



الأطراف
الفرقة الثالثة
كلية التربية – شعبة الكيمياء
2023-2022م
إعداد و تدريس
د. إنتصار عبدالشافي حسن

المحتويات

- المقدمة

- الطيف الكهرومغناطيسي

- الأشعة تحت الحمراء IR

- الأشعة فوق البنفسجية UV

- الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

- أطياف الكتلة (Mass Spectra (MS)

المقدمة

الطيف الكهرومغناطيسي أو الأمواج الكهرومغناطيسية أو الأشعة الكهرومغناطيسية كلها تحمل نفس المعنى إذا تحدثنا عن الضوء المرئي أو الميكرويف أو الأشعة السينية أو الأشعة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء و غيرها و كلها لها نفس الخصائص و لكنها تختلف في الطول الموجي و التردد و الطاقة.

تم إكتشاف الأشعة الكهرومغناطيسية على مراحل و كان العالم هيرتز 1887 أول من عمل في هذا المجال و كان المعروف آنذاك أشعة الراديو و الأشعة المرئية.

و قد تم إكتشاف باقي الأشعة الكهرومغناطيسية على مراحل من خلال الملاحظات و الظواهر الفيزيائية. الضوء بكل أنواعه سواء مرئي أو غير مرئي يعتبر إشعاع كهرومغناطيسي و سمي بهذا لأنه يتكون من مجالين كهربى و مغناطيسى يتذبذبان في مستويين متعامدين على بعضهما البعض و على إتجاه تقدم الإشعاع.

لكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي خواص تميزها عن بعضها البعض مما أدى الى قيام تطبيقات عديدة و متنوعة في شتى المجالات.

الطيف الكهرومغناطيسي

علم الأطياف Spectroscopy

هو علم يهتم بدراسة التفاعل الذي يحدث بين المادة و الشعاع الكهرومغناطيسي و الذي يمتد من أشعة جاما عالية الطاقة الى موجات الراديو المنخفضة الطاقة جداً مروراً بالأشعة السينية و أشعة الميكرويف و الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و تحت الحمراء.

الموجات الكهرومغناطيسية

1- موجات الراديو Radio waves

هي جزء من طيف الموجات الكهرومغناطيسية بطول موجي أعلى من الأشعة تحت الحمراء تستخدم في البحث الإذاعي الثابت و المتحرك مثل الراديو و التلفزيون و الإتصالات الخلوية و الملاحة و غيرها من الإستخدامات و يبلغ طولها من عدة سنتيمترات إلى مئات الأمتار. إختلاف الترددات لموجات الراديو يعطي خصائص مختلفة للإنتشار في الغلاف الجوي.

2- موجات الرادار Radar waves

هو نظام يستخدم موجات كهرومغناطيسية للتعرف على بعد و إرتفاع و إتجاه و سرعة الأجسام الثابتة و المتحركة (طائرات – سفن – عربات) يبعث جهاز الإرسال موجات لاسلكية تنعكس بواسطة الصدى فيتعرف عليها جهاز الإستقبال و تكون الموجات المرتدة إلى المستقبل ضعيفة فيعمل جهاز الإستقبال على تضخيم تلك الموجات مما يسهل على الكاشف أن يميز الموجات المرسله عن طريق الموجات الأخرى.

3- أشعة الميكروويف Microwave

و هي نوع من الموجات الإشعاعية الطبيعية تحدث عندما يمر تيار كهربائي من خلال موصل و قد جاء إسمها نتيجة لأن طولها الموجي يقارب الميكرومتر و هي صورة من الأشعة الكهرومغناطيسية غير المؤينة و موجاتها القصيرة تسافر بسرعة الضوء و يشابه تردددها موجات الراديو و التليفزيون أو مشابهة لأشعة الشمس العادية. و تستخدم أشعة الميكروويف في أجهزة التليفزيون التي تستقبل الإشاعات من محطات الإستقبال و الإتصالات و علاج حساسية العظام إلا أن أشهر إستخداماتها في أفران

الميكروويف و ذلك لما تتمتع به من صفات تجعلها أنسب من غيرها.
و لملائمة هذا النوع من الأفران فهي تنعكس على الأسطح المعدنية من خلال الزجاج
و الورق و السيراميك و البلاستيك وتمتص بسهولة من الطعام دون تسخين حجرة
الفرن. كما أنها تتحول إلى حرارة بمجرد إمتصاصها فبذلك لا تلوث الطعام إشعاعياً.

3- الأشعة تحت الحمراء

و هي أشعة كهرومغناطيسية لها كل خواص الضوء الأساسية و تتمثل بظواهر
الإنعكاس و الإنتشار و التداخل و الإستقطاب و هي أشعة غير مؤينة حرارية تنبعث
من أشعة الشمس لذلك يشعر الجسم بالحرارة عند التعرض لأشعة الشمس و تمثل
51% من أشعة الشمس و أيضاً تنبعث من أجسامنا.
و يقع طيف الأشعة تحت الحمراء بين الضوء المرئي و أشعة الميكروويف.

4- الطيف المرئي Visible light

و هو الذي يؤثر في العين فتحس بالرؤية و يبدأ طيف الضوء المرئي عند اللون البنفسجي و ينتهي عند اللون الأحمر و يمتد الطول الموجي له من 400-800 نانومتر و تكون حساسية العين أكبر ما يمكن عند الطول الموجي الذي يقع بين الأخضر و الأصفر و تقاس أطوال الموجات بوحدات الميكرومتر و النانومتر و الإنجستروم.

5- الأشعة فوق البنفسجية Ultra Violet

هي موجة كهرومغناطيسية لها طول موجي أقصر من الضوء المرئي و طول موجاتها يبدأ من 10-400 نانومتر. تشكل الأشعة فوق البنفسجية 2% من أشعة الشمس و تبعث بواسطة التلوث الكهربائي و هي أشعة مؤينة (تفصل الإلكترونات عن ذراتها). قد تسبب هذه الأشعة تفاعلاً و تجعل الأجسام متوهجة و تسبب ضربات الشمس للإنسان كما أن لها تطبيقات مفيدة.

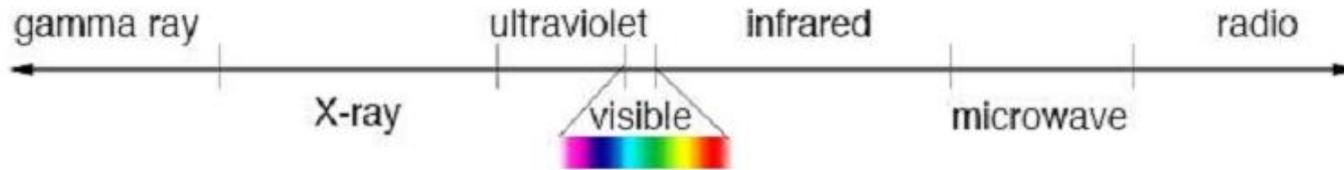
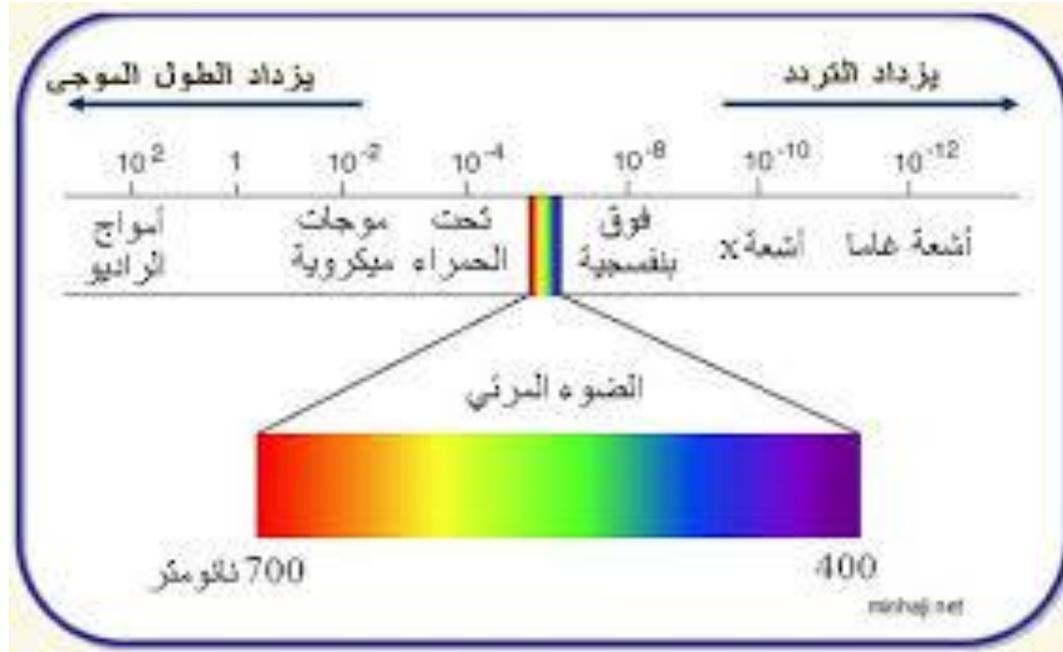
6- الأشعة السينية X-rays

هي أشعة كهرومغناطيسية تقع عند طول موجي 10-0.01 نانومتر و طاقة أشعتها ما بين 120-120 ألف إلكترون فولت.

تستخدم في كثير من المجالات الطبية فتعطي صوراً واضحة للعظام حيث تظهر باللون الأبيض و يظهر الهواء و الأنسجة باللون الأسود. إكتشفها العالم وليام رونتجن 1896. تستخدم في التصوير الإشعاعي في الطب للكشف عن الأسنان و العظام و الكشف عن الأورام في الجسم و علاج الأورام الخبيثة و القضاء عليها و في الصناعة للكشف عن الشقوق في القوالب المعدنية و في مجال الأمن لمراقبة حقائب المسافرين و تستخدم أيضاً في مجال الرسم للتمييز بين اللوحات المزيفة و اللوحات الحقيقية و أيضاً في علم دراسة الأجسام الصلبة.

7- أشعة جاما Gama rays

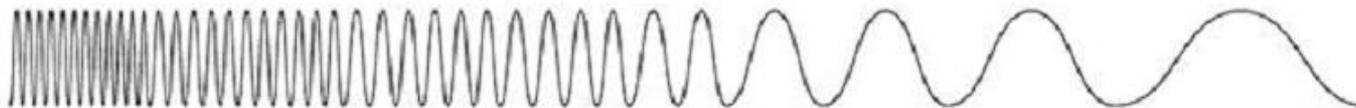
هي أشعة كهرومغناطيسية تم إكتشافها عام 1900م و هي ناتج التفاعلات النووية التي غالباً ما تحدث في الفضاء كما تنتج أيضاً من العناصر المشعة و تنتشر في الفضاء بسرعة تساوي سرعة الضوء و لها طاقة أعلى و قدرة أكبر على النفاذ من الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة السينية و موجاتها قصيرة جداً تتراوح بين 0.5- 0.005 أنجستروم. و هذه الأشعة لها تأثير ضار جداً على الخلايا الحية و هي من أخطر الإشعاعات في المجال الكهرومغناطيسي لأنها تمتلك الطاقة الأعلى بسبب ترددتها العالي و تستخدم في المجالين الطبي و الصناعي و لكن بكميات صغيرة جداً.



shorter wavelength
higher frequency
higher energy



longer wavelength
lower frequency
lower energy



الطيف الكهرومغناطيسي

خصائص الأشعة:

يمكن وصف الأشعة باستخدام الطول الموجي wavelength وهو مسافة دورة واحدة أو المسافة بين

قمتين أو قاعين متتاليين

كما يمكن وصف الأشعة بالتردد

frequency وهو عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد، والعدد الموجي wavenumber

هو مقلوب الطول الموجي بوحدات السنتميتروولذا فإن وحدة العدد الموجي هي

cm^{-1} . العلاقة بين الطول الموجي والتردد هي:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

حيث:

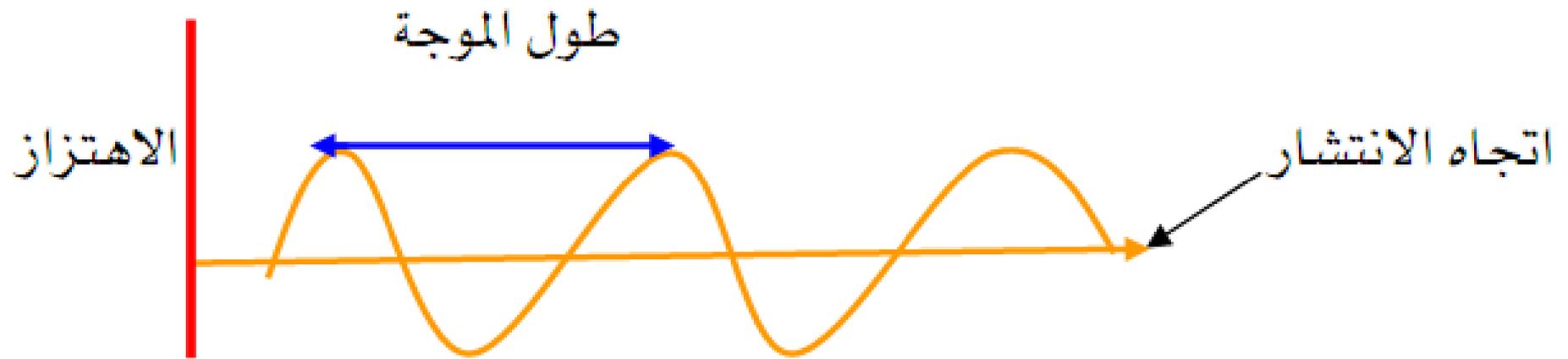
λ : الطول الموجي (cm)

ν : التردد (s^{-1})

c : سرعة الضوء (3×10^{10} cm/s)

العدد الموجي ($\bar{\nu}$) يأخذ الوحدة (cm^{-1}) ويعطي بالمعادلة:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$



الحركة الموجية للأشعة الكهرومغناطيسية

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم
($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) لمنطقة الأشعة السينية x-ray إلى وحدة الأمتار لمنطقة الراديو.

$$1.0 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-1} \text{ nm}$$

وبالنظر إلى أن الأشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) أي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن
حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الأشعة وفقاً لما يلي:

$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J-s}$) وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد
الموجي فإننا نحصل على:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = hc \bar{\nu}$$

الأشعة تحت الحمراء

Infra red (IR)

الأشعة تحت الحمراء IR

هي أشعة حرارية وتنبعث من كافة الأشياء من حولنا مثل الفرن أو المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من أجسامنا وهي الإشعة التي تصلنا من الشمس ويشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى أشعة الشمس. ولهذا تستخدم الأشعة تحت الحمراء في بعض الأحيان لتسخين الطعام أو الإبقاء عليه ساخناً. كلمة Infra تعني تحت وهذا يعني أننا في منطقة الأشعة تحت الحمراء والتي ترددها أقل من تردد الأشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي. الأجهزة التي تستخدم الأشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤية في الظلام الدامس لأنها تعتمد على الإشعاع الحراري المنطلق من الأجسام. ويسمى الجهاز المستخدم للرؤية الليلية بالبالوميتر **Balometer** يقع طيف الأشعة تحت الحمراء بين الطيف المرئي وطيف أشعة الميكروويف. تغطي الأشعة تحت الحمراء منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ككل. تم إكتشافها عام 1800م بواسطة العام الألماني فريدريك وليام هيرشل و تسمى ضوء الحياة أو أشعة الحياة لأنها سبب وجود الكائنات الحية. هذه الأشعة تعطي الإحساس بالدفء لكنها لا تعد ساخنة و هي التي تستخدم في أجهزة الريموت كنترول للتحكم في الأجهزة عن بعد.



Wavelength (microns)

الطول الموجي بالميكرون

0.4 0.7 2.0 4.0 1000



و تقسم إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو التالي

- الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر و تقع في المدى 4000-14000 سم¹.
- الأشعة تحت الحمراء البعيد Far infrared وهي التي تكون الأقرب إلى أشعة الميكروويف و تقع في المدى 20-650 سم¹.
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى Med infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين و تقع في المدى 650-4000 سم¹.

أهمية الأشعة تحت الحمراء

تعمل لأشعة تحت الحمراء على زيادة مناعة الجسم ضد الأمراض و ذلك ناتج من زيادة الدورة الدموية الصغرى و الأيض (وهذا سبب وضع الأطفال الضعفاء في حضانات بالمستشفيات تنتج الأشعة تحت الحمراء) و أيضاً تعمل على تأخير الشيخوخة و العجز. المعروف أن أجسامنا تنتج الأشعة تحت الحمراء و كمية الأشعة تختلف من شخص لآخر و عندما يبدأ إنخفاض إنتاج هذه الأشعة يبدأ الجسم في الضعف و التعب و الشيخوخة و يصبح معرض لكثير من الآفات و عندما يكون إنتاج الأشعة تحت الحمراء يقارب الصفر فإننا على أبواب الموت لا محالة.

و يستطيع بعض الناس التغلب على المرض و ذلك لقدرة أجسامهم على إنتاج الأشعة تحت الحمراء لذلك أجسامهم قوية و بإستخدام الأشعة تحت الحمراء هناك الآلاف من البشر قد شفوا من الأمراض مثل الربو القصبي و الضغط الدموي و السكري و قصور البنكرياس و قرحة المعدة و الصداع. وقد كان الناس قديماً يشربون و يستحمون في مياه البرك الغنية بالأشعة تحت الحمراء و كانوا يتمتعون بصحة جيدة. ترقد الدجاجة على البيض فيفقس بفعل الأشعة تحت الحمراء و تدفن سلاحف البحر بيضها في الرمل فيفقس بفعل الأشعة تحت الحمراء المنبعثة من الشمس. ليس للأشعة تحت الحمراء أي تأثير ضار حتى لو تعرض لها الشخص 24 ساعة بل على العكس فهي مادة طبيعية و ضرورية لا غنى عنها. للأشعة تحت الحمراء قدرة إختراق عالية و أيضاً قدرة شفاءية مذهلة فإنها تظهر تأثيرها القوي على سطح الجلد و تحسن مسيرة الدم و تنشيط الهضم و تجدد الأنسجة و تساعد على تغذية الجسم بالأكسجين و المواد الغذائية و إمتصاص الورم و تقليل الألم و تستعمل كعلاج لأمراض الروماتيزم و أوجاع الأعصاب و بعد الإصابات الرياضية أو إصابات العمل و التمهيد قبل العلاج الحركي و التدليك و الحروق و تخفيف الآلام و خصوصاً الأم الوجه.

تطبيقات إمتصاص الأشعة تحت الحمراء:

هو التحليل الكيفي للكثير من المركبات العضوية في حالتها النقيه أو في مزيج منها. كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من ماده ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف إمتصاصه . بالإضافة إلى ذلك فإن المجموعات الفعالة (functional groups) يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصلة وتعطي طيف إمتصاص محدد لها . وهذه الحقيقة تمكننا من التعرف على العديد من المجموعات الفعالة المهمة في المركبات العضوية بواسطة مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعالة .

إستخدامات الأشعة تحت الحمراء

- الطب

يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية و لتخفيف الآلام التي قد تصيب العضلات حيث يتم هنا تسليط الأشعة تحت الحمراء على جسم المريض فتخرق هذه الأشعة الجلد و تعمل على تدفأة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية.

- الصناعة

تُستخدم الأشعة تحت الحمراء في بعض الأفران الخاصة للطلاء الجاف للأسطح مثل الجلد و المعادن و الأوراق و الأقمشة. كذلك طور العلماء بعض النوافذ الخاصة المستخدمة في المكاتب و المنازل بحيث تعكس الأشعة تحت الحمراء و بهذا يمكن الحفاظ على درجة حرارة ثابتة للأماكن.

بعض المصورين يستخدمون أفلام حساسة للأشعة تحت الحمراء للتصوير في الظروف التي ينعدم فيها توفر الأشعة المرئية أي التصوير في الظلام باستخدام الأشعة تحت الحمراء.

كما تستخدم الأشعة تحت الحمراء في أجهزة الرؤية الليلية و التصوير في الأغراض العسكرية.

إمتصاص الأشعة تحت الحمراء

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة و هذه الإثارة تكون في صورة إهتزاز لذرات هذه المادة أي يحدث إنتقال إهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء و قد تنتج كل حركة إهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات و تتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الإمتصاص على العوامل التالية:

1- كتلة الذرة.

2- قوة الروابط المكونة للجزيء.

3- الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.

و بذلك يمكن القول بأن طاقة الأشعة الممتصة و المسببة لأي من الإنتقالات في الجزيء تعتمد على نوع الذرات و طبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الإهتزازية.

و يتوقف عدد الإنتقالات الإهتزازية في الجزيء على عدد الذرات المكونة له و كذلك على التوزيع الفراغي للجزيء بمعنى هل الجزيء خطي أو غير خطي.

- عدد الإنتقالات الإهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $3n-5$

- عدد الإنتقالات الإهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $3n-6$

و تمثل الإنتقالات الإهتزازية مستويات الطاقة الإهتزازية في الجزيء حيث تمثل كل إنتقالة إهتزازية مستوى طاقة إهتزازي.

و ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الإهتزازي الأدنى الى مستويات الطاقة الإهتزازية الأعلى و بذلك يمكننا القول بأنه قد حدث للجزيء حركة إهتزازية نتيجة إمتصاص الأشعة تحت الحمراء. و تقاس هذه المنطقة بوحدة العدد الموجي $\bar{\nu}$ و هو مقلوب الطول الموجي و على ذلك فإن طيف الأشعة تحت الحمراء يشغل المنطقة من

20-14000 سم⁻¹. و يعبر عن مناطق إمتصاص الأشعة تحت الحمراء بـ cm^{-1}

و نتيجة لحركة الذرة و تذبذبها في الجزيء و إختلاف كتلة الذرات و قوة الروابط بينها فإن درجة ترددات التذبذب تختلف من جزيء لآخر معطية ما يعرف بالبصمة

و التي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى أن كل جزيء له بصمة مختلفة عن الآخر.
كما أن هناك تذبذبات أخرى تتوقف على نوع المجموعات الفعالة في الجزيء.

أنواع الاهتزازات الجزيئية

1- الإهتزاز بالتمدد و الإنكماش **Stretching vibration**

ينشأ بين ذرتين مرتبطتين معاً و يكون هذا التمدد على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط. و ينقسم الإهتزاز بالتمدد و الإنكماش الى نوعين

أ- تمدد و إنكماش إهتزازي بسيط أو معزول **Isolated stretching**

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط مثل: الرابطة الفردية في حمض الهيدروكلوريك **H-Cl** أو الرابطة الكربونية **C=O** - في الأسيتون.

ب- تمدد و إنكماش إهتزازي مزدوج **Coupled stretching**

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين **H-C-H** حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

و هنا يحدث نوعين من التمدد و الإنكماش الإهتزازي المزدوج **Coupled stretching**

- تمدد و إنكماش مزدوج متماثل **Symmetric stretching (V_s)**

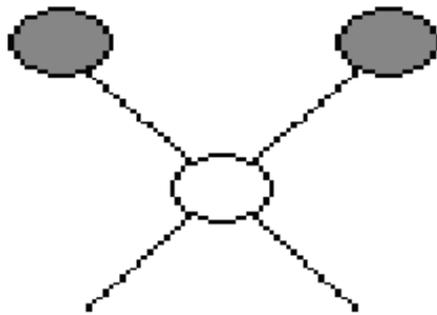
و فيه يحدث تمدد و إنكماش للرابطين في نفس الوقت.

- تمدد و إنكماش مزدوج غير متماثل **Asymmetric stretching (V_{as})**

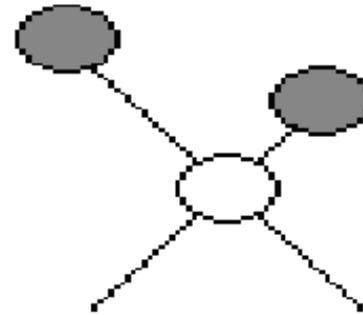
و فيه تتمدد إحدى الرابطين بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة و بطريقة متزامنة.

- جزيئات H_2, Cl_2, N_2, O_2 لا تمتص الأشعة تحت الحمراء (أي أنها غير نشطة في

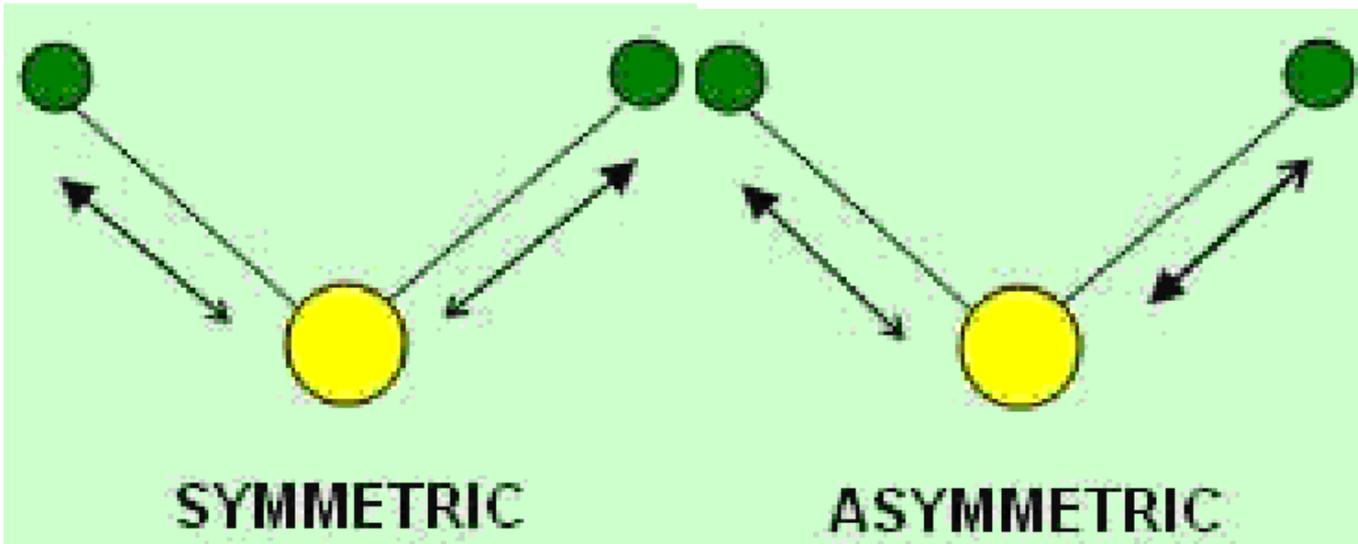
هذا المجال).



Symmetric



Asymmetric



التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.
Stretching vibrations

2- الإهتزاز بالإنحاء Bending vibration

هذه الترددات يتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطتين) مما يؤدي الى حركة الذرات في إتجاه غير إتجاه محور الرابطة و قد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين.

و ينقسم الإهتزاز بالإنحاء الى

أ- إهتزاز Rocking

حيث تتأرجح الوحدات التركيبية الى الخلف و الى الأمام في نفس مستوى الإتزان.

ب- حركة المقص Scissoring

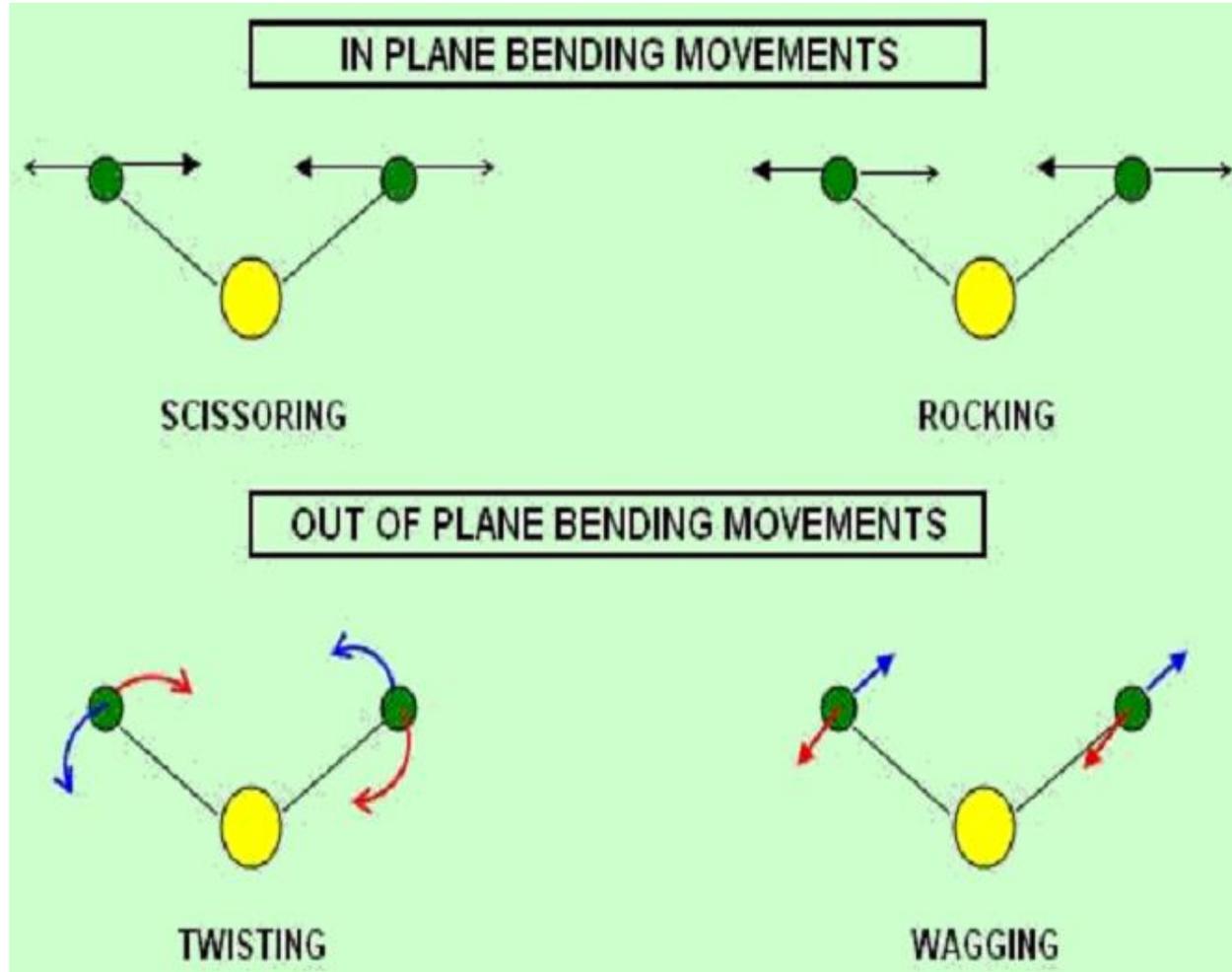
حيث تتقارب و تتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سوياً بالنسبة لبعضهما البعض بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الإتزان.

ج- تأرجح Wagging

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف و إلى الأمام خارج مستوى الإتزان المشكل من الذرة و روابطها.

د- إلتواء Twisting

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها و بين باقي الجزيء خارج مستوى الإلتزان.



أشكال الاهتزاز بالانحناء
Bending Vibrations

و في إطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محدودة أي أن ترددات التمدد و الإنحناء الجزيئي مقننة. و عند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الإمتصاص و تتوافق الموجات و تزداد سعة التردد. عندما يعود الجزيء إلى الإستقرار فإن الطاقة الفائضة تتسرب على هيئة حرارة.

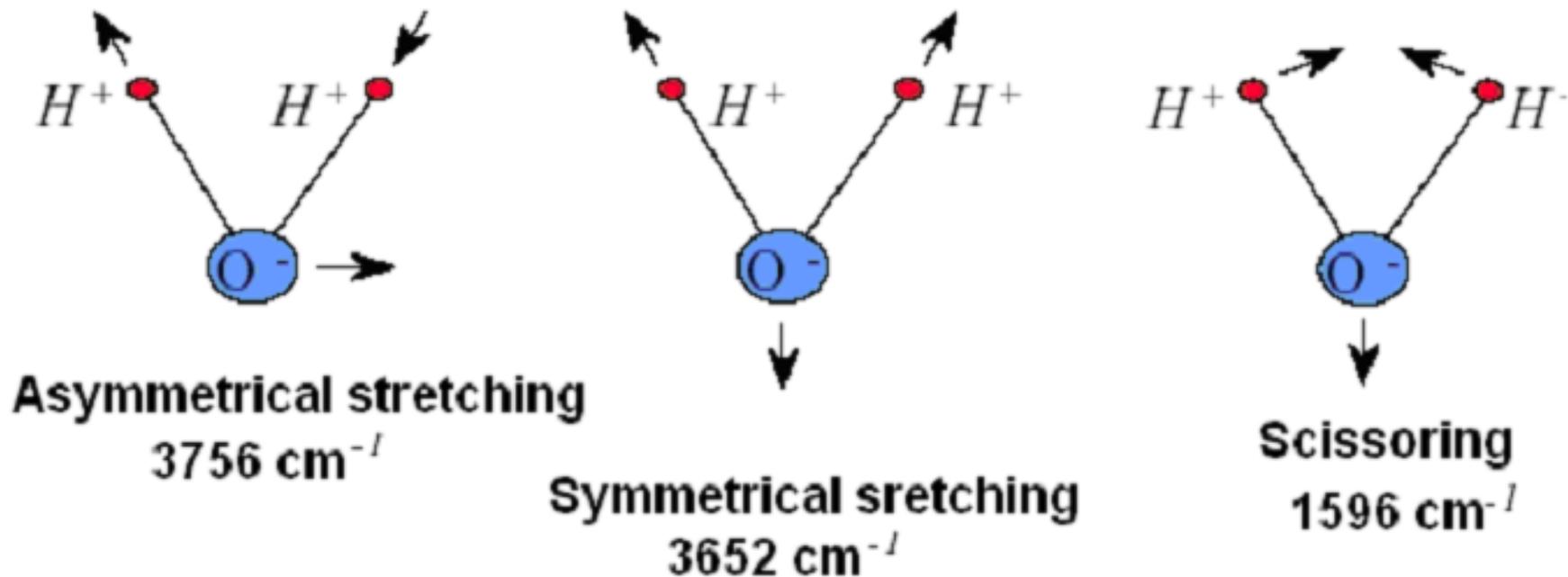
مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

جزيء الماء غير خطي يحتوي على ثلاث ذرات لذلك فإن عدد مستويات الطاقة

$$\text{الاهتزازية له} = 3n-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$$

و يتضح من رسم الـ IR لجزيء الماء ثلاث حركات إهتزازية هي

- 1- تمدد و إنكماش متماثل V_s OH (3652 cm^{-1}) Symmetrical stretching
- 2- تمدد و إنكماش غير متماثل V_{as} (3756 cm^{-1}) Asymmetrical stretching
- 3- إنحناء في شكل حركة مقص تؤدي الى التغير في زوايا الروابط
Bending scissoring δ_s HOH (1596 cm^{-1})



مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء ثاني أكسيد الكربون

هذا الجزيء خطي يحتوي على ثلاث ذرات $O=C=O$ و على ذلك فإن لهذا الجزيء أربع حركات اهتزازية. بالتعويض في قانون الحركات الاهتزازية للجزيئات الخطية

$$3n-5=3 \times 3-5=4$$

و هذه الحركات تنتج من

1- تمدد متماثل V_s CO (1340 cm^{-1}) Symmetrical stretching

و هو لا يؤدي الى تغير في قطبية الجزيء و لذلك لا يحدث له امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء و لكنه يشاهد في طيف رامان Raman spectra 1340 cm^{-1} و هي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة.

٢. تمدد غير متماثل $\nu_{As} CO (2350 \text{ cm}^{-1})$ Asymmetrical stretching

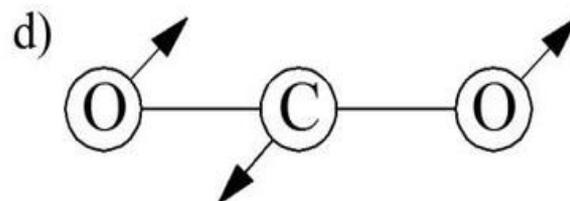
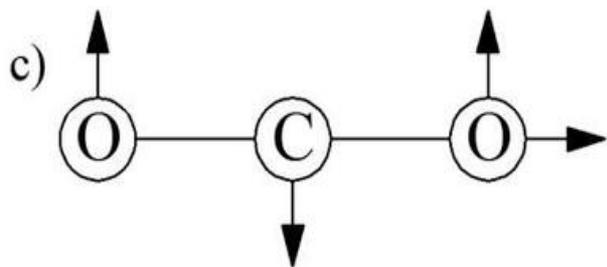
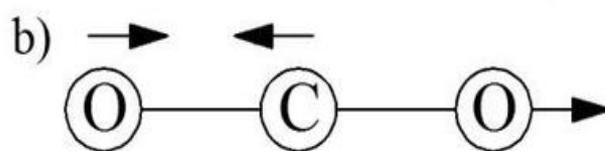
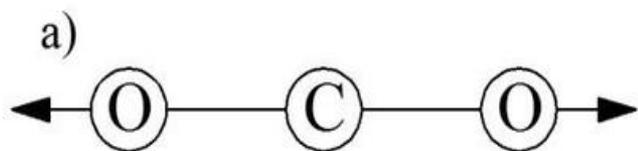
ويحدث فيه تمدد لأحد الروابط ، بينما يحدث انكماش للرابطة الأخرى وبطريقة متزامنة ويحدث له امتصاص عند 2350 cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء.

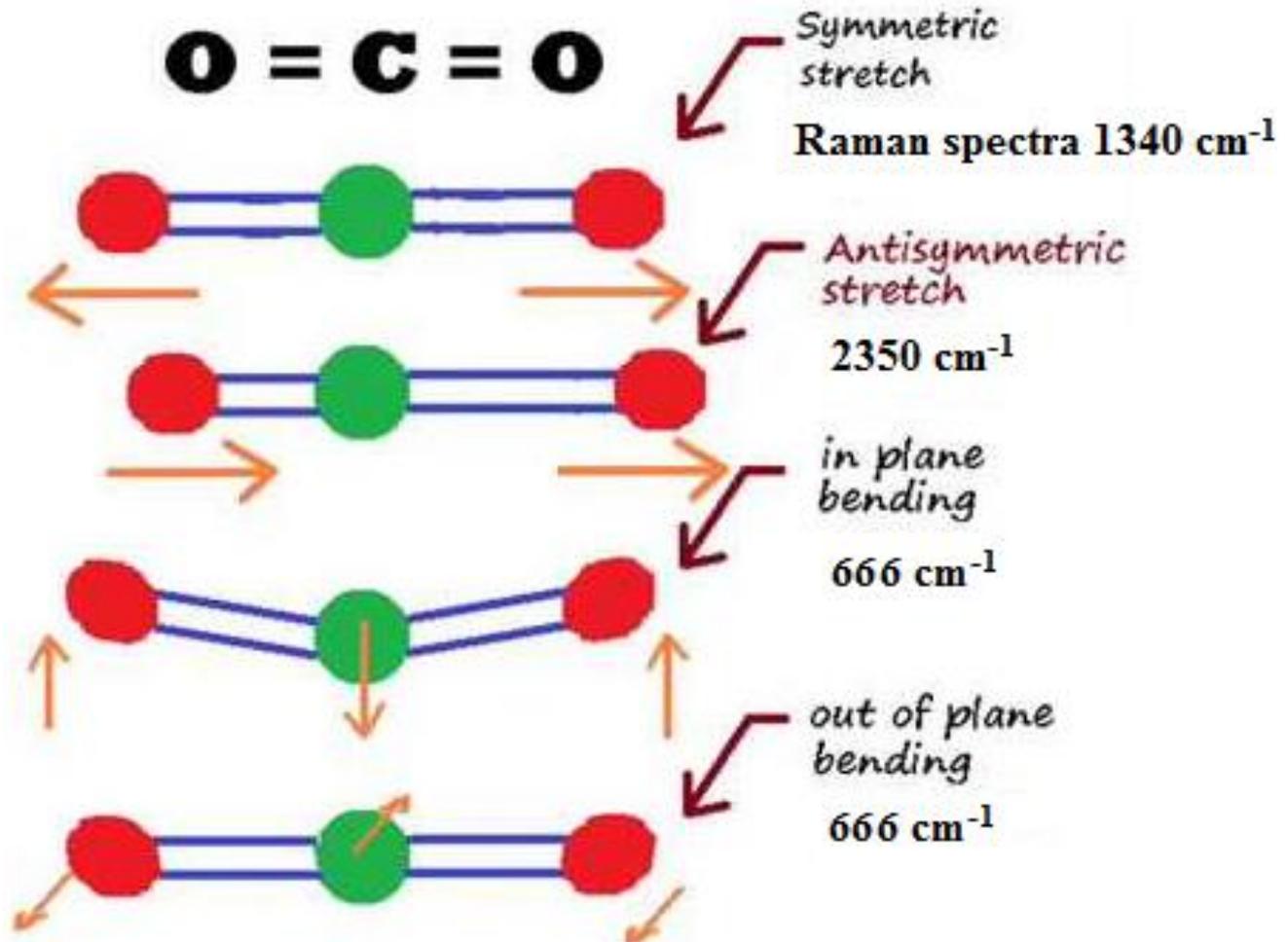
٣ & ٤. التغير في زوايا الروابط بطريقة مقصية

$\delta_s CO_2 (666 \text{ cm}^{-1})$

Bending scissoring $\delta_s CO_2 (666 \text{ cm}^{-1})$

وهنا يحدث حركتين متماثلتين نتيجة لدرجة التماثل المرتفعة في الجزيء ، ولذلك يحدث لها امتصاص واحد عند 666 cm^{-1}



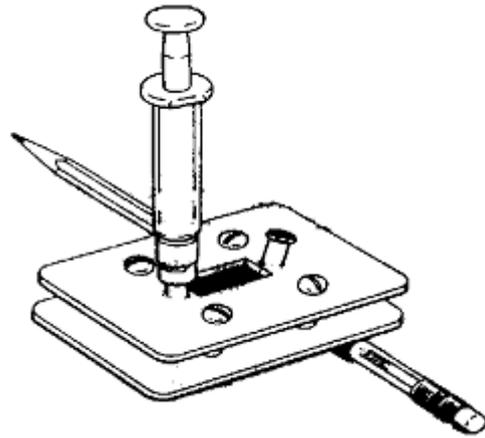


أنواع الحركات الإهتزازية لغاز ثاني أكسيد الكربون

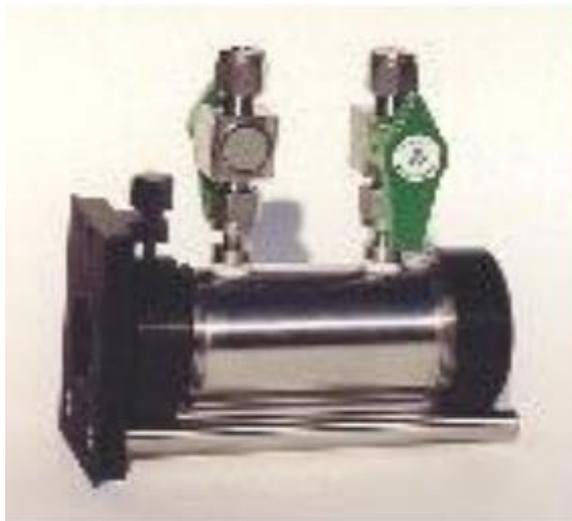
طرق تعيين أطيف IR

يطحن المركب الصلب المراد تعيين قيم إمتصاصه للأشعة تحت الحمراء مع مركب KBr الصلب ثم يوضع الخليط في قالب قرصي و يعرض للضغط العالي الى أن يصبح قرص رقيق شفاف ينتشر المركب في جميع أجزائه و يسجل الطيف بوضع القرص في حامل و يعرض للأشعة تحت الحمراء و التي عند مرورها خلال هذا القرص تحدث إهتزازات في المجموعات المكونة لهذا المركب و التي تسجل على شريط ورقي متصل بالجهاز على هيئة منحنيات أو قمم تدل على قيم الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء مما يمكننا من معرفة هذه المجموعات من خلال تلك الأرقام التي تدل عليها.

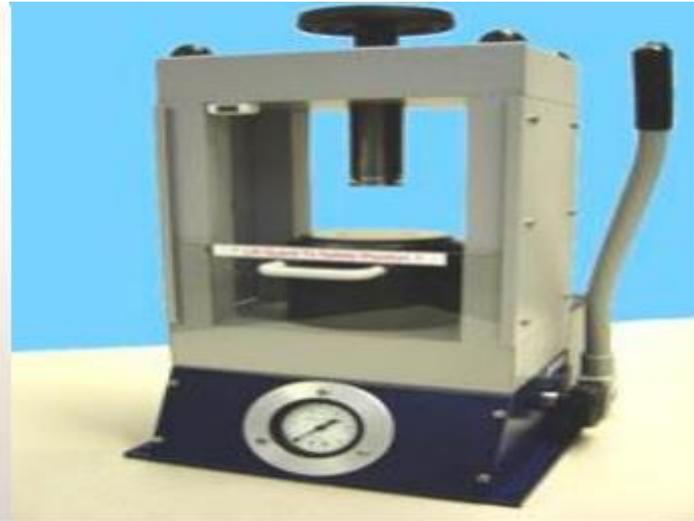
يتم تدريج شريط تعيين قيم الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء أفقيا بارقام تبدأ من اليسار الى اليمين و تميز بـ cm^{-1} أما المحور الرأسي في هذا الشريط فيدل على سعة الإمتصاص لكل مجموعة موجودة في هذا المركب.



Metal blocks
KBr Die sets for KBr Discs



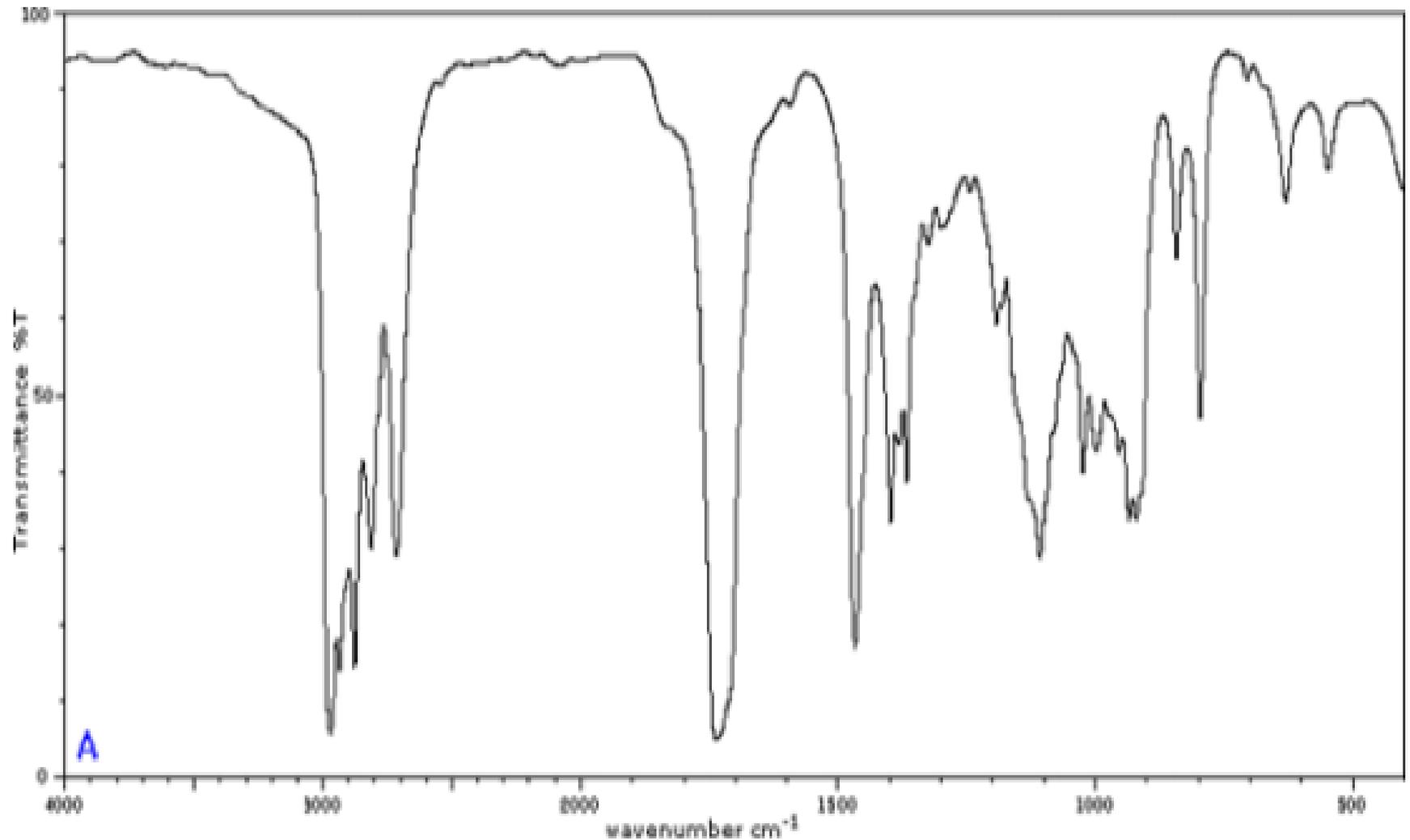
IR gas sampling supplies cells



Laboratory hydrolytic press product

وحدة وضع العينات وتجهيزها.

What an IR spectrum look like?

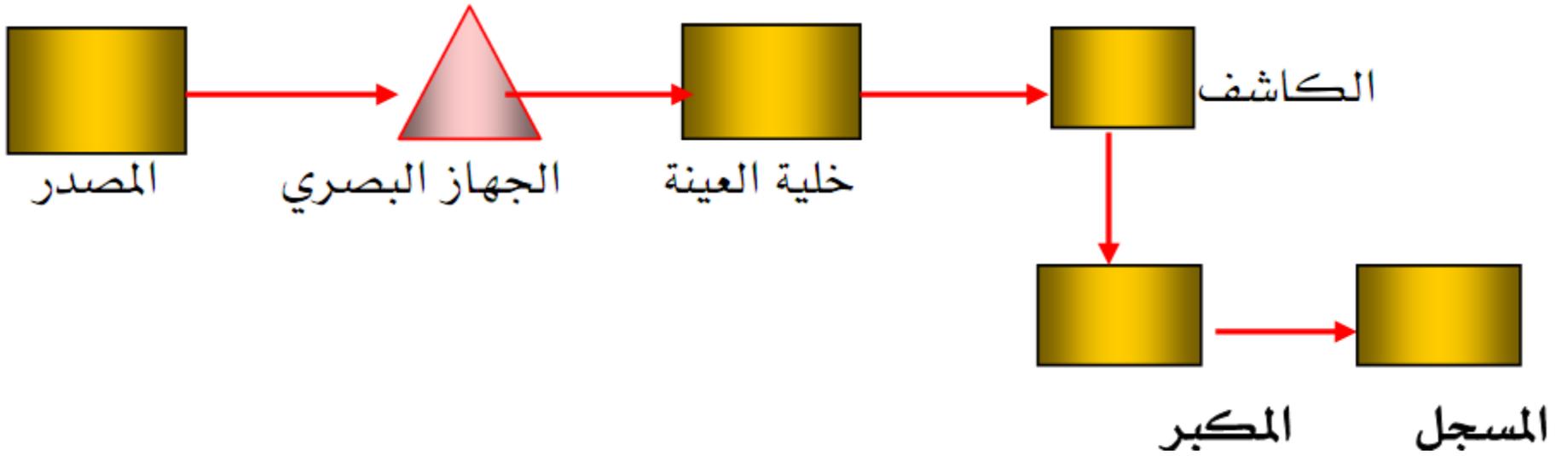


المطياف IR spectrophotometer

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة function groups في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، نظرا لأن كل مركب له بصمة خاصة به finger print ، كذلك يمكنه التمييز بين المركبات العطرية وغير العطرية ومجاميع الألكيل المختلفة بالاشتراك مع جهاز الرنين النووي المغناطيسي.



جهاز IR



مكونات جهاز الاشعه تحت الحمراء

مصدر الأشعة تحت الحمراء Source of IR radiation

تنتج أشعة IR من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجة ١٥٠٠ - ٢٠٠٠ درجة مئوية.

١. لمبة نرنست المتوهجة Nernst glower

هناك مصادر عديدة لإنتاج هذه الأشعة منها:

وتبث هذه لمبة نرنست المتوهجة طيفا في المدى $7100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

٢. القضيب المتوهج Globar

ويتم تسخين قضيب كربيد السليكون كهربائيا حتى درجة $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ لتعطي طيف

مستمر بين $5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$

ويتميز القضيب المتوهج بأنه يعطي طيفا أكثر انتظاما من الطيف الذي نحصل عليه من

لمبة نرنست المتوهجة

٣.السلك المتوهج Incandescent wire

ويشبه السلك المتوهج الى حد كبير القضيب المتوهج وينتج

أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR

٤.لمبة الزئبق القوسية عالية الضغط High pressure mercury arc lamp

وتستخدم هذه اللمبة لانتاج الاشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي

يطلق عليها Far IR



السلك المتوهج

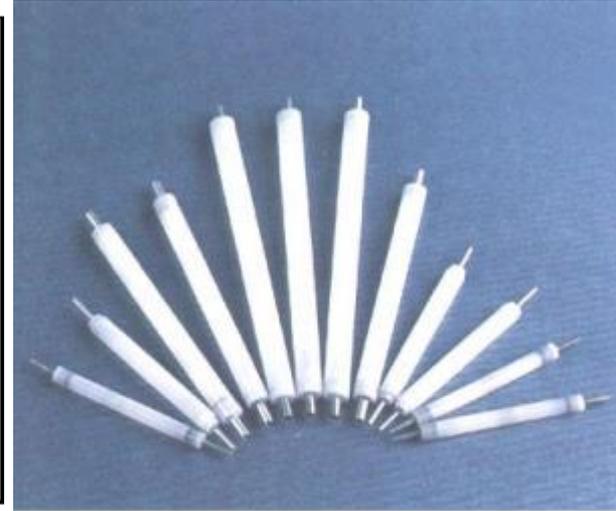
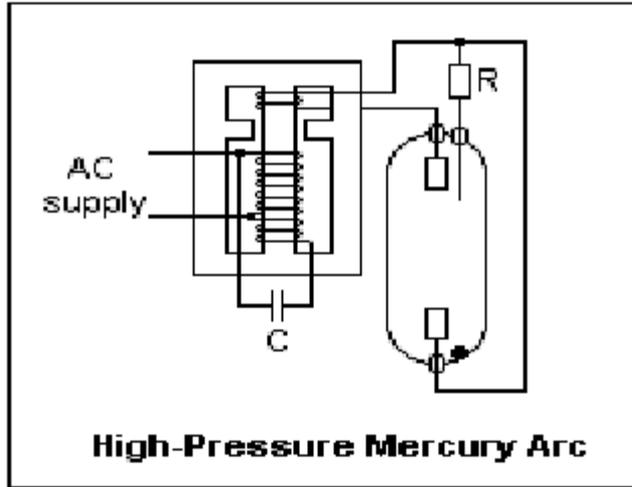


لمبة نرنست المتوهجة



القضيب المتوهج

المصادر المختلفة للأشعة تحت الحمراء



لمبة الزئبق القوسية ذات الضغط العالي
المصادر المختلفة للأشعة تحت الحمراء

وبصفة عامة يمكن تقسيم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية الى قسمين :

الأول: منطقة امتصاص عالية التردد High frequency portion
وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص للمجاميع الفعالة function groups ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من $3600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

الثاني: منطقة امتصاص منخفضة التردد Low frequency portion
وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص قوي للمجموعات الأروماتية aromatic ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من $909 - 650 \text{ cm}^{-1}$
ويمكن عمل تقسيما أكثر تمييزا الى أربعة مناطق وهي:

أولا: المنطقة $3600 - 2700 \text{ cm}^{-1}$
وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى ذات وزن ذري كبير مثل الأكسجين أو النتروجين أو الكربون ولذلك هذه المنطقة خاصة بتمدد الروابط O-H, N-H, C-H

ثانيا: المنطقة $2700 - 1850 \text{ cm}^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الثلاثية $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$

ثالثا: المنطقة $1850 - 1555 \text{ cm}^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الزوجية $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$

رابعا: المنطقة $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$

وهي منطقة البصمة fingerprint ويحدث فيها تمدد الروابط الأخرى والانحناء في الروابط وتحتوي هذه المنطقة على الامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى غير ذرات الهيدروجين مثل $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$ وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزيء ، وفي هذه المنطقة فإن أي تغير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي الى تغيير واضح في عدد ومواضع الامتصاصات ولذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

4000 (cm-1)	2500	2000	1800	1650	1550	650
O - H C - H N - H	C ≡ C C ≡ N X = C = Y (C, O, N, S)	روابط قليلة جداً	C = O	C = N C = C N = O	C - Cl C - O C - N C - C N = O	

المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والنتيجة عن اهتزازات الشد

المنطقة 1500 - 700 تسمى منطقة البصمة finger print في هذه المنطقة فإن أي تغيير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي إلى تغيير واضح في عدد ومواقع الامتصاص لذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

مثال ذلك: إن اهتزاز الشد الخاصة بالرابطة O-H يعطي امتصاص عند 3650 - 3584 فظهور امتصاص آخر عند 1500 - 1000 والخاصة بـ C-O يوضح أن مجموعة O-H تحت الاختبار توجد إما في كحول أو فينول.

مناطق الإمتصاص للمجموعات الوظيفية

مواقع الامتصاص عدد موجي cm^{-1}	نوع الرابطة
<p>٢٨٥٠ - ٣٠٠٠</p> <p>٣٠٠٠ - ٣١٠٠</p> <p>٣٠٥٠ - ٣١٥٠</p> <p>٣٣٠٠</p> <p>{ ٢٨٠٠ - ٢٩٠٠ } { ٢٧٠٠ - ٢٨٠٠ }</p>	<p>الكانات C - H</p> <p>ألكينات (شد)</p> <p>المركبات الأروماتية (شد)</p> <p>ألكينات</p> <p>الدهيد</p>
<p>١٦٠٠ - ١٦٨٠</p> <p>١٤٧٥ و ١٦٠٠</p>	<p>الكينات C = C</p> <p>مركبات أروماتية</p>
<p>٢١٠٠ - ٢٢٥٠</p>	<p>الكينات C ≡ C</p>

١٧٢٠ - ١٧٤٠
١٧٠٥ - ١٧٢٥
١٧٠٠ - ١٧٢٥
١٧٣٠ - ١٧٥٠
١٦٤٠ - ١٦٧٠
١٦٧٠ و ١٨١٠
١٨٠٠

C = O
الدهيد
كيتون
احماض كربوكسيلية
استر
أميد
انهيدريد
كلوريد الحمض

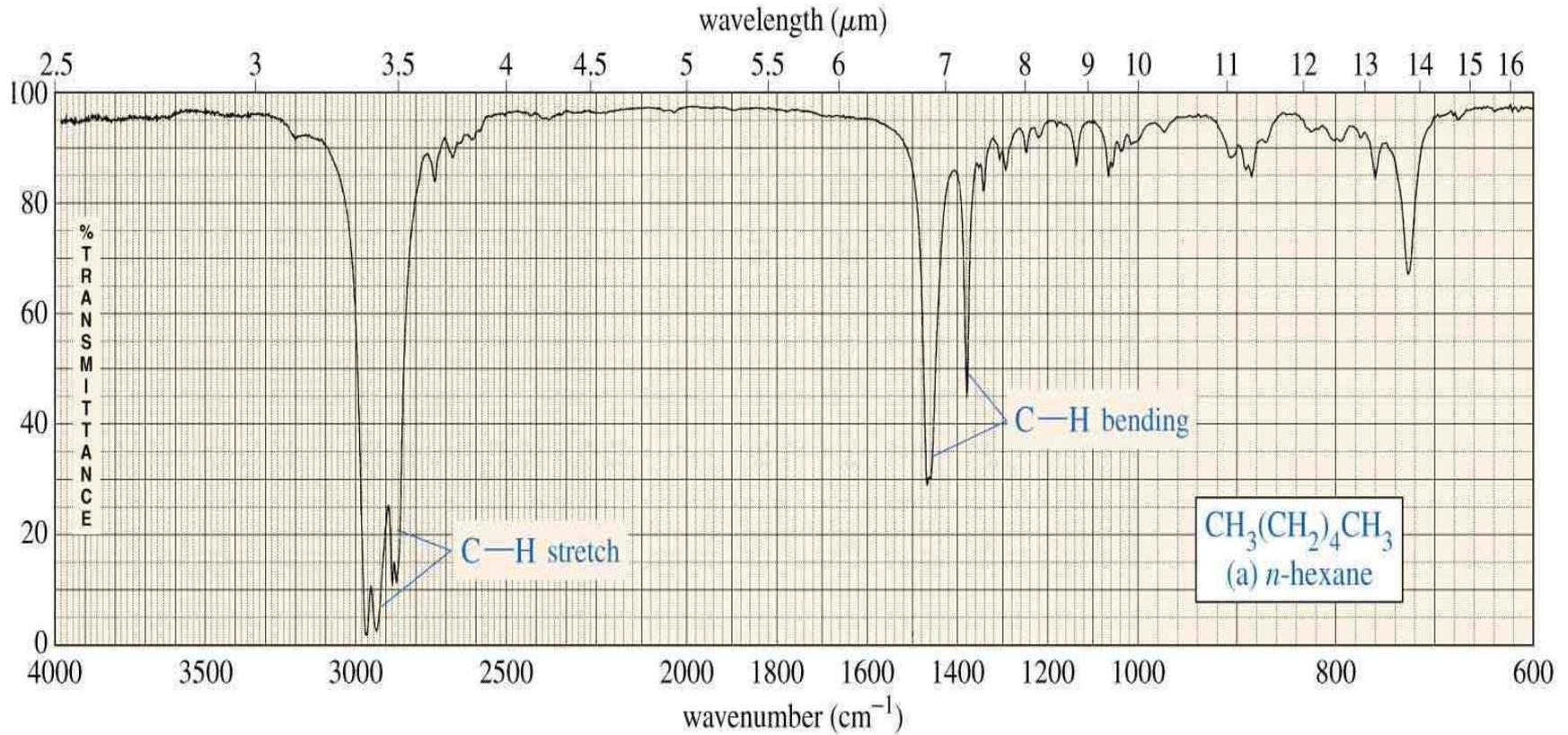
١٠٠٠ - ١٣٠٠

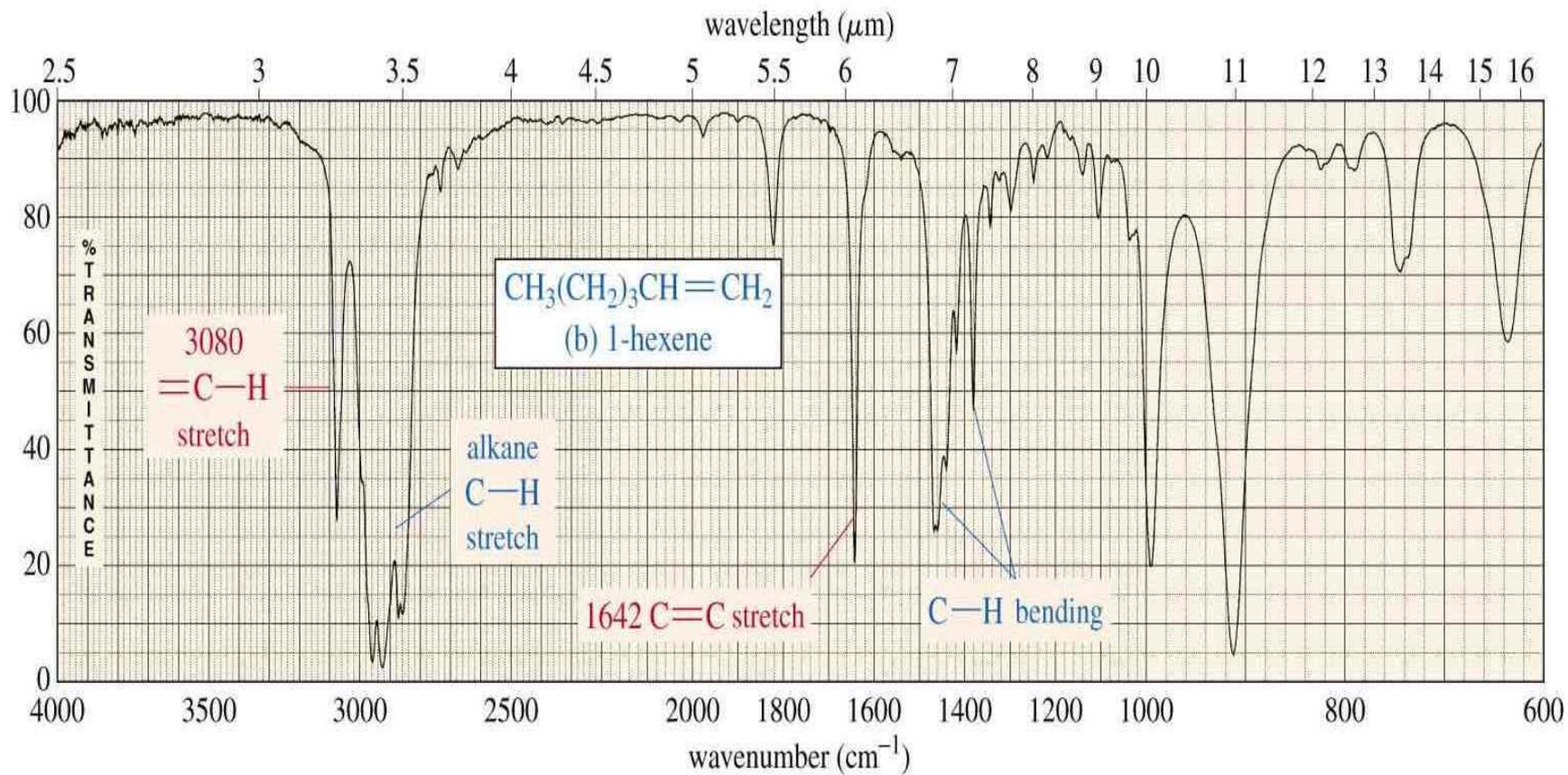
C - O
كحولات ، ايثرات
استرات ، احماض كربوكسيلية
وانهيدريدات

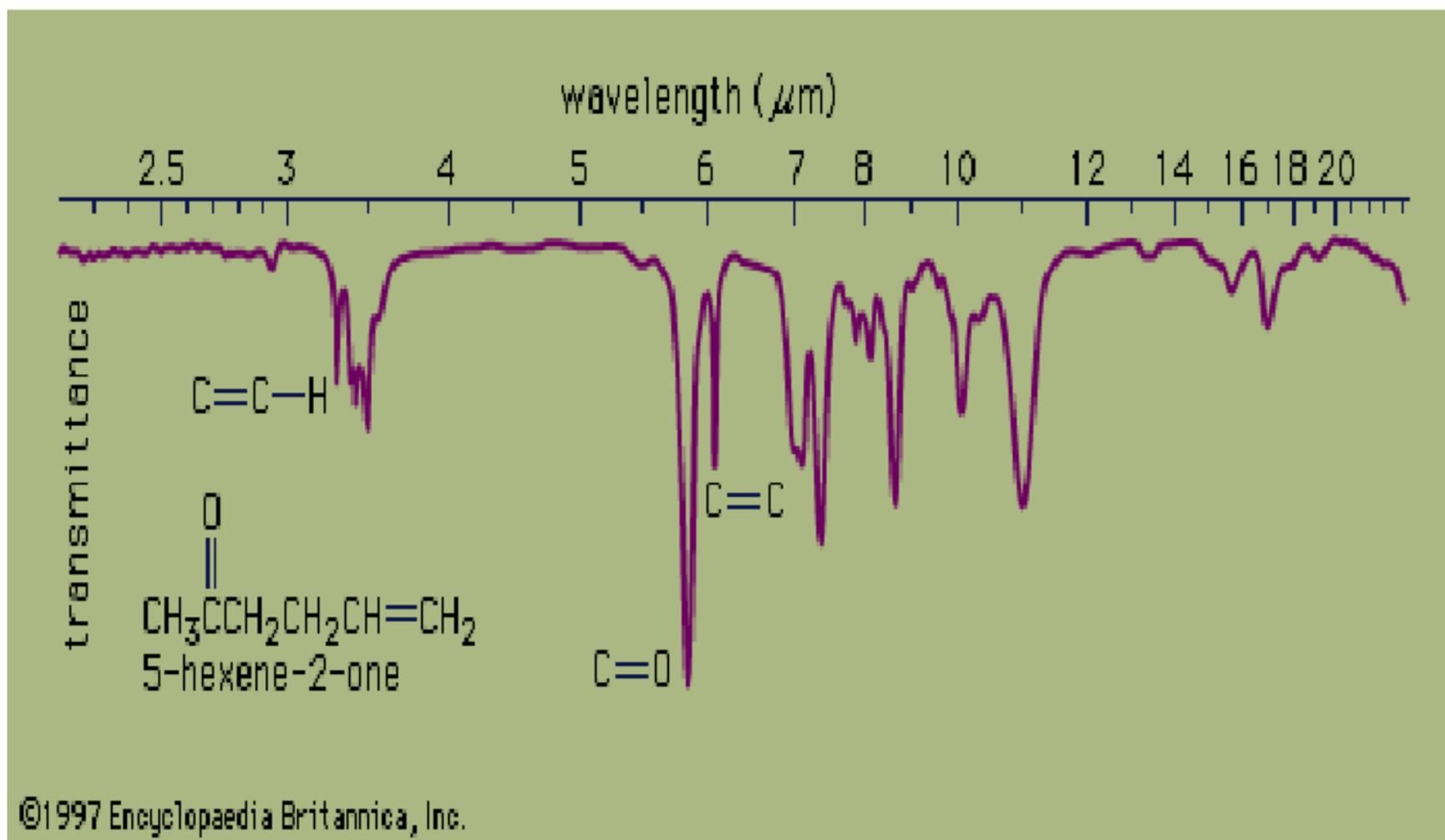
٣٥٠ - ٣٠٠	N - H الأمينات الأولية والثانوية والأميدات
٣٥٠ - ١٠٠٠	C - N امينات
١٦٩٠ - ١٦٤٠	C = N اكزيمات إمينات
٢٢٦٠ - ٢٢٤٠	C ≡ N نتريلات
١٥٥٠ - ١٣٥٠	N = O نايترؤ
١٤٠٠ - ١٠٠٠	C - X = فلوريد
٨٠٠ - ٦٠٠	= كلوريد
أقل من ٦٦٧	= بروميد ويوديد
١٤٠٠ - ١٠٠٠	C - X = فلوريد
٨٠٠ - ٦٠٠	= كلوريد
أقل من ٦٦٧	= بروميد ويوديد

Functional group	Wave number cm⁻¹	Functional group	Wave number cm⁻¹
Alcohols primary OH secondary OH tertiary OH	3640 3630 3620	Phenols OH	3610
Thiols SH	2600-2550	Acids OH	3000-2500
Amides NH₂	3366-3170		

أمثلة تطبيقية للأشعة تحت الحمراء



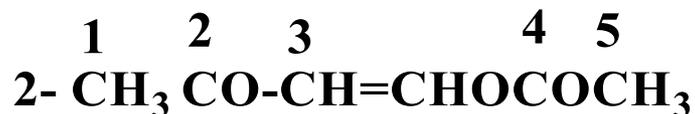




إحسب قيمة الإمتصاص للمجموعات المختلفة في المركبات الآتية



1- CH₃-, 2- CH₂- 3000-2850 cm⁻¹



1,5- CH₃- 3000-2850 cm⁻¹

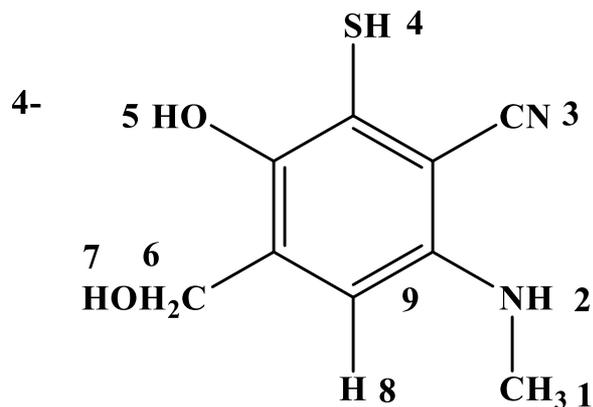
2- CO (ketone) 1725-1705 cm⁻¹

3- -CH= 3100-3000cm⁻¹

4- CO (ester) 1750-1730 cm⁻¹

1 2
3- CH₃NH₂

1- CH₃- 3000-2850 cm⁻¹ 2- NH₂- 3500-3000 cm⁻¹



1- CH₃-, 6- CH₂ 3000-2850 cm⁻¹

2- NH- 3500-3000 cm⁻¹

7- OH (primary alcohol) 3640 cm⁻¹

3- CN 2260-2240 cm⁻¹

8- CH (aromatic) 3150-3050 cm⁻¹

4- SH- 2600-2550 cm⁻¹

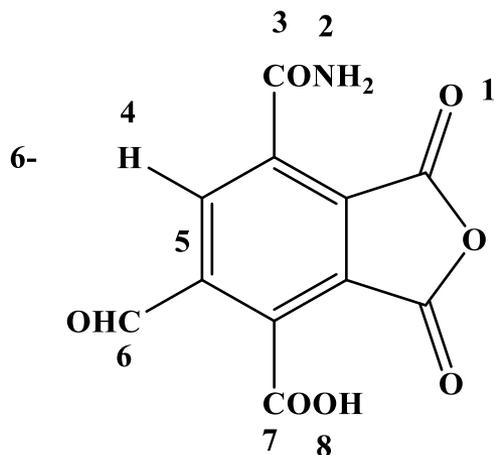
9- C=C (aromatic) 1600-1475 cm⁻¹

5- OH (phenol) 3610 cm⁻¹



1,4- CH_3 -, 3- CH_2 3000-2850 cm^{-1} 2- CO (ester) 1750-1730 cm^{-1}

5- OH (secondary alcohol) 3630 cm^{-1}



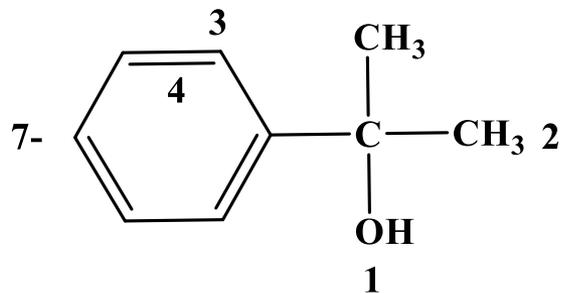
1- CO (anhydride) 1810-1670 cm^{-1} 2- NH_2 amide 3366-3170 cm^{-1}

3- CO (amide) 1670-1640 cm^{-1} 4- CH (aromatic) 3150-3050 cm^{-1}

5- $\text{C}=\text{C}$ (aromatic) 1680-1600 cm^{-1} 6- CO (aldehyde) 1740-1720 cm^{-1}

7- CO (carboxylic acid) 1725-1700 cm^{-1}

8- OH (acid) 3000-2500 cm^{-1}



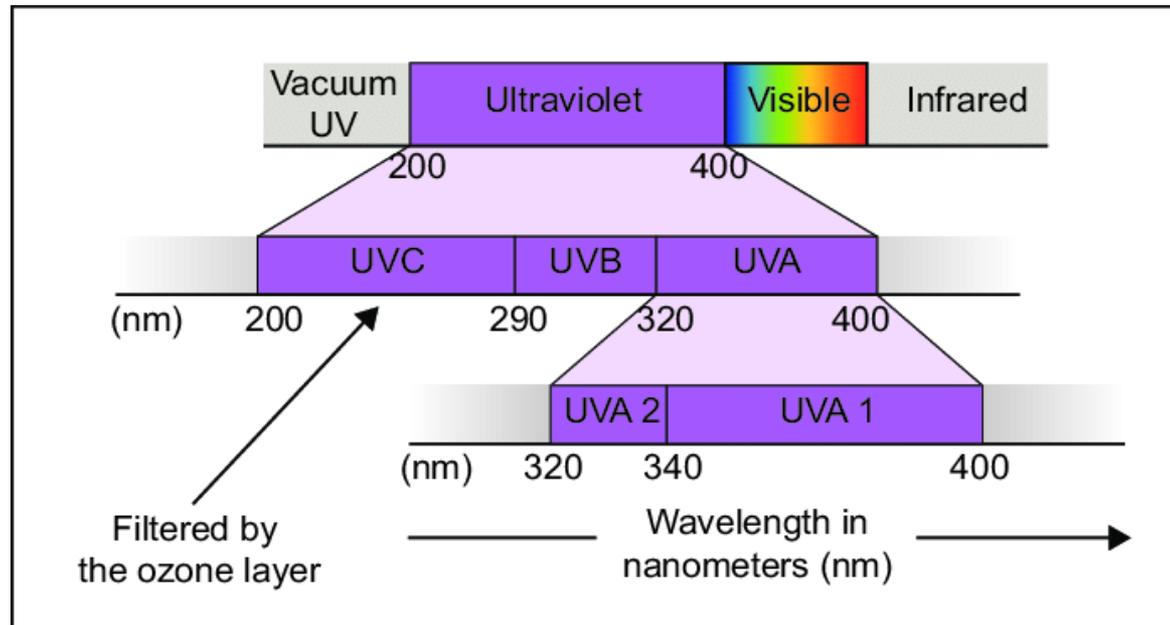
- 1- OH (tertiary alcohol) 3620 cm⁻¹**
- 2- CH₃- 3000-2850 cm⁻¹**
- 3- CH (aromatic) 3150-3050 cm⁻¹**
- 4- C=C (aromatic) 1600-1475 cm⁻¹**

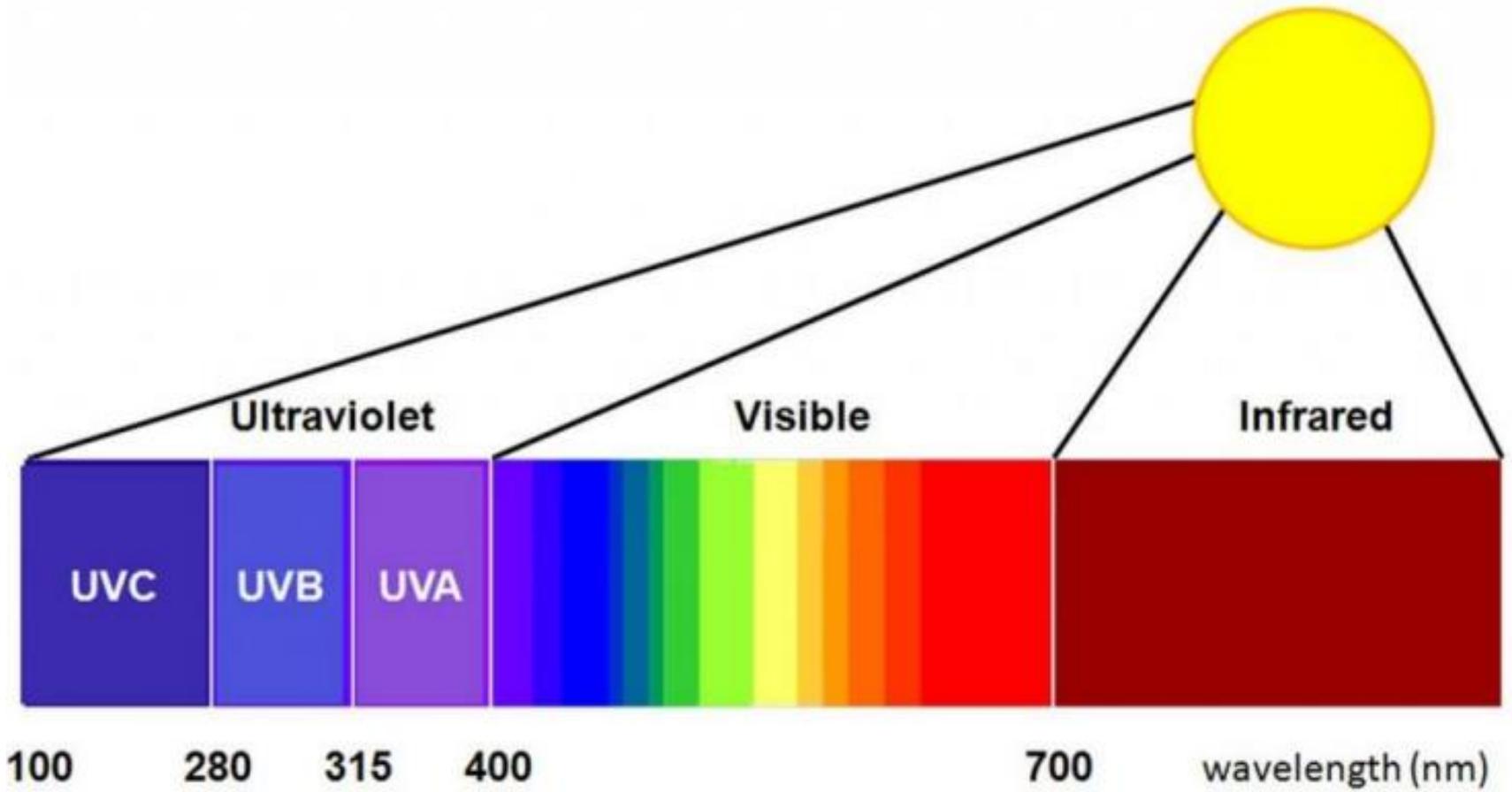
الأشعة فوق البنفسجية

Ultra violet (UV)

الاشعة فوق البنفسجية

المنطقة فوق البنفسجية ultraviolet region تمتد تقريبا من (380nm -10) وتقسم إلى منطقتين،
فوق بنفسجية بعيدة (10-200nm) ومنطقة قريبة (200-380nm) المنطقة البعيدة تستخدم في التحليل
عندما يكون الجهاز مفرغاً من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص في هذه المنطقه ، لذا فإن تطبيقاتها
التحليلية محدودة نظراً لارتفاع تكلفة تفريغ الأجهزة من الهواء وتسمى هذه المنطقه أيضاً بالمنطقة المفرغة.
بينما المنطقة الشائعة الإستخدام هي المنطقة فوق البنفسجية القريبة.





مصادر الأشعة فوق البنفسجية

- مصادر طبيعية

تُعدّ أشعة الشمس المصدر الرئيسي للأشعة فوق البنفسجية، والتي تمثل جزءاً صغيراً من أشعة الشمس 5% فقط، وتعتمد قوة الأشعة فوق البنفسجية التي تصل إلى الأرض على عدّة عوامل، تشمل ما يأتي

- الوقت: حيث تكون الأشعة فوق البنفسجية أقوى ما يكون بين الساعة العاشرة صباحاً والرابعة مساءً

- الفصل: تكون الأشعة فوق البنفسجية أقوى خلال شهريّ الربيع والصيف.

- البُعد عن خط الإستواء: فكلما زاد البعد عن خط الإستواء قلت كمية الأشعة فوق البنفسجية.

- الإرتفاع عن سطح الأرض: كلما زاد الإرتفاع زادت كمية الأشعة فوق البنفسجية.

- الغيوم: يختلف تأثير الغيوم؛ فأحياناً تقلل نسبة الأشعة الواصلة للأرض، وأحياناً تعكس الأشعة وتزيد من تعرض الإنسان لها.
 - الإنعكاس عن الأسطح: يمكن أن ترتد الأشعة عن بعض السطوح؛ مما يؤدي إلى زيادة التعرض للأشعة فوق البنفسجية.
 - مكونات الهواء: طبقة الأوزون تقوم بامتصاص بعض الأشعة فوق البنفسجية.
 - مصادر غير طبيعية
- تشمل المصادر الصناعية التي تنبعث منها الأشعة فوق البنفسجية ما يأتي:
- اللحام بالقوس الكهربائي: يصل تأثير اللحام بالقوس الكهربائي إلى بضعة أمتار من القوس، فبالتالي ليس العمال فقط من يتعرض لهذه الأشعة بل يتعرض لها المارة على حدٍ سواء.
 - مصابيح العلاج بالأشعة فوق البنفسجية: على الرغم من كونها موجودة داخل الخزائن، لكن يمكن للأشعة أن تنفذ من خلال الفتحات.

- الأضواء السوداء: وهي مصابيح تنتج أشعة فوق بنفسجية طويلة منخفضة الطاقة، وتستخدم في الاختبارات غير المدمرة، ومكافحة الحشرات، والترفيه.
- مصابيح مبيدة للجراثيم: وهي المصابيح التي ينبعث منها أشعة فوق بنفسجية متوسطة وأشعة فوق بنفسجية قصيرة، وتستخدم لتعقيم أماكن العمل في المستشفيات والمختبرات.
- أشعة الليزر فوق البنفسجية: وهذه الأشعة تكون مكثفة وبطول موجي واحد، ولا يرافقها ضوء مرئي.
- الإضاءة: معظم المصابيح التي تستخدم للإضاءة ينبعث منها أشعة فوق بنفسجية، ولكن بنسبة قليلة أو معدومة.
- مصابيح التسمير: تبعث معظم هذه المصابيح أشعة فوق بنفسجية طويلة.

فوائد و أضرار الأشعة فوق البنفسجية

- الطويلة UVA 400-350: تخترق طبقة الأوزون وتصل إلى سطح الأرض، تساعد الجسم على إمتصاص فيتامين د والإستفادة منه، لكن زيادة التعرّض لها أكثر من اللازم لها اثرٌ سلبيٌّ حيث أنها تؤدي إلى تدمير بنية DNA وبالتالي زيادة فرصة الإصابة بسرطان الجلد.
- المتوسطة UVB 350-280: جزءٌ كبيرٌ منها يرتد عبر طبقة الأوزون إلى الفضاء الخارجي، ويزداد نفاذها من الطبقة مع زيادة سطوع الشمس لهذا ينصح بعدم التعرض لأشعة الشمس في أيام الصيف الحارة فترة الظهيرة لتجنبها فهي تسبب ضربة الشمس.
- القصيرة UVC 280-100: عادةً لا تصل إلى سطح الأرض وترتد عبر طبقة الأوزون، تعتبر هذه الأشعة خطيرةً جداً على صحة الإنسان وتسبب سرطان الجلد في حال التعرض المباشر لها.
- القصوى EUV 100-14: هذه الأشعة لها القدرة على التفاعل مع الإلكترونات المتعادلة، والإلكترونات في المدارات الداخلية للمادة. إستفاد منها العلماء في صناعة الدوائر الكهربائية.

- الإنسان لا يرى الأشعة فوق البنفسجية، لكن كثيراً من الحشرات ترى بها مثل النحل. الأشعة فوق البنفسجية تساعد الإنسان على إمتصاص فيتامين د المهم جداً في إمتصاص وتخزين الكالسيوم في العظم. ونقص هذا الفيتامين عادةً يسبب مرض هشاشة العظام.

- في المجالات العلمية الحديثة استطاع العلماء الاستفادة من هذه الأشعة من خلال الدراسة العميقة لخصائصها وآثارها من خلال إنتاج تطبيقات عديدة، ندرج بعضها:

- علم الفلك من خلال رصد طيف الأشعة فوق البنفسجية المنبعثة من الكواكب والمجرات، استطاع العلماء تقدير المسافات بينها.

- العلوم الطبية تعقيم الأدوات الطبيّة باستخدام الأشعة فوق البنفسجية التي يتم توليدها من مصابيح خاصة؛ فهي تعمل على قتل جميع أنواع الجراثيم والميكروبات. علاج بعض الأمراض الجلدية مثل حبّ الشباب والبهاق والصدفية، عن طريق تسليط الأشعة عليها. تجفيف وتصليب حشوات الأسنان الخزفية.

- المجالات الصناعية

إنتاج أشباه الموصلات في الدوائر الإلكترونية. تعقيم المياه: تستخدم موجات الإشعاع القصيرة UVC من خلال تسليطها على المياه، والتي تعمل على تدمير DNA الخاص بالجراثيم والفطريات فتقضي عليها وتمنعها من التكاثر. إنارة لوحات الإعلانات -المجالات العلمية

قتل الحشرات من خلال مصائد أضواء الأشعة فوق البنفسجية ذات اللون البنفسجي، والتي تعمل على جذب الحشرات إليها وتقتلها بالصعقة الكهربائية، اشتهرت كثيراً في عصرنا الحالي. قتل الديدان والآفات الزراعية. دراسة مستويات الطاقة في الذرات، وقدرة بعض المواد على تحمل أشعة الشمس قبل إنتاجها بشكل تجاري وطرحها في الأسواق. الكشف عن التزوير في جوازات السفر والبطاقات الائتمانية.

العلاقة بين امتصاص الأشعة والتركييب الجزيئي :

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة الأنظمة الكيميائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مستوى الاستقرار) إلى مستويات ذات طاقة عليا

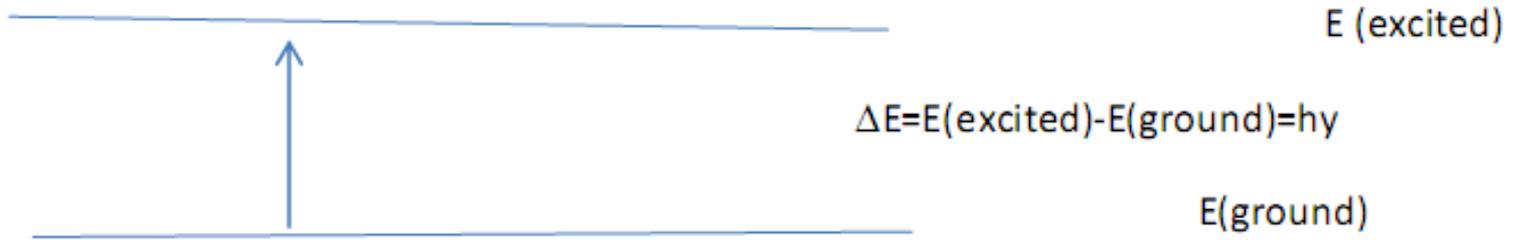
يجب الإشارة إلى أن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي، وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام:

1. إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جداً لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

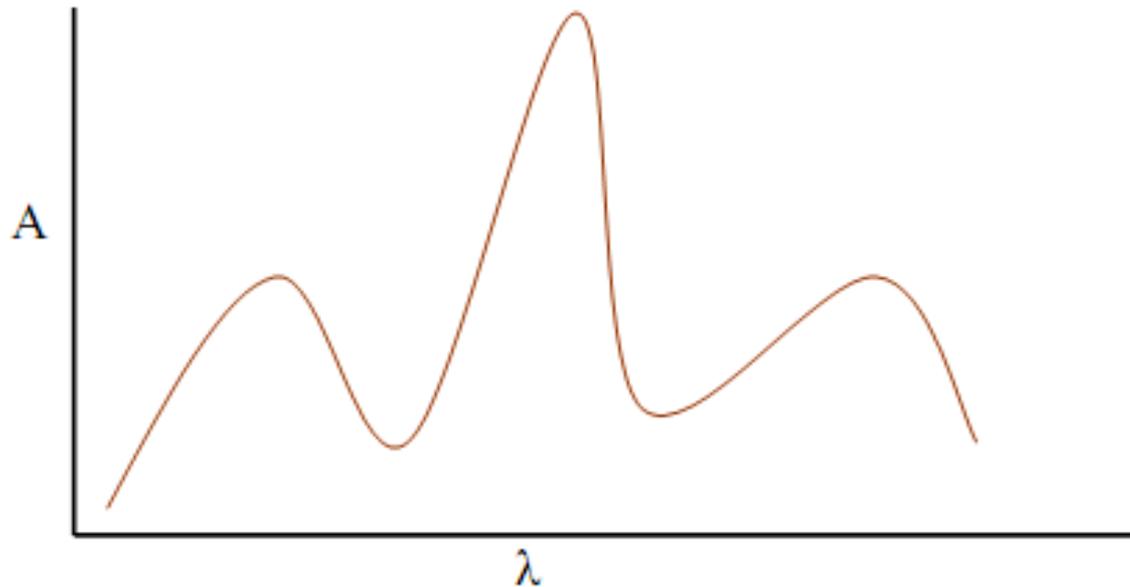
٢. إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة σ -electrons وهذه طاقة اثارته أيضاً عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمجال المرئي لكنها تمتص في المنطقة المفرغة من المجال فوق البنفسجي ما بين ١٠ - ٢٠٠ نانوميتر.

٣. الالكترونات الحرة n ، والتي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر N و O و S والهالوجينات. وهذه أسهل اثاره من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

٤. الالكترونات الموجودة في مدارات π ، أي إلكترونات الروابط المضاعفة double bonds تعتبر الاسهل في الإثارة مقارنة بالأنواع الثلاث الأولى وعليه نجد أن المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الالكترونات تكون هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي. وتسمى المجاميع المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء، أي المجاميع التي تحتوي على π و n بحاملات الألوان chromophores. أما المجاميع المسماة بمزيدات الألوان auxochromes مثل $-\text{CH}_3$ ، $-\text{NH}_2$ ، أو $-\text{NO}_2$ ، لا تمتص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي إذا كانت بمفردها ولكنها إذا كانت جزء من حاملات الألوان فإنها تؤثر على طيف الجزيء بإزاحة λ_{max} أو تؤثر على الامتصاص بزيادته أو نقصانه. فمثلاً مجموعة $-\text{CH}_3$ الغير قطبي لها تأثير بسيط جداً على طيف المادة. بينما مجموعة $-\text{NO}_2$ أو $-\text{NH}_2$ القطبية تؤثر بوضوح على طيف الجزيء الاساسي.

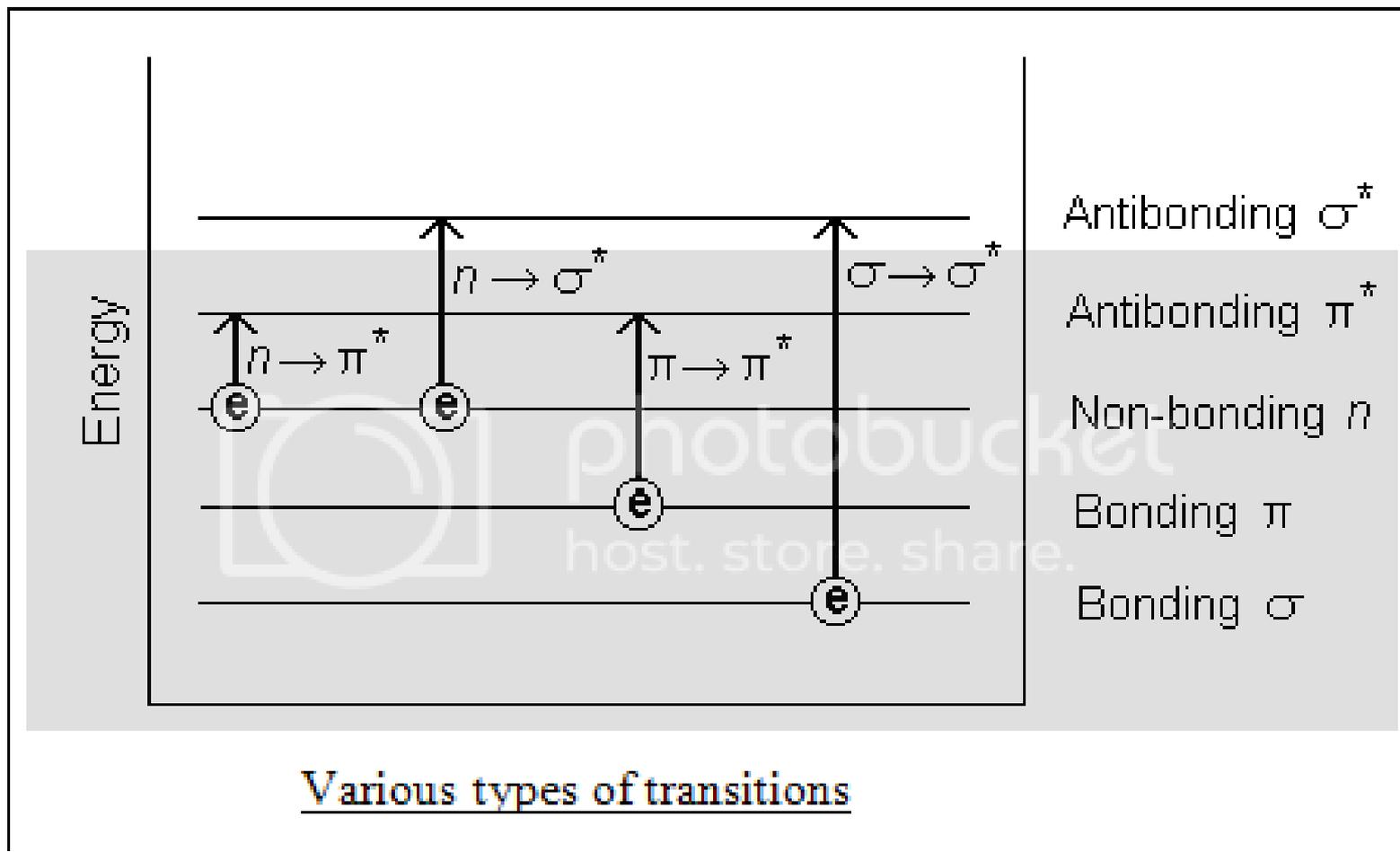


حالة الانتقال



$\lambda =$ الطول الموجي
 $A =$ سعة الإمتصاص
 طيف الجزيء

مخطط الانتقالات الالكترونية



تقسم الإنتقالات الإلكترونية الى

- إنتقالات مسموح بها و هي

$$\sigma \rightarrow \sigma^*$$

$$\pi \rightarrow \pi^*$$

$$n \rightarrow \sigma^*$$

$$n \rightarrow \pi^*$$

- إنتقالات محظورة و هي

$$\sigma \rightarrow \pi^*$$

$$\pi \rightarrow \sigma^*$$

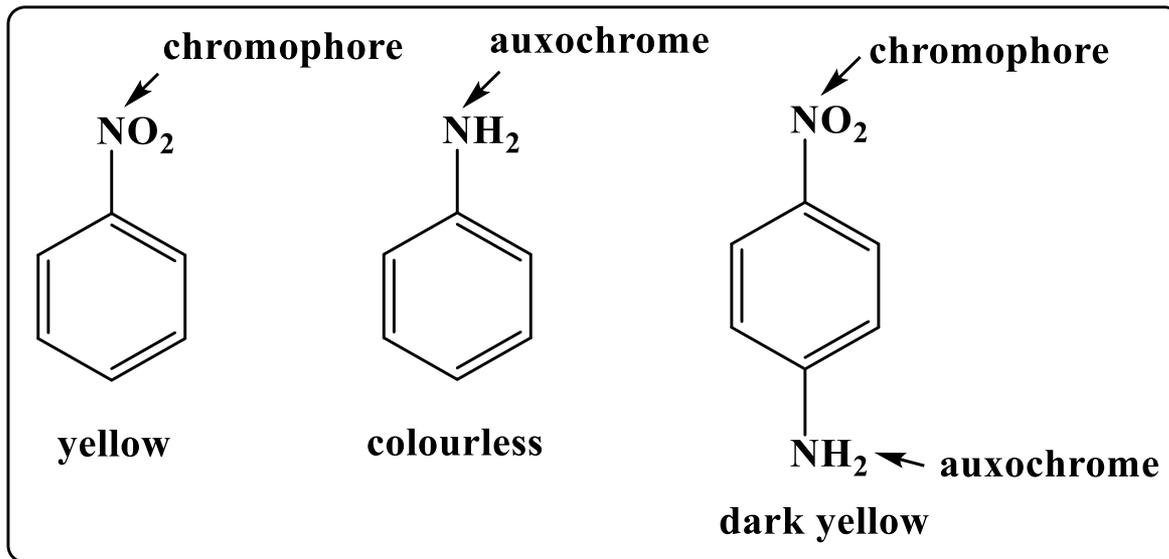
الإنتقال يكون أسهل ما يمكن في حالة $\pi \rightarrow \pi^*$ لأنه يحتاج إلى طاقة أقل.

- الكروموفورات

حامل اللون هو جزء أو مجموعة وظيفية مسؤولة عن اللون في الجزيئات. تسمى الجزيئات بحامل اللون لأنها تعطي ميزة اللون للمركبات بسبب إمتصاصها للإشعاع المرئي أو لأشعة فوق البنفسجية. و هي مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل النيترو و الكربونيل و السيانو و غيرها و هي تسبب ظهور اللون في المركب حتى لو وُجدت بمفردها.

- الاوكسوكرومات

هي مجموعات معطية للإلكترونات مثل مجموعات الأمينو و الهيدروكسيل و غيرها و هي لا تسبب ظهور الألوان في المركبات و لكن تعمل على تعميق اللون إذا وجدت بجوار الكروموفورات في الجزيء.



- ظاهرة الباثوكروم أو الإزاحة الحمراء (Bathochromic shift (red shift) -
إزاحة للطول الموجي الأكبر و الطاقة المنخفضة.

تحدث بسبب

- إضافة أوكسوكروم الى الكروموفور.
- زيادة الروابط المتبادلة (مزدوجة مع مفردة).
- استخدام مذيب منخفض القطبية.

ظاهرة الهيبسوكروم أو الإزاحة الزرقاء (Hypsochromic shift (blue shift)

إزاحة للطول الموجي الأقل و الطاقة المرتفعة.

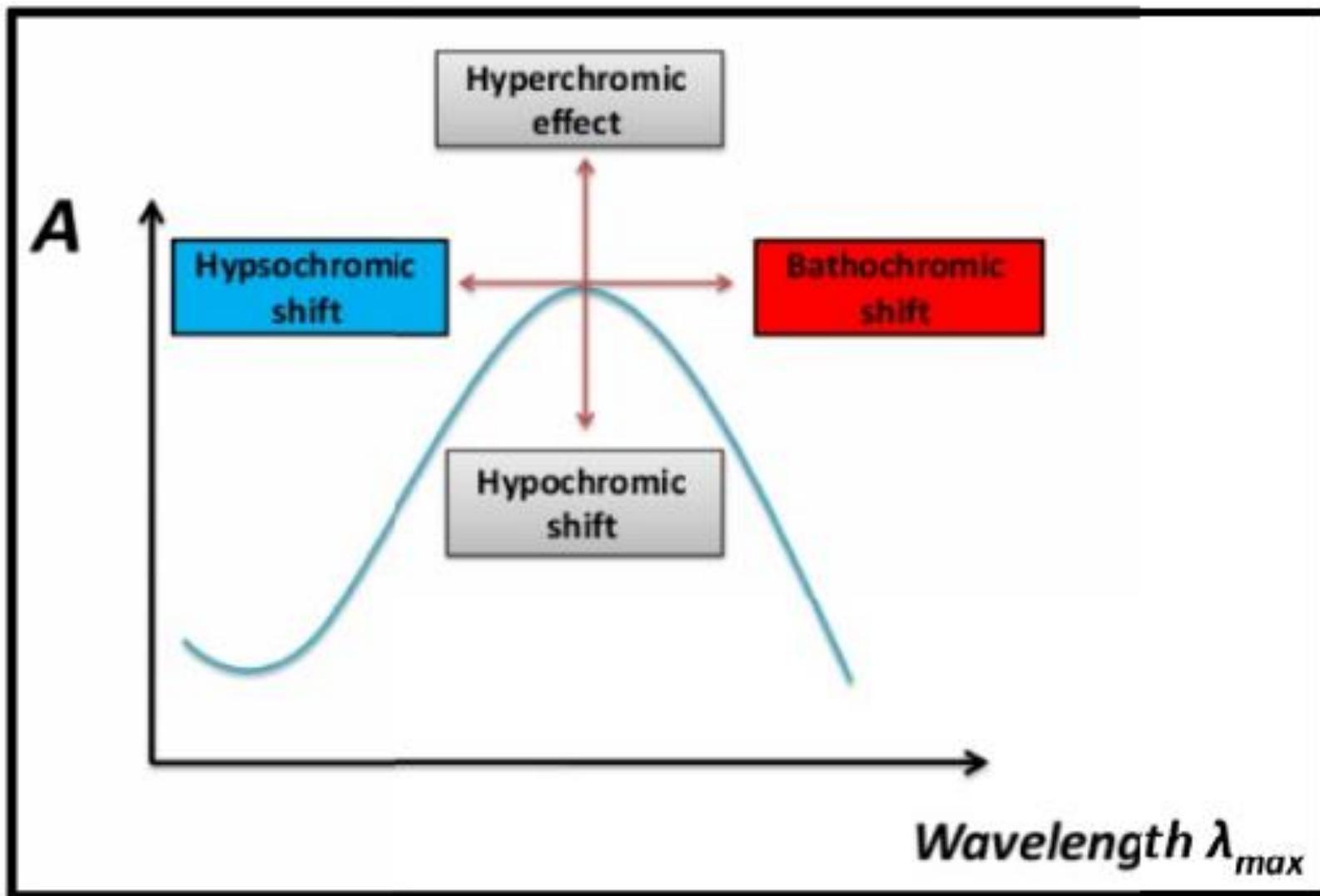
تحدث بسبب إزالة تتابع الروابط المفردة مع المزدوجة أو بسبب المذيبات.

- تأثير الهيبركروميك Hyperchromic effect: زيادة الإمتصاص.

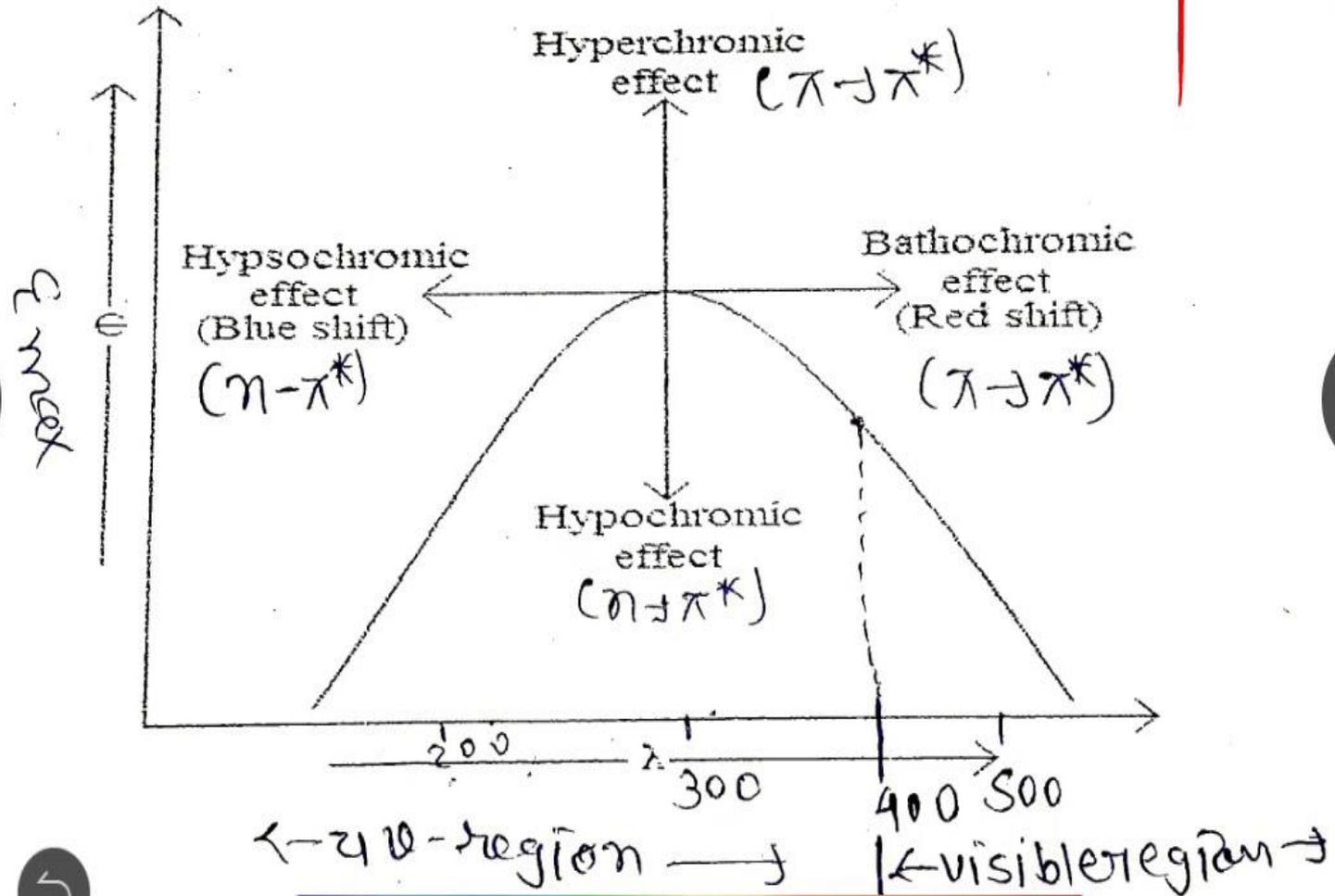
تحدث بسبب تغيير المذيب أو الرقم الهيدروجيني للوسط.

- تأثير الهيبوكروميك Hypochromic effect: نقص الإمتصاص.

تحدث بسبب تغيير المذيب أو الإستبدالات أو الرقم الهيدروجيني للوسط.



Absorption shift and intensity effect :



مطياف الأشعة فوق البنفسجية Ultra violet spectrometry

في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV/vis تتعرض الجزيئات إلى أشعة كهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، مما يؤدي إلى تهيج وإثارة إلكترونات التكافؤ (مثل إلكترونات p أو d في المدارات الخارجية)، أي أنها تكتسب طاقة ويحدث لها انتقال إلكتروني ضمن المستويات الطاقة للجزيء.

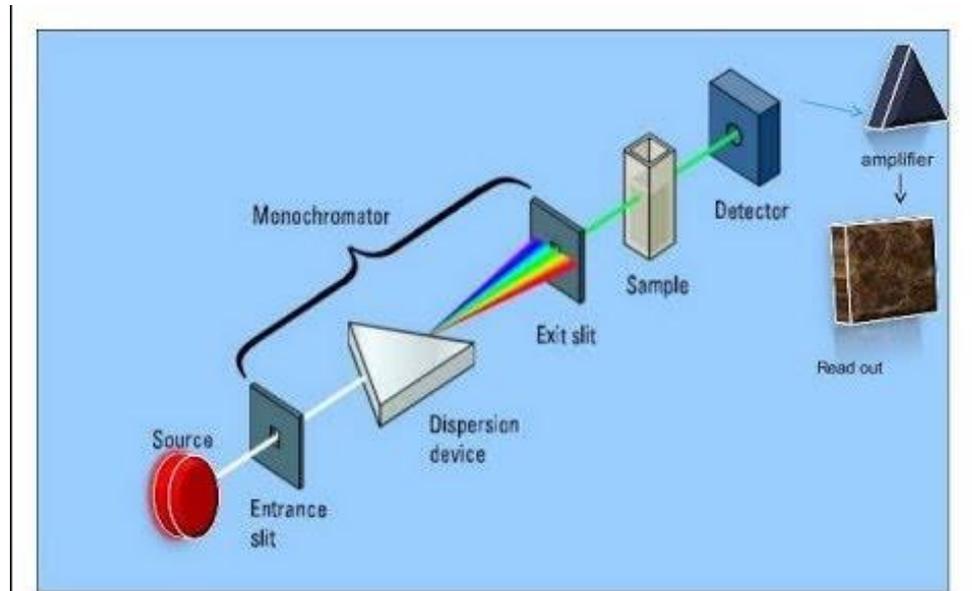
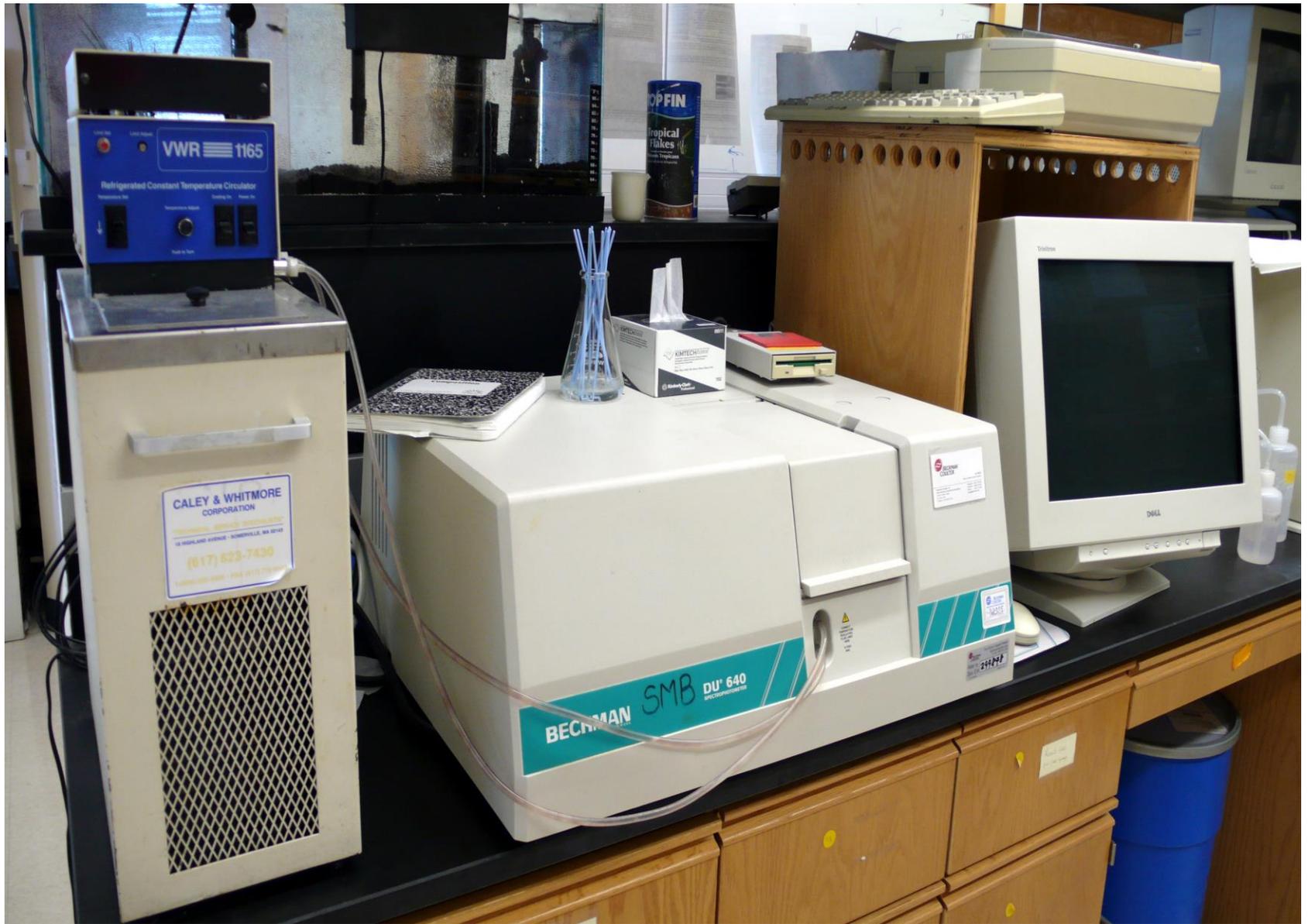


Fig. block diagrammatic representation of UV-spectrophotometer



حساب قيمة الإمتصاص λ_{\max}

حساب λ_{\max} للمركبات المحتوية على رابطة مزدوجة متبادلة (الدايينات)

إذا كان الداين مفتوح نحسب المركب الاساسى الذى يحتوى فقط على رابطتين متبادلتين فقط بـ 214 ثم نحسب إضافات أخرى مثل الروابط المتبادلة الأكثر من 2 أو الاستبدالات على هذه الروابط و هكذا من الجداول المصاحبة للرسم.

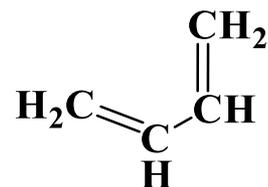
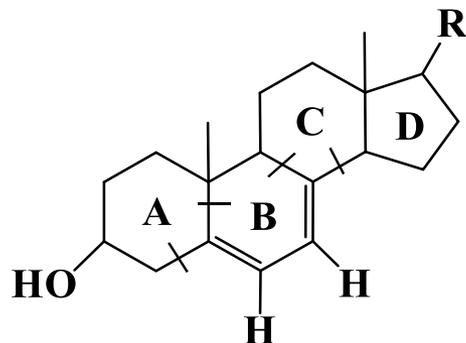
أما إذا كان مركب الداين مغلق نحسب المركب الاساسى بـ 253 و نضيف له الاضافات المصاحبة مثل الروابط المتبادلة أكثر من 2 و الإستبدالات الموجودة على الروابط المزدوجة.

و تحسب قيمة الاستبدالات من الجدول التالى.

مركب الدايين المفتوح $\max_{\lambda} = 214 \text{ (nm)}$ و مركب الدايين المغلق $\max_{\lambda} = 253 \text{ (nm)}$

المجموعة	القيمة المضافة (nm)
مجموعة الالكايل	5 +
-OCOR, R= H; CH-; CH ₂ -; CH ₃ ;	صفر
-OR, R= H; CH-; CH ₂ ; CH ₃ ;	6 +
-SR, R= H; CH-; CH ₂ ; CH ₃ ;	30 +
-Cl, -Br	5 +
-NR ₂ , R= H; CH-; CH ₂ ; CH ₃ ;	60 +
الروابط المتبادلة مع الرابطتين الاساسيتين (لكل رابطة زيادة عن الرابطتين الاساسيتين)	30 +
الروابط المزدوجة المتبادلة العمودية على حلقة (خارج حلقة)	5 +

أمثلة:



The standard

253

دايين مغلق

الدايين الاساسى

20

(5 × 4)

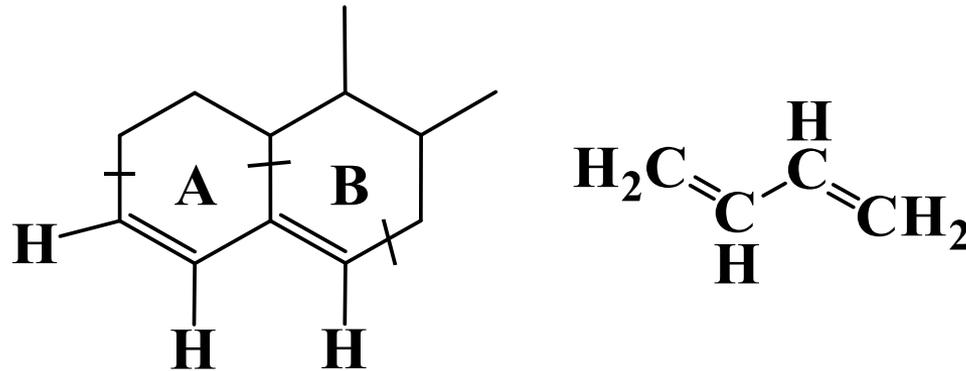
4 مجموعات الكايل

الاستبدالات

10

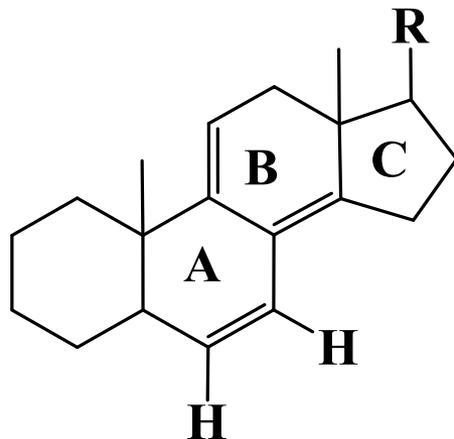
الروابط العمودية على حلقة (5 × 2)

$$\lambda_{\max} = 283 \text{ nm}$$



214		دايين مفتوح	الدايين الاساسى
15	(5 × 3)	3 مجموعات الكايل	الاستبدالات
5		(5 × 1)	الروابط العمودية على حلقة

$\lambda_{\text{max}} = 234\text{nm}$



253

25

15

5

(5 × 5)

دايين مغلق

5 مجموعات الكايل

(5 × 3)

5 × 1

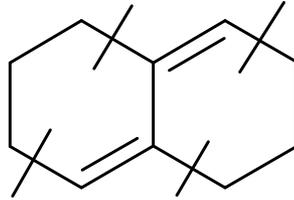
الدائين الاساسى

الاستبدالات

الروابط العمودية على حلقة

روابط زيادة

$$\lambda_{\max} = 298\text{nm}$$



214

دايين مفتوح

الدائين الاساسى

20

5 × 4

(4 مجموعات)

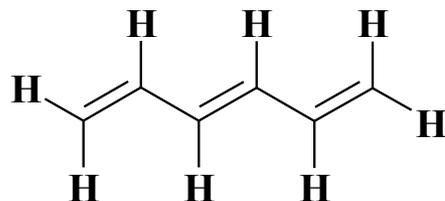
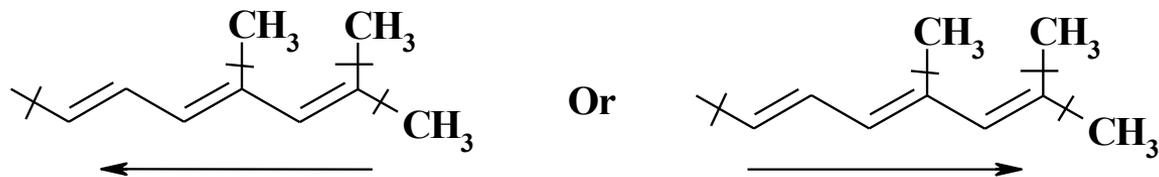
الاستبدالات

10

5 × 2

روابط عمودية على حلقة

$$\lambda_{\max} = 244 \text{ nm}$$



The standard

214

20

30

5 × 4

30 × 1

دايين مفتوح

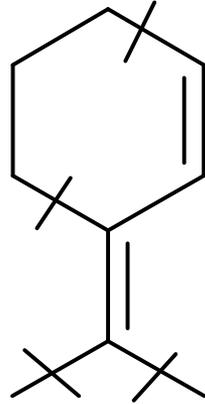
(4 مجموعات)

الدايين الاساسى

الاستبدالات

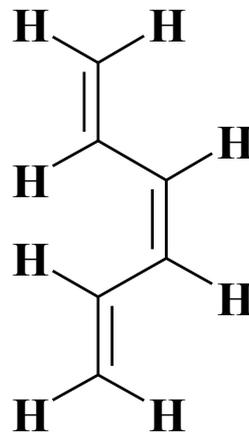
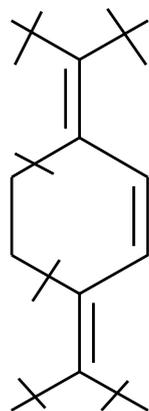
روابط متبادلة ممتدة (زيادة)

$$\lambda_{\max} = 264\text{nm}$$



214	دايين مفتوح	الدايين الاساسى
20	5×4	الاستبدالات (4 مجموعات)
5	5×1	رابطة عمودية على حلقة

$$\lambda_{\max} = 239 \text{ nm}$$



214

30

10

30

(5×6)

(5×2)

دايين مفتوح

6 مجموعات الكايل

(2)

(1)

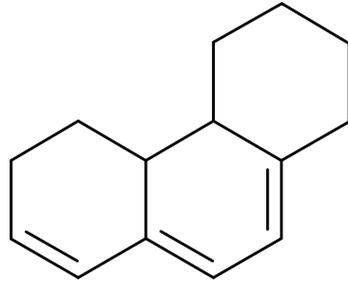
الدايين الاساسي

الاستبدالات

رابطة عمودية على حلقة

الروابط الممتدة

$$\lambda_{\max} = 284 \text{ nm}$$



253

دايين مغلق

الدايين الاساسى

20

(5 × 4)

4 مجموعات الكايل

الاستبدالات

10

(5 × 2)

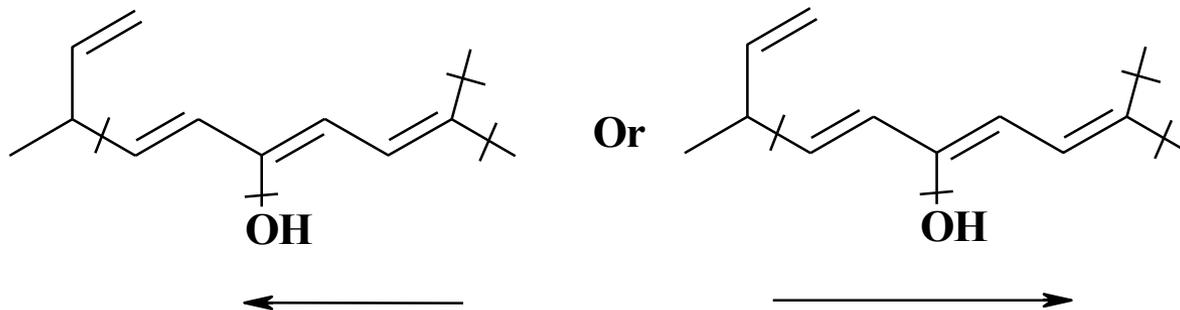
الروابط العمودية على حلقة

30

(1)

الروابط الممتدة

$$\lambda_{\max} = 313 \text{ nm}$$



214

21

30

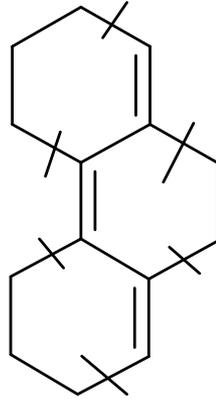
(6 + 5 × 3)

الدائين الاساسى دايين مفتوح

الاستبدالات (3 مجموعات + OH)

الروابط الممتدة (1)

$\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$



214

30

30

20

5×6

دايين مفتوح
(6 مجموعات الكايل)

(1)

(5×4)

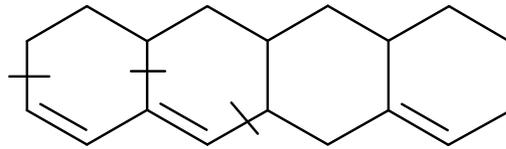
الدايين الاساسى

الاستبدالات

الروابط الممتدة

الروابط العمودية

$$\lambda_{\max} = 294 \text{ nm}$$



214

15

5

(5 × 3)

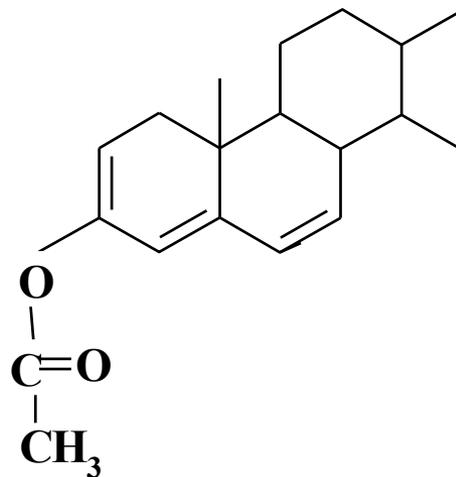
دايين مفتوح

الاستبدالات (3 مجموعات الكايل)

روابط عمودية على حلقة (1)

الدائين الاساسى

$$\lambda_{\max} = 234\text{nm}$$



253

الدائين الاساسى دايين مغلق

15

الاستبدالات (3 مجموعة الكايل + OCOCH_3) (5×3 + صفر)

5

الروابط العمودية (1)

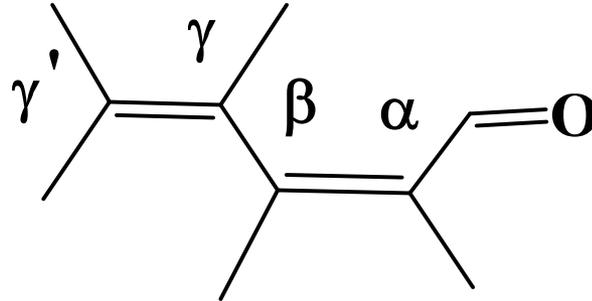
30

الروابط الممتدة (1)

$$\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$$

حساب λ_{\max} للكربونيل المتبادلة مع رابطة مزدوجة

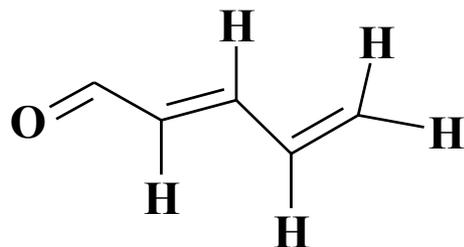
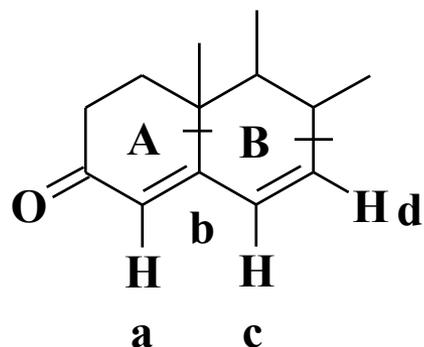
في هذه الحالة نعتبر الدايين المتبادل بين الرابطة المزدوجة في مجموعة كربونيل مع رابطة مزدوجة عادية وتحسب قيمة المركب على أساس وجود مجموعة الكربونيل فهي تختلف إذا كانت في الدهيد عنها ما إذا كانت في كيتون أو في حمض كربوكسيلي وتراعى الإضافات الأخرى.



و تحسب قيمة الكربونيل و الإستبدالات من الجدول التالي.

قيمة المركب الاساسى		المركب الاساسى المحتوى على الرابطة α و β الغير مشبعة	
215		الكيتون فى حلقة سداسية أو اكبر أو فى مركب مفتوح	
205		الكيتون فى حلقة خماسية	
210		الالدهيد	
195		الاحماض الكربوكسيلية و الاسترات	
30 +		الروابط المتبادلة مع النظام أكثر من الروابط الاساسية (لكل واحدة)	
39 +		رابطين متبادلتين بداخل نفس الحلقة	
5 +		الروابط المزدوجة المتبادلة العمودية على حلقة (خارج حلقة)	
الاستبدال فى الوضع γ أو γ' او γ'' وهكذا	الاستبدال فى الوضع β	الاستبدال فى الوضع α	نوع الاستبدال
18+	12+	10+	الالكايل
50+	30+	35+	-OH
17+	30+	35+	-OR
صفر	95+	صفر	-NR ₂
6+	صفر	6+	-OCOR
صفر	12+	15+	-Cl
صفر	30+	25+	-Br
صفر	85+	صفر	-SR

أمثلة:



The standard

215

30

(18 + 12)

5

30

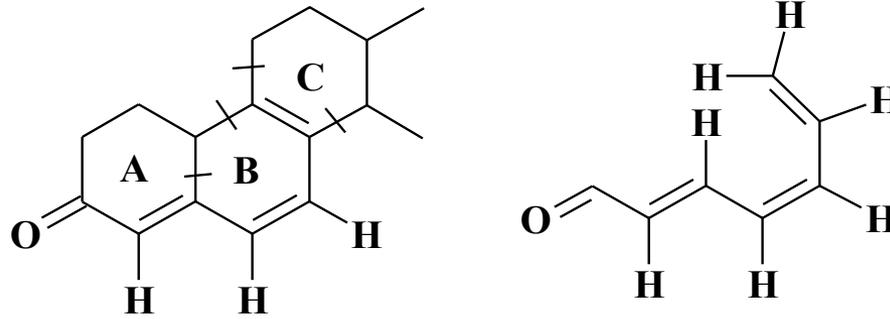
المركب الاساسى (كيتون فى حلقة سداسية)

الإستبدالات ($\gamma + \beta$ 1 مجموعة الكايل)

الروابط العمودية على حلقة

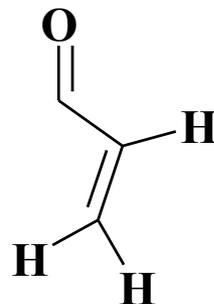
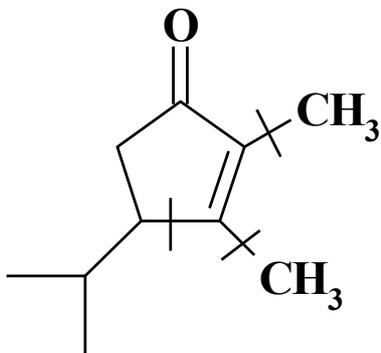
الروابط الممتدة (الرابطه c-d فى الحلقة B)

$$\lambda_{\max} = 280\text{nm}$$



215		المركب الاساسى (كيتون فى حلقة سداسية)
66	(18× 3+ 12)	الاستبدالات (3γ + β1 مجموعة الكايل)
5		الروابط العمودية على حلقة (واحدة على الحلقة B)
60	(30×2)	الروابط الممتدة (الزيادة) (الرابطه فى الحلقة C, B)
39		روابطتين متبادلتين بداخل نفس الحلقة (الحلقة B)

$$\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$$



205

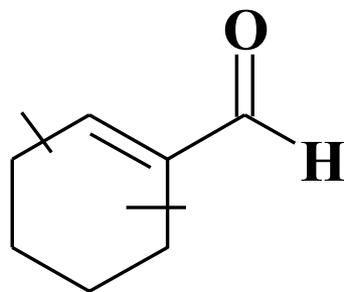
34

(12×2 + 10)

(كيتون في حلقة خماسية)
(2β + 1α مجموعات الكايل)

المركب الاساسى
الاستبدالات

$$\lambda_{\max} = 239 \text{ nm}$$



210

الالدهيد

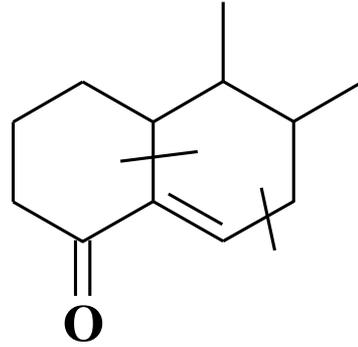
المركب الاساسى

22

(12+10) (1 α + 1 β alkyl groups)

الاستبدالات

$$\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$$



215

كيتون في حلقة سداسية

الدايين الاساسى

22

(12+10) (1 α + 1 β alkyl groups)

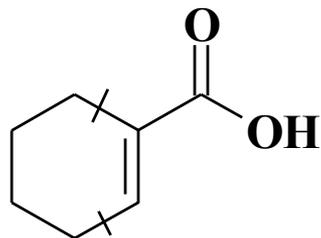
الاستبدالات

5

(1)

الروابط العمودية

$\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$



193

22

(12+10)

(حمض كربوكسيلي)

(1 α + 1 β alkyl groups)

المركب الاساسي

الاستبدالات

$\lambda_{\max} = 215 \text{ nm}$



215

12

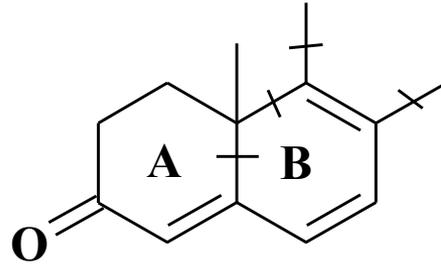
كيتون مفتوح

(1 β alkyl group)

المركب الاساسي

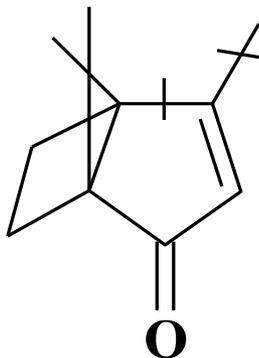
الاستبدالات

$\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$



215	المركب الاساسى	كيتون على حلقة سداسية
66	(18 × 3 + 12)	الاستبدالات (1β + 3 higher γ)
5	(1)	روابط عمودية على حلقة
60	(2)	روابط ممتدة
39		رابطتين متبادلتين بداخل نفس الحلقة

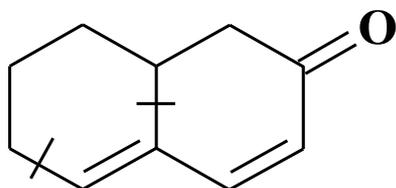
$$\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$$



205
24 (12 × 2)

المركب الاساسى كيتون فى حلقة خماسية
الاستبدالات (2β alkyl groups)

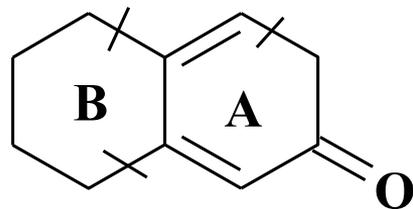
$\lambda_{\max} = 229 \text{ nm}$



215
36 (18+18)
30 (1)

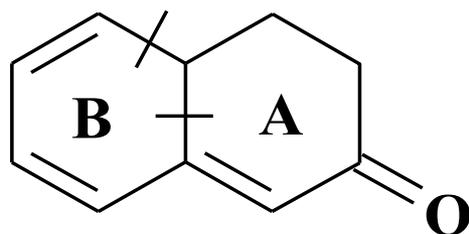
المركب الاساسى كيتون فى حلقة سداسية
الاستبدالات (1γ + 1γ' alkyl groups)
روابط ممتدة

$\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$



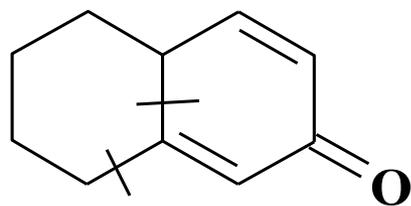
215		المركب الاساسى	كيتون فى حلقة سداسية
48	(18+18+12)	الاستبدالات	(1 β + 1 γ + 1 higher γ)
30		روابط ممتدة	(1)
10		روابط عمودية	(2)
39		ربطتين متبادلتين	بداخل نفس الحلقة

$$\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$$



215	المركب الاساسى	كيتون فى حلقة سداسية
30	الاستبدالات	(12+18) (1β + 1 higher γ)
5	روابط عمودية	(1)
39	رابطتين متبادلتين فى نفس الحلقة	
60	روابط زيادة او ممتدة	2

$$\lambda_{\max} = 349 \text{ nm}$$



215

كيتون في حلقة سداسية

المركب الاساسى

24

(2 β)

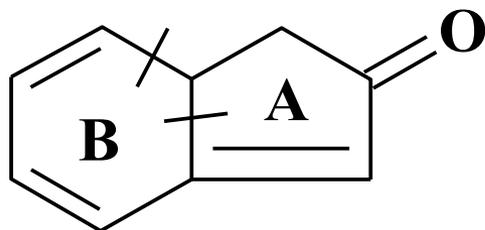
الاستبدالات

5

(1)

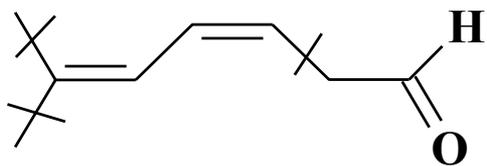
روابط عمودية

$\lambda_{\max} = 244 \text{ nm}$



205		المركب الاساسى
30	(18+12)	الاستبدالات (1β + 1 higher γ)
5		روابط عمودية (1)
60		روابط ممتدة (2)
39		رابطتين متبادلتين فى نفس الحلقة

$$\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$$

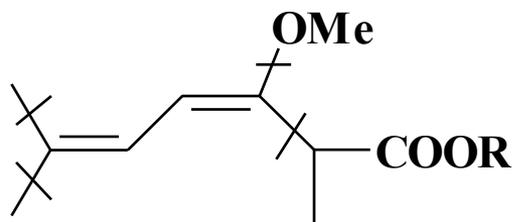


214
15

مفتوح
3 مجموعات الكايل

الدائين الاساسى
الاستبدالات

$\lambda_{\max} = 229 \text{ nm}$



214
6+15

مفتوح
الاستبدالات (3 مجموعات الكايل + OCH_3)

الدائين الاساسى

$\lambda_{\max} = 235 \text{ nm}$

الرنين النووي المغناطيسي لنواة الهيدروجين
Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹H-NMR

الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

تعد ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية لنواة الذرة. و يستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات و تقنيات علمية. و تستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكل الفراغي. و تعتمد هذه الظاهرة أساساً على أن جميع الأنوية الذرية التي تملك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي و عزم زاوي. و أكثر الأنوية التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين H^1 و هي أكثر نظائر الهيدروجين توافراً في الطبيعة و كذلك نواة ذرة الكربون-13. و هناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن إستخدامتها تبقى أقل.

وينتج عن الدوران المغزلي *spining motion* لأنوية هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي *magnetic moment (M)* ، وعند وضع هذه الأنوية بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ، فإنه يحدث تأثير على مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية *spin energy level* لهذه الأنوية ، مما يؤدي إلى إنفصال *splitting* طاقة الحركة المغزلية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة المغزلية وهما:-

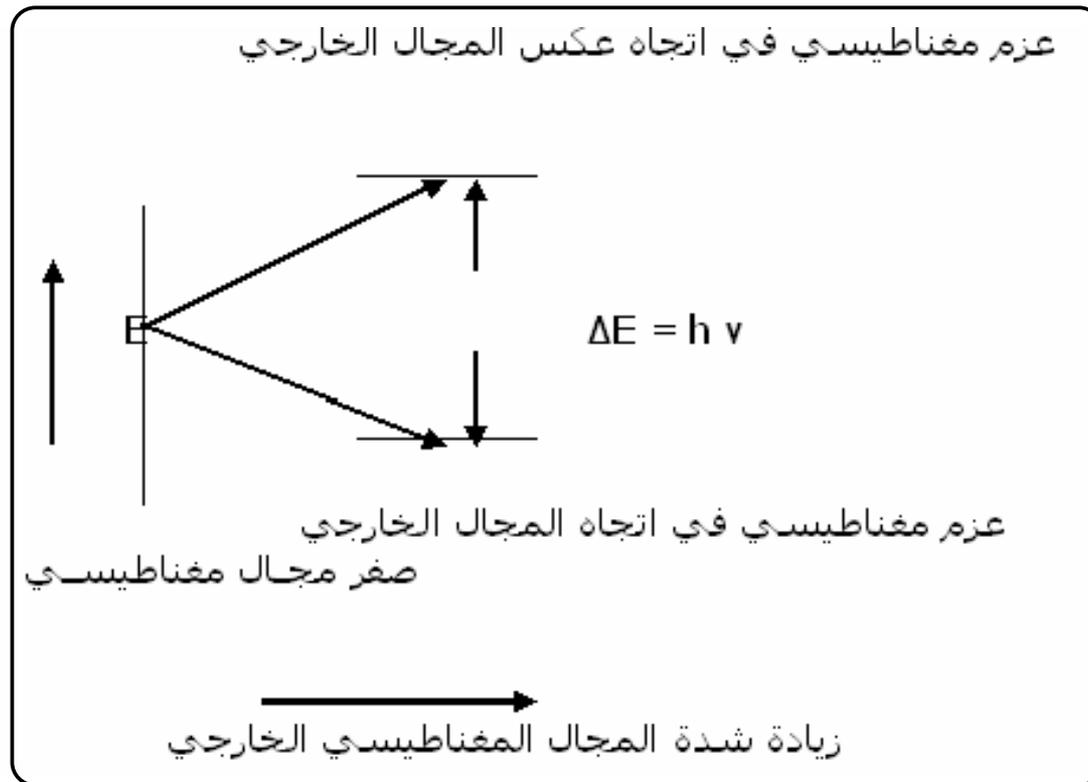
- مستوى طاقي منخفض Low energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

- مستوى طاقي مرتفع High energy level وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي - ولذلك توضع هذه الأنوية

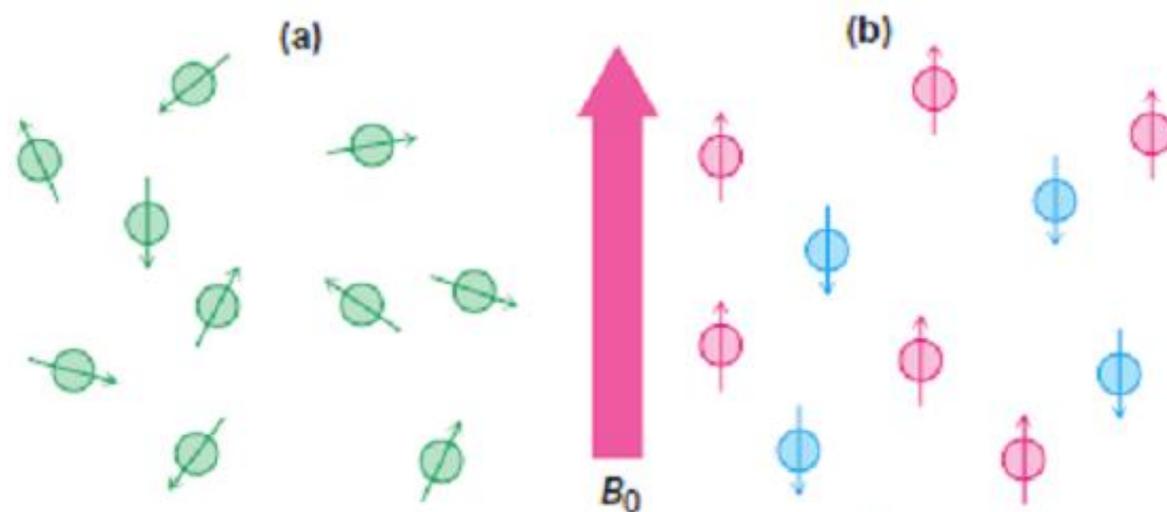
في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو Radiowave ، فتمتص هذه الأنوية طاقة أشعة الراديو وتنتقل إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك تغير في اتجاه الحركة المغزلية للنواة ، ثم ترجع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا ، ويطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وإمتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي resonance signal

ويظهر كل جزئ عدة إمتصاصات تعبر عن الظروف الأليكترونية المحيطة بكل نواة والتي تحدد نوع الرابطة والذرات الأخرى المرتبطة بهذه النواة ، ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي في التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدة هرتز ، ميغاهيرتز (1MHz = 10⁶ Hz) ، MHz, Hertz (Hz) ويوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوي على أنوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - مثل: الهيدروجين ¹H ، والكربون ¹³C بالإضافة الى بعض العناصر الأخرى ، مثل: البورون ¹¹B، والفلور ¹⁹F ، والفوسفور ³¹P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوي على عدد فردي odd number من البروتونات أو النيوترونات ،



اتجاه عزم الأنوية عند وضعها في مجال مغناطيسي

عملية الإسترخاء

Relaxation process

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل الأنوية من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف النظام عن الإتزان الحرارى وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالى فى الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الإمتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع saturation ويكون الامتصاص فى هذه الحالة صغير جداً وقد لا يمكن الكشف عنه عمليا ، ولكن الذى يحدث فى الأنظمة الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الامتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة فى هذه الحالة تسمى عملية الإسترخاء relaxation process أما الوقت الذى يستغرق لفقد هذه الطاقة يسمى

relaxation time

طرق عملية الاسترخاء

وتتم عملية الإسترخاء relaxation process بطريقتين هما:

أولاً: الإسترخاء الطولي Longitudinal or spin-lattice relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء. وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذى يستغرق فى عملية نقل الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغير يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك إتساع منحنى الإمتصاص broadening ، وتحدث هذه العملية فى حالة السوائل والمحاليل والغازات.

ثانياً: الإسترخاء المستعرض Transverse or spin- spin relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة ، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى نواة أخرى مجاورة توجد فى مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية فى حالة المواد الصلبة.

طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectrum

يتم تسجيل طيف امتصاص الرنين النووي المغناطيسي لأنوية نوع واحد من العناصر التي لها خواص مغناطيسية داخل نفس الجزيء الواحد. وذلك لأن كل نوع من أنوية ذرات العناصر يمتص طاقة الأشعة على تردد مختلف ، كما أن جهاز NMR يتميز بقدرته على تمييز نوع واحد من أنوية العناصر بالنسبة للظروف المحيطة بهذه الأنوية في الجزيء.

نواة ذرة الهيدروجين (البروتون):

عند حدوث إمتصاص واحد لأنوية ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نتحصل على أى معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين فى الجزيئ يؤدى إلى وجود هذه الأنوية فى ظروف أليكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الأليكترونات فى الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى. وهذا التباين فى التوزيع الأليكترونى حول أنوية الهيدروجين فى الجزيئ يؤدى إلى إمتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين فى الجزيئ.

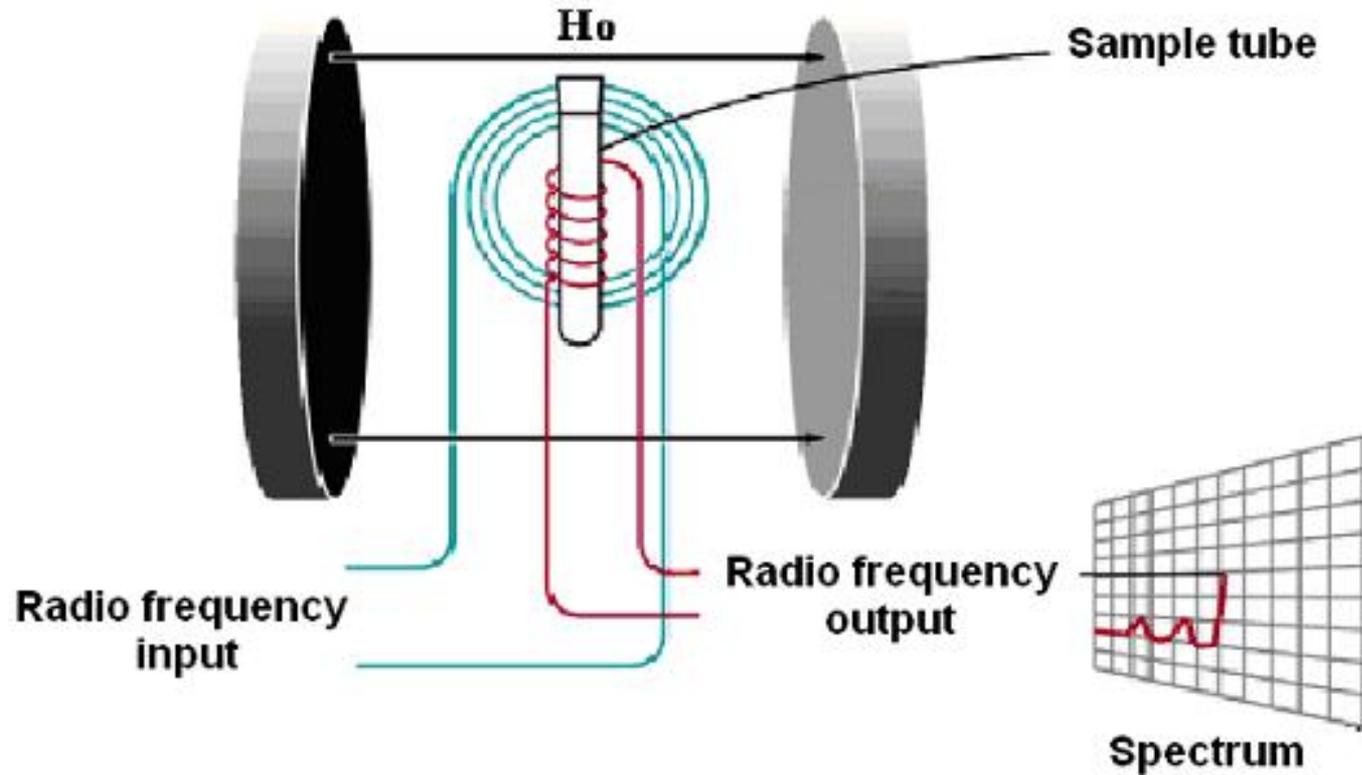
ف نجد أن الهيدروجين فى كلا من $-CH_3$ & $-CH_2$ & $-OH$ - يختلف من ناحية الظروف الأليكترونية المحيطة، وبذلك يحدث إمتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الإمتصاص فى كل مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات فى هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئى.

وتختلف أجهزة الرنين النووى المغناطيسى عن أجهزة التحليل الطيفى

الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التى تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسى خارجى قوى ، بينما فى طرق التحليل الطيفى الأخرى يعتبر وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الأليكترونية والأهتزازية) خاصة ذاتية قائمة فى الجزيئات. الأشعة الكهرومغناطيسية EMR المستخدمة فى أجهزة NMR ذات طول موجى كبير جداً radiowave . وعلى ذلك فإن الوحدات المستخدمة فى إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى.

أجهزة NMR تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو ، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسى وبذلك يحدث الإمتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة. وحيث أن كل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) فى الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة فى الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسى فى وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.

مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي:



رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

المغناطيس Magnet

يستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة ، ويمكن إستخدام مغناطيس دائم permanent mangnet أو مغناطيس كهربى electromangnet ، وتوضع العينة في الجهاز بين قطبي المغناطيس الذى يشترط فيه أن يعطى مجالاً مغناطيسياً متجانساً Homogeneous field وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة.

وحدة تغيير شدة المجال Magnetic Field Sweep Generator

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف coil في مواجهة قطبي المغناطيس وهذا الملف متصل بمولد كهربى متغير sweep generator فعند تغيير شدة التيار الكهربى المستمر DC فى الملف يتغير شدة المجال المغناطيسى فى منطقة العينة فى حدود طفيفة وهذا التغيير يكون فى حدود 1000 هرتز فى مطياف الرنين النووي المغناطيسى الذى يستخدم أشعة ترددتها 60 MHz والذي يسمى 60 MHz NMR

مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو Radiofrequency Transmitter

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو radiofrequency oscillator حيث تغذى فى سلك مزدوج coil ملفوف حول العينة والذي يسمى ملف الأرسال transmitter coil ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي.

ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف بالتالى على شدة المجال المغناطيسي المستخدم فى الجهاز ، على سبيل المثال فى حالة إستخدام مغناطيسي ١٤ كيلو جاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz

وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe

تستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلى 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتربين turbine يدار بالهواء ، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسى عدة مئات من الدورات فى الدقيقة $x \text{ cycle / min}$ ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس فى المجال المغناطيسى الخارجى.

وحدة الكشف Radiofrequency Receiver or Detector

يمكن الكشف عن إمتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسى ويطلق عليه ملف الإستقبال receiver coil ويتولد فيه فيض كهربي ينتقل إلى المستقبل receiver حيث يتم تكبيره وتسجيله.

وحدة التكامل الألكترونية Electronic Integrator

تحتوى جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى إمتصاص وتسمى وحدة تكامل أليكترونية Electronic Integrator وهذه المساحة تتناسب طردياً مع عدد البروتونات المسئولة عن هذا الامتصاص.

وكما ذكرنا سابقاً تختلف أجهزة NMR عن بعضها فى شدة المجال المستخدم وبالتالي فى تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتميز الأجهزة المختلفة بناء على تردد الأشعة المستخدمة فى الجهاز.

جهاز 60 MHz NMR

هو الجهاز الذى يستخدم أشعة ترددها 60 MHz

وللحصول على هذا التردد يستخدم شدة مجال مغناطيسى حوالى ١٤ كيلو جاوس وهذا المجال المغناطيسى يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون فى مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة فى الجهاز.

ومن الأجهزة الأخرى المستخدمة: 90, 100, 220, 300, 360 and 500 MHz وبزيادة شدة المجال نحصل على هذه الترددات العالية لأشعة الراديو.

وفى بعض الأجهزة نجد أنه يثبت شدة المجال Fixed Magnetic Field مثلاً عند ١٤ كيلو جاوس ثم يغير فى التردد Vary the Frequency حتى يعمل Location للرنين Resonance وهذه هى الأكثر شيوعاً ، حيث أن كل نواة - مثلاً الهيدروجين ^1H أو الفلور ^{19}F أو الفوسفور ^{31}P أو الكربون ^{13}C - لها تأرجح Resonance عند تردد مختلف.

أما في الأجهزة الأعلى 300 MHz والتي تتطلب مجال قوي جدا يتم غمر مغناطيس قوي في حمام من الهليوم المسال liquid helium ويطلق عليه superconducting magnet لأن له مجال قوي high field بمعنى أن ملف المغناطيس هنا يوصل التيار الكهربائي بالكامل بحيث تكون المقاومة تساوي صفرا. ولكي يوصل ملف المغناطيس magnet coil التيار الكهربائي بكفاءة عالية يجب أن يحفظ على درجة حرارة منخفضة جدا تصل الى درجة برودة الهليوم المسال ، أما اذا ارتفعت درجة حرارة ملف المغناطيس فان المقاومة تزداد وينطلق حرارة ويبدأ الهليوم في الغليان (درجة غليان الهليوم 4.3 درجة مطلقة) ويحدث اعاقه quenching للمجال المغناطيسي.

ويطلق على هذه الأجهزة

- Fourier transform nuclear magnetic resonance (FT NMR spectrometer).
- Magnetic resonance imaging (MRI) machine.

تحضير العينات Sample handling

يمكن عمل $^1\text{H-nmr}$ للعينات السائلة أو الصلبة بعد عمل محلول منها فى مذيب مناسب حيث يذاب وزنه من العينة فى حدود 30 mg فى المذيب ويشترط ألا يحتوى المذيب على هيدروجين فى تركيبه.

وفى حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيب قطبى مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوى على نظير الهيدروجين وهو الديوتيريوم حيث أنه ليس له إمتصاص فى ال- $^1\text{H-nmr}$ وتسمى مثل هذه المذيبات Deuterated solvents وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام فى هذا المجال:

Deuterated water (D_2O)

Deuterated Ethanol $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$

Deuterated chloroform CDCl_3

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي ٢٠-٣٠ ملليجرام من المادة الصلبة أو ٥٠ ميكروليتر من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تخفف العينة السائلة بحوالي ٠,٥ مل من المذيب المناسب ، ثم توضع العينة فى أنبوبة التحليل (5mm i.d. glass tube) ، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون إرتفاع المحلول فى الأنبوبة حوالي ٣-٧ سم ، ويضاف إلى العينة مادة قياسية reference substance وهى غالباً عبارة عن مادة رابع ميثيل سيلان Tetra methyl silan ويطلق عليها (TMS) ثم تغطى الأنبوبة بغطاء بلاستيك ثم توضع الأنبوبة داخل turbine ثم فى المكان المخصص لها وهو بين قطبى المغناطيس ويدفع تيار من الهواء من خلال مضخة pump فتدور الأنبوبة بسرعة عالية ثم نعمل location لمادة TMS عند الصفر ثم نعمل scan للعينة على chart خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات

الانتقال الكيميائي Nuclear Spin & Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل أنوية ذرات الهيدروجين في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث إمتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الإمتصاص الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي (δ) chemical shift

وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) لأي إمتصاص في ال nmr تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسئول عن هذا الإمتصاص مثل :



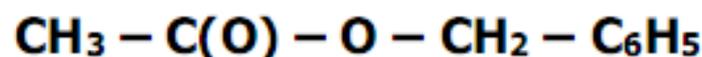
ولمعرفة عدد البروتونات فى كل مجموعة كيميائية يتم حساب المساحة تحت كل إمتصاص peak area وذلك باستخدام وحدة تكامل إلكترونية electronic integrator وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحني إمتصاص مع عدد البروتونات التى ينتج عنها هذا الامتصاص.

طيف الامتصاص فى الرنين النووي المغناطيسي:

إذا إحتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزيء الميثان CH_4 ، فإن الجزيء فى هذه الحالة يعطى إمتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة فى الجزيء، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل فى هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات فى الجزيء متكافئة equivalent فالبروتونات التى يحدث لها إمتصاص على نفس التردد (أى لها نفس قيمة الانتقال الكيماوى) مثل البروتونات

في مجموعة CH_3 ومجموعة CH_2 يطلق عليها بروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي chemical shift equivalent أو متكافئة في ترددتها Resonance frequency equivalent وتكون البروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها في الجزيء نتيجة للدوران أو الإنعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

طيف الرنين المغناطيسي nmr لمركب خلات البنزائل **Benzyl acetate**



نجد أن له ٣ إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أي ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات في CH_3 - متكافئة ولذلك يكون لها إمتصاص

واحد عند نفس قيمة الانتقال الكيماوى δ_1 وكذلك نجد أن البروتونين فى -CH_2 - متكافئة ولها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى δ_2 وأخيراً نجد أن الخمسة بروتونات فى الحلقة العطرية يكون لها إمتصاص واحد عند قيمة إنتقال كيماوى واحدة وهى δ_3 .

وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر على الانتقال الكيماوى تسمى Intramolecular factors يمكن ايجازها فيما يلي:

١-الكثافة الأليكترونية حول البروتون (Electron Inductive effect (density)

تؤثر المجاميع أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين على الانتقال الكيماوى لها ، فالمجموعات الساحبة للأليكترونات electron withdrawal تقلل من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أى تعمل تعرية للنواة وهذا ما يسمى deshielding

وتزداد بذلك شدة المجال المغناطيسى الخارجى المؤثر عند النواة ، وتمتص الأنوية الأشعة على تردد مرتفع upfield بالنسبة للمادة القياسية، أى تكون قيمة الانتقال الكيماوى لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل فى الكهروسالبية electronegativity.

فمثلاً معروف أن الفلور يسحب الأليكترونات بدرجة أعلى من الكلور يليه البروم يليه اليود:

الجزىء	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
درجة سحب الأليكترونات	٢,٨	٣	٤
الانتقال الكيماوى δ	٢,٦	٣	٤,٦

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للأليكترونات تنخفض الكثافة الألكترونية أكثر:

CHBr_3	CH_2Br_2	CH_3Br	CH_4
٦,٨	٤,٩	٢,٦	٠,٢

وعلى العكس من ذلك نجد أن المجاميع الدافعة للأليكترونات تزيد من الكثافة الأليكترونية حول البروتون أى تعمل تغطية shielding للنواة، ويقل بذلك شدة المجال المغناطيسى الخارجى المؤثر عند النواة وتمتص الأنوية الأشعة على تردد منخفض down field بالنسبة للمادة القياسية أى تكون قيمة الانتقال الكيماوى لهذه البروتونات صغيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بمجاميع أقل فى الدفع الأليكترونى.

٢- التأثير الناتج عن التباين فى الخواص المغناطيسية

Magnetic Anisotropy of Chemical Bonds

فى المركبات التى تحتوى على أليكترونات electron فى روابط باي (الروابط الزوجية أو الروابط الثلاثية) أن هذه الأليكترونات تكون أقل إرتباطاً عن الإليكترونات التى توجد فى رابطة sigma (الروابط فردية) ، ويقل الارتباط بصورة أكبر فى المركبات التى تحتوى على روابط زوجية أو ثلاثية متبادلة conjugated فعند وجود هذه الأليكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسى الخارجى تدور هذه الأليكترونات محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر على قيمة المجال المغناطيسى الخارجى عند الأنوية ، وقد يكون هذا المجال المغناطيسى الثانوى فى اتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس إتجاه المجال المغناطيسى الخارجى مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد وجد أن قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون في مجموعة الألهيد H-C=O هي 9,97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الأليكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين ، ويرجع ذلك الى حركة الأليكترونات فى الرابطة C=O حيث وجد أن مجموعة الكربونيل تعمل تغطية shielding للبروتونات الواقعة فى الفراغ المخروطي cone أعلى وأسفل مجموعة الكربونيل ولكنها تعمل تعرية deshielding للبروتونات التى تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يسمى بـ anisotropic effect

وتستخدم قيمة الانتقال الكيماوى chemical shift فى التعرف على المجموعات الكيماوية فى الجزيء وعلى ذلك يمكن إستخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيماوى فى التعرف على المجموعات الكيماوية فى جزيء غير معروف التركيب.

فمثلاً وجد أن:

قيمة الانتقال الكيماوى للهيدروجين فى جزيء البنزين $\delta=7.23$

قيمة الانتقال الكيماوى للهيدروجين فى مجموعة الألهيد CHO هى $\delta=9.97$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الكلوروفورم عند $\delta=7.25$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأسيتون عند $\delta=2.09$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في المركبات الأليفاتية في المجموعة C-H

يزداد في الاتجاه $CH > CH_2 > CH_3$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأوليفينات مثلا في المجموعة =CH

يقع في المدى من $\delta = 4 - 6.5$ ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين

$\delta = 7 - 9$

٣- تأثير الروابط الهيدروجينية Effect of hydrogen bonding

وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر على قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون حيث يظهر down field بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الروابط ، وينتج كذلك عن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً brood peak وقد يكون من الصعب فى بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص. ويتوقف تكوين الروابط الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة وكذلك على تركيز المركب الكيماوى.

ومن أهم المجاميع التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:



وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية في كل من الفينولات والأحماض الكربوكسيلية يجعل الانتقال الكيماوي يظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm

ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة مذيب قطبي.

فقد وجد أن مجموعة -OH في كحول الإيثانول ظهرت upfield عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة الهيدروجينية.

ولذلك نجد أن معظم أجهزة NMR مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 200°C : -150°C ويستخدم لذلك نيتروجين سائل في عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية

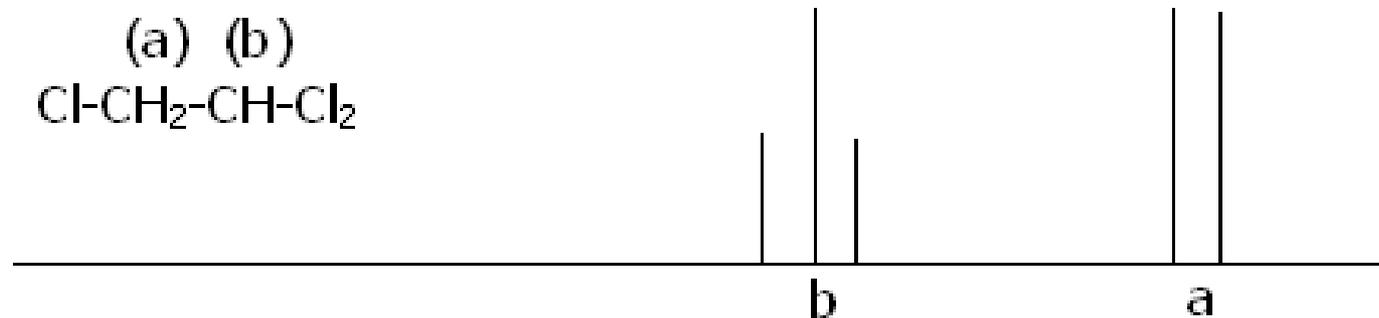
إزدواج الحركات المغزلية Spin-Spin coupling

مما سبق نجد أن الكثافة الأليكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغى لذرات الهيدروجين فى الجزيء هى التى تحدد مواضع الانتقال الكيماوي chemical shift ، ولكن لماذا نجد بعض الأمتصاصات singlet والبعض الآخر doublet أو triplet وهكذا؟

فى الحقيقة نجد أن بعض الإمتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة إمتصاصات وترجع هذه الإنقسامات إلى التأثير المغناطيسى المتبادل بين البروتونات المتجاورة والغير متكافئة أى إلى ما يسمى بالإزدواج المغزلى spin-spin coupling وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتم خلال الأليكترونات الداخلة فى تركيب الروابط التى تربط بين البروتونات ، ويؤدى هذا التأثير المتبادل إلى إنقسام الإمتصاصات الناتجة من كل نوع من البروتونات إلى

عدة إنقسامات ، ويتوقف عدد هذه الإنقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات المغزلية بالنظر الى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو ايثان 1, 1, 2-trichloro ethane

حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي doublet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أما الامتصاص الثاني يكون ثلاثي triplet ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 ، ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص؟ يفسر ذلك كما يلي:



إذا نظرنا إلى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنيتين ورمزنا إلى البروتون الأول (\acute{a}) والبروتون الثاني (\tilde{a}) نجد أن تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

١- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both
paralle

٢- أحدهما يوازي المجال \acute{a} Parallel والآخر عكس المجال \tilde{a} antiparallel

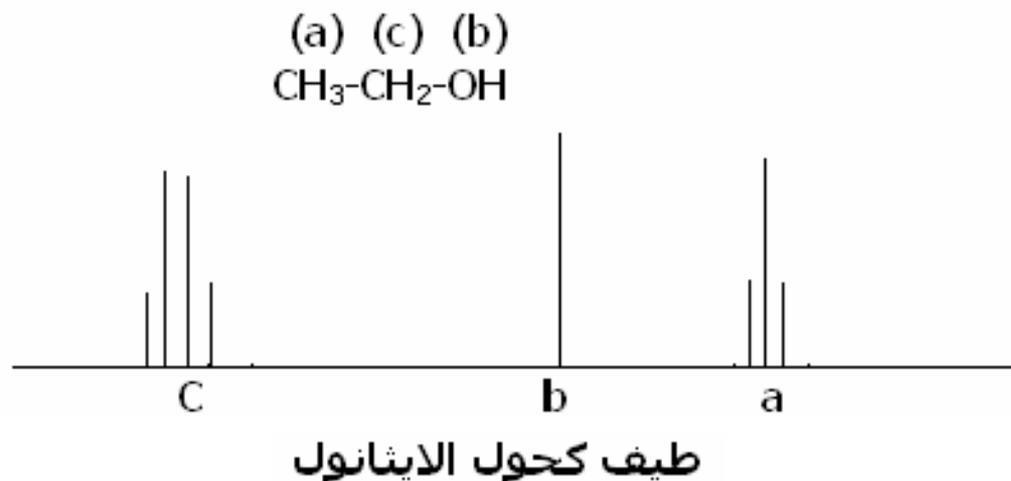
٣- أحدهما يوازي المجال \tilde{a} Parallel والآخر عكس المجال \acute{a} antiparallel

٤- - كلا البروتونين غير متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس
الاتجاه Both antiparalle

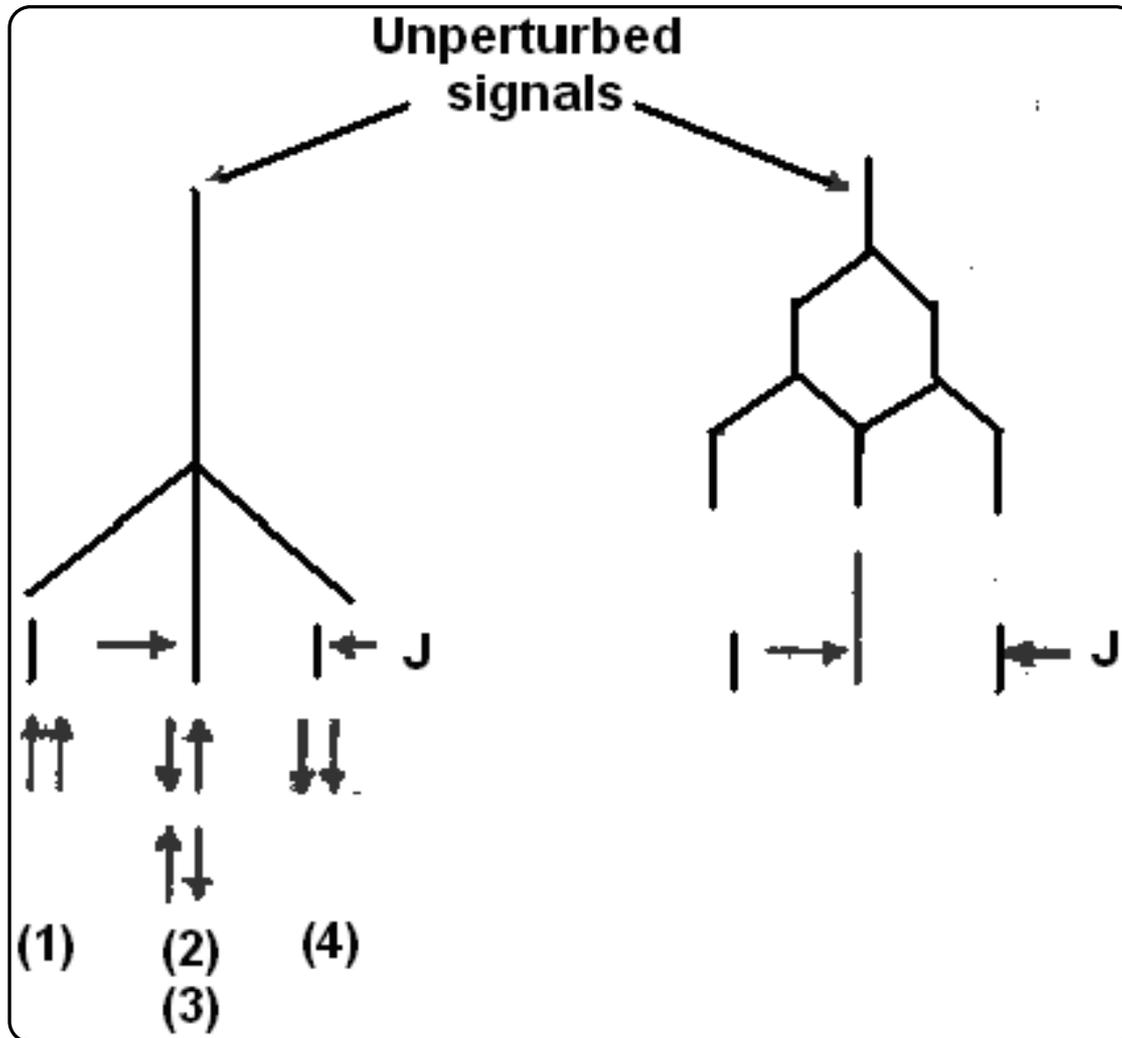
وبما أن الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أن بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1 : 2 : 1 بدلا من 1:1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps

وعلى الجانب الآخر نجد أن بروتوني \bar{a} & \bar{a} متكافئين وبالتالي يؤثر بروتون b الوحيد على بروتونات a المتكافئة باحتمالين فقط اما أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أن بروتوني a تظهر امتصاص ثنائي فقط وبنسبة متساوية 1:1 وثابت الازدواج بينهما أيضا حوالي 6 cps

وأيضاً نجد أن بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر رنين عند مجال منخفض down field أي بعيداً عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور واحدة والتي تظهر رنين عند مجال عالي up field ويرجع ذلك إلى أن قدرة ذرتين كلور على سحب الأليكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور واحدة وبالتالي فإن تعرية بروتونات b تكون أكثر من تعرية بروتونات a فتظهر بروتونات b عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات a عند مجال أعلى أي قريباً من TMS



هناك طريقة أسهل في تقدير عدد الامتصاصات يمكن شرحها على النحو التالي:
تظهر مجموعة الميثيل (بروتونات a) امتصاص ثلاثي عند قيمة انتقال كيميائي
1.22 ppm لأن جميع بروتونات مجموعة الميثيل متكافئة فيكون لها امتصاص
واحد ولكنها تجاور ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين فتؤثر كل ذرة من تلك الذرتين
على امتصاص مجموعة الميثيل وتقسمه الى قسمين متساويين ويتداخل
القسم الثاني والثالث معا ليكون في النهاية نسبة التقسيم 1:2:1



نسبة التقسيم في كحول الايثايل Spin-spin splitting

أما مجموعة الميثيلين CH_2 (بوتونات C) المجاورة لمجموعة الميثيل CH_3 فإنها لها امتصاص واحد لأنها تحمل بروتونين متكافئين ويتأثر هذا الامتصاص بثلاثة بروتونات مجموعة الميثيل فتقوم كل واحدة من بروتونات الميثيل بشق امتصاص مجموعة الميثيلين الى نصفين تتداخل هذه الانشقاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة 1: 3: 3: 1

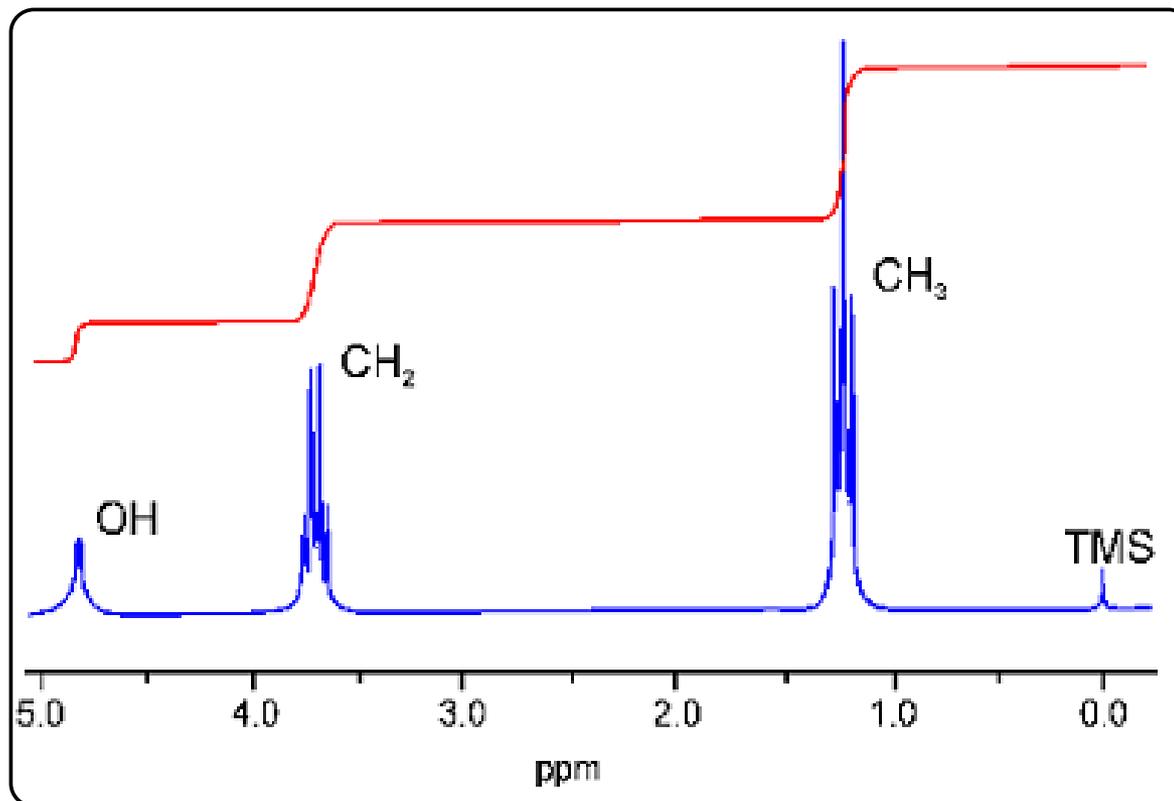
ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فإنها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة.

أي أن عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايثانول = 2 + 1 = 3

أما امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايثانول = 3 + 1 = 4

أما امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايثانول = 1 لأن ذرة الأكسجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة



طيف الرنين النووي لكحول الايثايل

ومن الجدير بالذكر أن قيمة ثابت الأزدواج (J) coupling constant لا تتغير بتغيير شدة المجال المغناطيسى الخارجى بعكس الانتقال الكيماوى الذى يتوقف على شدة هذا المجال.

يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسى NMR بناء على قيمة ثابت الأزدواج (J) وكذلك قيمة الانتقال الكيماوى (δ) إلى:

طيف الرتبة الأولى First order spectra

وفيه تكون قيمة δ بين المجموعتين اللتين يحدث بينهما الأزدواج المغزلى كبيرة ، ويكون عدد الانقسامات فى كل امتصاص رئيسى مساوياً ($n+1$) حيث n هى

عدد ذرات الهيدروجين في المجموعة المجاورة. وإذا كانت هناك مجموعة مجاورة أخرى تختلف في قيمة الانتقال الكيميائي عن المجموعة الأولى ، فيجب الأخذ في الاعتبار التأثير الناتج من المجموعتين كل على حدة.

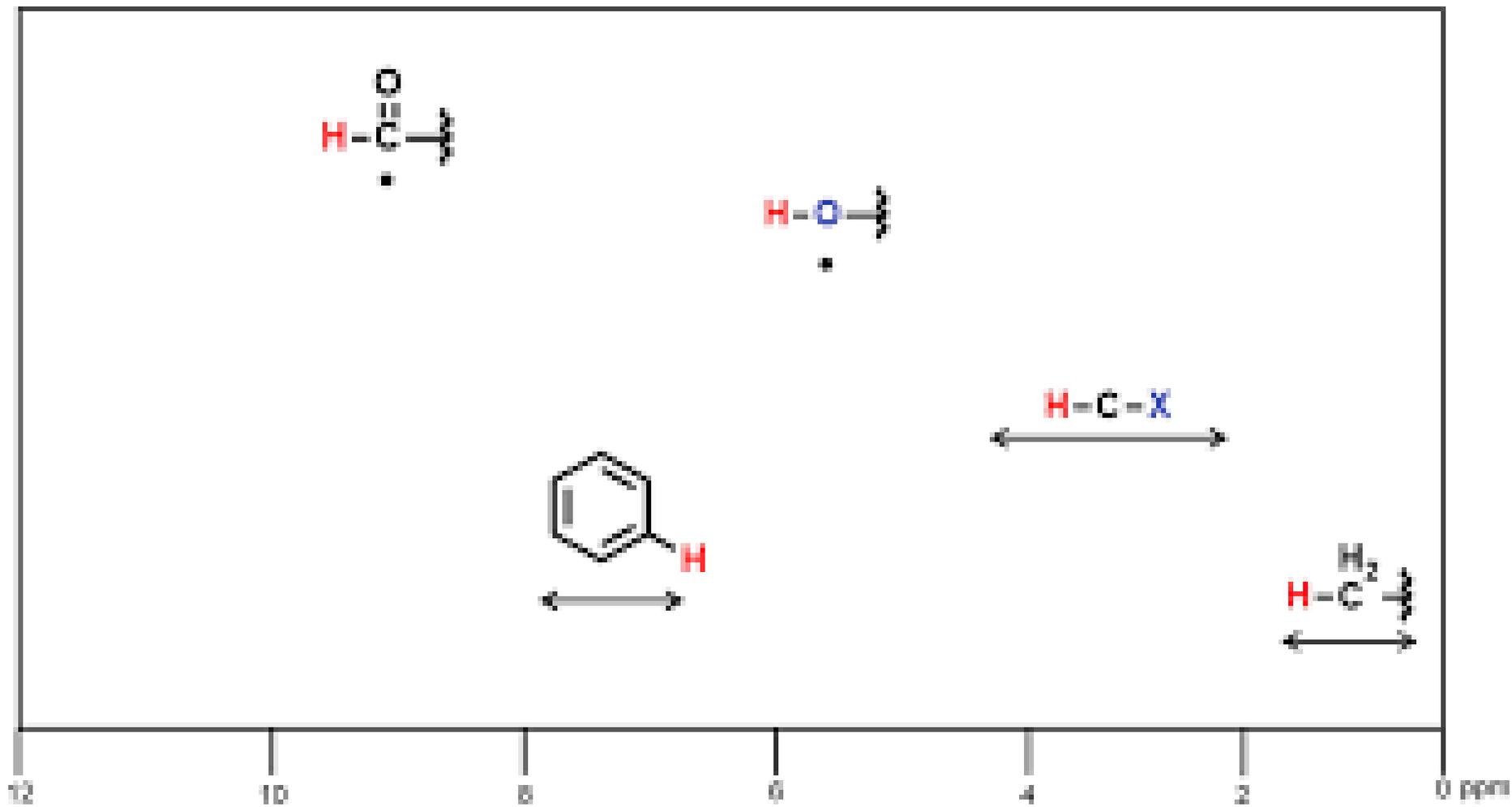
المجموعة $\text{CH}_y\text{-CH}_a\text{-CH}_x$ يكون تأثير ذرة الهيدروجين H_x على ذرة H_a هو أنقسامها إلى إمتصاصين ويكون تأثير الذرة H_y على الذرة H_a هو أنقسام هذين الأمتصاصين إلى أربعة إمتصاصات. ثم يحدث تداخل بين الإمتصاصين القريبين ويتضاعف كثافة الإمتصاص لتصبح 1 : 2 : 1 بدلاً من أن تكون النسبة 1 : 1 : 1

وعلى ذلك فإن الكثافة النسبية للانقسامات في هذه الرتبة تتبع العلاقة:-

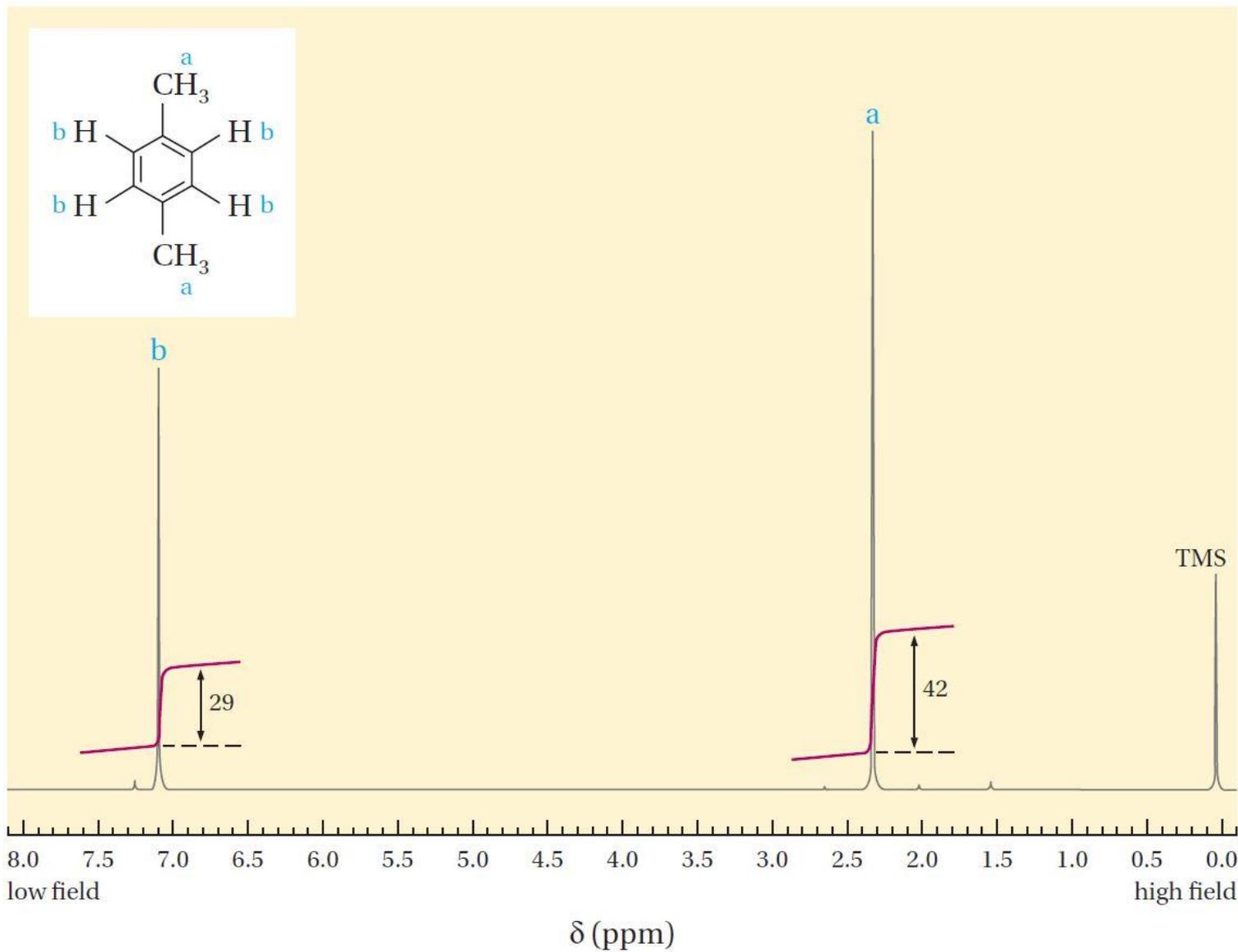
				1			
				1	1		
			1	2	1		
		1	3	3	1		
	1	4	6	4	1		
	1	5	10	10	5	1	
1	6	15	20	15	6	1	

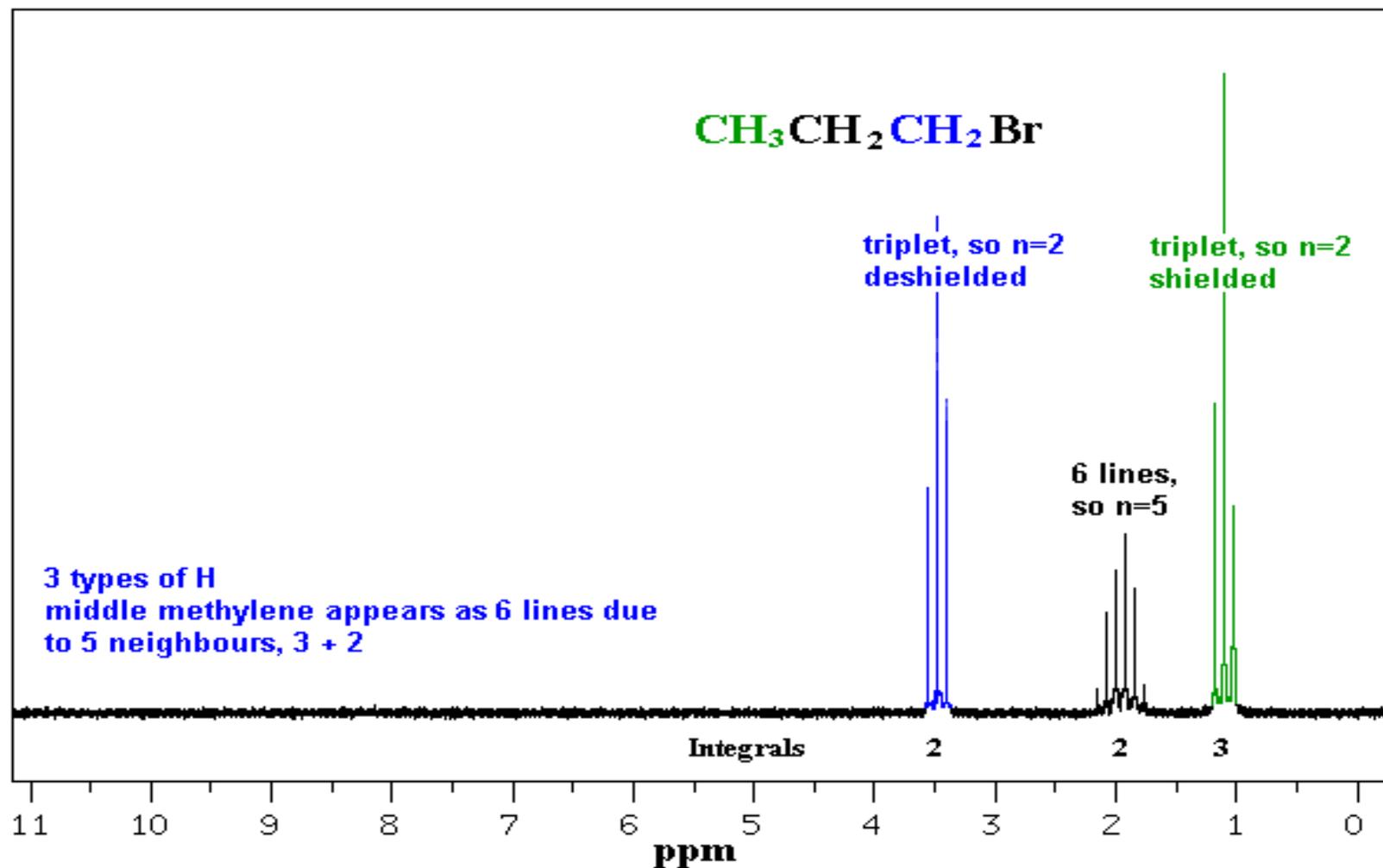
وكذلك يكون قيمة J فى هذه الرتبة كبيرة بين البروتونات التى لا تنفصل عن بعضها بأكثر من ٣ روابط كيميائية، وتقل بعد ذلك بحيث تكون قيمته أقل من عرض الامتصاص الرئيسى وبذلك لا يمكن ملاحظته.

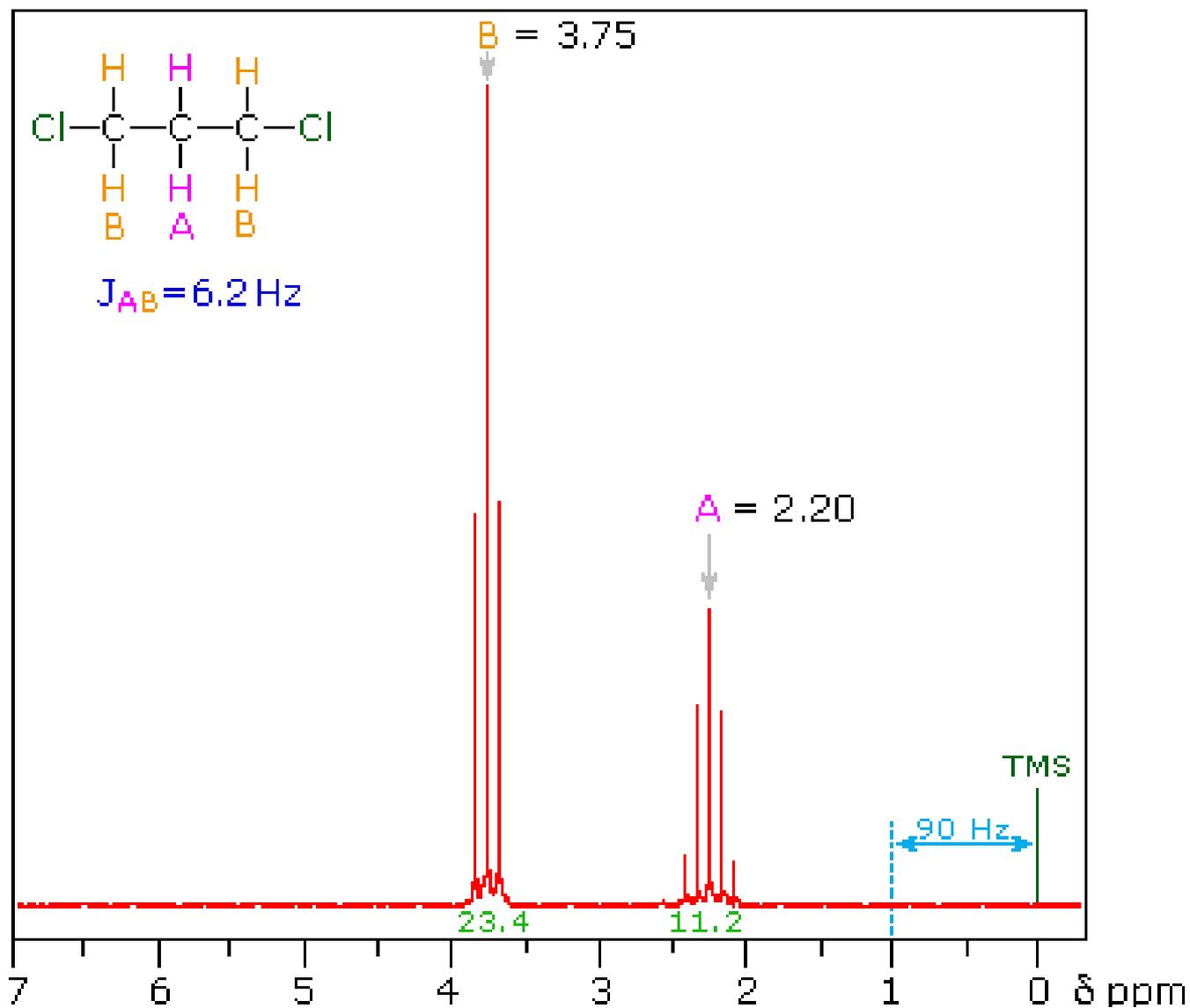
ويطلق على البروتونات التى تختلف بدرجة كبيرة فى قيمة الانتقال الكيميائى بالرمز AX للنظام الذى يحتوى على نوعين من البروتونات (بروتونات A وبروتونات X) ويعطى النظام فى هذه الحالة طيفاً من الدرجة الأولى ويمكن تفسيره بواسطة قواعد الرتبة الأولى.

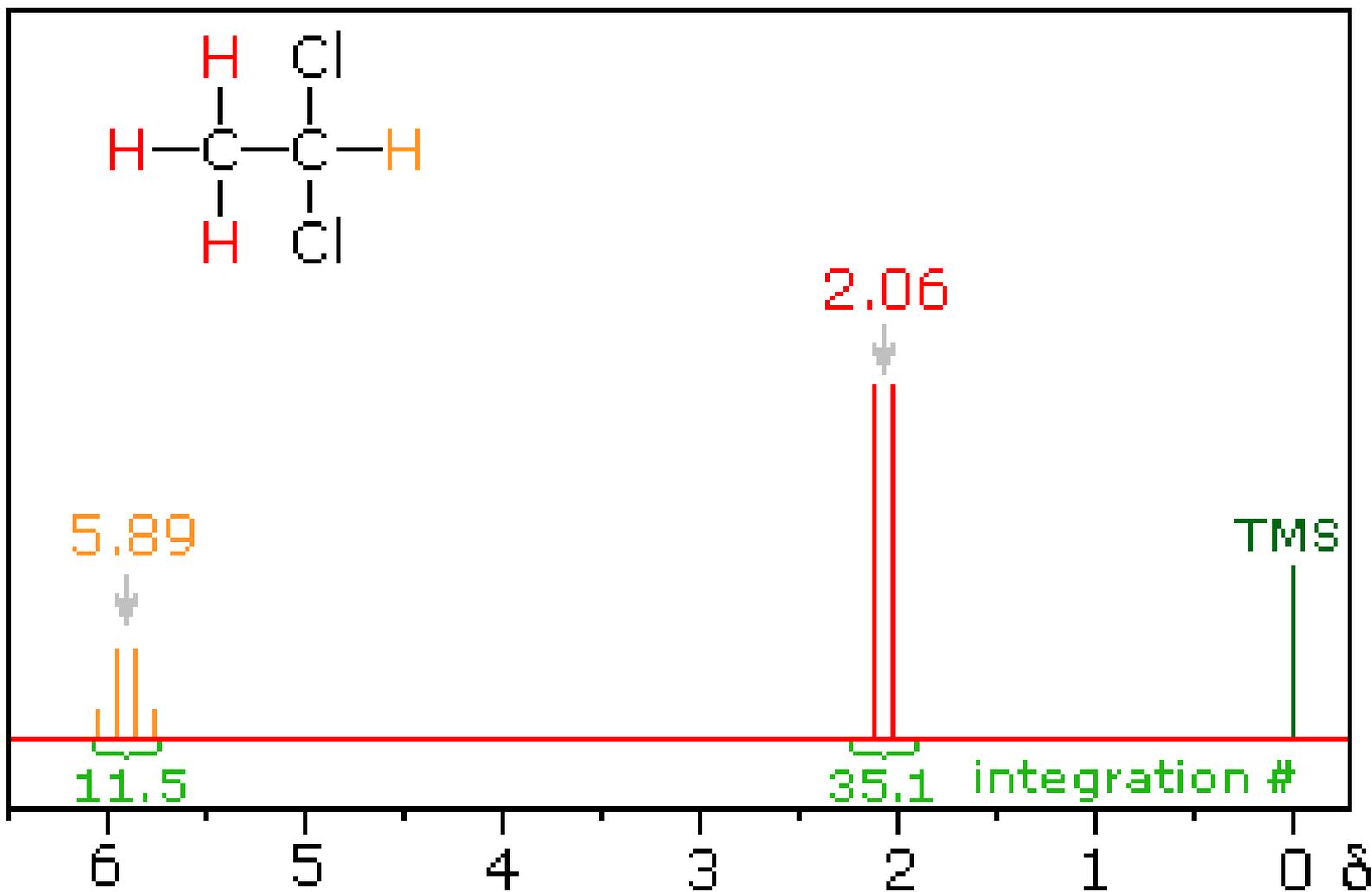
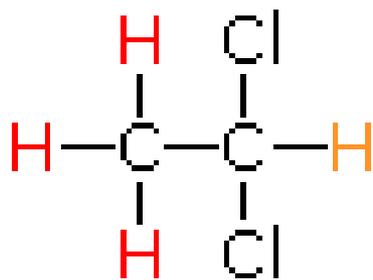


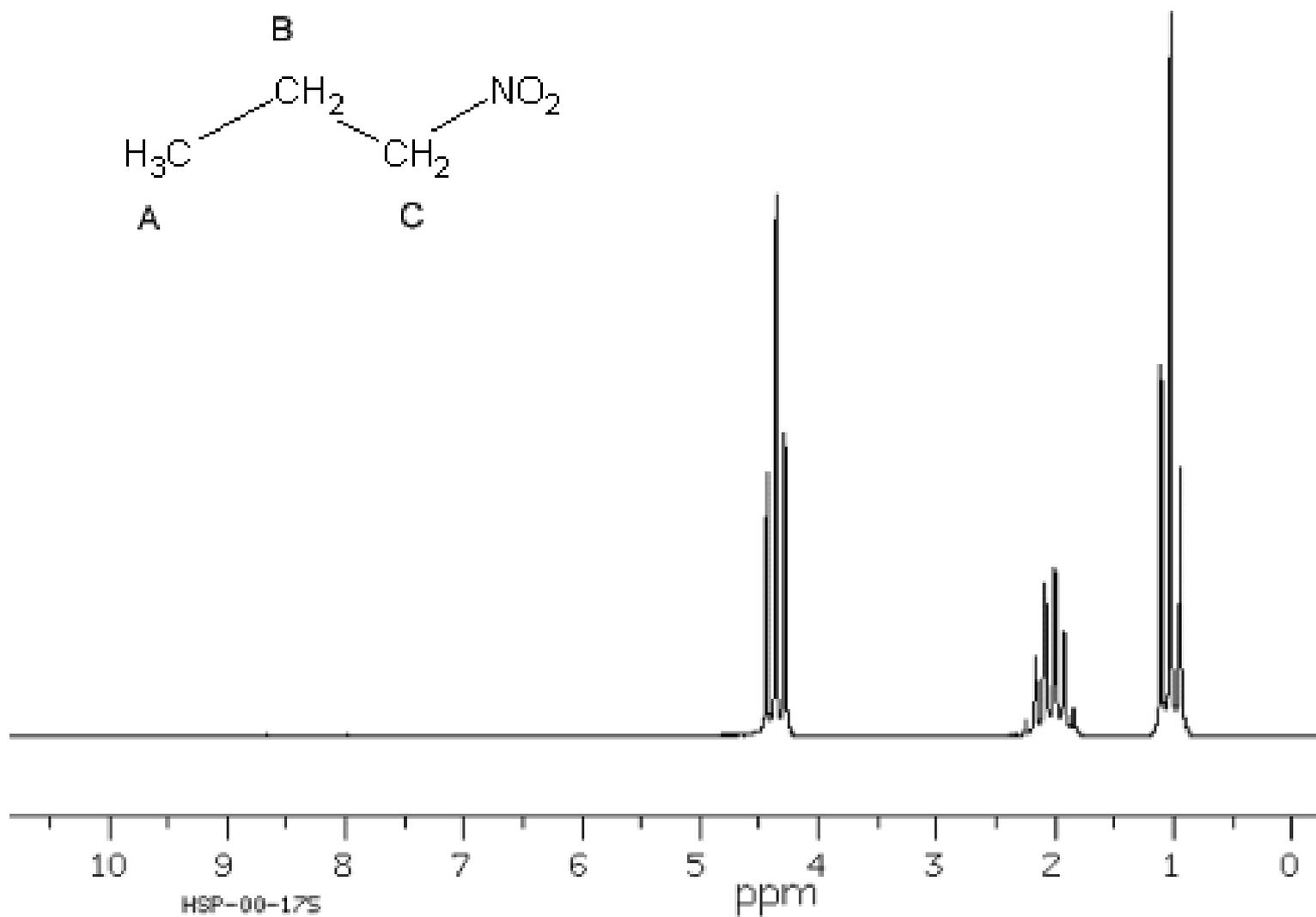
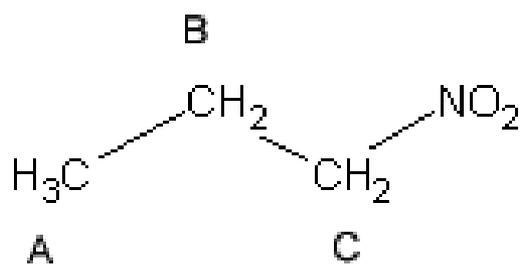
بعض التطبيقات على الرنين النووي المغناطيسي











nanalysis

Benzaldehyde

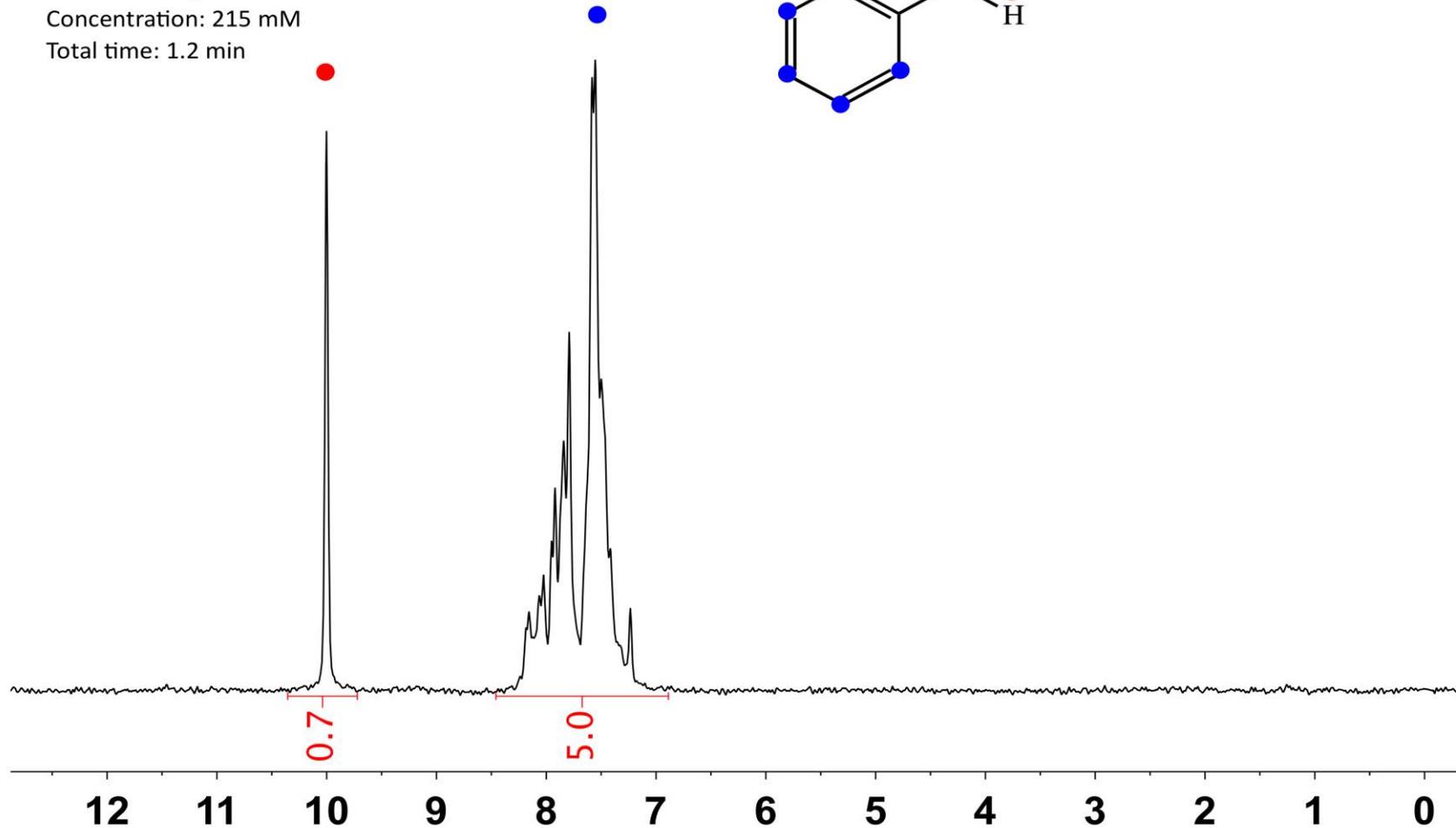
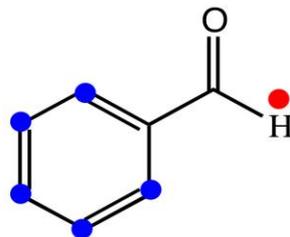
Acquired: October, 2017

Frequency: 60.0 MHz

Solvent: CDCl₃

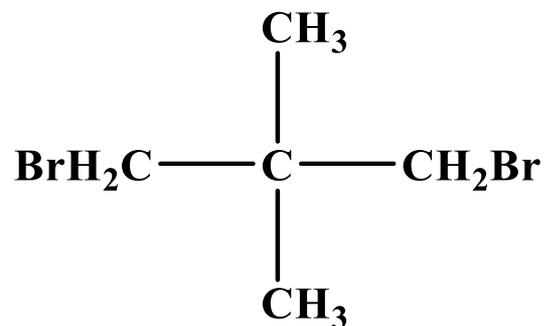
Concentration: 215 mM

Total time: 1.2 min

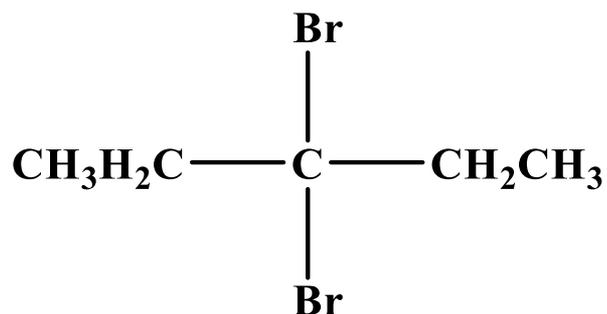


مسائل محلولة

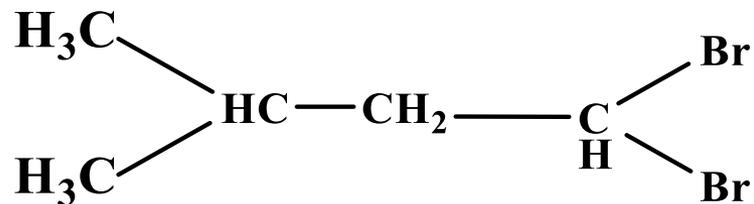
1- $C_5H_{10}Br_2$ has signals at δ 1.0 (s, 6H), 3.4 (s, 4H).



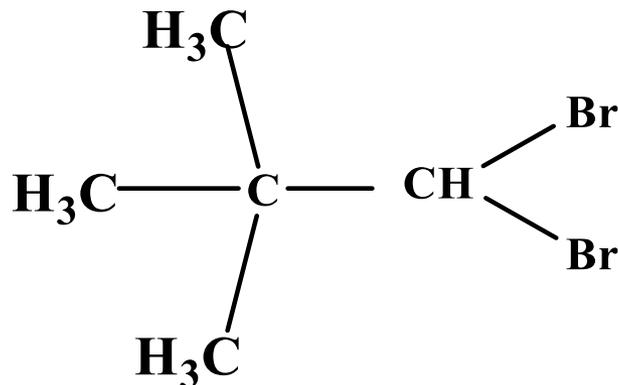
2- $C_5H_{10}Br_2$ has signals at δ 1.0 (t, 6H), 2.4 (q, 4H).



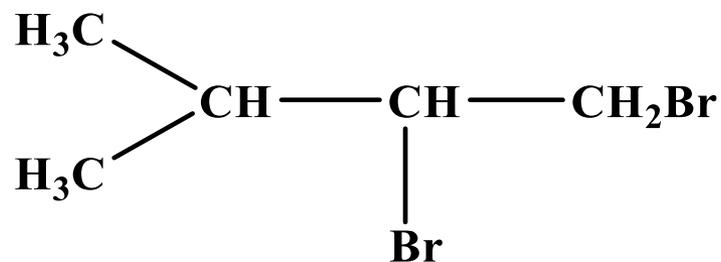
3- $C_5H_{10}Br_2$ has signals at δ 0.2 (d, 6H), 1.5 (m, 1H), 1.85 (t, 2H), 5.3 (t, 1H).



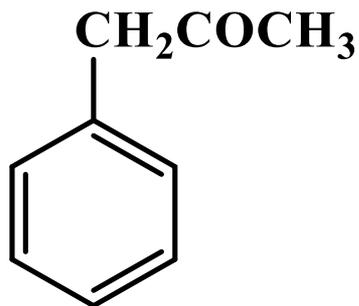
4- $C_5H_{10}Br_2$ has signals at δ 1.0 (s, 9H), 5.3 (s, 1H).



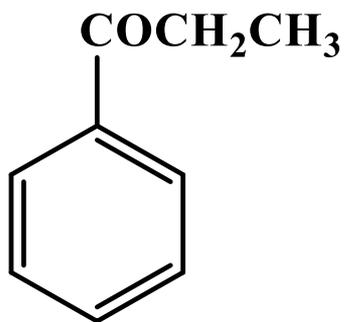
5- $C_5H_{10}Br_2$ has signals at δ 1.0 (d, 6H), 1.75 (m, 1H), 3.95 (d, 2H), 4.7 (q, 1H).



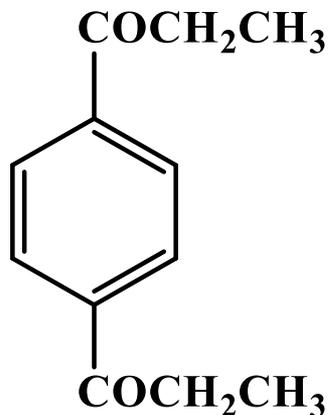
6- $C_9H_{10}O$ has signals at δ 2.1 (s, 3H), 3.5 (s, 2H), 7.1 (m, 5H).



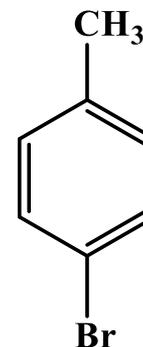
7- $C_9H_{10}O$ has signals at δ 1.1 (t, 3H), 3.6 (q, 2H), 7.2 (m, 5H).



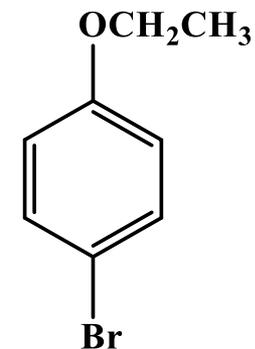
8- $C_{12}H_{14}O_4$ has signals at δ 2.1 (t, 6H), 3.8 (q, 4H), 7.3 (s, 4H).



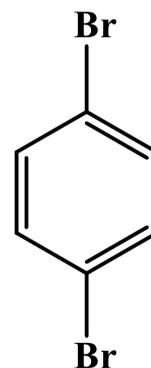
9- C_7H_7Br has signals at δ 3.0 (s, 3H), 7.12-7.4 (dd, 4H).



10- C_8H_9BrO has signals at δ 1.2 (t, 3H), 3.5 (q, 2H), 7.2-7.4 (dd, 4H).



11- $C_6H_4Br_2$ has signal at δ 7.2 (s, 4H).



إشتقاق الصيغة التركيبية لهذه المركبات

1- $C_4H_8O_2$: 1.2 δ (t, 3H), 2.3 δ (q, 2H) and 3.6 δ (s, 3H).

The compound is $CH_3CH_2COOCH_3$

2- $C_9H_{10}O$: 1.2 δ (t, 3H), 3.0 δ (q, 2H) and 7.4-8.0 δ (m, 5H).

The compound is $Ph-COCH_2CH_3$

3- $C_{10}H_{14}$: 1.3 δ (s, 9H), 7.2 δ (m, 5H).

The compound is $Ph-C(CH_3)_3$

4- $C_{10}H_{12}O_2$: 2.0 δ (s, 3H), 2.9 δ (t, 2H), 4.3 δ (t, 2H) and 7.3 δ (s, 5H).

The compound is $Ph-CH_2CH_2COOCH_3$

5- C_8H_7N : 3.7 δ (s, 2H), and 7.2 δ (s, 5H).

The compound is $Ph-CH_2-C\equiv N$

6-C₄H₆Cl₂O₂: 1.4 δ (t, 3H), 4.3 δ (q, 2H), and 5.9 δ (s, 1H).

The compound is CHCl₂COOCH₂CH₃

7-C₇H₁₄O: 0.9 δ (t, 6H), 1.6 δ (m, 4H), and 2.4 δ (t, 4H).

The compound is CH₃CH₂CH₂COCH₂CH₂CH₃

8-C₆H₁₂O₂: 1.5 δ (s, 9H), and 2.0 δ (s, 3H).

The compound is (CH₃)₃CCOOCH₃

9-C₅H₁₀O₂: 1.2 δ (d, 6H), 1.6 δ (s, 3H) and 5.0 δ (m, 1H).

The compound is (CH₃)₂CHCOOCH₃

10-C₉H₁₀O₂: 2.1 δ (s, 3H), 5.1 δ (s, 2H) and 7.3 δ (s, 5H).

The compound is PhCH₂COOCH₃

11-C₁₀H₁₂O₂: 1.2 δ (t, 3H), 3.5 δ (s, 2H), 4.1 δ (q, 2H) and 7.1 δ (s, 5H).

The compound is PhCH₂COOCH₂CH₃

12- C₁₀H₁₂O₂: 1.5 δ (d, 3H), 2.1 δ (s, 3H), 5.9 δ (q, 1H) and 7.3 δ (m, 5H).

The compound is



13- C₂H₄Br₂: 2.5 δ (d, 3H), and 5.9 δ (q, 1H).

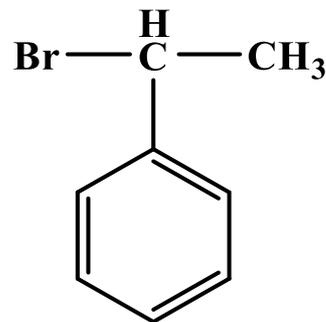
The compound is (Br)₂CHCH₃

14- C₃H₆Br₂: 2.4 δ (m, 2H), and 3.5 δ (t, 4H).

The compound is BrCH₂CH₂CH₂Br

15- C₈H₉Br: 2.0δ (d, 3H), 5.0 δ (q, 1H) and 7.3 δ (m, 5H).

The compound is

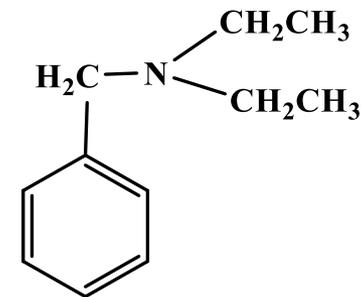


16- $C_{14}H_{14}$: 2.9 δ (s, 4H), and 7.2 δ (m, 10H).

The compound is $PhCH_2-CH_2Ph$

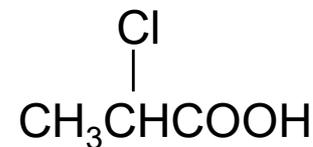
17- $C_{11}H_{17}N$: 1.0 δ (t, 6H), 2.5 δ (q, 4H), 3.6 δ (s, 2H) and 7.3 δ (s, 5H).

The compound is



18- $C_3H_5ClO_2$: 1.7 δ (d, 3H), 4.5 δ (q, 1H) and 12.2 δ (s, 1H).

The compound is



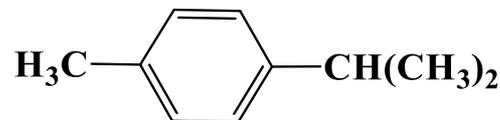
19- $C_3H_5ClO_2$: 2.8 δ (t, 2H), 3.8 δ (t, 2H) and 12.2 δ (s, 1H).

The compound is



20- $C_{10}H_{14}$: 1.2 δ (d, 6H), 2.3 δ (s, 3H), 2.9 δ (m, 1H) and 7.0 (s, 4H).

The compound is



21- C₇H₁₂O₄: 1.3 δ (t, 6H), 2.4 δ (s, 2H) and 4.2 (q, 4H).

The compound is CH₃CH₂COOCH₂COOCH₂CH₃

22- C₅H₉BrO₂: 1.2 δ (t, 3H), 2.9 δ (t, 2H), 3.5 δ (t, 2H) and 4.0 δ (q, 2H).

The compound is BrCH₂CH₂COOCH₂CH₃

أطياف الكتلة

Mass Spectra (MS)

مطياف الكتلة Mass Spectrometry

هو تقنية تحليلية للتعرف على مكونات مادة ما، أو لتوضيح شكل وبنية الجزيئات الكيميائية، من خلال تكسيورها إلى أيونات وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها من خلال جهاز مطياف الكتلة.

تستخدم اجهزة قياس الكتلة:

- من اجل تعيين كتل النوى تعيينا دقيقا
- من اجل تحليل التركيب الكيميائي و النظائري للمادة
- تحديد بنية الجزيئات الدوائية والمواد الخام

فكرة العمل

• يتم قذف العينة **bombarding** بواسطة حزمة من الإلكترونات **electron beam** سريعة الحركة فتمتص العينة هذه الطاقة

• تحليل العينات باستخدام جهاز **Mass spectrometer** يعتمد على عمليتين أساسيتين تحدث للمركب بعد قذفه بحزمة من الإلكترونات هما:

1. التأين **ionization**

2. التكسير **fragmentation**

عملية التأين: وفيه يحدث فقد اليكترون واحد من الجزئ ، ويتكون ما يسمى بالأيون الجزيئي molecular ion وكتلة هذا الأيون تساوى كتلة الجزئ وذلك لأن كتلة الاليكترون الذى فقده ضئيلة جداً لاتؤثر على وزنه الجزيئي.

عملية التكسير: وفيها يتم تكسير الروابط الضعيفة فى الأيون الجزيئي الى شظايا ، أو أيونات أصغر فى الوزن الجزيئي fragment ions

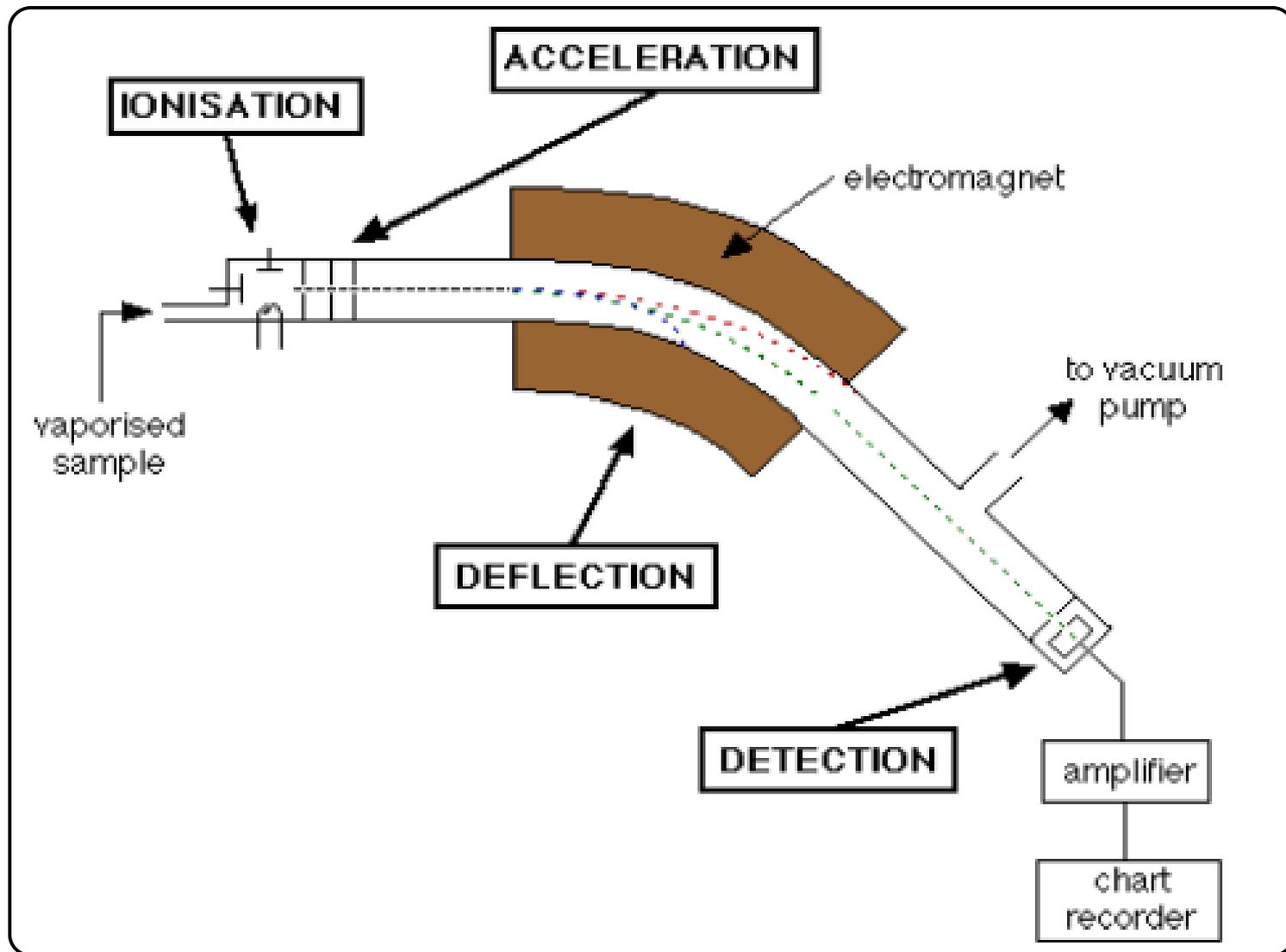
ولذلك يتم فصل هذه الأيونات على أساس إختلافها فى نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e

- بما أن شحنة الأيونات غالبا $+1$ إذا عمليا يتم الفصل على أساس الكتلة الجزيئية
- بإستخدام مجال مغناطيسى ، أو بإستخدام مجال مغناطيسى مزدوج مع مجال كهربى.

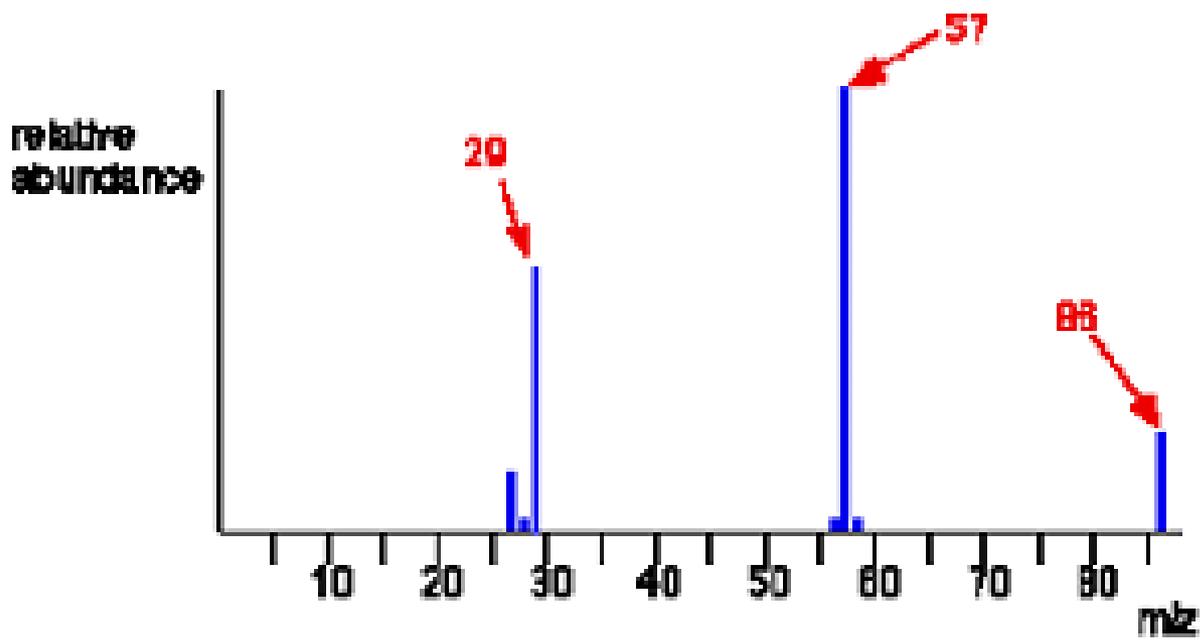
• وبذلك يتم تسجيل نتائج التحليل فى صورة طيف كتلي mass spectrum يوضح كتلة هذه الأيونات وتوافرها.

مكونات جهاز مطياف الكتلة:

١. وحدة وضع العينة Sample handling system
٢. حجرة تأين Ionization chamber
٣. وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator
٤. وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector & amplifier
٥. وحدة تسجيل Recorder



رسم تخطيطي لمطياف الكتلة



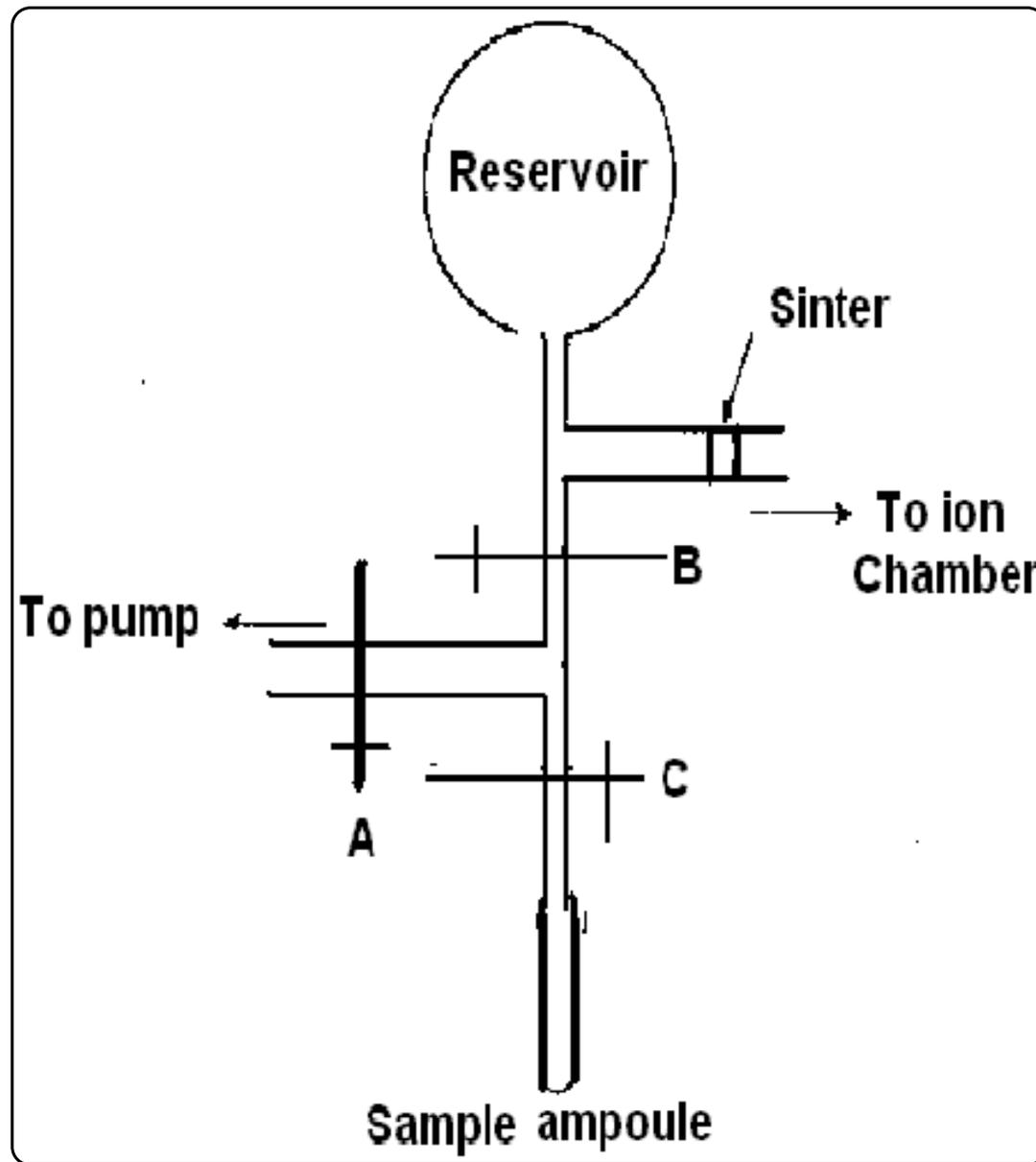
- كمية المادة المطلوبة للتقدير في حدود الميكروجرامات.
- العينات: غازية أو سائلة أو صلبة يمكن تحويلها إلى الصورة البخارية باستخدام درجات حرارة معتدلة وعلى الرغم من بساطة فكرة الجهاز ، إلا أنه يعتبر من أعقد الأجهزة الأليكترونية والميكانيكية المستخدمة في مجال الكيمياء من حيث تركيب وتشغيل هذا الجهاز ، كما أن جهاز مطياف الكتلة مرتفع الثمن جداً نظراً لمتطلبات التشغيل.

وحدة وضع العينة Sample handling system

يوجد بالجهاز أكثر من نظام لوضع العينة حتى يمكن تحليل العينات سواء كانت غازية أو سائلة أو صلبة. وفي جميع الحالات تحول المادة إلى الصورة الغازية والتي تنطلق بدورها إلى خزان خاص reservoir سعته خمسة لترات بحيث يكون الضغط في هذا الخزان أعلى مرتين من الضغط في حجرة التآين وذلك لضمان إنتقال العينة من وحدة العينة إلى غرفة التآين المفرغة

ويوجد بين وحدة وضع العينة ووعاء التآين مقياس ضغط دقيق micro manometer لتقدير كمية العينة الداخلة إلى حجرة التآين.

وتحتوي وحدة إدخال العينات على فتحتين إحداهما لإدخال المواد الغازية والسائلة Gas & Liquid inlet والأخرى لإدخال المادة الصلبة Solid vaporization inlet



Inlet system وحدة ادخال العينة

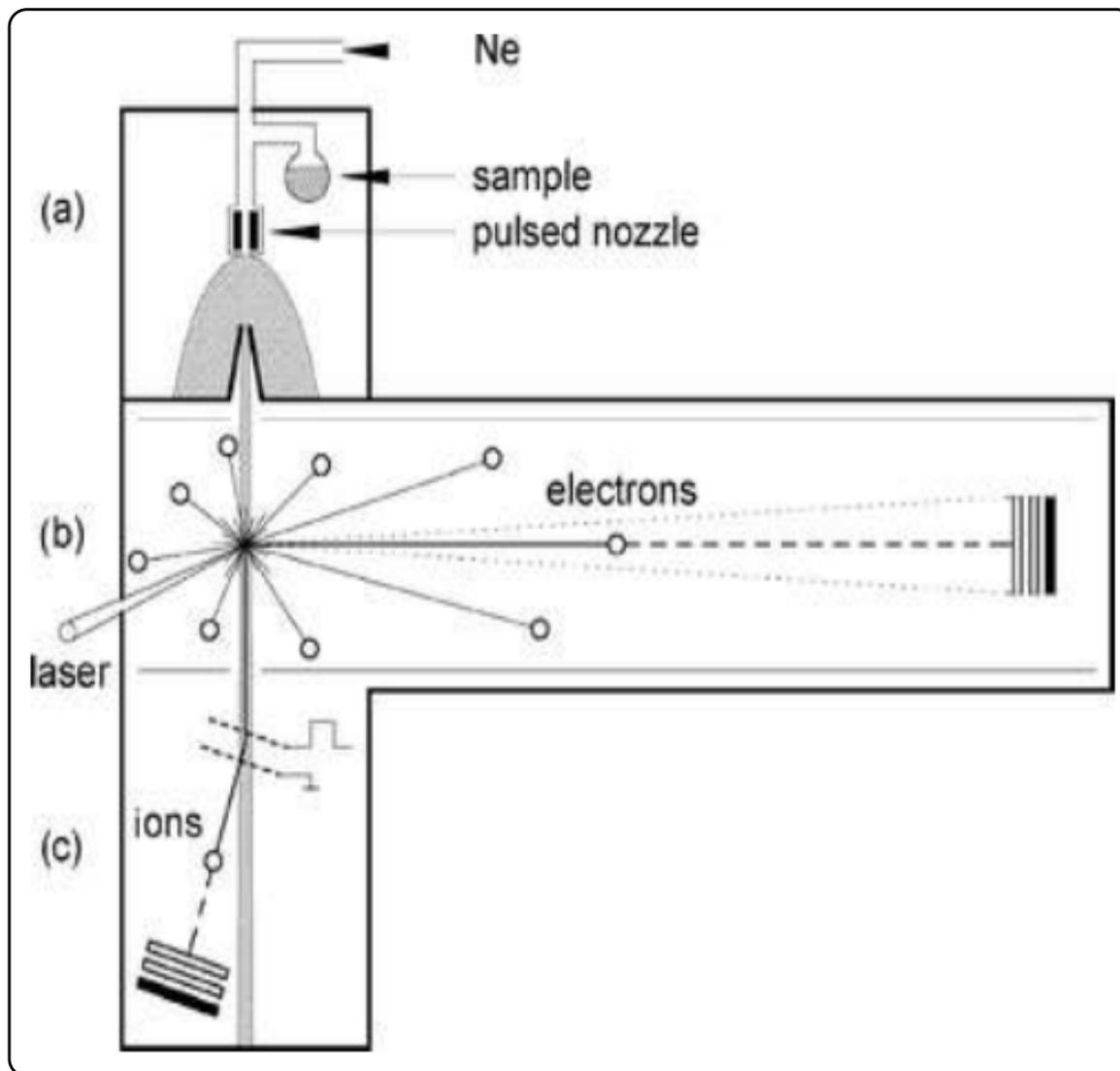
المواد الغازية: تحقن العينات الغازية في حدود 0.1 cm^3 بواسطة سرنجة دقيقة وقد يصل الحجم الى 10^{-8} cm^3 حيث يتم تمدد العينات خلال وعاء أو خزان العينة.

العينات السائلة: إما أن يتم إدخال العينات السائلة بواسطة ماصة صغيرة خلال غشاء زجاجي يسمى Sintered glass disk ، أو تحقن خلال حاجز من المطاط والسليكون. وإذا كانت هذه المواد السائلة درجة غليانها أقل من 150°m فإنها سوف تتحول إلى بخار على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض في وعاء العينة .

وفي حالة السوائل الأقل تطايرا : فإنه يمكن تسخين وحدة وضع العينة حتى حوالي 200°m ، وتتوقف درجة التسخين المستخدمة على تركيب ودرجة ثبات المادة المراد تحليلها . والمعروف أن المواد المحتوية على نتروجين أو أكسجين يحدث لها إنحلال حرارى thermal decomposition على درجات حرارة أعلى من 200°m .

العينات الصلبة: العينات التي تنصهر عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة وعاء العينة يمكن إدخالها مباشرة و تسخن العينة بعد ذلك للوصول إلى ضغط بخاري مناسب و يكون حجم العينة في حالة المواد الصلبة أو السائلة عدة ملليجرامات و قد يصل إلى ميكروجرامات

والمطلوب للتحليل تدفق مناسب وثابت من العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل
Steady flow of sample into the ion beam



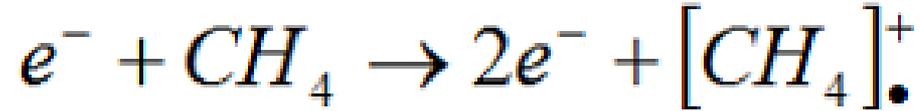
تدفق العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل

وبصفة عامة نجد أن حجم العينة ودرجة تطايرها ، تتشابه مع تلك المتوفرة فى جهاز التحليل الكروماتوجرافى بالغاز.

ويمكن دمج جهازي التحليل الكروماتوجرافى الغازي وجهاز تحليل الطيف الكتلي معا ويسمى جهاز GC-MS ، حيث يسمح للعينة بالدخول عن طريق فتحة تسرب ضئيلة جداً من عمود جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازي إلى مطياف الكتلة ، وذلك بعد فصلها وتحويلها إلى بخار ، ويمكن التخلص من الغاز الخامل الحامل للعينة أثناء خروجها من عمود جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازي ، وذلك بواسطة تمريره من خلال أنبوبة زجاجية رقيقة الجدار (إذا كان الغاز الحامل هيليوم) أو من خلال أنبوبة بلاديوم Palladium (إذا كان الغاز الحامل هيدروجين).

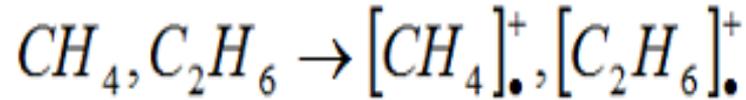
ويعتبر دور جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازي فى هذه الحالة مجرد وسيلة لفصل مخاليط المركبات.

في المرحلة الأولى من التأين يخسر الجزيء إلكترون واحد من الإلكترونات التكافؤ و
يترك كاتيون



- في حالة الميثان CH_4 هناك ثمانية إلكترونات تكافؤية تربط أربع ذرات هيدروجين مع ذرة كربون.
- $[CH_4]^{+}$ يشير إلى أن البنية الداخلية التي تحوي سبعة إلكترونات تكافؤية تربط أربع ذرات هيدروجين مع ذرة كربون. إشارة + تظهر عندما يملك هذا النوع شحنة موجبة.
- إشارة • يعني بأن هذا النوع يملك عدد فردي من الإلكترونات

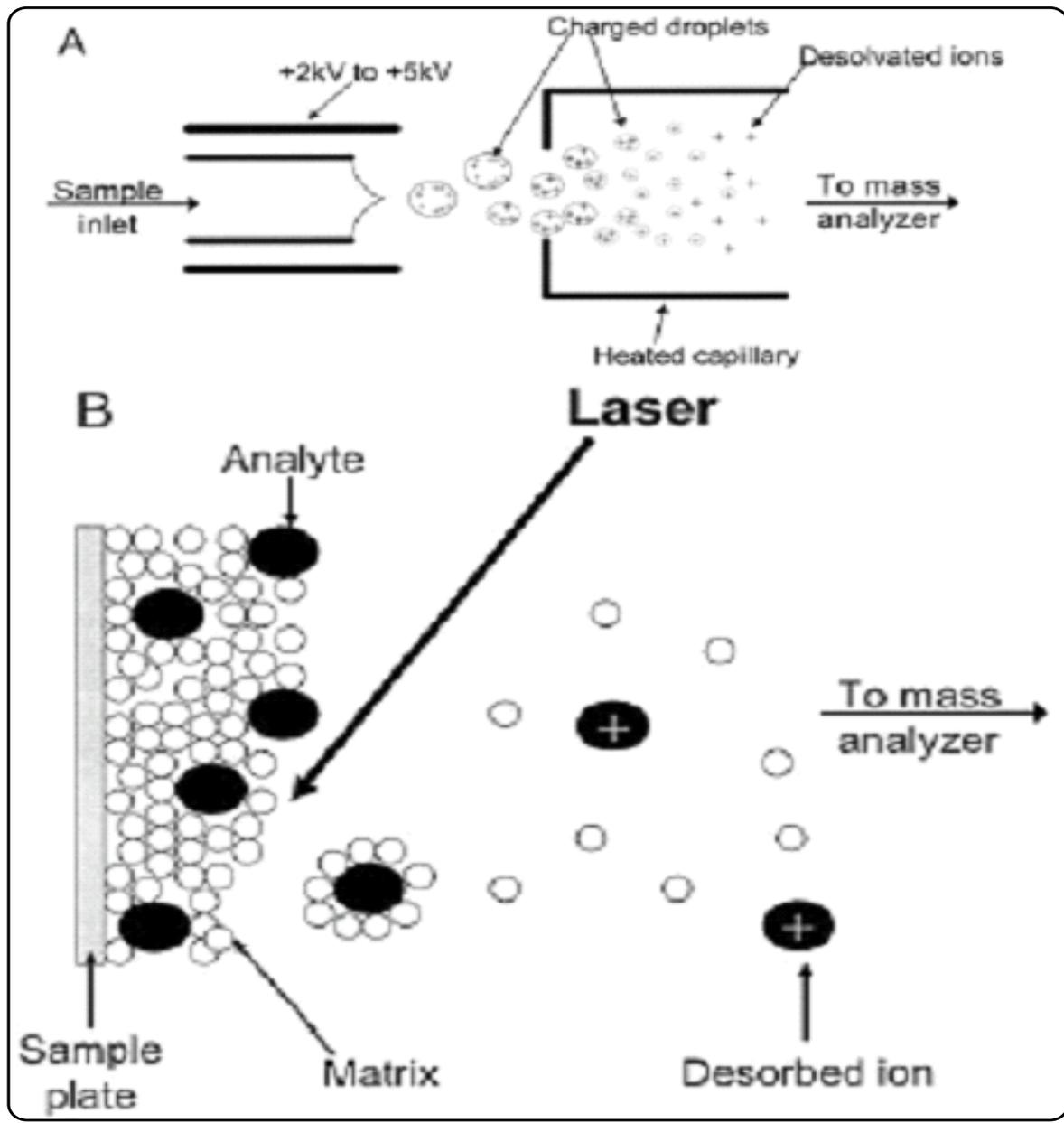
عندما يوجد مزيج من المركبات تقذف بالالكترونات، فإنه سينتج وبشكل واضح مزيج من الكاتيونات الجذرية المختلفة في الكتلة. حيث (m/z) نسبة الكتلة إلى الشحنة (m كتلة الكاتيون الجذري و z رقم الشحنة).



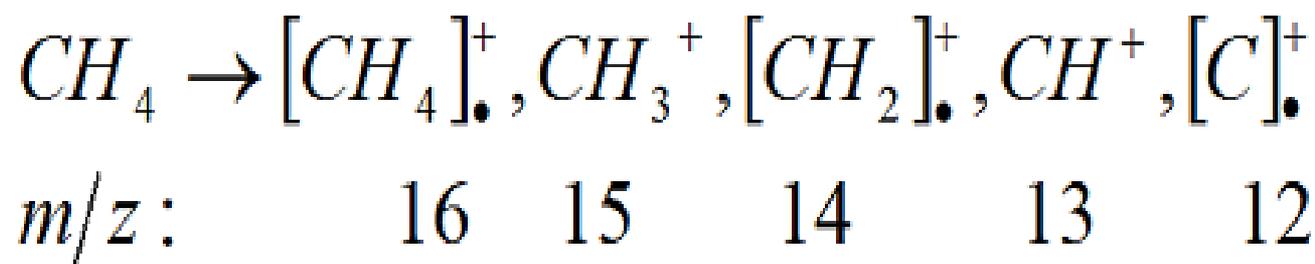
$$m/z: \quad \quad \quad 16 \quad \quad \quad 30$$

حتى عندما تقذف المواد النقية بالالكترونات، فإنه ينتج مزيج من الكاتيونات. وبعض هذه الكاتيونات الجذرية التي تشكلت أولاً ستتفكك أو تتجزأ (إلى شظايا) إلى أيونات أصغر.

أبسط توضيح يمكن أن يبين هو كالتالي حيث تدخل الجزيئات الكبيرة ثم تتفكك إلى شظايا.



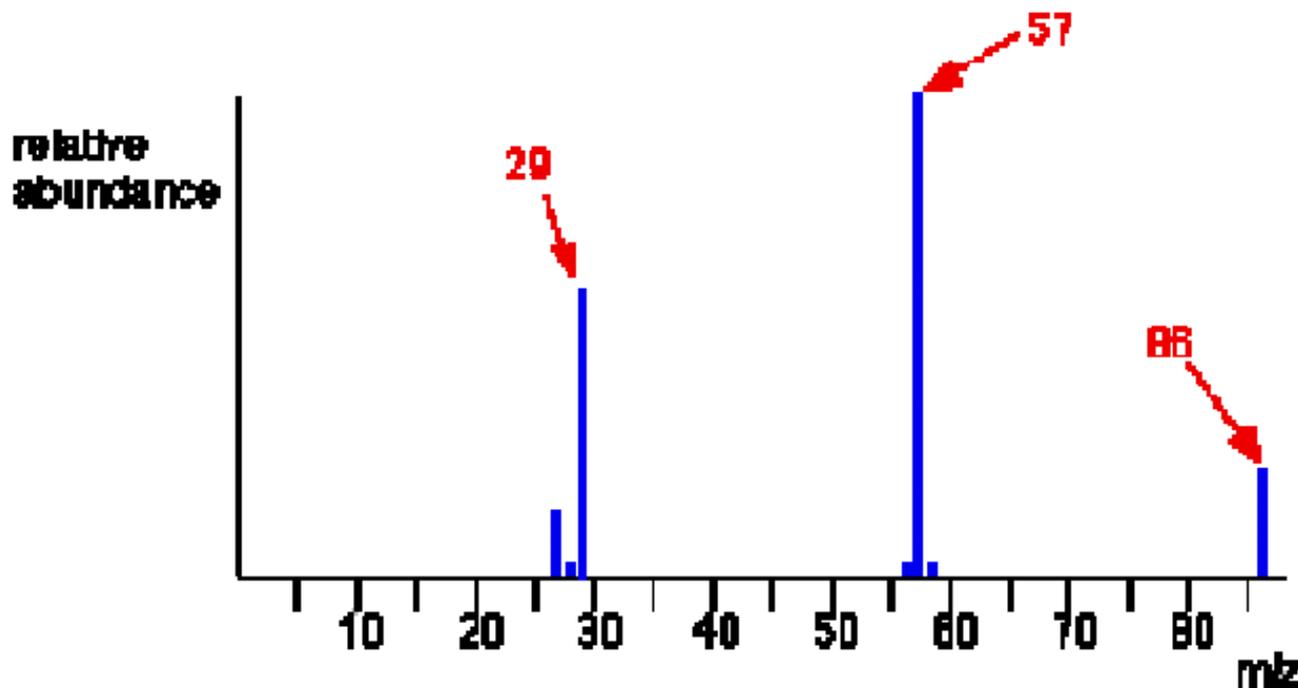
مثال: يمكن للميطان أن يعطي كاتيونات بالكتل التالية: 12, 13, 14, 15, 16 و



- الكاتيونات التي تملك عدد زوجي من ذرات الهيدروجين هي كاتيونات جذرية
- الكاتيونات التي تملك عدد فردي من ذرات الهيدروجين هي كاربوكاتيونات عادية

يعتبر قياس الطيف الكتلي وسيلة ممتازة للجزيئات الشاردية التي غالبا ما تكون في الحالة الغازية وتفصل الأيونات الناتجة بشكل رئيسي بنسبة كتلتها إلى شحنتها، وتسجل نسبة كميات الأيونات الناتجة المختلفة على الأحداثيات المشابهة للإحداثيات الديكارتية

بنتان-3-ون



الطرق المختلفة لعملية التأين

1-التأين بالتصادم الأليكترونى Electron Impact Ionization (EII)

2-التأين الكيمياءى Chemical ionization (CI)

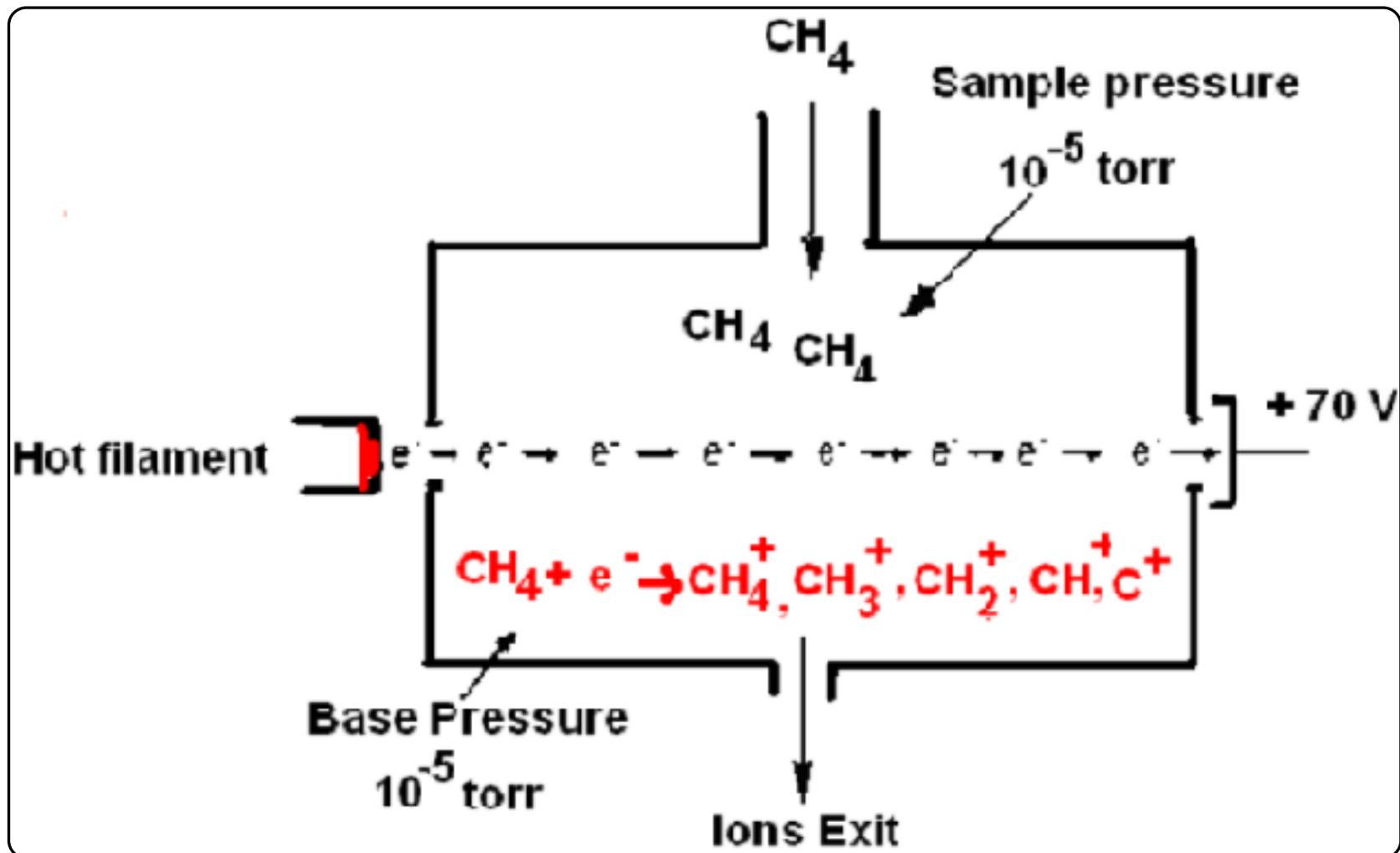
3-التأين بواسطة مجال كهربى Field ionization (FI)

4-إستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV

5-أشعة الليزر laser microprobe

١-التأين بالتصادم الأليكترونى (EII) Electron Impact Ionization

وهذا المصدر يعتبر الأكثر شيوعاً فى أجهزة مطياف الكتلة ، وفى هذه الطريقة يدخل تيار المادة فى صورتها الغازية إلى وحدة التأين والتي تكون مفرغة من الهواء ودرجة حرارتها 2000°C فتتعرض جزيئات المادة إلى حزمة من الأليكترونات ذات طاقة تبلغ 70 electron volt وتنتج هذه الأليكترونات من فتيل مسخن كهربياً hot filament ، وتتحرك هذه الأليكترونات عمودياً على إتجاه سريان الجزيئات بواسطة فرق الجهد. ويمكن التحكم فى عدد الأليكترونات عن طريق تغيير درجة حرارة الفتيل وكذلك عن طريق تغيير فرق الجهد



التأين بالتصادم الأليكترونى

وعندما تتعرض جزيئات المادة لهذه الأليكترونات المرتفعة الطاقة ، فإنها تتأين وتتكون أيونات موجبة الشحنة ،
وتتحرك الأيونات الموجبة للأمام نتيجة للتنافر مع الشحنات الموجبة الموجودة على لوحة مشحونة
إليكتروستاتيكياً خلف الأيونات وتسمى هذه اللوحة باسم الطارد repeller ، وبتحرك الأيونات فإنها تتعرض
لفرق جهد عالى مما يزيد من سرعتها أو تعجيلها ، ثم يتم تركيز هذه الأيونات فى صورة حزمة صغيرة تدخل
إلى وحدة فصل الأيونات.

وجهد التأين ionization potential لمعظم المركبات العضوية حوالى 10 e.v. وهذه الطاقة تكفى فقط لإنتاج
أيون جزيئى واحد Single charged molecular ion أى تعطى peak واحد فقط يقابل الوزن الجزيئى للمركب
M⁺ دون حدوث أى تكسير فى الجزيء الأسمى.

ولكن بزيادة قيمة فرق الجهد بين 50-70 e.v. فإنه يتكون العديد من الشظايا أو نواتج تحطم وتكسير ثابتة عند تكرار هذه العملية وبذلك ينتج عندنا طيف للمركب يمكن تكراره عند استخدام نفس الظروف
reproducible spectra

وبذلك نجد أن الجزيئات عندما تتعرض لهذه الطاقة المرتفعة فإنها تفقد أليكترونات - غالباً تفقد أليكترون واحد
one electron - ويتكون أيون جزيئى موجب الشحنة positive charged molecular ion

ميكانيكية تكسير الأيونات الجزيئية:

من المعروف أن احتمال تكسير رابطة كيميائية في الأيون الجزيئي يتوقف على قوة الرابطة وطاقاة التنشيط ودرجة ثبات الوحدات المتكونة من عملية التكسير سواء كانت وحدات مشحونة أو غير مشحونة.

وإذا رمزنا للأيون الجزيئي الذي يتكون من مجموعتين كيميائيتين هما A و B يرتبطان برابطة كيميائية بالرمز $(AB)^+$ ، فإن الاحتمالات المختلفة لتكسير هذا الأيون هي:

1- تكسير بسيط يتكون عنه أيون موجب positive ion و شق حر free radical



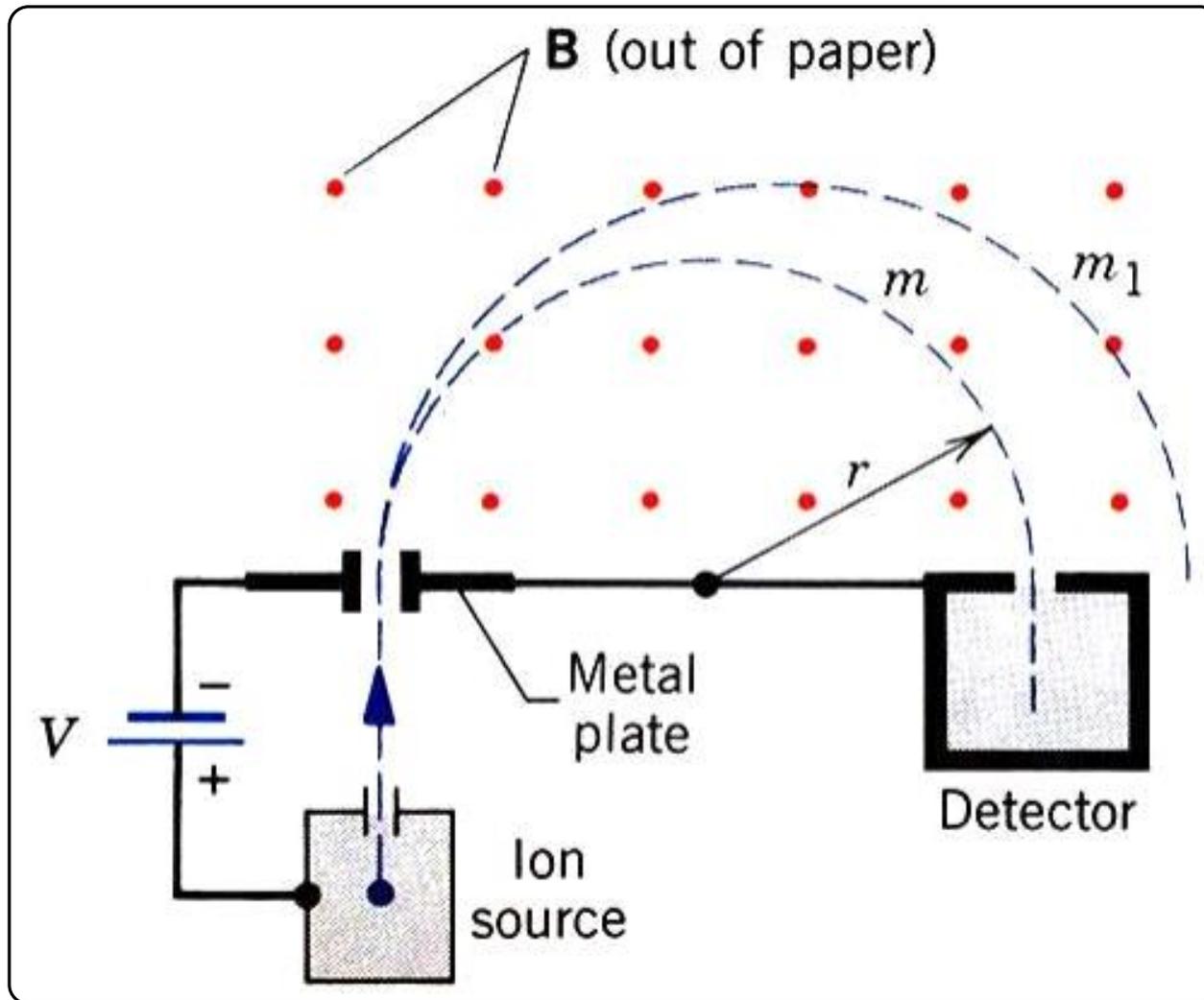
2- تكسير يؤدي إلى تكوين جزيء متعادل و شق حر كاتيوني radical ion



وبلاحظ أن الشق الحر أو الجزىء المتعادل لا يتم تسجيلهما فى طيف الكتلة ، لأنهما جزيئات متعادلة.

ومن الملاحظ أنه بالإضافة إلى تكوين الأيونات الجزيئية الموجبة نتيجة لفقد الأليكترونات من هذه الجزيئات ، فإنه يتكون بعض الأيونات السالبة نتيجة لإتحاد الجزيئات المتعادلة مع الإليكترونات.

هذه الأيونات السالبة يتم إمتصاصها على اللوحة المعدنية الأولى (الموجبة)



امتصاص الأيونات السالبة على اللوحة المعدنية

Negative ion absorption on metal plate

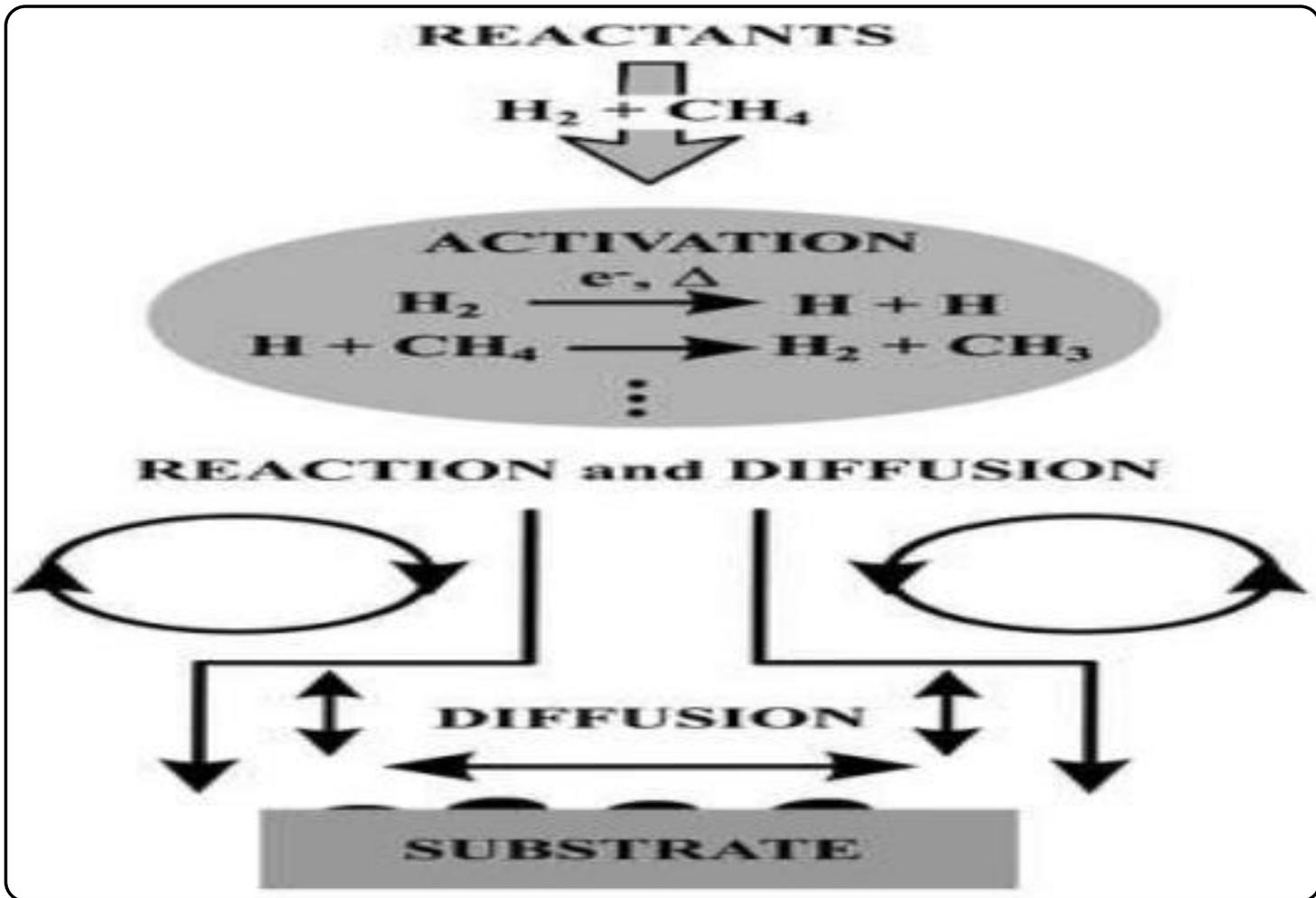
عيوب طريقة التأين بالتصادم الالكتروني:

١. أن تكوين الأيونات بواسطة التصادم الأليكترونى غير مناسب للجزيئات عديدة الشبات unstable molecule حيث يؤدي ذلك إلى تكسير الأيونات الجزيئية إلى أيونات أصغر.
٢. قد يحدث إختفاء للأيون الجزيئى molecular ion كلية فى بعض المركبات.
٣. هذه الطريقة تتطلب أن تكون العينة فى الحالة البخارية.
٤. وجود كمية قليلة من الغازات - نتيجة لعدم التفريغ الكامل - يؤدي إلى تأينها وظهورها فى طيف الكتلة.

٢-التأين الكيمياءى (CI) Chemical ionization

وتعتمد هذه الطريقة على إستخدام غاز الميثان بتركيز عالى ، مما يحدث تأين لغاز الميثان نفسه عند دخوله مع العينة إلى غرفة التأين ، نتيجة تعرضه لحزمة الأليكترونات ثم تقوم أيونات الميثان بعد ذلك بالتفاعل مع جزيئات المادة.

الدور الذى يلعبه غاز الميثان هنا هو تقليل طاقة الجزيئات. حيث أن التفاعل بين الجزيئات وأيونات الميثان ينتج عنه أيونات طاقتها أقل من طاقة التأين المباشر للجزيئات بواسطة حزمة الأليكترونات وبذلك فإن طاقة الأيونات الجزيئية تكون منخفضة وأقل تعرضاً لعملية التكسير ، ولذلك تعتبر هذه الطريقة مناسبة فى حالة الجزيئات غير الثابتة والتي يحدث للأيون الجزيئى الناتج منها تكسير كبير بإستخدام طرق التأين الأخرى



طريقة التأين الكيميائي Chemical ionization

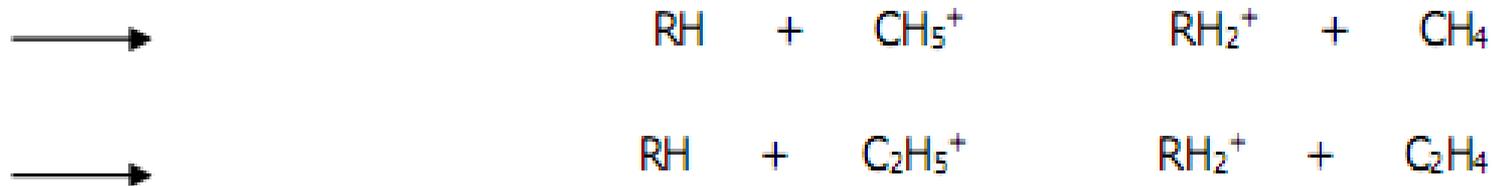
وتتم عملية التأين الكيميائي على الخطوات التالية:



وهذه الأيونات تتفاعل مع بقية جزيئات الميثان التي لم تتأين كالآتي:



وتتفاعل هذه الأيونات بدورها مع جزيئات العينة RH كالآتي:-



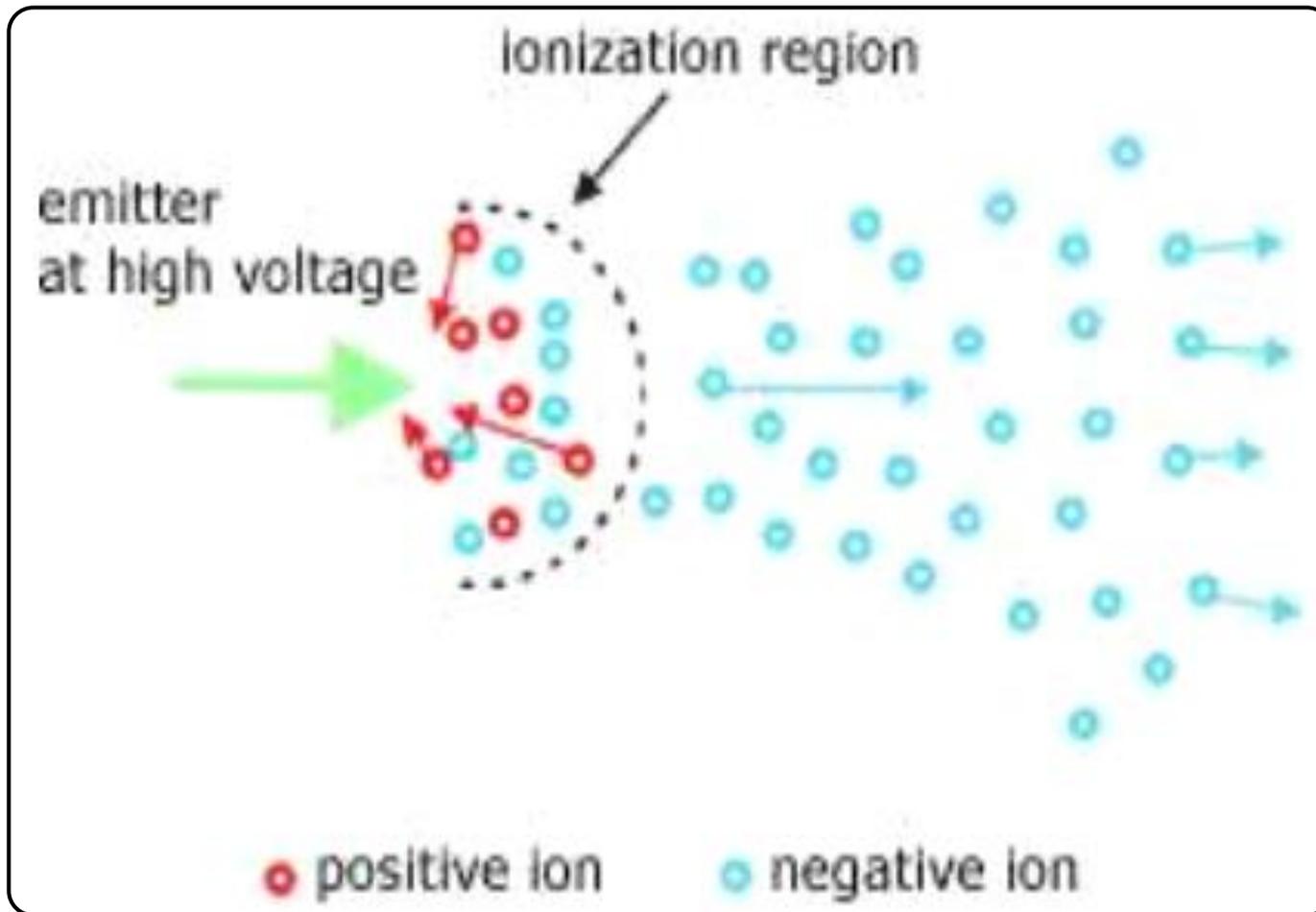
ويتكون بذلك RH_2^+ والتي قد تفقد الهيدروجين H_2 كالآتى:



ولكن فى معظم الأحيان يظهر الأيون RH_2^+ والذي تكون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئى بواحد وبذلك يمكن معرفة كتلة الأيون الجزيئى RH^+

٣-التأين بواسطة مجال كهربائي (FI) Field ionization

وتعتمد هذه الطريقة- كما هو موضح في شكل (V) - على وجود سطح معدني في مجال كهربائي عالي (10^8 volt/cm^2) وعند إقتراب الجزيئات - المندفعة إلى حجرة التأين - من هذا السطح المعدني تنسحب الإلكترونات من تلك الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية إلى تكوين أيونات جزيئية موجبة. وتتميز هذه الطريقة بحدوث عدد قليل جداً من التكسير ، وقد لا يحدث تكسير على الإطلاق. وبهذه الطريقة يمكن تقدير الوزن الجزيئي ، والرمز الجزيئي للمركبات.



التأين بواسطة مجال كهربائي Field ionization

وتوجد طرق أخرى لعملية التأين ، مثل :- إستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV ، وأشعة الليزر laser microprobe وغيرها.

و بعد عملية التأين فإن الناتج من وعاء التأين عبارة عن أيونات موجبة فى صورة مخلوط مع الأيون الجزيئى بالإضافة إلى بعض الأيونات الناتجة من تكسير الأيون الجزيئى ، والأيونات الناتجة عن وجود بعض النظائر فى تركيب الجزيئات. وكل هذه الأيونات تختلف عن بعضها فى نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e ، ولذلك يتم فصلها فى وحدة فصل الأيونات بناء على هذه الخاصية.

وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

وفيها يتم فصل مخلوط الأيونات الناتجة من عملية التأين على أساس الاختلاف في نسبة m/e حتى يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة ويجب أن تكون عملية فصل الأيونات على درجة عالية من الدقة والتمييز وخاصة في حالة الكتل المتقاربة جداً.

ويعتبر جهاز مطياف الكتلة له قدرة فصل وتمييز عالية high resolution instrument إذا استطع الفصل بين الكتل التالية:



وبذلك تعتبر القدرة العالية على التمييز high resolution مطلب أول هام وضروري في وحدة فصل الأيونات ion analyzer

ويمكن التعبير عن كفاءة فصل الأيونات للجهاز وهى قدرته فى تمييز الكتل المتقاربة بالمعادلة التالية:

$$R = M_1 / (M_2 - M_1)$$

حيث أن:

R تعبر عن كفاءة الفصل للجهاز resolution

M_1, M_2 كتلة الأيونات المتجاورة

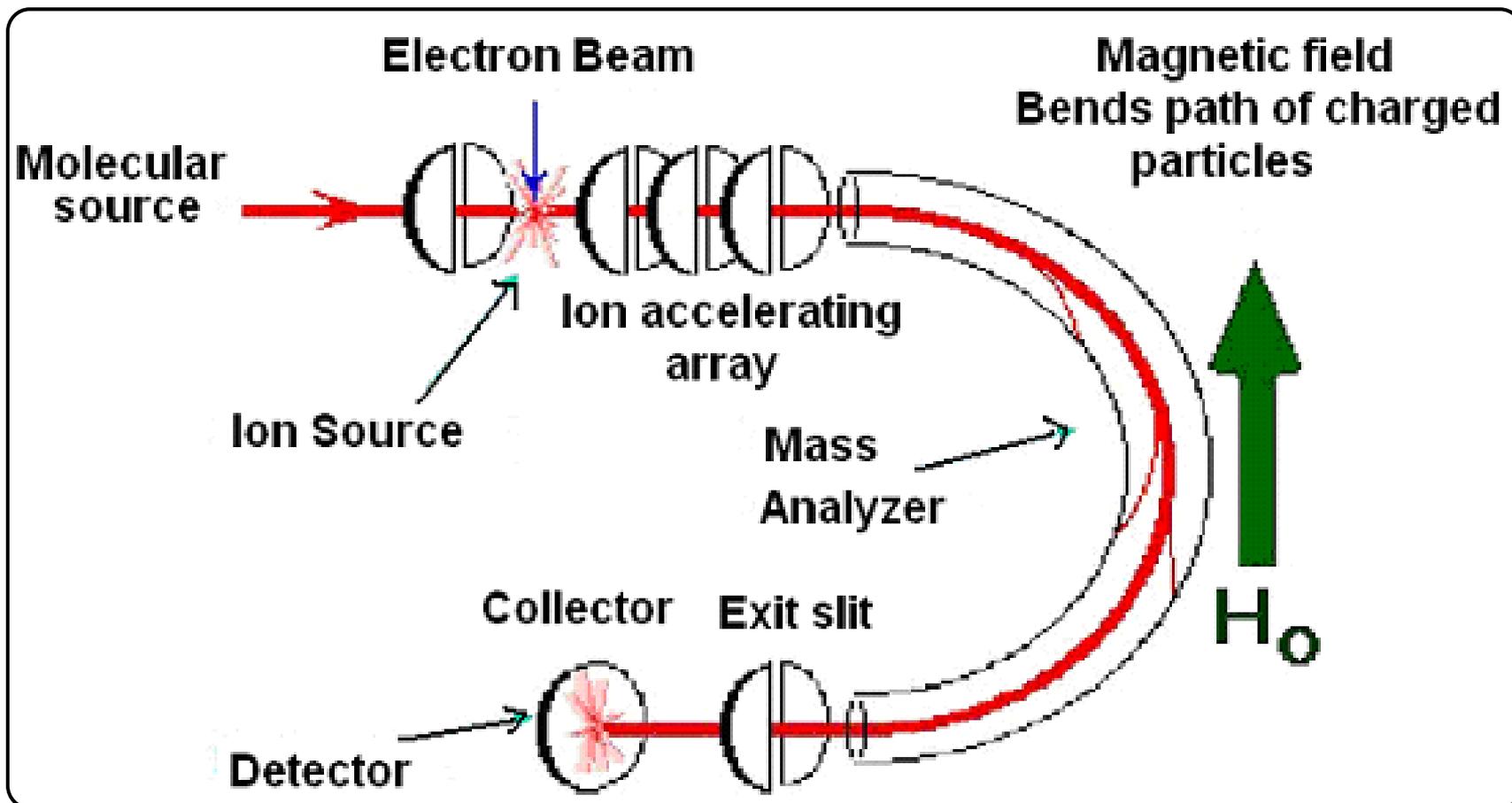
طرق فصل الأيونات:

وتوجد عدة أنظمة مختلفة في فصل الأيونات، وهي:

1. انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي (low resolution) Single focusing magnetic analyzer

- يتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال مغناطيسي قوي يعمل على انحراف الأيونات الموجبة بدرجات متفاوتة أثناء مرورها في أنبوبة التحليل analyzer

- ويتوقف مقدار الانحراف deflection على نسبة m/e حيث تنحرف الأيونات الكبيرة الوزن بدرجة أقل من الأيونات الخفيفة
- تأخذ مساراً دائرياً يختلف في القطر r
- نصف القطر الأصغر للأيون الأقل كتلة

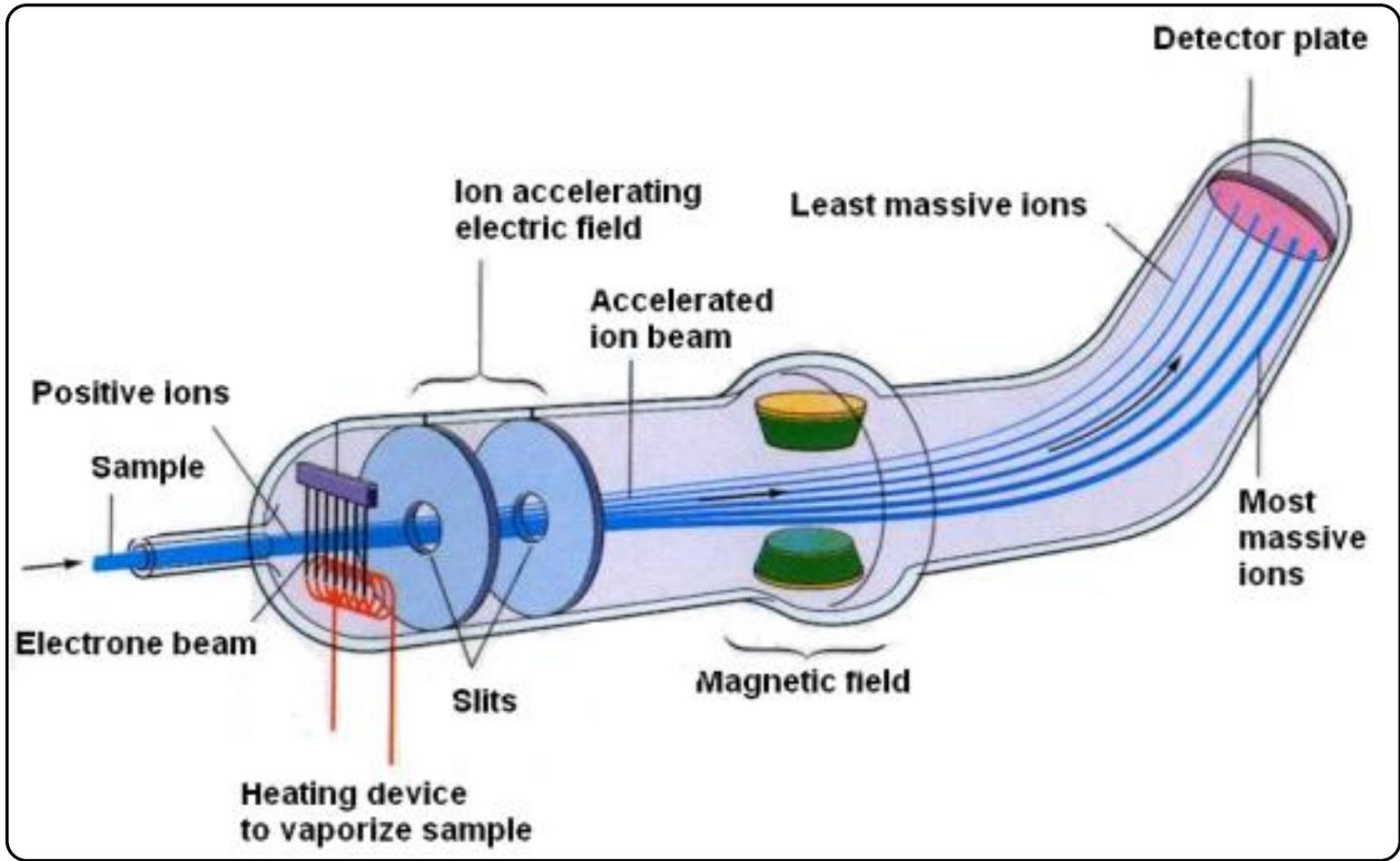


انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

ويتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ويسمى ذلك double focusing ، ويعتمد المجال الكهربائي على أن الأيونات بعد خروجها من عملية التصادم مع حزمة الإلكترونات فإنها تخرج بطاقات حركية kinetic energies مختلفة من غرفة التأين وبالتالي فإن سرعة هذه الأيونات غير متكافئة أي سرعات مختلفة لإختلاف طاقتها الابتدائية ، وعلى ذلك يقوم المجال الكهربائي بفصل تلك الأيونات بناء على طاقتها حيث يتم فصل الأيونات التي تختلف في طاقتها إلى حزم قبل فصلها بواسطة المجال المغناطيسي ، بينما يقوم المجال المغناطيسي بعد ذلك بفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناء على نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e أي أننا هنا نستخدم المجال الكهربائي كوسيلة لتقليل تلك الفوارق الطاقية قبل وصولها إلى المجال المغناطيسي ولذلك فإن الفصل هنا يتم على أساس تركيز السرعة ، والاتجاه ، بينما الأجهزة التي تستخدم مجال مغناطيسي فقط يتم فيها فصل الأيونات بواسطة الاتجاه فقط.

وهنا فى أجهزة Double focusing لها القدرة على تجميع وتمييز الأيونات المتساوية فى السرعة أو الطاقة الحركية ، ولقد أعطى ذلك الفرصة لإستخدام تيار أيونى ضعيف نسبياً مع قدرة أكبر على الفرز.

والأيونات الخارجة من مصدر الأيونات أى من غرفة التأين تمر أولاً على مجال كهربائى من الفتحة الأولى حيث يتم عمل تركيز focusing للأيونات التى لها طاقة حركية متساوية عند الفتحة الثانية والتى تعمل فى هذه الحالة كنقطة بداية لفصل الأيونات المتساوية فى الطاقة بمرورها على مجال مغناطيسى بناء على نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e وبذلك يحدث التركيز المزدوج double focusing



فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج

٣. فصل الأيونات بالتركيز البؤري الدائري Cycloidal focusing analyzer

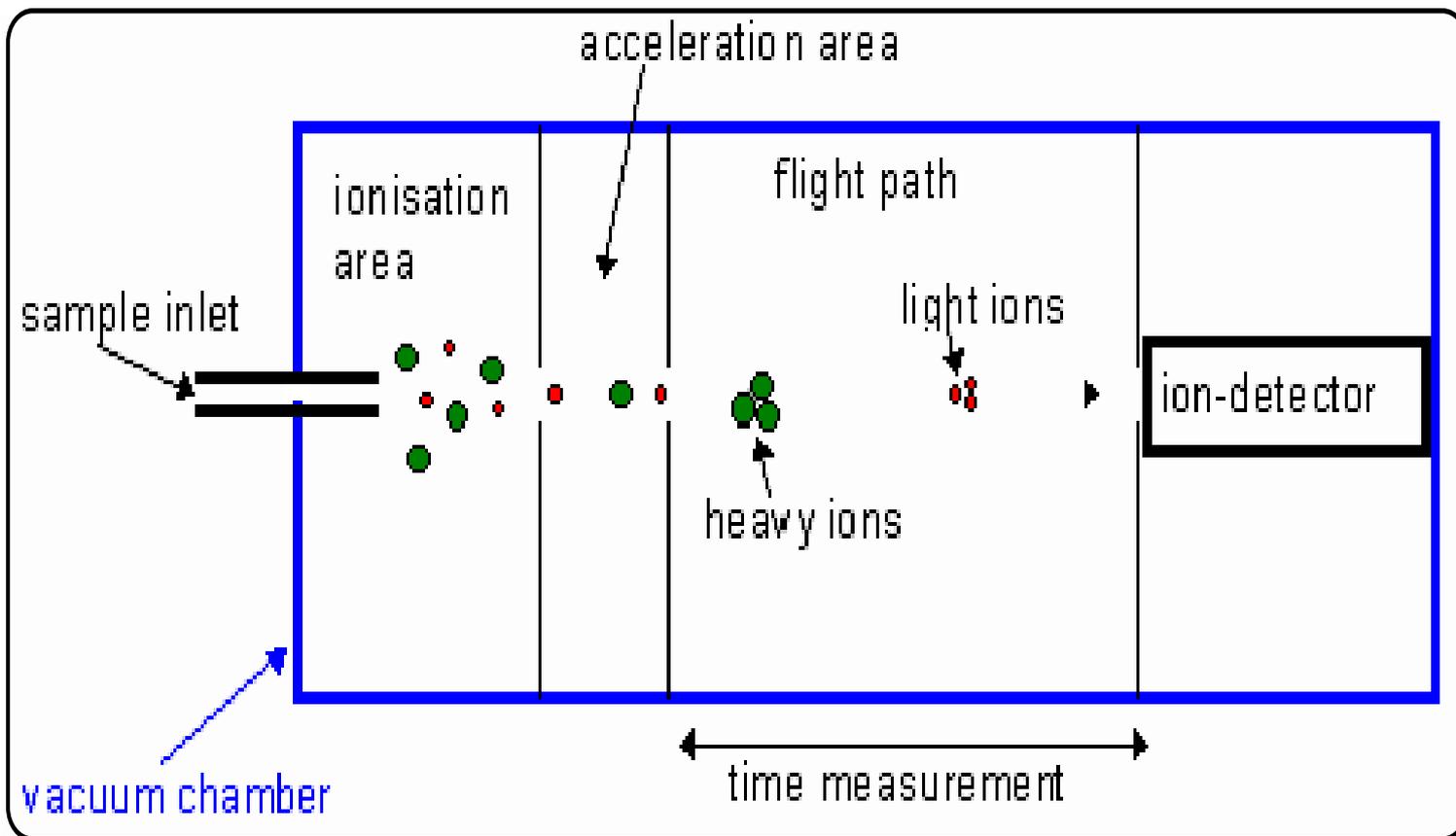
وهنا أيضاً يستخدم مجال كهربائي مع مجال مغناطيسي لفصل الأيونات ، ويكون المجال الكهربائي عمودى على المجال المغناطيسي ، وبذلك تتعرض الأيونات إلى كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي فى نفس الوقت مما يجعل الأيونات تأخذ مساراً دائرياً .

والأيونات التى لها نفس قيمة m/e ولكنها خارجة من وحدة التأين بطاقات حركية مختلفة سوف تأخذ مسارات دائرية مختلفة ، ولكنها ستصل جميعها إلى وحدة القياس وتغيير شدة المجال الكهربائي أو المغناطيسي فإن الأيونات تصل إلى وحدة القياس تبعاً بناء على نسبة m/e

٤. فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها (TOF) Time of flight system

يعتمد الفصل بهذه الطريقة على أن الأيونات التي تختلف في كتلتها ولها نفس طاقة الحركة سوف تختلف في سرعتها وعلى ذلك سوف تختلف الأيونات التي تختلف في كتلتها في الوقت الذي تستغرقه من وحدة التأين إلى وحدة القياس.

وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة short pulses من الألكترونات لفترة تصل إلى ميكروثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة تعجيلية بواسطة مجال كهربائي موجود بين فتحتين تعجيل .

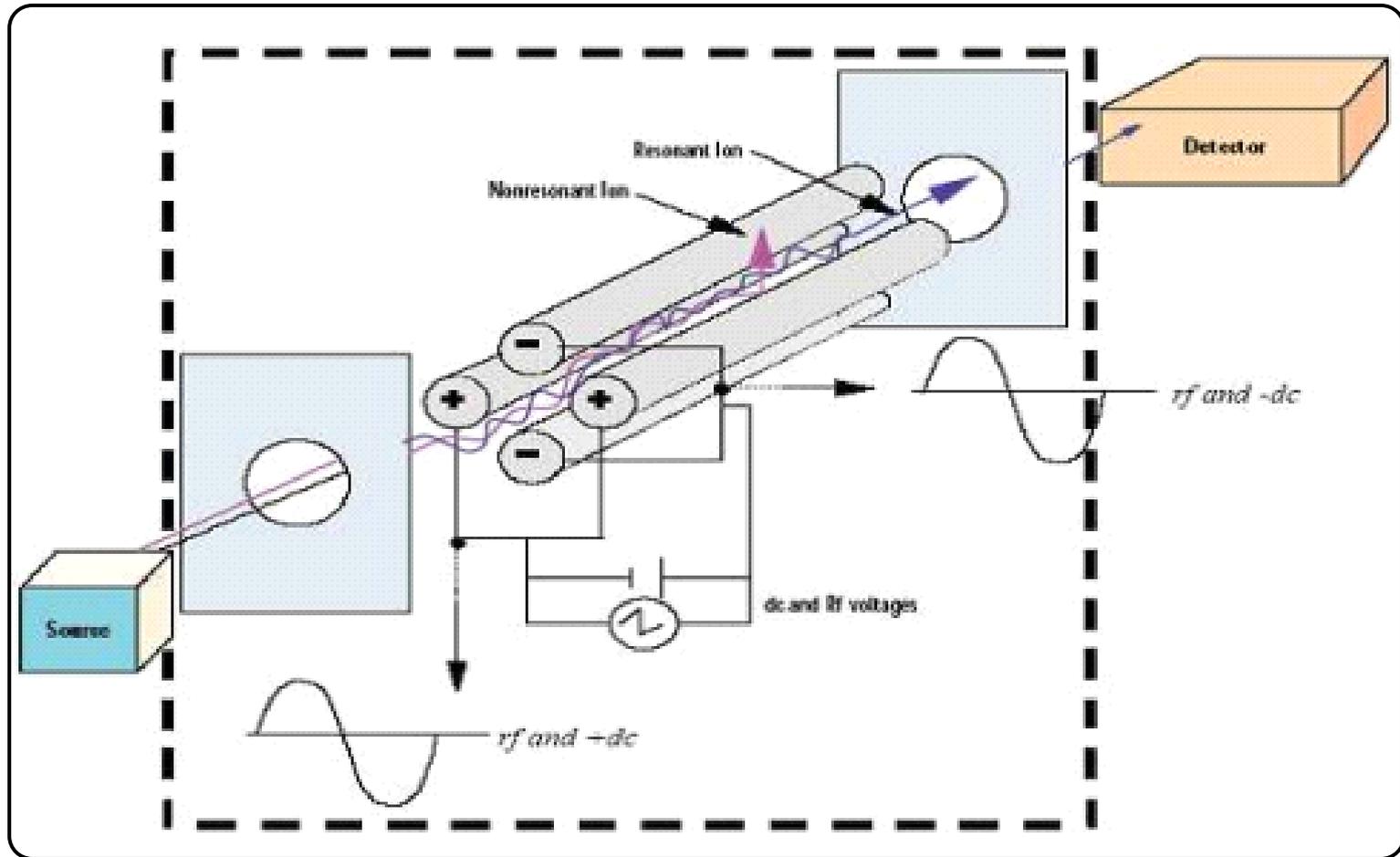


فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها

٥. فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية

Quadrupole Analyzer system

يتكون المجال الكهربائي الرباعي من أربعة أقطاب موضوعة بطريقة متماثلة حول مماس دائرة ، ثم يوصل كل زوج من هذه الأقطاب عن طريق تلامس أسطحها ، ويوصل كل زوج بجهد متساوي في الشدة ومضاد في الاتجاه ، وبذلك يكون الجهد في هذه المنطقة متذبذب ، وعندما تسير الأيونات في خط موازي للأقطاب يحدث لها تذبذب oscillation بين الأقطاب بدرجة تتوقف على نسبة الكتلة الى الشحنة. بعض الأيونات تمر بدون الاصطدام بأحد الأقطاب والبعض الآخر يكون له حركة تذبذبية غير مستقرة وتصطدم بأحد الأقطاب .



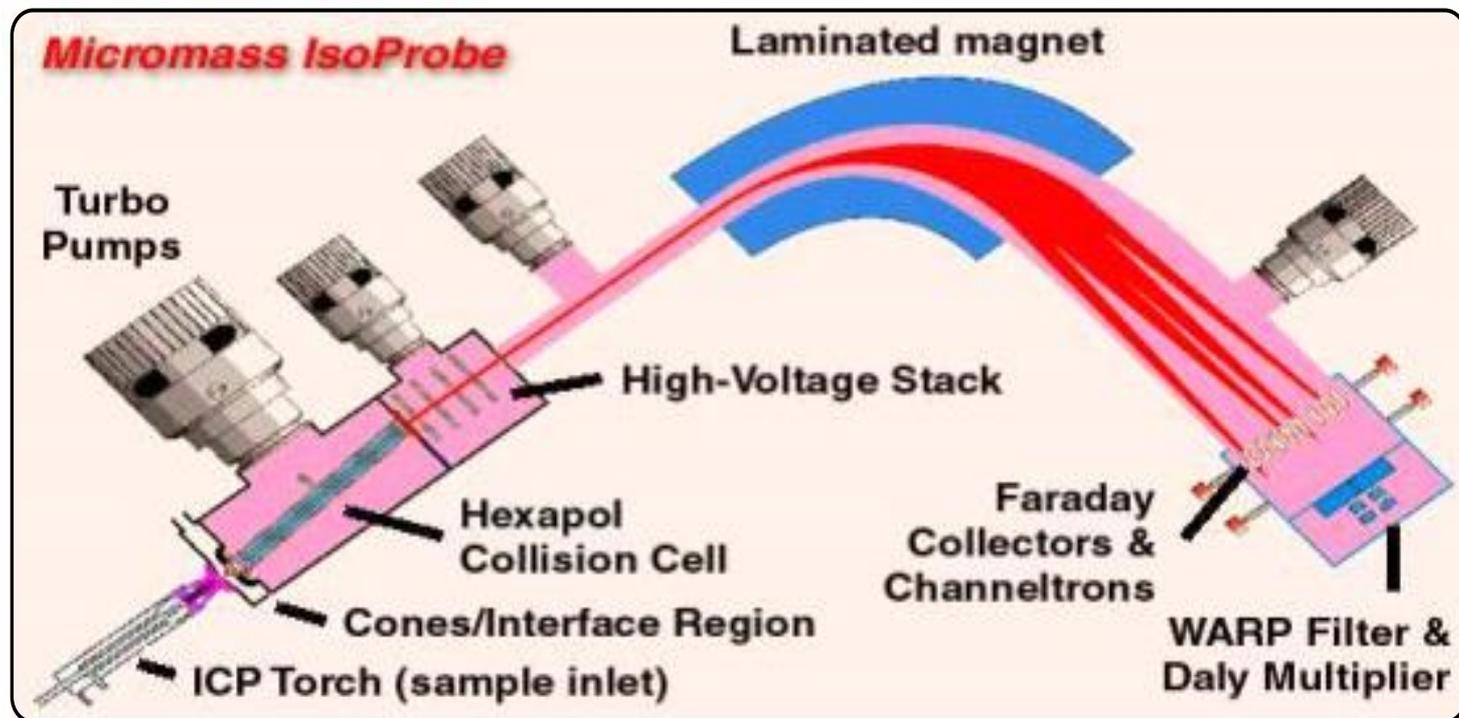
فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربية

Quadrupole mass spectrometer

وحدة جمع الأيونات وقياسها Ion collector & Detector

تخرج الأيونات بالتتابع حسب نسبة m/e من وحدة الفصل ion analyzer من فتحة صغيرة إلى وحدة الكشف والقياس حيث يمكن تسجيلها .

وعملياً التأين تشمل تكوين الأيون الجزيئي والأيونات الناتجة من تكسيهه ، والأيونات الناتجة عن تحويره ثم تكسيهه ، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي الى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.



طرق القياس و الكشف Detection methods

1. استقبال الأيونات على سطح معزول (قفص فاراداي Faraday cage)

2. استخدام خلايا ضوئية للتكبير الأليكترونى electron multiplier phototube

3. استخدام لوحة فوتوغرافية photographic plate

١. إستقبال الأيونات على سطح معزول (قفص فاراداي Faraday cage):

بمجرد أن يصطدم الأيون الموجب بجامع الأيونات فإنه يلتقط أحد الأليكترونات ويتكون نتيجة ذلك تيار أليكترونى صغير فى إتجاه الجامع collector ، وهذا التيار يكون فى حدود $10^{-5} : 10^{-11}$ أمبير ويمكن تكبيره بواسطة تأثير المجال فى الترانزستور Field-effect transistor

٢. استخدام خلايا ضوئية للتكبير الأليكترونى electron multiplier phototube

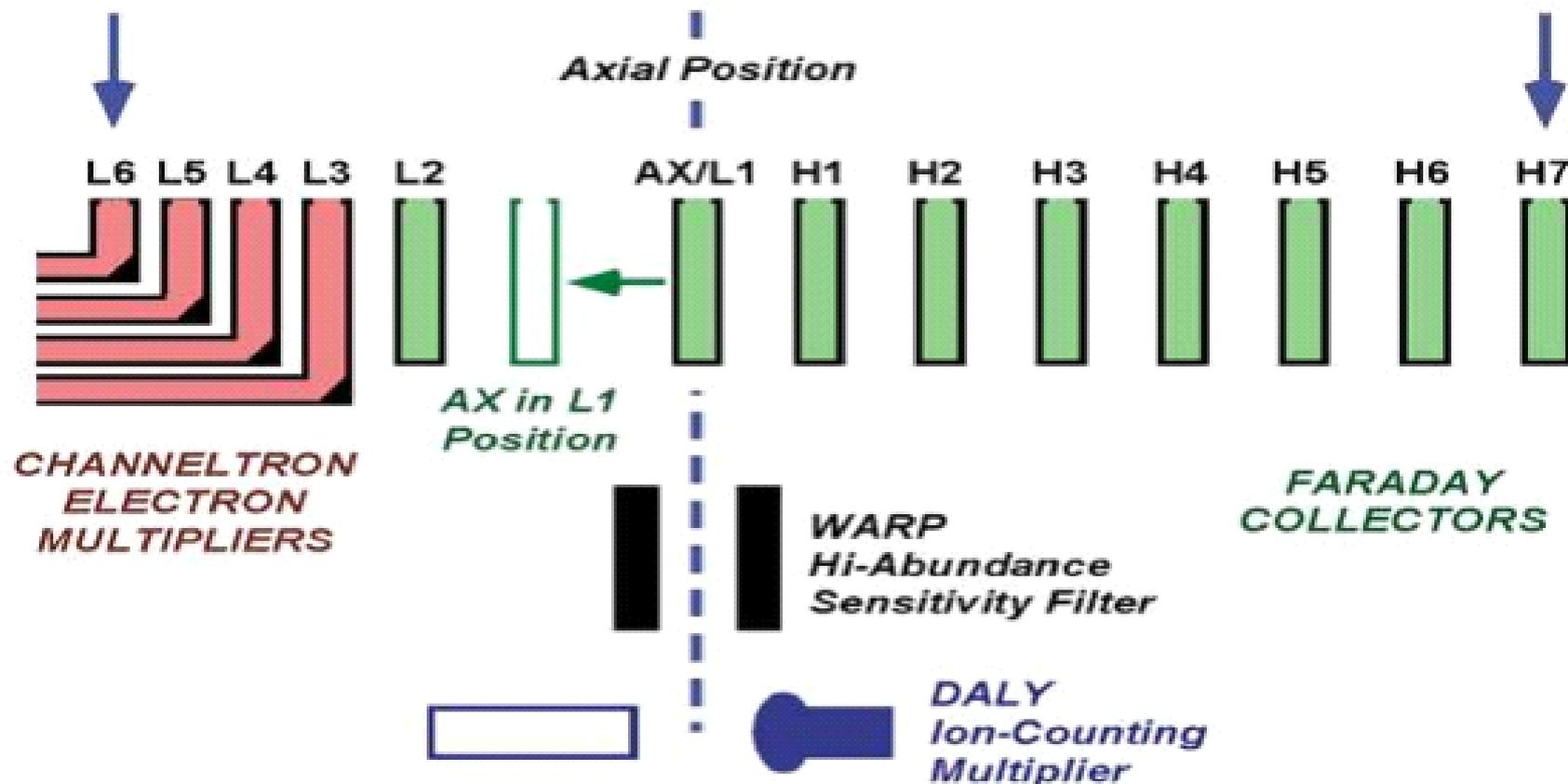
تستخدم الخلايا الضوئية للتكبير الأليكترونى إذا كان التيار أقل من 10^{-15} أمبير وهذه الطريقة تسمح بعملية تسجيل سريع للأيونات وذلك لأنه يمكن خفض ثابت الوقت إلى درجة مناسبة.

ونتائج التحليل تعرض فى صورة تسجيل كتابى بواسطة راسم الذبذبات Oscillograph باستخدام عدد من ٣ جلفانومتر الى ٥ جلفانوميتر تختلف فى درجة حساسيتها.

٣. استخدام لوحة فوتوغرافية photographic plate

استخدام لوحة فوتوغرافية تعطى درجة فصل مناسبة أكبر من وحدات القياس الأليكترونية وهى من أكثر أجهزة القياس حساسية فيمكن بها الكشف عن كميات صغيرة من المواد ، وكذلك الأيونات غير الثابتة التى تكون فترة حياتها صغيرة جداً والتي قد يكون من غير الممكن الكشف عنها بوسائل الكشف الأليكترونية.

Collector Configuration U.W. Madison IsoProbe



وحدة جمع الأيونات وقياسها

Ion collector & Detector

أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

الأيون الجزيئي (molecular ion (parent ion)

وهو الأيون الذي ينتج من فقد إلكترون واحد من الجزيء (M^+) أو يكتب M وهذا الأيون له كتلة مماثلة للوزن الجزيئي للمركب وعلى ذلك فإن تمييز هذا الأيون يعتبر هام في تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكذلك الرمز الجزيئي.

ويعتمد تركيز هذا الأيون على درجة ثباته والتي تتوقف بدورها على تركيبه. فيحتاج الأيون الجزيئي الى فترة زمنية حوالي 10^{-5} ثانية لكي يصل الى وحدة القياس دون تكسير.

وثبات الأيون الجزيئي يزداد في حالة الجزيئات المحتوية على روابط π والتي يسهل فيها فقد الأليكترون بالمقارنة برابطة O ، كما أن كسر رابطة π لا يؤدي إلى إنقسام الجزيء بل يظل الجزيئي كما هو بنفس وزنه ويعطى الأيون الجزيئي molecular ion أو يسمى الـ parent peak

ويختلف تركيز أو ارتفاع الأيون الجزيئي $[M^+]$ من مركب لآخر حيث يتوقف تركيزه على درجة ثباته ، ففي حالة ما يكون على درجة مناسبة من الثبات يكون تركيزه مرتفعاً وقد يمثل أعلى تركيز بين الأيونات جميعها في طيف الكتلة mass spectrum بينما ينخفض تركيزه في المركبات غير الثابتة.

وفي بعض المركبات قد لا يظهر على الإطلاق نتيجة لتكسيه إلى أيونات أصغر مثال ذلك مركب رابع كلوريد الكربون CCl_4 حيث لا يظهر له parent peak

وبصفة عامة الارتفاع النسبي للأيون الجزيئي يقل في بعض المركبات على حسب الترتيب التالي:

المركبات العطرية < الألكينات المتبادلة الروابط conjugated olefins < الحلقات الأليفاتية alicyclics < الكبريتيدات < الهيدروكربونات غير المتفرعة < الكيتونات < الأمينات < الاسترات < الايثرات < الأحماض الكربوكسيلية < الهيدروكربونات المتفرعة والكحولات.

الأيونات الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي (الشظايا) Fragments

إذا كانت فترة حياة الأيون الجزيئي أقل من 10^{-5} ثانية يحدث له تكسير وتتكون أيونات أصغر fragment ions ويتوقف تركيب الأيونات الصغيرة على موضع انفصال الروابط في الجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات.

الأيون القاعدي أو الأساسي Base peak :

هو الأيون الذي يعطى أعلى تركيز بين الأيونات في طيف الكتلة ، ولذلك تنسب إليه تركيزات أو إرتفاعات باقى الأيونات كنسبة مئوية من هذا الأيون (abundancy) وقد يكون الأيون الأساسي هو الأيون الجزيئي أو أحد الأيونات الناتجة عن تكسيره.

الأيونات الناتجة عن وجود النظائر Isotopic peaks

في المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية natural abundance من النظائر الطبيعية isotopes مثل ^{14}C , ^{37}Cl , ^2H , ^{13}C وغيرها وهذه النظائر توجد بنسب معروفة في الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

إذا كان موجود نظيران لعنصر في نفس الجزيء مثل ^{14}C , ^{13}C فإنه يظهر $[M+1]$ ، $[M+2]$ بجوار الأيون الجزيئي $[M]$ ويشذ عن ذلك عنصرى الكلور والبروم فنجد أن قمة ال peak الناتجة عن النظير $[M+2]$ الخاص بكل منها عالية وإشارتها قوية وذلك يرجع إلى زيادة نسبة توفر هذه النظائر في الجزيء high abundancy وتسمى isotopic peaks

^{35}Cl , 75.8 %	$[M^+]$	^{79}Br , 50.5 %	$[M^+]$
^{37}Cl 24.2 %	$[M+2]$	^{81}Br , 49.5 %	$[M+2]$

الأيون شبه المستقر (m^+) : Meta stable ion

فى بعض المركبات قد يظهر أيون يسمى ظاهرياً أو مؤقتاً لاستقرار أو ما نسميه شبه المستقر meta stable ion وهو يختلف فى سلوكه عن الأيونات الأخرى. وهذا الأيون ينتج عن تكسير الأيون الجزيئى فى المنطقة بين حجرة التأين ووحدة الفصل وليس فى حجرة التأين كباقي الأيونات وبذلك يتكون أيون أصغر ويكون أيضاً جزئياً متعادلاً



وتكون الطاقة الحركية لهذا الأيون أقل من طاقة الأيونات التى تتكون فى حجرة التأين وعلى ذلك فإنها تسلك سلوكاً مخالفاً لهذه الأيونات وتظهر فى وحدة التسجيل فى صورة خط ضعيف مفلطح broad peaks وغالباً ما تكون كتلته ليست رقماً صحيحاً ، وظهور مثل هذا الأيون الشبه مستقر يفيد فى دراسة ميكانيكية التكسير للأيون الجزيئى.

ويمكن حساب كتلة الأيون الشبه مستقر من المعادلة:

$$m^* = (m^+)^2 / M^+$$

حيث m^* كتلة الأيون شبه المستقر المتوقعة

m^+ كتلة الأيون الناتج من تكسير الأيون الجزيئي

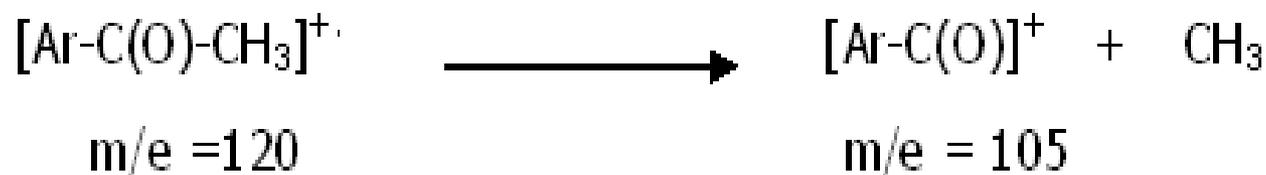
M^+ كتلة الأيون الجزيئي

وعند دراسة طيف الكتلة لمركب acetophenone تم اكتشاف وجود أيون شبه مستقر meta stable ion

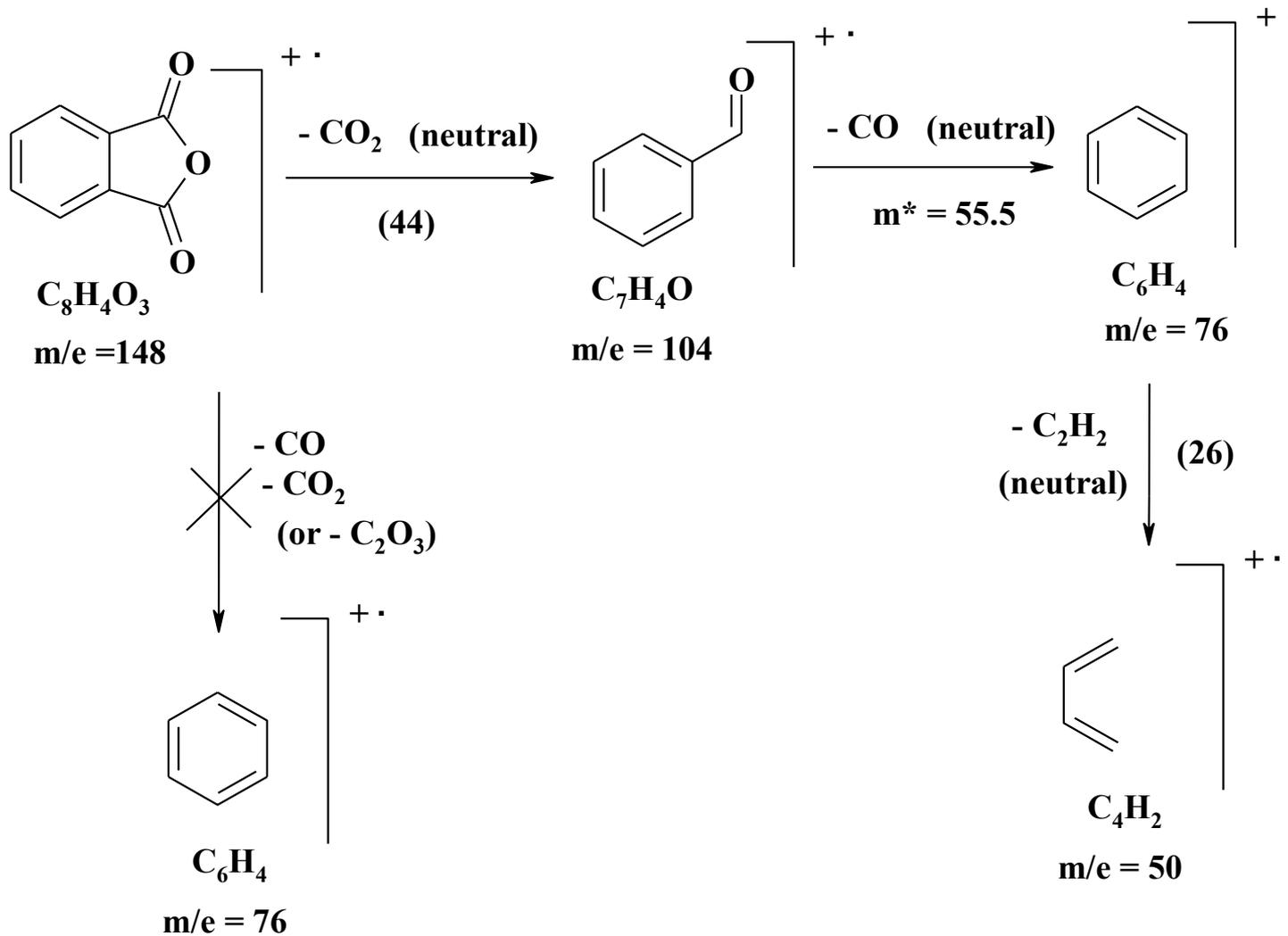
عند القيمة $m/e = 91.88$

ويمكن تفسير ذلك على النحو التالي:

عندما يفقد هذا المركب أليكترون يتحول إلى أيون جزيئي والذي يحدث له إنقسام بعد ذلك ويعطى meta stable ion



$$m^* = (105)^2 / 120 = 91.88$$



الأيون الناتج عن التصادمات Peaks for collision products

يلاحظ في بعض أطياف الكتلة ظهور أيون كتلته أكبر من $[M^+]$ وكذلك تركيزه مرتفعاً وقد يزيد حتى عن ارتفاع $[M^+]$ ولا يرجع هذا الأيون إلى وجود النظائر ولكنه يكون نتيجة لعملية التصادم بين الجزيئات أو الأيونات مع انتقال أحد المجموعات الكيميائية للأيون الجزيئي.

الأيونات متعددة الشحنات Multiple charged ions

هناك احتمال لتكوين أيونات تحمل شحنتين أو أكثر M^{++} ولكن غالباً ما يكون هذا الاحتمال ضئيلاً وعند ظهور هذه الأيونات في طيف الكتلة يكون تركيزها صغير جداً.

ميكانيكية تكوين الأيونات:

تحتاج عملية التأين وتكوين M^+ إلى حزمة من الأليكترونات ذات طاقة في حدود 15-8 أليكترون فولت وذلك لمعظم المركبات العضوية. وهذه الكمية من الطاقة تمثل الحد الأدنى من الطاقة اللازم لعملية التأين.

والأيون الجزيئى هو عبارة عن شق حر كاتيونى M^+ radical cation ويحتوى على رابطة تحتوى على إليكترون واحد non-bonding من ذرة غير كربونية مثل Cl, S, N, O وعادة تستخدم طاقة في حدود 50-70 e.v. وذلك لضمان تكوين الأيون الجزيئى بكمية كافية يمكن الكشف عنها فى وحدة القياس ولكن ذلك يؤدي

أيضاً إلى تكسير بعض الروابط فى الأيون الجزيئى وتكوين أيونات أصغر فى الكتلة ، كما قد يحدث أيضاً تحوير وإعادة ترتيب فى الأيون الجزيئى نتيجة هذه الطاقة العالية، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي إلى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئى.

وكما ذكرنا فإن الوفرة النسبية للأيونات الناتجة عن التكسير تعتمد على قوة الروابط الكيماوية فى الجزيء وكذلك شكل الجزيء هل هو سلسلى أم كتفرع أم حلقى أو غيره.

والتكسير يفضل عند ذرات الكربون الأكثر تفرعا على أساس أن أيون الكربونيوم الناتج عنها يكون أكثر ثباتا

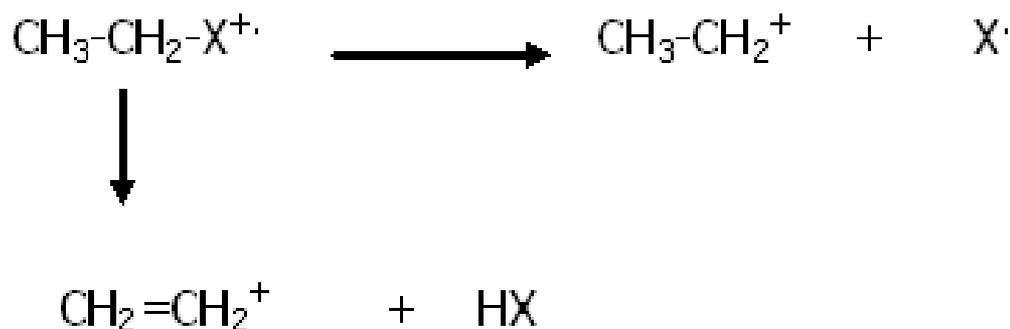


ويزداد التحطم بزيادة احتمال تولد جزيئات ثابتة مثال:



الأيونات الناتجة عن إعادة التنظيم Rearrangement ions

أحيانا يلاحظ تكون أيونات لا تعتبر جزءا من الجزيء الأساسي ولكنها تنتج عن عملية إعادة التنظيم داخل الأيونات.



طرق وأنماط التكسير في الأقسام المختلفة من المركبات :

١-الهيدروكربونات المشبعة Alkanes

تعطى الألكانات غير المتفرعة أيون جزئى واضحاً وينخفض تركيز M^+ بزيادة درجة التشعب أو بزيادة طول السلسلة ، وتظهر أيونات تعبر عن فقد مجموعة ميثيل أو إيثيل من الأيون الجزئى مثل أيونات (M-29) أو (M-15)

٢-الهيدروكربونات غير المشبعة Alkenes

تشبه الألكانات إلى حد كبير ويحدث فقد لمجموعة CH_3 أو مجموعة ethylene

٣-المركبات الهالوجينية (RX) Halogen compounds

فى هذه المركبات يحدث تكسير للأيون الجزئى (RX^+) بفقد الهالوجين (X) وبذلك يتكون أيون كتلته مساوية (M-X)

٤-الكحولات والفينولات Alcohols & Phenols

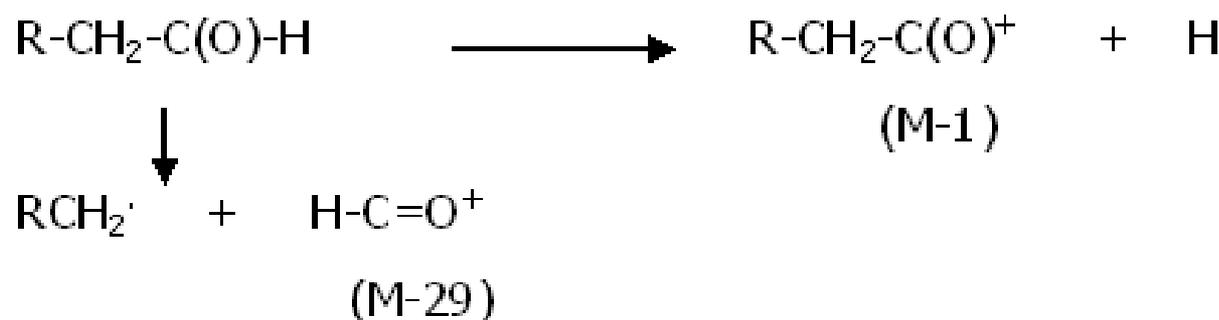
تتميز بأن M^+ يكون تركيزه منخفض جداً ويظهر فيها أيون تركيزه مرتفع عند (M-18) نتيجة لفقد جزئ من الماء ، كما أن الكحولات المتفرعة غالباً ما تعطى (M-15) نتيجة لفقد مجموعة $-CH_3$

٥-الايثرات Ethers

يحدث تكسير في احدى الرابطين على جانبي ذرة الأوكسجين وعلى ذلك يلاحظ دائماً أيون يمثل إحدى مجموعتي الألكيل أو كليهما في الايثرات.

٦-الألدهيدات Aldehydes

تتميز بظهور أيون كتلته (M-1) نتيجة لفقد ذرة هيدروجين وكذلك أيون M-29



٧-الكيتونات Ketones

يحدث تكسير رئيسى على جانبى الكربونيل.

٨- المركبات العطرية Aromatic compounds

يلاحظ فى هذه المركبات أن الأيون الجزيئى يكون تركيزه مرتفعاً وبذلك يمكن تمييزه بسهولة ويرجع ذلك إلى درجة الثبات الكبيرة للأيون الجزيئى الناتج عن الحلقات العطرية. وتتوقف طريقة التكسير فى المركبات العطرية على طبيعة وعدد المجموعات الاستبدالية على الحلقة.

تقدير الوزن الجزيئى:

يعتبر مطياف الكتلة أدق طريقة لتقدير الوزن الجزيئى للمركبات العضوية بطريقة مباشرة ويمكن تقدير الوزن الجزيئى للمركبات التي قد يصل وزنها الى ١٠٠٠٠ وحدة وذلك باستخدام الأجهزة ذات قدرة الفصل العالية.

ويلاحظ أنه فى بعض المركبات يصعب التعرف على الوزن الجزيئى وذلك بسبب:

- قد لا يظهر في طيف الكتلة لعدم ثباته بدرجة كبيرة أو يظهر بتركيز منخفض جدا لدرجة يصعب تحديده وهنا يمكن زيادة تركيزه برفع حساسية الجهاز وخفض طاقة الأليكترونات المستخدمة في التأين الى حوالي 15 electron volt ، كما أن زيادة تركيز المادة يؤدي في كثير من الأحيان الى زيادة تركيز الأيون الجزيئي.
- قد يكون الأيون الجزيئي موجودا ولكن ضمن مجموعة من الأيونات التي يكون تركيزها مساويا أو أكبر من الأيون الجزيئي. فقد يؤدي تصادم الأيونات الجزيئية التي تحتوي على ذرة غير كربونية (O, N, S) الى تكوين أيونات كتلتها (M+1) نتيجة لانتقال ذرة هيدروجين . وفي بعض الأحيان يكون تركيز هذا الأيون أكبر بكثير من الأيون الجزيئي.



وفي حالة عدم ظهور الأيون الجزيئي يستدل عليه من الأيونات الصغيرة فمثلا الكحولات تعطي أيون جزيئي تركيزه منخفض جدا ولكن في نفس الوقت يظهر أيون كتلته (M-18) نتيجة لفقد جزيئ ماء.

نظام التفريغ Vacuum system

يحتاج جهاز مطياف الكتلة إلى نظام تفريغ جيد لإتمام عملية التأين تحت ضغط منخفض حتى لا يحدث تعادل للأيونات الناتجة بواسطة التصادم.

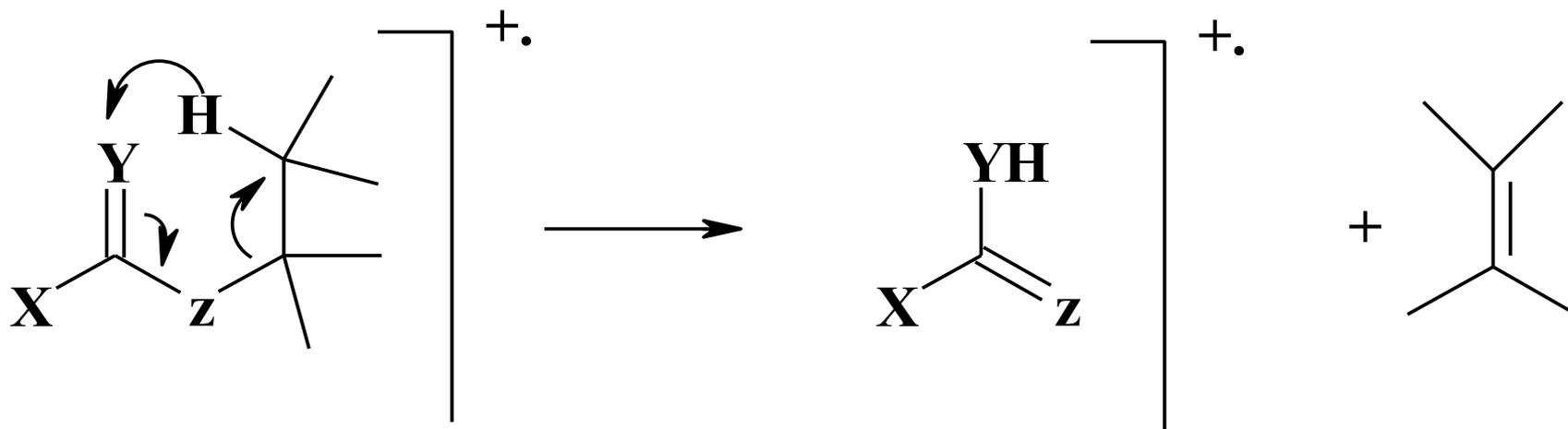
وتتم عملية التفريغ بالتدرج داخل الجهاز ، فبينما نجد أن دخول العينات inlet system يكون على ضغط حوالي 10^{-2} torr يكون مصدر الأيونات ion source عند ضغط حوالي 10^{-5} torr بينما يكون الضغط عند وحدة فصل الأيونات analyzer tube حوالي 10^{-7} torr أو أقل من ذلك ، وعادة تستخدم مضخات الانتشار الزيتي. ويمكن إستخدام المضخات الأيونية ion pump أو المضخات بالتبريد cryogenic pump system إذا كان المطلوب تفريغ أكثر.

الترتيبات Rearrangements

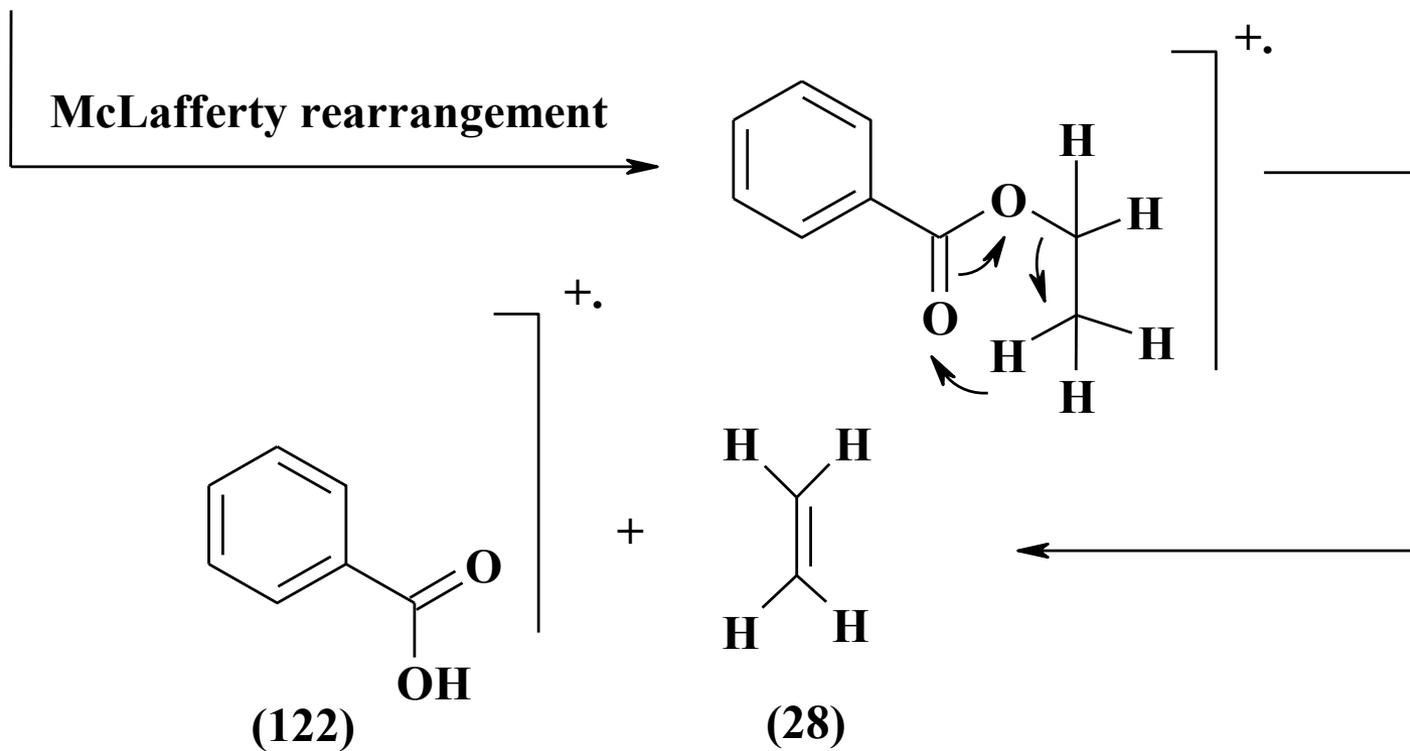
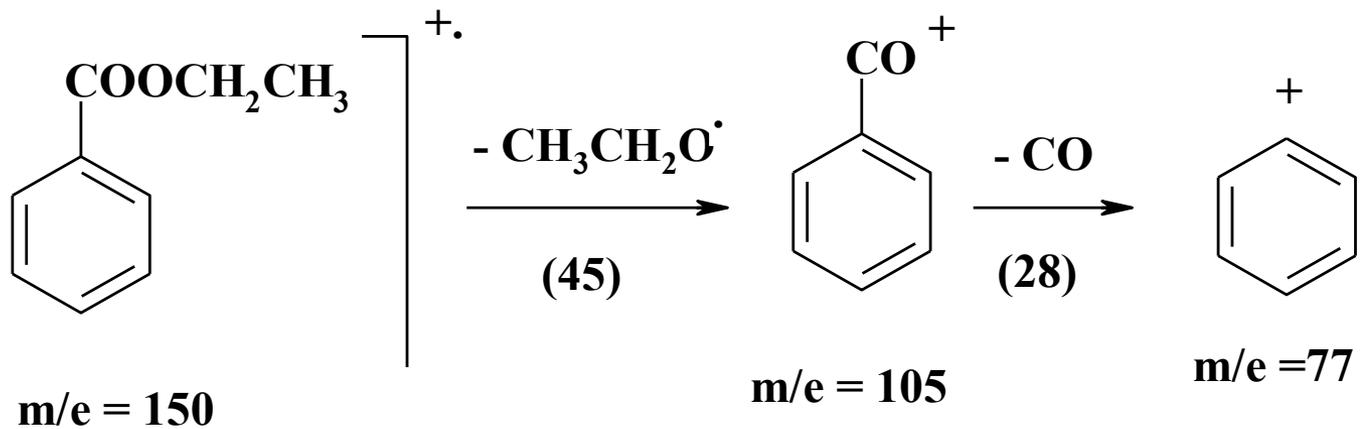
أحياناً توجد مركبات لا نستطيع تفسير تكسيرها بالطرق البسيطة المعروفة و لكن نلجأ الى طرق أخرى للتفسير لتفسير ظهور القيم المختلفة و لذلك نلجأ لما يسمى بالترتيبات.

1- ترتيب ماكلفرتي McLafferty rearrangement

و شرط حدوثه هو إحتواء المركب على رابطة مزدوجة يوجد هيدروجين في الوضع جاما بالنسبة لها كما سيتضح بالأمثلة

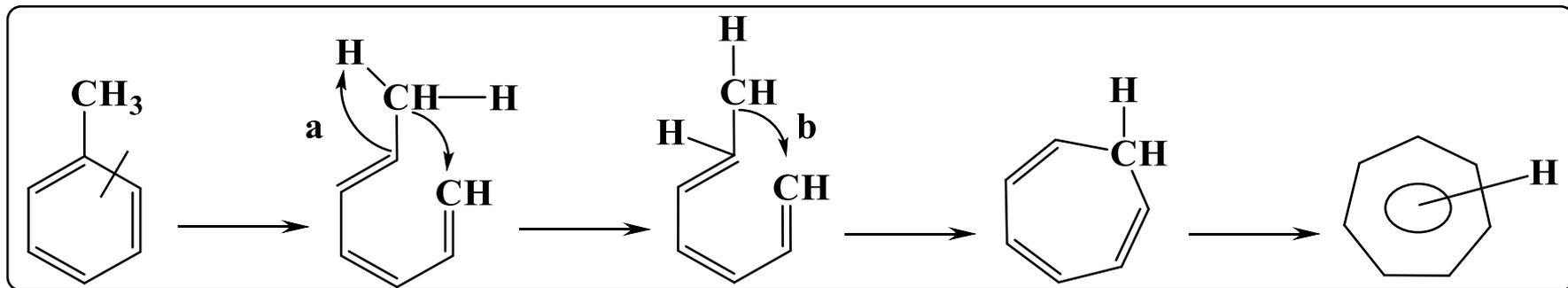
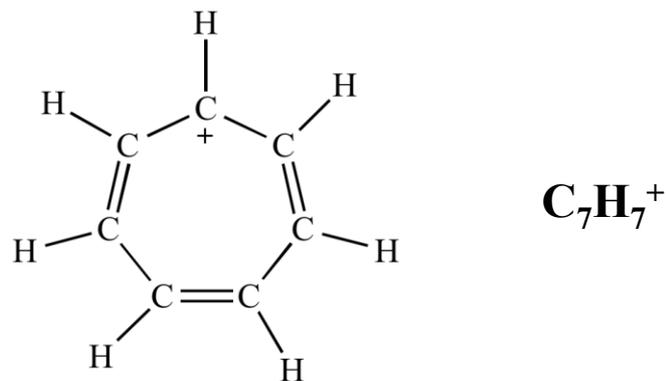


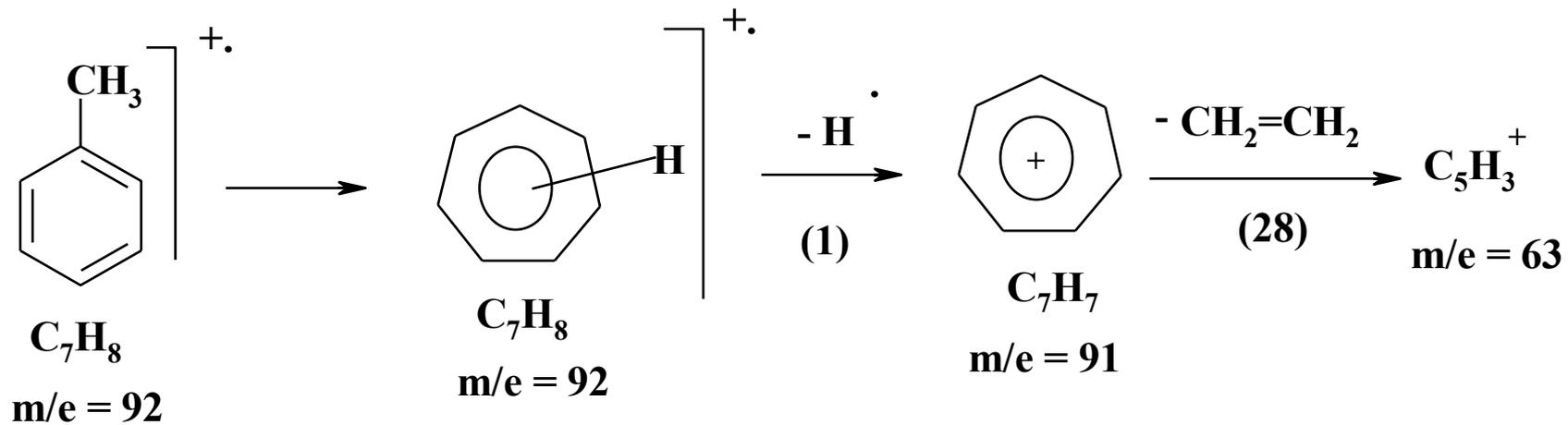
Where X, Y, and Z can be O, N, C or S

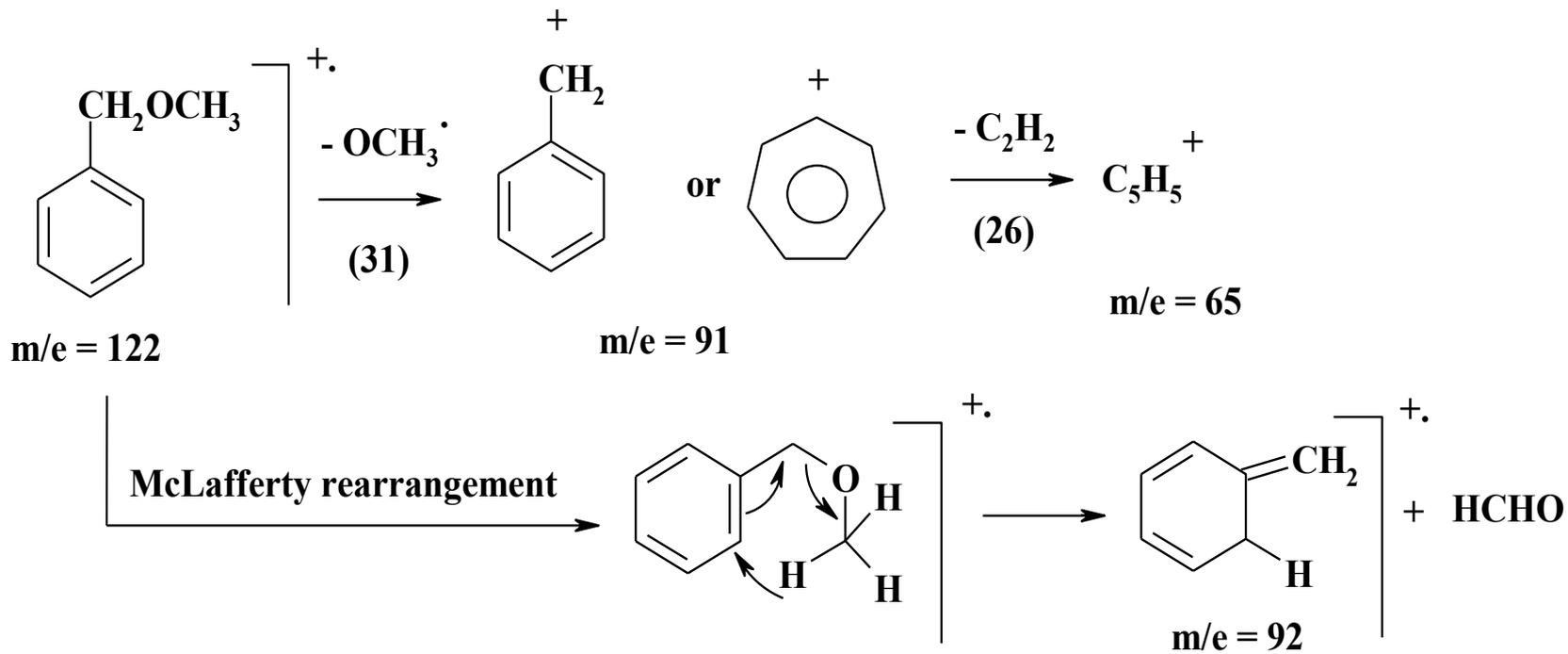


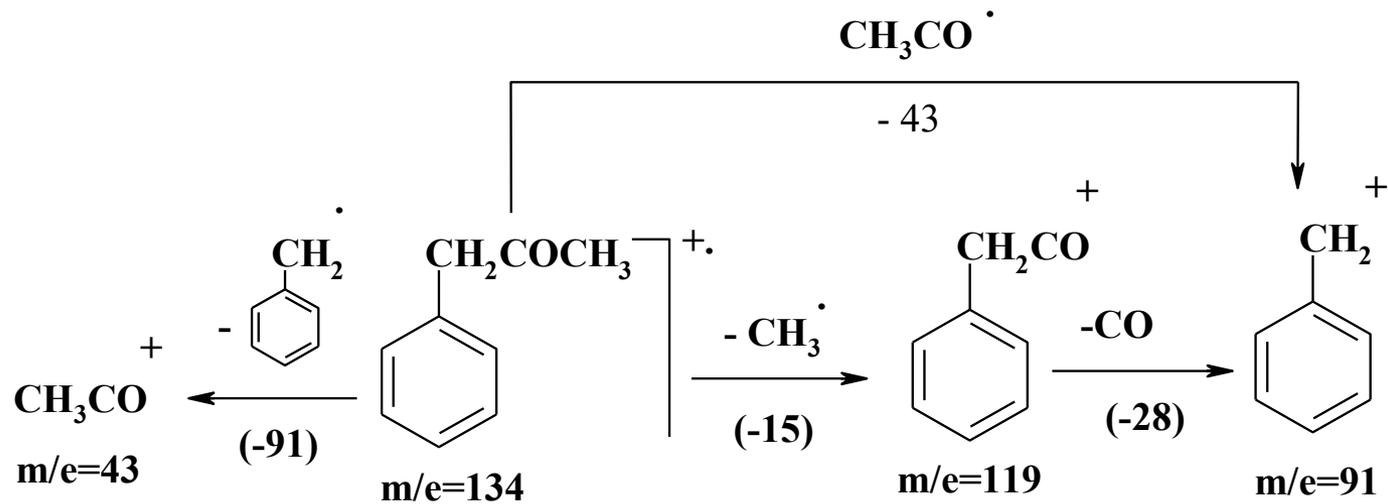
2- الترتيب عن طريق تكوين أيون التروبوليم

يحدث هذا النوع من الترتيب في المركبات التي تحتوي على حلقة بنزين تتصل بذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين على الأقل و يلاحظ في هذه الحالة ظهور إشارة عند قيمة تساوي 91 عند عمل تحليل كتلة لهذه المركبات. و يظهر شكل أيون التروبوليم على هيئة حلقة بها 7 ذرات من الكربون و ثلاث روابط مزدوجة و صيغته الجزيئية $C_7H_7^+$

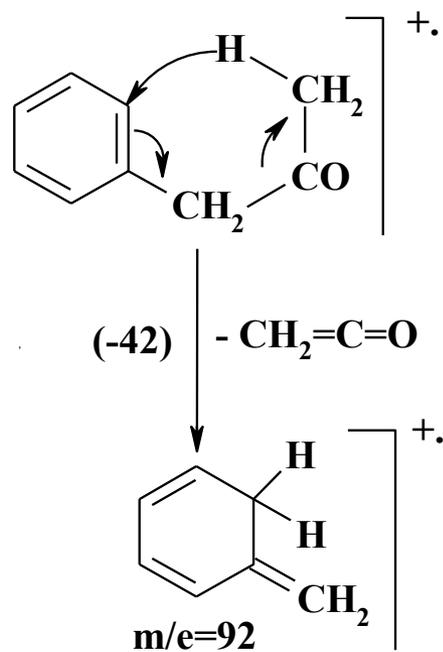


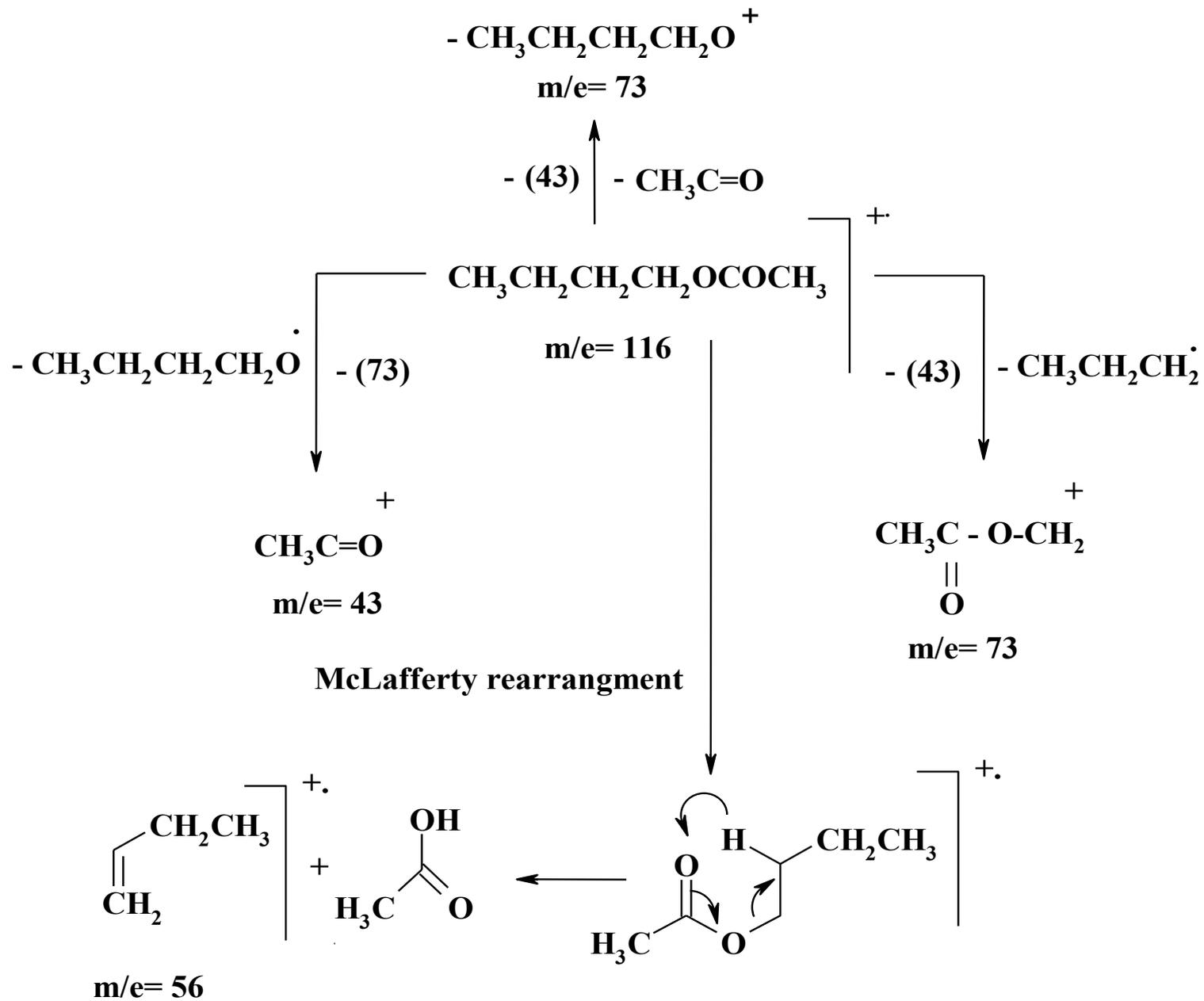


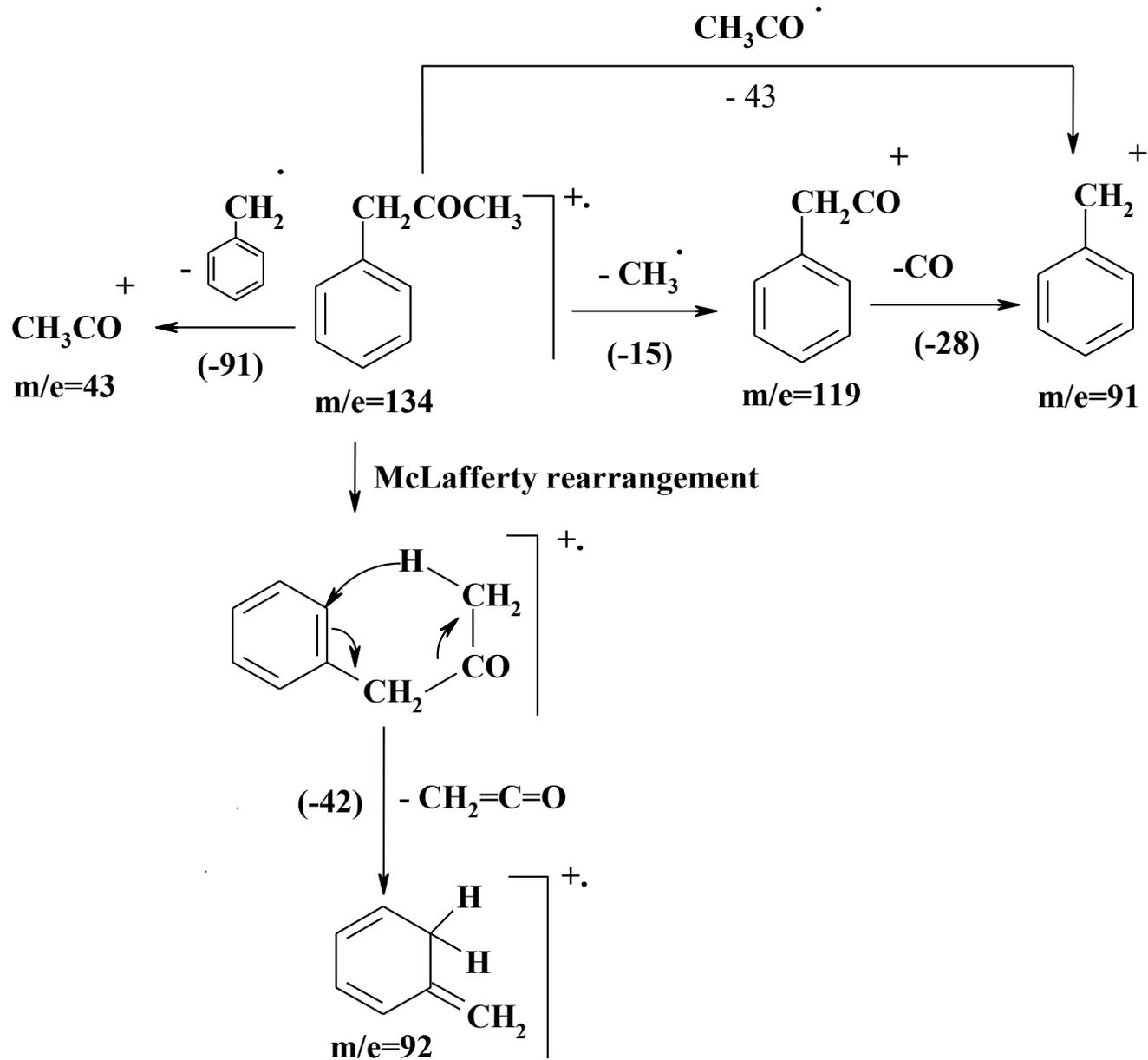




↓ McLafferty rearrangement

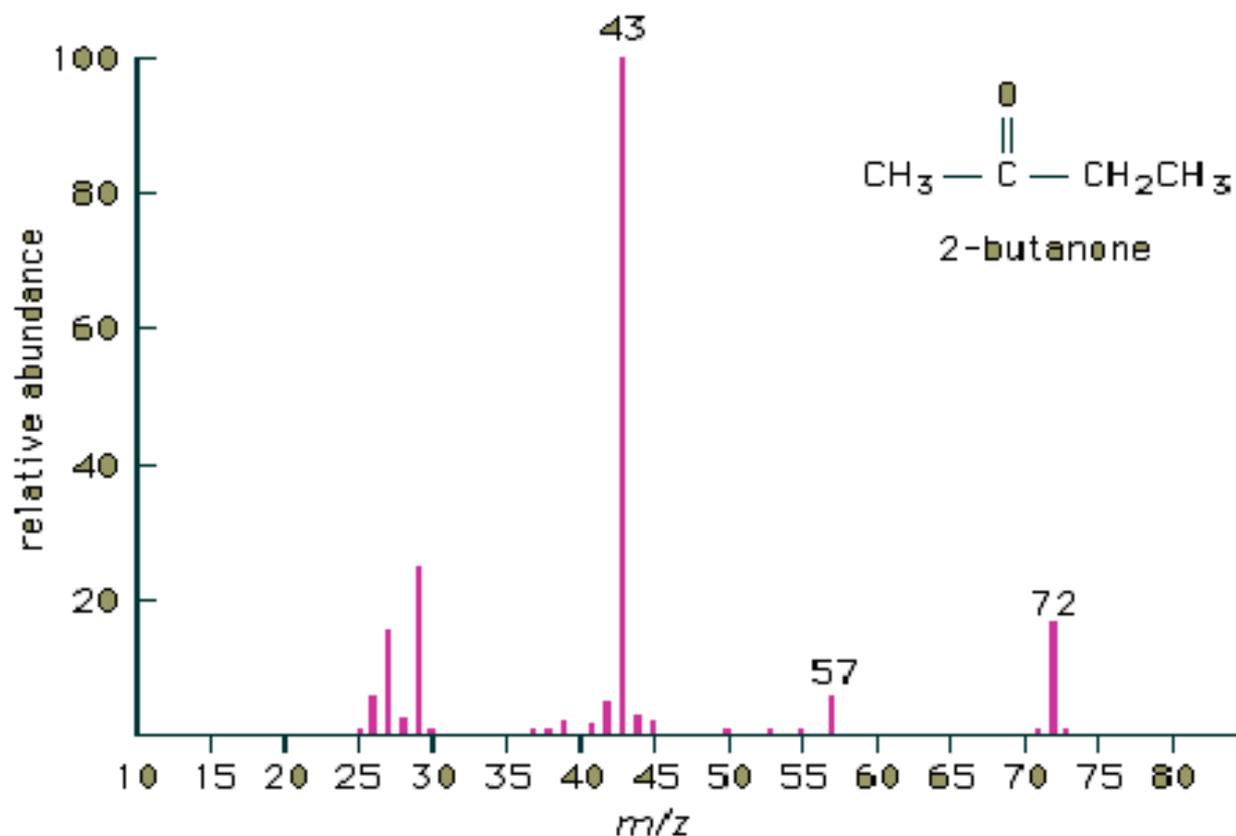






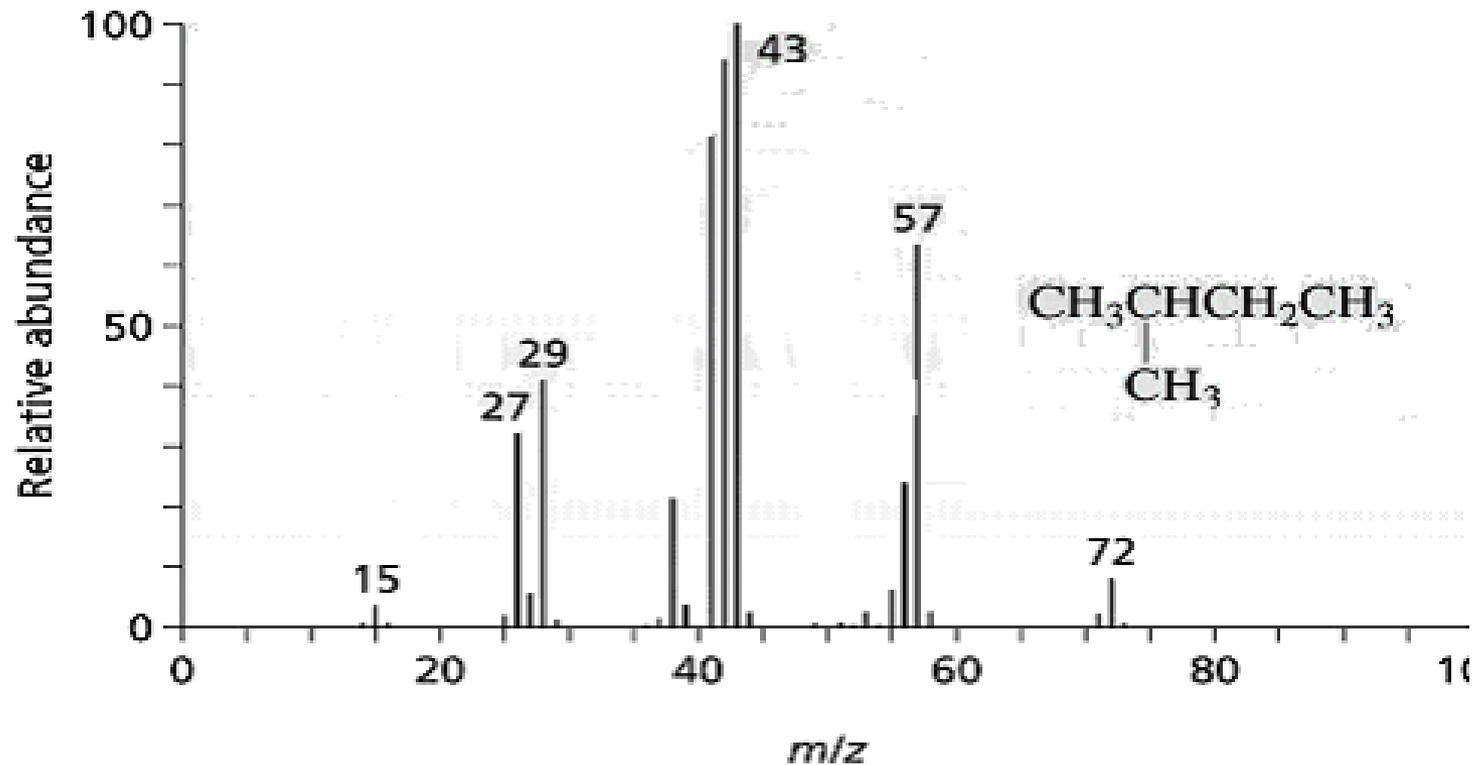
طيف الكتلة للمركبات Mass Spectrum

يتم عرض طيف الكتلة في صورة رسم بياني يوضح العلاقة بين الكتلة على الشحنة m/e أو أحيانا تكتب m/z للأيونات على الأحداثى الأفقى والوفرة النسبية لهذه الأيونات relative abundance على الأحداثى الرأسى.

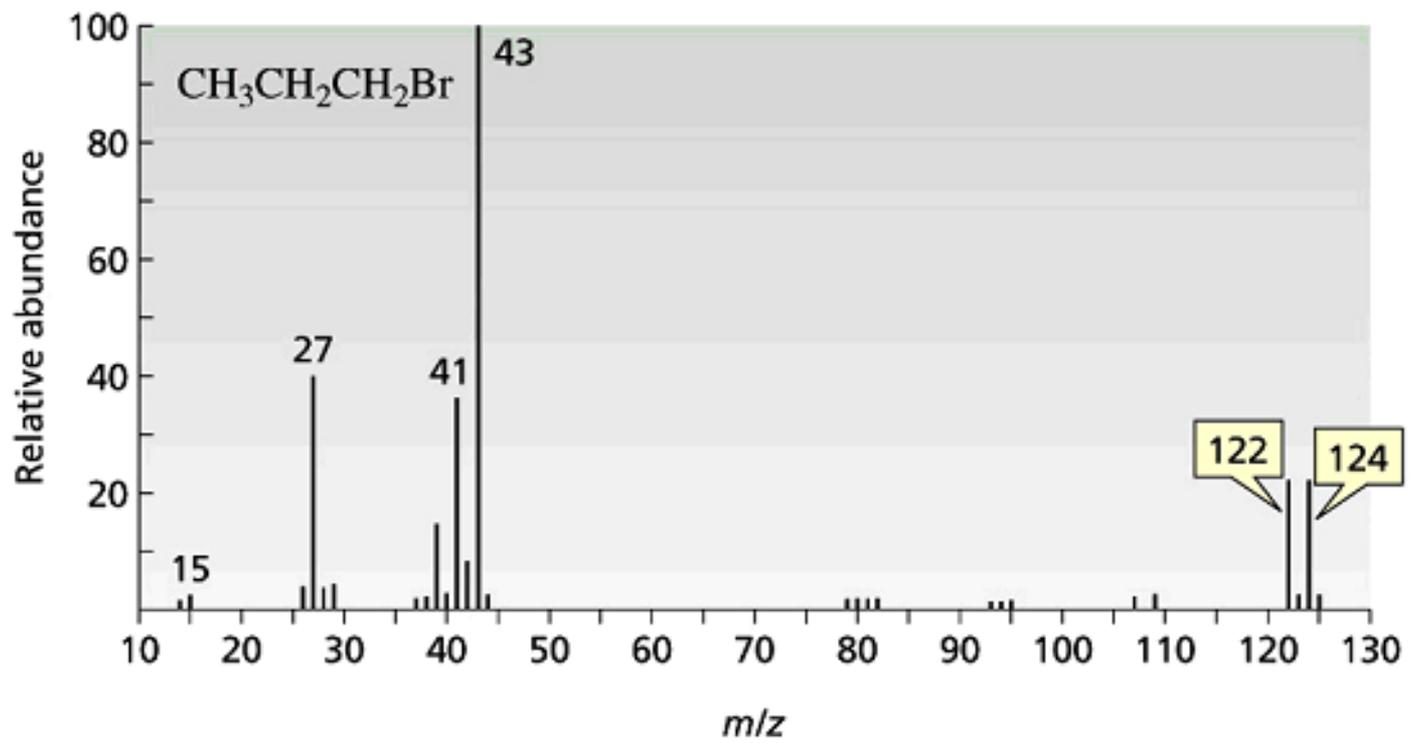


طيف الكتلة لمركب 2-butanone

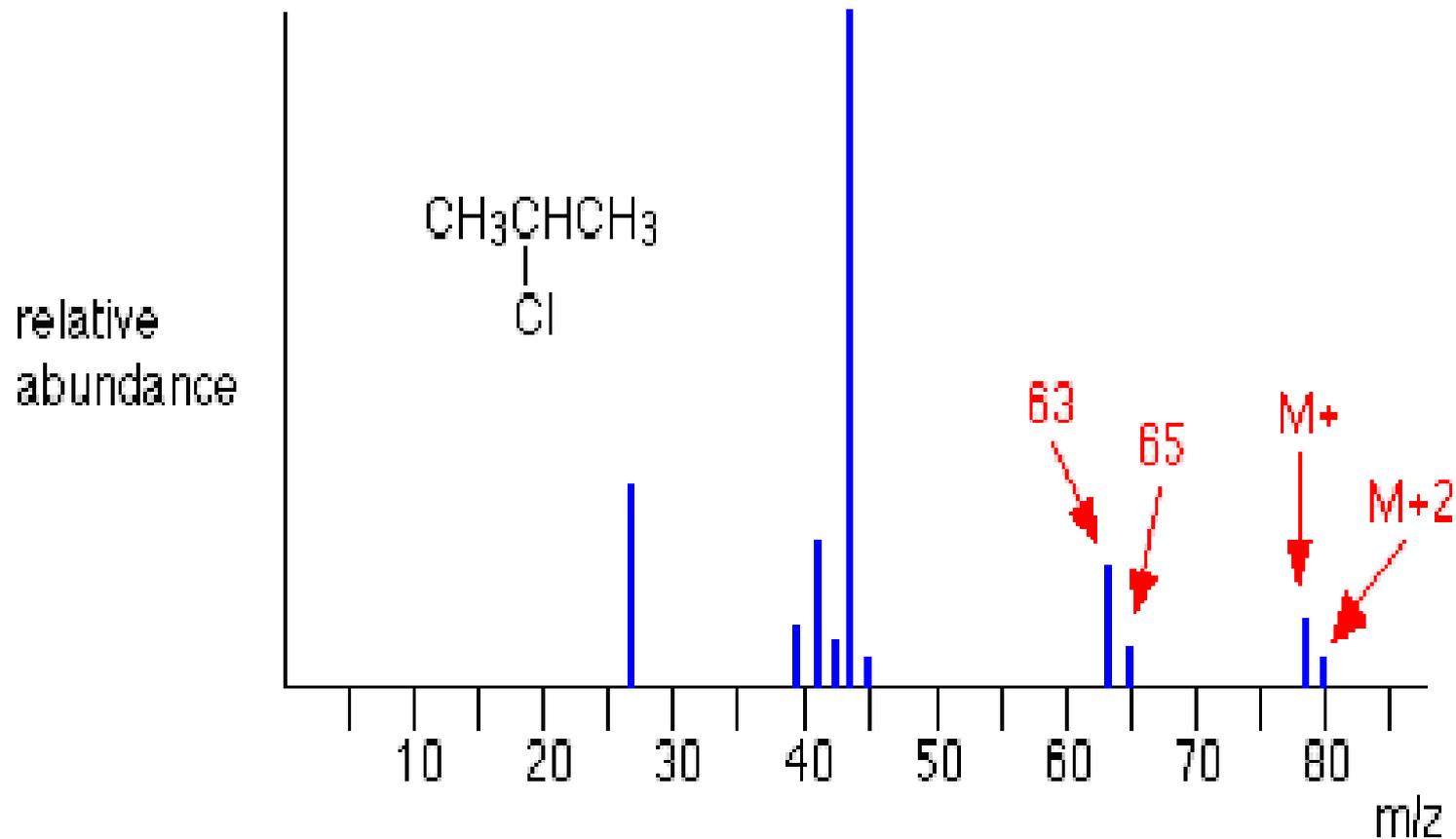
بعض التطبيقات على أطياف الكتلة



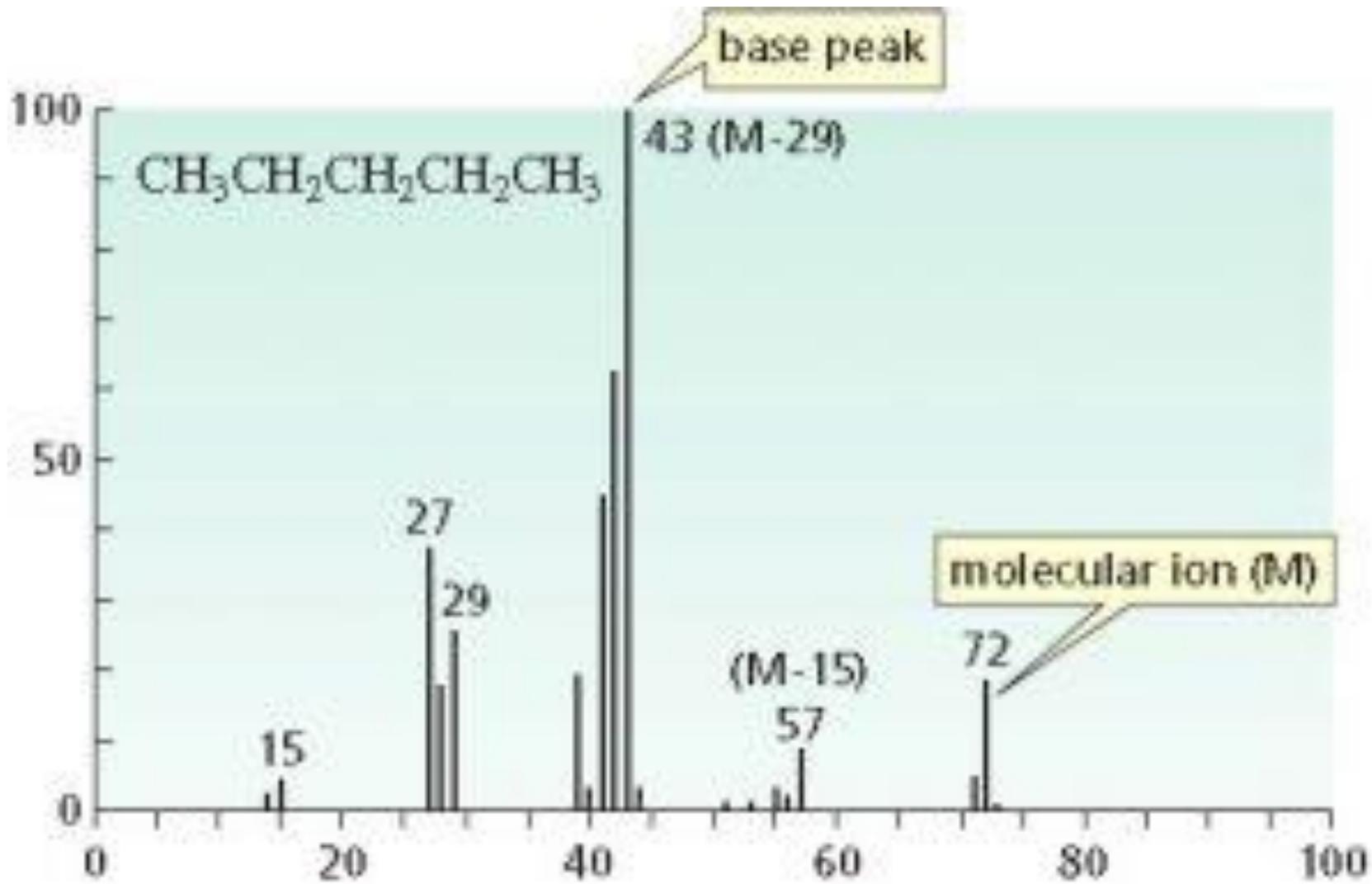
طيف الكتلة لمركب 2-methyl butane



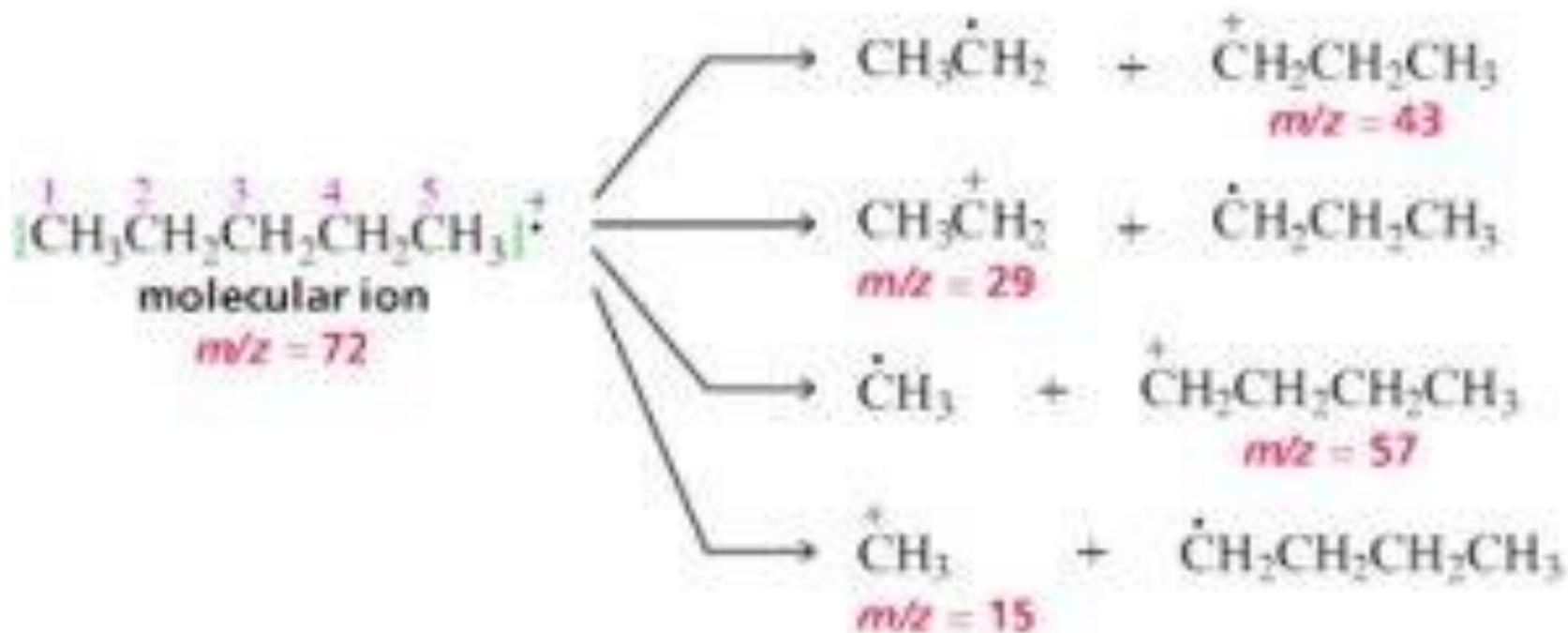
طيف الكتلة لمركب bromopropane

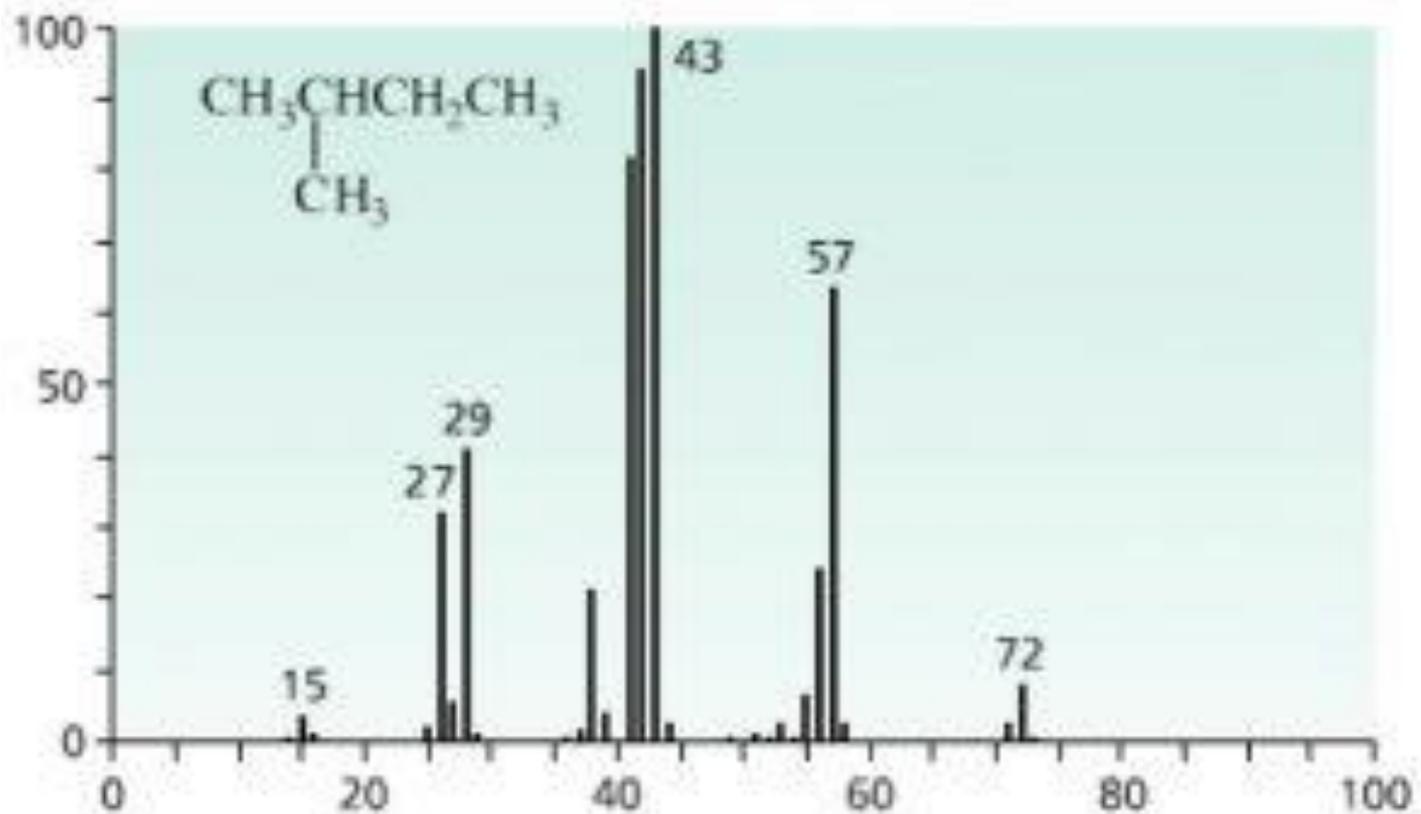


طيف الكتلة لمركب 2- Chloropropane

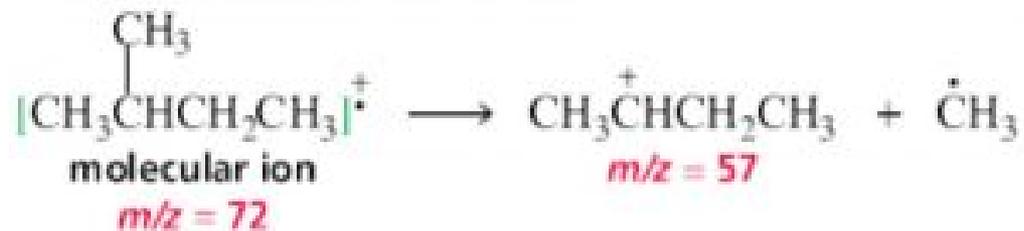


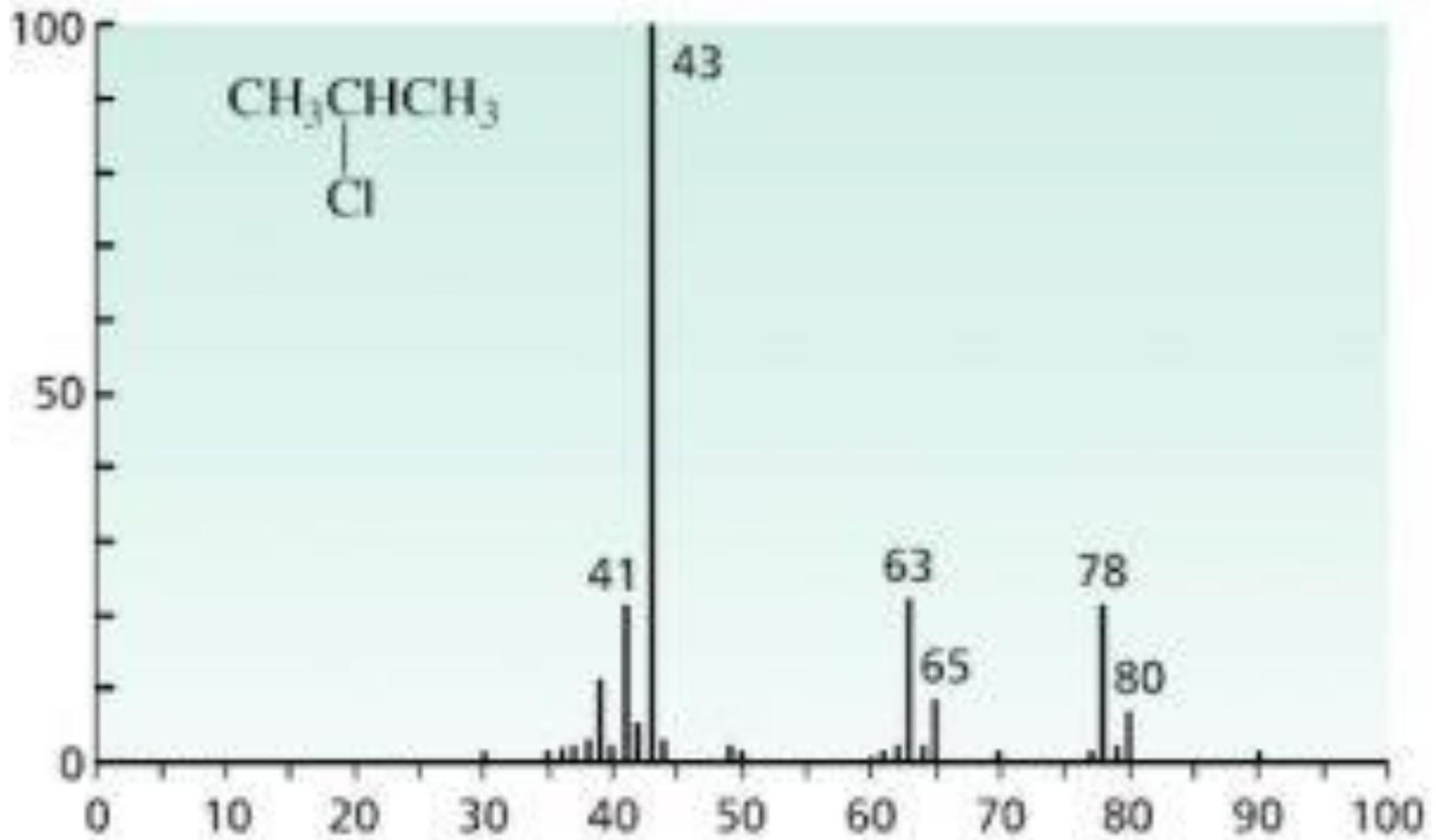
طيف مركب البنتان



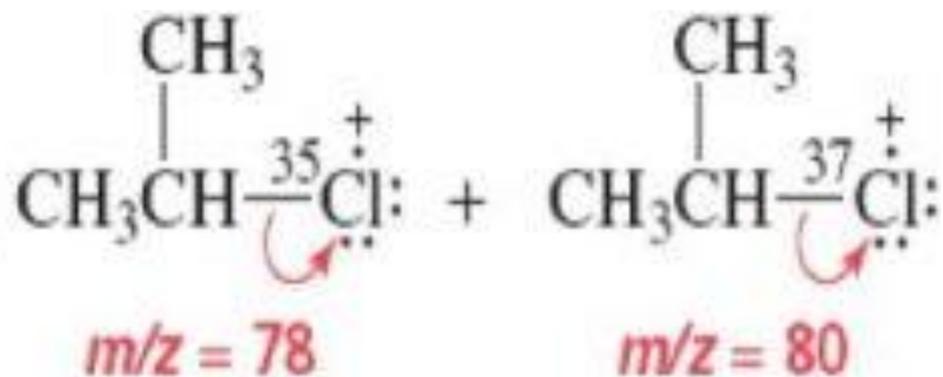


طيف مركب الأيزوبنتان

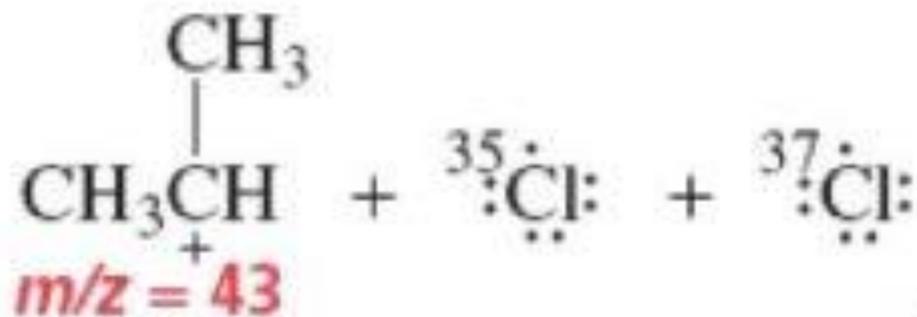


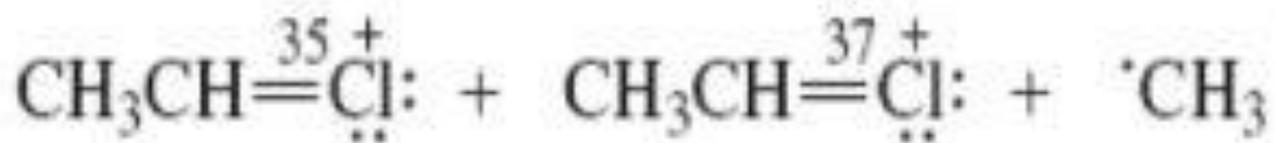


طیف مرکب ۲ - کلورو پنتان



↓
 heterolytic
 cleavage

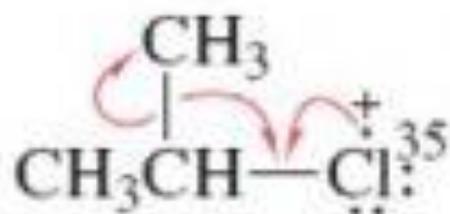




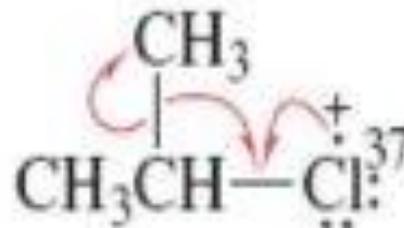
m/z = 63

m/z = 65

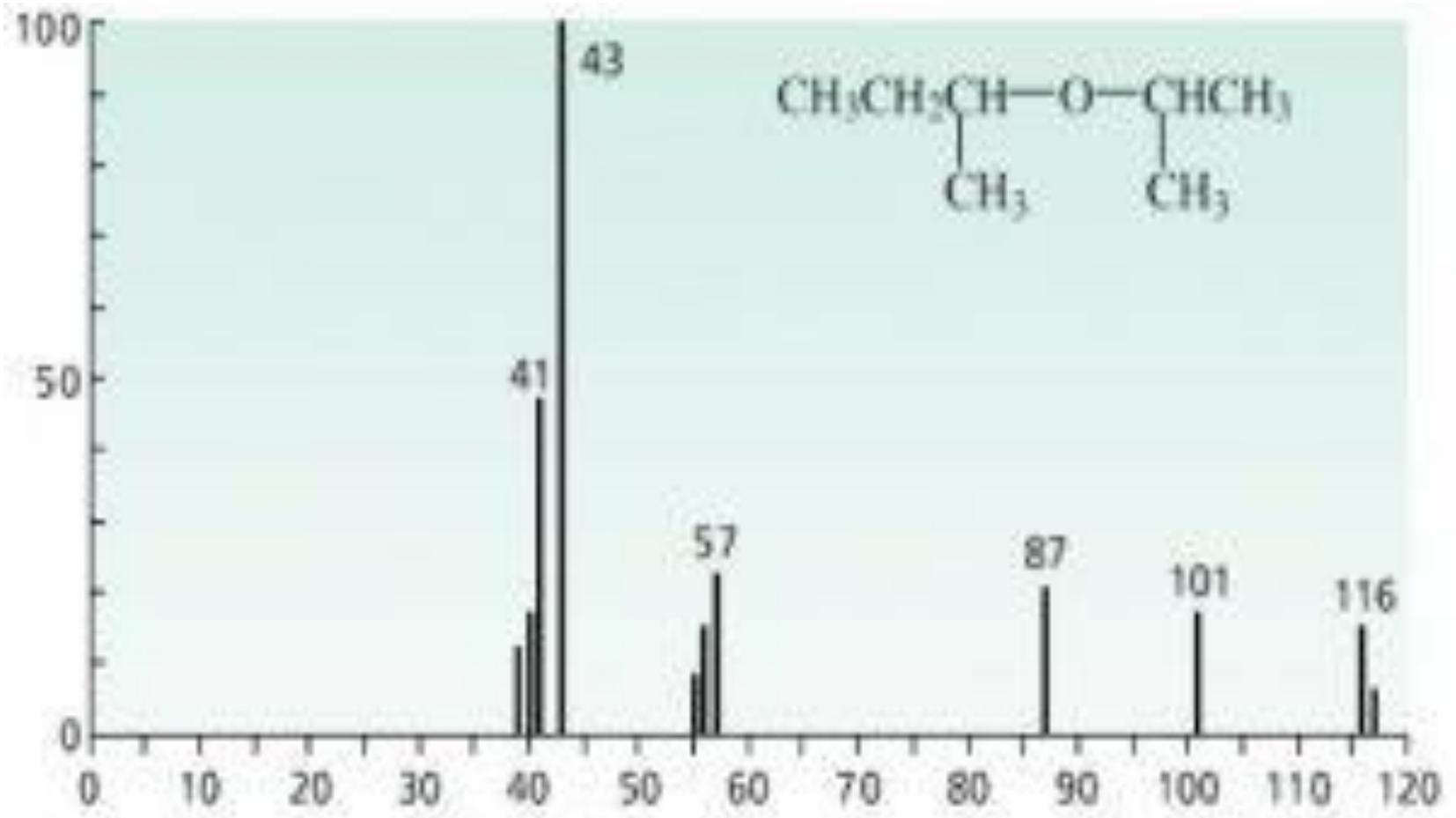
↑
homolytic
cleavage



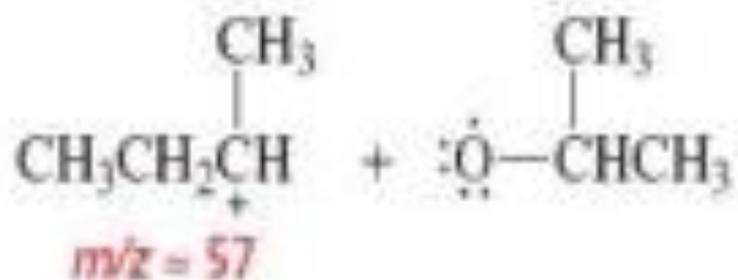
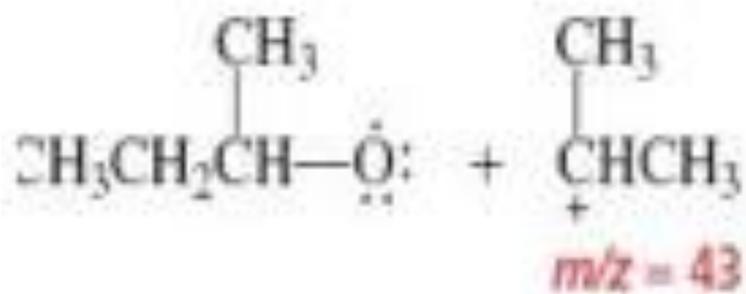
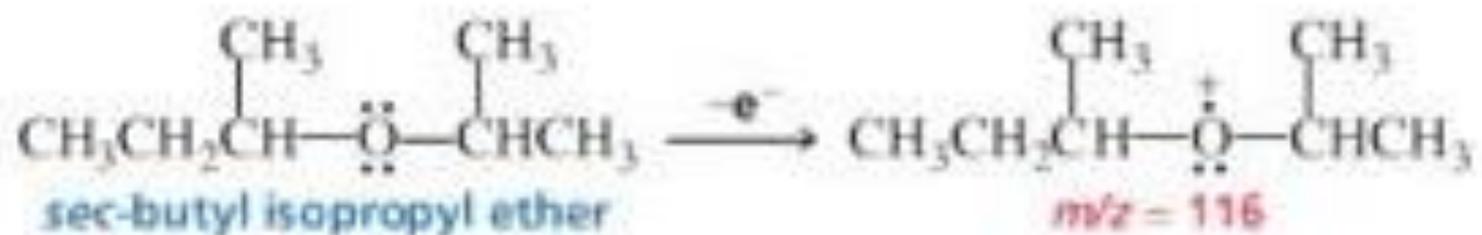
m/z = 78

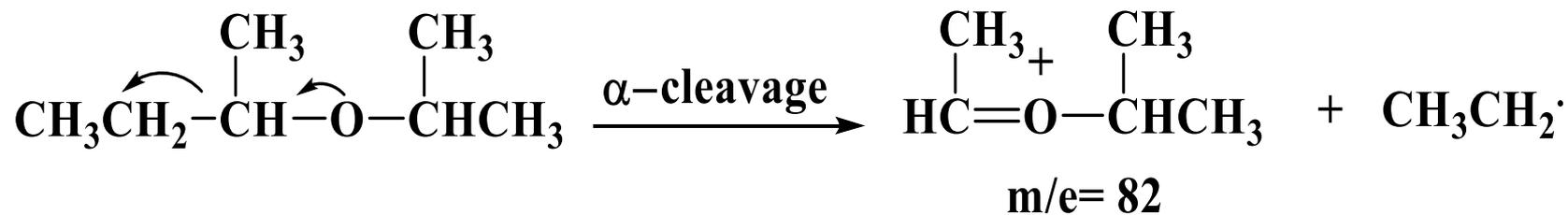
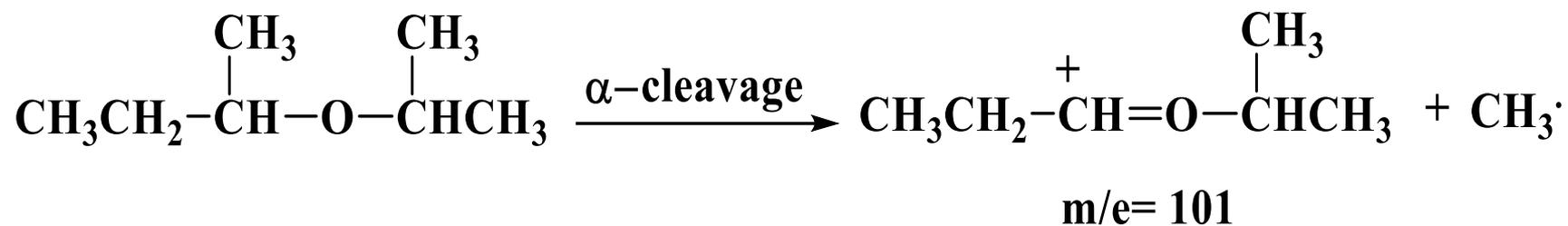


m/z = 80

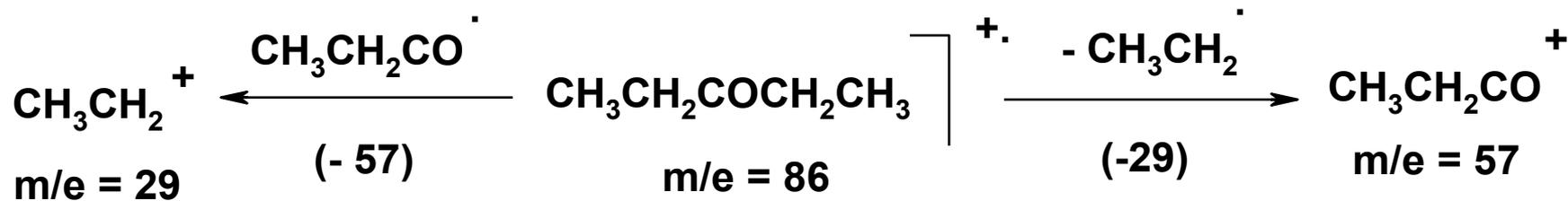
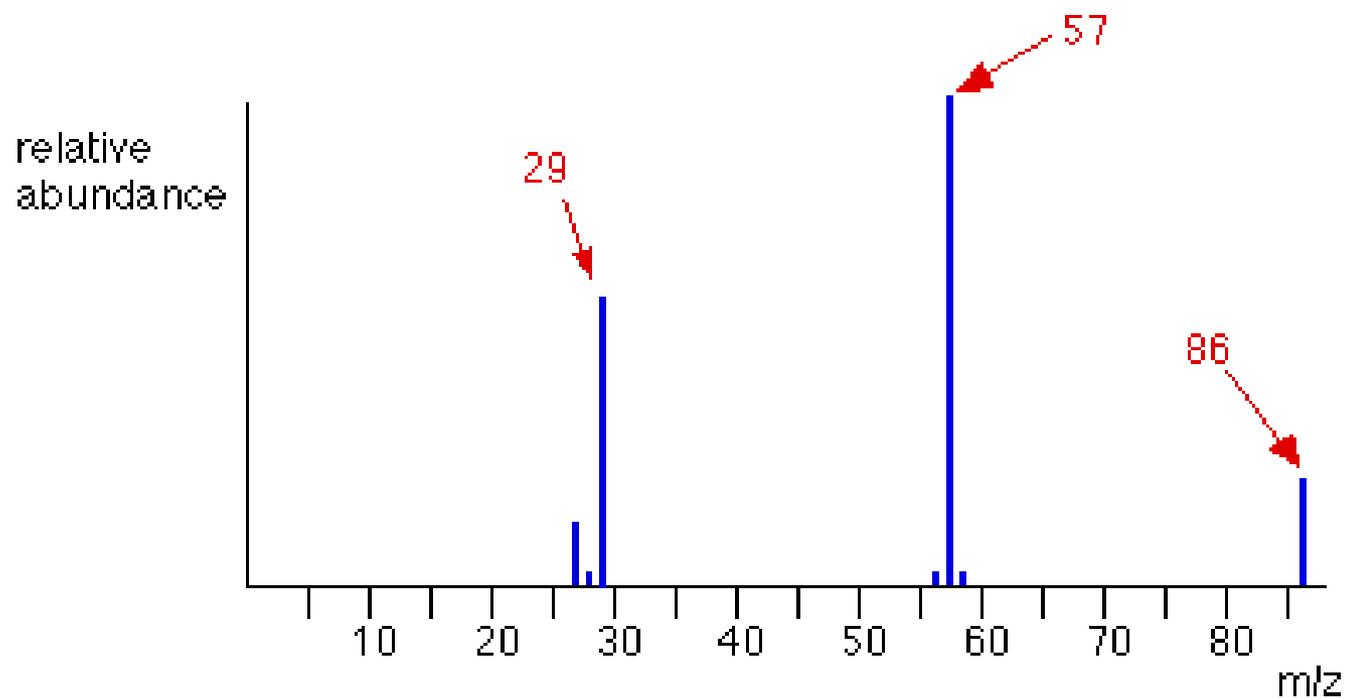


طيف تكسير اثير



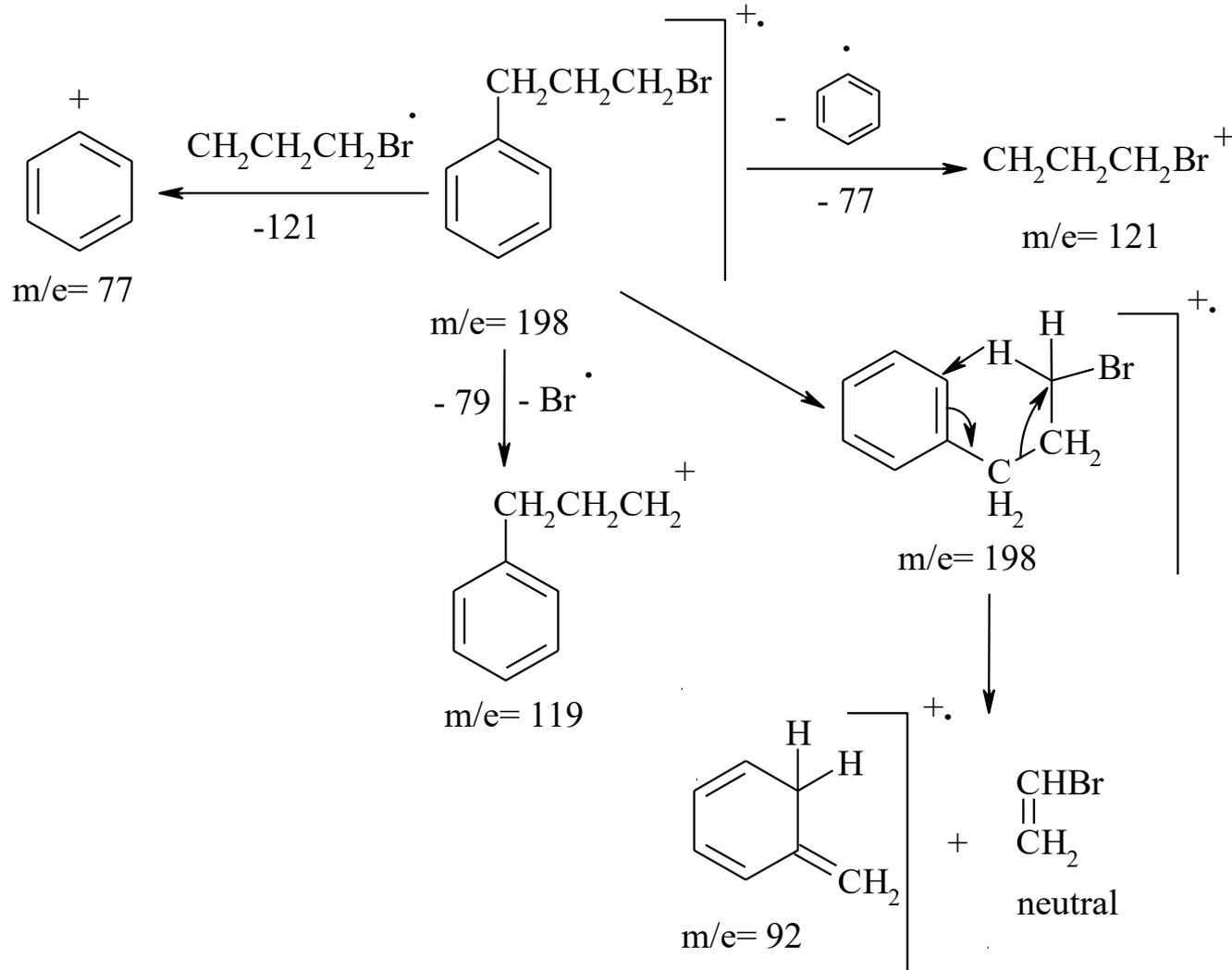


simplified mass spectrum of pentan-3-one - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$



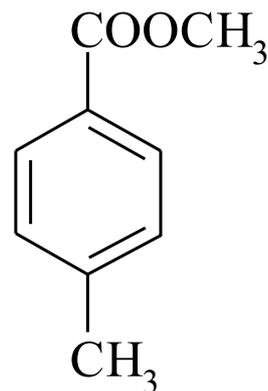
مسائل محلولة

- مركب صيغته الجزيئية $C_9H_{11}Br$ و عند عمل تحليل Mass له أعطى fragments كالتالي:- (77, 92, 119, 121, 198). إرسم الصيغة التركيبية المتوقعة لهذا المركب و وضح كيف تحصل على قيم التفسير المطلوبة.

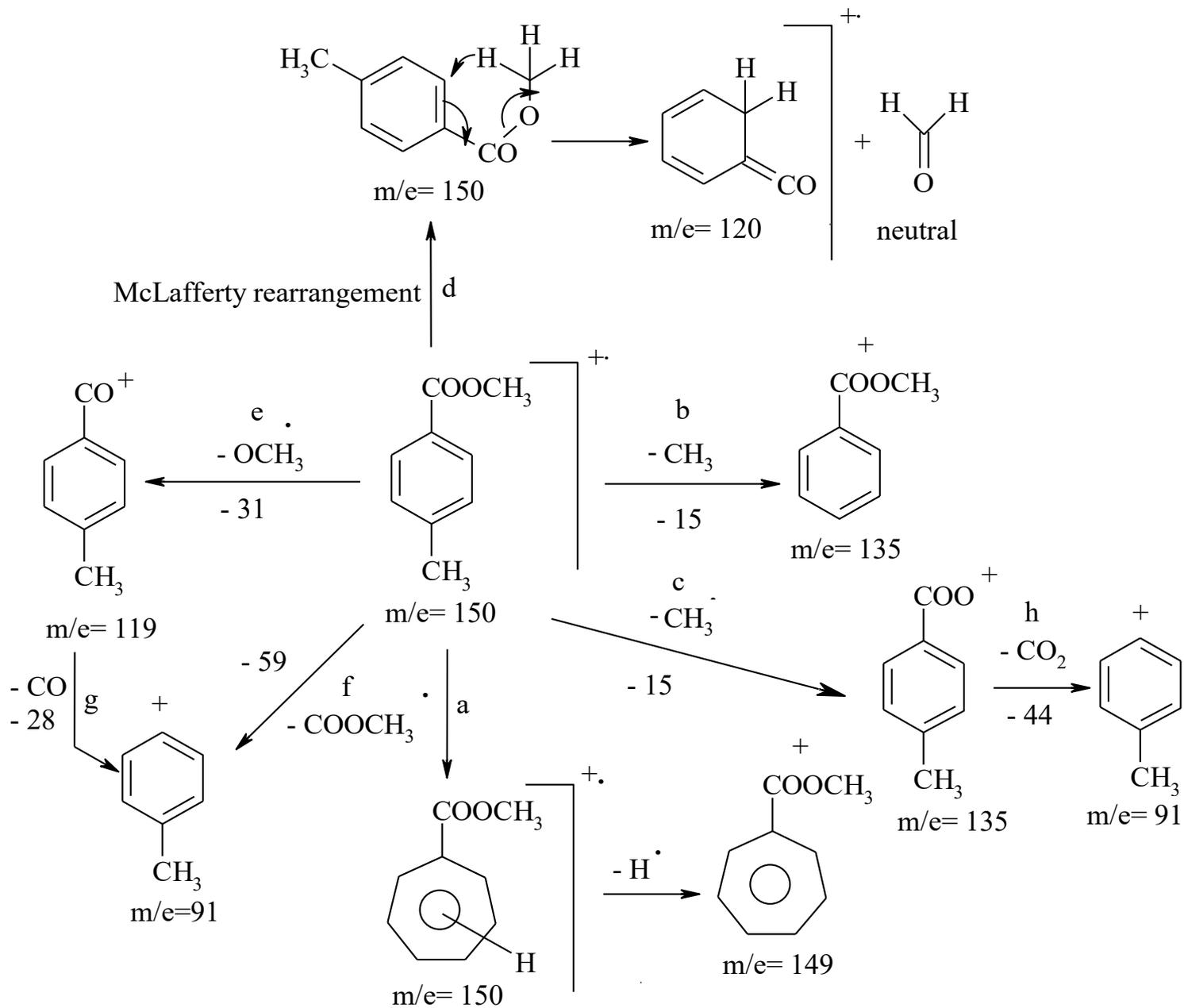


- مركب صيغة الجزيئية $C_9H_{10}O_2$ و عند عمل تحليل Mass له أعطى fragments كالآتي:-
- (150, 149, 135, 130, 121, 119, 91) و عند عمل ^1H-NMR أعطى signals كالآتي:-
 δ 1.9 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), δ 7.6 (dd, 4H) إرسم الصيغة التركيبية له و أجر له عملية التفسير.

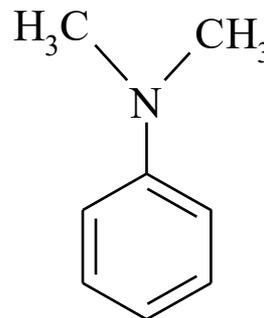
المركب هو



و تتم عملية التفسير له على النحو الآتي:



- مركب صيغته الجزيئية $C_8H_{11}N$ و عند عمل ^1H-NMR أعطى signals كالآتى
- At δ 1.3 (s, 6H) and at δ 7.2 (m, 5H). إستنتج شكل هذا المركب



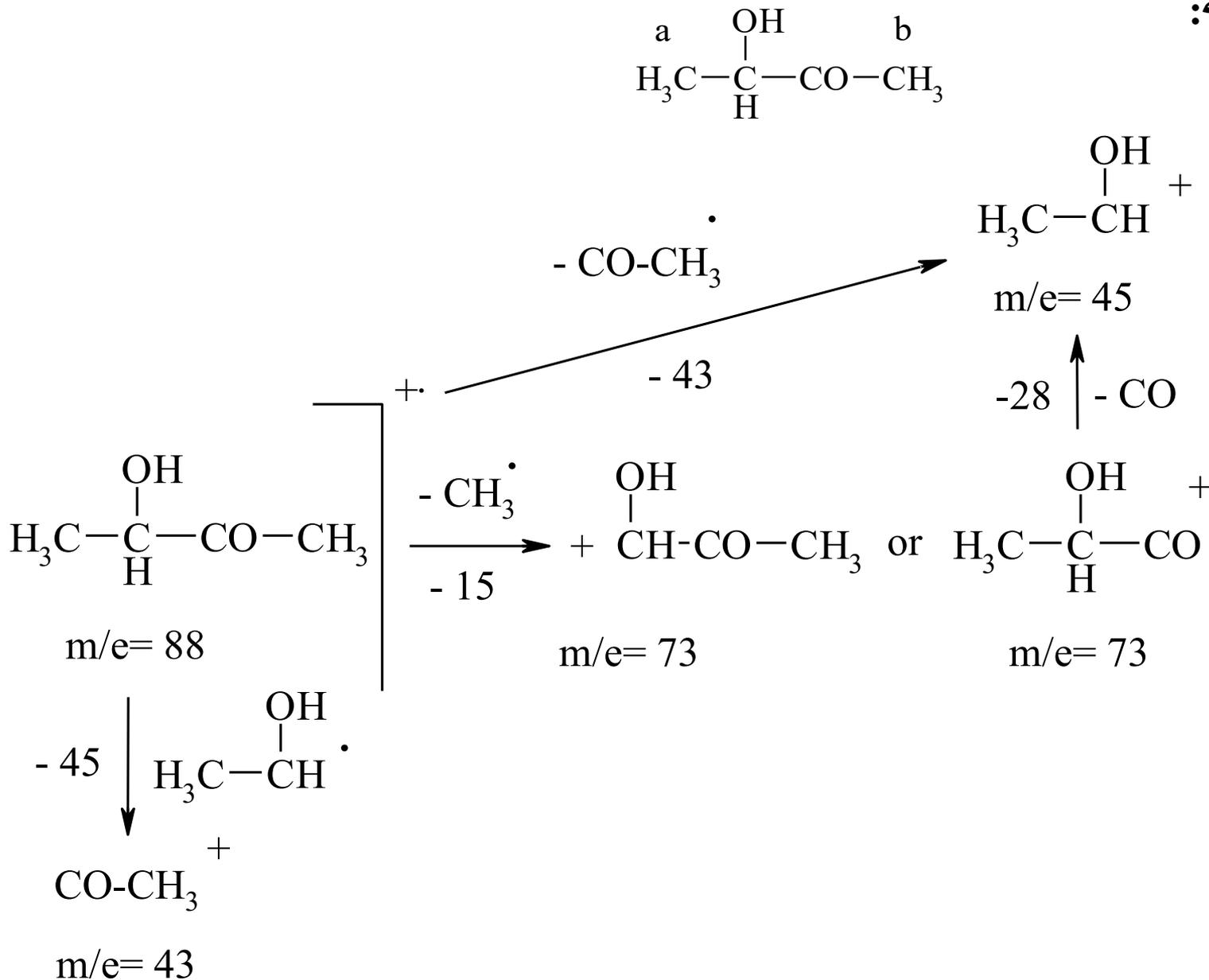
- مركب صيغته الجزيئية $C_4H_8O_2$ و عند عمل ^1H-NMR اعطى signals كالآتى:-
- At δ 1.0 (d, 3H); δ 1.4 (s, 3H); δ 3.6 (m, 1H); and δ 3.8 (d, 1H)
- و عند عمل تحليل Mass له حصلنا على القيم الآتية:- (88, 73, 45, 43) m/e
- وضح الآتى:

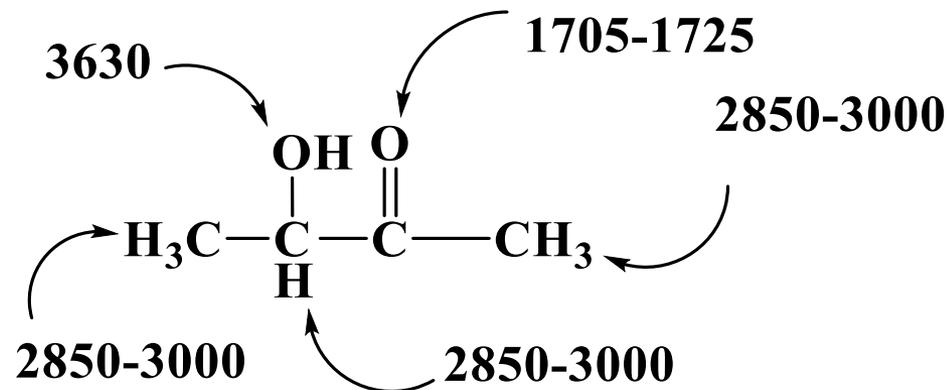
أ- الشكل المتوقع لهذا المركب.

ب- إجْرِ عملية التفسير للحصول على القيم السابقة.

ج- إذا تعرض هذا المركب للأشعة تحت الحمراء IR ما هي القيم المتوقعة الحصول عليها.

د- إحسب قيمة λ_{max} إذا تعرض هذا المركب للإشعة فوق البنفسجية UV.

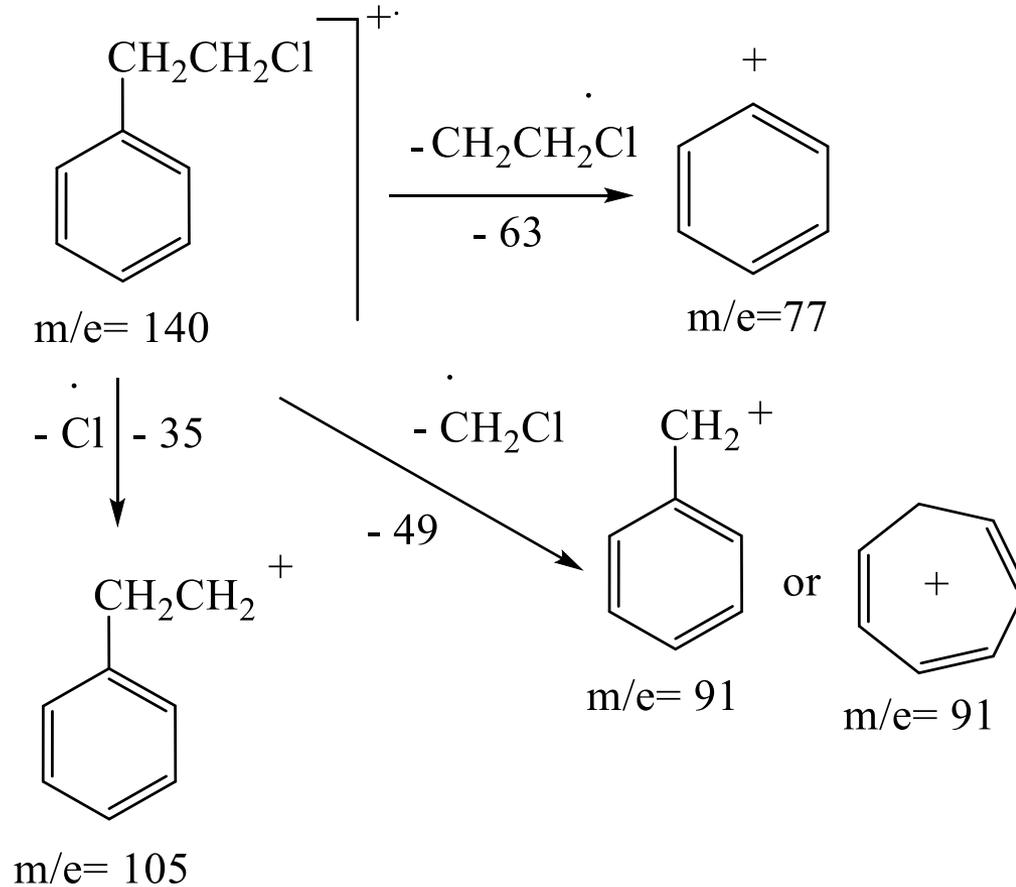




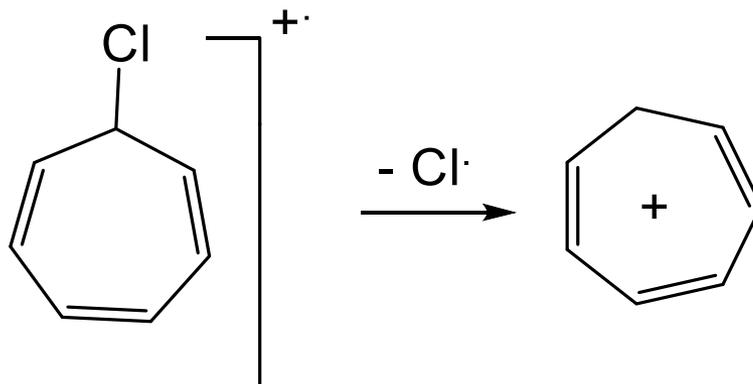
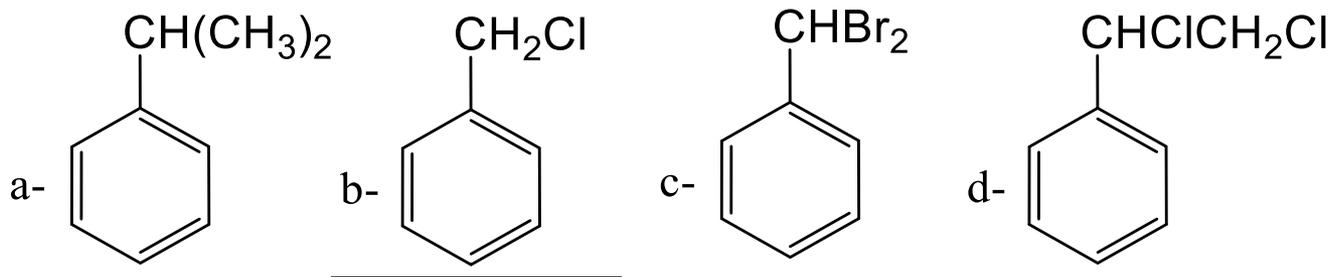
IR spectrum values

الأشعة فوق البنفسجية UV
 المركب بالفعل يحتوى على مجموعة كربونيل في سلسلة كربونية مفتوحة و لكنها ليست متبادلة مع
 رابطة مزدوجة لذلك لا يتم قياس UV له.

مركب صيغته الجزيئية C_8H_9Cl عند تكسيره أعطى القيم الآتية (105, 91, 77) الصيغة التركيبية المتوقعة له هي

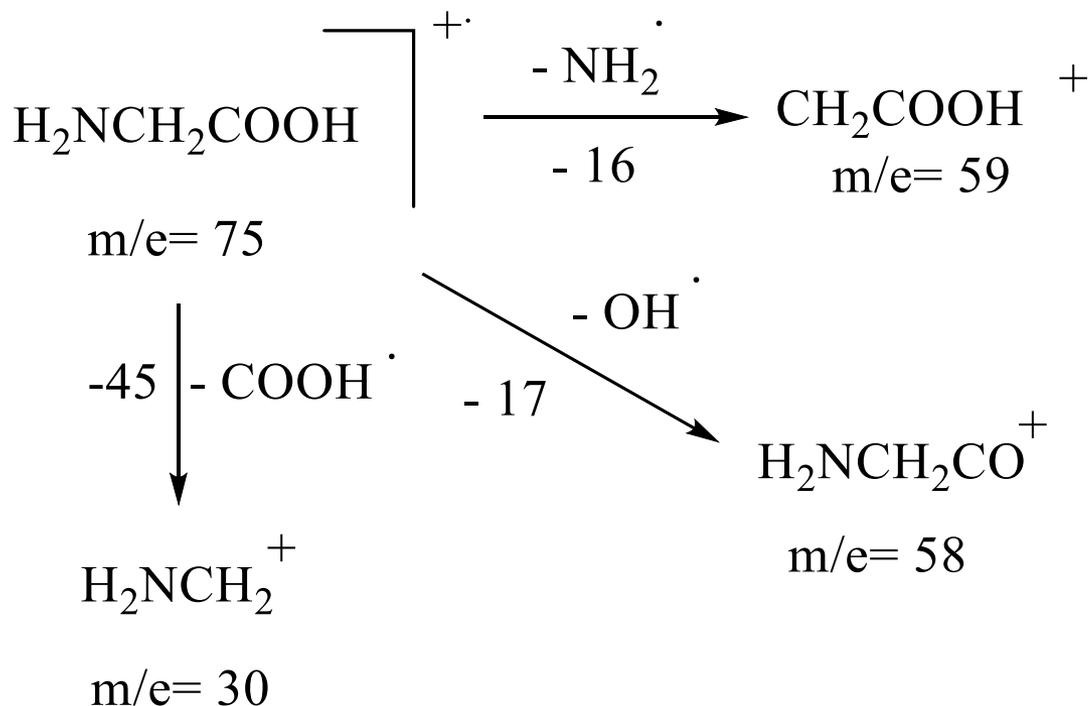


أيون التروبوليم يمكن الحصول عليه في المركب الآتي



مركب صيغته الجزيئية هي $C_2H_5NO_2$ عند تكسيره أعطى القيم الآتية (59, 58, 30) الصيغة التركيبية المتوقعة لهذا المركب هي

- a- CH_3CONH_2 b- $HOCH_2CONH_2$ c- H_2NCH_2COOH d- H_2NOCH_2COH



المراجع

[https://csci.tu.edu.iq/cd/images/Organic diagnosis 4.pdf](https://csci.tu.edu.iq/cd/images/Organic%20diagnosis%204.pdf)

https://www.google.com/search?lei=6BINYsipBvrl7_UPytqy0As&q=%D9%85%D8%B7%D9%8A%D8%A7%D9%81%D9%8A%D8%A9%20%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9%20%D8%AA%D8%AD%D8%AA%20%D8%A7%D9%84%D8%AD%D9%85%D8%B1%D8%A7%D8%A1%20ppt&ved=2ahUKEwjIvfjtv4T2AhX68rsIHUqtDLoQsKwBKAB6BAg9EAE&biw=1366&bih=657&dpr=1

<http://repository.sustech.edu/bitstream/handle/123456789/9385/%D8%A7%D9%84%D8%A8%D8%AD%D8%AB.pdf?sequence=3>

e=download&nonce=6a1j6juhdn6ji&user=13435027458541517723Z&hash=7fo1911q3pr2fli3igk730bs6d3d9fq6

https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_3_19943_1622.pdf

<https://www.google.com/search?q=types+of+vibrations+occur+s+to+CO2+by+infra+red+photos&tbm=isch&source=iu&ictx=1&vet=1&fir=Xv8eudhnuhkjOM%252CzC52caufklK CkM%252C %253BNUMjJemHJKLaQM%252CpES3Z8 v9aRuwxM%252C %253BspbQ9 XlhhsQnM%252CgJN UXLHftsHS0M%252C %253BddUukHfGKnkH-M%252CqVUrKi1fPXuTWM%252C %253BWCqTmr85 a4oeAM%252Cn7TducS zA5LvM%252C %253BeYrzDf 4 Z3oSwM%252CtgTZN7Sdk 9JUM%252C %253BjMw 0- VC108EmUM%252Cyt6mUQDDXdcwmM%252C %253 B5HdFfW0gpulrwM%252CdI5emNHfFOnuIM%252C %253BP19 OK2x YQRUM%252CaJuIzKOYXkYciM% 252C %253BkYCVz04rd1I8NM%252CdrFS4zthRS5bH M%252C &usg=AI4 - kThP 3qvAtfXAFajfytVgDChX9ITQ&sa=X&ved=2ahUK Ewix1O3K- Yj2AhUQxoUKHWDwDxoQ9QF6BAgGEAE#imgrc=P19 OK2x YQRUM&imgdii=h-unZT4JPWYi4M>

<http://www.aspu.edu.sy/laravel-filemanager/files/18/4-%20%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9%20%D9%81%D9%88%D9%82%20%D8%A7%D9%84%D8%A8%D9%86%D9%81%D8%B3%D8%AC%D9%8A%D8%A9.pdf>

<http://chemidept.com/upload/upfile/ar/106.pdf>

https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/047/40047958.pdf

https://www.google.com/search?q=UV+REGION&tbm=isch&source=iu&ictx=1&vet=1&fir=q9tK4CwmOMf02M%252Cg17kXCmc8ou9FM%252C_%253Bw32-0D5AkujQBM%252CN2P-GnQMiWM1FM%252C_%253Bd1yjkwsjTZ2TcM%252CVQkT0sZsbvTvQM%252C_%253BVdlbTytFTfRpJM%252CT8lQuiDBU8tteM%252C_%253BS0Srih0LB9P7FM%252CnteBosYspiF-eM%252C_%253B1sATvnxbr_QX0M%252C2wGTzrUIO6nHbM%252C_%253BPeob9h-QiueyaM%252CenZ7by9SoTeOfM%252C_%253B51aDOvaHNZGmeM%252CO3n86NN2WrVPUM%252C_%253BvUsczfNqJkR1qM%252CsuU8RtjKk-zEhM%252C_%253BtWPbocSZLYqG0M%252Cjxs1VkNchjN-IM%252C_&usg=AI4_-kSsMIDCVYdVD60m2UsyD0m_MrmfvA&sa=X&ved=2ahUKEwi3iqzr9Yn2AhUBSxoKHRRqAoAQ9QF6BAgqEA#imgrc=q9tK4CwmOMf02M

<https://mawdoo3.com/%D9%85%D8%A7%D9%87%D9%88%D9%85%D8%B5%D8%AF%D8%B1%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9%D9%81%D9%88%D9%82%D8%A7%D9%84%D8%A8%D9%86%D9%81%D8%B3%D8%AC%D9%8A%D8%A9>

<https://www.google.com/search?q=%D9%85%D8%B7%D9%8A%D8%A7%D9%81+%D8%A7%D9%84%D8%A7%D8%B4%D8%B9%D8%A9+%D9%81%D9%88%D9%82+%D8%A7%D9%84%D8%A8%D9%86%D9%81%D8%B3%D8%AC%D9%8A%D8%A9&oq=%D9%85%D8%B7%D9%8A%D8%A7%D9%81+%D8%A7%D9%84%D8%A7%D8%B4%D8%B9%D8%A9+%D9%81%D9%88%D9%82+%D8%A7%D9%84%D8%A8%D9%86%D9%81%D8%B3%D8%AC%D9%8A%D8%A9&aqs=chrome..69i57j0i22i30l6.13920j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>

<https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AD%D8%A7%D9%85%D9%84%D8%A7%D9%84%D9%84%D9%88%D9%86>

[%B7%D9%8A%D8%A7%D9%81-%D8%A7%D9%84%D8%A8%D8%AD%D8%AB.pdf](#)

<http://damascusuniversity.edu.sy/pharm/FCKBIH/14-Structure%20determination%20NMR%20spectroscopy.pdf>

<https://hama-univ.edu.sy/newsites/pharmacy/wp-content/uploads/2017/06/Lect-3.pdf>

<https://egyresmag.com/%D9%85%D8%B7%D9%8A%D8%A7%D9%81-%D8%A7%D9%84%D9%83%D8%AA%D9%84%D8%A9/>

<http://qu.edu.iq/repository/wp-content/uploads/2017/04/%D8%B3%D8%A7%D8%B1%D8%B1%D8%A9.pdf>