10

التشخيص العضوي
Organic Spectroscopy (Investigation)

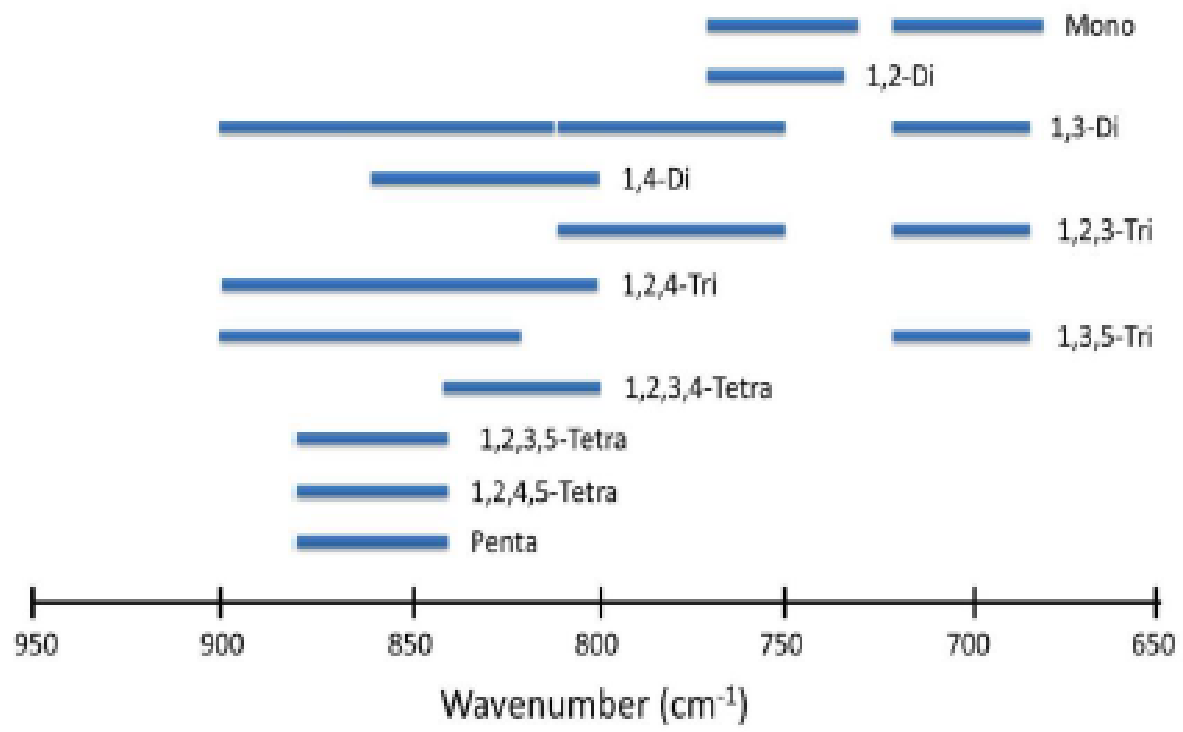
مطياف الأشعة تحت الحمراء
Infrared Spectrophotometer (IR)

أ.د. مهند موسى كريم الحجامي
تشخيص عضوي
المرحلة الرابعة - قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة بابل

Aromatic Compounds

المركبات الاروماتية

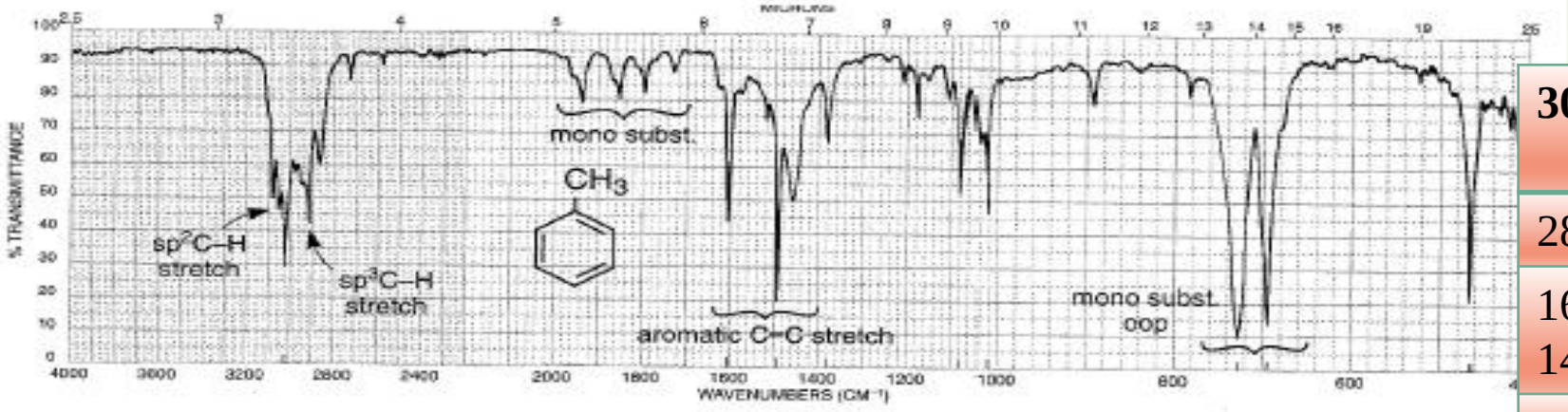
ترددات المط بالأشعة تحت الحمراء الموجودة في المنطقة 900-675 1-2 سم ، التي تنتجها أوضاع الانحناء خارج المستوى C-H، هي صفة عالية للمط للمركبات الاروماتية المعوضة

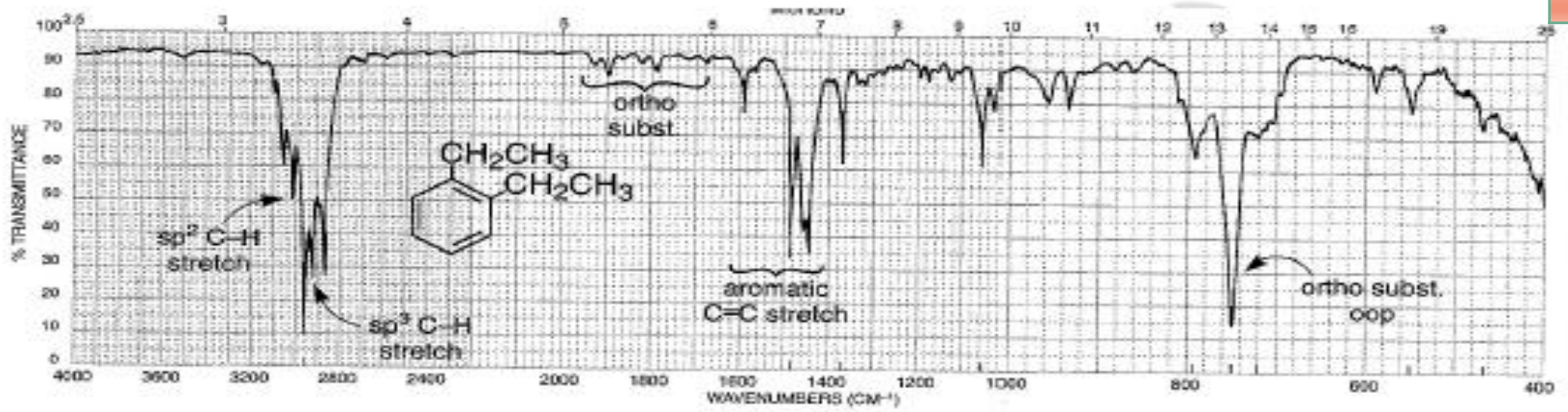


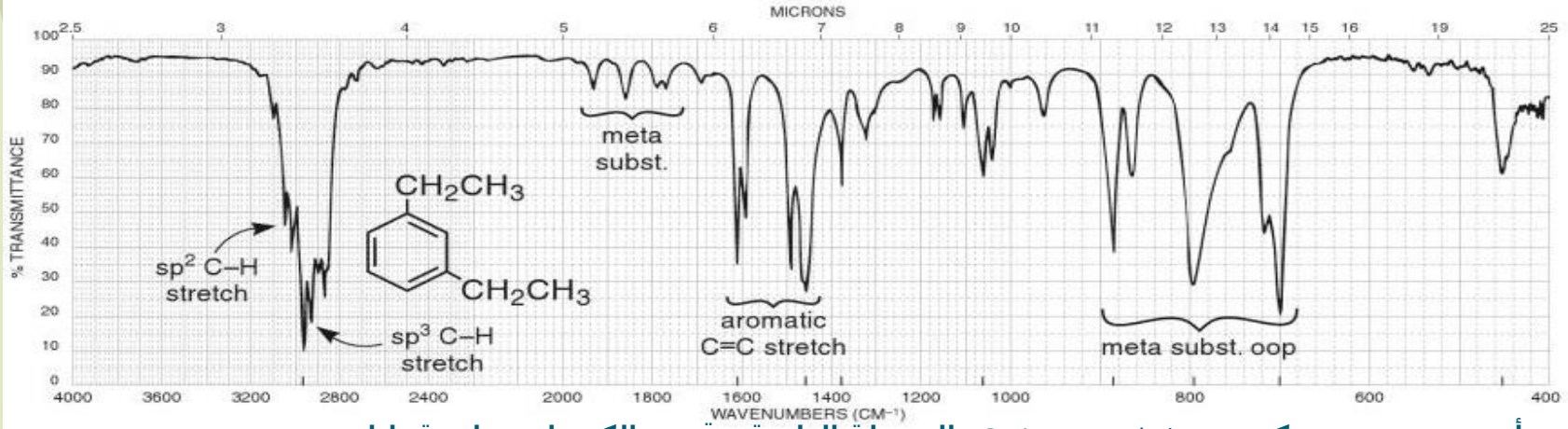
تردد مط (C – H =) للمركبات الاروماتية تلاحظ بين (3000 – 3100 Cm^{-1}) وهي أعلى تردد (عند موجي) مما في الالكانات وهذا دليل جيد في تشخيص الالكينات والمركبات الاروماتية أما المركبات التي لا تمتلك (C = C) فأنها تظهر في تردد اقل من (3000Cm^{-1}) . وكذلك تردد مط مجموعة (c=c) اروماتي بين (1400 – 1500 Cm^{-1}) (and 1585 – 1600 Cm^{-1}) . أما تردد انحناء ضمن المستوي (bend-in plan)عند (1000 – 1250 Cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (C – H) وهي قمة ضعيفة تلاحظ في اغلب المركبات الاروماتية والى جانب تردد مط (C – H) اروماتي والذي عند (> 3000 Cm^{-1})

The IR spectrum of aromatic compounds are shown below :

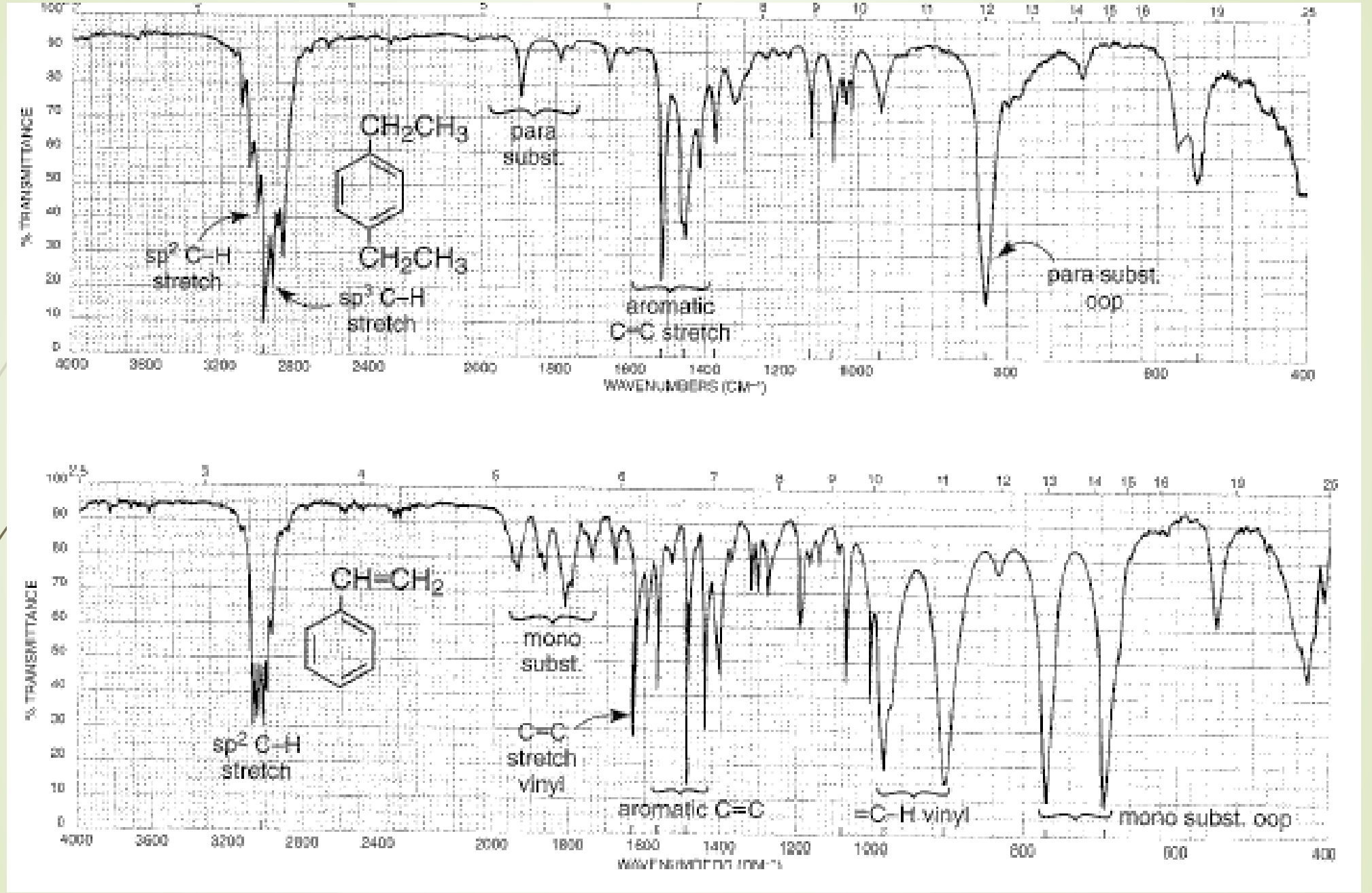
- C–H stretch from 3100-3000 Cm^{-1}
- overtones, weak, from 2000-1665 Cm^{-1}
- C=C stretch (in-ring) from 1600-1585 Cm^{-1}
- C=C stretch (in-ring) from 1500-1400 Cm^{-1}
- C–H "oop" from 900-675 Cm^{-1}



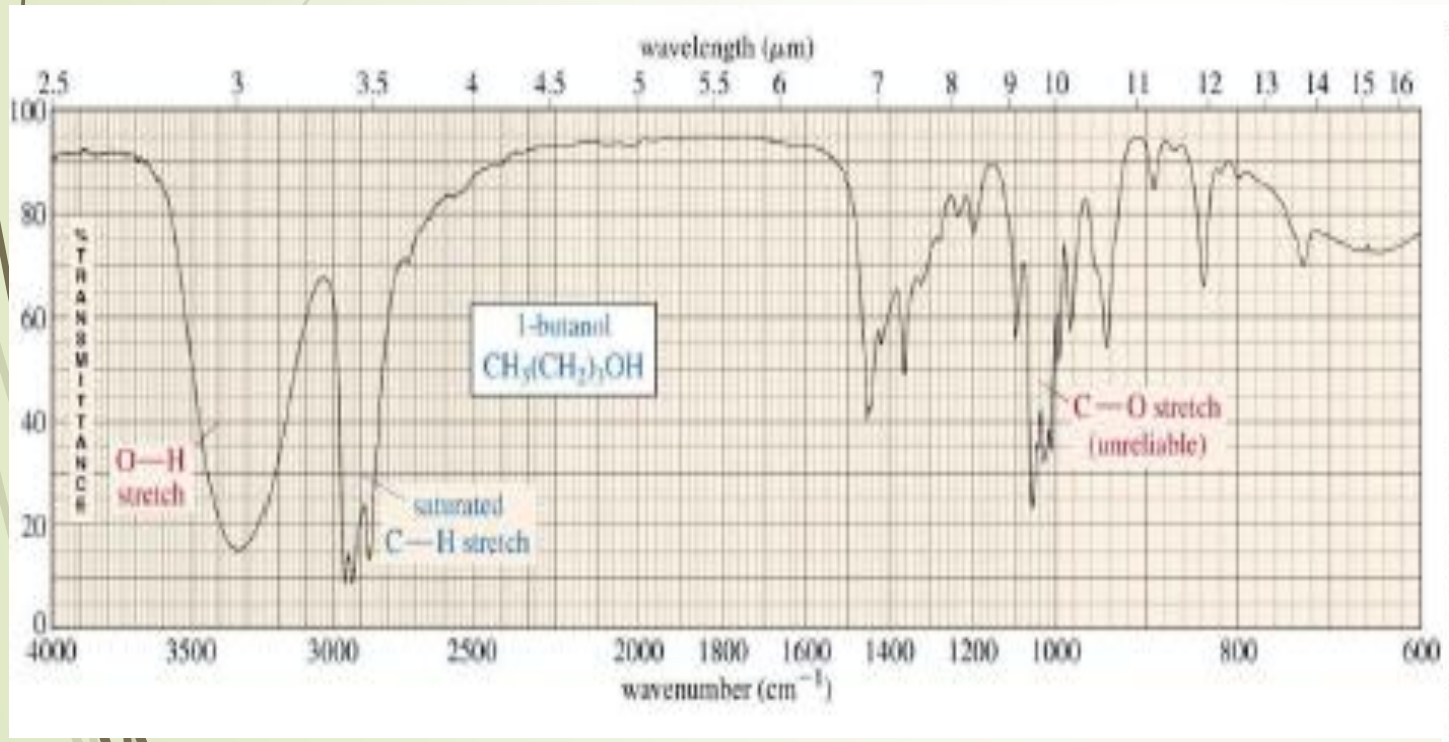




تمدد C-H الاروماتية امتصاص sp2	3010
تمدد CH3 المتماثل وغير المتماثل	2850
امتداد C = الاروماتية	1600-1475
نمط الاستبدال الأحادي	760-690


% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
CH2CH3
CH2CH3
para subst.
sp2 C–H stretch
sp3 C–H stretch
aromatic C=C stretch
para subst. oop
CH=CH2
mono subst.
C=C stretch vinyl
sp2 C–H stretch
aromatic C=C
=C–H vinyl
mono subst. oop

تنشا الحزم الخاصة الملحوظة في اطياف الكحولات والفينولات من مط C-Oومط O-H وتتاثر هذة الاهتزازات بالتاصر الهيدروجيني وذلك لازدواجها مع اهتزازات المجاميع المجاورة .تظهر اطياف الكحولات والفينولات في الحالة السائلة حزمة امتصاص عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني لمجموعة O-H وتمتص مجموعة الهيدروكسيل غير المتاصرة او الحرة للكحولات والفينولات بشدة في المنطقة cm-1(3650-3584) . وتلاحظ حزم الهيدروكسيل الحرة الحادة فقط في الطور البخاري وفي المحاليل المخففة جدا في المذيبات غير القطبية . وتزداد الاصرة الهيدروجينية البينية بازدياد تركيز المحلول وتبدا حزم اضافية بالظهور في ترددات اوطا 3550-3200 cm- 1 على حساب حزمة الهيدروكسيل الحرة .والجدول التالي يوضح اهتزازات المط لل C-O& O-Hللكحولات والفينولات

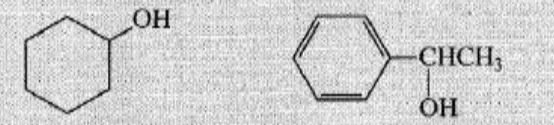


Compound	C—O Stretch (cm⁻¹)	O—H Stretch (cm⁻¹)
Phenols	1220	3610
3° Alcohols (saturated)	1150	3620
2° Alcohols (saturated)	1100	3630
1° Alcohols (saturated)	1050	3640

Decrease ↓ Increase ↓

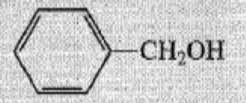
Unsaturation on adjacent carbons or a cyclic structure lowers the frequency of C—O absorption.

2° examples:



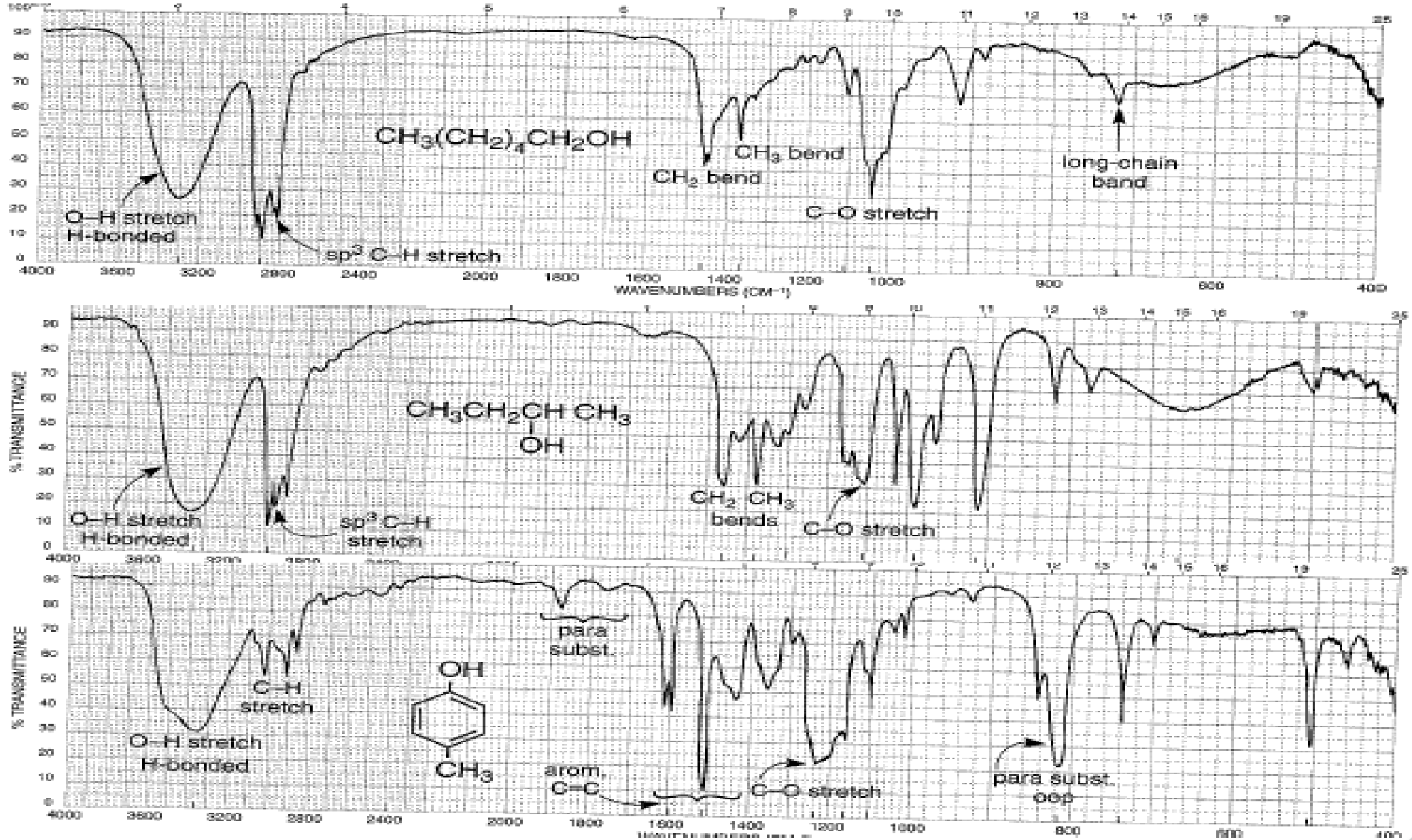
1100 → 1070 cm⁻¹ 1100 → 1070 cm⁻¹ 1100 → 1060 cm⁻¹

1° examples:

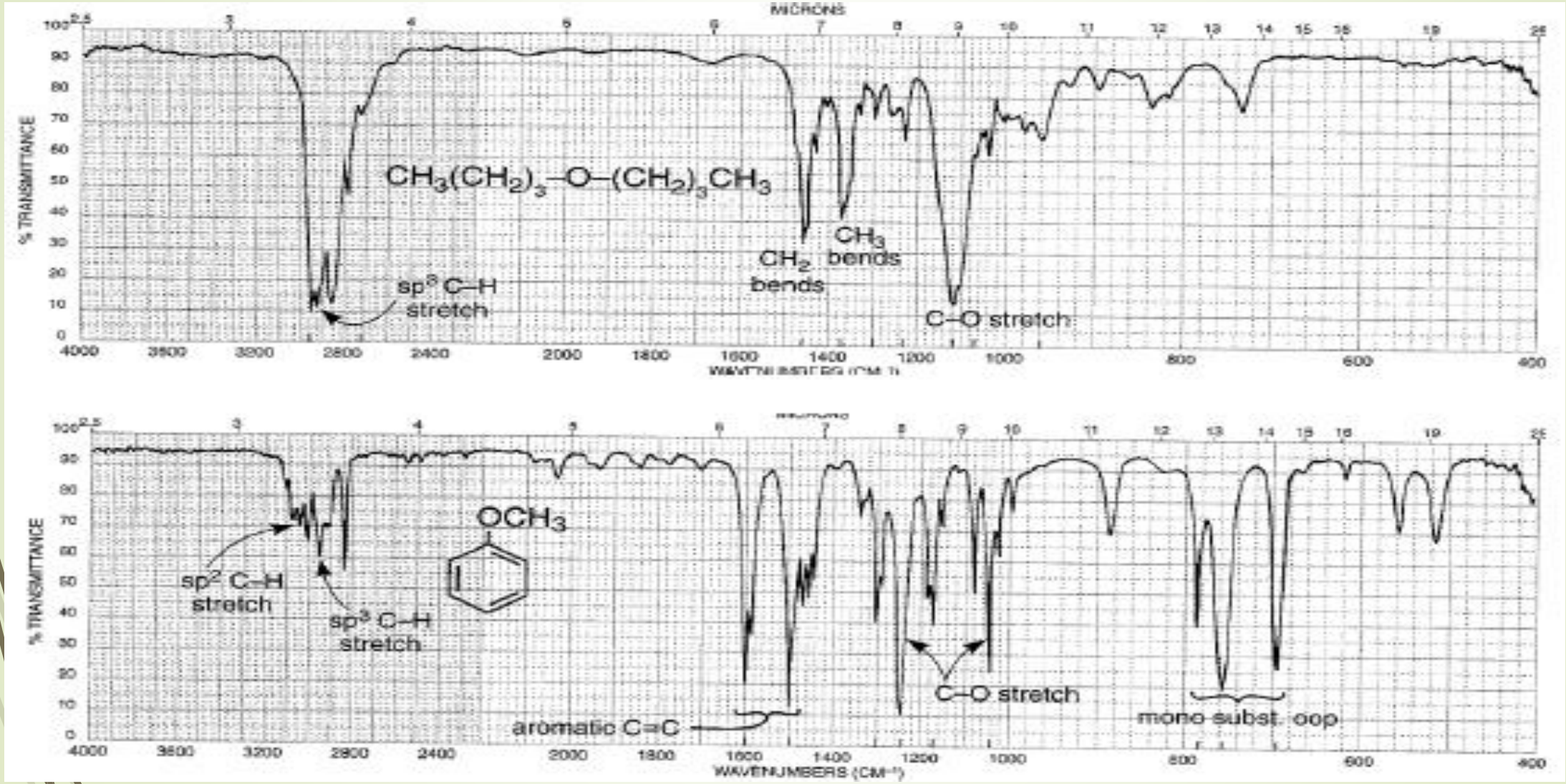


$CH{\equiv}CCH_2OH$

1050 → 1017 cm⁻¹ 1050 → 1030 cm⁻¹


CH3(CH2)4CH2OH
O–H stretch
H-bonded
sp3 C–H stretch
CH2 bend
CH3 bend
C–O stretch
long-chain
band
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
CH3CH2CH CH3
OH
O–H stretch
H-bonded
sp3 C–H
stretch
CH2 CH3
bends
C–O stretch
% TRANSMITTANCE
OH
CH3
C–H
stretch
O–H stretch
H-bonded
para
subst.
arom.
C=C
C–O stretch
para subst.
oop

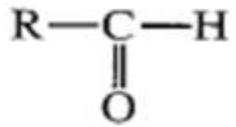
الايثرات: في الايثرات يكون الامتصاص الاساسي القوي للايثرات الاليفاتية بحدود (1150 –1085 cm-1) وهو الامتصاص الاكثر تميزا بسبب مط C-O-C غير المتناظر . ان طيف الايثرات الاروماتية او ايثرات الفاينيل يحدث امتصاص شديد يعزى الى مط C-O-C غير المتناظرة في 1200 -1225 cm-1, بينما يظهر التردد الامتطاطي المتناسق لها بحدود 1020-1070 cm-1 والاشكال التالية يمثل طيف الاشعة ما تحت الحمراء لايثر اليفاتي وايثر اروماتي .



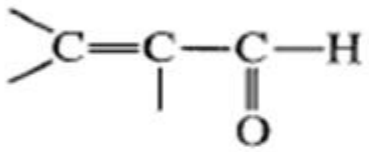
الالديهايدات Aldehydes

تمتص مجاميع كاربونيل الالديهايدات في ترددات اعلى بقليل من الكيتونات المثيلية المقابلة . تمتص الالديهايدات الاليفاتية قرب 1740-1720 cm-1 وان استجابة امتصاص الكاربونيل الالديهايدية للتغيرات التركيبية بنفس استجابة الكيتونات . فالتعويض بمجاميع ذات سالبية كهربائية على ذرة الكاربون الفا يزيد تردد امتصاص الكاربونيل

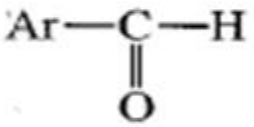
C=O



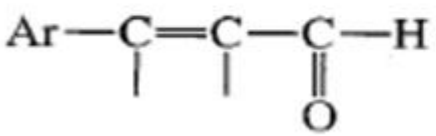
C=O المط يظهر بالمدى $1740\text{-}1725\ cm^{-1}$ للالديهايدات الاليفاتية



التعاقب ل C=O مع C=C βα يكون $1700\text{-}1680\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص $1640\ cm^{-1}$ for C=C



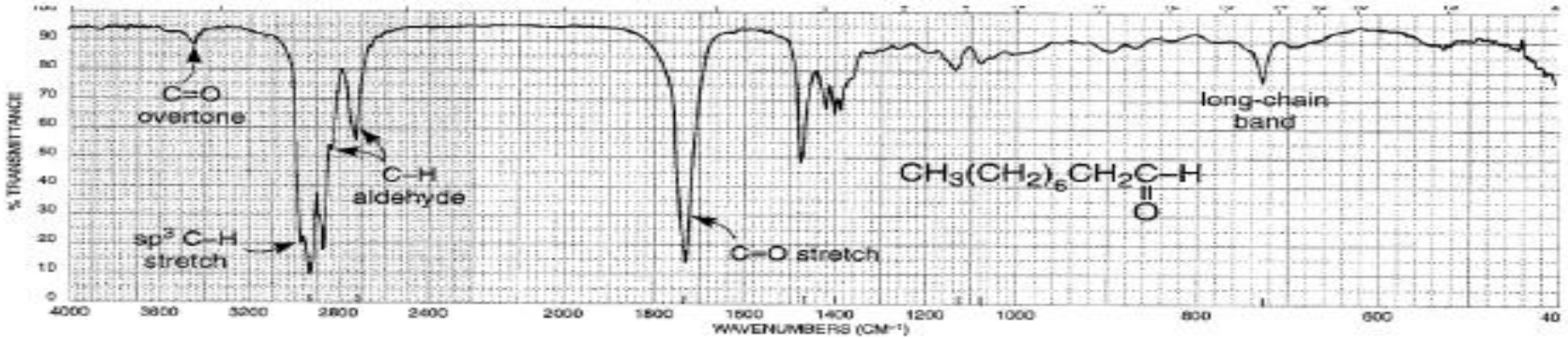
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون $1700\text{-}1660\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص الذي يعود للحلقة هو $1600\text{-}1450\ cm^{-1}$

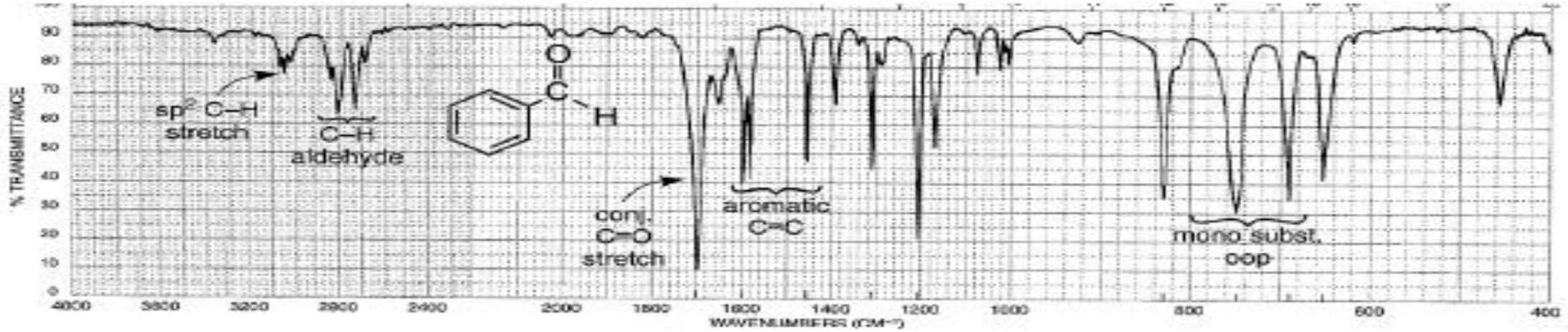


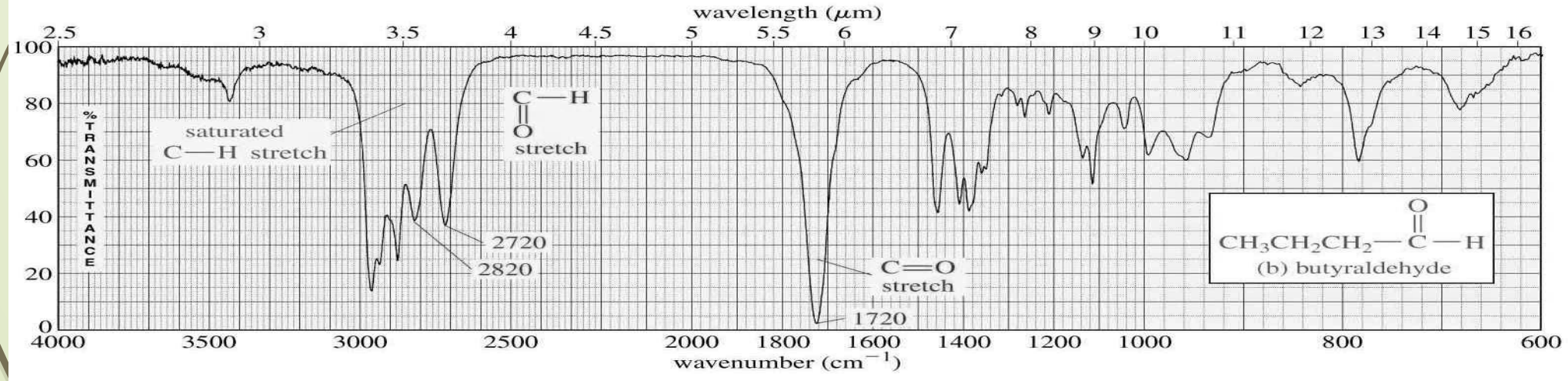
عندما يكون تعاقب طويل للنظام يكون $1680cm^{-1}$ for C=O

C–H

المط لهايدروجين الالديهايد (-CHO) تكون حزم ضعيفة عند
$2760\text{-}2700\ cm^{-1}$


% TRANSMITTANCE
C=O overtone
C–H aldehyde
sp³ C–H stretch
C–O stretch
long-chain band
CH3(CH2)5CH2C–H
O
WAVENUMBERS (CM⁻¹)


% TRANSMITTANCE
sp² C–H stretch
C–H aldehyde
O
C
H
conj. C=O stretch
aromatic C=C
mono subst. oop

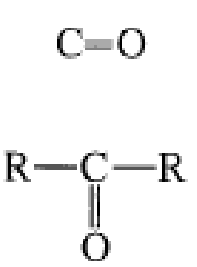

wavelength (μm)
% TRANSMITTANCE
saturated C—H stretch
C—H
O
stretch
2720
2820
C=O stretch
1720
CH3CH2CH2—C—H
O
(b) butyraldehyde
wavenumber (cm⁻¹)

الكيتونات Ketones

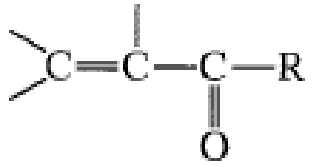
تمتص مجاميع كاربونيل الكيتونات الاليفاتية بمدى1720-1708 cm-1 اما الكينونات الغير مشبعة فان التعاقب مع الاصرة المزدوجة او مجموعة الفنيل يقلل التردد . وكما هو موضح في الاتي :

C=O

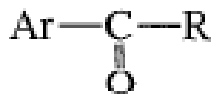
ان اهتزاز المط ل C=O يظهر بالمدى 1720-1708 cm^{-1} للكيتونات الاليفاتية



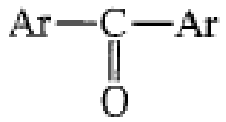
التعاقب ل C=O مع C=C αβ يكون 1700-1675 cm^{-1} for C=O
والامتصاص 1644-1617 cm^{-1} for C=C



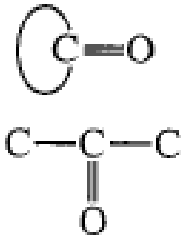
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون 1700-1680 cm^{-1} for C=O



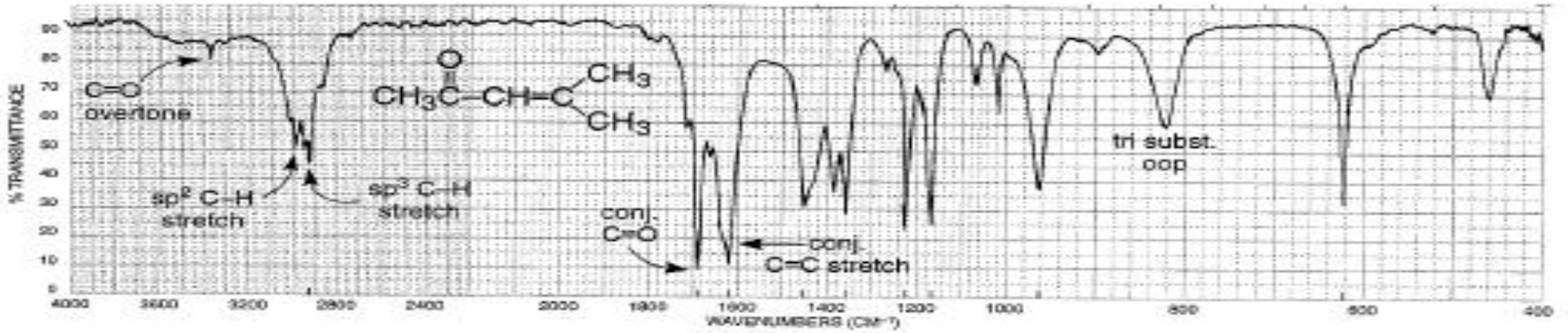
والامتصاص الذي يعود للحلقة هو 1600-1450 cm^{-1}

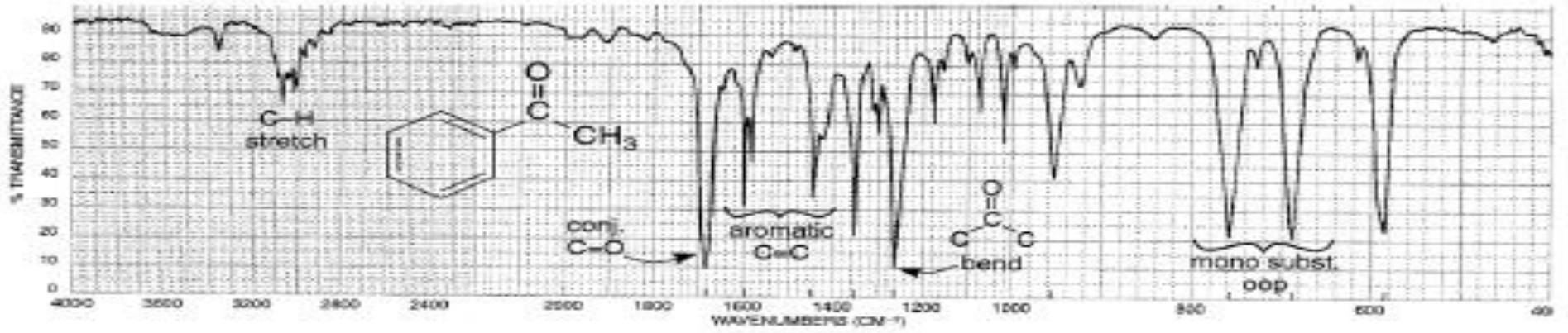


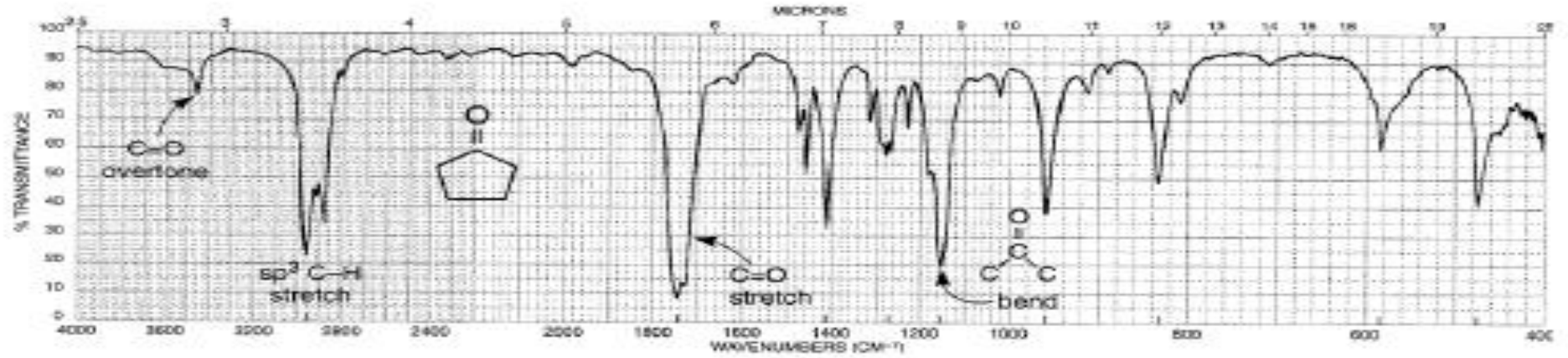
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون 1670-1600 cm^{-1} for C=O
الكيتونات الحلقية يزداد تردد C=O مع تقليل حجم الحلقة

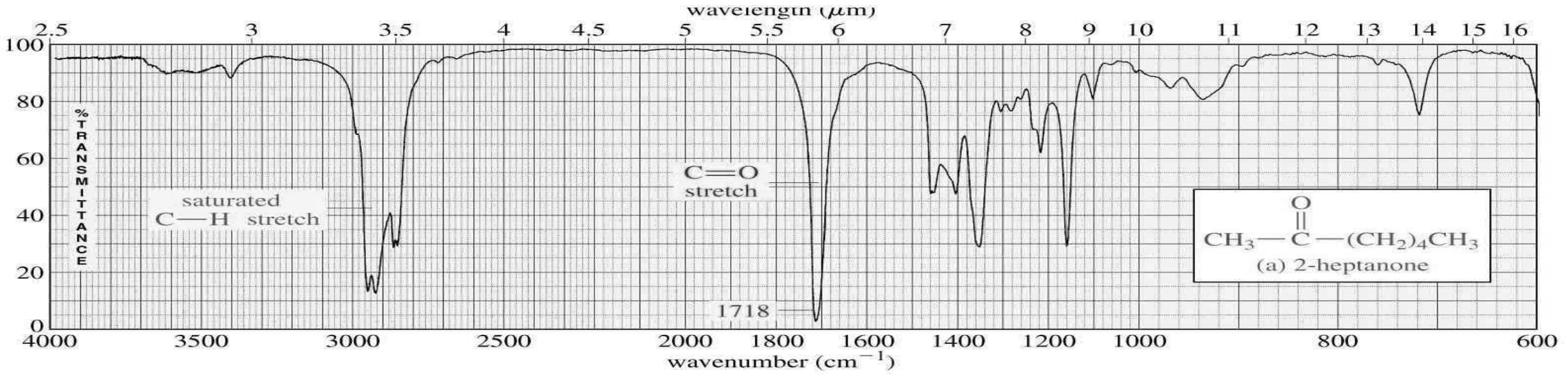


الانحناء يظهر بشدة متوسطة بمدى 1300- 1100 cm^{-1}

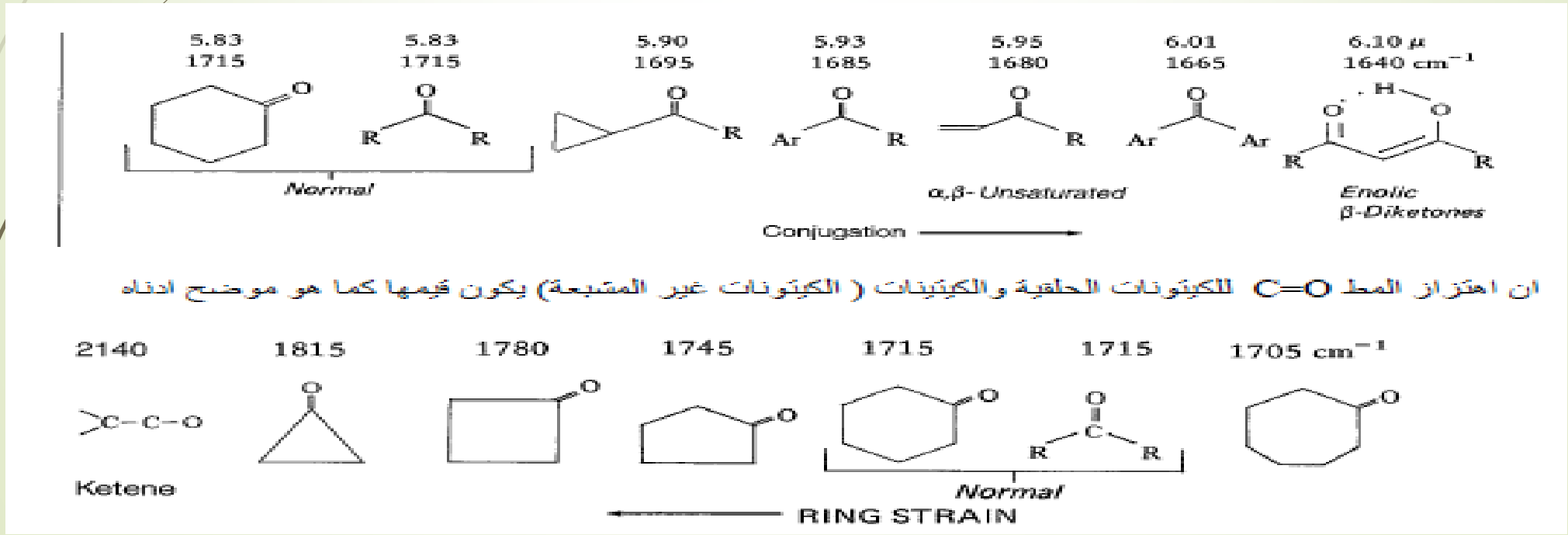

C=O
overtone
sp² C–H
stretch
sp³ C–H
stretch
conj.
C=O
conj.
C=C stretch
tri subst.
oop
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)


C–H
stretch
conj.
C=O
aromatic
C=C
bend
mono subst.
oop
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)

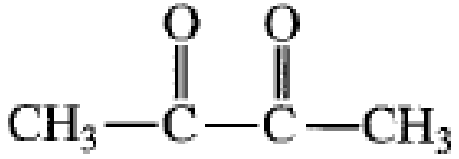

MICRONS
C=O
overtone
sp³ C–H
stretch
C=O
stretch
bend
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)



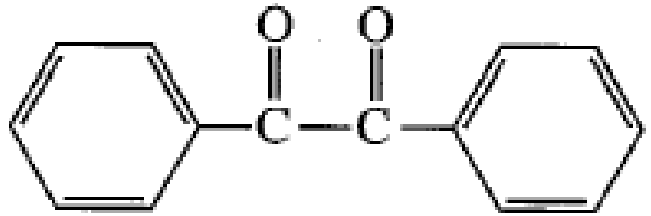
ان اهتزاز المط C=O بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



وفي المركبات ثنائية الكيتون فهناك تاثير التعاقب على امتصاص الاهتزاز لمجموعة الكاربونيل عند وجود التعاقب مع حلقتين اروماتية وكذلك عند عدم وجود تعاقب اي تكون مجاورة لمجاميع الكيل كما يلي :

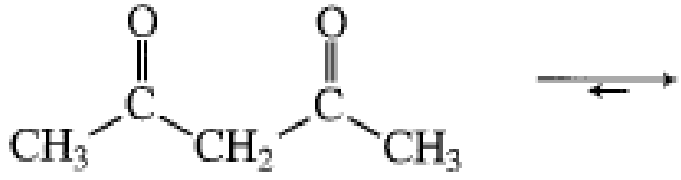


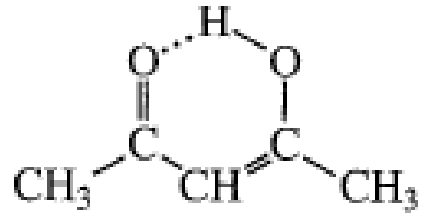
1716 cm^{-1}



1680 cm^{-1}

ان البينا كيتون (3,1-ثنائي كيتون) فان البينا كيتون يبدي تيتومرزم (التيتومرية) ويحصل مزيج من تيتومر شكل الكيتو والاينول وبالتالي يكون ظهور الامتصاص المطي لمجموعة الكاربونيل مختلفة وكما يلي :





Keto tautomer

C═O doublet
1723 cm^{-1} (symmetric stretch)
1706 cm^{-1} (asymmetric stretch)

Enol tautomer

C═O (hydrogen-bonded), 1622 cm^{-1}
O—H (hydrogen-bonded), 3200–2400 cm^{-1}