



طيف سنجى آلى پيشرفته

(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

دکتر قاسم رضانزاد بر دجی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	نه
فصل اول. طیف‌سنجی جرمی	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۱
۱-۱ طیف‌سنجی جرمی	۲
۲-۱ طیف‌سنجی جرمی جفت شده: کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی	۵
۳-۱ نمودار طیف جرمی	۶
۴-۱ به‌دست آوردن وزن یک مولکول با طیف‌سنجی جرمی	۱۰
۵-۱ جرم دقیق مولکول برای تعیین فرمول مولکولی	۱۲
۵-۱-۱ ضریب کمبود هیدروژن	۱۲
۶-۱ داده‌های حاصل از نسبت ایزوتوپ‌ها	۱۳
۷-۱ الگوهای جزء به جزء شدن معمول	۱۵
۷-۱-۱ آلکان‌ها	۱۷
۷-۱-۲ آلکن‌ها	۲۰
۷-۱-۳ آلکین‌ها	۲۳
۷-۱-۴ هیدروکربن‌های آروماتیک	۲۵
۷-۱-۵ الکل‌ها و فنل‌ها	۲۷
۷-۱-۶ اترها	۳۳
۷-۱-۷ آلدهیدها	۳۴
۷-۱-۸ کتون‌ها	۳۷
۷-۱-۹ استرها	۴۱

۴۴	 ۱۰-۷-۱ اسیدهای کربوکسیلیک
۴۶	 ۱۱-۷-۱ آمین‌ها
۵۰	 ۱۲-۷-۱ آمیدها
۵۲	 ۱۳-۷-۱ نیتریل‌ها
۵۵	 خلاصه فصل اول
۵۶	 خودآزمایی فصل اول
۶۱	 فصل دوم. طیف‌سنجی زیر قرمز
۶۱	 هدف کلی
۶۱	 هدف‌های یادگیری
۶۱	 مقدمه
۶۵	 ۱-۲ انواع جذب زیر قرمز
۶۹	 ۲-۲ بررسی دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز
۷۱	 ۳-۲ معرفی گروه‌های عاملی
۷۲	 ۱-۳-۲ آلکان‌ها، آلکن‌ها و آلکین‌ها
۸۲	 ۲-۳-۲ حلقه‌های آروماتیک
۸۴	 ۳-۳-۲ الکل‌ها و فنل‌ها
۸۷	 ۴-۳-۲ اترها
۸۹	 ۵-۳-۲ ترکیبات کربونیلی
۱۱۱	 ۶-۳-۲ آمین‌ها
۱۱۵	 خلاصه فصل دوم
۱۱۵	 خودآزمایی
۱۱۹	 فصل سوم. طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۱۱۹	 هدف کلی
۱۱۹	 هدف‌های یادگیری
۱۱۹	 مقدمه
۱۲۰	 ۱-۳ ویژگی‌های هسته‌ای
۱۲۱	 ۲-۳ برهم‌کنش هسته‌ها با یک میدان مغناطیسی
۱۲۲	 ۳-۳ برهم‌کنش با فرکانس رادیویی
۱۲۳	 ۴-۳ طیف‌سنج NMR
۱۲۵	 ۵-۳ ردیابی و آشکارسازی علامت‌های NMR
۱۲۷	 ۶-۳ جابه‌جایی شیمیایی
۱۳۰	 ۷-۳ جفت شدن
۱۳۰	 ۸-۳ حساسیت طیف‌بینی NMR
۱۳۰	 ۹-۳ آسایش
۱۳۱	 ۱۰-۳ انتگرال‌گیری از طیف‌های NMR پروتون

۱۳۲	۱۱-۳ صحت اندازه‌گیری در پروتون NMR
۱۳۵	۱۲-۳ اثر واجفت شدن روی شدت پیک‌ها
۱۳۵	۱۳-۳ شدت پیک‌ها
۱۳۵	۱۴-۳ مقیاس جابه‌جایی شیمیایی
۱۳۶	۱-۱۴-۳ مقیاس جابه‌جایی شیمیایی پروتون
۱۳۹	۱۵-۳ محاسبه جابه‌جایی شیمیایی پروتون
۱۴۱	۱۶-۳ صحت محاسبات جابه‌جایی شیمیایی
۱۴۲	۱۷-۳ بازیابی جابه‌جایی شیمیایی پروتون
۱۴۲	۱-۱۷-۳ حلال
۱۴۳	۲-۱۷-۳ بستگی به غلظت
۱۴۳	۳-۱۷-۳ بستگی دمایی
۱۴۳	۴-۱۷-۳ ناخالصی‌های پارامغناطیسی
۱۴۴	۱۸-۳ عوامل مؤثر بر جابه‌جایی شیمیایی پروتون در ^1H NMR
۱۴۸	۱۹-۳ جابه‌جایی شیمیایی آروماتیک
۱۵۰	۲۰-۳ جابه‌جایی‌های شیمیایی گروه‌های فنیل
۱۵۱	۲۱-۳ تعیین نسبت اتانتیومری و پیکربندی مطلق به کمک استرهای موثر
۱۵۳	۲۲-۳ جابه‌جایی حاصل از حلال آروماتیک
۱۵۵	۲۳-۳ آنیزوتروپی پیوندهای دوگانه
۱۵۶	۲۴-۳ آنیزوتروپی گروه‌های کربونیل
۱۵۹	۲۵-۳ آنیزوتروپی گروه‌های نیترو و استیلن
۱۶۰	۲۶-۳ آنیزوتروپی نیتریل‌ها
۱۶۱	۲۷-۳ آنیزوتروپی هالوژن‌ها
۱۶۱	۲۸-۳ آنیزوتروپی پیوند ساده
۱۶۱	۱-۲۸-۳ جابه‌جایی‌های شیمیایی هیدروژن‌های محوری و استوایی در سیکلوهگزان
۱۶۳	۲-۲۸-۳ گمارش سین و آنتی در محصولات افزایشی آلدولی
۱۶۳	۳-۲۸-۳ اثر استخلاف cis در حلقه‌های سخت و بدون انعطاف
۱۶۴	۴-۲۸-۳ روابط فضا شیمیایی در سیکلو پنتان‌ها
۱۶۶	۲۹-۳ اثرات پیوندهای هیدروژنی بر جابه‌جایی‌های شیمیایی پروتون‌های OH، NH و SH
۱۶۷	۱-۲۹-۳ شناخت پروتون‌های مبادله شونده
۱۷۴	۳۰-۳ طیف‌سنجی سایر هسته‌ها
۱۷۴	۱-۳۰-۳ رزونانس مغناطیس هسته ^{15}N
۱۷۵	۲-۳۰-۳ رزونانس مغناطیسی هسته ^{19}F
۱۷۶	خلاصه فصل سوم
۱۷۷	خودآزمایی فصل سوم
۱۸۳	فصل چهارم. ثابت‌های کوپلاژ
۱۸۳	هدف کلی

۱۸۳	هدف‌های یادگیری.....
۱۸۳	مقدمه.....
۱۸۴	۱-۴ شکافتگی اسپین - اسپین: ثابت کوپلاژ J
۱۸۴	۲-۴ علامت ثابت کوپلاژ.....
۱۸۵	۳-۴ مکانیسم قطبی شدن اسپینی.....
۱۸۶	۴-۴ دو کوپلاژ مختلف به یک پروتون.....
۱۸۸	۵-۴ قوانین کوپلاژ مرتبه اول.....
۱۹۱	۶-۴ اثرات مرتبه دوم.....
۱۹۱	۷-۴ قوانین تحلیل چندتایی‌های مرتبه اول.....
۱۹۲	۸-۴ شکل‌های چندتایی‌های مرتبه اول.....
۱۹۴	۹-۴ تحلیل یک چندتایی مرتبه اول.....
۱۹۵	۱۰-۴ چهارتایی‌ها.....
۱۹۶	۱۱-۴ اندازه‌گیری ثابت‌های کوپلاژ.....
۱۹۶	۱۲-۴ نامگذاری پابل برای سیستم‌های اسپینی کوپلاژ.....
۱۹۷	۱-۱۲-۴ سیستم‌های دو اسپینی.....
۱۹۸	۲-۱۲-۴ سیستم‌های سه اسپینی.....
۱۹۸	۳-۱۲-۴ سیستم‌های چهار اسپینی.....
۱۹۹	۴-۱۲-۴ سیستم‌های پنج اسپینی.....
۲۰۰	۱۳-۴ تقارن در طیف‌های NMR.....
۲۰۰	۱-۱۳-۴ آزمایش استخلاف برای هم‌ارزی پروتون‌ها.....
۲۰۱	۲-۱۳-۴ پروتون‌های اناکتیو توپیک.....
۲۰۱	۳-۱۳-۴ پروتون‌های دیاستریو توپیک.....
۲۰۳	۱۴-۴ تحلیل سیستم‌های اسپینی پیچیده.....
۲۰۴	۱۵-۴ استخلاف شدن ایزوتوپی.....
۲۰۴	۱۶-۴ تحلیل اقمار ^{13}C طیف‌ها.....
۲۰۷	۱۷-۴ کوپلاژ پروتون-پروتون دوقلو یا ژمینال ($^2J_{\text{H-H}}$).....
۲۰۸	۱۸-۴ کوپلاژ دوقلو یا ژمینال در کربن‌های سیر شده sp^3
۲۰۹	۱۹-۴ کوپلاژ ژمینال در کربن‌های سیر نشده (sp^2).....
۲۱۱	۲۰-۴ کوپلاژ پروتون-پروتون مجاور $^3J_{\text{H-H}}$
۲۱۴	۲۱-۴ تعیین شیمی فضایی در ترکیبات حلقه‌ای به کمک $^3J_{\text{HH}}$
۲۱۸	۲۲-۴ شیمی فضایی ترکیبات غیرحلقه‌ای به کمک $^3J_{\text{HH}}$
۲۲۰	۲۳-۴ 3J آللی.....
۲۲۱	۲۴-۴ دی‌ان‌ها.....
۲۲۱	۲۵-۴ آلدهیدها.....
۲۲۲	۲۶-۴ 3J الفینی.....
۲۲۳	۲۷-۴ کوپلاژهای پروتون-پروتون دوربرد (J^4 و بالاتر).....

۲۲۴	۴-۲۸ کوپلاژ W در سیستم‌های سیر شده
۲۲۶	۴-۲۹ کوپلاژ دوربرد آلیلی
۲۲۷	۴-۳۰ کوپلاژ بنزیلی
۲۲۸	خودآزمایی فصل چهارم
۲۳۱	فصل پنجم. طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن
۲۳۱	هدف کلی
۲۳۱	هدف‌های یادگیری
۲۳۱	مقدمه
۲۳۲	۵-۱ فراوانی طبیعی کربن - ۱۳
۲۳۳	۵-۲ حدود جابه‌جایی‌های شیمیایی متداول کربن-۱۳ در ترکیبات مختلف
۲۴۱	۵-۳ پیش‌بینی جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C
۲۴۳	۵-۴ جفت‌شدن (کوپلاژ) یا جفت‌نشدن ^{13}C با پروتون
۲۵۱	۵-۵ تقویت هسته‌ای اورهاوزر (NOE)
۲۵۷	۵-۶ عملکرد پلاریزاسیون عرضی در اثر اورهاوزر هسته‌ای
۲۶۰	۵-۷ موانع موجود در انتگرال‌گیری در طیف‌های ^{13}C
۲۶۴	۵-۸ فرایندهای آسایش مولکولی
۲۶۹	۵-۹ روش DEPT
۲۷۴	۵-۱۰ نکاتی در مورد طیف‌های کربن ۱۳
۲۷۹	۵-۱۱ جفت‌شدگی (کوپلاژ) ناجور هسته کربن-۱۳ با فلئور-۱۹ و فسفر-۳۱
۲۸۱	خلاصه فصل پنجم
۲۸۲	خودآزمایی
۲۹۳	فصل ششم. طیف‌سنجی NMR پویا (DNMR)
۲۹۳	هدف کلی
۲۹۳	هدف‌های یادگیری
۲۹۳	مقدمه
۲۹۴	۶-۱ اثر دما بر فرایندهای DNMR و روابط مهم
۳۰۰	۶-۲ محاسبات کمی
۳۰۰	۶-۳ تجزیه و تحلیل کامل شکل خط
۳۰۱	۶-۴ درجه حرارت هم‌افزایی T_c و ثابت سرعت منطبق k_c
۳۰۳	۶-۵ پارامترهای فعالسازی
۳۰۳	۶-۵-۱ انرژی فعالسازی آرنیوس (E_A)
۳۰۳	۶-۵-۲ آنتالپی آزاد فعالسازی
۳۰۵	۶-۶ فرایندهای تبادل بین مولکولی
۳۰۶	۶-۶-۱ چرخش حول پیوند یگانه C-C

۳۰۶	 پیوند $C(sp^3) - C(sp^3)$
۳۰۶	 پیوند $C(sp^2) - C(sp^3)$
۳۰۷	 پیوند $C(sp^2) - C(sp^2)$
۳۰۷	 ۵-۶-۶ چرخش حول پیوندهای جزئی دوگانه
۳۰۹	 ۶-۶-۶ وارونگی در اتم فسفر و نیتروژن
۳۱۰	 ۷-۶-۶ وارونگی حلقه
۳۱۴	 ۸-۶-۶ توتومری شدن بنیان مولکولی
۳۱۵	 ۹-۶-۶ توتومری انول - کتو
۳۱۶	 ۱۰-۶-۶ تبادل پروتون بین مولکولی
۳۱۸	 ۱۱-۶-۶ واکنش‌ها و فرایندهای تعادلی
۳۲۱	 خلاصه فصل ششم
۳۲۱	 خودآزمایی فصل ششم
۳۲۵	 فصل هفتم. طیف‌سنجی NMR دوبعدی
۳۲۵	 هدف کلی
۳۲۵	 هدف‌های یادگیری
۳۲۵	 مقدمه
۳۲۶	 ۱-۷ اصول طیف‌های NMR دوبعدی
۳۲۷	 ۲-۷ آزمایش طیف‌سنجی مغناطیسی هسته‌ای دوبعدی
۳۲۷	 ۱-۲-۷ آماده‌سازی، تکامل، مخلوط‌کردن و حصول داده‌ها
۳۳۲	 ۲-۲-۷ نمایش گرافیکی
۳۳۳	 ۳-۷ روش‌های ارتباطی جور هسته‌ای از طریق پیوندها
۳۳۳	 ۱-۳-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی ارتباطی COSY
۳۳۳	 ۴-۷ COSY ساده
۳۳۵	 ۵-۷ COSY DQF
۳۳۶	 ۶-۷ COSY TQF
۳۳۶	 ۷-۷ COSY MQF
۳۳۶	 ۸-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی ارتباطی TOCSY
۳۳۷	 ۹-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی INADEQUATE
۳۳۸	 ۱۰-۷ روش‌های ارتباطی ناجور هسته‌ای از طریق پیوندها
۳۳۸	 ۱-۱۰-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی ارتباطی HETCOR
۳۳۹	 ۲-۱۰-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی ارتباطی HMBC
۳۴۱	 ۱۱-۷ روش‌های ارتباطی از طریق فضا
۳۴۱	 ۱-۱۱-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی EXSY
۳۴۲	 ۲-۱۱-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی NOESY
۳۴۳	 ۱۲-۷ طیف‌سنجی NMR دوبعدی J-Resolved

۳۴۳	 ۱-۱۲-۷ طیف کرین NMR دوبعدی J-Resolved هسته‌های ناجور
۳۴۴	 ۲-۱۲-۷ طیف‌سنجی هیدروژن NMR دوبعدی J-Resolved با هستهٔ یکسان
۳۴۶	 خلاصهٔ فصل هفتم
۳۴۷	 خودآزمایی فصل هفتم
۳۶۵	 مراجع

پیشگفتار

حمد و سپاس بیکران خداوند بزرگ و بی‌همتا که توفیق عنایت فرمود تا کتاب حاضر به رشته تحریر دربیاید تا سهم اندکی در پیشبرد هدف های علمی میهن عزیزمان و خدمت به دانشجویان گرامی داشته باشد. تمام تلاش بر این بوده است تا کتابی با کیفیت مطلوب تهیه شود، ولی در ابتدا لازم است که اعتراف خود را نسبت به کاستی ها و نواقص کتاب موجود اعلام نمایم، بنابراین صمیمانه و با کمال افتخار دست تمامی همکاران محترم، صاحب نظران و دانشجویان عزیز را جهت اصلاح کردن ایرادهای کتاب می فشاریم.

کتاب طیف سنجی آلی پیشرفته از دروس الزامی کارشناسی ارشد شیمی در گرایش شیمی آلی و فیتوشیمی است که همان طور از نام آن پیداست با تکنیک های طیف سنجی به خصوص در حوزه NMR سروکار دارد و از پایه های اصلی شیمی آلی نیز است. مسلماً بدون داشتن دانش و درک کافی در این حوزه، هیچ شیمی دان آلی نمی تواند ادعای تخصص در این رشته را داشته باشد. کتاب حاضر در هفت فصل به نگارش درآمده است. فصل های یک و دو به طیف سنجی جرمی و طیف سنجی زیر قرمز اختصاص دارد. اگرچه این نوع طیف سنجی ها در شیمی بسیار مهم هستند، ولی با توجه به اینکه اساس این درس در ارتباط با NMR برنامه ریزی شده است، بنابراین این دو فصل خلاصه تر بیان شده اند تا فضا برای مباحث NMR مهیا باشد. فصول سه تا هفت در ارتباط با جنبه های مختلف NMR هستند. آشنایی با اصول NMR پروتون، NMR کربن، ثابت های کوپلاژ در سیستم های مختلف، نامگذاری سیستم های اسپینی،

تفسیر طیف های NMR پروتون و کربن، NMR پویا، تکنیک های مختلف در NMR دوبعدی، DEPT، آشنایی با زمان آسایش، حلال های متداول در NMR، کوپلاژهای ناجور هسته و اثر فاصله بر آن، اثر NOE، جابه جایی شیمیایی پروتون های مختلف، جابه جایی شیمیایی کربن ها در گروه های عاملی متنوع، فاکتورهای مؤثر بر جابه جایی شیمیایی، آشنایی با اثر آنیزوتروپی و بسیاری از مفاهیم دیگر در این پنج فصل تشریح شده است. برای آشنایی خوانندگان گرامی با اصطلاحات رایج انگلیسی در طیف سنجی و اهمیت آن ها، معادل بسیاری از واژه ها به صورت پاورقی و یا در متن آورده شده است. در نهایت برای عمق دادن به مطالب مطرح شده در هر فصل، مسائل متنوعی در قالب خودآزمایی های موجود در هر فصل بیان شده است و راه حل آن ها نیز به طور مختصر توضیح داده شده است تا درک مطالب کتاب ساده تر شود و خودآموز بودن کتاب نیز رعایت شود.

در پایان، از تمامی عزیزانی که ما را در تهیه این کتاب به هر نحوی یاری رساندند، به ویژه جناب آقای دکتر میرشکرایی، جناب آقای دکتر رستمی، جناب آقای دکتر موسوی، سرکار خانم دکتر قائدی، سرکار خانم دکتر امانپور، سرکار خانم خواجه پور و سرکار خانم مبارکی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

قاسم رضانژاد

فصل اول

طیف‌سنجی جرمی

هدف کلی

هدف کلی از ارائه مطالب این فصل آشنایی دانشجویان با طیف‌سنجی جرمی و تفسیر طیف جرمی ترکیبات آلی است. همچنین، دانشجو با انواع الگوهای جزء‌به‌جزء شدن ترکیبات آلی دارای گروه‌های عاملی مختلف آشنا خواهد شد.

هدف‌های یادگیری

دانشجوی عزیز، پس از مطالعه این فصل باید بتواند مفاهیم زیر را تعریف و در تفسیر طیف جرمی به‌کار ببرد.

۱. انواع دستگاه‌های طیف‌سنج جرمی
۲. پیک یون مولکولی
۳. تعیین فرمول مولکولی
۴. الگوهای جزء‌به‌جزء شدن گروه‌های عاملی
۵. نوآرایی مک لافرتی
۶. تفسیر طیف جرمی ترکیبات آلی

مقدمه

با توجه به اینکه هدف اصلی کتاب بر روی مبحث طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته است، این فصل به‌طور مختصر بیان شده است. اصول طیف‌سنجی جرمی از تمامی روش‌های دیگر طیف‌سنجی قدیمی‌تر است. پایه‌گذاری این اصول به سال ۱۸۹۸

بر می‌گردد. آقای جی جی تامسون^۱ در اوایل قرن بیستم از طیف جرمی استفاده کرد و وجود ایزوتوپ‌های مختلف را برای عناصر اثبات کرد، اما احتمالاً قدیمی‌ترین طیف‌سنج جرمی^۲ در سال ۱۹۱۸ ساخته شده است و تا به امروز، این روش در مطالعه تعیین ساختار ترکیبات کاربرد فراوان دارد [۱-۳].

۱-۱ طیف‌سنجی جرمی

صرف‌نظر از پیچیدگی‌های دستگاهی، طیف‌سنجی جرمی سه کار اصلی انجام می‌دهد. ابتدا مولکول‌ها توسط جریانی از الکترون‌های پرانرژی بمباران شده و برخی از آن‌ها به اجزای یونی تبدیل می‌شوند و این یون‌ها در یک میدان الکتریکی شتاب داده می‌شوند. در ادامه، یون‌های شتاب داده شده بسته به نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ آن‌ها در یک میدان مغناطیسی یا الکتریکی از هم جدا می‌شوند. در مرحله آخر، یون‌های دارای نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ مختلف بر اثر برخورد با بخش خاصی از دستگاه شمارش شده و پس از تقویت ثبت می‌شوند. در واقع، علامت یا نقشی که از ثبات حاصل می‌شود، نموداری از تعداد ذرات آشکار شده بر حسب تابعی از نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ آن‌ها بوده و یک طیف جرمی خوانده می‌شود.

نمونه‌های مورد مطالعه در طیف‌سنج جرمی می‌توانند به هر سه حالت گاز، مایع یا جامد باشند، اما باید حتماً مقدار کافی از نمونه به حالت بخار درآید. سپس جریانی از مولکول‌ها روانهٔ محفظه تولید یون شوند. مواد گازی که خود به حالت بخار وجود دارند، با سیستم ورودی ساده‌ای کار می‌کنند. این سیستم ورودی فقط تا حدی تخلیه شده است به‌طوری‌که محفظه تولید یون در فشاری پایین‌تر از این سیستم قرار دارد. سیستم مشابهی برای مایعات و جامدات فرار نیز به‌کار برده می‌شود. برای مواد با فرآریت کم سیستم ورودی در یک اجاق قرار داده می‌شود تا در اثر گرم کردن کنترل شدهٔ نمونه، فشار بخار بیشتری حاصل شود.

برای مواد جامد به نسبت غیرفرار، از روش مستقیم استفاده می‌شود به‌طوری‌که نمونه در نوک میله‌ای قرار داده می‌شود و سپس از طریق یک ورودی خلأ وارد محفظهٔ

1. Tamson

2. Mass Spectroscopy

تولید یون می‌شود. با این ترفند، نمونه در فاصله بسیار نزدیکی از پرتو الکترونی تولید یون قرار می‌گیرد.

در محفظه تولید یون، پرتو الکترون‌های پرانرژی از یک سیم بسیار باریک که تا چند هزار درجهٔ سیلسیوس گرم می‌شود، خارج می‌شوند. انرژی چنین الکترون‌هایی در حد ۷۰ الکترون ولت خواهد بود. در اثر برخورد این الکترون‌ها با مولکول‌هایی که از سیستم ورودی خود را به اینجا رسانیده‌اند، الکترون‌هایی از نمونه جدا می‌شود و یون‌های مثبت ایجاد می‌شوند. سپس صفحه‌ای با پتانسیل الکتریکی مثبت، یون‌های حاصل را به طرف یک سری صفحات شتاب‌دهنده هدایت می‌کند و جریانی از یون‌های مثبت سریع تولید می‌کند. این یون‌ها توسط یک یا چند شکاف متمرکزکننده به صورت یک پرتو یکنواخت درمی‌آیند (شکل ۱-۱). این پرتوی یون‌ها سپس از یک ناحیه فاقد میدان عبور می‌کنند و وارد تجزیه‌گر جرمی^۱ می‌شوند. تجزیه‌گر جرمی یون‌ها را بر حسب نسبت $\frac{جرم}{بار}$ ، از یکدیگر جدا می‌کند.

می‌دانیم که انرژی جنبشی یک یون شتاب داده شده براساس فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

که در این رابطه m جرم، v سرعت، e یا q بار یون و V اختلاف پتانسیل بین صفحات شتاب‌دهنده یون است. به علاوه در حضور میدان مغناطیسی، یک ذره باردار مسیر منحنی شکلی را طی خواهد کرد. شعاع این مسیر منحنی شکل با معادله زیر نمایش داده می‌شود:

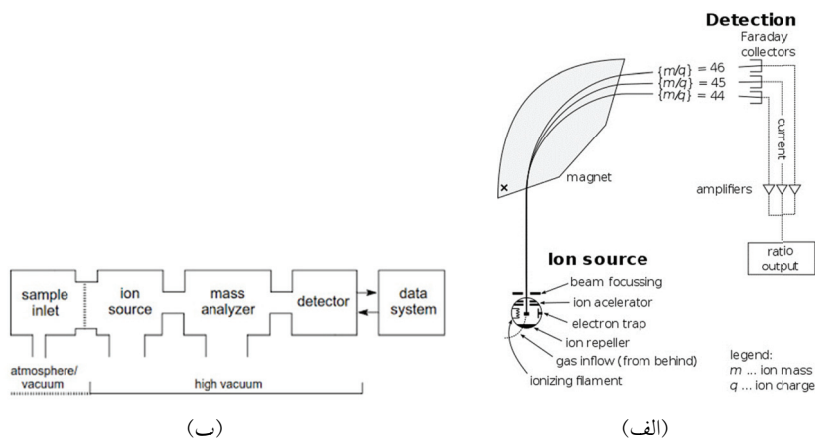
$$r = \frac{mv}{eH}$$

که در آن شعاع انحنای مسیر و H قدرت میدان مغناطیسی است. با ترکیب این دو معادله، می‌توان به عبارت زیر رسید:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V}$$

این معادله رفتار و عمل یک یون را در بخش تجزیه‌گر جرمی یک طیف‌سنج جرمی نشان می‌دهد.

براساس معادله بالا، هرچه مقدار m/e بزرگ‌تر باشد شعاع انحنای مسیر بزرگ‌تر خواهد بود. لوله تجزیه‌گر دستگاه دارای شعاع انحنای ثابتی است. در این لوله، ذره‌ای که نسبت m/e صحیحی داشته باشد قادر است طول لوله تجزیه‌گر منحنی شکل را طی کند و به آشکارساز برسد. ذراتی که دارای نسبت m/e خیلی بزرگ و یا خیلی کوچک باشند، به کناره‌های لوله تجزیه‌گر برخورد می‌کنند و به آشکارساز نمی‌رسند. برای آشکار شدن کلیه یون‌های با جرم مختلف، ولتاژ شتاب‌دهنده یا قدرت میدان مغناطیسی تغییر داده می‌شود تا کلیه یون‌های حاصل از محفظه تولید یون آشکار شوند. علامتی که از آشکارساز حاصل می‌شود به صورت نموداری از تعداد یون‌ها بر حسب مقدار m/e آن‌ها است.



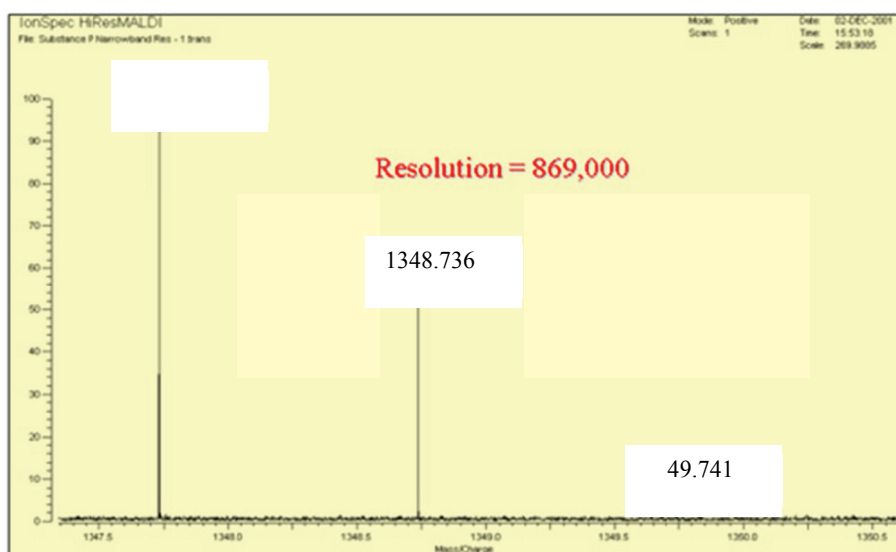
(ج)

شکل ۱-۱. تصویر ساده‌ای از عملکرد طیف‌سنج جرمی در دو شمای مختلف (الف و ب) و شکل یک دستگاه طیف‌سنج جرمی تجاری (ج)

روش‌های مختلفی برای جداکردن نسبت جرم به بار وجود دارد. نیاز اساسی برای این جداسازی شامل داشتن قدرت تفکیک بالا و جریان یونی بالا است. عامل مهمی که در همه دستگاه‌های طیف‌سنج جرمی مورد توجه است قدرت تفکیک دستگاه است. قدرت تفکیک برطبق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

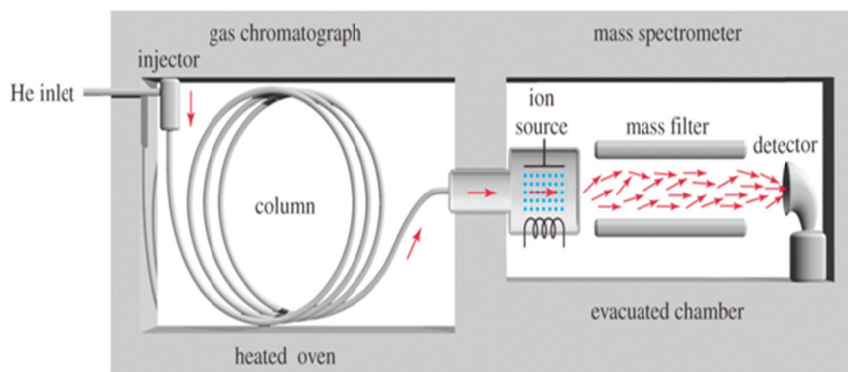
که در آن R قدرت تفکیک، M جرم ذره و ΔM اختلاف جرم آن یک ذره با جرم ذره بعدی با جرم بیشتر است که دستگاه قادر به تفکیک آن است. دستگاه‌هایی که قدرت تفکیک ضعیفی دارند، مقدار R آن‌ها حداکثر به ۲۰۰۰ می‌رسد، ولی در دستگاه‌های پیشرفته بسیار بزرگ‌تر خواهد بود (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱. دستگاه طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک زیاد

۲-۱ طیف‌سنجی جرمی جفت شده: کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی تجزیه مخلوط‌های پیچیده آلی و حیاتی، نیاز به دستگاه‌های پیشرفته‌تری دارد. یکی از مفیدترین نوآوری‌ها در سامانه‌های ورود نمونه، استفاده از کروماتوگراف گازی جفت شده با طیف‌سنج جرمی است (شکل ۳-۱). در این شرایط طیف‌سنج جرمی

نقش آشکارساز را ایفا می‌کند. در این روش که کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی یا (GC-MS) خوانده می‌شود، جریان گاز خارج‌شده از کروماتوگراف گازی پس از عبور از یک شیر، از لوله حاوی روزه مولکولی عبور می‌کند و مقداری از جریان گاز وارد محفظه تولید یون دستگاه طیف‌سنج جرمی می‌شود. با این روش طیف جرمی هر جزء موجود در یک مخلوط تزریق‌شده به کروماتوگراف گازی حاصل می‌شود.

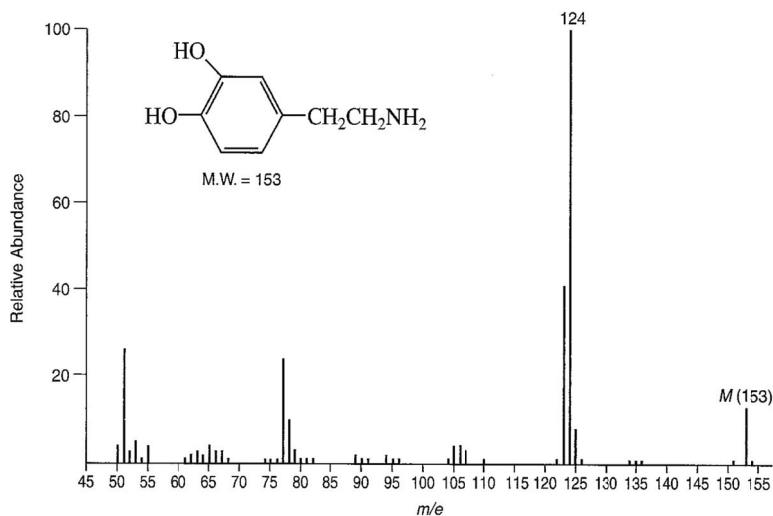


شکل ۱-۳. دستگاه کروماتوگراف گازی جفت‌شده با طیف‌سنج جرمی

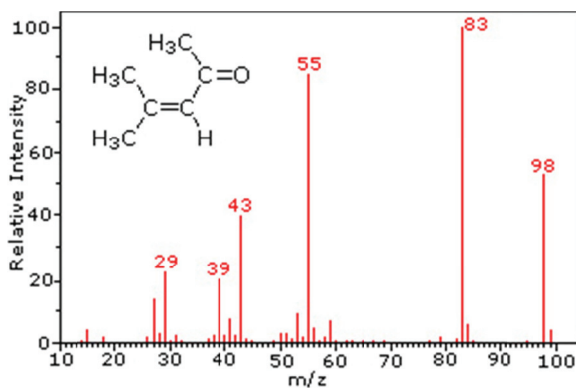
به کمک سامانه GC-MS، همچنین می‌توان به آنالیز یک مخلوط پرداخت و جست‌وجوی کتابخانه‌ای بر روی هر جزء از مخلوط انجام داد، اگر اجزای موجود در مخلوط ترکیبات شناخته شده‌ای باشند، در آن صورت می‌توان آن‌ها را از مقایسه با ترکیبات ذخیره‌شده در آرشیو رایانه شناسایی کرد.

۱-۳ نمودار طیف جرمی

طیف جرمی در واقع نموداری میله‌ای از درصد فراوانی یون‌ها بر حسب نسبت m/e است. نمونه‌ای از دو طیف جرمی معمولی در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. یک طیف مربوط به دوپامین^۱ به عنوان یک انتقال دهنده عصبی در سیستم مرکزی اعصاب است. طیف دیگر مربوط به مولکول ۴-متیل-۳-پنتن-۲-اون است.



(الف)



(ب)

شکل ۱-۴. طیف جرمی (الف) مولکول دوپامین و (ب) مولکول ۴-متیل-۳-پنتن-۲-ون

فراوان‌ترین یون تشکیل شده در محفظه تولید یون، بلندترین پیک را در طیف جرمی می‌دهد. این پیک را پیک پایه^۱ یا مادر می‌نامند. در طیف جرمی دوپامین پیک پایه در $m/e=124$ مشخص شده است. درصد فراوانی نسبی همه پیک‌های دیگر در طیف به‌صورت درصدهایی از فراوانی پیک پایه گزارش می‌شود. جداکردن یک