



## كيمياء التفاعلات العضوية

(ميكانيكية التفاعلات العضوية – تفاعلات مسماه – كروماتوجرافي)

الفرقة الثالثة بكلية التربية بالغردقة

شعبة الكيمياء

الترم الأول 2023/2022

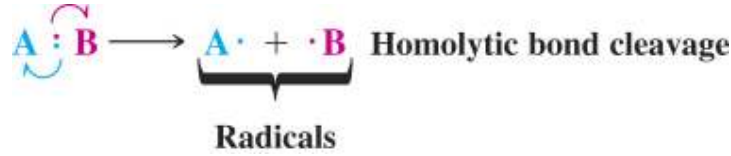
د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

## Chemical reaction (التفاعل الكيميائي)

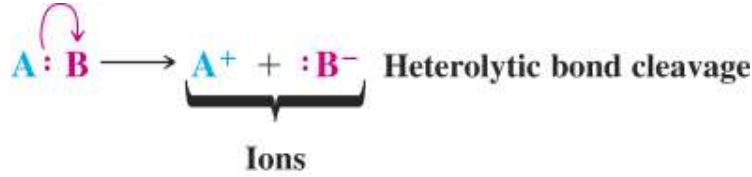
بصفة عامة التفاعل الكيميائي في مجمله عبارة عن كسر روابط كيميائية وتكوين روابط جديدة. ولذا يجب توضيح كيفية التفاعل التي يتم بها تكسير رابطة او تكوين رابطة أخرى.

### Cleavage of Covalent Bonds (كيفية تكسير رابطة تساهمية)

a- Homolytic bond Cleavage: تكسير متماثل للرابطة



b- Heterolytic bond Cleavage: تكسير غير متماثل للرابطة



### Bond making (كيفية تكوين رابطة)

a- Homogenic bond making (تكوين متماثل للرابطة)

أمثلة: تفاعلات جذور حرة

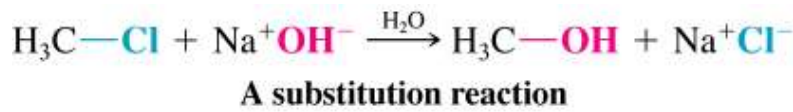
b- Heterogenic bond making (تكوين غير متماثل للرابطة)

أمثلة: تفاعلات قطبية أو قطبية نسبية

## Types of Reactions and Their Mechanisms

بصفة عامة يمكن تقسيم التفاعلات العضوية الى أربع أنواع من التفاعلات.

1- Substitution reactions تفاعلات استبدال

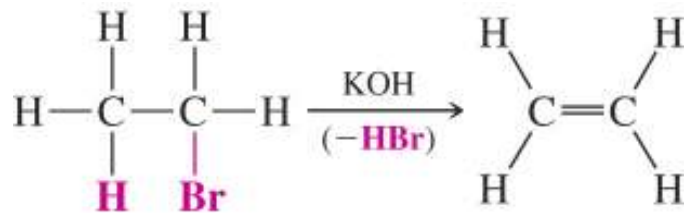


## 2- Addition reactions تفاعلات اضافة



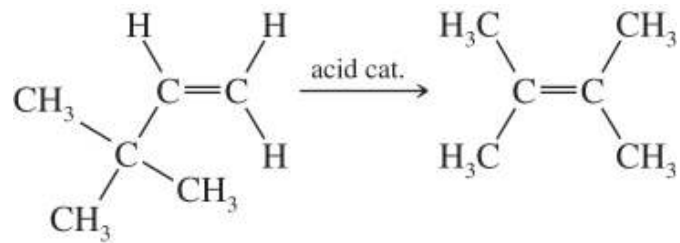
An addition reaction

## 3- Elimination reactions تفاعلات نزع



An elimination reaction

## 4- Rearrangement reactions تفاعلات اعادة ترتيب



A rearrangement

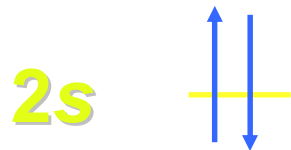
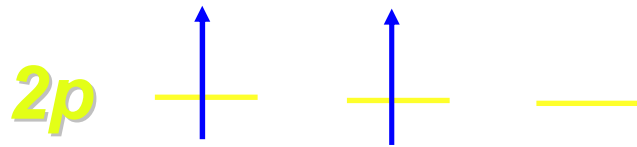
تهجين المدارات وتكوين الروابط في  
الميثان، الأيثان، الأيثيلين، الأسيتيلين

# التركيب الإلكتروني للكربون

- فقط عدد ٢ الكترون غير مزدوج

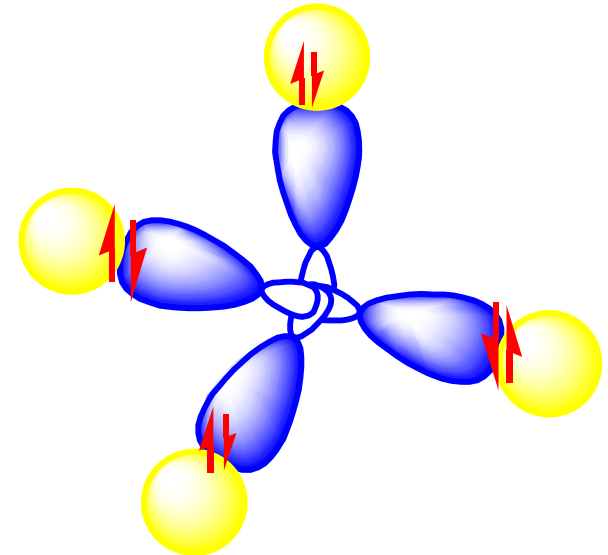
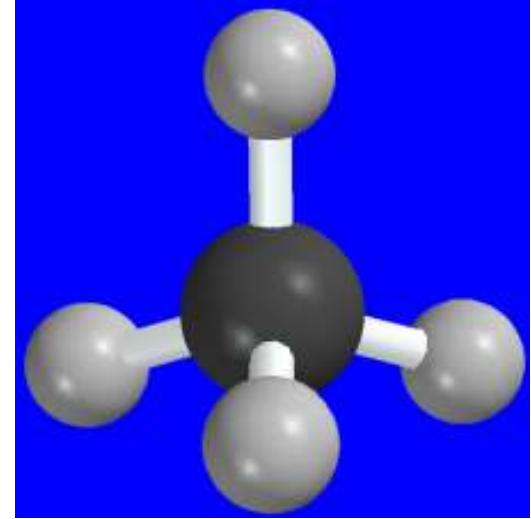
- لذا المقدره على الأرتباط بعدد ٢  
ذرة هيدروجين فقط

- هل الكربون ثنائى التكافؤ!!!!



# التركيب الفراغي للميثان

- الشكل الفراغي: رباعي السطوح هرمي الشكل
- مقدار الزاوية =  $109.5^\circ$
- طول الرابطة  $C-H = 110 \text{ pm}$
- هذا يدل على ان الكربون رباعي التكافؤ.
- وهذا يعزى الى التهجين.



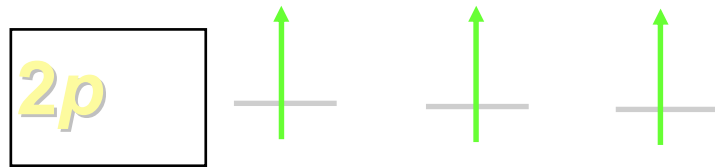
# مدارات مهجنة من نوع $sp^3$



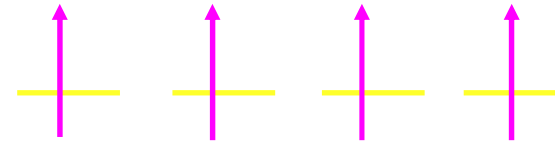
اثارة الكترون من المدار 2s الى المدار 2p



# مدارات مهجنه من نوع $sp^3$



تهجين عدد واحد مدار من  $2s$  مع عدد ثلاثة مدارات من  $2p$

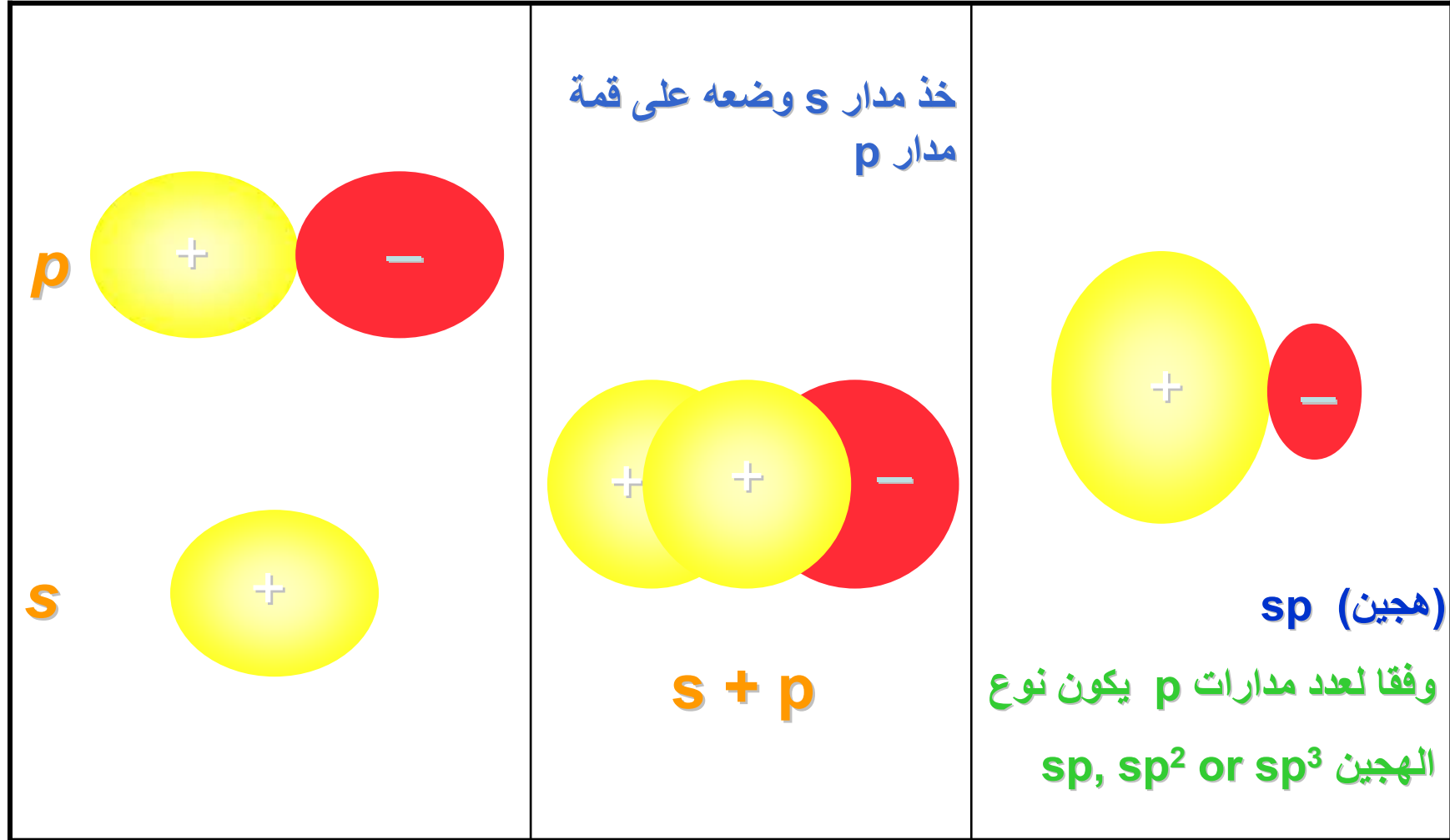


النتج: هو أربع مدارات مهجنه (متكافئه) من نوع  $sp^3$



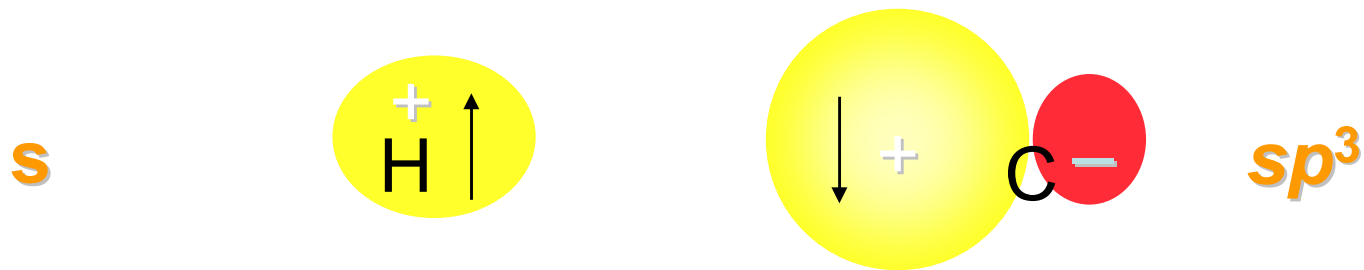


# شكل المدارات المهجنة من نوع $sp^3$



# الرابطة سيجما C—H

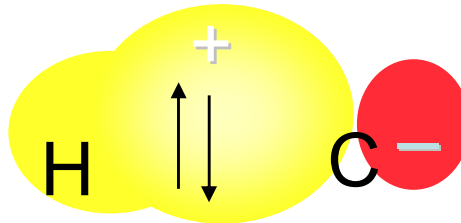
- تداخل مدار نصف ممتلئ من  $s$  مع مدار نصف ممتلئ من هجين  $sp^3$



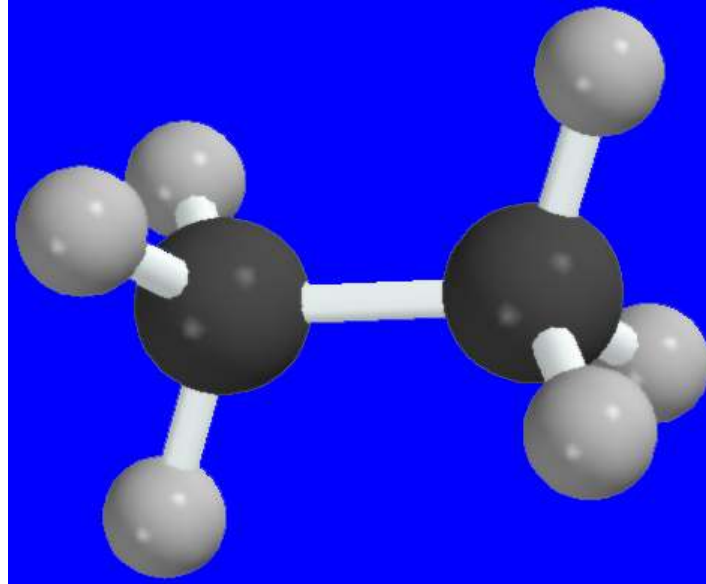
يعطى:

H—C  $\sigma$  bond

هجين من نوع  $s-sp^3$



# التركيب الفراغي للأيثان

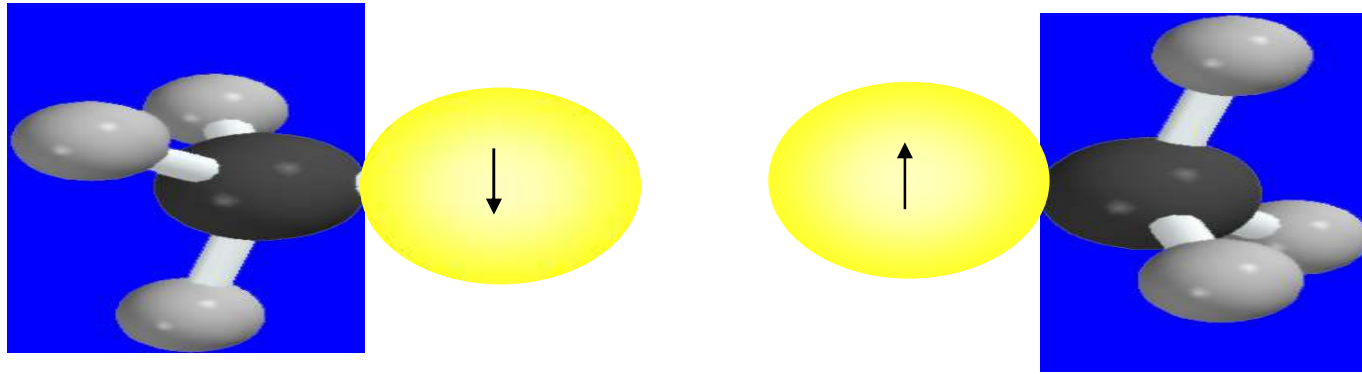


- الشكل الفراغي: رباعي السطوح هرمي الشكل عند ذرات الكربون

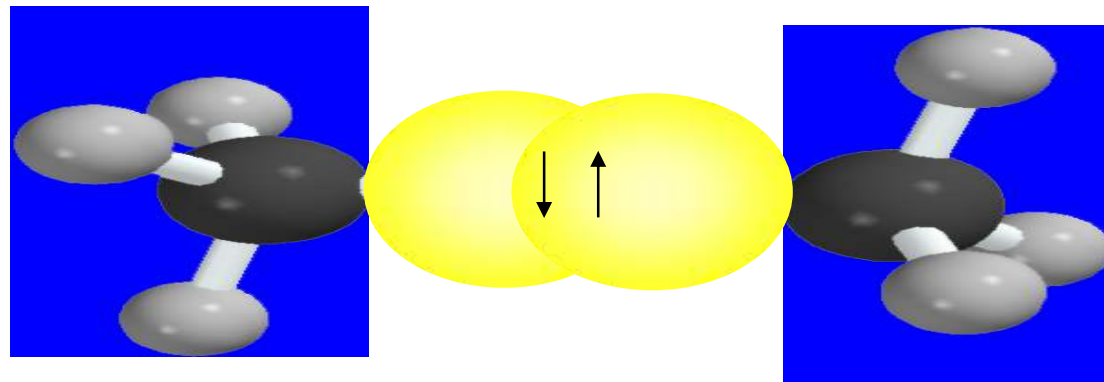
C—H = طول الرابطة 110 pm

C—C = طول الرابطة 153 pm

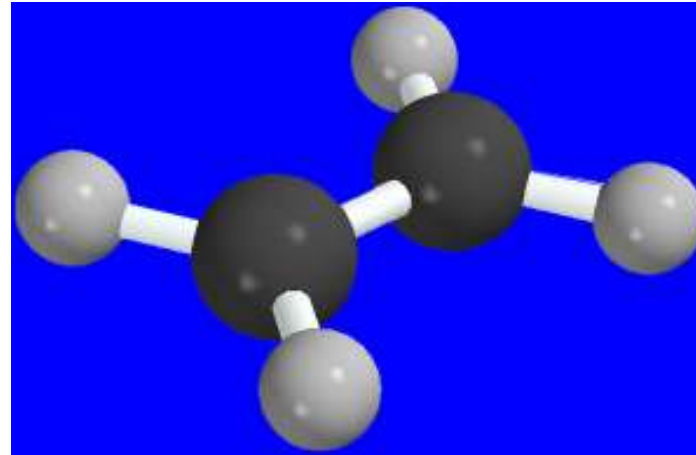
# الرابطة سيغما C-C



C—C  $\sigma$  bond, هجين من نوع  $sp^3-sp^3$



# التركيب الفراغي للأيثيلين

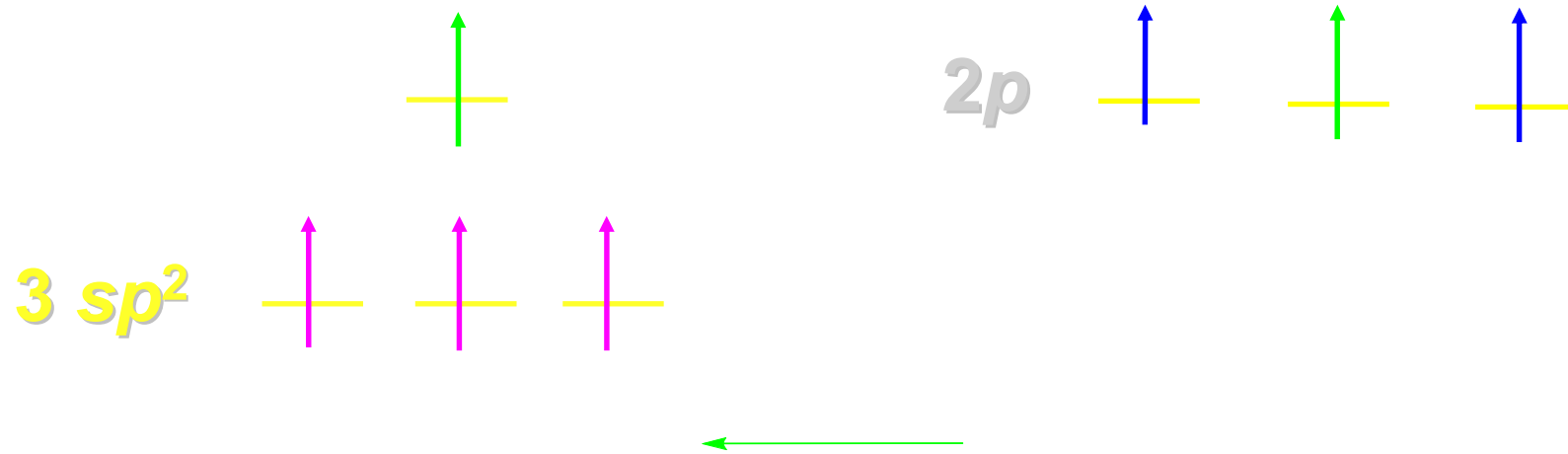


مستو الشكل

$120^\circ$  تقارب : زوايا الرابطة

أطوال الروابط :  
C-H = 110 pm  
C=C = 134 pm

# هجين من نوع $sp^2$



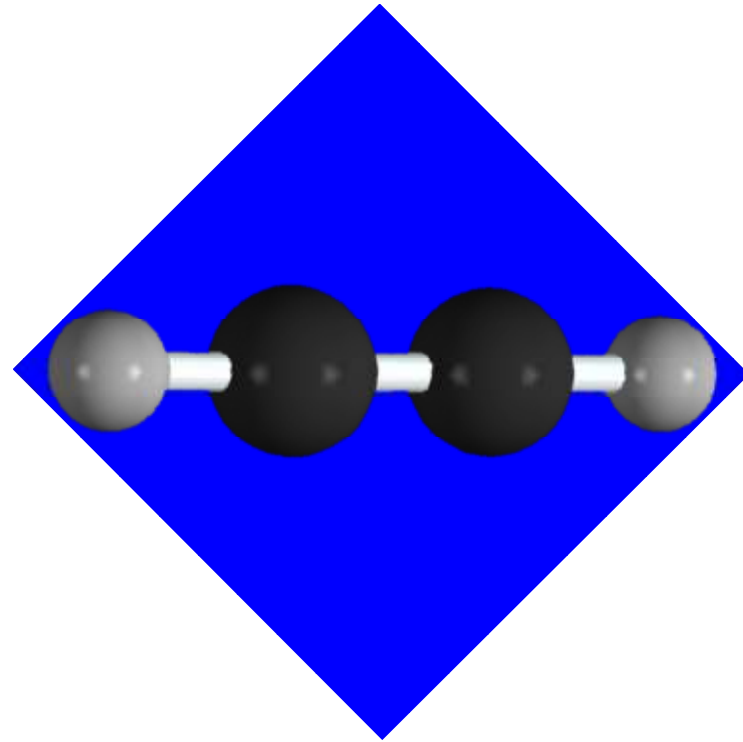
الناتج: هو ثلاث مدارات مهجنة (متكافئه) من نوع  $sp^2$

بالإضافة الى عدد واحد مدار  $p$  لم يدخل في التهجين (حيث

انه مشترك في تكوين عدد واحد رابطة ثنائيه من نوع  $\pi$ )



# التركيب الفراغي للأستيلين



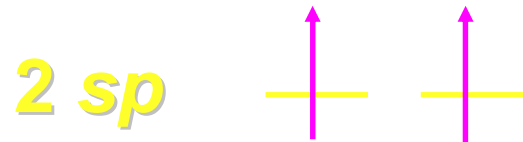
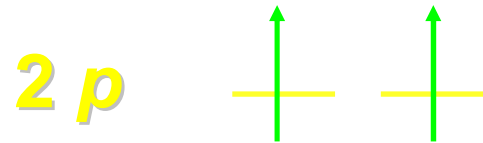
خطى الشكل

زوايا الرابطة:  $180^\circ$

أطوال الروابط:  $\text{C—H} = 106 \text{ pm}$

$\text{C}\equiv\text{C} = 120 \text{ pm}$

# هجين من نوع $sp$



النتيجة: هو عدد ٢ مدار مهجن (متكافئه) من نوع  $sp$

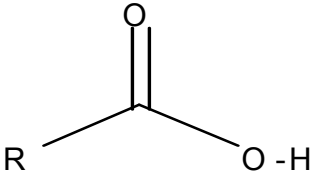
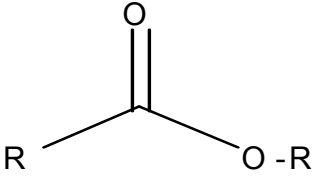
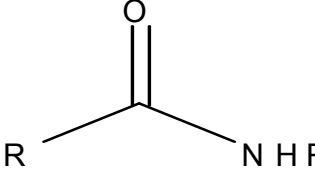
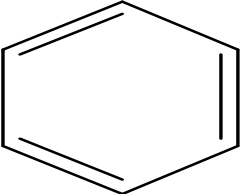
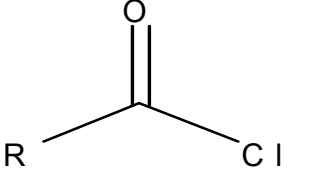
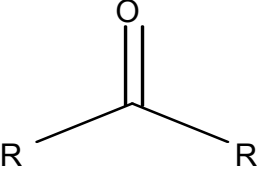
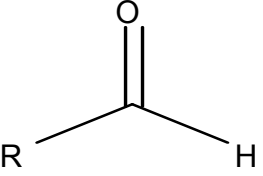
بالإضافة الى عدد ٢ مدار  $p$  لم يدخل في التهجين (حيث انهم

مشاركين في تكوين عدد ٢ رابطة ثنائيه من نوع  $\pi$ )



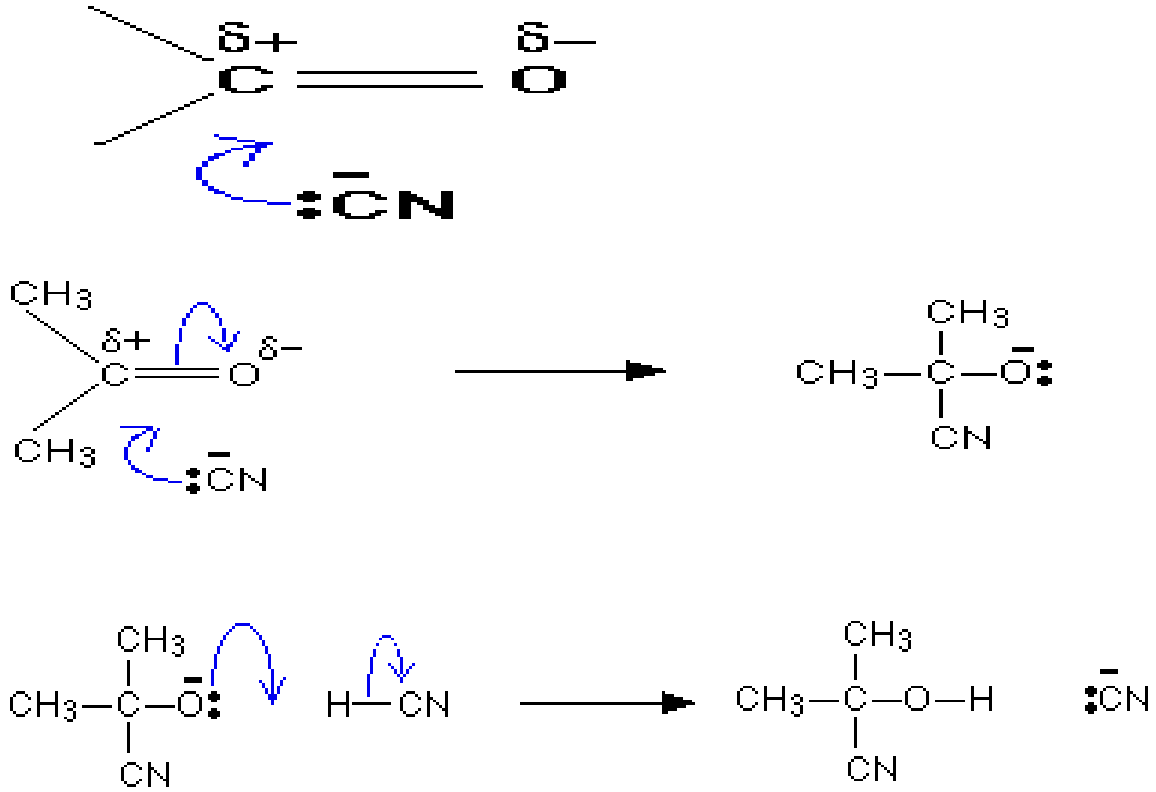


# Common Functional Groups (المجموعات الفعالة)

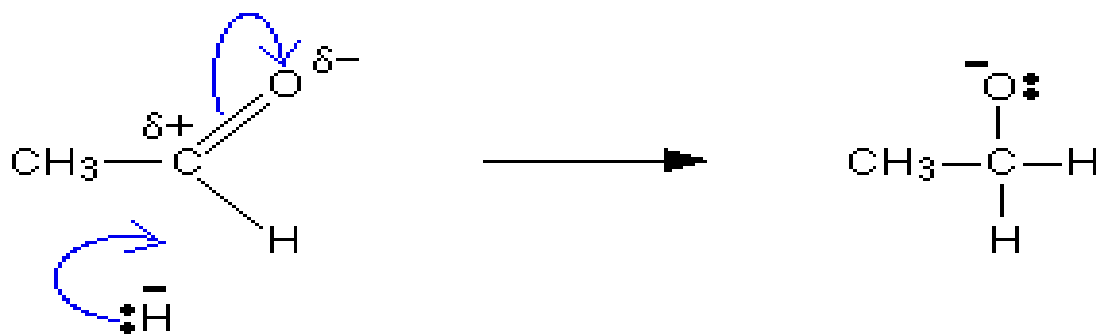
$R-H$	alkane		carboxylic acid
$RHC=CHR$	alkene		ester
$R-C\equiv C-R$	alkyne		amide
	aromatic		acid chloride
$R-O-H$	alcohol	$R-NH_2$	amine
$R-O-R$	ether	$RHC=NH$	imine
	ketone	$R-C\equiv N$	nitrile
	aldehyde		

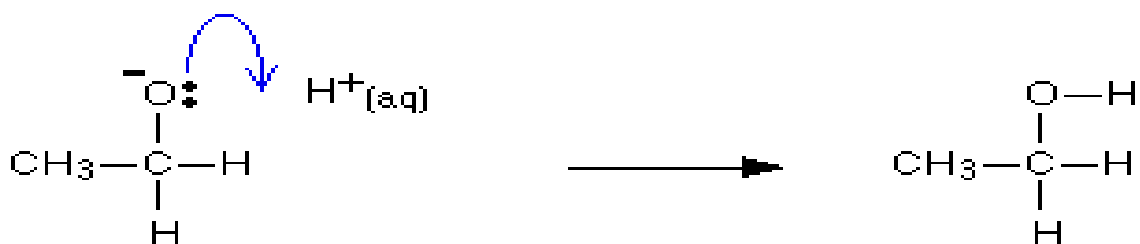
تفاعلات الاضافة النيكليوفيلية

1- اضافة سيانيد الهيدروجين:

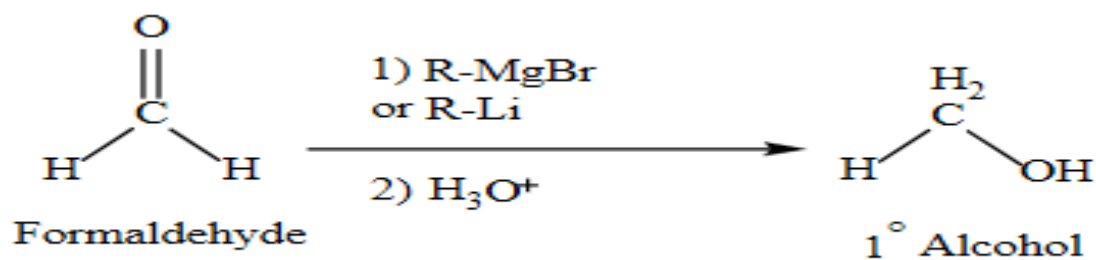
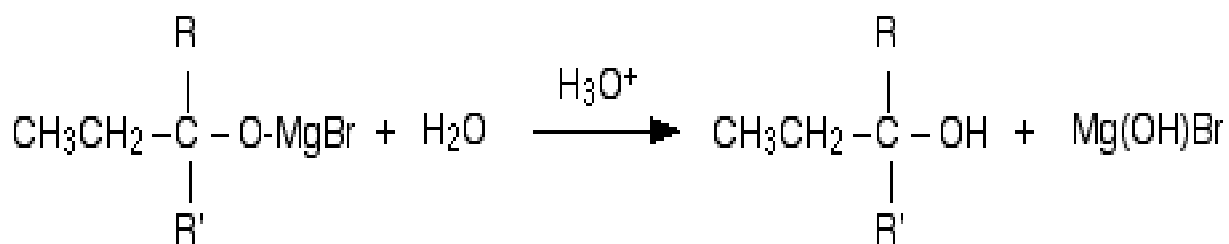
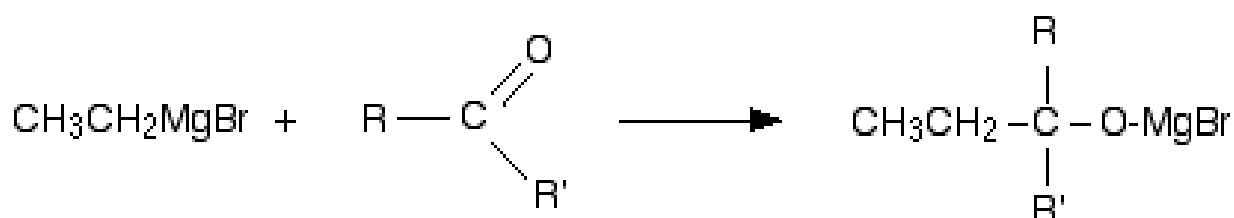


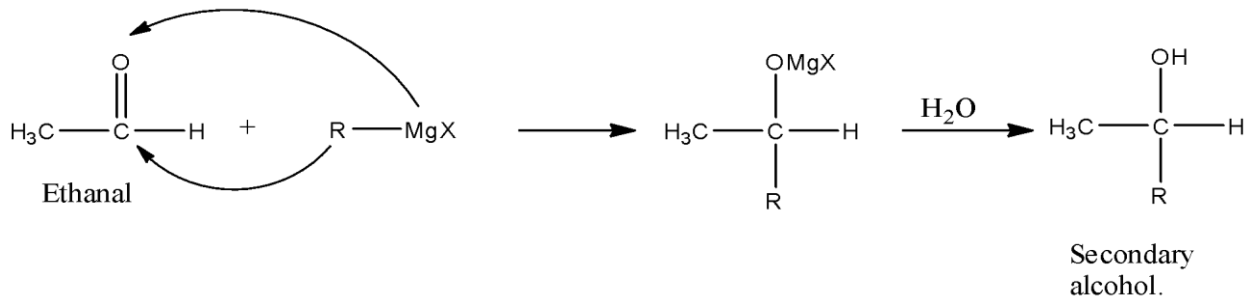
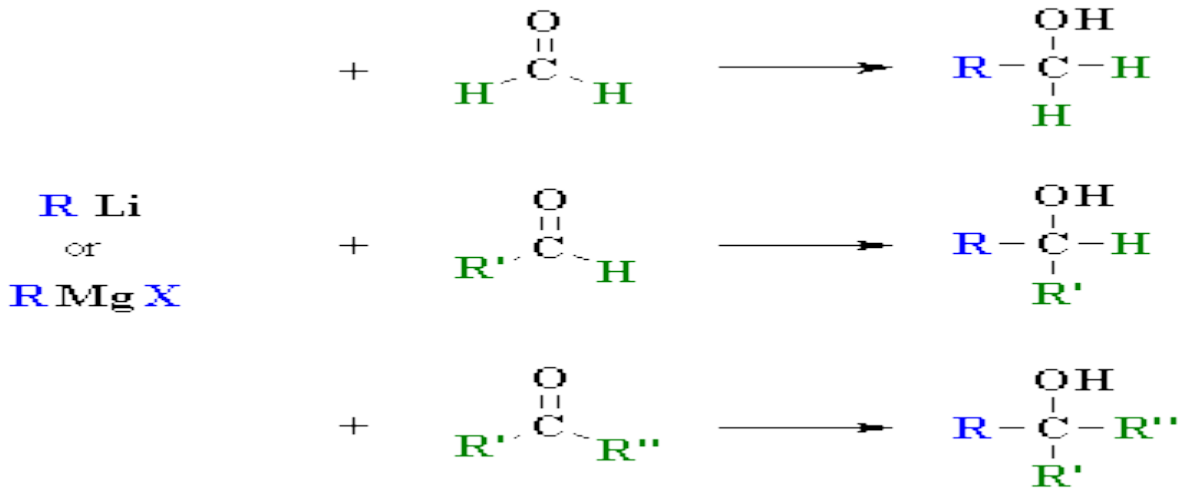
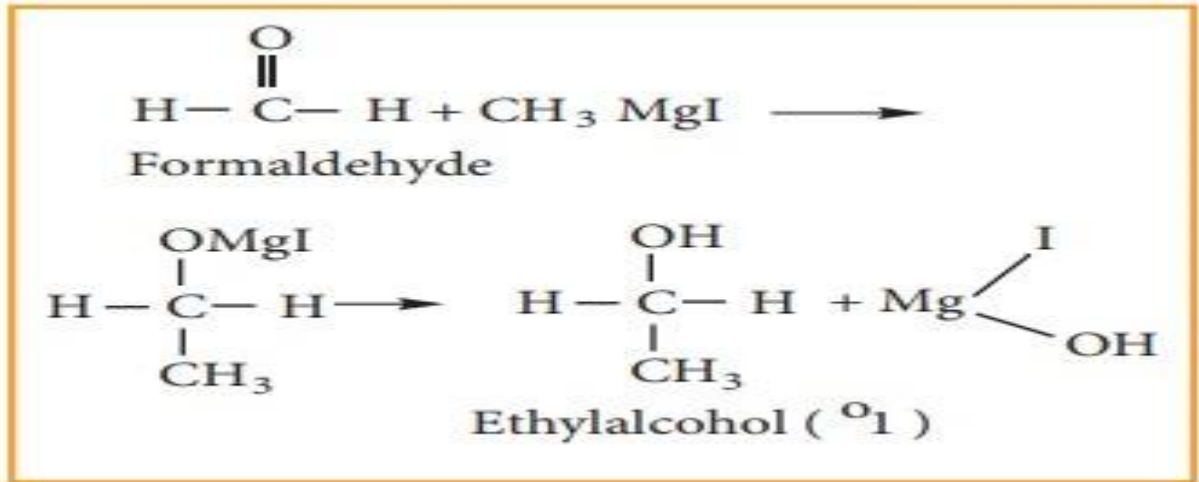
2- اختزال الألدهيدات و الكيتونات:

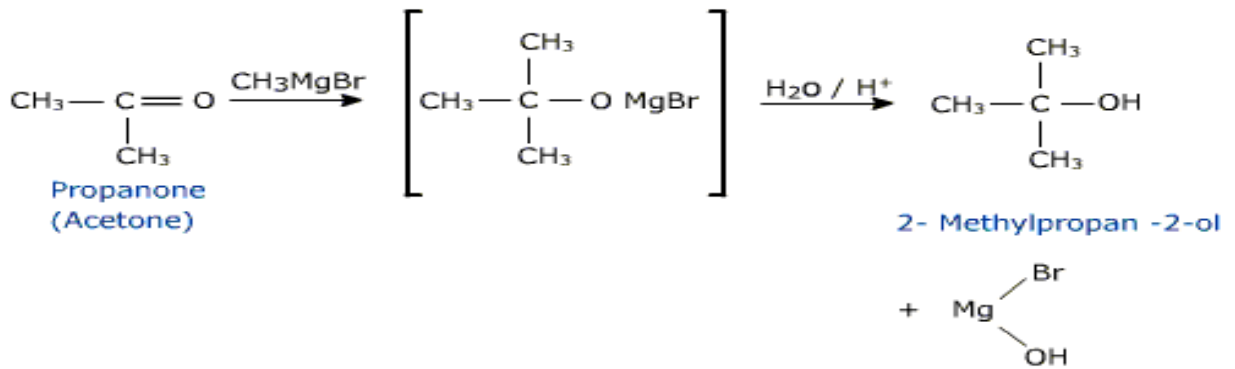
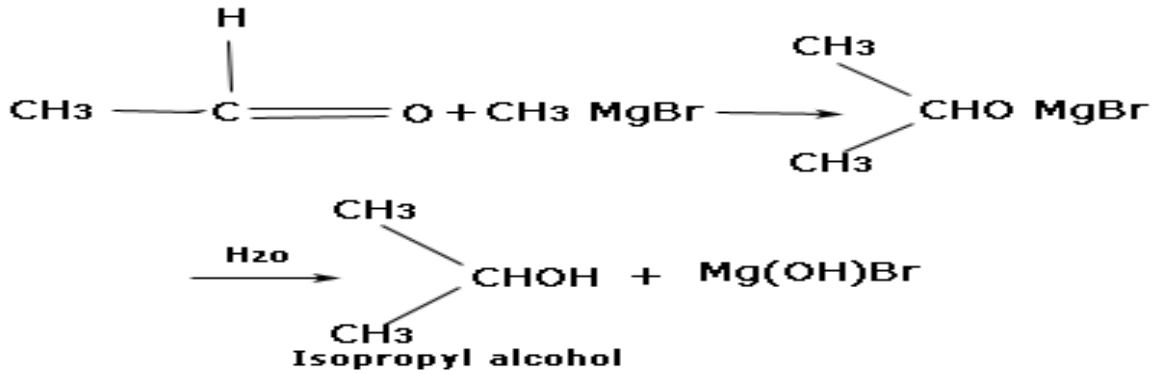




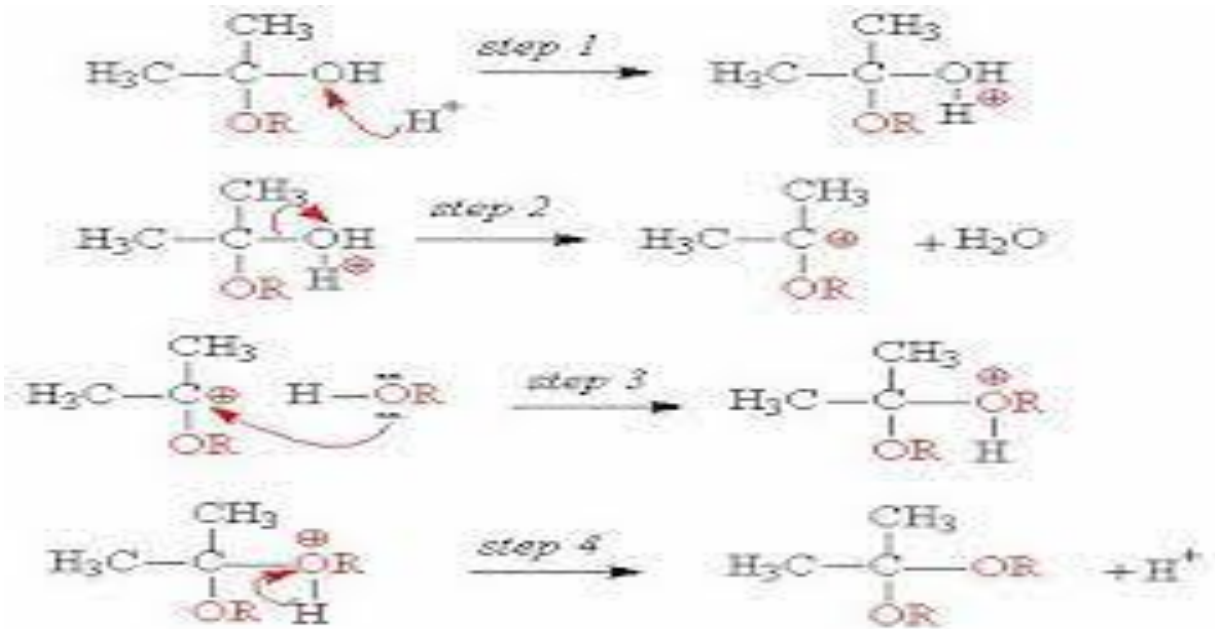
3- اضافة كاشف جرينيارد:



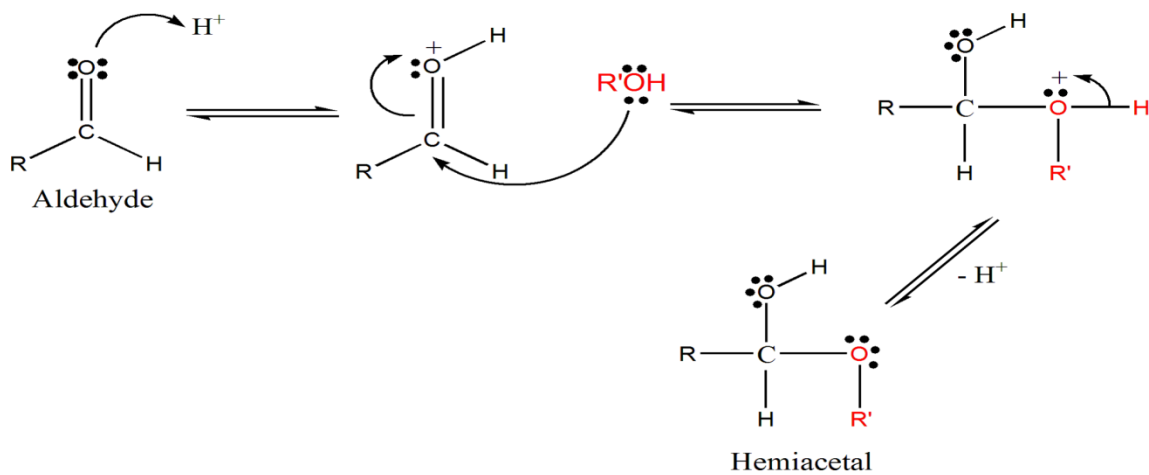




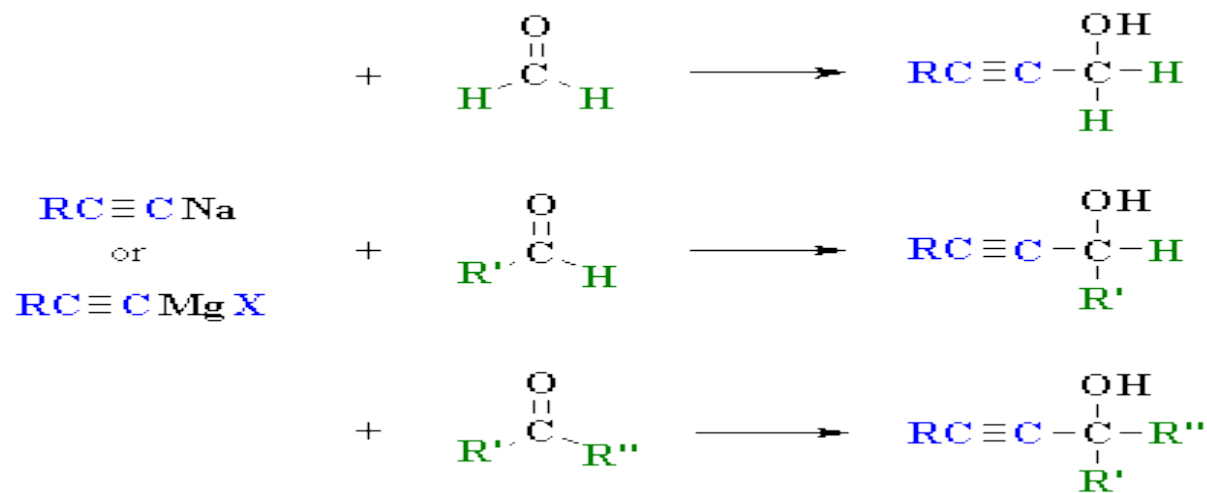
4- اضافة الكحولات للدهيدات و الكيتونات (تكوين الالستال):



تفاعلات الاضافة النيكلوفيلية

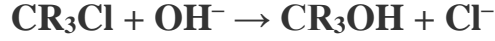


5- اضافة الأستيلين:



## Nucleophilic Substitution الاستبدال النيوكليوفيلي

نوع من أنواع تفاعلات الاستبدال بحيث فيه تحدث عملية استبدال لمجموعة او ذرة في مركب ما بأيون او جزيء نيوكليوفيلي:



.  $\text{OH}^-$  و هنا نلاحظ أن النيوكليوفيل هو أيون

### Nucleophilic Substitution ميكانيكية الاستبدال النيوكليوفيلي

هناك احتمالين لميكانيكية تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي . ففي تفاعلات الأستبدال من الدرجة : الأولى فإنه يتكون أولا أيون الكربونيوم الموجب

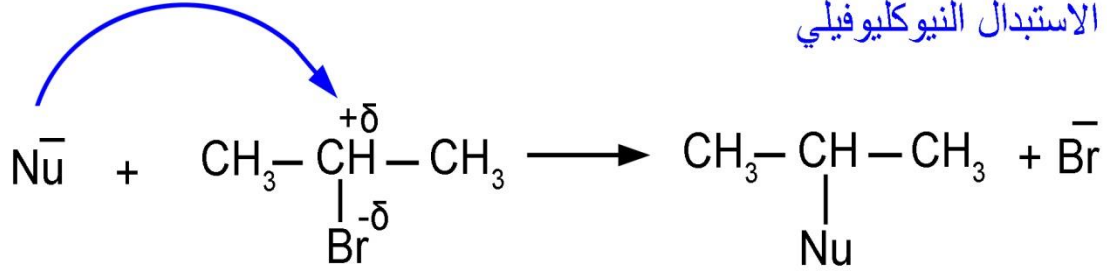


: و أيون الكربونيوم يتفاعل مع النيوكليوفيل



مهاجمته من أي جانب . و على  $\text{OH}^-$  مستوي السطح و عليه يستطيع أيون  $\text{CR}_3^+$  فأيون (الثلاثة مختلفة) فإنه R النقيض من ذلك ، فلو أن الجزيء الاصلي نشط بصريا (مجموعات . ينتج خليط راسيمي (عديم الفعالية الضوئية) للنواتج الناتجة عن التفاعل و هنا يتم افتراض ميكانيكية تفاعل مختلفة تعرف باسم تفاعلات الاستبدال من الدرجة الثانية و في نفس الوقت الذي ينفصل فيه R التي تفترض بان أيون النيوكليوفيل يتجه الي المجموعة أيون الكلوريد عن الجزيء و هنا بالطبع تعكس هيئة الجزيء ، فلو كان الجزيء نشط بصريا . فإن الناتج يكون حامل بصريا و يعرف مثل هذا التأثير باسم انقلاب والدين

الاستبدال النيوكليوفيلي



، من المهم ان تطلع على تعريفاتها أولاً. SN1 و SN2 لفهم طبيعة الاختلاف بين تفاعلات لكونهما متماثلان ، ولكن هناك SN1 و SN2 دائما ما يتم الخلط وعدم الدقة بشكل عام بين تعتبر هذه التفاعلات من تفاعلات SN2. بعض الخصائص المحددة التي تميز وتفرق من الدرجة الأولى والدرجة الثانية Nucleophilic Substitution الاستبدال النيوكليوفيلي وتشمل هذه التفاعلات الجزء المتبرع بزوج من الإلكترونات مع الجزء المستقبل لهذه الإلكترونات. يلعب المذيب دوراً مهماً جداً في تحديد مسار التفاعل. إن فهم الخصائص SN1 و SN2 الفيزيائية للهالوكانات ضروري لفهم آلية او ميكانيكية تفاعلات

SN1 و SN2 الفرق بين

يتمثل الاختلاف الرئيسي بين هذين النوعين من التفاعلات في دراسة الخصائص المختلفة للمجموعة المغادرة التي تساعدنا في اكتشاف مسار التفاعل. ولفهم النقاط الأساسية التي تميز كل من تفاعلات SN1 و SN2 عن بعضها البعض من خلال النقاط التالية:

تفاعلات SN1

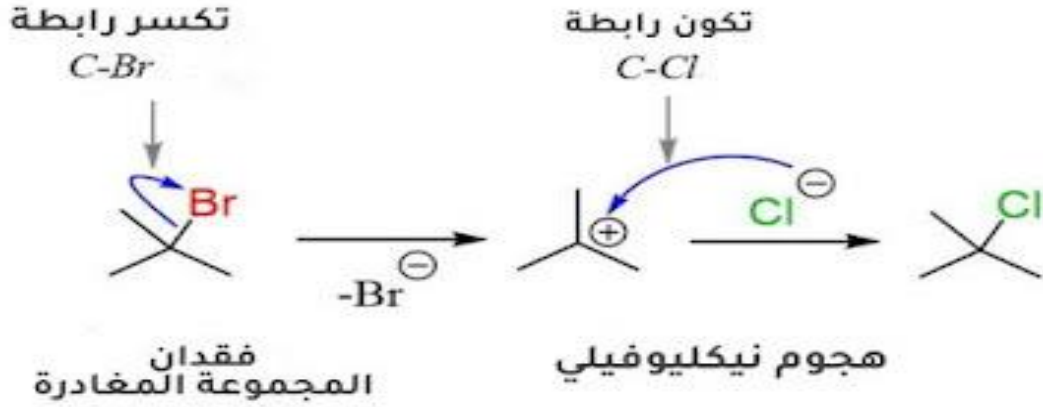
1- يزداد معدلة كلما زاد التفرع عند أو بالقرب من مركز التفاعل

2- من التفاعلات ذات المرتبة الأولى



- 3- يكون مركز التفاعل ثلاثي أو أولي
  - 4- يتم أفضل في المذيبات البروتونية ويزداد كلما زادت قطبية المذاب
  - 5- تتكون هذه الميكانيكية من خطوتين
  - 6- كجزء وسيط من التفاعل Carbocation يتم تكوين أيون الكربون الموجب
  - 7- لا توجد رابطة جزئية تتشكل مع الكربون أثناء هذا التفاعل
  - 8- هناك العديد من الخطوات في هذه التفاعلات والتي تبدأ بإخراج المجموعة المغادرة أثناء هجوم النوكليوفيل
  - 9- مسارة الفراغي يؤدي إلى تكون خليط من النواتج سز وترانس
  - 10- توجد إمكانية للتعديل الجزيئي
- مثال عليها التفاعل التالي:

## ميكانيكية $S_N1$



### تفاعلات $S_N2$

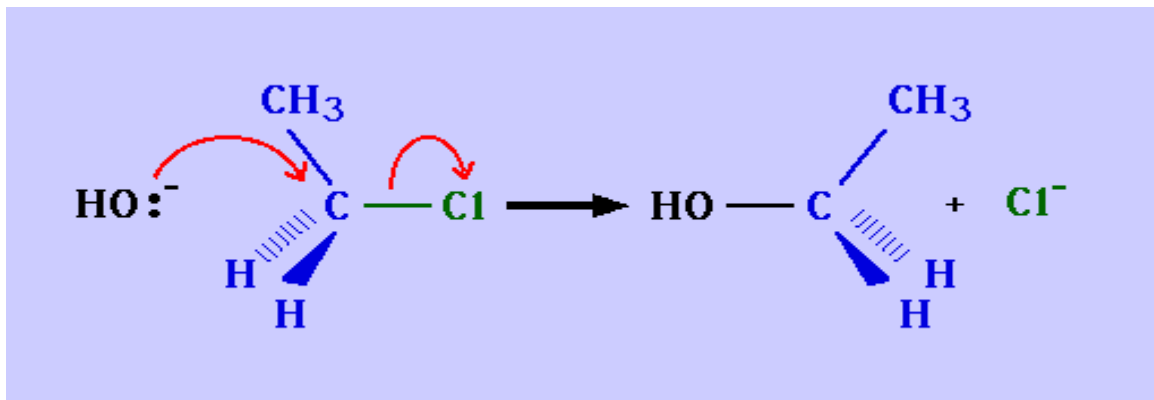
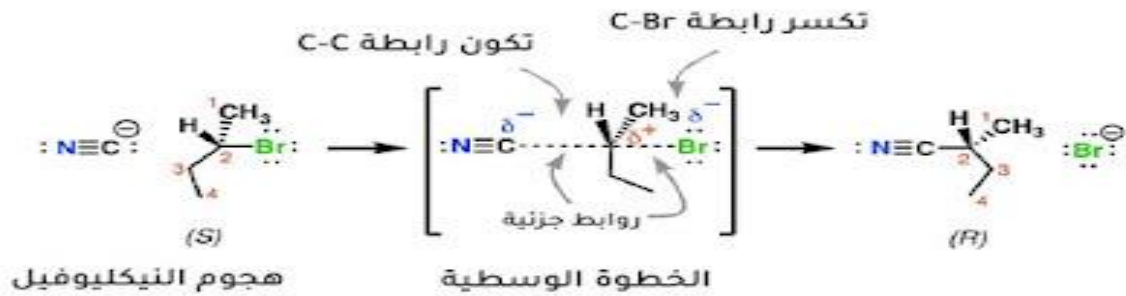
- 1- يقل معدل كلما زاد التفرع عند أو بالقرب من مركز التفاعل
- 2- من التفاعلات ذات المرتبة الثانية
- 3- يكون مركز التفاعل أولي
- 4- يتم أفضل في المذيبات القطبية غير البروتونية
- 5- ميكانيكية مكونة من خطوة واحدة فقط
- 6- لا يتشكل الكربون الموجب أثناء التفاعل
- 7- يشكل الكربون رابطة جزئية مع النوكليوفيل المهاجم والمجموعة المغادرة.
- 8- تتم العملية في خطوة أو دورة واحدة فقط ، تحتوي على خطوة أو مرحلة وسطية واحدة.

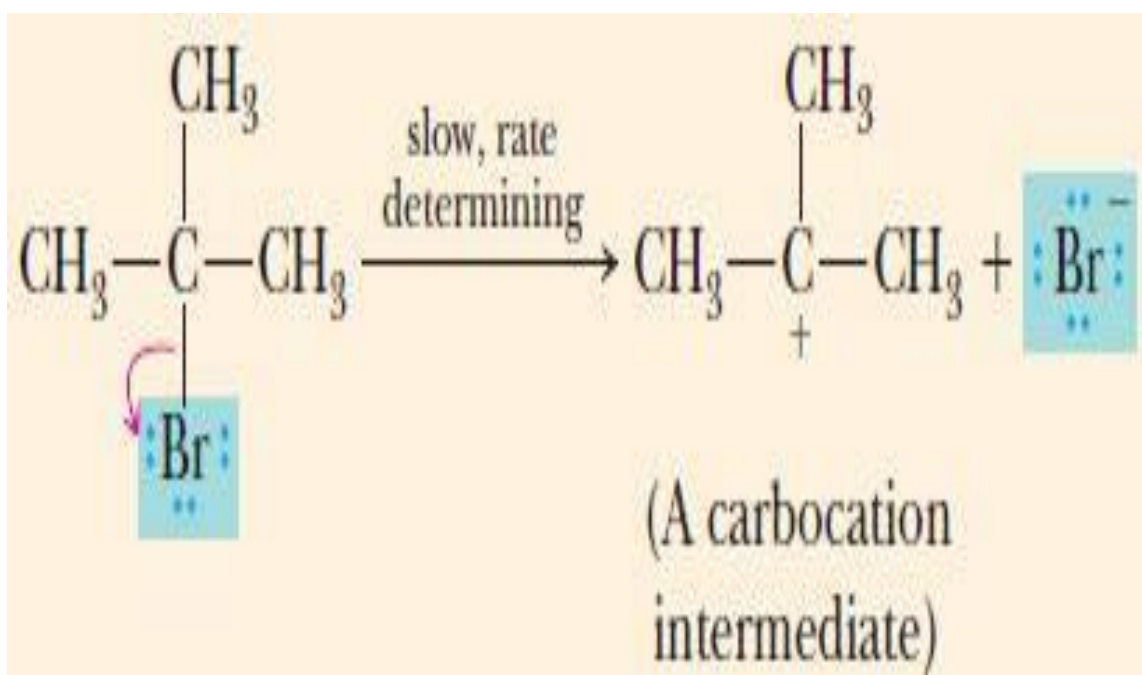
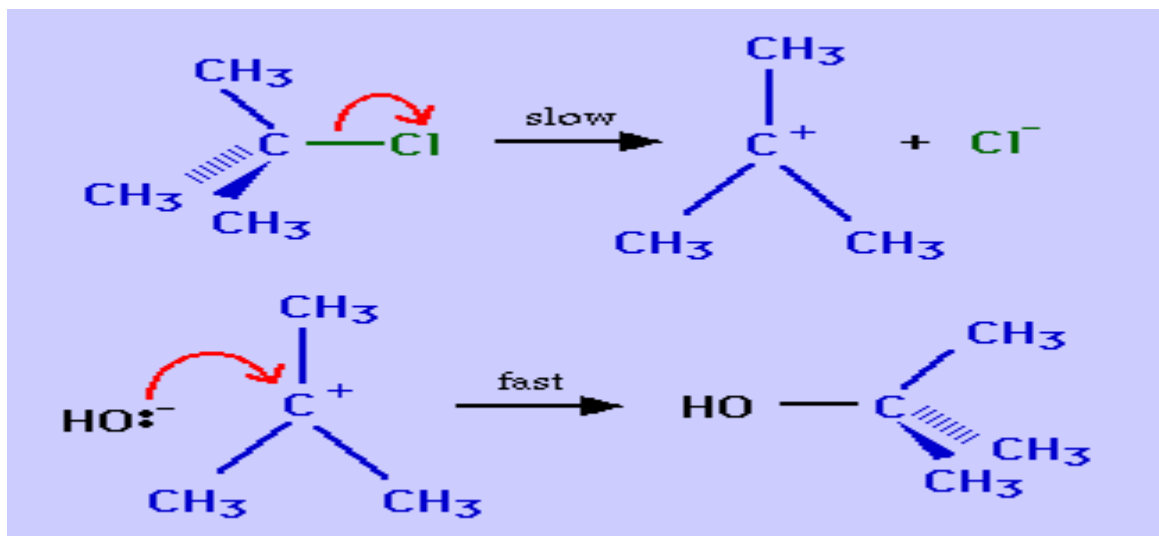
9- مسارة الفراغي لا يؤدي إلى حدوث انقلاب.

10- لا توجد إمكانية للتعديل الجزيئي

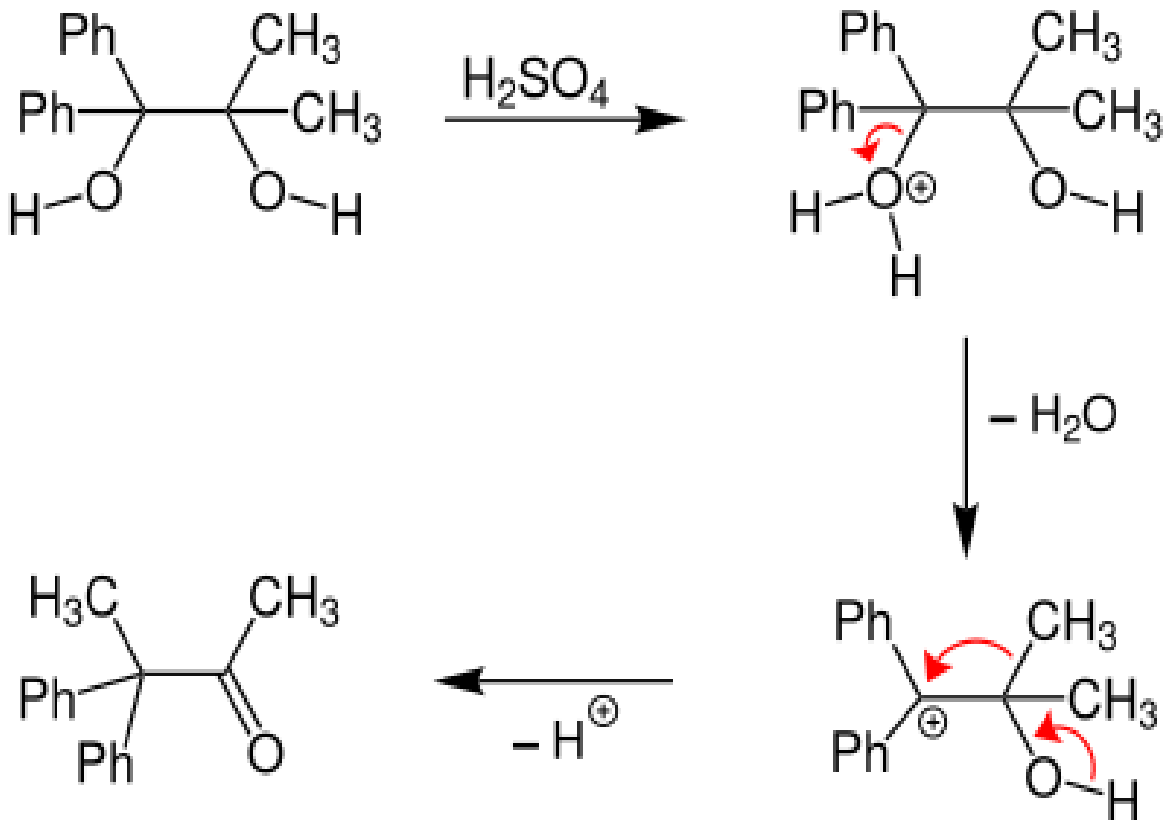
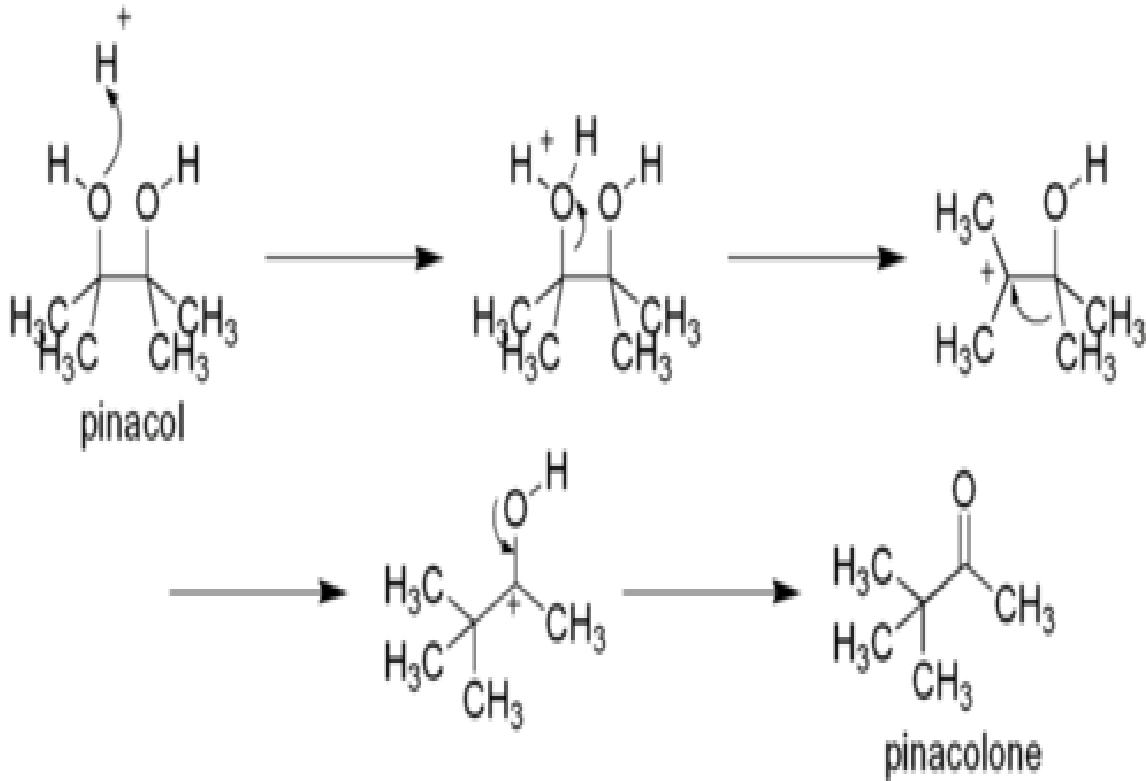
مثال عليها التفاعل التالي:

## ميكانيكية $S_N2$





إعادة ترتيب بيناكوول-بيناكولون: (pinacol-pinacolone rearrangement)

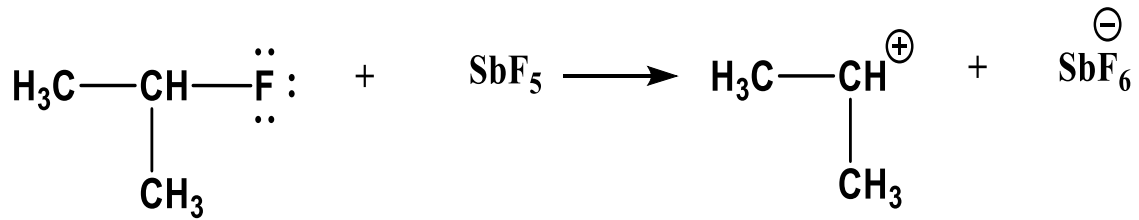
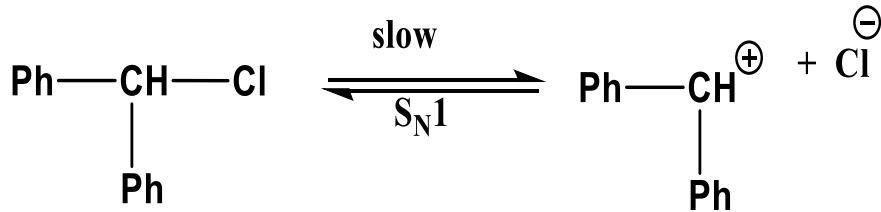
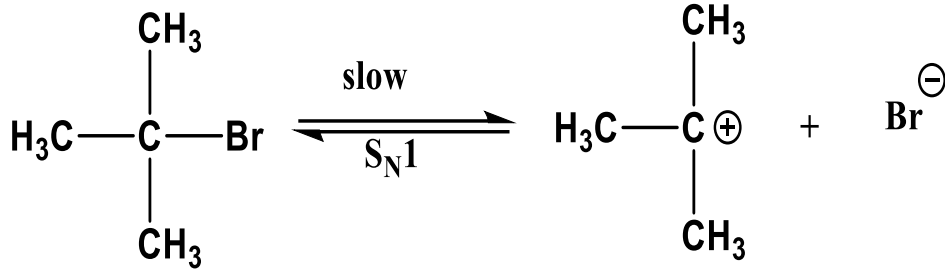


أيونات الكربون الموجبة (الكاربونيوم) وذرات O,N الناقصة الكترونيا (deficient)

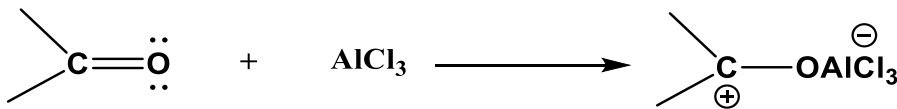
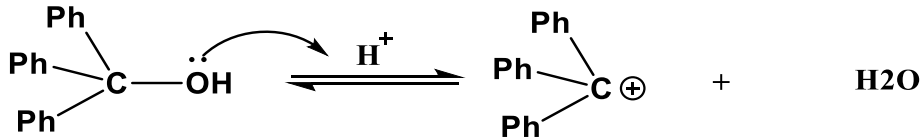
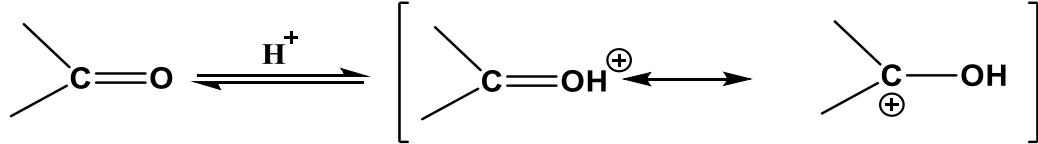
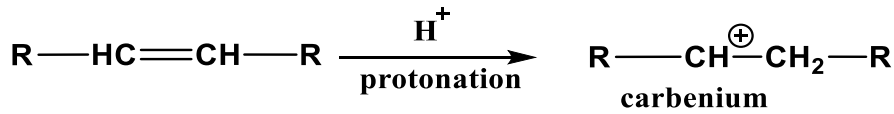
طرق تكوين الكربوكتيون (الكاربونيوم)

- 1- انشطار لا متجانس لفصائل متعادلة
- 2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة
- 3- من أيونات موجبة أخرى

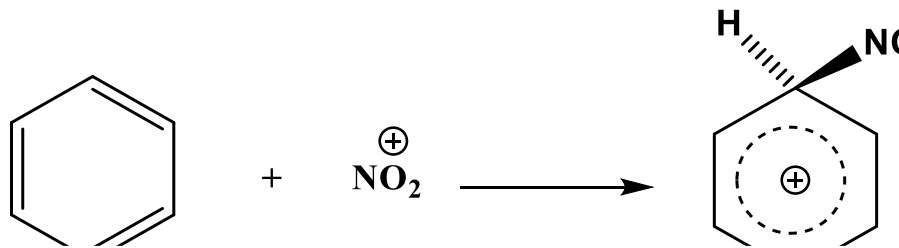
1- انشطار لا متجانس لفصائل متعادلة



2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة

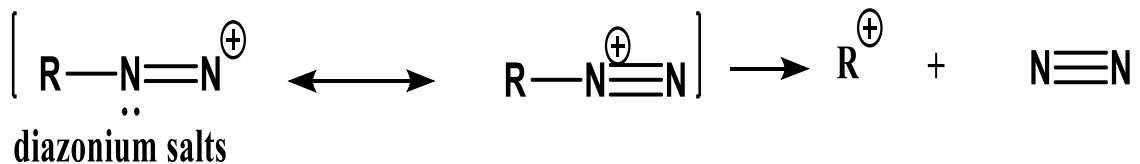


ومثل نيترة البنزين



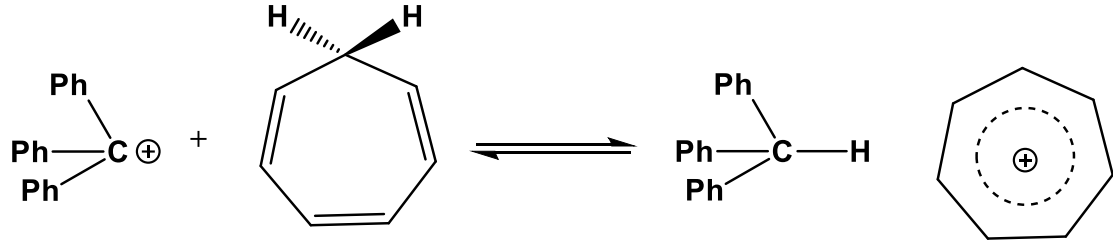
3- من أيونات موجبة أخرى مثل تفكك أيونات الديازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل

مع الأمينات  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$

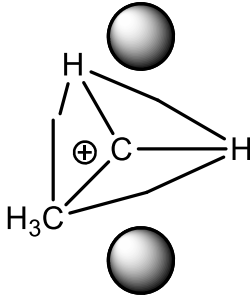


يمكن استعمال أيونات كربون موجبة سهلة التكوين لتكوين أيونات كربون موجبة أخرى يصعب

الحصول عليها بالسهولة نفسها

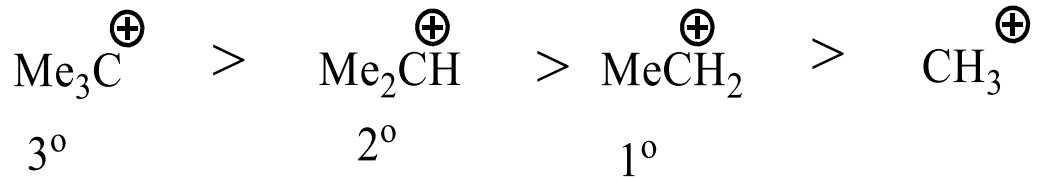


ان أيون الكربون الموجب شكله الهندسي مثلث مستوي **trigonal planer** وتهجين أوربيتالات ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة هو  $sp^2$  حيث ذرة الكربون المركزية ينقصها زوج من الإلكترونات فهي تحتوي على ست إلكترونات الغلاف الخارجي وهذه الإلكترونات الستة تستعملها في تكوين روابط تساهمية سيجما مع ذرات الهيدروجين او مع مجاميع الألكيل اما في الأوربيتال **p** فلا يحتوي على الإلكترونات



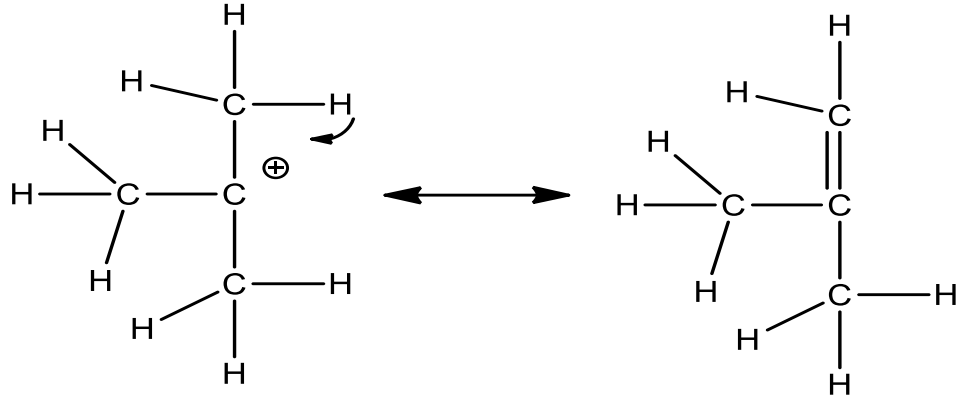
### الأستقرار النسبي لأيون الكربون الموجب

تتبع أيونات الكربون الموجبة ترتيب الاستقرار الآتية :-



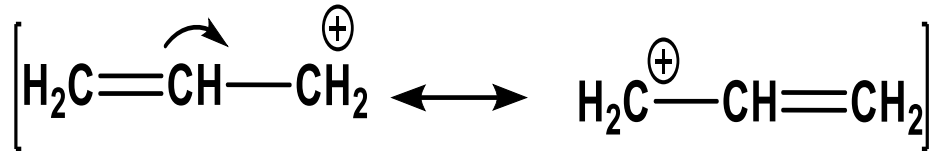
كلما يزداد تعويض مجاميع الألكيل على ذرة الكربون تزداد الاستقرار بسبب انتشار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث وفوق التعاقب والذي يزداد عندما يكون أيون الكربون الموجب مستويا **planar** حيث تحصل لاموضعية عالية في التوزيع الفراغي لأيون الكربون الموجب



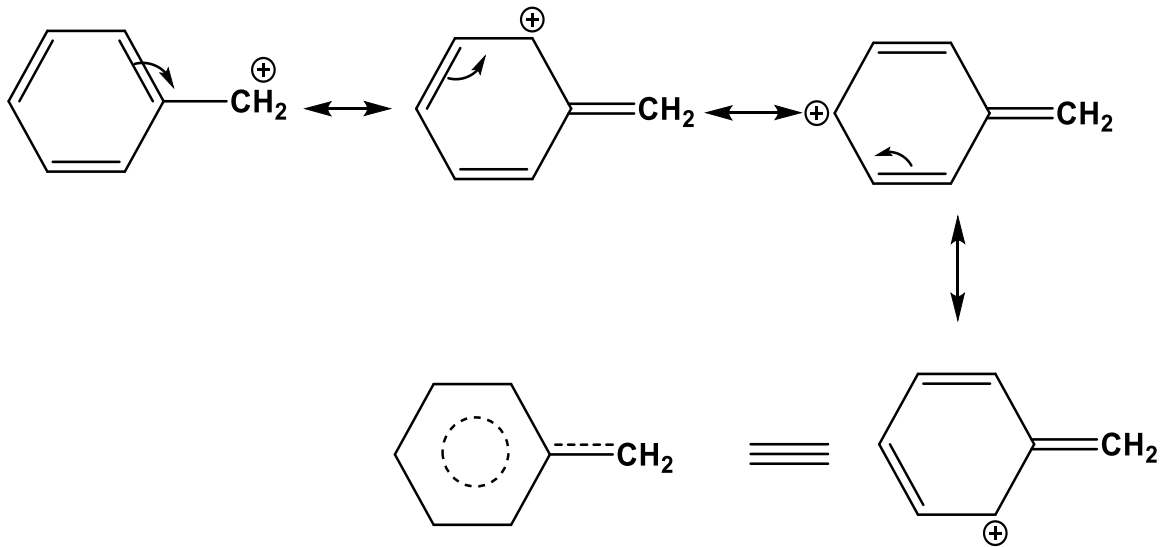


Planar

لذلك فإن أيون الكربون الموجب الأليلي يكون مستقر والسبب هو انتشار الشحنة الموجبة على أوربيتالات  $\pi$  بالرزونانس لتعطي مساهمات رنينية متكافئة لها أقل طاقة وأكبر استقرار

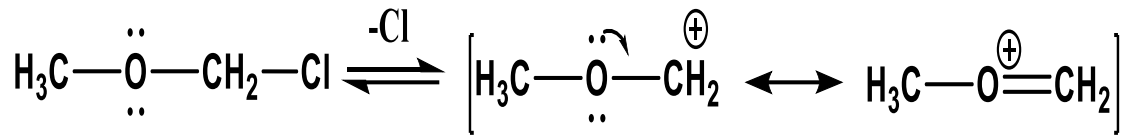


ولنفس الأسباب يكون استقرار أيون الكربون الموجب البنزيلي



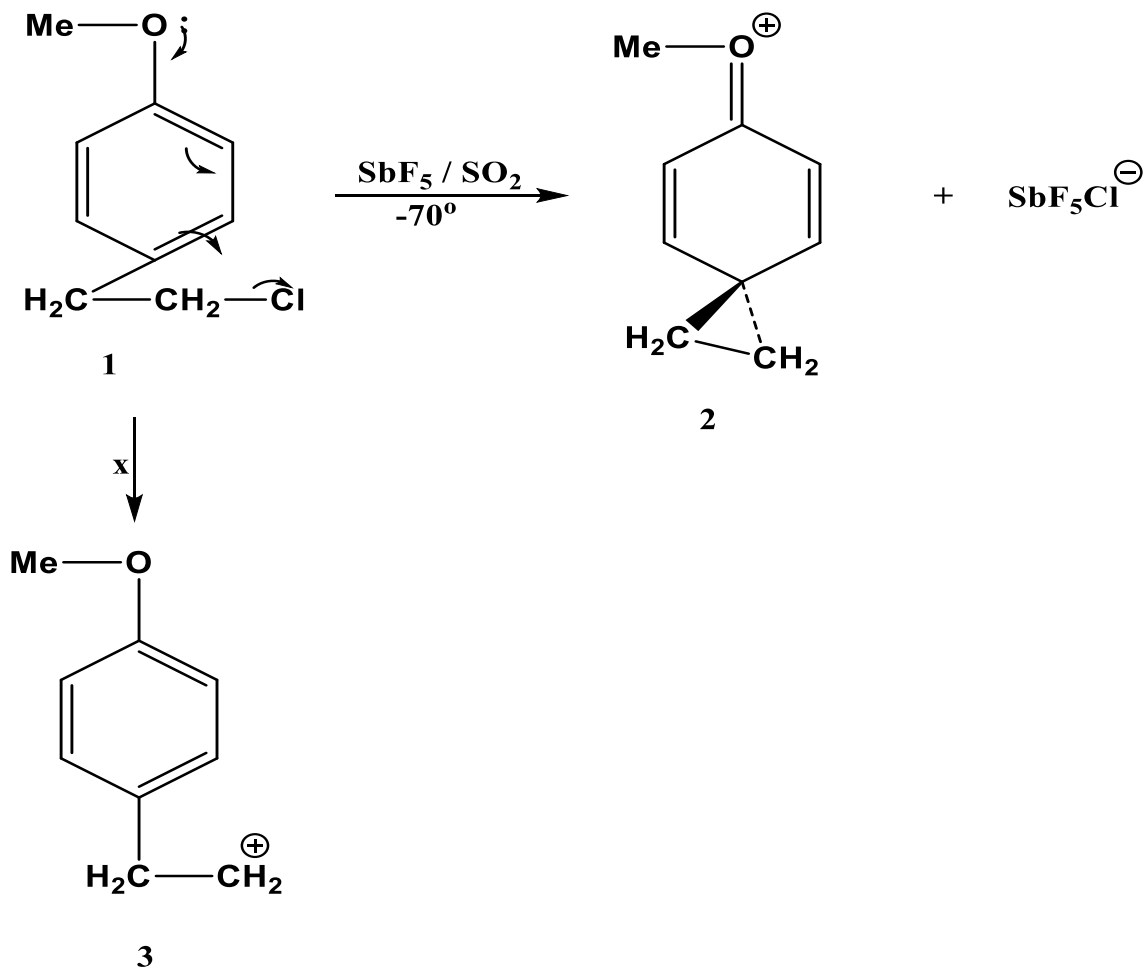
ان شرط استقرار أيون الكربون الموجب هو ان يكون مستويا ( $sp^2$ ) وذلك وفقا للحسابات الكمية الميكانيكية التي اثبتت ان التوزيع المستوي  $sp^2$  اكثر استقرار من الهرمي  $sp^3$  ومن الملاحظ ان يتحلل المركب  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  بالمذيب بمقدار  $10^4$  اسرع من المركب  $\text{CH}_3\text{Cl}$

والسبب واضح حيث يستقر أيون الكربون الموجب باللاموضعية الناتجة عن المزدوج الإلكتروني الحر على ذرة الأوكسجين



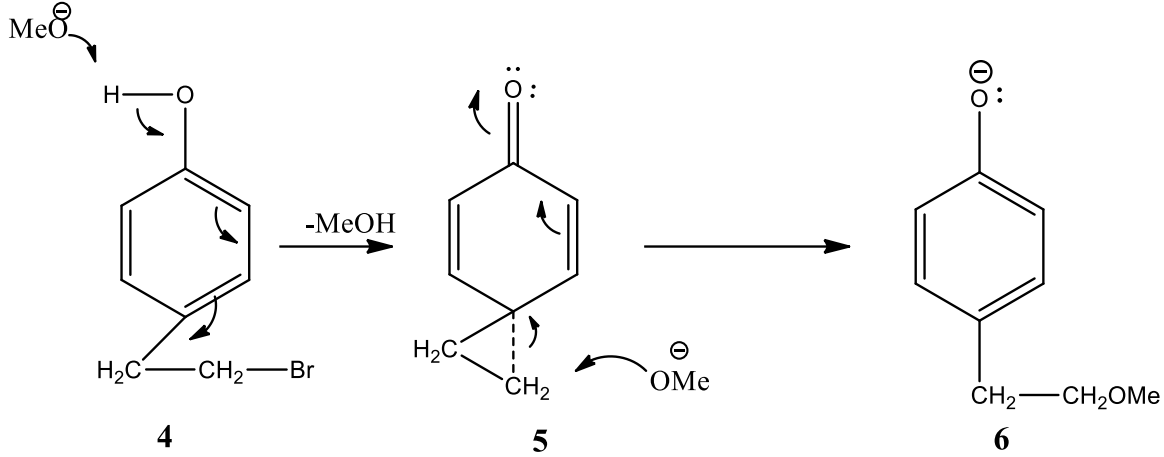
الاستقرار عبر اللاموضعية delocalization stability

يحصل من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة المؤدية الى تكوين أيون كربون موجب (Bridged) جسري carbocation



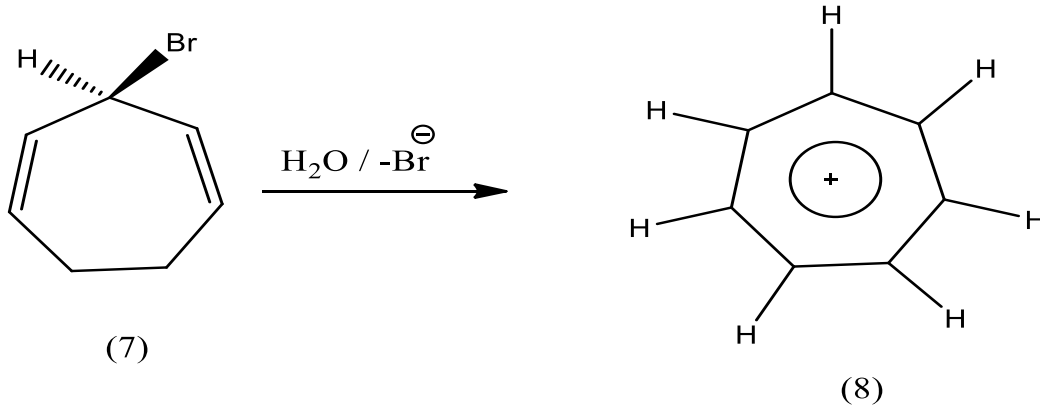
ان تأثير الـ  $\text{SbF}_5$  super acid على المركب (1) يؤدي الى تكوين المركب رقم (2) وليس الأيون الموجب (3) بسبب تأثير المجموعة المجاورة الـ phenyl

ولو أستبدلنا مجموعة الميثوكسي (OMe) بمجموعة (OH) فسيكون التحلل المذيب في حالة (OH) اسرع بحوالي  $10^6$  من (OMe) وتحت نفس شروط التفاعل حيث ان مجموعة (OMe) صاحب بالحث دافع بالرنين وأن مجموعة (OH) ايضا صاحب بالحث ودافع بالرنين لكنه يتكون أيون الفينوكسايد phenoxide السالب الأكثر استقرارا

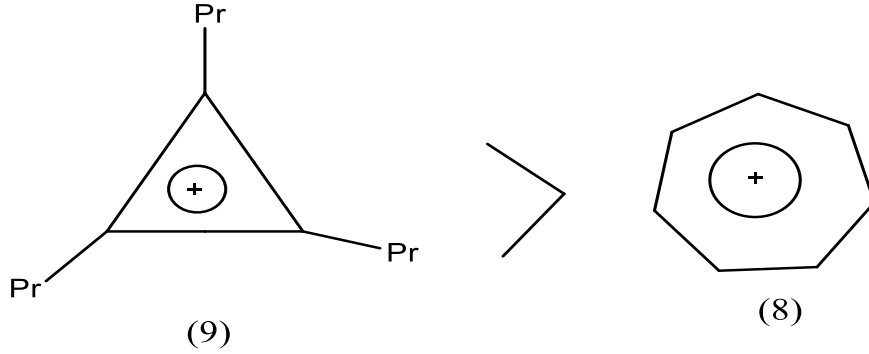


### الأستقرار عبر الأرومة Aromatisation

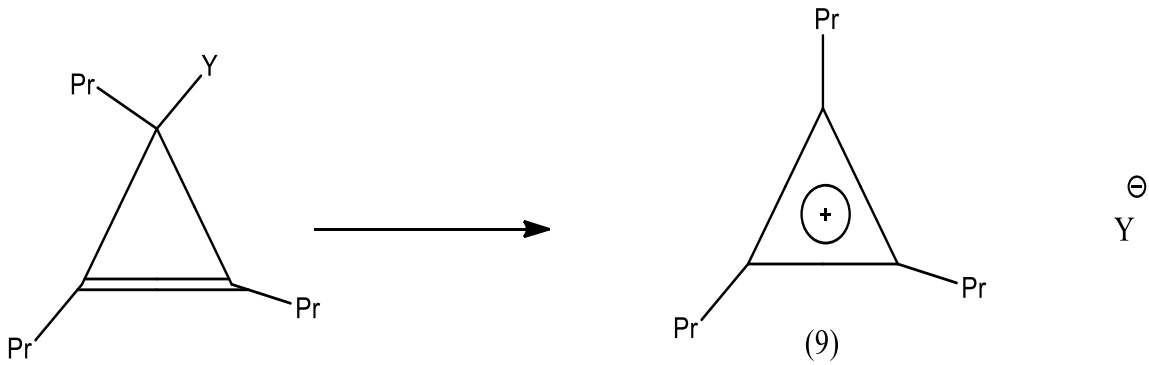
المركب (7) هو Tropolium bromide غير أروماتي لأن الجزيئة غير مستوية وتهجين ذرة الكربون الحاملة للهاليد  $sp^3$  وليس  $sp^2$  وعند الذوبان في الماء تلفظ أيون البروميد في المحلول لتعطي الأيون الموجب carbocation (8) المستوي والذي تهجينه  $sp^2$  لديه  $6\pi e$  يمكن احتواءها في ثلاثة أوربيتالات جزيئية منتشرة على ذرات للكربون السبعة اي له نظام هيوكل  $4n+2$  Hukel ( $n=1$ ) مشابه للبنزين ، ويظهر استقرار شبه الأروماتية ان أيون الكربونيوم المستوي يستقر هنا من خلال الأرومة .



وبذلك سيكون الأيون الموجب Cyclopropenyl cation أكثر استقرار من الأيون الموجب (8) Tropolium لكون المركب (9) Cyclopropenyl cation مستوي تنطبق عليه قاعدة هيوكل (n=0) وله لا موضعية عالية



ويتكون الأيون (9) من تحلل المركب 1,2,3- Tripropylcyclopropene



### تفاعلات أيون الكربون الموجب Reactions of Carbocation

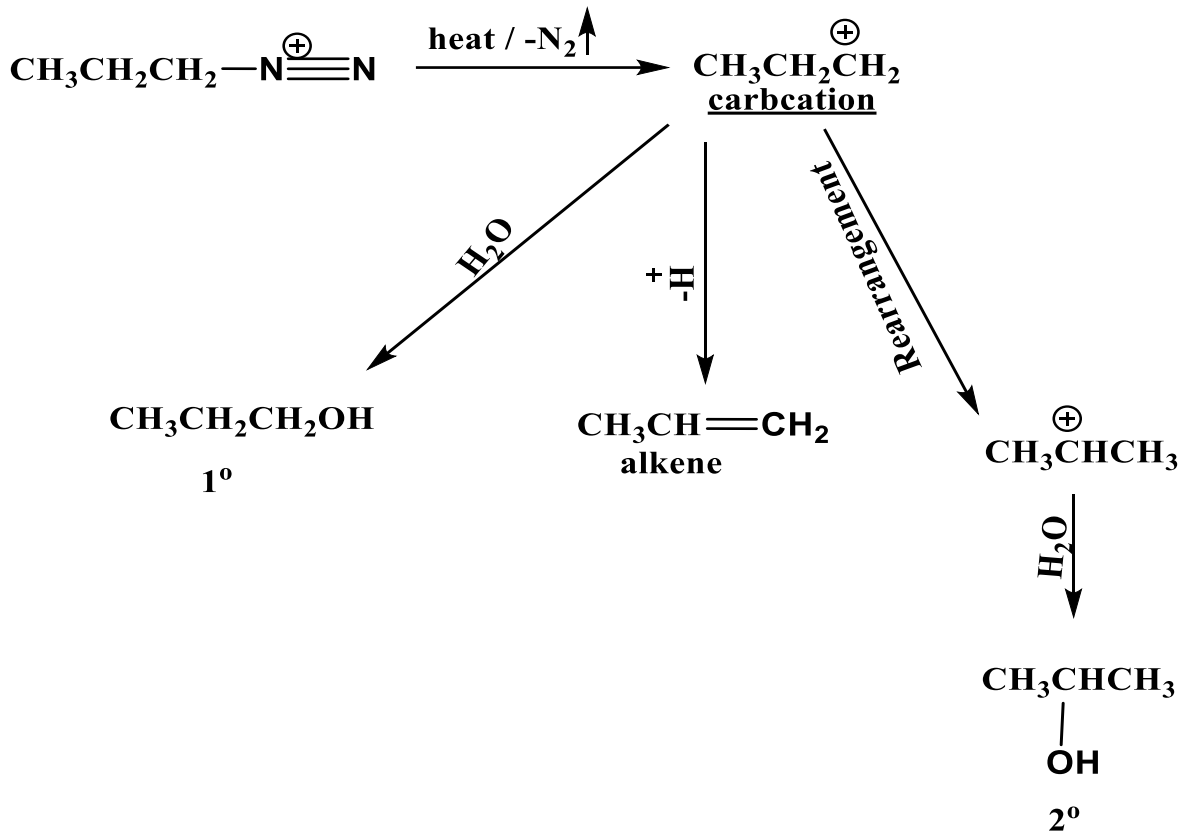
تمر أيونات الكربونيوم بأربعة أنواع من التفاعلات هي كالاتي:-

(أ) الاتحاد مع نيوكلوفيل (يعطي ناتج مستقر) مثل تفاعل إضافة

(ب) نزع بروتون (يعطي نتج مستقر) تفاعل حذف و نزع

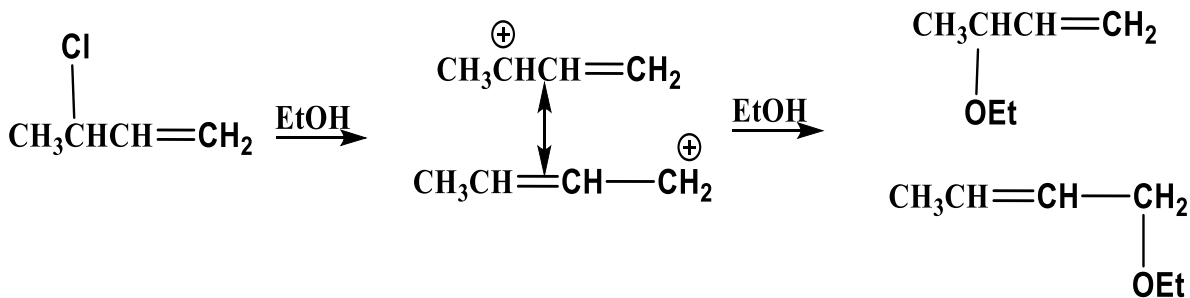
(ج) إضافة الى أصرة غير مشبعة (يعطي أيون كربون موجب جديد)

(د) إعادة ترتيب أيون الكربون الموجب (يعطي أيون كربون موجب جديد)

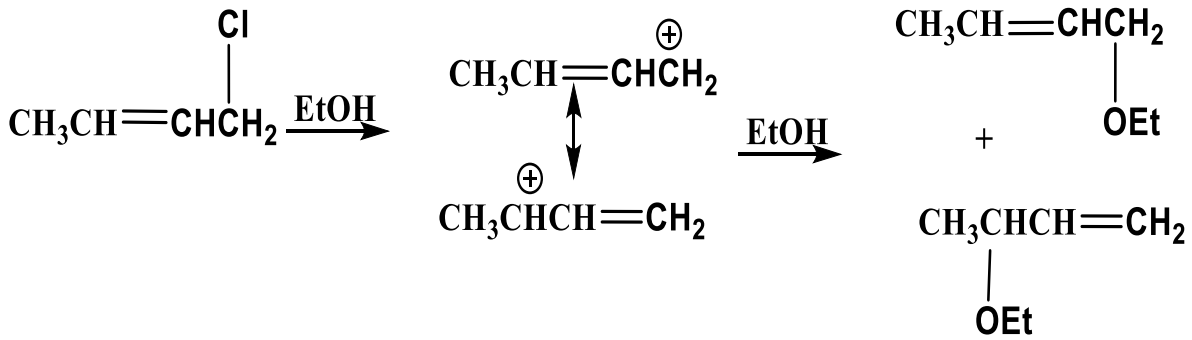


إن التحلل المذيب للمركب 3-chloro-1-butene في الأيثانول (EtOH) لا يتكون إيثر واحد بل مزيج من إيثرين وبالنسب نفسها تقريبا بسبب لا موضعية الأصرة المزدوجة في الأيون الأيلي اللأ موضعي الموجب المستقر لذا يعطي إيثرين بنسب متشابهة وهذا يحدث أيضا

للمركب 1-Chloro-2-butene



وكذلك المركب 1-Chloro-2-butene



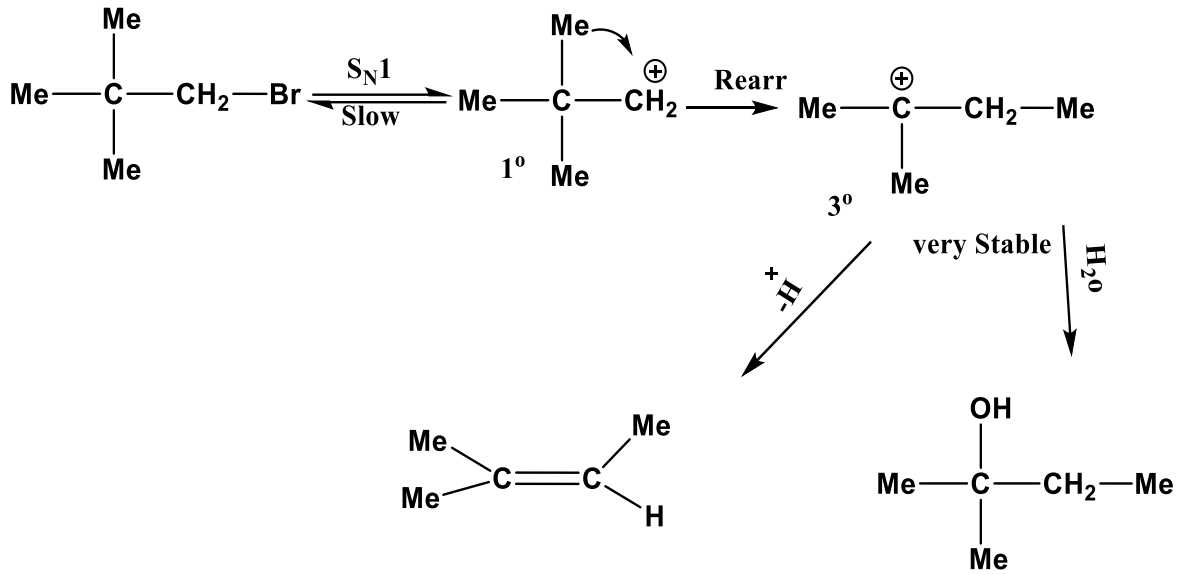
لكن عند استعمال أيون الأيثوكسيد EtO وبتركيز عالي كانيوكلو فيل قوي بدلا من الأيثانول EtOH سينتج من إيثر واحد



2 إعادة الترتب مع تغيير في الهيكل الكربوني with change in carbon skeleton

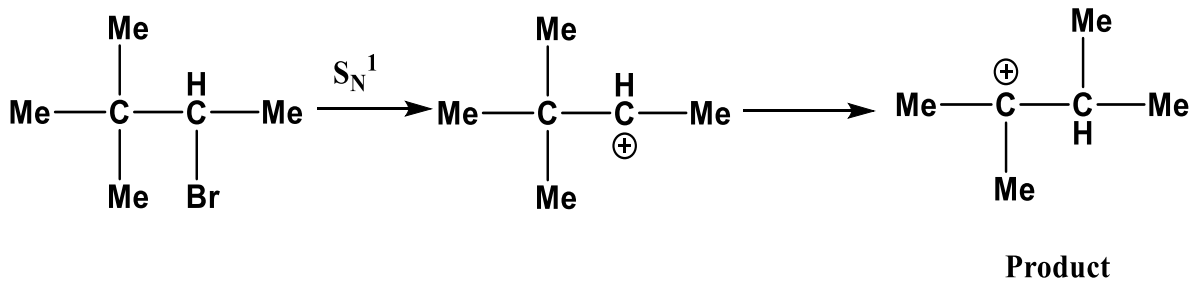
### (a) – إعادة ترتيب النيوبنتيل Neopentyl Rerrangement

تتضمن إعادة الترتب هذا انتقال مجموعة Me أو R التحلل المائي للمركب (neopentyl bromide) 1-bromo – 2,2-dimethylpropane يكون بطيء عبر مسار  $\text{S}_{\text{N}}^2$  والسبب هو الإعاقة الفراغية لذلك فإن هذا التفاعل سيكون عبر مسار  $\text{S}_{\text{N}}^1$  وهذا يزيد من سرعة التفاعل ولكن الكحول الناتج سيكون 2-methylbutan-2-ol وليس المركب 2,2-dimethylpropanol (neopentyl alcohol) وهذا يدل على حصول إعادة الترتيب

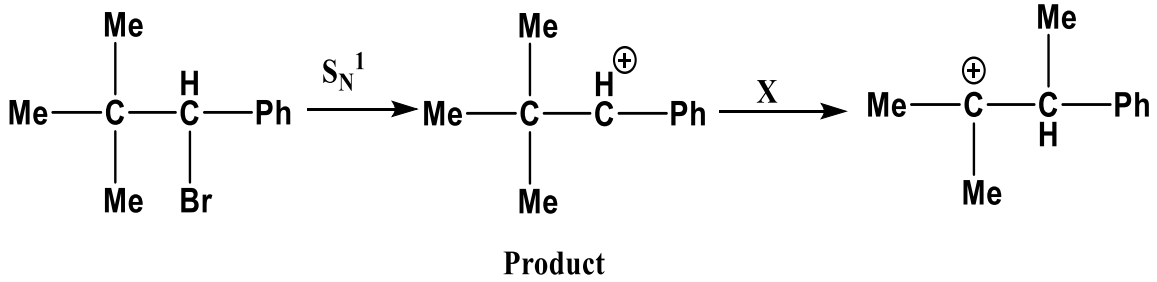


ان الاستقرار العالي للكربو كتيون الثلاثي  $3^{\circ}$  مقارنة مع الأولي  $1^{\circ}$  هي التي أعطت القوة المسيرة لكسر الأصرة Me-c وهجرة مجموعة Me migration مع المزدوج الإلكتروني wanger meerusein rearrangement

اما الدليل الثاني على حصول إعادة الترتيب هو تكوين الكين 2-methylbut-2-ene عن طريق فقدان  $\text{H}^+$  وهذا لا يحصل مع الأولي  $1^{\circ}$  ومن الجدير بالذكر ان التحلل المائي عبر مسار  $\text{S}_{\text{N}}1$  للمركب neopentyl-type bromide هو كما يلي حيث يتحول  $2^{\circ} \leftarrow 3^{\circ}$  نتيجة إعادة الترتيب



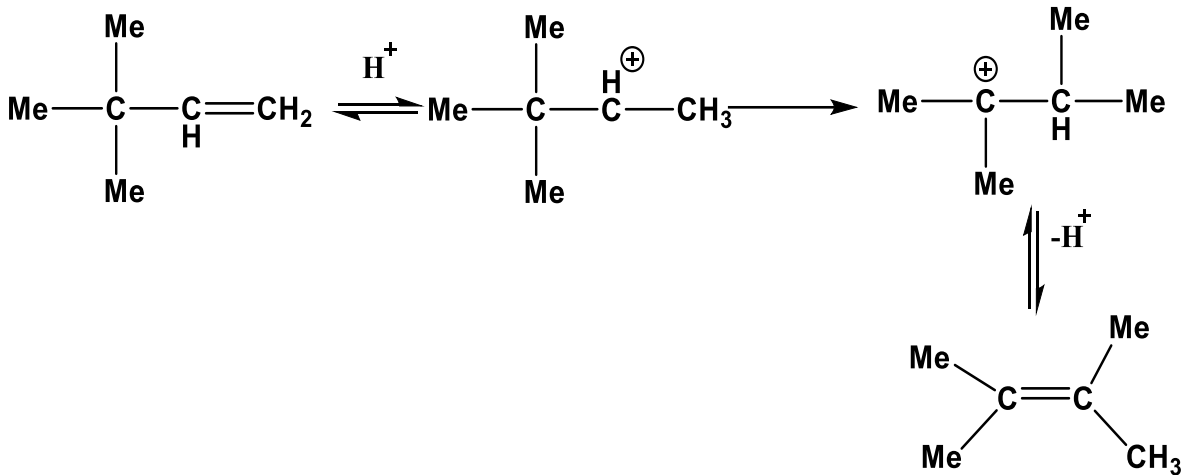
أما المركب المقابل والذي يحتوي على مجموعة فينيل Ph بدل الميثيل Me فإن التحلل المائي عبر مسار  $\text{S}_{\text{N}}1$  لا يتضمن إعادة الترتيب وهجرة المجموعة me بالرغم من كون الكربو كتيون المتكون هو  $2^{\circ}$  أن السبب في عدم الترتيب الى  $3^{\circ}$  هو الاستقرار العالي التي وفرتها أوربيتالات  $\pi$  من خلال المشاركة في إعادة ترتيب الشحنة الموجبة



(b) -- إعادة ترتيب الهيدروكربونات Rearrangement of hydrocarbons

أن إعادة ترتيب نوع W.M.R أو Neopentyl rear ممكن أن تحصل عند التكسير الحراري للهيدروكربونات Cracking of petroleum hydrocarbons المحفز بحوامض لويس

إعادة الترتيب للألكين تحصل بسرعة بوجود الحامض

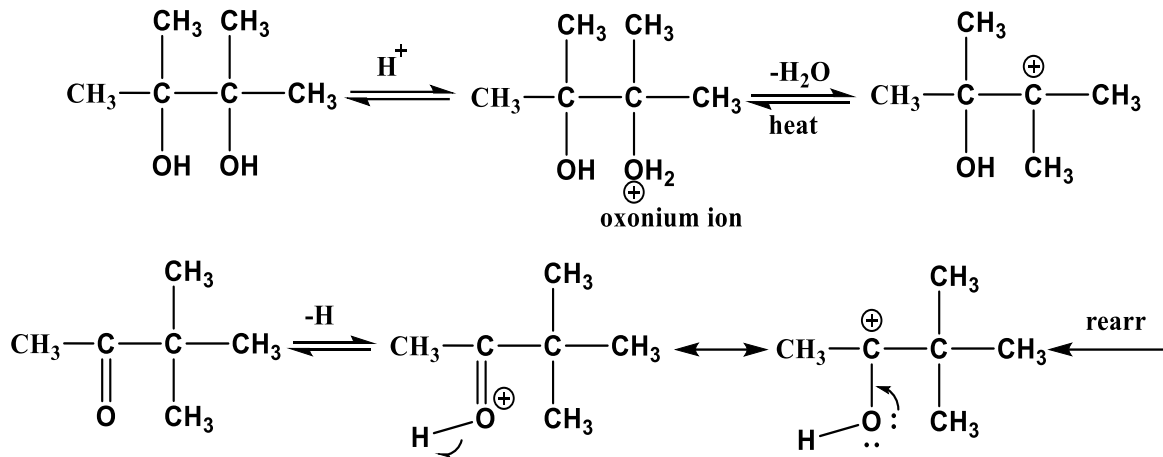


هذا النوع من الترتيب الذي يتضمن تغيير هيكل الكربون وذلك بكسر الأصرة C-CH<sub>3</sub> اللازمة لهجرة مجموعة المثل مع الإلكترونات ليتكون أيون كربون موجب أكثر استقرار تعرف بأعاده ترتيب واكنر- ميرفين Wagner - meerwin rearrangement حيث يتكون الكحول الثالثي 2-methyl-2-butanol والألكين 2-methyl-2-butene

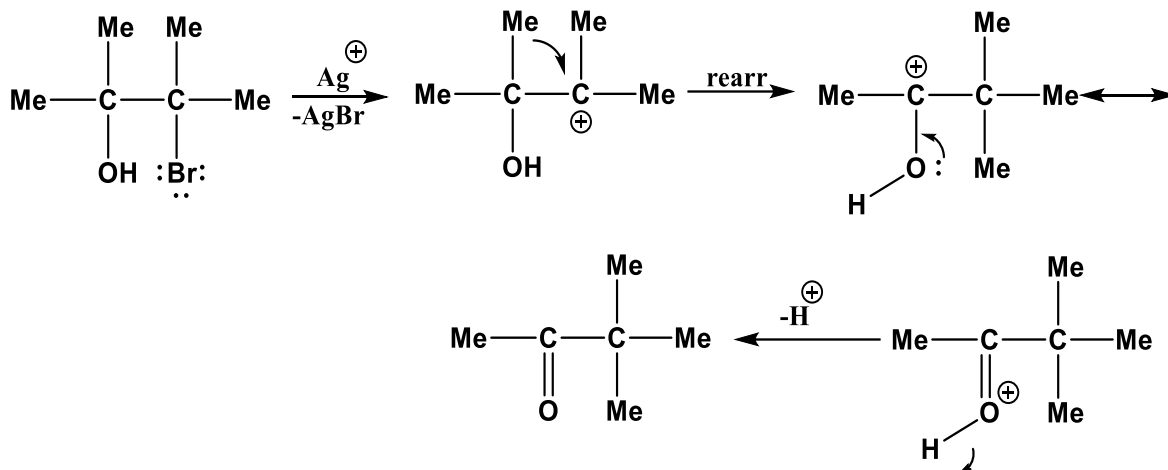
إعادة ترتيب بيناكول / بيناكولون Pinacol / Pinacolon rearrangement

وهو إعادة ترتيب دايولات ويتضمن هجرة R الى ذرة كربون الأيون الموجب وهو تفاعل 1,2diols (مثل pinacol) المسرع بالحامض ليتكون كيتونات (pinacolon)

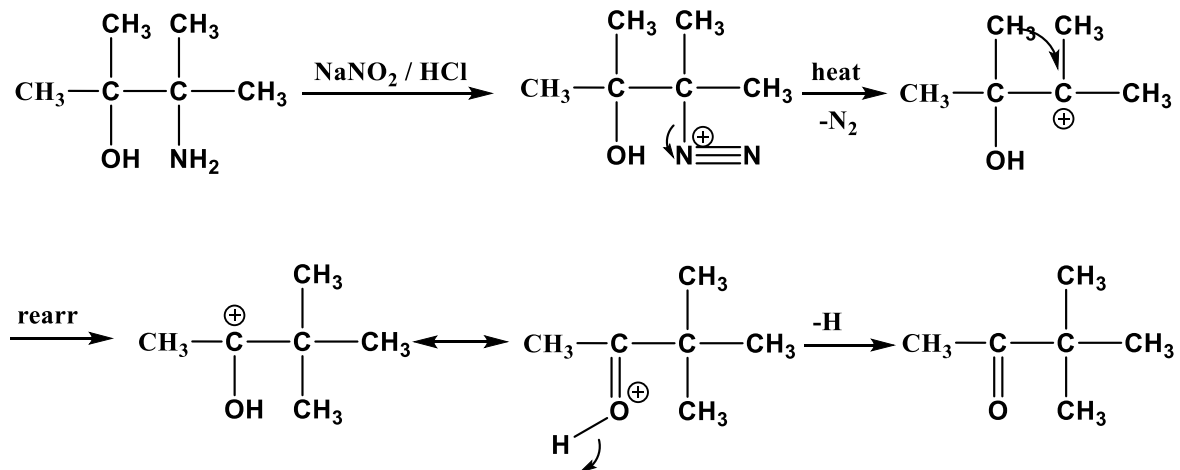




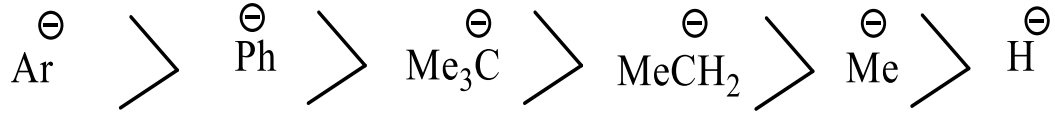
يمكن حصول تفاعل pinacol / pinacolone من مركبات أخرى كثيرة قادرة على تكوين أيون الكربون الموجب وليس فقط في مركبات 1,2-diols وكمثال على ذلك المركب 1,2-bromohydrine عند معالته مع  $\text{Ag}^+$



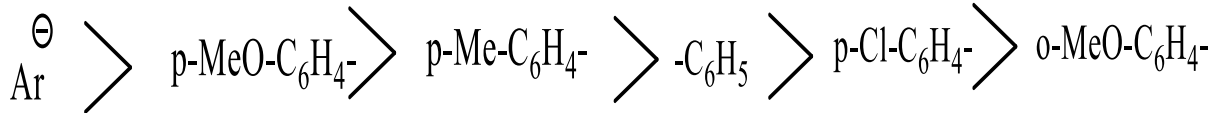
وكذلك المركب 1,2-aminoalcohol تكون بيناكولون عند معالته مع  $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$



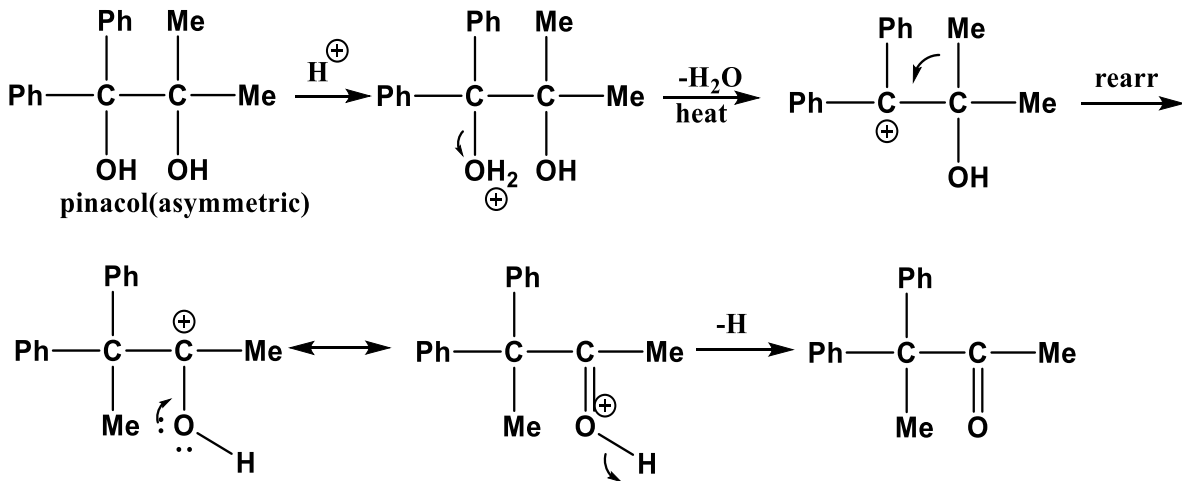
في إعادة الترتيب من نوع pinacol / pinacolone وجد أن نسبة سهولة هجرة المجاميع تتبع الترتيب



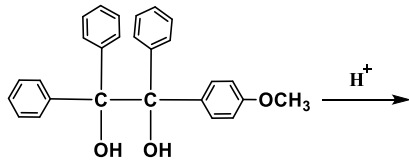
وكذلك

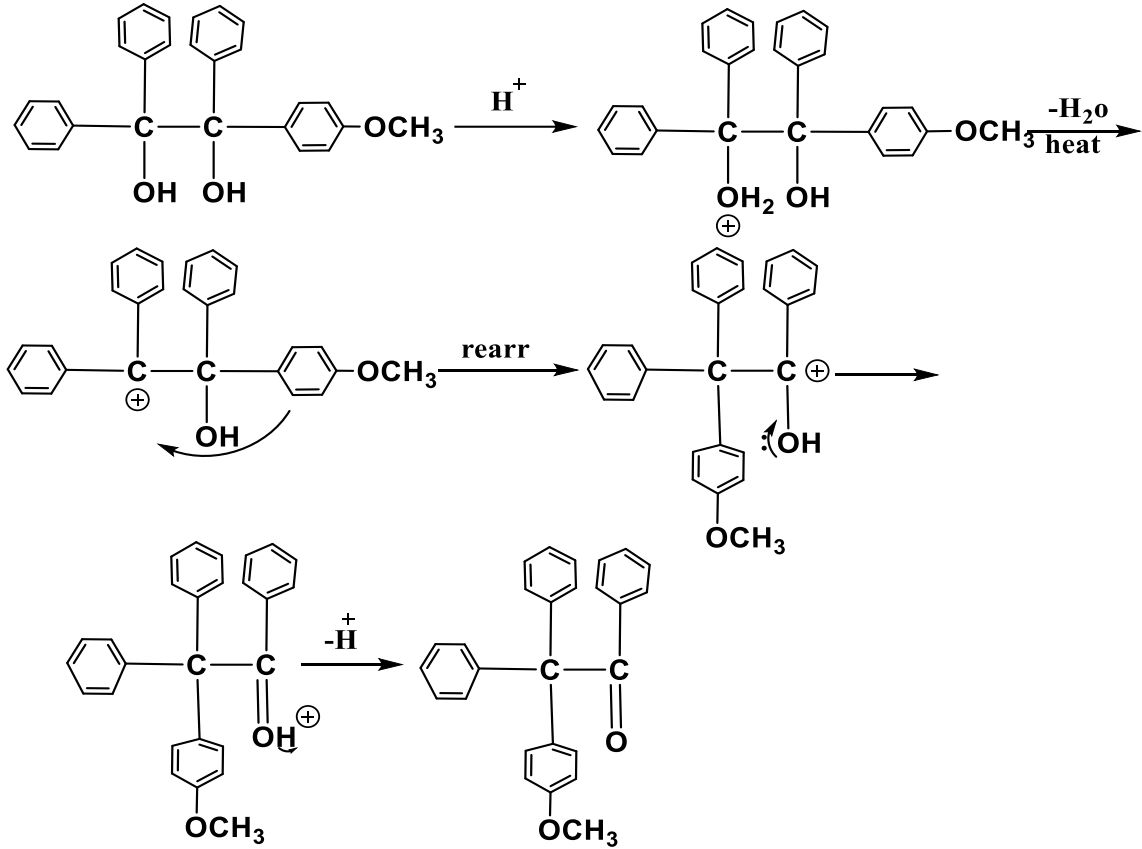


عند استعمال دايولات 1,2- غير متناظرة فأى المجموعات ستغادر ستحصل برتبة على مجموعة OH وتتحول الى مجموعة مغادرة سهلة (ماء) التي تؤدي الى تكوين carbocation ثم تهاجر  $\text{R}^{\ominus}$  من  $\text{C}_1$  الى  $\text{C}_2$  لتكوين carbocation أكثر استقرار عبر اللاموضعية العالية

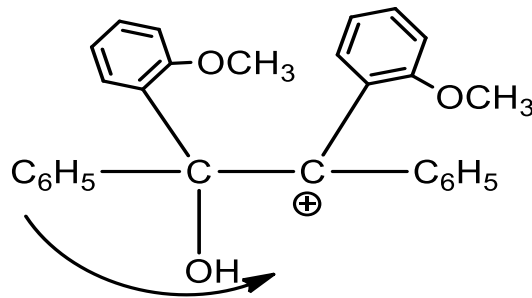


وعند إجراء تفاعل pinacol / pinacolone للتفاعل التالي فإن المجموعة المهاجرة هي p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_3$  وليس  $\text{C}_6\text{H}_5$



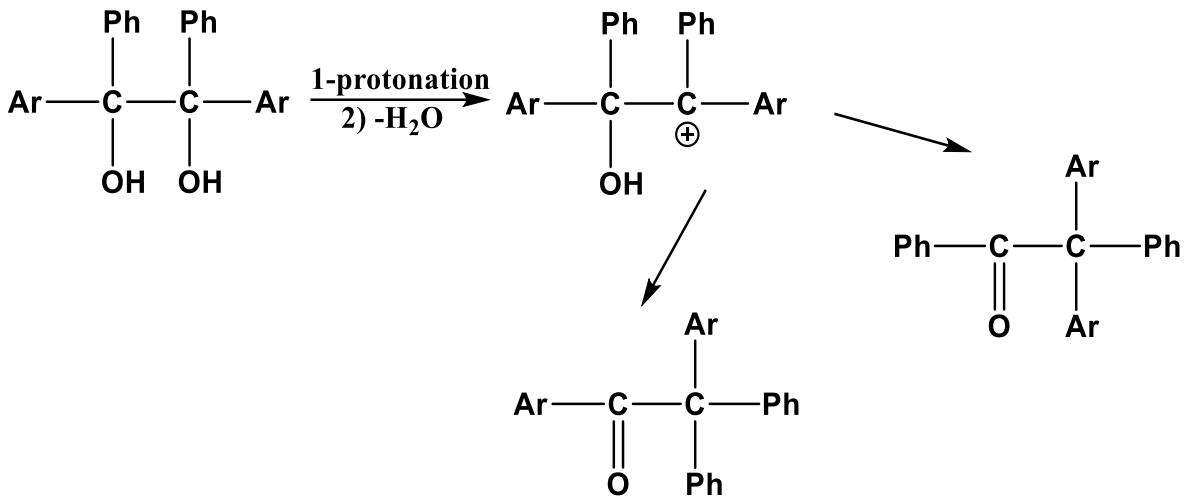


ان مجموعة  $o\text{-Me-C}_6\text{H}_4$  الواهبة للإلكترونات تهجر ببطيء وإذا ما قورنت بمجموعة الفينيل  $\text{C}_6\text{H}_5$  فستكون ابطأ منها بحدود 1000 مرة بسبب نقصان قدرة الوهب الإلكتروني في المجموعة المهاجرة مع مزدوجها الإلكتروني الى أيون الكاربون الموجب لاندحام الحالة الانتقالية المحتملة و الإعاقة الفراغية



ان مجموعة  $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  أسرع هجرة من  $m\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  والسبب هو نفسه لذا يكون تسلسل الهجرة كما يلي  $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > m\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > o\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

والآن لنلاحظ كيف يمكن إعادة الترتيب الآتي



الذي يقرر اي من الحالتين تحصل هو أي من المجاميع Ph أو Ar واهب الكترونات هو الذي يهاجر

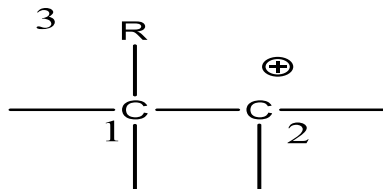
### الكيمياء الفراغية لإعادة الترتيب Stereochemistry of rearrangement

هناك ثلاث نقاط أساسية في الكيمياء الفراغية لإعادة ترتيب الكربوكتيون

1- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي تحصل منها الهجرة migration origin

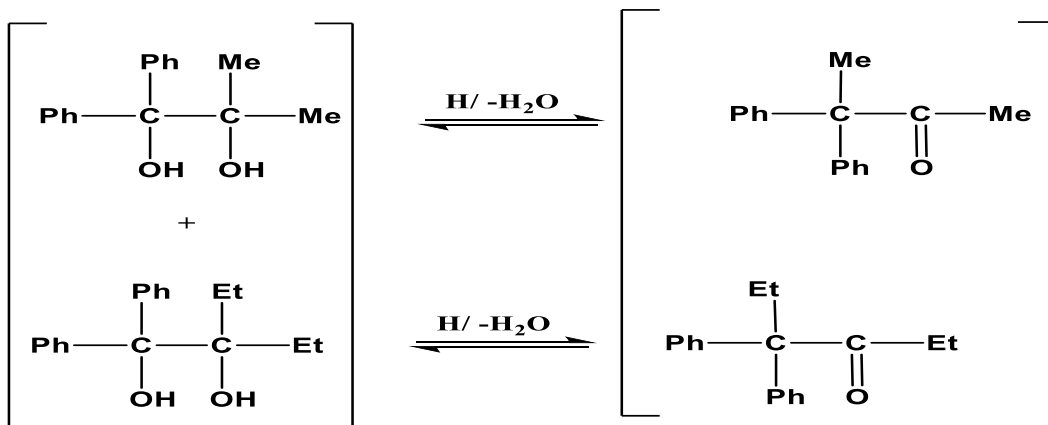
2- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي يحصل عليها الهجرة migration terminus

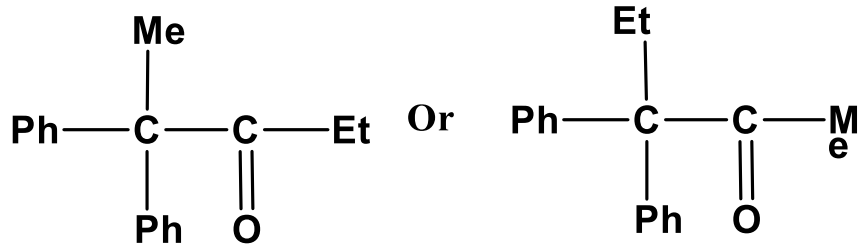
3- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة migration group



أثبتت التجارب بأن المجموعة المهاجرة لاتصبح حرة طليقة خلال إعادة الترتيب ويمكن أثبات

ذلك من خلال تفاعلات التقاطع Crossover Experiment

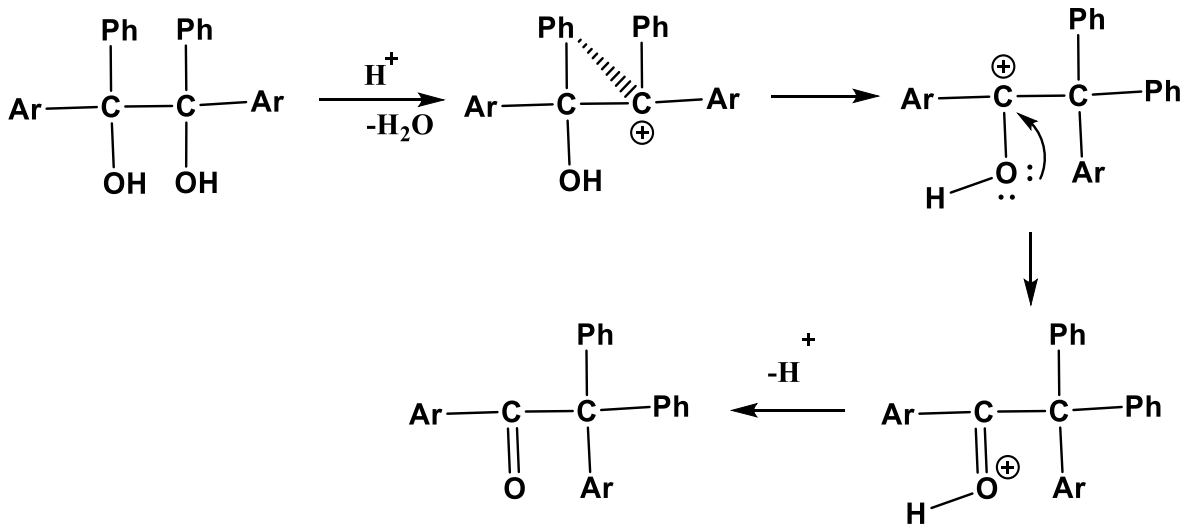




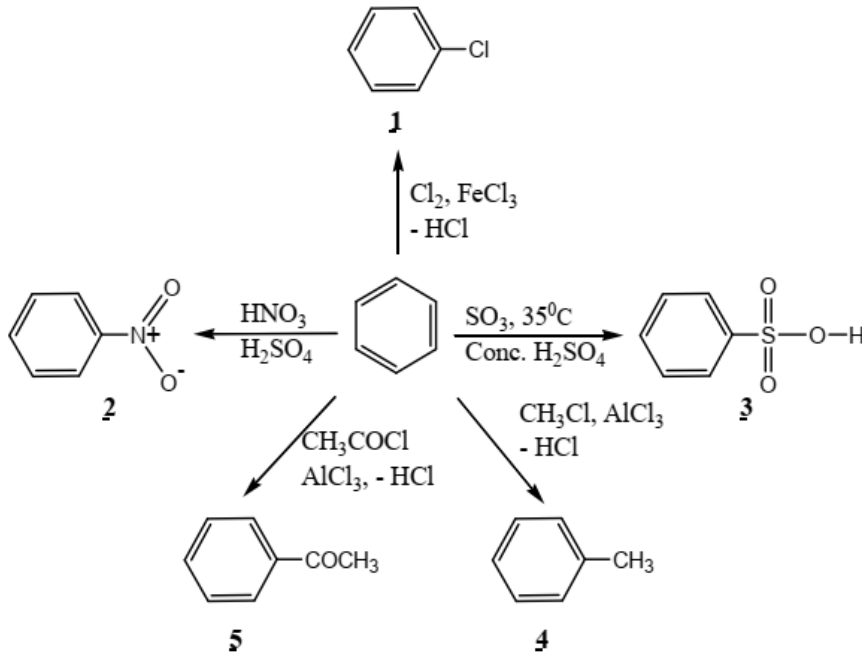
ولا نحصل مطلقاً على

الاستنتاج:

ان إعادة الترتب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزيئة (intermolecular) أي أن المجموعة المهاجرة لا تنفصل عن بقية الجزيئة لتصبح أيونا حراً بل تكون ما يشبه الجسر بينها و  $\text{C}^{\oplus}$  لذلك لا نتوقع تغيير توزيعها الفراغي بل تحافظ على التوزيع الفراغي ل R



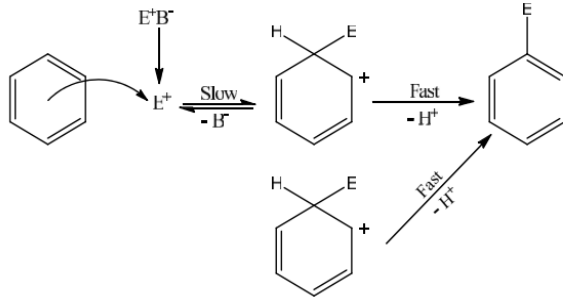
**الاستبدال الإلكتروفيلي: (Electrophilic substitution)**



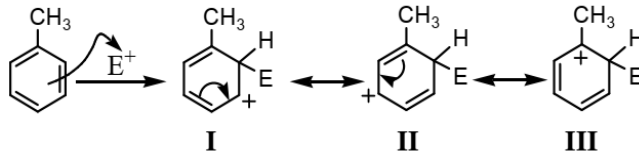
**أنواع الإلكتروفيلات هي على النحو التالي:**

$\text{R}^+$	أيون كربوكاتيون	$^+\text{NO}_2$	أيون نيترونيوم
$\text{RC}^+\text{O}$	أيون اسايلم	$\text{Br}^+$	أيون البرومونيوم
$\text{ph} - \text{N}^+ \equiv \text{N}$	أيون ديازونيوم	$\text{Cl}^+$	أيون كلورونيوم

آلية الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي

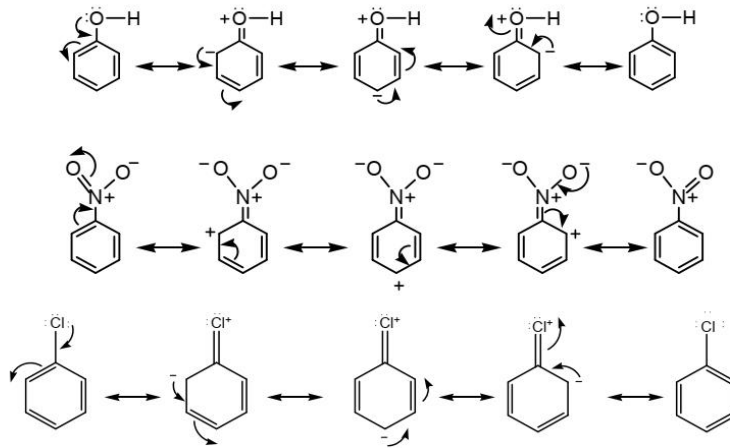


لا يوجد تأثير حركي أولى لنظير الديوتيريوم:  $\frac{k_H}{k_D} = 1$



8/5

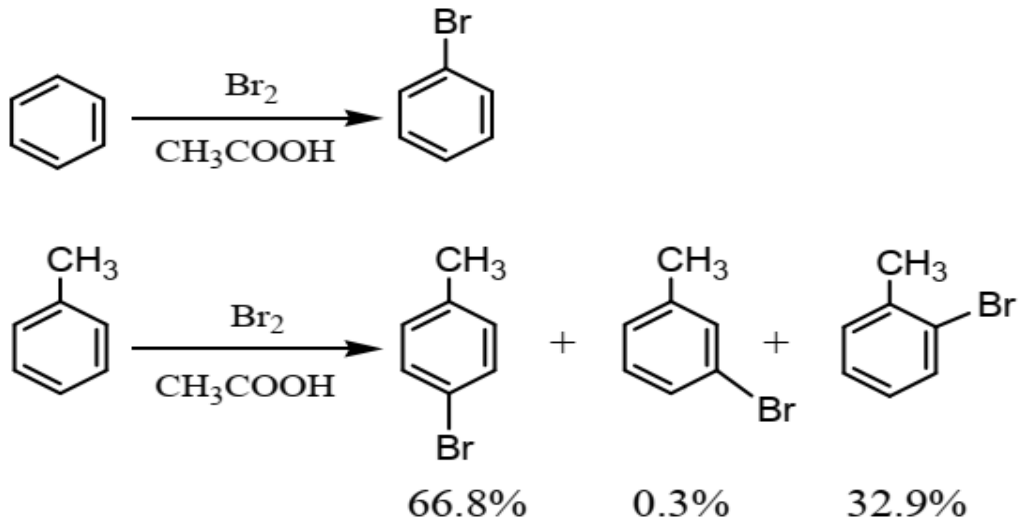
التوجيه والفعالية



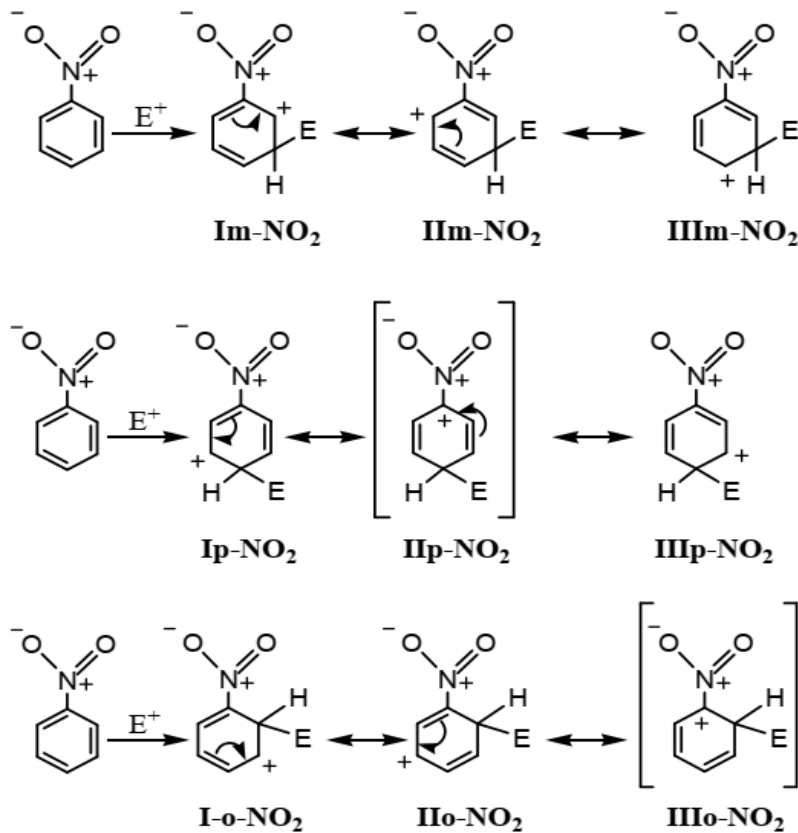
نعلم أن الإلكتروفيل يهاجم المركز المحتوي على أعلى كثافة إلكترونية على الحلقة الأروماتية ،  
وعليه يمكن تحديد المراكز في الصور الرنينية للبنزين أحادية الاستبدال التي يهاجمها الإلكتروفيل

8/9

## التوجيه

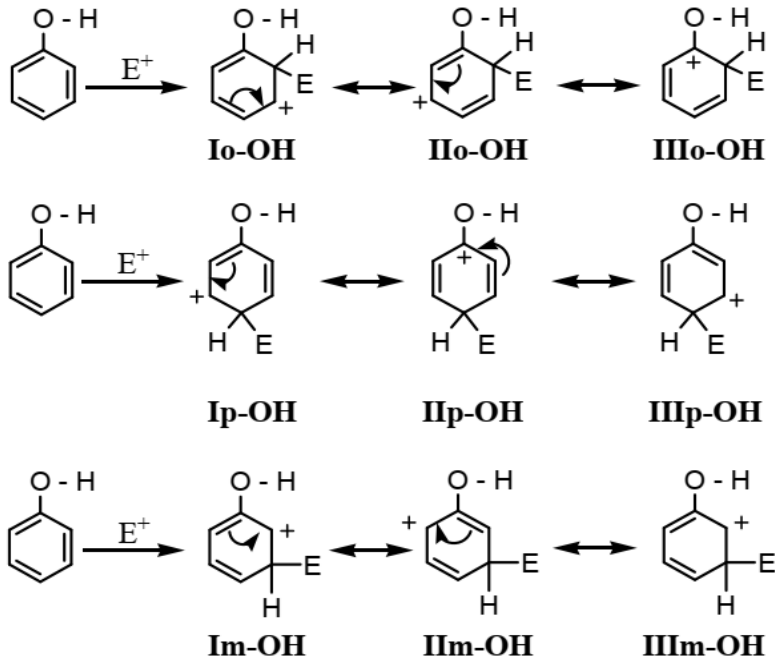


استبدال في الموقع ميتا لمشتق البنزين المحتوي على مجموعة ساحبة





الإستبدال في الموقع أورثو وبارا لمشتق البنزين المحتوي على مجموعة معطية



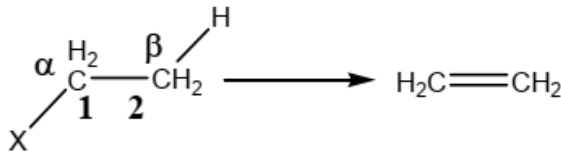
تفاعلات النزع

**أنواع تفاعلات الحذف هي:**

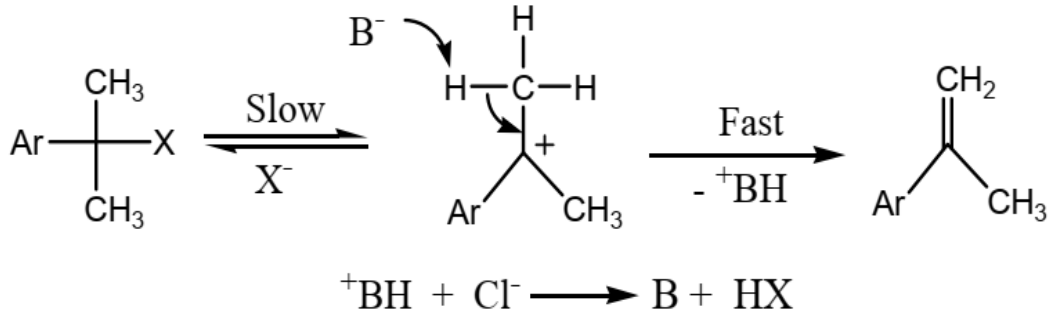
(A) حذف 1,1 مثل: (الباب الثاني عشر)



(B) حذف بيتا (حذف 1,2) مثل:



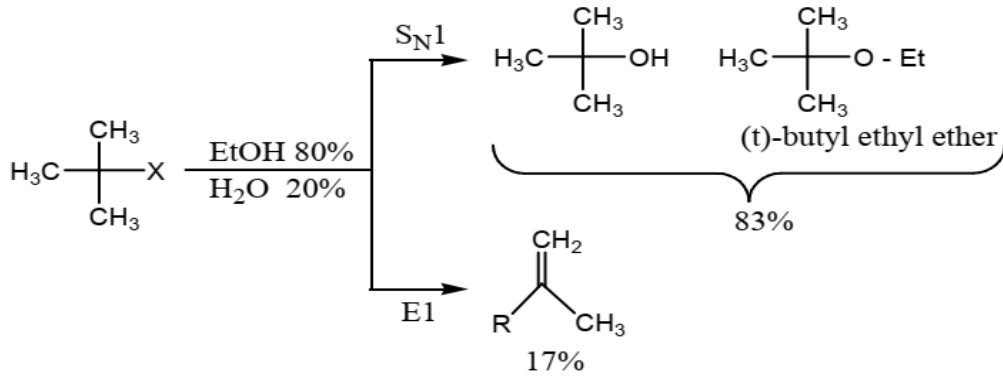
**آلية حذف أحادي الجزيئية ح 1 (E1)**



القرائن التي تشير إلى صحة آلية E1 التالية هي:

- (A) رتبة التفاعل أولية
- (B) تركيز القاعدة  $\text{B}^-$  التي تنتزع جزيء  $\text{HX}$  من  $\text{RX}$
- (C) يتكون وسيط كربوكاتيون
- (D) نسبة تكوين ناتج الحذف يعتمد على طبيعة مجموعة الألكايل  $\text{R}$  في  $\text{RX}$

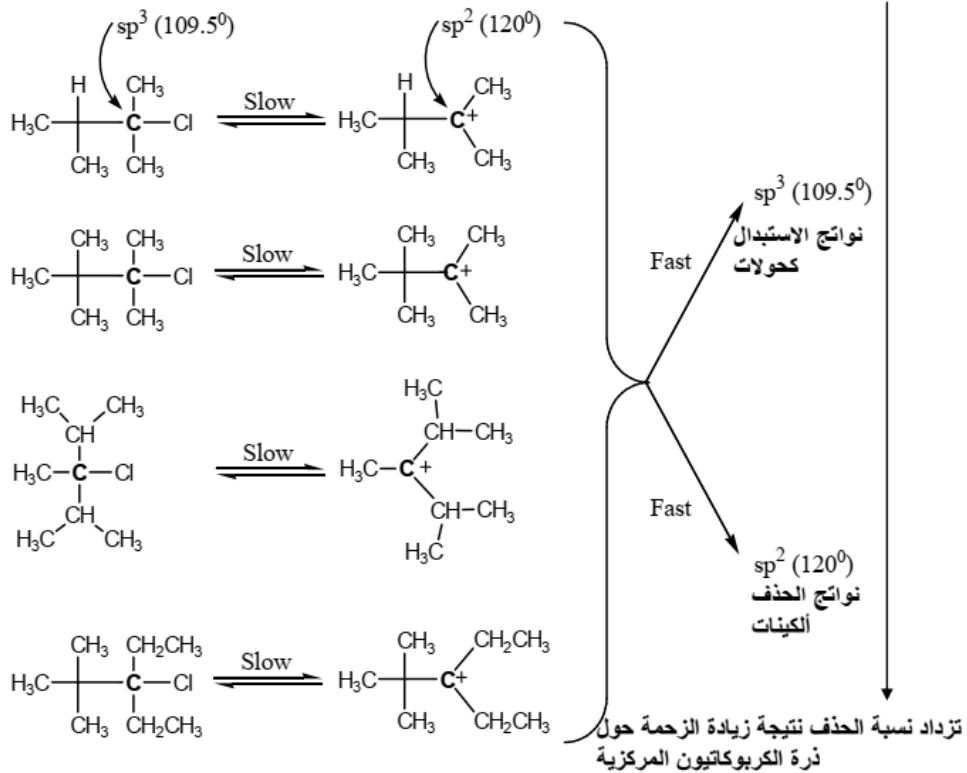
**تفاعل التنافس فيما بين الاحذف النيوكليوفيلي والاستبدال النيوكليوفيلي**



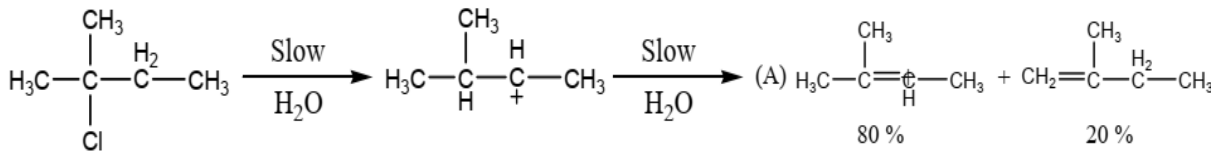
نسبة ناتج الاستبدال اكبر من نسبة الحذف نتيجة عدم وجود إعاقة فراغية لمجموعة الألكايل المتصلة بالمجموعة المغادرة الهالوجين  $X$ .

**طبيعة المجموعات حول الذرة المركزية**

تتحكم في نسبة ناتج الإستبدال إلى نسبة ناتج الحذف التي عندها يحدث التفاعل بألية ح1 نتيجة الإعاقة الفراغية

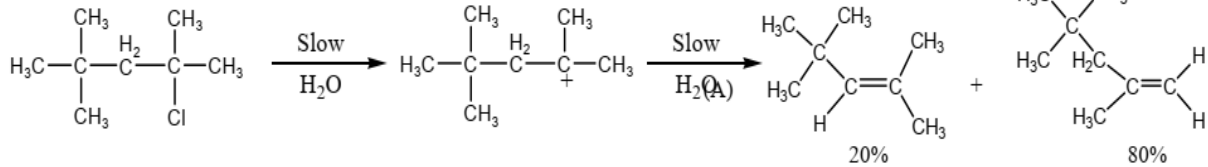


## اتجاه الحذف بألية ح1



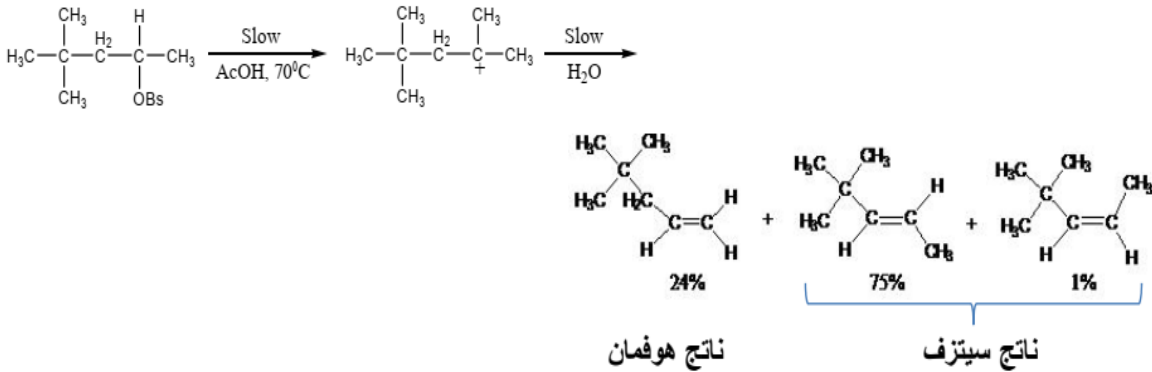
نتاج سينزف رئيسي

نتاج هوفمان ثانوي

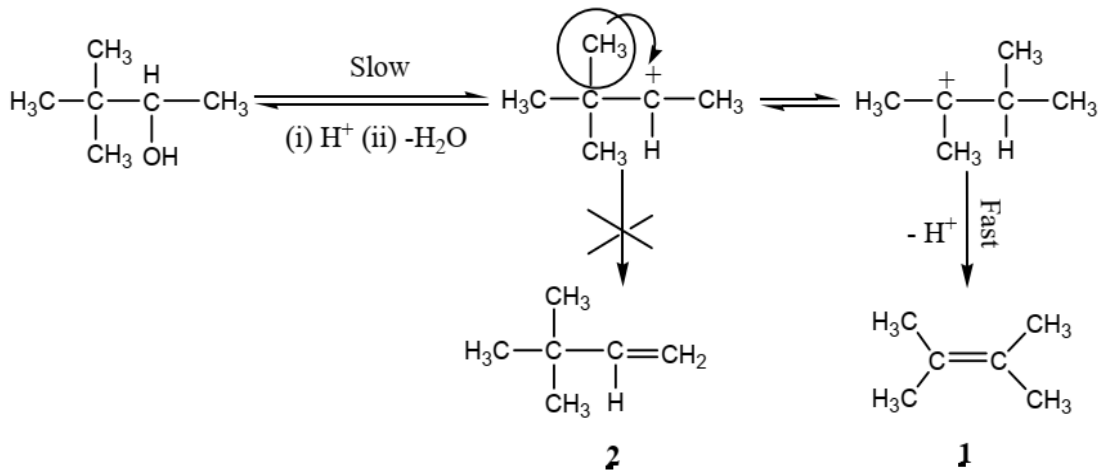


نتاج سينزف ثانوي

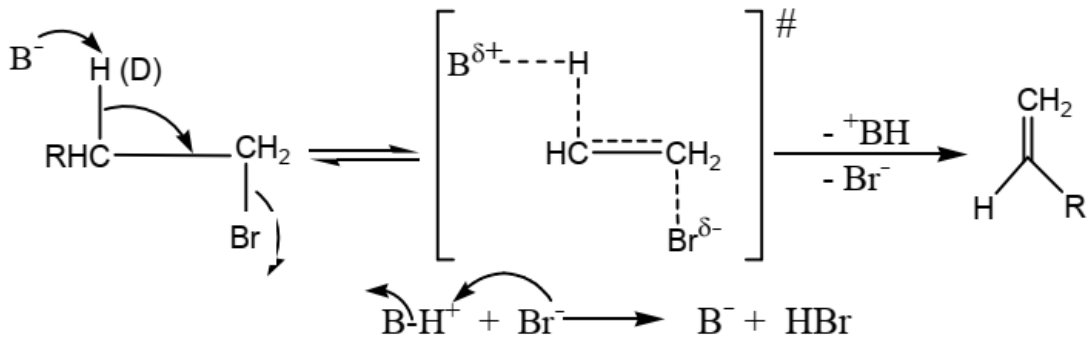
نتاج هوفمان رئيسي



## اعادة ترتيب الهيكل الكربوني لمجموعة الألكايل في وسيط الكربوكاتيون ( تعديل جزئي )



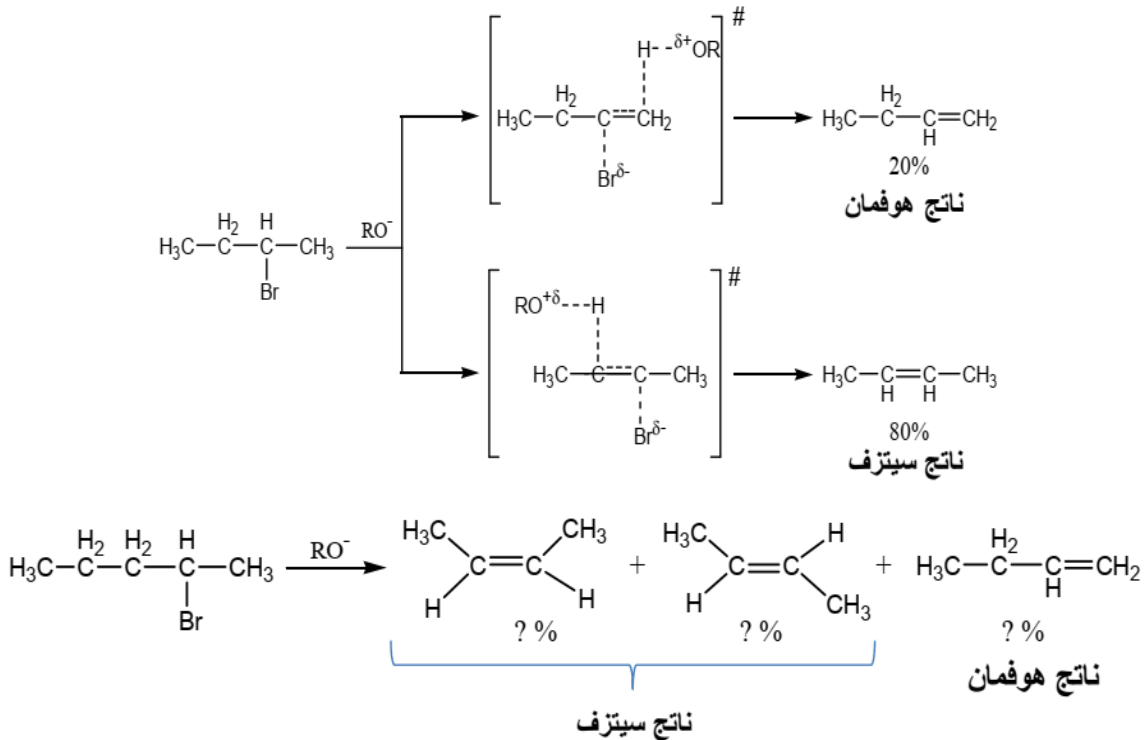
## آلية حذف ثنائي الجزئية ح 2 (E2)



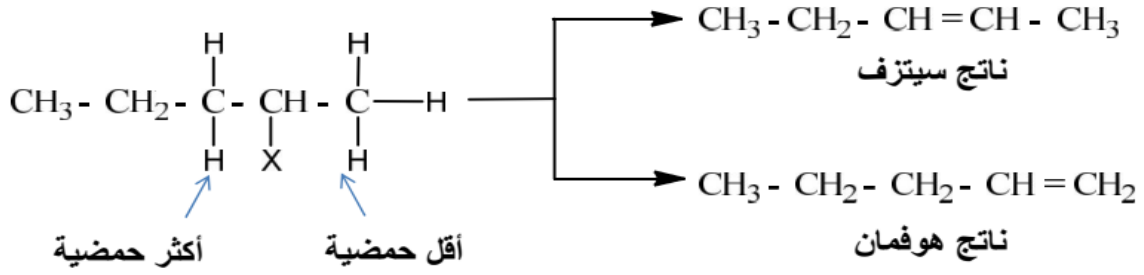
القرائن التي تشير إلى صحة آلية E2 التالية هي

- (1) رتبة التفاعل ثانية وقيمه التأثير الحركي للنظير 6.7
- (2) يتأثر معدل التفاعل بطبيعة المجموعة المغادرة بخلاف آلية E1.

## اتجاه الحذف بالآلية ح 2



## التأثير القطبي للمجموعة المغادرة X



X	1-بنتين	2-بنتين
$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$	87 %	13 %
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	98 %	2 %

## تفاعلات الاضافة الإلكترونية على الروابط المضاعفة

### (1) إضافة الهالوجينات

- حركة إضافة البروم
- تأثير المجموعات على معدل الاضافة
- ميكانيكية الاضافة
- الكيمياء الفراغية للإضافة
- الكيمياء الطيفية للإضافة

### (2) إضافة هاليدات الهيدوجين

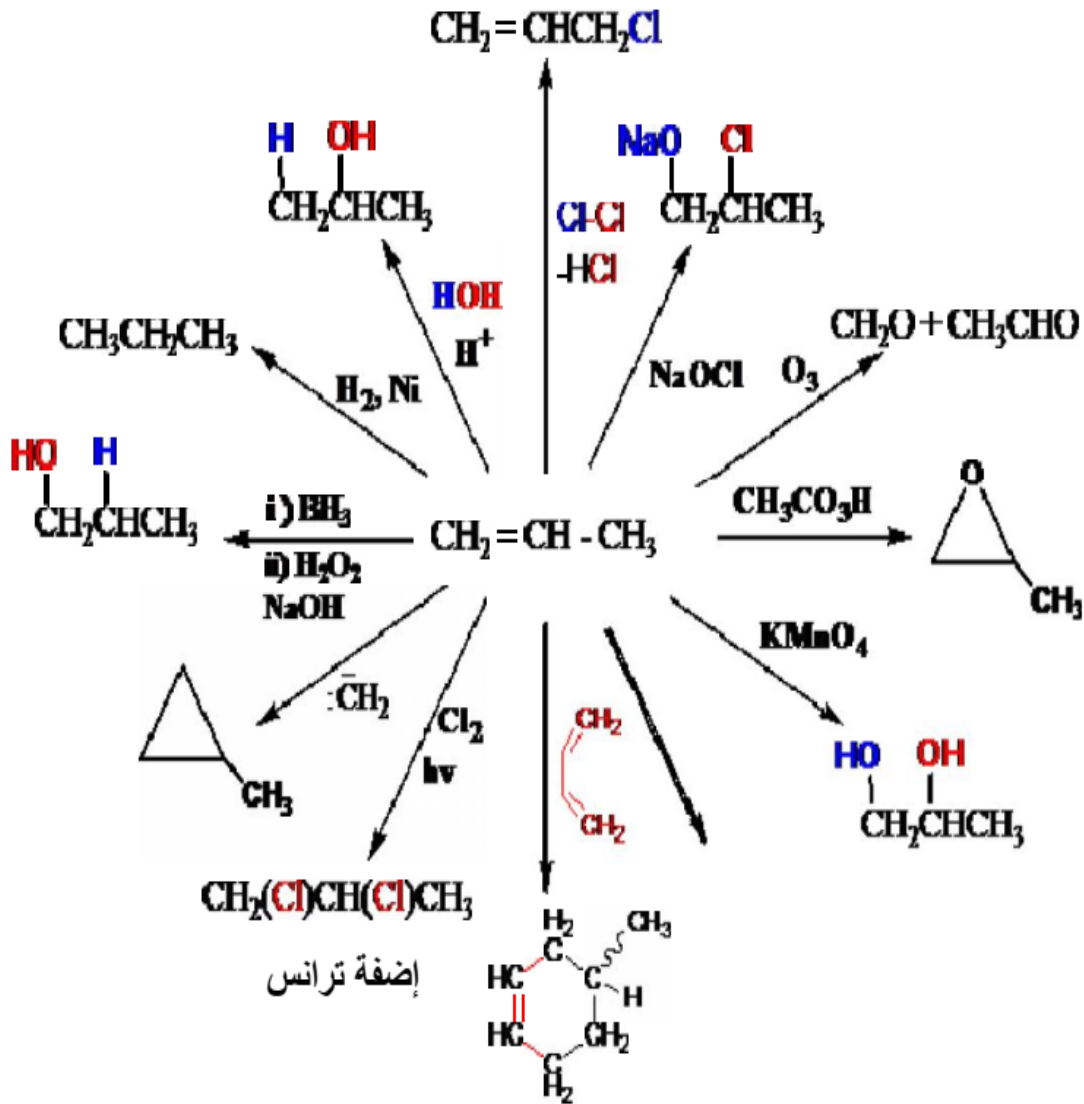
- حركية الاضافة
- اتجاه الاضافة
- الكيمياء الفراغية

### (3) إضافة الماء ( هيدرة الألكينات )

### (4) إضافة هيدريد البورون

تفاعلات الإضافة عكس الحذف، حيث يتم إضافة إلكترونات على الرابطة باي في الألكين ثم يضاف النيوكليوفيل في خطوة واحدة أو في خطوتين وخلالها يتكون وسيط الكربوكاتيون. وعليه نرى خلال الإضافة يحدث كسر لرابطة الكاشف والرابطة باي في الألكين وتتكون رابطتين سيجما وهذا يجعل هذه التفاعلات تفاعلات طاردة للحرارة. والمخطط التالي يوضح بعض تفاعلات الإضافة الإلكترونية، حيث سيتم تناول بعض هذه التفاعلات كل على حدة للتدريب على حركية إضافتها وتأثير المستبدلات على معدل الإضافة (تطبيق معادلة هامت) ودراسة آلياتها ومسارها الفراغي.

## بعض تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية الشائعة

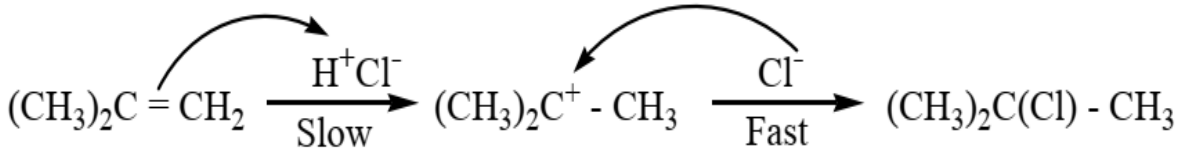




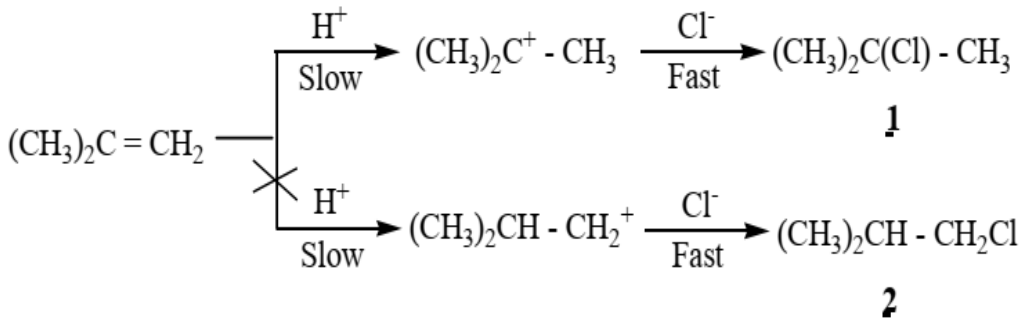
## الإلكتروفيلات المستخدمة في الإضافة على الألكين هي:

- (A) بروتون  $H^+$  يستخدم في إضافة الهيدرو هالوجين  $HX$  على الألكين.  
 (B) أيون هالونيوم  $X^+$  يستخدم في إضافة الهالوجين  $X_2$  على الألكين.  
 (C) كربوكاتيون  $R_3C^+$  يستخدم في تفاعلات البلمرة للألكينات.  
 (D) كربين  $CR_2^-$  يستخدم في الإضافة الكيلوتروبية على الألكين.  
 (E) بوران  $BH_3$  يستخدم في الإضافة على الماء بعكس قاعدة ماركينوكوف.  
 (F) الماء  $H_2O$  في وسط حمضي يستخدم في إضافة الماء (تفاعل الهيدرة) على الألكين.  
 (G) الهيدروجين في وجود حافز ويستخدم في تفاعل هدرجة الألكين.

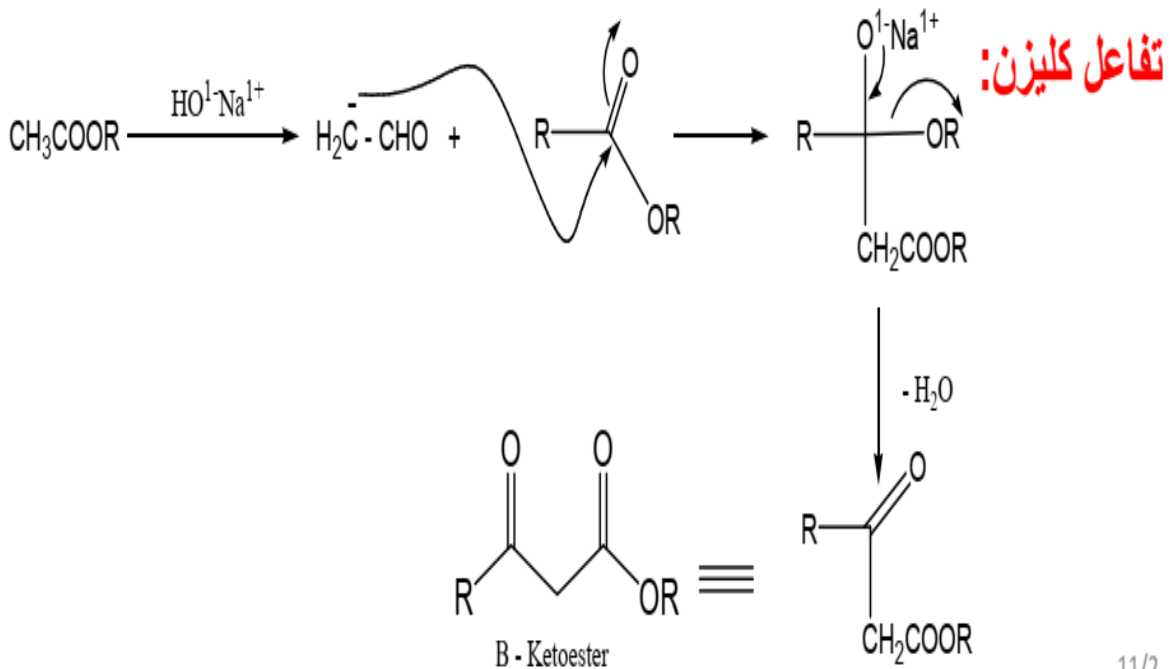
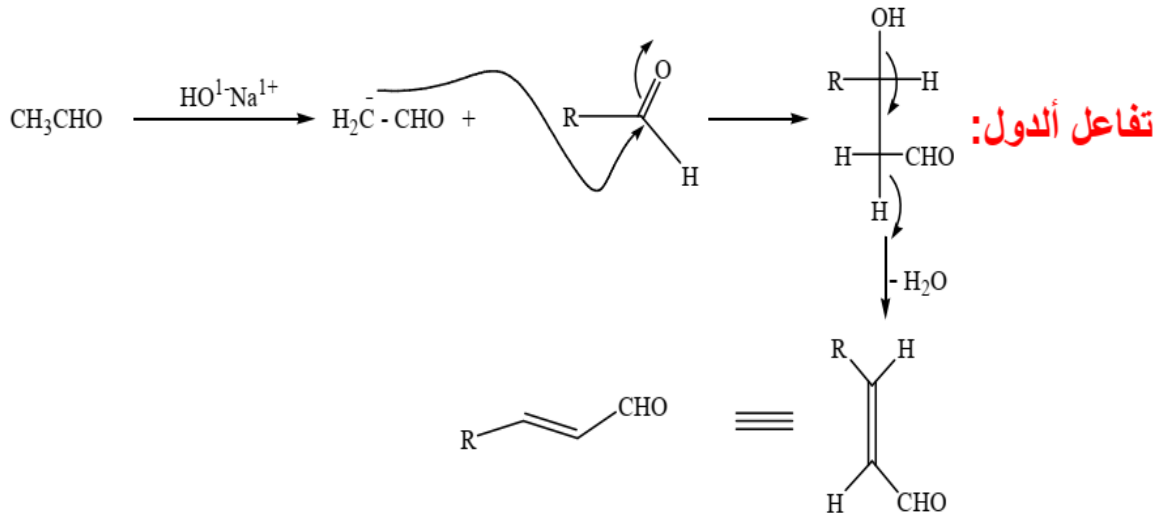
## تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين

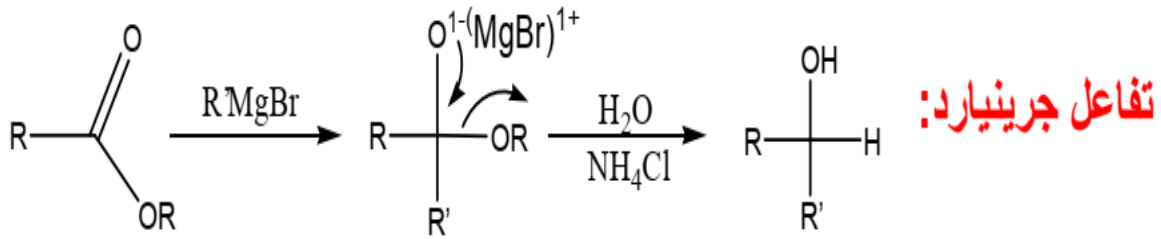


$$Rate = k [Alkene][HCl]$$

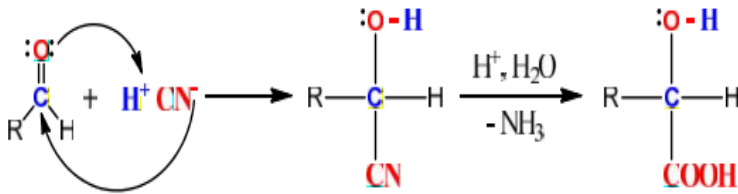


# تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على مجموعة الكربونيل

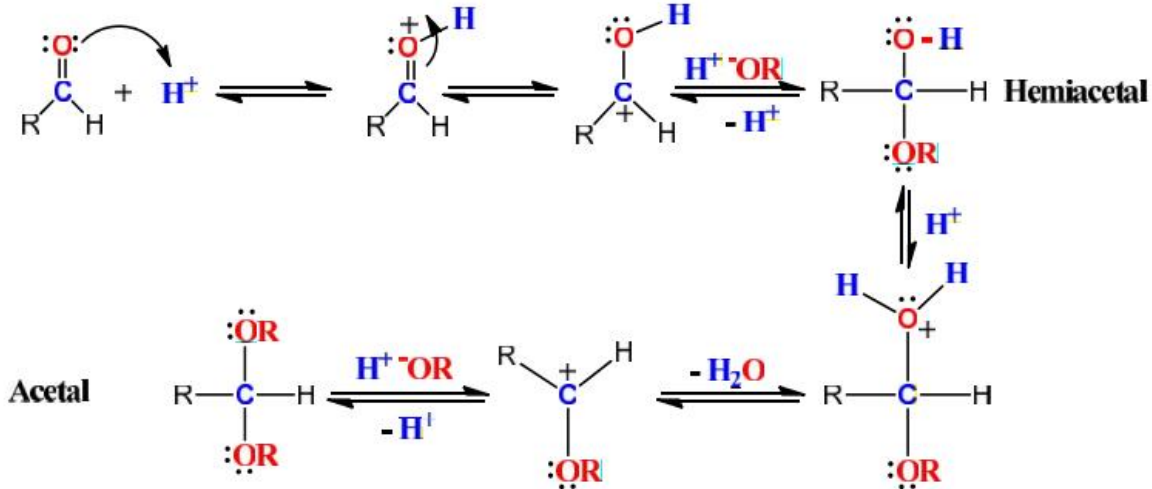




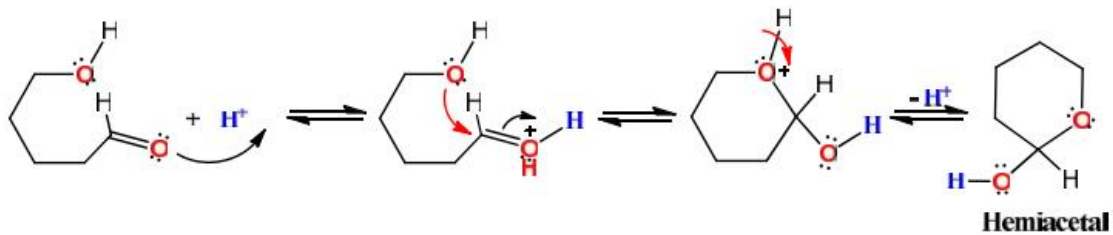
**إضافة السيانيد على مجموعة الكربونيل:**



**تحضير الهيمي أسيتال والأسيتال مفتوح**



**تحضير الهيمي أسيتال والأسيتال حلقي**



**تفاعل الكيتون أو الألاهيد مع الكحول في وسط حمضي**

تفاعلات التكاثف

أنواع التفاعلات العضوية:

- (1) تفاعلات أستبدال (Substitution)
- (2) تفاعلات حذف (Elimination)
- (3) تفاعلات إضافة (Addition)
- (4) تفاعلات تكاثف (Condensation)
- (5) تفاعلات تعديل جزيئي (Molecular rearrangement)
- (6) تفاعلات بلمرة. (Polymerization)

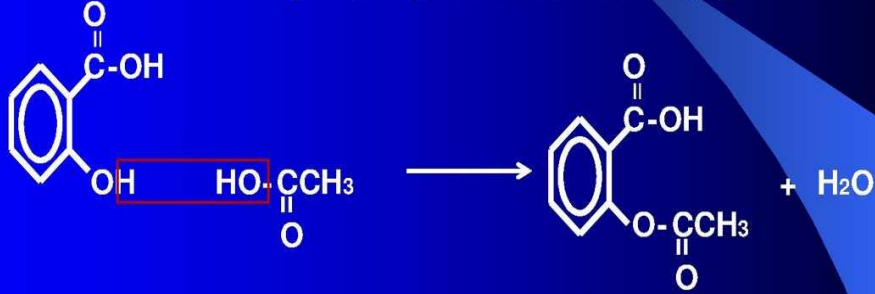
تفاعل التكاثف :

تفاعل يتحد فيه جزيئان أو أجزاء من الجزيء نفسه معاً بإزالة جزيء صغير كالماء .

الفصل الخامس

تفاعلات التكاثف

تتضمن الكثير من التحضيرات التي تتم في المختبر والعمليات الصناعية تفاعل بين مادتين من المواد العضوية لتكوين مركب عضوي ضخم مثل الاسبرين ويعرف هذا النوع من التفاعل بتفاعل التكاثف كما في المثال التالي :



حمض السلسليك

حمض الايثانويك

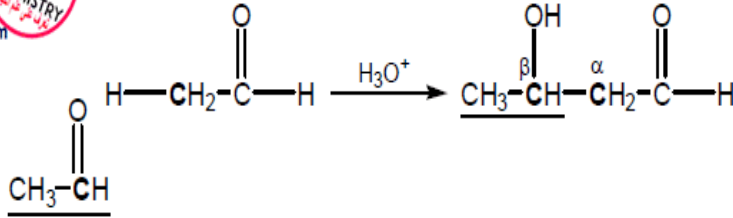
حمض اسيتا لسلسليك  
(الاسبرين)

ما هو تفاعلات التكاثف ؟

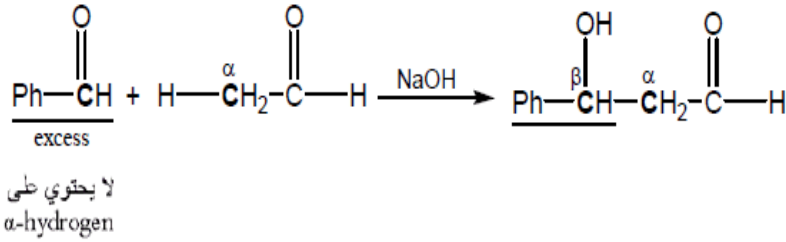
سؤال

هو ارتباط اثنين من جزيئات صغيرة لمركبات عضوية لتكوين جزيء اخر اكثر تعقيدا يرافق هذه العملية فقدان جزيء صغير مثل الماء

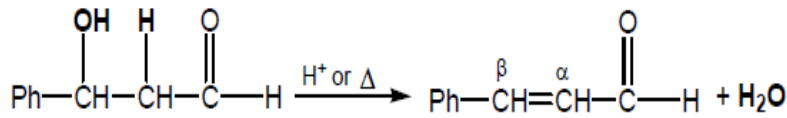
**- تكاثف ألدول Aldol condensation :** عرف هذا التكاثف أول مرة سنة 1872م عن طريق الكيميائي Charles Wurtz عندما تمكن من تحضير 3-hydroxy butanal من الأسيتالدهيد بإضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إليه .



نظراً لوجود مجموعتي **aldehyde , alcohol** في ناتج هذا التفاعل أطلق اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على  $\beta$ -Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين ، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على  $\alpha$ -hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي :-



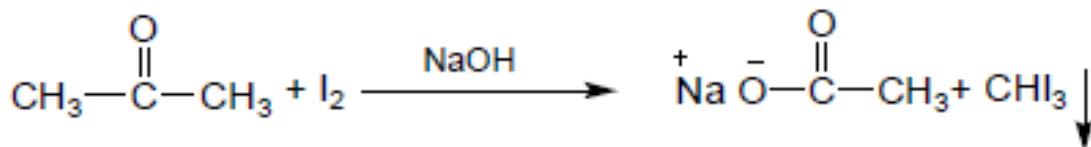
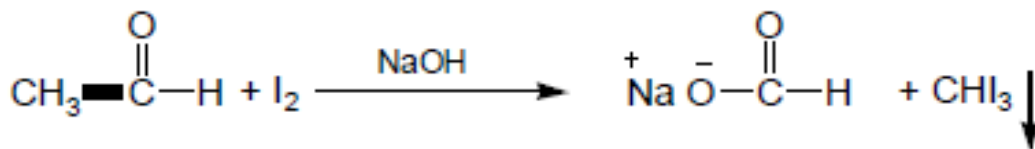
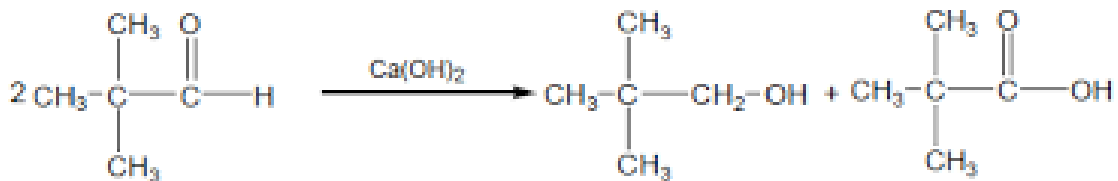
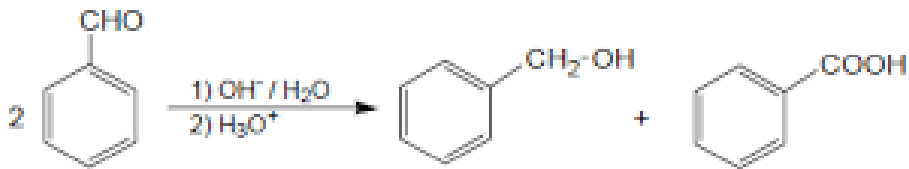
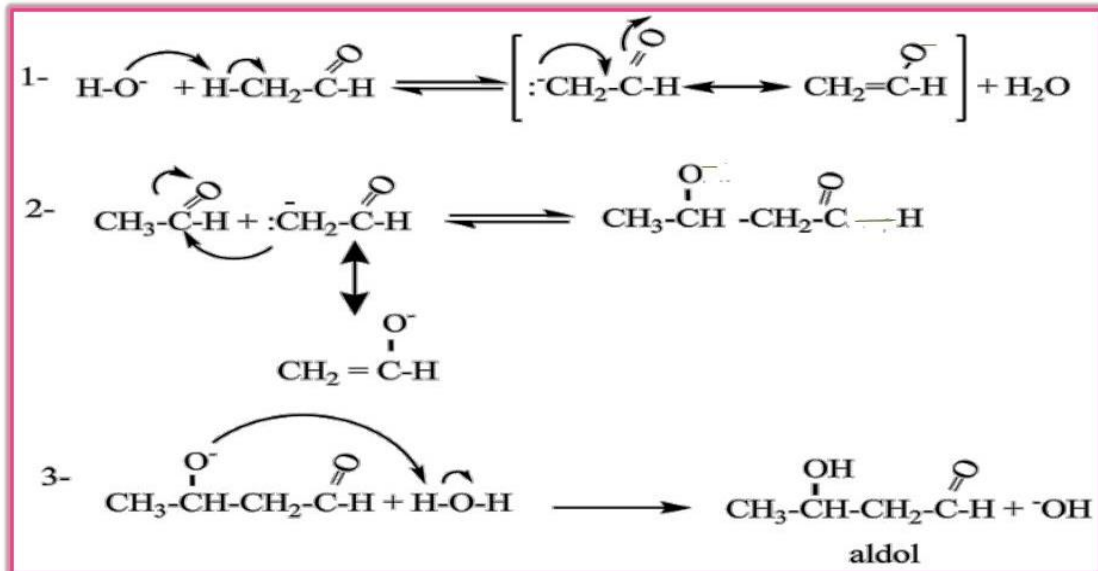
يتم نزع جزئ ماء بسهولة من الألدول لأنه يتكون ناتج أعلى ثباتاً بسبب احتوائه على رابطتين زوجيتين متعاقبتين  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated carbonyl

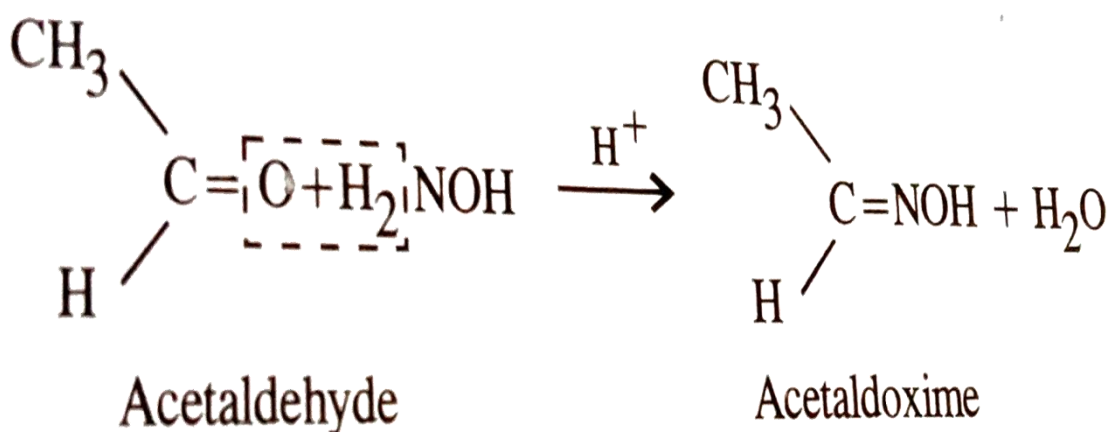
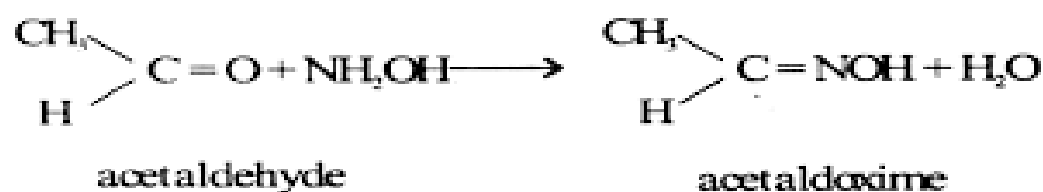
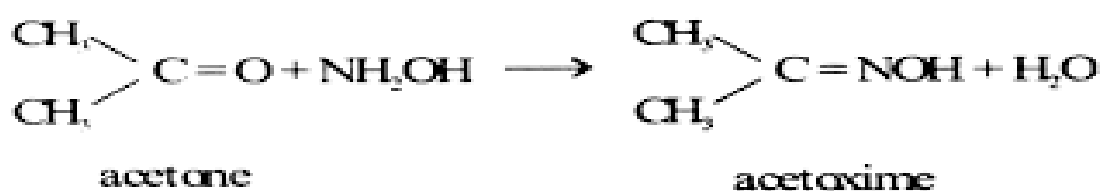
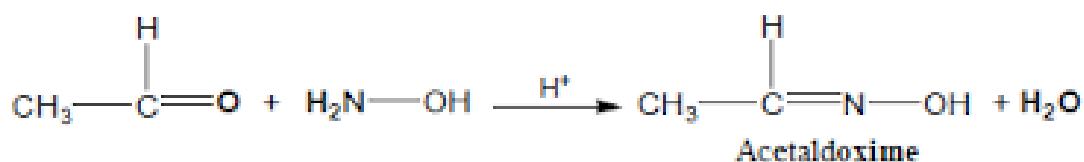


يحدث هذا التكاثف مع الكيتونات الطرفية أي من نوع Methyl ketone عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate  $\text{NaHSO}_3$  حيث لا تتفاعل الكيتونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل .

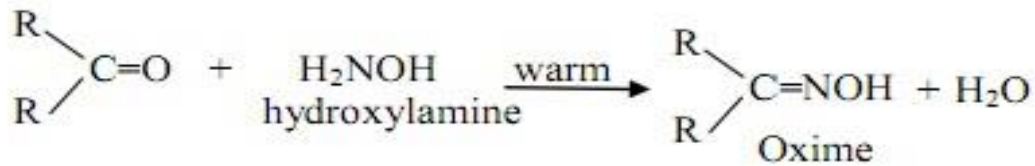
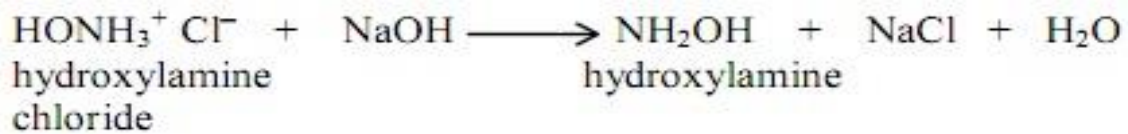


ميكانيكية التفاعل :

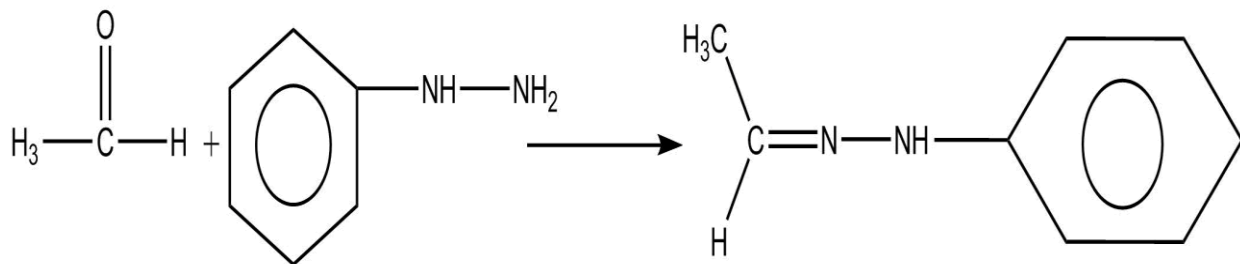
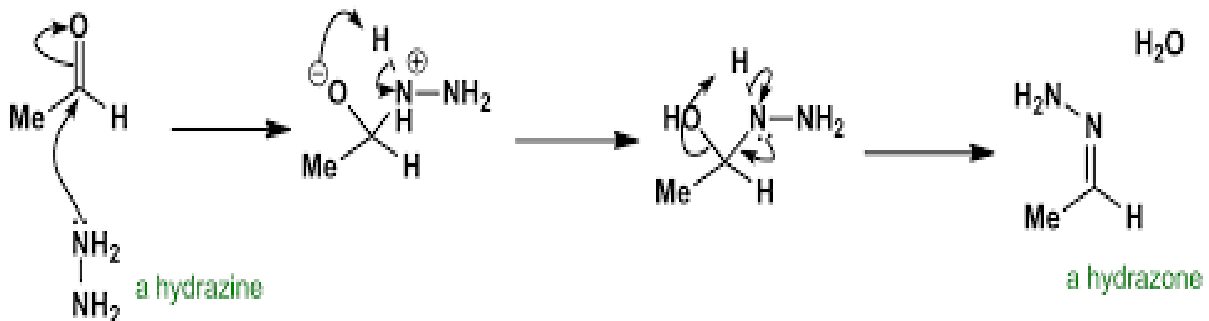
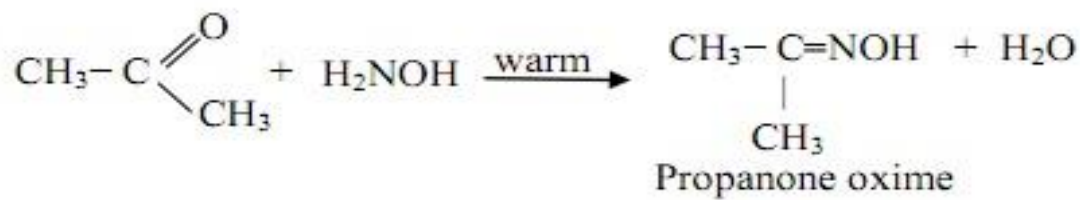
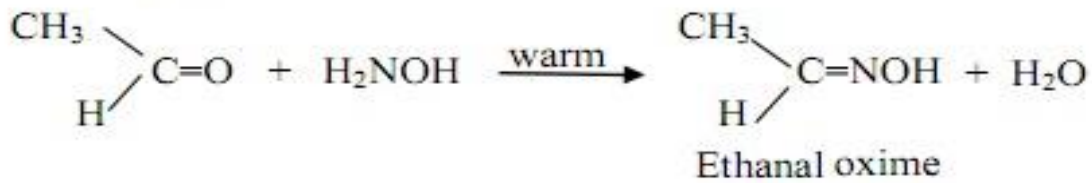








For example:

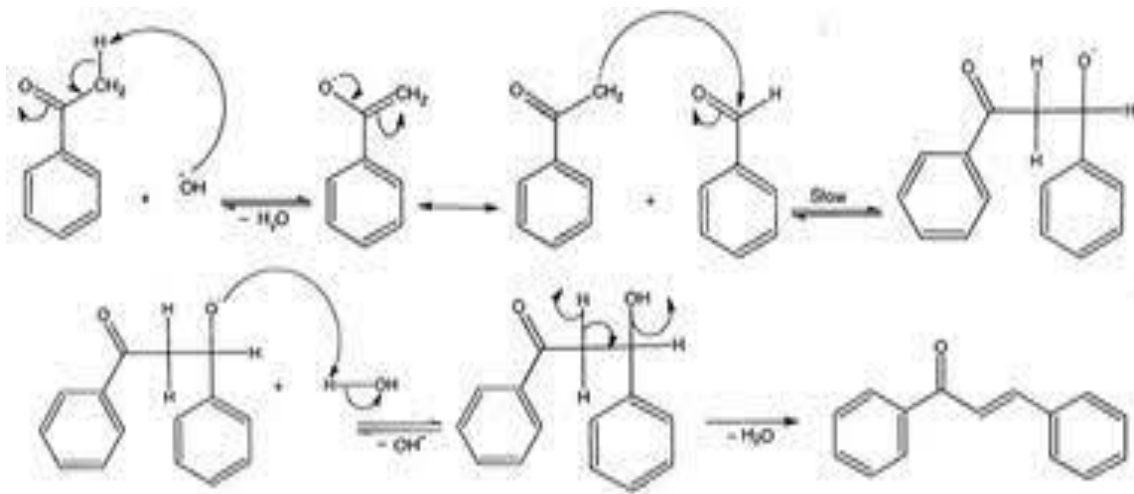
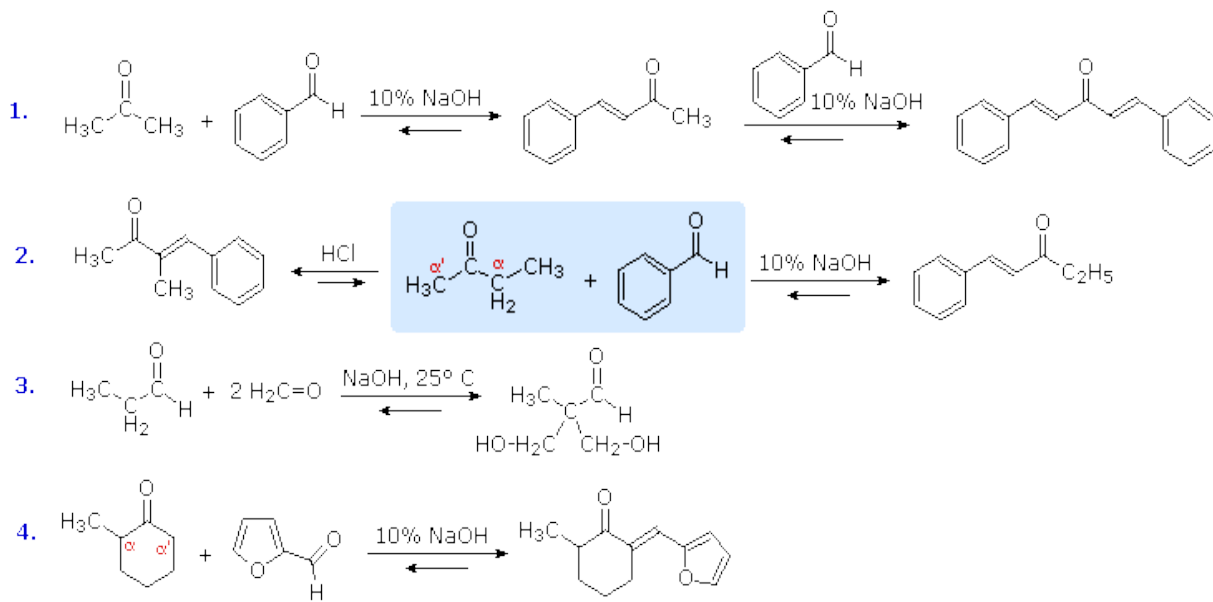


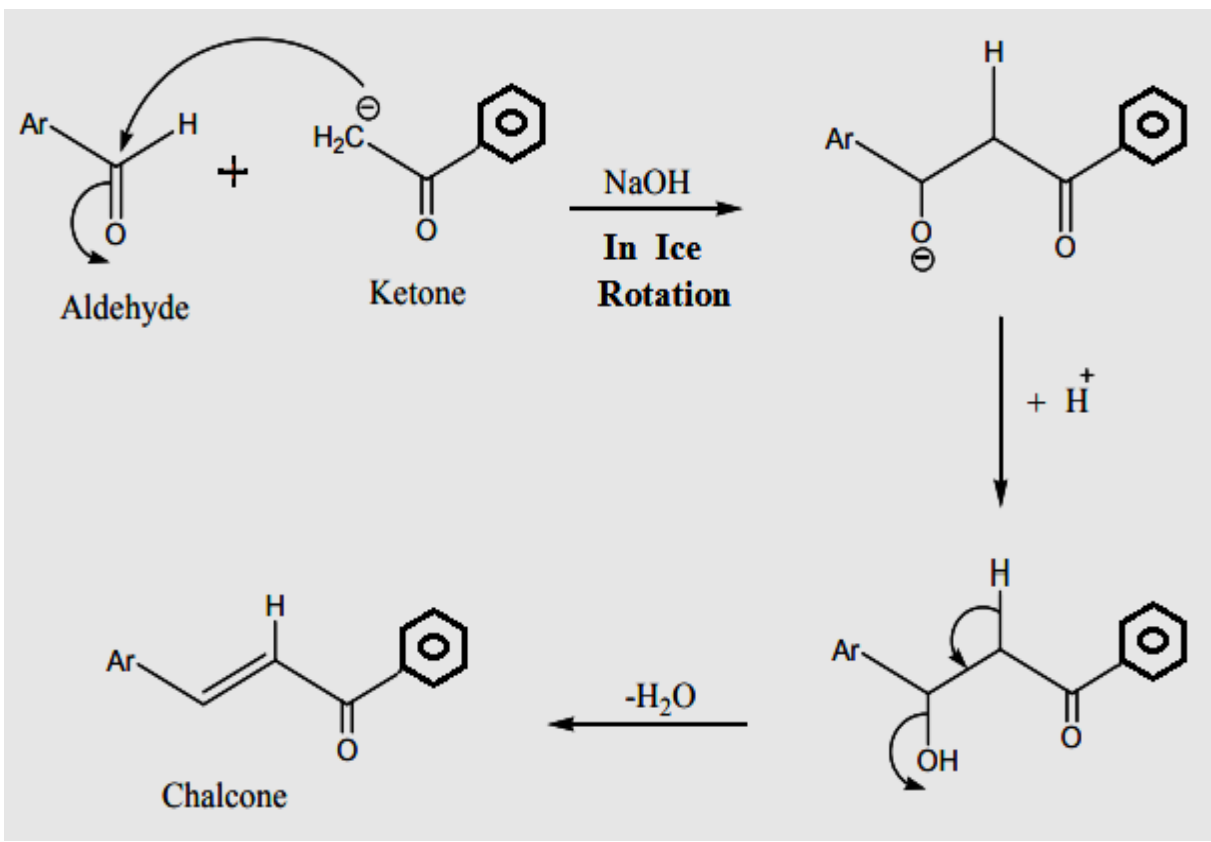
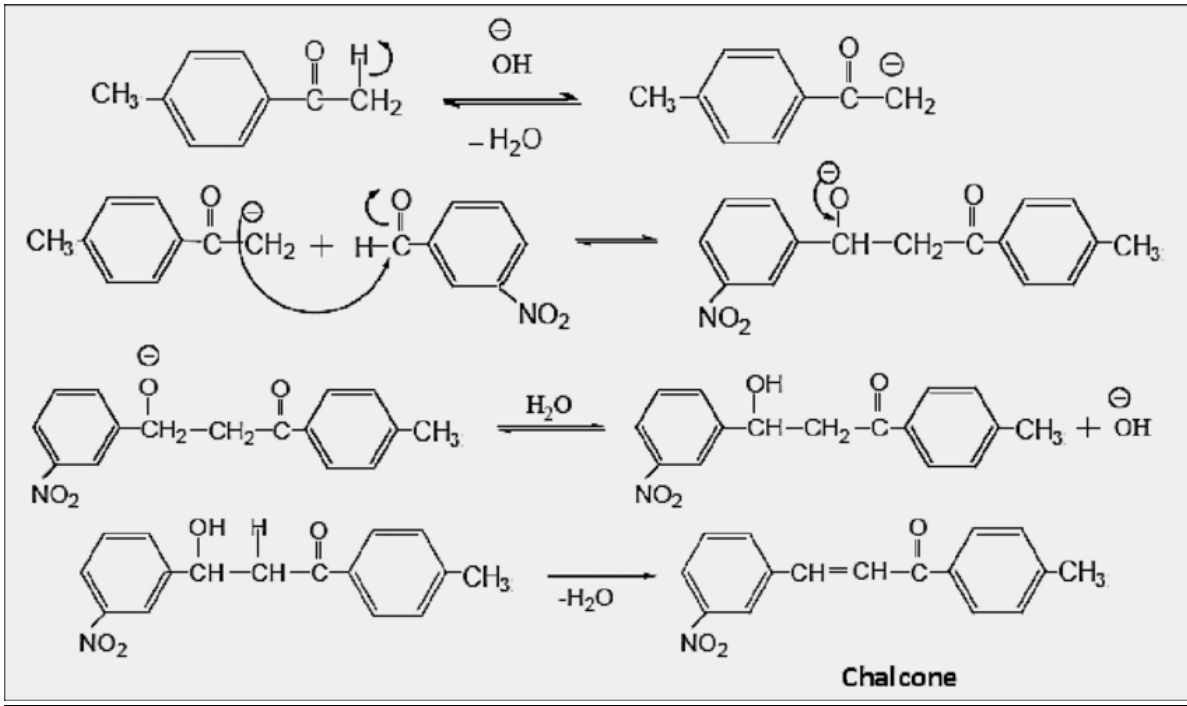
Effective Knoevenagel condensation over novel Ce-Zr catalyst



$R = -OMe, -NO_2, -NMe_2, -Br, -Cl, -iPr, -OH$

- 16 Examples
- 75-98 % yield
- Wide substrate scope







## كيمياء التفاعلات العضوية

تفاعلات مسماه

الفرقة الثالثة بكلية التربية بالغردقة

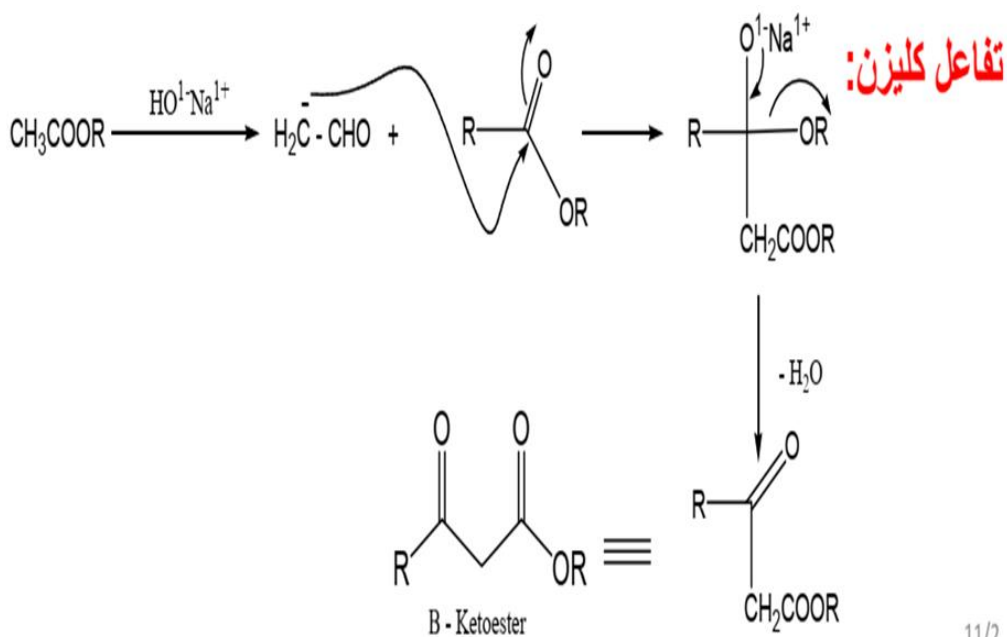
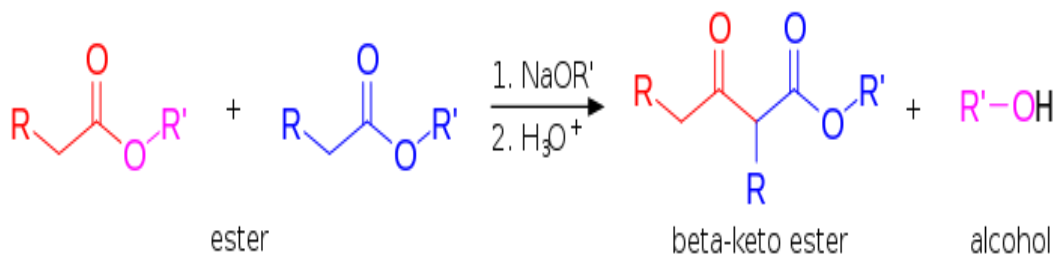
شعبة الكيمياء

الترم الأول 2022/2023

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

## تكاثف كلايزن

تكاثف كلايزن هو تفاعل عضوي يحدث فيه تفاعل تكاثف بين مركبي استر، أو استر مع مركب يحوي على مجموعة كربونيل بوجود قاعدة قوية، بحيث تتشكل رابطة كربون-كربون جديدة على هيئة  $\beta$ -كيتو الأستر أو ثنائي الكيتون ينسب التفاعل إلى مكتشفه الكيميائي راينر لودفيج كلايزن، والذي نشر علمياً عنه لأول مرة سنة 1887.

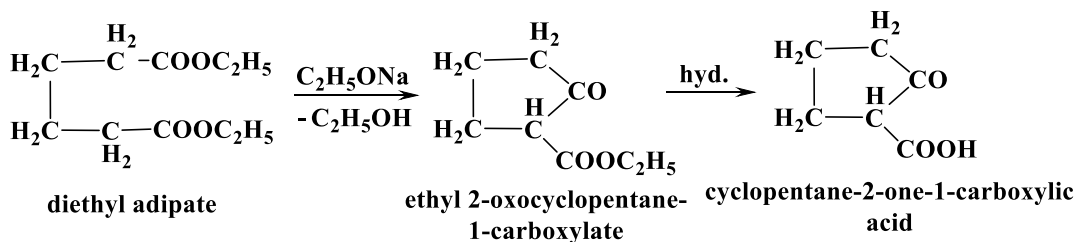


## تكاثف ديكمان

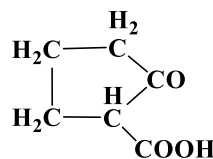
و فيه يتم الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية من الاسترات و ذلك بثلاث طرق مختلفة

أ- الطريقة الاولى

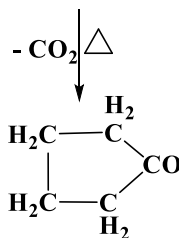
و فيها يتم الحصول عي مركب السيكلوبنتانون و ذلك عن طريق تفاعل ثنائي اديبات الايثيل مع الصوديوم ايتوكسيد ثم تحلل الناتج بهيدروكسيد الصوديوم و حمض الهيدروكلوريك لينتج الحمض الكربوكسيلي و الذي يفقد غاز ثاني اكسيد الكربون بالتسخين و يتحول الى السيكلوبنتانون.



hyd.



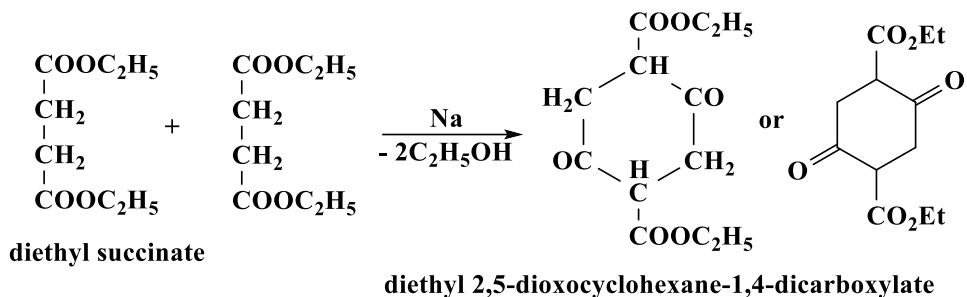
cyclopentane-2-one-1-carboxylic acid



cyclopentanone

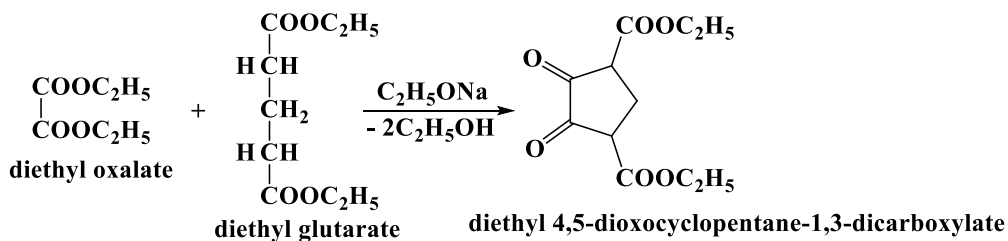
- الطريقة الثانية

يتفاعل 2 جزيء من ثنائي ايثيل حمض السكسينيك في وجود فلز الصوديوم و ينتج مشتق السيكلوهكسان.



- الطريقة الثالثة

يتفاعل ثنائي حمض الاكساليك مع ثنائي ايثيل حمض الجلوتاريك في وجود الصوديوم ايثوكسيد و نحصل على مشتق السيكلوبنتان.

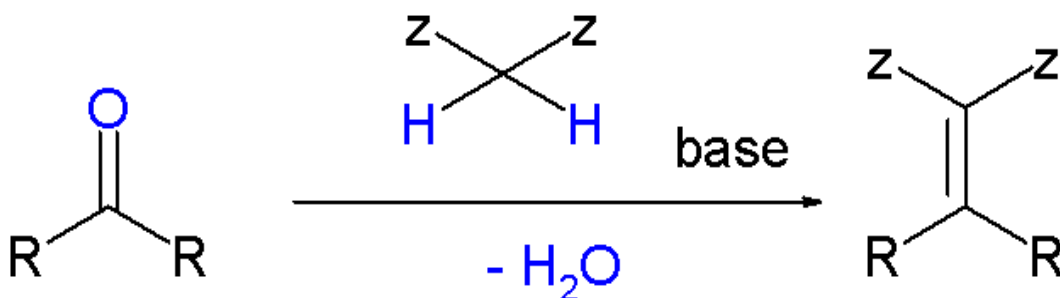


### تكاثف نوفيناغل (Knoevenagel condensation)

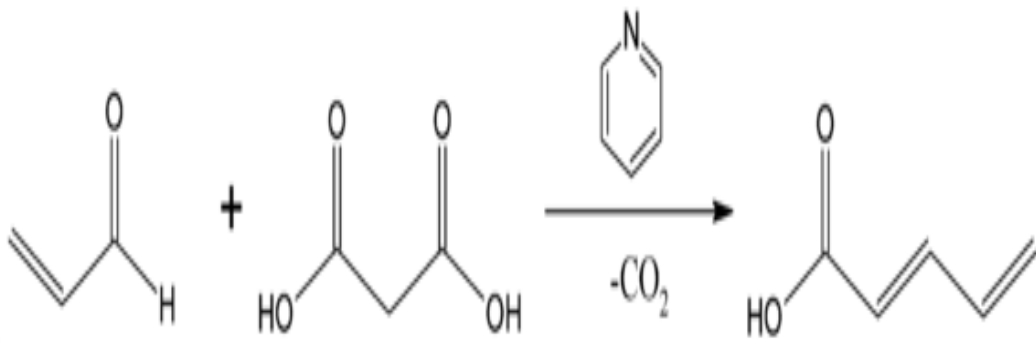
تكاثف نوفيناغل (Knoevenagel condensation) هو تفاعل تكاثف في الكيمياء العضوية ينسب إلى مكتشفه الكيميائي إميل نوفيناغل . يصنف التفاعل كيميائياً على أنه تحويل من تفاعل التكاثف الألدولي. تكاثف نوفيناغل هو تفاعل إضافة محبة للنواة (نكليوفيلية) لمركب ذي هيدروجين فعال إلى مجموعة كربونيل يليه تفاعل نزع ماء) للحصول على  $\alpha$ -،  $\beta$  كيتون غير مشبع) إينون مترافق). في هذا التفاعل تكون مجموعة الكربونيل إما من ألدريد أو كيتون؛ والحفاز عبارة عن قاعدة ضعيفة مثل مركب أميني . يمكن أن يكون المركب الحاوي على الهيدروجين الفعال إما:

- $Z-CH_2-Z$  أو  $Z-CHR-Z$  على سبيل المثال حمض المالمونيك أو مالونات ثنائي الإيثيل أو أسيثو أسيتات الإيثيل أو سيانو حمض الأسيتيك.

▪ نترو الميثان على سبيل المثال  $Z-CHR_1R_2$

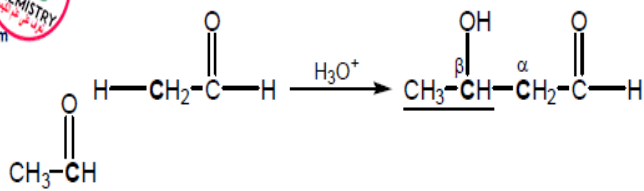




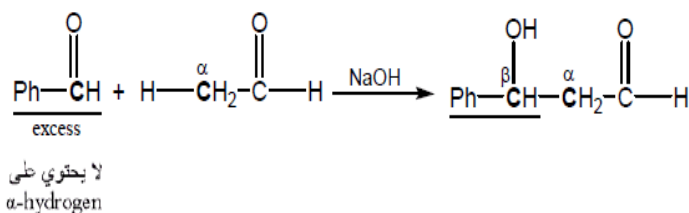


### تكاثف الدول (Aldol condensation)

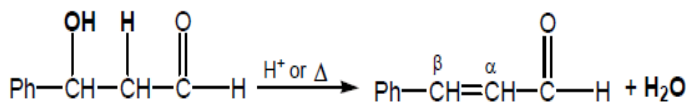
**تكاثف الدول Aldol condensation** : عرف هذا التكاثف أول مرة سنة 1872م عن طريق الكيميائي Charles Wurtz عندما تمكن من تحضير 3-hydroxy butanal من الأسيئالدهيد بإضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إليه .



نظراً لوجود مجموعتي alcohol , aldehyde في ناتج هذا التفاعل أطلق اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على  $\beta$ -Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين ، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على  $\alpha$ -hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي :-



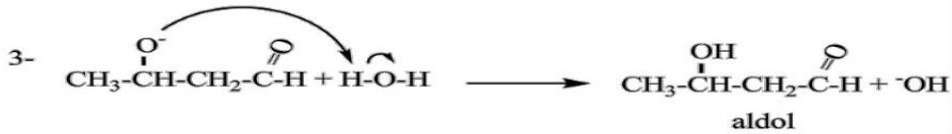
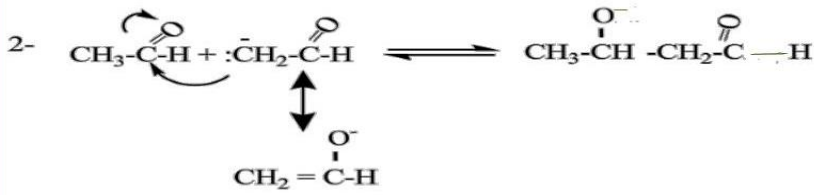
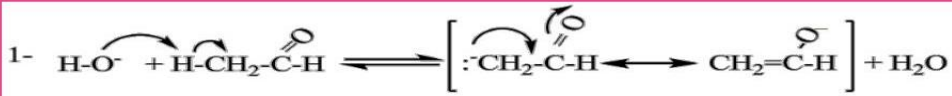
يتم نزع جزئ ماء بسهولة من الألدول لأنه يتكون ناتج أعلى ثباتاً بسبب احتوائه على رابطتين زوجيتين متعاقبتين  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated carbonyl



يحدث هذا التكاثف مع الكيتونات الطرفية أي من نوع Methyl ketone عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate  $\text{NaHSO}_3$  حيث لا تتفاعل الكيتونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل .



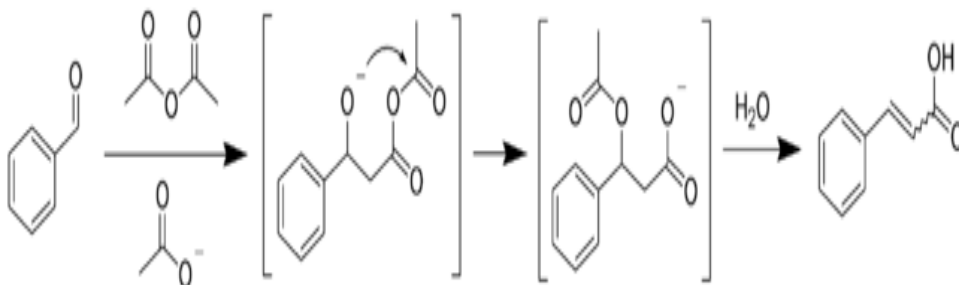
ميكانيكية التفاعل :



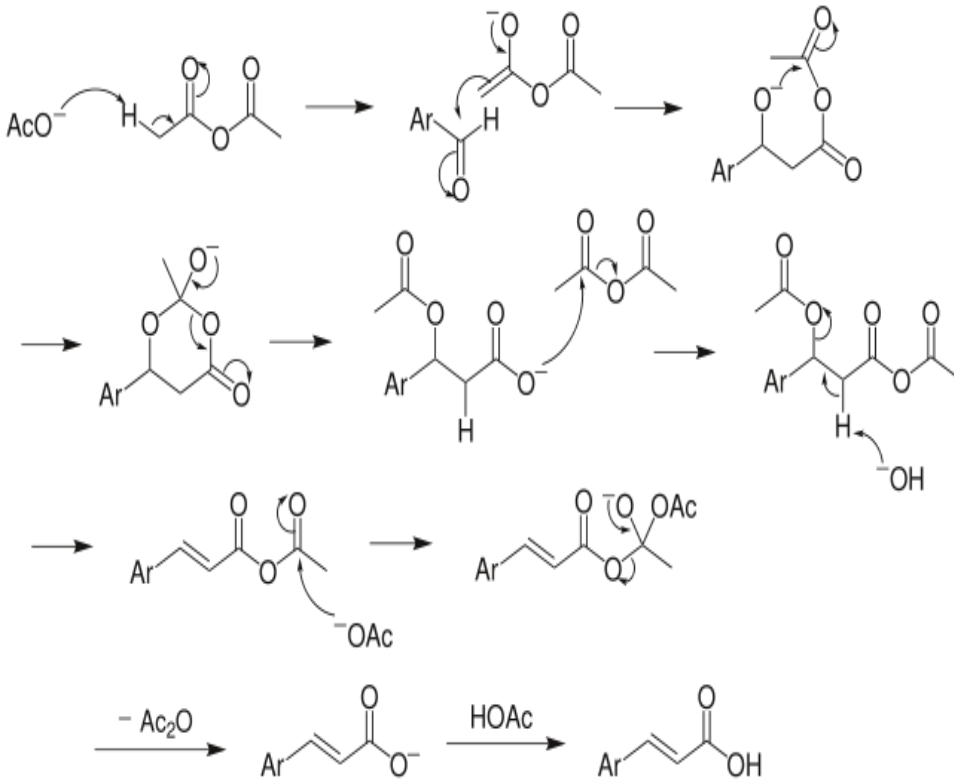
### تفاعل بيركن (Perkin reaction)

تفاعل بيركن هو تفاعل عضوي طوره عالم الكيمياء البريطاني ويليام هنري بيركن. يهدف التفاعل الى تحضير أحماض كربوكسيلية غير مشبعة وذلك من خلال التكاثف الألدولي لألدهيد عطري عن طريق نزع ماء من الحمض بوجود ملح قلوي للحمض. هذا التفاعل عموما يحتاج إلى درجات حرارية مرتفعة.

فمثلا يتفاعل مزيج بنزالدهيد البنزالدهيد و انهيدريد حمض الخليك بوجود خلات الصوديوم ليعطي حمض السيناميك بالتسخين عند درجة حرارة (170-180) درجة مئوية لمدة خمس ساعات. كما يعد تفاعل فينيل حمض الخليك مع البنزالدهيد و ثلاثي إيثيل الأمين و انهيدريد حمض الخليك ليعطي ألفا فينيل حمض السيناميك أحد الأمثلة على هذا النمط من التفاعلات.

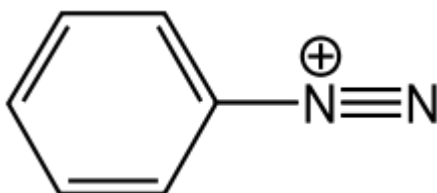


تفاعلات مسماه

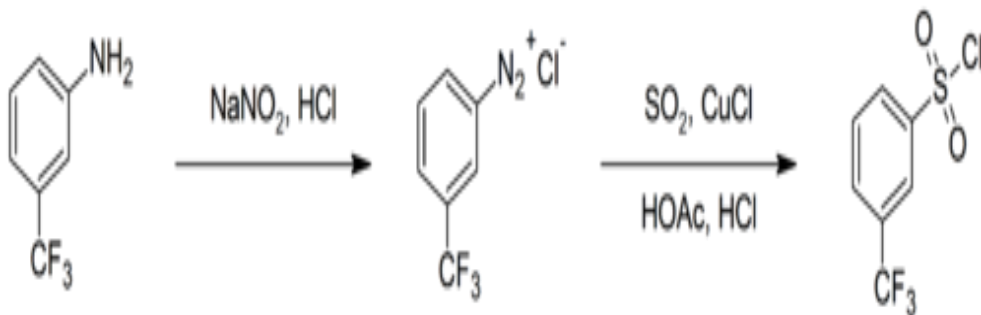


## صبغة الأزو

تتكون صبغة الأزو من تفاعليم هما الدستزة (تكوين ملح الديازونيوم) و تفاعل الازدواج (اتحاد ملح الديازونيوم مع فينول أو أمين).  
مركبات الديازونيوم أو أملاح الديازونيوم هي مجموعة من المركبات العضوية تتشارك في مجموعة وظيفية ذات البنية حيث R يمكن أن تكون أي جزيء عضوي مثل الألكيل أو الأريل، و X هي أي شاردة عضوية أو لا عضوية مثل الهالوجين.  
وقد طورت أملاح الديازونيوم كوسيط مهم في التخليق العضوي للأصباغ.  
تعرف عملية تحضير مركبات الديازونيوم بعملية « الدستزة diazotation : (or diazotization) ». وقد اكتشفها بيتر غريس سنة 1858 م، ثم اكتشف لاحقا عدة تفاعلات للمركب الجديد.



أهم طريقة في تحضير أملاح الديازونيوم هي معالجة الأمين العطري مثل الأنيلين مع نترات الصوديوم بوجود حمض معدني. ففي المحلول المائي تكون هذه الأملاح غير مستقرة عند درجات حرارة أعلى من 5 °م، وتميل مجموعة  $-N^+ \equiv N$  لأن تضيع وتتحول إلى  $N_2$ ، مثل غاز النيتروجين. يمكن عزل مركبات الديازونيوم كأملح رباعي فلور البورات المستقرة عند درجة حرارة الغرفة. مركبات الديازونيوم العادية غير معزولة وحالما تحضر يجب أن تستخدم مباشرة في التفاعلات. فمثلا، في تحضير مركب سلفونيل الأريل



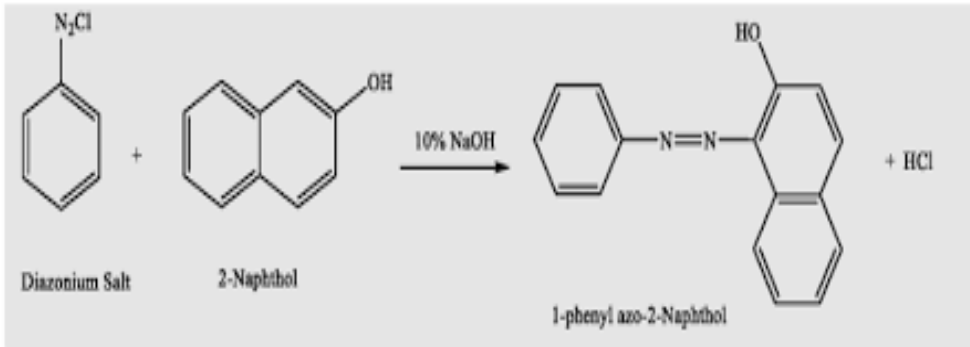
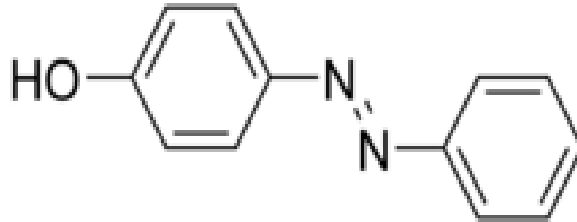
### الاستخدامات:

كان أول استخدام لأملاح الديازونيوم في إنتاج النسيج المصبوغ ذي الثباتية ضد الغسيل، وذلك بغمس النسيج في محلول مائي من أملاح الديازونيوم ثم محلول من المواد المساعدة على الازدواج.

إن أملاح الديازونيوم حساسة للضوء وتتفكك في الضوء قرب مجال الأشعة فوق البنفسجية. وقد استخدمت هذه الخاصية في إنتاج الملفات. ففي هذه العملية، يغطى الورق بملح الديازونيوم، وبعد التعريض للضوء، يحول باقي الديازو إلى صبغة أزو مستقرة وذلك في محلول مائي من المادة المساعدة على الازدواج "Coupler". كما يستخدم في عملية أكثر شيوعاً حيث يغطى الورق بالديازو والمادة الرابطة والحمض لمنع الازدواج، وبعد تعريض الورق للضوء، تظهر الصورة باستخدام بخار من مزيج الأمونيا والماء الذي يحفز الازدواج.

مركبات الأزو هي مركبات تحتوي على المجموعة الوظيفية  $R-N=N-R'$  حيث  $R$  و  $R'$  من الممكن أن تكون مجموعة ألكيل أو أريل. المجموعة الوظيفية  $N=N$  تسمى مجموعة الأزو؛ بالرغم من أن المجموعة الأم

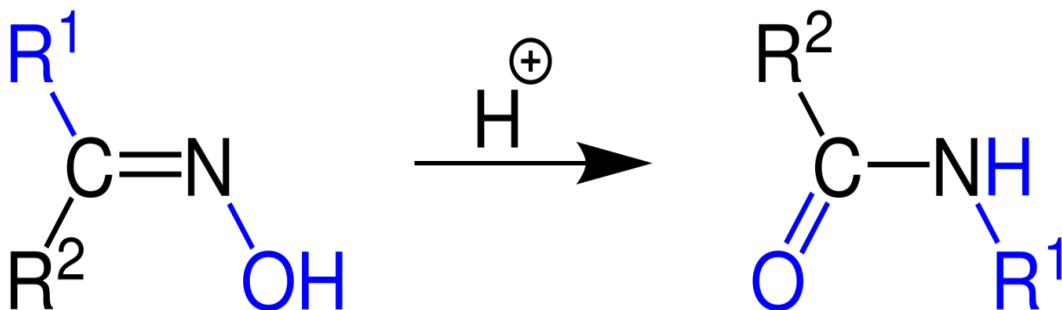
HNNH تسمى داي إيميد. المجموعات الأكثر ثباتا تحتوي على مجموعتي أريل. الاسم مشتق من azote التي تعني بالفرنسي نيتروجن ومشتقة من الكلمة الاتينية.



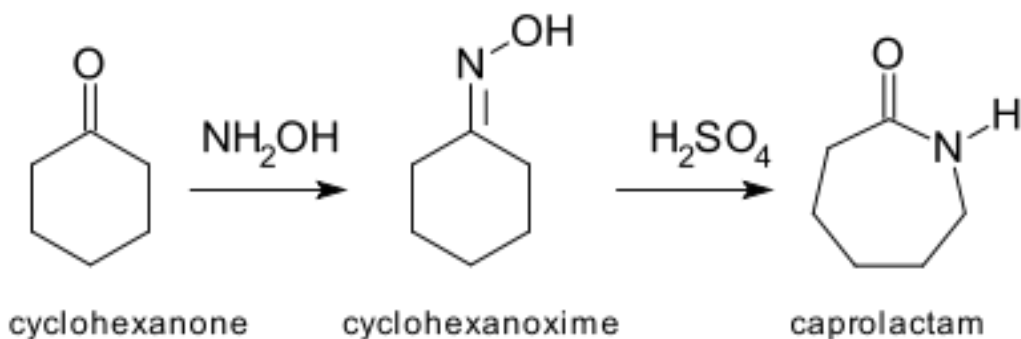


إعادة ترتيب بكمان (Beckmann rearrangement)

إعادة ترتيب بكمان هو تفاعل كيميائي ينسب إلى الكيميائي الألماني إرنست أوتو بكمان (1853–1923)، يحدث فيه إعادة ترتيب بحيث يتحول الأكسيم إلى أميد، وذلك بوجود تحفيز حمضي.

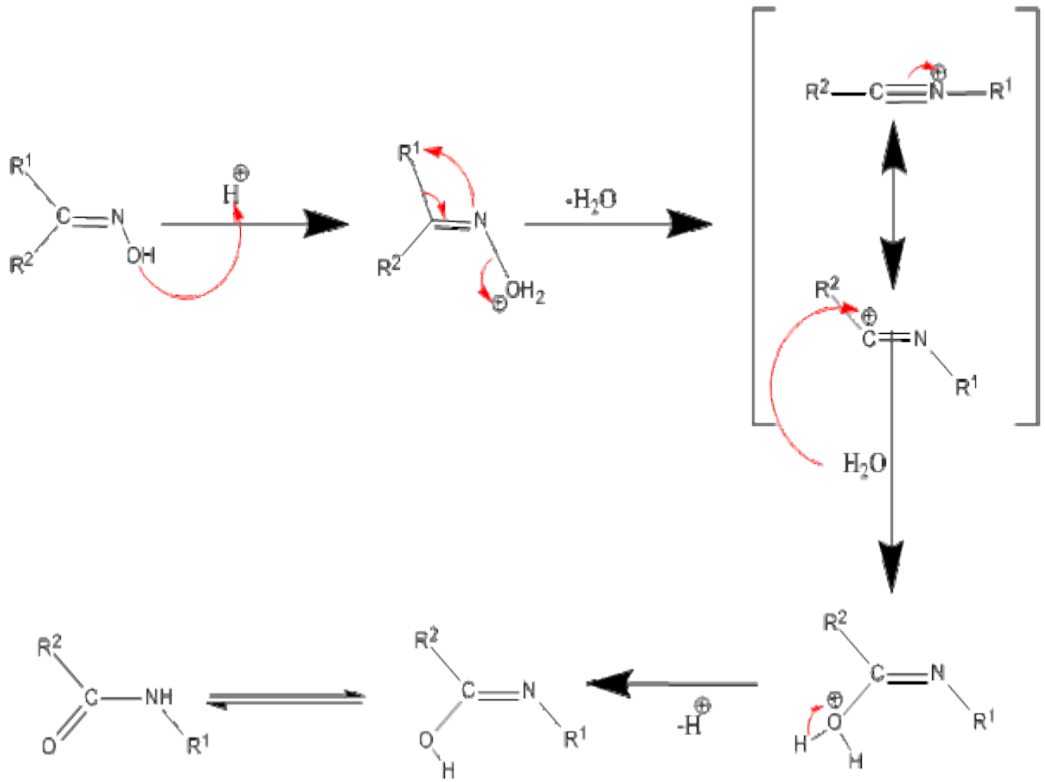


حسب هذا التفاعل فإن الأكسيمات الحلقية تعطي اللاكتامات. على سبيل المثال، يعطي حلقي الهكسانون بتفاعل إعادة ترتيب بكمان مركب وسطي من أكسيم حلقي الهكسانون بحيث يعطي في النهاية كابرولاكتام، وهو المادة الأولية في إنتاج نايلون 6.



آلية التفاعل:

إن آلية التفاعل الأكثر شيوعاً لإعادة ترتيب بكمان تتكون بشكل عام من هجرة الالكيل بالاتجاه المعاكس لتشكيل ايون النيتريليوم يتبع ذلك تحوله إلى اميد ومن ثم إلى اميد.



محلول بكمان:

يتألف محلول بكمان من حمض الأسيتيك وحمض الهيدروكلوريك وأنهايدريد الأسيتيك، ويستعمل هذا المزيج الحمضي بكثرة من أجل تحفيز تفاعل إعادة ترتيب بكمان.

يمكن استخدام أحماض أخرى مثل حمض الكبريتيك أو متعدد حمض الفوسفوريك.

### تكاثف بنزوين (Benzoin condensation)

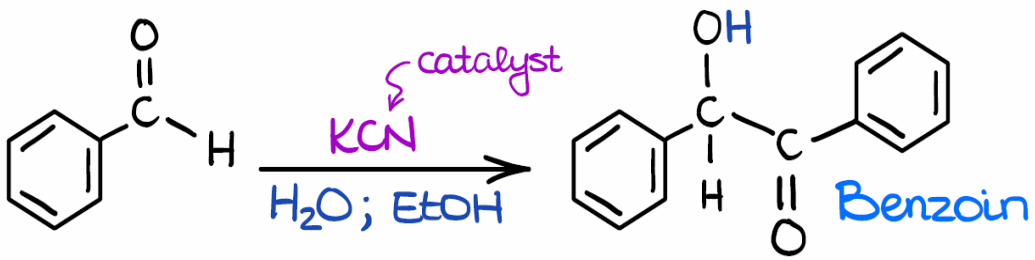
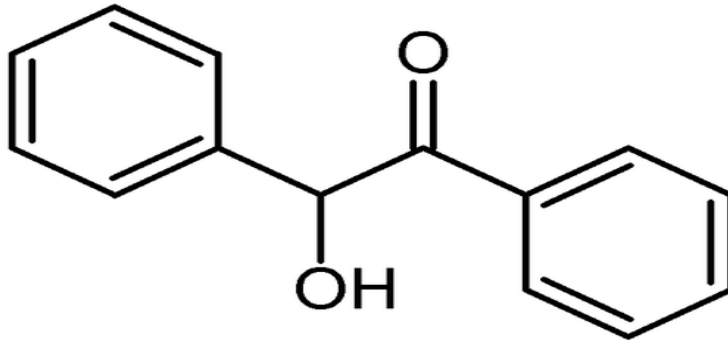
البنزوين هو مركب عضوي صيغته الكيميائية  $\text{PhCH(OH)C(O)Ph}$  وهو كيتون هيدروكسيلي، مرتبط بمجموعتي فينيل. يكون البنزوين على هيئة بلورات ذات لون أبيض فاتح، وله رائحة خفيفة تشبه رائحة الكافور. وينتج البنزوين من البنزaldehid في تكاثف البنزوين، وهو مركب متماكب ضوئياً ويتواجد على شكل زوجين متخاليلين، (R) بنزوين، و (S) بنزوين. ولا يدخل البنزوين في تكوين الراتنج بنزويني المستخرج من الأشجار (البنزوينية) الأصطركيات (حيث أن المادة المكونة لها هي حمض البنزويك. ورد ذكر البنزوين لأول مرة سنة 1832 عن طريق يوستوس فون ليببغ وفريدرش فولر في أبحاثهما المتعلقة بزيت اللوز المر، وهو بنزaldehid مع كمية قليلة من حمض الهيدروسيانيك أما الإنتاج المحفز بواسطة تكاثف البنزوين فقد طوره نيكولاي زينين أثناء تواجده مع ليببغ.

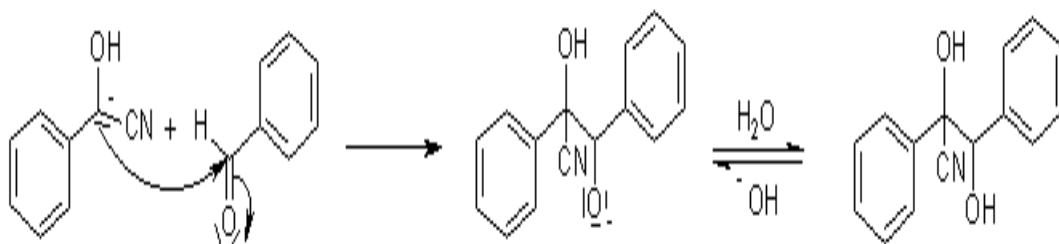
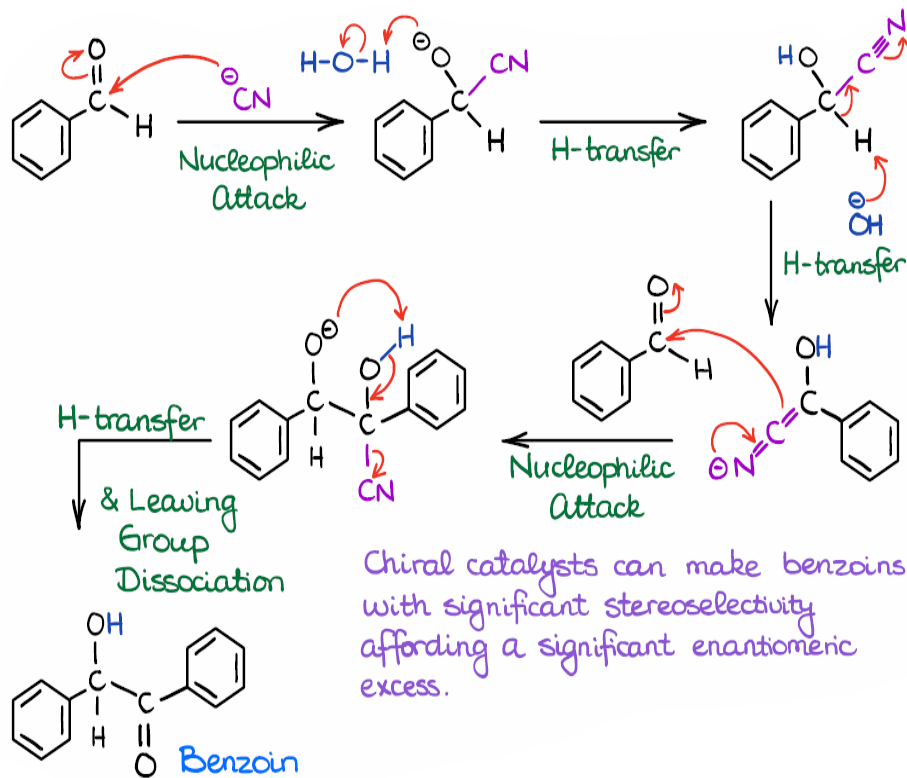
#### الاستخدامات:

يستخدم البنزوين بشكل اساسي كمادة بادئة لإنتاج البنزل، وهو بادئ ضوئي، وتسير عملية التحول عن طريق التأكسد العضوي باستخدام أيون النحاس الثنائي، أو حمض النتريك، أو الأوكسون. وقد أجري هذا التفاعل في إحدى الدراسات باستخدام الأكسجين الجوي وقاعدة ألومينا في ثنائي كلورو الميثان.

#### التحضير:

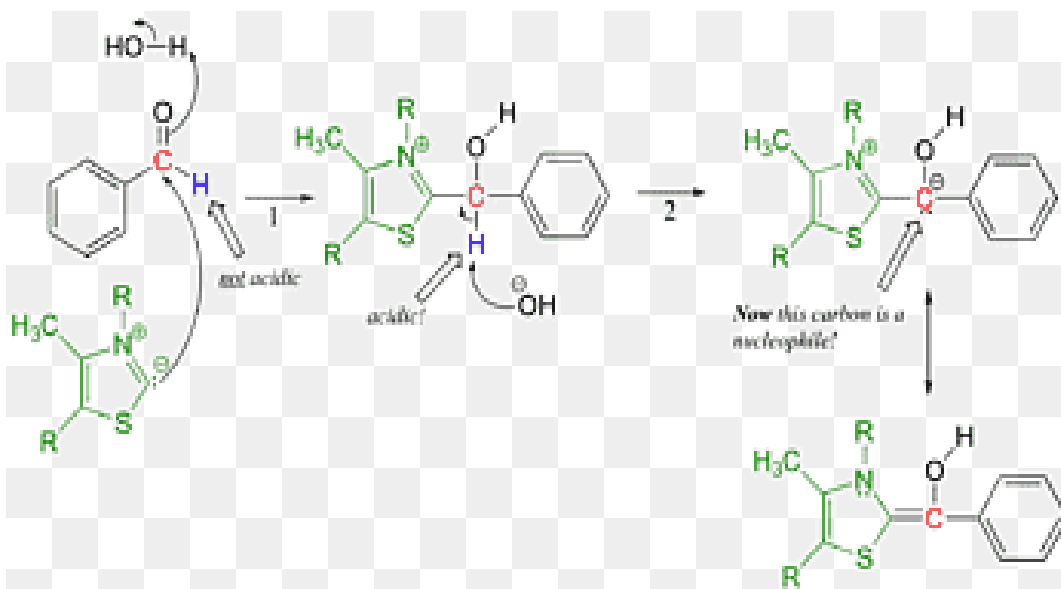
يحضر البنزوين بواسطة البنزaldehid بواسطة تكاثف البنزوين.





### تفاعل مانش (Mannich Reaction)

تم تحضير جميع المركبات في هذا العمل عن طريق تفاعل مانش من خلال مواد انطلاق مختلفة مثل (فيوران ، ثيوفين ، مشتقات البنزوثيازول) مع مجموعات وظيفية في أطراف مركبات مثل (مجموعة هيدروكسيل ، مجموعة كاربوكسيل). ، تضمنت طريقتنا رد فعل بين مركبات ديامين مع أدهيد عطري. ثم تحديد المركبات المركبة عن طريق تقنيات تحديد الهوية (FT.IR ، H.NMR ، Mass) القياس الطيفي ، دراسة السلوك الحراري ، دراسة سلوك النشاط الحيوي لمركباتنا تجاه أنواع البكتيريا (بكتيريا الفم مثل (المكورات العقدية ، المكورات العقدية الساليفارية).



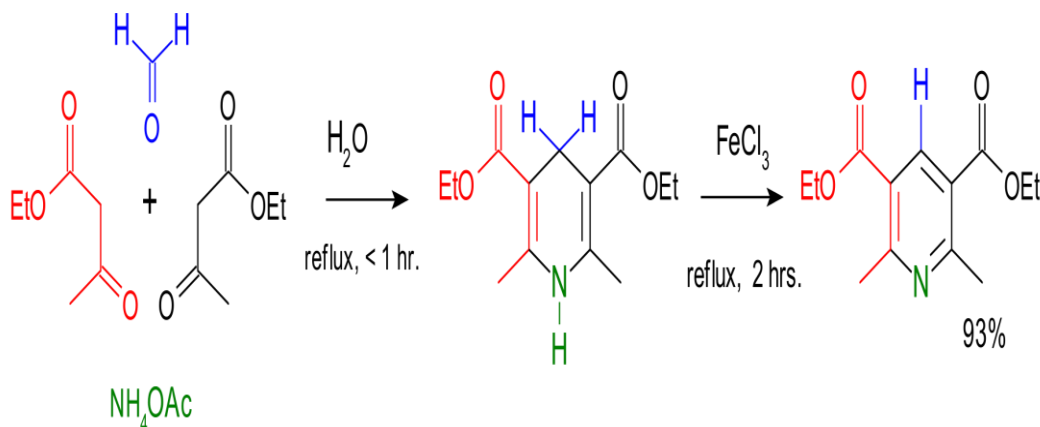




### تفاعل هانتزيش لتحضير البيريدين

تفاعل هانتزش للبيريدين عبارة عن طريقة اصطناع عضوي في الكيمياء العضوية من أجل تحضير مركب ثنائي هيدرو البيريدين، والذي يؤكسد لاحقاً إلى البيريدين سمي هذا الاصطناع العضوي على اسم عالم الكيمياء الألماني آرثر رودولف هانتش، والذي وصفه أول مرة سنة 1881.

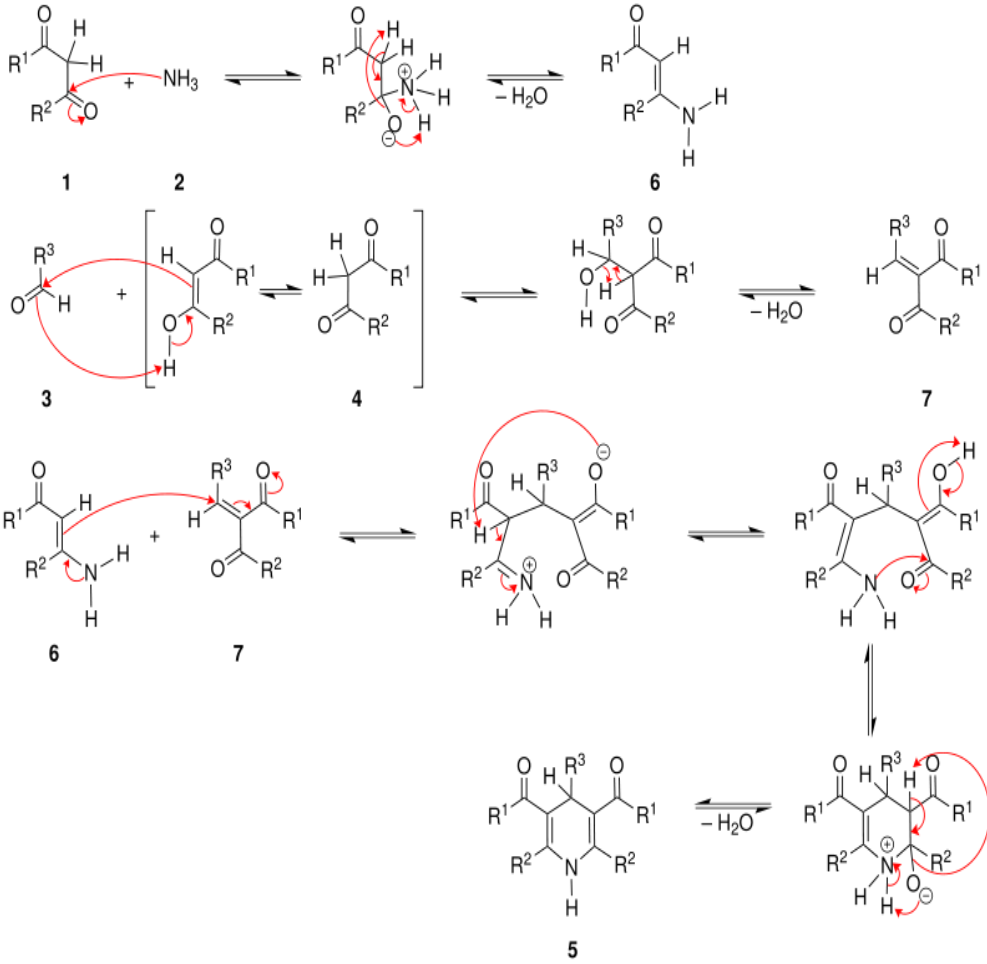
إن اصطناع هانتش للبيريدين عبارة عن تفاعل متعدد المكونات بين ألدهيد، مثل فورمالدهيد، مع مكافئين من حمض كيتو- $\beta$  (كيتو إستر) مثل إيثيل أسيتو أسيتات، مع وجود مانح لذرة النتروجين مثل خلات الأمونيوم.



### آلية التفاعل

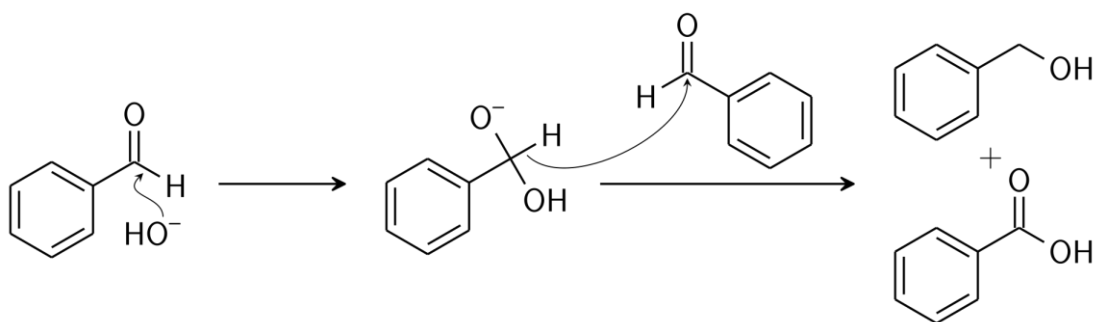
يمكن للتفاعل أن يتم في وسط مائي، ويستخدم للحصول على البيريدين في تفاعل التشكيل العطري في الخطوة الأخيرة مركبات مثل كلوريد الحديد الثلاثي أو أكسيد المنغيز الرباعي أو فوق برمنجنات البوتاسيوم وذلك بطريقة اصطناع القدر الواحد .

## تفاعلات مسماه



### تفاعل كانيزارو

سمي تفاعل كانيزارو بهذا الاسم تيمناً بمكتشفه ستانيسلاو كانيزارو، و هو تفاعل كيميائي تحفز فيه قاعدة تفاعل عدم تناسب لألدهيد لا يمكن تحويله إلى إينول وينتج عن هذا التفاعل كحول أولي وحمض كربوكسيلي .

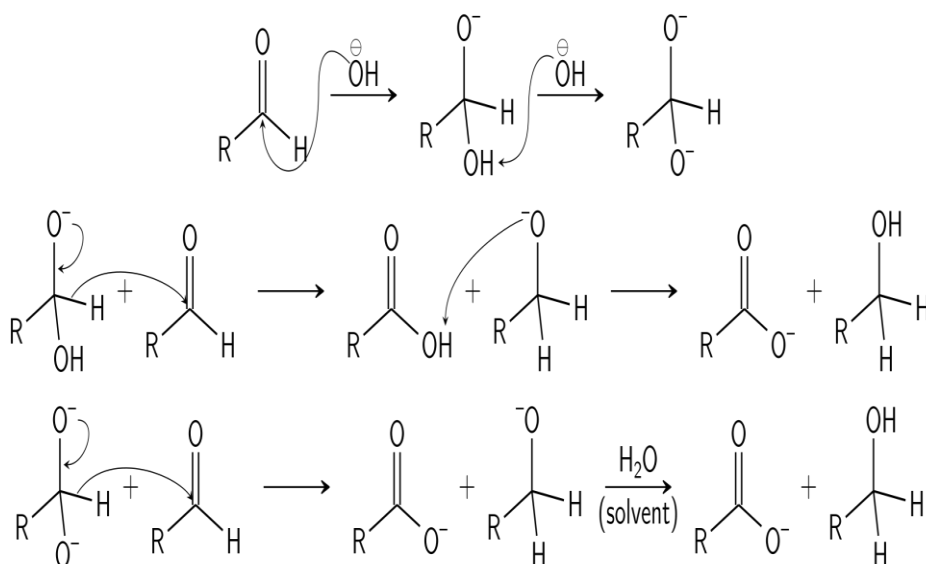


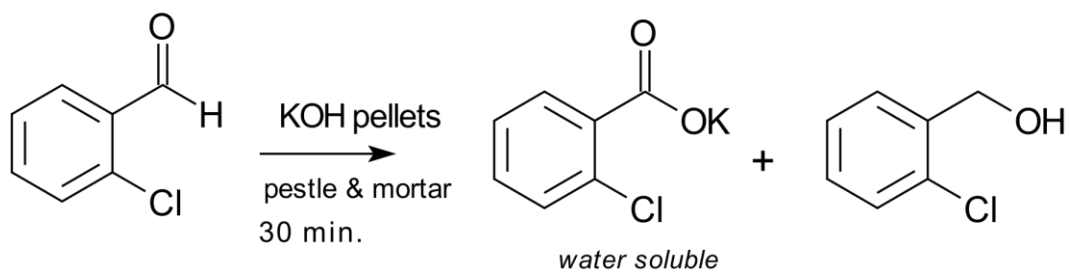
تمكن كانيزارو من إنتاج هذا التفاعل سنة 1853 عندما لاحظ تكوّن كحول بنزيلي مع بنزوات البوتاسيوم عندما عامل البنزألدهيد مع البوتاس (كاربونات البوتاسيوم). وبصورة عامة، يمكن إجراء التفاعل باستخدام هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم، وينتج عنه ملح كربوكسيليت البوتاسيوم للحمض الكربوكسيلي المستخدم:

هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة واختزال ويتضمن انتقال الهيدريد من إحدى المواد المتفاعلة إلى الأخرى، إذ يتأكسد أحد الألدهيد لتكوين الحمض، ويُختزل الآخر لتكوين الكحول.

## الميكانيكية:

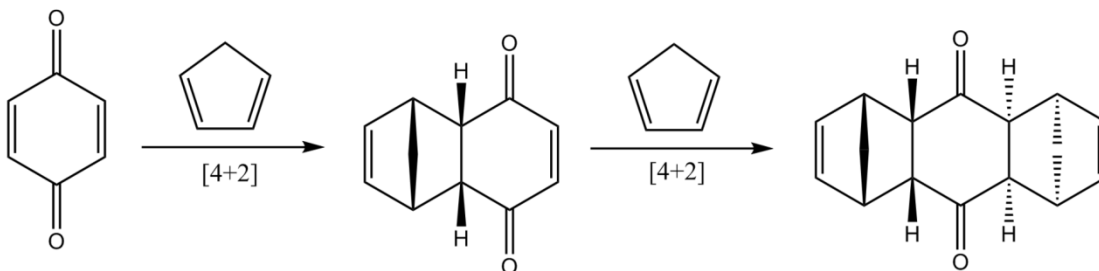
تجري في هذا التفاعل عملية استبدال أسيل نيكليوفيلية) محبة للنواة) على جزيئة الأدهيد، وتهاجم المجموعة المغادرة بالتزامن جزيئة أدهيد أخرى في الخطوة الثانية. في البداية، يهاجم الهيدروكسيد الكربونيل وينتج عن هذا الهجوم مركب وسطي رباعي الأضلاع سُرعان ما يتحطم ليعاد تشكيل الكربونيل وينقل كذلك الهيدريد الذي سيهاجم الكربونيل الأخرى. في الخطوة النهائية من التفاعل، يتبادل الألكوكسيد والحمض المتكونين بروتوناً فيما بينهما، وبوجود تركيز مرتفع جداً من القاعدة، يكوّن الأدهيد في البداية أيوناً سالباً يحمل شحنتين سالبتين وسينتقل أيون الهيدريد من هذا الأيون إلى جزيئة أدهيد أخرى لتكوين أيوني الكربوكسيليت والألكوكسيد. وفي النهاية يحصل أيون الألكوكسيد على بروتون من المذيب.





### تفاعل ديلز-الدر

تفاعل ديلز ألد (Diels-Alder reaction) من التفاعلات العضوية الشهيرة ويكون عادة من نوع الإضافة الحلقية حيث يتكون منه مركب حلقي يحدث التفاعل بين ألكين ثنائي الرابطة المزدوجة) دايين (وألكين مستبدل، والذي عادة يسمى محب للترافق بين الرابطتين المزدوجتين في الألكين الأول ليتكون هكسين حلقي متفرع .  
توصل عالمان ألمانيان في عام 1928 م إلى هذا التفاعل واخذوا عليه جائزة نوبل في الكيمياء عام 1950 م. يعد التفاعل من أهم تفاعلات الاصطناع العضوي ليعطي ناتج حلقي يسمى ناتج إضافة.

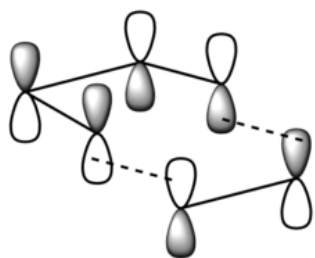
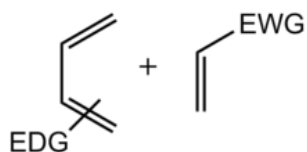


### آلية التفاعل

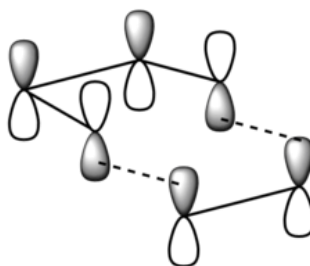
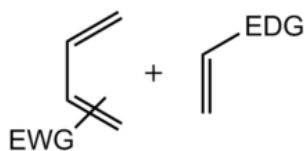
خلال التفاعل تتكون رابطتين سيجما جديدتين ورابطة باي في النواتج. وتستهلك رابطتين المزدوجتين من مواد التفاعل. ويتم التفاعل بين الداين متبادل ومركب يحوي رابطة مزدوجة ويسمى "الداينوفيل" والناتج عبارة عن حلقة سداسية بها رابطة مزدوجة.

ويتم التفاعل كالتالي:

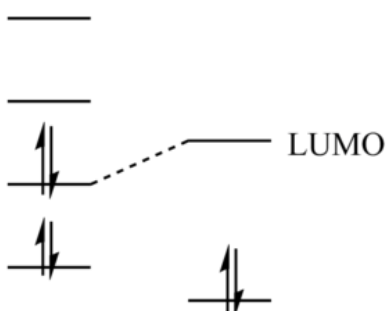
**Normal Demand**



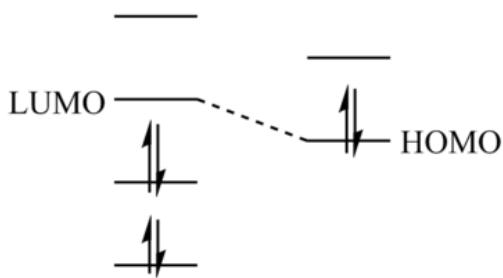
**Inverse Demand**



**Diene      Dieneophile**



**Diene      Dieneophile**



هذا يبين كيفية حركة الإلكترونات فمعظم تفاعلات ديلز-در هي

تفاعلات عكسية.

عوامل تحسن سرعة تفاعل ديلز-در: وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات

على الديينوفيل ومجموعات مانحة للإلكترونات على الداين diene فهذا

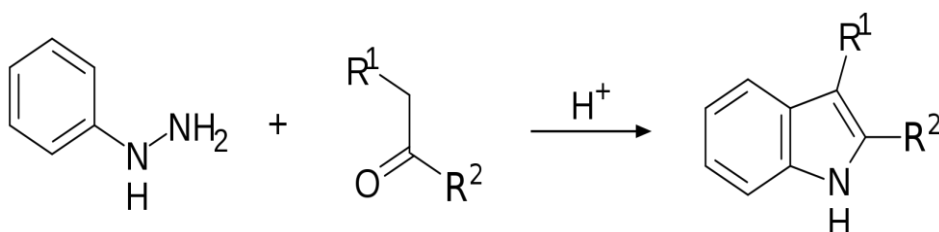
يزيد من فرص حدوث هذا التفاعل.

الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية يحسن سرعة هذا التفاعل وكذلك استخدام حمض لويس عند درجات الحرارة العادية يعمل على تحسين سرعة هذا التفاعل.



### تخليق فيشر (لتحضير الإندول)

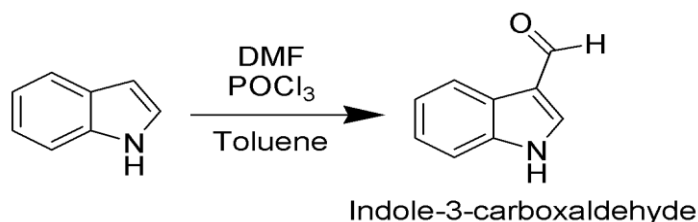
يعد الإندول مكوناً أساسياً للقطران، وحيث أن القطفة الناتجة عن تقطير الفحم بين 220-260 °س تعد المصدر الأساسي للحصول على هذا المركب صناعياً. أما مخبرياً تعد طريقة اصطناع فيشر للإندول الأشهر من بين العديد من طرق التحضير.



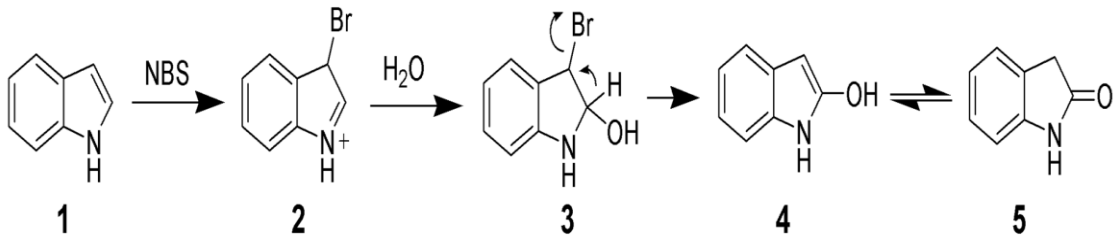
### التفاعلات الكيميائية

#### الاستبدال المحب للإلكترونات (استبدال إلكتروفيلي)

إن أكثر المواقع نشاطاً كيميائياً في بنية الإندول هو الكربون في الموقع 3، C-3، والذي نشاطه أكبر ب 10<sup>13</sup> من البنزين. على سبيل المثال فإن إضافة الفورميل بتفاعل فيلسماير-هاك لمركب الإندول ستجري عند درجة حرارة الغرفة حصرياً على الكربون-3.



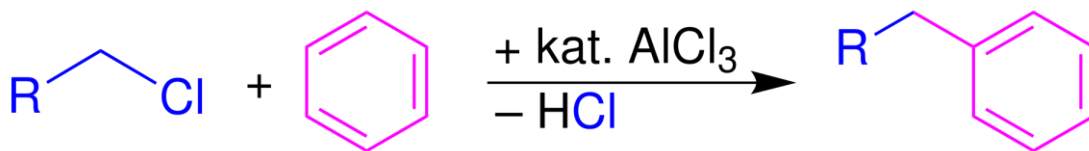
بما أن الحلقة البيروولية في الإندول هي الجزء الأكثر نشاطاً لذا فإن الاستبدال المحب للنوى (الاستبدال النكليوفيلي) للحلقة البنزولية سيحدث فقط عندما تحدث عملية استبدال في المواقع N-1 و C-2 و C-3.



تفاعل فريدل-كرافت

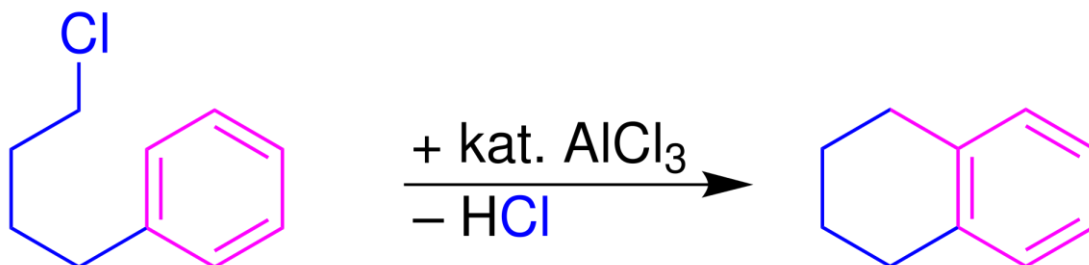
تفاعل فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts reaction) هو تفاعل عضوي يتضمن إجراء إضافة مستبدلات إلى الحلقات العطرية بوجود حفاز من حمض لويس . ينسب هذا التفاعل إلى مكتشفه شارل فريدل وجيمس كرافتس، واللذان اكتشفاه سنة 1877 .

هناك نمطان رئيسيان من تفاعل فريدل-كرافتس، الأول هو إجراء تفاعل ألكلة ويسمى حينها ألكلة فريدل-كرافتس، في حين أن الثاني يشمل إجراء عملية أسيلة ويسمى حينها أسيلة فريدل-كرافتس.



يحدث تفاعل فريدل-كرافتس بين الحلقات العطرية مثل البنزين مع مركبات عدة أشهرها مركبات الهيدروكربونات الهالوجينية بوجود حفاز من حمض لويس مثل كلوريد الألومنيوم  $\text{AlCl}_3$  وكلوريد الحديد الثلاثي  $\text{FeCl}_3$ . يمكن تفسير آلية تفاعل فريدل-كرافتس على أنها استبدال عطري شغوف بالإلكترونات.

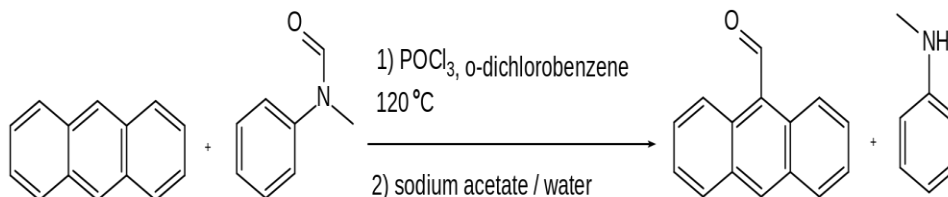
يمكن أن يتم تفاعل فريدل-كرافتس داخل الجزيء نفسه، كما هو الحال في تفاعل تحضير التترالين:



تفاعل فيلز مير-هاك

The Vilsmeier–Haack reaction (also called the Vilsmeier reaction) is the chemical reaction of a substituted amide (1) with phosphorus oxychloride and an electron-rich arene (3) to produce an aryl aldehyde or ketone (5). The reaction is named after Anton Vilsmeier and Albrecht Haack.

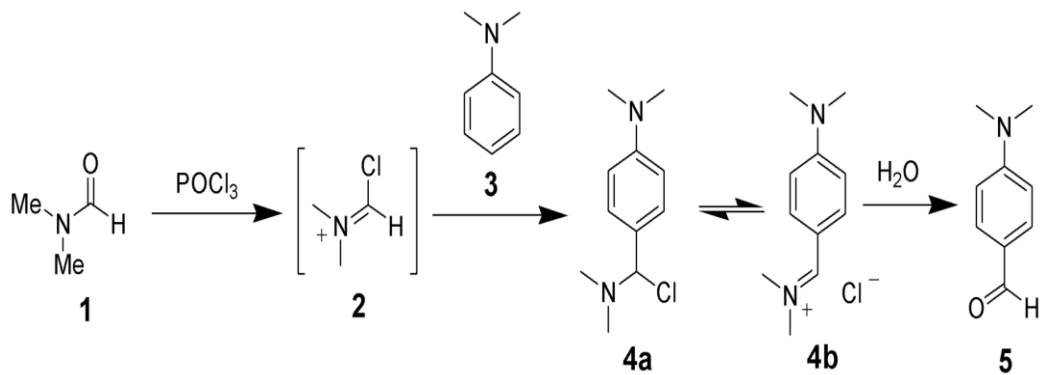
For example, benzanilide and dimethylaniline react with phosphorus oxychloride to produce an unsymmetrical diaryl ketone. Similarly, anthracene is formylated at the 9-position. The reaction of anthracene with *N*-methylformanilide, also using phosphorus oxychloride, gives 9-anthracenecarboxaldehyde:



**Reaction mechanism**

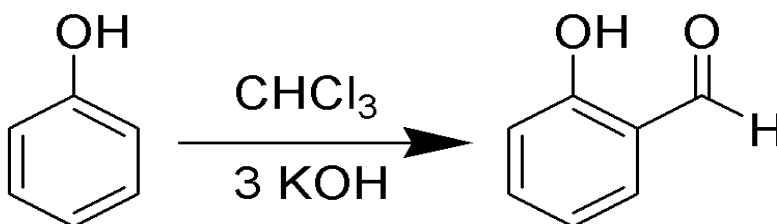
The reaction of a substituted amide with phosphorus oxychloride gives a substituted chloroiminium ion (2), also called the Vilsmeier reagent. The initial product is an iminium ion (4b), which

is hydrolyzed to the corresponding ketone or aldehyde during workup.



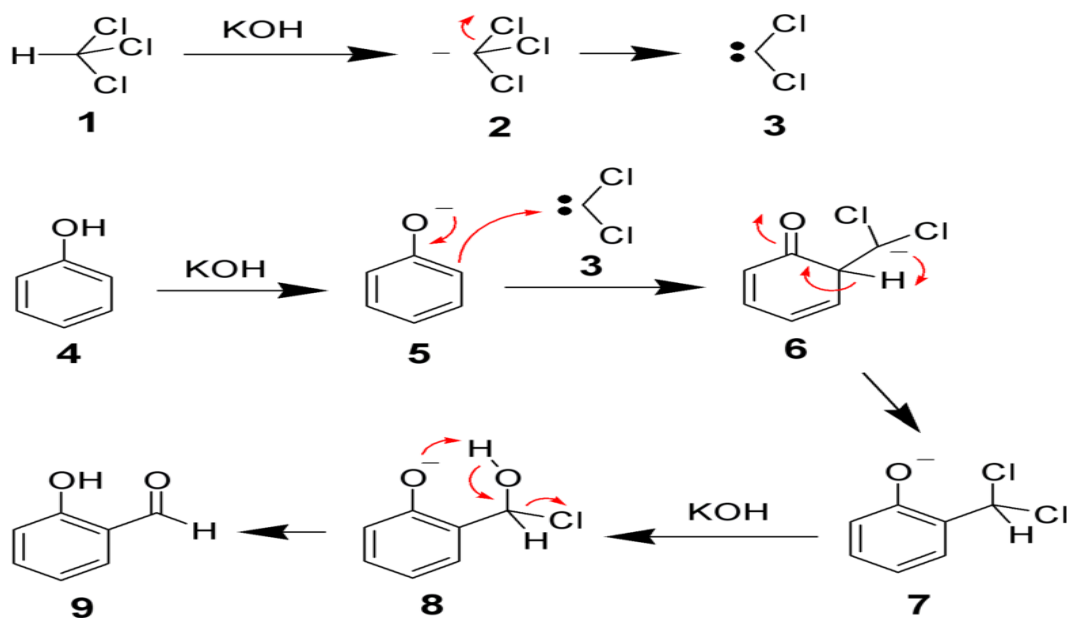
تفاعل ريمر-تيمان

The Reimer–Tiemann reaction is a chemical reaction used for the ortho-formylation of phenols; with the simplest example being the conversion of phenol to salicylaldehyde. The reaction was discovered by Karl Reimer [de] and Ferdinand Tiemann. The Reimer in question was Karl Reimer (1845-1883) not the lesser known Carl Ludwig Reimer (1856-1921).

**Reaction mechanism****The mechanism of the Reimer-Tiemann reaction**

Chloroform (1) is deprotonated by a strong base (normally hydroxide) to form the chloroform carbanion (2) which will quickly alpha-eliminate to give dichlorocarbene (3); this is the principal reactive species. The hydroxide will also deprotonate the phenol (4) to give a negatively charged phenoxide (5). The negative charge is delocalised into the aromatic ring,

making it far more nucleophilic. Nucleophilic attack on the dichlorocarbene gives an intermediate dichloromethyl substituted phenol (7). After basic hydrolysis, the desired product (9) is formed.



### Selectivity

By virtue of its 2 electron-withdrawing chlorine groups, carbene (3) is highly electron deficient and is attracted to the electron rich phenoxide (5). This interaction favors selective ortho-formylation.

### **Reaction conditions**

---

Hydroxides are not readily soluble in chloroform, thus the reaction is generally carried out in a biphasic solvent system. In the simplest sense this consists of an aqueous hydroxide solution and an organic phase containing the chloroform. The two reagents are therefore separated and must be brought together for the reaction to take place. This can be achieved by rapid mixing, phase-transfer catalysts, or an emulsifying agent (the use of 1,4-dioxane as a solvent is an example).

The reaction typically needs to be heated to initiate the process, however once started the Reimer-Tiemann Reaction can be highly exothermic, this combination makes it prone to thermal runaways.





## الفصل الكروماتوجرافي

الفرقة الثالثة – كلية التربية بالغردقة

شعبة الكيمياء

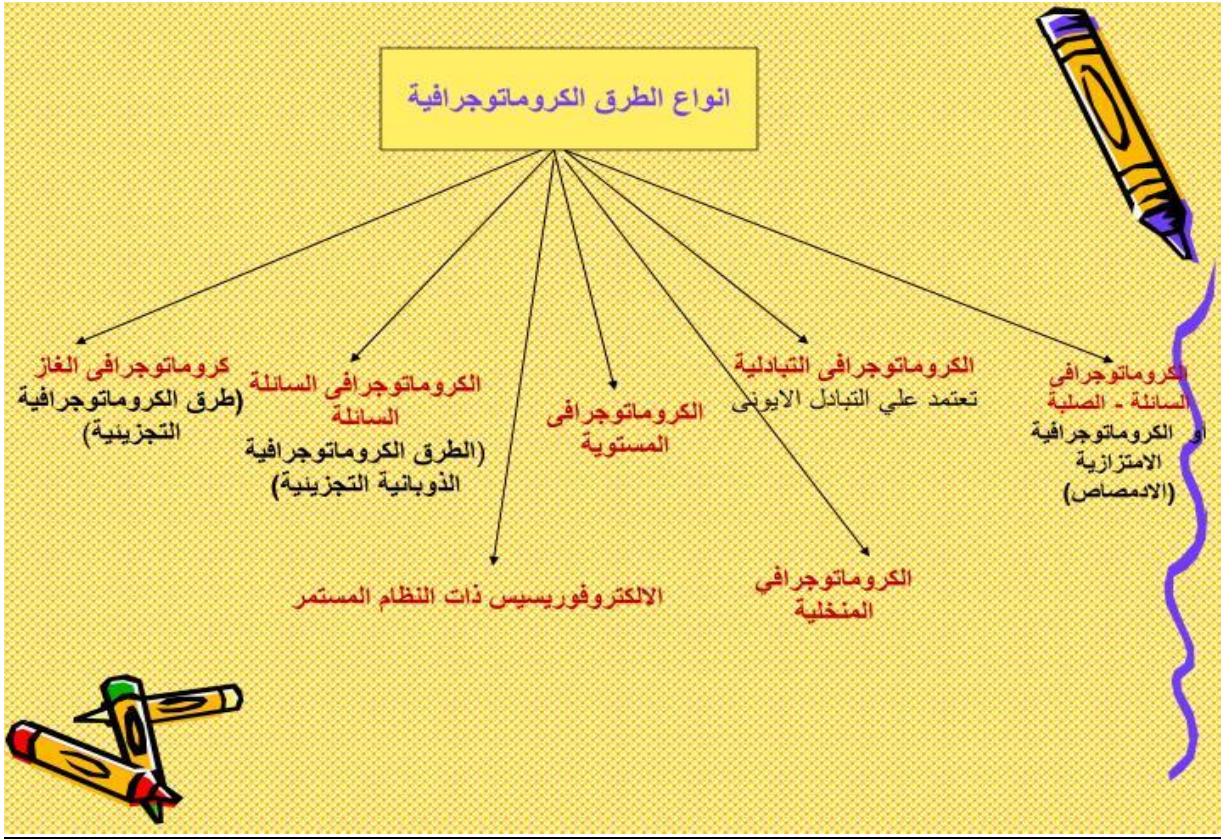
الترم الأول 2022/2023

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

## الكروماتوجرافيا Chromatography

### مقدمة عن الطرق الكروماتوجرافية

- طرق الفصل الكروماتوجرافي تعتمد علي اختلاف توزيع مكونات المادة المراد فصلها بين طورين :
- الطور الثابت: ماد صلبة او سائلة مثبتة علي دعامة (عمود - لوح بلاستيك - قطعة من الورق)
- والطور المتحرك: سائل او غاز ويمر من خلال السطح الخارجي للطور الثابت. (الحامل : لانه ينقل مكونات المادة عبر العمود- المخرج : لانه يخرج المواد من العمود)



بعض المفاهيم الرئيسية في الطرق الكروماتوجرافية

**معامل التوزيع : Distribution coefficient (D)**

- توزيع جزيئات المادة المراد فصلها بين الطورين الثابت والمتحرك يحكمه ثابت الاتزان والذي يعرف بمعامل التوزيع التجزيئي (D)

$$D = \frac{C_s}{C_M} \dots\dots\dots 1$$

حيث ان  $C_s$  و  $C_M$  تراكيز المادة المفصولة في الوسط الثابت والمتحرك

$U = L / t_M \dots\dots\dots 2$  سرعة سريان الطور المتحرك U

$V' = L / t_R \dots\dots\dots 3$  سرعة سريان جزي المادة عبر العمود V'

حيث ان L طول العمود

### مقدمة في التحليل الكروماتوجرافي

تعتبر طرق الفصل الكيميائي من الطرق التحليلية الهامة ، والتي تُستخدم للحصول على المواد المختلفة بصورة نقيّة ، دون وجود الشوائب العالقة بها ، وفي كثير من الأحيان تُعتبر عملية الفصل جوهريّة عند الحاجة إلى عمل اختبارات أخرى على المادة النقيّة مثل الاختبارات الطيفيّة (IR, NMR, and mass spectrometry). كما أن الحصول على المادة النقيّة يجعل من السهل إجراء التحليل الكميّ عليها لمعرفة تركيزها. أي أن طرق الفصل الكيميائي مهمة للغاية سواء في التحليل الوصفي أو الكمي ، على حد سواء. وفي الواقع توجد عدّة طرق يمكن إدراجها ضمن طرق الفصل الكيميائي ، مثل عمليات الترسيب المعروفة ، والترسيب الكهربائي ، وعمليات الاستخلاص بشتّى أنواعها ، وال electrophoresis بأشكالها المختلفة ، وغير ذلك من الطرق. لكن ما نرغب في الحديث عنه يتعلّق بنوع آخر من طرق الفصل ، ألا وهو الفصل الكروماتوجرافي.

### نشأة طرق الفصل الكروماتوجرافي

يرجع تاريخ تقنيّة الفصل الكيميائي إلى بدايات القرن العشرين ، حيث كان عالم النبات الروسي ميخائيل تسفت يحاول تنقيّة العصارة النباتيّة الخضراء المستخرجة من أوراق الأشجار ، وذلك باستخدام عمود زجاجي معبأ بحبيبات دقيقّة من كربونات الكالسيوم (الوسط الثابت) ، حيث لاحظ بعد فترة من تنقيط المحلول (الوسط المتحرك) داخل العمود وجود مناطق محددة ومنفصلة بعضها عن بعض ، تختلف في اللون (أي أنها عبارة عن مواد مختلفة تم فصلها من مكونات العصارة الخضراء).

وقد أطلق Tswett على هذه التقنيّة الجديدة من تقنيات الفصل اسم كروماتوجرافي ، وذلك من اللاتينية chroma وتعني لون ، و graphein وتعني يكتب ، أو بمعنى آخر تقنيّة كتابة اللون (لأنه تمكن من تفكيك وفصل مكونات العصارة الخضراء إلى المكونات الملونة المكونة لها) ، وقد أصبح اسم التقنيّة كروماتوجرافي (chromatography) بغض النظر عما إذا كانت المواد المفصولة ملونة أم لا.

## Plane chromatography

- تتم عمليات الفصل علي سطح مستو بدلا من استخدام عمود معبأ
- يوجد نوعين من الكروماتوجرافي المستوية:
- - الكروماتوجرافي الورقية
- - الكروماتوجرافي ذات الطبقة الرقيقة

### الكروماتوجرافي الورقية

- الطور الثابت السائل و هو الماء المحيط بالسليولوز مثبت علي ورقة الترشيح وهي نفسها تعمل كدعامة.
- توضع كميات صغيرة من العينات المختلفة علي خط مرسوم في بداية الورقة بحيث تبدو العينة علي هيئة بقع علي الخط.
- تغمس بداية الورقة هذه في مذيب متحرك في جو مغلق حتى يصبح محيط الكأس مشبع ببخار المذيب المتحرك
- يتحرك المذيب الي اعلي بفعل الخاصية الشعرية ويتحرك افقيا بفعل الانتشار و اثناء تحرك المذيب تتوزع مكونات العينة بين المذيب المتحرك والطور الثابت وتسير بسرعات مختلفة تبعا لهذا التوزيع

- الطور الثابت قد يكون عبارة عن الماء الممتز علي الورقة
- في هذه الحالة نستخدم مذيب عضوي كطور متحرك لا يمتزج بالماء
- يمكن ان تنقع ورقة الترشيح في مذيب عضوي مناسب او مادة صلبة قطبية
- ورقة الترشيح قد تكون طور ثابت والماء او أي مذيب اخر كطور متحرك.

## معامل التأخير $R_f$ Retardation factor

لفصل مادة ما تحت ظروف معينة:

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي قطعتها المادة } L_s}{\text{المسافة التي قطعها المذيب } L_M}$$

- تقاس المسافة من مركز البقعة  $R_f$  تقابل معامل التوزيع  $D$  معامل التأخير لا يمكن ان يتعدى الواحد.
- اظهر البقع علي ورقة الترشيح
- يتم هذا برش الورقة بكاشف طيفي يكون لون مع المواد المفصولة لتوضيح مكان كل مادة علي ورقة الترشيح .

## الكروماتوجرافي ذات الطبقة الرقيقة (TLC)

- تستخدم في عمليات الفصل السريع و في تحليل الكميات القليلة من المواد و يعود ذلك للأسباب التالية :
- 1- بساطة الطريقة و عدم الحاجة الى اجهزة معقدة .
- 2- إمكانية الوصول الى جودة الفصل نفسها التي تعطيها الطرق الكروماتوجرافية الاخرى .
- 3- إمكانية الوصول الى فصل انتقائي باستخدام كواشف خاصة .
- و تتم عملية الفصل على طبقة رقيقة من مادة الوسط الثابت المفروشة على الواح مصنوعة من الزجاج او البلاستيك او الالمنيوم

- خطوات العمل بكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة :
- 
- 1- تجهيز الواح الطبقة الرقيقة .
- 2اختيار الوسط المتحرك المناسب.
- 3- وضع عينة على لوح الطبقة الرقيقة .
- 4- تظهير البقع المفصولة و التعرف على مكوناتها.
- 5- حساب معامل الاعاقة  $R_f$  (Refractive index)

- (1) تجهيز الواح الطبقة الرقيقة ( الوسط الثابت) :
- 
- ان المواد الممتازة في TLC هي نفسها الممتازة في كروماتوجرافيا الاعمدة .
- هذه الالواح تكون مصنوعة و مجهزة للاستخدام مباشرة.
- 
- (2) اختيار المذيب المناسب (الوسط المتحرك)
- يعتمد اختيار المذيب على نوع المادة المراد فصلها و قد يكون ضروريا اختيار عدد من المذيبات لاجراء عملية الفصل و يكون الاختيار التقريبي سهلا .فالمذيب الذي له قطبية عالية يؤدي الى تحريك البقع مع جبهة المذيب، في حين ان المذيب غير القطبي لا يؤدي الى تحريك البقع مع المذيب ، و يعتبر الكلوروفورم و البنزين من المذيبات المتوسطة القطبية التي تستخدم بصورة واسعة لفصل العديد من المركبات

- (3) وضع العينة
- يتم وضع حجم معين في حدود 5-20 ميكرو لتر من العينة التي تركيزها 0.1-5% بواسطة ماصة دقيقة او محقن دقيق على خط نقطة البداية الذي يبعد 2 سم من احد اضلاع اللوح .
- و ينبغي الا يزيد قطر البقعة عن 1سم . و للمحافظة على بقاء البقعة صغيرة توضع العينة باحجام صغيرة عدة مرات مع التجفيف بعد كل اضافة.

- (4) طرق تظهير البقع المفصولة (Visualization Method)
- طرق الفصل سهلة في حالة المواد المفصولة ملونة ، الا انه في اغلب الحالات تكون المواد المفصولة عديمة اللون و يجب جعلها في هذه الحالة ملونة باستعمال بعض الكواشف ، و تسمى هذه بكواشف التظهير .
- يعتبر اليود من اكثر كواشف التظهير استخداما حيث يتفاعل مع اغلب المواد العضوية معطيا متراكبات لها الوان اما بنية او صفراء . و هناك طرق اخرى مثل تظهير هاليدات الالكيل برش لوح الطبقة الرقيقة بمحلول مخفف من نترات الفضة حيث تتكون هاليدات الفضة التي تتفكك بتأثير الضوء معطية بقع سوداء من رقائق الفضة على الطبقة الرقيقة .
- ايضا هناك استخدام مصباح الاشعة فوق البنفسجية و هي غالبا ما تظهر المركبات المفصولة على شكل بقع براقعة ساطعة على الطبقة الرقيقة و بعضها يظهر عليه فقط خاصية التالق (Flourescence) .
- و هناك ايضا اضافة مادة متألقة الى الوسط الثابت في الطبقة الرقيقة مثل خليط من كبريتات الزنك و الكادميوم . و اذا كانت المركبات المفصولة تسبب اخماد التالق (quenching flourescence) فانها ستظهر على هيئة بقع سوداء على الصفيحة عند تعرضها للاشعة فوق البنفسجية .

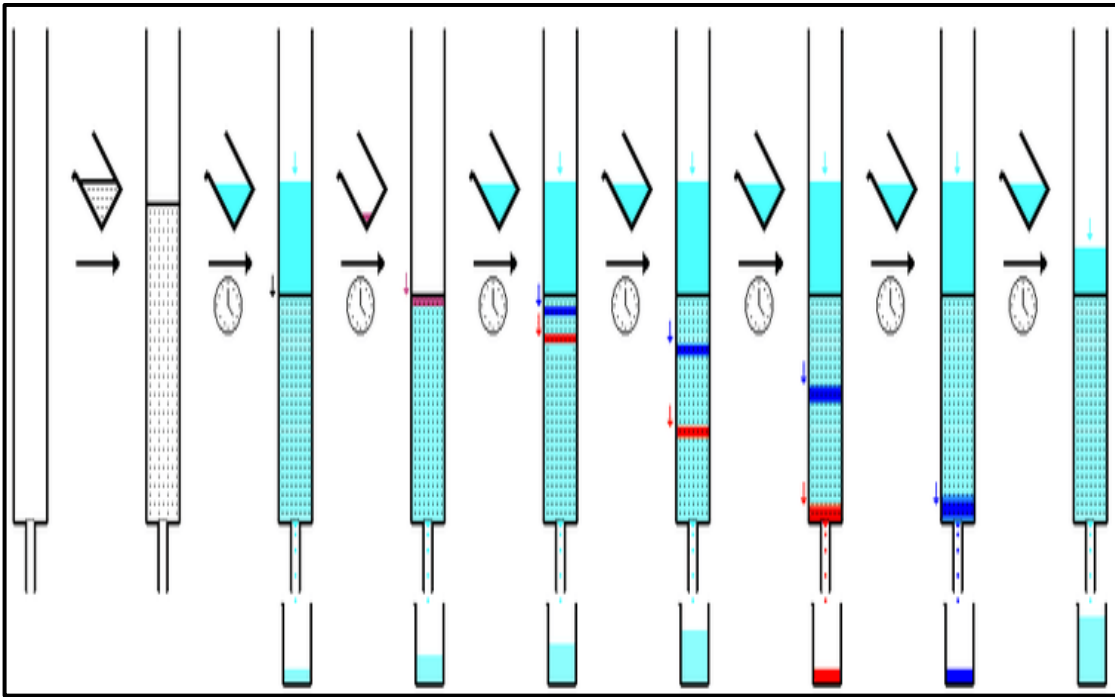
#### • تقنية الفصل:

- يتم الفصل بهذه الطريقة بوضع قطرة من المحلول الذي يحتوي على الخليط المراد فصل مكوناته على بعد 2سم من احد اضلاع اللوح . ثم يوضع اللوح في وعاء مغطى يحتوي على كمية من المذيب المستخدم بحيث لا يزيد ارتفاع المذيب في الوعاء عن 1سم . و بعد وقت قصير يبدأ المذيب في التحرك الى اعلى مارا بالبقعة التي تحتوي على الخليط و يبدأ فصل مكوناته حسب قوة الامتزاز كل منها على سطح الوسط الثابت ، و ينتج عن ذلك فصل بقعة الخليط الى عدة بقع . و عندما تقترب جبهة المذيب من نهاية اللوح نخرج اللوح من الوعاء و نقوم بتحديد المكان الذي وصلت اليه جبهة المذيب لمعرفة المسافة التي قطعها المذيب . ثم نحدد مواقع البقع المفصولة . و تقاس المسافة التي قطعها البقع مباشرة اذا كانت هذه المواد المفصولة ملونة اما اذا كانت غير ملونة فلا بد من اتباع احد الطرق المذكورة سابقا لتظهير البقع .



## التحليل الكروماتوجرافي (Chromatography)

التحليل الكروماتوجرافي أو ما يسمّى أيضاً بالتفريق اللوني، وهم يعتمد في طريقة فصله على فصل سوائل تختلف في خصائصها الفيزيائية القطبية مثلاً، وعلى اختلاف حجم المكونات، وعلى التآلف بين المركبات ذات نفسها، ولها طرق مختلفة منها كروماتوغرافيا الـ TLC، وكروماتوغرافيا الغاز، وغيرها.



### مقدمة في التحليل الكروماتوجرافي

تعتبر طرق الفصل الكيميائي من الطرق التحليلية الهامة ، والتي تستخدم للحصول على المواد المختلفة بصورة نقية ، دون وجود الشوائب العالقة بها ، وفي كثير من الأحيان تعتبر عملية الفصل جوهريّة عند الحاجة إلى عمل اختبارات أخرى على المادة النقية مثل

الاختبارات الطيفية (IR, mass and NMR spectrometry) , كما أن الحصول على المادة النقية يجعل من السهل إجراء التحاليل الكمية عليها لمعرفة تركيزها.

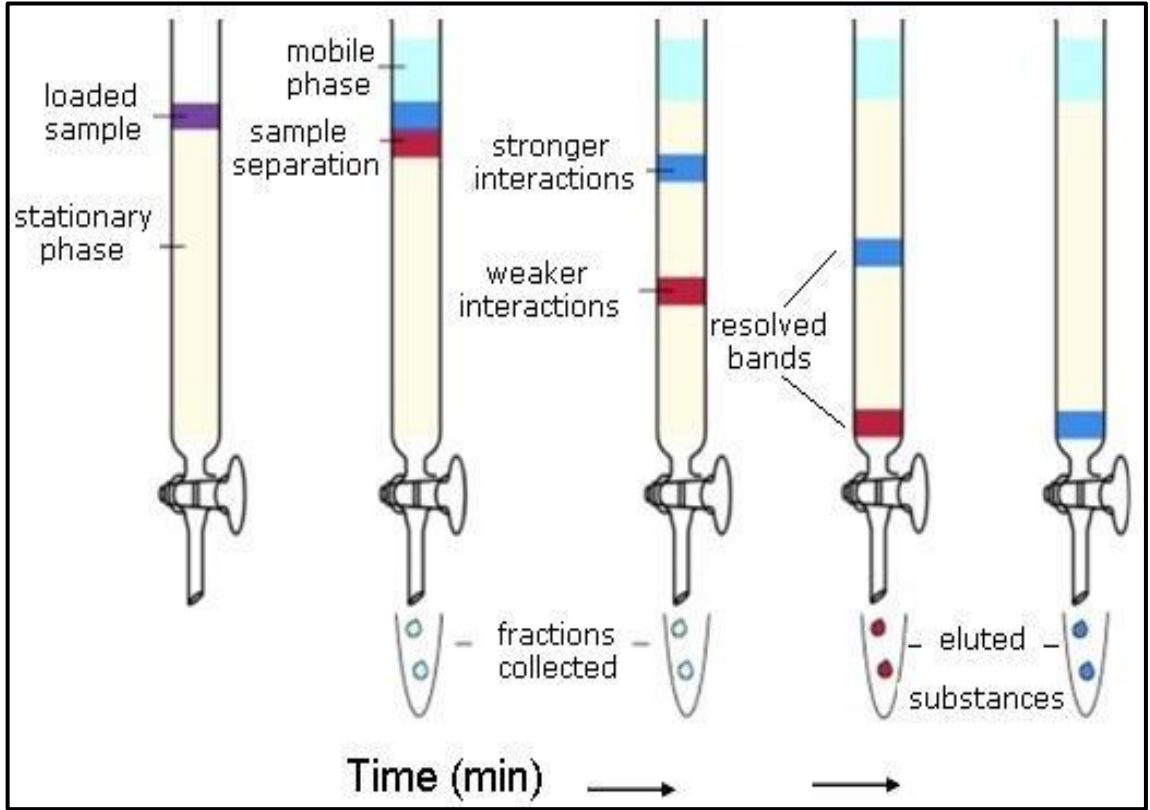
أي أن طرق الفصل الكيميائي مهمة للغاية سواء في التحليل الوصفي أو الكمي ، على حد سواء. وفي الواقع توجد عدة طرق يمكن إدراجها ضمن طرق الفصل الكيميائي ، مثل عمليات الترسيب المعروفة ، والترسيب الكهربائي وعمليات الاستخلاص بشتى أنواعها لكن ما نرغب في الحديث عنه يتعلق بنوع آخر من طرق الفصل ، ألا وهو الفصل الكروماتوجرافي.

### نشأة طرق الفصل الكروماتوجرافي

يرجع تاريخ تقنية الفصل الكيميائي إلى بدايات القرن العشرين ، حيث كان عالم النبات الروسي ميخائيل تسفت يحاول تنقية العصارة النباتية الخضراء المستخرجة من أوراق الأشجار ، وذلك باستخدام عمود زجاجي معبأ بحبيبات دقيقة من كربونات الكالسيوم (الوسط الثابت) حيث لاحظ بعد فترة من تنقيط المحلول (الوسط المتحرك) وجود مناطق محددة ومنفصلة بعضها عن بعض ، تختلف في اللون أي أنها عبارة عن مواد مختلفة تم فصلها من مكونات العصارة الخضراء.

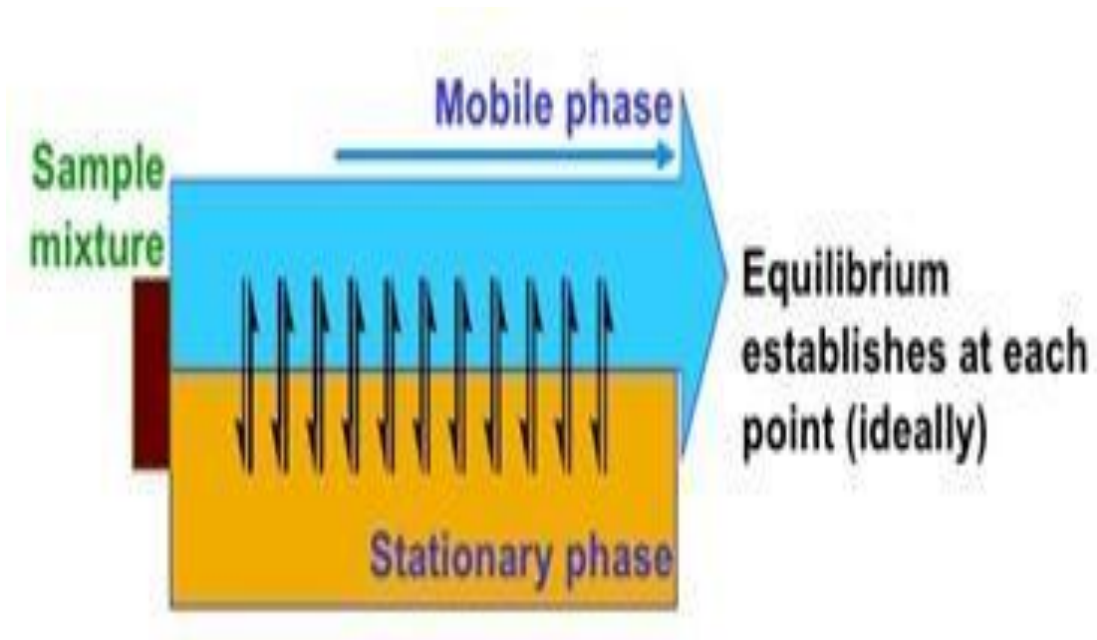
وبذلك تمكن من تفكيك وفصل مكونات العصارة الخضراء إلى المكونات الملونة. ومن

الممكن تتبع عملية الفصل مع الوقت ، وذلك بالنظر إلى الشكل التالي:

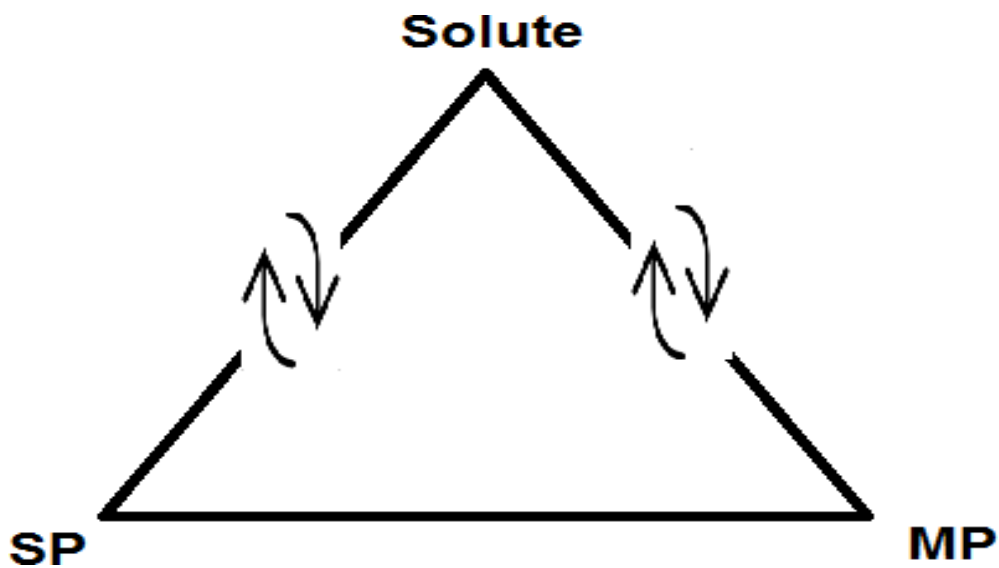


وقد أطلق Tswett على هذه التقنية الجديدة من تقنيات الفصل اسم كروماتوجرافي ، وذلك من اللاتينية chroma وتعني لون ، و graphein وتعني يكتب ، أو بمعنى آخر تقنية كتابة اللون (لأنه تمكن من تفكيك وفصل مكونات العصارة الخضراء إلى المكونات الملونة المكونة لها) ، وقد أصبح اسم التقنية كروماتوجرافي (Chromatography) بغض النظر عما إذا كانت المواد المفصولة ملونة أم لا .

إن نظرية عملية الفصل باستخدام الكروماتوجرافي يمكن ان تكون بسيطة ، وتتطلب وجود وسط ثابت أو ما يسمى Stationary phase ، ووسط متحرك أو ما يسمى Mobile phase ، ولكل منهما خصائصه التي تستخدم في عملية الفصل ، مثل القطبية ، أو القدرة على الإدمصاص Adsorption ، أو قدرته على التبادل الأيوني Ion exchange ، وما إلى ذلك من خصائص.



كما أن جوهر عملية الفصل تتعلق بمدى تشابه خصائص المادة المراد فصلها مع خصائص الوسط الثابت والمتحرك. ويمكن النظر إلى عملية الفصل على أنها تتكون من الزوايا الثلاثة لمثلث ، حيث يشكل الوسط الثابت أحد الزوايا ، بينما يشكل الوسط المتحرك الزاوية الثانية ، أما المادة المراد فصلها فتقع في الزاوية الثالثة ، كما في الشكل:



ويمكن تلخيص نظرية الفصل على أساس الشكل أعلاه ، وذلك بالقول أن المواد المراد فصلها تتفاوت (مثلاً) في قطبيتها ، بحيث أن بعضها قطبي وبعضها غير قطبي ، بينما البعض الآخر متوسط القطبية ، وأن خصائص الوسط الثابت يجب أن تكون مغايرة لخصائص الوسط المتحرك أي إذا كان الوسط الثابت غير قطبي ، فالوسط المتحرك سيكون قطبياً بالضرورة. فإذا كان ال SP غير قطبي ، فهذا يعني أن قدرة المواد غير القطبية على الذوبان فيه والبقاء ملتصقة به تكون عالية ، وبالتالي تميل هذه المواد إلى البقاء فترة طويلة جداً في الوسط الثابت أي time retention longer ، وفترة قصيرة للغاية في الوسط المتحرك. أما المواد القطبية فعلى العكس تماماً ، حيث لا تميل تلك المواد إلى البقاء في الوسط الثابت (غير القطبي) وذلك لتنافر خصائصهما ، حيث لا يمتزجان ، بينما تفضل تلك المواد القطبية البقاء فترة أطول في الوسط المتحرك أي time retention lower أما المواد متوسطة القطبية فتتصرف بين الحالتين المذكورتين ، وتبقى في العمود فترة متوسطة. وبديهي إذاً أن تختلف المواد في قطبيتها إذا أردنا أن نستخدم هذه الخاصية كأساس لعملية الفصل.

ومن الممكن تفسير عمليات الفصل باستخدام خصائص أخرى كالادمصاص أو التبادل الأيوني ، باستخدام مفاهيم مناسبة ، كلها قائم على أساس مدى توافق خصائص المواد المختلفة المراد فصلها مع الوسطين الثابت والمتحرك ، ويجب أن نتذكر أنه كلما توافقت تلك الخصائص مع الوسط المتحرك MP أكثر ، كلما كان الزمن الذي تقضيه تلك المواد في العمود أقصر ، أي كلما غادرت العمود بسرعة ، والعكس صحيح.

يمكن القول بأن تلك التقنيات وتسمياتها تقوم على استخدام الوسط المتحرك كأساس للتسمية ، وذلك كما يلي:

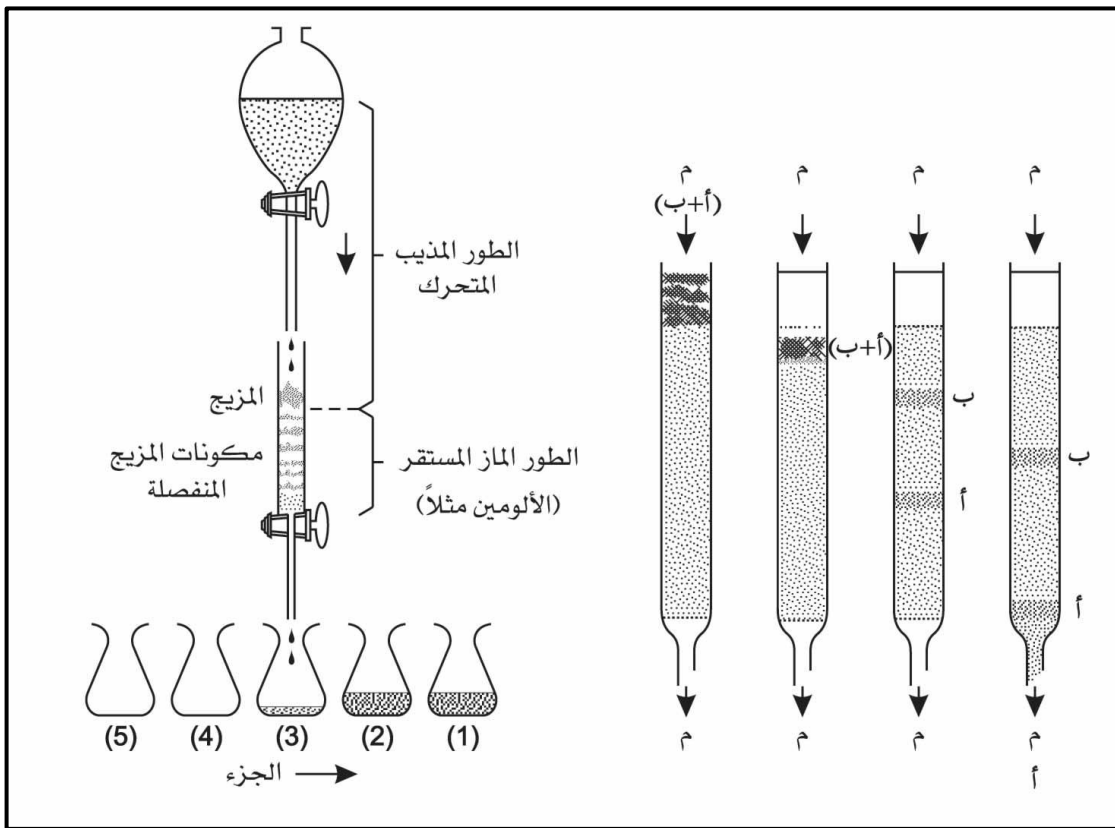
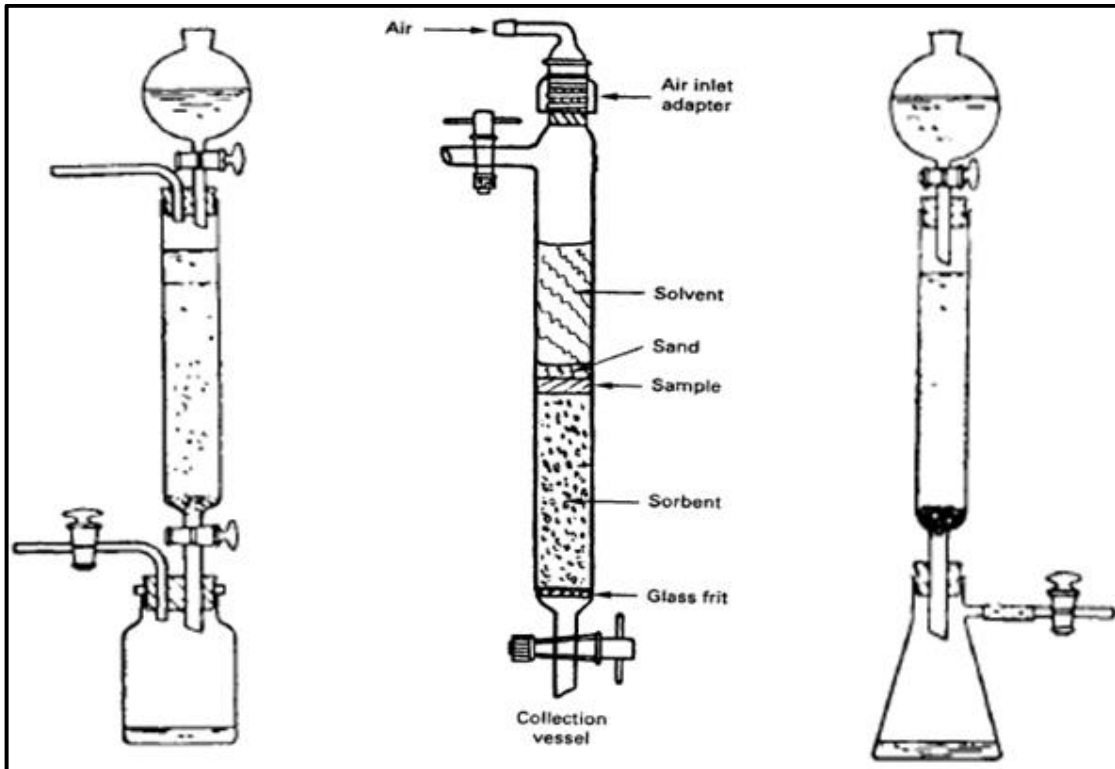
1- كروماتوجرافيا السائل وفيها يكون الوسط المتحرك سائلاً

2- كروماتوجرافيا الغاز وفيها يكون الوسط المتحرك غازياً

كما يظهر في الجدول التالي عدة تقنيات مشتقة من تلك التقنيات الأساسية ، ويظهر في

التسمية الوسط المتحرك أولاً ، ويليه الوسط الثابت

<b>Classification</b>	<b>Technique</b>	<b>SP</b>	<b>Mechanism</b>
Liquid Chromatography (LC) MP: Liquid	Liquid- liquid or partition chromatography	Liquid, adsorbed on a solid support Now rare	Partition between immiscible SP and MP
	Liquid bonded phase bonded phase ) ,chromatography (BPC	Liquid, chemically bonded to solid support	Partition between immiscible bonded SP and MP
	Liquid- solid chromatography (LSC), or adsorption chromatography	solid	adsorption
	Ion- exchange chromatography (IEC)	Ion- exchange resin	Ion- exchange
	Size exclusion chromatography (SEC)	Porous polymeric material	Size sieving
Gas Chromatography (GC) MP: Gas	Gas- liquid chromatography (GLC)	Liquid adsorbed on a solid support	partitioning
	Gas- bonded phase	Liquid, chemically bonded to solid support (or crosslinked	partitioning
	Gas- solid chromatography (GSC)	solid	adsorption
Supercritical fluid chromatography (SCF) MP: SCF	Supercritical fluid chromatography (SCF)	Liquid, chemically bonded to solid support	partitioning



## تعريفات هامة

### التحليل الكروماتوجرافى :

يمكن تعريف التحليل الكروماتوجرافى بأنه طريقة لتحليل وفصل المركبات المختلفة وتعتمد عمى حدوث ما يسمى بالـ Migration Differential أى إختلاف فى إنتقال وهجرة المركبات نتيجة مرور مذيب أو غاز على الوسط المحتوى على المواد المراد تحليلها. –  
والاساس العلمى للطرق المستخدمة فى الفصل تعتمد على توزيع المركبات المختلفة بين طورين أحدهما طور متحرك و طور ثابت

### الكروماتوجرام (Chromatogram):

يمكن التعرف على نوع المركبات المفصولة فى العينة وذلك عن طريق معرفى قيمية مايسمى بزمن المكوث (Retention time) على شريط الورق الذى يسمى Chromatogram

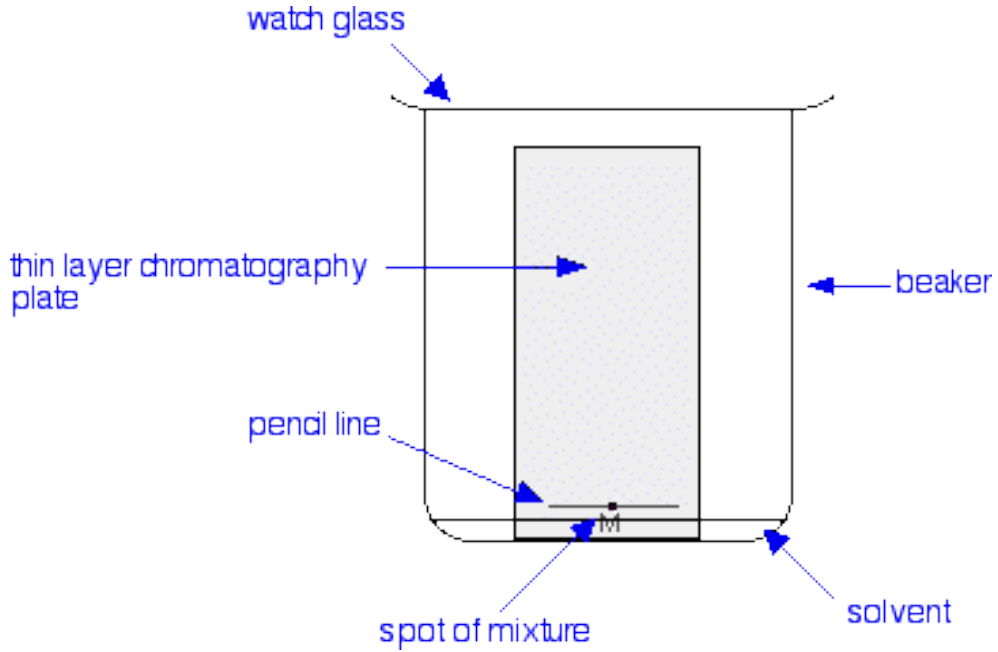
### الاعمدة الحلزونية : Column Packed

وتستعمل فى هذه الاعمدة مادة حاملة كدعامة support فى صورة حبيبات صغيرة الحجم بينهما فراغات تسمح بسريران الغاز خلالها بمعدل مناسب كما يمكنها أن تتغلف بطبقة رقيقة من السائل المستخدم كطور ثابت ومن المواد المستعملة الزجاج المجروش أو الرمل أو بعض الاتربة الطبيعية والسوائل التى تعمل كطور ثابت و تمسك فى صورة غشاء رقيق ويجب أن تكون غير متطايرة وثابتة حراريا مثل زيت البرافين أو الزيوت المعدنية أو الجلسرين وغير ذلك من السوائل حسب نوع المركبات المراد فصلها .



## التحليل الكروماتوجرافي ذو الطبقة الرقيقة

### (Thin Layer Chromatography; TLC)



### الأدوات التي تستخدم في TLC:

ألواح زجاجية - سليكاجيل - Spreader - Plate holder

### أنواع السليكا جيل

Silica gel H-1 سليكا جيل ذو حبيبات دقيقة بدون كبريتات كالسيوم

Silica gel G-2 سليكا جيل تحتوي على 13% كبريتات كالسيوم

Silica gel R-3 سليكا جيل تحتوي على 5% كبريتات كالسيوم

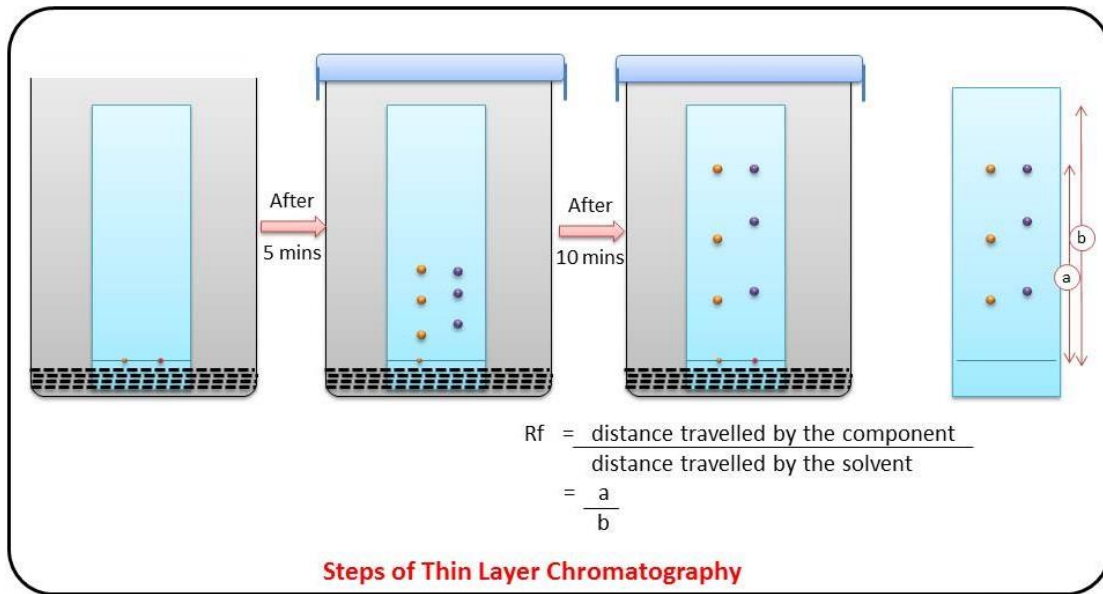
Silica gel GF-4 سليكا جيل تحتوي على دليل فلورة

Silica gel DF5-5 سليكا جيل تحتوي على النشا كمادة لاصقة

## ملحوظة

تتحكم أقطار جزيئات المادة الادمصاصية في كفاءة الفصل فمثال طبقات الجزيئات في السليكاجيل ذات قطر يتراوح بين 1-5 ميكرون يؤدي إلى فصل مناسب بينما الجزيئات الكبيرة تؤدي إلى تحرك المذيب بسرعة كبيرة وظهور بقع كبيرة جدا في الحجم نتيجة الانتشار الجانبي العالي وقلة مقدرتها على الادمصاص

## طريقة الفصل والتحليل:



هذا النظام من التحليل الكروماتوجرافي تابع لتحليل الكروماتوجرافيا الادمصاص

1- ويعتبر النظام الثابت phase Stationary عبارة عن مادة إدمصاص مثل ثاني أكسيد الألومونيوم أو السليكاجيل مخلوط بمادة لاصقة يتم فرد المادة الادمصاص بطبقة رقيقة على شريحة زجاجية مقاس 20×25 سم.

2- أما النظام المتحرك phase mobile عبارة عن مذيب مناسب أو مخلوط من المذيبات

المناسبة

3- قبل استعمال الشرائح يتم وضعها فى فرن للتخلص من الرطوبة ولتنشيط مادة الادمصاص .

4- ثم يتم وضع العينة المراد فصلها بواسطة أنبوبة شعرية دقيقة عمى هيئة بقع وعلى أحد أطراف الشريحة يوضع خط ويسمى بنقطة البداية على بعد 2 سم وقبل انتهاء الشريحة بمسافة 2 سم يوضع خط يسمى بخط النهاية.

5- تغمس الشرائح الزجاجية فى حوض يحتوى عمى المذيب أو مخلوط من المذيبات ويقفل الحوض جيدا وبعد سريان المذيب حتى خط النهاية تخرج الشرائح وتجفف

تحضير طبقات رقيقة ذات سمك واحد من السليكاجيل :

توجد عدة طرق لعمل الطبقات

1- طريقة الصب

2- طريقة الغمر

1- طريقة الفرد

2- طريقة الرش

التعرف أو الكشف على أماكن الفصل

1- ترش الشرائح بجواهر كشافة لظهور مواضع المركبات المختمفة

2- بقياس المسافة التى سارها المذيب والمسافة التى سارها مكونات العينة يمكن

حساب RF

التقدير الكمى بعد الاستخلاص

1- نقش كل منطقة Zone

2- توضع فى أنبوبة زجاجية وتذاب فى مذيب مناسب وترشح للتخلص من مادة

الادمصاص ثم يجرى عمليا التقديرات الكمية الآتية .



# Gas Chromatograph

الكروماتوجرافيا

الغازية

# المقدمة

- تتضمن الطرق الكروماتوجرافية على العديد من العمليات التي تعتمد على اختلاف توزيع مكونات المادة المراد فصلها بين طورين أحدهما مثبت و يسمى بالطور الثابت (stationary phase) و الآخر متحرك و يسمى الطور المتحرك (mobile phase) أو الطور الحامل (carrier phase).
- يتحرك الطور المتحرك من خلال الطور الثابت و ينتج عن ذلك الانتشار التفاضلي لمكونات العينة بين الطورين.
- تعتمد سرعة الانتشار على نسبة التوزيع (distribution ratio) للمكونات المختلفة للعينة.

# تصنيف الطرق الكروماتوجرافية

- هناك عدة طرق لتصنيف الطرق الكروماتوجرافية
- اعتماد على نوع الطور المتحرك و نوع الطور الثابت
- أو بناء على ميكانيكية أو كيفية توزيع المواد المراد فصلها بين الطورين

# انواع الطرق الكروماتوجرافية

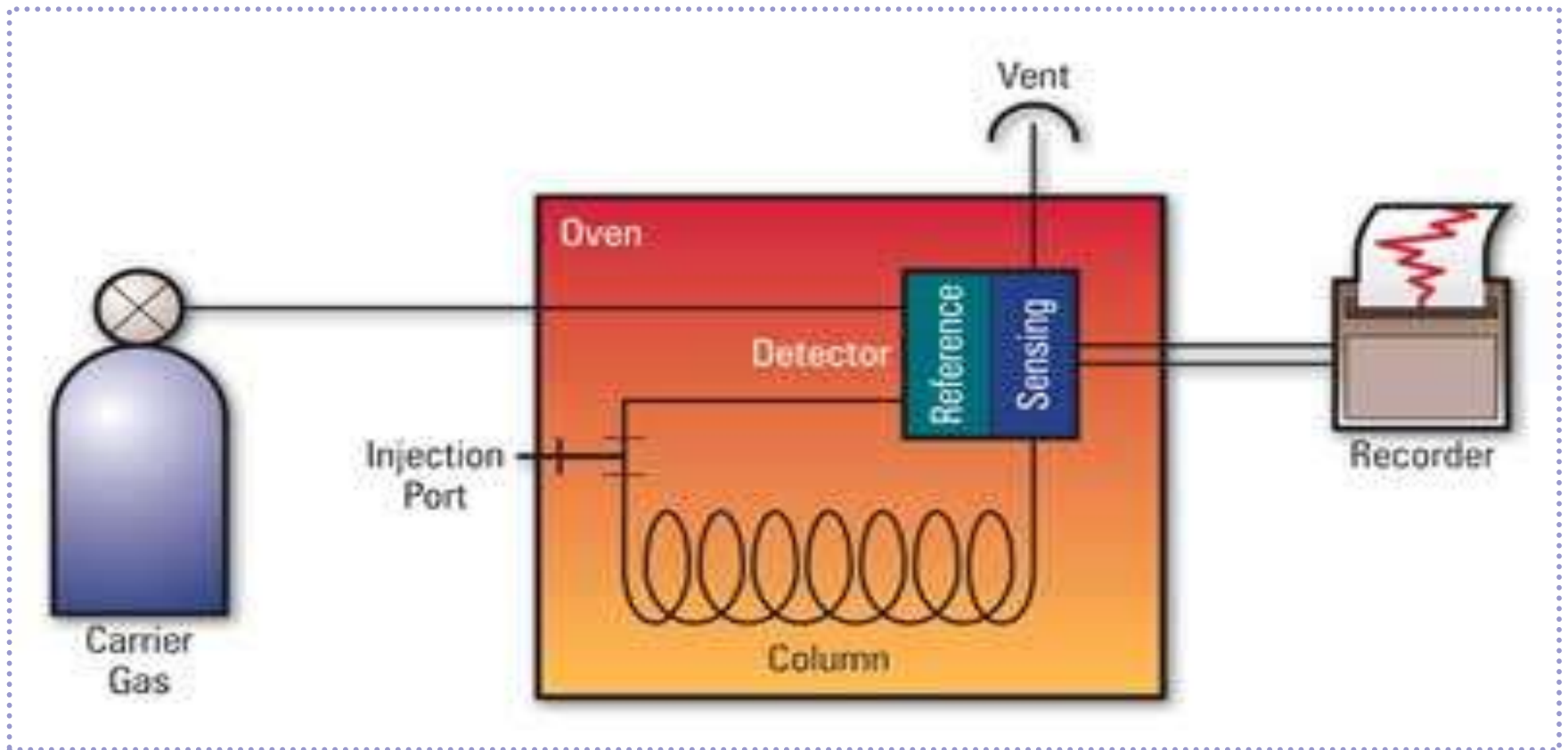
- 1-الكروماتوجرافيا السائلة-الصلبة  
**Liquid-Solid Chromatography (LSC)**
- 2-الكروماتوجرافيا السائلة-السائلة  
**Liquid-Liquid Chromatography (LLC)**
- 3-الكروماتوجرافيا الغازية-السائلة  
**Gas-Liquid Chromatography (GLC)**
- 4-الكروماتوجرافيا التبادلية  
**Ion-Exchange Chromatography**
- 5-الكروماتوجرافيا المستوية  
**Plane Chromatography**
- 6-الكروماتوجرافيا المنخلية (الهلامية)  
**Gel Chromatography**
- 7-الالكتروفوريسيس ذات النظام المستمر  
**Continuous-Zone Chromatography**



# الكروماتوجرافيا الغازية

- هي نوع من الطرق الكروماتوجرافية يكون فيها الطور المتحرك عبارة عن غاز حامل مثل النيتروجين أو الهليوم و الذي نسميه احيانا بالغاز الحامل لأنه يحمل مكونات العينة المراد فصلها. بينما الطور الثابت قد يكون مادة صلبة أو مادة سائلة غير متطايرة مثبتة على دعامة صلبة على شكل طبقة رقيقة.
- تتراوح درجات الحرارة في الكروماتوجرافيا الغازية ما بين  $196^{\circ}\text{C}$  - إلى  $500^{\circ}\text{C} +$  أو أعلى.
- تصلح هذه الطريقة لفصل مخاليط تصل كمياتها إلى عدة ميكروجرامات.

# مكونات الجهاز



# الغاز الحامل

- 1- يجب أن يكون الغاز الحامل غير نشط كيميائياً تحت الظروف العادية من الضغط و درجة الحرارة.
- 2- يعتبر الهليوم و الهيدروجين و النيتروجين و الأرجون من أنسب الغازات في هذا المجال.
- 3- يعتمد اختيار نوع الغاز الحامل على مدى توفره و رخصه و كذلك طبيعة المقدر المستخدم.
- 4- يمرر الغاز الحامل من اسطوانة الغاز تحت ضغط مناسب يتراوح عادة ما بين 10-50psi .

# حقن العينة



■ تحقن العينة في حجرة صغيرة مغلقة موجودة قبل بداية عمود الفصل مباشرة و محفوظة عند درجة حرارة تكفي لتبخر العينة فوراً عند حقنها.

■ يجب أن تتم عملية الحقن بسرعة حتى تتبخر العينة مع بعضها بدلاً من انتشارها على نطاق واسع .

■ تعتمد كمية العينة المحقونة على سعة العمود و على حساسية المقدر .

# عمود الفصل

- يعتبر عمود الفصل القلب النابض في أي جهاز للفصل الكروماتوجرافي حيث تتم عليه عملية الفصل ذاتها.
- يثبت العمود داخل فرن مغلق عند درجة الحرارة المناسبة.
- يصنع عمود الفصل عادة من الحديد المقسى أو الزجاج أو النحاس.
- يوجد نوعين من الأعمدة المستخدمة :

# العمود المعبأ



- 1- يملأ بحبيبات المادة الصلبة المساعدة المطلية بطبقة رقيقة من السائل الثابت و يصنع غالبا من الحديد الصلب و قطره الخارجي في حدود 3-10 ملم و يتراوح طوله من 1-20 م.
- يشترط في العمود المعبأ أن يكون الطور الثابت ثابت حراريا و غير متطاير عند درجة الحرارة المستخدمة و أن لا يتفاعل مع مكونات العينة .
- العمود المعبأ أكثر سعة و أرخص و أسهل استعمالا و يدوم مدة أطول و يناسب أغلب الأغراض.
- في الأعمدة المعبأة فإن السن (peak) يكون عادة عريض و لذا تقاس مساحته بدلا من ارتفاعه.

# الأعمدة الشعرية



■ و هي عبارة عن أنبوب طويل 100-25م ذو قطر خارجي 0,2 - 1,2 ملم و الأعمدة الشعرية غير معبأة و لكن يطلّى على سطحها الداخلي طبقة رقيقة من الطور الثابت و هي ذات كفاءة عالية نظرا لطولها و لهذا تستخدم لفصل العينات المعقدة التركيب .

■ نظرا لصغر سعة الأعمدة الشعرية فانه يجب تقليل العينة المستخدمة و يتم ذلك عادة باستخدام الحقن المجرء **split injection** و المقصود بذلك أن جزءا صغيرا فقط من كمية العينة المحقونة يدخل إلى العمود الشعري و الباقي يخرج خارج الجهاز.

■ نظرا لطول الأعمدة الشعرية فإن الأسنان الناتجة عند استخدامها تكون ضيقة و حادة و مرتفعة و لهذا يفضل قياس ارتفاع السن بدلا من قياس مساحته كدالة لتركيز المادة.

# الدعامة الصلبة

- يحمل الطور الثابت السائل على مادة صلبة تسمى الدعامة الصلبة.
- يشترط في الدعامة الصلبة أن تكون ذات مساحة معرضة كبيرة و أن تكون خاملة كيميائيا و ثابتة حراريا.
- يمكن الحصول عليها على هيئة حبيبات صغيرة الحجم و منتظمة الشكل (دائرية).
- هناك العديد من المواد التي يمكن استخدامها كدعامة صلبة مثل الطوب الحراري و بعض المواد الأسفنجية و بعض أنواع الزجاج و الجرافيت.



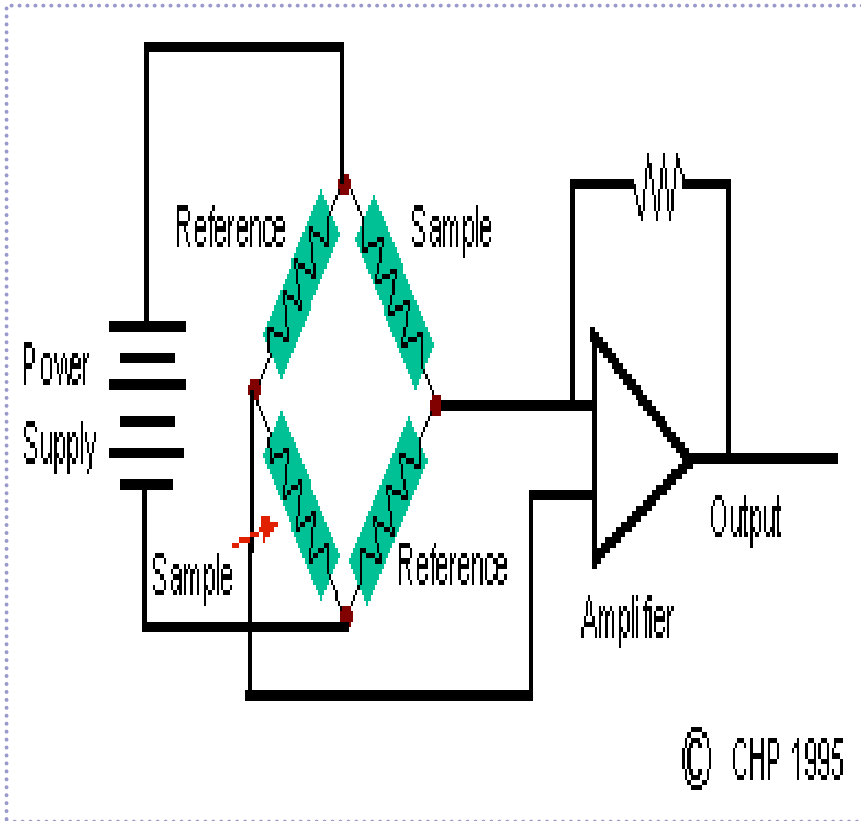
# الطور السائل

- هناك العديد من السوائل التي يمكن أن تستخدم كوسط ساكن في هذه الطرق الكروماتوجرافية, و يتم الاختيار بناء على طبيعة العينات المراد فصلها.
- يجب أن يكون الوسط الساكن السائل غير قابل للتبخر و ثابت عن درجة الحرارة المستخدمة.
- يجب أن لا ينزع من حبيبات المادة الصلبة المساندة المحمل عليها أثناء تحرك الغاز.
- يجب أن لا يتفاعل مع المواد المراد فصلها.
- و يمكن القول أن نجاح عملية الفصل يعتمد بدرجة كبيرة على اختيار الطور السائل الملائم.

# الكاشف او المقدر

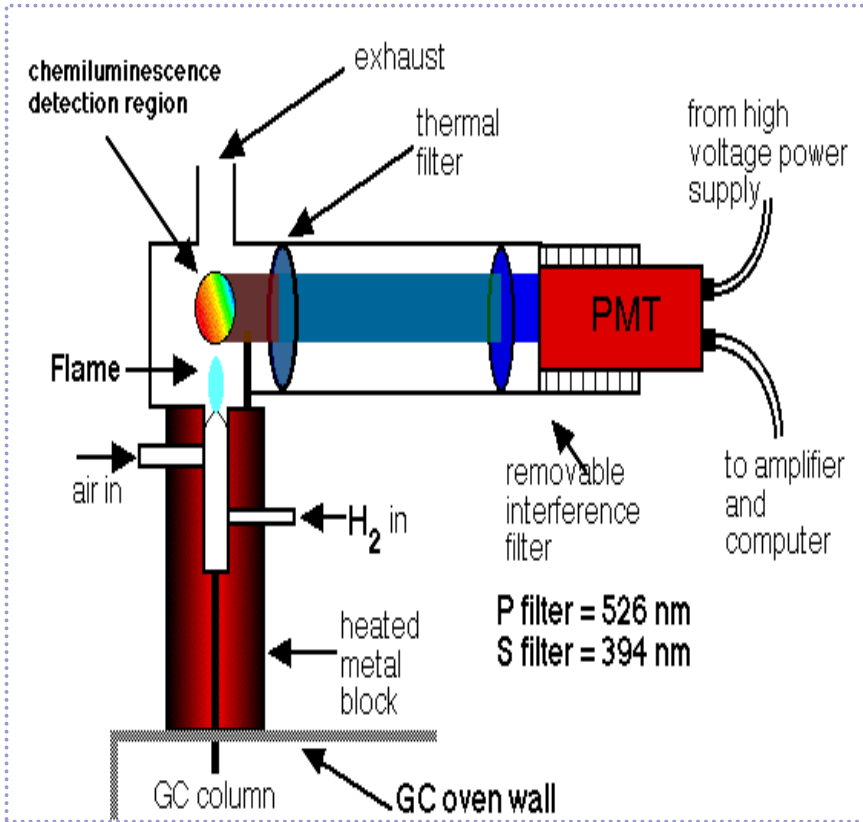
- و وظيفة الكاشف أن يحس المادة عندما تخرج من العمود كما يعطي استجابة معينة تتناسب مع تركيز تلك المادة في الغاز الحامل.
- جميع المقدرات المستخدمة تعتمد على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي أو التوصيل الكهربائي..... الخ أي أن المقدر يقيس المواد بناء على مدى تأثيرها على الخواص الفيزيائية للغاز الحامل.
- يجب أن يتوفر في المقدر الخواص الآتية:
  - سرعة الاستجابة لكل تغير في تركيزات المذابات المختلفة.
  - ارتفاع حساسيته و ثباتها أثناء عملية الفصل.
  - أن تكون استجابته للتغير في التركيز عبارة عن علاقة خطية.

# المقدر ذو التوصيل الحراري



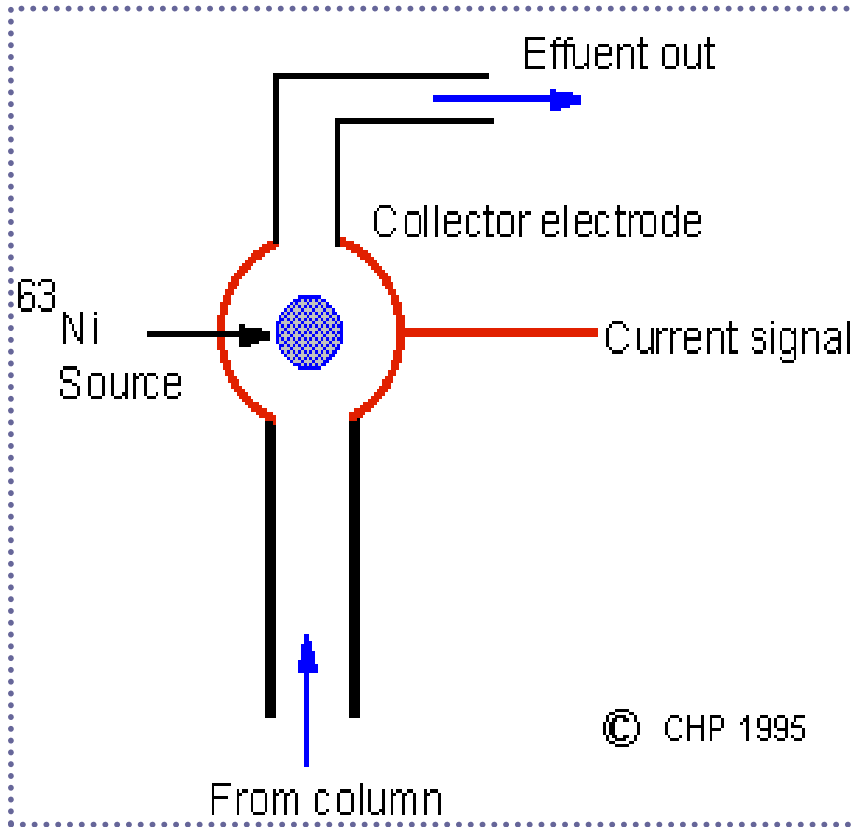
- هذا المقدر بسيط و رخيص و حساس إلى حد ما .
- غير انتقائي بمعنى أنه مناسب لتقدير جميع المركبات تقريبا.
- يتميز بمصدقية و تكرارية لا بأس بهما.
- يعتبر من اكثر المقدرات استخداما.
- يتميز بعلاقة خطية عبر مجال لا بأس به من التركيز.
- يستخدم مع مقدر التوصيل الحراري غاز الهليوم أو الهيدروجين.
- من عيوبه أنه يتأثر بتغيرات طفيفة في درجة الحرارة أو في معدل السريان.

# مقدر التآين اللهبى



- حساسية هذا المقدر ممتازة للغاية ( في مجال النانوجرام).
- العلاقة بين استجابته و التركيز خطية في مدى واسع من التركيز.
- اختيار نوع الغاز الحامل غير مهم حيث يمكن استخدام غاز الهليوم أو النيتروجين أو الأرجون.

# مقدر الأسر الالكتروني



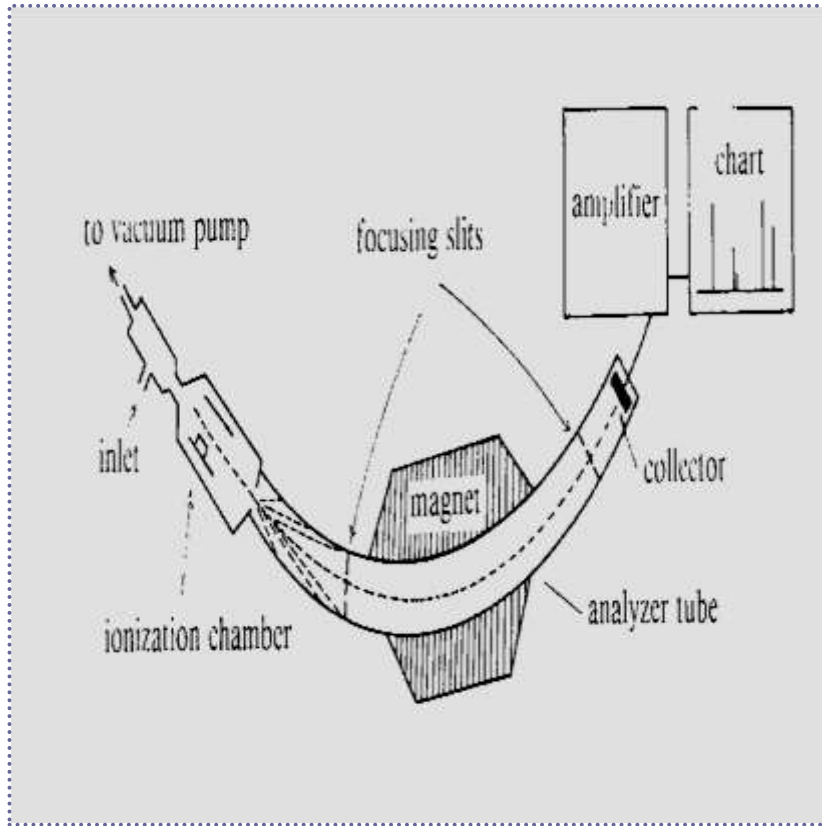
- يمتاز هذا المقدر بدرجة عالية من الانتقائية حيث أنه يستجيب فقط للمركبات التي تحتوي على ذرات ذات سالبية كهربائية عالية مثل الهالوجينات أو الكبريت و غيرها.
- يعتبر من أعلى المقدرات حساسية

■ في أجهزة الكروماتوجرافي الغازي القديمة كان تتم عملية التحليل للعينة وذلك بحقنها في الجهاز وبعد عملية فصلها لا يتم الاستفادة من المكونات فيما بعد الفصل ولكن في الأجهزة الحديثة أدخل نظام جديد لجهاز الكروماتوجرافي الغازي وهو وحدة تعيين الكتلة حيث يتم من خلال هذا الجهاز تعيين المكونات الناتجة بعد عملية الفصل والتي تحوي أيونات موجبة الشحنة وسالبة الشحنة يقوم هذا الجهاز بعملية فصل هذه المكونات كل على حده كل الكتل المتشابهة تجمع في طرف واحد ومن ثم يتم التفريق بينها أو تقسيمها حسب الشحنة حيث أنه من الممكن وجود أكثر من مادة لها نفس الكتلة ولكن تختلف في شحناتها وبذلك يمكن عن طريق معرفة كتلة وشحنة كل من هذه المواد يمكن التعرف عليها بكل يسر وسهولة .

# جهاز تعيين الكتلة

- يعد طيف الكتلة أحد الوسائل القوية في التعرف على المركبات العضوية اذ يعطي معلومات جمة عن بنيتها و عن تحليل الخليط منها.
- يتمكن الكيميائي بواسطة هذه الطريقة من تقدير الأوزان الجزيئية للمركبات العضوية بدقة متناهية كما و يستنتج صيغها الجزيئية.
- يعطي طيف الكتلة فكرة واضحة عن وجود بعض المجاميع الفعالة و علاقتها ببعضها البعض.

# مكونات الجهاز



■ يتألف جهاز طيف الكتلة من أربع وحدات رئيسية هي:

■ (أ) مدخل العينة.

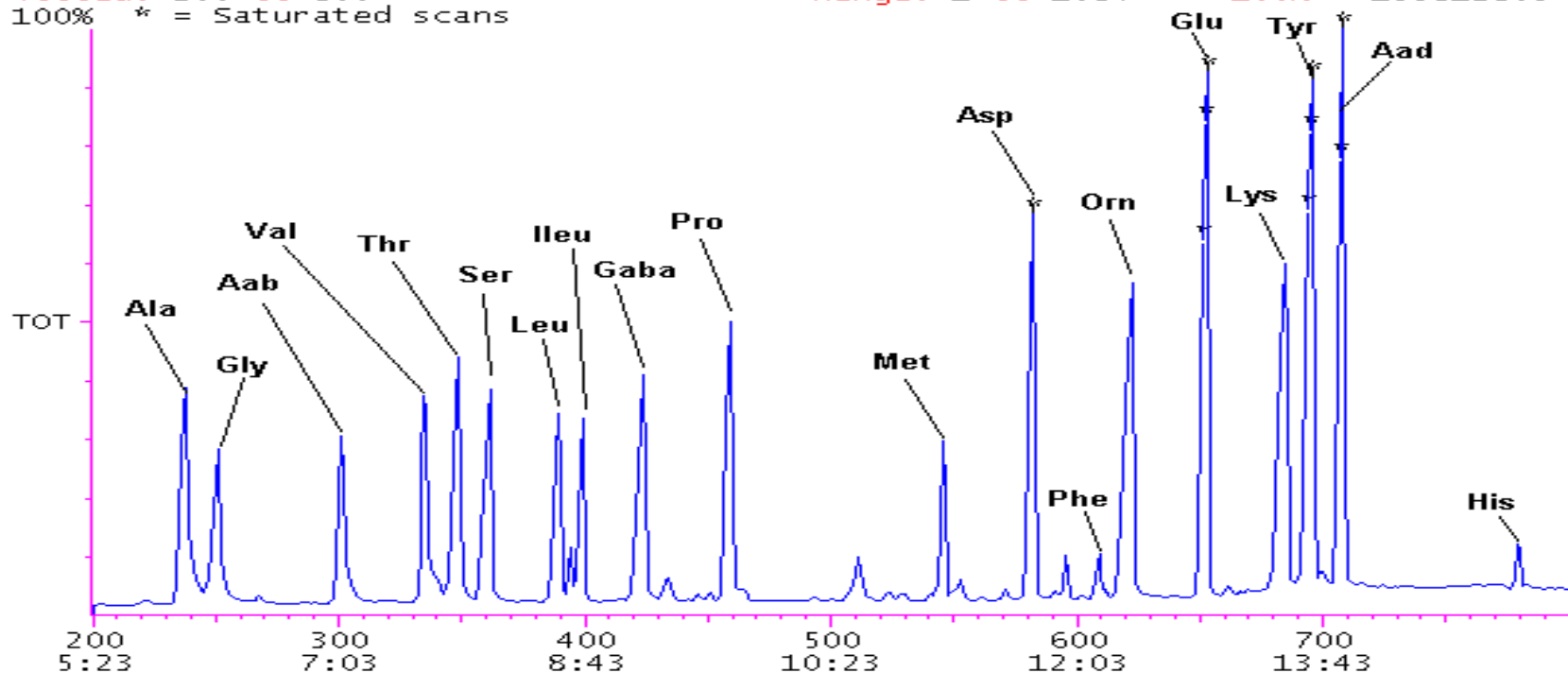
■ (ب) غرفة التأين.

■ (ج) المحلل (غرفة اندفاع الالكترونات).

■ (د) المقدر.



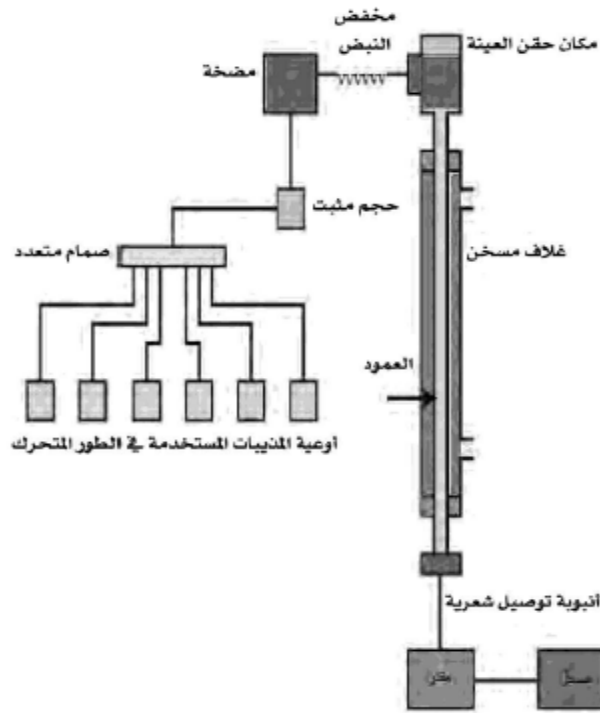
Chromatogram Plot C:\GCQ\DATA\DR98 Date: 11/24/98 13:41:36  
Comment: std ei,100(4)280(12) db1  
Scan No: 751 Retention Time: 14:34 RIC: 7125768 Mass Range: 210 - 370  
Plotted: 200 to 800 Range: 1 to 1084 100% = 159812809  
100% \* = Saturated scans



## الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي

### High Performance Liquid Chromatograph (HPLC)

تتميز هذه الطريقة بالكفاءة والسرعة العالية، ويستخدم في هذه الطريقة عمود قصير يتراوح طوله بين 10-50 سم، وقطره الداخلي من 2-10 مم، والعمود مصنوع من الفولاذ ليتحمل الضغط العالي المار به. ويجب أن تكون جدران العمود الداخلية ملساء حتى لا يحدث أي تغيير في شكل الوسط الثابت بداخل العمود، ولا تتكون جيوب من الوسط المتحرك مما يتسبب في زيادة عرض الطبقات، فتعطي بذلك كروماتوغراما غير متماثل يؤثر مباشرة في كفاءة العمود. وتتم تعبئة العمود بالطور الثابت، وهو عبارة عن حبيبات من الألومينا أو من السيلكا أو من مبادل راتنجي resin. وقد تغطي الحبيبات التي يبلغ قطرها بين 2-50 ميكروميترًا بطبقة رقيقة من سائل مناسب يعمل هذا السائل كطور ثابت.



شكل ( 1-16 ) مكونات جهاز كروماتوغرافيا الضغط العالي

كما يظهر في الشكل (1-16) فإن جهاز HPLC يتكون من مجموعة من الأوعية تحتوي على الوسط المتحرك الذي يمكن أن يكون سائلاً واحداً أو مخلوطاً من السوائل، يتم اختيار نسبة كل من هذه السوائل عن طريق صمام الخلط. ويجب

## PARTS OF HPLC

### • 1) MOBILE PHASE / SOLVENT RESERVOIR

- Solvent Reservoir

### • 2) DEGASSER,

- Degasser

### • 3) PUMP,

- Solvent Delivery System (Pump)

### • 4) INJECTOR,

- Injector

### • 5) COLUMN,

- Column & oven

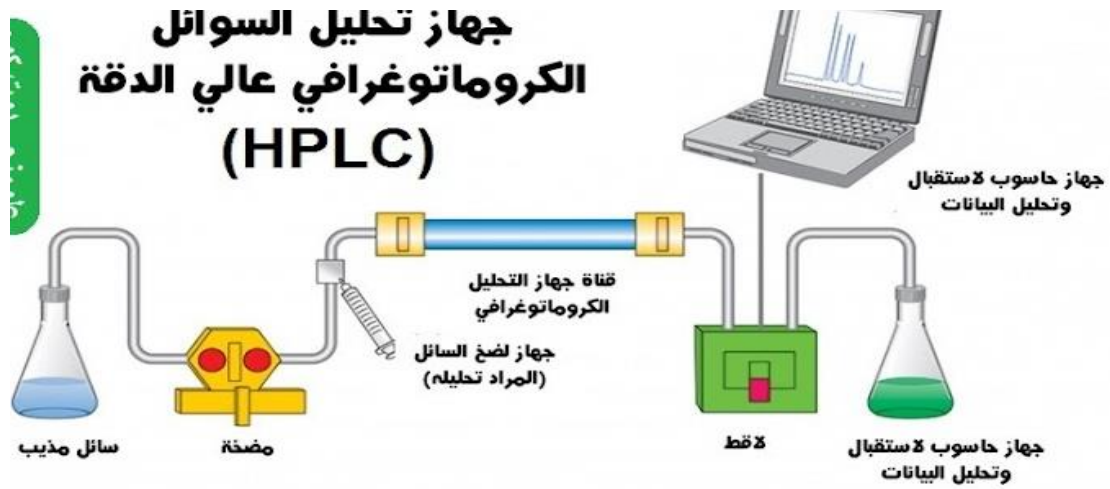
### • 6) DETECTOR,

- Detectors

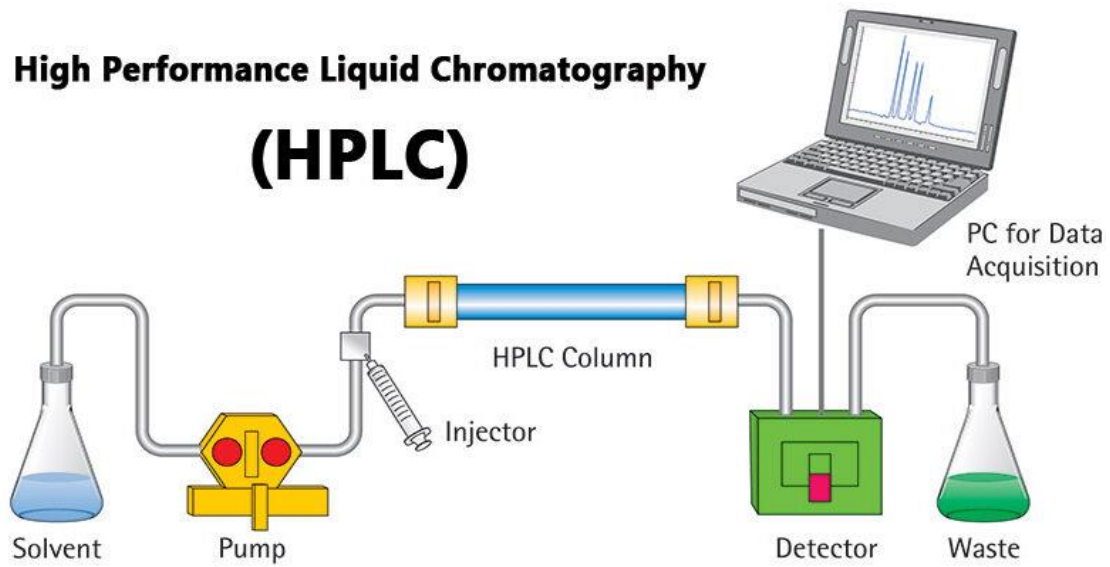
### • 7) RECORDER.

- Recorder (Data Collection)

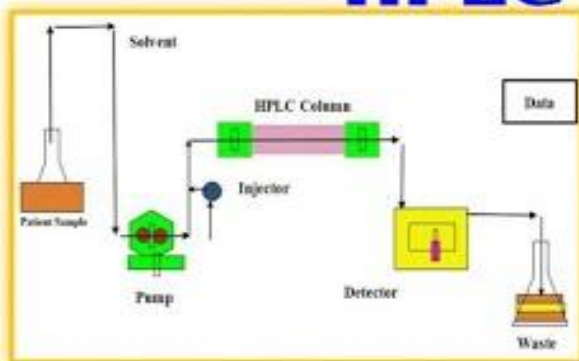




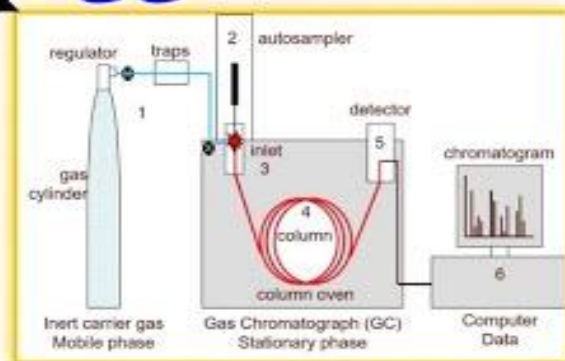
### High Performance Liquid Chromatography (HPLC)



## Major differences between HPLC & GC



**HPLC**



**GC**

## ما الفرق بين HPLC و GC MS



- كروماتوغرافيا الغاز المتصل بمطياف الكتلة GC MS والكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC هما تقنيات فصل اكتسبت اقبال واسع في كل من المختبرات الأكاديمية والصناعية. لقي الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء فائدة في التطبيقات التي تغطي المستحضرات الصيدلانية والأطعمة وعلوم الحياة والبوليمرات في حين أن كروماتوغرافيا الغاز لها تطبيقات مهمة في صناعة البنزول والبتروكيماويات والنكهات والعطور ومراقبة الهواء البيئي .

### ما الفرق بين GC MS , HPLC

- 1 **الطور المتحرك Mobile phase**  
يستخدم الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC سائل كطور المتحركة بينما كروماتوغرافيا الغاز المتصل بمطياف الكتلة GC MS غازًا كطور متحرك. السوائل عموماً عبارة عن خليط من المذيبات ذات قطبية المتوافقة بينما في كروماتوغرافيا الغاز ، يكون الطور المتحرك عبارة عن غاز واحد عالي النقاء..
- 2 **درجة حرارة التشغيل Operating temperature**  
تتم عمليات فصل HPLC في الغالب في درجات الحرارة المختبر بينما يتم إجراء عمليات الفصل GC MS في درجات حرارة مرتفعة يمكن الاحتفاظ بها عند قيمة ثابتة (متساوية الحرارة) أو متغيرة وفقاً لما يقرره برنامج درجة الحرارة. وفي التحديث لأجهزة HPLC تم إضافة افران تحوي العمود ممكن استخدام فيه درجات حرارية مرتفعة نوعاً ما لفصل المركبات.
- 3 **طبيعة المركبات Nature of compounds**  
يتم إجراء عمليات الفصل GC MS بشكل أساسي على مركبات تتراوح في أوزان جزيئية تصل إلى بضع مئات. تنفصل

1. **Karger, Barry L. (1997) ،"HPLC: Early and Recent Perspectives"، Journal of Chemical Education، 74 (1):45، Bibcode:1997JChEd..74...45K، doi:10.1021/ed074p45.**
2. **Henry, Richard A. (1 February 2009) "The Early Days of HPLC at Dupont". Chromatography Online. Avanstar Communications Inc.**
3. **Iler, R.K. (1979) *The Chemistry of Silica*. John Wiley & Sons. New York.**
4. **Karger, B. L.؛ Berry, L. V. (1971) ، "Rapid liquid-chromatographic separation of steroids on columns heavily loaded with stationary phase"، Clin. Chem.، 17 (8): 757–64، PMID 4254537.**
5. **Giddings, J. Calvin (1965) *Dynamics of Chromatography, Part I. Principles and Theory*. Marcel Dekker, Inc., New York. p. 281.**
6. **Martin, A J P؛ Synge, R L M (1941) ، "Separation of the higher monoamino-acids by counter-current liquid-liquid extraction: the amino-acid composition of wool"، Biochemical Journal، 35 (1–2): 91–121، doi:10.1042/bj0350091، PMC 1265473، PMID 16747393.**
7. **Gerber, Frederic (2004 مايو) ، "Practical aspects of fast reversed-phase high-performance liquid chromatography using 3  $\mu\text{m}$  particle packed columns and monolithic columns in pharmaceutical**

*development and production working under current good manufacturing practice"*, *Journal of Chromatography*, 1036 (2):12733, doi:10.1016/j.chroma.2004.02.056, PMID 15146913.

8. *Siddiqui, Masoom Raza; AlOthman, Zeid A.; Rahman, Nafisur (2013), "Analytical techniques in pharmaceutical analysis: A review", Arabian Journal of Chemistry*, 10: S1409–S1421, doi:10.1016/j.arabjc.2013.04.016.
9. *The European Pharmacopoeia*, 2002. fourth ed., Council of Europe, Strasbourg.
10. *United States Pharmacopoeia*, 2004. 27th ed. The USP Convention Inc., Rockville, MD.