



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

المطيا في العضوية والاصطناع الكماوي

الكيمياء العضوية - ٤

الدكتور
يحيى قيسي
الأستاذ في كلية العلوم
جامعة دمشق

الدكتور
وفائي حقي
الأستاذ في كلية العلوم
جامعة دمشق

١٤٣١ - ١٤٣٢ هـ
٢٠١٠ - ٢٠١١ م

جامعة دمشق



تقديم

... نضع بين أيدي طلابنا الاعزاء ، كتاب المطيافية العضوية والاصطناع الكيماوي ، وهو يغطي منهاج مقرر الكيمياء العضوية — لطلاب السنة الرابعة في كلية العلوم (فرع الكيمياء التطبيقية ، وفرع العلوم الفيزيائية والكيميائية) .

يشتمل الكتاب على قسمين ، يعالج أولهما الاصطناع الكيماوي من جوانب متعددة ، متناولا في فصوله الاصطناع الكيماوي تبعا للزمرة الوظيفية ، وطرائق تشكل بعض الروابط في المركبات العضوية ، والاصطناعات العضوية الكلية . ويتناول القسم الثاني من الكتاب المطيافية العضوية ، مستعرضا في عدة فصول أهم الطرائق المطيافية المستخدمة في تحديد هوية وبنى المركبات العضوية وبشكل دقيق مطيافيات الامتصاص (IR ، UV ، و NMR) ومطيافية الكتلة .

ان الهدف من تقسيم الكتاب الى قسمين ، هدف تدريسي ، فالعلاقة ما بين المطيافية والاصطناع الكيماوي ، علاقة حميمة ووثيقة ، وهي واضحة بالنسبة للكيميائي الذي يحتاج في كل خطوة من خطوات تفاعلاته الى وسيلة فعالة يتأكد بواسطتها من صحة عمله ومدى انجازه . ولهذا فقد غدت طرائق التحليل البنيوي المطيافي ضرورة ملحة لا غنى للكيميائي عنها في جميع مراحل اصطناعاته الكيماوية .

نأمل أن يحقق هذا الكتاب الفائدة المرجوة .

دمشق آب ١٩٨٦

د. يحيى قدسي د. وفاني حقي

القسم الأول



الفصل الأول

الاصطناع الكيماوي للمركبات العضوية تبعاً للزمرة الوظيفية

سنخصص هذا الفصل للتفاعلات الكيماوية العضوية الرئيسية الهامة التي يمكن بواسطتها تحضير أهم المركبات العضوية تبعاً للزمرة الوظيفية : الالكانات ، الالكينات ، المشتقات الهالوجينية ، الاغبيال ، الفينولات ، الايتيرات ، الالدهيدات ، الكيتونات ، الحموض ومشتقاتها ، الامينات ، والمركبات التي تحتوي على الآزوت في زمرة الوظيفية ، الاميدات ، الالكانات والالكانات الحلقية* .

وسنورد تفاعلات اصطناع المركبات العضوية حسب زمرة الوظيفية بشكل مختصر ومببوك لكي يستطيع الطالب الرجوع اليها عندما يواجه المشاكل في اصطناع المركبات العضوية سواء في فهم الفصول التالية في الاصطناع الكيماوي أو عند حل تمارين الاصطناع أو في حياته العملية في المستقبل .

يعتمد الاصطناع الكيماوي العضوي بشكل رئيسي على التفاعلات المختلفة للمركبات العضوية التي ستمر في هذا الفصل والمقررات السابقة ، ولذا لابد للطلاب من مراجعتها بشكل دقيق والتأكد من تفهمها وحفظها .

* وقد شاهدنا كثيراً من هذه التفاعلات في مقرري العضوية ٣١ عند دراسة الخواص الكيماوية لمختلف الزمر الوظيفية .

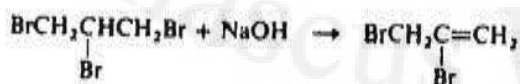
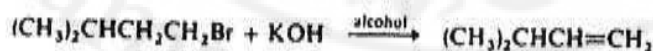
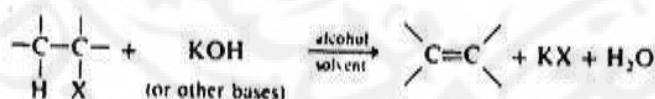
ولاختبار مستوى الطالب العام فقد وضعنا في نهاية هذا الفصل والفصول التالية بعضا من التمارين التي يجب على الطالب حلها بشكل صحيح والوصول الى الاجابات السليمة . وفي حال عدم تمكن الطالب من التوصل الى أكثر الاجابات الصحيحة ، عليه مراجعة طرق الاصطناع العامة . وخاصة ما ورد منها في هذا الفصل .

ومن البدهي القول ان الهدف من أية عملية اصطناع هو الحصول على المركب المطلوب بشكل نقي باستعمال أحسن وأنجع الطرائق التي تعطي مردودا جيدا ، ولهذا السبب يجب انتقاء التفاعلات التي تؤدي الى تشكل مركب واحد لا أكثر ، أي الابتعاد عن تلك التفاعلات التي تعطي مزيجا من المركبات المختلفة . كما يجب أيضا انتقاء الطريق الذي يحتاج الى أقل عدد من المراحل اللازمة لبلوغ الهدف ، وذلك اختصارا للوقت من جهة والحصول على مردود جيد من المركب المطلوب . ونذكر على سبيل المثال أن اصطناع المركب الذي يحتاج الى عشر خطوات (تفاعلات) مردود كل منها ٨٠٪ سيؤدي في النهاية الى مردود لا يتجاوز ال ١٠٧٪ فقط .

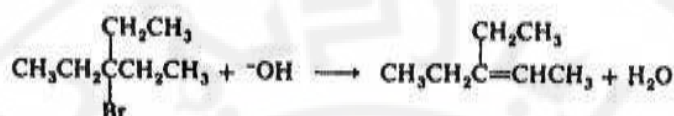
وفيما يلي الطرائق الشائعة للحصول على أهم طوائف المركبات العضوية .

١- طرائق اصطناع الالكينات

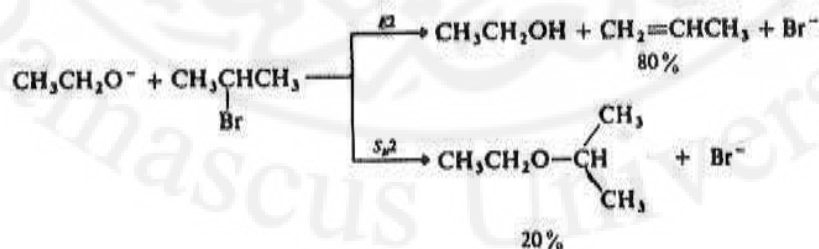
١-١- نزع هيدرو الهالوجين من هاليدات الاكليل :



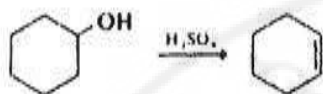
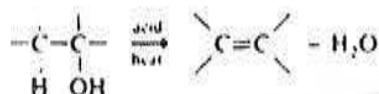
يؤدي تفاعل هاليدات الالكيل التي تحتوي على ذرة هيدروجين في موقع الببتا مع أساس قوي الى انفصال HX وتشكل الالكين . وتبين التفاعلات السابقة بأن العملية هي عكس تفاعل اضافة HX الى الالكينات . ويمكن أن تكون X ذرة هالوجين أو مجموعة OSO_2R . ويمكن تقديم المثال التالي كنموذج عملي لهذا التفاعل :



والجدير ذكره أن سرعة هذا التفاعل تعتمد على تركيز المركب العضوي الهالوجيني والمركب الهيدروكسيلي ، أي أن التفاعل هو تفاعل حذف من الدرجة الثانية $E2$. والمعروف أن الأساس اللازمة لحدوث تفاعلات الحذف $E2$ تتميز بكونها أيضا نوكلوفيلات . فليس من المستغرب إذا أن تتوقع حدوث تفاعلات استبدال من نوع S_N2 وتكون مركبات غولية بالاضافة الى الالكينات . ولا يشكل هذا أية مشكلة عند تفاعل المشتقات الهالوجينية الثالثة وذلك لان تفاعلات S_N2 بطيئة للغاية مما يؤدي الى تكون الاولفينات بشكل رئيسي . كما يمكن تفضيل حدوث تفاعلات $E2$ عوضا عن S_N2 في المشتقات الهالوجينية الاولى والثانوية وذلك باستخدام أساس قوي ذي درجة حرارة عالية في مذيب يتميز بقطبية ليست عالية ، كالاغوال مثلا . وعلى سبيل المثال يؤدي فعل الايتوكسيد على مركب بروم الايزوبروبيل ، في درجة حرارة التقطير المرتد ، وباستخدام مذيب غول الايتانول ، الى تشكل مركب البروبن بنسبة أعلى بكثير من تشكل مركب ايتيل ايزوبروبيل الايتر :

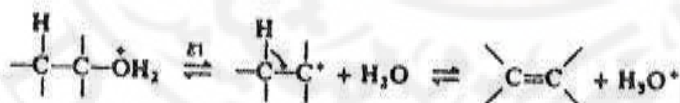


١-٢- نزع الماء من الاغوال :



يمكن حدوث عدد من التفاعلات المختلفة عند معالجة غول ما مع حمض الكبريت ، الذي يؤدي أولا الى اعطاء الغول بروتونا (أي برتنته) وتكوين ROH_2^+ الذي يمكن أن يتحول عن طريق تفاعل متوازن الى كبريتات الالكيل. إن النواتج الطبيعية من هذا التفاعل هي الالكينات أو الاثيرات ، بالإضافة الى تشكل أحيانا بعض المواد المتماثرة (المتبلرة) * والجدير بالذكر أن النواتج تعتمد على عدد من الشروط منها نوع الغول الذي تجري معالجته وتركيز حمض الكبريت ودرجة الحرارة المستعملة *

تشكل الالكينات من الغول المبرتن عبر تفاعل حذف من نوع E1 :

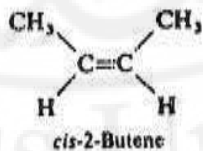
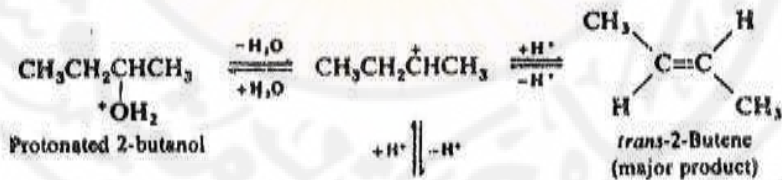
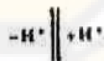
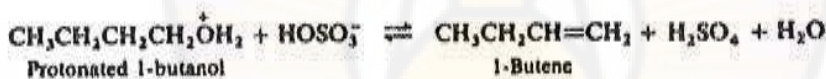


فالاغوال الثالثة تتبلمه بسهولة وتتحول الى الكينات عبر تفاعل E1 ، بينما الاغوال الثانوية تتميز بتشكيلها شوارد الكربونيوم بصعوبة أكبر ، أما الاغوال الاولى فلا تتحول الى شوارد كربونيوم الا بصعوبة كبيرة وباستعمال درجات حرارة مرتفعة *

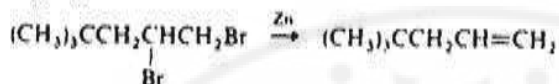
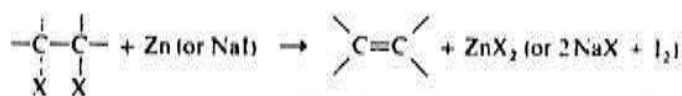
ويعمد تفاعل بلعمة الغول الى الالكن عبر تشكل شاردة الكربونيوم عكس تفاعل اماهة الالكن بواسطة الحموض وتشكل الغول الملائم :



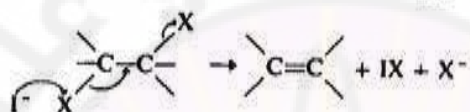
هذا ويمكن دفع التفاعل نحو اليمين أو اليسار وذلك باستعمال الشروط المناسبة . فالحموض القوية المركزة تزيد التفاعل نحو اليمين مشكلة الاكثن . بينما تحوّل الحموض الممددة الاكثن الى غول . كما أن درجة الحرارة تلعب الدور الرئيسي ، إذ أن درجة الحرارة المنخفضة تؤدي الى تكوّن الغول بينما تلك المرتفعة تشكل الاكثن وذلك بسبب الزيادة في الانتروبية عند البلمة . وبما أن الاكثنات وشوارد الكربونيوم توجد جميعها في حالة من التوازن ، فإن أكثر الاكثنات ثباتا هو الذي يتكون بنسبة كبيرة ، مع احتمال حدوث تفاعلات إعادة ترتيب . وعلى سبيل المثال فإن كلا من مركبي البوتانول - ١ و البوتانول - ٢ يؤدي الى تكوّن البوتن - ٢ المفروق كناتج رئيسي لتفاعل البلمة :



٣-١- نزع الهالوجين من مشتقات ثنائية الهالوجين المتجاورة :

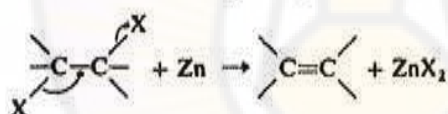


يمكن نزع ذرتي هالوجين من الالكيلات ثنائية الهالوجين -٢،١ بفعل شاردة اليود وتشكيل الالكينات :

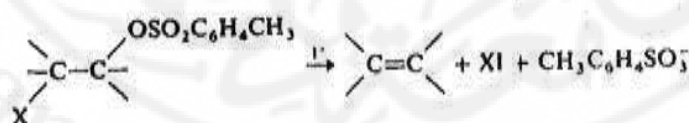
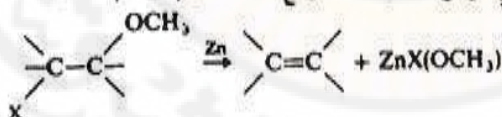


والجدير بالملاحظة أن إحدى ذرتي الهالوجين تنفصل بدون الكترونيها اللذين يرتبطان بها مع الكربون، (أي على شكل شاردة هالونيوم) ، بينما تنفصل ذرة الهالوجين الأخرى كشاردة هاليد .

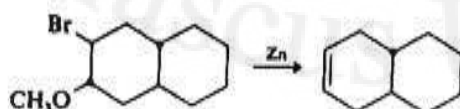
كما تفعل المعادن الفعالة نفس الشيء :

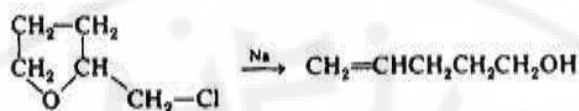
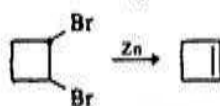
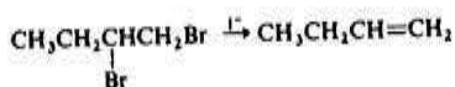


كما يمكن لأي زمرة سهلة النزع أن تقوم مقام شاردة الهاليد :

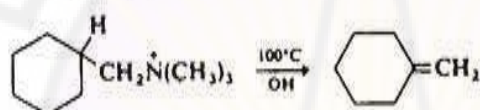
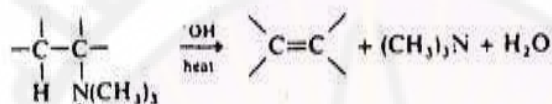


هذا واليك بعض الامثلة الخاصة :

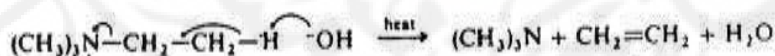
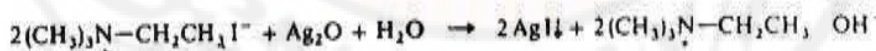




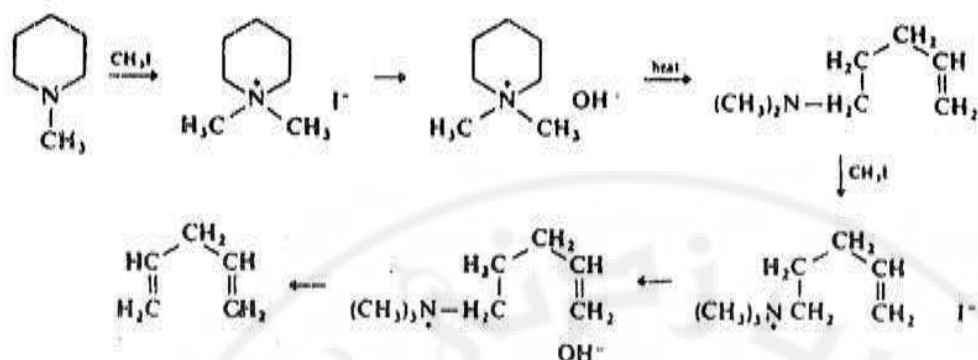
١- التفكك الحراري لهيدروكسيدات الامونيوم الرابعة :



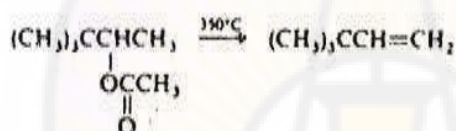
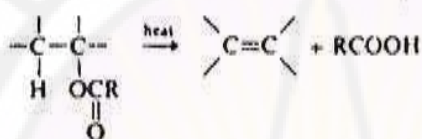
تتفكك هيدروكسيدات الامونيوم الرابعة التي تحتوي على مجموعة الكيلية ذات ذرة هيدروجين واحدة على الاقل في موقع البيتا ، تتفكك بفعل الحرارة وتشكل أمينا ثالثيا ومركبا أولفينيا . ويسمى هذا التفاعل الذي عرف منذ عام ١٨٥١ بحذف هوفمان *Hofmann elimination* . ان ابسط مثال على هذا التفاعل هو التفكك الحراري لمركب هيدروكسيد ثلاثي ميثيل ايتيل الامونيوم . ويتم تحضير الهيدروكسيد اللازم من الهاليد الملائم بالتفاعل مع أكسيد الفضة الرطب :



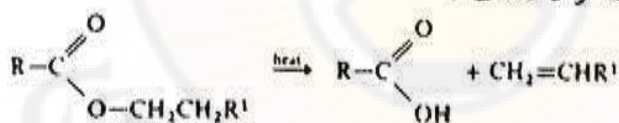
ويسكن خسف المركبات التي تحتوي على ذرة آزوت قلووية في الحلقة وتحويلها الى مركبات أولفينية خالية من الآزوت بسلسلة من تفاعلات المثيلة ثم بتفاعل حذف هوفمان . ويدعى هذا التفاعل بالمثيلة الشاملة للامين ، كما يظهر ذلك تحويل مركب N - ميثيل البيريدين الى البنتادين - ١،٤ :



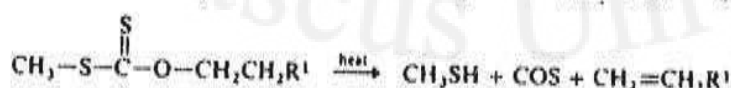
١-٥- التفكك الحراري للاسترات الكربوكسيلية والكزاتات :



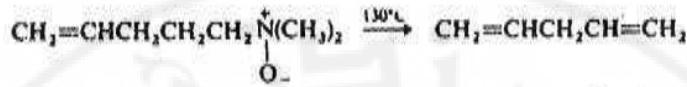
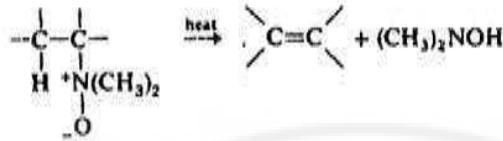
تفكك الاسترات عند تسخينها في الدرجة ٤٠٠ - ٥٠٠ م° وتتحول الى الحموض الملائمة والالكينات :



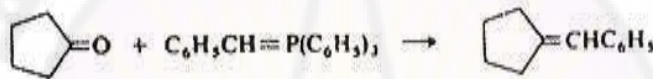
ومع أن هذا يبدو وكأنه تفاعل تحضير حمض بشكل رئيسي ، إلا أنه يتضمن أيضا تحويل الغول الى أولفين . ويمتاز هذا التفاعل بأعطائه مردودا جيدا وذلك باستقاط الاستر داخل أنبوب مليء بكرات من الزجاج ومسخن حتى درجة الحرارة المطلوبة ، حيث يتبخر الاستر ، وتنتشر المواد الغازية من الفتحة التي تقع في نها الأنبوب . ويمكن استخدام استرات الكزاتات عوضا عن استرات الحموض الكربوكسيلية وتسخينها عند الدرجة ١٥٠ م° :



٦-١- التفكيك الحراري لأكاسيد الأمين :

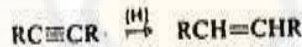


٧-١- تفاعل فيتيفغ :

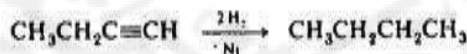


وتجدون في الفقرة ٦-١ من الفصل الخاص بالاصطناعات الكيميائية العضوية الكلية شرحا مفصلا لهذا التفاعل .

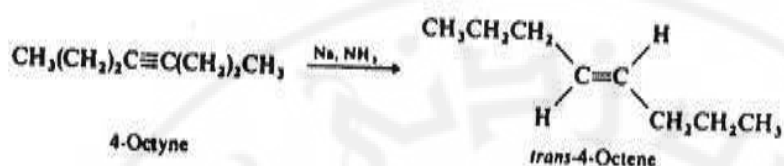
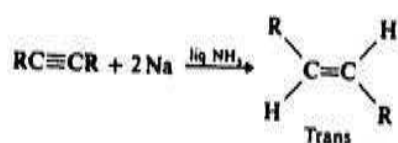
٨-١- ارجاع الالكينات :



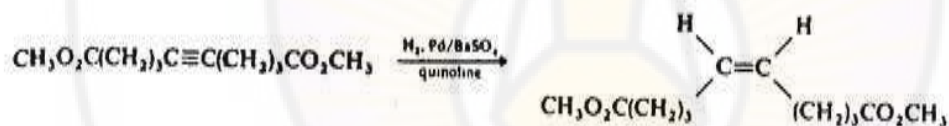
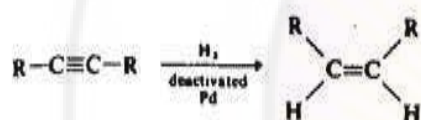
تتحقق هدرجة الالكين وساطيا على مرحلتين ، يتشكل في اولاهما الالكين الذي يتهدرج ثانية الى الالكان الموافق :



ان اضافة ١ مول من الهيدروجين الى الالكين يؤدي اما الى تكون "١" من المقرون أو المفروق ، وذلك حسب نوع المرجع المستعمل . هذا ويتشعب في أغلب الاحوال ، الالكين المفروق بارجاع الالكين بواسطة الصوديوم أو في النشادر السائل :

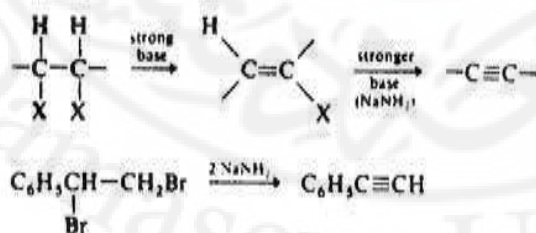


ويمكن أيضا استخدام طريقتين عامتين لارجاع الالكين الى الالكين المقرون ،
أولاهما الهدرجة بحضور مواد وسيطة مشحّنة كالبلاديوم فوق كبريتات الباريوم
والذي جرى تخيله بواسطة مركب الكوينولين :



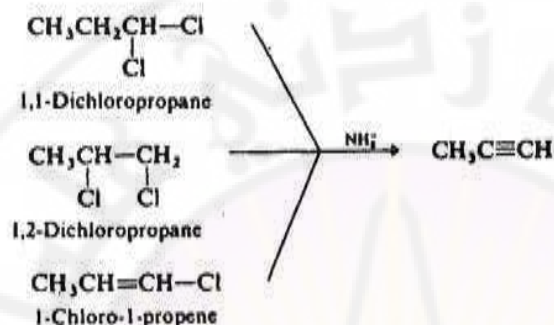
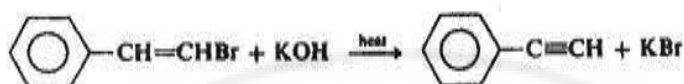
٢ - طرائق اصطناع الالكينات

٢-١- نزع هيدرو الهالوجين من ٢،١ - ثنائي هالوجين الالكانات :



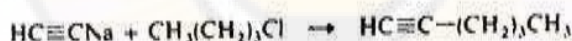
يمكن تحضير الالكينات بمعالجة هاليدات الثينيل بأسس شديدة القوة .

كما يمكن تحضيرها بنزع جزيئي هاليد الهيدروجين من ١٤١- ثنائي الهاليدات
أو ٢٤١- ثنائي الهاليدات :



والجدير بالذكر أن الرابطة الثلاثية في الموقع ٣،٢ هي أكثر ثباتا ترموديناميكيا
من الموقع ٢،١ ، شأنها بذلك شأن الرابطة الثنائية أيضا .

٢-٢- تفاعل استلييدات المعادن مع هاليدات الألكيل :

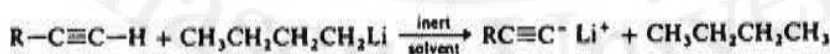


من المعروف أن ذرة الهيدروجين في الألكينات -١ تظهر الصفة الحمضية ،
ولذا يمكن أن تستبدل بالمعادن الفعالة والاسس القوية مشكلة الاملاح
(الاستلييدات أو الألكنيدات) :



Sodium
amide

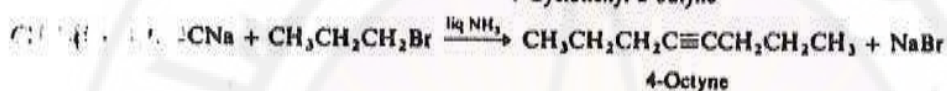
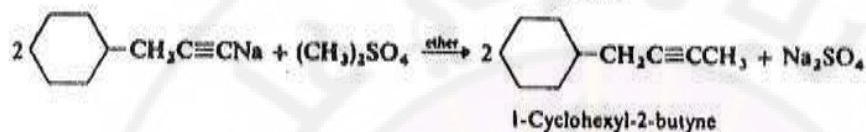
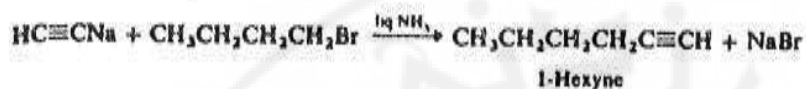
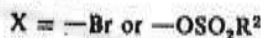
A sodium
alkynide



n-Butyllithium

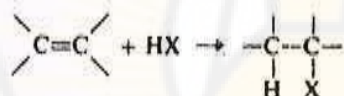
A lithium
alkynide

وتمتاز هذه الاستليدات أو الالكينيدات بكونها عوامل نوكلوفيلية وتدخل في تفاعلات استبدال نوكلوفيلية وتشكل الكينات جديدة :

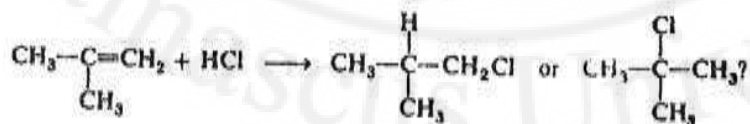
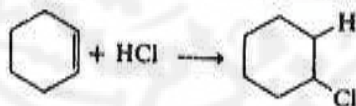


٢- طرائق اصطناع هاليدات الالكينات

٢-١- اضافة HX للالكينات :

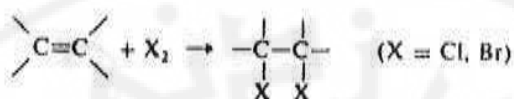


تتفاعل هاليدات الهيدروجين (HCl, HBr, HI) مع الالكينات في الوسط الملائم فتتشكل المشتقات الهاليدية الالكيلية:

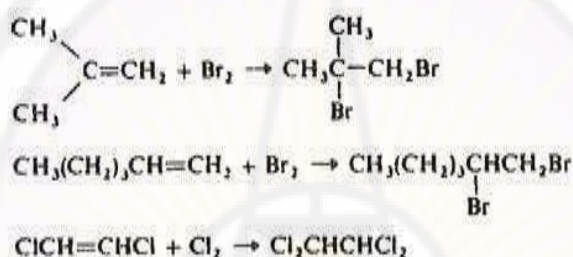


وقد وجد بأن الناتج في التفاعل الأخير هو كلور ثالثي البوتيل تمشيا مع قاعدة ماركونيكوف :

٢-٢- إضافة X_2 للالكينات

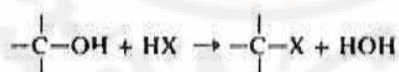


يتفاعل الكلور والبروم بسهولة مع الألكينات فتكون المشتقات الهالوجينية الثنائية :



ويتم التفاعل بمزج المادتين المتفاعلتين في وسط خامل كرباعي كلور الكربون أو الايتر . ويجب عدم تعريض التفاعل لدرجة حرارة عالية أو للضوء القوي لمنع حدوث تفاعلات ثانوية .

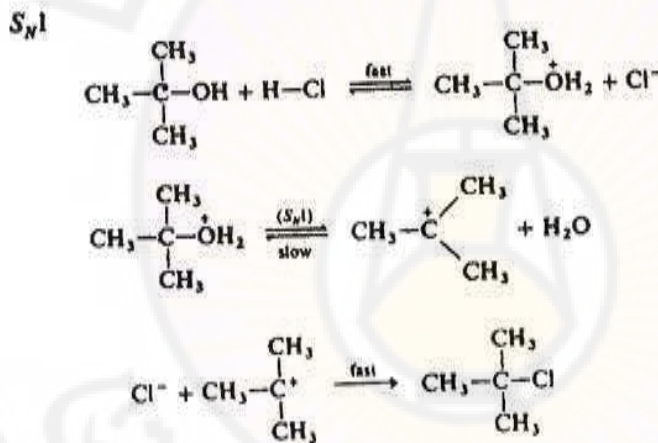
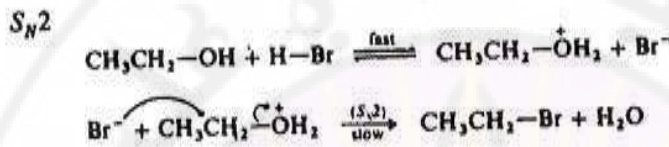
٢-٣- بتفاعل الأغوال مع HX :



ان أكثر طرائق تحضير هاليدات الألكيلات شيوعا تلك التي تعتمد على تفاعل الغول مع هاليد الهيدروجين . وتلعب آلية هذا التفاعل دورا كبيرا في تحديد الناتج والتي تعتمد أولا على تشكل توازن للغول المبرتن ، الذي يمكن أن يتحول بفعل تفاعل ازاحة S_N2 من قبل X^- أو بتفاعل S_N1 الذي يشكل شاردة

كربونيوم يمكن أن تتفاعل مع X^- • والجدير بالذكر أن جزيء الماء ينفصل من $C-\dot{O}H_2$ •

وتلعب الكثير من العوامل المختلفة دورا كبيرا في تحديد المسار الذي سيسلكه أي غول (S_N1 أو S_N2) ، نذكر منها شروط التفاعل وثبات شاردة الكربونيوم والعوامل الفراغية • ويمكن كتابة آلية تشكل بروم الاثيل وكلور ثالي البوتيل على الشكل التالي :



وتتفاعل الاغوال الثالثة عامة بسرعة مع الحموض الهالوجينية ، يليها بالسرعة الاغوال الثانوية ، وأخيرا الاولى • أما الفول وغيره من ضروب الفول فلا تتفاعل مع الحموض الهالوجينية مطلقا •

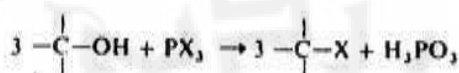
هذا ويمكن تحويل الاغوال الى مشتقات يودية بفعل يود الهيدروجين • الا أن لهذا التفاعل محذورا وهو امكانية ارجاع المركب الناتج بحضور زيادة من يود الهيدروجين :



ومن الوجهة العملية ، فلا حاجة لتحضير المشتقات الالكيلية اليودية • وعند
الضرورة يمكن تحضيرها من المشتقات الكلورية بفعل يود الصوديوم :

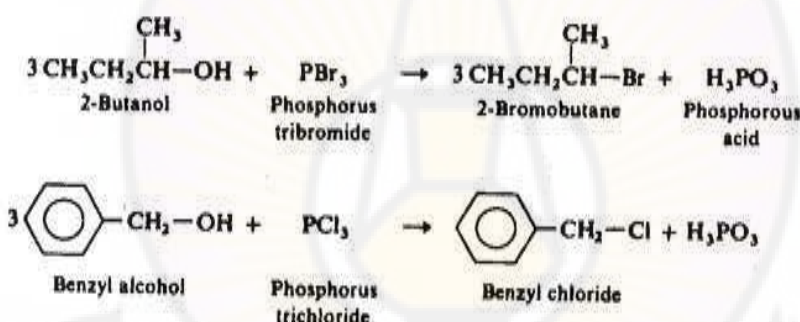


٣-٤- بتفاعل الاغوال مع PX_3 :



حيث : $Br, I, = X$ وأحيانا Cl

يمكن أيضا تحضير المشتقات الكلورية والبرومية بفعل PBr_3 أو PCl_3 •
وتعطي الاغوال الاولى مردودا أعظما وتليها الاغوال الثانية ثم الثالثة :

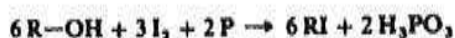


ويقوم هاليد الفسفور بفعل هام وهو تحويل الهيدروكسيل الى مجموعة
سهلة الطرد ، أي استر الفسفيت $(R-OPX_2)$:

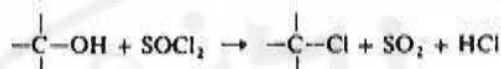


وتتفاعل ذرات الهالوجين الثلاثة على التوالي ، بحيث يتحول المركب
الفسفوري أخيرا الى حمض الفسفوري $[P(OH)_3]$ • أما مشتقات اليود الالكيلية

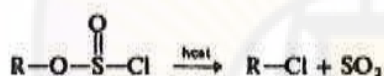
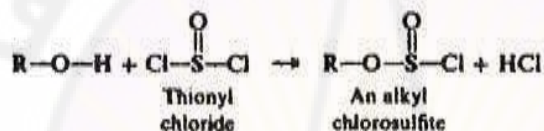
فيمكن تحضيرها بتفاعل الاغوال مع الفسفور واليود :



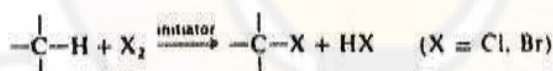
٥-٢- بتفاعل الاغوال مع $SOCl_2$:



يعد كلور الثيونيل $SOCl_2$ من المركبات الهامة لتحويل الاغوال الى مشتقاتها الكلورية . هذا ويتشكل في التفاعل مركب وسطي هو كلورو سلفيت الالكيل الذي سرعان ما يتفكك مطلقا ثنائي اكسيد الكبريت :



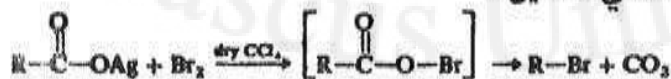
٦-٢- بتفاعل الالكانات مع X_2 :

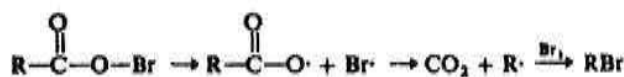


٧-٢- بتفاعل هنسدركر : Hunsdiecker reaction :



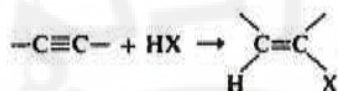
يعتمد هذا التفاعل على معالجة ملح الفضة للحمض الكربوكسيلي مع البروم في مذيب مثل الكلوروفورم أو رباعي كلور الكربون الجاف . ويعتقد بأن آلية هذا التفاعل تتضمن تشكل جذور حرة وسطية كتلك التي تتكون أثناء تفكك فوق اكاسيد ثنائي الاسيل :



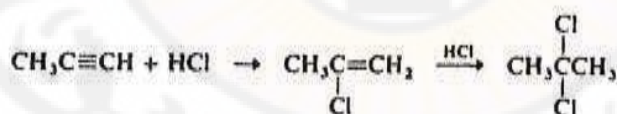
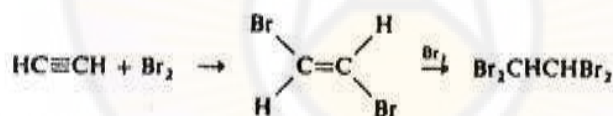


٤- طرائق اصطناع هاليدات الفينيل

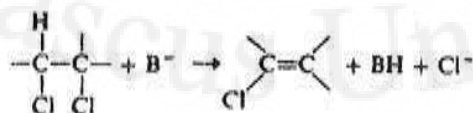
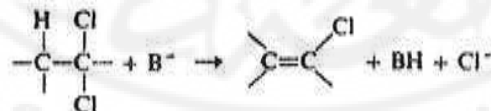
٤-١- بإضافة HX للالكينات :



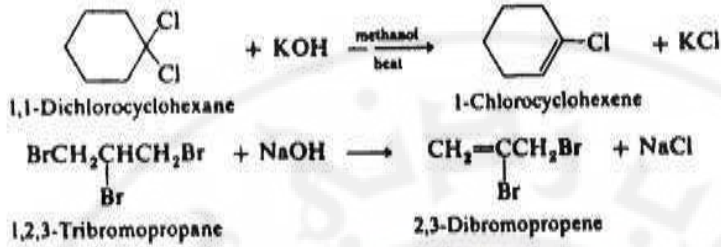
تتفاعل العوامل الألكتروفيلية بسهولة مع الألكينات • والملاحظ أن الألكينات أقل فعالية بقليل من مثيلاتها الألكينية ، وتحدث تفاعلات الإضافة على مرحلتين • كما يمكن إيقاف التفاعل في المرحلة الأولى بعد دخول مول واحد من العامل شريطة أن يحتوي الجزيء الناتج على زمر كهربية أي على زمر مخملة • ويمكن في هذه الحال إزلة المركب الأتيليني ، أو جعله يتفاعل مرة أخرى مع العامل المضاف • وتتفاعل العوامل غير المتناظرة مع الألكينات -١ بشكل يتلائم مع سهولة تشكل الشوارد الكاتيونية الوسيطة :



٤-٢- من الألكانات ثنائية الهالوجين :

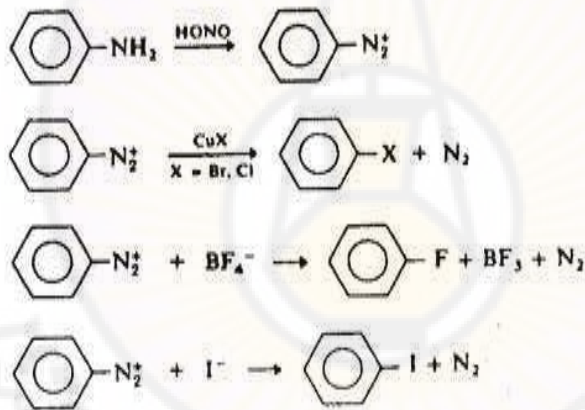


يؤدي حذف جزيء هيدرو هالوجين من مركبات ١،١- ثنائي هالو الالكان،
أو ٢،١- ثنائي هالو الالكان وفي شروط لطيفة الى تكون هاليد الثينيل :



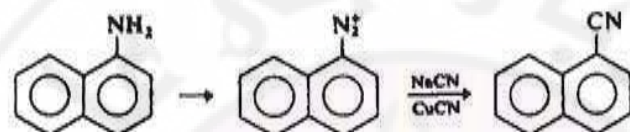
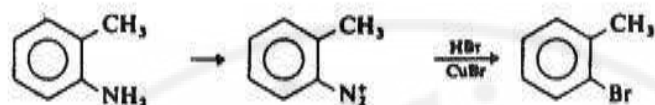
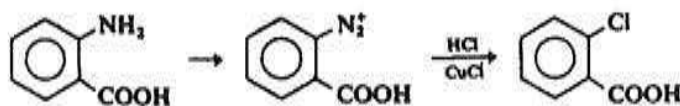
٥-طرائق اصطناع هاليدات الازيل

٥-١- من الامينات عبر املاح الديازونيوم



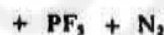
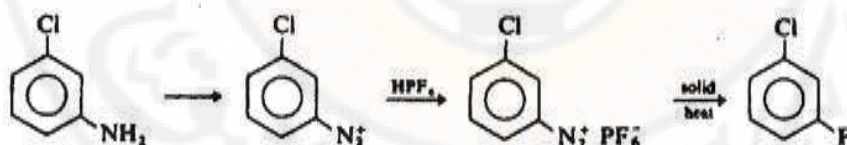
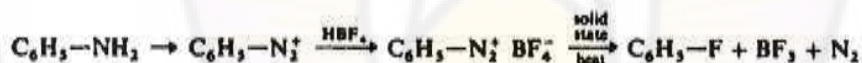
يمكن تحضير أملاح الديازونيوم بمعالجة الامين العطري الاولي المذاب
في محلول مائي حمضي بنترت الصوديوم . وتستخدم أملاح الديازونيوم الناتجة
من هذا التفاعل مباشرة بدون فصلها لان اغلبها يتميز بكونه متفجرا خطرا في
الحالة الصلبة .

هذا ويمكن استبدال مجموعة الديازونيوم بذرة الكلور أو البروم بحضور
وسيط ملائم من الملح النحاسي .

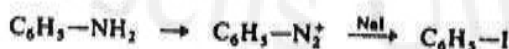


ولاستبدال مجموعة الديازونيوم بذرة الفلور ينبغي استخدام HBF_4 أو

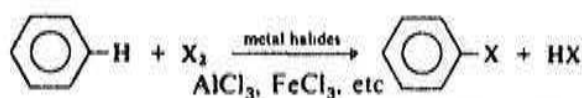
HPF_6 المائي حيث تترسب أملاح الديازونيوم عديمة الذوبان : $\text{ArN}_2^+ \text{BF}_4^-$ أو $\text{ArN}_2^+ \text{PF}_6^-$. ويمكن فصل هذين الملحيتين بالتجفيف دونما أية خطورة ، ثم تسخينهما بلطف ، حيث يتفككان ويتكون فلور الاريل . ويدعى هذا التفكك بتفاعل شيمان *Schiemann reaction* ، وهو من أهم الطرائق المعروفة لتحضير مركبات الفلور العطرية :



ويتفاعل محلول الديازونيوم بسهولة مع المحلول المائي ليود الصوديوم مشكلا مركبات يود الاريل . ويعتبر هذا التفاعل من أهم الطرائق المعروفة لاستحضار المشتقات الاريلية اليودية ، بما فيها يود البنزن :



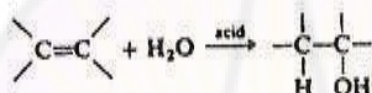
٢-٥ من الفحوم الهيدروجينية العطرية :



وتجد شرحا مفصلا لتفاعلات التبادل الالكتروفيلية العطرية في كتاب الكيمياء العضوية ٢- (التحريك الكيماوي) *

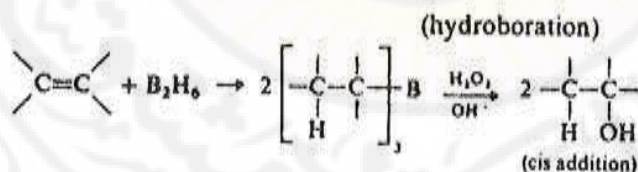
٦- طرائق اصطناع الاغوال

١-٦ من الاكينات بالاماهة :

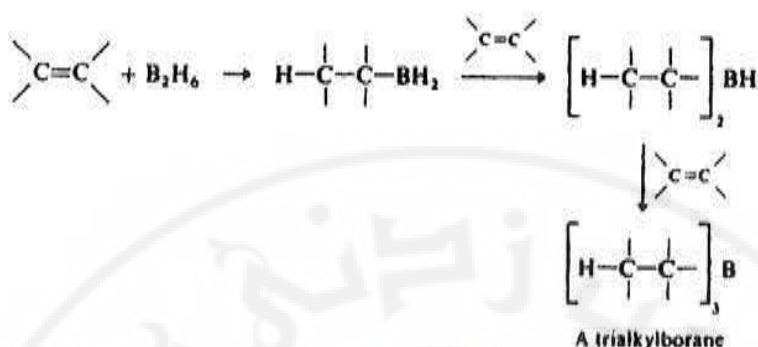


عند اماهة المركبات الاوليفينية غير المتناظرة مثل $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ ، فان المجموعة الهيدروكسيلية ترتبط بالكربون الاوسط (حسب قاعدة ماركونيكوف) ويتكون الفول الايزوبروبيلي .

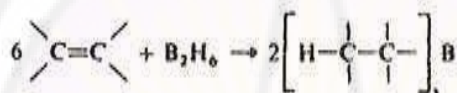
٢-٦ من الاكينات بالتفاعل مع B_2H_6 ، بورة هيدروجينية :



يدخل مركب ثنائي البوران (B_2H_6) في تفاعل اضافة مع مركب الالكين وكأنه أحادي الحدم (BH_3) . وتتم الاضافة على مراحل يدخل في كل منها B-H الى الالكين . ويمكن للتفاعل أن يتوقف بعد اضافة واحدة أو اضافتين في حالة الاكينات الشديدة الاعاقة الفراغية :



ويمكن كتابة المعادلة الاجمالية للتفاعل بالشكل التالي :



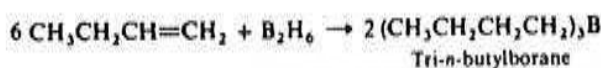
ويسمى هذا التفاعل بالبوررة الهيدروجينية وقد اكتشفه العالم البريطاني هربرت براون Herbert C. Brown . ولهذا التفاعل أهمية بالغة في مجال اصطناع العديد من أنواع المركبات العضوية وذلك لان مركبات ثلاثي الكيل البور يمكن تحويلها الى العديد من المركبات المختلفة . ولا حاجة ، في أغلب الاحيان ، لفصل مركبات ثلاثي الكيل البور بل يمكن معالجتها في نفس حوجة التفاعل مع العامل المناسب وتحويلها الى المركب المطلوب . ويستخدم كمذيبات مركبات الايثر ، وبصفة خاصة رباعي هيدرو الفوران والاثير المتيلي لثنائي اثيلين الغليكول ("diglyme," $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$) هذا ويمكن تحضير ثنائي البوران بتفاعل بور هيدريد الصوديوم (NaBH_4) وثلاثي فلور البور (BF_3) .

وتوجد ميزتان هامتان لتفاعل البوررة الهيدروجينية هما :

- (١) كون التفاعل ذو نوعية فراغية .
- (٢) حدوثه بشكل متعكس مع قاعدة ماركونيكوف .

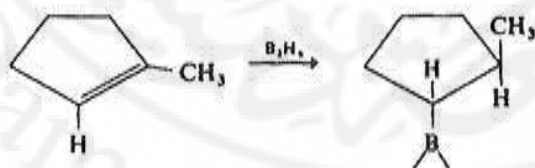
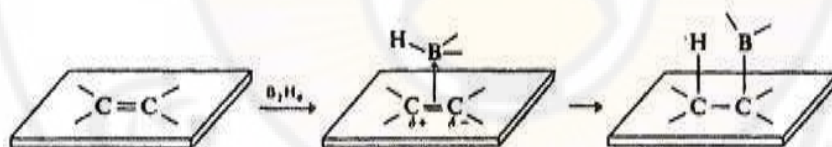
يتم تفاعل البوررة الهيدروجينية مع مركب غير متناظر مثل البوتن -١ بشكل

تتحد ذرة البور بذرة الكربون المتصلة بالمجموعات الألكيلية الأقل ، أي بذرة الكربون الأولى :



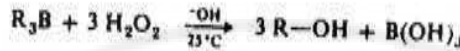
ويتلائم هذا مع الصفة الألكتروفيلية لتفاعل الضم لأن الرابطة بور - هيدروجين تستقطب على الشكل $\text{B}-\text{H}$ ، أي أن الهيدروجين أكثر كهربية من البور . كما أن العامل الفراغي يلعب دوراً رئيسياً في التفاعل لأن ذرة البور (مع المجموعات المتصلة بها) تتميز بحجم ضخم ، ولذا لا يمكنها إلا الاتصال مع ذرة الكربون غير المحجوبة فراغياً أي التي تتصل بعدد أقل من الزمر الألكيلية ، بينما يتحد الهيدروجين مع ذرة الكربون التي تتصل بدورها مع المجموعة أو المجموعات الألكيلية .

كما أن البوررة الهيدروجينية ذات نوعية فراغية ، أي أن ذرتي البور والهيدروجين تتحدان مع الرابطة المزدوجة في نفس الطرف . أي أن الضم هو من النوع المقرون وتتألف أولاً من تشكّل معقد π ما بين جزيء الألكين والبوران ويعقبها انتقال نوعي للهيدروجين من ذرة البور إلى ذرة الكربون ، كما يتضح ذلك من الأشكال التالية :

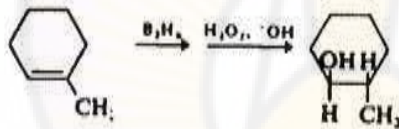
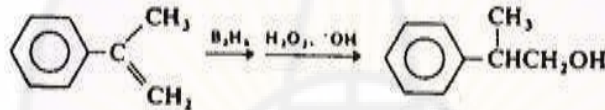
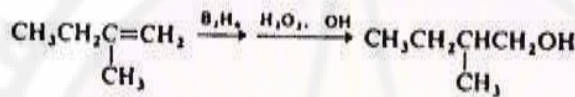
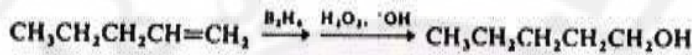


والجدير بالذكر أن شوارد الكربونيوم لا تتشكل خلال التفاعل الأمر الذي يمنع حدوث تبدلات انتقالية .

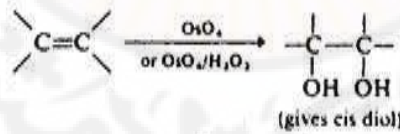
ومن أهم التفاعلات العامة لمركبات البور الاكسجينية أكسدتها بالماء الاكسجيني القلوي وتحويلها الى الاغوال الملائمة :



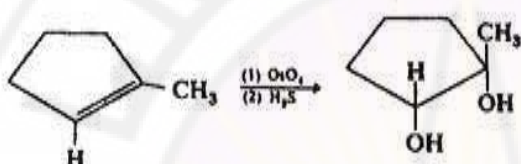
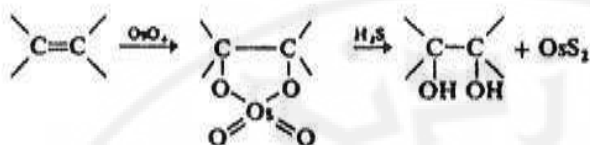
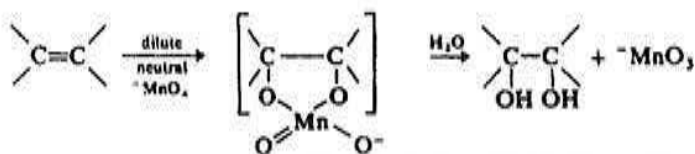
والملاحظ أن النتيجة العامة لتفاعل البوررة الهيدروجينية للالكين ثم الاكسدة هي اماهة (أي اضافة HOH) للالكين بطريقة عكسية لقاعدة ماركوفيكوف :



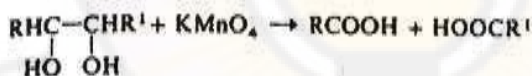
٦-٣ من الالكينات بالاكسدة ب O_3 وبفوق منغنات البوتاسيوم :



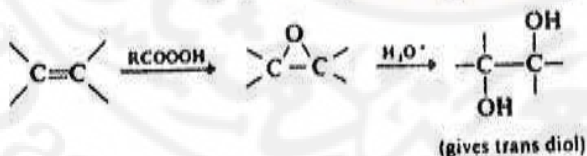
يمكن استخدام عاملين لهدر كسلة الالكينات وتحويلها الى مركبات ثنائية الهيدروكسيل المفروقة • يؤكسد محلول فوق منغنات البوتاسيوم الممدد والمعتدل ورباعي أكسيد الاوزميوم الغالي الثمن والشديد السمية الالكينات ويحولها الى مركبات هيدروكسيلية ثنائية مقرونة بسبب تشكل مركبات حلقة وسطية :



وتتماز الأكسدة برباعي أكسيد الاوزميوم بأنها تسير سيرا حسنا فلا تعطي أية تفاعلات ثانوية ، بينما يمكن لفوق منغنات البوتاسيوم أن يؤكسد المركب الهيدروكسيلي الناتج ويحوله الى كيتون أو حمض كربوكسيلي وذلك لصعوبة إيقاف عمل التفاعل في مرحلة الغول الثنائي :

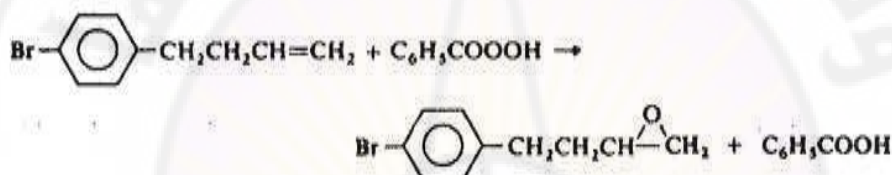
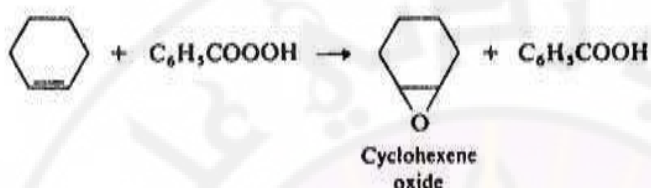
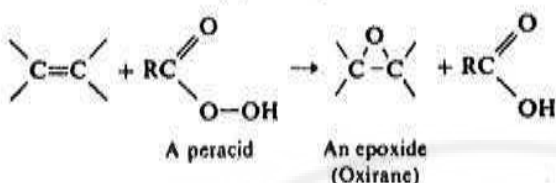


٦-٤- من الالكينات بالأكسدة بواسطة فوق الحموض :

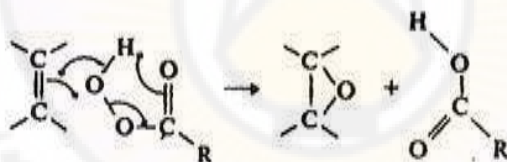


يتفاعل فوق الحمض العضوي مع الالكين ويحطم الرابطة π مشكلا ايتسر حلقي ثلاثي يسمى الايبوكسيد أو الاوكزيран (الاوكسيران) * ويمكن استخدام عدد من فوق الاكاسيد منها فوق الحموض : فوق البنزويك (C₆H₅CO₃H) ،

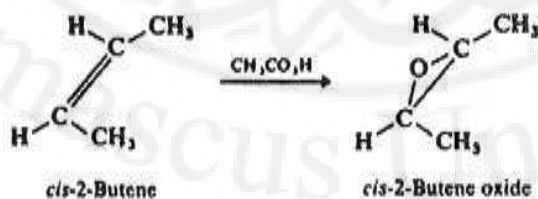
وأحادي بير الفتاليك (o -HOOC C_6H_4 CO $_2$ H) وفوق الايسيتيك (CH_3CO_2H):

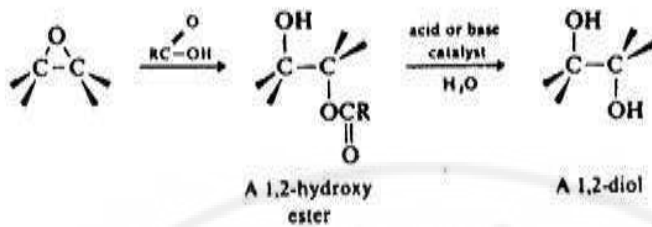


ويمكن كتابة آلية التفاعل بالطريقة التالية :



والجدير بالذكر أن التفاعل يحدث بالضم إلى الرابطة المزدوجة بشكل مقرون حيث يتكون الايبوكسيد الذي يتفكك بسرعة مكونا الاستر الهيدروكسيلي • وتؤدي امالة المركب الاخير الى تشكل الديول ٢،١ :





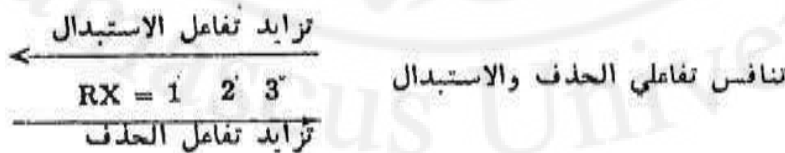
٦-٥ من هاليدات الالكيل ، بالاماهة :



لا تعد هذه الطريقة ذات أهمية في تحضير الاغوال لانها محدودة للغاية ، ولان الاغوال نفسها أكثر وجودا من المشتقات الهالوجينية ، حتى أن من أهم طرق تحضير هاليدات الالكيل تعتمد على الاغوال . ومما يعقد الامر أن الكثير من المشتقات الهالوجينية تدخل في تفاعلات حذف وتعطي الالكينات . ويمكن بواسطة انتقاء المذيب المناسب تحديد نوع التفاعل الى حد ما ، اذ أن المحلول المائي القلوي يؤدي الى حدوث تفاعل الاستبدال وتشكل الاغوال بينما يؤدي استخدام المحلول القلوي الغولي الى تشكل تفاعل الحذف وتكون الاولفينات .

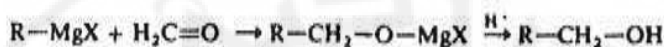
وتتميز المشتقات الهالوجينية الالكيلية الثالثة بسهولة دخولها في تفاعلات حذف وتكوين الاولفينات حتى عند استخدام المحاليل القلوية المائية ، وأقل منها في هذه الخاصة المشتقات الهالوجينية الالكيلية الثانوية . ولذا يمكن الاماهة وتحويل هذه المشتقات الهالوجينية الى الاغوال المناسبة باستخدام الماء .

هذا ويمكن القول أن تفاعلي الاستبدال والحذف متنافسان . وأن نسبة حدوث تفاعل الحذف تتزايد مع تبدل بنية المشتق الالكيلي الهالوجيني ، من ثالثي الى ثانوي ، والى أولي ، كما أن الكثير من المشتقات الثالثة تتحول حصرا الى الاولفينات الملائمة في شروط الاماهة المائية القلوية :

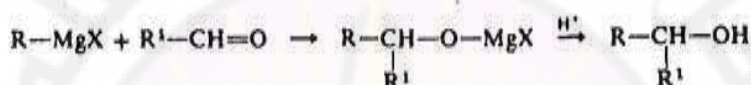


وتزداد أهمية تفاعل الحذف عند استعمال أساس قوي كالهيدروكسيد ، أي عندما يكون العامل شديد الشره لشاردة الهيدروجين • ولزيد من المعلومات حول تفاعلي الاستبدال والحذف المتنافسين يمكنك الرجوع الى كتاب الكيمياء العضوية ٢- (التحريك الكيماوي) •

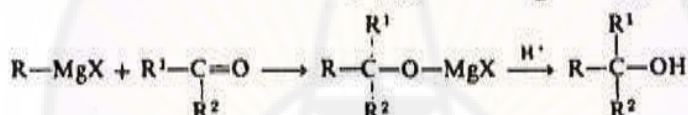
٦-٦- من الفورمالدهيد مع كاشف غرينيارد :



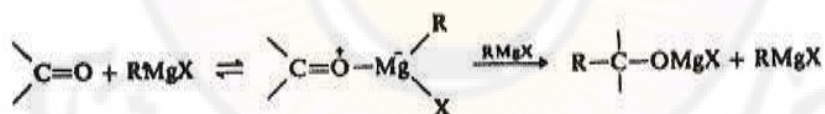
٦-٧- من الالدهيدات مع كاشف غرينيارد :



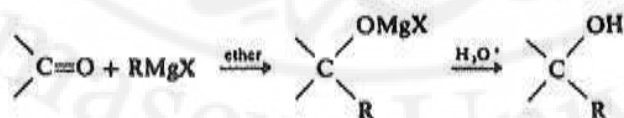
٦-٨- من الكيتونات مع كاشف غرينيارد :



تتضمن اضافة كاشف غرينيارد الى مجموعة الكربونيل تشكل معقد مع المغنيزيوم أولا ثم حدوث تفاعل اضافة بطيء وتشكل الكوكسيد المغنيزيوم المعقد:

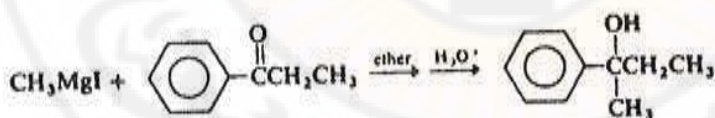
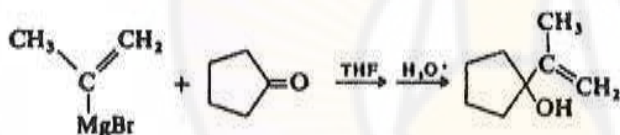
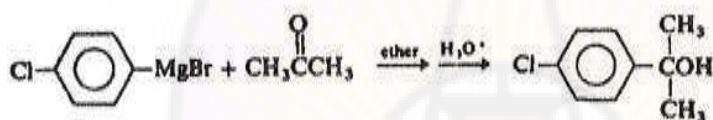
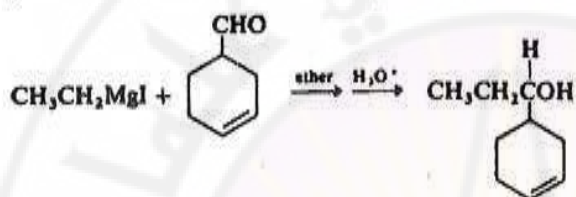
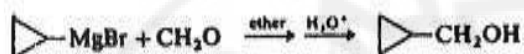


وتؤدي اضافة كاشف غرينيارد الى الالدهيد أو الكيتون الى تشكل معقد الكوكسيد المغنيزيوم الذي يمكن أن يتفكك الى الفول عند اضافة الحمض الممدد :



هذا وتؤدي اضافة كاشف غرينيار الى الفورم الدهيد الى تكون غول أولي ، بينما تتشكل الاغوال الثانوية عند استعمال جميع الالدهيدات الاخرى . أما اذا استعملنا الكيتونات فنحصل على الاغوال الثالثة . وتعتبر هذه الطريقة وسيلة هامة لاصطناع الاغوال المعقدة ، لان انتقاء المركب الكربونيلى المناسب وكاشف غرينيار اللازم يمكننا من تحضير أي مركب غولي نريد :

الامثلة :



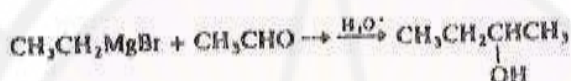
ويمكن عن طريق تحويل الاغوال البسيطة الى المشتق البرومي HBr ، ثم تحويله الى كاشف غرينيار ، ومعالجته بالمركب الكربونيلى الملائم ، الحصول على اغوال شديدة التعقيد . كما يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار امكانية أكسدة الاغوال الى الدهيدات أو كيتونات . ولذا تعتبر هذه الوسيلة ذات أهمية كبرى للحصول على الاغوال المعقدة بدءا من الاغوال البسيطة .

التاليين :

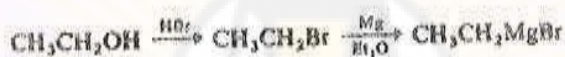
۱۰۰ سال

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ تحضير

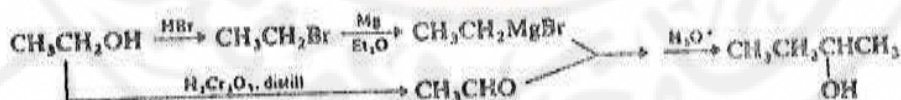
لاحظ بأن الناتج يحتوي على أربع ذرات من الكربون بينما يحتوي المركب الأم على ذرتين ، ولذا لابد من دمج جزيئين منه للحصول على المركب المطلوب . ويمكن القيام بهذه العملية بإضافة كاشف غرينيار للألدهيد :



ولابد من تحضير كاشف غرينيار والاسيت الدهيد من الفول الأتي :



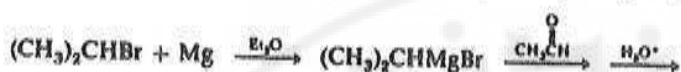
وهكذا يمكن كتابة التحضير بأكمله على الوجه التالي :



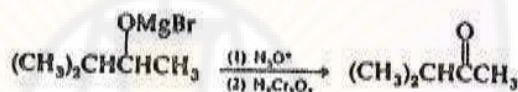
Yours Truly

طريقة تحضير $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$ من مركبات لا يحتوي أي منها على أكثر من ثلاث ذرات كربون .

يؤدي التفاعل ما بين $(CH_3)_2CHMgBr$ و $HCCH_3$ الى حصولنا على الهيكل الكربوني المطلوب . (وكذلك الامر التفاعل ما بين CH_3MgBr مع $(CH_3)_2CHCHO$) ، إلا أن المركب الاخير يحتوي على أكثر من ثلاث ذرات من الكربون) . ولذلك يمكن كتابة الطريقة التالية :

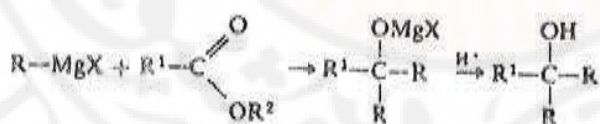


أما اذا أردنا استخدام CH_3CHCHO مركبا وسطيا فان الطريقة تكتب كما في المعادلات التالية :

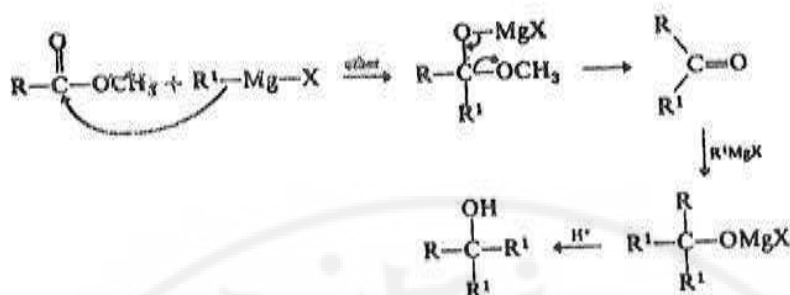


ويمكن القول أن الطريقة الثانية أطول من الاولى وأصعب منها من الناحية العملية .

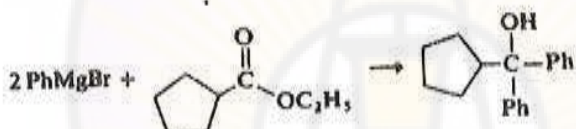
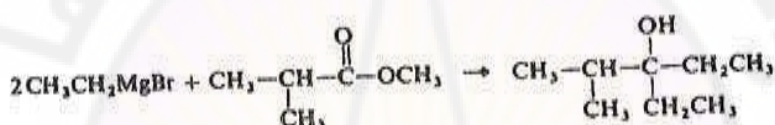
٩-٦- من الاسترات مع كاشف فريدير :



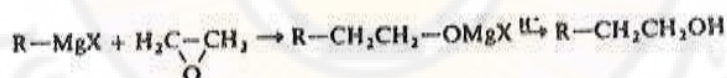
تتفاعل مركبات المغنيزيوم العضوي مع الاسترات وتعطي الاغوال الثالثة وذلك باتحاد المجموعة الالكيلية (على شكل كربانيون) مع مجموعة الكربونيل :



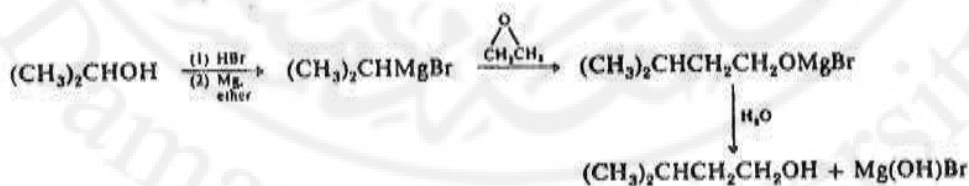
ويتميز المركب الوسيطى الاول بعدم ثباته اذ تنفصل منه الاشاردتان CH_3O^- و MgX^+ ويتشكل الكيتون الذي يتفاعل بدوره مع كمية زائدة من كاشف غرينيارد بشكل أسرع من تفاعل الاستر ، الامر الذي يؤدي في النهاية الى تكون غول ثالثي يحتوي على مجموعتين الكيليتين متشابهتين :



١٠-٦- من اكسيد الاثيلين مع كاشف غرينيارد :

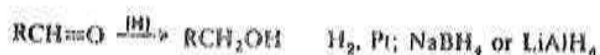


يعد تفاعل اكسيد الاثيلين (الاوكزيان) مع كاشف غرينيارد طريقة ممتازة لاضافة ذرتي كربون الى السلسلة :

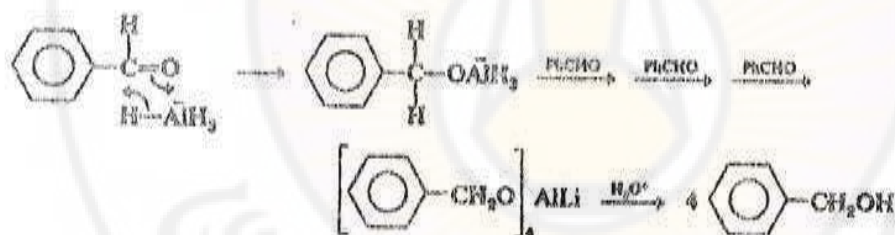


وبهذه الطريقة يمكن تحويل البروبانول -٢ الى ٣- ميثيل البوتانول -١ •

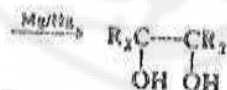
١١-٦ من الالكهيدات بالأرجاع :



تعد مقدمات هيدريدات المعادن من أحسن المركبات التي تستعمل لأرجاع الالكهيدات والكتونات وتحويلها إلى الأغوال الملائمة على النطاق المخبري .
 وأن من أهم هذه المقدمات : هيدريد الليثيوم والاليوم ($LiAlH_4$) وبور هيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) ، اللذان يقومان بتقديم شاردة الهيدريد المرجعة . والأمر الذي يحول دون استخدامهما على النطاق الصناعي ارتفاع سعرهما . ويتميز هيدريد الليثيوم والاليوم بكونه مرجعا شديدا وفعالا حيث يقوم بأرجاع مجموعات الكربونيل في الالكهيدات والكتونات ومشتقات الحموض بسرعة وبمردود جيد ، ويتفاعل مع مجموعة الكربونيل مكونا الكوكسيذا معدنيا وسطيا (كما في تفاعل كاشف غرينيار) يتفكك عند الاماهة اللطيفة مكونا المركب المطلوب . والعديد بالذكر أن جميع ذرات الهيدروجين التي ترتبط مع الاليوم تقوم بفعل الأرجاع :



١٢-٦ من الكيتونات بالأرجاع :



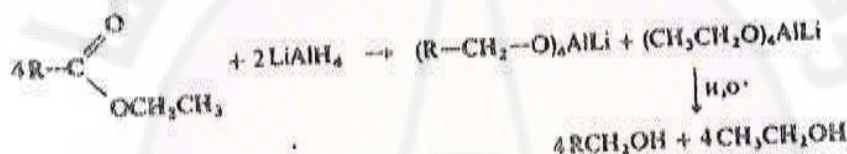
١٣-٦ من الحموض الكربوكسيلية بالأرجاع :



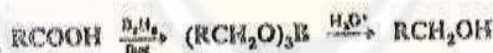
يمكن ارجاع مجموعة الكربوكسيل بواسطة هيدريد الليثيوم والالمنيوم ، حيث تتفاعل أولا ذرة الهيدروجين الحمضية مطلقة غاز الهيدروجين ، ثم تتاجس شاردة AlH_4^- مجموعة الكربونيل في شاردة الكربوكسيلات وتتم عملية ارجاع المجموعة نهائيا وتحولها الى الكوكسيد اولى . ويمكن كتابة معمل التفاعل حسب المعادلة التالية :



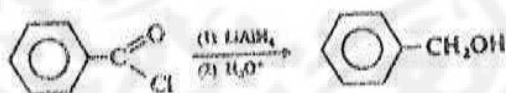
وفي بعض الاحيان يترسب الملح الذي يتشكل عند البدء $(RCOO)_4LiAlH_4$ ويوقف عملية الارجاع ، ولذا يجب تحويل الحمض الى الاستر الذي يمكن ارجاعه بسهولة بواسطة هيدريد الليثيوم والالمنيوم :



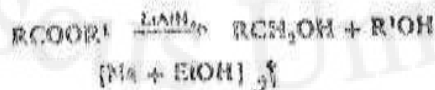
هذا ويتفاعل ثنائي البوران B_2H_6 بسرعة مع الحموض الكربوكسيلية محولا اياها الى الاغوال الاولى . أما ارجاع المركبات الاخرى التي تحتوي على مجموعة كربونيل بواسطة ثنائي البوران فهو تفاعل يتم بسرعة اقل :



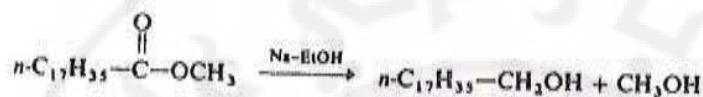
كما ان كلوريدات الحموض وبلاماءات الحموض تتفاعل بسهولة مع هيدريد الليثيوم والالمنيوم مشكلة الاغوال الاولى :



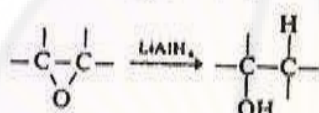
٦-١- من الاسترات الكربوكسيلية بالارجاع :



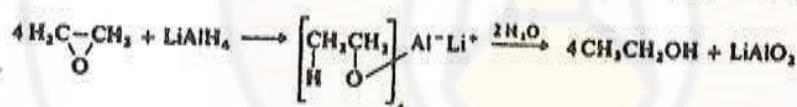
بالإضافة الى امكانية ارجاع الاسترات وتحويلها الى أغوال أولية بواسطة هيدريد الليثيوم والالمنيوم ، يمكن أيضا تحقيق الارجاع بواسطة معدن الصوديوم المذاب في الغول الذي يحقق ارجاع الاسترات الالفاتية الى أغوال . هذا يستخدم هذا التفاعل على نطاق واسع في تحضير أغوال طويلة السلاسل من الزيوت النباتية والتي تستخدم كثيرا في صناعة المنظفات . ويجب التنويه الى أن استرات الحموض العطرية لا يمكن ارجاعها بهذه الطريقة :



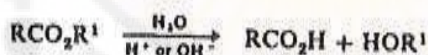
١٥-٦ - من الأيبوكسييدات الحلقية بالارجاع :



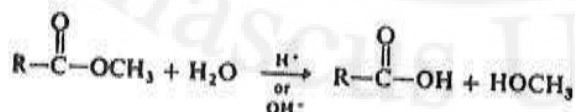
يمكن ارجاع أكسيد الأثيلين (الاوكزيان) بسهولة بواسطة هيدريد الليثيوم والالمنيوم حسب المعادلة التالية :



١٦-٦ - من الاسترات الكربوكسيلية بالاماهة :



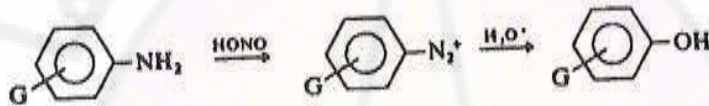
يمكن استخدام حمض قوي بمقدار قليل (وساطي) لاماهة الاسترات . أما عند استعمال القلوي الشديد فيجب استعمال مكافئ واحد على الأقل في عملية الاماهة وذلك لان الحمض الكربوكسيلي الناتج يتفاعل مع المركب القلوي مشكلا الملح :



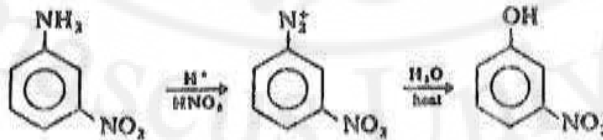
وبما أن جميع خطوات الاماهة تشتمل على تفاعلات عكوسة ، لذا فإن استخدام كمية زائدة من الماء يسهل التفاعل ويحسن المردود . ويدعى تفاعل الاسترات مع الاسس القوية بتفاعل التصبن ، وهو ما يستعمل في صناعة الصابون . والجدير بالذكر أن هذا التفاعل هو من أقدم التفاعلات العضوية التي عرفها واستخدمها الانسان ، وذلك بتصبين الشحوم والزيوت وتحويلها الى الصابون المعروف .

٧- طرائق اصطناع الفنولات

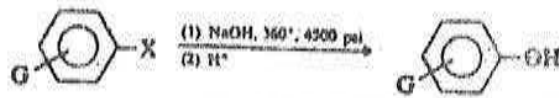
٧-١- من الامينات العطرية :



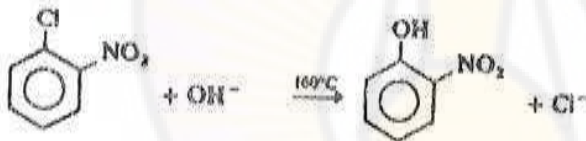
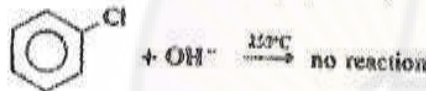
تمتاز أملاح الديازونيوم العطرية (الأريلية) $\text{Ar}-\text{N}_2^+$ بكونها مركبات شديدة الفعالية ولذا يمكن استخدامها كمواد وسطية في اصطناع الكثير من أنواع المركبات العطرية الهامة . ويمكن تحضير أملاح الديازونيوم بمعالجة أملاح الامينات العطرية الاولى في المحاليل الباردة المائية الحمضية بنترت الصوديوم . وتستخدم المحاليل الناتجة مباشرة في التفاعلات اللاحقة دونما فصل أملاح الديازونيوم المتشكلة والتي تتميز بكونها مركبات خطيرة متفجرة في الحالة الصلبة . ويتم تفاعل ديازرة الامينات الاولى عادة في محلول حمض كلور الماء الممدد أو حمض الكبريت الممدد . ويؤدي تسخين هذا المحلول الى تفكك مركب الديازونيوم وانطلاق الآزوت وتشكل المركب الفينولي . ويمكن استخدام التفاعل التالي لتحضير مركب ميتا-نترو الفينول (الذي لا يمكن تحضيره بنترجة الفينول) من مركب ميتا-نترو الانيلين السهل التحضير والمتوفر تجاريا :



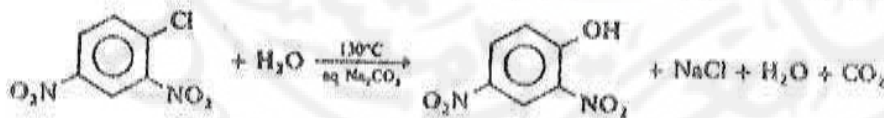
٧-٢- من هاليدات الأريل (طريقة صناعية فقط) :



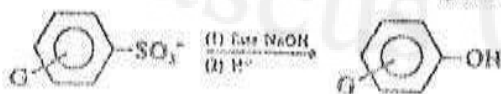
يمكن استبدال ذرة الهالوجين المرتبطة بذرة كربون مشبعة بسهولة بواسطة مجموعة نوكلوفيلية كالهيدروكسيل وفي درجة حرارة أقل من 100°C . أما مركبات كلور البنزن وبروم البنزن فلا يتفاعلان في هذه الشروط ، بل يجب استخدام درجة حرارة أعلى من 300°C حتى تتم إقامتهما إلى مركب الفينول . ويتشابه هذان المركبان مع مركب كلور الفينيل أو بروم الفينيل في عدم فعالية ذرة الهالوجين تجاه العوامل النوكلوفيلية . أما إذا ارتبطت مجموعة الكترولوفيلية (ساحبة للإلكترونات) مع الحلقة البنزينية في موقع الأورثو أو البارال لذرة الهالوجين فيمكن والحالة هذه استبدالها بمجموعة هيدروكسيلية وبسهولة أكبر :



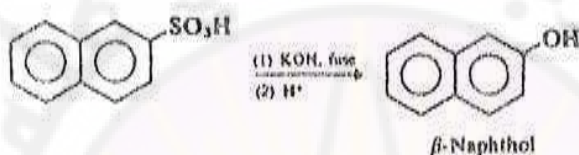
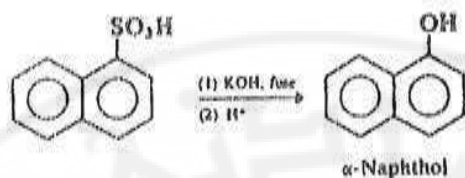
وعند وجود زميرتين الكترولوفيليتين (ساحبتين للإلكترونات) في موقعي الأورثو والبارال على الحلقة البنزينية فيتم تفاعل الاستبدال النوكلوفيلي بسهولة كبيرة وحتى بواسطة كربونات الصوديوم :



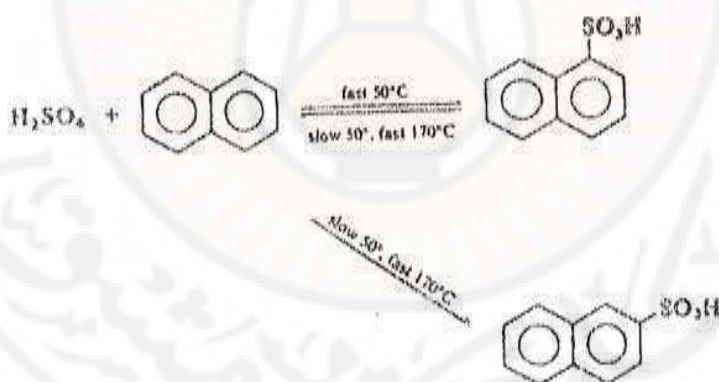
٧-٣- من سلفونات الأريل :



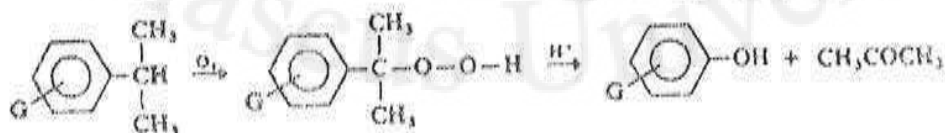
للحموض السلفونية العطرية (الأريلية) أهمية بالغة بسبب إمكانية تحويلها إلى ضروب الفئول بواسطة صهرها مع القلويات مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم :



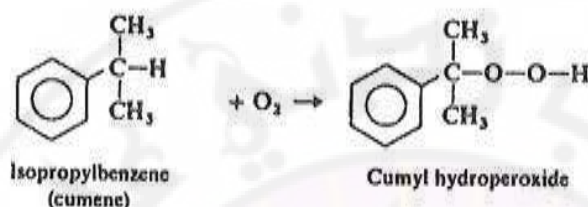
ويعد الفنا وبيتا النفثول من المركبات الهامة الوسيطة التي تستخدم لتحضير العديد من الأصبغة الهامة . أما الحمض السلفوني الألفا والبيتا فيمكن تحضيرهما بسلسلة النفثالين في شروط مختلفة :



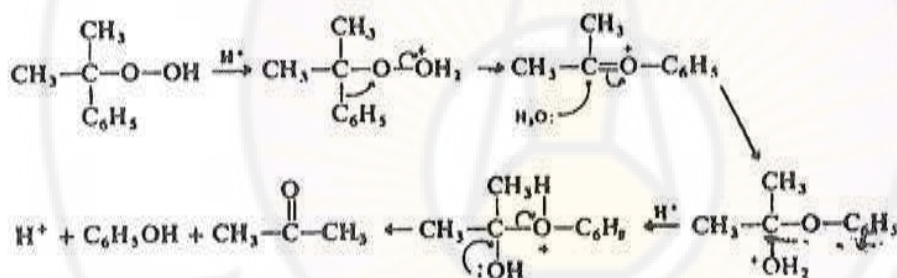
الأكسدة من هينرو فوق الأكاسيد :



تتفاعل المركبات التي بإمكانها تشكيل زمر حرة (كزمرة البنزيل والاليل والكربون الثالثي) مع الاكسجين في درجة حرارة المخبر وتتحول الى هيدرو فوق الاكاسيد العضوية ، ويمكن في بعض الاحيان عزلها . فيتفاعل ، مثلاً ، ايزو برويل البنزن (الكومين) مع الاكسجين مشكلاً هيدرو فوق أكسيد الكومين:



ويدخل هذا المركب في تفاعل اعادة ترتيب بواسطة الحموض ويتحول الى أسيتون وفنول . ويعد هذا التفاعل وسيلة صناعية هامة للحصول على هذين المركبين الهامين :



٨- طرائق اصطناع الايترات

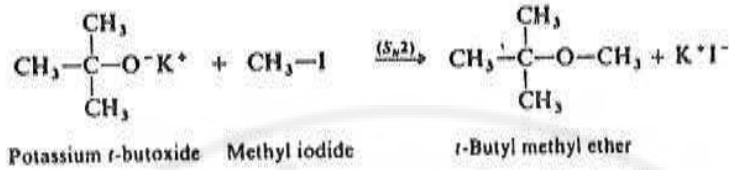
٨-١- من هاليد الالكيلات والافوال :



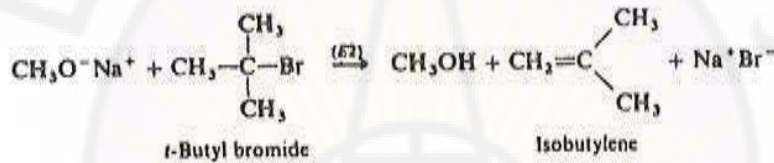
يمكن استعمال الالكوكسيدات والفينوكسيدات بشكل واسع في تحضير الايترات ، ويسمى هذا باصطناع أو تفاعل وليامسون *Williamson synthesis* وتتشكل الايترات بتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$:



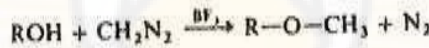
حيث يرمز R¹ الى مجموعة الكيل أولية أو ثانوية ، و X الى Cl أو Br أو I •



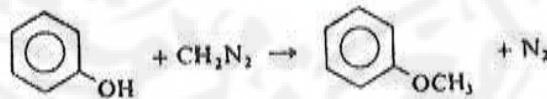
ولابد من القول بأن لتفاعلات S_N2 بعض الصفات الخاصة ، التي تحد من امكانية استعمالها في بعض الحالات • نذكر على سبيل المثال أن ايتير ثالي البوتيل والمثيل يمكن تحضيره بسهولة من يود المثيل وثالي بوتوكسيد البوتاسيوم ، بينما لا يمكن تحضيره من ميتوكسيد الصوديوم وبروم ثالي البوتيل ، وذلك لان تفاعل الحذف هو الغالب في هاليدات الالكيل الثالثة :



٨-٢ من الديازوميثان والافوال :



يمكن استبدال الهيدروجين الحمضي الفعّال في الحموض بمجموعة مثيل وذلك بالتفاعل مع ديازو الميثان • ويمكن أيضا أن يتفاعل الفنول وغيره من ضروب الفنول (بسبب حموضة الهيدروجين) مع ديازو الميثان وتكوين الايترات المثيلية :



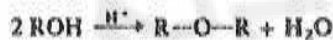
أما الاغوال فلا تتفاعل مع ديازو الميثان الا بحضور بعض المواد الوسيطة مثل BF₃ ، وذلك لانها ليست حمضية بالقدر الكافي :



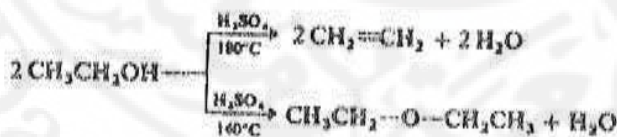
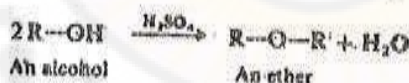
والجدير بالذكر أن دور BF_3 في التفاعل هو جعل الوسط أكثر حمضية :



من الاغوال بنزع الماء :

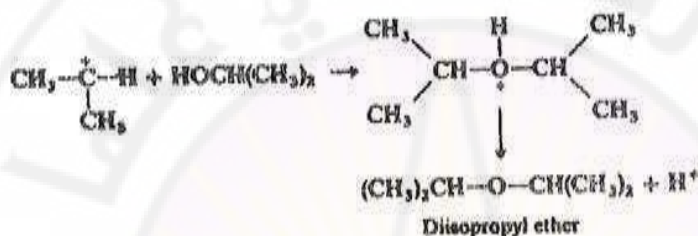
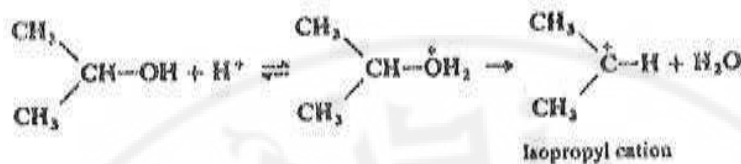


يمكن تشكل عدد من المركبات المختلفة عند معالجة غول ما مع حمض الكبريت . والتفاعل الاول الذي يحدث هو برتنة اكسجين الغول وتشكيل ROH_2^+ والذي يمكن أن يتحول من خلال تفاعل عكوس الى كبريتات الالكيل ، الا أن المركبات الناتجة عادة من مثل هذا التفاعل هي الالكينات أو الاثيرات ، بالإضافة الى امكانية تكون مركبات متمائة (بوليمرات) . وتحدد شروط التفاعل ونوع الغول وتركيز حمض الكبريت ودرجة الحرارة نواتج التفاعل ونسبها . ولقد درسنا سابقا تحويل الاغوال الى أولفينات والعوامل التي تساعد في حدوث تفاعل الحذف (انظر الفقرة ٢-١) . أما عند معالجة الغول مع حمض الكبريت في درجة من الحرارة أقل من تلك التي تلزم لبلهمة الغول وتحويله الى أولين ، واستخدام كمية زائدة من الغول فان التفاعل الناتج هو بلهمة جزئية من الغول وتحويلها الى السي.اينسر :

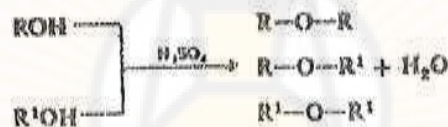


والجدير بالذكر ان الاثيرات التي تحتوي على مجموعتين ألكيليتين ثالثيتين هي غير ثابتة بسبب الاعاقة الفراغية للمجموعات حول ذرة الاكسجين ، ولذا لا يمكن تحضيرها من الاغوال الثالثة . أما الاغوال الثانوية فيمكنها التفاعل

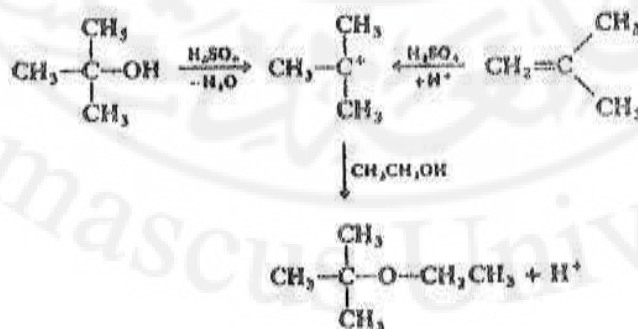
بواسطة آلية S_N1 وتشكيل الاثيرات ، كما يظهر هذا تحضير اثير ثنائي اينزو البروبيل من البروبانول - ٢ :



وتتشكل ثلاثة اثيرات مختلفة عند مزج غولين مختلفين مع حمض الكبريت :



أما اذا كان أحد الغولين غول ثالثي البوتيل ، فالاثيرات المتكونة الوحيدة هي اثيرات ثالثي البوتيل والالكيل ، وذلك بسبب سرعة تشكل شريطة ثالثي البوتيل . كما يمكن أيضا استعمال ٢- ميثيل البروبين عوضا عن غول ثالثي البوتيل :

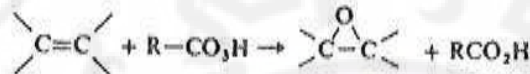


٨-٤- باضافة الاغوال للالكينات :



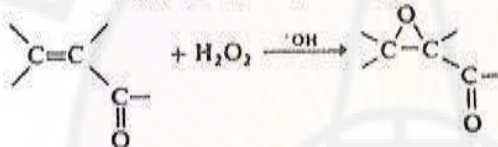
٩- طرائق اصطناع الايوكسيدات

٩-١- من الالكينات بالاكسدة بفوق اكسيد الحمض الكربوكسيلي :

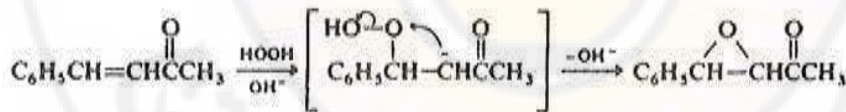


ولزيادة المعلومات انظر أيضا الفقرة ٦-٤ من هذا الفصل .

٩-٢- من الالكينات بالاكسدة بفوق اكسيد الهيدروجين (الماء الاكسجيني) :

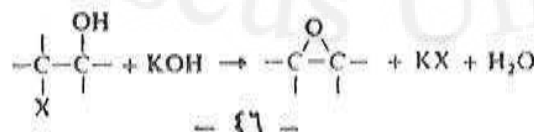
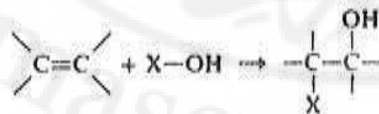


تتفاعل مركبات الكربونيل غير المشبعة - الفا ، بيتا ، مع فوق أكسيد الهيدروجين (الماء الاكسجيني) في الوسط القلوي فتكون ضروب الايوكسيد، حسب التفاعل التالي :

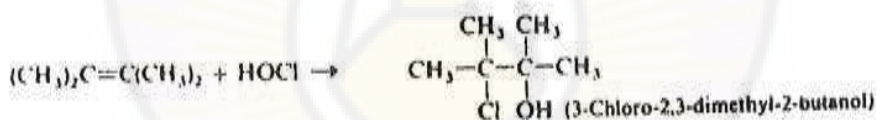
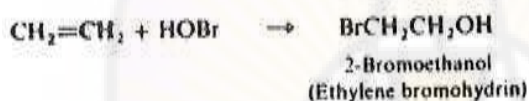
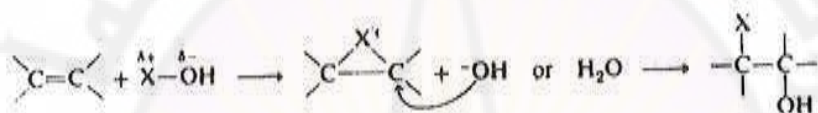


والجدير بالذكر أن الالكينات البسيطة (التي لا تتصل بمجموعة كربونيل) لا تتفاعل مع فوق أكسيد الهيدروجين .

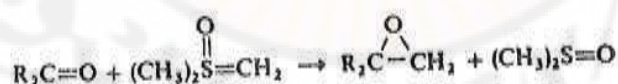
١-٢- من الهالوهيدريدات بتزع HX :



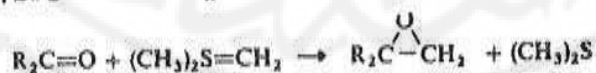
مركبا حمض تحت الكلور وتحت البروم حمضان ضعيفان ولا يتفاعلان كالحموض القوية البروتونية ، بل انهما يتفاعلان مع الرابطة المزدوجة في الاولفينات على شكل اضافة ويشكلان مركبات تدعى هالوهيدرينات تتميز باتصال مجموعة هيدروكسيل وذرة هالوجين على ذرتي كربون متجاورتين . والجدير بالذكر أن الرابطة ما بين ذرتي الاكسجين والهالوجين في حمضي تحت الكلور وتحت البروم هي قطبية على الشكل $\text{HO}^\delta- - \text{X}^\delta+$. ويتشكل مركب الهالوهيدرين بواسطة هجوم الكتروفيلى على الرابطة π وعبر تكون شاردة الهالونيوم الوسطية . ويؤدي كسر هذه الشاردة في الطرف المتعاكس بواسطة الهيدروكسيد أو الماء الى تحضير المركب المطلوب :



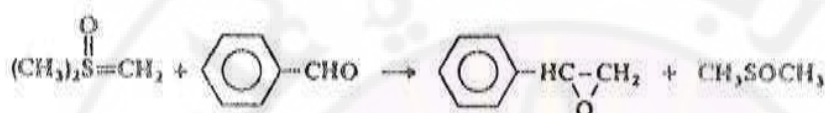
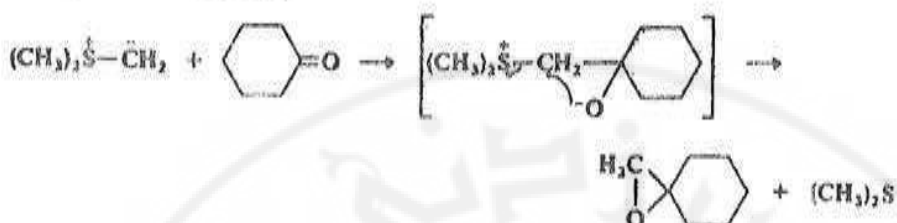
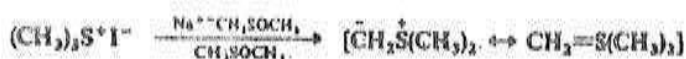
٩-٤- من الالدهيدات والكيثونات بفعل متيليد ثنائي متيل ايسو السلفونيوم :



٩-٥- من الالدهيدات والكيثونات بفعل متيليد ثنائي متيل السلفونيوم :



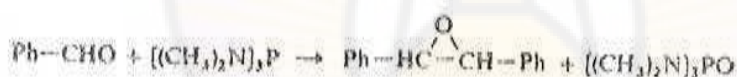
تتفاعل إيليدات الكبريت مع الالدهيدات والكيثونات البسيطة مشكلة الاوكزيراتات (الايوكسيدات) :



كما يتفاعل متيليد ثنائي متيل السلفونيوم بنفس الطريقة :



٦.٩- من الالفيدات والكيتونات بفعل ثلاثي اميد سداسي متيل الفسفور :

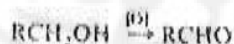


تتفاعل ايليدات الفسفور مع الالفيدات والكيتونات مشكلة الاوكزيراتات

وتدعى ايليدات الفسفور عوامل فيتينج Wittig reagents

١٠- طرائق اصطناع الالفيدات

١٠.١- أكسدة الانو: الاولى :

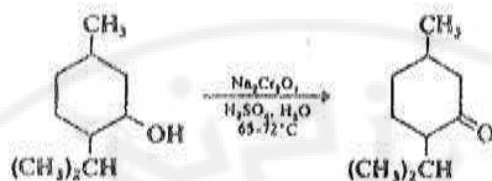


ويمكن استعمال MnO_2 للأكسدة • كما يمكن استخدام Cr(VI) المفصل

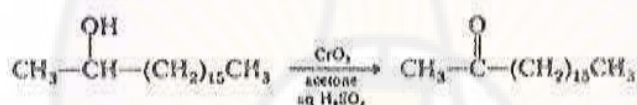
للأكسدة غول الليل والبنزيل •

من الناحية العملية يمكن أكسدة الغول الى كيتون أو أليفيد أو حمض

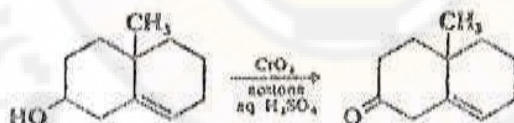
باستخدام مركبات الكروم السداسي ، ويمكن استخدام ثاني كرومات الصوديوم في محلول حمض الكبريت كمؤكسد في حال كون المركب العضوي ذا انحلالية في الماء لا بأس بها :



أما إذا كان المركب العضوي قليل الانحلال في الماء فيمكن استخدام محلول ثلاثي أكسيد الكروم (CrO_3) في الأسيتون والماء وحمض الكبريت ، ويدعى هذا المحلول عامل جونز *Jones' reagent* . كما يمكن استعمال عامل ساريت *Sarett's reagent* وهو محلول ثلاثي أكسيد الكروم في البيريدين :



والجدير بالذكر أن هذين العاملين الأخيرين يؤكسدان المجموعة الهيدروكسيلية بدون أي تأثير على الرابطة المزدوجة التي قد توجد في جزيء الفول :

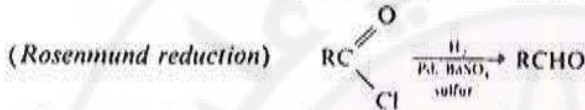


وإذا كان المطلوب أكسدة الفول الأولي إلى ألدهيد فيجب منع استمرار عملية الأكسدة وتحويل الألدهيد إلى حمض كربوكسيلي . ويمكن تحقيق هذا بتقطير الألدهيد وفصله عن وسط التفاعل فيما إذا كان الألدهيد مركباً خلياراً . ونذكر على سبيل المثال تحضير البروبيون ألدهيد من الفول البروبيلي النظامي :

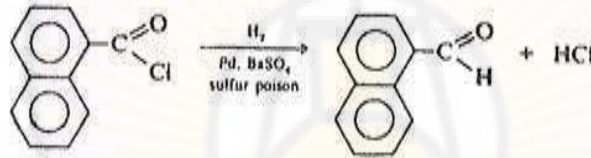


وتقتصر هذه الطريقة على تحضير الالدهيدات التي لا تحتوي على أكثر من أربع ذرات كربونية . ولتحضير ألدهيد غير طيار يمكن أكسدة الفول الأولي بواسطة ثلاثي أكسيد الكروم المذاب في البيريدن حيث يمكن الوصول الى مردود جيد . أما ثنائي أكسيد المنغنيز فلا يستطيع أكسدة الاغوال الاعتيادية ولكنه يستطيع أكسدة الاغوال المنشطة مثل الاغوال البنزلية والاليلية .

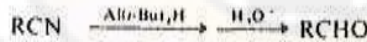
١٠-٢- من كلوريدات الحموض بواسطة مرجع روزنموند :



يمكن ارجاع كلوريدات الحموض وتحويلها الى الالدهيدات المناسبة بواسطة الهيدروجين ووسيط جرى تسميته جزئيا بواسطة الكبريت لمنع استمرار عملية الارجاع وتحويل الالدهيد الى الفول :



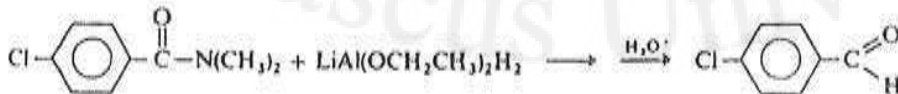
١٠-٣- من النتريلات بالارجاع بواسطة هيدريد ثنائي ايزوبوتيل الالنيوم :



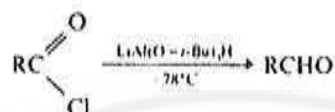
١٠-٤- من الاميدات بالارجاع بواسطة هيدريد ثنائي ايثوكسي الالنيوم والليثيوم :



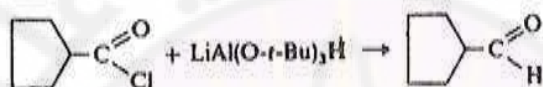
يمكن في بعض الحالات ايقاف تفاعل ارجاع الاميدات عند مرحلة الالدهيد وذلك باستخدام بعض مركبات هيدريد الليثيوم والالنيوم :



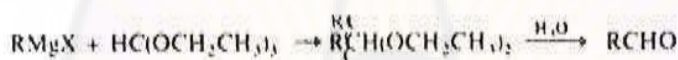
١٠-٥ من كلوريدات الحموض بواسطة مرجع هيدريد ثلاثي ايزو بوتوكسي
الاليسيوم والليثيوم :



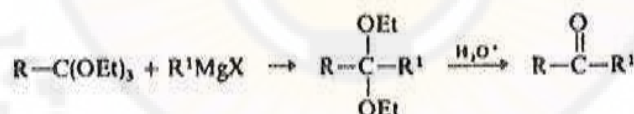
لقد تم التوصل الى بعض المركبات التي تستطيع ارجاع كلوريدات
الحموض جزئيا والتوقف في مرحلة الالدهيد . ويجب اجراء هذا التفاعل عادة
في درجة حرارة الثلج الجاف أي ٧٨ تحت الصفر المئوي :



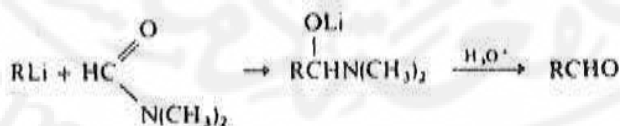
١٠-٦ من اورثو فورمات الاثيل وكواشف غرينيار :



يتفاعل اورثو فورمات الاثيل مع كاتيف غرينيار حيث يتكون مركب كيتال
ينتهي الى الالدهيد الموافق . أما تفاعل أورثو الأمثر بشكل عام مع كواشف
غرينيار ثم امادة مركبات الكيتال الناتجة فيعطي المركبات الكيتونية :



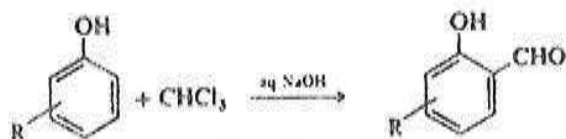
١٠-٧ من ثنائي متيل الفورماميد والكيل الليثيوم :



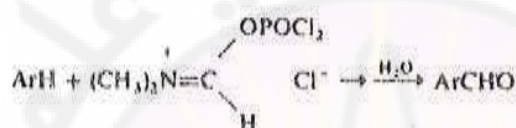
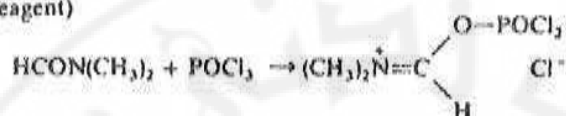
١٠-٨ من تفاعل غاترمان - كوخ : Gattermann-Koch reaction



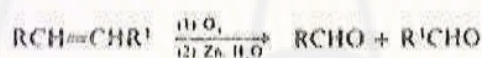
٩-١٠ من تفاعل رايمر - تيمان : Reimer-Tiemann reaction :



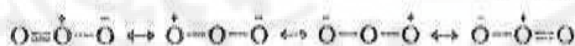
١٠-١٠ من ثنائي ميثيل الفورماميد وكلوريد الفسفوريل - تفاعل فيلسماير : (Vilsmeier reagent)



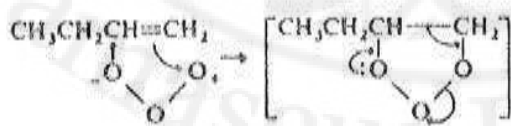
١١-١٠ من تفاعل الالكينات مع الاوزون :



يعد تفاعل الاوزون مع المركبات الاوليفينية (الالكينات) من الطرائق الهامة لاصطناع الالدهيدات والكيثونات ، كما يستعمل كثيرا لتحديد موقع الرابطة المزدوجة في جزيء الاولفين وذلك عن طريق معرفة المركبات الناتجة عن هذا التفاعل . والمعروف أن التفاعل يمر خلال عدة مراحل ، اولها تفاعل الاوزون الالكتروفيلي وتشكل الاوزونيد الاوليفي غير الثابت والذي يتفكك الى جزئين يمكن أن يتحدا مع بعضهما بعضا مرة ثانية بطريقة أخرى وتكوين الاوزونيد ، حسب التفاعلات التالية :

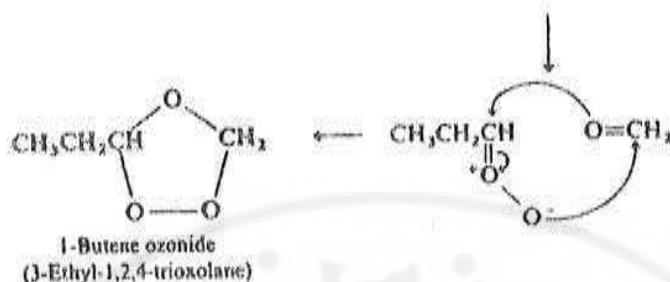


Ozone



Primary ozonide

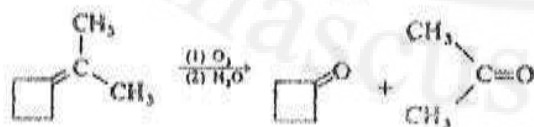
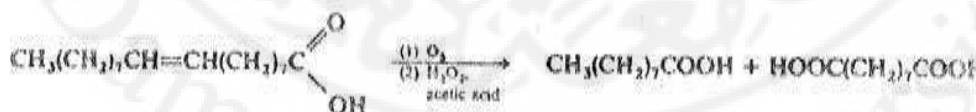
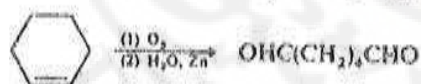
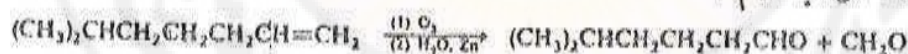
تابع على الصفحة التالية



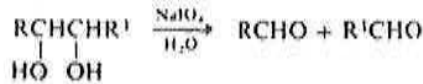
تتميز الاوزونيدات ، شأنها شأن غيرها من المركبات التي تحتوي على روابط أكسجين - أكسجين ، بكونها غير ثابتة ومتفجرة . ولهذا يجب الحذر عند اجراء هذا التفاعل ، كما أن الاوزونيدات لا يتم فصلها بل تتم معالجتها بمادة مرجعة حيث تتفكك الى الدهيديات أو كيتونات وذلك حسب موقع الرابطة المزدوجة . ويستعمل بشكل عام معدن الزنك والحمض كمادة مرجعة :



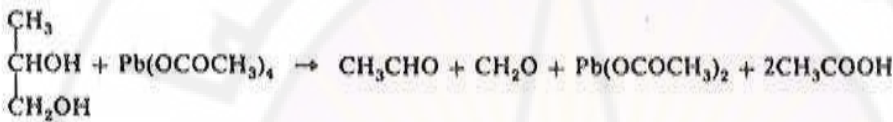
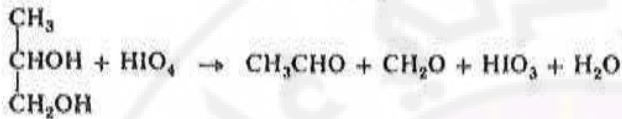
ويمكن استخدام هذه الطريقة لاصطناع الالدهيديات (أو الحموض) والكيتونات ، كما أنها تستعمل كثيرا كوسيلة لتحديد موقع الرابطة المزدوجة في مركب أوليفيني مجهول الصيغة ، وذلك عن طريق تعيين صيغة المركبات الناتجة عن تفكيك المركب الأم :



١٠-١٢- من شطر مركبات الفليكول :

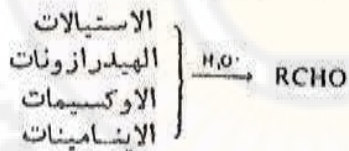


يستطيع حمض فوق اليود ومركب رباعي اسيتات الرصاص فصل الرابطة التي تصل ما بين ذرتي الكربون المتجاورتين والمتصلتين بمجموعتي الهيدروكسيل بدون حدوث أكسدة اضافية لزمرة الالدهيد في حال تشكلها :



ونظرا لسهولة فصل وتمييز المركبات الكربونيلية الناتجة ، لذا فان لهاتين الطريقتين ميزة كبيرة في تحديد وتشخيص بنى مركبات الفليكول ومتعددات الهيدروكسيل كالمركبات السكرية (الساكار) .

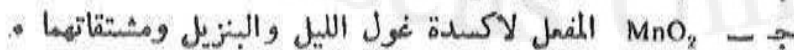
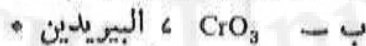
١٠-١٣- من امامة بعض مشتقات الالدهيدات



١١- طرائق اصطناع الكيتونات

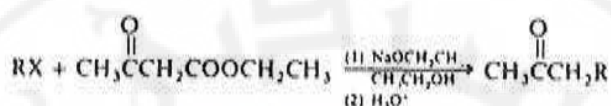


ويمكن استخدام المواد المؤكسدة التالية :

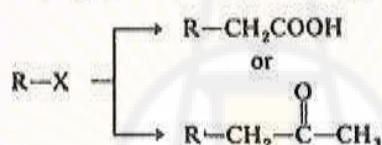


يمكن استخدام نفس المواد المؤكسدة التي مرت معنا في أكسدة الاغوال الاولى وتحويلها الى الدهيدات (انظر الفقرة ١٠-١) في أكسدة الاغوال الثانوية وتحويلها الى كيتونات .

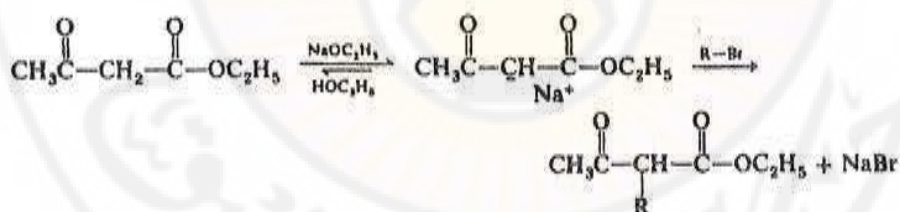
١١-٢- من استر اسيتو الاستيك (استر استيل الغل) :



تمتاز الاسترات الكيتونية البيتا (وأولها استر اسيتو الاستيك) بأهميتها الكبرى في تحضير الكيتونات والحموض الكربوكسيلية المعقدة . ويمكن القول بأن الهدف الرئيسي في هذه العملية هو تحويل مشتق هالوجيني الكيلي الى كيتون معقد أو حمض حسب التفاعلات العامة التالية :

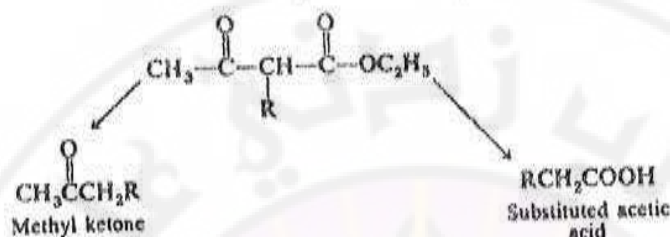


ولتحقيق ما تقدم يجب البدء بالكلية استر اسيتو الاستيك :

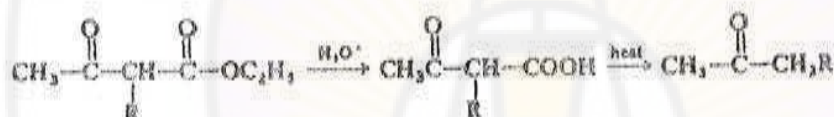


وتشتمل العملية عادة على معالجة مكافئة واحد من معدن الصوديوم مع كمية زائدة من الغول الايلي حيث يتشكل ايتوكسيد الصوديوم ، ويتم بعدها اضافة استر اسيتات الايل الى هذا المحلول فيتشكل ملح الصوديوم للاسترات الكيتوني . يتفاعل المركب الاخير على شكل شاردة نوكلوفيلية مع المشتق الهالوجيني الايلي (تفاعل S_N2) . مكونا المركب الجديد المبين أدناه . وبما أن آلية التفاعل ما بين المشتق الايلي والشرسة العضوية هي من نوع S_N2 ، لذا

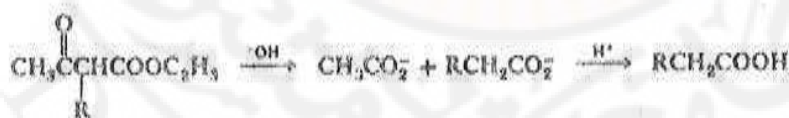
فان المشتقات الهالوجينية الاولية (كلور المثيل مثلا) تتفاعل بسهولة وبسرعة ،
 ويليهما في السرعة المشتقات الهالوجينية الالكيلية الثانوية . أما الثالثة والمشتقات
 العطرية فلا يمكن استخدامها ويمكن استخدام المركب الجديد الناتج في تحضير
 اما مركب كيتوني أو حمضي حسب التالي :



تستعمل شروط مختلفة في اجراء أي من التحويلين السابقين . فالاماهة
 بواسطة الحموض تعطي حمضا كيتونيا من نوع بيتا الذي يخسر في التفاعل
 وبسهولة ثنائي أكسيد الكربون متحولاً الى كيتون :



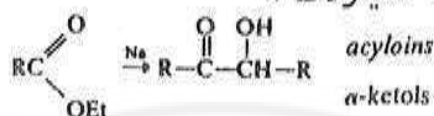
أما اذا عولج بيتا كيتو الاستر مع محلول غولسي قلوي شديد التركيز
 فيحدث تفاعل كلايزن العكسي . ويتكون ملح الحمض الكربوكسيلي الذي
 يتحول الى الحمض المرافق . وتعد هذه الطريقة من أهم طرائق تحضير الحموض
 الكربوكسيلية المعقدة :



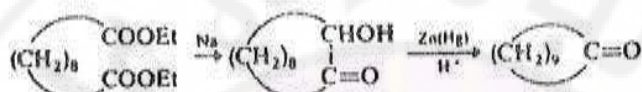
١١-٢- من ارجاع مركبات الاسيلوين :



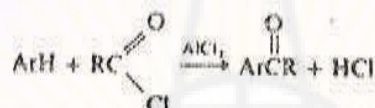
تفاعل الاسترات مع الصوديوم في المذيبات الهيدروكربونية مشكلة مركبات الاسيلوين أو ألفا الكيتولات :



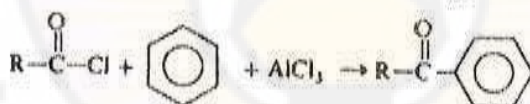
ولهذا التفاعل أهمية بالغة لأنه يعطينا طريقة متازة لتحضير المركبات الحلقية التي لا يمكن اصطناعها بغير هذه الطريقة :



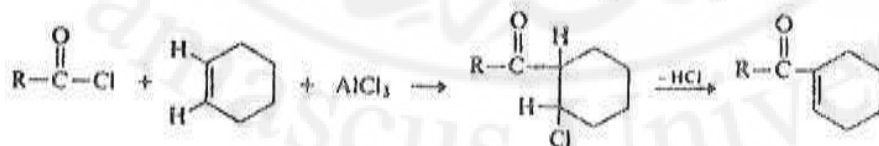
١١- من الاستلة بواسطة تفاعل فريزل - كراخت :



تفاعل كلوريدات الحموض مع المركبات العطرية بحضور كلور الألمنيوم مشكلة الكيتونات العطرية :



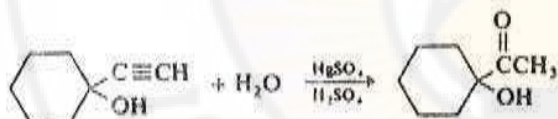
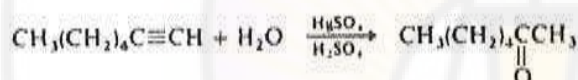
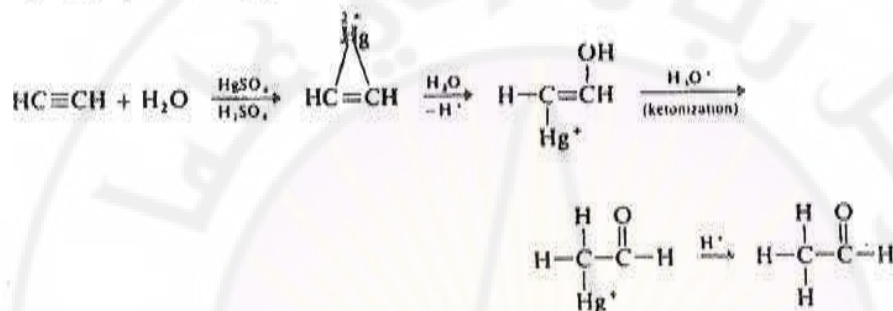
ويمكن أن يحدث التفاعل مع الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون . ويعتقد بأن التفاعل يتضمن تشكل شاردة أسيلوم التي تهاجم الحلقة العطرية في تفاعل استبدال الكتروفيلي . وإذا استعمل الاولفين بدلا من المركب العطري يمكن عزل مركب كيتوني كلوريني الذي يفقد كلور الهيدروجين بسهولة :



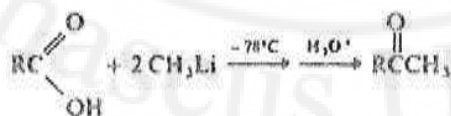
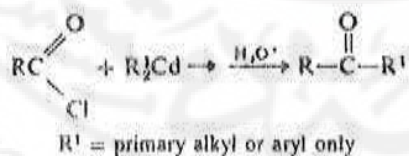
١١- من اماهة الاستلينات :

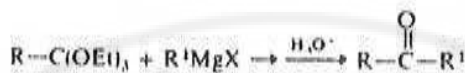
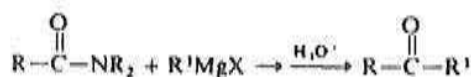
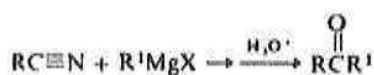


يتفاعل الماء مع الالكينات بحضور وسيط كبريتات الزئبق وحمض الكبريت حيث تتشكل مركبات اكسي الزئبق • تتفاعل الكيتونات الزئبقية الالف مع الحمض مشكلة الكيتونات الحرة • والجدير بالذكر تطبيق قاعدة ماركونيكوف •

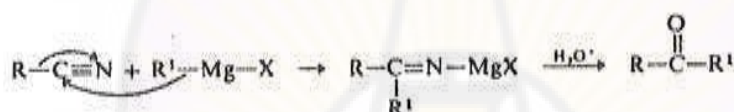
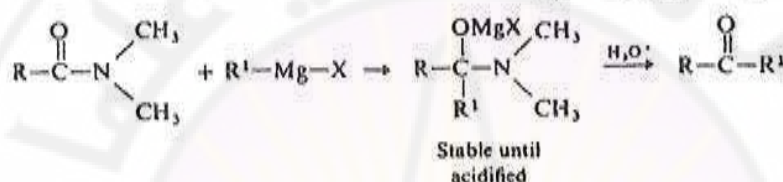


١١- اضافة الكواشف الملتية الفسوية للحدوض ومشتقاتها :

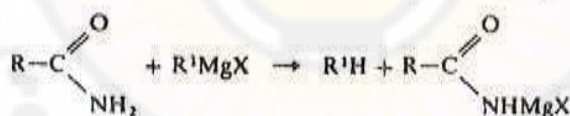




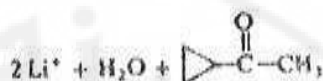
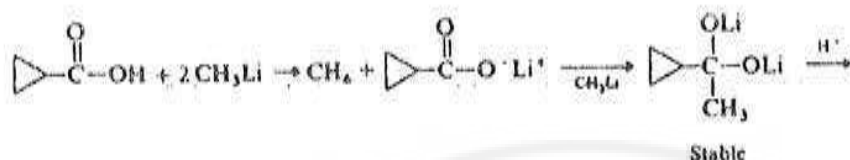
من الطرائق الهامة لاصطناع الكيتونات تلك التي تعتمد على تفاعل النتريل أو ثنائي الكيل اميد مع كاشف غرينيار ثم اماهة الناتج بواسطة حمض قوي حيث يتكون الكيتون المطلوب :



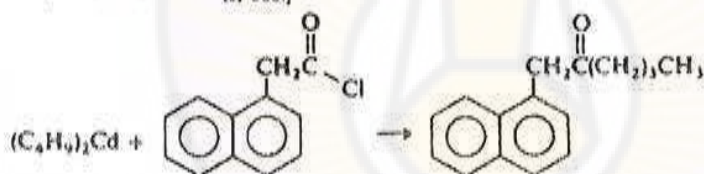
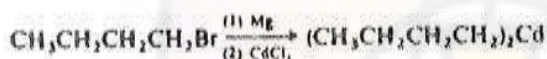
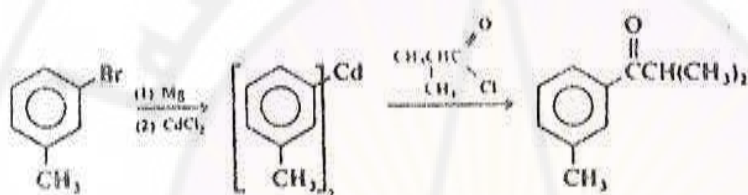
وينبغي استخدام ثنائي الكيل الاميد لان الذي يحتوي على الهيدروجين خفيف الحموضة متصل بذرة الآزوت يشكل عامة ملحا غير ذواب مع كاشف غرينيار يفصل عن التفاعل ويوقفه عند هذه المرحلة :



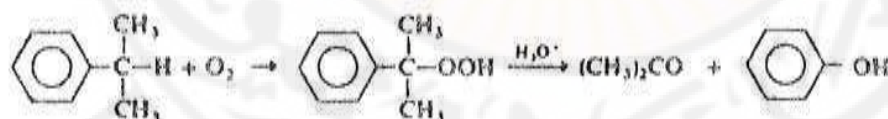
أما الحموض فتتفاعل بسرعة كبيرة مع كواشف غرينيار مكونة الفحوم الهيدروجينية وأملاح المغنيزيوم الهالوجينية للحموض التي تترسب من وسط التفاعل وتوقف التفاعلات التالية . أما مشتقات الليثيوم الالكيلية فتتفاعل مع الحموض العضوية مشكلة أملاح الحموض الكربوكسيلية الليثيومية الذوابة والتي تستمر في التفاعل حيث يتشكل ملح ثنائي الليثيوم الثابت والذي يتحول عند معالجته بالحموض القوية الى الكيتون المطلوب :



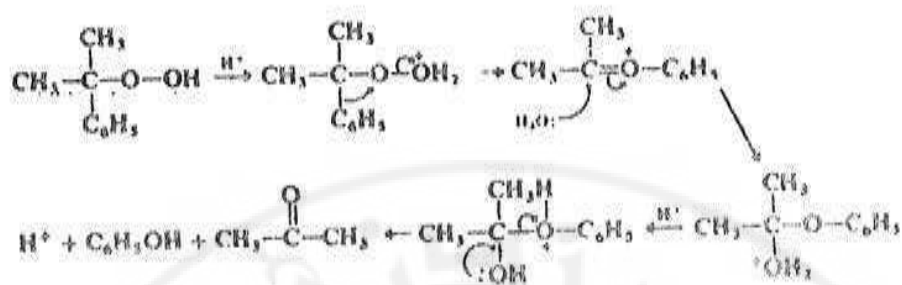
كما تتفاعل ثنائي الكيلات (أو أربيلات) الكاديوم مع مشتقات الحموض الهالوجينية مشكلة الكيتونات :



١١-٧ من إعادة ترتيب هيفرو فوق الأكسيد :

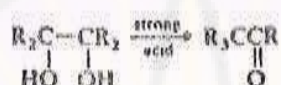


يتفاعل الكومين مع الأكسجين في درجة الحرارة العادية مشكلا هيدرو فوق أكسيد الكومين الذي يمكن اماهته في الوسط الحمضي الى الفول والاسيتون. كما يمكن استخدام هيدرو فوق أكسيد الكيلية أخرى لاصطناع الكيتونات المطلوبة :

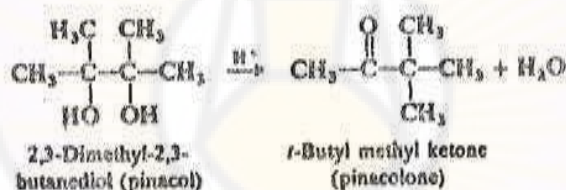


١١-١ من إعادة ترتيب الفليكول ٢٤١ (إعادة ترتيب البيناكول) :

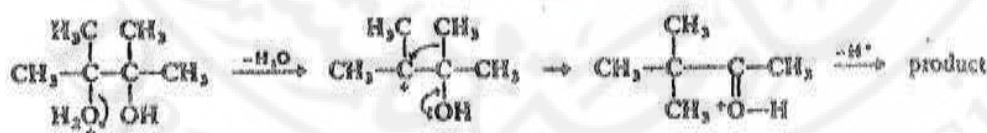
(pinacol rearrangement)



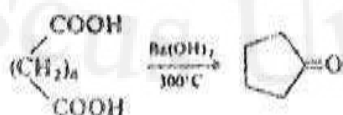
تغير الفليكولات (الديولات - ٢٤١) عند بلعها في الوسط الحمضي
بفعل حدوث تفاعل إعادة الترتيب البيناكولي وتتحول الى مركبات كيتونية :



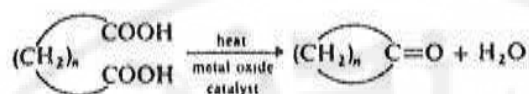
وتعتمد آلية التفاعل على تشكل شاردة كربونيل من الديول المبرتن ثم
انتقال مجموعة الميثيل من الموقع ١ الى ٢ وتشكيل شاردة الكربونيوم الاكثر ثباتا :



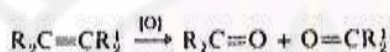
١١-٩ من التفكك الحراري لاملاح الكربوكسيلات :



يمكن تحليق الحموض الكربوكسيلية الثنائية وتحويلها الى كيتونات حلقية وذلك بتسخين أملاحها من الباريوم أو الكالسيوم أو المنغنيز أو الثوريوم . وكانت هذه أول طريقة استعملت لاصطناع المركبات ذوات الحلقات الكبيرة :

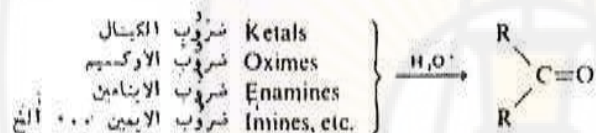


١١-١٠- من تفاعل الألكينات مع الأوزون :



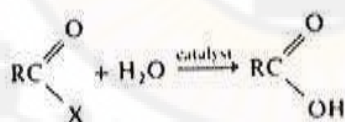
ولقد سبق شرح هذا التفاعل في الفقرة ١٠-١١ من هذا الفصل .

١١-١١- من أمهات بعض مشتقات الكيتونات

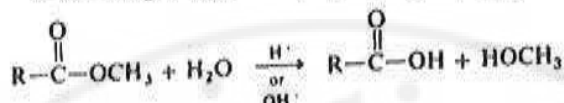
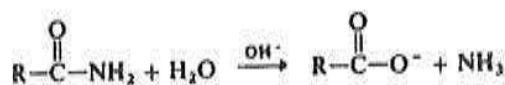
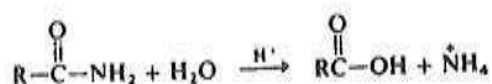


١٢- طرائق اصطناع الحموض

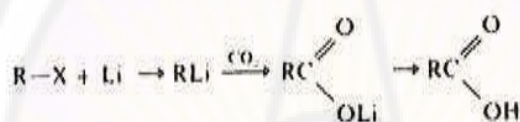
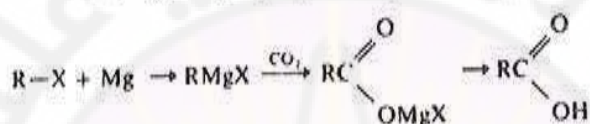
١٢-١- من أمهات كلوريدات الحموض ، وبلاماءاتها واستراتها وأميداتها :



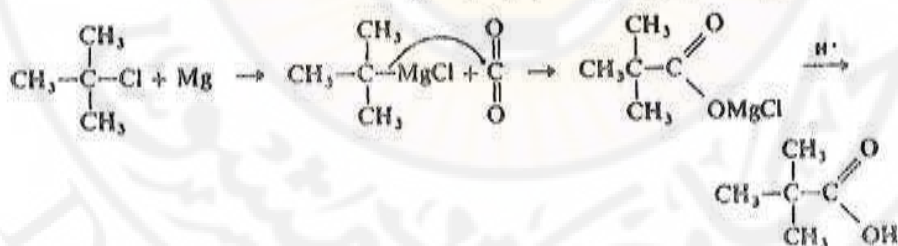
يمكن جعل جميع مشتقات الحموض الكربوكسيلية تتفاعل مع الماء وتشكل حموض الموافقة . تتفاعل بلاماءات الحموض بسهولة مع الماء وفي شروط رقيقة لتكوين الحموض بدون أي مركبات ثانوية . أما كلوريدات الحموض فتتفاعل بسهولة أيضا ولكنها تطلق كلور الهيدروجين ، بينما تتميه الاسترات وأميداتها فقط بوجود حمض أو أساس قويين :



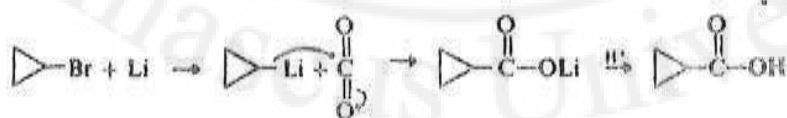
١٢-٢ من كربنة المشتقات العضوية المعدنية للكوريدات والبروميدات واليوديدات
الاولية والثانوية والثالثية (الالفاتية والعطرية) :



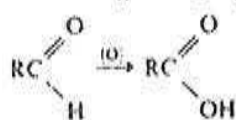
من أهم طرق تحضير الحموض الكربوكسيلية تلك التي تعتمد على معالجة المركب العضوي المعدني مع ثنائي أكسيد الكربون . ويمكن اصطناع كواشف غرينيار من هاليدات الاغوال الاولى أو الثانوية أو الثالثية والتي يمكن كربنتها ثم اماتها الى الحموض الموافقة بمراديد جيدة .



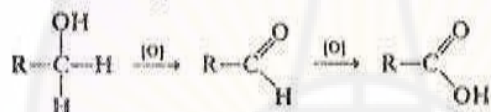
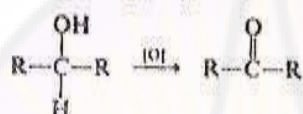
كما يمكن أيضا استخدام مركبات الليثيوم العضوية بنفس الطريقة السابقة :



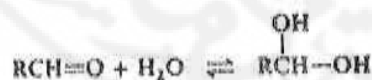
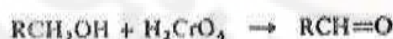
١٢-٣ من أكسدة الاغوال الأولية والالهيئات :

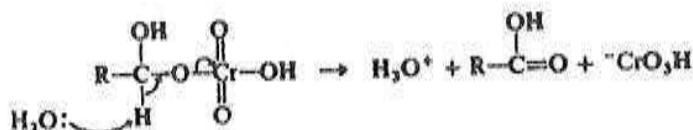


تؤدي أكسدة الاغوال الى نزع الهيدروجين المتصل بذرة الكربون التي تتصل بدورها بالزمرة الهيدروكسيلية (الهيدروجين الالف) مع هيدروجين هذه الزمرة أيضا ، حيث تتكون زمرة كربونيل *



ولأكسدة الاغوال وتحويلها الى كيتونات أو ألدهيدات أو حموض كربوكسيلية يستخدم عادة الكروم السداسي على شكل ثنائي كرومات الصوديوم المذاب في محلول حمض الكبريت المائي ، في حال كون الفول ذوايا في الماء * أما اذا كان الفول قليل الذوبان في الماء فيمكن استخدام محلول ثلاثي أكسيد الكروم في الاسيتون والماء وحمض الكبريت * كما يمكن أيضا استعمال ثلاثي أكسيد الكروم المحلول في البيريدين *

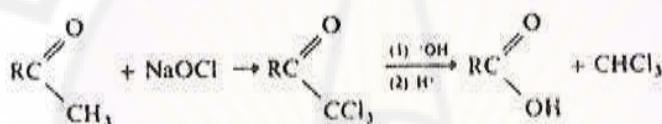




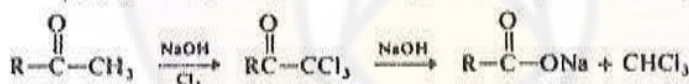
كما يمكن استخدام برمنغنات البوتاسيوم لأكسدة الاغوال الاولى الى الحموض الكربوكسيلية . الا أن هذا المؤكسد يستطيع أيضا مهاجمة الروابط المزدوجة في حال وجودها في جزيء الغول ، ولذا لا يمكن استعماله في هذه الحالة :



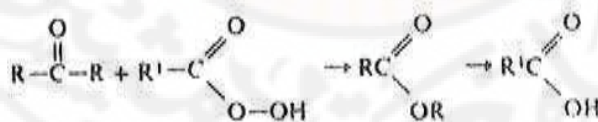
١٢- من تفاعل الهالوفورم مع الكيتونات المتيلية :



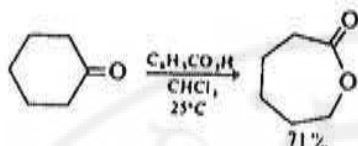
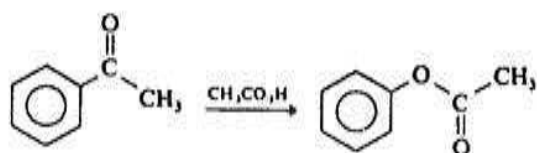
يمكن أكسدة الكيتونات المتيلية وتحويلها الى حموض وهالوفورم بفعل الهالوجينات في وسط قلوي . ويسمى هذا التفاعل تفاعل الهالوفورم :



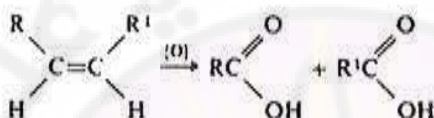
١٣- من أكسدة الكيتونات بطريقة باير - فيليفر : Baeyer-Villiger oxidation بواسطة فوق الاكاسيد :



تتأكسد الكيتونات وتتحول الى الاسترات بفعل فوق الحموض ويسمى هذا التفاعل أكسدة باير - فيليفر . ويمكن استعمال الحموض مثل فوق البنزويك وفوق ميتا - كلور البنزويك وفوق الاستيك وفوق ثلاثي فلور الاستيك :

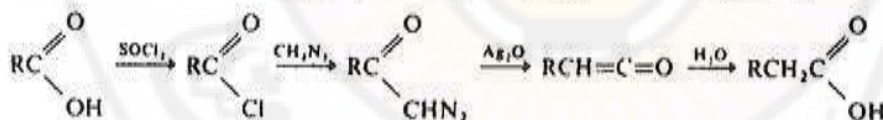


١٢-٦- من أكسدة الاوليفينات :



مر معنا سابقا (الفقرة ١٠-١١) أن الاوليفينات تتأكسد بفعل بعض المؤكسدات مثل الاوزون حيث ينشطر الجزيء الى قسمين ، يمكن أن تكونا ألدهيدا أو كيتونا وذلك حسب ارتباط ذرتي الكربون (المتصلتين برابطة مزدوجة) بذرة أو بذرتي هيدروجين . وفي حال تشكل الدهيد تتم أكسدته الى حمض بسهولة تامة في نفس وسط التفاعل .

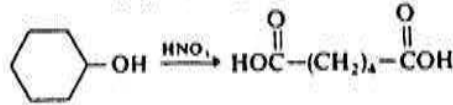
١٢-٧- من تطويل سلسلة الكربون بتفاعل أوننت - ايزتوت :



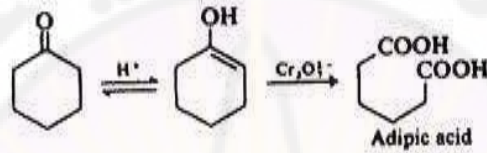
يعتمد هذا التفاعل طريقة هامة لتحويل حمض كربوكسيلي الى قرينه الاعلى وذلك بتطويل السلسلة الكربونية كما يتبين من سلسلة التفاعلات التالية :



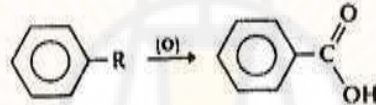
١٢-٨ من أكسدة بعض الاغوال الثانوية والكيونات :



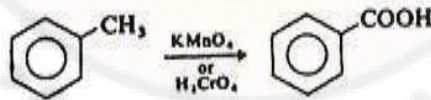
تتم أكسدة الكيونات بفعل فوق المنغناات أو ثنائي الكرومات من خلال تشكيل الشكل الاينولي للكيون ، ويتكون عادة مزيج من النواتج • ولا توجد أهمية خاصة لهذا التفاعل الا في حالة أكسدة الكيونات الحلقية وتحويلها الى حموض كربوكسيلية ثنائية :



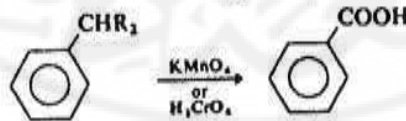
١٢-٩ من أكسدة السلسلة الاكيلية في الفحوم الهيدروجينية العطرية :



تمتاز الحلقة البنزنية بمقاومتها للمؤكسدات ، ولذا فان مشتقات البنزين الاكيلية يمكن تحويلها الى حموض كربوكسيلية عطرية عن طريق أكسدة السلسلة أو السلاسل الاكيلية الجانبية :

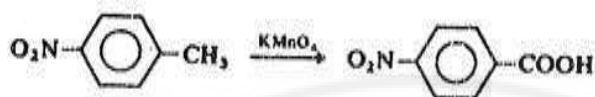


ويمكن كتابة التفاعل العام التالي :

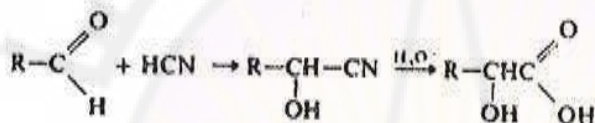


والجدير بالذكر أن المجموعات التي تحمل الحلقة العطرية في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية تحمل في الوقت ذاته الحلقة العطرية تجاه عوامل

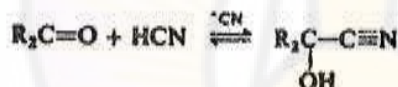
الأكسدة ، مما يؤدي الى سهولة أكسدة الزمرة الألكيلية الجانبية وتشكيل الحموض الموافقة بمرودود جيد :



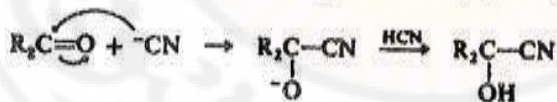
١٢-١٠ من اصطناع سيان هيدرينات الألدهيدات والكيونونات التيلية :



يدخل سيان الهيدروجين في تفاعل اضافة مع المركبات الكربونيلية مشكلا مركبات السيان هيدرين . وتعد شاردة السيانيد وسيطا ضروريا لحدوث التفاعل :

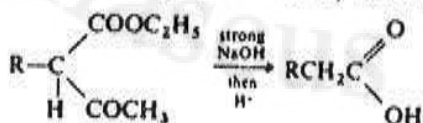


ومع كون التفاعل يبدو وكأن HCN هو الذي يتحد مع مجموعة الكربونيل الا أن آلية التفاعل الحقيقية تعتمد على دخول شاردة السيانيد النوكليوفيلية :



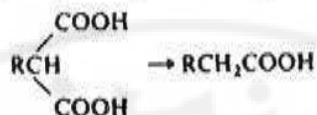
ونظرا لكون سيان الهيدروجين مركبا شديد السمية لذا يجب مزج المركب الكربونيلي مع ملح السيانيد المتشرد ومن ثم تحميص المحلول بحمض قوي .

١٢-١١ من استر استيل الغل بالإامهة الحمضية :



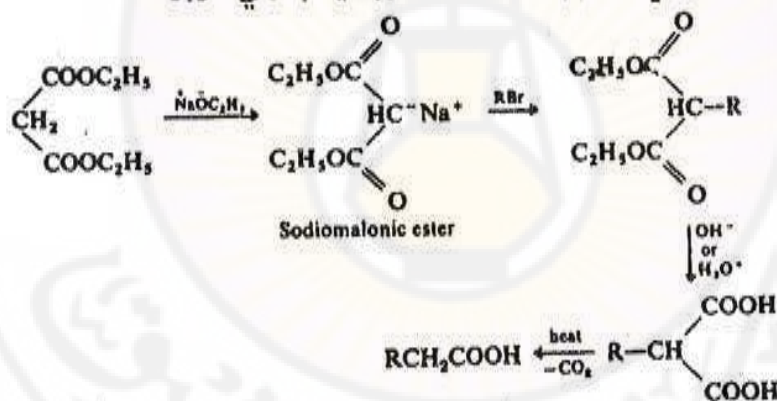
سبق وأن تم شرح امادة استر اسيتو الاستيك الى حموض أو كيتونات في
الفقرة ١١-٢ .

١٢-١٢- من نزع مجموعة كربوكسيل من حمض المالونيك ومشتقاته الاكيلية :

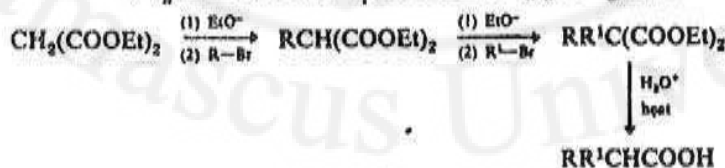


يمكن تحضير حمض المالونيك وأستراته من α - كلور حمض الاستيك
الذي يمكن تحويله الى حمض سيانو الاستيك ومن ثم الى حمض المالونيك .
يحتوي المركب الاخير على ذرتي هيدروجين ألفا فعالتين يمكن استبدالهما
بمجموعات الكيلية . وهذه التفاعلات شبيهة جدا بتفاعلات استر اسيتو
الاستيك (١١-٢) .

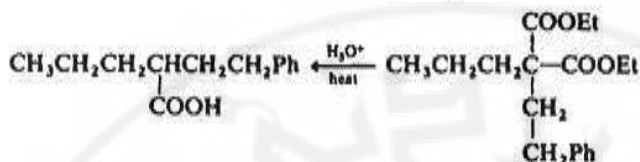
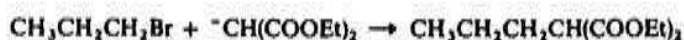
والهدف الرئيسي من طريقة الاصطناع هذه . هو تحويل RBr الى
 RCH_2COOH ، أي تطويل السلسلة الكربونية بذرتي كربون :



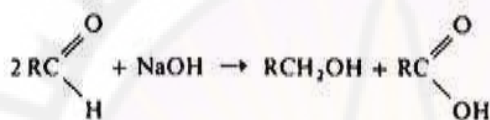
ونظرا لاحتواء استر المالونيك على ذرتي هيدروجين ألفا فعالتين ، لذا يمكن
الكلت مرتين باستعمال نوع أو نوعين من المشتق الهالوجيني الاكيلي ، وهذا
يؤدي الى حموض الكيلية معقدة حسب التفاعلات التالية :



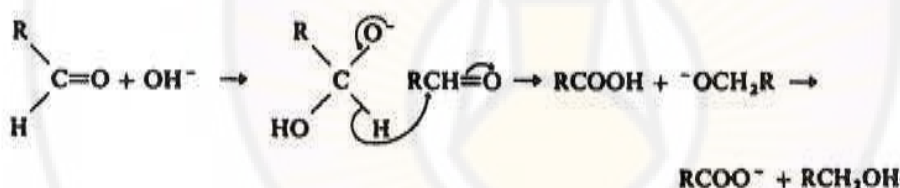
ويمكن كتابة المثال التالي لتحضير حمض شديد التعقيد بهذه الطريقة :



١٢-١٣- من تفاعل كانيزارو مع الالدهيدات العطرية والفورمالدهيد :



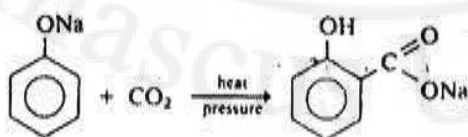
تدخل الالدهيدات التي لا تحتوي على هيدروجين في موقع الالف في تفاعلات أكسدة وارجاع ذاتية (تفاعل كانيزارو) بوجود القلوي القوي :



حيث : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ، $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ، H ، الخ ..

أما في حال احتواء هذه الالدهيدات على هيدروجين فعال في موقع الالف (أي عند كون $\text{R} = \text{CH}_3$ ، CH_3CH_2 ، $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$) فإنها ستدخل في تفاعلات التكاثف الالدولي عوضا عن تفاعل كانيزارو .

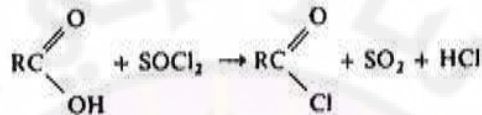
١٢-١٤- من تفاعل كولبي : Kolbe reaction



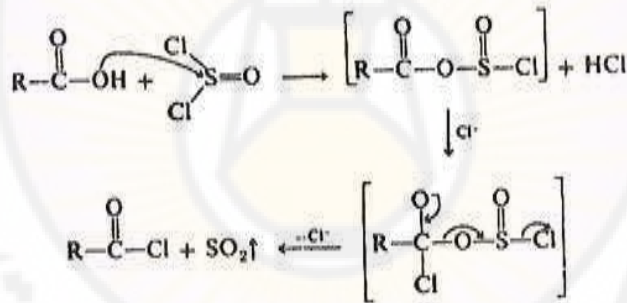
يؤدي تفاعل ملح الفينول مع ثنائي أكسيد الكربون الى دخول مجموعة كربوكسيل الى الحلقة البنزينية • ومن أهم تطبيقات هذا التفاعل الذي يدعى بتفاعل كولبي تحضير حمض الساليسيليك (الصفصاف) •

١٣- طرائق اصطناع مشتقات الحموض الكربوكسيلية :

١٣-١- هاليدات الحموض :

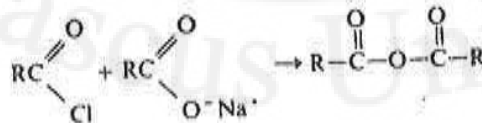


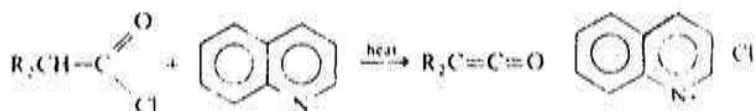
تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع كلوريد الثيونيل مكونة كلوريدات الحموض ، ويتحقق التفاعل بهجوم الحمض الكربوكسيلي على ذرة الكبريت ومن ثم انفصال كلوريد الهيدروجين وتشكل المركب الوسيط غير الثابت الذي يفقد بدوره ثنائي أكسيد الكبريت محررا كلوريد الحمض :



ولهذا التفاعل الكثير من التطبيقات الهامة ، الا أن له بعض المحاذير وهي إمكانية تفاعل بعض الزمر الأخرى التي قد توجد في جزيء الحمض الكربوكسيلي مع كلور الثيونيل أو كلوريد الهيدروجين •

١٣-٢- بلامات الحموض والكيتينات :



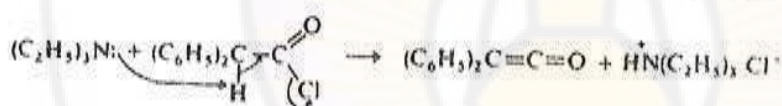


يمكن تحضير بلاماء الحمض من تفاعل كلوريد الحمض مع شاردة الكربوكسيلات :

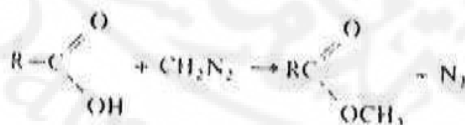
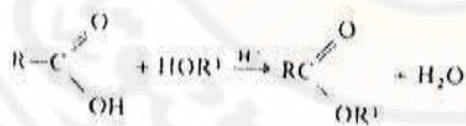


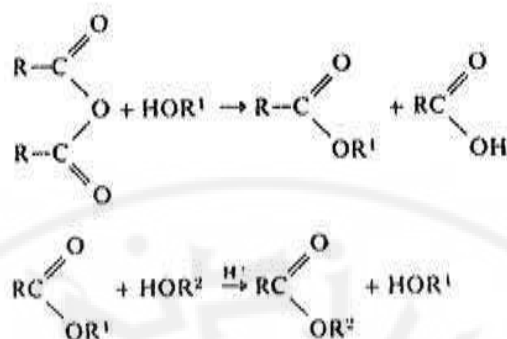
ويسير التفاعل بشكل حسن وفي شروط لطيفة ، كما انه يشل قدرة شاردة الكربوكسيلات النوكليوفيلية وفعالية مجموعة الكربونيل في جزيء كلوريد الحمض أيضا . كما أن لهذا التفاعل مجالا واسعا في عمليات اصطناع بلاماءات الحموض الليفائية والاروماتية (المطرية) بسرديد مستازة .

يمكن تحضير الكيتينات بتفاعل امين ثالثي (ثلاثي اثيل الامين مثلا) مع كلوريد الحمض الذي يجب أن يحتوي على هيدروجين واحد على الأقل متصل بذرة الكربون الالفا :



١٢-١٣ الاسترات :



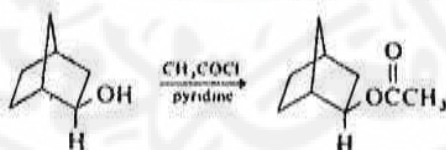


تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الاغوال بحضور حمض معدني كوسيط مكونة الاسترات . الا أن التفاعل يصل الى حالة من التوازن * ويمكن في كثير من الحالات استعمال كمية زائدة من الغول (وهو الاقل ثمنا) لدفع التوازن باتجاه تشكل الاستر . كما يمكن أيضا طرد الماء المتكون باضافة مذيب مناسب كالبنزن الذي يشكل مزيجا ايزوتروبيا مع الماء يمكن تقطيره من التفاعل .

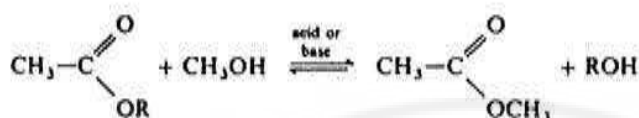
أما ديازو الميثان فيمكن استعماله على نطاق ضيق لتحضير الاسترات المثيلية . ويعتقد بأن التفاعل يسير حسب الشكل التالي :



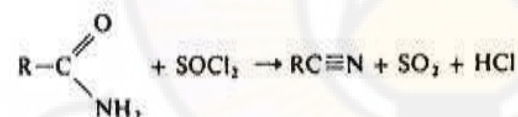
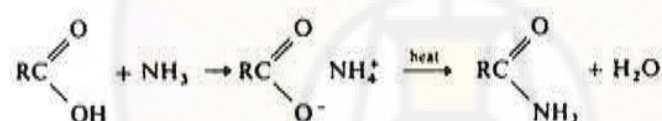
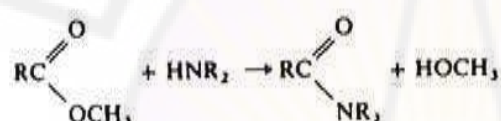
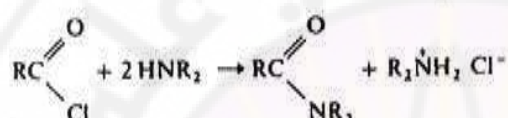
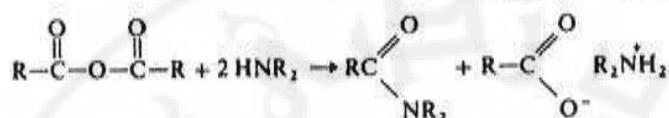
وتتفاعل كلوريدات الحموض مع الاغوال بشكل حسمن مكونة الاسترات * ويستفاد من هذا التفاعل كثيرا في تحويل الاغوال الغالية الثمن الى الاسترات ، وخاصة الاسيتات * وفي أغلب الاحيان يجب اجراء التفاعل في البيريدين الذي يشكل ملحاً مع كلوريد الهيدروجين المنطلق .



ويمكن أيضا استعمال بلاماء الحمض عوضاً عن كلوريده للحصول على الاسترات . وفي كثير من الحالات يمكن اجراء تفاعل تبدل في الاستر عن طريق معالجة الاستر بالغول :



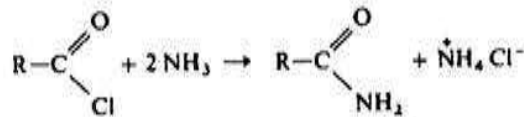
١٣- { الاميدات والتريالات :



تتفاعل كلوريدات وبلاماءات الحموض مع النشادر (الامونيا) والامينات الاولى والثانوية مشكلة الاميدات . ويمكن على سبيل المثال كتابة التفاعل التالي ما بين كلوريد الحمض والنشادر (الامونيا) :

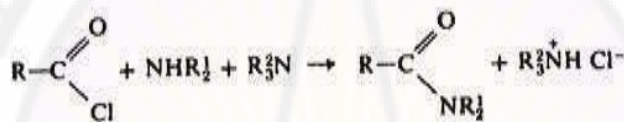
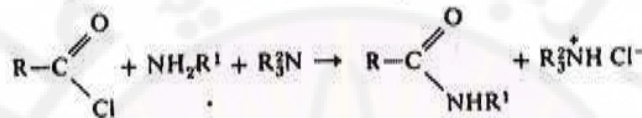


ولا حاجة للقول بأن كلوريد الهيدروجين الناتج سيتفاعل مع النشادر (الامونيا) الامر الذي يجعل التفاعل المتوازن كالتالي :

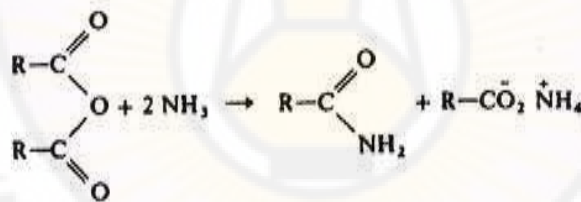


ولذا لابد من استخدام كمية زائدة من النشادر .

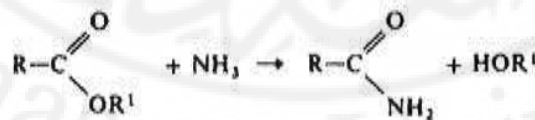
ولتحضير الاميد الناتج من أمين أولي أو ثانوي لابد من استخدام كمية زائدة من الامين أيضا . وفي كثير من الاحيان يمكن استخدام أمين ثالثي رخيص الثمن كاليريدين مثلا للتفاعل مع كلوريد الهيدروجين الناتج :



وينطبق ما تقدم على تفاعل بلاماء الحمض مع النشادر أو الامين وتحضير الاميد الموافق :

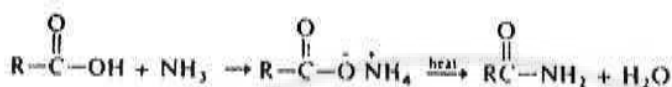


وعلى العكس من تفاعل كلوريد الحمض مع النشادر الذي يمتاز بحدوثه بسرعة وبشكل كامل ، فإن تفاعل الاستر مع النشادر بطيء للغاية ولا يعطي مردودا جيدا ، لذا لا يمكن استخدامه في أغلب الاحيان :

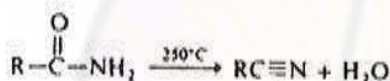
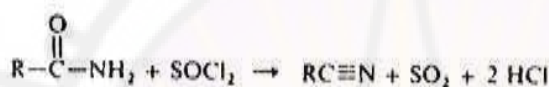


أما الحموض الكربوكسيلية فتتفاعل أولا مع النشادر مكونة ملح الامونيوم .

أما إذا فصل الملح وسخن إلى درجة حرارة أعلى من ١٠٠°م فإنه يخسر الماء على شكل بخار متحولاً إلى الأميد :



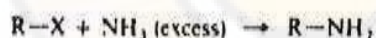
ويؤدي استمرار نزع الماء من الأميد إلى تشكل النتريل • ولا بد في أغلب الأحيان من استخدام عامل بلمهة كأوكسي كلوريد الفسفور أو خماسي أوكسيد الفسفور أو كلوريد التيونيل على النطاق المخبري • أما في العمليات الصناعية على النطاق الواسع فيمكن اللجوء إلى التفكيك الحراري عند الدرجة ٢٥٠°م •



١٤- طرائق اصطناع المركبات التي تحتوي على أزوت في زمرةا الوظيفية

١٤-١- الأمينات الأولية :

أ - من تفاعل الألكلة : (ويعطي مردوداً قليلاً)



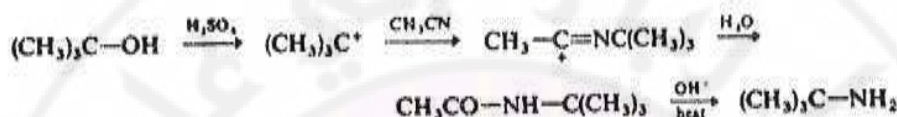
يمكن في بعض الحالات تحويل هاليد الألكيل إلى أمين أولسي وذلك باستخدام كمية زائدة من النشادر تمنع استمرار التفاعل ما بين الأمينات الأولية وهاليدات الألكيل وتشكل أملاح الكيل الامرنيوم • وستعرض لهذا في طرائق تحضير الأمينات الثانوية والثالثية وأملاح الامونيوم الرابعة •

ب - من تفاعل ريتسر : Ritter reaction

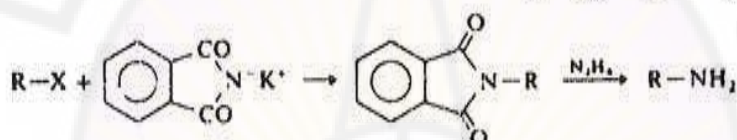


تتفاعل النتريلات مع الاغوال الثالثية في حمض الكبريت فتتحد المجموعة

الالكيلية مع ذرة الآزوت مشكلة الاميدات التي تتحول بالاماهة الى امينات الكيلية ثالثة . ويمكن استغلال هذا التفاعل بالبدء بأي غول (أو الكن) يمكنه تقديم شاردة كربونيوم . والجدير بالذكر أن بعض المركبات الامينية كالثاني بوتيل الامين التي لا يمكن تحضيرها من كلور ثاني البوتيل والنشادر (حيث يتحول كلور ثاني البوتيل الى الاولفين بتفاعل نزع كلور الهيدروجين) يمكن بالمقابل تحضيرها بواسطة هذا التفاعل :



ج - من تفاعل غابرييل :

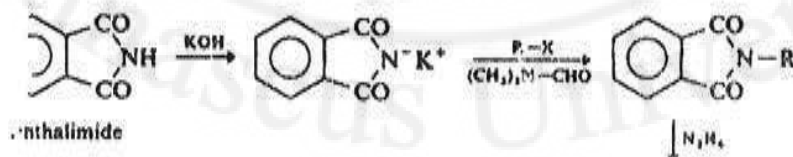


ان الاساس في تفاعل غابرييل هو ألكلة مركب الفثاليميد السهل التحضير ، ومن ثم إماهته الى مركب الامين الاولي المطلوب . وتعتمد هذه الطريقة على ألكلة فثاليميد البوتاسيوم بواسطة هاليد الالكيل المناسب باستخدام ثنائي ميثيل الفورماميد كمذيب . ويكون مركب N - ألكيل الفثاليميد الناتج في كثير من الاحيان صعب الاماهة مما يحتم معالجته مع الهيدرازين الذي يحوله الى هيدرازيد الفثاليل والامين الاولي المطلوب .

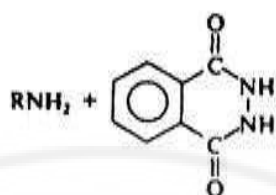
ويتميز تفاعل غابرييل بكونه طريقة غير مباشرة لاجراء التحول التالي :



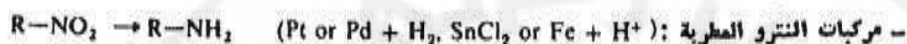
بمردود جيد دونما تشكل المركبات الاخرى مثل الامينات الثانوية والثالثة .



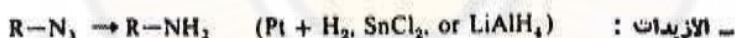
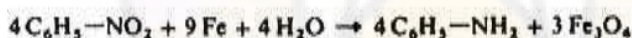
تابع على الصفحة التالية



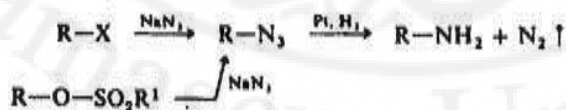
د. - ارجاع بعض المركبات الآزوتية :



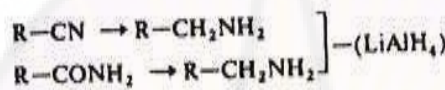
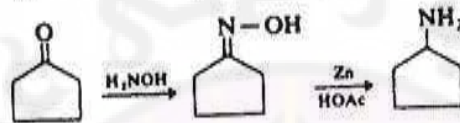
يعد ارجاع مركبات النترو العطرية وتحويلها الى أمينات من أكثر التفاعلات العضوية التي أشبعت دراسة ، كما وجد الكثير من العوامل التي تستطيع القيام بعملية الارجاع هذه ، نذكر منها استعمال الهيدروجين بوجود وسيط ملائم كالنيكل والبلاتين والبلاديوم ، واستعمال الحديد والقصدير والزنك مع حمض معدني قوي الخ ... الخ . وعلى النطاق المخبري يستعمل عادة الارجاع الواسطي وكاشف كلور القصديري ، أما على المستوى الصناعي فالحديد هو العامل الأكثر استعمالا نظرا لرخص ثمنه مع استخدام كمية قليلة من الحمض على شكل وسيط :



الأزيد الاكيلي يمكن أن يتم ارجاعه الى أمين أولي بعدد من المرجعات منها البلاتين ، هيدروجين ، والزنك مع الحمض ، وهيدريد الليثيوم والالمنيوم . ولهذه الطريقة أهمية بالغة في تحضير الامينات الأولية بدون شوائب من الامينات الثانوية أو الثالثة وذلك لان أزيدات الاكيل يمكن تحضيرها بسهولة من هاليدات الاكيل أو سلفونات الاكيل وأزيد الصوديوم :

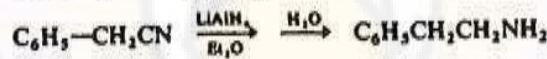
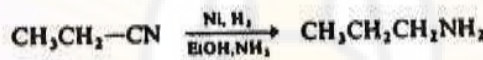


يعد ارجاع الاوكسيم الى الامين الاولي من التفاعلات الهامة لتحضير الامينات الاولى والتي يمكن تحقيقها بالعديد من المرجعات ، نذكر منها الهدرجة الواسطية باستخدام الهيدروجين ونيكل راني Raney nickel ، والارجاع بواسطة معدن الزنك وحمض الاستيك وهيدريد الليتيوم والالمنيوم . لاحظ في التفاعل التالي تحويل الكيتون الى أمين أولي عبر الاوكسيم :

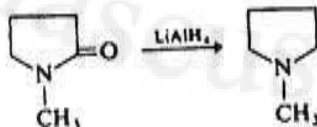
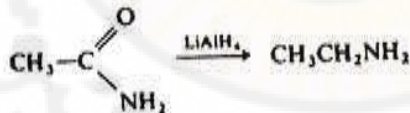


- التريولات :

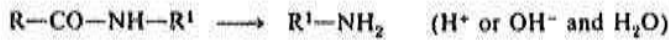
يمكن ارجاع التريولات وتحويلها الى أمينات أولية بعدد من الطرائق المختلفة أهمها الارجاع الواسطي بواسطة معدن نيكل راني والنشادر ، والارجاع بهيدريد الليتيوم والالمنيوم ومعدن الصوديوم والغول .



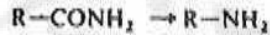
كما يمكن ارجاع الاميدات الى أمينات بواسطة هيدريد الليتيوم والالمنيوم:



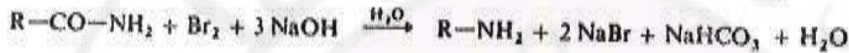
هـ - اماهة الاميدات :



و - خسف هوفمان : Hofmann degradation

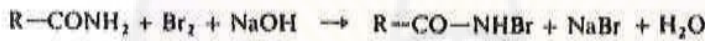


يعد خسف هوفمان طريقة مخبرية عملية لتحويل الاميد الى الامين الموافق وذلك بنزع ذرة كربون واحدة *

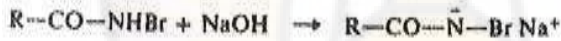


ويمكن تفسير هذا التفاعل بالخطوات التالية :

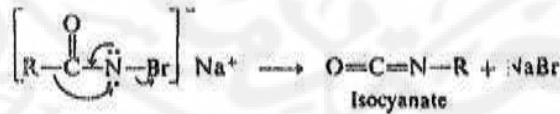
ـ تشكل N - بروم الاميد :



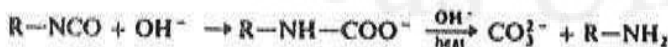
ـ تحول N - بروم الاميد الى الملح :



ـ حدوث عدد من التفاعلات الاخرى في آن واحد ، حيث يخسر ملح الصوديوم شاردة Br^- ، وتهاجر مجموعة الاكسيل R الى ذرة الآزوت وتشكل رابطة مع الزوج الالكتروني الحر ، كما وينتقل الزوج الالكتروني الحر من ذرة الآزوت مشكلا رابطة مع ذرة الكربون التابعة لزمرة الكربونيل حيث يتشكل مركب الايزوسيانات :



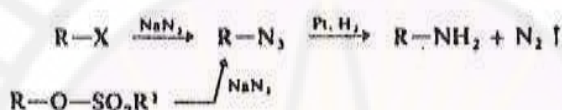
ـ يتفاعل مركب : برو السيانات مع القلوي مشكلا مركب الامين الموافق عبر شاردة الكربامات :



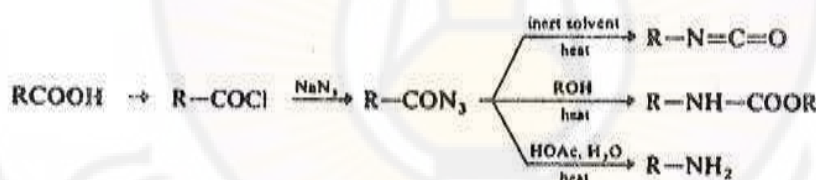
ز - إعادة ترتيب كورتوس : Curtius rearrangement :



يمكن ارجاع الازيدات الالكيلية الى أمينات أولية بواسطة عدد من العوامل منها الهيدروجين مع البلاتين ، والزنك مع الحمض وهيدريد الليثيوم والالمنيوم . ونظرا لكون الازيدات الالكيلية يمكن تحضيرها بسهولة من هاليدات الالكيل أو سلفونات الالكيل مع أزيد الصوديوم ، فإن هذا التفاعل يعتبر طريقة عملية وهامة لتحضير الامينات الأولية خالية من شوائب الامينات الثانوية والثالثية :

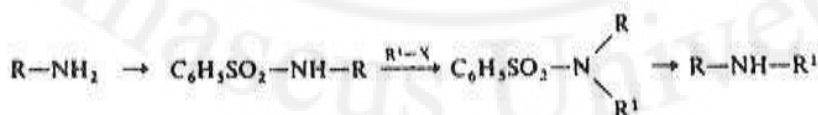
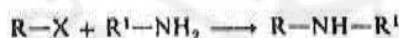


هذا وتخسر الازيدات الاسيلية الآزوت عند تسخينها في مذيب خامل متحولة الى ايزوسيانات . ويدعى هذا التفاعل باعادة ترتيب كورتوس ، كما يؤدي التسخين مع حمض الخل والماء الى تشكل الامين الاولوي :

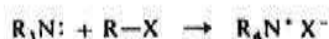


١٤-٢- الامينات الثانوية :

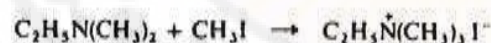
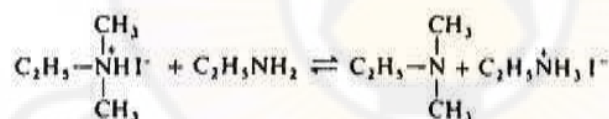
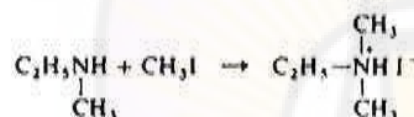
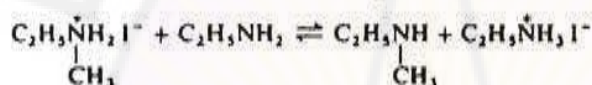
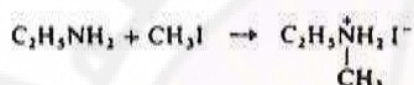
آ - تفاعل الالكلة (ويعطي عادة مردودا قليلا) :



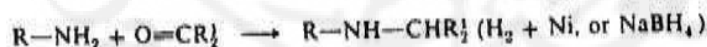
تتفاعل الامينات مع العوامل المؤكسدة كهايدرات الالكيل فتتشكل أملاح الامونيوم الالكيلية والتي تحتوي على مجموعة الالكيل الجديدة :



والجدير بالذكر أن ألكلة الامين الاولي أو الثانوي غير المحجوب فراغيا مع مركب هاليد فعال لا يعد من الطرائق العملية لتحضير الامينات ، وذلك لان ملح الامونيوم الثانوي أو الثالثي الذي يتشكل في أولى مراحل التفاعل يمكن أن يتحول جزئيا الى الامين الحر الموافق بفعل الزيادة في الامين ، كما أن الناتج يمكن أن يدخل في تفاعل ألكلة اضافية حسب التفاعلات التالية :



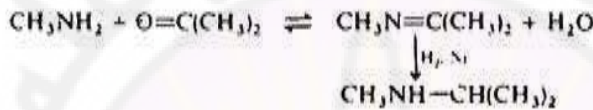
ب - الالكلة الارجاعية :



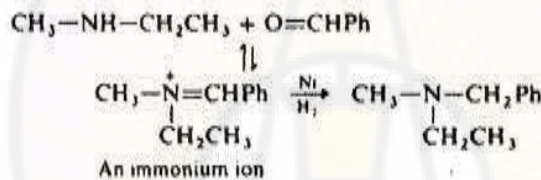
الايينات هي الشبيهات الآزوتية للالدهيدات والكيونات لانها تحتوي على مجموعة الايمينو $>C=N-$ الشبيهة بمجموعة الكربونيل $>C=O$ * ويمكن تحضيرها بالتفاعل العام ما بين ألدهيد أو كيتون مع النشادر أو الامين الاولي :



ويمكن ارجاع الامينات بسهولة وتحويلها الى الامينات بواسطة عدد من
المرجعات كبورو هيدريد الصوديوم أو الهيدروجين مع نيكل راني ، أو حمض
النمل ، وتعتبر هذه من الطرق الهامة لألكلة الامين الاولي حسب ما يلي :



ويمكن أيضا ألكلة الامينات الثانوية :



ولهذا التفاعل ميزة كبيرة فوق تفاعل الألكلة بواسطة هاليد الألكيل
وذلك بسبب عدم إمكانية حدوث الكلة اضافية وتشكل الملح الألكيلي الرابعي .

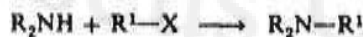
ج - الأرجاع :



لمزيد من المعلومات حول هذا التفاعل يمكن الرجوع الى الفقرة
(١٤-١-د) .

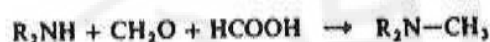
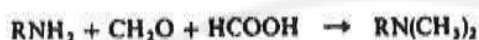
١٤-٢- الامينات الثالثية :

أ - الألكلة :



لزيد من المعلومات حول هذا التفاعل يمكن الرجوع الى الفقرة
 (١٤-٢-٢) و (١٤-٢-٢) .

ب - الالكلة الارجاعية :



لزيد من المعلومات حول هذا التفاعل يمكن الرجوع الى الفقرة
 (١٤-٢-٢) .

ج - الارجاع :



لزيد من المعلومات حول هذا التفاعل يمكن الرجوع الى الفقرة
 (١٤-٢-٢) .

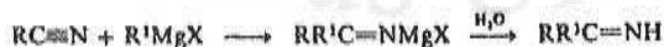
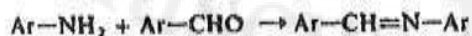
١٤-٤ - املاح الامونيوم الاربعية :



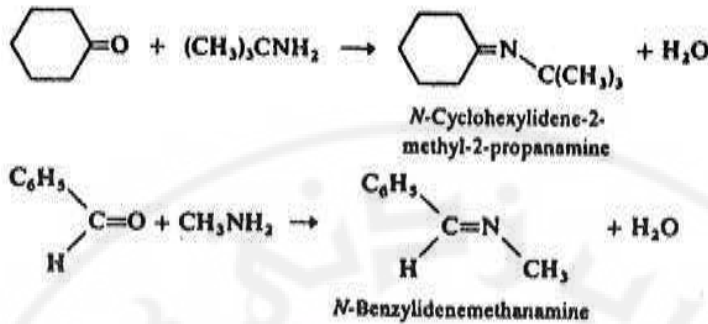
يمكن الاستفادة من ألكلة الامينات الثالثة وتحويلها الى أملاح الامونيوم
 الاربعية . ولزيد من المعلومات يمكن الرجوع الى الفقرة (١٤-٢-٢)
 والفقرة (١٤-٢-٢) .

١٤-٥ - اليمينات :

(ان العديد من اليمينات البسيطة غير ثابتة تجاه عوامل الاماهة ، ويمكن
 اعتبارها كسواد وسطية) .

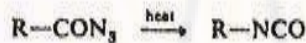


تتفاعل الامينات الاولى مع الالدهيدات والكيثونات مشكلة الايمينات :



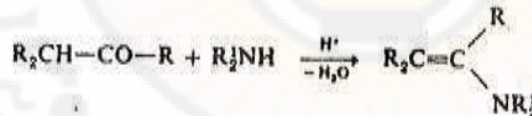
ولمزيد من المعلومات يمكن الرجوع الى الفقرة (١٤-٢-ب) •

١٤-٦- الايزوسيانات :

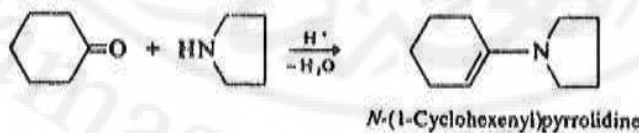


تتفكك أزيدات الاثيل الآزوت عند تسخينها في مذيب خامل وتتحول الى ايزوسيانات • وللمزيد من المعلومات حول هذا التفاعل يمكن الرجوع الى الفقرة (١٤-١-ز) •

١٤-٧- الاينامينات :



تتفاعل الامينات الثانوية مع الالدهيدات والكيثونات مشكلة الاينامينات وهي مركبات فعالة وسطية ذوات فائدة في عمليات الاصطناع :

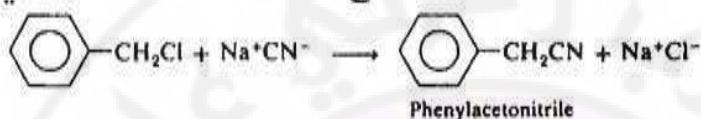


ويمكن اعتبار الاينامينات (وصيغتها العامة هي $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{NR}_2$) الشبيهات الآزوتية للاينولات •

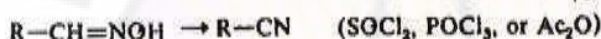
١٤- السيانيدات :



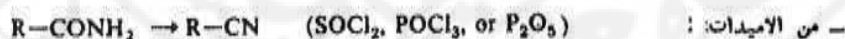
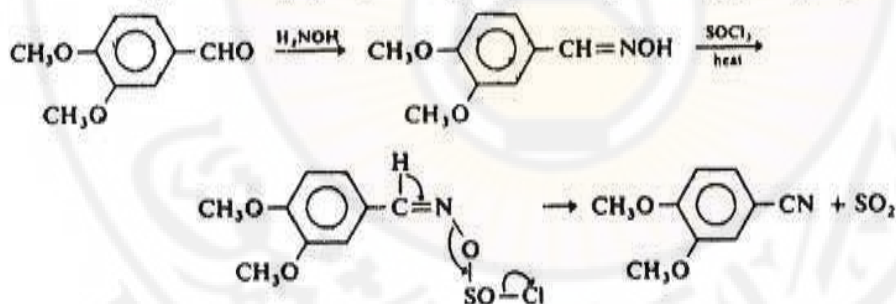
يشكل تفاعل المشتقات الهالوجينية الألكيلية مع سيانيد الصوديوم وسيلة هامة لتطويل السلسلة الألكيلية والحصول على السيانيدات الهامة في عمليات الاصطناع . ويمكن استعمال الهاليدات العضوية الأولية والثانوية بينما لا يمكن استخدام الثالثية نظرا لحدوث تفاعل نزع HX وتشكيل مركب أوليفيني :



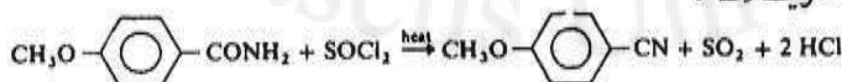
- من غروب الأوكسيم :



تخسر أوكسيمات الألدهيدات (الألدوكسيمات) الماء بواسطة عدد من العوامل المبلهة كبلاماء الاستيك وكلوريد التيونيل وتتحول الى سيانيدات ، وبذا يمكن تحويل الألدهيدات الى نتريلات أو سيانيدات ألكيلية :

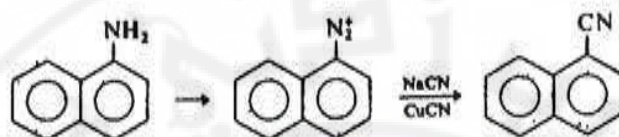


يمكن بلمهة الأميد من نوع (RCONH₂) ، (أي الذي لا تتصل ذرة الآزوت بزمرة الكيلية) بتسخينها مع عدد من العوامل PCl₅, POCl₃, or SOCl₂ وتحويلها الى نتريلات :



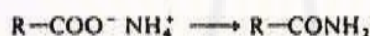


يمكن استبدال مجموعة الديازونيوم بزمرة السيانيد بحضور ملح سيانيد النحاسي كوسيط . ويمكن اعتبار $\text{Cu}(\text{CN})_2$ التي تتشكل في وسط التفاعل العامل المؤدي لحدوث التفاعل :

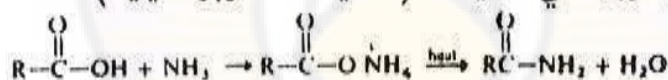


٩-١٤- الأميدات :

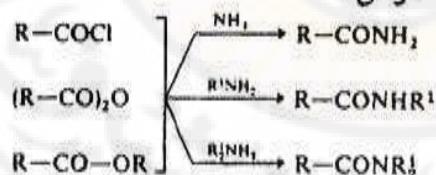
١- من كربوكسي الأميدات :



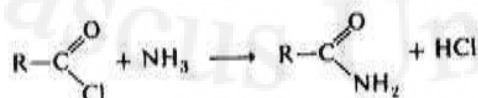
تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع النشادر وتتحول الى أملاح الامونيوم التي يمكن فصلها وتسخينها الى فوق الدرجة ١٠٠°م حيث تخسر جزيء ماء وتتحول الى كربوكسي الأميدات (الأميدات الكربوكسيلية) :



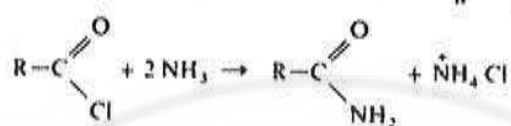
ب - من كلوريدات وبلامعات الحموض :



تتفاعل كلوريدات وبلامعات الحموض مع النشادر والأمينات الأولية والثانوية مشكلة الأميدات . ويمكن على سبيل المثال كتابة التفاعل التالي ما بين كلوريد الحمض والنشادر :

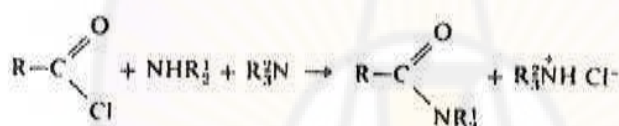
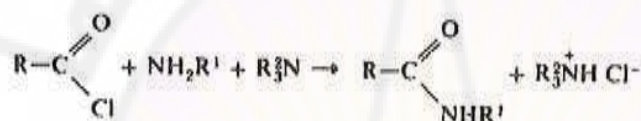


والجدير بالذكر أن كلوريد الهيدروجين المنطلق من التفاعل سيتفاعل مع النشادر الموجود في المحلول ، ولذا يمكن كتابة التفاعل المتوازن التالي :

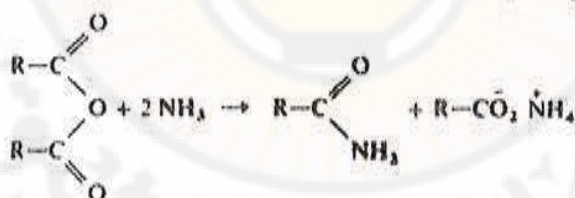


ولذا يجب استخدام كمية زائدة من النشادر .

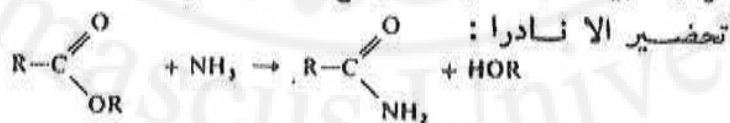
وفي حال تحضير أميد الأمين الأولي أو الثانوي لابد من استعمال كمية زائدة من الأمين أيضا . ويمكن في كثير من الحالات استعمال أمين ثالثي رخيص الثمن ، كالبيريدن مثلا ، وذلك للتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المنطلق :

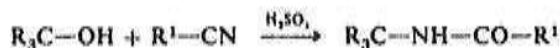


وينطبق الشيء نفسه على تفاعل بلاماء الحمض مع النشادر أو الأمين وتشكيل الأميد :

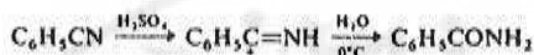


وعلى العكس من تفاعل كلوريد الحمض مع النشادر السريع والذي يعطي مردودا جيدا فإن تفاعل الاستر مع النشادر بطيء للغاية ، ولذا لا يستعمل كطريقة

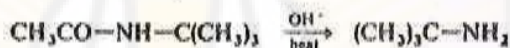
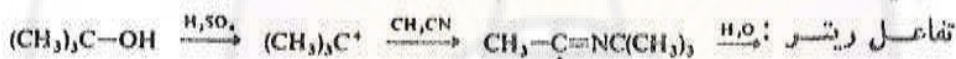




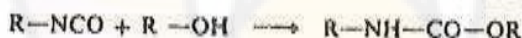
يمكن في بعض الاحيان اماهة النتريلات وتحويلها الى أميدات وذلك بإذابة النتريل في حمض الكبريت المركز ومن ثم اضافة المحلول الحمضي فوق الثلج :



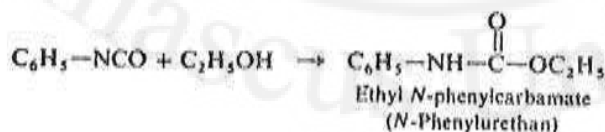
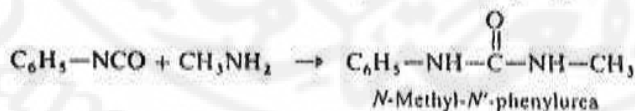
كما يمكن الكلة النتريلات بواسطة الاغوال الثالئية في محلول حمض الكبريت . ويسمى هذا التفاعل بتفاعل ريتزر *Ritter reaction* ويمكننا من تحويل النتريلات أيضا الى أميدات . ويمكن البدء بأي غول (أو ألكن) يستطيع اعطاء شاردة كربونيوم . والجدير بالذكر أن المركبات مثل ثالثي بوتيل الامين التي لا يمكن تحضيرها من كلوريد ثالثي البوتيل (بسبب حدوث انفصال جزئية كلوريد الهيدروجين وتشكل البوتن) والنشادر يمكن تحضيرها بواسطة



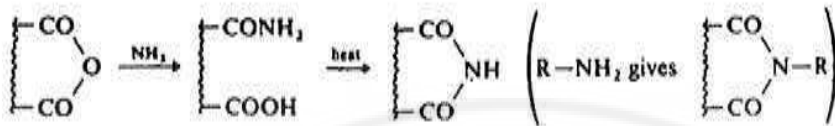
د - من الايزوسيانات :



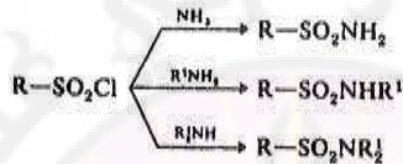
تتفاعل الاغوال والامينات مع مركبات الايزوسيانات مشكلة مشتقات اليوريتان والبولة وهي مركبات هامة في الصناعة العضوية :



هـ - من الابعيدات :



و - من ضروب السلفون اميد :

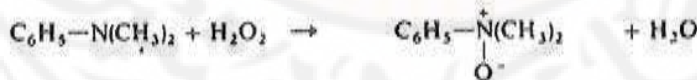


تتفاعل كلوريدات الحموض السلفونية مع النشادر والامينات الاولى والثانوية مشكلة مركبات السلفون اميد .

١٤-١٠- أكاسيد الامين :

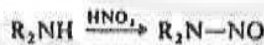


تتأكسد جميع أنواع الامينات بسهولة وحسب تفاعلات مختلفة تتعلق بنوع الامين ونوع عامل الاكسدة وشروطها . ومن أهم هذه الاكسدة تلك التي تتعلق بالامينات الثالثة حيث تتفاعل مع الماء الاكسجيني أو فوق الحموض في شروط لطيفة مشكلة أكاسيد الامينات الثالثة :



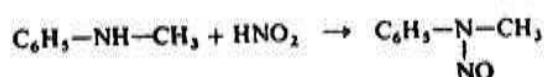
N,N-Dimethylaniline *N*-oxide

١٤-١١- مركبات *N* - نيتروzo :



تتفاعل الامينات الثانوية الاليفاتية والاروماتية (العطرية) مع حمض الآزوتي

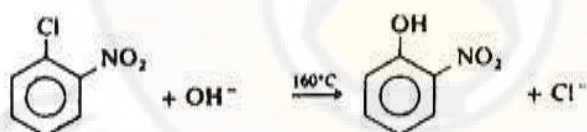
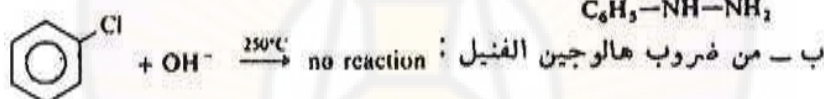
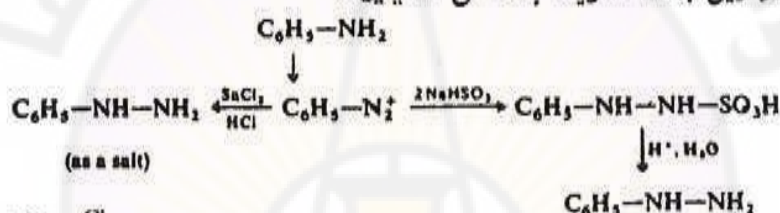
مشكلة تتروزو الامينات • ويمكن اعتبار هذه المركبات أميدات حمض
الآزوتي • والجدير بالذكر أن الكثير من هذه المركبات مسرطنة :



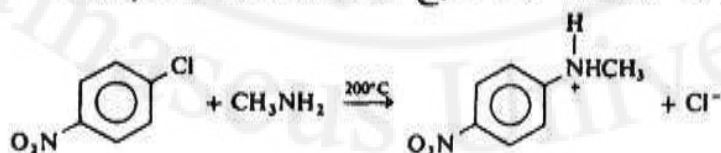
١٤-١٢ مشتقات الهيدرازين

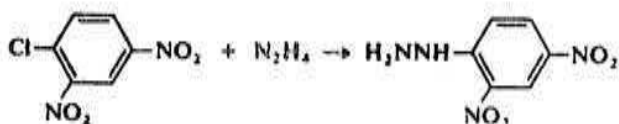
١ - من املاح الديازونيوم : $\text{Ar}-\text{N}_2^+ \xrightarrow{(\text{H})} \text{Ar}-\text{NHNH}_2$

يمكن ارجاع مجموعة الديازونيوم بواسطة كلوريد القصديري أو ثاني
سلفيت الصوديوم • ويمكن على سبيل المثال ، تحضير المركب الهام فيل
هيدرازين بهذه الطريقة بدءا من الانيلين :

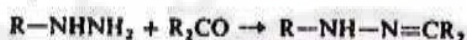
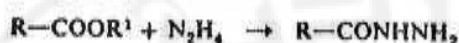
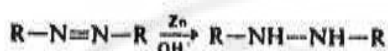


من المعروف أن ذرة الهالوجين التي تصل بحلقة عطرية (أروماتية) أو بذرة
كربون تتصل بدورها برابطة مضاعفة (كمركب هالوجين الثينيل) تتميز بخصولها
تجاه تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلية • الا أن الامر يختلف بشكل واضح عند
وجود زمرة الكتروفيلية شديدة السحب الالكتروني في موقع الاورثو أو البار
بالنسبة لذرة الهالوجين حيث تصبح هذه الذرة سهلة الاستبدال :

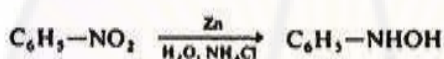




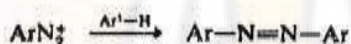
ج - من مركبات أخرى : $\text{R}-\text{CONHNH}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R}-\text{CH}_2\text{NHNH}_2$



ويؤدي ارجاع نetro البنزن وآزو البنزن بواسطة معدن الزنك في الوسط القلوي الى تشكل هيدرازو البنزن :

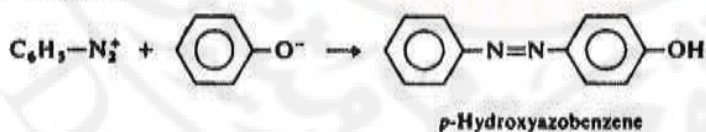


١٤-١٣ - مركبات آزو :

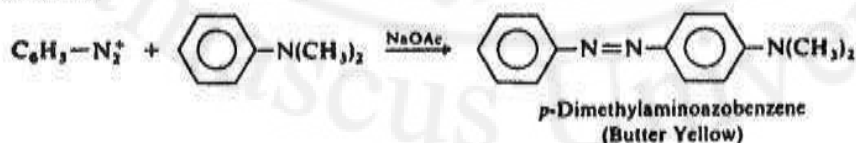


تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الامينات العطرية ومع الفينوكسيدات في موقع البارامشكلة مركبات آزو . ويعرف هذا التفاعل بتفاعل التزاوج .
ويستخدم لاصطناع آلاف من مركبات الآزو التي تستخدم كصبغة :

Phenolic Coupling



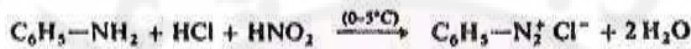
Amine Coupling



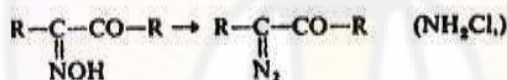
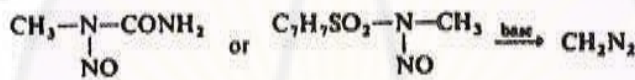
١٤-١٤ - أملاح الديازونيوم :



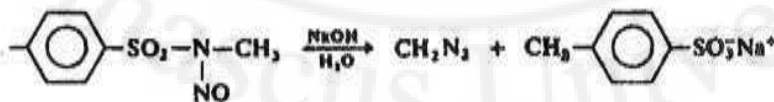
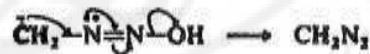
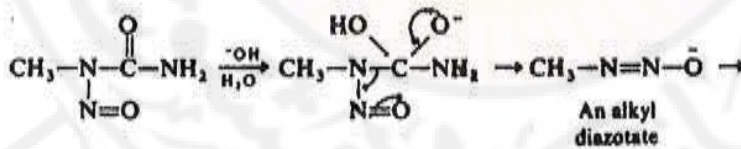
تتفاعل الامينات الاولى العطرية مع حمض الازوتي في محلول مائي بارد لحمض معدني ويتحول الامين الى ملح الديازونيوم : $(\text{ArN}_2^+ \text{X}^-)$ • ويسمى هذا بتفاعل الديازة وهو ذو أهمية اصطناعية بالغة بسبب الانواع المتعددة من التفاعلات التي يمكن أن تدخلها أملاح الديازونيوم • ويمكن كتابة تفاعل الديازة المبسط التالي :



١٤-١٥ - ديازو الالكان :



تتفكك N - الكيل - N - تروزو الاميدات بفعل القلويات مشكلة ديازو الالكان • ويمكن تحضير المركب الهام ديازو الميثان بواسطة هذا التفاعل وحسب الآلية التالية :



١٤-٦- الأزيدات :



على العكس من مركب حمض الهيدرازويك HN_3 الشديد الانفجار فإن الأزيدات العضوية ليست بهذه الخطورة ويمكن التعامل معها عندما تكون نقية . وتمتاز مركبات الأزيدات الألكيلية $R-N_3$ والأزيدات العطرية ArN_3 والأزيدات الأسيلية $R-CO-N_3$ والأزيدات السلفونية $R-SO_2N_3$ بكونها معروفة وتستخدم بكثرة .

١٥- طرائق اصطناع الألكانات والألكانات الحلقية

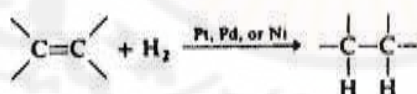
١٥-١- الألكانات :

أ - من الغاز الطبيعي أو البترول :

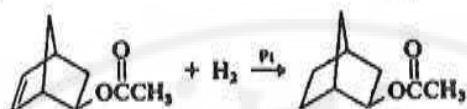
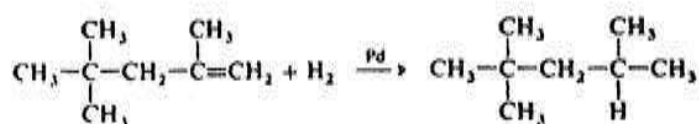
إن المصدر الرئيسي لأغلب الألكانات هو الغاز الطبيعي والبترول . كما يمكن تحويل الألكانات التي تتوفر طبيعياً إلى ألكانات اصطناعية أخرى عن طريق عملية التحطيم ، أو التكميب والألكلة .

ب - من الألكينات :

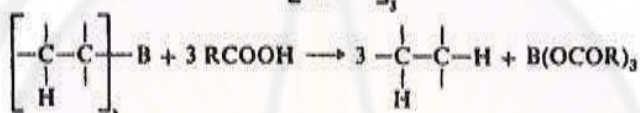
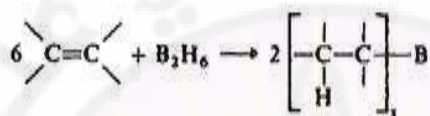
١ - أسطة الهيدروجين والوسيط :



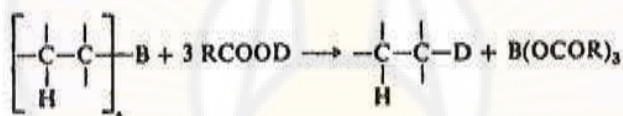
تعد هدرجة الألكينات وساطياً من الطرائق الهامة لتحويل المركبات غير مشبعة إلى الكانات مشبعة . والمهم في هذه الطريقة أن الكثير من الزمر الوظيفية تتفاعل مع الهيدروجين في هذه الشروط ، الأمر الذي يمكننا من تحويل مركب شرلي غير مشبع إلى غول مشبع أو استر غير مشبع أيضاً إلى استر مشبع ، أو إتر غير مشبع إلى مشبع . واليك بعض الأمثلة التالية :



— بواسطة البوررة الهيدروجينية واماهة مركبات ثلاثي الكيل البوران الناتجة :



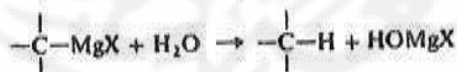
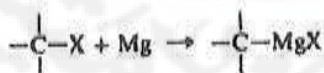
ويمكن استخدام RCOOD لوضع ذرة الدوتيريوم في مواقع محددة في الالكان :



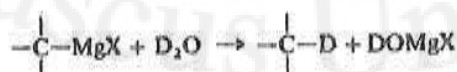
ولزيد من المعلومات حول هذا التفاعل راجع الفقرة ٦-٢ من هذا الفصل •

ج — من هاليدات الالكيل :

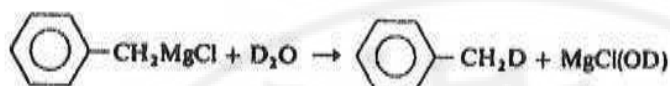
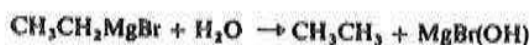
— بالارجاع بواسطة كاشف غرينيار :



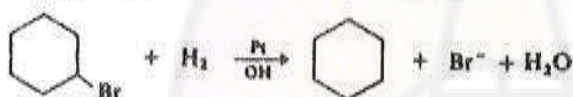
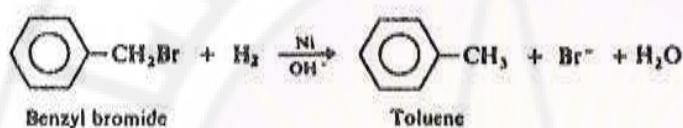
or



يمكن اعتبار تحويل هاليد الألكيل إلى الألكان الموافق عبر كاشف غرينيار
طريقة غير مباشرة لأرجاع هاليد الألكيل :



كما أن هاليد الألكيل يمكن إرجاعه بالهدرجة الواسطة وتحويله إلى
الألكان الموافق :



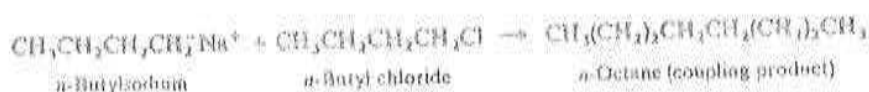
— بالأرجاع الشافعي الجزيئي بمعدن الصوديوم (تفاعل فورترز) :



يتفاعل الصوديوم مع هاليد الألكيل مشكلاً مركب الصوديوم العضوي
الشديد الفعالية والذي يتفاعل بدوره مع هاليد الألكيل الموجود في وسط التفاعل
مما يؤدي إلى اتحاد جزيئين من هاليد الألكيل وتكوين الألكان :



ويدعى هذا التفاعل بتفاعل فورترز . وتشكل في كثير من الأحيان مركبات
أوليفية بسبب حدوث تفاعل حذف :



1-Butene

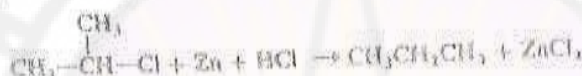
Butane

Elimination products

— الأرجاع بالزنك وحمض الهيدروكلوريك (كلور الهيدروجين) :



يمكن أرجاع هاليد الألكيل بفعل معدن فعال كالزنك وحمض قوي :



ويستطيع المعدن الأكبر فعالية (كالصوديوم) نفس النتيجة باستعمال حمض أضعف (كالنول الألياني مثلا) :



فعل Na^+ على أملاح الفسفورينوم الرابعية :



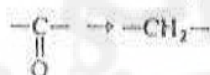
في هذه الحالة الفسفور العضوية ذلك الذي يتصل على تفرعها Na^+ في تفرعها مع هاليدات الألكيل وتكون أملاح الفسفورينوم :



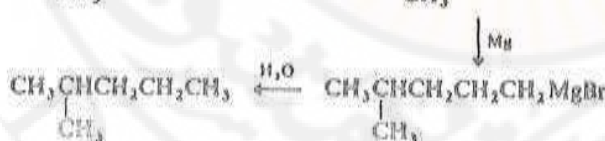
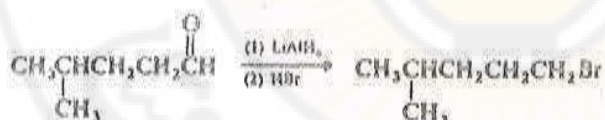
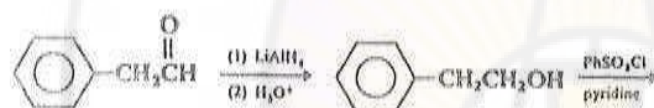
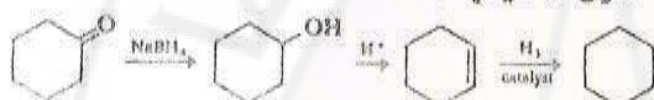
وهذا التفاعل يشبه ما يحصل ما بين الامينات الثالثية أيضا وهاليدات الالكيل *
 هذا وتحول أملاح الفسفونيوم في الوسط القلوي الى هيدروكسيدات
 الفسفونيوم التي تنفك حراريا مكونة الالكانات :



من الكيتونات والالدهيدات :



يمكن ارجاع مجموعة الكربونيل في الالدهيدات والكيتونات وتحويلها الى
 مجموعة ميثيلين بواسطة الطرق الاعتيادية :



٢-١٥- الالكانات الحلقية :

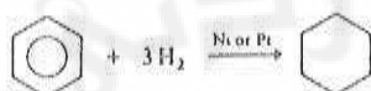
١- من البترول :

حيث يوجد فيه الكثير من المركبات الحلقية السداسية والخامسة *

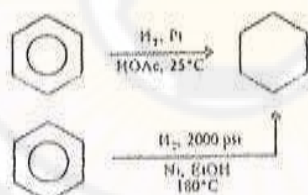
ب - من حلقي الالكينات :

- ١ - بهدرجة حلقي الالكينات (راجع الفقرة ١٥-١٦ ب من هذا الفصل) .
- ٢ - من حلقي الالكينات بالبوررة الهيدروجينية واماهة مركبات ثلاثي حلقي الكيل البورون الناتجة (راجع الفقرة ١٥-١٦ من هذا الفصل) .

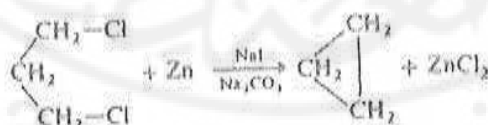
ج - من الارينات (الفحوم الهيدروجينية العطرية) بالهدرجة :



يتميز ارجاع الحلقة العطرية (الاروماتية) بواسطة الهيدروجين والوسيط (الهدرجة) بكونه أكثر بطئا وصعوبة من التفاعل المماثل مع الالكينات . ولا حاجة للتأكيد على أن السبب في هذا يكمن في أن ارجاع الحلقة العطرية يتطلب التغلب على طاقاتها الطينية المرتفعة . الا أنه يمكن ارجاع البنزن باستخدام وسيط شديد الفعالية كالبلاتين وفي شروط ملائمة كاستخدام حمض الاستيك كمذيب يمكن عندها اجراء التحول في درجة الحرارة الاعتيادية . وفي درجات الحرارة العالية يمكن استعمال وسيط أقل نشاطا كالنيكل وتحت ضغط عال لمنع التوازن من الانزياح نحو اليسار :



د - من ثنائيات الهاليد :



ويشبه هذا التفاعل تفاعل فورتر الذي مر معنا في الفقرة ١٥-١٦ ج .

هـ - من الكيتونات



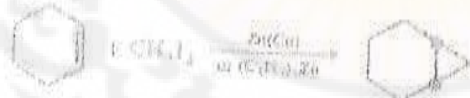
وهو التفاعل نفسه الذي وُصف في التمرين (٥-٩-٤) :

٦- بالإضافة للكربونات التي والاكينات وحلقي الأليفاتية :



بعد إضافة ذرة كربون ثنائية القيمة الإضافية إلى الاكتن من الطرائق البسيطة والوامة جدا في تحضير مركبات حلقي البروبان . وقد أدت التحولات التي أجريت في السنوات الأخيرة لاكتشاف عدد من الطرائق البسيطة لتحقيق هذا الشيء . ومن أهم الطرائق لتحويل الاكتن إلى حلقي البروبان طريقة تمتد على استخدام يوديد يودو ميثيل الزنك ICH_2ZnI وهو مركب غير ثابت يوجد كآثار التصفير بواسطة تفاعل ثنائي يود الميثان مع الزنك الذي يجري سبكا مع النحاس . ويحصل خلال التفاعل ايوديد الزنك وتحدث المجموعة ICH_2ZnI مع ذرتي الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة .

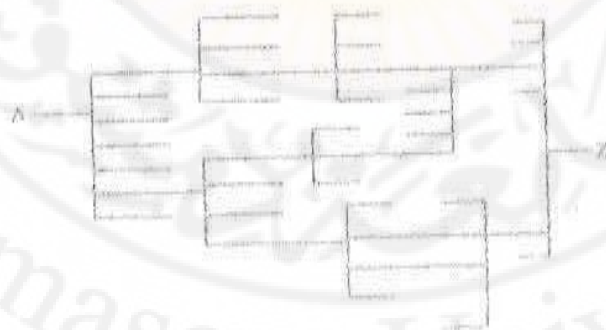
ويؤدي هذا إلى دخول الميثيلين (CH_2) وتكوين حلقة ثلاثية :



الفصل الثاني

طرائق تشكيل بعض الروابط البسيطة والمضاعفة في المركبات العضوية

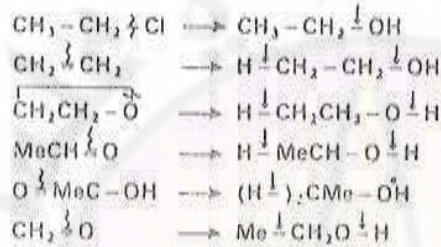
في الشكل ١ : مخططا تسييرا للمتاهة التي قد يتعرض لها الكيميائي الذي يريد تحويل المركب A الى Z . فالمركب A يمكن تحويله بواسطة عدد من التفاعلات الى عدد كبير من المركبات المختلفة (٧ في المخطط ١) والتي يمكن لكل منها أن يتحول الى عدد آخر من المركبات الجديدة ؛ يمكن لواحد أو اثنين منها أن يتغير الى مركبات وسطية تتحول بدورها الى مركبات وسطية أخرى ؛ وهكذا دواليك الى أن يتم التوصل بواسطة أحد المسارات الى المركب Z المطلوب . ويمكن في بعض الحالات البدء بالمركب A والانتقال منه عبر المركبات الوسيطة والوصول الى المركب Z ، إلا أنه في كثير من الحالات لا يمكن للكيميائي تلمس طريقته بوضوح ؛ ويجب عليه في الحالة هذه الانطلاق من المركب Z والعودة الى الوراء ، خطوة وذلك بتمثيل أو تصور المركب أو المركبات التي يمكن تحويلها الى Z . وهذه المركبات يمكن اصطفاها بدورها من مركبات أخرى ؛ وهكذا ؛ إن الانتقال في مخطط المتاهة هذه بشكل عكسي ، أي من Z الى A .



الشكل ١ : مخطط تسيير المتاهة لبعض المركبات العضوية

المثال : اصطناع الاتانول :

يمكن اعتمادا على نمط الرابطة (أو الروابط) المشكلة في المرحلة الأخيرة مع الأخذ بعين الاعتبار التفاعلات المعروفة أن نفكر في ست مواد انطلاق يوافق كل منها مرحلة واحدة :



تشير الاسهم العمودية في المراحل المذكورة أعلاه الى الروابط المشكلة ، وتشير الخطوط المنبوعة الى الروابط المتكسرة . ونلاحظ أن مواد الانطلاق ليست دائما مواد مستقلة ، (إذ أن بالإمكان تحضير الاوكسيران انطلاقا من الايثيلين ، وتحضير حمض الخل انطلاقا من الالدهيد) وتستخدم في بعض المراحل كواشف مرتفعة الثمن . تبقى لدينا والحالة هذه مادتان ممكثتان للاصطناع هما الايثيلين والاتانول ، ويمكن أن ينتج هذا الاخير انطلاقا من الاستيلين أو الايثيلين ، ويمكن انتاج الايثيلين نفسه انطلاقا من الاستيلين . أو من تكسير أجزاء البترول الثقيلة .

تظهر المناقشة السابقة المسيرة التي على الكيميائي المهتم بالاصطناع العضوي أن يتبناها ، والمشاكل الأخرى التي عليه أن يحلها : عليه أن يدرس مراحل الاصطناع راجعا القهقري من المرحلة أو من مجموعة المراحل التي بالإمكان القيام بها بأحسن الامكانيات ، والتي توافق المادة المتفاعلة الأسهل بلوغا . وفي الحالات الاعقد من حالة ايتانول ، تكون المشكلة أكثر تعقيدا بكثير . إن الكيميائي المتمرس يعرف عمليا وبسرعة التجمعات الذرية في البنية الجزيئية القادرة على

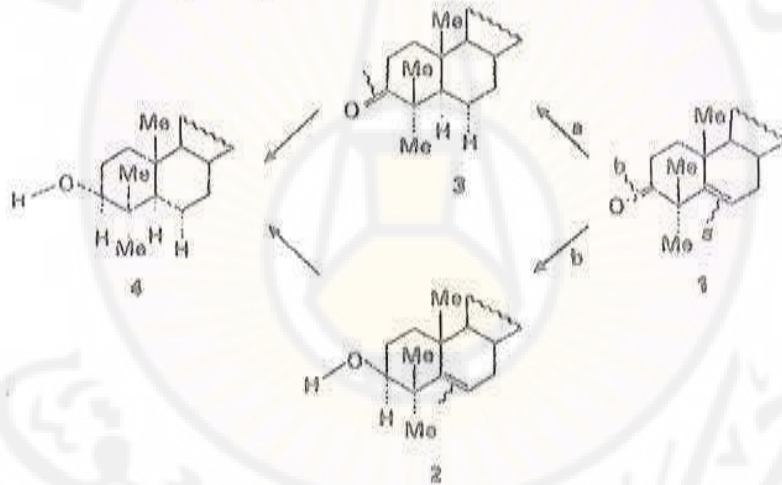
الولوج انطلاقاً من مركب معطى وذلك دون العودة الى الحاسوب (كمبيوتر) ومع ذلك فإن هناك ميلاً شديداً في الوقت الحاضر لاستخدام الحاسوب في حل مشاكل الاصطناع الكيميائي .

ولكي نحل المسألة التي يطرحها اصطناع مركب عضوي ، ينبغي الإجابة في كل مرحلة عن السؤالين التاليين :

١ - ما هي الروابط التي ستتشكل في المرحلة المعنية ؟

٢ - ما هي التفاعلات التي يمكن استخدامها ؟

يمكن الإجابة على السؤال الأول بسهولة نسبياً ، بتفحص الجزيء المراد اصطناعه والتفكير فيه جيداً ، ففي المخطط التفاعلي التالي :



يلاحظ أن الغول (٤) يمكن أن يتشكل انطلاقاً من الركازة (١) بطريقتين :

أ - تشكل الرابطين C-H و O-H عبر المركب (٣) .

ب - تشكل الرابطة C-H انطلاقاً من المركب (٢) .

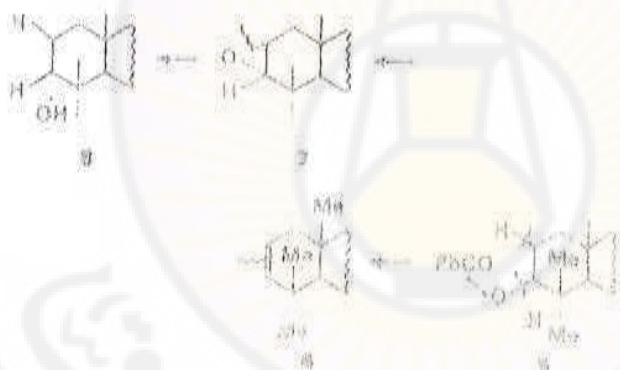
وينبغي حل السؤال الثاني بالعودة الى قائمة التفاعلات التي تساعد في

تحقيق المرحلتين ٤ و ١ ، وكذلك جميع المؤشرات المحتملة حول امكانية تحقيقها
وفق ترتيب معين :



ومكثفا يبدو أن تتابع المراحل ١ $\longleftrightarrow$ ٢ $\longleftrightarrow$ ٣ يتمتع بميزة انتقائية أكبر بكثير
من التتابع ١ $\longleftrightarrow$ ٣ $\longleftrightarrow$ ٤

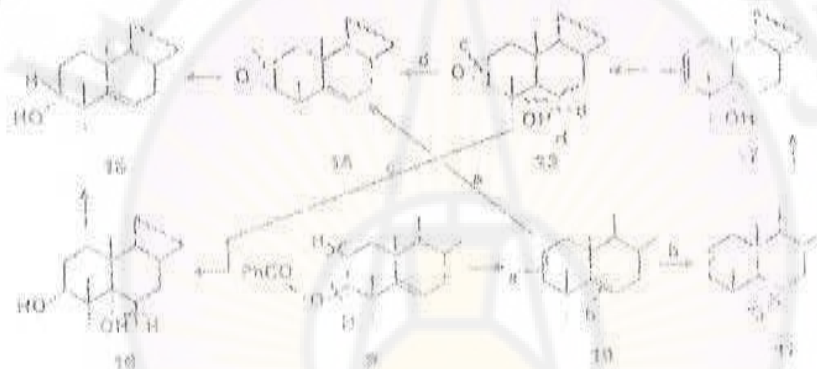
وعلى العكس من ذلك ، فإن اصطناع الصنوبر *epimère* (٨) للفنول (٤)
لا يمكن تحقيقه بهذه الطريقة ، نظرا لأن الانتقائية في هذه الحالة سيئة للغاية ،
ولهذا ينبغي الانطلاق من الفنول (٤) واستخدام طريق أطول ، أي انتقائية
ممتازة في كل مرحلة : ٤ $\longleftrightarrow$ ٥ $\longleftrightarrow$ ٦ $\longleftrightarrow$ ٧ $\longleftrightarrow$ ٨



وبمثل اصطناع الصنوبر (١٥) للمركب (٣) ، مثالا لاصطناع
الاصطناع العضوي ، حيث يتطلب الأمر حماية أو تثبيت بعض المجموعات
على شكل الاصطناع :

١. إذا كانت المجموعة الوظيفية حساسة للحمض ، فالحماية هي الخيار الأفضل
٢. إذا كانت المجموعة الوظيفية حساسة للقلوية ، فالحماية هي الخيار الأفضل
٣. إذا كانت المجموعة الوظيفية حساسة للأكسدة ، فالحماية هي الخيار الأفضل
٤. إذا كانت المجموعة الوظيفية حساسة للاختزال ، فالحماية هي الخيار الأفضل

فانه يمكن تجريب تحضير المركب (١٥) انطلاقا من (٢) باستخدام الطريق الذي أدى لاستنتاج المركب (٨) . ومع ذلك ، فانه من غير الممكن اتباع المراتب ٩ ← ١٠ ← ١٤ ← ١٥ لان تشكل الاوكسيران انطلاقا من المركب (١٠) يتم على الرابطة المزدوجة ثلاثية التبادل بسرعة اكبر من تلك على الرابطة المزدوجة ثنائية التبادل . وهذا ينبغي حماية الرابطة المزدوجة ثلاثية التبادل على شكل غول (١٢) . وهو امر يسير تحقيقه ، انطلاقا من الاوكسيران (١) . ونذكر ايضا بضرورة حماية الرابطة المزدوجة ثنائية التبادل في الوقت المناسب : المرحلة ١٣ ← ١٦ . أما المرحلة ١٦ ← ١٥ فلن تكون انتقائية ونعطي من جديد المركب (٢٠) . ولهذا ينبغي حماية الرابطة المزدوجة قبل فتح الاوكسيران ١٣ ← ١٤ ← ١٥ .



ونكتي تتمكن من الاجابة على السؤال الثاني ينبغي أن يكون في متناول مرجع أو دليل (كالتاليف) يمكن أن نشر فيه على التفاعلات التي طينها اختيارها ، والتي ينبغي بالتالي تصنيفها . غير أنه من الراضع أن التصنيف ، التي شجعت في دراساتنا السابقة لن تلائم ذلك لأنها تصنيف التفاعلات بحسب آلياتها .

إن التصنيف الذي ينبغي اتباعه هنا ينبغي أن يعتمد على طبيعة الروابط المتكسلة البسيطة أو المزدوجة أو الثلاثية ، وعلى طبيعة الترات المتروكة فهي غير التفاعل . وهذا ما سنتناوله في هذا الفصل .

نستأنف ، في هذا الفصل بعض طرائق تشكل هياكل الروابط البسيطة والمزدوجة ، ونذكر ذلك جزءا من الطرائق دلالة أهمية الروابط من حيث الطرائق وكيفية تشكل الروابط التثري من الممردة إلى التجميع المتخلفة .

وينبغي لحل مشكلة الاصطناع العضوي معرفة مواد الانطلاق وتوفرها وفعاليتها ، وهي التي تشكل نقطة البداية ، ثم ايجاد أبعاد طريق ممكنة نحو تشكل المركب الهدف أي المراد تحضيره . ويمكن دائما اعتبار الاصطناع الكلي لمركب عضوي تتابع اصطناعات جزئية .

ولابد للكيميائي أن يتذكر دائما طرائق اصطناع المركبات العضوية البسيطة حسب وظائفها . وقد اعتمدنا هذا التصنيف في الفصل الأول ليستطيع الطالب الاستفادة منه بسهولة وبسرعة .

طرائق تشكل الرابطة كربون - معدن

لا يشكل تفاعل الحصول على الرابطة C - معدن مرحلة منفصلة ، فالركب العضوي المعدني الناتج لا يمكن عزله في أغلب الأحيان ، ويستخدم مباشرة في مرحلة تالية .
هناك عدد من الطرق التي تسمح بتشكيل الرابطة C - معدن وسنكتفي بدراسة ثلاثة منها :

١ - الحصول على الرابطة كربون - معدن انطلاقا من التبادل معدن - معدن

تقتصر هذه الطريقة على المعادن ، القليلة الكهروإيجابية ، الكاديوم والزنك والنحاس وفيما يلي بعض الأمثلة :

المثال ١ :



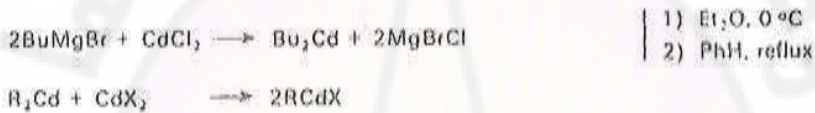
وفي زيادة من مثيل الليثيوم فحصل على معقد شرسبي فعال وحلول في الاثير



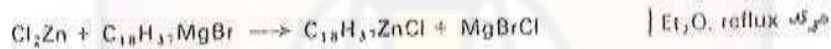
المثال - ٢



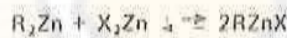
المثال - ٣



المثال - ٤



نلاحظ أن هناك توازن ما بين المركبات المضوية الزنكية المتناظرة والمختلطة.



٢ - تشكل الرابطة كربون - معدن من التبادل معدن - هيدروجين

تجمل هذه الطريقة بالمعادلة التالية :



والتفاعل هو توازن بين زوجين حمض - أساس . ومن الطبيعي أن هذا التفاعل يتم بيسر كلما غدت ذرة الكربون أكثر كهربية (sp ، sp^2 ، sp^3) وخاصة بحضور مجموعات قابلة للإلكترونات . وفيما يلي بعض الأمثلة :

$i\text{-Pr}_3\text{Al} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{Li-CH}_2\text{CN} + i\text{-Pr}_3\text{AlH}$	التفاعل THF; EP -80°C, 1 h
$i\text{-Pr}_3\text{Al} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{Li-CH}_2\text{CO}_2\text{H} + i\text{-Pr}_3\text{AlH}$	THF; 60°C, 2 h
$\text{PbLi} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li} + \text{PbHCl}$	Et_2O 25°C
$\text{BuLi} + \text{CH}_3(\text{CO}_2\text{Et})_2 \longrightarrow \text{MeCH}(\text{CO}_2\text{Et}) + i\text{-BuOH}$	EtOH 25°C, 15 min
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} + i\text{-BuLi} \longrightarrow \text{BuH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHLi}$	THF, Et_2O , EP -110°C
	Et_2O 0°C
$\text{BuLi} + \text{Ph-C}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{Ph-C}\equiv\text{CLi} + \text{BuH}$	المثال NH ₃ 33°C
$\text{LiAlMe}_4 + \text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{Ph-CH}_2\text{CO}_2\text{AlMe}_2 + i\text{-BuH}$	Me_2CH AlCl_3 Et ₂ O, reflux
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Me}_2\text{CHAlMe}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{AlMe}_2 + \text{Me}_2\text{CH}_2\text{Me}$	THF, DMPT 80°C, 30 min
$\text{COCl}_2 + \text{Me}_2\text{CHAlMe}_2 \longrightarrow \text{COClAlMe}_2 + \text{Me}_2\text{CHCl}$	THF 110°C, 30 min
$\text{Ph-C}\equiv\text{CH} + \text{BuLi} \longrightarrow \text{Bu-C}\equiv\text{CLi} + \text{BuH}$	0°C

٢ - تشكل الروابط كربون - هيدروجين انطلاقاً من التفاعل مع هيدروكربون
(تستخدم مستبد أو الأليل الممتد)

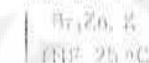
تتمتع هذه الطريقة مع المبادئ التالية: البشري والبنزوم والروا حيث
تفاعل مع هالوجينات المركبات المشبعة يتفاعل حاسري فسر. فكوني 2 و 3
الطبيعي أن زاد سهولة حاسري. التعلق بزيادة كبر سلة. لافون وباردك فسر
الروابط طرحت - مستبد

يتطلب تشكل المركبات المشبعة البشرية بصورة خاصة استخدام مبادئ
مناسبة مثل ثاني إيثيل الإيزو وراثي هيدرو الفوران - وضما يلي بعض الأمثلة:





المثال ١ -

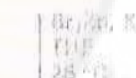
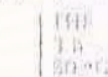


المثال ٢ -



المثال ٣ -

يمكن الحصول على المركبات العضوية الزنكية بسهولة باستخدام الزنك
ناتبا بالفلزات أو المحضر انطلاقا من ارباع يردم الزنك بواسطة البوتاسيوم
في واعي هيدروالفرات :



المثال ٤ -

تم الحصول على المركبات العضوية الزنكية التي يستقر جذرها بالفلزات
على الزنك في الممتص الهالوجيني :



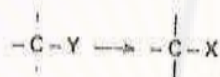
المركبات كواشف لاختبار فلزات



طرائق تشكيل الرابطة كربون - هالوجين

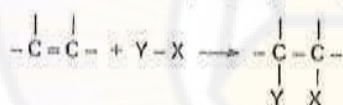
تلمب المشتقات الهالوجينية دورا هاما ورئيسيا في الاصطناع العضوي ، وذلك بسبب الضعف النسبي للرابطة $C-X$ ويعد تشكيل الرابطة كربون - هالوجين بحد ذاته عملية أساسية في مراحل الحصول على المركبات العضوية . ان عدد الطرائق التي تسمح بتشكيل الرابطة كربون - هالوجين محدودة نوعا ما وتقسم بصورة رئيسية الى نوعين رئيسيين :

أ - تفاعلات تبادل الهالوجين X :



Y = هيدروجين او زمرة وظيفية

ب - تفاعلات ضم XY الى الروابط المزدوجة CC :

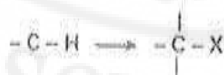


وسندرس فيما يلي هذين النوعين الرئيسيين .

طرائق تشك: رابطة كربون - هالوجين

١ - التبادل الهالوجين - هيدروجين

يمثل هذا التبادل بالمخطط المبسط التالي :



ويستكن لهذا التفاعل أن يكون جذريا أو الكتروليليا .

١-١- التفاعلات الجذرية

يتم التفاعل الجذري بسهولة في السلسلة المشبعة باستخدام الكلور إلا أن هذا التفاعل قليل الانتقائية ، وغير مفيد مخبرياً ، ويمتد انتقائياً وهاماً من وجهة نظر الاصطناع في حالة الركازات المنشطة .

تعد الهلجنة البنزيلية أكثر سهولة من الهلجنة الليلية وذلك لعدم تعدد مراكز هجوم الهالوجين. ويتفاعل الهالوجين يسر مع التوالين والاكزولين والكومين ومشتقاتهما بدرجات حرارة تتراوح بين 120°C — 160°C بحضور الضوء . وهكذا يمكن الحصول على الهالوجينات البنزيلية بمرءود مقبول .

تتم الكلورة البنزيلية بطريقة مرضية باستخدام كلور السلفوريل مما يسمح بإجراء التفاعل بدرجات حرارة أدنى . أما البرومة فتتم باستخدام N — بروم السكسينيميد بينما تكون الهلجنة الليلية معقدة بسبب العوامل الثلاثة التالية :

١ — يبدأ التفاعل بنزع ذرة هيدروجين الليلية . وعندما يكون الاكسينيم متناظر فإن هناك عدداً من مراكز الهجوم المختلفة .

٢ — أن الجذر المتشكل من طبيعة ميزوميرية فهو يتمتع بثلاث مركزي هجوم

٣ — للجذر المتشكل عدة امثالات قد تؤدي بدورها إلى تماكبات Z و E بالنسبة للرابط المزدوجة ولكل مركب تماكب موضعي .

لهذه الأسباب فإن هلجنة الليل أكثر صعوبة بكثير من هلجنة البنزيل مخبرياً على الأقل ، وتتحدد عملياً البرومة بـ NBS والمركبات المتشابهة .

من المفضل استخدام N — بروم السوكسينيميد في حالة الروابط المزدوجة المترافقة التي لا تتمتع إلا بمركز تفاعلي واحد لاحتواء المركب الناتج على رابطة مزدوجة مترافقة :



وتجدر الإشارة أخيراً إلى أن كلور السلفوريل يقوم بكلورة جذرية للكيتونات على الكربون α الأكثر ثباتاً .

٢-١- تفاعلات التبادل الالكتروفيلي

يتم التبادل الالكتروفيلي بسهولة على الركازات الالفينية المنشطة بزمرة $C=O$ (كيتونات كلوريدات الحموض) .

تمتد سلسلة الكيتونات من التفاعلات الهامة التي تشكل غالباً مسائل صعبة الحل :

١ - إذا ما وجد عدد من ذرات الهيدروجين على ذرة الكربون المجاورة للزمرة الكربونيل فينبغي تجنب الهلجنة المتعددة . ومن المعروف أن الوسط الأساسي يلائم تعدد الهالوجين لذا كان من المفضل استخدام وسط حمضي للحصول على أحادي الهالوجين .

٢ - يتم تثبيت الهالوجين على الكيتونات المتبادلة غير المتناظرة تبعاً لسهولة تشكل الأينول الموائق ، وعموماً فإن زيادة الزمر الألكيلية تلائم تشكل الأينول ترموديناميكياً . كما أن الهالوجين يثبت بصورة مفضلة على الجهة الأكثر تبادلاً .

٣ - يؤدي استخدام البروم الهلجزي لإعانة فرافطة بالنسبة للرسم الأخرى الحساسة للإعانة والوجود على الهلزي . وخصوصاً وجود الرابطة الزدوجية .

يمكن أن تتم هلجنة الحموض وشقاقها أيضاً إلا أن هذه التفاعلات أكثر صعوبة من تفاعلات الكيتونات ، حيث يمر التفاعل عبر مركب وسطي وهو الهالوجين الحوض (تفاعل : Reimer-Tiemann-Zelinsky)



يتم التبادل الالكتروفيلي بسهولة في السلسلة المقارنة شريطة استخدام وسط حامضي ، مثل AlX_3 أو FeX_3 ، الخ .

أما مع الركازات الفعالة الأخرى لبعض الفصوم الهيدروجينية فالوسيط غير محدد :



يلائم هذا التفاعل حالة الكلور والبروم ، إلا أنه غير ملائم عند استخدامه مع الفلور الذي يتفاعل بطريقة تصعب مراقبتها . أما مع اليود فالتفاعل متوازن بسبب الصفات الأرباعية لشاردة اليود الناتجة . لذا ينبغي حذف شاردة اليود هذه بأكسيد الزئبق أو بالأكسدة مع نترات البوتاسيوم أو حمض الآزوت .

تسمح المجموعة القوية للألكينات الحقيقية الطرفية ، والحمولية الكبيرة لهالوجين الألكين تجاه الهيدروكسيدات باستبدال البروتونات الإستيلينية بوسط هالوجيني مائي بواسطة تحت الهالوجينات :



أما في حالة المشتقات القلوية فإن الأمالية الكبيرة للكلور تتطلب أحيانا استخدام مانع للكلور موجب أكثر لطاقة من الكلور عند ذالة باستخدام $AlSO_4H$.

٢- المتبادلي هالوجيني - ذمرة وظيفية ٢

يشكل هذا التبادل بالخصائص البسيط التالي :



متفاعل الهالوجين في هذا التفاعل إما هالوجين شكل جذر حر أو الكلور وفلور أو الكلور فوسل .

تضافات التبادل الجذري في تفاعلات فرغ الكربون كسجل ، كالتفاعل البارد مع الأملاح القلوية المحررة من الكربون كسجلية في دناهي كلور الكربون ويشتل هذا التفاعل بمرات الأسماء في التفاعلات التي هي في التفاعلات الباردة .



ويمكن أن يستبدل بالفضة الزئبقي أو معدن التالوم *

أما التبادل الألكتروفي في يصادف في حالات الاملاح القلوية للحموض العطرية النشطة بزمرة أو أكثر من الزمر المانحة الميزوميرية :



ومن الطبيعي أن يتم هذا التبادل عندما توجد المركبات المقوية للمعدنية (الفنزومية أو الليثومية) مع مانع للهالوجين المشحون إيجابياً :



و يمثل التبادل النيكلويفي الطريقة الأكثر أهمية في هذا الاصطناع وذلك في السلاسل الأليفاتية حيث تمكنا هذه الطريقة من استبدال الروابط C-O و C-N أو C-X' بالرابطة C-X *

١-٣- استبدال الزمرة NR₂

يطلب استبدال الزمرة NR₂ - تنشيط الأزوت * ويمكن أن يتم هذا التنشيط بالأسيلة (تفاعل VON BRAUN) بطريقة N≡CBr أو Ph-COCl :



أو بديازة الأمينات الأولية :



ثم هذا التفاعل بتأثير هالوجين الهيدروجين على ديازو الالكانات البسيطة التي تسبح بتشكيل المثقات الهالوجينية إلا أن تشكل المشتقات الفلورية وحدها هي التي تبدي بعض الفائدة *

٢-٢ - استبدال الزمرة OR

يتم استبدال الزمرة OR بسهولة أكثر من استبدال الزمرة NR_2 إلا أن ذلك يتطلب تشييطها • ويمكن أن يتم مثل هذا التنشيط بالبرتنة • ونظرا لأن هذه التفاعلات عكوسة فإن استخدام هذه الطريقة يكون محدودا :

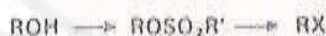


وتجدر الإشارة هنا إلى أنه كلما كان الهالوجين أكثر وزنا كلما كان هالوجين الهيدروجين الموافق أكثر فعالية ويتيسر بذلك تشكل الشرجبات الكربونية ، لذا فإن الاغوال الاليلية والاغوال البنزلية تتفاعل في الدرجة العادية من الحرارة مع المحاليل المائية المركزة للحموض الهالوجينية الهيدروجينية •

تتطلب الاغوال الثانوية والاولية وسطاء على الغالب ، مثل $ZnCl_2$ ، و طاقة أعلى • أما تفاعلات فتح الايوكسيدات فتتم بسهولة وذلك بتأثير هالوجينات الهيدروجين • ان هذه التفاعلات هامة من أجل تحضير مشتقات الكلور هيدرين المتجاورة أو لتحضير الهالوهيدرات ذات الفراغية الكيماوية المحددة (يتم فتح الاوكسيرات دائما مع انقلاب فالدن) •

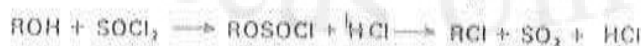
ويمكن تنشيط التحولات السابقة بطرائق عدة :

١ - بتحويل الغول الى ألكان أو أرن سلفونات الذي يتفاعل مع هالوجين القلويات أو مع رباعي الكيل الامونيوم •



٢ - باستخدام مشتقات الكبريت مثل $SOCl_2$ أو مشتقات الفسفور مثل PBr_3 أو $POCl_3$ أو PCl_5 والتي تشكل المشتقات الهالوجينية بطريقة غير عكوسة •

يسطي كلور الثيونيل $SOCl_2$ ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 و HCl مروراً بـ كلورو سلفيت كمركب وسطي :



يعطي خاسي كلور السفيور بطريقة موزنية المشتقات الكلورية الاولى ،
أما ثلاثي كلور السفيور وأكسي كلور السفيور فيعطيان أيضا خسيت أو خسات
لذا يتجنب استخدامها ، في حين أن ثلاثي بروم السفيور Br_3S يستخدم لاختال
قوة بزم ، أما اختال ذرة بود فمسي المفضل لاستخدام السفيور الأسير بسفيور
اليود .

٢- استعمال الزمرة C=O

يتم تحويل الزمر C=O بسهولة الى زمر CO_2 بتفاعلها بالبارود مع Br_2
أو $Br_2 + PBr_3$ وينتهي تعيب التسقي لان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى
المشتقات الهالوجينية الثنائية التي يسمي نجيبها ، وتكون التفاعل أكثر أماناً
مع الاكسيدات منه مع الكيتونات .

أما استبدال الكلور والبروم أو اليود بهالوجين آخر من هالوج الأتاني
فيتم بإضافة من تفاعل هالوجين السفيور أو اليوداسيوم الهالوجين في الاكسيدات

المثال :



نظ أن التفاعل مشروط بأن التفاعل يتلخ باستخدام زيادة جزيء هالوجين
السفيورسوم .

ليس من السهل تحضير المشتقات الكلورية بوزن عالية جداً لتتفاعل مع
التي تكون فيأية إضافة الكلور ، إلا إذا كانت جافة جداً ، طريقة أخرى
فيستكن إضافة التوازن بالجلسر (CH_2OH) ، أولية تفاعل التفاعل بوزن
تسفيور (Br_2) .

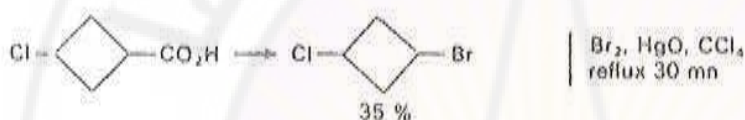
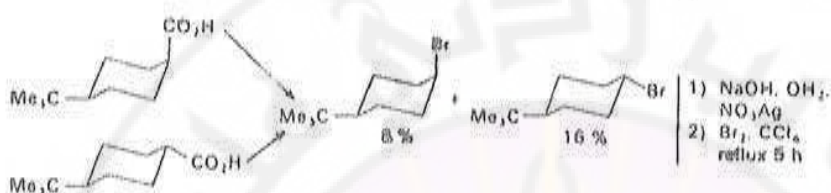
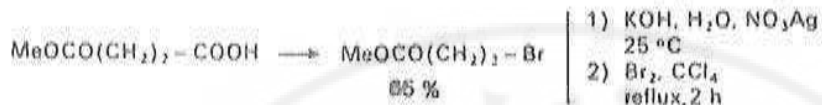
ونجد كلور ثلاثي الكلور والكلور فيأية تفاعلها يعطي CH_2Cl_2
تسفيور ذوات .

٢) انطلاقا من التفاعل :



Réaction de HUNSDIECKER :

تفاعل هنسديكر :

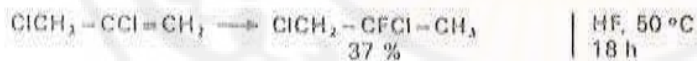
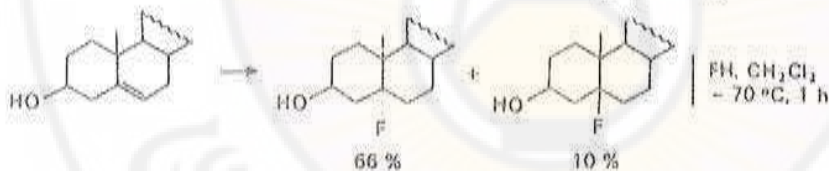


٣) انطلاقا من التفاعل



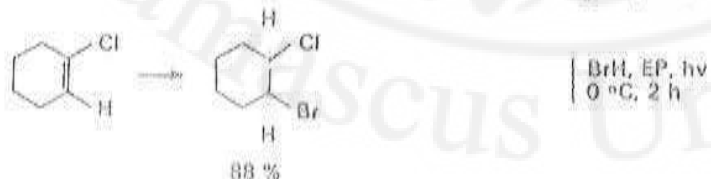
A. Réaction ionique

١ - التفاعل الأيوني :



B. Réaction radicalaire

٢ - التفاعل الجذري :

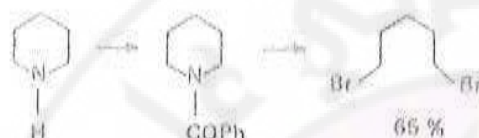
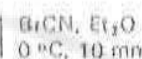


٤) انطلاقا من التفاعل



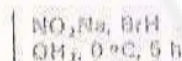
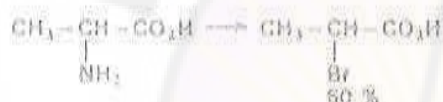
A. Dégradation de VON BRAUN

٦ - حذف براون :

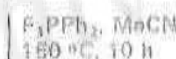
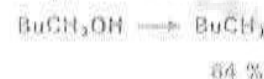
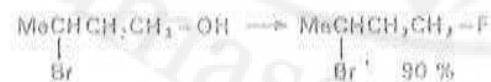
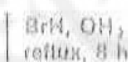
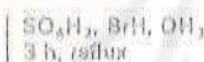
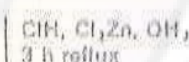
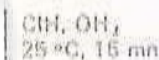


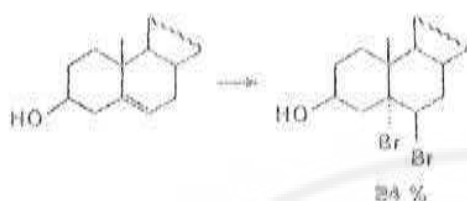
B. Désamination nitreuse

٧ - نزاع الامين :



٥) انطلاقا من التفاعل





Br₂, Et₂O
AcOH, AcONa
25 °C, 20 min

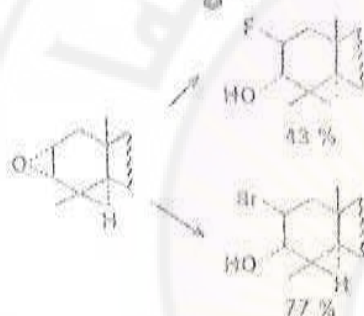
(٢) انطلاقا من التفاعل :



{ 25 °C, 4 h
NH₄Br



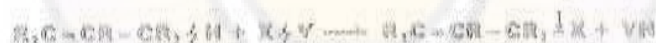
(٣) انطلاقا من التفاعل :



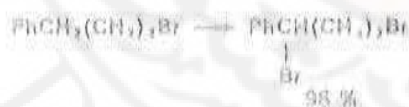
Ph, FK, CH₂Cl₂
- 40 °C, 2 h

BrH, OH₂, CHCl₃
25 °C, 2 h

جـ - التشكل من النمط :
(٤) انطلاقا من التفاعل :



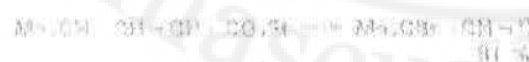
Cl₂, hv
150 °C, 8 h



NBS, Bz₂O₂
CCl₄, reflux



{ NBS, Bz₂O₂
CCl₄, reflux



{ NBS, CCl₄
reflux, 20 min

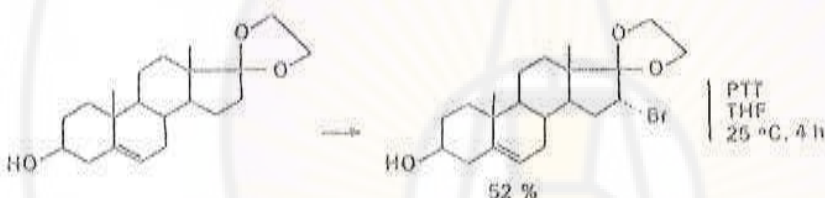
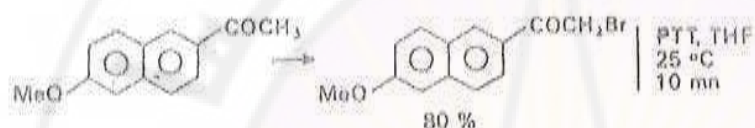
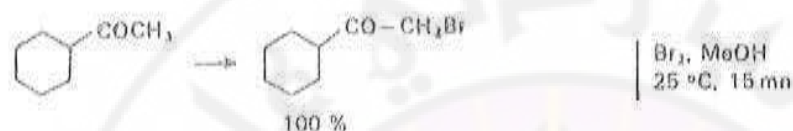
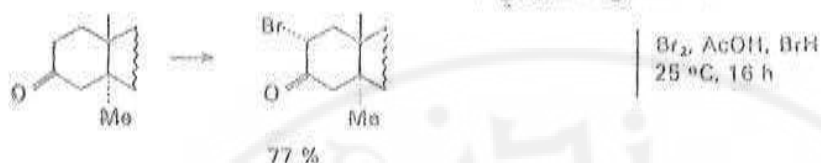
يمكن استخدام مبادئ أخرى من غير ذلك هالم جين الامتداد :

٢) انطلاقاً من التفاعل



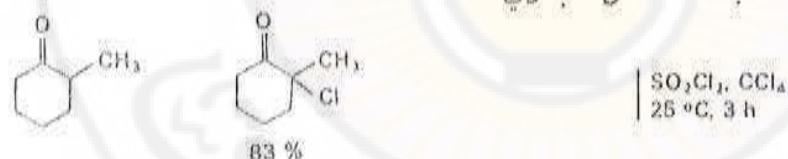
A. Réaction ionique

١ - التفاعل الشاردي :



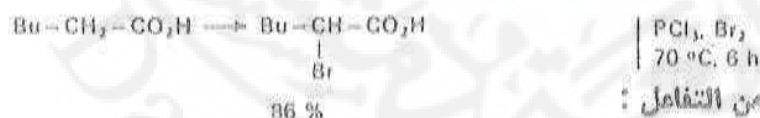
B. Réaction radicalaire

٢ - التفاعل الجذري

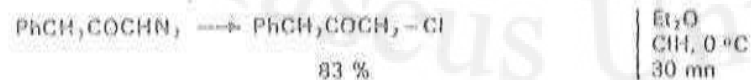


C. Réaction de HELL-VOLHARD-ZELINSKY

٣ - تفاعل :

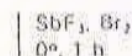
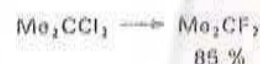
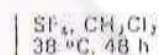
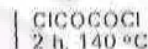
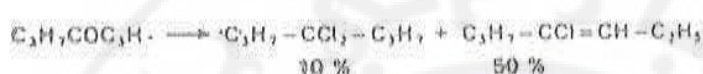
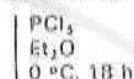
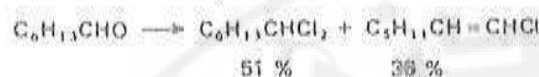
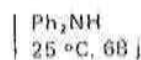
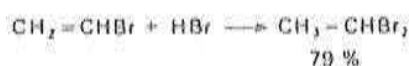
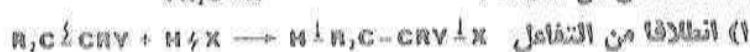


٤) انطلاقاً من التفاعل :

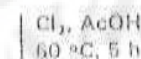
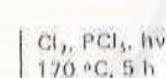
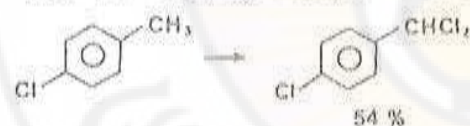




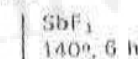
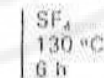
د - التشكل من النمط :



ه - التشكل من النمط



و - التشكل من النمط :





(Aromatiques)

(مركبات عطرية)

Réactions de SARREYER et de FIATTEHMAN



Réaction de SCHMIDT

(مركبات عطرية)



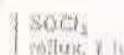
(Aromatiques)

(مركبات عطرية)



Formation de $\alpha\text{-CBr}_2$

في المشتقات من الكيتون :



Formation de $\alpha\text{-CBr}_2$

في المشتقات من الكيتون :



طرائق تشكّل الرابطة كربون - هيدروجين

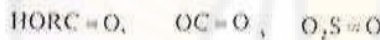
يصادف تشكّل الرابطة كربون - هيدروجين كثيرا في التفاعلات العضوية وسنكتفي هنا بدراسة تفاعلات التشظية أو التشطير fragmentations ، وتفاعلات الإرجاع وهي التي تؤدي إلى تشكّل الرابطة C-H فقط .

١ - تفاعلات التشظية

لا تتم هذه التفاعلات بالمرجمات ، وتتميز بأنها تعطي إلى جانب المنتج النهائي جزيئات ذات طاقة طنين كبيرة . تشكّل هذه التفاعلات بالمعادلات الآتية :

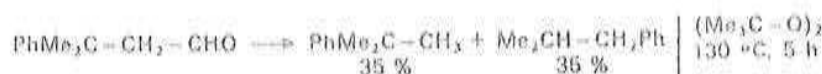


حيث A=B يمكن أن يكون :



وتكون أغلب هذه التفاعلات شاردة . واليك فيما يلي بعض الملاحظات حول تفاعلات التشظية :

- ١ - يعتمد تفاعل التشظية عند تشكّل ثلاثي أكسيد الكبريت (أو بالآخر الكبريت) على عكسية تفاعل السلفنة في الوسط الحمضي .
مركبات الكبريتية . ويتم التفاعل دائما بحضور الماء .
- ٢ - وتعتمد التشظية عند تشكّل CO₂ أو RCO₂H على عكسية تفاعل كلايسن وعلى نزع الكربوكسيل السهل على شكل ثرسبة (في وسط أساسي) .
- ٣ - يتم نزع الكربونيل من الألدهيدات بتفاعل كيمائي ضوئي أو بتسخينها مع مركب معدني انتقالي . واليك فيما يلي بعض الأمثلة لتفاعلات التشظية :



٢ - التفاعلات باستخدام المراجعات

يمكن أن يتم الأرجاع بواسطة الهيدروجين الجزيئي أو جملة أرجاع أخرى ولما كانت الرابطة H-H ضعيفة الفعالية فإن الهيدروجين الجزيئي لا يتفاعل تلقائيا تقريبا مع الركازات العضوية في الدرجات المستعملة مخبريا ، ولذا فإن تفاعلات الأرجاع هي دائما تفاعلات وسيطة .

ونميز عموما نوعين من تفاعلات الأرجاع بالهيدروجين :

١ - تفاعلات الأرجاع بالهيدروجين الجزيئي أو تفاعلات الهيدروجنة
hydrogénation (ضم الهيدروجين الى رابطة مضاعفة) .

٢ - تفاعلات التحلل بالهيدروجين hydrogénolyse (فسم الرابطة البسيطة C-Y مع تشكل الرابطتين C-H و H-Y) . وهي تفاعلات معقدة عموما الا اذا كانت الرابطة C-Y أليلية أو بنزلية .

ولذا سنستخدم المصطلحين هدرجة وتحلل بالهيدروجين عندما يكون الامر أمر ارجاع وساطي بالهيدروجين الجزيئي ، وسنستخدم كلمة ارجاع وهي الاعم عند ادخال الهيدروجين في جزيء بواسطة جمل مرجعة أخرى . وهكذا نميز الانواع التالية من تفاعلات الأرجاع :

- تفاعلات الأرجاع بالمعادن .
- تفاعلات الأرجاع بالهيدروجين الجزيئي .
- تفاعلات الأرجاع بالهيدريدات المعدنية واللامعدنية .

٢-١-٣ تفاعلات الأرجاع بالمعادن

يتخلى المعدن في هذه التفاعلات عن إلكتروناته ، ولها صفة جذرية شاردية الأمر الذي يتطلب حضور مانحات للبروتونات تساعد على تعديل الشرسيات الوسيطة .

إن محاليل المعادن القلوية والقلوية الترابية في النادر أو الامينات أو الاغوال أو الماء هي مرجعات غنية ، أما محاليل المعادن الأخرى فتكون أقل غنى . وتعطي هذه الأرجاعات المركب الفراغي الأكثر استقرارا .

٢-١-٤ تفاعلات الأرجاع بالهيدروجين الجزيئي

وهي تفاعلات وسيطة على نوعين : ضم (هدرجة) وتبادل (تحليل بالهيدروجين) ، وتعطي هذه التفاعلات عمرا الهضائيا للتشكيل (تحليل بالهيدروجين) ، وضما مقرونا أو مسائرا (الهدرجة) .

تزداد صعوبة الهدرجة (تفاعل الضم) بالاعاقة الفراغية ، وتكون الروابط المزدوجة المرافقة أكثر ذمالية (الهدرجة أسهل) من الروابط المزدوجة المعزولة .

وتكون تفاعلات الهدرجة عكوسة عمليا بعكس تفاعلات التحلل بالهيدروجين ، ولهذا يعد وسيط الهدرجة وسيطا لنزع الهيدروجين أيضا . ويتراوح التفاعل نحو الهدرجة في درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية . ويميز عادة بين نوعين رئيسيين من الوسطاء :

١ - وسطاء الضغط المنخفض

وتشتمل من ١ إلى ٤ جو ومن حفر إلى ١٥٠ م .

وهي معادن السيليكا الشائعة مثل بارين آدم (مصححون ، راد)

والنسي (Al_2O_3 في $Al-Si$) والبالادريم أو الراديوم المرساة على

الماء أو SiO_2 أو SO_4 أو Al_2O_3 أو CO_2 أو CO ، الخ .

ب - وسطاء الضغط العالي

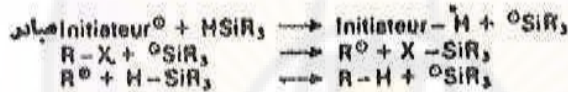
وتستعمل من ١٠٠ الى ٣٠٠ جو ومن ١٥٠ الى ٣٠٠ م°

وهي نيكل راني أو الروتينيوم المترسب على الفحم أو الألمين أو كروميت النحاس (Cr_2O_3 و CuO)

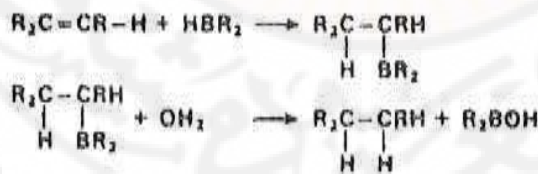
٢-٢ - تفاعلات الإرجاع بالهيدريدات

٢ - الهيدريدات المعدنية

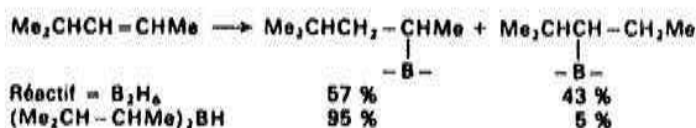
وهي على نوعين : الهيدريدات المعدنية التي تعمل حسب آلية جذرية والهيدريدات المعدنية التي تعمل بآلية شاردية • توافق الأولى (الجذرية) المعادن القليلة الكهربية (Sn ، Si) :



تمد الهيدريدات التي تعمل حسب آلية شاردية أكثر أهمية (وخاصة المشتقة من البور والالمنيوم) • إن للهيدريدات المعتدلة صفة إلكتروفيلية وتتفاعل بالضم بصورة نوعية (مقسرون) :

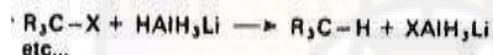
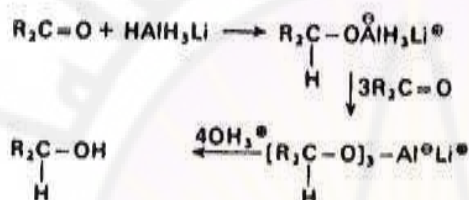


وتقل الانتقائية الفراغية عندما تتدخل الاعاقة الفراغية كما في ثنائي الكيل البوران :



ويمكن تحليل الرابطة كربون - معدن بالبروتون في وسط حمضي بتفاعل تبادل مع المحافظة على التشكيل . أما تفاعل الضم المتتالي لذرتي الهيدروجين فيكون ضمًا مقرونًا .

إن للهيدريدات الشرسبية صفة نوكلوفيلية ملحوظة وتتفاعل بتفاعل ضم وتبادل :



	NaBH_4 EtOH	LiBH_4 Digl	BH_3 THF	R_2BH^* THF	AlH_3 THF	$\text{LiAlH}(\text{OCMe}_3)_2$ THF	LiAlH_4 THF
R CO H	+	+	+	+	+	+	+
$\text{R CO R}'$	+	+	+	+	+	+	+
R CO Cl	-	+	-	-	+	+	+
R CO OR	-	+	lent	-	+	lent	+
R CO OH	-	-	+	-	+	-	+
R CO OM	-	-	-	-	+	-	+
R CO NR_2	-	-	+	+	+	-	+
$(\text{R}_2\text{C})_2\text{CO}$	-	+	+	-	+	lent	+
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	-	-	+	-	+	-	+
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	-	+	+	lent	+	lent	+
$\text{R}-\text{NO}_2$	-	-	-	-	-	-	+
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	-	-	+	+	-	-	-

* $\text{R}' = \text{Me}_2\text{CH}-\text{CHMe}-$

lent: بطيء

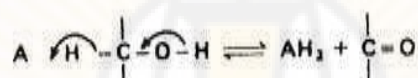
الجدول ١ -

وتعد هيدريدات الألمنيوم أكثر الهيدريدات من هذا النوع فعالية وأقلها انتقائية بينما تعتبر هيدريدات البور عموماً أقلها فعالية (باستثناء H_2BLi) .
 أن تفاعل الهيدريدات الشرسبية تفاعل غير عكوس الأمر الذي يضفي على هذه التفاعلات انتقائية عالية وقد جمعنا في الجدول - ١ مميزات هذه المرجعات بالنسبة للركازات العضوية الأكثر أهمية (تعني الإشارة + أن الارجاع سريع والإشارة - تعني غياب الارجاع أما كلمة lent فتشير إلى أن التفاعل بطيء) .

ب - الهيدريدات اللامعدنية

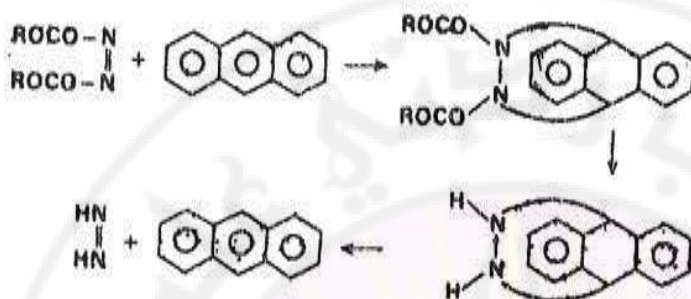
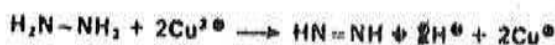
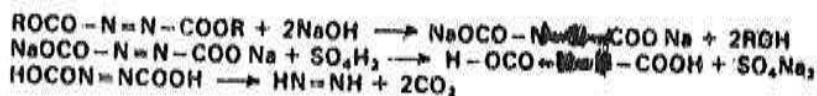
يمكن أن نميز هنا أيضاً نوعين من الهيدريدات اللامعدنية : الهيدريدات الكربونية والهيدريدات الآزوتية .

يمكن تمثيل تفاعل الهيدريدات الكربونية بالتفاعل العام التالي :

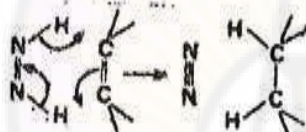


حيث تميل الهيدريدات الكربونية إلى نقل شاردة هيدريد إلى قابل A .
 يتفاعل حمض النمل مع أملاح الأيمنيوم (تفاعل لوكارت) حسب هذا المبدأ بتفاعل غير عكوس منتجا CO_2 . وتتفاعل الأملاح المعدنية للأغوال الأولية الثانوية بتفاعل عكوس (المثال : أملاح الألمنيوم ، تفاعل ميرفاين - ثرلي - بوندروف) .

يعتمد فعل الهيدريدات الآزوتية على أنظلية تشكّل جزيء الآزوت ، ويمكن الانطلاق من الأيميد $HN=NH$ أو من الهيدرازين . ولما كان ثنائي الأيميد شديد عدم الثبات فيلجأ إلى تحضيره أثناء التفاعل . واليك فيما يلي بعض طرق تحضيره :



يفيد ثنائي الايميد في ارجاع الروابط المضاعفة كربون - كربون
(تفاعل مقرون) *

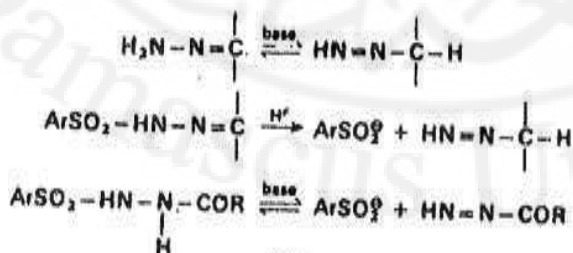


ويستفاد من الهيدرازين في ارجاع الروابط CO. والجدير بالذكر ان
تفاعل الارجاع يعتمد اعتمادا كلياً على عدم استقرار ثنائي الايميد (الوسطي)
أحادي التبادل :



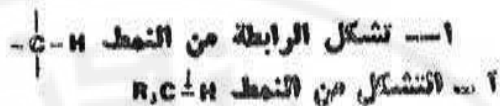
وتختلف التفاعلات فيما بينها بطريقة تحضير ثنائي الايميد أحادي التبادل :

المثال :



وسنخصص الفقرة التالية لاستعراض أهم تفاعلات الارجاع التي تعود الى
تشكل الرابطة كربون - هيدروجين .

٢ - تفاعلات تشكيل الرابطة كربون - هيدروجين (بواسطة الكرجعات)

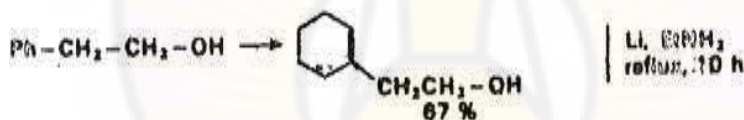
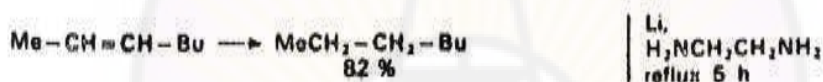


ويمكن أن يتم هذا التشكل انطلاقا من عدد من التفاعلات العامة لذكر منها :

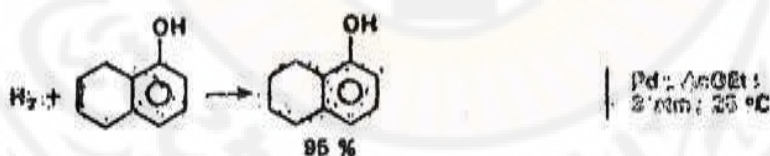
(١) انطلاقا من التفاعل العام :



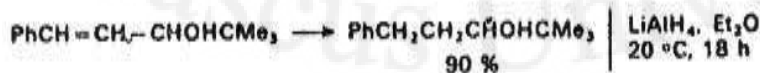
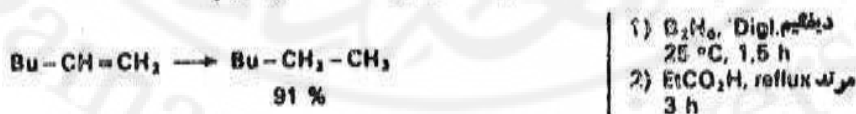
- بواسطة المعادن :



- بواسطة الهيدروجين :



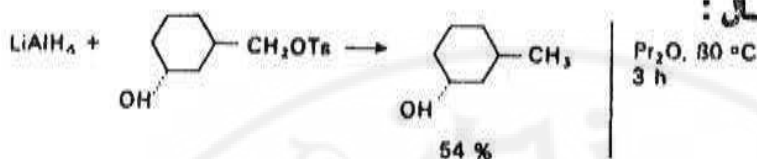
- بواسطة الهيدريدات (تفاعل براون - زيفر) :



(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :



المثال :



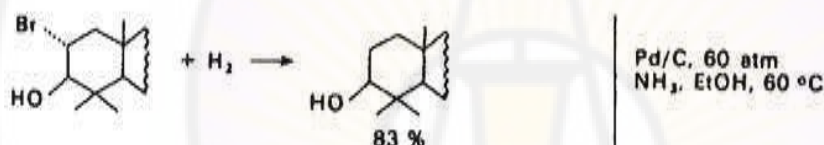
(٣) انطلاقاً من التفاعل العام :



— بواسطة المعادن :



— بواسطة الهيدروجين :

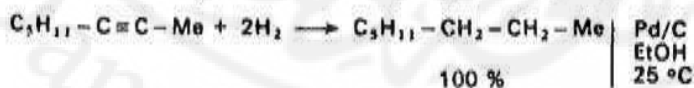
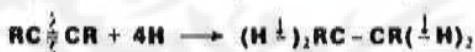


كما يمكن أن يتم هذا التفاعل العام بواسطة هيدريدات المعادن •

ب — التشكل من النمط $R_2C(\frac{1}{2}H)_2$

ويمكن أن يتم هذا التشكل انطلاقاً من عدد من التفاعلات العامة منها :

(١) انطلاقاً من التفاعل العام :

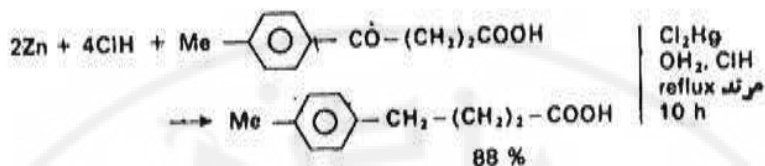


(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :

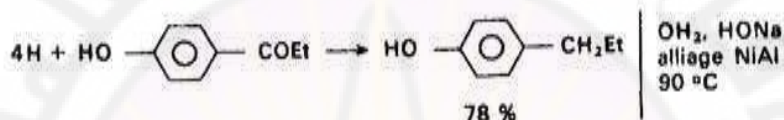


— بواسطة المعادن :

(طريقة كليمنسن : في وسط حمضي)



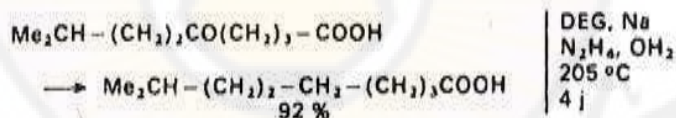
(طريقة شفينك بابا : في وسط قلوي)



— بواسطة هيدريدات المعادن :



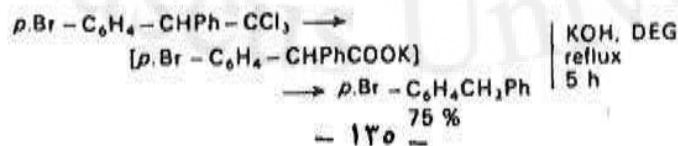
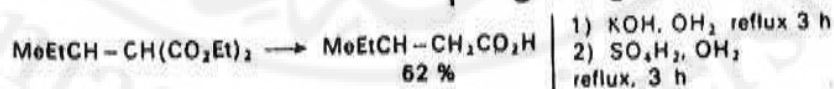
— بواسطة الهيدرازين (تفاعل وولف — كشر) :



ج — التشكل من النمط $\text{ZR}_2\text{C} \perp \text{H}$

ويمكن أن يتم هذا التشكل انطلاقا من عدد من التفاعلات العامة نذكر منها :

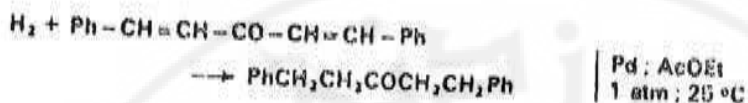
(1) انطلاقا من التفاعل العام : $\text{ZR}_2\text{C} \perp \text{COO} \perp \text{H} \rightarrow \text{ZR}_2\text{C} \perp \text{H} + \text{CO}_2$



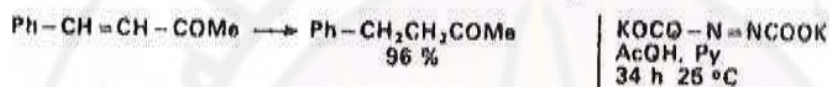
(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :



— بواسطة الهيدروجين :



— بواسطة ثنائي الايميد :

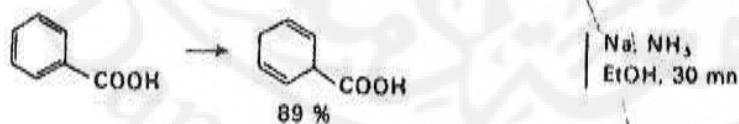
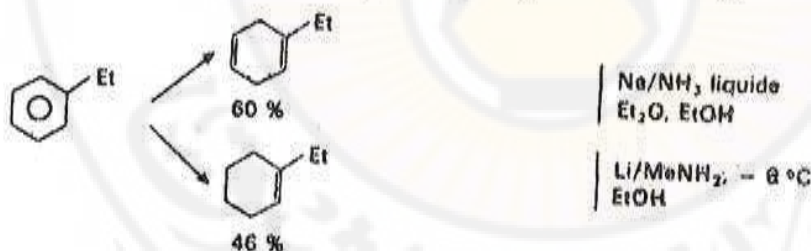


ويمكن انجاز التفاعل العام أيضا بواسطة المعادن •

(٣) انطلاقاً من التفاعل العام :



— بواسطة المعادن (تفاعلي بيرش) :

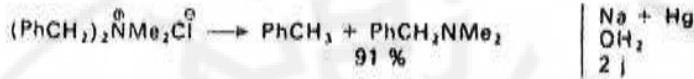


(٤) انطلاقاً من التفاعل العام :

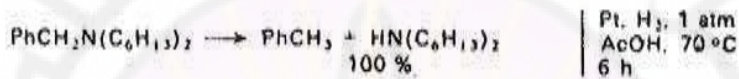


— بواسطة المعادن :

يمكن لمحاليل المعادن القلوية في النشادر السائل أن تفصم الروابط C-N الأليلية والبنزلية • ويكون التفاعل يسيرا مع أملاح الامونيوم الرباعية (تفاعل ايمس) ويمكن أن يتم في الماء مع ملزمة الصوديوم :



— بواسطة الهيدروجين :

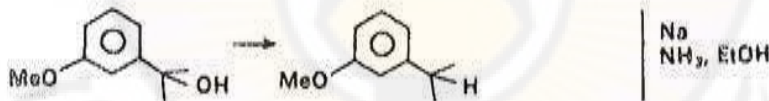


• انطلاقا من التفاعل العام :



يمكن أن ينجز هذا التفاعل بواسطة المعادن والهيدروجين •

— بواسطة المعادن :



د. التشكل من النمط $\text{YCR}_2\text{C}(\text{H})$

يمكن لهذا التشكل أن يتم انطلاقا من عدد من التفاعلات السامة نذكر منها :

(١) انطلاقا من التفاعل العام :



لما كانت الايمينات من النمط $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ غير قابلة عموما للمزول فتستخدم عوضا عنها الاوكسيمات $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ • ويمكن لهذا التفاعل أن يتم بواسطة المعادن والهيدروجين والهيدريدات :

— بواسطة الهيدريدات :

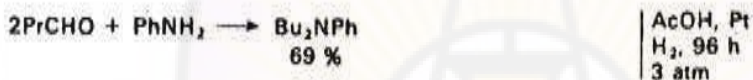


(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :

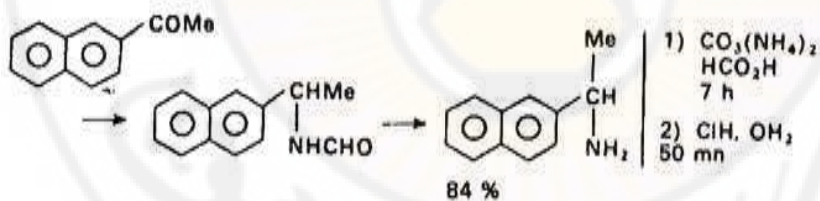


وهو تفاعل هام من أجل الامينات الثالثية • ويمكن انجازها بالهيدروجين أو بحمض النمل أو بالدهيد النمل •

— بواسطة الهيدروجين : ويتم التفاعل بحضور البلاتين لانه يجري بواسطة حمضي .



• بواسطة حمض النمل : (تفاعل لو كارت) •

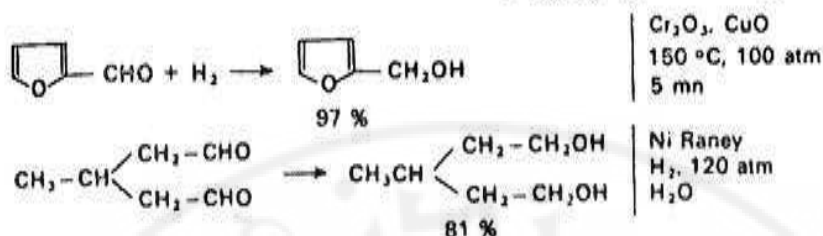


(٣) انطلاقاً من التفاعل العام :



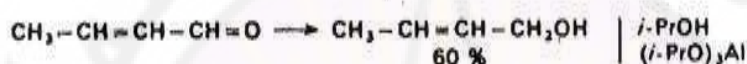
وهو تفاعل هام ويمكن للمنتج أن يحتوي على ذرة كربون يدوية، ويتعلق المنتج بطبيعة الركازة والمرجع المستخدم ، ويمكن انجازه بالهيدروجين والمعادن والهيدريدات المعدنية والكوكسيد الانميوم :

— بواسطة الهيدروجين :



ويكون التفاعل انتقائي الفراغية في الكيتونات المعاقة .

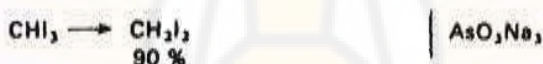
— بواسطة الكوكسيدات الألمنيوم :



{ انطلاقاً من التفاعل العام :

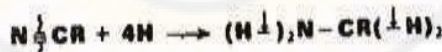


المثال :



هـ — التشكل من النمط $\text{YCR}(\perp\text{H})_2$

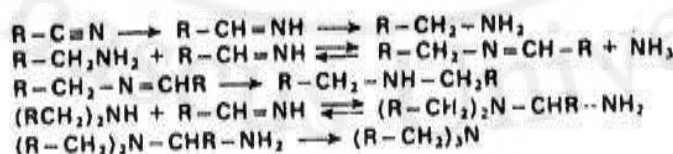
(1 انطلاقاً من التفاعل العام :



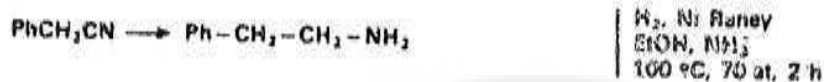
— بواسطة المعادن :



ولابد أحياناً من بعض الاحتياطات :



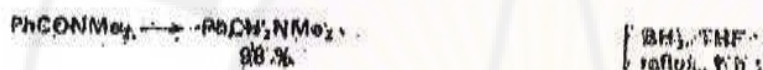
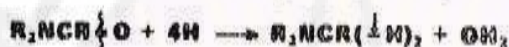
— بواسطة الهيدروجين :



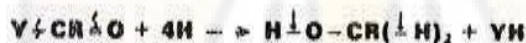
— بواسطة الهيدريدات المعدنية :



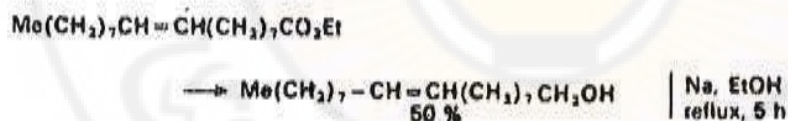
(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :



(٣) انطلاقاً من التفاعل العام :



— بواسطة المعادن (تفاعل بوشولت وبلان) :

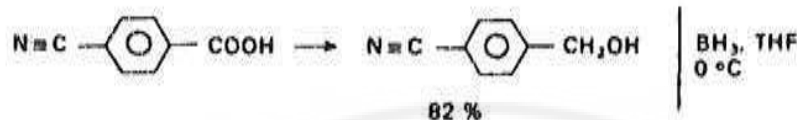
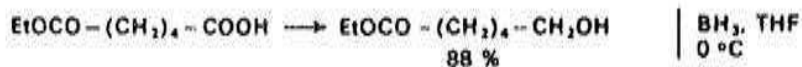


— بواسطة الهيدروجين (تفاعل أوكسن) :

لا يمكن هدرجة الحموض وأملحها • ويتم التفاعل مع الاستيريات :



— بواسطة الهيدريدات (انظر الجدول - ١)



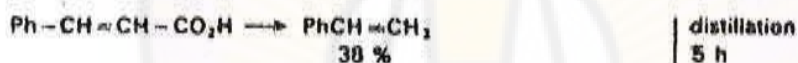
٢- تشكل الرابطة من النمط $\text{C}^{\perp}\text{H}$

٢- تشكل من النمط $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}^{\perp}\text{H}$

(١) انطلاقاً من التفاعل العام :



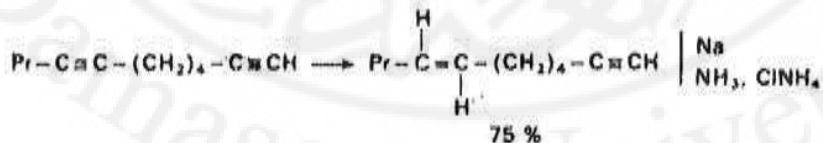
(٢) انطلاقاً من التفاعل العام :



(٣) انطلاقاً من التفاعل العام :

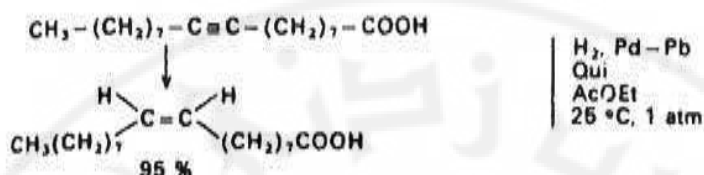


- بواسطة المعادن :



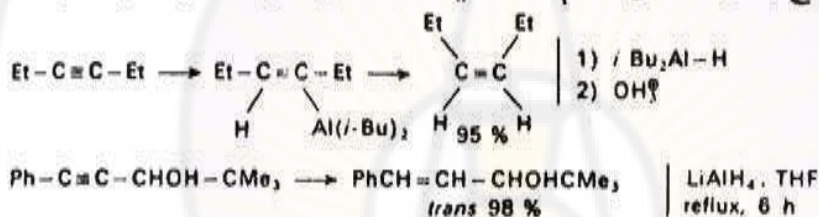
- بواسطة الهيدروجين :

يفضل استخدام وسيط لاندلار (Pd/CaCO_3 المسمم بخلات الرصاص أو الكينولين) بغية ايقاف التفاعل عند الالكين . والتفاعل هو تفاعل ضم مقرون :

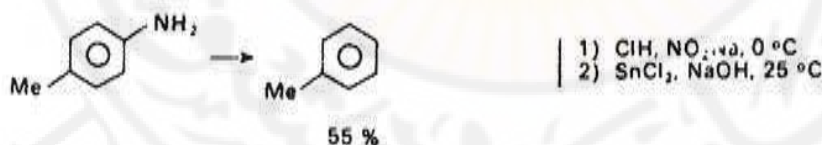


— بواسطة الهيدريدات المعدنية :

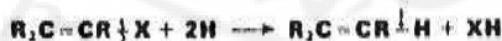
ويستخدم لذلك مشتقات BH_3 الاقل فعالية والاكثر اعاقا الامر الذي يسمح بالتوقف على الضم الاحادي . ونحصل على الالكين المقرون بنقاوة عالية :



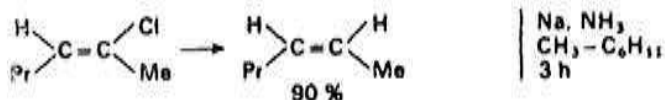
٤) انطلاقا من التفاعل العام :



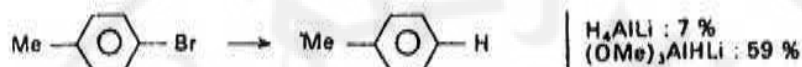
انطلاقا من التفاعل العام :



— بواسطة المعادن (مع الحفاظ على التشكيل عموما) :



— الهيدريدات المعدنية :

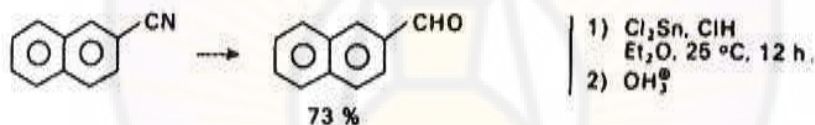


ب — التشكل من النمط $\text{Y}-\text{CR}^{\perp}\text{H}$

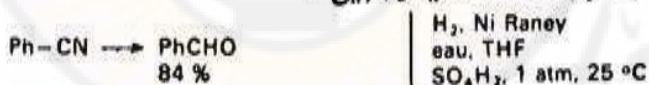
(١) انطلاقا من التفاعل العام :



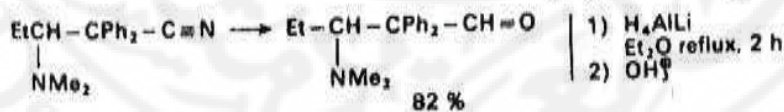
— بواسطة المعادن (تفاعل ستيفان) :



— بواسطة الهيدروجين :



— بواسطة الهيدريدات :

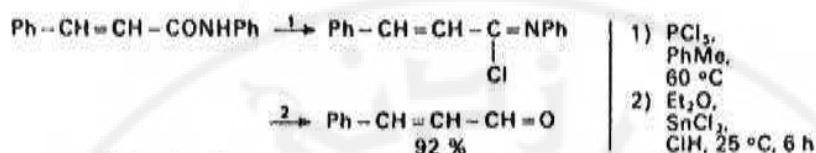


(٢) انطلاقا من التفاعل العام :

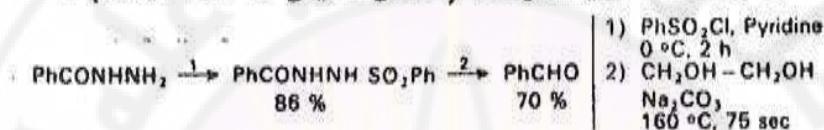


ويمكن أن ينجز هذا التفاعل بواسطة الاملاح المعدنية والهيدروجين والهيدريدات والهيدرازين :

— بواسطة الاملاح المعدنية (تفاعل سون — ميلر) :



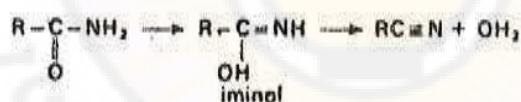
— بواسطة الهيدرازيدات (تفاعل ستيفن — ماك فايدن) :



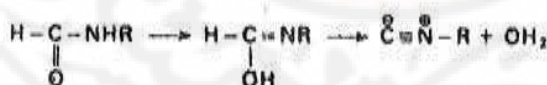
طرائق تشكل الرابطة الثلاثية كربون — آزوت

تشكل الرابطة الثلاثية كربون — آزوت بصورة عامة انطلاقاً من الرابطة البسيطة كربون — آزوت .

تتأكب الاميدات $\text{R}-\text{CONH}_2$ تماكباً فزوحياً بتأثير المركبات الالكتروفيلية معطية الايمينولات الموافقة والتي تعطي بدورها النتريلات بعد حذف الماء منها :



وتعطي الفورم أميدات الثانوية الايزونتريلات :

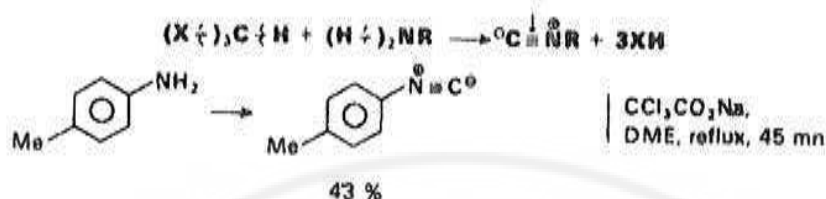


وفيما يلي التفاعلات العامة التي تعطي الرابطة $\text{C}\equiv\text{N}$

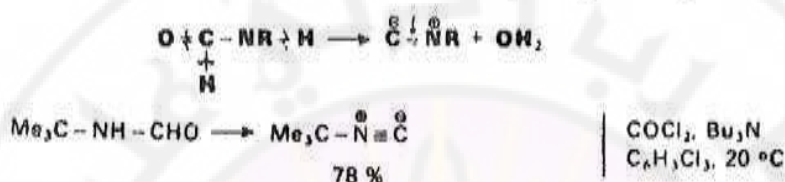
١ — تفاعلات تشكل الرابطة $\text{C}\equiv\text{N}$ —

١-١ — التشكل من النمط $^\circ\text{C}\equiv\text{NR}$

٢ - انطلاقا من التفاعل العام :

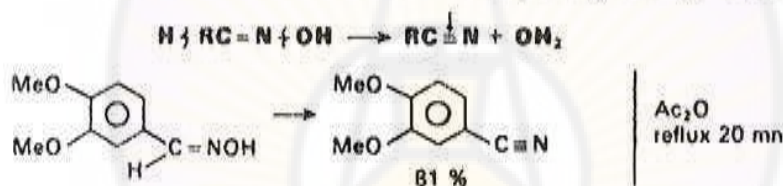


ب - انطلاقا من التفاعل العام :



١ - ٢ - التشكل من النمط $RC\downarrow N$

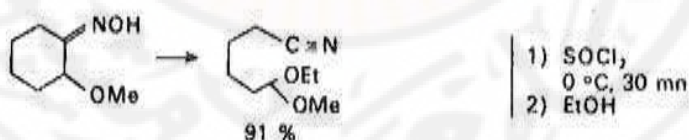
٢ - انطلاقا من التفاعل العام :



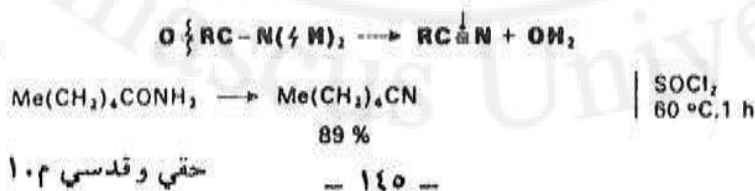
ب - انطلاقا من التفاعل العام :



المثال : اعادة ترتيب بيكمان



ج - انطلاقا من التفاعل العام :



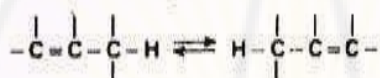
طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون - كربون

١ - الطرائق

يمكن أن يتم هذا الشكل بطرق عدة ولكنها محدودة نسبياً نذكر منها :

١-١ - طريقة الشرجبة البروتونية

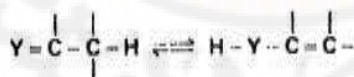
تعتمد إحدى طرق تشكل الرابطة المزدوجة كربون-كربون على هجرة الرابطة الثلاثية والتي يمكن أن تتم إما بتفاعل شرجبي بروتوني anionotropic أو بتفاعل شرجبي بروتوني cationotropic



يفضل في هذه الحالة إجراء التفاعل في وسط قلوي لمنع حدوث التفاعلات الثانوية • ويتيسر نزع البروتون بحضور مجموعة قابلة ميزوميرية •



وعندما تتدخل ذرة متغايرة (غير متجانسة) ، يمثل التفاعل على الشكل التالي :



وتكون Y أكسجين عملياً •

١-٢ - تفاعلات الحذف المؤكسدة (نزع الهيدروجين)

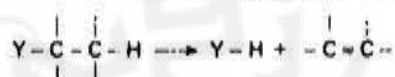


وهو التفاعل المعاكس لتفاعل الهدرجة ، ويتم وساطيا في حرارة عالية ، ويفضل حضور زمرة فعالة في الجزيء (رابطة مزدوجة ، فوأة عطرية ..) .

ويمكن نزع الهيدروجين من الكيتونات بواسطة SeO_2 :



٣-١ - الحذف دون تعديل درجة الاكسدة

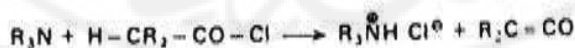


- عندما تكون γ مجموعة آزوتية : يمكن استخدام تفاعلات نزع الامين ... أو تفاعل هوفمان ، أو تفاعل كوب ، أو تفاعل فيتغ .

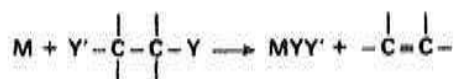
- عندما تكون γ مجموعة كبريتية : يمكن استخدام التحلل الحراري لهيدروكسيدات السلفونيوم الثالئية أو السلفوكسيدات أو المعالجة القلوية للكباريت الثينيلية .

- عندما تكون γ مجموعة أكسجين : يمكن استعمال البلمهة الوساطية الحمضية أو استعمال سلفونات الالكيل أو التحلل الحراري لاسثيرات الحموض الكربوكسيلية .

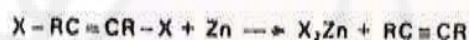
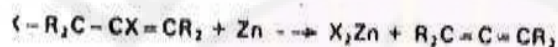
- وإذا كانت γ هالوجين فيمكن استعمال التفاعلات التالية :



١- تفاعلات الحذف الأرجاعية



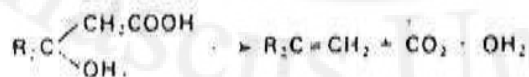
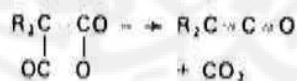
الأمثلة



١-٥ تفاعلات التفكك أو التشظية

ينتج من قطع الروابط كربون - كربون رابطة مزدوجة كربون - كربون .
ويعطي التفاعل في كثير من الحالات ثنائي أكسيد الكربون أو كيتونا السي
جانب الألكن .

الأمثلة



١٤- تفاعلات التكاثف



ومنها :

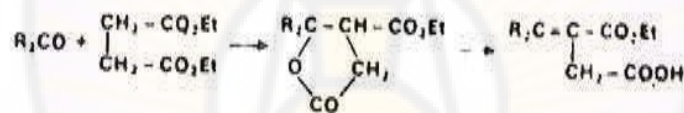
أ - الألدهيدات والكتونات



ب - الحموض وبلامااتها (تفاعل بركين)



ج - الاستيرات



د - المالونات



هـ - ثنائيات الحموض تفاعل دوبنر (réaction de DOBNER)



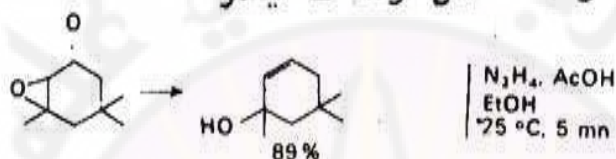
٢ - التفاعلات

١ - التشكل من النمط $R_2C=CRH$

ويمكن أن يتم انطلاقاً من عدد من التفاعلات العامة، منها التفاعل العام :

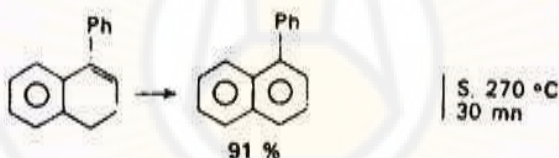


المثال : تفاعل قولف - كيشنر

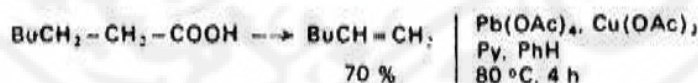
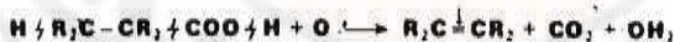


٢ - التشكل من النمط $R_2C=CR_2$

٢ - انطلاقاً من التفاعل العام :



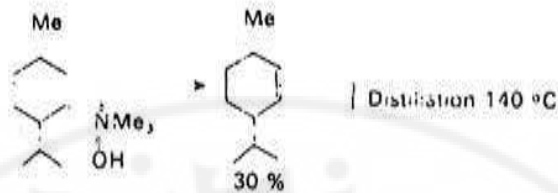
ب - انطلاقاً من التفاعل العام :



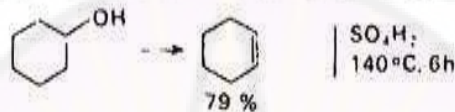
ج - انطلاقاً من التفاعل العام :



الامثلة : تفاعل هوفمان Réaction de HOFMANN



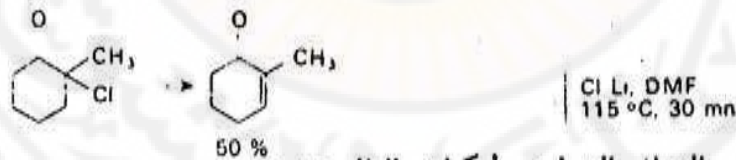
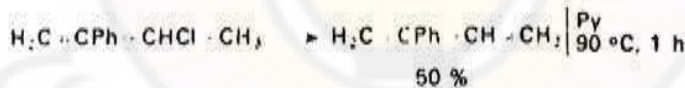
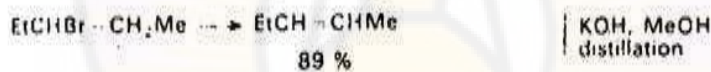
د - انطلاقا من التفاعل العام



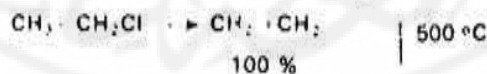
ه - انطلاقا من التفاعل العام



— تفاعل مركبات الهالوجين مع الاسس :

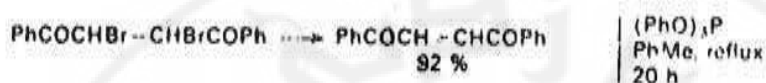
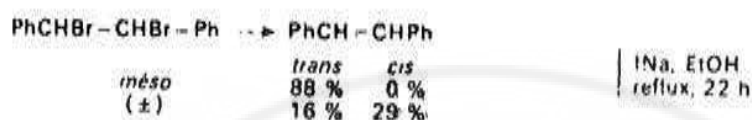
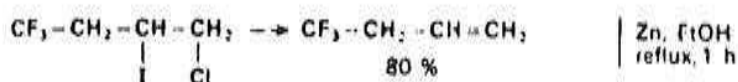


— التحلل الحراري لمركبات الهالوجين :



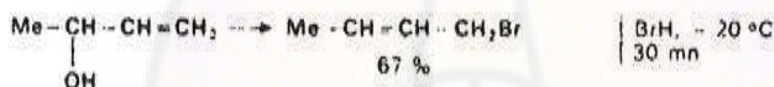
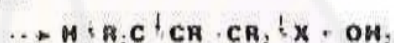
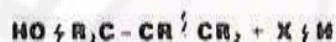
و - انطلاقا من التفاعل العام





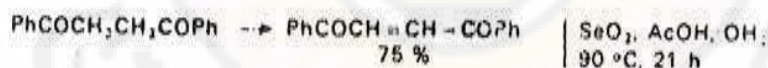
٢- التشكل من النمط $\text{R}_2\text{C}^1\text{CR}-\text{CR}_2\text{Y}$

انطلاقاً من التفاعل العام :

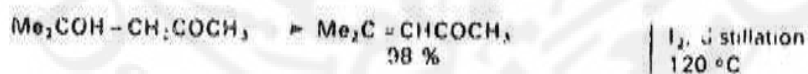
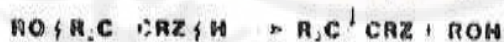


٣- التشكل من النمط $\text{R}_2\text{C}^1\text{CRZ}$

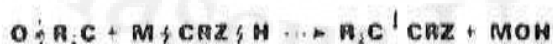
١- انطلاقاً من التفاعل العام :



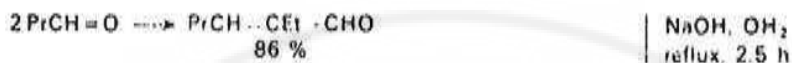
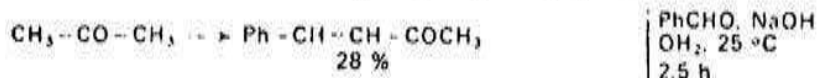
ب- انطلاقاً من التفاعل العام :



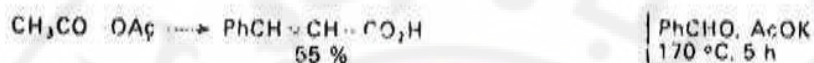
ج- انطلاقاً من التفاعل العام :



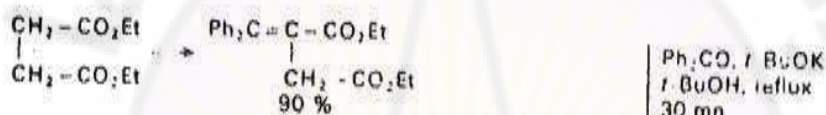
— الألدهيدات والكيثونات (الكرتنة) : (crotonisation):



— الحموض وبلاماءاتها (تفاعل بركين) :



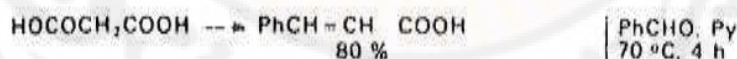
— الاستيرات (تفاعل ستوب) : (réaction de STOBBE) :



— مشتقات النترو :



د — انطلاقا من التفاعل العام :

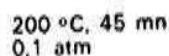
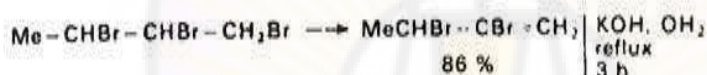
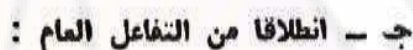


وهو تفاعل دوبنر : Réaction de DÖBNER :

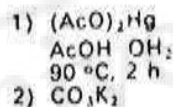
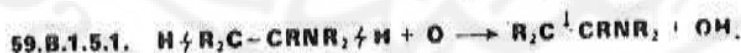
ه — التشكل من النمط $\text{R}_2\text{C}=\text{CRY}$

ز — انطلاقا من التفاعل العام :




$$H \nearrow R_1C - CR \searrow O + H \nearrow X \longrightarrow R_1C \overset{|}{=} CR \overset{|}{=} X + OH,$$

$$O \text{---} R_2C + MO(RO)_2PO \text{---} CRZ \longrightarrow R_2C \text{---} CRZ + (RO)_2PO_2M$$
$$\text{Cyclohexanone} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2 \\ | \\ \text{COOEt} \end{array} \longrightarrow \text{EtOCO}-\text{CH}(\text{cyclohexyl}) \quad \left| \begin{array}{l} 1) \text{ NaH, DME} \\ 2) 25^\circ\text{C } 1 \text{ h} \end{array} \right.$$

هـ - انطلاقاً من التفاعل العام :

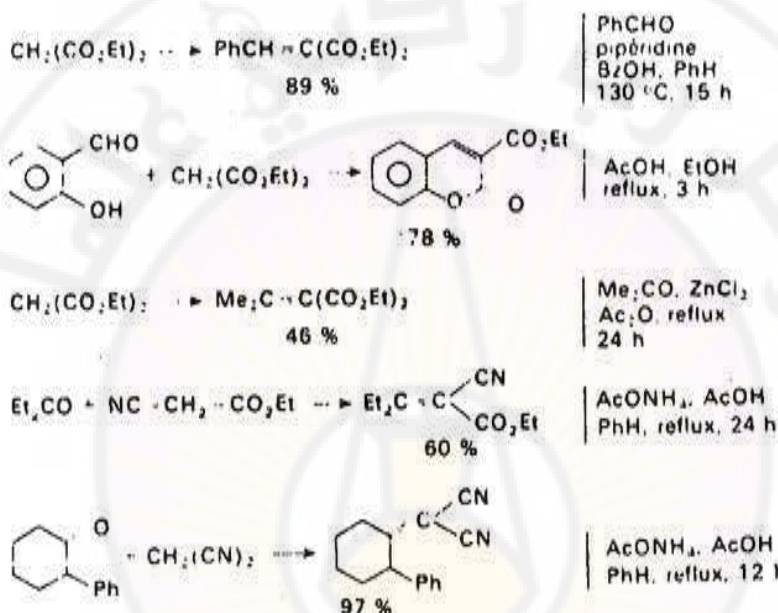


٦- التشكل من النمط : $R_2C^1CZ_2$

٢- انطلاقا من التفاعل العام

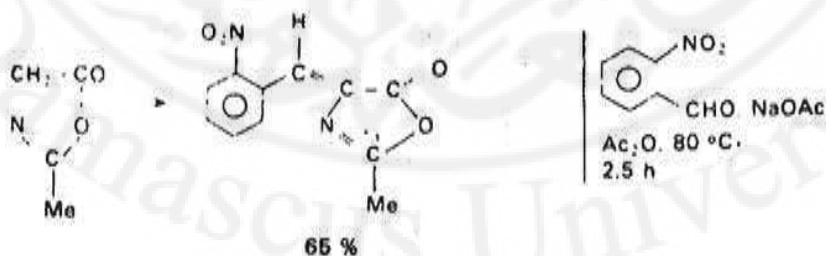


- تفاعل كNOEVENAGEL: كNOEVENAGEL



٧- التشكل من النمط : $R_2C = CZY$

٢- انطلاقا من التفاعل العام



طرائق تشكّل الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين

١- الطرائق

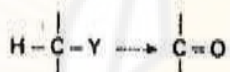
يمكن أن يتم تشكّل الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين بعدد من الطرق وفيما يلي موجز لهذه الطرق :

١-١ التبادل أكسجين - هيدروجين



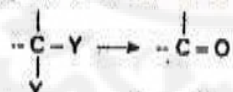
إن التفاعل بمجمله تفاعل أكسدة ويتطلب أن تكون زمرة CH_2 منشطة بزمرة قابلة ($\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}=\text{O}$ ، نواة عطرية) أو بزمرة هيدروكسيلية وفي هذه الحالة توافق الأكسدة تحول الاغوال الاولى الى حموض كربوكسيلية . وتتم هذه التفاعلات بواسطة المؤكسدات : CrO_3 ، MnO_4K ، SeO_2 ،

١-٢ التبادل أكسجين - (هيدروجين + مجموعة واحدة Y)



يمكن ادخال الاكسجين بواسطة جذر حر (باستعمال ثنائي أكسيد النيتروجين أو كربونات الفضة أو خلاات النحاس) ، أو بالكتروفيل (مثل CrO_3 أو ثاني الكرومات المشتقة) في وسط حمضي أو قلوي ، أو بواسطة نوكلوفيل .

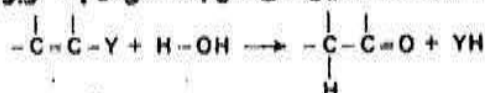
١-٣ التبادل أكسجين - مجموعتين تواميتين Y_2



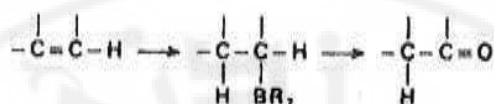
إن التفاعل الالكتروفيلي المهم الوحيد هو فصم الرابطة المزدوجة كربون - كربون فصما مؤكسدا ، بواسطة الآوزون أو فوق منغنيات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم الخ .

أما التفاعلات الأخرى فهي تفاعلات نوكلوفيلية .

١- ضم زمرة الهيدروكسيل الى الرابطة المزدوجة كربون - كربون



والتفاعل الكتروفيلي دائما ، فيما عدا تفاعل أكسدة واحد (تفاعل براون) .



٢ - التفاعلات

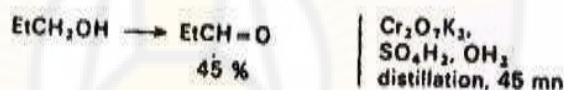
١ - التشكل من النقط $R_2C=O$

٢ - انطلاقا من التفاعل العام :

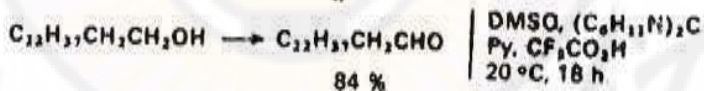


المثالان :

- الاكسدة بواسطة بلاماء حمض الكروميك ومشتقاته :



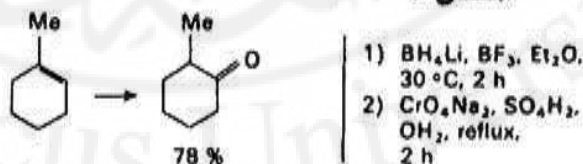
- الاكسدة بواسطة ثنائي متيل السلفوكسيد :



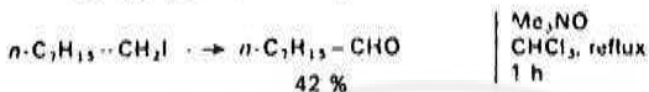
ب - انطلاقا من التفاعل العام :



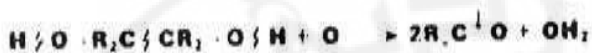
المثال :



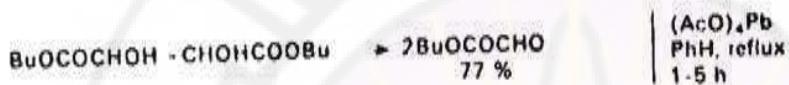
ج - انطلاقاً من التفاعل العام :



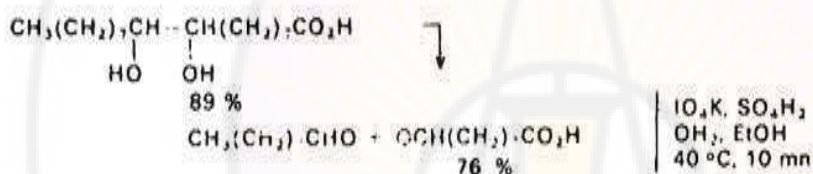
د - انطلاقاً من التفاعل العام :



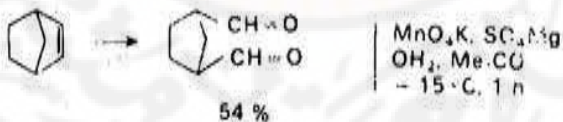
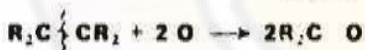
— تفاعل كريغف : Réaction de CRIEGLER :



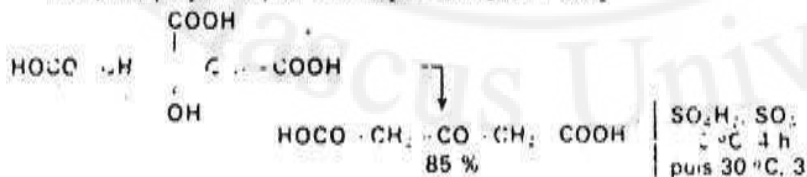
— تفاعل مالاپراڈ : Réaction de MALAPRADE :



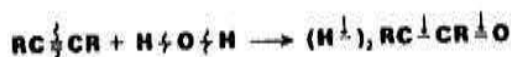
هـ - انطلاقاً من التفاعل العام :



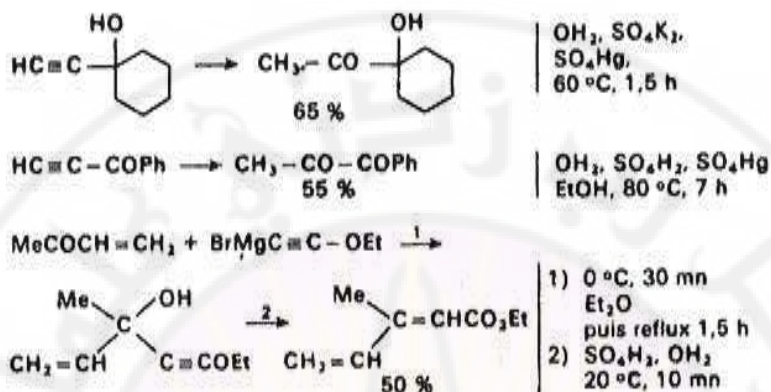
١ - انطلاقاً من التفاعل العام :



ز - انطلاقا من التفاعل العام :



الضم حسب ماركونيكوف : Addition MARKOVNIKOV :

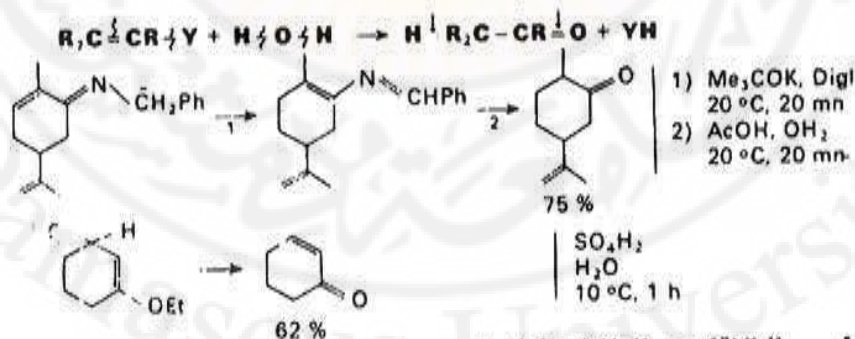


الضم على عكس ماركونيكوف :

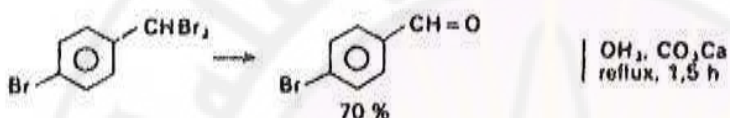
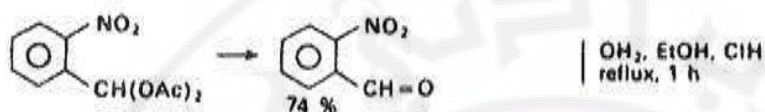
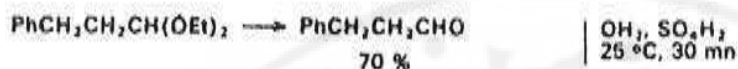
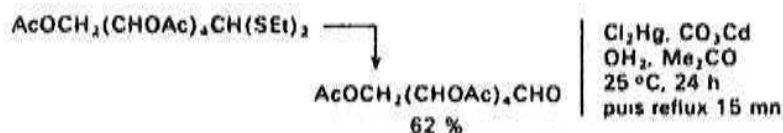
تفاعل براون :



ح - انطلاقا من التفاعل العام :

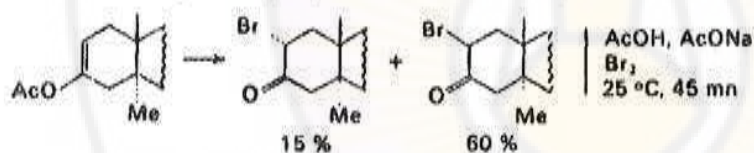
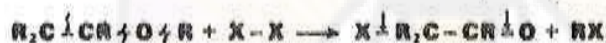


ط - انطلاقا من التفاعل العام :



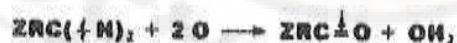
٢- التشكل من النمط $YR_2C-CR=O$

انطلاق من التفاعل العام :



٣- التشكل من النمط $ZRC=O$

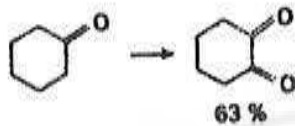
١- انطلاق من التفاعل العام :



استخدام فوق المنفئات :



— باستخدام SeO_2 —

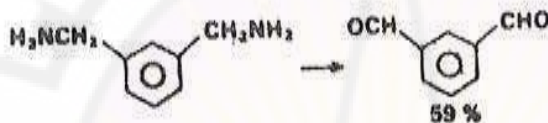


SeO_2 , OH_2
 Di , 6 h à 80°C
 puis 6 h à 25°C

ب — انطلاقا من التفاعل العام :



تفاعل سوميليت : Réaction de SOMMELET :

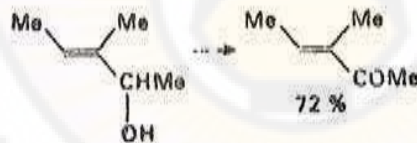


$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$, ClH
 OH_2 , AcOH
 reflux, 2,5 h

ج — انطلاقا من التفاعل العام :

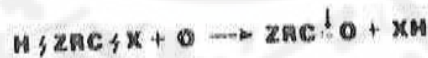


— باستخدام MnO_2 —

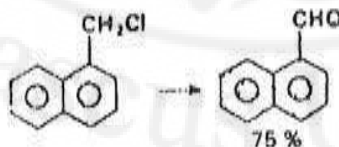


MnO_2 , EP
 25°C , 12 h

د — انطلاقا من التفاعل العام :

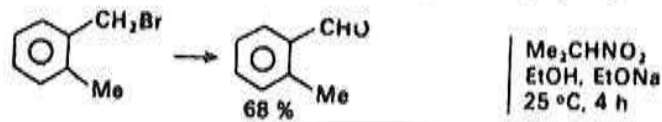


— تفاعل سوميليت :



$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$, AcOH ,
 OH_2 , reflux 2 h
 puis ClH , OH_2 ,
 reflux, 15 mn

— تفاعل شرسبات التروالكافات :

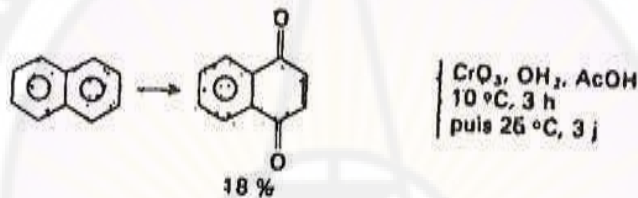


١ — التشكل من النمط $\text{O}=\text{C}(\text{RC}-\text{CR})=\text{O}$

انطلاقاً من التفاعل العام :

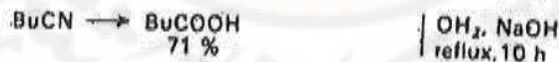
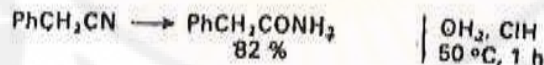


المثال :

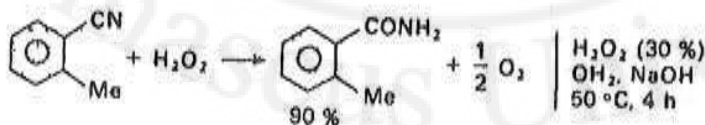


٢ — التشكل من النمط $\text{Y}-\text{RC}=\text{O}$

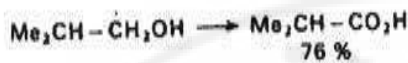
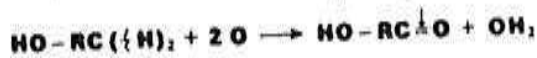
٢ — انطلاقاً من التفاعل العام :



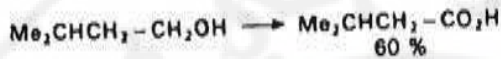
— تفاعل راديزسكي : Réaction de RADISZEWSKI



ب - انطلاقا من التفاعل العام :

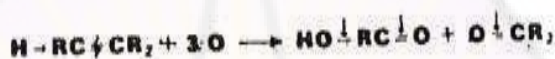


MnO_4K , OH_2 ,
 CO_2Na_2 , 5°C
5 h, puis
 25°C , 7 h

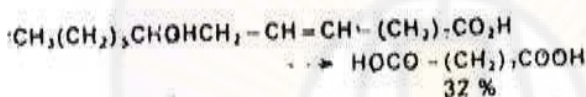


1) $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$,
 SO_4H_2 , OH_2
reflux 3 h
2) KOH , MeOH
reflux, 15 mn

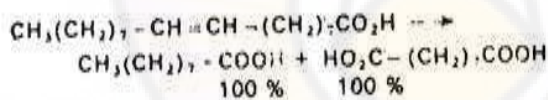
ج - انطلاقا من التفاعل العام :



- باستخدام فوق منغنات البوتاسيوم KMnO_4

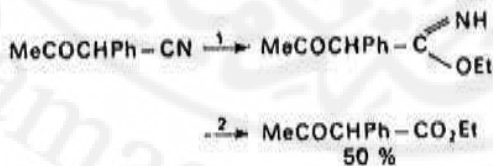
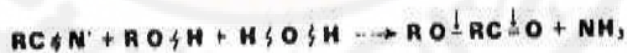


MnO_4K , KOH , OH_2
 75°C , 30 mn



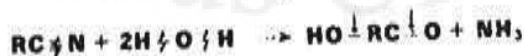
MnO_4K , IO_4Na , CO_2K_2
 OH_2
 20°C , 20 h

د - انطلاقا من التفاعل العام :

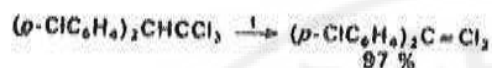


1) EtOH , HCl
 -10°C , 8 h
2) SO_4H_2 , OH_2 , Et_2O
 50°C , 30 mn

ه - انطلاقا من التفاعل العام :



٢- انطلاقا من التفاعل العام :



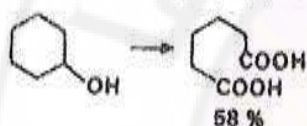
97 %



69 %

- 1) KOH, OH₂, DEG
reflux, 2 mn
- 2) KOH, DEG, OH₂
reflux, 6 h

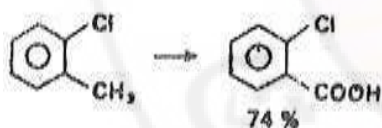
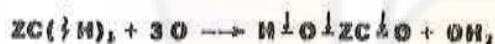
٣- انطلاقا من التفاعل العام :



58 %

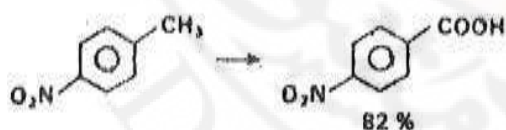
- NO₂H, OH₂, VO₂(NH₄)₃
80 °C, 6 h

١- التمثيل من النمط $VC(=O)$



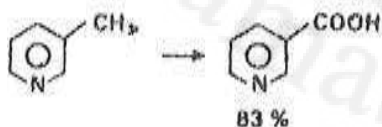
74 %

- MnO₂, K, OH₂
reflux, 4 h



82 %

- Cr₂O₃, Na₂, SO₄H₂,
OH₂, reflux, 3 h



83 %

- NO₂H, OH₂,
70 °C, 12 h

طرائق تشكيل الرابطة المزدوجة كربون - كبريت

من المعروف أن الكربون والكبريت لا يتيمان الى نفس الدور في الجدول الدوري ، وتكون الرابطة $C=S$ طاقيا أقل حظا من الرابطة $C=O$. تميل ثيوالكيتونات ، غير المستقرة بالظنين ، لاعطاء مركبات الإن تيول . وهكذا لا يكون تشكيل الرابطة المزدوجة يسيرا الا من أجل ثيوالاميدات وثنائي أرييل التيون .

يمكن أن تجري استبدالا نوكلوفيليا على الكيتونات بواسطة $SH^{\ominus}$ أو بواسطة P_2S_5 :



أو نقوم بتفاعل ضم نوكلوفيلي بواسطة $SH^{\ominus}$ على التريلات :



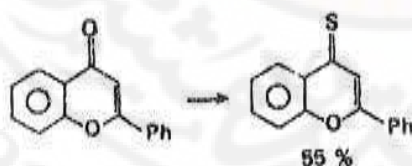
١- تفاعلات تشكيل الرابطة المزدوجة $C=S$ -

١- التشكل من النمط $R_2C=O$ -

٢- انطلاقا من التفاعل العام :



فعلى سبيل المثال : يؤدي فعل P_2S_5 على الكيتونات الى الثيونات الموافقة:

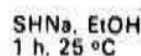
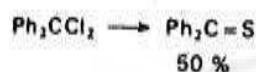
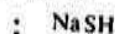


$P_2S_5, PhMe$
 $100^\circ C, 3.5 h$

ب - انطلاقا من التفاعل العام :



يمكن للمركبات ثنائية الهالوجين التوأمية أن تتحول الى ثيونات بواسطة:

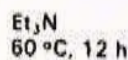
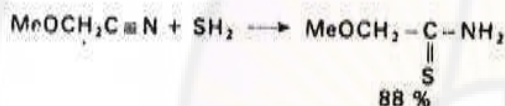


٢- التشكل من النمط $\text{YRC}=\text{S}$

أ - انطلاقا من التفاعل العام :



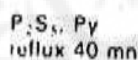
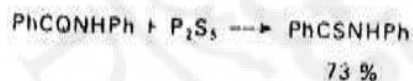
يؤدي تفاعل ضم H_2S الى النتريلات بواسطة الاسس الى ثيوالاميدات الموافقة :



ب - انطلاقا من التفاعل العام :



تقوم بعض الوظائف المشتقة من الحموض الكربوكسيلية الى المركبات الكبريتية الموافقة وذلك بفعل P_2S_5 . وهكذا نحصل مثلاً على ثيو الاميدات انطلاقا من التفاعل التالي :



* * *

الفصل الثالث

الاصطناع الكيماوي العضوي الكلي

المقدمة

ما كانت الكيمياء ، وبخاصة الكيمياء العضوية ، لتغدو علما صحيحا لو لم يسمح الاصطناع بتحضير عدد غير محدود نظريا من الانواع الكيماوية ، والتي مكنت دراستها من استنباط قوانين الكيمياء الحديثة ونماذجها . ولولا هذه القوانين وهذه النماذج لحافظت الكيمياء على صفة العلم الوصفي ، هذه الصفة التي ميزتها حتى بداية القرن العشرين وتكاد الآن أن تفقدها كليا .

إن أحد الجوانب الهامة للاصطناع في الكيمياء العضوية هو تحضير عدد كبير جدا من المركبات العضوية القزينة . وذلك باستخدام تفاعلات معينة . ولقد وجد الطلاب الاعزاء في دراستهم السابقة لمقررات الكيمياء العضوية أن الاصطناع العضوي قد حظي بالإضافة إلى ذلك بدور جاسم في دحض فرضية القوة الحية* .

هذا ويخدم الاصطناع العضوي الكثير من الأغراض منها أن الكيمائي العضوي النظري لابد أن يصطنع بعض المركبات وذلك لاختبار أو لبرهان صحة نظرياته . أما الكيمائي المهتم بالنواتج الطبيعية وتعيين صيغها الهائلة التعقيد فعليه البرهان على هذه الصيغ وذلك عن طريق اصطناعها من مركبات عضوية بسيطة ومعروفة التركيب . ونذكر هنا على سبيل المثال اصطناع مركبات الكوليسترول والمورفين والكلوروفيل ذوات التكوين المعقد، والتي أدت عمليات اصطناعها هذه إلى اكتشاف العديد من التفاعلات الهامة التي يمكن

« تخلق الكيمياء غرضها » أنها المقولة الشهيرة لبرتلو Berthelot التي تشير إلى أهمية الاصطناع في علم الكيمياء .

استخدامها بشكل عام في عمليات الاصطناع المختلفة ، كما أدت الى تطوير وتحسين الكثير من النظريات الكيماوية . واخيرا فان التكنولوجيا العالمية الحديثة تعتمد على الكيميائي العضوي لتصنيع الكثير من متطلبات العالم من الادوية والمقايير الحديثة واللدائن (البلاستيك) والاصبغة والمنظفات الصناعية والمبيدات الحشرية وغيرها من المركبات العضوية المختلفة . ويمكن للعلماء الكيميائيين في الوقت الحاضر التنبؤ ، وبشكل أولي ، عن المزايا والتأثيرات الشفائية لمركب ما ، حتى قبل تحقيق تصنيعه مخبريا ، ولهذا السبب تقوم الكثير من الشركات الكيماوية العالمية في اجراء البحوث لتصنيع عدد كبير من المركبات المعقدة الجديدة بقصد الاستفادة من خواصها المختلفة .

وهكذا يبدو الاصطناع الكيماوي العضوي كاكمل تعبير عن الكيمياء العضوية ، التعبير الأكثر نوعية ، لا بل انه تقنية لتجميع الذرات ، تقنية لا تجد مبررا لدراستها ، الا عند ممتحن الكيمياء . وهو ما عبر عنه « وودوارد Woodward : ان الاصطناع العضوي أخذ ومثير ، وقد يكون لا بل انه فن عظيم » .

ولابد قبل الخوض في دراسة الاصطناع الكيماوي الكلي ، من الاشارة الى ضرورة التمكن من دراسة الخطوط الرئيسية النظرية للكيمياء العضوية البنيوية والالكترونية ، التي تشكل قاعدة عريضة ومتمينة من المعلومات يمكن بواسطتها تفهم وربط الصفات الفيزيائية والكيماوية للمركبات العضوية بشكل منطقي سليم . ومن البدهي القول أن فهم هذه النظرية يمكننا من التنبؤ عن امكانية حدوث تفاعل كيماوي ما وتشكل المركب المطلوب .

ولابد للكيميائي العضوي الذي يريد تحويل مركب الى آخر أن يكون على علم تام بالتفاعلات العضوية العامة وتفصيلاتها وشروطها الدقيقة . واذا كان الامر أمر تحضير منتج طبيعي معقد أو مركب جديد ، فان الممارسة الذكية للاصطناع العضوي تفرض معرفة خواص المركبات العضوية ومعرفة آليات تفاعلات هذه

المركبات . فمن المنطقي والحالة هذه أن لا نشرع بدراسة الاصطناع الا بعد أن نحصل على هذه المعلومات .

ولابد للكيميائي العضوي من جهة أخرى أن يعتمد بصورة رئيسية على ذلك المدين الهائل من المعلومات المخبرية الدقيقة التي توصل اليها الكيميائيون في القرن الاخير . فاذا أراد أن يحول ، مثلا ، المركب A الى المركب Z ، وإذا كانت المعلومات النظرية المتوفرة لديه تشير الى امكانية تحقيق هذا التحويل في خطوة واحدة ، فعليه الفوص في المراجع الكيماوية والتفتيش عن الطريقة التي تم استخدامها في الماضي لتحقيق ما يشبه التحويل المطلوب . ومتى تم العثور عليها ، وجب عليه دراسة هذه الطريقة واجزاء بعض التعديلات في شروطها بحيث تصبح أكثر ملائمة لاصطناع المركب الجديد . وقد يجد ، في كثير من الحالات ، بأن المركب الجديد لم يتم اصطناعه مطلقا ، وأن بعض المركبات المشابهة قد جرى اصطناعها ، فقياسا على ماتم يستطيع تطوير استخدام تلك الطرق ، مع تعديلات بسيطة عند الضرورة ، لاصطناع مركبه الجديد .

ومن المعروف أن تحويل مركب ما A الى المركب Z قد يحتاج في أغلب الحالات الى أكثر من تفاعل واحد ، إذ أن اصطناع أي مركب عضوي من مركب آخر متوفر تجاريا أو مخبريا يحتاج عادة الى اجراء عدد من التفاعلات المختلفة لتحقيق المطلوب . وليس هذا مستغربا لاننا نستطيع كتابة عدد غير محدود من المركبات العضوية المختلفة ، بينما لا يوجد سوى ما يقرب من ٣ ملايين مركب عضوي معروف ، كما لا يمكن شراء أكثر من بضعة آلاف منها من المخابر والشركات العالمية .

يمكن وضع مخطط منطقي لاصطناع أي مركب عضوي ، هذا اذا كانت جزيئته لا تخالف أية قاعدة أساسية في تكوين وبنية المركبات العضوية ، اعتمادا على المركبات العضوية المعروفة والمتوفرة تجاريا . وقد يحتاج هذا المخطط في أغلب الحالات الى اجراء أكثر من تفاعل واحد ، بل الى سلسلة من التفاعلات المتتابعة ، ويعتمد هذا على شدة تعقيد المركب ووجود المركب الاول الذي تنطلق منه عمليات الاصطناع .

سنستعرض في هذا الفصل ، أمثلة نموذجية لبعض الاصطناعات الكيماوية العضوية التي تتطلب تحقيقها تجزئة عملية الاصطناع الى مراحل وخطوات جزئية ، يؤدي تجميعها للوصول الى المركب المراد تحضيره انطلاقا من أبسط المركبات المعروفة .

ولابد من الاشارة ، الى أن الغاية المرجوة ، هي أن يتمكن الكيميائي من الوصول الى غايته مستخدما من جهة أبسط الطرائق الممكنة ، وساعيا من جهة أخرى لأن يحصل على مركبه من المنتجات المتوفرة محليا ، ولا يخفى ما لذلك من فوائد كثيرة على الصعيد الاقتصادي .

١ — الاصطناعات التي تعتمد على تبدلات الزمر الوظيفية في المركبات الليفاتية

إن أبسط اصطناع عضوي هو ذاك الذي يحافظ فيه المركب العضوي على هيكله الكربوني ، أي بدون حصول زيادة أو نقصان في عدد ذرات الكربون التي تؤلف هيكله البنائي ، أو حصوله تبدل في مواقع ذرة أو ذرات الكربون ، أو تشكّل الحلقات أو انقسامها . ويشتمل هذا النوع من الاصطناع على تفاعلات الأكسدة والهدرجة والارجاع ، والاستبدال والجذب . ونورد فيما يلي بعض الأمثلة المستقاة من مركبات البوتان وحلقتي الهكسان

المثال - ١

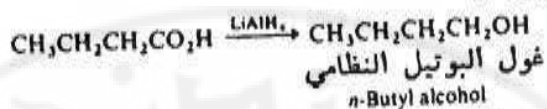
تحويل حمض الزبدية الى ن - بوتيل الامين :



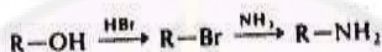
يلاحظ في التفاعل السابق ضرورة تحويل المجموعة CO (الكربونيل) الى المجموعة CH₂ . واعتمادا على المعلومات التي مرت معنا سابقا فإن ارجاع مجموعة الكربونيل في المجموعة الكربوكسيلية يمكن تحقيقها بطريقة

سهلة وعملية وذلك باستخدام مرجع LiAlH_4 ، ولذا فإن الطريقة الاولى التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار هي A :

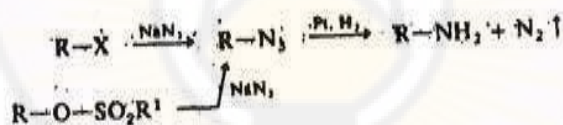
الطريقة A



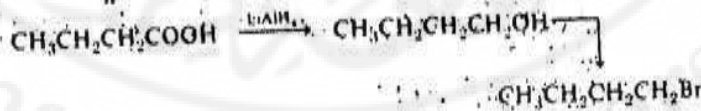
والخطوة الثانية هي تحويل الغول الاول R-OH الى الامين R-NH_2 ، وأول ما يتبادر الى الذهن الطريقة التالية :



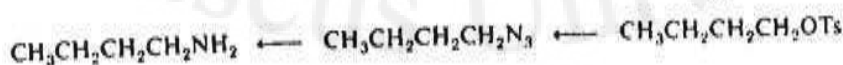
إلا أن هذه الطريقة غير مقبولة وذلك لحدوث تفاعلات الكلة اضافية للامين الاول وتشكيل مزيج من الامينات الاولى والثانوية والثالثية وملح الامونيوم الالكيلي الرابعي : R-NH_2 ، R_2NH ، R_3N ، $\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ، ومن ناحية أخرى ، فإن تحويل R-Br الى R-NH_2 يمكن تحقيقه بشكل غير مباشر عبر مركب الازيد : R-N_3



كما يمكن الحصول على مركب الازيد من تفاعل باراتولين سلفونات الغول $\text{ROSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ، ويكتب اختصاراً ROTs . وهكذا يمكن كتابة الطريقة A على النحو التالي :

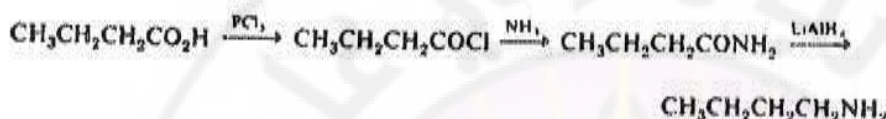


أو



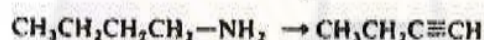
وتفضل الطريقه الاخرى B والتي تعتمد على ارجاع مجموعه الكربونيل في آخر مراحل الاصطناع ، خاصة وأن الاميدات يمكن ارجاعها الى الامينات بمرجع LiAlH_4 . اذا فالخطوة الاولى هي تحويل الحمض الى اميد عبر كلوريد الحمض :

الطريقة B

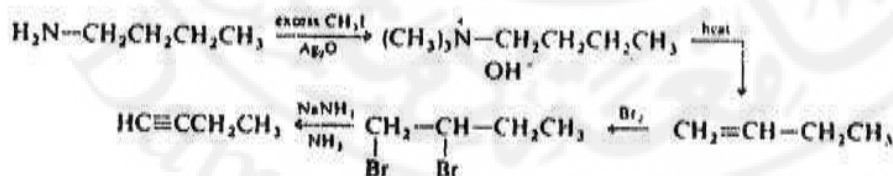


المثال - ٢

تحويل ن - بوتيل الامين الى البوتين - ١ :

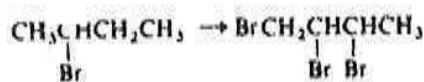


يمكن اصطناع الالكين المطلوب من الالكين (البوتين - ١) وذلك باضافة البروم للمركب الاخير ، ثم نزع جزيئين من HBr . الا أن تحويل الامين الاولي الى أولفين لا يمكن تحقيقه بنزع جزيء النشادر . غير أن هذه الصعوبة يمكن التغلب عليها باستخدام المثيلة الشاملة exhaustive methylation للامين وتحويله الى هيدروكسيد ثلاثي ميثيل الامونيوم ومن ثم اجراء تفاعل هوفمان Hofmann ونزع ثلاثي ميثيل الامين .

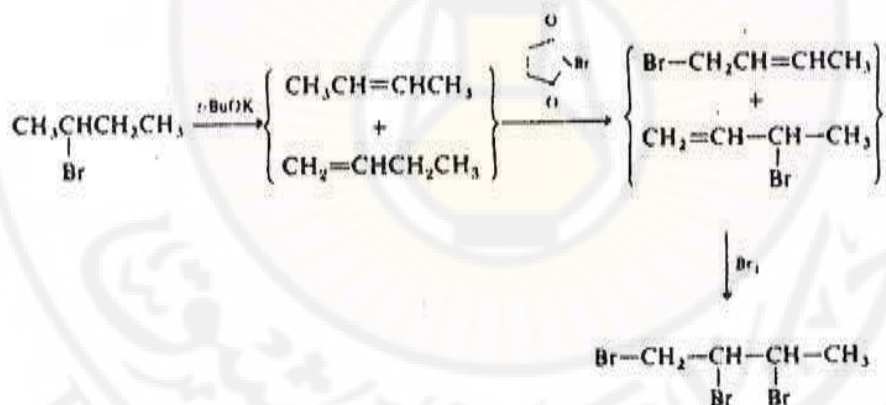


المثال - ٣

تحويل ٢-بروم البوتان الى ١،٢،٣- ثلاثي بروم البوتان :

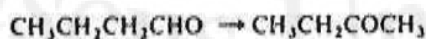


من المعروف أن ذرتي الكربون C-1 و C-3 غير منشطتين بوجود ذرة البروم على الكربون C-2 ، ولذا لا يعتبر تفاعل البرومة طريقة عملية لتشكيل المركب المطلوب . ومن الواضح إذا أن ذرات الكربون الثلاث C-1 و C-2 و C-3 يجب أن تصبح قسما من مجموعة وظيفية في مركب وسطي ، أو أن يجري تنشيطها بفعل هذه المجموعة الوظيفية . يمكن لمركب البوتن - ٢ (سهل التحضير من ٢-بروم البوتان بنزع HBr) أن يقوم بدور المركب الوسيط ، لأن الكربون C-1 فيه هو على شكل مجموعة متيل أليلية ولذا يمكن برومتها بسهولة . ويؤدي بعدئذ إضافة البروم للرابطة الثنائية في مركب ١-بروم - ٢-البوتن إلى تشكيل المركب المطلوب :

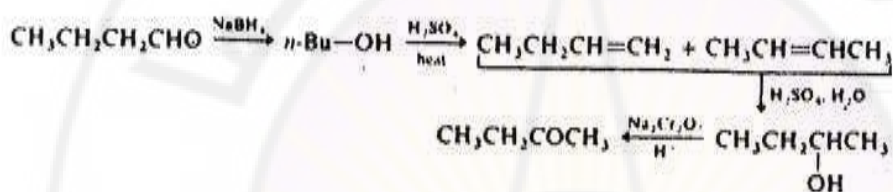


{ المثال - ٤

تحويل البوتيرالدهيد إلى البوتانول - ٢

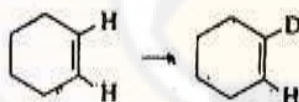


يتضمن هذا التحويل تغيراً في أكسدة ذرتي الكربون C-1 و C-2 • ويمكن تحقيق هذا عن طريق مركب وسطي يشكل فيه C-1 و C-2 جزءاً من جملة غير مشبعة • ومن الواضح أن البوتن - 1 يمكن أن يكون المركب الوسطي المطلوب حيث يمكن ادخال ذرة الاكسجين الى C-2 بالاماهة • ويمكن تحقيق عدم الاشباع بتفاعل نزع جزئي الماء مثلاً • والجدير بالذكر أن البوتن - 1 يمكن أن يتحول جزئياً الى البوتن - 2 في الوسط الحمضي ، الا أن هذا التحويل لا يؤثر على سير التفاعل لان كلا المتساكين الاوليين يعطيان الفول نفسه ، الامر الذي يمكننا من استخدام مزيج المتساكين :



المثال - ٥

تحويل حلقي الهكسن الى حلقي الهكسن - 1 - d

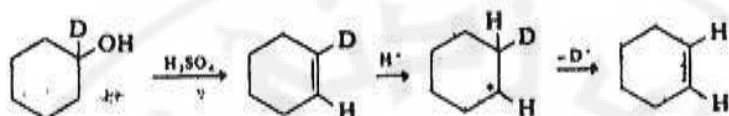


يمثل هذا المثال اصطناع مركب بسيط موسوم بعنصر الدوتيريوم في موضع محدد • ولقد استعملت مثل هذه المركبات كثيراً في دراسات الطنين النووي المنطيسي NMR وفي تحديد أنماط التفكك بواسطة مطيافية الكتلة •

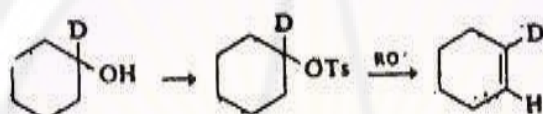
ولتحقيق هذا الاصطناع من المفضل البدء بالمركب الاخير المراد اصطناعه الرجوع خطوة بخطوة الى الوراء • والسؤال الذي يجب الاجابة عليه يتعلق اصطناع المركب الاخير من المركب الذي يسبقه • ويشكل هذا المثال عامة مفيدة لمعالجة طرق اصطناع المركبات العضوية الشديدة التعقيد •

يحتوي حلقي الهكسن المراد اصطناعه على ذرة دوتيريوم واحدة ، بينما

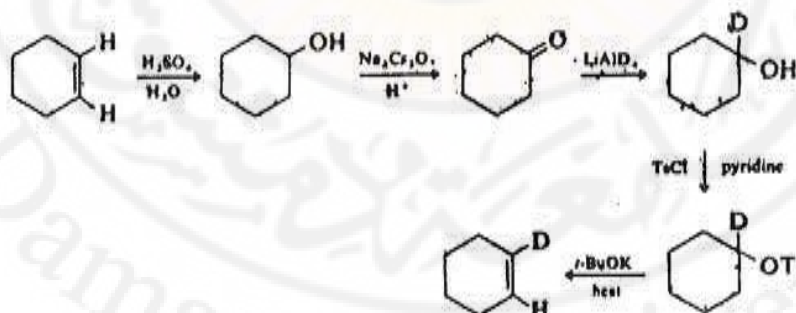
يحتوي على ذرات هيدروجينية طبيعية أخرى • ويمكن الحصول على هذا المركب بنزع جزيء من الماء من حلقي الهكسانول-1-d • ولا يمكن استخدام طريقة نزع الماء بالوسط الحمضي وذلك لأنها تسبب خسارة ذرة الدوتيريوم :



ولذا لابد من نزع جزيء الماء في وسط لا حمضي وذلك عن طريق اصطناع مشتق توسيلات الغول ثم معالجته بقلوي شديد :



ويمكن اصطناع حلقي الهكسانول-1-d من مركب حلقي الهكسانون بأرجاعه بواسطة دوتيريوم الليثيوم والالمنيوم المتوفر تجارياً • ويمكن الرجوع خطوة أخرى إلى الوراء، ويلاحظ فيها تحويل حلقي الهكسن الطبيعي إلى حلقي الهكسانون. • وأخيراً فإن حلقي الهكسانول المتشكل من اعادة حلقي الهكسن هو المركب الوسطي المطلوب • يمكن إذا معالجة هذا الاصطناع بالتفاعلات التالية:

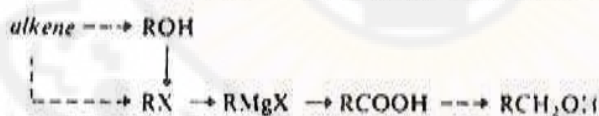


٢- الاصطناعات التي تعتمد على طرائق تطويل وتقصير السلاسل الكربونية بذرة واحدة من الكربون

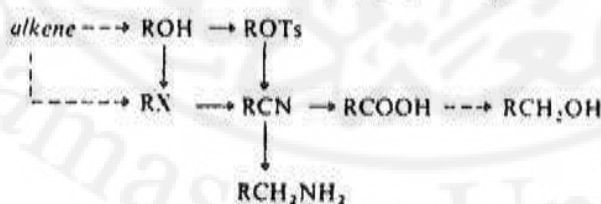
سنعالج في هذه الفقرة بعض التفاعلات البسيطة التي يمكن الاستفادة منها في تطويل أو تقصير السلسلة الكربونية للمركبات العضوية التي تحتوي على زمر وظيفية معينة . ونذكر على سبيل المثال المركبات البسيطة التي تتصل فيها إحدى ذرات الكربون بزمرة ألدهيد أو هيدروكسيل أو كيتون ، والتي يمكن بواسطتها إضافة ذرة واحدة من الكربون إلى السلسلة وذلك عن طريق شاردة السيانيد أو ثنائي أوكسيد الكربون . ونظرا لأن مجموعتي الكربوكسيل والسيانيد يمكن إرجاعهما بسهولة بواسطة هيدريد الليثيوم والاليوم ، فإن إدخال هاتين الزمرتين يعادل بشكل غير مباشر لإدخال $-CH_2OH$ أو $-CH_2NH_2$.
وأخيرا فإن طريقة اصطناع Arndt-Eistert لتطويل السلسلة الكربونية بذرة واحدة يمكن استخدامها وذلك عن طريق مركب ديازوالميثان . وتجد فيما يلي ملخصا لمثل هذه التحولات :

(يجب على الطالب إضافة العوامل والشروط المستعملة واللازمة لإجراء كل تفاعل في هذه التفاعلات وجميع التفاعلات المذكورة في بقية هذا الفصل) .

٢-١- اصطناع الحموض بطريقة غرينيار* :



٢-٢- اصطناع الحموض بطريقة النتريل :



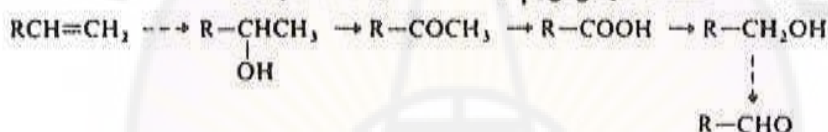
* يدل السهم المقطع على أن التحول المطلوب قد يحتاج إلى أكثر من تفاعل أو خطوة واحدة .

٢-٤ — اصطناع الحموض بطريقة أرندت — Arndt-Eistert

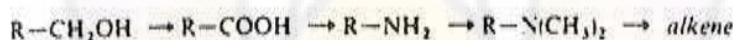


قد تكون أسهل الطرق لانتزاع ذرة كربون واحدة من السلسلة الكربونية تطبيق تفاعل الهالوفورم على الكيتونات الميثيلية ، وخسف الحموض الكربوكسيلية وتحويلها الى الامينات بواسطة تفاعل شميدت Schmidt أو كورتيس Curtius أو هوفمان Hofmann . ونبين فيما يلي هذه التفاعلات بشكل مختصر .
وتدل الاسهم المتقطعة على تفاعلات مألوفة قد تحتاج الى أكثر من خطوة واحدة .

٢-٤ — خسف الهالوفورم : Haloform Degradation



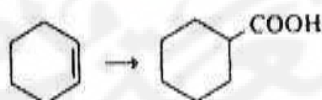
٢-٥ — خسف الحمض الى أمين : Acid-to-Amine Degradation



واليك بعض الامثلة التي تستعمل فيها التفاعلات المذكورة اعلاه :

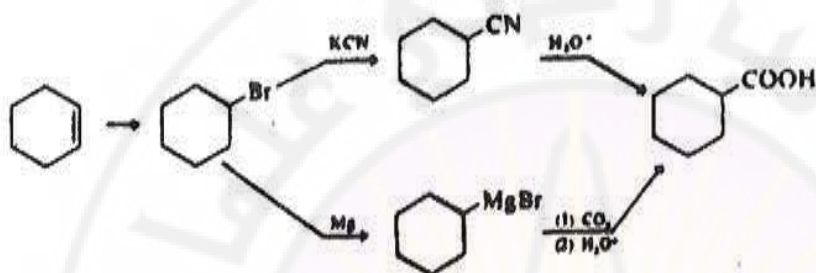
المثال - ١

تحويل حلقي الهكسن الى حمض كربوكسي حلقي الهكسان



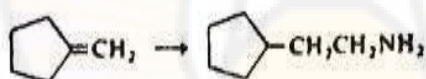
تحتوي مجموعة الكربوكسيل على ذرة من الكربون وهي التي يجب اضافتها الى الاولفين المبتدأ به . وزمرة الكربوكسيل هذه يمكن ادخالها بواسطة تفاعل غرينيار أو بواسطة النتريل انطلاقا من المركب الهالوجيني وهو بروميد حلقي

الهكسيل مثلا ، الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل بروميد الهيدروجين مع حلقي الهكسن . والجدير بالذكر أن بروميد حلقي الهكسيل هو مركب هالوجيني ثانوي ولذا فإن تحويله الى مركب النتريل سيتصاحب مع تفاعل نزع HBr وتكوين كمية لا بأس بها من حلقي الهكسن ، ولذا يفضل استعمال تفاعل غرينيار في هذه الحالة .



المثال - ٢

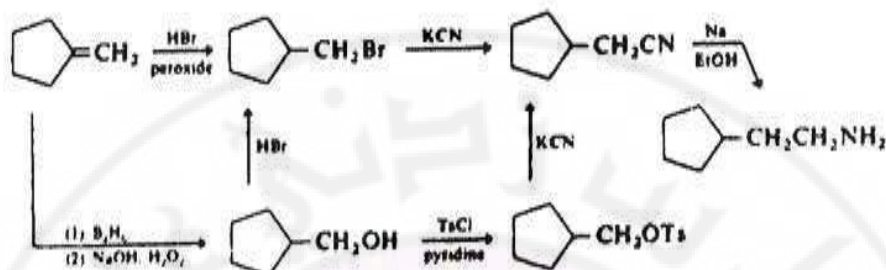
تحويل مركب ميثيلين حلقي البنتان الى ٢ - حلقي بنتيل اثيل الامين



لتحقيق هذا التحول لابد من اضافة ذرة كربون تتصل بمجموعة الامين وبما أن المجموعة $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ يمكن الحصول عليها بسهولة عن طريق ارجاع المجموعة $-\text{CN}$ لذا فإن المشكلة التي يجب حلها تكمن في طريقة اصطناع سيانيد حلقي بنتيل الميثيل .

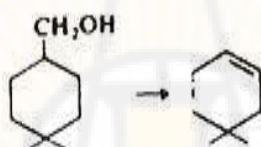
ويمكن اصطناع المركب الاخير بسهولة من مركب البروميد الموافق الا أن هذا المركب لا يمكن اصطناعه عن طريق اضافة HBr الى مركب ميثيلين حلقي البنتان ، لان قاعدة ماركونيكوف تحتم تشكل المركب المتساكب الآخر . ولتحقيق تشكيل المركب المطلوب لابد من اضافة HBr الى المركب الاوليفيني بوجود فوق الاكاسيد . كما أنه يمكن تحقيق اضافة عكسية لقاعدة ماركونيكوف وذلك عن

طريق اجراء تفاعل B_2H_6 مع الاوليين ومن ثم الاكسدة القلوية بواسطة H_2O_2 ويمكن تحويل مركب حلقي بنتيل الميثانول الناتج الى مشتقه الترييلي إما عبر مركب البروميد الموافق أو عبر مشتق التوسيل .

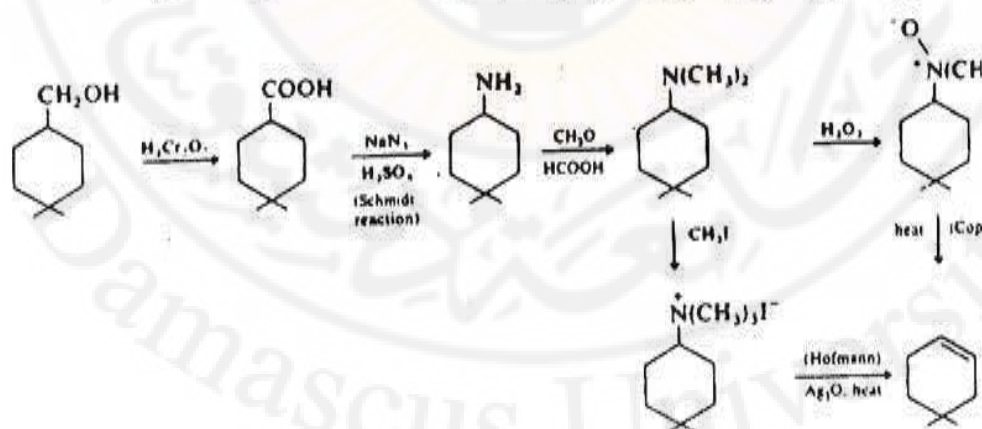


المثال - ٣

تحويل ١١١ - ثنائي ميثيل حلقي هكسيل الميثانول الى ١١١ - ثنائي ميثيل حلقي الهكسن :



يمكن انتزاع المجموعة $-CH_2OH$ بشكل جيد باكسدتها أولاً الى مجموعة الكربوكسيل التي يمكن بالتالي نزعها بسهولة . أما الحمض الناتج $R-CO_2H$



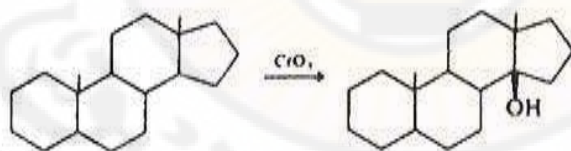
فيمكن تحويله الى الامين $R-NH_2$ باحدى الطرق الثلاث المعروفة (شيدت
أو كورتبوس أو هوفمان) • وبما أن المركب لا يحتوي على زمرة حساسة تتأثر
بحمض الكبريت ، لذا فإن طريقة شيدت هي الأسهل والأفضل •

وتؤدي مثيلة المركب الاميني الناتج الى تشكل ثنائي متيل الامين الذي
يمكن خسفه الى مركب الالكين المطلوب إما بواسطة تفاعل هوفمان أو كوب Cope

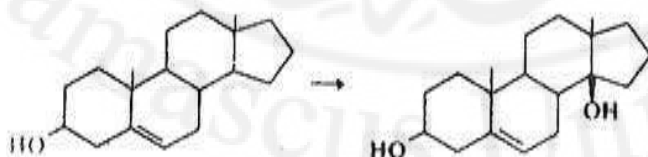
٣- الاصطناعات التي تعتمد على استخدام المجموعات الواقية

يمكن تحقيق الكثير من التحولات في المركبات العضوية التي تتميز
بصعوبتها أو بكونها مستحيلة وذلك عن طريق استخدام المجموعات الواقية •
فوجود عدد من الزمر الوظيفية في المركب العضوي يسبب الكثير من التعقيد في
رسم طريقة تحويله الى المركب المطلوب ، ويبدو هذا واضحا كل الوضوح عند
وجود زميرتين أو أكثر في المركب يمكنهما الدخول في تفاعلات مع نفس المواد •
ونذكر على سبيل المثال تفاعل العوامل المؤكسدة كبرمنغنات البوتاسيوم أو ثلاثي
أكسيد الكروم مع الروابط الاولينية كما تتفاعل أيضا مع الزمر الوظيفية الاخرى
كزمرة الهيدروكسيل الاولى والثانية والزمرة الالدهيدية وغيرها •

ونذكر على سبيل المثال التفاعل التالي الذي يعطي مردودا حسنا من
المركب المطلوب :

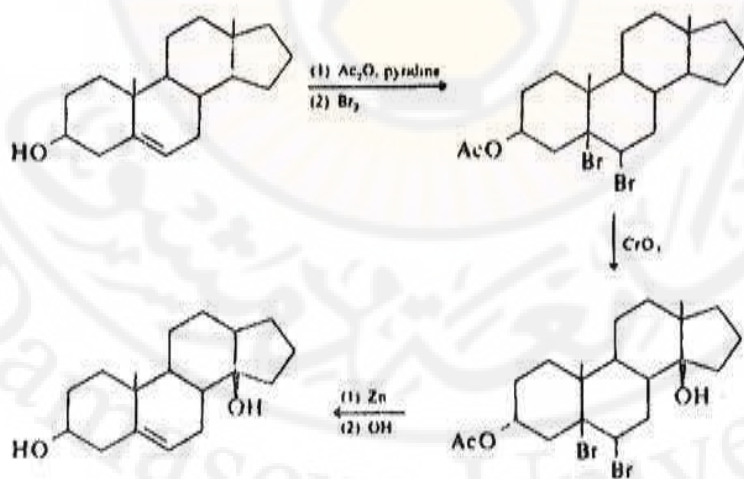


أما اذا أردنا إجراء التفاعل التالي وبالطريقة نفسها :



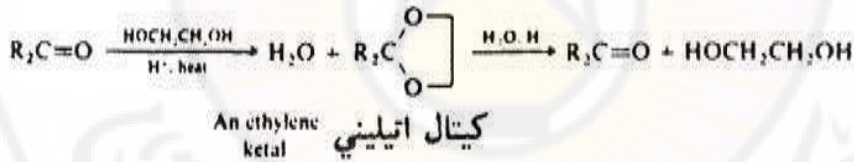
والتي تحقق أكسدة ذرة الكربون الثالثة مع الحفاظ على الرابطة المزدوجة ،
والزمرة الهيدروكسيلية فسوف نواجه الكثير من الصعوبات • ان أكسدة
الزمرة الهيدروكسيلية في آن واحد مع أكسدة ذرة الكربون الثالثة ليس بالامر
الخطير ، وذلك لان الزمرة الكيتونية التي تتشكل في المركب الجديد يمكن
ارجاعها الى الزمرة الهيدروكسيلية بهيدريد الليثيوم والالنيوم LiAlH_4 •
إلا أن الصعوبة الحقيقية تكمن في كون الرابطة الثنائية أسهل أكسدة من الكربون
الثالثي ويؤدي الى انشطاره وإلى تحوله إلى نواتج لا يمكن اعادتها مجددا إلى
الشكل المطلوب الذي يحتوي على الرابطة المزدوجة • الا أن هذا التبديل يمكن
تحقيقه بمرودود حسن وذلك بحماية الزمرة الوظيفية بتحويلها إلى الايسينات
وحماية الرابطة الثنائية أيضا بتحويلها إلى شكل غير فعال يمكن اعادته إلى شكله
الاول بعد انتهاء عملية الاكسدة •

ولتحقيق الغاية الاخيرة يمكن اشباع الرابطة الثنائية بذرتين من البروم
حيث يتشكل البروميد الثنائي والذي يمكن طرد ذرتي البروم منه بواسطة مسحوق
الزنك • إن ادخال ذرتي البروم إلى الرابطة المزدوجة يجعله صامدا تجاه
المؤكسدات • ولذا يمكن كتابة المخطط التالي لاصطناع المركب المطلوب :

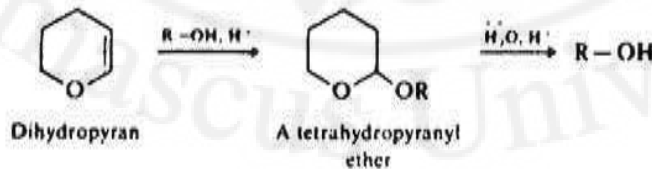


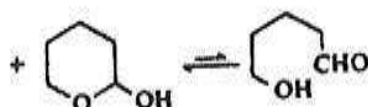
وقد أدى اكتشاف عدد من عوامل الأكسدة الجديدة خلال السنوات الأخيرة الى تقليل أهمية هذا النوع من الحماية ، إلا أنها مازال قيد الاستعمال في بعض الحالات ومنها المثال السابق .

تتميز مركبات الأسيتال والكيثال بكونها إيترات خاصة ، تختلف كل الاختلاف عن المركبات الغولية والكربونية التي تشتق منها ، ولذا تكون مركبات الأسيتال والكيثال ، شأنها شأن الإيترات الاعتيادية ، خاملة تجاه القلويات الشديدة وكواشف غرينيار والهيدريدات المعقدة وعوامل الأكسدة . إلا أنها ، على نقيض الإيترات الاعتيادية ، تتميز بسهولة تفككها بالحموض الممددة الى الأغوال والمركبات الكربونية التي نشأت عنها . ولذا ، فليس مستغربا استخدام مركبات الأسيتال والكيثال لحماية الزمر الغولية والالدهيدية والكربونية من تأثير الكثير من العوامل في التفاعلات الكيميائية . ويمكن إعادة تكوين هذه الزمر بعد انتهاء التفاعلات وذلك عن طريق الاماهة الحمضية لمشتقات الكيثال وتحويلها مجددا الى الزمر السابقة بعد زوال الخطر من تأثيرها بالعوامل . ونذكر مركب غليكول الاثيلين الشائع الاستعمال لحماية مجموعة الكربونيل في الالدهيدات والكيثونات :



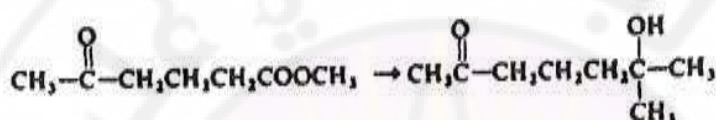
يستخدم مركب ثنائي هيدرو البيران (وهو ايتراينولي) المتوفر تجاريا بشكل رئيسي لحماية المجموعة الهيدروكسيلية الغولية . وتتم اضافة الغول الى ثنائي هيدرو البيران بوجود كمية ضئيلة من الحمض حيث يتشكل الناتج وهو مركب الاسيتال .



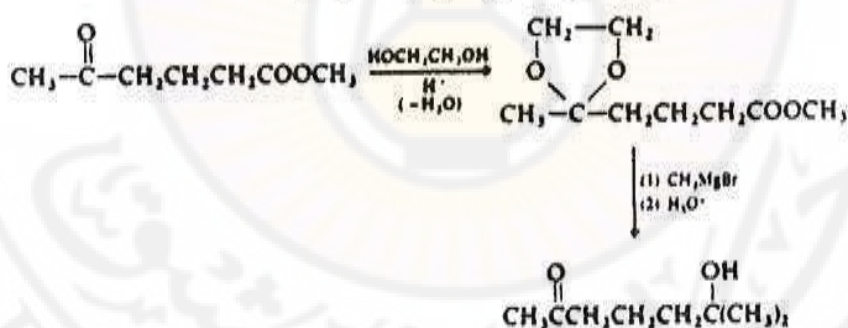


المثال - ١

تحويل مركب ٥ - اوكسو هكسانوات المثيل الى ٦ - هيدروكسي - ٦ -
متيل الهبتانول - ٢ :

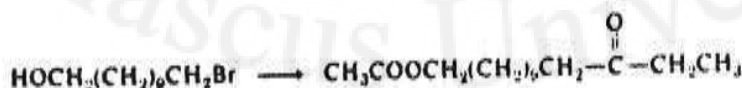


من الواضح أنه يجب اضافة كاشف متيل غرينيارد الى مجموعة الاستر
لتحقيق الفرض . إلا أن المشكلة تكمن في استعالة اضافة كاشف غرينيارد الى
مجموعة الاستر بوجود مجموعة الكربونيل الاكبر فعالية والتي تسبب حدوث
تفاعل اضافة الى الكيتون . ويمكن تلافي هذه المشكلة الهامة عن طريق حماية
مجموعة الكربونيل بتحويلها الى مجموعة كيتال :

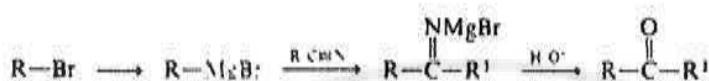


المثال - ٢

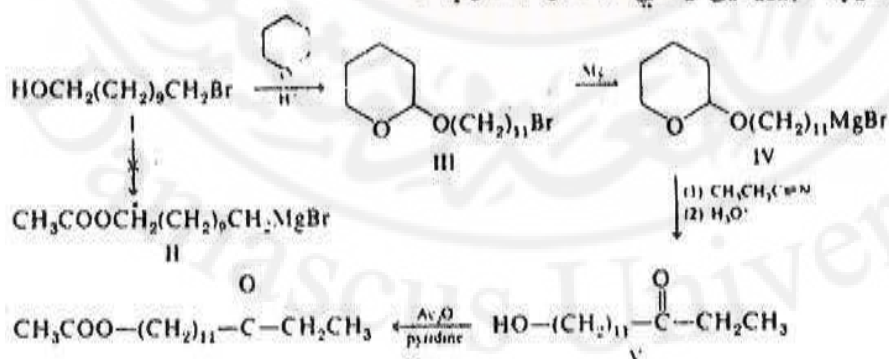
تحويل ١١ - بروم الانديكانول - ١ الى ١٤ - اسيبتوكسي التتراديكانون - ٣



يمكن في كثير من الاحوال اصطناع الكيتون عن طريق اضافة كاشف غرينيارد الى النتريل أو كلوريد الحمض أو الاميد :



والجدير ذكره أن هناك استعالة في تحويل مركب بروم الغول السابق ذكره الى كاشف الغرينيارد ، وذلك لان الكاشف الاخير يتفاعل مع المجموعة الهيدروكسيلية . ويمكن القول بشكل آخر أن $(RMgX)$ و (ROH) لا يمكن وجودهما سوياً في نفس الجزيء بدون حدوث تفاعل بينهما في الجزيء نفسه أو ما بين جزيئين مستقلين . كما أن الجزء الفعال في كاشف غرينيارد لا يمكن وجوده في نفس الجزيء أو الوسط مع أغلب المجموعات الوظيفية ، نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر R_2NH وجميع أنواع الكربونيل و RCN . ويتبين من هذا استعالة تطبيق الحل البسيط والمباشر لاصطناع المركب المذكور بأسئلة 1 ومن ثم تحويل مركب بروم الاستر الى كاشف غرينيارد (II) . ومن ناحية أخرى فإن بروم الغول (I) يتفاعل بسهولة مع مركب ثنائي هيدرو البيران بوجود وسيط حمضي (حمض بارا - تولوين السلفونيك مثلاً) فيتشكل ايترباعي هيدرو البيرانيل (III) الذي يمكن تحويله بسهولة الى كاشف غرينيارد (IV) ، كما أن تفاعل كاشف غرينيارد مع البروبيونتريل يعطي ، بعد الاماهة ، النتريل الكيتوني (V) . وأخيراً فإن تفاعل المركب الاخير مع بلاماء حمض الخل في مذيب البيريدين يعطي الاستر المطلوب .



٤- طرائق الاصطناع التي تعتمد على التحولات البسيطة في زمر المركبات العطرية

يمكن القول بشكل عام بأن ادخال الزمر الوظيفية في الحلقة العطرية واحداث التبدلات المختلفة في هذه الزمر يحتاج الى تفاعلات تختلف عن تلك التي تستعمل بشكل عام في المركبات الاليفاتية والحلقية غير العطرية . وعلى سبيل المثال ، فان الهاليدات الاليفاتية ، وبشكل خاص البروميدات ، كثير الاستخدام في عمليات الاصطناع وذلك لان معظمها تدخل في تفاعلات استبدال بواسطة الكثير من العوامل النوكليوفيلية . إلا أن مركبات البروم العطرية ، وعلى العكس من هذا ، شديدة الخمول تجاه مثل هذه التبدلات ، إلا في بعض الحالات الخاصة التي يمكن فيها تنشيط ذرة الهالوجين بواسطة مجموعة شديدة السحب الالكتروني توجد في موقع الاورتو أو البارا .

ولذا فان استخدام مركبات البروم العطرية ينحصر في اصطناع كواشف غرينيار العطرية ، مع الاخذ بعين الاعتبار بأن المجموعة الفعالة $Ar-MgBr$ لا يمكن وجودها مع أغلب المجموعات اخرى في نفس الحلقة العطرية ، باستثناء المجموعات الالكيلية والاريلية ، والايترات ، وذرات الكلور والفلور عندما تتواجد في موقعي الميتا والبارا .

إن من أهم الزمر القابلة للتحويل في الاصطناع العطري هي زمرة الامين الاولى والتي يمكن ادخالها بسهولة الى الحلقة العطرية بتفاعل النترجة ومن ثم ارجاع مجموعة النترو . ولمجموعة الامين الاولى فائدة أخرى هي تنشيط الحلقة العطرية وتسهيل ادخال الزمر الاخرى فيها . كما أن مجموعة الامين الاولى يمكن ديازتها بسهولة ومن ثم استبدالها بالكثير من الذرات والمجموعات مثل H, OH, CN, F, Cl, Br, I . وقد يبدو تحويل المجموعة NH_2

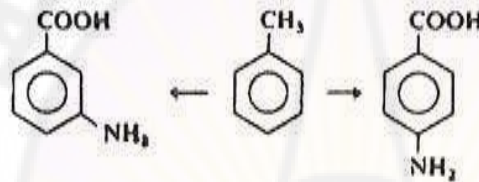
الى H سخيفا ، لأول وهلة ، إلا انه يمكننا من اصطناع الكثير من المركبات التي تحتوي على زمر في مواقع محددة في الحلقة وبأشكال مخالفة لقواعد التوجيه . ولهذا الغرض يجري ادخال مجموعة NH_2 الى الحلقة ويستفاد من

تأثيرها التوجيهي والتنشيطي للحلقة ، ثم يتم انتزاعها بعد أن تكون قد قامت بواجبها المطلوب .

إن أحسن وأسهل طريقة لوصل السلسلة الألكيلية مع الحلقة العطرية تعتمد على تفاعل الاسللة (فريدل - كرافت) ومن ثم ارجاع المركب الكيتوني الناتج . ولا تستخدم عادة الاسللة المباشرة بسبب حدوث تفاعلات ثانوية ، وهذا ما نجده في أحد الأمثلة التالية :

المثال - ١

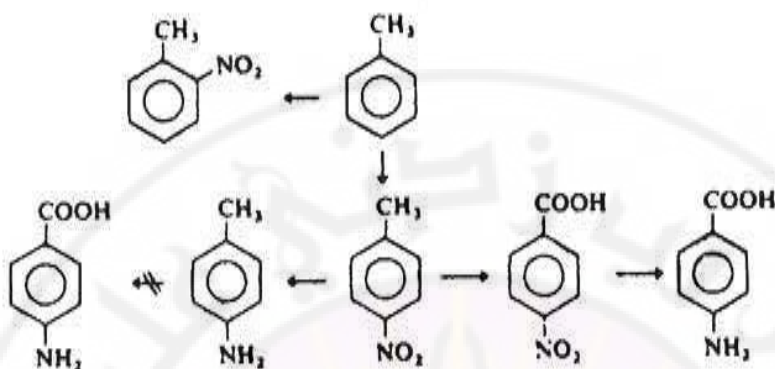
تحويل التولوين الى حمض ميتا-امينو البنزويك وحمض بارا-امينو البنزويك



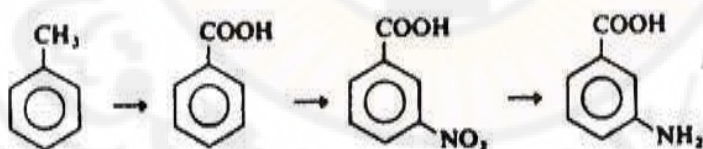
إن الطريق لهذين التحويلين الذي يبدو منطقيا هو بتحويل مجموعة الميثيل الى مجموعة كربوكسيل بالأكسدة ، ومن ثم ادخال مجموعة الامين بتفاعل النترجة ومن ثم بالارجاع . والمهم هو أن حصلنا على أي من المتماكبات يعتمد في الدرجة الاولى على ترتيب التفاعلات الكيميائية التي سنقوم بها . فالنترجة المباشرة للتولوين ستؤدي حتما الى تشكل مزيج من متماكبين هما أورثو-ترو التولوين السائل و بارا-ترو التولوين الصلب . ويمكن فصل الاول عن الثاني بسهولة تامة . وتؤدي أكسدة بارا-ترو التولوين بواسطة حمض الكروميك الى تشكل حمض بارا-ترو البنزويك الذي يمكن ارجاعه بسهولة الى حمض بارا-امينو البنزويك بواسطة كلوريد القصديري أو بالوساطة .

والجدير بالذكر أن الطريق البديل والذي يعتمد على ارجاع بارا-ترو التولوين الى بارا-تولويدين وأكسدته الى حمض بارا-امينو البنزويك لا يمكن استخدامه مطلقا وذلك لان الحلقة العطرية في اريل الامين ، كمركب بارا - التولويدين هي أسهل أكسدة بكثير من أكسدة المجموعة الألكيلية التي تتصل

بها ، ويشكل بالتالي عددا من المركبات المختلفة منها أصبغة معقدة متعددة الحلقات ومركبات الكينون ، كما تتحطم الحلقة البنزينية الى مركبات أصغر حجما .

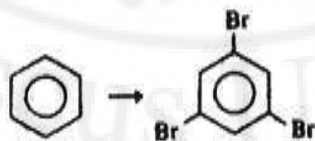


وباستخدام نفس التحليل المنطقي السابق يمكن التوصل الى أن حمض ميتا-امينو البنزويك لا يمكن الحصول عليه عن طريق أكسدة ميتا - التولويدين بل بارجاع حمض ميتا-تترو البنزويك الذي يمكن تحضيره بأكسدة ميتا-تترو التولوين . إلا أن المشكلة تكمن في أن ميتا-تترو التولوين لا يتشكل إلا بكميات ضئيلة جدا عند تترجة التولوين ، الامر الذي يحتم علينا أكسدة مجموعة الميثيل التي توجه الى موقعي الاورثو والبارا في مركب التولوين . إن حمض البنزويك الناتج يحتوي على مجموعة كربوكسيل توجه دخول الزمر الثانية ، ومنها زمرة النترو ، الى موقع الميتا حيث يتشكل حمض ميتا-تترو البنزويك .

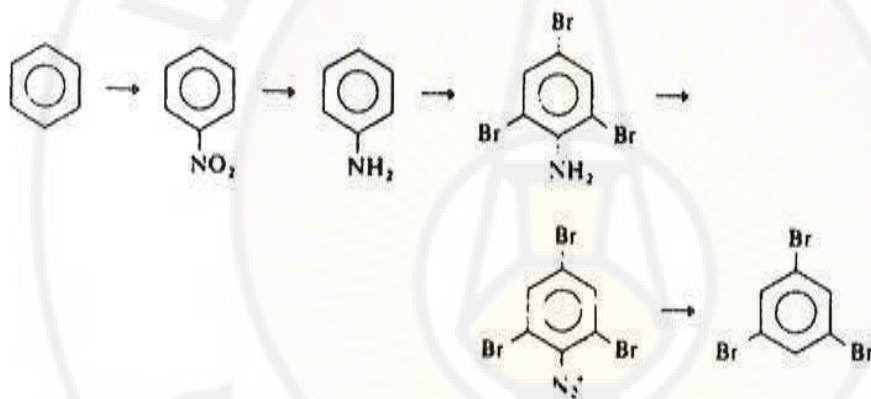


المثال - ٢

تحويل البنزن الى ١،٣،٥ - ثلاثي بروم البنزن :

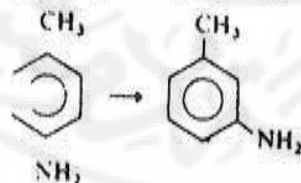


ويبدو لأول وهلة أن هذا التحويل يمكن أن يتم بسهولة بتفاعل الاستبدال،
 إلا أن الأمر أصعب من هذا بكثير وذلك لأن ذرة البروم توجه الدخول إلى
 مواقع الأورثو والبارا، مما يحتم تشكل مركب ٤،٢،١ - ثلاثي بروم البنزن
 بشكل رئيسي. ولا يمكن دخول ذرات البروم في الحلقة وتوضعها في مواقع
 الميتا بالنسبة لبعضها بعضا إلا بوجود مجموعة قوية التوجيه إلى مواقع الأورثو
 والبارا، كمجموعة الهيدروكسيل أو الأمين. ويتحقق هذا الغرض بسهولة تامة
 عن طريق مجموعة الأمين في مركب الأنيلين. وبعد أن يتم دخول ذرات البروم
 الثلاث في مواقع الميتا بالنسبة لبعضها بعضا يمكن نزع مجموعة الأمين عن الحلقة
 عن طريق الديأزة والارجاع بحمض تحت الفوسفوري H_3PO_2 . أما اصطناع
 الأنيلين من البنزن ففضية في غاية السهولة :



المثال - ٣

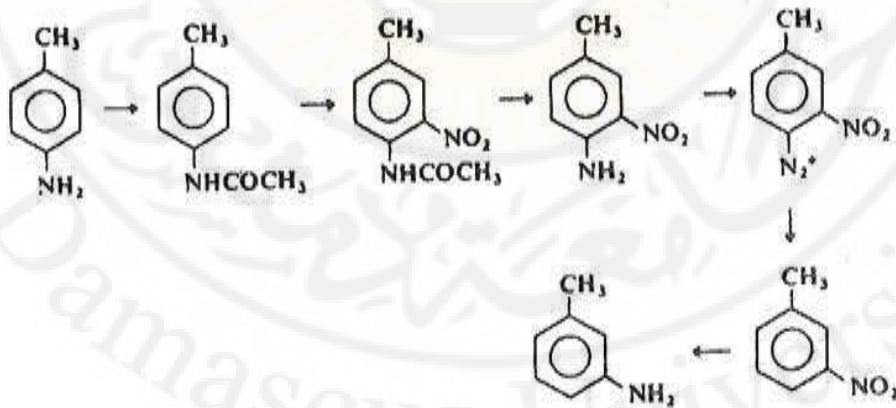
تحويل بارابن التولويدين إلى ميتاالتولويدين :



يعتمد هذا التحويل على هجرة مجموعة الأمين من موقع البارا إلى موقع
 الميتا، وهذا شيء لا يمكن حدوثه مطلقا. ولذا لابد من نزع هذه المجموعة، في

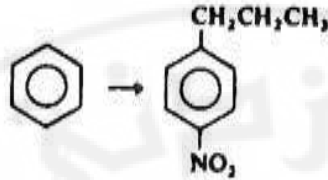
وقت ما ، من حلقة البنزن وذلك بالديأزة ، كما يجب ادخال مجموعة الامين الى الحلقة البنزينية في الموقع ٣ ، بواسطة مجموعة النترو . ولذا يجب تحضير مركب وسطي يحتوي على مجموعة أمين في الموقع ٤ وكذلك مجموعة يمكن تحويلها الى الامين في الموقع ٣ ، وهذا يتحقق في المركب ٤ - متيل - ٢ - نترو الانيلين . ويؤدي نزع مجموعة NH_2 من المركب الاخير بتفاعل الديأزة الى تشكل ميتا - نترو التولوين الذي يمكن ارجاعه ببرادة الحديد أو كلوريد القصديري أو الهيدروجين الى المركب المطلوب ميتا - التولويدين .

ولابد من تترجة بارا - التولويدين بشكل غير مباشر لعدد من الاسباب أهمها سهولة أكسدة الامينات الاولية العطرية بحمض الآزوتيك وأيضا التأثير التوجيهي لمجموعة الامين في الوسط الشديد الحموضة الى موقع الميتا . ولذا يجب أستلة بارا - التولويدين وتحويله الى N - أستيل بارا - التولويدين وبذا تتلافى مشاكل تفاعل التترجة . هذا مع العلم بأن مجموعة الاسيت أميد NHCOCH_3 - تبقى أكثر تأثيرا وتوجيها من مجموعة المتيل وهكذا يحدث تفاعل التترجة في موقع الاورثو بالنسبة لمجموعة الاسيت أميد . والخطوة التالية هي اماهة الناتج بحمض الهيدروكلوريك ومن ثم تعديله حيث يتشكل ٤ - متيل - ٢ - نترو الانيلين . ويمكن توضيح هذا بالتفاعلات التالية :



المثال - ٤

تحويل البنزن الى ١ - نثرو - ٤ - بروبييل البنزن

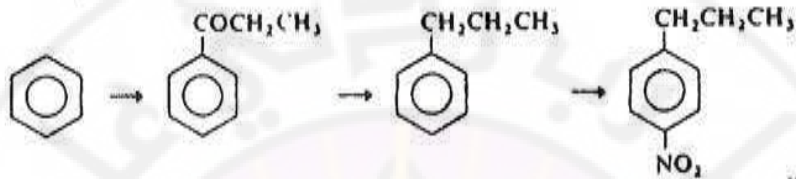


من الواضح ان اصطناع المركب المطلوب يتضمن ادخال زمرة النثرو الى الحلقة في وقت ما بتفاعل الترجة وادخال سلسلة البروبييل بتفاعل فريدل-كرافت معين . والجدير بالذكر أن زمرة النثرو لا يمكن ادخالها الى حلقة البنزن في أول التفاعلات وذلك لان نثرو البنزن الناتج مركب خامل جدا بسبب وجود زمرة النثرو المخملة وهو لا يدخل في تفاعل فريدل - كرافت . هذا بالإضافة الى أن زمرة النثرو توجه دخول الزمرة الثانية الى موقع الميتا ، وهذا ما لا نريده . أما ترجمة ن - بروبييل البنزن فهو تفاعل سهل ويقود الى ١ - نثرو - ٤ بروبييل البنزن .

وقد يبدو لأول وهلة أن أسهل طريق لتحقيق هذا الاصطناع يعتمد على استخدام تفاعل فريدل-كرافت المباشر وألكلة البنزن بمركب كلوريد ن-البروبييل بوجود كلوريد الألمنيوم . إلا أن هذا الطريق لا يمكن اتباعه مطلقا وذلك لان شرجية ن-البروبييل التي تتشكل في بدء مراحل التفاعل تتحول الى شرجية ايزو البروبييل بسرعة كبيرة وتتفاعل مع البنزن مشكلة ايزو بروبييل البنزن كناتج رئيسي وثنائي ايزو بروبييل البنزن كناتج ثانوي وذلك لان الكيل البنزن أكبر نسبة من البنزن نفسه في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية .

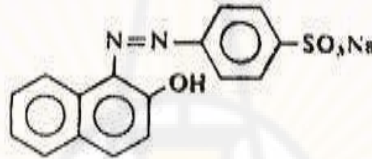
ويمكن تلافي هذين المحذورين بادخال مجموعة الاسيل COCH_2CH_3 وذلك عن طريق تفاعل فريدل - كرافت أيضا ما بين البنزن وكلوريد البروبيونيل بوجود كلوريد الألمنيوم حيث يتشكل بروبيوفينون (اتيل فيل الكيتون) .

ويجب التنويه الى أن هذا التفاعل يؤدي الى دخول مجموعة أسيل واحدة الى حلقة البنزن بسبب تخميل هذه المجموعة الحلقة البنزينية . ويؤدي ارجاع مجموعة الكربونيل في المركب الكيتوني بواسطة ملغمة الزنك والحمض (تفاعل كليمنسون) ، أو بالهيدرازين مع قلوي شديد (تفاعل ولف - كيشنر) أو بالهيدروجين والبلاديوم الى تشكل ن - برويل البنزن ، حسب المخطط التالي :



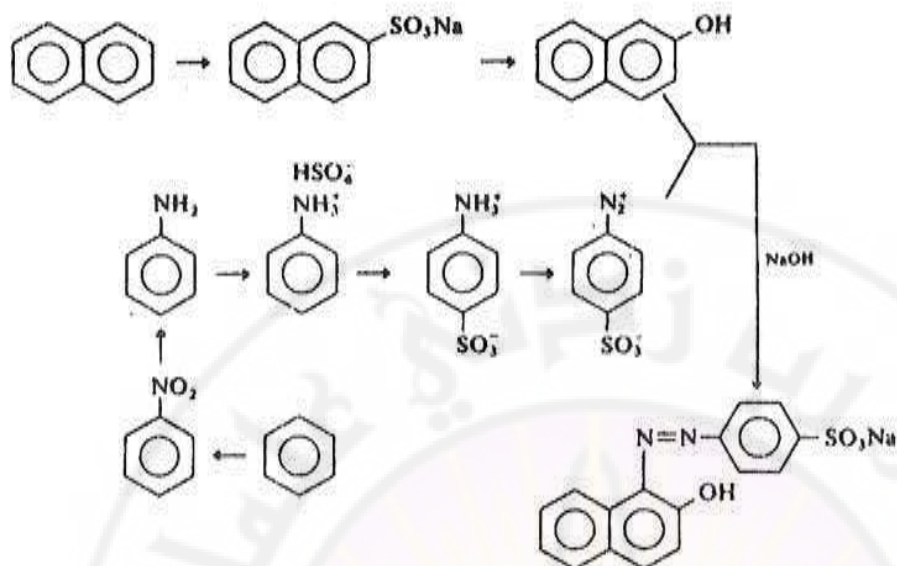
المثال - هـ

اصطناع صباغ آزو البرتقالي II من البنزن والنفثالين :



البرتقالي II هو مثال لاصبغة آزو الهامة وهو يحتوي على زمرة فينول في موقع الاورثو بالنسبة لرابطة الآزو ، وهذا ما يشير الى أنه يمكن اصطناعه بتفاعل الازدواج ما بين ملح ديازونيوم مع فينول في محلول قلوي . ومن المعروف أن مركب الفينول المطلوب ، وهو بيتا - النشول ، يدخل في تفاعلات الازدواج بسهولة في الموقع C-1 في حلقة النفثالين . هذا ويمكن تحضير بيتا - النشول بسهولة من النفثالين بسلفنته وتحويله الى ٢ - حمض نفثالين السلفونيك ومن ثم بصهر ملحه الصوديومي . أما مركب الديازونيوم المطلوب فهو ٤ - سلفونات بنزن الديازو الذي يمكن تحضيره بديازة حمض السلفانيليك والذي يمكن أن يحضر بدوره بتسخين سلفات الانيلين الحمضية الجافة . أما الانيلين فيمكن تحضيره حتما وبسهولة من البنزن بالنتيجة ثم بالارجاع .

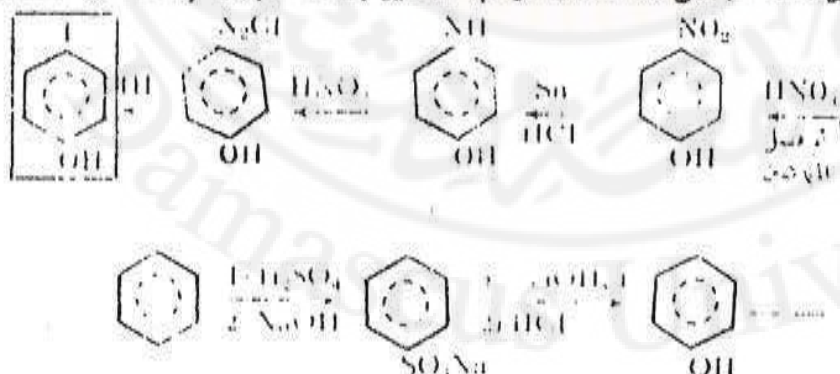
والجدير بالذكر أن البرتقالي II قد تم تحضيره لأول مرة عام ١٨٧٦ بهذه السلسلة من التفاعلات ، ولا يزال يحضر تجاريا بهذه الطريقة الى يومنا هذا .



المثال - ٦

اصطناع بارا - يود الفينول من البنزن :

قبل البدء في البحث عن طريقة لصنع هذا المركب يجب أن نتذكر أن إدخال ذرة اليود إلى حلقة البنزن بالطرق العادية أمر صعب ، ولذا لابد من اللجوء إلى تفاعل الديأزة ثم الاستبدال . ويجب أن نحضر أولاً بارا - أمينو الفينول ثم نديئزها ونستبدل مجموعة الأمينو بذرة يود . ويمكن الحصول على بارا-نيترو الفينول بترجمة الفينول ثم بإرجاع المركب الناتج وفصل مركبي أورثو وبارا الفينول المتشككين . أما الفينول فيمكن استحضاره بصهر بنزن سلفونات الصوديوم مع القلويات . يمكن أن نحضر المركب الأخير بسلسلة البنزن (وهذا هو المطلوب) :



ويمكن في كثير من الحالات اتباع طرق ثانية للحصول على المركب المطلوب ونذكر على سبيل المثال اصطناع بارا-أمينو الفينول من هيدروكسيل امين الفينيل (تفاعل تبدل) والذي يمكن أن يحضر بدوره بارجاع نيترو البنزن . ويمكن أيضا اصطناع الفينول بديازة الانيلين ثم استبدال زمرة الديازونيوم بمجموعة الهيدروكسيل ، أو من كلور البنزن بواسطة الاماهة القلوية الشديدة .

المثال - ٧

اصطناع بارا - ثنائي يود البنزن من البنزن

يتشابه هذا الاصطناع مع الطريقة الآتية الذكر فيما عدا اصطناع بارا - نيترو الانيلين عوضا عن بارا-ترو الفينول . تؤدي ديازة بارا-ترو الانيلين ثم استبدال مجموعة الديازونيوم باليود الى تشكل بارا - نيترو يود البنزن . واعتبارا من هذه المرحلة لاتختلف الخطوات التالية عن الخطوات التي سبق ذكرها في الاصطناع السابق .

كما يمكن اصطناع بارا - نيترو يود البنزن أيضا بترجة البنزن والذي يمكن اصطناعه أيضا من الانيلين بواسطة تفاعل (ساندماير) ، أو بواسطة فعل حمض الآزوت واليود على البنزن . ويجب أن نذكر أن ثنائي يود البنزن لايمكن استحضاره مطلقا من ديازة مركبات ثنائي امين الفينيلين .

المثال - ٨

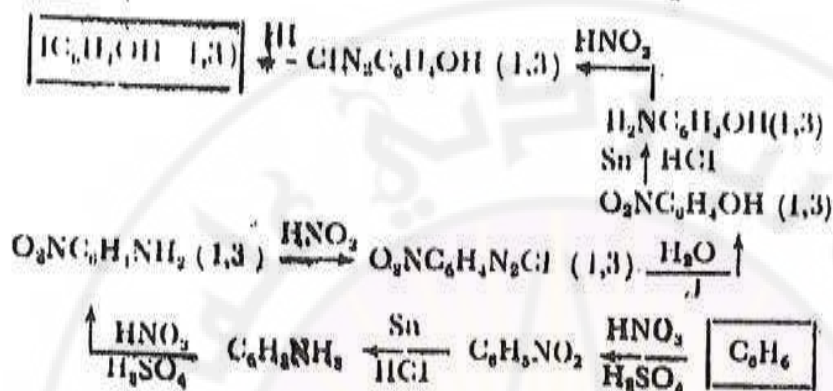
اصطناع ميتا - نيترو الانيلين وميتا - امينو الفينول

يعتبر هذان المركبان من المركبات الاساسية التي تستخدم في اصطناع لكثير من مركبات الميتا . يحضر الاول اما بترجة الانيلين (تفاعل درسنه سابقا) أو بواسطة ارجاع ميتا - نيترو البنزن جزئيا وذلك بارجاع مجموعة يترو واحدة في مركب ثنائي النيترو باستخدام كبريت الامونيوم . وقد ذكرنا سابقا طريقتين لاصطناع ميتا-أمينو الفينول .

المثال ٩

اصطناع ميتا - يود الفينول من البنزن

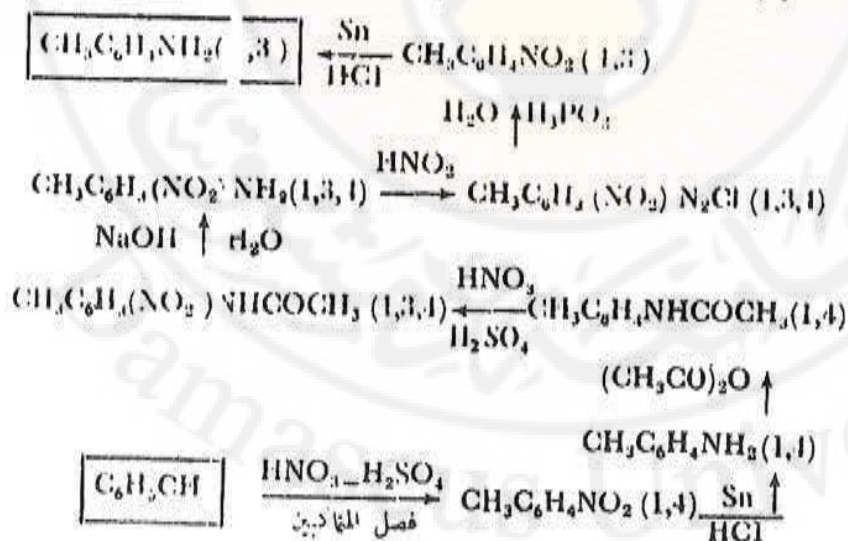
نذكر فيما يلي الخطوات التي يمكن اتباعها لتحضير هذا المركب :



المثال ١٠

اصطناع ميتا - تولوئين من التولوين

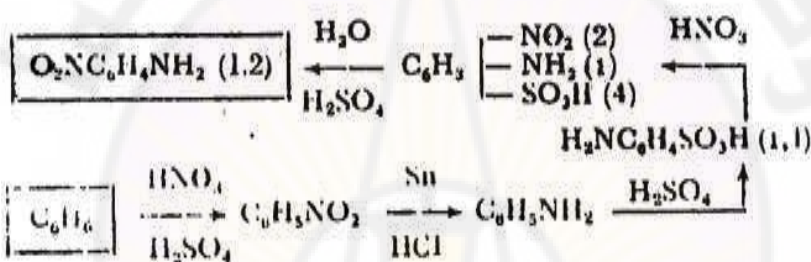
ان المادة الاولية التي يمكن الابتداء بها هي التولوين ، غير انه يجب استخدام طريقة خاصة تمكنا من وضع مجموعة الامينو في موقع الميتا لان زمرة



المتيل توجه الدخول الى موضعي الاورثو والبارا • ويمكن تحقيق هذا الفرض بادخال زمرة الاسيت اميد CH_3CONH في موقع الباراثم نزعها منه • والمعروف أن تأثير مجموعة الاسيت اميد التوجيهي أقوى من تأثير مجموعة المتيل ، ولذا تدخل المجموعة الجديدة في الموضع المطلوب : وهذا مثال واضح على أهمية الزمر المختلفة بالنسبة لتأثيراتها التوجيهية •

المثال - ١١

اصطناع هورثو - نيترو الانيلين من البنزن



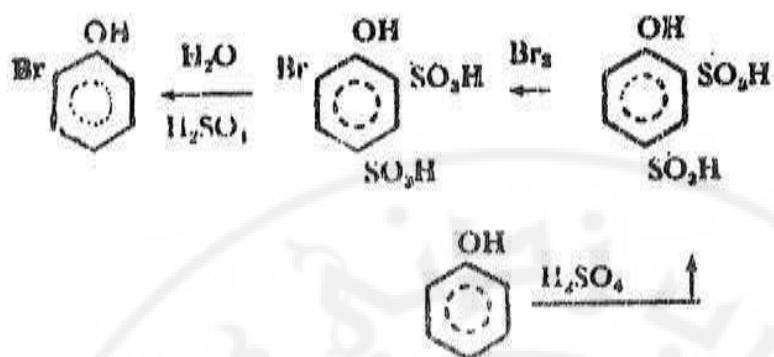
لاحظ أن مجموعة السلفون قد حجت موضع الباراثم ، ولذا دخلت زمرة النيترو في موضع الاورثو •

وبعد هذا يبيد المركب الناتج بتسخينه مع حمض الكبريت الممدد وبذا يمكن طرد مجموعة السلفون •

المثال - ١٢

اصطناع اورثو - بروم الفينول من الفينول

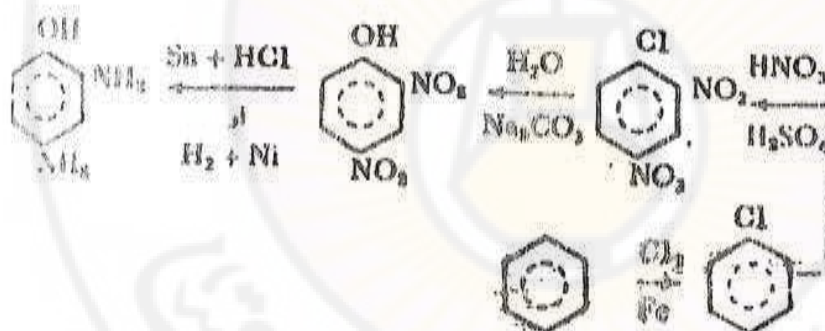
من المعلوم أن مركبات أحادي بروم الفينول لا يمكن استحضارها ببرومة الفينول مباشرة ، ولذا يجب حجب موضعي الاورثو والباراثم بمجموعة حمض السلفون ، ثم ببرومة المركب فتدخل ذرة البروم في موضع الاورثو :



الشكل - ١٣

اصطناع ٤٤٢ - ثنائي امينو الفينول من البنزين

تعود أهمية طريقة اصطناع هذا المركب الى اظهار فعالية قوة التفاعل عندما تكون في موضع الاورثو والبارا بالنسبة لزمرة النيترو :



من الاصطناعات التي تعتمد على تطويع الاسلسلة الكربونية باستخدام الكربانيون الوسيط :

الكربانيون (الاضافة بواسطة الكربانيون)

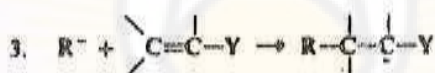
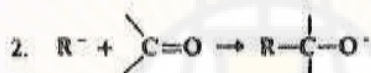
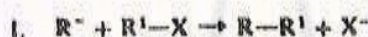
إن الخطوة الرئيسية المعقدة في بناء الجزيء العضوي الكبير من جزيء أصغر حجما هي تكوين رابطة C-C جديدة + ومع أن هناك الكثير من التفاعلات المعروفة التي تؤدي إلى تكوين روابط C-C بواسطة الزمر المعقدة

أو الكربن أو شاردة الكربونيوم الوسيطة ، إلا أن أهم التفاعلات التي تحقق هذه الغاية هي تلك التي تعتمد على مثيلات الكربانيون الوسيطة . ويمكن تقسيم معالجة هذا الموضوع الهام الى ثلاثة أقسام تتعلق بتشكيل الروابط C-C عن طريق :

١ - إزاحة الهالوجين (أو أي مجموعة أخرى) من ذرة الكربون بواسطة الكربانيون .

٢ - إضافة الكربانيون الى مجموعة الكربونيل .

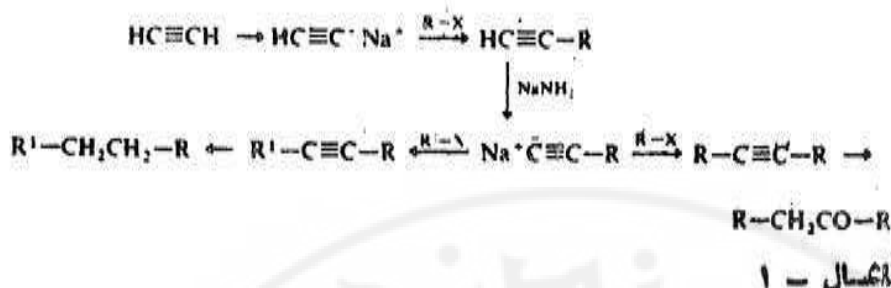
٣ - إضافة الكربانيون الى رابطة الكربون الثنائية المفعلة $C=C$. ويمكن تفسير ما سبق بالتفاعلات التالية :



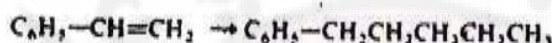
وستبدأ بالتفاعلات من النوع الاول .

يمكن تحضير الملح الصوديومي لمركب يحتوي على رابطة استيلينية جانبية يتفاعل المركب العضوي مع أميد الصوديوم في الشادر السائل .

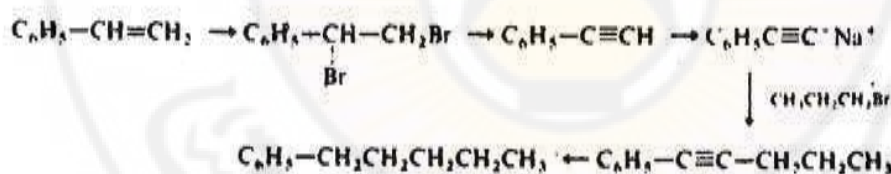
ويمكن تحضير ملح أعادي الصوديوم للاستيلين نفسه بسهولة بهذه الطريقة حيث تستعمل كمية زائدة من غاز الاستلين . وتتميز هذه الاملاح بكونها مركبات فعالة ، إذ تتفاعل مع المشتقات الالكيلية الهالوجينية (هاليدات الالكيل) ، ومع استرات السلفونات حيث تتشكل الكيالات الالكيل . واخيرا يمكن اجراء التفاعلات المختلفة مع الروابط الاستيلينية الثلاثية مثل تفاعلات الأرجاع والاماحة :



تحويل الستيرين الى بنتيل البنزن



لتحقيق المطلوب لابد من اضافة مجموعة برويل الى ذرة الكربون الطرفية في مركب الستيرين . ولا يمكن إجراء هذا مباشرة ، إلا أنه يمكن تحقيقه بشكل غير مباشر بتحويل الستيرين الى فنييل الاستلين عن طريق اضافة البروم ثم معالجة المركب الناتج مع قلوي شديد ، وتؤدي معالجة الملح الصوديومي لفنييل الاستلين مع بروميد ن - البروبيل الى تكوين ١ - فنييل - البنتين - ١ والذي يمكن ارجاعه وساطيا الى بنتيل البنزن :



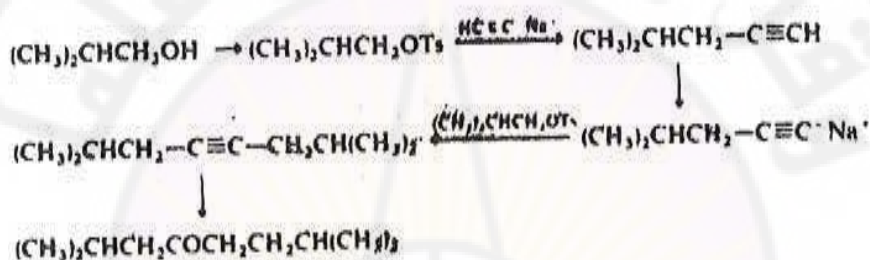
المثال ٢ -

طريقة اصطناع ٧،٢ - ثنائي متيل الاوكتانول - ٤ من مركبات لا يحتوي كل منها على اكثر من ٤ ذرات كربونية



ويمكن تجزئ الجزيء المطلوب الى وحدات تتألف كل منها من أربع

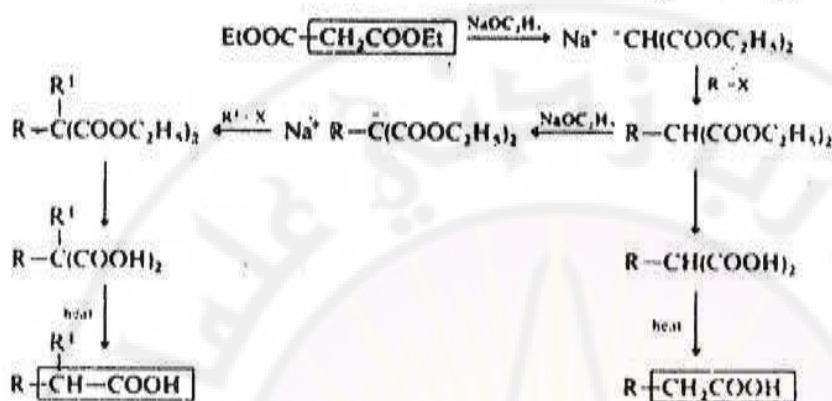
ذرات من الكربون أو أقل ، واعتبارها تتألف من $R-COCH_2-R$ حيث المجموعة R هي ايزوبوتيل . والهيدروجين بالذكر أن هذا الجزيء يمكن اصطناعه باماهة مركب الالكين المتناظر $R-C\equiv C-R$ والذي يمكن اصطناعه بعدة خطوات من مركب الاستلين وجزيئين من الفول $R-OH$ على شكل مشتقي التوسيلات . لاحظ إنه يمكن اماهة الالكين لجير المتناظر $R-C\equiv C-R'$ عمليا وذلك لاحتمال تشكل مزيج من الكيتولين $R-COCH_2-R'$ و $R-CH_2CO-R'$. ويشد عن هذه القاعدة اماهة الاستلين الالكيلي $R-C\equiv CH$ اذ يتشكل متيل الكيتون $R-COCH_3$ فقط :



إن استخدام الطريقتين الهاتين في الاصطناع العضوي وهما استر حمض المألونيك واستر أستيل الخل يعتمد على تثبيت شاردة الكربانيون بسبب وجود مجموعة أو مجموعتي كربونيل بجوارها . ويمكن البدء عادة بمالونات ثنائي الاثيل وأستيو خلات الاثيل (وهما متوفران تجاريا) ، إلا أنه يمكن اصطناعهما مخبريا (راجع طرق اصطناع هذين الاسترين) .

عند استخدام طريقة الاصطناع بواسطة استر المألونيك يضفي تحويل مالونات ثنائي الاثيل الى الملح الصوديومي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ، ثم تتم المعالجة مع هاليد الالكيل اللازم (أو استر سلفونات الالكيل) والقابل للدخول في تفاعلات استبدال من نوع S_N2 . أما استر الكيل المألونيك فيمكن اماهته بالقلويات الى حمض الكيل المألونيك والذي يمكن أن تنزع منه مجموعة الكربوكسيل متحولا الى حمض الكيل الخل بواسطة التسخين فوق الدرجة 150° ، أو بالتعلي مع حمض الكبريت المائي . هذا ويمكن استر الكيل المألونيك الناتج أولا الى استر ثنائي الكيل المألونيك عن طريق التحويل

الى الملح الصوديومي ثم المعالجة بهاليد الاكليل • ويمكن كتابة المخطط التالي لتفسير هذا الاصطناع • لاحظ بأن استر المالونيك يشكل وحدة حمض الخل في المنتج النهائي :

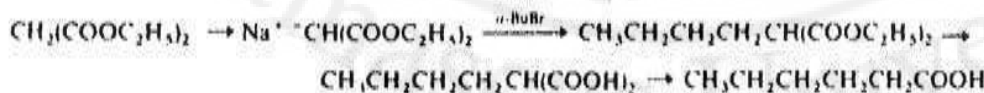


المثال - ٣

اصطناع حمض الهكسانويك بطريقة استر المالونيك

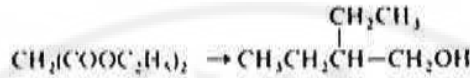


يمكن كتابة صيغة حمض الهكسانويك بطريقة تبين بأنه يمكن ان يحتوي على وحدة حمض الخل ، أي $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2\text{COOH}$ وهذا ما يدل على أنه يمكن اصطناعه عمليا بدءا من استر المالونيك وبروم ن - البوتيل • ويتم هذا عن طريق تفاعل الملح الصوديومي لاستر المالونيك مع بروم ن-البوتيل حيث يتكون بوتيل مالونات ثنائي الاثيل والذي يسميه معطيا حمض بوتيل المالونيك ، وأخيرا فان نزع زمرة الكربوكسيل منه بواسطة حمض الكبريتيك المائي الحار يعطي حمض الهكسانويك المطلوب :

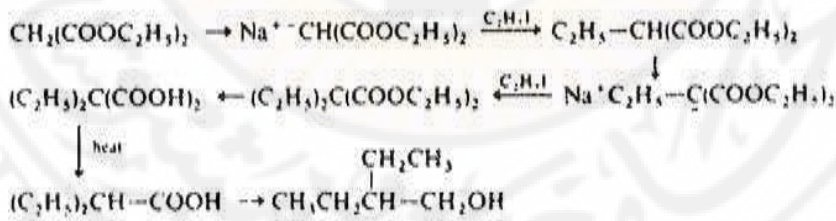


المثال - ٤

اصطناع ٢ - اثيل البوتانول - ١ من استر المألونيك ومركبات اخرى
تحتوي على اربع ذرات من الكربون او اقل

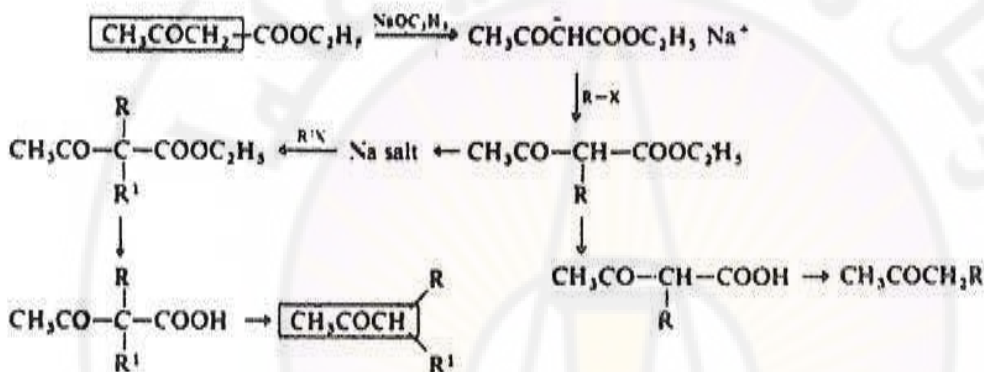


ان مفتاح الحل لهذا الاصطناع يكمن في أن الوحدة البنائية $\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ هي مكافئة اصطناعيا لـ $\text{R}_2\text{CH}-\text{COOH}$ والتي تتحول اليها بالارجاع بواسطة هيدريد الليتوم . أما $\text{R}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ وهو حمض المألونيك ثنائي الالكيل فيتحول بنزع زمرة الكربوكسيل الى R_2CHCOOH . ويمكن اصطناع ثنائي الكيل حمض المألونيك بدءا من استر حمض المألونيك والمشتق الالكيلي الهالوجيني $\text{R}-\text{X}$. إن الكلة الملح الصوديومي لاستر المألونيك بواسطة يود الاثيل يعطي اثيل مالونات ثنائي الاثيل ، والذي لايزال يحتوي على هيدروجين حمضي فعال يمكن تفاعله أيضا مع ايتوكسيد الصوديوم وتحويله الى الملح الصوديومي الذي يعاد معالجته مع مكافيء آخر من يود الاثيل ليتحول الى ثنائي اثيل مالونات ثنائي الاثيل . وتؤدي اماهة المركب الاخير ونزع زمرة الكربوكسيل منه الى حمض ثنائي اثيل الخل . ويرجع هيدريد الليتوم والليثيوم أو ثنائي البوران المركب الاخير ويحوله الى المركب المطلوب :



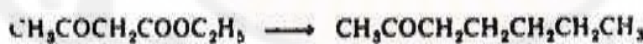
تعتمد طريقة الاصطناع بواسطة استر استيل الخل على تحويل اثيل اسيتو الخلات الى ملحه الصوديومي بواسطة ايتوكسيد الصوديوم ، ومن ثم يعالج هذا المركب بهاليد الالكيل (يستطيع الدخول في تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$) حيث يتشكل الكيل أسيتو خلات الاثيل والذي يمكن اماهته بمحلول مائي قلوي بارد

فيتشكل محلول الملح الصوديومي لحمض الكيل استيو الخل . عند تخميض المحلول الاخير يتكون حمض الكيل استيو الخل الذي يخسر زمرة الكربوكسيل بسهولة متحولا الى الكيتون . وهنا أيضا ، كما في طريقة الاصطناع باستخدام استر المألوفيك ، يمكن إعادة أكلية استر استيو الخل الاحادي ~~الاحادي~~ مرة ثانية بنفس الطريقة حيث يتكون الاستر ثنائي الالكيل . ويمكن كتابة المعادلة العام التالي . لاحظ بأن استر استيل الخل يشكل وحدة الاستيون في الناتج النهائي .

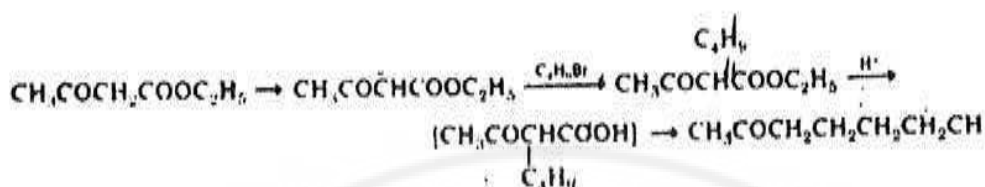


المثال - ٥

اصطناع مثيل بنتيل كيتون من استر استيل الخل ومركبات اخرى لا تحتوي على اكثر من اربع ذرات من الكربون



يلاحظ في المركب المطلوب أن وحدة الاستيون التي مصدرها استر استيل الخل يجب أن ترتبط بمجموعة ن - البوتيل ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) وكذا يمكن تحقيق تحضير المركب المطلوب باجراء التفاعل ما بين الملح الصوديومي للاستر مع بروميد ن - البوتيل حيث يتشكل بوتيل أستيل خلات الاتيل والذي يعطى عند اماهته ومن ثم نزع زمرة الكربوكسيل منه في الوسط الحمضي مركب مثيل بنتيل الكيتون المطلوب .



٦- الاصطناع باستخدام تفاعلات اضافة الكربونيون

٦-١- اضافة « الكربانيون » الى مجموعات الكربونيل

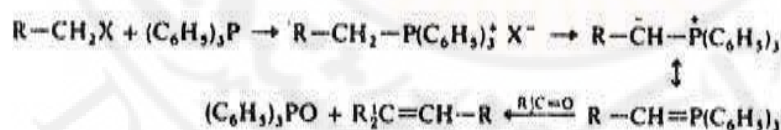
توجد الكثير من طرق الاصطناع التي تتعلق في مراحلها الاولى والاساسية باضافة كاشف غرينيار (أو مركب الليتيوم العضوي) الى مجموعة الكربونيل في الالدهيد أو الكيتون أو الاستر . تعطي الاسترات والكيتونات بهذه الطريقة الاغوال الثالثة ، بينما تعطي الالدهيدات الاغوال الثانوية فيما عدا الفورم ألدهيد الذي يعطي الاغوال الاولى . والجدير بالملاحظة أن الاغوال الناتجة يمكن إعادة تفاعلها لتعطي في النهاية أنواعا كثيرة من المركبات الهامة . ويبين الجدول (١) الانواع المختلفة من الاغوال التي تتشكل عن طريق تفاعلات غرينيار الاضافية ، كما يحتوي الجدول على تفاعل كاشف غرينيار مع أكسيد الاتيلين ، (وهو مركب لا يحتوي على مجموعة الكربونيل) وتشكيل غول أولي يحتوي على ذرتي كربون اضافيتين .

يمكن تحضير كاشف فيتيج Wittig reagent (ويسمى أيضا ايلييد الفسفونيوم أو فسفوران phosphonium ylide or phosphorane) بسهولة من مركب ثلاثي فليل الفسفين المتوفر تجاريا وأي الكيل هالوجيني أولي أو ثانوي . يتشكل من التفاعل أولا ملح الكيل ثلاثي فليل الفسفونيوم الذي يعطي مركب ايلييد الفسفونيوم الموافق بعد معالجته بقلوي (وهو عادة ن - بوتيل الليتيوم) . ولا حاجة لفصل مركب ايلييد الفسفونيوم بل يمكن معالجته مباشرة مع الالدهيد أو الكيتون حيث يتشكل الاكثن . وبما أن اصطناع الاكثن بهذه الطريقة لا يحتاج الى حمض ، لذا يمكن التحكم بموضع الرابطة المزدوجة فالاولفينات غير

Reactant	Product
H-CHO	R-CH ₂ OH
	R-CH ₂ CH ₂ OH
R ¹ -CHO	R-CH(OH)-R ¹
R ¹ -CO-R ¹	R-C(OH)(R ¹)-R ¹
R ¹ -CO-R ²	R-C(OH)(R ¹)-R ²
R ¹ -COOR ²	R-C(OH)(R ¹)-R (The group R ² in the ester component is lost as R ² OH)

الجدول ١٠- الاغوال المشكلة من RMgX

الثابتة ترموديناميكيا والتي لا يمكن تحضيرها بنزع الماء من الاغوال بواسطة
الحموض يمكن اصطناعها بسهولة بهذه الطريقة . هذا مع العلم بأن جميع أنواع
كواشف فيتينغ تتفاعل بشكل مفضل مع مجموعة الكربونيل في الالدهيدات
والكيتونات ، وحتى بوجود مجموعة استر +



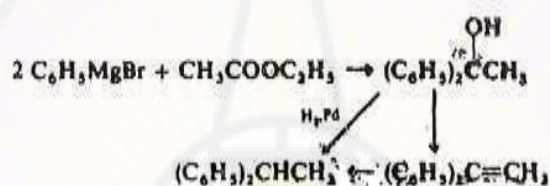
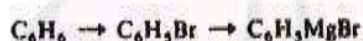
المثال - ١

اصطناع ١،١ - ثنائي فينيل الايثان من البنزن



للمركب المطلوب الصيغة العامة R₂CH-R¹ ، ويمكن تحضيره بنزع

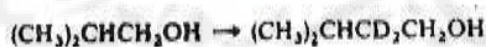
جزء الماء من الفول التالي الموافق حيث يتشكل الاولفين (١٤١ - ثنائي فيل الايتلين) والذي يمكن هدرجته واساطيا الى المركب المطلوب . والجدير بالذكر أن أحسن طريقة لاصطناع الاغوال التالية التي تحتوي على مجموعتين الكيليتين متشابهتين ، على الأقل ، هي بتفاعل كاشف غرينيار مع الاستر . وفي هذه الحالة يمكن تحضير الفول اللازم من تفاعل كاشف بروميد فيل المغنيزيوم مع استر حمض الفل ، كمركب خلاص الايتل . لاحظ بأن مصدر المجموعتين المتماثلتين في الفول هو كاشف غرينيار ، بينما مصدر المجموعة الثالثة وذرة الكربون في الفول هو مجموعة الاسيل في الاستر المستعمل ، أي أن مجموعة الاكوكسيل التابعة للاستر لا تدخل في تكوين الناتج النهائي :



وبما أن الفول التالي الناتج هو من نوع الفول البنزيلي ، فإن مجموعة الهيدروكسيل يمكن نزعها بتفاعل التحلل بالهيدروجين hydrogenolysis بدون الحاجة لتفاعل نزع الماء ، وبذا توفر خطوة واحدة في التفاعل .

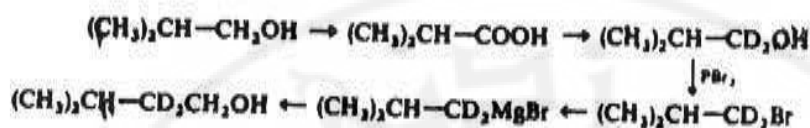
المثال - ٢

تحويل غول الايزوبوتيل الى ٣ - ميثيل البوتانول - ١ - d - ٢



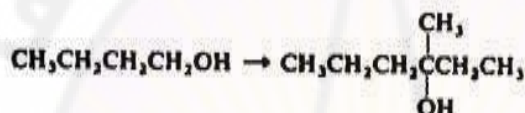
يتضمن هذا التحضير تحويل الفول الاولوي $R-CH_2OH$ الى قرينه الاعلى $R-CH_2CH_2OH$ ، بغض النظر عن مشكلة اضافة ذرتي الدوتيريوم . هذا ويمكن تحقيق التبدل $RCH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2OH$ بسهولة تامة بتفاعل RCH_2MgX مع الفورمالدهيد . أما اضافة ذرتي الدوتيريوم فيمكن تحقيقها بتحويل $R-CH_2OH$

الى $R-CD_2OH$ عن طريق أكسدة المركب الاول الى الحمض ثم بإرجاعه بواسطة دوتيريد الليثيوم والالمنيوم $LiAlD_4$ المتوفر تجاريا . ويمكن تفسير هذا بالتفاعلات التالية :

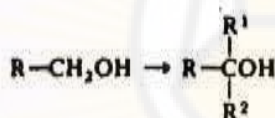


المثال - ٣

تحويل غول ن - البوتيل الى ٣ - مثيل الهكسانول - ٣

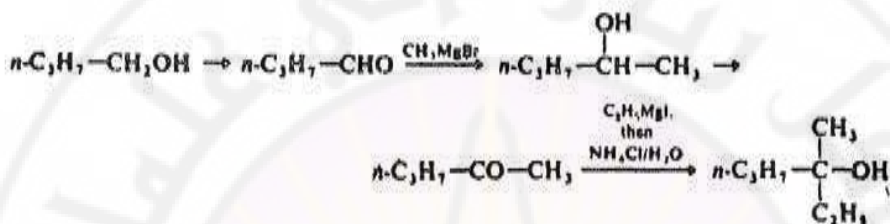


يمكن القول بشكل عام إن هذه المشكلة تتعلق بتبديل ذرتين من الهيدروجين في الموقع - مع ه في غول أولي بمجموعتي الكيل مختلفتين ، أي :



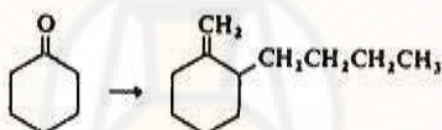
ولا حاجة الى التذكير بأن الالكلة المباشرة لغول أولي مستحيلة ، ولذا يجب أكسدة المجموعة $-CH_2OH$ الى نوع ما من مجموعة الكربونيل والذي يمكن معالجته مع كاشف غرينيار . كما أن تحويل الغول $R-CH_2OH$ الى الاستر مثل $R-COOCH_3$ عن طريق الحمض $R-COOH$ سوف لن يحل المشكلة لأن الاستر $R-COOCH_3$ يتفاعل مع كاشف غرينيار معطيا الغول الذي يحتوي على نوعين فقط من مجموعات الالكيل ، أي $R(R^1)_2COH$. ولذا يجب ادخال مجموعتي الالكيل الجديدتين والمختلفتين R^1 و R^2 على مرحلتين . هذا ويمكن اصطناع ثلاثي الكيل الميتانول RR^1R^2COH بإضافة R^2MgX الى الكيتون $R-CO-R^1$. ومن ناحية ثانية فإن الأكسدة

الحذرة للقول $R-CH_2OH$ وتحويله للaldehid $R-CHO$ يمكن القيام بها بواسطة حمض الكروميك في البيريدين ، وان تفاعل $R-CHO$ مع $R'MgX$ يعطي القول الثانوي $R'RCHOH$. واخيرا فان أكسدة القول الثانوي الاخير الى الكيتون المطلوب $R-CO-R'$ يمكن القيام بها بسهولة . والآذ يمكن تحويل التفاعلات العامة الى خاصة عن طريق وضع الزمر الالكيلية المطلوبة وكتابة التفاعلات التالية :



المثال - ٤

اصطناع ٢ - بوتيل - ١ - ميثيلين حلقي الهكسان من حلقي الهكسانون

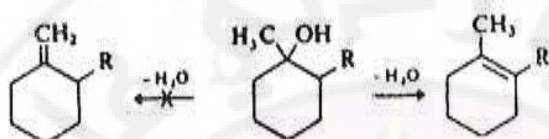


ان الحل الشامل لهذا الاصطناع يتطلب ثلاثة حلول جزئية :

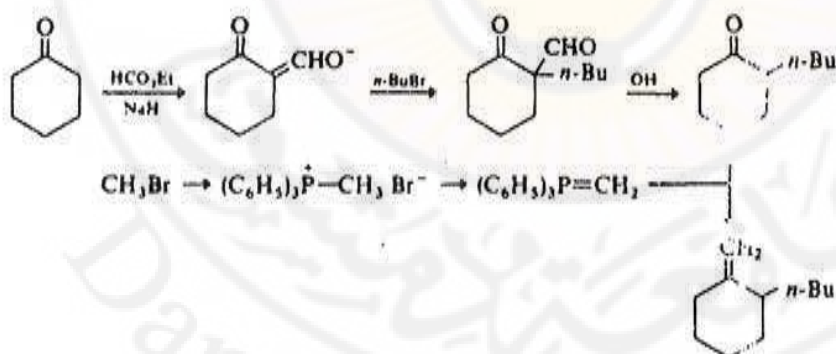
- ١ - استبدال أ كسجين زمرة الكربونيل بمجموعة الكيلية .
- ٢ - ادخال زمرة الكيلية جديدة .
- ٣ - ادخال رابطة ثنائية أولفينية في موقع غير ثابت ترموديناميكيا .

والجدير بالذكر أن أكلة الكيتونات المباشرة بفعل الشرسبات هو تفاعل غير مرض وذلك لصعوبة التحكم فيه ودخول أكثر من زمرة الكيلية . والبديل المنطقي هو تفعيل الحلقة بالنسبة لتفاعل الاستبدال الاحادي وذلك عن طريق الفورملة (ادخال زمرة الفورميل) ، حيث نستطيع ادخال مجموعة الكيل واحدة ثم يجري بعدها نزع مجموعة الفورميل عن طريق اجراء تفاعل كلايسن معكوس .

وينفاعل ٢ - بوتيل حلقي الهكسانون المحضر بهذه الطريقة مع بروميد ميثيل المغنيزيوم ليعطي ٢-بوتيل -١- ميثيل الهكسانول • ولا يؤدي تفاعل نزع الماء من الغول الثلاثي الاخير الى الاكزن المطلوب بل الى المركب الاكثر استبدالاً والاثن ترموديناميكيًا وهو ١ - بوتيل -٢- ميثيل حلقي الهكسن •



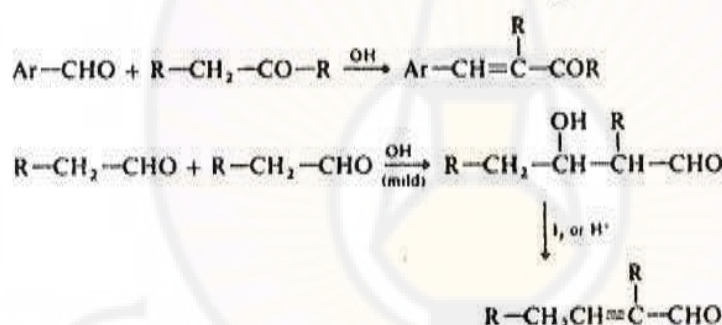
ويمكن تحضير المركب المطلوب باستعمال تفاعل فيتينغ (حيث لا يستعمل أي حمض) عوضاً عن تفاعل غرينيار والذي يتطلب نزع جزيء الماء بواسطة الحمض • وهكذا فإن تفاعل بروميد الميثيل مع ثلاثي فينيل الفسفين ومن ثم تفاعل ملح الفسفونيوم الناتج مع ٢- بوتيل الليثيوم يعطي ميثيلين ثلاثي فينيل الفسفوران • وأخيراً فإن تكاثف مركب الايليد الاخير مع ٢ - بوتيل حلقي الهكسانون بسطي الاولفين المطلوب • ويمكن كتابة المعادلات التالية لتحقيق الاصطناع المطلوب على الشكل التالي :



هذا ويشكل المركبات الكربونيلية التي تحتوي على روابط مزدوجة في بيتا بالتكاثف الذي يحدث بالوساطة القلوية ما بين زمرة الكربونيل الدهيد أو الكيتون مع مجموعة ميثيلين فعالة في الدهيد أو كيتون آخر •

ولهذا التفاعل أهمية اصطناعية كبيرة . ويمكن استخدام المركبات المتوسطة القلوية كهيدروكسيد الصوديوم أو إيتوكسيد الصوديوم كمواد وسيطة تؤدي إلى حدوث التفاعلات المطلوبة بسهولة كبيرة . والملاحظ أن مجموعة الكربونيل في الالدهيدات تتكاثف بسهولة أكبر من تلك في الكيتونات ، كما أن الالدهيدات العطرية سريعة التفاعل وذلك لخلوها من ذرات الهيدروجين الألفا ولذا لا يمكنها تشكيل الاينولات والدخول في تكاثف ذاتي مع نفسها .

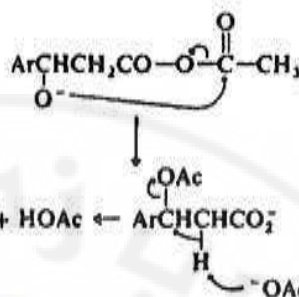
تؤدي تفاعلات التكاثف باستخدام الالدهيدات العطرية عادة وبشكل مباشر إلى تشكل مركبات كربونيلية غير مشبعة في الموقع الفا - بيتا وذلك بوجود وسيط قلوي . ولتحضير مركبات الالدهول الوسيطة (أو مركبات بيتا-هيدروكسي الكربونيل) الالفاتية تستعمل عادة شروط قلوية لطيفة ، هذا ويتم نزع الماء من مركبات الالدهول بتسخينها مع قليل من الحمض أو اليود .



إن تفاعل (تكاثف) بركين *Perkin condensation* والذي يتعلق بمعالجة الدهيد عطري مع بلاماء الخل وخلات الصوديوم هو حالة غير اعتيادية لتفاعل الالدهول :

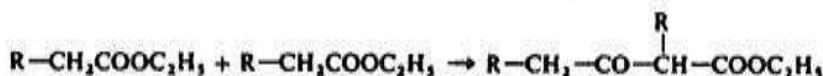


وتقوم شاردة الخلات بفعل القلوي الذي يولد شرسبة الاينولات من جزئي البلاماء :


$$R_2C=\overset{\overset{R}{|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R \xleftarrow{NaBH_4} R_2C=\overset{\overset{R}{|}}{C}-CO-R \xrightarrow{Pd, H_2} R_2CH-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CO-R$$

- 21. -

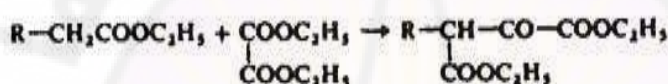
١ - التكاثف الجزئي الثنائي للاستر الذي يحتوي على مجموعة متيلين فعالة :



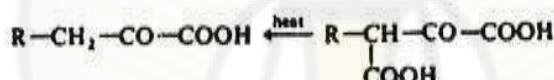
٢ - تكاثف الاستر الذي لا يحتوي على مجموعة متيلين فعالة مع الاستر الذي يحتوي على مجموعة متيلين فعالة :



٣ - اصطناع α, β -كيتوالحموض من أحماض ثنائية الاثيل :



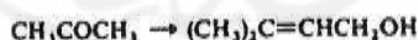
↓
hydrolysis



وبشكل مشابه لاسيتيل خلات الاثيل فان β - كيتو الاسترات الاخرى هي مركبات وسطية هامة في عمليات الاصطناع العضوي إذ أنه يمكن أكلتها بواسطة أملاحها الصوديومية ، كما أن امانتها ومن ثم نزع زمر الكربوكسيل منها تؤدي الى الانواع العديدة من الكيتونات .

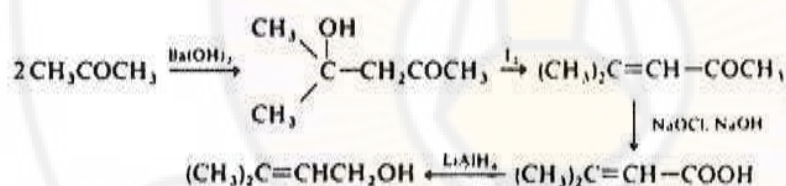
المثال - ٥

تحويل الاسيتون الى ٣ - متيل البوتن - ٢ - ول - ١



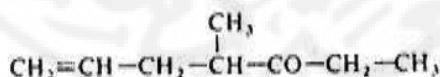
يمكن التوصل الى حل سهل لهذا الاصطناع اذا ما علمنا بأن المركب المطلوب ، مع كونه يحتوي على خمس ذرات من الكربون ، الا أنه شديد

الشبه مع المركب سداسي الكربون C_6 الذي يمكن الحصول عليه بتكاثف جزئين من الاسيتون بوجود قلوي لطيف حيث يتشكل β - هيدروكسي الكيتون ، أي المركب ٤-مethyl-١-٥-٤-٢-٣ ، والذي يمكن نزع جزيء ماء منه بواسطة اليود فيتشكل الكيتون غير المشبع والمعروف باسم أكسيد المزيل . وإذا تمكنا من تحويل المجموعة $-COCH_3$ في المركب الأخير الى $-CH_2OH$ نكون قد حققنا الغاية المطلوبة . ويتم هذا عن طريق أكسدة الكيتون الى حمض . إلا أن المشكلة تكمن في أن الحمض الناتج يحتوي على رابطة ثنائية الامر الذي يتطلب استخدام شروط أكسدة لطيفة وحذرا شديدا . ويمكن تحقيق هذا الامر عن طريق استخدام تفاعل الهالوفورم والذي يؤدي الى هلجنة المركب الكيتوني ومن ثم الاماهة القلوية وخسارة مجموعة الكربوكسيل حيث يتشكل الحمض غير المشبع خماسي الكربون C_5 وهو حمض ٣-مethyl-٢-٣-٤-١-٥-٤-٢-٣ أويك ويمكن ارجاع المركب الأخير الى الغول المطلوب بواسطة هيدريد الليثيوم والمانيوم . ويمكن كتابة المعادلات التالية لهذا الاصطناع :

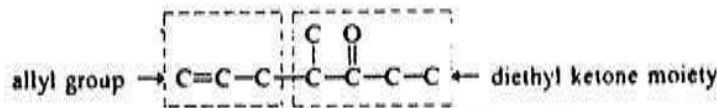


المثال - ٦

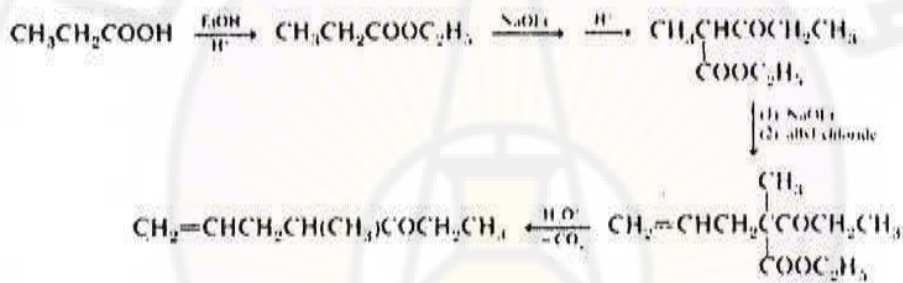
اصطناع ٤ - مethyl-١-٥-٤-٢-٣ - ون ٣ - من مركبات لا يحتوي اي منها على اكثر من ثلاث ذرات من الكربون



عند التدقيق في هيكل الكيتون المطلوب نرى بأنه يمكن اعتباره كيتونا ثنائي الاثيل مع وجود مجموعة الليل عوضا عن ذرة هيدروجين - α بالنسبة لمجموعة الكربونيل :

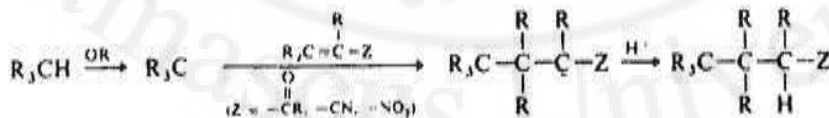


ويمكن تحقيق ادخال مجموعة الليل مباشرة الى الموقع المطلوب وبشكل جيد فيما اذا استعملنا β - كيتو استر ملائم كثنائي اثيل الكيتون عوضا عن ثنائي اثيل الكيتون نفسه . ويمكن اصطناع مثل هذا المركب أي β - كيتو الاستر بتكاثف جزئين من بروبيونات الاثيل بواسطة ايتوكسيد الصوديوم كوسيط . لاحظ ان حل هذه المشكلة يتطلب استخدام اصطناع شبيه بذلك لاستر استيل الخل :



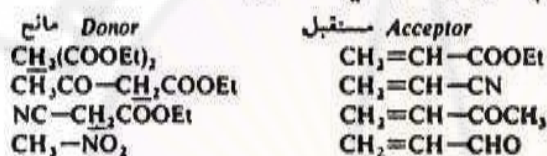
٦-٢- اضافة الكربانيون للرابطة الثنائية المنشطة : ضم ميكائيل

إن اضافة (أو تفاعل) ميكائيل هو دخول الكربانيون المثبت بشكل ٤،١ الى مركب الكربونيل α ، β - غير المشبع أو التريل α ، β - غير المشبع أو مركب النترو α ، β - غير المشبع أيضا . ويعتبر هذا التفاعل من أهم الطرق لتشكيل الروابط الجديدة $\text{C}-\text{C}$ ، أي اضافة ذرة أو ذرات من الكربون الى المركب العضوي .

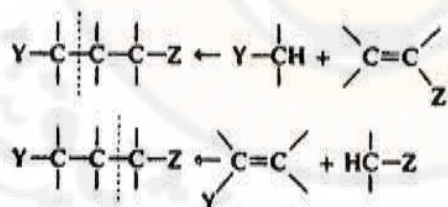


يدعى الجزء الحاوي على الهيدروجين الفعال والذي يقوم بتقديم الكربانيون بالمانح بينما يدعى المركب غير المشبع بالمستقبل أو القابل .

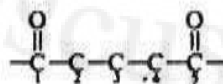
إن أهم تفاعلات ميكائيل الاصطناعية هي التي تعتمد على إضافة مانح عالي الحموضة (مركب $\beta\epsilon\alpha$ - ثنائي الكربونيل مثلا) الى قابل ملائم بوجود كمية وساطية من شاردة الالكوكسيد أو الهيدروكسيد أو حتى قلوي ضعيف كالامين الثانوي . وسوف نقدم فيما يلي بعض أهم المواد المافحة والمستقبلات التي تستخدم عادة في تفاعلات ميكائيل ويستخدم في الاصطناعات العملية مانح أو مستقبل فعال وبسيط التركيب بينما يكون الجزء الآخر المتفاعل هو الأكثر تعقيدا بشكل يتم الهيكل البنائي المطلوب اصطناعه .



والجدير بالذكر عند وضع مخطط لاصطناع مركب ما أن تفاعل ميكائيل ينبغي أن يؤخذ بعين الاعتبار عندما يكون المركب المطلوب محتويا على مجموعتين ساحبتين للالكترونات (أي المجموعات المثبتة للشحنة) تفصل بينهما سلسلة تتألف من ثلاث ذرات كربونية :

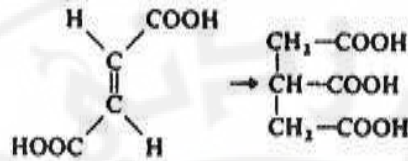


وفي الحالة العامة الشائعة عندما يكون كل من المانح والمستقبل مركبا كربونيليا فإن الناتج من تفاعل ميكائيل هو مركب ثنائي الكربونيل α,β على الشكل التالي :

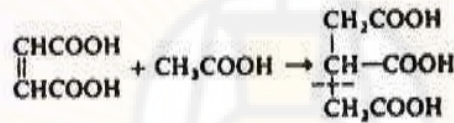


المثال - ٧

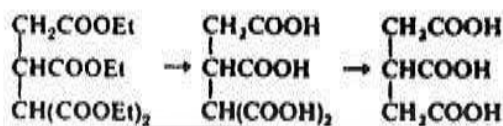
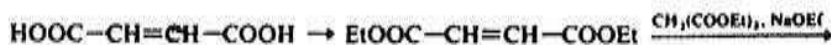
بين طريقة سهلة لاصطناع حمض البروبان - ٣،٢،١ - ثلاثي الكربوكسيليك من حمض الفورماريك .



يتبين عند تدقيق النظر في المركب المطلوب احتواؤه على تكوين ٥،١ - ثنائي الكربونيل . ويمكن تقسيم الجزيء الى جزء مانح وآخر مستقبل ، وان الجزء المستقبل يمكن اعتباره مصدره حمض الفورماريك (أو حمض المالتيك) بينما يمكن اعتبار حمض الخل مصدر الجزء المانح .

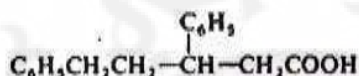


هذا وتؤدي معالجة مزيج هذين الحمضين بالمادة القلوية الى تكوين ملحيهما اللذين لا يمكن دخولهما في تفاعل ميكائيل بسبب عدم فعالتهما . ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بتنشيط حمض الفورماريك وتحويله الى مادة مستقبلة عن طريق تحويله الى الاستر : فورمات ثنائي الاثيل . أما حمض الخل فيمكن تنشيطه قليلا كمانح وتحويله الى خلاث الاثيل . إلا أن المركب الاخير يبقى ضعيف الفعالية جدا من حيث الحموضة والمنح ، ولذا يمكن الاستعاضة عنه بمالونات ثنائي الاثيل الأكثر فعالية . وفي المرحلة الاخير في الاصطناع يتم نزع زمرة الكربوكسيل الاضافية التابعة لحمض المالتو حيث ينطلق غاز ثنائي أكسيد الكربون :

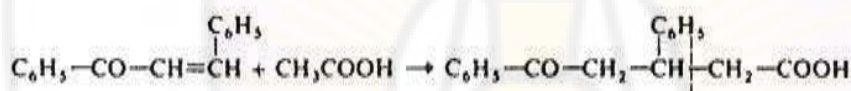


المثال

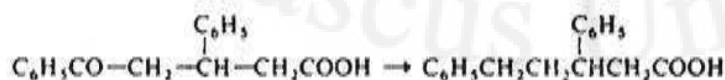
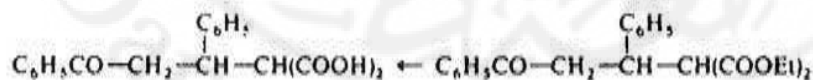
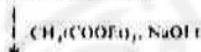
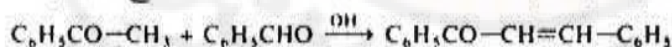
اصطناع حمض ٣،٥ - ثنائي فنييل البننتاويك من مركبات اولية بسيطة ورخيصة الثمن



يتبين عند التدقيق في المركب المطلوب خلوه من هيكل ١،٥ - ثنائي الكربونيل ، وان هيكل المركب الحمضي يمكن تحضيره بارجاع ٥ - كيتو الحمض (ارجاع ولف - كيشنر) المبين أدناه والذي يحتوي على ١،٥ ثنائي كربونيل . كما ان هذا الحمض الكيتوني هو الناتج الرئيسي عند قيام حمض الخل بدور المانح وقيام بنزال الاسيتوفينون بدور المستقبل ، على النحو التالي :



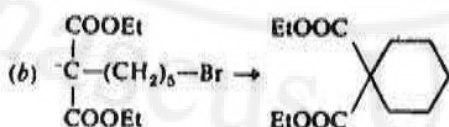
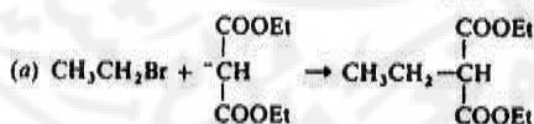
ومن الناحية العملية يمكن بناء الجزيء المطلوب عن طريق استخدام المانح الهام مالونات ثنائي الاثيل كمصدر لوحدة حمض الخل . أما بنزال الاسيتوفينون ، وكما يستدل عليه من اسمه ، فهو ناتج تكاثف البنزالدهيد مع الاسيتوفينون . ويمكن كتابة المعادلات التالية لتحقيق اصطناع المركب المطلوب :

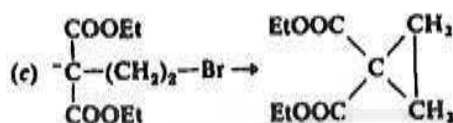


٧- تكوين الحلقات الكربونية

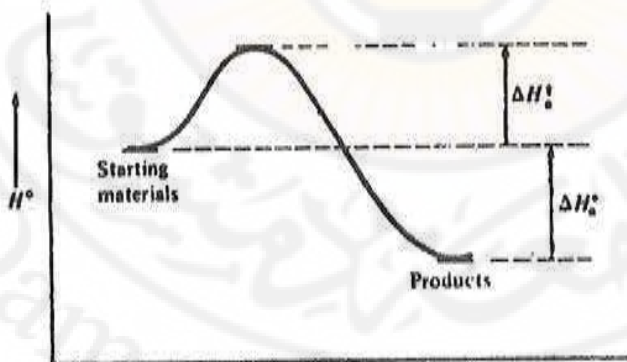
عندما تنشطر الرابطة ما بين ذرتي كربون C-C فإن الجزيء ينتقل من حالة الاستقرار حيث يكون طول الرابطة ما بين ذرتي الكربون طبيعياً إلى حالة انتقالية يكون فيها ممطوفاً (ممتداً) • وبشكل عام يمكن القول بأنه لا فرق فيما إذا كانت الرابطة تشكل جزءاً من حلقة أو لا ، حيث أن الانتقال من حالة الاستقرار إلى الحالة الانتقالية ، أي سرعة التفاعل ، متماثلة في كلتا الحالتين • وعلى سبيل المثال فإن سرعة انقسام الرابطة المزدوجة بالأكسدة في مركب حلقي الهكسن متماثلة مع تلك لمركب الهكسن -٢ • إلا أن هذا التشابه ما بين المركبات المفتوحة والمركبات الحلقية غير المجهدة بالنسبة لكسر الروابط أو فتح الحلقات لا يمكن تطبيقه في تفاعلات تشكيل الحلقات ، أي تحليق المركبات المفتوحة • ويمكن القول أيضاً بأنه عندما يتفاعل مركبان لا حلقيان مع بعضهما بعضاً ويشكلان مركباً جديداً لا حلقي أيضاً فإن هذا المركب سيكون غير مجهد أيضاً وسيتشكل بسرعة خاصة • أما في الحالة الثانية وعندما يكون المركبان المتفاعلان متماثلين ومرتبطين مع بعضهما بعضاً فإن التفاعل سيؤدي إلى تشكيل الحلقة ، وإن الحالة الانتقالية التي يمر عبرها التفاعل هي حلقية الشكل ، فيما عدا رابطة واحدة لم تتشكل بعد • وفي حال كون الحلقة مجهدة (كما هي الحال في مركب حلقي البروبان) فإن الطاقة الكامنة في المرحلة الانتقالية هي أعلى من تلك للتفاعل اللاحق بمقدار طاقة الاجهاد الحلقي • ولذا فإن سرعة تشكيل الحلقة سيكون بطيئاً •

ويمكن على سبيل المثال مقارنة التفاعلات التالية :

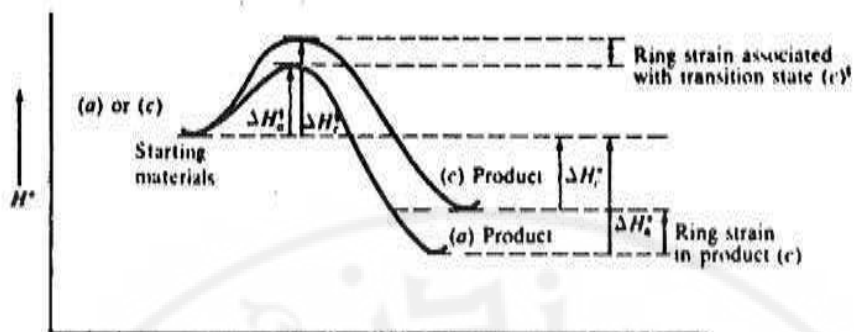




ويمكن اعتبار التفاعل المبين في (a) كميّار قياس للتفاعلات الأخرى . أما الشكل ١- فيبين مخطط أحداثيات التفاعل حيث نركز على طاقة التنشيط (انطالية) التفاعل وليس على طاقته الحرة . لاحظ أن التفاعل ناشر للحرارة أي أن ΔH° ذات قيمة سالبة، ولكنه يسير بسرعة معتدلة نظرا لأن $\Delta H^\ddagger$ كبيرة . أما مخطط التفاعل (b) فهو مماثل لـ (a) وذلك لأن المواد الأولية والنواتج النهائية في كليهما هي مركبات غير مجهدة . غير أن الأمر يختلف كلياً في التفاعل c ، فمع كون المركبات الأولية غير مجهدة أيضاً إلا أن الناتج مركب مجهد وكذلك بالنسبة للحالة الانتقالية . وإذا ما رسمنا المخططين البيانيين للتفاعلين (a) و (c) في نفس الشكل وبالنسبة لنفس المحورين الإحداثيين حصلنا على النتائج المبينة في (الشكل ٢-) . ويلاحظ فيه أن أغلب الأجهاد الحلقي في الناتج (c) متوفرة في (c) ، الأمر الذي يجعل إغلاق الحلقة وتشكيل حلقي البروبان أمراً أكثر صعوبة .

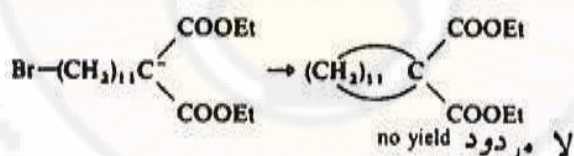


الشكل ١-

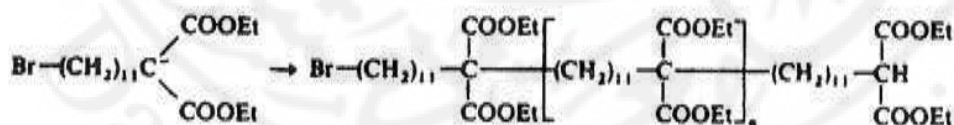


الشكل - ٢

والجدير بالذكر أن التفسير الذي قدمناه بالنسبة لصعوبة تشكيل حلقي البروبان يمكن استعماله بشكل عام في جميع التفاعلات التي تؤدي الى تشكيل الحلقات . هذا ويمكن القول إذا بأن الحلقات الثلاثية والرابعة الصغيرة تمتاز بكونها مجهددة جدا (اجهاد الزاوية) مما يجعل تشكيلها أكثر صعوبة من الحلقات الخماسية والسداسية والسباعية المعروفة . أما المركبات الحلقية التي تحتوي على ٨-١١ ذرة فإن تشكيلها صعب أيضا بسبب الاجهاد ، كما مر معنا سابقا . إلا أن الامر يختلف في الحلقات الكبيرة التي تتألف من ١٢ ذرة أو أكثر والخالية من الاجهاد ، والتي قد يبدو لاول وهلة سهولة تشكيلها من المركبات المفتوحة السلسية . إلا أن الامر على تقيض هذا فموضا عن حصول التفاعل التالي:



يحدث تفاعل سلسلي مشكلا بوليمر (متماثر) :



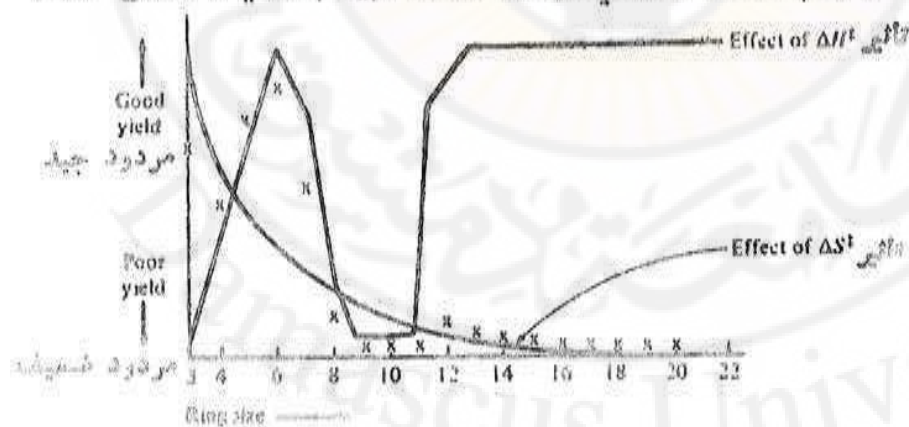
ويعود السبب في هذا الى أن تفاعل التحليق (تشكيل الحلقة) بطيء بالنسبة لتفاعل البلمرة (تشكيل المتماثر) . ويمكن القول بأن الاختلاف في سرعة التفاعلين لا تعود الى كون انطالية تفاعل التحليق غير مناسبة (كما هي الحال في تكوين

حلقي البروبان الذي مر ذكره سابقا) ، بل الى أن اغلاق الحلقة بطيء بسبب الانتروبية غير الملائمة . وتكمن الصعوبة في أن طرفي الجزيء بعيدان عن بعضهما بعضا بشكل لا يستطيع أحدهما الاتصال بالآخر ، بل على العكس فإن الأسهل على كل طرف من الجزيء الاتحاد مع جزيء آخر ، أي حدوث تفاعل جزيئي ثنائي ، وأخيرا تشكل البوليمر (المتماثر) . كما أن انتروبية اغلاق الحلقة ($\Delta S^\ddagger$) تصبح أقل فأقل ملائمة مع ازدياد طول السلسلة . أما في حالة حلقي البروبان فإن عملية الاغلاق تتم بسبب قرب طرفي السلسلة من بعضهما بعضا ، وتزداد صعوبة الاغلاق مع ازدياد طول السلسلة .

ولاختصار تأثيري الانطالية والانتروبية على تفاعلات التحليق بشكل عام ، يجب علينا دراسة مراديد التفاعلات الناتجة في شروط قياسية من نفس نوع التفاعل . ونلاحظ منها أن تأثير الانطالية على المردود يميل الى تقليله بالنسبة للحلقات الصغيرة والوسطى (٣-١١) ، وإلى زيادته للحلقات المألوفة والكبيرة (الشكل ٣) . أما انتروبية التحليق فتصبح غير ملائمة تدريجيا وذلك بازدياد حجم الحلقة . إذا فإن الطاقة الحرة $free\ energy$ للتحليق تشمل على المقدارين التاليين :

$$(\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$$

ويمكن رسم المخطط التجريبي بواسطة النقاط المبينة بـ x's في (الشكل ٣)



الشكل ٣

إذا عدنا مرة ثانية الى التفاعلات (a) و (b) و (c) المكتوبة في الصفحة ١٣٥ نستطيع أيضا مقارنتها بالنسبة لـ $\Delta S^\ddagger$. وكما ذكرنا سابقا فان للتفاعل (c) $\Delta S^\ddagger$ أكثر ملائمة من تلك للتفاعل (b) ، إلا أن للاخير $\Delta H^\ddagger$ أكثر ملائمة من (c) . وإذا ما قارنا (a) مع (b) نجد بأن لهما $\Delta H^\ddagger$ ملائمتين ، إلا أن لـ (b) $\Delta S^\ddagger$ أكثر ملائمة . وفي حالة التفاعل (b) فان تشكل الحلقة يتضمن بعض الخسارة في الدوران الحر ، وان $\Delta S^\ddagger$ غير ملائمة قليلا . أما في حالة التفاعل (a) فان هناك جزيئان يتحدان مشكلين جزيئا واحدا ، ويترجم ذلك انخفاض انتروبية الجزيئين بشكل كبير عند تشكيلهما جزيء واحد . ولذا فان للتفاعلات الجزيئية الشائبة قيم $\Delta S^\ddagger$ غير ملائمة أبدا .

وبسبب عدم ملائمة $\Delta S^\ddagger$ للتفاعل (a) ، فان $\Delta G^\ddagger$ للتفاعل (b) هو أكثر ملائمة من ذلك للتفاعل (a) .

وتقودنا هذه الحقائق الى بعض العموميات بالنسبة لتفاعلات التحليق (تشكيل الحلقات) ، وهي التالية :

١ - إن تشكيل واغلاق الحلقات الثلاثية والخماسية والسداسية هو أسهل وأسرع من التفاعل المماثل في السلسلة المفتوحة .

٢ - إن تشكيل واغلاق الحلقات غير الثلاثية والخماسية والسداسية هو أصعب وأبطأ من التفاعل المماثل في السلسلة المفتوحة ، وقد يكون أبطأ من تفاعل التماثر (البلمرة) .

٣ - عند تمديد وسط التفاعل فان نسبة تفاعل التحليق (اغلاق الحلقات) الى تفاعل التماثر يزداد ، وذلك لان فرصة التقاء جزيء مع ثان يتناقص بتمديد المحلول .

هذا ويصادف الكيميائي في كثير من الاحيان مشكلة بناء حلقة جديدة من ذرات الكربون ، وسيجد أمامه الكثير من التفاعلات التي يستطيع بواسطتها اغلاق السلاسل الكربونية وتشكيل الحلقات .

والجدير بالذكر أن معظم هذه التفاعلات ، وليست جميعها حتما ، يمكن اشتراكها كتفاعلات يمكن استحداثها أيضا في وصل السلاسل الكربونية . وهنا

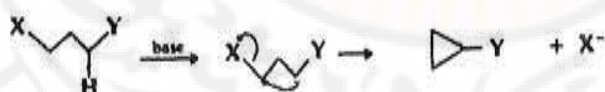
أن أحسن طرق اصطناع الحلقات تتعلق بشكل مباشر بحجم الحلقة المراد تكوينها ، لذا لا بد لنا من تخصيص جزء خاص لاصطناع الحلقات حسب أحجامها المختلفة .

٧-١- الحلقات الصغيرة التي تتألف من ثلاث أو أربع ذرات

تمتاز المركبات الحلقية الثلاثية والرابعة بكون حلقاتها كثيرة الاجهاد ، ولذا فإن اصطناعها لا يمكن أن يتم الا باستخدام التفاعلات التي تكاد تكون غير عكوسة مطلقا . فتفاعلات فريدل - كرافت وأشباهاها والاسيلة والتكاثف الالديولي وتكاثف الاسترات لا يمكن استخدامها في اصطناع المركبات الصغيرة الحلقات ، مع أنها تستخدم في بناء الحلقات الخماسية والسداسية . ومن ناحية أخرى فإن تفاعل الالكلة كثير الاستخدام في اصطناع الحلقات الصغيرة .

وتمتاز تفاعلات الالكلة ، والتي هي عبارة عن تفاعل شاردة كربانيون شديدة القلوية مشكلة شرسة ضعيفة القلوية كشرسة الهاليد أو التوسيلات ، بكونها تنحاز ترموديناميكيا بشدة نحو الطرف الايمن من المعادلة . ومن الناحية العملية يمكن اعتبارها اذا تفاعلات غير عكوسة .

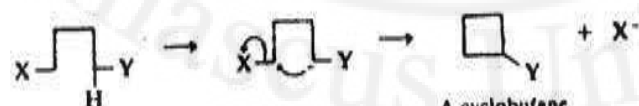
ويجب أن تكون المادة الرئيسية من نوع الهاليد (أو السلفونات) الذي يحتوي على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل شديدة الفعالية ، وتقع على ذرة كربون بعيدة عن كربون الهالوجين بذرة واحدة أو بذرتين . ويمكن تحقيق تفعيل الهيدروجين بوجود مجموعة مثبتة للشرسة بالقرب منها ، ونذكر على سبيل المثال المجموعات $-COR$ ، $-COOR$ ، أو $-CN$:



X = halide or sulfonate
هاليد أو سلفونات

A cyclopropane
حلقي البروبان

Y = $-CN$, $-COR$, etc



A cyclobutane

حلقي البوتان

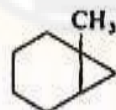
وبما أن المركبات التي يجب البدء بها (كالاسترات والكتونات والتريلات التي تحتوي على ذرات هالوجين في موقع الـ ٢ أو ٥) هي مركبات لا يمكن تحضيرها بسهولة ، لذا يمكن تعديل هذه الطريقة بشكل تتم معه الالكلة المزدوجة لهاليد ثنائي - ٢٤١ أو ٣٤١ بواسطة مركب ذي هيدروجين فعال ، ويستخدم غالبا استر المألونيك . ويمكن كتابة التفاعل التالي والذي يؤدي أيضا الى تكوين مركبات ثانوية تنشأ عن تفاعل مكافئين من استر المألونيك :



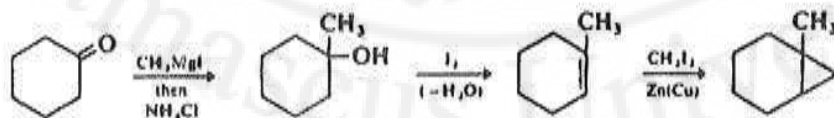
إلا أن أهم طريقة عامة لاصطناع مركبات حلقي البروبان تتضمن اضافة المثلين الى الرابطة الشائية في الالكن . ويمكن بهذه الطريقة اصطناع المركبات الحلقيّة الرباعية ايضا (٢+٢) وذلك باستخدام تفاعلات الاضافة والتحليق .

المثال - ١

اصطناع ١ - مثيل ثنائي حلقي [١-٤-٥] الهبتان من مركبات بسيطة ومتوفرة

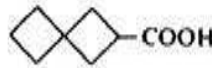


لاحظ ان المركب المطلوب هو ناتج اضافة مجموعة مثيلين الى ١ - مثيل حلقي الهكسن الذي يمكن تحضيره بسهولة من حلقي الهكسانون بواسطة تفاعل بروميد مثيل المغنزيوم ، ثم نزع الماء بواسطة الحمض أو وسيط اليود .

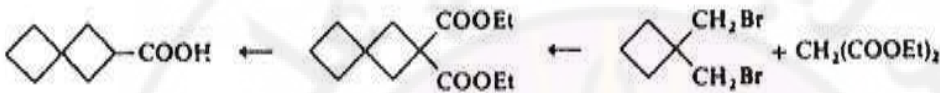


المثال - ٢

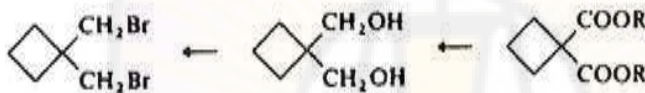
اصطناع حمض لولبي هبتان الكربوكسيليك من مركبات بسيطة ومتوفرة



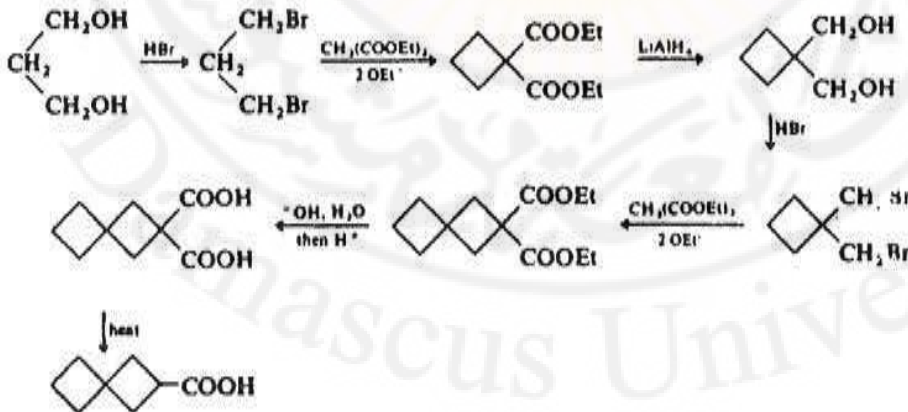
يكمن مفتاح الحل في ان مجموعة الكربوكسيل وذرة الكربون الموصولة بها يمكن الحصول عليهما من استر المالونيك ، بينما يمكن الحصول على بقية الجزيء من ٣،١ - ثنائي الهاليد :



ويمكن الحصول على ٣،١ - ثنائي الهاليد اللازم من الديول - ٣،١ والذي ينشأ من ارجاع حمض حلقي بوتان - ١،١ - ثنائي الكربوكسيليك أو استره بواسطة هيدريد الليثيوم والالنيوم :

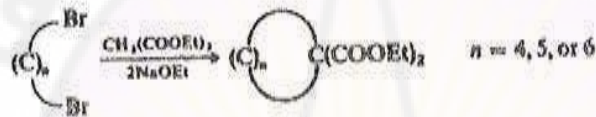


أما استر ثنائي الاثيل لحمض حلقي البوتان - ١،١ ثنائي الكربوكسيليك فيمكن تحضيره بسهولة من ٣،١ - ثنائي بروم البروبان واستر المالونيك بوجود ايتوكسيد الـ رديوم :



٧-٢ — المركبات الحلقية المالوفة التي تتألف من ٧ و ٦ و ٥ ذرات كربونية

يمكن تحضير مركبات حلقي البنزان وحلقي الهكسان بواسطة الكثير من التفاعلات الجزيئية الداخلية ، وذلك لأن الحلقات الخماسية والسداسية تتميز بخلوها تقريبا من الاجهاد ولأن الذرات التي يجب وصلها مع بعضها بعضا لتشكل الحلقات المطلوبة قريبة . ويمكن القول بأن الحلقات السباعية (حلقي الهبتان) يمكن تكوينها بنفس الطرق ، إلا أن مراديد التفاعلات قليلة بشكل عام . وكما في حال الحلقات الصغيرة فإن الحلقات المالوفة يمكن تشكيلها من المركبات الهالوجينية (ثنائيات الهاليدات — ٤٤١ و — ٥٤١ و — ٦٤١) مع مصدر مناسب لذرة كربون واحدة لاستر المألونيك :



وتوجد الكثير من التفاعلات الكيميائية العكوسة يمكننا من اصطناع الحلقات المالوفة ، بينما لا يمكن استخدامها مطلقا في اصطناع الحلقات الصغيرة . نذكر منها :

- ١ — تفاعل فريدل — كرافت الجزيئي الداخلي .
- ٢ — تكاثف الاستر الجزيئي الداخلي أو اصطناع ديكمان .
- ٣ — تكاثف الاليدول الجزيئي الداخلي .

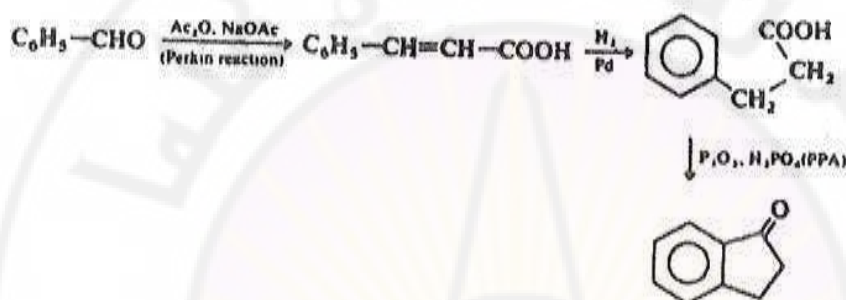
ولنأخذ كلا من هذه التفاعلات بقليل من التفصيل :

١ — تفاعل (اسيلة) فريدل — كرافت الجزيئي الداخلي

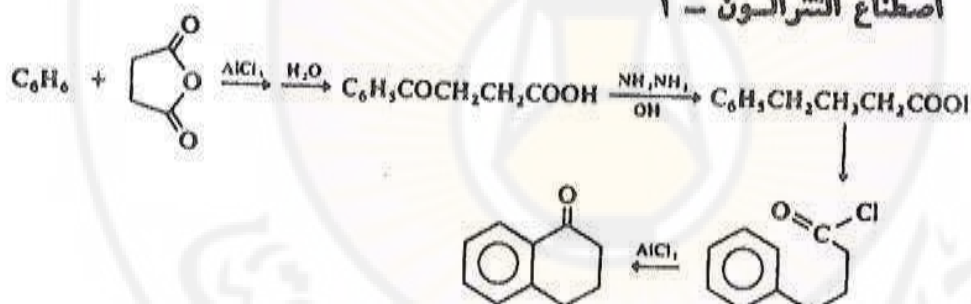
يمكن دمج حلقة خماسية أو سداسية مع حلقة البنزن بسهولة عن طريق تفاعل الاسيلة بواسطة فريدل — كرافت الداخلي وذلك عن طريق المعالجة بكلوريد الحمض مع كلوريد الألمنيوم ، أو بواسطة تسخين الحمض الحر مع حمض متعدد الفسفوريك وهو محلول خماسي أكسيد الفسفور يحمض

الفسفوريك H_3PO_4 • ونذكر على سبيل المثال سهولة اصطناع الاثراكينون عند معالجة حمض أورثو بنزويل البنزويك مع حمض الكبريتيك الساخن ، هذا مع العلم بوجود مجموعة الكربونيل المضملة في الموقع الاورثو لموقع اغلاق الحلقة • ويمكن كتابة المعادلات التالية التي تظهر هذا الاصطناع بدءا من مركب البنزالدهيد المعروف :

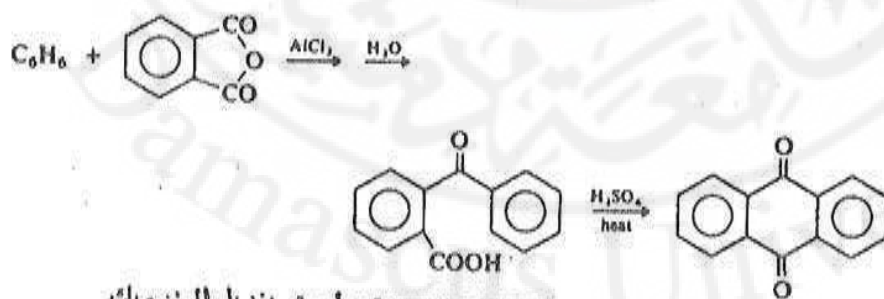
اصطناع الإنسانون - ١



اصطناع التترالون - ١



اصطناع الانتراكينون - ١٠٤٩

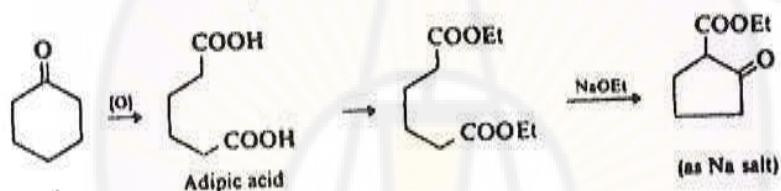


أورثو بنزويل البنزويك o-Benzoylbenzoic acid

والجدير بالذكر ان مركبات التترالون والاثراكينون تعتبر من المركبات الهامة المستخدمة في اصطناع الكثير من مشتقات النفتالين والاثراسين .

٢ - اصطناع ديكمان Dieckmann Synthesis

يتضمن هذا الاصطناع التحليق الجزيئي الداخلي لايستر حمض ثنائي الكربوكسيل بوجود قلوي قوي . ويمكن اعتباره نوعا خاصا من اصطناع β - كيتو الاسترات مع تشكيل الحلقة . ويستخدم هذا التفاعل كثيرا في تشكيل الحلقات الخماسية ، ونذكر على سبيل المثال اصطناع ٢ - ايتوكسي كربونيل حلقي البنتانول من ثنائي اثيل استر حمض الادييك . أما حمض الادييك فهو متوفر تجاريا بضمن رخيص وذلك لانه احد المواد الرئيسية المستعملة في تصنيع النايلون :



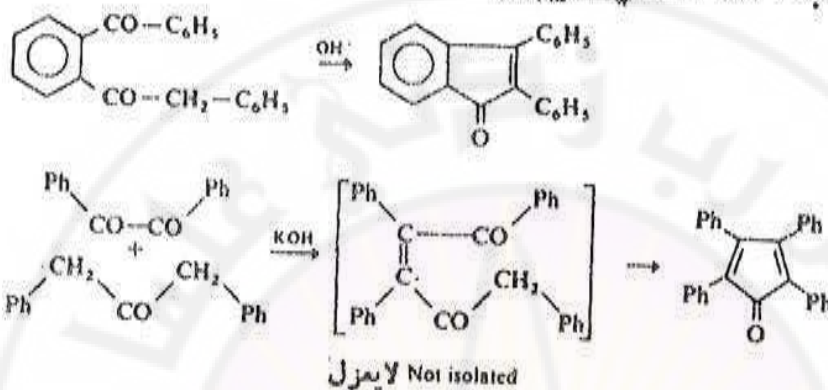
تنحصر فائدة تفاعل ديكمان في توفر الحمض ثنائي الكربوكسيل كمادة أولية . وعلى سبيل المثال فان مركب ٢ - كريتوكسي حلقي الهكسانول لا يحضر عادة من حمض الپيمليك لان المركب الاخير غالي الثمن وصعب التحضير بكميات كبيرة وتجارية .

٣ - التفاعلات الالاولية والجزيئية الداخلية

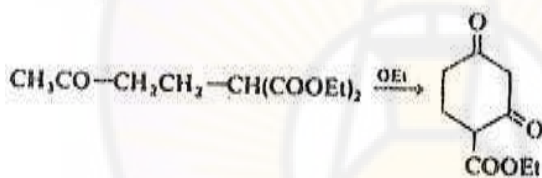
يمكن لكثير من مركبات ثنائي الكربونيل ٤،٤ و ٥،٥ و ٦،٦ التي تحتوي على مجموعات الدييد أو كيتون أو استر الدخول في تفاعلات جزيئية داخلية من النوع الالاولي وبوجود الوسيط القلوي (وأحيانا الحمضي) . وحسب نوع المركب المستخدم في بدء عملية الاصطناع فان الناتج يحتوي على حلقة من نوع حلقي البنتان أو الهكسان حيث تكون الرابطة الثنائية مترافقة (متناوبة) مع

مجموعة الكربونيل • وفي بعض حالات الاسترات الكيتونية يتشكل β -ثنائي الكيتون • واليك بعض الامثلة :

مركبات ٤٤١ - ثنائي الكربونيل



مركبات ٥٤١ - ثنائي الكربونيل



مركبات ٦٤١ - ثنائي الكربونيل

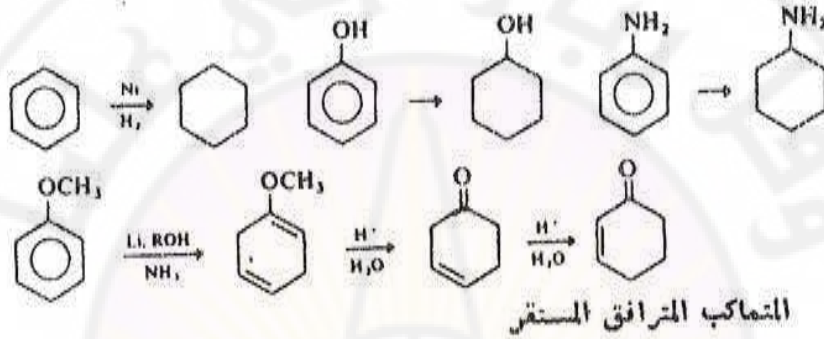


وتعتبر أهم تفاعلات التحليق تلك الخاصة بمركبات ٥٤١ - ثنائي الكربونيل وذلك لسهولة تحضيرها من مركبات الكربونيل الفا - بيتا غير المشبعة بواسطة تفاعل ميكائيل •

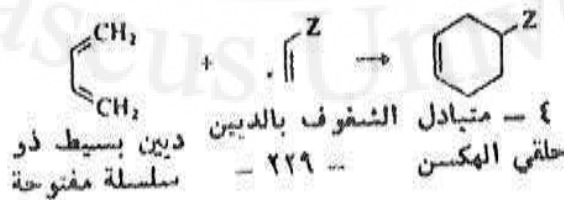
٧-٢- الاصطناعات الخاصة بالمركبات التي تحتوي على حلقة سداسية

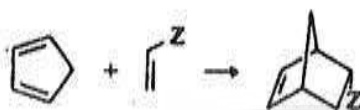
إن أسهل طريقة لاصطناع المركبات الحلقية السداسية لا تتضمن تشكيلها

من المركبات المفتوحة ، بل تعتمد على ارجاع مشتقات البنزن الرخيصة والمتوفرة تجاريا . فمركب حلقي الهكسان نفسه يحضر بدرجة البنزن وساطيا ، كما أن الفينول يمكن تحويله الى حلقي الهكسانول ، والايلين الى حلقي هكسيل أمين . أما مركب حلقي الهكسن-٢-ون فيمكن تحضيره بسهولة من الانيسون بارجاعه بالليثيوم في النشادر السائل (ارجاع بيرش Birch reduction) ، ومن ثم بمعالجة اينول الايترا الناتج بالحمض ، وحسب التفاعلات التالية :



ويعتبر تفاعل ديلز - ألد Diels-Alder reaction من أهم طرق اصطناع المركبات الحلقية السداسية وأكثرها مرونة . ويمكن بواسطته اصطناع العديد من المركبات كثيرة التعقيد ، وبشكل خاص تلك ذوات الجسور الناتجة من الديينات الحلقية ، وذلك من مركبات بسيطة ومتوفرة . والمهم عند استخدام تفاعل ديلز-الدر انه يجب الانتباه الى أن حلقة الهكسان الجديدة تنشأ دائما بواسطة اضافة الديين (الذي يشكل أربع ذرات كربون في الحلقة الجديدة) بشكل مقرون cis الى ذرتي الكربون الشغوفة بالديين dienophile اللتين تشكلان جزءا من الحلقة الجديدة . كما أن وجود الرابطة الثنائية في المركب الحلقي الجديد يسكن أن يكون ذا فائدة كبيرة في اجراء تفاعلات اضافية . ويمكن القول أخيرا بأن النواهي الفراغية الخاصة لتفاعل ديلز-الدر تعطيه المزيد من الاهمية .



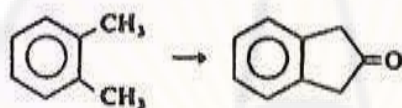


A bicyclo[2.2.1]heptene
(substituent Z endo)

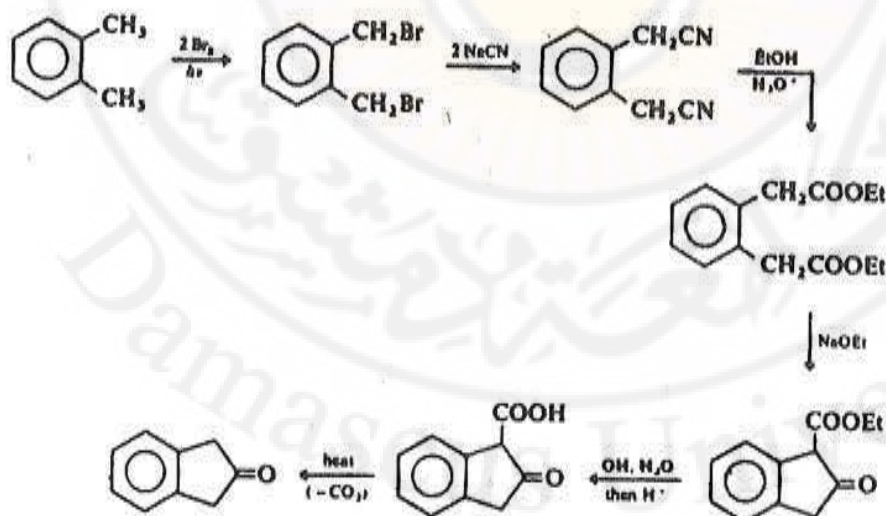
وتبين الأمثلة التالية طرق اصطناع عدد من المركبات ذوات الحلقات
السداسية •

المثال - ٣

اصطناع الإندانون - ٢ من أورثو - الكريلين



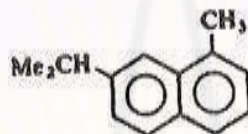
يمكن اعتبار مركب الإندانون - ٢ مكافئاً من الناحية الاصطناعية مع
 β - كيتو الاستر (١ - إيتوكسي كربونيل الإندانون - ٢) والذي يمكن
إماهته بلطف ومن ثم نزع المجموعة الكربوكسيلية منه وتحويله إلى المركب



المطلوب • أما β - كيتو الاستر فيمكن تحضيره من أورتو - فيلين ثنائي خلاص ثنائي الاثيل بفاعل ديكلان التحليقي • ويمكن تحضير ثنائي الاستر الاخير من أورتو - الكزولين بالطريقة البسيطة التي تعتمد على هليجة زمري المتيل ثم التفاعل مع سيانيد الصوديوم ومن ثم تحويل التريل الثنائي الى استر ثنائي الاثيل بالتفاعل المباشر مع الايتانول وحمض الكبريتيك (حمض الكبريت).

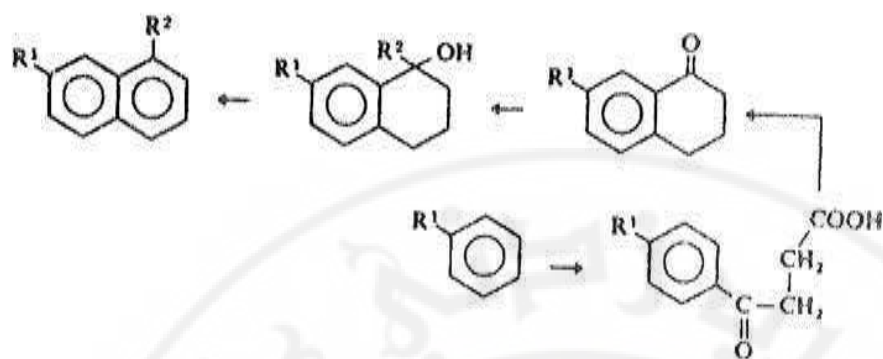
المثال - ٤

اصطناع ٧ - ايزوبروبيل - ١ - متيل النفثالين من مشتق لركب البنزن
رخيص الثمن

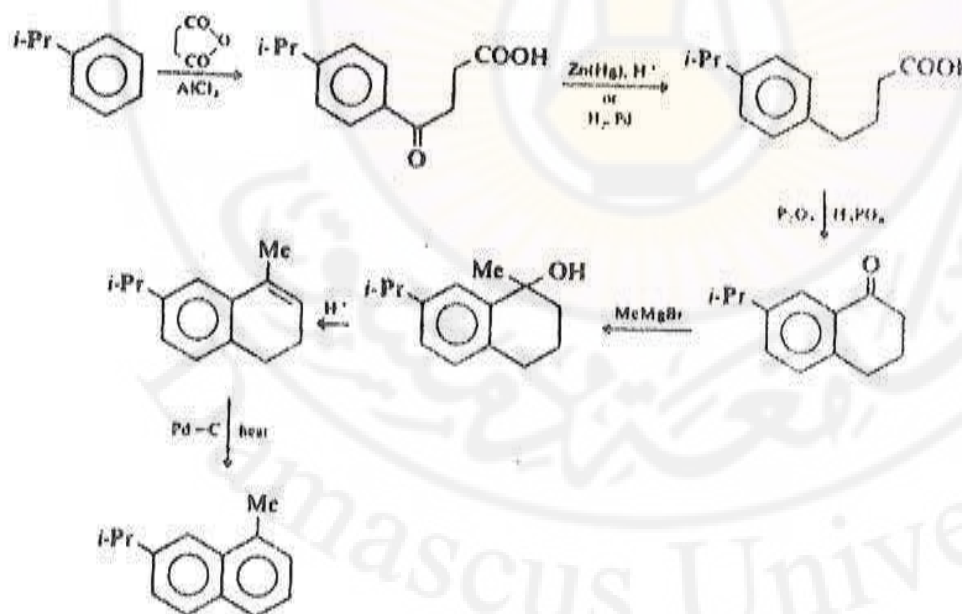


إن اصطناع أي مركب قفالييني بدءا من مشتق للبنزن يحتم علينا في أغلب الاحيان بناء احدى حلقتي النفثالين بفاعل اسيلة جزئي داخلي من نوع فريدل - كرافت ، هذا اذا سمحت الزمر المتوضعة على حلقة البنزن اجراء مثل هذا التفاعل .

ولاصطناع المركب المطلوب يمكن البدء بمركب ايزو بروبييل البنزن (الكومين) ، الا انه لايمكن استخدام التولوين ، وذلك لان تفاعل فريدل-كرافت في مركب ايزو بروبييل البنزن يحدث في موقع الپارا بالنسبة لمجموعة ايزو البروبيل • بعد تحقيق اغلاق السلسلة الجانبية سنجد بأن مجموعة كربونيل الكيتون الحلقي أصبحت في موضع ميتا بالنسبة لمجموعة الاكيل مما يؤدي بالتالي الى وجودها في موقع β بالنسبة لحلقة النفثالين الجديدة • اما مجموعة الكربونيل فتصبح موقعا ملائما لاتصال مجموعة « • ويمكن كتابة المخطط التالي العام والذي يلاحظ فيه الانتقال الى الورا خطوة فخطوة
الى المركب الذي نبدأ منه الاصطناع :

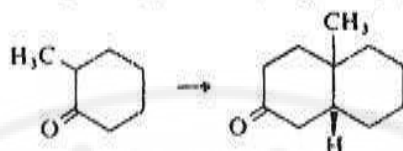


ويبين المخطط التالي المركبات الوسطى الخاصة بتحقيق الاصطناع المطلوب ، ويلاحظ ان الخطوة الاخيرة في الاصطناع تتضمن تحويل مركب ثنائي هيدرو النفتالين الى النفتالين بخسارة ذرتي هيدروجين * ويمكن القيام بمثل هذه العملية بتسخين النفتالين المهدرج جزئيا مع البلاديوم فوق الكربون أو الكبريت أو رباعي كلور-بارا-بنزوكينون (الكلورانيل) :



المثال - ٥

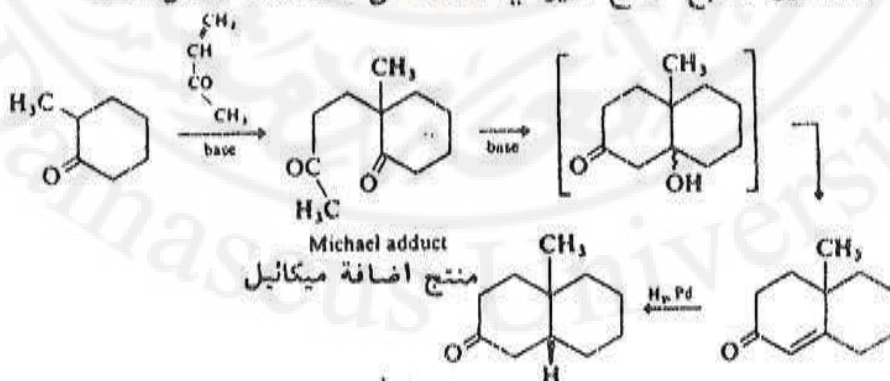
تحويل ٢ - متيل حلقي الهكسان الى مشتق الدكالون المبين ادناه :



يشكل هذا التحويل مثالا بسيطا لطريقة عامة لبناء الحلقات اكتشفها العالم البريطاني روبنسون Robinson's عام ١٩٣٧ ، واستعملت منذ ذلك الحين في اصطناع مركبات الستيروئيدات والتربينات شديدة التعقيد الموجودة في الطبيعة .

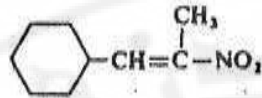
وفي المثال أعلاه ، يمكن الحصول على الكيتون المشبع ثنائي الحلقة بالارجاع الواسطي للكيتون - α ، β - غير المشبع الموافق والذي يحتوي على رابطة مزدوجة في موقع اغلاق الحلقة .

والكيتون الحلقي الموافق هو ناتج التكاثف الالذولي الحلقي لمركب ١،٥ - ثنائي كيتون مفتوح ، والذي يمكن تحضيره بدوره بتفاعل ميكائيل ما ييسر متيل فينيل الكيتون و ٢ - متيل حلقي الهكسانون . وعلى الرغم من أن ٢ - متيل حلقي الهكسانون هو مانع رديء في تفاعل ميكائيل ، إلا أن الكيتون ثنائي الحلقة غير المشبع يمكن تحضيره مخبريا في خطوة واحدة بالتقطير المرتد. المحلول يحتوي على متيل فينيل الكيتون و ٢ - متيل حلقي الهكسانون مع قلوي قوي . ويعود نجاح هذه العملية الى ثبات الكيتون - α ، β - غير المشبع كناتج أخير في سلسلة من التفاعلات العكوسة .

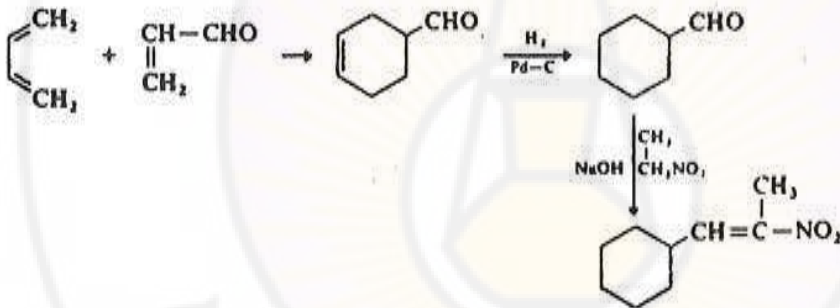


المثال - ٦

اصطناع مركب نثرو α ، β - غير المشبع المبين أدناه من مركبات بسيطة متوفرة تجارياً

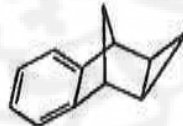


يلاحظ ان المركب المطلوب يمكن تحضيره بتكاثف الدولي ما بين نثرو الايتان وحلقي هكسان الكربوكسالدheid الذي يمكن تحضيره بسهولة بالارجاع الواسطي اللطيف لمركب ٣ - حلقي هكسن الكربوكسالدheid وهو الناتج الرئيسي من تفاعل ديلز-الدر ما بين الدين الرخيص (بوتادين) والدينوفيل (الشغوف بالدين) (الاكرولين) .



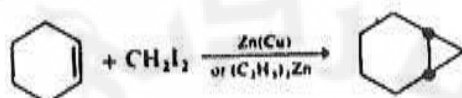
المثال - ٧

اصطناع المركب الهيدروكربوني التالي من مركبات بسيطة متوفرة :

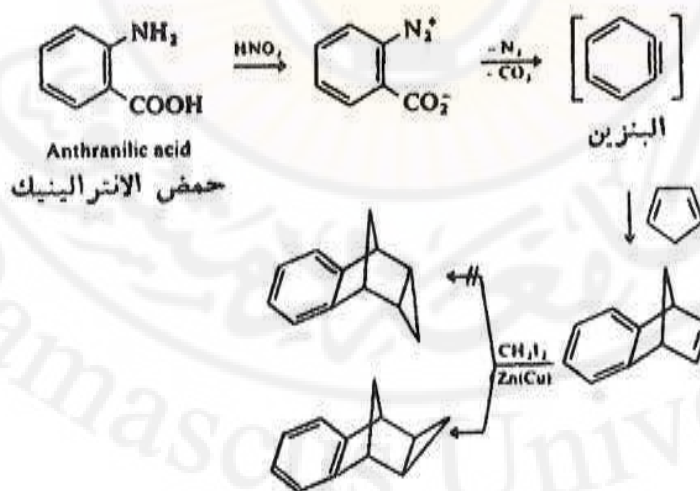


ان وجود جزء حلقي البروبان في المركب المطلوب يشير الى ضرورة اضافة مجموعة المثلين . هذا ومن المعروف ان اضافة ذرة كربون ثنائية القيمة الى ذرتي كربون في الاكثان هو من التفاعلات البسيطة والمفيدة في تكوين مركبات حلقي البروبان . وقد وجد بأن أسهل طريقة لتحويل الاكثان الى حلقي البروبان

تعتمد على معالجة يوديد يودو متيل الزنك (ICH_2ZnI) وهو مركب غير ثابت يتم تحضيره عند الطلب من ثنائي يود الميثان والزنك المشاب بالنحاس) مع الاكزن . ينفصل من التفاعل يود الزنك وتتصل مجموعة المثيلين $>\text{CH}_2$ مع ذرتي الكربون المتصلتين بالرابعة المزدوجة :

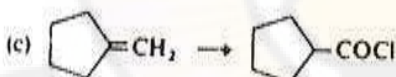
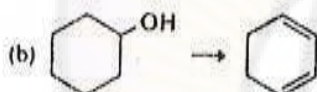
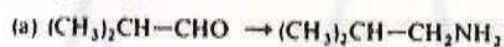


ويمكن القيام بمثل هذا التفاعل حيث تتحد مجموعة المثيلين مع جزء الاكزن في الجزيء ومن الطرف غير المعاق فراغيا . وقد يبدو لاول وهلة بأن الجزيء ثلاثي الحلقة شديد التعقيد ، الا أن تدقيق النظر فيه يبين على أنه ناتج تفاعل ديلز-الدر ما بين حلقي البنتادين والبنزين benzyne . ولا حاجة للتذكير بأن البنزين لا يمكن فصله بسبب فعاليته الكبيرة ، بل انه يحضر عند اللزوم بالتفكك البطيء لكربوكسيلات أورثو-بنزن الديازو بوجود حلقي البنتادين . ويمكن كتابة المخطط التالي لاصطناع المركب المطلوب بدءا من حمض الاثراينيك :

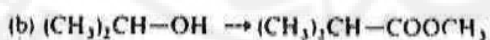
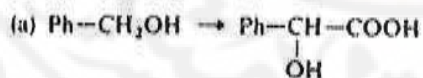


مسائل وتمارين

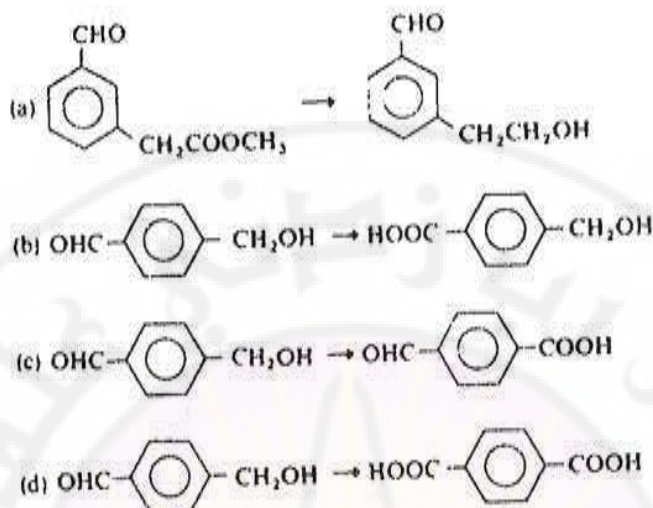
- ١ - اكتب تفاعلات وعوامل تستطيع بواسطتها تحقيق بعض الخطوات المستعملة لتحويل المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ الى $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ مغايرة لما استخدم في الطريقة A و B من المثال الاول في الفقرة ١ -
- ٢ - ارسم مخططات عملية مخبرية تبين طرق اصطناع المركبات التالية بدءاً بالمركبات الاولى المبينة ومستخدمها أي مركب لا عضوي *



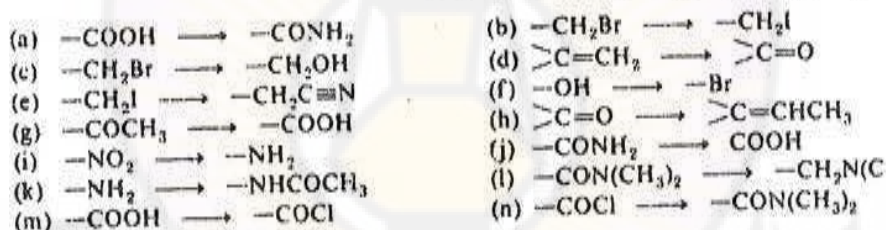
- ٣ - اكتب التفاعلات المخبرية الاصطناعية لتحقيق التحولات التالية :



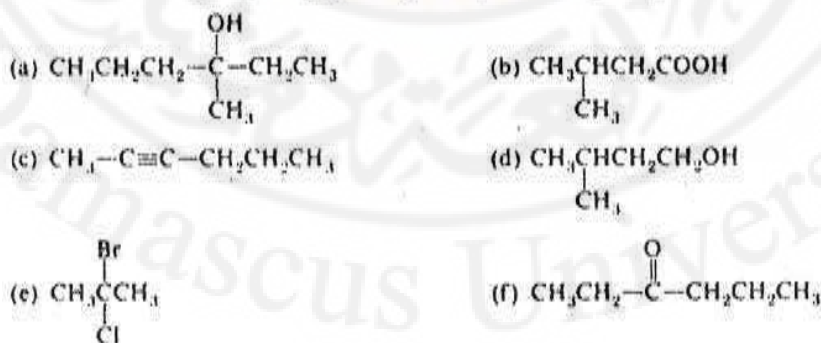
ثم بين الطرق الاصطناعية التي يمكن أن تؤدي لحدوث التبدلات التالية :

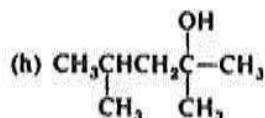
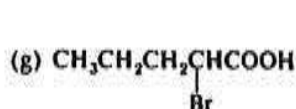


٤ - بين المواد (الكواشف) اللازمة لتحقيق التحولات التالية (وقد يحتاج الامر الى أكثر من خطوة) :



٥ - بين طرق مخبرية معقولة لاصطناع المركبات التالية • ويمكن البدء بأي مركب يحتوي على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل •

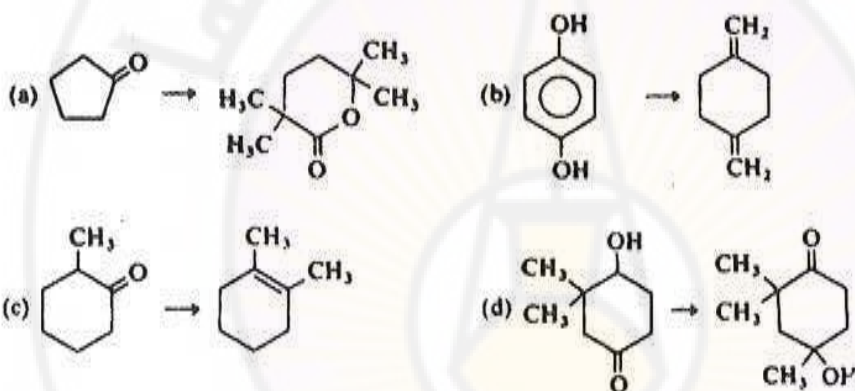




٦ - بين طرقا بسيطة ومباشرة لاجراء التحولات التالية :

- (a) $RCH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2OH$
 (b) $RCH_2OH \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$ [not by doing (a) twice]
 (c) $RCOOH \rightarrow RCH_2COOH$ (using a Grignard)
 (d) $RCOOH \rightarrow RCH_2COOH$ (not using a Grignard)
 (e) $RCOOH \rightarrow RCH_2Ph$

٧ - كيف يمكنك اجراء الاصطناعات التالية :



٨ - بين جميع الخطوات الضرورية لاصطناع :

أ - ميتا-بروم الفينول من البنزن .

ب - حمض ٣ - امينو البروبانويك من السكسين ايميد .

ج - ٢،٤ - ثنائي متوكسي الايتان من الايتلين وأي مركب آخر

يحتوي على ذرة واحدة من الكربون .

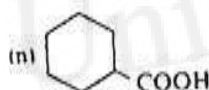
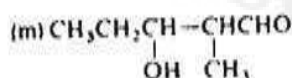
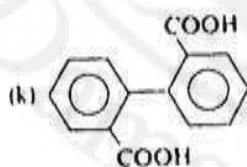
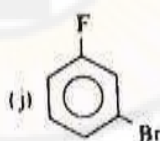
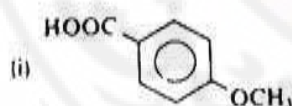
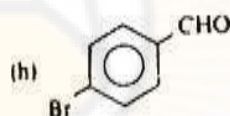
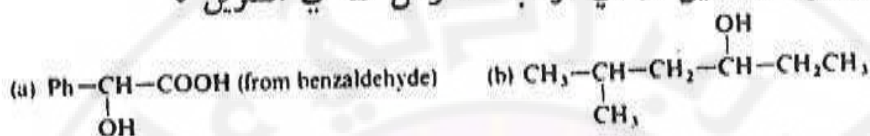
٩ - يستخدم البنزيدرين كمقار هام وهو ١ - ميثيل - ٢ - فينيل ايتيل الامين .

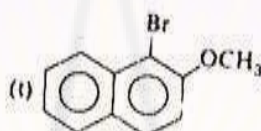
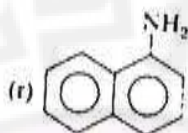
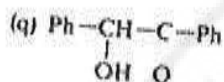
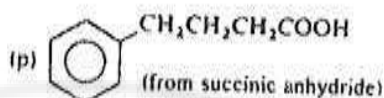
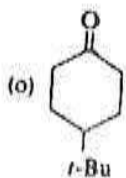
بين كيف يمكن اصطناعه من غول البنزيل واي مركب آخر يحتوي على اربع

ذرات من الكربون أو أقل .

١٠ - بين كيفية اصطناع ٣-ميتيل البنتانول - ٣ من الاسيت الدهيد كمصدر وحيد لاي مركب عضوي •

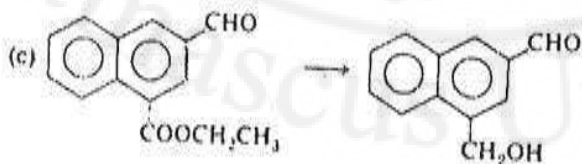
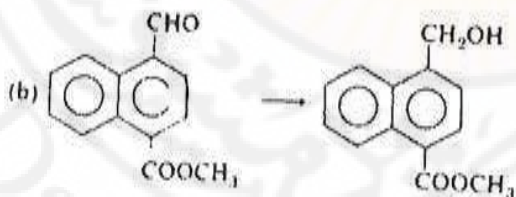
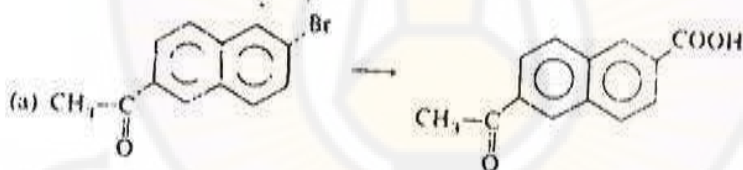
١١ - بين مخططات لاصطناع المركبات التالية • يمكن البدء بأي مركب يحتوي على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل بالإضافة الى البنزن والتولوين والكزيلين والنفثالين أو أي مركب منصوص عنه في التمرين •



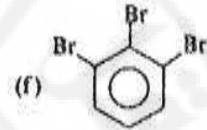
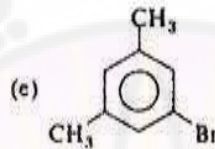
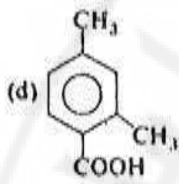
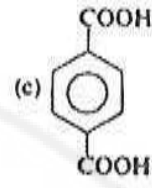
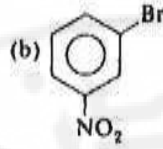
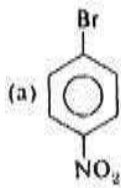


١٢ - اقترح طريقة لاصطناع حمض الادييك من حلقي الهكسانول *

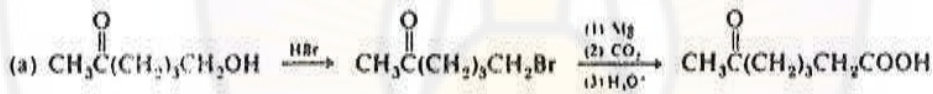
١٣ - كيف يمكنك اجراء التحولات التالية :



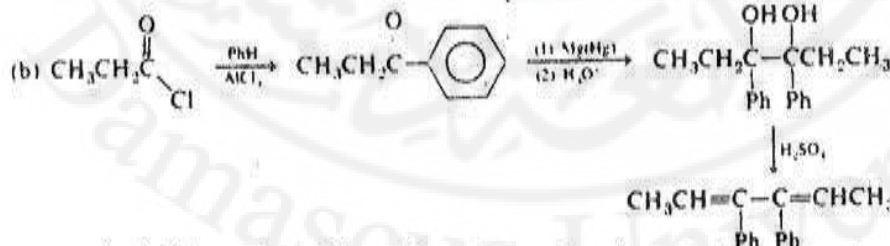
١٤ - ارسـم مـخططات تبين الطـرق المـخبرية لاصـطناع المـركبات التـالية .
 يمكن البدء بمركبات البنزن والتولوين ومتماكبات الكريلين .



١٥ - تجـد ادناه بعض الاصـطناعات التـي اقـترحها الطـلاب . الا انهم عـند اجراء التفاعلات وجدوا نواتج مغايرة لتلك المنصوص عنها في التفاعلات . بين في كل حالة الناتج الذي سيتشكل وكيفية أو سبب تكوينه :

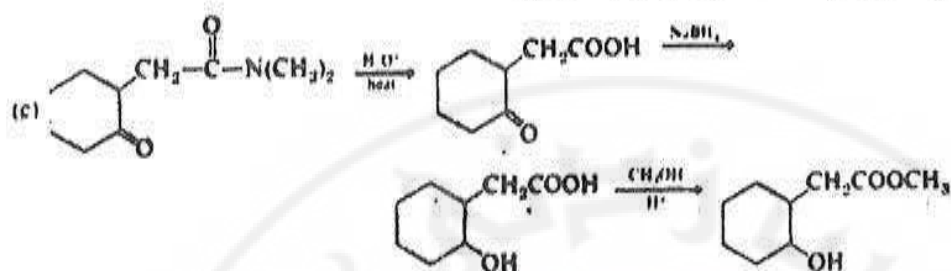


المركب الناتج سائل وتم الحصول على طيفه تحت الأحمر في مذبذب رباعي كلور الكربون ، حيث يلاحظ عصابة حادة عند ٣٦٠٠ سم^{-١} ولم يبد أي امتصاص في المنطقة ١٦٠٠ - ١٨٠٠ سم^{-١} .



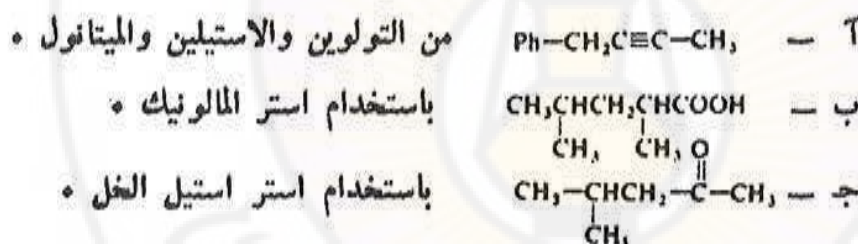
ويظهر الناتج الحقيقي في مذبذب رباعي كلور الكربون عصابة قوية عند

١٧٠٨ سم⁻¹ في الأشعة تحت الحمراء ، بينما لا يظهر الطين النووي المغناطيسي
أي طين في المنطقة بين ٤ و ٦ Ppm .



لم يظهر الناتج أي امتصاص بالقرب من ٣٦٠٠ سم⁻¹ في الأشعة تحت
الحمراء ، إلا أنه أظهر عصابة كربويل عند ١٧٧٥ سم⁻¹ . أما طيف الطين
المغناطيسي النووي فدل على وجود متضاعفة عند ٤ Ppm (A=1)
ولا شيء في المنطقة بين ٥ و ٦ Ppm .

١٦ - ارسم مخططات تبين طرق اصطناع المركبات التالية :

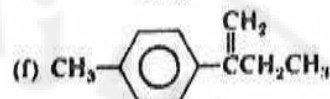
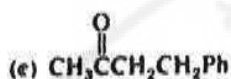
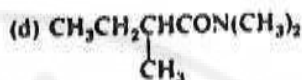
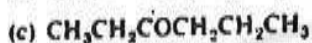
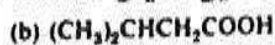


١٧ - اكتب صيغ الجزيئات المانحة والمستقبلة التي يمكن استخدامها في
اصطناع ما يلي :

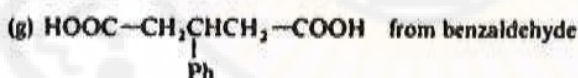
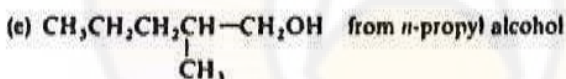
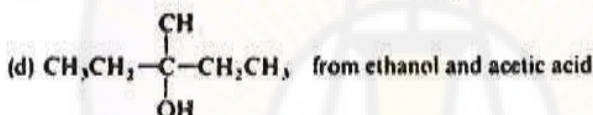
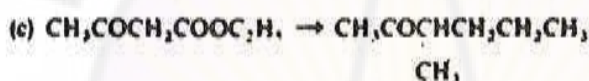
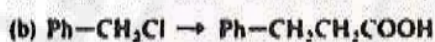
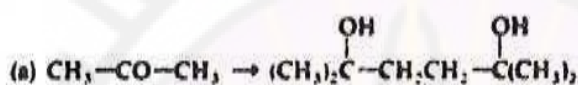
- (أ) حمض ٣ - p - توليل الهكسانويك .
(ب) حمض ٥،٢ - ثنائي فيل البتاناويك .
(ج) حمض فيل السكسينيك (الكهراء) .

١٨ - اقترح طريقة عملية لاصطناع ٢ - اتوكسي كربويل حلقي
الهكسانون مفايرة لتفاعل ديكمان .

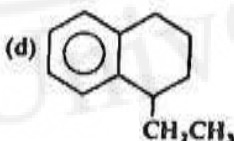
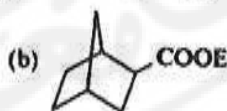
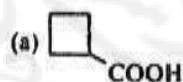
١٩ - بين مخططات عملية الاصطناع المركبات التالية • ويمكن البدء بأي مركب يحتوي على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل ، أو بمالونات ثنائي الأثيل ، أو أثيل اسيتو الخلات أو التولوين •

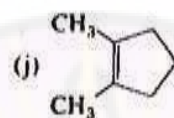
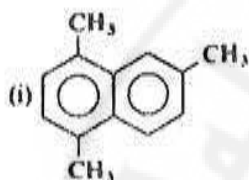
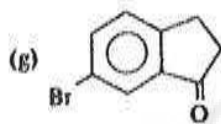
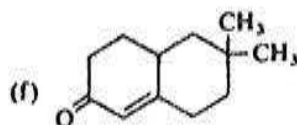
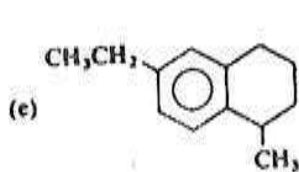


٢٠ - كيف يمكن اجراء التحولات التالية :



٢١ - بين طريقة اصطناع كل من المركبات التالية :





٢٢ - اعطيت في المثال (٢) طريقان لتحويل حلقي الهكسان الى حلقي الهبتان • اقترح طريقة ثالثة •

٢٣ - بين في التفاعلات التالية تلك التي تتميز بكونها فراغية نوعية ، واكتب مثالا خاصا لكل منها :

أ - اضافة HOBr الى الكن •

ب - ارجاع كيتون بواسطة بوروهيدريد الصوديوم •

ج - تفاعل (أكسدة - بوررة هيدروجينية) لالكن •

د - تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ لهاليد ثانوي مع $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ •

هـ - تفاعل الايوكسيد مع النشادر •

و - تفاعل ديلز - ألدر •

ز - ارجاع الالكين بالصوديوم في النشادر •

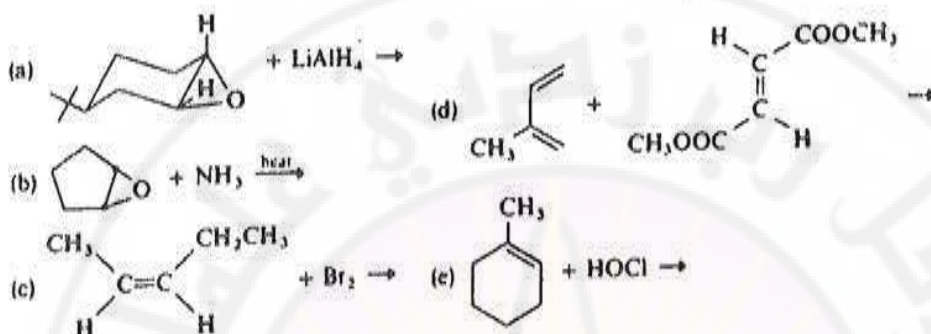
ح - ابيوكسدة الالكين بفوق الحموض •

ط - تفاعل الكيتون مع ايليد الفسفونيوم •

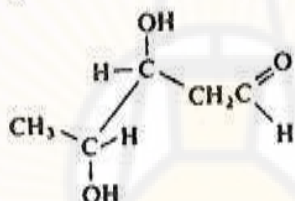
ي - تفاعل هوفمان لخفف الاميدات الى امينات •

- ك - نزع زمرة الكربوكسيل من مشتق حمض المالونيك ثنائي المجموعة •
 ل - اضافة كاشف غرينيار الى الكيتون •

٢٤ - اكتب الصيغ الفراغية لنواتج التفاعلات التالية :



٢٥ - بين طريقة اصطناعية فراغية للمركب التالي من المركبات المتوفرة مخبريا •



٢٦ - بين طريقة اصطناع ٥،٥ - ثنائي متيل حلقة الاوكتانول من

• والمركبات الاخرى المتوفرة مخبريا $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$

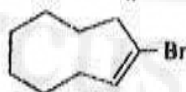
٢٧ - يمتاز مركب حلقي دوديسيل الامين بكونه غالي الثمن • بين طريقة

اصطناعه من المركبات المتوفرة مخبريا •

٢٨ - اقترح طريقة لاصطناع حمض حلقي الاوكتانول - ٤،٣،٢،١ - رباعي

الكربوكسيليك من ٣،١ - حلقي الاوكتادين المتوفر تجاريا •

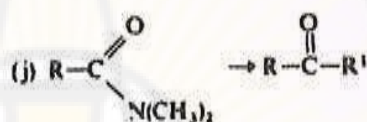
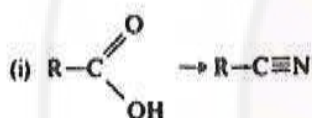
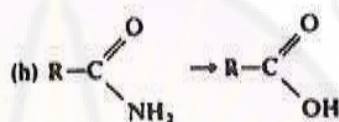
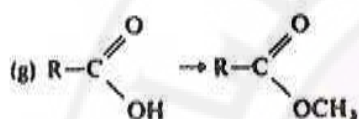
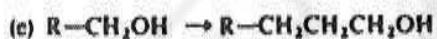
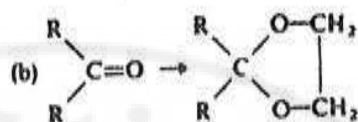
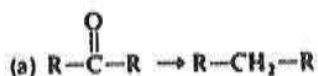
٢٩ - يمكن اصطناع المركب التالي بثلاث خطوات بدءا من حلقي الاوكتن •



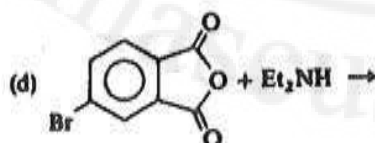
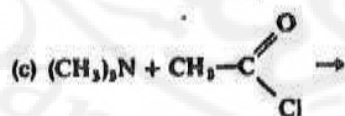
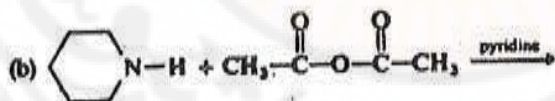
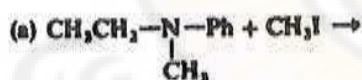
بين هذه الخطوات •

تصارين :

اكتب التفاعلات التي تؤدي لحصول التبدلات التالية مع ذكر الكواشف :

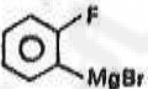
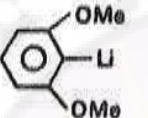


أكمل التفاعلات التالية :

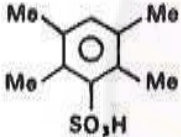
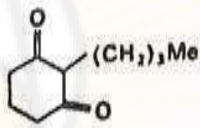


تمارين

١ - بين بالمعادلات طريقة واحدة لتشكيل المركبات العضوية الممدنية التالية مبينا الركازات والكواشف والشروط الواجب استخدامها في كل تفاعل

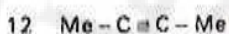
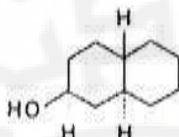
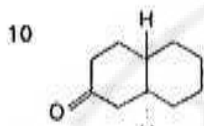
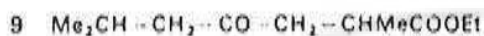
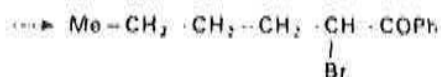
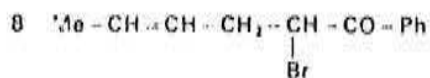
- | | |
|---|-----------------------|
| 1 Pr_2Cd | 5 $CH_2=CHMeLi$ |
| 2 $EtMgBr$ | 6 $Bu-C\equiv C-MgBr$ |
| 3  | 7 CH_3CHLi |
| 4  | 8 Ph_2CuLi |

٢ - اكتب منتجات تشطية المركبات التالية :

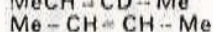
- | | |
|---|--|
| 1  | 4 $MeCO-CHMe_2-CO_2Et$ |
| 2 $H_2CO-CH_2-CO-COOH$ | في وسط حمضي وفي وسط قلوي |
| 3 O_2N-CH_2-COOH | 5  |
| | 6 $CF_3-CO-CH_2-COCH_3$ |

٣ - ما هي المرجعات التي يمكن استعمالها في انجاز التحولات التالية :

- | |
|---|
| 1 $HC\equiv C-(CH_2)_3-COMe \rightarrow HC\equiv C-(CH_2)_3CHOHMe$ |
| 2 $HC\equiv C-(CH_2)_3-COMe \rightarrow H_2C=CH-(CH_2)_3CHOHMe$ |
| 3 $HC\equiv C-(CH_2)_3-COMe \rightarrow H_2C-CH_2-(CH_2)_3COMe$ |
| 4 $HC\equiv C-(CH_2)_3-COMe \rightarrow H_2C=CH-(CH_2)_3COMe$ |
| 5 $HC\equiv C-(CH_2)_3-COMe \rightarrow HC\equiv C-(CH_2)_3CH_2Me$ |
| 6 $Me-CH=CH-CH_2-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-CO-Ph \rightarrow Me-CH=CH-CH_2-CH_2-COPh$ |
| 7 $Me-CH=CH-CH_2-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-CO-Ph \rightarrow Me-CH=CH-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-Ph$ |

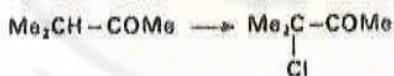
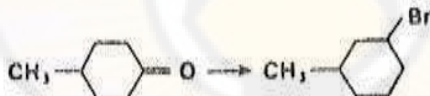
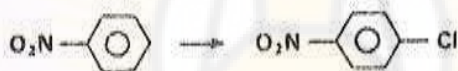


cis



trans

٤ - ادرس التحولات التالية :



القسم الثاني





الفصل الأول

المدخل الى المطيافية العضوية

المقدمة

يسود التقدم الهائل للكيماء العضوية في السنوات الاخيرة في جزء كبير منه الى ادخال الطرائق الفيزيائية ، وخاصة الطرائق المطيافية منها ، في عمليات التحليل البنيوي للمركبات العضوية ، بالاضافة الى اهميتها الكبيرة في تقدير فعالية هذه المركبات . وقد مال الكيماائي العضوي الى الاستغناء عن الطرائق التقليدية التي تعتمد على التفاعلات المميزة* ، وأصبح يستعمل بصورة دائمة هذه الطرائق المعاصرة التي غدت طرائق بسيطة ، ويسيرة ، ودقيقة . وأهم ما فيها بالنسبة للكيماائي العضوي أنها لا تخرب مادته المجهولة بل تعيدها اليه ، ولا تحتاج الى كمية كبيرة منها لانجاز التحليل . فشمّر عن ساعديه ليفوص في أعماق البحث والمعرفة .

لقد أخرجت المطيافية العضوية ، الكيماء العضوية من اطارها التقليدي والوصفي وتسمى هذه الفصول الى اظهار أهمية الكيماء العضوية المعاصرة وغناها . . . ولن يتحقق ذلك الا بالقاء الضوء الساطع على التطبيقات الطيفية في الكيماء العضوية . والتركيز على هذه التطبيقات دون الاستغناء كلياً عن المبادئ .

* لأنها غدت مع التطور الهائل واكتشاف العديد من المركبات ، غير كافية .
اضافة الى بطنها ، واحتياجاتها المختلفة من الكواشف والمواد التي غدت غالبية الثمن .

والاسس النظرية لهذا العلم الهام . لقد بينت تجربتنا التربوية أهمية هذه التطبيقات ، فهي التي تشد الطالب شدا نحو استخدامها والتعلق بها . . والفوص في تطبيقاتها . . ليعود بين مرحلة وأخرى ليبحث ويتفهم ويتعلم في الاسس النظرية الفيزيائية والرياضية لهذه الطرائق والتعمق فيها دون أن يصيبه الملل أو الاستسلام .

ومع ذلك فلن نكتفي بالمعطيات الخبرية فقط ، بل سنحاول اعطاء بعض المفاهيم الواضحة لمسألة فيزيائية تخدم الكيميائي خدمة ثمينة .

وغني عن البيان أن استخدام الطرائق المطيافية وأجهزتها المختلفة قد غدا في هذا العصر ضرورة حتمية في جميع المراكز العلمية والصناعية والتطبيقية والطبية والصيدلانية . . ويتطلب ذلك من الكيميائي ، والكيميائي العضوي جهدا اضافيا ليفهم أسس ومبادئ هذه الطرائق ليحسن استخدامها ويستطيع أن يفسر المعطيات المختلفة التي تتيحها له مختلف اجهزة التحليل المتوفرة في جميع عملياته التحليلية ، الكمية منها والكمية .

ولابد من الإشارة الى أن التقليد المتبع في الوقت الحاضر في المخابر الكيماوية المختلفة ، المهمة بالبحوث والصناعة والتلوث والادوية . . وغيرها هو استعمال عدة طرائق مطيافية جنباً الى جنب ، وعدم الاكتفاء بواحدة منها أو اثنتين ، نظرا لان هذه الطرائق متكاملة بصورة ممتازة للغاية في أكثر الحالات وأهم المشاكل . ولهذا فقد رغبتنا أن يستطيع الطالب في نهاية دراسته للمطيافية العضوية ، حل عدد لا بأس به من التمارين التي تستخدم الانواع المختلفة للمطيافيات الشائعة الاستعمال في مخابر الكيمياء العضوية . وأن يتمكن من بناء الجزيء العضوي للمركب المجهول من مختلف قطعه وشظاياه ، وخاصة بطريقتي مطيافية الكتلة والطين النووي المغناطيسي .

والجدير بالذكر أن المطيافية العضوية ، لا تستخدم فقط لتحديد هوية وبنى المركبات العضوية ، وانما تمتد لتشمل مجالات واسعة . فهي تستعمل في انجاز عدد من التحاليل الكمية ، والاهم من ذلك ، في حل الكثير من مشاكل

واستفهامات الكيمياء العضوية الفيزيائية التي سنحاول تسليط الاضواء عليها
بعض الشيء أيضا .

تمد مطيافية الامتصاص ، من أهم الطرائق المطيافية المستخدمة في الكيمياء
العضوية نذكر منها بصورة خاصة : مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ومطيافتي
ما تحت الاحمر وما فوق البنفسجي ويلحق بها مطيافية الكتلة .

ولابد من الاشارة الى أن المطيافيات التي سنتناولها ليست المطيافيات الوحيدة
المستخدمة في الكيمياء العضوية . بل هناك أنواع أخرى لا يتسع المجال
لدراستها في الحلقة الجامعية وتركها لتدرس في اطار الدراسات العليا . ونذكر
من بين التقنيات الاخرى المفيدة في تحليل بنية المركبات العضوية : انعراج
الاشعة السينية للالكترونات والنترونات ، ومطيافية الانواع الدقيقة (طيف
الدوران) ، ومطيافية رامان .

التحليل البنيوي العضوي

لتصور أحد الكيميائيين العضويين وفي حيازته عدد من المليفرامات من
مادة عضوية سائلة مجهولة ، عزلها بعد جهد من خليط معقد وباستخدام
الكروماتوغرافيا الغازية . ولتتصور أن امكانية هذا الكيميائي في التحاليل
الكيمائية البنيوية بصورة خاصة لا تعتمدى حدود طرائق التحاليل التقليدية .

سيقوم هذا الكيميائي أولا بمعرفة رائحة هذا السائل ، ثم يحاول معرفة
المناصر الحاضرة في المركب بانجاز عدد من التحاليل الكيفية المميزة ، ثم ينجز
عددا من التفاعلات الكيمائية لمعرفة الاسرة التي ينتمي اليها هذا المركب حسب
المجموعات الوظيفية وتفاعلاتها .

ويحاول أيضا معرفة انحلالية هذا المركب ، ونقطة غليانه ، وقرينة انكساره
بغية الاستعانة بجداول الثوابت الفيزيائية من أجل تحديد صيغة محتملة لهذا
المركب .

وبعد ذلك يقوم بتحضير مشتق مبلور ، تتوافق درجة انصهاره مع المعطيات

البليوغرافية ، فاذا ما حصل على نفس النتيجة من خيط من المادة المجهولة والمعلومة اعتبر ذلك وسيلة مطلقة لتحديد هوية المركب المجهول .

أما اذا لم يتوافق ذلك مع صيغة معروفة ، فينبغي على الكيميائي عندئذ أن ينجز بعض التحاليل الاضافية الاخرى : التحليل بالاحتراق ، وتحديد الكتلة الجزيئية وتفاعلات الخفف ... الخ .

تتطلب الاعمال السابقة ٢٠ مغ من المادة اذا كانت معروفة سابقا . واذا كان الكيميائي من النوع الجيد والممتاز .

أما اذا كانت المادة مجهولة فإن عدد الميغرامات المطلوبة سيكون أكثر بكثير .

الطرائق التحليلية

إن الطرائق التحليلية التي يستخدمها الكيميائي في تحاليله المختلفة ، والتي تعتمد في مجملها على التفاعلات الكيميائية : تفاعل مميز يؤدي الى ظهور لون أو الى تشكل راسب الى انطلاق غاز ... أو الى تشكل مركب صلب متبلور ... الخ . ان هذه الطرائق يطلق عليها اسم الطرائق التقليدية في التحليل تميزا لها عن الطرائق الفيزيائية - الكيماوية التي تعتمد على الآلة في انجاز التحاليل الكيماوية . ويطلق عليها اسم طرائق التحليل الآلي ، وهي في مجملها تعتمد على الاسس الفيزيائية . وتعد الطرائق المطيافية أهم طرائق التحليل الآلي المعاصرة* . وتدخل المطيافية العضوية ضمن هذا الباب الواسع من طرائق التحليل الآلي . والجدير بالذكر أن العمليات التحليلية التي يحتاجها الكيميائي يمكن تلخيصها بالانماط التالية :

* انظر انواع الطرائق التحليلية الآلية : المطيافية والكهربائية والكروماتوغرافية في كتاب التحليل الآلي الخاص بمقرر الكيمياء التحليلية - ٢ . تأليف الدكتور شحاشرو والدكتور شيخ حسين والدكتور قدسي . مطبوعات جامعة دمشق ١٩٨٢ .

أنماط التحاليل الكيماوية

أ - عمليات تحليلية كيفية : يقصد منها تحديد مكونات العينة ، أو التأكد من وجود مواد معينة فيها ، أو التأكد من نقاوتها ، وخلوها من شوائب معينة . وتمتد هذه العمليات لتشمل مزائج المركبات . . وتعرف هذه العمليات باسم التحليل الكيفي .

ب - عمليات تحليلية كمية : ويكون الغاية من هذه التحاليل ، معرفة التركيب الكمي لمركب أو مزيج من المواد وتحديد هذا التركيب وزنيا أو حجما . . الخ . . وتعرف باسم التحليل الكمي .

ج - عمليات التحليل الأخرى : وهي مجموعة التحاليل التقنية والفنية الكيماوية الأخرى التي تهتم الكيميائي في متابعة أبحاثه ودراساته حول التفاعلات الكيماوية بما في ذلك دراسة حركية تفاعل ما وآليته . . الخ ونطلق عليها اسم التحاليل الخاصة .

د - عمليات تحليلية بنيوية : ويكون القصد منها التعرف على بنية مركب ما ، وهي في مجموعها عمليات تحليلية كيفية وكمية تفيد في معرفة تركيب مركب جديد ، تم عزله من استخلاص المنتجات الطبيعية ، أو عبر تفاعل اصطناع ، أو عند دراسة آلية معينة في اختبارات البحوث والتطوير . وتشتمل هذه العمليات على جميع التحاليل العنصرية الكيفية والكمية والوظيفية بما في ذلك تحديد هوية المركبات المختلفة وتعيين بنائها بصورة مطلقة . وتزداد أهمية هذه التحاليل ، عندما يكون للمركب فعل دوائي أو تأثير فيزيولوجي أو أهمية صناعية تطبيقية ، وخاصة عندما لا تكفي كمياته المستخلصة ، من المنتجات الطبيعية ، لسد احتياجات الاستهلاك البشري . وتعدو هذه العمليات ضرورة جدا للتأكد من بنية المركب قبل المباشرة في الحصول عليه عن طريق الاصطناع الكيماوي . والأمثلة كثيرة جدا في هذا المجال .

نطلق على مجمل هذه التحاليل اسم التحاليل البنيوية ، ويمكن لهذه التحاليل أن تهتم بالمركبات العضوية فنسميها التحاليل البنيوية العضوية .

والجدير بالذكر أن هدف الكيميائي في انجاز تحاليله يمكن أن يتم باستخدام وسائل التحليل المتاحة أمامه بما في ذلك الوسائل التقليدية والمعاصرة .. وعليه أن يحدد أهمية كل منها ، ودورها ، ومكانتها وفائدتها .. ليستطيع اختيار الطريقة المناسبة وفق امكاناته واحتياجاته وأهدافه ، كما هو الحال عند اختياره لوسيلة المواصلات اللازمة لتنقلاته المختلفة .

ومع ذلك فإن الطرائق المطيافية ، كما ذكرنا ، غدت في الوقت المعاصر من الوسائل التي لاغنى عنها ، ورغبنا أن يطلع الطالب على التطبيقات المختلفة لبعض المطيافيات في انجاز التحاليل البنيوية العضوية ، وهو ما نطلق عليه اسم : التحاليل البنيوية العضوية بالطرائق المطيافية ، او المطيافية العضوية في التحليل البنيوي .

أهمية المطيافية العضوية بالنسبة للتحاليل التقليدية

لقد استعمل الكيميائي العضوي في تحاليله للمركبات العضوية (ولا يزال) بعض التفاعلات التي تعتمد على حصول تفاعل معين يؤدي الى ظهور لون أو شكل راسب أو زوالهما أو انطلاق غاز ، أو تشكل مركب متبلور محدد الانصهار ... الخ . فعندما يكشف الكيميائي العضوي عن مركب مجهول ، أو عندما يحدد هوية هذا المركب ، فإنه يحاول ، بكل الوسائل المتاحة لديه ، معرفة بنيته بدءاً من معرفة الناصر الداخلة في هذا المركب ، مروراً بالتحاليل الكمية ، ومعرفة الكتلة الجزيئية ، والكشف عن الوظائف المميزة وانتهاء بكتابة صيغته الفراغية المفصلة ، ومعرفة امتثاله المفضل .

تعد طريقة لينغ أكثر الطرائق المستخدمة في تعيين الكربون والهيدروجين المركبات العضوية . وكانت هذه الطريقة قد استخدمت بصورة واسعة منذ القرن التاسع عشر بعد أن استخدمها لينغ بصورة موفقة في عام ١٨٣١ . وبمسد ... الي ثمانين عاماً طور برغل Pergel هذه الطريقة ، على كمية من العينة لا تزيد عن ٠ مغ . ولا تزال تستخدم هذه الطريقة حتى الآن .

وتعتمد هذه الطريقة على حرق العينة في تيار من الأكسجين بحضور جسم مؤكسد مثل أكسيد النحاس ، فيتحول الكربون الى ثنائي أكسيد الكربون ، حيث يمتص بمادة مناسبة مثل هيدروكسيد الكالسيوم . . الخ . ويتحول الهيدروجين وفق هذا التفاعل أيضا الى أكسيد الهيدروجين (الماء) .

ويمكن كيمائيا أيضا تعيين الهالوجينات في المركبات العضوية بعد تحويلها الى شوارد ، ويتم كشفها بالطرائق المعروفة . أما الآزوت فيقدر بعدة طرائق منها طريقة دumas وطريقة كلدال . . الخ .

ويتم تحديد الكتل الجزيئية باستخدام عدد من الاختبارات الفيزيائية - الكيماوية ، بالاعتماد على قوانين الغازات (قياس كثافة بخار المواد المضغوطة المتطايرة) ، أو على انخفاض درجة التجمد ، أو ارتفاع درجة الغليان . .

تعرض الكيمائي العضوي صعوبات جمة في استخدام الطرائق التقليدية لتعيين الكتل الجزيئية العليا ، وعند محاولته كتابة الصيغة المجردة والمفصلة للعديد من المركبات . فعلى الرغم من قيامه بانجاز عدد من التفاعلات المتواصلة والمتسلسلة بالطريقة التقليدية ، إلا أن هذه التفاعلات قد لا تؤدي في عدد من الحالات الى استنتاج البنية الدقيقة والصحيحة للمركب المجهول . اضافة الى أن هذه الطرائق التقليدية لا يمكنها حل مشاكل البنية الفراغية وعمليات التحليل الامتالي لآلاف المركبات الجديدة التي أمكن دراستها باستخدام الطرائق الطيفية ، تلك الطرائق المعاصرة التي تصدت بنجاح لحل كل المشكلات التي وقف عندها التحليل التقليدي عاجزا ، بما في ذلك امكانية تحليل الكميات الصغيرة جدا .

مميزات طرائق التحليل الطيفي

تمتاز طرائق التحليل الطيفي بالمميزات التالية :

- سرعتها في انجاز التحاليل واعطاء النتائج .
- أنها لا تتطلب كمية كبيرة من المادة المراد تحليلها .

- أنه يمكن في العديد من الحالات استعادة المادة بعد تحليلها .
 - أنها طرائق نظيفة ، لا ينطلق فيها غازات ولا يترسب راسب .. ولا يحصل فيها تفاعلات .
 - أنها تستخدم في دراسة تطور تفاعل ، أو في توازنه دون أي تدخل أو تحوير .
- من جهة أخرى ، فإن المطيافيات العضوية عالية الثمن نسبيا ، وهي حساسة وتحتاج الى صيانة ورقابة وتعبير بصورة دائمة .. وقد تحتاج أحيانا الى أخصائي للتأكد من حسن عملها ودقتها ، خاصة وأن هذه الأجهزة تحتوي على أجزاء ضوئية وإلكترونية وكهربائية وميكانيكية بأن واحد .
- وعلى الرغم أن اهتمام الكيميائي العضوي يتجه نحو الحصول على النتائج ، إلا أن ذلك لا يتم بصورة مثلى ، إلا اذا استوعب الكيميائي مختلف المعلومات الرئيسة والضرورية عن مبدئها وتقنياتها ، فيتألف، معها ويحسن استخدامها ، والا باتت عبئا عليه . ان مزيدا من العناية والاهتمام والصبر ، سينعكس حتما بصورة ايجابية على مردود الجهاز وحسن أدائه وتطويل عمره .

* * *

الفصل الثاني

المبادئ الأساسية للمطيافية العنصرية

كوانتم الطاقة

يتعلق كوانتم الطاقة $h\nu$ ، الذي يفصل ما بين سويتي الطاقة الجزيئية ، في حالة الانتقال ما بينهما ، بالبنية الجزيئية ، وبطبيعة المتبادلات ، والمسافة التي تفصل ما بينها وبين حامل اللون « الكروموفور » المدروس ، وبطبيعة الروابط ما بين الجزيئية . كما يتأثر أيضا بطبيعة الوسط : غازي ، سائل قطبي ... الخ .

الطيف الكهرطيسي

تتمتع الأشعة الكهرطيسية كالضوء بالثنوية الجسيمية الموجية ، فهي مؤلفة من فوتونات تتحرك بحركة موجية . ويعرف الضوء (وهو من أشكال الأشعة الكهرطيسية) بطول موجته وبتواتره ويرتبطان عكسيا ، وثابت تناسبهما هو سرعة الضوء في الخلاء $\nu = \frac{c}{\lambda}$. ويرتبط تواتر الأشعاع بطاقته وفق العلاقة المشهورة : $E = h\nu$ حيث h ثابت بلانك .

يشكل الضوء العادي مجالا صغيرا من طيف الأشعة الكهرطيسية يطلق عليه اسم المجال المرئي ويقع ما بين الأطوال الموجية ٤٠٠ - ٨٠٠ نانومتر .
ويبين الشكل ١-٢ مجال الطيف الكهرطيسي .

مناطق طيف الاشعة الكهرطيسية

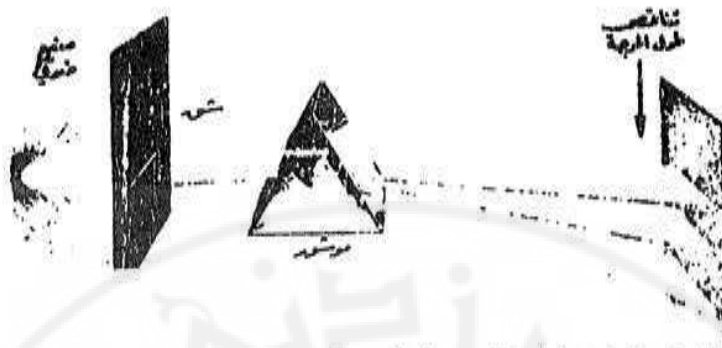
Région spectrale	Région X	UV lointain Ultraviolet	Visible	Proche IR IR lointain
Énergie moléculaire	Électronique (rotation interne)	Électronique (électro- de valence)		Vibrotationnelle
Longueur d'onde (μ)	10^{-4} 10^{-2}	10^{-7} 10^{-5}		1 10
Fréquence (Hz)	10^{16} 10^{19}	10^{16} 10^{19}		10^{14} 10^{16}
Énergie (cal/mole)	10^5 10^7	10^4 10^7		10^2 10^3

Région spectrale	Microondes	TV	Radio-fréquences fixe, radio	Audio
Énergie moléculaire	Rotationnelle		États de spins	
Longueur d'onde (μ)	10^3 10^3 10^4	10^3	10^4 10^{10} 10^8 10^9	10^{10} 10^{11}
Fréquence (Hz)	10^{11} 10^{11} 10^{10}	10^9	10^6 10^7 10^8 10^9	10^4 10^5
Énergie (cal/mole)	10^2 10 1	10^{-1}	10^{-2} 10^{-3} 10^{-6} 10^{-1}	10^{-6} 10^{-7}

معاملات التحويل

	cal/mole	eV	Hz	cm^{-1}
1 cm^{-1}	2.85×10^{-6}	1.24×10^{-6}	3.00×10^{10}	1
1 Hz	6.93×10^{-10}	4.13×10^{-10}	1	3.53×10^{-11}
1 kcal/mole	1	4.34×10^{-4}	1.43×10^{13}	2.90×10^5
1 eV	23.1	1	2.42×10^{14}	8.07×10^5

الشكل ١-٢ : طيف الاشعة الكهرطيسية ، ومعاملات التحويل ما بين مختلف وحدات الطاقة



الشكل ٢-٢ : تحليل الضوء العادي الى مكوناته باستخدام منشور زجاجي

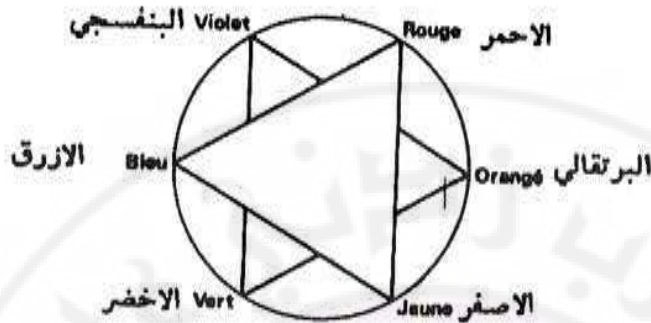
امتصاص الضوء واللون

ذكرنا في الفقرة السابقة أن الضوء المادي ، أو الضوء الأبيض ، يشكل جزءاً صغيراً من الطيف الكهرومغناطيسي ، وهو الجزء المسمى بالمجال المرئي ، أي الذي تتأثر به العين البشرية ، ويوافق هذا الضوء جملة من الأشعاعات الكهرومغناطيسية التي تتغير أطوالها الموجية بصورة مستمرة من ٤٠٠ الى ٨٠٠ نانومتر .

وعند تحليل الضوء الأبيض بمنشور مثلاً (انظر الشكل ٢-٢) ، فإننا نحصل على أضواء ملونة مرئية تقع أطوالها الموجية الوسطى نحو ٤٢٠ نانومتر (في البنفسجي) ، و ٤٨٠ نانومتر (في الأزرق) ، و ٥٣٠ نانومتر (في الأخضر) ، و ٥٨٠ نانومتر (في الأصفر) ، و ٦٢٠ نانومتر (في البرتقالي) و ٧٠٠ نانومتر (في الأحمر) .

ويمكن إعادة تركيب الضوء الأبيض بجمع الأضواء الملونة كما هو الحال في تجربة قرص نيوتن .

وإذا تم حذف جميع الأشعاعات التي ينحصر طولها الموجي ما بين ٥٦٠ و ٦٠٠ نانومتر من حزمة الضوء العادي ، وهي تلك الملونة باللون الأصفر . فإن حزمة الضوء تغدو بنفسجية ، ونقول بأن البنفسجي هو اللون المتم للون الأصفر . ويعد اللون الأصفر متمماً للون البنفسجي أيضاً . ويبين الشكل ٢-٣ الألوان الأساسية الثلاثة الأحمر والأصفر والأزرق ومتمماتها .



ان لكل من الالوان الاساسية الثلاثة الاحمر والاصفر والازرق متمما هو
الالوان المتشكلة باضافة اللونين الاساسيين الآخرين :
الاصفر + الازرق = الاخضر : متمم الاحمر والعكس بالعكس
الاحمر + الاصفر = البرتقالي : متمم الازرق والعكس بالعكس
الاحمر + الازرق = البنفسجي : متمم الاصفر والعكس بالعكس

الشكل ٢-٣ : الالوان الاساسية ومتمماتها

حذف اشعاعات بعض الاطوال الموجية

يتم حذف اشعاعات بعض الاطوال الموجية بعدة طرائق ، نذكر منها وضع
مادة ماصة ، في هذا المجال ، على مسار الحزمة الضوئية .
ومن الطبيعي أن المركب لا يمتص بالضرورة جميع الاشعاعات بالطريقة
نفسها لان معامل امتصاصه المولي ، يتغير بتغير الطول الموجي ، ومع ذلك فان
بالامكان حذف جزء من الاطوال الموجية ، حسب الثخن المجتاز .
وعندما يبدو المركب اسود اللون فهذا يعني أنه يمتص في جميع مجال
الطيف المرئي بقوة ، تكفي لمنع مرور أي ضوء .
واذا ما ظهر المركب ، أبيض ، شفافا ، أو عديم اللون ، فهذا يعني أنه لم
يتمتص أي اشعاع في المرئي .

المطيافية

هي دراسة التفاعلات المتبادلة ما بين المادة والاشعاع الكهرومغناطيسي . ونطلق اسم المطيافية العنصرية على التأثيرات المتبادلة ما بين الاشعة الكهرومغناطيسية ومجمل الجزيئات العنصرية .

ينقسم علم الطيف أو المطيافية ، الى مطيافية الاصدار ، ومطيافية الامتصاص ، ونحصل في الحالة الاولى على طيف الاصدار ، وفي النوع الثاني على طيف الامتصاص . وتعد مطيافية الامتصاص أكثر المطيافيات شيوعا واستخداما .

مطيافية الامتصاص

تسقط كوننا الطاقة ، المتأتية من الموجات الكهرومغناطيسية ، على العينة فتمتص العينة هذه الطاقة . وتتعلق كمية الطاقة الممتصة بطول موجة الحزمة الساقطة ، ذلك لانه يحدث عدة أنواع مختلفة من الانتقالات ما بين حالات الطاقة العائدة لجزيئات العينة ، حسب قيمة تواتر الاشعاع الكهرومغناطيسي المعتبر الذي امتصته العينة .

طيف الاصدار

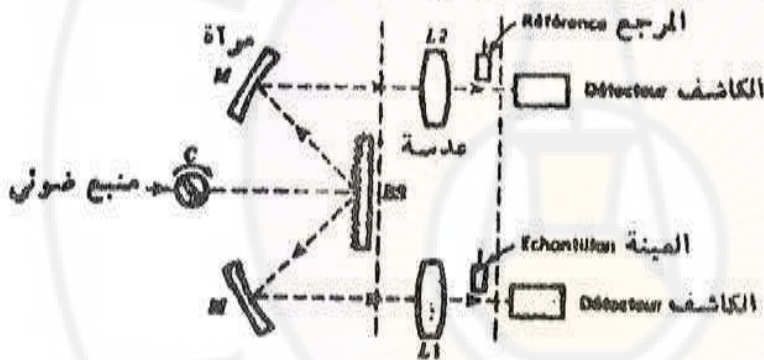
يتم الحصول على طيف الاصدار باثارة الذرات بوسائل مختلفة (حرارية : طيف اللهب ، على سبيل المثال) فالطاقة الممتصة تجعل الالكترونات ترتقي من الوضع الارضي الى وضع مهيج أعلى طاقة . ومن المعروف أن عمر الحالة المهيجة للالكترونات قصير ، فتعود الالكترونات الى الوضع الارضي فتحرر الطاقة الممتصة على شكل ضوء (طيف اصدار الصوديوم ، البوتاسيوم .. وغيره في مطيافية اللهب) ويمكن أن تعود الالكترونات الى الوضع الارضي عبر حالة مثارة أدنى ، وتعد أضواء الفلورة أو التالفق ألوانها الناتجة أمثلة شائعة عن أطراف الاصدار .

من جهة أخرى ، يمكن للحالات المثارة ان يكون لها أ. بحيث يستمر معها اصدار الضوء بعد توقف الاثارة ، وتعرف هذه الحادثة بالفسفرة .

طيف الامتصاص

يتم الحصول على طيف امتصاص مركب أو مادة ما ، بوضع عينة هذه المادة في مطياف الامتصاص ما بين منبع الطاقة الذي يعطي اشعاعا كهرومغناطيسيا من مرتبة التواترات المدروسة ، وما بين الجزء المحلل الذي يحلل الطاقة النافذة بالنسبة الى الطاقة الواردة من أجل تواتر محدد .

يبين الشكل ٢-٤ تمثيلا تخطيطيا للمكونات الاساسية في مطياف الامتصاص الضوئي حيث توضع المينة ما بين منبع الاشعاع والمسجل ، ويستعمل لتفريق ضوء المنبع الى التواترات المدروسة ، موشور أو شبكة انعراج . ويمكن للمسجل أن يكون عجيبة كهروضوئية أو أعمدة حرارية أو مقاييس للطاقة الاشعاعية الحرارية وذلك وفق المجال الكهرومغناطيسي المدروس .



الشكل ٢-٤ : التخطيط الضوئي لمطياف امتصاص

إذا مثلت الطاقة المستمرة بتبعية التواتر ν ، فافانا نلاحظ عموما سلسلة من خطوط الامتصاص أو عصابات الامتصاص ، ويستفيد الكيميائي كثيرا من مواقع وشدة وعرض وشكل هذه الخطوط أو العصابات . ونطلق على الشكل البياني $E = f(\nu)$ اسم الطيف وهو في هذه الحالة طيف الامتصاص .

انواع الاطياف

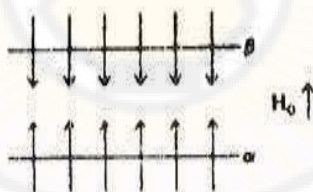
يلحق اسم الطيف عادة بصفة تستخدم للإشارة الى جزء سلم التواترات

المختارة من الطيف الكهرطيسي (الشكل ٢-١) فنقول على سبيل المثال طيف ما تحت الأحمر عند استعمال التواترات ν ما بين ٥٠ و ٥٠٠٠ سم^{-١}.

ويسرد استخدام أنواع الاطيف الى الاستحالة العملية والتقنية لتصنيع جهاز واحد يستطيع أن يعطي بأن واحد جميع مجالات الطيف الكهرطيسي (الشكل ٢-١) .

حالات الطاقة في الجزيئات

توجد الطاقة بصورة مكسمة . ويطبقنا الميكانيك الكوانتي أن حالات الطاقة في الجزيئات مكسمة أيضا أي أنها مجزأة متقطع (غير مستمر) . فإذا أخذنا على سبيل المثال جزيء الكلوروفورم ، ونظرنا الى هيدروجيناته الثلاثة . أو اعتبرنا بصورة لوحية أدنى نوى الهيدروجين الثلاث (البروتونات الثلاثة) فأننا نلاحظ عند مضموع هذه الذرات الثلاث الى حقل مغناطيسي H_0 (في شروط محددة تماما سنراها فيما بعد) أنها لا تستطيع أن تتواجد الا في حالة من حالتها الطاقة ، حسبما تكون مزوم لها الذاتي (السبين) موازية لجهة الحقل المغناطيسي المطبق H_0 أو متوازية عكسية معه (الشكل ٢-٥) .



الشكل ٢-٥ : يسمح تطبيق حقل مغناطيسي خارجي باختراع السبينات النووية الى اتجاهين (a) و (b)

تتمتع النوى ذات السبين المتجهة بنفس جهة الحقل المغناطيسي (و نرمز لها بـ a) بالطاقة نفسها . وتتمتع النوى ذات السبين المتجهة الى جهة عاكسة للحقل المغناطيسي (نرمز لها بـ b) بالطاقة نفسها أيضا لكنها تختلف عن طاقة النوع الاول .

ان مفهوم حالات الطاقة هو المفهوم الاساسي الاول في الميانيات • ومع ذلك فهناك عدد من التساؤلات ينبغي علينا طرحها واثارتها لفهم هذه الظاهرة •

- ما هو السبين النووي ؟
- في أي صورة تخضع السبينات النووية بالنسبة للحقل المغناطيسي ؟ في اتجاهين α و β ؟
- ما هو احتمال ملاحظة الانتقالات ما بين حالي من حالات الطاقة في الجزيء •
- لماذا يوجد حالتان من حالات الطاقة ؟
- ما هي الطاقات النسبية للحالتين α و β ؟
- ماذا يحدث عند غياب الحقل الخارجي ؟
- ان عدد الاجابات يساوي تماما عدد الاسئلة • • وهي التي تستطيع ان تساعدنا على فهم أفضل للميانيات عموما •

السبين النووي

يعرف السبين ، كما هو حال خواص الجسيمات العنصرية ، بخصائصه وصفاته ، لان أي وصف آخر ليس له معنى • بما في ذلك مقارنته مع دوران الخدروف أو البلبل : يقول الفيزيائيون : ان الجسيمات النووية اذا كانت تدور حقا ، فان سرعتها الدورانية تتجاوز سرعة الضوء وهذا مخالف للنظرية النسبية •

يقول ديراك P. A. M. Dirac « لا يوجد للسبين مكافئ جيد في الميكانيك التقليدي ، وبحيث لا تستخدم طريقة المقارنة أو المشابهة لدراسته » فالحل الطبيعي اعتبار السبين كمكما ، أي أن مركبة شعاع السبين $\vec{r}$ ، من أجل جسيم ما ، (وكذلك حال شعاع العزم الزاوي $\vec{L} = \frac{h \cdot \vec{r}}{2\pi}$) في أي اتجاه لا يمكن أن تأخذ الا القيم التالية :

$$2I + 1 : I = +I, I-1, \dots, -I.$$

وينبغي أن نعتبر :

- السبين المتأتي من العزم الزاوي المداري للجسيم المتحرك حول مداره .
- السبين الذاتي الموافق لحركة الجسيم حول محوره الخاص .

تتمتع الالكترونات والبروتونات والنترونات بسبينات ذاتية $\frac{1}{2}$ بحيث لا يستطيع العزم المغناطيسي الناتج أن يأخذ الا توجّهين في الفراغ ، وتكون قيم اسقاط هذا العزم على محور مساوية : $1/2 - 1/2 +$

ويحدث أن يكون السبين الذاتي والعزم المداري متزاوجين بقوة . ويكون الناتج هو العزم الزاوي الكلي مع القيم $1 + 1/2$ و $1 - 1/2$

المثال :

من أجل $l=0$: توجد حالتان يكون معهما للعزم الزاوي للسبين القيمة $1/2 +$ أو $1/2 -$ ويرمز الى هاتين الحالتين بـ $1s_{1/2}$.

ومن أجل $l=1$ ، يمكن للعزم الزاوي الكلي أن يأخذ القيم :

$$3/2 - , 1/2 - , 1/2 + , 3/2 +$$

وتلتقي كل من القيمتين $1/2 +$ و $1/2 -$ مرتين ، لان l يمكن أن تأخذ ثلاثة قيم $1, 0, +$ ويرمز الى حالات الطاقة هذه بـ $1p_{1/2}$ و $1p_{3/2}$. . .

ويمكن الوصول الى القواعد التالية التي تسمح بالتنبؤ عن عدد السبينات النووية :

أ — عندما تحتوي النوى على عدد كتلي زوجي وعدد ذري زوجي ، فان سبين هذه النواة معدوم .



المثال :

ب — النوى المتمتعة بعدد كتلي فردي، لها سبين قيمته مضاعفات زوجية لـ $\frac{1}{2}$.

المثال :

النوى :	^1H	^{11}B	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{19}F	^{29}Si	^{31}P	^1H
عدد السبين :	1	1	1	1	1	1	1	1	1

ج - يكون سبين النوى (ذات العدد الكتلي الفردي والعدد الذري الفردي) عددا تاما .

المثال :

النوى :	$^2\text{H(D)}$	^{15}N
عدد السبين :	1	1

ويحدد العدد الكمي للسبين بدوره عدد الحالات الطاقة للسبين النووي .
لأن الميكانيك الكوانتي يحدد عدد الحالات الطاقة الممكنة بالعلاقة :

$$2I + 1,$$

حيث I هو العدد الكمي للسبين .

المثال :

- من أجل البروتون ، عدد الحالات الطاقة ٢ .
- من أجل الفسفور ، عدد الحالات الطاقة ٢ .
- من أجل الاكسجين ١٦ ، لا يوجد توجهات نظرا لعدم وجود شعاع السبين ليتجه في جهة ما في حقل مغناطيسي خارجي .

الطاقات النسبية للحالتين α و β

تساوي طاقة التأثير المتبادل لنواة مع الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 الى حاصل المنتج الشعاعي للعزم المغناطيسي النووي μ_N بالفعل المغناطيسي الخارجي H_0 :

$$E = - \mu_N \cdot H_0$$

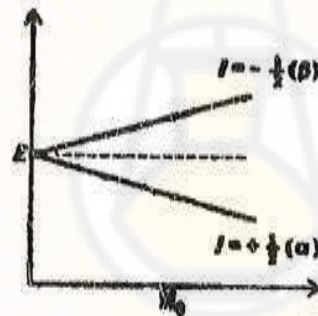
ويتأى العزم المغناطيسي μ من سبين النواة • ان الجسيم المشحون q هو كالمغناطيس الصغير المستقيم المرتبط بشعاع المبعين • ويساوي العزم المغناطيسي μ الى $\mu_N \hbar I$ حيث $\mu_N = \frac{q \hbar}{2m}$ ثابت بلانك • أما I فهو شعاع السبين المذكور أعلاه •

ان ثابت التناسب μ_N هو عدد مميز لكل نوع من الانواع النووية ويسمى بالنسبة الجيرومغناطيسية •

لنعد الآن الى مثال الكلوروفورم • تعطى طاقة التأثير المتبادل للنوى الثلاث مع الحقل المغناطيسي الخارجي بالعلاقة التالية :

$$E = - \mu_N \hbar I \cdot H_0$$

حيث يمكن لـ I في هذه العلاقة أن تأخذ احدى القيمتين $+1/2$ و $-1/2$ • ويشمل الشكل الفرق ΔE ما بين مستويي الطاقة α و β •



الشكل ٦-٢ : الطاقات النسبية للحالتين (α) و (β) بتبعية الحقل الخارجي المطبق H_0

تمثل طاقة الجملة في غياب الحقل المغناطيسي بالخط المنقط • ونرى من الشكل ٦-٢ وبوضوح أن فرق الطاقة متناسب مع سعة الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 • ويحدد عدد السبين I في هذه العلاقة عدد التوجهات المحتملة للسبينات النووية بالنسبة للحقل المغناطيسي الخارجي H_0 ، في حين أن النسبة الجيرومغناطيسية γ تحدد الطاقة الصحيحة للسبين النووي لكل من التوجهات في الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 المحدد بدقة •

عدد النوى في كل حالة من حالات الطاقة . التجمهر النسبي لحالات الطاقة α و β

يعطى الفرق الطاقي $E_\beta - E_\alpha$ للبروتونين H_β ، H_α بالعلاقة التالية :

$$\begin{aligned} E_\beta &= -\gamma_N \hbar (-\frac{1}{2}) H_0 = \frac{1}{2} \gamma_N \hbar H_0 \\ E_\alpha &= -\gamma_N \hbar (+\frac{1}{2}) H_0 = -\frac{1}{2} \gamma_N \hbar H_0 \\ E_\beta - E_\alpha &= \gamma_N \hbar H_0 \end{aligned}$$

وتعطى نسبة التجمهر عند التوازن N_β/N_α باستخدام الترموديناميك ،
وتخضع الى توزيع بولتزمان Boltzmann :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\gamma_N \hbar H_0}{KT}}$$

حيث : K ثابت بولتزمان .

ففي درجة الحرارة العادية وفي الحقل المغناطيسي المشار اليه ، تكون النسبة $\gamma_N \hbar H_0$ اصغر بكثير من KT بحيث يمكن استخدام التعريف التالي :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} \approx 1 + \frac{\gamma_N \hbar H_0}{KT}$$

وهكذا توجد :

— النوى في الحالة α :

$$N_\alpha = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\gamma_N \hbar H_0}{KT} \right)$$

— النوى في الحالة β :

$$N_\beta = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\gamma_N \hbar H_0}{KT} \right)$$

فمن أجل بروتونات الكلوروفورم ، في حقل مغناطيسي H_0 ، قيمته
 $10\ 000\ \text{crsted}$ يكون لدينا : $\frac{\gamma H_0}{KT} \approx 10^{-3}$.

ولا يختلف تجمهر N_α عن N_β الا بحوالي ١٠ وحدات من مليون* .
 ولما كان لدينا في الحالة المدروسة تجمهر أكبر في حالة الطاقة الاخفض ،
 فيمكننا ادخال وملاحظة امتصاص كواتنوم الاشعاع الكهرمغناطيسي ، الذي
 يعمل على نقل البروتون (في الكلوروفورم) من حالة الطاقة « الى الحالة المهيجة
 β ويتم ذلك عمليا كما يلي :

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar H_0$$

ومنه نستنتج :

$$\nu = \gamma \frac{H_0}{2\pi}$$

وتساوي النسبة الجيرومغناطيسية γ للبروتونات :

$$2,67530 \times 10^6\ \text{radians par seconde} \times \text{crsted}$$

فاذا كانت شدة الحقل المغناطيسي الخارجي المستعمل $10\ 000\ \text{crsted}$ أو
 $10\ \text{kOe}$. فان التواتر اللازم لحدوث الامتصاص سيكون من رتبة $42,6 \times 10^6$
 هرتز (دورة في الثانية) أو (42,6 MHz) ميغاهرتز .
 وهذا يعني أنه في قيمة الحقل الخارجي المذكور ، فان تواترا أقل من القيمة
 $42,6\ \text{MHz}$ ، لا يمكن أي بروتون من بروتونات الكلوروفورم من تغيير حالة
 سبينه . وبالمقابل فان الحصول على قيمة التواتر المذكور يعني امكانية البروتونات
 لترك الحالة « الى الحالة β .

مسألة الاشعاع

ان الانتقال من الحالة « الى الحالة β يمكنه توزيع بولتزمان . ولهذا فان
 جملة السبينات تميل للخضوع الى شيتين متعاكسين :

* يوجد متغيران H_0 و T يمكنهما تغيير هذه النسبة . وهذا ما نحصل عليه
 بخفض درجة الحرارة أو بزيادة شدة الحقل المغناطيسي الخارجي وهو الافضل .

— الامتصاص المطيافي الطاقى : الذي يسمى الى تقليل اختلاف تجمهر الحالات α و β *

— الاصطدامات الحرارية : التي تميل الى اعادة الجيلة الى التوزع المتوقع في احصاء بولتزمان *

ولابد من الاشارة ان المطيافية غير ممكنة الا اذا كان لسويطي الطاقة تجمهرات مختلفة : ودون ذلك فان احتمال الانتقال من الاسفل نحو الاعلى (ظاهرة امتصاص) تتعوض تماما باحتمال معاكس لانتقال من الاعلى نحو الاسفل (ظاهرة الاصدار) ، وتكون النتيجة النهائية عدم حدوث أي تغير *

فمن الضروري اذن لاستمرار تجربة الامتصاص ، وجود آلية ما تستطيع معها الجسيمات أن تعود من الحالة المهيجة الى الحالة الابتدائية أو الاساسية بسرعة أكبر من سرعة الانتقال المطيافي نفسه الذي يقودها الى الحالة الاعلى * ويطلق اسم الاسترخاء « relaxation » على الآلية التي يتم فيها العودة الى الحالة الاساسية *

وستعود نوى الهيدروجين الموجودة في الحالة المهيجة الى حالة الطاقة الادنى بواسطة الاصطدامات الحرارية *

تتمتع الجزيئات الاخرى الحاضرة في الوسط ، بمركبات انتقالية ودورانية سريعة جدا ، وتعرض عزومها المغناطيسية الخاصة في هذه الشروط حقولا مغناطيسية مغيرة لها مركبة متفككة فورييه مساوية تماما لتواتر الامتصاص * *

يمكن ان يعبر عن جميع تواسع الزمن بمجموع التواسع التوافقية (الهرمونية) البسيطة التالية :

$$f(\nu) = a_0 + a_1 \cos \omega t + b_1 \sin \omega t + \dots + a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t$$

وهو ما نسميه بـ متفككة فورييه . ويوجد والحالة هذه مركبة :

$$a_1 \cos \omega t + b_1 \sin \omega t$$

بحيث يكون تواتر الامتصاص * مساو تماما لـ $\frac{\hbar \omega}{2\pi}$

تعرض هذه المركبة حظ الانتقال من الحالة العليا نحو الحالة الدنيا . أما لماذا لا نحصل على الانتقال المعاكس فإن الجواب يكمن في كون هذا الانتقال معاكس للمبدأ الثاني في الترموديناميك .

يطلق على آلية الاسترخاء هذه اسم : استرخاء «سبين - شبكة» ، لأن الامر في هذه الحالة هو أمر سبين معين يعود الى حالته الابتدائية بطريقة التأثيرات المتبادلة مع الجزيئات المجاورة للوسط (الشبكة البلورية في حالة الاجسام الصلبة) .

وهناك أيضا آلية أخرى تسمى الاسترخاء «سبين - سبين» الذي يعمل على ادخال المزوم النووية في الجزيء نفسه .

والجدير بالذكر أن عملية الاسترخاء ، يمكن أن تنتج في المطيافيات الأخرى غير الـ NMR ، بطرائق مختلفة مثل الفلورة أو التألق ، والفسفرة ، وبطرائق غير اشعاعية في حالة الانتقالات الالكترونية .

ويتأني الجانب الهام لتطور عملية الاسترخاء من أن الحالة المهيجة هي بالتعريف الطاقة الأعلى وأنه ينبغي أن تعود الى الحالة الابتدائية بغياب كل اضطراب خارجي . ويمكن أن يتم ذلك بصورة آتية .

ويبدو بوضوح أن احتمال مثل هذا الاصدار الآتي يتناسب مع عدد الجسيمات الموجودة في الحالة المهيجة . ويكون هذا الاحتمال ضعيفا في حالة تجارب الطنين النووي المغناطيسي ، فقد شاهدنا أعلاه أن زيادة الجسيمات في الحالة المهيجة بالنسبة للجسيمات في الحالة الاساسية كان ضعيفا .

وينبغي على الاصدار ، في نماذج الاسترخاء الأخرى ، أن يعرض *induite* كما هو الحال في الاسترخاء من النمط سبين - شبكة . ويتناسب احتمال مثل هذا الاصدار المعرض *induite* بنفس الوقت مع عدد الجسيمات في الحالة العليا ومع أهمية الاضطراب *perturbation* الحاصل . أي مع كمية الطاقة المقدمة من الاشعاع الذي أدى لاضطراب في الحالة المهيجة . ان الامر مثلا هو أمر حقل مغناطيسي متغير ، في حالة الاسترخاء سبين - شبكة في الطنين النووي .

تتعلق سرعة الاسترخاء بالآلية المتورطة في استرخاء الحالة المهيجة • ويمكن
تبيان أن قانون السرعة في حالة سويتي الطاقة ، ينبغي ان يتناقض أسيا •
ونجد عمليا أن معظم تطورات الاسترخاء هي ارتدادات retours أسية
لتوزع الجزيئات في التوازن الحراري •

شكل الخطوط الطيفية

لا يتم امتصاص الطاقة من قبل بروتونات جزيئات الكلوروفورم تماما عند
تواتر الطنين ν • ونجد عمليا توزعا للتواترات مع قمة للامتصاص توافق القيمة
 ν • ويمود سبب تعريض الخط الى واقع أن سويات الطاقة نفسها ، غير
محددة تماما •

يشير مبدأ الشك لهايزنبرغ أن جداء الشك في قياس الطاقة ΔE بجداء
الشك في قياس الزمن ينبغي أن يكون من المرتبة $\hbar$:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \quad ; \quad \Delta \nu \cdot \Delta t \sim \frac{1}{2\pi}$$

فعرض الخط $\Delta \nu$ يتناسب عكسا مع الزمن الوسطي لبقاء النوى في الحالة
المهيجة • وهو تعريف صغير بالنسبة لفترة حياة الحالة الانتقالية •

يعني الخط الطيفي الدقيق اذن ، أن الحالة المهيجة تتمتع بعمر زمني كبير ،
بينما يتطلب للامتصاص العريض حالات مهيجة ذات عمر زمني قصير جدا نسبيا •
وتراقب فترة حياة الحالة الانتقالية ، في أغلب الحالات ، من قبل آليات
التي تسمح للجسيمات بالعودة الى الحالة الابتدائية •

كانت آليات الاسترخاء تعود الى اصطدامات حرارية (كما هو الحال
لاسترخاء سبين - شبكة في حالة النوى) ، فإن Δt تغدو بكل بساطة
الزمن الوسطي الذي يفصل ما بين اصطدامين متعاقبين للجزيئات في المحلول :
ويعكس عرض الخط الطيفي ما يسمى زمن التعالق correlation في المحلول •

ونشير أيضا الى وجود عوامل أخرى تحرض تمريض الخطوط الطيفية
بالإضافة الى تطور الاسترخاء • منها ظاهرة التزاوج ما بين المزموم المغناطيسية
المتجاورة في الجزيء نفسه ونشاهد ذلك بالتفصيل فيما بعد •

أما شكل الخطوط الطيفية فهو عادة من النمط الغوسي *Gaussienne* أو
من النمط اللورنتزي *Lorentzienne* • ويكون شكل الخط من النمط الاول
تابع من الشكل :

$$f(v) = \frac{1}{b} \exp \left[-\frac{(v - v_0)^2}{b^2} \right]$$

أما النمط اللورنتزي فهو تابع من الشكل :

$$f(v) = \frac{ab^2}{(v - v_0)^2 + b^2}$$

توافق a و b في كل من التابعين ثابتين. موافقين لشكل الخط المحدد ،
فعلى سبيل المثال يساوي عرض الخط الطيفي الى نصف ارتفاع الخط اللورنتزي
1,18 b • أما v فهي التواتر و v_0 تواتر الامتصاص الاعظمي •

آخر يؤثر على عرض الخط الطيفي هو تداخل عصابات الامتصاص
- لوط المنفردة في غلاف مشترك • ويمكن حل هذه المشكلة
وخاصة عندما تعرف عدد المكات فيها وشكلها

يمكن لاحتمال ملاحظة انتقال محدد أن يكون الصفر أو مختلفا عن الصفر •
• ذلك تبعا لقواعد الانتخاب الموافقة أو المناسبة التي يملها الميكانيك الكوانتي •

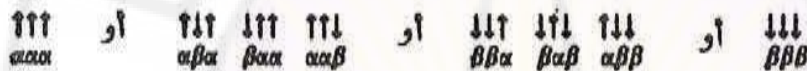
وأهم هذه القواعد ، قاعدة التناظر أو قاعدة التكافؤ . وهما متكافئتان من حيث أن الانتقالات الطيفية (وبحسب نمط المطيافية المتغيرة) ستكون مسموحة أو ممنوعة ما بين حالتين لا تتمتعان بنفس التكافؤ .

عدد الخطوط الطيفية

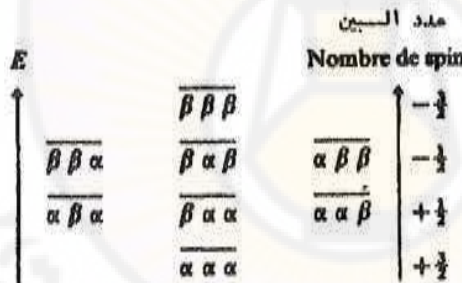
مثال :

لنأخذ شرجبة الفينيل $H_2C=CH$ الذي يعد من المركبات الوسطية في التفاعلات الكيميائية . ولنفتش عن عدد الخطوط التي يمكن ملاحظتها في الطين النووي المغناطيسي لهذه الجذلة المؤلفة من ثلاثة لفوف ذاتية (سبين) .

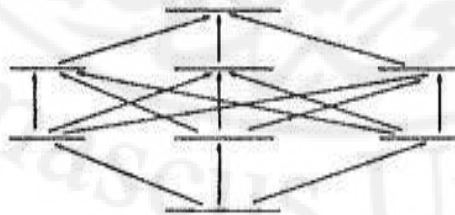
يمكن للوفوف الذاتية للبروتونات الثلاثة أن يأخذ كل منها الحالات التالية :



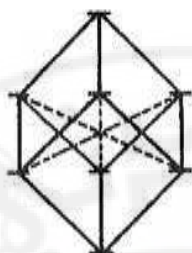
وتتدرج مستويات الطاقة كما يلي :



وتوافق الانتقالات المسموحة تغيراً في عدد السبين مقداره ± 1 :



وهناك تمثيل يسير للانتقالات المسموحة ، تعتمد على مكعب ، توافق رؤوسه أحد مستويات الطاقة ، وتكون الانتقالات هي الاضلع الاثنا عشر والاقطار الثلاثة لهذا المكعب :

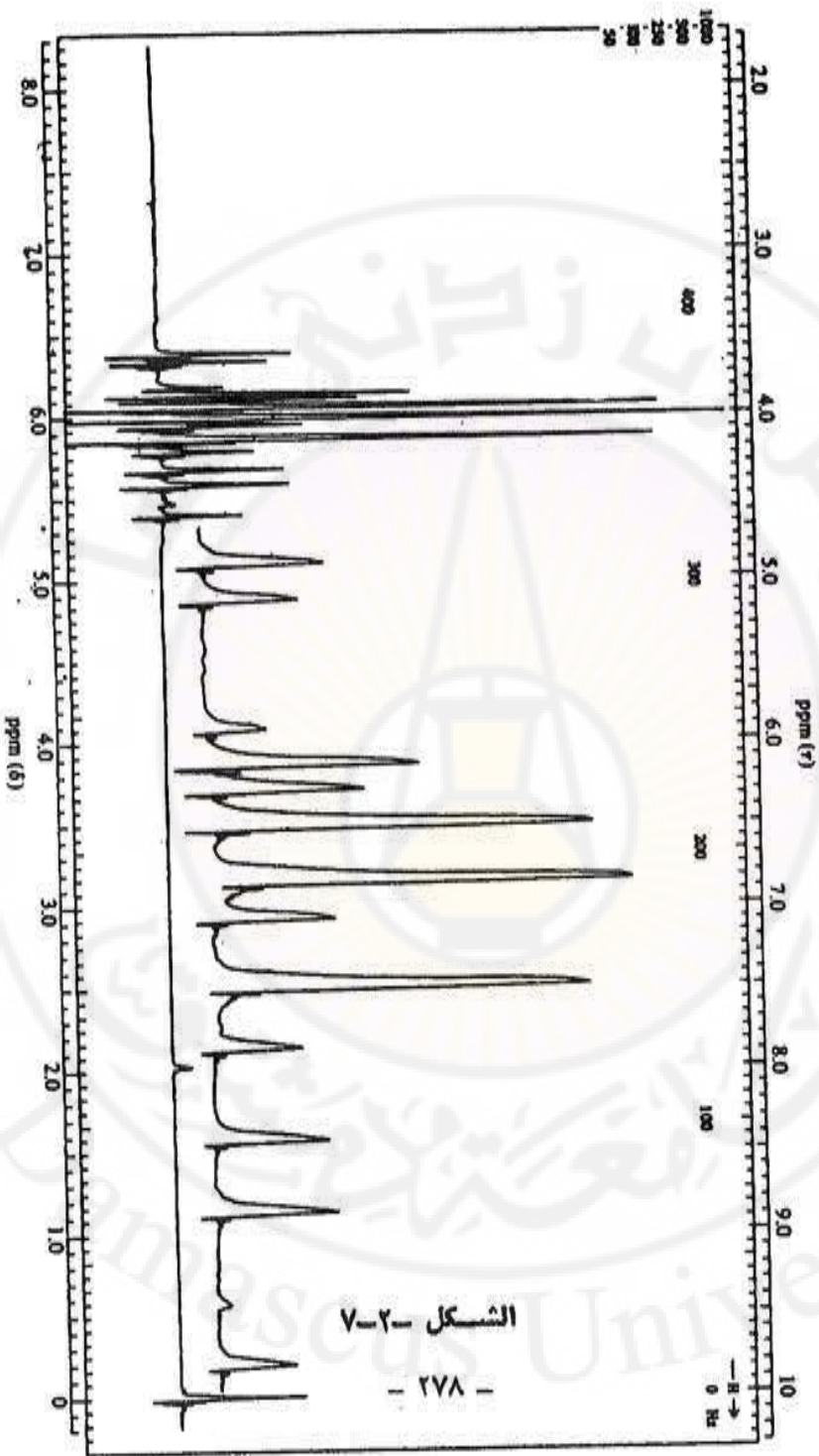


وتبدي العديد من المشتقات القينيلية مثل هذه الانتقالات (انظر على سبيل المثال الشكل ٧-٢) • ولا تتدخل اللفوف الذاتية للكلور (في حال كلور القينيل) أو الآزوت (في حال الاكريلونتريل انظر الشكل ٧-٢) ، وذلك بسبب استرخائها الرباعي الاقطاب السريع •

الوحدات المستعملة

على الرغم من استخدام وحدات قياس أخرى فإن الواحدتين الشائعتين لقياس طول الموجة في مناطق ما فوق البنفسجي والمرئي هي الميلي ميكرون ($10^{-3} \text{ سم} = \text{m}\mu$) والنانومتر ($10^{-9} \text{ سم} = \text{nm}$) ، والواحدتان الشائعتان في منطقة ما تحت الاحمر هما الميكرون ($10^{-6} \text{ سم} = \mu$) ، وعدد الموجه (سم^{-1}) أي عدد الامواج في السنتيمتر الواحد • وأعظم المناطق فائدة للكيميائي العضوي هي : ٢٠٠ - ٤٠٠ ميلي ميكرون (ما فوق البنفسجي) ، ٤٠٠ - ٨٠٠ ميلي ميكرون (المرئي) ، و ٢ - ١٦ ميكرون (ماتحت الاحمر) • اما في اطراف الطنين النووي المغناطيسي ، فيقدر الانزياح الكيماوي بجزء من مليون ppm وثابت التزاوج بالهرتز •

* * *



الشكل ٢-٧
- ٢٧٨ -

Spectre de l'acrylonitrile (60 MHz) . 14 cm²

طيف الاكريلونتريل

الفصل الثالث

بعض الجوانب النظرية للطين المغناطيسي النوي والالكتروني

اولا - تزاوج العزوم المغناطيسية

ان اللفوف الذاتية (السينات) النووية منها والالكترونية ، غير معزولة .
فهي تشكل جزءا من الجمل الجزيئية التي تحتوي على جسيمات أخرى تتمتع
بعزوم مغناطيسية . ولا بد من اعتبار التزاوج مع العزوم المغناطيسية الاخرى .

لنأخذ على سبيل المثال حالة جسيمين يتمتعان باللف الذاتي (السين) ،
ويقعان في الجزيء نفسه (بروتون والكترون مثلا كما هو الحال في جذر
الهيدروجين H) . يؤثر العزم المغناطيسي للجسيم الاول على الآخر عبر الفراغ .

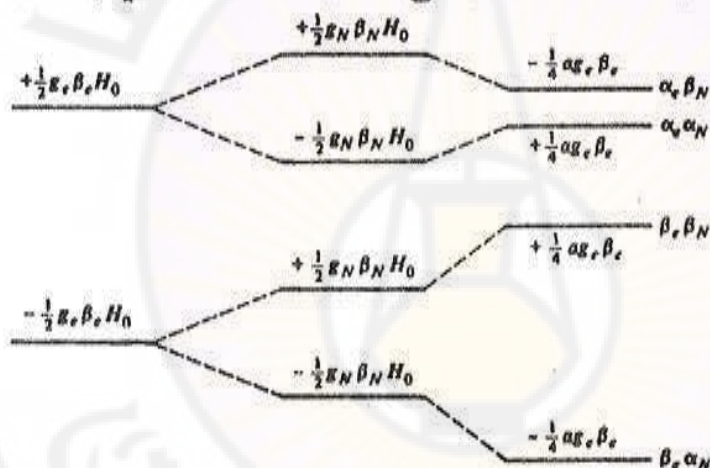
تشير قاعدة هوند الى أن الترتيب المتوازي لشعاعي السين الالكتروني
ينبغي أن يكون مفضلا بالنسبة لتوجههما المتوازي المضاد . ويقاس الفرق الطاقي
ما بين هذين التوضعين ، التأثير المتبادل وتزاوج هذين السينين . ويمكن تمثيل
ذلك بصورة كمية ، بالعلاقة التي تعطي طاقة * جملة مؤلفة من سين نووي وآخر
الالكتروني خاضعين لفعل حقل خارجي H_0 وهي على النحو التالي :

$$E = g_e \beta_e H_0 m_s - g_N \beta_N H_0 m_I + a g_e \beta_e m_s m_I$$

* ان الامر في الواقع هو امر مؤثر هاملتون .

يمثل الحد الاول من هذه العلاقة ، التأثير المتبادل ما بين السبين الالكتروني والحقل المغناطيسي الموجه H_0 ، حيث تمثل m_s مسقط شعاع السبين s على طول اتجاه الحقل H_0 . كما يمثل الحد الثاني من العلاقة التأثير المتبادل للسبين النووي حيث m_I هي مسقط شعاع السبين النووي على الحقل H_0 . ويساوي الثابت $g_N \beta_N$ ل $\gamma_N h/2\pi$.

أما الإشارة السالبة فتعود الى أن اشارتي العزمين المغناطيسيين للالكترون والنواة متعاكستان . ويصف الحد الثالث من العلاقة أعلاه التزاوج الحاصل ما بين السبين I والسبين s ، وقد اختير الثابت $g_s \beta_s$ بحيث يعبر عن ثابت التزاوج a بالاورتسيد Oersteds . ويسمح ذلك ببناء المخطط الطاقوي (الشكل ١-٣) .



الشكل ١-٣ - مخطط سويات الطاقة الناتجة عن التأثير المتبادل لسبين الالكتروني وسبين نووي

يلاحظ في المخطط الطاقوي (الشكل ١-٣) أن الفرق ما بين سويتي الطاقة العائدة للسبين الالكتروني (أو فصل سويتي الطاقة) أكبر من الفرق الناتج في حالة السبين النووي ، لأن العزم المغناطيسي للالكترون أكبر . توافق الحالة الالكترونية الاخفض التوجه β_s للسبين الالكتروني (المتوازي

المضاد بالنسبة للحقل ، $m_s = -1/2$) • وهي تتضاعف الى سويتين ، توافق السوية الاخفض طاقة توجه السبين النووي $\alpha_n(m_s = 1/2)$ الاخفض طاقة •

أما التزاوج الذي يعبر عنه بالحد الثالث من العلاقة السابقة أعلاه ، فيزيد أو ينقص طاقة كل من حالات الطاقة الاربع تبعا لاشارة الجداء $m_s m_n$ • فمثلا : ترتفع الحالة $\beta\beta_n$ طاقيا بالمقدار $1/4ag\beta_n$ • في حين تنخفض الحالة $\alpha\beta_n$ طاقيا بالمقدار نفسه •

الانتقالات الممكنة ما بين حالات الطاقة الاربع

هناك تبسيط هام يتدخل في هذه الحالة مرده الى واقع انقلاب السبين • ويمكن اجراء تجربة في الطنين البارامغناطيسي الالكتروني حيث يعبر عن قاعدة الانتخاب بما يلي :

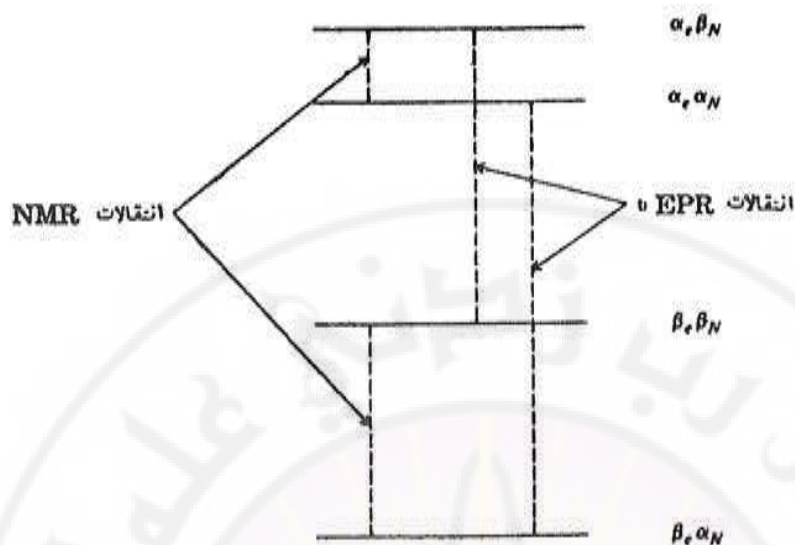
$$\Delta m_s = \pm 1 \quad \text{و} \quad \Delta m_n = 0$$

أو اجراء تجربة في الطنين النووي المغناطيسي حيث :

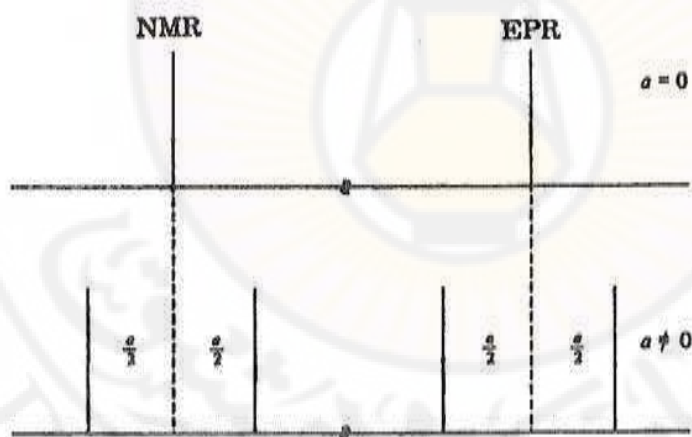
$$\Delta m_s = 0 \quad \text{و} \quad \Delta m_n = \pm 1$$

وهكذا نميز في مخطط الطاقة السابق (الشكل ١-٣) أربعة انتقالات مميزة • انتقاليين EPR (أو RPE) ، وانتقاليين NMR (أو RMN) • ولابد من الاشارة الى أن المسافة التي تفصل ما بين انتقاليين NMR ، $\Delta E = ag\beta_n$ تساوي فصل الطاقة ما بين الانتقاليين EPR (الشكل ٢-٣) •

ويلاحظ في الطيفين الموافقين (الشكل ٣-٣) انزياح الخط الطيفي الموافق في كل حالة بمقدار $\pm a/2$ (بالواحدات النسبية) ، بالنسبة الى قيمة تواتر الطنين الموافق • وهكذا ينبغي أن نلاحظ خطأ واحدا في كل من الطيفين NMR أو EPR في غياب التزاوج • أما بحضور التزاوج فاننا نحصل على خطين الفاصل ما بينهما a واحد في كل من الطيفين •



الشكل ٣-٢ : انتقالات NMR و EPR لجملة تحتوي على سبين الكتروني وسبين نووي



الشكل ٣-٣ : الجانب النظري لطيفي NMR و EPR بغياب (في الأعلى) أو بحضور (في الأسفل) التزاوج نواة - الكترون

الطنين النووي المغناطيسي للجذور

يمكن عمليا ملاحظة الشائتين اذا أمكن للجسيم (المسؤول عن تضاعف خط الطنين) أن يحافظ على حالة السبين الموافقة له خلال زمن كبير بالنسبة ل :

$$\frac{1}{\Delta E} = \frac{1}{a}$$

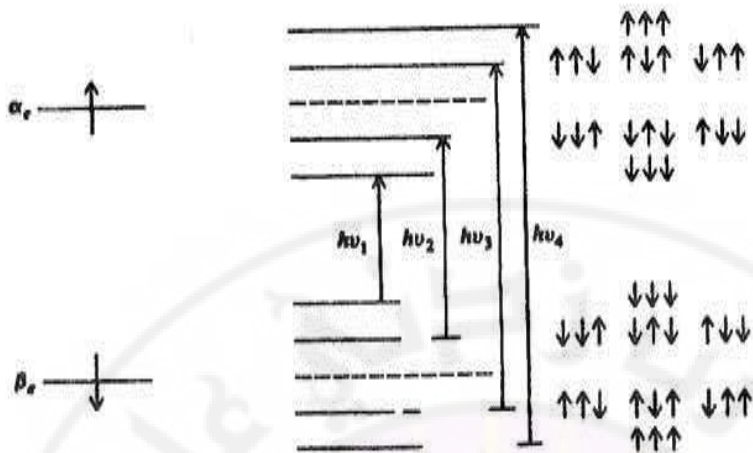
وتحدد مدة حياة الحالات الانتقالية بطرائق الاسترخاء المتاحة . ففي حالة الجذور الحرة في الكيمياء العضوية ، تكون ثوابت التزاوج a للسبين الالكتروني العزب مع نوى الجزيء أكبر ، بصورة عامة ، من 0.3 MHz . ولما كانت أزمنة الاسترخاء النووية T_1 أكبر ، بصورة عامة ، من 10^{-3} من الثانية (ميلي ثانية) ، أي أكبر من مقلوب a (حوالي 3×10^{-2} ثانية) ، فإن ملاحظة تضاعف خط الطنين ممكن في طيف EPR . أما الحالة المعاكسة فليست صحيحة بالضرورة .

تقدر أزمنة الاسترخاء الالكترونية بحوالي 10^{-5} من الثانية لان تطورات الاسترخاء الموافقة للجذور الحرة فعالة أكثر بسبب كبر العزم المغناطيسي الالكتروني . ولهذا لا يمكن عموما ملاحظة هذا التضاعف في طيف NMR في حالة الجذور الحرة . ومع ذلك فإن التزاوج ما بين السبين النووي والسبين الالكتروني ملاحظ في طيف NMR من خلال انزياح خط الطنين . ان الامر في هذه الحالة هو أمر انزياح بارامغناطيسي يخفض قيمة الحقل المغناطيسي المطبق H_0 الضروري للحصول على الطنين في تواتر معين .

التزاوج مع عدد من النوى المتكافئة

لنعتبر سلوك الكترون (سبين $\frac{1}{2}$) في جزيء عضوي مثل جذر الميتل بحضور حقل مغناطيسي خارجي H_0 .

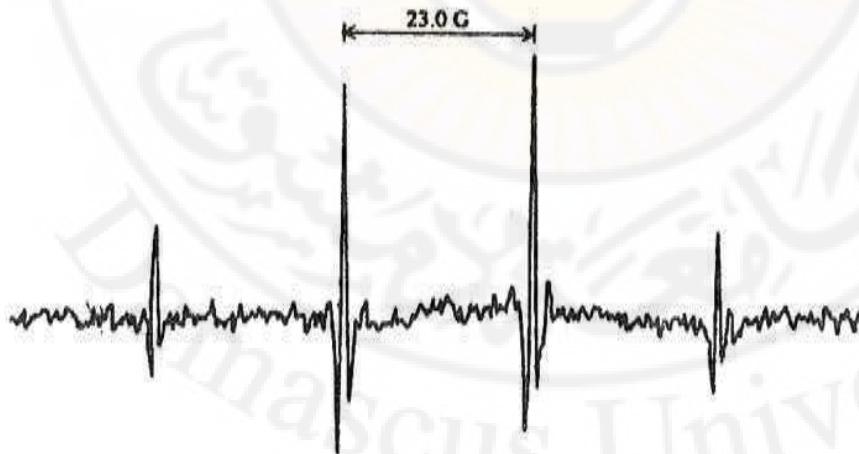
يمكن أن تتوقع تضاعفا اضافيا لسويتي الطاقة المغناطيسية للالكترون تبعاً لتوجهات السبينات النووية الثلاثة للبروتونات الثلاثة ، حيث يمكنها أن تكون متوازية أو متوازية مضادة للحقل المغناطيسي H_0 (انظر الشكل ٣-٤) .



الشكل ٣-٤ : التآثر المتبادل للسبينات النووية والإلكترونية

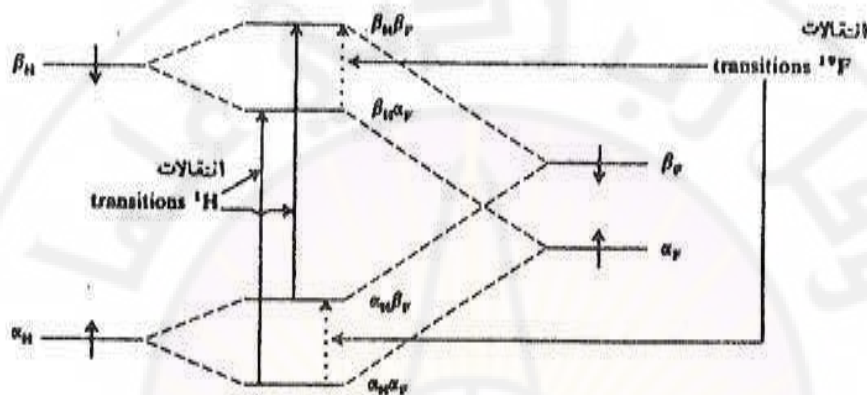
• في طيف RPE للجذر العضوي CH_3

إن الفرضيات الوحيدة المشكلة من خلال المخطط الطاقى (الشكل ٣-١) هي في كون الحالات الطاقية α_n و β_n أخفض من الحالات الطاقية الموافقة β_n و α_n وأن السبينات الإلكترونية والنوية تخضع لقاعدة هوند وأنها متزاوجة • يوجد تبعاً لذلك أربعة تواترات طين عوضاً عن تواتر واحد • أي أربعة انتقالات ممكنة • ولا تنقلب السبينات النووية عندما تخضع السبينات الإلكترونية للطين (قاعدة الانتخاب : $\Delta m_n = \pm 1, \Delta m_e = 0$) •



الشكل ٣-٥ : الطين البارامغناطيسى للإلكتروني للجذر CH_3

ونلاحظ ، بالفعل ، في طيف EPR لجذر المتيل (الشكل ٥-٣) رباعية من الخطوط ، يفصل ما بينها مسافة متساوية .
ويمكن ، بالصورة نفسها ، أن تتفاعل نواتان فيما بينهما ، وأبسط مثال على هذه الحالة هو جزيء HF (الشكل ٦-٣) .



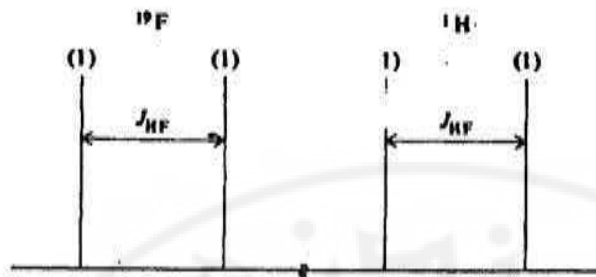
الشكل ٦-٣ : التأثير المتبادل للسبينات النووية للهيدروجين والفلور في جزيء HF

تخضع الانتقالات ^1H لقاعدة الانتخاب $\Delta m_H = 1$ و $\Delta m_F = 0$ ، في حين أن الانتقالات ^{19}F هي : $\Delta m_H = 0$ و $\Delta m_F = 1$.

يرتبط المخططان بواسطة حد الطاقة نفسه ، الذي يمثل تزاوج العزوم النووية لكل من ^1H و ^{19}F . ويتطابق فصل الانتقالات في حالة الفلور مع حالة الهيدروجين لأن :

$$(\beta_F \beta_H - \alpha_F \beta_H) - (\beta_F \alpha_H - \alpha_F \alpha_H) = (\beta_H \beta_F - \alpha_H \beta_F) - (\beta_H \alpha_F - \alpha_H \alpha_F)$$

ونلاحظ في الاطيف الموافقة ، فصلا متساويا كما يشير الى ذلك الشكل ٧-٣ .



الشكل ٧-٢ : طيفا ^{19}F و ^1H في جزيء HF

ثانياً - التأثير المتبادل سبين - سبين في الطنين النووي المغناطيسي

يمكن للتأثير المتبادل سبين - سبين في الطنين النووي المغناطيسي أن يكون أيضاً على نمطين تبعاً للتزاوج المباشر أو غير المباشر للمزوم النووية .

ثوابت التزاوج المباشر

يعطى ثابت التزاوج المباشر (التأثير المتبادل ما بين ثنائي القطبين المغناطيسيين) بالعلاقة التالية :

$$D_{IJ} = \frac{\hbar \gamma_I \gamma_J}{4\pi^2 r_{IJ}^3} \cdot \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

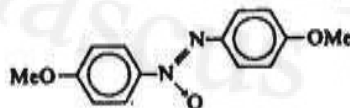
حيث :

γ_I و γ_J : النسبتين الجيرومغناطيسيتين للنواتين I و J .

r_{IJ} : المسافة ما بين النووية .

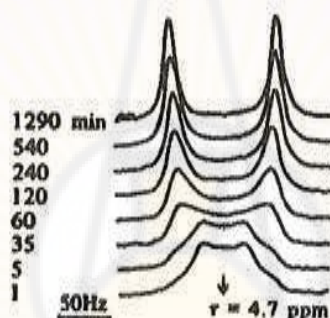
θ : الزاوية ما بين جهة الحقل المغناطيسي المطبق H_0 والمنتج

وقد لوحظت ثوابت التزاوج المباشر ، عند دراسة الجزيئات التي تتمتع ببنية بلورية - سائلة (حالة وسطية للمادة ما بين الطور السائل والطور الصلب) مثل جزيء بارا - آزوكسي الأنيسول :



تميل جزيئات البلورة السائلة ، عندما توضع في مطياف الطنين النووي المغناطيسي الى أن تتجه مع المحاور الطولانية الموازية للحقل . فاذا استخدم مثل هذا المركب مذيبا لمركب طبيعي ، يلاحظ أن جزيئات هذا المركب الاخير تميل أيضا الى التوجه (نوعا ما) بالنسبة للحقل المغناطيسي الخارجي ، بفعل القوى ما بين الجزيئية ما بين المذيب والمذاب . ويتأثر طيف الطنين النووي المغناطيسي لكليهما بحضور ثوابت تزاوج D_{ij} .

ويمكن الحصول على نفس النتيجة بتجربة معاكسة ، أي استعمال المذيب مذابا والعكس بالعكس . كما هو الحال عند استعمال ١٥٪ من بولي - γ - بنزيل - Z - الفلوتامات في كلور الميثيلين (الشكل ٨-٣) حيث تختفي اشارات طيف المركب الاول ، وتظهر الاشارات العائدة للمذيب (كلور الميثيلين) .

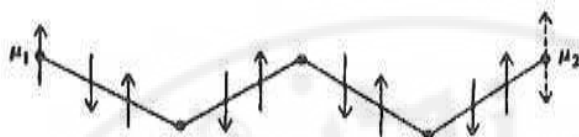


الشكل ٨-٣ : تغير الشثائية الملاحظة لكلور الميثيلين في البلورة السائلة ، مع تطور زمن بقاء العينة في الحقل المغناطيسي

ثوابت التزاوج غير المباشر

وهي ثوابت التزاوج المألوفة في الطنين النووي المغناطيسي . وتتأثر من التأثير المتبادل للمزوم المغناطيسية المعدلة من قبل الكثرونات تكافؤ الجزيء . ان آلية ظاهرة التزاوج في هذه الحالة هي استقطاب التوزع الالكتروني من قبل كل عزم مغناطيسي والذي ينقل معلومات حول حالة سبينه الخاصة (α أو β)

الى العزم المغناطيسي الآخر . ويمكن تصور ذلك باستخدام الترسمة الموضحة
في الشكل ٩-٣ .



الشكل ٩-٣ : التزاوج غير المباشر الحاصل من الكثرونات التكافؤ .
(يمكن لتوجه كل من « او م ل μ أن يتيسر تبعاً لقيمة وإشارة التزاوج)

فإذا كان توجه العزم المغناطيسي μ_1 هو « ، فإن السببات الالكترونية في
الرابعة الكيماوية المباشرة تميل الى الاستقطاب . وينتقل هذا الاضطراب من
رابطة الى رابطة الى أن يؤثر على العزم μ_2 والذي يمكن أن يبدي ، على سبيل
المثال ، تفضيلاً نحو حالة السبين « . وتكرر الصورة نفسها من أجل العزم
المغناطيسي الثاني . وهكذا تتنبأ بصورة منطقية أن إشارة ثوابت التزاوج
ستتناوب حسبما يكون العزمان المغناطيسيان المتزاوجان مفصولين بعدد زوجي
أو فردي من الروابط . وينبغي لسعة التأثير المتبادل أن تكون من الشكل :

$$E = hJ_{1,2}I_1I_2$$

حيث يضرب الجداء السلمي لشعاعي السبين بالعدد $J_{1,2} = J_{2,1}$ والذي يطلق
عليه اسم ثابت التزاوج .

فاذا أخذنا بعين الاعتبار آلية الفعل المتبادل ، فإن من الواضح أن ثابت
التزاوج لا تتعلق بجهة العزم المغناطيسية بالنسبة للحقل الخارجي H_0 . والجدير
بالذكر أن ثوابت التزاوج هي خاصة جزيئية أكيدة وهامة مثلها مثل عزم ثنائي
الالان . وتستعمل ثوابت التزاوج غير المباشر الهامة جداً في التحليل الكيميائي
الفراعي نظراً لعلاقتها ببنية الجزيء الفراعي .

ثوابت التزاوج بحسب نمط الرابطة

ان ثوابت التزاوج الاكثر أهمية في الجزيئات العضوية ، هي تلك الثوابت العائدة لذرتي كربون ^{13}C ($J_{\text{C-H}}$) أو لذرة كربون ^{13}C مع البروتون ^1H المرتبط بها ($J_{\text{C-H}}$) .

تبدي ثوابت التزاوج قرائن خبرية بالنسبة لنمط تهجين ذرات الكربون .
ويلاحظ في الجدول -٣- قيم ثوابت التزاوج التجريبية بالمقارنة مع الخاصة
• للرابطة كربون-كربون أو للرابطة كربون-هيدروجين : C-C أو C-H .
ويمكن تفسير هذا التعاقب اذا تذكرنا أن التزاوج غير المباشر للسيئات النووية ينتج عن الالكترونات المتوضعة ما بين العزوم المغناطيسية .
النسبة المئوية الخاصة :

نمط الرابطة Type de liaison	على الكربون Pourcentage de caractère s sur le carbone	ثوابت التزاوج غير المباشر (Constantes de couplage indirectes (Hz))	
		$J_{\text{C-C}}$	$J_{\text{C-H}}$
C-C	25	~30	~125
C=C	33	~60	~159
$\text{C}\equiv\text{C}$	50	~140	~250

الجدول -٣- : ثوابت التزاوج ، والنسبة المئوية الخاصة .

ولما كانت المدارات p ، خلافا للمدارات s ، تتمتع بمستوى عقدي يمر بالنواة ، فمن المتوقع ، بتقريب أولي على الاقل ، أن ترتبط ثوابت التزاوج بالخاصة s للمدار الهجين . ونستنتج من الجدول العلاقة التقريبية ما بين التهجين و ثوابت التزاوج :

$$J_{\text{C-H}} \sim 500 \times (\text{caractère } s) \text{ الخاصة}$$

$$J_{\text{C-C}} \sim 575 \times (\text{caractère } s) \times (\text{caractère } s)$$

وتصبح هاتان العلاقتان ، فقط ، في حالة الفحوم الهيدروجينية غير المتبادلة .
والجدير بالذكر أن الافعال التمريضية تؤثر أيضا على التزاوج .

فالمبادل x الموجود على الكربون ، والاكثر كهربية من الهيدروجين يسحب الالكترونات p في الرابطة $C-x$ ، ويزيد بالتالي من الخاصية في الرابطة $C-H$.

اذا اعتبرنا ثابت التزاوج J_{C-H} ، يلاحظ أن قيمة ثابت التزاوج في هذه الحالة يزداد . وتتضاعف أفعال المتبادلات المتعددة .

ويمكن من جهة أخرى ، ربط ثوابت التزاوج بالتهجين وبحموضة الروابط $C-H$ كما يشير الى ذلك الجدول ٣-٢ .

الفحم الهيدروجيني Hydrocarbure	J_{C-H}	pK^*
Acétylène	250	25
Ethylène	157	42
Benzène	159	41
Cyclopropane	161	44
Cyclobutane	134	47
Méthane	125	47
Ethane	126	48
Propane (C_3)	123	49
Cyclopentane	128	49
Cyclohexane	124	49

الجدول ٣-٢ : التهجين المقاس بواسطة ثوابت التزاوج J_{C-H} وحموضة الروابط $C-H$.

ويلاحظ أن التعالق جيد من الناحية الكيفية ، وهكذا يمكن استخدام ثوابت التزاوج J_{C-H} لتقدير حموضة الروابط $C-H$ في الفحوم الهيدروجينية بصورة نصف خبرية .

وقد تمكن فوت C. S. Foote ، من ربط قيمة ثوابت التزاوج J_{C-H} بالزاوية ما بين الذرية الحلقية الداخلية θ endocyclique في ضروب حلقي الألكان (الجدول ٣-٣) .

أما التطبيق الثالث فهو العلاقة ما بين ثوابت التزاوج J_{C-H} والتهجين في الشرجبات الكربونية .

عدد ذرات الحلقة الزاوية المحسة

Dimension du cycle n	ν_{C-H} (Hz)	θ (degrés)
3	161	60
4	134	89.3
5	128	103.3
6	124	111
7	123	112
8	122	112
9	121	113
10	118	116
12	123	112



الجدول ٣-٢ : تعلق ν_{C-H} مع الزاوية الحلقة الداخلية
في هروب حلقي الألكان .

يتبين من الجدول ٣-٤ ، أن الشرجبات الكربونية مثل شرجبة ايزوبروبيل
وثنائي فيل المثلين تتمتعان بتهجين مثلي . ويكفي في هذه الحالة مقارنة قيم
نوابت تزاوجهما ν_{C-H} مع القيم الهيدروجينية الموافقة ، البروبان وثنائي
فيل الميثان . كما أن لشرجبة حلقي البروبيل $C_3H_5^+$ خاصة مفخمة بالمقارنة
مع القيم الهيدروجينية المولد لها : حلقي البروبن .

	ν_{C-H}
Méthane	125
Ethane	126
Propane (CH ₃)	123
(CH ₃) ₂ CH ⁺	168
(C ₂ H ₅) ₂ CH ⁺	126
(C ₂ H ₅) ₃ CH ⁺	164
Cyclohexane	124
Cyclopentane	128
Cyclobutane	
eq.	134
ax.	161
Cyclopropane	
Bicyclobutane	
exo	152
endo	170
tête de pont	203
Ethylène	157
Acétylène	250
Cyclopropène	220
C ₃ H ₃ ⁺	265
Cyclobutadiène	190

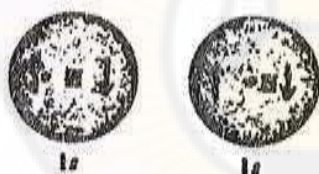
الجدول ٣-٤ : قيم نوابت التزاوج كربون - هيدروجين
لبعض المركبات والشرجبات الكربونية

ويلاحظ أن قيم ثوابت التزاوج $^{12}\text{C-H}$ ، في هذه الأنواع المشحونة ، أكبر من تلك التي يمكن توقعها اعتمادا على قرينة الرابطة فقط . فبالإضافة إلى التغير الناشئ من التهجين ، هناك التأثير الإضافي للشحنة النووية الزائدة على نواة الكربون . وقد تمكن W. M. Litchman و D. M. Grant من بيان تأثير الشحنة النووية على زيادة قيم ثوابت التزاوج $^{12}\text{C-H}$ في غياب التهجين .

إشارة ثوابت التزاوج غير المباشر - ثوابت التزاوج النووية

نظرا لأن ثوابت التزاوج تقيس طاقة التأثير المتبادل ما بين عزمين مضامليين نوويين ، فمن المتوقع أن يكون لها إشارة موجبة أو سالبة وهو ما نجده في الواقع .

توافق الإشارة الموجبة ، تعريفا ، تزاوج السبينين النوويين . كما هو الحال مثلا في ثابت التزاوج H-H في جزيء الهيدروجين . ويوافق ذلك الاستقطاب الممثل في الشكل ١٠-٣ : وينطبق الأمر نفسه على ثوابت تزاوج C-H و C-C .



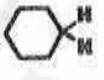
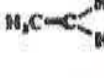
الشكل ١٠-٣ : تزاوج السبينات النووية في جزيء الهيدروجين

أما ثوابت التزاوج السالبة فقد أمكن ملاحظتها أيضا وذلك في حالة التزاوجات التوأمية من النمط $(^2J_{\text{H-H}})$.

يقدر التأثير المتبادل للتزاوج ما بين بروتونات الميثان بـ ١٢.٤ هرتز . وتتأثر هذه القيمة بالتغيرات الهندسية أو بالتبادلات المرتبطة بذرة الكربون وكما يشير إلى ذلك الجدول ٥-٣ .

يلاحظ في هذا الجدول أن ضعف الكثافة الإلكترونية المعرض من متبادلات

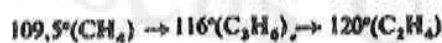
كهرسلبية يجعل ثابت التزاوج أكثر ايجابية في حين أن ضعف الكثافة الالكترونية الناتج عن المراكز « المجاورة بواسطة فرط الترافق يؤدي لتأثير معاكس ، أي يجعل ثوابت التزاوج التوأمية أكثر كهرسلبية . ويمكن تفسير ذلك بسهولة بدراسة العلاقة الرياضية لثابت التزاوج غير المباشر والتي تعتمد على طريقة LCAO .

المركب	الثابت	المركب	الثابت	المركب	الثابت	المركب	الثابت
Composé	Constante	Composé	Constante	Composé	Constante	Composé	Constante
	-12,4	CH ₄	-12,4	CH ₄	-12,4	CH ₄	-12,4
	-13,0	CH ₃ F	-9,6	SiH ₄	+2,8	CH ₃ COOCH ₃	-14,9
	-4,3	CH ₃ Cl	-10,8	GeH ₄	+7,7	C ₆ H ₅ -CH ₃	-14,5
	+2,5	CH ₃ Br	-10,2	SnH ₄	+15,3	CH ₃ (CN) ₃	-20,4
		CH ₃ I	-9,2				

الجدول ٢-٥ : ثوابت التزاوج التوأمية ^{٢٢} تبعا لهندسة الجزيء ومتبادلاته

إذا نظرنا مجددا لقيم ثوابت التزاوج الواردة في الجدول ٣-٥ ، نلاحظ أن هذه الثوابت تغدو موجبة شيئا فشيئا في سلسلة المركبات CH₄, SiH₄, GeH₄ و SnH₄ . ويمكن تفسير ذلك اعتمادا على المعطيات النظرية أيضا . فعندما يحل مكان الكربون C أو عناصر السليكون أو الجرمانيوم والقصدير ، يصغر فصل المدارات الجزيئية الرابطة والمضادة للربط ولكن ذلك يزيد من المسافة ما بين المدارات الرابطة والمضادة للربط .

وعندما تؤلف مجموعة CH₂ جزءا من جملة حلقية ، نلاحظ أن ثوابت التزاوج ^{٢٢} تغدو ايجابية شيئا فشيئا كلما ازدادت الزاوية HCH (انظر الجدول ٣-٦) :



عدد ترددات الحلقة	مجال قيم ثوابت التزاوج
Dimension de cycle n	Domaine des valeurs pour J_{H-H} (Hz)
3	-4 à -6
4	-8 à -10
5	-9 à -12
6	-12.5 à -14

الجدول ٣-٦ : تأثير بعد الحلقة على ثوابت التزاوج التوافقية J_{H-H}

ثوابت التزاوج التجاورية

تعرف ثوابت التزاوج التجاورية بأنها التأثير المتبادل ما بين سبينين نوويين يفصل بينهما ثلاث روابط كيميائية ، كما هو حال التزاوج $H-H$ في جزيء الايثان . ولهذا نرسم لهذا التزاوج بالرمز J_{H-H} .

يمكن في هذه الحالة أن ندخل مسألة كان من الممكن استخدامها في أنماط التزاوج الأخرى . وهي التي تنتج عن ظاهرة التزاوج العائدة بحيث أن كثافة السبين الإلكتروني حاضرة على النواة الأولى ، في حين يتوضع ثنائي قطب مغناطيسي على النواة الثانية . وينتج عن ذلك ببساطة ، تناسب التزاوج J_{H-H} مع ثابت التزاوج الدقيق للجذر الموافق .

يمكن في هذه الحالة مقارنة هذا النمط من التزاوج الحاصل في مطيافية EPR للجذر الحر الموافق (الجدول ٣-٧) .

الفحم الهيدروكربوني		J_{H-H} (Hz)	الجذر		a_H (Gs)
Hydrocarbure			Radical		
$H_2C=CH_2$	cis	11.7	$\cdot HC=CH_2$	cis	34.2
	trans	19.0		trans	68.5
$H_2C-CH=CH_2$	cis	10.0	$H_2C-C=CH_2$	cis	32.9
	trans	16.8		trans	58.9
$H-C\equiv C-H$		9.1	$\cdot C\equiv C-H$		16.1

الجدول ٣-٧ : تعاقب ثوابت التزاوج في مطيافية EPR و NMR

ويلاحظ أن ثوابت التزاوج التجاورية المفروقة *trans* أكبر من ثوابت التزاوج المقرونة *cis* الموافقة .

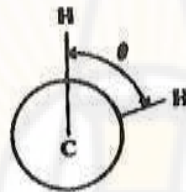
المثال :

يلاحظ في جملة حلقي الهكسان أن قيم ثوابت التزاوج محوري - محوري حوالي ١٢ هرتز ، في حين أن قيم ثوابت التزاوج اليسارية محوري - استوائي أو استوائي - استوائي من مرتبة ٣ هرتز .

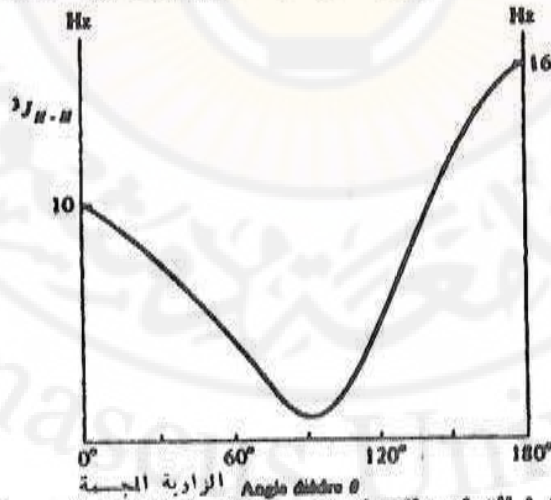
وتتغير قيم ثوابت التزاوج J_{H-H} بتغير الزاوية المجسمة θ (الشكل ١١-٣) . وعندما يرسم تغيرات J_{H-H} بتابعة الزاوية θ ، نحصل على منحنى كاربلوس Karplus (الشكل ١٢-٣) . ويمكن الحصول على هذا المنحنى تجريبيا أو نظريا والذي يوافق المعادلتين التاليتين :

$$J_{H-H} \sim 10 \cos^2 \theta, \quad 0 \leq \theta \leq 90^\circ$$

$$J_{H-H} \sim 16 \cos^2 \theta, \quad 90 \leq \theta \leq 180^\circ$$



الشكل ١١-٣ : الزاوية المجسمة ما بين رابطتين C-H .



الشكل ١٢-٣ : التزاوج التجاوري J_H بتابعة الزاوية المجسمة θ .

الجدول ٢-٨ : نوابت التزاوج ما بين البروتونات

Type	μ (typique (Hz))	Domaine d'observation (Hz)	Type	μ (typique (Hz))	Domaine d'observation (Hz)
	~0	0-5	H_1	280	
	~10	0-15	CH_2	12.4	
	~16	5-20		~13	+5 to -30
	~5	4-10		~7	0-9
	~1	0.5-3.0		$u, o \sim 10$ $a, e \sim 5$ $a, e \sim 3$	8-14 0-7 0-5
	~2	0-3		<i>cis</i> ~9 <i>trans</i> ~6	6-12 4-8
	~4	2-4		<i>cis</i> ~3 <i>trans</i> ~4	2-4 2-5
	~3.5	3-7		~2	0-7
	~10	8-11	Type	μ (typique (Hz))	Domaine d'observation (Hz)
	~0	0-1.5		~1	1-3
	~5	4-7		<i>ortho</i> ~8 <i>meta</i> ~3 <i>para</i> ~1	6-10 1-4 0-2
	~2	2-4		~2	1-3
	~2	2-4		~6	5-8
	~2	2-4		~3	4-10'

* En rotation libre et sans échange des protons O—H

^d En rotation libre et sans échange des protons O—H.

الفصل الرابع

الجوانب العملية في تسجيل وتفسير اطياف NMR

اولا - الاجزاء الرئيسية لجهاز مطيافية الطين النووي المغناطيسي

معلومات عامة

رأينا في فصل سابق ، أنه يمكن لبعض النوى ، وكذلك الالكترون ، أن تمتص اشعاعا كهرومغناطيسيا وفق العلاقة المكممة ، نظرا لانها تتمتع بعزم مغناطيسي . ونظرا لان رتبة تواترات الامتصاص تختلف في حالة النوى عنها في حالة الالكترون ، فاننا نميز ما بين نوعين من أجهزة الطين المغناطيسي : EPR أو RPE وهو الطين الالكتروني المغناطيسي ، والطين النووي المغناطيسي NMR أو RMN من المعلوم أن العدد الكواتي للسبين النووي ، عدد مميز للنواة ، والشرط الاساسي لكي تمتص النواة طاقة كهرومغناطيسية هو أن لا يكون عزمها المغناطيسي النووي معدوما . ولهذا فان لقيم السبين أهمية كبرى في ظاهرة الطين النووي المغناطيسي نظرا لتناسب العزم المغناطيسي النووي مع الجذر $\sqrt{I(I+1)}$. وتكون النوى المفيدة هي تلك النوى التي تتصرف كمغناطيس وتتمتع بشحنة نووية .

من جهة أخرى ، يرتبط عدد السبين I بعدد التوجهات N التي يمكن للنواة

أن تأخذها عندما تخضع لحقل مغناطيسي خارجي منتظم بالعلاقة التالية :

$$N = 2I + 1$$

وهكذا يمكن للبروتون الخاضع لحقل مغناطيسي خارجي متجانس ، أن يأخذ توجيهين ممكنين ، يوازي أحدهما الحقل المطبق وفي الاتجاه نفسه ويوافق الحالة الدنيا للطاقة • أما التوجه الثاني فهو التوجه المتوازي عكسياً مع الحقل المطبق ، ويوافق هذا التوجه الحالة الطاقية الأعلى والأقل استقراراً • كما يرتبط مستويي الطاقة بكل من العزم المغناطيسي النووي μ وشدة الحقل الخارجي المطبق •

يتناسب الفرق بالطاقة ما بين التوجيهين مع الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 :

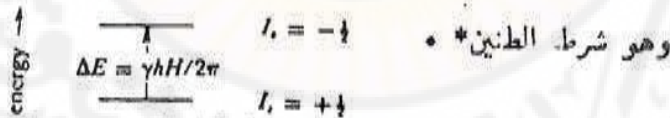
$$(1) \quad \Delta E = k H_0$$

حيث : $k = h\gamma/2\pi$ (γ : هو الثابت الجيرومغناطيسي) •

وبادخال كوانتم الطاقة نحصل على :

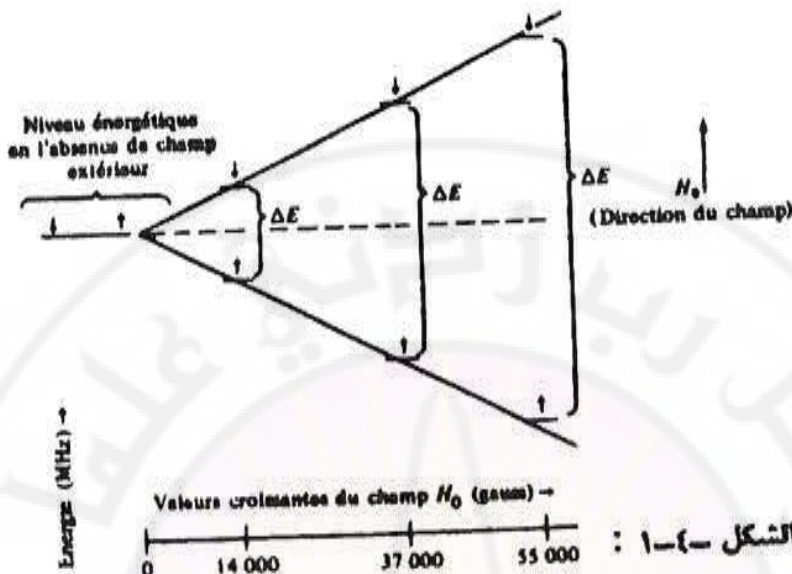
$$(2) \quad \Delta E = h\nu$$

$$(3) \quad \nu = (\gamma/2\pi) H_0 \quad \text{ومنه :}$$



يمكن ترسيمها توضيح العلاقة (1) التي تبين تناسب الفرق ما بين سويتي الطاقة مع قيمة الحقل المغناطيسي الخارجي المطبق H_0 بالشكل ١-٤ •

* يساوي التواتر اللازم للانتقال ما بين السويتين ٦٠ ميغاهرتز من أجل شدة حقل خارجي ١٤١٠٠ غوس ، ويساوي ١٠٠ ميغاهرتز في حقل خارجي مقداره ٢٣٥٠٠ غوس •

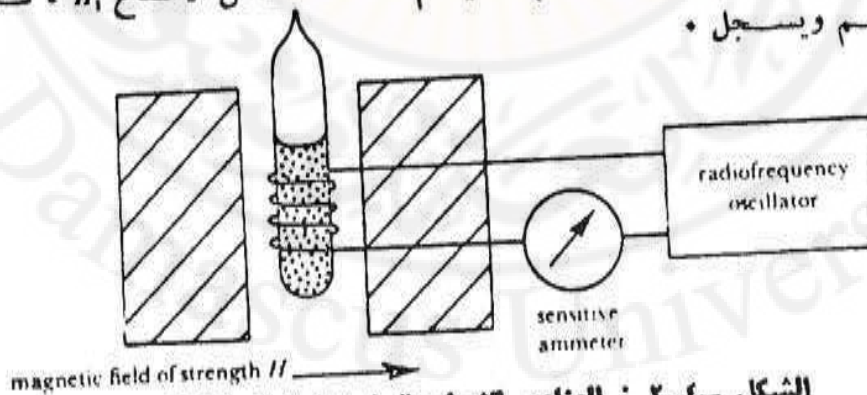


الشكل - ١-٤ :

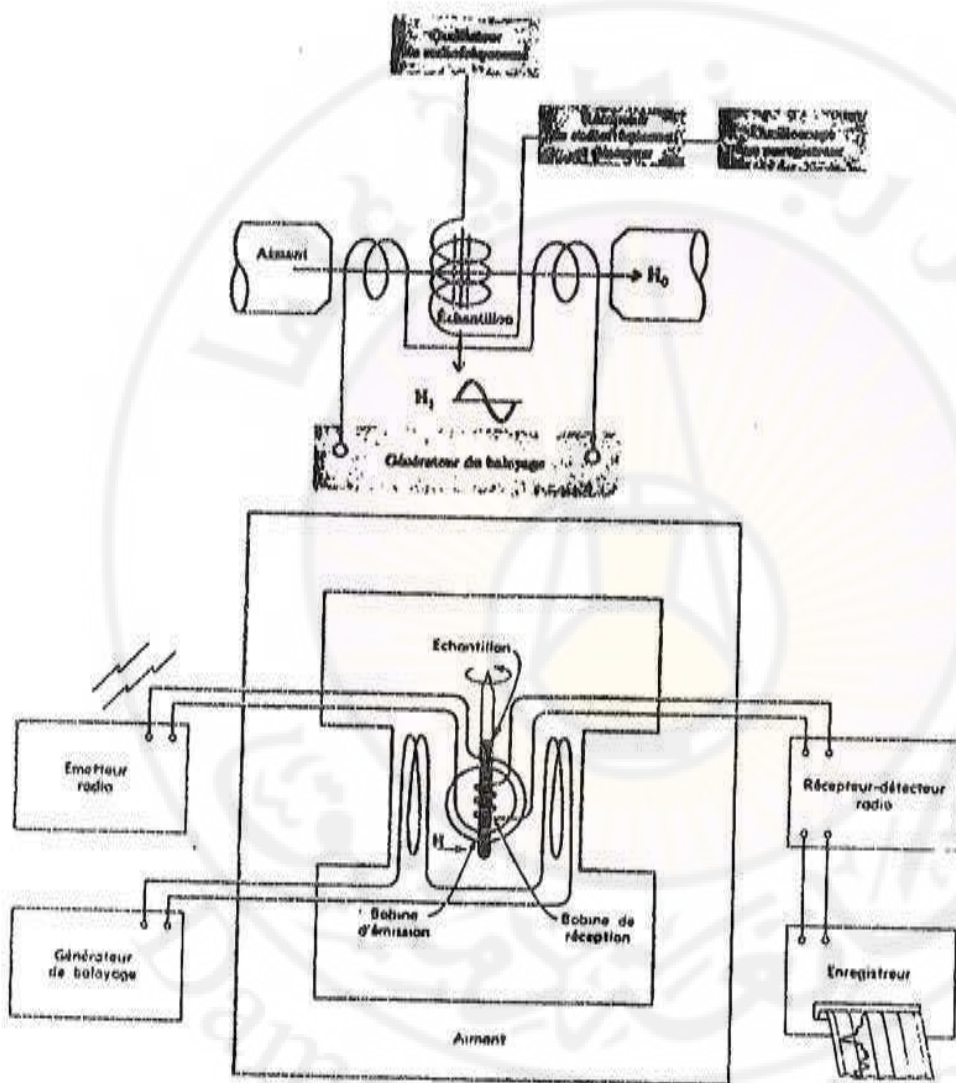
التناسب الطردي ما بين قيمة الحقل الخارجى المطبق وسوتى الطاقة في NMR جهاز

يمكن تتبع المبادئ التقنية الاساسية لطيفية الطنين النووي المغناطيسي من خلال دراسة المطياف الموافق .

توضع العينة ، الموجودة في أنبوب الطنين النووي المغناطيسي الخاص ، في فرجة ، يحيط بها وشيعة (ملف) تخضع من خلالها الى حقل H_1 في اتجاه عمودي على الحقل H_0 (الشكل - ٢-٤) . ويتم كشف امتصاص الاشعاع H_1 ، ثم يضخم ويسجل .



الشكل - ٢-٤ : العناصر الاساسية في مطيافية NMR .

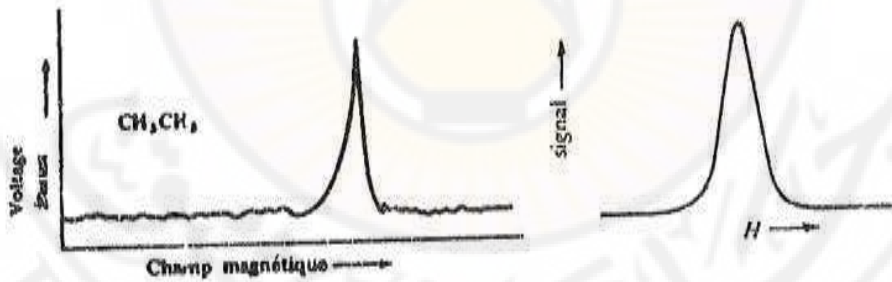


الشكل ٣-٤ : تمثيل تخطيطي (ترسمي) لطيف الفين النووي المغناطيسي

ينتج الحقل H_0 من مغناطيسي دائم أو من مغناطيسي كهربائي • ويمكن
زيادة الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 ، شيئا فشيئا ، ملاحظة الانتقال من سوية
الطاقة الأرضية الى السوية المثارة من خلال الكمون الناتج المواكب لامتصاص
طاقة حقل تواتر الراديو •

وبغية تغيير سعة الحقل المغناطيسي المطبق H_0 توضع وشائج هلمهولتز
Helmholtz صغيرة في جوار المغناطيسي • يمكن بتغيير شدة التيار في هذه
الملفات (انظر مولد المسح في الشكل ٤-٣) زيادة أو انقاص H_0 ، الامر
الذي يسمح بتغيير الحقل المغناطيسي بصورة مستمرة في مجال ضيق نسبيا
(بواسطة مولد المسح) ، وهذا ما يعرف بعملية مسح الطيف •

يتألف طيف الطين النووي المغناطيسي من منحنى بياني يمثل شدة الامتصاص
بتبعية التواتر ، ويتم ملاحظة الامتصاص من خلال الكمون الناتج • وما طيف
الطين النووي المغناطيسي في الواقع الا الخط البياني لتسجيل الكمون المنتج
بتابعة مسح الحقل المغناطيسي (الشكل ٤-٤) • ومن الطبيعي أن يتعلق
سطح الإشارة بعدد النوى الطانة التي أخضعت لتأثير الحقل •



الشكل ٤-٤ : الكمون المنتج بتابعة مسح الحقل المغناطيسي ومنحنى الامتصاص

والجدير بالذكر ، أنه ينبغي استخدام مغناطيس يتمتع باستطاعة عالية ،
وبتجانس حقله المغناطيسي • يستعمل في الحقول المتوسطة (أجهزة ٦٠ - ١٠٠
ميغاهرتز) مغناطيس كهربائي أو مغناطيس دائم • أما في الحقول الاعلى فيتطلب

الامر استخدام مغناطيس النواقل الفائقة Supra - Conductors (أجهزة ٢٥٠ - ٣٦٠ ميغاهرتز) •

ويتألف جهاز NMR بطبيعة الحال من مرسل ومستقبل لتواترات الراديو ومسجل ومكامل ، وحامل يسمح بوضع العينة في وشيعة الاصدار والاستقبال بالنسبة للحقل الرئيسي • ولكي يتحقق التجانس الظاهري للحقل المغناطيسي ، يتم تدوير الحامل بحركة دائرة نسيجا •

مطيافية الطنين البارامغناطيسي الالكتروني

يتطابق مبدأ مطيافية الطنين البارامغناطيسي الالكتروني * EPR أو EPR ، مع مبدأ مطيافية الطنين النووي المغناطيسي NMR أو RMN • ويمكن الاختلاف الوحيد ما بين هاتين المطيافيتين في واقع العزم المغناطيسي السالب للالكترون ، حيث توافق الحالة الطاقة الاخفض حالة متوازية عكسيا لللف الذاتي الالكتروني (السبين) والحقل الخارجي •

يتمتع الالكترون كالبروتون تماما بعدد كوانتي لللف الذاتي (السبين) مساو ل $\frac{1}{2}$ • ويساوي فرق الطاقة ما بين حالتين من حالات السبين الى :

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0$$

حيث : $g \sim 2$ et $\beta = \frac{eh}{2mc}$ • (انظر الفصل الثالث) •

ان ΔE من رتبة حريرة واحدة ، أي أنها أقل دائما من القيمة KT • وهذا

* ان الدقيقة الملاحظة هنا هي الالكترون الذي فيه $\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ ، ولا يلاحظ الا الالكترونات غير المتزاوجة ، ذلك لان العدد الاجمالي لللف الذاتي لازواج الالكترونات المتزاوجة معدوم • ينبغي على المادة المفحوصة بالتالي ان تحتوي على الاقل على الكترون غير متزاوج ، مما يجعلها ذات مغناطيسية طردية ، اي ان نفوذيتها المغناطيسية ، أعلى من ١ •

يعني أن مستوي الطاقة مشغولان تقريبا . وتكون مشاكل الاشباع في حالة هذه المطيافية EPR هامة أيضا كما هو الحال في مطيافية NMR .

يمكن الحصول على الامتصاص في مطيافية EPR ، اما بتغيير تواتر الامواج الميكروية أو بتغيير الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 . ولما كان من الصعوبة عمليا تغيير تواتر الامواج الميكروية في مجال واسع ، فان تصميم معظم أجهزة مطيافية EPR يتم باستعمال التواتر الثابت (بحدود 9.000 MHz) ، وبتغيير الحقل المغناطيسي الخارجي .

يكون تواتر الطنين في المركبات العضوية دائما هو نفسه تقريبا . بالمقابل يمكن للذاتي للالكتران الحر أن يتراوح مع اللقوف الذاتية للنوى التي تجاور الالكتران (شريطة أن يكون اللف الذاتي النووي غير معدوم) . يكون لدينا والحالة هذه تفريق للإشارة مماثل للتفريق الملحوظ في NMR .

ان الفائدة من التقنية فائدة مزدوجة : (١) يمكن بذلك تبيان الجذور الحرة ، (٢) يمكن معرفة الموقع أو المواقع حيث يتوضع الالكتران الحر . والجدير بالذكر أن جهاز مطيافية EPR ، يشابه كثيرا جهاز مطيافية NMR (انظر الشكل ٤-٣) ، مع وجود بعض الفروقات الخاصة بكل نوع .

ثانيا - تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي

المذيبات

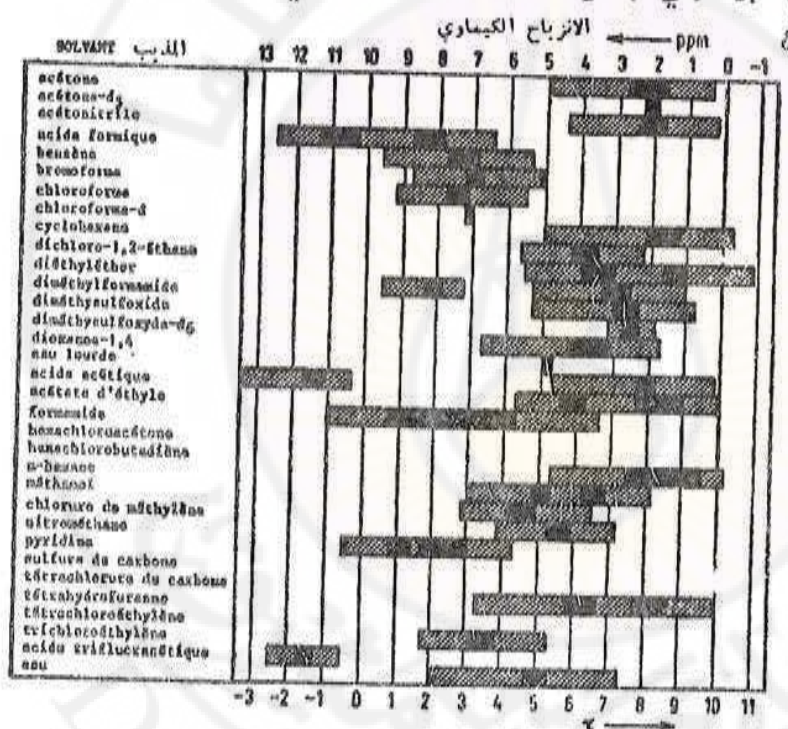
تسجل في أطياف الطنين النووي المغناطيسي ، تغيرات الامتصاص بتبعية تواتر المسح .

ويمكن تحليل العينات في الطنين النووي المغناطيسي ، بتسجيل أطيافها في الحالة السائلة الصرفة (شريطة أن تكون العينة قليلة اللزوجة) ، أو في المحلول . وعلى المذيب المستخدم في تسجيل أطياف الطنين النووي المغناطيسي ، أن

يحقق القواعد العامة للمذيبات ، اضافة الى ضرورة أن لا يبدي هذا المذيب
عصابات امتصاص طينية في منطقة التواترات الخاصة بالعينة .

ان المذيب الجيد ، في مطيافية الطين النووي المغناطيسي البروتوني ، هو
المذيب الذي لا تحتوي جزيئاته على البروتونات ، مثل رباعي كلور الكربون
 CCl_4 ، ثنائي كبريت الكربون CS_2 ... الخ (الجدول ٤-١) .

يلاحظ في الجدول ٤-١ الاشارات المميزة في مطيافية الطين النووي
المغناطيسي البروتوني لبعض المذيبات* المستخدمة في تسجيل أطياف NMR .



المذيبات نقية: أضيف إليها رباعي ميثيل السيلان TMS كمرجع مقياسي

الجدول ٤-١ : اشارات بعض المذيبات في NMR والنواقد التي يمكن
الاستفادة منها في تسجيل أطياف بعض المركبات العضوية

* اختيرت هذه المذيبات من بين ثمانين مذيباً فحصت أطيافها منذ عام ١٩٦٧ .

وتعطي الاماكن السوداء أو المخططة اشارة عريضة في شروط تسجيل الطيف • ولا يمكن الاستفادة من المناطق السوداء اطلاقا • أما المناطق المخططة فيمكن الاستفادة منها أحيانا شريطة أن يكون تركيز المادة مرتفعا مع استخدام قيمة منخفضة للتضخيم في الجهاز • وهكذا يمكن استعمال المذيب الذي يترك النافذة الموافقة لانجاز التحليل ، حتى ولو كان هذا المذيب غير مدثير ، نظرا لارتفاع سعر مثل هذه المذيبات المدتيرة •

أما اذا كان هناك ضرورة لاستخدام مذيب يحتوي على البروتونات ، فينبغي في هذه الحالة استبدال هذه البروتونات بالدوتيروم عندما يمكن ذلك • وقد أصبح استعمال المذيبات المدتيرة أمرا مألوفا في تسجيل أطيف الطين النووي المغناطيسي • نذكر منها الكلوروفورم المدثير ، والاسيتون المدثير ، والبنزن المدثير • • وغيرها ، وبين الجدول ٤-٢ بعضا من المذيبات المدتيرة المستخدمة كثيرا في تسجيل أطيف الطين النووي المغناطيسي •

ولا بد من الاشارة ، مع ذلك ، الى أن هذه المذيبات غالبية الثمن ولا يجوز استخدامها في الاعمال الروتينية الا عند الضرورة • ولهذا يلجأ عادة لاستخدام رباعي كلور الكربون في تسجيل الاطيف اذا كان هذا المذيب مناسباً لحل العينة • كما يستخدم الكلوروفورم العادي أو البنزن العادي ، اذا كانت اشارات امتصاص العينة بعيدة نسبيا عن اشارة الكلوروفورم أو البنزن (٧-٨ ppm) (انظر الجدول ٤-١) • وخاصة عندما يستخدم الطين النووي المغناطيسي للاغراض التحليلية الكمية ما بين مركبين أو متماكين دياستيرين غير مفصولين أو عندما يراد معرفة نسبة تشكلهما خلال الزمن في تفاعل ما (انظر الشكل ٤-٥) ، وذلك عند استخدام هذه التقنية للاغراض التحليلية من النوع الخاص (انظر الفصل الاول) •

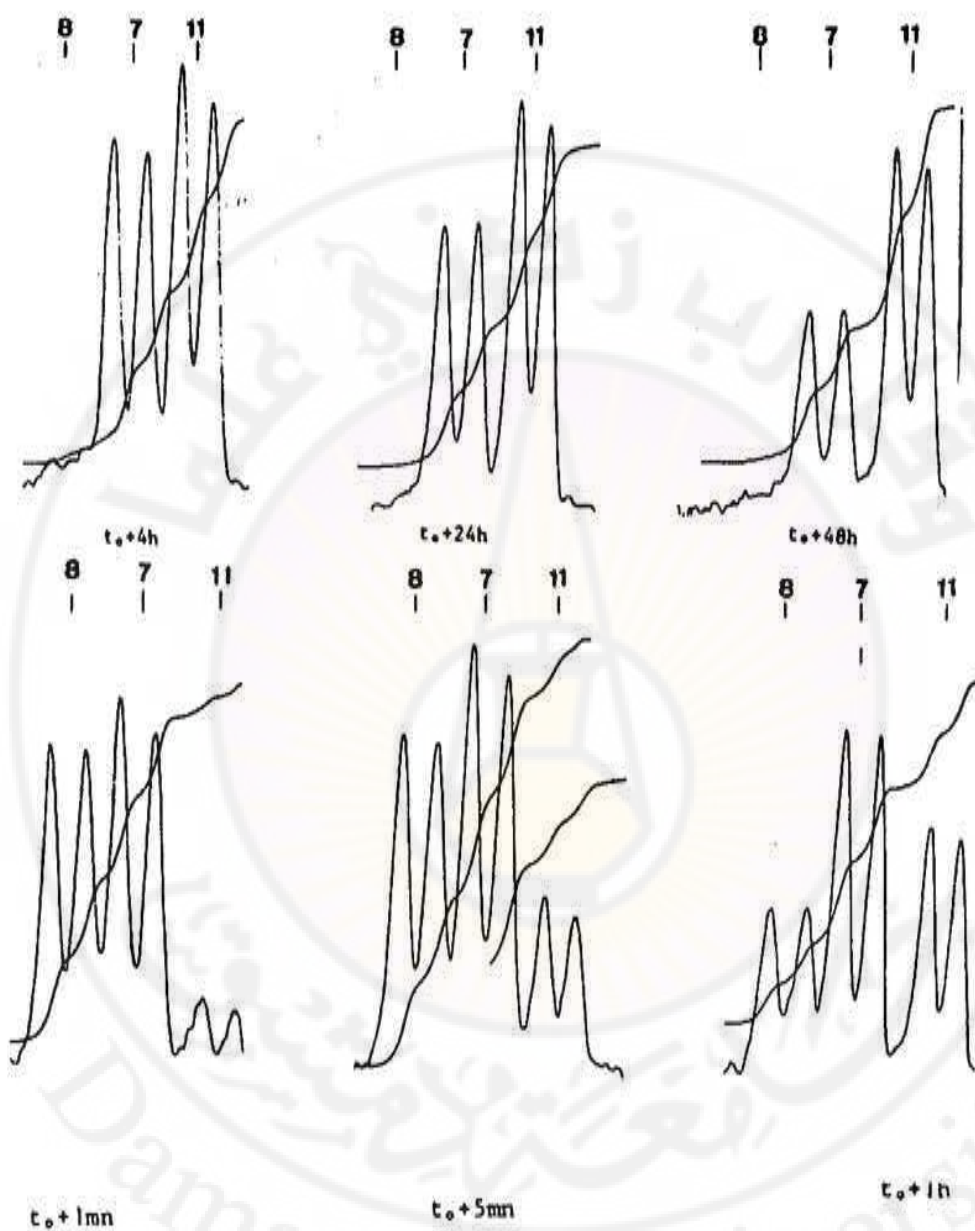
ان اتركيز العينة في المذيب المستخدم لتسجيل طيف الطين النووي المغناطيسي المستخدم في التحاليل البنيوية أهمية قليلة اذا ما قارنا أهمية التركيز في تسجيل الاطيف الاخرى وخاصة أطيف ما تحت الاحمر وما فوق البنفسجي بالطبع • ذلك

الجدول -٢- : بعض المنتجات المتوفرة المستخدمة في تسجيل اطياف
الطين النوي الفناطيسي

المنتجات	PRODUITS	E.I	D *
*ACETONE D6		*99	*0,88*
*ALCOOL METHYLIQUE D4		*99	*0,89*
*CHLOROFORME D		*99	*1,5 *
*DIMETHYLSULFOXIDE		*99	*1,18*
*PYRIDINE D5		*99	*1,05*
*ACETONE D6		*99,7	*0,88*
*ACETONITRILE D3		*99,5	*0,84*
*ACIDE ACETIQUE D4		*99,4	*1,12*
*ACIDE ACETIQUE D1		*99	*1,07*
*ACIDE TRIFLUOROACETIQUE D1		*99,5	*1,5 *
*ALCOOL METHYLIQUE D4		*99,5	*0,89*
*BENZENE D6		*99,6	*0,95*
*CHLOROFORME D		*99,8	*1,5 *
*CHLORURE DE METHYLENE D2		*99,2	*1,36*
*CYCLOHEXANE D12		*99,6	*0,89*
*DECALINE D18		*99	*1,01*
*DIMETHYLFORMATIQUE D7		*99,5	*1,04*
*DIMETHYLSULFOXIDE D6		*99,8	*1,18*
*DIOXANE D8		*99	*1,13*
*EAU LOURDE		*99,8	*1,1 *
*HEXAFLUOROACETONE DEUTERIATE		*99	*1,71*
*H.M.P.T.D18		*99	*1,14*
*NITROMETHANED3		*99	*1,19*
*PYRIDINE D5		*99,5	*1,05*
*TOLUENE D8		*99,6	*0,94*
*TRIFLUORO-ETHANOL D3		*98	*1,43*
*EAU LOURDE		*99,96	*1,1 *
*CHLOROFORME D		*99,9	*1,5 *
*ACETONE D6		*99,99	*0,88*
*ACIDE ACETIQUE D4		*99,9	*1,12*
*BENZENE D6		*99,99	*0,95*
*CHLOROFORME D		*99,99	*1,5 *
*DIMETHYLSULFOXIDE D6		*99,95	*1,18*
*EAU LOURDE		*99,99	*1,1 *

وتباع هذه المذيبات في عبوات وبالحجوم التالية :

0,5ML* 1ML * 5ML * 10ML * 25ML * 50ML *100ML *500ML * 1L *



الشكل ٥-٢: استعمال مطيافية الطنين النووي المغناطيسي
في متابعة تطور تفاعل ما

لأننا نقيس من أجل مركب نقي ، الشدات النسبية لمختلف اشارات الطنين ، وهي التي تساعدنا في معرفة مختلف المجموعات البروتونية الموجودة في الجزيء وتساعد في تحديدها .

ومع ذلك فإن التركيز المعياري لمحلول العينة المستخدم عادة من مرتبة 2M وهو ما يعادل تقريبا ١٠٠ مغ من المركب في ٤ر. مل من المذيب .

تحضير العينة

من المفيد عادة ، ترشيح المحلول قبل ادخاله الى الانبوب الخاص بالطنين النووي المغناطيسي . ويمكن أن تتم هذه العملية ببساطة ، بلف قطعة صغيرة من الصوف الزجاجي (وأحيانا من القطن العادي) على انبوب باستور صغير (ممص صغير) ، ثم يمسح المحلول الى الممسح ، ويوضع المحلول في الانبوب الخاص بـ NMR بعد نزع القطعة الصغيرة من الصوف الزجاجي (أو القطن العادي) . تسمح هذه العملية البسيطة ، في الواقع ، بالتخلص من آثار الجسيمات المغناطيسية الطردية paramagnétique (المعلقة في المحلول) ، التي تؤثر على جودة تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي .

ومن المفيد أحيانا التخلص من الاكسجين الجوي (وهو جسم مغناطيسي طردي) المنحل في المحلول ، بخض الانبوب بصورة جيدة .

الانابيب المستخدمة في NMR

ان الانابيب الزجاجية المستخدمة في مطيافية الطنين النووي المغناطيسي لتسجيل أطيف العينات المحللة ، هي من نوع خاص تتميز بدقة صناعتها من حيث التجانس والمعيار ، فمقطعها ثابت وبحدود ٤ أو ٥ مم من أجل الاطيف البروتونية وأطيف الفلور ١٩ والفسفور ٣١ . أما من أجل أطيف الكربون ١٣ ، فيستخدم لهذه الغاية أنابيب ذات مقطع أكبر .

يضاف دائما الى محلول العينة كمية قليلة من مرجع معياري بحيث لا تزيد

هذه الكمية عن ٢٪ . والمرجع المستخدم حاليا في أطياف البروتون والكربون ١٣ ، هو رباعي متيل السيلان TMS . وينصح أن يضاف هذا المرجع الى جميع المذيبات المستخدمة والموجودة على طاولة تحضير العينات .

يلعب رباعي متيل السيلان TMS دورين مفيدين بأن واحد :

- ١ - فهو يستخدم مرجعا لقياس الانزياحات الكيماوية .
 - ٢ - كما يسمح أيضا بضبط الجهاز ومعايرته للحصول على فصل أفضل .
- وينبغي أن تكون إشارة طنين المرجع المعياري الـ TMS ، (وهي أحادية) أدق ما يمكن من أجل حساسية معينة للمسجل . وهذا يعني أن تكون أعلى ما يمكن . والجدير بالذكر أن عملية ضبط الجهاز ومعايرته تتم بالضرورة قبل كل عملية تسجيل لطيف الطنين النووي المغناطيسي ، بغية الحصول على أفضل دقة للفصل (انظر الشكل ٤-٦) .

مسح الطيف

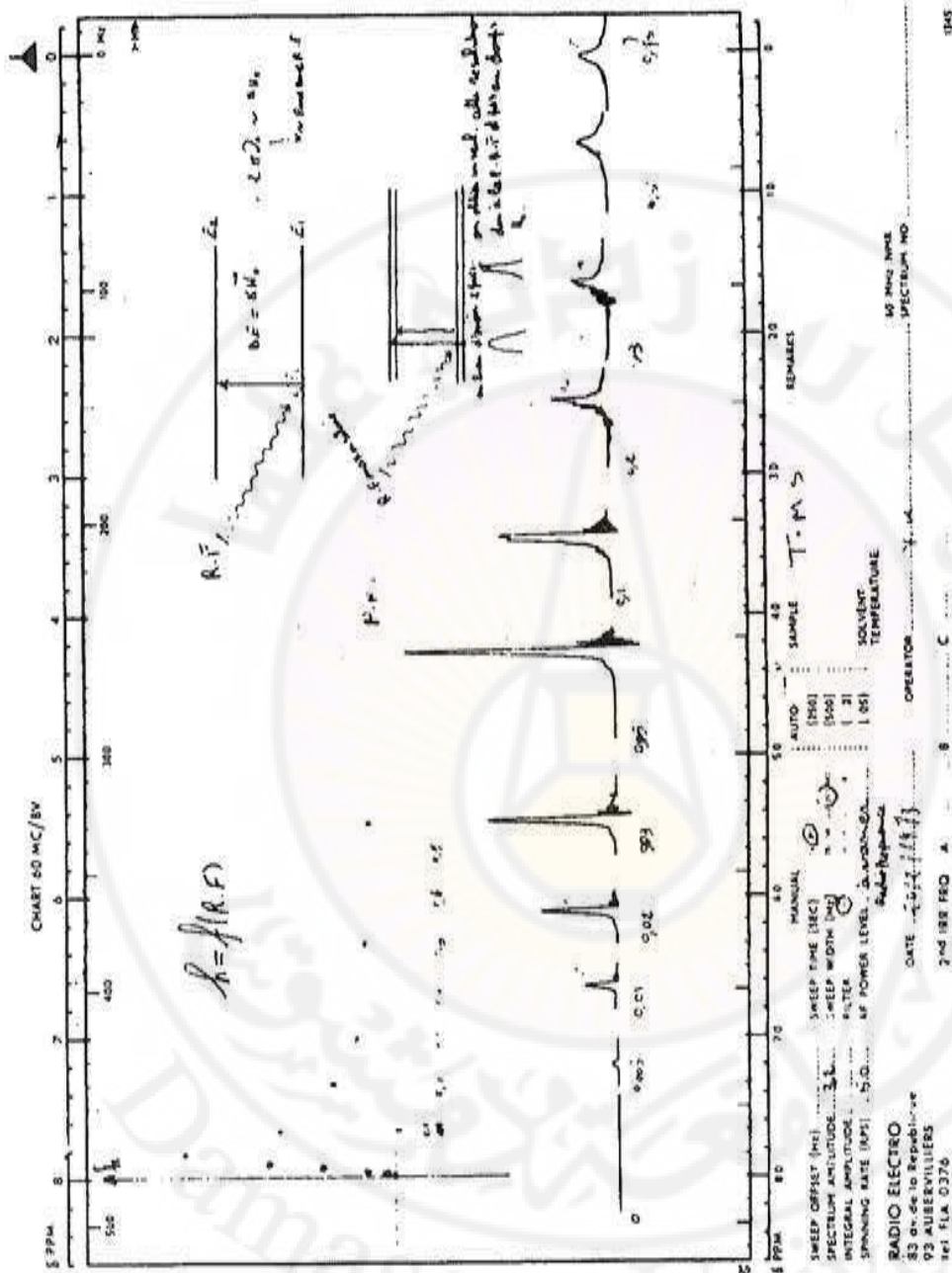
يتم تسجيل طيف NMR بعملية المسح من الحقول الضعيفة الى الحقول القوية . ويقدر عرض المسح بحوالي عشرة أجزاء من المليون (أي ٦٠٠ هرتز في الأجهزة العاملة على ٦٠ ميغاهرتز) .

ويوجد عادة نسلان لسرعة المسح :

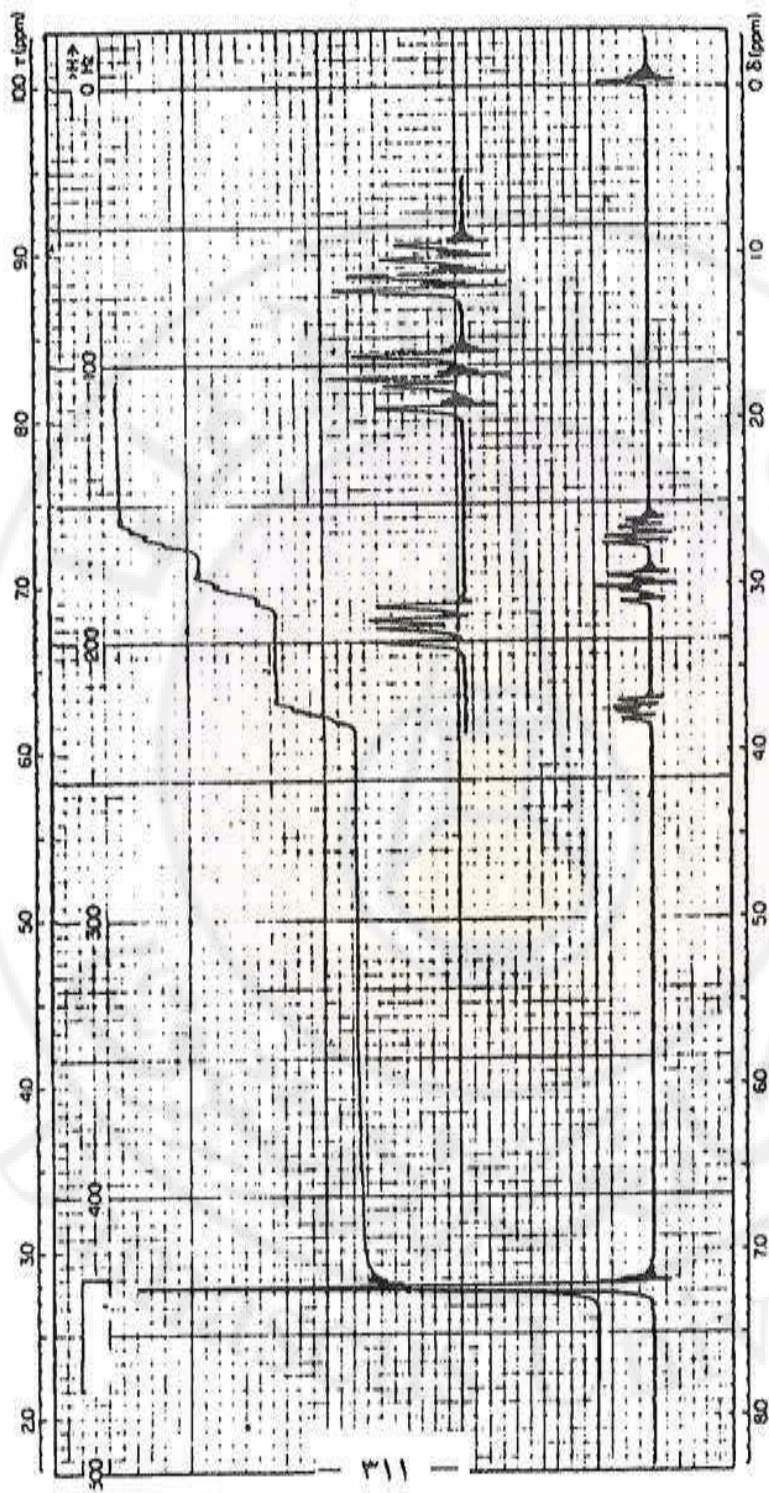
- ١ - المسح البطيء : يستخدم لتسجيل اشارات الطنين .
- ٢ - المسح السريع : يستخدم في انجاز تكامل اشارات الطنين .

ولابد من أجل تسجيل اشارات الطنين المحتمل وجودها في حقول أضعف من ذلك (أي تلك التي تظهر في مجال أكبر من 10 ppm) من القيام بعملية اضافية في معظم أجهزة الطنين النووي المغناطيسي . ويطلق على هذه العملية اسم زيمان الاصل *décalage d'origine* ، حيث تنزاح إشارة المركب المرجع المعياري (الـ TMS مثلا) الى الحقول القوية بالمقدار المرغوب فيه .

وتفيد عملية أخرى يطلق عليها اسم التعريض أو النشر *etaler* لمختلف



الشكل - ٤: لابد من الحصول على إشارة حادة ل TMS قبل المباشرة في تسجيل طيف NMR



Frequencies of lines in inset: 230.4, 227.7, 226.3, 223.7, 188.1, 184.1, 182.6, 178.6, 166.8, 164.3, 161.2, 158.7.

الشكل - ٧-٤ : تمريض قيم الامتصاص للمركب الجزيئي 7-4

المجموعات التضاعفية في الحصول على دقة أكبر في قياسات ثوابت التزاوج (الشكل ٧-٤) • ويمكن أن يتم ذلك باختيار عرض مسح ضعيف مع الحفاظ على عرض ورقة تسجيل الطيف نفسها • ويتطلب الأمر بالتأكيد إجراء عملية زيجان الأصل بحسب مواقع التضاعفات المراد تعريضها أو نشرها •

البروتونات المرتبطة بذرات غير متجانسة (البروتونات القابلة للاستبدال)

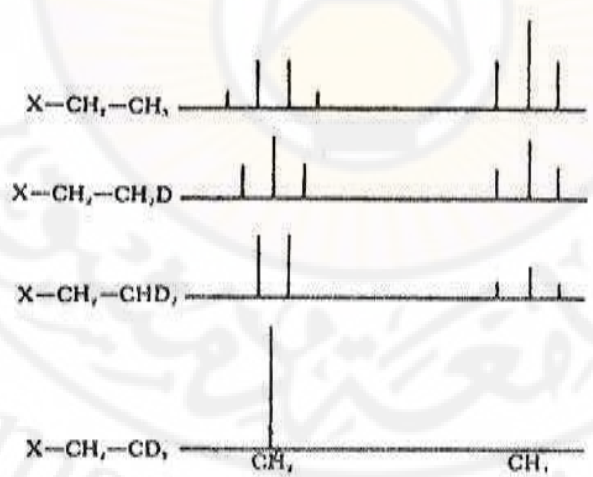
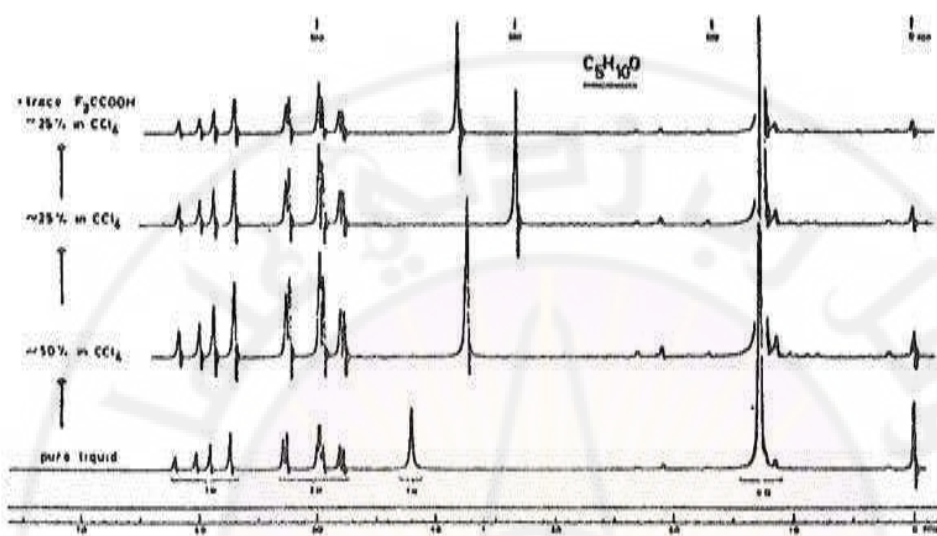
إن الذرات غير المتجانسة التي يصادفها الكيمائي العضوي هي بصورة عامة الأكسجين والآزوت والكبريت •

ولا يستخدم بصورة عامة ، موقع امتصاص الطين ، العائد للبروتونات المرتبطة بذرات غير متجانسة إلا نادرا ، على الرغم من وجود حالات معينة ومفيدة في عمليات التحليل البنيوي والكمي •

غالباً ما يتعلق موقع الامتصاص بطبيعة المذيب المستخدم وتركيزه أيضا • ومع ذلك فهناك خاصية مهمة جدا لهذا النمط من البروتونات ، تفيد كثيرا في عمليات التحليل البنيوي وتفسيره ، وهي إمكانية إحلال الدوتيروم محل البروتون المرتبط بذرة غير متجانسة • لا تطن نواة الدوتيروم في الشروط المستخدمة في طين البروتون • وينتج عن هذا الاستبدال اختفاء الامتصاص بصورة كاملة (الشكل ٨-٤) •

من جهة أخرى ، يلاحظ في أحيان كثيرة أن هذه البروتونات المرتبطة بذرات غير متجانسة ، لا تبدي تزاوجا مع البروتونات المجاورة : ونحصل على هذه الحالة عندما يوجد تبادل سريع للبروتونات ما بين الجزئيات الخاضعة لوسادة آثار الشوائب في العينة •

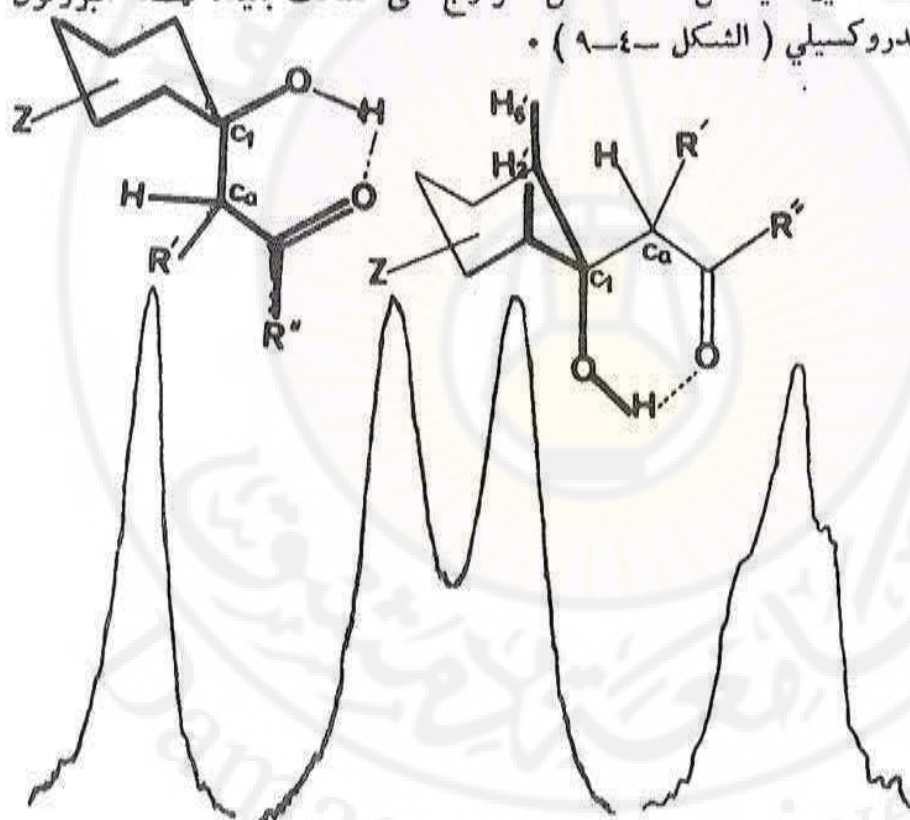
تحدث ظاهرة التبادل السريع للبروتونات في سرعة أعلى من سرعة ظاهرة الطين • وتكون جميع محيطات البروتونات في هذه الحالة متوسطة ونحصل بالنتيجة على أحادية لهذا البروتون •



الشكل ٨-٤ : اختفاء امتصاص البروتون عندما يحل محلته النوتريوم في عطائية الطين النووي المغناطيسي NMR

وينبغي الإشارة الى أن البروتونات المرتبطة مباشرة بالآزوت ، يمكن أن تبدو في الطيف على شكل امتصاص عريض بسبب التبادل الرباعي الاقطاب quadrupolaire مع الآزوت ، وهذا يعني عدم امكانية الكشف عن هذه الامتصاصات .

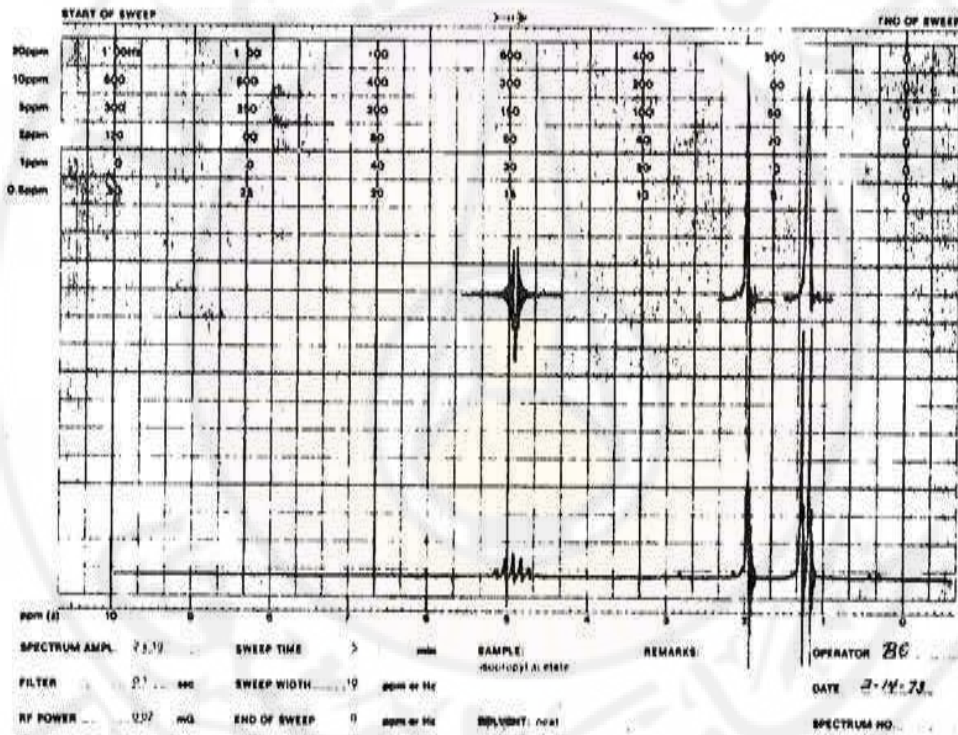
والجدير بالذكر ، أنه يمكن استخدام أكسيد الألمنيوم كعامل مجفف للتخلص من آثار الرطوبة في العينة ، عندما يراد رؤية البروتون المرتبط بذرة أكسجين بوضوح كما هو الحال في الاغوال ، والكيثولات والألدولات ... عوضاً أن تكون قمة هذا البروتون ضعيفة . حتى أنه يمكن باستخدام هذه التقنية البسيطة أثناء تحضير العينة من الكشف عن التزاوج على مسافات بعيدة لهذا البروتون الهيدروكسيلي (الشكل - ٩-٤) .



الشكل - ٩-٤ : التزاوج Z، لهيدروكسيل محوري مع الهيدروجين المحوري رقم ٢ أو ٦ في مشتقات حلقي الهكسان وبعض المركبات المشابهة لها

عملية التسميع (حلف التزاوج)

يتم التحقق من الفعل المتبادل لتزاوج اللقوف الذاتية في الطين النووي المغناطيسي بعملية التسميع (حلف التزاوج) • ويبدو في الشكل -٤- ١٠ طيف خلاص ايزو البرويل قبل التسميع (في الاسفل) ، وبعد تسميع الزمرة CH_3 حيث تختفي الثنائية الموافقة لزمري المتيل • وهذا ما يسمح بالتحقق من ارتباط هاتين الزمرتين مع بعضهما بعضا •



تأثير التغيرات الحرارية على أطيف الطنين النووي المغناطيسي

يمكن للتغيرات الحرارية أن تعقد أو تبسط الأطياف في حالة التوازنات التماكبية النزوحية (التوتوميرية) والامتثالية . توافق القيمة الوسطى لتواتر المطايف الأكثر شيوعا (٦٠ ميغاهرتز) تواتر بعض الحركات الجزيئية الداخلية (الدوران حول الروابط البسيطة أو المزدوجة جزئيا ، القلب الامتثالي لضروب حلقي الالكان) أو ما بين الجزيئية (تبادل البروتونات بين موقعي الدقيقة نفسها ، مع تدخل دقيقة خارجية) وحسب القيم الموافقة لتواترات المطايف والحركة الجزيئية التي هي سبب التماكب النزوحية (التوتوميرية) فإن بالإمكان أن تبدو ثلاثة أوضاع :

١ - تواتر التماكب النزوحية أخفض بصورة واضحة من تواتر المطايف : فالطيف المسجل هو عندئذ تراكب أطيف التماكبات النزوحية مع الشدات الموافقة للتراكيز عند التوازن ، يعطي كل بروتون إشارة جيدة التحديد لكل تماكب نزوحية .

٢ - تواتر التماكب النزوحية أعلى بصورة واضحة من تواتر المطايف : فالطيف المسجل هو عندئذ الوسط المتوازن لأطياف التماكبات النزوحية ، مع الانزياحات الكيماوية ، وثوابت التزاوجات الوسطية الموافقة للتراكيز عند التوازن يعطي كل بروتون إشارة وسطى لمجمل التماكبات النزوحية (الفعل الاستروبوسكوبي : فعل قياس سرعة الدوران أو التواتر) .

٣ - تواتر التماكب النزوحية مجاور لتواتر المطايف ، يكون للطيف المسجل خطوط عريضة جدا بصورة عامة .

ولما كان بالإمكان تغيير تواتر التماكب النزوحية بتغير درجة الحرارة دون تغيير تواتر المطايف ، فإن من الممكن غالبا الانتقال من الوضع ١ الى الوضع ٢ مروراً بالوضع ٣ ، بمجرد تغيير درجة الحرارة ، مما يتيح تبسيط الأطياف . ومن الطبيعي أن يكون لهذه الخاصية للـ NMR أهمية عظيمة في

قياس سرعة تفاعلات التماكب النزوحى ، وبالتالى فى معرفة فروق الطاقة بين المركبات المتماكبة تماكبا نزوحيا . وكذلك فى دراسة الامتثالات (انظر الفصل الخامس) .

الغلاصة

لا بد من أجل تسجيل طيف NMR لمركب ما من انجاز العمليات التالية :

- تحضير محلول العينة بصورة جيدة ووضعه فى الانبوب الخاص ،
- اضافة المرجع المعيارى TMS اذا لم يكن موجودا مسبقا فى المذيب .
- ادخال انبوب العينة فى الجهاز الموضوع فى التشغيل مسبقا .
- ضبط الموقع بحيث يكون المرجع على صفر ppm .
- ضبط دقة الفصل : بحيث يتحقق الحصول على أعلى شدة للمرجع المعيارى TMS من أجل شدة تسجيل ثابتة .
- اختيار حساسية التسجيل بحيث يدخل ضمن صفحة التسجيل القمة أو الإشارة الأكثر شدة ، من قمم أو من اشارات العينة المحللة .
- انجاز المسح المعيارى من 10 ppm من الحقول الضعيفة نحو الحقول القوية باستخدام سرعة مسح بطيئة .
- تسجيل الاشارات ما بين 10 و 20 ppm ، بانجاز عملية زيحان الاصل بقيمة 10 ppm نحو الحقول القوية .
- حساب سطوح الاشارات المختلفة بانجاز عملية التكامل وباستخدام سرعة مسح سريعة .
- تعريض بعض المضاعفات الضرورية لحساب ثابت التزاوج باستخدام عرض مسح منخفض وزيحان الاصل .
- انجاز عملية التشيع ان كانت ضرورية .
- دراسة التغيرات الحرارية عند اللزوم .

ثالثا - الانزياحات الكيميائية

يمكن لبروتونات جزيئات الكلوروفورم أن تمتص طاقة عند تواتر معين ، عندما تخضع هذه البروتونات لحقل مغناطيسي H_0 .

ويلاحظ أن الحقل المغناطيسي الفعلي H_{eff} التي تخضع له نوى الهيدروجين هو أقل من الحقل المطبق H_0 . ذلك لأن الالكترونات المجاورة للنوى تميل إلى حمايتها من الاضطراب الناتج عن الحقل المطبق . وتجري هذه الالكترونات بحيث تنتج تيارا كهربائيا أي حقلًا مغناطيسيا يتفاعل مع الحقل المغناطيسي الخارجي . ويكون الحقل المغناطيسي المطبق على البروتونات مساويا إلى :

$$H_{eff} = H_0 (1 - \sigma)$$

تسمى σ ثابت الحجاب .

إذا استبدلنا الآن هذه التجربة ، واستعملنا كلور الميثيل عوضا عن الكلوروفورم ، فلا يوجد منطقيا ما يشير إلى أن H_{eff} لهذين المركبين سيكون نفسه . انهما في الواقع مختلفان ، وعلى الرغم من أن هذا الاختلاف من رتبة جزء من مليون إلا أنه مفيد جدا في عمليات تحليل طيف الطنين النووي المغناطيسي . ويعود السبب في الواقع إلى أن تواترات الطنين التي ستختلف بصورة تناسبية يمكن الكشف عنها لحسن الحظ بالمطيافيات المعاصرة المطورة بفضل تطور علم الالكترونات خلال الحرب العالمية الثانية وبعدها .

وقد أمكن فصل خطين طيفيين يفصل ما بينهما هرتز واحد عند تواتر طنين يساوي 100 MHz . أي من أجل حقل مغناطيسي مقداره 23,5 kOe . ولتسهيل فهم قوة الفصل هذه نسوق مثالا خياليا في الكائنات تلسكوب أن يميز من الأرض ما بين الأذن اليمنى والأذن اليسرى لقطة موحودة على سطح القمر !
وضمن هذه التغيرات الطفيفة لتواترات الطنين تبعا للبنية الجزيئية تكمن الاهمية الكبرى للطنين النووي المغناطيسي . ويطلق على ذلك اسم الانزياح الكيميائي .

يساوي سلم الانزياح الكيماوي في حالة البروتونات (وكذلك الدوتريوم)
٣٠ جزء من مليون بينما يقدر بـ ٤٠٠ جزء من مليون بالنسبة للكربون ١٣ . أما
في حالة الفلور فيمتد هذا السلم الى ١٠٠٠ جزء من مليون ppm .

مسألة المعيار في قياس الانزياح الكيماوي

من المستحيل قياس الانزياح الكيماوي بصورة مطلقة ودقيقة ، أي من غير
الممكن تحديد الفرق ما بين التواتر الملاحظ لبعض الجزيئات ν والتواتر ν_0
الذي يمكن أن يوافق الحقل المطبق H_0 من أجل نواة مجردة من الالكترونات .
ولذا كان من الطبيعي التفتيش عن طريقة لجعل هذا الفرق الملاحظ قابلا للمقارنة
ومنسوبا الى مرجع معياري .

ويتم عمليا مقارنة تواتر الطين مع نواة خاصة تأخذ معيارا في القياس ،
ويمكن أن يتم ذلك بطريقتين .

١ - يتم في حالة المعيار الخارجي ، وضع المعيار في انبوبة شعيرة
متراكزة توضع في انبوب الطين النووي المغناطيسي الذي يحتوي على
العينة . وينبغي في هذه الحالة اجراء بعض التصحيحات لتأخذ بعين الاعتبار
الفرق ما بين السماحية المغناطيسية للعيتين المفصولتين الا في حالة وضع المعيار
في غلاف كروي . ونظرا لصعوبة صنع غلاف كروي مثالي ، وضرورة اجراء
التصحيحات اللازمة . فان الكيميائي بصورة عامة يدخل كمية قليلة من المعيار
في العينة ويقال عن المعيار في هذه الحالة انه معيار داخلي .

٢ - يتم اختيار المعيار الداخلي بحيث يحقق ما يلي :

- أن يعطي قدر الامكان خطا طينيا وحيدا .
- أن يطن في منطقة خالية من الطيف .
- أن يكون عاطلا من الناحية الكيماوية .
- أن يكون طيارا بصورة كافية لتسهيل استعادة العينة النقية .

— ومن المفضل استخدام جزيئات متناظرة ، لتحاكي أن تأخذ جزيئات
المعيار اتجاهات مفضلة بالنسبة لجزيئات المذيب .

المعيار الداخلي المستخدمة في تسجيل طيف NMR

يستعمل في تسجيل أطياف الطنين النووي البروتوني عدد من المواد
نذكر منها : رباعي متيل السيلان $\text{Si(CH}_3)_4$ أو TMS ، النيوبنتان $\text{C(CH}_3)_4$ ،
حلقي الهكسان C_6H_{12} .

ويستعمل في تسجيل أطياف الطنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C :
رباعي متيل السيلان TMS وكبريت الكربون CS_2 ، وكربون الزمرة الكربونيلية
في المركب $\text{O=C(OCH}_3)_2$.

أما في تسجيل أطياف طنين الفلور — ^{19}F فيستعمل ثلاثي كلور فلور الميثان
 CFCl_3 أو أحد ضروب الفريون Fréons .

يعد رباعي متيل السيلان TMS ، أكثر المراجع المعيارية استخداما وبصورة
شائعة نظرا لانه عاقل نسبيا ، ولكونه مزوجا مع أغلب المذيبات العضوية ، كما
أنه طيار ، فدرجة غليانه 27°C (مما يسهل استرداد العينة بعد تسجيل الطيف) ،
أما مميزته الرئيسية فهي في كونه يطن عند حقل أكثر شدة من أغلب البروتونات
الشائعة ، إضافة الى تكافؤ بروتوناته جميعا ، وطينها في نفس الموقع ، معطية
خطا وحيدا ودقيقا ، ولما كان عدد بروتوناته مرتفعا نسبيا فهذا يعني إمكانية
استخدام كمية قليلة جدا منه في تسجيل الطيف .

قياس الانزياح الكيماوي

بحضور المركب المعياري ، يقدر الانزياح الكيماوي بالنسبة لهذا المعيار
بقياس الفرق ما بين تواتر خط طينيني وتواتر خط المعيار . فعلى سبيل المثال
يلاحظ طنين الكلوروفورم عند 436 هرتز في اتجاه الحقول الضعيفة بالنسبة
للمعيار TMS عند 90 ميغاهرتز .

فإذا كان تواتر المطياف المستخدم ١٠٠ ميغاهرتز ، يمكن أن يصبح تواتر الطنين :

$$436 \times 100/60 = 725 \text{ Hz}$$

نظرا لتناسب تواتر الطنين والحقل المطبق ، وبنية حذف هذا التعقيد ، يعبر عن الانزياح الكيماوي بواحدات مستقلة عن تواتر المطياف المستخدم . ويستخدم عادة الجزء من مليون لتقدير هذا الانزياح آخذين بعين الاعتبار القيمة صفر للمعيار .

إذا عدنا الآن الى مثال الكلوروفورم ، فيلاحظ طينه عند 7,25 ppm في الحقل الاضعف بالنسبة للمعيار TMS :

$$7,25 \text{ ppm} = 436/60 \cdot 10^6 = 725/100 \cdot 10^6$$

ويشار الى هذا الانزياح الكيماوي في الطنين النووي للبروتونات بالرمز δ :

$$\delta = \frac{\Delta \nu \cdot 10^6}{\text{fréquence de l'oscillateur}}$$

والخلاصة يطلق اسم الانزياح الكيماوي على موقع قمة الامتصاص أو على مركز جملة massif الامتصاص وذلك بالنسبة لقمة المركب المرجعي وهو رباعي متيل السيلان TMS في حالة الطنين النووي المغناطيسي البروتوني . ويمكن التعبير عن هذا الانزياح بوحدة الهرتز . الا أنه يفضل عمليا استخدام السلم δ المستقل عن التواتر ، تسهila لأجراء مقارنات سريعة ومباشرة ما بين الاطياف المسجلة باستخدام أجهزة تتمتع بتواترات مختلفة .

ويتم الحصول على قيمة δ بتقسيم موقع الامتصاص (مقدرا بالهرتز) على تواتر عمل الجهاز (مقدرا بالميغاهرتز) . ويعبر عن هذه القيمة والحالة هذه بجزء من المليون ppm :

$$\delta = \frac{\nu \text{ (Hz)}}{\nu_0 \text{ (MHz)}}$$

رابعاً - الأفعال المتبادلة للذاتي

الأفعال المتبادلة للذاتي (سبين - سبين) من المرتبة الأولى

يمكن لاشارة امتصاص بعض البروتونات أن تبدو على شكل مضاعف أو أكثر عوضاً عن أحادية واحدة نتيجة تفاعل هذه البروتونات بما يعرف بظاهرة التزاوج . ويمكن لهذه البروتونات أن تكون من الانماط التالية :

- ١ - البروتونات غير المتكافئة التوأمية .
- ٢ - البروتونات غير المتكافئة المرتبطة بذرات كربون تجاورية .
- ٣ - البروتونات غير المتكافئة المشكلة جزءاً من جملة مترافقة .
- ٤ - البروتونات التي يفصل ما بينها روابط من النمط w (التزاوج على مسافة بعيدة) .

ويتم الحصول على جملة تزاوج لف ذاتي (سبين - سبين) من المرتبة الأولى إذا كان الفرق ν ما بين قيم الانزياح الكيماوي للبروتونات المتزاوجة كبيراً بما فيه الكفاية تجاه قيمة ثابت التزاوج .

تعطى ثابتة التزاوج لمجموعتين من النوى تتفاعلان فيما بينهما ، بالمسافة الفاصلة ما بين قمتين متجاورتين في تضاعفية من المرتبة الأولى .

ويعبر عن ثابت التزاوج J بالهرتز ، وهي قيمة ثابتة ومستقلة عن تواتر عمل الجهاز . وتتعلق بصورة خاصة بالمواقع النسبية للنواتين المتزاوجتين في الجزيء . وتعطي هذه الثابتة معلومات ثمينة جداً عن بنية الجزيء المفحوص .

يتحقق شرط التحليل المطيافي في NMR من المرتبة الأولى إذا كان :

$$\Delta \nu / J > 6$$

(Hz)

وتسمح قاعدتان بسيطتان عندئذ بتحليل جيد لامتصاص الطين النووي المغناطيسي من المرتبة الأولى :

١ - اذا تزواج بروتون مع عدد n من البروتونات المتكافئة فان العدد الكلي لقمم التضاعف يساوي $n + 1$ من أجل هذا البروتون .

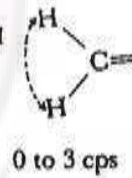
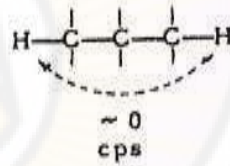
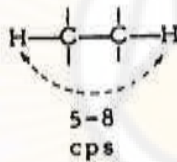
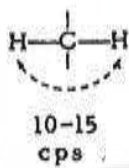
٢ - يمكن استنتاج الشدات النسبية لقمم التضاعف من مثلث باسكال .

عندما يتزواج بروتون مع مجموعتين من البروتونات غير المتكافئة كل منها مع الاخرى فان نتيجة التضاعف تغدو أكثر تعقيدا . فاذا كانت البروتونات في كل مجموعة متكافئة فيما بينها فان قمم التضاعف تعطى بالعلاقة التالية :

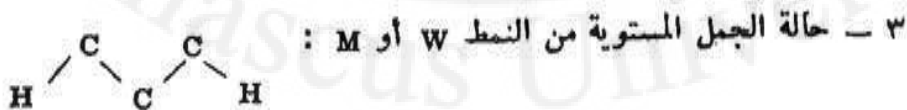
$$\text{عدد القمم} = (N+1)(N'+1)$$

حيث N و N' عدد البروتونات في كل مجموعة بروتونية .

ان التزاوجات الهامة ما بين البروتونات هي تلك التي تتم ما بين البروتونات التوأمية أو البروتونات التجاورة . كما يمكن لهذه التزاوجات أيضا أن تتم عبر ثلاث روابط أو أكثر (التزاوج على مسافة بعيدة) وذلك وفق شروط خاصة . ونحصل عندئذ على تزاوجات ضعيفة عموما .



المثال



الافعال المتبادلة للـ الف الذاتي (سبين - سبين) من المرتبة الثانية

عندما تكون العلاقة $\Delta S / J < 6$ ، فإن تحليلًا من المرتبة الأولى لاطياف الطين النووي المغناطيسي غير وارد ولا صحيح في هذه الحالة . فمن أجل قيمة قريبة من الرقم ٦ ، يلاحظ التواء وانحراف للمتضاعفة . فتعدو القسم الداخلية للمتضاعفة (الأكثر قربا من المضاعفة الاخرى) أكثر شدة في حين تنخفض شدة القسم الخارجية . وتدعى هذه الظاهرة بظاهرة فعل السطح المائل . علما بأن فعل السطح المائل يستعمل بنجاح لتحديد المجموعات البروتونية المتزاوجة فيما بينها .

أما من أجل القيم الصغيرة للنسبة $\Delta S / J$ ، فإن تحليلًا من المرتبة الأولى للطياف يمدو غير صحيح إطلاقا . وينبغي في هذه الحالة اعتماد طرائق التحليل الأخرى الأكثر دقة .

تعتمد التسمية المعتمدة لتمييز جمل تزاوج الـ الف الذاتي (سبين - سبين) على عدد النوى المتفاعلة بالتبادل وعلى مقدار فروق الانزياح الكيماوي تبعاه ثابت التزاوج : $\Delta S / J$.

وهكذا نمثل النوى بالاحرف الهجائية اللاتينية $K, L, M, \dots$ $A, B, C, \dots$ $X, Y, Z, \dots$. حيث تستعمل الاحرف الهجائية الأولى للنوى الطائفة في الحقول القوية .

ويرمز الى :

- نواتين متكافئتين مغناطيسيا بـ A_2 ، B_2 ، ... وهكذا .
- نواتين متكافئتين كيماويا وغير متكافئتين مغناطيسيا بـ A, A' .. B, B' ... ، وهكذا .
- نواتين تكون النسبة $\Delta S / J$ من أجلهما كبيرة بحروف منفصلة في الترتيب الهجائي اللاتيني : AX ، AMX ، ... وهكذا .

— فواتين تكون النسبة $\Delta J / \Delta I$ من أجلهما مجاور للواحدة ، بحروف متجاورة فالجمله AX تغدو AB ، والجمله AMX تغدو ABC . . . وهكذا .

المثال

يعطى التزاوج ما بين زمرة متيل وبروتون تجاوري جمله من النمط A_1B أو A_2X .

خامسا — البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة

يخضع البروتونان اللذان يتمتعان بمحيط مختلف الى حقول مغناطيسي محلي مختلف قليلا بسبب جريان الالكترونات في الروابط المجاورة ، وبالافعال (التأثيرات) عبر الفراغ . ويطن هذان البروتونان في موقعين مختلفين (يمتصان في موقعين مختلفين) . ونقول عن هذين البروتونين انهما غير متكافئين ، ويتمتعان بالتالي بانزياحات كيماوية مختلفة ومتميزة .

يوافق انخفاض قيمة الانزياح الكيماوي انزياحا نحو الحقول القوية ، ويوافق ازدياد قيمة الانزياح الكيماوي انزياحا نحو الحقول المغناطيسية الضعيفة .

تتمتع جميع النوى ذات المحيط المتطابق ، بالانزياح الكيماوي نفسه ، ويقال عن هذه النوى انها متكافئة كيماويا ويتم ذلك في الحالتين التاليتين :

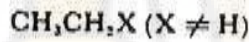
آ — اذا ارتبط البروتونان بنفس ذرة الكربون المتمتعة بقدرة الدوران الحر ، فالبروتونات الثلاثة لزمرة المتيل متكافئة ، وتبدو على شكل احادية . كما أن بروتوني زمرة المثيلين متكافئان أيضا ويبدوان على شكل احادية شريطة أن يكون الدوران حرا أيضا . وهو أمر غير محقق في مجموعات المثيلين الحلقية او شبه الحلقية نظرا لعدم امكانية تحقق الدوران الحر .

أضف الى ذلك ، حالة وجود مركز يدوي فعال ضوئيا في الجزيء ، ففي هذه الحالة أيضا ، لا يكون بروتونا زمرة المتيلين متكافئين على الرغم من امكانية الدوران الحر .

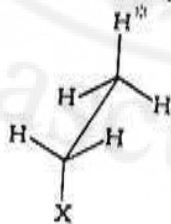
ويقال عن البروتونات في هذه الحالة أنها من النمط الدياستيري : diastéréotopes ، نظرا لان تبديل ذرة هيدروجين واحدة في زمرة المتيلين بمجموعة ما X يقود الى زوج من المركبات الدياستيرية . ويزداد عدم التكافؤ قوة كلما اقتربت زمرة المتيلين من المركز اليدوي الفعال ضوئيا .

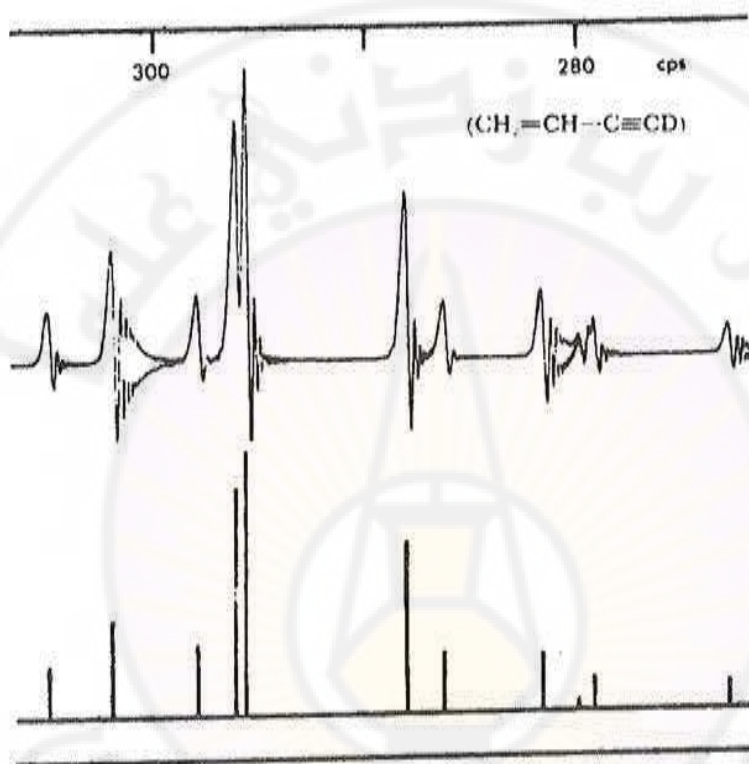
ب - يكون للهيدروجينات المرتبطة بذرات كربون مختلفة ، الانزياح الكيماوي نفسه ، اذا لم تتميز هذه الهيدروجينات بنيويا . ويمكن أن تكون نواتان متكافئتين كيماويا ، وغير متكافئتين مغناطيسيا . ولكي تكون النوى متكافئة مغناطيسيا ينبغي عليها أن تتزاوج بنفس الشكل تماما مع جميع نوى الجملة الاخرى .

المثال



تبين عند ملاحظة النموذج الهيكلي لجذر الاثيل ، أن احدى ذرات الهيدروجين للمتيل (الموسومة بنجمة) ينبغي أن لا تتمتع تماما بالانزياح الكيماوي نفسه بالنسبة لذرتي الهيدروجين الاخرتين . ولما كان الدوران حول الرابطة البسيطة سريع بشكل كاف (ومن رتبة 10^{-10} sec) ، فإن ذلك يجعل الفروق ما بين البروتونات ضعيفا . ويلاحظ في الواقع خط طينيني وحيد لـ CH_3 . أما في الحالات التي يستبدل فيها احدى ذرات الهيدروجين ، فإن الطيف يندو أكثر تعقيدا (الشكل ٤-١١) .

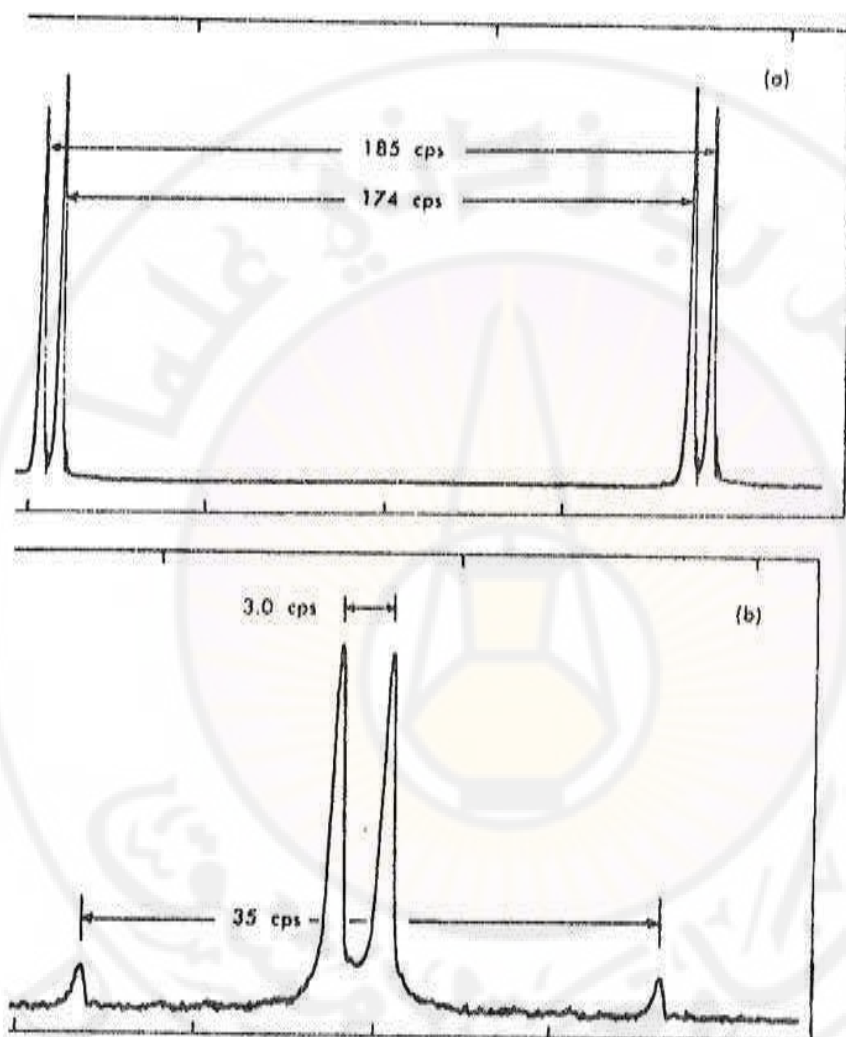




Observed and calculated n.m.r. spectrum of deuterovinylacetylene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CD}$) at 60 Mcps. The calculated spectrum is based on chemical shifts of 300, 297, and 283 cps and coupling constants of 18.0, 11.5, and 2.0 cps. The deuterium substitution was made to simplify the spectrum by eliminating the long-range couplings involving the acetylenic hydrogen.

Complications of Spin-Spin Splitting

(الشكل ٤-١١)



Effect of the ratio between chemical shift and coupling on line intensities. In (a) the magnitude of the chemical shift is thirty times the coupling, while in (b) it is only two-thirds the size of the coupling.

الفصل الخامس

تطبيقات NMR

رأينا في فصل سابق كيف يمكن لمركب ما أن يمتص في شروط معينة أشعة كهرومغناطيسية في منطقة تواترات الراديو . ويعتمد مبدأ التحليل الطيفي المغناطيسي على أن تواترات الامتصاص هذه ترتبط ارتباطا وثيقا بحضور بعض النوى الخاصة أو الالكترونات كما أنها ترتبط ببنية العينة المدروسة .

يمكن للكيميائي العضوي أن يستفيد من طريقة التحليل الطيفي المغناطيسي النووي في حل بعض المشكلات التي تصادفه أثناء البحث والتطوير أو في عملياته الروتينية نذكر منها : تحديد هوية المركبات العضوية . وتحديد بنى المركبات العضوية المعقدة . وتطوير ومتابعة طرائق الاصطناع الكيميائي المختلفة . ودراسة آليات التفاعلات الكيميائية العضوية ودراسة حركيتها . وفي تقدير نقاوة المركبات العضوية . ومعايرة خليط مؤلف من مركبين أو أكثر . ويستفيد الكيميائي من هذه التقنية عند تعذر فصل مكونات الخليط والحصول عليها بصورة نقية .

اهمية وملاحظة الانزياح الكيميائي

يمكن فهم ظاهرة الانزياح الكيميائي بدراسة أطياف مركبات حلقي الهكسان ، والاسيتون ، ورباعي كلور الكربون ، والكلوروفورم ، والبنزين ، وكلور المتيل على سبيل المثال :

لا يبدى رباعي كلور الكربون ، في الطين النووي البروتوني أية اشارة •
بينما يبدى كل مركب من المركبات الاخرى ، في الشروط نفسها ، اشارة واحدة
فقط تشير الى البروتون أو البروتونات الموجودة في كل مركب • الا أننا نلاحظ ،
من حسن حظ الكيمياء العضوية ، أن اشارة كل مركب تظهر في حقل مختلف عن
حقول امتصاص أو طين بروتونات المركبات الاخرى ، وهكذا فإن طين نوى
البروتونات يختلف باختلاف المركب أو بصورة أدق باختلاف ما يجاور هذه
البروتونات ، أي أن قيمة الحقل اللازم لطين بروتون ما يتعلق بما يجاور هذا
البروتون جوارا مباشرا وبصورة آتية •

يستفاد من اختلاف الحقول التي تطن عندها المجموعات البروتونية المختلفة
الجوار في تفريق وتمييز بروتونات الجزيء نفسه ، ذلك لأنه يمكن تمييز
المجموعات البروتونية المختلفة في الجزيء نفسه ، نظرا لاختلاف تجاوراتها •
ويوجد لهذه الفكرة البسيطة تطبيق هام في عمليات التحليل البنيوي لمركب
مجهول ، ينعكس في امكانية البدء ببناء هيكل الجزيء انطلاقا من تحديد عدد
المجموعات البروتونية بالاعتماد على الصيغة المجملة لهذا المركب المجهول •

انقد أمكن بعد دراسات خبرية وتجريبية ، وضع جداول الانزياحات الكيماوية
لمعظم أنماط البروتونات التي يمكن مصادفتها • تفيد هذه الجداول كثيرا عند
دراسة أطيايف المركبات المجهولة ، سواء عند تحديد هويتها أو عند دراسة بنيتها
المجهولة وتعيينها تعيينا فراغيا صحيحا •

يمكن بمقارنة أطيايف المركبات الواردة في هذا الكتاب ، مع جداول
الانزياحات الكيماوية •• التدرب شيئا فشيئا على تحليل طيف الطين النووي
المغناطيسي ••• لاحظ على سبيل المثال :

- مواقع امتصاص زمر المتيل والمثيل والميتين •• ولاحظ أنها تظهر على
الترتيب نحو الحقول الضعيفة عند تشابه محيطاتها المجاورة •
- مواقع امتصاص البروتونات العطرية •• وكيف أنها تظهر في مواقع ثابتة
نسبيا ••• يمكن بواسطتها وبلحظة واحدة نقي أو اثبات وجود مجموعة
بروتونية عطرية في جزيء المركب المجهول •

- مواقع امتصاص البروتونات المختلفة في المركبات اللاعطرية مع مقارنتها مع المركبات العطرية المشابهة نسبيا .
- مواقع امتصاص البروتونات المجاورة لزمرة كهرسلبية : هالوجين ، زمرة كربوكسيل ، زمرة كربونيل ، زمرة هيدروكسيل ..
- مواقع امتصاص البروتون الهيدروكسيلي* والالدهيدي ..
- مواقع امتصاص البروتونات المرتبطة بذرة آزوت كما هو الحال في الأمينات المختلفة .

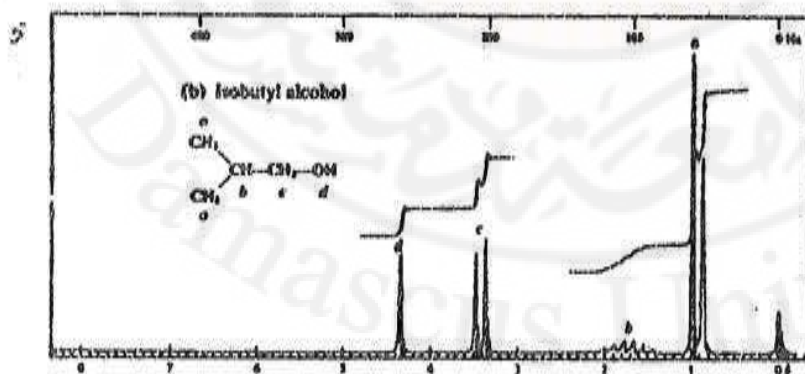
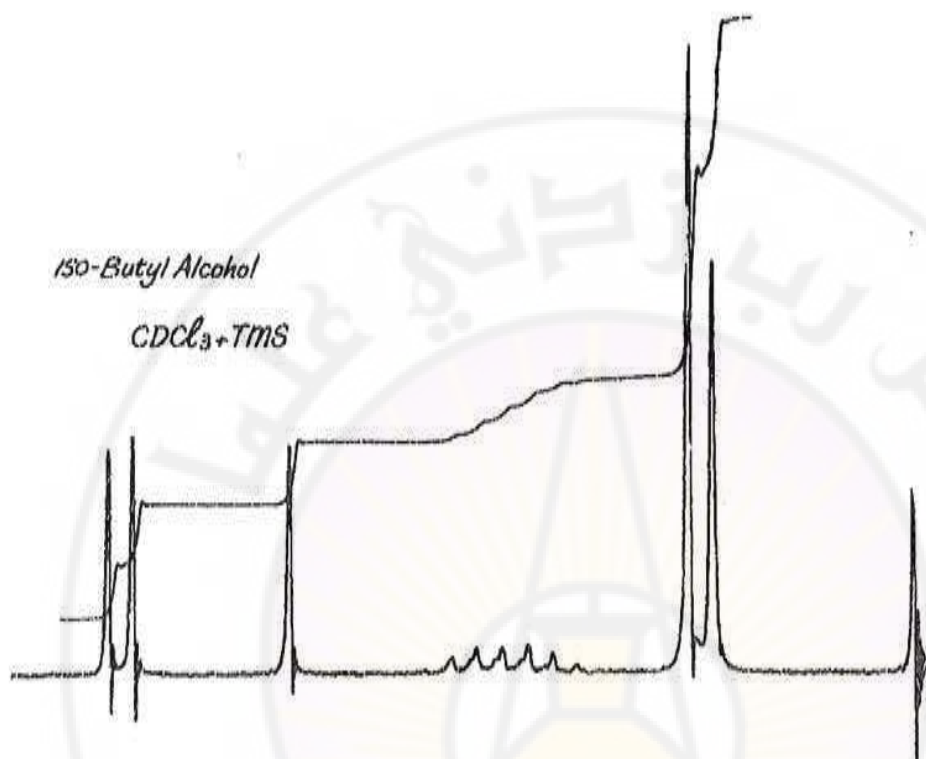
اهمية وملاحظة تزاوج اللغوف الذاتية

رأينا في فصل سابق ، ميل العزوم المغناطيسية لتتوازي مع الحقل المغناطيسي الخارجي . وتعلمنا كيف يمكن أن ينتج فيما بينها تفاعل تبادل أطلقنا عليه الاسم التزاوج سبين-سبين .

يمكن على سبيل المثال ، أن ينتقل حقل السبين من نواة أولى H_a الى نواة مجاورة H_b غير مكافئة معها لا كيميائيا ولا مغناطيسيا . ويتم ذلك بواسطة الكثرونات الرابطة . وهكذا تخضع النواة H_b الى حقل موضعي فعلي مختلف عن الحقل المطبق فيما لو كانت H_a غير موجودة .

وينعكس التزاوج سبين - سبين على الاشارات العائدة للمجموعة البروتونية فيضاعفها ... وهكذا يؤدي التزاوج الى جعل الطيف أكثر تعقيدا ، ويتوقع تبعا لذلك صعوبة جديدة في تفسير الطيف . الا أن ظاهرة التزاوج هذه ليست سيئة بل هي مفيدة وتقدم معلومات ثمينة جدا حول عدد ونمط المجموعة أو المجموعات البروتونية وعلاقتها مع بعضها بعضا ، وينعكس ذلك بصورة ايجابية

* من المستحسن الانتباه كثيرا عند تحديد هوية المركب المجهول اعتمادا على مقارنة طيفه مع طيف معلوم ، الى مواقع امتصاص البروتون لهيدروكسيلي ، عندما لا يسجل الطيفان في الشروط نفسها (انظر على سبيل المثال طيفا مركب غول الايزوبوتيل) بما في ذلك الانتباه الى تأثير المذيب على الانزياح الكيميائي .



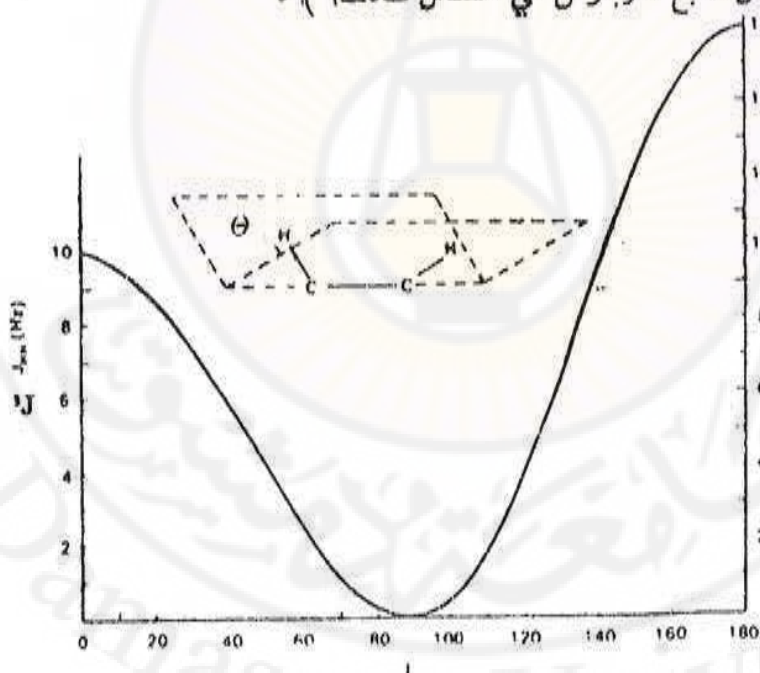
للغاية على استكمال عملية التحليل البنيوي للمركب المجهول والتي تبدأ بدراسة الانزياح الكيماوي وتحديد عدد ونمط المجموعات البروتونية .

والجدير بالذكر أن التزاوجات سبين - سبين لا تعطي دائما أطيافا بسيطة ، ونحتاج في حل الجمل الصعبة الى حسابات كثيرة يستخدم في انجازها حاليا الحاسوب الالكتروني .

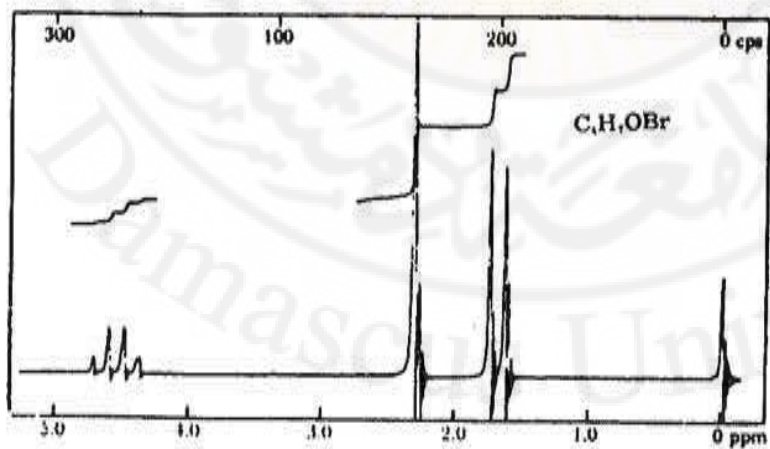
لنذكر دائما أن استخدام ثوابت التزاوج وخاصة J ، مفيد جدا في دراسة الكيمياء الفراغية الساكنة . تتعلق قيم ثوابت التزاوج J بالزاوية θ حسب علاقة كاربلوس Karplus :

$$J = A \cos^2\theta + B$$

وتتغير قيمة الثابتين A, B قليلا من مركب الى آخر (لاحظ المنحني الوسطي الممثل لتابع كاربلوس في الشكل - ١٥) .

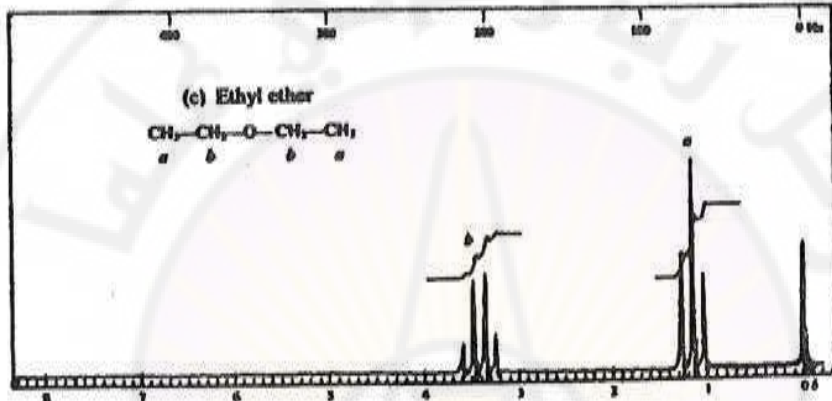


الشكل - ١٥ : تغير ثابت التزاوج للبروتونات المتجاورة بتابعة θ الزاوية المجسمة (منحنى كاربلوس Karplus)



المثال ١- : طيف NMR لمركب ثنائي إيثيل الاثير

يرى طيف أكسيد الإيثيل Et_2O أن إشارة كل من المجموعتين المتكافئتين CH_3 من جهة و CH_2 من جهة أخرى ، قد تضاعفت الى عدة خطوط ، يفصل ما بين هذه الخطوط المسافة نفسها (ثابت التزاوج r ويساوي ٧ هرتز في هيئته الحالة) .



طيف ثنائي إيثيل الاثير

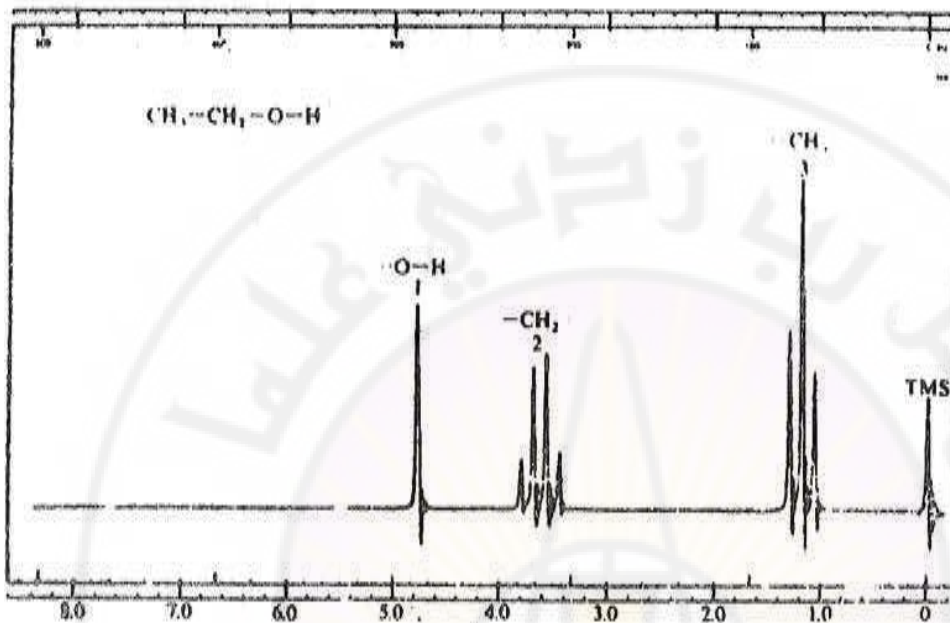
وقد بينا في فصل سابق الاسباب التي تؤدي الى هذا التزاوج ، ويمكن القول ببساطة أن كل مجموعة من المجموعتين اللامتكافئتين ترى كل منهما عدة حالات من اللف الذاتي :

الاحتمال (الشدة)
 Probabilité (intensité)

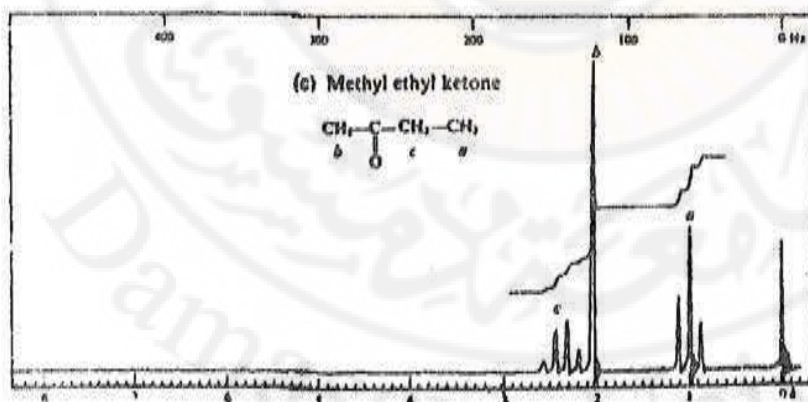
1) a↑b↑c↑	1
2) a↑b↑c↓ a↑b↓c↑ a↓b↑c↑	3
3) a↑b↓c↓ a↓b↓c↑ a↓b↑c↓	3
4) a↓b↓c↓	1

ولهذا ينتج أربعة خطوط شداتها ١،٣،٣،١ بالنسبة لمجموعة الميثيل و ثلاثة خطوط شداتها ١،٢،١ بالنسبة لمجموعة الميثيلين .

المثال ٢ : طيف الطنين النووي المغناطيسي للايتانول



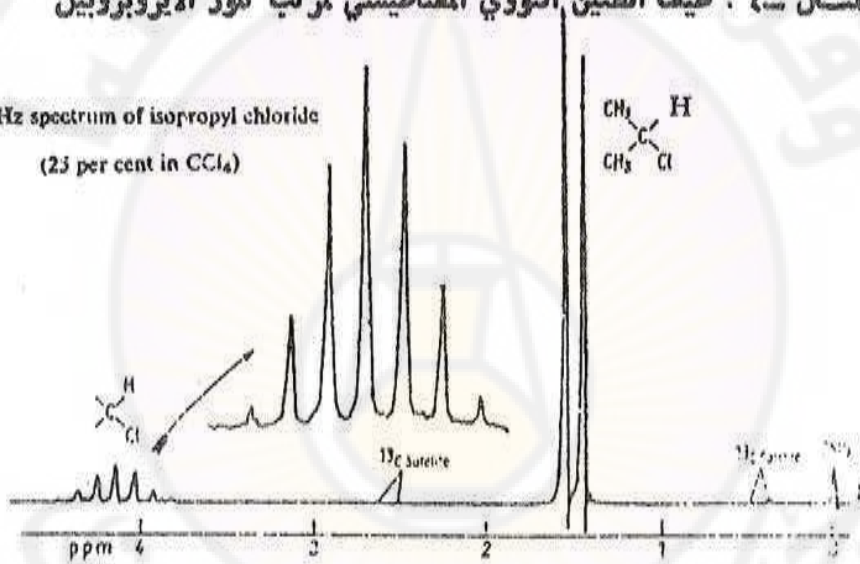
المثال ٣ : طيف الطنين النووي المغناطيسي للبوتانون



يلاحظ في طيف البوتانون ، أن امتصاص زمرة الميثيل المرتبطة بزمرة الكربونيل تكون أحادية ، فهي لم تتضاعف لأنها بعيدة عن الأفعال المغناطيسية المتبادلة للبروتونات المجاورة . أما زمرة الميثيل والميثيلين CH_3CH_2 فلهما تزاوج واضح ، حيث تنشطر قمة امتصاص زمرة الميثيل إلى ثلاثية $١:٢:١$ متساوية البعد (ثابت التزاوج يساوي ٧ هرتز) . وتبدو زمرة الميثيلين على شكل رباعية $١:٣:٣:١$ (ثابت التزاوج يساوي ٧ هرتز أيضا) . لاحظ فعل السطح في شكل هاتين الزمرتين .

المثال ٤ : طيف الطنين النووي المغناطيسي لمركب كلور الأيزوبروبيل

60 MHz spectrum of isopropyl chloride
(25 per cent in CCl_4)

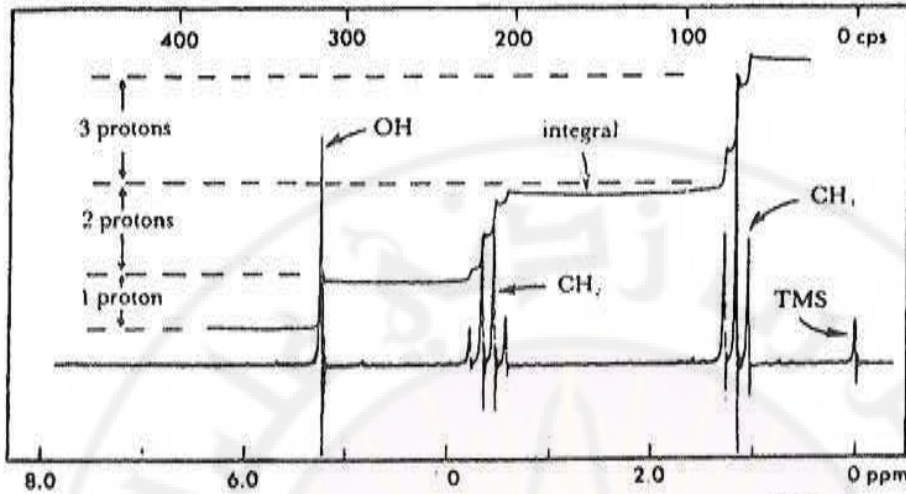


تكامل سطوح الاشارات

المثال ١ : طيف ثنائي إيثيل الايتير

يتم التعرف على الاشارات العائدة لمجموعتي CH_2 المتكافئتين وللمجموعتي CH_3 المتكافئتين أيضا ، بمكاملة السطوح الواقعة تحت الاشارات . ونرى بسهولة أن نسبة التكامل هي $٢/٣$ أو $٤/٦$ ، ومن الطبيعي أن نأخذ النسبة الأخيرة نظرا لأنها توافق عدد البروتونات في مركب ثنائي إيثيل الايتير .

المثال ٢ : طيف الايتانول



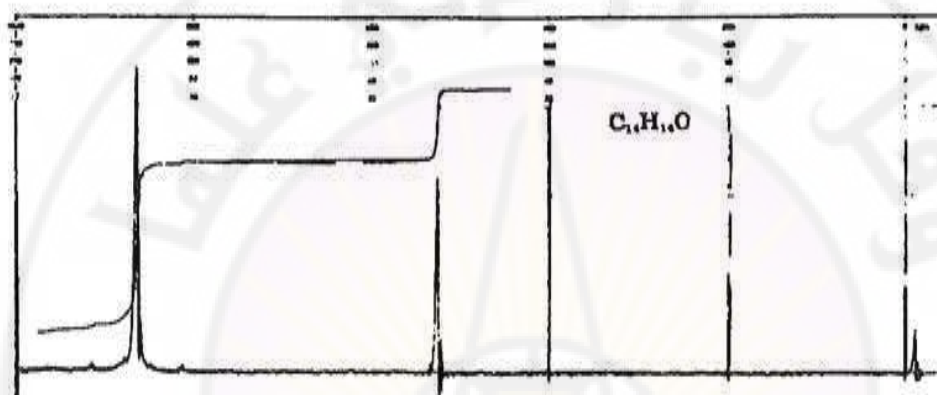
استخدام اطياف NMR في تحديد بنية الجزيئات

عند دراسة طيف مركب مجهول (معلوم الصيغة الجزيئية) يؤخذ بعين الاعتبار الانزياحات الكيميائية للمجموعات البروتونية المختلفة ، ويحدد عدد البروتونات في كل مجموعه بقياس شدة امتصاص كل منها من خلال عملية التكامل ، وبعد ذلك يحدد ارتباط المجموعات البروتونية ببعضها بدراسة التزاوج سين-سين .

المثال سجل طيف NMR للمركب المجهول $C_{11}H_{14}O$:

يمكن من معلوماتنا الأساسية في الكيمياء العضوية ، توقع عدم اشباع من النمط العطري نظرا لعدد ذرات الهيدروجين بالنسبة لذرات الكربون .
من جهة أخرى فإن المركب الذي يحتوي على ذرة واحدة من الأكسجين يمكن أن يكون غولا أو الدهيدا أو كيتونا أو اثرا .

يبدو في الطيف امتصاصان حادان عند ٤٤ و ٧٢ جزء من مليون . وهذا يعني أننا امام مجموعتين بروتونيتين مختلفتي المحيط . ويمكن من ذرأة تكامل سطحي الاشارتين استنتاج النسبة ١/٢٥ أو ٢/٥ أو ٤/١٠ والنسبة الاخيره هي الموافقة بالتاكيد للصيغة الجزيئية (١٤ بروتونا) .



تشير جداول المعطيات الخيرية لقيم الانزياحات الكيماوية للمجموعات البروتونية أننا أمام زمري ميثيلين وفنيل . فإذا كتبنا بعض الصيغ الممكنة لهذا المركب ، يمكن بسهولة حذف جميع الصيغ الا واحدة منها تنطبق مع معطيات المركب . انها الصيغة $C_6H_5-CH_2-O-CH_2-C_6H_5$ اكتب جميع الصيغ المنشورة الممكنة للصيغة $C_{10}H_{10}O$ ، وارسم لكل منها طيف الطنين النووي المغناطيسي الموافق .

استخدام الطنين النووي المغناطيسي في تحديد التشاكل

المثال ١- : تحديد توجه الهيدروكسيل الاستوائي والحواري في ظروف حلقي الهكسانول ، والمركبات المتتمة اليها او المشابهة لها

بينت دراسات كثيرة* أنه يمكن تمييز المركبات المتماكة الحلقية من النمط التالي :



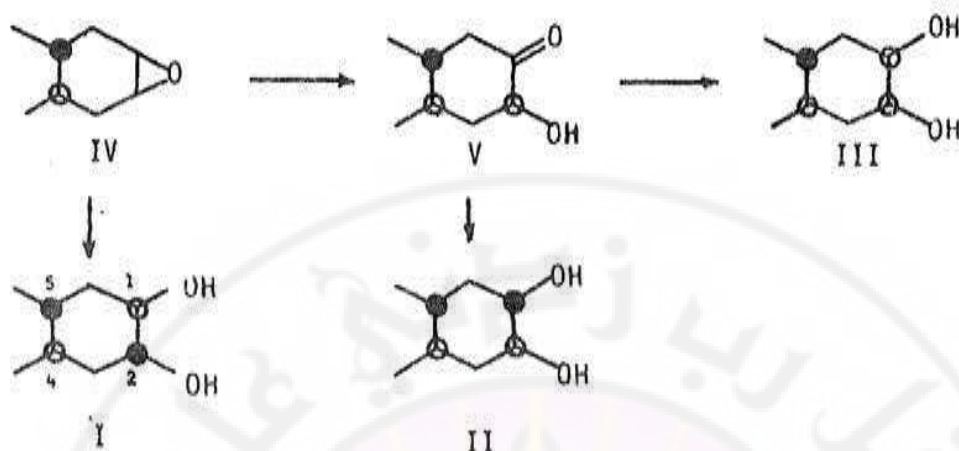
بواسطة مطيافية الطين النووي المغناطيسي . ففي ثنائي ميثيل السلفوكسيد DMSO بالنسبة للاغوال الثالثة ، أو في رباعي كلور الكربون أو الكلوروفورم أو البنزن بالنسبة للمشتقات الأخرى . يطن البروتون الهيدروكسيلي للمتماكب (٢) دائما في حقل أضعف من البروتون الهيدروكسيلي للمتماكب (١) وذلك بفضل الروابط الهيدروجينية .

وينطبق الأمر نفسه على البروتونات في الموقع α من الحلقة وخاصة عندما ترتبط هذه بمجموعة كربونيل (المثال $R = -CH_2COR$) .

يتم الحصول على $t-5, c-4$ - ثنائي ميثيل حلقي الهكسانديول $r-1, t-2$ (المركب I) ، بالحلمة الوسايطية الحمضية لمركب $c-5, t-4$ - ثنائي ميثيل-ايوكسي حلقي الهكسان المفقود (المركب IV) . ويتم عزل المركبين $t-5, c-4$ - ثنائي ميثيل الهكسانديول $r-1, t-2$ و $t-5, c-4$ - ثنائي ميثيل الهكسانديول $r-1, t-2$ بطريقة الكروماتوغرافيا العمودية على الألومين المعتدل انطلاقا من خليط الديول* الناتج من ارجاع المركب V وهو $c-5, t-4$ - ثنائي ميثيل $r-2, t-3$ - هيدروكسي حلقي الهكسانون المحضر انطلاقا من أكسدة المركب IV باستخدام ثنائي ميثيل السلفوكسيد DMSO وبحضور ثلاثي فلور البور

* انظر المرجع ١٦ والمراجع الواردة فيه .

* (1 : 6 % , 11 : 28 % , 111 : 66 %) انظر المرجع ١٧ .



يبين الجدول التالي نتائج التحاليل الطيفية باستخدام الطين النووي المغناطيسي (المذيب ، الكلوروفورم المديتر ، وبالنسبة لرباعي ميثيل السيلان) .
وقد سمحت الانزياحات الكيميائية لمختلف البروتونات بالإضافة لمساحة السطوح ،
بتحديد التشاكيل المذكورة أعلاه لهذه الديولات المتماكة فراغيا .

	F (°C)	$\delta_{H_x} \cdot 10^4$	$W_{1/2}$ (Hz)	$\delta (CH_x) \cdot 10^4$	(^o)	(^o)	(^o)
(I).....	90	3,69 (m)	9	0,96 (d), J = 5,5 Hz	3 623	3 590*	27
(II).....	122	3,36 (m)	16	0,92 (d), J = 2,5 Hz	3 635	3 603	32
(III).....	87	{ 3,91 (m) 3,54 (o)	{ 8 21	{ 0,90 (d), J = 2,5 Hz 0,85 (d), J = 5,5 Hz }	3 630	3 593	37

m : multiplet; d : doublet; * : épaulement; o : octet.

(^o) $\nu(OH)$ libre (cm^{-1}); (^o) $\nu(OH)$ lié (cm^{-1}); (^o) $\Delta \nu (cm^{-1}) \pm 0,5$.

وقد حدد تشكيل الديول I باستخدام توجه البروتونين H_α توجهها استوائيا .
في حين أن توجه هذين البروتونين في الديول II هو توجه محوري . أما الديول
III فتوجه أحدهما البروتونين استوائي والآخر محوري .

التكافؤ وعدم التكافؤ

البروتونات المرتبطة بجملة اتيلينية

يسجل طيف الطين النووي المغناطيسي لثنائي الاستر غير المشبع المتناظر

التالي : $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ ، في رباعي كلور الكربون • وتحدد كل من المتضاعفات وتقاس جميع الانزياحات الكيماوية •

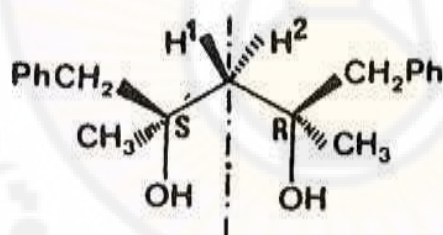
اشرح كيفيا قيم الانزياحات الكيماوية الملاحظة • هل البروتونات الاثيلين متزاوجان فيما بينهما أم لا ؟ • اذا كانت الاجابة بنعم فهل يمكن قياس ثابتة تزاوجهما ؟ • وهل يمكن تحديد تشكيل المتماكب ؟ اذا كان z (ماليات ثنائية الاثيل) أم e (فورمات ثنائية الاثيل) ؟

يكرر السؤال نفسه من أجل سينامات المتيل $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$

البروتونات التوأمية

يمكن دراسة تأثير حضور مراكز فعالة ضوئيا (مراكز يدوية) على تكافؤ البروتونات التوأمية أو عدم تكافؤها باستخدام ضروب β - الديولات الحلقية الكاذبة الدياستيرية •

الحالة الاولى : المتماكب إريترو :



يبدى هذا المركب درتي كربون لامتناظرتين لهما تشكيل مطلق متعاكس ، كما تتمتع هذا المركب بمستو تناظري (المتماكب ميزو) •

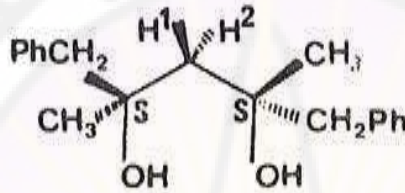
حدد اعتمادا على الطيف الموافق ما يلي :

- الانزياحات الكيماوية لمختلف المجموعات البروتونية • • وحدد ثوابت التزاوح •
- ل زمرة المتيل متكافئتان ؟

زمرتا البنزيل متكافئتان (الفيل من جهة و CH_3 من جهة أخرى) ؟

- هل البروتونات الميثيلينيتان لمجموعة البنزيل متكافئان فيما بينهما ؟
- هل البروتونات H^1 و H^2 متكافئان (استخدم بتقريب أولي مفهوم الدياستيروتوبي diastéréotopie) •
- علما بأن هذا الطيف قد سجل في الكلوروفورم المديتر •

الحالة الثانية : التماكب ثريو :



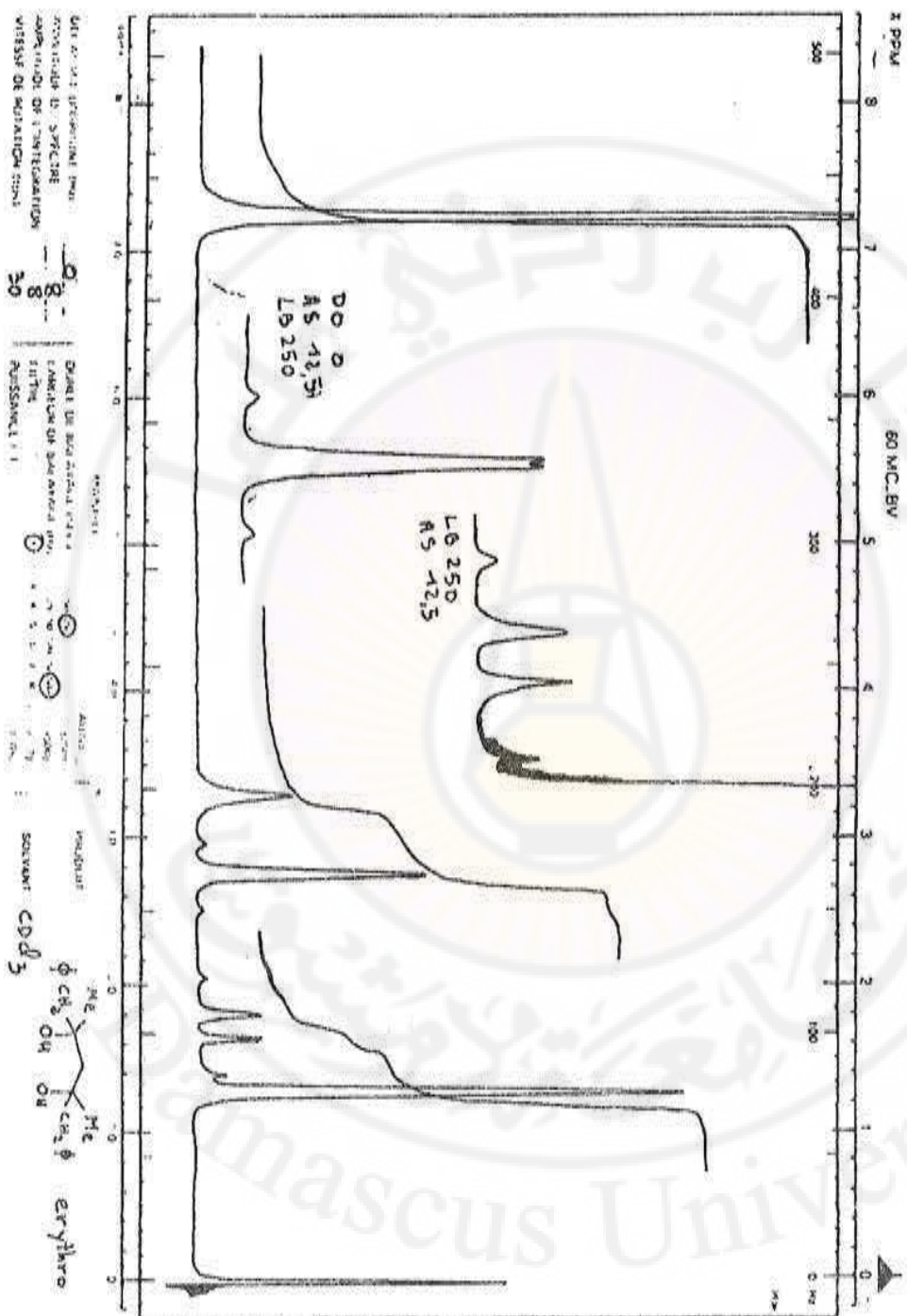
- يلاحظ في هذا المركب أن لذرتي الكربون اللامتناظرتين التشكيل المطلق الفراغي نفسه ، ولا يوجد في هذه الحالة مستوي تناظر •
- كرر الاسئلة الواردة في الحالة الاولى •

الكيمياء الفراغية التحريكية

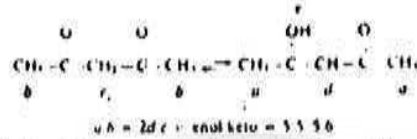
لتبادل البطيء (ظاهرة التماكب النزوح) *

- اذا كان تطور ابدال البروتونات ما بين نوعين يتم بسرعة بطيئة بالنسبة لظاهرة الطنين النووي المغناطيسي ... فان اشارة مميزه نلاحظ من أجل كل نوع من هذين النوعين •
- بعد التوازن الكيتو اينولي لمركب أستيل الاستون مثالا تقليديا لهذه الظاهرة :

* يدرس التبادل السريع في الدراسات العليا •



(a) Acetylacetone

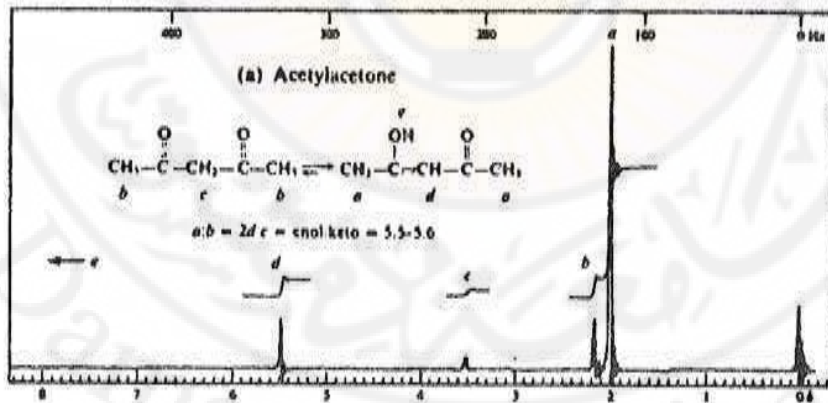


أضف الى ذلك أن هذا التوازن حساس لطبيعة المذيب ، فالمذيب القليل القطبية هو في صالح تشكل الاينول (انزياح التوازن في الاتجاه ١) . في حين أن المذيب القطبي يثبت الشكل الكيتوني الاكثر قطبية (انزياح التوازن في الاتجاه ٢) .

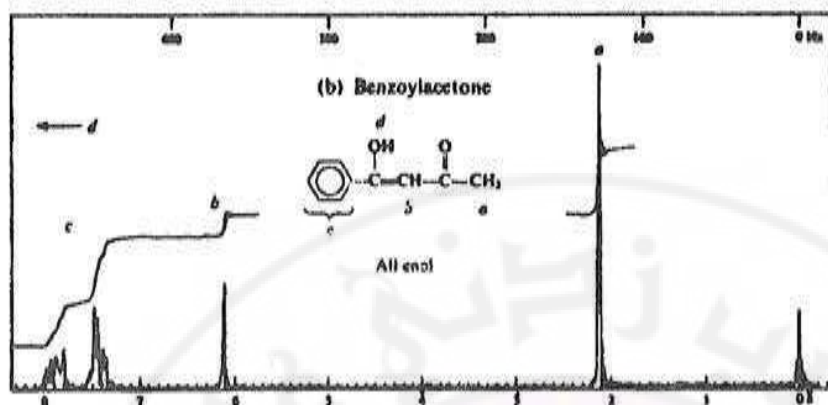
ويفضل عادة توأمة تفسير ظاهرة التماكب التوتوميري (النزوح) باستخدام أطراف الطين النووي المغناطيسي وما تحت الاحمر عندما يتيسر ذلك .

المثال

لاحظ طيف أسيتيل الاسيتون ، وحضور الشكلين التوتوميريين . ثم لاحظ طيف بنزويل الاسيتون . ما هو الشكل المفضل ، وما هو برأيك التفسير الصحيح لذلك ؟



طيف اسيتيل الاسيتون



طيف بنزويل الاسيتون

ثاني المذيب في دراسات الطنين النووي المغناطيسي

اهتم الكيميائيون منذ بداية عهد الطنين النووي المغناطيسي بفعل المذيبات المستخدمة في تسجيل الطيف على الانزياح الكيماوي لمختلف البروتونات في الجزيء العضوي . ووضعت لذلك قواعد خبيرة تسمح بربط الانزياح الكيماوي بنية الجزيء المدروس* .

المثال ١- : دراسة فعل المذيب على الكيتونات الحلقية في ١- متيل النفثالين :

يمتاز ١- متيل النفثالين بأنه من المركبات العطرية السائلة في درجة الحرارة العادية ، وهو مذيب جيد بصورة عامة ، ويطن متيل هذا المركب بعيدا ما فيه الكفاية عن مكان طنين البروتونات الخاصة بالكيتونات الحلقية الالكاتبة المدروسة . يلاحظ في الجدول ١-٥ أن فعل هذا المذيب مضاعف تقريبا عن فعل البنزن . علما بأن الانزياحات الكيماوية قد أعطيت في كل من الكلوروفورم المديتر ، والبنزن ، و ١- متيل النفثالين وذلك بوحدة ال ppm بالنسبة لرباعي متيل السيلان ومن أجل محاليل ٧.٠% تقريبا .

* انظر المرجع (٣) ✱ انظر المرجع ١١

ويلاحظ في الجدول ٢-٥ أن الانتقال من الكلوروفورم المديتر الى البنزن يحرض انزياحا كيمائيا نحو الحقول القوية بالنسبة للزمر المتيلية المحورية . وقد لوحظت هذه الظاهرة في الكيتونات الاستروئيدية عام ١٩٦٥ ، وفُسرَت بتشكُّل معقد ما بين الجزيء الكيتوني وجزيء البنزن . وقد لوحظ الامر نفسه بالنسبة لبروتونات الكيتونات الحلقية (الجدول ٣-٥) .

المثال ٢- : دراسة فعل المذيبات على الانزياح الكيمائي وثوابت التزاوج لضروب :

١- فنيل ٢٤٢١- ثلاثي هالوجين الايتان

يبين الجدولان ٤-٥ و ٥-٥ الانزياحات الكيمائية في عدد من المذيبات المعروفة (رباعي كلور الكربون ، الكلوروفورم المديتر ، رباعي هيدرو الفوران ، كلور ثلاثي البوتيل ، الاستيرون ، الايتانول ، الاستونتريل ، ثنائي ميثيل السلفوكسيد) وذلك لكل من المركبات التالية :

- * ١- فنيل ٢٤٢١- ثلاثي بروم الايتان .
- * ١- فنيل ٢٤٢١- ثلاثي كلور الايتان .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي بروم ٢- كلور الايتان (ايريترو) .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي بروم ٢- كلور الايتان (تريو) .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي كلور ٢- بروم الايتان (ايريترو) .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي كلور ٢- بروم الايتان (تريو) .
- * ٢٤١١- ثلاثي بروم البروبان .
- * ٢٤١١- ثلاثي كلور البروبان .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي كلور البروبان (ايريترو) .
- * ١- فنيل ٢٤١- ثنائي كلور البروبان (تريو) .

ويلاحظ في هذين الجدولين أن الانزياحات الكيمائية وثوابت التزاوج تختلف فيما بينها تبعا للمذيب المستخدم في تسجيل الطيف ، وانها من جهة

* انظر المرجع ١٥ . انظر المرجع ١٣ و ١٢ .

Compounds with δ_{max}	ν_{max} cm ⁻¹	δ_{max} (δ_{max})	δ_{max} (δ_{max})	δ_{max} (δ_{max})	Δ_{max} (Δ_{max})	Δ_{max} (Δ_{max})
Methyl-2-cyclopentanone	CH ₃ -2	1.09	0.56	0.86	0.73	0.23
Methyl-3-cyclopentanone	CH ₃ -3	1.14	0.76	0.10	0.36	0.74
Teriobutyl-3-cyclopentanone	<i>t</i> -Bu-3	0.93	0.65	0.36	0.28	0.55
Methyl-2-cyclohexanone	CH ₃ -2	1.01	0.89	0.90	0.05	0.11
Methyl-3-cyclohexanone	CH ₃ -3	1.04	0.69	0.12	0.35	0.62
Methyl-4-cyclohexanone	CH ₃ -4	1.04	0.70	0.35	0.34	0.69
Teriobutyl-4-cyclohexanone	<i>t</i> -Bu-4	0.91	0.70	0.10	0.21	0.51
Trimethyl-2,2,6-cyclohexanone	CH ₃ -2c CH ₃ -2d CH ₃ -6c	1.06 1.30 1.01	1.10 0.90 1.02	1.05 0.67 0.92	-0.04 -0.30 -0.01	0.01 0.33 0.09
Pentamethyl-2,2,4,6,6-cyclohexanone (1)	CH ₃ -2a, 6a CH ₃ -2c, 6c CH ₃ -4c	1.16 1.05 0.96	1.05 1.05 0.81	0.84 1.05 0.52	0.09 0.00 0.15	0.32 0.00 0.41
Trimethyl-3,3,5-cyclohexanone	CH ₃ -3a CH ₃ -3c CH ₃ -5c	0.88 1.00 1.05	0.68 0.68 0.74	0.52 0.68 0.40	0.20 0.32 0.31	0.35 0.52 0.65
Isophorone	CH ₃ -3 CH ₃ -5 H-6	1.95 1.06 2.20	1.48 0.76 1.63	1.09 0.49 1.03	0.47 0.30 0.37	0.86 0.57 1.17
Pulegone	CH ₃ -8 CH ₃ -9 CH ₃ -10	1.78 1.99 1.00	1.48 2.07 0.75	1.31 2.04 0.57	0.30 (8) -0.08 (8) 0.25 (8)	0.57 -0.05 0.43
Camphre	CH ₃ -8 CH ₃ -9 CH ₃ -10	0.83 0.57 0.91	0.66 0.65 0.89	0.40 0.31 0.84	0.23 0.32 0.02	0.43 0.68 0.07
Methyl-2-isopropenyl-4-bicyclo-(4,1,0)-heptanone-2	CH ₃ -1 CH ₃ -down	1.25 1.70	1.21 1.47	1.18 1.21	-0.06 0.33	-0.03 0.10

المجلد ١-: فصل المذنبات على الانزياح الكهكوي لبعض البروتونات
الكهكويات الحقيقية (انظر المراجع ٢) والمراجع المذكورة فيه)

Molécule	Solvant	CH ₂ éq. (d)	$\bar{J}$ (a)	CH ₂ éq. (s)	CH ₂ ax. (s)
	CCl ₄	58,2	6,2	—	—
	CDCl ₃	62,2	6,5	—	—
	C ₆ H ₆	59,5	6,0 ^b	—	—
	CCl ₄	—	—	64,5 (b)	—
	CDCl ₃	—	—	62,6 (b)	—
	C ₆ H ₆	—	—	59,3 (b)	—
	CCl ₄	57,3	6,6	60,6	69,7
	CDCl ₃	60,5	7,0	64,0	72,0
	C ₆ H ₆	61,3	6,7	66,3	54,0
	CCl ₄	—	—	65,0 (b)	—
	CDCl ₃	—	—	68,0 (b)	—
	C ₆ H ₆	—	—	63,2 (b)	—

(Hz de TMS = 0,0 à 60 MHz, $\pm$ 0,5 Hz)

الجدول ٢-٥: الانزياحات الكيميائية للمجموعات الميثيلية لركبات α -مethyl الكيتون

Molécule	Groupe	$\Delta_{\text{CCl}_4}^{\text{CHCl}_3}$	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CHCl}_3}$	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CHCl}_3}$ (a)
	CH ₂ (d)	4,0	— 1,3	2,7
	CH ₂ (s)	2,9	5,2	8,1
	CH ₂ éq. (d)	3,2	— 4,0	— 0,8
	CH ₂ éq. (s)	3,4	— 5,7	— 2,3
	CH ₂ ax. (s)	2,3	15,7	18,0
	H ax. (a)	6,9	18,8	25,7
	CH ₂ (s)	+ 3,0	1,8	4,8
	CH ₂ (s)	—	—	—

(a) $\Delta_1' = \Delta_2(\text{Hz}) - \Delta_3(\text{Hz})$.

الجدول ٢-٥: فعل المذيبات على الانزياح الكيميائي

Chemical shifts (δ scale) and vicinal coupling constants (Hz) for 1-phenyl-1,2,2-trihaloethanes

Compound	Solvent	Concentration (M)	δ	J_{AB}	δ_A	δ_B
1-Phenyl-1,2,2-tribromoethane	CCl_4	0.10	2.36	7.35	5.93	5.30
		0.15	4.54	7.39	6.00	5.38
		0.20	4.70	7.39	6.00	5.36
	$CDCl_3$	0.10	4.65	7.37	5.92	5.37
		0.15	6.79	7.77	6.45	5.61
		0.20	9.17	7.32	6.05	5.39
	$(CH_3)_2CO$	0.10	19.1	8.1	5.5	5.71
		0.20	18.9	8.1	5.5	5.7
		0.30	17.6	7.72	6.53	5.68
	CH_3COON	0.10	23.8	7.41	6.10	5.49
		0.20	33.6	7.69	6.31	5.40
		0.30	43.1	7.1	6.56	5.88
1-Phenyl-1,2,2-trichloroethane	CCl_4	0.10	2.33	7.94	5.90	5.09
		0.15	4.59	7.86	5.98	5.1
		0.20	9.15	7.8	6.11	5.70
	$(CH_3)_2CO$	0.10	18.5	5.93	6.53	5.44
		0.20	33.1	5.93	6.3	5.44
		0.30	43.6	6.04	6.87	5.7
erythro-1-Phenyl-1,2-dibromo-2-chloroethane	CCl_4	0.21*	2.41	7.56	5.94	5.22
		0.21	4.52	7.54	6.05	5.11
		0.21	8.97	7.18	6.11	5.11
	$(CH_3)_2CO$	0.21	18.5	8.15	6.61	5.65
		0.21	42.2	8.46	6.98	5.85
		0.21	42.2	8.46	6.98	5.85
threo-1-Phenyl-1,2-dibromo-2-chloroethane	CCl_4	0.19*	2.41	6.02	6.03	5.28
		0.19	4.52	6.04	6.09	5.31
		0.19	8.97	6.01	6.13	5.37
	$(CH_3)_2CO$	0.19	18.5	6.41	6.61	5.69
		0.19	42.2	6.71	6.93	5.87
		0.19	42.2	6.71	6.93	5.87
erythro-1-Phenyl-1,2-dichloro-2-bromoethane	CCl_4	0.25*	2.42	5.66	5.93	5.17
		0.25	4.70	5.60	6.00	5.21
		0.25	8.87	5.50	6.04	5.25
	$(CH_3)_2CO$	0.25	18.4	5.73	6.53	5.48
		0.25	42.3	5.88	6.55	5.77
		0.25	42.3	5.88	6.55	5.77
threo-1-Phenyl-1,2-dichloro-2-bromoethane	CCl_4	0.32*	2.43	6.38	5.90	5.14
		0.32	4.67	6.52	5.98	5.23
		0.32	8.87	6.47	6.02	5.24
	$(CH_3)_2CO$	0.32	18.4	6.66	6.54	5.57
		0.32	42.2	6.81	6.87	5.77
		0.32	42.2	6.81	6.87	5.77

* Total solute concentration 0.40 M.

الجدول ٤-٥: الانزياحات الكيميائية وثوابت تزاوج ضروب ١- فئيل -٢٤٢٤١- ثلاثي هالوجين الايس

Chemical shifts (δ scale) and coupling constants (Hz) for 1,1,2-trisubstituted propanes (all solute concentrations 0.10 M)

Compound	Solvent	δ	J_{AB}	J_{AC}	δ_A	δ_B	δ_C
1,1,2-Tribromopropane	CCl_4	2.29	3.20	6.51	4.88	4.46	1.90
	$CDCl_3$	4.52	3.50	6.54	5.9	4.40	1.89
	$(CH_3)_2CO$	8.58	3.19	6.51	5.94	4.49	1.89
	CH_3COON	44.3	3.11	6.51	6.37	4.4	1.85
	$(CH_3)_2CO$	44.3	2.94	6.50	6.51	4.82	1.75
1,1,2-Trichloropropane	CCl_4	2.32	3.60	6.54	5.81	4.9	1.70
	$CDCl_3$	4.65	3.56	6.56	5.85	4.35	1.69
	$(CH_3)_2CO$	9.14	3.50	6.5	5.79	4.34	1.69
	CH_3COON	44.3	3.24	6.52	5.80	4.48	1.65
	$(CH_3)_2CO$	44.3	3.01	6.52	6.58	4.76	1.57
erythro-1-Phenyl-1,2-dichloropropane	CCl_4	2.30	8.03	6.43	4.80	4.28	1.70
	$CDCl_3$	4.38	7.82	6.44	4.88	4.36	1.70
	$(CH_3)_2CO$	9.05	7.67	6.4	4.88	4.34	1.69
	CH_3COON	18.6	7.67	6.43	5.16	4.59	1.66
	$(CH_3)_2CO$	43.4	7.70	6.47	5.32	4.71	1.60
threo-1-Phenyl-1,2-dichloropropane	CCl_4	2.39	5.58	6.69	4.93	4.32	1.43
	$CDCl_3$	4.51	6.00	6.65	4.97	4.38	1.44
	$(CH_3)_2CO$	9.28	5.94	6.6	4.97	4.35	1.44
	CH_3COON	2.0	6.11	6.59	5.22	4.55	1.46
	$(CH_3)_2CO$	41.4	5.98	6.59	5.39	4.65	1.43

* a 1 malfunction prevented measurement.
† solvent peak interference prevented measurement.

الجدول ٤-٥: الانزياحات الكيميائية وثوابت تزاوج ٢٤١٤١- ثلاثي متبادل البروبان

أخرى لا تخضع جميعها إلى تفسير النموذج الإلكتروني الساكن لفعل المذيبات .
ويعود السبب إلى أن هذه النظرية لا تأخذ بعين الاعتبار الجسور الهيدروجينية
المحتمل وجودها ما بين المذيب والمذاب . وتدل الدراسة التجريبية* أن هذه
الجسور تكون في صالح المماكب الدوراني rotamer من الشكل المفروق
لهذه المركبات .

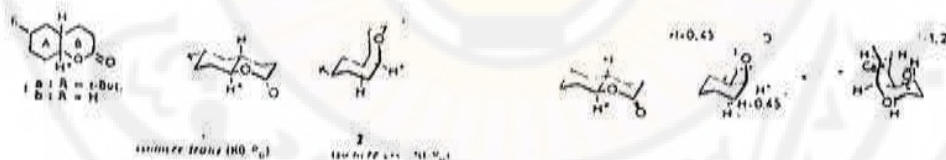
استخدام الطنين النووي المغناطيسي في التحليل الامتثالي

المثال ١-

لاحظنا على سبيل المثال في الجدول ٢-٥ و ٣-٥ ، أن الاثرياحات الكيماوية
لمختلف روتونات صروب حلقي الهكسانون في المحاليل البنزينة ، مميزة
لمواقعها الهندسية بالنسبة لزمرة الكربونيل . ويمكن ان تستخدم بصورة جيدة
في دراسة امثال مركب ٦٤٦،٢٤٢- رباعي مثيل حلقي الهكسانون .

المثال ١-

لقد وجد بفضل دراسة الطنين النووي المغناطيسي للبروتون في الموقع ٩ ،
لمركب أوكسيل هيدرو الكومارين المقرون ، أنه يتمتع بامثال ستروئيدي مفضل
تكون فيه الحلقتان بوضع الكرسي* .



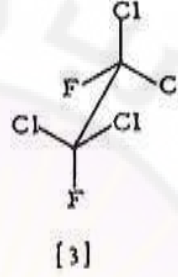
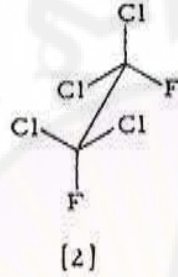
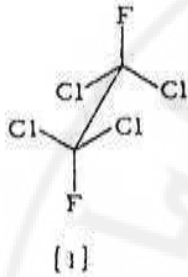
وتلتقي هذه النتيجة مع الحسابات الترموديناميكية ، المبينة على فرضية
حلقي الكرسي المذكورة .

* انظر المرجع ١٣

* انظر المرجع ١٤

التحليل الامتثالي ودراسة الاطياف بدرجات حرارة منخفضة

تعد دراسة طيف الطين النووي المغناطيسي للفلور ١٩ ، في مركب ٢٤١ -
ثنائي فلور رباعي كلور الايتان مثالا حيا لدراسة التغيرات داخل الجزيئات .
ان الامتثالات غير المكسوفة التالية (٣٤٢٤١) ، هي الامتثالات الاكثر
استقرارا :



يتطابق طيفا الامتثال ١ والامتثال ٢ في الطين النووي المغناطيسي ، أما
الفلور في الامتثال ٣ ، فيتمتع بمحيط مختلف ، ويتبني تبعا لذلك أن يكون
الذرتي الفلور في هذا الامتثال ، انزياحات كيميائية مختلفة عن الانزياحات
الكيميائية لذرتي الفلور في الامتثالين ٣ و ٢ .

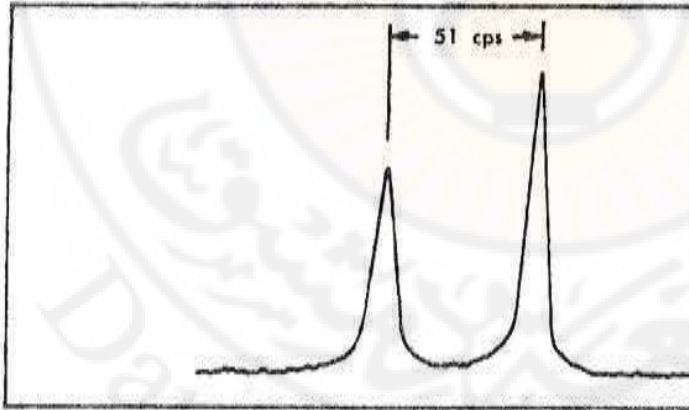


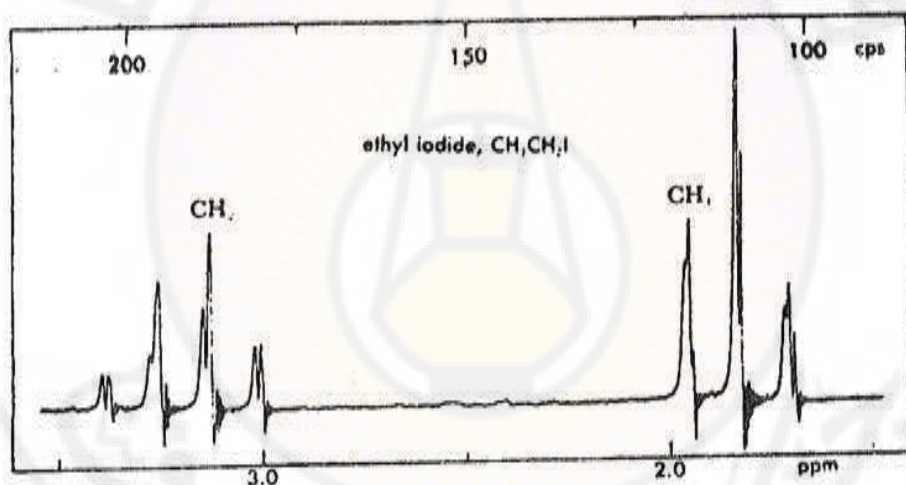
Figure 2-25 N.m.r. spectrum of 1,2-difluorotetrachloroethane, $\text{FCl}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$, at -120° and 56.4 Mcps.

طيف الطين النووي المغناطيسي في الدرجة - ١٢٠ م لمركب ٢٤١ - ثنائي
فلور رباعي كلور الايتان

لا يمكن للظنين النووي المغناطيسي ، بصورة عامة أن يميز ما بين الامتثالات في درجة الحرارة العادية ، نظرا لامكانية الدوران الحر حول الرابطة البسيطة كربون-كربون . الا أن هذا الدوران يعاق بفضف درجة الحرارة . ويمكن بالتالي تميز الامتثال ١ عن الامتثالن ٣ و٢ في درجات الحرارة المنخفضة . وهكذا يتم فصل طينني للامتثال ١ عن الامتثالن ٣ و٢ في الدرجة - ١٢٠ م . كما يتضح ذلك من الطيف التالي في الدرجة - ١٢٠ م .

الامتثال - ٢

ادرس طيف مركب يود الاثيل التالي ، آخذا بعين الاعتبار الامتثالات المختلفة لهذا المركب . ومبينا أهمية أحد الامتثالات منها .



تأثير الكهرسلبية على الانزياحات الكيماوية

عندما تزداد كهرسلبية ذرة أو مجموعة من الذرات (ولنرمز لها بالرمز X) فإنه يحدث انزياح نحو الحقول الضعيفة لاشارات طينين البروتونات المرتبطة بذرة الكربون الحاملة للذرة X أو لمجموعة الذرات X . وينعكس هذا الانزياح بارتفاع قيمة الانزياح الكيماوي δ مقدرا بالـ ppm .

ان نقصان ثابت الحجاب يعود الى أن الكثرونات الرابطة $C-X$ تجد نفسها أقرب الى جوار الذرة X من جوار المجموعة C ، وهذا يعني بالتالي ضرورة تطبيق حقل مغناطيسي أضعف لانجاز عملية طنين البروتونات المرتبطة بهذا الكربون .

وقد لوحظ أن العلاقة ما بين الانزياح الكيماوي والكهرسلبية ، هي علاقة خطية في عدد من الجسل . الا أن ذلك لم يتم التحقق منه بصورة تامة ودائمة نظرا لما يلي :

— لم يتم التعرف حتى الآن على كهرسلبية عدد لا بأس به من المجموعات الذرية .

— أن بعضا من المجموعات الذرية تتمتع بخواص : *anisotropie dimagnétique* وان علاقة تعتمد الكهرسلبية الواحدة غير صحيحة .

مثال تجريبي :

سجلات أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR لضروب :

✱ ١- هالوجين البروبان

✱ البروبانول - ١

✱ سيانيد البروبان

وذلك باستخدام رباعي كلور الكربون CCl_4 كمذيب ، ورباعي ميثيل السيلان TMS كمرجع معياري . وقد تم تعريض وتكامل جميع المتضاعفات الهامة وخاصة في حالة ١- كلور البروبان المأخوذ مثالا أساسيا .

يمكن أن يؤخذ مخطط بياني ، الانزياح الكيماوي للبروتون في الموقع " من الهالوجين . ويؤخذ قيم الكهرسلبية الخيرية التي تم الحصول عليها بطرائق أخرى (انظر الجدول ٥-٦) .

ويتم استنتاج قيم الكهرسلبية لمجموعتي CN و OH وتقارن هذه القيم من قيم الجدول ٤٥٠. ويقترح تفسير للاختلافات المحتملة الملاحظة .

	Empirical values	Calculated values		
		I	II	III
F	3.93	3.84		3.80
Cl	3.03	3.00		3.00
Br	2.80	2.68		2.68
I	2.47	2.36		2.40
H	2.25	2.17		2.21
Li	0.97	0.96		0.97
CH ₃	2.3	2.63	2.30	2.27
CH ₂ Cl	(2.75)	2.74	2.47	2.47
CHCl ₂	2.6	2.68	2.61	2.66
CCl ₃	3.0	3.03	2.79	2.84
CF ₃	3.35	—	3.29	3.46
C ₆ H ₅	3.0*	3.13	—	—
CH=CH ₂	(3.0)	3.08	—	—
C≡CH	(3.3)	3.29	—	—
CN	3.3	3.17	—	—
CO ₂ H	(2.85)	2.84	—	—
CO ₂ +	(2.81)	2.92	—	—
SiH ₃	(2.2)	—	—	2.21
SiF ₃	—	2.15	—	3.35
NH ₂	(3.15)	3.40	2.82	2.61
N(CH ₃) ₂	(3.0)	—	—	2.40
NF ₂	(3.25)	3.23	—	3.64
NO ₂	3.4	3.45	—	—
PH ₂	(2.3)	2.20	2.06	2.13
OH	3.7*	3.89	3.33	3.51
OCH ₃	(3.7)*	—	—	2.68
SH	(2.3)	2.61	2.35	2.12
SH ₂	—	—	—	2.09
NH ₃ +	(3.8)	—	—	3.65
OH ₂ +	(3.3)	—	—	4.51

الجدول ٤٥٠

استخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي في التحاليل الكمية

يمكن استخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ، في انجاز بعض التحاليل الكمية مثل :

- تحديد مردود منتج التفاعل .
- تحديد كمية مادة معينة في خليط .
- تحديد الكمية النسبية لمكونين أو أكثر في عينة ما .

وتستخدم مطيافية NMR عادة في انجاز مثل هذه التحاليل ، عند تعذر استخدام الطرائق الاخرى لسبب من الاسباب ، نذكر منها عدم ثبات المركبات في

طريقة الكروماتوغرافيا الغازية أو في مطيافية الكتلة أو عند ضرورة تتبع حركية تفاعل ما ، لا يمكن انجازه باستخدام الطرائق الأخرى مثل المطيافية الضوئية (لا يمتص المركب مثلاً في المجال المرئي أو ما فوق البنفسجي القريب ٠٠٠ أو أنه يبدي امتصاصاً ضعيفاً لا يمكن معه إنجاز القياسات بدقة ٠٠٠) إضافة إلى إمكانية تتبع تفاعل ما أحياناً في الأنابيب الخاص بمطيافية الطين النووي المغناطيسي ٠٠٠ وعندما يمكن وضع التفاعل في شروط معينة (حتى في درجة حرارة معينة إذا أريد ذلك) ٠٠ وتسجيل الطيف بين فترة وأخرى ٠٠٠ ومقارنة الأملياف المسجلة خلال الزمن .

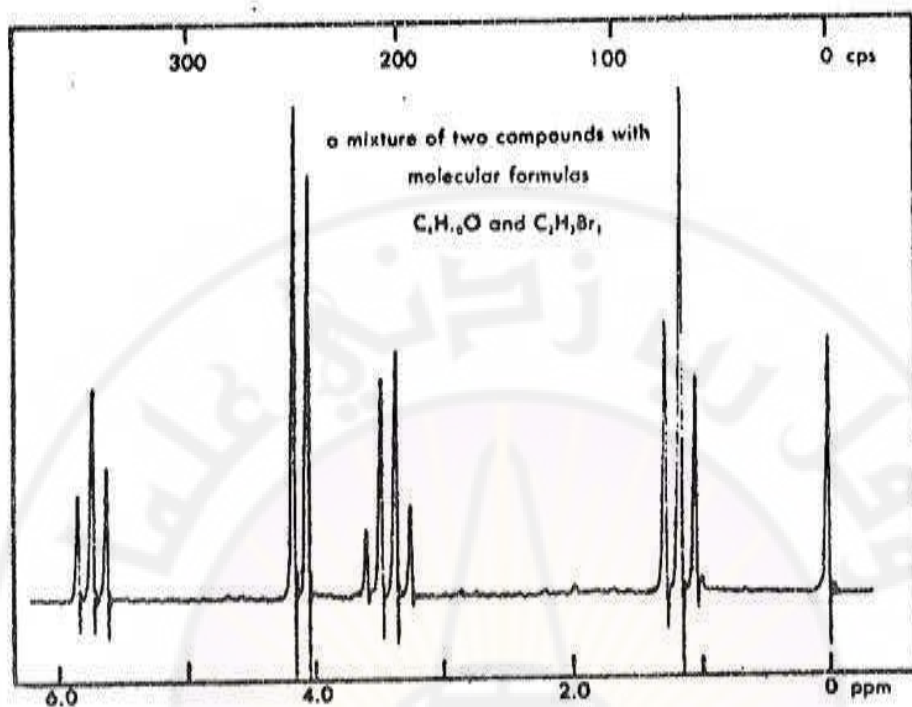
ولابد من الانتباه إلى ضرورة التقيد في هذه التحاليل بإضافة مركب معياري معلوم التركيز ، وخاصة عندما يراد معرفة الكمية المطلقة من المادة أو عندما يراد التأكد ، من التغيرات الفعلية لتحويل مركب إلى آخر ، لتمييزها عن التغيرات الظاهرية التي قد تحدث أحياناً في الدراسات الحركية والترموديناميكية .

أما الشرط الواجب توفره في إنجاز هذه التحاليل ، فهو المعروف عادة في التحاليل الكمية ، أي المعرفة المسبقة لخصائص كل مكون (طيف كل مكون) . إضافة إلى ضرورة اختيار المجموعة البروتونية العائدة لكل مكون ، بصورة تسمح بإنجاز هذه التحاليل بالدقة المطلوبة ، وبعبء لا يزداد قيمة الخطأ النسبي عن ٣٪ .

ويمكن أحياناً التوصل إلى صيغة كل مركب من مركبات الخليط بدراسة مباشرة لطيف هذا الخليط .

المشاكل :

حدد في طيف خليط مركبين ، الإشارات العائدة لكل مركب ، أخفاً وبين الاعتبار الانزياح الكيميائي وثابت التزاوج لكل مجموعة بروتونية . اقترح صيغة مفصلة لكل مركب من مركبات الخليط .



جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السادس

مطيافية ما فوق البنفسجي

المقدمة

تعد مطيافية UV من أوائل الطرائق الطيفية التي استخدمت في تحديد بنى المركبات العضوية ، وهي تعتمد على امتصاص الجزيء العضوي للضوء في المجال ما فوق البنفسجي . يبدى الامتصاص الجزيئي في منطقة ما فوق البنفسجي للطيف الكهرومغناطيسي أهمية كبيرة بالنسبة للكيميائي العضوي نظرا لان هذا الامتصاص يتعلق بالبنية الالكترونية للجزيء .

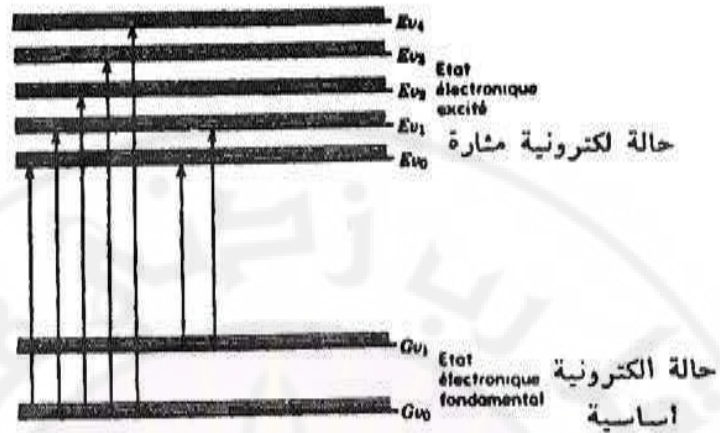
ان طيف ما فوق البنفسجي لمركب عضوي (أو ما يسمى بالذيف الالكتروني) هو منحنى يحدد تغيرات امتصاص الطاقة لمادة أخضعت للإشعاعات ما فوق البنفسجية . ويمثل هذا المنحنى شدة الامتصاص بتبعية طول الموجة .

والجدير بالذكر أن طيف ما فوق البنفسجي تعطي غالبا معلومات أقل من أطيف ما تحت الأحمر والفلين النووي المغناطيسي وأطيف الكتلة .

ولكنني نحصل على معلومات مفيدة من طيف ما فوق البنفسجي لمركب ما ، لابد من تحديد طول موجة الامتصاص الاعظمي وشدة الامتصاص بدقة . كما ينبغي أن يكون المركب منحلأ في محل ملائم بحيث لا يمتص المحل نفسه الضوء في المنطقة التي يتم فيها تسجيل الطيف .

الشكل العام لطيف الامتصاص في ما فوق البنفسجي :

من المفروض أن يكون الطيف الالكتروني الناتج عن الانتقال القفزي



الشكل ٦-١ سويات الطاقة لجزيء ثنائي الذرة

الالكتروني مؤلفا من خط وحيد ودقيق لو لم تكن سوية الطاقة الالكترونية متواكبة مع سويات طاقة فرعية اهتزازية أو دورانية . ولهذا فإن الطيوف الجزيئية البسيطة (في الحالة الغازية) مؤلفة من قمم امتصاص رفيعة ممثلة لانتقالات من ترتيب خاص للسويات الاهتزازية والدورانية الاساسية الى الترتيب الموافق للسوية المهيجة (انظر الشكل ٦-١) أما في درجة الحرارة العادية فإن أغلب الجزيئات تتمتع بسوية طاقة اهتزازية معدومة في الحالة الالكترونية الاساسية ، ويكون الانتقال الالكتروني القفزي الأكثر احتمالا هو الذي ينطلق من هذه السوية . وهكذا تتداخل خطوط الامتصاص المتجاورة في الجزيئات المتعددة الذرة ونحصل بالتالي على عصابة امتصاص غريضة .

المميزات الاساسية لعصابة الامتصاص في منطقة ما فوق البنفسجي :

ان الميزتين الاساسيتين لعصابة الامتصاص هما : موقع عصابة الامتصاص وشدها . يوافق الموقع الانظمي للامتصاص $(\lambda_{0.05})$ طول موجة الاشعاع التي يتم عندها الانتقال القفزي .

أما شدة الامتصاص فتتعلق بعاملين :

١ - احتمال الفعل المتبادل بين طاقة الاشعاع والجملة الالكترونية : فكلما نقص الاحتمال نقصت امكانية الانتقال القفزي .

٢ - قطبية الحالة الموجبة : يكون الامتصاص شديدا اذا كان للحالة المهيمنة الموافقة عزوما الكترونية معتبرة . نقول عن الامتصاص أنه شديد القوة اذا كانت $\epsilon_{max} > 10^4$. ويكون ضعيفا اذا كانت $\epsilon_{max} < 10^4$. ويقال عن الانتقالات القفزية في الحالة الاخيرة انها ممنوعة .

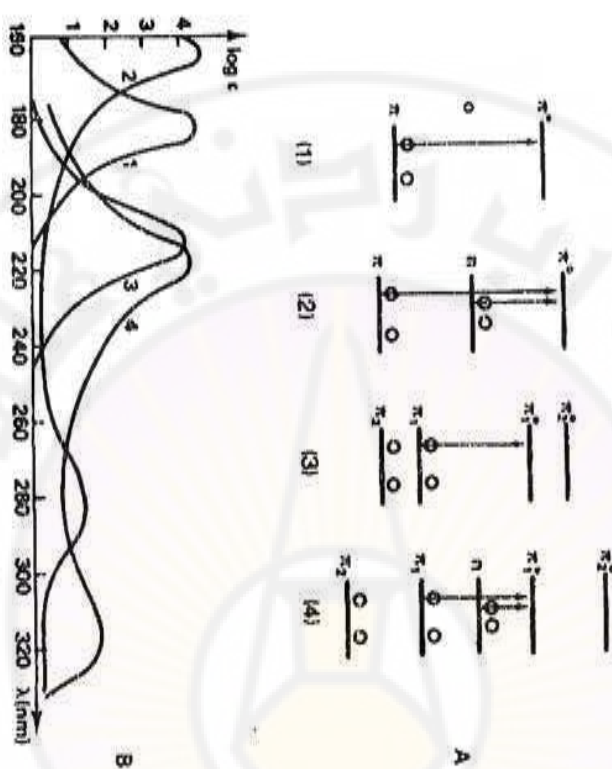
التعاريف العامة المستعملة في مطيافية ما فوق البنفسجي :

الكروموفورات :

يطلق على المجموعة التي تضم الكترونات سهلة الاثارة اسم كروموفور : chromophore . لقد استخدمت الكلمة كروموفور (من الاغريقية : حامل اللون) أولا للإشارة لبعض الزمر المميزة التي يكون حضورها ضروريا لكي تكون المادة ملونة ، أي كي تمتص الضوء المرئي . وقد عمم المصطلح بعد ذلك على كل زمرة تسبب امتصاص الضوء ، سواء أكانت في مجال ما فوق البنفسجي أو ما تحت الاحمر . ومن الطبيعي أن تعني كلمة كروموفور في مطيافية ما فوق البنفسجي ، مجموعة غير مشبعة ذات ارتباط مشترك ، وهي المسؤولة بالطبع عن الامتصاص . ويرى الشكل (٦-٢) الانتقالات القفزية المسؤولة عن امتصاص بعض الكروموفورات البسيطة ومنحنيات الامتصاص الموافقة .

الاوكسو كروومات :

يطلق الاسم : مجموعة أوكسوكرومية : auxochrome على المجموعات المشبعة التي ترتبط بمجموعة كروموفورية وتؤدي الى تغيير في طول موجة وشدة الامتصاص الاعظمي بأن واحد .



١ الاتيلين ٢ الاسيتون ٣ البوتاديين ٤ البوتن - ١ - ون - ٣

الشكل ٢-٦ الانتقالات القفزية الالكترونية ومنعنيات الامتصاص في منطقة ما فوق البنفسجي لبعض المركبات

الفعل الباتوكرومي :

الفعل الباتوكرومي : Effet bathochrome : هو الفعل الذي يؤدي الى انزياح عصابات الامتصاص نحو أطوال الموجة الكبيرة .

الفعل الهيسوكرومي :

يطلق اسم الفعل الهيسوكرومي : hypsochrome على الفعل الذي يؤدي الى انزياح عصابات الامتصاص نحو أطوال الموجة الصغيرة . علما بأن هذين الفعلين الفعل الباتوكرومي والهيسوكرومي يعودان الى فعل المحلات والمتبادلات .

الفعل الهيركرومي والفعل الهيوكرومي :

يطلق اسم الفعل الهيركرومي : Effet hyperchrome على ازدياد شدة الامتصاص . والفعل الهيوكرومي : Effet hypochrome على نقصان هذا الامتصاص .

انماط الالكترونات :

من المعلوم أن جميع مركبات الفحوم الهيدروجينية المشبعة محققة بفضل الكترونات σ . ولا يمكن الحصول على الطاقة اللازمة (حوالي ١٨٥ حرة/مول) لفصل هذه الالكترونات أو انزياحها الا في مجال ما فوق البنفسجي البعيد ولهذا فإن الانتقالات القفزية لهذه الالكترونات غير ملاحظة في مجال ما فوق البنفسجي القريب . علما بأن بعضا منها يستعمل كمذيبات في هذا المجال من طيف ما فوق البنفسجي* .

ان الالكترونات n هي الالكترونات الحرة العائدة للذرات غير المتجانسة

على سبيل المثال : لا تعطي الاكثانات الحلقية مثلها مثل الاكثانات المفتوحة اي امتصاص فوق ٢٠٠ نانومتر .

(المتفارقة) مثل : الآزوت والاكسجين والكبريت والهالوجينات • ويمكن لهذه الالكترونات أن تخضع لنوعين من الانتقالات القفزية :

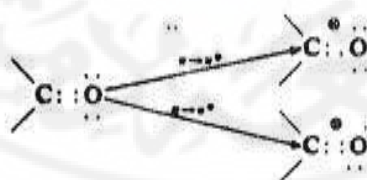
أ - الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ كما في حالة : $C=O$ مثلا •

ب - الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ الذي ينتج في حالة الاثيرات والاعوان والامينات والهالوجينات الالكيل ... الخ •

تمتص الاغوال والاثيرات بقوة في ما فوق البنفسجي البعيد ، الا أنها تصبح شفافة في مجال ما فوق البنفسجي القريب ، لهذا فانها تستخدم كمذيبات في هذا المجال • ومن الطبيعي أن يكون لوجود الالكترونات n فعلا أو كسوكروميا على المجموعة الكروموفورية الاخرى (انظر الجدول ٢-٦) •

تتألف الروابط غير المشبعة للمجموعات الكروموفورية من رابطة بسيطة (الكترونات σ) ومن رابطة أو أكثر من الروابط π (الكترونات π) • ان الالكترونات π هي الاقل ارتباطا وتكون بالتالي الاكثر خضوعا للانتقال القفزي في أطوال موجة أكبر • ومع ذلك فان المركبات التي تحتوي على مجموعة ايتيلينية أو استيلينية أو تريلية الخ • لا تمتص الا في ما فوق البنفسجي البعيد • في حين أن المركبات التي تحتوي مجموعة كربونيل أو كربوكسيل أو نترت أو سلفوكسيد • تمتص عند اطوال موجة أعلى من ٢٠٠ نانومتر (ميلي ميكرون) •

ينتج الامتصاص الشديد في ما فوق البنفسجي البعيد من الانتقال القفزي $\pi \rightarrow \pi^*$ ويبدو في ما فوق البنفسجي القريب امتصاص ضعيف للانتقال القفزي $n \rightarrow \pi^*$ في هذه الحالة :



حيث مثلنا الالكترون المهيج ب • (راجع الجدول ٢-٦) •

المثال ١- الايتيلين :

يتمل الانتقال القفزي المحتمل على نقل الكترون π الى المحط π^* ويتم عند طول موجة ١٨٠ نانومتر الا أنه لا يلاحظ الا في أجهزة خاصة .

المثال ٢- الاسيتون :

يؤدي الانتقال القفزي الاول المحتمل الى نقل الالكترون (n) من محط لارابط n على الاكسجين الى المحط ضد الرابط π^* (٢٧٠ نانومتر) ($\epsilon = 20$)
أما الانتقال القفزي الثاني المحتمل فيؤدي الى نقل الالكترون من المحط π الى π^* | $\pi \rightarrow \pi^*$ ويتطلب هذا الانتقال طاقة أعلى أي في منطقة من الطيف صعبة الوصول إليها غالبا (١٦٠ نانومتر) .

ومن الطبيعي أن يسبب الفعل الالكتروني المتبادل بين مجموعتين من الذرات تغيرات في الطيف الالكتروني . ويتم هذا الفعل المتبادل من أجل نمطين بنيويين :

- أ - البنية $\pi-\pi$ حيث تبدي المجموعتان الكترونات π متجاورة .
- ب - البنية $n-\pi$ حيث تبدي احدى الذرات الكترونات n غير رابطة وتؤثر على المجموعة التي تحتوي الالكترونات π وخاصة عندما تكون هذه الذرة مجاورة للمجموعة المتغيرة : ترافق بين الالكترونات n والالكترونات π :

وهكذا يؤدي اقتراب أوكسوكروم من كروموفور (ترافق من النمط $n-\pi$) الى ازدياد عصابة الامتصاص وزيادة شدتها بحيث يمكن ملاحظة الامتصاص في ما فوق البنفسجي القريب . ولهذا فان معظم المركبات التي تمتص بصورة واضحة عند أطوال الموجة الأعلى من ٢٠٠ نانومتر (ميلي ميكرون) تبدي جملة مترافقة $\pi-\pi$ أو $n-\pi$.

المثال ٣- :

الجملة : $(C=C-C=C)$ في البوتادين

حيث يلاحظ امتصاص شديد أو مزاح نحو أطوال الموجة الكبيرة نتيجة الفصل الباتوكرومي لأحدى المجموعتين على الأخرى

إن من نتيجة الترافق بين الرابطتين المزدوجتين المتكافئتين في الديينات المترافقة اقتراب أحد المدارات π (المشغولة) من أحد المدارات π^* (غير المشغولة) . وهكذا ينزاح الانتقال القفزي المتاح نحو أطوال الموجة الأكبر (٢٢٥ نانومتر) .

المثال - ٤ :

الجملة : $C=C-C=O$ في البوتنون

يمكن ملاحظة الظاهرة نفسها في حالة المدارات π و π^* في البوتنون حيث تكون الرابطتان $C=O$ و $C=C$ مترافقتين : تنزاح النهاية العظمى نحو ٢١٥ نانومتر . إضافة إلى أن الانخفاض الطاقى للمحيط π^* يجعل الانتقال القفزي $\pi \rightarrow \pi^*$ أسهل حدوثا ، وهو يحدث نحو ٣٢٠ نانومتر .

وأخيرا يمكن لامتناس ما فوق البنفسجي أن ينتج أيضا من نمطين آخرين للالكترونات : الالكترونات ذات الشحنة الشاردية والالكترونات غير المتزاوجة أو العزباء . ولن نتطرق إلى هذا الموضوع في هذا الكتاب .

المركبات التي تحتوي على الالكترونات π :

أ - المركبات التي تحتوي على كروموفور واحد (عدم اشباع معزول)

يبين الجدولان ٣-٦ و ٤-٦ مميزات الامتناس لبعض المركبات من هذا النوع .

ب - المركبات التي تحتوي على عدد من الكروموفورات

(الترافق $\pi - \pi$) : حيث أن وجود الترافق يصغر الطاقة اللازمة للانتقال القفزي . وسنقصر دراستنا في هذا الكتاب على نوعين مهمين لهذه المركبات :

البنية الإلكترونية	مثال	الانتقال القفزي	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
σ n	Ethane Eau Methanol Hexanethiol-1 Iodure de <i>n</i> -butyle Ethylène Acétylène Acétone Acétone Butadiène-1, 3 Hexatriène-1, 3, 5 Acroléine	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	135 167 183 224 257 165 173 182 279 220 258 210 315	— 7 000 500 126 486 10 000 6 000 900 15 30 000 35 000 25 500 13,8
$\pi - \pi$ et n	Acroléine	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	210 315	25 500 13,8
Aromatique π	Benzène	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	200	8 000
Aromatique $\pi - \pi$	Styrène	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	255	215
Aromatique $\pi - \pi$	Toluène	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	244	12 000
Aromatique $\pi - \pi$ (hyperconjugaison)	Acétophénone	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	282	450
Aromatique $\pi - \pi$ et n	Phénol	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$ Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$ Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	208 262 240	2 460 174 13 000
Aromatique $\pi - \pi$ (Auxochrome)	Phénol	Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$ Aromatique $\pi \rightarrow \pi^*$	278 319 210 270	1 110 50 6 200 1 450

الجدول ١-٦ : بعض البنى الإلكترونية في المجال ما فوق البنفسجي

المركب	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	المحل
Butanethiol-2	—	—	231*	126	Cyclohexane
Hexanethiol-1	—	—	224*	126	Cyclohexane
Sulfure de di-n-butyle	210	1 200	229*	145	Alcool
Sulfure de di-tertiobutyle	213	2 600	—	—	Alcool
Disulfure de di-n-butyle	204	2 089	251	398	Alcool
Disulfure de dicyclohexyle	—	—	248	560	Alcool

* Epaulement ou inflexion.

الجدول ٢-٦ : مميزات الامتصاص لبعض المركبات الكبريتية المشبعة

الزمر الكروموفورية	العجوة	مضال	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}	المحل
Ethylène	$RCH=CHR$	Ethylène	193	10.000	Vapeur
Acétylène	$R-C\equiv C-R$	Acétylène	173	6.000	Vapeur
Carbonyle	$RR_1C=O$	Acétone	188	900	n-hexane
Carbonyle	$RHC=O$	Acétaldéhyde	279	15	—
Carboxyle	$RCOOH$	Acide acétique	293,4	11,8	Alcool
Amido	$RCONH_2$	Acéamide	204	60	Eau
Azométhane	$>C=N-$	Acétoxime	< 208	—	—
Nitrile	$-C\equiv N$	Acétonitrile	190	5.000	Eau
Azo	$-N=N-$	Azométhane	< 160	—	—
Nitroso	$-N=O$	Nitrosobutane	347	4,5	—
Nitrate	$-ONO_2$	Nitrate d'éthyle	300	100	Ether
Nitro	$-NO_2$	Nitrométhane	665	20	Dioxane
Nitrite	$-NO$	Nitrite d'amyle	271	18,6	Alcool
Sulfoxyde	$-S-O$	Méthylcyclohexylsulfoxyde	218,5 356,5°	1.120 56	Ether de pétrole
Sulfone	$-S(=O)_2-$	Diméthylsulfone	210	1.500	Alcool
			< 180	—	—

الجدول ٦-٣ : امتصاص بعض الكروموفورات المذولة

المركب			المحل
	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}	
Acétone	272,5	18,6	Alcool
Méthyléthylcétone	273	18,2	Alcool
Méthyltertiobutylcétone	285	21,2	—
Ditertiobutylcétone	295	20	Alcool
Acétaldéhyde	293,4	11,8	Alcool
Aldéhyde propionique	277,5	13,2	Eau
Aldéhyde butyrique	290	17,8	Hexane

الجدول ٤-٦ : سميات الامتصاص في ما فوق البنفسجي لبعض الالهيدرات والكيتونات المشبعة

المركب			المحل
	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}	
Butadiène-1, 3	217	20 900	Hexane
Hexatriène-1, 3, 5	258	35 000	—
Cyclohexadiène-1, 3	256	8 000	Hexane
Cyclopentadiène	239	3 400	Hexane

الجدول ٥-٦ : سميات الامتصاص في ما فوق البنفسجي لبعض الاوليفينات المترافقة

اولا - الاوليفينات المترافقة (الديينات المترافقة) :

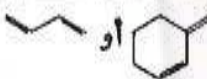
يبين الجدول (٥-٦) سميات الامتصاص لبعض الاوليفينات المترافقة . تبدي الديينات المترافقة الحلقية الليفاتية عصابة شديدة نحو ٢١٥ نانومتر (ميلي ميكرون) وتتغير الشدة ϵ بين ١٧٠٠٠ و ٣٦٠٠٠ . وبازدياد عدد الروابط المترافقة ، تنزاح عصابة الامتصاص نحو المرئي مع ازدياد الشدة ϵ (أكثر من ٢٠٠٠٠٠) . كما يؤدي وجود مجموعة أوكسوكرومية الى فعل باتوكرومي . وتمتص الجمل الدينية المترافقة في حلقة هكسانية في أوال موجة أعلى من

مثيلاتها الالفاتية • ان موقع عصابة الامتصاص للالكانات المترافقة مستقلة عن المحل بسبب عدم قطبية الفجوم الهيدروجينية •

ومن المهم أن نذكر بأن الاطيف في ما فوق البنفسجي أطيف مميزة للمركبات المترافقة عموما ، حتى أنها أطيف نوعية بصورة كافية للبناء ويمكن استخدامها في تحديد بنى هذه المركبات ، حيث يوافق كل بنية نهاية عظمى الامتصاص والعكس بالعكس •

أما بالنسبة لفعل المتبادلات (الفعل الباتوكرومي) العائد للمجموعات الالكيلية على الديينات المترافقة فاننا نعتمد على قواعد وودوارد WODUARD لحساب النهايات العظمى ، انظر الجدول (٦-٦) •

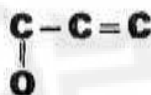
الجدول ٦-٦ : قواعد وودوارد لحساب النهايات العظمى لامتناس
الديينات ٣٤١- في فوق البنفسجي (λ بالنانومتر) :

النمط A	النمط B
 أو 	
في الاثنول	
الهوتادين 214	حلقى الهكسادين - ٣٤١ 253
+ 5	+ 5
+ 30	+ 30
+ 5	+ 5
	الهيكل الاساسي
	يضاف لكل متبادل الكيلي
	يضاف لكل رابطة مزدوجة جديدة
	يضاف كلما جاورت الرابطة المزدوجة
	الحلقة
	في مدييات اخرى

اطرح عند الحساب : CHCl_3 : ١ ، الديوكسان : ٥ ، Et_2O : ٧ ،
الهكسان : ١١ •

ثانيا - المركبات التي تحوي على المجموعات الكربونيلية المترافقة :

تعمل ميزوميرية التجمع التالي في ما فوق البنفسجي على تقريب المستويين π و π^* أي إزاحة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ نحو المجال المرئي وإلى تسهيل دراسته .



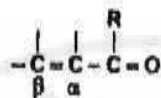
تبدي أمثال هذه المركبات عصابة امتصاص في ما فوق البنفسجي القريب بين ٢١٥ و ٢٥٠ ميالي ميكرون وتتراوح ϵ_{max} بين ١٠٠٠٠ و ٢٠٠٠٠ ، كما تبدي هذه المركبات عصابة ضعيفة وهي العائدة للمجموعة $\text{C} = \text{O}$ المزاحة قليلا نحو الموجات الأكبر (بين ٣٠٠ و ٣٥٠ ميالي ميكرون) . وخلافا للمركبات السابقة فإن مواقع العصابات في هذه الحالة تتعلق بالمحلات القطبية منها بشكل خاص ، حيث يسبب ازدياد قطبية المحل انزياح العصابة الأولى نحو الموجة الكبيرة وانزياح العصابة الثانية نحو أطوال الموجة القصيرة . وتستخدم عادة قواعد وودوارد من أجل حساب النهايات العظمى للامتصاص في حالة تأثير المتبادات (انظر الجدول ٦-٧) .

المركب					المحل
	λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$	λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$	
Méthylvinylcétone	212,5	3,85	320	1,43	Ethanol
Méthylisopropénycétone ...	218	3,90	315	1,40	Ethanol
Acroléine	210	4,06	315	1,41	Eau
Crotonaldéhyde	220	4,17	322	1,45	Ethanol
Crotonaldéhyde	214	4,20	329	1,39	Isocetane
			341	1,38	
			352*	1,25	

* Epaulement.

الجدول ٦-٧ : مميزات الامتصاص في ما فوق البنفسجي لبعض المهيئات والكيتونات المترافقة

قواعد وودوارد لحساب النهايات العظمى للامتصاص $\pi \rightarrow \pi^*$
في فوق البنفسجي للكيتونات والالدهيدات المترافقة



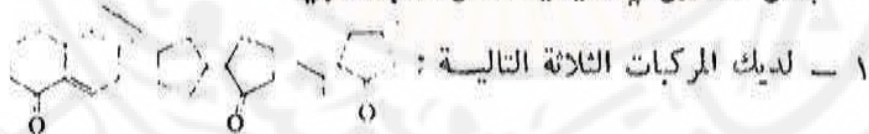
في الأنانول

- البوتينون (R=CH₃) ٢١٥
الاضافة من أجل : مجموعة الكيل α ١٠
لكل مجموعة الكيل β ١٢
لكل رابطة مزدوجة اضافية ٣٠
لكل مجموعة الكيل γ أو δ ١٨
لكل رابطة مزدوجة مجاورة للحلقة δ
اسيالات حلقي البنتن
الطرح من أجل : الالدهيدات (R=H) ٥
حلقيات البنتن (ضروب حلقي البنتن) ١٥

المحلات الاخرى

- الطرح من أجل : الكلوروفورم ١
الدوكسان ٥
الايثير ٧
الهكسان ١١

بعض التمارين في مطيافية ما فوق البنفسجي

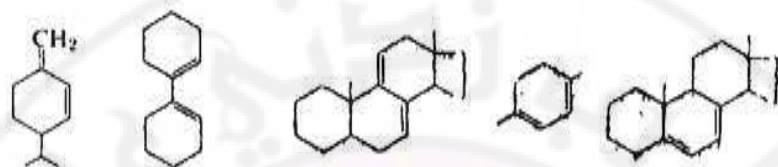


عين لكل من هذه المركبات λ_{max} و ϵ المذكورة أدناه :

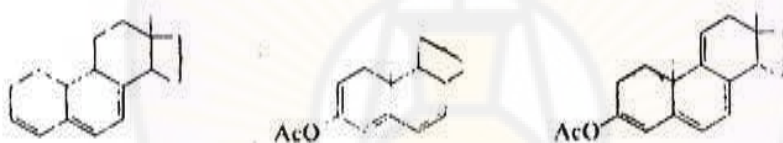
- ٢٤١ نانومتر ($\epsilon = ٤٧٠٠$) في الأنانول .
- ٢٥٤ نانومتر ($\epsilon = ٩٥٥٠$) في الأنانول .
- ٢٥٩ نانومتر ($\epsilon = ١٠٧٩٠$) في الأنانول .

٢ - عين لكل من المركبات التالية ما يخصه من λ_{max} و ϵ :

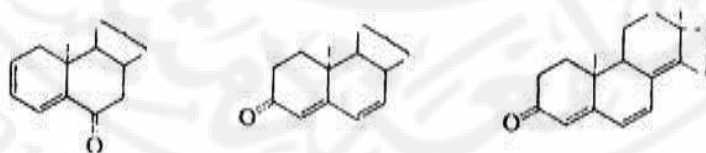
عند ٢٣١ نانومتر (ϵ ٢١٠٠٠) و ٢٣٦ نانومتر (ϵ ١٢٠٠٠) و ٢٤٥ نانومتر (ϵ ١٨٠٠٠) و ٢٦٥ نانومتر (ϵ ٦٤٠٠) و ٢٨٢ نانومتر (ϵ ١١٩٠٠) في الايثانول .



٣ - وجد للبولىينات التالية λ_{max} عند ٣٠٦ نانومتر (ϵ ١٤٥٠٠) و ٣١٥ نانومتر (ϵ ١٩٨٠) و ٣٥٥ نانومتر (ϵ ١٩٧٠٠) عند تسجيل طيفها في الايثانول . عين لكل منها ما يخصه من λ_{max} و ϵ :



٤ - كرر السؤال نفسه من أجل المركبات التالية : λ_{max} عند ٢٨٤ نانومتر (ϵ ٢٨٠٠٠) و ٣١٥ نانومتر (ϵ ٧٠٠٠) و ٣٤٨ نانومتر (ϵ ٢٦٥٠٠) في الايثانول .



ييدي المركب $C_{10}H_{14}O$ في فوق البنفسجي نهاية عظمى عند 239 nm (في الديوكسان) وينزع منه الهيدروجين بالبلاذيوم على الكربون في الدرجة ٤٠٠ م متحولا الى β -النفثول . ما هي بنيته ؟

مسائل وتمارين

١ - احسب اعتمادا على قواعد وودوارد موقع النهاية العظمى لامتنصص مافوق البنفسجي للبنزن (في حلقي الهكسان) باعتبار البنزن حلقي الهكساترين •

٢ - احسب النهايات العظمى لامتنصص الديينات التالية :

- (١) ٥،٢- ثنائي متيل الهكساديين -٢،٤ في الهكسان •
- (٢) ١- ميتيلين -٣- متيل حلقي الهكسن -٢ في الاتانول •
- (٣) ١- ميتيلين -٣- متيل حلقي الهكسن -٣ في الديوكسان •
- (٤) ٣،٢،١- ثلاثي متيل حلقي الهكساديين -٣،١ في الاتانول •

٣ - ما هي بنية المركب ذي الصيغة C_8H_{10} الذي يعطي بالهدرجة الواسطية -٣ متيل البنزان والذي يظهر طيفه فوق البنفسجي نهاية عظمى عند ٢١٣ نانومتر (محلول في الهكسان) •

٤ - احسب النهايات العظمى لامتنصص في فوق البنفسجي للمركبات المترافقة التالية :

- (أ) ألدهيد الكروتونيك أو البوتن -٢- آل في الديوكسان •
- (ب) أكسيد الميزيتيل أو ٤- متيل البنتن -٣- أون -٢ (في الاتانول) •
- (ج) ٢- ايزو برويليدن حلقي البنتانون (في الاتانول)
- (د) ايزو برويل حلقي البنتن -٢- أون (في الاتانول) •

٥ - ما هي هوية المتساكين A و B ذوي الصيغة المجملة $C_8H_{12}O$ ، والمتوازنين في وسط قلوي واللذين يعطيان بالهدرجة حلقي الاوكتانون ، ويبديان في طيف فوق البنفسجي المميزات التالية :

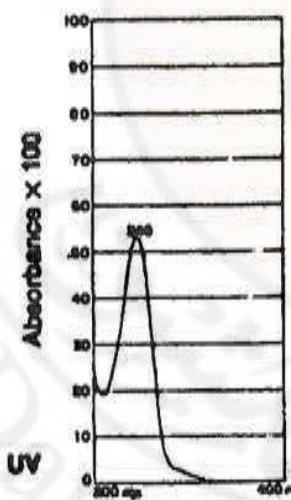
(في الاتانول) :

- A : نهاية عظمى عند 228 ($\epsilon = 8000$) وعند 330 ($\epsilon = 100$) •
- B : نهاية عظمى عند 288 nm ($\epsilon = 85$) •

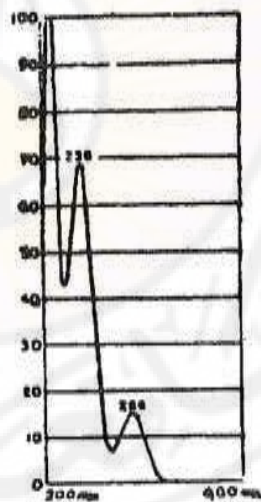
ϵ_{max}	$\rho^\circ \lambda_{\text{max}}$		
٨٠٠٠	١٩٨٠	<chem>c1ccccc1</chem>	الترن
٦٢٠٠	٢١٠٠	<chem>c1ccccc1O</chem>	الفينول
٩٤٠٠	٢٣٥٠	<chem>c1ccccc1[O-]</chem>	شاردة الفينات
١٣٠٠٠	٢٢٦٠	<chem>c1ccccc1I</chem>	يود الترن
٨٦٠٠	٢٣٠٠	<chem>c1ccccc1N</chem>	الأنيلين

تأثير المتبادلات على الطيف فوق البنفسجي للكروموفور البنزيني

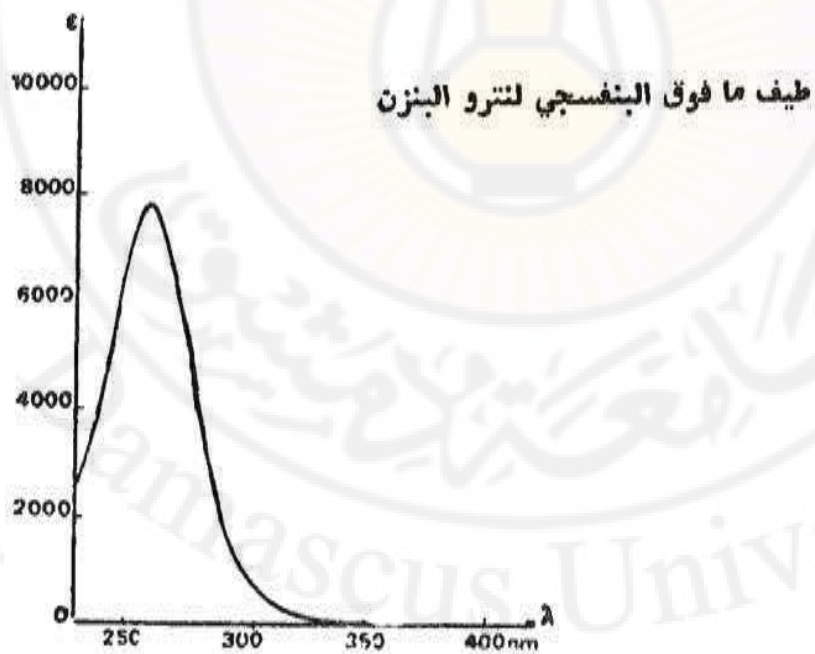
امثلة لاطياف بعض المركبات العضوية :



طيف مافوق البنفسجي لاستراستيل
الايتل



طيف ما فوق البنفسجي لبيتا
التولوين





الفصل السابع

تطبيقات مطيافية ما تحت الاحمر

المقدمة

من المعروف أن الغالبية العظمى من المركبات العضوية وغير العضوية أيضا التي تحتوي على روابط مشتركة تتميز بامتصاصها تواترات كهروطيسية اشعاعية مختلفة في المنطقة تحت الحمراء من الطيف .

ان امتصاص الاشعاع تحت الاحمر هو عملية كوانتية ، شأنه بهذا شأن عمليات الامتصاص الطاقية الاخرى . والجدير بالذكر أن هناك تواترات منتقاة من الاشعاع تحت الاحمر يمكن للجزء امتصاصها ، وهي تتوافق مع تبدلات في الطاقة تتراوح ما بين ١٠ و ٢٠ حرة/مول . ويلائم ذلك تواترات الامتصاص stretching والانحناء bending الاهتزازية في الروابط المشتركة الموجودة في أغلب المركبات . ويتم في عملية الامتصاص هذه امتصاص التواترات التي تتطابق مع التواترات الاهتزازية الطبيعية في الجزء . وهذا ما يسبب زيادة في سعة الحركات الاهتزازية للروابط المختلفة في الجزء نفسه . والجدير بالذكر أنه ليس في استطاعة جميع الروابط في الجزء امتصاص الطاقة تحت الحمراء حتى ولو تطابق تواتر الاشعاع تماما مع حركة الرابطة . والمهم أن الروابط الوحيدة التي تحتوي على عزم ثنائي القطب هي التي يمكنها امتصاص الاشعة تحت الحمراء . أما الروابط المتناظرة كالموجودة في جزيء الهيدروجين أو الكلور فلا يمكنها امتصاص الاشعة تحت الحمراء .

وبالنسبة للكيميائيين العضويين فإن الروابط التي لا يمكنها التأثير بالأشعة تحت الحمراء هي الالكينات والالكينات المتناظرة .

الاستخدامات المختلفة للطيف تحت الأحمر

نظرا لكون كل رابطة من الروابط المختلفة تحتوي على تواتر طبيعي من الاهتزاز خاص بها ، وبما أن رابطتين من نفس النوع عندما يوجدان في مركبين مختلفين ستكونان في جوين مختلفين ، لذا فلا يمكن أن يحتوي جزيئان مختلفان على نفس نمط أو طيف امتصاص تحت الأحمر . ومع أن المركبين يمكن أن يمتصا بعض التواترات المتشابهة ، إلا أنه من المستحيل أن يعطي جزيئان مختلفان نفس الطيف تحت الأحمر . وهكذا يمكن الاستفادة من هذه الخاصية كثيرا وبشكل دقيق في تمييز وتشخيص المركبات لأن كلا منها يعطي الطيف تحت الأحمر الخاص به ، تماما كما يمكن من بصمة الاصبع تمييز كل إنسان لأنه لا يمكن وجود شخصين مختلفين ببصمات متشابهة . وفي حال وجود نموذجين لمركبين نعتقد بأنهما من نفس المادة ، فإن تحليلهما بواسطة الأشعة تحت الحمراء يظهر فيما إذا كانت لهما نفس الصيغة أم لا .

إن الاستخدام الثاني للطيف تحت الأحمر هو الأكثر أهمية وذلك لاعطائه معلومات هامة ودقيقة حول بنية الجزيء . فالمعروف أن الامتصاص لكل نوع من الروابط (المحتمل مصادفتها في المركب العضوي، $N-H$, $C-H$, $O-H$, $C-X$, $C=O$, $C-O$, الخ) توجد عادة بشكل منتظم في بعض الأجزاء فقط في المجال الاهتزازي للطيف تحت الأحمر . يمكن تحديد مجال ضيق من الامتصاص لكل نوع من الروابط المختلفة ، والمجال الذي يقع خارجه إنما يعود إلى نوع آخر من الروابط . ونذكر على سبيل المثال أن أي امتصاص في المجال $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$

(أي حوالي 3.33μ) إنما يعود لوجود الرابطة CH في الجزيء ، بينما الامتصاص في المجال $1700 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ (أي حوالي 5.9μ) يعود عادة إلى وجود الرابطة $C=O$ ، أي مجموعة الكربونيل في الجزيء . ولذا فإن كل نوع من

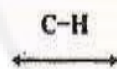
الروابط له نفس مجال الامتصاص الدقيق • ويظهر الشكل ١ - طريقة انتشار امتصاص الروابط المختلفة في الطيف تحت الاحمر الاهتزازي •

FREQUENCY (cm ⁻¹)						
4000	2500	2000	1800	1650	1550	600
O-H N-H	C-H	C≡C C≡N X=C=Y (C,O,N,S)	VERY FEW BANDS	C=O	C=N C=C N=O N=O	C-C C-O C-N C-C
2.5	4	5	5.5	6.1	6.5	
WAVELENGTH (μ)						

الشكل ١ -

انماط الاهتزاز والانحناء THE MODES OF VIBRATION AND BENDING

ان أبسط أنواع أو أنماط الحركة الاهتزازية في الجزيء (الذي يتأثر بالتواترات فوق الحمراء) ، اي التي تسبب الامتصاصات ، هي الامتطاط والانحناء :



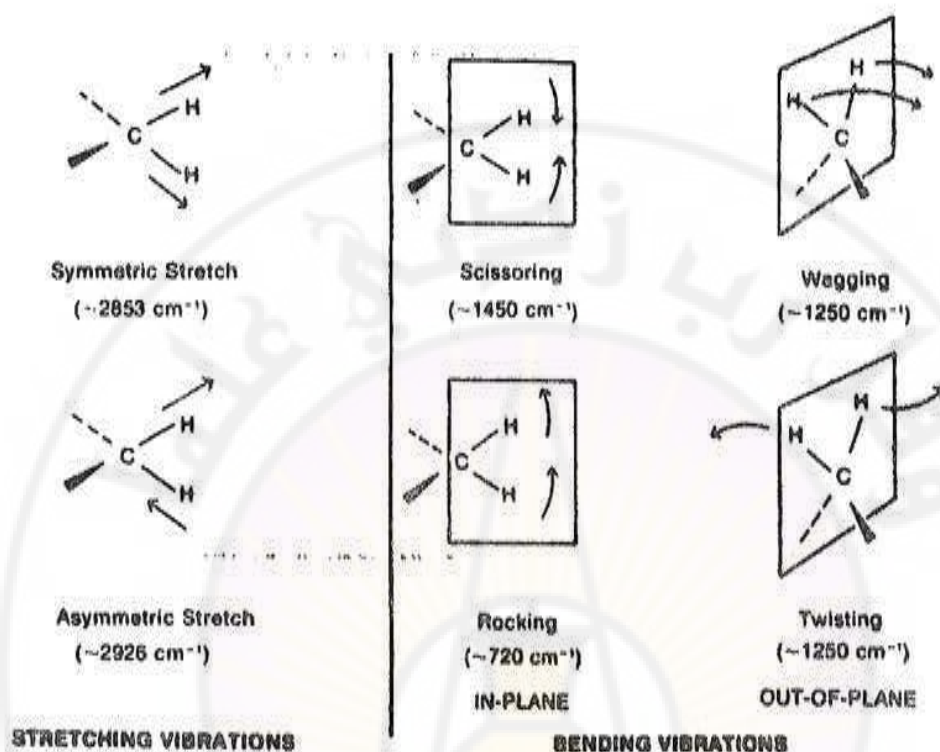
Stretching



Bending

كما أن هناك بعض أنواع الامتطاط والانحناء أكثر تعقيدا مما سبق ، ولترتيب بعض المصطلحات الخاصة بالانواع المختلفة للاهتزازات لمجموعة المثليين يجب دراسة الشكل ٢ •

وبين عند دراسة أية مجموعة مؤلفة من ثلاث ذرات ، اثنتين منها على الأقل متشابهة ، احتمال وجود نمطين من الامتطاط و/أو الانحناء : النمط المتناظر والنمط غير المتناظر • وكأمثلة عن مثل هذه المجموعات نورد -CH₃ ، -CH₂- (المجموعة أعلاه) ، -NH₂ ، -NO₂ ، وبلا الماهات (الانوسومات) • ان مجموعة

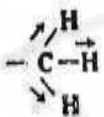
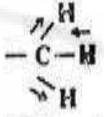
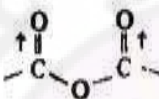
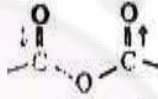
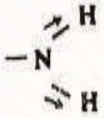
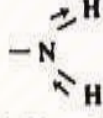
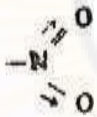
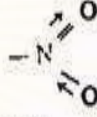


الشكل ٢-

التيل تعطي اهتزاز امتطاط متناظر في حوالي 2872 cm^{-1} ، واهتزاز امتطاط غير متناظر في حوالي 2962 cm^{-1} .

أما في حالة البلاما وبسبب وجود نمطين من السحب المتناظر وغير المتناظر ، فإن هذه الزمرة الوظيفية تعطي امتصاصين في منطقة الكربونيل C=O . ويظهر نفس هذا الشيء في زمرة الأمين حيث يظهر الأمين الأولي عادة امتصاصين في منطقة امتطاط الـ NH ، بينما يعطي الأمين الثانوي (R_2NH) قمة امتصاص واحدة . وتظهر الأميدات أيضا عصابات مشابهة ، أما مجموعة النيترو فتظهر

عصائبي امتطاط قويين لـ $N=O$ مع ظهور الامتطاط المتناظر في حوالي 1350 cm^{-1} والامتطاط غير المتناظر في حوالي 1550 cm^{-1} (الشكل -٣) .

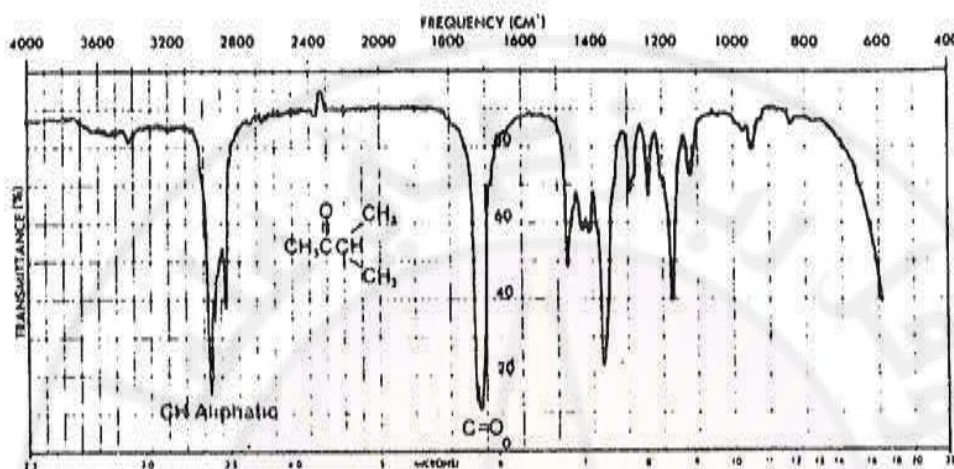
	SYMMETRIC STRETCH	ASYMMETRIC STRETCH
Methyl	 $\sim 2872\text{ cm}^{-1}$	 $\sim 2962\text{ cm}^{-1}$
Anhydride	 $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$	 $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$
Amino	 $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$	 $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$
Nitro	 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$	 $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$

الشكل -٣- الامتصاصات الاساسية

الجوانب المختلفة في دراسة طيف ما تحت الاحمر

يدعى الجهاز الذي يحدد طيف الامتصاص للمركبات بمطياف تحت الاحمر . ويحدد هذا المطياف القوة النسبية ومواقع جميع الامتصاصات في منطقة تحت الاحمر كما يرسمها بشكل خط بياني على قطعة من الورق المجهز خصيصا

لهذه الغاية • ويسمى هذا المنحني البياني بالطيف تحت الاحمر وهو يدل على شدة الامتصاص بالنسبة للعدد الموجي أو لطول الموجة • وييدي الشكل ٤ : طيف تحت الاحمر لمركب ايزوبرويل مثيل الكيتون •



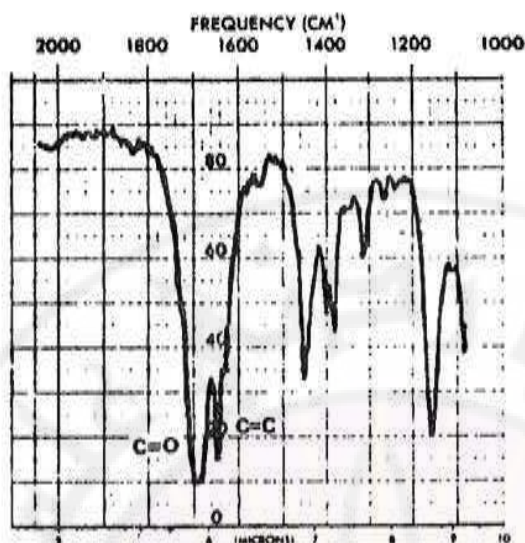
الشكل ٤ : The Infrared Spectrum of Methyl Isopropyl Ketone (Neat Liquid, Salt Plates)

ويدل الامتصاص القوي في وسط الطيف على مجموعة كربونيل $C=O$ • لاحظ أن القمة التابعة لـ $C=O$ تمتاز بكونها شديدة الحدة • وبالإضافة لموقع الامتصاص المتميز فإن مظهر وتكوين وشدة القمة هي أيضا من العلامات المميزة للرابطة $C=O$ • وهذا شيء طبيعي لجميع قمم الامتصاص تقريبا ، أي أن المظهر والشدة يمكن التعرف عليهما ووصفهما ، مما يمكن المرء من تمييز أية قمة امتصاص • نذكر على سبيل المثال أن $C=O$ و $C=C$ تمتصان في نفس المنطقة تقريبا في طيف تحت الاحمر :

$$C=O \quad 1850-1630 \text{ cm}^{-1} \quad (5.40-6.13 \mu)$$

$$C=C \quad 1680-1620 \text{ cm}^{-1} \quad (5.95-6.17 \mu)$$

ولكن هنالك فرق واضح ومتميز في الامتصاص لان الرابطة $C=O$ تمتاز بكونها تمتص بشكل قوي بينما $C=C$ تمتص بشكل ضعيف (لاحظ الشكل ٥) •



الشكل ٥ -

Comparison of the Intensities of the C=O and C=C Absorption Bands

يري الشكل ٦ ، مقارنة ما بين امتصاصي المجموعتين التاليتين :

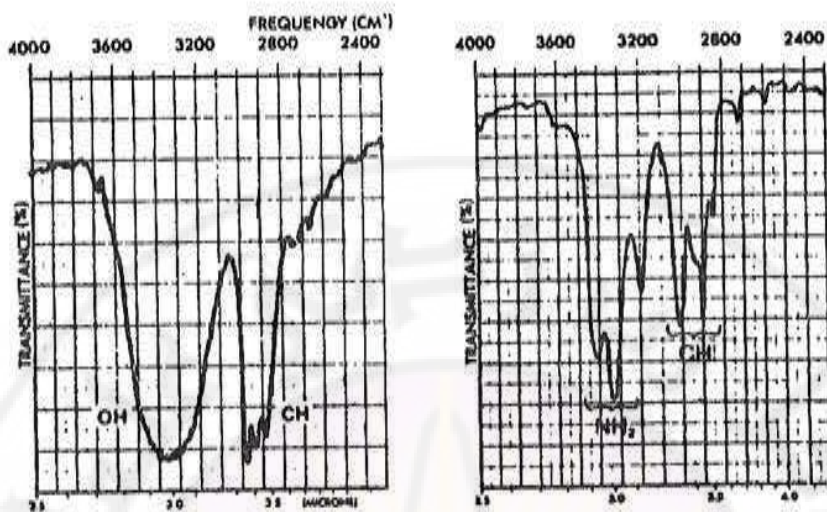
O-H $3650-3200 \text{ cm}^{-1}$ ($2.75-3.12 \mu$)

N-H $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ ($2.85-3.03 \mu$)

ان الامتصاص العائد لـ N-H يحتوي بشكل عام على عصابة أو عصابات امتصاص دقيقة و ضعيفتي الشدة . أما O-H وعندما تكون في مجال (منطقة) N-H فتعطي بشكل عام قمة امتصاص عريضة . كما ان الامينات الاولى تعطى امتصاصين في هذا المجال بينما تعطي الاشغال (كـ وائل ثرية) قمة امتصاص واحدة .

مطياف ما تحت الاحمر

يري الشكل ٧ الاجزاء الرئيسية المكونة لجهاز مبسط للاشعة ما تحت الحمراء .



Comparison of the Shapes of the Absorption Bands for the O-H and N-H Groups

الشكل ٦

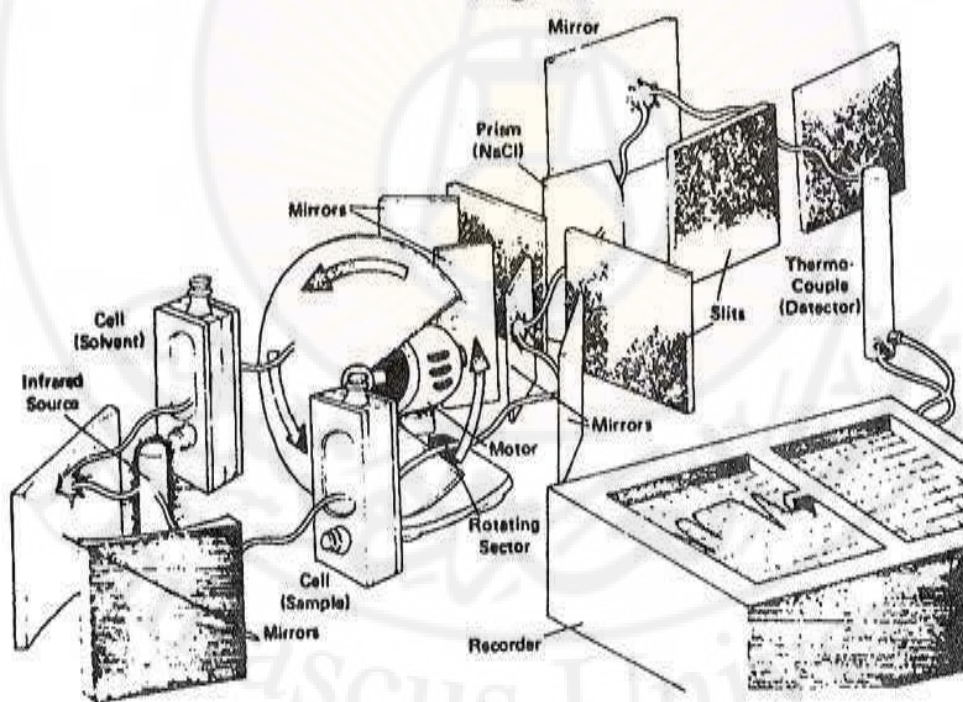


FIGURE 2-5 Schematic Diagram of an Infrared Spectrophotometer

الشكل ٧

حقى وقديسي ٢٥٢

يعطي الجهاز حزمة من الأشعة تحت الحمراء ثم يوزعها بواسطة مرآيا خاصة إلى حزمتين متوازيتين ومتساويتين في حدة الإشعاع • يوضع النموذج (العينة) في طريق الحزمة الأولى بينما يستخدم طريق الحزمة الثانية كمرجع • ثم تمرر الحزمتان داخل محلل أحادي اللون *monochromator* الذي يتألف من جزء سريع الدوران يقوم بتمرير الحزمتين بالتناوب داخل موشر الانكسار • ويقوم هذا الموشر الذي يدور بشكل بطيء بتبديل طول موجة الإشعاع الذي يصل إلى الكاشف • ثم يسجل هذه الفروقات والاختلافات على سجل ورقي •

ملاحظة وتفسير أطياف ما تحت الأحمر

للتوصل إلى معلومات بنيوية من أطياف تحت الأحمر يجب على المرء أن يكون ملماً بالتواترات أو أطوال الموجات التي تبين فيها مختلف الزمر الوظيفية ظاهرة الامتصاص • ولتسهيل هذا الأمر وضعت جداول خاصة تسمى جداول تحت الأحمر التفصيلية وقد ذكر فيها أغلب المعلومات المتوفرة حول مواقع امتصاص المجموعات المعروفة • وفي بعض الأحيان توضع المعلومات الخاصة بالامتصاص بشكل مخططات تفصيلية • ويبين الجدول ١ - جدولاً تفصيلياً مبسطاً •

قد تبدو المعلومات الموجودة في الجدول ١ - وفيرة للغاية بحيث لا يمكن للمرء استيعابها • ولكن الأمر يصبح أكثر سهولة فيما إذا تم استيعاب المعلومات بشكل تدريجي بدءاً بالمعلومات البسيطة ثم التدرج إلى المعلومات الأكثر تعقيداً • وكخطوة أولى لتحقيق هذا يجب على المرء أولاً أن يستوعب نظره المظهر العام للشكل ١ - ويتعرف على دقائقه ، ومن ثم يجب عليه معرفة القيم الامتصاصية النموذجية لجميع المجموعات الوظيفية المألوفة • ويمكن كبدية أخذ كيتون اليافاتي بسيط معروف كنموذج لجميع المركبات الكربونية ، حيث تنتمي مجموعة الكربونيل في حوالي $1715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ وبدون الدخول في تعقيدات وتغيرات يمكن تذكر القيمة 1715 cm^{-1} كمرجع لامتناس مجموعة الكربونيل البسيطة • وبشكل تدريجي وبطيء يمكن المرء التعرف على مجال زمر الكربونيل

Type of Vibration			Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μ)	Intensity
C-H	Alkanes	(stretch)	3000-2850	3.33-3.51	s
	-CH ₃	(bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m
	-CH ₂ -	(bend)	1465	6.83	m
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	3.23-3.33	m
		(out-of-plane bend)	1000-650	10.0-15.3	s
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	3.17-3.28	s
		(out-of-plane bend)	900-690	11.1-14.5	s
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s
	Aldehyde		2900-2800	3.45-3.57	w
			2800-2700	3.57-3.70	w
C-C	Alkane	not interpretatively useful			
C=C	Alkene		1680-1600	5.95-6.25	m-w
	Aromatic		1600 and 1475	6.25 and 6.78	m-w
C≡C	Alkyne		2250-2100	4.44-4.76	m-w
C=O	Aldehyde		1740-1720	5.75-5.81	s
	Ketone		1725-1705	5.80-5.87	s
	Carboxylic Acid		1725-1700	5.80-5.88	s
	Ester		1750-1730	5.71-5.78	s
	Amide		1670-1640	6.00-6.10	s
	Anhydride		1810 and 1760	5.52 and 5.68	s
	Acid Chloride		1800	5.56	s
	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides		1300-1000	7.69-10.0	s
	O-H	Alcohols, Phenols			
		Free	3650-3600	2.74-2.78	m
O-H		H-Bonded	3500-3200	2.86-3.13	m
		Carboxylic Acids	3400-2400	2.94-4.17	m
		Primary and Secondary Amines and Amides (stretch)	3500-3100	2.86-3.23	m
N-H		(bend)	1640-1550	6.10-6.45	m-s
			1350-1000	7.4-10.0	m-s
C=N	Imines and Oximes		1690-1640	5.92-6.10	w-s
C≡N	Nitriles		2260-2240	4.42-4.46	m
X-C=Y	Alkenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates		2270-1950	4.40-5.13	m-s
	Nitro (R-NO ₂)		1550 and 1350	6.45 and 7.40	s
S-H	Mercaptans		2550	3.92	w
S=O	Sulfoxides		1050	9.52	s
	Sulfones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides		1375-1300 and 1200-1140	7.27-7.69 and 8.33-8.77	s
			1400-1000	7.14-10.0	s
			800-600	12.5-16.7	s
C-X	Fluoride		< 667	> 15.0	s
	Chloride				
	Bromide, Iodide				

الجدول ١
A Simplified Correlation Chart
— ٢٨٧ —

المختلفة عندما تتأثر بالعوامل الأخرى . وعلى سبيل المثال يمكن دراسة الشكل ٢ الذي يعطي القيسم الخاصة للأنواع المختلفة من المركبات الكربونيلية . كما يجب أيضا دراسة التأثيرات المختلفة كحجم الحلقة (أي عند وجود المجموعة داخل حلقة) ووجود التناوب (الترافق) على مقدار الامتصاص الطبيعي لمجموعة الكربونيل ، وفي أي اتجاه تنحرف هذه القيمة .

ولابد أثناء محاولة تحليل طيف مركب مجهول من تركيز الجهود لمعرفة وجود (أو عدم وجود) بعض الزمر الوظيفية الرئيسية . ومن المعروف أن الزمر الرئيسية في المركبات العضوية : $C=O$, $O-H$, $N-H$, $C-O$, $C\equiv C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, NO_2 تعطي قمما في غاية الوضوح ولذا يمكن الوصول بسهولة الى معلومات تتعلق ببنية المركبات التي تحتوي على مثل هذه الزمر . ويجب عدم محاولة القيام بتحليل دقيق لامتناسات CH بالقرب من (3.33μ) 3000 cm^{-1} وذلك لأن أغلب المركبات العضوية تحتوي على هذه الامتناسات . كما يجب عدم الاهتمام مبدئيا بالأمور الثانوية التي تتعلق بنمط المحيط الذي يجاور الزمرة الوظيفية ، وتجد فيما يلي قائمة بالميزات الرئيسية العامة لأهم الزمر الوظيفية وكيفية البدء بمعالجة الطيف .

١ - هل توجد زمرة كربونيل ؟

تعطي زمرة $C=O$ امتصاصا قويا في المنطقة $(5.5-6.1 \mu)$ $1820-1650 \text{ cm}^{-1}$ القمة تكون في أغلب الأحيان الأكثر قوة في الطيف وذات عرض متوسط . ولذا فالتعرف عليها أمر محتم .

٢ - عند وجود $C=O$ يجب مراقبة الأنواع التالية (في حال عدم وجودها يجب الانتقال الى ٣) .
الحموض :

هل توجد أيضا OH ؟

- امتصاص عرضي حوالي $3400-2400 \text{ cm}^{-1}$

(ويتداخل عادة مع $C-H$)

الاميدات :

هل توجد أيضا NH ؟

— امتصاص متوسط حوالي 3500 cm^{-1} ($2.85\text{ }\mu$)
وتظهر أحيانا قمتان متساويتان

الاسترات :

هل توجد أيضا C-O ؟

— امتصاص شديد وحاد حوالي $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ($7.7-10\text{ }\mu$)

بلاماءات :

امتصاصان لـ C=O حوالي $1810-1760\text{ cm}^{-1}$ ($5.5\text{ and }5.7\text{ }\mu$)

الدهيدات :

هل يوجد CH الدهيدي ؟

— امتصاصان ضعيفان حوالي $2850\text{ and }2750\text{ cm}^{-1}$ ($3.50\text{ and }3.65\text{ }\mu$)
الطرف الايمن لامتناصات CH

الكيتونات :

لقد تم حذف الخيارات الخمس السابقة •

٣ — عند عدم وجود C=O •

الانغوال

• يجب تهري OH

المنولات

— امتصاص عريض حوالي $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ ($2.8-3.0\text{ }\mu$)

— تأكد من هذا بايجاد C-O حوالي $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ($7.7-10\text{ }\mu$)

الامينات :

• يجب تهري NH

— امتصاص (أو امتصاصات) حوالي 3500 cm^{-1} ($2.85\text{ }\mu$)

الايترات .

يجب تحري C-O (وعدم وجود OH)
حوالي $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ($7.7-10\text{ }\mu$)

٤ - الروابط المزدوجة و/أو الحلقات العطرية (الاروماتية)

- $\text{C}=\text{C}$ امتصاص ضعيف حوالي 1650 cm^{-1} ($6.1\text{ }\mu$)
- امتصاص متوسط الى قوي في المنطقة $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ ($6-7\text{ }\mu$) يدل غالبا على وجود حلقة عطرية .
- يجب التأكد مما سبق بتحري منطقة CH حيث توجد الحلقة العطرية و CH القينيلية على يسار 3000 cm^{-1} ($3.33\text{ }\mu$)
(توجد CH الليفاتية على يمين هذه القيمة) .

٥ - الروابط الثلاثية

- $\text{C}\equiv\text{N}$ لها امتصاص متوسط وحاد حوالي 2250 cm^{-1} ($4.5\text{ }\mu$)
- $\text{C}\equiv\text{C}$ لها امتصاص ضعيف ولكنه حاد حوالي 2150 cm^{-1} ($4.65\text{ }\mu$)
- ويجب تحري CH الاستلينية ايضا حوالي 3300 cm^{-1} ($3.0\text{ }\mu$)

٦ - مجموعات نترو

- لها امتصاصان قويان في $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ ($6.25-6.67\text{ }\mu$) و $1390-1300\text{ cm}^{-1}$ ($7.2-7.7\text{ }\mu$)

٧ - الهيدروكربون (الفحم الهيدروجيني) CH

- لا يوجد لها أي مما سبق .
- لها امتصاصات رئيسية في المنطقة حوالي 3000 cm^{-1} ($3.33\text{ }\mu$)
- لها طيف بسيط جدا ، ويقع الامتصاصان الوحيدان حوالي 1450 cm^{-1} ($6.90\text{ }\mu$) و 1375 cm^{-1} ($7.27\text{ }\mu$)

على الطالب في بداية الامر الامتناع عن تفسير جميع القمم الموجودة في الطيف ، وذلك لصعوبة القيام بهذا في أول مراحل التحليل • وعليه التذكير كخطوة أولى بالتعرف بشكل واضح على القمم الرئيسية للزمر الوظيفية الهامة والتأكد من وجودها في الطيف أو عدم وجودها • ويمكن التوصل الى هذا عن طريق دراسة الاطياف النموذجية الموجودة في هذا الفصل •

اطياف IR تبعا للزمر الوظيفية

١ - الهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية) - الالكانات والالكينات

٢ - الالكانات : ALKANES

يكون الطيف عامة بسيطا ويحتوي على بعض القمم :

C-H تعطي امتطاطا stretch حوالي (3.33μ) 3000 cm^{-1}

— في الالكانات (ما عدا الحلقات شديدة الاجهاد) يقع الامتصاص دائما الى يمين (3.33μ) 3000 cm^{-1}

— عندما يكون المركب حاويا على هيدروجينات فينيلية أو عطرية أو استلينية أو حلقي بروبيليه فان امتصاص CH سيقع الى يسار (3.33μ) 3000 cm^{-1}

CH_3 لمجموعات المتيل امتصاص مميز حوالي (7.27μ) 1375 cm^{-1}

CH_2 لمجموعات المتيلين امتصاص مميز حوالي (6.90μ) 1450 cm^{-1}

C-C لا تعطي امتطاطا stretch يمكن الاستفادة منه ويحتوي على عدد كبير من القمم •

الامثلة : الديكان وحلقي الهكسان •

ب - الالكينات : ALKENES

=C-H يعطي امتطاطا على يسار (3.33μ) 3000 cm^{-1}

C-H يعطي انحناء خارج السطح out-of-plane (oop) bending $1000-650 \text{ cm}^{-1}$ ($10-15 \mu$)

$\text{C}\equiv\text{C}$ يعطي امتطاطا في $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ ($6.02-6.25 \mu$) وفي كثير من الاحيان يؤدي وجود الترافق الضعيف الى انزياح انحناء $\text{C}\equiv\text{C}$ الى اليمين ويسبب زيادة في شدة العصابة •

اروابط ذوات المجموعات المتناظرة (مثلا CH_3 - ثنائي مثيل - CH_2 - البوتن) لا تمتص في تحت الاحمر وذلك لعدم وجود ثنائي القطب •
الروابط المزدوجة ذوات المجموعات المتناظرة (المقرونة) تكون في أغلب الاحيان ضعيفة الى درجة اختفاء الامتصاص • والمتاكبات المقرونة هي الاقوى عادة •

الامثلة : حلقي الهكسن ، واسيتات الفينيل ، والستيرين ، وحلقي الدوديكان - المفروق •

ج - الألكينات : ALKYNES

C-H امتطاط يقع عادة في حوالي 3300 cm^{-1} (3.0μ)

$\text{C}\equiv\text{C}$ امتطاط بالقرب من 2150 cm^{-1} (4.65μ) • علما بأن الترافق يزيح امتطاط $\text{C}\equiv\text{C}$ الى اليمين •

بالنسبة للروابط الثلاثية ذوات المجموعات الثنائية أو المتناظرة فهي لا تعطي أي امتصاص أو امتصاص ضعيف •

الامثلة : غول البروبارجيلي •

ملاحظات عامة حول منطقة امتطاط C-H Stretch Region

تعتبر منطقتا امتطاط وانحناء C-H من أصعب المناطق تفسيراً في طيف تحت الاحمر • كما تعتبر منطقة الامتطاط C-H التي تتراوح ما بين $(3.0 \text{ to } 3.6 \mu)$

3300 to 2750 cm^{-1} الأكثر فائدة من الناحية العملية • ومن المعروف أن تواتر امتصاص الروابط C-H تابع لنسبة التهجين للذرات المشكلة للروابط • فالرابطة في C-H الموجودة في المركبات الاستيلينية هي $sp-1s$ وهي أكثر قوة من الرابطة sp^2-1s الموجودة في مركبات الفينيل • وهذا ما يؤدي إلى كون ثابت قوة الاهتزاز أكبر • ويؤدي في الوقت ذاته إلى تواتر اهتزاز أكبر • كما أن امتصاص sp^3-1s في الرابطة C-H في مركبات الفينيل يقع في تواتر أعلى من ذلك الامتصاص لـ sp^3-1s في المركبات الأليفاتية المشبعة • ويبين الجدول ٢- بعض الثوابت الفيزيائية لأنواع الروابط C-H التي تتضمن sp و sp^2 و sp^3 للكربون الهجين •

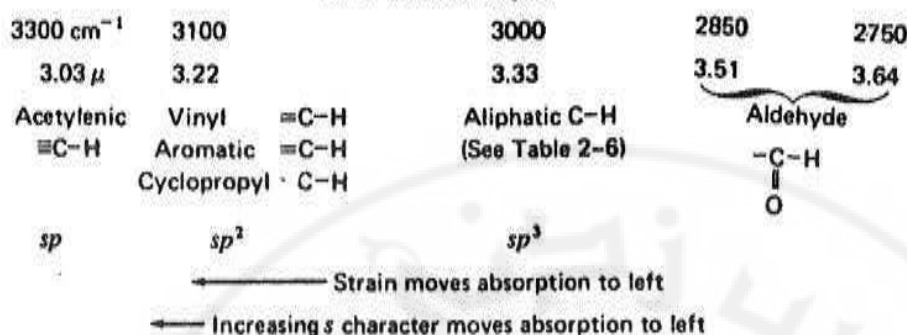
Physical Constants for sp , sp^2 , and sp^3 Hybridized Carbon
and the Resulting C-H Absorption Values

Bond	$\equiv\text{C-H}$	$=\text{C-H}$	$-\text{C-H}$
Type	$sp-1s$	sp^2-1s	sp^3-1s
Length	1.08 Å	1.10 Å	1.12 Å
Strength	121 Kcal	106 Kcal	101 Kcal
IR Freq.	3300 cm^{-1}	$\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$

الجدول ٢-

يبدو من الجدول ٢- بأن التواتر الذي يقع عنده امتصاص C-H يدل على نوع الكربون الذي يتصل بالهيدروجين • ويبين الجدول جميع أنواع امتصاصات C-H • والجدير بالذكر أن تواتر امتصاص أقل من 3000 cm^{-1} يدل بشكل طبيعي على كربون مشبع (أي هيدروجينات من نوع sp^3-1s فقط) • فيما عدا الهيدروجين الألدهيدي • أما تواترات الامتصاص الأعلى من 3000 cm^{-1} والتي لا تزيد على 3150 cm^{-1} فتدل عادة على هيدروجينات عطرية (أروماتية) أو قينية • إلا أن روابط C-H في حلقي البروبيل والتي لها صفة إضافية (بسبب الحاجة لإضافة صفة p أكثر إلى روابط C-C الحلقية وذلك للتخفيف من الاجهاد في الزوايا) فهي أيضا تسبب الامتصاص في المنطقة 3100 cm^{-1} • إلا

The C-H Stretch Region



الشكل ٨-

انه يمكن تمييز ذرات الهيدروجين في حلقي البروبيل بسهولة عن الهيدروجينات العطرية (الاروماتية) أو الشينية بواسطة تفحص مرجعي لمناطق $\text{C}-\text{H}$ و $\text{C}=\text{C}$ الخارج عن المستوي • ويظهر امتطاط $\text{C}-\text{H}$ الالدهيدية الى يمين امتصاص $\text{C}-\text{H}$ المشبعة • وتتألف عادة من قمتين ضعيفتين حوالي 2850 and 2750 cm^{-1} • وتظهر عصابة 2850 cm^{-1} عادة على شكل تنوء يقع على كتف عصابة امتصاص $\text{C}-\text{H}$ المشبعة • أما العصابة في 2750 cm^{-1} فهي بعيدة والسبب في المجال الاعتيادي للتمدد الليفاتي لـ $\text{C}-\text{H}$ sp^3-1s • وعندما يكون بقوة كافية ويمكن تمييزه • فانه يشكل عصابة هامة جدا للتمييز والتشخيص •

Group		Stretching Vibration, cm^{-1} (μ)	
		Asymmetric	Symmetric
Methyl	CH_3-	2962 (3.38)	2872 (3.48)
Methylene	$-\text{CH}_2-$	2926 (3.42)	2853 (3.51)
Methine	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2890 (3.46) very weak	

The Stretching Vibrations for Various sp^3 Hybridized C-H Bonds

الجدول ٣-

يبين الجدول ٣- اهتزازات الامتطاط للهجين sp^3 لمجموعات الميثيل والميثيلين والميتين • ويعطي $\text{C}-\text{H}$ الثالثي (الميثين) اهتزاز امتطاط ضعيفا ووحيداً في حوالي

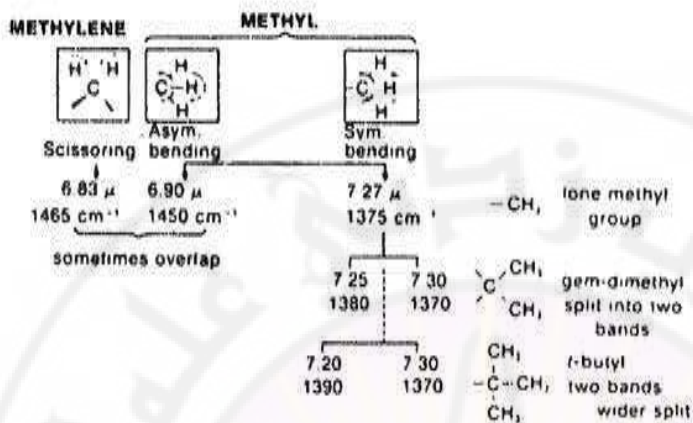
2890 cm^{-1} • أما هيدروجينا الميثيلين $(-\text{CH}_2-)$ فيعطيان عصابتين امتطاط C-H : وهما تمثلان نوعي الامتطاط النظامي وغير النظامي للمجموعة • أما امتصاص الميتين فينقسم الى عصابتين في 2853 cm^{-1} (sym) و 2926 cm^{-1} (asym) • ويعطي الشكل غير المتناظر عزم ثنائي القطب أكبر حدة من ذلك الناتج من الشكل المتناظر • أما انشطار امتصاص الميتين في 2890 cm^{-1} في حال مجموعة الميثيل فيمتاز بكبره • وتظهر قمتان في حوالي 2962 و 2872 cm^{-1} • ويبين القسم ٣-٢ شكلي الامتطاط النظامي وغير النظامي للمثيلين والمثيل •

وبما أن هناك احتمال ظهور عدد من العصابات في منطقة امتطاط C-H لذا فمن المفيد مبدئياً فقط الحكم على الامتصاصات فيما اذا كانت استثنائية (3300 cm^{-1}) أم فينيلية أو أروماتية ($>3000\text{ cm}^{-1}$) أم اليفاتية ($<3000\text{ cm}^{-1}$) أم الدهيدية ($2850\text{ and }2750\text{ cm}^{-1}$) • ولا حاجة الآن لتفسير اهتزازات الامتطاط C-H • أما اهتزازات الانحناء C-H فهي أكثر فائدة في الحكم على وجود مجموعة المثيل و/أو المثيلين في الجزيء (انظر على سبيل المثال الشكل ٩) •

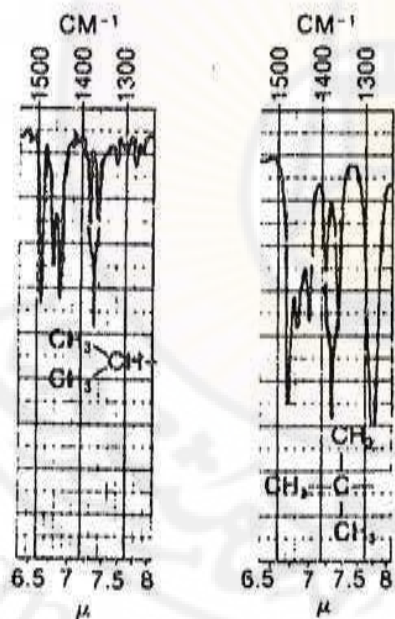
ملاحظات حول منطقة اهتزازات الامتطاط $\text{C}=\text{C}$ Stretching Vibrations

تأثيرات الترافق Conjugation Effects

يظهر عادة امتصاص الامتطاط $\text{C}=\text{C}$ ما بين 1600 to 1680 cm^{-1} (6.0 to $6.1\text{ }\mu$) 1666 and 1640 cm^{-1} في مركبات الالكن غير المترافقة • ويمتاز الامتصاص بشكل عام بأنه أقل حدة من ذلك لمركبات الكربونيل النموذجية ويعطي عصابة متوسطة الى ضعيفة • أما في حال كون الرابطة المزدوجة متناظرة المجموعات ، كما في مركب الالكن ذي المجموعات الاربع المتناظرة ، فإن الامتصاص يمكن أن يكون كثير الضعف أو حتى لا يظهر بتاتا • ولقد بينا سابقا بأنه في حال كون المجموعات تتصل بشكل متناظر فإن عزم ثنائي الاقطاب لا يتأثر من خلال الامتطاط ، ولذا لا يمكن ملاحظة امتصاص في تحت الاحمر • وتمتاز مركبات الالكنات المقرونة بأنها تتمتع بشكل أكثر قوة من المركبات المفروقة وذلك لان الاولى أقل تناظراً • أما الروابط المزدوجة في المركبات الحلقية فتتمتع بشكل أقل من تلك التي لا توجد في



The C-H Bending Vibrations for Methyl and Methylene Groups



C-H Bending Patterns for the Isopropyl and t-Butyl Groups

الشكل ٩

المركبات الحلقية لأنها تكون عادة أكثر تناظرا . أما الروابط المزدوجة التي توجد في نهاية السلاسل فلها عادة امتصاص أقوى .

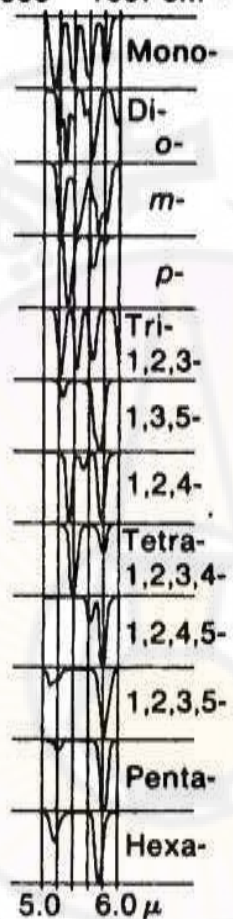
هذا وان ترافق الرابطة المزدوجة $C=C$ مع زمرة كربونيل أو رابطة مزدوجة أخرى يعطي الرابطة المضاعفة مزية الرابطة الأحادية الى حد ما (بسبب الطنين المبين أدناه) ، كما يعطيه أيضا ثابت قوة أقل ، وهذا ما يسبب اهتزاز تواتر أصغر . نذكر على سبيل المثال بأن الرابطة المزدوجة الفينيلية في مركب الستيرين ، يعطي امتصاصا في (6.13μ) 1630 cm^{-1} . وعند وجود عدد من الروابط المزدوجة فإن عدد امتصاصات $C=C$ يكون في كثير من الأحيان مساويا لعدد الروابط المزدوجة المترافقة . وكمثال نذكر مركب البنتادين $1,3,5$ حيث يلاحظ امتصاصات في (6.25μ) 1600 cm^{-1} و (6.06μ) 1650 cm^{-1} . ويشذ مركب البوتادين عن هذه القاعدة اذ انه يعطي عصاة واحدة فقط حوالي 1600 cm^{-1} . أما اذا كانت الرابطة المزدوجة في حالة ترافق مع مجموعة كربونيل فإن حدة امتصاصه تزداد قليلا بسبب كون هذه المجموعة تمتاز بقطبية ثنائية قوية .



تأثيرات حجم الحلقة Ring Size Effects

يمتاز تواتر الامتصاص للروابط المزدوجة الداخلية (endo) في المركبات الحلقية بكونه شديد التأثير بحجم الحلقة . وكما يظهر (الشكل ١٠) فإن تواتر الامتصاص يتناقص بتناقص الزاوية الداخلية حتى تصل الى حدها الأدنى وهو 90° في مركب حلقي البوتن . ويزداد التواتر مرة ثانية لمركب حلقي البروبن عندما تنقص الزاوية الى 60° . ان الزيادة غير المتوقعة الاولى في التواتر تحدث لان اهتزاز $C=C$ في حلقي البروبن يرتبط بشدة مع اهتزاز الرابطة البسيطة $C-C$. وعندما تكون روابط $C-C$ المتصلة بوضع عمودي لمحور $C=C$ ، كما في مركب حلقي البوتن ، فإن شكل اهتزازها يكون متعامدا مع الرابطة $C=C$

2000 1667 cm^{-1}

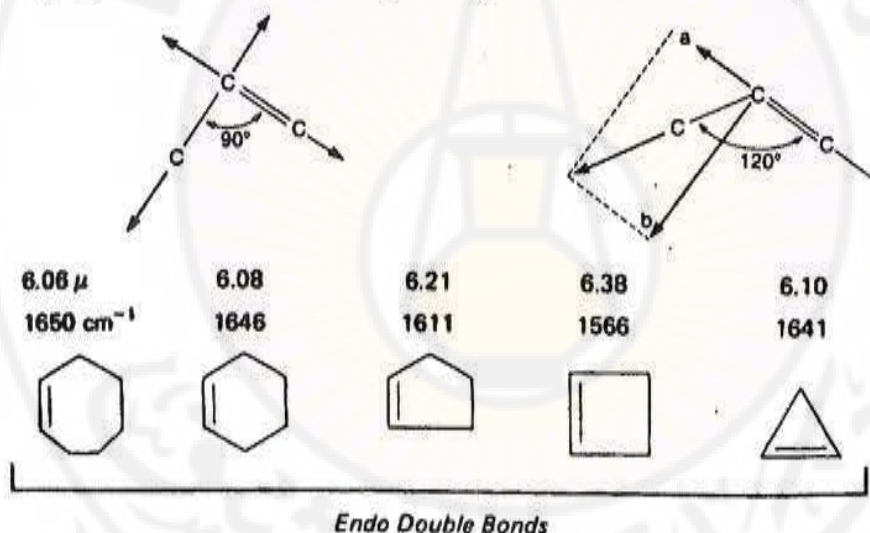


The 2000 to 1667 cm^{-1} (5 to 6 μ)
Region for Substituted Benzenoid
Compounds

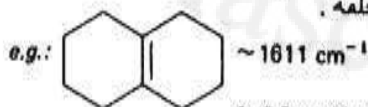
الشكل - ١٣

(أي على محور آخر) ولا يزدوج معه • أما إذا كانت الزاوية أكبر من 90° (وتساوي 120° في المثال المذكور أدناه) فإن اهتزاز الامتطاط للرابطة الأحادية C-C يمكن أن يتحلل إلى مركبتين، أحدهما متماكن (مثل نفس المكان) مع اتجاه الامتطاط C=C • ويظهر الشكل العنصرين a و b لمتجه vector الامتطاط لـ C-C • وبما أن العنصر a يقع في نفس خط متجه الامتطاط لـ C=C ، فإن رابطتي C-C و C=C متزاوجان ، مما يؤدي إلى تواتر امتصاص أعلى • ويمكن القول أن مركب حلقي البروبن والذي يحتوي على زاوية أقل من 90° يظهر نفس النموذج •

وتسبب الروابط المزدوجة الخارجية (exo) زيادة في تواتر الامتصاص مع نقصان حجم الحلقة ، كما يظهر هذا في الشكل ١١ • وقد ضمنا اللين في هذا



الاجهاد يسبب انتقال القمة إلى اليمين •
 إلا أن حلقي البروبن يشذ عن هذه القاعدة •
 عندما يكون الرابطة المزدوجة الداخلية endo مدموجة مع الحلقة ،
 فإن الامتصاص ينتقل إلى اليمين مسافة مكافئة للتغير الذي كان
 يمكن حصوله فيما إذا تم حذف كربون واحد من الحلقة .



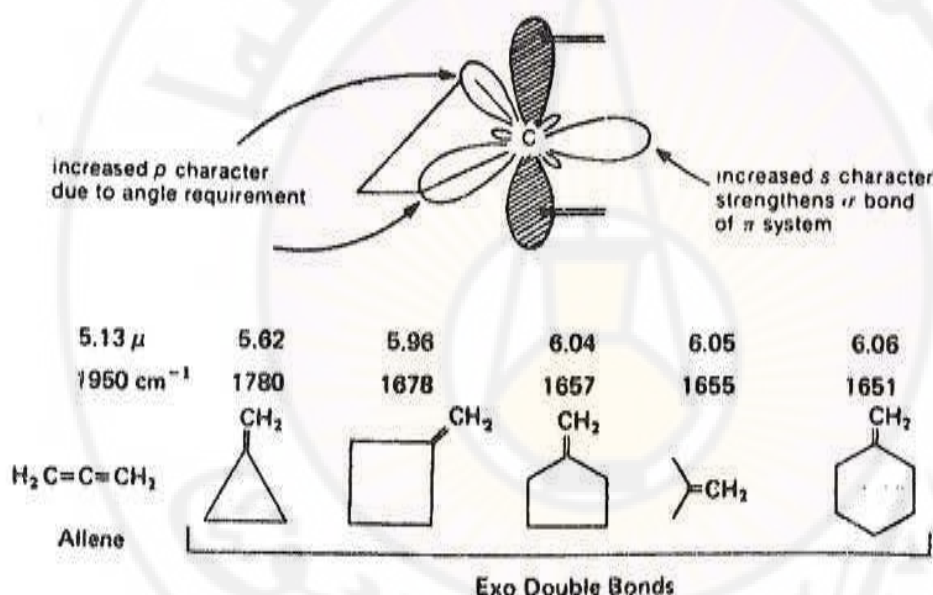
الشكل ١٠-

C=C Stretching Vibrations in Endocyclic Systems

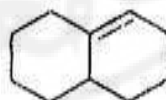
الشكل وذلك لانه أقصى مثال لامتنعاص الرابطة المزدوجة الخارجية • هذا وتحتاج الحلقات الاقل حجما الى استخدام أكثر لنوعية p في تشكيل الروابط $C-C$ وذلك لتفي حاجة الزوايا الصغيرة . تذكر التدرج التالي :

$$sp = 180^\circ, sp^2 = 120^\circ, sp^3 = 109^\circ, sp^{>3} = <109^\circ$$

ويؤدي هذا الى الزياح الصفة p من الرابطة سيكما للرابطة المزدوجة ، وفي الوقت ذاته الى اعطائها صفة s أكثر ، وهذا ما يسبب تقوية وتصلب الرابطة المزدوجة ، ومن ثم ازدياد ثابت القوة K مع زيادة ايضا في تواتر الامتنعاص •



- (a) Strain moves the peak to the left
(b) Ring fusion moves the absorption to the left



C=C Stretching Vibrations in Exocyclic Systems

الشكل ١١ -

٢ - الحلقات العطرية (الاروماتية) AROMATIC RINGS

C-H = الامتطاط يكون دائما الى يسار 3000 cm^{-1} (3.33μ)

C-H = الانحناء خارج السطح (oop) out-of-plane في $900-690 \text{ cm}^{-1}$ ($11.1-14.5 \mu$)

ويمكن استخدام هذه المعصبات بسهولة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقات .

C=C تقع امتصاصات الامتطاط للحلقة غالبا بشكل ازواج ثنائية في 1600 cm^{-1} (6.25μ) و 1475 cm^{-1} (6.78μ)

المعصبات الاتحادية والتوافقية : تظهر ما بين 2000 and 1667 cm^{-1} (5 to 6μ) ويمكن استخدام هذه الامتصاصات الضعيفة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقة .

الامثلة : التولوين ، و اورثو - كلور التولوين ، وميتا التولويدين ، وبارا كلور التولوين ، والسستيرين .

اهمية اهتزازات الانحناء C-H في المركبات العطرية Bending Vibrations

تقع اهتزازات الانحناء في السطح ، بين 1300 and 1000 cm^{-1} (7.7 to 10.0μ) ، الا ان هذه المعصبات غالبا ما تكون عديدة الفائدة وذلك لتداخلها مع اهتزازات أخرى اكثر قوة منها وتقع في نفس المنطقة .

وتقع اهتزازات الانحناء خارج السطح ، بين 900 and 690 cm^{-1} (11.1 to 14.5μ) وهي أكثر أهمية وفائدة بكثير من المعصبات التي تقع في السطح . وتنشأ هذه الامتصاصات الشديدة الحدة من خلال التزاوج الشديد مع ذرات الهيدروجين المجاورة ، ويمكن الاستفادة منها في تعيين مواقع المجموعات والذرات على الحلقة العطرية . ان تعيين البنية بواسطة تلك الاهتزازات الانحنائية خارج السطح هي الأكثر مصداقية للمركبات العطرية الالكيلية وللجزيئات الخالية من بعض المجموعات القطبية . أما مركبات النترو العطرية ومشتقات الحموض الكربوكسيلية

العطرية (كالأسترات والاميدات ، الخ ..) فتؤدي في كثير من الاحيان الى تفسيرات غير صحيحة .

الحلقات وحيدة التبادل : Monosubstituted Rings

يؤدي هذا النمط من المركبات الى امتصاص شديد بالقرب من 690 cm^{-1} (14.5μ) . وفي حال خلو الطيف من هذه العصابة يمكن الحكم بأن المركب خال من حلقة أحادية التبادل . هذا وتظهر عادة عصابة ثانية قوية بالقرب من 750 cm^{-1} (13.3μ) وفي حال الحصول على الطيف باستخدام مذيب كربوني هالوجيني فان العصابة 690 cm^{-1} يمكن أن تختفي بواسطة امتصاص الامتصاص القوي لـ C-X . ويظهر هذا النموذج من الامتصاص ذي القمتين للحلقات أحادية التبادل في طيفي الستيرين والتولوين .

الحلقات ثنائية التبادل الأورثو : ortho-Disubstituted Rings

وتعطي عصابة قوية بالقرب من 750 cm^{-1} (13.3μ) . ويمكن ملاحظة هذا النموذج في طيف أورثو - كلور التولوين .

الحلقات ثنائية التبادل الميتا : meta-Disubstituted Rings

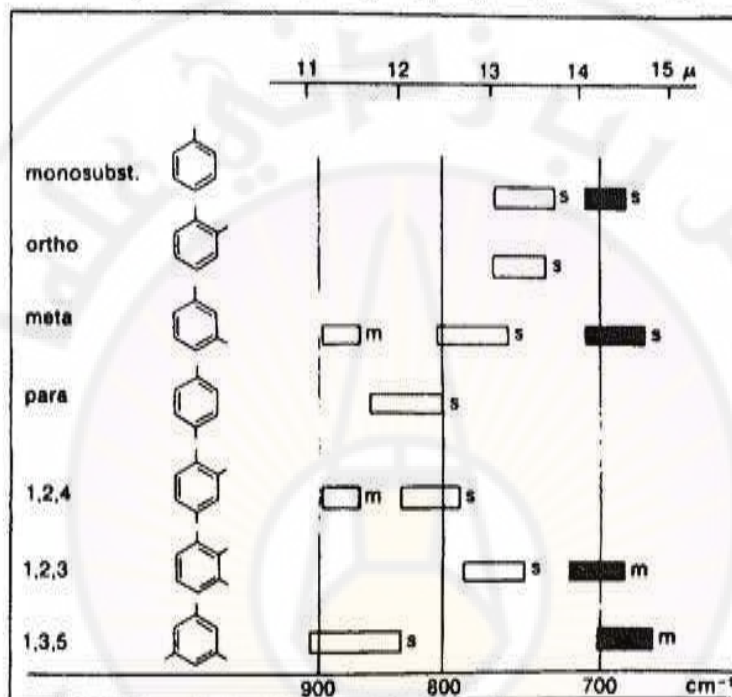
تعطي هذه المركبات عصابة قرب 690 cm^{-1} (14.5μ) بالإضافة الى أخرى قرب 780 cm^{-1} (12.8μ) . وفي كثير من الاحيان يمكن ملاحظة عصابة ثالثة ذات حدة متوسطة قرب 880 cm^{-1} (11.4μ) . (المثال : طيف ميتا - التولويدين) .

الحلقات ثنائية التبادل البارا : para-Disubstituted Rings

تبدى عصابة قوية في المنطقة ما بين $800 \text{ to } 850 \text{ cm}^{-1}$ ($12.5 \text{ to } 11.8 \mu$) (طيف بارا - كلور التولوين) .

ويبين الشكل ١٢ اهتزازات الانحناء خارج السطح لـ C-H لجميع أنماط

- التبادلات الميئة أعلاه وغيرها ، بالإضافة الى مجالات التواترات (طول الموجة) •
ويجب التنويه الى أن العصابات التي تظهر في 720 to 667 cm^{-1} (13.9 to 15.0 μ) انما تحدث بسبب اهتزازات الانحناء خارج السطح لـ C=C ، عوضا عن الانحناء خارج السطح لـ C-H (وهي الميئة في المربعات السوداء) •



The C-H Out-of-plane Bending Vibrations for Substituted Benzenoid Compounds

الشكل - ١٢

العصابات التراكية والتوافقية

توجد الكثير من الامتصاصات التراكية والامتصاصات التوافقية الضعيفة والتي تظهر بين 2000 and 1667 cm^{-1} (5 to 6 μ) • ويمكن استخدام الاشكال النسبية وعدد هذه القمم وذلك لمعرفة فيما اذا كانت الحلقة العطرية أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية التبادل • كما يمكن ايضا معرفة

المتراكبات الموضعية المختلفة ، ولما كانت الامتصاصات ضعيفة بطبيعتها لذا لا بد من تحري هذه العصابات باستخدام السوائل النقية أو المحاليل المركزة . وفي حال احتواء المركب على زمرة كربونيل عالية التواتر فإن هذا الامتصاص سيتداخل وينطوي العصابات التوافقية الضعيفة ، وهذا ما يحرمنا من الحصول على المعلومات المفيدة من تحليل هذه المنطقة (راجع الاشكال في الملحق) .

٣ - الاغوال والفينولات ALCOHOLS AND PHENOLS

O-H يبدي الامتطاط الحر ل O-H قمة حادة في $(2.74-2.78 \mu)$ $3650-3600 \text{ cm}^{-1}$ في حال عدم حدوث رابط هيدروجيني . وتلاحظ هذه العصابة فقط في المحاليل الممددة .

أما الامتطاط للهيدروجين المربوط O-H فيكون على شكل قمة عريضة تقع بشكل أكثر على اليمين في $(2.86-3.13 \mu)$ $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ وتتداخل أحيانا مع امتصاصات الامتطاط ل C-H . وتكون هذه العصابة ، عامة ، هي الوحيدة في السوائل النقية . أما المحلول المركز فيظهر العصابة الحرة وعصابة الهيدروجين المرتبط في آن واحد .

C-O يقع اهتزاز الامتطاط هذا عادة في المجال $(8-10 \mu)$ $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$ ويمكن الاستفادة من هذه العصابة لتحديد نوع الغول أولا كان أم ثانويا أم ثالثيا .

الامثلة : يوجد امتطاط O-H المرتبطة بالهيدروجين في نماذج السوائل النقية لكل من : الهكسانول -١ والبتانول -٢ . أما محلول النافثول -٢ فيظهر في آن واحد الامتطاط الحر والهيدروجين المرتبط ل O-H .

اهمية اهتزازات الامتطاط ل O-H Stretching Vibrations

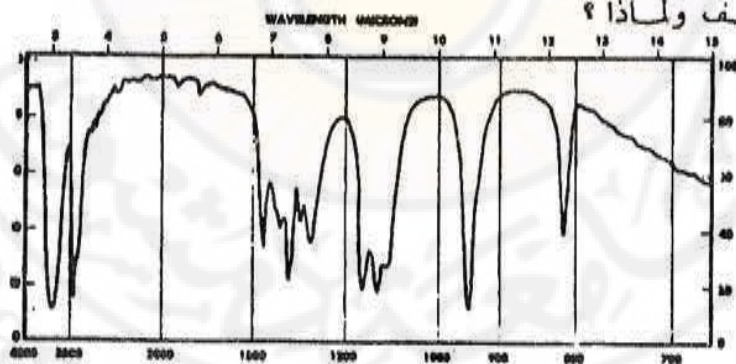
عند تحليل الاغوال أو الفينولات على شكل رقائق من السوائل النقية ، كما هي العادة ، نحصل على اهتزاز امتطاط عريض ل (OH) من السوالي

(2.86 to 3.13μ) 3500 to 3200 cm^{-1} وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية ما بين الجزيئية intermolecular . ويمكن ملاحظة هذه العصابة في طيف الهكسانول-1 والبتانول -2 . وعند تمديد الغول برباعي كلورالكربون تظهر عصابة امتطاط حادة وحررة في حوالي (2.78μ) 3600 cm^{-1} وذلك الى يسار العصابة العريضة ، كما يظهر ذلك في طيف النافثول -2 . واذا ما تم تمديد المحلول مجددا فان عصابة الهيدروجين العائدة للارتباط بين الجزيئي intermolecular تتناقص كثيرا، ويبقى كعصابة رئيسية امتصاص التمدد الحر ل O-H .

يؤدي الارتباط الهيدروجيني ما بين الجزيئي Intermolecular الى اضعاف الرابطة O-H ، وبذا تنتقل العصابة الى تواتر أدنى (أي طاقة أدنى) .

المثال - 1

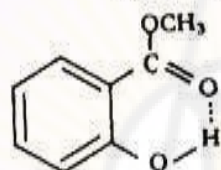
دل التحليل العنصري والكمي لمركب عضوي مجهول على الصيغة $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. ما هي الوظائف المتوقعة لهذا المركب ؟ اكتب جميع الصيغ المتوقعة لهذا المركب . اذا علمت أن طيف ما تحت الاحمر للمركب المجهول هو الطيف التالي فهل يمكنك تحديد الصيغة المنشورة لهذا مركب انطلاقا من هذا الطيف ولماذا ؟



هذا يستخدم موقع عصابة الامتطاط الحر ل O-H في تحديد كون الغول اوليا ام ثانويا ام ثالثيا . نذكر على سبيل المثال بأن امتطاط O-H الحر يقع حوالي

$3640, 3630, 3620, 3610 \text{ cm}^{-1}$ للاغوال الاولى ، الثانوية ، والثالثية والفينولات على التوالي . ولا يمكن تحليل هذه الامتصاصات الا عند توسيع منطقة O-H ومعايرتها بدقة كبيرة . أما في الظروف المخبرية الاعتيادية فلا توجد فائدة من هذه الفوارق الدقيقة .

ويؤدي وجود روابط الهيدروجين الداخلية Intramolecular ، كالتى توجد في الفينولات التى تحتوي على مجموعة كربونيل في موقع الاورثو ، الى انزياح عصابة O-H العريضة الى اليمين . نذكر على سبيل المثال بأن عصابة O-H تتركز في (3.13μ) 3200 cm^{-1} في الطيف الواضح لساليسيلات المثل ، بينما تتركز عصابة O-H للفينولات الاعتيادية في (3.0μ) 3330 cm^{-1} . هذا ولا تغير هذه العصابة موقعها بشكل ملحوظ حتى عند التمديد العالي ، وذلك لان الرابط الهيدروجيني الداخلي لا يتأثر بتغير التركيز .



Methyl Salicylate

وعلى الرغم من أن الفينولات تحتوي في أغلب الاحيان على عصابات O-H أكثر عرضا من تلك للاغوال ، الا انه توجد صعوبة في تحديد بنائها اعتمادا على هذا الامتصاص . ولا بد من استعمال منطقة $\text{C}=\text{C}$ العطرية (الاروماتية) واهتزاز الامتطاط الـ $\text{C}-\text{O}$ لتثبيت البنية الفينولية (أنظر أدناه) . ويمكن القول أيضا بأن اهتزاز الامتطاط لـ O-H في الحموض الكربوكسيلية أيضا ضمن هذه المنطقة . الا انه يمكن تمييزها بسهولة عن الاغوال والفينولات بوجود عصابة شديدة العرض تمتد من $(2.94 \text{ to } 4.17 \mu)$ $3400 \text{ to } 2400 \text{ cm}^{-1}$ وبوجود امتصاص الكربونيل أيضا .

اهتزازات امتطاط C-O Stretching Vibrations

يمكن ملاحظة اهتزازات الامتطاط القوي للرابطة الاحادية : $\text{C}-\text{O}$ في

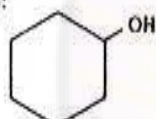
المنطقة من $(8.0 \text{ to } 10.0 \mu)$ $1250 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ • ونظرا لتزاوج امتصاصات C-O مع اهتزازات الامتطاط المجاورة لـ C-C لذا يمكن استخدام موقع العصابة لتحديد بنى الاغوال اولية كانت أم ثانوية أم ثالثة ، كما يمكن تحديد وجود عدم وجود مركب فينولي • ويبين الجدول -٤ عصابات الامتصاص المتوقعة لاهتزازات الامتطاط لـ C-O في الاغوال والفينولات • وقد أضيفت قيم الامتطاط لـ OH وذلك للمقارنة •

The C-O and O-H Stretching Vibrations in Alcohols and Phenols

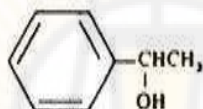
Compound	C-O Stretch, cm^{-1} (μ)	O-H Stretch, cm^{-1} (μ)
Phenols	D E C R E A S E ↓ 1220 (8.20) 1150 (8.70) 1100 (9.09) 1050 (9.52)	I N C R E A S E ↓ 3610 (2.77) 3620 (2.76) 3630 (2.755) 3640 (2.75)
3° Alcohols (saturated)		
2° Alcohols (saturated)		
1° Alcohols (saturated)		

Unsaturation on adjacent carbons or a cyclic structure lowers the frequency of C-O absorption

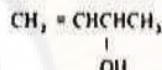
2° examples:



$1100 \rightarrow 1070 \text{ cm}^{-1}$

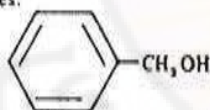


$1100 \rightarrow 1070 \text{ cm}^{-1}$



$1100 \rightarrow 1060 \text{ cm}^{-1}$

1° examples:



$1050 \rightarrow 1017 \text{ cm}^{-1}$



$1050 \rightarrow 1030 \text{ cm}^{-1}$

الجدول -٤

يلاحظ للغول الاولي الهكسانول -١ امتصاص عند 1055 cm^{-1} ، بينما الميوثانول -٢ (وهو غول ثانوي) امتصاص C-O عند 1105 cm^{-1} • ولذا فاز الغولين عصابتين لـ C-O بالقرب من القيتين المتوقعتين والمبينتين في الجدول -٤ • أما الفينولات فتعطي امتصاصا بالقرب من 1220 cm^{-1} وذلك بسبب ترافق

ذرة الاكسجين مع الحلقة والذي يدفع العصابة الى طاقة أعلى (أي أكثر شبها للرابطة المزدوجة) • وبالإضافة لهذه العصابة يوجد عامة امتصاص انحناء في السطح ل O-H في حوالي (7.35μ) 1360 cm^{-1} • وتوجد هذه العصابة الأخيرة أيضا في الاغوال عند تحليلها كنماذج سائلة نقية • وتتداخل هذه العصابة ، عادة ، مع اهتزاز الانحناء ل C-H في مجموعة الميثيل عند (7.27μ) 1375 cm^{-1} .

ويجب التنبيه الى أن الاعداد المعطاة في الجدول — ٤ يجب اعتبارها كقيم أساسية ، إذ أن هذه الامتصاصات ل C-O تنتقل الى تواترات أدنى عند وجود عدم اشباع على ذرات الكربون المجاورة ، او عند ارتباط OH بالحلقة • ويمكن ملاحظة اختلاف يبلغ $30 \text{ to } 40 \text{ cm}^{-1}$ من القيم الأساسية في كثير من الاحيان ، كما يلاحظ هذا في بعض الامثلة المنتقاة في الجدول — ٤ •

٤ - الايتيرات ETHERS

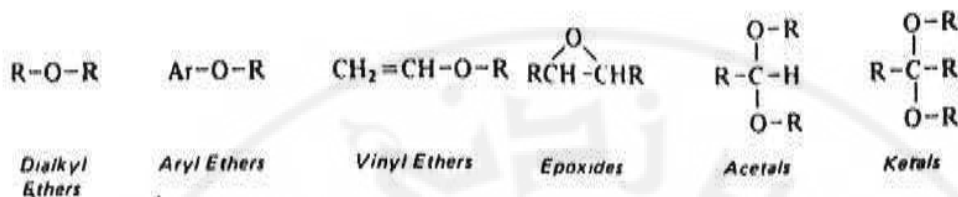
C-O ان من أهم العصابات تلك التي تعود للامتطاط $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ $(7.7-10.0 \mu)$ • ولا بد من غياب $\text{C}=\text{O}$ و O-H وذلك للتأكد من أن الامتطاط لا يعود الى وجود الغول أو الاستر • تعطي ايتيرات القليل والفينيل عصبتين قويتين في كل من طرفي هذه المنطقة • الايتيرات الالفاتية تعطي عصابة قوية الى يمين هذه المنطقة •

الامثلة : ايتير البوتيل والانيسول •

اهمية العصابات المميزة للايتيرات

تعطي الايتيرات والمركبات المشابهة كالاويوكسيدات والاسيتالات والكيثالات امتصاصات امتطاط في المنطقة C-O-C $1300 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ $(7.7 \text{ to } 10.0 \mu)$ • وبما أن الاغوال تعطي أيضا امتصاصات قوية في هذه المنطقة فلا بد من حذف هذه الاحتمالات وذلك بالتأكد من غياب عصابات في منطقة امتطاط O-H ومنطقة امتطاط $\text{C}=\text{O}$ على

التوالي • ومن المعلوم أن الاثيرات أكثر شيوعا من الايوكسيدات والاسيتالات والكيتالات •



الاثيرات ثنائية الالكيل

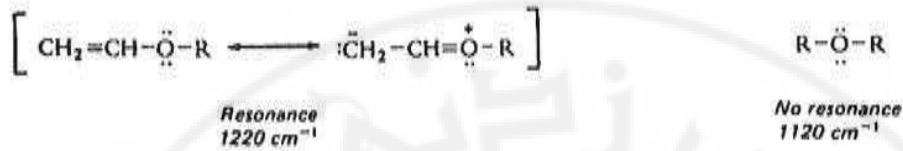
يؤدي اهتزاز الامتطاط لـ $C-O-C$ غير المتناظرة الى امتصاص قوي وحيد في حوالي (8.93μ) 1120 cm^{-1} ، كما يظهر هذا في طيف اثير ثنائي البوتيل • وتكون عصابة الامتطاط المتناظرة عادة ضعيفة جدا • كما يقع امتصاص $C-O-C$ غير المتناظر أيضا في حوالي (8.93μ) 1120 cm^{-1} بالنسبة للحلقة السداسية التي تحتوي على ذرة اكسجين •

الاثيرات العطرية (الاريلية) والفينيلية

تعطي اثيرات الاريل الكيل عصبتين أولهما امتطاط $C-O-C$ غير متناظر في حوالي (8.0μ) 1250 cm^{-1} ، وثانيهما امتطاط متناظر حوالي (9.6μ) 1040 cm^{-1} ، كما يظهر هذا في طيف الانيسول • وتعطي أيضا اثيرات الالكيل فينيل عصبتين ، تعود أولاهما الى اهتزاز الامتطاط غير المتناظر في حوالي (8.2μ) 1220 cm^{-1} ، والثانية تعود الى الامتطاط المتناظر في حوالي (9.6μ) 1040 cm^{-1} .

ويمكن تفسير انتقال تواتر الامتطاط غير النظامي لقيمة أعلى من تلك الاثيرات ثنائية الالكيل بواسطة الطنين • نذكر على سبيل المثال أن عصابة $C-O$ في اثيرات الالكيل فينيل تنتقل الى تواتر أعلى (1220 cm^{-1}) بسبب الاقتراب من طبيعة الرابطة المزدوجة التي تجعل الرابطة أكثر قوة • لاحظ أن الاثير ثنائي الالكيل يعطي امتصاصا في 1120 cm^{-1} • وبالإضافة لما سبق فإن الطنين يقوي

الصفة القطبية للرابطة المزدوجة $C=C$ مما يسبب زيادة حدة العصابة التي تقع بالقرب من 1640 cm^{-1} (6.1μ) بالمقارنة مع الامتصاص الطبيعي لـ $C=C$



الايوكسيدات

تعطي هذه المركبات ذات الحلقات الصغيرة عامة ثلاث عصابات ، الاولى اهتزاز امتطاط متوسط الحدة ومتناظر في حوالي 1250 cm^{-1} (8.0μ) والثاني عصابة متوسطة الحدة ومتناظرة ما بين $950\text{ and }815\text{ cm}^{-1}$ ($10.5\text{ to }12.3\mu$) ، والثالث عصابة قوية ما بين $850\text{ and }750\text{ cm}^{-1}$ ($11.8\text{ to }13.3\mu$)

الاستيالات والكيثالات

تعطي الجزيئات عامة التي تحتوي على روابط كيثال أو استيال أربع أو خمس عصابات قوية متتالية في المنطقة $1200\text{ to }1020\text{ cm}^{-1}$ ($8.33\text{ to }9.80\mu$) وفي أغلب الاحيان لا يتم تحليل هذه العصابات .

هـ - المركبات الكربونيلية CARBONYL COMPOUNDS

توجد زمرة الكربونيل في الالدهيدات والكيثونات والحموض والاسترات والاميدات وكلوريدات الحموض والانهدريدات (بلامئات الحموض) . تمتص هذه الزمرة بقوة في المنطقة $1850\text{ to }1650\text{ cm}^{-1}$ ($5.41\text{ to }6.06\mu$) وذلك بسبب التبدل الكبير في عزم ثنائي قطبها . ونظرا لان تواتر امتطاط $C=O$ شديد الحساسية للذرات التي تتصل بها فان الزمر المعروفة المذكورة اعلاه تمتص في قيم

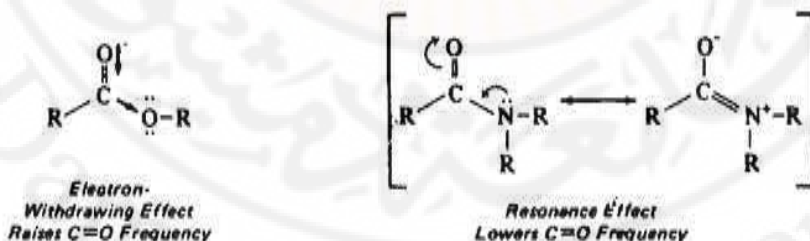
مميزة • ويحتوي الشكل -١٣ على القيم الأساسية لاهتزاز الامتطاط $C=O$ للزمر الوظيفية المختلفة • ويؤخذ عادة تواتر $C=O$ في الكيتون (وهي توجد في منتصف المنطقة تقريبا) كمرجع لمقارنة القيم المختلفة •

5.52 1810	5.56 1800	5.68 1760	5.76 1735	5.80 1725	5.83 1715	5.85 1710	5.92 μ 1690 cm^{-1}
ACID CHLORIDE		ESTER		KETONE		AMIDE	
ANHYDRIDE (Band 1)		ANHYDRIDE (Band 2)		ALDEHYDE		CARBOXYLIC ACID	

Normal Base Values for the $C=O$ Stretching Vibrations for Carbonyl Groups

الشكل -١٣

ويمكن تفسير مجال القيم المذكورة في الشكل -١٣ بواسطة تأثيرات السحب الالكتروني (التأثير التحريضي) ، والتأثيرات الطينية ، والربط الهيدروجيني • هذا ويعمل التأثيران الاوليان بشكل معاكس في التأثير على تواتر الامتطاط لـ $C=O$ • فمن الناحية الاولى يمكن لعنصر كهرجاذب من سحب الالكترونات التي تقع بين ذرتي الكربون والاكسجين بحيث تصبح الرابطة $C=O$ أكثر قوة بقليل ، مما يؤدي الى ارتفاع امتصاص التواتر (طاقة أعلى) • أما من الناحية الثانية يمكن لزوجين أحاديين من الالكترونات متصلين بذرة متغايرة ان يترافقا مع زمرة الكربونيل ، مما يؤدي الى جعل $C=O$ أكثر شبها بالرابطة

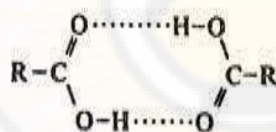


الاحادية مع نقصان في تواتر الامتصاص لـ $C=O$ • فمن المعروف أن الاكسجين هو أكثر كهربية من الآزوت وان التأثير الاول يطغى في الاستر ويرفع تواتر

$C=O$ الى قيمة أعلى من تلك للكيتون . أما في الاميد فإن التأثير الثاني هو الأهم لأن الآزوت يمتاز بكونه أقل كهربية من الأكسجين وأكثر ميلا للاستغناء عن الكترونه الأحادي ، مما يؤدي الى تواتر امتصاص أقل من ذلك للكيتون .

أما في كلوريدات الحموض فإن ذرة الهالوجين الشديدة الكهربية تقوي الرابطة $C=O$ بواسطة التأثير التحريضي وتزيح التواتر الى قيم أعلى حتى من تلك للاسترات . وتنزاح الانهدريدات (بلالماءات) بنفس الطريقة أيضا الى تواترات أعلى من تلك للاسترات بسبب وفرة ذرات الأكسجين الكهربية . وبالإضافة الى ما سبق فالانهدريدات تعطي عصابتي امتصاص بسبب اهتزازات الانحناء المتناظرة وغير المتناظرة .

ويوجد الحمض الكربوكسيلي بشكل أحادي الحد عندما يكون في محلول شديد التمديد ، وهو يمتص في حوالي 1760 cm^{-1} بسبب السحب الإلكتروني . أما في المحاليل المركزة أو على شكل سائل نقي أو في الحالة الصلبة فالحموض تميل الى تشكيل ثنائيات الحد من خلال الروابط الهيدروجينية ، مما يؤدي الى اضعاف الرابطة $C=O$ وتخفيض قيمة ثابت القوة ، وبالتالي فإن تواتر الكربونيل في الحموض المشبعة سينخفض الى حوالي 1710 cm^{-1}



تمتص الكيتونات عند تواتر أقل من ذلك للaldehيدات بسبب وجود المجموعة الألكيلية الإضافية في الكيتون . وهذه المجموعة الألكيلية الثانية هي مانحة للإلكترون (بالمقارنة مع H) ولذا تقوم بتقديم الإلكترونات للرابطة $C=O$ وهذا التحرير الإلكتروني يضعف الرابطة $C=O$ في الكيتون وبالتالي يخفض ثابت القوة وتواتر الامتصاص أيضا .



versus



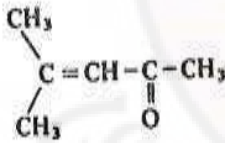
٢ - العوامل التي تؤثر على اهتزاز امتطاط $C=O$

- تأثير الترافق :

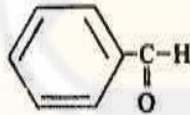
يؤدي وجود رابطة مزدوجة $C=C$ بالقرب من مجموعة كربونيل الى عدم تواضع أو تمركز الالكترونات π في مجموعة الكربونيل والرابطة المزدوجة .
ويؤدي هذا الترافق الى زيادة في طبيعة أحادية الرابطة $C=O$ ، وبالتالي يقلل ثابت القوة وأخيرا ينخفض تواتر امتصاص الكربونيل .



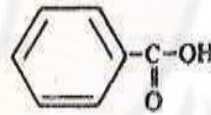
وبشكل عام ، فإن ادخال رابطة مزدوجة α ، β في مركب كربونيلي يؤدي الى خفض التواتر بحوالي 30 cm^{-1} من القيمة الرئيسية . ويحدث نفس الانخفاض عند ادخال مجموعة عطرية (أريلية) الى جوار مجموعة الكربونيل . هذا يؤدي الاستمرار في اضافة عدم الاشباع (٧,٥) الى الانزياح نحو التواتر الاقل ، ولكنه يبلغ فقط 15 cm^{-1} . ونذكر الامثلة التالية :



α,β -Unsaturated Ketone
 $1715 \rightarrow 1690\text{ cm}^{-1}$



Aryl Substituted Aldehyde
 $1725 \rightarrow 1700\text{ cm}^{-1}$



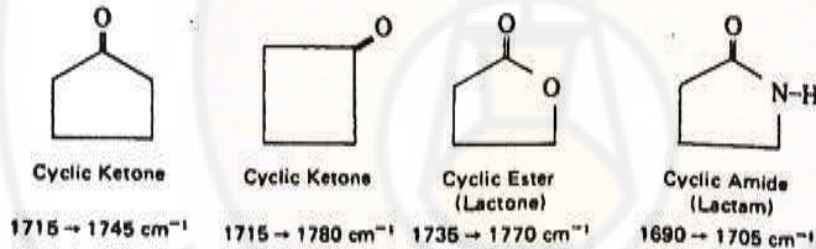
Aryl Substituted Acid
 $1710 \rightarrow 1680\text{ cm}^{-1}$

هذا ولا تتسجم الاميدات مع القاعدة السابقة اذ ان الترافق لا يضعف تواتر $C=O$. وان اضافة عدم اشباع في موقع الفأبيتا يؤدي الى زيادة التواتر بالنسبة للقيمة الاساسية الموجودة في الشكل ١٣ . ويعتقد بأن ادخال كربون sp^2 ينزع الكثافة الالكترونية من زمرة الكربونيل وتقوي الرابطة عوضاً عن التفاعل مع الهيدروجين ، كما وجدنا في أمثلة مركبات الكربونيل الاخرى .

ونظرا لان زمرة الاميد الام هي كثيرة الثبات أصلا فان ادخال عدم الاشباع $C=C$ لا يستطيع التغلب على هذا الطنين .

– تأثير حجم الحلقة :

تمتاز الحلقات السداسية التي تحتوي على زمر كربونيل بكونها عديمة الاجهاد وتمتص في حوالي نفس القيم تقريبا الموجودة في الشكل – ١٣ . ويؤدي تخفيض حجم الحلقة الى زيادة تواتر امتصاص $C=O$ للأسباب المعروفة (اهتزازات الامتطاط ، روابط مزدوجة خارج الحلقة) . وتؤدي جميع الزمر الوظيفية المذكورة في الشكل – ١٣ ، والتي يمكنها تشكيل حلقات ، الى زيادة تواتر الامتصاص بالإضافة الى زيادة اجهاد الحلقة . وقد تبلغ الزيادة في التواتر للكيتونات والامترات حوالي 30 cm^{-1} لكل ذرة كربون يجري نزعها من الحلقة السداسية غير المجهدة . واليك بعض الامثلة :

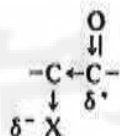


أما في الكيتونات فان الحلقات الاكثر حجما تحتوي على تواترات تتراوح من نفس قيمة حلقي الهكسانون تقريبا (1715 cm^{-1}) الى قيم أقل بقليل من 1715 cm^{-1} . نذكر على سبيل المثال حلقي الهبتانون الذي يمتص حوالي 1705 cm^{-1} .

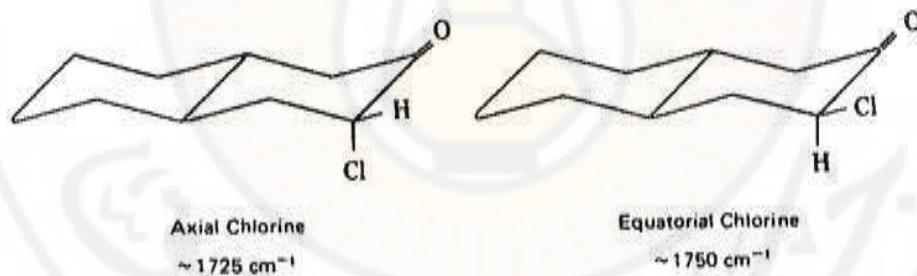
– تأثير التبادل في موقع الالفا :

عند دخول ذرة كلور الى ذرة الكربون المجاورة لزمرة كربونيل يحدث

انزياح في عصابة الكربونيل الى تواتر أعلى ، وذلك لان تأثير السحب الالكتروني ينزع الالكترونات من ذرة الكربون في $C=O$ • ويحدث تعويض لهذا بواسطة شد وتقصير الرابطة π مما يؤدي الى زيادة ثابت القوة وبالتالي الى زيادة تواتر الامتصاص • وهذا ما يحدث في جميع المركبات الكربونيلية •



وتظهر عصاباتان في الكيتونات بسبب دخول ذرة الكلور الى الكربون المجاور الكربونيل ، الاولى ناتجة عن الامتثال الذي يحتوي على ذرة الكلور بالقرب من مجموعة الكربونيل ، والثانية بسبب ذاك الذي تكون فيه ذرة الكلور بعيدة عن الزمرة • ويلاحظ في الامتثال الاول وعند وجود الكلور بالقرب من الكربونيل أن الكترونيات الاكسجين غير المرتبطة سيجري دفعها ، مما يؤدي الى رابطة قوية وتواتر امتصاص أعلى • ويمكن استخدام هذه المعلومة لتثبيت البنية في نظام حلقي صلب ، كالموجود في الامثلة التالية :



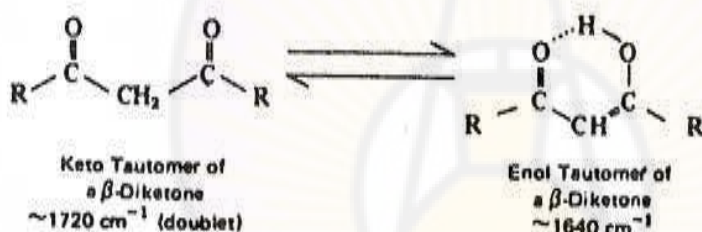
— تأثير الرابطة الهيدروجينية :

تؤدي الرابطة الهيدروجينية مع زمرة الكربونيل الى تطويل الرابطة $C=O$ مع تقليل ثابت قوة الامتصاص ، مما يؤدي الى انخفاض تواتر الامتصاص • وكشال عن هذا التأثير نذكر الانخفاض في تواتر $C=O$ في ثنائي الحامض

الكربوكسيلي والانخفاض أيضا في تواتر $C=O$ في الاستر لساليسيلات المثل
والذي يحدث بسبب الرابطة الهيدروجينية الداخلية .



ويظهر مركب بيتا - ثنائي الكيتون الاينولي مثالا أعظيا للرابطة
الهيدروجينية الداخلية ، اذ يظهر امتصاصات حادة وعريضة في القيم
(1640 cm^{-1} أو أقل . ويمتص الشكل التوتوميري الكيتوني في تواترات
أعلى ، بالقرب من امتصاص الكيتونات الاعيادية :



ب - الالدهيدات ALDEHYDES

$C=O$ الامتصاص في حوالي 1725 cm^{-1} ($5.80\text{ }\mu$) شيء طبيعي . ويؤدي الترافق
الى انزياح الامتصاص الى اليمين .

$C-H$ امتصاص : هيدروجين الالدهيد ($-CHO$) ، ويتألف من عصابات ضعيفة
في حوالي 2750 cm^{-1} ($3.65\text{ }\mu$) و 2850 cm^{-1} ($3.50\text{ }\mu$) . لاحظ
ان امتصاص $C-H$ في السلسلة الاكيلية لا تقترب عادة الى هذا
الحد الى اليمين .

الأمثلة : النونال والكروتون ألدهيد والبنزالدهيد .

يؤدي ترافق زمرة الكربونيل مع حلقة عطرية أو مع رابطة مزدوجة الفاليتا الى انزياح عصابة الامتطاط الطبيعية لـ $C=O$ الى اليمين . ويمكن ملاحظة هذا التأثير في الكروتونالدهيد الذي يحتوي على رابطة مزدوجة في موقع الفاليتا، وفي البنزالدهيد حيث ترتبط حلقة عطرية مباشرة مع زمرة الكربونيل . ويظهر طيف النونال تواتر الامتطاط الطبيعي للالدهيد في $(5.80 \mu) 1725 \text{ cm}^{-1}$. ونظرا لان مواقع الامتصاصات هذه لا تختلف كثيرا عن تلك للكيتونات ، فان الطالب قد لا يستطيع التمييز ما بين الالدهيدات والكيتونات استنادا الى هذا الشيء .

أما اهتزازات الامتطاط لـ $C-H$ في الالدهيدات حوالي $(3.65 \mu) 2750 \text{ cm}^{-1}$ و $(3.50 \mu) 2850$ فهي في غاية الاهمية اذ تمكننا من التمييز ما بين الكيتونات والالدهيدات . وقد تكون العصابة في $(3.65 \mu) 2750 \text{ cm}^{-1}$ هي الاكثر أهمية وذلك لانها تظهر في منطقة خالية من الامتصاصات الاخرى لـ $C-H$ (CH_3, CH_2) الخ (...) . وفي حال وجود هذه العصابة بالاضافة الى الامتصاص الطبيعي لـ $C=O$ يمكن الحكم بشكل أكيد على وجود زمرة وظيفية الدهيدية .

ويعود الامتصاص المتوسط الحدة في النونال عند $(6.85 \mu) 1460 \text{ cm}^{-1}$ الى اهتزاز الافحاء المقصي scissoring لمجموعة CH_2 المجاورة لزمرة الكربونيل . وتستص مجموعة المثيلين في كثير من الاحيان بشكل أكثر قوة عند ارتباطها مباشرة بزمرة كربونيل .

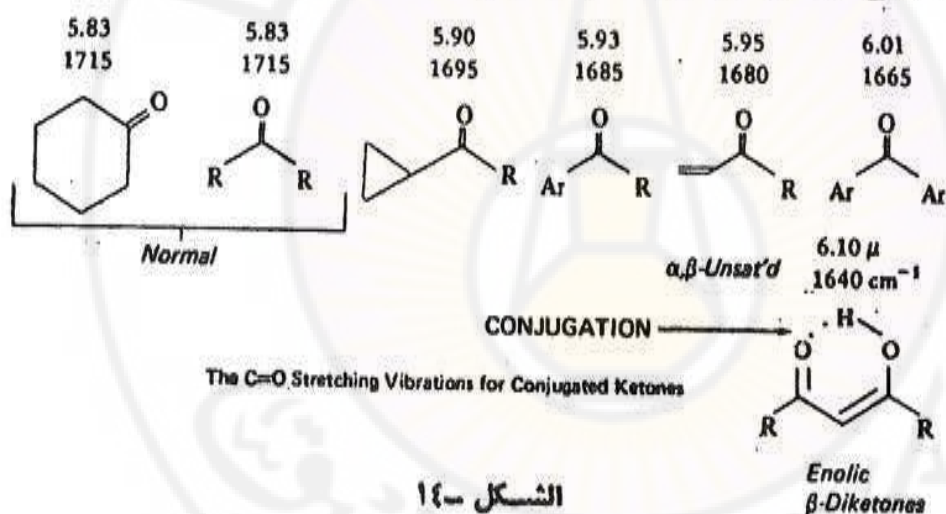
ج - الكيتونات KETONES

$C=O$ امتطاط في حوالي $(5.83 \mu) 1715 \text{ cm}^{-1}$ هو شيء طبيعي . ويزيح الترافق الامتصاص الى اليمين . أما الاجهاد الحلقي فيزيح الامتصاص الى اليسار في الكيتونات الحلقية .

الامثلة : ايزوبروبيل مثيل الكيتون والاسيتوفينون وحلقي البنزانون .

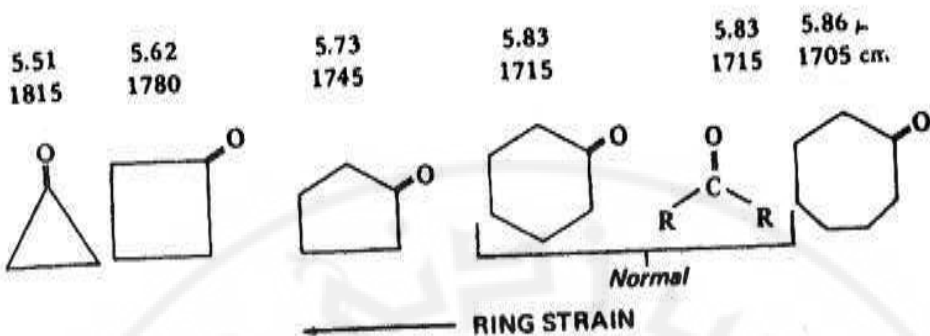
يؤدي ترافق زمرة الكربونيل مع حلقة عطرية أو مع رابط مزدوج الفاليتا الى انزياح عصابة الامتطاط الطبيعية لـ $C=O$ الى اليمين ، ويظهر هذا الانزياح في

أكسيد المزيل الذي يحتوي على عدم اشباع في موقع القابيتا ، كما يشاهد أيضا في الاستوفينون حيث ترتبط الحلقة العطرية مع زمرة الكربونيل . ويظهر تواتر الامتطاط الطبيعي للكتون في 1715 cm^{-1} (5.83μ) في طيف ايزو برويل مثيل الكيتون . وتظهر امتصاصات توافقية من عصابة C=O بقيمة تبلغ ضعف تواتر امتصاص C=O في المجال من $3500 \text{ to } 3350 \text{ cm}^{-1}$ ($2.86 \text{ to } 3.00 \mu$) والجدير بالذكر أن امتصاصات الامتطاط لـ O-H هي أكثر حدة . ويبين الشكل ١٤- بعض اهتزازات الامتطاط العادية لـ C=O ، والتي تظهر التأثير الواضح للترافق . كما يظهر هذا الشكل القيمة لثنائي الكيتون - البيتا الاينولي . ويعود الانزياح الواضح الى الرابط الهيدروجيني .



الشكل ١٤-

وتجد بعض قيم الامتصاصات لـ C=O في الكيتونات الحلقية في الشكل ١٥- . لاحظ بأن إجهاد الحلقة يزيح قيم الامتصاص الى اليسار . هذا ويظهر طيف حلقي البنثانون هذا الشيء . ويؤدي وجود ذرة كلور في موقع الالف لزمرة الكربونيل الى انزياح الامتصاص الى اليسار .



الشكل ١٥- The C=O Stretching Vibrations for Cyclic Ketones

ويحدث امتصاص متوسط الى قوي في المجال $1300 \text{ to } 1100 \text{ cm}^{-1}$ (7.7 to 9.1 μ) لاهتزازات الامتطاط المتزاوجة ولاهتزازات الانحناء المتزاوجة في مجموعة C-CO-C في الكيتونات . أما الكيتونات الالفاتية فتمتص الى يمين هذه المنطقة ($1220 \text{ to } 1100 \text{ cm}^{-1}$) ، كما يظهر هذا الامر في طيف ايزو برويل مثيل الكيتون حيث تظهر عصابة حوالي (1180 cm^{-1} (8.47 μ) . أما الكيتونات العطرية فتمتص الى يمين هذا المجال $1300 \text{ to } 1220 \text{ cm}^{-1}$. كما يتبين الشيء نفسه في طيف الاستوفينون حيث تظهر عصابة في حوالي (1260 cm^{-1} (7.94 μ) .

وتظهر عصابة متوسطة الحدة لمجموعة المثيل بجوار الكربونيل في حوالي 1370 cm^{-1} (7.30 μ) وذلك لاهتزاز الانحناء المتناظر . وتمتاز مجموعات المثيل هذه بأنها تمتص بحدة أقوى من مجموعات المثيل التي توجد في الهيدروكربونات .

د - الحموض الكربوكسيلية CARBOXYLIC ACIDS

O-H امتطاط كثير العرض عامة (رابطة H قوية) ($2.94 \text{ to } 4.17 \mu$)
 $3400 \text{ to } 2400 \text{ cm}^{-1}$. وكثيرا ما يتداخل مع امتصاصات C-H

C=O امتطاط عريض ($5.8 \text{ to } 5.9 \mu$) ($1730 \text{ to } 1700 \text{ cm}^{-1}$)
 الترافق يزيح الامتصاص الى اليمين .

C-O امتطاء في $(7.6 \text{ to } 8.3 \mu)$ $1320 \text{ to } 1210 \text{ cm}^{-1}$ ذو حدة متوسطة .

الامتلة : حمض الايزو بوتيريك وحمض البنزويك .

ان أهم سمة بارزة في طيف حمض كربوكسيلي هي الامتصاص الشديد للمرض ل O-H الذي يقع في المنطقة $(2.94 \text{ to } 4.17 \mu)$ $3400 \text{ to } 2400 \text{ cm}^{-1}$ ويعود وجود هذه المصابة الى الرابطة الهيدروجينية القوية التي توجد في ثنائي الحد . ويحجب هذا الامتصاص في كثير من الاحيان اهتزازات الامتطاء ل C-H التي تقع في هذه المنطقة . وتدل هذه المصابة العريضة المتأخرة من الرابطة الهيدروجينية بالاضافة الى الامتصاص الطبيعي ل C=O على وجود الحمض الكربوكسيلي بصورة أكيدة .

ان امتصاص الامتطاء الكربونيل الذي يقع في حوالي $1730 \text{ to } 1700 \text{ cm}^{-1}$ $(5.78 \text{ to } 5.88 \mu)$ للمركب ثنائي الحد يكون في أغلب الاحيان أكثر عرضا وحدة من ذلك الذي يوجد في الالدهيد أو الكيتون . وعند تمديد الحموض بصورة أقوى بواسطة مذيب ما فان امتصاص C=O يظهر $(5.68 \text{ to } 5.78 \mu)$ $1760 \text{ to } 1730 \text{ cm}^{-1}$ للمركب احادي الحد . أما من الناحية العملية فلا يشاهد احادي الحد عادة وذلك لانه من الاسهل الحصول على طيف السائل النقي . وفي هذه الحالة ، كما في قرص بروم البوتاسيوم ، فان الحمض يوجد على شكل ثنائي الحد . والجدير بالذكر أن بعض الحموض توجد على شكل ثنائي الحد حتى عند وجودها بمحاليل شديدة التمديد . ويزيح الترافق عادة عصاة الامتصاص الى اليمين (الى تواتر أقل) . كما يظهر هذا الشيء في طيف حمض البنزويك .

ان اهتزاز الامتطاء ل C-O في الحمض (ثنائي الحد) يظهر بالقرب من 1260 cm^{-1} (7.94μ) على شكل عصاة متوسطة الحدة . كما تظهر عصاة عريضة بسبب اهتزاز الانحناء خارج السطح للرابطة الهيدروجينية O-H في حوالي 930 cm^{-1} (10.75μ) وتكون هذه المصابة الاخيرة ضعيفة الى متوسطة الحدة .

هـ - الاسترات $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array} \right)$ ESTERS

$\text{C}=\text{O}$ امتطاط يقع حوالي 1735 cm^{-1} (5.76μ) في الاسترات الاعتيادية .

- الترافق في R يزيح الامتصاص الى اليمين .
- الترافق مع R' وفي O يزيح الامتصاص الى اليسار .
- الاجهاد الحلقي (اللاكتون) يزيح الامتصاص الى اليسار .

$\text{C}-\text{O}$ امتطاط ، عصابتان أو أكثر ، احدهما اقوى من الثانية ، في المجال من $1300 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($7.7 \text{ to } 10.0 \mu$)

الامثلة : اسيتات الفينيل وبوتيرات الاثيل ، وميتاكريلات المثيل وبنزوات المثيل ، وساليسيلات المثيل ، و γ - بوتيرولاكتون .

ان أهم صفتين مميزتين في طيف الاستر هما امتصاصا الامتطاط القويان لـ $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$. ومع أن بعض الاسترات المترافقة يمكن ظهورها في نفس منطقة الكيتونات ، الا انه يمكن حذف احتمال وجود الكيتونات وذلك بواسطة ملاحظة اهتزازات الامتطاط القوية والعريضة لـ $\text{C}-\text{O}$ التي تظهر في منطقة ($1300 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$) تكون فيها الامتصاصات الكيتونية أكثر ضعفا وعرضا . ويمكن على سبيل المثال مقارنة أطيف الكيتونات مع تلك للاسترات في المنطقة من $1300 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($7.7 \text{ to } 10.0 \mu$)

وتوجد في الاسترات ثلاث سمات مميزة بنيوية يمكنها تغيير موقع امتصاص $\text{C}=\text{O}$:

عدم اشباع الفا - بيتا أو تبادل عطري (أريل)

تنزاح اهتزازات الامتطاط لـ $\text{C}=\text{O}$ الى اليمين (تواترات أقل) وذلك بوجود عدم اشباع الفا-بيتا أو استبدال عطري . ويظهر طيفا ميتاكريلات المثيل وبنزوات المثيل انزياح امتصاص $\text{C}=\text{O}$ من الموقع الطبيعي للاسترات الاعتيادية الى اليمين . كما يحدث انزياح آخر الى اليمين عند وجود رابطة ميمر وحينية داخلية كما يظهر في طيف ساليسيلات المثيل . ولأنه من القراء أيضا أن في حالة الامتصاص

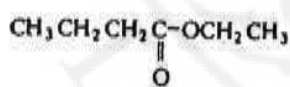
$C=C$ في (6.13μ) 1630 cm^{-1} في ميتاكريلات المثيل قد أصبحت أكثر حدة من تلك التي تحصل بسبب الرابط المزدوج غير المترافق (أعلى الشكل ١٦) .

الترافق مع اكسجين الاستر ذي الرابطين الاحاديين

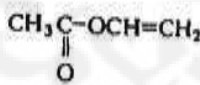
يؤدي الترابق مع الاكسجين الذي يرتبط برابطين أحاديين الى انزياح اهتزازات $C=O$ الى اليسار (تواتر أعلى) . ويبدو أن الترابق يعرقل احتمال حدوث الطنين مع زمرة الكربونيل ، مما يؤدي الى زيادة تواتر الامتصاص للعصاة $C=O$.



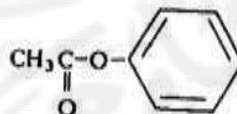
وفي طيف امسيات الثينيل تظهر عصاة $C=O$ عند (5.65μ) 1770 cm^{-1} وهذا ما يبين زيادة 35 cm^{-1} عن القيمة للاستر الاعتيادي . ويجب ملاحظة زيادة حدة امتصاص $C=C$ ، وهذا يشبه النمط الذي حصلنا عليه في اثيرات الثينيل . كما يؤدي ارتباط مجموعة عطرية مع ذرة الاكسجين الى نمط مشابه .



Ethyl Butyrate
 1735 cm^{-1}

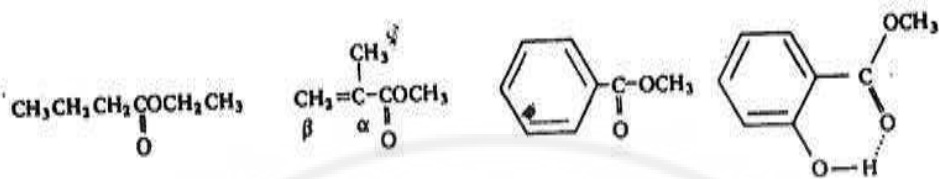


Vinyl Acetate
 1770 cm^{-1}



Phenyl Acetate
 1770 cm^{-1}

ويبين الشكل -١٦ التأثير العام الذي يسببه عدم الاشباع القاسية أو التبادل العطري أو الترابق مع الاكسجين على اهتزازات $C=O$.

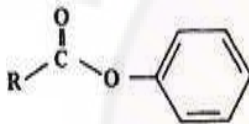
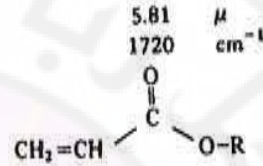
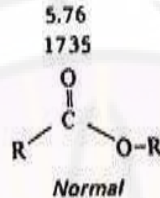
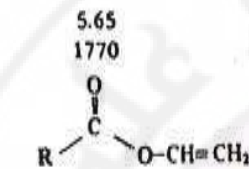


Ethyl Butyrate
1735 cm^{-1}

Methyl Methacrylate
1720 cm^{-1}

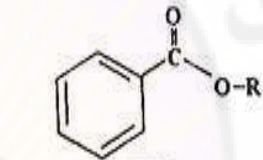
Methyl Benzoate
1720 cm^{-1}

Methyl Salicylate
1680 cm^{-1}



Conjugation
with Oxygen

الشكل ١٦



α, β or Aryl
Conjugation

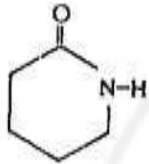
و - الاميدات AMIDES

C=O امتطاط في حوالي (6.0 to 6.1 μ) 1670 to 1640 cm^{-1}
 N-H امتطاط (للاميدات الاولى والثانوية) في 3500 and 3100 cm^{-1}
 (2.86 to 3.23 μ) في
 الاميدات الاولى تعطي عصابتين ($-\text{NH}_2$) في هذه المنطقة .

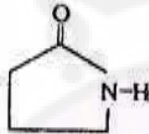
N-H انحناء في حوالي (6.10 to 6.45 μ) 1640 to 1550 cm^{-1}
 الامثلة : البنزاميد .

للاميدات الاولى والثانوية امتصاصات عريضة لـ C=O في المجال
 (6.0 to 6.1 μ) 1670 to 1640 cm^{-1} عند تحليلها في الطور الصلب (بواسطة قرص
 بروم البوتاسيوم) . أما في المحاليل الممددة جدا فان العصابة تظهر الى اليسار
 في حوالي (5.92 μ) 1690 cm^{-1} . وهذا التأثير شبيه بذلك الذي لاحظناه للحموض

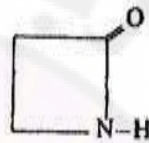
الكربوكسيلية ، حيث تضعف الرابطة الهيدروجينية التواتر في الطور الصلب أو في المحاليل شديدة التركيز . أما الاميدات الثالئية والنسي لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية فامتصاصاتها لـ $C=O$ لا تتأثر بالحالة الصلبة ولذا تمتص في نفس المجال الذي بيناه سابقا . أما الاميدات الحلقية (اللاكتامات) فتعطي الزيادة المتوقعة في التواتر مع انخفاض حجم (قد) الحلقة .



$\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$
(6.02 μ)



$\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$
(5.87 μ)



$\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$
(5.73 μ)

وتظهر عصابات امتطاط متوسطة الحدة في حوالي 3350 cm^{-1} (2.99 μ) و 3150 cm^{-1} (3.17 μ) للاميد الاولي في الحالة الصلبة (باستخدام قرص بروم البوتاسيوم) . يلاحظ في طيف البنزاميد عصبان عند 3350 و 3150 cm^{-1} بسبب الاهتزاز النظامي وغير النظامي ، على التوالي . أما الاميدات الثانوية (في حال التمديد الشديد) واللاكتامات فتعطي عصابة واحدة في المنطقة $3500 \text{ to } 3100 \text{ cm}^{-1}$ (2.86 to 3.23 μ) . ومن الناحية الاخرى فان الاميدات الثانوية تعطي في الحالة الصلبة طيف امتصاص شديد التعقيد .

وتعطي الاميدات الاولية والثانوية عصابات متوسطة الحدة الى يمين $(1640 \text{ to } 1550 \text{ cm}^{-1})$ امتصاص $C=O$ ، وذلك بسبب اهتزاز الانحاء لـ $N-H$. ومن المؤسف أن اهتزاز الانحاء $N-H$ كثيرا ما يتداخل مع امتصاص $C=O$ وأخيرا نذكر ان اهتزاز الامطاط لـ $C-N$ يقع في حوالي 1400 cm^{-1} (7.14 μ) بالنسبة للاميدات الاولية .

٦ - الامينات AMINES

N-H امتطاط يقع في المجال $(2.86 \text{ to } 3.03 \mu)$ $3500 \text{ to } 3300 \text{ cm}^{-1}$ • وتوجد للامينات الاولى عصبان • أما الامينات الثانوية فلها عصابة واحدة . وتمتاز عصابة الامينات الثانوية الالفاتية بكونها ضعيفة جدا الى حد التلاشي ، أما الامينات الثانوية العطرية فلها عصابة أقوى • ولا يوجد للامينات الثالثة امتطاط N-H •

انحناء في الامينات الاولى يسبب عصابة عريضة تظهر في المجال $(6.1 \text{ to } 6.4 \mu)$ $1640 \text{ to } 1560 \text{ cm}^{-1}$ • أما الامينات الثانوية فتمتص بالقرب من (6.67μ) 1500 cm^{-1} .

N-H انحناء خارج السطح في المجال (12.5μ) 800 cm^{-1} .

الامثلة : البوتيل أمين وثنائي بوتيل الامين وثلاثي بوتيل الامين ، و N - مثيل الاتيلين وميثيل التولويدين •

تقع اهتزازات الامتطاط ل N-H في المجال $(2.86 \text{ to } 3.03 \mu)$ $3500 \text{ to } 3300 \text{ cm}^{-1}$ وتكون عصابات N-H للمركبات السائلة النقية أكثر ضعفا وحدة من عصابات O-H • ويمكن في بعض الاحيان تمييز الامينات عن الاغوال اعتمادا على هذه المعلومة • وتعطي الامينات الاولى (عند تحليلها كسوائل نقية - أي وجود روابط هيدروجينية) عصبانين في $(2.94 \text{ and } 3.03 \mu)$ $3400 \text{ and } 3300 \text{ cm}^{-1}$.

ويسود تواتر العصابة الاعلى في الزوجين الى الاهتزاز غير المتناظر بينما يعود تواتر العصابة الادنى الى الاهتزاز المتناظر • وينزاح كل من اهتزازي الامتطاط الحر ل N-H الى تواترين أعلى ، وذلك في المحلول الممدد • ويمكن أن يدل امتصاص ضئيل عند حوالي (3.13μ) 3200 cm^{-1} على توافق لاهتزاز الانحناء ل N-H (حوالي 1600 cm^{-1}) •

وتعطي الامينات الثانوية (في حال تحليلها كسوائل نقية) عصابة واحدة في منطقة الامتطاط ل N-H • وتكون هذه العصابة في الامينات الالفاتية الثانوية

ضعيفة الى حد الثلاثي • ومن جهة أخرى فان الامين العطري النابوي يعطي عصابة أكثر قوة نوعا ما • أما الامينات الثالثية فلا تمتص في هذه المنطقة •

ويظهر شكل الانحناء المقصي N-H (scissoring) كمعصابة عريضة متوسطة الى قوية الحدة في المجال $(6.1 \text{ to } 6.4 \mu)$ $1640 \text{ to } 1560 \text{ cm}^{-1}$ وذلك بالنسبة للامينات الاولى • أما في الامينات العطرية الثانوية فان اهتزاز الانحناء يكون شديد الضعف بحيث لا يمكن ملاحظته في أغلب الاحيان • كما ان اهتزازات N-H في المركبات العطرية تتداخل مع امتصاصات C=C للحلقة العطرية ، والتي تظهر أيضا في هذه المنطقة • هذا ويظهر أيضا اهتزاز انحناء خارج السطح ل N-H على شكل عصابة عريضة بالقرب من 800 cm^{-1} (12.5μ) وذلك بالنسبة للامينات الاولى والثانوية • وتظهر هذه العصابات في أطيف المركبات عندما تكون في الحالة السائلة النقية ، كما انه يمكن مشاهدتها بسهولة كبيرة في الامينات الليفاتية •

ويقع امتصاص الامتطاط ل C-N في المنطقة ما بين $1350 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ $(7.4 \text{ to } 10.0 \mu)$ على شكل عصابة متوسطة الى شديدة القوة ، وذلك بالنسبة لجميع الامينات • هذا وتمتص الامينات الليفاتية ما بين $1250 \text{ to } 1000 \text{ cm}^{-1}$ $(8.0 \text{ to } 10.0 \mu)$ بينما تمتص الامينات العطرية ما بين $1350 \text{ to } 1250 \text{ cm}^{-1}$ $(7.4 \text{ to } 8.0 \mu)$ • ويقع امتصاص C-N في تواتر أعلى في الامينات العطرية وذلك لان الطين يقوي صفة الرابط المزدوج ما بين الحلقة وذرة الآزوت المتصلة بها •

المثال

— كيف يمكن الاستعانة بمطيافية ما تحت الاحمر في تقرير البنية الصحيحة للصيغة R_2O_2PH ؟



الفصل الثامن

تطبيقات مطيافية الكتلة

١- المدخل

يعد التحليل الطيفي الكتلي من أهم الطرق التقنية الفيزيائية المتوفرة لخدمة الكيمياء والكيميائيين ، لا بل هو من أروعها وأكثرها دقة وقدرة وفائدة ، فهو لم يترك في الآونة الأخيرة أي متغصنة إلا وتنطج لحلها ، وقد استطاع أن يشق طريقه بجدارة مقدما الوفرة من المعلومات ، ومجالا واسعا للتطبيق . ولقد قام ولا يزال يقوم بحل مشاكل تعيين الكتلة الجزيئية للمواد المجهولة ، وتحديد هوية وبنى المركبات الكيميائية ، وتحليل المزائج وبتعيين الشوائب ، وبدراسة التفاعلات ، ولا تخفى على أحد فضائله في الكشف عن النظائر وتحديد مقاديرها وفصلها والحصول عليها بالحالة الصرفة (النقية) . ولم يترك التحليل الطيفي الكتلي مجالاً علمياً إلا وولج به ، سواء أكان هذا المجال أساسياً أم تطبيقياً أم بيئياً ، فقد تناول البحوث الكيماوية البحتة والحيوية والجيولوجية ودخل الى المصافي النفطية . لقد حل بعض مشاكل الصيدلة والطب والتلوث . ومن أكثر مميزات مطيافية الكتلة أهمية الصغر المتناهي لكميات العينة الضرورية لاجراء القياس ، فبلورة صغيرة من العينة الصلبة أو قطيرة من العينة السائلة تكفي لاجراء التحليل . ولولا أن أجهزته مرتفعة الثمن لشاع استخدامه في حل كل ما يعرض من مشاكل .

من المعروف أن أهمية مطيافية الكتلة ومبداها قد عرّفا في نهاية القرن

التاسع عشر ، إلا أن استخدامهما في مجال تحديد بنى المركبات العضوية تأخر نسبياً على الرغم من أنه استخدم مبكراً من قبل كيميائي مصافي النفط . لقد تم الحصول على أوائل أطياف الكتلة في العام ١٨٩٨ على يد فاين Wien ، واستخدمها تومسون Thomson في أعماله الشهيرة عند تعيينه النسبة $\frac{m}{e}$ لمختلف الاشعاعات المعروفة . وكان لأستون Aston الفضل في تصميم أول مطياف كتلوي وفي استخدامه في تحديد نظائر العناصر وتعيين أوزانها الذرية وكمياتها النسبية .

٢- المبدأ العام لمطيافية الكتلة

عرف أستون « المطياف الكتلوي » في العام ١٩٢٠ بأنه مجموعة الطرق التي تسمح بتحليل حزم الشوارد المشحونة إيجابياً ، أي الطرق التي تسمح بفصل الشوارد وفق نسب كتلتها إلى شحناتها الكهربائية ، وذلك بفعل الحقول الكهربائية والمغناطيسية .

وما التشرّد البسيط إلا فقدان الذرة المعتلة أو الجزيء المعتدل إلكترونات واحداً ، وتحول هذا أو تلك إلى شاردة موجبة تحمل واحدة الشحنات الموجبة .

إذا ما دخلت هذه الشوارد في حقل كهربائي شديد خضعت للعلاقة :

$$E = eV$$

حيث : E شدة الحقل الكهربائي و e شحنة الشاردة و V : الكمون المطبق بالفولط .

فتسارعت مكتسبة طاقة حركية وفق العلاقة :

$$E = e \cdot V = \frac{1}{2} mv^2$$

حيث :

v : سرعة الشاردة و m كتلتها .

وينتج من ذلك أن :

$$v = \sqrt{2V \frac{e}{m}}$$

أي أن سرعة الشوارد (وبالتالي تسارعها) لدى خروجها من الحقل الكهربائي تتناسب عكسا مع كتلتها ، أو بشكل أدق مع الجذر التربيعي للنسبة $\frac{e}{m}$.

ومن جهة أخرى ، إذا خضعت هذه الشوارد الى فعل حقل مغناطيسي عمودي على مسارها ، انحنى هذا المسار ، فتحركت على مسارات دائرية بفعل القوة الجاذبة التي يطبقها الحقل المغناطيسي على كل شاردة وذلك تبعا لسرعتها ، ولما كانت قوة لابلاس تعطي في هذه الحالة بالعلاقة :

$$F = Hev$$

حيث H : شدة الحقل المغناطيسي ،

وبما أن القوتين الجاذبة والنافذة متساويتان عندما تغدو الشاردة على مسارها الدائري النهائي ، فاننا نحصل على العلاقة :

$$F = Hev = \frac{mv^2}{r}$$

حيث r : نصف قطر انحناء المسار .

وبتعويض v بما يساويها اعلاه نجد

$$r = \frac{mv}{He}$$

وبالاختصار :

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}}$$

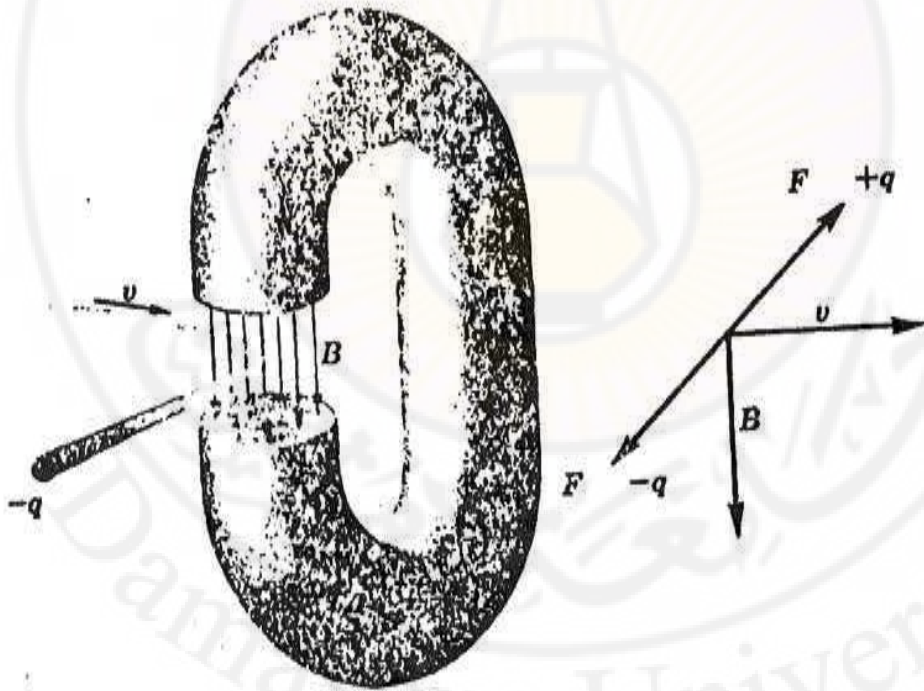
أو

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

أي أن زيادة الكتلة تؤدي إلى نقصان انحراف الشوارد (أي زيادة نصف قطر انحناء المسار) ، فالتناسب عكسي •

من الواضح أن نصف قطر الانحناء يتوقف على النسبة $\frac{m}{e}$ ، وهكذا تصنف الشوارد عند خروجها من المطياف الكتلي وفق رتبة كتلتها أو بشكل أدق وفق $\frac{m}{e}$ •

ويمكن للتبسيط تشبيه مسار الشاردة الموجبة بخط هندسي ينتج من فعل الحقلين المتعامدين الكهربائي والمغناطيسي كما يشير إلى ذلك علم الميكانيك (الشكل - ١) •



(الشكل - ١)

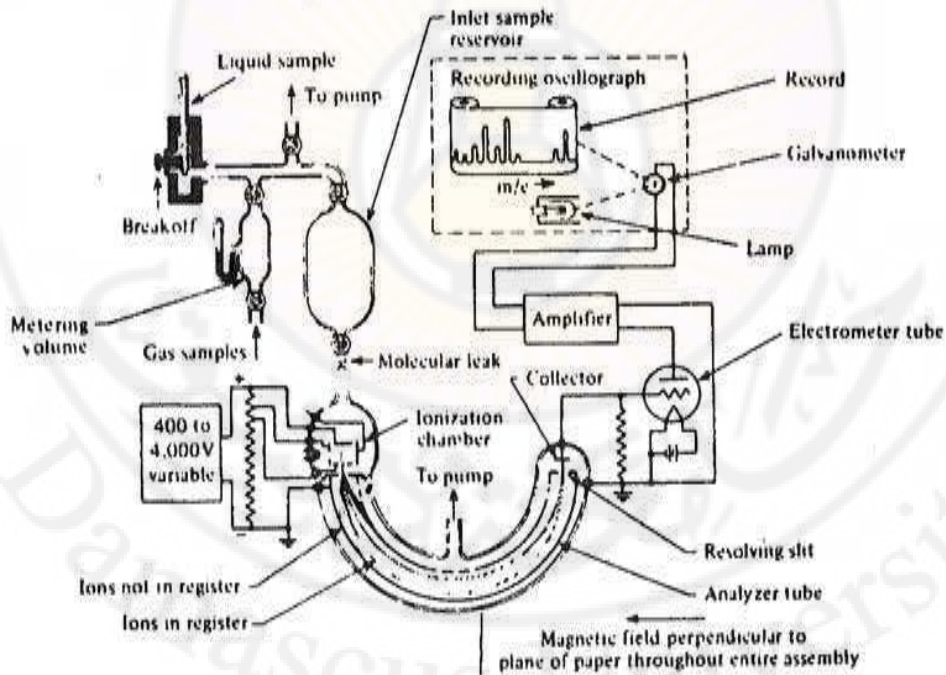
٢- الأجزاء الأساسية في المطياف الكتلي

يتألف المطياف الكتلي (الشكل ٢-) من عدد من أجزاء أساسية نذكر منها :

رأس الجهاز : الذي يسمح بادخال العينة الى غرفة التشرّد التي يتم فيها تحويل العينة الى غاز .

حجرة التشرّد : ويتم فيها قذف المادة الغازية بحزمة الكترونية تجتاز غرفة التشرّد بصورة عمودية . ويتم في هذه الحجرة اجمالاً تشريد جزيئات بخار العينة الى شوارد موجبة والكترونات . وسرى في الفقرات التالية مختلف الظواهر التي قد تحدث نتيجة لهذا الاصطدام .

تجتاز الشوارد الموجبة بعد خروجها من حجرة التشرّد جملة من السرعات (المنتجة من حقل كهربائي ساكن يبلغ كمونه حوالي ٢٠٠٠ فولت) عبر شق



الشكل ٢- الأجزاء الأساسية لجهاز الطيف الكتلي

خاص • وهكذا نحصل على حزمة دقيقة تتوزع فيها الشوارد وفق مجموعات يضم كل منها الشوارد التي تتمتع بالنسبة $\frac{m}{e}$ نفسها • وتبلغ هذه الشوارد عندئذ سرعها النهائية •

انبوب التحليل : وهو أنبوب معدني منحني بزاوية قدرها 180° تجري فيه الشوارد بين حجرة التشرد والمجمع بفضل مغناطيسي يعطي حقلا مغناطيسيا متجانسا وثابتا •

المجمع : ويقوم بتجميع الشوارد وتضخيم أثرها •

المسجل والذي قد يكون غلفانومترا مجهزا بمرآة تقوم بتسجيل الطيف مباشرة على لوحة حساسة ، أما في الأجهزة المتطورة فيربط المسجل بحاسوب الكتروني •

٤- طيف الكتلة الخاص

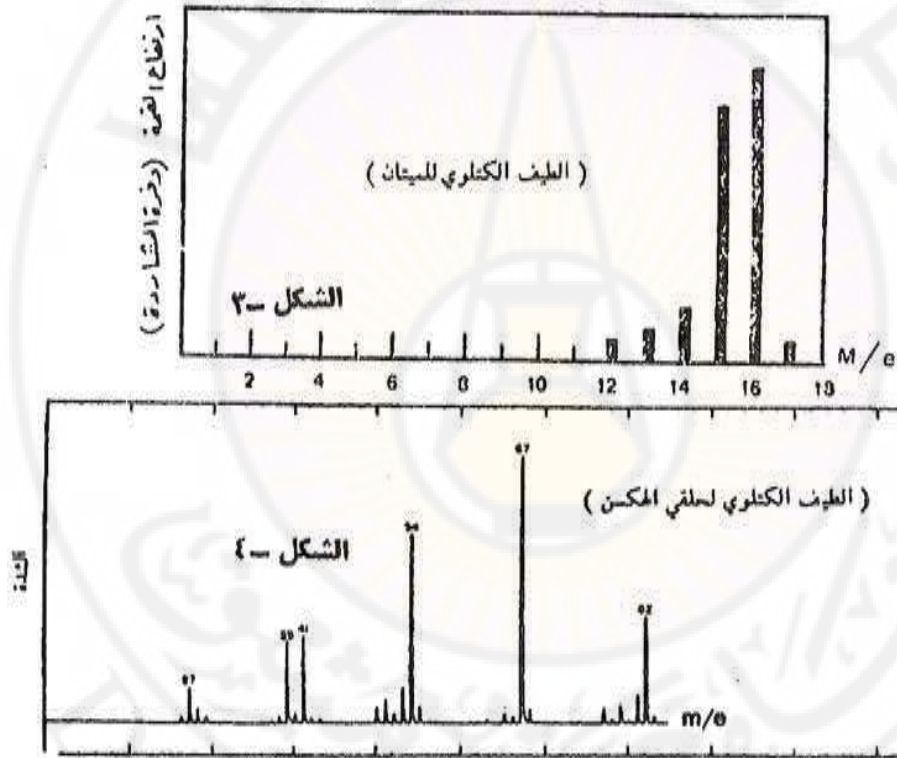
يتم الحصول على طيف خاص للكتلة بقذف بخار العينة العضوية في حجرة التشرد بحزمة الكترونية تتراوح طاقتها بين ٩ و ١٥ إلكترون فولط ، تكفي هذه الطاقة لنزع الكترون واحد من كل جزيء في العينة البخارية محولة الجزيء الى شاردة جزيئية نطلق على أثرها في الطيف اسم القمة الأم ونرمز لها بالرمز M^+ أو P^+ •

يفيد طيف الكتلة في هذه الحالة في اعطاء قيمة دقيقة للوزن الجزيئي للعينة المجهولة ، وسوف نرى كيف يمكن بدءا من طيف خاص للكتلة تحديد الصيغة الجزيئية لمركب عضوي مجهول ، أي معرفة العناصر الداخلة في تركيب الجزيء ومعرفة نسبها (الصيغة الجزيئية) •

٥- طيف الكتلة في الحالة العامة

يتم الحصول على طيف كتلوي في الحالة العامة بقذف المادة العضوية بحزمة

الكثرونية عالية الطاقة (٥٠ - ٧٥ الكترون فولط) تكفي لتشريد الجزيئات وتشطيتها الى شظايا Fragments شاردية . فعندما تمر الشظايا في أنبوب التحليل تنفصل بعضها عن بعض تبعا لكتلتها . وما التمثيل التخطيطي لفكرة الشظايا بتبعية كتلتها الا طيف كتلة المجهول في الحالة العامة . لقد جرت العادة على مقارنة الوفرات النسبية للشظايا المختلفة بالقمة الأكثر وفرة ، والتي تدعى بالقمة الاساس حيث تعطى لها القيمة ١٠٠ ، وتقدر القمم الاخرى كنسب مئوية للقمة الاساس كما يوضح الشكلان ٣ و ٤ .



كما يمكن تمثيل الطيف الكتلي وفق جدول ثنائي العمود ، يعطي أحد العمودين فيه قيم $\frac{m}{e}$ لقمم الطيف المختلفة ، ويعطي العمود الآخر النسب المئوية لهذه القمم من القمة الاساس .

المثال : الطيف الكتلي للمركب : $C_{10}H_{18}O_2$

حقى رقدسي ٢٨٣

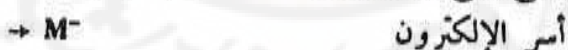
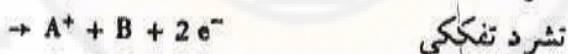
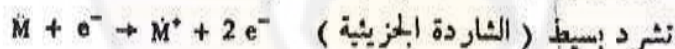
m/e	% of base peak	m/e	% of base peak
26	5.	53	4.
27	49.	54	4.
28	10.	55	45.
29	31.	56	100.
35	5.	57	9.
39	25.	59	4.
40	4.	60	4.
41	57.	61	16.
42	39.	69	26.
43	58.	84	16.
45	13.	89	4.
46	6.	118	30.2
47	31.	119	2.40
		120	1.50

الظواهر الملاحظة في أثناء الصدم الإلكتروني الذي يعطي طيف الكتلة

ينتج من الصدم الإلكتروني عدد من الظواهر المختلفة منها :



حيث T و T' طاقتان حركتان ، و $T' > T$.



وتتم إجراءات التشرّد العالية عندما تنتقل بالاصطدام كمية ملائمة من

الطاقة إلى الجزيء AB :



٦- شروط تسجيل طيف الكتلة

يمكن من الناحية النظرية تسجيل طيف الكتلة لأي عينة على أن تحقق هذه العينة شرطين أساسيين هما : قابلية التبخر والثبات الحراري الكافي . ولهذا ينبغي اختيار درجة حرارة تبخر العينة بكل دقة . ولما كنا في هذا الكتاب بصدد استخدام مطيافية الكتلة في تحديد بنى المركبات العضوية فلا بد من التأكيد على وجوب نقاء العينة نقاء جيدا ، وخلوها من الشوائب التي قد تؤدي الى نتائج خاطئة ، أو قد تفسد العمل أو تخرب الجهاز ، ونذكر على سبيل المثال صعوبة تنظيف الجهاز بعد تسجيل طيف عينة عضوية تحتوي على شوائب من أكسيد السيليسيوم الناجمة عن التنقية بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة . والجدير بالذكر ان اجهزة التحليل الرتيبة قد لا تستطيع تحليل عينات تتجاوز كتلتها ٤٠٠ وحدة كتلة ذرية .

٧- تطبيقات مطيافية الكتلة في الكيمياء العضوية

يمكن لمطيافية الكتلة مساعدة الكيميائي العضوي في عدد من المجالات التحليلية ، وخاصة في القيام بالتحاليل الكمية ، وتعيين الكتل الجزيئية للمركبات المجهولة ، وفي تحديد الصيغ الجزيئية للمركبات العضوية المجهولة (الصيغ المجملية) ، وفي تحديد بنى المركبات العضوية ، وكتابة الصيغ المنشورة . وتستلزم الاستفادة التامة من طيوف الكتلة إلمام الكيميائي العضوي بالاسس الرئيسية للكيمياء بصورة عامة وللكيمياء العضوية بصورة خاصة ، وفي فهم جميع عمليات التشرذم المتوقع حدوثها في غرفة التشرذم ؛ علما بأن اختيار الشروط الملائمة للتشرذم ، واختيار طاقة الحزمة الالكترونية الصادمة التي تعطي الشوارد الموجبة (الشظايا) أمران يتغيران بتغير الهدف الذي يسعى المحلل العضوي لمعرفته ، فتعيين الكتل الجزيئية ومعايرة مزيج عضوي أمران يتطلبان الحصول على طيف

الكتلة الخاص ، الامر الذي يستدعي استخدام حزمة الكترونية صادمة ذات طاقة ملائمة منخفضة .

أما في التحاليل البنيوية وفي تعيين الصيغ المنشورة للمركبات العضوية فإن الامر يستدعي استخدام حزمة الكترونية ذات طاقة أعلى بكثير كما يستدعي معرفة خبرية مسبقة لقواعد الخسف الرئيسية ، وامكانية تشظية الجزيئات العضوية اعتمادا على ميل البنى العضوية المعروفة الى الانقسام . كما ينبغي أن لاتغيب عن بال المحلل عند كل تحليل كتلوي امكانية مساهمة النظائر في انتاج القسم والشظايا المختلفة علما بأن الحاسوب الالكتروني المتصل بالاجهزة المعاصرة كثيرا ما يساعد في هذا المجال ؛ فهو يساعد كثيرا في الحصول على معلومات احصائية قيمة ومفيدة مما يسمح باختيار النتيجة الصحيحة والموثوقة بسرعة وسهولة كبيرتين . وسنذكر فيما يلي أهم تطبيقات مطيافية الكتلة في الكيمياء العضوية .

٧-١ — استخدام مطيافية الكتلة في معايرة المركبات العضوية

يكفي لاستخدام مطيافية الكتلة في معايرة خليط مؤلف من مركبين عضويين (أو أكثر) أن نحصل أولا على طيفي الكتلة للمركبين كلا على حدة . وذلك في الشروط التي نحصل فيها على أطراف الكتلة في الحالة الخاصة ، ويمكن بعد ذلك تسجيل طيف الكتلة الخاص للمزيج المجهول المؤلف من هاتين المادتين العضويتين المعلومتين . ويفضل أن يسبق ذلك ، تسجيل طيف الكتلة للمزيج معلوم بغية المقارنة المثالية .

تعتمد المعايير التي تستخدم مطياف الكتلة على تناسب تركيز المادة طردا مع ارتفاع القمة (أو القسم) الخاصة بهذه المادة . ومن البديهي أن لاتكون هناك صعوبة في القيام بهذه المعايير اذا كانت الكتل الجزيئية للمواد المكونة للمزيج مختلفة اختلافا بينا بعضها عن بعض . أما اذا كانت الكتل الجزيئية لمكونات المزيج متقاربة جدا فينبغي استخدام أجهزة ذات دقة فصل عالية .

هذا ويستخدم مطياف الكتلة في هذا المجال الكمي في المصانع والمصافي النفطية .

٧-٢- استخدام مطيافية الكتلة في تعيين الكتل الجزيئية للمركبات العضوية

لعل من أسهل استخدامات مطيافية الكتلة في الكيمياء العضوية استخدامها في تعيين الكتلة الجزيئية لمركب عضوي مجهول . ويكفي لذلك وضع المركب العضوي المجهول والنقي في جهاز الكتلة ، وتبخيره ، وصدمه بحزمة الكترونية رفيعة تؤدي الى تشرده البسيط ، وهو شرط لازم لاعطاء القمة الأم $M +$ ، والتي تبين مباشرة الكتلة الجزيئية للمركب المجهول .

٧-٣- استخدام مطيافية الكتلة في تحديد الصيغ الجزيئية المجملية للمركبات العضوية

يمكن بمطيافية الكتلة التوصل مباشرة الى الصيغ الجزيئية المجملية للمركبات العضوية دون اجراء أي تفاعل كيميائي . تتضمن هذه التقنية في آن واحد تحليلاً عنصرياً يؤدي الى معرفة العناصر الداخلة في صيغة المركب العضوي ، وتحليلاً كيمياً لنسب هذه العناصر بعضها بالنسبة الى بعضها الآخر .

وسندرس فيما يلي أهم الطرق التي توصل الى معرفة الصيغة الجزيئية المجملية لمركب عضوي مجهول . وتعتمد هذه الطريقة على استخدام اختلاف الكتلة الناتج من مختلف مساهمات النظائر كما يتضح من الفقرة التالية .

٧-٤- تعيين الصيغ الجزيئية للمركبات العضوية باستخدام مساهمات النظائر

تسمح هذه الطريقة بنفي حضور بعض العناصر الشائعة التي يحتمل وجودها في مركب عضوي أو اثباته ، وبوضع عدد من الصيغ المحتملة والممكنة ، ثم باختيار الصيغة الملائمة . ولتبيان هذه الطريقة سنعرض فيما يلي احتمال احتواء المركبات العضوية المدروسة على العناصر التالية :

الكربون والهيدروجين والاكسجين والآزوت والكبريت والفلور والكلور

Some isotopes and their natural abundances

Element	Isotope	Mass	Abundance, %	Isotope	Mass	Abundance, %	Isotope	Mass	Abundance, %
Hydrogen	¹ H	1.007825	99.9855	² H	2.01410	00.0145			
Carbon	¹² C	12.000000	98.8920	¹³ C	13.00335	1.1080			
Nitrogen	¹⁴ N	14.00307	99.635	¹⁵ N	15.00011	00.365			
Oxygen	¹⁶ O	15.99491	99.759	¹⁷ O	16.99914	00.037	¹⁸ O	17.99916	00.204
Fluorine	¹⁹ F	18.99840	100						
Silicon	²⁸ Si	27.97693	92.20	²⁹ Si	28.97649	4.70	³⁰ Si	29.97376	3.10
Phosphorus	³¹ P	30.97376	100						
Sulfur	³² S	31.97207	95.018	³³ S	32.97146	00.750	³⁴ S	33.96786	4.215
Chlorine	³⁵ Cl	34.96885	75.537	³⁷ Cl	36.96590	24.463			
Bromine	⁷⁹ Br	78.9183	50.52	⁸¹ Br	80.9163	49.48			
Iodine	¹²⁷ I	126.9044	100						

الجدول ١ - بعض النظائر وكتلتها ووفرةها الطبيعية

والبروم واليود (كما يمكن تعميم الطريقة أيضا على المركبات التي تحتوي على كل من السيليسيوم والفسفور والزرنيخ .. الخ) .

يبين الجدول ١- بعض النظائر الأكثر شيوعا في المركبات العضوية ووفراتها الطبيعية .

يتبين من الجدول ١- على سبيل المثال أن الكربون الطبيعي مؤلف من نظيرين هما الكربون ^{12}C ذي الكتلة ١٢.٠٠٠ والوفرة الطبيعية ٩٨.٨٩٢٠٪ ، والكربون ^{13}C ذي الكتلة ١٣.٠٠٣٣٥ والوفرة الطبيعية ١.١٠٨٠٪ . ويتألف الأكسجين الطبيعي من ثلاثة نظائر ، وكذلك حال الكبريت والسيليسيوم . أما الفلور والفسفور واليود فيتألف كل منها من نظير واحد في الطبيعة .

من الواضح أن هناك احتمالا لدخول النظائر المختلفة في تركيب الجزيئات المؤلفة للمركب العضوي ، الأمر الذي يستجر (في طيف الكتلة الخاص مثلا) ظهور عدد محدد من القيم بسبب اختلاف كتل الجزيئات التي تحتوي على نظائر العنصر نفسه . ومن المتوقع أيضا اختلاف شدة هذه القيم تبعاً لوفرة النظائر في الطبيعة .

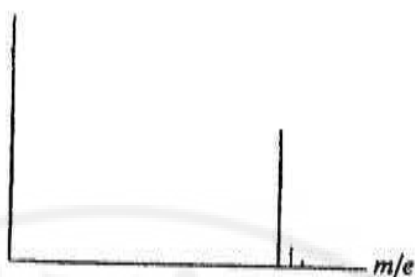
وهكذا يمكن بفهم يسير لمبادئ الاحتمال وفكرة الارتباط العضوي ومفهوم النظائر التوصل الى تعيين الصيغة الجزيئية للمركبات العضوية انطلاقاً من طيف الكتلة الخاص ، وذلك اعتماداً على القيم التالية :

القيمة P وهي القيمة الموافقة لمساهمة النظائر الأخف في تركيب المركب ، ولذا فإن هذه القيمة ستوافق أصغر الكتل، وتسمى بالقيمة الأم (P أو اختصاراً M) .

القيم $P+1$ و $P+2$ و $P+4$ و $P+6$... الخ وهي القيم الناتجة من مساهمة النظائر الأثقل في تركيب المركب العضوي .

يعطى طيف الكتلة الخاص في هذه الحالة على شكل مخطط بياني أو على شكل جدول كما في المثال التالي :

ISOTOPE ABUNDANCES	
m/e	% of P
118 (P)	100.
119 (P + 1)	7.95
120 (P + 2)	4.96



يلاحظ في هذا المثال أننا أعطينا القمة P القيمة ١٠٠ ونسبنا إليها وفرتي القمتين $P+1$ و $P+2$. ولهذا السبب يفضل عادة اعطاء النسب المئوية للنظائر الأثقل بالنسبة للنظير الأخف كما هو وارد في الجدول الجدول - ٢ .

يشير الجدول - ٢ إلى أن المساهمة الهامة في القمة $P+1$ قد نجمت من مساهمة النظائر ^{12}C و ^{14}N و 2H و ^{32}S في حين أن النظائر ^{16}O و ^{32}S و ^{35}Cl و ^{81}Br مسؤولة بشكل رئيسي عن شدة القمة $P+2$. الخ

Element	Natural Abundance			
Hydrogen	1H	100	2H	0.016
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.08
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04
Fluorine	^{19}F	100		
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10
Phosphorus	^{31}P	100		
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0
Iodine	^{127}I	100		

الجدول - ٢ وفرة النظير الأثقل بالنسبة للنظير الأخف

ويمكن معرفة الصيغ الجزيئية الممكنة باستعمال الجداول - ٥ المعروفة باسم جداول باينون (Beynon) ، والتي تجمع متوافقات الكربون والهيدروجين

والآزوت والاكسجين من أجل كتلة جزيئية محددة توافق القمة p ، ومساهمة النظائر الاثقل في شذات القمتين $p+1$ و $p+2$.

المثال - ١

يبين الجدول -٣ اختلاف مساهمات النظائر في مركبي البروبان والديازوميتان ($M = 42$)

المركب Compound	الوفرة النسبية Relative Intensities		
	M	M + 1	M + 2
C_3H_8	100	3.34	0.05
CH_3N_3	100	1.87	0.01

الجدول -٣

المثال - ٢

يبين الجدول -٤ اختلاف مساهمات النظائر في المركبات التالية :
أحادي أكسيد الكربون ، والآزوت ، والاتيلين .

المركب Compound	الوفرة النسبية Relative Intensities		
	M	M + 1	M + 2
CO	100	1.12	0.2
N_2	100	0.76	
C_2H_4	100	2.23	0.01

الجدول -٤

ويستدل على وجود الكبريت والكلور والبروم من ارتفاع شدة القمة $p+2$. أما الفلور واليود فيمكن الاستدلال على وجودهما من مقارنة القمة $p+1$ ، و من وجود قيمة مساوية الى ١٩ في حالة الفلور و ١٢٧ في حالة اليود ، وذلك في طيف الكتلة المسجل في الحالة العامة .

الجدول ٥

يُبين فيما يلي مثالا عن جداول باينون والتي تبلغ حوالي الثلاثين صفحة من الكتلة ١٢ وحتى الكتلة ٢٥٠ . اما ما تبقى من هذه الجداول الهامة في حل تمارين مطيافية الكتلة فسوف نوردتها كاملة في كتاب عملي الكيمياء العضوية - ٤ .

	M + 1	M + 2		M + 1	M + 2
16			46		
CH ₄	1.15		NO ₂	0.46	0.40
17			CH ₃ O ₂	1.19	0.40
NH ₃	0.43		C ₂ H ₂ O	2.30	0.22
18			47		
H ₂ O	0.07	0.20	CH ₃ NO	1.58	0.21
26			48		
C ₂ H ₂	2.19	0.01	CH ₂ O ₂	1.22	0.40
27			52		
CHN	1.48		C ₂ H ₄	4.39	0.07
28			53		
N ₂	0.76		C ₂ H ₃ N	3.67	0.05
CO	1.12		54		
C ₂ H ₄	2.23	0.01	C ₂ H ₅	4.42	0.07
29			55		
CH ₃ N	1.51		C ₂ H ₄ N	3.70	0.05
30			56		
CH ₂ O	1.15	0.20	C ₂ H ₄ N ₂	2.99	0.03
C ₂ H ₆	2.26	0.01	C ₂ H ₅ O	3.35	0.24
31			C ₂ H ₆	4.45	0.08
CH ₃ N	1.54		57		
32			C ₂ H ₅ N	3.74	0.05
O ₂	0.08	0.40	58		
N ₂ H ₄	0.83		C ₂ H ₅ O ₂	2.27	0.42
41			C ₂ H ₄ N ₂	3.02	0.03
C ₂ H ₅ N	2.59	0.02	C ₂ H ₅ O	3.38	0.24
42			C ₂ H ₆	4.48	0.08
CH ₃ N ₂	1.68	0.01	59		
C ₂ H ₅ O	2.23	0.21	C ₂ H ₅ NO	2.66	0.22
C ₂ H ₆	3.34	0.04	C ₂ H ₆ N	3.77	0.05
43			60		
C ₂ H ₅ N	2.62	0.02	C ₂ H ₅ O ₂	2.30	0.04
44			C ₂ H ₄ N ₂	3.05	0.03
N ₂ O	0.80	0.20	C ₂ H ₅ O	3.41	0.24
CO ₂	1.16	0.40	61		
C ₂ H ₅ O	2.26	0.21	CH ₃ NO ₂	1.59	0.41
C ₂ H ₆	3.37	0.04	C ₂ H ₅ NO	2.69	0.22
45			62		
CH ₃ NO	1.55	0.21	CH ₃ O ₂	1.23	0.60
C ₂ H ₅ N	2.66	0.02	C ₂ H ₅ O ₂	2.34	0.42

	M + 1	M + 2		M + 1	M + 2
64			82		
CH_2O	1.26	0.60	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$	5.34	0.32
66			C_5H_{10}	6.64	0.19
C_7H_6	5.50	0.12	83		
67			$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	5.93	0.15
$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$	4.78	0.09	84		
68			$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$	4.47	0.48
$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$	4.43	0.28	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$	5.21	0.11
C_7H_6	5.53	0.12	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	5.57	0.33
69			C_7H_{11}	6.68	0.19
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	4.82	0.09	85		
70			$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$	4.86	0.29
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$	3.35	0.44	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$	5.96	0.15
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	4.10	0.07	86		
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	4.46	0.28	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	4.50	0.48
C_7H_{10}	5.56	0.13	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	5.25	0.11
71			$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	5.60	0.33
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	4.85	0.09	C_7H_{10}	6.71	0.19
72			87		
$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$	3.38	0.44	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$	3.78	0.45
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	4.13	0.07	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	4.89	0.30
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	4.49	0.28	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$	5.99	0.15
C_7H_{11}	5.60	0.13	88		
73			$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	4.53	0.48
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$	3.77	0.25	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2$	5.28	0.11
$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$	4.88	0.10	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$	5.63	0.33
74			89		
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	3.42	0.44	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	3.81	0.46
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	4.17	0.07	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$	4.92	0.30
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	4.52	0.28	90		
75			$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	3.46	0.64
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2.70	0.43	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	4.20	0.27
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$	3.81	0.25	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	4.56	0.48
76			91		
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	2.34	0.62	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2.74	0.63
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	3.09	0.24	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	3.49	0.25
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	3.45	0.44	$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2$	3.85	0.46
77			92		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2.73	0.43	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	3.49	0.64
78			C_7H_8	7.69	0.26
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	2.38	0.62	93		
C_7H_8	6.58	0.18	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2.77	0.63
79			$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	6.98	0.21
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	5.87	0.14	94		
80			$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	2.41	0.82
C_7H_8	6.61	0.18	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	6.26	0.17
81			$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	6.62	0.38
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	5.90	0.14	C_7H_{10}	7.72	0.26

ولكي تتوصل بسهولة ويسر الى النتيجة الصحيحة لابد من اتباع الخطوات التالية :

- - تعيين الكتلة الجزيئية الموافقة للقيمة P
- - فحص الشدة $P+2$ الخ
- - العودة الى جداول باينون ، واختيار عدد من الصيغ الموافقة للقيمة P والقيمة $P+1$ القريبة من القيمة $P+1$ في المركب المجهول و بحدود ± 1
- - تطبيق قاعدة الآزوت التالية على هذه الصيغ :
- « اذا كانت الكتلة فردية فان الصيغ الحقيقية المحتمل دخول الآزوت فيها تحتوي على عدد فردي من ذرات الآزوت ، اما اذا كانت زوجية فالصيغ الحقيقية تحتوي على عدد زوجي من ذرات الآزوت او لا تحتوي آزوتا على الاطلاق .
- وتحذف الصيغ غير الحقيقية
- - تختار الصيغة (أو باقي الصيغة) ذات القيمة $P+1$ والقيمة $P+2$ الاقرب للقيم نفسها والعائدة للمركب المجهول

المثال :

أعطى سليف الكتلة الخاص لمركب مجهول المعلومات التالية :

Abondance isotopique	
الوفرة النظرية	
m/e	% من القيمة P
150 (P)	100.
151 ($P + 1$)	9.9
152 ($P + 2$)	0.9

يمكن باتباع الخطوات المذكورة أعلاه التوصل بسهولة ويسر الى أن الصيغة الجزيئية للمركب المجهول هي $C_8H_{10}O_2$ ، علما بأن متوافقات الكربون والهيدروجين والاكسجين والآزوت ذات الكتلة 150 هي (الجدول ٦) .

	P + 1	P + 2		P + 1	P + 2
180			$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
$C_6H_{10}N_2O_4$	5.40	0.92	$C_8H_6O_3$	8.86	0.95
$C_6H_{12}N_2O_3$	5.78	0.74	$C_8H_8NO_3$	9.23	0.78
$C_6H_{14}N_4O_2$	6.15	0.56	$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_6H_{12}N_4O_2$	7.04	0.62	$C_8H_{12}N_2$	9.99	0.45
$C_6H_{12}NO_4$	6.13	0.96	$C_8H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_6H_{14}N_2O_3$	6.51	0.78	$C_8H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_6H_7N_2O_3$	7.40	0.84	$C_8H_{14}N_2$	10.71	0.52
$C_6H_6N_2O_2$	7.77	0.67	$C_{10}H_2N_2$	11.60	0.61
$C_6H_8N_4O$	8.15	0.49	$C_{10}H_{16}O$	11.07	0.75
$C_6H_{14}O_4$	6.86	1.00	$C_{10}H_{16}N$	11.44	0.60
$C_7H_2O_4$	7.75	1.06	$C_{11}H_2O$	11.96	0.85
$C_7H_2NO_3$	8.13	0.89	$C_{11}H_4N$	12.33	0.70
$C_7H_6N_2O_3$	8.50	0.72	$C_{11}H_{18}$	12.18	0.68
$C_7H_8N_2O$	8.88	0.55	$C_{12}H_8$	13.06	0.78

متوافقات الكربون والهيدروجين والاكسجين والازوت للكتلة ١٥٠

الجدول ٦

ويمكن التوصل الى الصيغ المجسلة دون استعمال الجداول ، اعتمادا على القيمة (P + 1) التي يمكن انطلاقا منها حساب العدد الاعظمي لذرات الكربون بتقسيم قيمتها على ١١ الخ .

تحديد الصيغة الجزيئية دون استخدام جداول باينون

يمكن تقدير العدد الاعظمي لذرات الكربون الموجودة في صيغة مجسلة انطلاقا من القيمة P + 1 بتطبيق القاعدة التالية :

$$\frac{P + 1}{P} \times 100 = 1.1$$

العدد الاعظمي لذرات الكربون
الوجودية في الجزيء بعد تبوير
الرقم لعدد صحيح

ويشيد هذا التقدير كثيرا في توقيص الصيغة المجسلة باستخدام جداول باينون ،

كما يمكن في العديد من الحالات الوصول الى الصيغة المجهلة حتى دون استخدام هذه الجداول .

المثال :

أعطى طيف الكتلة الخاص لمركب مجهول النتائج التالية :

Abondance isotopique ISOTOPE ABUNDANCES m/e	% of P	% de P
120 (P)	100.	
121 (P + 1)	8.83	
122 (P + 2)	0.62	

الحل :

تدل القمة P على أن الكتلة الجزيئية للمركب المجهول تساوي ١٢٠ . يمكن طلبا من هذه القيمة مباشرة ، نفي وجود اليود . وتسمح الشدة الضعيفة للقمة (P + 2) بحذف امكانية وجود الكبريت والكلور والبروم .

يمكن باستخدام العلاقة التي تحدد العدد الاعظمي لذرات الكربون في الصيغة المجهلة أن نكتب :

$$\frac{\frac{8.83}{100} \times 100}{1.1} = 8$$

فالعدد الاعظمي المتوقع لذرات الكربون في الصيغة المجهلة للمركب المجهول يساوي ٨ ذرات كتلتها ٩٦ .

يساوي مجموع كتل الذرات الباقية :

$$24 = 96 - 120$$

يمكن للكتلة ٢٤ أن تأتي من الذرات التالية :

أ - ذرة هيدروجين ، والصيغة الناتجة مرفوضة .

ب - ذرة آزوت و ١٠ ذرات هيدروجين ، والصيغة الناتجة مرفوضة أيضا .

ج - ذرة فلور و ٥ ذرات هيدروجين ، والصيغة الناتجة C_2H_5F ويمكن بسهولة نفي وجود هذه الصيغة .

د - ذرة أوكسجين و ٨ ذرات هيدروجين وتكون الصيغة الناتجة : C_2H_8O

وهي الصيغة الصحيحة والمتوافقة مع جدول باينون أيضا .

المركبات العضوية التي تحتوي على أكثر من ذرة من الكلور أو ذرة من البروم :

يمكن في هذه الحالة تعيين الصيغة المجهلة باستخدام مساهمة النظائر في القيم

$P+2$ و $P+4$ و $P+6$ و $P+8$ و $P+10$ و $P+12$ الخ التي تبدو في الطيف وبشدهات

تختلف باختلاف عدد الذرات المساهمة في الصيغة الجزيئية (انظر الجدول ٧) .

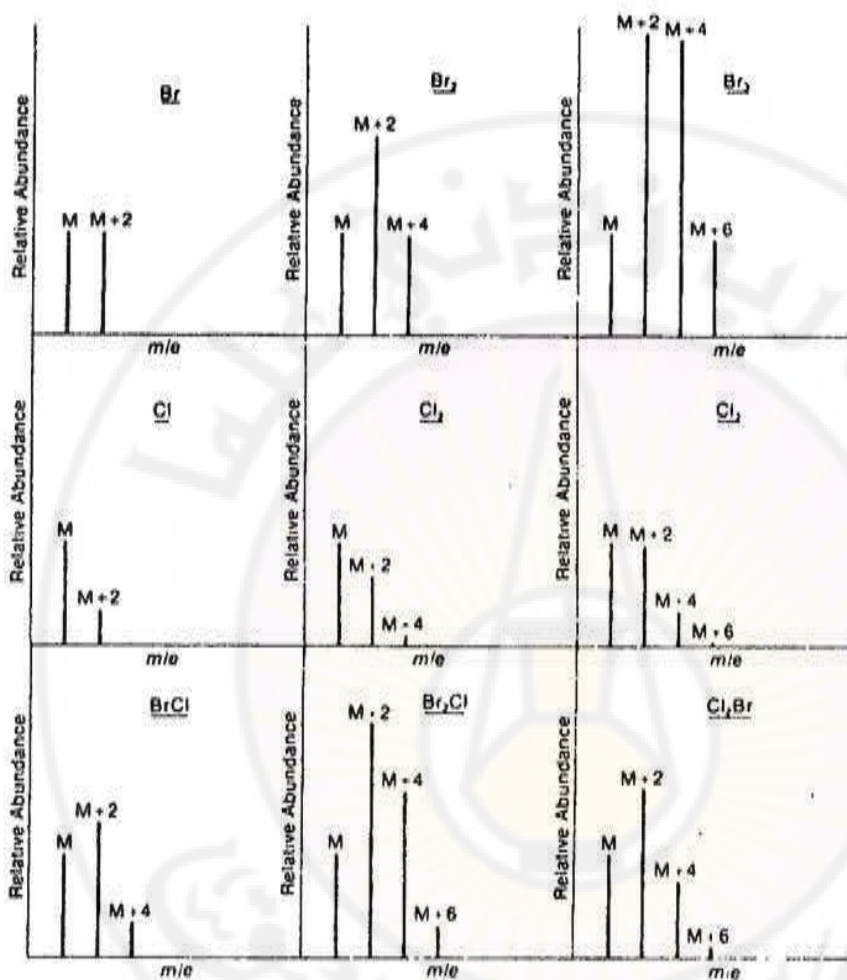
Halogène présent	% $P+2$	% $P+4$	% $P+6$	% $P+8$	% $P+10$	% $P+12$
Br	97.7	...	...	...	...	...
Br ₂	195.0	95.5	...	...	...	...
Br ₃	293.0	286.0	93.4	...	...	...
Cl	32.6	...	...	...	...	...
Cl ₂	65.3	10.6	...	...	...	...
Cl ₃	99.8	31.9	3.47	...	...	...
Cl ₄	131.0	63.9	14.0	1.19	...	...
Cl ₅	163.0	106.0	34.7	5.66	0.37	...
Cl ₆	196.0	161.0	69.4	17.0	2.23	0.11
BrCl	130.0	31.9	...	...	...	...
Br ₂ Cl	228.0	159.0	31.2	...	...	...
Cl ₅ Br	163.0	74.4	10.4	...	...	...

الجدول ٧ - شدة القيم الناتجة من مساهمة النظائر الأثقل بالنسبة

للنظير الأخف لمختلف متوافقات البروم والكلور

ويبين (الشكل ٥) الترسيم العامة لطيف الكتلة الخاص عند وجود

ذرات من البروم أو الكلور .



الانطاف الخاصة بحضور هالوجين او اكثر

الشكل - ٥

المثال وحدود هذه الطريقة :

أعطى التحليل الطيفي الكتلي لمركب مجهول المعلومات التالية :

ISOTOPE ABUNDANCES	
m/e	% of P
146 (P)	100
148 (P+2)	93
150 (P+4)	31
152 (P+6)	

تشير شدة القمة (P+2) الى وجود ذرات غير الكربون والازوت والاكسجين والهيدروجين في صيغة المركب . وتدل شدة القمة P+4 على وجود أكثر من ذرة كلور أو بروم .

يمكن من مقارنة الجدول (٧) مع قيم طيف المركب المجهول استنتاج وجود ٣ ذرات من الكلور رغم أن شدة القمة P+6 غير واضحة . ويبقى علينا الآن التفتيش عن باقي الصيغة .

$$\text{كتلة ٣ ذرات من الكلور} = 3 \times 35 = 105$$

$$\text{كتلة باقي الصيغة} = 146 - 105 = 41$$

	P+1	P+2
41		
CHN ₃	1.86	
C ₂ HO	2.22	0.21
C ₂ H ₃ N	2.59	0.02
C ₃ H ₅	3.32	0.04

يمكن بتطبيق قاعدة الآزوت حذف الصيغة : C₂H₃N ويمكن مبدئياً استبعاد الصيغة : CH₂N₂Cl₃ ويبقى لدينا :



ويفضل من أجل اختيار إحدى الصيغتين الاستعانة بطيف الكتلة العام والطيوف الأخرى للمركب المجهول وخاصة ما تحت الأحمر الذي يمكن أن يشير مباشرة وباحظة واحدة الى وجود أو عدم وجود الأكسجين . وإذا استطعنا حذف مساهمة النظائر في القمة P+1 تمكنا في كثير من الحالات من الحصول على الصيغة المجهلة دون العودة الى الجداول .

تحديد بنى المركبات العضوية (الصيغة المنشورة - الفراغية)

يسمح طيف الكتلة في كثير من الاحيان بتحديد هوية المركبات المجهولة وتحديد بنائها الفراغية . كما يمكن في احيان أخرى أن يعطي معلومات ثمينة في هذا المجال . ويتم ذلك بفحص طيف الكتلة في الحالة العامة أي الناتج من قذف المادة بحزمة الكترونية استطاعتها بين ٦٠ و ٧٥ الكترون فولت ، ثم تفحص ودراسة مختلف الشظايا (الناتجة من تقطيع الجزيء) وغزارتها النسبية . ويتطلب ذلك معرفة كافية بما يلي :

أولاً : معرفة آلية تقطع الجزيء الامر الذي يتطلب معلومات وافية حول قواعد وأسس الروابط في الكيمياء العضوية .

ثانياً : معرفة الكيمياء العضوية وأسمها بشكل واف .

فمن المفروض مثلاً أن يتنبأ المحلل من الصيغة المجملة : $C_8H_{10}O$ في المثال السابق أن هناك عدم اشباع كبير وأنه أمام مركب يحوي نواة عطرية نظراً لتساوي عدد ذرات الكربون وعدد ذرات الهيدروجين فإذا افترض وجود C_6H_6 بقي من الصيغة C_2H_4O التي يمكن أن تؤلف نظرياً إيترا أو غولاً أو دهيداً أو كيتوناً . لا يعطي الطيف الكتلي في الحالة العامة الكتلة الجزيئية للقيمة الأم للمينة فقط ، وإنما يعطي كذلك الكتل الجزيئية لقطع الخسف المختلفة (الشظايا) .

الصيغ المجملة والصيغة المنشورة

من المعلوم أن الصيغة المجملة للمركبات العضوية لا تشير إلا إلى العناصر الداخلة في صيغة المركب ونسبها بالنسبة لبعضها . وهي لا تفيد على الإطلاق في معرفة الخواص المميزة للمركب العضوي كما لا تفيد قطعاً في إعطاء فكرة عن تحضيره واصطناعه .

المثال ١ :

يمكن للصيغة المجملة C_2H_6O أن تشير إلى نوعين متميزين الأول من مجموعة الاغوال : CH_3CH_2OH والثاني من مجموعة الايتيرات CH_3OCH_3 .

المثال ٢

ان الصيغة : $C_2H_2Cl_2$ لا تبين مواقع ارتباط الكلور. فنحن أمام خيارين
ممكنين : CH_2-CHCl_2 أو $ClCH_2-CH_2Cl$

المثال ٣

أما الصيغة : C_4H_8 فيمكن أن تساوي حوالي ٦ تماكبات •
ويصبح عدد الصيغ المنشورة (التماكبات المختلفة) أكبر بكثير اذا استبدلت
احدى ذرات الهيدروجين بذرة هالوجين كما في : C_4H_7Br .

المثال ٤ :

كم عدد التماكبات الممكنة للصيغة : C_4H_8O •
ان وجود ذرة اكسجين واحدة في صيغة مجملة يوحي بالوظائف الاربعة
التالية : غول ، اثير ، ألدهيد ، كيتون • كما ينبغي أن نتذكر بأن سلاسل
الكربون على نوعين :

أ - سلاسل مفتوحة : وهي على نوعين :

— مستقيمة (خطية)

— متفرعة (متشعبة)، لا يوجد في هذه الحالة •

ب - سلاسل مغلقة : وهي على نوعين أيضا :

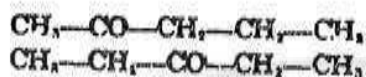
— سلاسل مغلقة متجانسة عطرية أو أليفاتية

— سلاسل مغلقة غير متجانسة (متغايرة)

وهكذا يمكن أن نكتب لهذه الصيغة عدد من التماكبات الممكنة •

ويؤدي زيادة عدد ذرات الكربون في الصيغة الى زيادة احتمال التماكبات
كما هو الحال في الصيغ التالية : $C_4H_{10}O$ •

فمن بين العديد من التماكبات في هذه الصيغة يمكن أن نكتب الكيتونات الخطية التالية :



ان التمييز ما بين هاتين الصيغتين ممكن جدا ويسير وسريع بمطيافية الكتلة (وكذلك بالطين النووي المغناطيسي كما رأينا سابقا) وذلك بعكس الطرائق الكيميائية التقليدية .

النسالة :

يؤدي وجود ذرتين من الاكسجين في صيغة مجعلة الى زيادة ملحوظة في عدد الوظائف ، ومن الطبيعي أن تزداد معها أيضا التماكبات السلسلية . فالوظائف المحتملة في صيغة مجعلة تحتوي على ذرتين من الاكسجين هي : ثنائي غول ، ثنائي ايتير - ثنائي ألدهيد - ثنائي كيتون - كيتون ألدهيد - كيتون - ايتير - غول كيتون - ايتير ألدهيد - غول ألدهيد - ايتير غول - حمض كربوكسيلي - استر .

تبين من الامثلة السابقة ضرورة فهم أسس الكيمياء العضوية قبل الخوض في تفسير طيف الكتلة بصورة خاصة والطيف الاخرى بصفة عامة واستخدامها في تحديد بنى المركبات العضوية .

الشظايا المصادفة في طيف الكتلة

يبين الجدول (الملحق) الشظايا (القطع) الأكثر ملاحظة في طيف الكتلة وقد رتب بتسمية كتلتها ، فالشظية ذات الكتلة ٧٧ دليل على وجود جذر الفينيل أما الكتلة ٩١ فدليل على وجود جذر البنزيل . الخ . ومن الطبيعي أن تختلف وفرات الشظايا بالنسبة لبعضها بعضا ولهذا يعطى للشظية ذات القمة الاوفر القيمة ١٠٠ ونسبها القمة الاساسية M ونسب لها مؤويا بقية القطع الناتجة من طيف الكتلة العام .

طرق التشريد ومنتجاته

تعتبر طريقة الصدم الالكتروني من أكثر الطرائق التقنية استخداما في مشاهير مطيافيات الكتلة ، وذلك بسبب سهولة انتاج الالكترونات بطاقات ملائمة بالإضافة الى امكانية تغيير هذه الطاقة ، وذلك لان الضرورات التقنية في صناعة المطاييف لا تسمح بتغيير نصف قطر الانحناء ولهذه الاسباب تبقى r ثابتة في الجهاز ويتم التحكم في العزلة الشاردية بتغيير الكمون المرع v (وأحيانا بتغيير الحقل المغناطيسي) وقد أمكن حديثا استخدام الاشعة الضوئية ذات الطاقة المتغيرة والعالية في عمليات التشريد الا أن ذلك لم يمتد كثيرا بمقد في حيز التطبيق العملي .

يتم الحصول على العزلة الالكترونية المستخدمة في عملية الصدم بفضل منبع الكتروني ناتج عن وجود فرق كمون ملائم بين المصدر والمهبط .

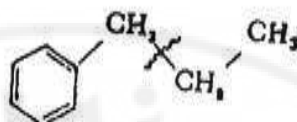
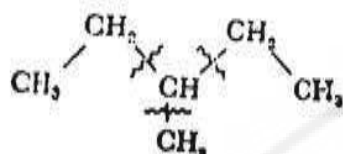
أما معرفة منتجات عمليات الصدم والتنبؤ عن القيم الرئيسية الناتجة فيعتمد اعتمادا كبيرا على عدد من المفاهيم العامة مثل : المفهوم الاحصائي والاحتمالي ، ومفهوم الطنين والترافق واستقطابية الروابط والافعال الالكترونية التحريضية والميزوميرية والافعال الفراغية . وقد نتج عن تراكم النتائج المتولدة عن عدد كبير من المركبات وضع بعض القواعد الخبرية التي تسمح بالتنبؤ عن القيم الرئيسية نذكر منها :

١ - تزداد وفرة القمة الاب في حالة المركبات ذات السلاسل الخطية وتنقص هذه الوفرة مع درجة تشعب السلسلة . أي أن قطع الروابط في سلسلة كربونية مشبعة يتم بشكل مفضل على ذرات الكربون الأكثر تبادلا وهي نتيجة منطقية للقاعدة المعروفة أن الشرجبات الكربونية الثالثة أثبت من الثانوية وهي بدورها أثبت من الاولى .

وينقص ارتفاع القمة الاب في سلسلة من الاقارن بازدياد الكتلة الجزيئية .

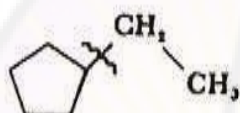
٢ - تؤدي الروابط المزدوجة والبنى الحلقية والحلقات العطرية والحلقات غير المتجانسة (المتغايرة) العطرية الى تثبيت الشاردة الموجبة الاب لذا فانها في صالح ظهورها ، كما أن وجودها يسمح بتوقع الانقسام في المواقع التي تسمح بالحصول على أشكال طينية من النمط الليلي .

٣ - يتوأكس قطع الرابطة عادة مع حذف جزيء معتدل ذي كتلة جزيئية منخفضة .
بعض الأمثلة

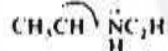
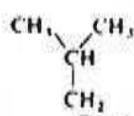


الفصم في ذرات الكربون الأكثر تفرعا ميسور نظرا ليسر تشكل الشرجة الكربونية

الفصم في ألكيل العطريات يتم عند الرابطة μ لانه يؤدي الى شرجة بنزلية ثابتة بالطين



الخواتم المشبعة تميل الى فقدان سلاسلها الجانبية



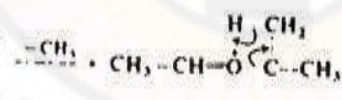
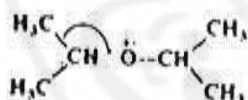
$M^+ m/e 129$



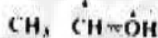
$m/e 72$



$m/e 44$



$m/e 87$



$m/e 45$

الروابط الواقعة في الموقع α من ذرة متغايرة تنقطع بصورة متواترة تاركة الشحنة على القطعة المحتوية على الذرة المتغايرة .
والجدير بالذكر أن طرائق النشر وآلياته ، تشكل جزءا هاما في مطيافية الكتلة .

الفصل التاسع

التحليل البنيوي العضوي ، وتحديد بنى المركبات المجهولة باستخدام الطرائق الطيفية

المقدمة

... استعرضنا في الفصول السابقة أهم الطرائق الفيزيائية - الكيميائية المستخدمة في الكيمياء العضوية ، وهي الطرائق الطيفية الاربعة .

لقد شاهدنا عند دراسة كل طريقة طيفية على حدة مزاياها ومجال استخدامها وحدود هذا الاستخدام في تحديد هوية وبنى المركبات العضوية . ومن النادر أن يتاح للكيميائي العضوي في هذا العصر طريقة واحدة من هذه الطرائق ، فقد أصبح استخدام عدد من هذه الطرائق معا في هذه الايام من المسائل الروتينية اليومية في مخابر البحث والمصانع الكيميائية وحتى في المخابر التعليمية المتطورة . ولهذا لا يتكفي الكيميائي العضوي باستعمال طريقة طيفية واحدة بمعزل عن الطرائق الطيفية الاخرى رغم أنه يمكن في أحيان كثيرة التوصل الى حل المشاكل البنيوية باستخدام طريقة او طريقتين ، ولكن ينبغي عليه في هذه الحالة استعمال كل ميزة صغيرة كانت أم كبيرة في كل طريقة ، الامر الذي يتطلب جهدا كبيرا ووقتا طويلا وممارسة اختصاصية ممتازة لكل نوع من أنواع هذه الطرائق الطيفية وهو أمر متيسر لكل الكيميائيين العضويين . ولهذا يفضل أن يتعلم

الكيميائي العضوي قاعدة بسيطة ولكنها عريضة عن مميزات جميع الطرائق الطيفية ، وكيفية استعمالها مجتمعة في عمليات تحديد البنية ، فيأخذ من طيف الكتلة معلومات واضحة ، فإن شك في الصيغتين :



يمكنه مباشرة وبمنظرة واحدة على طيف تحت الأحمر للمركب المجهول تقرير الصيغة الصحيحة ، فإن غابت عصابات امتطاط $C=O$ أو $C-O-H$ كان هذا دليلا قاطعا على نفي الصيغة C_2HOCl_2 والتأكد من الصيغة المجهلة $C_2H_5Cl_2$ ثم يعود مباشرة الى طيف الكتلة ان أراد الحصول على معلومات اضافية تؤيد هذا الاختيار . كما يمكنه أن يستخدم طيف الطنين النووي المغناطيسي ، فوجود تزاوج بروتوني يعني وجود أكثر من بروتون وهذا ينفي الصيغة : C_2HOCl_2 مثلا .

ينطبق الامر نفسه على تحديد البنية المنشورة للمركب المجهول ، حيث يمكن الاستفادة بأن واحد من الطرائق الطيفية الاربعة . ورغم أن مطيافية الطنين النووي المغناطيسي تعطي حاليا معلومات أشمل وأوسع من مطيافية ما فوق البنفسجي إلا أنه يفضل تسجيل طيوف المركبات العضوية في ما فوق البنفسجي ولو كان ذلك لمجرد الاستئناس .

من المفيد أن نذكر هنا أهم المزايا والفوائد التي تقدمها كل طريقة من الطرائق المطيافية التي تساهم في عملية الكشف عن المركبات المجهولة علما بأنه يمكن اتباع المراحل كما هو مسجل أدناه في عملية تحليل الاطياف .

١ - طيف الكتلة

- استنتاج الكتلة الجزيئية للمركب .
- احسب العدد الاعظمي لذرات الكربون في صيغة الجزيء المجهول .
- فتش عن حضور أو غياب بعض الذرات مثل الكبريت والبروم ...
- والذرات المتنايرة عموما انطلاقا من طيف الكتلة الخاص أو من بعض الشوارد الجزيئية .

ب - طيف ما تحت الاحمر

- انظر الى طيف ما تحت الاحمر وخاصة المنطقة فوق ١٥٠٠ سم^{-١} وفتش عن حضور أو غياب امتصاصات اهتزازية لبعض الزمر الوظيفية مثل :

- | | |
|---------------|-------------------------------|
| - الكربونيل | - أمين أولي أو ثانوي أو ثالثي |
| - النتريل | - الوظيفة الالفاتية . |
| - الهيدروكسيل | - الوظيفة الاوليفينية . |

ج - طيف الطنين النووي المغناطيسي

حدد عدد المجموعات البروتونية المختلفة المتصلة والحاضرة بالإضافة الى تعيين مواقعها وتضاعفها وتكامل سطوح كل منها . وحدد انطلاقا من هذه المعلومات العلاقة ما بين مختلف البروتونات المكونة للجزء مع الاجزاء الاخرى التي حصلت عليها مسبقا .

د - طيف ما فوق البنفسجي

فتش عن أدلة على مواقع عدم الاشباع وحضور الزمر الكروموفورية البسيطة وحاول أن تشخص نوع الانتقالات القفزية اعتمادا على طول الموجة الموافقة للامتصاص الاعظمي ، والامتصاصية المولية الموافقة .

المناقشة العامة

- حدد استنادا الى المعلومات التي توصلت اليها من الفقرة ب و د جميع القطع الجزئية الممكنة .
- حاول اعتمادا على المعلومات التي حصلت عليها أن تضع بعض أو جميع الاشكال الجزئية الممكنة .

— اذا كان هناك عددا من الاحتمالات ، ينبغي العودة الى الاطياف للحصول على معلومات اوفى وأكثر دقة مثل : تشظية طيف الكتلة ، الانزياحات الكيماوية الدقيقة ، تزاوج اللفوف الذاتية ، العصابات الاخرى ، في ما تحت الاحمر ...

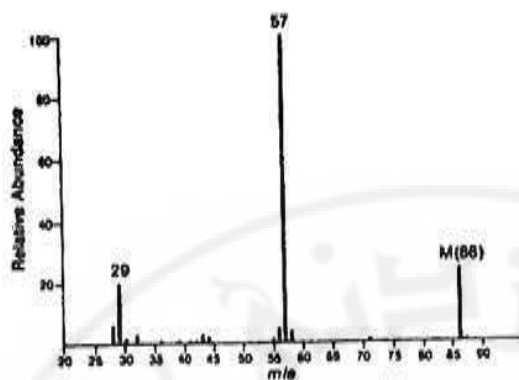
و - التثبت من البنية

عند تقليص كل الاحتمالات في صيغة واحدة فتش عن جميع المعلومات المتوفرة التي تثبت هذا الاختبار .

* * *

الملحق

- ١ - تمارين عامة في استخدام الطرائق المطيافية لتحديد بنى المركبات العضوية المجهولة .
- ٢ - الاطياف والجداول المساعدة .

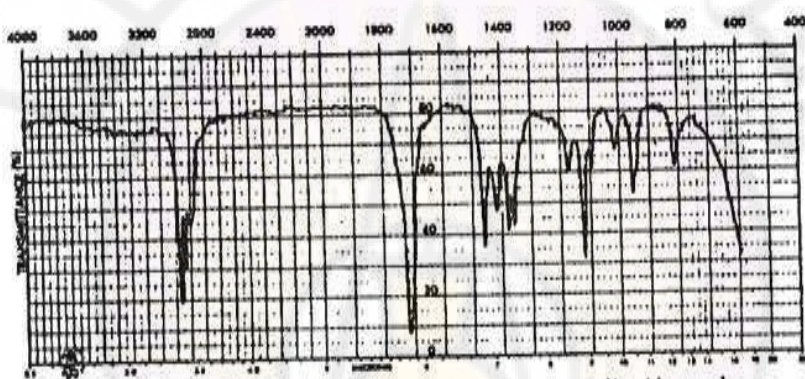


MASS SPECTRUM

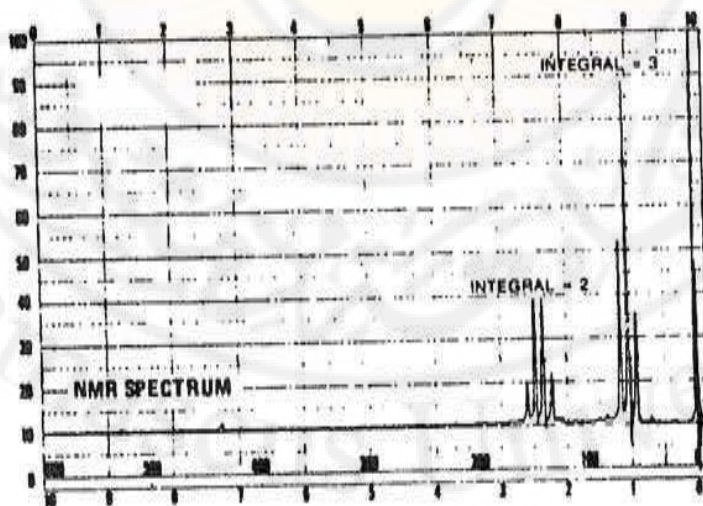
UV

λ_{max} 280 nm ($\log \epsilon$ 1.3)

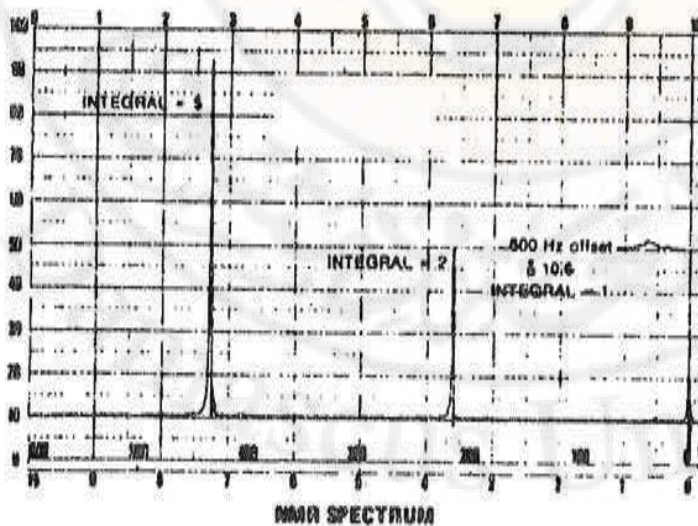
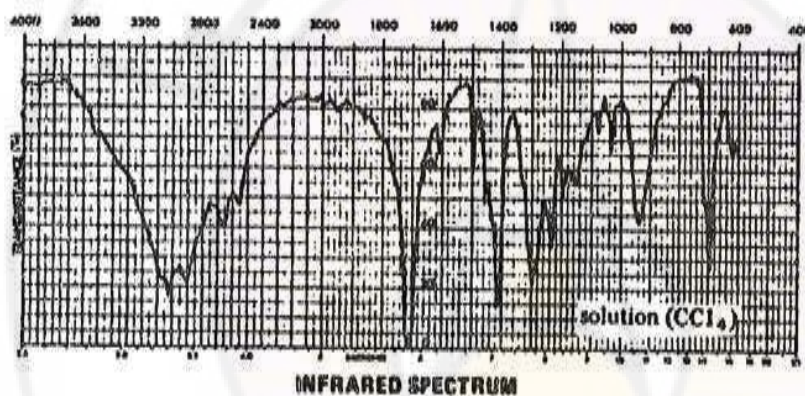
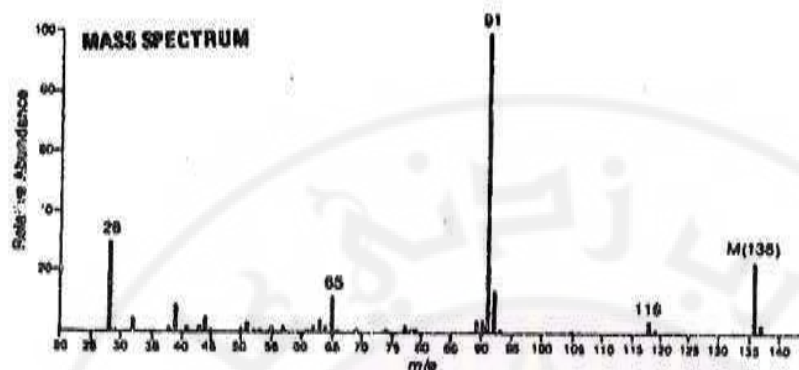
EtOH

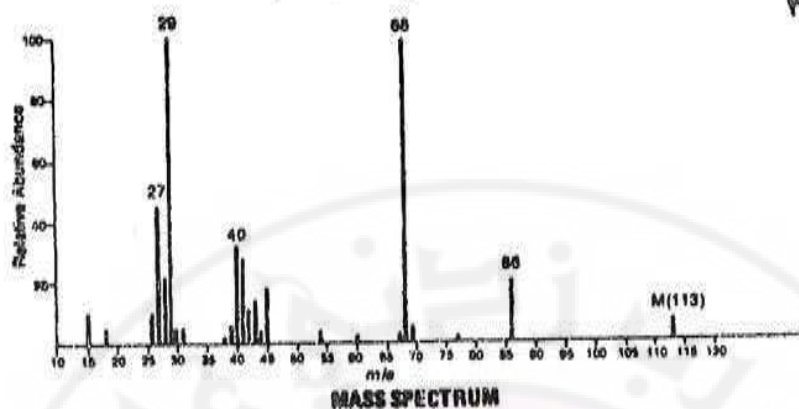


INFRARED SPECTRUM a neat liquid sample

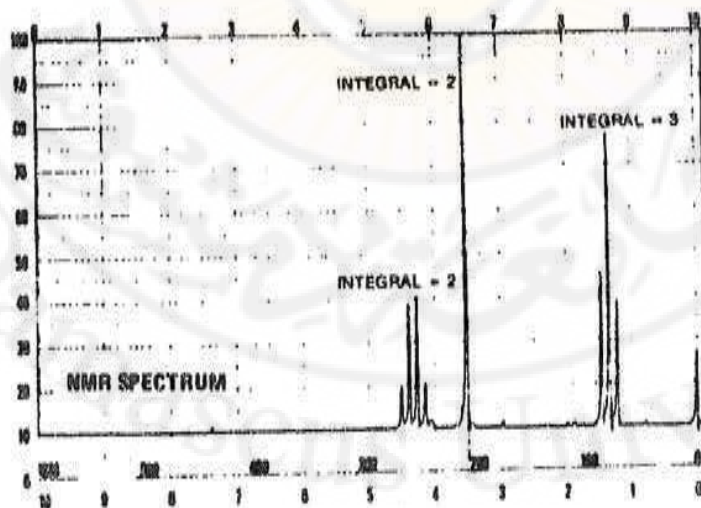
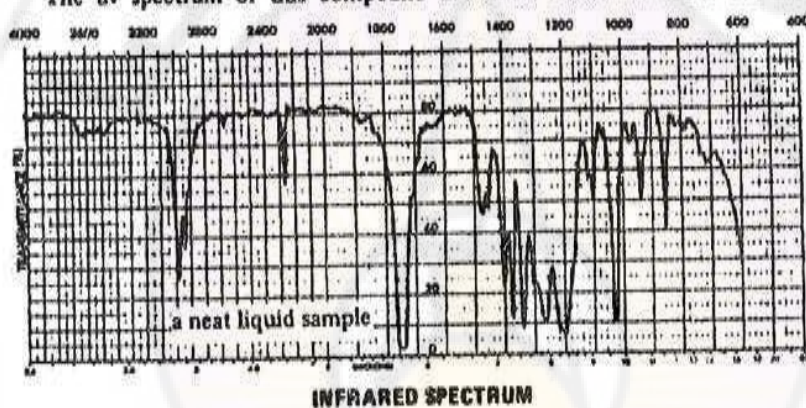


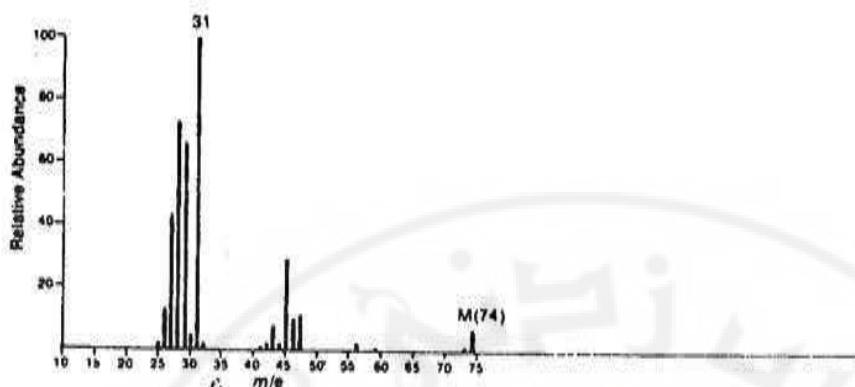
uv spectrum in 95% ethanol: strong end absorption and a band with fine structure appearing at λ_{max} 257 nm ($\log \epsilon$ 2.4).



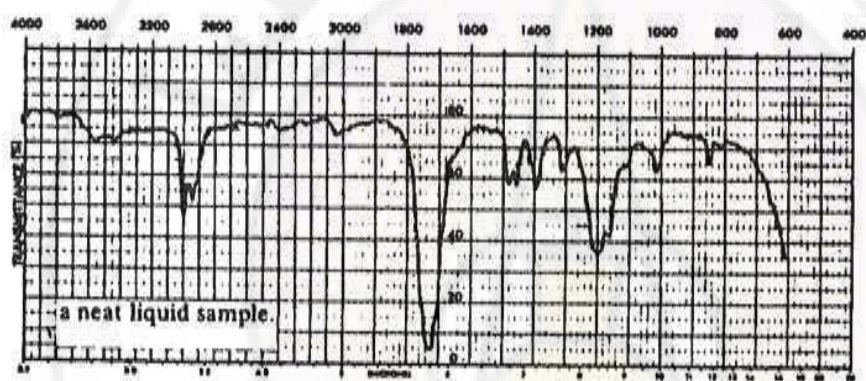


The uv spectrum of this compound shows no maximum above 205 nm.



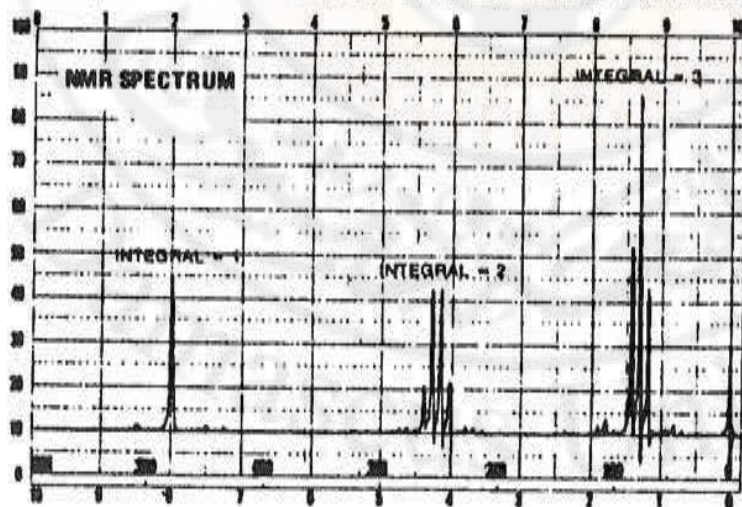


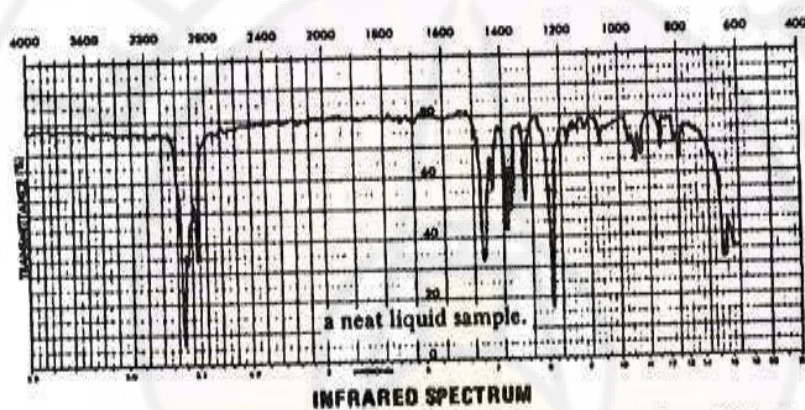
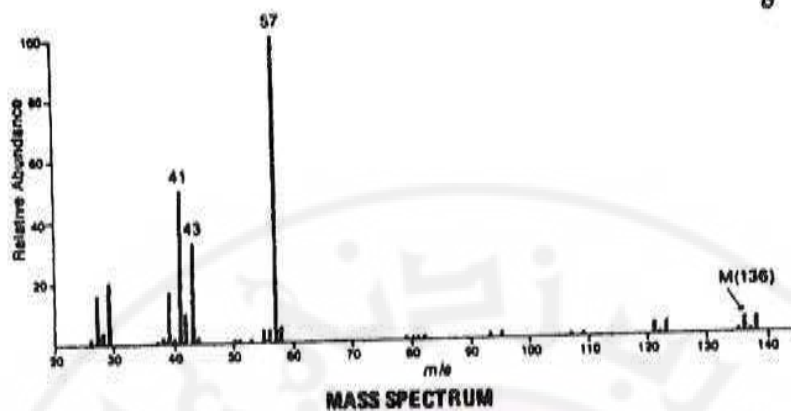
MASS SPECTRUM



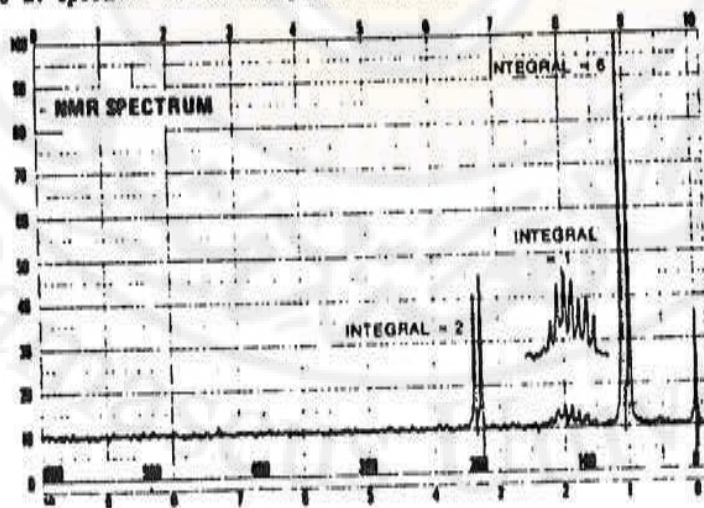
INFRARED SPECTRUM

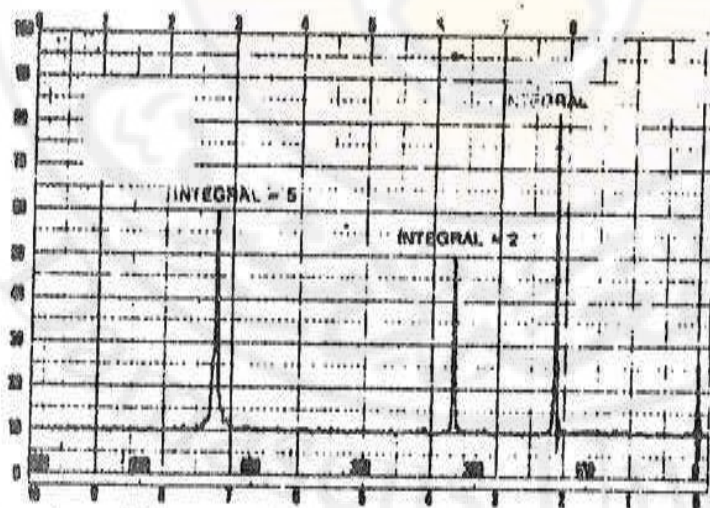
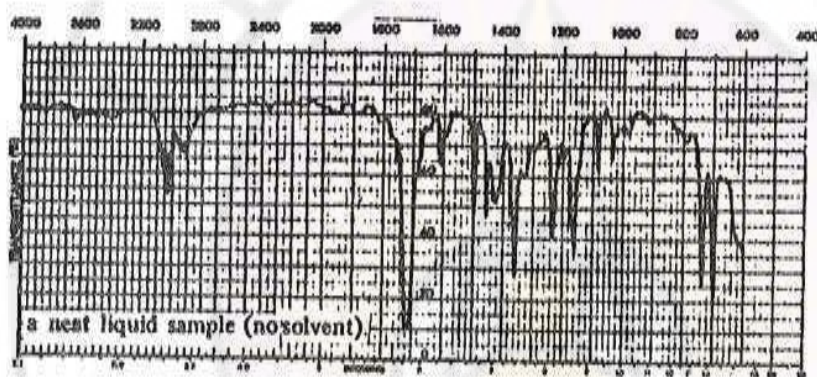
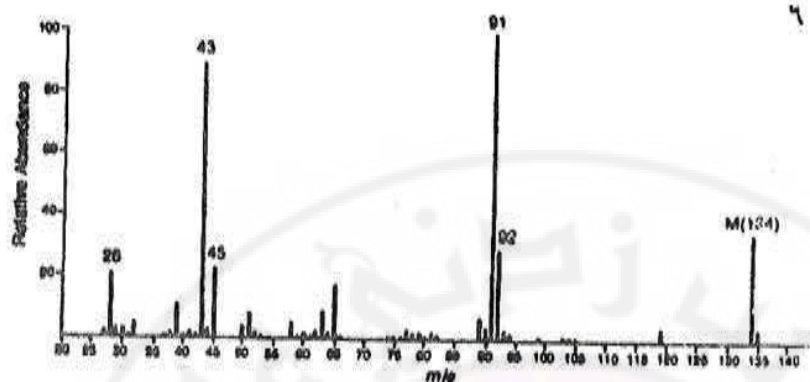
The uv spectrum of this compound shows no maximum above 205 nm.



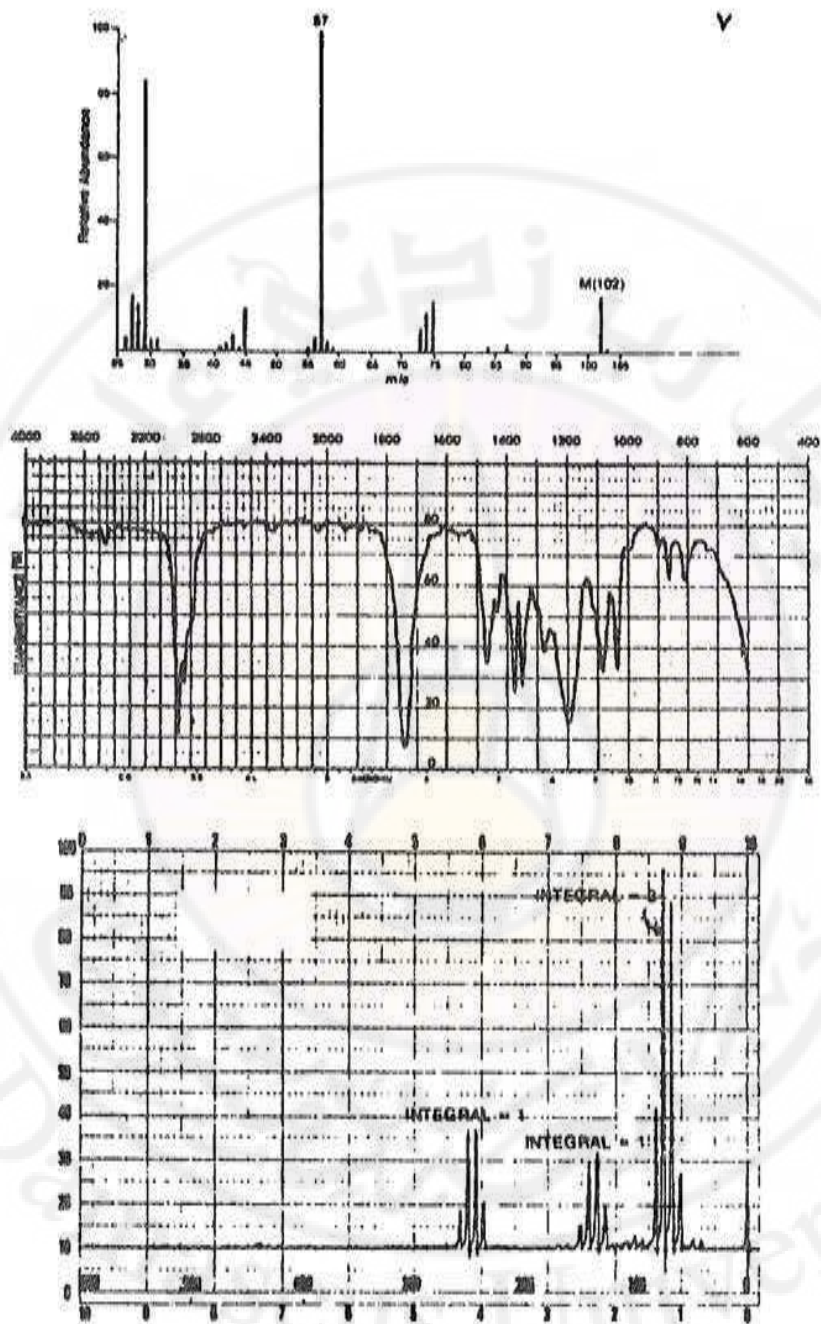


The uv spectrum of this compound shows no maximum above 205 nm.





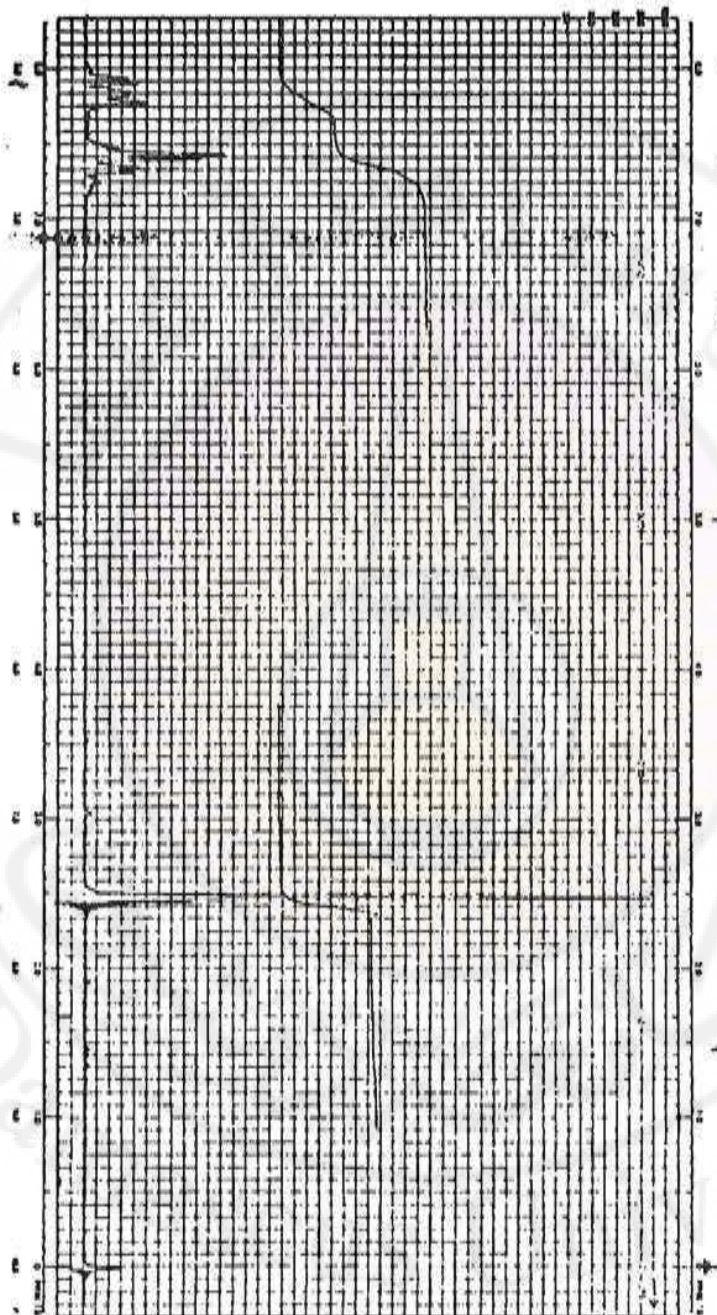
The uv spectrum of this compound shows strong end absorption (strong off-scale absorption below 200 nm) in 95% ethanol, with shoulders at λ_{max} 252 nm ($\log \epsilon$ 2.4) and 280 nm ($\log \epsilon$ 2.2). The 252 nm band shows fine structure

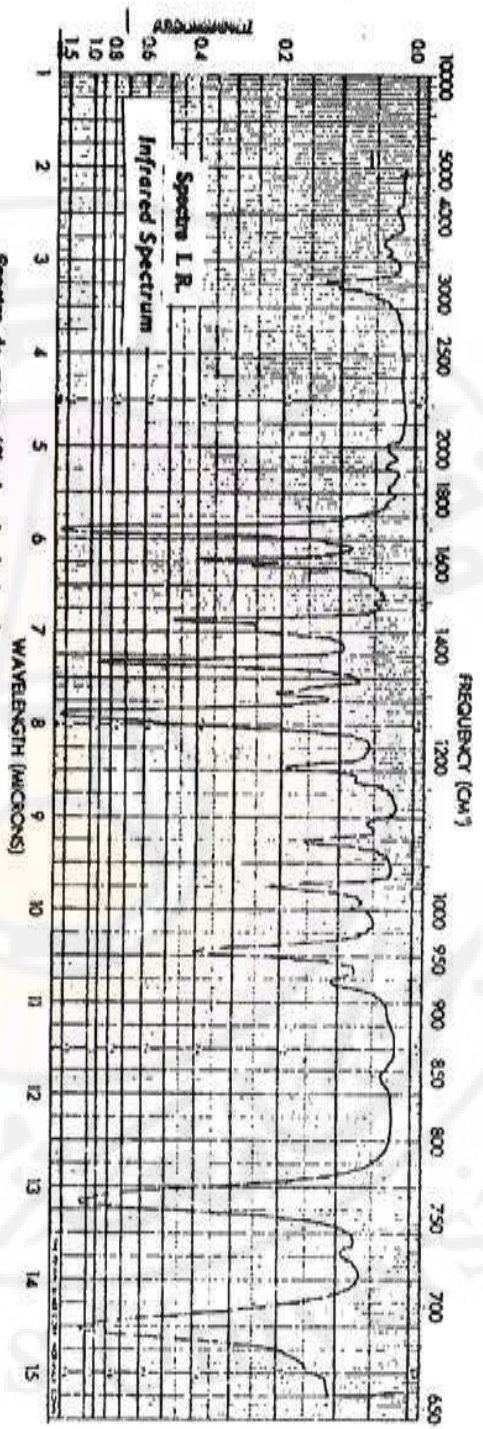


حقوقي و قدسي ۲۰۴

— ۴۶۵ —

Spectre R. M. N. (Solvant CCl_4)
 NMR Spectrum (Solvent CCl_4)





Mass Spectral Data (Relative Intensities)

m/e	% of base peak	m/e	% of base peak
38	4.	74	5.
39	7.	76	3.
43	6.	77	77.
50	16.	78	9.
51	40.	105	100.
52	3.	120	24.3
61	4.	121	2.15
62	7.	122	0.15
63	11.		

Cell thickness 0.01 mm
Cellule : 0.01 mm

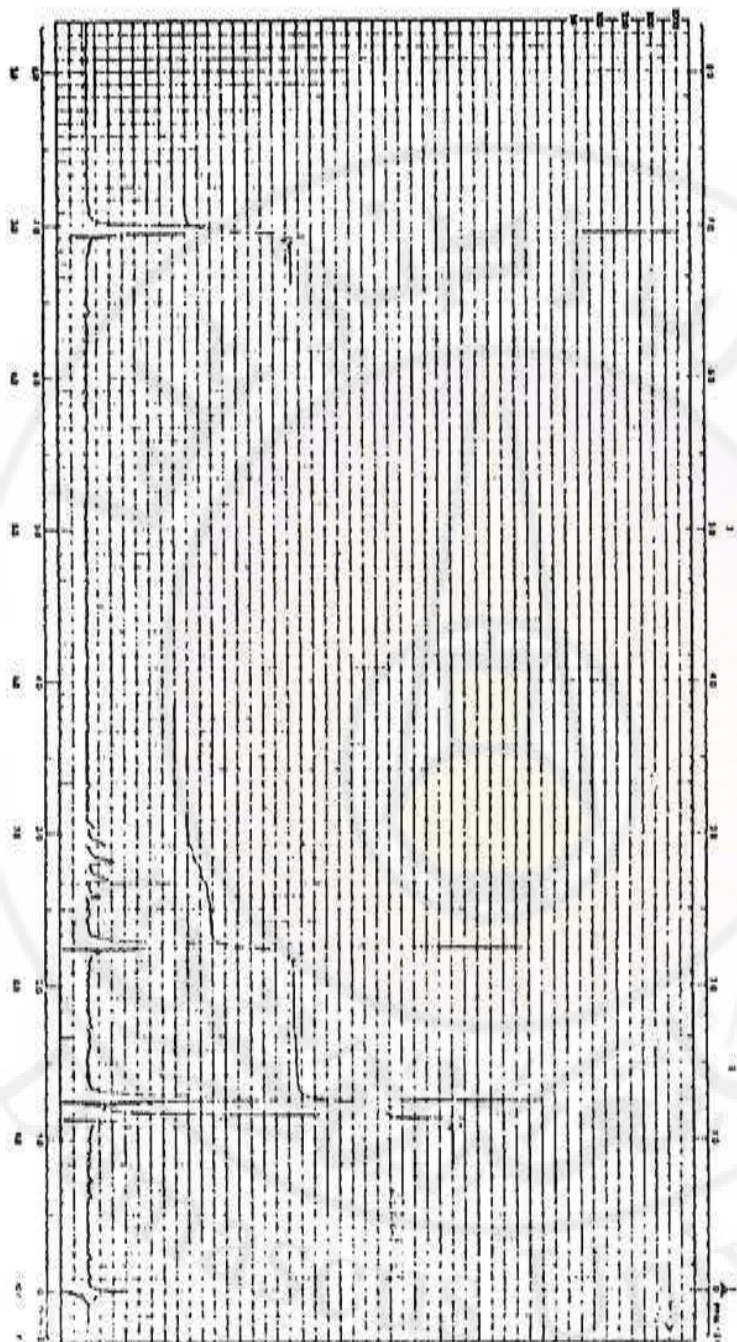
Abundance isotopique
ISOTOPE ABUNDANCES

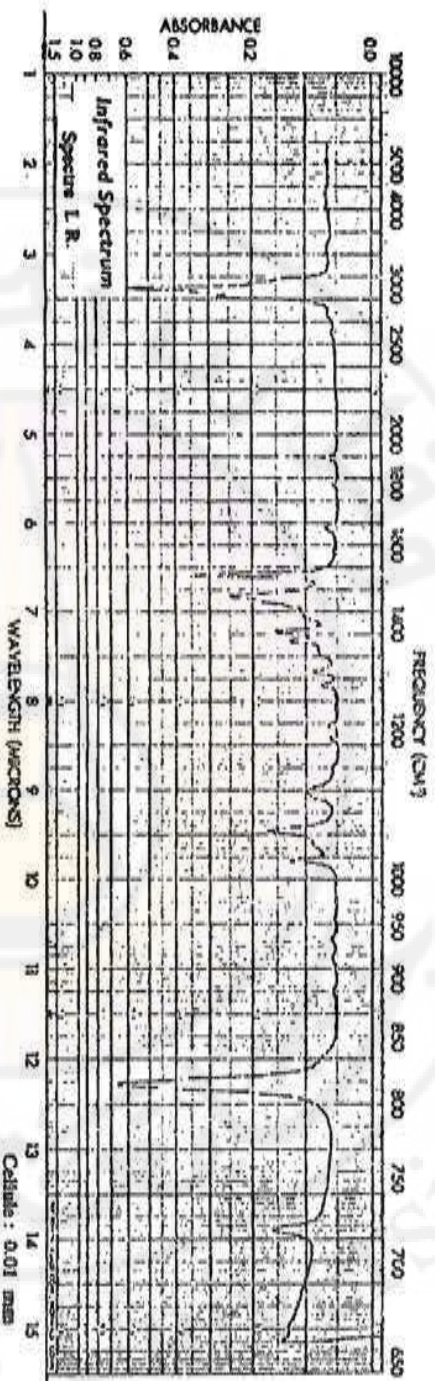
m/e	% of P	% de P
120 (P)	100.	
121 (P + 1)	8.83	
122 (P + 2)	0.62	

Spectre U.V.
Ultraviolet Data

λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$
245	4.1
280	3.1
320	1.9

Spectra R. M. N. (Solvent CCl_4)
 NMR Spectrum (Solvent CCl_4)





Spectre de masse
Mass Spectral Data (Relative Intensities) (% du pic de base)

m/e	% of base peak	m/e	% of base peak
39	8.	115	7.
41	7.	116	3.
51	4.	117	9.
63	6.	119	100.
65	8.	134	21.53
77	8.	135	2.58
91	20.	136	0.16
103	5.		
104	4.		
105	4.		

Abundance isotopiques
ISOTOPE ABUNDANCES

Cellule : 0.01 mm
Cell thickness 0.01 mm

m/e	% of P & de P
134 (P)	100.
135 (P + 1)	11.90
136 (P + 2)	0.74

Spectre U. V.
Ultraviolet Data

λ _{max}	log ε _{max}
252 (s)	2.2
259	2.47
265	2.62
266 (s)	2.60
273	2.64

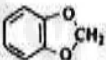
(s) = shoulder = épaulement

الانزياحات الكيميائية للبروتونات المثيلة والمثيلية والميثينية

بالنسبة لرباعي متيل السيلان

Déplacement chimique des protons des groupes méthyle, méthylène et méthine

Chemical Shifts of Methyl, Methylene and Methine Protons

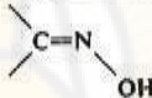
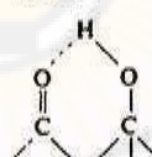
Methyl protons			Methylene protons			Methine protons		
Proton	δ	τ	Proton	δ	τ	Proton	δ	τ
CH_3-C	0.9	9.1	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	1.4	8.6	$\text{C}-\text{CH}-\text{C}$	1.5	8.5
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{C}$	1.1	8.9	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}=\text{C}$	1.7	8.3	$-\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$	2.0	8.0
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$	1.3	8.7	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$	1.9	8.1	$-\text{CH}-\text{Ar}$	3.0	7.0
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	1.6	8.4	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$	2.3	7.7	$-\text{C}-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$	2.7	7.3
CH_3-Ar	2.3	7.7	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	2.7	7.3	$-\text{C}-\text{CH}-\text{CO}-\text{Ar}$	3.3	6.7
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$	2.2	7.8	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	2.4	7.6			
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{Ar}$	2.6	7.4	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$	2.2	7.8			
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$	2.0	8.0	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-\text{R}$	2.2	7.8	$-\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	3.7	6.3
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar}$	2.4	7.6	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	3.4	6.6	$-\text{C}-\text{CH}-\text{OH}$	3.9	6.1
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-\text{R}$	2.0	8.0	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$	3.6	6.4			
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3	6.7	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$	4.3	5.7	$-\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	4.8	5.2
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{C}$	3.8	6.2	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	4.1	5.9	$-\text{C}-\text{CH}-\text{N}$	2.8	7.2
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{Ar}$	3.8	6.2	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$	2.5	7.5			
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	3.7	6.3						
CH_3-N	2.3	7.7						
CH_3-N	3.3	6.7						
$\text{CH}_3-\text{N}-\text{Ar}$	3.0	7.0						
CH_3-S	2.1	7.9	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}$	2.4	7.6	$-\text{C}-\text{CH}-\text{S}$	3.2	6.8
			$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	4.4	5.6	$-\text{C}-\text{CH}-\text{NO}_2$	4.7	5.3
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{NO}_2$	1.6	8.4	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO}_2$	2.1	7.9			
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$	2.0	8.0	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$	2.4	7.6			
$\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$	1.8	8.2	$\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)-\text{CO}$	2.4	7.6			
			$\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3.6	6.4	$\text{C}-\text{CH}-\text{Br}$	4.3	5.7
			$\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	3.5	6.5	$\text{C}-\text{CH}-\text{I}$	4.3	5.7
			$\text{C}-\text{CH}_2-\text{I}$	3.2	6.8	$\text{C}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	2.7	7.3
			$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	2.3	7.7	$\text{C}-\text{CH}-\text{N}-\text{CO}-\text{R}$	4.1	5.9
$\text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{R}$	2.9	7.1						
				5.9	4.1			

Approximate Chemical Shifts of Protons attached to Unsaturated Linkages

Proton	δ	τ	Proton	δ	τ
R-CHO	9.4-10.0	0.0-0.6	C $\equiv$ CH	4.5-6.0	4.0-5.5
Ar-CHO	9.7-10.5	-0.5-0.3	C $\equiv$ CH-CO	5.8-6.7	3.3-4.2
H-CO-O	8.0-8.2	1.8-2.0	-CH=C-CO	6.5-8.0	2.0-3.5
H-CO-N	8.0-8.2	1.8-2.0	-CH=C-O	4.0-5.0	5.0-6.0
-C $\equiv$ C-H	1.8-3.1	6.9-8.2	-C $\equiv$ CH-O	6.0-8.1	1.9-4.0
Aromatic protons	6.0-9.0	1.0-4.0	-CH=C-N	3.7-5.0	5.0-6.3
			-C $\equiv$ CH-N	5.7-8.0	2.0-4.3

الانزياحات الكيماوية التقريبية لبعض البروتونات المرتبطة بمجموعات غير مشبعة

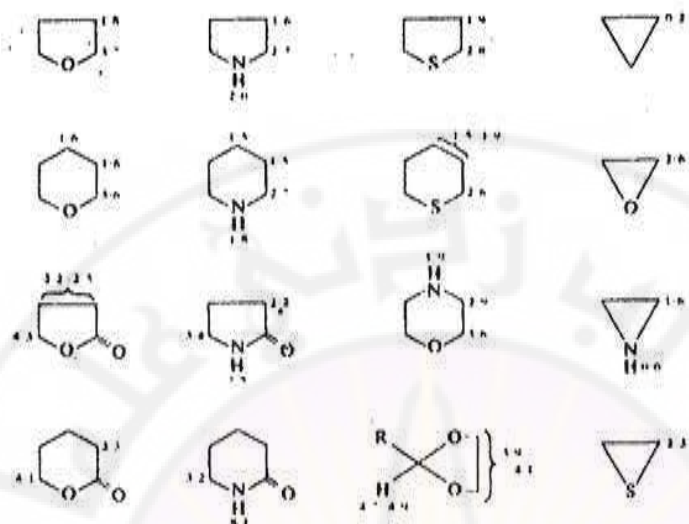
δ -Values of Acidic Protons†

	δ (ppm)		δ (ppm)
ROH	0.5-4.5		9-12
RNH ₂ , RNHR	1-5	RCOOH	9-13
RSH	1-2		7-13
ArOH	4.5-6.5		
ArNH ₂ , ArNHR	3-6	RCONH ₂ } RCONHR }	5-12
ArSH	3-4		

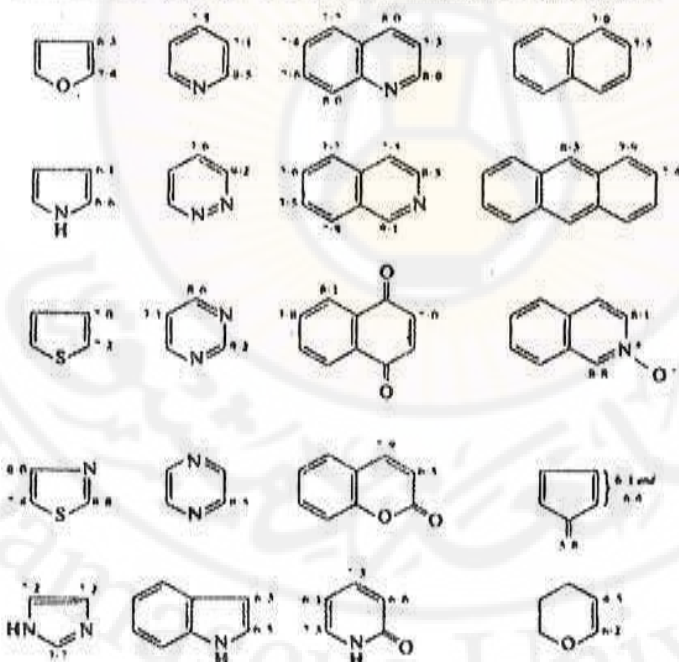
تتعلق الانزياحات الكيماوية في هذه الحالة بدرجة الحرارة والتركيز والمذيب و pH

قيم الانزياحات الكيماوية لبعض البروتونات الحمضية

Chemical Shifts (δ ppm) of Protons in some Saturated Heterocyclic Ring Systems



Chemical Shifts (δ ppm) of Protons in some Unsaturated Cyclic Systems



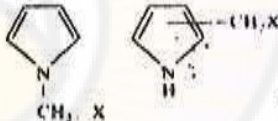
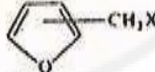
الانزياحات الكيميائية لبروتونات بعض المركبات العطرية هي
المتجانسة (المتفارقة) المشبعة وغير المشبعة

الكتل والتراكيب المحتملة لبعض شوارد الشظايا الشائعة

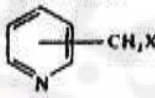
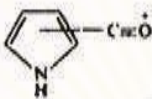
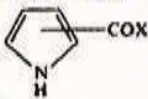
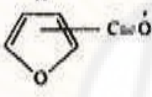
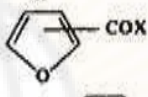
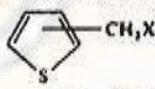
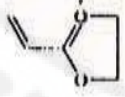
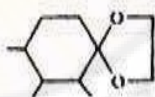
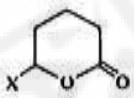
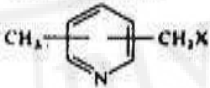
Masses and Some Possible Compositions of Common Fragment Ions

<i>m/e</i>	Groups Commonly Associated with the Mass	Possible Inference
15	CH_3^+	
18	H_2O^+	
26	C_2H_2^+	
27	C_2H_3^+	
28	CO^+ , C_2H_4^+ , N_2^+	
29	CHO^+ , C_2H_5^+	
30	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$	Primary amine?
31	$\text{CH}_2=\text{OH}^+$	Primary alcohol?
36 (ArCl)	HCl^+	
39	C_3H_3^+	
40†	Argon?, C_3H_4^+	
41	C_3H_5^+	
42	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$, C_3H_6^+	
43	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$	CH_3COX
43	C_3H_7^+	$\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$
44	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$	Some aliphatic amines
44	$\text{O}=\text{C}=\text{NH}_2^+$	Primary amides
44	CO_2^+ , C_3H_4^+	
44	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})^+$	Some aldehydes
45	$\text{CH}_3-\text{OCH}_2^+$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$	} Some ethers and alcohols
47	CH_3-SH^+	Aliphatic thiol
49 (HCl)	CH_2Cl^+	
50	C_4H_2^+	Aromatic compound
51	C_4H_3^+	$\text{C}_n\text{H}_n\text{X}$
55	C_4H_5^+	
56	C_4H_6^+	
57	C_4H_7^+	$\text{C}_4\text{H}_7\text{X}$
57	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$	{ Ethyl ketone Propionate ester
58	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)^+$	{ Some methyl ketones Some dialkyl ketones
58	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$	Some aliphatic amines
59	COOCH_3^+	Methyl ester
59	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)^+$	Some primary amides
59	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{OH}^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})-\text{X}$
59	$\text{CH}_2=\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ and isomers	Some ethers
60	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^+$	Some carboxylic acids
61	$\text{CH}_3-\text{O}(\text{OH})_2^+$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{2n+1}$ ($n > 1$)

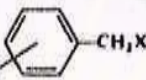
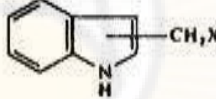
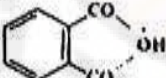
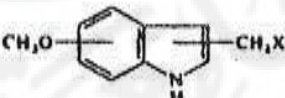
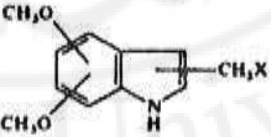
† Appears as a doublet in the presence of argon from air; useful as a reference point in counting the mass spectrum.

<i>m/e</i>	Groups Commonly Associated with the Mass	Possible Inference
61	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}^+$	Aliphatic thiol
66	H_2S_2^+	Dialkyl disulphide
69	CF_3^+	
68	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}^+$	"
69	C_3H_5^+	"
70	$\text{C}_3\text{H}_{10}^+$	"
71	C_3H_7^+	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{X}$
71	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$	Propyl ketone
72	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	Butyrate ester
72	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}_2^+$ and isomers	Some ethyl alkyl ketones
73	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$	Some amines
73	$\text{COOC}_2\text{H}_5^+$	Ethyl ester
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$
74	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3^+$	Some methyl esters
75	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOX}$
75	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}(\text{OH})_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n > 1$)
76	C_4H_8^+	$\text{C}_4\text{H}_8\text{X}$
77	C_4H_7^+	$\text{XC}_4\text{H}_7\text{Y}$
78	C_4H_6^+	$\text{C}_4\text{H}_6\text{X}$
79	C_4H_5^+	$\text{C}_4\text{H}_5\text{X}$
79, 81 (1:1)	Br^+	
80, 82 (1:1)	HBr^+	
80	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$	
81	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$	
83, 85, 87 (9:6:1)	HCCl_3^+	CHCl_3
85	C_4H_7^+	$\text{C}_4\text{H}_7\text{X}$
85	$\text{C}_4\text{H}_5\text{CO}^+$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{COX}$
85		
85		
86	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	Some propyl alkyl ketones
86	$\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}_2^+$ and isomers	Some amines

(تابع) الكتلة والتراكيب المحتملة لبعض شوارد الشظايا الشائعة

m/e	Groups Commonly Associated with the Mass	Possible Inference
87	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	$\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
91	C_6H_7^+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$
92	C_6H_8^+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{alkyl}$
92	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+$	
91/93 (3:1)		n-Alkyl chloride (> heptyl)
93/95 (1:1)	CH_3Br^+ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O-alkyl}$ (alkyl $\neq \text{CH}_3$)
94		
95		
95	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+$	
97	$\text{C}_6\text{H}_8\text{S}^+$	
99		
99		
105	$\text{C}_6\text{H}_7\text{CO}^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$
105	C_6H_6^+	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X}$
106	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+$	

(تابع) الكتل والتراكيب المحتملة لبعض شوارد الشظايا الشائعة

<i>m/e</i>	Groups Commonly Associated with the Mass	Possible inference
107	$C_7H_5O^+$	 CH_2-X
107 109 (1:1)	$C_7H_5Br^+$	..
111	 $C_5H_5O^+$	 $C_5H_5O^+$
121	$C_8H_5O^+$	
122 123	C_8H_5COOH C_8H_5COOH	} Alkyl benzoates
127 128	I^+ HI^+	=
135/137 (1:1)		n-Alkyl bromide ($\geq$ hexyl)
130	$C_9H_6N^+$	
141 147	CH_3I^+ $(CH_3)_3Si-O^+ Si(CH_3)_3$	
149		Dialkyl phthalate
160	$C_{10}H_7NO^+$	
190	$C_{11}H_9NO$	

(تابع) الكتلة والتراكيب المحتملة لبعض شوارد الشظايا الشائعة

Some Common Losses from Molecular Ions

Ion	Groups Commonly Associated with the Mass Lost	Possible Inference
M - 1	H	—
M - 2	H ₂	—
M - 14	—	Homologue?
M - 15	CH ₃	—
M - 16	O	Ar-NO ₂ , Ar-N=O, sulphoxide
M - 16	NH ₂	ArSO ₂ NH ₂ , -CONH ₂
M - 17	OH	—
M - 17	NH ₂	—
M - 18	H ₂ O	Alcohol, aldehyde, ketone, etc.
M - 19	F	—
M - 20	HF	Fluorides
M - 26	C ₂ H ₂	Aromatic hydrocarbon
M - 27	HCN	Aromatic nitriles
M - 28	CO	Nitrogen heterocycles
M - 28	C ₂ H ₄	Quinones
M - 28	C ₂ H ₄	Aromatic ethyl ethers
M - 29	CHO	Ethyl esters, n-propyl ketones
M - 29	C ₂ H ₃	—
M - 29	C ₂ H ₃	Ethyl ketones, Ar-n-C ₂ H ₅
M - 30	CH ₂ O	—
M - 30	NO	Aromatic methyl ether
M - 30	NO	Ar-NO ₂
M - 31	OCH ₃	Methyl ester
M - 32	CH ₂ OH	Methyl ester
M - 32	S	—
M - 33	H ₂ O + CH ₃	—
M - 33	HS	—
M - 34	H ₂ S	Thiols
M - 41	C ₃ H ₅	Propyl ester
M - 42	CH ₂ CO	Methyl ketone
M - 42	C ₃ H ₅	Aromatic acetate, ArNHCOCH ₃
M - 42	C ₃ H ₅	n- or iso-butyl ketone
M - 43	C ₃ H ₇	Aromatic propyl ether, Ar-n-C ₃ H ₇
M - 43	CH ₃ CO	Propyl ketone, Ar-n-C ₃ H ₇
M - 43	CH ₃ CO	Methyl ketone
M - 44	CO ₂	ester (ket. rearr.)
M - 44	CO ₂	Anhydride
M - 44	C ₃ H ₅	—
M - 45	CO ₂ H	Carboxylic acid
M - 45	OC ₂ H ₅	Ethyl ester
M - 46	C ₂ H ₅ OH	Ethyl ester
M - 46	NO ₂	Ar-NO ₂
M - 48	SO	Aromatic sulphoxide
M - 55	C ₄ H ₉	Butyl ester
M - 56	C ₄ H ₉	Ar-n-C ₄ H ₉ , ArO-n-C ₄ H ₉
M - 56	C ₄ H ₉	Ar-iso-C ₄ H ₉ , ArO-iso-C ₄ H ₉
M - 57	C ₄ H ₇	Pentyl ketone
M - 57	C ₄ H ₇	Butyl ketone
M - 57	C ₃ H ₇ CO	Ethyl ketone
M - 58	C ₄ H ₁₀	—
M - 60	CH ₃ COOH	Acetate

بعض القطع التي يمكن ان تفقد من الشحنة الجزيئية

Decomposition Pathways of Some Saturated Carbonium Ions

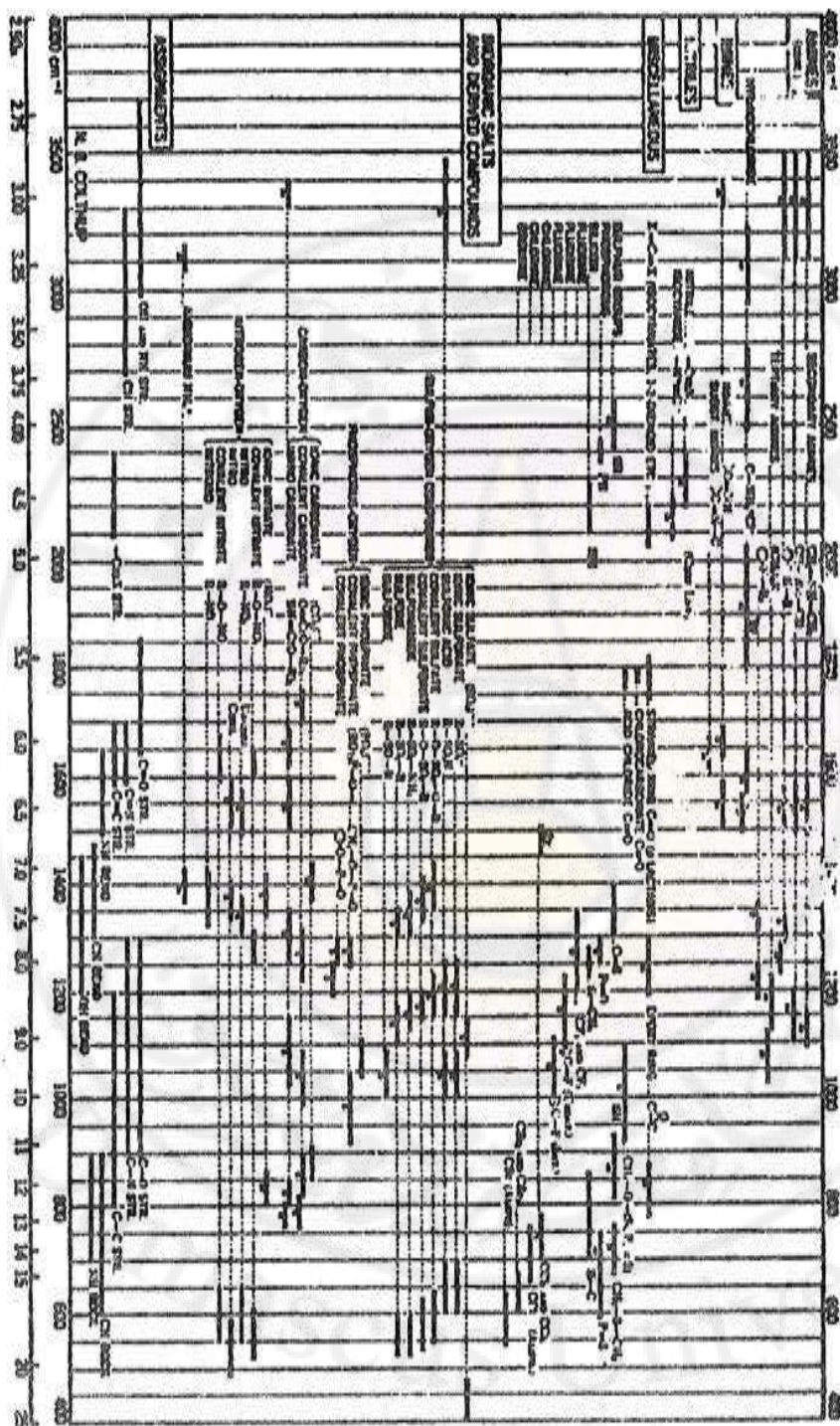
Precursor Ion	Decomposition Products	Transition (m/e)	m*
$C_2H_5^+$	$C_2H_3^+ + H_2$	$29 \rightarrow 27$	25.14
$C_3H_7^+$	$C_3H_5^+ + H_2$	$43 \rightarrow 41$	39.09
$C_4H_9^+$	$C_4H_7^+ + CH_4$	$57 \rightarrow 41$	29.49
$C_5H_{11}^+$	$C_5H_9^+ + C_2H_4$	$71 \rightarrow 43$	26.04
$C_6H_{13}^+$	$C_4H_9^+ + C_2H_4$ and $C_3H_7^+ + C_2F_6$	$85 \rightarrow 57$ $85 \rightarrow 43$	38.22 21.75
$C_7H_{15}^+$	$C_4H_9^+ + C_3H_8$	$99 \rightarrow 57$	32.82

تفككات بعض شوارد الكربونيوم المشبعة

Order of 'Ease of Fragmentation' of some C_nH_mX Compounds

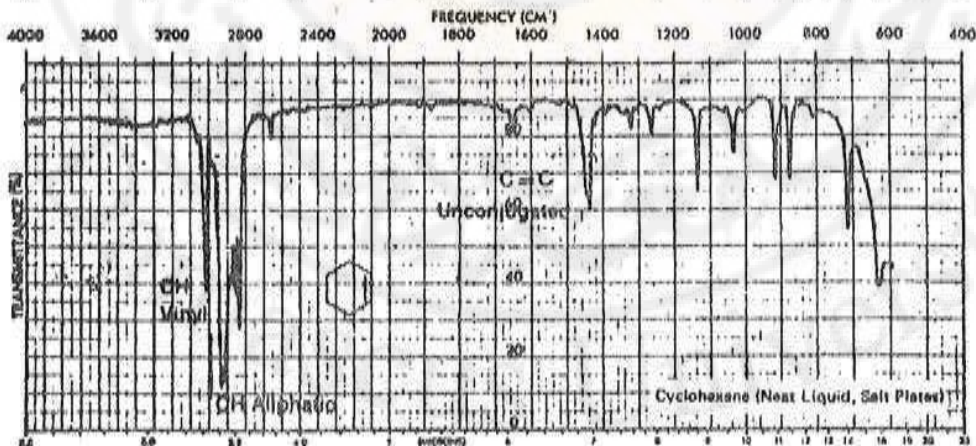
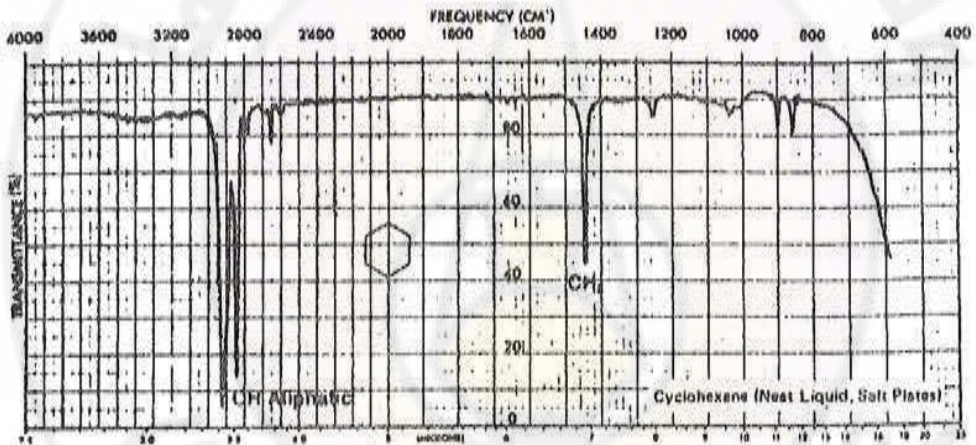
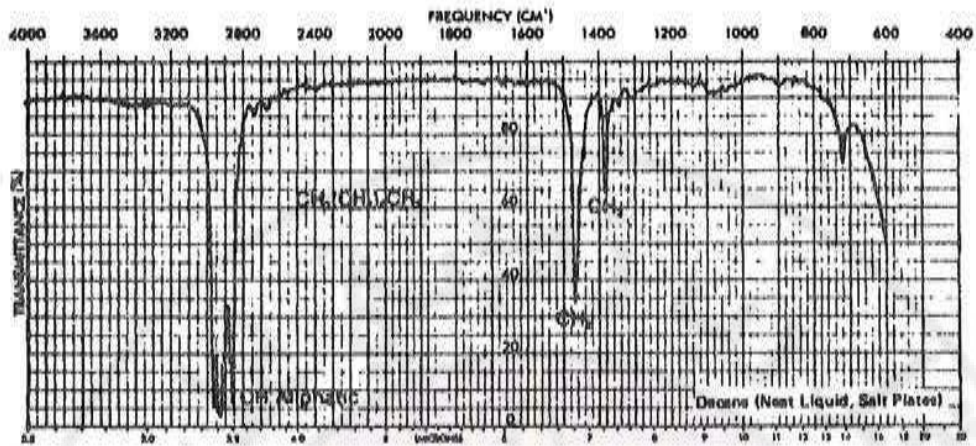
X	Neutral Fragments Lost from M ⁺	X	Neutral Fragments Lost from M ⁺
$COCH_3$	CH_3	OH	CO
$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	H
$CH(CH_3)_2$	CH_3	Br	Br
CO_2CH_3	OCH_3	NO_2	NO_2, NO
$N(CH_3)_2$	H	NH_2	HCN
CHO	H	Cl	Cl
C_2H_5	CH_3	CN	HCN
OCH_3	CH_2O, CH_3	F	C_2H_2, HF
I	I	H	C_2H_2

رتبة سهولة التشظية لبعض مشتقات البنزن

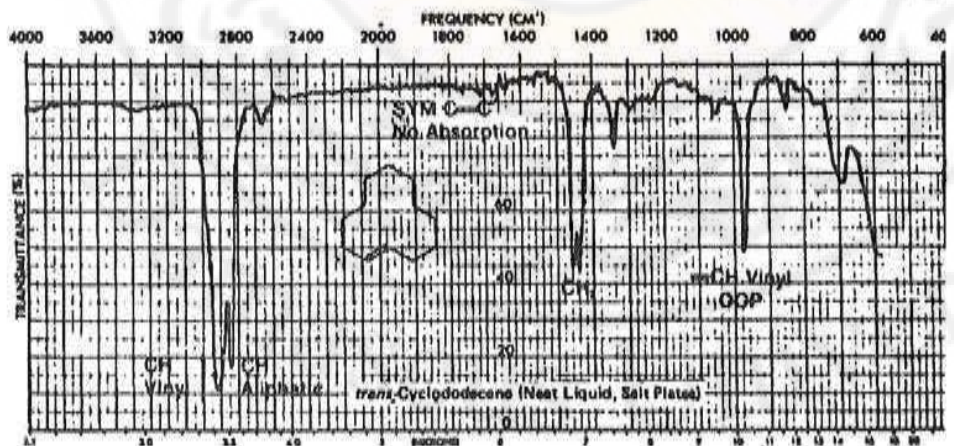
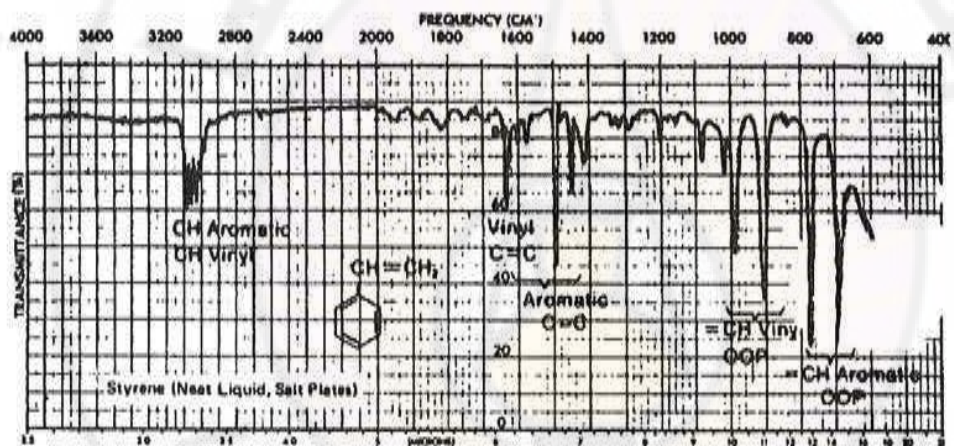
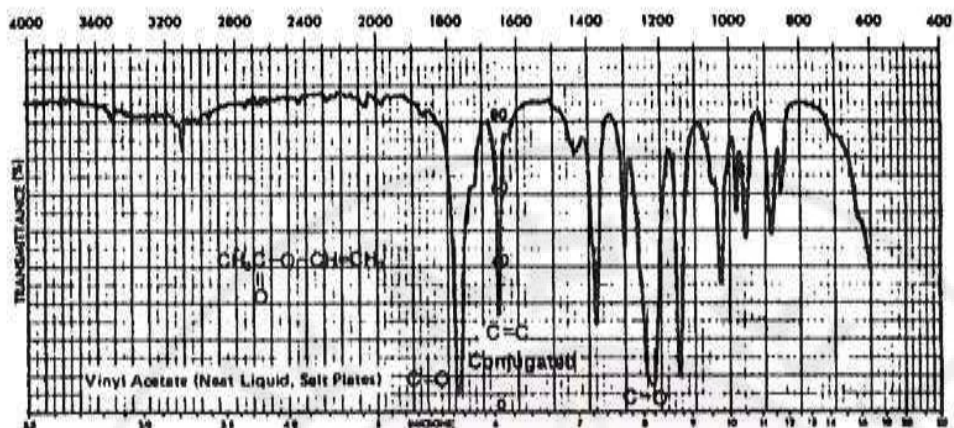


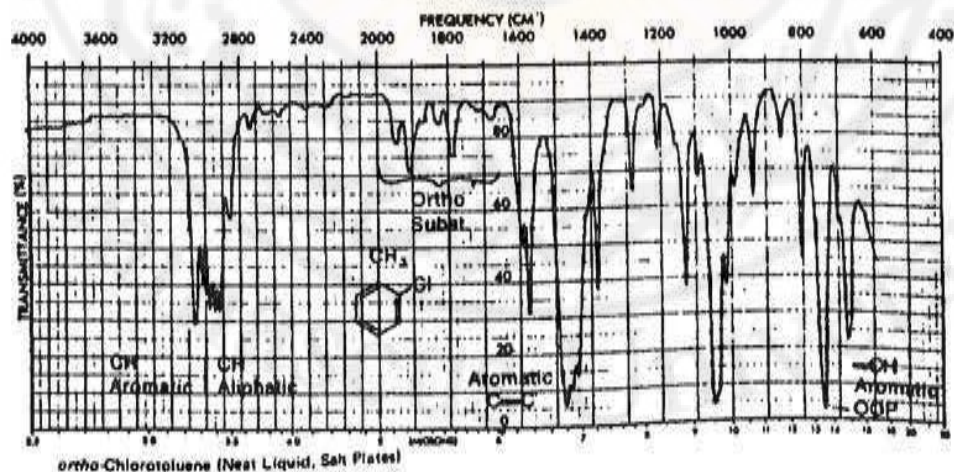
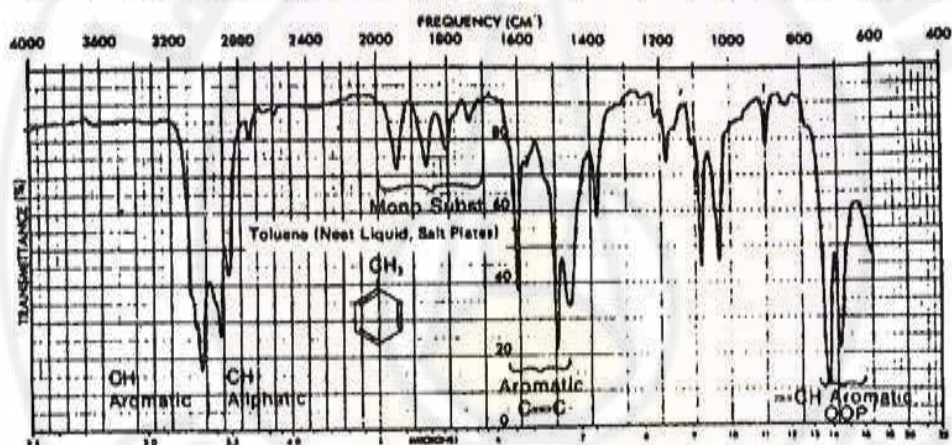
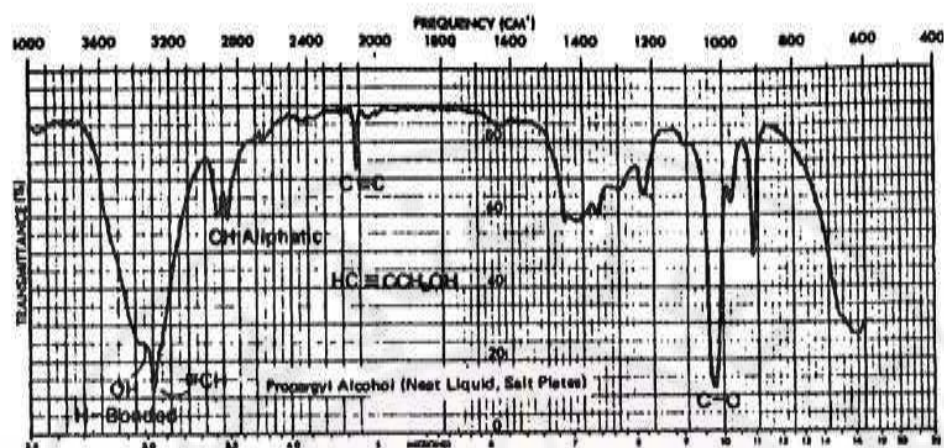
INFRARED SPECTROSCOPY

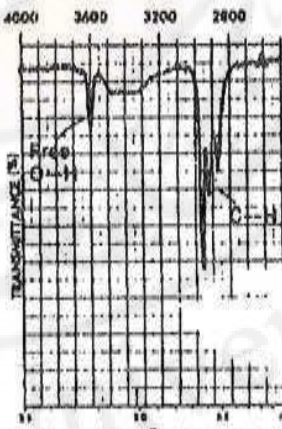
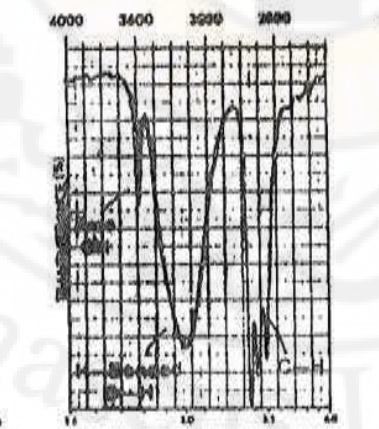
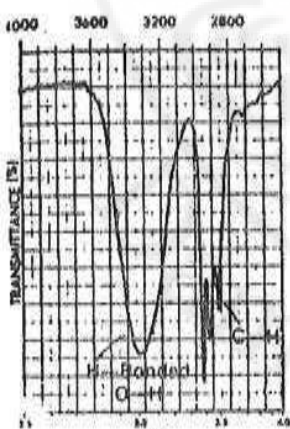
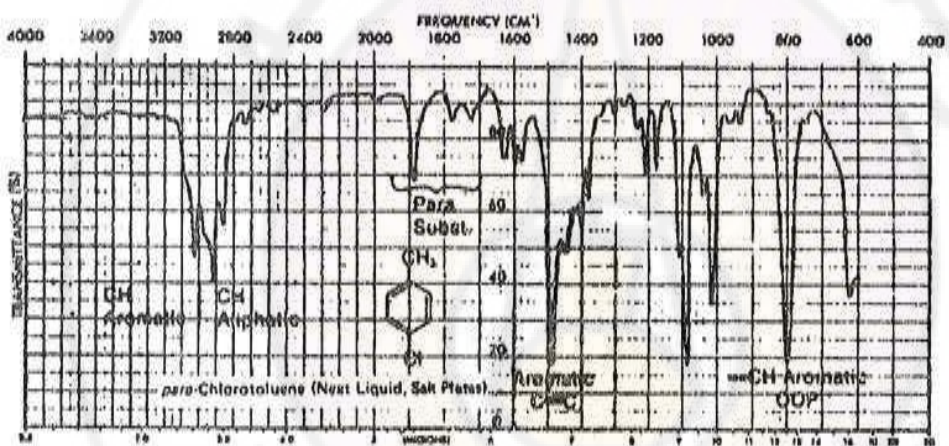
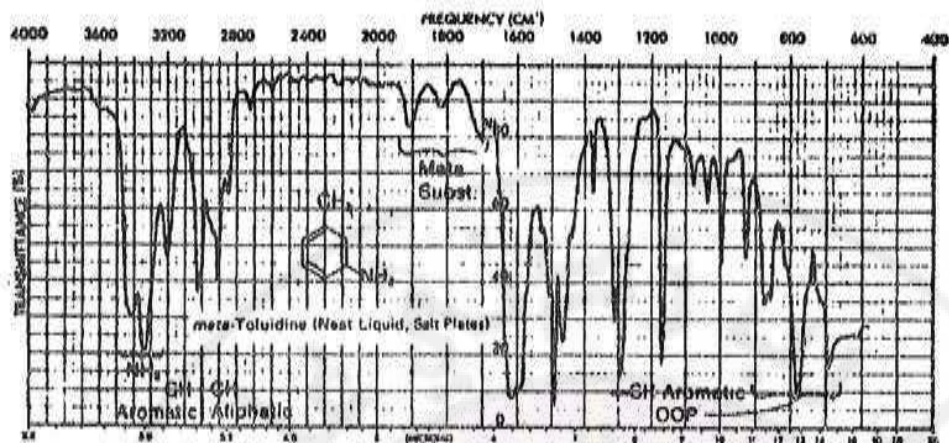
The Infrared Spectrum of

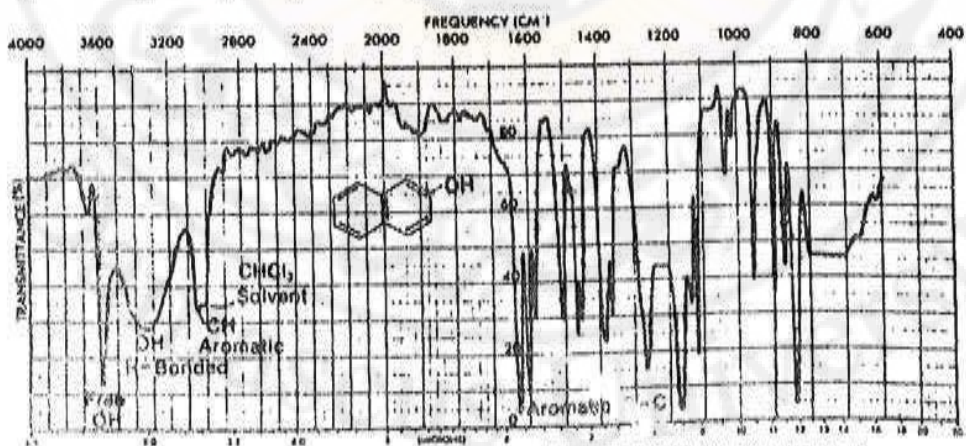
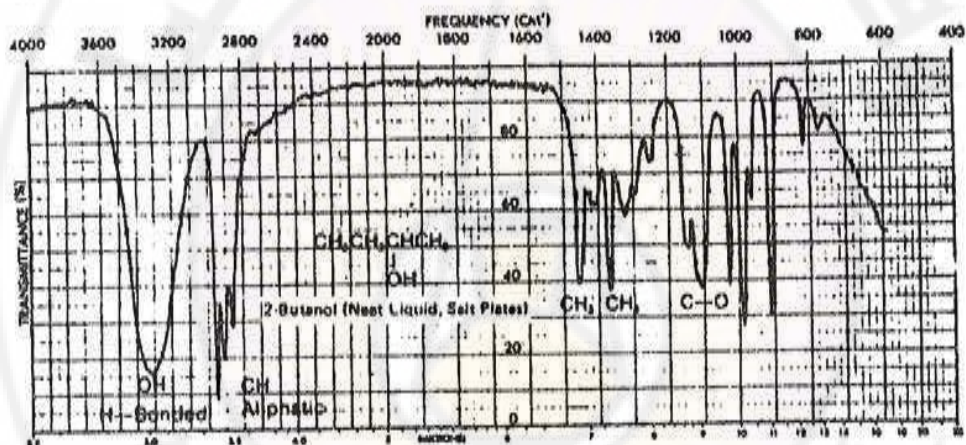
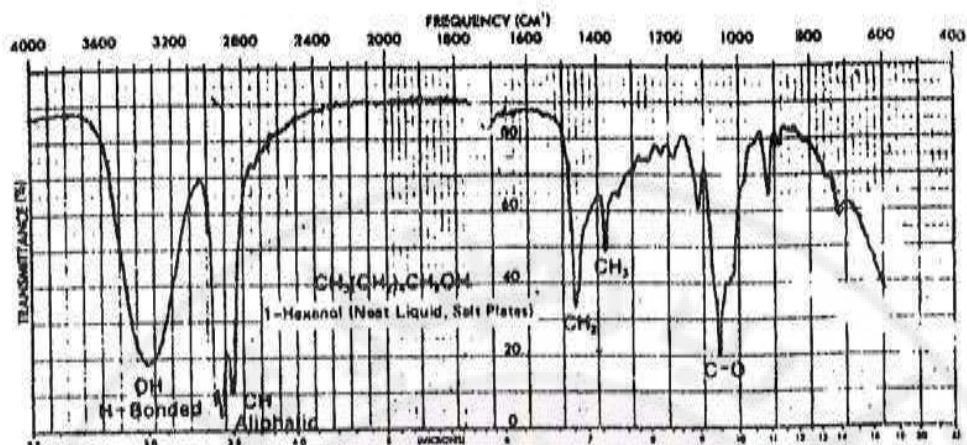


حقن و قدسی ۲۱۲

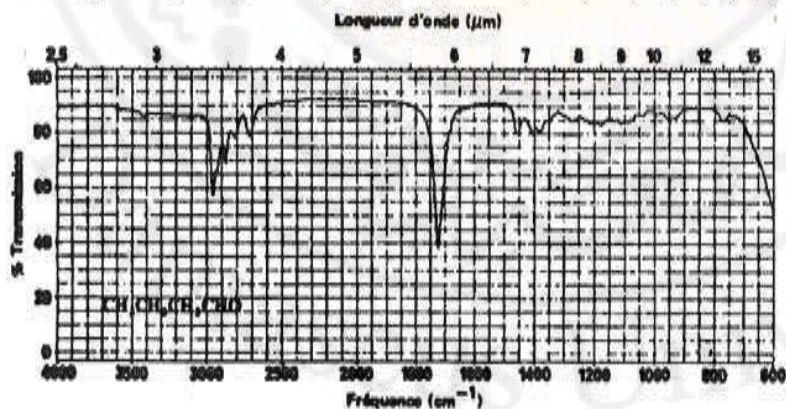
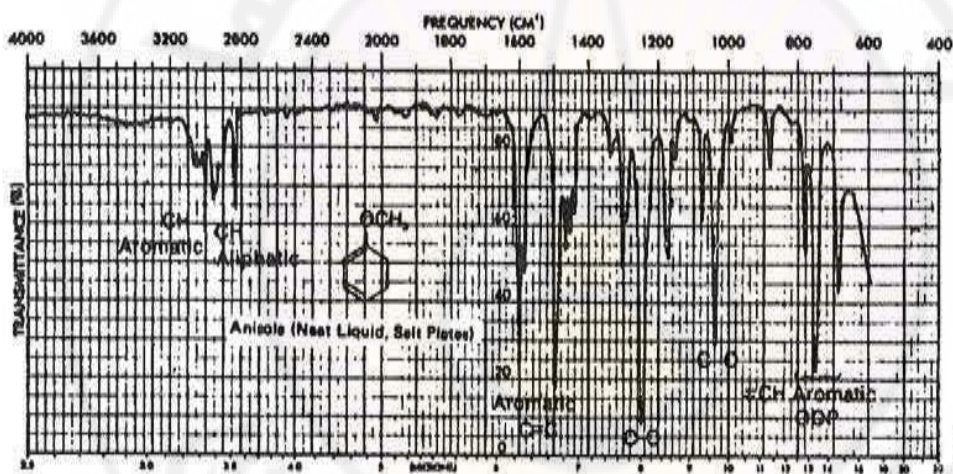
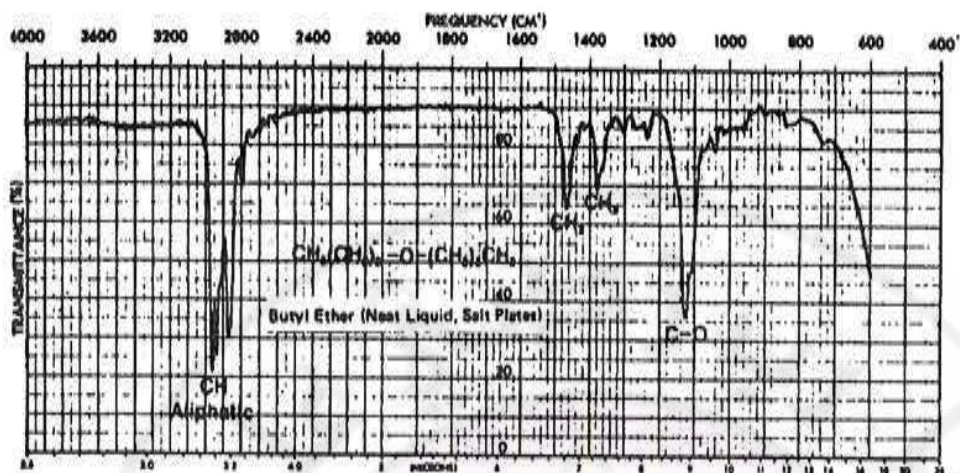




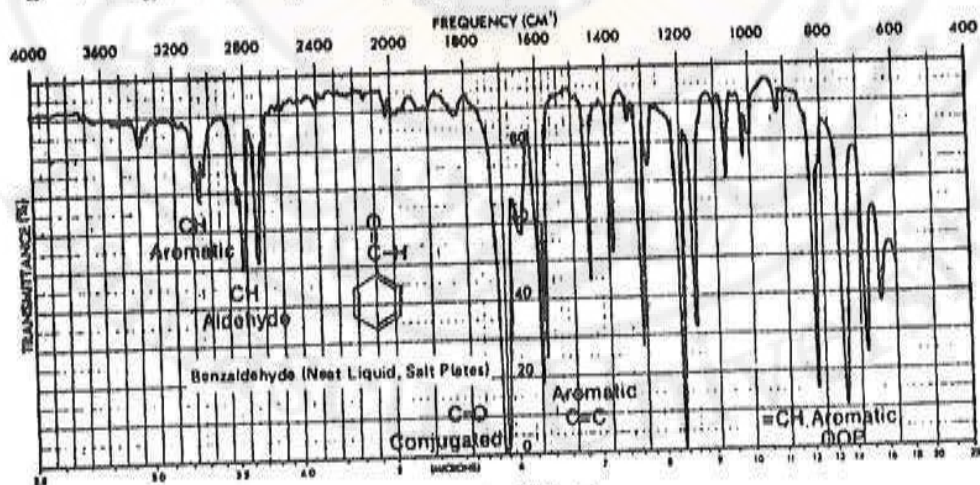
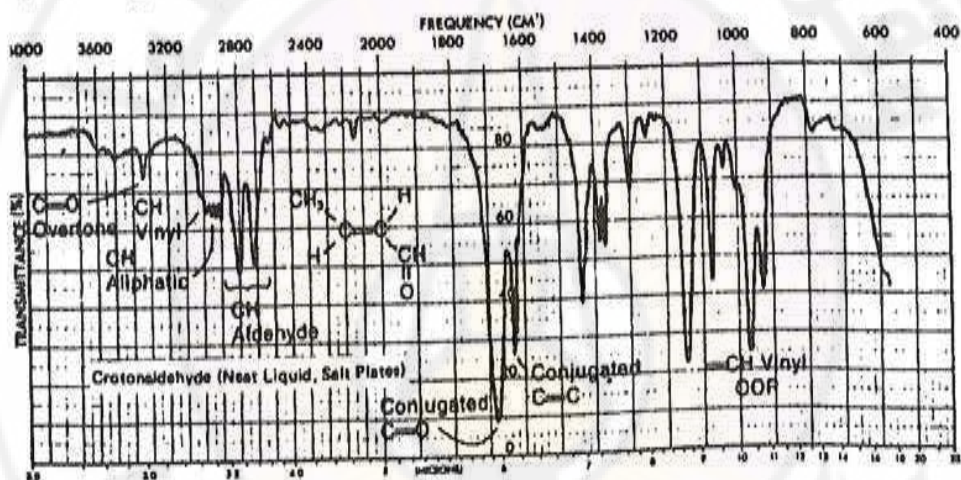
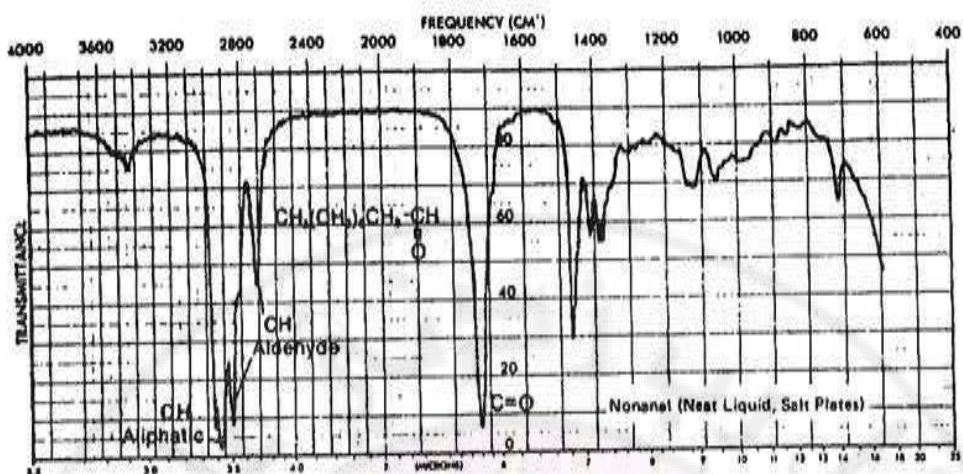


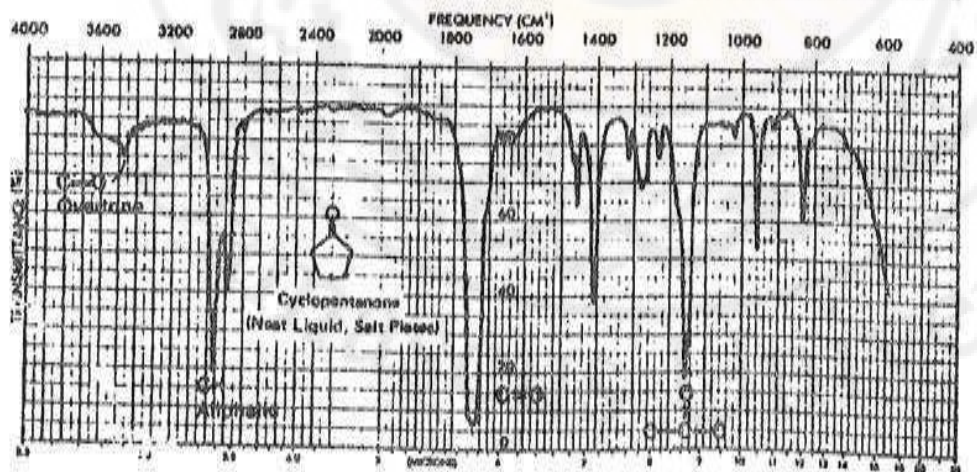
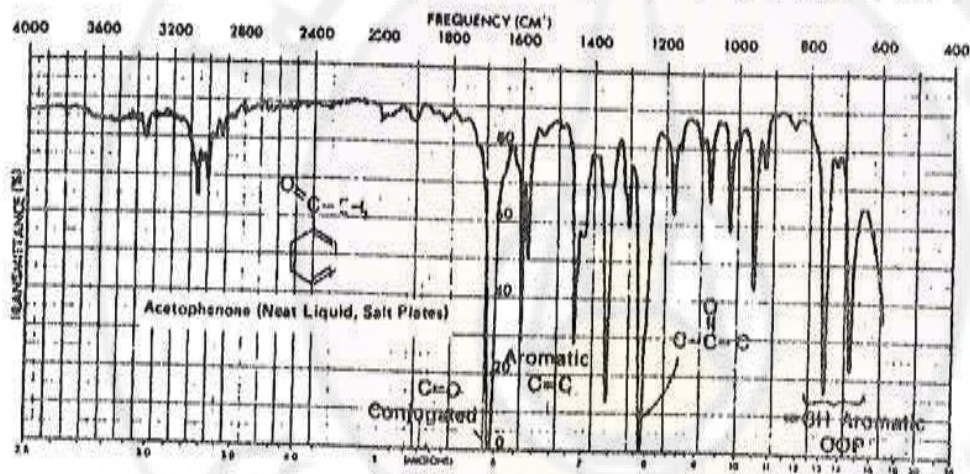
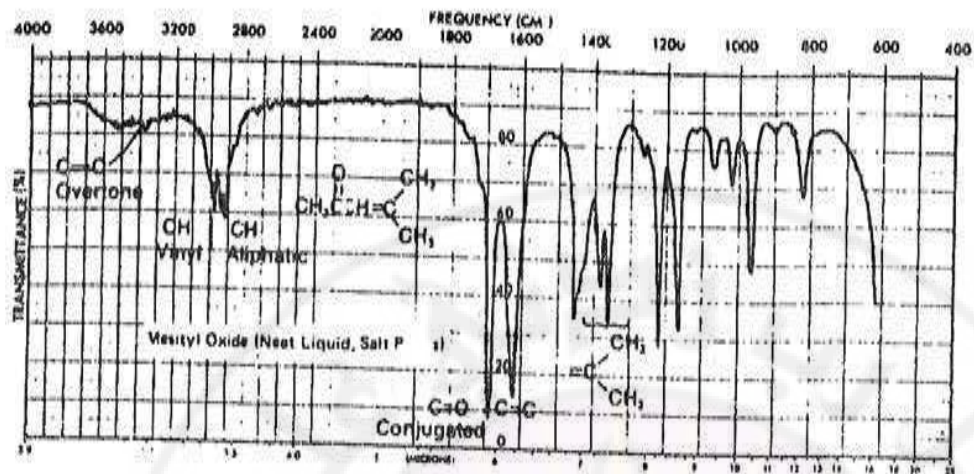


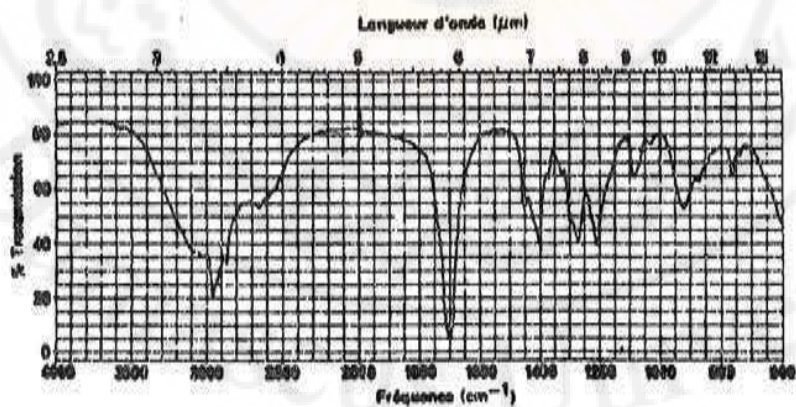
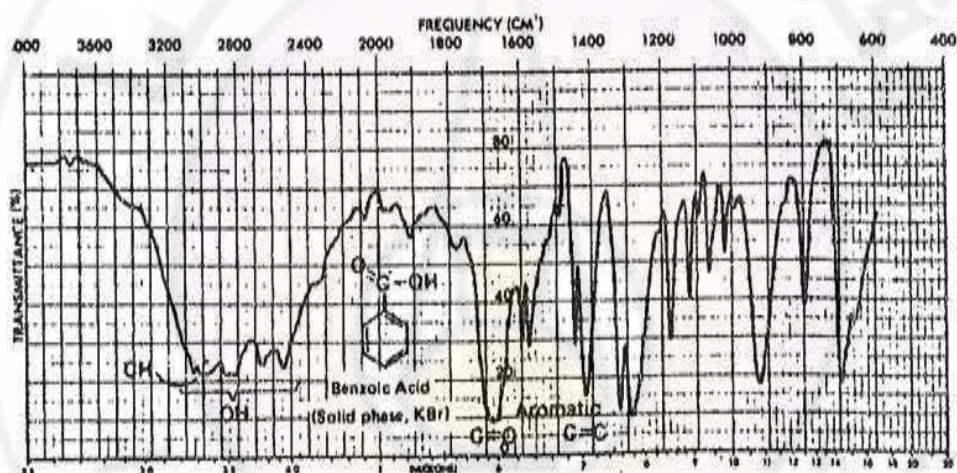
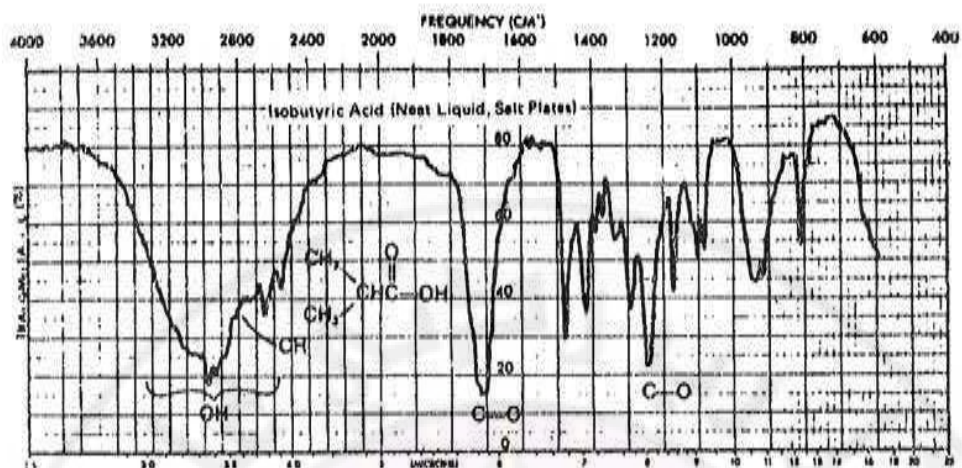
The Infrared Spectrum of 2-Naphthol Showing Both Free and Hydrogen-Bonded OH (CHCl₃ Solution)



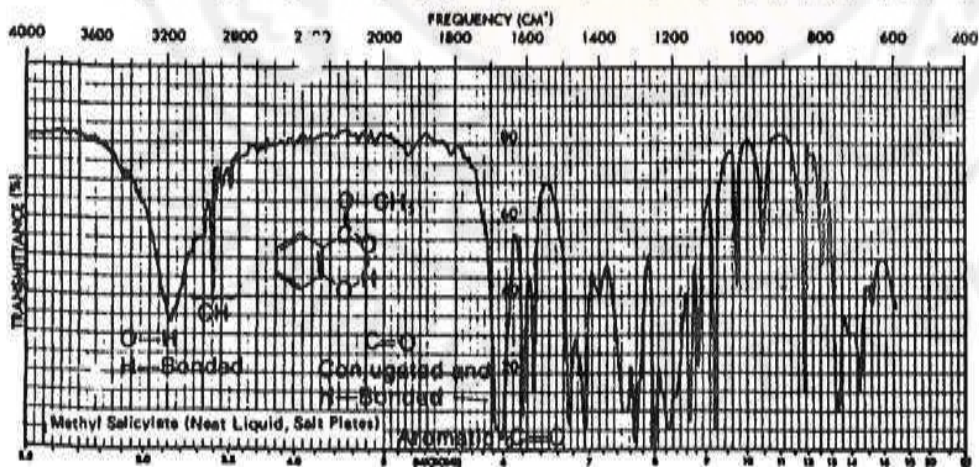
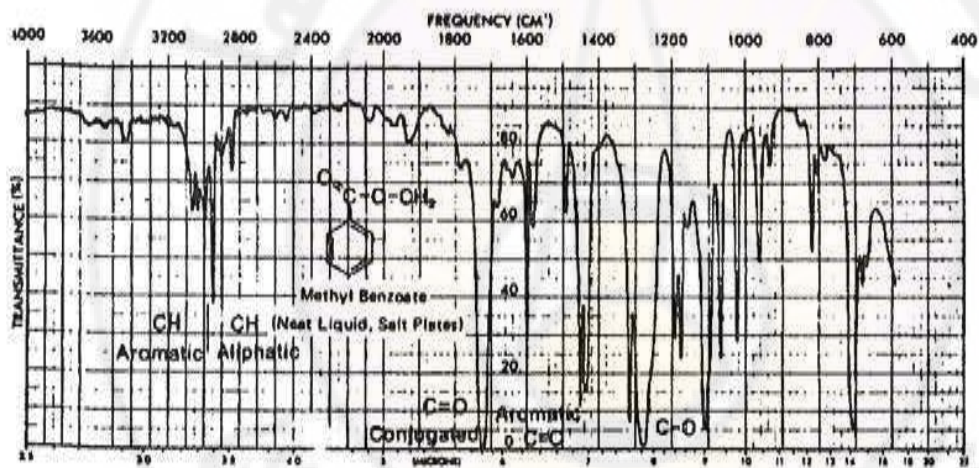
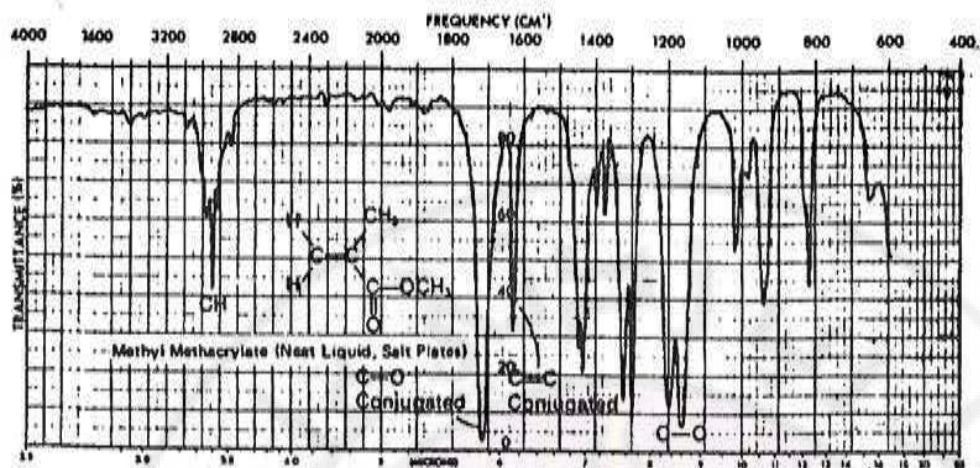
الشكل ٧-٦ البوتانال (الدهيد الزبدة)

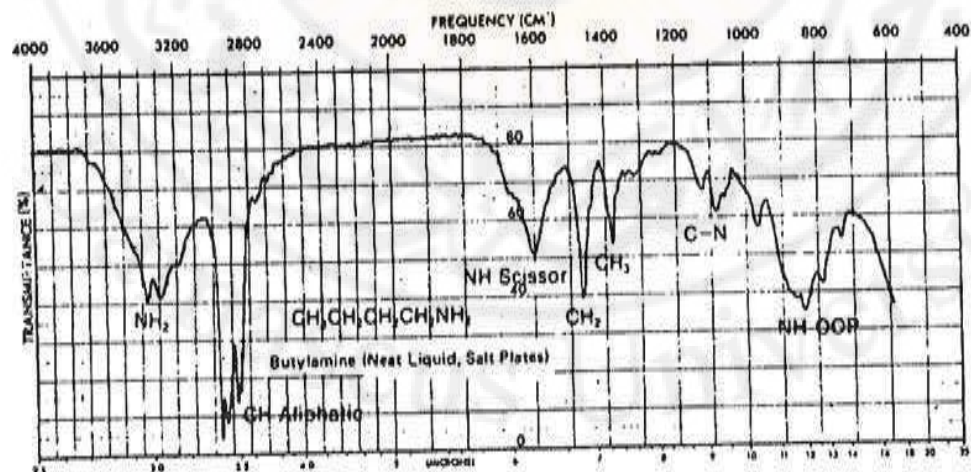
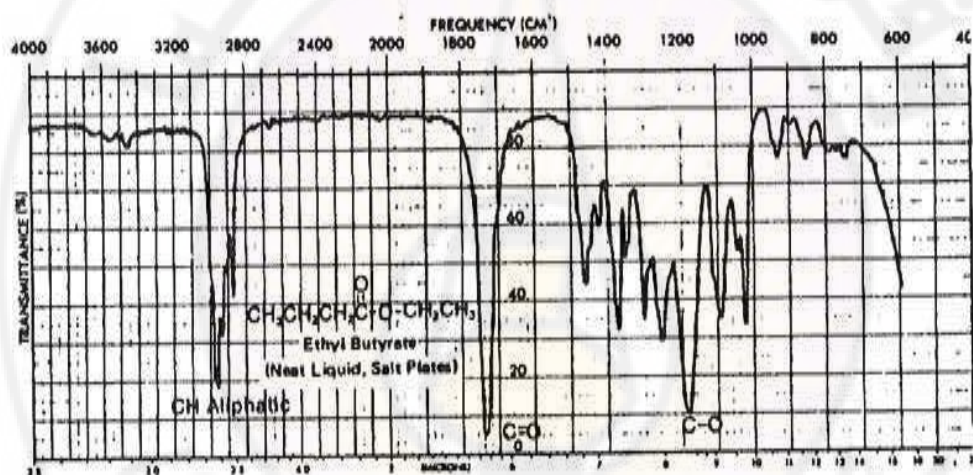
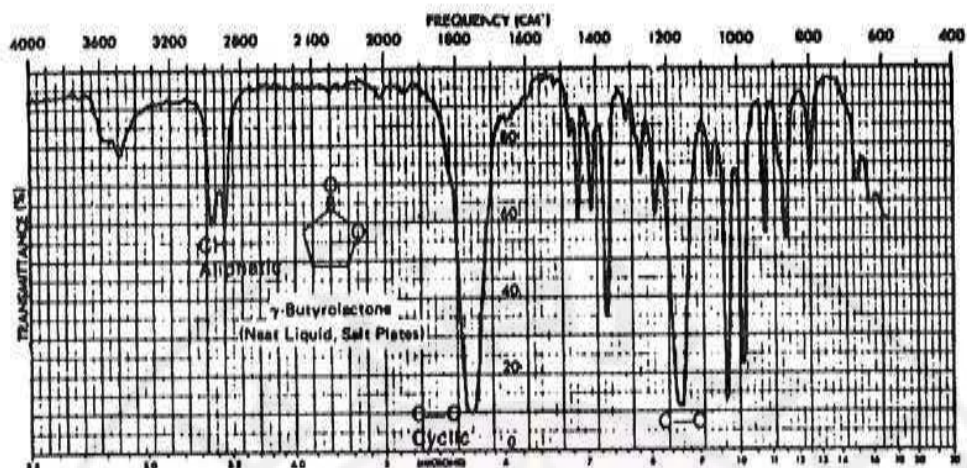


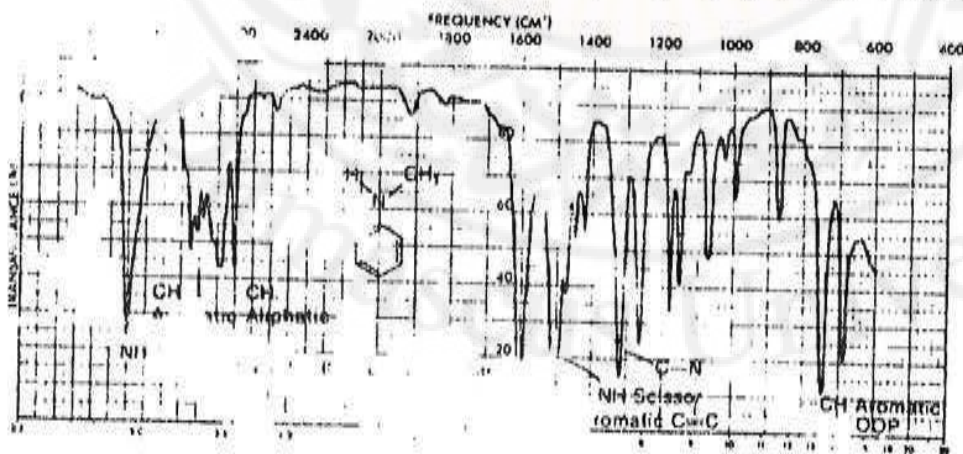
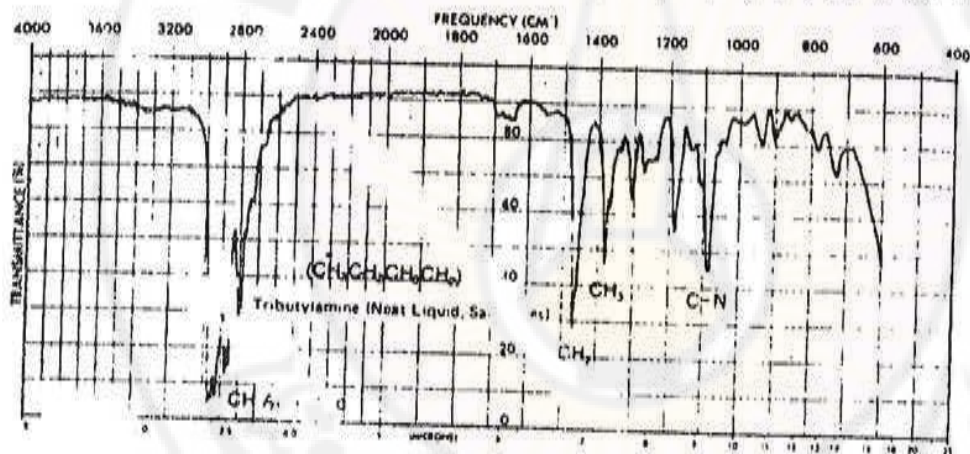
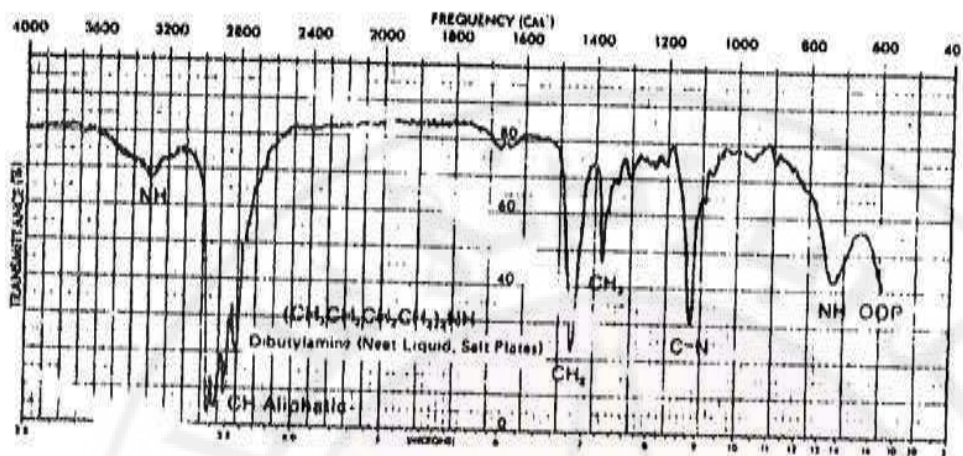


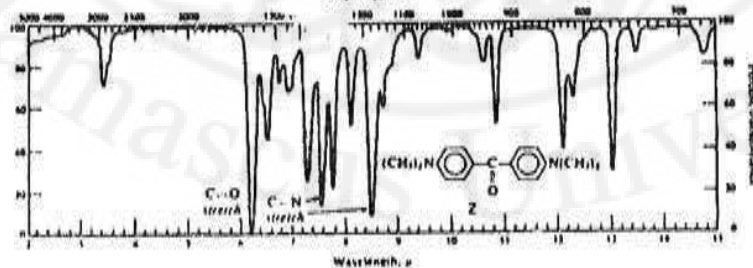
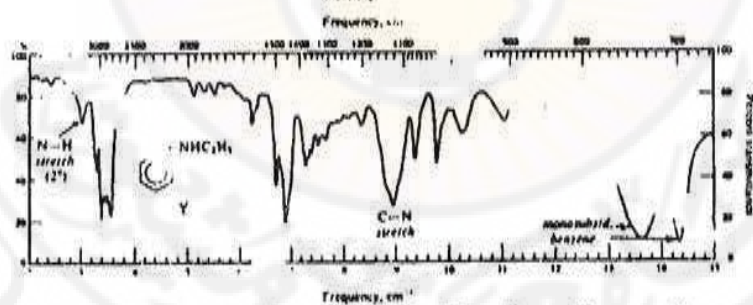
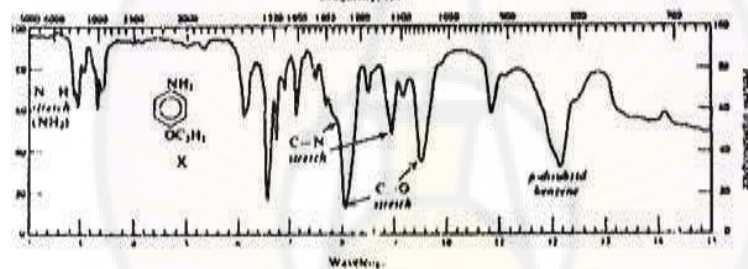
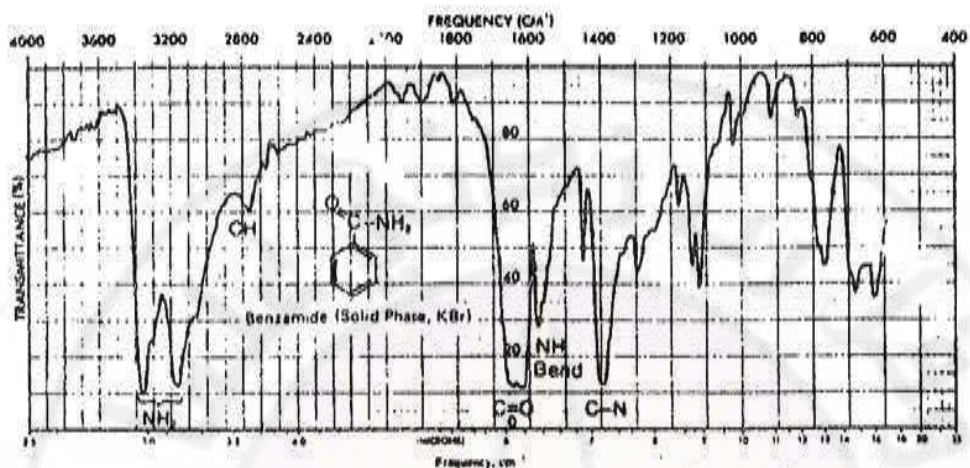


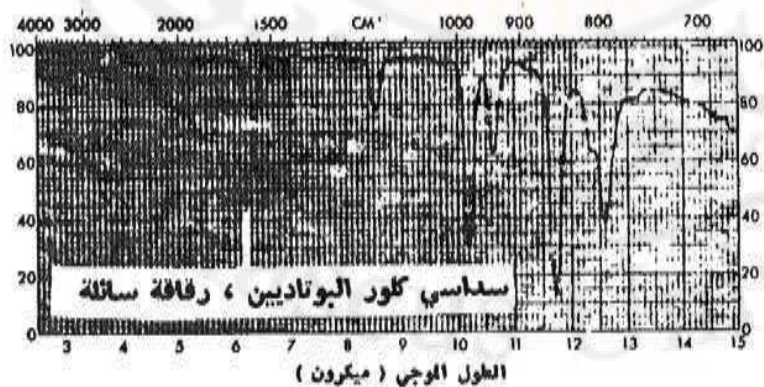
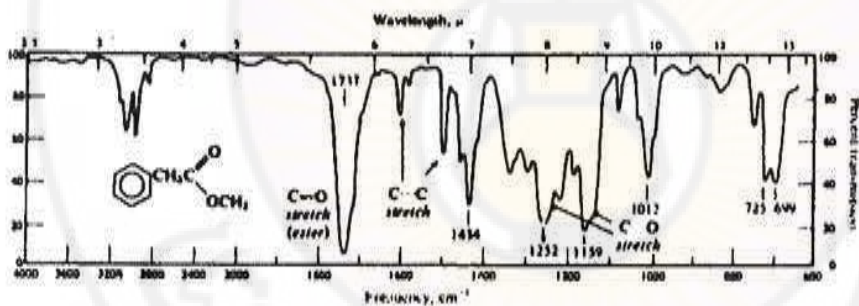
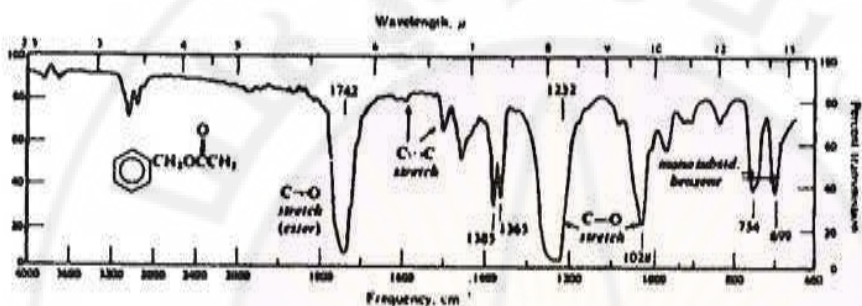
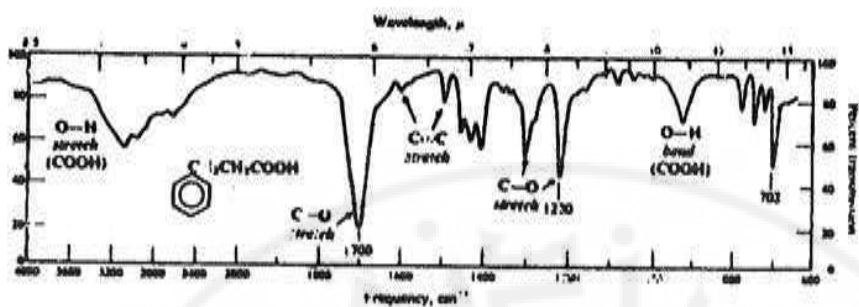
الشكل ٦-٨ البوتانويك (حمض الزبد)

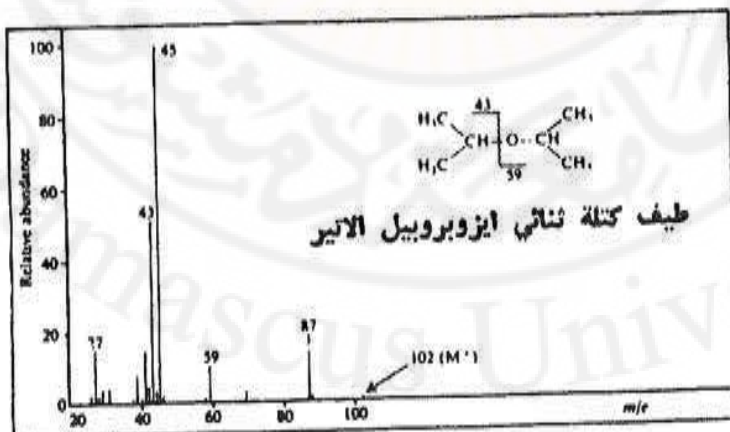
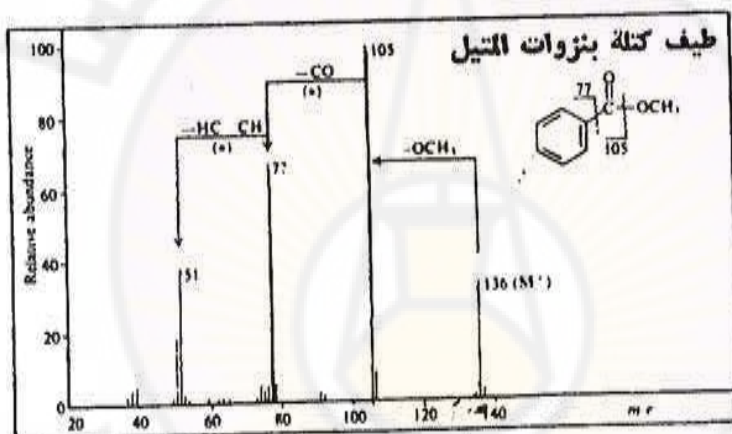
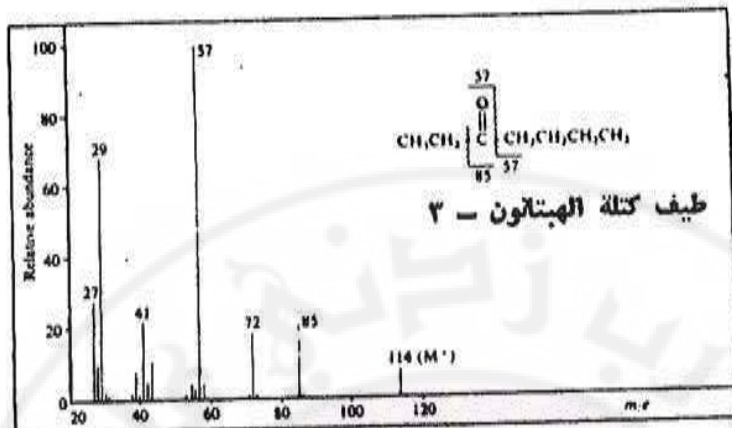


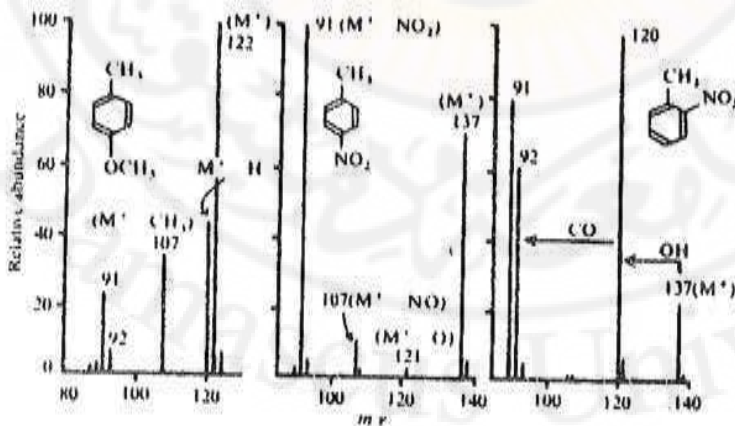
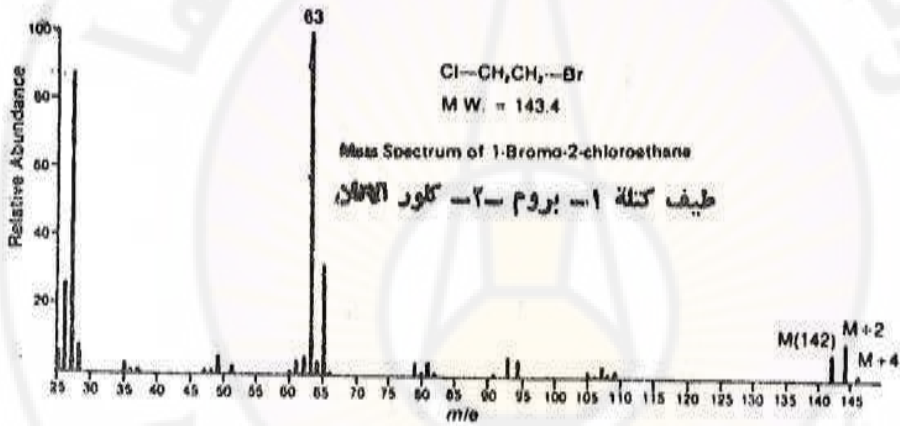
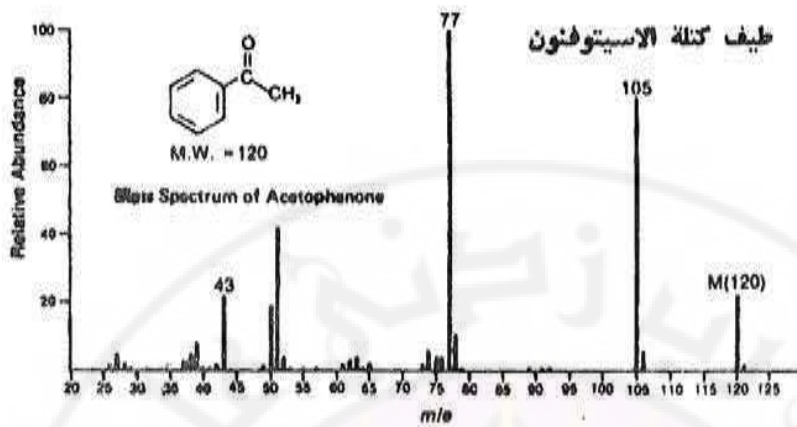




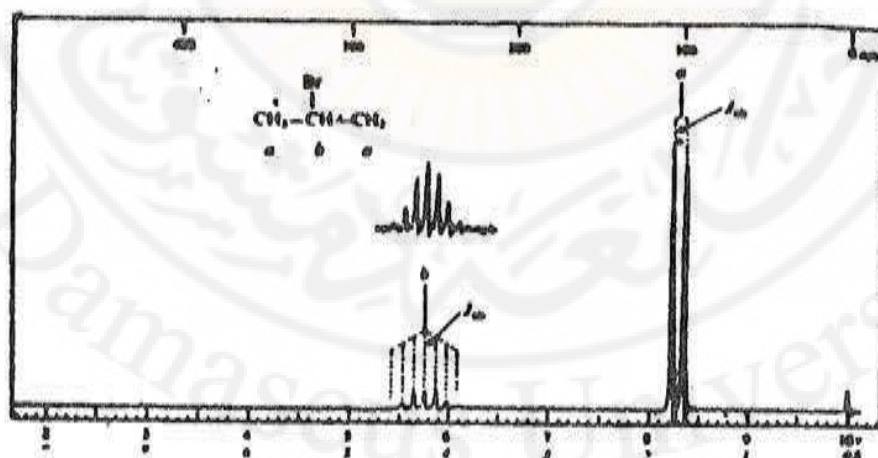
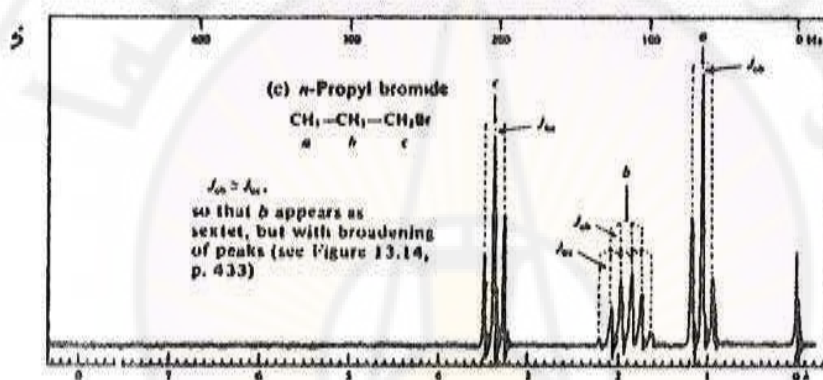
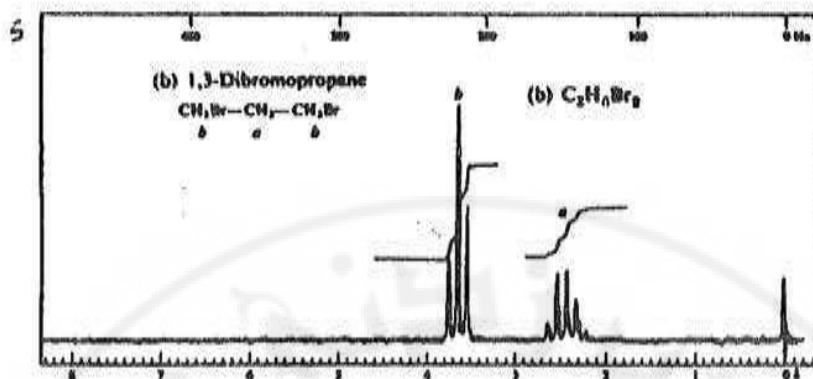




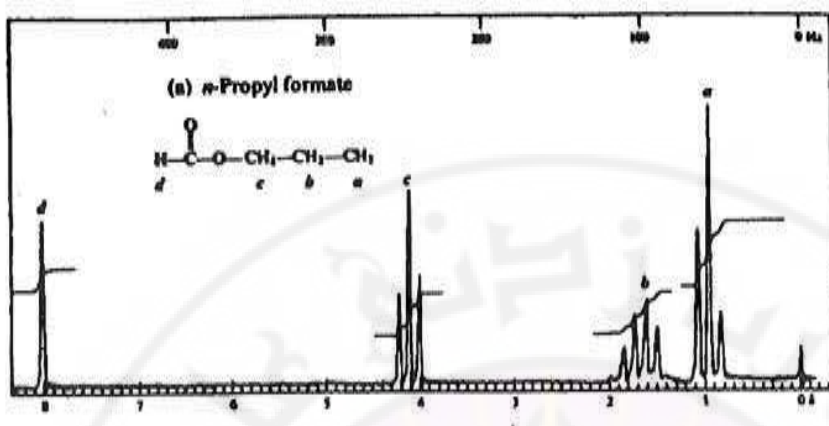




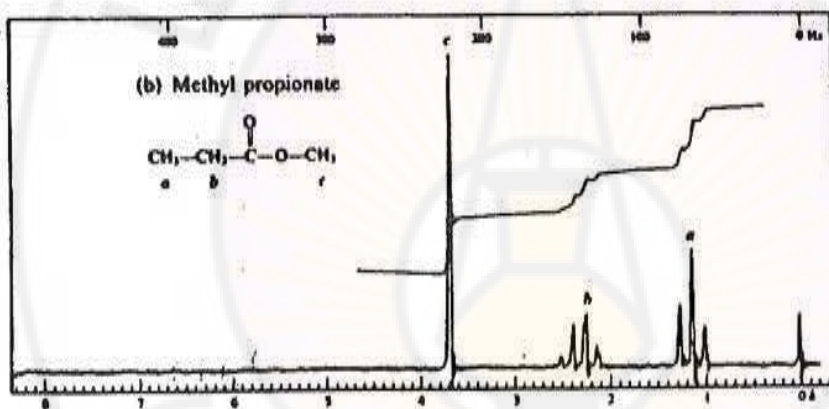
أطياف كتلة بعض مركبات البنزن ثنائية التبادل



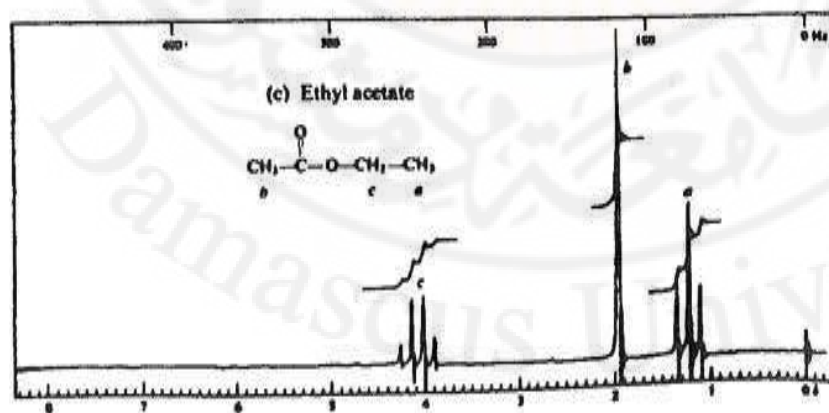
5

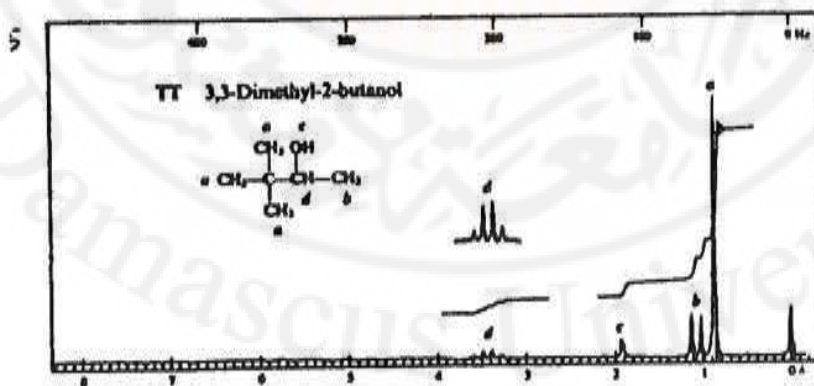
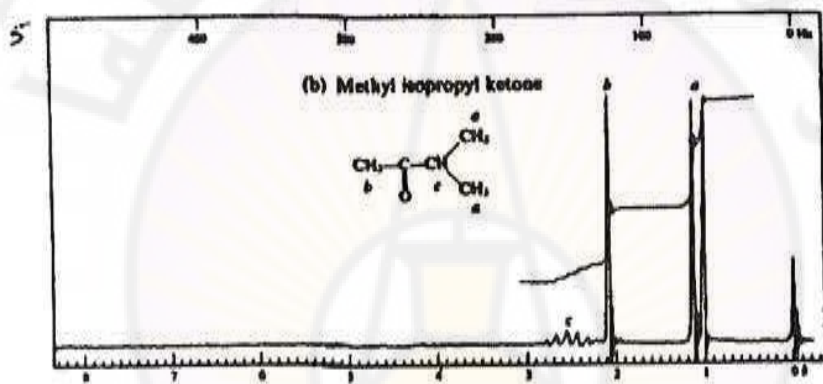
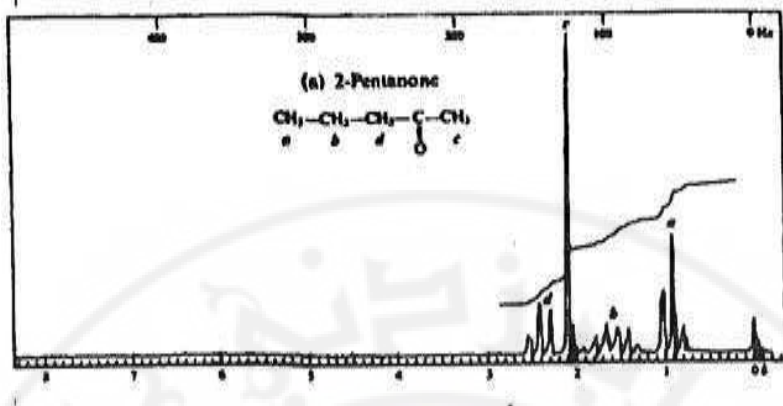


5

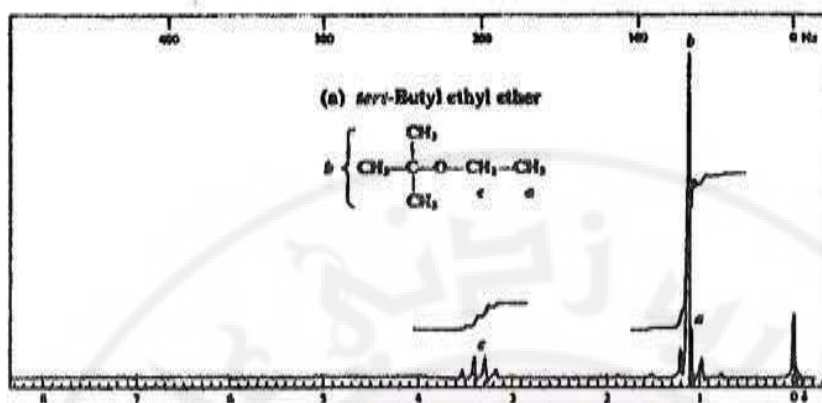


5

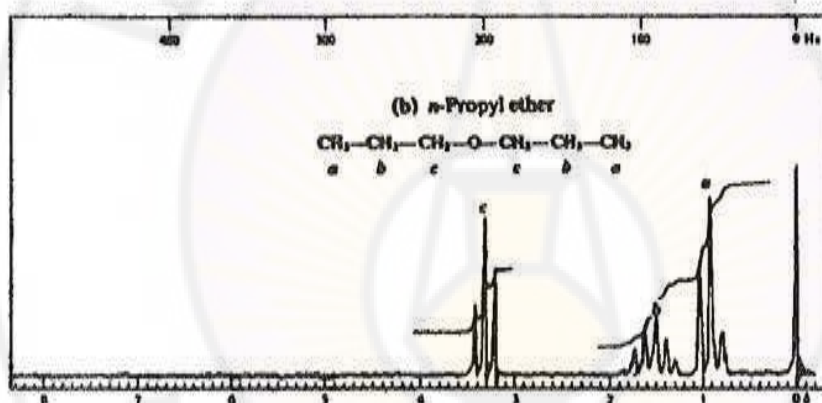




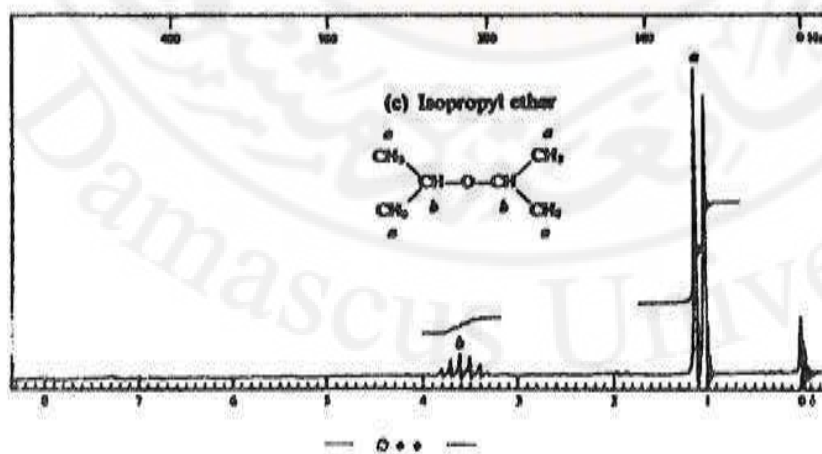
5

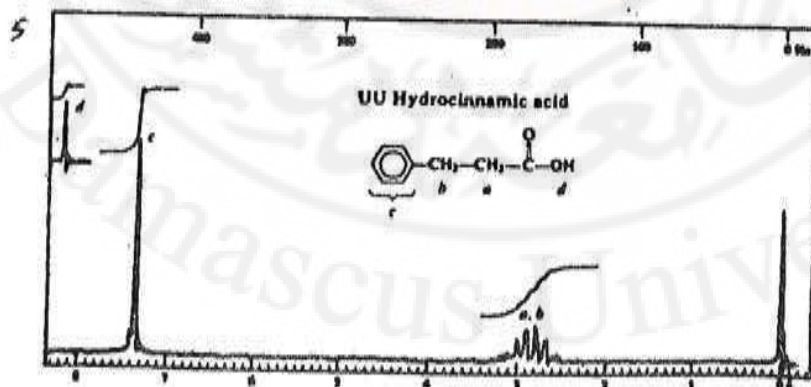
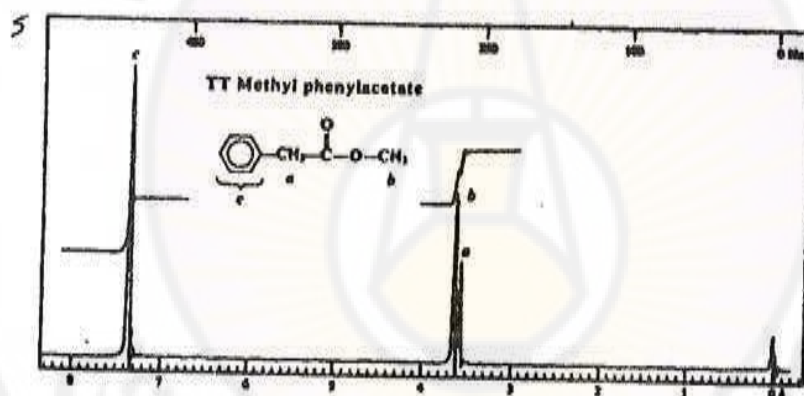
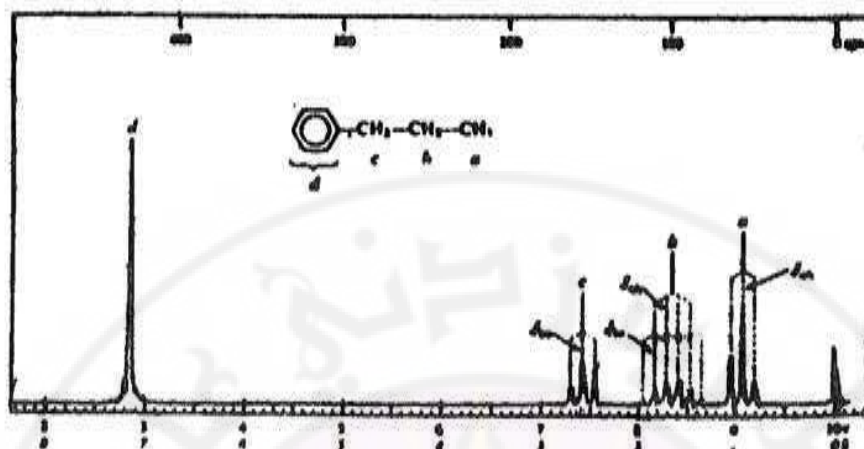


5

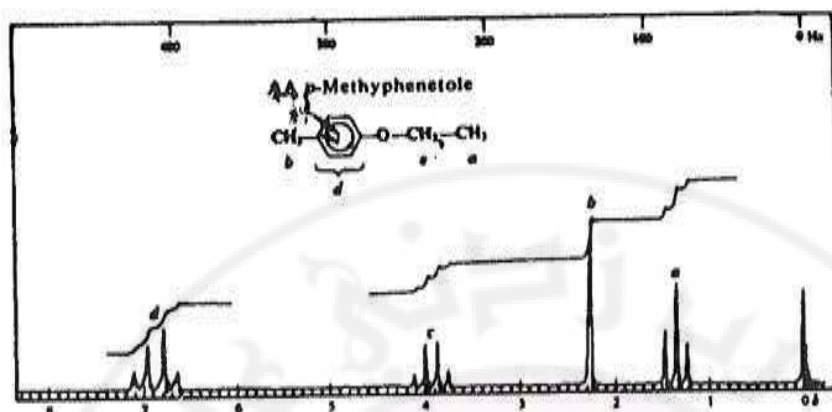


5

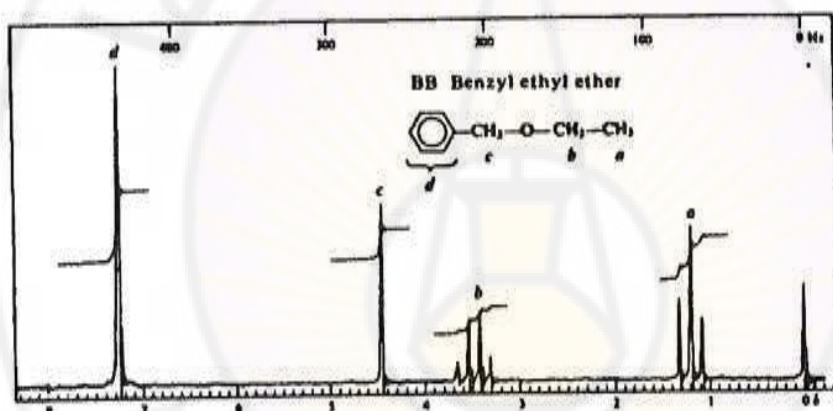




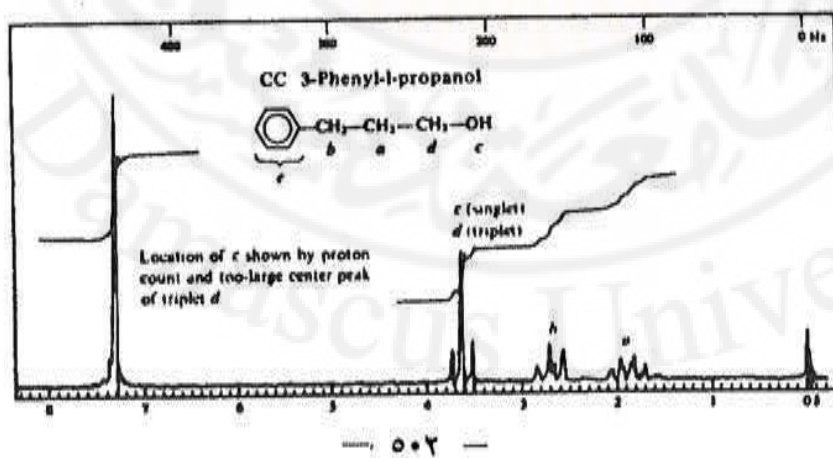
5

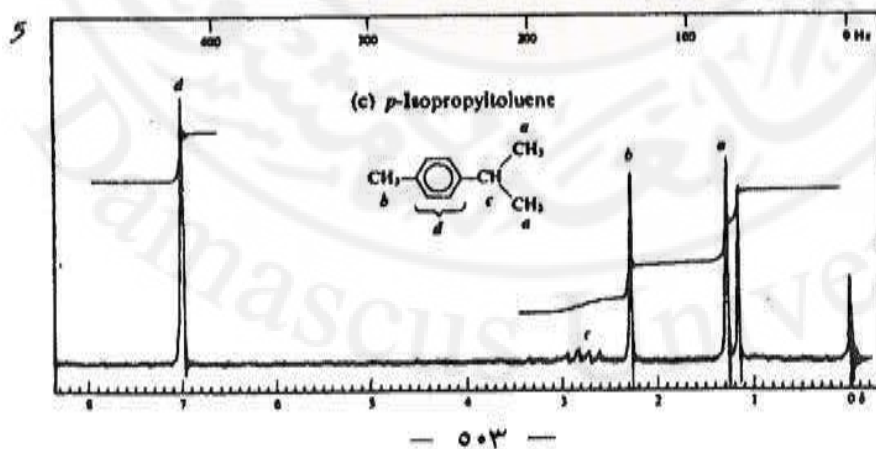
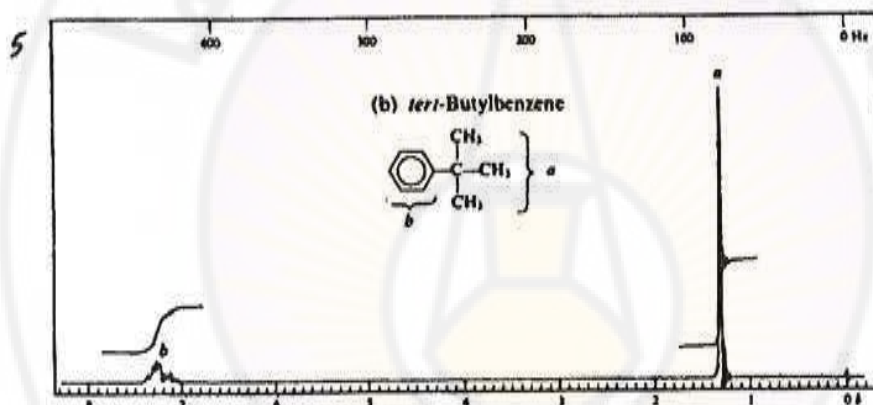
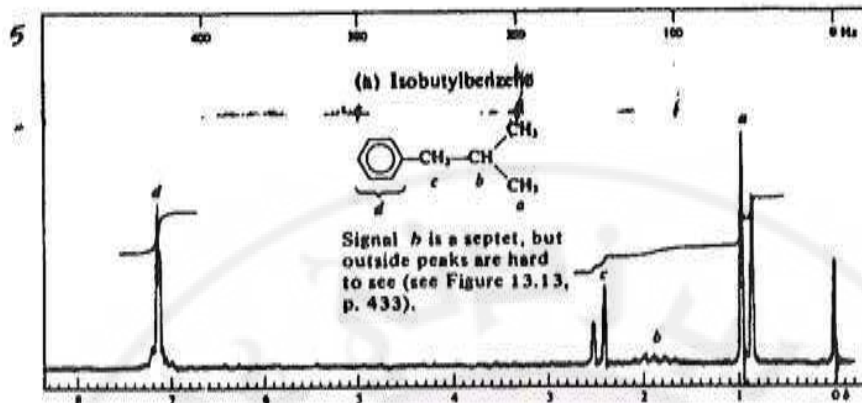


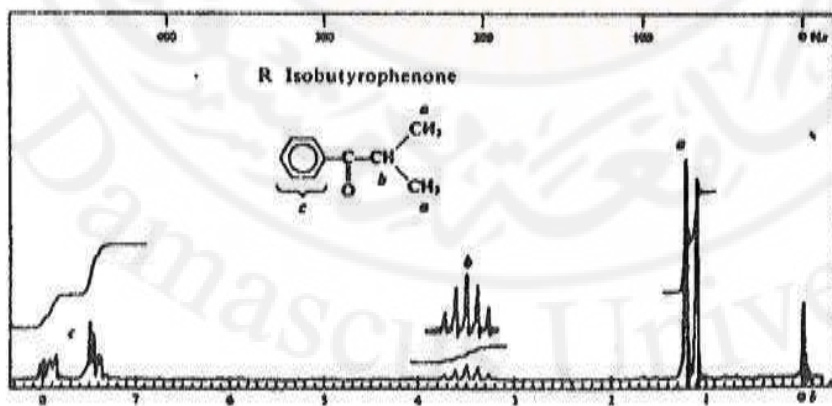
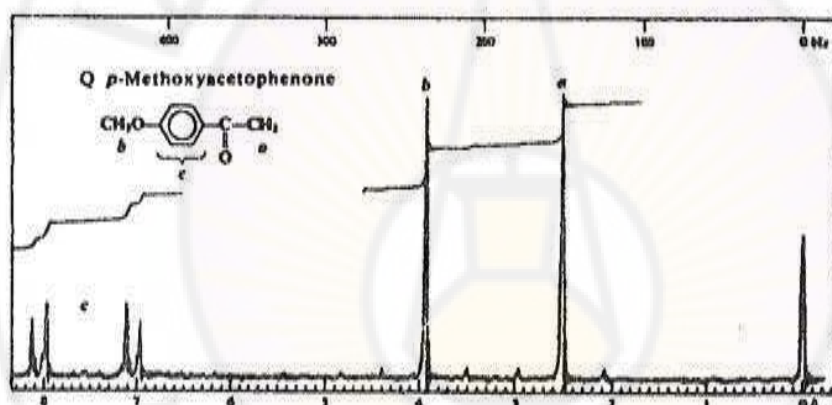
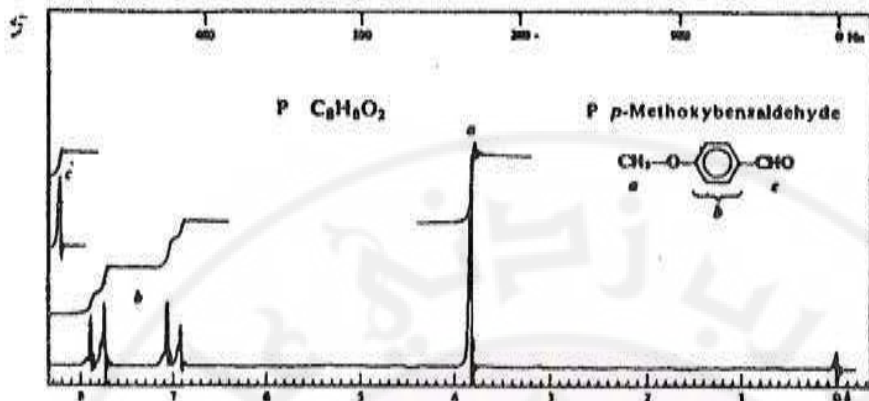
5



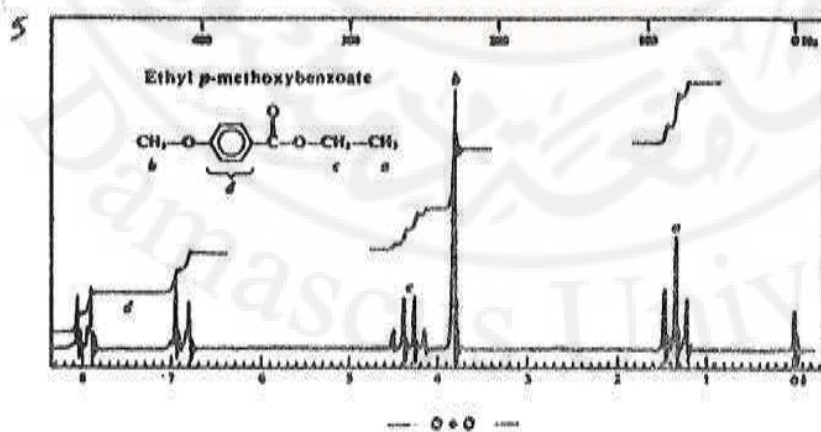
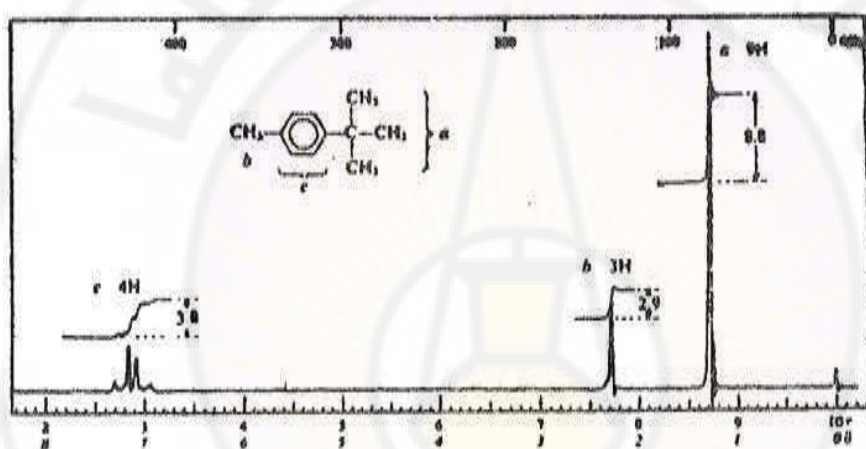
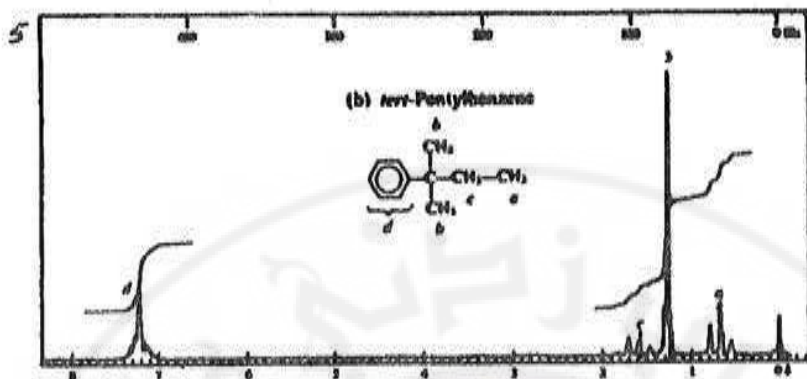
5

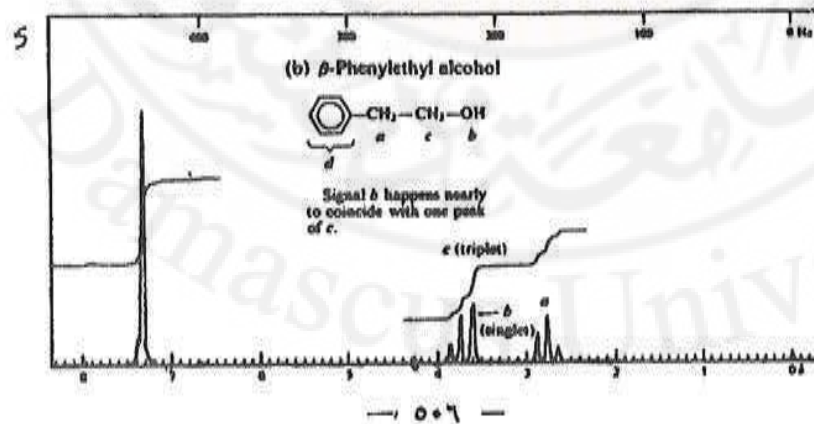
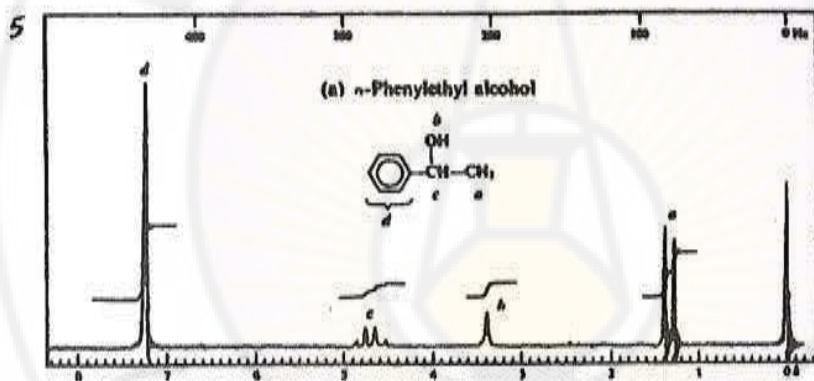
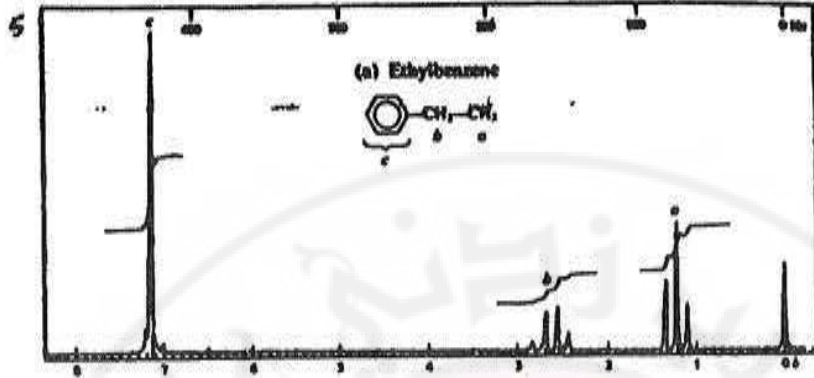






— 0.1 —





معجم المصطلحات

من الانكليزية (العمود الايسر) والافرنسية (العمود المتوسط) الى العربية

A

absolute configuration	configuration absolue	تشكيل مطلق
absorbance	densité optique	امتصاصية ، الكثافة الضوئية
absorption	absorption	امتصاص
absorption band	bande d'absorption	عصابة الامتصاص
absorption spectroscopy	spectroscopie d'absorption	مطيافية الامتصاص
absorption spectrum	spectre d'absorption	طيف الامتصاص
abundance	abondance	وفرة
acid	acide	حمض
activity	activité	فعالية
acyl	acyle	اسيل
acylation	acylation	اسيلة
acyclic	acyclique	لاحلقي مفتوح
addition	addition	ضم ، اضافة
agent	agent	عامل
aldol condensation	condensation aldolique	تكاثف الدول
alkylation	alkylation	الكلية

amplifier	amplificateur	مضخم
amplitude	amplitude	سعة
analyser	analyseur	محلل
analyse	analyse	تحليل
antiparallèles	antiparallèle	متوازي مضاد ، متوازي عكسيا
application	application	تطبيق
arrangement	arrangement	ترتيب
atome	atome	ذرة
atomic emission	émission atomique	إصدار ذري
axial	axial	محوري

B

band	band	عصابة
base	base	أساس
beam	faisceau	حزمة
bend	flexion	حني
biradical	biradical	جذر ثنائي ، ثنائي الجذر
boiling point	point d'ébullition	نقطة (درجة) الانسهار
bond energy	énergie de liaison	طاقة الرابطة
bond length	longueur de liaison	طول الرابطة
breaking	rupture	فصم

C

carbonium	carbénium, carbonium	كربونيوم
carbanion	carbanion	كربانيون
carbon	carbone	كربون

catalysis	catalyse	وساطة
catalyst	catalyseur	وسيط
catalytic hydrogenation	hydrogénation catalytique	مدرجة وساطية
chair form	forme chaise	امتثال كرسي
characteristic	caractéristique	مميز
charge - transfer	transfert de charge	انتقال الشحنة
chemical environment	environnement chimique	محيط كيميائي
chemical shift	déplacement chimique	انزياح كيميائي
chromatography	chromatographie	كروماتوغرافية ، استشراب
circulation	circulation	جريان
chromophore	chromophore	حامل اللون ، كروموفور
cleavage	coupure , reptime	فصم
coefficient	coefficient	معامل
complexe	complexe	معقد
combustion	combution	احتراق
compound	composé	مركب
computer	ordinateur	حاسوب
concentration	concentration	تركيز
condensation	condensation	تكاثف
condition	condition	شرط
conformational analysis	analyse conformationnelle	تحليل امتثالي
conjugated system	système conjugué	جملعة مترافقة
conjugation	conjugaison	ترافق
constant	constante	ثابت
coordinated complex	complexe de coordination	معقد تساندي
correlation	correlation	تعالق
coupling	couplage	تزاوج
cycloaddition	cycloaddition	ضم تحلق

D

decoupling	découplage	حذف التزاوج
dehydration	déshydratation	بلمهة ، نزع الماء
dehydrogenation	déshydrogénation	نزع الهيدروجين
dehydrohalogenation	déshydrohalogénéation	نزع هيدرو الهالوجين ، نزع هالوجين الهيدروجين
delocalization	délocalisation	عدم التوضع
density	densité	كثافة
dérivative	dérivé	مشتق
description	description	وصف
detector	détecteur	كشاف ، كاشف
determination	détermination	تعيين ، تحديد
dipole moment	moment dipolaire	عزم ثنائي القطب
distribution	distribution	توزع
doublet	doublet	ثنائية

E

effect	effet	فعل ، تأثير
electromagnetic radiation	radiation électromagnétique	اشعاع كهرومغناطيسي
electromagnetic spectrum	spectre des radiation	الطيف الكهرومغناطيسي
electronic transition	transition électronique	انتقال الكتروني
electron bombardement	bonbardement électronique	قذف الكتروني
element	élément	عنصر
emission	émission	اصدار ، بث
emission spectrum	spectre d'émission	طيف الاصدار
empirical	empérique	خبري
endo	endo	داخلي

endocyclic	endocyclique	داخل الحلقة ، داخلي الحلقة
endothermic	endothermique	ماص للحرارة
energy	energie	طاقة
enolization	enolisation	انولة
equatorial	équatorial	استوائي
esterification	estérification	استرة
excitation	excitation	الارة ، تهيج ، تحريض
excited state	état excité	حالة مثارة ، حالة مهيجة
exocyclic	exocyclique	خارج الحلقة ، خارجي حلقي
exothermic	exothermique	ماص للحرارة
extraction	extraction	استخلاص

F

factor	facteur	عامل
field	champ	حقول
formation	formation	تشكل
formula	formule	صفة
fraction	fraction	قطعة
fragmentation	fragmentation	تشظية
frequency	fréquence	تواتر

G

gamma radiation	rayons gamma	اشعة غاما
ground state	état fondamental	حالة أساسية ، حالة أرضية
group	groupe	مجموعة
magnetic ratio	rapport magnétogérique	النسبة الجيرومغناطيسية

H

halogenation	halogénéation	هلجنة
heat	chaleur	حرارة
heavy isotop	isotope lourd	نظير ثقيل
hydration	hydratation	هدرلة ، ضم الماء
hydrogenation	hydrogénation	هدرجة ، ضم الهيدروجين
hydrolysis	hydrolyse	حلمهة
hydroxylation	hydroxylation	هأرگسلة ، هدرلة
hyperconjugation	hyperconjugaison	رط لئراقق

I

identification	identification	سديد الهوية (تشخيص)
incident beam	faisceau incident	الحزمة الصادمة (الواردة)
induced dipoles	dipôles induits	ثنائي قطب محرض
inductive effect	effet inductif	فعل تحريض ، تأثير تحريضي
inert	inert	خامل ، اطلل
infrared	infrarouge	ما تحت الاحمر
infrared spectrum	spectre infrarouge	طيف ما تحت الاحمر
insertion	insertion	حشر ، ادخال
interconversion	interconversion	تحويل
intermolecular	intermoléculaire	ما بين جزيئي
internal reference	référence interne	معيار داخلي ، مرجع داخلي
interpretation	interprétation	تفسير العليف
intramolecular	intramoléculaire	جزيئي داخلي
ion collector	collecteur d'ion	مجمع الشوارد
ion source	source d'ions	منبع الشوارد

ionization

ionisation

تشرّد

isotropy

isotropie

وحدة الخواص

K

kinetic

cinétique

حركية

ketone

cétone

كيتون ، سيتون

L

light isotope

isotope léger

نظير خفيف

line

raie

خط

localized

localisé

متوضع

M

magnetic analyzer

analyseur magnétique

محلل مغناطيسي

magnetic field

champ magnétique

حقل مغناطيسي

mass

masse

كتلة

mass number

nombre de masse

مدد الكتلة

migration

migration

هجرة

miscible

miscible

مزوج

molecular ion

ion moléculaire

شاردة جزيئية

monochromatic radiation

radiation monochromatique

شعاع وحيد اللون

multiplicity

multiplicité

تضاعفية

N

natural abundance

abondance naturelle

وفرة طبيعية

nitration

nitration

نترجة

NMR	RMN	ط.ن.م
nuclear magnetic resonance	résonance magnétique nucléaire	طنين نووي مغناطيسي او طنين مغناطيسي نووي
nucleus	noyau	نواة
ordinary light	lumière ordinaire	ضوء عادي
orientation	orientation	توجه ، توجيه
overlap	recouvrement	تغطية ، تراكب
oxidation	oxidation	أكسدة
ozonolysis	ozonolyse	تحلل بالاوزون
parallel	parallèle	موازي
peak	pic	قمة
phosphorescence	phosphorescence	فسفرة
position	position	موقع
precession	precession	مبادرة
prediction	prévision	تنبؤ ، توقع
preparation	préparation	تحضير
product	produit	منتج
protecting group	groupe protecteur	مجموعة واقية
protonation	protonation	برتنه ، تثبيت البروتون
quantitative analysis	analyse quantitative	تحليل كمي
quartet	quartet	رباعية

quaternary

quaternaire

رابعي

R

radical

radical

جذر

radiation

radiation

شعاع

reactant

réactant

متفاعل

reference

référence

مراجع ، معيار

relative intensity

intensité relatif

شدة نسبية

relaxation

relaxation

استرخاء

repulsion

repulsion

تدافع

resolution

résolution

فصل

resonance

résonance

طنين ، رنين ، تجاوب

rotation

rotation

دوران

rotational energy

énergie de rotation

طاقة الدوران

S

salt

sel

ملح

sample

échantillon

عينة

saturated

saturé

مشبع

saturation

saturation

اشباع

secondary

secondaire

ثانوي

separation

séparation

فصل

shift

déplacement

انزياح

singlet

singlet

احادي

solvent

solvant

مذيب

source

source

منبع

spectra	spectres	أطياف
spectrophotometer	spectrophotomètre	مطياف ضوئي
spectrometer	spectromètre	مطياف (مقياس الطيف)
spectroscopy	spectroscopie	مطيافية
spectrum	spectre	طيف
spectroscopic analysis	analyse spectroscopique	تحليل مطيافي
spin	spin	لف ذاتي (سبين)
stereochemistry	stéréochimie	كيمياء فراغية (تجسيمية)
stretching	elongation	استطالة ، امتطاط
structure	structure	بنية
sulfonation	sulfonation	سلفنة
system	système	جمله
synthesis	synthèse	اصطناع

T

TMS	TMS	ت.م.س (د.م.س) رباعي مثيل سيلان
transfer	transfert	النقل
transmittance	transmission	نفوذية
transparent	transparent	شفاف
triplet	triplet	ثلاثية
tube	tube	أنبوب

U

ultraviolet	ultraviolet	ما فوق البنفسجي
unsaturated	insaturé	غير مشبع
unsaturation	insaturation	عدم اشباع

V

variation

variation

تغير

véhicul

véhicul

تجاري ، متجاور

visible

visible

مرئي

W

wavelength

longueur d'onde

طول الموجة

Y

yield

rendement

مردود

٥١٧

جامعة دمشق
Damascus University

المراجع

- 1 - Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry.
DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, Jr.,
Saunders college publishing, 1979
- 2 - Absorption spectroscopy of organic molecules.
V. M. FARIKH, Addison - wesley publishing company; 1974.
- 3 - Progress in spectroscopy «solvent effects and RMN», Vol 3
P. LASZLO, J.W. EMSLEY, J. FEENEY and L. H. SUTCLIFFE,
Ed., pergamon press, 1967.
- 4 - Identification spectrométrique des composés organiques.
R. M. SILVERSTEIN and G. C. BASSLER, adaptation française.
Masson, Gauthier - villars, paris 1968.
- 5 - Answers to problems in organic chemistry.,
R. T. MORRISON and R. N. BOYD, Allyn and Bacon, Boston 1974.
- 6 - Effets de solvant en chimie organique,
C. REICHARDT, traduit, Flammarion sciences 1971.
- 7 - Spectroscopie organique. principes et applications,
P. LASZLO, et P. J. STANG.,
Herman, Paris, 1972.
- 8 - Spectroscopic method in organic chemistry.
D. H. WILLIAMS and I. Fleming, Third edition McGRAW-HILL,
England. 1980.
- 9 - Organic Chemistry,
N. L. Allinger, M. P. Cava, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL and
C. L. STEVENS Second edition, worth publishers, inc, 1978

- 10 - Chimie organique, Synthèse organique,
J. LEVISALLES, CASTRO et p. CAUBERE
Flammarion Sciences, Paris 1976.
- 11 - Etude RMN de cétones cyclaniques dans le méthyl -1 naphthalène.
J. P. BATTIONI, A. SEVIN et W. CHODKIEWICZ,
B.S.C.F., No 7, p. 2713, 1970.
- 21 - Effet de solvant en résonance magnétique nucléaire,
P. LASZLO et H. J. T. BOS, Tetrahedron Letters, p. 1325, 1965.
- 13 - Effet de solvant en résonance magnétique nucléaire,
S. BORY, M. FETIZON, P. LASZLO et. D. H. WILLIAMS,
B.S.C.F., No 9, p. 2541, 1965.
- 14 - Etude Conformationnelle de l'octahydrocoumarine cis par RMN.
P. DUFEY, J.C. DUPLAN et J. DELMAU, B.S.C.F., No 12, p. 5030,
1968.
- 15 - Effect of solvent upon the vicinal proton coupling constants of
complex substituted ethanes. II. Anomalous results for 1- phenyl -
1,2,2-trihaloethanes.
W. F. REYNOLDS and D. J. WOOD, Canadian Journal of chemistry,
vol 49, p. 1209, 1971.
(see: W.F. REYNOLDS and D.J. WOOD. can. J. chem., 47, 1295, 1967)
- 16 - Stereochemistry of nucleophilic reactions, Y. KOUDSI, Damascus
University journal, v : 1, No: 1, p. 31, 1973.
- 17 - P. JOYEUX, J.P. CHAPAT, R. GRANGER, J. P. GIRARD et Y.
ROBBE, C. R. Acad. Sci. Paris, 276C, p. 723, 1973

١٨ - وبعض المراجع الأخرى .

الفهرس

قديم

٢

القسم الاول - الاصطناع الكيماوي

الفصل الاول - الاصطناع الكيماوي للمركبات العضوية تبعا للزمرة الوظيفية

- ١ - طرائق اصطناع الالكينات
- ٢ - طرائق اصطناع الالكينات
- ٣ - طرائق اصطناع هاليدات الالكيلات
- ٤ - طرائق اصطناع هاليدات الثينيل
- ٥ - طرائق اصطناع هاليدات الاريل
- ٦ - طرائق اصطناع الاغوال
- ٧ - طرائق اصطناع الفسولات
- ٨ - طرائق اصطناع الايتيرات
- ٩ - طرائق اصطناع الايبوكسيدات
- ١٠ - طرائق اصطناع الالدهيدات
- ١١ - طرائق اصطناع الكيتونات
- ١٢ - طرائق اصطناع الحموض
- ١٣ - طرائق اصطناع مشتقات الحموض الكربوكسيلية
- ١٤ - طرائق اصطناع المركبات التي تحتوي على آزوت في زمرةا الوظيفية
- ١٥ - طرائق اصطناع الالكانات والالكانات الحلقية

الفصل الثاني - طرائق تشكيل بعض الروابط البسيطة والمضاعفة في المركبات العضوية

١٠١	تمهيد
١٠٦	طرائق تشكيل الرابطة كربون - معدن
١٠٦	١ - الحصول على الرابطة كربون-معدن انطلاقاً من التبادل معدن-معدن
١٠٧	٢ - تشكيل الرابطة كربون-معدن من التبادل معدن-هيدروجين
١٠٨	٣ - تشكيل الرابطة كربون-معدن انطلاقاً من التبادل معدن-هيدروجين (باستخدام معدن أو الكيل المعدن)
١١٠	طرائق تشكيل الرابطة كربون - هالوجين
١١٠	١ - التبادل هالوجين - هيدروجين
١١١	١-١ التفاعلات الجذرية
١١٢	١-٢ تفاعلات التبادل الالكتروفيلي
١١٣	٢ - التبادل هالوجين - زمرة وظيفية
١١٧	٣ - التفاعلات
١٢٦	طرائق تشكيل الرابطة كربون - هيدروجين
١٢٦	١ - تفاعلات التنشيطية
١٢٧	٢ - التفاعلات باستخدام المرجعات
١٢٨	١-٢ تفاعلات الإرجاع بالمعادن
١٢٨	٢-٢ تفاعلات الإرجاع بالهيدروجين الجزيئي
١٢٩	٣-٢ تفاعلات الإرجاع بالهيدريدات
١٣٣	٣ - تفاعلات الرابطة كربون - هيدروجين (بواسطة المرجعات)
١٤٤	طرائق تشكيل الرابطة الثلاثية كربون - آزوت
١٤٤	١ - تفاعلات تشكيل الرابطة الثلاثية كربون - آزوت
١٤٦	طرائق تشكيل الرابطة المزدوجة كربون - كربون
١٤٦	١ - الطرائق
١٤٦	١-١ طريقة الشرجة البروتونية
١٤٦	٢-١ تفاعلات الحذف المؤكسدة (نزع الهيدروجين)
١٤٧	٣-١ الحذف دون تعديل درجة الأكسدة
١٤٨	٤-١ تفاعلات الحذف الإرجاعية
١٤٨	٥-١ تفاعلات التفكك أو التنشيطية
١٤٩	٦-١ تفاعلات التكاثف

- ٢ - التفاعلات
- ١٥٠
- ١٥٦ طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون - اكسجين
- ١ - الطرائق
- ١٥٦ ١-١ التبادل اكسجين - هيدروجين
- ١٥٦ ٢-١ التبادل اكسجين - (هيدروجين + مجموعة واحدة)
- ١٥٦ ٣-١ التبادل اكسجين - مجموعتين تواميتين
- ١٥٧ ٤-١ ضم زمرة الهيدروكسيل الى الرابطة المزدوجة كربون-كربون
- ١٥٧ ٢ - التفاعلات
- ١٦٥ طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون - كبريت
- ١٦٥ ١ - تفاعلات تشكل الرابطة المزدوجة كربون - كبريت

الفصل الثالث - الاصطناع الكيماوي المفصوي الكلي

- المقدمة
- ١٦٧
- ١ - الاصطناعات التي تعتمد على تبدلات الزمر الوظيفية في المركبات الليفاتية
- ١٧٠
- ١٧٠ ١-١ تحويل حمض الزبدة الى ن-بوتيل الامين
- ١٧٢ ١-٢ تحويل ن بوتيل الامين الى البوتين -١
- ١٧٢ ٢-٢ تحويل ٢- بروم البوتان الى ١،٢،٣ ثلاثي بروم البوتان
- ١٧٣ ٤-٢ تحويل البوتر الدهيد الى البوتانون -٢
- ١٧٤ ٥-٢ تحويل حلقي الهكسن الى حلقي الهكسن -١-d
- ٢ - الاصطناعات التي تعتمد على طرائق تطويل وتقصير السلاسل الكربونية بدرجة واحدة من الكربون
- ١٧٦
- ١-٢ اصطناع الحموض بطريقة غرينيار
- ١٧٦ ٢-٢ اصطناع الحموض بطريقة النتريل
- ١٧٧ ٣-٢ اصطناع الحموض بطريقة ارندت - ايزوترت
- ١٧٧ ٤-٢ خسف الهالوفورم
- ١٧٧ ٥-٢ خسف الحمض الى امين
- المثال ١-١ تحويل حلقي الهكسن الى حمض كربوكسي حلقي الهكسان
- ١٧٧
- المثال ٢-٢ تحويل مركب متيلين حلقي البنثنان الى ٢- حلقي بنثيل اتيل الامين
- ١٧٨

- المثال ٣- تحويل ٤٤٤ ثنائي متيل حلقي هكسيل الميثانول الى
٤٤٤ - ثنائي متيل حلقي الهكسن ١٧٦
- ٣ - الاصطناعات التي تعتمد على استخدام المجموعات الواقية
المثال ١- تحويل مركب ٥- أوكسو هكسانوات المتيل الى ٦- ١٨٠
- هيدروكسي ٦- متيل الهبتانول ٢- ١٨٣
- المثال ٢- تحويل ١١- بروم الانديكانول - ١ الى ١٤- اسيتوكسي
التراديكانون ٣- ١٨٣
- ٤ - طرائق الاصطناع التي تعتمد على التحولات البسيطة في زمر
المركبات العطرية ١٨٥
- المثال ١- تحويل التولين الى حمض ميتا امينو البنزويك
رحمض بارا امينو البنزويك ١٨٦
- المثال ٢- تحويل البنزن الى ٥٤٣٤١ - ثلاثي بروم البنزن ١٨٧
- المثال ٣- تحويل بارا التولويدين الى ميتا-التولويدين ١٨٨
- المثال ٤- تحويل البنزن الى ١- نيترو - ٤- برويل البنزن ١٩٠
- المثال ٥- اصطناع صباع آزو البرتفالي ٢- من البنزن والنفتالين ١٩١
- المثال ٦- اصطناع بارا يود الفنول من البنزن ١٩٢
- المثال ٧- اصطناع بارا - ثنائي يود البنزن من البنزن ١٩٣
- المثال ٨- اصطناع ميتا - نيترو الانيلين وميتا - امينو الفنول ١٩٣
- المثال ٩- اصطناع ميتا يود الفنول من البنزن ١٩٤
- المثال ١٠- اصطناع ميتا - تولويدين من التولين ١٩٤
- المثال ١١- اصطناع أورثو - نيترو الانيلين من البنزن ١٩٥
- المثال ١٢- اصطناع أورثو - بروم الفينول من الفينول ١٩٥
- المثال ١٣- اصطناع ٤٤٢ - ثنائي امينو الفينول من البنزن ١٩٦
- ٥ - الاصطناعات التي تعتمد على تطويل السلسلة الكربونية باستخدام
الكربانيون الوسطي ١٩٦
- الكلة الكربانيون (الازاحة بواسطة الكربانيون) ١٩٦
- المثال ١- تحويل الستيرين الى بنتيل البنزن ١٩٨
- المثال ٢- طريقه اصطناع ٧٤٢ - ثنائي متيل الاوكتانول - ٤
من مركبات لا يحوي كل منها على أكثر من ٤
ذرات كربونية ١٩٨
- المثال ٣- اصطناع حمض الهكسانويك بطريقة استر المألوف ٢٠٠
- المثال ٤- اصطناع ٢- اتيل البوتانول - ١ من استر المألوف
ومركبات أخرى تحتوي على أربع ذرات من الكربون
أو أقل ٢٠١

المثال ٥- اصطناع متيل بنتيل الكيتون من استر استيل الخل ومركبات اخرى لا تحتوي على اكثر من اربع ذرات من الكربون

٢٠٢

٦- الاصطناع باستخدام تفاعلات اضافة الكربانيون

٢٠٣

٦-١ اضافة الكربانيون الى مجموعات الكربونيل

٢٠٣

المثال ١- اصطناع ١٤١ - ثنائي فنييل الايتان من البنزن

٢٠٤

المثال ٢- تحويل غول الايزوبوتيل الى ٣-متيل البوتانول -١

٢٠٥

المثال ٣- تحويل غول ن-البوتيل الى ٣-متيل الهكسانول -٣

٢٠٦

المثال ٤- اصطناع ٢- بوتيل -١- متيلين حلقي الهكسان من

٢٠٦

حلقي الهكسانون

٢٠٧

المثال ٥- تحويل الاسيتون الى ٣- متيل البوتن -٢- ول -١

٢١١

المثال ٦- اصطناع ٤- متيل الهبتن -٦- ون -٣ من مركبات

٢١١

لايحتوي اي منها على اكثر من ثلاث ذرات من الكربون

٢١٢

٦-٢ اضافة الكربانيون للرابطه الثنائية المنشطة : ضم ميكائيل

٢١٣

المثال ٧- اصطناع حمض البروبان -٣،٢،١ - ثلاثي

٢١٣

الكربوكسيليك من حمض الفورماريك

٢١٥

المثال ٨- اصطناع حمض ٥،٣ - ثنائي فنييل البنتانويك من

٢١٥

مركبات اولية بسيطة ورخيصة الثمن

٢١٦

٧- تكوين الحلقات الكربونية

٢١٧

٧-١ الحلقات الصغيرة التي تتالف من ثلاث او اربع ذرات

٢٢٢

المثال ١- اصطناع ١ - متيل ثنائي حلقي [٤-١-٥]-الهبتان من

٢٢٢

مركبات بسيطة ومتوفرة

٢٢٣

المثال ٢- اصطناع حمض لولبي هبتان الكربوكسيليك من

٢٢٣

مركبات بسيطة ومتوفرة

٢٢٤

٧-٢ المركبات الحلقية المألوفة التي تتالف من ٥ و ٦ و ٧ ذرات كربونية

٢٢٥

١ - تفاعل اسيلة فريدل - كرافت الجزئي الداخلي

٢٢٥

٢ - اصطناع ديك. ان

٢٢٧

٣ - التفاعلات الالدولية الجزئية الداخلية

٢٢٧

٧-٣ الاصطناعات الخاصة للمركبات التي تحتوي على حلقة سداسية

٢٢٨

المثال ٣- اصطناع الاندانون -٢ من اورثو الكزولين

٢٣٠

المثال ٤- اصطناع ٧ - ايزو بروبيل -١- متيل النفتالين من

٢٣٠

مشتق اركب البنزن رخيص الثمن

٢٣١

- المثال ٥- تحويل ٢- متيل حلقي الهكسان الى مشتق الدكالون ٢٢٣
- المثال ٦- اصطناع مركب نثرو غير مشبع في الموقع الفا وبيتا من مركبات بسيطة متوفرة تجاريا ٢٢٤
- المثال ٧- اصطناع مركب هيدروكربوني حلقي من مركبات بسيطة متوفرة ٢٢٤
- مسائل وتمارين ٢٤٨-٢٣٦

القسم الثاني

الفصل الاول - المدخل الى المطيافية العضوية

- ٢٥١ المقدمة
- ٢٥٣ التحليل البنيوي العضوي
- ٢٥٤ الطرائق التحليلية
- ٢٥٥ انماط التحاليل الكيماوية
- ٢٥٦ اهمية المطيافية العضوية بالنسبة للتحليل التقليدي
- ٢٥٧ مميزات طرائق التحليل الطيفي

الفصل الثاني - المبادئ الاساسية للمطيافية العضوية

- ٢٥٩ كوانتم الطاقة والطيف الكهرطيسي
- ٢٦١ امتصاص الضوء واللون
- ٢٦٢ حذف اشعاعات بعض الاطوال الموجية
- ٢٦٣ المطيافية - مطيافية الامتصاص - طيف الاصدار
- ٢٦٤ طيف الامتصاص - انواع الاطياف
- ٢٦٥ حالات الطاقة في الجزيئات
- ٢٦٦ السبين النووي
- ٢٦٨ الطاقات النسبة للحالتين α و β
- عدد النوى في كل حالة من حالات الطاقة - التجمهر النسبي لحالات
- ٢٧٠ الطاقة α و β
- ٢٧١ مسألة الانتساع
- شكل الخطوط الطيفية

٢٧٥
٢٧٦
٢٧٧

احتمال الانتقالات
عدد الخطوط الطيفية
الواحدات المستعملة

الفصل الثالث - بعض الجوانب النظرية للظنين المغناطيسي النووي والالكتروني

- ٢٧٩ أولا - تزاوج المزوم المغناطيسية
٢٨١ الانتقالات الممكنة ما بين حالات الطاقة الأربع
٢٨٣ الظنين النووي المغناطيسي للجدور
٢٨٦ ثانيا - التأثير المتبادل سبين - سبين في الظنين النووي المغناطيسي
٢٨٦ ثوابت التزاوج المباشر
٢٨٧ ثوابت التزاوج غير المباشر
٢٨٩ ثوابت التزاوج بحسب نمط الرابطة
٢٩٢ اشارة ثوابت التزاوج غير المباشر - ثوابت التزاوج التوأمية
٢٩٤ ثوابت التزاوج التجاورية

الفصل الرابع - الجوانب العملية في تسجيل اطياف الظنين النووي المغناطيسي

- ٢٩٧ أولا - الاجزاء الرئيسة لجهاز مطيافية الظنين النووي المغناطيسي
٢٩٧ معلومات عامة
٢٩٩ جهاز NMR
٣٠٢ مطيافية الظنين البارامغناطيسي الالكتروني
٣٠٣ ثانيا - تسجيل طيف الظنين المغناطيسي النووي
٣٠٣ المذيبات
٣٠٨ تحضير العينة والانابيب المستخدمة في NMR
٣٠٩ مسح الطيف
٣١٢ البروتونات المرتبطة بذرات غير متجانسة (البروتونات القابلة للاستبدال)
٣١٥ عملية التجميع (حذف التزاوج)
٣١٦ تأثير التغيرات الحرارية على اطياف الظنين المغناطيسي النووي
٣١٨ ثالثا - الانزياحات الكيماوية
٣١٩ مسألة المعيار في قياس الانزياح الكيماوي
٣٢٠ المعايير الداخلية المستخدمة في تسجيل طيف NMR
٣٢٠ قياس الانزياح الكيماوي

٣٢٢

رابعاً - الأفعال المتبادلة للف الذاتي

٣٢٢

الأفعال المتبادلة للف الذاتي (سبين-سبين) من المرتبة الأولى

٣٢٤

الأفعال المتبادلة للف الذاتي (سبين-سبين) من المرتبة الثانية

٣٢٥

خامساً - البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة

الفصل الخامس - تطبيقات الطين المغناطيسي النووي

٣٢٩

أهمية وملاحظة الانزياح الكيميائي

٣٣١

أهمية وملاحظة تزاوج الغزف الذاتية

٣٣٧

تكمّل منظّوح الأشارات

٣٣٨

استخدام أطراف الطين المغناطيسي النووي في تحديد نية الجزيئات

٣٣٩

استخدام الطين المغناطيسي النووي في تحديد التشاكيل

٣٤٢

الكيمياء الفراغية التحريكية (التبادل البطيء)

٣٤٦

تأثير المذيب في دراسات الطين النووي المغناطيسي

٣٥١

استخدام الطين النووي المغناطيسي في التحليل الامتثالي

٣٥٢

التحليل الامتثالي ودراسة الاطراف بدرجات منخفضة من الحرارة

٣٥٣

تأثير الكهرسلبية على الانزياحات الكيميائية

٣٥٥

استخدام اطراف الطين النووي المغناطيسي في التحاليل الكمية

سـ

الفصل السادس - مطيافية ما فوق البنفسجي

٣٥٨

المقدمة

٣٥٨

الشكل العام لطيف الامتصاص في ما فوق البنفسجي

٣٥٩

المميزات الأساسية لمصابة الامتصاص في منطقة ما فوق البنفسجي

٣٦٠

التماريف العامة

٣٦٢

انماط الالكترونات

٣٦٥

المركبات التي تحتوي على الكترونات باي

٣٦٥

أ - المركبات التي تحتوي على كروموفور واحد

٣٦٥

ب - المركبات التي تحتوي على عدد من الكروموفورات

٣٦٦

أولاً - الديينات المترافقة

٣٧١

ثانياً - المركبات الكربونية غير المشبعة

بعض التمارين في مطيافية ما فوق البنفسجي

الفصل السابع - تطبيقات مطيافية ما تحت الاحمر

المقدمة

- ٣٧٨ الاستخدامات المختلفة للطيف تحت الاحمر
٣٧٩ انماط الاهتزاز والانحناء
٣٨٠ الجوانب المختلفة في دراسة طيف ما تحت الاحمر
٣٨٢ مطياف ما تحت الاحمر
٣٨٤ ملاحظة وتفسير اطياف ما تحت الاحمر
٣٨٦ اطياف ما تحت الاحمر تبعاً للزمر الوظيفية
٣٩١ ١ - الفحوم الهيدروجينية
٣٩١ (الالكانات - الالكينات - الالكينات)
٤٠١ ٢ - الحلقات العطرية
٤٠٤ ٣ - الاغوال والفينولات
٤٠٨ ٤ - الايترات
٤١٠ ٥ - المركبات الكربونية
٤٢٥ ٦ - الامينات

الفصل الثامن - تطبيقات مطيافية الكتلة

- ٤٢٧ ١ - المدخل
٤٢٨ ٢ - المبدأ العام لمطيافية الكتلة
٤٣١ ٣ - الاجزاء الاساسية
٤٣٢ ٤ - طيف الكتلة في الحالة الخاصة
٤٣٢ ٥ - طيف الكتلة في الحالة العامة
٤٣٥ ٦ - شروط تسجيل طيف الكتلة
٤٣٥ ٧ - تطبيقات مطيافية الكتلة في الكيمياء العضوية

الفصل التاسع - التحليل البنيوي العنصري ، وتحديد بنى المركبات المجهولة

الملحق

- ٤٥٨ معجم المصطلحات
٥٠٧ المراجع
٥١٨ الفهرس
٥٢٠