

تشخيص المتماكبات الأروماتية وتحديد البنية بالطرائق المطيافية الجزء الأول: التشخيص باستعمال مطياف كتلة مربوط بكروماتوغرافيا غازية GC-MS

نديم المهنا⁽¹⁾ وأمجد المدني⁽²⁾ وثناء الحداد⁽³⁾

تاريخ الإيداع 2013/10/27

قبل للنشر في 2013/12/22

الملخص

درست أطياف الكتلة (MS) لخمسة مركبات مرجعية أروماتية ثلاثية التبادل مسجلة محلياً باستعمال تقنية GC-MS عند طاقة 70 إلكترون فولت. وقورنت بأطياف المركبات نفسها مستقاة من المراجع. تضمنت الدراسة بيانات رقمية بينت عدم تطابق طيف كل مركب من هذه المركبات. واقترحت الدراسة بعض متطلبات استعمال GC MS في عمليات التشخيص البنيوي، وتسجيل طيف المركب المرجعي بالشروط نفسها.

الكلمات المفتاحية: أطياف MS، GC-MS مركبات أروماتية أكسيجينية ثلاثية التبادل، تطابق أطياف MS، التشخيص البنيوي، مركب مرجعي.

(1) أستاذ، (2) طالب ماجستير، (3) مَدْرَسَة، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Characterization of trisubstituted aromatic isomers and structural identification by spectroscopic methods.

I- Identification using GC-MS.

N. Mouhana⁽¹⁾, A. Madani⁽²⁾ and Th. Haddad⁽³⁾

Received 27/10/2013

Accepted 22/12/2013

ABSTRACT

The mass spectra of 5 trisubstituted aromatic compounds were studied. The spectra were recorded by local GC-MS at 70 eV and compared with bibliographic spectra. The spectra of each compound were different. The using of local GC-MS for identification required recording the spectra references at the same conditions.

Key words: Mass spectra, Substituted aromatic compounds, GC-MS. Identical spectra, Identification, Reference compound.

⁽¹⁾ Prof., ⁽²⁾MSC., Student, ⁽³⁾ Assistant Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

في إطار تنفيذ خطة البحوث العلمية لقسم الكيمياء من كلية العلوم بجامعة دمشق، وافقت الإدارة الجامعية على إنجاز مشروع بحث علمي بعنوان "دراسة بنى، المركبات الكيميائية العضوية الحلقية الأروماتية المتجانسة ذات الأهمية الاقتصادية، واصطناعها ومصادرها" [1].

تبين الدراسات البليوغرافية أن العديد من المركبات العضوية الأروماتية تستعمل مواد أولية في الصناعة الكيميائية العضوية الخفيفة أو عوامل (agents) فيها كالأصبغة (days). ويدخل بعض منها في الصناعات العضوية الناعمة (soft) كصناعة مواد التجميل وأصبغتها و عطورها (perfumes, perfumery)، وفي كيمياء الصناعة الدوائية (medicinal chemistry)، والمواد الصيدلانية (pharmaceuticals)، والكيمياء الزراعية (agriculture chemistry) مثل مبيدات الفطور (fungicides). كما يستعمل بعض منها مضافات في الصناعة الغذائية (food industry) وكيمياء الأغذية (food chemistry). ولاسيما المنكهات (Flavors) إذ تبين الدراسة البليوغرافية لتركيب المنكهات الصناعية أنها تتضمن عدداً من المركبات العضوية الأروماتية [1].

يتناول العمل الحالي، دراسة أطياف الكتلة لعدد من المركبات الأروماتية وتحليلها، في إطار مفهوم العلاقة الوطيدة بين الاصطناع الكيميائي وإحدى المطيافيات العضوية (مطيافية الكتلة)، تلك الطريقة المندرجة ضمن طرائق التحليل الآلي الواسعة التي تعتمد الطرائق الفيزيوكيميائية، والتميزة بكونها نظيفة ومفيدة كثيراً في مجالات تحليلية تطبيقية مختلفة [2-52]، ولاسيما في عمليات التحليل البنوي للمركبات العضوية [2,43,52].

تحتاج دقة نتائج تحليل أطياف الكتلة (mass spectra) في التشخيص البنوي العضوي وتطبيقاته [2,3,6,34,43-52] تناول طريقة التحليل بمطيافية الكتلة، وبيان دورها وموقعها في عمليات التحليل التي يمارسها الكيميائيون، وكان من المناسب، نظراً إلى تعدد تقانات أجهزة مقياس طيف الكتلة وعلاقتها بالتطبيقات "الروتينية" المختلفة، إيضاح مكانة مطيافية الكتلة بين الطرائق المستعملة في إنجاز عمليات التحليل البنوي وتحديد بنى المركبات العضوية وتشخيصها وبيان متطلبات تسجيل أطياف الكتلة باستعمال تقانة GC-MS (الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطياف كتلة) - [16,24,27,30,33-36,42,51,52] [2,3,6,7,10]، تلك التقانة التي كان من المنطقي تطويع استعمالها، لأغراض البحث العلمي، بسبب توافر جهاز GC-MS في كلية العلوم بجامعة دمشق، فضلاً عن 15 من أجهزة GC-MS أخرى موجودة في سورية، منها 11 في مدينة دمشق وحدها [53].

تناولت الفقرات الآتية الأسباب الموجبة والخلفية العلمية الرئيسة لتناول العلاقة بين نتائج تطبيقات تحليل أطياف الكتلة لعدد من المركبات المرجعية مسجلة عالمياً مقارنة

بأطياف الكتلة المسجلة محلياً للمركبات نفسها باستعمال تقانة GC-MS. وتبين النتائج مدى ضرورة تعرّف هذه العلاقة، من قبل الباحث الكيميائي قبل التوجه نحو تحليل عينة واستعمال أحد الأجهزة في التطبيقات المختلفة [52,51].

أولاً - التحليل البنيوي باستعمال الطيف الكتلي:

1-1- مطياف الكتلة⁽¹⁾

يسمح مقياس طيف الكتلة بفصل الذرات أو الجزيئات ذات الكتل المختلفة عن بعضها بعضاً في أفضية مختلفة. وتستعمل في عدة مجالات ولها تطبيقات واسعة على المواد من مركبات وعناصر [51,6,3]. وقد شهدت المدة الواقعة بين 1945-1975 أهم منجزات استعمال أجهزة مطياف الكتلة وتطبيقاتها في مجال الكيمياء العضوية [41]. وتبعاً لتعريف الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية، فإن مطيافية الكتلة فرع من العلم الذي يتعامل مع ظواهر مطياف الكتلة جميعها (mass spectroscope) والنتائج الحاصلة من هذه الآلة [27,8].

1-2- طيف كتلة مركب عضوي:

1-2-1- طيف الكتلة هو ناتج مسح الوفرة النسبية للأيونات بحسب نسبة كتلتها إلى شحنتها. تدعى القمة الأوفر في الطيف بالقمة الأساس M^+ (base peak) [25]. وهي ليست بالضرورة القمة التابعة للأيون الجزيئي الأب P^+ [19]. يتضمن الطيف عادة أيونات ذات وفرة غالباً ما تكون أقل وذلك بحسب نسبة الكربون 13 ونظائر عناصر أخرى في المركب العضوي. ويمكن لهذه الوفرات أن تكون ذات قيمة محسوسة بحضور النظائر الأثقل. يؤدي إسهام النظائر دوراً مفيداً في التحليل العنصري [52,51,47,46,43]. إذ يفيد تحليل طيف الكتلة في تعيين وجود عدد من العناصر الداخلة في تركيب الجزيء أو نفي وجودها، وتحديد كتلة الجزيء والحصول من ثم على قيمة الوزن الجزيئي للعينة المجهولة بدقة، فضلاً عن معرفة نسب العناصر وكتابة صيغة جزيئية (molecular formula: MF) [51-43, 47,46,43,6].

1-2-2-1- تمثل القمة الأساس (M^+) الأيون الذي وفرة كتلته أعلى من وفرات الكتل الأخرى. وقد جرت العادة على مقارنة الوفرات النسبية للشظايا المختلفة بالقمة الأكثر

¹ مطيافية الكتلة (mass spectroscopy). ومقياسية طيف الكتلة (mass spectrometry). ومقياس طيف الكتلة (mass spectrometer). وطيف الكتلة (mass spectrum). وتحليل طيف الكتلة (mass spectrum analysis). والتحليل الطيفي الكتلي (mass spectral analysis).

² يحصل الأيون الجزيئي بطاقة تأيين تنزع إلكترونات من جزيء العينة، يطلق على أثره في الطيف القمة الأب (P^+). ويسجل طيف الكتلة في الحالة العامة بمتابعة قذف المادة بطاقات أعلى تحول الأيون الجزيئي P^+ إلى شظايا (Fragments) أصغر كتلة تتفصل في أنبوب التحليل عن بعضها تبعاً لكتلتها m/e.

وفرة التي تدعى بالقمة الأساس إذ تعطى لها القيمة 100 وتقدر القمم الأخرى كنسب مئوية منسوبة للقمة الأساس [5143,22,6]

1-2-3- قد يتبقى مقدار من الأيون الجزيئي الوالد P^+ أو قد لا يتبقى أحياناً أخرى أي شيء منه [50,44,18]. وهذا ما يستدعي البدء بتسجيل طيف الكتلة الخاص أولاً عند تحليل مركب مجهول البنية (على شاشة الحاسب على الأقل) خلال زيادة طاقة التأين ورفعها حتى القيمة المعتمدة [51-43]

1-2-4- تختلف كتلة الشظايا بحسب آلية التنشيط، وترتبط الوفرة النسبية للشظايا تبعاً لاستقرارها النسبي [51-43] وتختلف وفرة القمة P^+ الممثلة للأيون الجزيئي بالنسبة إلى وفرة القمة الأساس ذات الوفرة الأعظمية، تبعاً لصعوبة عملية التنشيط أو تيسرها. وتتعلق النسبة P^+/M^+ بسلوك الجزيء تجاه عملية التنشيط [51-43]، تزداد هذه النسبة في المواد صعبة التنشيط وتقل في المواد سهلة التنشيط [4].

ثانياً - الأسباب الموجبة والخلفية العلمية الرئيسة:

1-2-1- مصادر المركبات:

1-1-2- يمكن الحصول على المركبات العضوية الأروماتية، من المصادر المتاحة محلياً، سواء باستردادها بالاستخلاص من المنتجات الطبيعية أم من المخلفات، وكذلك باصطناعها بتفاعلات كيميائية من المركبات المحلية المتاحة الأيسر بنية وسلسلة. يجب التنصت عن وجود مركبات أروماتية، واستعمال تقانات وإجراءات فصل وتنقية وتحليل بنيوية لتشخيصها وتحديد نسبها، ومعرفة الإجابة عن السؤال الآتي: هل بنية المركب، الموجود كمية قليلة منه في دورق، معروفة أم جديدة؟ ومم يتألف [52,51,15]؟

2-1-2- بعد الاستخلاص أو إنجاز التفاعل، سيوجد المكون الأروماتي إما في مستخلص المنتج الطبيعي (extract) أو في الخليط التفاعلي (reaction mixture). تفيد تقانة الكروماتوغرافيا "الغازية" في الحالتين بتعرف عدد مكونات المستخلص أو الخليط وفي قياس تركيزها كخطوة نحو تحديد هويتها.

2-2- هيكليّة التشخيص (الاستعراف identification):

1-2-2- يشخص المركب المعروف البنية سابقاً بمطابقة خصائص بنيته، مع خصائص كمية مرجعية من المركب المعروف، ومقارنة الخصائص التجريبية بتلك المتوافرة في الأدبيات الكيميائية. يحول المركبان، للتأكد من تطابقهما، إلى مركب آخر جديد يسمى (مشنق) بتفاعل كيميائي، ويبرهن بالأسلوب نفسه أنه مطابق لمنتج التفاعل نفسه مع المركب الموصوف سابقاً [20,15].

2-2-2- يتطلب تحديد بنية مركب مجهول، لم يعرف من قبل، عمليات أخرى متعددة للبرهنة على بنيته [2,6,15,20, 43-52]. يبقى المركب وتحدد خواصه الفيزيائية [20,15]. وتسجل أطيافه التي تعطي معلومات غنية [2,6,15,20, 43-52]. وينجز تحليل عنصري وتحليل كمي لمعرفة الوزن الجزيئي وحساب الصيغة الجزيئية [20,15]. وتدرس بشكل منهجي، أطياف المركب وسلوكه تجاه بعض الكواشف. للتأكد من وظيفة المركب ونمط هيكل سلسلته الكربونية.

2-2-3- يمكن إجراء عملية تدرك وهي تقسيم الجزيء إلى أقسام وتعيين هوية هذه الأقسام (الأجزاء) ثم استقراء ما يجب أن تكون عليه البنية [2,6,15,20, 43-52]. يحصل من تحليل طيف الكتلة على كتلة المركب، وبحسابات بسيطة (أصبحت روتينية وآلية) على وزنه الجزيئي بدقة عالية. فضلاً عن معلومات بنيوية أخرى تضاف إلى معطيات الأطياف الأخرى التي تساعد على تحديد البنية.

2-2-4- كان التقليد المتبع استعمال عدة طرائق مطيافية جنباً إلى جنب، وعدم الاكتفاء بوحدة منها أو اثنتين، نظراً إلى أن هذه الطرائق متكاملة بصورة ممتازة جداً في أكثر الحالات وحل أهم المشكلات البنيوية وتشخيصها [2,6,20,51,52] وقد أصبح بشكل متزايد الاستعانة لتعيين البنية بواسطة أشعة X الانعراجية، إذ يمكن بواسطتها إظهار توزع الذرات بدقة في الجزيء [20,48,51,52].

2-3- التوجهات المعاصرة لتطبيقات مطيافية الكتلة في التحليل البنيوي لجزيئات مركب مجهول:

2-3-1- بعد أن شهدت المدة الواقعة بين 1945-1975 أهم منجزات استعمالات أجهزة مطياف الكتلة وتطبيقاتها في مجال الكيمياء العضوية [37]، تساءل الكيميائيون عن إمكانية استعمالها، بصورة منفردة في التحاليل البنيوية، أو حتى الاعتماد كلياً على أطيافها في تحديد بنية مركب جديد مكتشف [5,43-52].

2-3-2- مال بعض الكيميائيين، ولاسيماً محلياً، في الوقت الحاضر إلى الاستغناء دون مبرر عن بعض الإجراءات الرئيسية في تشخيص البنية. وتوجه بعضهم إلى استعمال بعض المعطيات الطيفية المخزنة في مكتبة (library) دون مناقشة أو تمعن في التحليل البنيوي للمركبات دون تسجيل أطياف المركبات المرجعية (الشاهدة) ومقارنتها بأطياف المركب المحلل، واستنتاج البنية بمساعدة أطياف مركبات معلومة [51,52] حتى أن ورقات بعض الباحثين تضمنت وضع صورة طيف، سجل من قبل جهة أخرى، دون مناقشة نتائج تحليل الطيف ومقارنته بأطياف مركبات قرينة أو متماكبة. وكان بعضهم قد استنتج من تطور برمجيات تخزين المعطيات واستعادتها وتوفير أطياف المركبات المعلومة المسجلة المخزنة في مكتبة (library) أن البحث العلمي أصبح على الإنترنت،

وأن عمليات المطابقة عفا الزمن عليها، فلا ضرورة لها ولا لأي دراسات خيرية تتعلق بالأطياف [52].

2-3-3-3- فهل الميل نحو استعمال مكتبة (library) المعطيات المعروفة لأطياف الكتلة بلا مناقشة يفيد في تشخيص المركبات أو في تحديد بنية متماكب مجهول؟ وهل يلتقي ذلك مع أسس الكيمياء وقواعدها ومفاهيمها ومنطق التحليل المطيافي وفلسفة الاصطناع الكيميائي ومنطلقات البحث العلمي [52,5]؟

2-4-2- معطيات طيف كتلة مركب مجهول ونتائج تحليله:

2-4-2-1- أعطى طيف مركب مجهول المعطيات الرقمية الآتية المثبتة في الجدول (1) [6]. توافق المعطيات الرقمية الواردة في الجدول (1) منحنى بياني يمثل وفرة الأيون الجزيئي ووفرة الشظايا بتابعية m/e . يبين الشكل (1) طيف المركب المجهول بيانياً، بعد تحويل هذه الأرقام إلى شكل بياني باستعمال الحاسب.

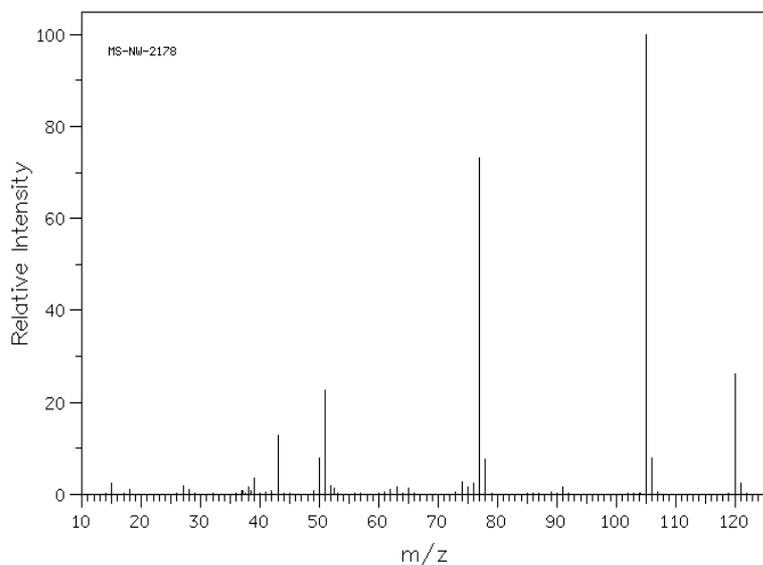
2-4-2-2- يشير تحليل طيف الكتلة (الجدول 1 والشكل 1)، أن كتلة الأيون الجزيئي (molecular ion) للمركب المجهول تساوي 120 وحدة كتل ذرية. وأن للمركب المجهول الصيغة الجزيئية C_8H_8O . ويستنتج من دراسة شظاياه في طيف كتلة أن بنيتيه تتوافق كثيراً مع بنية المركب $C_6H_5 CO CH_3$ (الأسيتوفينون) [52,6]. وتلتقي نتائج التحليل الطيفي (spectral analysis) لأطياف المركب المجهول UV, IR, NMR، مع البنية المستخلصة من تحليل طيف الكتلة: $C_6H_5 CO CH_3$ (الأسيتوفينون) [52,6].

الجدول (1) المعطيات الرقمية لطيف MS للمركب المجهول [6]

m/e	% of Base peak	m/e	% of Base peak
38	4.	74	5.
39	7.	76	3.
43	6.	77	77.
50	16.	78	9.
51	40.	105	100.
52	3.	120	24.3
61	4.	121	2.15
62	7.	122	0.15
63	11.		

2-4-2-3- يلاحظ أهمية طيف الكتلة في التحليل البنوي، فهو أداة مؤكدة مستعملة في تحديد الكتلة الجزيئية لمركب مجهول، والحصول على معلومات عن العناصر الداخلة في المركب، ومن ثم في تحديد الصيغة الجزيئية، وحساب الوزن الجزيئي. وكان الكيميائي

يُجد صعوبة، باستعمال الطرائق التقليدية، في تعيين الوزن الجزيئي لمركب مجهول فضلاً عن تعيين الصيغة الجزيئية.



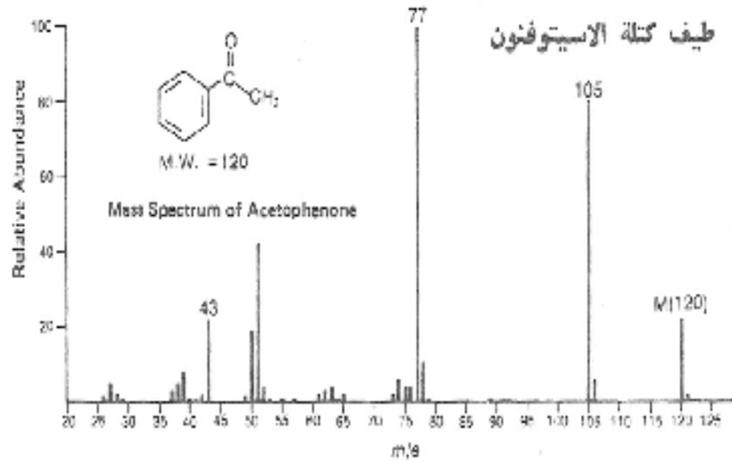
الشكل (1) طيف المركب المجهول بيانياً.

2-4-4-4- تتوافق نتائج التحليل المطيافي بصورة متكاملة مع نتائج مقارنة الثوابت الفيزيائية المقيسة للمركب المجهول مع تلك المثبتة للأسيتوفينون في سجلات بنى المركبات العضوية المعروفة مع ثوابتها الفيزيائية. وأعطى خليط المركب المجهول مع مركب مرجعي للأسيتوفينون (الشاهد)، الثوابت الفيزيائية نفسها.

2-5-2- تشخيص بنية المركب المجهول مع مركب الأسيتوفينون (مدى تطابق المعطيات الطيفية MS):

2-5-2-1- لما كان يعتقد أن أطيف كل مركب تعطي صورة دقيقة للبنية فإن من المرغوب فيه معرفة مدى تطابق أطيف كتلة المركب المجهول مع أطيف مركب الأسيتوفينون المرجعي (الشاهد)، وبما يوفر معلومات إضافية مهمة في عملية تشخيص (identification) المركبات العضوية وتحليلها المختلفة [52,51].

2-5-2-2- استخرج طيف كتلة الأسيتوفينون من المعطيات المتوفرة بالمراجع (الشكل 2) [51,46]. يتبين من مقارنة طيف الكتلة للمركب المجهول (الشكل 2) [51,6] بطيف كتلة الأسيتوفينون المستخرج من المراجع (الشكل 2) [51,46] عدم تطابق هذين الطيفين! فلماذا؟



الشكل (2) طيف كتلة الأسييتوفنون [51,46].

2-6-1-2- منطوق الإجراءات ومتطلباتها باستعمال GC MS:

2-6-1-1- يبرر منطوقاً عدم تطابق طيفي الكتلة (الشكلان 1 و 2) باستعمال مطياف (مطيافي) الكتلة تناول العلاقة، عن قرب، بين نتائج التحليل الطيفي لأطياف مركبات أخرى باستعمال GC MS، لمعرفة إن كانت هذه الظاهرة (عدم التطابق) تمتد لتشمل مركبات أروماتية أخرى متعددة التبادل، موضوع البحث [1].

2-6-1-2- دراسة علاقة الطيف الناتج عن تقانة GC MS بالجوانب الأخرى الفنية (technique) والتكنولوجية (technology) المتصلة بكيفية تسجيل الأطياف وشروطها، ولاسيما تلك الشروط التي تولد شظايا المركبات نفسها، الأمر الذي يتعلّق أيضاً بمفهوم التحليل الآلي (instrumental analysis) ومبادئه وبالعلاقة أنماط الأجهزة المطيافية بتطبيقاتها المعاصرة [52,51,58].

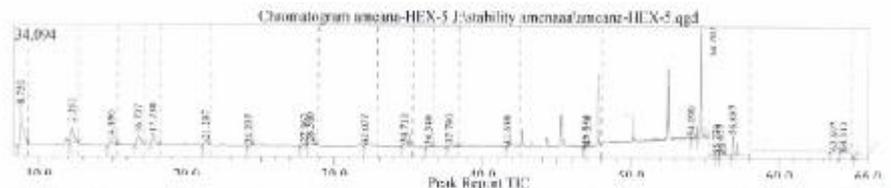
2-6-1-3- التعمق بتقانة أجهزة مطياف الكتلة لفهم أسباب بعض هذه الاختلافات بين أطياف المركب نفسه ولاسيما أن هذه الظاهرة قد تكررت، كما يلاحظ، من مقارنة أطياف كتلة مركبات أخرى (انظر فقرة النتائج والمناقشة).

ثالثاً - الجزء العملي:

3-1-1-3- مبدأ وتقانة جهاز GC MS: جهاز كروماتوغرافيا غازية مربوط بمطياف كتلة:

3-1-1-1- الكروماتوغرافيا الغازية: تقانة فصل مزائج إلى مكوناتها الفردية، وتستعمل لتحديد هوية المكونات وقياس تراكيزها. تجتاز العينة المتبخرة أنبوباً يحتوي مادة تعيق بعض المواد أكثر من الأخرى مما يؤدي إلى فصل المكونات مع الزمن. وينتج عن مرور

هذه المكونات كروماتوغرام (الشكل 3) ترجع كل قمة فيه إلى مكون من مكونات المزيج. يشير زمن ظهور كل قمة إلى مكون، ومساحتها في قياس كميته [33,30]. ويمكن ببسر باستعمال برنامج حاسب الجهاز تحويل الكروماتوغرام إلى معطيات بيانية.



الشكل (3) شكل كروماتوغرام مكونات مستخلص أو خليط تفاعلي في الجزء الكروماتوغرافي (تقانة GC MS).

3-1-2- مطياف الكتلة: يمكن وصل الفيض الخارج من كروماتوغراف غازي GC إلى منظومة إدخال العينة في مطياف الكتلة وتشكيل منظومة GC-MS. يستعمل مطياف الكتلة عندئذ كمكشاف لـ GC ذي حساسية وانتقائية مرتفعتين [33,30]. يعمل مطياف الكتلة بطريقة مراقبة تيار الأيونات الكلي (total ion current) TIC حيث تجمع التيارات الناتجة عن الأيونات المتشظية جميعها حالما يمر جزيء (أو جزيئات) في قمة GC ضمن المكشاف حاصلين بذلك على كروماتوغرام غازي تقليدي ذي قمم GC متعددة. تراقب (بطريقة المراقبة الانتقائية الأيونية) نسبة m/e معينة، وهكذا تدرس في هذه الطريقة فقط الجزيئات التي تعطي أيوناً جزيئياً أو شظية أيونية لها تلك النسبة [30,33].

3-1-3- تقانة المحلل (analyzer): يناسب مطياف الكتلة المزود بنظام محلل رباعي القطب لجمعه مع الكروماتوغرافيا الغازية فهو صغير الحجم وكلفته منخفضة نسبياً. يمكن بمسح فرق الكمون إنجاز مسح كامل خلال رسم قمة GC. يكون التفريق (resolution) في هذه التقانة أكثر محدودة من محلات (analyzers) الكتلة الأخرى، ولا يمثل مشكلة بدمجه بجهاز GC [33,30,14,11.7].

3-2- جهاز GC MS المستعمل ومواصفاته:

3-1-2-1- جهاز GC كروماتوغرافيا غازية Agilent 7890A (متسلسل US11421026). ومطياف كتلة (محلل رباعي أقطاب) نموذج Agilent 5975C والجهاز متوافر في كلية العلوم بجامعة دمشق.

3-2-2- نظام الكروماتوغرافيا الغازية المربوط بمطياف الكتلة: يتألف من مصدر غاز مضبوط يحرك العينة خلال GC، يجب أن يكون الغاز الحامل نقياً فمن الممكن أن تتفاعل الشوائب مع العينة أو العمود فتنتج قمم غير حقيقية، وهذا يستدعي وجود مصيدة للرطوبة ومصيدة للهيدروكربونات ومصيدة للأكسجين. ومدخل، ويعمل أيضاً كمبخر

للعينات السائلة، يقدم المدخل العينة المبخرة إلى طريق الغاز الحامل وتكون أغلب المداخل عبارة عن محقن وصمامات للعينة. وعمود، وفيه يتم الفصل وبيبرز زمن الفصل، تختلف التحاليل باختلاف الأعمدة. تعتمد أغلب عمليات الفصل على الحرارة؛ لذلك يوضع العمود في فرن مضبوطة درجة حرارته جيداً. وكاشف ومعالج معلومات: يستجيب الكاشف للمكون حين ظهوره فيغير منتجه الإلكتروني، ويقدم إشارة كهربائية مستقرة (the baseline) عندما يمر الغاز الحامل فيه، في حين يعطي إشارة مختلفة عندما يمر أحد المكونات في الكاشف [33,30].

3-2-3- وصل GC بـ MS: يوصل عامود الكروماتوغرافيا الغازية إلى مطياف الكتلة بخط توصيل يفصل فرن الكروماتوغرافيا الخاضع للضغط الجوي العادي عن مطياف الكتلة المفرغ. يسمح الخط في الوقت ذاته للعمود الكروماتوغرافي بالاندماج مع مصدر الأيونات في مطياف الكتلة، وهو عبارة عن حجيرة تتفاعل فيها المركبات المعزولة مع الإلكترونات ويكون التأين إلكترونياً. تتجه بعد ذلك الجزيئات والنشطايا إلى محلل كتلة رباعي الأقطاب مصمم في الجهاز المستعمل من قطعة واحدة من الكوارتز (في حين يكون مؤلفاً في أجهزة أخرى عادة من أربعة قضبان منفصلة). تسمح الحقول الإلكترونية المطبقة بعبور أيونات محددة خلال طول الأقطاب إلى المحلل [30,33].

3-3- الأدوات والمواد وشروط العمل:

3-3-1- الأدوات والمواد: ميزان حساس 4 مراتب، وملوق (سباتول)، وماصة ميكرونية، وأدوات زجاجية، وإيتانول نقاوة كروماتوغرافية (Sigma Aldrich)، وخمسة مركبات أروماتية بنزنية أكسيجينية ثلاثية التبادل:

3،5- ثنائي هيدروكسي الأستوفينون ($C_8H_8O_3=MF$ ، $152.148=MW$).

3،5-ثنائي ميتوكسي الأستوفينون ($C_{10}H_{12}O_3=MF$ ، $180.2=MW$).

3،4- ثنائي هيدروكسي البنزألدهيد ($C_7H_6O_3=MF$ ، $138.121=MW$).

2- هيدروكسي-3-ميتوكسي البنزألدهيد ($C_8H_8O_3=MF$ ، $152.148=MW$).

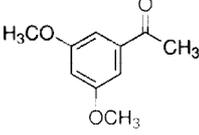
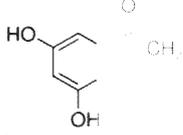
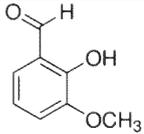
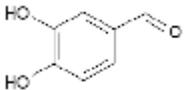
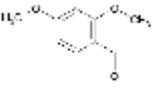
2،4-ثنائي ميتوكسي البنزألدهيد ($C_9H_{10}O_3=MF$ ، $152.148=MW$).

يبين الشكل (4) صيغ المركبات المدروسة.

3-3-2- طريقة تحضير العينات: حضرت العينات بتركيز نحو 100 جزء من مليون. وذلك بوزن نحو 20 ملغ من العينة وتمديدتها بالإيتانول (انظر الفقرة 3-3-1) إلى 2 مل، ثم أخذ حجم 10 ميكرو ليتر ومُدّد إلى 1 مل.

3-3-3- حقن العينة وشروط تسجيل الأطياف: الحقن آلي: يحقن في البداية المذيب للتأكد من نقاوته وأنه لم يعط أي قمم ثانوية. أنجزت عدة حقنات تجريبية لتحديد الشروط

الملائمة ثم ثبتت الشروط للعينات كلها. العمود المستعمل: HP5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. العمود المكافئ بحسب دستور الأدوية الأمريكي USP هو G27. الغاز الحامل: هليوم 9 psi. الفرن: 120°C ± 275°C بسرعة 25 درجة/دقيقة. حرارة الحاقن: 120°C. طريقة الحقن: التجزئة بنسبة 1 : 5. حجم الحقنة 1 ميكرو ليتر. الزمن المبدئي للتحليل: 9 دقائق. زمن التحليل: 4-6 دقائق. طاقة التأين (التشرد): 70 إلكترون فولط. مجال الكتلة 30 - 400.

 <p>مركب 3،5-ثنائي ميتوكسي الأسيتوفينون (الجدول-3) (180.2=MW، C₁₀H₁₂O₃=MF)</p>	 <p>3،5-ثنائي هيدروكسي الأسيتوفينون (الجدول-2) (152.148=MW، C₉H₁₀O₃=MF)</p>	
 <p>2-هيدروكسي 3-ميتوكسي البنز ألدهيد (الجدول-5) (152.148=MW، C₈H₈O₃=MF)</p>	 <p>4،3-ثنائي هيدروكسي البنز ألدهيد (الجدول-4) (138.121=MW، C₇H₆O₃=MF)</p>	 <p>4،2-ثنائي ميتوكسي البنز ألدهيد (الجدول-6) (152.148=MW، C₉H₁₀O₃=MF)</p>

الشكل (4) صيغ المركبات المدروسة

رابعاً - النتائج والمناقشة:

1-4 - أطياف المركبات الخمسة في GC MS وفي MS :

1-1-4- بين الشكلان 1 و 2 طيفي الأسيتوفينون المسجلين في جهازي MS.
2-1-4- تعطي الأشكال 5،7،9،11،13 الأطياف المسجلة بتقانة GC MS بطاقة تأين 70 إلكترون فولت، لكل مركب من المركبات الخمسة الأروماتية البنزنية الأوكسيجينية ثلاثية التبادل الواردة في الشكل (4).

3-1-4- يندرج أسفل كل شكل من الأشكال 5،7،9،11،13 الطيف المستخرج من أحد المراجع لكل مركب من المركبات الخمسة الواردة في الشكل (4)، وهي الأشكال 6،8،10،12،14 [Nist 2008] حيث سجل كل منها بجهاز MS (GC MS) [Nist 2008] بطاقة تأين 70 إلكترون فولت أيضاً، وهي طاقة التأين المعتمدة في تسجيل هذه الأطياف [Nist 2008]. علماً بأن مكتبة التأين الإلكتروني (Electron Ionization) EI تضمنت في عام 2008 (220460) طيف كتلة مسجلة بطريقة التأين الإلكتروني لـ (192108) مركباً. ويزيد هذا العدد 15% على العدد المذكور في NIST لعام 2005.

4-2-2-4- إجراءات تحديد بنية المركبات العضوية (الشكلان 1 و 2) - المفاهيم والأسس الأولية:

4-2-2-1- كان من الضروري، بعد التأكد من عملية التشخيص، تناول سبب (أسباب) اختلاف الطيفين العائدين للمركب المجهول (الشكل 1) والمعلوم (الشكل 2). يتبين من تحليل الطيفين اختلافاً بيناً بينهما يكمن في نسبة وفرة الشظية e/m أكثر من اختلاف عدد الشظايا على سلم e/m .

4-2-2-2- لا تعبر الصيغة الجزيئية C_8H_8O عن البنية. إذا كان الطيفان مختلفين في حالة بنية المركب الأروماتي وحيد التبادل ($C_6H_5COCH_3$)! فما حالة أطراف المتماكبات الأروماتية الثلاثة الأخرى (ثنائية التبادل) لذات الصيغة نفسها C_8H_8O ، أورثو وميتا وبارا ميتيل البنزألدهيد ($o,m,p-C_6H_4(CH_3)CHO$)؟ وما حالة المركبات الأروماتية ثلاثية التبادل؟ وهل يمكن تناول التحليل البنوي بمطيافية الكتلة لمركبات جديدة منها (لم يسبق أن عرفت بعد!) قبل التمكن من معرفة أسباب هذه الاختلافات؟

4-2-2-3- يكفي المحلل الملم بمفاهيم الكيمياء العضوية وأسسها أن يتنبأ من الصيغة الجزيئية C_8H_8O وجود عدم إشباع من النمط الأروماتي، نظراً إلى تساوي عدد ذرات الكربون وعدد ذرات الهيدروجين، ومن المنطقي أن يفترض تشكل الشظية C_6H_5 ($m/e=77$) ليبقى من الصيغة C_2H_3O التي يمكن أن تولف نظرياً ايترأ أو غولاً أو ألدهيداً أو كيتوناً. وتسمح النسبة العالية للوفرة C_6H_5 ($m/e=77$) بتثبيت احتمالها (لمركب أحادي التبادل) في حين تنفي النسبة المنخفضة هذا الاحتمال وتزيد وجود احتمال لمركب أروماتي ثنائي التبادل [52,51,16,3,2].

4-3- أطراف المركبات الخمسة بحسب GC MS لهذا العمل مقارنة بأطيافها في

مكتبة Nist:

يلاحظ بالمقارنة الكيفية الأولى لشكل كل طيف من المركبات الخمسة (الأشكال 5،7،9،11،13) المسجل كل منها بجهاز GC MS، مع الطيف الموافق للمركب نفسه المسجل بالمراجع [Nist 2008] وباستعمال طاقة التأين نفسها (70 إلكترون فولط)، أنهما غير متطابقين (الأشكال 6،8،10،12،14 على التوالي). تلتقي هذه النتيجة مع تلك الملاحظة بالنسبة إلى مركب الأستوفينون [51,47,46,6].

4-4- مقارنة المعطيات الرقمية لأطياف المركبات الخمسة:

4-4-1- تتضح فروقات طيفي كل مركب بصورة فضلى وبلغة الأرقام بمقارنة المعطيات الرقمية لكل مجموعة طيفين من الأطياف (الأشكال 5-14) المبينة على التالي في الجداول (2،3،4،5،6).

4-4-2- يتبين من مقارنة المعطيات الرقمية لكل طيف مع قرينه (5 مع 6 و 7 مع 8 و 9 مع 10 و 11 مع 12 و 13 مع 14) اختلافاً في عدد قمم الشظايا وفي وقاتها أيضاً، وأحياناً في مواقع عدد منها على سلم m/e .

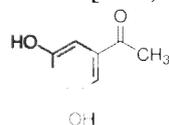
4-4-3- يقارن الجدول (2) معطيات طيف (GC MS) لمركب 5٠3- ثنائي هيدروكسي الأسيتوفينون (MW-152) مع معطيات طيف [Nist,2008]، ويستنتج من مقارنة هذه المعطيات الرقمية للطيفين ما يأتي:

- شظية القمة الأساس $M^+(137)$ ووفرته (100%) ليست في الطيفين الأيون الجزيئي $P^+(152)$. ويبدو أنها الناتجة عن رحيل الكتلة 15 من الأيون الجزيئي (CH_3) :
 $137 = 152 - 15$.

-تقترب فقط، وإلى حد ما، قيمة وفرة شظية القمة 138 في الطيفين (7.8% و7.9%). ويبدو أنها الناتجة عن رحيل الكتلة 15 من الأيون الجزيئي 153 الذي أسهمت فيه النظائر الأثقل $(P+1)^+(153)$: $138 = 153 - 15$.

- فيما عدا وفرة قمة الشظية 137، تتباين كثيراً وفرات باقي قمم الشظايا (في الطيفين) ولاسيما وفرة الأيون الجزيئي (74.9% و99.7%). ويرجح هذا التباين بين - 0.1 و 24.8 (وفرة الأيون الجزيئي).

الجدول (2) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 5٠3- ثنائي هيدروكسي الأسيتوفينون بمعطيات طيف [Nist,2008]

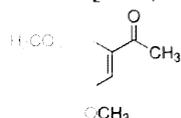


قيمة فروقات وفرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF: C ₈ H ₈ O ₃
	152	152	الأيون الجزيئي
	137	137	القمة الأساس
-24,8	99.7%	74.9%	وفرة الأيون الجزيئي (M^+)
12	58	70	عدد الشظايا
0	99.9%	99.9%	وفرة الشظية $M - 15 = 137$
-0.1	7.9%	7.8%	وفرة الشظية $M(153) - 15 = 138$
+1.3	0.9%	2.2%	وفرة الشظية $M - 29 = 123$
+5.8	46.8%	52.6%	وفرة الشظية $M - 43 = 109$
+6.1	6.7%	22.8%	وفرة الشظية $M - 71 = 81$
+16.9	9.1%	26.0%	وفرة الشظية $M - 83 = 69$
+3.7	1.0%	4.7%	وفرة الشظية $M - 97 = 55$
+11.4	2.7%	14.1%	وفرة الشظية $M - 99 = 53$
+16.2	11.3%	27.5%	وفرة الشظية $M - 109 = 43$
+5.3	1.4%	7.0%	وفرة الشظية $M - 113 = 39$

4-4-4- يبين الجدول (3) معطيات طيف (GC MS) لمركب 5،3- ثنائي ميتوكسي الأسيٲوفينون مع معطيات طيف Nist [Nist,2008]، ويستنتج من مقارنة هذه المعطيات الرقمية للطيفين ما يأتي:

- شظية القمة الأساس $M^+(165)$ ووفرتها (100%)، ليست في الطيفين الأيون الجزيئي $P^+(180)$. ويبدو أنها الناتجة عن رحيل الكتلة 15 من الأيون الجزيئي (CH_3) .
- تتطابق وفرة قمة الشظية 43 في الطيفين (19.7%). ويبدو أنها الشظية الناتجة عن رحيل الكتلة $(C_2H_3O=COCH_3)43$ عن الأيون الجزيئي $P^+(180)$.
- تتباين رقمياً و فرات باقي القمم (في الطيفين) ويراوح هذا التباين بين صفر و 4.2% (وفرة الأيون الجزيئي).

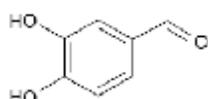
الجدول (3) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 5،3- ثنائي ميتوكسي الأسيٲوفينون بمعطيات طيف Nist [Nist,2008]



قيمة فروقات و فرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF:C ₁₀ H ₁₂ O ₃
	180	180	الأيون الجزيئي
	165	165	القمة الأساس
+4.2	64.2%	68.4%	وفرة الأيون الجزيئي (M^+)
	83	آخر نسخة 102(96)83	عدد الشظايا
0	99.9%	99.9%	وفرة الشظية $M - 15 = 165$
+0.1	0.4%	0.5%	وفرة الشظية $M - 30 = 150$
-3.9	40.5%	36.6%(36.5)	وفرة الشظية $M - 43 = 137$
+3.2	33.4%	36.6%(37.7)	وفرة الشظية $M - 58 = 122$
+1.6	15.1%	16.7%(17.5)	وفرة الشظية $M - 73 = 107$
+0.4	5.7%	6.1%(6.4)	وفرة الشظية $M - 88 = 92$
- 2.4	19.2%	16.8%(17.6)	وفرة الشظية $M - 103 = 77$
+ 0.8	14.4%	15.2%(16.3)	وفرة الشظية $M - 117 = 63$
0	19.7%	19.7%(21.8)	وفرة الشظية $M - 137 = 43$
+0.3	3.4%	3.7%	وفرة الشظية $M - 141 = 39$

4-4-4-5- يبين الجدول (4) معطيات طيف (GC MS) لمركب 4،3- ثنائي هيدروكسي البنزالدهيد مع معطيات طيف Nist [Nist,2008]. ويستنتج من مقارنة المعطيات الرقمية للطيفين ما يأتي:

- شظية القمة الأساس M^+ (137) ووفرتهها (100%)، ليست في الطيفين الأيون الجزيئي P^+ (138). ويبدو أنها الناتجة عن رحيل الكتلة 1 من الأيون الجزيئي (هيدروجين الألدheid، وتشكل صيغة مستقرة بالطنين).
 - لا تتطابق وفرات جميع وفرات قمم الشظايا ولاسيما وفرة قمة الأيون الجزيئي (85.8% و95.5%) وكذلك وفرة قمة الشظية 44 (49.4% و0.2%). ويرأوح تباين وفرات الشظايا بين - 9.78% (وفرة الأيون الجزيئي) و+49.2 (وفرة قمة الشظية 44).
 - لا توجد في الطيفين الشظية 120 أو 119، المتوقع تشكلها من رحيل ماء من الأيون الجزيئي أو الشظية الأساس على التوالي.
 - يلاحظ أن ثلاث شظايا في طيف Nist (121 و111 و92 و69) غير موجودة في طيف البحث الحالي. ولا يوجد شظايا غير موجودة في طيف البحث الحالي وموجودة في طيف Nist.
- الجدول (4) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 3،4-ثنائي هيدروكسي البنزالدهيد بمعطيات طيف Nist [Nist,2008].



قيمة فروقات وفرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF: C ₇ H ₆ O ₃
	138	138	الأيون الجزيئي
	137	137	القمة الأساس
-9.7	95.5%	85.8%	وفرة الأيون الجزيئي (M^+)
30	63	33	عدد الشظايا
	-	-	وفرة الشظية $M - 18 = 120$
-	0.2%	-	وفرة الشظية $M - 17 = 121$
-	0.4%	-	وفرة الشظية $M - 27 = 111$
-1.6	6.7%	5.1%	وفرة الشظية $M - 28 = 110$
-6.0	40.5%	34.5%	وفرة الشظية $M - 29 = 109$
-	1.6%	-	وفرة الشظية $M - 46 = 92$
+2.0	20.8%	22.8%	وفرة الشظية $M - 57 = 81$
-	0.7%	-	وفرة الشظية $M - 69 = 69$
+2.0	12.6% (?)	14.6%	وفرة الشظية $M - 75 = 63$
+7.5	10.7%	18.2%	وفرة الشظية $M - 85 = 53$
+0.8	0.3%	3.8%	وفرة الشظية $M - 92 = 46$
+49.2	0.2%	49.4%	وفرة الشظية $M - 94 = 44$

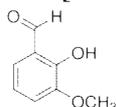
4-4-6- يتضمن الجدول (5) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 2- هيدروكسي-3- ميتوكسي البنزالدهيد بمعطيات طيف [Nist,2008]، ويستنتج من مقارنة المعطيات الرقمية للطيفين ما يأتي:

- القيمة الأساس M^+ (44) في طيف هذا البحث والأيون الجزيئي (152) في طيف Nist ووفرتهما (100%).

- لا تتطابق و فرات قمم الشظايا جميعها ولاسيما الأيون الجزيئي (85.8% و 95.5%) وكذلك وفرة قمة الشظية 44 (49.4% و 0.2%). ويراجح هذا التباين بين - 10.4 (وفرة الأيون الجزيئي) و 19.4 (وفرة الشظيتين 109 و 43).

- يلاحظ أربع قمم لشظايا في طيف Nist (137 و 138 و 123 و 69) غير موجودة في طيف البحث الحالي. ولا توجد شظايا غير موجودة في طيف البحث الحالي وموجودة في طيف Nist.

الجدول (5) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 2- هيدروكسي-3- ميتوكسي البنزالدهيد بمعطيات طيف [Nist,2008]



قيمة فروقات و فرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF: C ₈ H ₈ O ₃
	152	152	الأيون الجزيئي
	152	44	القيمة الأساس
-10.4	99.9%	89.5%	وفرة الأيون الجزيئي (M^+)
-	92	28	عدد الشظايا
-	4.2%	-	وفرة الشظية $M - 15 = 137$
-	0.4%	-	وفرة الشظية $M - 16 = 138$
-	5.7%	-	وفرة الشظية $M - 29 = 123$
+19.4	12.1%	31.5%	وفرة الشظية $M - 43 = 109$
-2.6	27.8%	25.0%	وفرة الشظية $M - 71 = 81$
-	0.8%	-	وفرة الشظية $M - 83 = 69$
+2.8	24.2%	27.0%	وفرة الشظية $M - 99 = 53$
+6.2	12.6%	18.8%	وفرة الشظية $M - 97 = 55$
+19.4	1.6%	21.0%	وفرة الشظية $M - 109 = 43$
+4.8	10.6%	15.4%	وفرة الشظية $M - 113 = 39$

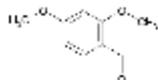
4-4-7- يقارن الجدول (6) معطيات طيف (GC MS) لمركب 2،4- ثنائي ميتوكسي البنزالدهيد بمعطيات طيف [Nist,2008]، ويستنتج من مقارنة المعطيات الرقمية للطيفين ما يأتي:

- القمة الأساس M^+ (44) في طيف هذا البحث والأيون الجزيئي (166) في طيف Nist، ووفرتها (100%).

- لا تتطابق وفرات الشظايا جميعها، ولاسيما وفرة الأيون الجزيئي (78.4% و 95.9%). ويرأوح هذا التباين بين - 21.5 (وفرة الأيون الجزيئي 166) و 1.9 (وفرة الشظية 39).

- هناك ثلاث قمم لشظايا موجودة في طيف Nist (133 و 90 و 76) وغير موجودة في طيف البحث الحالي. ولا توجد شظايا غير موجودة في طيف البحث الحالي وموجودة في طيف Nist.

الجدول (6) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 4،2- ثنائي ميتوكسي البنزألدهيد بمعطيات طيف Nist [Nist,2008]



قيمة فروقات وفرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF: C ₉ H ₁₀ O ₃
	166	166	الأيون الجزيئي
	166	44	القمة الأساس
-21.5	99.9%	78.4%	وفرة الأيون الجزيئي (M^+)
	111	42	عدد الشظايا
-4.6	25.8%	21.2%	وفرة الشظية $M - 18 = 148$
-	1.1%	-	وفرة الشظية $M - 33 = 133$
-8.0	29.0%	21.0%	وفرة الشظية $M - 44 = 122$
-6.7	26.2%	19.5%	وفرة الشظية $M - 59 = 107$
-	1.3%	-	وفرة الشظية $M - 76 = 90$
-4.5	25.0%	20.5%	وفرة الشظية $M - 89 = 77$
-	4.3%	-	وفرة الشظية $M - 90 = 76$
-1.2	36.9%	35.7%	وفرة الشظية $M - 103 = 63$
-0.9	16.5%	15.6%	وفرة الشظية $M - 115 = 51$
+1.9	10.1%	12.0%	وفرة الشظية $M - 127 = 39$

ملاحظة: يمكن بمقارنة الطيفين أيضاً على سبيل المثال لا الحصر، تعرّف علاقة الشظيتين 106 وكذلك علاقة الشظيتين 122 فضلاً عن الشظيتين 107 و 121 على التوالي.

4-5- مقارنة الأطياف ما بين المركبات الخمسة:

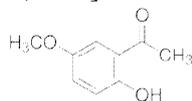
4-5-1- يلاحظ أن أطياف المركبات الأروماتية البنزونية الأوكسيجينية ثلاثية التبادل الخمسة، مختلفة عن بعضها سواء كانت مستقاة من Nist أو مسجلة باستعمال GC MS لهذا البحث.

4-5-2- تنتمي ثلاثة مركبات من المركبات الخمسة إلى البنز ألدهيد. ويلاحظ أن اختلاف وفرة الأيون الجزيئي في طيف GC MS لهذا البحث عن طيف Nist تكون كما يأتي -9.7 (ثنائي هيدروكسي). -10.4 (هيدروكس ميتوكسي). -21.5 (ثنائي ميتوكسي). يمكن لدراسة المتماكبات الموضعية الأخرى أن تبين هل كان سبب هذا الاختلاف يحصل عندما تحل زمرة ميتوكسي محل زمرة هيدروكسي؟.

4-5-3- ينتمي مركبان من المركبات الخمسة إلى الأستوفينون. ويلاحظ أن اختلاف وفرة الأيون الجزيئي في طيف GC MS لهذا البحث عن طيف Nist تزداد كما يأتي +4.2 (ثنائي ميتوكسي). +24 و8 (ثنائي هيدروكسي). يمكن لدراسة المتماكبات الموضعية الأخرى أن تبين هل كان سبب هذا الاختلاف ينتج عندما تحل زمرة هيدروكسي محل زمرة ميتوكسي.

4-5-4- سجل طيف GC MS لمركب سادس، 2-هيدروكسي-5-ميتوكسي الأستوفينون، وقورن طيفه بطيف Nist (الشكلان 15 و16) و(الجدول 7) لوحظ أن الاختلاف بينهما +0.9% قليل في وفرة الأيون الجزيئي (166). وأن الشظايا جميعها موجودة في الطيفين، والاختلاف بين وقرات قممها قليل أيضا ويرأوح بين 0.1% و5.3% فقط.

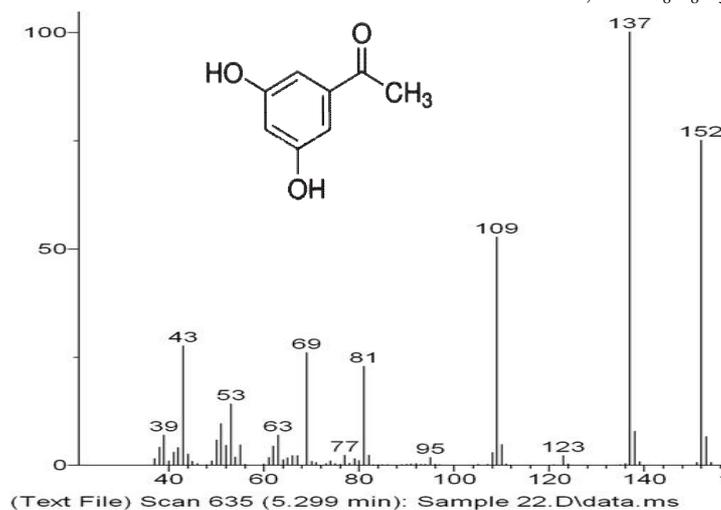
الجدول (7) مقارنة معطيات طيف (GC MS) لمركب 2- هيدروكسي-5- ميتوكسي الأستوفينون بمعطيات طيف Nist [Nist,2008]



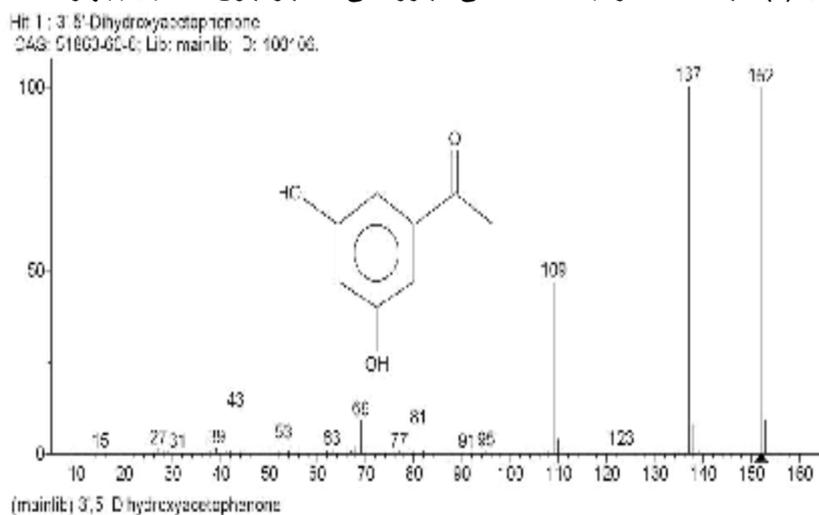
قيمة فروقات وقرات القمم	قيم Nist [Nist,2008]	القيم التجريبية (هذا البحث)	MF: C ₉ H ₁₀ O ₃
	166	166	الأيون الجزيئي
	151	151	القمة الأساس
+0.9	73.0%	73.9%	وفرة الأيون الجزيئي (M ⁺)
	98	81	عدد الشظايا
-0.1	4.3%	4.2%	وفرة الشظية M - 18 = 148
+0.3	10.6%	10.9%	وفرة الشظية M - 33 = 133
+0.3	10.3%	10.6%	وفرة الشظية M - 43 = 123
+0.5	10.8%	11.3%	وفرة الشظية M - 58 = 108
+1.2	14.6%	15.8%	وفرة الشظية M - 71 = 95
+1.4	10.2%	11.6%	وفرة الشظية M - 89 = 77
+1.3	5.4%	6.7%	وفرة الشظية M - 101 = 65
+3.1	11.4%	14.5%	وفرة الشظية M - 113 = 53
+5.3	20.7%	26.0%	وفرة الشظية M - 123 = 43
+1.5	5.1%	6.8%	وفرة الشظية M - 127 = 39

4-5-5- بيبدو أن الاختلافات الكثيرة بين طيفي المركبات الخمسة تلاحظ في حالة الوظيفة الألدهيدية.

3',5'-Dihydroxyacetophenone,
MW: 152, MF: C₈H₈O₃, E: 70eV



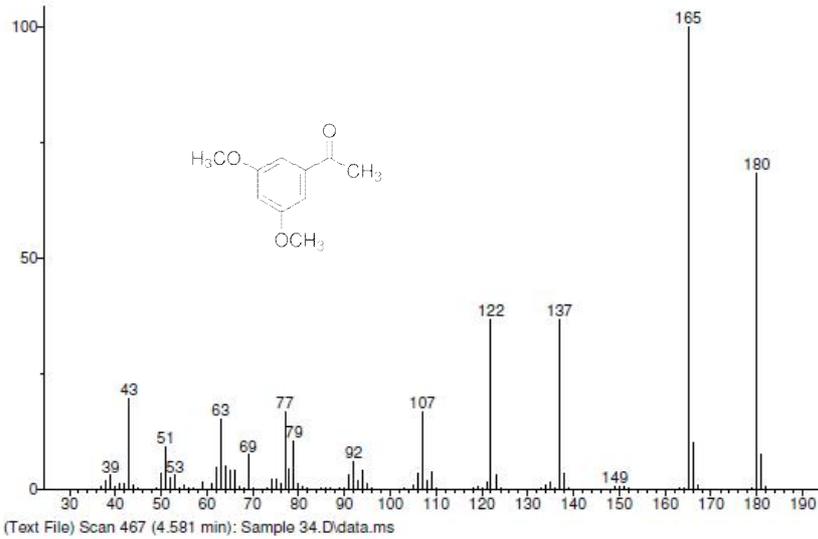
الشكل (5) طيف MS لمركب 5,3- ثنائي هيدروكسي الأسيٲوفينون المسجل بجهاز GC MS



الشكل (6) طيف MS لمركب 5,3- ثنائي هيدروكسي الأسيٲوفينون [Nist 2008].

3,5-Dimethoxyacetophenone

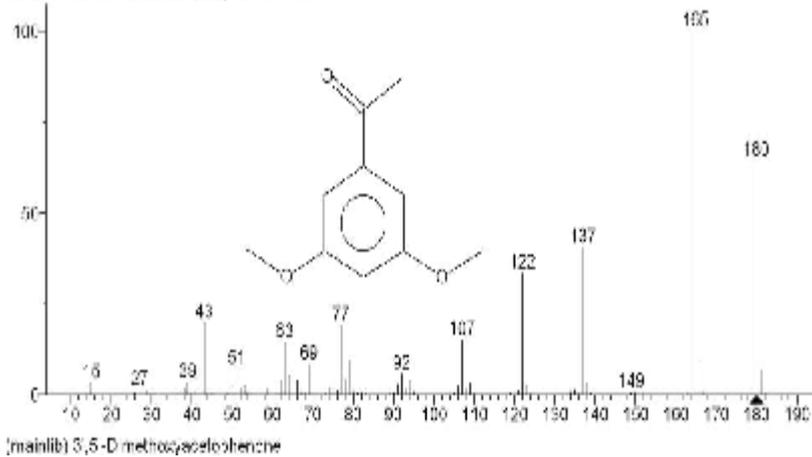
MW: 180, MF: C₁₀H₁₂O₃ E: 70eV.



الشكل (7) طيف MS لمركب 3،5-ثنائي ميتوكسي الأسيتوفينون المسجل بجهاز GC MS

Hit 1: 3,5-Dimethoxyacetophenone

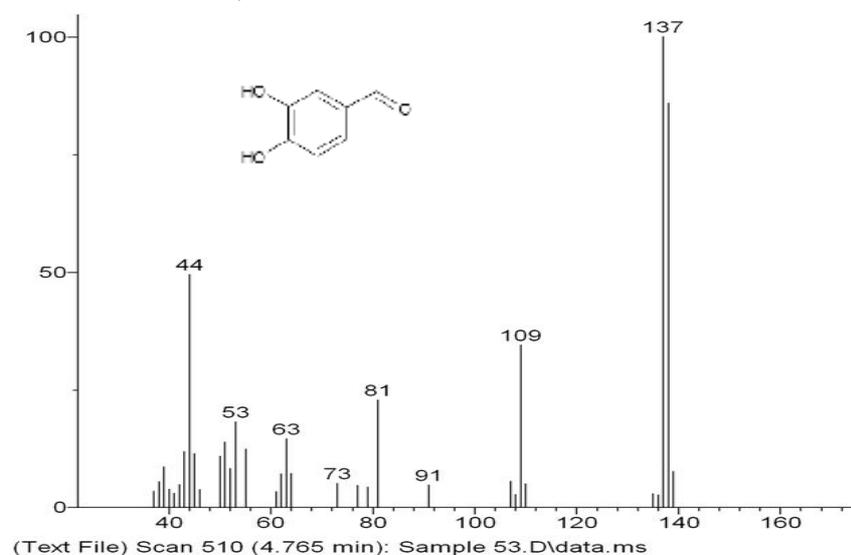
CAS: 39151-18-4; Lib: mainlib; ID: 123134



الشكل (8) طيف MS لمركب 3،5-ثنائي ميتوكسي الأسيتوفينون [Nist 2008].

3,4-Dihydroxybenzaldehyde .

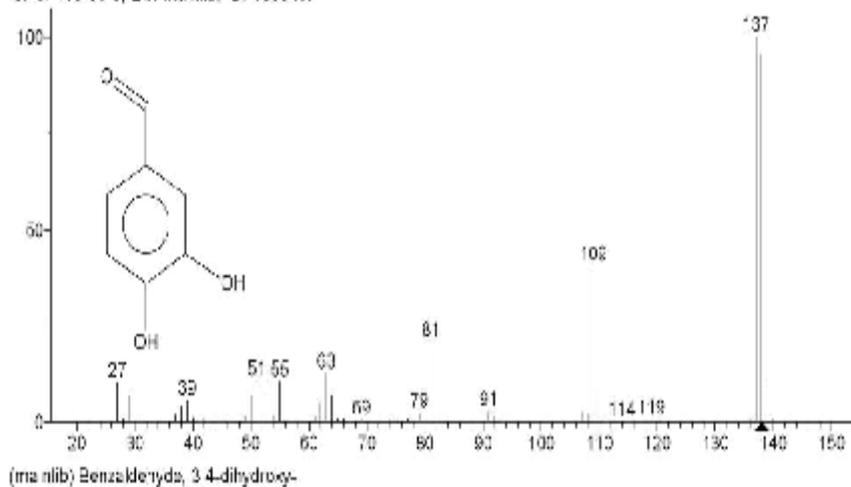
MW: 138., MF: C₇H₆O₃, E:70eV.



الشكل (9) طيف MS لمركب 4:3- ثنائي هيدروكسي البنز ألدهيد المسجل بجهاز GC MS

Hit 1: Benzaldehyde, 3,4-dihydroxy-

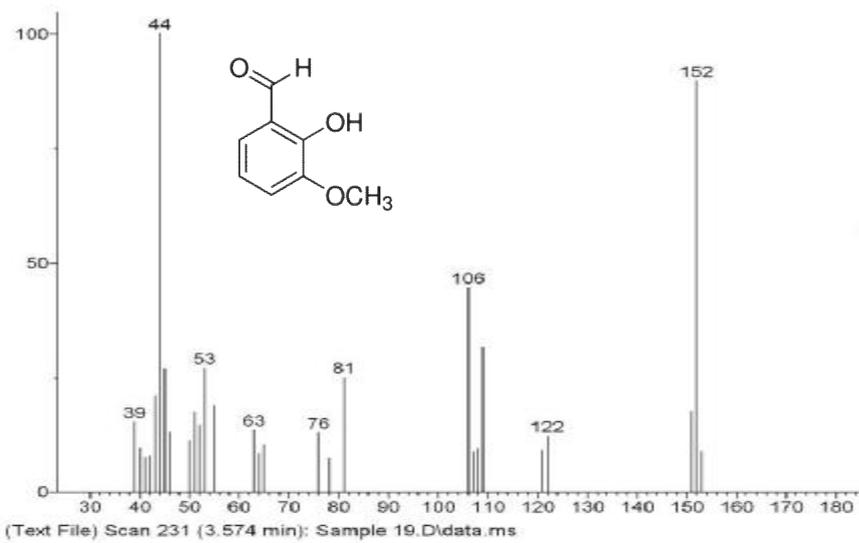
CAS: 139-85-5; Lib: mslib; D: 150043.



الشكل (10) طيف MS لمركب 4:3- ثنائي هيدروكسي البنز ألدهيد [Nist, 2008].

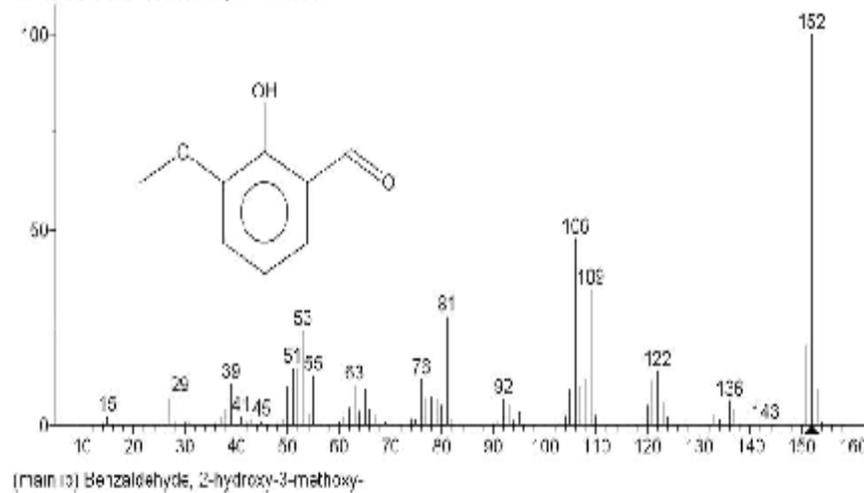
2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

MW: 152, MF: C₈H₈O₃, E: 70eV



الشكل (11) طيف MS لمركب 2-هيدروكسي-3-ميثوكسي البنز ألدهيد المسجل بجهاز GC MS

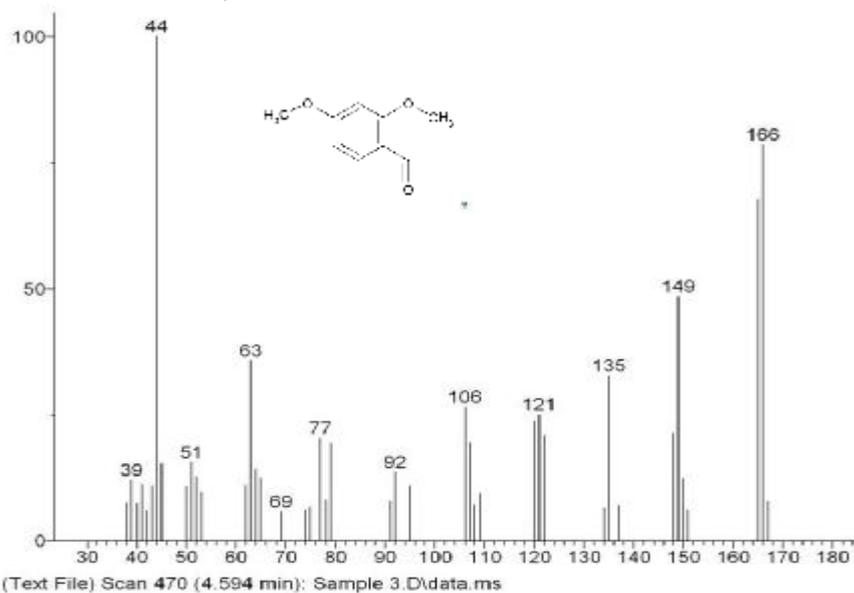
Hit 1: Benzaldehyde, 2-hydroxy-3-methoxy-
CAS: 148-63-8; Lib: mslib; ID: 113263



الشكل (12) طيف MS لمركب 2-هيدروكسي-3-ميثوكسي البنز ألدهيد [Nist,2008]

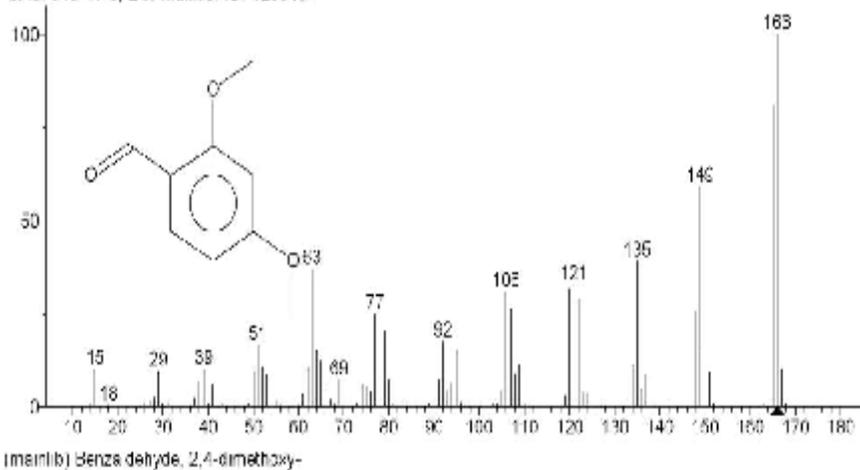
2,4-Dimethoxybenzaldehyde.

MW: 166, MF: C₉H₁₀O₃, E: 70eV.



الشكل (13) طيف MS لمركب 4,2- ثنائي ميتوكسي البنز ألدهيد المسجل بجهاز GC MS

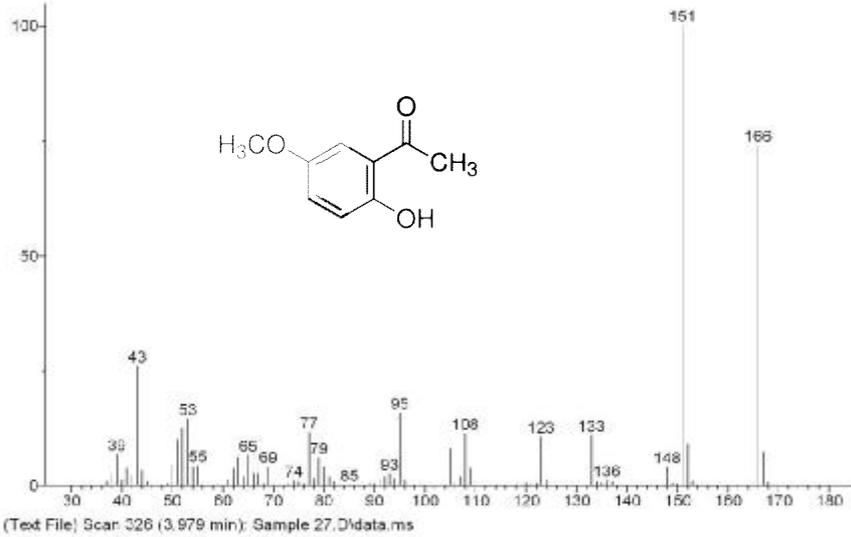
Hit 1: Benzaldehyde, 2,4-dimethoxy-
CAS: 613-45-6; Lib: mainlib; ID: 123848



الشكل (14) طيف MS لمركب 4,2- ثنائي ميتوكسي البنز ألدهيد [Nist,2008]

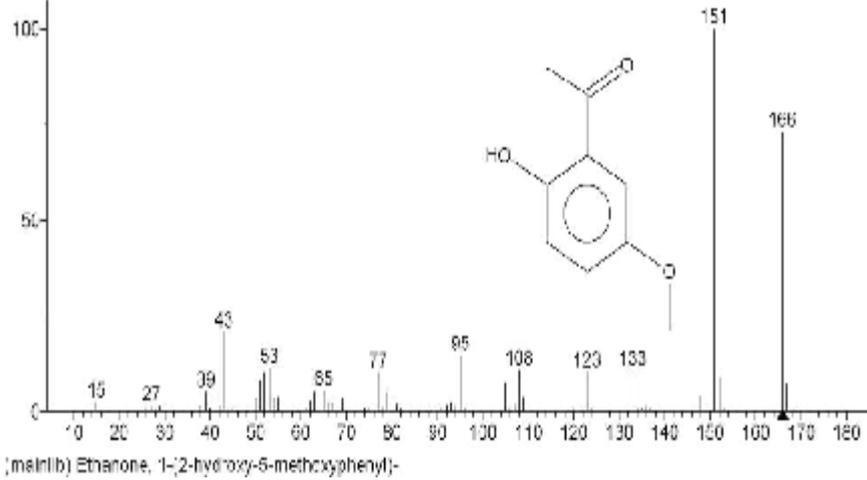
2-Hydroxy-5-methoxy-acetophenone

MW: 166, MF: C₉H₁₀O₃, E: 70eV



الشكل (15) طيف MS لمركب 2-هيدروكسي-5-ميثوكسي الأسيتوفينون المسجل بجهاز GC MS

Hil 1: Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-
CAS: 706-18-7; Lit: mainlib ID: 112900.



الشكل (16) طيف MS لمركب 2-هيدروكسي-5-ميثوكسي الأسيتوفينون [Nist,2008].

خامساً - الخاتمة والتوصيات

- تشير المتابعات العلمية المحلية، أن عدداً من المركبات العضوية الأروماتية، تستورد كمواد أولية مستقلة أو تكون داخلة في تركيب بعض المنتجات الكيميائية التي تباع في السوق المحلية [52,51]. ولهذا فإن دراسة المركبات العضوية الأروماتية التي تدخل في الصناعات المحلية تعدّ من متطلبات رفد التنمية الوطنية ودعم الاقتصاد الوطني، وتلبي معايير الاعتماد على الذات، وإيجاد البدائل المحلية [52,51]، ورفع قيمة المركبات ذات القيمة الاقتصادية في سورية وموادها. وتحسين القيمة الاقتصادية للمركبات الطبيعية ومركباتها وجودتها في الصناعات السورية، ولاسيما إن أمكن استردادها بالتدوير الكيميائي لعدد من المخلفات [52,51].
- يرتبط العمل الحالي بأحد المجالات المعاصرة لاستعمال طرائق المطيافيات العضوية، ولاسيما مجال التحليل البنوي العضوي لتحديد بنى المركبات العضوية وتشخيصها. ويسهم من خلال تطوير جهاز GC MS المتوافر محلياً في أحد مؤشرات التنمية الوطنية بإيجاد البدائل المحلية [52].
- من أكثر التحديات التي تواجه الباحث الكيميائي العضوي، موضوع تحديد بنية مركب نتج عن تفاعل كيميائي أم عن استخلاص منتج طبيعي. تستوجب إجراءات المطابقة في عمليات التشخيص بين طيف كتلة مركب معلوم، وطيف آخر لمركب مجهول الهوية، التدقيق في شروط تسجيل كل طيف، وبيان الأسباب الموجبة لاختلافهما وتفسيراً لا يقبل الشك [2,3,6,43,51,52].
- إن طيف الكتلة الناتج عن مسح الوفرة النسبية للأيونات بحسب نسبة كتلتها إلى شحنتها، وتسجيله بيانياً أم رقمياً ليس من مهام الكيميائي الذي يقع على عاتقه مهمة تفسير الطيف وقراءة مغزى شظاياه. ويتطلب منه مراعاة المتطلبات العلمية والفنية والتقنية، وأن يكون متخصصاً بالتحليل البنوي العضوي (لأطياف MS) أو الاستفادة من متخصص في هذا المجال، وتكون خلفيته العلمية واسعة الأفق. ويلم جيداً بمنطق التحليل البنوي العضوي [52,51]. وأن يكون لديه في هذه الحالة مركب مرجعي للمقارنة. ولا يجوز أن يكتفي فقط بإجراء واحد دون سواه، والانتباه عموماً إلى الحصيلة المبرمجة المخزنة المسجلة على أجهزة أخرى وشروطها [52,51]. وأن يلم خاصة بالأسس الرئيسة للكيمياء عامة وللكيمياء العضوية بصورة خاصة، وفهم عمليات التأين (التشرد) جميعها المتوقع حدوثها في غرفة التأين (التشرد).
- من متطلبات التحليل الأمثل لأطياف الكتلة، التعمق في تكنولوجيا أجهزة مطياف الكتلة، وفهم تاريخ وتطور تقاناتها، وأنماط مقاييسها وعلاقتها بالتطبيقات المختلفة، وفي

متطلبات القياس، وشروطه وفي ذلك فائدة لطلاب الدراسات العليا والباحثين الشبان في مجال البحث العلمي الكيميائي.

- لا تشير الصيغة الجزيئية للمركبات العضوية إلا إلى العناصر الداخلة في صيغة المركب ونسبها بالنسبة إلى بعضها. وهي لا تفيد على الإطلاق في معرفة الخواص المميزة للمركب العضوي، كما لا تفيد قطعاً في إعطاء فكرة عن تحضيره واصطناعه [52,51]. ولكل صيغة جزيئية من صيغ المركبات الخمسة الواردة في هذه الدراسة تماكبات موضعية عدة. يتطلب تحليل طيف MS لتشخيص تماكب من تماكباتها المتعددة جهوداً أكبر يمكن تناولها في ورقة مستقلة أخرى. علماً بأن تحليل طيف كتلة مركب مجهول لم يسبق معرفة بنيته يستوجب إجراءات أخرى وجهوداً أدق وأوسع وأشمل، واستعمال طرائق التحليل البنوي المعتمدة.

المراجع References

- [1] نديم مهنا وثناء الحداد وآخرون (2010). دراسة بنى المركبات الكيميائية العضوية الحلقية العطرية المتجانسة ذات الأهمية الاقتصادية، واصطناعها ومصادرها المحلية. بحث علمي قيد الإنجاز. مجلس البحث العلمي والدراسات العليا بجامعة دمشق، 2014 تاريخ 2010/6/27.
- [2] J. H., Beynon, 1960. Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry, Elsevier.
- [3] M. St.C. Flett, 1962. Physical aids to the Organic Chemist, Elsevier. Amsterdam.
- [4] James cason, 1966. Principles of modern organic chemistry, Prentice-Hall, Inc. Enlewood cliffs, New Jersey.
- [5] J. R. Dyer, 1967. Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compound & Spectroscopie D'Absorption Appliquee Aux composes Organiques, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J., & Dunod.
- [6] R. M. Silverstein and G. C. Bassler, John, 1968. Spectroscopic Identification Of Organic Compounds (Identification Spectroscopique des Composes Organiques), Wiley and Sons, Inc., & Masson et Cie Gauthier- Villards.
- [7] Gerard Teller, 1973. Problemes poses par le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse a` un spectrometre de masse, spectra 2000, No. 5.
- [8] Richard S. Monson, 1974. Fundamentals of Organic Chemistry, John C. Shelton, McGraw-Hill, Inc, New York .
- [9] Robert Neilson Body, 1974. Organic Chemistry, Robert Thornton Morrison, Allyn and bacon, Inc., Third edition, Boston.
- [10] Norman L. Allinger, Michael P. Cava, Don C. De Jongh, Carl R. Johnson, Norman A. Lebel, Calvin L. Stevens, 1975. Chime Organique, Group McGraw-Hill, first edition, paris, Translated by Brini M., et al.,
- [11] B. F. Maume, 1977. Spectroetrie de masse couplee a la chromatographie, en phase gazeuse, compte-rendu des 4 Journees d'Information de Dijon.
- [12] N. L. Allinger etal, 1978. Organic Chemistry, Worth Pub.,INC. 2^{ed}, New York, USA.
- [13] R. PETIT, 1983. Progress recents de la spectrometrie de masse (SM) et des couplages chromatographiques spectrometrie de masse CG/CL/SM), technologie appliquee, Spectra, No86, V. 11.
- [14] T.W. Graham Solomons, 1984. Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 3 ed., New York.
- [15] William Kemp, 1985. Qualitative Organic Analysis, A. Transl. Mouss, Ir.
- [16] D. Bianchi, J. P Joly, 1985. Utilization de la spectroscopie de masse comme methode d'analyse quantitative continue en catalyseheterogene, Recherche, Spectra 2000, No. 101, Vol. 13, PP. 19-22.
- http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/chlorpyrifos08.pdf
- [17] McMurry J., 1986. Fundamentals Of Organic Chemistry, Brouk/Cole Pub., Company, California.
- [18] Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay, JR. 1988. Chemistry the central Science, Prentice hall, Englewood cliffs, fourth edition, New Jersey.
- [19] John Mc Murry, 1988. Organic Chemistry, Brooks/cole pub.company, California.

- [20] Robert T. Morrison, Robert N. Boyd, 1992. Organic Chemistry, Prentice Hall Inc, 6th edition, Translated by Arab Center for Arabization, Translation, Authorship & Publication.
- [21] E.W. Schlag, Elsevier Science B.V., 1994. Time of flight mass spectrometry and its applications, The Netherland.
- [22] Robert C., 1997. Organic Chemistry A Brief course, Atkins.
- [23] Marye Anne Fox, James K., 1997. Whittsell, Organic chemistry, Jones and Bartlett publishers, Second Edition, Sudbury Massachusetts.
- [24] S.E. V. Bramer, 1997. An Introduction to Mass Spectrometry, Widener University D. of Chemistry.
- [25] Brent L. Iverson, Sheila A. Iverson, 1998. Organic Chemistry, William H. Brown, Saunders College publishing Harcourt brace college publishers, Second edition, USA.
- [26] Seyhan N. Ege, Roberta W. Kleinman, 1999. Organic Chemistry Structure and reactivity Peggy Zitek, Houghton Mifflin Company, Fourth edition, New York.
- [27] Fred Mellon, Ron Self & James R. Startin, 2000. Mass spectrometry of natural substances in food, The Royal Society of Chemistry, UK.
- [28] T.W. Graham Solomons, 2000. Organic Chemistry, Craig B. Fryhle, John Wiley & Sons, Inc, seventh edition, New York.
- [29] Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, 2001. Advanced Organic Chemistry Part B Reaction and Synthesis, Kluwer Academic / plenum publisher, fourth edition, USA.
- [30] Agilent Technologies, Manual Part Number, 2002. Fundamentals of Gas Chromatography G1176-90000, USA.
- [31] R. Kriwacki, N. Reisdorph, G. Siuzdak, 2004. Protein structure characterization with mass spectrometry, Spectroscopy 18, pp. 37-47.
- [32] B. Domon, R. Aebersold, 2006. Mass spectrometry and protein analysis, Science 312, pp. 212-217.
- [33] Agilent Technologies, 2006. GC/MS Fundamentals, Group/GC/MS Basics.
- [34] J. Throckleston, O. David Sparkman, 2007. Introduction to mass spectrometry instrumentation, applications and strategies for data interpretation, 4th edition, John Wiley & Sons, England.
- [35a] O.P. Haefliger, N. Jeckelmann, 2007. Direct Mass Spectrometric Analysis of Flavors and Fragrances in Real Applications Using DART, Rapid Commun. Mass Spectrom. Vol. 21, pp. 1361-1366.
- [35b] K. Chingin, G. Gamez, H. Chen, L. Zhu, R. Zenobi, 2008. Rapid Classification of Perfumes by Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry (EESI-MS), Rapid Commun. Mass Spectrom. Vol. 22, pp. 2009-2014.
- [36] R. Haddad, R.R. Catharino, L.A. Marques, M.N. Eberlin, 2008. Perfume Fingerprinting by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry: Nearly Instantaneous Typification and Counterfeit Detection, Rapid Commun. Mass Spectrom. Vol. 22, pp. 3662-3666.
- [37] B. Leader, Q. J. Baca, D.E. Golan, 2008. Protein therapeutics: A summary and pharmacological classification, Nat. Rev. Drug Discov. 7, PP21-39.
- [38] R.B. Cody, 2009. Observation of Molecular Ions and Analysis of Nonpolar Compounds with the Direct Analysis in RealTime Ion Source, Anal. Chem. Vol. 81, pp. 1101-1107.

- [39] Rolf Ekman, Jerzy Silberring, Ann M. Westman-Brinkmalm Agnieszka Kraj, 2009. Mass spectrometry instrumentation, interpretation and applications, John Wiley & Sons, USA.
- [40] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, James R. Vyvyan, 2009. Introduction to spectroscopy, Brooks/Cole, Cengage Learning, 2nd ed. <http://books.google.com/booksid=FkaNOdWk0FQC&printsec=frontcover&dq=mass+spectrometry+a+textbook+pdf&hl=en&sa=X&ei=1hT5UOy-EM6T0QWVYCoCQ&ved=0CFAQ6AEwBg#v=onepage&q&f=false> (1-2013)
- [41] Neil Leaver, 2011. A practical guide to implementing clinical mass spectrometry systems, International labmate limited, ILM.
- [42] O David Sparkman, Zeldia E Penton, Fulton G. Kiston, 2011. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide, 2nd ed., Elsevier Inc., UK
- [43] قدسي، يحيى. 1980-1975. التطبيقات الطيفية في الكيمياء العضوية، 1- استخدام الأطياف في تعيين بنية المركبات العضوية. منشورات مؤسسة الأمالي الجامعية، جامعة دمشق.
- [44] الراوي جاسم وزملاؤه، 1980. التشخيص النظامي للمركبات العضوية، و ت ع و ب ح، العراق.
- [45] حقي. وفاني، يحيى و صلاح، قدسي يحيى، 1981. المركبات العضوية المعقدة، جامعة دمشق، المطبعة الجديدة، مترجم.
- [46] حقي. وفاني، يحيى و صلاح، قدسي يحيى، 1982. الاصطناع والتطبيقات الطيفية في الكيمياء العضوية. جامعة دمشق.
- [47] قدسي، يحيى، سليمان محمد، يزبوز أكرم، 1983. الكيمياء العضوية-4. منشورات جامعة البعث، سورية.
- [48] شخاشيرو موفق، شيخ حسين عبد المجيد، قدسي يحيى، 2003. التحليل الآلي، جامعة دمشق.
- [49] قدسي يحيى 1987. مواضيع مختارة في الكيمياء العضوية والتطبيقات الطيفية، لمدرسي العلوم الفيزيائية والكيميائية في المرحلة الثانوية في وزارة التربية. منشورات مؤسسة الأمالي الجامعية، جامعة دمشق، وزارة التربية، الدورة التدريبية.
- [50] لقادري صالح، قنديل فاروق، سليمان محمد، ضبيط، أسامة، طعمه نبيل، قره بيت فرانسوا 2000. الكيمياء العضوية، منشورات المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف، دمشق، مترجم.
- [51] قدسي يحيى، حقي وفاني، 2008. المطيافية العضوية والاصطناع الكيماوي، الطبعة الأولى 1986 والطبعة السادسة، 2008. وطبعة أخرى قيد الإعداد. جامعة دمشق.
- [52] قدسي يحيى، 2008-2013. فلسفة الاصطناع العضوي، منهج وفلسفة العلوم الكيميائية، سنة أولى ماجستير.
- [53] حذفت بناء على توصية أحد الأساتذة المحكمين حاشية في نهاية هذه الفقرة كانت تتناول باختصار أنماط تقانات أجهزة MS المتوافرة محلياً ومكان وجودها. ونصح الأستاذ المحكم أن يخصص ورقة مستقلة مستقبلاً لتتناول تفاصيل أنماط MS وتقاناتها وتطبيقاتها وتأمل إنجاز ذلك في عمل آخر لأهميتها لطلاب الدراسات العليا والباحثين الشباب.