

الفصل الثاني

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية

للمركبات العضوية

- درجة الانصهار.
- درجة الغليان.
- الكثافة.
- معامل الانكسار.
- النشاط الضوئي.
- الوزن الجزيئي.
- القياسات الطيفية.

الفصل الثاني

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

يلزم للتعرف على تركيب المادة العضوية تعيين ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار، درجة الغليان، النشاط الضوئي، معامل الانكسار والكثافة. ولا بد من أن تكون المادة نقية جداً عند قياس هذه الثوابت (كما سيأتي في الفصل الثالث) حتى يمكن تمييزها من بين ملايين المواد.

درجة الانصهار: Melting point

تعد درجة انصهار المادة من أكثر الثوابت الفيزيائية التي تساعد في التعرف وقياس نقاوة المركب العضوي، وهي درجة الحرارة التي يوجد عندها الطور السائل والصلب للمركب في حالة توازن.

جهاز قياس درجة الانصهار:

يستخدم لقياس درجة الانصهار عموماً نوعان من الأجهزة:

1. قالب معدني يسخن كهربائياً، وتسمى طريقة القياس في هذه الحالة بالطريقة المجهرية (microscopic method)، ويكون شكل الجهاز كما في الباب الثاني شكل (2-14-ب).
2. حمام سائل يسخن باللهب، وتسمى هذه الطريقة طريقة الأنبوبة الشعرية (capillary tube method)، وعادة ما تكون السوائل المستخدمة في هذه

الطريقة حمض كبريتيك مركزاً أو بارافين سائلاً، وحديثاً استخدم زيت السليكون (أ).

طريقة القياس:

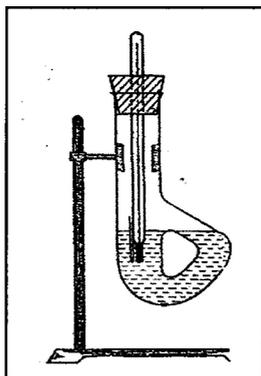
يعبأ قليل من مسحوق المادة الصلبة الناعم في أنبوبة شعرية طولها حوالي 8 cm ، وقطرها 1 mm مغلق أحد طرفيها ، طريقة تعبئة المادة يكون من الطرف المفتوح ، حيث تدفع المادة إلى هذه الفتحة بحيث يكون وضع الأنبوبة مقلوباً ، ثم تعدل الأنبوبة بوضع رأسي بين الحين والآخر لإنزال المادة إلى مقر الأنبوبة ، تثبت الأنبوبة بالثرمومتر بحيث تلامس مستودع الترمومتر ويغمس الاثنان في الحمام السائل (الذي يكون في ثلاثة أرباع الإناء) بحيث يكون الجزء الملموم للأنبوبة عند منتصف المستوى وترتبط بماسك لا يتأثر بالسائل ، يلاحظ أن تكون فتحة الأنبوبة فوق مستوى سطح السائل ، ثم يغطى الإناء الذي يكون عبارة عن أنبوبة عادية أو أنبوبة ثييل (Thiele's tube) شكل (1-2) بحيث ينفذ الترمومتر من الغطاء. يسخن الحمام ببطء حتى وصول درجة الحرارة إلى أقل من درجة انصهار المادة ويكون التسخين بحيث يكون معدل ارتفاع الحرارة $1-2^{\circ}\text{C}$ كل دقيقة ، إذا لم تكن درجة انصهار المادة معروفة تجرى التجربة أولاً بصورة سريعة حتى تحدد تقريباً ، ثم يبرد الجهاز ويعاد قياسها مرة أخرى كما سبق ، تسجل الدرجة التي تبدأ عندها المادة في الانصهار وكذلك الدرجة التي تحولت عندها المادة الصلبة إلى سائلة ، يلاحظ أنه عند قياس درجة انصهار المواد التي يحدث لها انحلال بالتسخين لتأثرها بالهواء بحيث تقاس في أنبوبة ملحومة الطرفين وفي جو خامل.

درجة انصهار مخلوط (Mixed Melting Point):

قد يؤدي وجود بعض الشوائب في المادة العضوية إلى خفض درجة انصهارها ، لذا تستخدم هذه الطريقة والتي تفيد في المخاليل:

إثبات تماثل مادتين لهما درجة الانصهار نفسها أو العكس.

تأكيد صحة مادة صلبة مجهولة قد حدد اسمها بصورة مؤقتة.



الشكل (1-2)

وفي الحالة الأولى يخلط جزءان متساويان (1:1) من المادتين، وتسجل درجة انصهار المخلوط، فإذا كانت غير منخفضة عن درجة انصهار كل من المادتين فهذا دليل على أن المادتين مختلفتان. وفي الحالة الثانية بنفس الطريقة يخلط جزءان متساويان من المادة المجهولة، فإن كانت الدرجة نفسها للمادة المعروفة تكون المادتان متماثلتين.

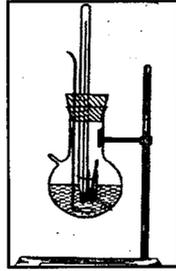
درجة الغليان Boiling Point :

تعد معرفة درجة غليان سائل من المعلومات المهمة لتمييز مركب عضوي. وتعرف درجة الغليان بأنها الدرجة التي يتساوى فيها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي.

طريقة القياس :

يتكون جهاز القياس شكل (2-2) من دورق زجاجي يحتوي على فتحة جانبية (لتحرير الهواء الموجود في الدورق) ويشمل الدورق على ترمومتر ومقلب وأنبوبة صغيرة

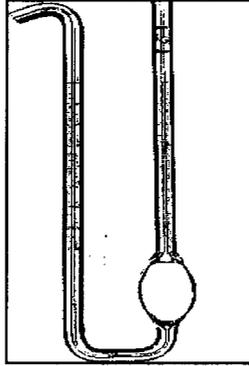
عبارة عن أنبوبة احتراق تحتوي على أنبوبة شعيرية ملحومة من أحد طرفيها)، الحمام السائل المستخدم هو نفس السائل الموجود في أنبوبة الاحتراق، ويصل إلى حوالي منتصفها، توضع الأنبوبة الشعيرية في أنبوبة الاحتراق بحيث تكون نهايتها الملحومة إلى أعلى، تربط الأنبوبة بحيث تكون ملامسة لمستودع الترمومتر ثم توضع هذه المحتويات في الحمام السائل بحيث يكون سطح الأنبوبة أعلى من المستوى سطح السائل، يسخن الدورق بواسطة لهب بنزن مع تقليب السائل، يلاحظ أثناء التسخين خروج فقاعات ببطء من النهاية السفلى للأنبوبة الشعيرية وعند قرب الوصول إلى درجة غليان السائل يصبح خروج الفقاعات بصورة سريعة، تسجل هذه الدرجة مع إيقاف التسخين واستمرار التقليب، ثم تسجل الدرجة التي يتوقف عندها خروج الفقاعات وتحسب درجة الغليان بأخذ متوسط القراءتين.



الشكل (2-2)

الكثافة The Density :

من الخواص الفيزيائية الهامة لمعرفة تركيب مادة عضوية سائلة خاصة التي لا تعطي مشتقات بلورية، وتعريف الكثافة هي الكتلة لكل وحدة حجم، ويستخدم بيكنومتر (Pyknometer) شكل (2-3) وهو جهاز على شكل حرف U به انتفاخ صغير سعة 1-2 ml وذراعان شعريان قطر كل منهما 1 mm، يوجد على الذراع الطويلة علامة P لتحديد مستوى السائل، بينما تسد الذراع القصيرة.



الشكل (2-3)

لقياس ينظف الجهاز ويجفف (ينظف بالكحول ثم يجفف بالإيثر الجاف ثم يمرر تيار هواء)، ثم يعبأ بالماء المقطر حتى العلامة المذكورة، ويتم ذلك بغمر الذراع ذات السدادة في الماء ويسحب من الطرف الآخر باستخدام أنبوبة مطاطية مع ملاحظة عدم السماح بدخول الهواء، يوزن الجهاز ويحفظ ويعلق بعلاق، يفرغ ويجفف ثم يعبأ إلى نفس العلامة بالسائل المراد قياس كثافته ويوزن، تسجل الكثافة بالنسبة لنفس الحجم من الماء عند درجة 4°C وتحسب الكثافة حسب المعادلة التالية:

$$D_4^{20} = \frac{\text{weight of liquid at } 20^{\circ}\text{C} \times D_4^{20}}{\text{weight of an equal volume of water at } 20^{\circ}\text{C}} = \frac{W^{20}}{W_1^{20}}$$

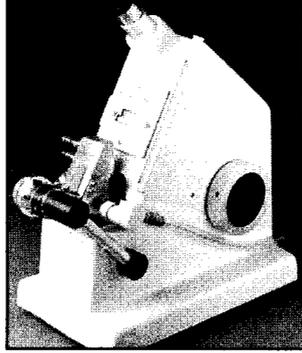
$$D = \frac{W^{20}}{W_1^{20}} \times D_4^{20} = W^{20} \times \frac{0.9982}{W_1^{20}}$$

حيث ($D = 0.9982 \text{ gm/cm}$) كثافة الماء عند 20°C ، W وزن السائل، W_1 وزن نفس الحجم من الماء عند درجة 20°C .

معامل الانكسار Refractive Index :

تستخدم أجهزة عدادات الانكسار في القياس، أكثرها شيوعاً هو مكسر آبي (Abbe refractometer) شكل (2-4) وهذا الجهاز له المميزات التالية:

1. به تدرج (1.3000 إلى 1.7000) موزعة إلى 0.0002.
2. يلزمه قطرة واحدة من سائل العينة.
3. لا يحتاج إلى مصدر أحادي اللون، فهو مصمم لكي يسمح بمرور شعاع أحادي اللون، أي بتعديل معامل الانكسار المقابل الذي يحصل بواسطة خط الصوديوم D، حتى في حالة استخدام الضوء الأبيض كمصدر للشعاع، ومهمة الجهاز هو إيجاد (الزاوية الحرجة) للانكسار الكلي بين الزجاج ذي معامل انكسار عالٍ (مثل زجاج الصوان) وبين المادة التي هي تحت الاختبار. ولتقدير معامل الانكسار لسائل عند درجة 20°C ، يمرر ماء عند 20°C من الضابط خلال المنشورين حتى تثبت درجة الترمومتر على الأقل عند 10°C ، يفصل الغلاف المحيط بالمنشورين بفتح المشبك، يحرك الذراع إن كان ضرورياً حتى يصبح وجه المنشور أفقياً، ويمسح وجه المنشور المسطح ويشبك مرة أخرى مع المنشور المصقول ثم تضبط خطوط التقاطع عن طريق تدوير العدسة العينية للتلسكوب، تضبط المرآة حتى تعطي أفضل رؤية من مصدر الضوء، تدار علبة المنشور حتى يصبح حقل الرؤية جزءاً مضيئاً وجزءاً معتماً، والحافة بينهما حادة، تدار علبة المنشور ببطء حتى تتطابق الحافة الحادة مع خطوط التقاطع في التلسكوب السابقة الذكر ثم يقرأ معامل الانكسار لخط الصوديوم D على القوس المقسوم عن طريق العدسة المكبرة.



الشكل (4-2)

تمسح المادة العضوية بمنديل وينظف المنشور بالأسيتون، يسجل معامل الانكسار n_D^t ، حيث t درجة الحرارة التي قيست عندها (عادة $10-20^\circ\text{C}$)، D معامل الانكسار الناتج من الطول الموجي لخط الصوديوم.

النشاط الضوئي Optical Rotation :

هناك بعض المواد لها القدرة على تدوير اتجاه الضوء المستقطب، والمقصود بالضوء المستقطب هو الذي تتذبذب موجاته في مستوى واحد وليس كما في الضوء العادي الذي تتذبذب موجاته في مستويات متعددة، ويتم الحصول عليه بإمرار شعاع من الضوء العادي خلال منشور (Nicol)، بلورة من إيرلندا تقطع بشكل مثلث ويلصق عليها كندا بلسم. تسمى المركبات التي تدير الضوء إلى اليسار (ضد عقارب الساعة) (laevorotatory) والتي تديره ناحية اليمين (باتجاه عقارب الساعة) (dextrotatory)، والإشارة (-) و(+) تستخدم لتحديد انحراف الضوء إلى اليسار أو اليمين على الترتيب، يعتمد هذا التدوير على:

أ) تركيز السائل.

ب) طبيعة المذيب.

(ج) درجة الحرارة.

(د) طول عمود السائل الذي يمر فيه الضوء.

(هـ) الطول الموجي للضوء المستخدم.

ولابد من الأخذ في الاعتبار كل هذه العوامل عند قياس النشاط الضوئي للمركب.

يدعى الجهاز الذي يستخدم للقياس الكمي للدوران الضوئي ببولاريمتر (polarimeter) الشكل (2-5)، ويتكون من مصدر ضوء (لمبة بخار الصوديوم)، مستقطب، محلل وأنبوبة البولاريمتر التي توضع بين المستقطب والمحلل.



الشكل (2-5)

أنبوبة البولاريمتر هي عبارة عن أنبوبة من الزجاج السميك بها فتحة من الوسط. في بداية التشغيل تكون فارغة، وشدة الضوء الخارج من منشور التحليل أكبر ما يمكن حيث يكون هذا المنشور ومنشور الاستقطاب متوازيين، تقاس شدة الضوء عند تدوير منشور التحليل يمينا أو يساراً حتى تصل إلى الصفر، ويبدأ مجال الرؤية معتماً عندما يكون المحلل والمستقطب في وضع متعامد ويعتبر هذا الوضع نقطة الصفر. بعد ذلك يوضع محلول المركب النشط ضوئياً في أنبوبة البولاريمتر عندئذ ينحرف شعاع الضوء المستقطب يمينا أو يساراً بزاوية معينة، وبالتالي يسمح منشور

التحليل بمرور قدر منه ويبدو مجال الرؤية مضيئاً بعض الشيء، يدار منشور التحليل يميناً أو يساراً بزوايا معينة حتى يصبح مجال الرؤية معتماً مرة أخرى، وتعتبر زاوية الدوران هذه مساوية لزاوية تدوير شعاع الضوء المستقطب. ويمكن حسابها حسب المعادلة:

$$[a]_D' = \frac{100a}{lc} = \frac{100a}{1pd}$$

حيث α زاوية الدوران، l = طول أنبوبة البولارمتر بالدسم، c = عدد جزيئات المادة المذابة في 100ml من المذيب، p = عدد جرامات المادة المذابة في 1000ml من المذيب، d = كثافة المحلول، D = الطول الموجي للضوء، t = درجة الحرارة.

الوزن الجزيئي Molecular Weight:

هناك عدة طرق فيزيائية وكيميائية لتعيين الوزن الجزيئي ومنها طريقة راست (Rast)، تعتمد هذه الطريقة على تعيين مقدار انخفاض درجة الانصهار الكافور عند إذابة كمية معينة من المجهول في مقدار معلوم منه. وهي أسرع الطرق لتعيين الوزن الجزيئي ولا يلزم لها إلا كمية بسيطة من المذيب والمذاب وكذلك لا تحتاج إلى أدوات كثيرة بل يكفي بترمومتر عادي وجهاز قياس درجة الانصهار. وتعتمد هذه الطريقة على أن درجة الانصهار أو التجمد للمذيب تنخفض بإضافة المذاب إليه. ويعتمد مدى هذا الانخفاض على نسبة جزيئات المذاب إلى جزيئات المذيب، وفي هذه الطريقة يستخدم الكافور كمذيب لارتفاع ثابت الانخفاض الجزيئي 40°C ويعرف ثابت الانخفاض الجزيئي بأنه درجة الانخفاض التي تحدث عند 1 جرام مولي من المذاب في 1000 جرام من المذيب، كما أن هذه المادة لها قوة ذوبانية عالية. يبدأ القياس بوزن المادة (المراد قياس وزنها الجزيئي) وتوضع في أنبوبة اختبار مع وزن معلوم من الكافور. تسخن بسرعة للحصول على محلول متجانس ثم ينقل إلى زجاجة

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

ساعة، تطحن المادة الصلبة ثم تعين درجة الانصهار وكذلك تعين درجة انصهار الكافور النقي وبالتالي يحسب الوزن الجزيئي حسب المعادلة:

$$M = \frac{K \times w \times 1000}{T \times W}$$

حيث K = ثابت الانخفاض الجزيئي (40°C)، w = وزن المادة، T = معامل الانخفاض في درجة الانصهار، W = وزن الكافور.

جدول (1-2)

الثوابت الفيزيائية لبعض المركبات العضوية

المركب	Bp	Mp	d^{20}	n_D^{20}
بنتان Pentan	36	—	0.627	1.35
بنتان حلقي Cyclo Pentan	49	—	0.745	1.406
هكسين حلقي cyclo hexene	83	—	0.810	1.445
1-هكساين 1-hexyne	71	—	0.716	1.399
بنزين Benzen	80	6	0.879	1.501
انتراسين Anthracene		—	—	—
1-هكسانول 1-hexanol	156	—	0.814	1.4179
بروموفينول Bromophenol	238	66	—	—
سايكلوبنتانون Cyclo pentanone	136	—	0.951	1.4359
بنزوفينون Benzophenone	—	48	—	—
هبتانويك Heptanoic acid	223	—	0.918	1.4221
بنزويك Benzoic acid		22	—	—

القياسات الطيفية Spectroscopic:

يمكن التعرف على تركيب المركب العضوي ومحتواه من المجاميع الوظيفية وشكله الفراغي عن طريق بعض القياسات الطيفية، تستخدم لذلك أجهزة طيفية

بطريقة سريعة وسهلة، حيث يمتص المركب تحت القياس الإشعاع الكهرومغناطيسي في مدى طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) ultraviolet، المرئية visible، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) infrared ومنطقة تردد الراديو. يرتبط امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالتغير في حالات الطاقة لمستويات إلكترونات الجزيء، وتسمى التقنية المناسبة لقياسها visible spectroscopy-ultraviolet، كما يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باختلاف الطاقة بين حالات الذبذبة الجزيئية، وتسمى تقنية قياسها infrared spectroscopy، أما الامتصاص عند تردد الراديو فيرتبط مع التغير في توجيه النوى الذرية في مجال مغناطيسي مستخدم، وتسمى التقنية المستخدمة لقياسها nuclear magnetic resonance spectroscopy، بينما تقنية mass spectroscopy (MS) ففيها تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة يكون أكبر بكثير من الطاقة المناسبة للتغيرات السابقة بحيث يؤدي امتصاص هذه الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر، أي يحدث تأين للجزيء، شكل (2-6) يوضح أحد أجهزة قياس الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية.



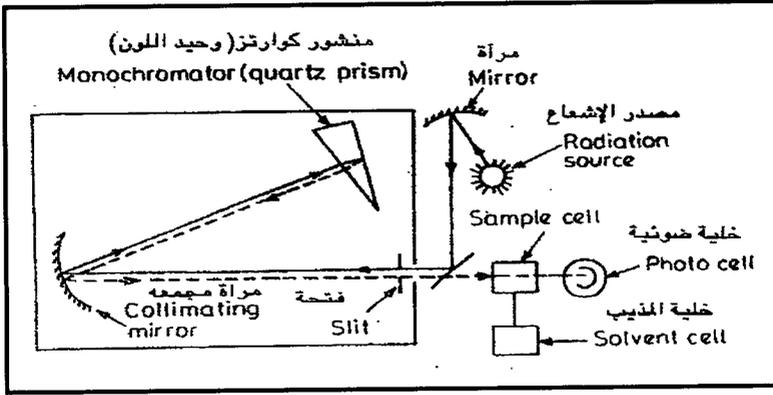
الشكل (2-6)

طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية Ultraviolet-Visible Spectrometry :

تغطي أجهزة طيف الأشعة فوق البنفسجية التجارية عادة منطقة الطيف المرئي؛ ولذلك فإنها تحتوي على مصدرين للضوء ديوتريوم أو هيدروجين للمدى 200-370 nm

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

(جزء من ألف مليون من المتر = nm) ولمبة تنجستن للمدى 325-750 nm، كما تحتوي على منشور من الكوارتز للحصول على شعاع أحادي اللون، وصندوق توضع فيه خلية العينة والمرجع بحيث يقاس كل منهما بالتتابع ويكون طول العينة الذي يتعرض لمسار الإشعاع 0.5-10.0 cm. في الأجهزة الحديثة ينشطر الشعاع الضوئي إلى مسارين متوازيين يمر أحدهما بالعينة والآخر بالمرجع؛ ولذا تسمى ثنائية الحزمة، يحتوي الجهاز أيضاً على كشاف وهذا عبارة عن خلية ضوئية، الشكل (2-7) يوضح مخطط الجهاز.



الشكل (2-7)

تبين الجداول (2-2)، (2-3)، (2-4)، (2-5) قيم الامتصاص والانتقالات الإلكترونية لأهم الكروموفورات، للبنزين المستبدل، بعض المركبات الأروماتية، وبعض مجموعات الكروموفور المتأوبة. تحسب λ_{max} (nm) ويكون الرسم ناتجاً من تطبيق بير-لامبرت:

$$\epsilon = \frac{A}{c.l.}, \quad \log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon.c.l.$$

الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

حيث I_0 = شدة الضوء الساقط، I = شدة الضوء النافذ، A = الامتصاصية (الكثافة الضوئية)، ϵ = الامتصاصية الجزيئية (معامل الافتراض الجزيئي)، c = تركيز المحلول (جرام مول / لتر)، l = طول الخلية المحتوية على السائل (بالسم). يظهر على المخطط الناتج من الجهاز الامتصاصية الجزيئية (ϵ) أو اللوغاريتم ($\log \epsilon$) من المعادلة السابقة حيث تسجل A من التجربة.

جدول (2-2): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لأهم المجموع الوظيفية

Chromophore	Structure	Transition	Example	Absorption band λ_{max} (nm) ϵ_{max}	
Alkenes		$\pi \rightarrow \pi^*$	Ethylene (vapour)	170	15000
Alkynes	$-C \equiv C-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2-Octyne a	196 223	2100 160
Carbonyl (aldehyde)		$\pi \rightarrow \pi^*$	Acetaldehyde (vapour)	184	10000
(ketone)		$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Acetaldehyde b Acetone b	290 180 279	17 900 15
Carboxyl	$-\text{COOH}$	—	Acetic acid c	208	32
Amido	$-\text{CO.NH}_2$	—	Acetamide b Acetamid ed	178 220	9500 63
Ester	$-\text{COOR}$	—	Ethyl acetate c	211	57
Nitro	$-\text{NO}_2$	—	Nitromethane e	201	5000
Nitroso	$-\text{NO}$	—	Nitrosobutane f	300	100
Nitrate	$-\text{ONO}_2$	—	n-Butyl nitrite c	270	17
Nitrite	$-\text{ONO}$	—	Butyl nitrite b	220 356	14500 87
Amines	$-\text{NH}_2$	—	Neopentylidene- n-butylamine	235	100
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	—	Acetonitrile (vapour)	167	—
Azo	$\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}$	—	Azomethane c	338	4

ملاحظة:

a = heptane , b = hexane , c = ethanol (95 per cent) , d = water , e = methanol, f = ether

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (2-3): قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للبنزين أحادي الاستبدال

C ₆ H ₅ -X	λ_{max} in water (nm)	ϵ_{max}	C ₆ H ₅ -X	λ_{max} in water (nm)	ϵ_{max}
-H	203.5	7400	-COO ⁻	224	8700
	254	204		268	560
-CH ₃	206.5	7000	-NH ₂	230	8600
	261	225		280	1430
-Cl	209.5	7400	-NHCOCH ₃	238 C	14500
	263.5	190		280 C	500
-Br	210	7900	-NO ₂	268 C	7800
	261	192			
-I	207	7000	-CHO	244.5 C	15000
	257	700		280 C	1500
-OH	210.5	6200	-CO.CH ₃	252 C	20000
	270	1450		325 C	180
-CN	224	13000	-OCH ₃	217	6400
	271	1000		269	1480
-COOH	230	11600			
	273	970			

ملاحظة: القيمة الأولى ترجع إلى الحزمة الأولية والثانية إلى الثانوية، C الكحول.

جدول (2-4): امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لبعض المركبات الأروماتية

Compound	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (approximate)
Benzene	184	60000
	203.5b	7400
	254	204
Xylenes	226b	400-800
Naphthlene	220c	95000
	276	5600
	311	250
Anthracene	253c	21000
	356	8000
Diphenyl	250c	18000
Diphenylmethane	262c	490
Stilbene'trans'	295c	27000
Stilbene'cis'	280	13500
Pyrrole	210b	16000
	340	300
Furan	200b	10000
Pyridine	195b	7500

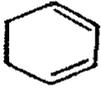
الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

Compound	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (approximate)
	250	2000
Quinoline	275b	4500
	311	6300
Isoquinoline	218b	80000
	262	3700
	317	3500
Acridine	252c	10000
	345	8000

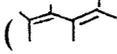
مجموعة الكروموفور:

مثال:

جدول (2-5): حزم امتصاص لبعض الكروموفورات المتناوية

Chromophoric group	Example	λ_{max}	ϵ_{max}
$-C=C-C=C$	Butadiene	217	20900
$C=C-C=C-C=C$	Hexatriene	256	22400
	1,3-Cyclohexadiene	256	8000
$C=C-C=O$	Propenal	208 328	10000 13
$C=C-NO_2$	1-Nitro-1-propene	229 235	9400 9800
$C=C-C\equiv N$	Methacrylonitrile	215c	680
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C=C-C=O \end{array}$	Methyl vinyl ketone	213 320	7100 27
$\begin{array}{c} OH \\ \\ C=C-C=O \end{array}$	Acrylic acid	200	10000
$\begin{array}{c} O=C_6H_4=O \\ (p) \end{array}$	p-Benzo	242 281 434	24000 400 20

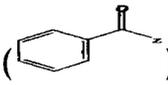
القوانين الأولية لـ Woodward في حساب λ_{\max} (nm) للدايينات
dienes، الإنونات (enones) ومركبات الكربونيل الأروماتية.

λ_{\max} (nm)	1. الدايينات dienes ()
214	الحلقة غير المتجانسة الأم أو الداين المفتوح الحلقة parent heteroannular or open chain diene
253	الداين الأم غير متجانس الحلقة parent homoannular dieene
	يضاف إلى ذلك:
5	إحلال ألكيل أو باقي حلقة alkyl substituents or ring residues
5	رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond
30	رابطة مضاعفة امتداد التناوب double bond extending conjugation
6	OR
0	OAc
5	Cl, Br, I
60	NR ₂

2. إنون (Enon):

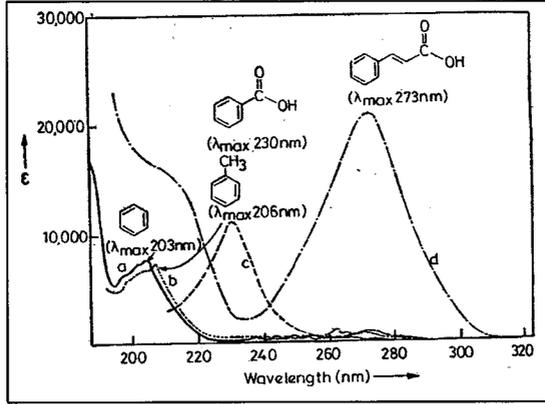
215	إنون غير الحلقي أو سداسي الأضلاع الأم (Z=C) parent acyclic or six membered enone
202	إنون خماسي الأضلاع الأم (Z=C) parent five membered enone
207	ألدهيد الفا-بيتا غير مشبع الأم (Z=H) parent α, β unsaturated aldehyde
	يضاف:
5	رابطة مضاعفة خارجية exocyclic double bond
39	داين (diene)
	رابطة مضاعفة امتداد التناوب Double bond extending conjugation
68	أ-داين متجانس الحلقة hemoannular diene

30	ب-دايين غير متجانس الحلقة heteroannular diene لكل إحلال
	ألكيل أو باقي حلقة each alkyl substituents or ring residues
10	α
12	β
18	γ أو بعد
35	α OH
30	β
50	δ
6	α, β, δ OAc
35	α Om e
30	β
17	γ
31	δ
15	α Cl
12	β
25	α Br
30	β
95	NR ₂

3. الكريونيلات الأروماتية aromatic carbonyls  λ_{\max} (nm)

		الكروموفور الأم parent chromophor
250		Z=H Z=OH, OR
246		ألكيل أو بقايا حلقة alkyl or ring residue
230		Z=OH, OR
λ_{\max} (nm)		يضاف لكل إحلال على الحلقة
0		H
3	o, m	Alkyl or ring residue (بقايا حلقة) R
7	p	
0	o, m	Cl
10	p	
2	o, m	Br
15	p	
7	o, m	OH, OR
25	p	
13	o, m	NH ₂
58	p	
20	o, m	NHAc
45	p	
20	o, m	NR ₂
85	p	

مثال: لتطبيق ما سبق: احسب قيمة λ_{max} للبنزين، حمض البنزويك وحمض السيناميك، وقارنها بالقيمة المسجلة على الرسم، شكل (8-2).



شكل (8-2)

طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectrometry :

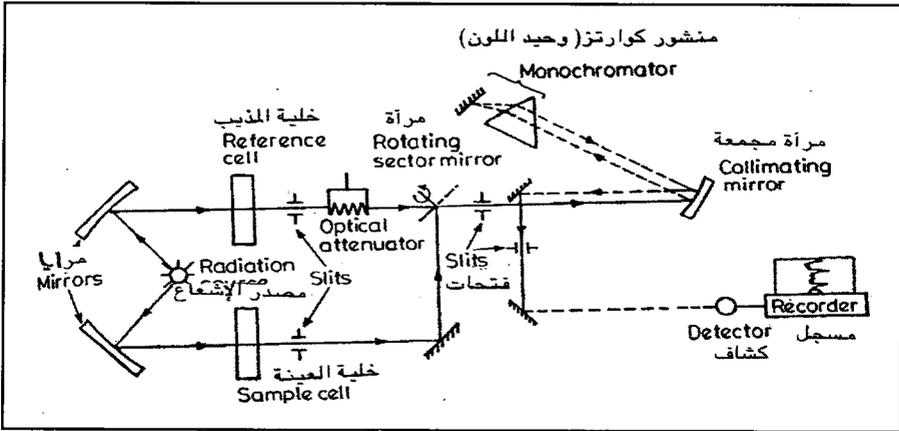
هناك اختلافات جوهرية بين مطياف الأشعة تحت الحمراء شكل (9-2) عن مطياف الأشعة فوق البنفسجية أهمها مصدر الضوء، حيث يستخدم هنا قضيب سيراميك متوهج (Nernst filament)، كما يحتوي على منشور من كلوريد الصوديوم أو كلوريد البوتاسيوم.

للحصول على ناتج جيد تزود الأجهزة الحديثة بمحرزين للحيود لتغطية المدى $300-400\text{ cm}^{-1}$ (2.5-7.7 micron) و $2000-650\text{ cm}^{-1}$ (5-15.4 micron) كما تزود بمسارين للإشعاع أحدهما للمرجع والآخر للعينة. تستخدم عادة طريقة (null) للقياس، وفيها تختلف طريقة تحضير العينة عنها في قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية ففي حالة العينة السائلة: توضع طبقة رقيقة (فيلم) من العينة دون تخفيف بين قرصين من كلوريد الصوديوم الناعم المحضر خصيصاً لهذا أو كلوريد البوتاسيوم كمادة داعمة (يراعى المحافظة على هذه الأقراص من الرطوبة ولذا

الفصل الثاني: الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

تحفظ في أوعية تحتوي على أكياس جيل السليكا كمادة مجففة) تكبس العينة بعد ذلك بضغطها وتدوير القرصين حتى يتم التخلص من الفقاعات الهوائية، توضع في حامل العينة وتثبت، ثم توضع في مكان الخلية المخصص لذلك في الجهاز.

أما العينة الصلبة فتحضر على شكل (mull) حيث يطحن حوالي 2.5 ملجرام من العينة الصلبة مع قطرة أو قطرتين من Nujol (هيدروكربونات ذات درجات غليان عالية) في هاون صغير مدة خمس دقائق ثم تقرد على إحدى طبقتي القرص وتغطي بالطبقة الأخرى مع ضغطها وتدويرها للتخلص من أي فقاعات هوائية كما سبق. قد تستخدم طريقة أخرى لتحضير العينة الصلبة تسمى طريقة القرص المكبوس وفيها تطحن العينة مع برميد البوتاسيوم النقي الجاف (Analar) (نسبة العينة في القرص 1 %) وتوضع في قالب خاص وتكبس تحت التفريغ، ثم توضع في مسار الشعاع، يلاحظ قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للمادة الهيدروكربونية أولاً في حالة استخدام الطريقة الأولى (mull) وحفظه كمرجع.



شكل (9-2)

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء:

يرسم مخطط طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء على ورق بياني خاص عن طريق جهاز موصل بالمطياف، هذا المخطط عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء للعينة تحت القياس مع التغير في طول الموجة للأشعة المارة خلال العينة، بحيث يمثل المحور الأفقي السفلي لطيف تردد الأشعة بالرقم الموجي (ν)، بينما يمثل المحور الأفقي العلوي للطيف الطول الموجي بوحدة الميكرومتر (μm) والعلاقة بين الرقم الموجي والطول الموجي (λ) توضحها المعادلة التالية:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

ويوضح المحور الرأسي للطيف النسبة المئوية للنفذية (%T) أو الامتصاصية (A) والعلاقة بينهما تمثلها المعادلات الآتية:

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I}{T}$$

حيث I_0 و I تمثل شدة الضوء الساقط على العينة وشدة الضوء النافذ منها على التوالي.

ولتسهيل تحليل حزم الامتصاص المميزة للمجموعات الوظيفية في المركبات العضوي يمكن اتباع الاستراتيجية التالية:

1. هل توجد مجموعة كربونيل (C=O) تتميز بوجود امتصاص قوي في المنطقة $1660-1820 \text{ cm}^{-1}$ (6.1-5.5) ومتوسطة العرض؟

2. إذا كانت مجموعة الكربونيل (C=O) موجودة يفحص عن وجود المجاميع التالية، أما إذا لم توجد ينتقل إلى 3

— الأحماض: هل تتواجد OH ($\text{C}=\text{O}$) وهي امتصاصية عريضة عند 2400–3400 cm (عادة تتداخل مع C-H)

— الأميدات: هل توجد NH ($\text{C}=\text{O}$) امتصاصية متوسطة عند 3500 cm^{-1} (2.85 micron)، بعض الأحيان منقسمة بصورة متساوية.

— الأسترات: هل توجد C-O (COO-R) امتصاصية قوية الشدة عند $1300\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ (7.7–10 micron)

— الأنهيدريدات ($\text{C}=\text{O}$) وبها امتصاصتان C=O عند $1810\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$ (5.5–5.7 micron)

— الألدهيدات: (CHO) هل توجد امتصاصية CH امتصاصتان ضعيفتان عند $2750\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ (3.5–3.65 micron) وتكون على يمين (CH).

— الكيتونات: إذا لم تكن امتصاصية الكربونيل تابعة لما ذكر أعلاه.

3. إذا غابت الامتصاصية الخاصة بمجموعة (C=O) يفحص الآتي:

تفحص امتصاصية (OH) الكحولات
الفينولات

امتصاص عريضة أو أكثر عند $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ (2.8-3.0 micron)
تعزز بالبحث عن الامتصاص الخاصة بمجموعة C-O عند (7.7-10
 $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ micron).

— الأمينات: يبحث عن (NH).

امتصاص متوسطة أو أكثر عند 3500 cm^{-1} (2.85 micron)
— الإيثرات: (C-O-C).

يبحث عن C-O (مع غياب امتصاصه OH) عند (7.7-10 micron)
 $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$.

4. الرابطة الثنائية و/ أو الحلقات الأروماتية: (C=C)

امتصاص ضعيفة عند 1650 cm^{-1} (6.1 micron).

امتصاص قوية إلى متوسطة عند $1450-1650 \text{ cm}^{-1}$ (6-7 micron) للحلقة
الأروماتية.

يعزز ما سبق بتمييز منطقة (CH) الأروماتية والفينيل (Vinyl) عند
 3000 cm^{-1} (3.33 micron) (الأليفاتية عند يمين هذه القيمة).

5. الرابطة الثلاثية: (C \equiv C).

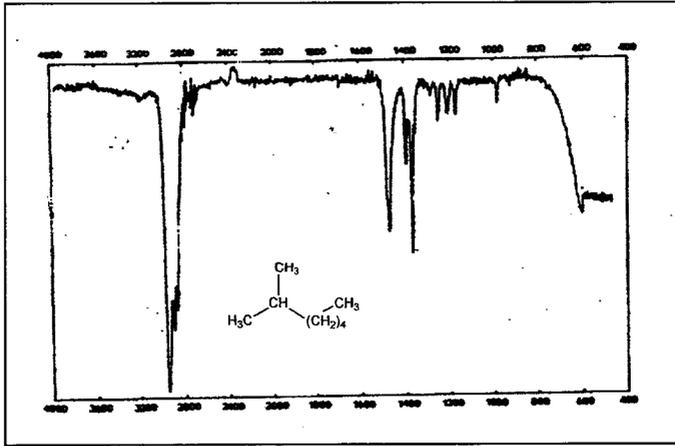
امتصاص متوسطة، حادة عند 2250 cm^{-1} (4.5 micron).

تفحص امتصاص (CH) الأستيلينية عند 3300 cm^{-1} (3.0 micron).

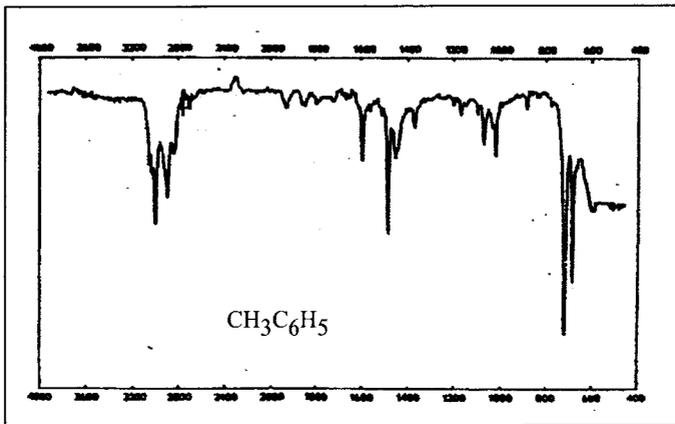
6. مجموعة النيترو: (NO₂).

امتصاصتان قويتان عند $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ (6.25-6.67 micron) وعند
 $1300-1390 \text{ cm}^{-1}$ (7.2-7.7 micron).

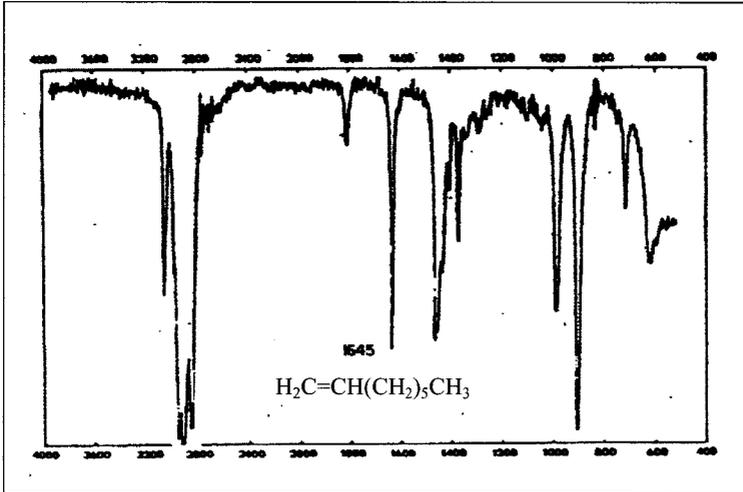
7. الهيدروكربونات: إذا لم توجد الامتصاصات الخاصة بما سبق. الامتصاصات الأساسية (CH) عند 3000 cm^{-1} (3.33 micron)، توجد امتصاصات عند 1450 cm^{-1} (6.90 micron) وعند 1375 cm^{-1} (7.27 micron). الأشكال من (2-10) إلى (2-19) توضح مخططات الأشعة تحت الحمراء لبعض المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية.



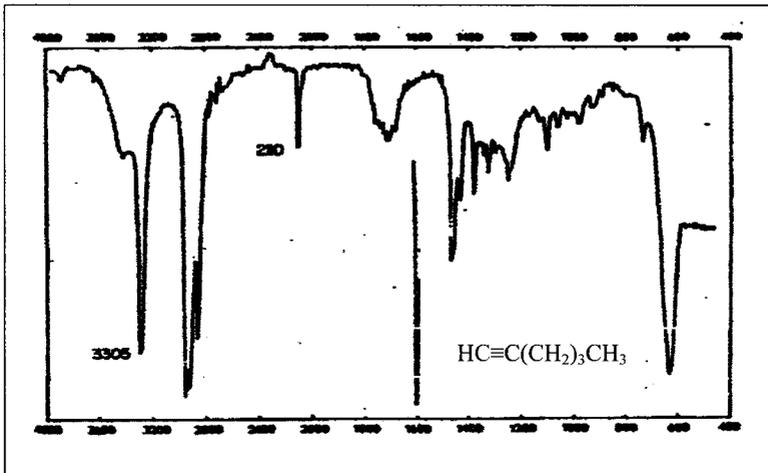
شكل (2-10): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوأكتان.



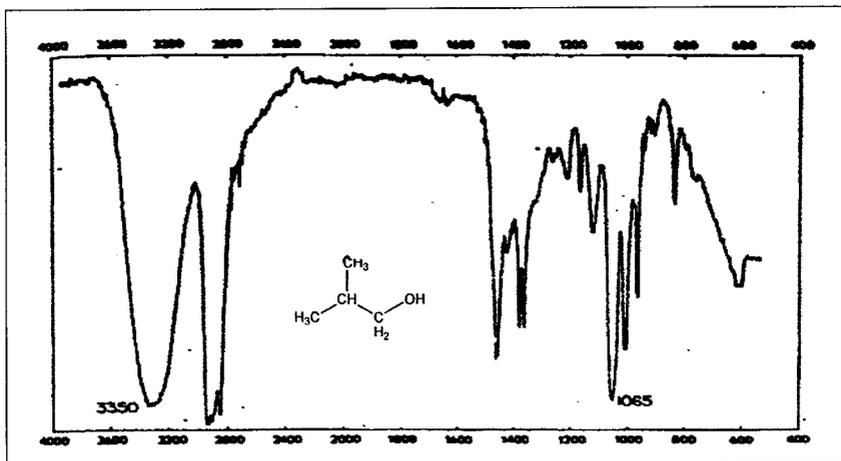
شكل (2-11): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبتولوين.



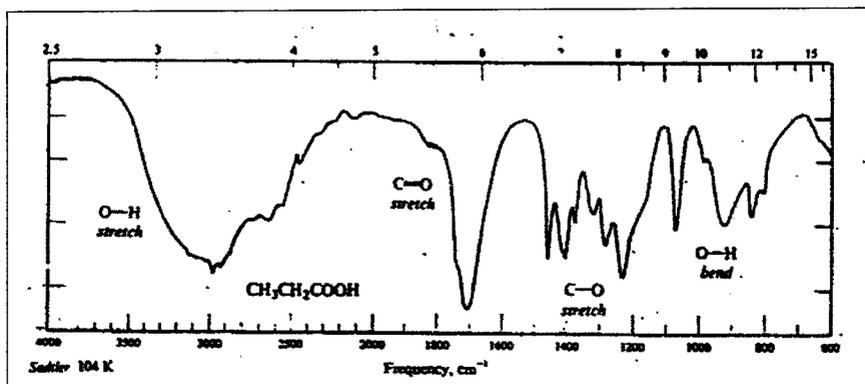
شكل (12-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للاكتين (1-Octene)



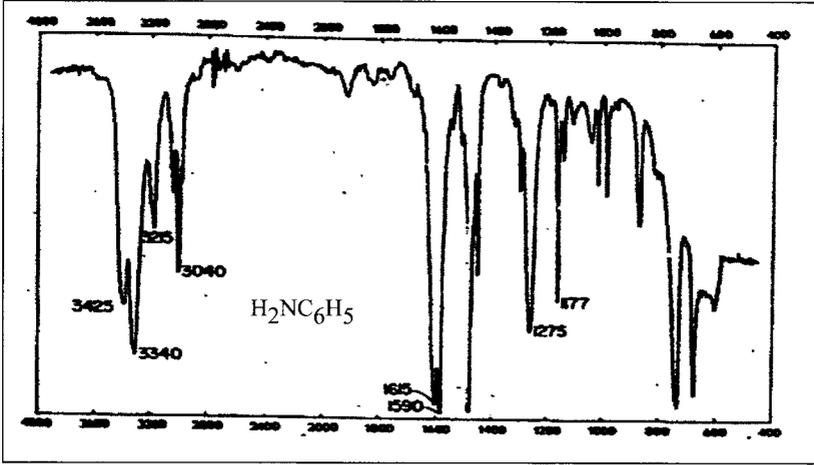
شكل (13-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهكساين (1-Hexyne)



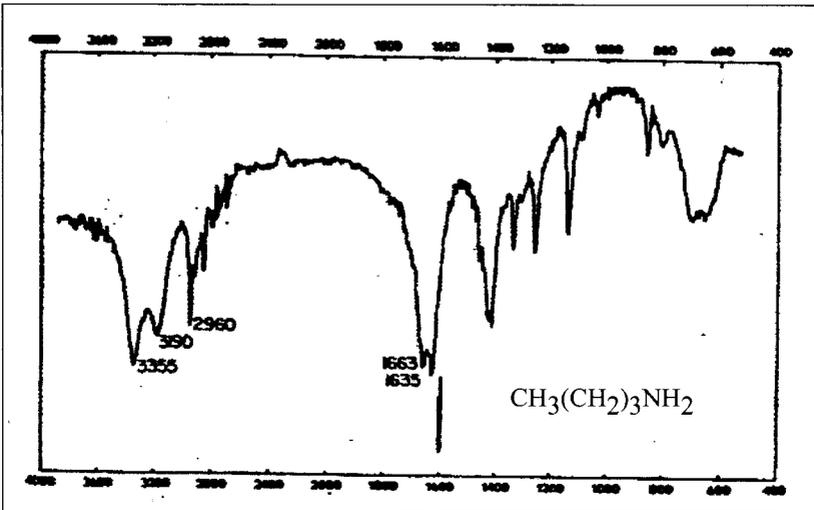
شكل (2-14): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأيزوبيوتانول.



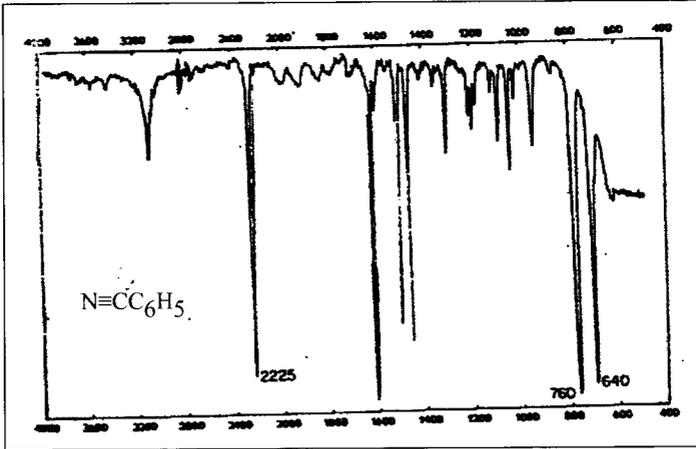
شكل (2-15): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لحمض البرويونك.



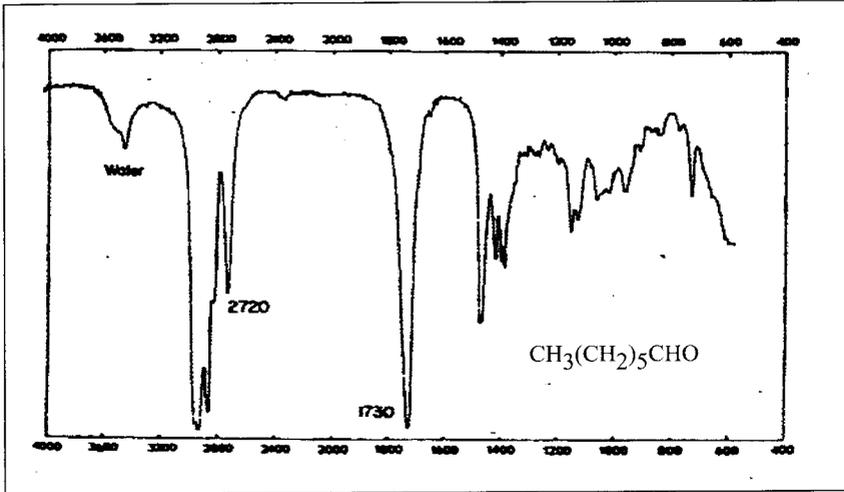
شكل (2-16): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للأنيلين.



شكل (2-17): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبيوتيراميد



شكل (18-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لبنزونيتريل.

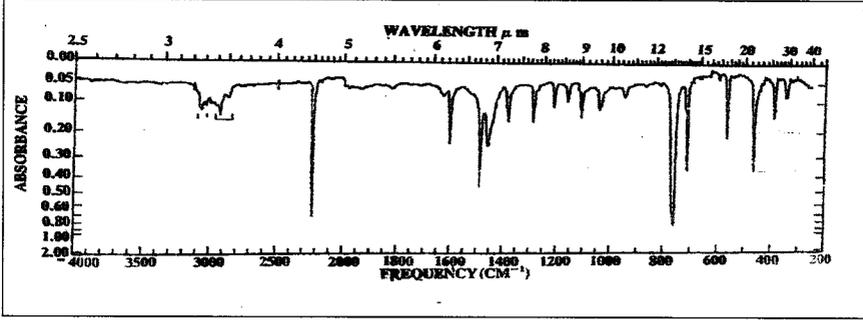


شكل (19-2): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للهبتالدهيد.

التمرين (2-2):

من طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء التالي حددي المجاميع الوظيفية التي

يحويها المركب



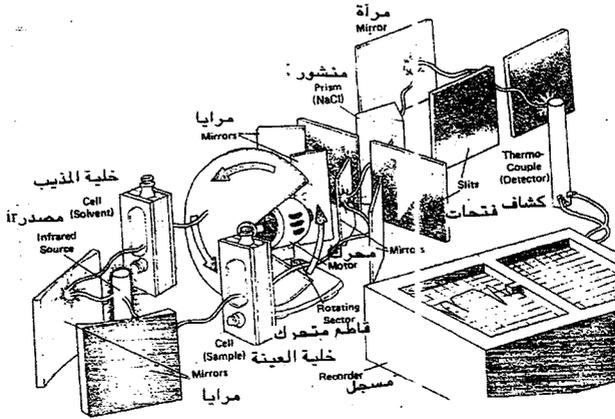
طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون (Proton Magnetic Resonance Spectrometry (NMR)

يشتمل مطياف الطنين النووي المغناطيس (NMR) شكل (2-2) على مغناطيس كهربائي مصقول الأقطاب ذي قطر 20 cm^{-1} وفتحة صغيرة كمصدر لحقل مغناطيسي يمكن التحكم في شدة مجاله بتغيير التيار، كما يشتمل الجهاز على مصدر إشعاع، ويستخدم لهذا الشأن معجل بلوري ذو قوة 60 ميغاسيكل في الثانية (مدى تردد الراديو) للحصول على شعاع كهرومغناطيسي متعامد مع الحقل المغناطيسي. يأخذ حوالي 0.4 ml من العينة السائلة أو على هيئة محلول (5-20%) في أنبوبة زجاجية (5-15 cm)، توضع بين قطبي المغناطيس ويلف حولها ملف لولبي متصل بمصدر أشعة الراديو وتردد ثابت (60 أو 100 ميغاهيرتز حسب الجهاز المستخدم)، إذا كانت العينة سائلة نقية غير لزجة فيفضل استخدامها بمفردها دون مذيب، أما إذا كانت العينة صلبة أو لزجة فيحضر محلول للعينة بإذابة كمية بسيطة منها في كلورفورم ديوتيري (CDCl_3) أو رابع كلوريد الكربون (CCl_4) أو ثاني كبريتيد الكربون (CS_2)، الجدول (2-6) يوضح مواقع خطوط الطيف

للبروتونات بالنسبة لبعض المذيبات المألوفة، هناك شروط لاستخدام هذه المذيبات منها:

1. لا بد أن يكون المذيب مذيباً جيداً.
2. أن يكون متجانس الخواص المغناطيسية.
3. أن يكون خاملاً كيميائياً حتى لا يتفاعل مع العينة.

تضاف كمية بسيطة (1%) من رباعي مثيل سيلان (TMS) كمرجع لطيف NMR، وعند تشغيل الجهاز تغير شدة المجال المغناطيسي حتى تتحقق المساواة من بين تردد الأشعة والمجال المغناطيسي، بامتصاص الأشعة وتغير شدتها يسجل هذا عن طريق مستقبل لتردد الراديو الموصل بالملف المحيط بالعينة في الزاوية اليمنى للمجال المغناطيسي وبملف الإرسال، تكبر الإشارات من الملف المستقبل وتسجل أوتوماتيكياً بمساعدة قلم التسجيل.



شكل (2-20)

تفسير مخطط طيف NMR:

يفسر المخطط بالاعتماد على عدد الإشارات الظاهرة فيه، موقعها، شدتها وانشطاراتها.

1. عدد الإشارات:

توضح عدد الإشارات التي تظهر في طيف المركب تحت الدراسة عدد مجموعة البروتونات المتكافئة الموجودة فيه كما في الشكل (2-21).

2. موقع الإشارات:

عند وضع مركب في مجال مغناطيسي فإن البروتونات غير المتكافئة كيميائياً تمتص في مجالات مغناطيسية مختلفة القوة، هذا لأن المجال المستخدم لا يتداخل مع العزم المغناطيسي النووي فقط ولكنه يؤثر على الإلكترونات المرتبطة حول البروتون نفسه، وهذا يولد مجالاً مغناطيسياً حثياً موضعياً ومعاكساً للمجال المستخدم H_0 عند البروتون وهذا ما يسمى بالحجب shielding ويرمز للحجب σ ، وبالتالي فإن البروتونات المتحجبة shielded تكون ذات معدل حجب (σH_0) ذي قوة أقل من المجال الحقيقي المستخدم:

$$H = H_0 - \sigma H_0$$

ولذلك كلما زاد حجب بروتون تطلب مجالاً أكثر لإحداث الطنين، فمثلاً بروتون مجموعة (OH) في الميثانول ذو مجال مغناطيسي أكثر تأثيراً من بروتونات مجموعة الميثيل؛ لأن ذرة الأكسجين الأكثر سالبية من الكربون تجعل الكثافة الإلكترونية أقل، حول بروتون (OH) مقارنة ببروتونات (CH_3) ، وبالتالي يمتص بروتون (OH) الأقل حجماً عند قوة مجال أقل وبروتونات الميثيل الأكثر حجماً تمتص عند قوة مجال أكثر. كذلك فإن الألكترونات المحيطة بالبروتون تولد مجالاً مغناطيسياً يعاكس أو يقاوم المجال المستخدم عند البروتون حسب موقعها،

فالبروتونات الأروماتية للبنزين تمتص عند مجال أقل بسبب موقعها الذي يولد مجالاً مغناطيسياً مقاوماً للمجال المغناطيسي المستخدم عند البروتون، وهذا يسمى anisotropic deshielding، يظهر لمركب رباعي مثيل سيلان (TMS) حزمة حادة القمة عند أعلى قوة مجال، وذلك لأن التحجب على بروتون silane عالي بسبب ضعف السالبية الكهربية للسيلكون، وتمتص معظم بروتونات المركبات العضوية عند المجال الأقل (الجانب الأيسر) مقارنة بـ TMS، يطلق على بعد مواقع إشارات البروتونات بناءً على التأثيرات الكيميائية بالنسبة للمرجع TMS بالإزاحة الكيميائية chemical shift (δ) التي تقاس بالهرتز وتتناسب مع المجال والشدة المستخدمين في الجهاز.

وبصورة عامة تستخدم أجهزة طنين مغناطيسي بروتوني ذات شدة داخلية مختلفة (100، 60، 40 ميغا سيكل / ثانية) يلاحظ أن رمز الإزاحة الكيميائية (δ) على التدرج لا تعتمد على شدة الجهاز، حيث بقسمة شدة الرنين (resonance frequency) (بقيمة Hz) على شدة المجال المستخدم (H_2) وتضرب في 10^6 ، لذلك فإن قيمة حزمة عند 300 بالنسبة للمرجع TMS وبالنسبة لشدة المجال المستخدم تكون 300 MHz وتظهر عند 1.00 δ (تدرج δ)؛ لذلك تدرج وحدات δ كأجزاء من المليون (ppm)، ولذلك فعند استخدام شدة مجال 600 M Hz تظهر الإشارة أيضاً عند قيمة δ 1.00 لأن موقعها بالنسبة للمرجع 600 Hz

$$\frac{600}{600 * 10^6} * 10^6 = \delta 1.00 * 1.00 pp_m$$

معظم قيم الإزاحة الكيميائية تكون بين صفر إلى 10، حيث δ لمركب TMS = 0 وفي حالة استخدام تدرج τ بدلاً من δ يتكون المرجع 10 حسب العلاقة التالية:

$$\tau = 10 - \delta pp_m$$

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

جدول (2-6): مواقع خطوط الطيف لبروتونات بعض المذيبات

solvent	Molecular Formulae	(δ)
Cloroform	$CDCl_3$	2.7
Dimethyl sulfoxide	$(CD_3)_2SO$	2.5
Acetone	CD_3COCD_3	2.05
N,N-Dimethyl formamide	$(CD_3)_2NCHO$	2.76
Pyridine	C_6H_5N	8.7
Tetrahydrofuran		3.6

يوضح الجدولان (2-7) و(2-8) قيم الإزاحة الكيميائية لأنواع مختلفة من البروتونات.

جدول (2-7) قيم الإزاحة الكيميائية لبعض بروتونات الميثيل، الميثيلين والمثين.

methyl protons	τ	δ	methylene protons/ methane protons	τ	δ
CH_3-C	9.1	0.9	$C-CH_2-C$	8.6	1.4
$CH_3-C=C$	8.4	1.6	$C-CH_2-C=C$	7.8	2.2
$CH_3-C-C=C$	8.9	1.1	$C-CH_2-NR_2$	7.6	2.4
CH_3-Ar	7.7	2.3	$C-CH_2-C-Ar$	7.3	2.7
CH_3-C-NR_2	8.9	1.1	$C-CH_2-NO_2$	5.6	4.4
CH_3-C-NO_2	8.4	1.6	$C-CH_2-C-NO_2$	7.9	2.1
$CH_3-C\equiv N$	8.0	2.0	$C-CH_2-C\equiv N$	7.7	2.3
CH_3-C-OR	8.8	1.2	$C-CH_2-C-OR$	8.5	1.5
$CH_3-C-OAr$	8.7	1.3	$C-CH_2-OR$	6.6	3.4
$CH_3-C(=O)R$	7.8	2.2	$C-CH_2-OAr$	5.7	4.3
$CH_3-C(=O)Ar$	7.4	2.6	$C-CH_2-Cl$	6.5	3.5
$CH_3-C(=O)NR_2$	7.8	2.2	$C-CH_2-Br$	6.6	3.4
$CH_3-C(=O)OR$	8.0	2.0	$C-CH_2-C(=O)OR$	7.7	2.3
$CH_3-C(=O)OAr$	7.6	2.4	methine protons		
$CH_3-C(=O)Br$	7.1	2.9			
CH_3-N	7.7	2.3			
CH_3-NR	7.7	2.3	$C-CH_2-C$	8.5	1.5
CH_3-N-Ar	7.0	3.0	$C-CH_2-Ar$	7.1	2.9
CH_3-NO_2	5.7	4.3	$C-CH_2-C-NO_2$	7.5	2.5
$CH_3-N-CO.R$	7.1	2.9	$C-CH_2-C\equiv N$	7.3	2.7
CH_3-OR	6.7	3.3	$C-CH_2-C(=O)OR$	7.5	2.5
CH_3-OAr	6.2	3.6	$C-CH_2-NO_2$	5.3	4.7
CH_3-S	7.9	2.1	$C-CH_2-OR$	6.4	3.6
CH_3-F	5.7	4.3	$C-CH_2-OAr$	5.4	4.6
CH_3-Cl	7.0	3.0	$C-CH_2-S$	6.8	3.2
CH_3-Br	7.3	2.7	$C-CH_2-Cl$	5.9	4.1
CH_3-I	7.8	2.2	$C-CH_2-Br$	5.9	4.1

جدول (2-8): قيم الإزاحة الكيميائية لبروتونات بعض المركبات العضوية الهامة.

Type of proton	τ	δ	Type of proton	τ	δ
HC=C (isolated)	4.9-4.2	5.1-5.8	HCO-R	0.6-0.3	9.4-9.7
HC=C (conjugated)	4.2-3.4	5.8-6.6	HCO-Ar	0.3-0.0	9.7-10.0
H ₂ C=C(isolated)	5.5-5.0	4.5-5.0	H ₂ N-R	5.0-2.0	5.0-8.0
H ₂ C=C(conjugated)	4.7-4.2	5.3-5.8	H ₂ N-Ar	6.6-4.0	3.4-6.0
HC≡C(isolated)	7.6-7.3	2.4-2.7	HO-R	9.5-6.0	0.5-4.0
HC≡C(conjugated)	7.3-6.9	2.7-3.1	HO-Ar	6.5	4.5
H-Ar	3.5-2.0	6.5-8.0	HO-CO.R	0.0-(-)3.0	10.0-13.0
			HS-R	9.0-8.0	1.0-2.0
			HS-Ar	7.0-6.0	3.0-4.0

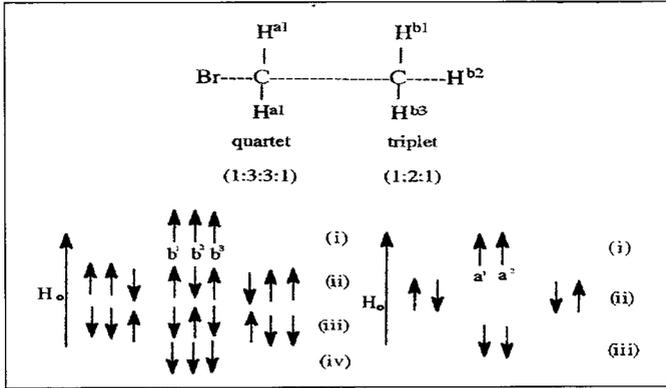
3. شدة الإشارات (مساحة الحزمة):

تتناسب شدة كل حزمة وعدد البروتونات التي تظهر هذه الحزمة، تظهر أغلب الأجهزة تكاملاً يبين قياس المساحة تحت قمة وذلك على شكل رسم متدرج على المخطط NMR يقاس ارتفاع كل تدرج بعدد المربعات البيانية على المخطط؛ حيث تتناسب وعدد البروتونات التي أظهرت الحزمة (انظر شكل 2-21)

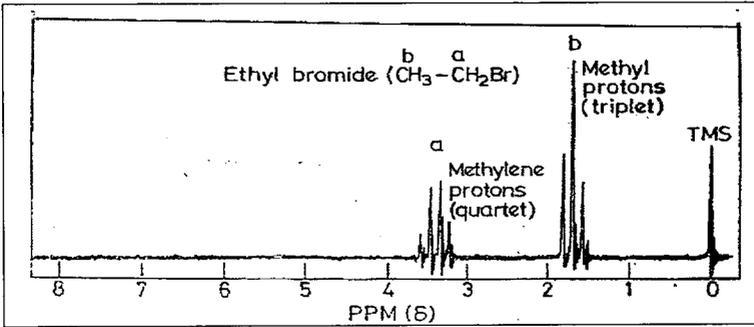
4. انشطار الحزم (ازدواج غزل-غزل) (spin-spin coupling):

هذه الانشطارات مهمة في تحديد البروتونات المجاورة، فيتأثر موقع الطنين لبروتون بواسطة الغزل (البروتونات المجاورة vicinal) ولذلك يعتمد تأثير الحجب على نوع عملية الغزل المتداخل، فإذا كان عزم البروتون المجاور متوافقاً مع المجال المستخدم فإنه يقلل من تأثير الحجب ويزيد تأثير المجال وبالتالي تظهر الحزمة عند مجال أقل (down field) عنها عندما لا يكون هناك ازدواج مع بروتون مجاور، وبالمثل إذا كان توجيه الغزل للبروتون المجاور معاكساً للمجال المستخدم فإنه يزيد من تأثير الحجب ويقلل من تأثير المجال، وفي هذه الحالة تظهر هذه الحزمة عند مجال أعلى (upfield) مما لو لم يكن هناك ازدواج. لذلك يظهر تأثير الازدواج بانشطار الحزمة إلى عدة قمم، فصنف n من البروتونات المتكافئة يشطر حزمة البروتون المجاور إلى n+1 من القمم أو مضاعفاتها عندما تزوج مع مجموعة من

البروتونات على أن هذا التأثير غير هام بعد ثلاث روابط، ويمكن توضيح ازدواج غزل-غزل (spin-spin coupling) بأخذ بروميد الإيثيل شكل (21-2) كمثال: يلاحظ انشطار حزمة الميثيل ($-\text{CH}_3$) إلى ثلاثية (نتاج من الازدواج مع بروتونات $-\text{CH}_2$)، وحزمة $-\text{CH}_2$ تنشط إلى رباعية (نتاج من الازدواج مع بروتونات $-\text{CH}_3$).



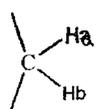
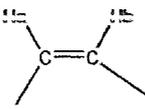
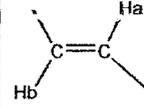
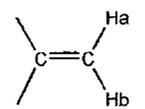
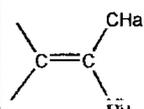
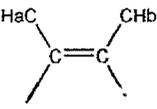
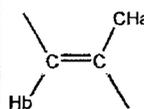
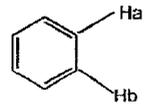
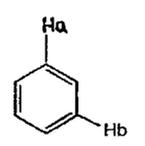
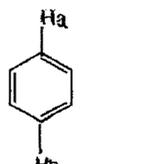
انشطار حزم بروتونات $-\text{CH}_2$ و $-\text{CH}_3$ إلى رباعية وثلاثية على التوالي ناتج من التداخل الممكن لتوجيه الغزل الناتج من بروتونات الميثيل والميثيلين.



شكل (21-2)

وتسمى المسافة بين قمم الحزم المضاعفة (مقياس ازدواج غزل-غزل) بثابت الازدواج J (coupling constant) ويقدر بـ cps أو Hertz، وتكون قيم J في الحزمة المضاعفة متكافئة، الجدول (8-2) يوضح ثابت الازدواج لبعض البروتونات.

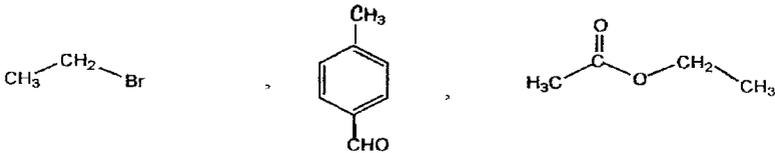
جدول (8-2) غزل-غزل ثابت الازدواج Spin-spin Coupling Constants

Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)	Type	J_{ab} (Hz)
	10-15	 (cis)	6-12	 (trans)	15-18
Ha-C-C-Hb	6-8		0-3		4-10
	1-2	Ha-C-OHb	4-6		0-3
Hb-C-C-C-C-Ha	0	(when no exchange)			
	6-10		1-3		0-1

التمرين (2-3):

ارسم طيف H^1 NMR لكل مركب من المركبات الآتية موضحاً فيه موضع

كل مجموعة من البروتونات.



طيف الكتلة Mass Spectrometry :

في طيف الكتلة تعرض الجزيئات على مصدر عال للطاقة، بحيث تكون طاقة هذا المصدر أكبر بكثير من الطاقة المناسبة لعملية الانتقالات التي تتم في الأطياف السابقة الذكر، وتستخدم لذلك حزمة سريعة الحركة من الإلكترونات، تؤدي هذه الظروف من امتصاص الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر من الجزيء، فيحدث له تأين ويتحول إلى أيونات موجبة، بالإضافة إلى حدوث تكسير رابطة ضعيفة أو أكثر في الجزيء مما يؤدي إلى تكوين أيونات صغيرة (fragments). وبالتالي يحصل على مخلوط من الأيونات الموجبة التي تختلف في الكتلة (m) والشحنة (e) ويتم فصل هذه الأيونات بناء على اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e) باستخدام مجال مغناطيسي أو مجال مغناطيسي ومجال كهربي، تسجل نتائج التحليل وتظهر على هيئة مخطط (طيف الكتلة mass spectrum) يوضح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

مما سبق فإن طيف الكتلة يعتمد على عمليتين أساسيتين:

1. عملية تأين تؤدي إلى تكوين الأيون الجزيئي molecular ion وذلك بفقد إلكترون واحد من الجزيء، وكتلة الأيون الجزيئي تساوي كتلة الجزيء لصغر كتلة الإلكترون.

2. العملية الثانية تكسير الأيون الجزيئي إلى أيونات أصغر يمكن تقديرها.

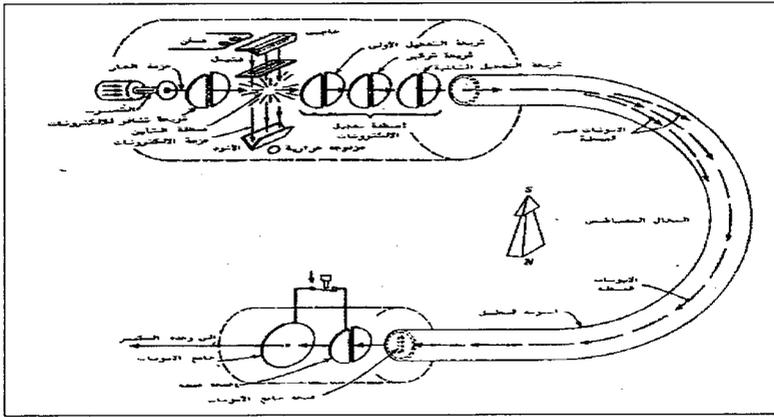
جهاز مطياف الكتلة Mass Spectrometer :

ليس هناك تصميم موحد لأجهزة مطياف الكتلة، ولكنها جميعاً تتوافق مع الغرض من التحليل. ويتكون الجهاز من خمس وحدات رئيسية هي:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Sample handling | 1. وحدة وضع العينة |
| Ionization chamber | 2. حجرة التأين |
| Mass analyzer | 3. محلل الأيونات |
| Ion collector and amplifier | 4. وحدة جمع الأيونات والتكبير |
| Recorder | 5. وحدة التسجيل |

إضافة لما سبق يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية للهواء، يوضح شكل (2)-

(22) الرسم التخطيطي للأجزاء الرئيسية لجهاز مطياف الكتلة.



شكل (22-2)

ويقوم الجهاز بقياس طيف الكتلة للمادة الغازية والسائلة والصلبة، حيث تحول المادة إلى الصورة الغازية بوضع العينة في وعاء يكون الضغط فيه أكبر مرتين من الضغط في حجرة التأين، يتم وضع العينة الغازية بواسطة محقنة حيث تمدد خلال وعاء العينة، أما السائلة فتدخل بواسطة ماصة صغيرة أو بالحقن، تسخن وحدة وضع العينة إلى 200°C ، وإذا كانت درجة انصهار المادة الصلبة أقل من درجة حرارة وعاء العينة تدخل مباشرة.

في حجرة التأين توجد عدة طرق لتأين الجزيئات تتوقف أساساً على نوع العينة

والغرض من التحليل، ومنها التصادم الإلكتروني وتعتبر أكثر الطرق استخداماً، وفيها تعرض المادة في صورتها الغازية في وحدة التأين المفرغة إلى تيار من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 إلكترون فولت، فتتأين الجزيئات وتكون أيونات موجبة الشحنة، ومن الطرق الأخرى التأين بواسطة مجال كهربائي عالي، فتسحب الإلكترونات من الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية لتكوين أيونات موجبة هناك، وطريقة التأين الكيميائي يستخدم في ذلك الميثان.

في محلل الكتلة يتم فصل مخلوط الأيونات الناتجة من وعاء التأين على أساس اختلاف هذه الأيونات في نسبة الكتلة إلى الشحنة (m/e)، وبذلك يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة في وحدة التسجيل.

تفسير طيف الكتلة:

في طيف الكتلة يتناسب ارتفاع الحزمة مع العدد النسبي الوفرة (abundances) للأيونات الناتجة من العينة، فإذا قذفت العينة بتيار إلكتروني ذو طاقة 15-7 إلكترون فولت فالحزمة الأم هي حزمة الأيون الجزيئي وبالتالي الوزن الجزيئي للعينة، وإذا استخدم تيار إلكتروني ذو طاقة 70 إلكترون فولت فإن الوزن الجزيئي الأساسي ينكسر إلى العديد من الأيونات الصغيرة، في هذه الحالة تسمى الحزمة الأكثر وفرة (basepeak) وتأخذ نسبة 100٪، وبقية الحزم تأخذ قيم مئوية نسبة إلى (basepeak). ويزداد ثبات الأيون الجزيئي إذا احتوى على نظام إلكتروني π (عدم تمرکز الشحنة)، وعلى العموم يقل الثبات للأيون الجزيئي حسب الترتيب التالي:

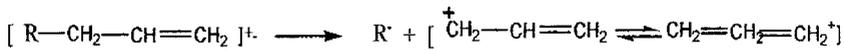
aromatic compounds > conjugated polyenes > alkanes > cycloalkanes > ketones > amines > esters > ethers > carboxylic > branched chain hydrocarbons > alcohols

المركبات التي تحتوي على عدد زوجي من ذرات النتروجين يكون الأيون الجزيئي ذا قيمة فردية.

1. الألكانات Alkans: الألكانات مستقيمة السلسلة يحدث الانشطار فيها بين رابطة كربون-كربون فينتج عن ذلك سلاسل متجانسة مثل البيوتان يكون الانشطار بين كربون 1 وكربون 2 وينتج من ذلك جذر ميثل أو أيزوبيل كربونيوم ($m/e = 43$): أما الانشطار بين كربون 2 وكربون 3 فينتج عن ذلك جذر إيثل وتكوين أيون إيثل كربونيوم ($m/e = 29$) في الألكانات المتفرعة قد يؤدي الانشطار إلى تكوين أيون كربونيوم ثانوي أو ثالثي والتي يعد أكثر ثباتاً من الأيونات الأولية؛ ولذلك فينشطر أيزوبيوتان معطياً أيون أيزوبروبيل كربونيوم الذي يعد أكثر ثباتاً من البرونيوم العادي.



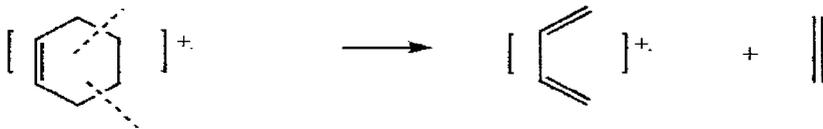
2. الألكينات Alkens: يعطي أيون ألكيل كربونيوم.



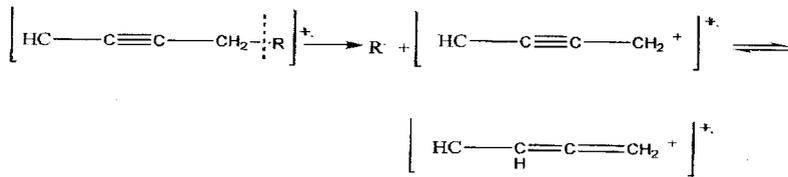
في الألكينات الحلقية

يمثل الهكسين الحلقي الشكل التقليدي الذي يؤدي بعد ذلك إلى تفاعل ديلز-

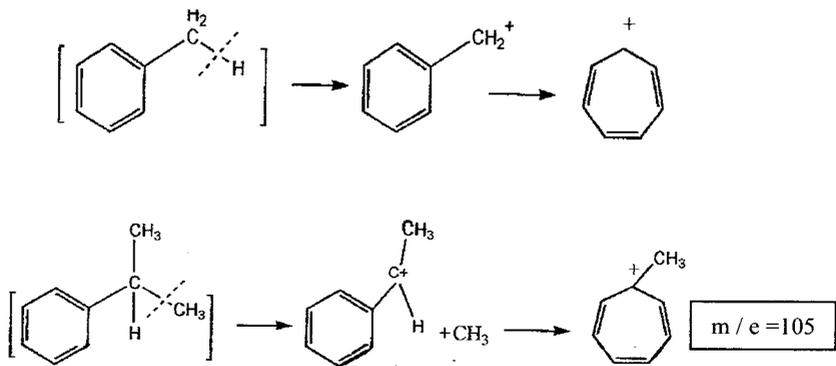
ألدن.



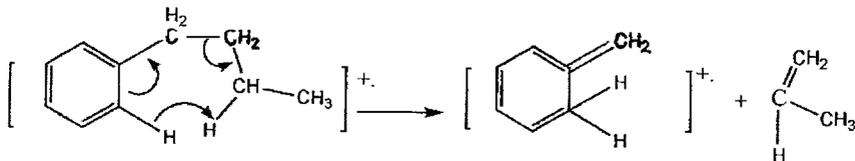
4. الألكاينات Alkynes: يتشابه طيف الألكاينات مع الألكينات.

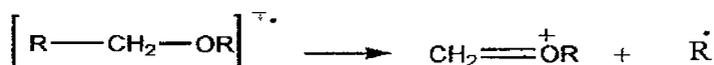


5. الهيدروكربونات الأروماتية: شطر حلقة البنزين يحتاج إلى طاقة عالية؛ ولذلك تعطى الهيدروكربونات عادة إشارة الأيون الجزيئي، وعندما تحمل هذه الحلقة مجموعة ألكيل فإن الانشطار الفصل يحدث من موضع البنزين وينتج أيون C_7H_7^+ (MR = 91) حيث يتوقع أن يكون أيون بنزويل كربونيوم؛ الذي يتعدل إلى أيون تريليوم tropylium.

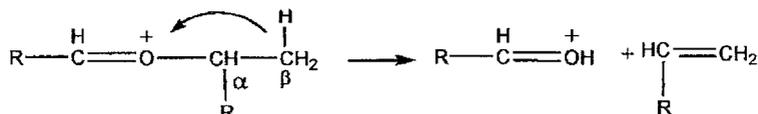


وعندما يتصل بالبنزين مجموعة بروبييل أو أكبر من هذه المجموعة، فإنه يحدث نوع من التعديل يسمى تعديل ماكفرتي McLafferty، فيؤدي إلى تكوين

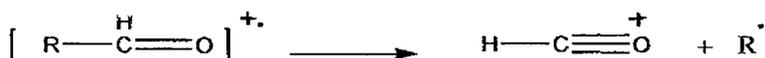
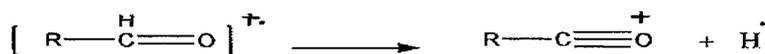




قد يحدث انشطار كربون-أكسجين وينتج أيون كربونيوم، النوع الثالث من الانشطار ويحدث فيه تعديل لأحد أيونات.



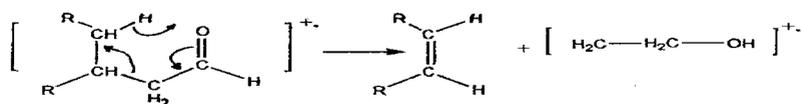
يحدث الانشطار في الألدهيدات عند إحدى الرابطين المتصلة بمجموعة الكربونيل، ويسمى شطر α -cleavage



ثاني أهم انشطار قد يحدث للألدهيدات هو شطر بيتا β -cleavage.



ثالثاً: انشطار للألدهيدات يحدث مع تعديل Mc Lafferty

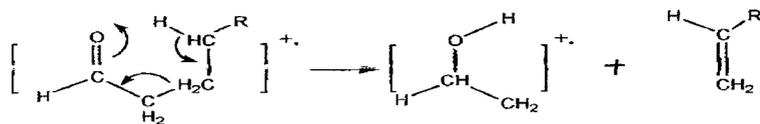


8. الكيتونات Ketones: الكيتونات غير الحلقية تتشابه في انشطارها مع

الألدهيدات حيث تفقد مجموعة الألكيل بكسر ألفا α -cleavage وتفقد مجموع الألكيل الأطول والمتصلة بالكربونيل في 2-butanone. يحدث فقط لمجموعة الإيثيل أكثر من مجموعة الميثيل.

عندما يحتوي الكيتون على الأقل مجموعة الألكيل متصلة بالكربونيل

تتكون من ثلاث أو أكثر من ذرات الكربونيل يحدث فقد لـ (Mc Lafferty)

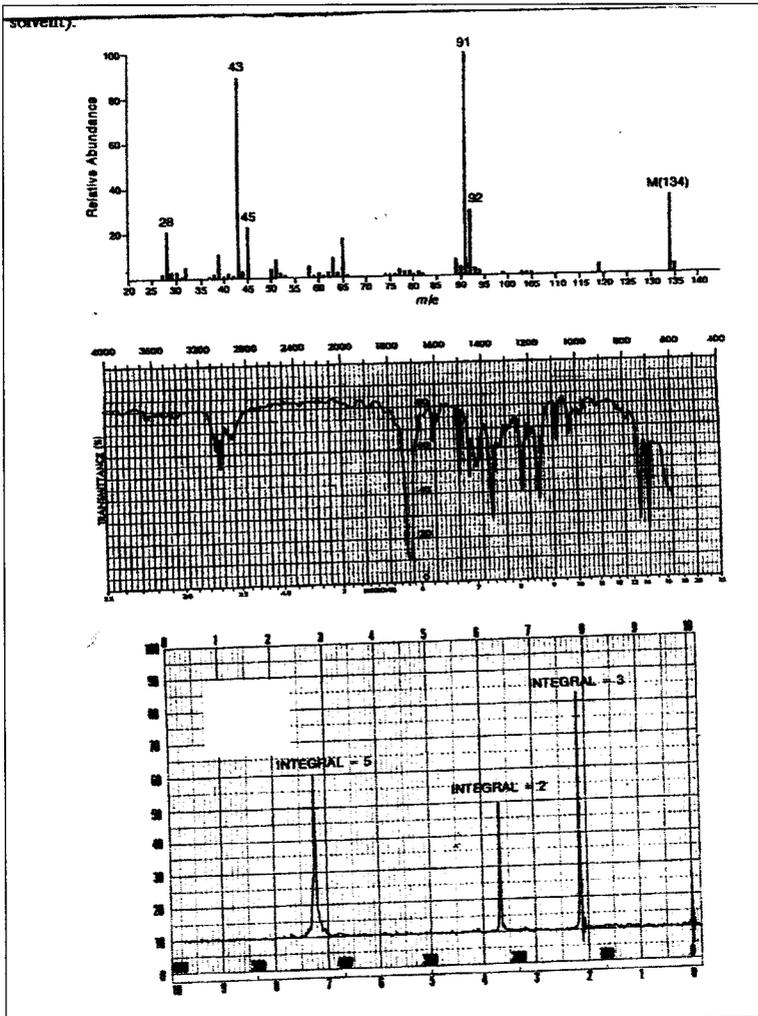


تمثل الأشكال (2-23-25) التكسيترات 2,2,4-trimethylpentane والبنزين

Di isopropyl ether على التوالي.

التمرين (4-2):

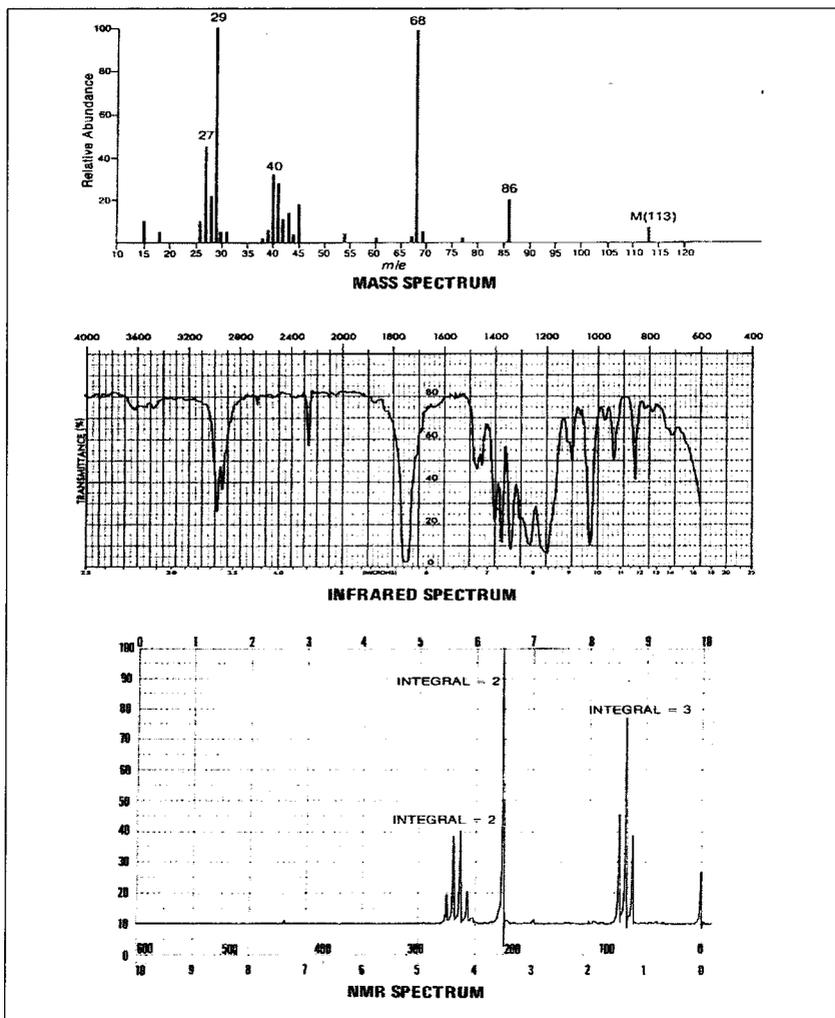
مركب صيغته الجزيئية $C_9H_{10}O$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-23). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-23)

التمرين (2-5):

مركب صيغته الجزيئية $C_5H_7NO_2$ سجل له طيف تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة للبروتون كما في الشكل (2-24). ما هي الصيغة التركيبية للمركب المجهول؟



شكل (2-24)

تقرير عملي (2)

الثوابت الفيزيائية والقياسات الطيفية للمركبات العضوية

التمرين (1):

سجل درجة الانصهار أو الغليان للمركبات التي أمامك في المعمل:

اسم المركب	درجة الانصهار أو الغليان المقاسة	درجة انصهار أو الغليان التي على الزجاجاة

$$\text{النسبة المئوية للخطأ (\%)} = \frac{\text{الدرجة المقاسة} - \text{الدرجة الأصلية} \times 100}{\text{الدرجة الأصلية}}$$

التمرين (2):

كيف يمكن بطريقة سريعة التأكد من أن مادة البنزاميد المحضرة معملياً نقية مقارنة بالمادة الأصلية الموجودة في العبوة؟

التمرين (3):

حدد مجال استخدام الأجهزة التالية مع تطبيق تجربة كل منها وتسجيل النتائج:

اسم المركب والثابت المقاس في التجربة	مجال الاستخدام	الجهاز
		1- بيكنومتر
		2- مكسر أبي Abbe
		3- بولارمتر polarimeter

التمرين (4):

طابق المركبات الآتية مع قائمة امتصاصات المميزة لها في الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) :

بنزاميد ، حمض بنزويك ، بنزونيتريل

308 (w) nothing, 3000–2800, 2230 (s), 1450 (s), 760 (s), 688 (s) (أ)

3200–2400 (s), 1685 (b, s), 705 (s) (ب)

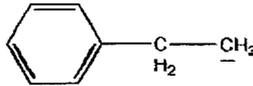
3350 (s), 3060 (m), 1635 (s) (ت)

s = strong , m = medium , w = weak , b = broad

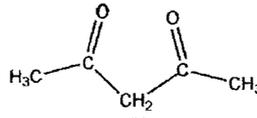
التمرين (5):

طابق البروتونات التي تحتها خط في كل مركب من المركبات الآتية مع الإزاحة الكيميائية الصحيحة (δ)، مع توضيح عدد الانقسامات وسجل المعلومات في الجدول.

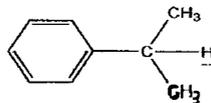
1.



2.



3.



(أ) δ 1.4 ، (ب) δ 3.5 ، (ج) δ 3.0

الشامل في الكيمياء العضوية العملية

عدد الانقسامات	البرتونات المحددة	رقم المركب
		1
		2
		3