

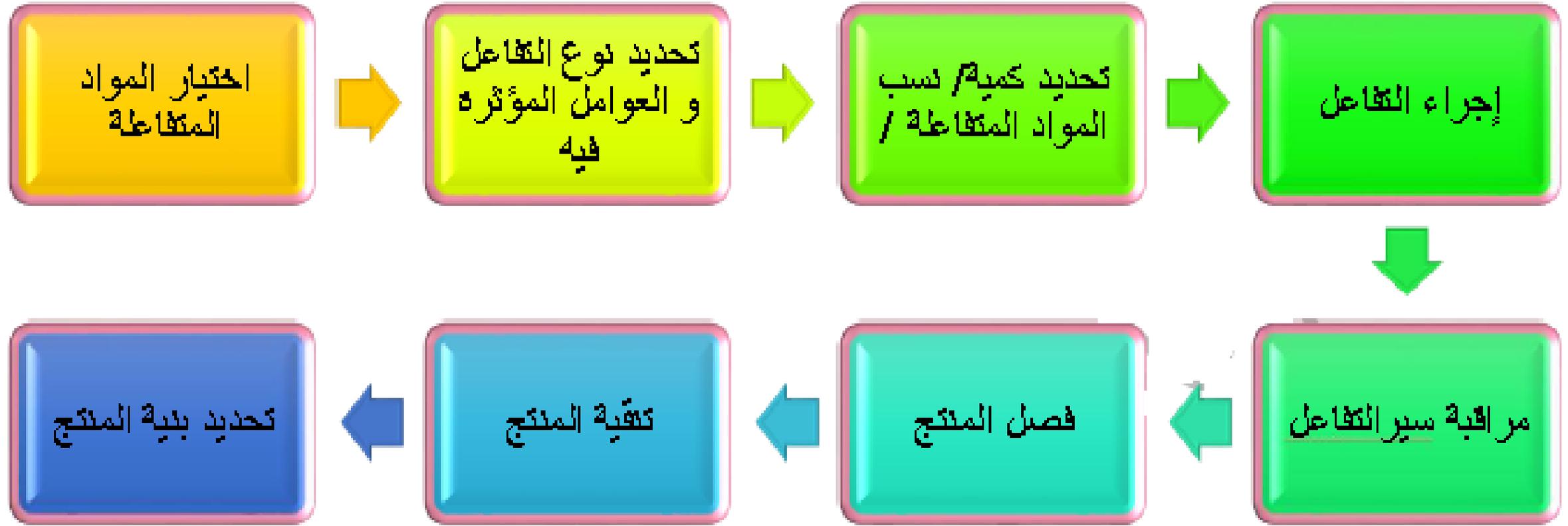
الاصطناع الدوائي - المحاضرة الأولى
د. فاديا محمد الحاج حسين
جامعة حماه - كلية الصيدلة - السنة الرابعة





الاصطناع الكيميائي العضوي

يحتل الاصطناع الكيميائي العضوي بكل أنواعه مكانة هامة في معظم الصناعات بما فيها الصناعات الدوائية ، لذا كان من المهم أن نتعرف على الأسس الذي يقوم عليه الاصطناع العضوي ومراحله. يبين المخطط التالي المراحل العامة الأساسية المتبعة أثناء الاصطناع العضوي

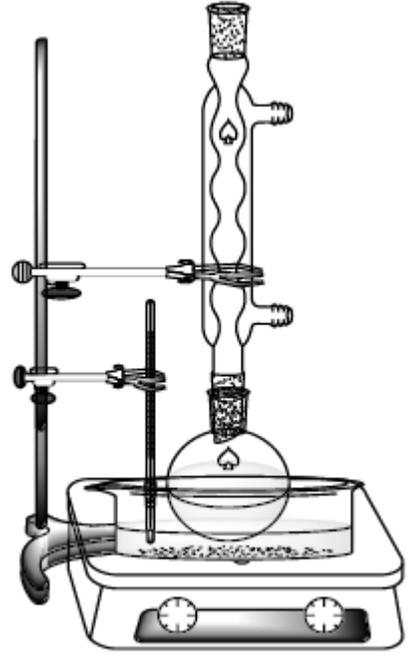


لقد تعرفنا سابقاً إلى لمحة عن أنواع التفاعلات الكيميائية و العوامل المؤثرة في كلٍ منها لذا سنتعرف عن كيفية إجراء التفاعل و مراقبة سير التفاعل وفصل و تنقية المنتج ومن ثم تحديد بنيته



أولاً : إجراء التفاعل :

يتم إجراء التفاعل في وعاء / حوالة 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



مثلاً : عند استخدام مواد منخفضة درجة الغليان /سهلة التطاير/ : يجب تجنب التسخين المباشر وإجراء 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

ثانياً مراقبة سير التفاعل:

أثناء سير التفاعل الكيميائي تتحول المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة. بشكل عام يعتبر التفاعل منتهياً عندما تتحول المتفاعلات إلى نواتج لذا لا بد من وجود مؤشرات أو دلالات تشير إلى انتهاء التفاعل ، يمكن ذلك بطريقتين : الطرائق الفيزيائية والطرائق الكروماتوغرافية

طرائق كروماتوغرافية

• كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة
• T.L.C

- تغير اللون
- ظهور راسب أو عكر
- اختفاء الأطوار ظهور طور جديد
- تغيرات في درجة الحموضة

التغيرات الفيزيائية

أما التغيرات الفيزيائية فهي مؤشرات ولكنها ليست كافية أبداً للحكم على نهاية التفاعل سنشرح كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة في قرات لاحقة

ثالثاً : فصل المنتج:

يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية الى تفاعلات انتقائية : بحيث نحصل فيها على منتج واحد فقط. تفاعلات تحتوي منتج رئيسي و منتجات ثانوية. تفاعلات تحتوي منتج و فائض من المواد المتفاعلة.

في كل الحالات يجب فصل المنتج من وسط التفاعل يمكن فصل المنتج من وسط التفاعل بعدة طرق ، حيث نختار الطريقة التي تتوافق مع طبيعة المنتج



رابعاً : تنقية المنتج :

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

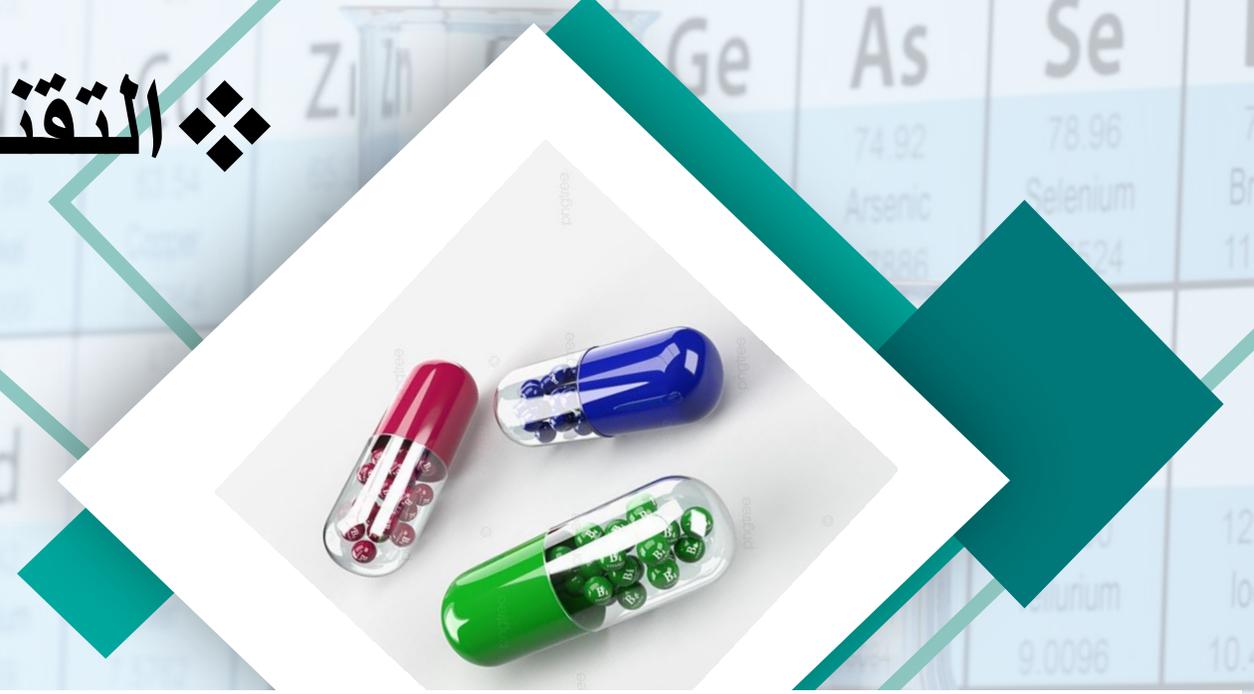
تتم التنقية بعدة طرائق منها : إعادة البلورة و الطرائق الكروماتوغرافية .
خامساً : تحديد بنية وهوية المنتج:

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 اربطة/
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

❖ التقنيات والأجهزة الطيفية لإثبات بنية المركب الكيميائي



إن اصطناع الجزيئات الحاملة لبعض الزمر الوظيفية الأساسية (الدوائية) هو المرحلة الأولى في الاصطناع الدوائي أما تحديد بنية الجزيئات المحضرة باستخدام الطرق الطيفية الأساسية (IR ; $^1\text{H-NMR}$; $^{13}\text{C NMR}$; MS) فهو المرحلة الحاسمة في تحديد نجاح الاصطناع أو فشله وهو الذي يسمح بمتابعة المرحل اللاحقة للوصول بالدواء إلى حيز الاستخدام الطبي.

ومن هنا كان لابد من دراسة المطيافيات الأساسية والأكثر استخداماً في الاصطناع الدوائي

لتحديد البنية الكيميائية للمركبات الناتجة أثناء مراحل الاصطناع الدوائي يتم استخدام مجموعة من الطرق من أهمها المطيافيات الضوئية و التي تشمل بصورة أساسية :

1- مطيافية الكتلة (Mass Spectrometry (MS).

2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (InfraRed Spectroscopy (IR).

3- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR).

4-مطيافية الأشعة المرئية و الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS

تتميز هذه الطرائق بالصفات التالية:

1- دقة النتائج و سرعة الحصول عليها.

2- تحتاج كمية قليلة من المادة للتحليل كما يمكن غالباً استرداد هذه العينات (عدا مطيافية الكتلة).

3- طرق نظيفة لا تتطلب تفاعلات كيميائية و لا ينطلق عنها غازات.

4- تمكن غالباً من دراسة تطور التفاعل و معرفة المركبات الوسيطة المتشكلة خلاله دون أي تدخل في سير التفاعل.

5- عالية الثمن و حساسة جداً و تتطلب خبرة في التعامل مع الاجهزة و تحليل الأطياف.

1- مطيافية الكتلة (Mass Spectrometry) (MS).

تحديد الكتلة المولية للمركب وصيغته المجمله وصيغته المنشورة وتحديد النظائر وفصلها

2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (InfraRed Spectroscopy) (IR).

-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 -مراقبة سير بعض التفاعلات الانتقائية -دراسة تشكل الروابط الهيدروجينية .
-دراسة التماكب النزوحى أو التوتوميري

3- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) (NMR).

تحديد الصيغة المنشورة للمركب

4-مطيافية الأشعة المرئية و الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS

- تحديد وجود عدم الإشباع في الجزيء اي تحديد عدد الروابط الثنائية و الثلاثية و الحلقات العطرية و طريقة توضع الروابط اي تحديد وجود الترافق في الجزيء أو عدمه اعتماداً على أطوال الموجة الممتصة - تحديد وجود ذرات متغايرة كالأزوت و الكبريت وغيرها .

المطيافية (Spectroscopy): هو علم دراسة التأثير بين الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة والتي تشمل الذرات والجزيئات. في حين تكون القياسات الطيفية هو قياس هذه التأثيرات سواء كانت عملية امتصاص أو انبعاث للطيف الكهرومغناطيسي والأجهزة التي تقوم بهذه القياسات التي تدعى بالمطيافات أو راسم طيفي. مخطط التأثير يشار له عادة بمخطط طيفي

❖ هناك نوعان من المطيافيات،

❖ مطيافية 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.

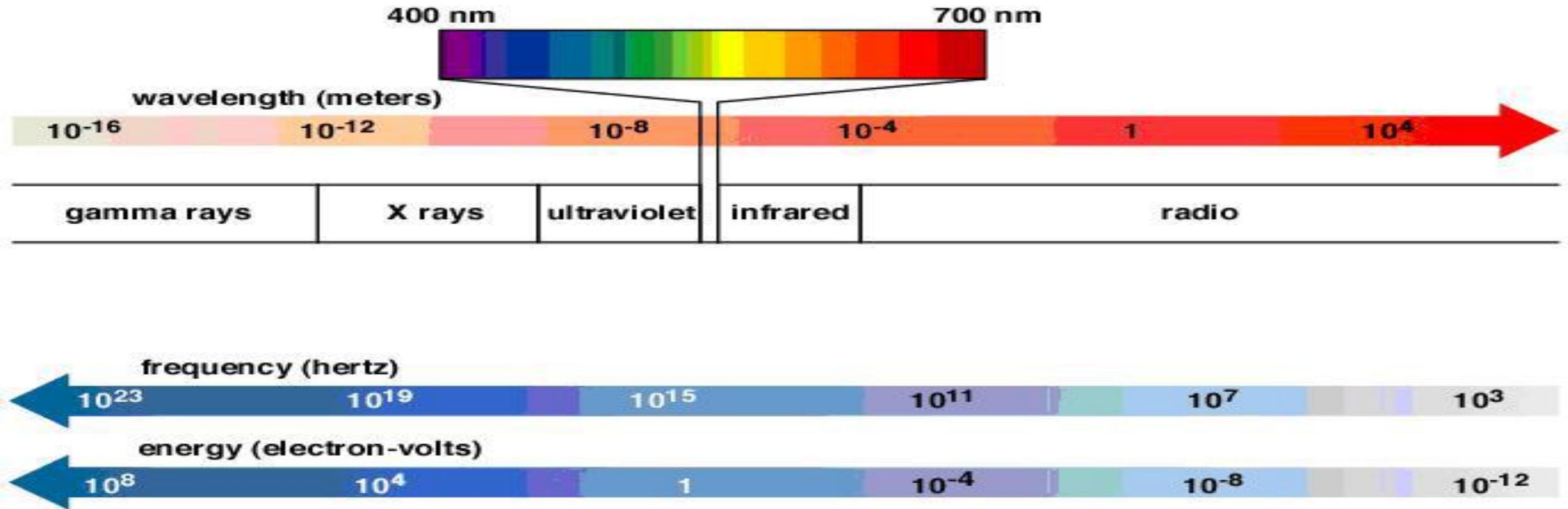
❖ مطيافية الامتصاص

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

الأشعة الكهرومغناطيسية : يتألف طيف الأشعة الكهرومغناطيسية من عدة مناطق مقسمة حسب العدد الموجي أو الطاقة حيث

- يمكن ترتيبها .
- (1) الإشعاعات الكهرومغناطيسي (مثل أشعة الفا وغاما) (Electro-magnetic radiations).
 - (2) والأشعة السينية (X-rays)
 - (3) الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet radiations)
 - (4) الضوء المرئي ((Visible light)،
 - (5) والأشعة تحت الحمراء ((Infrared radiations)
 - (6) والموجات الميكروية (Microwaves)
 - (7) والموجات الراديوية (Radio-waves)



Frequency, ν in Hz

$\sim 10^{19}$

$\sim 10^{17}$

$\sim 10^{15}$

$\sim 10^{13}$

$\sim 10^{10}$

$\sim 10^5$

Wavelength, λ

~ 0.0001 nm

~ 0.01 nm

10 nm

1000 nm

0.01 cm

100 m

Energy (kcal/mol)

> 300

300-30

300-30

$\sim 10^{-4}$

$\sim 10^{-6}$



γ -rays

X-rays

UV

IR

Microwave

Radio

nuclear
excitation

core
electron
excitation
(X-ray
cryst.)

electronic
excitation
(π to π^*)

molecular
vibration

molecular
rotation

Nuclear Magnetic
Resonance NMR
(MRI)

طول موجي قصير

تردد عالي

طاقة عالية

طول موجي طويل

تردد منخفض

طاقة منخفضة

Visible

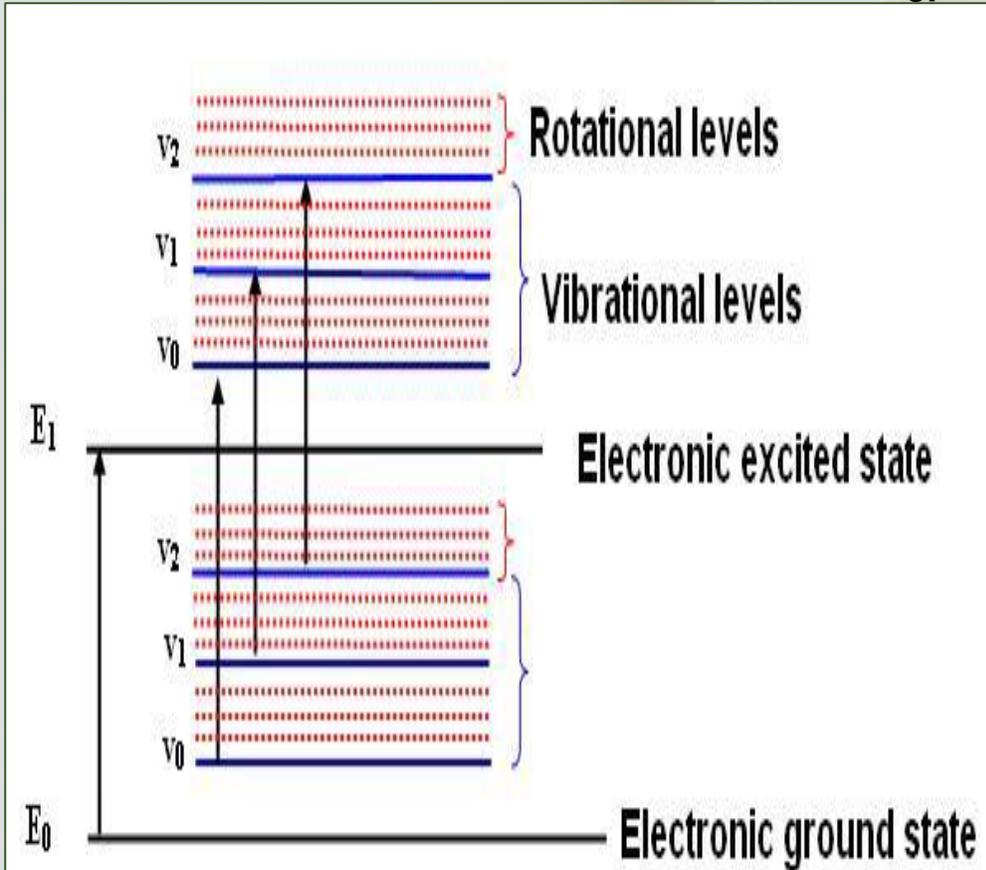


فعند تسليط شعاع كهرومغناطيسي على المادة ، فان هذا الشعاع يُحدث تغيرات عديدة بالمادة تتوقف على كل من طاقة هذا الشعاع الضوئي ، وطبيعة المادة نفسها.

إن طاقة الجزيئات هي طاقة مكممة، فالطاقة الكلية للجزيء هي مجموع كل من الطاقة الإلكترونية E_{el} و الاهتزازية E_v والدورانية E_r أي:

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

قد وجد أن فرق الطاقة بين المستويات الأليكترونية الجزيئية أكبر بكثير مما بين مستويات الاهتزازية ، وكذلك فرق الطاقة بين مستويات الاهتزازية أكبر بكثير مما بين مستويات الدوران الجزيئي $E_{el} > E_v > E_r$



كما أن الطاقة الضوئية مكممة بدورها و لا يمكنها أن تتغير إلا كمضاعفات لواحدة الكم و التي تتعلق بتواتر الضوء و بطول موجته:

$$E = h\nu, \quad \nu = c/\lambda$$

لا يمكن تحريض انتقال ما للجزيء من حالة أساسية (مستوي طاقي أدنى) إلى حالة مهيجة (مستوي طاقي أعلى) إلا بواسطة شعاع ذو تواتر محدد ، هذا هو المبدأ الأساسي لأطياف الأشعة تحت الحمراء و ما فوق البنفسجية و المرئية و ترددات الراديو و هو أيضاً المبدأ الأساسي للفاعلات الكيميائية

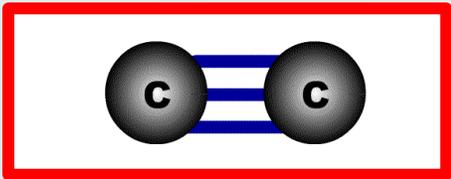
عند مرور الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة ، فإن جزيئات المادة تمتص الشعاع الساقط عليها وعندما تضاهي طاقة فوتونات هذا الشعاع كمية الطاقة المطلوبة لحدوث انتقالات بين مستويات الطاقة داخل الجزيء المختلفة ويحدث اما انتقالات إلكترونية Electronic transition أو تغيرات تذبذبية Vibrational changes ، أو تغيرات دورانية Rotational changes ، أو اثنين منها معاً ، أو جميعها معاً.

Infrared Spectrophotometer



Infra Red Spectroscopy (IR)

مطيافية الأشعة تحت الحمراء



التداخل بين الشعاع الكهرومغناطيسي والمادة

عند تسليط طيف أو شعاع كهرومغناطيسي على المادة ، فإن هذا الشعاع يُحدث تغيرات عديدة بالمادة تتوقف على كل من طاقة هذا الشعاع الضوئي ، وطبيعة المادة نفسها. تعتمد كل أجهزة التحليل الطيفي spectroscopic instruments على التداخل بين المادة والشعاع الكهرومغناطيسي ، وعلى هذا الأساس تم تصميم العديد من الأجهزة التي يمكن استخدامها في الكشف عن تلك المواد على أساس التغيرات التي تحدث بها نتيجة تداخلها مع الشعاع الكهرومغناطيس عند أطوال موجية معينة ، ثم يتم رصد هذه التغيرات التي تحدث بالمادة.

مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

الأشعة تحت الحمراء infrared rays:
هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية ، وأشعة المايكرويف في الطيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددها أقل من الأشعة الحمراء ، ولكن طاقتها وترددتها أعلى من أشعة المايكرويف.

تعتبر مطيافية ماتحت الأحمر من أهم المطيافيات المستخدمة في تحديد الزمر الوظيفية للمركبات العضوية. تدعى هذه المطيافية أيضاً بمطيافية الاهتزاز لأنها قادرة على إحداث انتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيء دون أن تحدث تغيرات في مستويات الطاقة الالكترونية للجزيء والتي تتطلب طاقة أكبر من الطاقة الممتصة من الأشعة تحت الحمراء.

❖ نطاق الأشعة تحت الحمراء يمتد مجال الأشعة في طيف ما تحت الأحمر بين (0.8-100) ميكرون ويقسم هذا المجال إلى ثلاث مناطق:

$V_{cm^{-1}}=10,000 / \lambda(\mu)$	$\lambda. (\mu m)$	$\lambda (nm)$	
	0.01-0.4	10-400	أشعة فوق بنفسجية
	0.4-0.8	400-800	أشعة مرئية
	0.8-2.5	800-2500	اشعة تحت حمراء قريبة
4000-650	2.5-15	2500-15000	اشعة تحت حمراء الوسطى (الأكثر استعمالاً)
	15-100	15000-100000	اشعة تحت حمراء البعيدة

• الاهتزازات الجزيئية:

ينتج تواضع الذرات في الجزيئة عن توازن بين قوى الجذب بين النوى والالكترونات من جهة وبين قوى التنافر بين النوى مع بعضها البعض والالكترونات مع بعضها البعض من جهة أخرى.

يكون بالتالي الرابط بين الذرات غير مستقر ويمكن تمثيل الذرات في الجزيء بكرات ذات كتل مختلفة مرتبطة مع بعضها البعض بنوابض مختلفة القوة هي الروابط الكيميائية.

نجد، مما سبق، أن الرابط بين الذرات يملك اهتزازاً يسمى الاهتزاز الجزيئي ويعتمد هذا الاهتزاز في الحالة الطبيعية على كتلة الذرات و طول الرابط بينها.

تهتز الذرات في الجزيء بشكل دائم وتتم هذه الحركات الاهتزازية الداخلية مهما كانت درجة الحرارة (حتى في درجة الصفر المطلق)، ومن جراء هذه الاهتزازات تتغير أطوال الروابط

الكيميائية بين الذرات وزوايا التكافؤ بشكل دوري بالمقارنة مع قيمها الوسطية في حال التوازن.

• المبدأ العام لمطيافية ما تحت الأحمر:

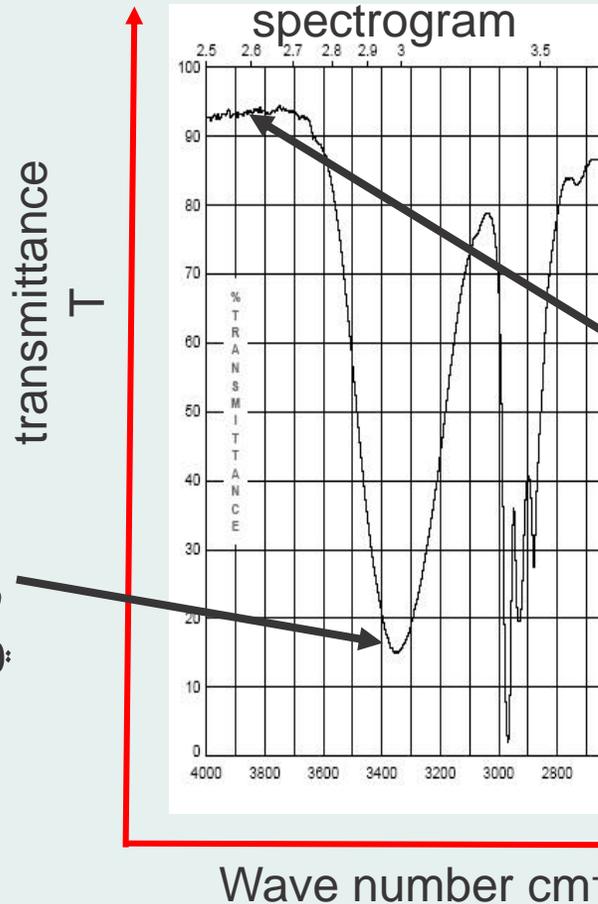
يمكن تضخيم الاهتزازات الجزيئية الموجودة في الحالة الطبيعية في جزيء ما وذلك بتطبيق شعاع كهرومغناطيسي بتردد مناسب مما يؤدي إلى انتقال لجزء من طاقة الشعاع إلى الرابط. يمتلك كل نمط من الروابط ثوابت قوة مميزة تتعلق بطبيعة الرابطة فإذا تم تعريض هذه الروابط المهتزة للأشعة تحت الحمراء سيتم امتصاص جزء من الأشعة بترددات معينة ومنتاسبة مع طبيعة الرابط مما يؤدي إلى ازدياد سعة الاهتزاز وارتفاع الطاقة الكلية للجزيء وعندما يعود الجزيء إلى حالته الأساسية يصدر الطاقة الممتصة على شكل حرارة.

نحصل بقياس الطاقة الممتصة (النقص في طاقة الشعاع) على حزمة الامتصاص الموافقة لهذا الرابط وبالتالي على طيف الأشعة تحت الحمراء.

• ما هو طيف IR وكيف يعرض؟

شكل طيف Spectrum IR

- يمرر الضوء من خلال العينة ، يتم امتصاص الترددات التي تتطابق مع الترددات الاهتزازية ،
- اما المتبقي من الضوء فيمرر إلى الكاشف . فنحصل على طيف يمثل كمية الضوء النافذ كتابع للعدد الموجي.



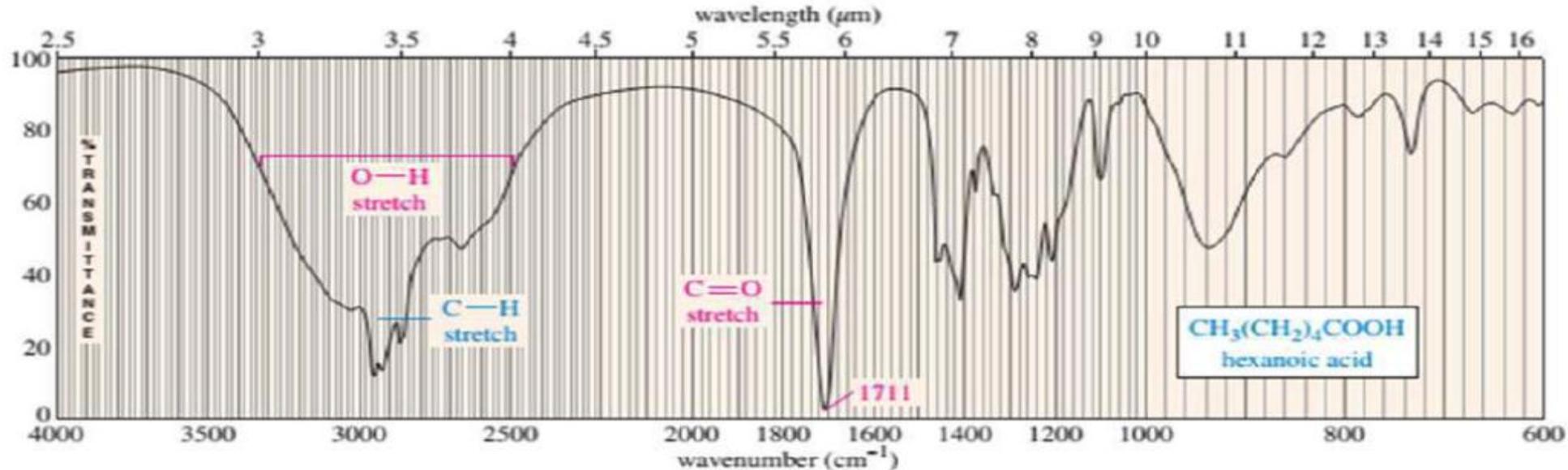
النفاذية منخفضة يوجد
امتصاص للأشعة عند
العدد الموجي المقابل

يُشار إلى مخطط التداخل بين المادة
والشعاع الكهرومغناطيسي بمخطط طيفي

لا يوجد تداخل بين أشعة IR
والمادة والنفاذية 100%

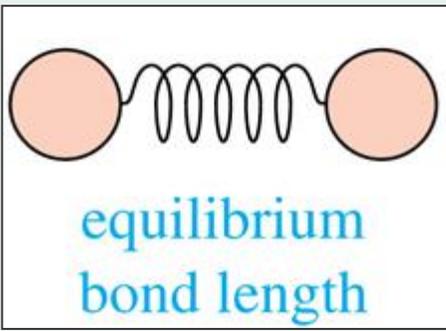
• هو منحنى بياني يربط بين نفاذية الأشعة ما تحت الأحمر ($T = I/I_0$)
كتابع للعدد الموجي الذي يقدر بـ (cm^{-1})
• يزداد العدد الموجي من اليمين إلى اليسار

- (1) يظهر في طيف IR خطوط عريضة قمم الامتصاص تظهر من الأعلى إلى الأسفل
- (2) يمثل المحور T نسبة النفاذية (Transmittance)
- (3) إن النفاذية (T= %100) يعني أن الجزيء لم يمتص اي كمية من الضوء المسلط عليه
- (4) أما إذا كانت النفاذية 0% تعني أن الجزيء امتص كامل الضوء المسلط عليه
- (5) كل قمة توافق نوع معين من الروابط وكل نوع من الروابط (O-H, C-H) تملك تردد اهتزاز مميز
- (6) يمثل المحور X الاعداد الموجية وتقدر ب cm^{-1}
- (7) كما يمكن ان يعبر المحور X الأطوال الموجية وتقدر ب الميكرومتر (μm) ويمتد من (2.5-16) μm .
- (8) يتناقص كل من الطول الموجي والتردد والطاقة كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في المحور X .



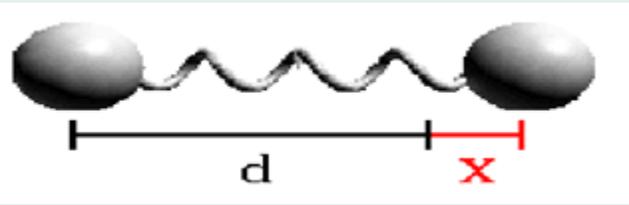
• إذاً الطيف : هو
 منحنى بياني يربط
 بين نفاذية الأشعة
 ما تحت الأحمر
 (T) كتابع للعدد
 الموجي (cm^{-1})

هل تهتز جميع الروابط بنفس الطاقة او عند نفس الطول الموجي او العدد الموجي



□ يمكن تمثيل الذرات بكرات ذات كتل مختلفة ترتبط مع بعضها بنوابض مختلفة هي الروابط الكيماوية

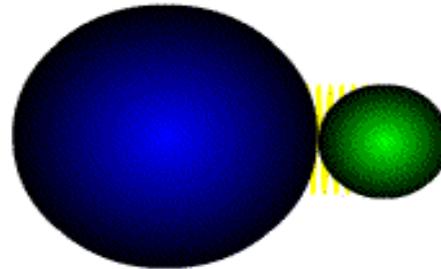
❖ يمكن ان نشبه الرابطة في الجزيء بنابض وحتى يستطيل ويهتز يجب ان يخضع لقوة



❖ يرتبط تردد الاهتزاز بثابت صلابة النابضة والكتلة m بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

❖ لذلك النابض ذو ثابت صلابة كبير (النابض القوي) يهتز بتردد اكبر والعكس بالعكس
❖ وعندما يكون كتلة الجسم المهتز كبيرة يكون تردد الاهتزاز اقل.



Vibration of a Diatomic Molecule
Approximates an Oscillating Spring

Hooke's law

$$\tilde{\nu} = k \sqrt{\frac{f}{m}}$$

stronger bond \rightarrow higher frequency

f = force constant

m = mass

k = constant

smaller mass \rightarrow higher frequency

❖ يمكن كتابة العلاقة التي تربط بين كتل الذرات وقوة الرابطة بالمقارنة مع نابض يربط بين كتلتين (علاقة هوك).

❖ اي يمكن استنتاج تردد اهتزاز الرابطة من هذه العلاقة والتي تصف حركة اهتزاز النابض (الرابطة)

❖ f تمثل ثابت صلابة النابض (قوة الرابطة أو النابض)

❖ كلما كانت f كبيرة، كلما كان الاهتزاز اكبر وبالتالي العدد الموجي أكبر

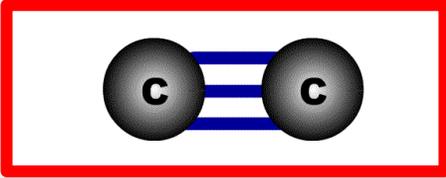
❖ تمثل m كتل الذرات وكلما كانت صغيرة كلما كان الاهتزاز كبيراً وبالتالي العدد الموجي أكبر.

وتتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية التي ستتوضح لاحقاً:
١. كتلة الذرة relative mass

٢. قوة الروابط المكونة للجزيء bond strength (عدد الروابط وطول الرابطة)

٣. الشكل الهندسي للجزيء (الجوار المحيط كالترافق والروابط الهيدروجينية) atomic geometry

أنواع الاهتزازات الجزيئية



الاهتزاز الامتطاط
Stretching vibrations

(1) اهتزازات الامتطاط وهي اهتزازات تؤدي إلى زيادة أو نقص المسافة بين الذرات على طول محور الرابطة .

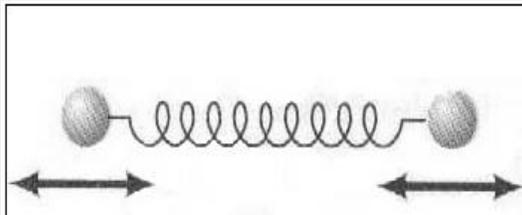
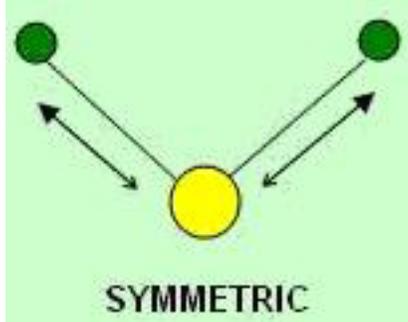
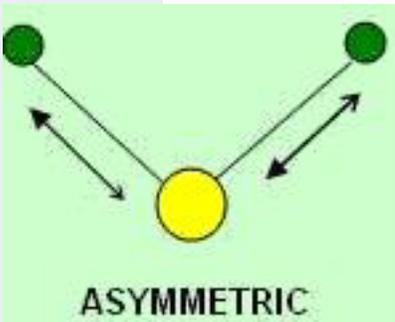
امتطاط مزدوج
coupled stretching

امتطاط معزول
isolated stretching

امتطاط غير متماثل
asymmetrical stretching

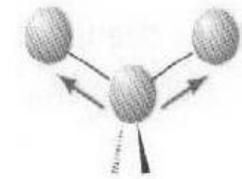
امتطاط متماثل
symmetrical stretching

يشمل رابطة واحدة مثل
H-Cl



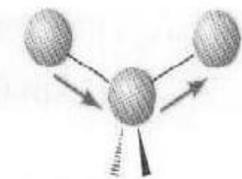
A stretching vibration

اهتزاز الامتطاط



Symmetric stretching

امتطاط متجانس



Asymmetric stretching

امتطاط غير متجانس

أنواع الاهتزازات الجزيئية

Bending vibrations اهتزاز الحني

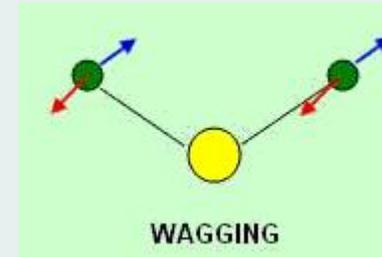
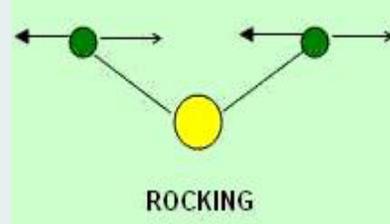
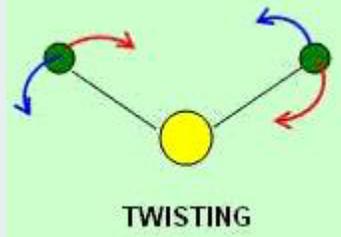
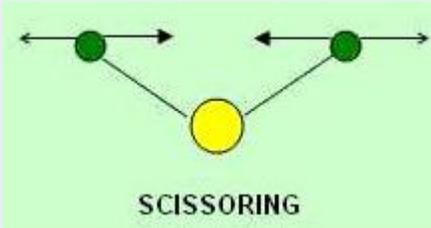
يتغير فيها زوايا الروابط ما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة مع الحفاظ على طول الرابطة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطين أو خارج مستوى الرابطين.

حركة مقص
Scissoring

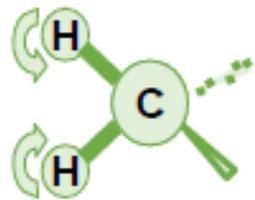
التواء
Twisting

اهتزاز
Rocking

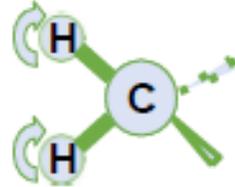
تأرجح
Wagging



❖ تتطلب اهتزازات الحني -
عموماً - طاقة أقل من
اهتزازات الامتطاط ، لذا
تحدث عند أطوال موجية أكبر
(أعداد موجية أقل) .

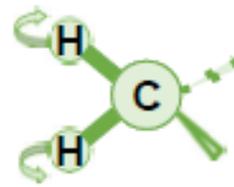


scissor

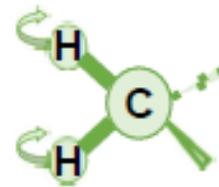


rock

in plane



twist



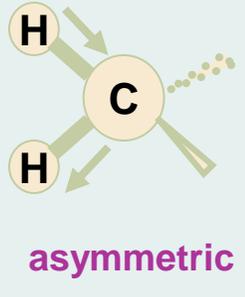
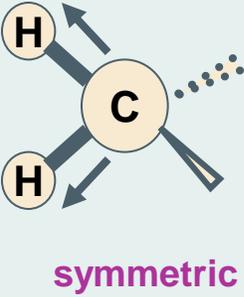
wag

out of plane

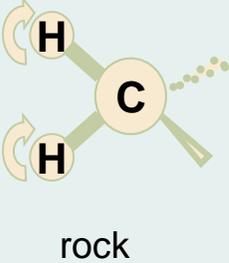
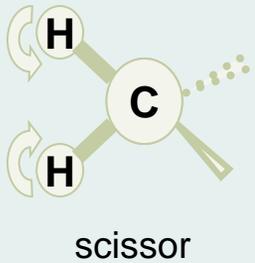
أنواع الاهتزازات الجزيئية

There are two types of bond vibration:

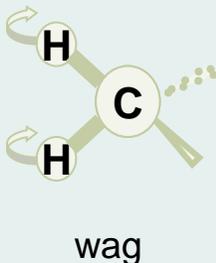
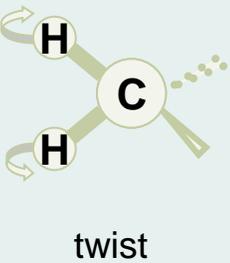
- **Stretch** – Vibration or oscillation along the line of the bond



- **Bend** – Vibration or oscillation not along the line of the bond



in plane



out of plane



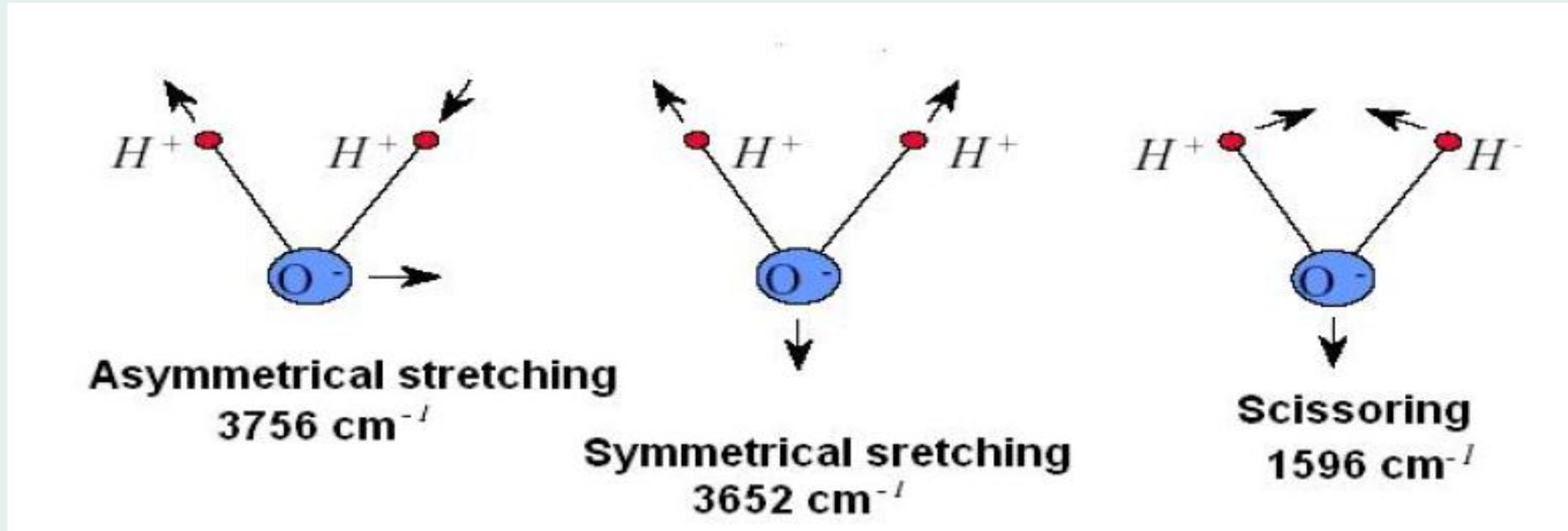
أنواع الاهتزازات الجزيئية

يمكن التكهّن بعدد قمم الامتصاص لجزيء معين ، بتقدير عدد الذبذبات الجزيئية المسموح بها في الجزيئات متعددة الذرات.

يؤخذ للجزيء الغير خطي $3n-6$ نوع من التذبذب العادي والذي تمتصه الأشعة الكهرومغناطيسية وللجزيء الخطي $3n-5$ نوع من التذبذبات.

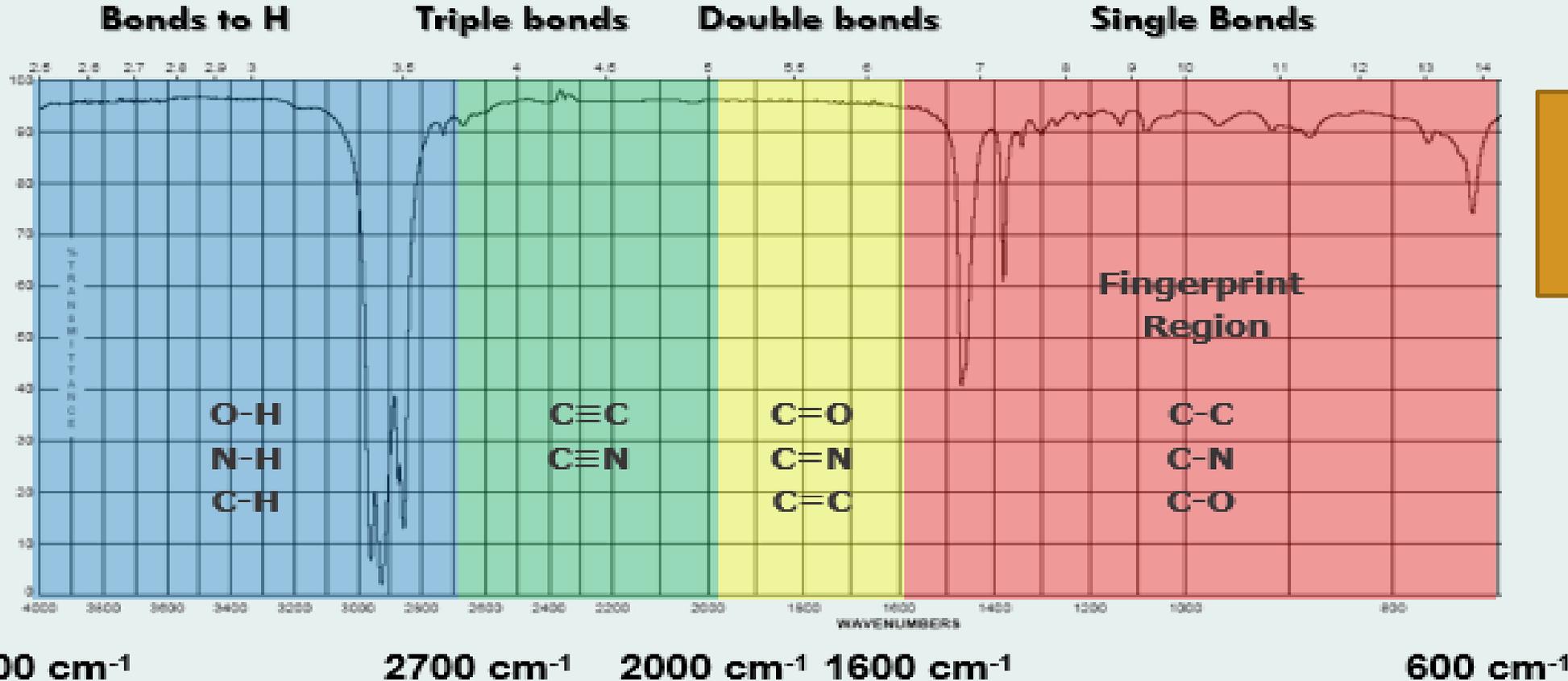
يكون عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الماء تكون

$$3N-6 = (3 \times 3) - 6 = 3$$



المناطق المميزة بالطيف : يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على الزمر (المجموعات الوظيفية) function groups في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، لأن كل مركب له بصمة خاصة finger print

6
نميز بالطيف منطقة اهتزازات الامتصاص ا أكبر من 1500 (تتطلب طاقة اعلى من اهتزازات الحني) وتعتبر المنطقة بين 4000-1500 منطقة الزمر الزظيفية ومنطقة اهتزازات الحني من 1600-650 وهي منطقة بصمة الاصبع والتي يستحيل ان تتطابق بين مركب واخر إلا أنها تكون محتوية عدد كبير من القمم وتكون منطقة معقدة يصعب تمييز كل القمم فيها .

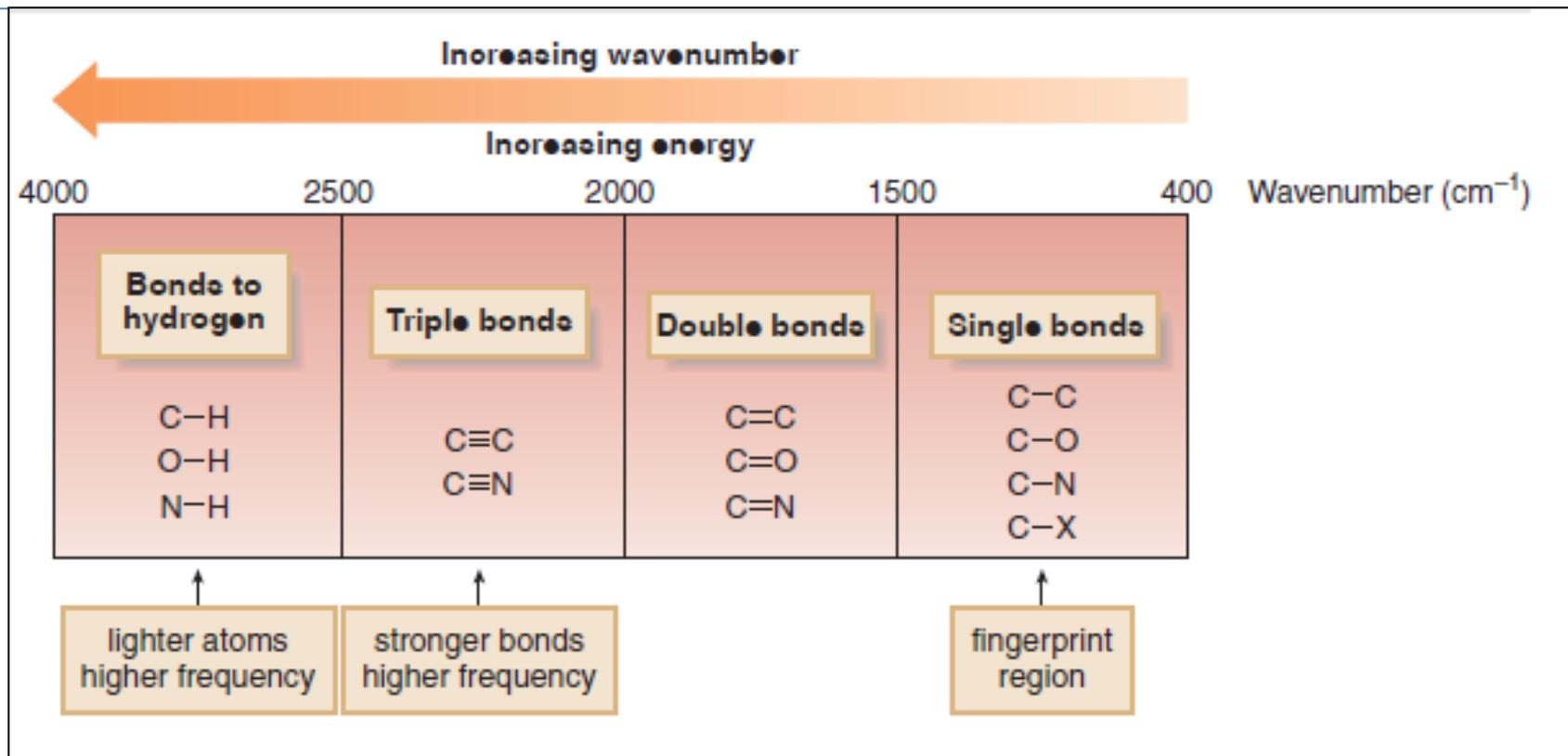


تم تقسيم الطيف إلى أربع مناطق حسب نوع الروابط

امتصاصات المناطق المميزة في طيف IR

□ يتم امتصاص الروابط في اربع مناطق مميزة في طيف IR نلخصها فيما يلي:

- 1) منطقة بصمة الاصبع وتميز الروابط الأحادية وتتميز كل رابطة عن الأخرى في هذه المنطقة من الطيف ($400-1500 \text{ cm}^{-1}$)
- 2) منطقة الروابط المزدوجة ($1500-2000 \text{ cm}^{-1}$)
- 3) منطقة الروابط الثلاثية ($2000-2500 \text{ cm}^{-1}$)
- 4) ومنطقة الروابط الأحادية C-H ($x= \text{C, O, N,}$)

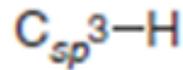
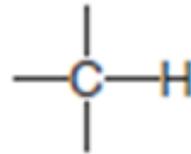


امتصاصات IR

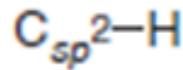
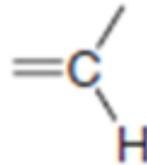
• امتصاصات الروابط مع الهيدروجين تتم في الجزء اليساري من الطيف اي في اعداد موجية كبيرة (H تملك كتلة صغيرة لذلك فإن الرابطة H-Z حيث Z= O, N, C تهتز في تردد عالي)

• تنخفض **قوة الرابطة** بالانتقال من الرابطة الثلاثية إلى الرابطة الثنائية كربون-كربون والرابطة الأحادية كربون-كربون وبالتالي فإن تردد الاهتزاز ينخفض، لذلك فإن الامتصاصات لهذه الروابط تتزاح نحو يمين الطيف.

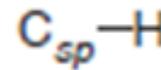
• بالرغم من الفروق الحادة والتي تؤثر على قوة الرابطة و كذلك على تردد لامتصاص طيف IR. يجب تذكر بأن قوة الرابطة C-H تزداد بزيادة نسبة المدار S في المدار المهجن وبالتالي يزداد العدد الموجي للاهتزاز.



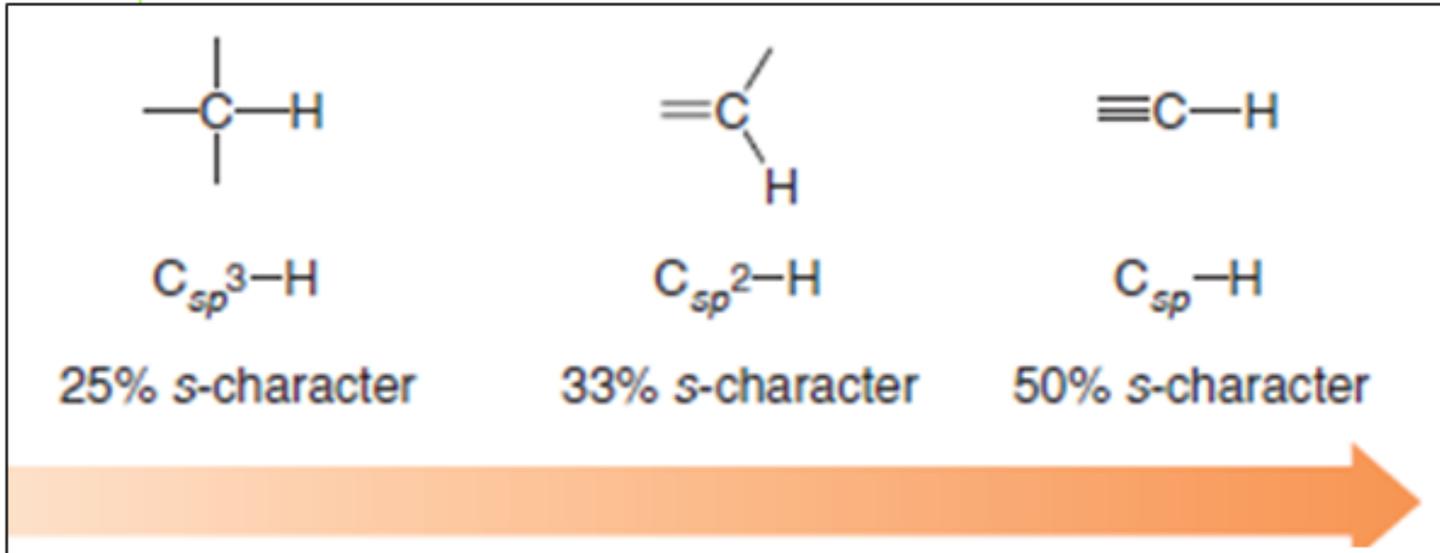
25% s-character



33% s-character



50% s-character

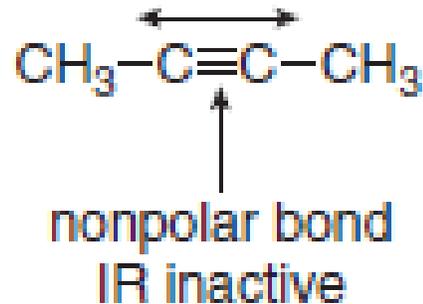


امتصاصات IR

- حتى يتم امتصاص يجب ان يحدث تغير في عزم ثنائي القطب خلال الاهتزاز
- لذلك فإن الروابط المتناظرة غير القطبية لا يتم امتصاصها في مطيافية IR

- لا تملك الرابطة الثلاثية في مركب 2-بوتيل امتصاص امتطاط عند 2250 cm^{-1}
- لان الرابطة الثلاثية كربون-كربون ليست قطبية ولذلك لا يحدث تغير في عزم ثنائي القطب ولذلك يسمى هذا النوع من الروابط في مطيافية IR بأنها روابط غير فعالة

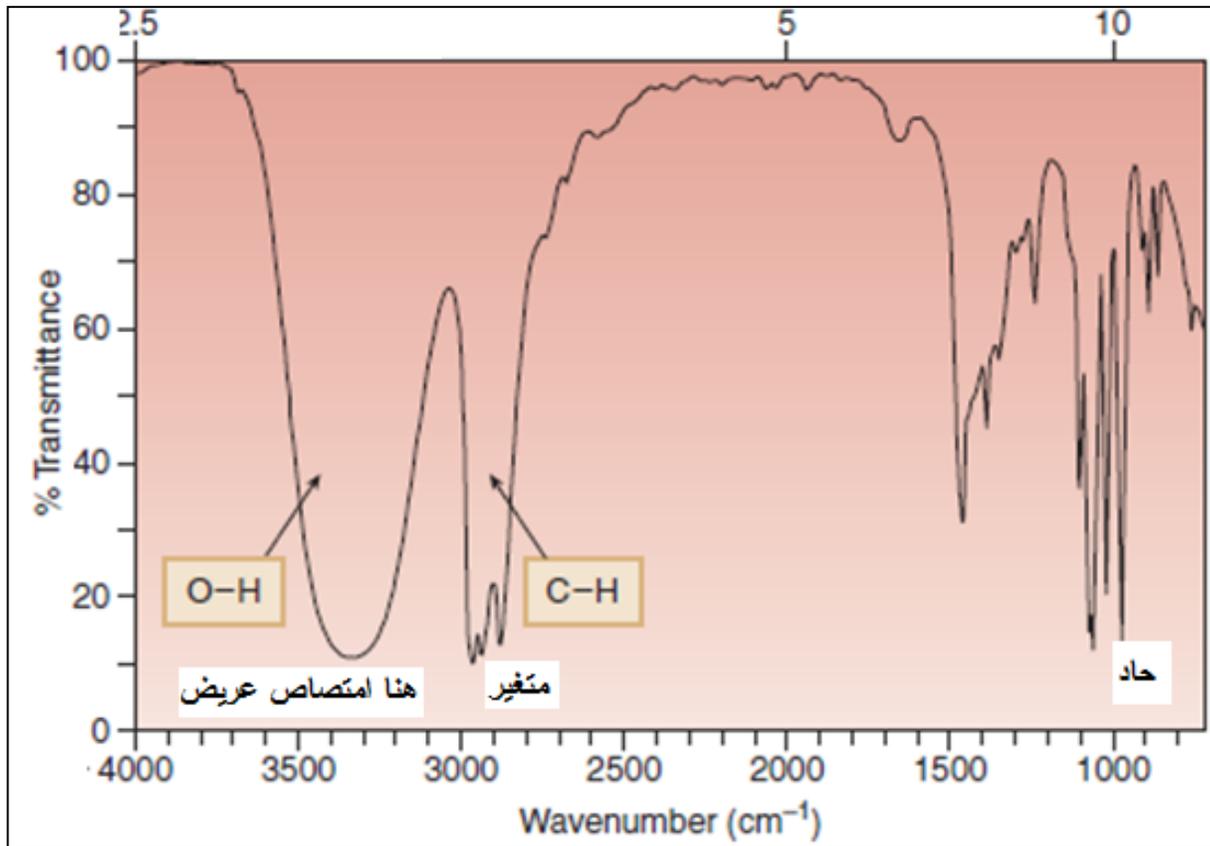
Stretching along the bond axis
does not change the dipole moment.



ما هي أهم المصطلحات المستخدمة
في وصف طيف IR؟

- ❖ w امتصاص ضعيف .
- ❖ m امتصاص متوسط .
- ❖ s امتصاص شديد .
- ❖ v امتصاص ذو شدة متغيرة
- ❖ sh امتصاص حاد .
- ❖ br امتصاص عريض .

- ومن انواع الامتصاص التي تظهر في طيف IR نذكر:
- القوي (s): وهي اهم نوع و تتميز بنفوذية بين 0-35%.
 - المتوسط (m): و تتميز بنفوذية بين 35-75%
 - الضعيف (w): نفوذته بين 75-90%.
 - العريض (br): و تأخذ مجال واسع من الطيف.



E. The IR Spectrum – The detection of different bonds

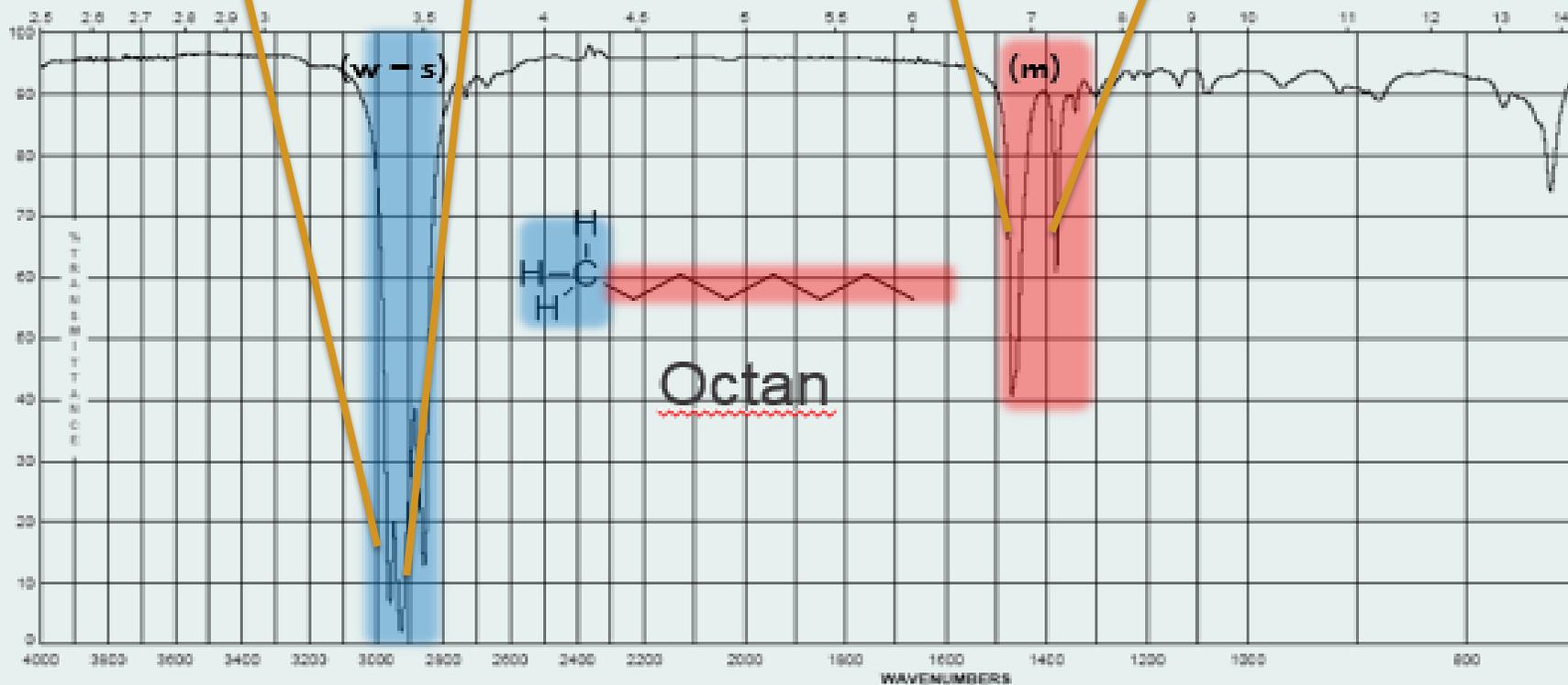
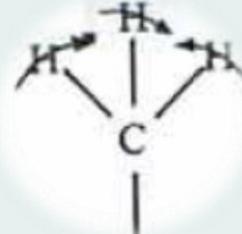
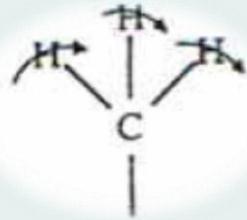
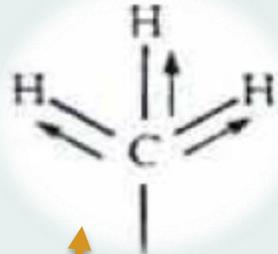
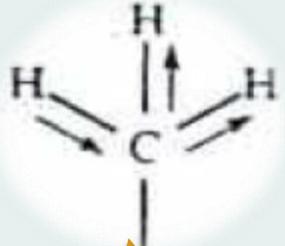
9. It is important to make note of peak intensities to show the effect of these factors:

- **Strong (s)** – peak is tall, transmittance is low (0-35 %)
- **Medium (m)** – peak is mid-height (75-35%)
- **Weak (w)** – peak is short, transmittance is high (90-75%)
- * **Broad (br)** – if the Gaussian distribution is abnormally broad
(*this is more for describing a bond that spans many energies)

تطبيقات في مطيافية IR

Asymmetric

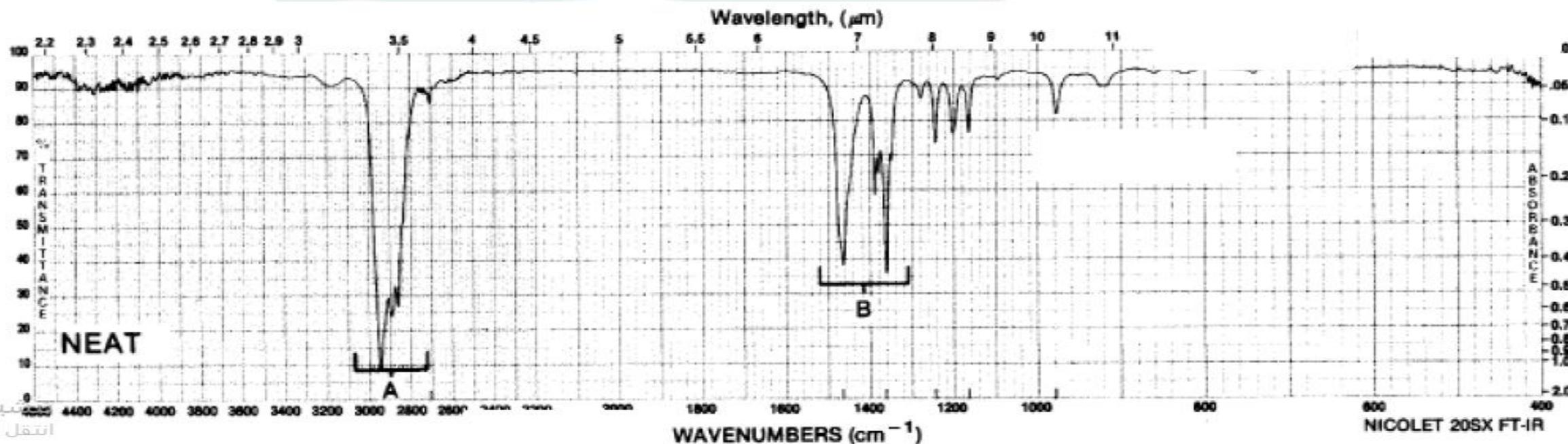
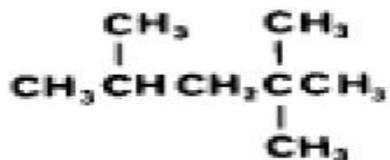
symmetric



الألكانات: اهتزاز الرابطة C-H في المركبات المشبعة:

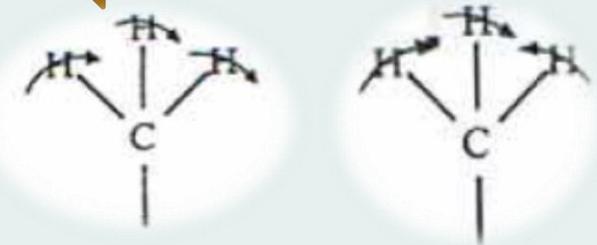
- اهتزاز امتطاط متماثل وغير متماثل $2850-2960\text{ cm}^{-1}$
- اهتزاز حني لمجموعة الميثيلين 1468 cm^{-1}
- اهتزاز حني مميزة لمجموعة الميثيل: متماثل وغير متماثل $1379-1460\text{ cm}^{-1}$

ملاحظات	شكله وشدته	العدد الموجي	نوع الاهتزاز	الرابطة
الألكانات				
لا يتجاوز العدد 3000	v	2900	امتطاط	sp ³ C-H
أعلى من 1400 لـ CH ₂ وتحت لـ CH ₃ وتكون ثنائية لزمرة الايزو والنيو	m	1400	الطني	

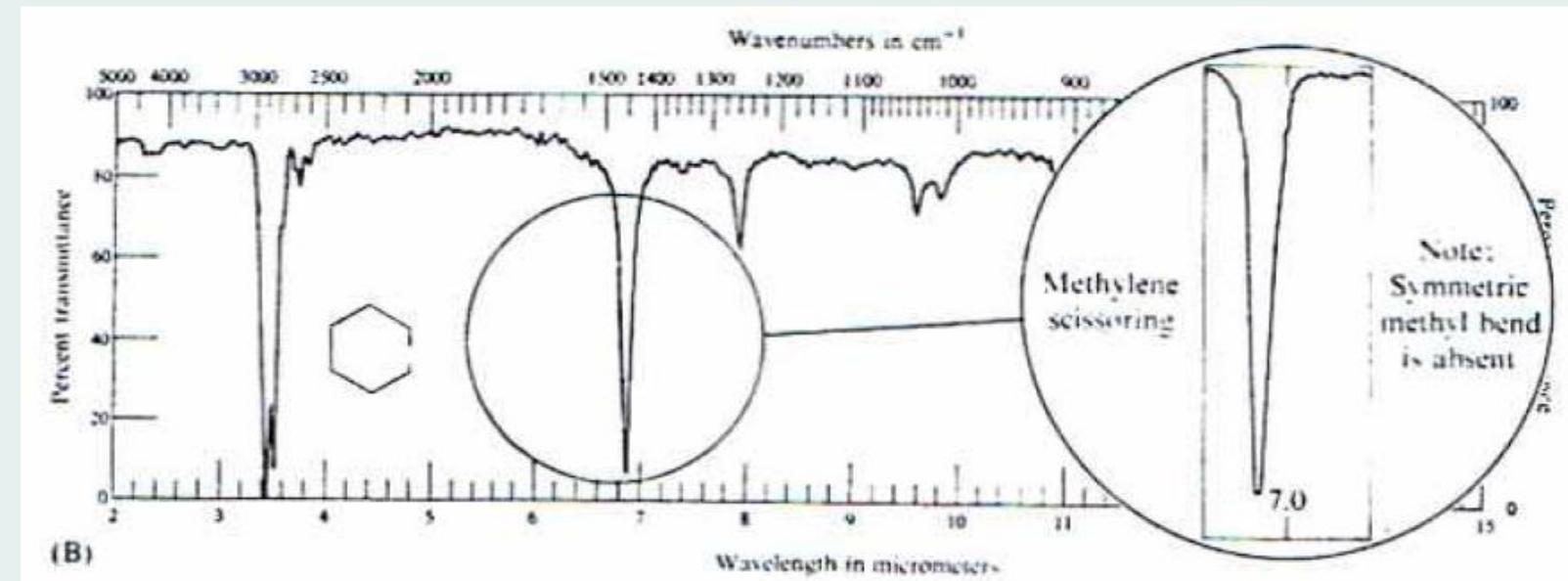
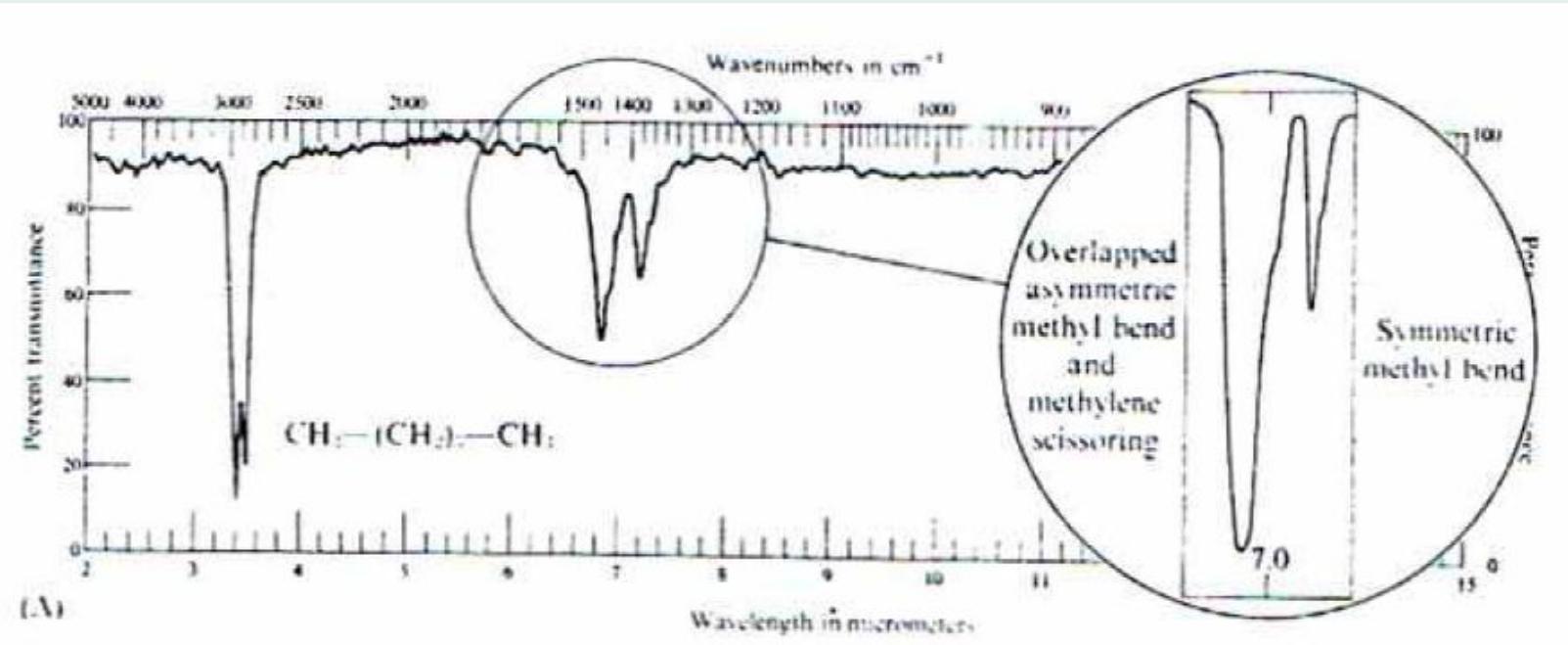
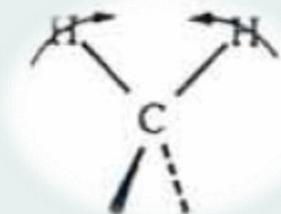


تطبيقات في مطيافية IR

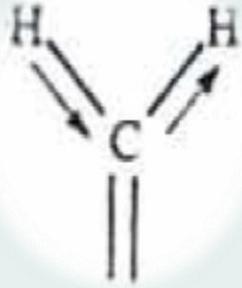
الألكانات المشبعة تتميز بظهور اهتزاز الحني للمجموعة الميثيل



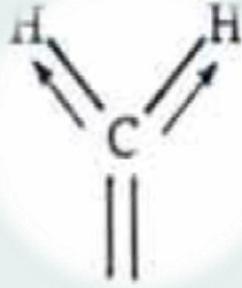
الألكانات المشبعة الحلقية تتميز باختفاء اهتزاز الحني للمجموعة الميثيل



Asymmetric



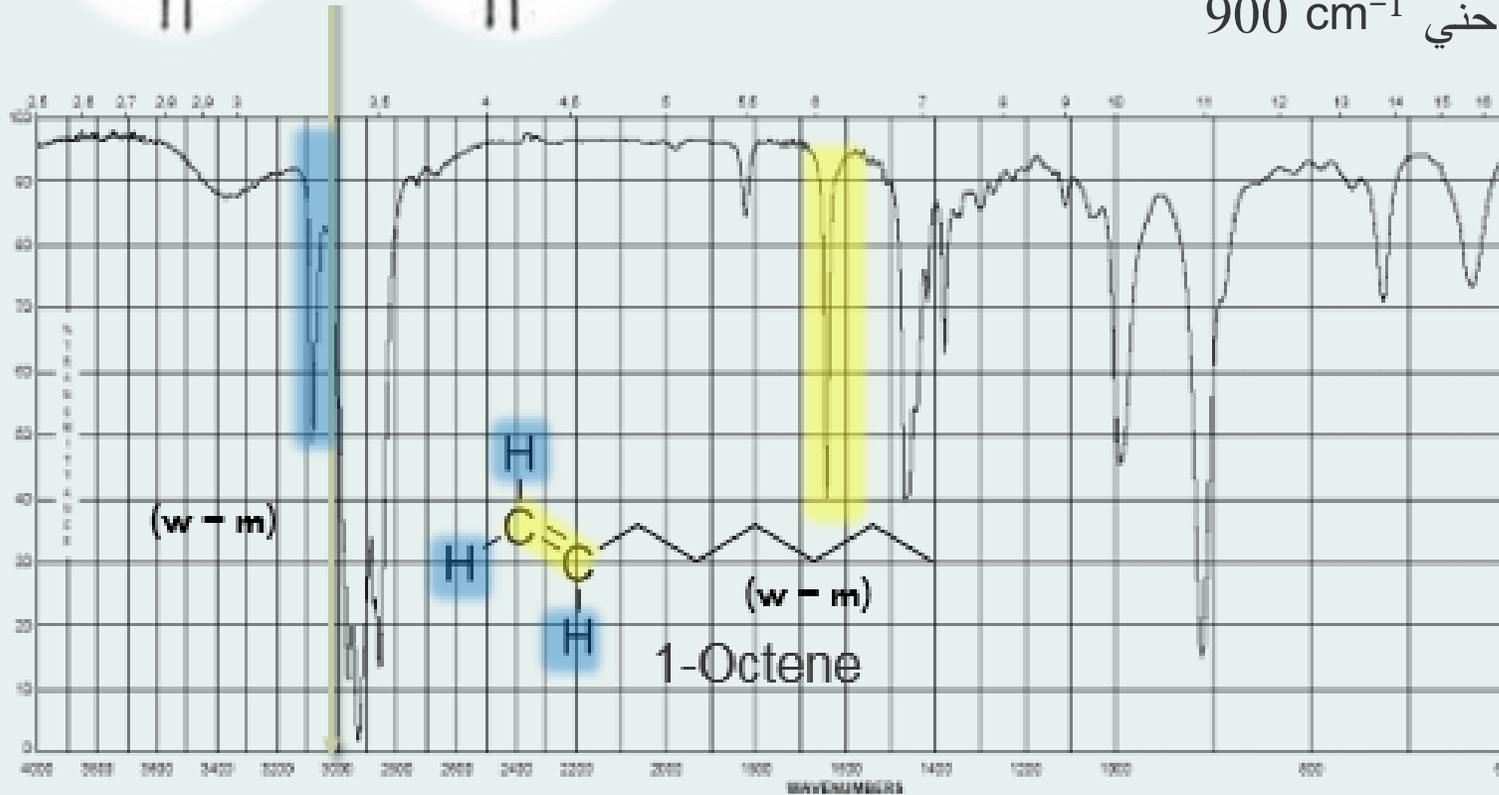
symmetric

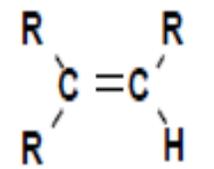
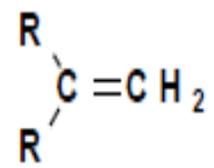
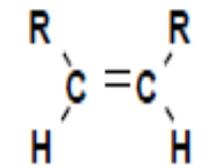
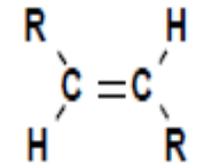
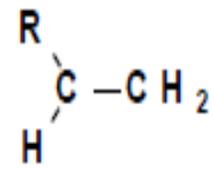


- اهتزاز امتطاط الرابطة C=C ضمن المجال الممتد من 1620 cm^{-1} إلى 1680 cm^{-1} وذلك تبعاً لطبيعة المستبدلات، والبناء الفراغي للجزيء.
- اهتزاز امتطاط للرابطة =C-H تظهر عند قيم أعلى من الروابط المشبعة.
- اهتزاز حني 900 cm^{-1}

تطبيقات في مطيافية
IR

Alkene





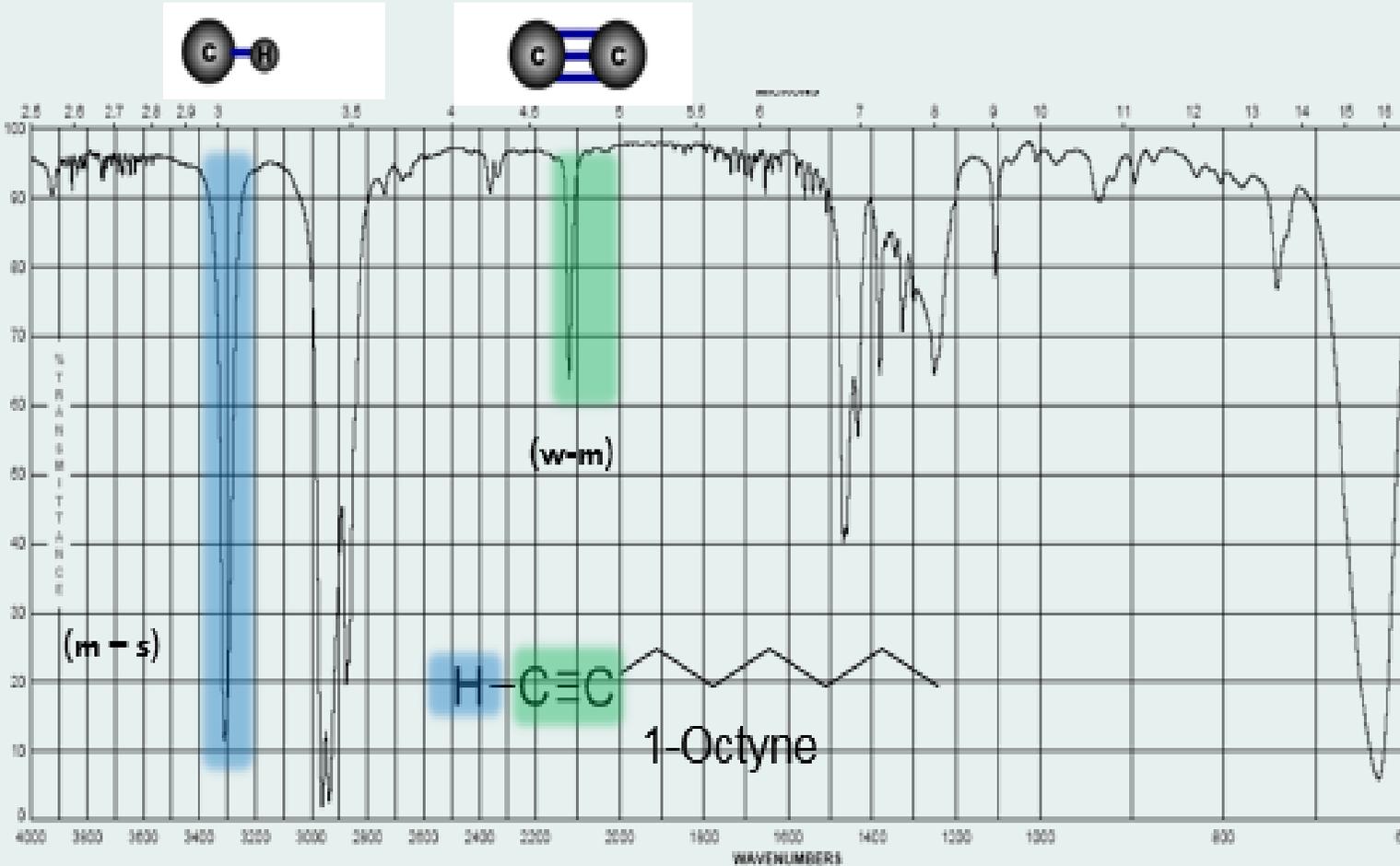
الألكنات				
لا ينخفض تحت 3000	m	3100	امتطاط	sp ² C-H
900 + 1000 لإلكن احادي التبادل 900 لإلكن ثنائي التبادل - توأمي 970 لإلكن ثنائي التبادل - مفروق 700 لإلكن ثنائي التبادل - مقرون 820 لإلكن ثلاثي التبادل	sh , s	700-1000	حني	
- ينزاح نحو الأعداد الأقل بوجود الترافق - يختفي عند وجود التناظر حول الرابطة الثنائية (trans)	sh, v	1650	امتطاط	C=C

تطبيقات في مطيافية IR

Alkyne

ينزاح امتصاص امتطاط الرابطة C-H الطرفية نحو الأعداد الموجية الأعلى تظهر عند 3300cm^{-1}

وتزول في حال وجود مستبدلات ($\text{R}_1\text{-C}\equiv\text{C-R}_2$) اهتزاز امتطاط الرابطة كربون كربون عند 2140cm^{-1} وتزول في حال التناظر ($\text{R-C}\equiv\text{C-R}$)



الألكنات

	sh , s	3300	امتطاط	spC-H
	br , s	620	الطني	
يختفي عند وجود التناظر على الرابطة الثلاثية	sh, w	2150	امتطاط	$\text{C}\equiv\text{C}$