القياس الطيفي في الكيمياء العضوية

أ. د. ممدوح عبد المجيب
أستاذ كيمياء المنتجات الطبيعية
كلية العلوم ، جامعة الملك عبدالعزيز
وكلية العلوم ، جامعة المنصورة

د. طارق رشاد سبحي
أستاذ الكيمياء العضوية المشارك
كلية العلوم ، جامعة الملك عبدالعزيز

د. سالم أحمد باسيف
أستاذ الكيمياء العضوية المشارك
كلية العلوم ، جامعة الملك عبدالعزيز

د. عبد الله محمد عسيري
أستاذ الكيمياء العضوية المشارك
كلية العلوم ، جامعة الملك عبدالعزيز

مركز النشر العلمي
جامعة الملك عبد العزيز
ص.ب: ٨٠٢٠٠ - جدة: ٢١٥٨٩
المملكة العربية السعودية

© جامعة الملك عبد العزيز ١٤٢٤ هـ (٢٠٠٣م)

جميع حقوق الطبع محفوظة .

الطبعة الأولى : ١٤٢٤هـ (٢٠٠٣م)

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية اثناء النشر

عبدالمجيب ممدوح

القياس الطيفي في الكيمياء العضوية / ممدوح عبدالمجيب وآخرون

جدة ١٤٢٤هـ

٣٩٥ ص ، ٢٤ سم

ردمك : ٢-٣٧١-٠٦-٩٩٦٠

١- الكيمياء العضوية : أ. العنوان

ديوي ٥٤٧ ١١٠٦ / ١٤٢٤

رقم الأيداع : ١١٠٦ / ١٤٢٤

ردمك : ٢-٣٧١-٠٦-٩٩٦٠

مطابع جامعة الملك عبد العزيز

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله و الصلاة و السلام على رسول الله و على آله و صحبه و من والاه. أما بعد فهذا الكتاب - القياس الطيفي في الكيمياء العضوية - رأينا مسئوليتنا أمام الله أن نُعِدَّه و نُقدِّمَه للدارس العربي ليساعده في فهم هذا العلم فهماً جيداً بلغته دون تكبد عناء و مشقة الدراسة بلغة أجنبية. و قد شغلتنا كثيراً هذه القضية ، قضية تعريب العلوم ، التي اختلفت فيها وجهات النظر. هل من الأفضل دراسة هذه العلوم الحديثة باللغة الأجنبية - لكي يتمكن الطالب من التبحر في العديد من المؤلفات و الدراسات باللغة الأجنبية التي تزخر بها المكتبات و تفوق كماً و كيفاً مثيلاتها باللغة العربية؟ أم أنه من الأفضل أن يدرس الطالب بلغته الأصلية – لكي يفهم و يعي جيداً دون مشقة؟ و إذا نظرنا من حولنا في أحوال العالم في هذا

الخصوص نجد أن الطالب الألماني يدرس باللغة الألمانية و الطالب الفرنسي يدرس باللغة الفرنسية و الروسي يدرس بالروسية و هكذا. و بالفعل توجد حالياً العديد من الجامعات العربية يدرس طلابها باللغة العربية ، لكن وجدنا أن لكل كتاب طريقة في تعريب المصطلحات و بالانتقال من كتاب لآخر في نفس العلم تختلف المصطلحات. و نتيجة لهذا فإن الطالب الذي يدرس من كتابٍ ما يتعثر إذا انتقل للقراءة في كتابٍ آخر باللغة العربية أيضاً و في نفس العلم. و بما أن معظم التطورات الحديثة في العلوم أجنبية المنشأ فعلينا أن نهتم بفهم المصطلحات الأجنبية في كل علم. و من هذا المنطلق أتى التفكير في كتاب باللغة العربية في علم الطيف يشرح للدارس مصطلحات هذا العلم الأجنبية بلغةٍ عربيةٍ سهلة مُطعَّمة بالمصطلحات الأجنبية. كما يوجد في نهاية الكتاب ثبت للمصطلحات مرتبة هجائياً ، عربياً و أجنبياً لكي يفهم الطالب هذا العلم بلغته و يتعود على نطق و تكرار مصطلحات العلم الأجنبية للانتقال بسهولة و يسر لقراءة و فهم الكتب و المقالات الأجنبية.

و يحتوي الكتاب على أربعة أبواب تعالج أقسام هذا العلم الرئيسية و هي أطياف الكتل MS ، الرنين النووي المغناطيسي NMR ، أطياف الأشعة تحت الحمراء IR و الأشعة فوق البنفسجية UV ، بالإضافة إلى المقدمة

كما يأتي الباب الخامس في نهاية الكتاب ليناقش تعيين تركيب المركبات العضوية باستخدام المطيافيات المختلفة.

فإلى أهل لغة القرآن نقدم هذا الجهد و أملنا أن يُنتَفَعَ به و أن يُؤتي ثماره المرجوة و هي أن يفهم الطلاب هذا العلم المهم و الذي يخدم معظم العلوم و الأبحاث الحديثة.

لا يفوتنا أن نتقدم بالشكر لكل من ساهم بجهدٍ أو شارك بفكرٍ أو شجع على إنتاج هذا الكتاب. و الشكرَ نسدي لذوينا الذين شُغِلنا عنهم بتأليف و إعداد الكتاب.

و الله نسأل أن يتقبل منا و أن يجعله علماً نافعاً.

المؤلفون

المحتويات

مقدمة..... 1

الباب الأول

القياس الطيفي للكتل

1-1. مقدمة..... 9
1-2. مطياف الكتلة..... 10
1-3. حدة القياس..... 13
1-4. خطوط النظائر..... 14
1-5. خط الأيون الجزيئي و خط الأساس..... 18
1-6. الخطوط متطرفة الثبات..... 18
1-7. أنواع التكسير الأساسية..... 19
1-7-1. كسر رابطة σ في الألكانات..... *20*
1-7-2. كسر رابطة σ بالقرب من مجموعة وظيفية..... *20*
1-7-3. حذف جزيء بعدة تكسيرات لروابط σ..... *20*
1-7-4. إعادة الترتيب..... *21*
1-7-5. قاعدة الإلكترونات الزوجية..... *21*
1-8. إعتماد نظام التكسير على نوعية المركبات..... 22
1-8-1. الألكانات..... *22*
1-8-2. الألكانات الحلقية..... *23*
1-8-3. الألكينات..... *24*
1-8-4. الألكينات الحلقية..... *25*
1-8-5. الهيدروكربونات الأروماتية..... *25*
1-8-6. هاليدات الألكايل و الأرايل..... *26*
1-8-7. الكحولات..... *27*
1-8-8. الفينولات..... *29*
1-8-9. الايثرات ، الأسيتالات و الكيتالات..... *30*
1-8-10. مركبات الكربونايل..... *31*

1-8-11. النيتريلات 34
1-8-12. مركبات النيترو 34
1-8-13. الأمينات و مركبات النيتروجين غير المتجانسة 34
1-8-14. مركبات الكبريت 35
1-8-15. الفلافونويدات 35
1-9. فحص طيف MS لمركب مجهول 36
1-10. الملخص 47
1-11. تمرينات 49

الباب الثاني

الرنين النووي المغناطيسي

2-1. نظرية الرنين النووي المغناطيسي 57
2-2. قياس طيف NMR 65
2-2-1. تجهيز العينة للقياس 65
2-2-2. تنغيم و مضاهاة رأس المجس 66
2-2-3. عملية الإقفال و عملية الإظهار للمجال المغناطيسي 67
2-3. الإزاحة الكيميائية 68
2-4. العوامل التي تُؤثر على الإزاحة الكيميائية 70
2-4-1. العوامل الداخلية 70
2-4-1-1. التأثير الحثي 70
2-4-1-2. التأثير المداري "الأنيزوتروبي" 73
2-4-1-3. التأثير "الميزوميري" 76
2-4-2. العوامل الخارجية 79
2-4-2-1. الترابط الهيدروجيني 79
2-4-2-2. درجة الحرارة 81
2-4-2-3. المذيب 81
2-5. تكامل إشارات الامتصاص 82
2-6. الازدواج البسيط بين الغزل و الغزل 84
2-7. التكافؤ الكيميائي و التكافؤ المغناطيسي 90
2-8. ثوابت الازدواج بين H ، H 94
2-8-1. الازدواج "فسنال" 94

2-8-2. الازدواج "جيمنال" 99
2-8-3. الازدواج طويل المدى 100
2-9. كواشف الإزاحة 101
2-10. الأنظمة ABX ، AMX 103
2-11. أنظمة الغزل الأكثر تعقيداً 106
2-12. طمس الازدواج بين الغزل و الغزل 111
2-13. مطيافيات NOE الفَرْقيّة 113
2-14. الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 117
2-14-1. نظرية القياس الطيفي للكربون-13 117
2-14-2. طمس الازدواج ذو الشريط العريض للبروتون 118
2-14-3. طمس الازدواج خارج التردد للبروتون 120
2-14-4. زيادة المغناطيسية النووية للكربون-13
بواسطة انتقال الاستقطاب من ^1H .INEPT 123
2-14-5. زيادة المغناطيسية النووية بلا تشوه للكربون-13
بواسطة انتقال الاستقطاب من ^1H .DEPT 125
2-14-6. الإزاحة الكيميائية في حالة ^{13}C-NMR 127
2-14-7. قياس زمن الاسترخاء T_1 139
2-15. مطيافيات NMR ثنائية البعد 2D NMR spectra 142
2-15-1. طيف J-المُحللة 142
2-15-2. طيف J-المحللة متباين الذرات 145
2-15-3. القياس الطيفي الارتباطي H-H 146
2-15-4. قياس COSY-45 150
2-15-5. قياس H,C-COSY 153
2-15-6. قياس H,C-COSY بعيد المدى 156
2-15-7. قياس H,C-COSY المعكوس 158
2-15-8. القياس الطيفي الارتباطي عن طريق
الازدواج بعيد المدى COLOC 163
2-15-9. قياس أوفر هويزر النووي و القياس الطيفي التبادلي NOESY . 165
2-15-10. القياس الطيفي الارتباطي بين تردد الانتقال ثنائي الكوانتم
و الإزاحة الكيميائية للكربون- 13 168
2-16. الملخص 172
2-17. تمرينات 179

الباب الثالث

القياس الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

3-1. نظرية القياس باستخدام IR 187
3- 2. أشكال الاهتزاز 190
3- 3. العوامل التي تؤثر على التردد الاهتزازي (γ') 192
3-3-1. الترابط الهيدروجيني 192
3-3-2. التأثيرات الإلكترونية 194
3-3-3. زاوية الربط 198
3-4. أجهزة قياس تحت الحمراء 199
3- 5. تدريجي الامتصاص (A) و النفاذية (T) 200
3- 6. طرق تجهيز العينة 201
3-7. تعريف المجموعات الوظيفية 205
3-8. الملخص 206
3-8. تمرينات 207

الباب الرابع

القياس الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية

4- 1. مقدمة 213
4- 2. نظرية القياس الطيفي الالكتروني 215
4- 3. قوانين الامتصاص لبير و لامبرت 218
4- 4. جهاز القياس و تجهيز العينة 219
4- 5. تأثير المذيب 220
4- 6. تطبيقات القياس الطيفي الإلكتروني 221
4-6-1. الدابينات ، الترابينات و البولبينات المقترنة 222
4-6-2. مركبات الكربونايل α،β غير المشبعة 224
4- 7. كواشف الإزاحة 226
4- 8. الملخص 231
4- 9. تمرينات 233

الباب الخامس

تطبيقات على استخدام أطياف مختلفة في معرفة التركيب الكيميائي

5- 1. مقدمة..... 237
5-2. أمثلة محلولة..... 240
5-3. التعرف على بعض المواد في وجود شوائب أو مواد أخرى..... 274
5-4. تطبيقات وتمارين..... 286

***

المراجع..... 307
ملحق 1..... 309
ملحق 2..... 353
ملحق 3..... 354
ملحق 4..... 355
ملحق 5..... 358
ملحق 6..... 359
ملحق 7..... 360
ملحق 8..... 361
ملحق 9..... 362
ملحق 10..... 363
ملحق 11..... 364
ثبت المصطلحات العلمية (عربي-انجليزي)..... 365
ثبت المصطلحات العلمية (انجليزي-عربي)..... 378
كشاف الموضوعات..... 391