



ميكانيكا التفاعلات العضوية  
الفرقة الثالثة بكلية التربية  
شعبة الكيمياء

2023

اعداد

د/ انتصار عبدالشافي حسن

## المقدمة

يتناول هذا الكتاب مناقشة لبعض التفاعلات الكيميائية و تحديد مسارها بداية بالمتفاعلات و حتى الحصول على النواتج و قد تم تقسيمه الى ثلاثة فصول يتضمن الفصل الاول حديث موجز عن الاوربيتالات الذرية و كذلك كيفية تكوين جزيء الهيدروجين و كذلك التهجين في بعض الذرات مثل الكربون و النيتروجين و الاكسجين. اما الفصل الثاني فيشتمل على توضيح لكيفية اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل دون فقد لذرة اكسجين هذه المجموعة بالاضافة للعديد من الامثلة و التطبيقات المختلفة. الفصل الثالث يحتوي على اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و لكن هذه الاضافة تؤدي اذالة لأكسجين هذه المجموعة و تحويل مجموعة الكربونيل الى مجموعات جديدة مختلفة و متنوعة مدعومة بالامثلة المختلفة.

# المحتويات

## الفصل الاول

- 6..... الاوربييتالا الذرية
- 11..... تكوين جزيء الهيدروجين
- 13..... مدارات الارتباط و عدم الارتباط
- 17..... التهجين
- 1- التهجين في الكربون.....18
- 1.1- التهجين من النوع  $SP^3$ .....20
- 2.1 – التهجين من النوع  $SP^2$ .....29
- 3.1- التهجين من النوع  $SP$ .....34
- 2- التهجين في النيتروجين.....41
- 1.2- التهجين من النوع  $SP^3$ .....42
- 2.2- التهجين من النوع  $SP^2$ .....46
- 3.2- التهجين من النوع  $SP$ .....49
- 3- التهجين في الاكسجين.....53
- 1.3 – التهجين من النوع  $SP^3$ .....53
- 2.3- التهجين من النوع  $SP^2$ .....56

## الفصل الثاني

اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (أ) 60.....

مقدمة 60.....

أ- اضافة لا تؤدي الى ازالة اكسجين مجموعة الكربونيل 62.....

1- تكوين السيانو هيدرين 63.....

2- تكوين الاسيتال 64.....

3- تكوين الاسيتال الحلقي 65.....

4- تكوين كحول أولي من الالدهيدات 66.....

5- تكوين كحول أولي من الاسترات 67.....

6- تكوين كحول ثانوي من الالدهيدات 68.....

7- تكوين كحول ثانوي من الكيتونات 69.....

8- تكوين كحول ثالثي من الكيتونات 71.....

9- تكوين كحول ثالثي من الاسترات 72.....

10- اكسدة الكحولات الى كيتونات 73.....

11- تكوين الاحماض الكربوكسيلية من هاليدات الاحماض 75.....

12- تكوين الاحماض الكربوكسيلية من الاميدات 76.....

13- تكوين هاليدات الاحماض 77.....

14- تكوين الانيليدات 78.....

## الفصل الثالث

- اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (ب) .....79
- ب- اضافة تؤدي الى ازالة اكسجين مجموعة الكربونيل .....79
- 1- تكوين الايمين .....80
  - 2- تكوين الاكزيمات .....81
  - 3- تكوين الهيدرازون .....82
  - 4- تكوين السيمي كاربازون .....83
  - 5- تحويل الدهيد او كيتون الى الكان .....84
  - 6- تكوين DDT .....85
  - 7- تحويل الدهيد او كيتون الى ثنائي كلورو الكان .....87
  - المراجع .....88

## الفصل الاول الاوربياتالات الذرية

### مقدمة

الذرة تحتوى على نواة بداخلها وهذه النواة تحتوى على نوعين من الجسيمات هي النيوترونات وهي متعادلة الشحنة والبروتونات وهي موجبة الشحنة.

- خارج النواة يوجد الالكترونات ذات الشحنة سالبة وهي موزعة فى مدارات حول النواة تسمى مستويات الطاقة الاساسية.

- كل مستوى طاقة (مدار) يمكن أن يحتوى على عدد من الالكترونات حتى  $(2n^2)$  حيث  $(n)$  هي رقم المستوى.

\*فمثلا

مستوى الطاقة (2) به عدد  $= 2 \times 2^2 = 8$  الكترون

ومستوى الطاقة (3) به عدد  $= 2 \times 3^2 = 18$  الكترون

ومستوى الطاقة (4) به عدد  $= 2 \times 4^2 = 32$  الكترون

## تركيب مستويات الطاقة

كل مستوى طاقة أساسي يتكون من مستويات طاقة فرعية كما أن المستويات الفرعية تتكون من أوربيتالات.  
فمثلا:-

- مستوى الطاقة الاول (1) به مستوى فرعى واحد يسمى (1S) و هذا المستوى (1S) يحتوى على أوربيتال واحد كروي الشكل به إلكترونين حد أقصى لملئه.

Fig. 1



Fig. 1

- مستوى الطاقة الثاني (2) به مستويين فرعيين (2S) و (2P) حيث أن (2S) به أوربيتال واحد كروي و (2P) به ثلاث اوربيتالات  $2P_x$ ,  $2P_y$ ,  $2P_z$  وهى

مغزلية الشكل. Fig. 2

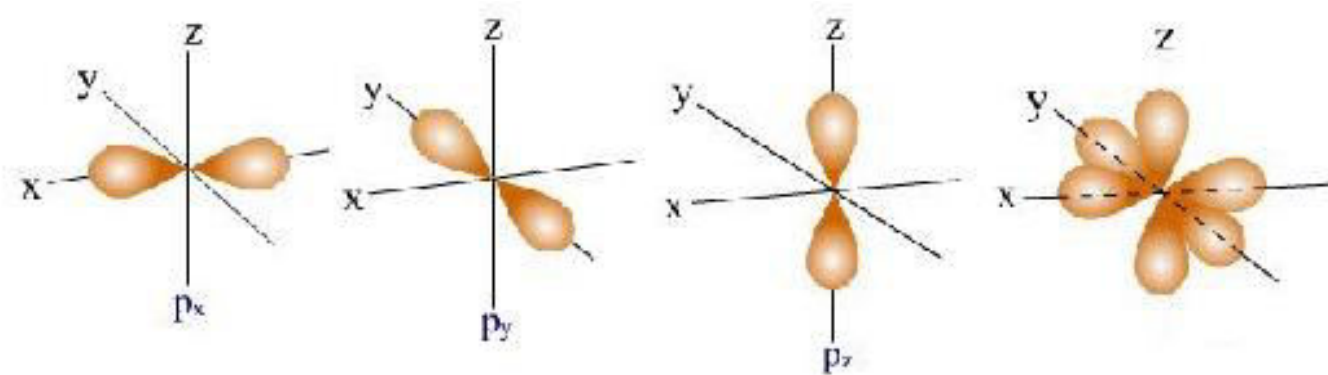
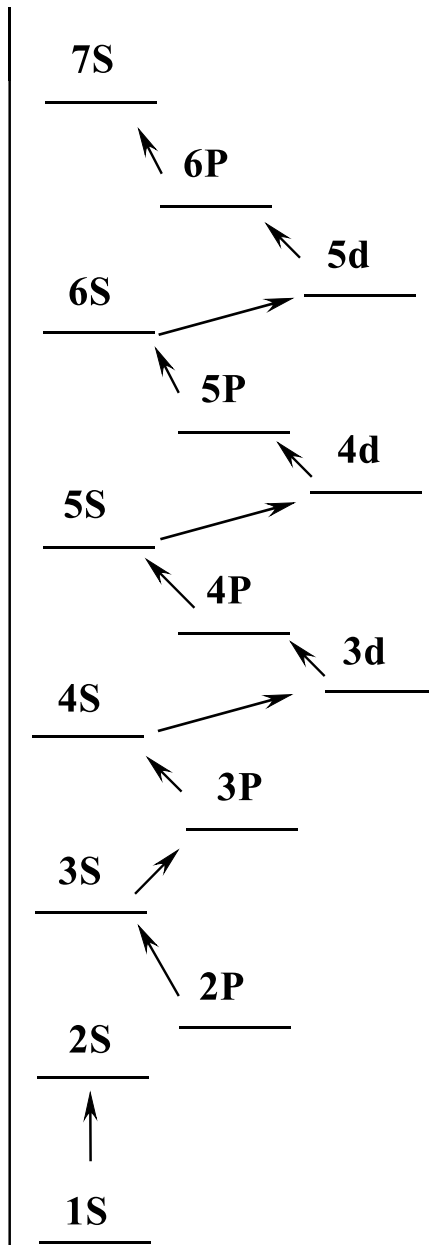


Fig. 2

- مستوى الطاقة الثالث (3) به ثلاث مستويات فرعية هي (3S) و (3P) و (3d).
- كل ذرة لها توزيع الكتروني خاص بها بحيث أنها تصل الى ما يسمى بحالة الثبات أو الاستقرار والذي يعني أنها في حالة طاقة منخفضة ويتوقف على هذا التوزيع الالكتروني خواص هذه الذرة.
- طبقا لقواعد ملء الالكترونات في المدارات أو توزيع الالكترونات فإن الالكترونات تملأ أولا المستويات الاقل في الطاقة ثم الاعلى في الطاقة وعلى هذا فإن أول مدار يُملأ بالالكترونات هو (1S).



- طبقا لقاعدة باولى فإن أقصى عدد يحمله الاوربييتال الواحد هو الكترولين أحدهما  $+2/1$  والآخر  $-2/1$  ( $\uparrow\downarrow$ ).
- المدار (2S) يُملاء بعدد (2) الكترون.
- المدار (2P) يُملاء أولا بالكترونات مفردة حيث يملاء أولا ( $2P_x$ ) ثم ( $2P_y$ ) ثم ( $2P_z$ ) واذا بقيت الكترونات أخرى نبدأ بتوزيع هذه الالكترونات المتبقية على ( $2P_x$ ) ثم ( $2P_y$ ) ثم ( $2P_z$ ).
- تُملاء مستويات الطاقة طبقا للشكل التالى:- Fig. 3



**Fig. 3**

## تكوين جزيء الهيدروجين

- جزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) بسيط ويمكن تفسير الارتباط بين ذرتي الهيدروجين المكونتين له كالاتى:-
- فى البداية تتقارب ذرتي الهيدروجين وكل منهما يحمل فى مداره الخارجى عدد (1) الكترون وهذا الالكترون معرض لقوة الجذب من النواة الاصلية فى ذرته ونواة ذرة الهيدروجين الاخرى.
- عندما يصل هذا التقارب على بعد معين تبدأ الاوربيبتالات الذرية فى الاندماج لتكوين جزيء الهيدروجين والذى له اوربيبتال جزيئى خاص به جديد يحمل عدد (2) الكترون كل منهما له اتجاه مغزلى عكس الاخر وكل منهما يتأثر بالنواتين الموجودتين حوله بنفس المقدار وكذلك نظرا للسحابة الاكترونية التى تكون بكثافة بسبب هذين الالكترونين فإِن التنافر بين النواتين الموجودتين يقل وهنا تتكون الرابطة التساهمية والتى تربط بين ذرتي الهيدروجين.

- الرابطة التساهمية هنا تتميز بأنها من النوع سيجمما ( $\sigma$ ) القوية حيث أنها نتجت من تكوين أوربيتال جزيئي متماثل حول المحور كما أن دورانه حول المحور لا يغير من تماثله.

- أي مدار جزيئي متماثل حول النواة ويربط بين نواتين يسمى مدار جزيئي سيجمما ( $\sigma$ ). Fig. 4.

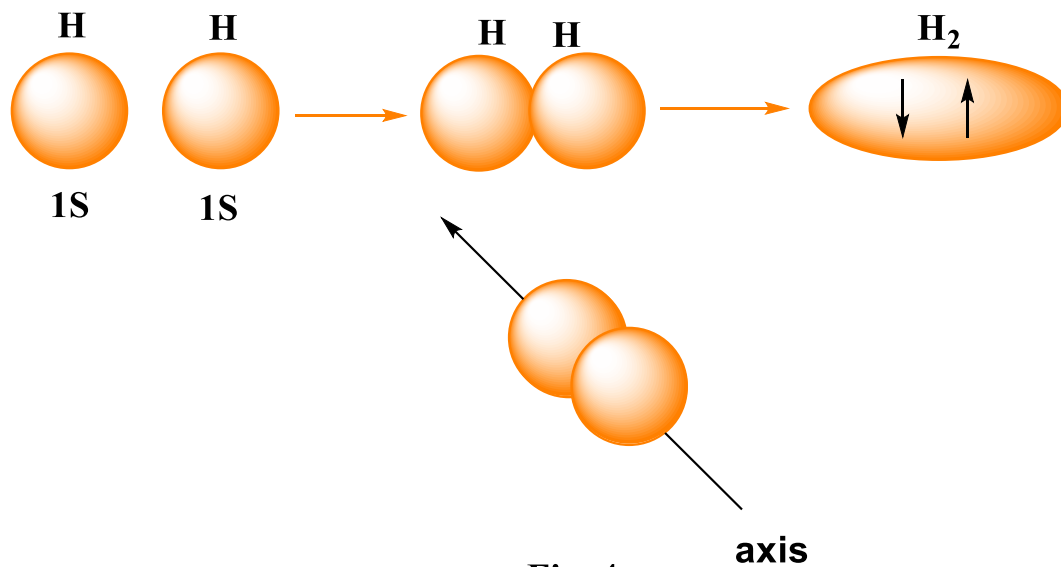


Fig. 4

## مدار الارتباط ومدار عدم الارتباط $\sigma$ و $\sigma^*$

- إذا تصادف وجود الالكترونات أثناء الدوران بين النواتين فاعن ذلك يتسبب فى تكوين مدار يسمى مدار الارتباط الجزيئى ( $\sigma$ ).
- أما اذا تصادف عدم وجودهما بين النواتين فاعن ذلك يتسبب فى تكوين ما يسمى عقدة أو (node) أى مكان خالى من الارتباط وهو لا يحتوى على الكترونات ويسمى بمدار عدم الارتباط الجزيئى ( $\sigma^*$ ) وهذا يؤدى الى أن النواتين لا يوجد بينهما عازل ويؤدى الى زيادة التنافر بينهما وبسبب هذا التنافر بين النواتين فإن ذلك يؤدى الى زيادة الطاقة فى الجزيء ويسمى هذا المدار العالى الطاقة بمدار عدم الارتباط.

ويمكن أن نمثل ذلك بهذا الرسم:- Fig. 5, 6

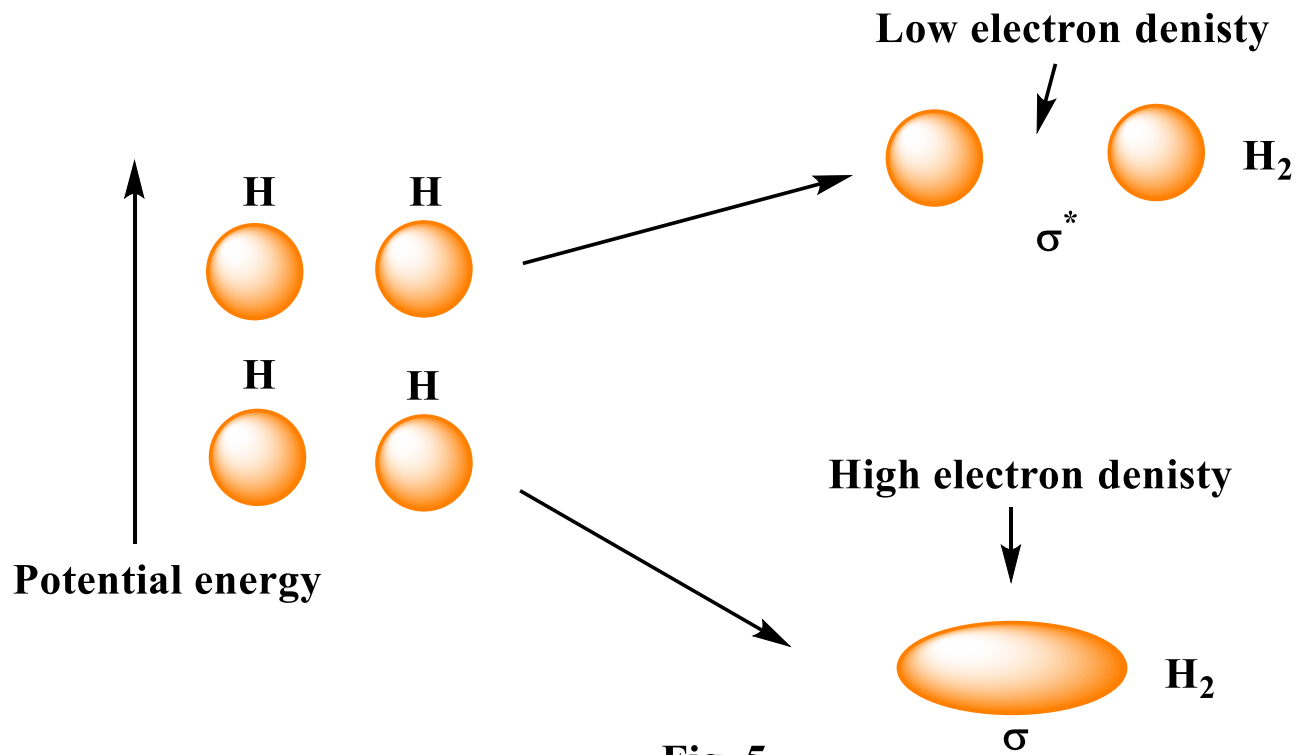


Fig. 5

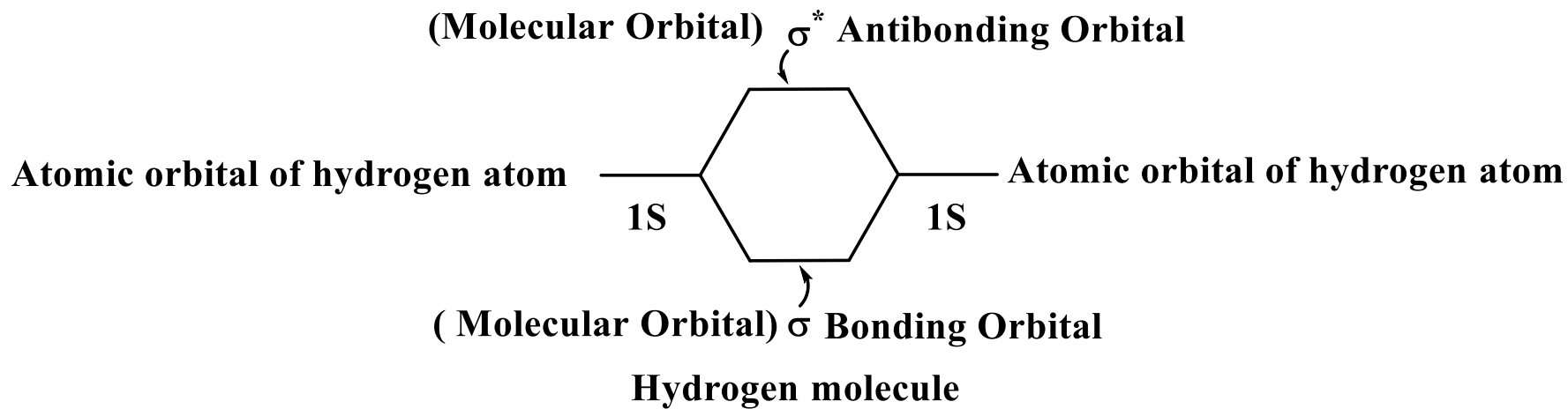


Fig. 6

## مميزات المدارات $\sigma$ و $\sigma^*$

- 1- أى مدار جزيئى أو ذرى يتميز بأنه لا يحتوى على أكثر من الكترונים على الأكثر ويكونا فى اتجاه مغزلى معاكس كل منها للآخر.
- 2- عدد الاوربيتالات الجزيئية يكون مساويا لعدد الاوربيتالات الذرية التى ساهمت فى تكوينها فى البداية.  
فمثلا اذا كان عدد الاوربيتالات الذرية الموجودة فى البداية يساوي (2) فإنه ينتج عنها (2) اوربيتال جزيئى بعد الاندماج  $\sigma$  و  $\sigma^*$  كما فى حالة الهيدروجين السابقة.
- 3- عند ملء الاوربيتال الجزيئى بالالكترونات فإن المدار الاقل فى الطاقة يملأ أولا.
- 4- اذا تساوى مدارين فى الطاقة فإنه عند ملئها بالالكترونات نملأ كل منها بالكترون مفرد أولا ثم تتزاوج هذه الالكترونات بعد ذلك.



# التهجين

## تعريف التهجين

التهجين في علم الكيمياء هو عملية خلط أو اندماج أو اتحاد بين الكترونات مدارين مختلفين أو أكثر في نفس الذرة ويكونان متقاربين في الطاقة لتنتج مدارات مهجنة جديدة متكافئة في الطول والطاقة.

## كيفية حدوثه ونواتجه

يجب أن تكون الذرة مثارة وأن تكون المدارات متقاربة في الطاقة مثل  $2S$  مع  $2P$  أو  $4S$  مع  $3d$ . وتكون عدد المدارات المهجنة مساوية لعدد المدارات النقية الداخلة في التهجين. وتكون المدارات المهجنة أكثر بروزاً إلى الخارج لتكون قدرتها على التداخل أقوى من قدرة المدارات العادية.

## 1- التهجين في ذرة الكربون

من التعريف السابق للتهجين فإن هذا يعني انه بحدوثه في ذرة ما يجب الحصول على مدارات ذرية جديدة في ذرة العنصر نتيجة دمج مدارات ذرية معينة موجودة في مستوى طاقة معين.

ففي ذرة الكربون مثلاً يمكن أن يحدث ثلاثة أنواع من التهجين، يتم في النوع الأول دمج مدار واحد من نوع S مع ثلاث مدارات من نوع P في مستوى الطاقة الرئيسي الثاني ليتكون أربع مدارات مهجنة جديدة من نوع  $SP^3$  وفي النوع الثاني يندمج مدار واحد من نوع S مع مدارين من النوع P ليتكون ثلاث مدارات مهجنة من نوع  $SP^2$  وفي النوع الثالث يندمج مدار واحد من نوع S مع مدار واحد من نوع P ليتكون مدارين مهجنين من نوع SP.

بعض الحقائق التي أثبتتها دراسة أشعة X والتي تمت على بعض الجزيئات تبين أن جميع الروابط التي تربط بين الكربون والهيدروجين في جزيء الميثان روابط متشابهة والزاوية بينها تساوي 109.5 درجة، بينما الزوايا في الايثيلين 120 درجة وفي الاسيتلين 180 درجة.

وفيما يلي تفصيل لعملية التهجين في الكربون:

## 1.1- التهجين في ذرة الكربون المشبعة (في الألكانات):

### التهجين من النوع $SP^3$

من المعروف أن التوزيع الإلكتروني العادي لذرة الكربون ذات الستة إلكترونات هو:  $1S^2 2S^2 2P^2$

ووفق لقاعدة هوند يصبح التوزيع الإلكتروني للكربون كالتالي:  
 $1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1$  السؤال الآن هل يمكن لذرة الكربون في الميثان مثلاً أن ترتبط بالهيدروجين وفق هذا التوزيع؟

الجواب بالطبع لا ... لأن ذرة الكربون هنا تحتوي على اوريبتالين نصف ممتلئين فقط ولو ارتبطت بهذا التوزيع مع الهيدروجين لتكون لنا جزيء صيغته  $CH_2$  وهذا الجزيء لا وجود له.

ولكي ترتبط ذرة الكربون بأربعة ذرات هيدروجين وتكون جزيء الميثان يجب أن يكون هناك أربعة أوربييتالات نصف ممتلئة يحوي كل أوربييتال إلكترون واحد.

هذا الكلام معقول إذاً المشكلة الآن هو لا بد من توفر أربعة أوربييتالات نصف ممتلئة بالإلكترونات وهذا ممكن فبالإمكان أن ينتقل إلكترون من الأوربييتال 2S إلى الأوربييتال 2P لتتكون ذرة كربون مثارة بحيث تتوزع فيها الإلكترونات كالتالي:



ولكن هذا التصور أيضاً غير صحيح فلو ارتبطت ذرة الكربون المثارة هذه بالهيدروجين فسيكون فعلاً جزيء صيغته  $CH_4$  ولكن ستكون هناك رابطة واحدة مختلفة كما أن الزوايا الناتجة لن تكون 109.5 درجة بل ستكون 90 درجة.

إذا كيف ترتبط ذرة الكربون بالهيدروجين في الميثان؟

الجواب عند نظرية التهجين التي تقول أنه لكي ترتبط ذرة الكربون بأربعة ذرات هيدروجين وتكون جزيء الميثان يجب أن يتوفر في ذرة الكربون أربعة أوربيبتالات متشابهة ونصف ممتلئة وتكون الزوايا بينها 109.5 درجة وهذا يتأتى بدمج أوربيبتال S الموجود في مستوى الطاقة الثاني مع ثلاث أوربيبتات من نوع P لتتكون أربعة أوربيبتالات جديدة من نوع  $SP^3$  بحيث تكون هذه الأوربيبتالات الأربعة في أركان هرم رباعي السطوح والزوايا بينها 109.5 درجة.

بحيث يكون التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون المشبعة كالتالي:



وبهذا التصور يتكون جزيء الميثان  $\text{CH}_4$  الذي يتخذ شكل هرم رباعي السطوح منتظم في الفراغ وتكون جميع الروابط الأربعة متشابهة والزوايا بينها  $109.5$  درجة وهذا ما أشارت إليه دراسات أشعة X التي أجريت على جزيء الميثان Fig. 7 .

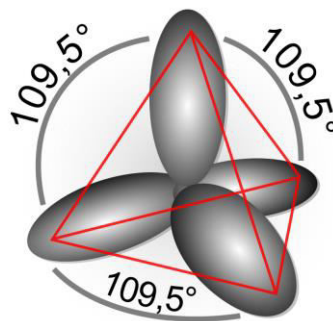


Fig. 7

جزيء الميثان  $\text{CH}_4$

و تتم عملية التهجين من النوع  $SP^3$  في ذرة الكربون طبقا للاشكال  
 الاتية Fig. 8, 9

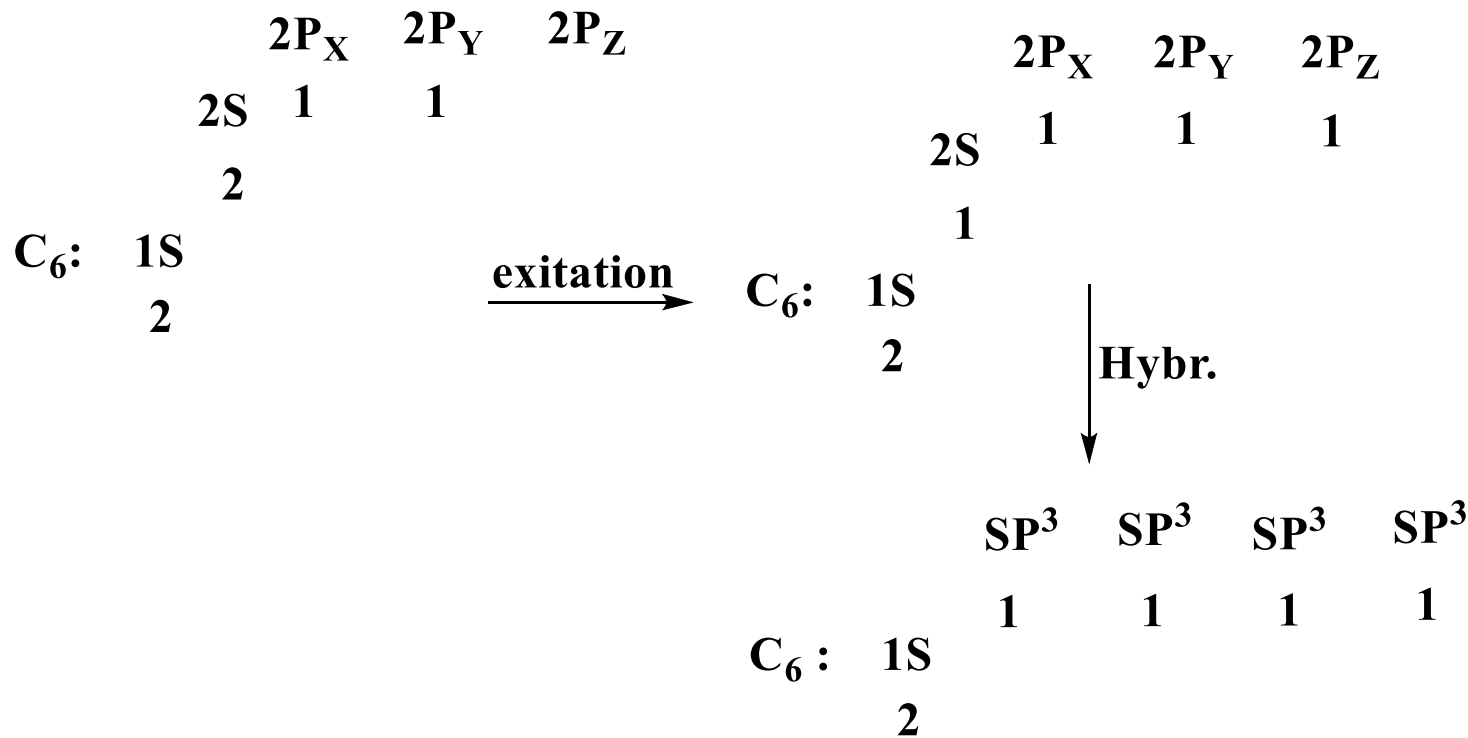


Fig. 8



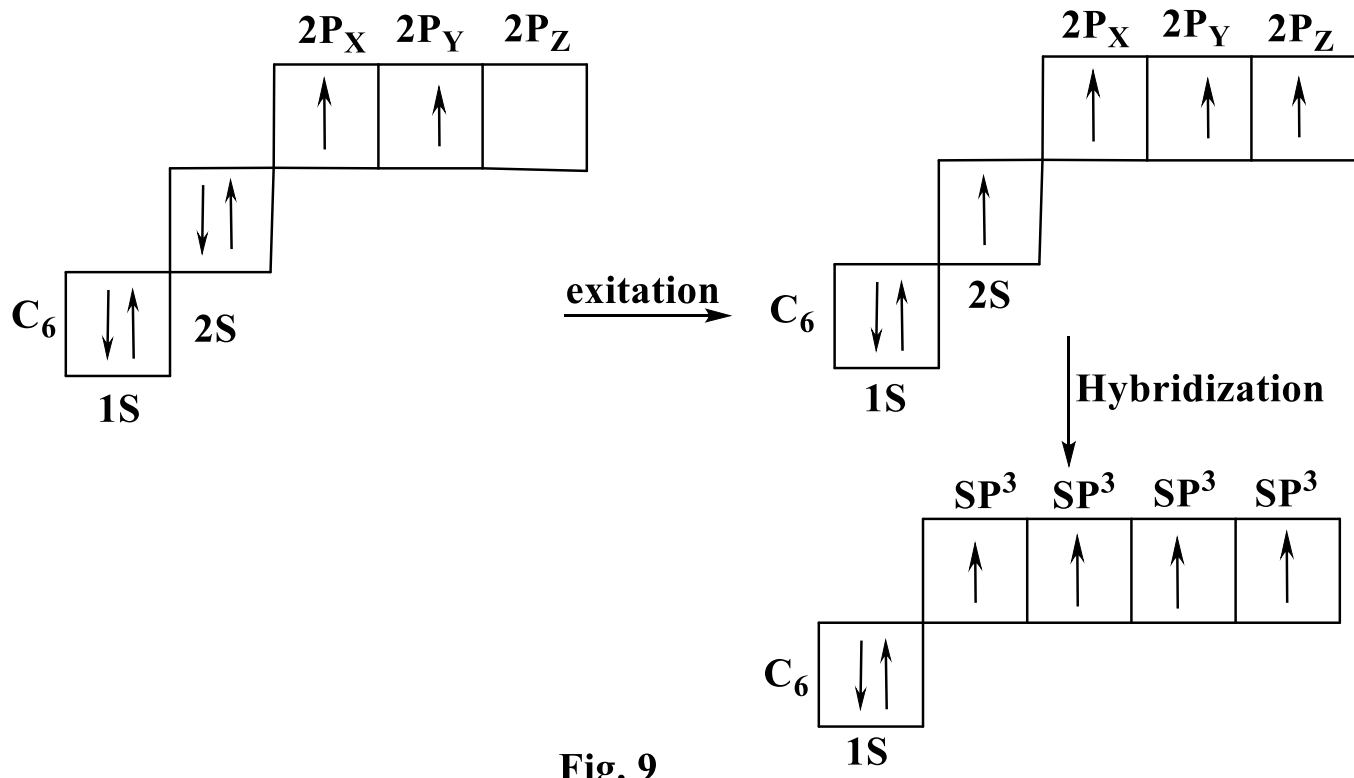


Fig. 9

- تكوين جزيء الميثان Fig. 10 حيث ترتبط أربع ذرات هيدروجين باوربيتال (1S) لكل منها مع ذرة كربون مهجنة تحتوي على أربعة اوربيتالات متساوية في الطاقة من النوع ( $SP^3$ ). تتكون هنا أربع روابط مفردة من النوع سيجما  $\sigma$  القوية.

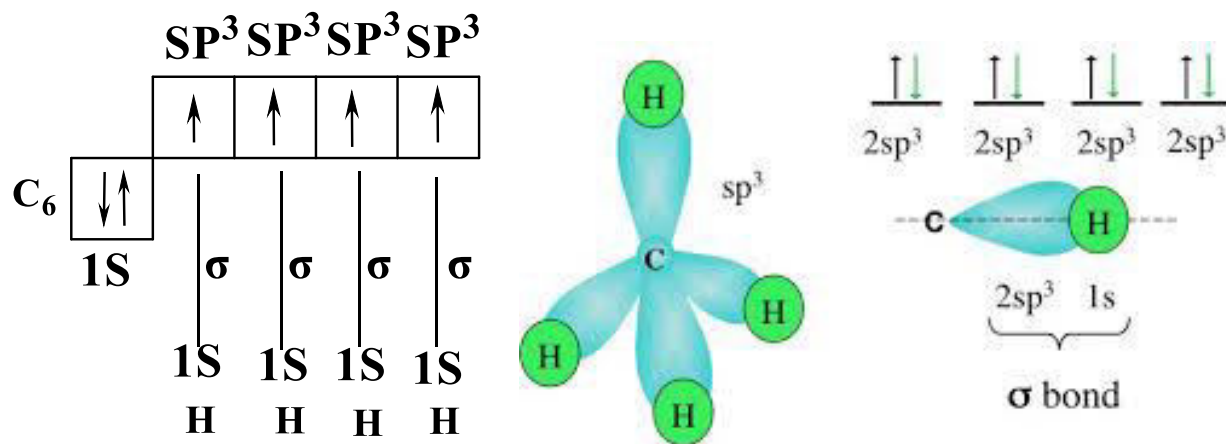
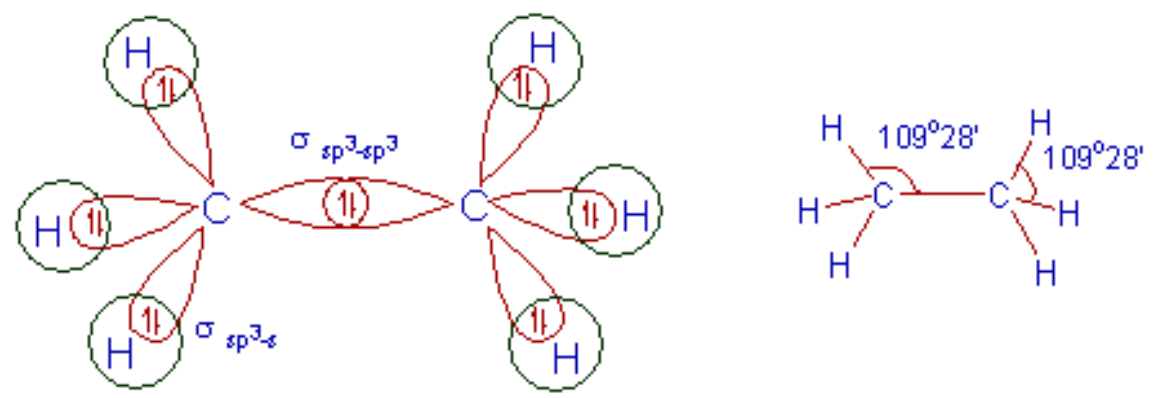
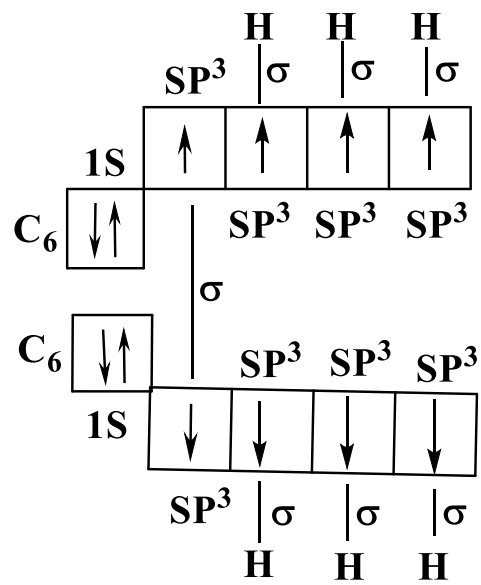


Fig. 10

- تكوين جزيء الايثان Fig. 11 هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و ستة ذرات من الهيدروجين. و فيه ترتبط ذرة الكربون المهجنة تهجين من النوع ( $SP^3$ ) برابطة من النوع سيكما القوي مع ذرة كربون أخرى مهجنة بنفس نوع التهجين ( $SP^3$ ) و يتبقى في كل ذرة كربون ثلاث أوربيتالات مهجنة من النوع ( $SP^3$ ) هذه الاوربيتالات ترتبط بستة ذرات هيدروجين ذوات الاوربيتالات من النوع (S) و بواقع ثلاث ذرات هيدوجين لكل ذرة كربون. جميع الروابط بين ذرات الكربون و الهيدروجين في جزيء الايثان هي روابط من النوع سيكما القوية  $\sigma$ .



Structure of Ethane molecule

Fig. 11

## 2.1 - التهجين في ذرة الكربون غير المشبعة (في الألكينات):

### التهجين من النوع $SP^2$

في ذرة الكربون التي ترتبط برابطة ثنائية فإنه يتم دمج مجال من نوع S مع اوربيتالين فقط من النوع P ليتكون ثلاث أوربيتالات من نوع  $SP^2$  ويظل أوربيتال من نوع P خارج عملية التهجين وتكون هذه الاوربيتالات الهجينة الثلاث في أركان مثلث متساوي الأضلاع والزوايا بينها 120 درجة. وعند تكوين جزيء الايثيلين مثلاً فإن أحد هذه الاوربيتالات الثلاث من نوع  $SP^2$  تكون رابطة من نوع سيجما بينما يدخل الاوربيتال P الذي لم يشارك في عملية التهجين في تكوين الرابطة باي. و هنا نجد ان التهجين في ذرة الكربون يحدث للاوربيتالات  $2P_x, 2P_y$  مع الاوربيتال

2S أما الاوربيتال  $2P_z$  فينفصل عنهما بدون حدوث تهجين له و تكون طاقته عالية.

Fig. 12-14

وبهذا يصبح التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون غير المشبعة في الالكينات كالتالي:

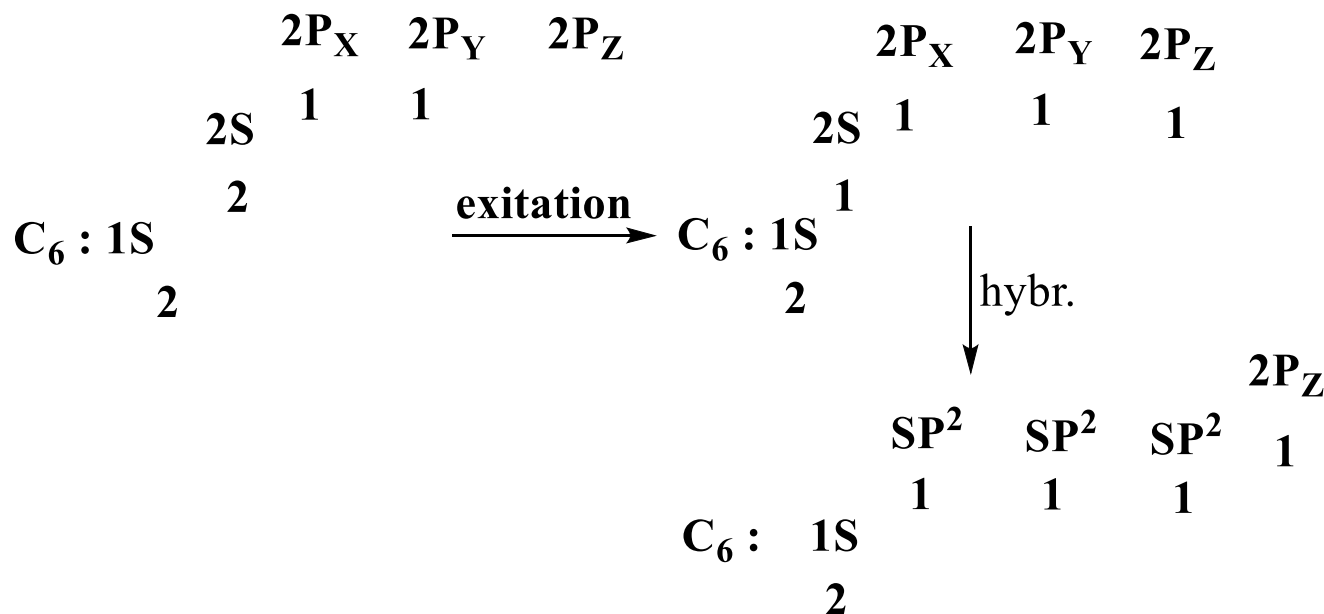


Fig. 12

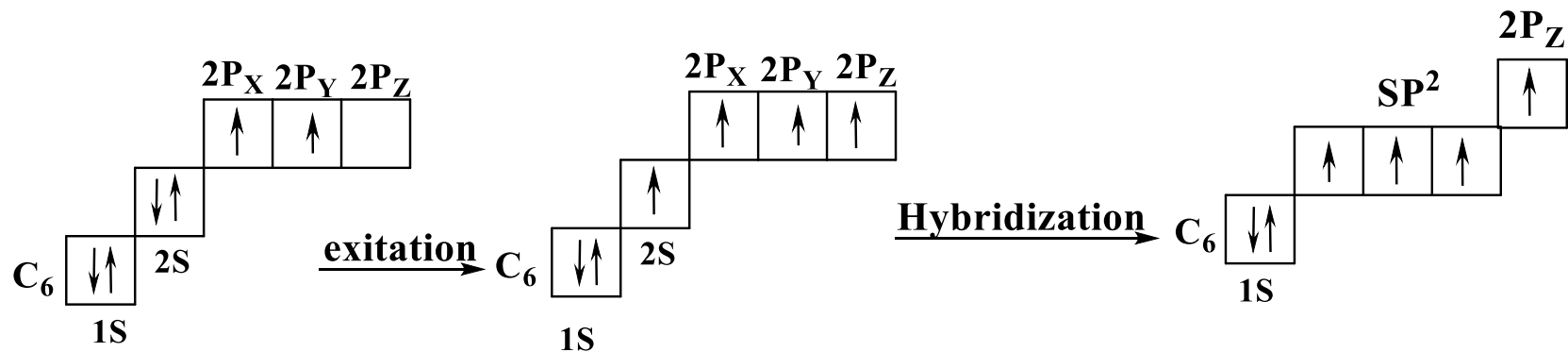


Fig. 13

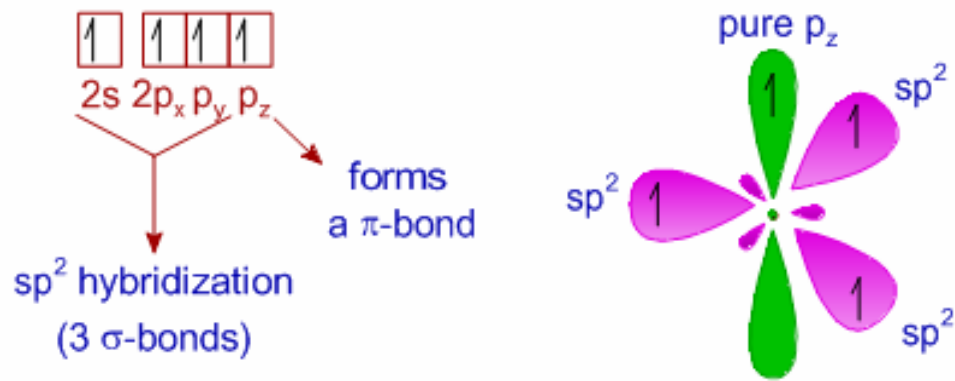
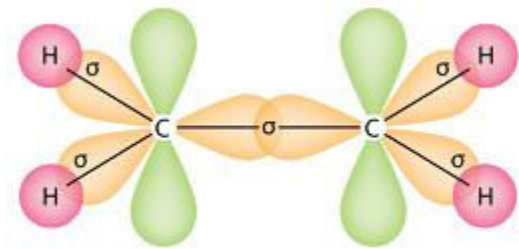
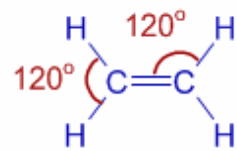
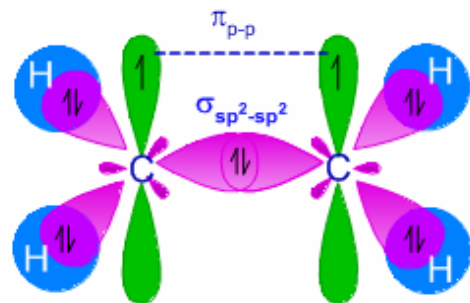


Fig. 14

- تكوين جزيء الايثيلين Fig. 15, 16 هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و أربعة ذرات هيدروجين. نجد أن الارتباط يحدث بين ذرتي الكربون عن طريق اتحاد اوربييتال مهجن تهجين من النوع ( $SP_2$ ) من كل منهما مع الأخرى و تتكون رابطة من النوع  $\sigma$  كما ان ذرتي الكربون يرتبطان من خلال رابطة ثانية من النوع باي  $\pi$  الضعيفة من خلال الاوربييتال ( $2P_z$ ) الغير مهجن عالي الطاقة في كل منهما. يتبقى لدينا اربعة اوربييتالات مهجنة تهجين من النوع ( $SP_2$ ) بواقع اثنين في كل ذرة كربون. كل ذرة كربون سترتبط من خلال الاوربييتالين المهجنين تهجين من النوع ( $SP_2$ ) بذرتي هيدروجين من خلال الاوربييتال ( $S$ ) الموجود في كل ذرة هيدروجين و تتكون أربعة روابط من النوع سيجما  $\sigma$ .





Sigma ( $\sigma$ ) bond

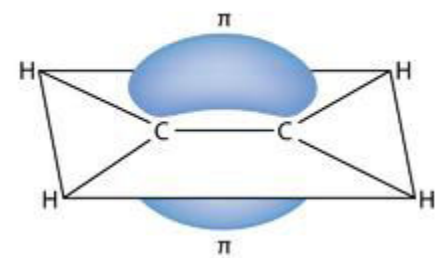


Fig. 15

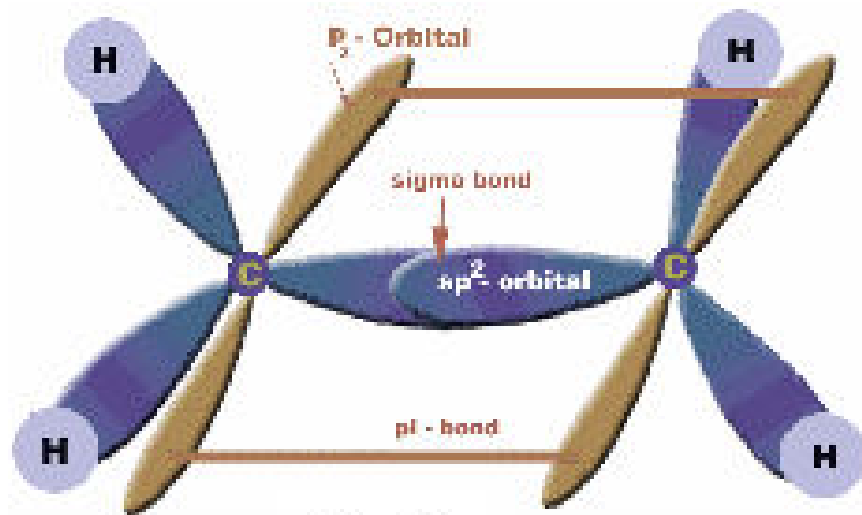


Fig. 16

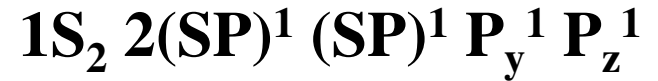
### 3.1- التهجين في ذرة الكربون غير المشبعة (في الألكينات):

#### التهجين من النوع SP

في ذرة الكربون التي ترتبط برابطة ثلاثية فإنه يتم دمج اوربيتال من نوع S مع اوربيتال واحد فقط من نوع P حيث يتم دمج الاوربيتال (2S) مع الاوربيتال ( $2P_x$ ) ليتكون اوربيتالين من النوع (SP) ويظل الاوربيتالين  $2P_y, 2P_z$  خارج عملية التهجين ويكون هذين الاوربيتالين في شكل مستقيم والزاوية بينها 180 درجة.

وعند تكوين جزيء الاسيتلين مثلاً فإن أحد هذين الاوربيتالين من النوع SP يكون رابطة من النوع  $\sigma$  بينما يدخل الاوربيتالين الغير مهجنين الذين لم يدخلوا في عملية التهجين في تكوين رابطتين من نوع باي. Fig. 17, 18

وبهذا يصبح التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون غير المشبعة في الالكينات كالتالي:



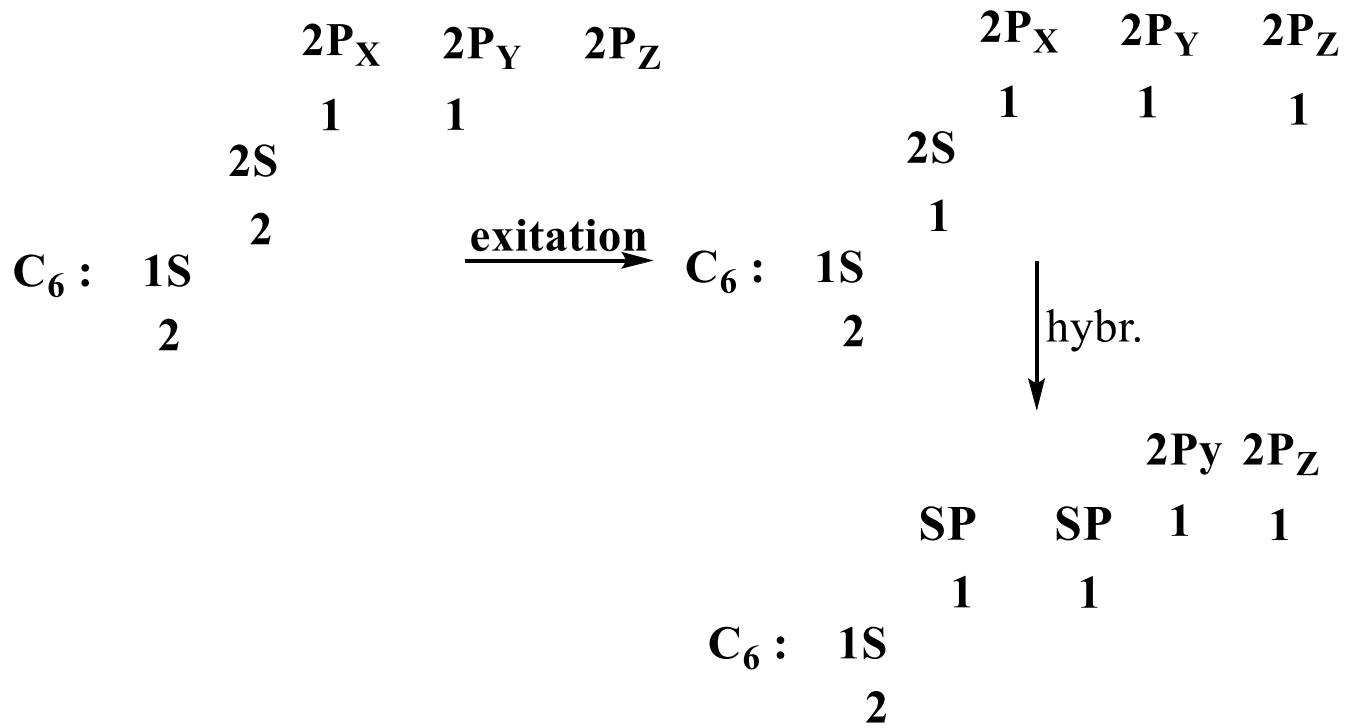


Fig. 17

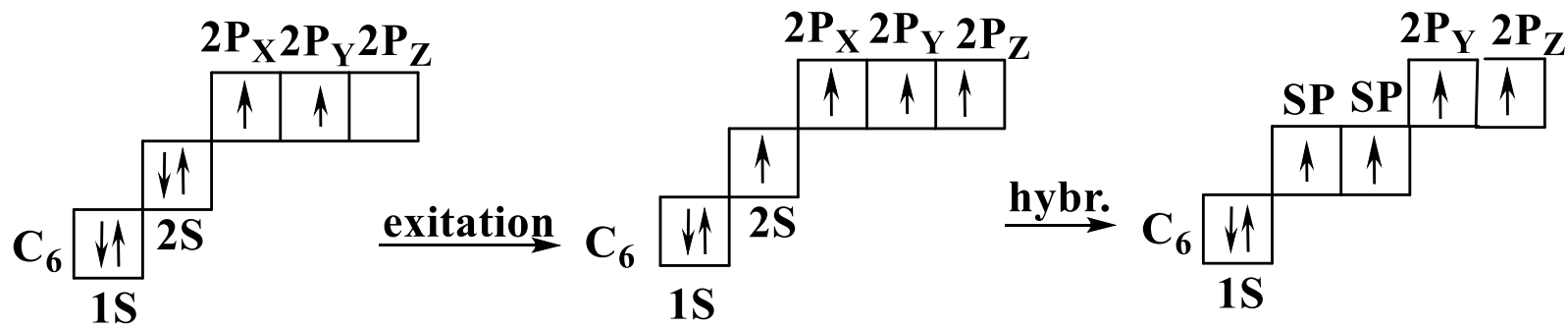


Fig. 18

- تكوين جزيء الاستيلين Fig. 19-21 و هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و ذرتي هيدروجين. ترتبط ذرتي الكربون بثلاث براوطة أحدهما من النوع سيجما  $\sigma$  من خلال الاوربيتالين المهجنين (SP) في كل منهما مع الاخرى ورابطتين من النوع باي  $\pi$  من خلال الاوربيتالات الغير مهجنة عالية الطاقة ( $2P_y$ ) و ( $2P_z$ ). يتبقى أوربيتال مهجن من النوع (SP) في كل ذرة كربون هذين الاوربيتالين يرتبطان بذرتي هيدروجين من خلال الاوربيتال (S) في كل منهما بواقع ذرة هيدروجين لكل ذرة كربون و تتكون رابطتين من النوع سيجما  $\sigma$  بين ذرتي الكربون و ذرتي الهيدروجين.

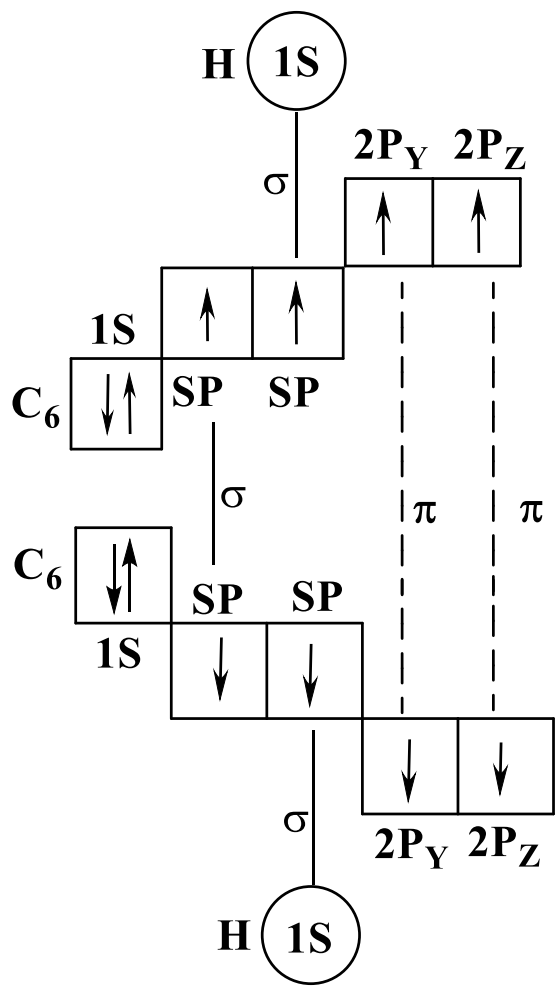


Fig. 19

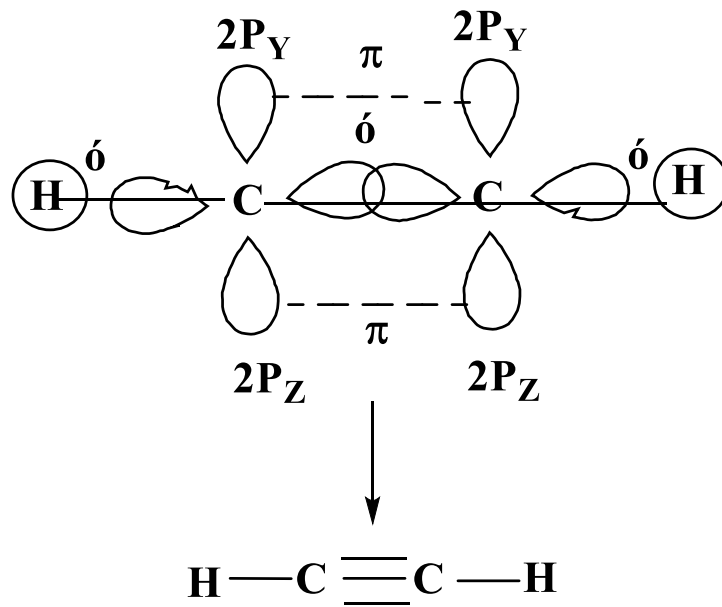


Fig. 20

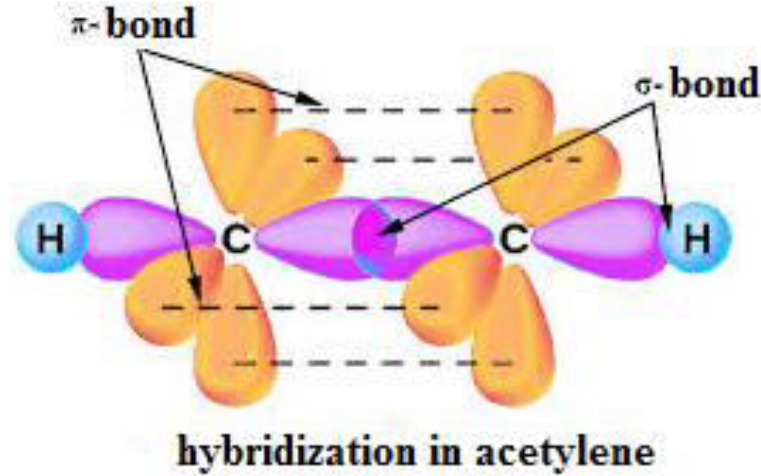


Fig 21

- تأثير التهجين على طول الرابطة

- مقارنة أطوال الروابط في جزيئات الميثان و الايثان و الايثيلين و الاستيلين

ان طول الرابطة هو عبارة عن الحيز بين الذرات في الرابطة التساهمية ويعبر عنه في أغلب الأحيان بالأنجستروم angstroms ويساوي  $10^{-10}$  متر ويرمز له بالرمز ( $A^{\circ}$ ) المدار ( $2S$ ) طاقته أقل من المدار ( $2P$ ) لان ( $2S$ ) قريب قليلا من النواة وعلى ذلك فالمدارات المهجنة ذات النسبة العالية من المدار ( $S$ ) تكون منخفضة الطاقة عن المدارات ذات النسبة المنخفضة من المدار ( $S$ ).

فمثلا التهجين في حالة الاستيلين من النوع (SP) يكون عبارة عن خليط من كميتين متساويتين من المدارين (S, P) و الجدول التالي يوضح أطوال الروابط لمركبات الكربون المهجن بطرق مختلفة.

<u>molecule</u>	<u>bond</u>	<u>bond length (Å)</u>
methane	$C_{sp^3}-H_{1s}$	1.10
ethane	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	1.54
	$C_{sp^3}-H_{1s}$	1.10
ethene	$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	1.33
	$C_{sp^2}-H_{1s}$	1.076
ethyne	$C_{sp}-C_{sp}$	1.20
	$C_{sp}-H_{1s}$	1.06

من القيم السابقة نجد أن:

(1) الرابطة C-C الاحادية أطول من الرابطة C=C الزوجية والرابطة الزوجية أطول من الرابطة C ≡ C الثلاثية بسبب الكثافة الإلكترونية بين نواتي الكربون والتي تزداد بزيادة رتبة الرابطة.

(2) تتناقص الرابطة C-H في الطول مع زيادة رتبة الرابطة C-C وذلك بسبب ارتفاع نسبة طبيعة المدار (S) في تهجين SP (50%) عن تهجين SP<sup>2</sup> (33%) وعن تهجين SP<sup>3</sup> (25%) حيث تميل إلكترونات المدار (S) للقرب من النواة.

و عليه فانه يمكن القول بأن

$$SP = \frac{1}{2} S + \frac{1}{2} P = 50\% S, 50\% P$$

وعلى العكس فإن

$$SP^3 = \frac{1}{4} S + \frac{3}{4} P = 25\% S, 75\% P$$

أما المدار SP<sup>2</sup> فيكون

$$SP^2 = \frac{1}{3} S + \frac{2}{3} P = 33\% S, 66\% P$$



لذلك فإن SP هو الاقرب للنواة والاقصر في الطول أما SP<sup>3</sup> فهو الاطول و لكن SP<sup>2</sup> هو المتوسط في الطول بين الاثنين.

## 2- التهجين في النيتروجين

ذرة النيتروجين بها 7 الكترونات تدور حول النواة موزعة على هيئة الكترينين في المدار الاول و خمسة الكترونات في المدار الثاني و ذلك في حالتها المستقرة. المدار الرئيسي الاول به اوربيتال واحد كروي الشكل هو (1S) حيث يتواجد به زوج من الالكترونات. أما المدار الرئيسي الثاني فبه اوربيتال فرعي كروي الشكل هو (2S) و يحوي الكترينين بالاضافة الى الاوربيتال الفرعي (2P) و الذي يتكون من الاوربيتالات (2P<sub>x</sub>, 2P<sub>y</sub>, 2P<sub>z</sub>) و يوجد بكل منهم الكترون مفرد. و فيما يلي نستعرض أنواع حالات التهجين المختلفة في ذرة النيتروجين.

## 1.2 التهجين فى النيتروجين من النوع $SP^3$

تساوي ذرة النيتروجين طاقة المدار الفرعي  $2S$  مع طاقة مدارات المستوى الفرعي  $2P$ ، وتعمل على خلط تلك المدارات لتكوين أربعة مدارات مهجنة، كل واحد منها يسمى  $SP^3$ ، إلا أن أحد المدارات المهجنة يحتوي على زوج حر من الإلكترونات، والثلاث مدارات الأخرى المهجنة يحتوي كل منها على إلكترون مفرد وتكون قيمة الزاوية من  $109.5^\circ$  إلى  $107^\circ$  بين تلك المدارات .

**Fig. 22, 23**

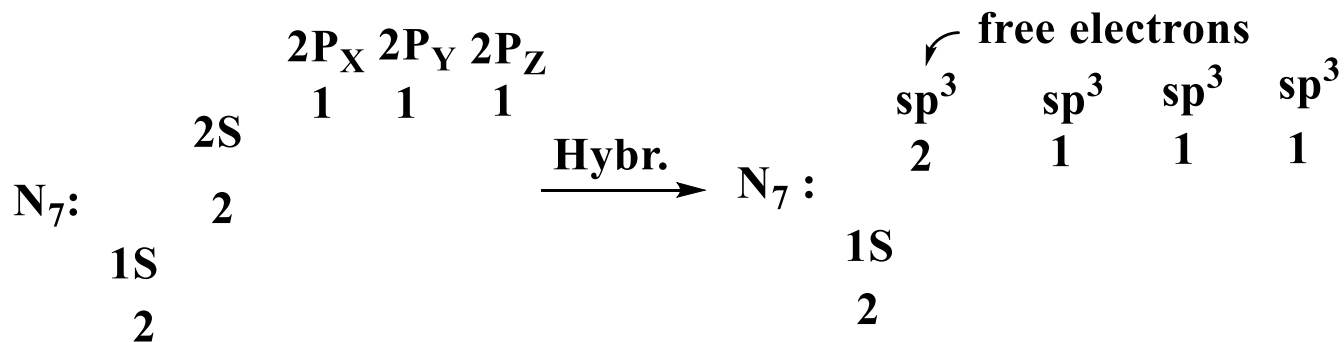


Fig. 22

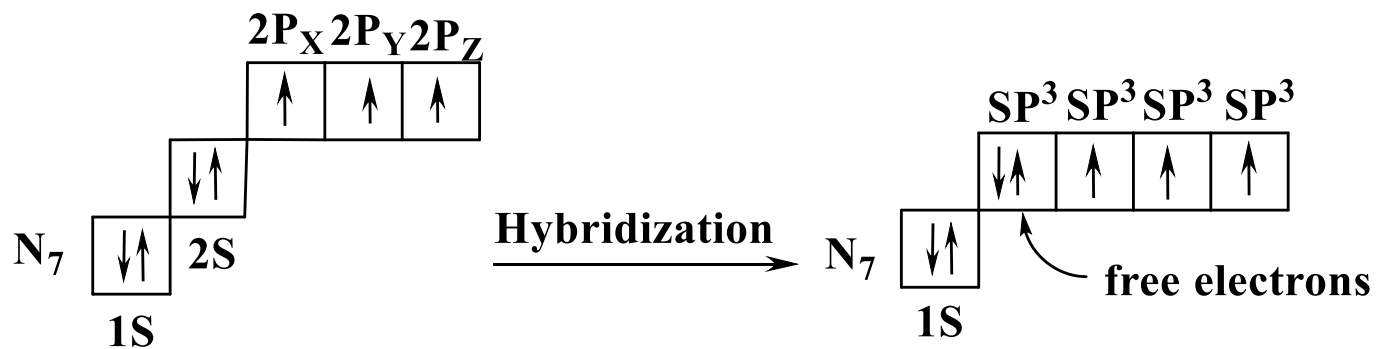


Fig. 23

## - تكوين جزيء النشادر $NH_3$

بعد عملية التهجين التي تمت داخل ذرة النيتروجين ، تتداخل ثلاث اوربيتالات 1S لثلاث ذرات هيدروجين مع الثلاث اوربيتالات المهجنة على ذرة النيتروجين لتكوين ثلاث روابط سيجما  $\sigma$ .

الزاوية بين الروابط فى الشكل الرباعي السطوح تكون  $107^\circ$  وليس  $109.5^\circ$  وذلك بسبب تنافر زوج الالكترونات الحر الموجود على ذرة النيتروجين مع الاوربيتالات الثلاثة الاخرى المهجنة.

تترتب الثلاث أزواج المكونة للثلاث روابط بين ذرتي النيتروجين و الهيدروجين بالاضافة إلى الزوج الحر فى شكل رباعي السطوح حول الذرة المركزية (النيتروجين).

وجود زوج الالكترونات الحر يعمل على تكوين كثافة الكترونية عالية حوله فيزداد التنافر بينه وبين أزواج الروابط N-H مما يعمل على الاقتراب من بعضهم لتكوين شكل رباعي السطوح وتكون الزاوية  $107^\circ$  بدلاً من  $109.5^\circ$

لذلك فإن الشكل الهندسي لجزئ الأمونيا هو هرم ثلاثي أو رباعي السطوح مشوه. Fig. 24-26.

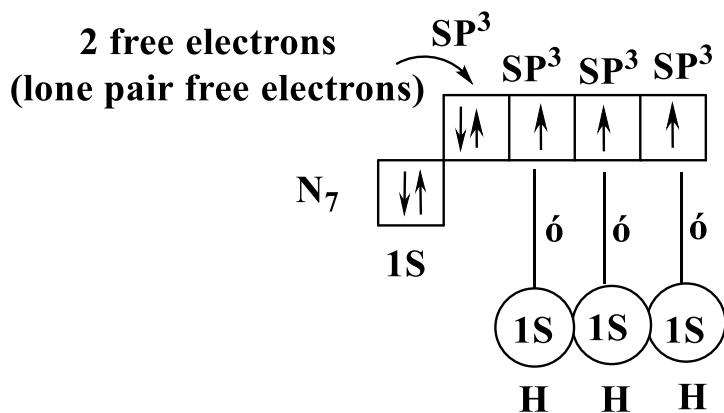


Fig. 24

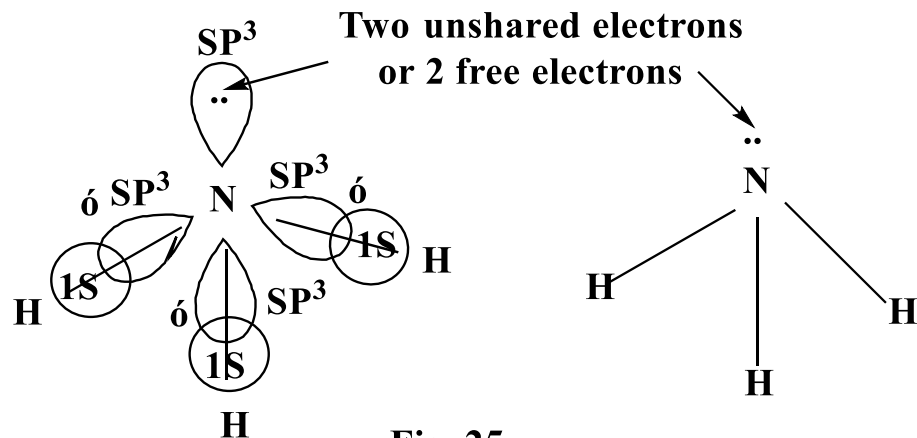


Fig. 25

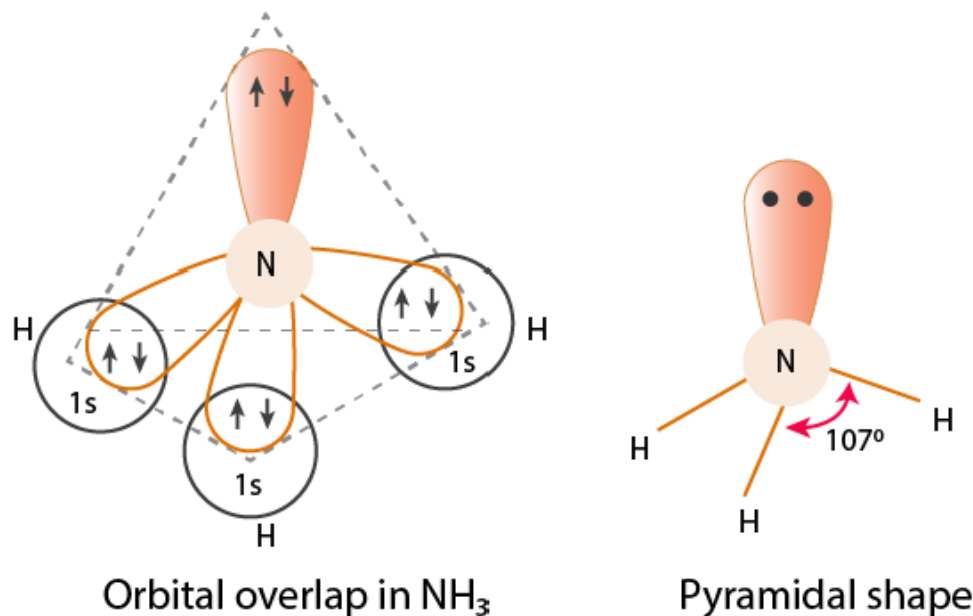


Fig. 26

## 2.2 - التهجين في النيتروجين من النوع $SP^2$

وفيه يتم الخلط بين المدار  $(2S)$  الممتلئ والمدارين  $(2P_X, 2P_Y)$  وينتج المدار المهجن من النوع  $(SP^2)$  بينما ينفصل المدار العالى الطاقة  $(2P_Z)$  وعند تكوين روابط فان ذرة النيتروجين تكون رابطة من النوع سيجما  $(\sigma)$  عن طريق ارتباط احد المدارات  $(SP^2)$  واخرى من النوع باى  $(\pi)$  الضعيفة عن طريق ارتباط

المدار ( $2P_Z$ ) الغير مهجن أما الاوربيتالين المهجنين المتبقيين فيكونان مع الذرات  
 أو المجموعات الاخرى رابطة من النوع  $(\sigma)$ . Fig. 27, 28.

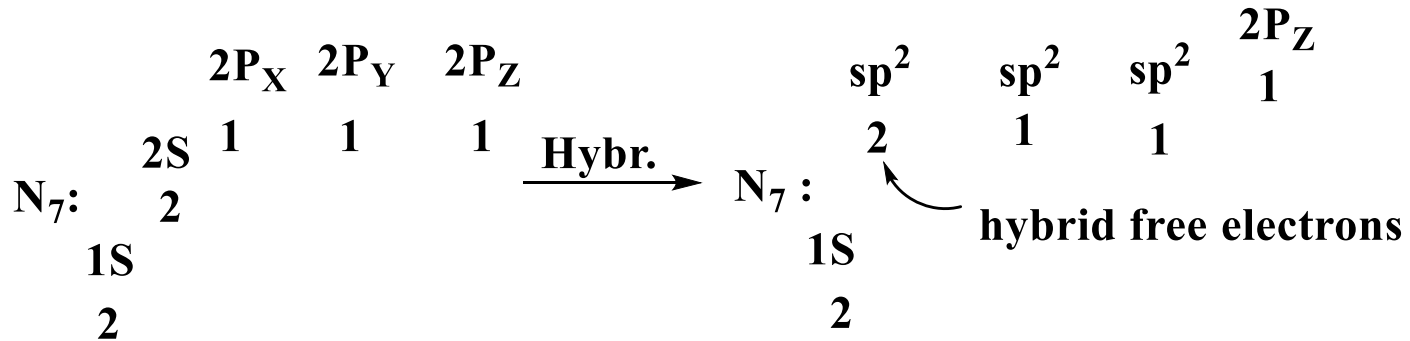


Fig. 27

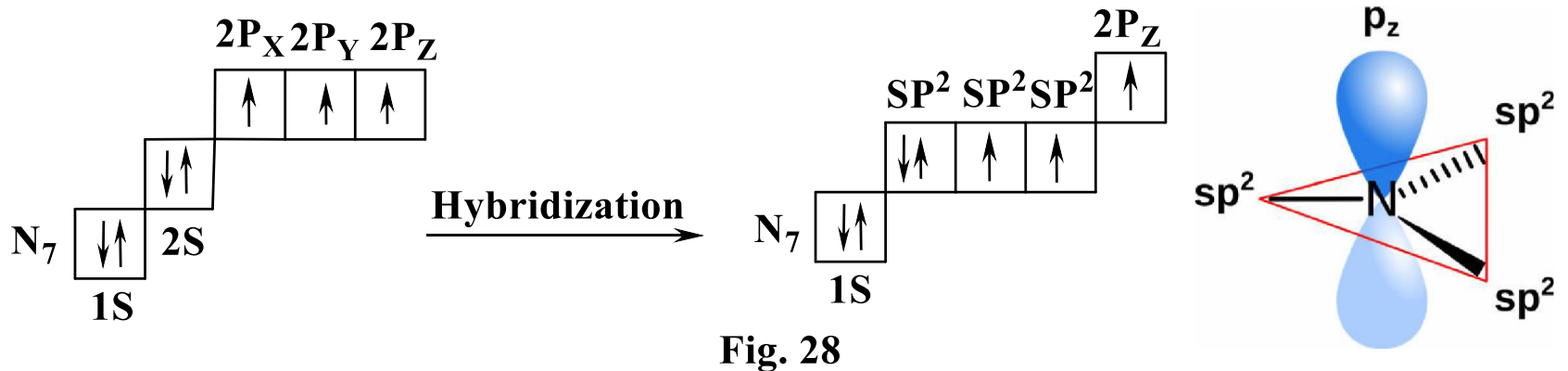


Fig. 28

- تكوين جزيء ديازين أو دايميد: حيث يتم تكوين هذا الجزيء من تداخل ذرتي النيتروجين من خلال أوربيتال مهجن من النوع ( $SP^2$ ) من احدى الذرتين مع أوربيتال مهجن من النوع ( $SP^2$ ) من ذرة النيتروجين الاخرى و تتكون رابطة من النوع سيجما  $\sigma$ . كذلك ترتبط ذرتي نيتروجين الجزيء من خلال تداخل الاوربيتال الغير مهجن ( $2P_z$ ) في كل منهما و تتكون بينهما رابطة من النوع باي  $\pi$  الضعيفة. الاوربيتالين المهجنين ( $SP^2$ ) في كلتا الذرتين يرتبطان بذرتي هيدروجين من خلال الاوربيتال ( $1S$ ) في كلا منهما حيث تتكون رابطتين من النوع سيجما  $\sigma$ .

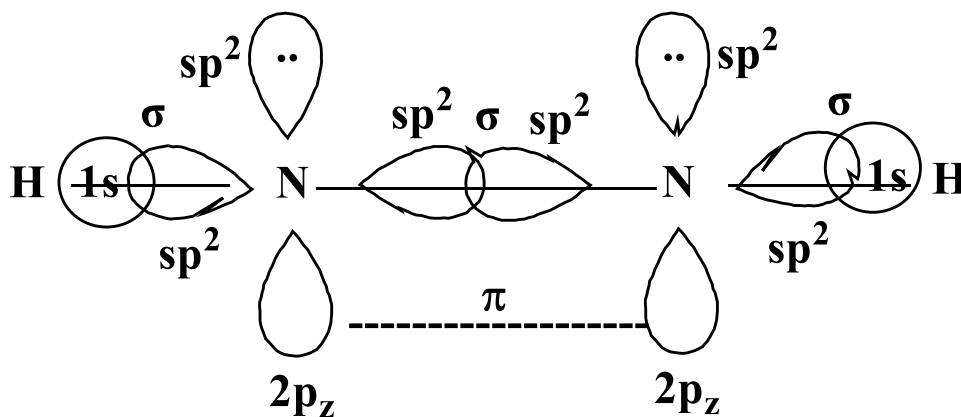
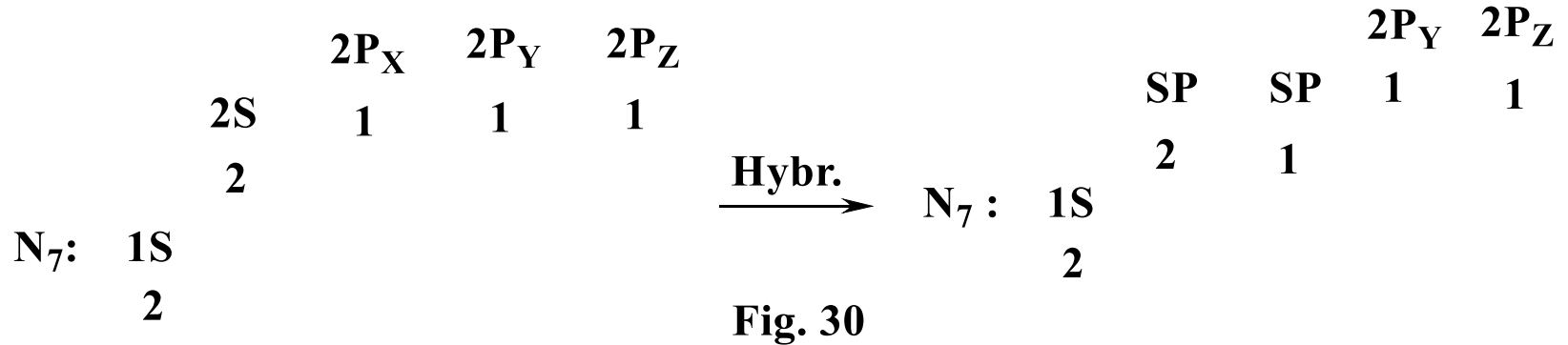


Fig. 29



### 3.2- التهجين من النوع SP في ذرة النيتروجين

وفيه يتم الخلط بين المدار (2S) الممتلئ والمدار (2P<sub>X</sub>) وينتج المدار المهجن من النوع (SP) بينما تنفصل المدارات عالية الطاقة (2P<sub>Y</sub>, 2P<sub>Z</sub>). عند تكوين روابط فان ذرة النيتروجين تكون رابطة من النوع سيجما (σ) عن طريق ارتباط المدار (SP) ورابطتين من النوع باي (π) الضعيفة عن طريق ارتباط المدارين (2P<sub>Z</sub>, 2P<sub>Y</sub>) الغير مهجنين أما الاوربيتال المهجن المتبقى فيكون مع الذرات أو المجموعات الاخرى رابطة من النوع سيجما (σ). Fig. 30, 31.



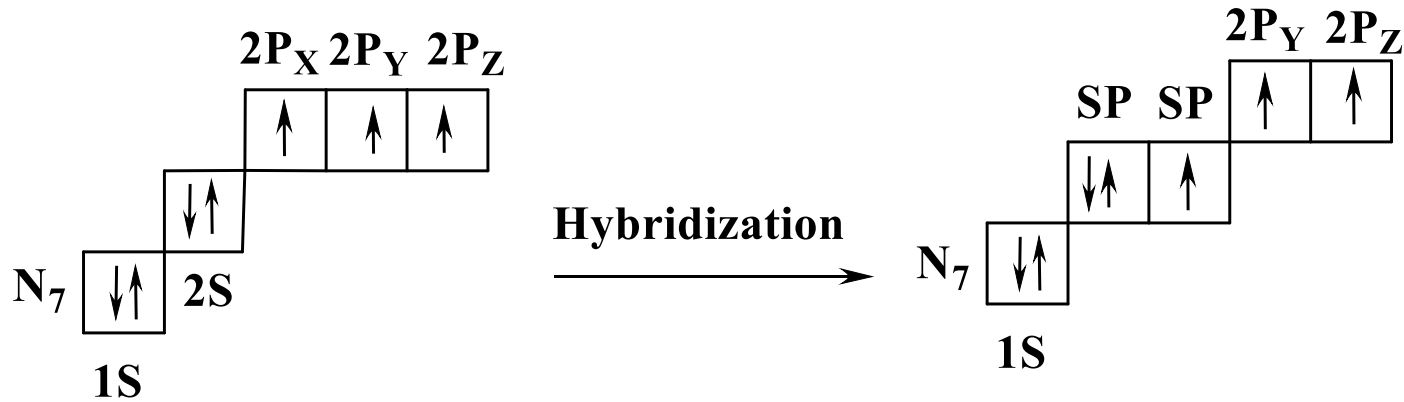


Fig. 31

### - تكوين غاز النيتروجين

يتداخل بالرأس الأوربيتال المهجن (SP) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال المهجن (SP) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة سيجما  $\sigma$ .

يتداخل بالجانب الأوربيتال الذري ( $2P_Y$ ) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال الذري ( $2P_Y$ ) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة باي  $\pi$ .

يتداخل بالجانب الأوربيتال الذري ( $2P_Z$ ) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال الذري ( $2P_Z$ ) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة باي  $\pi$ .

وتتكون داخل جزئ النيتروجين ثلاث روابط. رابطة واحدة من النوع سيكما  $\sigma$  ورابطتين من النوع باي  $\pi$ .

في الشكل التالي: Fig. 32

الشكل (a) يوضح الأوربيتال المهجن (SP) لأحدى ذرات النيتروجين.

الشكل (b) يوضح تكون الرابطة سيكما  $\sigma$  بين ذرتين النيتروجين.

الشكل (c) يوضح تكون الرابطتين باي  $\pi$  بين ذرتين النيتروجين.

الشكل (d) يوضح الشكل الأجمالي النهائي للترابط في جزئ النيتروجين.

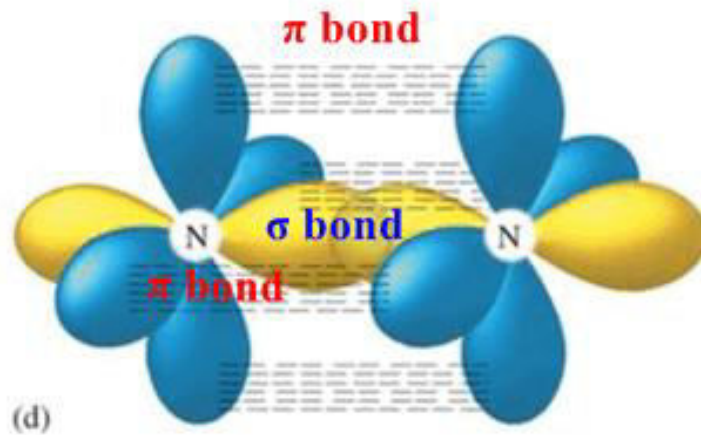
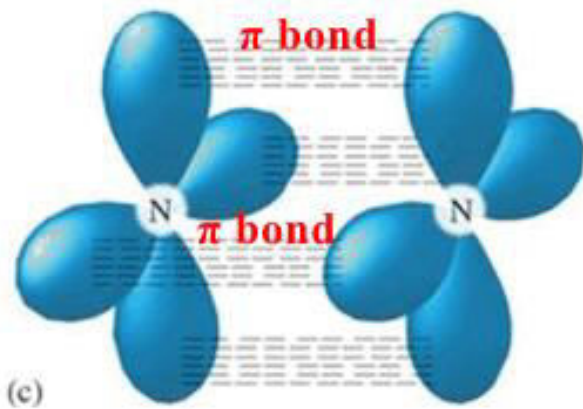
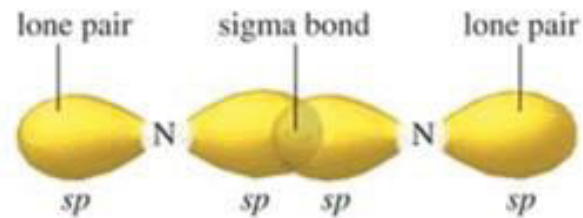
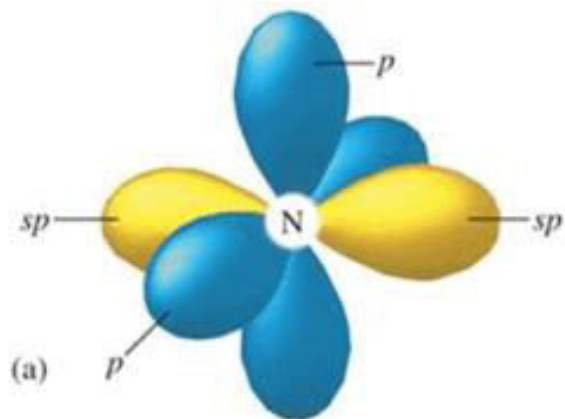


Fig. 32

### 3- التهجين فى الاكسجين

ذرة الاكسجين بها (8) الكترونات موزعة فى مدارتها الخارجية على هيئة (2) الكترون فى المدار (1S) و(2) الكترون فى المدار (2S) واثنان فى المدار (2P<sub>x</sub>) والكترون فى المدار (2P<sub>y</sub>) وآخر فى المدار (2P<sub>z</sub>). و فيما يلى نستعرض حالات التهجين الممكنة فى ذرة الاكسجين.

#### 1.3- التهجين من النوع (SP<sup>3</sup>)

وفيه تختلط المدارات الفرعية فى المستوى الاساسى الثانى ولانه يوجد مدارين فرعيين (2S) و (2P<sub>x</sub>) ممتلئين بالالكترونات فهما لايدخلان مطلقا فى التفاعلات ويظل اثنان يدخلان مع الذرات او المجموعات الاخرى عن طريق تكوين رابطة من النوع سيجما ( $\sigma$ ) القوية.

Fig. 33, 34

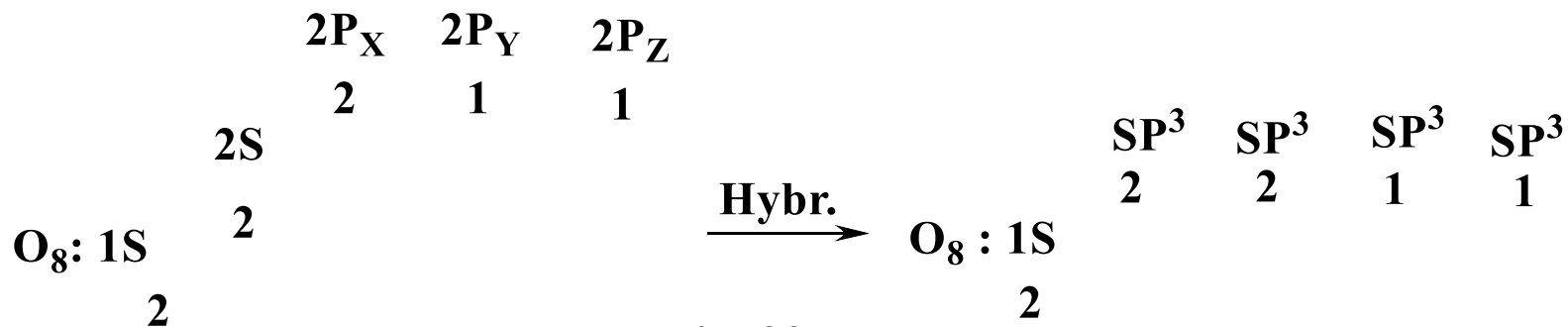


Fig. 33

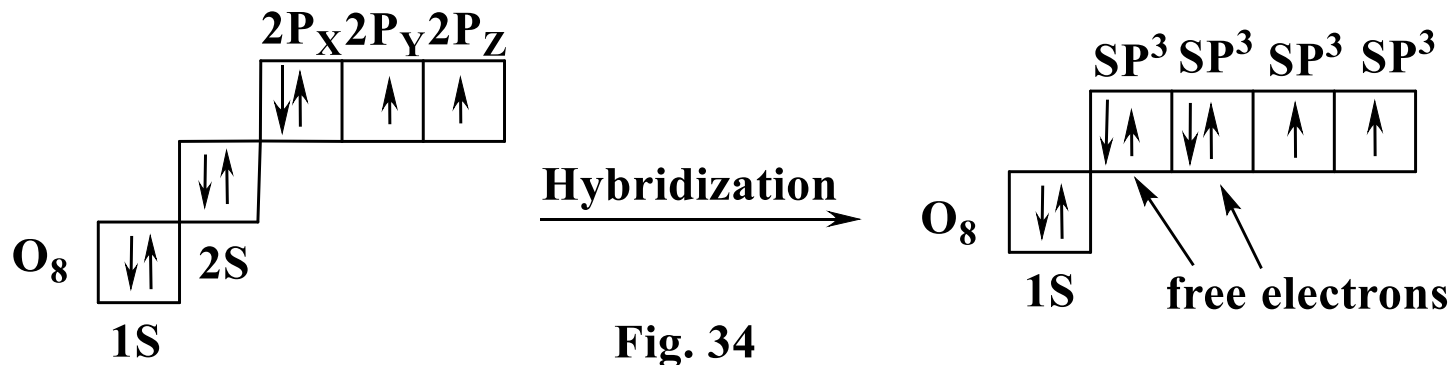


Fig. 34

## - تكوين جزيء الماء $H_2O$

في جزيء الماء يتم التهجين في ذرة الاكسجين بين اوربيتال واحد من النوع (S) ذو الطاقة الأقل و ثلاث اوربيتالات من النوع (P) ذات الطاقة الاعلي مكونا أربع اوربيتالات متساوية في الشكل والطاقة يطلق عليهم  $(SP^3)$  ويكون شكله علي شكل هرم رباعي الاوجه إلا أن مدارين مهجنين منهما يحتويان على زوجين حرين من الإلكترونات، وهذان الزوجان من الإلكترونات يتنافران مع أزواج الإلكترونات المفردة فيقلل قيمة الزاوية من  $109,5^\circ$  إلى  $104,5^\circ$ .

Fig. 35

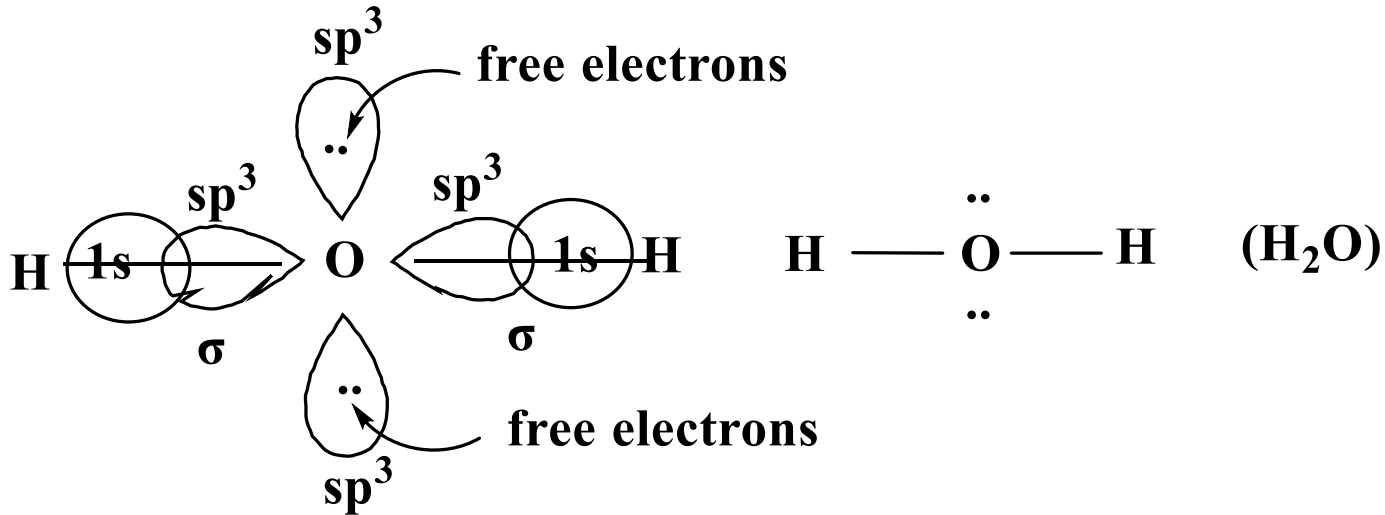


Fig. 35

### 2.3- التهجين من النوع $SP^2$

عند حدوث هذا النوع من التهجين يحدث خلط بين الاوربييتال ( $2S$ ) واوربييتالين من النوع ( $2P$ ) وهما ( $2P_X, 2P_Y$ ) وينتج مدارات هجينة من النوع ( $SP^2$ ) بينما ينفصل المدار الفرعي ( $2P_Z$ ) على الطاقة ويظل بدون تهجين وعند تكوين الروابط يندمج مدار ( $SP^2$ ) مع الذرات أو المجموعات وتتكون رابطة من النوع سيجما ( $\sigma$ ) القوية أما المدار الغير مهجن ( $2P_Z$ ) فيكون رابطة من النوع باي ( $\pi$ ) الضعيفة.

Fig. 36, 37

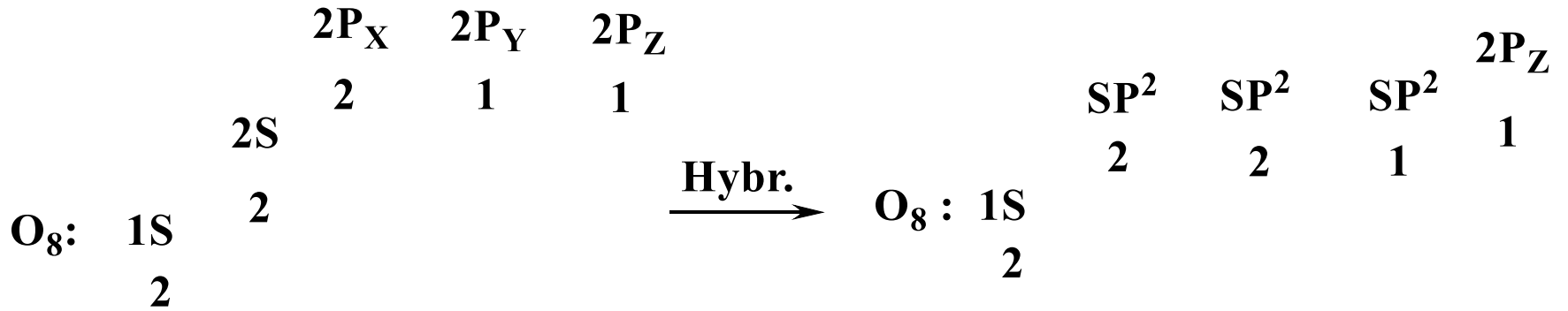


Fig. 36



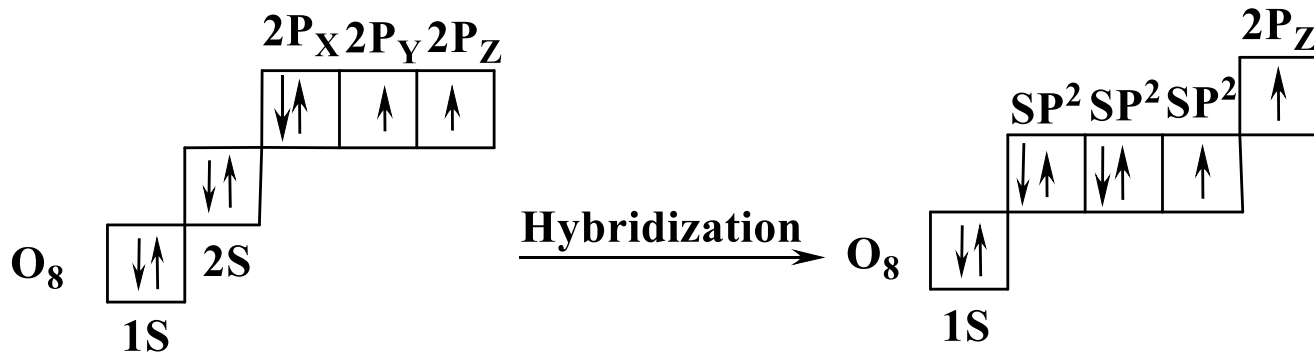


Fig. 37

## - تكوين غاز الاكسجين $O_2$

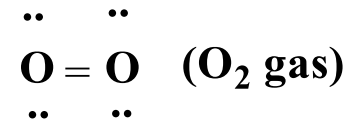
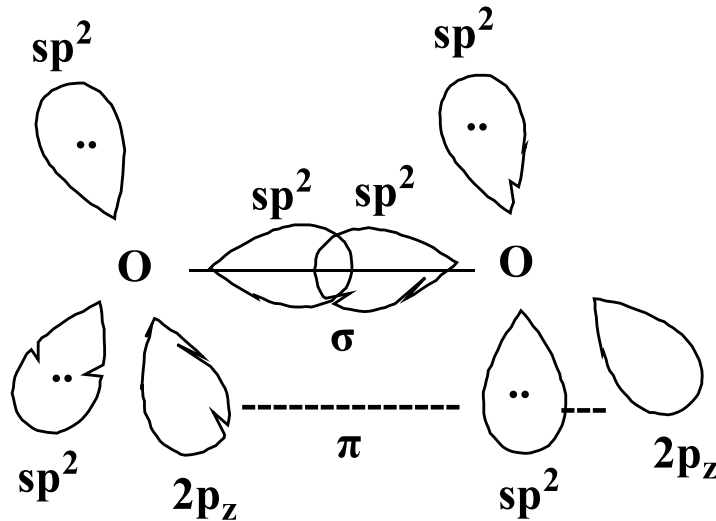


Fig. 38

### \*\*\*التهجين من النوع SP في الاكسجين

هذا النوع من التهجين لا يحدث مطلقا في الاكسجين لان الخلط أو التهجين سيكون بين مدارات ممتلئة بالالكترونات  $2S, 2P_x$  وهي ليست بحاجة الى أن تشارك ذرات اخرى لتكوين جزيئات و بالتالي لا تتكون أو تظهر رابطة من النوع  $\sigma$  و هي الاساس في تكوين الجزيئات أو ارتباط الذرات مع بعضها البعض. أما المدارات الغير مهجنة أو عالية الطاقة  $2P_y, 2P_z$  فلا تستطيع الا تكوين روابط من النوع باي  $\pi$  الضعيفة و لا يمكن أن يتكون جزيء ما معتمداً على رابطة باي  $\pi$  فقط. Fig. 39, 40

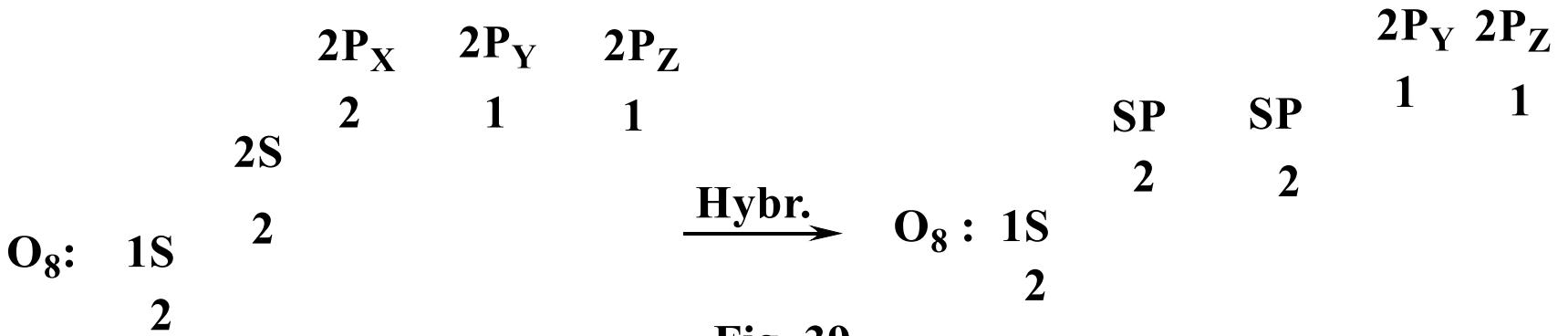


Fig. 39

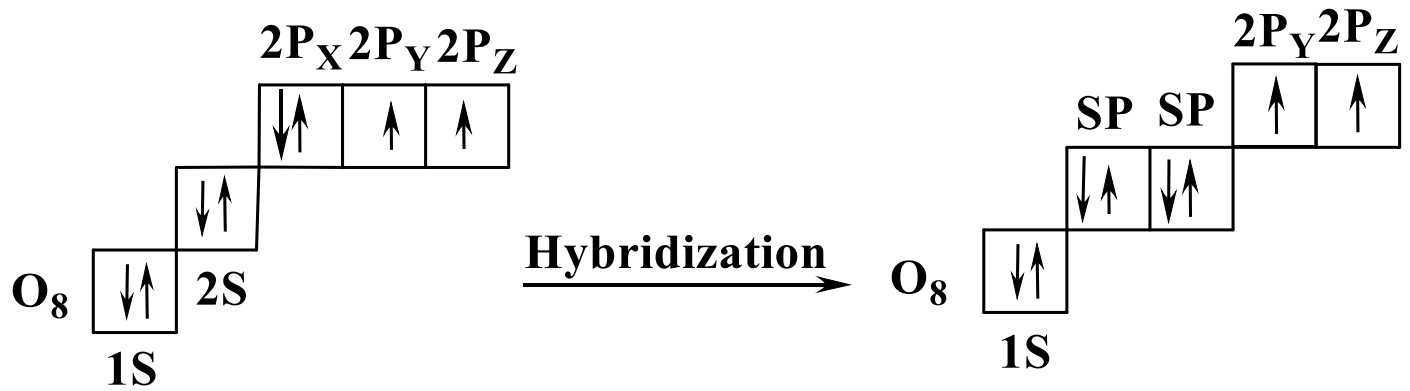


Fig. 40

## الفصل الثاني

### اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (أ)

#### مقدمة

الكواشف النيكلوفيلية هي عبارة عن مواد محبة أو باحثة عن النواة أو الشحنة الموجبة و تنقسم الى:-

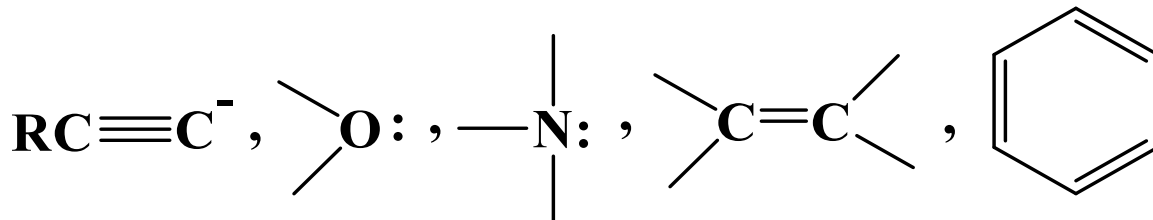
1- كواشف نيكلوفيلية أيونية مثل



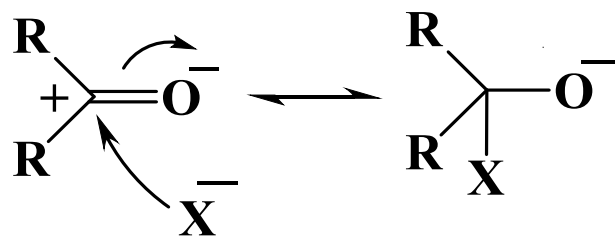
2- كواشف مستقطبة مثل



3- كواشف لديها زيادة في الالكترونات مثل

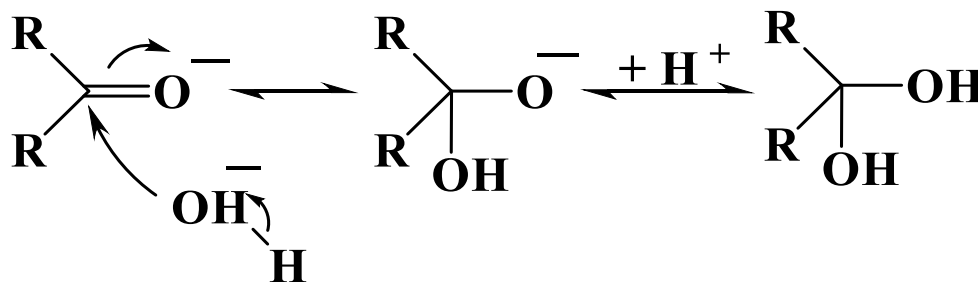


تسلك مجموعة الكربونيل CO نوعين من تفاعلات الاضافة أحدهما اضافة كواشف نيكليوفيلية الي كربون مجموعة الكربونيل و الاخرى تشمل اضافة كواشف الكتروفيلية (باحثة عن الشحنة السالبة) الى اكسجين مجموعة الكربونيل و لكن الاضافة النيكليوفيلية الي مجموعة الكربونيل ذات أهمية أكبر من الاضافة الالكتروفيلية اليها.



حيث أن  $(X^-)$  هي الكاشف النيوكليوفيلي ويحمل شحنة سالبة.

مثال: اضافة مجموعة الهيدروكسيل  $(OH^-)$  الى مجموعة الكربونيل  $(C=O)$ .



و يمكن تقسيم اضافة النيكلويفيلات الي مجموعة الكربونيل الي قسمين:-

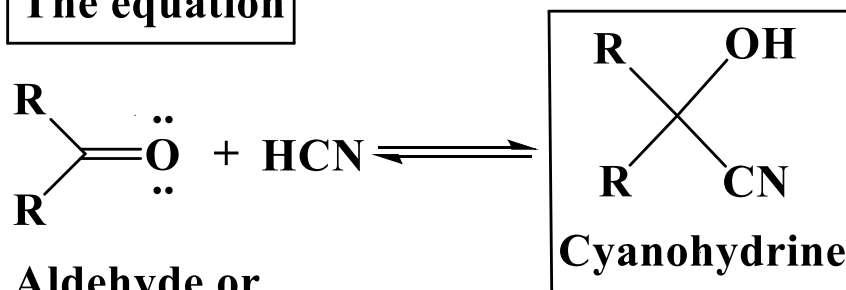
نستعرض أحدهما في هذا الفصل و القسم الاخر في الفصل الثالث

أ- اضافة لا تؤدي الي ازالة اكسجين المجموعة

في هذه الحالة و بنهاية التفاعل نجد أن ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل موجودة و لم تحدث لها ازالة أي ان النواتج تحتوي في تركيبها على ذرة أكسجين .

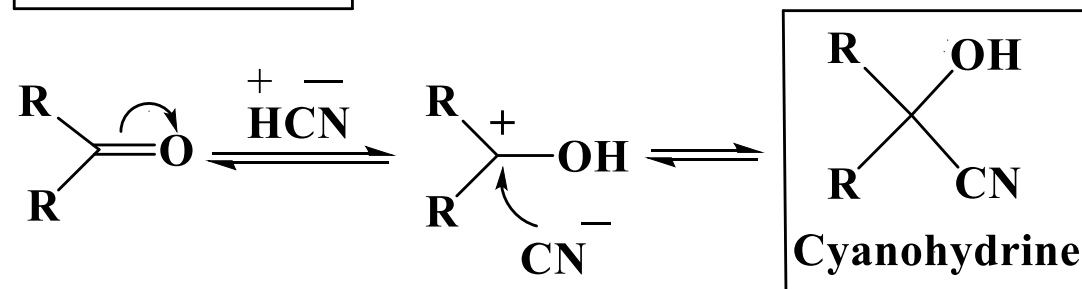
# 1- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN

The equation



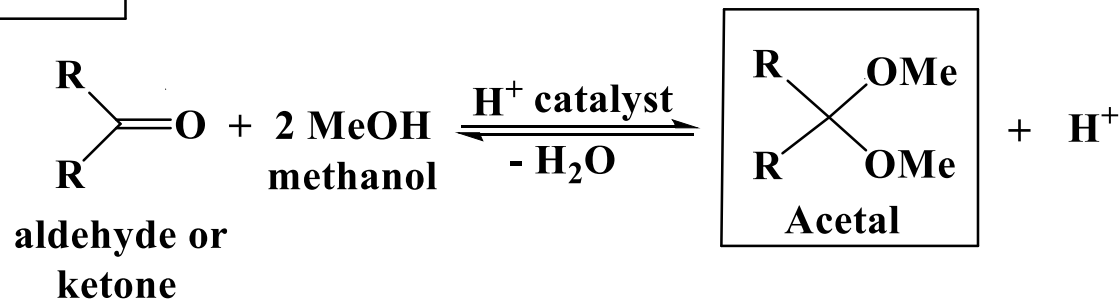
Aldehyde or  
ketone

The mechanism

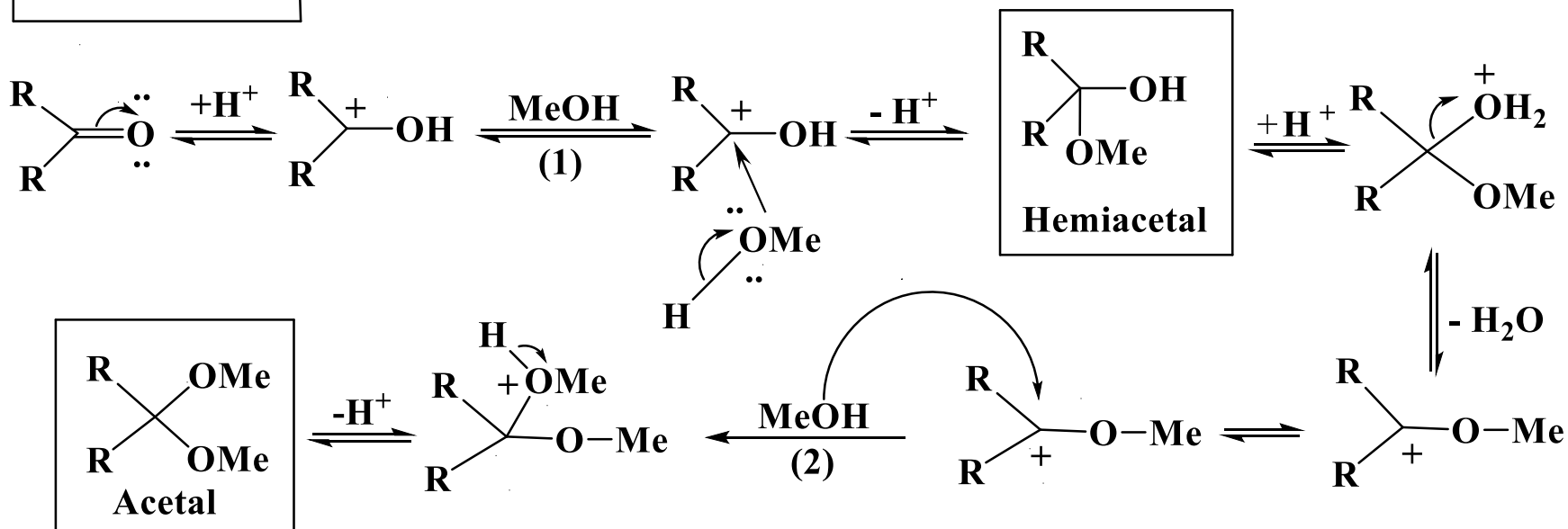


## 2- إضافة الكحولات الى الالدهيدات أو الكيتونات (تكوين الاستال)

### The equation



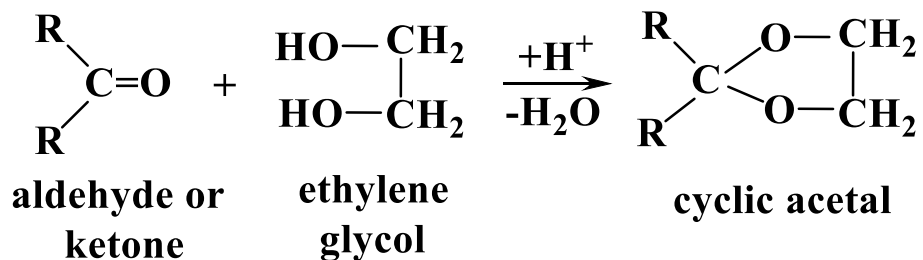
### The mechanism



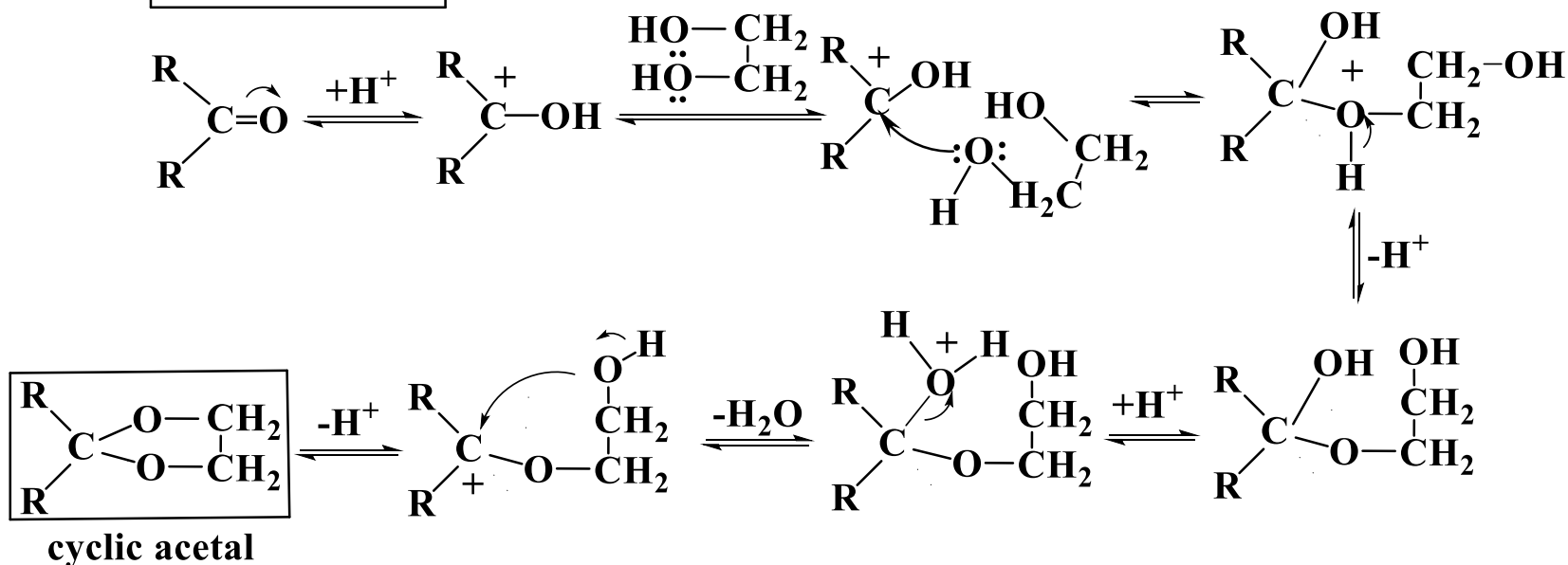


### 3- إضافة الكحولات الى الالدهيدات أو الكيتونات (تكوين الاسيتال الحلقى)

#### The equation

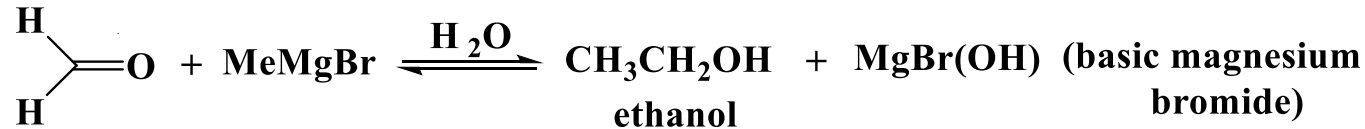


#### The Mechanism



## 4- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الالدهيدات (تكوين كحول أولى)

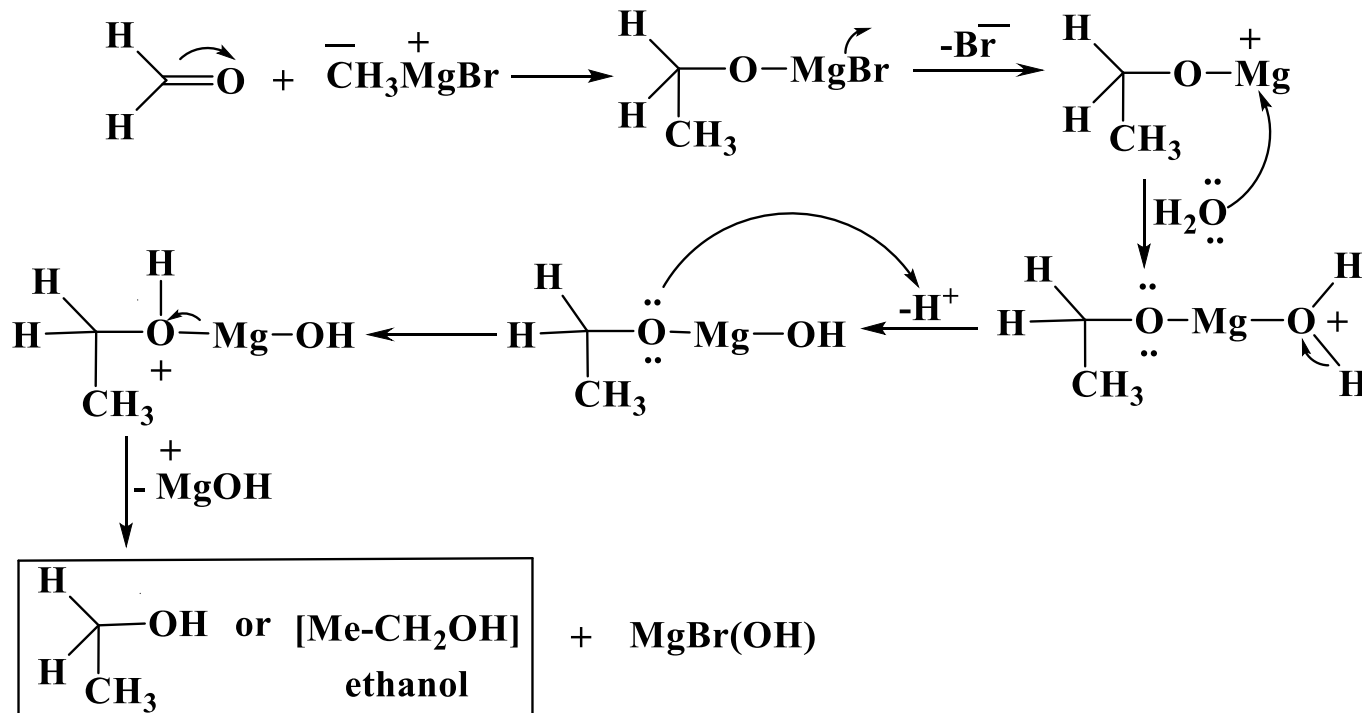
The equation



formaldehyde

MeMgBr= methyl magnesium bromide  
(Grignard's reagent)

The mechanism

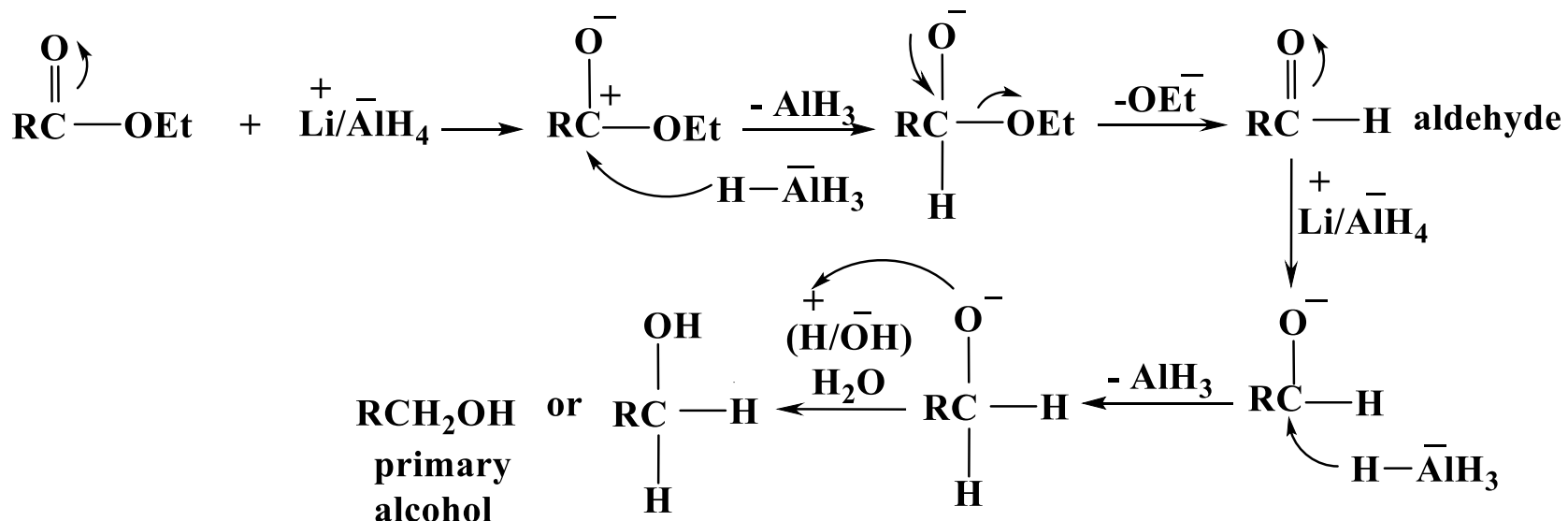


# 5- إضافة ليثيوم الومنيوم هيدريد $\text{LiAlH}_4$ الى الاسترات (تكوين كحول اولى مرورا بالالدهيد)

## The equation

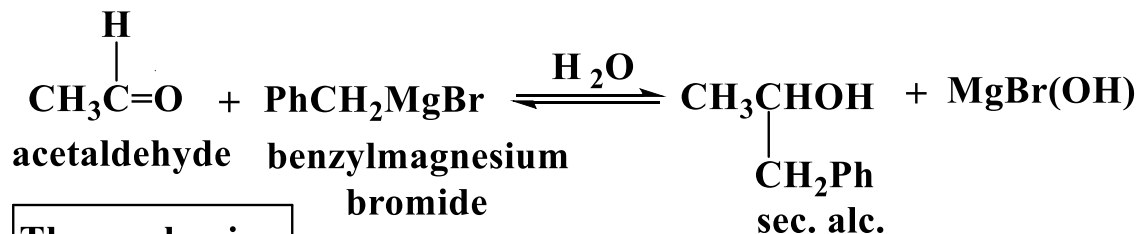


## The Mechanism

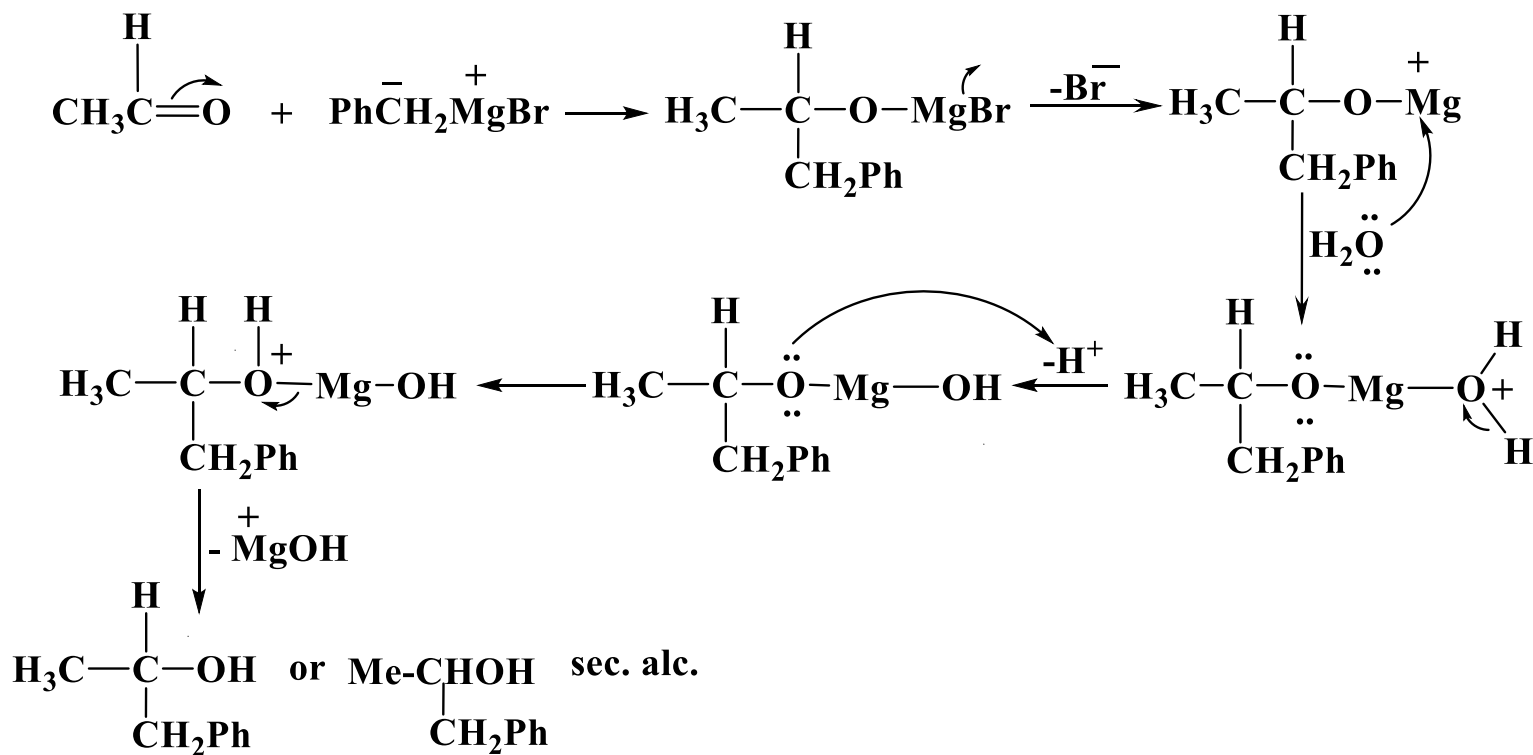


## 6- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الالدهيدات (تكوين كحول ثانوى)

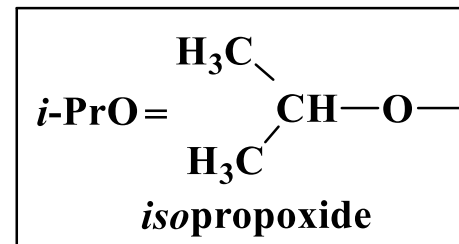
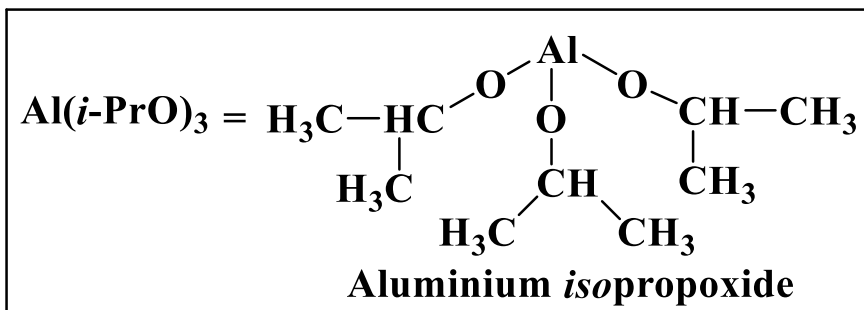
The equation



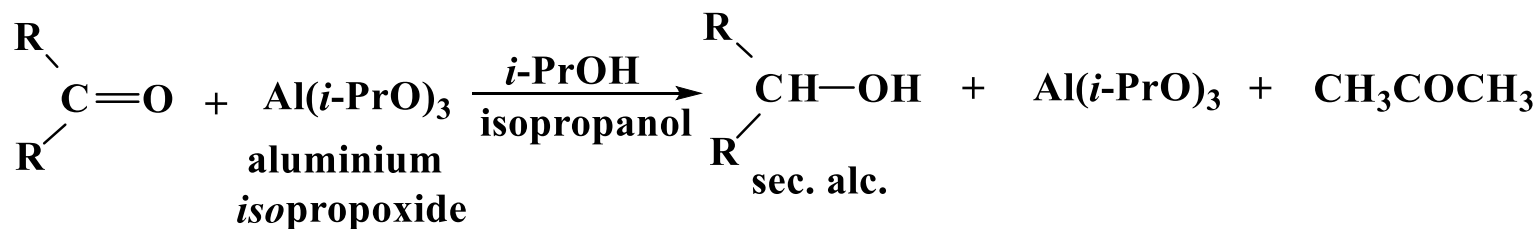
The mechanism



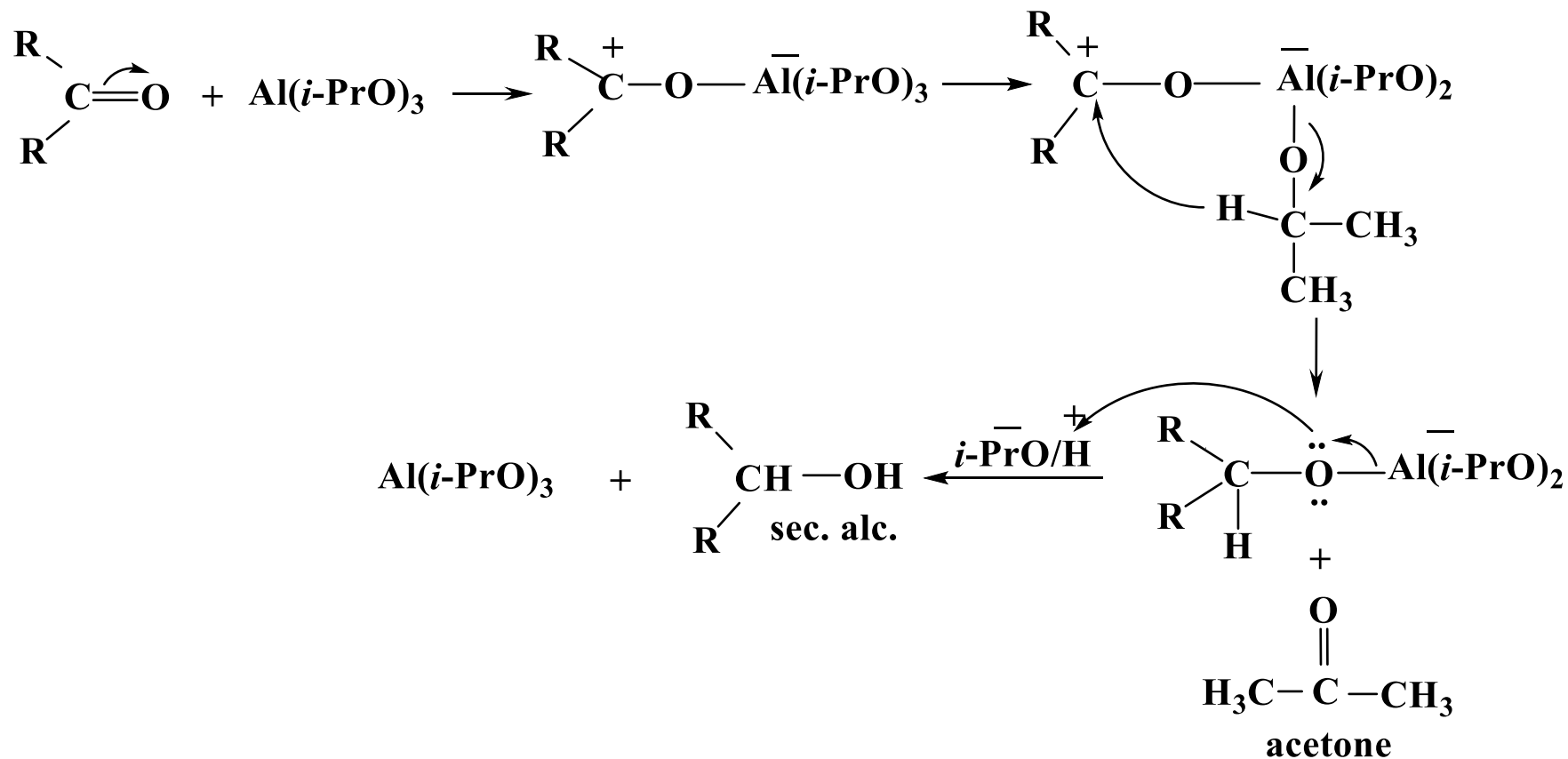
7- إضافة الومنيوم ثلاثي أيزوبربوكسيد (Al(*i*-PrO)<sub>3</sub>) الى الكيتونات (تكوين كحول ثانوي)



The equation

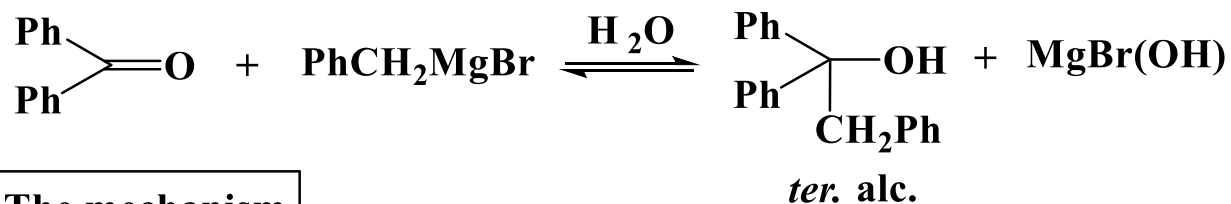


The Mechanism

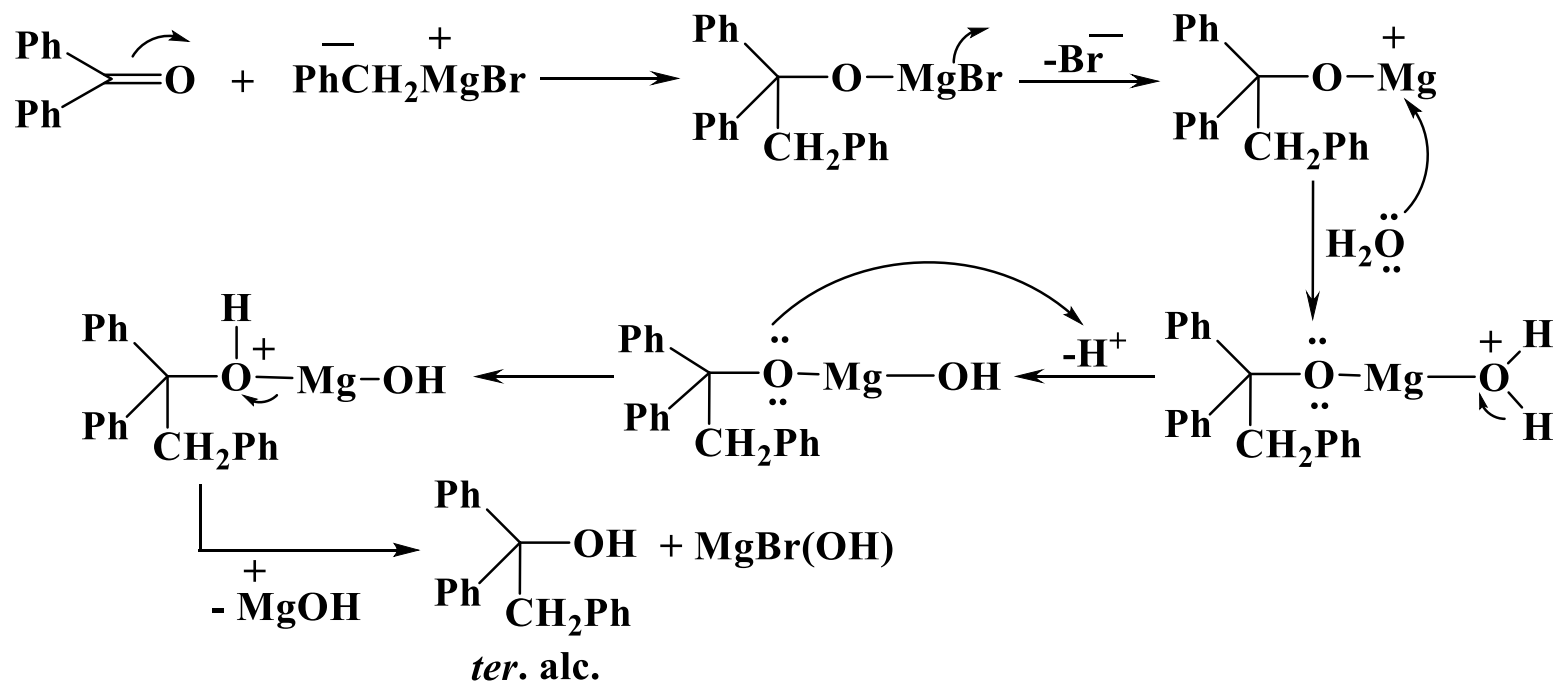


## 8- إضافة كاشف جرينيارد الى الكيتونات (تكوين كحول ثالثي)

The equation

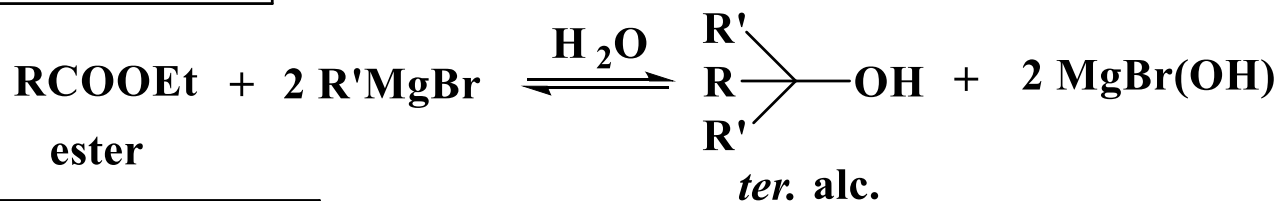


The mechanism

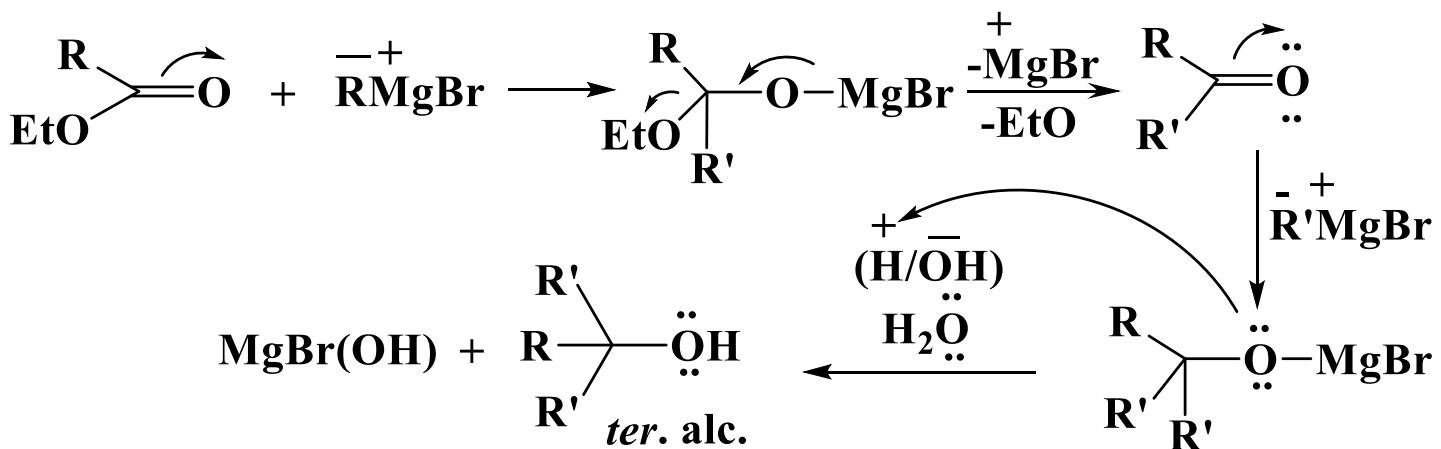


## 9- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الاسترات (تكوين كحول ثالثي)

The equation



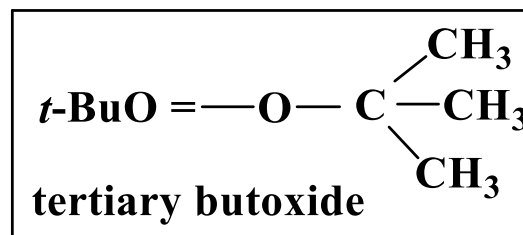
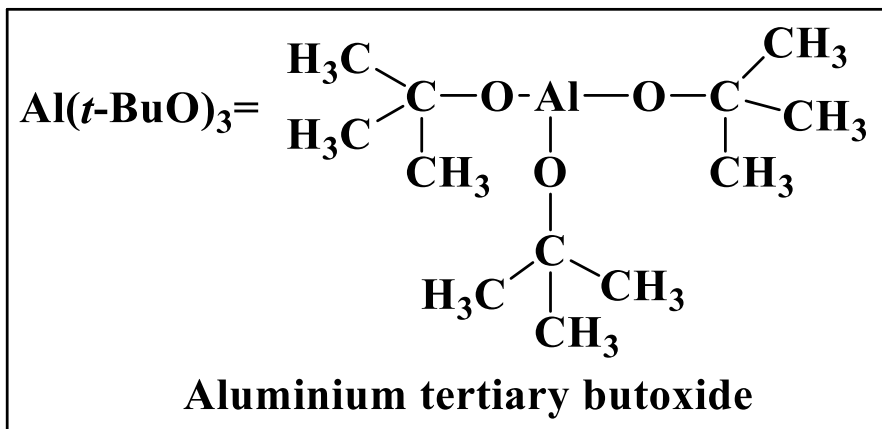
The mechanism



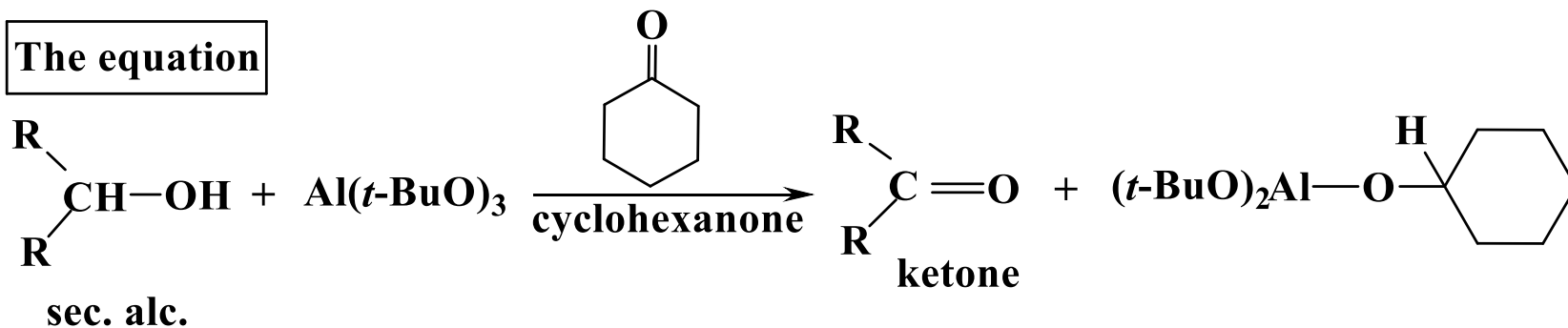


# 10- أكسدة الكحولات باستخدام الومنيوم ثلاثي بيوتوكسيد (Al(*t*-BuO)<sub>3</sub>) (تكوين الكيتونات)

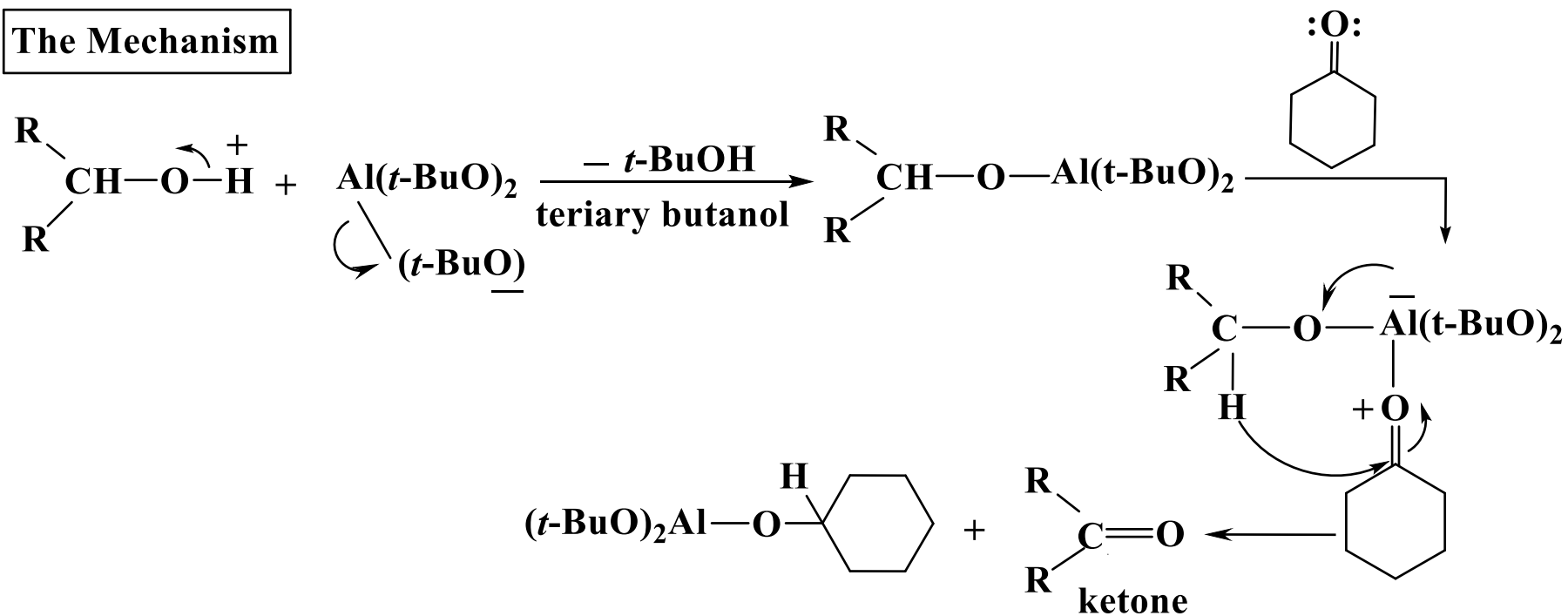
Note:



The equation

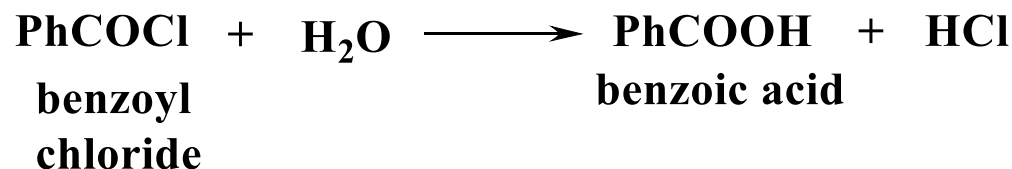


# The Mechanism

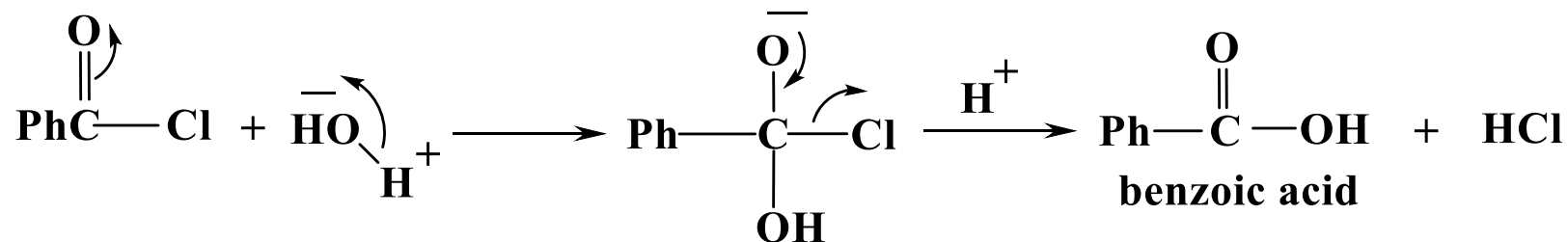


# 11- اضافة الماء الى هاليدات الاحماض (RCOX) (تكوين الاحماض الكربوكسيلية)

## The equation

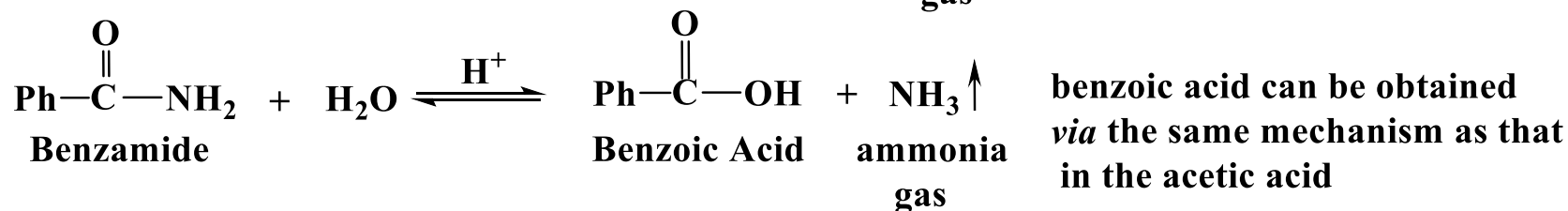
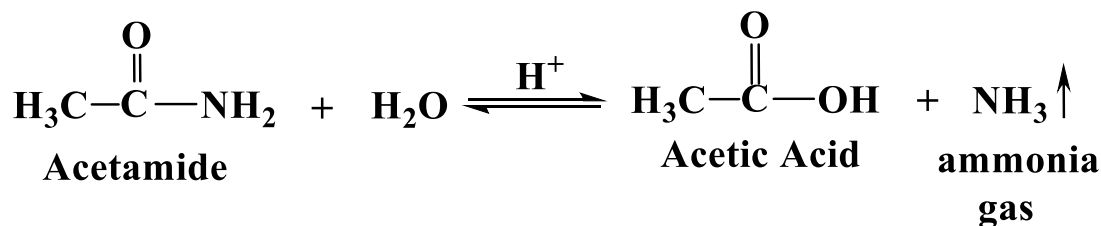


## The Mechanism

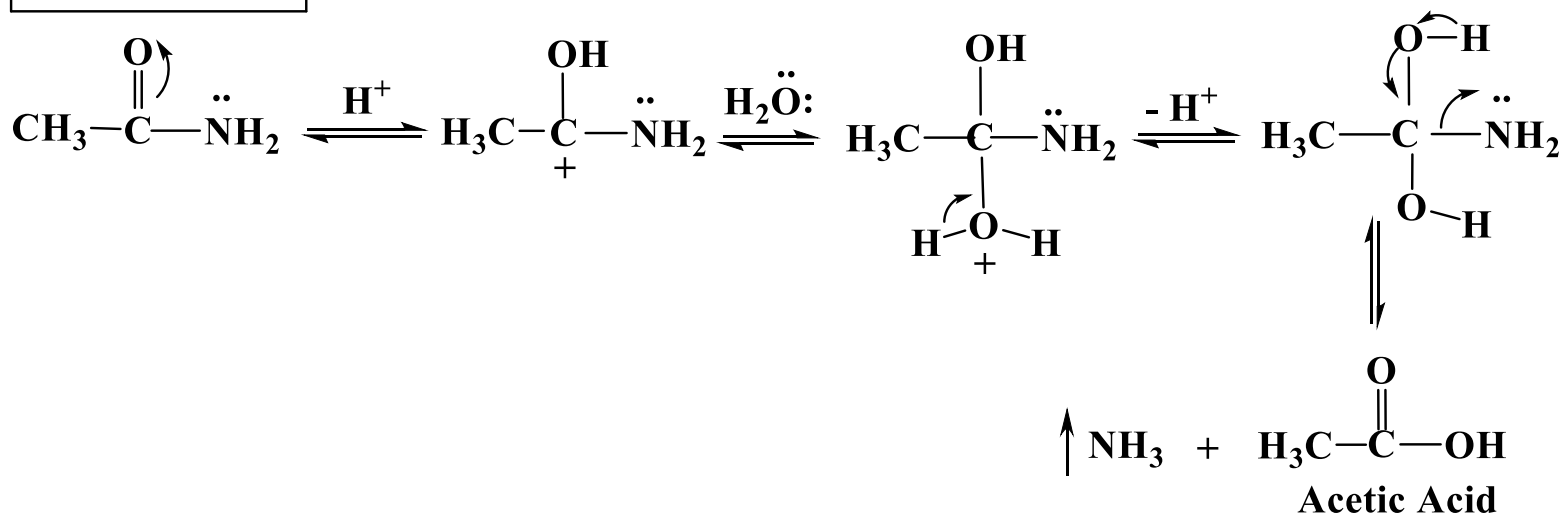


## 12- اضافة الى الماء الاميدات (تكوين الاحماض الكربوكسيلية)

### The equation

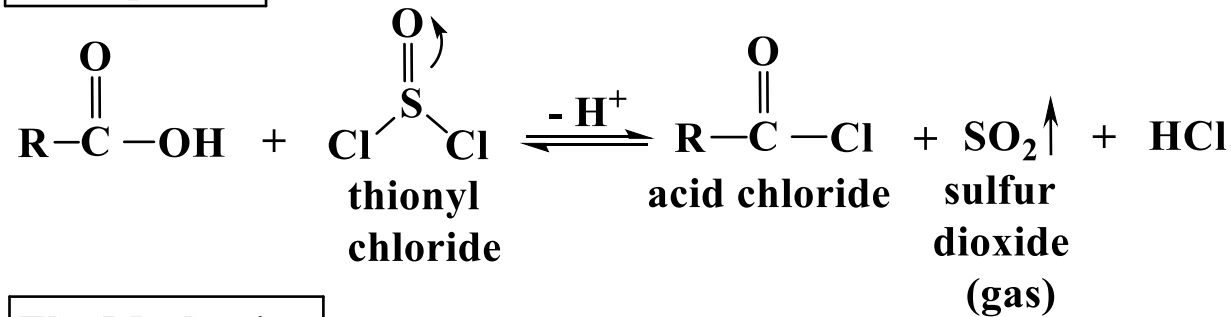


### The Mechanism

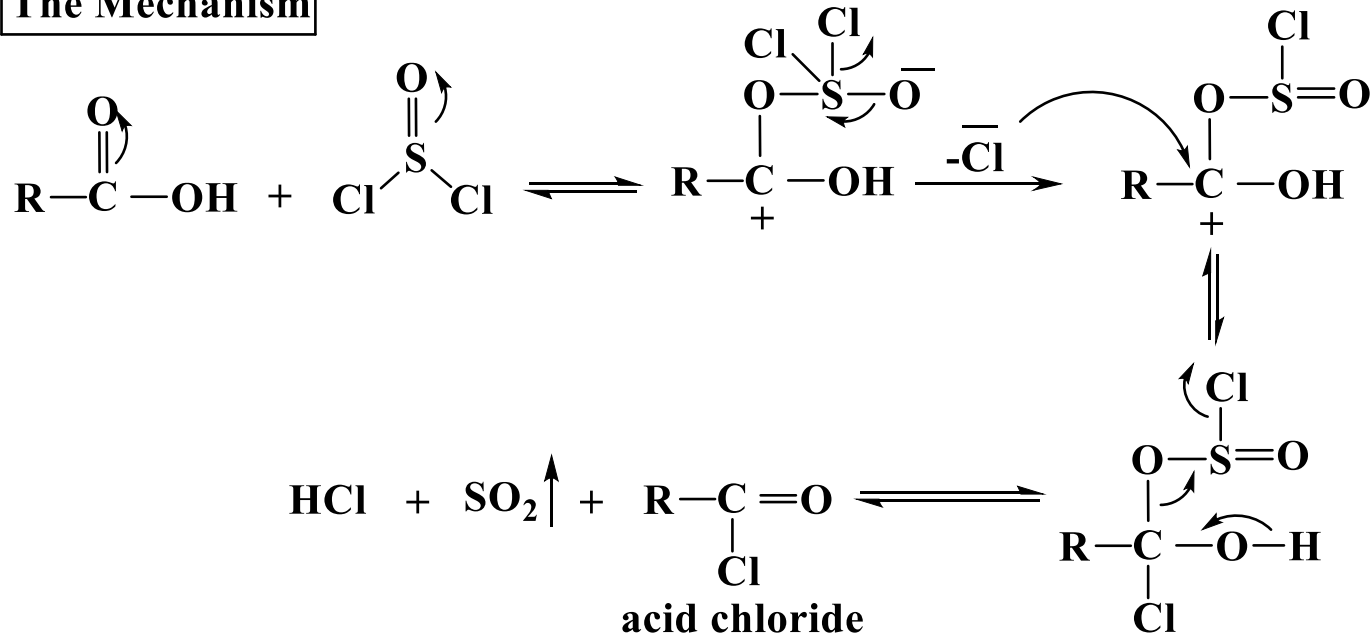


# 13- إضافة كلوريد الثيونيل $\text{SOCl}_2$ الى الاحماض الكربوكسيلية (تكوين هاليدات الاحماض)

The equation

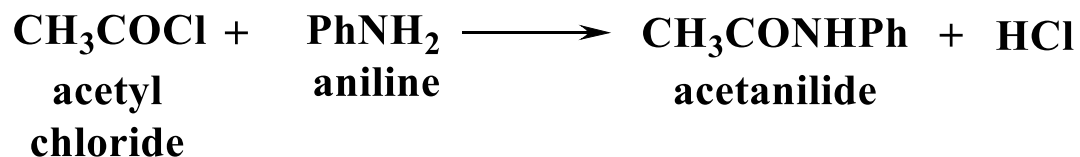
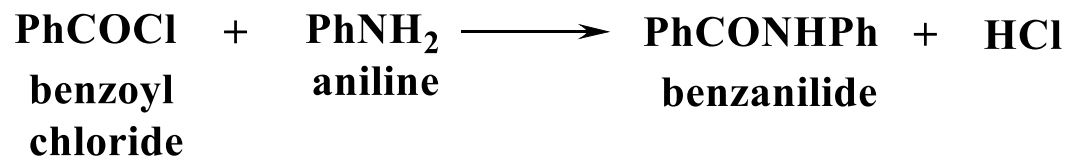


The Mechanism



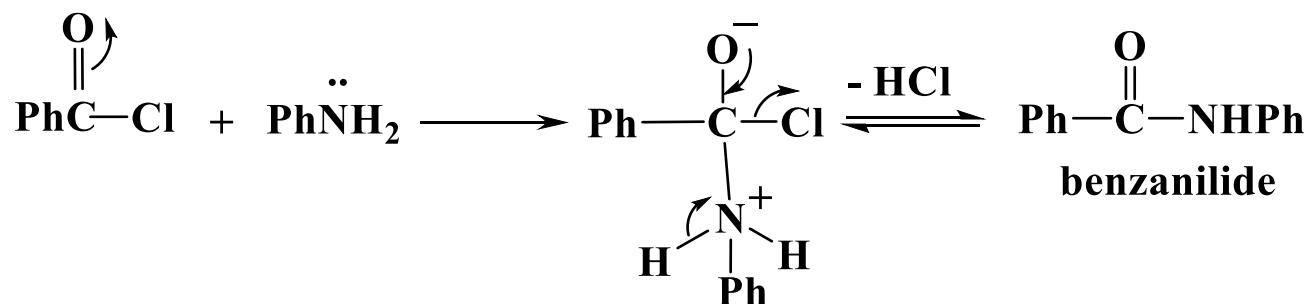
## 14- تفاعل هاليدات الاحماض (ROX) مع الانيلين (تكوين الانيليدات)

### The equation



acetanilide can be obtained *via* the same mechanism as that in the case of benzanilide

### The Mechanism



## الفصل الثالث

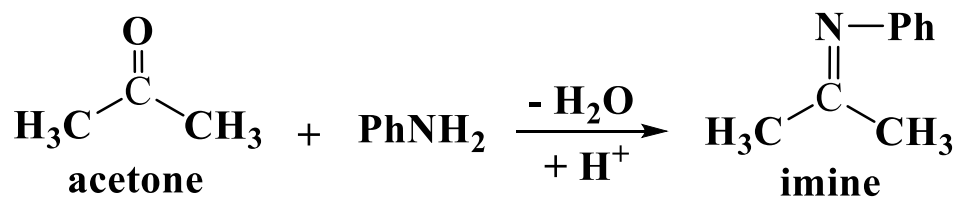
### اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (ب)

#### ب- اضافة تؤدي الى ازالة اكسجين المجموعة

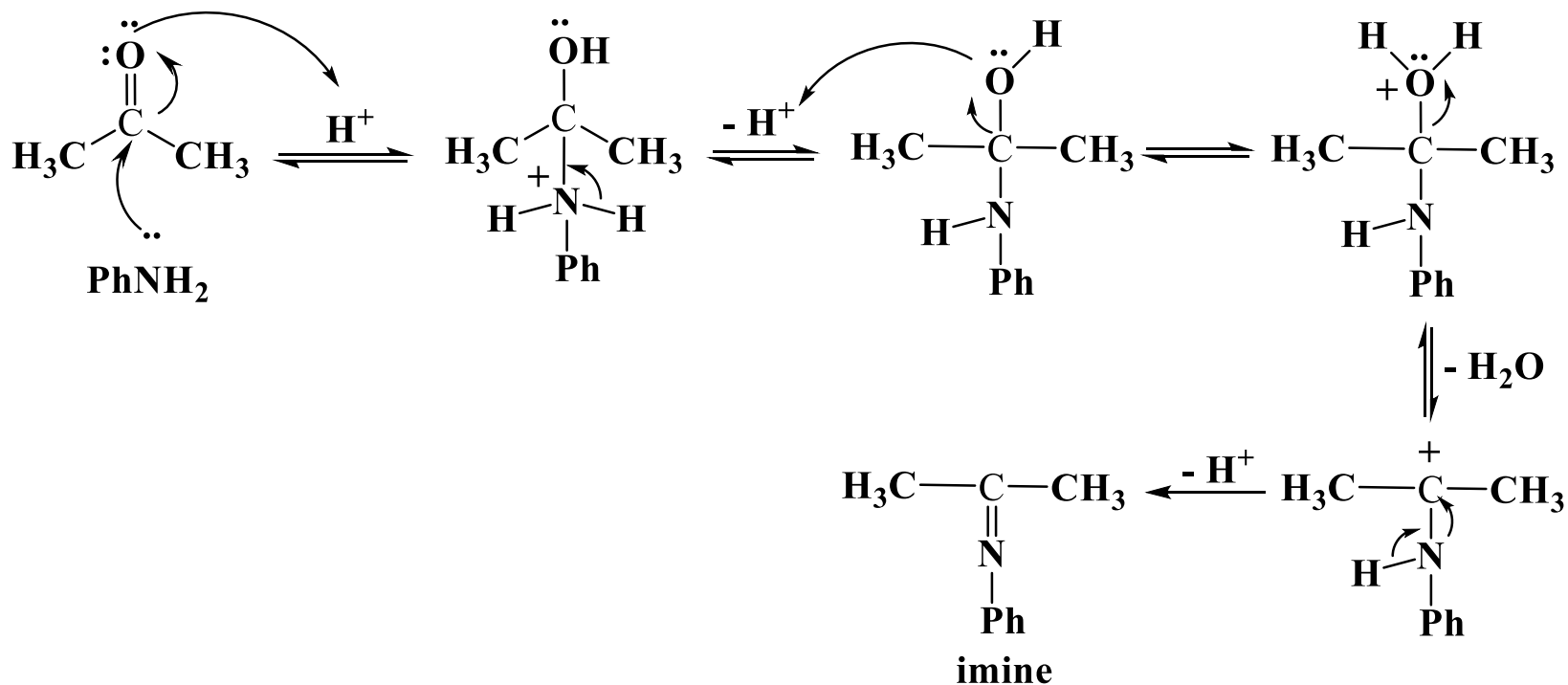
تناولنا في الفصل السابق اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و قد وجدنا أن هذه الاضافة تعطي نواتج تحتوي على أكسجين. كذلك هذا الفصل يتضمن اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و لكن بصورة مختلفة حيث أن نواتج هذه التفاعلات لا تحتوي على اكسجين مما يدل على أن المتفاعلات المحتوية على مجموعة الكربونيل تفقد اكسجين هذه المجموعة بنهاية التفاعل كما سنرى في الامثلة الاتية .

# 1- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الانيلين (تكوين الايمين)

## The equation



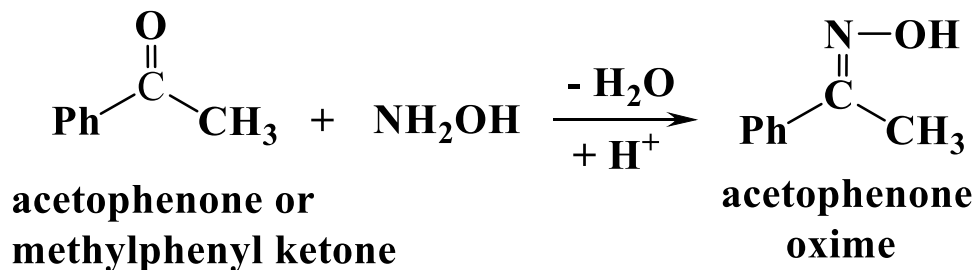
## The Mechanism



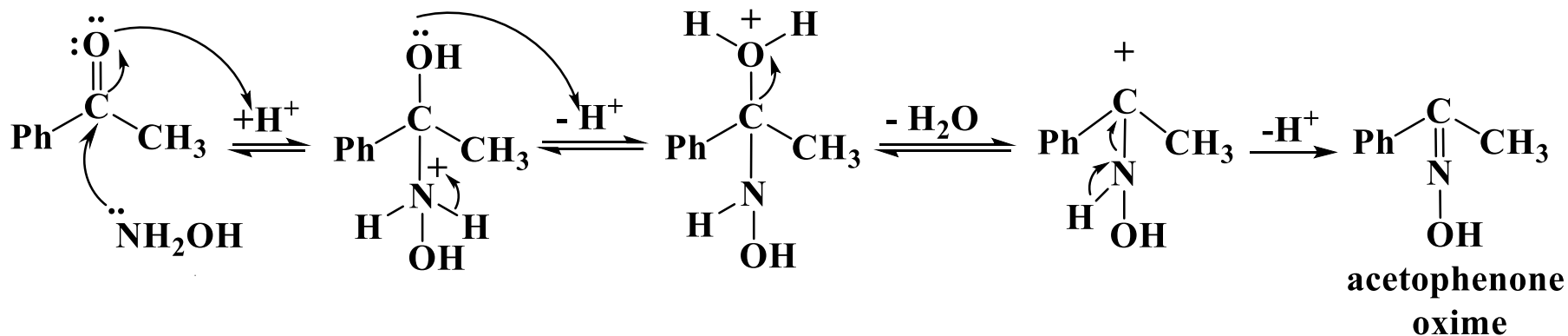


## 2- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الهيدروكسيل أمين (NH<sub>2</sub>OH) (تكوين الاكزيمات)

### The equation

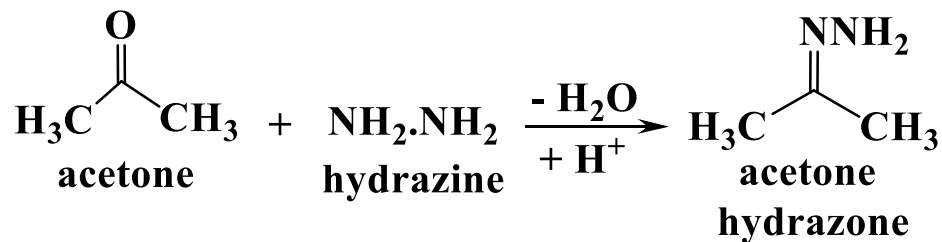


### The Mechanism

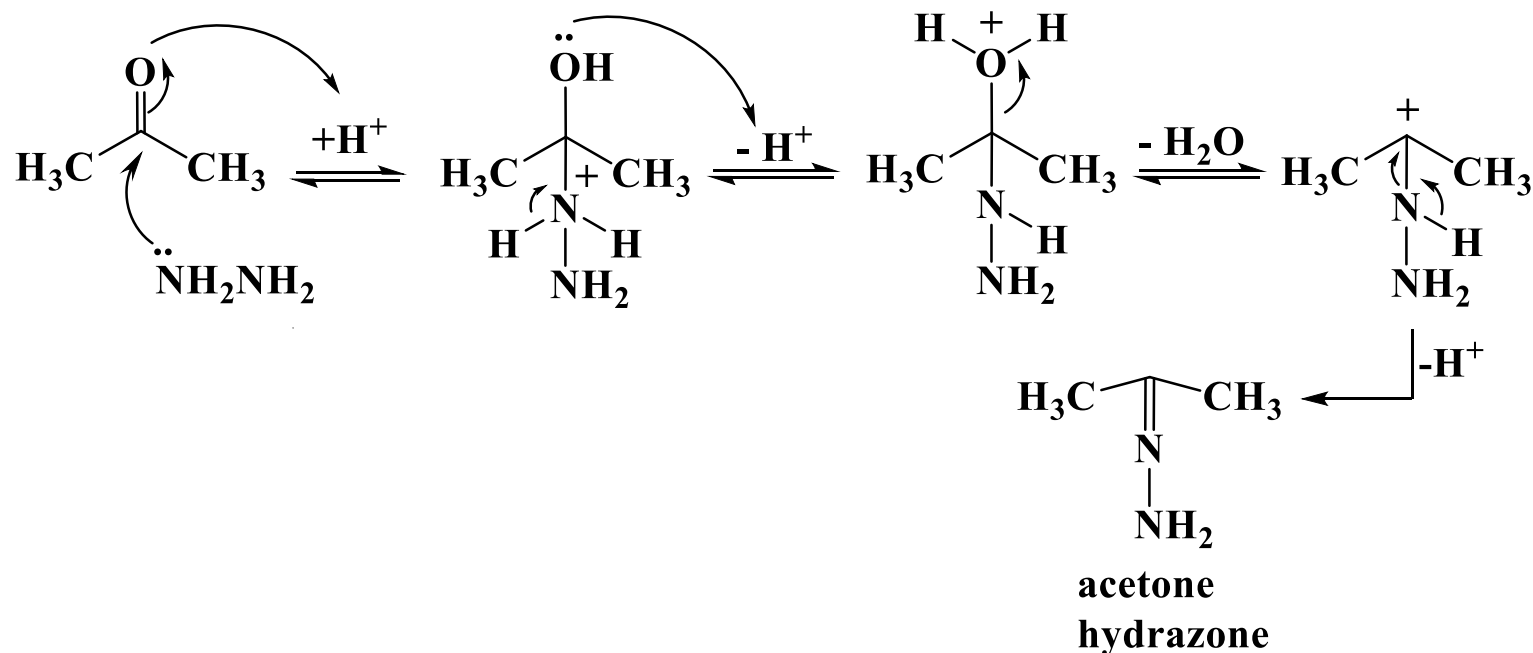


### 3- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الهيدرازين ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) (تكوين الهيدرازون)

#### The equation

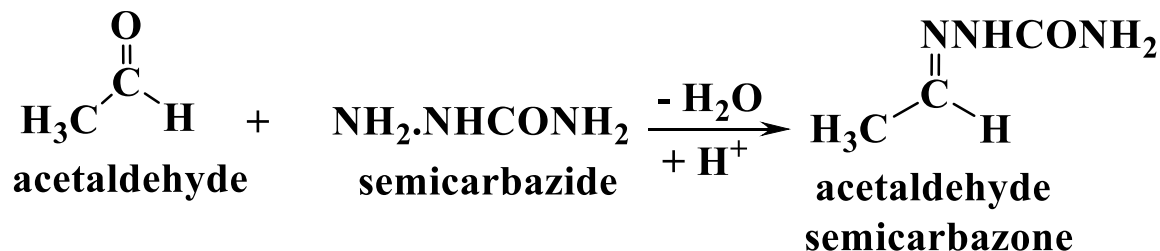


#### The Mechanism

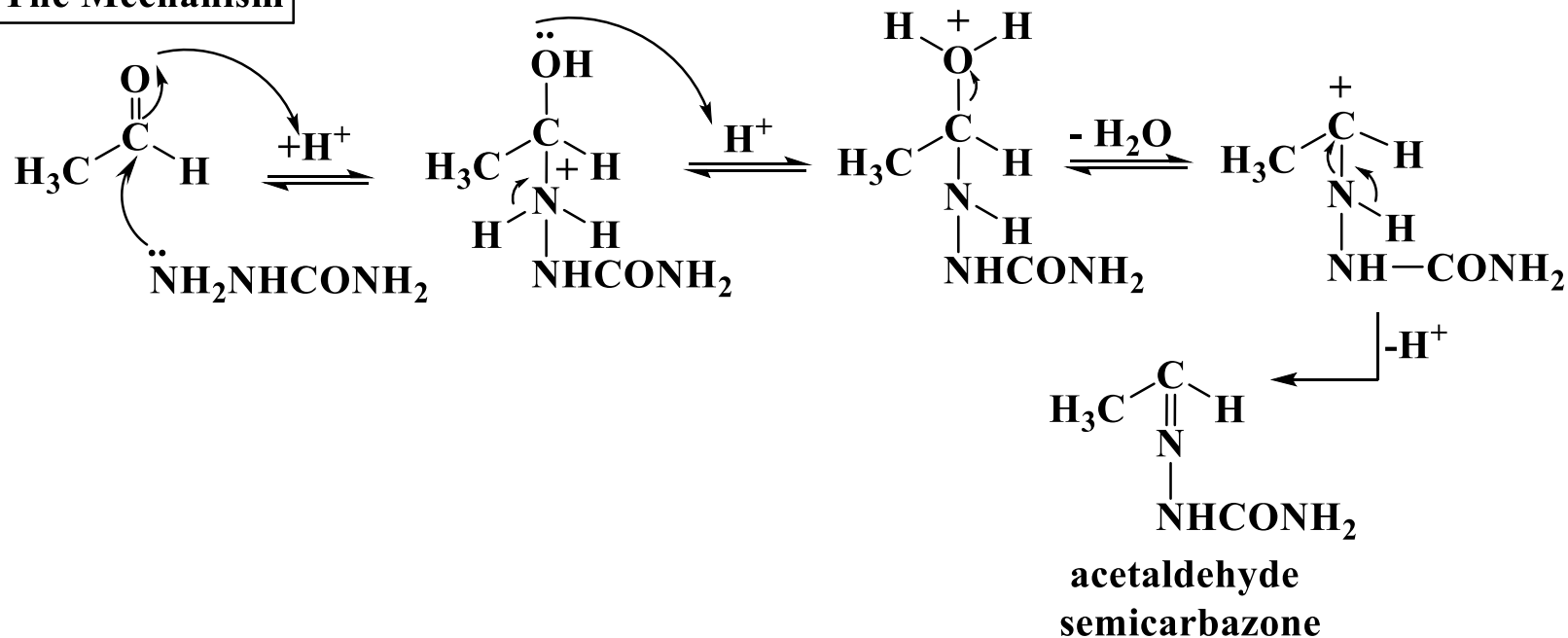


## 4- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع السيمي كاربازيد (تكوين السيمي كاربازون)

### The equation

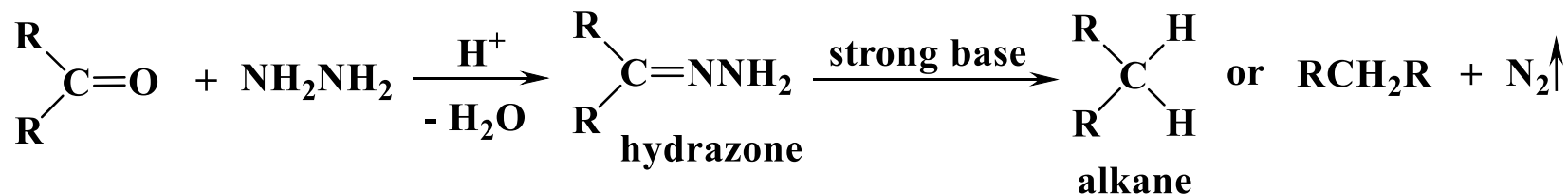


### The Mechanism

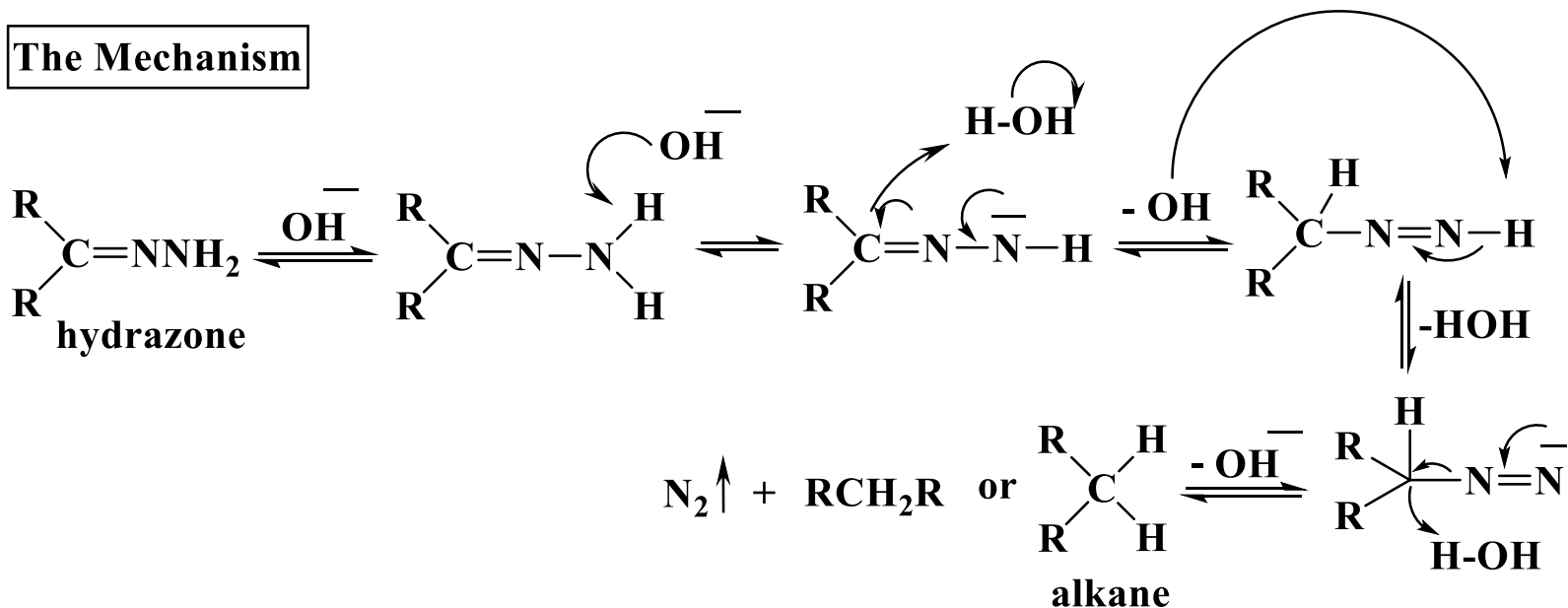


## 5- تحويل الدهيد أو كيتون الى الكان (تحويل مجموعة CO الى مجموعة CH<sub>2</sub>)

### The equation



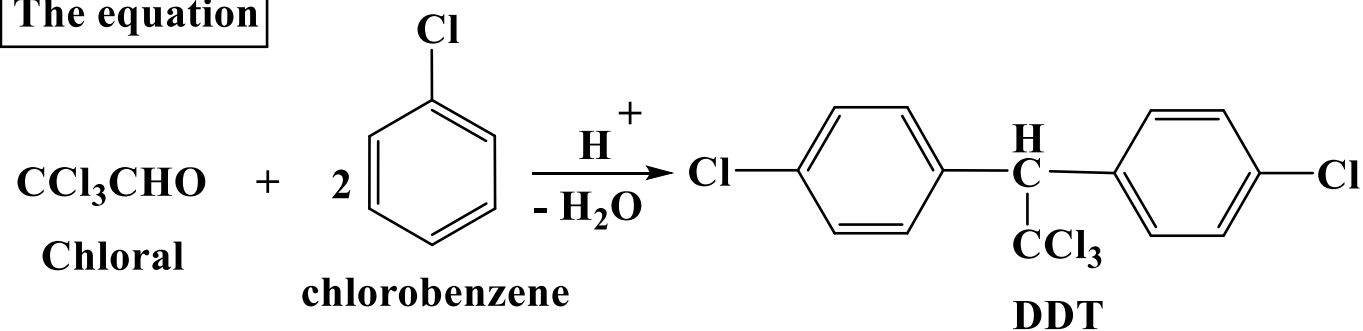
### The Mechanism



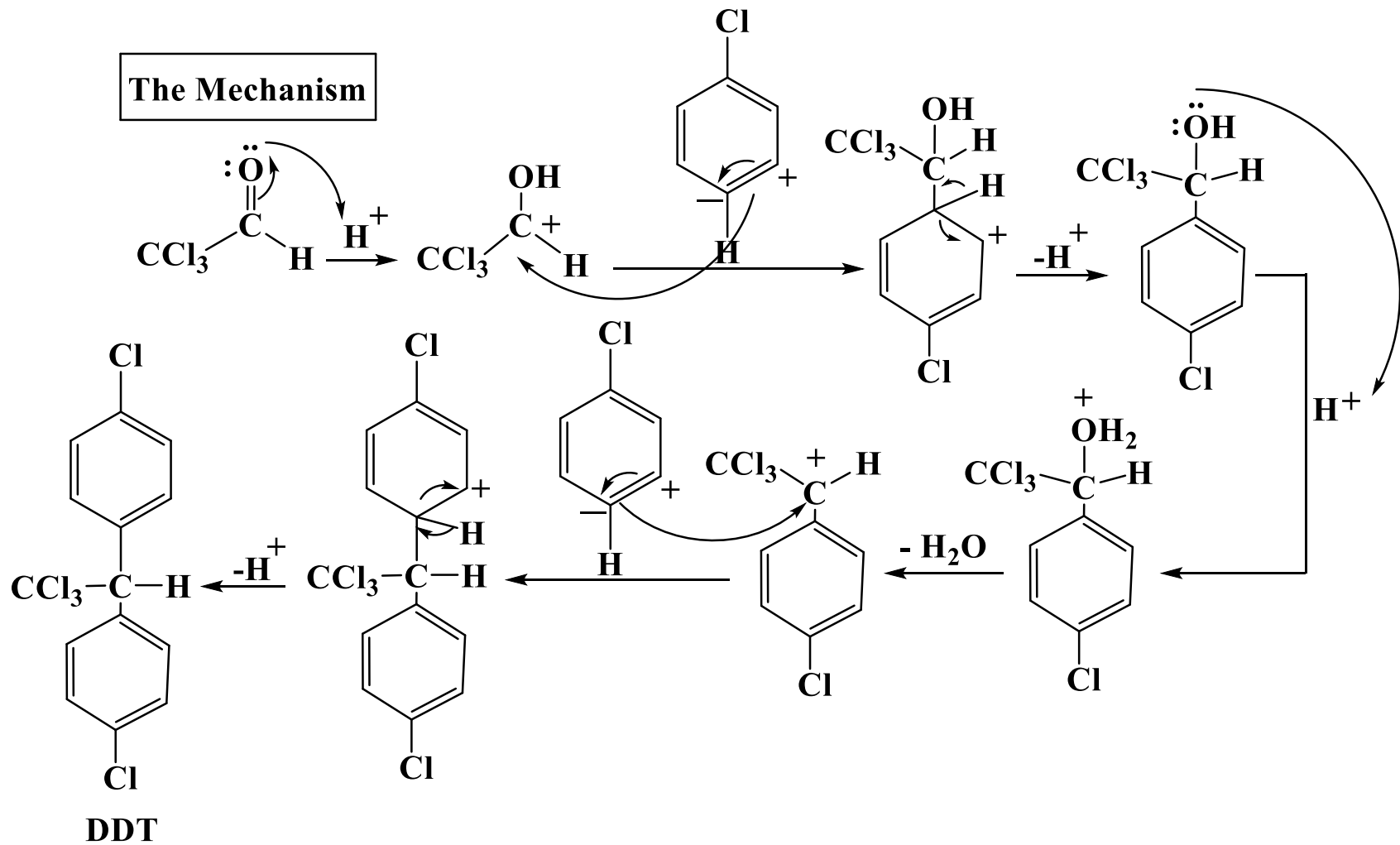
## 6- تفاعل الكلورال مع الكلوروبنزين (تخليق DDT)

Note: DDT= Dichloro Diphenyl Trichloroethane

The equation

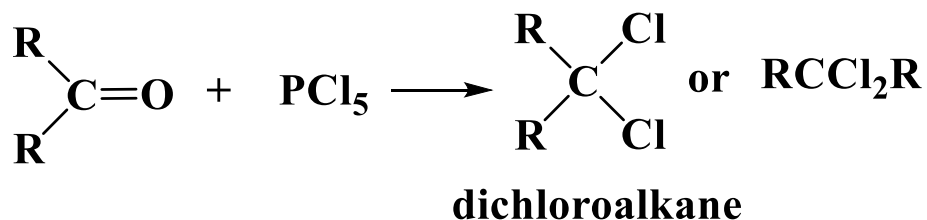


**The Mechanism**

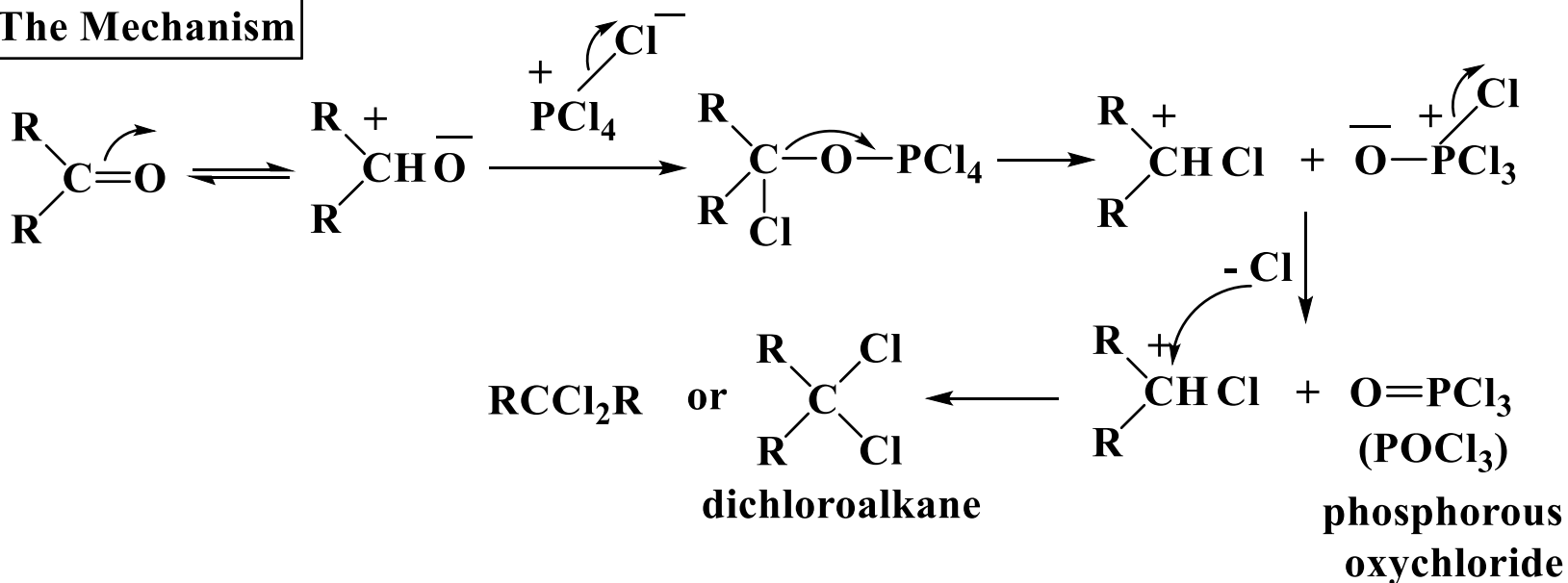


## 7- تحويل الدهيد أو كيتون الى ثنائى كلوروالكان (تحويل مجموعة CO الى Cl<sub>2</sub>)

### The equation



### The Mechanism



## المراجع

**1-**[https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86\\_%D9%85%D8%AF%D8%A7%D8%B1%D9%8A](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86_%D9%85%D8%AF%D8%A7%D8%B1%D9%8A)

**2-** <https://learnchemistry12.com/2018/12/hybridization.html>

**3-**[https://www.google.com/search?source=univ&tbm=isch&q=%D8%A7%D9%84%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%83%D8%B1%D8%A8%D9%88%D9%86&client=firefox-b-d&fir=85JVzPdm7G-8VM%252CCA%25IelQLWDiwbbM%252C\\_%253BC4BarsQPZibyBM%252C8E2bSYCOLivEoM%252C\\_%253BdNk-ZhaX%25b2syQM%252CfHNmqylclhGklM%252C\\_%253BKHjIXuIupBmnEM%252Cn-599UMLUorymM%252C\\_%25253BQy04WLAkHG%25XWNM%252C3quzzEFLRxxqMM%252C\\_%25253BmY0KWL%25TwDtEo9M%252C3quzzEFLRxxqMM%252C\\_%253Bz7-xFc\\_IWijq%25ZM%252C4RxAco\\_EhfKqWM%252C\\_%253BrGQ2HURYc7KskM%25252C3quzzEFLRxxqMM%252C\\_%253B1zhE\\_4Y0bQd59M%252CtYfUngOI1dW2RM%252C\\_%253BsjsbEfOj7sCkvmM%252CnpH-ZLnAClvSbM%252C\\_%25&usg=AI4\\_-kQyHWC2L-51arrvQlaT%25GX269k8rTQ&sa=X&ved=2ahUKEwj5yeuG1bvzAhUh8-AKHf5WA38QjJkEegQIJhAC&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgsrc=85JVzPdm7G-8VM](https://www.google.com/search?source=univ&tbm=isch&q=%D8%A7%D9%84%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%83%D8%B1%D8%A8%D9%88%D9%86&client=firefox-b-d&fir=85JVzPdm7G-8VM%252CCA%25IelQLWDiwbbM%252C_%253BC4BarsQPZibyBM%252C8E2bSYCOLivEoM%252C_%253BdNk-ZhaX%25b2syQM%252CfHNmqylclhGklM%252C_%253BKHjIXuIupBmnEM%252Cn-599UMLUorymM%252C_%25253BQy04WLAkHG%25XWNM%252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%25253BmY0KWL%25TwDtEo9M%252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%253Bz7-xFc_IWijq%25ZM%252C4RxAco_EhfKqWM%252C_%253BrGQ2HURYc7KskM%25252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%253B1zhE_4Y0bQd59M%252CtYfUngOI1dW2RM%252C_%253BsjsbEfOj7sCkvmM%252CnpH-ZLnAClvSbM%252C_%25&usg=AI4_-kQyHWC2L-51arrvQlaT%25GX269k8rTQ&sa=X&ved=2ahUKEwj5yeuG1bvzAhUh8-AKHf5WA38QjJkEegQIJhAC&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgsrc=85JVzPdm7G-8VM)



4- <https://ask-chemistry.com/1838/>

5- [https://www.google.com/search?q=%D8%A7%D9%84%D8%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%86%D9%8A%D8%AA%D8%B1%D9%88%D8%AC%D9%8A%D9%86&client=firefox-b-d&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=WuqhdlnRsv4RsM%252CfSwBd2OGzdvTB M%252C\\_&vet=1&usg=AI4\\_-kS6y8GV9HVIIdA-\\_104UWenLQ6DJcQ&sa=X&ved=2ahUKEwjS9vX917vzAhUZA2MBHbc7BmwQ9QF6BAgDEAE&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgcr=WuqhdlnRsv4RsM](https://www.google.com/search?q=%D8%A7%D9%84%D8%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%86%D9%8A%D8%AA%D8%B1%D9%88%D8%AC%D9%8A%D9%86&client=firefox-b-d&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=WuqhdlnRsv4RsM%252CfSwBd2OGzdvTB M%252C_&vet=1&usg=AI4_-kS6y8GV9HVIIdA-_104UWenLQ6DJcQ&sa=X&ved=2ahUKEwjS9vX917vzAhUZA2MBHbc7BmwQ9QF6BAgDEAE&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgcr=WuqhdlnRsv4RsM)

6- Angelo R. Rossi; Roald. Hoffmann (1975). "Transition metal pentacoordination". [Inorganic Chemistry](#). 14 (2): 365-374.

[doi:10.1021/ic50144a032](https://doi.org/10.1021/ic50144a032)

7- Kutzelnigg, W. (August 1988). "[Orthogonal and non-orthogonal hybrids](#)". Journal of Molecular Structure:

THEOCHEM. 169: 403-419. [doi:10.1016/0166-1280\(88\)80273](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80273)

مؤرشف من [الأصل](#) في 24 سبتمبر 2015

8- King, R. Bruce (2000). "Atomic orbitals, symmetry, and coordination polyhedra". Coordination Chemistry

Reviews. 197: 141-168. [doi:10.1016/s0010-8545\(99\)00226-x](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00226-x)

9- سالم بن شويمان الشويمان و ابراهيم ابن محمود النجار – كتاب ميكانيكا التفاعلات العضوية- 2003.

# CHROMATOGRAPHY

كروموتوجراف

الفرقة الثالثة تربية كيمياء

# الكروماتوغرافيا Chromatography

كان المقصود بالكروماتوغرافيا هو فصل المواد الملونة (المعنى الحرفي للكلمة ألوان) أما اليوم فالمصطلح أصبح أوسع من هذا المفهوم الضيق.

ولتعريف عملية الكروماتوغرافيا بشكل عام هي طريقة فيزيائية للتحليل والفصل باستخدام طورين أحدهما الطور الثابت Stationary phase ذو مساحة سطحية كبيرة نسبيا والآخر متحرك Mobile phase الذي يتحرك عبر الطور الساكن ويحوي على النموذج المراد فحصه. إن الإمكانية الواسعة لاختبار مواد كل من الطورين جعل بالإمكان استخدام هذه الطرق لفصل المواد المتقاربة في الخواص الفيزيائية والكيميائية.

في أغلب الأحيان تكون الكروماتوغرافيا طرائق تحليلية مزدوجة حيث يمكن استخدامها كطرائق فصل وتقدير في نفس الوقت وتمتاز بالسهولة والسرعة اضافة الى انها تصلح لفصل وتقدير كمية صغيرة من النموذج.

## الاسس العامة للكروماتوغرافيا

كل عملية كروماتوغرافية تتطلب وجود طورين مساعدين. الطور الساكن والطور المتحرك حيث يكون الاخير متحركاً على الاول والطور الساكن يكون عادة مادة صلبة ذات مساحة سطحية كبيرة او سائل محمول على مادة صلبة خاملة. اما الطور المتحرك فيكون عادة اما سائل او غاز.

ان الاسس والقوانين الترموديناميكية هي التي تلعب الدور الاكبر في عمليات الفصل بهذه الطرق على الرغم من اهمية دور القوانين الحركية في هذا المجال.

# Chromatographic analysis أنواع التحليل الكروماتوجرافي

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للأمتزاز او التجزئة أو التبادل خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تنفصل تلك المواد.

– وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي كما يلي:

## (١) كروماتوجرافيا الأدمصاص Adsorption Chromatography

– يقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الأدمصاص على السطح.

## (٢) كروماتوجرافيا التبادل الأيوني Ion-exchange Chromatography

– يقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين أيونات السطح الذي يحدث عليه التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية.

## (٣) كروماتوجرافيا التجزئة Partition Chromatography

- يقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد.  
– بالإضافة إلى ذلك تنقسم هذه الطريقة إلى كروماتوجرافيا العمود بالتجزئة كما يتم فيها التحليل على عمود معبأ بمادة معينة.

## (٤) كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة

وفيه يتم التحليل الكروماتوجرافي بالأدمصاص أو التوزيع على ألواح زجاجية تنتشر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل.

## (٥) كروماتوجرافيا الغاز

يتضمن هذا التحليل الكروماتوجرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتم اتصال أبخرة هذه المواد تبعا لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية.

- وتخرج هذه الأبخرة لتنظم إلى الغاز الناقل ومن ثم يمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعينها.

- يمكن أيضاً بطريقة كروماتوجرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة.

## كروموتوغرافيا الامتزاز

في هذا النوع من الكروموتوغرافيا يكون الطور الساكن مادة صلبة مثل الالومينا او السليكا جل alumina or silica gel في حين يكون الطور المتحرك غاز او سائل.

يتم الفصل عندما يكون لاحد مكونات الخليط قابلية على الامتزاز بالطور الصلب أكثر من بقية المكونات. ويعتمد هذا النوع على:

1- درجة الحرارة

2- تراكيز المواد المتحولة بالفصل

ان درجة الفصل تعتمد على المساحة السطحية للمادة المازة.

### محاسن وتحديات كروموتوغرافيا الامتزاز

- 1- يكون عمليا ايسر من كروموتوغرافيا التوزيع.
- 2- يتمتع هذا النوع بسلوك منتظم وذات تكرارية جيدة.
- 3- يكون حساس جدا للفروقات الفراغية للجزيئات المتماثلة.
- 4- يكون مفضلا في فصل المخاليط المختلفة كثيرا في تراكيبها.

# كروموتوغرافيا التجزوء او التوزيع

الطور الساكن هنا هو سائل. يتم تثبيت الطور الساكن السائل على مادة خاملة كيميائيا مثل حبيبات الزجاج يمكن ان يكون الطور الساكن السائل مطليا على الطور السائد (المادة السائدة) او مرتبطة بها كيميائيا مثل الماء الموجود على السيليلوز كما في كروموتوغرافيا الورقة.

معدل التحرك يعتمد على الذوبانية للمادة المراد لها في الطور الساكن السائل. فالمادة التي تذوب (تنتشر) بشكل أكبر تتأثر بينما المادة التي يكون ذوبانها (انتشارها) في الطور الساكن السائل اقل تخرج من العمود في وقت مبكر. اي ان الفصل يتم على اساس اختلاف حامل التجزوء للمادة المراد فصلها بين طور سائل متحرك و طور سائل ساكن.

## محاسن وتحديدات كروموتوغرافيا التجزوء

- 1- لها قدرة وكفاءة فصل اعلى من كروموتوغرافيا الامتزاز.
- 2- ملائمة لمخاليط التراكيز الواطئة.
- 3- تكون مفضلة في فصل المواد المتقاربة في التركيب الكيميائي لان العملية تعتمد على مبدأ الذوبانية فان الفروقات القليلة في الاوزان الجزيئية تعطي او تؤثر على الذوبانية.
- 4- يكون منحني التوزيع الايزوثيرمي خطيا على مدى التراكيز واطئة.





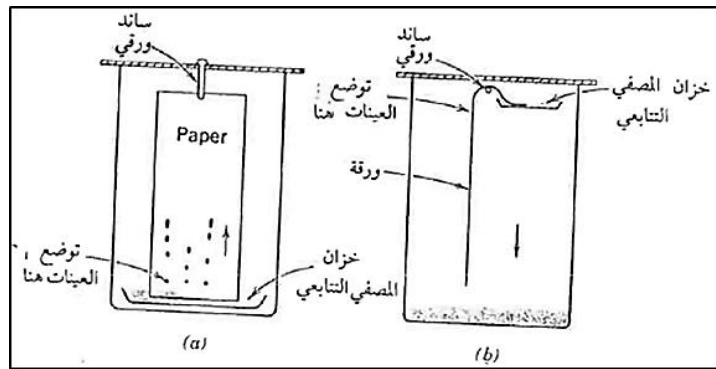
## كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography

يكون الطور المتحرك سائل عادة اما الطور الساكن يكون سائلا محمول على الالياف السليولوزية للورقة. النموذج المراد فصله بهذه الطريقة يجب ان يكون سائل اما النماذج الصلبة يجب ان تذاب بأقل كمية من مذيب مناسب. بعد اعداد الاشرطة الورقية واشباعها بالطور الساكن، توضع قطرة من النموذج على الطرف المؤشر من الورقة (على بعد 2سم) م حافة الورقة وبعد تجفيف العينة، تغمس الورقة عادة في اناء يحتوي على الطور المتحرك، يسمح للعينة بالتوزع بين الطورين اعتمادا على معامل التوزيع ويغطي الحوض (حوض التحليل) للتأكد من ثبات درجة حرارة الطور المتحرك. من اجل فصل العينات يجب تطهير العينة وهناك عدة تقنيات للفصل منها:

- 1- الطريقة التصاعدية: ويمكن تطبيقها ايضا في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في هذه التقنية توضع الطور المتحرك في قاع حوض التحليل ويتحرك الى اعلى الورقة بخاصية الجاذبية الشعرية لالياف السيلولوز وعند حركة الطور المتحرك سوف يمر على البقعة التي تحتوي على النموذج فيتم فصل النموذج الى مكوناته.
- 2- الطريقة التنازلية: يتم في هذه الطريقة تعليق الورقة في حوض التحليل (بشكل اسطوانة) ويوضع الطور المتحرك في حوض خاص في قمة حوض التحليل وتتم الحركة حسب او بفعل الجاذبية. اتجاه سريان المذيب من اعلى الى أسفل الورقة.

كروماتوغرافيا الورق a مذيب صاعد b مذيب نازل

- 3- كروماتوغرافيا الورق باتجاهين Climentional technique ويمكن تطبيقها ايضا في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة



تستخدم هذه الطريقة عندما يكون الفصل جزئيا عند استخدام التقنيات المذكورة سابقا وخاصة عندما يكون النموذج المراد فصله معقدا يكون التطهير في هذه التقنية على مرحلتين ففي الاولى يتم فصل النموذج الى مجموعات اما المرحلة الثانية فيتم فصل مكونات كل مجموعة على حدة. وايضا هنا تستخدم مذيبات واحد بعد اخر. تسمى هذه التقنية بذات الاتجاهين لان الحركة تتم باتجاهين ان مساوي هذه الطريقة تحتاج الى وقت طويل للتحليل.

## كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin layer chromatography

وهي طريقة لفصل وتنقية المواد الكيميائية المختلطة باستعمال لوح من الزجاج او البلاستيك او المعدن وتغطي بمادة ممتزة تساعد على الفصل. وعملية الفصل تتم على طبقة رقيقة من مادة الوسط الثابت المفروشة على الواح تصنع من الالمنيوم غالبا. وهي مشابهة لكروماتوغرافيا الورق مع ميزة السرعة وغالبا ماتستخدم لرصد التفاعل الكيميائي والتحليل النوعي لمنتجات التفاعل. وتشبه هذه الطريقة كثيرا كروماتوغرافيا الورقة، ماعدا كون الطور الساكن في كروماتوغرافيا TLC عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز ناعمة ومثبتة على صفيحة من الزجاج او الالمنيوم او شريحة بلاستيكية. بصورة عامة يمكن استخدام عدد كبير من المواد الطلائية والمذيبات في حالة كروماتوغرافيا TLC. فعند اختيار جيد للمذيب والطور السائل نحصل على فصل جيد. ان المواد الامتزازية (الطلائية) الاكثر استعمالا هي:

- 1- الألومينا (Alumina): - وتستخدم بشكل كبير لفصل الخلائط القاعدية.
- 2- مسحوق السليولوز (cellulose powder): - يوصى باستخدامه في فصل المواد القابلة للذوبان في الماء ويستخدم كبديل للـ PC.
- 3- السليكا جل (Silica gel): - وتستخدم بكثرة وخصوصا لفصل المواد الحامضية والمتعادلة وتكون قطبيتها واطنة وتستخدم لفصل المواد القليلة الذوبان في الماء.

بشكل عام يتم طلاء المادة المازة حيث يتم تحضيرها بشكل معلق ملاط Slurry رقيق من مسحوق المادة وينشر على صفيحة اما بواسطة صفيحة او اداة خاصة وتتراوح سمك الطبقة بين 1- 2 ملم. لاجل تنشيط المادة المازة هذه بعد تجفيفها في فرن عند درجة حرارة 115°م لفترة زمنية مناسبة. وبعض المواد يمكن تجفيفها في درجة حرارة الفرن لمدة ليلة كاملة. ان تطهير الكروماتوغرام Development of chromalegrem باستخدام التقنية الصاعدة Aseending Tech الى ارتفاع 15 - 18 سم وفي درجة حرارة الفرن ليجعل جو الخزان مشبعا بالمذيب وتتم تشخيص العينات غير الملونة بعدة طرق منها رش الطبقة بعد تجفيفها

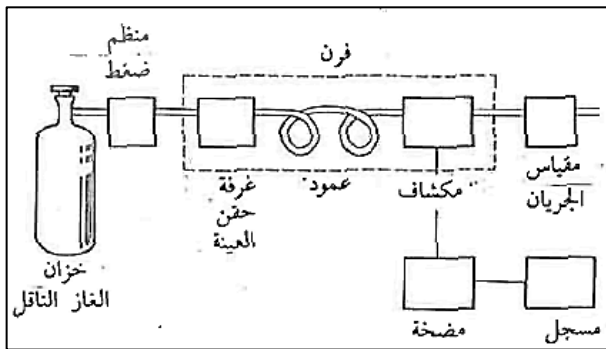
في دولاب الغازات بكواشف تعيين البقع وهذه الطريقة تستخدم بكثرة locating reagent في مجال تحديد النقاوة والتحليل النوعي يمكن في التحليل كشط البقع من على الصفيحة ثم اذابتها في مذيب معين لغرض التقدير الكمي. لهذه الطريقة فوائد هي:

- 1- تحتاج الطريقة الى كميات قليلة من العينة.
- 2- مفيدة في التحليل الكمي لعدد كبير من العينات.
- 3- تستخدم لتتبع بعض التفاعلات الكيميائية.
- 4- تستخدم لتشخيص المركبات على اساس المجاميع الفعالة فيها.
- 5- هذه الطريقة سريعة تستخدم 5 دقائق الى ساعة واحدة ويكون الفصل أكثر وضوح من كروماتوغرافيا الورقة PC.

## كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

وهي تقنية مفيدة جدا تتيح فصل والكشف عن المركبات العضوية القابلة للتطاير ومزيج غازي من مركبات لاعضوية مختلفة وقدمت تطور تقني واضح في مجال الالكترونيات وتستخدم في معظم الصناعات الطبية، الصيدلانية، البيئية، والكيميائية والبتروكيمياوية وعلم الأطفعة ومجالات أخرى عديدة.

مخطط جهاز كروماتوغرافيا الغاز



## مقارنة بين GC و LC

هناك فرق أساسي بين GC و LC هو عامل الانتشار العالي للغازات مقارنة مع السوائل لذلك يجب ان يكون تدفق السائل متدني جدا في LC حتى يمنع انتقال الكتلة عن طريق الانتشار وهذا ما يجعل معدل التدفق الأمثل يكون صغير جدا في LC مقارنة مع GC. إضافة الى ان هناك فرقا أساسيا هو الطور المتحرك يمكن ان يتفاعل مع مكونات العينة وبالتالي يكون أحد المتغيرات الثلاثة التي تتحكم في عملية الفصل إضافة الى العينة والطور المستقر.

## مقارنة بين GC و HPLC

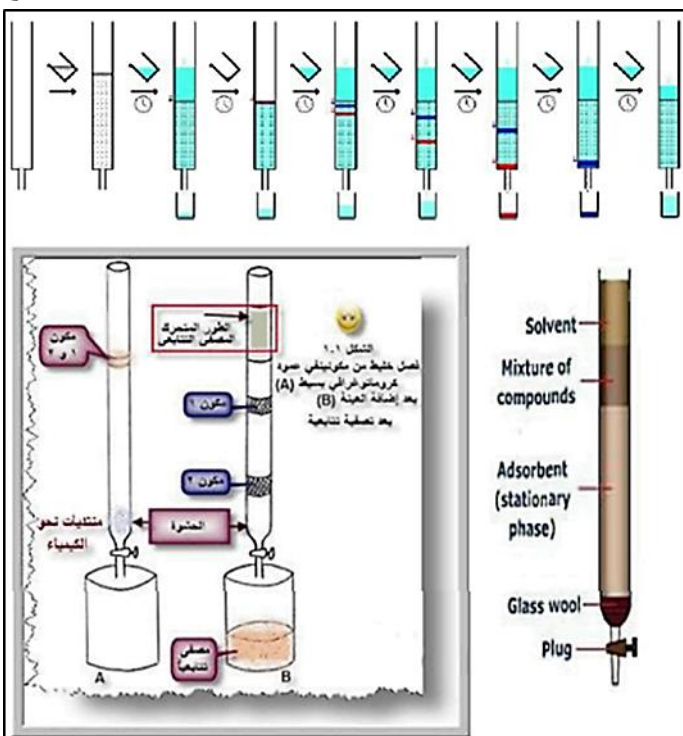
- 1) ميكانيكية الفصل HPLC تتضمن تداخلا خاصا لمكونات المزيج مع الطور المتحرك بينما في GC ان الضغط البخاري للمكونات هو الذي يتداخل مع الغاز الناقل للمادة وهو العامل المهم في GC.
- 2) ان القوة التي تحافظ على جريان الطور المتحرك في HPLC هي المضخة التي تعطي ضغط عال بدلا من الضغط المنظم او المحصل من أسطوانة الغاز في GC.
- 3) أداة الحقن في HPLC تحتاج تصميميا مختلفا كليا بسبب الحاجة الى ضغط عال وهناك إمكانية تفاعل الطور السائل كيميائيا مع المادة المطاطية الموجودة في أداة الحقن.

- 4) الكشف في HPLC يكون مختلفا عن GC.
- 5) أداة الحقن والكشاف والعمود في HPLC لا تحتاج الى تسخين كما في GC ولو ان نمط الفصل في HPLC قد يتأثر بالحرارة.

## كروماتوغرافيا الاعمدة Column chromatography

هي طريقة تستخدم لفصل مكونات مركبات كيميائية من خليط من المركبات وغالبا ما تستخدم في التطبيقات التحضيرية على مقاييس دقيقة تبدأ من مايكروغرام الى كيلوغرام. وتتميز بالتكلفة المنخفضة نسبيا. ويستعمل عادة الزجاج لدعم الطور الصلب حيث يحضر مسبقا وينشط إذا لزم الأمر بتسخينه الى درجة حرارة معينة ويغسل في حالة راتنج التبادل الايوني او يبيلل بالماء لينتفخ في حالة الترشيح الهلامي وتضاف العينة المراد فصلها الى اعلى العمود ثم تفظ بمذيب مناسب.

الأجزاء الرئيسية ومرحل تقنية كروماتوغرافيا العمود



## تطوير الكروماتوغرام Development of the chromatograph

ان عملية مص ولفظ مكونات النموذج تبادليا بين الطورين الساكن والمتحرك تؤدي إلى توزيع هذه المكونات في مناطق مختلفة على المسار الكروماتوغرافي (على شكل حزم او بقع) وهذا ما يطلق عليه بعملية تطوير الكروماتوغرام. بصورة عامة يوضع النموذج في الجزء العلوي من العمود او بالقرب من حافة الصفيحة او الطبقة الرقيقة من المادة الممتازة ويتم اظهاره بشكل مناطق عندما يسمح للطور المتحرك المناسب ان يسيل عبر الطور الثابت.

وأهم التقنيات المستخدمة لهذا الغرض:

### 1- تقنية الاسترداد التتابعي Elution chromatography

تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في الكيمياء التحليلية تدخل كمية قليلة من النموذج في اعلى العمود ثم يمرر المذيب خلاله بصورة مستمرة وعند جريانه يتم تطوير الكروماتوغرام بصورة تدريجية عن طريق مص ولفظ النموذج لعدة مرات. اما دور المظهر المذيب *Eluank* فقد يكون التأثير على الثوابت في معادلة لانكماير او معادلة فريندلش. وعند افتراض سرعة ثابتة للطور المتحرك فإن زمن الاحتجاز او حجم الاحتجاز للزوم على مادة من العمود يتوقف على معامل توزيعها  $K_d$  فإذا كان هناك تباين في معامل التوزيع للمواد المكونة للنموذج فإن كل مادة تتفصل بشكل حزمة تنتقل خلال الطور الثابت بسرعة مختلفة في الاسترداد التتابعي. يجري اختيار المظهر (الطور المتحرك) بشكل يساعد على زيادة الاختلاف في قابلية المص (امتزاز، توزيع، تبادل) للمكونات فإن تكون قابلية اذابة المكون  $A$  مثلا اكبر من  $B$  وبهذا فإن مكونات النموذج ستتحرك بسرعة ظاهرية مختلفة على الطور الساكن ويمكن فصلهما عن بعضها البعض عن طريق زيادة طول مسافة الحركة (طول العمود). ومن شروط الطور المتحرك ان لا يكون له ميل نحو الطور الساكن لا يذوب او يتفاعل او يتميز من قبل الطور الساكن.

### 2- تقنية الازاحة Displacement

تعتمد التقنية على مدى امتزاز مكونات النموذج على الطور الساكن يدخل النموذج من اعلى العمود او على سطح الطبقة الرقيقة فيأخذ شكل منطقة صيغة وينجز فصل المكونات بامرارة مادة مزيحة *Displcer* تمتص بقوة اكبر مزيحة بذلك غيرها من المواد المكونة للنموذج ( $d > b > a$ ) ويكون امتزازه من قبل الطور الساكن اكبر من امتزاز  $a, b$  من جهة ومن جهة اخرى لاتنوب فيه هذه الايونات  $a, b$  ولا تتفاعل معه وعند استخدام كميات مناسبة ممن هذا العامل  $d$  فسيزاح المكون الاقل امتزاز إلى نهاية العمود بينما يكون المزاح في قمة العمود وتستخدم هذه الطريقة للفصل في التحليل الكمي وتستخدم على الاغلب في عمليات الاغناء *enrichment* لان منطقة المكون  $a$  سوف تكون على تماس مع منطقة المكون  $b$ .

### 3 – تقنية التطهير الجبهي او الامامي Frontal Development Methods

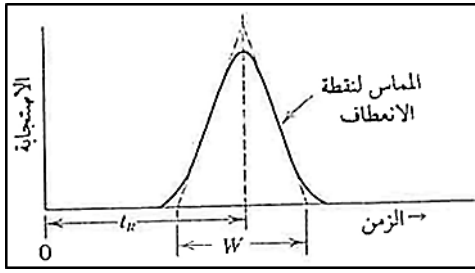
تستخدم بالدرجة الاولى لتنقية المواد من الشوائب المتواجدة معها بكميات ضئيلة *traces* في هذه الطريقة قد لا يوجد طور متحرك والطور المتحرك هو مادة النموذج نفسها على شكل غاز او سائل حيث يدفع النموذج باستمرار على العمود الذي يحوي الطور الساكن بحيث يكون له ميل كبير للامتزاز وربما اذابته للشائبة المطلوب فصلها فتكون سرعة جريان الشائبة بطيئة على العمود عكس مادة النموذج الاصل ويؤدي التحليل الجبهي إلى فصل المواد الاقل امتزاز من المواد الاخرى التي يتضمنها النموذج. مثال ذلك تنقية الماء ايونيا حيث يمر الماء الحاوي على الايونات على مبادل ايوني سالب واخر موجب فتحتجز الايونات السالبة والموجبة على الراتنج (الطور السالب) بينما يخرج الماء نقياً من نهاية العمود.

### الكروماتوغرام الداخلي والكروماتوغرام الخارجي

ان تقنية التطهير الكروماتوغرام في كل طرائق كروماتوغرافيا العمود هي تقنية التطهير التتابعي اما المقصود بالكروماتوغرام الداخلي فهو عدم السماح للمكون المفصول من النزول إلى خارج العمود بل تبقى على الطور الساكن في داخل العمود ان دقة هذه الطريقة في الفصل الكمي ليست عالية. اما لغرض تطوير الكروماتوغرام الخارجي ليسمح للمكونات المفصولة بالنزول مع الطور المتحرك إلى خارج العمود على دفعات وبشكل مستمر.

### منحنيات الاسترداد (المتدفق)

يجري جمع المُسترد على شكل دفعات وبعد اجراء عملية التحليل يجري رسم بياني لتركيز المكون في كل دفعة وبسبب نزول المسترد المتدفق (الطور المتحرك حاملا) معه جزءا من المكون المفصول) وجمعه على دفعات فلا يمكن ان يكون البياني خطأ مستقيماً وانما منحنى من نوع منحنيات كاوس للتوزيع في افضل الاحوال ويبين هذا المنحنى ان التركيز يزداد بزيادة حجم المسترد المتدفق حتى يصل الذروة ثم يبدأ بالهبوط والتركيز عند الذروة هو التركيز الاعظم ويسمى  $C_{max}$  اما حجم المتدفق اللازم جمعه



للوصول إلى  $C_{max}$  فيسمى الحجم الاعظم  $V_{max}$  وفي بعض طرائق الكروماتوغرافيا تحسب كمية المكون المتدفق من حساب المساحة الواقعة تحت المنحني.  $w =$  العرض الاعظم للمنحني ويحسب عادة من انزال مماسات من اطراف المنحني على المحور الذي يمثل حجم المتدفق او زمن الاستبقاء.

مخطط للكروماتوغرام

### كفاءة الفصل بطرائق الكروماتوغرافيا

هناك عوامل متغيرة عديدة تؤثر على كل عملية فصل في طرائق الكروماتوغرافيا ولغرض فهم هذه العوامل وتأثيراتها والتنبؤ بأفضل الشروط التي يمكن إتباعها للتقليل وحل المشاكل المختلفة فقد جرت عدة محاولات لوضع أسس نظرية ورياضية للقواعد العامة للكروماتوغرافيا غير إن المعالجات الرياضية للعمليات التي تنشأ عند كل خطوة من خطوات الفصل تكون عادة صعبة ومعقدة وفي كثير من الأحيان لا تساعد على الإجابة الكاملة لكافة التساؤلات عند مناقشة القواعد العامة للكروماتوغرافيا. إن اي نظرية توضع لتفسير عمليات الفصل بطرائق الكروماتوغرافيا يجب أن نأخذ بنظر الاعتبار بعض الظواهر والمشاكل التي تبرز عند تطبيق هذه الطرائق وتفسيرها والإجابة عليها فالتوسع في الحزم الناتجة من تظهير الكروماتوغرام وعدم التماثل أو التناظر في نصفي الحزمة الواحدة وظهور ذيول (Tails) في الحزم كلها أمثلة تزيد من احتمالية التداخل ونقصان التفريقية وكفاءة الفصل. ومن الممكن تفسير بعض هذه الظواهر عن طريق دراسة أيزوثرمات الفصل (امتزاز. توزيع. تبادل) فإذا كانت هذه الايزوثرمات غير خطية فهذا يعني أن المراحل المتأخرة من عملية التطوير أو التظهير كانت ضعيفة وقد يعود سبب ذلك إلى التركيز العالي لمكونات الأنموذج (أيزوثرمات فريندلش) لذا يجب العمل بتراكيز اقل أي ضمن المنطقة الخطية للايزوثرم (هنري). إضافة لهذه الظواهر فهناك احتمال بقاء بعض دقائق أو جزيئات المكون المطلوب محتجزة من قبل الطور الساكن ولهذا الاحتجاز أسباب منها: -

(1) وجود مراكز فعالة عالية وسريعة. على سطح المادة ألمازة مثلاً وهذا يعني عدم تجانس فعالية السطح ألماز.

(2) عدم نشوء توازن تام منتظم وسريع.

(3) وقد يكون السبب هو الانتشار. إن النظرية التي تحاول الإجابة على هذه الأسئلة وتوضيح أسبابها هي لحد الآن بعيدة عن الكمال فمنها ما يهمل بعض المتغيرات المهمة ومنها ما يفترض فرضيات مثالية لغرض الوصول إلى تفسير هذه العملية أو تلك. واهم هذه النظريات أو التفسيرات هي: -

### أولاً: التفسيرات أو النظرية الحركية

تتلخص هذه التفسيرات إن مكونات الأنموذج تنتقل أو تقطع طريق الوسط الكروماتوغرافي بسرور مختلفة أو بتعبير آخر فإنها تنتقل بسرور مختلفة عبر عمود الفصل مثلاً والحقيقة فالمكونات تنتقل على الطور الساكن بمساعدة الطور المتحرك الذي يسير على الطور الساكن بسرور ثابتة. ولذا فإن اختلاف سرور انتقال المكونات عن بعضها البعض (A عن B مثلاً) هي ظاهرة وتعبير عن الفترة الزمنية التي يحتفظ أو يستبقي فيها الطور الساكن لكل مكون من المكونات عند نفس النقطة. فإذا كانت فترة استبقاء A أو احتفاظ الطور الساكن بالمكون A أطول من فترة استبقاء B فسيتم خروج المكون B من العمود قبل المكون A وهذا يعني فصل A عن B. إن كفاءة الفصل بموجب هذه النظرية تعتمد على مدى ميل أحد الأطوار للاحتفاظ (أو استبقاء) بالمكون بسبب ذوبان المكون في ذلك الطور مثلاً (أو امتزازه أو تبادله). فإذا كانت ذوبانية المكون A أو امتزازه من قبل الطور الساكن أكبر من ذوبانية B أو امتزازه في ذلك الطور فإن A ستبقى فترة أطول على الطور الساكن والحصيلة هي ابتعاد B وفصله عن A. ألا إن المدة الزمنية التي تتطلبها دقائق مكون من المكونات للوصول إلى نقطة معينة على الطور الساكن (في حالة الكروماتوغرام الداخلي) أو إلى نهاية الطور الساكن (في حالة الكروماتوغرام الخارجي) هي ليست ثابتة لكل الدقائق وإنما تخضع لتوزيع إحصائي (منحني كاوس Gaus curve) والكروماتوغرام يكون في أفضل الحالات على شكل منحني متماثل وبصورة عامة فإن شكل هذا المنحني يعتمد على عوامل عديدة منها: عمليات التناظر في الإطوار وانتظام أو عدم انتظام حصول حالة التوازن بين المكون والطور الساكن وعلى هذا الأساس فإن عرض الحزمة سيعتمد على طول المسافة التي تقطعها دقائق المكون وكلاً كانت هذه المسافة طويلة (طول عمود الفصل أو الصفحة) كلما كانت الحزم أكثر اتساعاً.

وبصورة عامة فإن التغيرات غير المنتظمة أو العشوائية في سلوك دقائق المكون تؤدي إلى توسع وانتشار في الحزم كلما اقتربت هذه الدقائق من منفذ العمود عكس ما عليه عند مدخله حيث تكون حادة.

### ثانياً: نظرية الصفائح Plate theory

تفترض هذه النظرية إن عمود الفصل مكون من عدة صفائح نظرية تشبه صفائح عمود التقطير التجزيئي وتجري على كل صفحة من هذه الصفائح عملية توزيع لدقائق المكون بين الطورين السائل والمتحرك (أي كل صفحة تمثل خطوة مص ولفظ النموذج)



وعلى هذا فان عدد هذه الصفائح يعني زيادة عمليات إعادة التوزيع وبالتالي زيادة كفاءة الفصل. إن زيادة عدد الصفائح النظرية هذه يمكن أن يتحقق أما بزيادة طول عمود الفصل L أو نقصان في ارتفاع كل صفيحة من هذه الصفائح H. ويمكن حساب عدد هذه الصفائح N من منحنى التدفق في كروماتوغرافيا الأعمدة حيث:

$$N = 16 \left( \frac{V_{max}}{W} \right)^2$$

W: عرض الحزمة (المنحني) Bandwidth or peak width

$V_{max}$ : الحجم الأعظم Peak Elution Volume

N: عدد الصفائح (عدد خطوات المص واللفظ الفعالة).

كما يمكن إيجاد ارتفاع الصفيحة الواحدة من معرفة طول العمود حيث:

$$H = \frac{L}{N}$$

H: ارتفاع الصفيحة الواحدة

L: طول العمود

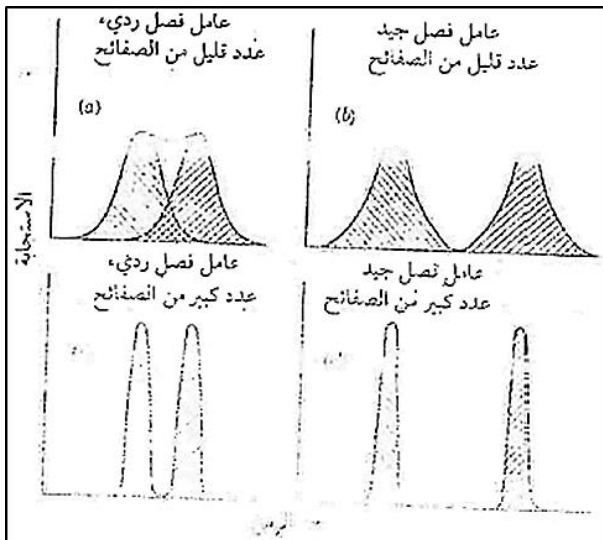
N: عدد الصفائح

**مثال** / عند رسم منحنى التدفق لفصل ايون الكلوريد عن البروميد بالتبادل الأيوني وجد أن  $w = 55 \text{ ml}$  وان  $V_{max} = 106 \text{ ml}$  كم هو عدد صفائح العمود؟ وكم هو ارتفاع الصفيحة الواحدة إذا كان طول عمود الارتفاع 6 سم.

$$N = 16 \left( \frac{V_{max}}{W} \right)^2 = 16 \left( \frac{106}{55} \right)^2 = 60$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{6}{60} = 0.1 \text{ cm}$$

تأثير عامل الفصل وعدد الصفائح النظرية



### حساب عدد الصفائح من زمن الاستبقاء

في كثير من طرائق الكروماتوغرافيا يفضل حساب N من معرفة

زمن الاستبقاء  $t_R$  حيث: -

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

كما يمكن حساب عدد الصفائح وارتفاع الصفيحة الواحدة من قياس

$W_{1/2}$  وهو نصف عرض الموجة أي عرض الموجة مقاسا عند منتصف

ارتفاعها  $h_{1/2}$  وفي هذه الحالة فان:

$$N = 5.54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

**مثال** / كروماتوغرام للهبتان تنتج عنه المعلومات التالية، طول العمود 5 سم b هو خط الأساس Base line و h هو ارتفاع الموجة و  $h_{1/2}$  هو نصف ارتفاع الموجة حيث عنده تقاس  $W_{1/2}$  وكان مقدارها 4.9 أما زمن الاستبقاء فكان 59 ثانية. احسب عدد الصفائح وارتفاع الصفيحة الواحدة؟

$$N = 5.54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 = 5.54 \left( \frac{59}{4.9} \right)^2 = 8 \times 10^2$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{5}{8 \times 10^2} = 6.3 \times 10^{-2} \text{ لكل صفيحة}$$

### زيادة كفاءة الفصل ونظرية الصفائح

إن عدد الصفائح النظرية المحسوبة هي دالة لكيفية بناء العمود كما إنها دالة لمتغيرات عديدة أخرى منها طبيعة المادة المذابة ومعدل سرعة جريان الطور المتحرك ودرجة الحرارة وطريقة إدخال النموذج وغيرها لذا فلا يمكن حساب عدد الصفائح N بالضبط بل هو عادة تقريبي ولكن بصورة عامة كلما كانت قيمة N أكبر أي عدد الصفائح كبير كلما كانت الذروات أو القمم في منحنيات التدفق Peaks أضيق وزاد الاقتراب من السلوك المثالي. ومن الممكن زيادة عدد الصفائح النظرية N بإتباع ما يلي: -

(1) زيادة طول العمود L. الذي يؤدي إلى مضاعفة زمن الاحتجاز  $t_R$

(2) الارتفاع المكافئ للصفحة النظرية الواحدة هو المعول عليه في معرفة كفاءة عمود الفصل.

## المصادر

### الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

### كتب مساعدة

- “Fundamental of Analytical Chemistry” by Douglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- “Analytical Chemistry” by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7<sup>th</sup> Edition, 2014.
- “An Introduction to Analytical Chemistry” by Douglas A. Skooge & Donald M. West, 4<sup>th</sup> Edition, 1986.
- “Analytical Chemistry” by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6<sup>th</sup> Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.



- جامعة الانبار /كلية العلوم/ قسم الكيمياء
- اسم المادة:- طرائق الفصل
- عنوان المحاضرة :- كروماتوغرافيا الصفائح
- اسم التدريسي :- وهران منعم سعود



# الكروماتوغرافيا الصفائحية PLANE CHROMATOGRAPHY

تشمل طرق الكروماتوغرافيا الصفائحية التي يكون الطور الثابت فيها محمولا و سطح مستوى بدلا من أن يكون داخل عمود على ، الكروماتوغرافيا الورقية ( Paper Chromatography (PC) و كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ( TLC ( Thin Layer Chromatography )

الكروماتوغرافيا الورقية (PC) عرفت هذه الطريقة لأول مرة كطريقة تحليل من قبل العالم Martin سنة ١٩٤٤ والمادة الأساسية في هذه الطريقة صفيحة من ورق الترشيح أو انواع اخرى من الورق والطور المتحرك هو سائل يتخلل التركيب المسامي للورقة . توضح كمية صغيرة من النموذج على مساحة محدودة من الورقة بشكل بقع ( streak أو خط ) ( spots وتروى بالمذيب المعين . ثم يوقف تظهير ( development الكروماتوغرام قبل أن يصل الطور المتحرك السائل الحافة النهائية من الورقة . وهكذا تتوزع مناطق ( zons المذيب في فسخ بدل الوقت . أن كروماتوغرافيا الورقية بصورة خاصة مفيدة عندما يتطلب التحليل الكمي أو النوعي عملية فصل مكونات النموذج وليس استعادة المكونات بشكل نقي وعندما يتطلب التحليل حجوم صغيرة من النموذج أو تحليل عدة نماذج في وقت واحد . أما المحددات الرئيسية لكروماتوغرافيا الورقية هو الوقت الطويل نسبيا اللازم لعملية التظهير كما أن المناطق أقل وضوحا مقارنة بطريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .

• يعتمد مبدأ الفصل الكروماتوغرافي على توزيع أو تجزء مكونات المادة بين طورين سائلين. في الفصل بالكروماتوغرافيا الورقية تتوزع المكونات بين الماء المحمول في مسامات ورق الترشيح والطور السائل الذي يتحرك عبر الورقة. يحدث الفصل نتيجة الاختلاف بالألفة بين الماء والطور المتحرك الذي يتحرك بالخاصية الشعرية بين مسامات ورقة الترشيح.

• يحصل الفصل لمكونات العينة نتيجة عدة عوامل:

• الانحلالية

يتعلق توزيع جزيئات المادة المنحلة بين الطور الثابت السائل والطور المتحرك باختلاف انحلالية المواد المنحلة في الطورين والذي بدوره يتعلق باختلاف القطبية بين الجزيئات.

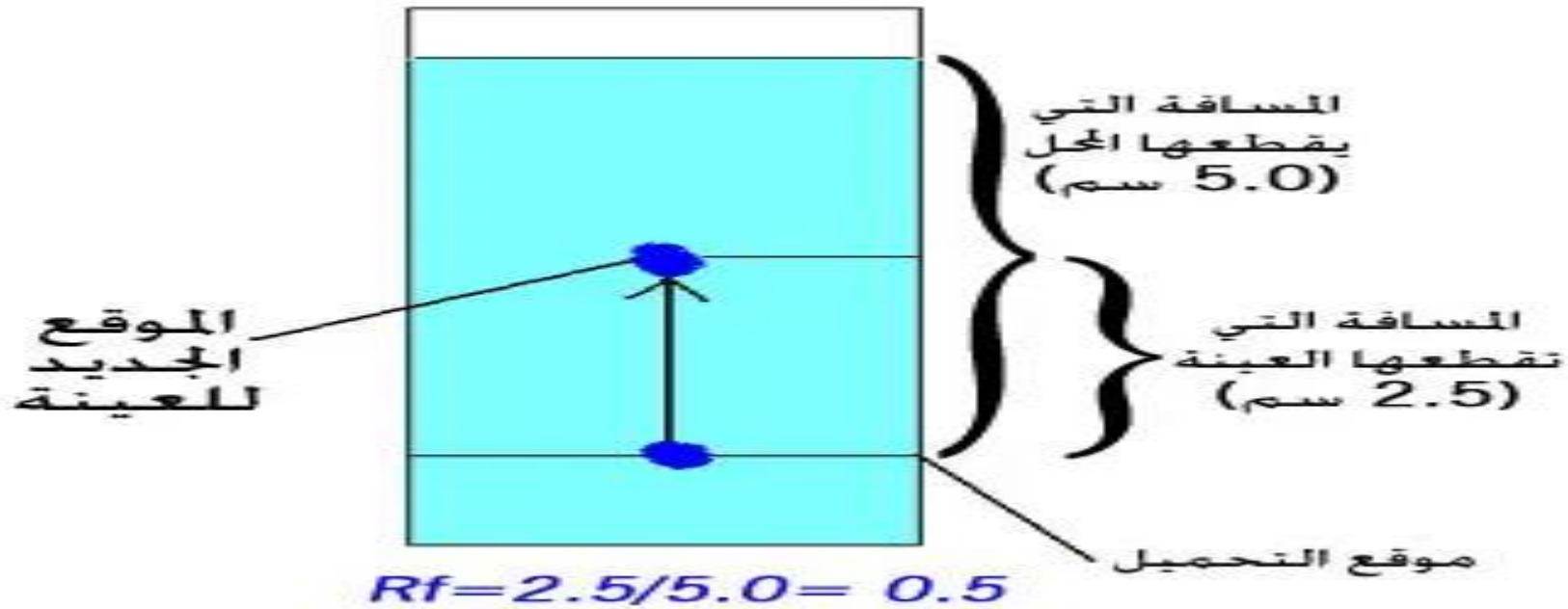
• قوة الدفع

تميل قوة الدفع إلى جذب المادة في اتجاه تدفق السائل المتحرك. هذه القوة تعتمد على سرعة التدفق وانحلالية المادة في السائل المتحرك.

• قوة الإعاقة

تميل قوة الإعاقة إلى منع المادة من التحرك قدماً مع الطور المتحرك. هذا يعتمد على توزيع المادة المنحلة بين الطور المتحرك والثابت.

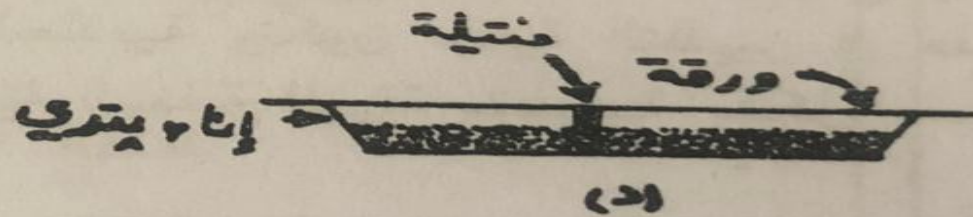
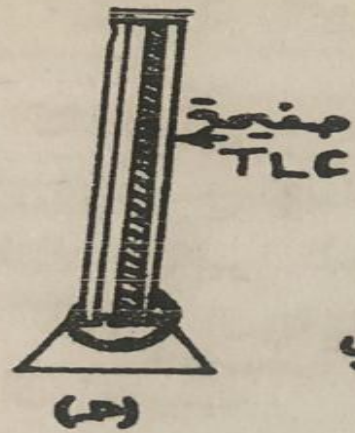
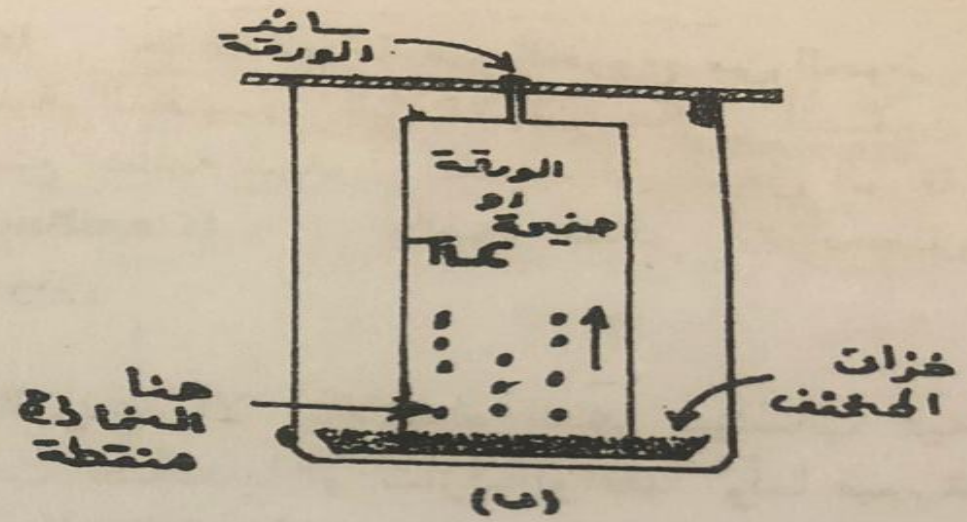
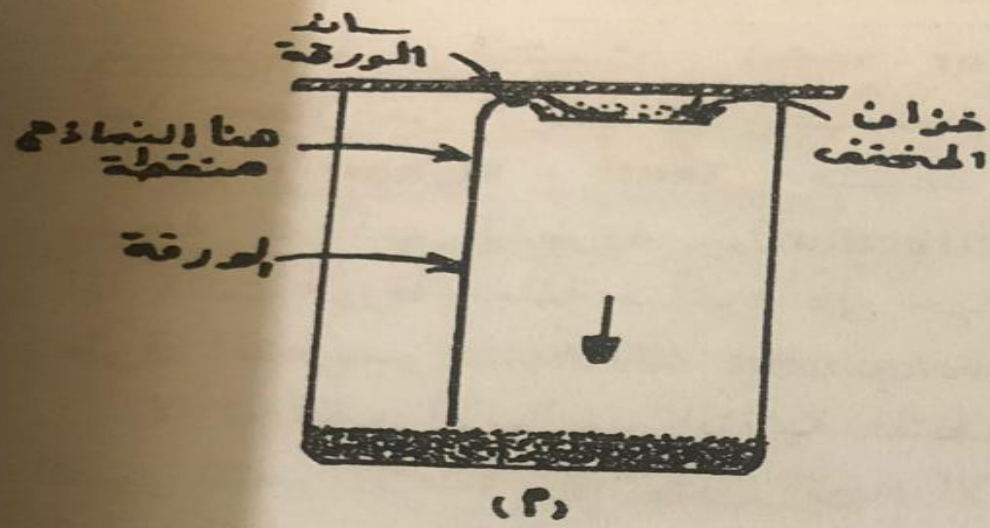
- يتم التعبير عن الفصل كميّاً بمصطلح معامل الاعاقة Retardation Factor ويرمز له بـ Rf والذي يساوي المسافة التي تقطعها المذاب مقسومة على المسافة التي يقطعها المذيب. لا واحدة لهذا العامل، حيث تعبر القيمة . عن عدم تحرك المادة المنحلة من نقطة التحميل، وبالمقابل إذا كان  $Rf=1$  فلا يوجد ألفة بين المادة المنحلة والطور الثابت وبالتالي فقد تحركت كاملةً مع الطور المتحرك حتى النهاية.



يؤمن قيمة Rf تأكيد جيد لهوية مادتين منحلتيّن تنتقلان إلى مسافة واحدة وتكونان من نفس اللون . ولكن لا يمكن استنتاج أن مثل هذه المواد دائماً متشابهة ، إذ يمكن لمركبين أن يملكا نفس قيمة Rf واللون

# طرق التظهير

- لا تختلف الأساليب التقنية للتظهير الفردي الا بالاتجاه الذي سينساب فيه الصور المتحرك فأما ان يكون اتجاه الانسياب تصاعديا أو تنازليا أو افقيا وأما قيم R المادة الواحدة والناجئة من طرق التظهير المختلفة فلا تختلف الا بمقدار بسيط جدا . - ١
- لتظهير التنازلي توضح جهة الورقة التي تحتوي على النموذج في داخل المستودع trough بوضع يسمح للمذيب من المرور خلالها بتأثير الجاذبية وتكون عملية التظهير في هذه الحالة سريعة وخاصة اذا كانت النهاية السفلية للورقة مقصوفة بشكل مستن بحيث يسهل عملية انفصال المذيب .
- ٢- التظهير التصاعدي تغمر نهاية الورقة المبقعة بالنموذج في المذيب أو مزيج منه في قعر علبة التظهير فيتصاعد المذيب ( الطور المتحرك ) بفعل الخاصية الشعرية وتكون عملية التظهير في هذه الحالة بطيئة نسبيا ولكنها لا تحتاج أكثر من جهاز بسيط.
- ٣ - التظهير الافقي يستخدم في هذه الطريقة معدات متراصة حيث تتضمن عليه التظهير اثناء ضحل او دورق محمول افقيا على
- قضبان زجاجية ويتم التظهير في هذه الحالة بفعل الخاصية الشعرية وليس للجاذبية تأثير على ذلك .



شكل 4 - 10 الجهاز الاساسي لكروماتوغرافيا الورقية (أ) المذيب النازل . (ب) المذيب الصاعد (ج) الافقي .

# اختيار الوسط الكروماتوغرافي

في طرق كروماتوغرافيا الورق، يتم الفصل بصورة عامة و من طرق التوزيع بين الطور المائي الذي تحوية القنوات السليلوزية للورقة ومن طور متحرك سائل أيضا

وليست كل الأوراق التي تستطيع امتصاص السوائل تصلح لهذا الغرض، بل يجب أن تتوفر شروط اخرى في الورقة المستخدمة كحامل للطور المساكن ومن هذه الشروط :

المادة المصنوعة منها الورقة هي نفس المادة النقية السليلوزية التي تصنع منها أوراق الترشيح ولكن بدون إضافات

- اتجاه موحد للألياف السليلوزية . فالألياف التي تقع عمودية على اتجاه حركة الطور المتحرك مثلا ، ستعيق هذه الحركة

سمك منتظم لكل اجزاء الورقة و أوراق من نوع واتمان wha tman ١ : ٢ ، ٣ : ٤

تكون صالحة لهذا الغرض ويجب التأكيد على أن الصفات المذكورة هي للأوراق المستخدمة في كروماتوغرافيا الورق الاعتيادية أو العامة ،

ولكن هنالك ايضا اوراق تستخدم لأغراض خاصة وبالتالي فهي معاملة ومعدة لهذا الغرض • كما هو الحال في أوراق التبادل الايوني او اوراق الطور المعكوس

# اختيار الاطوار

ان الطورين الساكن والمتحرك في كروماتوغرافيا الورق هي اطوار السائلة لذلك فالعملية الطاغية هي توزيع الطور الساكن : وهو الطور المستقيم ( ليس المكسر ) لهذه الطريقة يكون الماء هو الطور الساكن وعلى هذا الأساس يتحدد اختيار الطور المتحرك

الشرط الأول في الأختيار هو ان تكون الطور المتحرك قليل الامتزاج مع الماء

مثل القبول والكريزول والكحول المبرقيني الاعتيادي . وقبل استخدام هذه المذيبات يجب اشباعها بالماء اولا بالماء عن طريق خلط اجزاه ثابتة من المذيب والماء باستخدام عن طريق قمع فصل ثم تركيد الخليط وفصل المذيب الذي سيكون مشبعا بالماء

و بالمقابل يجب التأكد من اشباع طور الماء – سيليز بالمذيب-وقبل البدء بالعمل تتعرض الورقة الى ابخرة المذيب في داخل الأسطوانة بدون ان تغمس الورقة في محلول المذيب •

كما يفضل وضع بيكر ماء داخل الاسطوانة او لصق ورقة ترشيع مشبعة بالماء على الجدار الداخلي للأسطوانة . هذه الخطوة ضرورية من اجل الوصول الى توازن تام لعملية التوزيع

ان تحديد اختيار الطور الساكن - الماء في هذه العمليات يؤدي و بالضرورة إلى تحديد اختيار الطور المتحرك • فالطور المتحرك ينبغي ان لايمتزج مع الماء من جهة ، ومن جه أخرى فالماء مذيب بولارى ، وعلى هذا فالطور المتحرك يجب ان يكون أقل بولارية. ولهذه الأسباب سقصر طرق الفصل كروماتوغرافيا الورق على فصل المواد المحبة للماء على الاغلب ويمكن التوسع بهذه الطريقة باستخدام أوراق خاصة

# الأوراق المشبعة بمحاليل عضوية

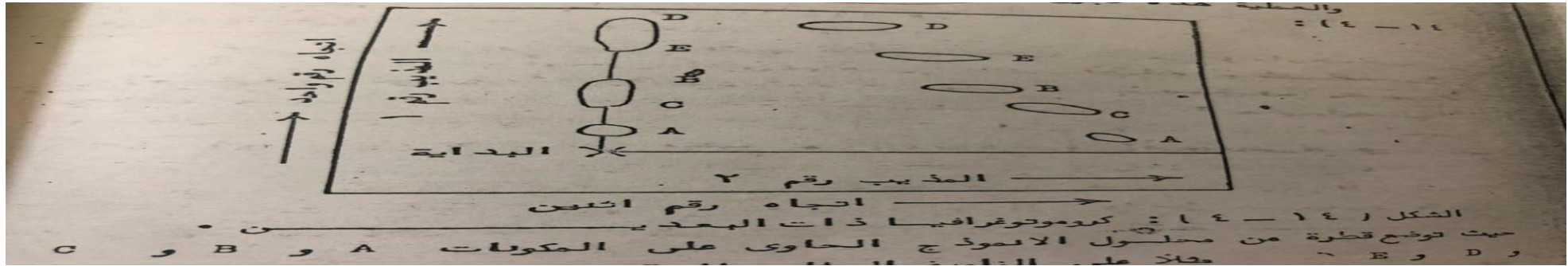
- كروماتوغرافيا الطور المعكوس :- ان اختيار الماء كطور ساكن في كروماتوغرافيا الورق يحدد الطريقة في فصل المواد المحبة للماء و عندما يكون الطور الساكن بولاري والطور المتحرك غير بولاري ( أو أقل بولاية ) فالطرائق تسمى كروماتوغرافيا الطور المستقيم •
- ولغرض فصل ' المواد غير المحبة ( غير سامحة ) للماء فيجرب اشباع الاوراق بمحاليل كارهة غير محبة للماء مثل زيت السليكون أو زيت البارافين أو غيرها من المذيبات العضوية غير البولارية •
- وفي هذه الطريقة سيكون الطور الساكن كاره أو غير محب للماء • وعلى هذا فيجب ان يكون الطور المتحرك بولاري عال مثل الماء أو خليطا من الماء والكحولات الواطئة ( ميثانول ايثانول ) في هذه التقنية عكسنا الاطوار • فالطور المتحرك اصبح بولاريا • ولهذا فتسمى هذه الطرائق بكروماتوغرافيا الطور المعكوس (



# الأوراق ذات البعدين

يستخدم في هذه التقنية طورين متحركين لغرض إتمام عملية الفصل والعملية تتم على مرحلتين . في المرحلة الأولى يضاف المذيب رقم واحد كطور متحرك . وبعد الانتهاء مفعول هذا المذيب ويضاف مذيب ثاني بسبب عدم قابلية المذيب الأول على عجم الإنجاز فصل تام والعملية تجري على صفيحة معينة من الورق.

تم يضاف المذيب رقم واحد وعند الانتهاء سير هذا المذيب ستنفصل المكونات على الشكل الاتي مثلا



A منفصلة لوحدها

C,B مع بعضها ولكن منفصلين عن بعضهما

F,E مع بعضها ولكن منفصلين عن بعضهما

وبعد ذلك تدار الورقة بزاوية ٩٠ درجة ثم يضاف المذاب رقم (٢) فتم الحركة باتجاه رقم ٢ وتفصل المكونات الواحدة عن الأخرى . وتسمى التقنية بذات البعدين لان الحركة تتم باتجاهين متعامدين الواحد الآخر

# الطور المتحرك

في تقنية الورق يكون الطور المتحرك عبارة عن سائل او خليط من السوائل الغير بولارية او قليلية البولارية والحصول على فصل جيد يجب ان تركيب المذيبات المستخدمة كطور متحركة ثابتا.

١. كحول البيوتانول المشبع بحامض الهيدروكلوريك .

٢. استيل أسيتون المشبع بالماء .

٣. حامض الخليك الثلجي الحاوي على ( ٥% ) من كحول الميثانول

٤. اثيل - مثيل كيتون .

٥. كحول الميثانول .

بمسالك الكواشف المستخدمة لتطوين البقع وجعلها مرئية في تقديس  
كروماتوغرافيا الورق :

## الكاشف

## مجال الاستخدام

- |                                  |                    |  |
|----------------------------------|--------------------|--|
| لظوين الكثير من الكاتيونات       | Dithizone          | ١- الداى ثيازون  |
| لظوين الأيونات والحواسر الأيونية | Ninhydrin          | ٢- العين هيدرين  |
| لظوين بقع الكحولات المتمسدة      | Vaniline           | ٣- فانيلين   |
| لظوين بقع الفينولات والأيتولات   | Fe Cl <sub>3</sub> | ٤- Fe Cl <sub>3</sub>  |
| لظوين الفينولات والاسترات        |                    | ٥- حاصر السلفانيل  |
| للكشف عن المواد المختلطة         |                    | ٦- محلول نترات الفضة الأمونياكي  |
| كاتيونات                         |                    | ٧- داى فنيل كارباسيد   |
| استرات حاسر الفوسفورين           | H <sub>2</sub> S   | ٨- موليدات الأمونيوم + H <sub>2</sub> S  |
| للكشف عن المواد البروتوليتية     |                    | ٩- الصبغات أو الدلائل الحامضية<br>pH - indicators  |
|                                  |                    | ١٠- ويعكس ٩ يستخدم بخار الأمونيا<br>أو بخار حاسر HCl لاظهار<br>بقع الدلائل كالفينول. فتاليين<br>ملا. |

# عامل الإعاقَة ( $R_f$ )

ويستفاد من تقنية كروماتوغرافيا الورق في تشخيص المركبات العضوية فقط ، حيث يمكن معرفة قيمة عامل الإعاقَة (  $R_f$  ) للمركبات ، ومن ثم مقارنته مع عامل الإعاقَة للمركب القياسي ( المعروف الهوية ) فإذا تطابق كان المركب مماثل للمركب القياسي أي إن عامل الإعاقَة ( $R_f$ ) هو مقياس لسرعة حركة المكون نسبة إلى الطور المتحرك . ويتم قياس المسافة اعتباراً من خطّ الابتدَاء، أي من مركز البقعة .

$R_f =$  بعد مركز البقعة عن نقطة الأصل / بعد المذيب عن نقطة الأصل

في عملية الفصل الكروماتوغرافي نضع قليلاً من المخلوط الذي نود فحصه وذلك على الجزء الثابت، ومن ثم نضع هذا الجزء الثابت في سائل يكون عبارة عن الجزء المتحرك . حيث يقوم السائل بالسريان اخذاً معه المخلوط . بطبيعة الحال ليست كل المواد ذات نفس سرعة الحركة على الجزء الثابت وذلك يرجع إلى عاملين اثنين رئيسيين:

١ - ميل المادة إلى الالتصاق بالجزء الثابت .

٢ - ميل المادة إلى الذوبان في الجزء المتحرك .

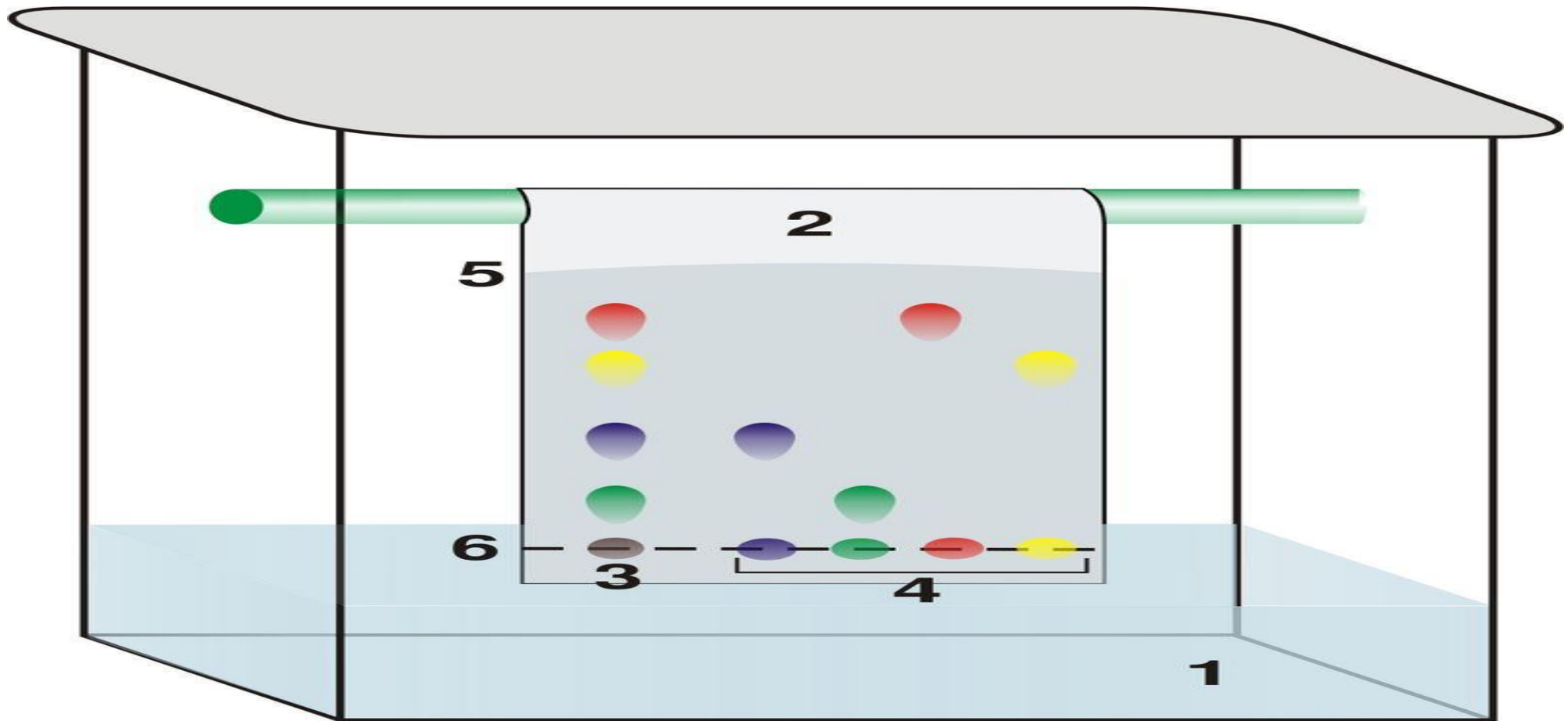
إذا لم تكن المادة قابلة للذوبان في الجزء المتحرك ، أو إنها لا تلتصق بالجزء الثابت فإن عملية الفصل الكروماتوغرافي مستحيلة . وبما أن المخلوط المراد فحصه عبارة عن مواد ذات الفة كيميائية (ميل للالتصاق) مختلفة للجزء الثابت، وذات قدرة مختلفة على الذوبان في المذيبات المختلفة، فإن النتيجة تكون الفصل الفيزيائي بين المواد المكونة للمخلوط وذلك على سطح الجزء الثابت . وهكذا يمكن جمع المواد كل على حدة وفحص صفاتها وكمياتها .

# كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

## THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

نوع من أنواع الكروماتوغرافيا يرمز لها بالرمز TLC و هي تقنية تستخدم لعمليات لتحليل الكيميائي ، و في هذه التقنية يأخذ الطور الثابت شكل طبقة رقيقة تغطي شريحة أو لوح زجاجي ، بينما الطور المتحرك يكون على شكل سائل كالإيثانول مثلا . ففي هذه التقنية يتم وضع قطرة أو نقطة من العينة على اللوح الزجاجي بمسافة تبعد عن الحافة السفلية للوح الزجاجي تقريبا ٣ سم و من ثم يتم تجفيف اللوح و بعد ذلك يوضع اللوح في وعاء يحتوي على مذيب ، و اثناء انتقال المذيب من اسفل لأعلى خلال اللوح الزجاجي عن طريق الخاصية الشعرية ، فإنه يحمل معه العينة و هذه العينة اثناء انتقالها من اسفل لأعلى تتحلل حسب مكوناتها و تكون على شكل بقع ملونة على طول اللوح الزجاجي ، و بعد مرور فترة من الزمن يتم تجفيف اللوح و من ثم يتم تحديد و دراسة هذه البقع ، و من خلال حساب المسافة التي قطعتها البقع مع حساب الزمن يمكن تحديد و معرفة المواد المركبة للعينة

- نوع من أنواع الكروماتوغرافيا يرمز لها بالرمز TLC و هي تقنية تستخدم لعمليات لتحليل الكيميائي ، و في هذه التقنية يأخذ الطور الثابت شكل طبقة رقيقة تغطي شريحة أو لوح زجاجي ، بينما الطور المتحرك يكون على شكل سائل كالإيثانول مثلا . ففي هذه التقنية يتم وضع قطرة أو نقطة من العينة على اللوح الزجاجي بمسافة تبعد عن الحافة السفلية للوح الزجاجي تقريبا ٣ سم و من ثم يتم تجفيف اللوح و بعد ذلك يوضع اللوح في وعاء يحتوي على مذيب ، و اثناء انتقال المذيب من اسفل لأعلى خلال اللوح الزجاجي عن طريق الخاصية الشعرية ، فإنه يحمل معه العينة و هذه العينة اثناء انتقالها من اسفل لأعلى تتحلل حسب مكوناتها و تكون على شكل بقع ملونة على طول اللوح الزجاجي ، و بعد مرور فترة من الزمن يتم تجفيف اللوح و من ثم يتم تحديد و دراسة هذه البقع ، و من خلال حساب المسافة التي قطعتها البقع مع حساب الزمن يمكن تحديد و معرفة المواد المركبة للعينة .



# الوسط الكروماتوغرافي

يتوفر عدد كبير من المواد الطلائية والمذيبات في حالة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة . فعند اختبار المجموعة الصحيحة من المادة الطلائية والمذيب يمكن الحصول على فصل انتقائي وجيد .  
المواد الطلائية :-

بصورة عامة أن جميع المواد المستخدمة كأطوار ثابتة في كروماتوغرافيا العمود يمكن استخدامها في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة شريطة أن تكون المواد متوفرة بحجوم دقيقة ومنتظمة حيث يتراوح حجم الدقيقة بين ١ - ٥ مايكرون وقابلة للالتصاق على الصفيحة الزجاجية أو أي حامل آخر .

السليكا جل ( Silica gel ) :- تستعمل هذه المادة أكثر من المواد الطلائية الأخرى وتكون قابلة لاختراق المواد المذابة خلالها قليلة لذلك تعمل على الأكثر كسطح ماز وتكون البقع المتكونة حادة ومنتظمة عملية الفصل سريعة وتستعمل السليكا جل في فصل المواد الحامضية والمتعادلة وكونها أقل قطبية من السليلوز أصبحت مفيدة في فصل المواد القليلة الذوبان في الماء



• مسحوق السليلوز : يعتبر هذا المسحوق كبديل لكروماتوغرافيا الورقية ويوصى باستعماله في فصل المواد القابلة الذوبان في الماء . وأن كفاءة طبقة السليلوز اعلى من كفاءة السليكا جل ويرجع هذا إلى تركيب السليلوز المنفذ الذي يسمح لاختراق المذيب ويجعل عملية الفصل ابدا .

• الومينا تستعمل الصفائح المطلية بالالومينا لفصل الخلائط القاعدية . بعد عملية الطلي تجفف الصفائح تحت ظروف خاصة للحصول على الفعالية المطلوبة كما أن معظم المواد الطلائية متوفرة في تركيب - مندمج معه مواد فوسفورية لا تؤثر على خاصية الفصل مثل سلكيات الخارصين فند تعرض هذه المواد إلى الأشعة فوق البنفسجية في طول موجي A 2540 ( وقليل في طول موجي ٣٩٩٠ انكستروم ) تتفلور وتتالق ولأجل زيادة مدى الفصل وتحسين شكل البقع يمكن تحويل الطبقة المازة فمثلا يمكن فصل ايسومرات السكر باضافة حامض البوريك وذلك لأن البورات المضافة تشكل معقدات مع ايسومرات السكر تختلف في درجة تفككها . كما أن الطبقات المحملة بكواشف مخليبية تستعمل لفصل الأيونات الغير عضوية والمركبات التي تحتوي على الفينول والكاربوكسيل كذلك يمكن فصل ال .  
alkaloide على صفائح السليكا جل القاعدية المحضرة من اضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى السليكا جل أما السليكا جل الحامضية فتحضر من اضافة حوامض غير متطايرة بدل الماء أو محلول منظم .

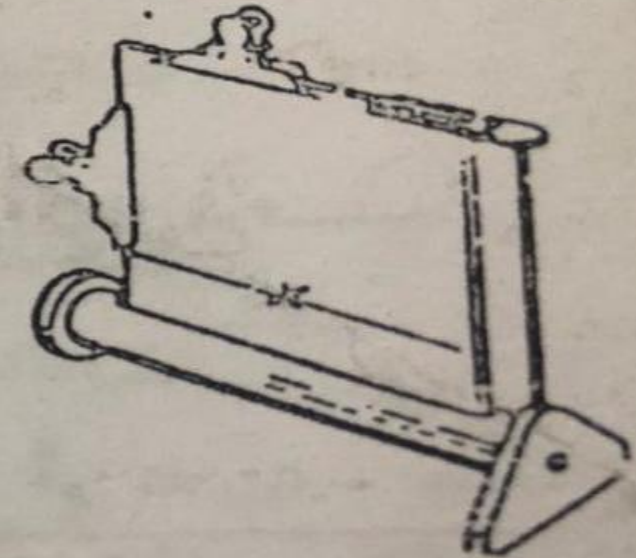
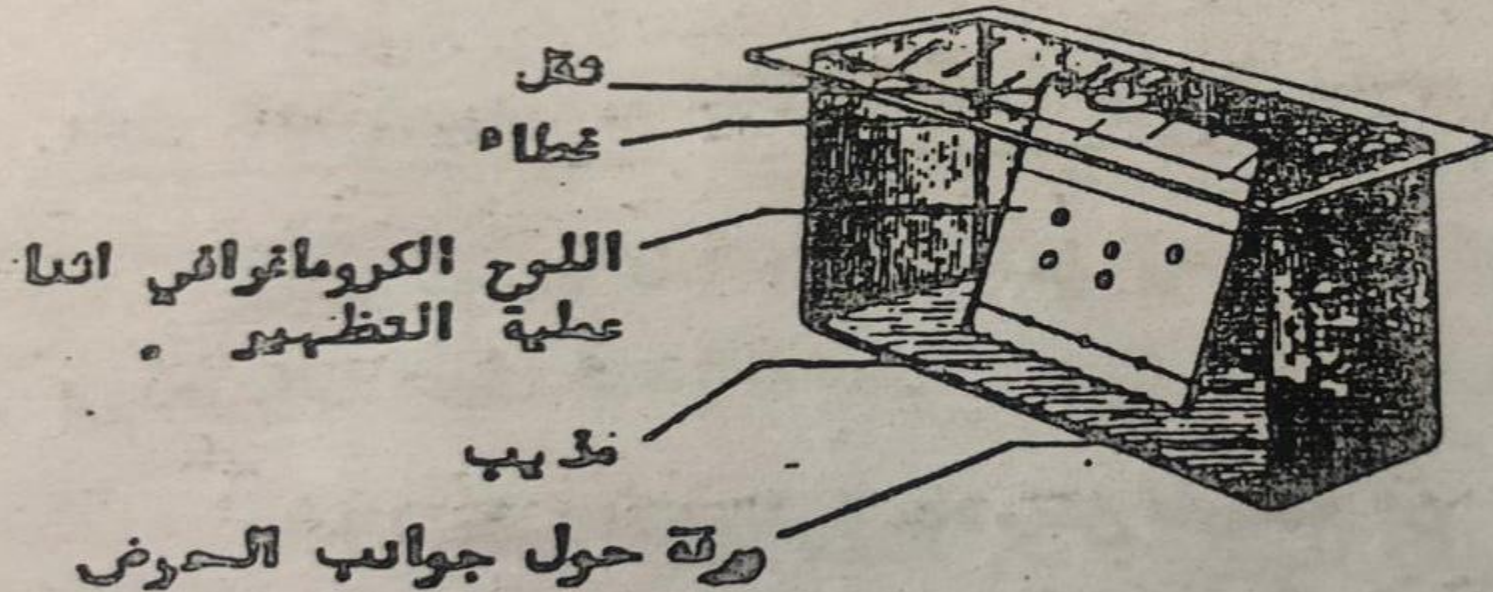
# الصفائح الساندة

الصفحة الساندة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة- للطور الساكن يمكن ان تكون صفيحة بلاستيكية ذات أبعاد ثابتة تظلي بطبقة من المادة الصلبة المازة • ويتراوح سمك الطبقة بين ١, ٠-٢ ملم حسب الطريقة . وتستعمل عادة مواد لاصقة لغرض تثبيت الطبقة على الصفيحة . وتتوفر الان طبقات رقيقة جاهزة محضرة من المواد المازة الاكثر استعمالا مفروشة على الواح زجاجية او رقائق بلاستيكية

وتحضر طبقات السيليلوز مادة من مزج ١٥ كم من مسحوق السيليلوزي البلوى مع ١٠ مل من الماء المقطر ويرج المزيج لمدة، حيث يتم الحصول عجنية سيليلوزية مائية .

# الطور المتحرك

في هذه التقنية - كما هو الحال في كل فروع كويوتوغرافيا السائل - يكون الطور المتحرك هو مذيب سائل ومن السهل نسبيا اختبار المذيب المناسب اذا كان الطور الساكن الثابت صلب ( مادة مازة ) مثل السيلكا جل او الالومينا . اما عندما يكون الطور الساكن سيليلوز - ماء أو سيليلوز مشرب باي مذيب اخر فيتم اختيار الطور المتحرك كما هو الحال في الكروماتوغرافيا الورقية، حيث يمكن استخدام عدد من المذيبات النموذجية للكروماتوغرافيا التجزئية ( التوزيع ) •



# تقنيات العمل وطرق التظهير

- يستخدم في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التقنية الصاعدة .ويستخدم لهذا الغرض خزان او اسطوانة كبيرة تبطن جدرانها الداخلية ، ورق ترشيح يساعد على جعل جو الخزان مشبعاً بالمذيب •
- هنالك خزانات تستوعب وصفحتين في وقت واحد، واخري تستوعب صفيحة واحدة ، ووضع النموذج بواسطة محقنة ميكروبية على بعد 1.5-2 سم من حافة اللوح وكمية الأنموذج تتراوح عادة من ١,٠ الى ١٠ ملغم و وحجمه بحدود ١ مايكرو لتر
- ومن ميزات الواح الطبقات الرقيقة هو امكانية وضع ١٨ بقع الانموذج تبعد كل عن الأخرى ١ سم على صفيحة عرضيا ٢٠سم ويوضع اللوح داخل الخزان حيث يكون الطور المتحرك موضوع في قعر الخزان بارتفاع 0.5 سم
- ويتم التظهير عندما ترتفع جبهة المذيب مقدار 15-20 سم .

# طرق التظهير

- يمكن تطبيق طرق التظهير التي ذكرت في فصل كروماتوغرافيا الورقية يمكن كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تطبيقها في وترجع كفاءة الفصل العالية في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة إلى التنافذ البطيء خلال الطبقة المازرة . والتفاعلات مثل التأكسد الاختزال . التحليل . ازالة الماء وتكوين المشتقات يمكن أن تتم مباشرة على الصفيحة الكروماتوغرافية أن المواد التي لا تنفصل في درجة حرارة الغرفة يمكن أن تنفصل في درجات الحرارة العالية وقد يساعد التظهير المستمر في تحسين عملية الفصل . وعندما يحتوي الخليط على مجاميع من المركبات يصعب فصلها بمذيب واحد غالباً يمكن فصلها بالتظهير المرحلي (وذلك باستعمال نظامين يختلفان بالقطبية أو الأس الهيدروجيني ، أما اذا كان هنالك تباين كبير في قطبية المواد المراد فصلها فتستعمل طريقة أو ففي الحالة الأولى يستعمل مذيب ذات التركيب الدائم التغيير وفي الحالة الثانية تكون الطبقة الرقيقة مكونة من مادتين مازتين مخلوطتين بشكل يكون خليط متدرج التركيب

- ويتم تطهير الطور المعكوس على صفائح مشربة أما بمادة البارافين أو زيت السليكون، وتحضر الصفائح بغمرها ببطنء في محلول يحتوي على ٥ - ١٠ % من المادة المشربة في ثم يبخر المذيب وتصبح الطبقة الرقيقة جاهزة . وان كل من زيت السليكون والبارافين يجعلان تشرب الصفيحة دائمي بينما يمكن ازالة المواد المشربة الأخرى بعد عملية التطهير وذلك بتسخينها حوالي ٤٥ دقيقة في درجة ١٢٠ م . وبصورة عامة تحتوي المذيبات المستعملة في عملية تطهير الطور المعكوس على حامض الخليك أو الاسيتونتربل . ويكون الوقت اللازم للتطهير اطول وسعة الطبقة اقل .

# التطبيقات

- ١- تحتاج الطريقة الى كميات قليلة من النماذج (العينات ) وتستخدم أو تحضير أو تنقية بعض المواد بمقادير تفي للأغراض العلمية مفيدة جدا في حالة التحليل السريع لعدد كبير من النماذج .
- ٢- مفيدة بصورة خاصة لفصل أصناف من المركبات التي درجة تطايرها كافي أو غير مستمرة للتحليل بطريقة كروماتوغرافيا الغاز سائل .
- ٤- تستخدم من أجل مراقبة وتتبع بعض التفاعلات الكيميائية ممكن القيام بتفاعلات كيميائية قبل البدء بالتحليل أو أثناء أو عند نهاية التحليل
- ٦- تستخدم في معرفة المركبات على اسس المجاميع الفعالية .
- ٧-تستخدم لاختيار واختبار الأطوار المتحركة والثابتة لطرق كروماتوغرافية السائل .
- ٨- تستخدم هذه الطريقة بربطها بإحدى الطرق الكروماتوغرافية المعروفة فمثلا اذا تم استخدام طريقة الترشيح الجيلي اضافة الى طريقة الطبقة الرقيقة فيصبح بالإمكان حساب الوزن الجزيئي للجزيئات الكبيرة .





هناك فروق متعددة ما بين طريقة الفصل "كروماتوغرافيا العمود" وطريقة الفصل "كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة"

## الفرق بين كروماتوغرافيا لعمود وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

كروماتوغرافيا العمود	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
في كروماتوغرافيا العمود نقوم بفصل المواد المكونة <u>للخليط</u> فعلياً ونستطيع في النهاية الحصول على <u>مادة</u> بشكل منفرد	أما في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فلا نستطيع الحصول على <u>المواد</u> منفصلة لأنها تبقى على الورقة، او بعبارة أخرى لا نستطيع <u>استخلاص</u> مواد من خلال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لكن في ; كروماتوغرافيا <u>العمود</u> نستطيع الحصول عليها.
في كروماتوغرافيا <u>العمود</u> اقل دقة (يحدث ذلك لقصر عمود كروماتوغرافيا وكذلك لان عملية فصلنا للمواد محدودة بوقت قصير فلو انتظرنا يوماً أو ثلاثة من الممكن أن نحصل على المواد بشكل أدق)	بالإضافة إلى انه في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة نحصل على مواد الخليط بشكل أدق
في كروماتوغرافيا العمود فنحتاج إلى وقت أكبر للفصل بين المواد.	نستطيع أن نستعمل ال TLC لان <u>عملية</u> الفصل بين المواد فيها أسرع أي بحاجة إلى وقت اقل
أما في كروماتوغرافيا العمود فنحتاج إلى كمية كبيرة جدا مقارنة بال TLC	في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة نقطة واحد من الخليط تكفينا لكي نفصل مركباته مما يجعلنا نوفر كمية الخليط المستخدمة في التجربة حيث أننا نستطيع استخدام الكمية المتبقية منه

# واجب

قارن بين طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وطريقة كروماتوغرافيا الورق

## المصادر

- ١- الاسس العامة للتحليل الكيميائي والوزني د.صفاء رزوقي المرعب .الجزء الثاني .
- ٢- طرق الفصل في التحليل الكيميائي ،البرتين حبوش، جامعة بغداد .
- ٣- التطبيقات العملية في التحاليل الكيميائية الآلية وطرائق الفصل – اسماعيل خليل الهيتي