
مطيافية الأشعة تحت الحمراء

[Document subtitle]

المرحلة الثالثة- كيمياء

اعداد

امينه نعيم صيوان

محتويات المحاضرة

- مقدمة حول الأشعة تحت الحمراء
- امتصاص الأشعة تحت الحمراء
- أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations
- العوامل المؤثرة على تردد حزمة الأشعة تحت الحمراء
- طيف الأشعة تحت الحمراء The Infra- red Spectrum

مقدمة حول الأشعة تحت الحمراء

الأشعة تحت الحمراء **Infrared Radiation** هي أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا مثل الفرن أو المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من اجسامنا وهي الأشعة 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.

يجب التأكيد على نقطة هامة وهي أن الأشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الرموت كالتزول للتحكم بالأجهزة عن بعد. العديد من الأشياء تصدر أشعة تحت الحمراء مثل جسم الإنسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الأشعة لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام أجهزة خاصة تمكن الإنسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الأشعة.

وتقسم الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو الآتي:

١- الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون

الأحمر

٢- الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared وهي التي تكون الأقرب إلى أشعة المايكروويف

٣- الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين.

امتصاص الأشعة تحت الحمراء

إن مطيافية الأشعة تحت الحمراء تعني قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية (mid-infrared) وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من 200-4000 μm (2.5-50 μm) (cm^{-1}). الوحدة المستخدمة في أطيف IR هي (cm^{-1}) ، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1 سم.

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، يحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات المادة أي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيئة، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الأواصر الكيميائية، أو تغير في الزوايا بين الروابط في الجزيئة، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات.

انواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

هناك نوعان من الاهتزازات الجزيئية :

اهتزازات المط (stretching vibrations) و اهتزازات الانحناء (bending vibrations)

١- اهتزازات المط **Stretching vibrations** : هي حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان

المسافة الذرية البينية تزداد او تقل وتقسم اهتزازات المط الى نوعين:

أ- اهتزازات مط بسيط او معزول isolated stretching : هذا النوع يشمل مط اصرة واحدة فقط، مثل

الاصرة المفردة في جزيئة حامض الهيدروكلوريك HCl او الاصرة الكربونيلية C=O في الاسيتون.

ب- اهتزازات مط مزدوجة Coupled stretching : هذا النوع يشمل مط اصرتين او اكثر في نفس الوقت ،

مثل مط الاصرتين في مجموعة المثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين اي

اصرتين وهنا يحدث نوعين من اهتزازات المط المزدوج:

● اهتزاز مط مزدوج متماثل Symmetrical stretching : وفيه يحدث تمدد او انكماش للاصرتين في نفس الوقت.

● اهتزاز مط مزدوج غير متماثل Asymmetrical stretching : وفيه تتمدد احدى الاواصر بينما تنكمش الاخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة

٢- اهتزازات الانحناء Bending vibrations

وهي الاهتزازات التي يتغير فيها زوايا الاواصر (الزاوية بين الاصرتين) مما يؤدي الى حركة الذرات في

اتجاه اخر غير اتجاه محور الاصرة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الاصرتين او خارج مستوى

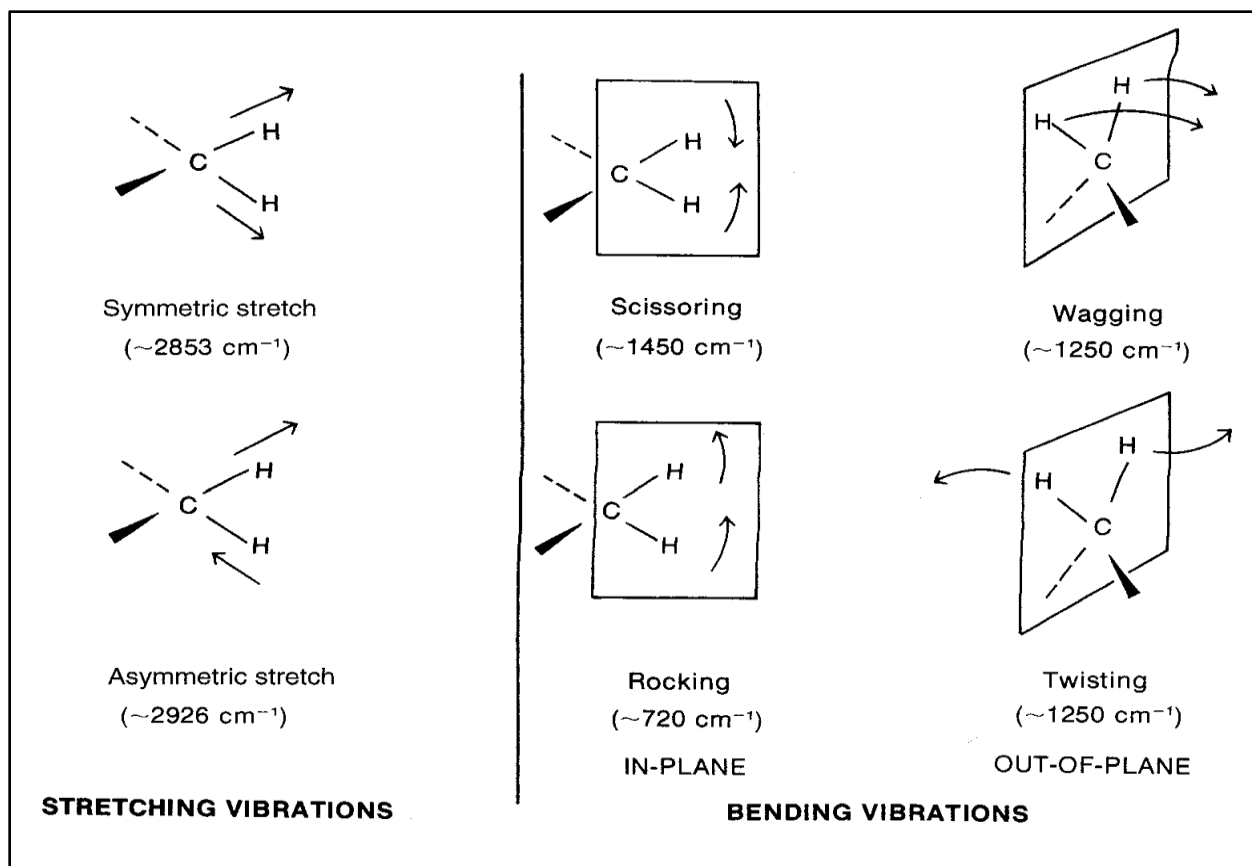
الاصرتين وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى اربعة انواع :

أ- اهتزاز تارجي Rocking : حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الامام في نفس مستوى الاتزان.

ب- اهتزاز مقصي Scissoring : حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبهه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان.

ت- اهتزاز ارتجاعي wagging : حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الامام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة واواصرها.

ث- اهتزاز التوائي twisting : حيث تلف الذرات حول الاصرة بينها وبين باقي الجزيئة خارج مستوى الاتزان.



شكل (1): انواع اهتزازات المط والانحناء

ان مواقع الحزم التقريبية يمكن الحصول عليها حسابيا من المعادلة المشتقة من قانون هوك وهي :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad \text{where } M_1 \text{ and } M_2 \text{ are atomic weights}$$

$$K = \text{force constant in dynes/cm [1 dyne} = 1.020 \times 10^{-3} \text{ g]}$$

العوامل المؤثرة على تردد حزمة الأشعة تحت الحمراء

ان اهم العوامل التي تحدد تردد الاهتزاز والامتصاص هي

١- الكتل الذرية للذرات المتناصرة

٢- فردية الاصره المتمثله بثابت القوة k

كذلك يتاثر تردد الامتصاص بعدة مؤثرات اخرى من داخل الجزيئه وخارجها

١- التاثيرات الالكترونية

٢- طبيعة الذرات المجاوره واحجامها وساليبتها الكهربائيه

٣- التاصر الهيدروجيني

ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيئة على عدد الذرات المكونة لها وكذلك على التوزيع الفراغي

للجزيئة ، بمعنى هل الجزيئة خطية linear molecule او غير خطية nonlinear molecule.

حيث يمكن حساب الانتقالات الاهتزازية من العلاقات التالية:

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $3N-5$

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية = $3N-6$

حيث ان N هي عدد ذرات الجزيئة المهتزة

طيف الأشعة تحت الحمراء The Infra- red Spectrum

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضويه وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعاله الشائعه

كمجموعة كاربونيل والنتريل والهيدروكسيل الخ ، وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصره التي تربط

بين الذرتين فيما اذا كانت مفردة او مزدوجه ومعرفة نوع البروتونات المرتبطه بذرات الكاربون فيما اذا

كانت اليفاتيه او اروماتيه تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل

تقنيات UV, Mass, HPLC, C.H.N, NMR وغيرها.

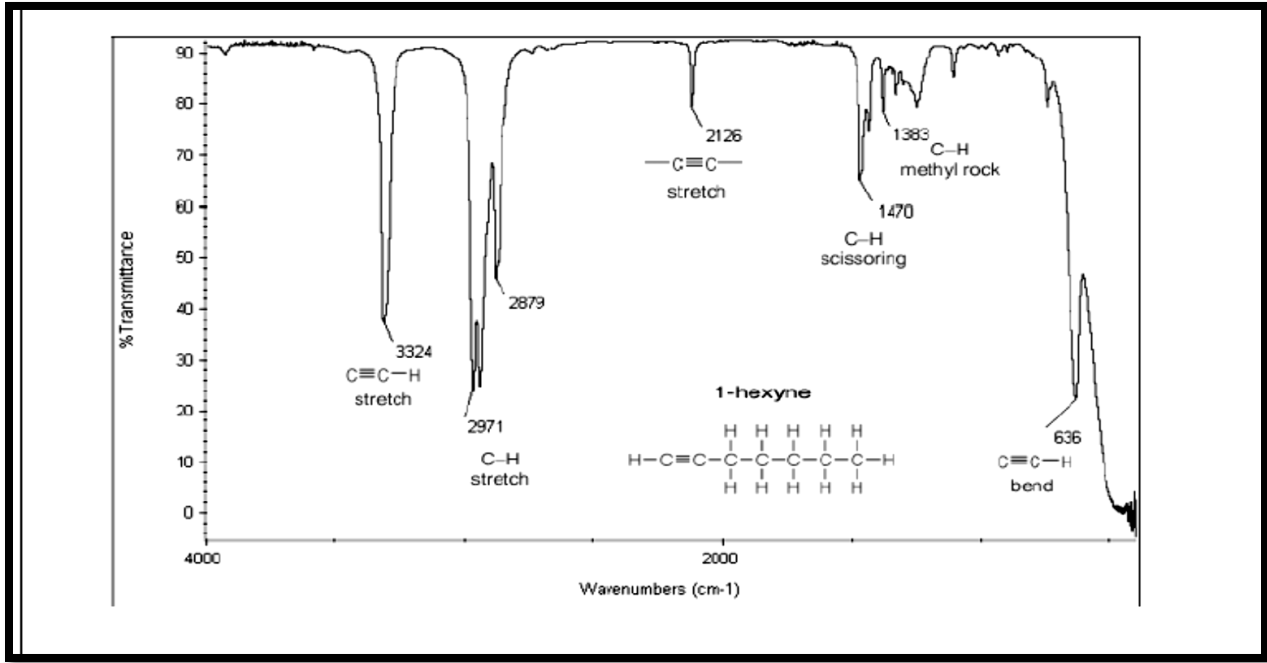
هنالك متطلبات اساسية يجب توافرها عند محاولة قراءة وتفسير طيف IR من اهمها :

١- صورة الطيف يجب ان تكون واضحة اي ان تكون القمم بشكل عام حادة وذات شدة مناسبة .

٢- التأكد من ان صورة الطيف لمركب تام النقاوة لان وجود الشوائب يعطي فرصة لظهور امتصاصات

تتداخل هي والامتصاصات الاساسية للمركب ثم تؤدي الى استنتاجات خاطئة عن تركيب المادة .

- ٣- يجب التأكد من معايرة الجهاز بشكل مضبوط قبل العمل به وذلك بالتأكد من ان ترددات امتصاصات المركبات العضوية في الموقع المتوقع لها دون ان تكون مزاحة الى اليمين او اليسار ، ويتم ذلك باستخدام فلم البولي ستايرين (polystyrene film) حيث ان مواقع تردد امتصاصاته معروفة .
- ٤- طريقة تهيئة النموذج يجب ان تكون معروفة كعرفة تركيز المذيب عند استخدامه وسمك الخلية ونوعها.

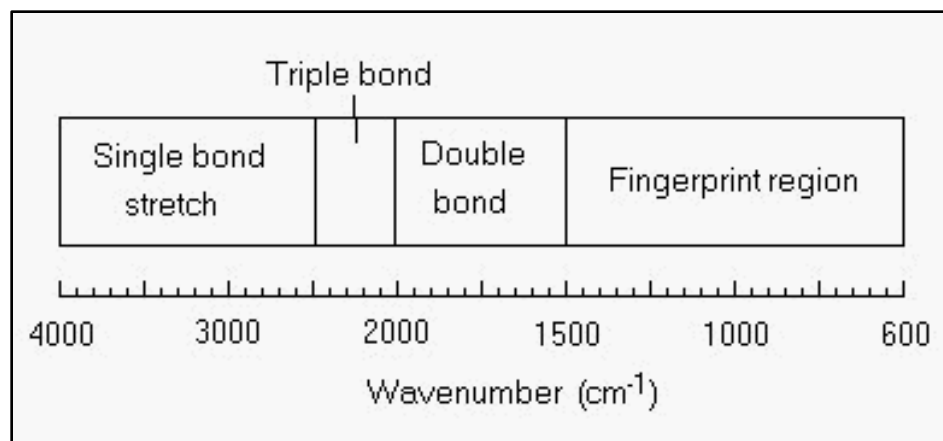


شكل (٢): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 1-Hexyne

ملاحظات هامة

- * اهتزازات الاواصر التي تصل الذرات الأخف تقع عند ترددات أعلى من تلك التي تصل ذرات أثقل .
- * اهتزازات الامتطاط تحتاج إلى طاقة أكبر (تردد أعلى) مما تحتاجه اهتزازات الانحناء.
- * أن تردد الاواصر الثنائية أكبر من تردد الاواصر الأحادية مع وجود نفس الذرات.
- * كلما زاد تركيب الجزيء تعقيداً كلما زاد عدد حزم الامتصاص في رسمه الطيفي الأمر الذي يجعل نسبة بعض الحزم الامتصاص إلى اواصر معينة أمراً بالغ الصعوبة ولكن ظهور حزم معينة في نسق معين في المنطقة ما بين 1500 - 715 تقريباً ، وهي المنطقة التي تسمى " منطقة البصمة او طبع الاصابع " يشكل دليلاً تشخيصياً على ما هية المركب .

سُميت منطقة البصمة بهذا الاسم وذلك تشبيهاً ببصمات الأصابع التي تميّز الشخص عن غيره فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والأخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.



شكل (٣): منطقة البصمة في طيف الاشعة تحت الحمراء

المصادر:

Silverstein, R. M; Bassler, G. C and Morrill, I. C.(1988)."Spectro Identification of Organic Compounds ",4th Ed, John Wiley and Sons , New York.



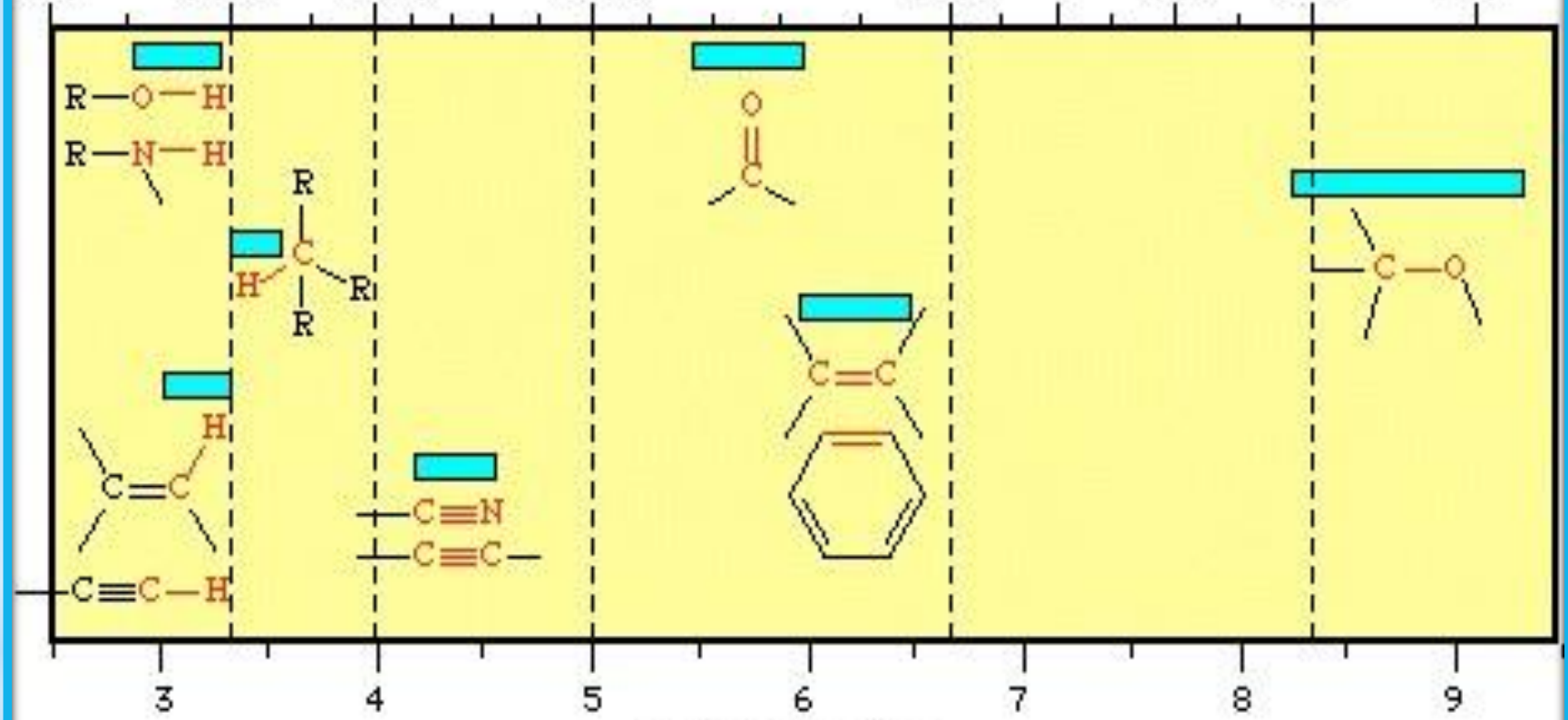
التشخيص العضوي النظري
كلية التربية الاساسية/ قسم العلوم
المرحلة الثالثة فرع الكيمياء
م.م أمينة نعيم صيوان



المحاضرة الثانية

Wave Number, cm^{-1}

4000 3000 2500 2000 1500 1300 1200 1100



Wavelength, microns

3 4 5 6 7 8 9

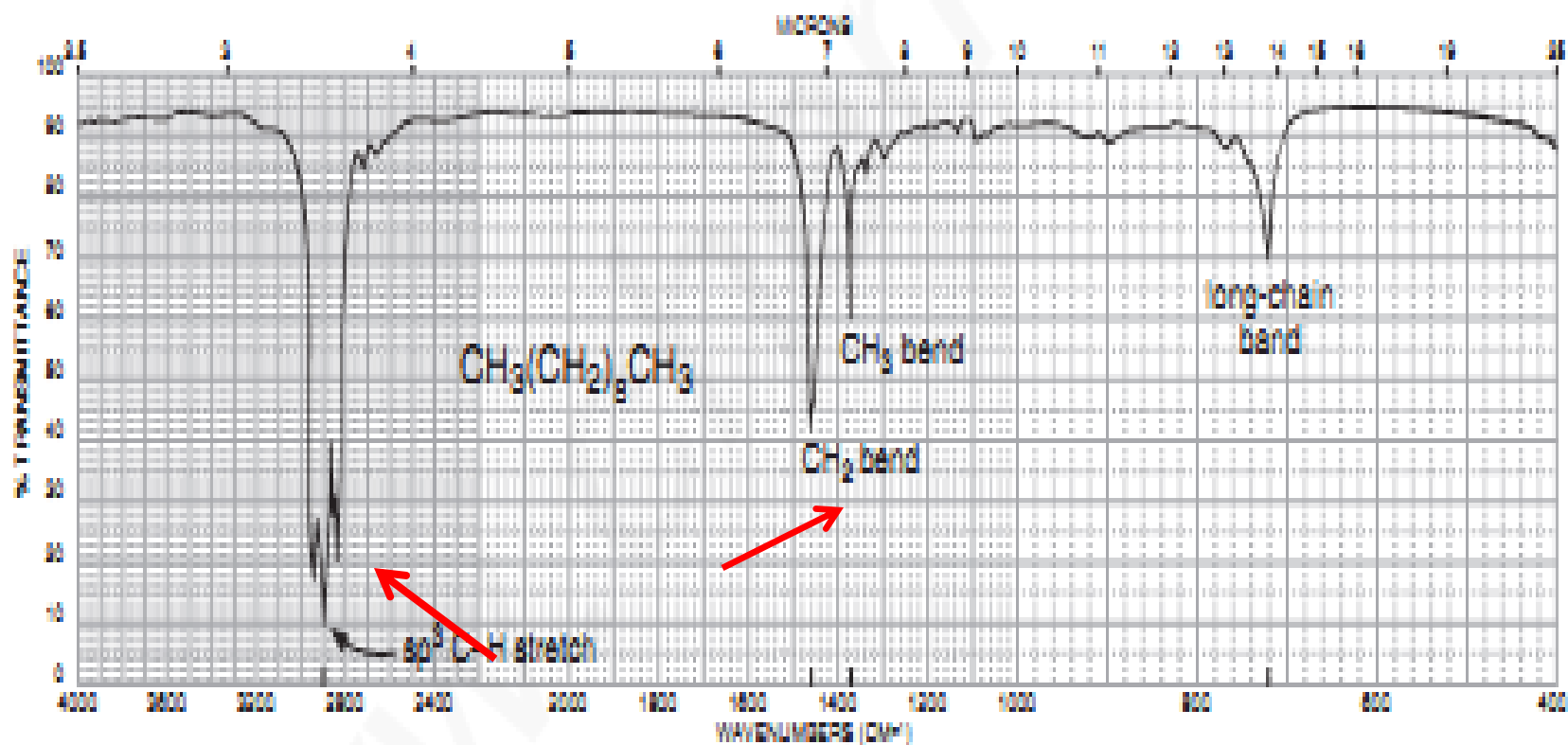
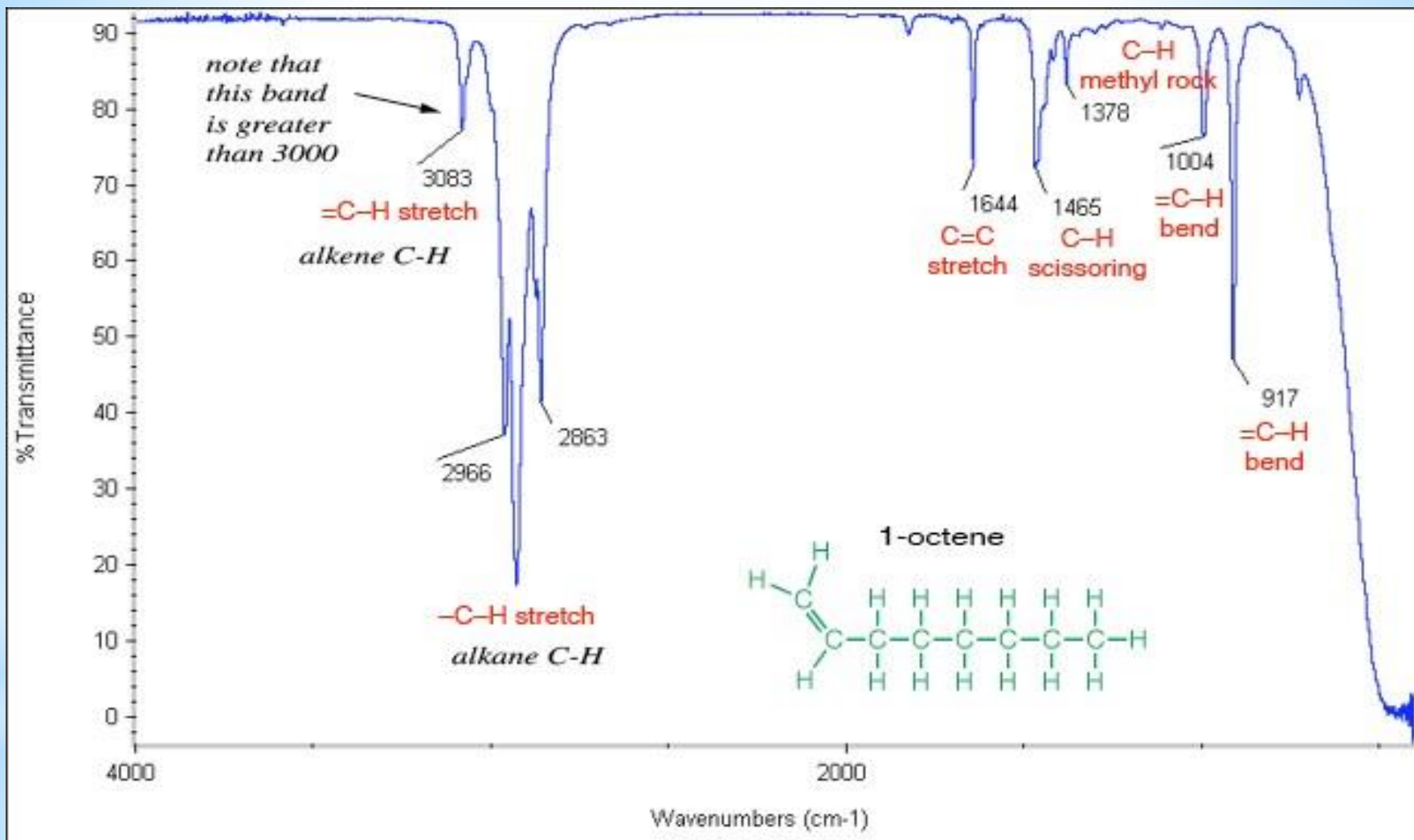


FIGURE 2.7 The infrared spectrum of decane (neat liquid, KBr plates).



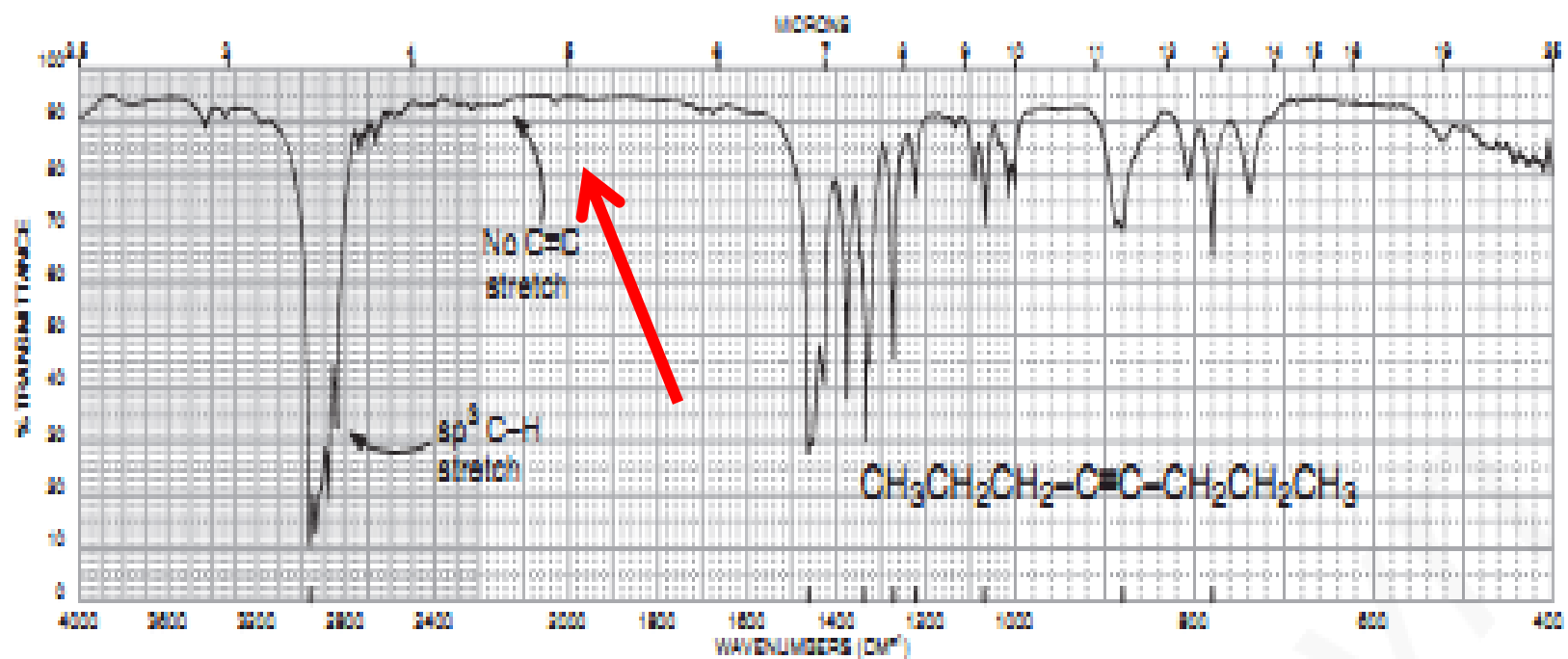
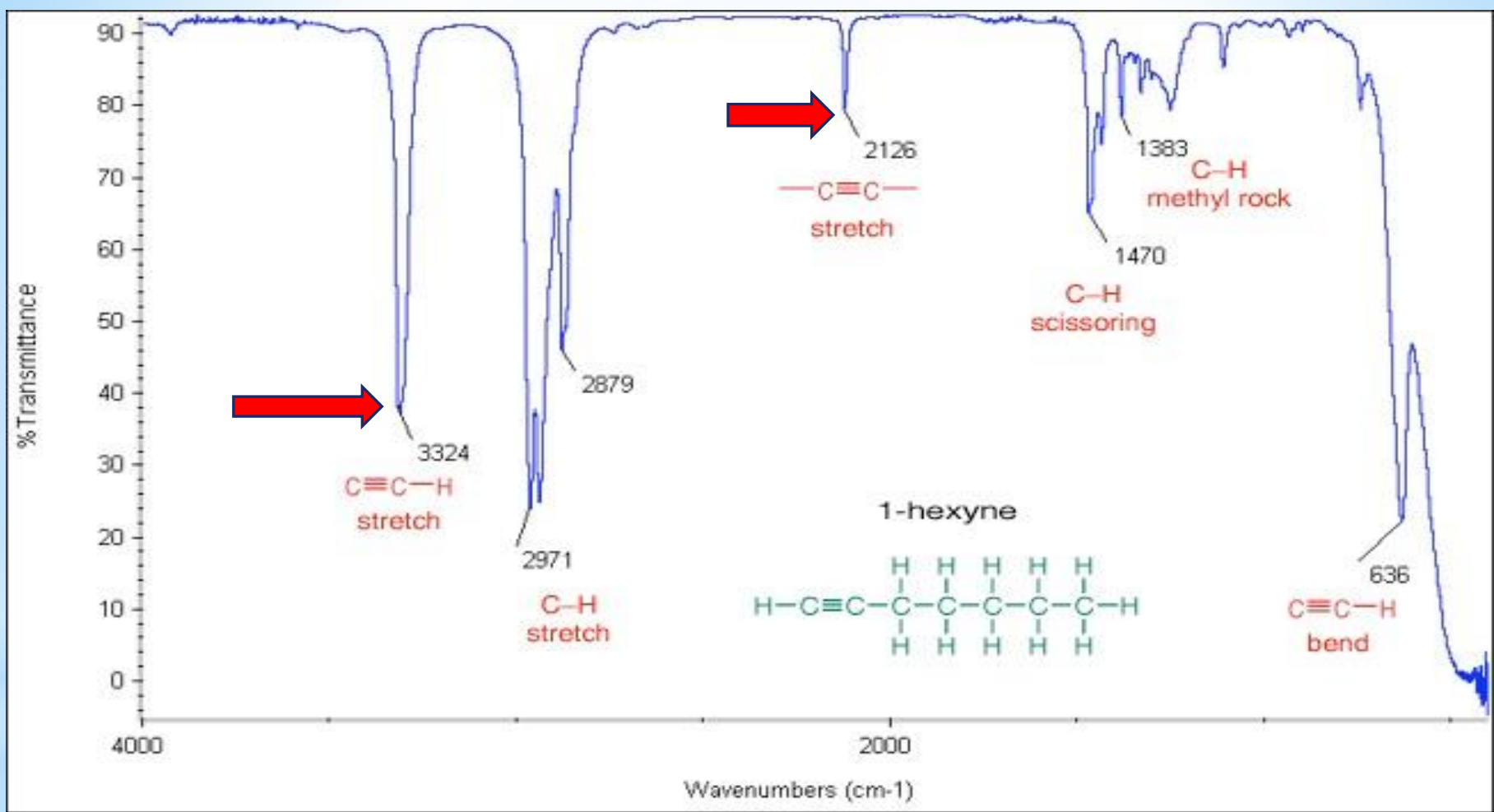
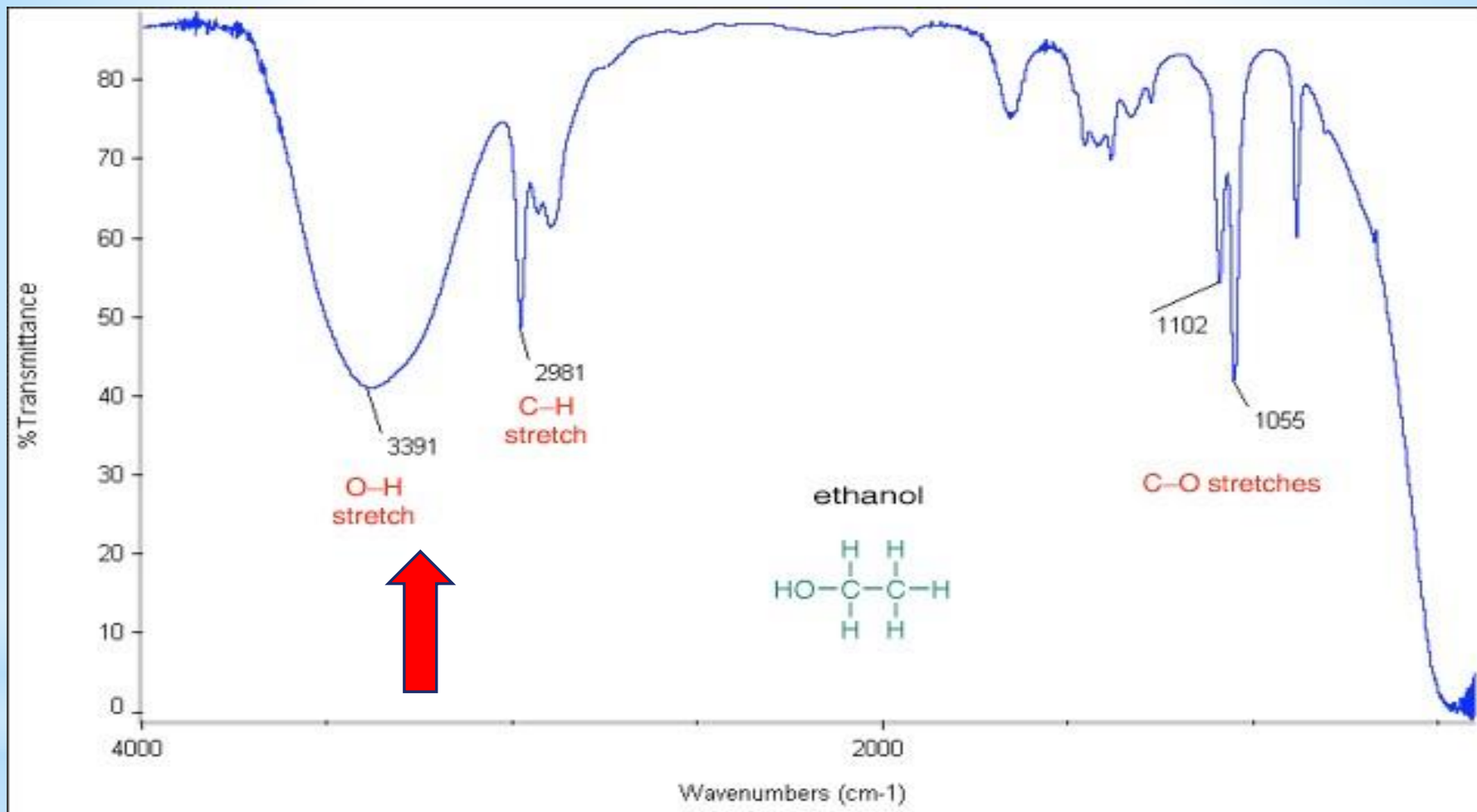


FIGURE 2.15 The infrared spectrum of 4-octyne (neat liquid, KBr plates).



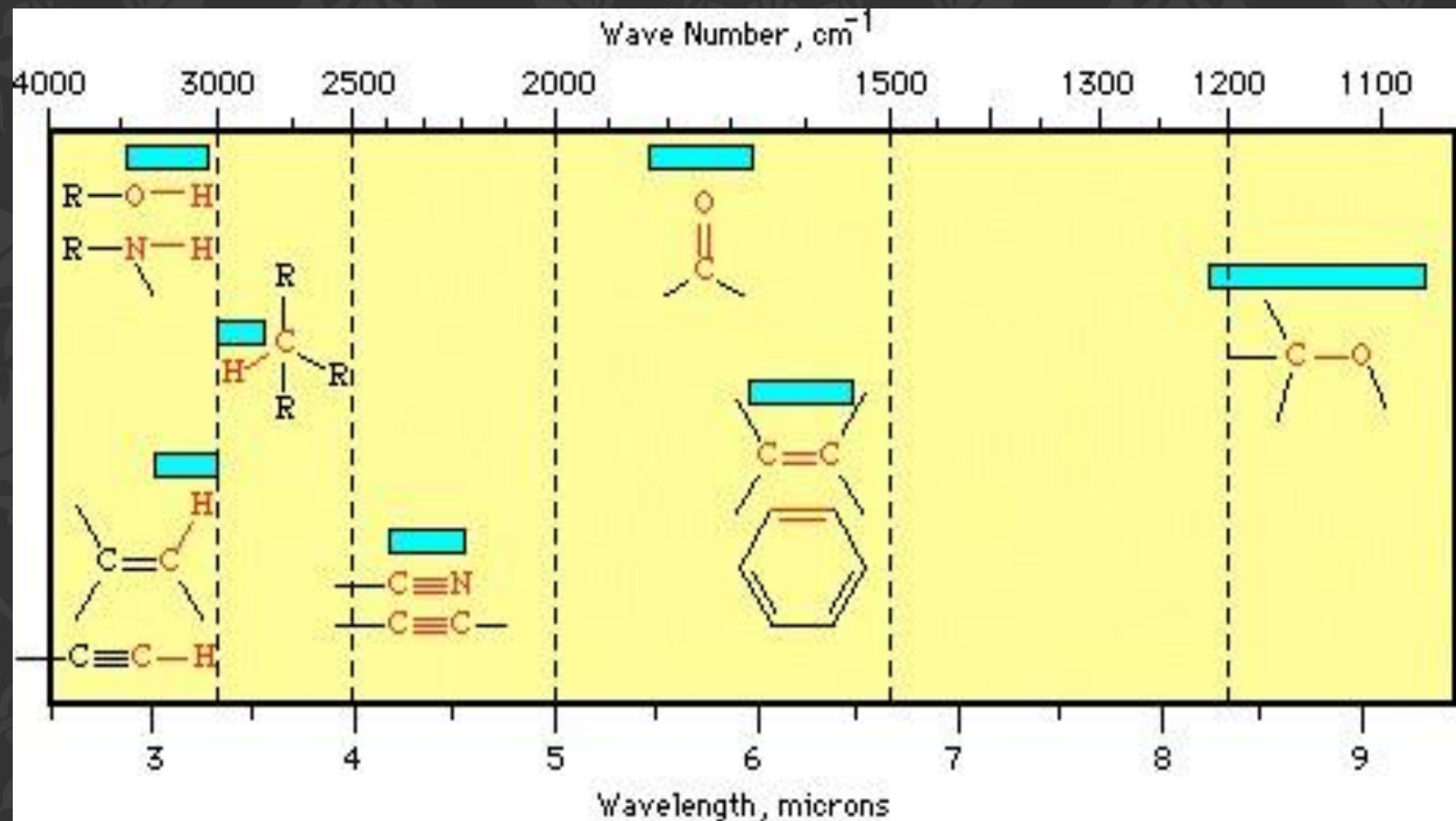




التشخيص العضوي النظري
كلية التربية الاساسية/ قسم العلوم
المرحلة الثالثة فرع الكيمياء
م.م أمينة نعيم صيوان



المحاضرة الثالثة



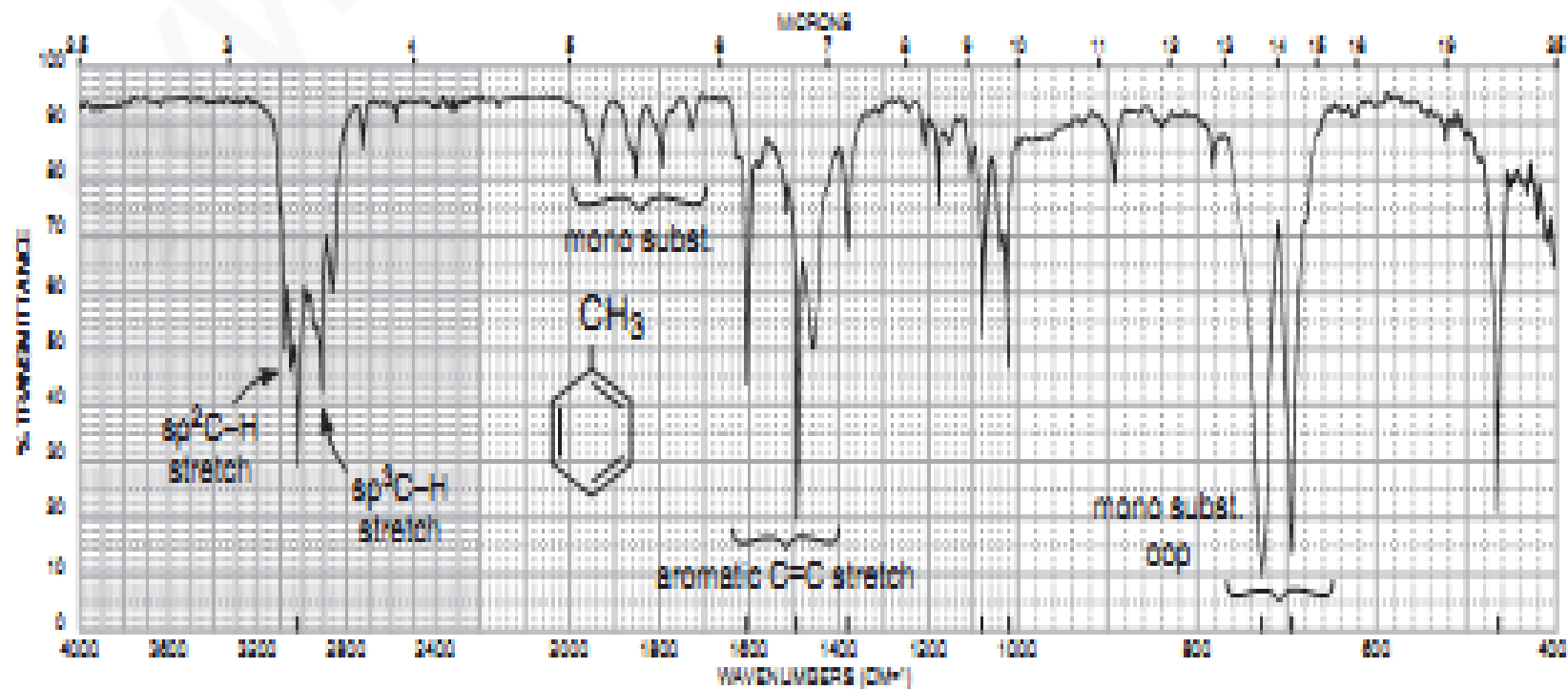
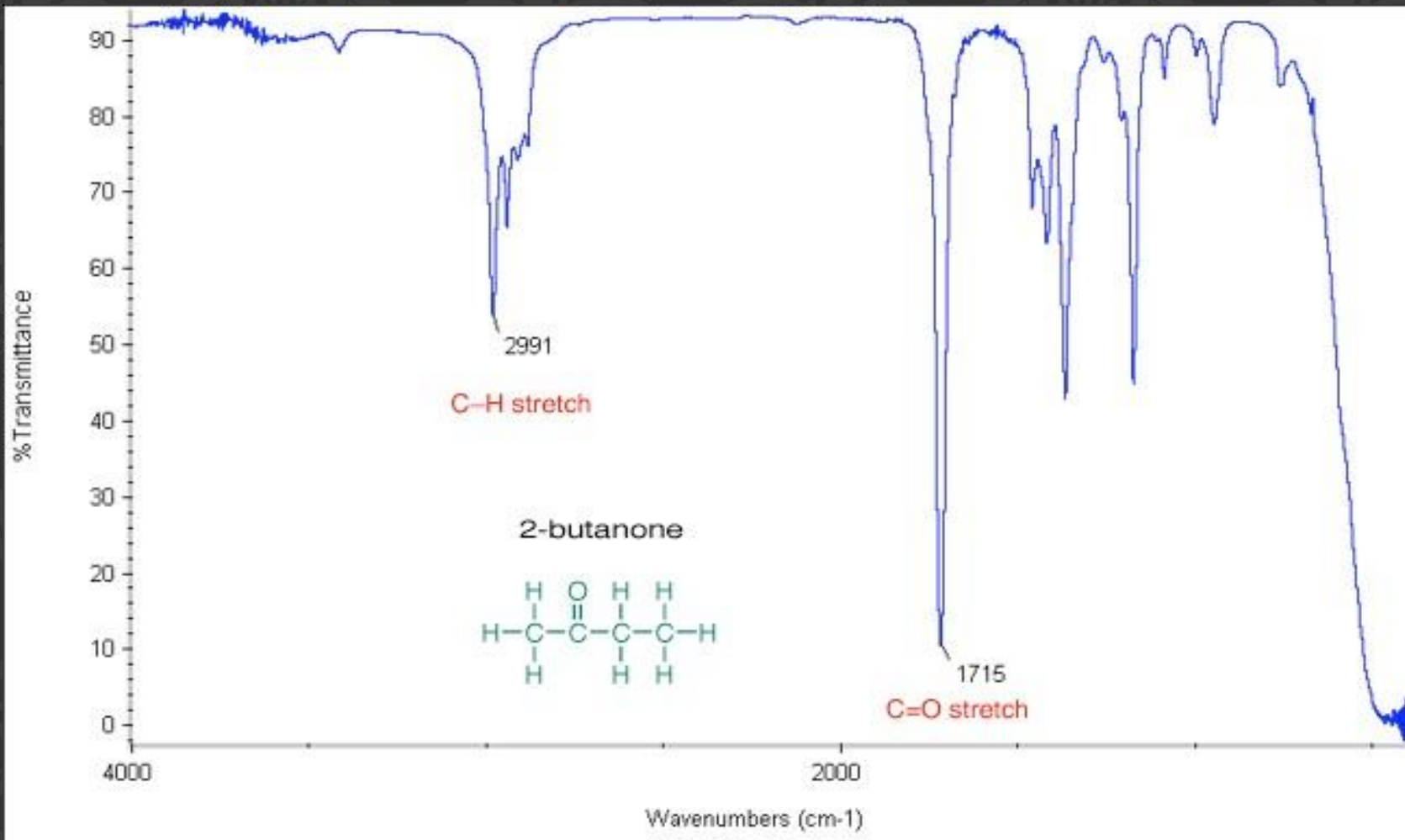
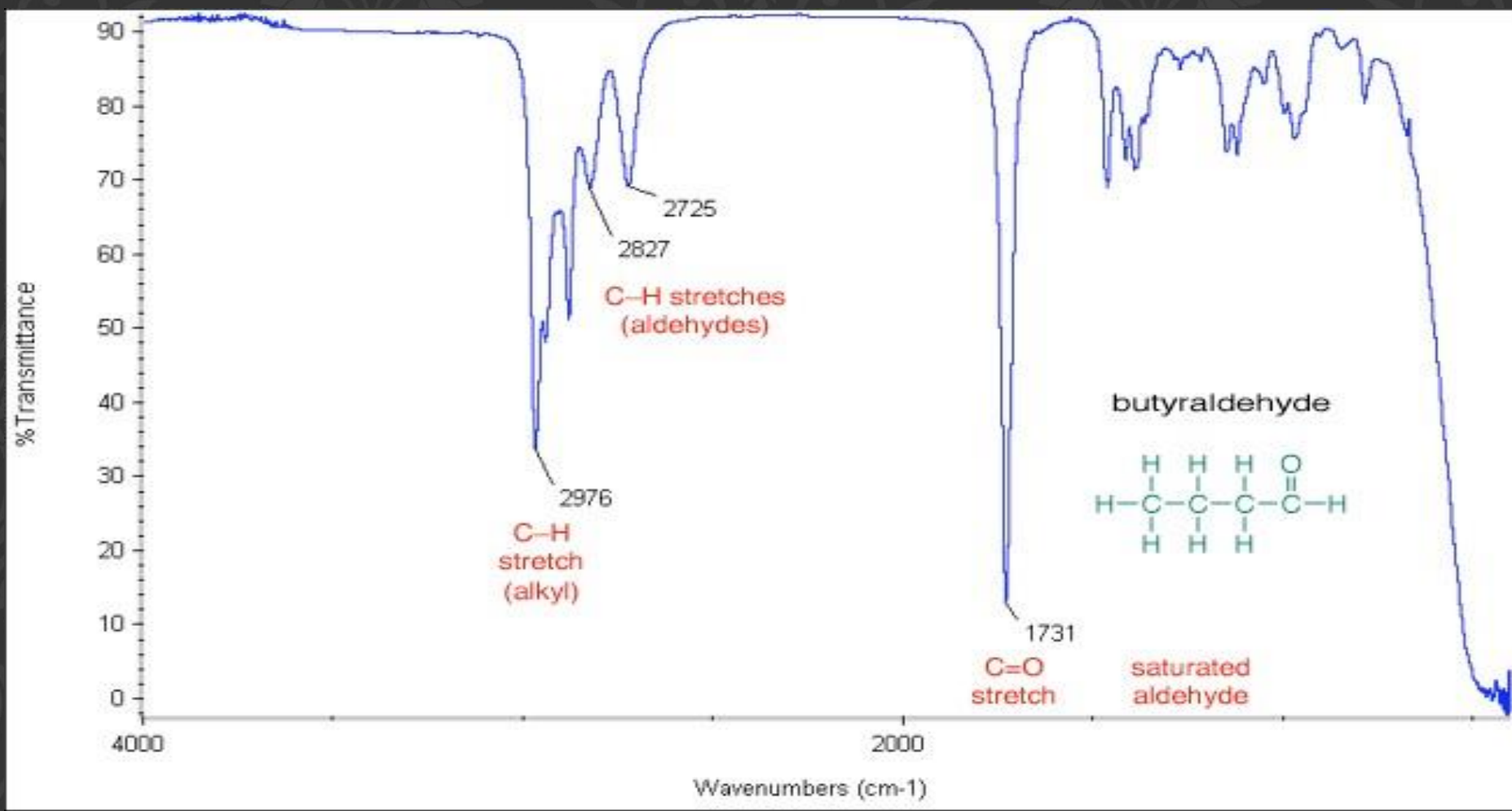
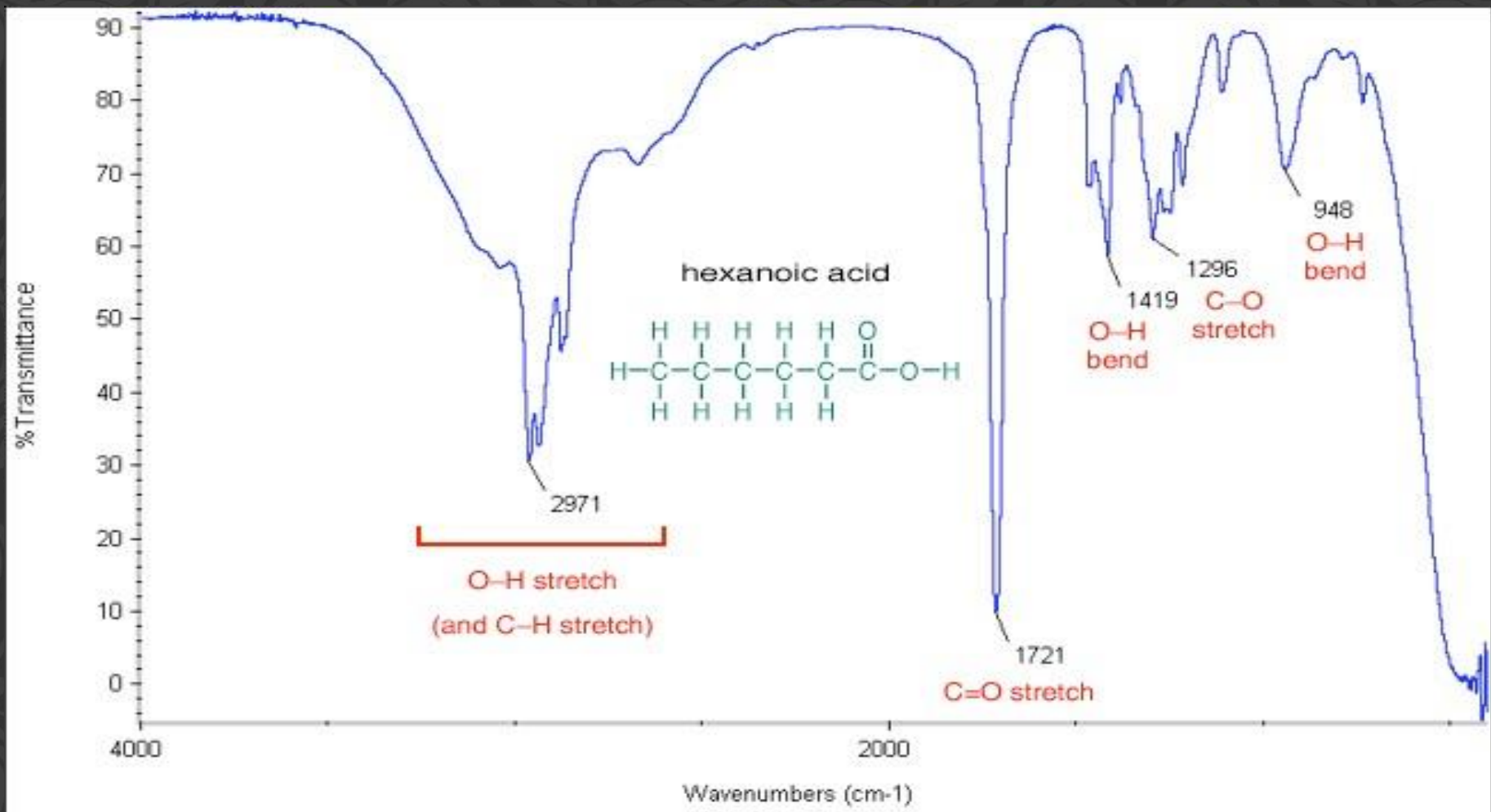
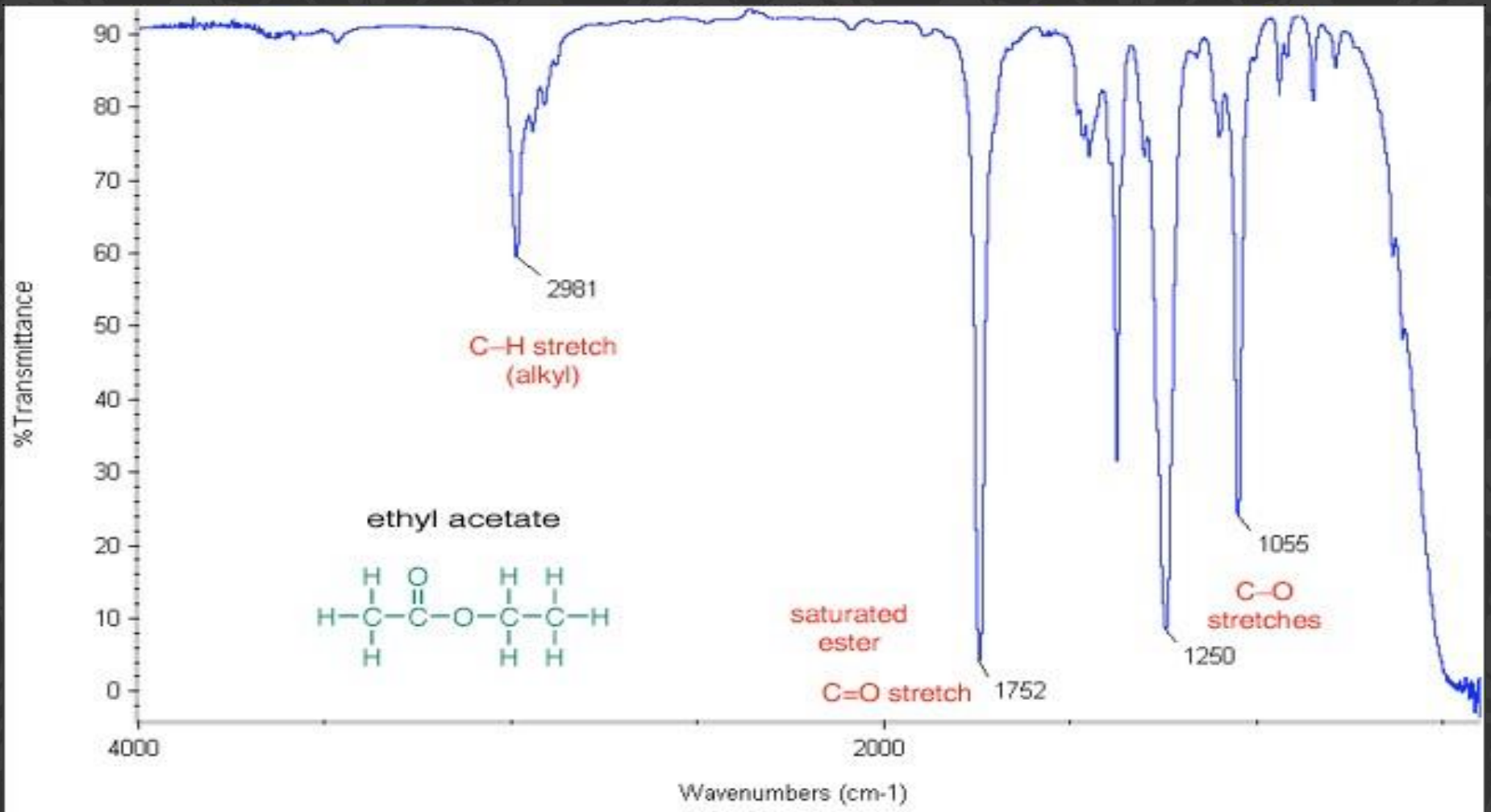


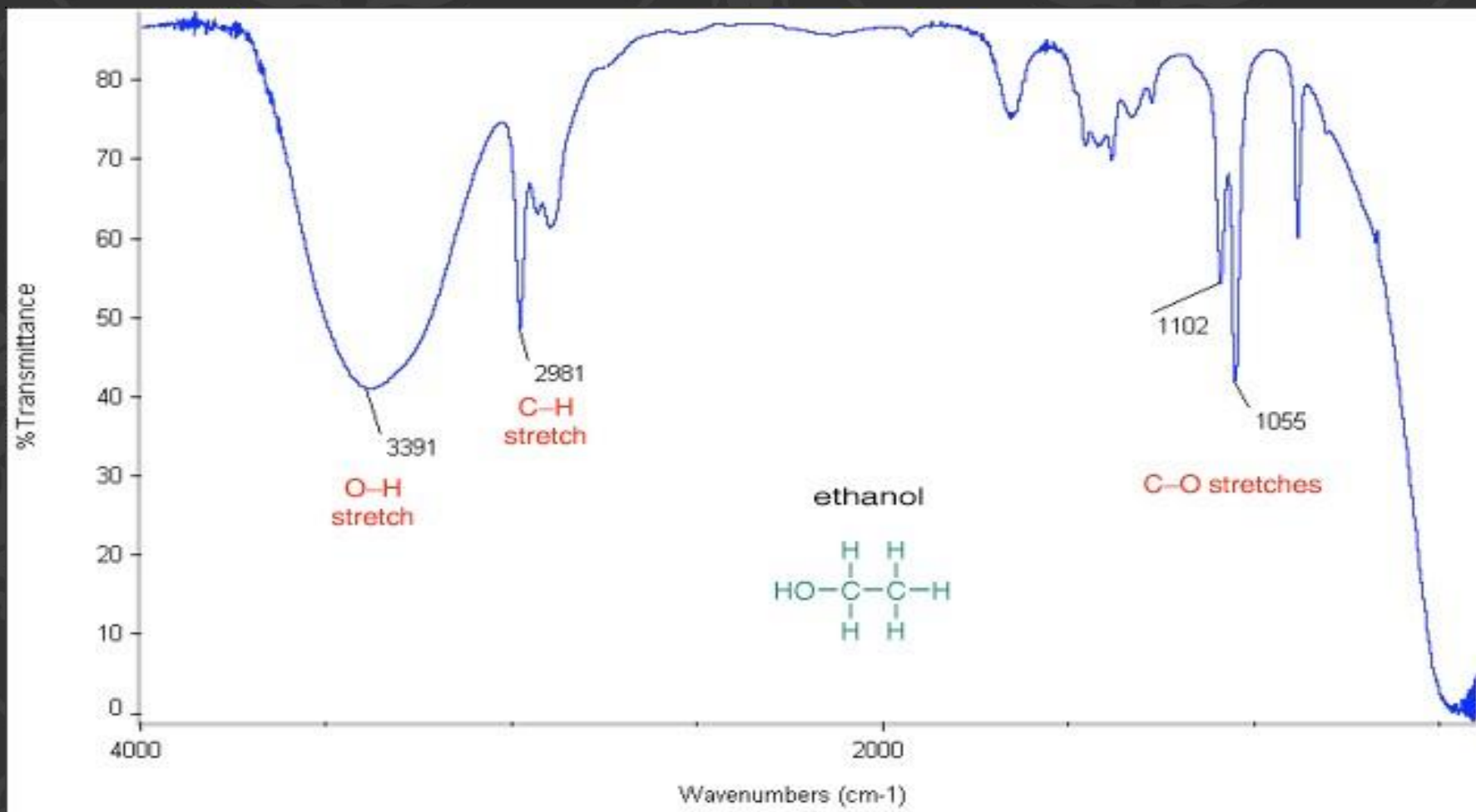
FIGURE 2.23 The infrared spectrum of toluene (neat liquid, KBr plates).













التشخيص العضوي النظري

كلية التربية الاساسية/ قسم العلوم

المرحلة الثالثة فرع الكيمياء

م.م أمينة نعيم صيوان



المحاضرة الرابعة

TABLE 2.3

A SIMPLIFIED CORRELATION CHART

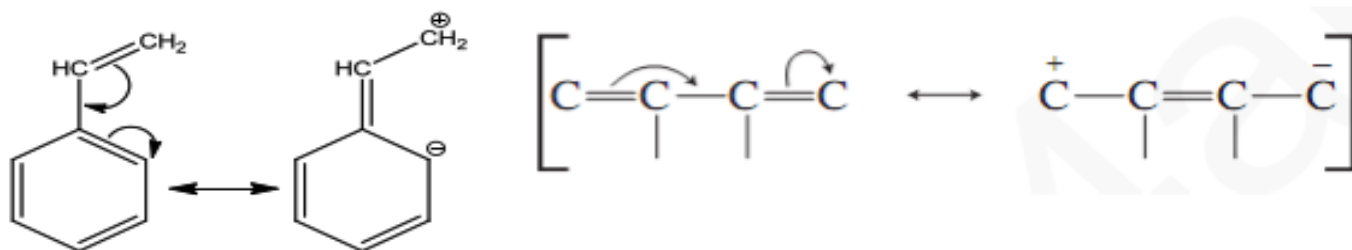
Type of Vibration		Frequency (cm^{-1})	Intensity	Page Reference	
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	s	31	
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	m		
	-CH ₂ - (bend)	1465	m		
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	m	33
		(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	s	43
		(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	s	35
	Aldehyde		2900-2800	w	56
			2800-2700	w	
C-C	Alkane	Not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	33	
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	43	
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	35	
C-O	Alcohol	1200-1000	s	31	

C=O	Aldehyde	1740–1720	s	56
	Ketone	1725–1705	s	58
	Carboxylic acid	1725–1700	s	62
	Ester	1750–1730	s	64
	Amide	1680–1630	s	70
	Anhydride	1810 and 1760	s	73
	Acid chloride	1800	s	72
C–O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300–1000	s	47, 50, 62, 64, and 73
O–H	Alcohols, phenols			
	Free	3650–3600	m	47
	H-bonded	3400–3200	m	47
	Carboxylic acids	3400–2400	m	62
N–H	Primary and secondary amines and amides			
	(stretch)	3500–3100	m	74
	(bend)	1640–1550	m–s	74
C–N	Amines	1350–1000	m–s	74
C=N	Imines and oximes	1690–1640	w–s	77
C≡N	Nitriles	2260–2240	m	77
X=C=Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270–1940	m–s	77
N=O	Nitro (R–NO ₂)	1550 and 1350	s	79
S–H	Mercaptans	2550	w	81
S=O	Sulfoxides	1050	s	81
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375–1300 and 1350–1140	s	82
C–X	Fluoride	1400–1000	s	85
	Chloride	785–540	s	85
	Bromide, iodide	< 667	s	85

العوامل المؤثرة على اهتزازات المط للاصرة المزدوجة c=c بالتركيب

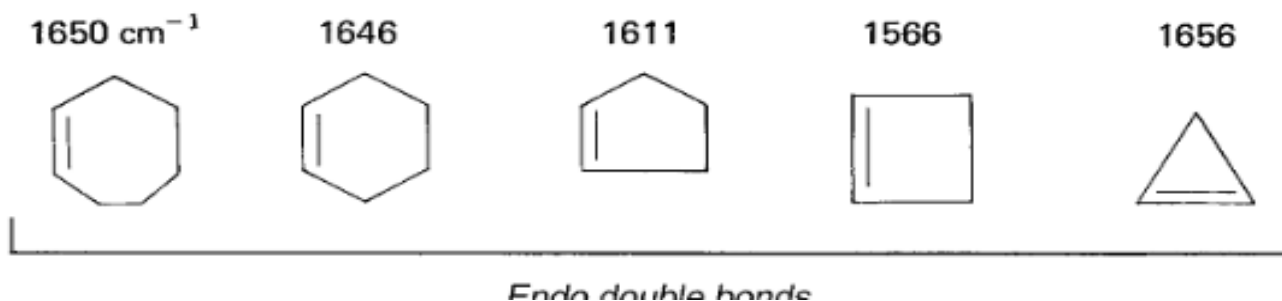
١- تأثير التعاقب Conjugation effect

كما نلاحظ في الستايرين فان موقع C=C يكون 1630cm^{-1} اقل من القيمة الاساس التي هي بين 1640cm^{-1} - 1666cm^{-1} وكذلك ظهور قمة اهتزاز مط واحدة في البيوتادين السبب يعود في ذلك الى التعاقب



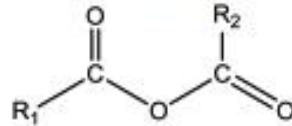
٢- تأثير حجم الحلقة Ring size effect

يتاثر التردد للاصرة المزدوجة الداخلية في المركبات الحلقية يتغير حجم الحلقة كما يلاحظ في المركبات الاتية حيث نلاحظ نقصان التردد بنقصان الزاوية الداخلية للحلقة حتى يصل الى اقل قيمة في البيوتين الحلقي ثم تزداد عندما تقل الزاوية الى 60° كما في البروبان الحلقي

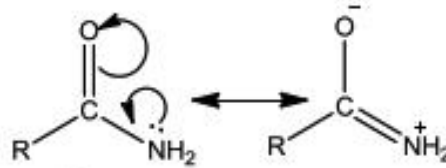


مركبات الكربونيل

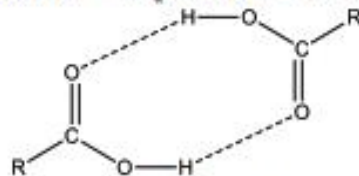
مجموعة الكربونيل موجودة في الالديهيد ، الكيتونات ، الاسترات ، الاميدات ، كلوريد الحامض و الالديهيدرات وهي تمتص بقوة في حدود ($1850\text{--}1650\text{cm}^{-1}$) بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب و ان سبب اختلاف مواقع الكربونيل يعود الى تأثير الحث الساحب و الى تأثير الرنين حيث التأثير الاول يزيد التردد حيث يكسب الاصرة اكثر قوة و هذا مايلحظ في مركبات الانهيدرات يكون التردد الموجي لل $\text{C}=\text{O}$ عالي جدا



حيث يلاحظ ان الكربونيل تقع بالجوار او كسجين ذات السالبة الكهربائية العالية اما في الامايد فان تردد $\text{C}=\text{O}$ يكون واطيء بسبب لان الزوج الالكتروني الحر على ذرة النتروجين يدخل برنين مع مجموعة الكربونيل و هذا مايضيف صفة الاصرة المفردة لمجموعة الكربونيل

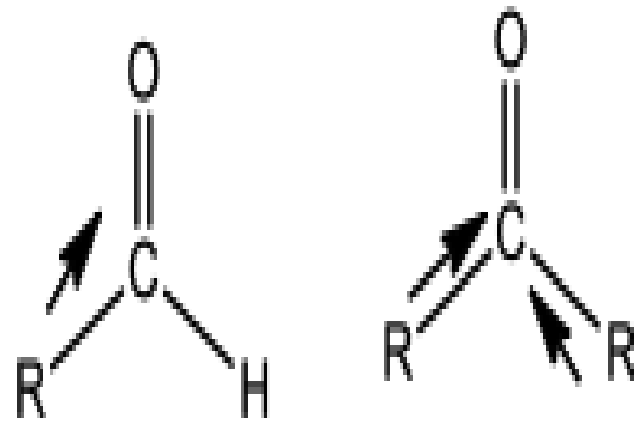


كلوريد الحوامض ايضا من مركبات الكربونيل الذي يمتلك الصيغة —C(=O)—Cl ان ذرة Cl مجموعة ساحبة للالكترونات و هذا مايجعل من الاصرة $\text{C}=\text{O}$ قوية و تزيد من التردد و ممايلحظ ان كلوريدات الحامض يكون فيها تردد $\text{C}=\text{O}$ اعلى من الاستر الحوامض الكربوكسيلية فتكون موجودة بشكل منفرد في المحاليل المخففة و تظهر $\text{C}=\text{O}$ في 1760cm^{-1} و لكن في المحاليل المركزة او عندما تستعمل حامض خالص بين اقراص (KBr) فان الحوامض تتجمع بشكل زوجي بفعل الاصرة الهيدروجينية التي تضعف الاصرة $\text{C}=\text{O}$ وتقلل من قيمة K وبالتالي يخفض التردد



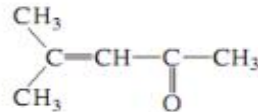
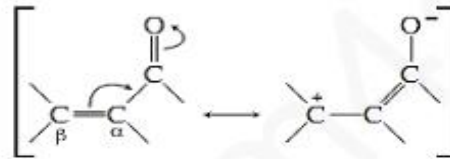
الكيتونات تظهر في تردد أقل من الانهيدرات بسبب تأثير المجاميع الدافعة للالكترونات وهذا التأثير يضعف من قوة الاصرة $\text{C}=\text{O}$ فيعطيه تردد اقل الكيتون يمتلك مجموعتين دافعة R الالديهيدرات اعلى تردد من الكيتون لان الالديهيد يمتلك مجموعة دافعة R واحدة

الكيتونات تظهر في تردد أقل من الانهيدريدات بسبب تأثير المجاميع الدافعة للإلكترونات وهذا التأثير يضعف من قوة الاصرة C=O فيعطيها تردد أقل الكيتون يمتلك مجموعتين دافعة R الالديهيدات اعلى تردد من الكيتون لان الالديهيد يمتلك مجموعة دافعة R واحدة

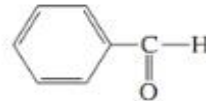


العوامل المؤثرة على اهتزاز المط لمجموعة الكربونيل (C=O)

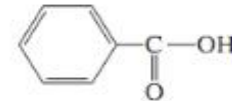
١. - تأثير التعاقب التعاقب من العوامل التي تعمل على تقليل تردد مجموعة الكربونيل حسب كل صنف من المركبات



α,β -Unsaturated ketone
1715 \rightarrow 1690 cm^{-1}



Aryl-substituted aldehyde
1725 \rightarrow 1700 cm^{-1}



Aryl-substituted acid
1710 \rightarrow 1680 cm^{-1}

٢- تأثير حجم الحلقة

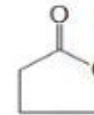
كلما قل حجم الحلقة زاد تردد C=O



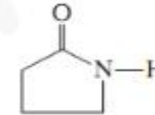
Cyclic ketone
1715 \rightarrow 1745 cm^{-1}



Cyclic ketone
1715 \rightarrow 1780 cm^{-1}



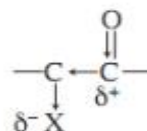
Cyclic ester
(lactone)
1735 \rightarrow 1770 cm^{-1}



Cyclic amide
(lactam)
1690 \rightarrow 1705 cm^{-1}

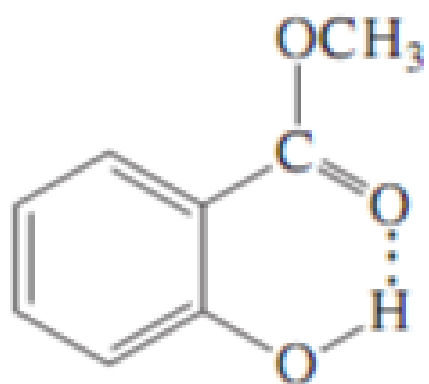
٣- التعويض في ذرة الكربون α

تعويض الهالوجينات في ذرة الكربون α يؤدي الى سحب الكثافة الالكترونية و جعل الاصرة C=O صغيرة اي عملية شد الاصرة C=O و بالتالي يزداد التردد C=O



٤-تأثير الاصرة الهيدروجينية

ان الاصرة الهيدروجينية تؤدي الى استطالة C=O وبالتالي نقصان قمة K و من ثم يقل التردد

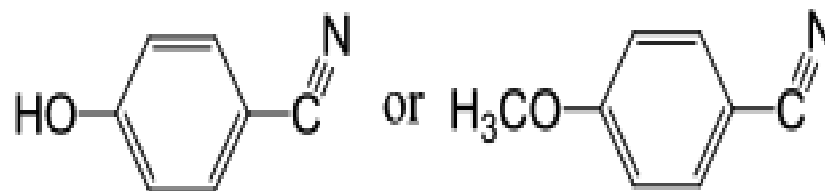


Methyl salicylate
1680 cm⁻¹

مركب مجهول صيغته C_8H_7NO يوضح طيف IR الحزم التالية، IR: 3550(Broad), 3050, 2960, 2216, 1600, 1350,

850, 1050, 1240 cm^{-1}

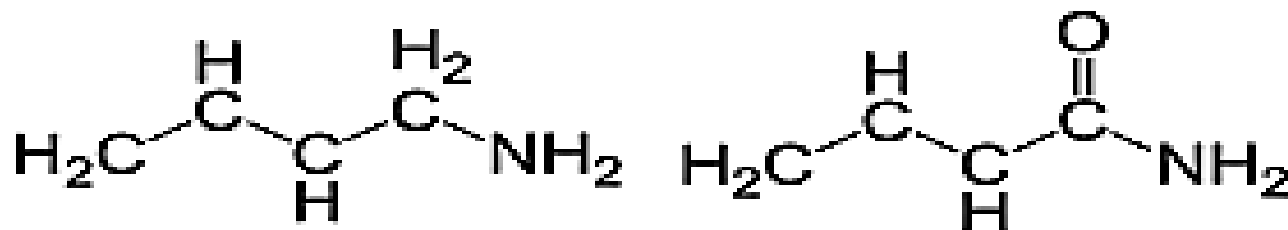
هل المركب هو



A

B

كيف تميز بين زوج من المركبات التالية باستخدام IR





كلية التربية الاساسية
المرحلة الثالثة - فرع الكيمياء
تشخيص عضوي
المحاضرة الخامسة
م.م أمينة نعيم صيوان



مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية/ المرئية Ultraviolet -Visible Spectroscopy

ان مطيافية الاشعة فوق البنفسجية مفيدة في تحديد تراكيب الجزيئات العضوية. و يمكن الحصول على اطياف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات العضوية بواسطة امرار ضوء ذو طول موجي معين (ضوء احادي الطول الموجي) خلال محلول مخفف لتلك المادة المحضرة في مذيب لا يمتص الضوء في ذلك الطول الموجي مثل الماء ، الإيثانول ، و الهكسان .

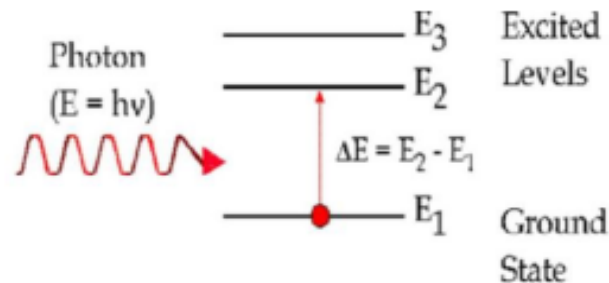
ان الاطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية اقصر كثيراً من الاطوال الموجية للأشعة تحت الحمراء والوحدة المستخدمة لوصف هذه الامواج هي النانوميتر (nanometer) .

$$1\text{nm} = 10^{-7} \text{ Cm}$$

يزداد امتصاص المركب في طول موجي معين مع عدد الجزيئات التي تعاني الانتقال ولهذا يعتمد الامتصاص على التركيب الالكتروني للمركب وايضا على تركيز العينة وطول خلية العينة .
عندما تمتص الجزيئات العضوية الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح بين (190 - 400nm) فإنها تنتقل من مستوى طاقة واطئ (مستقر) الى مستوى طاقة عالي (مثار) وان الشعاع الكهرومغناطيسي الممتص من قبل الذرات او الجزيئات له طاقة مساوية للفرق بين هذه المستويات.

$$\text{Excited} = \Delta E = E_2 - E_1$$

حيث أن E_0 حالة الطاقة الاساس ، E_1 حالة الطاقة المثارة



و حسب العلاقة التالية :

$$E = hv = hc / \lambda$$

$$E \propto 1/\lambda$$

حيث ان :-

E = الطاقة الممتصة بوحدات ارك (erg)

h = ثابت بلانك و مقداره $6.6 * 10^{-27}$ erg.sec

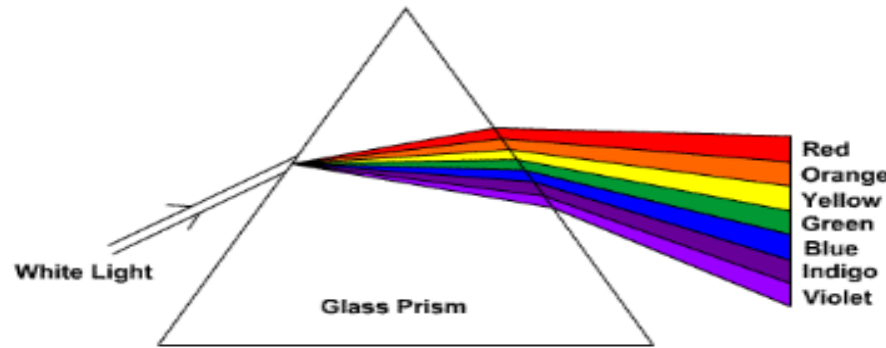
v = التردد بالهيرتز Hz

c = سرعة الضوء $3 * 10^{10}$ cm/sec

λ = الطول الموجي بالسنتيمتر .

للأشعة فوق البنفسجية و المرئية طاقات اعلى من طاقة الأشعة تحت الحمراء ، و يؤدي امتصاص المادة لهذه الأشعة انتقال الإلكترونات الى مستوى طاقة اعلى يلي ذلك فقدان لهذه الطاقة الممتصة على شكل حرارة او ضوء كما في تفاعلات الجذور الحرة و التحولات الايزوميرية وبالتالي ترجع الإلكترونات الى مستواها الطبيعي .

عندما يمر الضوء المستمر (اي الضوء الذي يحتوي على كل الأطوال الموجية في منطقة معينة) . خلال مشور فانه يتشتت الى الأطوال الموجية المكونة له .



فعندما تمر هذه الأطوال الموجية خلال خلية تحتوي على عينة من مادة ما في الخلية ، فان الضوء المار لن يبقى مستمرا ، اذ ان جزء من الموجات الضوئية يمكن ان تمتص من قبل المادة في الخلية . ان الأطوال الموجية الممتصة يمكن الكشف عنها وذلك بالسماح للضوء الذي اخترق خلية العينة بان يقع على صفائح تصويرية او كاشف اخر . ان هذه الطريقة تسمى بالمطيافية الامتصاصية و الصورة المسجلة تسمى بالطيف .

اقسام الأشعة فوق البنفسجية :

أقسام الأشعة فوق البنفسجية :

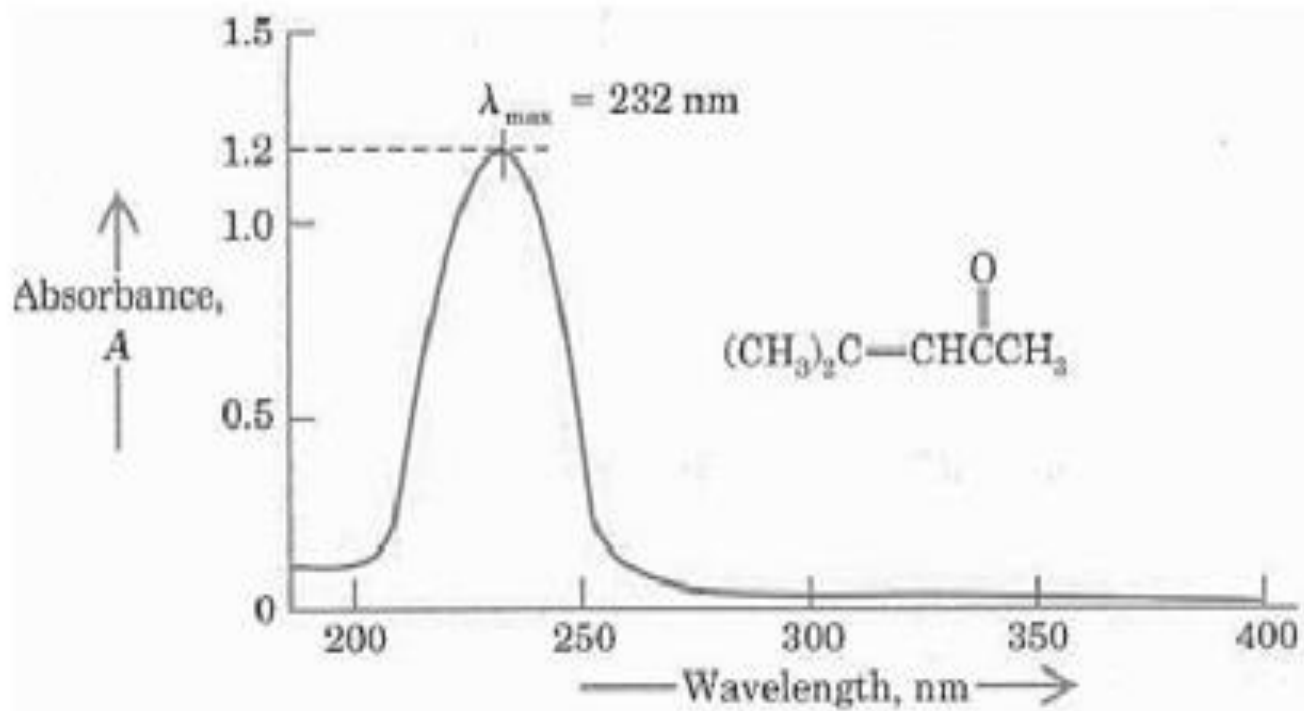
1- الأشعة فوق البنفسجية القريبة Near Ultraviolet : وهي القريبة من الطيف المرئي ذات المدى الطويل ويتراوح طولها الموجي بين (320 – 400 nm) ، وهي قريبة من الطيف المرئي ، تتخلل الجلد أكثر من القسم الثاني وبالتالي تعمل على تدمير بعض الخلايا مما يؤدي إلى الإصابة فيما بعد بسرطان الجلد .

2- الأشعة فوق – البنفسجية المتوسطة Medium Ultraviolet : وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة ذات المدى المتوسط ويتراوح طولها الموجي بين (240 - 320 nm) فهي تسبب الإصابة بسرطان الجلد وخاصة لمن لهم تاريخ في الإصابة بضربات الشمس أو التعرض الزائد عن الحد للأشعة فوق البنفسجية.

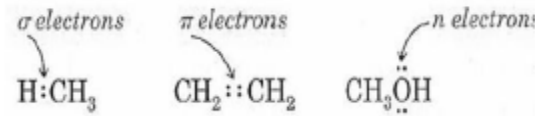
3- الأشعة فوق - البنفسجية البعيدة Far Ultraviolet : وهي الأقرب إلى أشعة اكس والتي لها أكبر طاقة ذات المدى القصير ويتراوح طولها الموجي بين (200- 240 nm) ، وهي ذات طاقة عالية جدا وقريبة من الأشعة السينية (X-ray) وهذا النوع من الأشعة يسبب أذى كبيرا للكائنات الحية بمختلف أنظمتها وهي أخطرها على الإطلاق وتضر بالحياة على سطح الأرض لكنها لا تنفذ إليها بفضل طبقة الأوزون ولذلك فهي لا تهدد الحياة.

4- الأشعة فوق البنفسجية الفراغية Vacuum UV : والممتد بين (100 – 200 nm) سميت بهذه التسمية لأن الهواء العادي يعتم الموجات ذات الطول الموجي الأقل من 200 nm ، وذلك بسبب شدة امتصاص الأوكسجين الموجود بالهواء لهذا الطول من الموجات . أما النيتروجين النقي يكون شفاف للموجات ما بين (150 – 200 nm) وهذه الطريقة مهمة صناعيا لأن عمليات التصنيع لأشباه الموصلات تستخدم ترددات ذات طول موجي أقل من 200 nm . اما الضوء المرئي فيقع بين (400 – 800 nm)

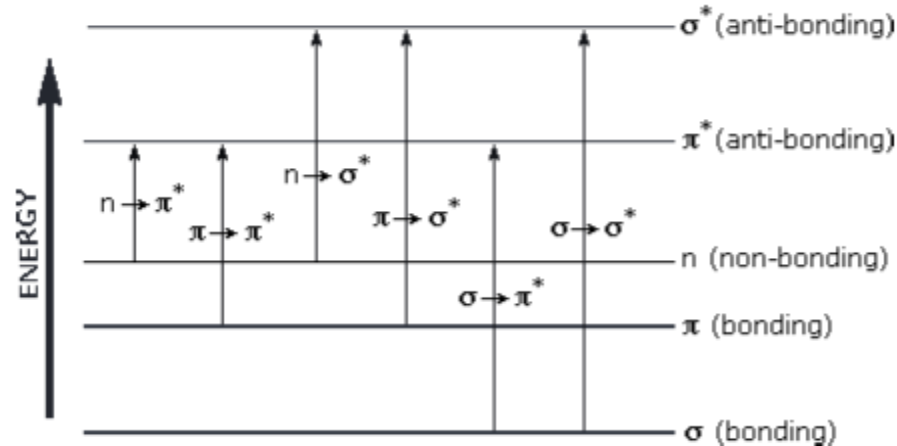
يقرر طول موجة الامتصاص عادة كأقصى امتصاص (λ_{max}) وهو طول موجة الامتصاص في اعلى نقطة في المنحني . ويقرر امتصاص الطاقة كامتصاصية وليس النفاذية (absorbance). كما في المثال التالي :



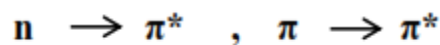
تكون الالكترونات في الحالة المستقرة اما في مدارات جزيئية تأصلرية (bonding) من نوع سكما (σ) وهي تكون اقل طاقة او مدارات جزيئية تأصلرية (bonding) من نوع باي (π) وهي اعلى طاقة من سكما (σ) او تكون على شكل زوج من الالكترونات غير المشاركة في مدارات عالية الطاقة تسمى مدارات n اللاتأصلرية (non-bonding) .



اما المدارات ضد التاصر وهي اعلى طاقة من جميع المدارات فهي غير مشغولة وتسمى anti-bonding orbital's وهذه تكون على نوعين (π^* and σ^*) .



نلاحظ من الرسم أن هناك ٦ احتمالات للانتقالات الالكترونية. ولكن المهم منها هما ٢ فقط لأن الأثرات الالكترونية التي تهمنها هي التي لاتؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



ان اهم احتمالات الانتقالات الالكترونية بين هذه المستويات هي :

Energy increases
↓

$n \rightarrow \pi^*$ يحدث في مركبات الكربونيل

$n \rightarrow \sigma^*$ يحدث في المركبات التي تحتوي على X, O, S, N

$\pi \rightarrow \pi^*$ يحدث في مركبات الالكين و الكربونيل

$\sigma \rightarrow \pi^*$ يحدث في مركبات الكربونيل

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ يحدث في الالكانات

ان الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع الطاقة الالكترونية E_{elect} و الطاقة التذبذبية E_{vib} و الطاقة الدورانية E_{rot} . ان مقدار هذه الطاقات يتناقص حسب الترتيب الاتي

$$E_{elect} > E_{vib} > E_{rot}$$

ان الطاقة الكلية للجزيء هي مجموع الطاقة الالكترونية E_{elect} و الطاقة التذبذبية E_{vib} و الطاقة الدورانية E_{rot} . ان مقدار هذه الطاقات يتناقص حسب الترتيب الاتي

$$E_{elect} > E_{vib} > E_{rot}$$

و تسبب الطاقة الممتصة في منطقة الاشعة فوق البنفسجية تغييرات في الطاقة الالكترونية للجزيء ناجمة من انتقالات الالكترونات في الجزيء .

تعريفات خاصة بطيف الاشعة المرئية و الفوق بنفسجية :

1- الكروموفور Chromophore (حامل للون) : هي مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص

الالكتروني مثل $C=C$ ، $C=O$ ، NO_2

2- مجموعة مطورة للون Auxochrome : مجموعة مشبعة لها الكترونات غير تصرية اذا ارتبطت بمجموعة

حاملة للون غيرت الطول الموجي و شدة الامتصاص مثل NH_2 ، OH ، H_2S ، Cl .

3- ازاحة نحو الاحمر Red shift or Bathochromic shift : ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول

نتيجة التعويض او تأثير المذيب .

4- ازاحة نحو الازرق Blue shift or Hypsochromic shift : ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر

نتيجة التعويض او تأثير المذيب .

5- Hypochromic effect : هو تأثير ينتج عنه نقصان في شدة الامتصاص .

6- Hyperchromic effect : هو تأثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص .



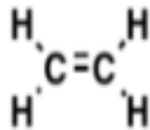
كلية التربية الاساسية
المرحلة الثالثة - فرع الكيمياء
تشخيص عضوي
المحاضرة السادسة
م.م أمينة نعيم صيوان



العوامل المؤثرة على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية :

1. **التعاقب Conjugation** : احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقبة و التي تؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها وهذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملوءة الى المدارات الجزيئية الغير مملوءة ومن ثم يؤدي الى زيادة طول الاشعاع الممتص .

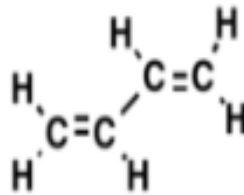
Ethene
("ethylene")



1 pi bond

λ_{max} 174 nm
(UV)

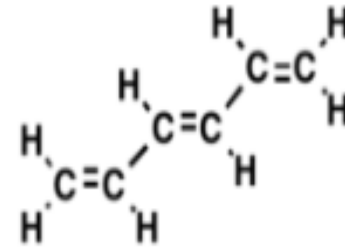
Butadiene
("1,3 butadiene")



2 conjugated pi bonds

λ_{max} 217 nm
(UV)

Hexatriene
("1,3,5 hexatriene")



3 conjugated pi bonds

λ_{max} 258 nm
(UV)

2. تأثير الاعاقة الفراغية :



هنالك وضعيتان للبيوتاديين وهي وضعية السيز S-cis



و وضعية الترانس S-trans

تكون المدارات π في وضعية الترانس في مستوى واحد لان الجزيئة مستوية و هذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مستويات π بشكل افضل مما في وضعية السيز التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية . وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات overlap قلت طاقة الانتقال من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ لذلك فان وضعية الترانس تعطي انتقال في طول موجي طويل و طاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية السيز اي ازاحة نحو الاحمر .

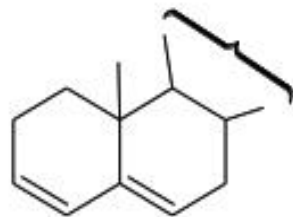
استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكيب (قاعدة وودوارد-فيرز للداينات)

THE WOODWARD-FIESER RULES FOR DIENES

لقد تم وضع قواعد عامة تنتج حساب λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عدة الداينين في نظام الداينات المتعاقب -C=C ان الداينين غير المعوض، البيوتادايين الذي له $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$ سيستعمل على انة النظام الاساسي parent system ان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي بمقدار 30nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5nm اما اذا كان نظام الداينين ضمن حلقة ال 3، 1- سايكلو هكسادايين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذه القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل

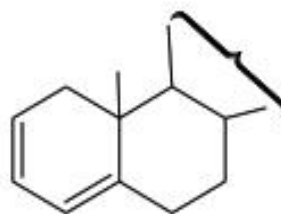
وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها 5 نانوميتر وتكون الازاحة 10 نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيص قواعد امتصاص الداينين ذلك بالجدول التالي

Base value for heteroannular diene	$\lambda_{\text{max}} = 214\text{nm}$
Base value for homoannular diene	$\lambda_{\text{max}} = 253\text{nm}$
Increments for	
Double bond extending conjugation	+30
Alkyl substituent or ring residue	+5
Exocyclic double bond	+5
Polar groupings : OCOCH_3	+0
OCH_3	+6
SCH_3	+30
Cl, Br	+5
N(R)_2	+60
Solvent correction	+0
$\lambda_{\text{calc}} = \text{Total}$	



Heteroannular Diene

Cal. λ_{\max} 214 (base)
 +15(3 ring residues, 1,2,3)
 +5 (1 exocyclic C=C)
 λ_{\max} calc.= 234 nm
 Obs. λ_{\max} = 235 nm



Homoannular Diene

Cal. λ_{\max} 253(base)
 +15(3 ring residues, 1,2,3)
 +5 (1 exocyclic C=C)
 λ_{\max} calc.= 273 nm


وزارة التعليم العالي والبحث العلمي / جامعة المنى

كلية التربية الاساسية-قسم العلوم

**المرحلة الثالثة-فرع الكيمياء
تشخيص عضوي -نظري**



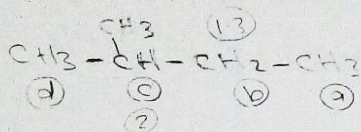
الانزياحات الكيميائية لبعض المجموعات البروتونية

type of proton	chemical shift ppm	type of proton	chemical shift
Cyclopropane	0-2	R-CH ₂ -I	3-2
Primary RCH ₃	0-9	RCH(Cl) ₂	5-8
Secondary R ₂ CH ₂	1-3	R-O-CH ₃	3-8
Tertiary R ₃ CH	1.5-2	R-O-CH ₂ CH ₂	5-3
Vinyllic C=C-H	4.6-5.9	R-C(=O)-H	9-7
Acetylenic C≡C-H	2-3	R-OH	~5
Aromatic Ar-H	7-3	ArOH	~7
R ₂ C=C(R)-CH ₃	~1.8	R-C(=O)-OH	~11
	2-3		
R-C(=O)-CH ₃	2-3		
R-CH ₂ Cl	3-7		
R-CH ₂ Br	3-5		

3

H-w isopentane

iso propyl benzene

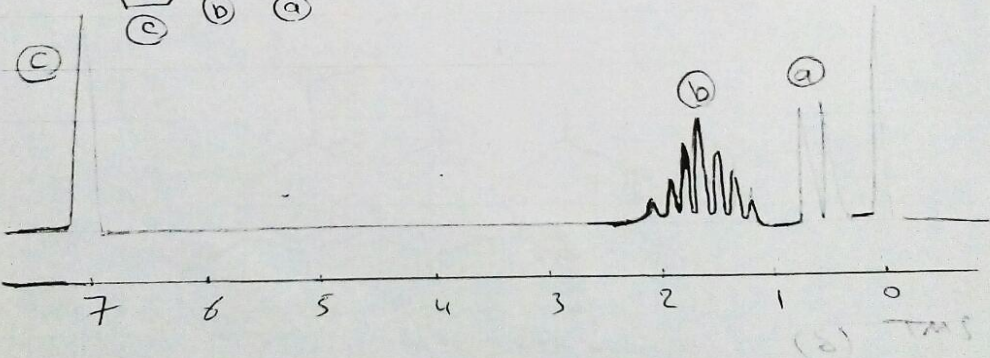
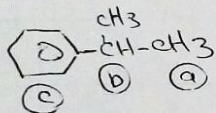
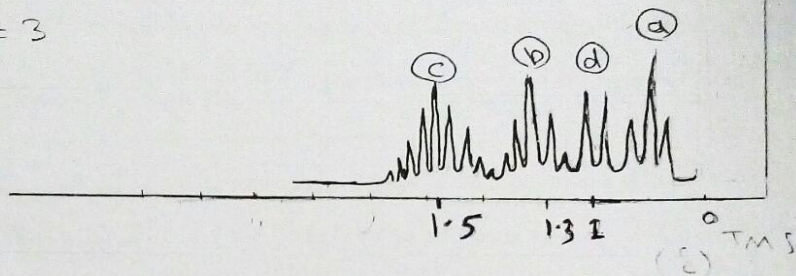
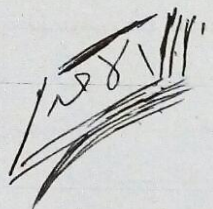


$$a = n + 1 = 3$$

$$b = 5$$

$$c = 9$$

$$d = 2$$



$$a = n + 1 = 1 + 1 = 2$$

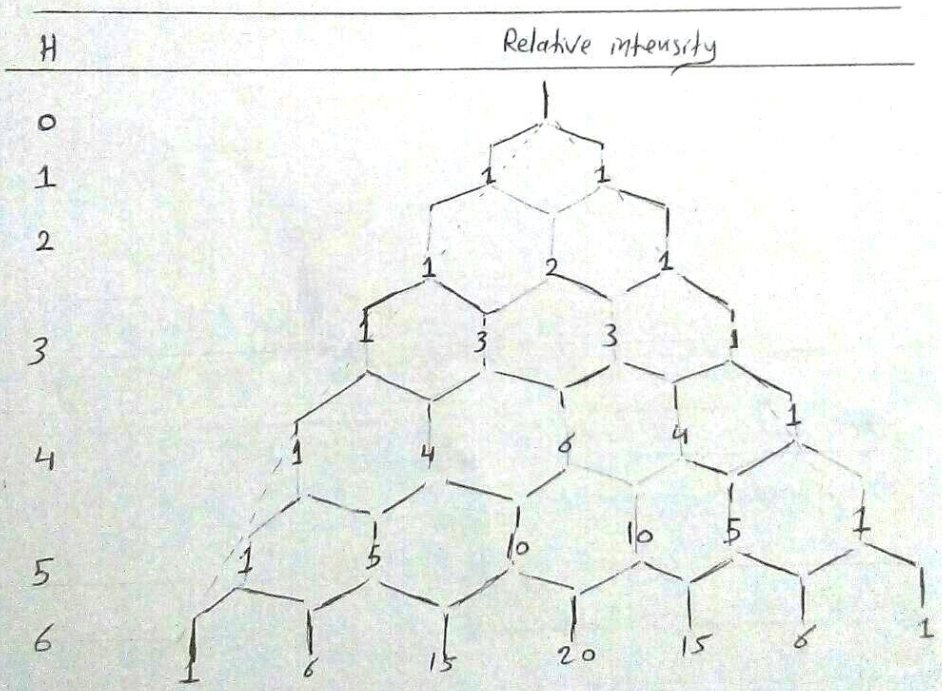
$$b = n + 1 = 5 + 1 = 7$$

$$c = 1$$

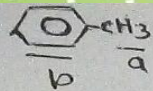
تُعرف انماط الانشطار البسيط الناتجة عن ازدياد البروتونات التي كما انماط
 فتلوه جداً انماط الانشطار من مزيج اولك $1st order$ وليت تفسيرها باست
 قائدين!

1- بعد انشطار امدصاص البروتون من قبل البروتونات المجاورة وتعيين تقديريه
 الانشطار بعد هذه البروتونات وهكذا، ان البروتون الواحد يعطي سنايه او بروتون
 المتجاور ان يعطيان ثلاثيه فالقديريه اذن هي $n+1$ حيث n عدد البروتونات المتجاور
 المتساويك الازدياد.

2- ان الشدات النسبيه لقيم المطلقة تعقد ايضاً على n فالقيم الشائيه هي
 بنسبه 1:1 او ثلاثيه هي بنسبه 1:2:1 اما الرباعيه فهي بنسبه 1:3:3:1
 وليت معززه الشده بسهولة من خلال مثلث باسكال

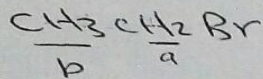
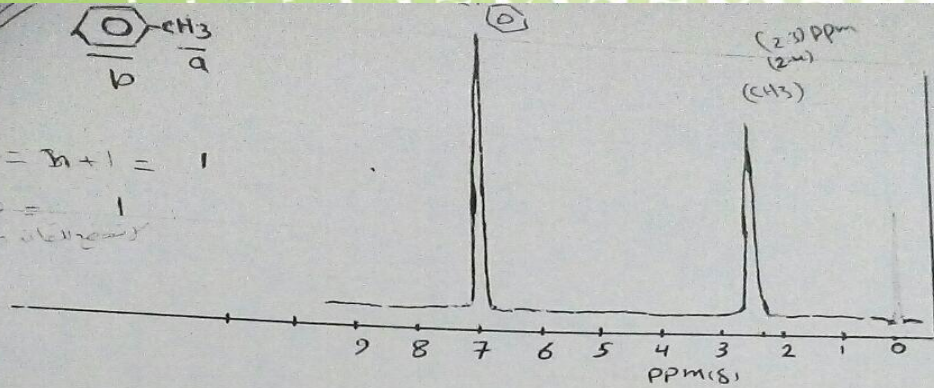


مثلث باسكال



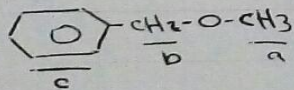
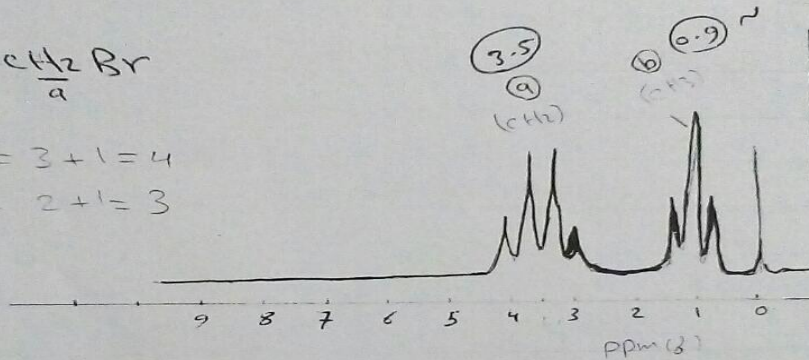
$$a = n + 1 = 1$$

$$b = 1$$



$$a = n + 1 = 3 + 1 = 4$$

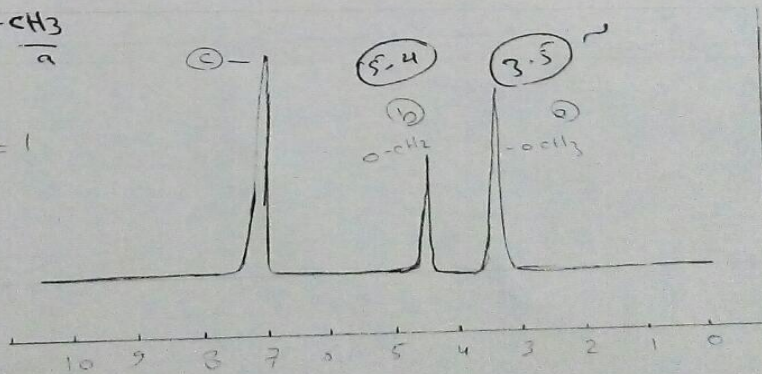
$$b = n + 1 = 2 + 1 = 3$$



$$a = n + 1 = 3 + 1 = 4$$

$$b = 1$$

$$c = 1$$



ملاحظة: الكفة الأروغانية لا تؤثر لانتشار البينات المجاورة

جميع R الأتوكي الكة الستة - الكفة

ملاحظة: الكفة البعوية لجميع (OH, NH, Cl) تشتت البينات المجاورة

⑥

Q/ Give structures with each of the following sets of nmr data.

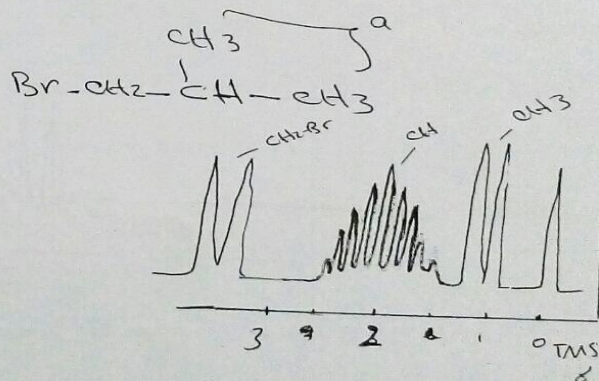
- ① C_4H_9Br
- a- doublet 1 δ 5H
 - b- multiplet 1.95 δ 1H
 - c- doublet 3.5 2H

$$n+1 = 2 \Rightarrow n = 1$$

$$2 = n + 1 \Rightarrow n = 1 \quad \text{البروتونات المجاورة (a)}$$

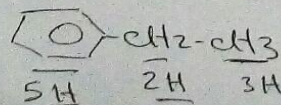
$$b \text{ عدد ذرات } = \text{---} = n + 1$$

$$c \text{ عدد ذرات } = n + 1 \Rightarrow 2 = n + 1 \Rightarrow n = 1 \quad \text{البروتونات المجاورة (c)}$$



② -

- ②) C_8H_{10}
- a- Triplet 1.2 3H
 - b- Quartet 2.6 2H
 - c- Singlet 7.1 5H



What do you expect from cyclohexane?



مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy

8-1- مبدأ الطريقة:

تُعدُّ ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي (*Nuclear magnetic resonance (NMR)*) إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة. ويُستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. وتُستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكيل الفراغي.

تعتمد الظاهرة أساساً على أنَّ جميع النوى الذرية التي تملك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي *intrinsic* وعزم زاوي *momentum angular* ، وأكثر النوى التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين H^1 وهي أكثر نظائر الهيدروجين توافراً في الطبيعة ، وكذلك نواة ذرة الكربون-13. وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل.

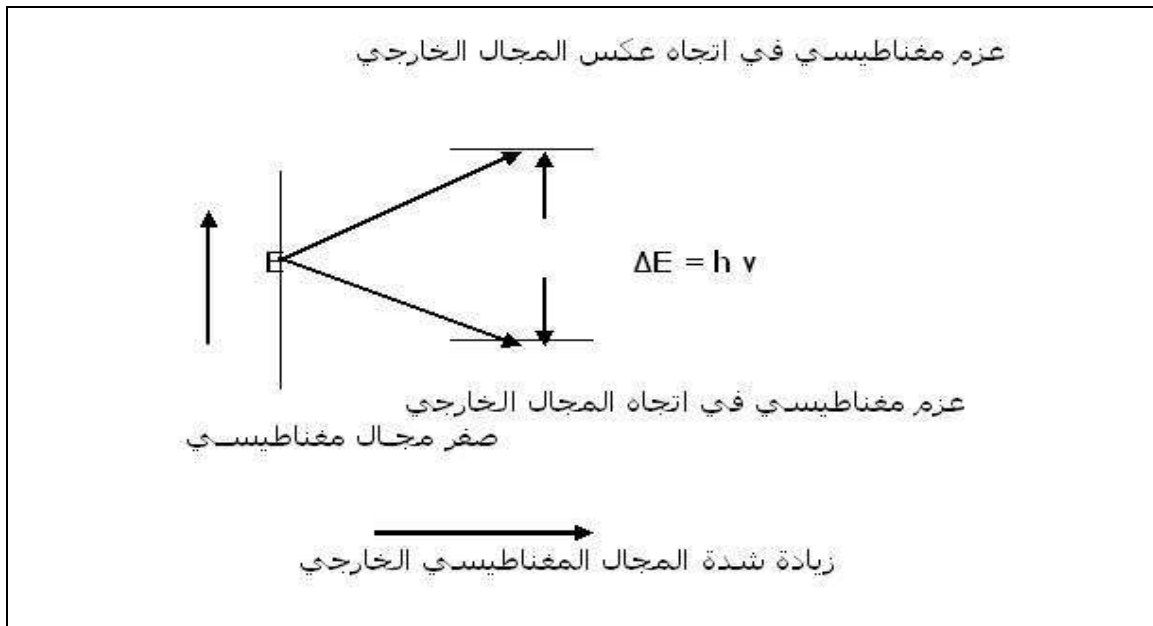
ينتج عن الدوران المغزلي *spining motion* لنوى هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي *magnetic moment (M)* ، وعند وضع هذه النوى بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ، فإنه يحدث تأثير في مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية *spin energy level* لهذه النوى ، مما يؤدي إلى انفصال *splitting* طاقة الحركة المغزلية إلى 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 - كما سيوضح في الشكل (1) ولذلك توضع هذه النوى في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو *Radiowave* ، فتمتص هذه النوى 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 الى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا ، ويُطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وامتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي *resonance signal*

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



شكل (1): طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات هرتز ، ميغاهيرتز $(1\text{MHz} = 10^6 \text{ Hz})$ ، MHz ، Hertz (Hz) ويوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوى على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - كما ذكرنا - مثل: الهيدروجين ^1H ، والكربون ^{13}C بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى ، مثل: البورون ^{11}B ، والفلور ^{19}F ، والفوسفور ^{31}P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوى على عددٍ فردي odd number من البروتونات أو النيوترونات ، لها رقم كم مغزلي ($\text{Spin Quantum Number}$) يساوى $1/2$. وعلى ذلك يكون رقم الكم المغناطيسي ($\text{Magnetic Quantum Number}$) لها يساوى $\pm 1/2$ ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسي مساوياً 2. ويمكن حساب طاقة المستويات الناتجة عن الاتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسي بواسطة المعادلة التالية:

$$I/B_o \mu m = - E$$

حيث إن: E هي طاقة المستوى. B_o شدة المجال المغناطيسي الخارجي. m رقم الكم المغناطيسي. I رقم الكم المغزلي. μ العزم المغناطيسي. وعلى ذلك فإنه في حالة النوى التي يكون فيها رقم الكوانتم المغزلي يساوي $1/2$. ($I = 1/2$) فإنه في هذه الحالة يكون رقم الكوانتم المغناطيسي يساوي $1/2$ ، $-1/2$ وبذلك تكون طاقة المستويات هي :

$$(m = +1/2) \quad E = \frac{-\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = - \mu B_o$$

$$(m = - 1/2) \quad E = \frac{\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = + \mu B_o$$

وعلى ذلك فإن الطاقة تعبر عن الاتجاهين للعزم المغناطيسي بالنسبة للمجال المغناطيسي . وكما هو واضح من الشكل (1) فإن أحد هذه المستويات يكون منخفضاً في الطاقة ($m = 1/2$) ، وفيه يكون اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . أما مستوى الطاقة الآخر ($m = - 1/2$) فتكون طاقته مرتفعة ، ويكون فيه اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه

مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي . والفرق في الطاقة بين المستويين يمكن حسابه من العلاقة التالية :

$$\Delta E = 2\mu B_0$$

ويُوضَّح جدول (1) التالي حالة البروتونات والنترونات ، وكذلك الدوران المغزلي لبعض النوى. كما يتضح من الجدول أنَّ الدوران المغزلي لكل من الهيدروجين-1 والفوسفور-31 والفلور-19 والكربون-13 يساوي $\frac{1}{2}$.

جدول (1): الدوران المغزلي لبعض النوى.

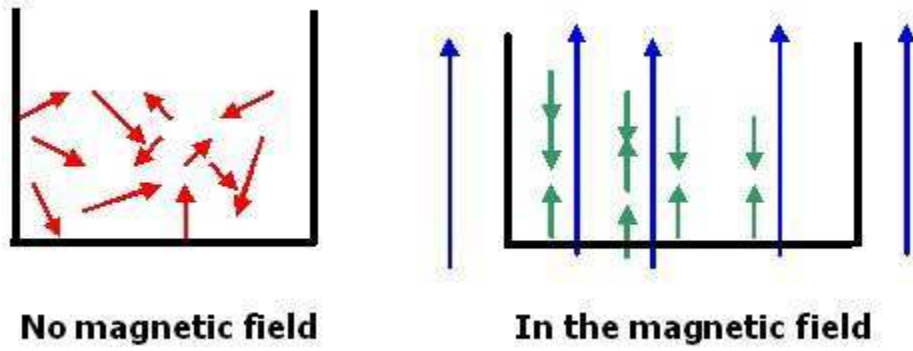
<i>Number of protons</i>	<i>Number of neutrons</i>	<i>Spin number</i>	<i>Examples</i>
<i>Even</i>	<i>Even</i>	<i>0</i>	$^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, ^{12}\text{C},$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$\frac{1}{2}$	$^1\text{H}, ^{31}\text{P}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$\frac{1}{2}$	^{13}C
<i>Odd</i>	<i>Odd</i>	<i>1</i>	$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$\frac{3}{2}$	$^{11}\text{B}, ^{79}\text{Br}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$\frac{5}{2}$	^{127}I

وفي حالة النوى التي يكون فيها عدد البروتونات والنترونات زوجي ، تكون حركتها مغزلية في اتجاه واحد ، وبذلك يكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي صفراً . وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات أو النترونات فردي ، فتكون حركتها المغزلية في اتجاهين ، ويكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي $\frac{1}{2}$.

أمَّا في غياب المجال المغناطيسي الخارجي ، فإنَّ العزم المغناطيسي لهذه النوى يمكن أن يوجد في أي اتجاه ، وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية ، و عدد النوى (البروتونات) الموجودة في هذه المستويات متساوية الطاقة أيضاً.

وأما في وجود المجال المغناطيسي الخارجي ، فإنَّ طاقة الحركة المغزلية تنفصل الى مستويين: أحدهما ، عالٍ والآخر ، منخفض في الطاقة - كما سبق وشرحنا - ولذلك نجد أنَّ هذه النوى تحت هذه الظروف توجه نفسها بحيث يكون اتجاه العزم المغناطيسي لها في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي ،

لتكون عند مستوى طاقي منخفض وتظل بعض النوى عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وتتناوب هذه النوى بحيث تغير اتجاهها لتصبح كلٌّ منها مرةً في اتجاه المجال ومرةً عكس اتجاه المجال ، كما واضح في الشكل (2). ودائماً يكون المستوى المنخفض في الطاقة ($m=1/2$) مشغولاً بعدد أكبر من البروتونات عن المستوى المرتفع في الطاقة ($m=-1/2$) لأنَّ كل نظام يميل إلى الوجود في المستوى الطاقي المنخفض.



شكل (2): اتجاه عزم النوى عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من النوى ، وقد وجد أنه عند وضع البروتونات في مجال مغناطيسي خارجي شدته 14092 غاوس (1.4 تسلا) على درجة حرارة 300 كلفن (حرارة الغرفة) يكون 1000010 نواة موجودة في مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد 1000000 نواة في مستوى الطاقة العالي وهذه العشرة الأنوية في الـ 2000010 نواة التي تمثل الزيادة في تعداد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض ، هي المسؤولة عن عملية الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي . وبزيادة شدة المجال المغناطيسي ، يزداد الفرق في الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المرتفع. وتختلف أجهزة *NMR* عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات.

8-2- عملية الاسترخاء *Relaxation process*

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل النوى من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف الجملعة عن الإتزان الحراري وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الامتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع *saturation* ويكون الامتصاص في هذه الحالة صغيراً جداً، وقد لا يمكن الكشف عنه عملياً، ولكن الذي يحدث في الحمل الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادةً ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الامتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة في هذه الحالة تُسمى عملية الاسترخاء *relaxation process* أمّا الوقت الذي يستغرق لفقد هذه الطاقة يُسمى بزمن الاسترخاء *relaxation time* .

وتتمّ عملية الاسترخاء *relaxation process* بطريقتين هما:

أولاً- الاسترخاء الطولي *Longitudinal or spin-lattice relaxation*

يتمّ الاسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذي يستغرق في عملية نقل الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغيراً فإنه يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك اتساع منحنى الامتصاص *broadening* ، وتحدث هذه العملية في حالة السوائل والمحاليل والغازات .

ثانياً- الاسترخاء المستعرض *Transverse or spin-spin relaxation*

يتمّ الاسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للنوى المجاورة ، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى نواة أخرى مجاورة توجد في مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية في حالة المواد الصلبة .

8-3- طيف الرنين النووي المغناطيسي *NMR spectrum*

في الرنين النووي المغناطيسي يتم تسجيل طيف الامتصاص لنوى نوع واحد من الذرات في الجزيئات في وجود مجال مغناطيسي خارجي ، وذلك في منطقة أشعة الراديو . ومن عدد وطاقة هذه الامتصاصات يمكن الحصول على معلومات مفيدة في التعرف على التركيب الجزيئي . وهناك أكثر من 60 عنصراً يمكن الكشف عنها بواسطة الرنين النووي المغناطيسي *NMR* في الجزيئات ، إلا أن عدداً محدوداً من هذه العناصر يحتوي على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي للمشاكل الكيميائية المتعلقة بتركيب وديناميكية الجزيئات . وهذه العناصر هي الهيدروجين 1H ، والكربون ^{13}C والفلور ^{19}F والفوسفور ^{31}P .

8-4- الرنين النووي المغناطيسي لنواة ذرة الهيدروجين (البروتون) 1H :

عند حدوث امتصاص واحد لنوى ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نحصل على أي معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود نوى ذرات الهيدروجين في الجزيء يُؤدّي إلى وجود هذه النوى في ظروف إلكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الإلكترونات في الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى. وهذا التباين في التوزيع الإلكتروني حول نوى الهيدروجين في الجزيء يُؤدّي إلى امتصاص هذه النوى على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الامتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين في الجزيء.

ف نجد أن الهيدروجين في كلٍّ من $-CH_3$ & $-CH_2-$ & $-OH$ - يختلف من ناحية الظروف الإلكترونية المحيطة، وبذلك يحدث امتصاص لكلٍّ نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الامتصاص في كلٍّ مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات في هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئي. وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (3) عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التي تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسي خارجي قوي ، بينما في طرق التحليل الطيفي الأخرى يُعدُّ وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الإلكترونية والاهتزازية) خاصية ذاتية قائمة في الجزيئات. كما أن الأشعة الكهرومغناطيسية *EMR* المستخدمة في أجهزة

NMR ذات طول موجي كبير جداً *radio wave* . وعلى ذلك فإنّ الوحدات المستخدمة في إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى. في أجهزة التحليل الطيفي - السابق ذكرها - *UV - Vis. - IR* يمكن إحداث امتصاص بتغيير طاقة الأشعة (الطول الموجي أو التردد) ويحدث الامتصاص عند الطول الموجي الذي تكون فيه طاقة الأشعة مساوياً للفرق في الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم في تغيير طول الموجة في منطقة *radio wave* المستخدمة في أجهزة *NMR* بدقة كافية وعلى ذلك فإنّ أجهزة *NMR* تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسي وبذلك يحدث الامتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة. وحيث إنّ كلّ بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) في الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.



شكل (3): مطياف الرنين النووي المغناطيسي

5-8- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (4) من خمسة أجزاء رئيسية هي :

1- المغناطيس *Magnet*

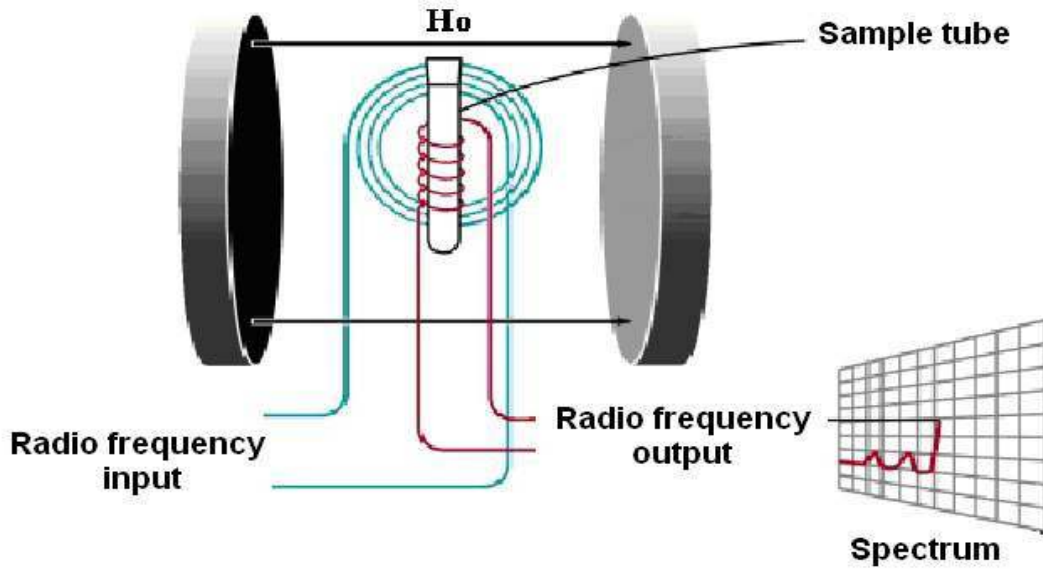
2- وحدة لتغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*

3- مصدر لإنتاج أشعة الراديو *Radio frequency generator*

4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*

ولندرس كل منها على حده.



شكل (4): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

1- المغناطيس *Magnet*

في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي يمكن استخدام كل من المغناطيس الدائم *permanent*

magnet أو المغناطيس الكهربائي *electromagnet* ، ويُستخدم المغناطيس لفصل مستويات

الطاقة المغناطيسية في نوى ذرات الهيدروجين المختلفة أو نوى الذرات الأخرى في الجزيئات .

فتوضع العينة بين قطبي المغناطيس الذي يشترط فيه أن يعطي مجالاً مغناطيسياً متجانساً في منطقة العينة وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة .

2- وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف *coil* في مواجهة قطبي المغناطيس ومتصل بمولد كهربائي متغير *sweep generator* ، فتغيير شدة التيار الكهربائي المستمر *DC* في الملف ، يمكن تغيير شدة المجال المغناطيسي في منطقة العينة في حدود طفيفة (التغيير يكون في حدود 1000 هرتز في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي 60 MHz والذي يُسمى 60 MHz instrument) .

3- مصدر إنتاج أشعة الراديو *Radiofrequency*

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو *radiofrequency oscillator* حيث تغذى في سلك مزدوج *coil* ملفوف حول العينة والذي يُسمى وشيعة الإرسال *transmitter coil* ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي. ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف بالتالي على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز ، على سبيل المثال في حالة استخدام مغناطيس 14 كيلو غاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz ، وفي حالة استخدام مجال مغناطيس شدته أكبر من ذلك تستخدم وحدات تنتج أشعة ترددها أعلى ، وتكون الأشعة الناتجة مستقطبة وحيدة المستوى .

4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

تُستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلي 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتوربين *turbine* يُدار بالهواء ، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسي عدة مئات من الدورات في الدقيقة *x cycle / min* ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي.

5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*

يمكن الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويُطلق عليه ملف الاستقبال *receiver coil* ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل إلى المستقبل *receiver* حيث يتم تكبيره وتسجيله. وتحتوي جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى امتصاص (وحدة تكامل إلكترونية *electronic integrator*) ويلاحظ أن المساحة تحت كل منحنى امتصاص تكون متناسبة طرماً مع عدد البروتونات المسؤولة عن هذا الامتصاص .

وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبالتالي في تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتتميز الأجهزة المختلفة بناءً على تردد الأشعة المستخدمة في الجهاز . فـ *60 MHz NMR* هو الجهاز الذي يستخدم أشعة ترددها *60 MHz* ، وتكون شدة المجال المغناطيسي المستخدم في هذه الأجهزة هي *14* كيلو غاوس (*KG*) . وهذا المجال المغناطيسي يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون ΔE في مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة في الجهاز ، ونظراً لأن الأنواع المختلفة من نوى ذرات الهيدروجين تمتص الأشعة في مدى متقارب من الطاقة ، فإنه بتغيير شدة المجال المغناطيسي في مدى صغير يمكن الوصول إلى الطاقة المناسبة لامتناس البروتونات المختلفة ، ويزيادة شدة المجال المغناطيسي (أي زيادة ΔE) المستخدم ، يزداد تردد الأشعة المستخدمة . ومن الأجهزة المستخدمة *90 , 100 , 220 , 300 , 360 , 500 MHz* . وزيادة شدة المجال المغناطيسي تؤدي إلى فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات .

8-6- تحضير العينة *Sample preparation*

يسحب طيف ^1H-NMR للعينات السائلة أو الصلبة بعد تحضير محلول منها في مذيب مناسب حيث يُذاب وزنه من العينة في حدود *30 mg* في المذيب ويشترط ألا يحتوي المذيب على هيدروجين في تركيبه.

وفي حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيباً قطبياً مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوي على نظير الهيدروجين وهو الديتيريوم الذي ليس له امتصاص في الـ ^1H-NMR وتُسمى مثل هذه المذيبات *Deuterated solvents* وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

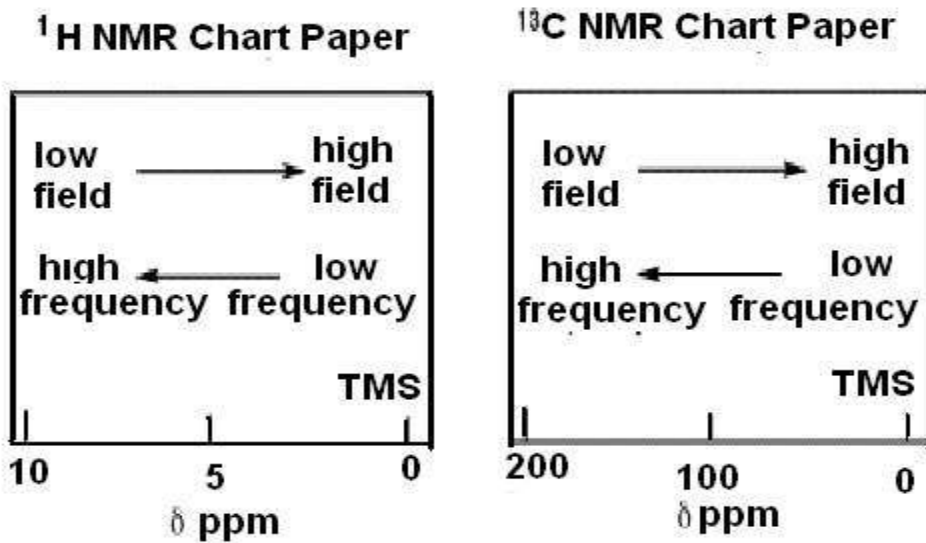
Deuterated water (D_2O)

Deuterated Ethanol C_2D_5OD

Deuterated chloroform $CDCl_3$

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي (20-30 mg) من المادة الصلبة أو (50 μL) من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تمدد العينة السائلة بحوالي (0.5 ml) من المذيب المناسب، ثم توضع العينة في أنبوبة التحليل قطرهما الداخلي (5mm i.d. glass tube)، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة، ويجب أن يكون ارتفاع المحلول في الأنبوبة حوالي (3-7 cm)، ويضاف إلى العينة مادة مرجع *reference substance* وهي غالباً عبارة عن مادة رباعي ميثيل سيلان *Tetra methyl silan* ويطلق عليها (TMS). ثم نعمل مسح *scan* للعينة على ورق خاص برسم طيف الامتصاص للعينات *Chart* لاحظ الشكل (5).



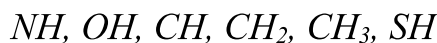
شكل (5): *NMR Chart* لرسم طيف الامتصاص

قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة

قد تتطلب بعض الدراسات قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة (منخفضة أو مرتفعة عن درجات حرارة الغرفة) ، فيجري القياس على درجة حرارة منخفضة في حالة الكشف عن بعض المركبات الوسيطة الغير ثابتة ، وكذلك في دراسة معدل التغير في التحولات الكيميائية . ويلاحظ أن معظم أجهزة الرنين المغناطيسي مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينه تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين $(200 - 150)^{\circ}\text{C}$. ويستخدم لذلك النيتروجين السائل في عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية في رفع درجة حرارة العينه .

7-8- الانتقال الكيميائي *Chemical Shift* & اللف الذاتي للنواة *Nuclear Spin*

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل نوى 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 امتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الامتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي أو الانزياح الكيميائي (δ) *chemical shift* ، وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) لأي امتصاص في الـ *NMR* تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسؤول عن هذا الامتصاص مثل :



ولمعرفة عدد البروتونات في كل مجموعة كيميائية يتم حساب مساحة القمة تحت كل امتصاص *peak area* وذلك باستخدام وحدة تكامل إلكترونية *electronic integrator* وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحنى امتصاص مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص.

ولكي نبين طيف الرنين المغناطيسي للبروتون وخصائصه الأساسية سنوضح ذلك برسم طيوف *NMR* لثلاثة مركبات يختلف فيها وضع الهيدروجين وهي: