كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة الثالثة عشر باللغة العربية : مطيـــافية الكتلـــة

اسم المحاضرة الثالثة عشر باللغة الإنكليزية : Mass Spectroscopy

المحاضرة الثالثة عشر

الفصل الرابـــع

مطيـــافية الكتلـــة

(Mass Spectroscopy) (MS)

مقدمـــة :

تستخدم مطيافية الكتلة في تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على الوزن الجزيئي للمركب و صيغته الجزيئية والتركيبية و دراسة النظائر المستقرة و دراسة كيمياء الجذور الحرة في الحالة الغازية , وكذلك يستخدم في البحوث الطبية .

في مطيافية الكتلة تُعرض الجزيئات العضوية وهي في حالتها الغازية او البخارية تحت ضغط منخفض للقذف بإلكترونات ذات طاقة عالية (high-energy electrons) مما يسبب ازالة وزحزحة الكترون واحد من الجزيئة ليكون جذر موجب يدعى (بالأيون الجزيئي) او (الايون الاصيل) او (الايون الام) (molecular ion) ($M^{\bullet +}$) والايون الجزيئي هو جذر حر فضلاً عن كونه ايون موجب اي انه جذر موجب (radical cation) ووزنه (Mw) يمثل الوزن الجزيئي للمركب وتسمى هذه العملية بالتأين (Ionization) وكما موضح في المعادلة التالية :

$$M \xrightarrow{e^-} M^{\bullet +} + 2\,e^- \quad \text{..... (ionization)}$$

molecule — (molecular ion) radical cation

وبعد عملية التأين تتم عملية التكسير (fragmentation) على (molecular ion) ($M^{\bullet +}$) في جهاز طيف الكتلة لتعطي الجذور الحرة والايونات الموجبة وكما موضح في المعادلة التالية :

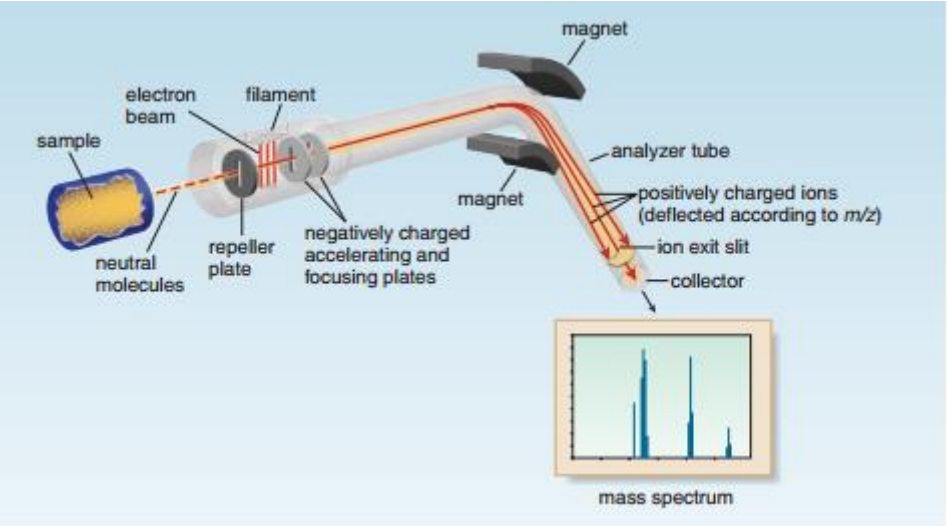
$$M^{\bullet +} \longrightarrow \text{radicals} + \text{cations} \quad \text{..... (fragmentation)}$$

unstable radical cation

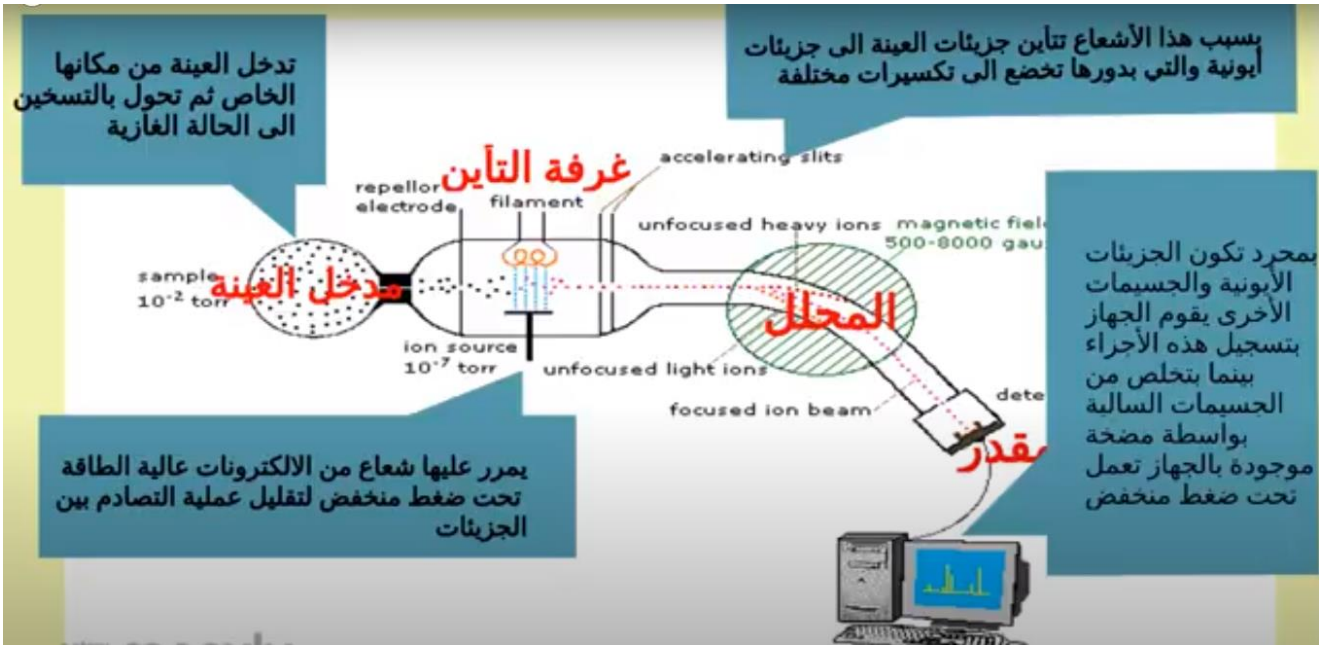
وفي هذه العملية يتم تكسير المركب الايوني الى ايونات صغيرة ويتم التكسير في اواصر مختلفة من المركب ومن هذه الايونات يمكن التعرف على المجاميع الموجودة في المركب من خلال جداول خاصة بطيف الكتلة , وعند عملية التكسير يجب كسر الاصرة التي تعطي الايونات الموجبة (cations) الاكثر استقرار . و يقوم جهاز مطيافية الكتلة بفرز هذه الايونات على اساس نسبة (الكتلة / الشحنة) (m/e) ثم يسجل وفرتها النسبية ويرسمها مقابل قيم (m/e) , او قد يعطى الطيف بشكل جدول .

تهيئـــة النـــــموذج :

يستخدم النموذج في طيف الكتلة بحالته الغازية او البخارية تحت ضغط منخفض لهذا يجب تفريغ مسالك الجهاز من الهواء باستعمال اجهزة التفريغ . يوضع النموذج المتطاير المراد دراسته في انبوبة النموذج الخاصة بجهاز طيف الكتلة , و لمنع تطايره يبرد النموذج و ذلك بوضع انبوبة النموذج في حاوية النتروجين السائل ثم يفرغ الجهاز من الهواء و بعدها يسمح لبخار النموذج بالدخول الى غرفة التأين الخاصة بجهاز طيف الكتلة . والمخطط التالي يوضح جهاز طيف الكتلة :



كما يوضح المخطط التالي كيفية تهيئة النموذج واخذ الطيف له :



الاستنتاجات من طيف الكتلة :

1 – ان اخر قمة في طيف الكتلة تمثل (molecular ion) ($M^{\bullet+}$) وهذه القمة تمثل الوزن الجزيئي للمركب العضوي ومنه يتم اثبات صحة الصيغة الجزيئية للمركب .

2 - من الاوزان الجزيئية (m/e) للايونات الناتجة من عملية التكسير يمكن التعرف على المجاميع الموجودة في المركب ومن خلال جداول خاصة بطيف الكتلة يمكن التعرف على هذه الاجزاء ومنها يمكن التوصل للصيغة التركيبية للمركب العضوي .

3 – هناك اعلى قمة في الطيف تسمى (Base peak) وتمثل اعلى نسبة في الايونات الناتجة من عملية التكسير وهو الايون الاكثر استقرار والذي لا يمكن تكسيره مرة اخرى .

4 – من مزايا طيف الكتلة اننا نستطيع ان نحصل على طيف الكتلة لجميع المركبات العضوية الصلبة والسائلة والغازية وباستخدام كمية ضئيلة جدا" من المادة .

5 – في حالة عدم وجود قمة مجاورة تماما" لقمة ($M^{\bullet+}$) (|) في الطيف فهذا يدل على عدم

احتواء المركب على هالوجين ,وفي حالة وجود قمة مجاورة لقمة($M^{\bullet+}$) ويكون الوزن الجزيئي لها (M + 2) ووفرتها النسبية بنفس الطول (||) فهذا يدل على احتواء المركب على البروم Br ,اما اذا كانت الوفرة النسبية لـ (M + 2) بقدر ثلث قمة ($M^{\bullet+}$) (ا|) فهذا يدل على احتواء المركب على الكلور Cl في تركيبه .

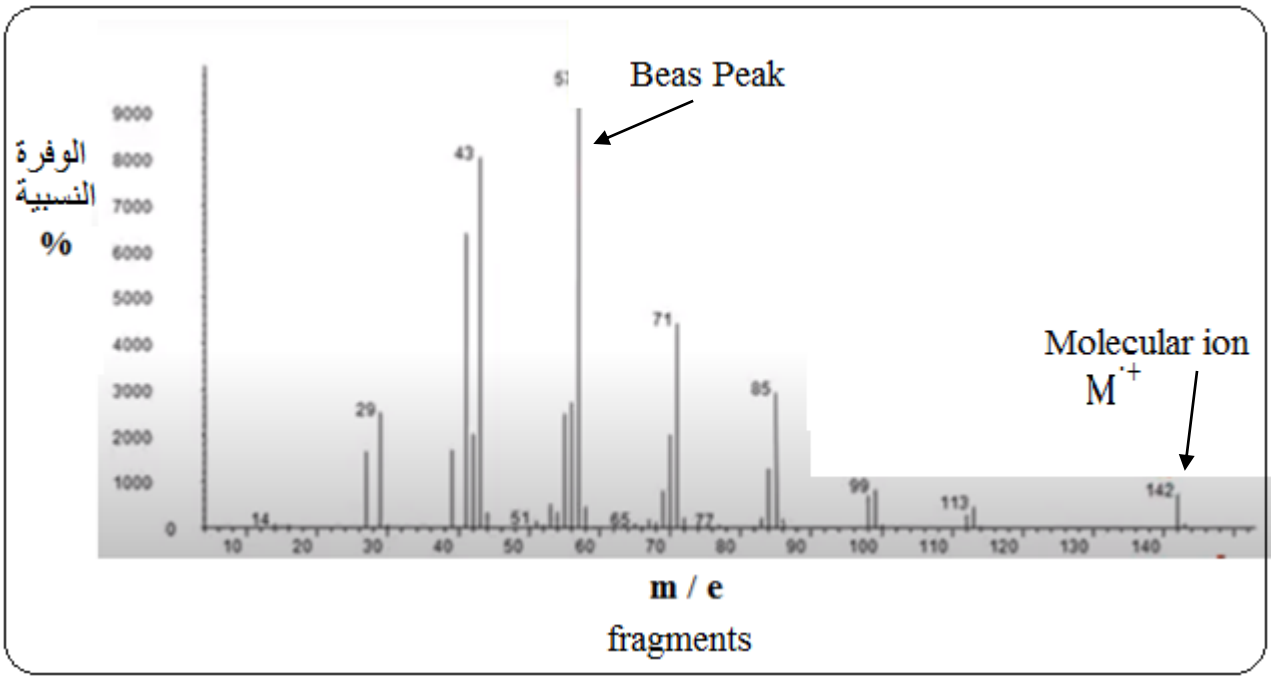
6 – اذا كان الوزن الجزيئي للمركب عدد فردي مثلا" 89 يعني ان المركب يحتوي على ذرة نيتروجين واحدة في تركيبه , اما اذا كان الوزن الجزيئي عدد زوجي 88 هذا يعني ان المركب لايحتوي على النيتروجين .

7 – قد يعطي الطيف قمة صغيرة جدا" مجاورة لقمة ($M^{\bullet+}$) وزنها الجزيئي يكون مساوي الى (M + 1) وهذه القمة تعود الى المركب العضوي لنظير ^{13}C .

ومن خلال المعلومات التي تم الحصول عليها من الاجهزة الطيفية الاخرى مثل (N.M.R , I.R U.V) يتم معرفة الصيغة التركيبية للمركب العضوي بالشكل المضبوط .

الشكل العـــام لطيـــف الكتلـــــة :

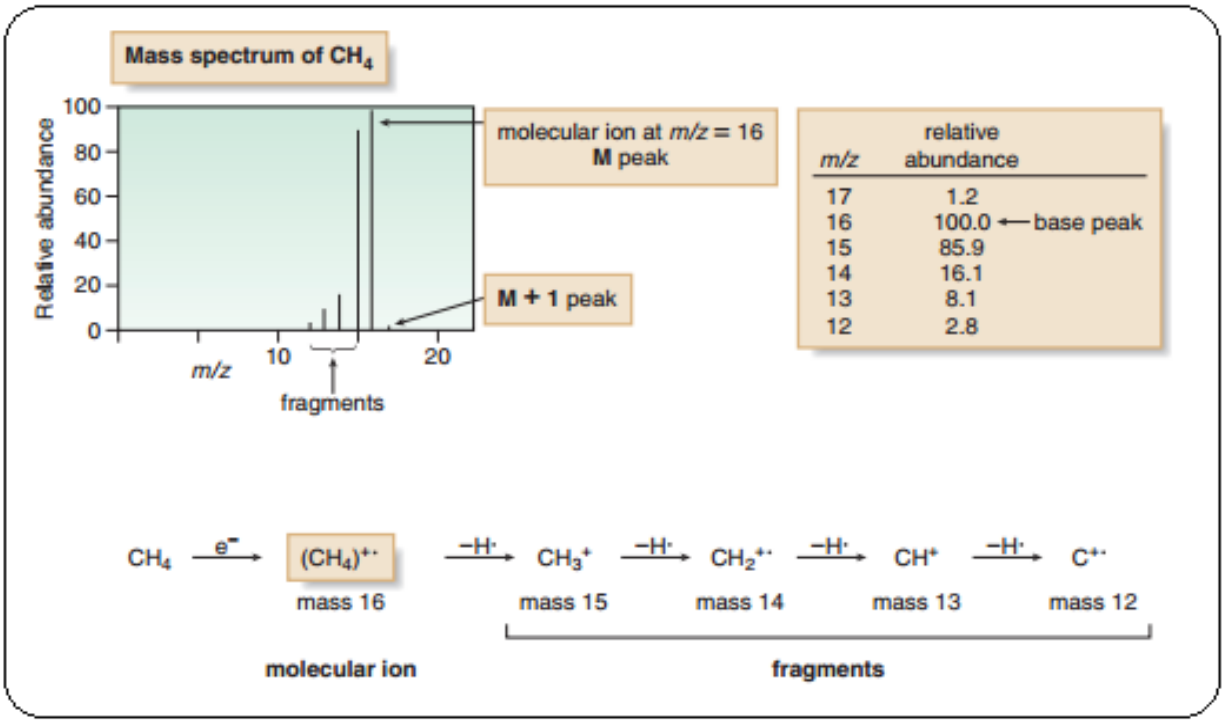
يظهر طيف الكتلة على شكل خطوط والخط الاعلى وفرة يعرف بخط الاساس (Base peak) ويعطي وفرة نسبية قيمتها (100 %) ثم تنسب اليه وفرة كل خط اخر في الطيف . اما كتل الايونات (m / e) او (m / z) التي تظهر في طيف الكتلة فهي تمثل كتل الذرات المكونة للايون مقربة لأقرب عدد صحيح وهي الذرات الموجودة بكثرة في المركبات العضوية : (H = 1 , C =12 , N = 14 , O = 16 , Cl = 35) او قد يظهر طيف الكتلة على شكل جدول يعطي قيم (m / e) والوفرة النسبية لكل ايون :



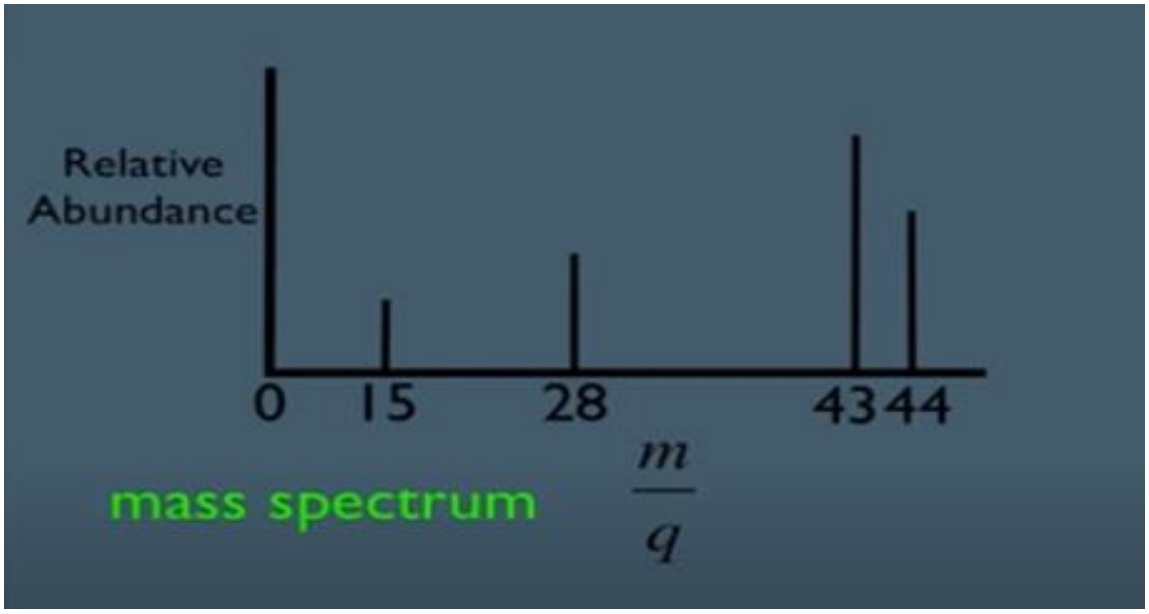
m/e	%	m/e	%	m/e	%
26	4	27	3	37	5
38	6	38	0.4	39	14
50	18	51	20	52	20
73	2	74	5	75	2
77	14	78	100(m)	79	6

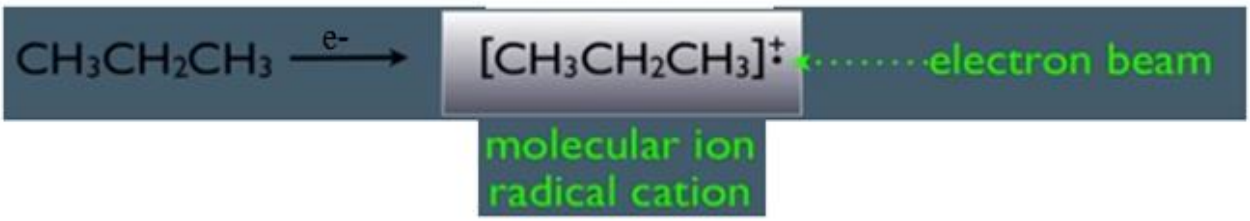
أمثلة على طيف mass :

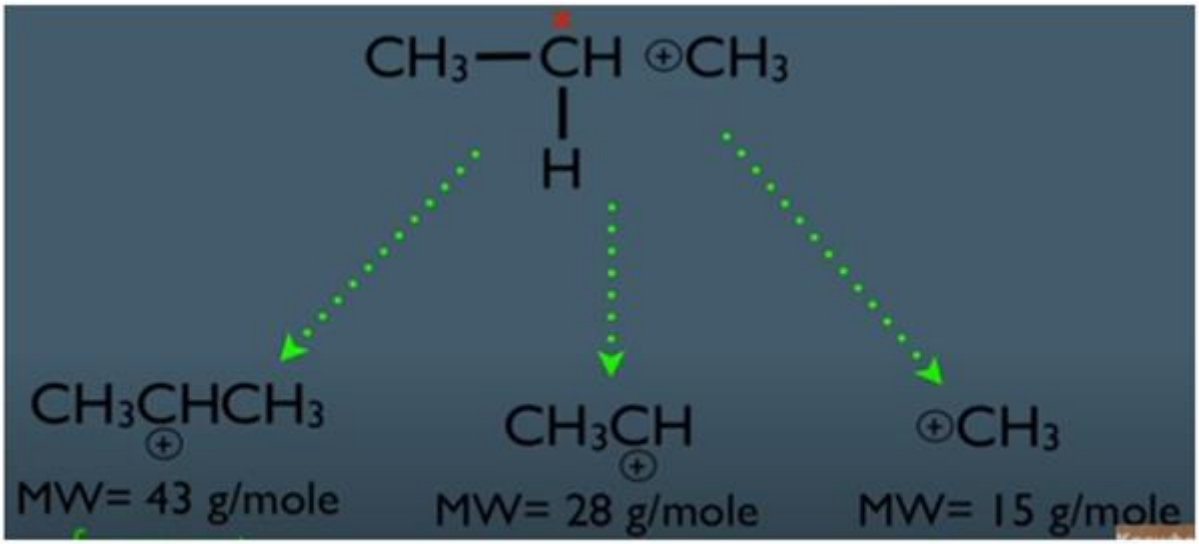
1 - طيف الميثان : CH_4



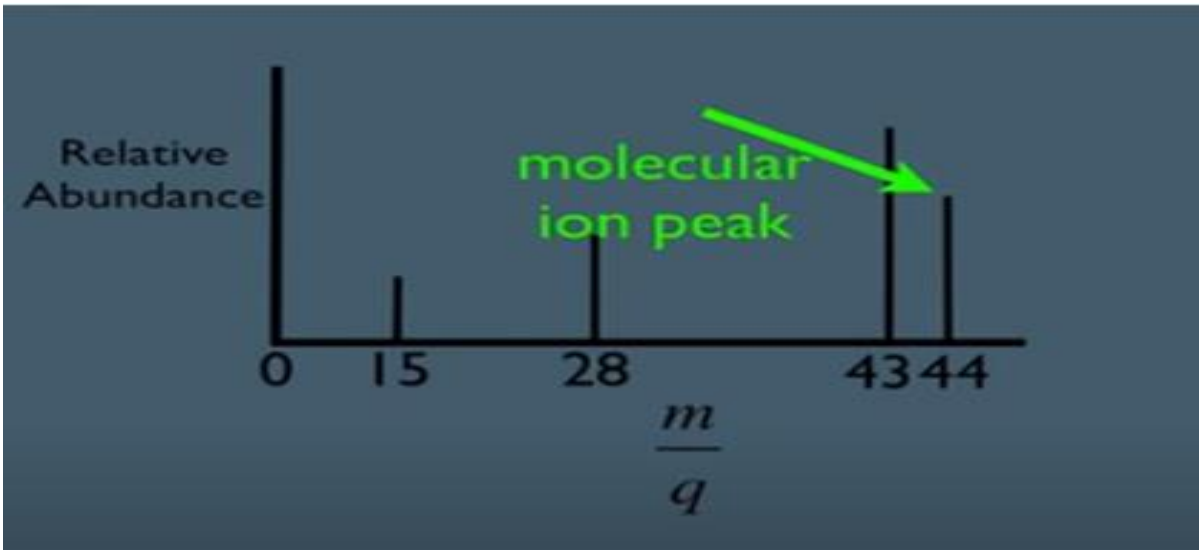
2 - طيف البروبان : C_3H_8

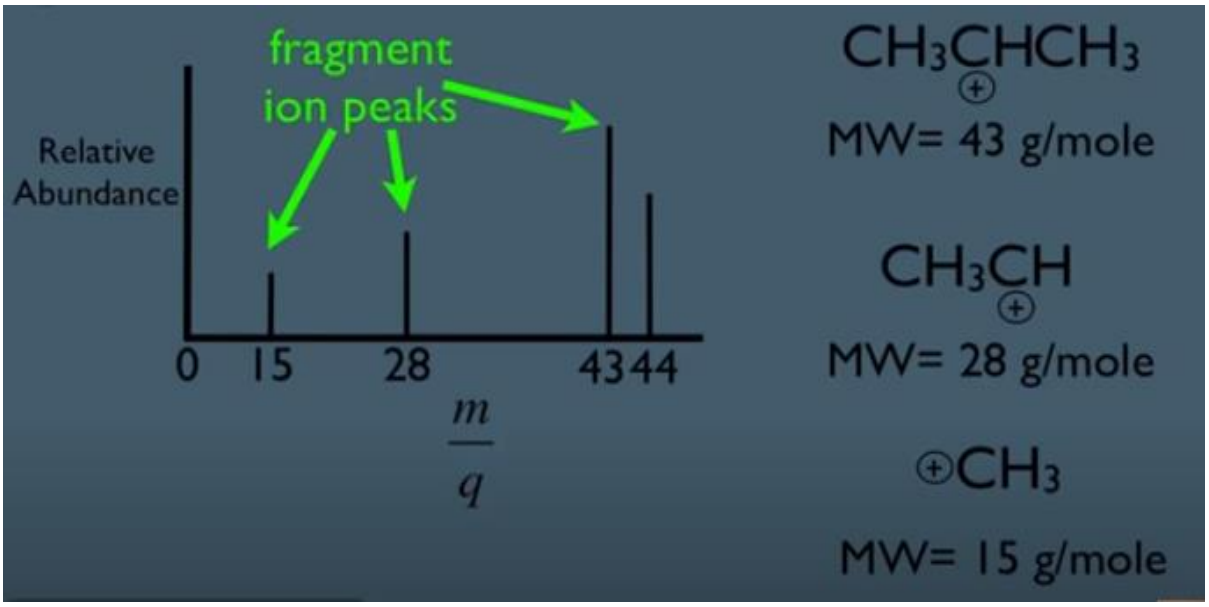


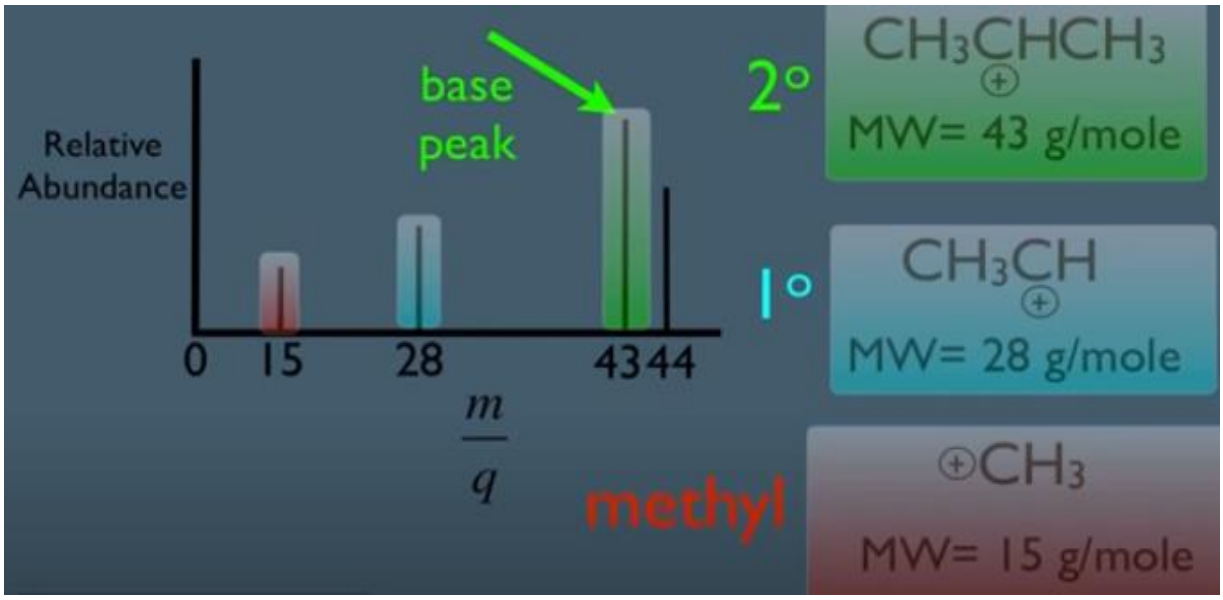



CH3—CH ⊕CH3
H
CH3CHCH3
⊕
MW= 43 g/mole
CH3CH
⊕
MW= 28 g/mole
⊕CH3
MW= 15 g/mole

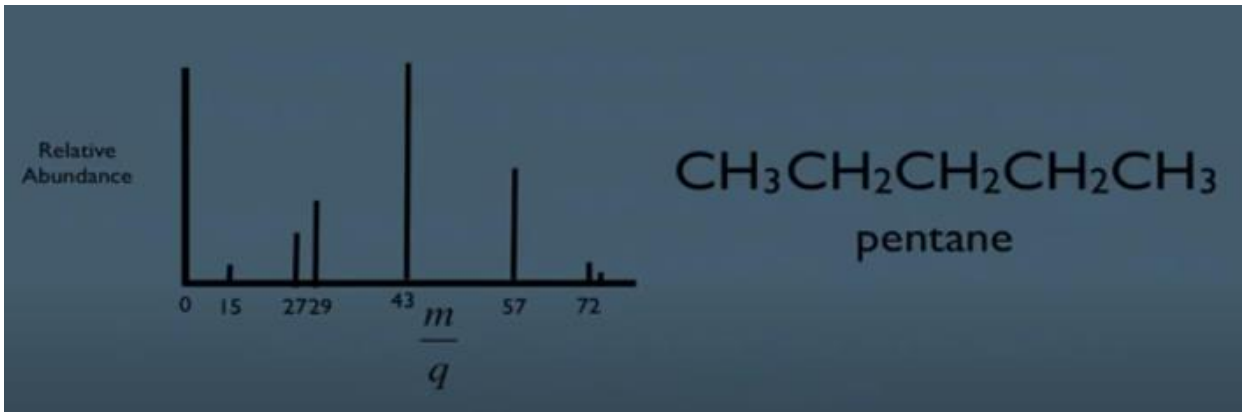
fragments

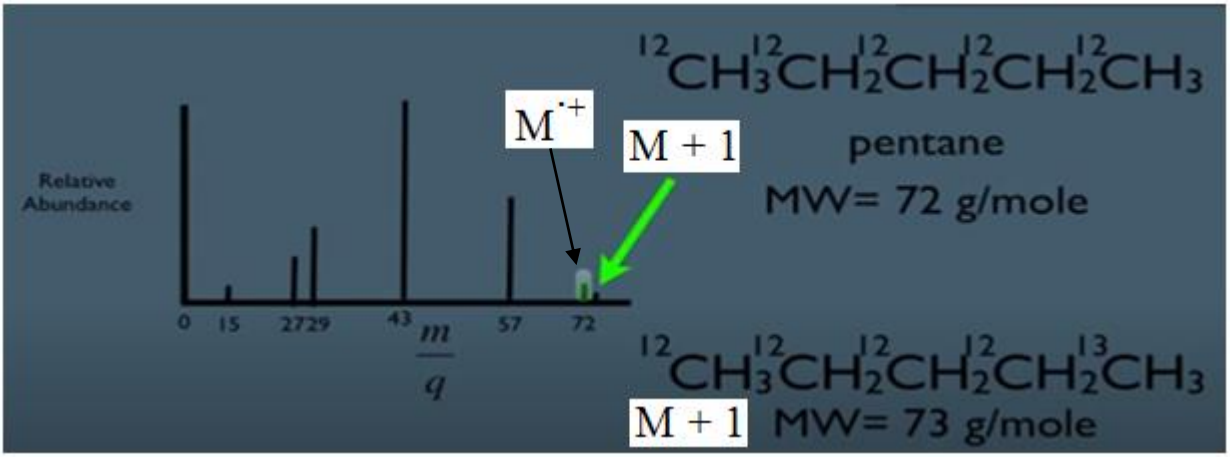

Relative Abundance
molecular ion peak
0
15
28
43
44
m/q


fragment ion peaks
Relative Abundance
0
15
28
43
44
m/q
CH3CHCH3
⊕
MW= 43 g/mole
CH3CH
⊕
MW= 28 g/mole
⊕CH3
MW= 15 g/mole

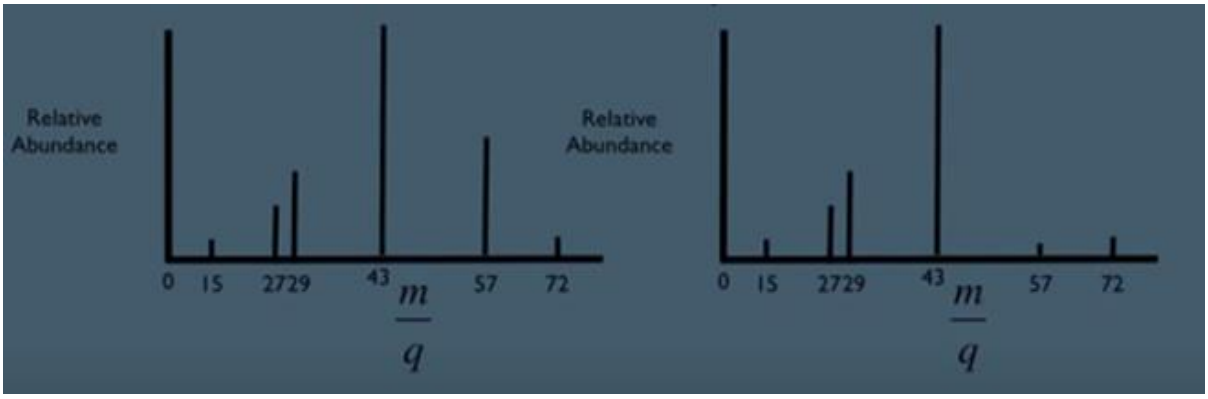


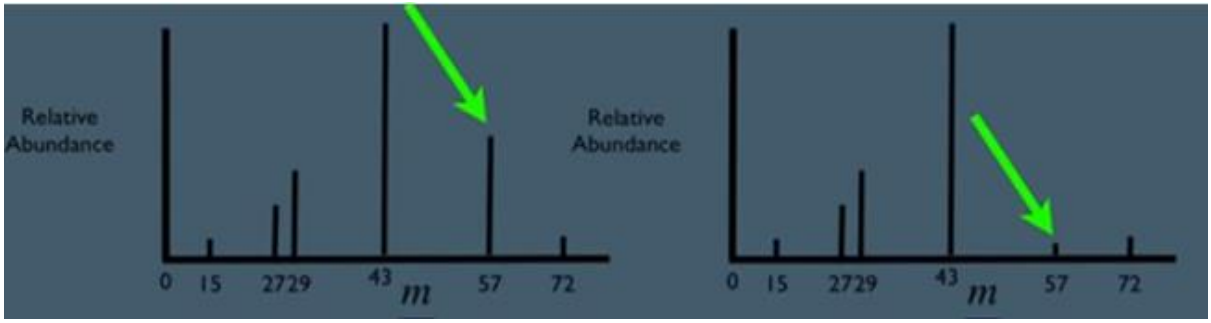
3 - طيف البنتان : C_5H_{12}

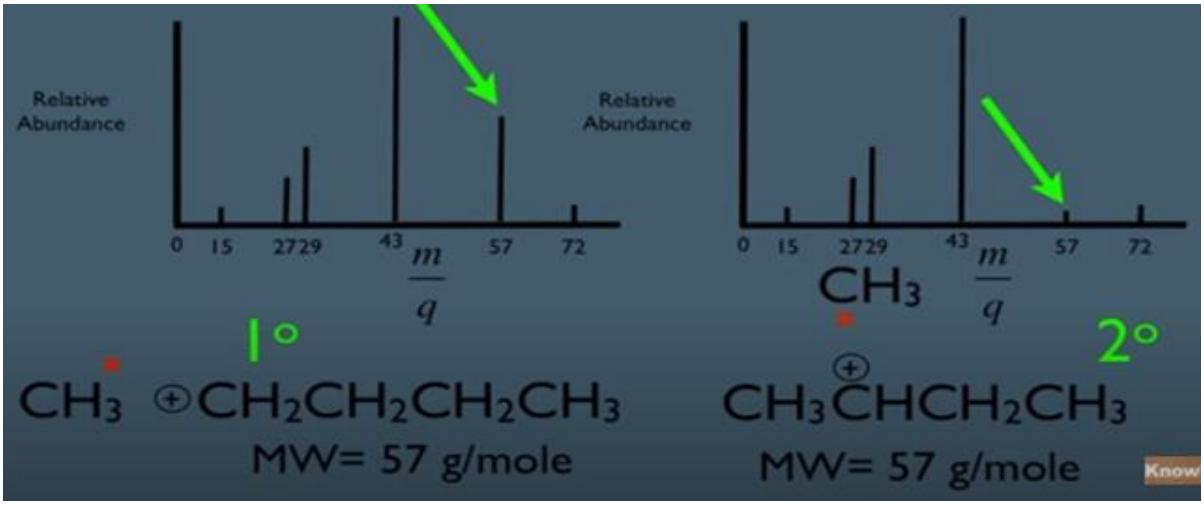


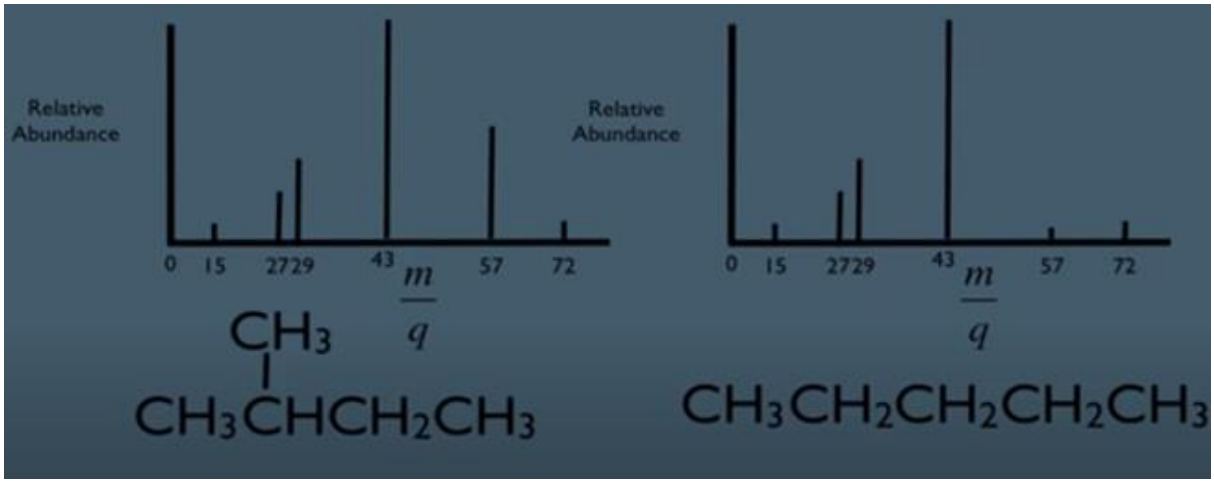


مثال : في الطيفين التاليين ايهما يمثل طيف البنتان وايهما يمثل طيف 2- مثيل بيوتان ؟ مع توضيح عائدية القمم ؟

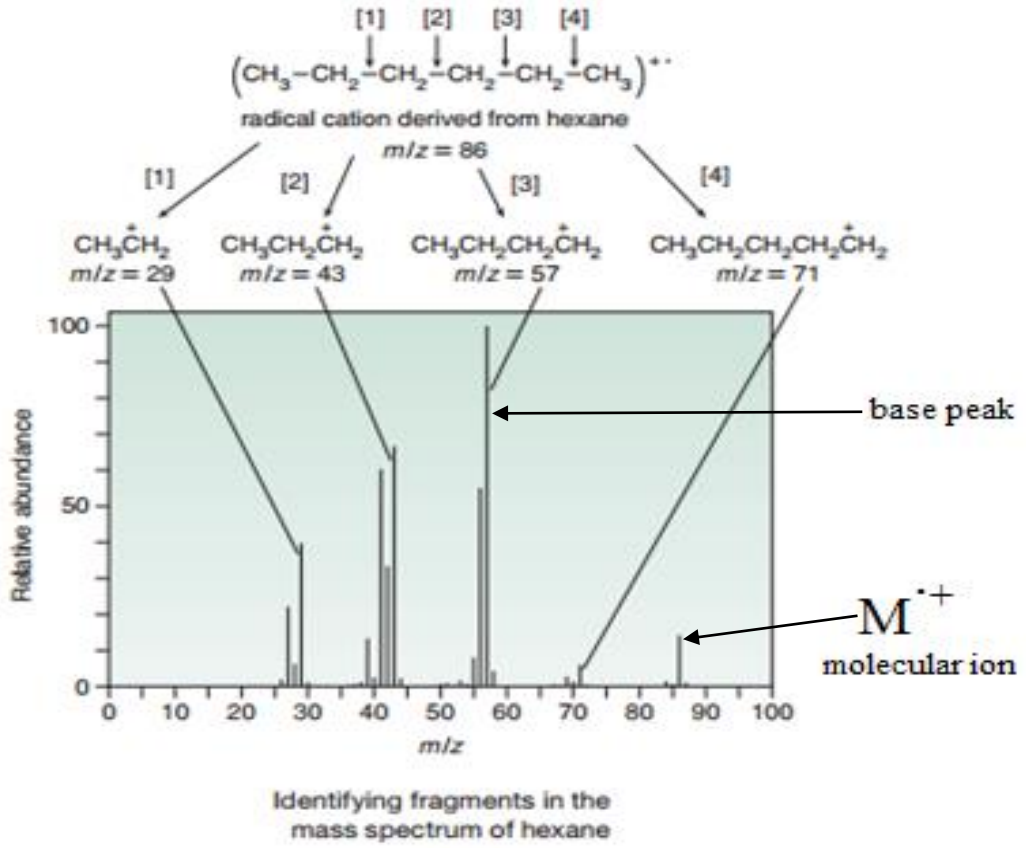




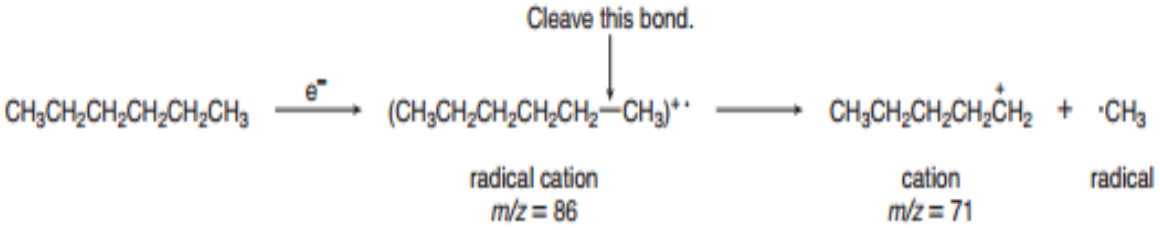




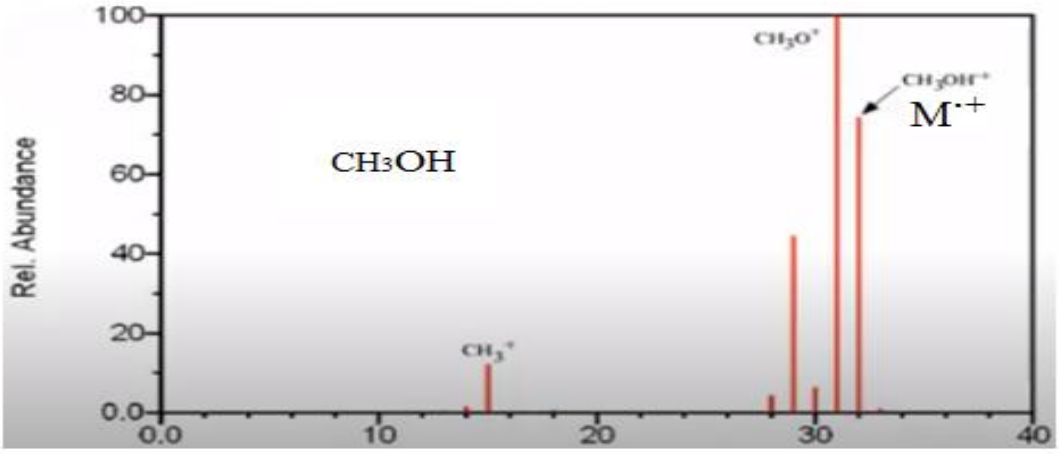
4 – طيف الهكسان : C_6H_{14}



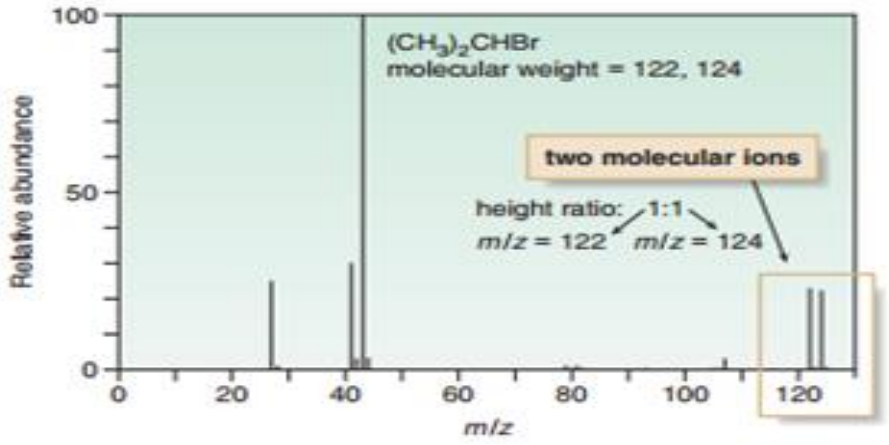
Identifying fragments in the mass spectrum of hexane



5 – طيف الميثانول : CH_4O



6 – طيف 2- بروموبروبان : C_3H_7Br

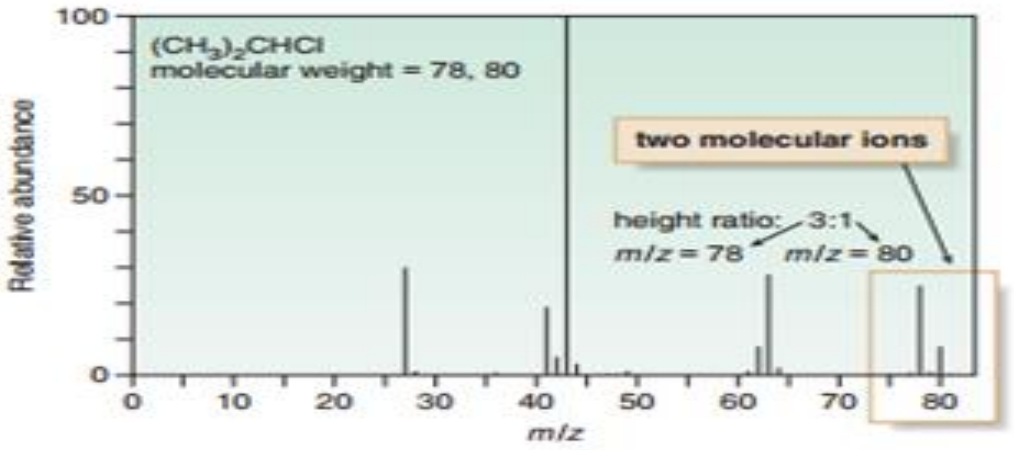


Mass spectrum of
2-bromopropane [$(CH_3)_2CHBr$]

Bromine has two common isotopes, ^{79}Br and ^{81}Br, which occur naturally in a 1:1 ratio. Thus, **there are two peaks in a 1:1 ratio for the molecular ion of an alkyl bromide.** In the mass spectrum of 2-bromopropane (Figure 13.4), for example, there is an M peak at $m/z = 122$ and an M + 2 peak at $m/z = 124$.

- **When the molecular ion consists of two peaks (M and M + 2) in a 1:1 ratio, a Br atom is present in the molecule.**

7 – طيف 2- كلوروبروبان : C_3H_7Cl



Mass spectrum of
2-chloropropane [$(CH_3)_2CHCl$]

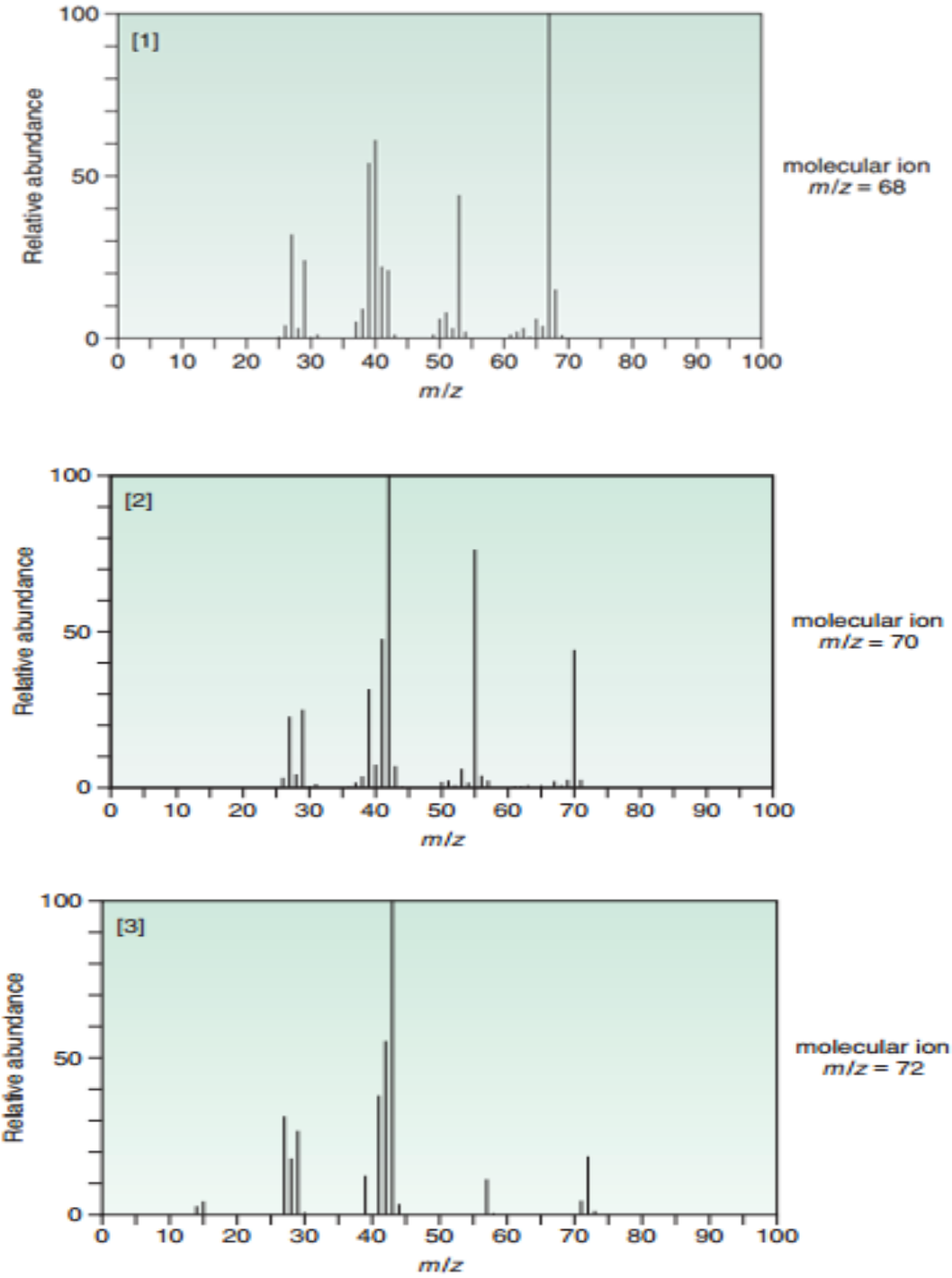
Calculate the molecular weight using each of the common isotopes of Cl.

Molecular formula	Mass of molecular ion (m/z)
$C_3H_7{}^{35}Cl$	78 (M peak)
$C_3H_7{}^{37}Cl$	80 (M + 2 peak)

There should be two peaks in a ratio of 3:1, at $m/z = 78$ and 80, as illustrated in the mass spectrum of 2-chloropropane in Figure 13.3.

مسألة محلولة :

Pentane, 1-pentene, and 1-pentyne are low-boiling hydrocarbons that have different molecular ions in their mass spectra. Match each hydrocarbon to its mass spectrum.



Compound	Molecular formula	Molecular weight = *m/z* of molecular ion	Spectrum
pentane, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	C_5H_{12}	72	[3]
1-pentene, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$	C_5H_{10}	70	[2]
1-pentyne, $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$	C_5H_8	68	[1]