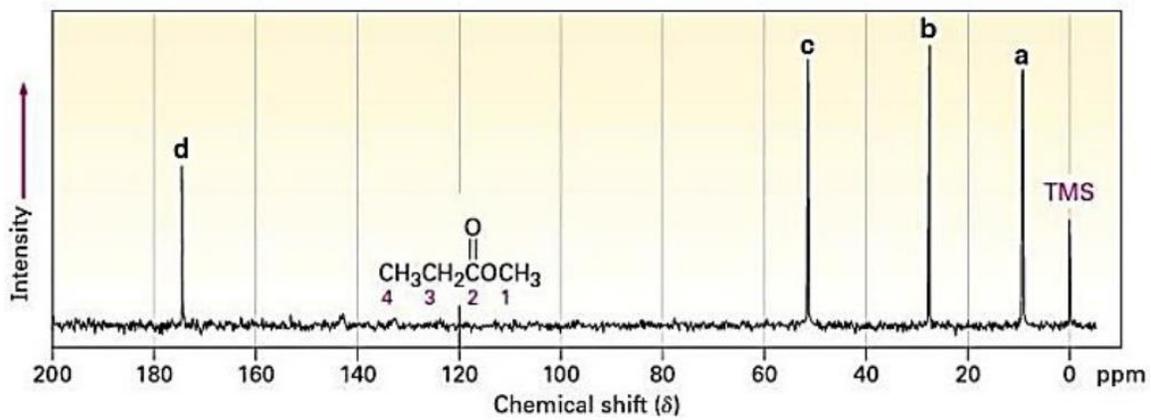
- (a) Methylcyclopentane
- (b) 1-Methylcyclohexene
- (c) 1,2-Dimethylbenzene
- (d) 2-Methyl-2-butene



الحل :

عدد ذرات الكربون	رمز المركب
4	a
7	b
4	c
5	d
5	e
7	f

تمرين 2 : ضع ذرات الكربون في القمم المناسبة لها في مركب/بوتانوات المثيل/.



رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي
4	a
3	b
1	c
2	d

تمرين 3 : كم عدد الامتصاصات البروتونية التي يبديها كل من المركبات الآتية :

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
 b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
 d) Methlbenzene
 e) 2-Methyl-1-butane
 f) Cis-3-Hexane

الحل : يمكن تنظيم الإجابة في جدول كالجدول الآتي :

عدد الانزياحات الكيميائية	رمز المركب
2	a
4	b
3	c
4	d
5	e
3	f

غدير الحسن

ملحق للاطلاع :

التصوير بالرنين النووي المغناطيسي

تعد تقنية التصوير بالرنين المغناطيسي إحدى الوسائل الفعالة في التشخيص السريري في الوقت الراهن، فلها ميزة عدم إيذاء الأنسجة كما أنها، خلافاً لتقنية التصوير بأشعة x ، لا تعرّض المريض إلى إشعاع مؤذٍ. وتعتمد طريقة التصوير على توزع الهيدروجين في النسيج الذي يؤخذ كعامل تباين في هذه الطريقة.

للحصول على صورة بالتجاوب المغناطيسي يوضع المرضى المراد تصويرهم داخل حقل مغناطيسي ساكن ويحاطون بوشائع ذات تواتر راديوي متصلة بمستقبل وحاسوب. وأثناء عملية التصوير ترسل الوشائع إلى المريض سلسلة من نبضات راديوية قصيرة (مكرو ثانية) وتقوم الوشائع نفسها بتسجيل إشارات التجاوب المغناطيسي التي تستخدم فيما بعد لتشكيل الصورة.

وقد طورت أنواع مختلفة من الوشائع والنبضات لتلائم احتياجات طبية محدّدة. وتتضمن الطريقة تطبيق نبضة مفردة راديوية لإثارة النوى، ثم يلي ذلك تطبيق نبضة ثانية مماثلة لتوليد «صدى سبيني»، وهذا الصدى السبيني يقدم معلومات قيمة حول الخصائص الفيزيائية للنسيج.

من الممكن إجراء تكويد مكافئ لإشارات التجاوب المغناطيسي التي تصدر عن أجزاء مختلفة من الجسم وذلك بتطبيق تدرج حقل مغناطيسي في كلا الاتجاهين الطولي والعرضي. ويعمل تدرج الحقل المغناطيسي على انتشار التواتر التجاوبي للنوى، بينما تستخدم تقنيات تحليل فورييه لتحليل الإشارات المتولدة عند كل تواتر. وهذا يجعل عملية بناء صورة في الفضاء ثلاثي البعد ممكناً. وتعكس الإشارة المغناطيسية التجاوبية عدداً من الوسطاء الفيزيائية، منها كثافة البروتونات وحركية الماء عند تلك النقطة. كما تدل على نوع النسيج لأن الوقت الذي تستغرقه السبينات كي تعود للاسترخاء في حالتها المألوفة يتوقف على نوع النسيج ويمكن الاستفادة من فترات الاسترخاء هذه للتمييز ما بين نسيج سليم وآخر معتل من الاختلاف بالإضاءة فيهما.

ولما كانت تقنية NMR التقليدية تعتمد على كشف الإشارات التي تولدها السبينات النووية للبروتونات الموجودة في الماء والدهن، فإن أحدث التجهيزات المتوفرة لم تستطع أن تصور مكونات الرئة لأن كثافة البروتونات في نسيج الرئة منخفضة جداً لا تسمح بتوليد صورة واضحة. وقد أمكن حديثاً التغلب على هذه الصعوبة بإدخال غازات مفرطة الاستقطاب من الهليوم والكزينون حيث تتراصف فيها السبينات النووية مما يؤدي إلى تقوية الإشارة بحيث تصبح قادرة على تصوير الفراغات الهوائية المنتشرة في نسيج الرئة

ملحق 2 : تذكرة بالأعداد الكمومية الأربعة

الرمز	الاسم	القيمة	المعنى الفيزيائي
N	عدد الكم الرئيسي	3, 2, 1	تحدد المدار الرئيسي للإلكترون وبالتالي طاقته
L	عدد الكم المداري	0, 1, 2; $l = n-1$	تحدد شكل المدار
m_l	عدد الكم المغناطيسي	-1, 0, +1	تحدد توجه المدار في الفضاء
m_s	عدد الكم المغزلي	بالنسبة للإلكترون إحدى حالتين $\pm 1/2$	تحدد الحركة المغزلية للإلكترون واتجاهه

توضيح

عدد الكم الرئيسي n يحدد مستوى الطاقة الرئيسي في الذرة الذي يمكن أن يشغله الإلكترون، وهو دائما عدد صحيح،

عدد الكم المداري l ، ويمكن أن يتخذ القيم التالية بالنسبة لعدد الكم الرئيسي $n-1$:

عدد الكم المغناطيسي m ، يحدد اتجاه العزم المغناطيسي لمدار الإلكترون، ويعتمد على قيمة عدد الكم المداري :

$$\{-1, -l+1, \dots, \dots, l-1, l\} \rightarrow \{-1, -l+1, \dots, \dots, l-1, l\}$$

عدد كم مغزلي، وله قيمتان $2/1+$ أو $2/1-$ ، وله خواص مغناطيسية.

تم الاعتماد على العديد من المراجع العلمية أثناء إعداد المحاضرات منها :

مقرر الكيمياء العضوية /4/ : د. أكرم بزبوز ، منشورات كلية العلوم ، جامعة البعث .

مقرر الكيمياء العضوية /2/ : د. محمد سليمان و د.غسان وسوف منشورات كلية العلوم ، جامعة البعث.

مقرر الكيمياء العضوية /1/ : د.جمعة مرزا و د. وردة خليل منشورات كلية الصيدلة ، جامعة البعث .

محاضرات الكيمياء العضوية لطلاب كلية الصيدلة د. عمار الخياط ، جامعة دمشق .

انتهى المقرر

مع أطيب المنى بالتوفيق

عضوية خدير الحسن