



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة قاصدي مرباح - ورقلة  
University of Kasadi Merbah - Ouargla



كلية الرياضيات وعلوم المادة  
Faculty of Mathematics and Material Sciences

قسم الكيمياء  
Chemistry Department  
مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء  
تخصص: كيمياء تحليلية  
من طرف الطالبتين:  
بوخلوة أميمه، شاوش أمينة  
بعنوان:

## تحليل عينات بواسطة جهاز IR و RMN

توقعت يوم 2021/06/19 أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	أستاذ محاضر - أ-	هادف دراجي
مناقشا	أستاذ محاضر - أ-	بالفار محمد الأخضر
مؤظرا	أستاذ محاضر - أ-	شربي رقية
مساعد مؤظر	أستاذ محاضر - ب-	زروقي حياة

السنة الجامعية : 2021/2020

# إهداء



أمي الحبيبة...

أي شيء في هذا اليوم أهدي إليك.. يا ملاكي وكل شيء لديك ..  
أهدي إليك تفاؤلا .. لم أدرك حقيقته إلا من عينيك .. أم أملا .. وليس في الأرض أمل

كالذي

أقرأه في عينيك .. أم نجاحا.. ونجاحي الحقيقي تحت قدميك ..

ليس عندي شيء أعزم من الروح .. وروحي مرهونة في يديك ..

أبي الحبيب...

يا قلبي .. وينبض الحروف حين تلمسها الأنامل ..

أنت الجواب حين أسأل ما التفاؤل ..

بل الحياة أنت .. وما بين النفس والنفس أنت ..

أخوتي ... نذير، ازدهار، عبد المؤمن

الكتابة لا تكفي لأصف كيف أحبكم .. والعمر قصير لأكتب حبكم ..

أراكم بسمتي .. وأرى جمال الأيام أنتم ..

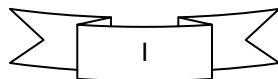
ملاكي... ياملاذي الثاني... وأنفاس عطري الباقي... ياهدية الرحمن ...

الى عائلتي الكبيرة...الذين وقفو جنبي في كل كبيرة وصغيرة وأخص بالذكر خالي السايح  
صديقات الطفولة وزهرات الصبا... مروة ، أنفال ، وسام ، إيمان ، هناء، كوثر، اميمة ،

نور الهدى ، منال ، نور الياقين.....

في أفلاك صدقاتكم تدور فرحتي .. وعلى عتبات نبلكم يقف وفائي .. أحبكم

أمينة



# إهداء

الى من ساندتني في صلاتها بدعائها ... الى من سهرت الليالي تنير دربي ...  
الى من علمتني أن الدنيا كفاح ... وسلاحها العلم والمعرفة ...  
الى التي وجهت خطواتي الأولى ... بالنصح والتشجيع ...  
اطمئني يا أمي إنني لن أنسى شيء من تضحياتك  
الى من ملأني بدعمه وكرمه ... الى الذي لم يتهاون يوم في توفير سبيل الخير والسعادة  
الى الذي لم يبخل على بأي شيء ... الى من سعى لأجل راحتي ونجاحي  
هذه الأسطر القليلة لا يمكن أن تعبر عن كل المودة وكل الحب الذي أملكه لك أبي العزيز  
الى المحبة التي لا تنضب ... الى من هم سند حياتي  
إخوتي عمر خالد، أحمد ياسين ، عبد الرؤوف ، ياسر  
الى زهرات أيامي ... وعبقها الأبدي  
صديقاتي نجاح، منال ، إحسان ، نور الهدى، نور الياقين، أمينة...  
في روعي .. التي رسمت في حروفي .. وحروفي التي تمثلت في روح ..  
يا ميلادي الثاني .. وأنفاس عطري الباقي .. يا هدية الرحمن ..  
الى عائلتي الكبيرة أحوالي وأعمامي الذين رافقوني ... وشجعوني في خطواتي عندما غالبتها الأيام  
وأخص بالذكر خالي كمال وعمي زكرياء  
كثير أنتم لكم مني كل الحب والامتنان

أميمة

# شكر وتقدير :

الحمد لله الذي علم بالقلم، علم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على معلم البشر،

وعلى اله وصحبه أجمعين.

أولا وقبل كل شيء أتقدم بعبارات الشكر والامتنان والتقدير الى من سدد خطاي وأنار طريقي الى واهب الحياة،

الى ربي رب العزة جل جلاله

أتقدم بالشكر والثناء والعرفان للأستاذة شربي رقية على توجيهاتها والنصائح التي قدمتها إلينا خلال

مراحل انجاز هذا العمل كما أتقدم بتشكراتي الخالصة

للسيد هادف دراجي أستاذ بجامعة قاصدي مرباح ورقلة على تفضله لقبول رئاسة لجنة مناقشة هذه الرسالة

وأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ بالفار محمد الأخضر

على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة

كما أتوجه بخالص تشكراتي للأستاذ نجيمي محمد السعيد الذي

ساهم بأفكاره العلمية ولم يبخل علينا بتوجيهاته القيمة وثمانية

كما لا أنسى تقديم شكري لأستاذ الحاج محفوظ مسؤول مخبر بيوجي كيمياء للأوساط الصحراوية و أفراد المخبر على ما قدموه

من نصائح ومساعدات، خاصة شريقي فردوس وكل من ساعدني قريبا كان أو بعيدا.

## قائمة الرموز:

بالأجنبية	بالعربية	الرمز
Infrared Radiation	أشعة تحت الحمراء	IR
Energy of a photon	طاقة الفوتون	E
Wave number	عدد الموجي	$\nu$
Planck Constant	ثابت بلانك	$h$
The frequency of pulsing vibration	ثابت التردد إهتزاز النابض	$\nu$
Fixed pouring powers	ثابت القوى النابض	K
Permeability	النفاذية	T%
MID Infrared	أشعة تحت الحمراء في منتصف	MID IR
FOR Infrared	أشعة تحت الحمراء البعيدة	FOR IR
Near Infrared	أشعة تحت الحمراء القريبة	Near IR
Silver Chloride	كلوريد الفضة	AgCl
Sodium chloride	كلوريد الصوديوم	Na Cl
Potassium bromide	بروميد البوتاسيوم	KBr
Nuclear magnetic resonance	الرنين المغناطيسي النووي	NMR
Magnetic moment	عزم المغناطيسي	(M)
Magnetic Field Strength	شدة مجال المغناطيسي	$B_0$
Megahertz	وحدة قياس التردد لدى نظام الوحدات الدولي	MHZ
Tetramethylsilane	مذيب خامل	TMS
Hydrogen	الهيدروجين	$^1\text{H}$
Carbon 13	نظير مستقر لعنصر كربون	$^{13}\text{C}$
Parts per million	وحدة جزء من المليون	ppm
Radio	المنطقة الراديوية	RF

## جدول الأشكال:

الصفحة	الشكل
06	الشكل (1): مخطط يوضح انتقال الفتون من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مرتفعة .
07	الشكل (2): رسم توضيحي لاهتزازات الشد.
07	الشكل (3): رسم تخطيطي لاهتزازات الحني.
08	الشكل (4): صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
09	الشكل (5): صورة فوتوغرافية لمصباح نرنست المتوهج .
09	الشكل (6): صورة فوتوغرافية للقضيب المتوهج .
10	الشكل (7): صورة فوتوغرافية للسلك المتوهج .
10	الشكل (8): مخطط و صورة فوتوغرافية لمصباح الزئبق القوسي عالية الجودة.
13	الشكل (9): صورة فوتوغرافية لوحدة وضع العينات وتجهيزها .
14	الشكل (10): صورة فوتوغرافية لمقياس طاقة الحرارة الإشعاعية .
15	شكل (11): صورة فوتوغرافية لوحدة التسجيل .
16	شكل (12): مجالات امتصاص لبعض المجموعات الوظيفية .
18	شكل (13): طيف IR لمركب $C_6H_{18}$ .
18	شكل (14): طيف IR لمركب $C_7H_{16}$ .
19	شكل (15): طيف IR لمركب سيكلوهكسان $C_6H_{12}$ .
20	شكل (16): طيف IR لمركب $C_7H_{14}$ .
23	شكل (17): طيف IR لمركب $C_{18}H_{36}O_2$ .
23	شكل (18): طيف IR لمركب $C_3H_7ON$ .
24	الشكل (19): طيف IR لمركب $SO_4(C_2H_5)_2$ .
26	الشكل (20): صورة فوتوغرافية لتحضير.
26	الشكل (21): صورة فوتوغرافية لقرص KBr.
26	الشكل (22): طيف IR لمركب حمض الأسكوربيك.
33	الشكل (23): صورة فوتوغرافية لجهاز NMR.
34	الشكل (24): تولد ثنائي قطب مغناطيسي من خلال دوران نواة البروتون.
35	الشكل (25): مخطط الطاقة الحركة المغزلية .
36	الشكل (26): تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي .
37	الشكل (27): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي للمركب $C_4OH_8$ .

37	الشكل (28): طيف $C^{13}$ للمركب $C_4H_8O_2$ .
38	الشكل (29): شكل توضيحي لمكونات جهاز RMN.
39	الشكل (30): رسم توضيحي لأنابيب وضع العينات في أجهزة RMN.
41	الشكل (31): الإزاحة الكيميائية لرنين البروتونات في المركبات العضوية .
43	الشكل (32): تزاوج من نوع AB.
44	الشكل (33): مثلث باسكال.
44	الشكل (34): الانقسام المرصود في الإشارة $H_a$ .
44	الشكل (35): رسم توضيحي لظاهرة الاسترخاء العمودي.
45	الشكل (36): رسم توضيحي لظاهرة الاسترخاء المستعرض.
46	الشكل (37): طيف $H^1$ للمركب 2-مثيل-1-بنتان (300 MHz).
47	الشكل (38): طيف $H^1$ للمركب بنتين (300 MHz).
48	الشكل (39): طيف $H^1$ للمركب 1-كلوروبوتان.
48	الشكل (40): طيف $H^1$ للمركب بيوتيل مثيل ايثر (300MHz) .
49	الشكل (41): طيف $H^1$ للمركب $C_{21}O_3N$ .
50	الشكل (42): طيف $H^1$ للمركب فلورونتريل (300MHz).
50	الشكل (43): طيف $H^1$ للمركب ايزوبوتيل أسيتات (300 Mhz).
51	الشكل (44): طيف $H^1$ للمركب حمض ايثيل مانويك.
52	الشكل (45): طيف بروتون RMN لمركب فنيل الاثانول.
54	الشكل (46): طيف (H-RMN1) للمركب فينيل ايثانول phenyl ethanol.

## قائمة الجداول:

الصفحة	المحتوى
11	جدول (1): مواد المستخدمة في صناعة نوافذ الخلايا المستعملة في أجهزة IR.
20	جدول (2): بعض الاهتزازات C-X الممتدة من هاليدات الألكيل .
21	جدول (3): تصنيف بعض الكحوليات بناء على الاهتزازات الممتدة الخاصة بها O-C.
22	جدول (4): بعض امتصاصات الكابونيل التقريبي للإسترات.
25	جدول (5): خصائص حمض الأسكوريك.
26	جدول (6): المواد و الأدوات المستخدمة في تحليل حمض الأسكوريك.
35	جدول (7): يوضح الدوران المغزلي لبعض الأنوية.
42	جدول (8): التحولات الكيميائية لرنين البروتونات في المركبات العضوية.



## الفهرس :

الصفحة	المحتوى
I-VIII	الإهداء
III	شكر وعرهان
IV	قائمة الرموز
V- VI	قائمة الأشكال
VII	قائمة الجداول
X-VIII	الفهرس
XI	الملخص
01	مقدمة
03	المراجع
<b>الفصل الأول: مطيافية الأشعة تحت الحمراء.</b>	
05	1.أ تمهيد
05	2.أ مفهوم مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
05	3.أ المبدأ.
06	4.أ طبيعة الامتصاص في مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
07	5.أ أنواع الحركات الاهتزازية.
07	1.5.أ إهتزاز الشد.
07	2.5.أ إهتزاز الحني.
08	6.أ مطياف أشعة تحت الحمراء.
08	7.أ مكونات الجهاز.
08	1.7.أ مصدر الأشعة تحت الحمراء.
08	1.1.7.أ مصباح نرنست المتوهج Nernst glower .
09	2.1.7.أ القضييب المتوهج Global.
10	3.1.7.أ السلك المتوهج.
10	4.1.7.أ مصباح الزئبق القوسي عالي الضغط High pressuremercury arc lamp
11	2.7.أ محلل الضوء أحادي اللون.
11	3.7.أ خلية قياس العينات.

12	4.7.1 تجهيز العينات وآلية العمل.
14	5.7.1 وحدة قياس طاقة الأشعة Detector.
14	1.5.7.1 كشف المزدوجة الحرارية Thermocouple detector.
14	2.5.7.1 كشف الطاقة الحرارية الإشعاعية Ibolometer detector.
15	3.5.7.1 كشف خلية جولاي Golay cell detector .
15	6.7.1 وحدة التسجيل Recorder.
16	8.1 طيف امتصاص في IR.
17	9.1 تحليل أطياف الأشعة تحت الحمراء لبعض المركبات الكيميائية.
24	10.1 تطبيقات واستخدامات مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
24	11.1 دراسة عينة لحمض الأسكوربيك.
31-29	المراجع
<b>الفصل الثاني: الرنين النووي المغناطيسي.</b>	
33	1.11 تمهيد.
33	2.11 الرنين النووي المغناطيسي.
34	3.11 مبدأ النظري.
36	4.11 بروتون الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}$ NMR.
37	5.11 كربون الرنين النووي المغناطيسي $^{13}\text{C}$ NMR .
38	6.11 مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي.
38	1.6.11 المغناطيس.
38	2.6.11 وحدة التغيير شدة المجال المغناطيسي.
38	3.6.11 مصدر إنتاج أشعة الراديو Radiofrequency.
39	4.6.11 وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe .
39	5.6.11 وحدة الكشف عن إمتصاص الأشعة The absorption detector.
40	7.11 طريقة الحصول على طيف العمل RMN.
41	8.11 الإزاحة الكيميائية.
41	1.8.11 مفهوم الإزاحة الكيميائية وتقدير قيمها.
42	2.8.11 العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي.
43	9.11 الانقسام سبين-سبين.
44	10.11 عمليات الاسترخاء.

44	1.10.11 الاسترخاء العمودي.
45	2.10.11 الاسترخاء المستعرض.
45	11.11 المسح النموذجي للامتصاص الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}$ حسب نوع المركب.
52	12.11 تطبيقات وإستخدامات جهاز RMN.
53	13.11 دراسة عينة بواسطة مطياف RMN.
55	الخلاصة
58-56	المراجع

## ملخص

تعتبر طريقة التحليل الرنين المغناطيسي ومطيافية الأشعة تحت الحمراء من أهم طرق التحليل آلي، يمكن بها تحديد صيغة الجزيئية للمركب العضوي، بالإضافة الى طرق أخرى مثل مطيافية كتلة و مطيافية الأشعة فوق بنفسجية، ولهذا قمنا في هذا البحث بدراسة نظرية مفصلة لكل من جهازي الرنين النووي مغناطيسي  $^1\text{H-RMN}$  ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، كما قمنا بإجراء التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لحمض (Ascorbic acide) لتحليل طيف الناتج كمثال تطبيقي وكذلك تحليل طيف  $^1\text{H-RMN}$  لجزئ فينيل فيثانول لدراسة سابقة.

## Abstract

The method of magnetic resonance analysis and infrared spectroscopy is one of the most important methods of automatic analysis, by which the molecular formula of the organic compound can be determined, in addition to other methods such as mass spectrometry and ultraviolet spectroscopy. H-RMN and infrared spectroscopy, we also carried out the analysis by infrared spectroscopy of (Ascorbic acid) and the resulting spectrum analysis as an applied example, as well as the analysis of the H-RMN spectrum of the phenylphenylethanol molecule for a previous study.

## مقدمة

إن الكيمياء التحليلية تهتم بدراسة التركيب الكيميائي للمواد الطبيعية و الاصطناعية، وعموما تنقسم إلى كيمياء تحليلية تقليدية والتي يطلق عليها كيمياء المحاليل، وكيمياء تحليلية حديثة أو آلية وهي التي تعتمد على استخدام الأجهزة بشكل أساسي سواء كانت كمية أو وصفية [1]

يلعب التحليل الآلي في وقتنا الحاضر دورا أساسيا في مجالات متعددة كالطب والعلوم والصيدلة والزراعة والجيولوجيا وبقية أنواع العلوم المختلفة، كما ازدادت أهميته بسبب التزايد المستمر في الإنتاج و السعي الدائم الى الوصول لطرق تحليلية تقدم سرعة عالية في التحليل بالإضافة الى تخفيض التكلفة كتحليل، ولهذا تزداد وتتطور يوم بعد يوم نتيجة الحاجة الماسة إليه.[2]

ومن الصعوبات التي تطرح وبصفة مستمرة في الكيمياء هي تحديد البنيات الجزيئية للمركبات التي يتحصل عليها أثناء التفاعلات الكيميائية أو من خلال عزلها من المستخلصات النباتية، و لكن في عشر سنين الماضية حصل تطور في مجال علوم المطيافية الذي قلل من هذه صعوبات وذلك باكتشاف طرق جديدة لتحديد بنية لهذه الجزيئات [3].

وتعرف المطيافية بأنها العلم الذي يقوم بدراسة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة مثل:

[4] MS ، RMN، IR ،UV.

و تعتبر الأشعة تحت الحمراء في وقتنا الحالي ذو فائدة عالية في الكيمياء، وهي تعتبر أقل تكلفة في معظم المعامل لإجراء التحاليل وهي للكيميائي جزء هام في عمليات الفحص في المعاملة اليومية، و

يستخدمها الكيميائي العضوي على العموم لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في المركبات الكيميائية باستخدام الأشعة تحت الحمراء [5].

كما يعد الرنين النووي المغناطيسي من أهم تطبيقات التحليل الطيفي ويستخدم بشكل واسع في المعامل البحثية لتحليل العينات الكيميائية أو البيولوجية [6].

لهذا قمنا في هذا البحث بالتطرق الى الدراسة النظرية لكل من طرق التحليل IR ، RMN ، وقد قسمنا هذا البحث الى فصلين:

الفصل الأول: تضمن هذا الفصل دراسة نظرية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء وتحليل طيف مركب كيميائي لهذه التقنية.

الفصل الثاني: تطرقنا في هذا الفصل الى دراسة نظرية لمطيافية الرنين المغناطيسي النووي

.RMN

## المراجع:

- [1] أ.د منذر سليم عبد الطيف، مبادئ التحليل الي، جامعة الإسلامية بغزة 2017.
- [2] أ.د جمال محفوض، جامعة الشام الخاصة، كلية صيدلة.
- [3] دكتور طاهر بن عيسى، طرق الطيفية، ديوان الوطني للمطبوعات جامعية ساحة المركزية بن عكنون معهد العلوم الدقيقة، صفحة ( 1 ) 2001.
- [4] أيمن صادق جعفر السامرني، أشعة فوق البنفسجية، طرائق تقدير الكمي وتطبيق كلية العلوم جامعة تكريت صفحة (1) 2020.
- [5] عبد العليم سليمان أبو مجد، أكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي.
- [6] Wen Chieh Lin and Gary K. Fodder, The Robotics INtitute School of

# الفصل الأول :

مطيافية الأشعة تحت الحمراء



**1 تمهيد:**

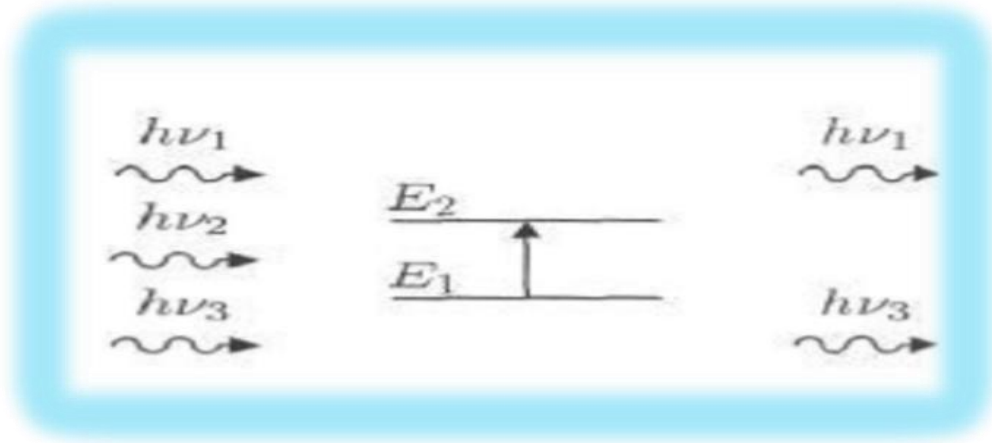
يعتبر التحليل الطيفي لامتناص أشعة IR من الطرق الأساسية المستخدمة بشكل واسع في الأبحاث الكيميائية الفيزيائية والصناعة كوسيلة دقيقة وفعالة، وكذلك تستخدم وبشكل خاص في التحليل الجنائي في القضايا، للقياس وضبط الجودة.

**2.1 مفهوم مطيافية الأشعة تحت الحمراء:**

مطيافية الأشعة تحت الحمراء هي فرع من علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي، وتعتبر كطريقة لتحديد المجاميع الفعالة في المركبات الكيميائية، وتعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة المواد حيث تمكننا من التعرف على المجموعات الوظيفية الموجودة في المركبات من دون التأثير على خصائصها، وتعتمد على دراسة الأطياف الممتصة من قبل العينة، وينحصر مجالها ما بين (5.0mm - 0.7mm) ولإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد، وتعتبر طاقة الأشعة الأحمر كافية لإحداث اهتزازات (إمتطاط وانثناء)، وجميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزازات من هذا النوع لذا تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص تغير العزم القطبي وهذه الاهتزازات مكماة، وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف [1،2].

**3.1 المبدأ:**

تهتز الجزيئات عادتاً وفقاً لجميع أنماط اهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جداً، إذا كان تواتر الفوتون المطبق يوافق تواتر إهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء يهتز بسعات كبيرة جداً، أو بعبارة أخرى الفوتون الذي طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة يمتص وتتحوّل طاقته إلى طاقة إهتزاز والشكل (1) يمثّل مخطط هذه الظاهرة.



الشكل (1): مخطط يوضح انتقال فوتون من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مرتفعة.

#### 1. 4 طبيعة الامتصاص في مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يمكن تمثيل الرابطة الكيميائية بين ذرتين من الناحية الميكانيكية باهتزاز توافقي ( نابض ) مرتبط

بطرفين بكتلتين  $m_1$   $m_2$ .

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [3]$$

بحيث:

$\mu$ : الكتلة المختزلة ،  $m_1$ : كتلة الذرة 1 ،  $m_2$ : كتلة الذرة 2.

إن الحركة الاهتزازية لجزئ هي انزياح عن وضعية الاتزان ويعبر عنها بقانون يسمى قانون هوك:

$$\vartheta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [4]$$

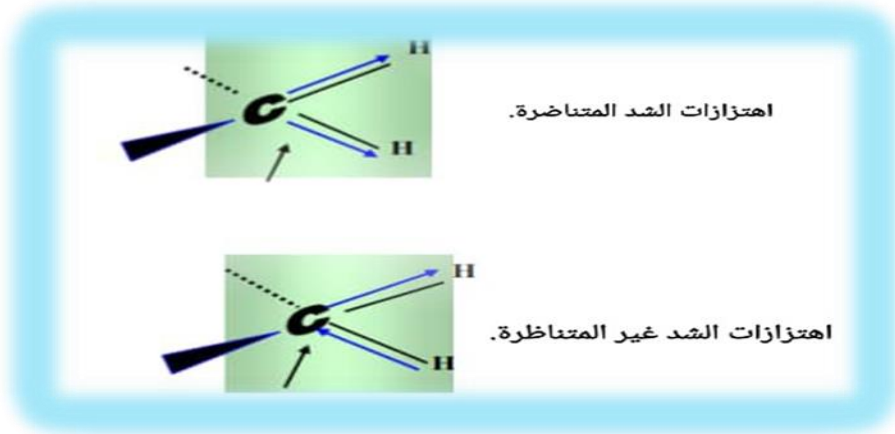
بحيث:

$\vartheta$ : ثابت تردد اهتزاز النابض ،  $K$ : ثابت القوى لهذا النابض ،  $\mu$ : الكتلة المختزلة بوحدة الكيلوغرام.

## 5.1 أنواع الحركات الاهتزازية في الروابط :

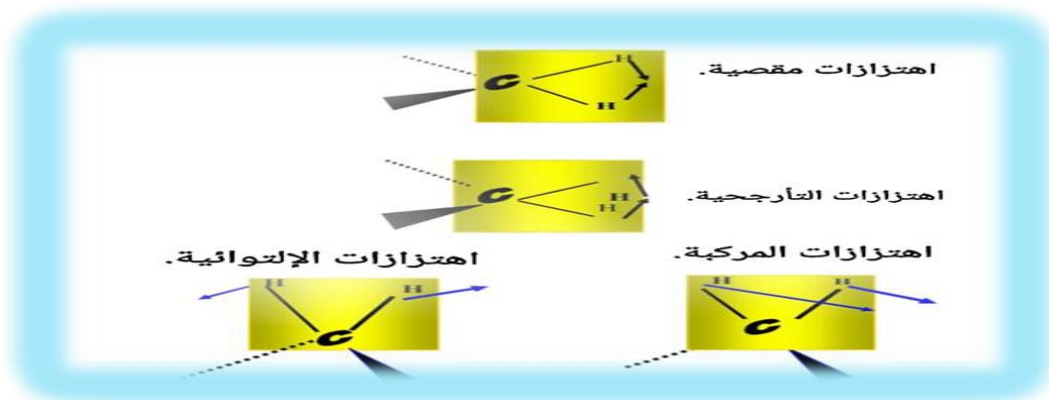
تنقسم الاهتزازات في الروابط الى قسمين:

**1.5.1 اهتزاز الشد:** هو حركة على طول محور الرابطة بحيث أن المسافة بين الذرات تقل أو تزداد، وتكون الاهتزازات متناظرة وغير متناظرة.



الشكل (2): رسم توضيحي لاهتزازات الشد .

**2.5.1 اهتزاز الحني:** يعبر عن تغيير زاوية بين رابطتين بذرة مشتركة أو حركة مجموعة من الذرات بالنسبة لبقيّة الجزيء، وتضم حركة القص، التآرجح، الارتجاج، الالتواء [5,6].



الشكل (3): رسم توضيحي لاهتزازات الحني.

## 6.1 مطياف الأشعة تحت الحمراء:

هو جهاز تحليل الطيف و تستخدم به مرايا محدبة ومقعرة عاكسة على سطحها الأمامي، و لهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل انكسار يمكن صنعها من مواد صلبة و قاسية، كما أنها سهلة التثبيت في الأجهزة، أما النوافذ الضوئية كالتي تحمي الكشاف (detector) و خلية العينة و المنشور فيفضل أن تصنع من مادة بلورية صلبة تسمح للضوء ذو طول الموجة المعنية بالنفاذ بصورة كلية [7].



الشكل (4): صورة فوتوغرافية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

## 7.1 مكونات الجهاز:

## 7.1.1 مصدر الأشعة تحت الحمراء ionSource of radit:

يتم إنتاج الأشعة تحت الحمراء عادة عن طريق تسخين أسلاك نرنست كهربائياً، و تتكون أساساً من أكاسيد الزركونيوم و الثوريوم والسيريوم، هناك مصادر عديدة لإنتاج هذه الأشعة منها:

## 7.1.1.1 مصباح نرنست المتوهج Nernst glower:

ويتكون من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب قطره حوالي mm 1\_2 أما طوله يكون حوالي 20 mm، وعادة يستخدم أكسيد الزركونيوم (zirconium oxide) ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاطين الرصاص (lead platinum) ليسمح بمرور التيار الكهربائي ونظراً لأن

مرور التيار الكهربائي يكون صغير جدا على درجة حرارة الغرفة فانه يتم مبدئيا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة تسمح بمرور التيار الكهربائي ( $1500^{\circ}\text{C}$ ). وعند مرور التيار ترتفع حرارة المصباح إلى الدرجة المناسبة و اللازمة الإنتاج الأشعة و يبث مصباح نرنست المتوهج طيفا في المدى ( $7100-1000\text{cm}^{-1}$ ) [7,8].



الشكل(5): صورة فوتوغرافية لمصباح نرنست متوهج.

### 2.1.1 القضييب المتوهج Globar:

ويتكون هذا المصدر من قضيب كربيد السيلكون (silicon carbide) يبلغ طوله حوالي 50 mm أما قطره حوالي 0.4 mm ويتم تسخين هذا القضيب كهربائيا حتى درجة حرارة  $1200^{\circ}\text{C}$  لتعطي طيفا مستمرا بين ( $600_500\text{cm}^{-1}$ )، ويتميز القضيب المتوهج بأنه يعطي طيفا أكثر انتظاما من الطيف الذي تحصل عليه من مصباح نرنست المتوهج [7].



الشكل(6): صورة فوتوغرافية للقضييب المتوهج.

### 3.1.7.1 السلك المتوهج Incandescent wire :

يشبه السلك المتوهج إلى حد كبير القضيب المتوهج. وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة

تحت الحمراء المتوسطة MID IR ( $4000\_200\text{cm}^{-1}$ ).

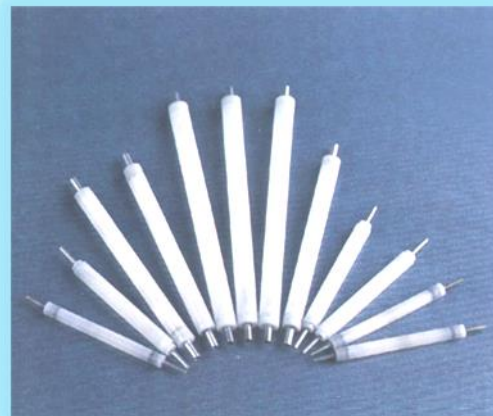
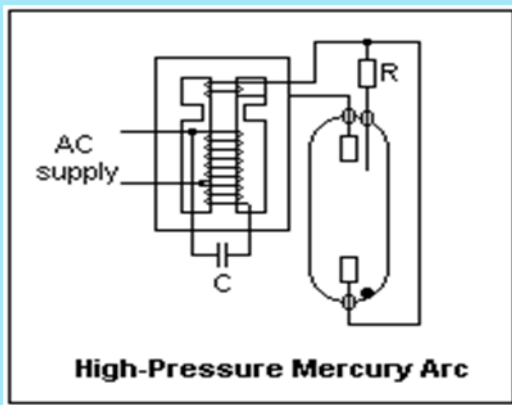


الشكل (7): صورة فوتوغرافية للسلك المتوهج.

### 4.1.7.1 مصباح الزئبق القوسي العالي الضغط High pressure mercury arc lamp :

ويستخدم هذا المصباح لإنتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR

[8] ( $200\_10\text{ cm}^{-1}$ ).



الشكل (8): مخطط وصورة فتوغرافية لمصباح الزئبق القوسي العالي الجودة.

### 2.7.1 محلل الضوء أحادي اللون:

يستخدم محلل الضوء مثل: الموشور لإعطاء شعاع أحادي اللون، ويصنع الموشور عادة من مادة شفافة لمجال تحت الحمراء مثل كلوريد الصوديوم الذي يعطي مجالاً واسعاً للطيف.

### 3.7.1 خلية قياس العينات :

عبارة عن خلية توضع فيها العينات، يسلط عليها حزمة من الأشعة تحت الحمراء، ويمكن استخدام عينات سائلة أو صلبة أو غازية، ويختلف شكل الخلايا المستخدمة باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة المدروسة.

في مطياف الأشعة تحت الحمراء يجب أن يكون سمك العينة صغير جداً ولذلك تستخدم خلايا دقيقة غالباً ما تكون معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة خلال العينة. وتختار المادة التي تصنع منها النوافذ بحيث لا تمتص الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس، عادة تستخدم هاليدات العناصر القلوية (alkali halides) في صناعة النوافذ [8,9].

الجدول (1) المواد المستخدمة في صناعة نوافذ الخلايا المستعملة في أجهزة إمتصاص IR [10].

منطقة القياس	المادة المصنوع منها نوافذ الخلايا
$600 - 4,000\text{cm}^{-1}$	NaCl
$400 - 4,000\text{cm}^{-1}$	KBr
$1100 - 4,000\text{cm}^{-1}$	Ca F <sub>2</sub>
$250 - 4,000\text{cm}^{-1}$	Césium bromide
$200 - 4,000\text{cm}^{-1}$	Césium iodide
$800 - 4,000\text{cm}^{-1}$	Ba F <sub>2</sub>

ويلاحظ أن تعرض هذه المواد للرطوبة يؤدي إلى حدوث تغير في سطحها وتصبح غير قادرة على الإمرار الأشعة ويكون من الضروري في هذه الحالة إعادة صقل وتلميع سطح هذه المواد لأن كلوريد الصوديوم على سبيل المثال يذوب في الماء وبالتالي أي آثار للرطوبة في العينات تسبب تآكل في بلورات كلوريد الصوديوم.

أما بالنسبة للعينات المائية والتي لا يمكن معها استخدام بلورات كلوريد الصوديوم أو البلورات الأخرى التي تتأثر بالماء فيمكن استخدام النواذ المصنوعة من كلوريد الفضة حيث أنه لا يتأثر بالماء. وبذلك يجب الحفاظ على خلايا IR نظيفة من الماء أو العرق أثناء تداولها بالأيدي، ويجب تنظيفها بواسطة المذيبات العضوية فقط ولا تغسل بالماء لأنها تذوب فيه [8،9].

#### 4.7.1 تجهيز العينات وآلية العمل :

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية، ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطريقة مناسبة

#### • العينة سائلة :

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ قطرة صغيرة جدا من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه القطرة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الأشعة [6].

لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات، ولكن تأثر الخلية بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية استعمال المحاليل المائية فالماء في حد ذاته يمتص الأشعة تحت الحمراء بصورة كبيرة و لذا لا يمكن استعماله كمذيب، و ينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم استعمالها [7].



• العينة الصلبة :

يوجد ثلاث طرق لتحليل عينات الصلبة وهي:

✓ **طريقة المحلول:** تتم إذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب أن يكون شفافاً

لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الأجهزة المستخدمة مصممة بنظام

ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة الكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف وأكثر المذيبات

استخداماً هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون .

✓ **طريقة المعلق:** وفي هذه الطريقة يسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت

البرافين ) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

✓ **طريقة أقراص KBr:** تسحق كمية من المادة ( 2-1mg ) مع مادة KBr (100-400 mg) ثم يشكل

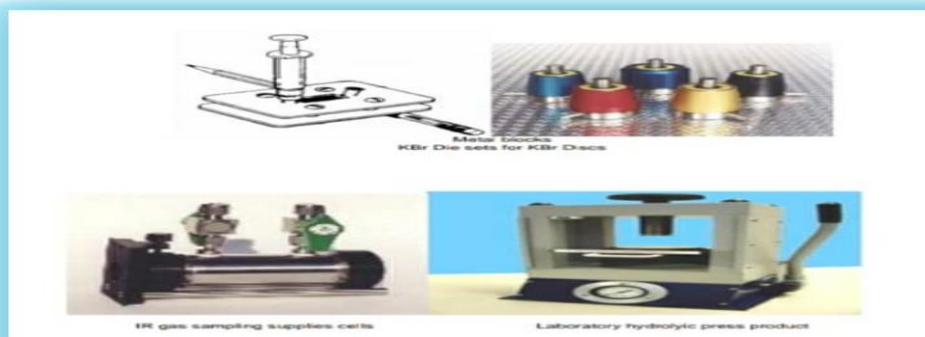
المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في

مسار الأشعة [11].

• العينة الغازية:

يستخدم لتحليل العينة الغازية خلايا خاصة محكمة الغلق على هيئة أنبوب زجاجي مزودة بنوافذ من

مادة كلوريد الصوديوم أو بروميد الصوديوم [6].



الشكل(9): صورة فوتوغرافية لوحدة وضع العينات وتجهيزها.

### 5.7.1 وحدة قياس طاقة الأشعة Detector :

هو الجزء الذي يحول الطاقة إلى إشارة كهربائية، و تستخدم هذه الوحدات في قياس طاقة الأشعة تحت الحمراء، وتوجد ثلاثة أنواع من كشافات القياس الحراري هي:

#### 1.5.7.1 كشاف المزوجة الحرارية Thermocouple detector:

هذا الكشاف هو الأكثر استخداما، ويعتمد على تكوين فرق جهد بين نقطة اتصال معدنين مختلفين نتيجة لاختلاف درجة الحرارة بينهما، فالوصلة الأولى تتكون من شريحة معدنية من الذهب أو البلاتين تستقبل الأشعة تحت الحمراء، أما الوصلة الثانية فتتكون من عنصر سعته الحرارية مرتفعة ومعزولة عن هذه الأشعة، و يمكن تقدير فرق الجهد بواسطة دائرة كهربائية خاصة، أي أنه يتم تقدير فرق الجهد كدالة للتغير في درجة الحرارة [7،12].

#### 2.5.7.1 كشاف الطاقة الحرارية الإشعاعية Bolometer detector:

يتركب هذا الكشاف من معدن أو مادة شبه موصلة (semiconductor) والتي تبدي تغير كبير في المقاومة الكهربائية (electric resistance) كدالة للتغير في درجة الحرارة الموضحة في شكل (12) .



شكل (10): صورة فوتوغرافية لمقياس الطاقة الحرارية الإشعاعية.

## 3.5.7.1 كشف خلية جولاي Golay cell detector:

ويعتبر هذا الكشاف كترمومتر غازي حراري وهو عبارة عن خلية مملوءة بغاز، وعند سقوط الأشعة تحت الحمراء على خلية جولاي ترتفع درجة حرارة الغاز نتيجة امتصاص هذه الأشعة، وينتج عن ذلك ارتفاع في الضغط الذي يمكن تحويله إلى إشارات كهربائية أي أنه يتم تقدير الارتفاع في ضغط الغاز كدالة للتغير في درجة الحرارة .

وهذه الكشافات الثلاثة تستخدم لقياس Mid IR بالإضافة إلى أن خلية جولاي يمكنها أيضا قياس Far IR.

أما بالنسبة للكشف عن أشعة near IR فإنه يمكن قياسها بواسطة الخلية الضوئية المكبرة PMT لأن طاقتها أعلى من طاقة Mid IR [8].

## 6.7.1 وحدة التسجيل Recorder :

تستخدم وحدة التسجيل لتسجيل الامتصاص على شكل طيف على ورق التسجيل إما عند الأطوال الموجية المختلفة (wavelength nm) أو عند الأعداد الموجية المختلفة ( $\text{cm}^{-1}$  wave number)، ومنه يمكن تسجيل طيف الامتصاص في المدى المرغوب [8].

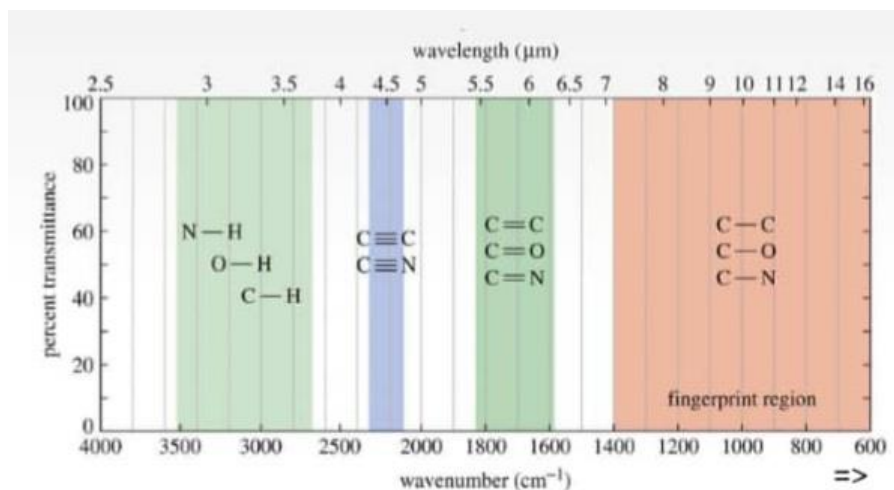


الشكل (11): صورة فطوغرافية لوحدة التسجيل.

## 9.1 طيف الامتصاص في IR:

يمثل الامتصاص في مطيافية ماتحت الحمراء بالنفاذية % T مقابل العدد الموجي  $\theta$  ( $cm^{-1}$ )

ويشمل مجال ماتحت الحمراء  $[650\_4000\ cm^{-1}]$  وينقسم إلى مناطق :



الشكل (12): مجالات إمتصاص لبعض المجموعات الوظيفية. [13]

المنطقة 1:  $[2700\_3600\ cm^{-1}]$  المنطقة الخاصة بتمدد الروابط O-H، N-H، C-H، ظهور امتصاص قوي في هذه المنطقة يدل على امتصاص ناتج من تمدد رابطة كيميائية بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى ذات وزن كبير قد تكون الأكسجين أو نيتروجين، أو كربون إذ أن موضع الامتصاص الخاص بهذه المجموعات غالبا ما يكون ثابت من مركب إلى آخر.

المنطقة 2:  $[1850\_2700\ cm^{-1}]$  منطقة تحديد الوظائف العضوية (منطقة الاستطالة) يمكن تمييز المجموعات الدالة في هذه المنطقة نظرا لمحدوديتها، فالرابطة الثلاثية بين ذرات الكربون  $C \equiv C$  يحدث لها امتصاص عند  $[2260\_2100\ cm^{-1}]$ ، أما الرابطة  $C \equiv N$  يحدث لها امتصاص عند  $[2225\_2250\ cm^{-1}]$ ، إضافة إلى ذلك بعض الروابط الفردية فمجموعة S-H يمتص عند  $[2600\_2550\ cm^{-1}]$  ومجموعة P-H تمتص عند  $[2440\_2350\ cm^{-1}]$ .

المنطقة 3:  $[1550\_1850\text{ cm}^{-1}]$  هذه المنطقة تتميز بالروابط الثنائية إذ أن الأحماض والاميدات و الأليدهات تحدث امتصاص واضح وكثيف في حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

أما الأحماض الكلورية تعطي امتصاصا في المنطقة  $[1725\_1770\text{ cm}^{-1}]$ ، كما يعتبر امتصاص في حوالي  $1715\text{ cm}^{-1}$  بعصابة قوية وحادة امتصاص مميذا لمجموعة  $\text{C}=\text{O}$ ، أما الروابط الثنائية بين ذرات الكربون  $\text{C}=\text{C}$  وبين الكربون ونيتروجين  $\text{C}=\text{N}$  تعطي امتصاص عند  $1690\text{ cm}^{-1}$   $[1600\_]$ .

بينما الرابطة الزوجية في المركبات العطرية فتعطي أربعة امتصاصات عند  $1580\text{ cm}^{-1}$   $[1600\_]$ .

المنطقة 4:  $[700\_1500\text{ cm}^{-1}]$  وتسمى منطقة البصمة تحتوي هذه المنطقة على الامتصاص الخاصة بالروابط الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى غير ذرات الهيدروجين  $\text{C}-\text{C}$ ،  $\text{C}-\text{Cl}$  وغيرها نظرا لارتفاع درجة الازدواج أو التأثير المتبادل بين الحركات الاهتزازية لهذه الروابط فان الامتصاص في هذه المنطقة يعبر عن تركيب الجزئ ككل [14].

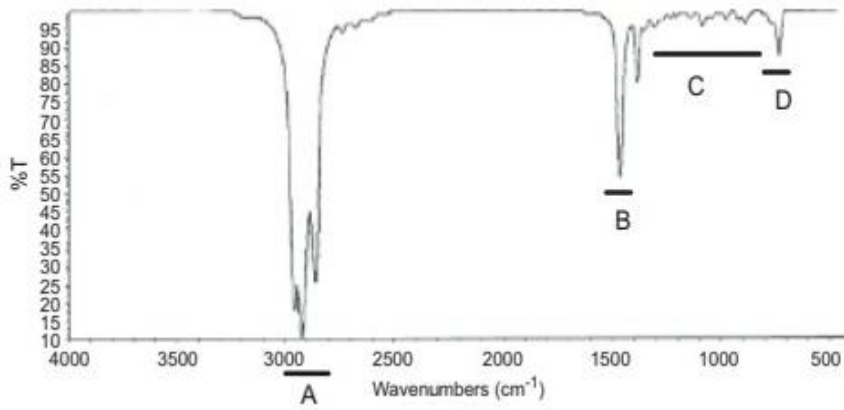
## 10.1 تحليل أطيف الأشعة تحت الحمراء لبعض المركبات الكيميائية:

### • الهيدروكربونات:

#### • سلسلة مستقيمة:

أطيف الهيدروكربونات المشبعة ذات سلسلة مستقيمة بسيطة نسبيا (الشكل 13)، وتظهر في الغالب

اهتزازات تمدد وانحاء  $\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$ .



الشكل (13): طيف IR لمركب  $C_6H_{18}$ .

عند العصابة  $2850A$  و  $2970$   $cm^{-1}$  إهتزاز تمدد  $CH_2$  و  $CH_3$ .

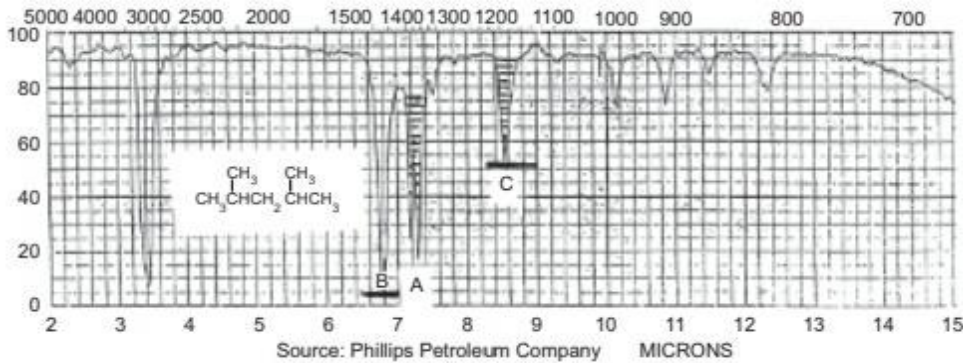
عند  $B$   $1455$ ،  $1385$  و  $1375$   $cm^{-1}$  يحدث إهتزاز انحناء  $CH_2$  و  $CH_3$ .

أما عند  $D$   $725$   $cm^{-1}$  اهتزاز هزاز  $CH_2$  متضافر.

### السلسلة المنفرعة:

تتشابه مع سلسلة المستقيمة من جهات عديدة لكن هناك اختلافات مميزة على سبيل المثال لثنائي مثيل

البنتان:



الشكل (14): طيف IR لمركب  $C_7H_{16}$ .

العصبة A  $1380$  و  $1388$   $cm^{-1}$  يرجع هذا الامتصاص إلى إهتزاز انحناء  $CH_2$  لمجموعة ايزوبروبيل.

العصبة B  $1470$   $cm^{-1}$  إهتزاز انحناء غير المتماثل لمجموعة  $CH_3$ .

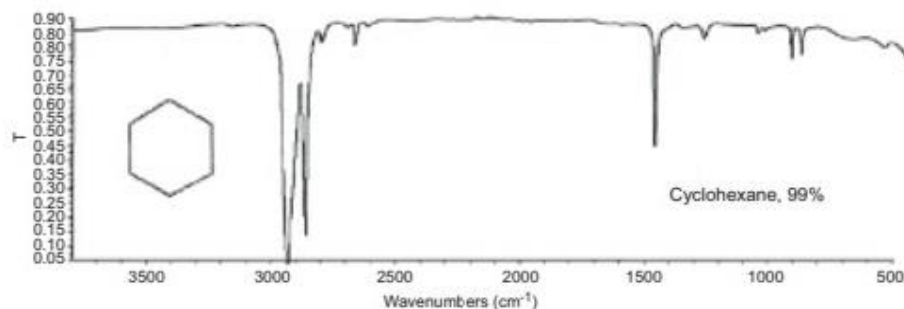
العصبة c  $1172$   $cm^{-1}$  إهتزاز هيكلية خاصة الهيدروكربونات مفتوحة.

• الهيدروكربونات الحلقية:

هناك اختلاف رئيسي واحد عن الهيدروكربونات ذات سلسلة المستقيمة. على سبيل المثال أطياف

أوكتان وسيكلوهكسان متجمعة (الشكل 15).

الهكسان الحلقي يظهر عصابة امتصاص في حوالي  $1461$   $cm^{-1}$ .



الشكل (15): سيكلوهكسان  $C_6H_{12}$ .

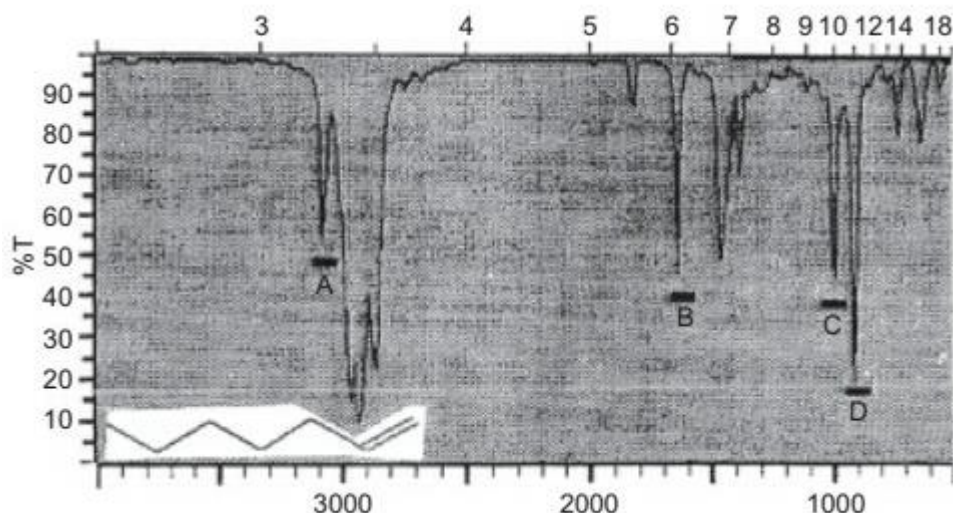
• الألكين:

الألكين الذي يحتوي على رابطة مزدوجة طرفية يكون بالقرب من  $3125$   $cm^{-1}$  والذي يرجع إلى  $CH_2$ .

إذا كان C-H يحدث امتصاص تمدد فوق  $3000$   $cm^{-1}$ ، معناه ممكن وجود نوع من عدم التشبع في

المركب بشكل عام، يظهر اهتزاز التمدد  $CH_2$  أعلى قليلاً من  $3000$   $cm^{-1}$  بشكل مميز. كما هو موضح

(الشكل 16)



الشكل (16): طيف IR لمركب  $C_7H_{14}$ .

• الهاليدات أليفاتية:

السمة الطيفية البارزة لكلوريدات الألكيل والفلوريدات هي الاهتزاز الممتد القوي والواسع C-X, C-I

.,C-Br

الجدول (2): بعض اهتزازات C-X الممتدة من هاليدات الألكيل.

Some C-X stretching vibrations of alkyl halides

Group	Wavenumbers ( $cm^{-1}$ )	$\mu m$ (microns)	Intensity
C-F	1400-1000	7.1-10.0	Strong
C-Cl	800-600	12.5-16.6	Strong
C-Br	600-500	16.6-20	Strong
C-I	500	20.0	Strong

• الكحولات:

يعد اهتزاز التمدد القوي و الواسع ل O-H هو الامتصاص الأكثر بروزا للكحولات، بالنسبة

للكحولات البسيطة يتأثر مظهر وموضع هذا الامتصاص بدرجة ارتباط الهيدروجين. إذا كان امتصاص



O-H بين [3200-3500  $cm^{-1}$ ] كنطاق عريض فهذا يدل على عدم وجود الرابطة هيدروجينية وهذا يكون في المحلول المخفف، ويكون نطاق الامتصاص أكثر حدة ويظهر بين  $3610-3640 cm^{-1}$  إذا كانت مجموعة O-H مرتبطة .

الجدول(3): تصنيف بعض الكحولات بناءً على اهتزازات التمدد الخاصة بـ C-O.

Group	Position of C-O bands	Type of alcohol
1	1205-1124 $cm^{-1}$ (8.30-8.90 $\mu$ )	(a) Saturated tertiary (b) Highly symmetrical secondary
2	1124-1087 $cm^{-1}$ (8.90-9.20 $\mu$ )	(a) Saturated secondary (b) $\alpha$ -Unsaturated or cyclic tertiary
3	1086-1050 $cm^{-1}$ (9.22-9.52 $\mu$ )	(a) $\alpha$ -Unsaturated secondary (b) Alicyclic secondary (5- or 6-membered ring) (c) Saturated primary
4	<1050 $cm^{-1}$ (>9.52 $\mu$ )	(a) Highly $\alpha$ -unsaturated tertiary (b) Di- $\alpha$ -unsaturated secondary (c) $\alpha$ -unsaturated and $\alpha$ -branched secondary (d) Alicyclic secondary (7- or 8-membered ring) (e) $\alpha$ -Branched and/or $\alpha$ -unsaturated primary

• الأسترات:

تتميز بذبذبات تمدد قوية لمجموعات C=O و C-O، ويحدث اهتزاز تمدد الكربونيل عموماً بتردد

أعلى قليلاً من ترددات الألدیهات والکیتونات والتي تظهر عند [1750\_1753  $cm^{-1}$ ].

الجدول(4): بعض امتصاصات الكربونيل التقريبي للإسترات.

Some approximate carbonyl absorptions of esters

-C=C-CO-O-	1720 $cm^{-1}$ (5.81 $\mu m$ )	Conjugation results in very small shifts
AR-CO-O-	1720 $cm^{-1}$ (5.81 $\mu m$ )	
-CO-O-C=C-	1760 $cm^{-1}$ (5.68 $\mu m$ )	
AR-CO-O-Ar	1735 $cm^{-1}$ (5.76 $\mu m$ )	
$\alpha$ -Keto ester	1745 $cm^{-1}$ (5.73 $\mu m$ )	
$\beta$ -Keto ester	1745 $cm^{-1}$ (5.73 $\mu m$ )	$\beta$ -Keto groups have no affect on the ester carbonyl

✓ اقتران الأستر مع حلقة عطرية ينقل امتصاص الكربونيل الى تردد أقل حيث يظهر بين  $cm^{-1}$

1730-1715. عادة ما يظهر اهتزاز تمدد الأسترات C-O على شكل امتصاصين عريضين

وقويين بين  $[1000-1300 cm^{-1}]$ .

• الأحماض العضوية:

تظهر الأحماض العضوية امتصاص مميزا للتمدد لمجموعات ، C-O ، C=O ، O-H ، وتخضع

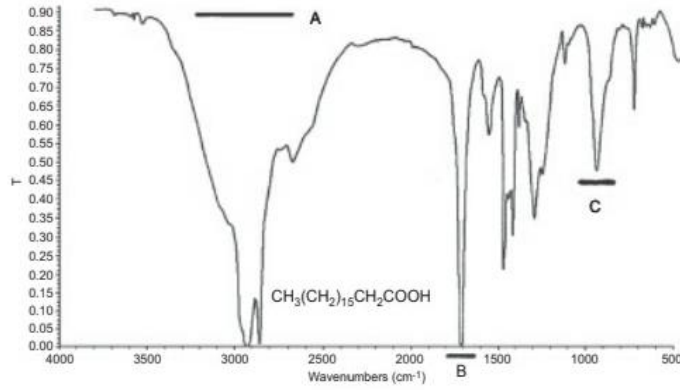
الأحماض الكربوكسيلية لرابطة هيدروجينية لتكوين ثنائيات. نتيجة لذلك يظهر اهتزاز تمدد في O-H

كامتصاص واسع وقوي في منطقة  $2500-3300 cm^{-1}$ .

العصاة A  $2941 cm^{-1}$  امتصاص واسع وقوي لاهتزاز تمدد O-H.

العصاة B  $1681 cm^{-1}$  تمدد الإهتزاز ل C=O.

العصاة C  $939 cm^{-1}$  إهتزاز الانحناء ل O-H.

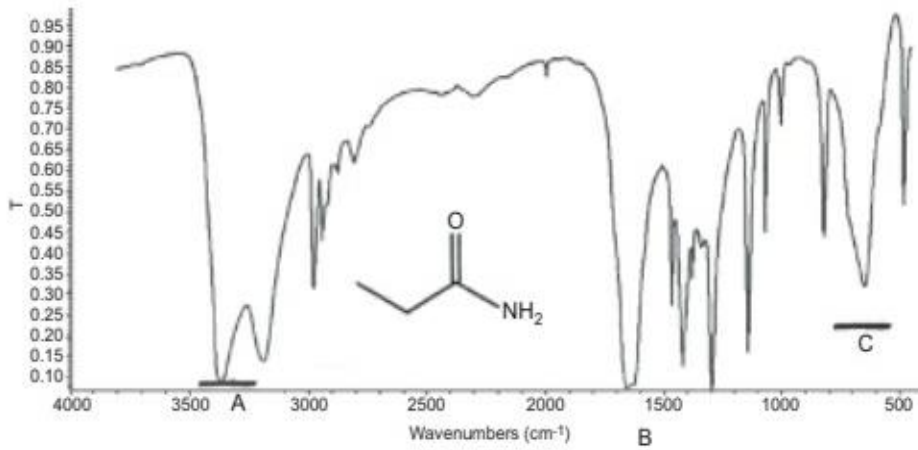


الشكل (17): طيف IR لمركب  $C_{18}H_{36}O_2$ .

• الأميدات:

تشمل السمات الطيفية لاهتزازات تمدد C=O و N-H وبنسبة للأميدات أولية وثانوية يتداخل اهتزاز الانحناء N-H عادة مع التحليل الشكل (18).

العصابة A عند  $3226\text{ cm}^{-1}$  تمدد اهتزاز  $NH_2$ ، عند العصابة B  $1613\text{ cm}^{-1}$  اهتزاز الكربونيل، أما عند العصابة C  $667\text{ cm}^{-1}$  إمتصاص واسع ومنحدر للاهتزاز  $NH_2$ .

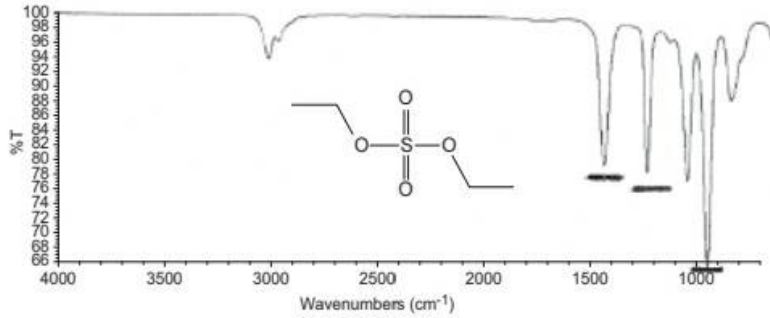


الشكل (18): طيف IR لمركب  $C_3H_7ON$ .

• المركبات الكبريتية:

تظهر المركبات الكبريتية امتصاصين بالقرب من  $[1205-1390 \text{ cm}^{-1}]$  بسبب اهتزاز تمدد ل

$\text{O}=\text{S}=\text{O}$  يحدث امتصاص  $\text{S}-\text{O}-\text{C}$  بين  $[770-1055 \text{ cm}^{-1}]$  [15].



الشكل (19): طيف IR لمركب  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

11.1 تطبيقات وإستخدامات مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

- وسيلة إحدى الوسائل التعيين ماهية التركيب لمركبات عضوية.
- لتقدير المجموعات الموجودة في مخاليط التفاعل.
- فحص المواد غير معلومة التركيب.
- كشف على تغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة تفاعلها وتكوين جزيئات جديدة [16,17].

12.1 دراسة عينة:

• مقدمة:

في هذا الفصل سنتطرق لمعرفة وتحديد المجموعات الوظيفية في طيف الأشعة تحت الحمراء

لحمض الأسكوربيك Ascorbic acid، والأدوات المستخدمة و آلية التحليل بواسطة جهاز IR (FTIR-)

.8300

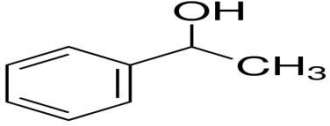
يتم ذلك في مخبر بيوجي كيمياء جامعة قاصدي مرياح كلية الرياضيات وعلوم المادة.

• تعريف حمض الأسكوربيك:

الاسم الكيميائي الفيتامين C ويطلق عليه حمض الأسكوربيك نسبة الى اسم المرض الذي يعالجه\_الإسقربوط [18]، وهو عبارة عن مادة طبيعية ومغذية أساسية تتواجد في عدد كبير من المواد الغذائية ذات الأصل نباتي، وعلى الخصوص الخضر و الفواكه المسؤولة عن تصنيع المركبات ومساعدة على حدوث الوظائف الكيميائية الأساسية [19]، وهو عبارة عن مسحوق أو بلورات بيضاء أو صفراء قليلا، تسود تدريجيا بالضوء وتكون ثابتة في الأوساط الجافة [20]، قابل للذوبان في الماء والتي يمكن العثور عليها في العديد من النظم البيولوجية ويتأثر تركيزها بمجموعة من العوامل كالظروف المناخية [21].

4.12.1 الخصائص:

جدول (5) يمثل خصائص حمض الأسكوربيك.

الاسم الكيميائي	حمض الأسكوربيك، فيتامين C
الصيغة المجملة	$C_6H_8O_6$
الصيغة هيكلية	
وزن الصيغة (الوزن الجزيئي)	176.13 g/mol
نقطة الانصهار	190 °c
PH	2.8_2.4
Lead	لايزيد عن 2 mg/kg
Sulfatedarh	لايزيد عن 0.1 %

جدول (6) يمثل المواد والأدوات المستخدمة للدراسة:

الأدوات	المواد
جهاز الأشعة تحت الحمراء.	أسيتون.
مكبس هيدروليكي.	Ascorbic acide.
ميزان.	KBr.
بوتقة العقيق.	جال دوسيليس.

### • طريقة العمل:

في مخبر بيوم الخميس لموافق ل 27 ماي على ساعة 9 صباحا، بأخذ عينة من حمض Ascorbic

Acide قمنا بخطوات التالية:

- ✓ نحضر أدوات مخصصة لوضع عينة بعد أخذها من وعاء يحتوي على مسحوق جال دوسيليس .
- ✓ نقوم بمسحها وتعقيمها بأسيتون لتفادي وجود بكتريا أو بقايا أخرى لا تتعلق بعينة.
- ✓ نحضر كمية KBr من نسبة % 95 وكمية من Ascorbic acide بنسبة % 5.
- ✓ نقوم بمزج خليط و سحقه مكون KBr و Ascorbic acide من جيدا حتى يصبح مسحوق متجانس.
- ✓ نضع الخليط المخلوط جيدا بعد مزجه بين قرصيين، نقوم بوضعها في مكبس هيدروليكي تحت ضغط 20 Bar للحصول على قرص جيدا للتحليل.
- ✓ نقوم بتشغيل جهاز IR وفتح برنامج على جهاز Shimadzu Huper لمعالجة العينة.
- ✓ نضع العينة داخل جهاز IR.
- ✓ تحديد المجال دراسة العينة من  $4000$  الى  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

✓ تحديد عدد المرات المعالجة 10 مرات.

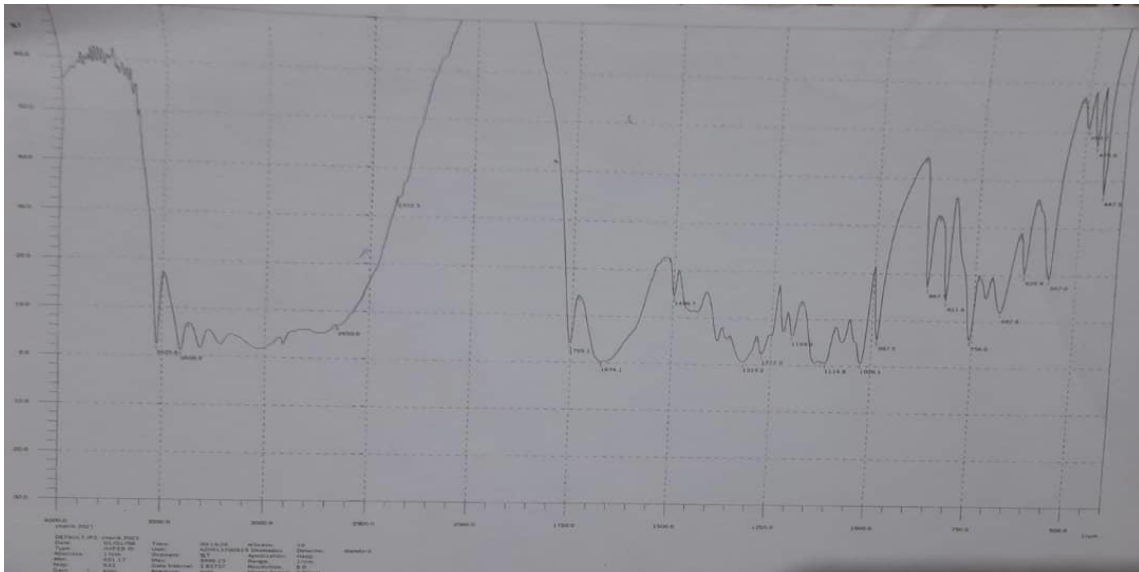
✓ نضغط على Bkerstar لكي يتم نزع الهواء أو أي شيء لا يتعلق بعينة.



شكل(21):صورة فوتوغرافية للقرص KBr.

شكل (20):صورة فوتوغرافية لتحضير العينة.

• النتائج :



شكل(22): طيف IR لمركب حمض الأسكوربيك

• تحليل النتائج:

$3525 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز O-H (alcool libre) يدل على إمتصاص ناتج عن تمدد الرابطة

كيميائية بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى أكسجين.

$3409.9 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز C-H يدل على امتصاص ناتج عن تمدد رابطة كيميائية بين ذرة الهيدروجين وذرة كربون.

$2650 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز O-H (acide carboxylique) يدل على إمتصاص ناتج عن تمدد رابطة كيميائية بين ذرة الهيدروجين وذرة الأكسجين.

$1755 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز C=O يدل على إمتصاص ناتج عن تمدد الروابط الزوجية بين ذرة أكسجين و ذرة الكربون.

$1674 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز C=O (acide) و C=C ويدل على إمتصاص ناتج عن تمدد الروابط الزوجية بين ذرة أكسجين و ذرة كربون وتمدد الرابط زوجية بين ذرة كربون وكربون آخر.

$1496 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة اهتزاز C=C يدل على إمتصاص ناتج تمدد الروابط الزوجية بين كربون وكربون آخر.

$1319 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز C-O يدل على إمتصاص ناتج عن تمدد رابطة كيميائية بين ذرة أكسجين وذرة كربون.

$1026 \text{ cm}^{-1}$ : تظهر عصابة إهتزاز C-C يدل على إمتصاص ناتج عن تمدد رابطة كيميائية بين ذرة كربون وكربون آخر.



## المراجع:

## مراجع العربية:

- [1] آلاء صلاح عثمان بشير، رؤية مهدي عيسى قرشي، زينب بباكر عوض الكريم، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، بحث تكميلي لنيل درجة الشرف، كلية علوم جامعة السودان للعلوم وتكنولوجيا، صفحة 14  
2014.
- [2] كريم تأمر شليهج، سلمى محمد رضى، لمياء جليل البصري، مقال التحليل الكمي للمجاميع العضوية باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء 22-2019(3).
- [4] كولن ن. بانويل، أليان م. ماكش، مبادئ التحليل الطيفي الجزيئي، دار النشر العلمي والمطابع \_جامعة الملك سعود، صفحة 96، 2009.
- [5] م م عبد الله زيد الحيايلى، التشخيص العضوي، ص 31 .
- [6] مملكة عربية سعودية مؤسسة العامة لتدريب التقني ومهني تخصص تقنية مختبرات كيميائية 250  
كيم طرق التحليل الطيفي 1924 هـ ص (55).
- [7] حرايز مناد، سحنون فوضيل، مبادئ في التحليل الفيزيائي والكيميائي، كلية العلوم، جامعة مسيلة،  
صفحة 90، 91، 2014.
- [8] كتاب مطياف الأشعة تحت الحمراء، صفحة 96-105.
- [9] أ.د جمال محفوض، تحليل الي، ص (86).
- [10] محمد عبد القادر محرم، أساسيات وتطبيقات أطيااف الأشعة تحت الحمراء، المركز القومي للبحوث،  
القاهرة، صفحة 67.

- [11] م.د. سرحان على سلمان، تحليل الآلي، كلية العلوم جمهورية العراق، صفحة 7.
- [14] أ.د. عبد المنعم محمد السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية، دار العربية للنشر والتوزيع، طبعة الثانية، صفحة 288-299، 1997.
- [16] عبد العليم سليمان أبو مجد، التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت حمراء، أكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي ص 9.
- [17] أ.م. رحيم جعفر عزيز كيميائ التحليل ألي العلمي، كلية التربية أساسية، قسم علوم\_ فرع كيميائ 2018\_2019 ص 38.
- [19] محمد عادل بكير، علي محمد، دراسة الأثر الواقي الإشعاعي للمركب Ascorbic Acid في الجردان، الجمهورية العربية السورية هيئة الطاقة الذرية، ص 4، 2011.
- [20] عادل الأجل، فاطمة سيف الدين محمد، محمد الباقرمي، تأثير درجة الحرارة على حمض الأسكوربيك (فيتامين C)، مجلة البحوث الأكاديمية، العدد الثاني عشر، ص 250، 2018.
- [21] ماريا صالح عبد الله دفع الله، تطبيق التقدير الكمي لفيتامين (ج) باستخدام كرومات البوتاسيوم ثنائي فينيل كاربازيد، بحث تكميلي لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الصناعية، جامعة إفريقيا العالمية، 2019.

## المراجع الانجليزية:

- [3] TUTIK SETIANINGSHIH, YUNIAR PONCO PRANANTO, SPEKTROSKOPI INFRARAH, page 19.2011.
- [12] L.D.S,Yadav, Organic Spectrascopy, Springer Science+Busmess Medai Dordrecht, page 52, 2005
- [13] INbal Oz ,Calculation of IR & NMR spectra,Computational chemistry lab, 2018.

[15] James M. Thompson, Infrared Spectroscopy, Pan Stanford Publishing Pte.Ltd, P35-88, 2018.

[18] Naidu. K. A. Vitamin C in health and disease is still a mystery 2(7), 2003.

# الفصل الثاني :

الرنين النووي المغناطيسي

### 1.1 تمهيد:

من بين أحدث الطرق التي مكنت من الوصول الى معرفة البيانات والخصائص الفيزيائية الكيميائية للهياكل الجزيئية مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، نظرا لأهميتها التطبيقية الدقيقة في مجالات مختلفة وكذلك الكشف عن هوية نواة الذرة، حيث في سنة 1945م استطاع الفيزيائيين *Toney, Pound* ، *Parcell* من جامعة *Bloch* ، *Houssen* ، *packard* و *Harvard* من جامعة ستانفورد من مشاهدة الظاهرة في الحالة الصلبة والسائلة وتطبيقها لأول مرة في مسائل الكيمياء [1،2].

### 2.1 الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear agnetic resonance) NMR:

هي إحدى الظواهر الفيزيائية تقوم على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة، ويستخدم الرنين النووي المغناطيسي في دراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكيل الفراغي [3]. يتضمن العمل بهذا المطياف توفر بعض الشروط مثل وجود مجال مغناطيسي ونموذج أو مركب يمكنه امتصاص الأشعة المطبقة في المنطقة الراديوية RF بحيث تنتج التحاليل لهذه التقنية على شكل رسومات تتضمن ترددات الامتصاص مقابل كثافة الإشارات الظاهرة بالترددات المميزة لها [4].

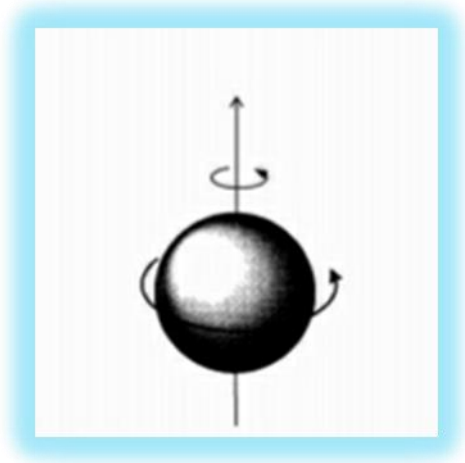


الشكل (23): صورة فوتوغرافية لجهاز NMR.

### 3.11 المبدأ :

تعتمد الظاهرة أساساً على أن جميع النوى الذرية التي تملك عدد فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي وعزم زاوي (momentum angular)، وأكثر النوى استخداماً في هذه التقنيات  $C^{13}$  ،  $H^1$  . وهناك نظائر أخرى تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل مثل  $F^{19}$  ،  $N^{15}$  ،  $P^{31}$  .

عند دوران نوى هذه العناصر حول محورها بما يسمى الدوران المغزلي (spining motion) ينتج عنه عزم مغناطيسي ((M) magnetic moment). كما هو موضح في الشكل (24):



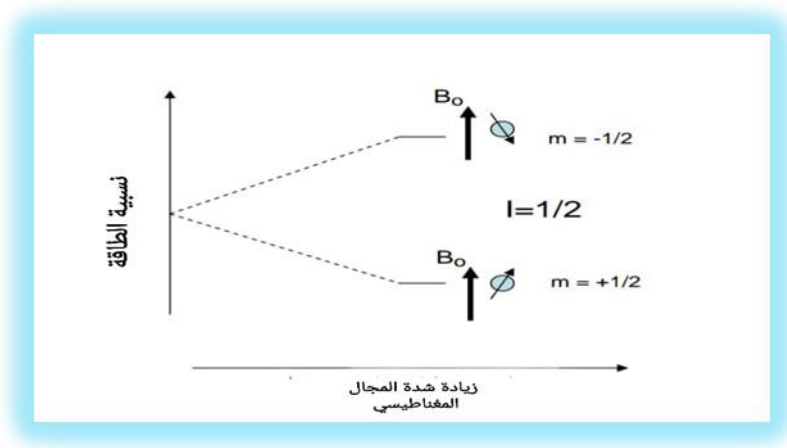
الشكل (24): تولد ثنائي قطب مغناطيسي من دوران نواة البروتون [5].

وعند وضع هذه النوى بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي، فإنه يحدث تأثير في مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية (Spin energy level) لهذه النوى، مما يؤدي إلى انفصال طاقة الحركة المغزلية (splitting) إلى مستويين طاقيين مختلفين وهما:

مستوى طاقي منخفض (low energy level) و مستوى طاقي مرتفع (High energy level) [6].

زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين راجع لزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي كما سيتضح

في الشكل (25).



الشكل (25): مخطط طاقة الحركة المغزلية [7].

يمكن حساب مقدار طاقة بين مستويين للجزء المغناطيسي بواسطة المعادلة التالية:

$$\Delta E = \gamma h B_0 \quad [8]$$

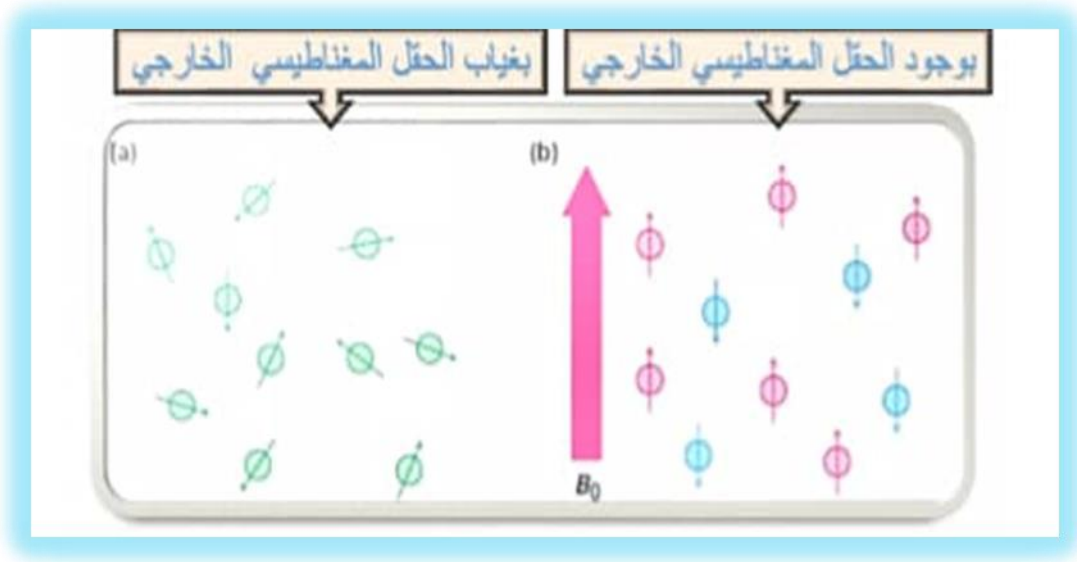
$h$ : ثابت بلانك،  $B_0$ : شدة مجال مغناطيسي،  $\gamma$ : ثابت الجيرو مغناطيسي

ويمكن تحديد رقم الدوران  $I$  من الكتلة الذرية والعدد الذري كما هو موضح في الجدول.

جدول (7) يوضح الدوران المغزلي لبعض الأنوية [6]:

عدد النيوترونات	عددا لبروتونات	رقم الدوران	أمثلة
زوجي	زوجي	0	$^{32}\text{S}$ ، $^{16}\text{O}$ ، $^{12}\text{C}$
فردى	زوجي	$\frac{1}{2}$	$^{19}\text{F}$ ، $^{15}\text{N}$ ، $^{31}\text{P}$ ، $^1\text{H}$
زوجي	فردى	$\frac{1}{2}$	$^{13}\text{C}$
فردى	فردى	1	$^1\text{H}$ ، $^{15}\text{N}$
فردى	زوجي	$\frac{2}{3}$	$^{11}\text{B}$ ، $^{79}\text{Br}$
زوجي	فردى	$\frac{2}{5}$	$^{127}\text{I}$

في حالة النوى التي يكن فيها عدد البروتونات والنيترونات زوجي تكون حركتها المغزلية في اتجاه واحد، وبذلك يكون رقم الكوانتي المغزلي يساوي 0، أما في الحالة التي يكون عدد النيترونات والبروتونات فردي تكون حركتها المغزلية في اتجاهين، ورقمها الكوانتي المغزلي هو  $\frac{1}{2}$ . يمكن اعتبار رقم الدوران  $I = \frac{1}{2}$  بمثابة إبرة مغناطيس مجهري، فان النوى تتحرك بأي اتجاه إلا اذا تم وضعها في مجال مغناطيسي  $B_0$ ، فانه بغياب الحقل المغناطيسي الخارجي يتوجه السبين للنوى الممغنطة بشكل عشوائي أما في وجود الحقل المغناطيسي الخارجي تتوجه النوى إما بشكل موازي للحقل الخارجي أو بشكل معاكس له. كما هو موضح في الشكل التالي [9،10]:



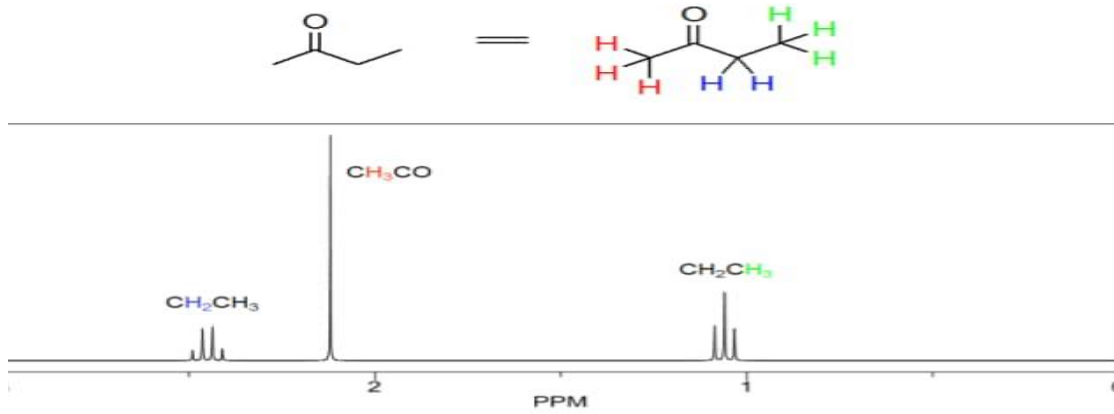
الشكل(26): تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي.

#### 4.11 الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ :

الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$  هو الأكثر استخداماً، و ذو وفرة طبيعية كبيرة ونسبة مغناطيسية، وهو مناسب لمراقبة الرنين المغناطيسي النووي بالنسبة للمركبات العضوية العادية، يتراوح نطاق الانزياح الكيميائي من 0 ppm إلى 10 ppm ولكن يتم تجاوز هذا النطاق للأنواع الكيميائية المشحونة.



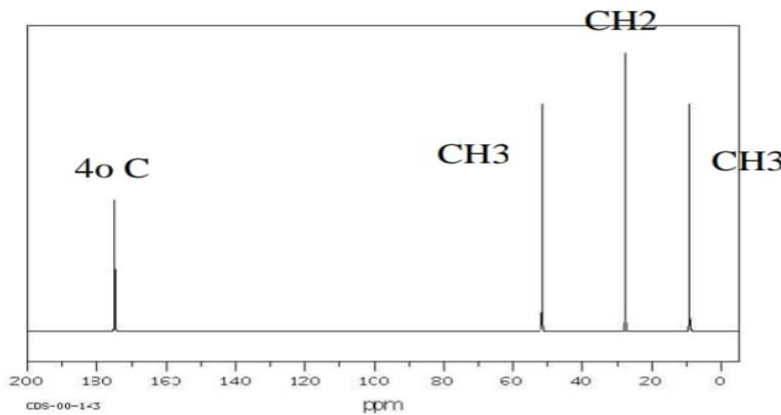
تعتمد قيمة الانزياح الكيميائي بالذرات المحيطة بالبروتون المعني، أي تهجين هذه ذرات الكربون المرتبطة بالهيدروجين والمرتبطة بنوع وعدد المجموعات الوظيفية القريبة والتأثير الستاتيكي.



الشكل (27): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لـ  $C_4H_8O$  [11].

## 5.11 الرنين النووي المغناطيسي للكربون $^{13}C$ NMR:

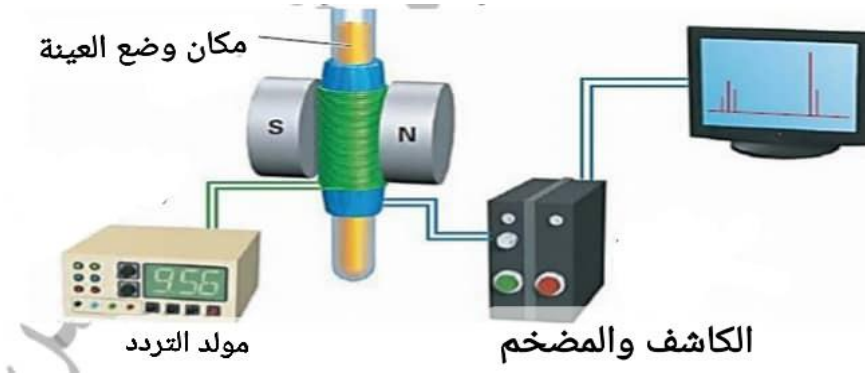
ثاني أهم نواة هي الكربون  $^{13}C$  بعد الهيدروجين  $^1H$  لأن الكربون هو عنصر مهم في تكوين جميع الجزيئات العضوية، بما في ذلك المنتجات الطبيعية وكذلك البوليمرات الحيوية، وقوة المغناطيس النووي لـ  $^{13}C$  قريبة جدا من ربع قوة الهيدروجين  $^1H$  [12].



الشكل (28): طيف  $C^{13}$  للمركب  $C_4H_8O_2$  [13].

## 6. مكونات جهاز الرنين النووي المغناطيسي:

من أهم أجزاء مطياف الرنين النووي المغناطيسي المغناطيس ومصدر الترددات الراديوية و الكاشف و أنبوبة العينة إضافة الى وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي.



الشكل (29): شكل توضيحي لمكونات جهاز NMR [14].

### 1.4. المغناطيس :

في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي يمكن استخدام كل من المغناطيس الدائم (permanent- ) (magne) أو المغناطيس الكهربائي، ويستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية لنوى الذرات.

### 2.4. وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي Magnetic field sweep generator :

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف في مواجهة قطبي المغناطيس ومتصل بمولد كهربائي متغير (sweep-generator)، فعند تغيير شدة التيار الكهربائي المستمر في الملف، يتغير شدة المجال المغناطيسي في منطقة العينة في حدود طفيفة.

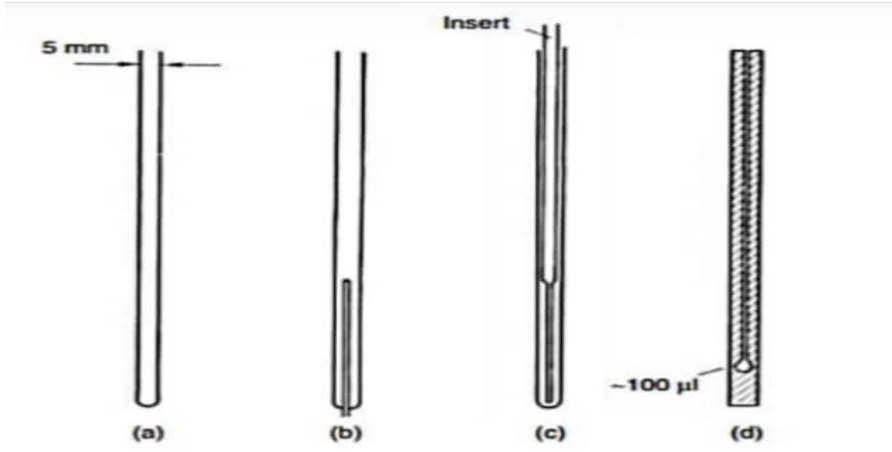
### 3.4. مصدر إنتاج الأشعة الراديوية Radiofrequency :

الراديو حيث تغذى في سلك مزدوج ملفوف حول العينة والذي يسمى وشيعة الإرسال ويكون محوره عموديا

على اتجاه المجال المغناطيسي، تختار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز.

#### 4.4.ii وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe :

تستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلي 5mm وطولها 15cm لوضع العينات، وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتريين يدار بالهواء، تتمكن بواسطته الأنبوبة الدوران حول محورها الرأسي مئات من الدورات في الدقيقة.



الشكل (30): رسم توضيحي لأنابيب وضع العينات في أجهزة RMN [15].

a : أنبوب للقياس بمعيار داخلي ، b و c : أنبوبة ذات الشعيرات للقياس بمعيار خارجي ، d : أنبوب للعينات الدقيقة.

#### 5.4.ii وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة The absorption detector : يمكن الكشف عن

امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة و عمودي على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويطلق عليه ملف الاستقبال ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل إلى المستقبل حيث يتم تكبيره وتسجيله [16،2].

## 7.ii طريقة الحصول على طيف RMN:

يمكن الحصول على طيف RMN بتدوير العينة المراد دراستها بمذيبات خاصة مثل: (رابع كلوريد، ثنائي كبريتيد الكربون، الكلوروفورم،.....) بحيث يكون حجمها بضع ملي غرامات في مذيب خامل TMS، ومن ثم يتم وضع العينة في أنبوب زجاجي دقيق والذي يتم وضعه في قلب ملف إنتاج الترددات الراديوية، و يكون موجها بقطبي مغناطيس، وبعده يشغل الجهاز ، ثم يتم زيادة كمية الطاقة المطبقة على الأنوية من خلال التحكم بملف إنتاج موجات الراديو، وعند تساوي هذه الطاقة مع مقدار الطاقة الفارقة بين مستويي الدوران المنخفض والعلوي، فتمتص من قبل الأنوية.

ويمكن التعبير عن مقدار الطاقة الممتصة من قبل عينة ومقدار التردد المطبق من قبل ملف تردد

الراديو من خلال طيف RMN [17].

يتميز TMS بالمزايا التالية:

- سائل خامل منخفض الغليان.
- يعطي إشارة منفردة حادة في كل من  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  لأن هذا المركب لديه نوع واحد من هيدروجين وكربون.
- البنية الكيميائية لكل من  $^{13}\text{C}$  و  $^1\text{H}$  في TMS غير عادية بسبب وجود السيلكون وبالتالي فإن إشارة TMS تحدث خارج المعدل الطبيعي لذلك لا تتداخل مع إشارات المادة التي يتم فحصها.
- لا يتأثر الانزياح الكيميائي ل TMS إلى حد كبير من التعقيد أو تأثير المذيبات لأن الجزء لا يحتوي على أي مجموعات قطبية [18].

## 8.ii الإزاحة الكيميائية:

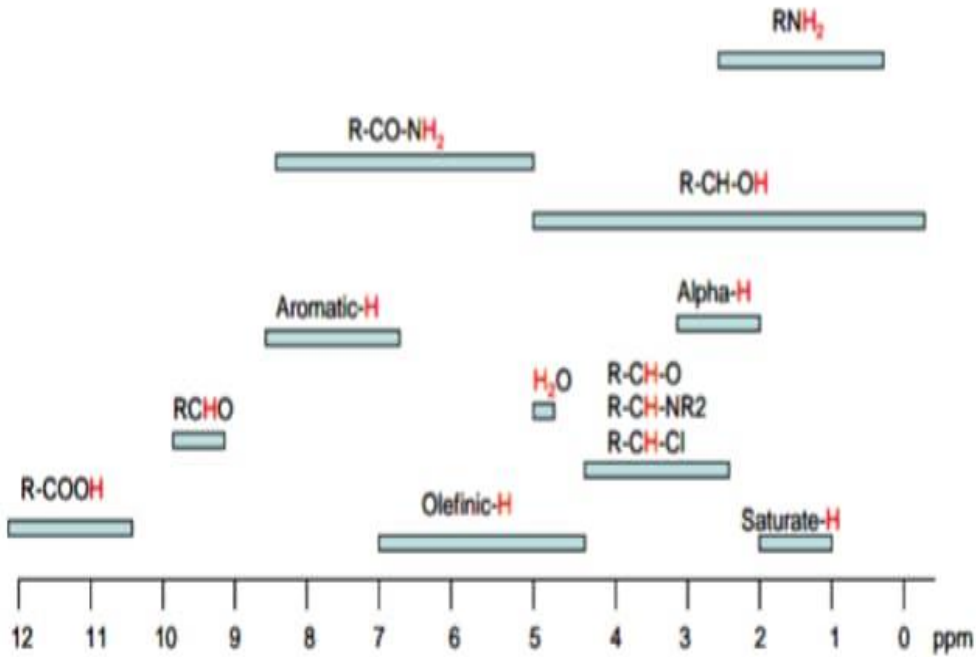
### 1.8.ii مفهوم الإزاحة الكيميائية وتقدير قيمها:

تحدث الإزاحة الكيميائية بسبب الإلكترونات الرابطة H-C التي يشارك فيها البروتون، فعندما يتم وضع ذرة معزولة في مجال مغناطيسي بقوة  $B_0$  فإن الإلكترونات تتقدم حول اتجاه المجال وفقا لقوانين الحث الكهرومغناطيسي. ويمكن التعبير عنها رياضيا ب  $\delta$  ووحدتها ppm [19,12].

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad [20]$$

$\nu$  : تردد الرنين المطبق للبروتون المعزول غير محجوب تماما .

$\nu_{TMS}$  : تردد الرنين للبروتون في الجزئ المرجعي  $\delta = 0$ .



الشكل (31): الإزاحة الكيميائية الكيميائية لرنين البروتونات في المركبات العضوية [21].

جدول (8): الإزاحة الكيميائية لرنين البروتونات في المركبات العضوية [16].

Compound	Formula	$\delta$ (ppm)
Cyclopropane	$C_3H_6$	0.22
Ethane	$CH_3-CH_3$	0.88
Ethylene	$CH_2=CH_2$	5.84
Acetylene	$HC\equiv CH$	2.88
Benzene	$C_6H_6$	7.27
Propene	$CH_2=CH-CH_3$	1.71
Propyne	$CH\equiv C-CH_3$	1.80
Acetone	$CH_3-CO-CH_3$	2.17
Cyclohexane	$C_6H_{12}$	1.44
Methyl chloride	$CH_3Cl$	3.10
Methylene chloride	$CH_2Cl_2$	5.30
Chloroform	$CHCl_3$	7.27
Ethanol	$CH_3CH_2OH$	1.22
	$CH_3CH_2OH$	3.70
	$CH_3CH_2OH$	2.58
Acetic acid	$CH_3-COOH$	2.10
	$CH_3-COOH$	8.63
Acetaldehyde	$CH_3-CHO$	2.20
	$CH_3-CHO$	9.80
Diethyl ether	$(CH_3CH_2)_2O$	1.16
	$(CH_3CH_2)_2O$	3.36
Ethyl acetate	$CH_3COOCH_2CH_3$	2.03
	$CH_3COOCH_2CH_3$	4.12
	$CH_3COOCH_2CH_3$	1.25
Trimethylamine	$N(CH_3)_3$	2.12
Triethylamine	$N(CH_2CH_3)_3$	2.42
Toluene	$C_6H_5-CH_3$	2.32
Benzaldehyde	$C_6H_5-CHO$	9.96

## 2.8.11 العوامل المؤثرة على الانزياح الكيميائي :

- الزمر الساحبة والمانحة: تؤدي الزمر المانحة زيادة في الكثافة الالكترونية حول النواة المدروسة وبالتالي نقصان في قيم الانزياح، أما بالنسبة للزمر الساحبة فتؤدي إلى نقصان قيمة الكثافة الالكترونية حول النواة وبالتالي زيادة الانزياح الكيميائي.

• الروابط الهيدروجينية.

• وجود الكثرونات الرابطة  $\pi$  : كوجود جزئ البنزين في وجود مجال مغناطيسي خارجي يؤدي إلى دوران الكثرونات الرابطة  $\pi$  على مستوى الحلقة فيؤدي إلى تكوين مجال مغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي لأنويه الهيدروجين.

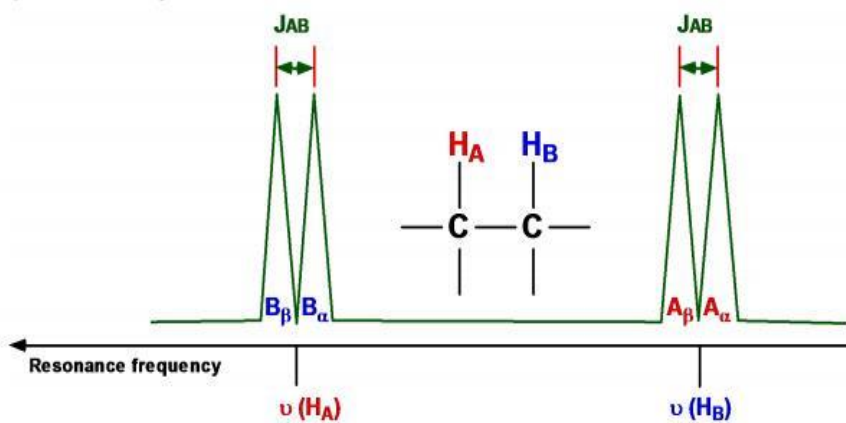
• كهروسالبية الذرة المجاورة: تؤدي إلى زيادة الانزياح الكيميائي لأنها تقلل عامل الحجب الإلكتروني للكربون [14،15].

## 9.2 الانقسام سبين-سبين:

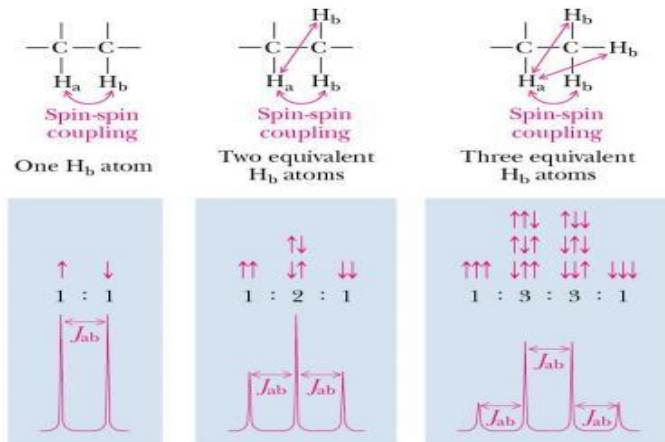
يحدث الانقسام المغزلي بين نوى غير متكافئة إذ يمكن أن يكون كل دوران نووي في حالتين مع مغناطيسية المجال وعكس المجال المغناطيسي.

ستؤدي الأعداد المختلفة من النوى المتجاورة المكافئة إلى أنماط انقسام مختلفة والنمط يتبع مثلث باسكال عندما يكون هناك أكثر من نواة واحدة غير متكافئة تسبب انقسامًا تكون كالتالي :

إن الدوران النووي المجاور سيؤدي إلى تجربة الدوران لحالتين وبالتالي تنقسم إلى إشارتين الشكل (32). [23،22].



الشكل (32): تزاوج من نوع AB.



$n=0$		1						
1		1	1					
2		1	2	1				
3		1	3	3	1			
4		1	4	6	4	1		
5		1	5	10	10	5	1	
6		1	6	15	20	15	6	1

الشكل (34): الانقسام المرصود في إشارة  $H_a$

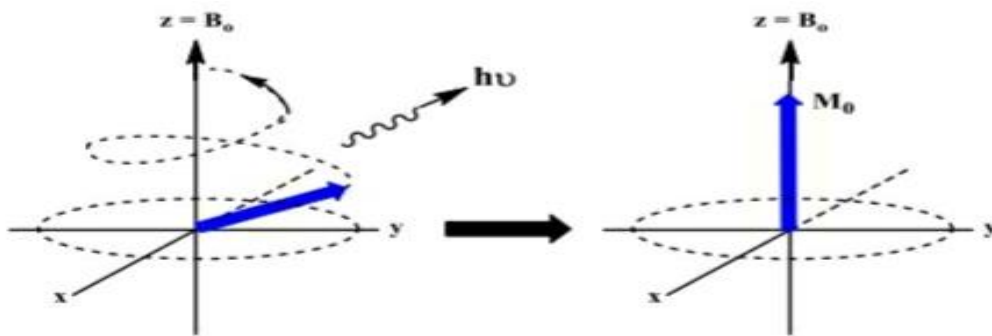
الشكل (33): مثلث باسكال

### 10.11 عمليات الاسترخاء:

عملية الاسترخاء ذات أهمية قصوى في نظرية RMN لأنها مسؤولة عن إنشاء وصيانة حالة الامتصاص، يتم خلالها عودة البروتونات إلى اتجاهها الأصلي أي باتجاه المحور Z، و اعتمادا على أسلوب فقدان طاقة البروتون تنقسم إلى قسمين:

### 1.10.11 الاسترخاء العمودي:

يرمز له بالرمز  $T_1$  و يتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة إلى البروتونات المحيطة الأخرى ورجوع المحصلة المغناطيسية إلى اتجاه المحور  $P_z$  بمسار حلزوني.

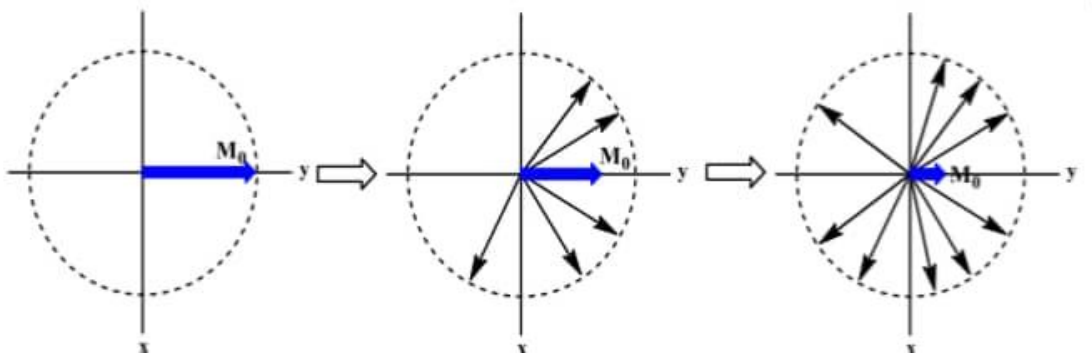


الشكل (35): رسم توضيحي لظاهرة الاسترخاء العمودي [4].



2.10.11 الاسترخاء المستعرض :

يرمز لهذا الاسترخاء ب  $T_2$  ويتضمن انتقال طاقة البروتونات المثارة إلى البروتونات الواقعة قيد المعالجة أي تكون واقعة بالمستوى  $P_Y$  و  $P_X$  مما يؤدي إلى توسيع خطوط الطيف وفقدان الإشارة.



شكل (36): رسم توضيحي لظاهرة الاسترخاء المستعرض [4].

11.11 المسح النموذجي لامتناس الرنين النووي المغناطيسي  $H^1$  حسب نوع المركب:

Alkenes

الانزياح الكيميائي :	
$R-CH_3$	0.7-1.3ppm غالبا ما يتم التعرف على مجموعة المثل وتكون إشارتها إشارة مزدوجة أو ثلاث أضعاف حتى عند تداخل CH أخرى.
$R-CH_2-R$	1.2_1.4ppm في السلاسل الطويلة قد تكون جميع امتصاصات المثلين $CH_2$ متداخلة.
$CHR_3$	1.4_1.7 ppm لوحظ هيدروجين الميثيلين CH يحتوي على أكبر عدد من مجموعات المثلين أو المثل .

• Alkenes :

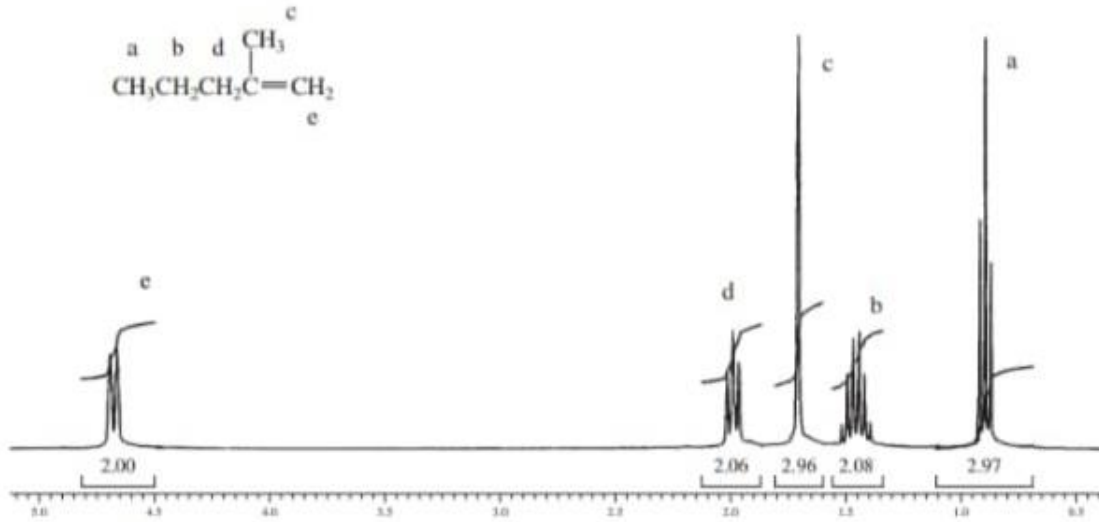
يوجد نوعان من الامتناس :

✓ امتناس الفينيل بسبب البروتونات التي ترتبط مباشرة بالرابطة المزدوجة في المجال 4.5\_6.5ppm.

✓ امتصاص الأليليك بسبب البروتونات الموجودة على ذرة الكربون المجاورة للرابطة المزدوجة في المجال

.1.2 -2.6 ppm

مثال :



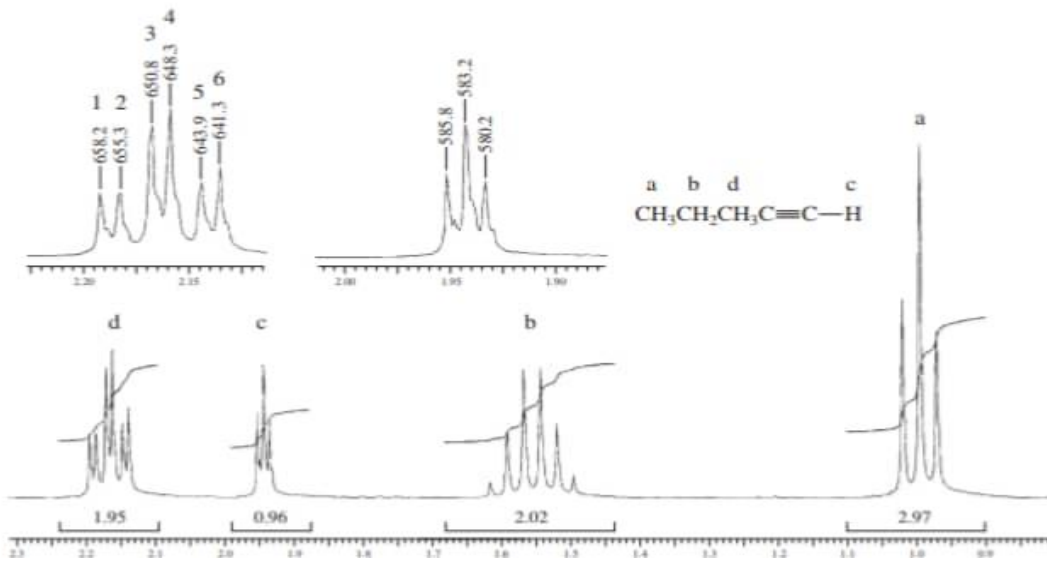
الشكل (37): طيف  $H^1$  للمركب 2-مethyl -1-بنتان (300MHz).

هيدروجين الفينيل عند 4.7 ppm، و الأليليك مجموعة المثيل عند 1.7 ppm.

• Alkynes :

الانزياح الكيميائي:	
1.7_2.7ppm	$C \equiv CH$
يحتوي الهيدروجين الطرفي أو الاستلين على تحول كيميائي قريب من 1.9 ppm.	
1.6_2.6ppm	$C \equiv C - CH -$
البروتونات الموجودة على الكربون بجانب الرابطة الثلاثية هي أيضا تتأثر بالنظام $\pi$	

مثال:



الشكل (38): طيف  $H^1$  للمركب بنتين (300MHZ).

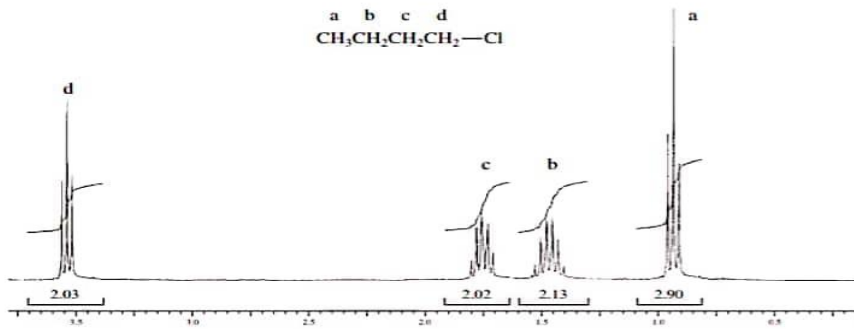
لوحظ أن البروتون الأستلينيك (c) عند 1.94 ppm يظهر على شكل إشارة ثلاثية.

مجموعة الميثان (b) عند 1.55 ppm، وأخيرا (a) الثلاثي لمجموعة  $CH_3$  عند 1.0 ppm.

• الكيل هاليدات Alkyl Halides :

الانزياح الكيميائي :	
يزداد الانزياح الكيميائي لذرة الهيدروجين المرتبطة بنفس الكربون مثل ذرة الهاليد.	2.0_4.0 ppm CH-I
هذا الانزياح راجع إلى القدرة الكهربائية لذرة الهالوجين المرفقة .	3.1_4.1ppm CH-Cl
	4.2_4.8ppm CH-F
	2.7_4.1ppm CH- Br

مثال :

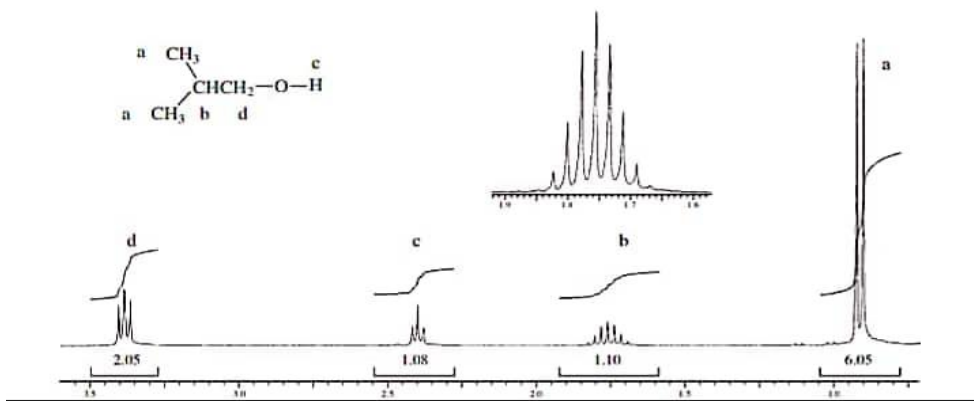


الشكل (39): طيف  $H^1$  للمركب 1-كلوروبوتان.

• المركبات الكحولية Alcohls :

		الإزاحة الكيميائية:
0.5_5.0ppm	إن الإزاحة الكيميائية لهيدروجين OH- متغير للغاية، وهذا بسبب التركيز و المذيب ودرجة الحرارة.	C-OH

مثال :



الشكل (40): طيف  $H^1$  للمركب 2-مethyl-1-بروبانول (300MHz).

لوحظ تحول كبير عند 3.4 ppm للهيدروجين المرتبط بنفس الكربون مثل الأوكسجين لمجموعة OH.

مجموعة OH تظهر عند 2.4 ppm إضافة إلى بروتون الميثيلين فيظهر عند 1.75 ppm .

• الإيثر Ethers :

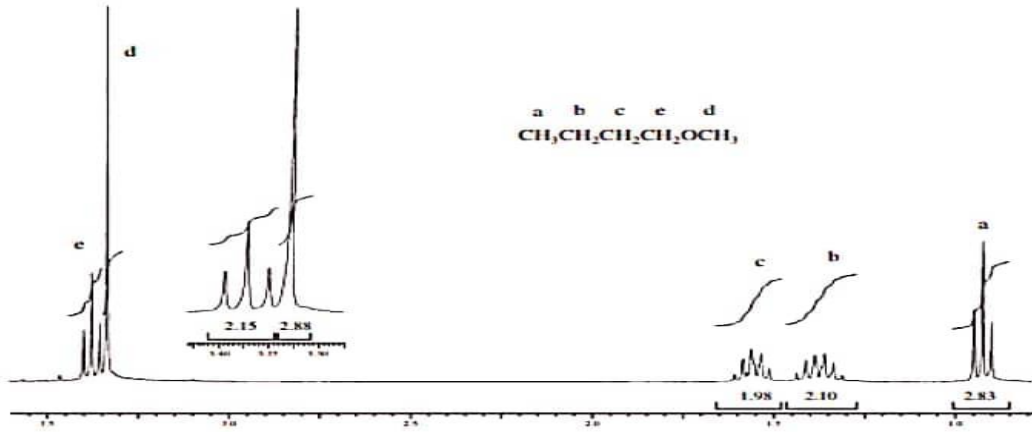
الانزياح الكيميائي :

R-O-CH

يسهل التعرف على مجموعة الميثوكسي لأنها تظهر على

شكل إشارة طويلة في هذه المنطقة

مثال :



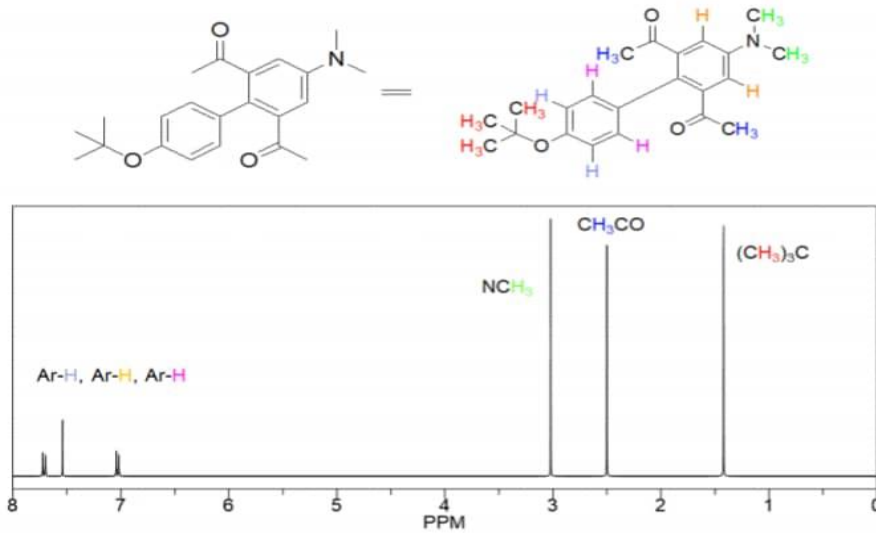
الشكل (41): طيف  $H^1$  للمركب بيوتيل مثيل ايثر (300MHz).

يلاحظ هيدروجين المثلين عند 3.4ppm.

• الأمينات Amines :

الانزياح الكيميائي :	
الهيدروجين المرتبط بالنيتروجين يتغير حسب درجة الحرارة والحموضة والمذيب و الرابطة الهيدروجينية.	R-N-H 0.5 _4.0 ppm
يتم إزاحة الهيدروجين قليلا بسبب الكهروسالبية للنيتروجين المرفق .	-CH-N- 2.2_2.9 ppm
راجع لتباين خواص الحلقة و الرنين.	3.0_5.0ppm 

مثال :

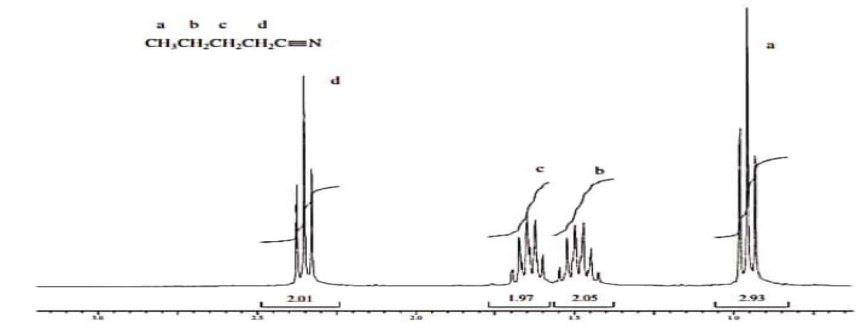


الشكل(42): طيف  $H^1$  للمركب  $C_{21}O_3N$ .

• نتريلات Nitriles:

الإزاحة الكيميائية:		
يكون الهيدروجين محجوبا قليلا بواسطة مجموعة السيانو.	2.1_3.0ppm	$-CH-C \equiv N$

مثال:



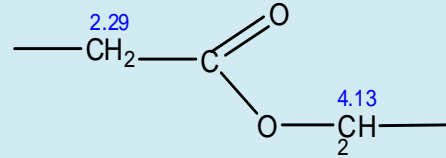
الشكل (43): طيف  $H^1$  للمركب فلورونتريل (300MHz) .

يظهر هيدروجين مجموعة السيانو بجوار 2.35 ppm .

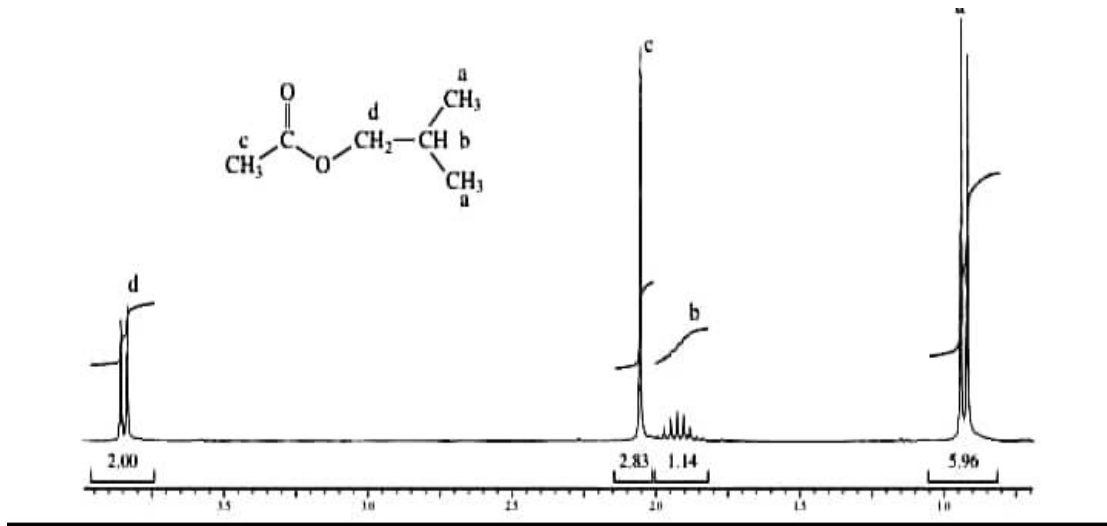
• الأستر Esters:

## الانزياح الكيميائي :

يتم إزاحة الهيدروجين في الأسترات بواسطة تباين مجموعة (C=O) المجاورة .



مثال :



الشكل (44): طيف  $H^1$  للمركب ايزوبوتيل أسيتات ( 300 MHz )

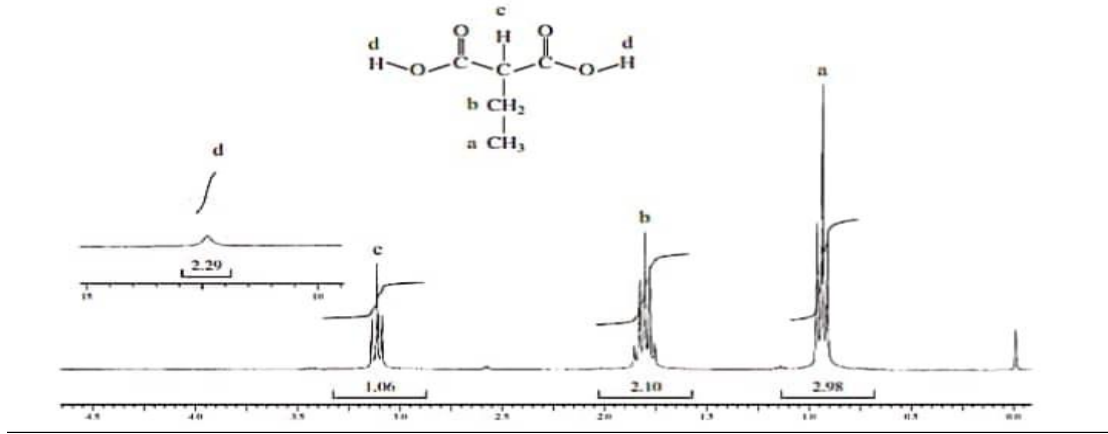
عند (c) يلاحظ إشارة طويلة 2.1 ppm، و مجموعة المثل المرتبطة بذرة الأكسجين بشكل فردي ظهرت بالقرب من 3.5\_4 ppm.

يتم تحويل المجموعة -CH<sub>2</sub>- المرتبطة بذرة الأكسجين التي تعبر عن الإشارة (d) إلي حوالي 3.85 ppm بسبب كهروسالبية ذرة الأكسجين.

• الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acids:

الإزاحة الكيميائية :	
11.0_12.0ppm	R-COOH يتم إزاحة هذا الهيدروجين بواسطة الأكسجين المرتبط به.
2.1_2.5ppm	_CH_COOH الهيدروجين المجاور لمجموعة الكربونيل.

مثال :



شكل (45): طيف  $H^1$  للمركب حمض إيثيل ماثويك.

يلاحظ إزاحة الإشارة (c) إلى 3.1ppm نتيجة مجموعتين متجاورتين من الكربونيل، بحيث النطاق

الطبيعي لبروتين بجانب كربونيل واحد فقط تظهر في النطاق 2.1 الى 2.5 جزء من المليون [11،24].

## 12. تطبيقات واستخدامات جهاز الرنين نووي المغناطيسي :

- دراسة تأثير الأنوية المختلفة وأماكن تواجدها وعلاقتها ببعض.
- دراسة تأثير درجة الحرارة على المركبات العضوية المختلفة وتفاعلاتها.
- دراسة سرعة تفاعلات بعض المركبات الكيميائية.
- تحديد التركيب الكيميائي للعينة .



- يستخدم في نطاق واسع في المعامل البحثية لتحليل العينات الكيميائية أو البيولوجية [25].

### 13.11 دراسة عينة بواسطة جهاز RMN:

#### • تمهيد:

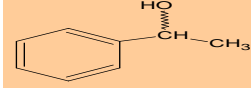
يجرد بنا الإشارة إلى أنه كان من المفترض أن نقوم بإنجاز العمل التجريبي شخصيا في المخابر البيداغوجية، ولكن بسبب الظروف الراهنة التي فرضها وباء كورونا، لجأنا إلى الاستعانة بدراسات العلمية السابقة المتعلقة بدرسنا لانجاز هذا العمل.

في هذا الفصل تم دراسة وتحليل مركب فينول الاثانول بواسطة مطياف الرنين المغناطيسي النووي.

#### • تعريف فنيل ايثانول:

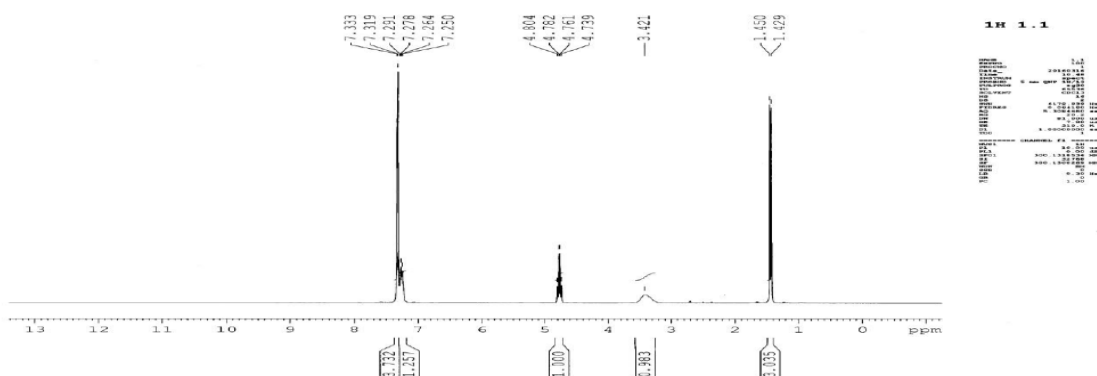
هو كحول ذو رائحة زهرية لطيفة تنتشر على نطاق واسع في الطبيعة، ينتمي إلى فئة المركبات العضوية المعروفة بالبنزين والمشتقات البديلة [26].

#### • الخصائص [27]:

اسم الكيميائي	كحول فينيتيل، بنزيل كربونيل ..
الصيغة المجملة	$C_8H_{10}O$
شكل الهيكل	
الكتلة المولية	122.17 mol/mg
نقطة الانصهار	-27
PH	7_6

لتحضير تم وضع حوالي 30-20 mg أو 50 µl من العينة في أنبوب التحليل، تم تذاب بإضافة حوالي 0.5 من المذيب المناسب  $CDCl_3$ ، ويجب أن يكون ارتفاع المحلول في أنبوب حوالي 4-3 ml تم تضاف المادة القياسية وهي تيترا ميثيل سيلان TMS.

• النتائج:



الشكل (46): طيف ( $^1H$ -RMN) للمركب فينيل ايثانول phenyl ethanol.

• تحليل النتائج:

بالنسبة لطيف  $^1H$ -RMN فنيل الاثنول (Phenylethanol) :

- بروتون  $CH_3$  عند 1.48 ppm يظهر على شكل إشارة ثنائية ( $CH_3CHOH$ ) (3H, d).
- بروتون CH عند 4.8 ppm يظهر على شكل إشارة رباعية ( $CH_3CHOH$ ) (1H, q).
- بروتون OH عند 3.99 ppm يظهر على شكل إشارة أحادية (OH) (1H, br.s).
- ظهور عدة إشارات عند بروتون الحلقة عند 7.25-7.36 ppm (5H, m, Ar-H) [28].

الخلاصة:

ومن خلال هذه الدراسة يتبين أن التحليل بمطياف الأشعة تحت الحمراء ومطياف الرنين النووي المغناطيسي ذو أهمية كبيرة ولهما علاقة متكاملة ببعضهما البعض في تحديد هوية و نوع المركب.

قائمة المراجع :

المراجع بالعربية :

- [1] الطاهر بن عيسى، الطرق المطيافية، ديوان المطبوعات الجامعية، المركز الجامعي مولاي الطاهر - سعيدة، صفحة 56، 2001.
- [2] الرنين النووي المغناطيسي، الفصل السادس، ص 120-122.
- [3] نجوان إحسان ياسر، أمير غازي محي، سجادة حسين حسن، مطياف الرنين نووي المغناطيسي، نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء، جامعة القادسية، كلية العلوم، جمهورية العراق، صفحة 1، 2017.
- [4] أ.د. جهاد عبد طعيس، مطياف الرنين النووي المغناطيس جامعة الأنبار، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الكيمياء.
- [6] جمال محفوظ، التحليل الآلي، كلية الصيدلة، جامعة الشام الخاصة، صفحة 123-124 .
- [8] حراز مناد، سحنون فوضيل، مبادئ في تقنيات التحليل الكيميائي والفيزيائي، كلية العلوم ، قسم الفيزياء، جامعة المسيلة، صفحة 97، 2014.
- [14] غدير محمد رضوان الحسن، محاضرة الاصطناع الكيميائي العضوي، مقرر الكيمياء العضوية 2، كلية الصيدلة، جامعة حماة، صفحة 28-29 .
- [15] أ.د. عبد المنعم محمد السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية، دار العربية للنشر والتوزيع، طبعة الثانية 1997، صفحة 342-343 .

[28] نجيمي محمد السعيد ، عنوان المذكرة (Studies on the asymmetric reduction of) acetophenone derivatives and ketones containing phosphorus functionalities with bio catalysts (germinated plants) versus chemical catalysts (PMHS and TBAF)، رسالة محضرة لنيل شهادة دكتوراه في علوم تخصص كيمياء 2017\_2018

### المرجع الأجنبية:

- [5] ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X.WEBSTER, DAVID J. KIEMLE, SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, SEVENTH EDITION,P 127-128, 2005.
- [7] Amir Tfiha, Nuclear Magnetic Resonance 1, 2019.
- [9] M. Ammar Al-Khayat, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy MC- Chapter-13, Damascus University, Faculty of pharmacy, pharmaceutical Organic Chemistry, 2019-2017.
- [10] Daniel Canet, Jean-Claude Boubel, Emmanuelle Canet-Soulas, La RMN Concepts-methodes et applications, P 9-11, 2020.
- [11] Peter Norris, H<sup>1</sup> NMR Problems, Youngstown State University,2016.
- [12] Neil E. Jacobsen, Ph.D. NMR SPECTROSCOPY EXPLAINED, John Wiley, Canada, P 39-45;135, 2007.
- [13] Anand Halve, Carbon -13 NMR Spectroscopy,S.O.S in Chemistry, jiwaji University Gwalior .
- [16] Harald Günter, NMR Spectroscopy, Wiley-VCH, editionThird, Germany,P33-34 P 38 ,2013.
- [17] Christopher M. David J.Hart, leslie E.Craine ORGANIC CHEMISTRY.
- [18] L.D.Field, S. Sternhell, J.R. Kalman,S Sternhell, Organic Structures From Spectra, Fourth Edition, John Wiley And Sons-LTD,P41-46, 2008.
- [19] frank A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Second Edition, Academic Press Rapid Manuscript Reproduction, 2015.
- [20] James Keeler, Understanding NMR Spectroscopy,University of Cambridge,2002.
- [21] By Johan C. Edwards,Ph.D, Principles of NMR P11.
- [22] Mark Maciejewski, Basics of NMR Spectroscopy, 2016.

[ 23] J. W. Akitt and B. E. Mann, NMR and Chemistry, Taylor & Francis Group, Fourth Edition, P 53, 2000.

[24] Donald L Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, James R. vyvyan, INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY, Fifth Edition, Western Washington University, Bellingham-Washington, P 252-269,2013.

[25] Wen chieh lin and Garyk.fedder,A Comparison of Induction NMR and Force-Detection NMR on Micro-NMR Devices, P1, 2001.

[26] Darmstadt, Germany and or its affiliates 2021

[27] Merck KGaA, Darmstadt, Germany and or affiliates,All Rights Reserved 2012.