

فهرست مطالب

- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای
- حالات اسپین هسته
- گشتاور مغناطیسی هسته
- جذب انرژی
- مکانسیم جذب
- دانسیتة جمعیت‌های حالات اسپین
- تغییر مکان شیمیایی و اثر مانع
- طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته ای
- معادل بودن شیمیایی - مرور مقدماتی
- انتگرال و انتگرال گیری
- محیط شیمیایی و تغییر مکان شیمیایی
- اثر مانع دیا مغناطیس محلی
- آنیزوتروپی مغناطیسی
- قاعده (N+1) شکاف اسپین - اسپین
- منشا شکاف اسپین - اسپین
- گروه اتیلن ($CH_3CH_2 -$)
- مثلث پاسکال
- ثابت کوپلاژ

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای

بخش اول : مفهوم اولیه

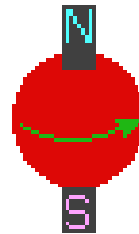
رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) یک روش طیف سنجی است که برای شیمیدانان آلی از اهمیتی والا نسبت به طیف سنجی مادون قرمز برخوردار است . بسیاری از هسته ها را می توان با فنون NMR مطالعه کرد ، ولی هیدروژن و کربن بطور معمول مورد استفاده قرار می گیرند .

• رزونانس مغناطیسی هسته ای ما را از تعداد هر نوع هیدروژن مطلع می سازد . به علاوه این روش ، اطلاعاتی راجع به طبیعت محیط اطراف این گونه اتمهای هیدروژن به دست می دهد .



حالات اسپین هسته

- بسیاری از هسته های اتمها دارای خصلتی هستند که اسپین خوانده می شود : هسته ها به گونه ای رفتار می کنند که گویی در حال چرخش هستند . در حقیقت اتمهایی که عدد جرمی فرد ، عدد اتمی فرد یا هر دو را دارند ، دارای گشتاور زاویه اسپین کوانتایی و گشتاور مغناطیسی هستند . معمولیترین هسته های ${}^1_1\text{H}$ ، ${}^{17}_8\text{O}$ ، ${}^{14}_7\text{N}$ ، ${}^{13}_6\text{C}$ ، ${}^2_1\text{H}$ ، ${}^{19}_9\text{F}$ تند ، عبارتند از



هسته های ایزوتوپهای معمولی و فراوانترین ایزوتوپهای کربن و اکسیژن $^{16}_8\text{O}$ ، $^{12}_6\text{C}$ در NMR فعال نمی باشند. برای یک هسته I با عدد کوانتومی $2I + 1$ ت اسپین I باز $I -$ بوده که از I تا I را در بر می گیرد.

اعداد کوانتومی تعدادی از هسته ها

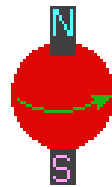
Isotope	^1H	^2H	^{11}B	^{13}C	^{17}O	^{19}F	^{29}Si	^{31}P
Spin (I)	1/2	1	3/2	1/2	5/2	1/2	1/2	1/2
NO (I)	2	3	4	2	6	2	2	2



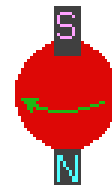
گشتاور مغناطیسی هسته

- در یک میدان مغناطیسی ، حالات اسپین انرژی یکسانی را نخواهند داشت ، زیرا یک هسته ذره ای باردار بوده و هر ذره باردار متحرک خود تولید میدان مغناطیسی می کند . بنابراین ، یک هسته دارای گشتاور مغناطیسی () است که به وسیله بار و اسپین آن تولید می شود . یک هسته هیدروژن می تواند اسپینی موافق جهت عقربه های ساعت ($+2/1$) یا مخالف جهت عقربه های ساعت ($-2/1$) داشته باشد و در این دو حالت ، گشتاورهای مغناطیسی خود

را یا در جهت میدان و یا در خا



$$+ \frac{1}{2} \text{ (or } \alpha \text{)}$$



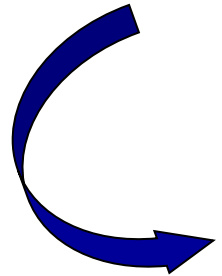
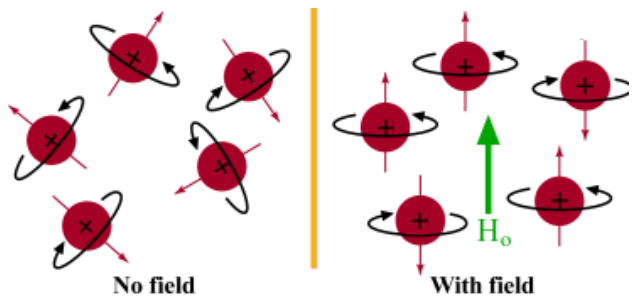
$$- \frac{1}{2} \text{ (or } \beta \text{)}$$

Spin Energy States

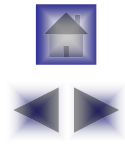
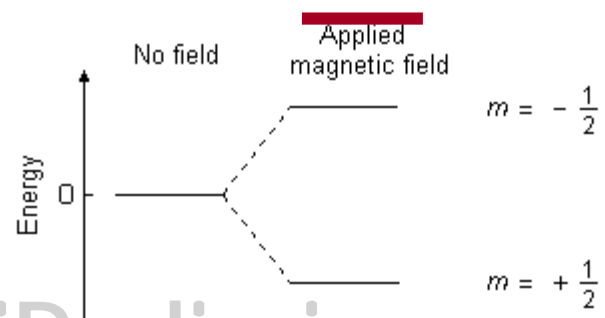




- هنگامی که یک میدان مغناطیسی خارجی به کار برده شود ، حالت اسپین دژنره به دو حالت ، با ترازهای انرژی نابرابر شکافته می شوند(شکل 2) .

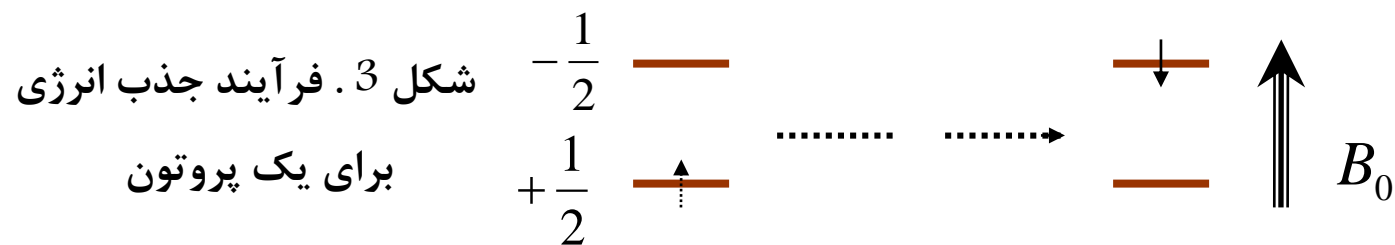


Energy levels for a nucleus with spin quantum number 1/2



جذب انرژی

- پدیده رزونانس مغناطیسی هسته ای هنگامی رخ می دهد که هسته های هم جهت میدان اعمالی شده انرژی جذب کرده و جهت اسپین خود را نسبت به آن تغییر دهند (شکل 3).



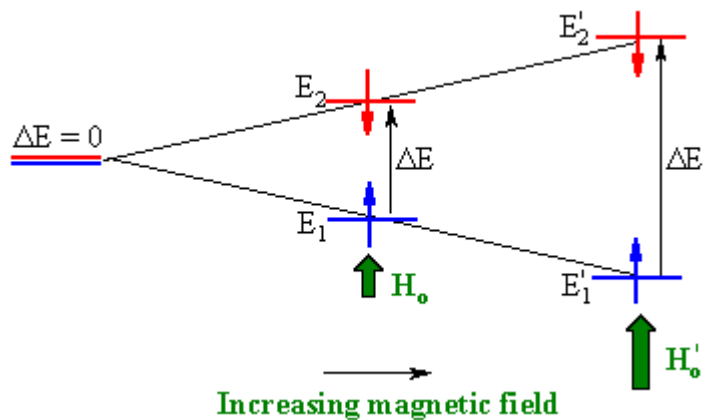
- جذب انرژی، یک فرآیند کوانتایی بوده و انرژی جذب شده برابر اختلاف انرژی بین دو حالت موجود است:

$$E_{\text{absorb}} = (E_{-\frac{1}{2}} - E_{+\frac{1}{2}}) = h\nu$$





- در عمل این اختلاف انرژی تابع قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده () است .



هر قدر میدان مغناطیسی اعمال شده شدت یابد ، اختلاف انرژی بین دو حالت اسپین افزایش می یابد :

$$\Delta E = f(B_0)$$



- میزان اختلاف ترازهای انرژی بستگی به نوع هسته دارد . هر هسته دارای نسبت گشتاور مغناطیسی به گشتاور زاویه ای ویژه ای است ، زیرا هر هسته دارای جرم و بار متفاوتی است . این نسبت را نسبت گشتاور مغناطیسی (γ) گویند که برای هر هسته مقدار ثابتی است و

تابعیت انرژی از میدان مغناطیسی را تعیین می کند :

$$\Delta E = f(\gamma B_0) = h\nu$$

- چون گشتاور زاویه ای هسته بر حسب واحدهای $h/2\pi$ کوانتایی شده پس معادله به صورت زیر در می آید :

$$\Delta E = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) B_0 = h\nu$$

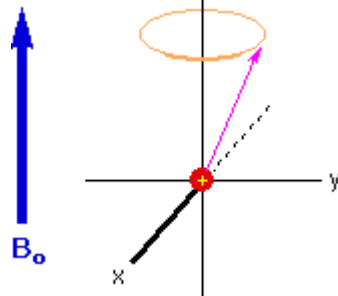
- و مقدار فرکانس انرژی جذب شده :

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$



مکانیسم جذب (رزونانس)

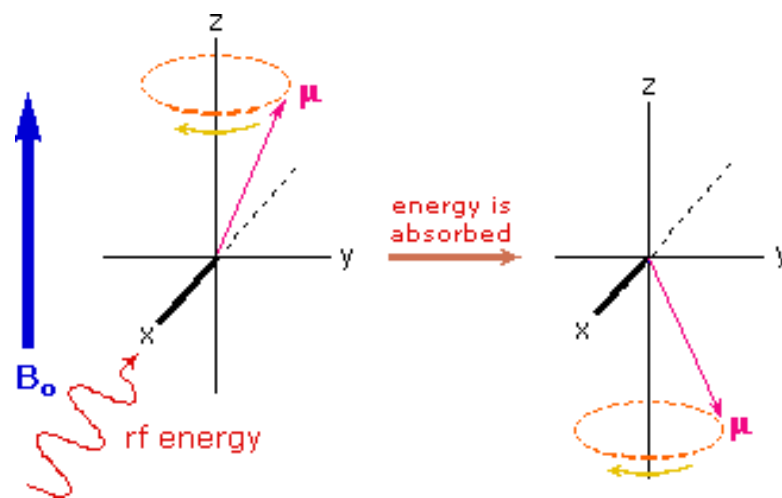
- در یک میدان مغناطیسی اعمال شده ، پروتونها شروع به حرکت تقویمی و جذب انرژی می کنند . این پدیده شبیه به آن چیزی است که در یک فرفره مشاهده می شود . بر اثر تاثیر میدان جاذبه زمین ، فرفره شروع به لرزش یا چرخش حول محم، خود می کند .



- یک هسته چرخنده نیز تحت تاثیر میدان مغناطیسی اعمال شده ، همان گونه عمل می کند . هنگامی که میدان مغناطیسی به کار افتد ، آن هسته شروع به چرخش حول محور اسپین خود می کند که دارای فرکانس زاویه ای (فرکانس لارمور) است .



- این فرکانس مستقیماً متناسب با قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده است. با ایجاد چنین فرکانسی، دو میدان جفت شده و انرژی تابش ورودی به هسته منتقل می‌گردد و موجب تغییر اسپین می‌شود. این عمل رزونانس نامیده می‌شود.



دانشیه جمعیهای حالات اسپین هسته

نسبت بولتزمان اسپینه‌های هسته ای در سطوح فوقانی و زیرین را می توان از معادله زیر به دست آورد:

$$\frac{N_u}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT}$$

- مثلا برای دستگاهی که در 60MHz کار می کند و در دمای 298K ، تعداد هسته های موجود در حالت اسپینی پایینتر 1,000,009 هسته و تعداد هسته هایی که حالت اسپینی بالاتر را اشغال نموده اند 1,000,000 هسته هستند :

$$\frac{N_u}{N_0} = 0.999991 = \frac{1,000,000}{1,000,009}$$



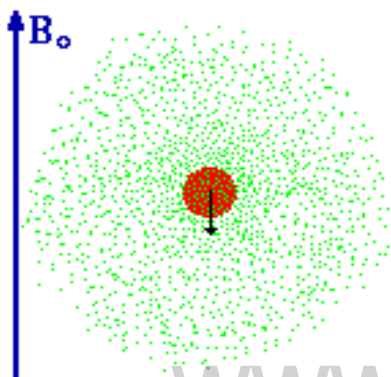
- هسته های مازاد آنهایی هستند که اجازه مشاهده رزونانس را می دهند . هنگامیکه جمعیت هر دو تراز برابر گردد , در آن صورت حالت اشباع شدگی رخ داده و رزونانسی مشاهده نمی شود . اشباع شدگی هنگامی بسرعت رخ می دهد که قدرت سیگنال RF بسیار زیاد باشد . با افزایش فرکانس دستگاه , اختلاف انرژی بین دو حالت فزونی یافته , و در نتیجه جمعیت مازاد افزایش می یابد .

فرکانس (MHz)	مازاد هسته های H با فرکانس دستگاه
20	3
40	6
60	9
80	12
100	16
200	32
300	48
600	96



تغییر مکان شیمیایی و اثر مانع

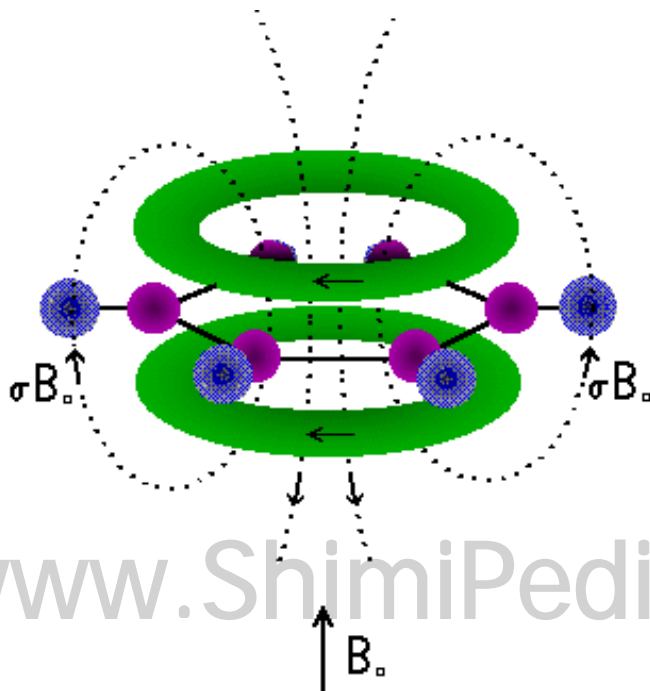
- اهمیت رزونانس مغناطیسی هسته ای از آن جا آشکار می شود که در یک مولکول ، تمام پروتون ها در یک فرکانس رزونانس نمی کنند . این بدین دلیل است که پروتون های مولکول توسط الکترونها احاطه شده و محیط الکترونی هر یک از پروتونها بطور جزئی با دیگر پروتونها فرق می کند . به عبارت دیگر ، پروتونها توسط الکترونهايي که آنها را احاطه کرده اند پوشیده یا محافظت می شوند . در یک میدان مغناطیسی ، الکترونهاي ظرفیتی پروتونها می چرخند . این چرخش که جریان دیامغناطیس محلی خوانده می شود ، تولید میدان مغناطیسی متضادی می کند که در جهت مخالف میدان مغناطیسی اعمال شده عمل می نماید . این اثر که مانع دیامغناطیسی یا آنیزوتروپی دیا مغناطیسی نامیده میشود .



$$B = B_0 (1 - \delta)$$



- در یک اتم ، جریان مغناطیسی محلی تولید یک میدان مغناطیسی ثانویه می نماید که دارای جهتی مخالف میدان مغناطیسی اعمال شده است . در نتیجه آنیزوتروپی دیا مغناطیس ، پروتون در مولکول بسته به دانسیته الکترونی اطراف آن از جانب میدان مغناطیسی اعمال شده محافظت می شود . هر قدر دانسیته الکترونی اطراف یک هسته بیشتر باشد میدان مغناطیسی تولید شده توسط الکترونها ، که در جهت عکس میدان اعمال شده است ، بیشتر .



- در یک محلول برای محاسبه جابجایی شیمیایی از یک ترکیب شاهد استفاده می شود و فرکانس رزونانس هر پروتون نمونه نسبت به آن سنجیده می شود. به عبارت بهتر، اختلاف فرکانس اندازه گیری می شود. ماده شاهد اکسیانول (TMS)، تترا متیل سیلان بوده که به TMS موسوم است. علت استفاده از این ماده این است که پروتونهای گروههای متیل آن بیش از اکثر ترکیبات محافظت می شود.

- برای محاسبه تغییر مکان شیمیایی از رابطه زیر استفاده می شود و قابل ذکر است که تغییر مکان شیمیایی بر حسب واحد Hz برای دستگاه های NMR با قدرت متفاوت، یکسان نمی باشد در صورتی که بر حسب واحد ppm مقدار آن برای تمامی دستگاه ها، مقداری ثابت می باشد.

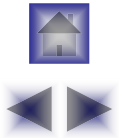
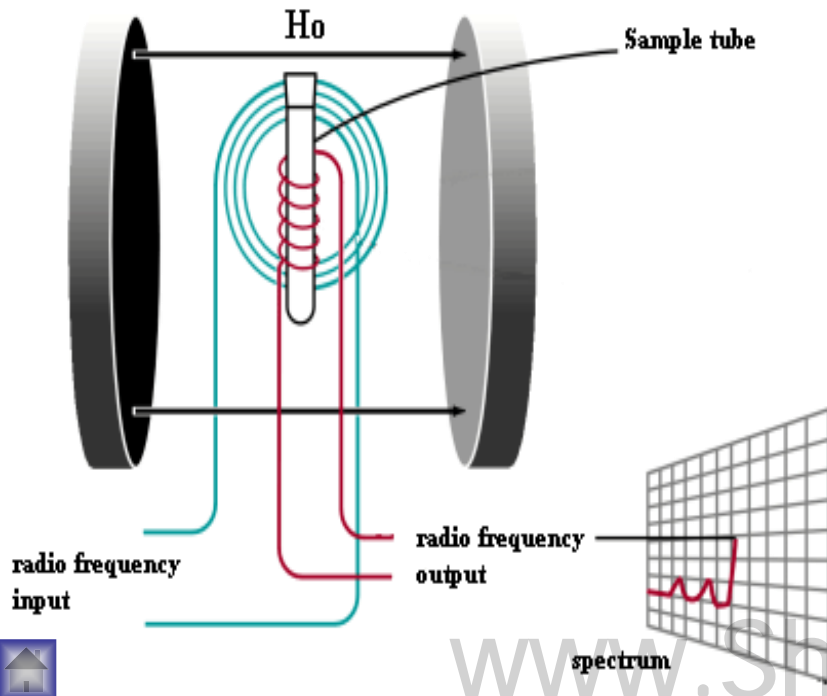
$$\delta = \frac{\text{تغییر مکان بر حسب Hz}}{\text{}}$$

فرکانس طیف سنج بر حسب MHz

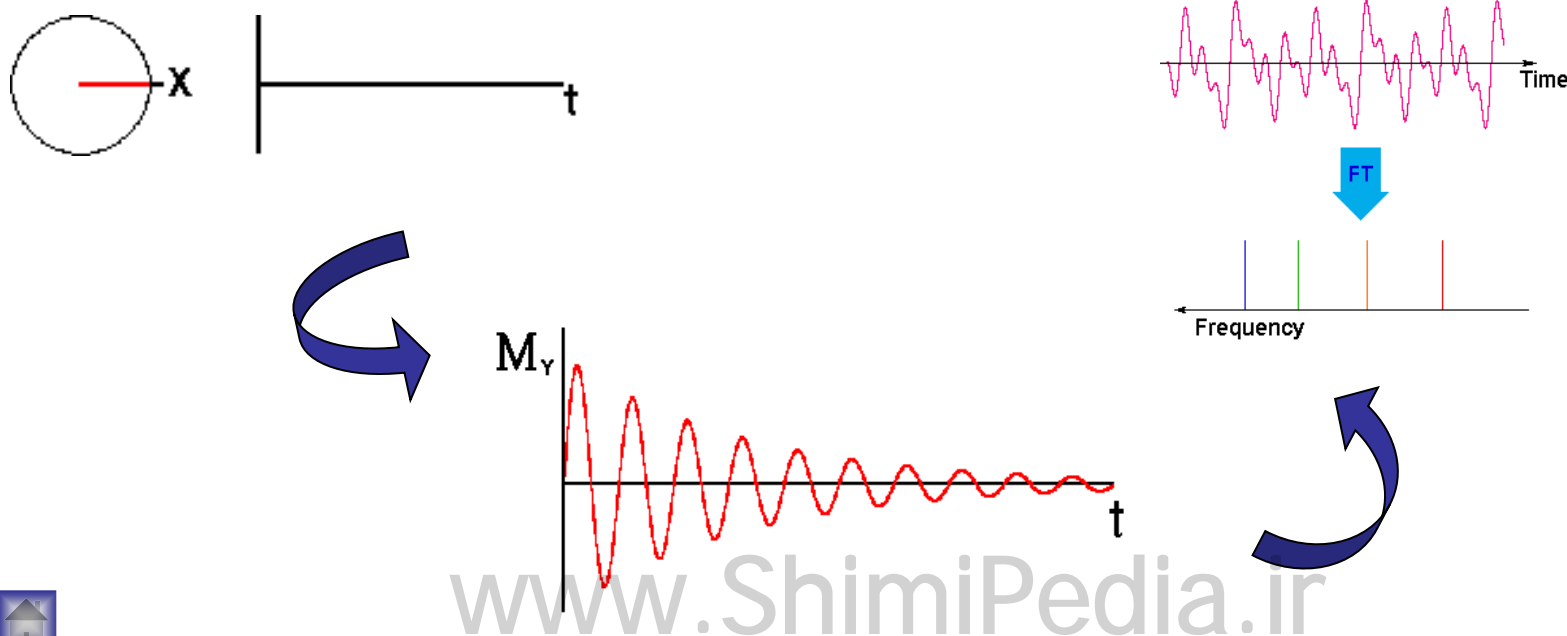


طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته ای

- دو نوع طیف سنج برای این منظور موجود است :
- 1 - دستگاه موج پیوسته (CW): که نمونه از آن در زیر دیده می شود .

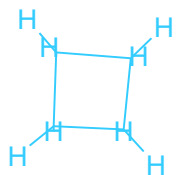
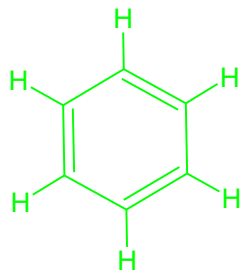


- 2- دستگاه تبدیل فوریه تپشی : این روش استفاده از یک انفجار انرژی قدرتمند ولی کوتاه به نام تپ است که کلیه هسته های مغناطیسی در مولکول را بطور همزمان تهییج می کند . وقتی تپ متوقف شد ، در آن صورت هسته های تهییج شده شروع به از دست دادن انرژی تهییج خود می کنند و به حالت اسپینی اولیه خود باز می گردند . آنگاه که هسته برانگیخته شده آسایش می کند ، شروع به تابش اشعه الکترومغناطیس می نماید . چون مولکول حاوی هسته های مختلف بسیار است لذا ، فرکانسهای گوناگون بسیاری از اشعه الکترومغناطیسی بطور همزمان تابش خواهند نمود . این تابش را زوال القای آزاد (FID) می نامند .

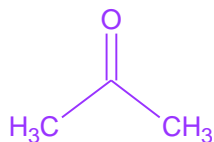


معادل بودن شیمیایی – مرور مقدماتی

تمام پروتونهای یک مولکول که در محیط شیمیایی یکسانی قرار دارند ، اغلب دارای مکان شیمیایی یکسانی هستند . این پروتونها از لحاظ شیمیایی معادل خوانده می شوند . از طرفی ، مجموعه ای از پروتونهای موجود در مولکولها که از لحاظ شیمیایی متفاوت هستند ، جذب مختص به خود را می دهند . اغلب پروتونهایی که معادل شیمیایی هستند ، معادل مغناطیسی نیز می باشند ولی این قاعده همیشه صحت ندارد .



این مولکول ها فقط یک جذب می دهند .



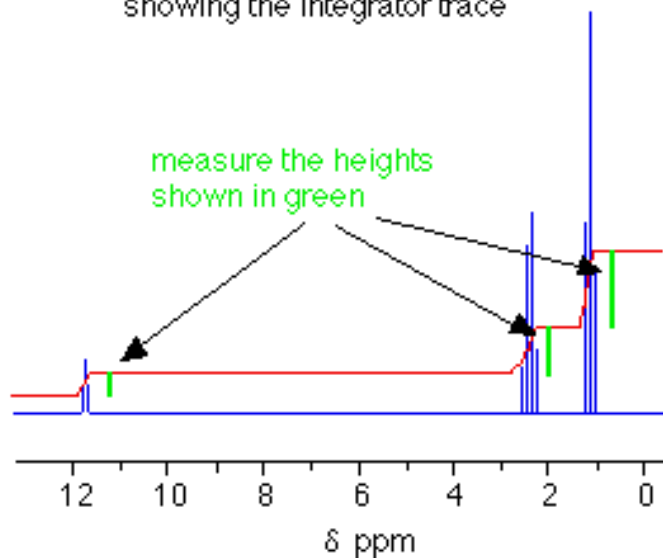
$(CH_3)_4Si$ www.ShimiPedia.ir



انتگرال گیری

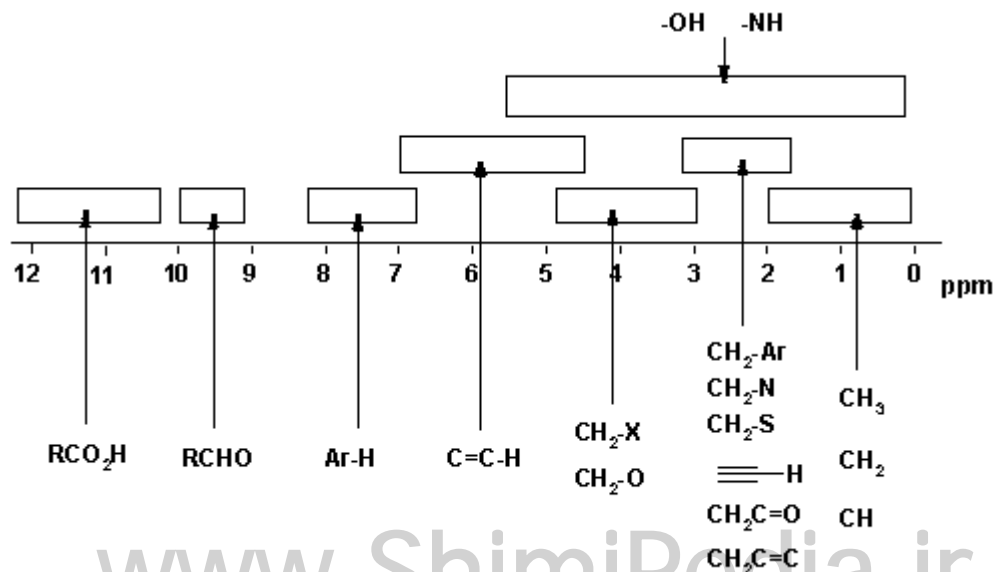
- با استفاده از انتگرال گیری می توان به تعداد هیدروژن های موجود در نمونه پی برد .

nmr spectrum for propanoic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
showing the integrator trace



محیط شیمیایی و تغییر مکان شیمیایی

- اگر فرکانس رزونانس تمام پروتونهای یک مولکول مشابه می بود ، دیگر NMR استفاده چندانی در شیمی آلی نمی داشت . نه تنها انواع گوناگون پروتونها تغییر مکان شیمیایی مختلفی دارند ، بلکه مقدار تغییر مکان شیمیایی آن پروتونها ، صفت مشخصه نوع آنها خواهد بود . هر نوع پروتون فقط در محدوده ای از مقادیر رزونانس می دهد .



اثر مانع دیامغناطیس محلی

- (آ) اثر الکترونگاتیویته : ساده ترین راه برای توجیه روند تغییر مکان شیمیایی آن است که عناصر الکترونگاتیو متصل به کربن حامل پروتونهای مورد نظر بررسی شوند . هر قدر الکترونگاتیویته عنصر اتصالی فزونی یابد ، تغییر مکان شیمیایی تیز افزایش می یابد . یک عنصر الکترونگاتیو اثری جزئی بر

روی پروتونهایی دارد که در فاصله بیش از سه کربن هستند .

H signal	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
δ / ppm	1.25 1.69 3.30

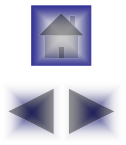
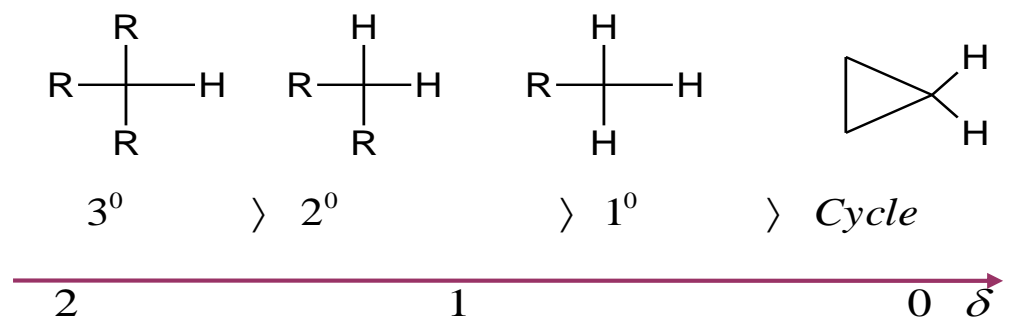
- استخلافهای الکترونگاتیو باعث کاهش مانع دیا مغناطیس محلی پروتونهای مجاور می شوند زیرا، آنها دانسیته الکترونی اطراف آن پروتونها را کاهش می دهند . هر قدر که الکترونگاتیویته استخلاف بیشتر باشد ، تغییر مکان شیمیایی آن افزایش می یابد .

Compound, CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegativity of X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift, δ / ppm	4.26	3.4	3.05	2.68	2.16	0.23	0



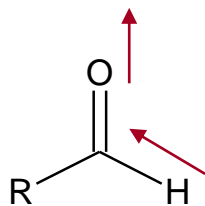


- (ب) اثر هیبریداسیون : دومین اثر مهم بر تغییر مکان شیمیایی ، اختلاف هیبریداسیون اتم حامل هیدروژن است .
- هیدروژنهای " sp^3 "
- تمام هیدروژنهایی که به کربن sp^3 متصلند (سیکلو آلکنها $C-CH$, $C-CH_2-C$, $C-CH_3$)
(دارای رزونانسی در محدوده 0-2 هستند ، به شرطی که در مجاورت آنها عنصر الکترونگاتیو یا گروه های دارای پیوند وجود نداشته باشد .



• هیدروژنهای "sp²"

- هیدروژنهای وینیلی ساده (H-C=C-) دارای رزونانسی در محدوده 4/5-7 هستند .
- در یک اتصال C با هیبریداسیون sp² ، اتم کربن خصلت S بیشتری داشته (33%) و الکترونگاتیوتر از یک کربن sp³ است . اتم کربن sp² (25% الکترونهاى خود را محکمتر نگاهداشته ، در نتیجه اثر مانع کمتری برای هسته H آن نسبت به اتصال sp³ وجود دارد . بنابراین ، هیدروژنهای وینیلی تغییر مکان شیمیایی بیشتری را نسبت به هیدروژنهای آلیفاتیک مستقر بر روی کربن از خود نشان می دهند . هیدروژنهای آروماتیک حتی در میدان ضعیفتری قرار می گیرند .



یک آلدئید



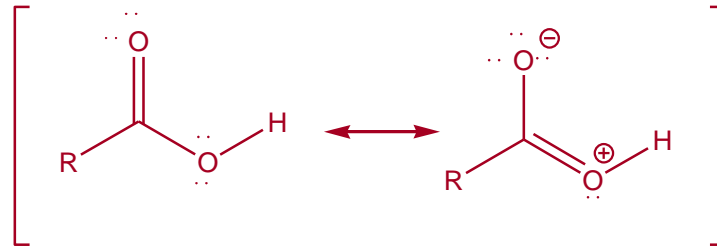


- هیدروژنهای " sp "
- هیدروژنهای اسیتیلنی ($sp-1s, C-H$) به دلیل اثر آنیزوتروپی بطور غیر عادی در ناحیه
- قرار می گیرند . بر پایه هیبریداسیون می توان انتظار داشت که پروتون اسیتیلن sp تغییر مکان شیمیایی بزرگتری نسبت به پروتون وینیلی داشته باشد . کربن الکترونگاتیوتر از کربن
- است اما بر خلاف آنچه که انتظار می رود پروتونهای آن کربن در پایین تری نسبت به پروتونهای کربن قرار می گیرند .

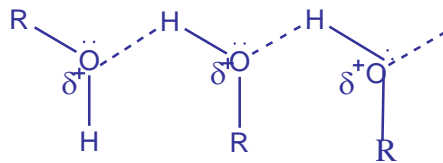


- پروتونهای اسیدی و تبادلی ، اثر پیوند هیدروژنی
- هیدروژنهای اسیدی

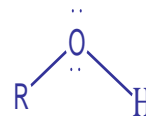
پروتونهایی که کمترین اثر مانع را از خود نشان می دهند (بالا ترین) ، پروتونهایی هستند که به اسیدهای کربوکسیلیک متصلند . این پروتونها دارای رزونانسی در هستند .



- هر دو اثر رزونانس و الکترونگاتیویته اکسیژن موجب کشیدن الکترونهای پروتون اسید می شوند .
- پیوند هیدروژنی: هیدروژنهای تبادلی
- پروتونهایی که دارای پیوند هیدروژنی هستند (مثل پروتونهای هیدروکسیل و آمینو) موقعیت بسیار متغیری را در محدوده بزرگی از خود نشان می دهند .



با پیوندهای هیدروژنی



آزاد (محلول رقیق)





- این پروتونها عموماً به یک هترو اتم متصل هستند . با افزایش پیوندهای هیدروژنی ، پروتون بیشتر به میدان ضعیفتر می رود (بالاتر) . پیوند هیدروژنی اغلب تابعی از غلظت و درجه حرارت است . با افزایش غلظت محلول ، مولکولهای بیشتری در تماس نزدیک بوده و در نتیجه پیوند هیدروژنی بیشتری ایجاد می گردد .
محدوده تغییرات مکان شیمیایی بعضی از پروتونها

10/5-12/0δ	RCOOH	اسیدها
4/0-7/0	ArOH	فنلها
0/5-5/0	ROH	الکلها
0/5-5/0	RNH ₂	آمینها
5/0-8/0	RCONH ₂	آمیدها
≥15	-CH=CH-OH	انولها



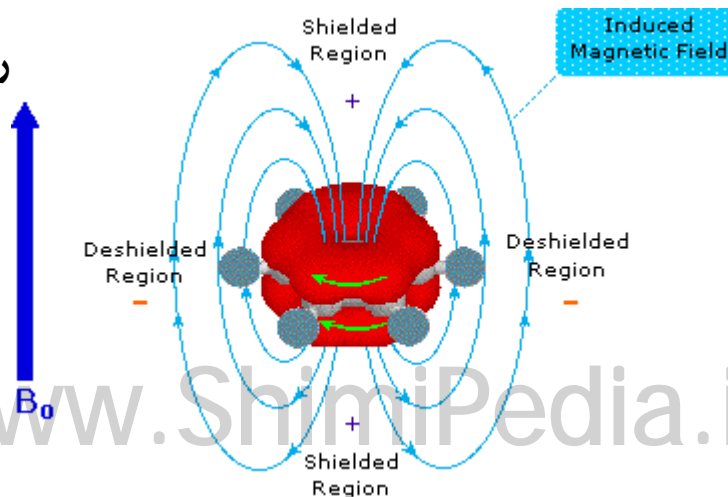
آنیزوتروپی مغناطیسی

- تعداد زیادی از پروتونها وجود دارند که تغییر مکان شیمیایی آنها با الکترونگاتیویته گروههای متصل قابل توجه نیست. که این اثر به خاطر وجود یک سیستم غیر اشباع (الکترونها) در مجاورت پروتون مورد نظر است.

π

- هنگامیکه ترکیب در میدان مغناطیسی قرار گیرد، الکترونهاى حلقه آروماتیک در اطراف حلقه شروع به چرخش می کنند. این چرخش جریان حلقه خوانده می شود. میدان مغناطیسی تولید شده توسط الکترونهاى متحرک (جریان حلقه) مشابه میدان تولید شده در یک حلقه سیم پیچ است. میدان مغناطیسی تولیدی بنزن تاثير می گذارد

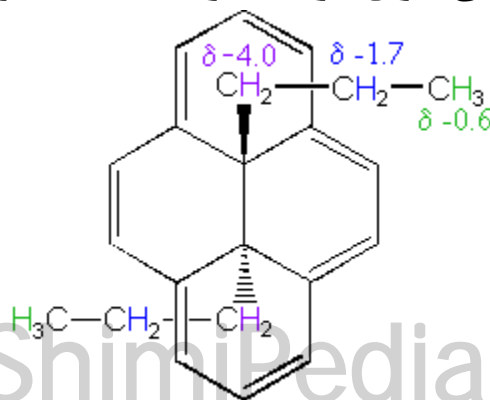
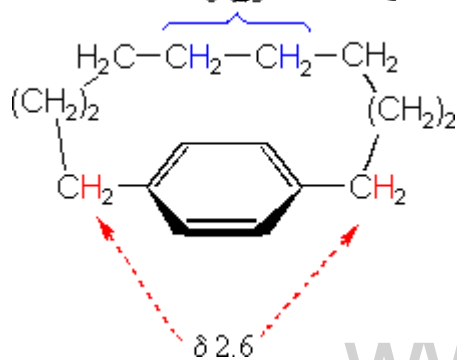
ری که در محافظت هیدروژن ها

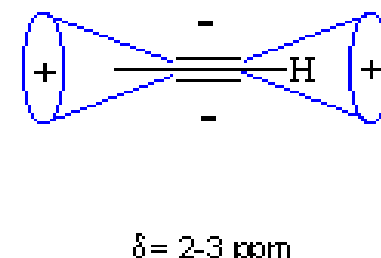
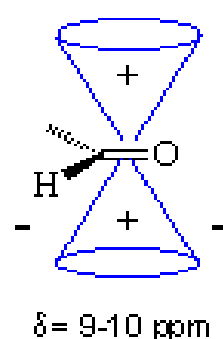
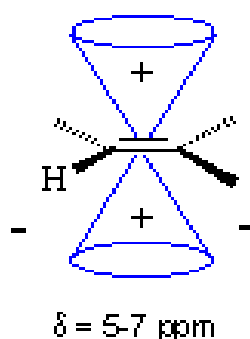
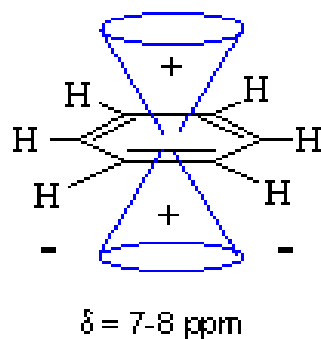
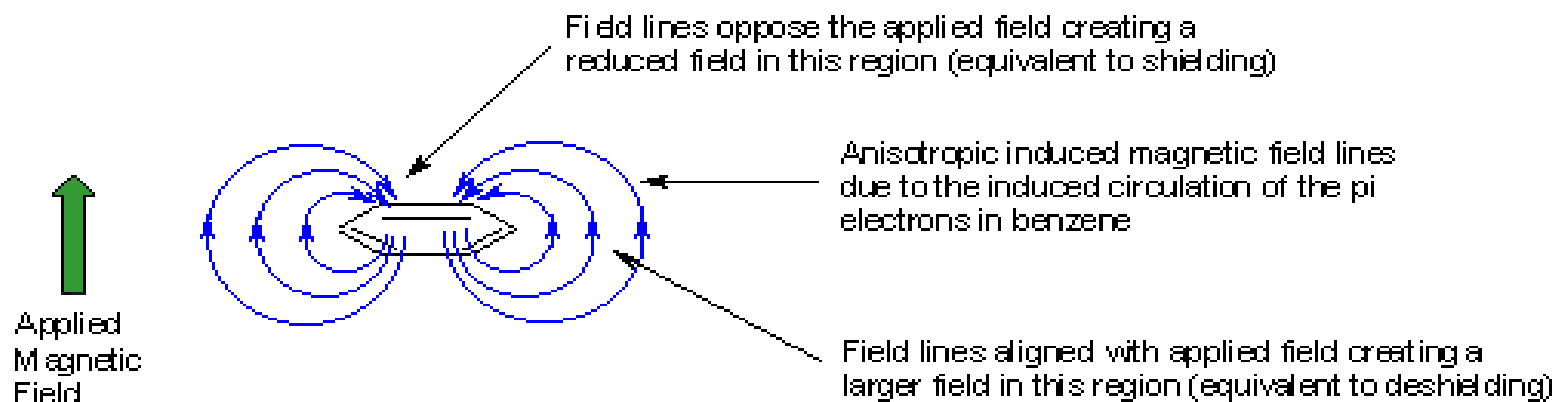


www.ShimiPedia.ir



- در اصطلاح الکترو مغناطیس میدان ایزوتروپی جایی است که دانسیته یکنواخت یا توزیع متقارن کروی وجود داشته باشد و میدان آنیزوتروپی غیر ایزوتوپی یا غیر یکنواخت است.
- بنابر این در این ترکیبات پروتون متصل به آن ها از سه میدان مغناطیسی متاثر می‌گردد: میدان مغناطیسی اعمال شده قوی توسط الکترو مغناطیس های دستگاه NMR و دو میدان ضعیف تر، یکی به دلیل اثر مانع توسط الکترون های ظرفیتی حول پروتون و دیگری به خاطر آنیزوتروپی که توسط الکترون های حلقه تولید شده است. همین اثر آنیزوتروپی است که به پروتون های بنزن تغییر مکان شیمیایی بیش از حد انتظار می دهد. این پروتونها در میدان ضعیف قرار می گیرند. اگر پروتونی در مرکز حلقه و نه در پیرامون آن قرار گیرد، آنگاه به میدان قوی برده خواهد شد زیرا در آنجا خطوط میدان در جهت عکس هستند.



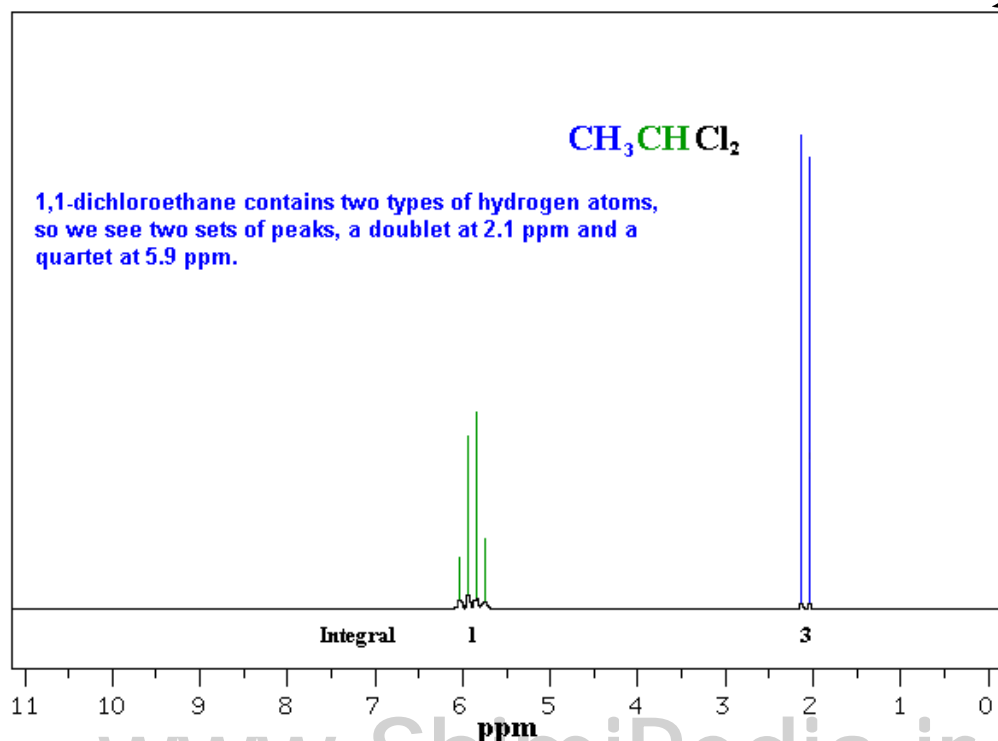


Schematic diagram of shielding cones for common pi systems. The + denotes shielding areas and - denotes deshielding areas. Remember shielding lowers the chemical shift, δ and deshielding increases δ . Typical H δ values are also shown.

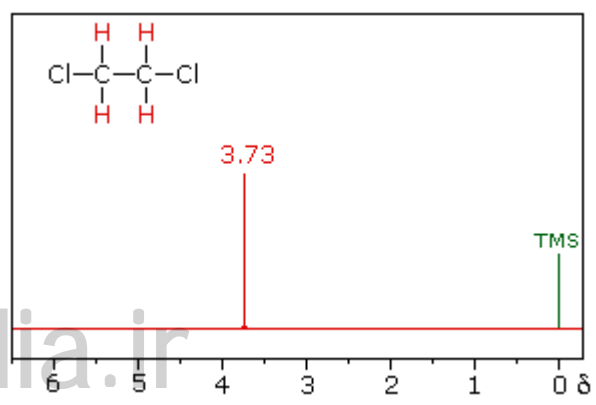
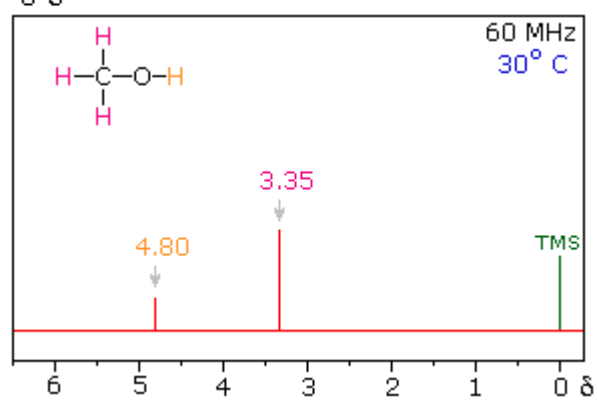
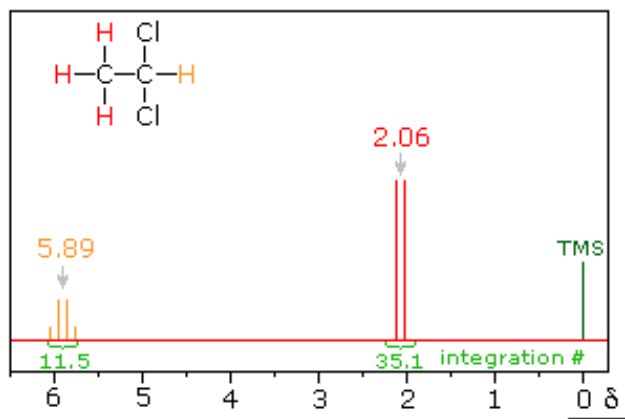


قاعده (N+1) شکاف اسپین - اسپین

- طبق این قاعده هر نوع ، پروتون تعداد پروتونهای معادل (n) بر روی اتم (اتمهای) کربن مجاور آن کربنی که خود به آن متصل است را احساس کرده و قله رزونانس آن به (n+1) جزء تقسیم می شود .

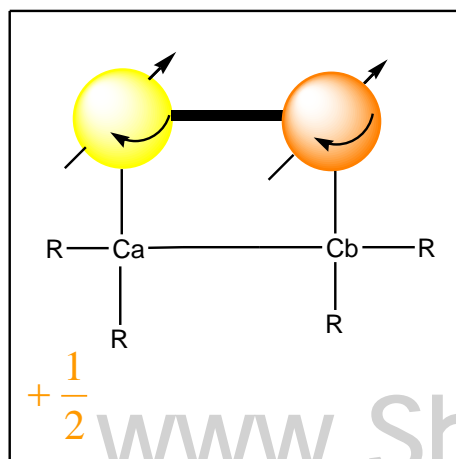


• تعداد طیف نمونه از شکاف اسپین - اسپین



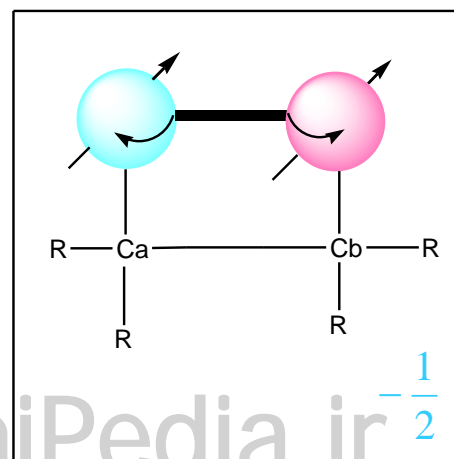
منشاء شکاف اسپین - اسپین :

- علت پیدایش شکاف اسپین - اسپین به خاطر این است که هیدروژنهای کربنهای مجاور یکدیگر را احساس می کنند. هیدروژن A قادر به احساس جهت اسپین هیدروژن کربن B است. در تعدادی از مولکولهای محلول، هیدروژن مستقر در $\frac{1}{2}$ کربن B دارای اسپین (مولکولهای نوع X) بوده، در صورتی که در مولکولهای $\frac{1}{2}$ دیگر، هیدروژن کربن B اسپین (مولکولهای نوع Y) را دارد.



مولکول نوع

X



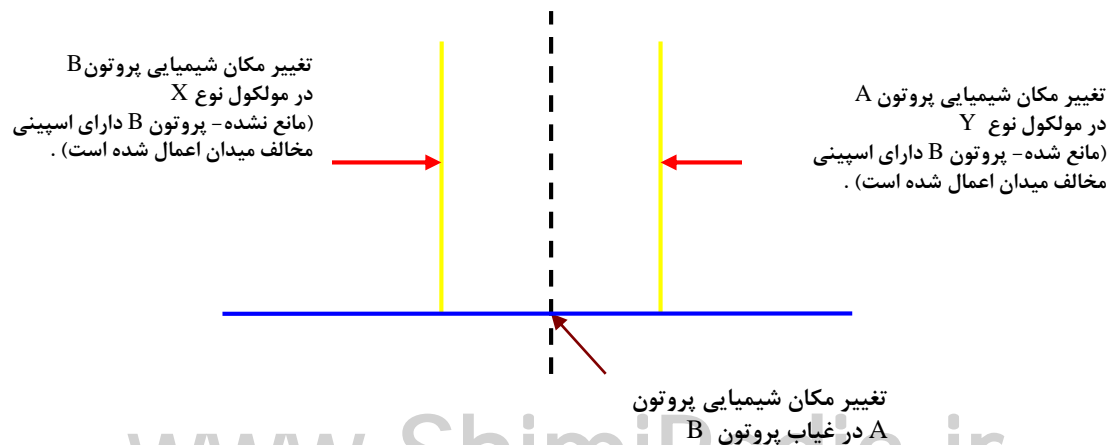
مولکول نوع

Y



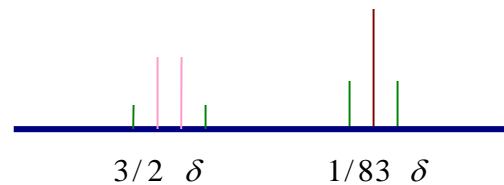


- تغییر مکان شیمیایی پروتون A متاثر از جهت اسپین پروتون B خواهد بود. در این حالت گفته می شود که پروتون A با پروتون B جفت شده است.
- چون در یک محلول در زمانی مشخص تعداد مولکولهای نوع X و Y تقریبا برابرند، دو جذب برای پروتون A مشاهده خواهد شد. گفته می شود که رزونانس پروتون A توسط پروتون B شکافته شده است و پدیده مذکور را شکاف اسپین-اسپین می نامند.

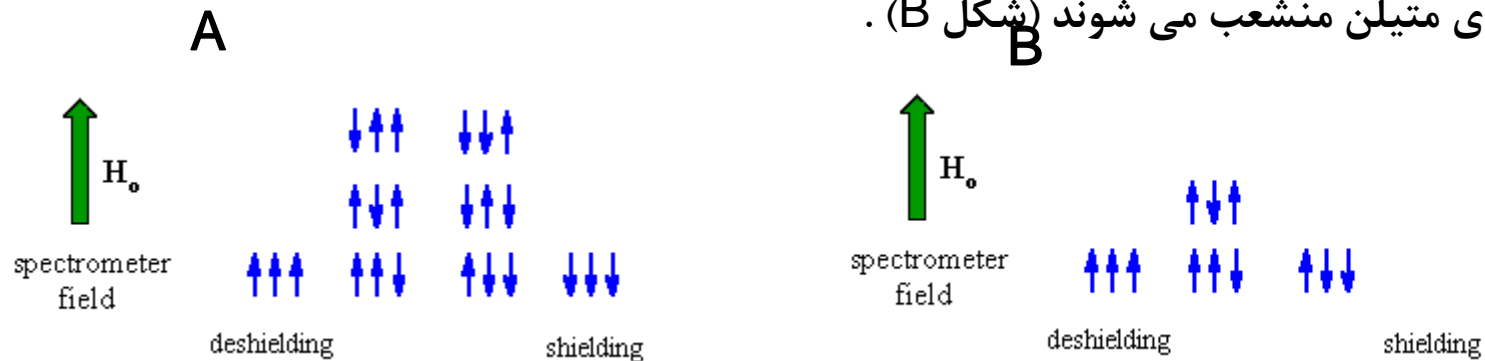


گروه اتیل ($CH_3CH_2 -$)

- پروتونهای متیل ایجاد یک سه شاخه در $1/83 \delta$ می کنند و پروتونهای متیلن یک چهار شاخه در $3/2 \delta$ می دهند .



- پروتونهای متیلن توسط پروتونهای متیل منشعب می شوند (شکل A) و پروتونهای متیل توسط پروتونهای متیلن منشعب می شوند (شکل B).



مثلث پاسکال

- نسبت شدت چند شاخه هایی که از قاعده $n+1$ مشتق شده اند از مثلث پاسکال تبعیت می کند.

$n=0$				1					singlet						
$n=1$				1		1			doublet						
$n=2$				1		2		1	triplet						
$n=3$				1		3		3		1	quartet				
$n=4$				1		4		6		4		1	quintet		
$n=5$				1		5		10		10		5		1	sextet

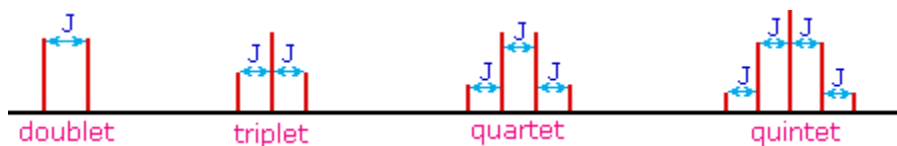
هر عددی در این مثلث مجموع دو عدد بالایی خود در سمت راست و چپ است . شدت قله های برونی یک چند شاخه ای مثل هفت شاخه در مقایسه با شدت قله های درونی بسیار کوچک است .



ثابت کوپلاژ

در یک چند شاخه ای فاصله ما بین قله ها را ثابت کوپلاژ (J) می گویند . این فاصله بر حسب سیکل در ثانیه (cps) یا بر حسب هرتز (Hz) اندازه گیری می شود . ثابت کوپلاژ نشان می دهد که چقدر یک

هسته توسط حالات اسپینی همسایگان



ثابتهای کوپلاژ گروههایی از پروتونها که یکدیگر را منشعب می کنند باید یکسان باشند . پروتونهای هر

گروه به یک اندازه بر هم تاثیر می گذارند

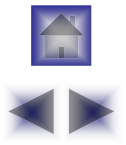
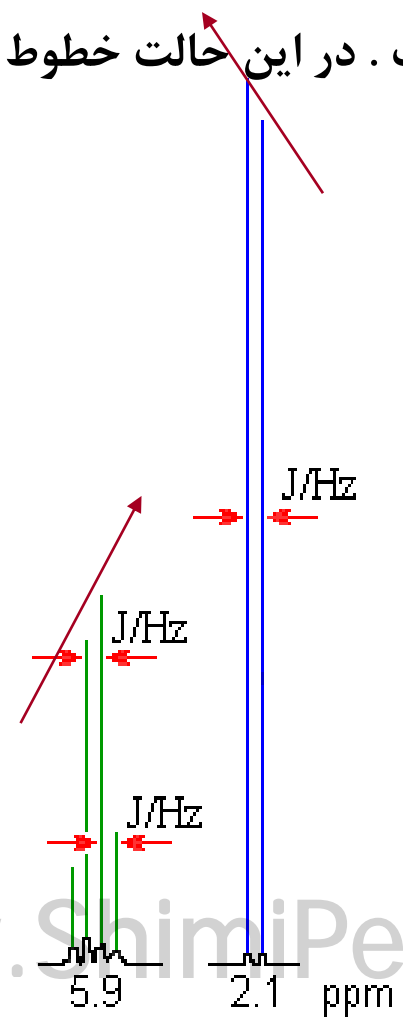
Structural Type	J (Hz)
	0 (unless in a rigid ideal orientation)
	6 to 8
	5 to 7
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)
	0.5 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)

Structural Type	J (Hz)
	12 to 18
	7 to 12
	0.5 to 3
	3 to 11 (depends on dihedral angle)
	2 to 3
	o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1





اثر دیگری که گاهی جهت مرتبط ساختن چند شاخه ایهای برهم کنش کننده از آن استفاده می شود. اریب شدگی خطی است. در این حالت خطوط بیرونی چند شاخه دارای ارتفاع معادل نسیتند.



فهرست مطالب

طیف سنج مغناطیسی هسته ای

هسته کربن - 13

تغییرات مکان شیمیایی

آ) جداول ارتباطی

ب) محاسبه تغییرات مکان شیمیایی کربن - 13

طیفهای جفت شده با پروتون

طیفهای وا جفت شده از پروتون

ترکیبات آروماتیک

حلالهای NMR کربن - 13 و کوپلاژهای نا هم هسته

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای
بخش دوم : طیفهای کربن -13
شامل کوپلاژ نا هم هسته با هسته های دیگر

- مطالعه هسته های کربن از طریق طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) ، تکنیک مهمی برای تعیین ساختمانهای مولکولهای آلی است . استفاده از آن به همراه NMR پروتون و نیز طیف سنجی مادون قرمز ، شیمیدانان آلی را قادر می سازد تا به تعیین ساختمان کامل یک ترکیب مجهول بپردازند ، بدون اینکه دستهای خود را در آزمایشگاه آلوده کنند . دستگاههای جدید NMR تبدیل فوریه (FT-NMR) امکان بدست آوردن طیفهای کربن را آسان می کند .



هسته کربن - ۱۳

- کربن -12 فراوانترین ایزوتوپ کربن است ، از لحاظ NMR غیر فعال بوده ، چون دارای اسپین صفر است . اما کربن -13 دارای جرم فرد بوده و دارای اسپین $\frac{1}{2}$ هسته است مشاهده رزونانسهای هسته های 1H دشوارتر از پروتونها است رزونانسهای هسته های ^{13}C به دو دلیل عمده 6000 بار ضعیفتر از رزونانسهای هسته های پروتون هستند .
- اول اینکه فراوانی طبیعی کربن -13 بسیار پایین است ، فقط 1/08 درصد از کلیه اتمهای کربن در طبیعت ^{13}C اتمهای هستند .
- دوم اینکه چون نسبت گردش مغناطیسی یک هسته کوچکتر از نسبت گردش مغناطیسی هیدروژن است ^{13}C لذا ، هسته های همیشه دارای رزونانسی پایین تر از پروتونها هستند .
- برای جبران درصد فراوانی طبیعی اندک کربن ، تعداد روبشهای منفرد بیشتری از طیف کربن در مقایسه با یک طیف پروتون باید گرد آوری گردد . در یک قدرت میدان مغناطیسی معین ، فرکانس رزونانسی $\frac{1}{4}$ یک هسته حدود فرکانس لازم برای مشاهده رزونانسهای پروتون است .

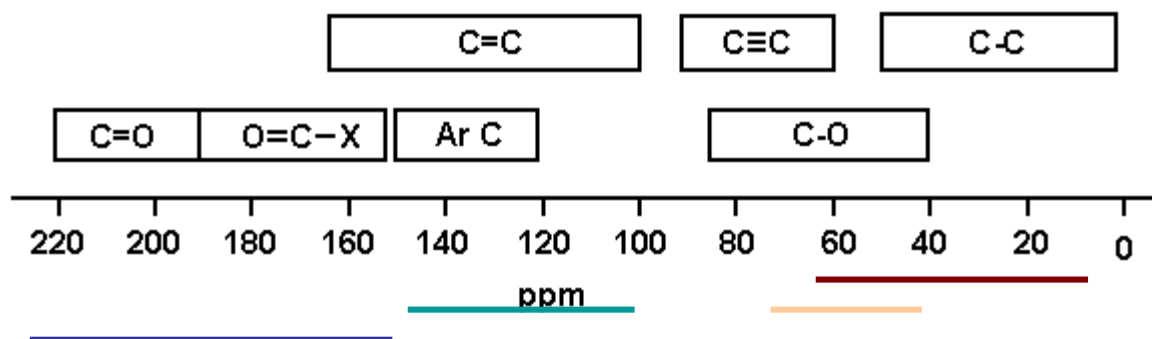


تغییرات مکان شیمیایی کربن - ۱۳

- آ. جداول ارتباطی
- پارامتر مهم در طیفهای کربن -13 ، تغییر مکان شیمیایی است . به دلیل محدوده بسیار وسیع مقادیر تغییر مکان شیمیایی ، تقریبا هر اتم کربن نامعادل در یک مولکول آلی ، یک قله با تغییر مکان شیمیایی متفاوت می دهد .
- جدول ارتباطی به چهار بخش تقسیم شده است . اتمهای کربن اشباع شده در بالاترین میدان و نزدیک به TMS ظاهر ppm می شوند () . قسمت دوم تاثیر اتمهای الکترونگاتر ppm نشان می دهد () . سومین بخش شامل اتمهای کربن آلکن و حلقه آروماتیک است . ppm 150-100
- () ppm 200-50 در پایین ترین میدان ظاهر می شوند () .
www.ShimiPedia.ir



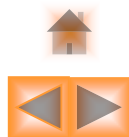
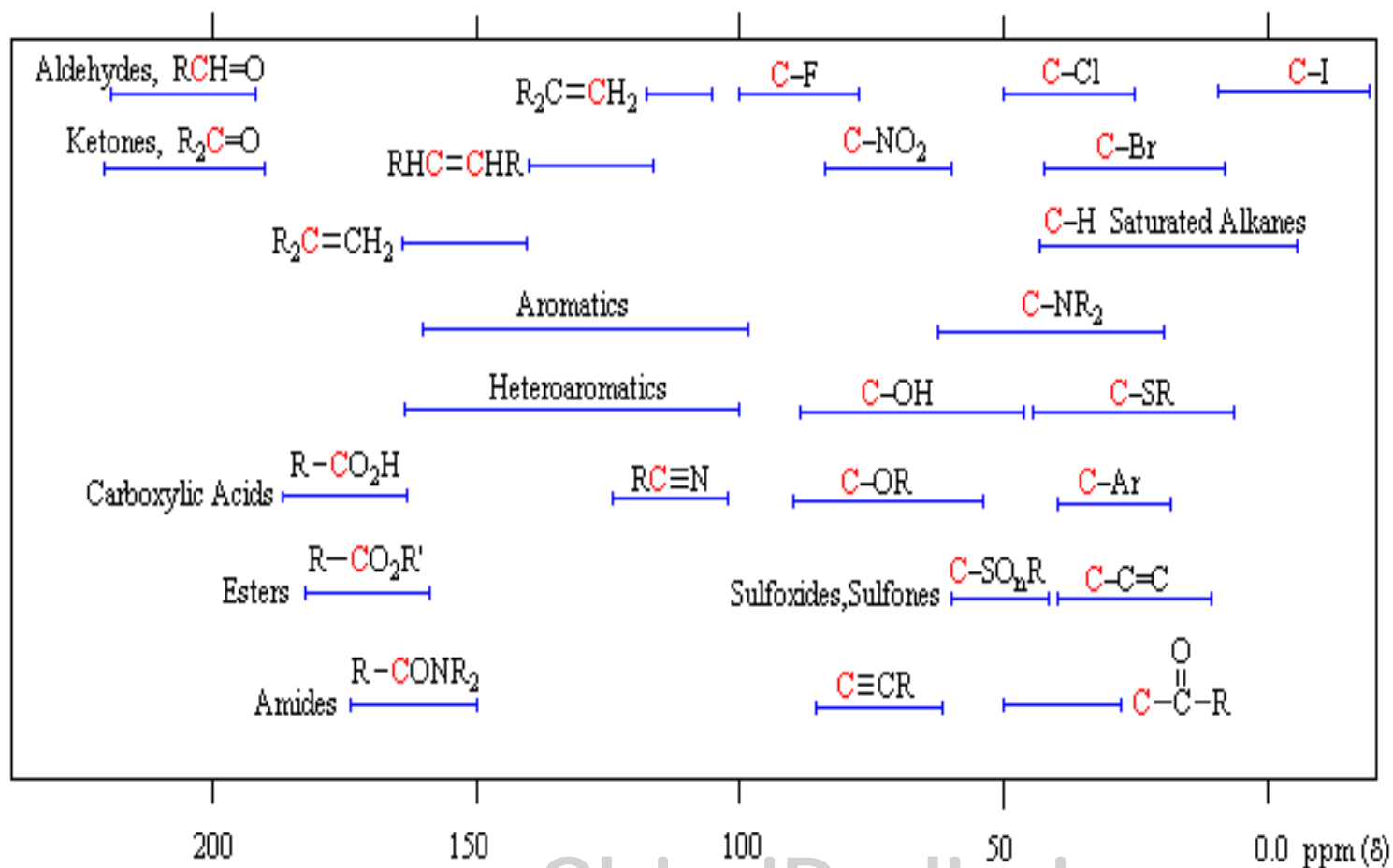
- بر اثر اثر الکترونگاتیو تغییر مکان شیمیایی ^{13}C اتم ^1H بیش از است زیرا ، زیرا اتم الکترونگاتیو بطور مستقیم به اتم کربن متصل است .



- در ^{13}C NMR، کربنهای گروه کربونیل دارای بیشترین تغییر مکان شیمیایی هستند که این هم به دلیل هیبریداسیون sp^2 آن کربن و هم به علت اتصال مستقیم اکسیژن الکترونگاتیو به کربن کربونیل است که آن را بیش از بیش ناپوشیده می کند . آنیزوتروپی مسئول تغییر مکان شیمیایی زیاد کربنهای حلقه های آروماتیک و آلکنهاست .



× C-13 Chemical Shift Ranges

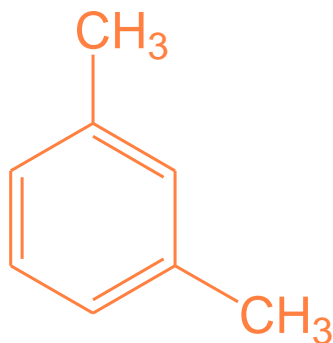


ب: محاسبه تغییرات مکان شیمیایی

متخصصین رشته طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای به گرد آوری ، منظم سازی و جدول سازی تعداد بسیار کثیری از داده های تغییرات مکان شیمیایی ^{13}C پرداخته اند . می توان تغییر مکان شیمیایی تقریباً هر گونه اتم را از این جداول پیش بینی کرد ، بدین صورت که با یک مقدار پایه برای اسکلت مولکولی شروع نموده و سپس مقادیری را بدان افزوده تا مقدار آن برای هر استخلاف تصحیح شود . اصلاحات لازم برای استخلافها بستگی به نوع استخلاف و نیز به موقعیت آن نسبت به اتم کربنی دارد که تحت بررسی است . به عنوان نمونه ، متا-زایلن را در نظر می گیریم .

Ips *Ortho* *Meta* *Para*

CH_3 9/3 0/7 -0/1 -2/9 ppm



$$C_1 = \text{Base} + \text{Ips} + \text{Meta} = 128/5 + 9/3 + (-0/1) = 137/7 \text{ ppm}$$

$$C_2 = \text{Base} + \text{Ortho} + \text{Ortho} = 128/5 + 0/7 + 0/7 = 129/9 \text{ ppm}$$

$$C_3 = C_1$$

$$C_4 = \text{Base} + \text{Ortho} + \text{Para} = 128/5 + 0/7 + (-2/9) = 126/3 \text{ ppm}$$

$$C_5 = \text{Base} + \text{Meta} + \text{Meta} = 128/5 + 2 + (-0/1) = 128/3 \text{ ppm}$$

$$C_6 = C_4$$

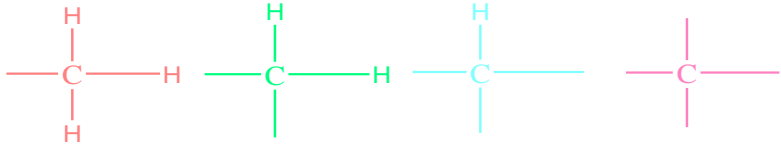
www.ShimiPedia.ir



طیفهای ^{13}C جفت شده با پروتون شکاف اسپین-اسپین سیگنالهای کربن- ^{13}C

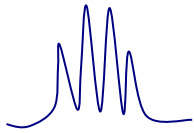
- احتمال یافتن دو اتم کربن ^{13}C در یک مولکول کم است ، لذا در جایی که برهم کنش بین دو اتم وجود داشته باشد ، بندرت طرحهای شکاف اسپین- اسپین هم هسته مشاهده می شود . اما اسپینهای پروتونهایی که بطور مستقیم به اتمهای کربن متصل هستند ، با اسپین کربن برهمکنش کرده و موجب می گردند تا سیگنال کربن بر طبق قاعده $n+1$ منشعب شود . این کوپلاژ نا هم هسته است و ^{13}C NMR و اتم مختلف صورت می گیرد . در مورد معمولا طرحهای شکافی را که ناشی از پروتونهای مستقیم چسبیده به اتم کربن هستند مطالعه می شوند . این یک کوپلاژ تک اتصالی است . در صورتی که در NMR پروتون کوپلاژ سه اتصالی صورت می گیرد .
- چون هیدژنها مستقیما به کربن- ^{13}C متصلند ثابتهای کوپلاژ برای این برهمکنش ها بزرگ بوده و مقادیر ل حدود 100-250 Hz هستند .
- طیفهایی که شکاف اسپین-اسپین بین کربن- ^{13}C و پروتونهای چسبیده به آن را نشان می دهند ، طیفهای جفت شده با پروتون یا گاهی طیفهای واجفت نشده خوانده می شوند .





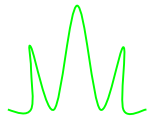
$n = 3$

$n + 1 = 4$



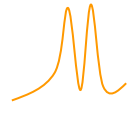
$n = 2$

$n + 1 = 3$



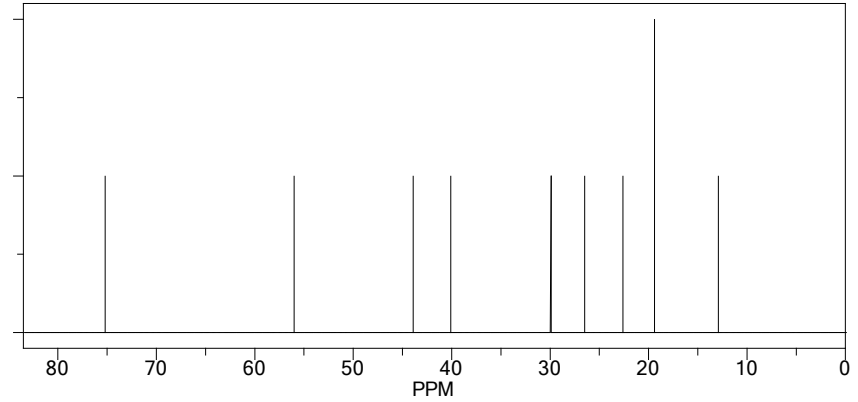
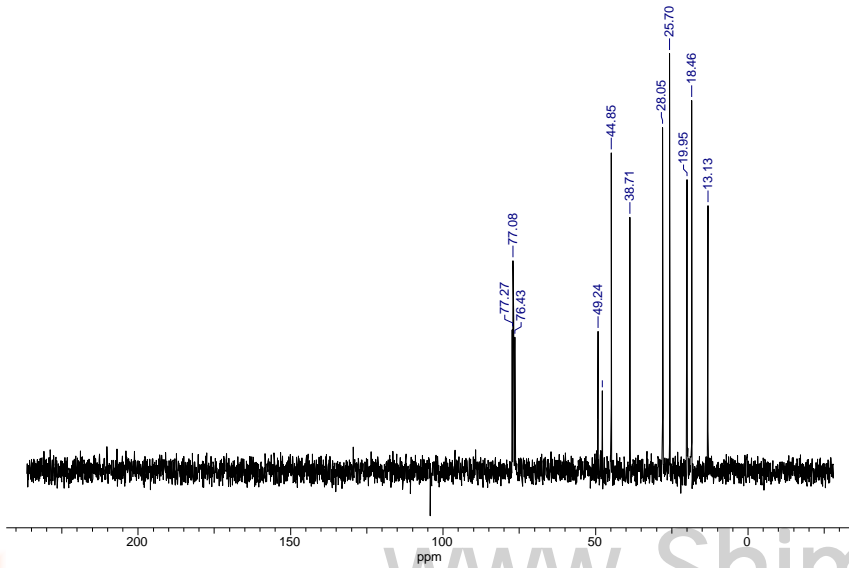
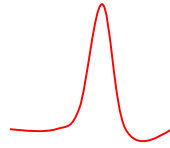
$n = 1$

$n + 1 = 2$

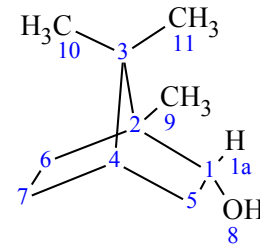


$n = 0$

$n + 1 = 1$

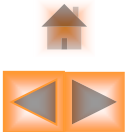


واجفت شده از پروتون



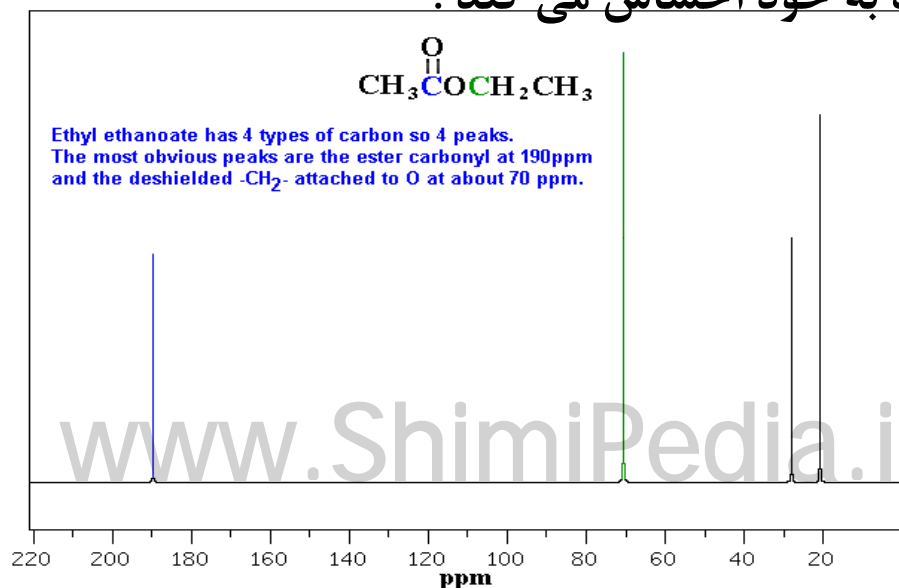
جفت شده با
پروتون

www.ShimiPedia.ir

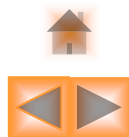


طیفهای ^{13}C واجفت شده از پروتون

- واجفت شدن پروتون در طی فرآیند طیف گیری ^{13}C NMR و تابش دهی همزمان کلیه پروتون ها در مولکول ، طیف گسترده ای از فرکانسها در محدوده مناسب را فراهم می آورد . تابش دهی موجب می گردد که پروتونها اشباع شده و تحت انتقالات سریع از پایین به بالا و از بالا به پایین بین کلیه حالات اسپینی ممکن قرار گیرند . این انتقالات سریع موجب واجفت شدن هر گونه برهمکنش اسپین-اسپین بین هیدروژنها و هسته های می شود . در چنین شرایطی تمامی برهمکنشهای اسپینی به وسیله تغییرات سریع به صفر میانگین می شوند . هسته کربن به جای دو یا چند حالت اسپینی مجزا ، فقط یک حالت اسپینی میانگین را برای هیدروژنهای چسبیده به خود احساس می کند .

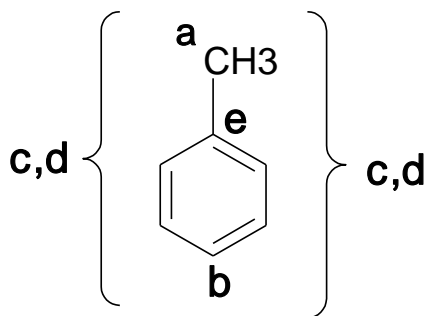


www.ShimiPedia.ir

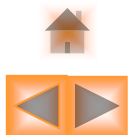


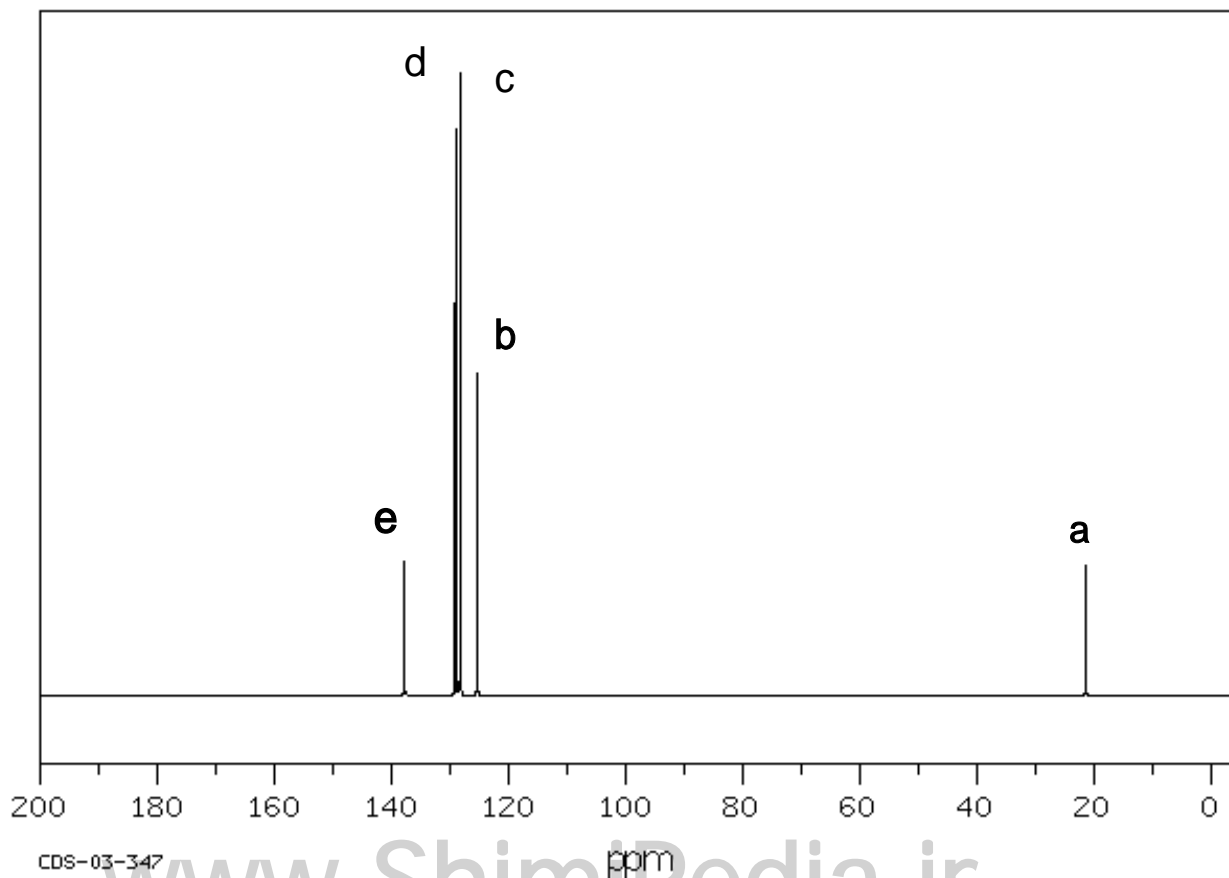
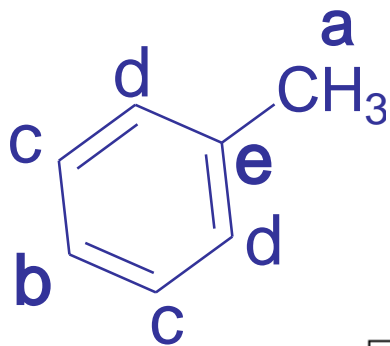
ترکیبات آروماتیک

- یک حلقه بنزن تک استخلافی چهار قله را در ناحیه کربن آروماتیک یکی¹³ طیف واجفت شده از پروتون نشان می دهد ، چون از لحاظ تقارنی کربنهای ارتو و متا مضاعف هستند . اغلب کربنی که فاقد پروتون چسبیده به خود است (کربن ایپسو) ، به دلیل زمان آسایش طولانی . NOE ضعیف دارای قله کوچک و ضعیفی است . به علاوه دو قله بزرگتر برای کربنهای ارتو و متا و یک قله متوسط برای کربن پارا وجود دارند .



دشوار است که بدون استفاده از جداول ارتباطی تغییر مکان شیمیایی به گمارش کربنها پرداخت

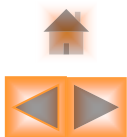




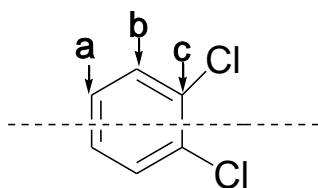
CDS-03-347

www.ShimiPedia.ir

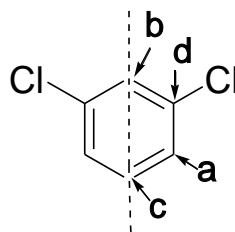
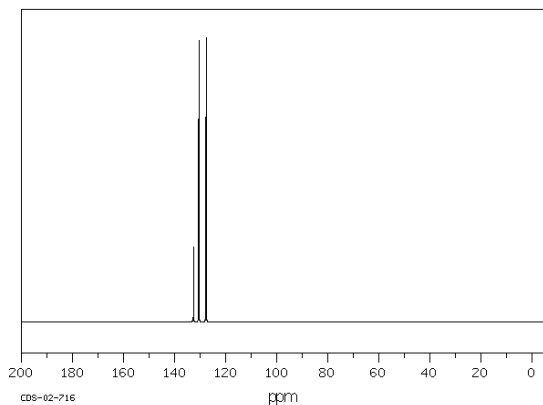
طیف CNMR واجفت شده از پروتون تولوئن



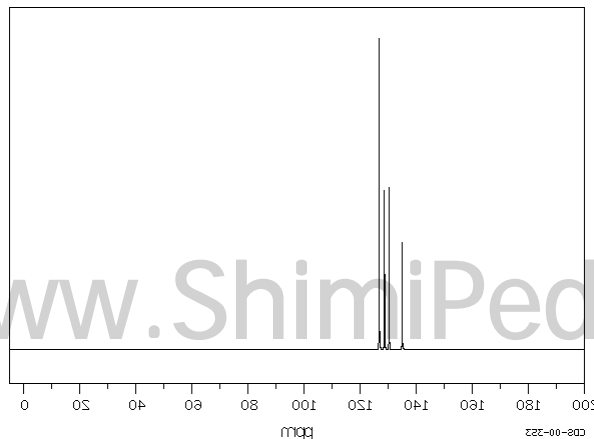
- بسته به شیوه جانشین شدن ، یک حلقه بنزن دو استخلافی متقارن می تواند در CNMR واجفت شده از پروتون دو ، سه و یا چهار قله را نشان دهد . تصاویر زیر این موضوع را برای ایزومرهای دی



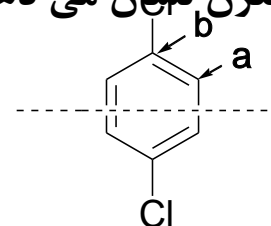
سه اتم کربن منحصر به فرد



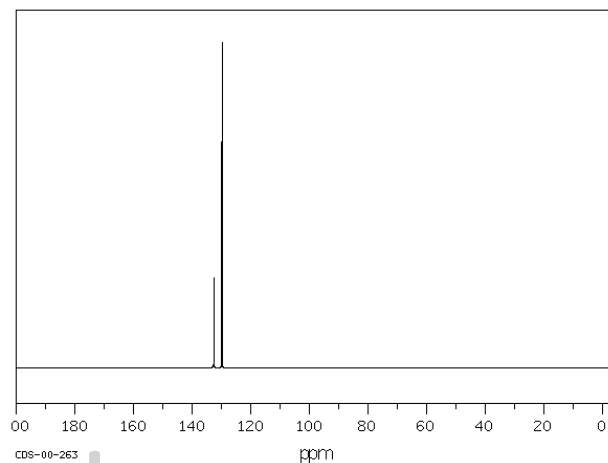
چهار اتم کربن منحصر به فرد



کلرو بنزن نشان می دهند .



دو اتم کربن منحصر به فرد



حلالهای NMR کربن-13 ، کوپلاژ ناهم هسته کربن با دوتریوم

- بیشتر دستگاههای FT-NMR مستلزم استفاده از حلالهای دیوتره شده اند زیرا ، این دستگاهها از سیگنال رزونانس دیوتریم به عنوان ” سیگنال قفل ” یا سیگنال شاهد استفاده می کنند تا مغناطیس دستگاه و قطعات الکترونیکی بدقت تنظیم گردند . حلالهای دیوتره شده چند مشکل در طیفهای هیدروژن از خود بروز می دهند ، چون هسته های دیوتریم هنگام طیف گیری پروتون عمدتاً نامعلوم هستند ، رزونانس دیوتریم در فرکانس متفاوتی نسبت به هیدروژن قرار دارد . اما در این حلالها به صورت قسمتی از طیف دیده می شوند .، چون کلیه آنان دارای اتمهای کربن هستند .

• چند نمونه از این حلالها عبارتند از : $CD_3 - SO - CD_3$ $CD_3 - CO - CD_3$

• کلروفرم d- () ، دی متیل سولفوکسید () ، استن ()



طیف کربن

- طیف ^{13}C جفت شده با پروتون گروه CHD - پیچیده تر است ، زیرا هم هیدروژن ($\frac{1}{2}$ اسپین) و هم دیوتریم (اسپین = 1) با کربن برهمکنش می کنند . در این حالت از فرمول زیر استفاده می شود .

$$\text{مجموع چند شاخه ای شدن} = \prod_i (2n_i I_i + 1)$$

$$\text{شرط : } I \geq \frac{1}{2}$$

- بزرگ نشانگر حاصلضرب عبارات برای $\frac{1}{2}$ هر نوع مختلف از اتم است که با اتمی که مشاهده می گردد جفت می شود . این اتمها دارای اسپین باشند ، اتمهای با اسپین = 0 موجب انشعاب نمی شوند در مورد حاضر در عبارات وجود دارد ، یکی برای هیدروژن و یکی برای دیوتریم .



کوپلاژ ناهم هسته کربن با فلوئور¹⁹ و یا فسفر-31

- کوپلاژ ناهم هسته هنگامی مشاهده می گردد که در یک ترکیب آلی اتمهای فلوئور-19 و یا فسفر-31 حضور داشته باشند . زیرا این ترکیبات با اسپین¹/₂ باعث کوپلاژ با کربن می شوند .



فهرست مطالب

- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای
- ثابتهای کوپلاژ : علایم
- (آ) ثابتهای کوپلاژ تک پیوندی
- (ب) ثابتهای کوپلاژ دو پیوندی
- (پ) ثابتهای کوپلاژ سه پیوندی
- معادل بودن مغناطیسی
- نا معادل بودن در یک گروه ...
- آلکنها
- مکانیزم کوپلاژ آلکنها
- پروتونهای مستقر در اکسیژن : الکلها
- تبادل در آب و
- پروتونهای مستقر در نیتروژن
- پروتونهای مستقر در نیتروژن : پهن شدگی ...
- آمیدها
- طیفهای سیستمهای دیاستروپی
- معرفهای تغییر مکان
- شیمیایی

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای بخش سوم : بررسیهای پیشرفته تر

- ثابتهای کوپلاژ: علایم
- برای چند شاخه های ساده ، ثابت کوپلاژ (J) به سهولت با تعیین فاصله (برحسب هرتز) بین قتل چند شاخه ای اندازه گیری می شود . این ثابت کوپلاژ مستقل از قدرت میدان است و صرف نظر از قدرت میدان یا فرکانس عمل کننده دستگاه NMR ، دارای یک مقدار ثابتی است .
- اندازه ثابت کوپلاژ بستگی به تعداد پیوندهای ما بین دو اتم یا دو گروه از اتمهای برهمکنش بین دو هسته تاثیر می نهند ، اما در مجموع ، کوپلاژهای تک پیوندی بزرگتر از کوپلاژهای دو پیوندی و آنها نیز بزرگتر از کوپلاژهای سه پیوندی هستند و تا به آخر . در نتیجه علایم استفاده شده برای نشان دادن کوپلاژها ، اطلاعات اضافی دیگری را نیز در مورد اتمهای برهمکنش کننده و تعداد پیوندهایی که از میان آنها برهمکنش رخ می دهند ، در بر می گیرند .

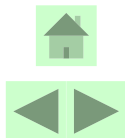




- عموماً به علامت J بالا نویسی عددی اضافه می شود تا تعداد پیوندهایی که از میان آنها برهمکنش صورت می گیرد را نشان می دهد . اگر هویت دو هسته برهمکنش کننده مشخص باشد ، این اطلاعات را در پرانتز می گنجانند :
$$^1J(^{13}C-^1H) = 156Hz$$

- همان گونه که مشاهده می شود ، علایم فوق نشانگر یک کوپلاژ تک پیوندی بین کربن -13 و اتم هیدروژن (C-H) با میزان 156 Hz است . علایم زیر نمایانگر وجود کوپلاژ سه پیوندی بین اتم هیدروژن است مثل H-C-C-H .
$$^3J(^1H-^1H) = 8Hz$$

- از زیر نویسیها نیز برای دادن اطلاعات اضافی بهره برده می شود . برای نمونه ، نمایانگر کوپلاژ بین اتمهای 1 و 3 در یک ساختمان J_{CH} است یا مشخص کننده نوع اتمهای کوپلاژ کننده هستند .



تابتهای کوپلاژ: مکانیزم کوپلاژ

- تصویر فیزیکی تاثیر اسپین یک پروتون بر دیگری کار ساده ای نیست . اگر چه مدل‌های فرضی متعددی موجود است، اما بهترین تئوری موجود ، مدل برداری دیراک است . این مدل دارای محدودیتهایی بوده ، معهذا اکثر پیش بینیهای آن صحیح است . برطبق این تصویر ، اسپینهای هسته و الکترون بر یکدیگر تاثیر متقابل نهاده و هنگامی که اسپین الکترون (پیکان کوچک) در نزدیکی هسته دارای جهتی مخالف (یا جفت) با جهت اسپین هسته (پیکان ضخیم) باشد ، این دو ذره پایین ترین سطح انرژی را خواهند داشت .

اسپینهای هسته و
الکترون جفت بوده و یا
مختلف جهت هستند
(انرژی پایین)



اسپینهای هسته و
الکترون موازی هستند
(انرژی بالا)

- تئوری نشان می دهد تابتهایی که مستلزم تعداد فرد از پیوندهای بینابین هستند^{1,3} پیش بینی می شود مثبت باشند ، در صورتی که اگر تعداد پیوندهای بین هسته ای برهمکنش² /گنبد زوج باشد انتظار می رود که ثابت کوپلاژ منفی داشته باشند .



آ) ثابت های کوپلاژ تک پیوندی (1J)

- کوپلاژ تک پیوندی هنگامی اتفاق می افتد که یک پیوند ، دو هسته اسپین دار را مرتبط سازد .
- در این نظام ، دو هسته ترجیح می دهند که اسپینهای مخالف داشته باشند . هنگامی که دو هسته اسپیندار ترجیح دهند که صف بندی مخالف داشته باشند ، در آن صورت ثابت کوپلاژ (J) معمولاً مثبت خواهد بود . اگر آن هسته ها موازی یا هم جهت باشند در این وضع ^{19}F معمولاً منفی است . پس بیشتر کوپلاژ های تک پیوندی دارای مقادیر J مثبت هستند . اما استثناهایی نیز وجود دارند ، نظیر که در آنها ثابتهای کوپلاژ منفی است .

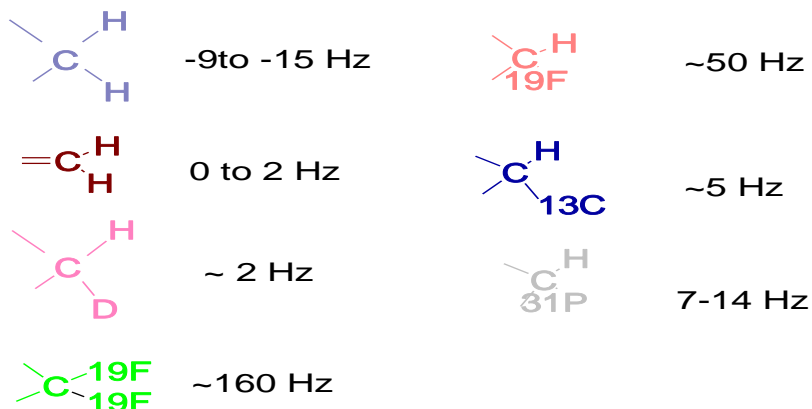


- برای ثابتهای کوپلاژ ، غیر معمول نیست که تابعی از هیبریداسیون اتمهای جفت شونده باشند . طبق رابطه زیر مقادیر n برای ثابتهای (کوپلاژ) $(500Hz)$ میزان ^{13}C خلصت S در هیبرید کربن تغییر می کند:



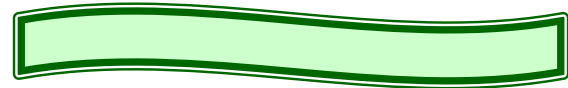
(ب) کوپلاژهای دو پیوندی₂

- در طیفهای NMR، کوپلاژهای دو پیوندی بسیار معمولند. آنها را گاهی کوپلاژ دوقلو می نامند، زیرا دو هسته ای که برهمکنش می کنند به یک اتم مرکزی متصلند. ثابتهای کوپلاژ دو پیوندی به صورت J^2 نمایش داده می شوند.



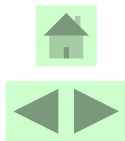
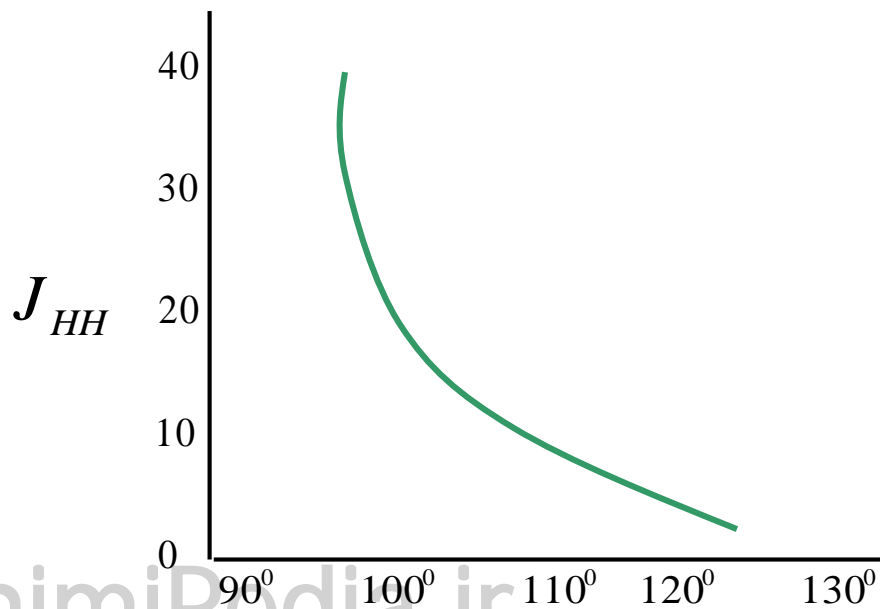
- معمولترین نوع کوپلاژ دو پیوندی (HCH) معمولاً (نه همیشه) منفی است.

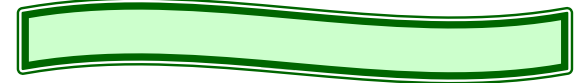




- میزان ثابت کوپلاژ بستگی به زاویه HCH (α) دارد. بطور کلی ثابتهای کوپلاژ با کاهش α زاویه افزایش می یابند.

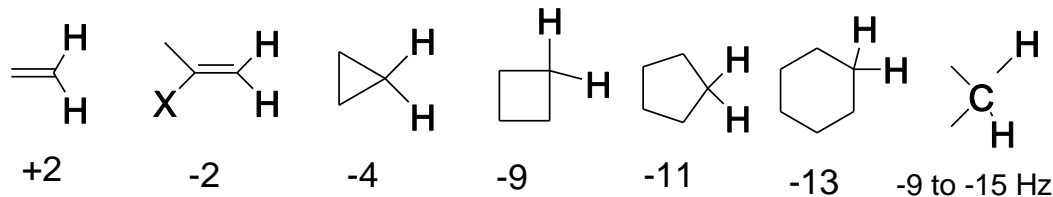
تابعیت میزان $^2J_{HCH}$ (ثابت کوپلاژ دو قلو)
(به زاویه اتصال HCH (α))



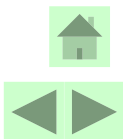


- در مورد ترکیبات حلقوی هر قدر اندازه حلقه کوچکتر می شود ، مقدار مطلق δ ثابت کوپلاژ نیز کاهش می یابد . هر قدر زاویه CCC در حلقه کوچکتر گردد (هر اندازه خصلت p فزونی یابد) زاویه HCH مکمل آن بزرگتر می شود (خصلت s فزونی می یابد) و در نتیجه ، ثابت کوپلاژ دو قلو کاهش می یابد . هیبریداسیون نقش مهمی داشته و علامت ثابت کوپلاژ آلکنها به سمت مثبت میل می کند به جزء مواردی که عنصر الکترونگاتیو به آنها متصل باشد .

تأثیر هیبریداسیون و اندازه حلقه بر تغییرات²

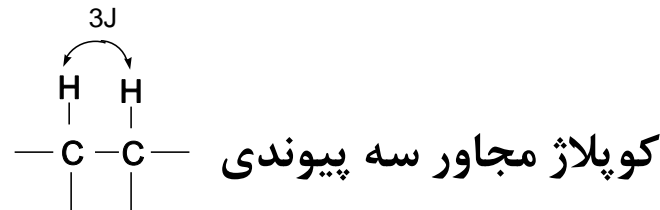


- در بسیاری از موارد هیچ گونه کوپلاژ HCH دو قلو مشاهده نمی شود ، که این امر یا به دلیل معادل بودن پروتونهای دو قلو است و یا به دلیل چرخش آزاد است که آنها را معادل می سازد .



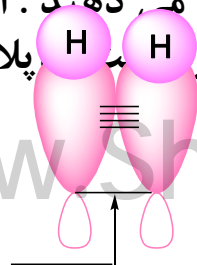
• (پ) کوپلاژهای سه پیوندی (3)

- در یک هیدروکربن ، اسپین یک هسته هیدروژن در یک پیوند C-H با اسپینهای هیدروژنهای موجود بر روی پیوندهای C-H مجاور جفت می شوند .



- این کوپلاژهای H-C-C-H را گاهی کوپلاژهای مجاور می نامند زیرا ، هیدروژنهای بر روی اتمهای کربن همسایه هستند . کوپلاژهای مجاور کوپلاژهای سه پیوندی بوده و ثابت کوپلاژ را با نمایش می دهند .

- برهمکنشهای اسپینی هیته ای و الکترونی اطلاعات اسپینی را از یک هیدروژن به همسایه اش حمل می کنند و چون اتصال کربن - کربن نسبت به اتصالات کربن - کربن (عمود) بوده ، آنها با یکدیگر همپوشانی نمی کنند و الکترونها قادر به برهمکنش با یکدیگر از طریق پیوند سیگما نیستند . بر طبق تئوری ، آنها اطلاعات اسپین هسته ای را از طریق همپوشانی جزئی اربیتالهای موازی که بین اربیتالهای پیوندهای مجاور وجود دارد ، انتقال می دهند . این برهمکنش اسپینی بین الکترونها در دو پیوند مجاور فاکتور تعیین کننده در اندازه کوپلاژ است .



اتصال CC عمود بر اتصالات CH

اربیتالها در واقع مقداری از پهلو در هم می روند . این همپوشانی اطلاعات اسپین را از یک اتصال CH به اتصال دیگر منتقل می سازد .





• میزان واقعی ثابت کوپلاژ بین در پیوند C-H مجاور بستگی مستقیم به زاویه بین دو پیوند دارد .

$$\alpha = 90^{\circ} \quad H_A, H_B \quad \alpha = 180^{\circ} \text{ کاملاً مخالف}$$

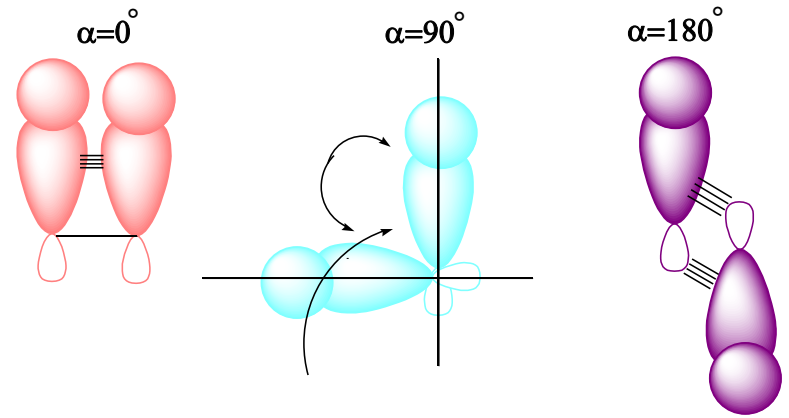
• شکاف بین دارای بالاترین میزان بوده و موقعی که شکاف بین آن 90° و

پروتون دارای پایین ترین مقدار خود است . همپوشانی پهلو به پهلو دو اربیتال پیوندی در

زاویه ، ماکزیموم است ، چرا که اربیتالهای پیوندی موازی هستند . در زاویه میزان

همپوشانی مینیمم است ، چرا که اربیتالها عمود بر یکدیگرند . در همپوشانی با لب عقب

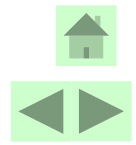
اربیتالها رخ می دهد .

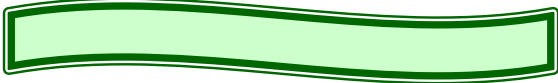


بیشترین همپوشانی

کمترین همپوشانی

بیشترین همپوشانی

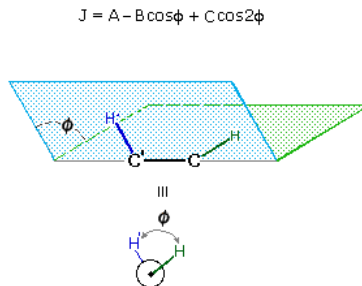
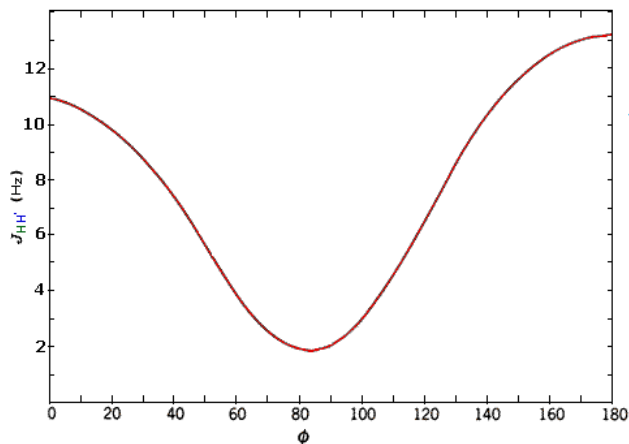




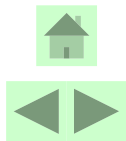
- نخستین فردی که شروع به مطالعه تغییرات ثابت کوپلاژ³ J_{HH} با α و ϕ کرد ، مارتین کارپلاس بود . وی معادله ای را نوشت که با داده های تجربی خوانایی داشت . معادله کارپلاس به صورت زیر است :

$${}^3J_{HH} = A + B \cos \alpha + C \cos 2\alpha$$

$$A = 7 \quad B = -1 \quad C = 5$$

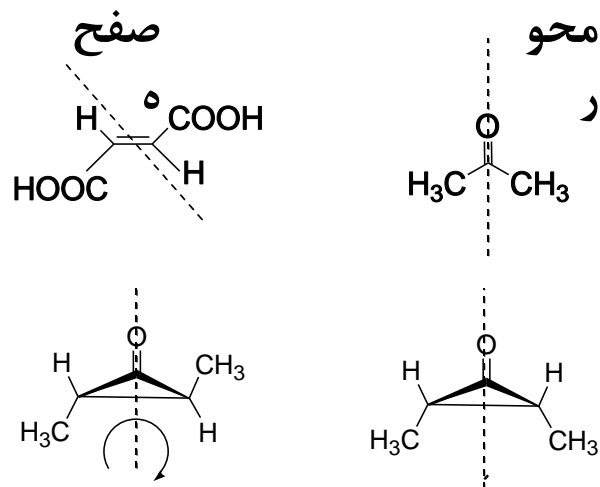


- ت: کوپلاژهای دور برد (${}^4J - {}^nJ$)
- کوپلاژهای دور برد یعنی کوپلاژهایی که بیش از سه پیوند را در بر می گیرند ، در سیستمهای حاوی هیدروژنهای آلیلی و نیز در ترکیبات بیسیکلی سخت رایج است .



معادل بودن مغناطیسی

- اگر دو یا چند هسته در اثر تقارن معادل باشند ، گفته می شود که آنها معادل شیمیایی هستند . یک صفحه تقارن یا یک محور تقارن موجب می گردد که هسته ها از لحاظ شیمیایی معادل گردند .



- در بیشتر موارد ، هسته های معادل شیمیایی دارای فرکانس رزونانس یکسان هستند و موجب انشعاب یکدیگر نشده و یک تک سیگنال را در NMR می دهند . هنگامیکه این اتفاق رخ دهد ، گفته کمی شود که آن هسته ها ، هم معادل مغناطیسی و هم معادل شیمیایی هستند .



- برای اینکه گروهی از هسته ها معادل مغناطیسی باشند ، باید محیط مغناطیسی آنان از جمله تمامی برهمکنشهای کوپلاژی آنها معادل باشند .
- دو شرط برای برابری مغناطیسی وجود دارد :
- (1) هسته های معادل مغناطیسی باید ایزوکرون یعنی ، باید تغییر مکان شیمیایی کاملاً یکسانی داشته باشند .
- (2) هسته های معادل مغناطیسی باید دارای کوپلاژ برابر (مقادیر L یکسان) با تمامی هسته های دیگر در مولکول باشند .
- نتیجه حاصل از معادل بودن مغناطیسی از قرار زیر است :
- هسته های معادل مغناطیسی یکدیگر را منشعب نمی سازند و فقط یک سیگنال را در طیف NMR حاصل می کنند . این قضیه بدین مفهوم نیست که هیچگونه کوپلاژی بین هسته های معادل مغناطیسی وجود ندارد بلکه ، فقط این معنی را می دهد که هیچ گونه شکاف اسپین - اسپین قابل مشاهده از کوپلاژ حاصل نمی شود .

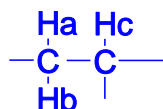


نا معادل بودن در یک گروه : استفاده از نمودارهای درختی به هنگام نقض قاعده n+1

- هنگامی که پروتونهای متصل به یک کربن معادل شیمیایی باشند ، در آن صورت قاعده n+1 بخوبی طرح شکاف را پیش بینی می کند . بر عکس ، هنگامی که پروتونهای متصل به یک کربن از لحاظ شیمیایی نابرابر باشند ، دیگر قاعده n+1 کاربردی نخواهد داشت . در این صورت از آنالیز ترسیمی یا نموداری استفاده می شود . این نوع شکاف را با یک مثال نشان می دهیم .

(ب) صورتبندی قفل شده به نمودار درختی نیاز است

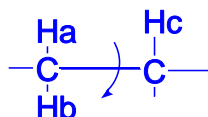
(آ) چرخش آزاد قاعده n+1 اجرا می شود



$$\delta_A \neq \delta_B$$

$$J_{AC} \neq J_{BC}$$

$$J_{AB} \neq 0$$



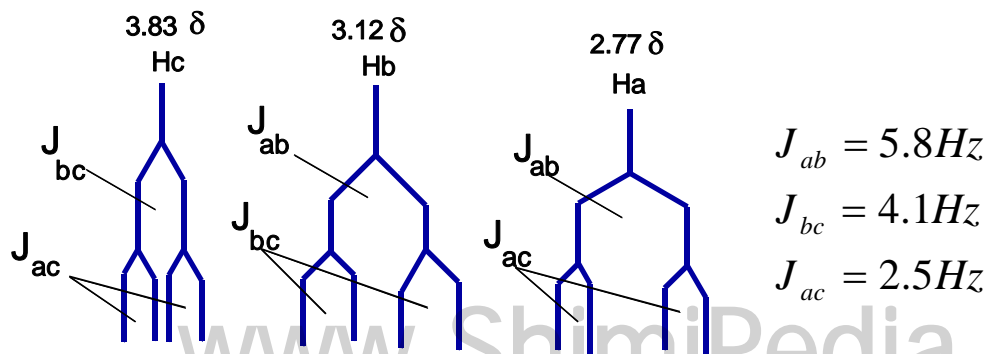
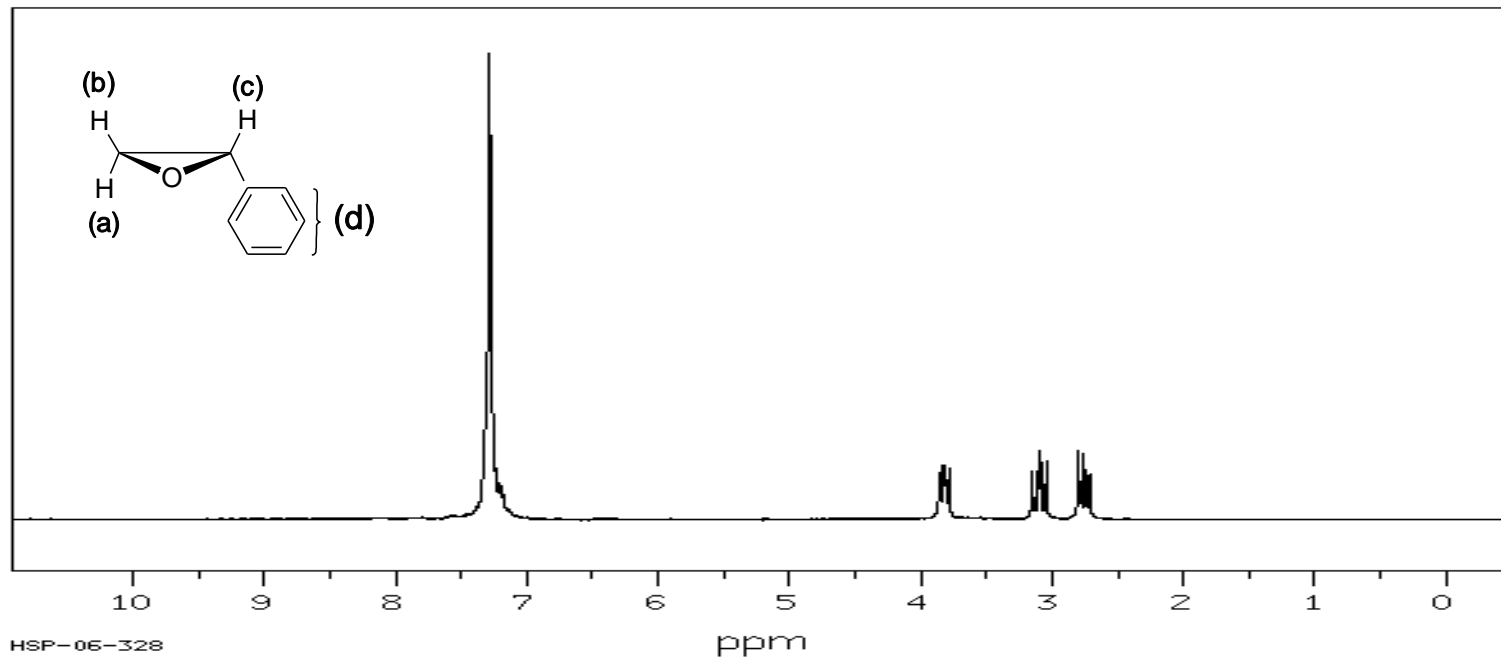
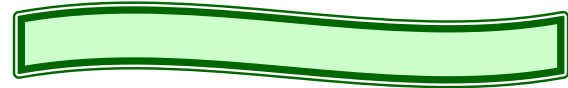
$$\delta_A = \delta_B$$

$$J_{AC} = J_{BC}$$

$$J_{AB} = 0$$

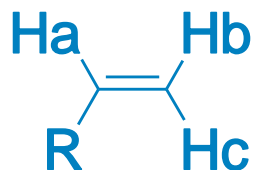
- طیف اکسید استایرن نشان می دهد که چگونه نابرابری شیمیایی ^1H ، طیف را پیچیده می سازد . وجود حلقه ، مانع چرخش شده و موجب می گردد پروتونهای مکان شیمیایی متفاوتی داشته باشند .





آلکنه

تغییر مکان شیمیایی NMR پروتونهای متصل به پیوندهای دو گانه ، بسیار بیش از تغییر مکان شیمیایی پروتونهای متصل به اتمهای sp^3 است . این تا اندازه ای به دلیل تغییر هیبریداسیون و مهمتر از آن انتقال به میدان پایین (بالا) در اثر آنیزوتروپی دیامغناطیس حاصل از الکترونهای پیوند دو گانه است . پروتونهای مستقر در پیوندهای دو گانه بندرت از لحاظ مغناطیسی معادل بوده و اغلب طرحهای شکاف آنها با قاعده $n+1$ قابل توجیه نیستند . در یک آلکن معمولی بندرت تغییر مکان شیمیایی سه پروتون بر یکدیگر منطبق می شوند .



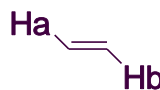
$$\delta_{H_a} \neq \delta_{H_b} \neq \delta_{H_c}$$

$${}^3J_{ab} \neq {}^3J_{ac} \neq {}^3J_{bc}$$

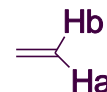
به علاوه مقدار کوپلاژ بین پروتونها معمولا بطور کامل متفاوت بوده و سه نوع تاثیر متقابل اسپینی مشاهده می گردد.



سیس



ترانس



متیلن انتهایی

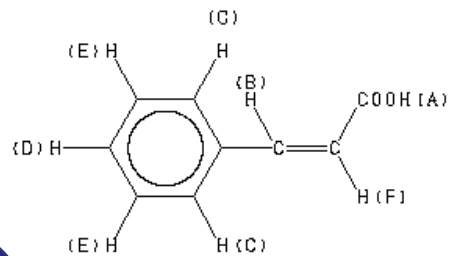
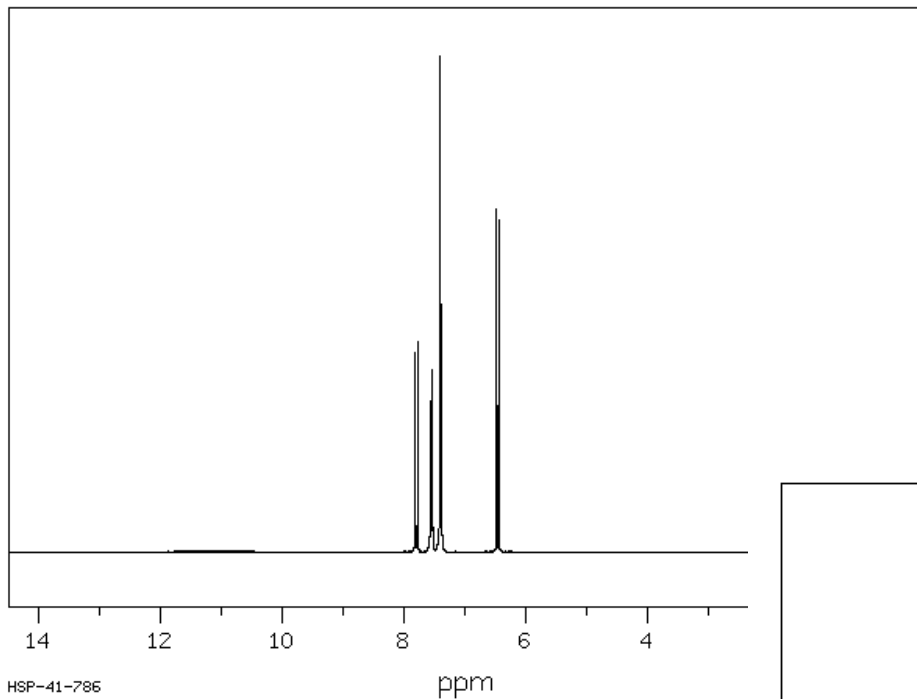
$${}^3J = 6-15\text{Hz}$$

$${}^3J = 11-18\text{Hz}$$

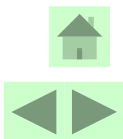
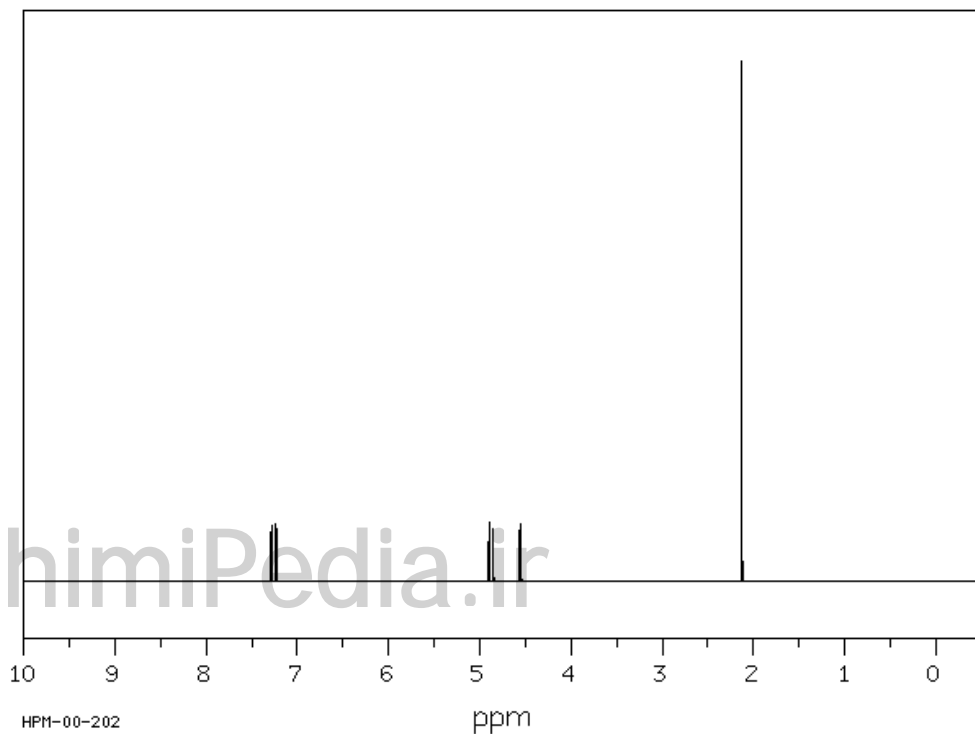
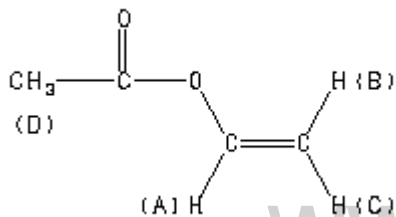
$${}^3J = 0-5\text{Hz}$$



cinnamic acid

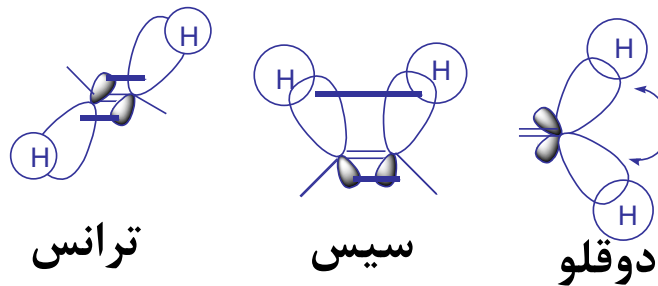


vinyl acetate



مکانیسم کوپلاژ در آلکنها ; کوپلاژ آیلی

- مکانیسم کوپلاژ سیس و ترانس در آلکنها تفاوتی با دیگر کوپلاژهای مجاور نداشته و کوپلاژ پروتونهای متیلن انتهایی نمونه ای از کوپلاژ دو قلو است .



- برای توضیح مقدار نسبی ثابتهای کوپلاژ ، دو پیوند CH در کوپلاژ ترانس موازی بوده در حالی که در کوپلاژ سیس ، آنها کج شده و از یکدیگر دور هستند . همچنین زاویه HCH برای کوپلاژ دو قلو تقریباً 90° بوده که حداقل مقدار کوپلاژ را خواهد داشت . آلکنها اغلب کوپلاژهای کوچکی بین پروتونهای مستقر در کربنهای و پروتونهای دیگر پیوند دو گانه از خود نشان می دهند :



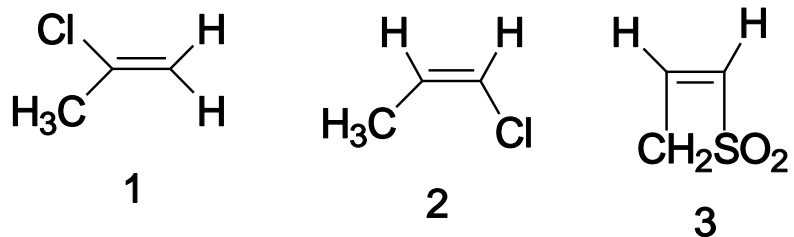
$^4J \sim 0-3 \text{ Hz}$

$^4J \sim 0-3 \text{ Hz}$

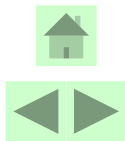




- این کوپلاژ چهار پیوندی⁴ را کوپلاژ آیلی می نامند. ظاهراً الکترونیهای پیوند دو گانه ، ارسال اطلاعات اسپین از یک هسته به هسته دیگر را یاری می بخشند .
- هنگامی که کلیه هسته ها در یک صفحه قرار می گیرند ، هیچ گونه برهمکنشی بین اربیتال پیوندی C-H آیلی با سیستم وجود داشته⁴ و است . اما ، وقتی که پیوند C-H آیلی عمود بر صفحه C=C باشد ، برهمکنش ، به حداکثر³ محدود⁴ یعنی می رسد .



- سیستمهای سخت با حالت هندسی صحیح ، معمولیترین سیستمهایی هستند که در آنها کوپلاژ آیلی مشاهده می شود .



پروتونهای مستقر در اکسیژن: الکلها

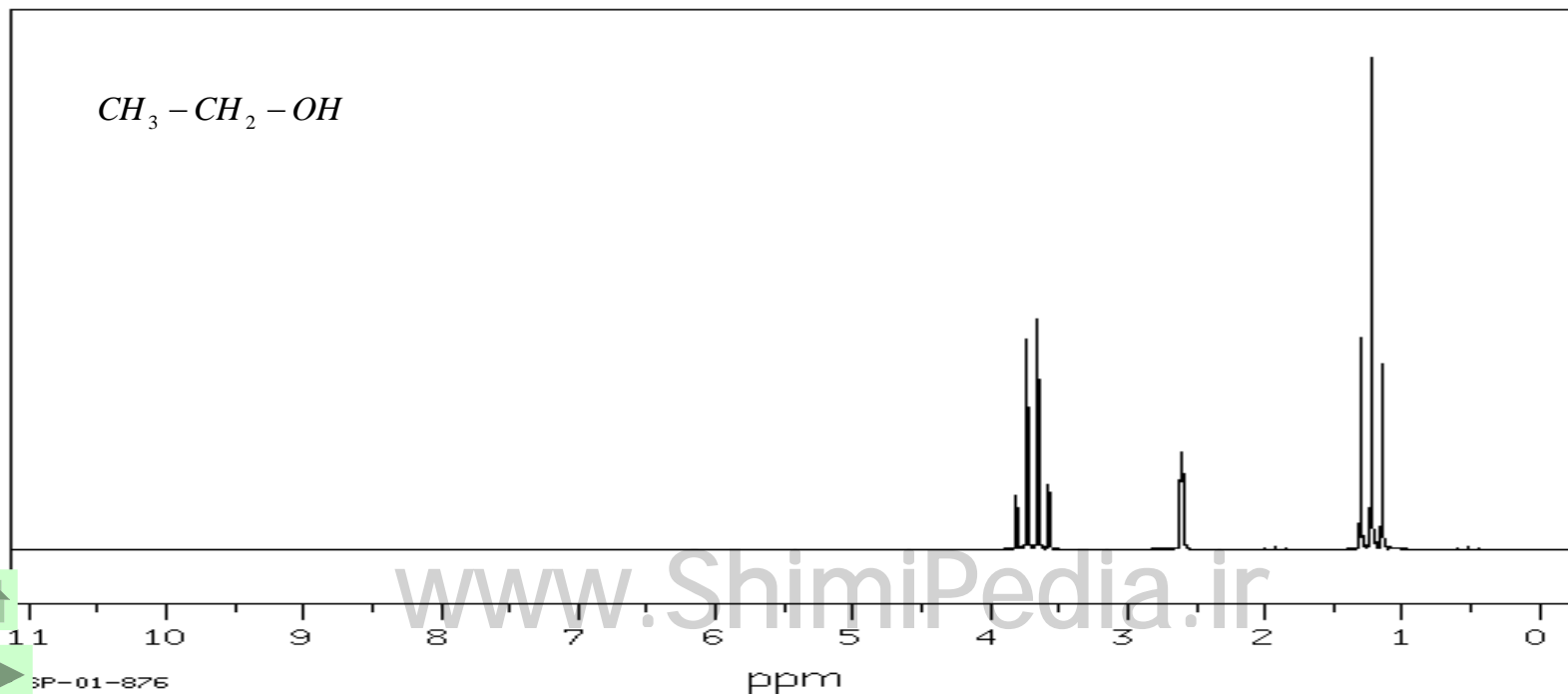
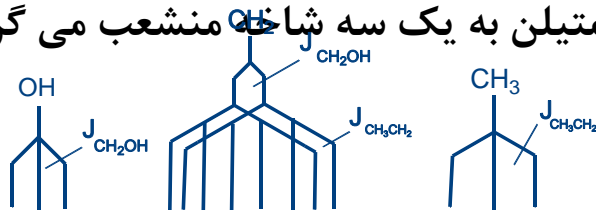
- هنگام طیف گیری NMR یک الکل در شرایط معمولی ، هیچ گونه کوپلاژی بین هیدروژن هیدروکسیل و هیدروژنهای مستقر در اتم کربن حامل گروه هیدروکسیل (-CH-OH) مشاهده نمی شود .
- شکاف اسپین- اسپین به چندین عامل بستگی دارند که عبارتند از : درجه حرارت ، درجه خلوص ماده و حلال مورد استفاده . کلیه این عوامل با سرعتی که در آن پروتونهای هیدروکسیل در محلول با یکدیگر تعویض می شوند ، در ارتباط هستند . تحت شرایط معمولی ، سرعت تعویض پروتونها بین مولکولهای الکل بیشتر از آن است که طیف سنج NMR قادر به پاسخ گویی باشد .



- برای اینکه یک رزونانس مغناطیسی هسته ای رخ داده و ثبت شود ، پروت ¹H مانعی ²حداود 10^{-3} تا ثانیه لازم است . در درجه حرارت اتاق ، یک نمونه الکل مایع با سرعتی ⁵10 معادل ^{ثانیه} تبادل پروتون بین مولکولی انجام می دهد . این زمان بسیار کوتاهتر از زمان لازم برای یک انتقال اسپین بوده و این باعث پیچیدگی طیف می شود .

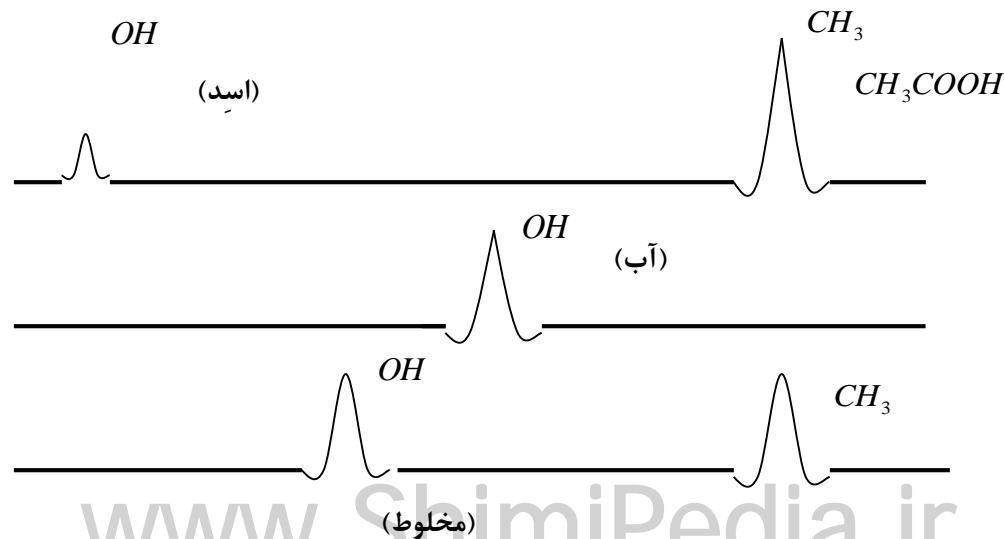


- اگر بتوان نمونه ای از اتانول را به گونه ای خالص تهیه کرد ، آن وقت کوپلاژ هیدروکسیل - متیلن را می توان به شکل پیچیده ای در طرح شکاف اسپین - اسپین مشاهده کرد . جذب هیدروکسیل ، یک سه شاخه و جذبه های متیلن به صورت یک جفت چهار شاخه در هم رفته دیده می شوند . رزونانس هیدروکسیل ظاهرا توسط دو پروتون مجاور مستقر در کربن متیلن به یک سه شاخه منشعب می گردد.



تبادل در آب و D_2O

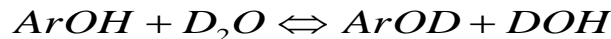
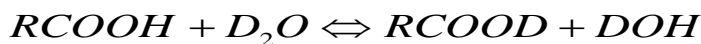
- (آ) مخلوط اسید / آب و الکل / آب
- هنگامی که دو ترکیب ، هر دو شامل گروه OH ، با یکدیگر مخلوط شوند ، اغلب فقط یک جذب NMR مربوط به OH دیده می شود . برای مثال سه طیف اول را در نظر بگیرید : (1) اسید استیک خالص (2) آب خالص (3) مخلوط 1:1 اسید استیک و آب



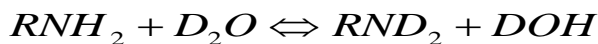
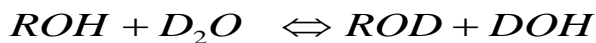


- (ب) تبادل دیوتریم
- هنگامی که ترکیباتی با اتمهای هیدروژن اسیدی در قرار داده شوند ، هیدروژنهای اسیدی با دیوتریم تعویض می گردند . گاهی ، یک قطره از کاتالیزور اسید یا باز مورد لزوم است اما ، غالباً عمل تبادل با سرعت انجام می گیرد. کاتالیزور ، رسیدن به تعادل را سرعت می بخشد .
- اسیدها ، فنلها ، الکلها و آمین ها گروههای عاملی هستند که خیلی راحت عمل تبادل را انجام می دهند . کاتالیزورهای قلیایی برای اسیدها و فنلها عالی کار می کنن ، درحالی که کاتالیزورهای اسیدی برای الکلها و آمینها موثرترین هستند .

کاتالیزور قلیایی



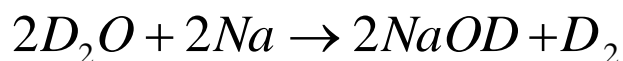
کاتالیزور اسیدی



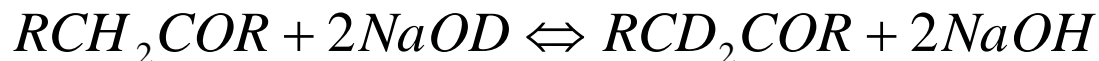
- حاصل هر تبادل دیوتریم این خواهد بود که قتل مربوط به هیدروژن های تعویض شده از طیف $^1H NMR$ محو می گردند. توجه شود که هر یک از این واکنشهای تبدالی تولید مولکول DOH هیبریدی می کند . چون تمامی هیدروژنها در نهایت به صورت مولکولهای DOH در می آیند لذا، هیدروژنهای از دست رفته قله جدیدی حاصل می کنند که همان هیدروژن در DOH است .



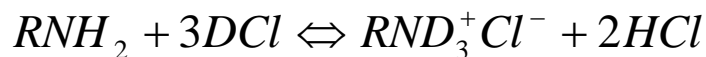
- D_2O را می توان هنگام مواجهه با دشواری ، در حل کردن ترکیبات قطبی در حلالهای استاندارد به عنوان حلال NMR استفاده کرد.



- این مخلوط حلال $NaOH / D_2O$ را می توان برای تبادل هیدروژنهای آلفا در برخی از کتونها ، آلدئیدها و استرها نیز به کار برد .

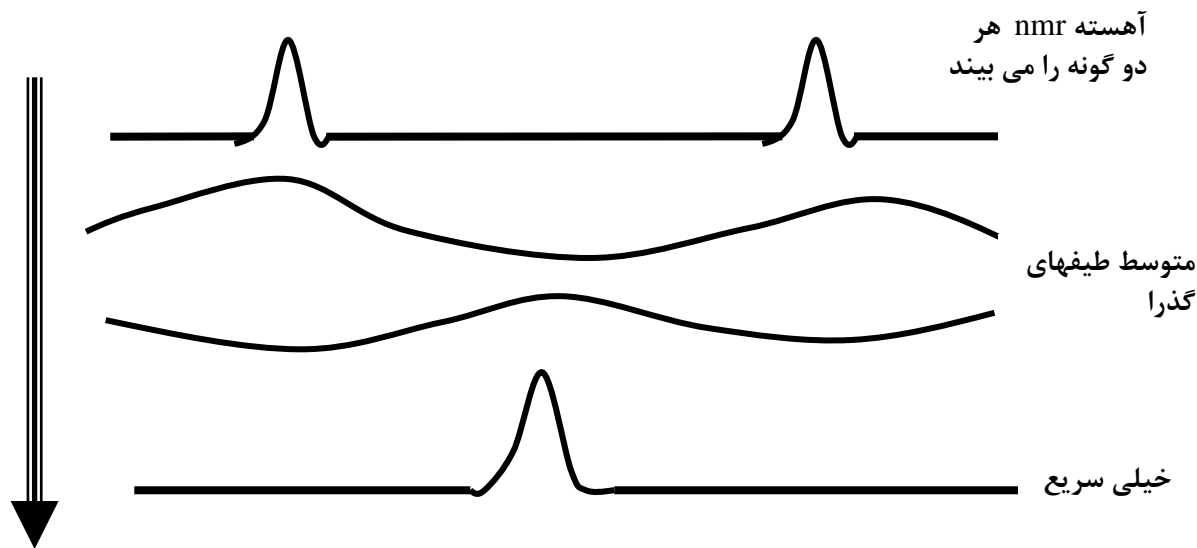


- آمینها در محلولهای D_2O حاوی DCl حل می گردند . پروتونهای آمینو در نهایت به صورت قله DOH در می آیند .





- (پ) پهن شدگی قله به دلیل تبادل
- تبادل سریع بین مولکولی پروتون اغلب باعث پهن شدگی قله می شود . این پدیده تابع زمان بوده و نیز مراحل میانی ائتلاف قله گاهی هنگامی در طیفهای NMR دیده می شوند که سرعت تعویض نه آهسته تر و نه سریع تر از مقیاس زمانی NMR، بلکه حدوداً همان مقدار باشد .

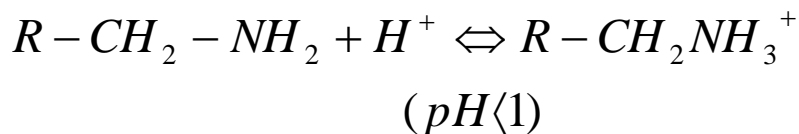


- وقتی طیف یک الکل خالص در یک حلال بی اثر (مثل) گرفته می شود موقعیت جذب NMR تابع غلظت خواهد بود . این به دلیل اختلاف در پیوند هیدروژنی است .

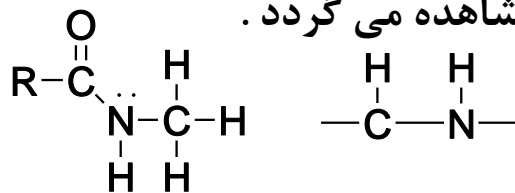


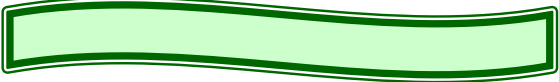
پروتونهای مستقر در نیتروژن : آمینها

• همچون الکلها در آمینهای ساده نیز تبادل بین مولکولی پروتون معمولاً سریع بوده تا جایی که موجب واجفت شدن تاثیر متقابل اسپین-اسپین بین پروتونهای مستقر در نیتروژن و پروتونهای مستقر در اتم کربن می گردد. تحت چنین شرایطی، هیدروژنهای آمینی معمولاً به صورت یک تک شاخه ای تیز مشاهده می شوند، که در نتیجه هیدروژنهای کربن نیز توسط هیدروژنهای آمینی منشعب نمی گردند. سرعت تبادل را می توان با افزایش اسیدیته (محلول و با راندن تعادل پروتوناسیون به طرف کاتیون آمونیم نوع چهارم کاهش داد.



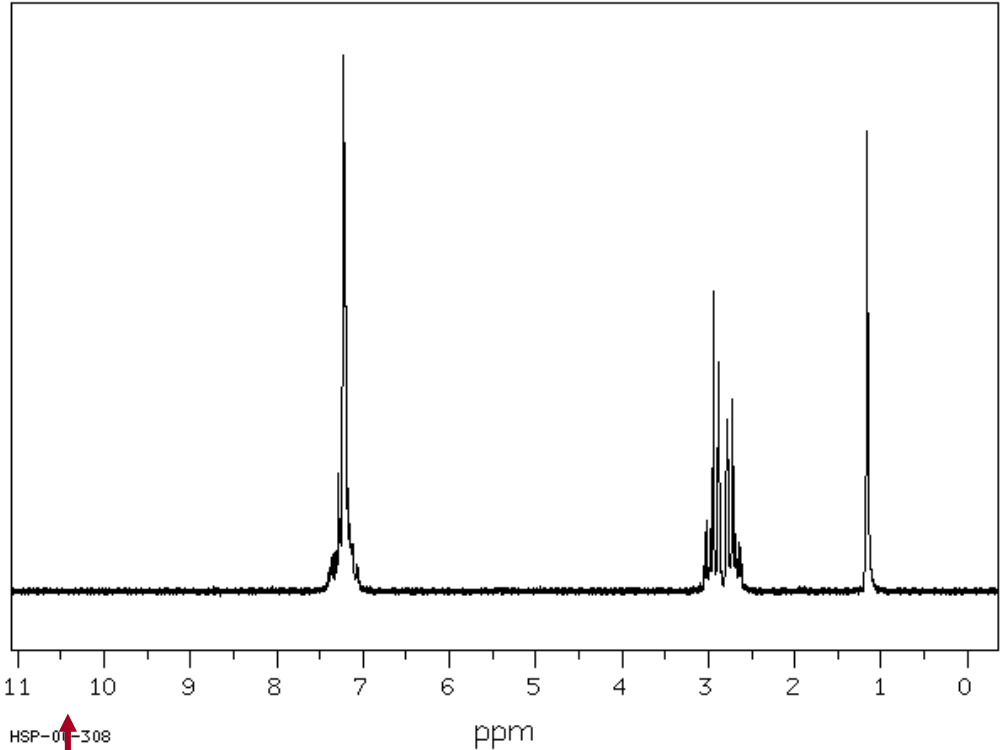
• در آمیدها، که از خاصیت بازی کمتری نسبت به آمینها برخوردارند، سرعت تبادل پروتون آهسته بوده و اغلب اوقات کوپلاژ بین پروتونهای نیتروژن و پروتونهای کربن از یک استخلاف آلکیل که روی همان نیتروژن استخلاف شده، مشاهده می گردد.



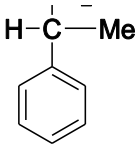


phenethylamine

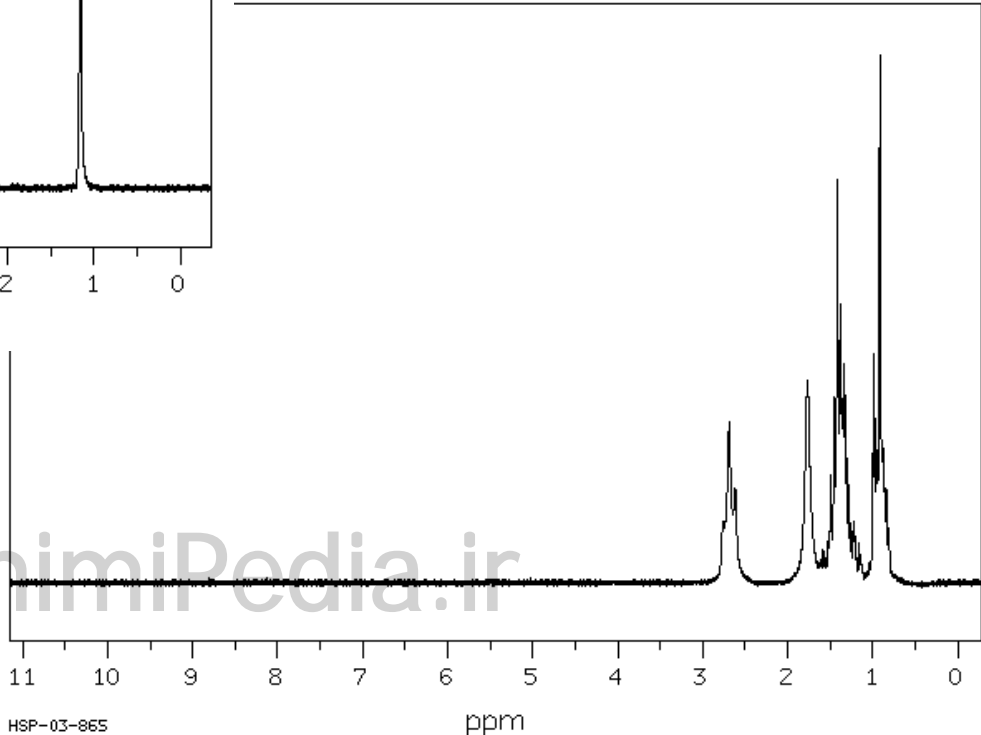
• دو مثال از طیفهای ساده فاقد شکاف در زیر آمده است :



HSP-01-308

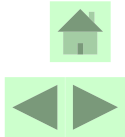


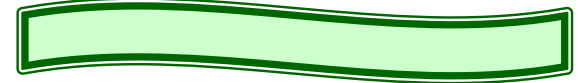
butylamine



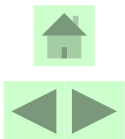
HSP-03-865

www.ShimiPedia.ir





- عامل دیگری که وجود دارد و قادر است طرح شکاف آمینها و آمیدها را پیچیده سازد ، خود نیتروژن بوده که دارای اسپین هسته ای است . اسپین مغناطیس هسته ای $\frac{1}{2} \text{آق}$ یک بوده (و بنابراین می تواند حالات اسپینی $+1, 0, -1$ را قبول کند .
- از این نوع کوپلاژها ، نوع دوقلو و مجاور خیلی به ندرت دیده شده و می توان از آن صرف نظر کرد . کوپلاژ مستقیم کمیاب بوده ولی دیده می شود . البته کوپلاژ مستقیم را هنگامی که هیدروژن مستقر در نیتروژن در حال تبادل سریع باشد ، نمی توان مشاهده کرد . همان شرایطی که موجب واجفت شدن تاثیر متقابل پروتون - پروتون NH-CH یا HO-CH می شود ، باعث واجفت شدن تاثیر متقابل نیتروژن - پروتون در N-H نیز خواهد شد .



پروتونهای مستقر در نیتروژن : پهن شدن چهار قطبی و واجفت شدن

- عناصری که دارای $I \leq \frac{1}{2}$ هستند ، توزیع بار در هسته های آنها تقریبا به صورت کروی است . عناصر $\frac{1}{2}$ که دارای هستند ، دارای توزیع بار بیضوی حول هسته خود هستند و در نتیجه دارای گشتاور چهار قطبی خواهند بود . هسته هایی که دارای گشتاور چهار قطبی هستند ، هم به برهمکنش با میدان مغناطیسی دستگاه NMR و هم به اختلالات مغناطیسی و الکتریکی الکترونهای ظرفیتی یا محیط آنها بسیار حساسند . هسته های با گشتاور چهار قطبی بزرگ سریعتر از هسته های با گشتاور کوچکتر ، تحت انتقالات قرار گرفته و بسادگی به اشباع شدگی می رسند . انتقالات هسته ای سریع موجب واجفت شدن هسته دارای گشتاور چهار قطبی از هسته های اسپیندار مجاور می گردد . این هسته های مجاور ، یک تک اسپین میانگین ($I=0$) را برای هسته با گشتاور چهار قطبی دیده و در نتیجه هیچ گونه انشعابی اتفاق نمی افتد .
- کلر $\frac{1}{2}$ برم و ید دارای گشتاورهای چهار قطبی بوده و بطور موثری از برهمکنش با پروتونهای مجاور واجفت می گردند . اما فلور () اساسا گشتاور چهار قطبی نداشته و با پروتونهای کلیه مولکولها جفت می شود . نیتروژن دارای گشتاور چهار قطبی متوسط است و انتقالات آن بسرعت اتمهایی نظیر برم رخ نمی دهد . به علاوه به نظر می رسد که سرعت انتقال و طول عمر حالات برانگیخته اسپین آن از مولکولی به مولکول دیگر دا اندکی تفاوت باشد .





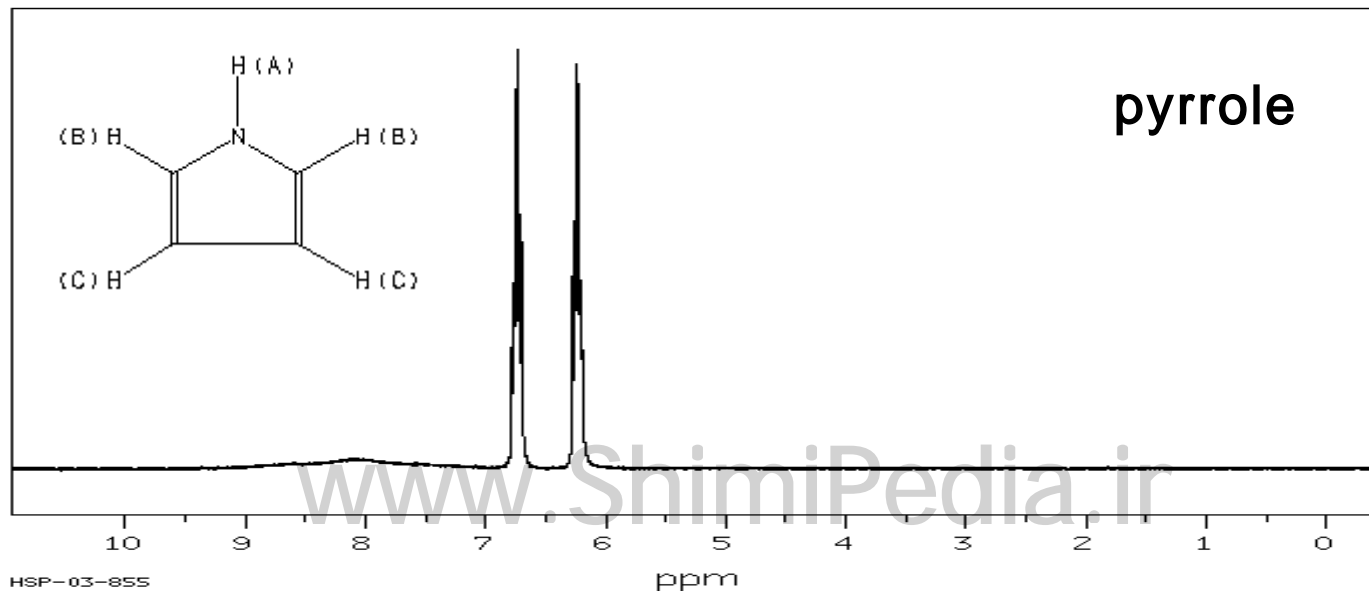
سه وضعیت احتمالی برای نیتروژن وجود دارد :

(1) گشتاور چهار قطبی کوچک برای نیتروژن . در این حالت کوپلاژ دیده می شود . یک هیدروژن متصل (مثلا در N-H) به دلیل سه حالت اسپینی ممکن نیتروژن (+1، 0، -1) به سه قله جذبی منشعب می گردد .

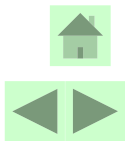
(2) گشتاور چهار قطبی بزرگ برای نیتروژن . در این حالت هیچ کوپلاژی مشاهده نمی شود . به خاطر انتقالات سریع ما بین سه حالت اسپینی ، یک پروتون متصل (مثل N-H) یک حالت اسپینی میانگین (صفر) برای نیتروژن وجود دارد . یک تک شاخه برای هیدروژن مشاهده می گردد .

(3) گشتاور چهار قطبی متوسط برای نیتروژن . این حالت میانی موجب چهن شدگی قله می شود که به جای شکاف بدان پهن شدگی چهار قطبی می گویند .

طیف NMR پیرول مثال بارز پهن شدگی چهار قطبی است که جذب NH محدوده وسیعی از 9/0 تا 7/0

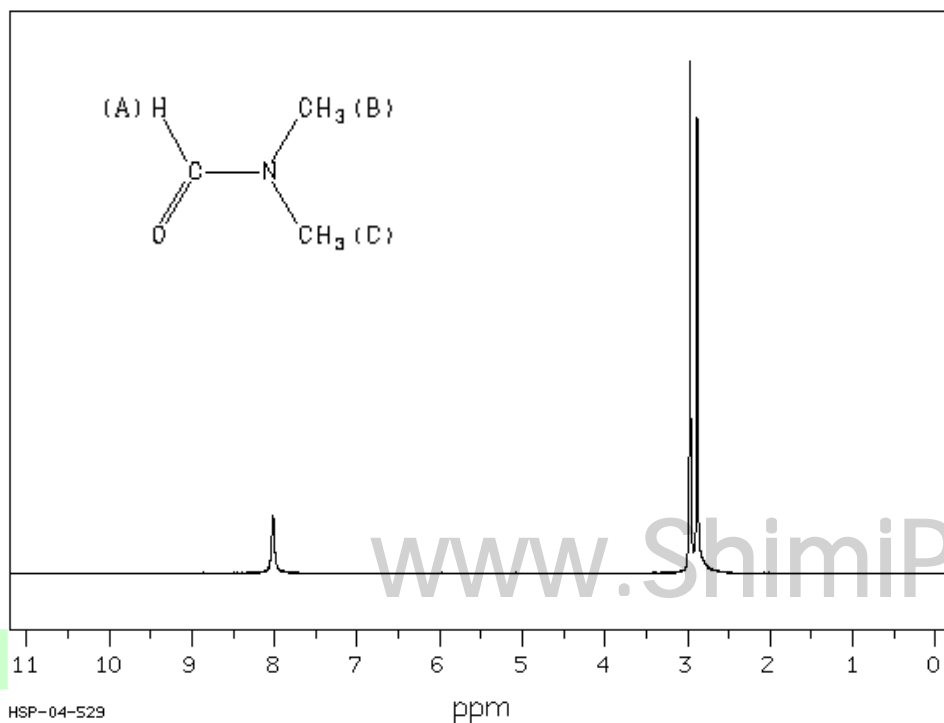


HSP-03-855



آمیدها

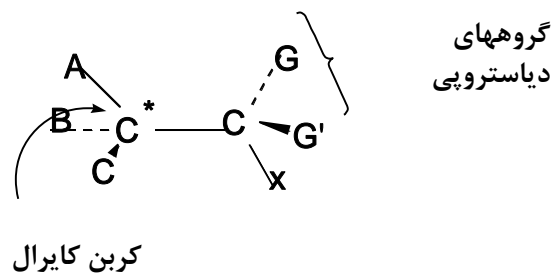
- در آمیدها سه فاکتور باعث پهن شدگی می شوند که عبارتند از :
 - (1) پهن شدگی چهار قطبی
 - (2) سرعت متوسط تبادل هیدروژن بر روی نیتروژن
 - (3) نا برابری هیدروژن (هیدروژنهای NH به دلیل ممانعت چرخش
- در اثر آخرباید در دمای بالا از بین برود ، زیرا دمای بالا باعث افزایش سرعت چرخش و یا باعث سرعت تبادل می گردد .



N,N-dimethylformamide

طیفهای سیستمهای دیاستروپی

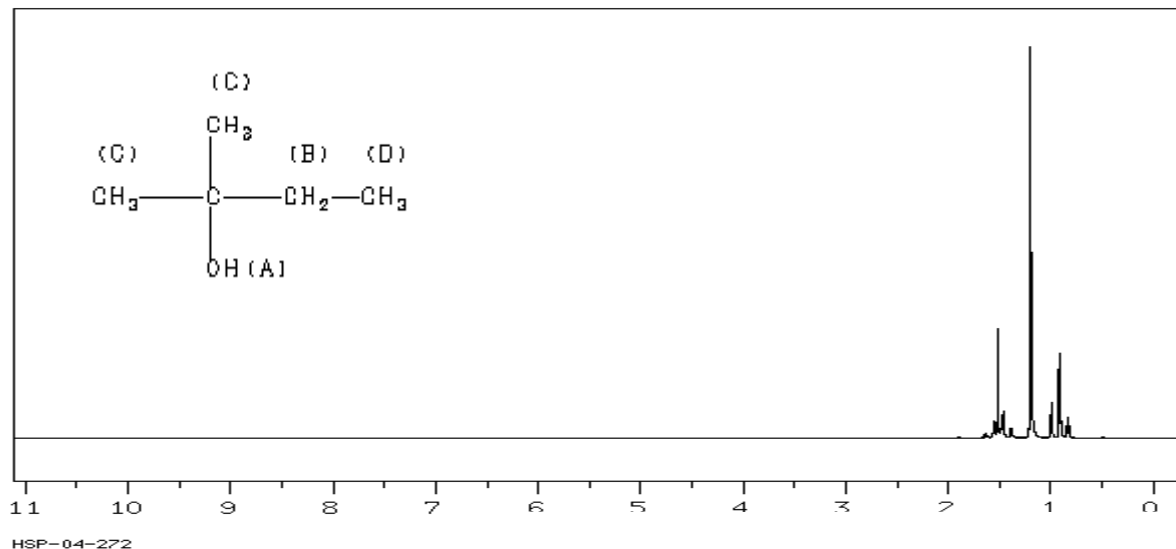
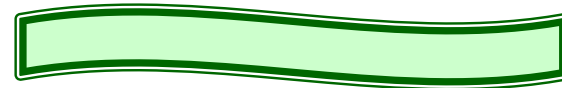
- گروههای دیاستروپی معادل نیستند و دو سیگنال NMR مختلف برای آنان مشاهده می شود. بهترین شاخص گروههای دیاستروپی هنگامی است که در مجاورت دو گروه مشابه G و G' که بر روی یک کربن مستقر هستند، یک کربن کایرال حضور داشته باشد. اگر ابتدا گروه G و سپس گروه G' توسط گروه دیگری جایگزین گردند، در آن صورت یک زوج دیاستومر تشکیل می گردد.



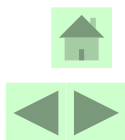
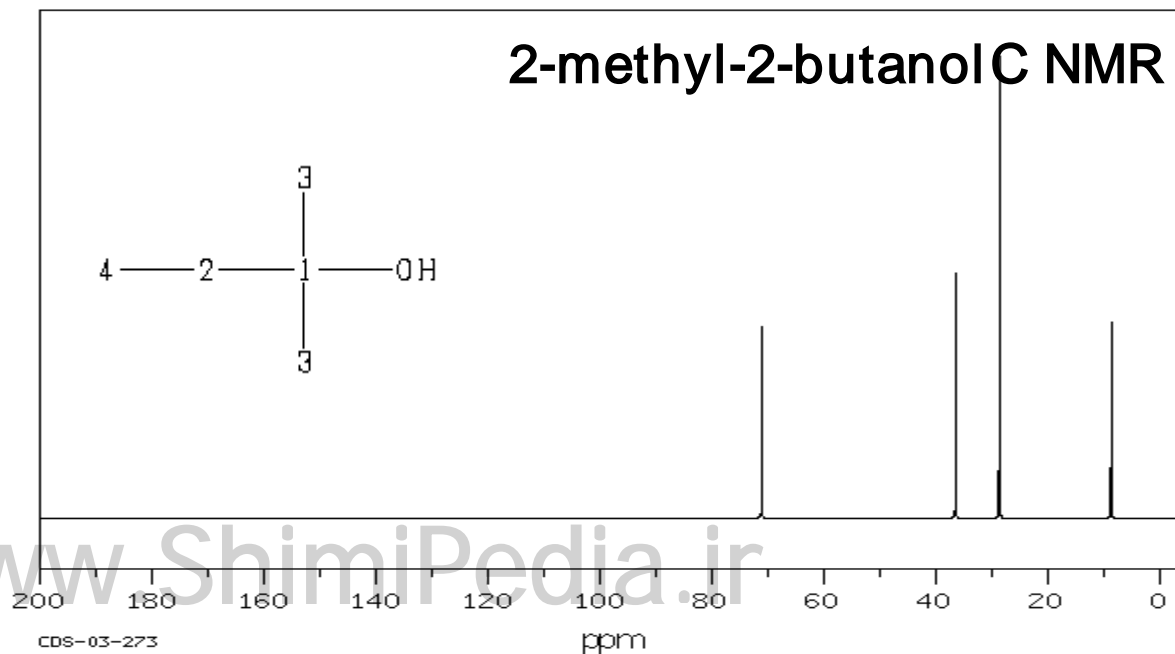
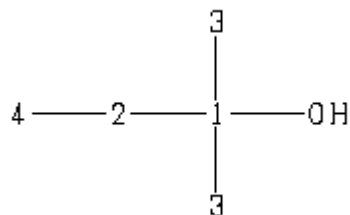
- به طیفهای زیر توجه کنید :



2-methyl-2-butanol ¹H NMR

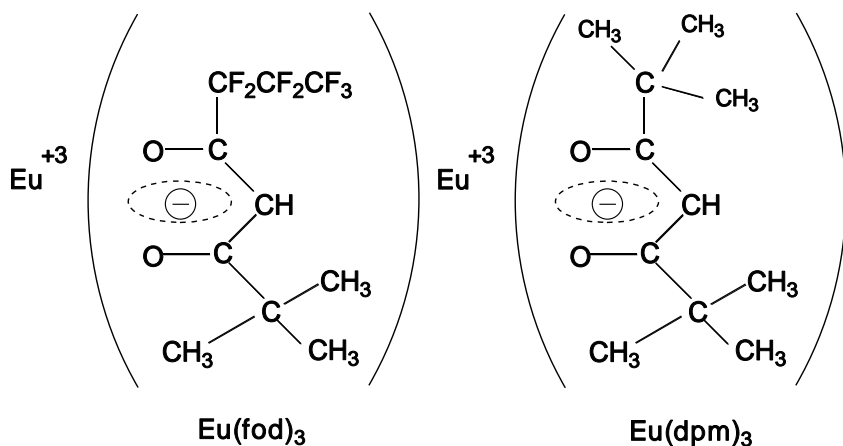


2-methyl-2-butanol ¹³C NMR



معرفهای تغییر مکان شیمیایی طیفهای 200 MHz 300

- استفاده از معرفهای تغییر مکان شیمیایی ابتکار نسبتاً جدیدی است که از حدود سال 1969 به کار گرفته شده است. اکثر این معرفهای تغییر مکان شیمیایی کمپلکسهای آلی بوده که شامل فلزات نادر خاکی پارامگنتیک (پارامغناطیس) از سری لانتانیدها هستند.
- دو نمونه از این کمپلکسها عبارتند از:
- تریس-(دی پیوالماتاناتو)یوروپیم و تریس-(6,6,7,7,8,8-هیتافلورئور-2,2-دی متیل-5,3-اکتان دیوناتو)یوروپیم.



طیف سنجی مادون

قرمز

فرایند جذب مادون قرمز

موارد استفاده از طیف مادون قرمز

حرکات ارتعاشی و خمشی

خصوصیات پیوندها و طرز محاسبه فرکانس جذب آنها

دستگاه طیف سنج مادون

قرمز

طیف سنجهای تبدیل

فوریه

تهیه نمونه برای طیف سنج مادون قرمز

چگونه می توان یک طیف را تجزیه و تحلیل نمود

؟

خلاصه ای از گروههای عامل مهم

هیدرو کربنها: الکانها، الکنها و الکینها

آ) الکانها

(ب

الکنها

ج) الکینها

حلقه های آروماتیک

الکلها و فنلها

اترها

ترکیبات

آ) کربونیل که بر ارتعاش کششی

گروه کربونیل تاثیر می گذارند:

ب) آلدئیدها

پ) کتونها

ت) اسیدهای

کربوکسیلیک

ث) استرها

ج) آمیدها

چ)

کلرواسیدها

ح) انیدریدها

www.ShimiPedia.ir

آمینها

نیتریله‌ها ایزوسیاناتها ایزوتیوسیاناتها

ترکیبات نیترو

نمک‌های کربوکسیلات ، نمک‌های امین و اسیدهای آمینه

آلکیلها و آریلهای هالوژن دار

طیف سنجی
جرمی
طیف جرمی

قله یون پایدار
نما
تعیین وزن مولکولی

تعیین فرمول مولکولی از روی نسبت
ایزوتوپها

چند طرح جز به جز
شدن

آلکانه
آلکنه
آلکین
ها

هیدروکربنهای
آروماتیک
الکلها و
فنلها

آلدئیده
ا

کتونها

استرها

اسیدهای
کربوکسیلیک
آمینه

ا
ترکیبات نیتروژندار و گوگرد دار

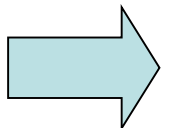
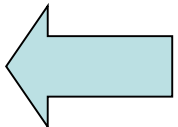
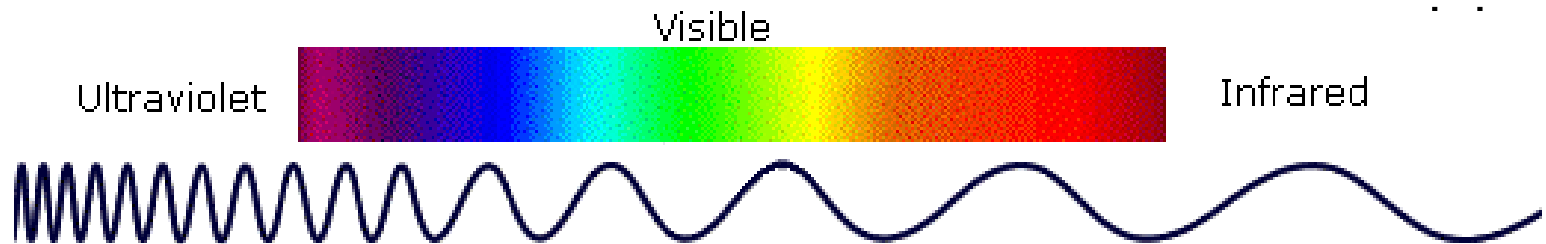
آمیده
ا
نیتریلها

ترکیبات نیترو

تیولها و تیواترها

ترکیبات هالوژن
دار

تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند اعم از الی یا معدنی فرکانسهای متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز طیف جذب می کنند .
ناحیه مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی دارای طول موجی بلندتر از طول موج نور مرئی (با طول موج تقریبی 400-800 nm) و کوتاهتر از



بسیاری از شیمیدانان از واحد عدد موجی $\bar{\nu}$ () در ناحیه مادون قرمز طیف الکترو مغناطیس استفاده می کنند .

- عدد موجی بر حسب cm^{-1} بیان شده است و بسهولت از فرمول زیر محاسبه می گردد . اگر آن عدد در سرعت نور ضرب شود می توان فرکانس () را به دست آورد .

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad \nu = \bar{\nu} * c = \frac{c(cm/sec)}{\lambda(cm)}$$

- مزیت این واحد آن است که رابطه مستقیمی با انرژی دارد بنابراین با استفاده از این واحد ناحیه ارتعاشی مادون قرمز بخشی بین 400-4000 nm را در برخواهد گرفت



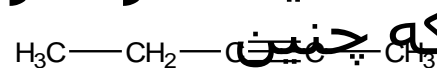
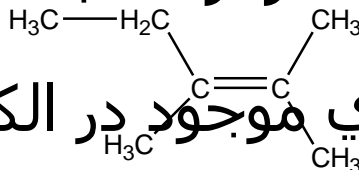
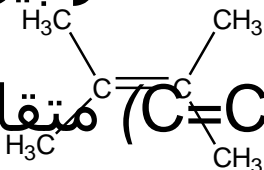
آن پیوندهایی که دارای **گشتاور دو قطبی** هستند قادر به جذب اشعه مادون قرمز

H_2, Cl_2 خواهند بود. پیوندهای متقارن مثل پیوند موجود در اشعه مادون قرمز را جذب نمی کنند.

یک پیوند باید خصلت یک دو قطبی الکتریکی را از خود بروز دهد که این دو قطبی با همان فرکانس اشعه ورودی متغیر بوده تا انتقال انرژی صورت پذیرد. بنابراین

پیوندهای متقارن در مادون قرمز جذب نمی دهند. اکثر پیوندهایی

که چنین پدیده ای را دارند پیوندهای موجود در الکنهای (C=C) متقارن و نیز الکنهای (C≡C) متقارن هستند.



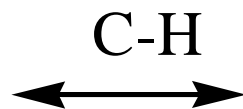
موارد استفاده از طیف مادون قرمز

چون هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاصی است و نیز چون یک پیوند بخصوص در دو مولکول مختلف در دو محیط متفاوت قرار داشته بنابراین هیچ گاه دو مولکول با ساختمانهای متفاوت جذب مادون قرمز یا به عبارت بهتر طیف مادون قرمز مشابهی نمی دهند . بنابراین طیف مادون قرمز را می توان مانند اثر انگشت در انسان برای شناسایی مولکولها به کار گرفت .

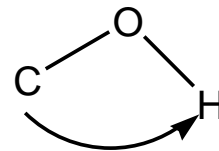
دوم طیف مادون قرمز مهمتر از اولی است .
است که طیف مزبور اطلاعاتی راجع به ساختمان پی
مو لکول می دهد .

حرکات ارتعاشی و خمشی

ساده ترین انواع حرکات ارتعاشی در مولکولی که در ناحیه مادون قرمز فعال بوده به عبارتی موجب ایجاد جذب می گردند حرکات کششی و خمشی هستند .



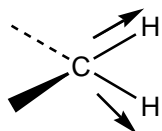
کششی



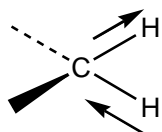
خمشی

انواع پیچیده تر دیگری از حرکات کششی و خمشی نیز وجود دارند که در طیف مادون قرمز فعال هستند . بعنوان مثال حرکات ارتعاشی برای گروه متیلن در زیر آمده است . معمولا ارتعاشات کششی نامتقارن دارای فرکانسهای بالاتر (طول موجهای پایین تر) از ارتعاشات کششی متقارن هستند و نیز ارتعاشات کششی بطور کلی در فرکانسهای بالاتری نسبت به ارتعاشات خمشی واقع می شوند .



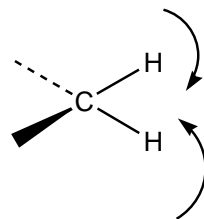


کششی متقارن (2853)

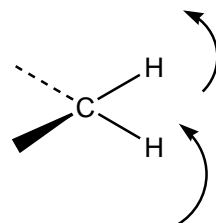


کششی نا متقارن (2926)

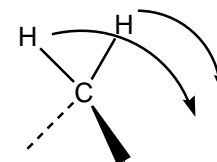
ارتعاشات کششی



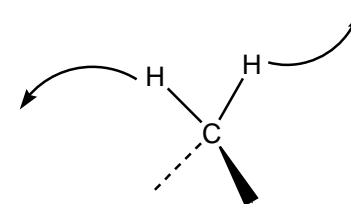
قیچی مانند (1450)



به صورت رفت و برگشت
(720) درون صفحه ای

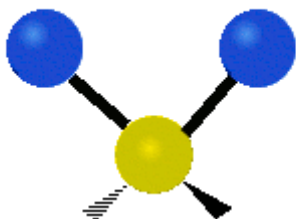


نوسانی (1250)

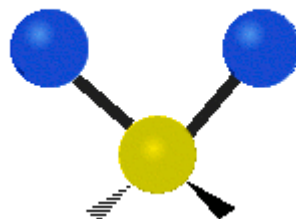


به صورت تاب خورده
(1250) خارج از صفحه ای

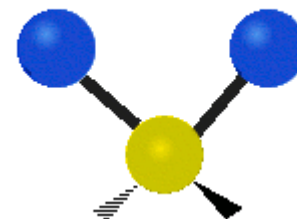
ارتعاشات خمشی



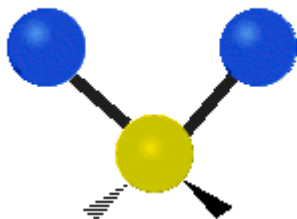
Symmetrical-stretchink



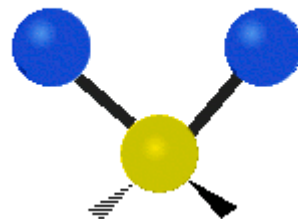
Wagging



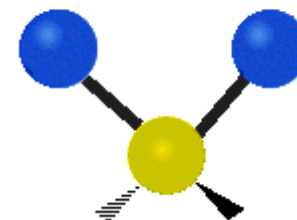
Twisting



Asymmetrical-stretchink



Rocking



Scissoring



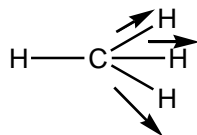
هر گروهی که شامل سه اتم یا بیشتر است و حداقل دو اتم در آن گروه یکسان باشند دو حرکت کششی را ایجاد خواهند کرد :
حرکت متقارن و حرکت نامتقارن

مثالهایی در این مورد : $-CH-$ $-CH$ و $-NH$ و $-NO$
وانیدریدها هستند . در انیدریدها به خاطر حرکت کششی متقارن و نامتقارن این گروه دو جذب در ناحیه $C=O$ می دهد .
پدیده مشابهی برای گروه آمین دیده می شود ، به طوریکه یک آمین نوع اول معمولا دو جذب در ناحیه NH کششی داشته ، در حالی که یک آمین نوع دوم ($R-NH$) فقط یک قله یا جذب می دهد . آمیدها نیز جذبهایی مشابهی را از خود نشان می دهند . گروه نیترو دو جذب کششی قوی $N=O$ می دهد .
(اشکال زیر)



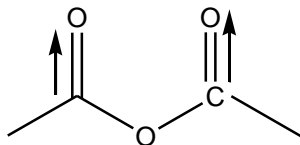
کششی متقارن

متیل



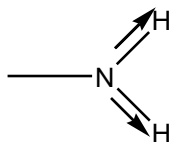
2872

انیپرید



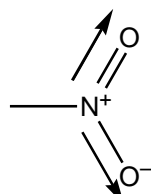
1760

آمینو



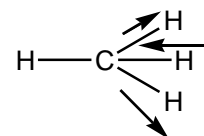
3300

نیترو

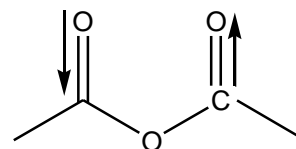


1550

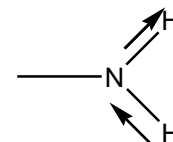
کششی نامتقارن



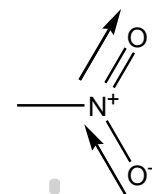
2962



1800



3400



1350



ارتعاشات توضیح داده شده ، **جذبهای اصلی** خوانده می شوند . در حالیکه معمولاً طیف مادون قرمز به دلیل وجود جذبهای **اورتون** ، **ترکیبی** و **اختلافی** پیچیده می گردند . جذبهای **اورتون** بر اثر تهییج از حالت پایه به حالات انرژی بالاتر صورت می گیرند که در حقیقت ضربی از فرکانس جذب اصلی () هستند .

وقتی دو فرکانس ارتعاشی (و) در یک مولکول با هم ترکیب شده و ارتعاش دیگری با فرکانس جدید در مولکول پدید آورد که این ارتعاش در مادون قرمز فعال باشد ، این جذب را جذب **ترکیبی** گویند .

جذبهای **اختلافی** مشابه جذبهای ترکیبی هستند که فرکانس مشاهده شده در این حالت از اختلاف بین دو جذب ادغام شده حاصل می گردد .

$$(\quad = \quad - \quad)$$

اگر یک ارتعاش اصلی با یک جذب اورتون یا ترکیبی ادغام گردد ، ارتعاش حاصل را **رزونانس فرمی** گویند .

س فرمی اغلب در ترکیبات نیلدار مشاهده می گردد

خصوصیات پیوندها و طرز محاسبه
فرکانس جذب آنها

همانند يك نوسان کننده هارمونيك ، به هنگام ارتعاش يك اتصال
، انرژی ارتعاشي آن مرتبا از جنبشي به پتانسیل و بالعكس
تغییر می کند . مقدار کل انرژی متناسب با فرکانس ارتعاشي
است

$$E \propto \frac{U}{h} \text{ (نوسان کننده)}$$

1

2

که برای يك نوسان کننده هارمونيك به وسیله ثابت نیروي (K) فنر یا سختي
آن و اجرام (m و m) دو اتم متصل تعیین می گردد . فرکانس طبیعی
ارتعاشي يك اتصال از معادله زیر به دست می آید :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\bar{\nu}$ = frequency

reduced mass

در این معادله k جرم کاهش یافته است که به صورت زیر تعریف می‌گردد $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

k ثابتی است که بسته به نوع پیوند تغییر می‌کند .

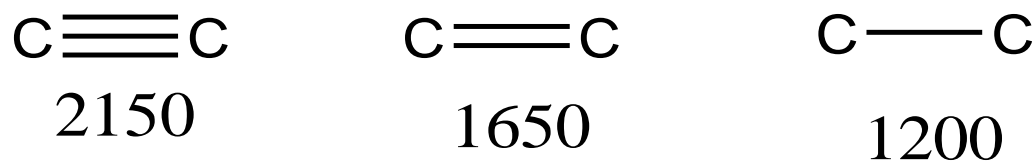
ثابت نیرو برای یک پیوند سه گانه سه برابر ثابت نیروی یک پیوند ساده بوده و مقدار آن برای یک پیوند دوگانه دوبرابر ثابت نیروی یک پیوند ساده است .

در اینجا باید به دو نکته توجه کرد :

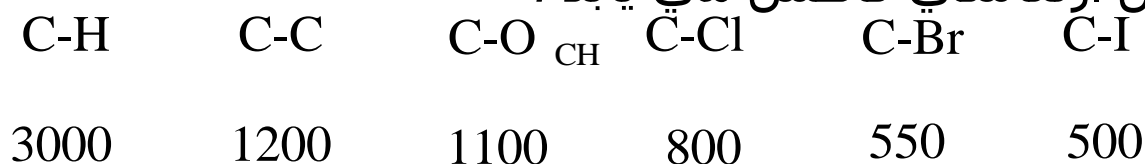
یکی این است که هر چه پیوند مستحکمتر باشد ثابت نیروی k بزرگتر بوده و در فرکانس بالاتری نسبت به پیوندهای ضعیف قرار می‌گیرد ، و نکته دوم این که پیوند بین اتمهای با اجرام سنگین در فرکانس پایین تری نسبت به پیوند بین اتمهای سبک ارتعاش می‌کنند .



بطور کلی پیوندهای سه گانه قویتر از دو گانه ویا ساده بوده و دارای فرکانس ارتعاشی بالاتر هستند :



هر قدر جرم اتمهای متصل به کربن فزونی یابد، کمیت افزایش یافته و فرکانس ارتعاشی کاهش می یابد :



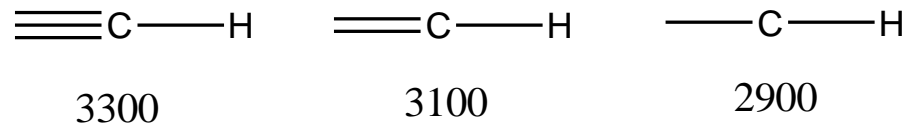
• همچنین حرکت خمشی راحت تر از حرکت کششی صورت می پذیرد و ثابت نیروی k برای آن کوچکتر است .

CH کششی (3000)

CH خمشی (1340)

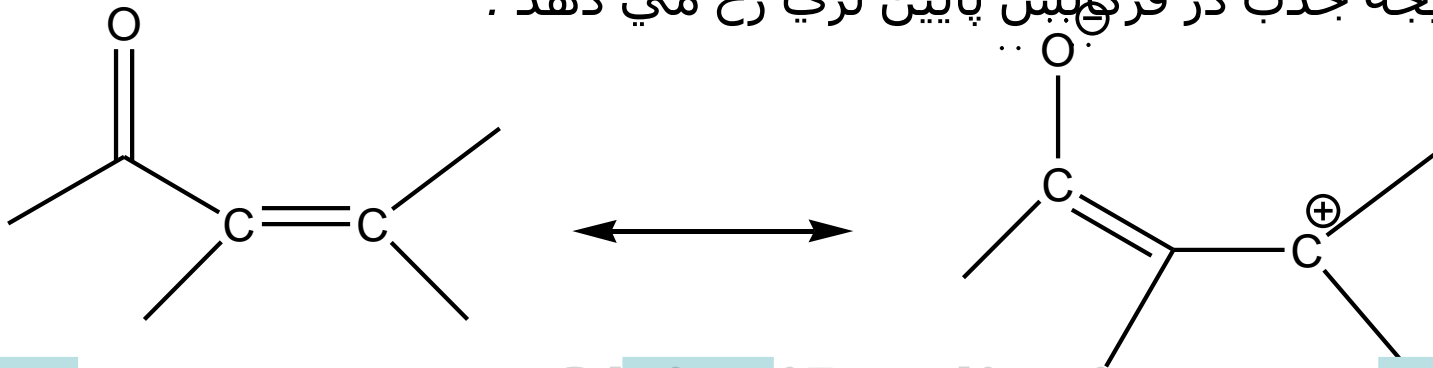


نوع هیبریداسیون نیز بر ثابت نیرو تاثیر می گذارد ، بطوری که قدرت پیوندها به ترتیب $sp > sp^2 > sp^3$ زیر تغییر می کند :



- رزونانس نیز بر روی قدرت و طول پیوند و طبیعتا بر روی ثابت نیرو (K) تاثیر می گذارد . یک کتون معمولی دارای ارتعاش کششی C=O در ناحیه 1715 cm^{-1} است ، در حالیکه کتون مزدوج با یک پیوند دو گانه در فرکانس پایین تری نزدیک $1675-1680$ جذب می دهد .

این بدلیل افزایش طول پیوند C=O بر اثر رزونانس بوده که باعث افزایش خصلت پیوند ساده در آن می گردد . این امر موجب کاهش ثابت نیرو K شده و در نتیجه جذب در فرکانس پایین تری رخ می دهد .



دستگاه طیف سنج مادون قرمز

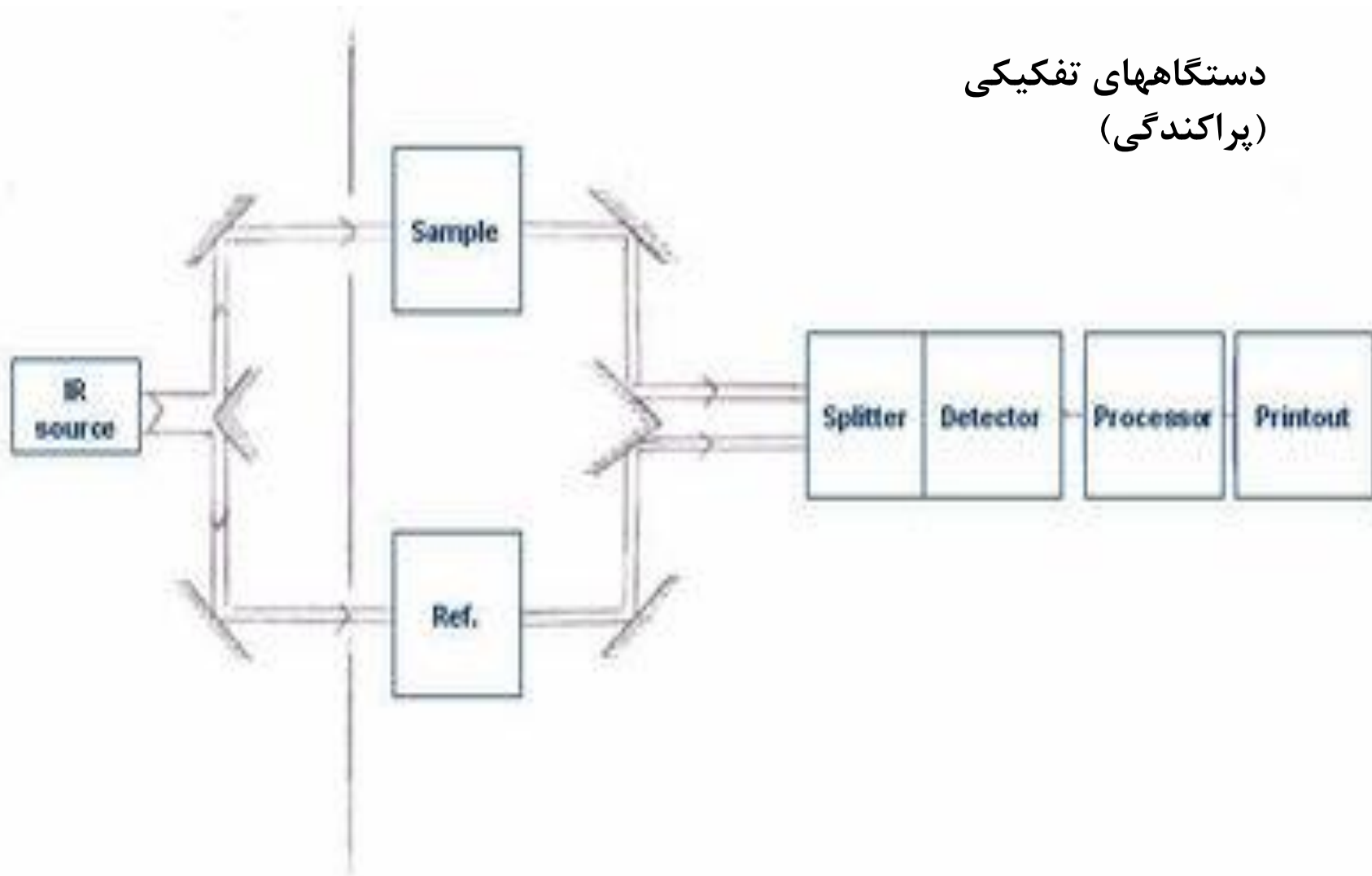
دو نوع دستگاه طیف سنج مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد :

▪ دستگاههای تفکیکی (پراکندگی)

▪ دستگاههای تبدیل فوریه (FT)

دو دستگاه طیفهای ترکیبات را در محدوده 4000cm^{-1} تا 400cm^{-1} قرار می دهند.

دستگاه‌های تفکیکی
(پراکندگی)



طیف سنجهای تبدیل فوری

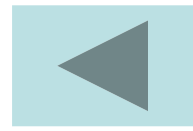
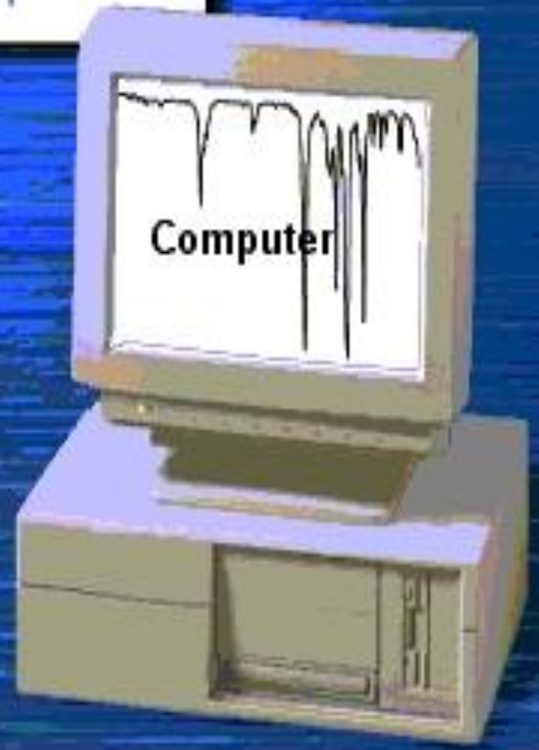
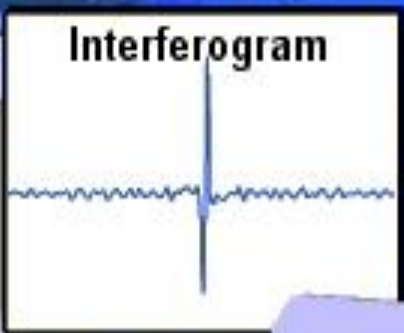
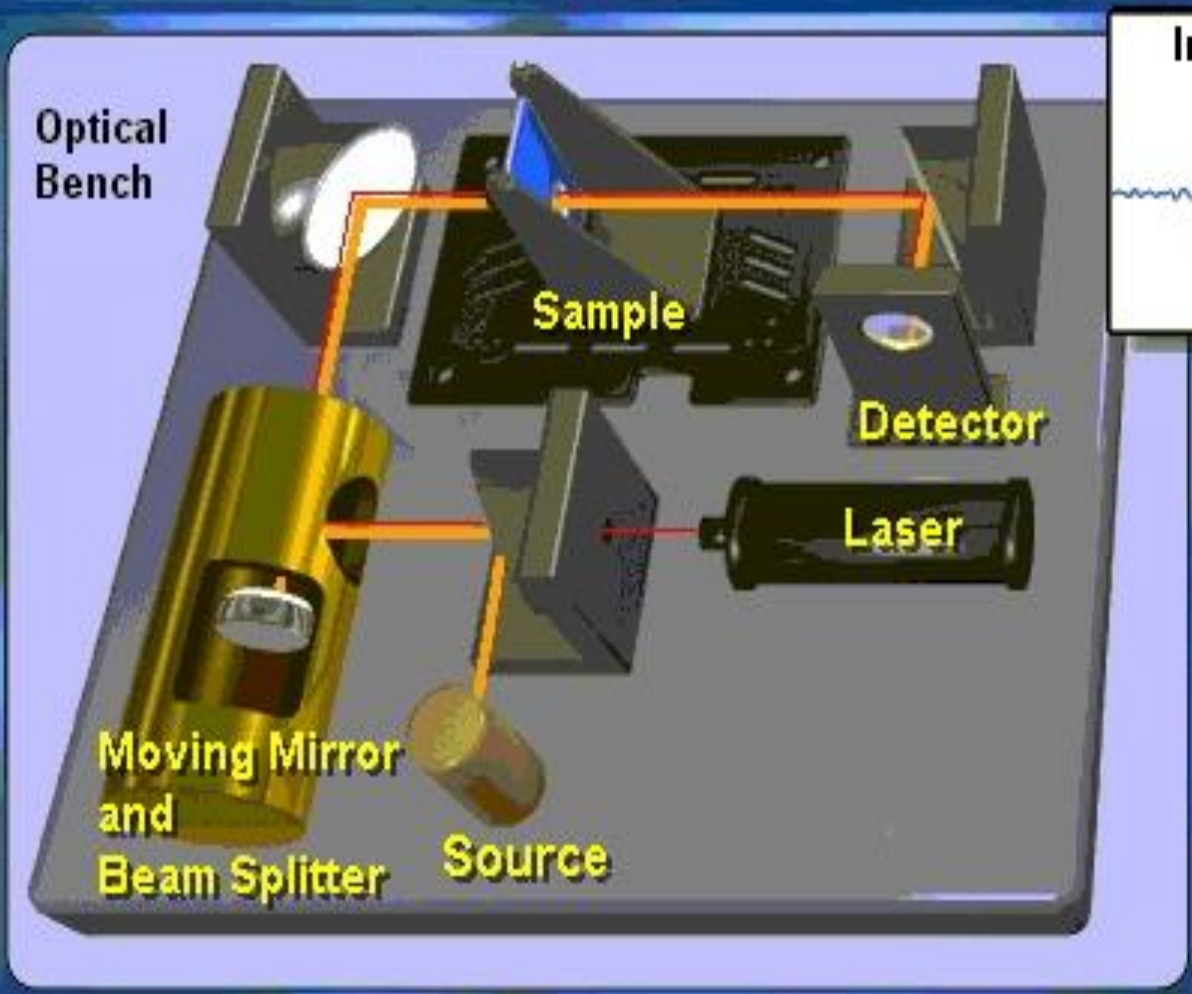
در این نوع دستگاهها مسیر حرکت نوری به گونه ای طراحی شده است که تولید طرحی می کند که **تداخل نما** نامیده می شود. یک تداخل نما اساساً نموداری از شدت نسبت به زمان (طیف قلمرو زمان) است.

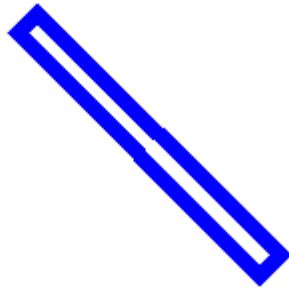
یک عمل ریاضی که تبدیل فوری (FT) خوانده می شود، قادر است فرکانسهای جذبی منفرد را از تداخل نما جدا نماید و در نتیجه طیفی معادل با آنچه با طیف سنج تفکیکی به دست می آید، حاصل خواهد شد. این نوع دستگاه، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوری یا FT-IR خوانده می شود. مزیت این دستگاه این است که آن تداخل نما را در کمتر از یک ثانیه حاصل می کند. پس امکان جمع آوری و ذخیره تعداد زیادی از تداخل نما های یک نمونه وجود دارد. که در نتیجه هنگام اجرای تبدیل فوری بر روی مجموع تداخل نماهای جمع شده، طیفی با نسبت سیگنال به نویز بهتر ترسیم می گردد. بنابراین یک دستگاه FT-IR سرعت و حساسیت بیشتری نسبت به دستگاه تفکیکی دارد.



Infrared Spectrometers

NICOLET

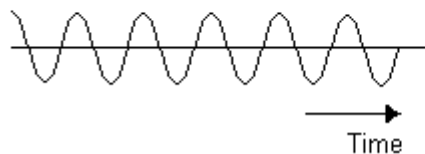




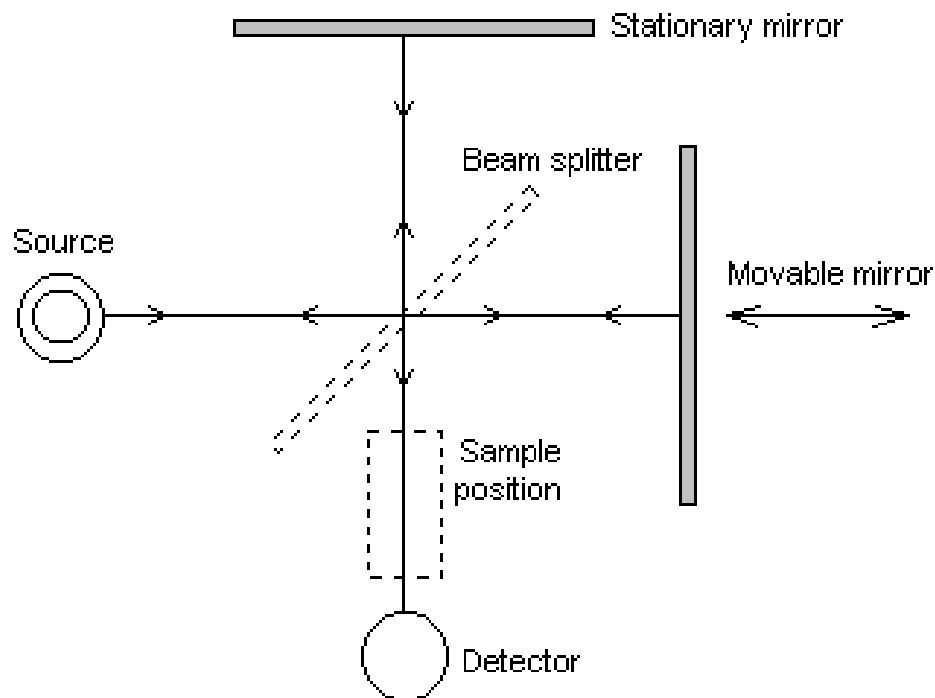
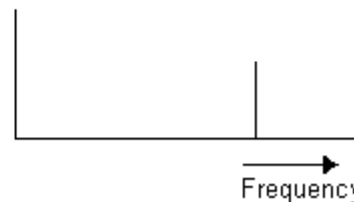
www.ShimiPedia.ir



Time domain trace



Frequency domain trace



تهیه نمونه برای طیف سنج مادون قرمز

سلولها در این ناحیه باید از مواد یونی ساخته شده باشند (مثل کلورسدیم یا برمور پتاسیم). صفحات برمور پتاسیم گرانبها تر از صفحات کلور سدیم هستند و این مزیت را دارند که می توان از آن در محدوده 400 تا 4000 استفاده کرد.

مایعات: يك قطره از يك ترکیب الي مایع بین يك زوج از صفحات صیقل یافته کلور سدیم یا برمور پتاسیم قراردادده می شود، وقتی این صفحات را بملايمت فشار دهيم لایه نازکی از مایع بین دو صفحه تشکیل می گردد.

جامدات: حداقل سه روش معمول برای تهیه يك نمونه جامد وجود دارد.

- روش تهیه قرص KBr (مخلوط کردن نمونه جامد کاملاً پودر شده با برمور پتاسیم پودری و سپس تحت فشار قرار دادن این مخلوط)
- روش خمیر نوژل

این روش مرسوم برای جامدات نمودن ترکیب الي در يك

(CCI

چگونه می توان یک طیف را تجزیه و تحلیل نمود؟

گروههای $C=O$, $O-H$, $N-H$, $C-O$, $C\equiv C$, $C=C$, $C=N$, NO برجسته ترین قله را می دهند که اطلاعات فوری در مورد ساختمان یک ترکیب به دست می آید . در زیر فهرستی از مهمترین گروههای موجود در ترکیبات الی و نحوه شناخت آنها آورده شده است .

1. آیا گروه کربونیل وجود دارد؟

گروه کربونیل ایجاد یک جذب قوی در ناحیه $1660-1820$ می نماید . این قله معمولا قویترین قله در یک طیف بوده و دارای پهنای متوسطی است .

2. اگر $C=O$ وجود دارد ، گونه های زیر را مورد بررسی قرار دهید (در غیر این صورت به بند 3 بروید .)



اسیدها

آیا OH نیز وجود دارد ؟
جذب پهن در نزدیکی 2400-3400 (معمولاً جذب C-H را می پوشاند).

آمیدها

آیا NH نیز وجود دارد ؟
جذب متوسط نزدیک 3400 گاهی دوقله با پهنای برابر می دهند

استرها

آیا C-O نیز موجود است ؟
جذبهای قوی در نزدیکی 1000-1300 .

انیدریدها

دارای دو جذب C=O نزدیک 1760 و 1810 هستند .

الدهیدها

آیا CH الئیدی وجود دارد ؟
دو جذب ضعیف نزدیک 2750 و 2850 در سمت راست جذبهای CH



کتونها پنج انتخاب بالا حذف گردیده اند .

3. اگر $C=O$ وجود نداشته باشد :

به OH توجه کنید .

الکلهها
فنلهها

جذب په‌ن نزدیک 3300-3400
این را با یافتن C-O نزدیک 1000-1300 تایید کنید .

به NH نگاه کنید .
جذبهای متوسط در نزدیکی 3400 .

امینها

به C-O (در صورت عدم حضور OH) نزدیک 1000-1300 توجه

اترها



4. پیوندهای دو گانه و / یا حلقه های اروماتیک

$C=C$ جذبی ضعیف در نزدیکی 1650 می دهد .

جذبهای متوسط یا قوی در ناحیه 1450-1650 اغلب
نمابیانگر یک حلقه اروماتیکی است .

مورد بالا را با تطبیق ناحیه C-H تایید کنید ، وینیلی و
اروماتیکی در سمت چپ 3000 قرار می گیرند (C-H)
الیفاتیک در طرف راست این ناحیه است .



5. پیوندهای سه گانه

- . $C=N$ جذب متوسط و تیز در نزدیکی 2250 .
- . $C=C$ جذب ضعیف ولی تیز در نزدیکی 2150 .
- همچنین $C-H$ استیلنی در نزدیکی 3300 را بررسی کنید .

6. گروههای نیترو

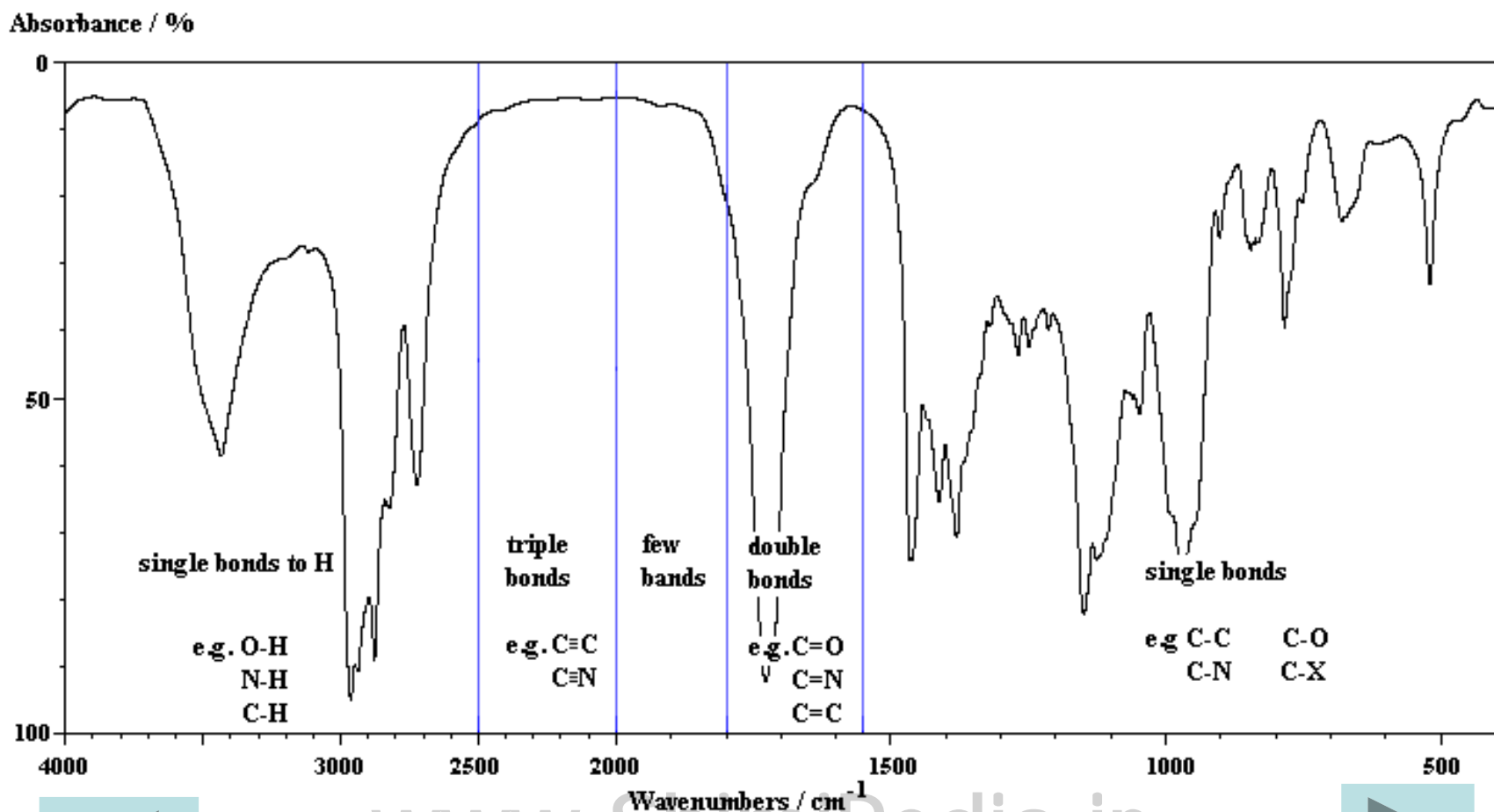
- . دو جذب قوی در 1530-1600 و 1300-1390 .

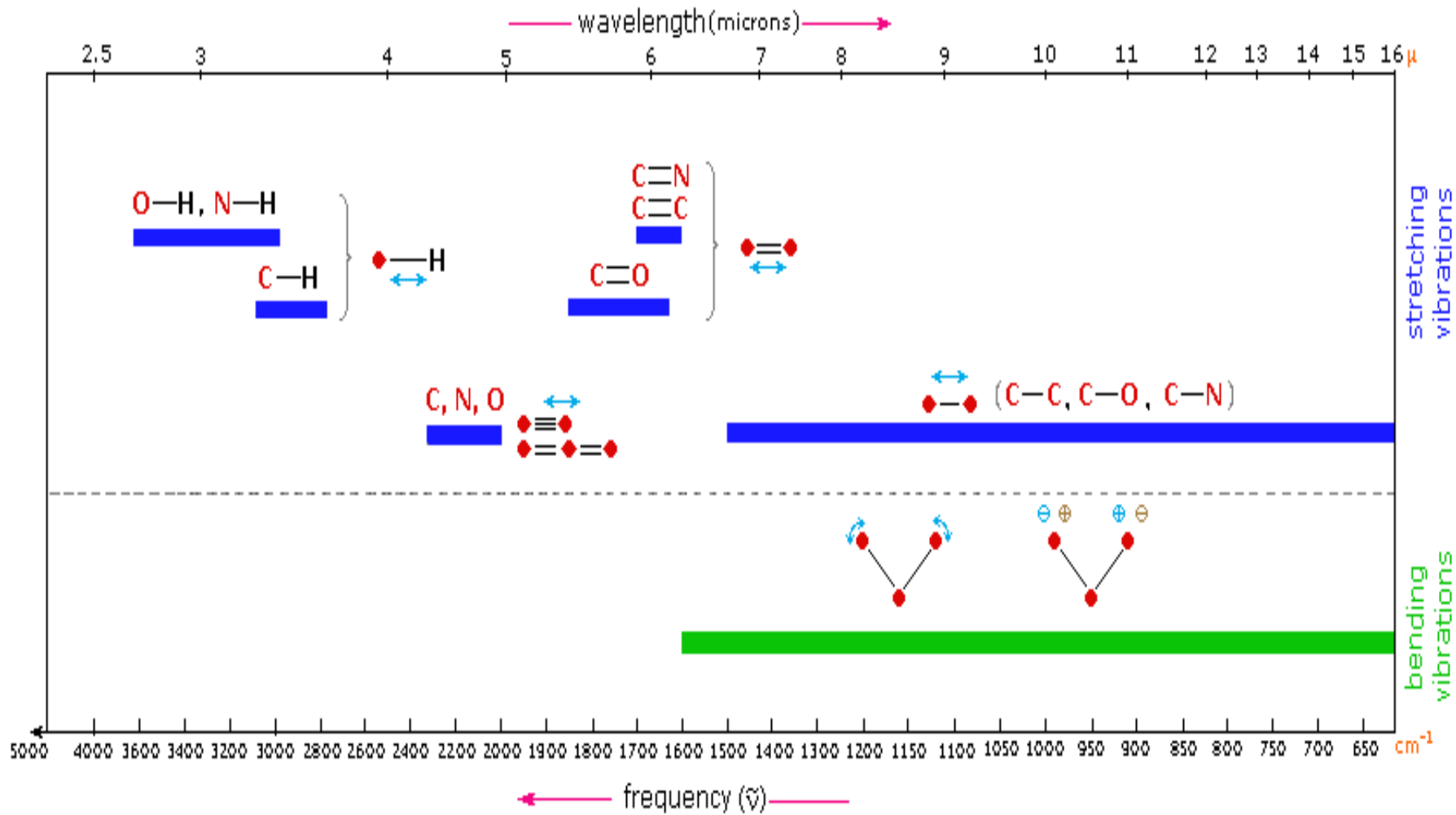
7. هیدروکربنها

- هیچ یک از گونه های فوق را نمی توان یافت .
- جذبهای اصلی در ناحیه نزدیک 3000 هستند .
- طیف بسیار ساده ، فقط جذبهای دیگری را نزدیک به 1450 و 1375 می دهند .



نواحی گفته شده به طور خلاصه در شکل‌های زیر آمده است :





خلاصه ای از گروه‌های عامل مهم

هیدرو کربنها : الکانها ، الکنها و الکینها

آلکانها:

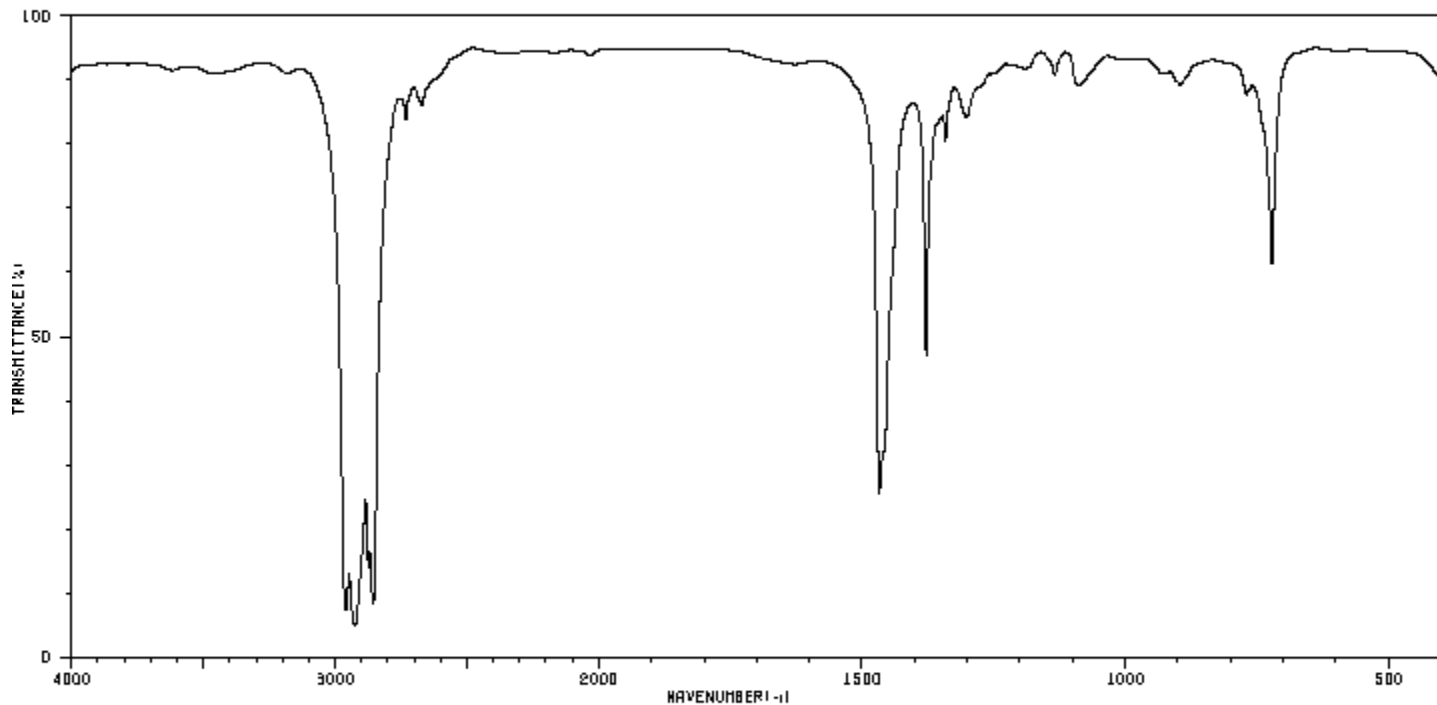
C-H	کششی (3000)
CH	خمشی (1465)
CH	خمشی (1375)
CH	حرکت خمشی (رفت و برگشت) مرتبط با 4 یا 5 گروه CH در یک زنجیر باز
C-C	در 720 (نوار زنجیر طویل) کششی (مناسب نیست)

دکان و متیل سیکلانتان و سیکلو هگزان

مثالها



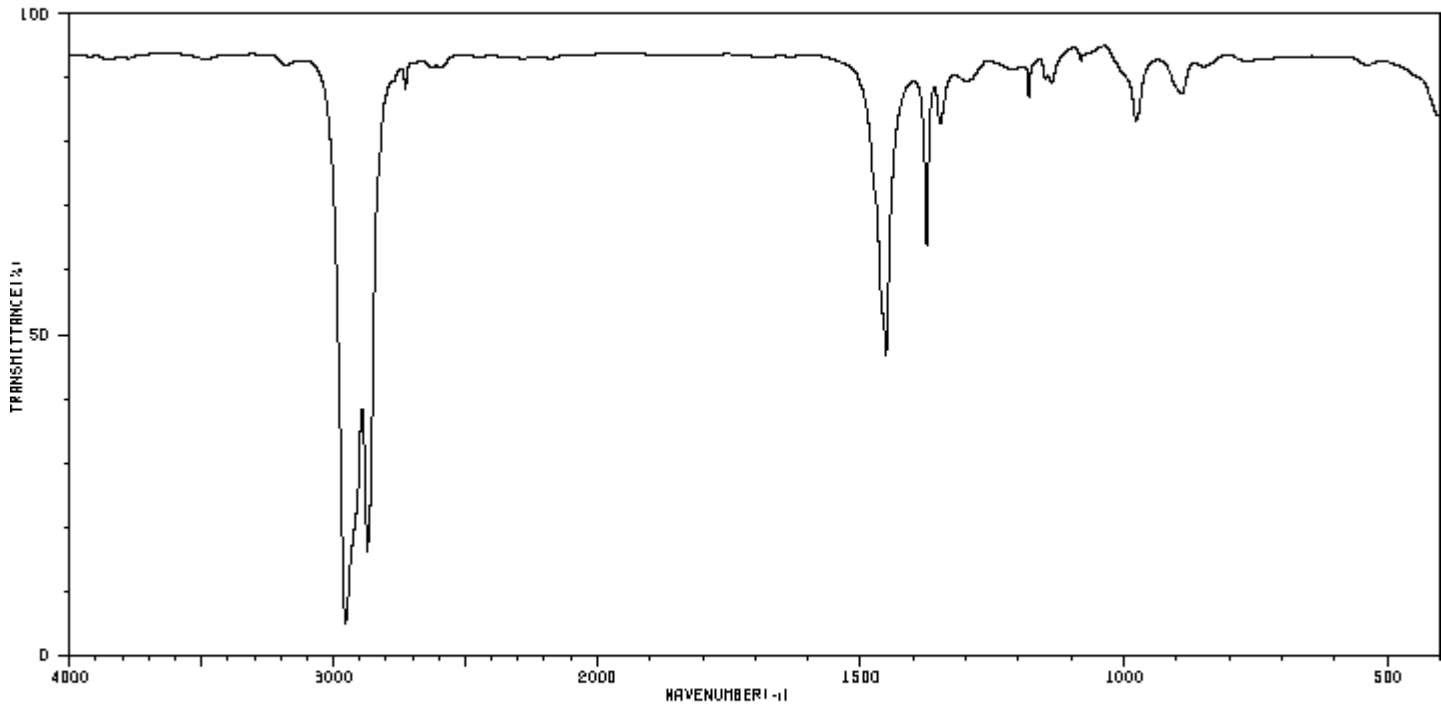
HIT-NO=995	SCORE= ()	SDBS-NO=426	IR-NIDA-04865 : LIQUID FILM
DECANE			
C ₁₀ H ₂₂			



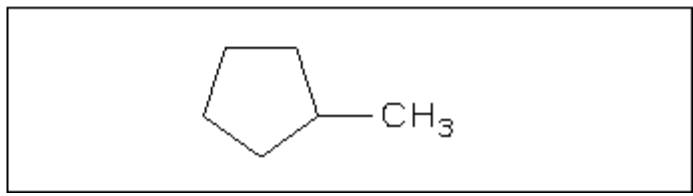
2959	7	1378	44	721	58
2925	4	1342	77		
2874	13	1302	81		
2856	8	1091	86		
2731	81	1086	86		
2872	84	897	86		
1468	24	770	84		



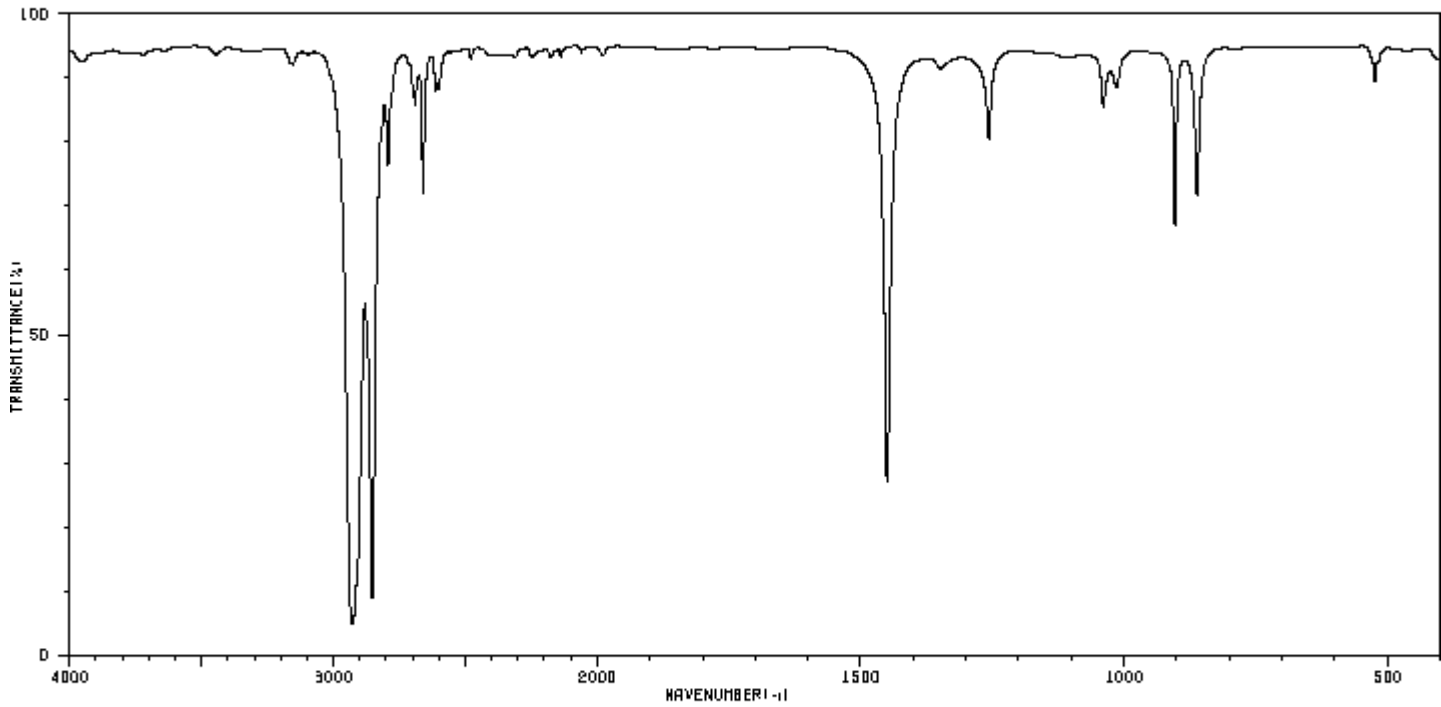
HIT-NO=1075 | SCORE= () | SDBS-NO=578 | IR-NIDA-04105 : LIQUID FILM
METHYLCYCLOPENTANE
 C_6H_{12}



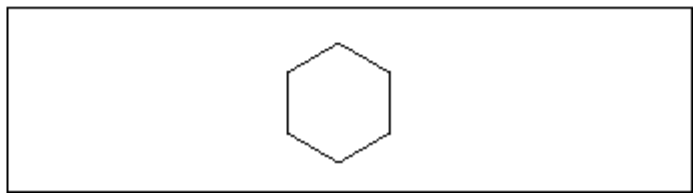
2954	4	1151	86
2870	15	1138	86
2726	84	977	79
1462	44	891	84
1375	62		
1350	79		
1181	84		



HIT-NO=1236	SCORE= ()	SDBS-NO=897	IR-NIDA-05221 : LIQUID FILM
CYCLOHEXANE			
C_6H_{12}			



2928	4	1450	26
2853	8	1257	77
2794	72	1039	61
2690	81	1016	84
2661	70	904	64
2613	84	852	68
2599	84	624	86



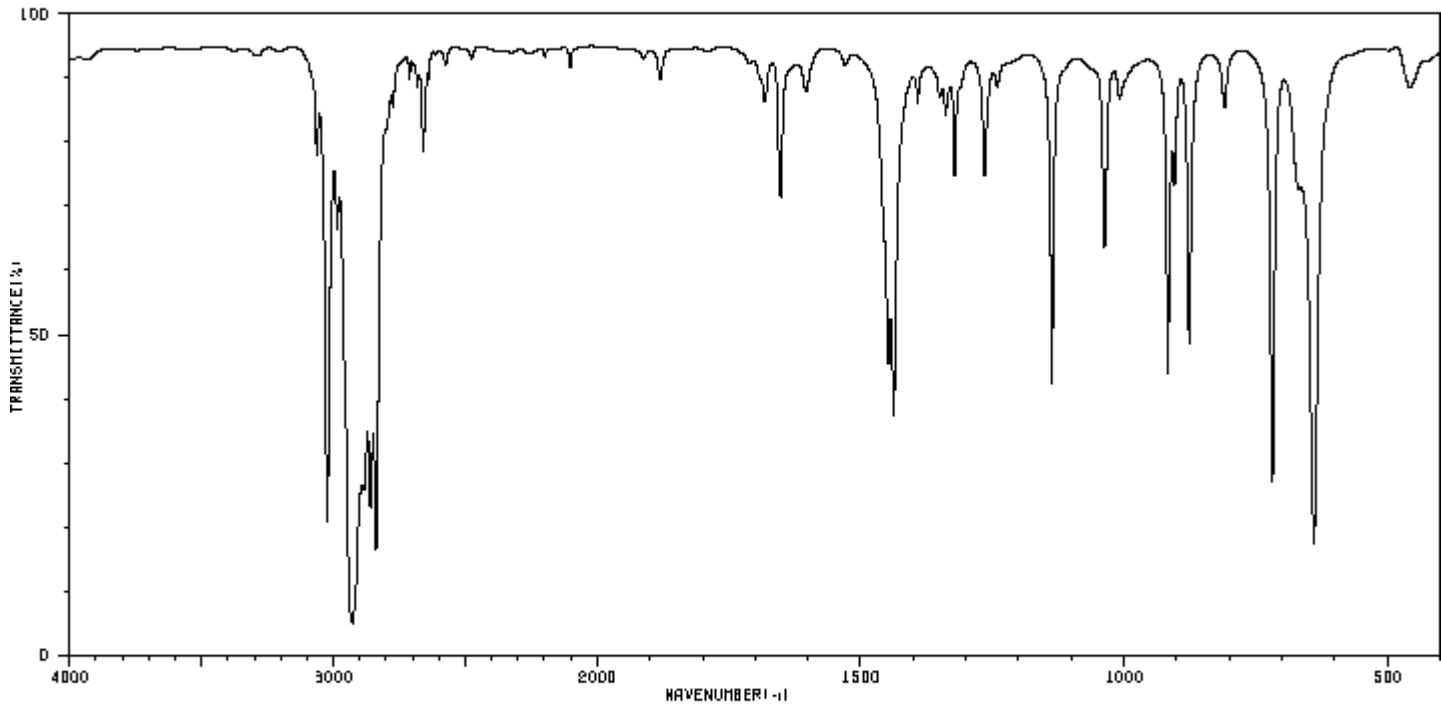
آلکنها

کششی (بالتر از 3000)	=C-H
خمشی خارج از صفحه ای (OOP) در 650-1000	=C-H
کششی در 1600-1660	C=C

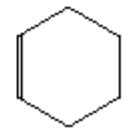
مثال: سیکلو هگزن و سیس 2- پنتن و 1-هگزن



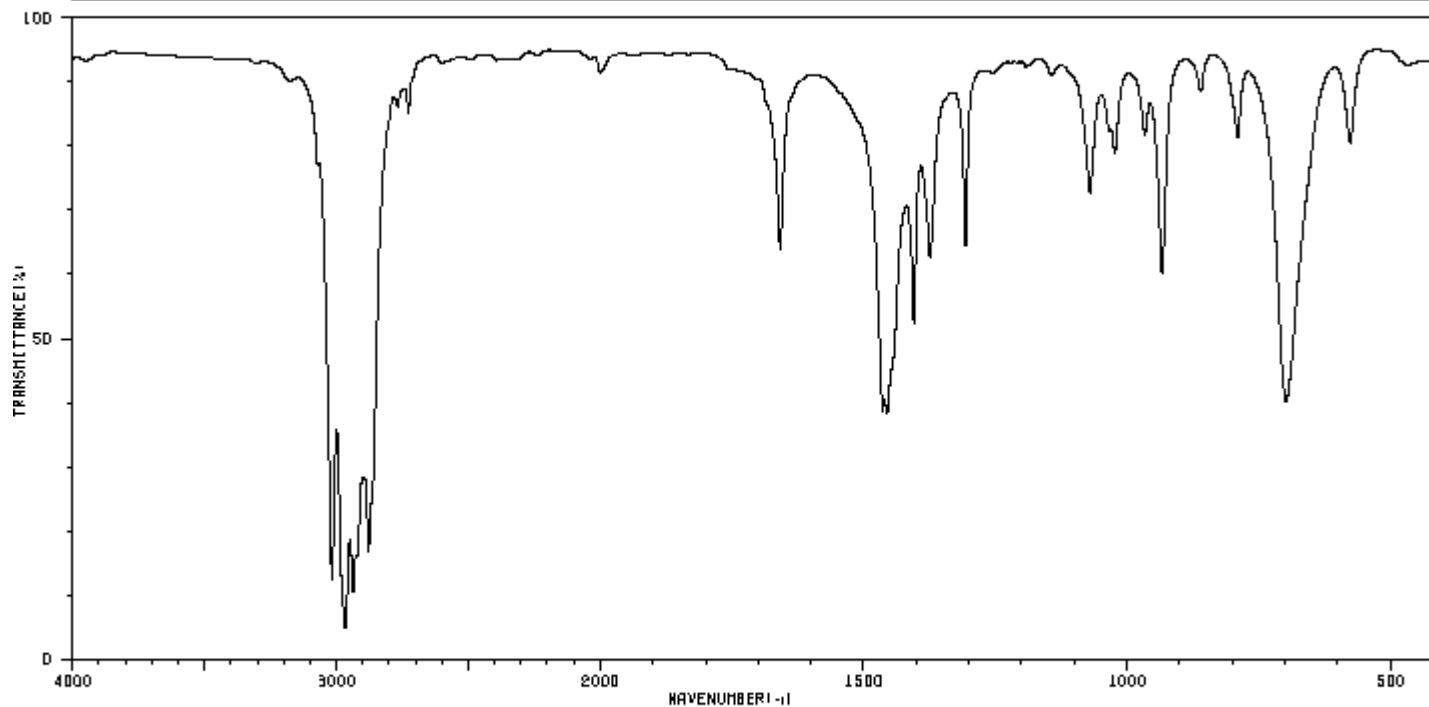
HIT-NO=1069	SCORE= ()	SDBS-NO=569	IR-NIDA-04101 : LIQUID FILM
CYCLOHEXENE			
C ₆ H ₁₀			



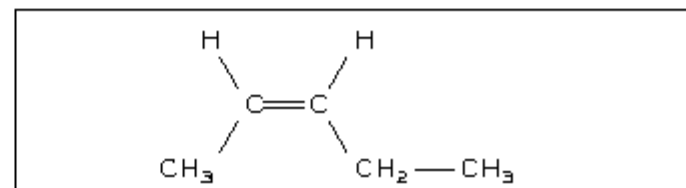
3063	74	2711	86	1652	68	1330	84	917	42
3023	20	2682	84	1604	84	1322	72	904	70
2985	84	2659	74	1447	43	1265	72	877	46
2927	4	2639	86	1439	36	1241	84	810	81
2860	21	1880	86	1392	84	1137	41	719	26
2838	15	1691	86	1351	84	1037	60	640	16
2775	81	1682	84	1339	81	1009	84	467	84



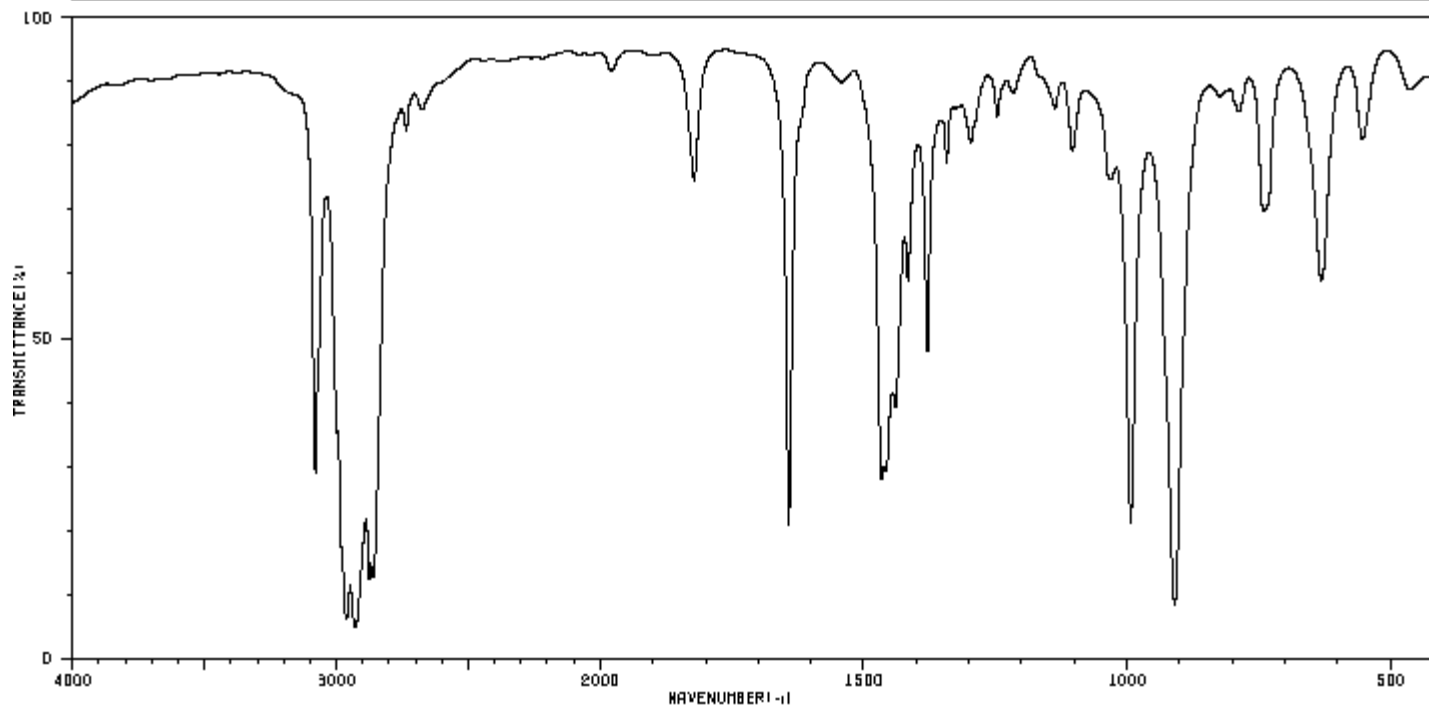
HIT-NO=2800	SCORE= ()	SDBS-NO=4814	IR-NIDA-03376 : LIQUID FILM
CIS-2-PENTENE			
C ₅ H ₁₀			



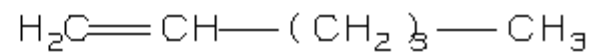
3016	12	1669	60	1039	79	677	77
2967	4	1464	37	1023	77		
2937	10	1458	36	966	79		
2923	16	1406	60	939	60		
2878	16	1374	60	880	84		
2768	84	1307	62	791	79		
2726	81	1070	70	698	38		



HIT-NO=925	SCORE= ()	SDBS-NO=275	IR-NIDA-05745 : LIQUID FILM
1-HEXENE			
C ₆ H ₁₂			



3080	27	2663	84	1416	67	1103	77	631	67
2962	5	1821	72	1379	46	1031	72	554	77
2929	4	1642	20	1343	74	993	20	462	66
2875	12	1542	86	1297	77	910	7		
2861	12	1467	26	1247	81	824	84		
2735	79	1459	28	1216	84	787	81		
2676	81	1439	37	1137	81	741	66		

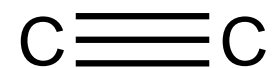


آلکینها

کششی در 3300



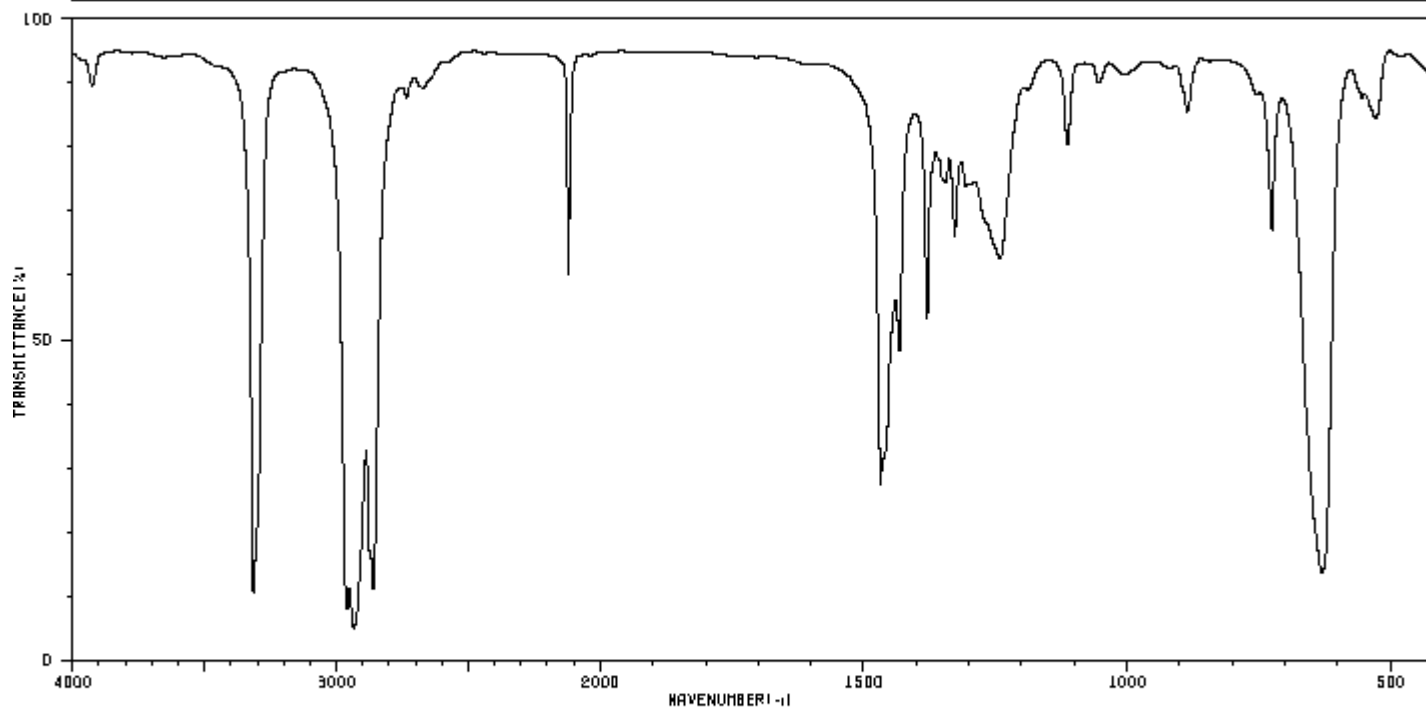
کششی در 2150



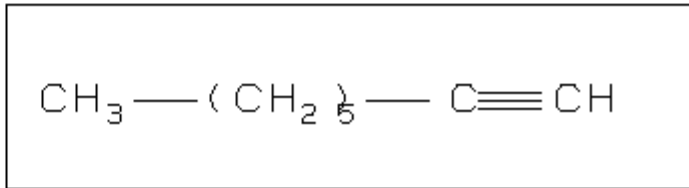
مثال: 1- اکتین



HIT-NO=2788	SCORE= ()	SDBS-NO=4796	IR-NIDA-02747 : LIQUID FILM
1-DCTYNE			
C ₈ H ₁₄			



3926	86	2673	86	1327	64
3315	10	2120	58	1242	60
2959	7	1468	26	1113	77
2939	4	1461	30	806	81
2874	15	1432	46	725	64
2861	10	1380	52	630	13
2734	84	1346	72	528	81



بحث
(ناحیه C-H کششی)

تفسیر نواحی C-H کششی و خمشی طیف مادون قرمز بسیار مشکل است . اما ناحیه بین 2750-3300 عموماً مفیدتر است .

فرکانس جذب بیش از 3000 معمولاً نشانه وجود هیدروژنهای اروماتیکی یا وینیلی است .

ارتعاشات کششی C=C

آکنهای آلکیل استخلاف شده ساده :

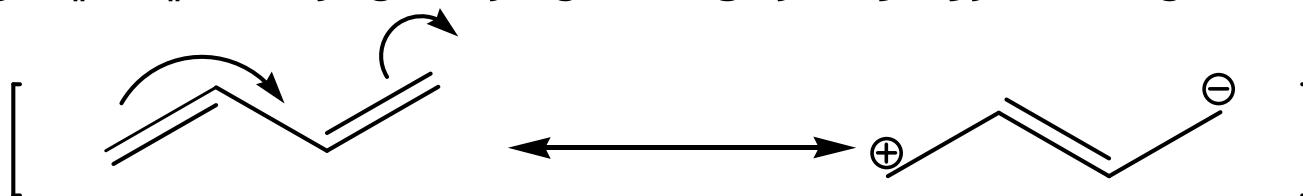
فرکانس کششی C=C برای الکنهای غیر حلقوی ساده ، معمولاً بین 1640 و 1670 ظاهر می شود . تعداد گروههای الکیلی بر روی پیوند دوگانه ، فرکانسهای C=C را افزایش می دهد . بعنوان مثال :



الکن تک استخلافی : 1640
 آلکن 1،1-دو استخلافی : 1650
 الکن سه و چهار استخلافی : 1670
 الکن ترانس - دو استخلافی : در فرکانسهای بالاتری (1670) نسبت به
 الکنهای سیس (1658) جذب می دهند .

اثر مزدوج شدن :

مزدوج شدن یک پیوند دوگانه با یک گروه کربونیل یا پیوند دوگانه دیگر ، خصلت پیوند ساده را در پیوند چند گانه بیشتر کرده (از طریق رزونانس) و این امر باعث کاهش ثابت نیرو ، و بنابراین کاهش فرکانس ارتعاشی می گردد .



اثر اندازه حلقه در حلقه های حاوی پیوندهای دوگانه درونی :

با کاهش زاویه داخلی و میل آن به مینیمم مقدار 90 در سیکلو بوتن ، فرکانس جذب نیز کاهش می یابد .

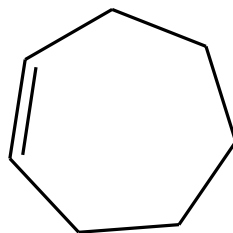
فرکانس جذب هنگامی که زاویه به 60 در سیکلو پروپن برسد ، مجددا افزایش می یابد . این افزایش غیر منتظره ، بدین دلیل رخ می دهد که ارتعاش $C=C$ در سیکلو پروپن بشدت با ارتعاش پیوند ساده $C-C$ مجاور ادغام می شود .

هنگامی که پیوندهای $C-C$ برمحور $C=C$ عمود هستند (مثل سیکلو بوتن) ، نوع ارتعاش آنها بر ارتعاش پیوند $C=C$ عمود است و دیگر این ارتعاشات ادغام نمی گردند .

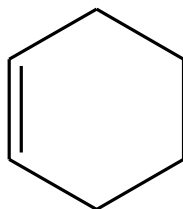
هنگامی که زاویه بزرگتر از 90 (مثلا 120) باشد ، ارتعاش کششی پیوند ساده $C-C$ به دو جزء تقسیم می گردد که یکی از آنها منطبق بر جهت ارتعاش $C=C$ است . (شکل زیر)

پیوندهای دو گانه داخلی:

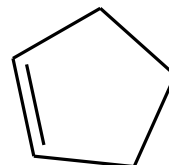
1650



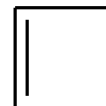
1646



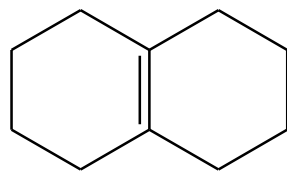
1611



1566

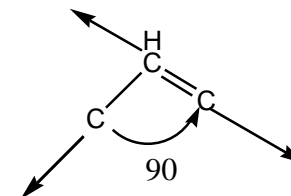
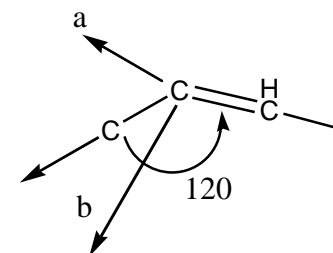


1656



1611

ارتعاشات کششی $C=C$
در سیستمهای اندوسیکلی



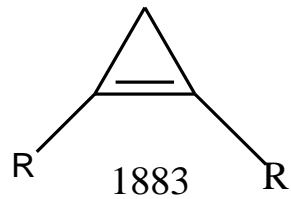
اثر استخلاف آلکیل بر فرکانس پیوند $C=C$ در یک حلقه



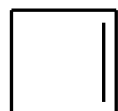
1656



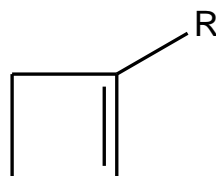
1788 R



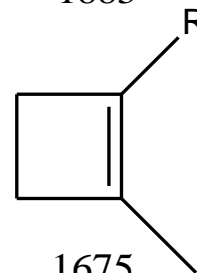
1883 R R



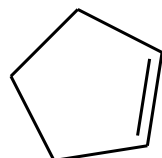
1566



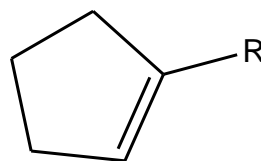
1641 R



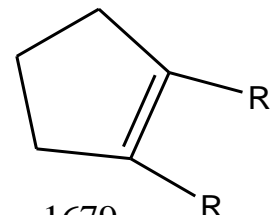
1675 R R



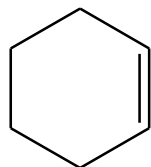
1611



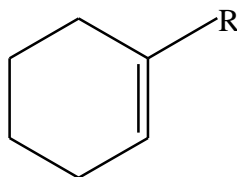
1650 R



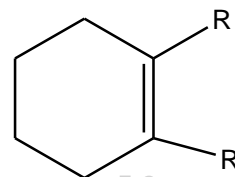
1679 R R



1646



1675 R

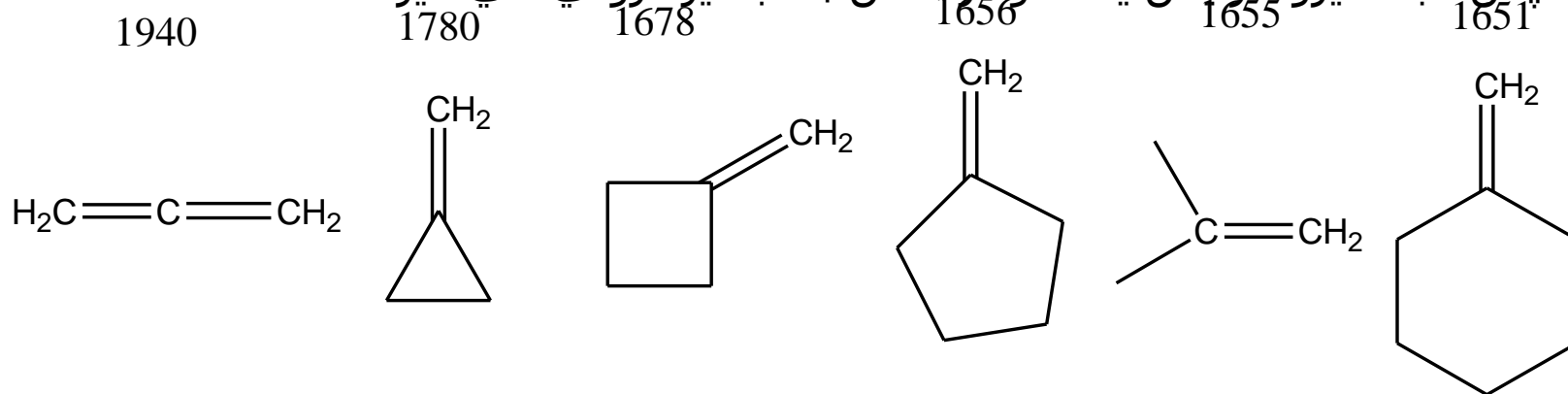


1681 R R



اثر اندازه حلقه در حلقه های حاوی پیوندهای دوگانه خارجی

در پیوندهای دوگانه خارجی کاهش اندازه حلقه باعث افزایش فرکانس جذب می گردد (شکل زیر). حلقه های کوچکتر نیاز بیشتری به استفاده از خصلت p در ساخت پیوندهای C-C دارند تا جوابگویی نیاز زوایای کوچک باشند. این مساله باعث از میان برداشته شدن خصلت p از پیوند سیگمای پیوند دوگانه شده، ولی در عوض به آن خصلت s بیشتری می دهد، بنابراین قدرت و استحکام پیوند دوگانه افزایش می یابد. پس ثابت نیرو افزایش یافته و فرکانس جذب نیز فزونی می گیرد.



با ارزشترین اطلاعات برای آلکنها از تجزیه ناحیه خارج از صفحه ای C-H در ناحیه 650-1000 به دست می آید. این نوارها عموماً قویترین قله ها را در طیف تشکیل می دهند .

پیوندهای دوگانه تک استخلافی (وینیل):

برای آلکنهای با استخلاف آلکیل ، دو نوار قوی ، یکی نزدیک 990 و دیگری در نزدیکی 910 مشاهده می شود .

پیوندهای دو گانه 1،2- دو استخلافی – سیس و ترانس :

سیس نواری قوی در 700 و ترانس در 970 جذب می دهد.

پیوندهای دو گانه 1،1- دو استخلافی (ژرمینه) :

نوار قوی در 890



پیوندهای دو گانه سه استخلافی:

نواری با شدت متوسط در 815

پیوندهای دو گانه چهار استخلافی :

به علت فقدان اتم هیدروژن روی پیوند دوگانه ، هیچ جذبی در این ناحیه نمی دهند .



حلقه های آروماتیک

$=C-H$ کششی در طرف چپ 3000
 $=C-H$ خمشی خارج از صفحه ای 690-900 (تعیین فرم
استخلاف)
 $C=C$ جذبه‌های کششی جفتی در 1600 و 1475 ظاهر می
شوند.
اورتون / ترکیبی بین 1667-2000

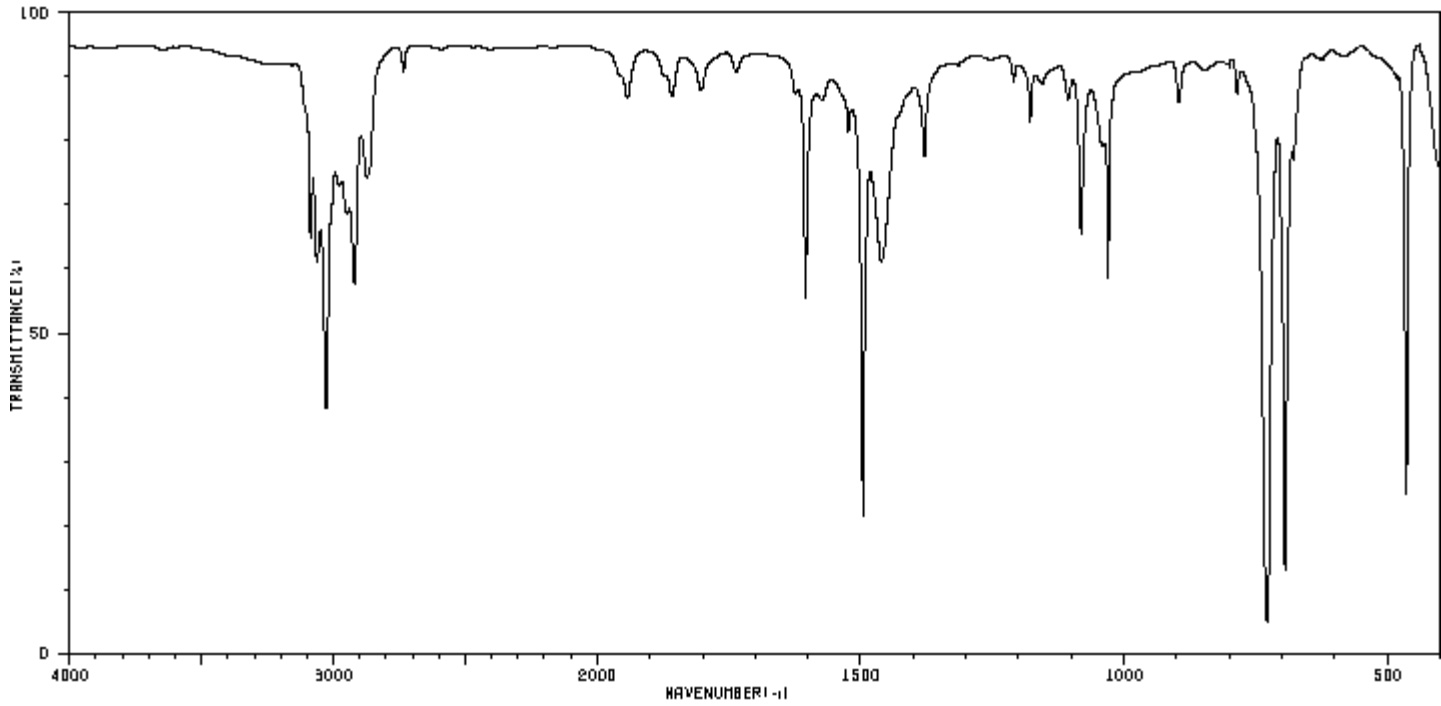


تولون، ارتودی اتیل، پارادی اتیل بنزن

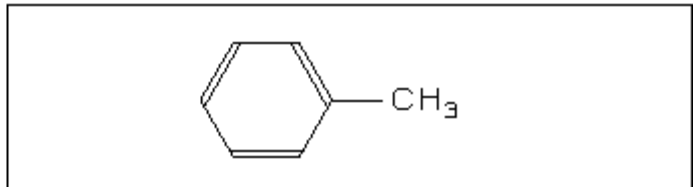


دی اتیل بنزن

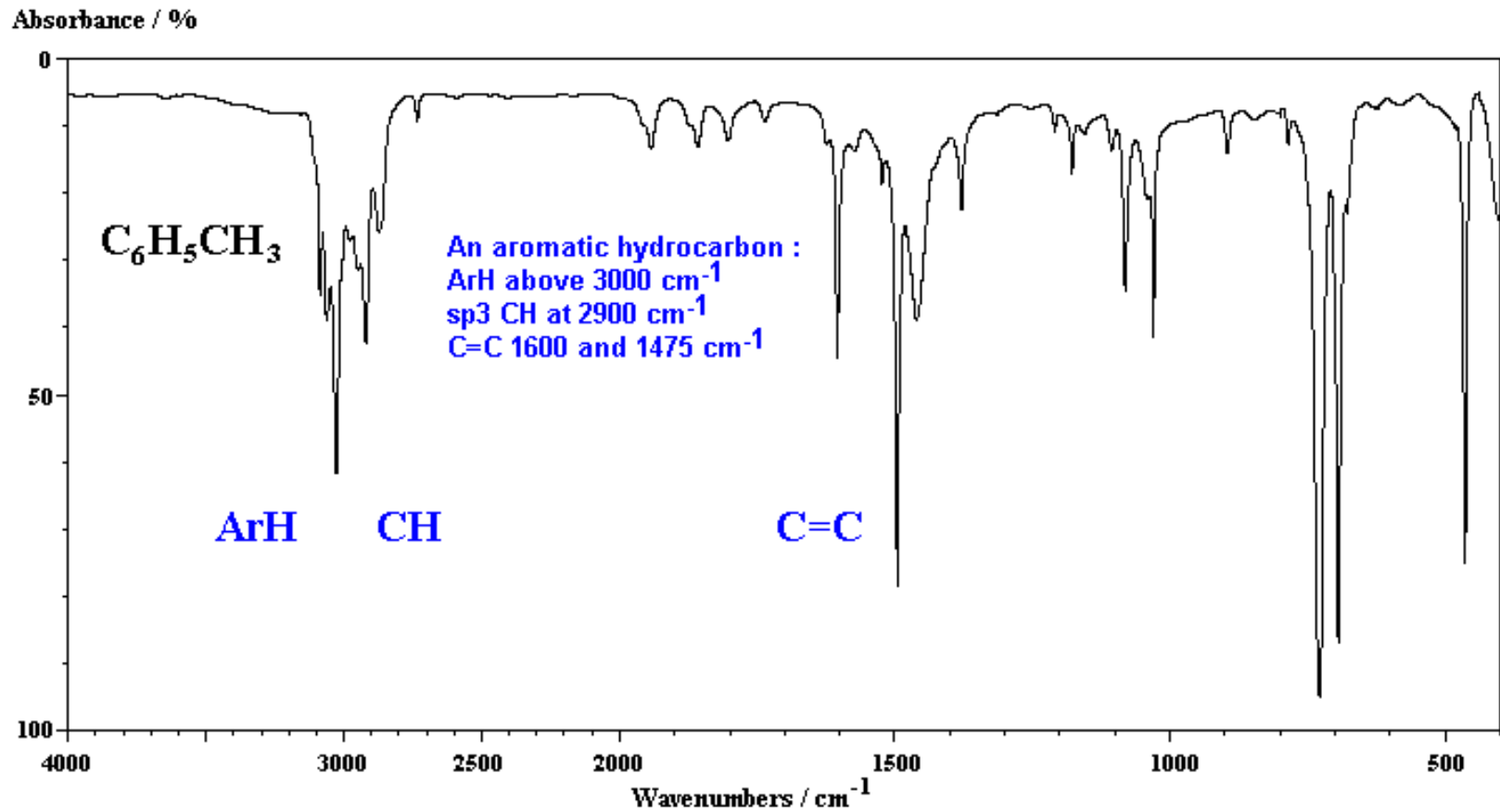
HIT-NO=857	SCORE= ()	SDBS-NO=97	IR-NIDA-63542 : LIQUID FILM
TOLUENE			
C ₇ H ₈			



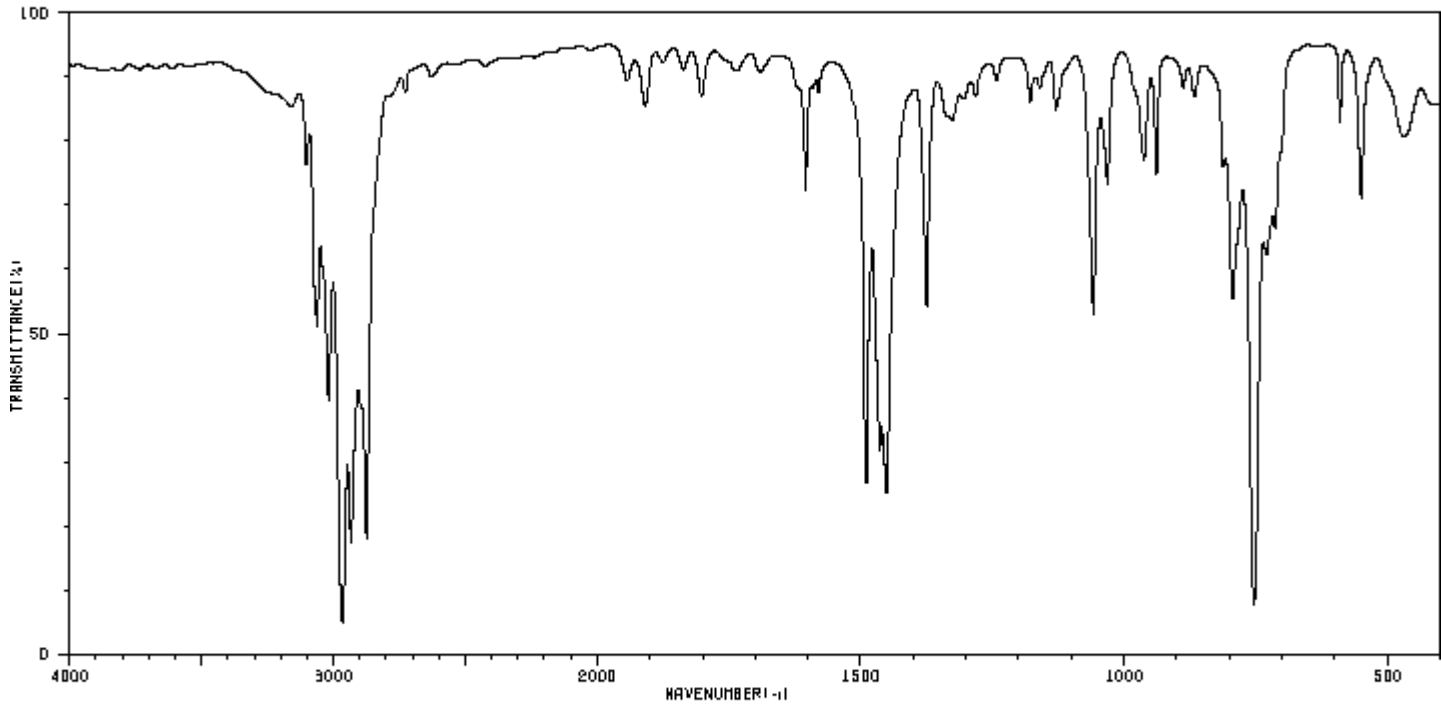
3087	62	1668	84	1210	86	896	81
3062	58	1605	55	1179	79	786	84
3026	37	1605	55	1156	86	729	4
2948	66	1524	78	1107	84	696	12
2920	55	1496	20	1082	62	678	74
2873	70	1461	58	1042	77	465	29
1942	84	1379	74	1030	67		



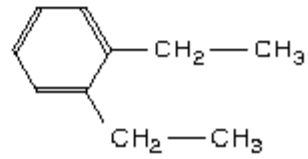
تولوئن:



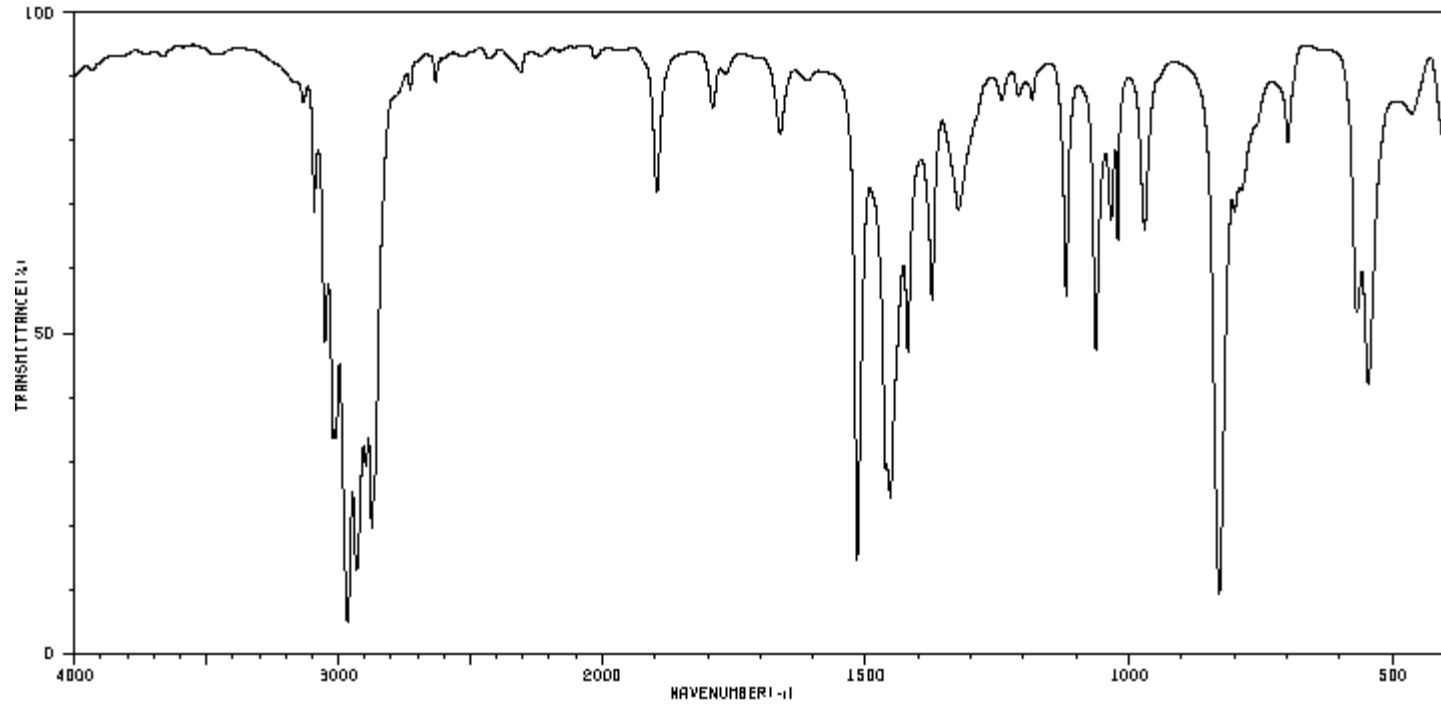
HIT-NO=2203	SCORE= ()	SDBS-NO=3208	IR-NIDA-10632 : LIQUID FILM
D-DIETHYLBENZENE			
C ₁₀ H ₁₄			



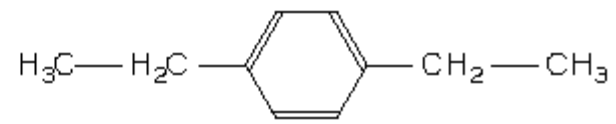
3166	81	2727	84	1376	62	1129	81	794	63
3102	74	1909	81	1338	81	1058	50	753	7
3062	49	1802	84	1331	79	1031	70	730	50
3018	37	1606	70	1326	79	962	74	713	64
2965	4	1489	26	1282	84	939	72	591	79
2933	16	1464	30	1179	81	887	84	550	68
2874	17	1461	29	1160	84	813	72	468	77



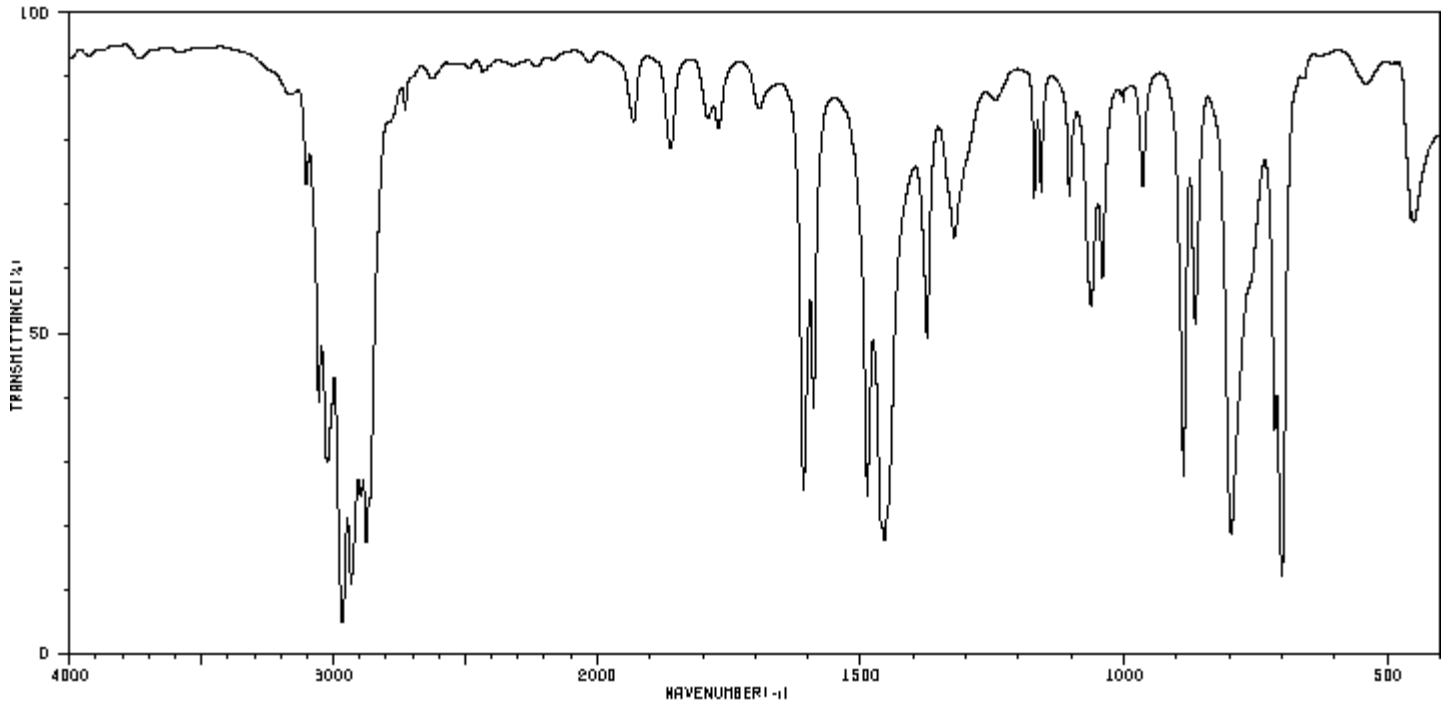
HIT-NO=2204 SCORE= () SDBS-NO=3209 IR-NIDA-10481 : LIQUID FILM
P-DIETHYLBENZENE
 $C_{10}H_{14}$



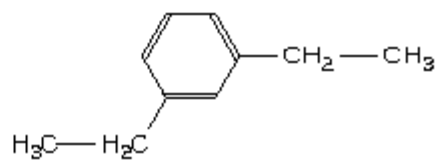
3133	84	2896	28	1610	86	1242	84	971	64
3091	66	2873	18	1516	13	1210	84	829	9
3051	46	2727	64	1462	27	1164	84	600	66
3019	32	2630	86	1454	23	1119	63	699	77
3009	32	1896	70	1420	44	1063	44	568	50
2965	4	1780	61	1374	53	1034	64	546	41
2931	12	1663	79	1324	66	1021	62	465	81



HIT-NO=2206	SCORE= ()	SDBS-NO=3212	IR-NIDA-10415 : LIQUID FILM
M-DIETHYLBENZENE			
C ₁₀ H ₁₄			



3103	70	2862	29	1609	24	1246	84	687	26
3056	37	2728	81	1590	36	1171	68	865	49
3022	28	1931	79	1487	23	1158	70	797	18
2966	4	1860	77	1462	19	1104	68	716	33
2932	10	1790	79	1455	17	1063	52	701	11
2895	23	1770	78	1374	47	1041	57	457	56
2874	16	1693	81	1322	62	964	70	451	64



ارتعاشات خمشی C-H برای تعیین موقعیت استخلافهاری حلقه آروماتیک

جذب قوی در 690 و

حلقه های تک استخلافی
750 (مثال)

یک نوار قوی در 750

حلقه های دو استخلافی از نوع ارتو

یک نوار در 690 و

حلقه های دو استخلافی از نوع متا
نواری دیگر

در 780 و نوار سوم با شدت

متوسط



www.880ShimiPedia.ir



یک نوار قوی در 850-

حلقه های دو استخلافی از نوع پارا

800

الکلهها و فنلها

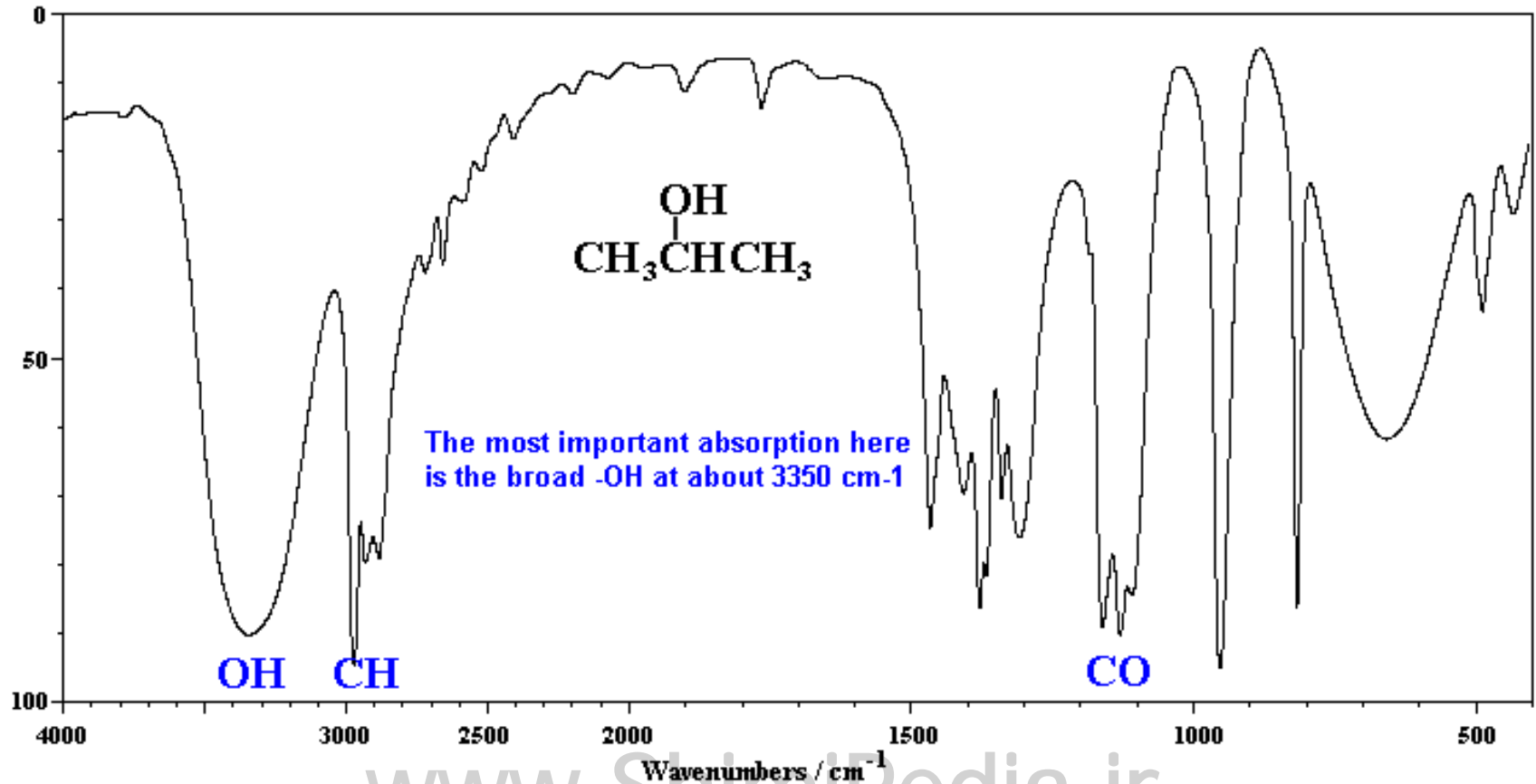
O-H کششي ازاد قله تيزي در 3600-3650
کششي با پيوند هيدروژني قله پهني در 3300-3400
C-O کششي در 1000-1260 (براي تعيين نوع الكل، اول يا دوم
يا سوم)

مثالها: ايزوپروپانول، 2- بوتانول ، ارتوکروزول ، بنزيل الكل



ایزوپروپانول:

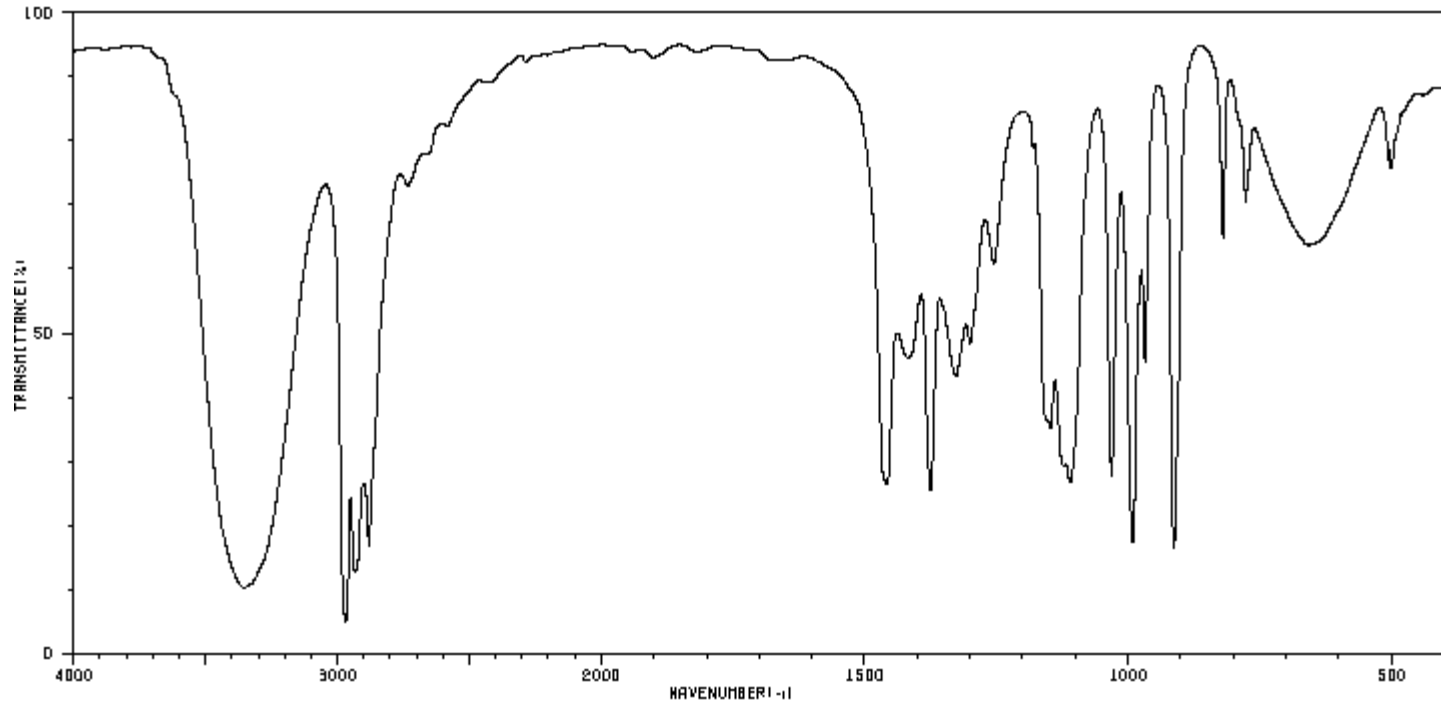
Absorbance / %



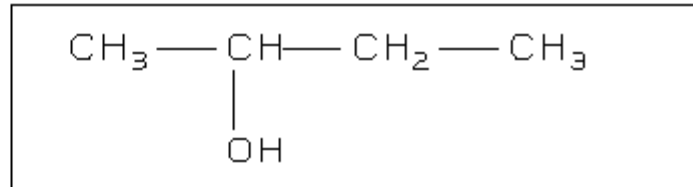
www.ShimiPedia.ir



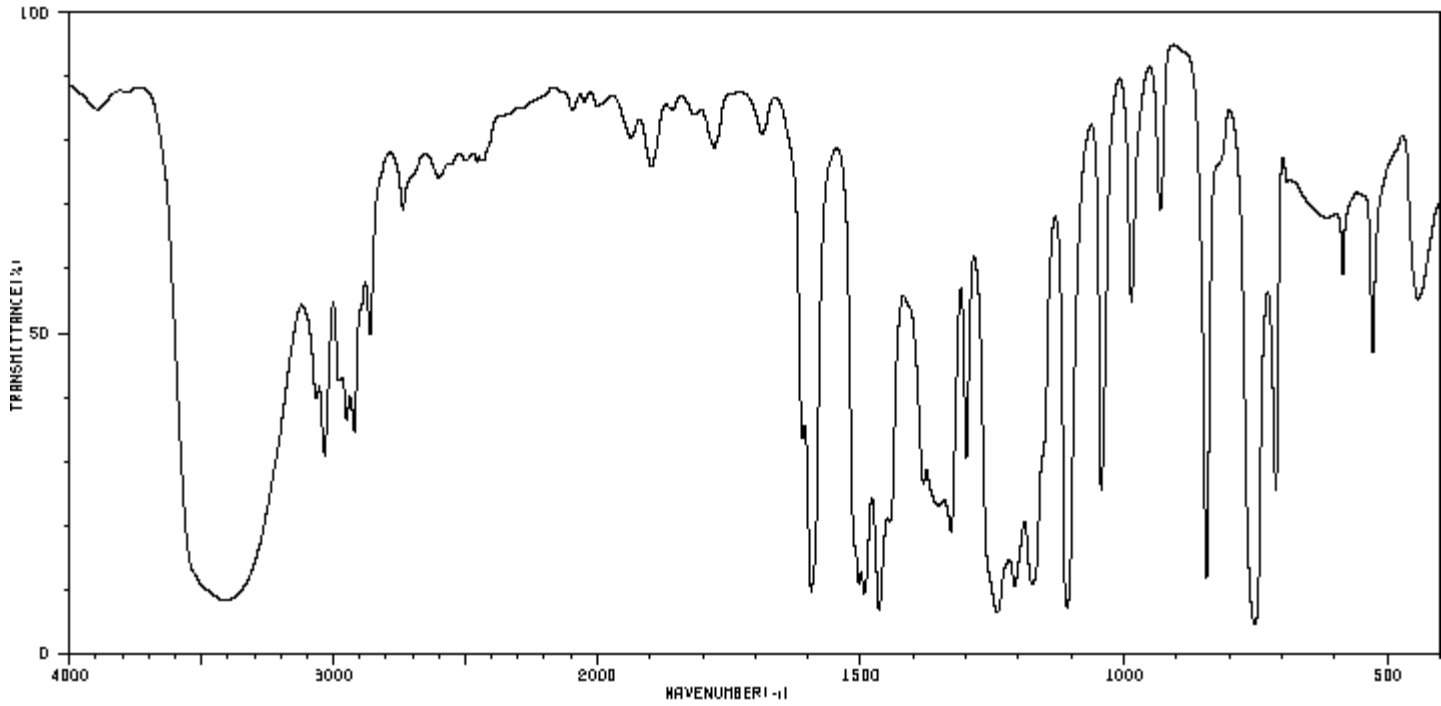
HIT-NO=1035	SCORE= ()	SDBS-NO=507	IR-NIDA-04700 : LIQUID FILM
2-BUTANOL			
C ₄ H ₁₀ O			



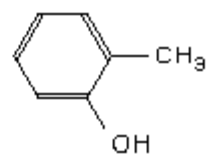
3363	10	1376	24	1110	26	666	60
2968	4	1327	42	1031	26	651	60
2932	12	1300	46	991	16	501	72
2880	16	1266	68	968	43		
2734	70	1154	35	913	15		
1457	25	1148	34	820	82		
1416	44	1122	28	777	68		



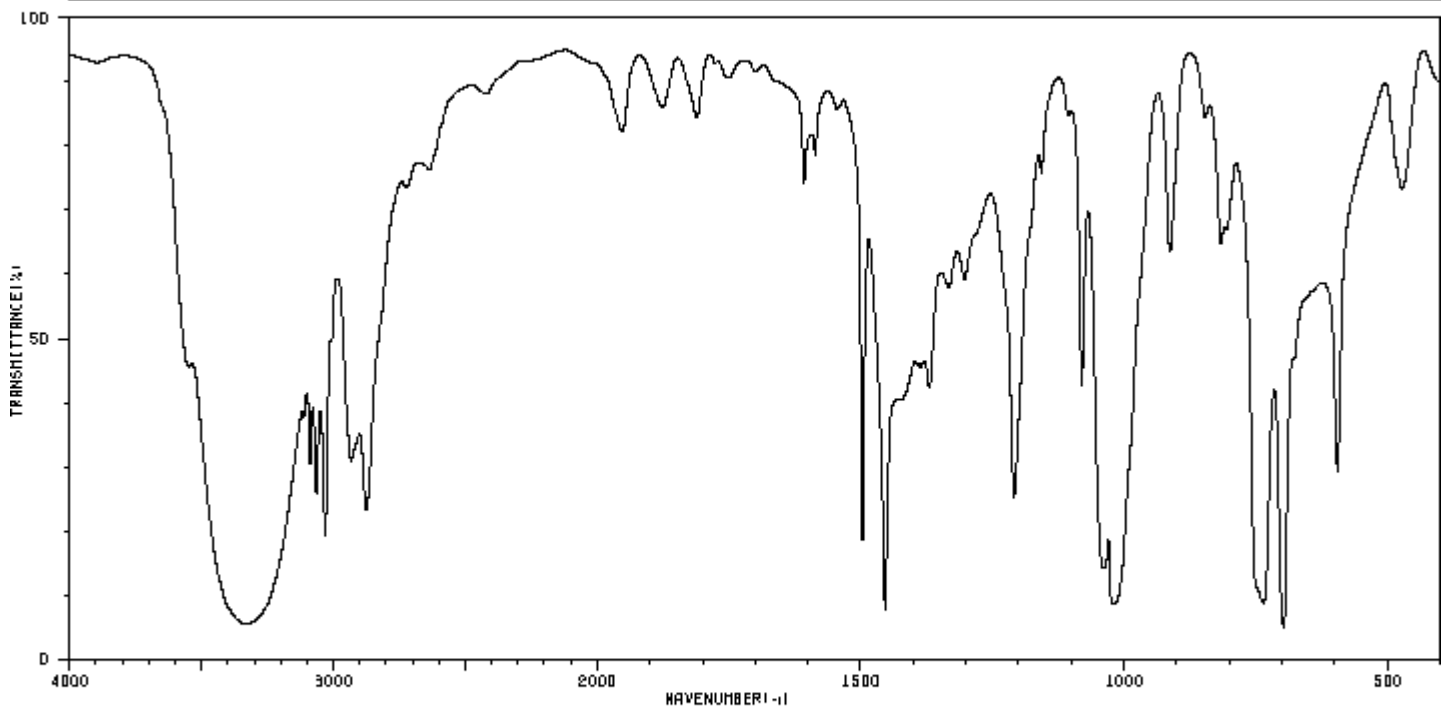
HIT-NO=1416	SCORE= ()	SDBS-NO=1368	IR-NIDA-05134 : LIQUID FILM
D-CRESOL			
C ₇ H ₈ O			



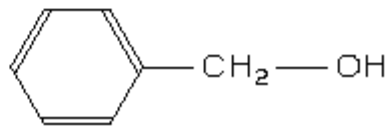
3408	8	2600	72	1694	9	1300	30	931	66
3063	38	2497	74	1503	10	1241	6	844	12
3033	30	2434	74	1494	9	1208	10	752	4
2960	36	1936	77	1466	7	1174	10	712	25
2920	34	1897	74	1381	26	1109	7	585	57
2861	49	1778	77	1342	23	1044	25	528	46
2736	66	1611	39	1329	18	986	63	442	63



HIT-NO=1125	SCORE= ()	SDBS-NO=685	IR-NIDA-05226 : LIQUID FILM
BENZYL ALCOHOL			
C ₇ H ₈ O			



3326	6	1962	79	1497	18	1080	41	606	64
3088	29	1876	84	1454	7	1039	13	736	8
3065	24	1811	81	1370	41	1018	8	698	4
3031	18	1607	72	1332	66	913	60	696	27
2932	29	1593	79	1303	57	846	81	473	70
2875	22	1587	77	1209	23	817	62		
2419	84	1644	81	1157	72	812	64		



بحث (ارتعاشات کششی ناحیه O-H)

پیوند هیدروژنی بین مولکولی ، اتصال O-H را ضعیف کرده و در نتیجه نوار مزبور را به فرکانس پایین تر (انرژی کمتر) منتقل می سازد .

ارتعاشات کششی C-O :

ارتعاشات کششی قوی C-O در ناحیه 1000-1260 دیده می شود . چون جذبهای C-O با ارتعاشات کششی C-X مجاور ادغام گشته ، موقعیت آن نوار را می توان برای تشخیص نوع الکل (اعم از اول یا دوم یا سوم) ویا برای تعیین امکان وجود یک ترکیب فنلی به کار برد .

www.ChimieMedia.ir
پول زیر را مشاهده کنید :

ارتعاشات کششی C-O و O-H الکلها و فنولها

ترکیب
H کششی
C-O کششی
O-

3610	1220	فنلها
3620	1150	الکلهاي 3 (اشباع)
3630	1100	الکلهاي 2 (اشباع)
3640	1050	الکلهاي 1 (اشباع)

اگر کربنهای مجاور غیر اشباع باشند یا ساختمان حلقوی باشد فرکانس جذب C-O



اترها

کششی در 1000-1300 (اثبات عدم حضور C=O)

C-O
و OH

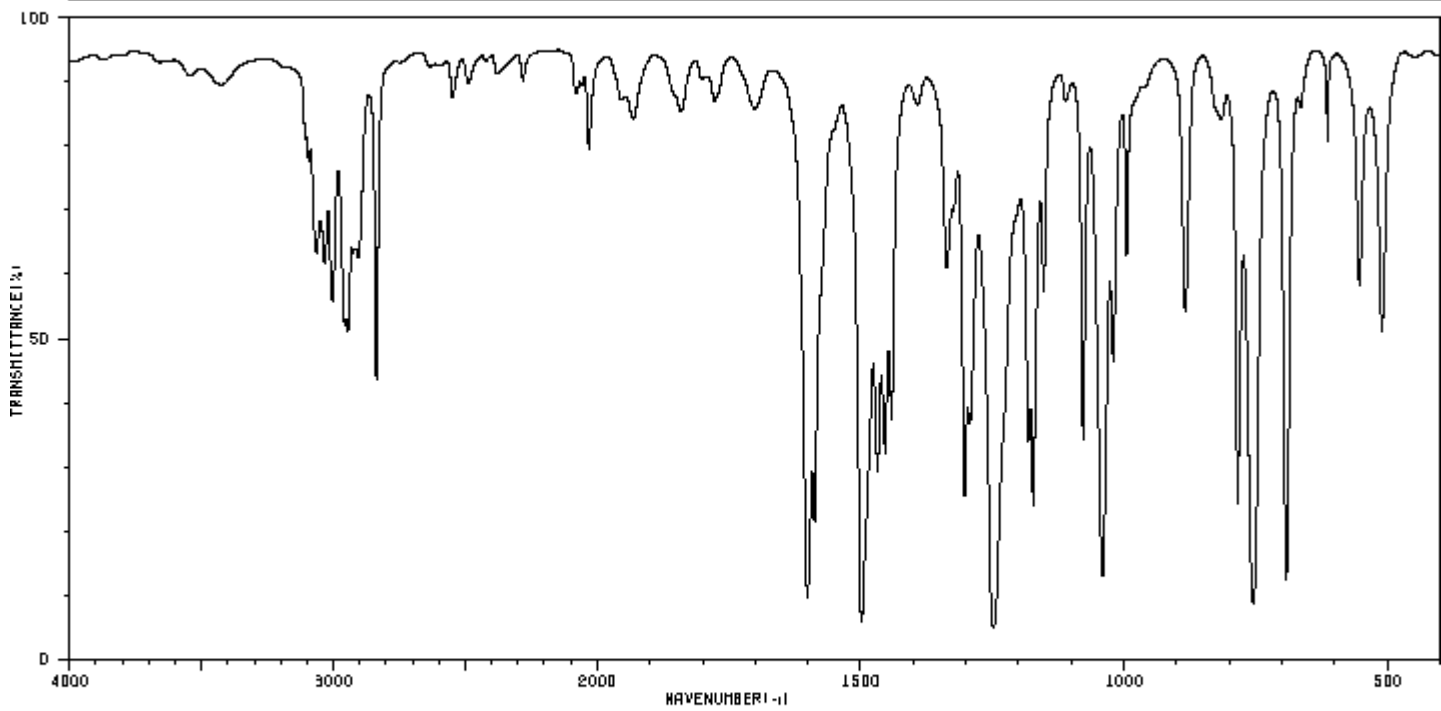
(لازم است)

مثالها: آنیسول , دي ایزوپروپیل اتر

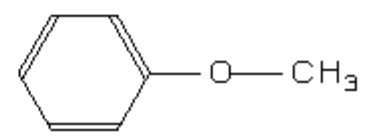
www.ShimiPedia.ir



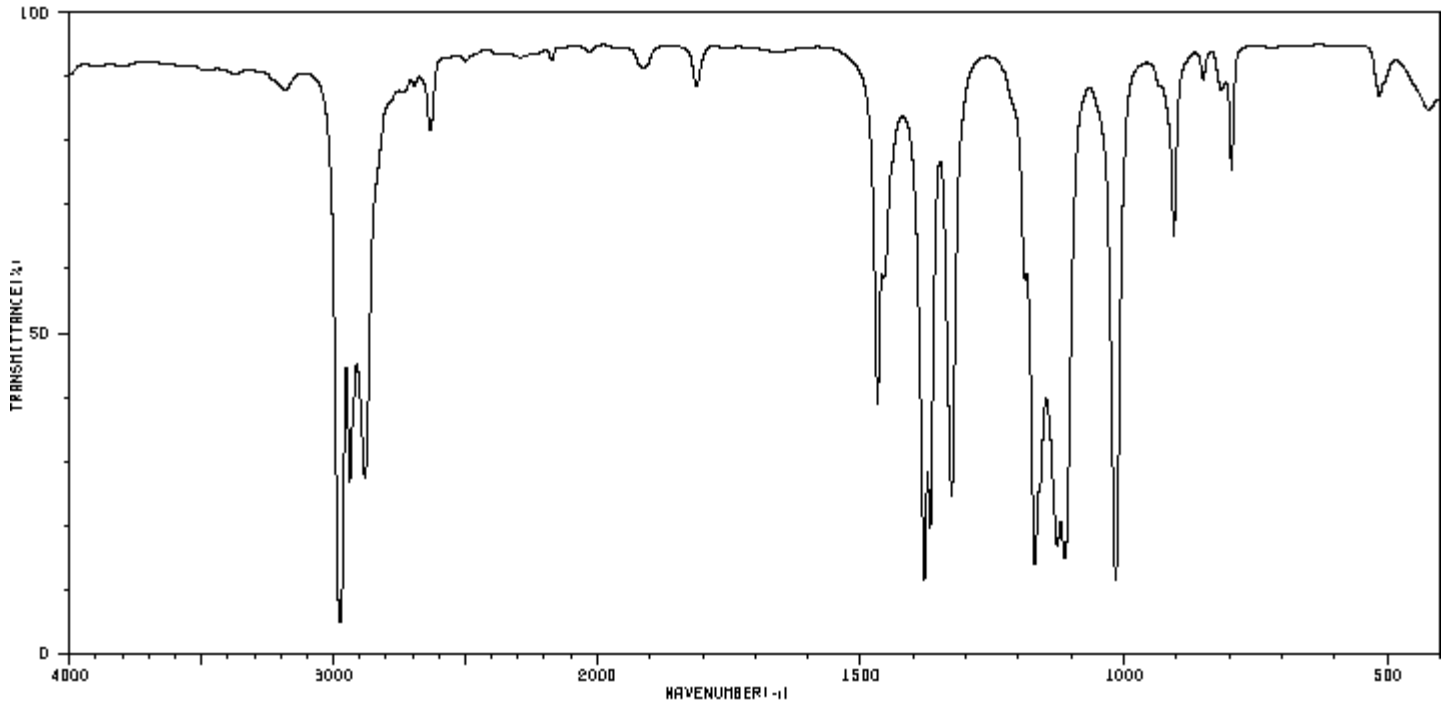
HIT-NO=1296	SCORE= ()	SDBS-NO=1154	IR-NIDA-05057 : LIQUID FILM
ANISOLE			
C ₇ H ₈ O			



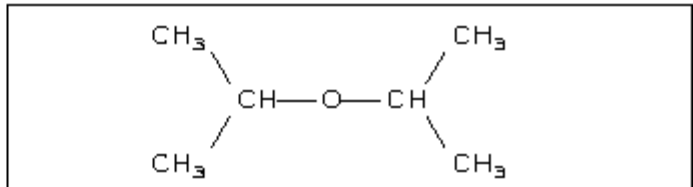
3094	74	2906	60	1468	27	1182	32	684	62
3063	60	2836	42	1454	31	1173	23	784	23
3033	58	2031	77	1442	36	1153	55	755	8
3003	63	1702	81	1337	68	1078	39	692	12
2957	50	1601	9	1303	24	1041	12	614	77
2945	49	1588	20	1293	35	1021	44	553	57
2925	60	1498	6	1248	4	996	60	511	49



HIT-NO=2073	SCORE= ()	SDBS-NO=2837	IR-NIDA-03081 : LIQUID FILM
DIISOPROPYL ETHER			
C ₆ H ₁₄ O			



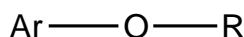
3183	84	1466	57	1016	11	616	84
2973	4	1380	11	905	62		
2936	25	1368	16	850	86		
2881	26	1327	23	816	84		
2632	79	1170	13	807	86		
1811	84	1127	16	796	72		
1468	37	1112	14	622	86		



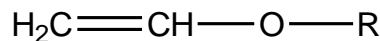
اترها و ترکیبات مشابه آنها باعث ایجاد جذبه‌های کششی C-O-C در ناحیه 1300-1000 می‌شوند.



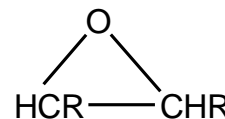
دی‌آکیل‌اترها



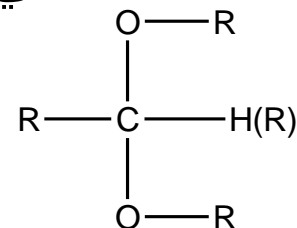
آریل‌اترها



وینیل‌اترها



اپوکسیدها



استرها و کتالها

جذبه‌ی قوی در 1120 (مثال)

دی‌آکیل‌اترها

دو نوار می‌دهند: یکی کششی نا

آریل و وینیل‌اترها

مقایسه C-O-C



www.ShimiPedia.ir

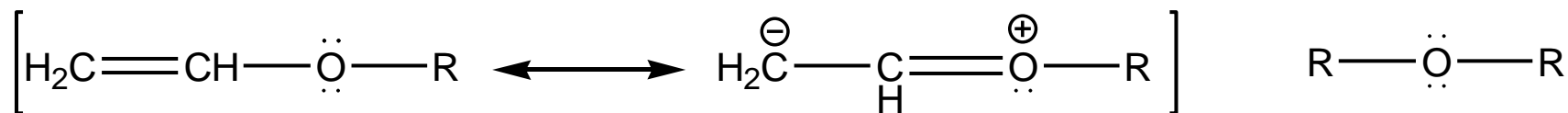


در 1250



(مثال)

انتقال ارتعاش نامتقارن C-O-C وینیل اثرها به فرکانس بالاتر از فرکانس دی الکیل اثرها به علت اثر رزونانس است :



1220

اثر رزونانس

1120

بدون رزونانس

سه جذب می دهند : ارتعاش کششی متقارن با

در 1230-1280 ، نوار نامتقارن قوی در 815-950 و نوار

. 750-880

اپوکسیدها

شدت متوسط

قوی در

چهار یا پنج نوار قوی در 1020-1200

استالها و کتالها

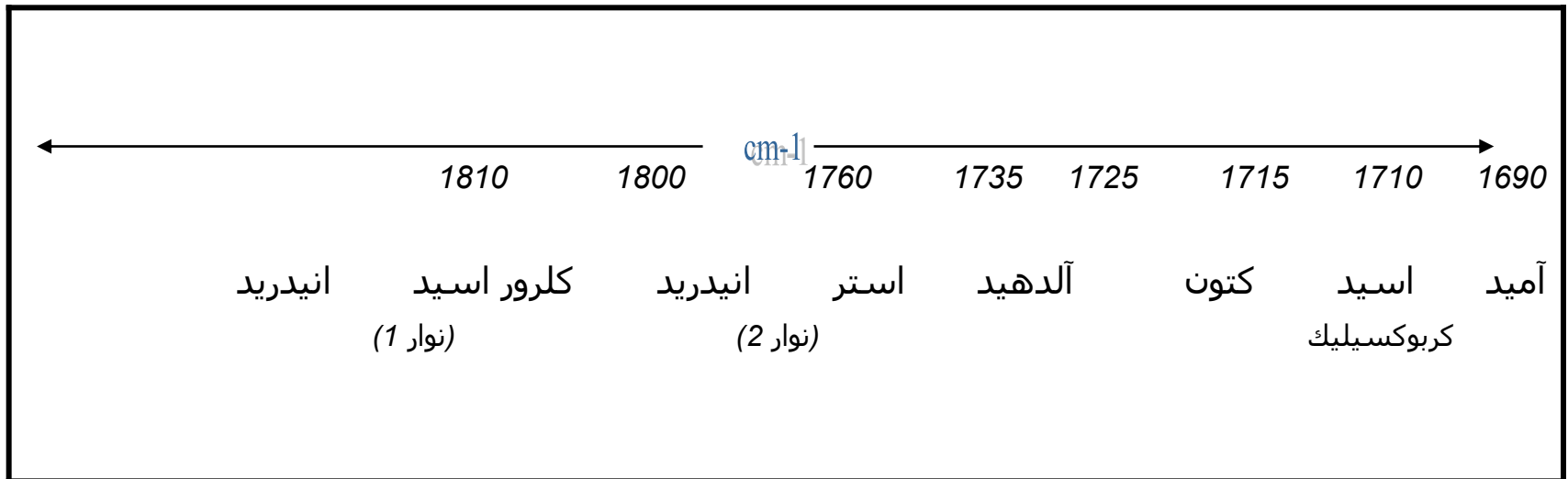
www.ShimiPedia.ir



ترکیبات کربونیلی

این گروه به علت تغییر زیادی که در گشتاور دو قطبی آن ایجاد می شود جذب قوی در 1650-1850 می دهد .

مقادیر پایه برای ارتعاشات کششی C=O برای گروههای کربونیلی:

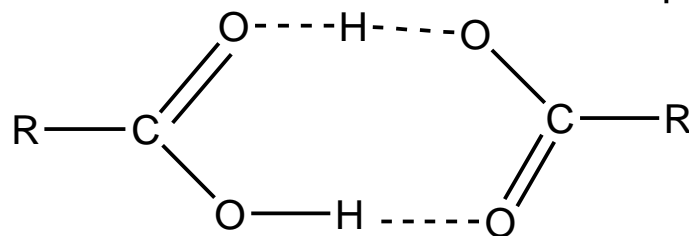


علت وجود چنین ترتیبی بدلائل زیر است :

- فرکانس $c=0$ کتون تقریباً در وسط ناحیه فوق است .
- دو اثر اول در جهت عکس یکدیگر بر فرکانس کششی $c=0$ تاثیر می گذارند . اولاً یک عنصر الکترونگاتیو تمایل به ربایش الکترونهاي موجود بین اتمهای کربن و اکسیژن داشته ، بنابراین $c=0$ قدری مستحکمتر گشته و فرکانس جذب نیز بالاتر می رود (انرژی بالاتر). چون اکسیژن الکترونگاتیوتر از کربن است لذا ، این اثر در یک استر غالب گشته و فرکانس $c=0$ را بالاتر از فرکانس $c=0$ یک کتون می برد .
- دوم اینکه هنگامی که الکترونهاي غیر پیوندی بر روی اتم نیتروژن با گروه کربونیل مزدوج گردد اثر رزونانس را نیز می توان مشاهده کرد که این ، منجر به افزایش خصلت پیوند ساده و کاهش فرکانس جذب $c=0$ می شود . این اثر دوم در یک امید مشاهده می گردد. از آنجا که نیتروژن از الکترونگاتیویته کمتری نسبت به اتم اکسیژن برخوردار است ، ان اتم بسادگی قادر به قرار بار مثبت بر روی خود نیست . ساختمان رزونانس نشان داده شده است

در کلروراسیدها ، اتم فوق العاده الکترونگاتیو هالوژن ، به علت فزونی اثر القایی ، قدرت اتصال $C=O$ را افزایش داده و فرکانس آنرا به مقادیر بالاتر از آنچه در استرها یافت می شود ، انتقال می یابد . علاوه براین انیدریدها دو جذب می دهند که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن هستند .

- یک اسید کربوکسیلیک در یک محلول بسیار رقیق به صورت یک مونمر وجود دارد و بدلیل اثر الکترون کشندگی در حدود 1760 جذب می دهند . اما در محلول غلیظ یا در حالت جامد اسیدها از طریق پیوند هیدروژنی به صورت دایمر در می آیند . این عمل باعث تضعیف پیوند $C=O$ می شود و ثابت نیروی کششی را کاهش داده که در نتیجه فرکانس کربونیل اسیدهای اشباع به حدود 1710 کاهش می یابد .



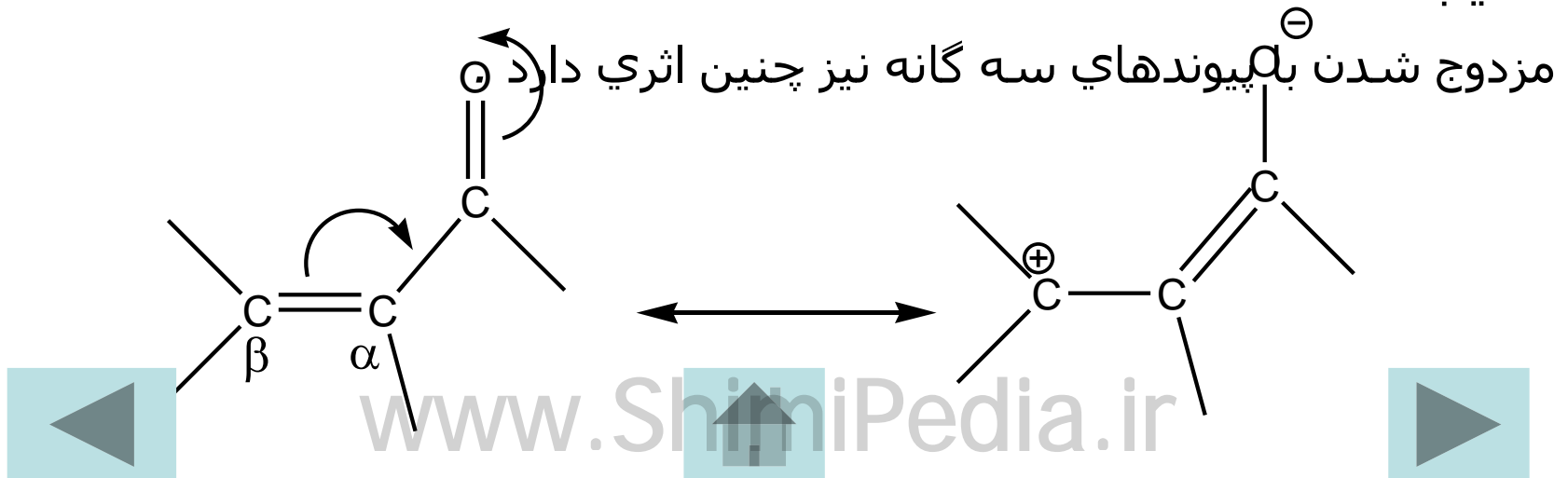
- کتونها بدلیل حضور گروه آلکیل اضافی در فرکانس پائین تری نسبت به الدهیدها جذب



عواملی که بر ارتعاش کششی $C=O$ تاثیر می گذارند:

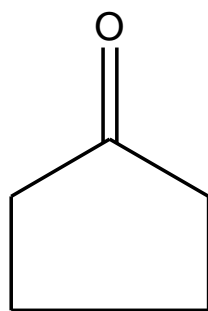
اثر مزدوج شدن

ظهور یک پیوند $C=C$ در مجاورت یک گروه کربونیل موجب عدم تمرکز الکترونیهای در پیوندهای $C=O$ و $C=C$ می گردد. این اثر باعث افزایش خصلت ساده پیوند $C=O$ شده و ثابت نیروی آن را کاهش می دهد که در نتیجه فرکانس جذب کربونیل کاهش می یابد.

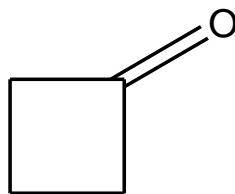


اثر اندازه حلقه

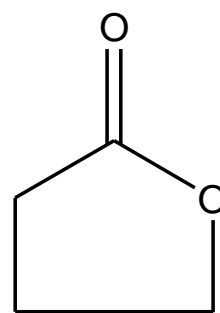
- حلقه های شش ضلعي دارای گروه کربونیل تحت فشار نبوده و در حدود همان مقدار معمول جذب می دهند .
- کاهش اندازه حلقه ، فرکانس جذب $C=O$ را افزایش می دهد .
- با افزایش کشش زاویه ای ، فرکانس جذب آنها افزایش می یابد .
- برای کتونها و استرها اغلب به ازای کاهش هر کربن از حلقه شش ضلعي ، فرکانس ارتعاش $C=O$ آنها به مقدار 30 افزایش می یابد .



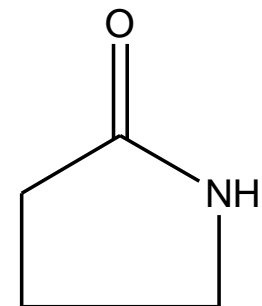
1715 → 1745



1715 → 1780



1735 → 1770

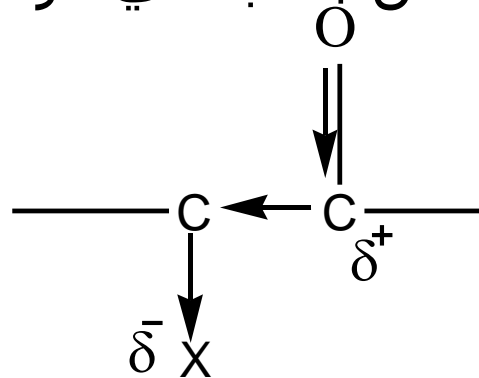


1690 → 1705



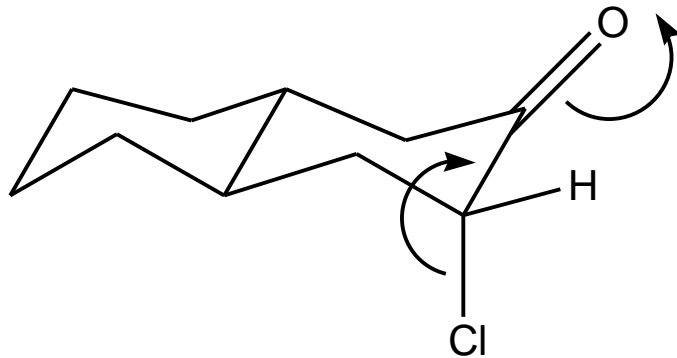
اثر استخلاف - α

- هنگامی که کربن مجاور کربونیل توسط یک اتم کلر (یا هالوژن دیگر) استخلاف گردد، اتصال کربونیل به فرکانس بالاتری تغییر مکان خواهد داد. اثر الکترون کشندگی اتم فوق، موجب ربایش الکترونهاي کربن $C=O$ می گردد. این عمل باعث استحکام اتصال (کوتاهتر شدن) خواهد شد که ثابت نیرو افزایش یافته و منجر به افزایش فرکانس جذب می گردد.

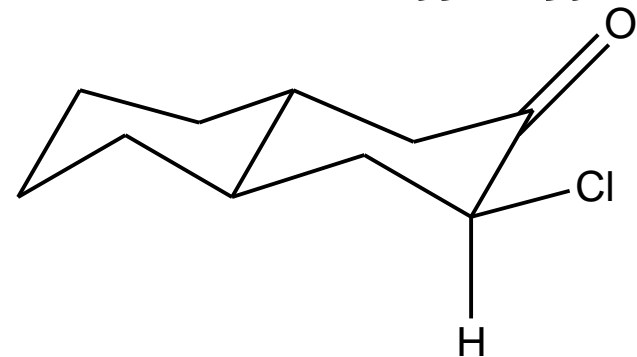


اثر مزومری

- در کتونها در اثر استخلاف یک اتم کلر در مجاورت گروه کربونیل دو نوار ایجاد می گردد. یکی به علت صورتبندی که در آن کلر نزدیک کربونیل بوده و دیگر طرز آرایشی که در آن ، کلر از آن گروه دور است .



کلر به صورت محوری
1735

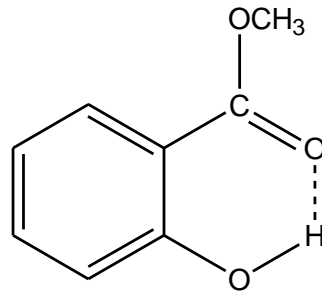


کلر به صورت جانبی
1750



اثر پیوند هیدروژنی

- پیوند هیدروژنی با یک گروه کربونیل اتصال $C=O$ را بلندتر کرده و ثابت نیرو را کاهش می دهد . این عمل باعث کاهش فرکانس جذب می گردد .



متیل سالیسیلات



آلدئیدها



2750

کششی در 1725

کششی ، شامل نوارهای ضعیف در

و 2850

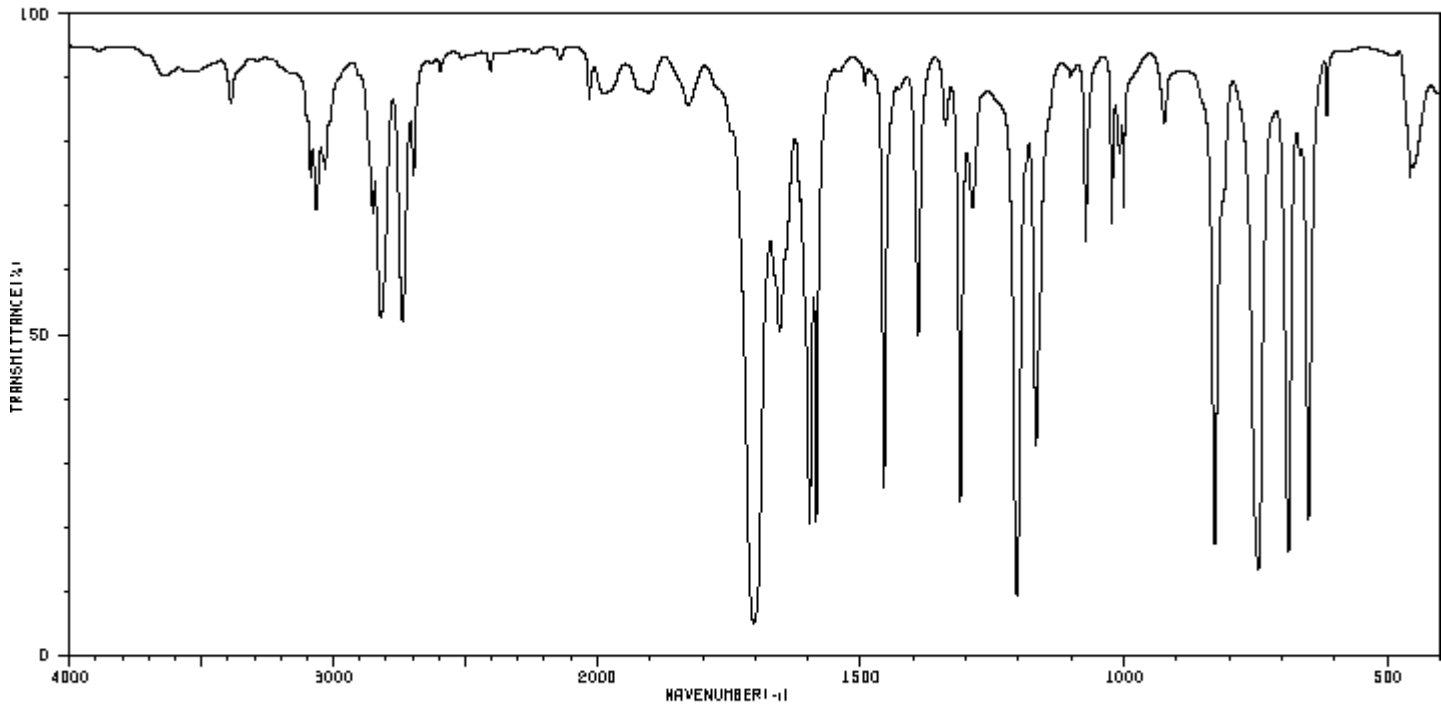
بنزآلدئید ، فمالدئید ، بوتیرآلدئید

مثالها:

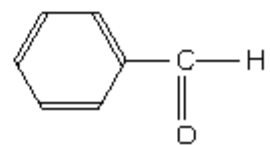


www.ShimiPedia.ir

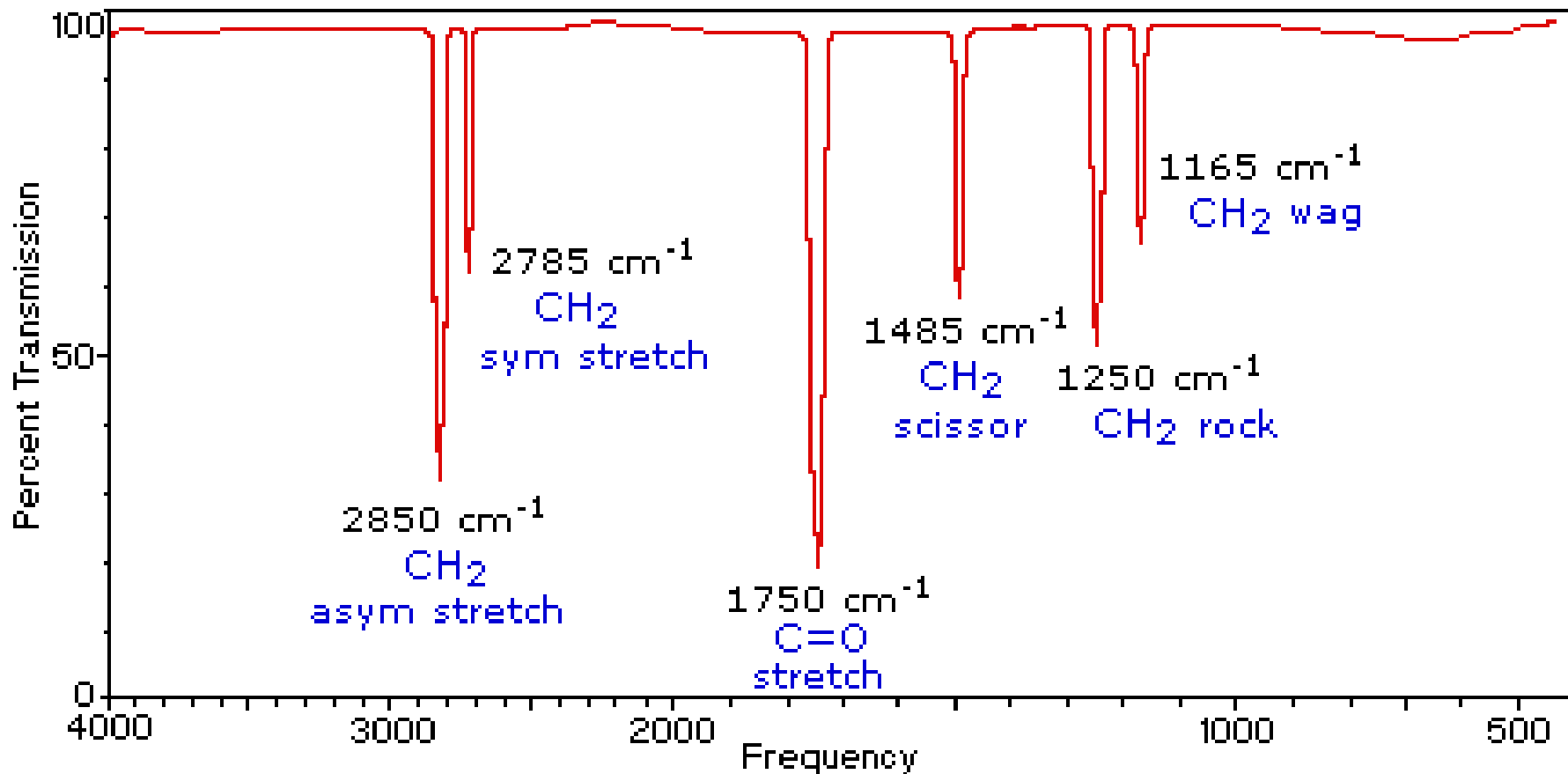
HIT-NO=1117	SCORE= ()	SDBS-NO=672	IR-NIDA-05223 : LIQUID FILM
BENZALDEHYDE			
C ₇ H ₆ O			



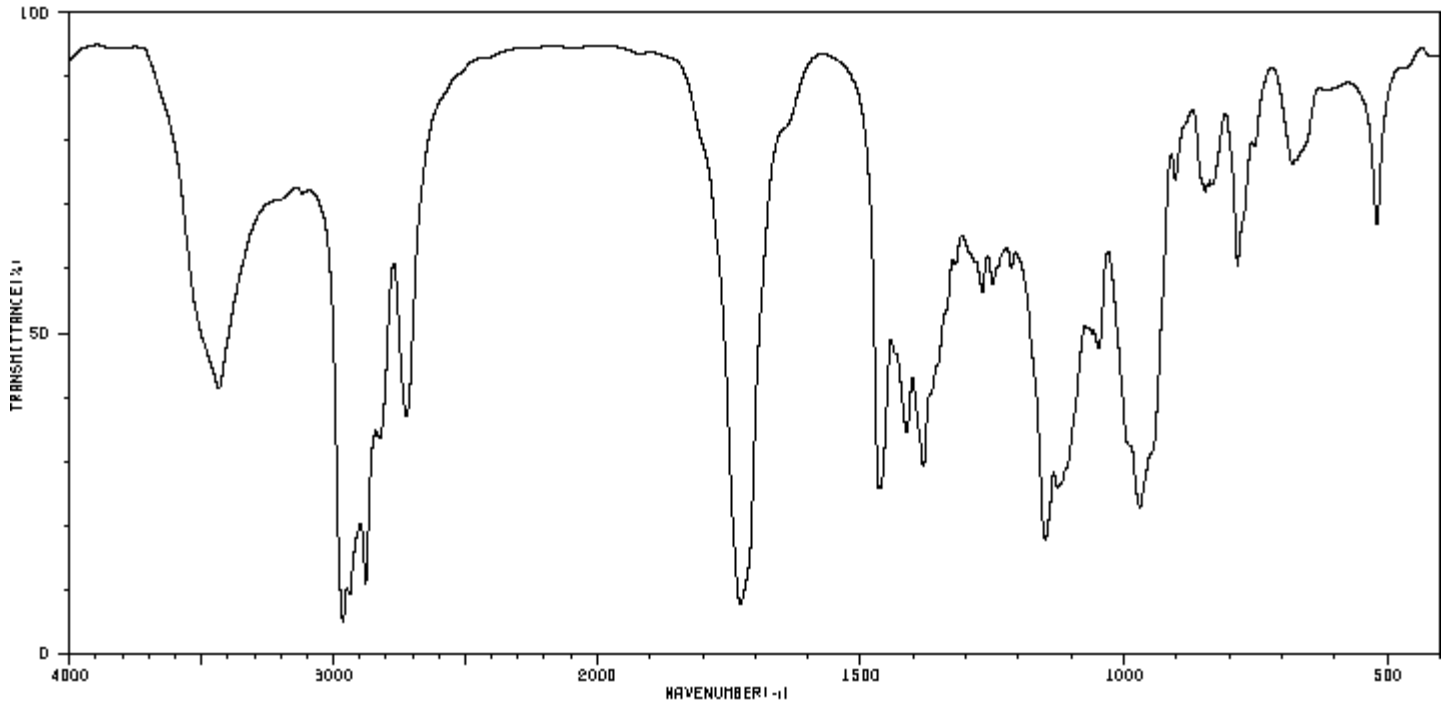
3086	72	1981	84	1697	20	1204	8	628	16
3065	66	1916	84	1584	20	1168	31	746	13
3031	72	1909	84	1456	25	1073	62	688	15
2850	66	1901	84	1391	47	1023	64	667	74
2820	50	1828	81	1339	79	1008	74	650	20
2738	50	1703	4	1311	23	1001	66	615	61
2696	72	1664	48	1288	68	924	78	457	72



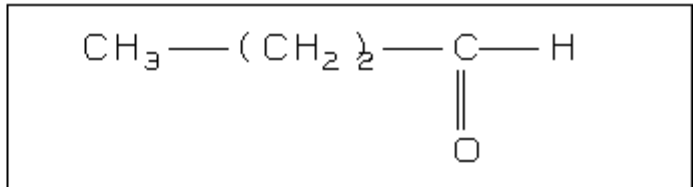
فرمالدهید



HIT-NO=1661 SCORE= () SDBS-NO=1925 IR-NIDA-04671 : LIQUID FILM
 BUTYRALDEHYDE
 C_4H_8O



3436	39	1467	24	1160	17	839	70
2963	4	1462	25	1126	25	832	70
2936	6	1413	35	1060	47	785	58
2877	10	1381	27	1048	46	681	74
2824	32	1269	53	970	21	669	74
2722	35	1249	55	902	70	520	64
1728	7	1214	58	846	70		

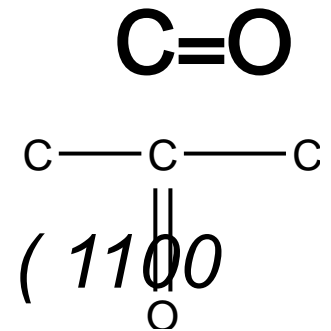


- مزدوج شدن گروه کربونیل با یک آریل یا یک پیوند دوگانه از نوع α و β ، نوار کششی $C=O$ را به طرف فرکانس پایین تر منتقل می کند .
- ارتعاشات C-H آلدئیدها برای تشخیص آلدئیدها از کتونها بی نهایت مهم هستند.



کتونها

کششی در 1715
خمشی (قله ای متوسط در 1300-

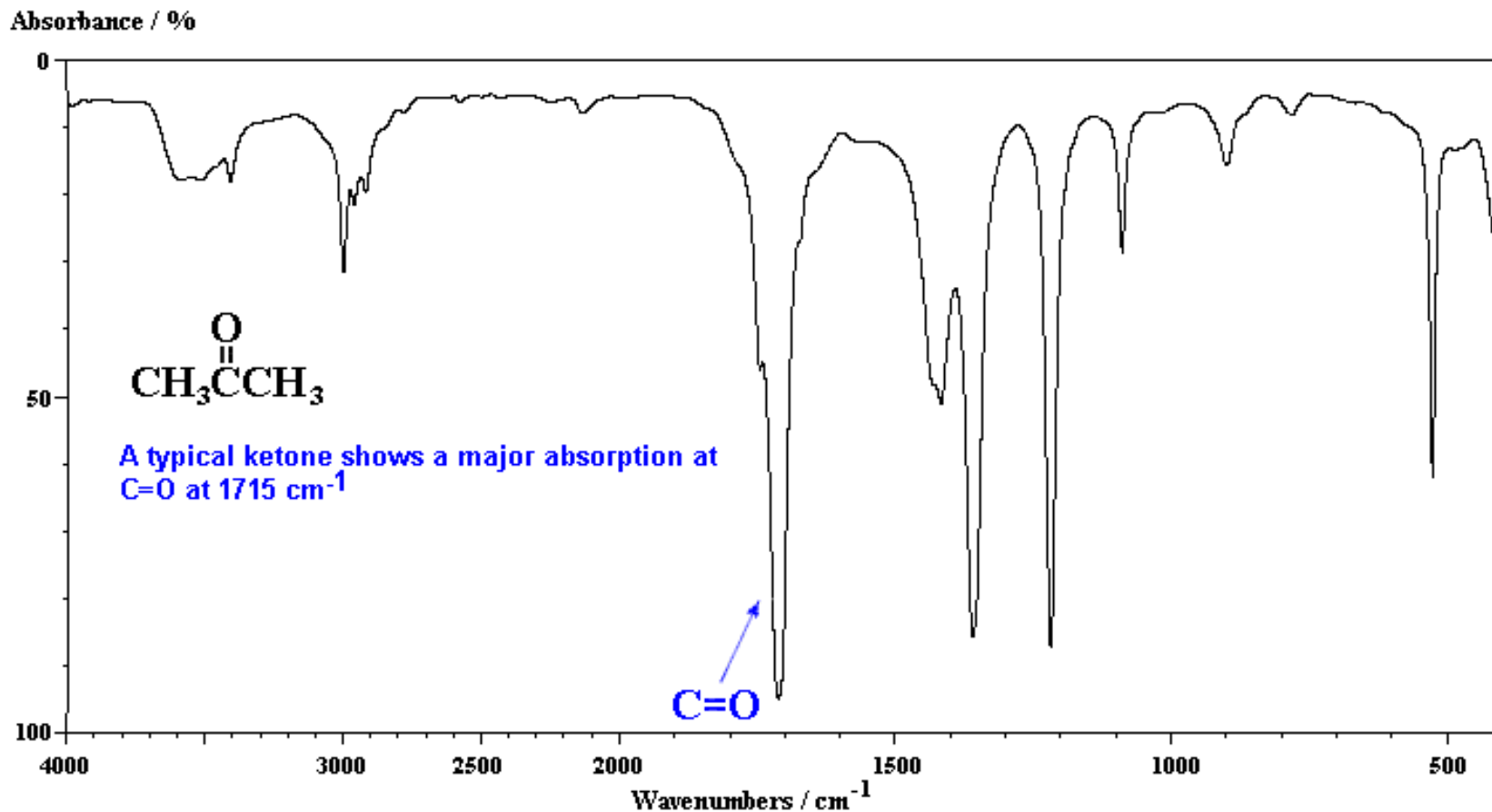


مثالها: استون ، استوفنون ،

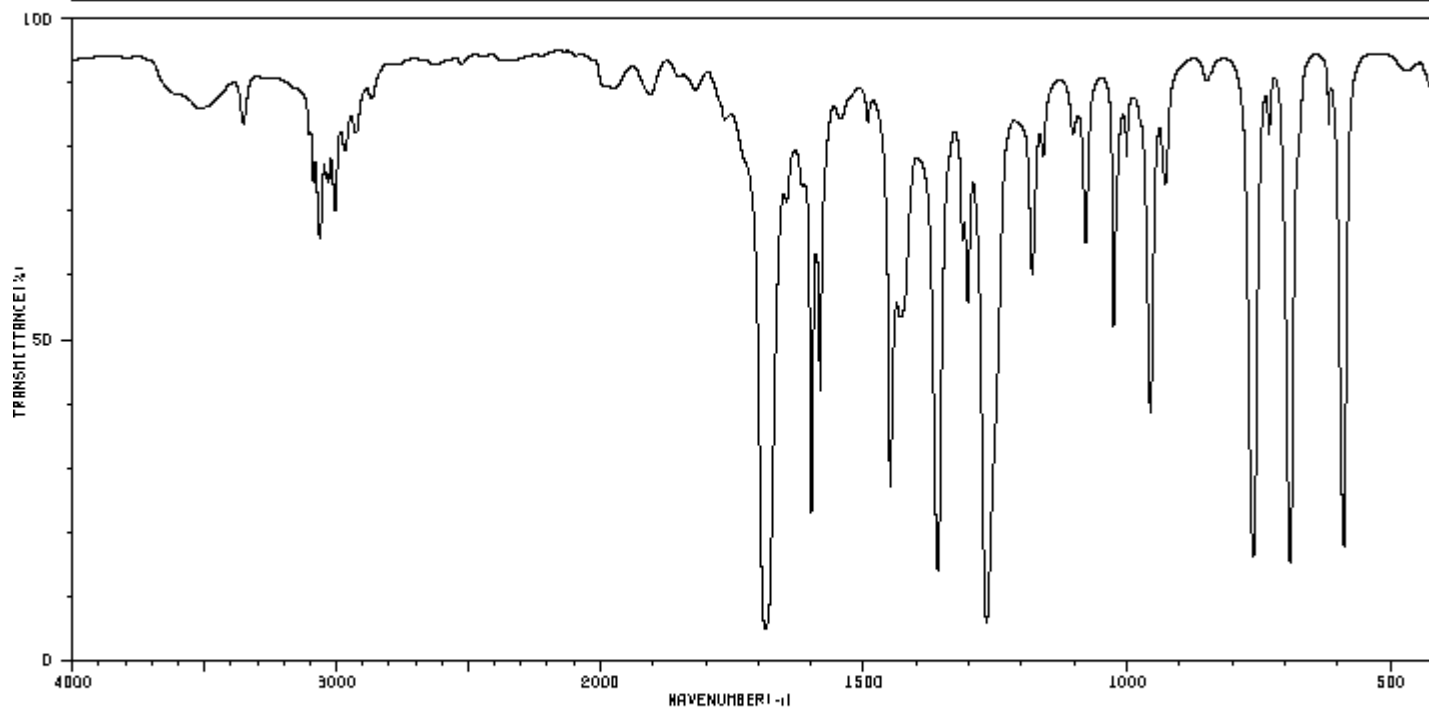
www.ShimiPedia.ir بکلوپنتانون



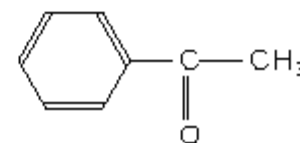
استون:



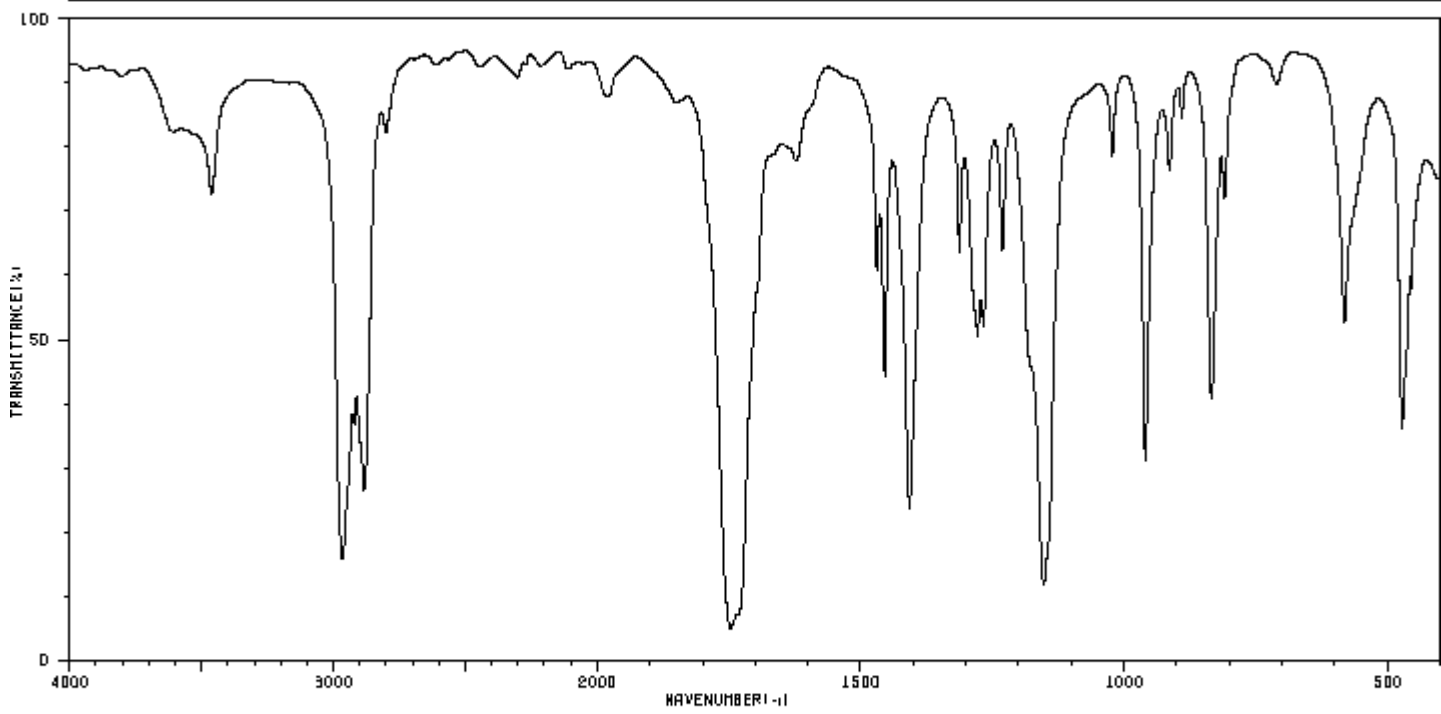
HIT-NO=1153	SCORE= ()	SDBS-NO=722	IR-NIDA-05227 : LIQUID FILM
ACETOPHENONE			
C ₈ H ₈ O			



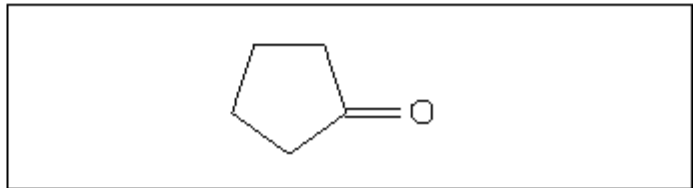
3604	84	2967	77	1646	81	1267	6	966	37
3352	81	2925	79	1492	81	1181	58	928	72
3087	72	2867	64	1450	26	1160	74	761	15
3063	64	1686	4	1430	62	1103	79	731	79
3040	72	1646	68	1380	13	1079	62	691	14
3029	72	1599	21	1313	82	1025	50	618	61
3006	68	1583	41	1303	63	1001	74	688	17



HIT-NO=3870 SCORE= () SDBS-NO=7939 IR-NIDA-14413 : LIQUID FILM
 CYCLOPENTANONE
 C_5H_8O



3462	70	1622	74	1231	62	810	70
2966	15	1470	58	1153	11	710	86
2921	35	1455	42	1023	74	582	50
2884	26	1408	22	969	30	473	36
2800	79	1313	60	913	74	463	47
1980	84	1278	49	891	81	457	55
1747	4	1267	50	834	39		



اسیدهای کربوکسیلیک

کششی (معمولا بسیار پهن) در 3400-	O-H 2400
کششی، پهن، در 1700 - 1730	C=O
کششی در 1210-1320، متوسط	C-O



بوتانوئیک اسید، اسید، اسید ایزوبوتیر

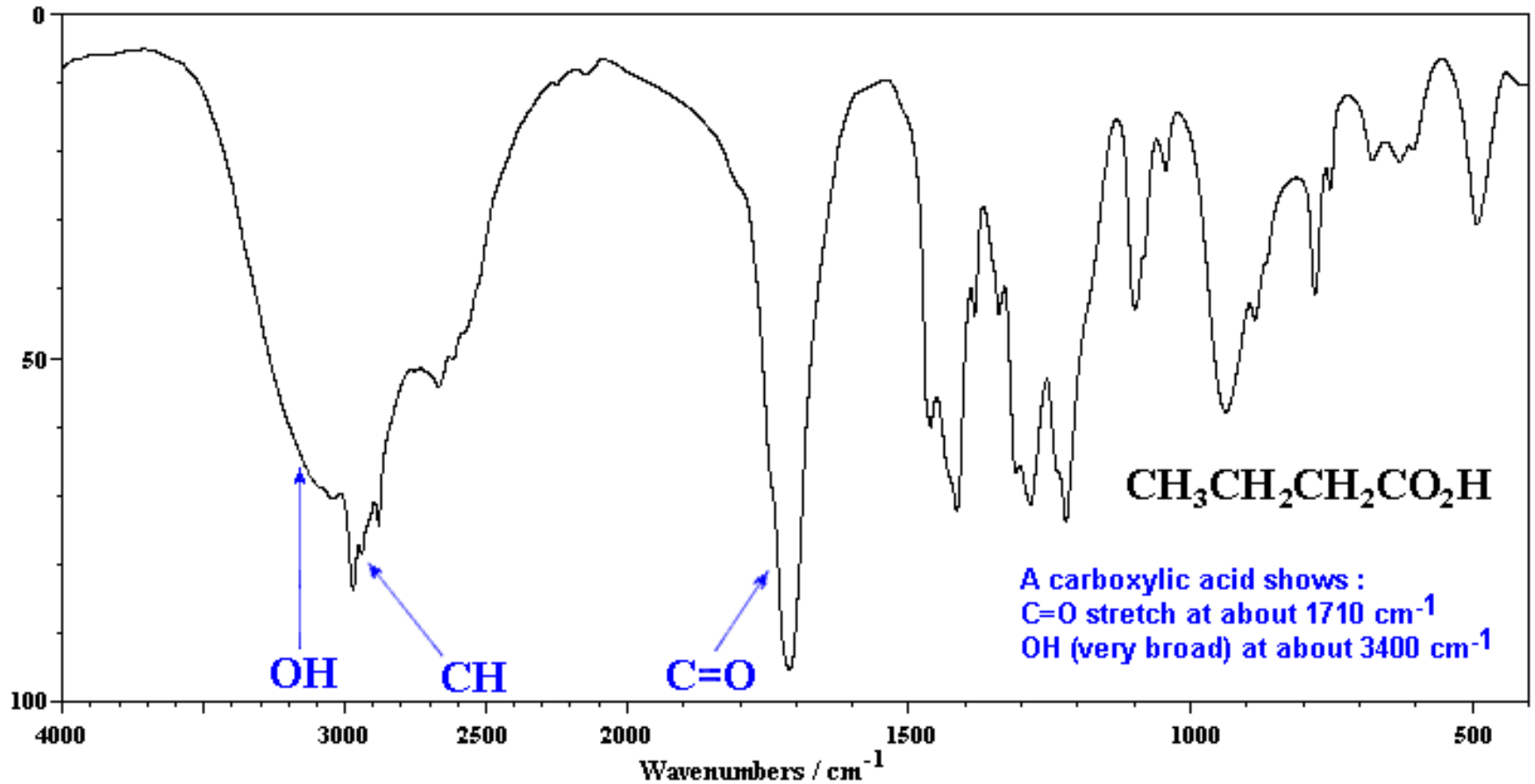


دانشگاه؛
پروپوئیک اسید

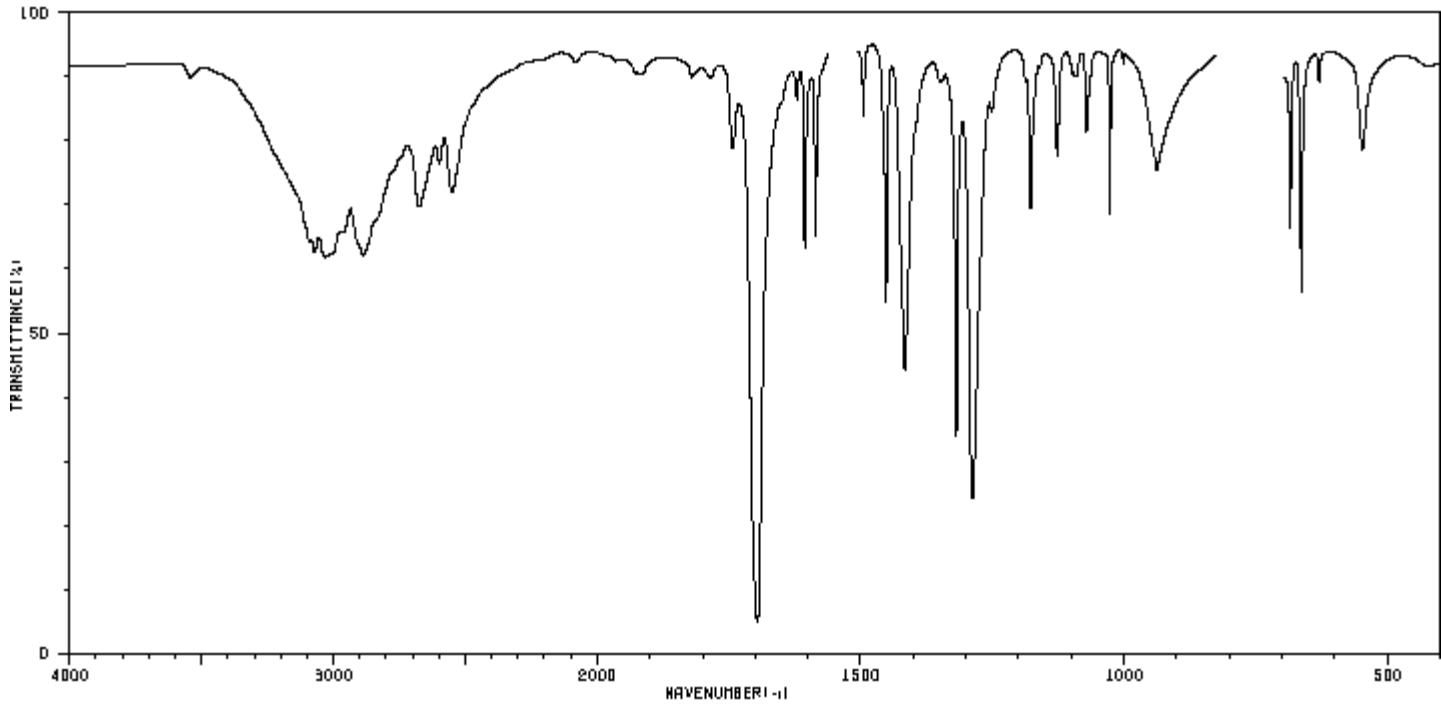
www.ShimiPedia.ir

بوتانويك اسيد:

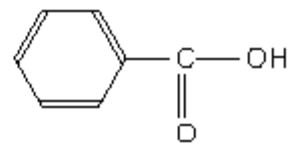
Absorbance / %



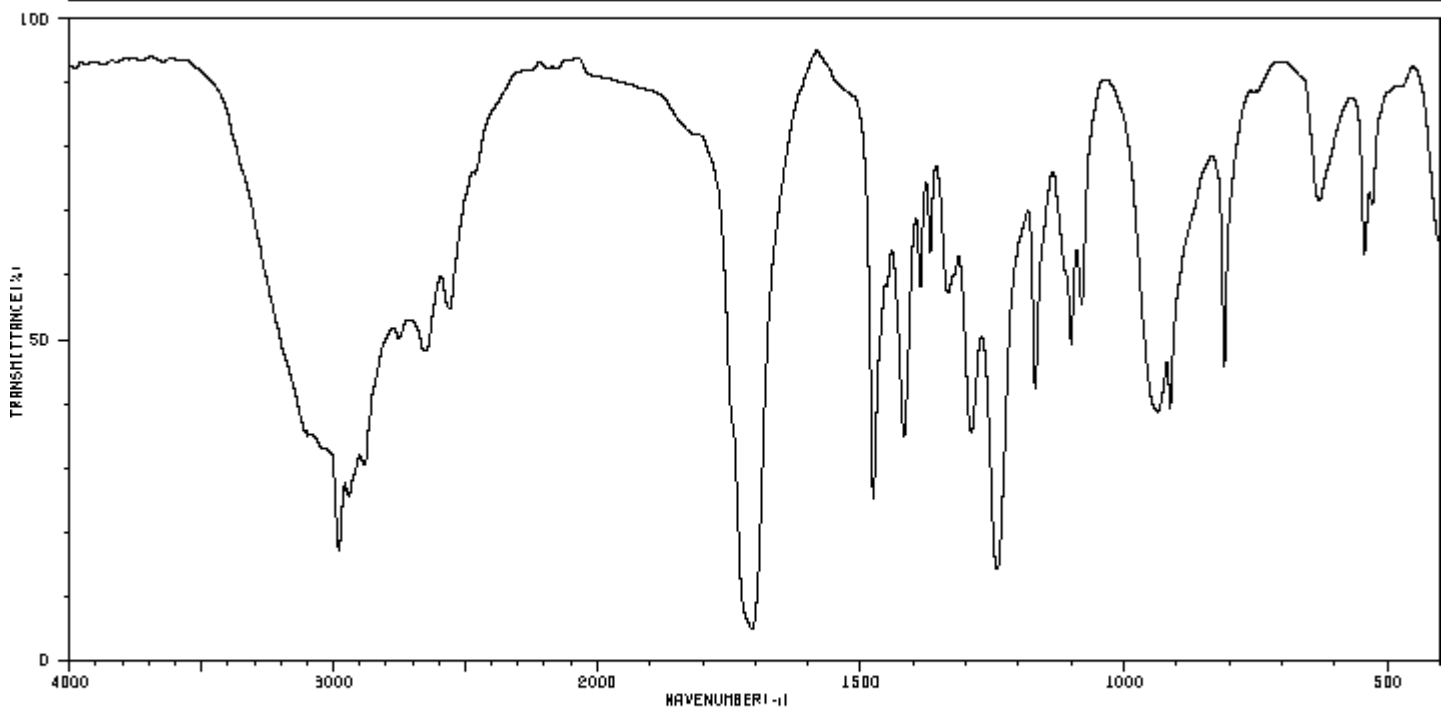
HIT-NO=1101	SCORE= ()	SDBS-NO=673	IR-NIDA-07134 : CCL4 SOLUTION
BENZOIC ACID			
C ₇ H ₆ O ₂			



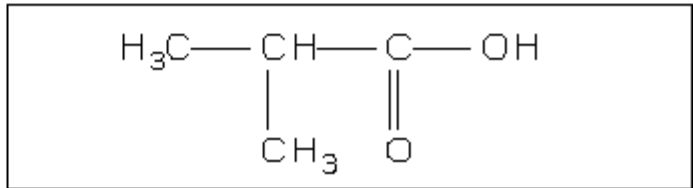
3642	86	1821	86	1496	81	1187	86	664	63
3071	60	1785	86	1452	53	1178	66	630	86
3030	80	1742	77	1417	43	1127	74	548	77
2886	60	1696	4	1349	86	1071	79		
2674	68	1621	84	1319	33	1027	66		
2598	74	1608	60	1288	23	939	72		
2650	70	1586	62	1251	81	686	64		



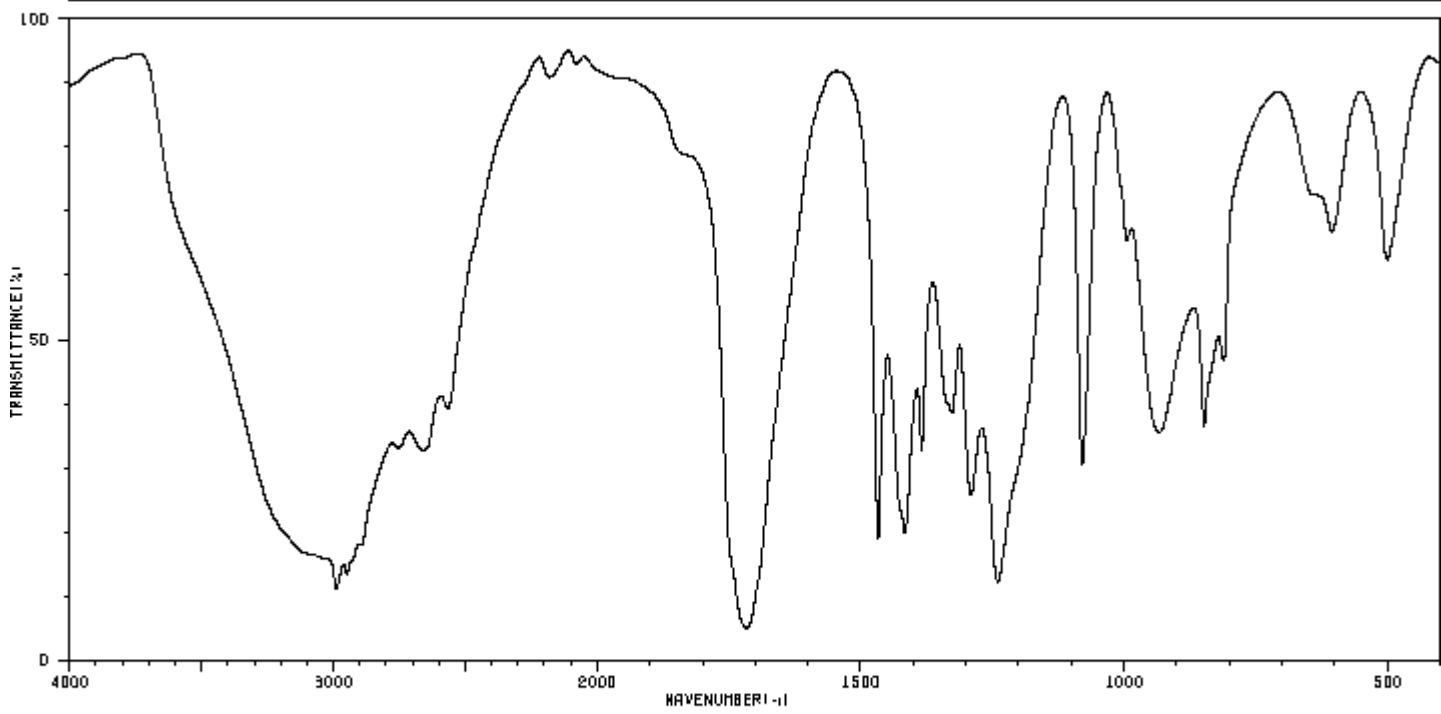
HIT-NO=1319	SCORE= ()	SDBS-NO=1224	IR-NIDA-58450 : LIQUID FILM
ISOBUTYRIC ACID			
C ₄ H ₈ O ₂			



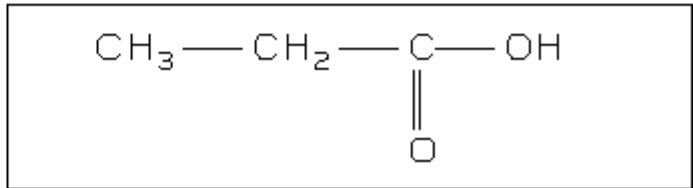
2979	16	2669	69	1290	34	811	44
2968	21	1707	4	1241	13	630	68
2951	25	1478	24	1169	41	544	60
2940	24	1418	34	1100	47	529	68
2880	29	1387	57	1080	53		
2750	49	1368	60	937	37		
2662	46	1336	66	913	38		



HIT-NO=1276	SCORE= ()	SDBS-NO=1033	IR-NIDA-05127 : LIQUID FILM
PROPIONIC ACID			
C ₃ H ₆ O ₂			



2986	10	1384	32	848	36
2948	12	1327	37	811	44
2860	31	1291	25	814	86
2666	38	1240	12	606	64
1716	4	1080	29	501	60
1467	18	995	62		
1416	19	933	34		



کششی ، 1735-1750

C=O

کششی ، دو نواری یا بیشتر، یکی قویتر و پهنتر از

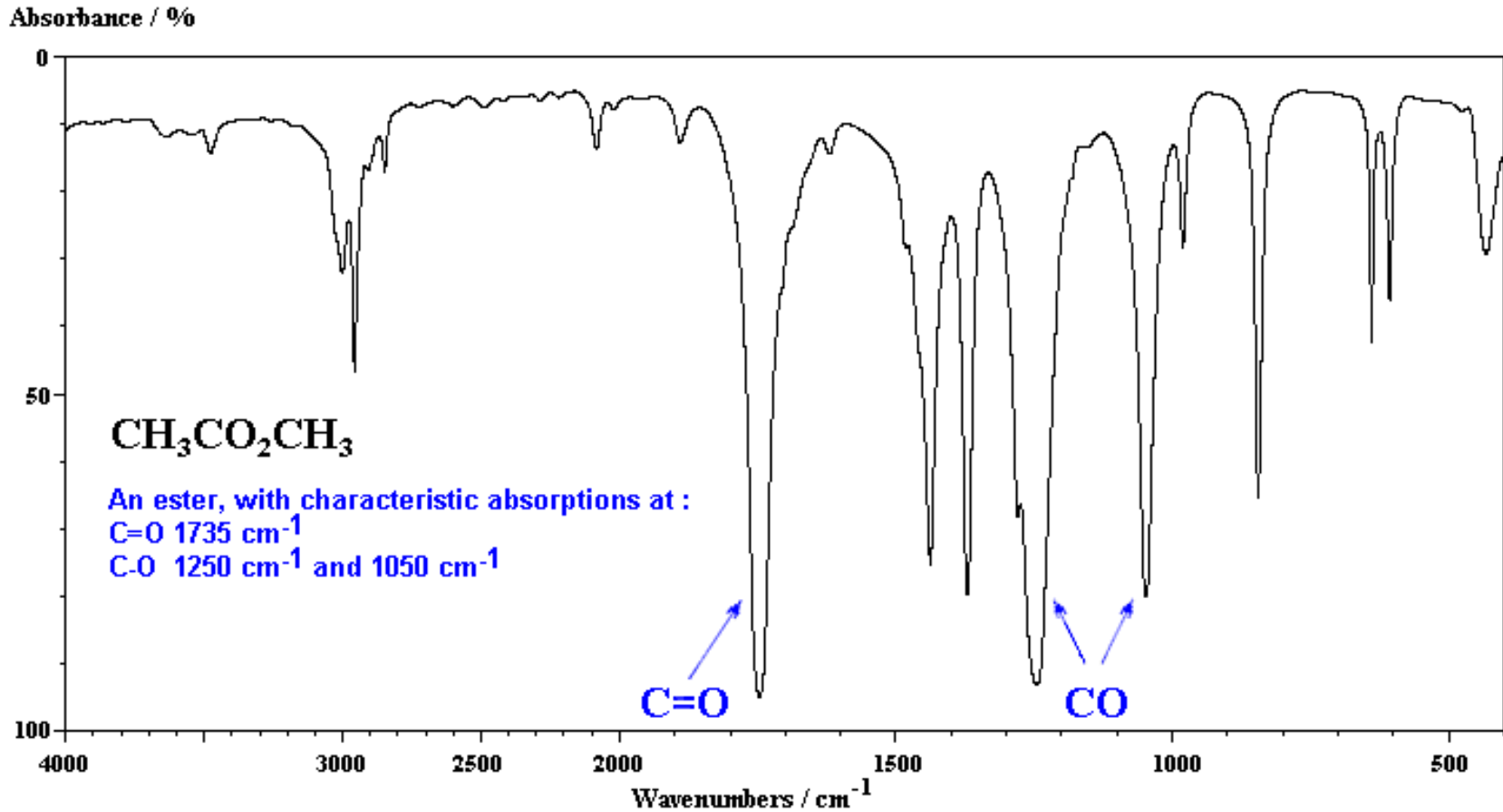
C-O

دیگری ، در ناحیه 1000- 1300

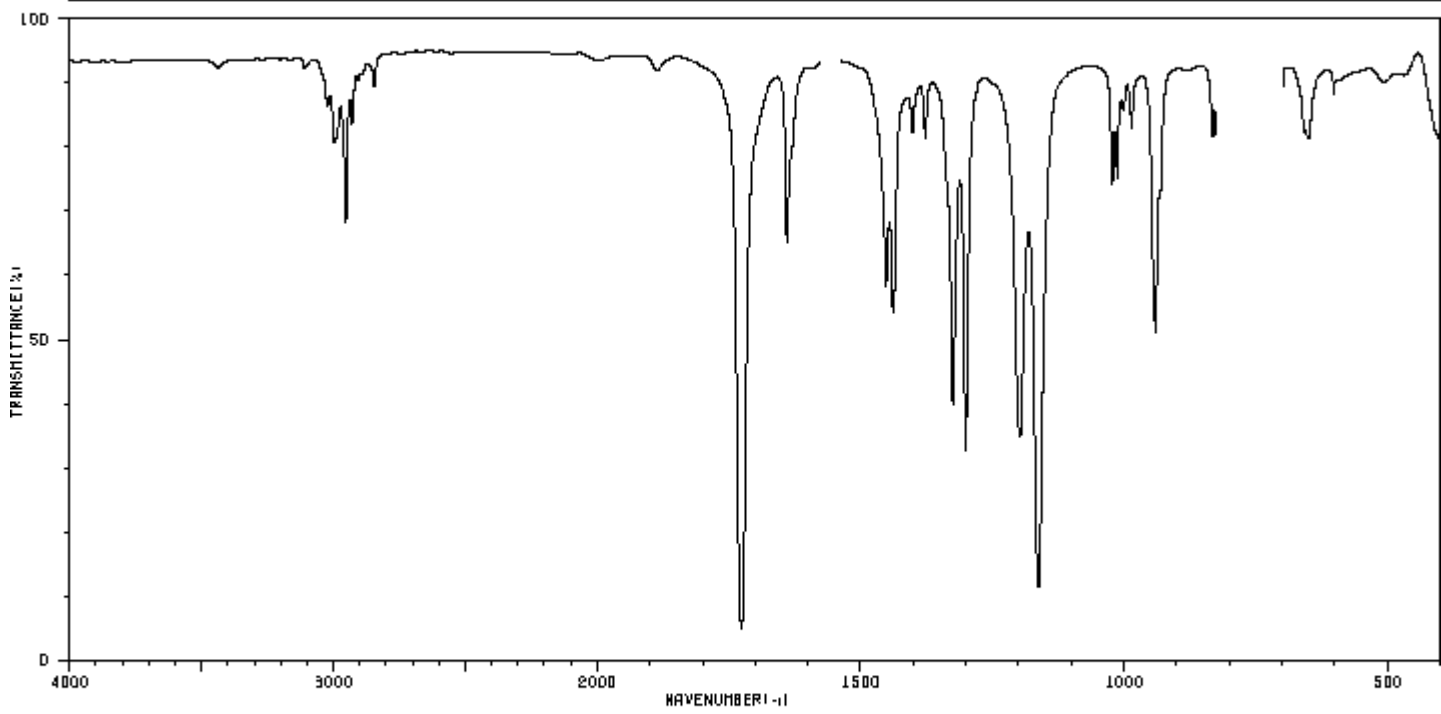
مثالها: **متیل استات ، متاکریلات (استر مزدوج) ، وینیل استات (استر مزدوج با اکسیژن) ،**
متیل بنزوات ، متیل سالسیلات (اثر پیوند هیدروژنی)



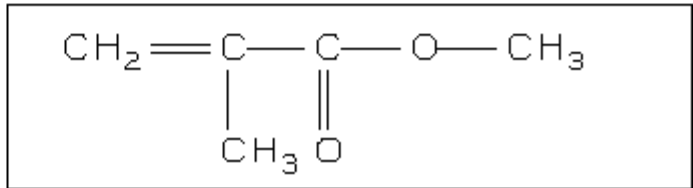
متیل استات



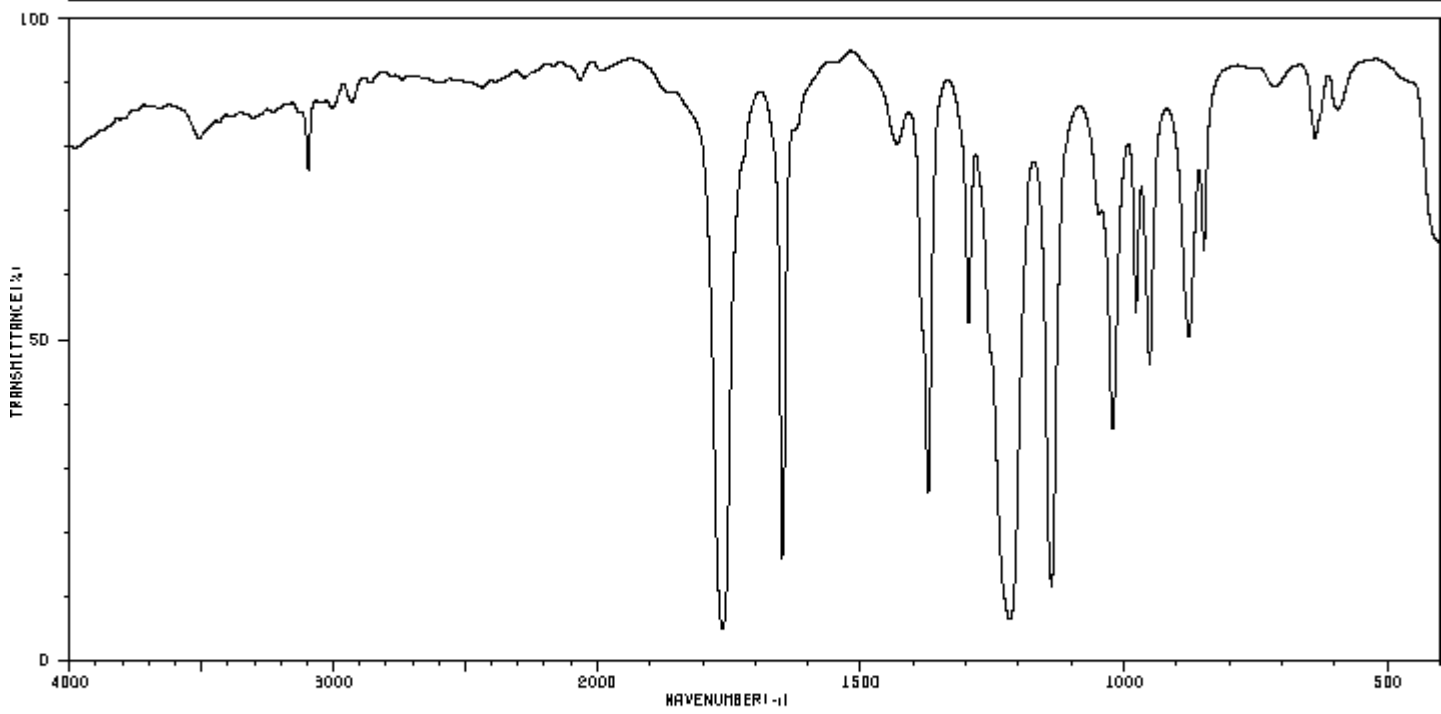
HIT-NO=899	SCORE= ()	SDBS-NO=1425	IR-NIDA-08758 : CCL4 SOLUTION
METHYL METHACRYLATE			
C ₅ H ₈ O ₂			



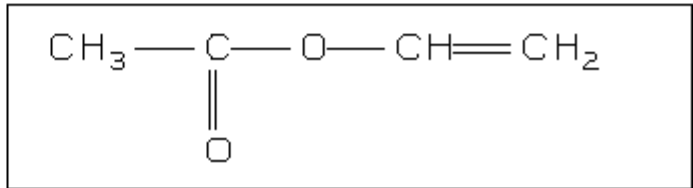
3022	84	1656	96	1301	31	941	49
2996	77	1551	95	1198	33	931	70
2952	86	1452	55	1163	10	833	79
2930	79	1439	52	1022	72	668	79
2845	86	1402	79	1014	72	650	79
1726	4	1377	79	1001	81	602	84
1640	62	1326	38	986	79		



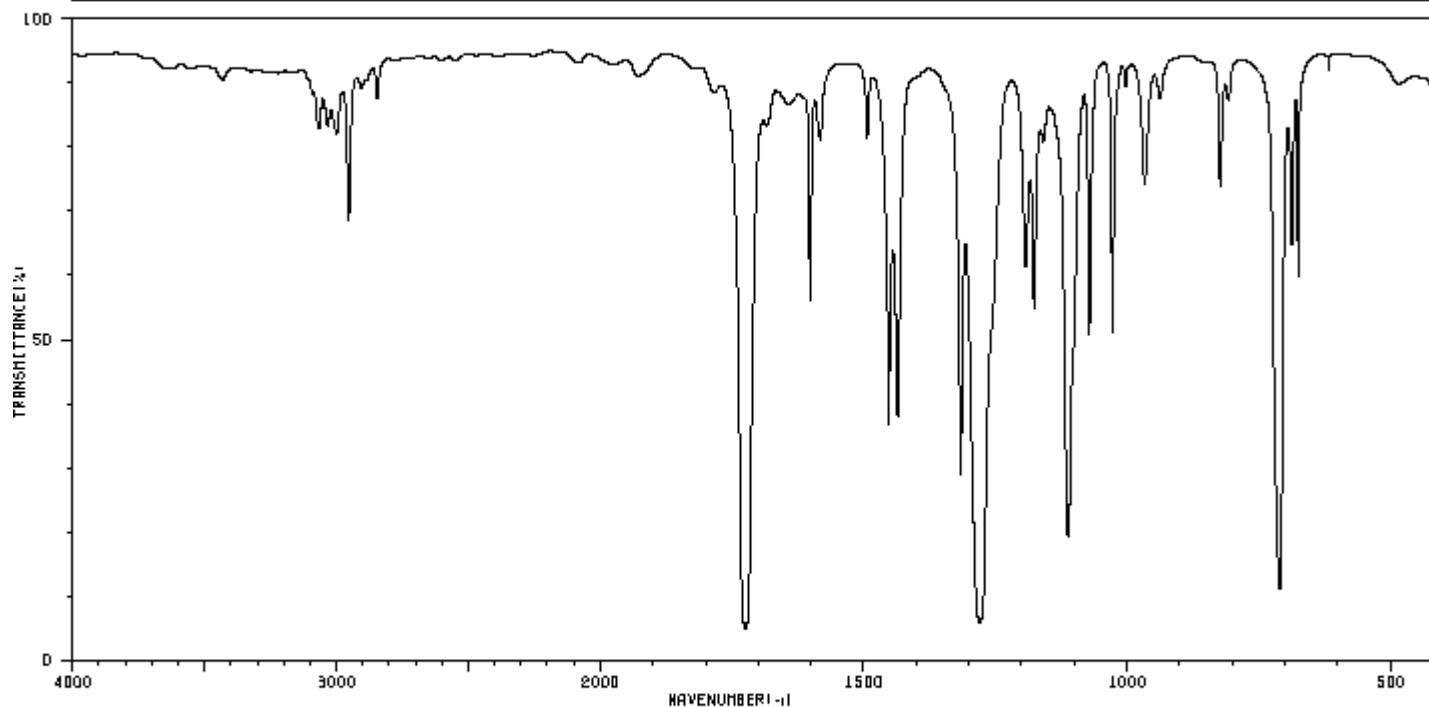
HIT-NO=1373	SCORE= ()	SDBS-NO=1299	IR-NIDA-00750 : LIQUID FILM
VINYL ACETATE			
C ₄ H ₆ O ₂			



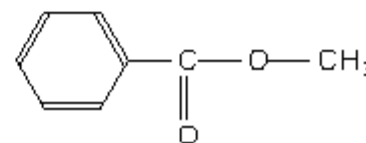
3609	79	1431	77	961	44
3121	81	1372	25	877	49
3095	74	1295	50	848	62
3002	84	1217	6	714	86
2931	84	1138	11	639	79
1762	4	1021	35	595	81
1649	16	977	52		



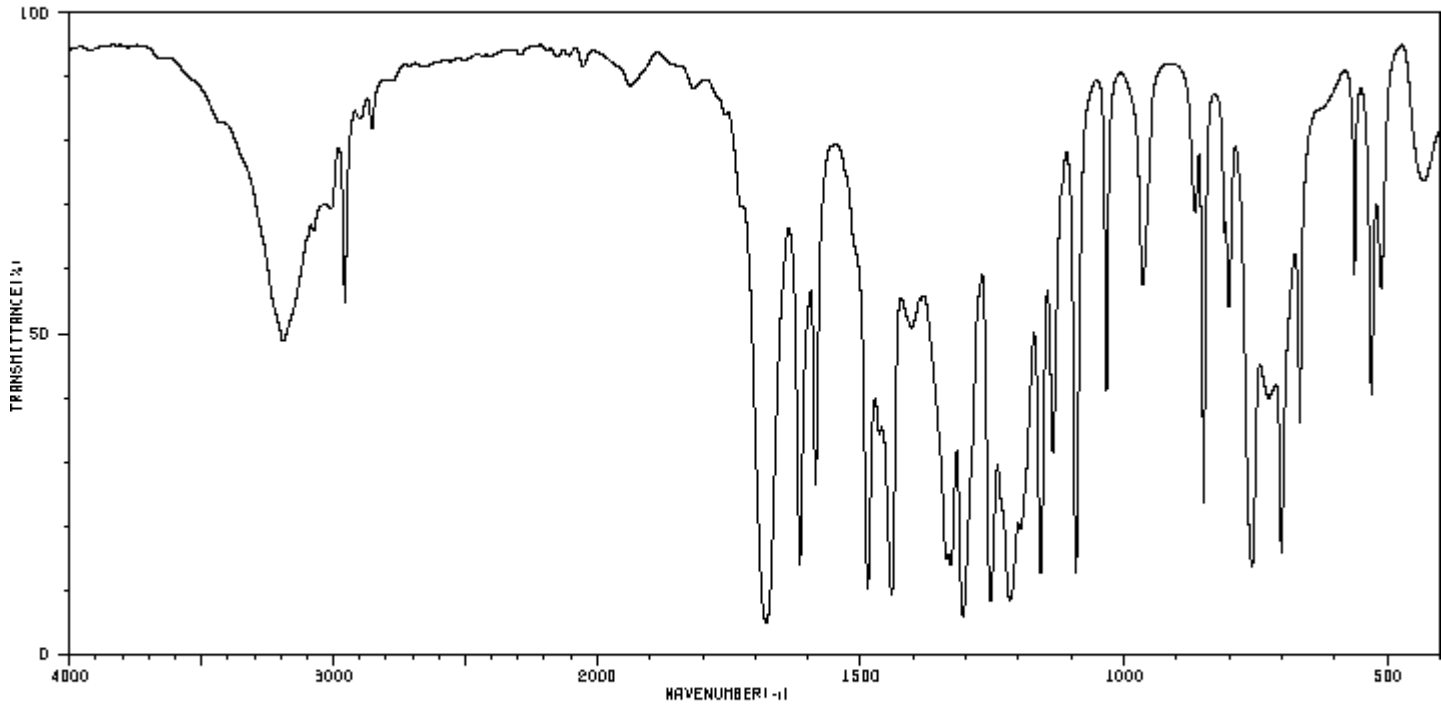
HIT-NO=1155	SCORE= ()	SDBS-NO=725	IR-NIDA-00428 : LIQUID FILM
METHYL BENZOATE			
C ₈ H ₈ O ₂			



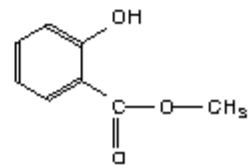
3066	79	1724	4	1316	27	1028	49	688	62
3034	79	1644	84	1279	5	1003	86	676	58
2999	79	1602	55	1193	58	966	72	463	66
2963	66	1582	79	1177	62	937	84		
2907	86	1493	79	1160	77	823	70		
2845	84	1453	55	1112	16	808	84		
1784	84	1436	36	1072	49	710	10		



HIT-NO=1156	SCORE= ()	SDBS-NO=727	IR-NIDA-00971 : LIQUID FILM
METHYL SALICYLATE			
C ₈ H ₈ O ₃			



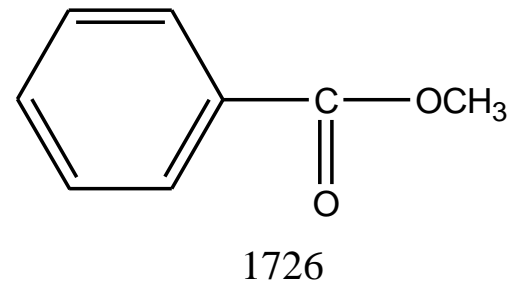
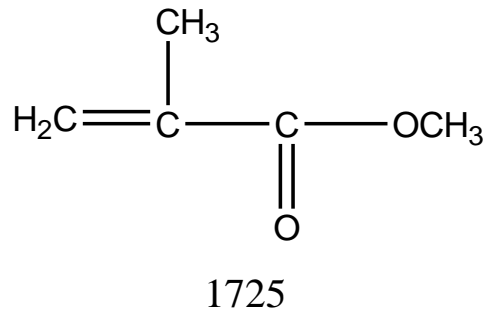
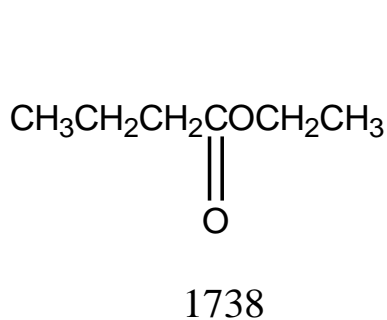
3190	47	1679	4	1329	13	1033	39	726	38
3074	64	1615	13	1306	5	964	55	702	15
2956	52	1588	25	1254	8	865	66	667	34
2898	79	1487	10	1217	7	848	22	663	67
2855	79	1441	8	1159	12	810	62	531	38
1936	84	1403	48	1135	30	801	52	512	55
1818	84	1338	14	1091	12	767	19	431	70



بحث

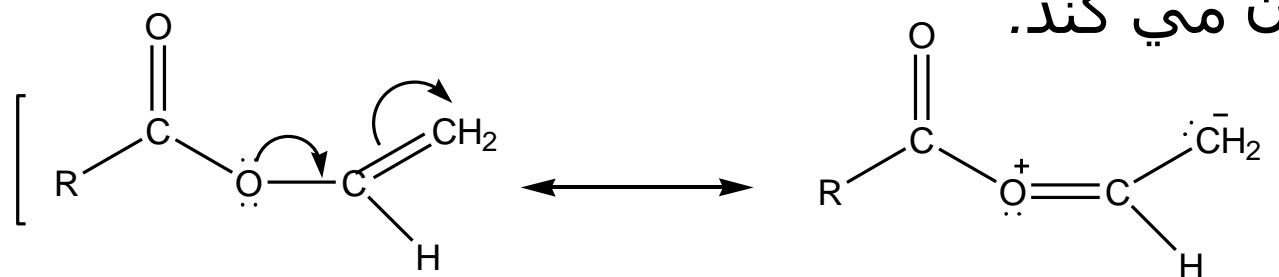
مزدوج شدن با یک گروه کربونیل (استخلاف غیر اشباعی - β, α یا آریل)

- باعث نقل مکان ارتعاشات کششی $C=O$ به فرکانسهای پایین تر به میزان حدود 15-25 می گردد.



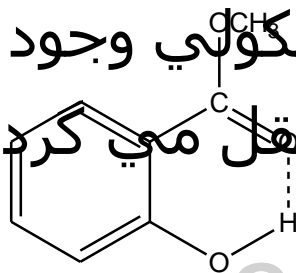
مزدوج شدن با اکسیژن تک اتصالی استر

- در این حالت ارتعاش $C=O$ به طرف چپ (فرکانس بالاتر) نقل مکان می کند.



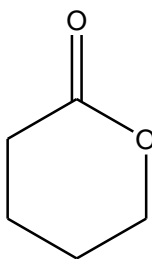
• اثر پیوند هیدروژنی

- هنگامی که پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود داشته باشد، جذب $C=O$ به فرکانس پایین تر منتقل می گردد.

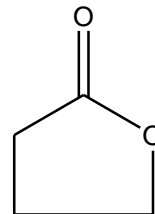


استرهای حلقوی

- با کاهش اندازه حلقه ، ارتعاشات $C=O$ به طرف چپ (فرکانس بالاتر) منتقل می شوند .



1735



1770

آمیدها

C=O

کششی در 1630-1680

N-H

کششی در امیدهای نوع اول (NH) دو نوار در 3350 و 3180

N-H

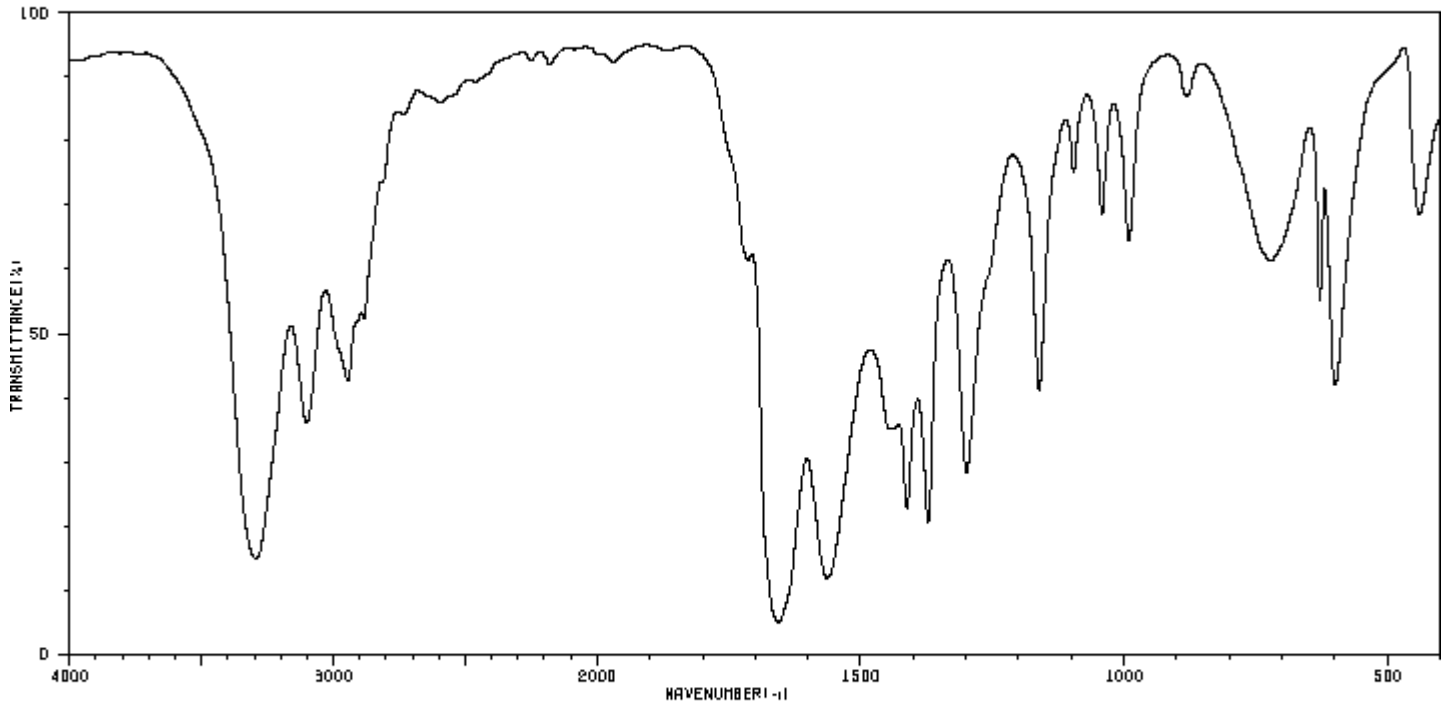
خمشی برای امیدهای نوع اول و دوم در 1550-1640

N-متیل استامید

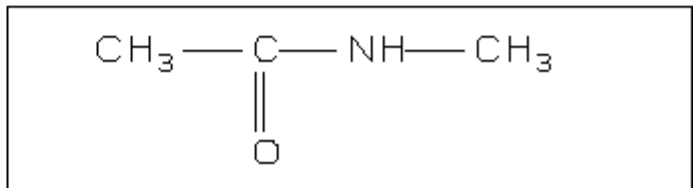
مثال :



HIT-NO=2452	SCORE= ()	SDBS-NO=4002	IR-NIDA-63942 : LIQUID FILM
N-METHYLACETAMIDE			
C ₃ H ₇ NO			



3294	14	1372	20	721	68
3099	35	1299	26	629	53
2946	41	1161	38	599	41
2697	84	1096	72	440	66
1655	4	1042	66		
1563	11	991	62		
1412	21	881	84		



بحث

آمیدهای نوع اول و دوم در فاز جامد جذبه‌های $C=O$ پهنی در ناحیه 1630-1680 می دهند .
در آمیدهای حلقوی (لاکتامها) ، با کاهش اندازه حلقه فرکانس $C=O$ نیز افزایش می یابد .

کلرور اسیدها

کشتی در 1775 - 1810

$C=O$

کشتی در 550 - 730

$C-Cl$

www.ShimiPedia.ir



انیدریدها



کششی ، همیشه دو نوار از خود نشان می دهد :

1800-1830 و 1740-1775



کششی در 900-1300

بحث

ظهور دو نوار قوی در 1800-1830 و 1740-1775 از مشخصات انیدریدهای اشباع شده و غیر حلقوی است . این دو نوار حاصل ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن است .

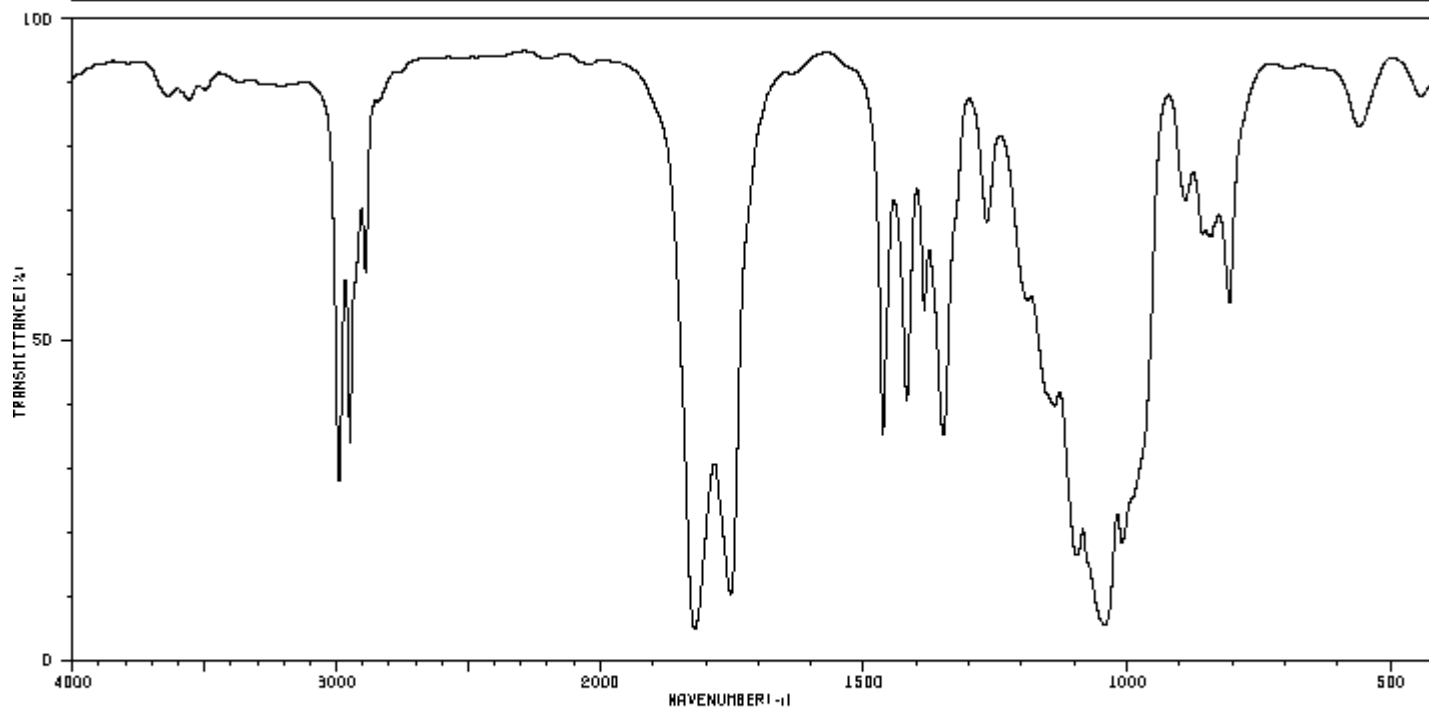
پروپونیک اندرید

مثال:

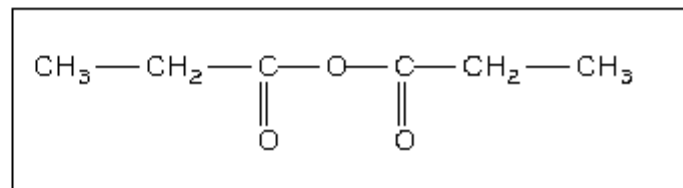
www.ShimiPedia.ir



HIT-NO=1072	SCORE= ()	SDBS-NO=574	IR-NIDA-00676 : LIQUID FILM
PROPIONIC ANHYDRIDE			
$C_6H_{10}O_3$			



3636	84	1464	34	1042	6	806	69
3559	84	1418	39	1009	17	559	79
2989	26	1385	52	890	88	442	64
2948	33	1349	34	857	64		
2889	58	1267	66	851	64		
1820	4	1138	38	845	84		
1762	10	1095	16	840	64		



N-H

کششی در 3300-3500.

آمینهای نوع اول دو نوار و امینهای نوع دوم یک نوار

دارند.

آمینهای اروماتیک نوع دوم ، نواری قوی

آمینهای الیفاتیک نوع دوم ، نواری بسیار ضعیف

آمین نوع سوم هیچ جذبی ندارد

N-H

خمشی در امین نوع اول ، نواری پهن در 1560-1640

در امین نوع دوم در 1500

N-H

جذب خمشی خارج از صفحه ای در 800

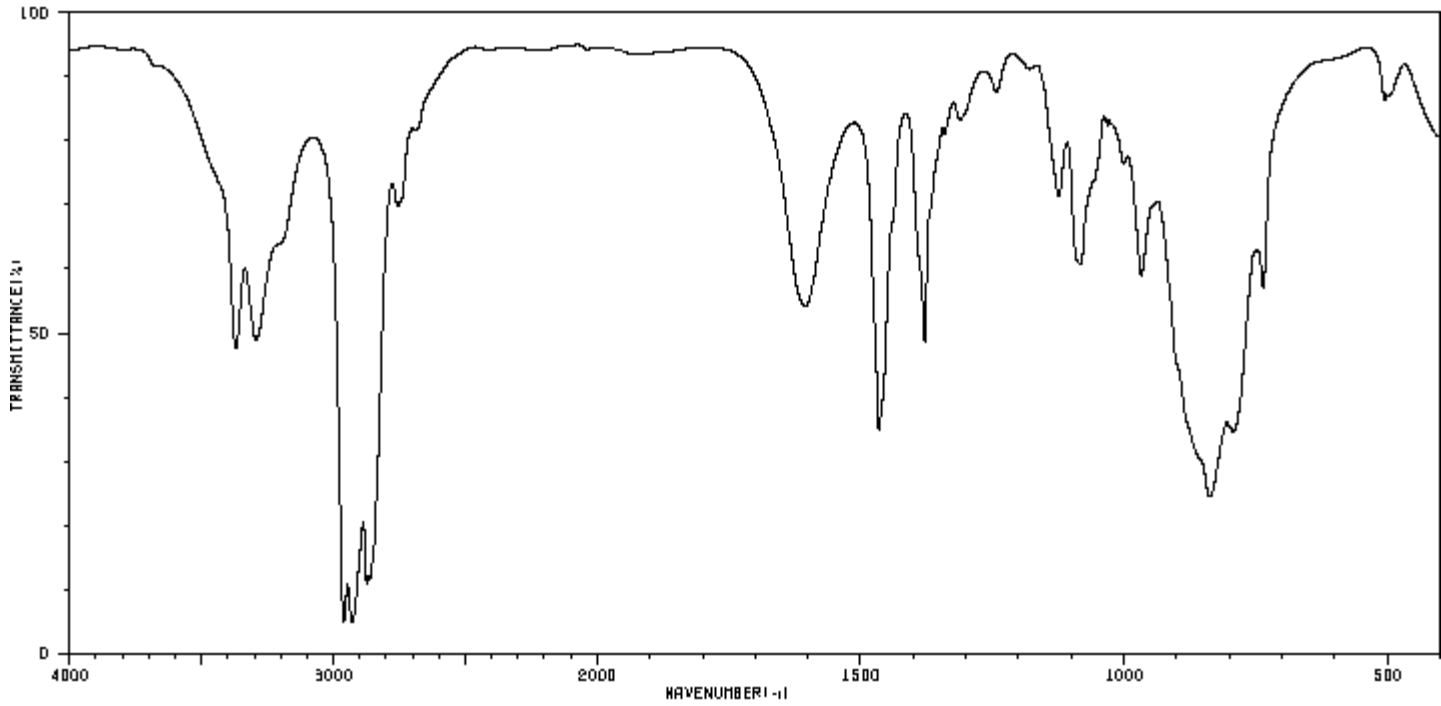
C-N

کششی در 1000-1350

مثالها: بوتیل آمین ، دی اتیل آمین ، اتیل آمین ، N- متیل آنیلین

نیل پیریدین

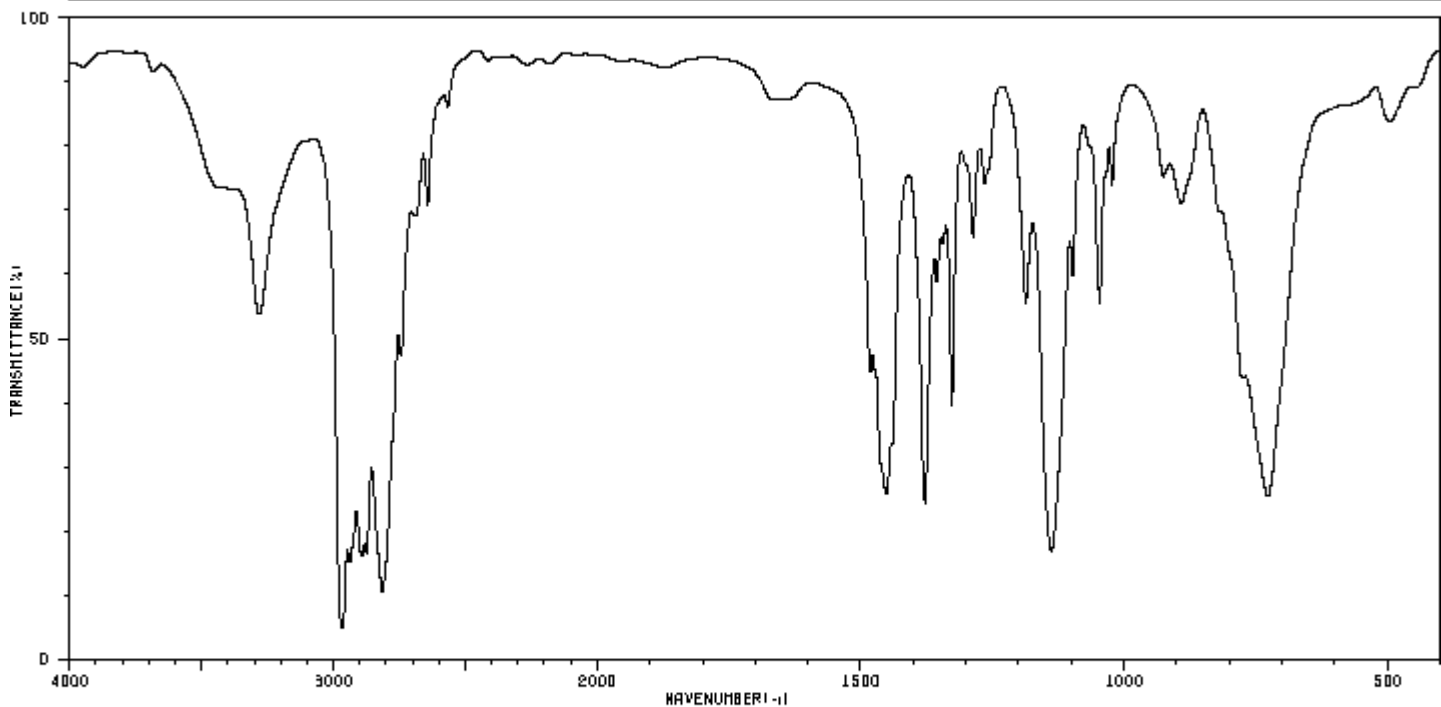
HIT-NO=1637	SCORE= ()	SDBS-NO=1901	IR-NIDA-04706 : LIQUID FILM
BUTYLAMINE			
C ₄ H ₁₁ N			



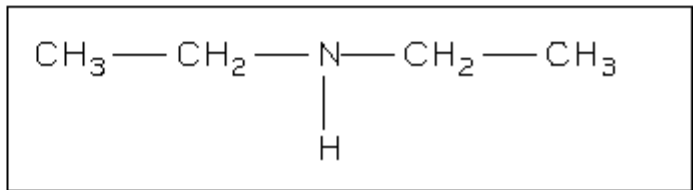
3369	46	1606	52	1083	68	498	84
3293	47	1465	33	1001	74		
2960	4	1379	46	967	57		
2928	4	1340	77	837	23		
2874	10	1312	79	792	33		
2862	10	1243	84	736	55		
2757	66	1124	68	606	84		



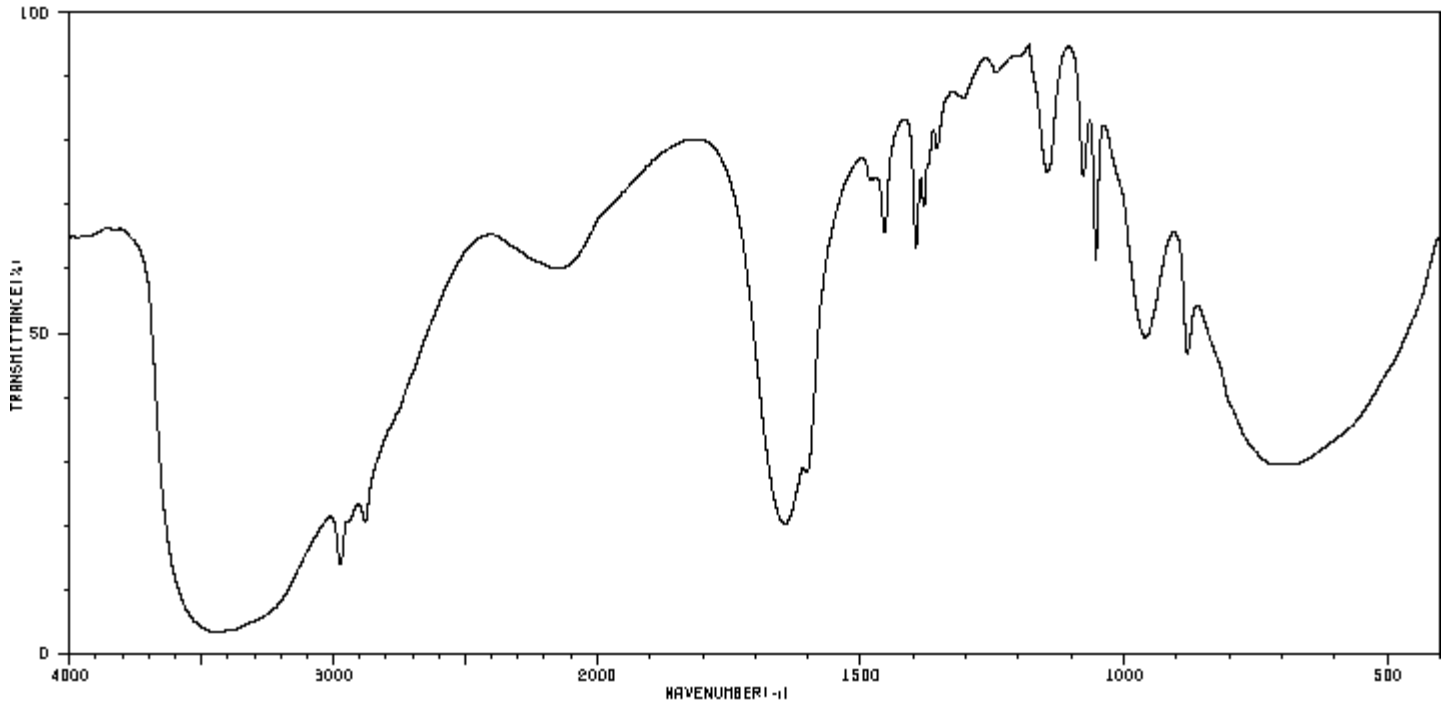
HIT-NO=1040	SCORE= ()	SDBS-NO=513	IR-NIDA-05034 : LIQUID FILM
DIETHYLAMINE			
C ₄ H ₁₁ N			



3281	62	2643	68	1287	62	926	72
2968	4	2566	84	1265	72	891	68
2936	14	1482	45	1187	53	727	24
2892	16	1462	24	1138	16	496	81
2873	15	1378	23	1097	57		
2814	10	1358	57	1046	53		
2744	44	1327	38	1023	70		



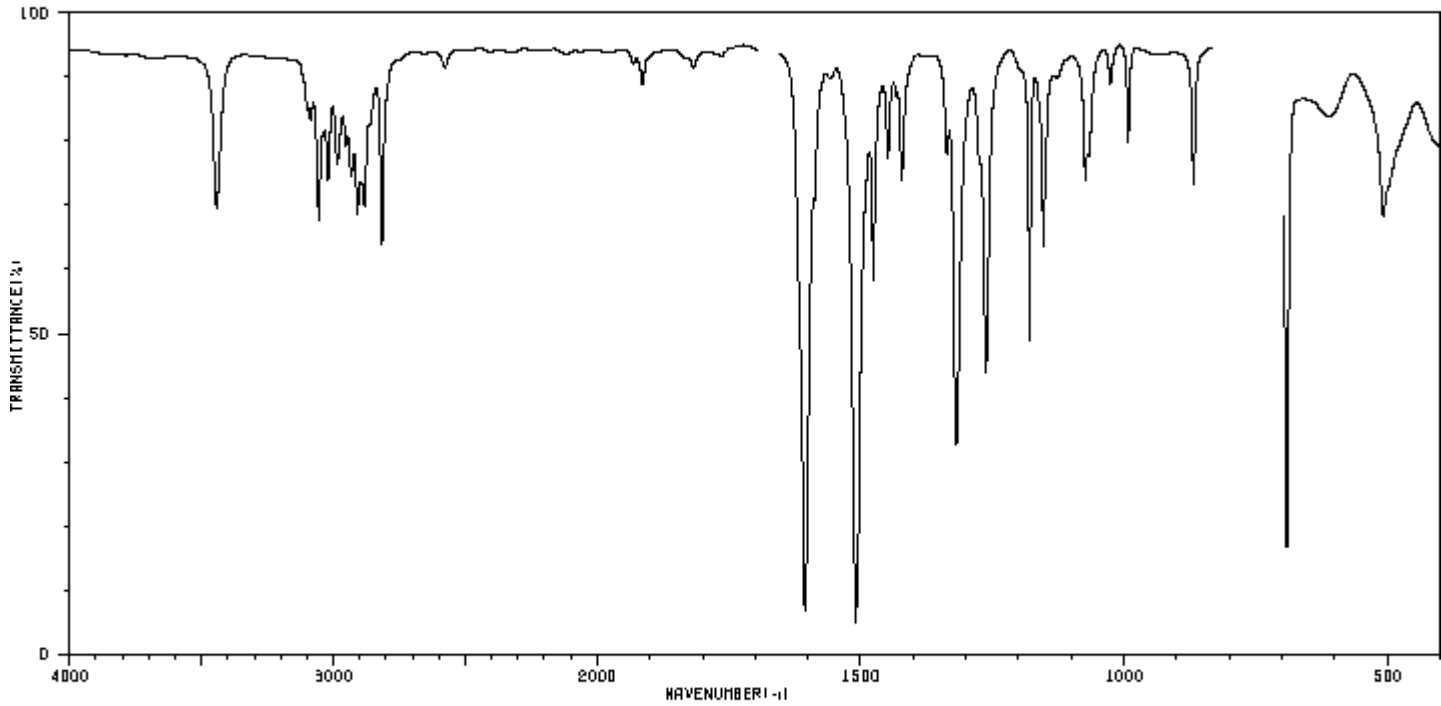
HIT-NO=1462	SCORE= ()	SDBS-NO=1535	IR-NIDA-01494 : LIQUID FILM
ETHYLAMINE			
C ₂ H ₇ N			



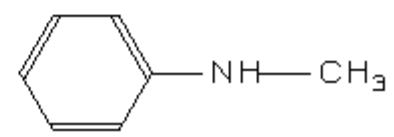
2973	4	1366	66	873	33
2879	8	1306	77		
1644	8	1147	62		
1471	60	1078	60		
1454	50	1053	46		
1395	47	959	39		
1380	66	880	30		



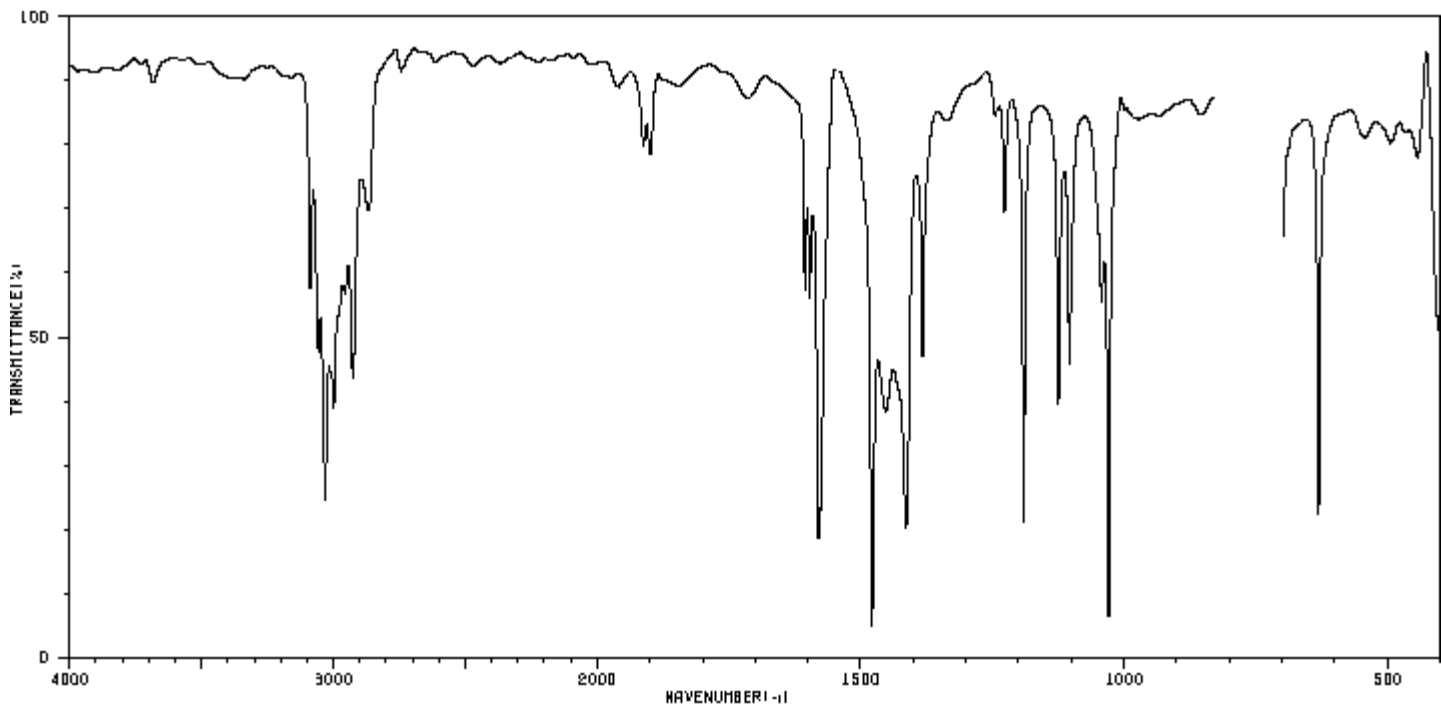
HIT-NO=1472	SCORE= ()	SDBS-NO=1854	IR-NIDA-06920 : CCL4 SOLUTION
N-METHYLANILINE			
C ₇ H ₉ N			



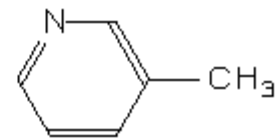
3443	66	2932	72	1606	6	1319	31	992	77
3098	81	2909	66	1509	4	1262	42	868	70
3066	79	2882	65	1476	55	1180	47	691	16
3056	64	2816	62	1449	74	1154	60	618	81
3021	70	1914	86	1433	84	1074	70	610	81
2985	74	1677	95	1422	70	1057	74	509	66
2953	77	1672	96	1337	74	1026	86		



HIT-NO=889	SCORE= ()	SDBS-NO=1567	IR-NIDA-08751 : CCL4 SOLUTION
3-METHYLPYRIDINE			
C ₆ H ₇ N			



3088	66	2866	68	1680	17	1246	81	1043	63
3056	46	1912	77	1555	84	1237	81	1029	6
3032	23	1907	79	1479	4	1228	66	654	61
3012	42	1898	74	1452	37	1191	20	631	21
2999	37	1713	84	1414	19	1125	37	544	79
2956	55	1608	55	1383	44	1115	72	494	77
2926	42	1597	59	1336	81	1103	49	444	74



نیتریلها $R-C=N$

$-C=N$ کششی ، متوسط تا تیز ، 2250
مثالها بوتیرونیتریل ، بنزونیتریل ، هگزان نیتریل

ایزوسیاناتها $R-N=C=O$

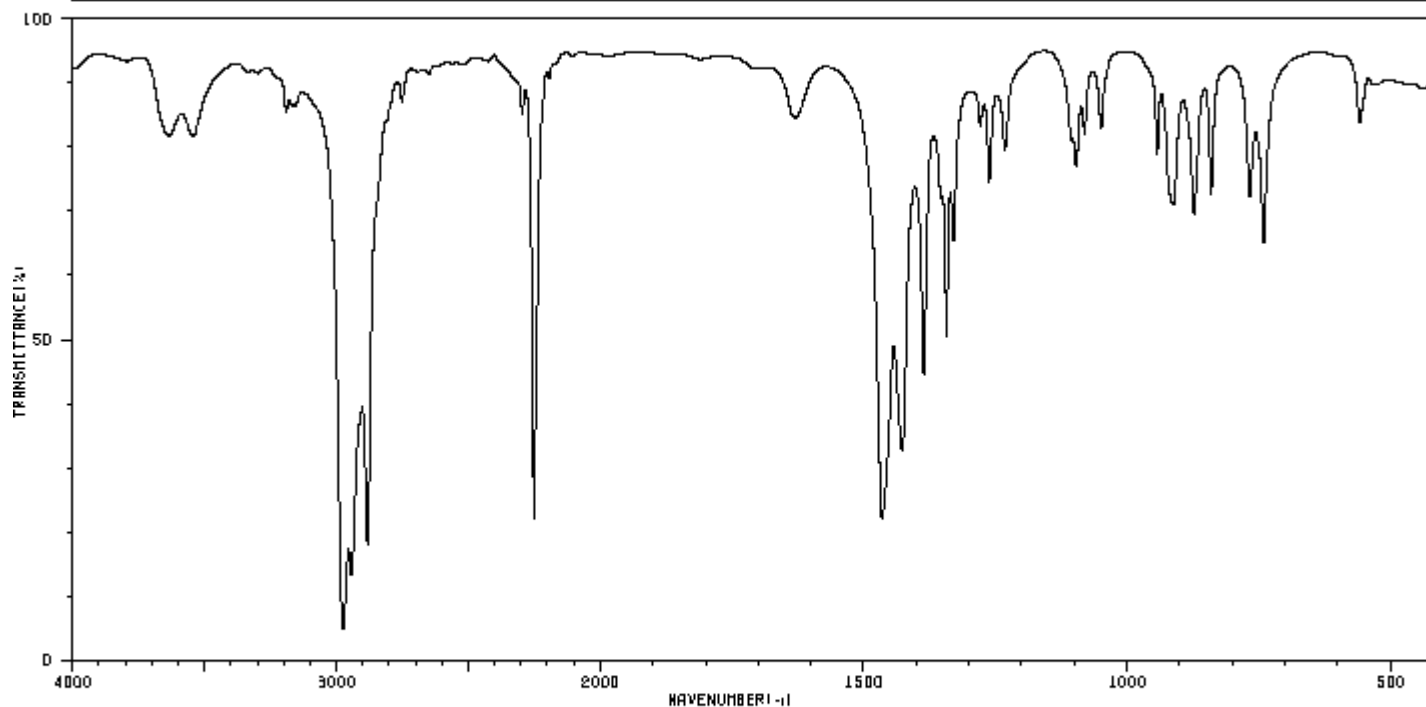
$-N=C=O$ کششی ، جذب پهن و شدید، 2270
مثال پارا - تولیل ایزوسیانات

ایزوتیوسیاناتها $R-N=C=S$

$-N=C=S$ کششی ، یک یا دو جذب پهن و شدید 2125



HIT-NO=1318	SCORE= ()	SDBS-NO=1223	IR-NIDA-04692 : LIQUID FILM
BUTYRONITRILE			
C ₄ H ₇ N			

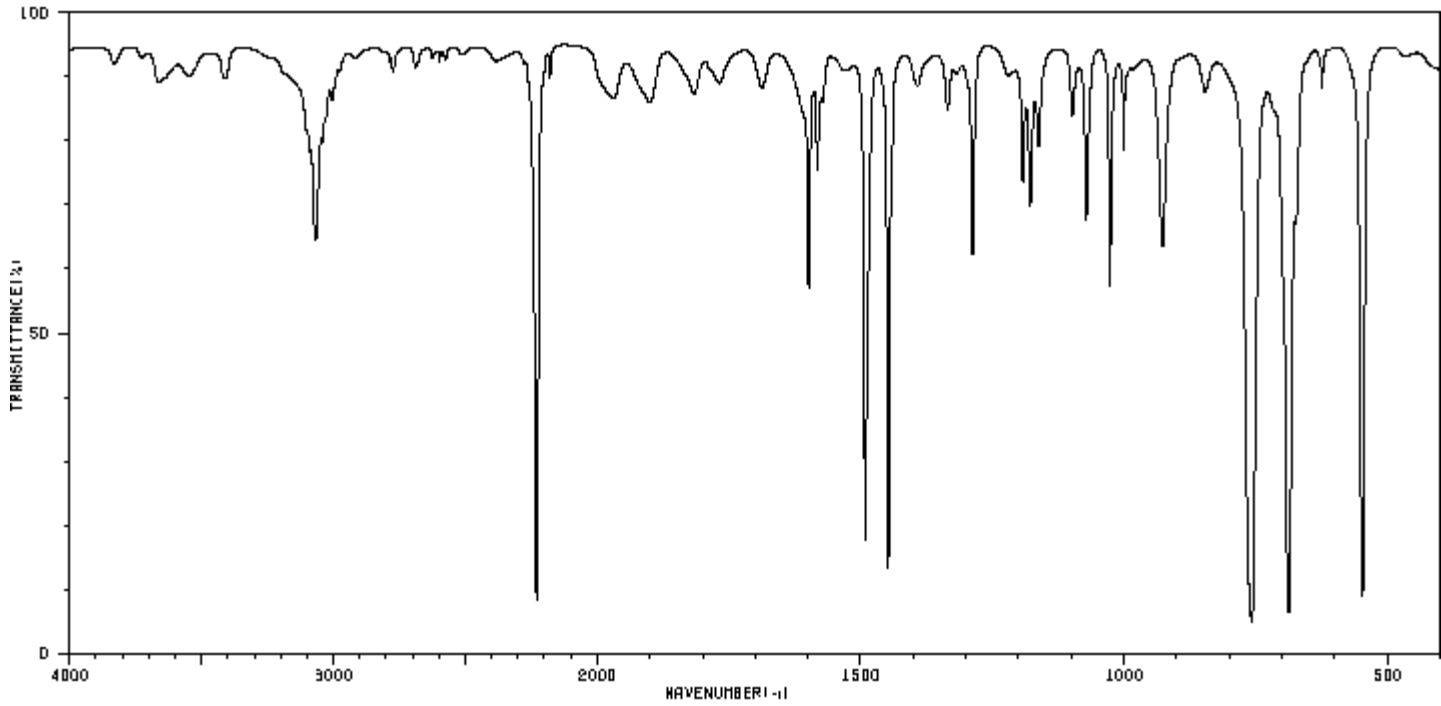


3634	79	2882	17	1386	42	1096	74	767	70
3543	79	2751	84	1343	49	1081	79	741	62
3191	81	2295	61	1330	82	1049	79	559	61
3175	84	2260	21	1279	79	943	77		
3161	84	1629	81	1282	72	913	68		
2974	4	1465	21	1232	77	873	66		
2943	12	1427	31	1106	77	840	70		

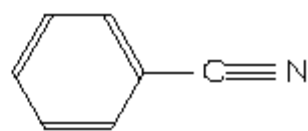
$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$$



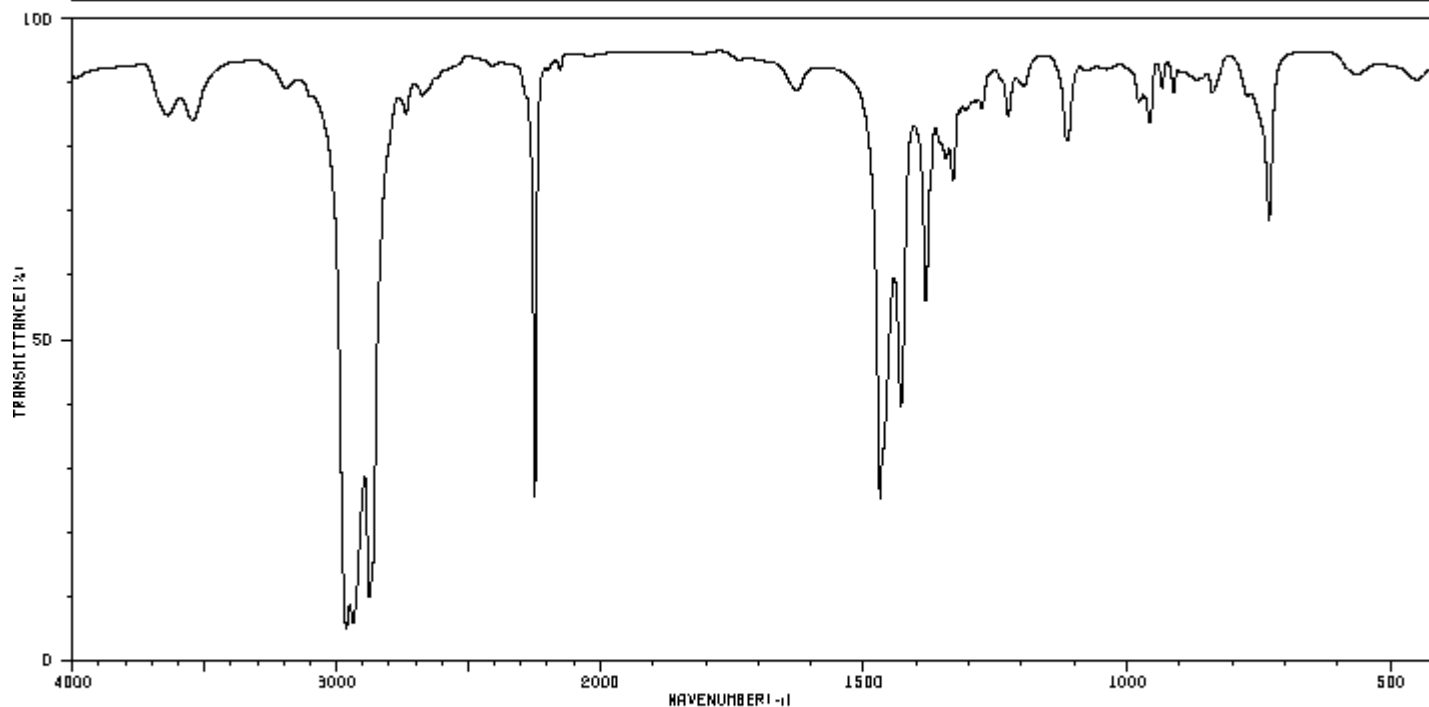
HIT-NO=1114	SCORE= ()	SDBS-NO=669	IR-NIDA-05064 : LIQUID FILM
BENZONITRILE			
C ₇ H ₅ N			



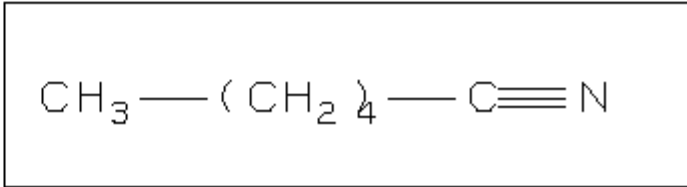
3546	86	2178	86	1582	72	1288	60	1001	74
3412	86	1969	84	1572	81	1193	70	927	60
3088	74	1899	81	1492	17	1178	66	846	64
3066	62	1816	84	1448	12	1163	77	758	4
3004	84	1768	86	1441	72	1098	81	688	6
2256	84	1688	84	1392	84	1072	64	625	64
2230	8	1599	66	1336	81	1027	66	548	8



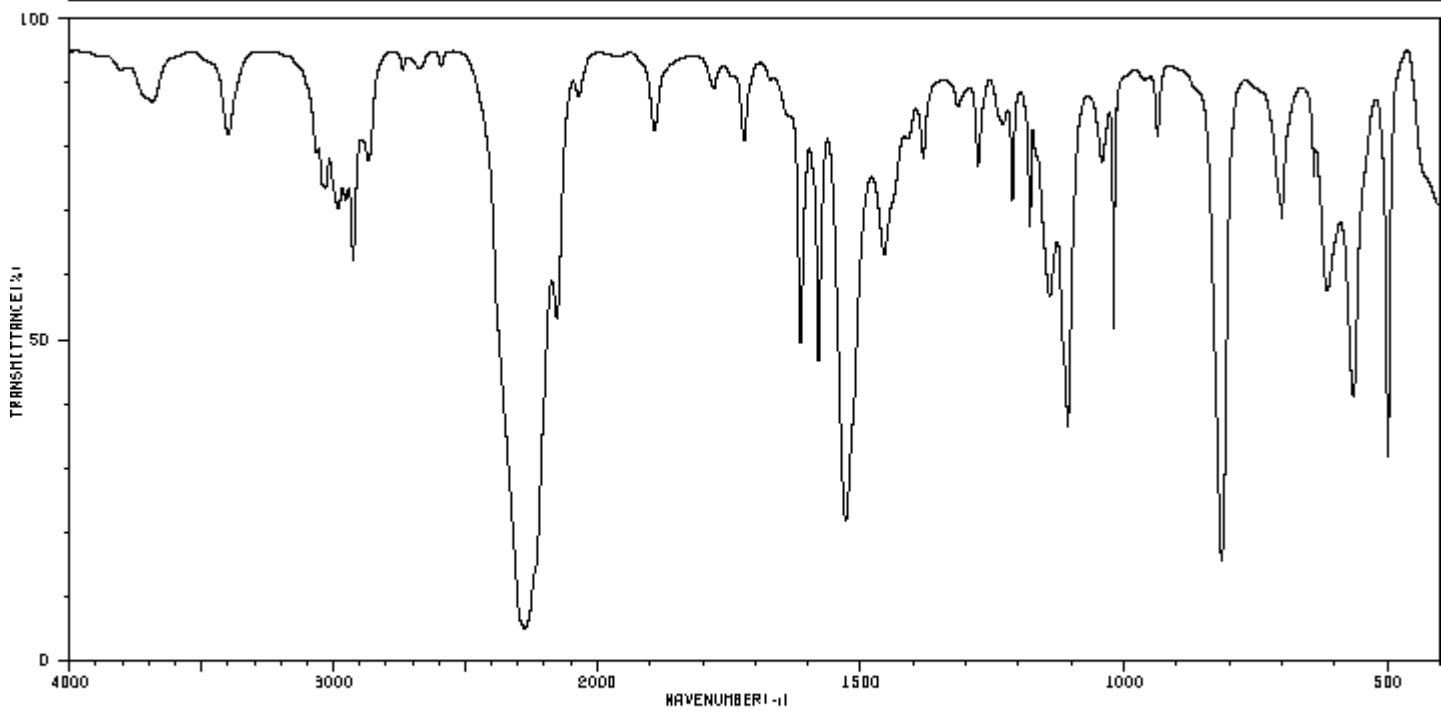
HIT-NO=1481	SCORE= ()	SDBS-NO=1574	IR-NIDA-02713 : LIQUID FILM
HEXANENITRILE			
C ₆ H ₁₁ N			



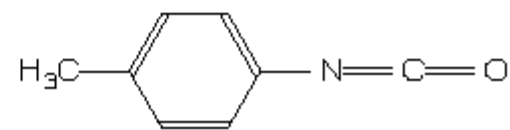
3637	81	2676	84	1344	74	967	81
3545	81	2661	84	1330	72	933	86
3166	86	2247	24	1276	84	912	84
2962	4	1626	86	1226	81	898	84
2936	5	1469	24	1196	86	731	66
2876	9	1429	38	1112	77		
2736	81	1382	69	969	84		



HIT-NO=3130	SCORE= ()	SDBS-NO=5821	IR-NIDA-09229 : LIQUID FILM
P-TOLYL ISOCYANATE			
C ₇ H ₇ NO			



3686	84	2867	74	1680	44	1221	81	936	79
3399	79	2275	4	1529	21	1212	68	815	14
3041	70	2152	50	1455	80	1179	66	701	66
3030	70	2069	84	1381	74	1141	66	641	72
2982	68	1891	79	1314	84	1106	35	614	55
2953	68	1721	77	1277	74	1042	74	565	39
2925	60	1614	47	1230	81	1020	49	499	30



ایمینها $R_2C=N-R$

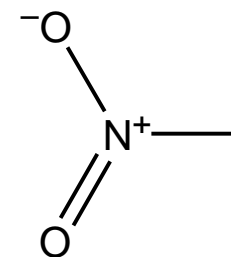
کششی ، شدت متغیر، 1640 - 1690

$-C=N-$



ترکیبات نیترو

ترکیبات نیترو آلیفاتیک ، کششی نامتقارن ، 1530-1600
کششی متقارن (متوسط) ، 1300-1390



ترکیبات نیترو آروماتیک (مزدوج) ، کششی نامتقارن قوي
، 1490-1550

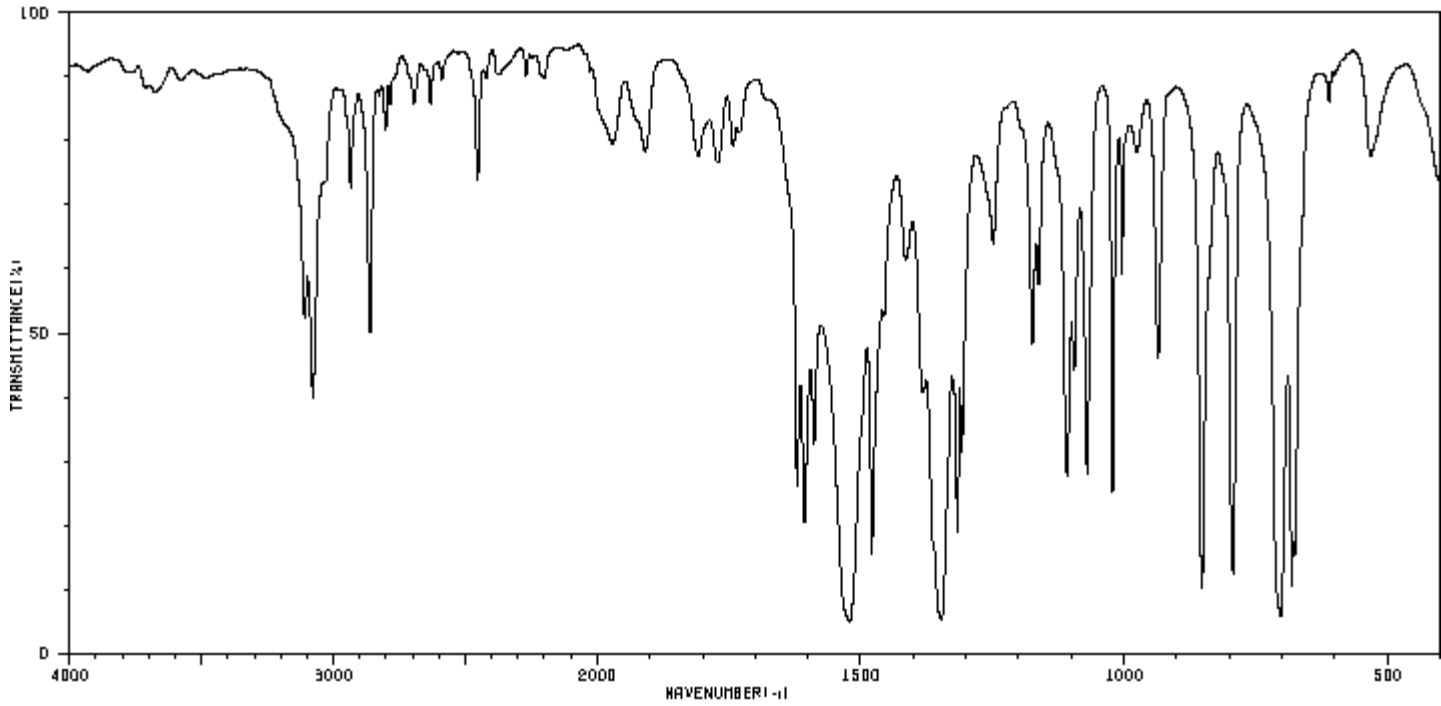
کششی متقارن قوي ، 1315-1355

نیتروبنزن

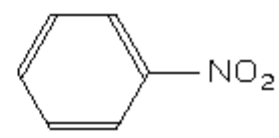
مثال



HIT-NO=1059	SCORE= ()	SDBS-NO=552	IR-NIDA-05130 : LIQUID FILM
NITROBENZENE			
$C_6H_5NO_2$			



3108	60	1772	74	1416	68	1176	46	976	74
3078	38	1620	25	1382	39	1163	55	935	44
2935	70	1607	20	1363	17	1108	26	852	10
2861	49	1589	31	1347	6	1096	42	794	12
2453	72	1521	4	1317	18	1070	26	703	5
1908	74	1479	14	1308	30	1022	24	682	10
1808	74	1466	60	1248	62	1004	67	676	14

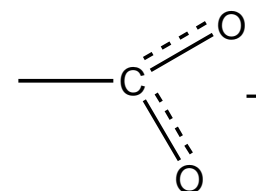


نمکهای کربوکسیلات ، نمکهای امین و اسیدهای آمینه

نمکهای کربوکسیلات

کششی نامتقارن (قوي) ، 1600

کششی متقارن (قوي) ، 1400



نمکهای آمین

کششی (پهن) ، 2600-3300

N-H

خمشی (قوي) ، 1500-1610

N-H

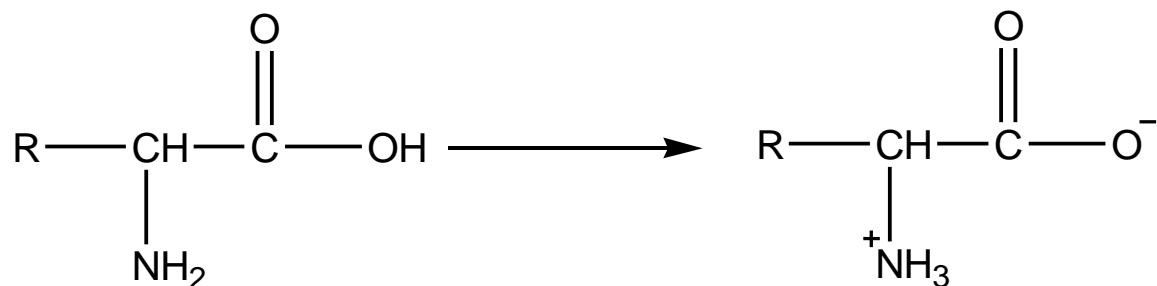
نوع اول (دو نوار) : نامتقارن در 1610 ، متقارن در 1500 .

نوع دوم در 1550-1610

نوع سوم جذب ضعیفی را می دهد .



اسیدهای آمینه



این ترکیبات به صورت یونهای دو قطبی موجودند و طیف آنها ترکیبی از نمک کربوکسیلات و نمک آمین نوع اول را نشان می دهد .

آلکیلها و آریلهای هالوژن دار:

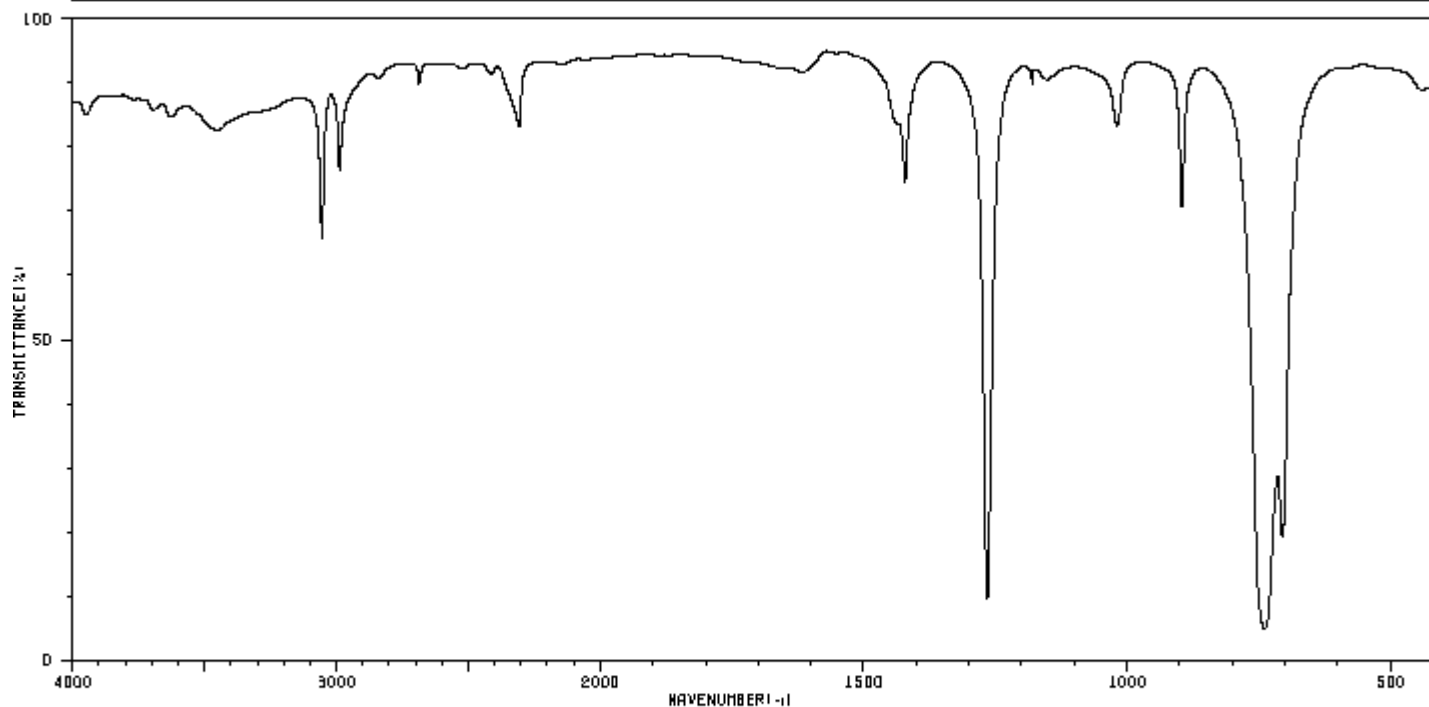
دی کلرو متان , دی برمومتان , اتیل برمید

مثالها

www.ShimiPedia.ir



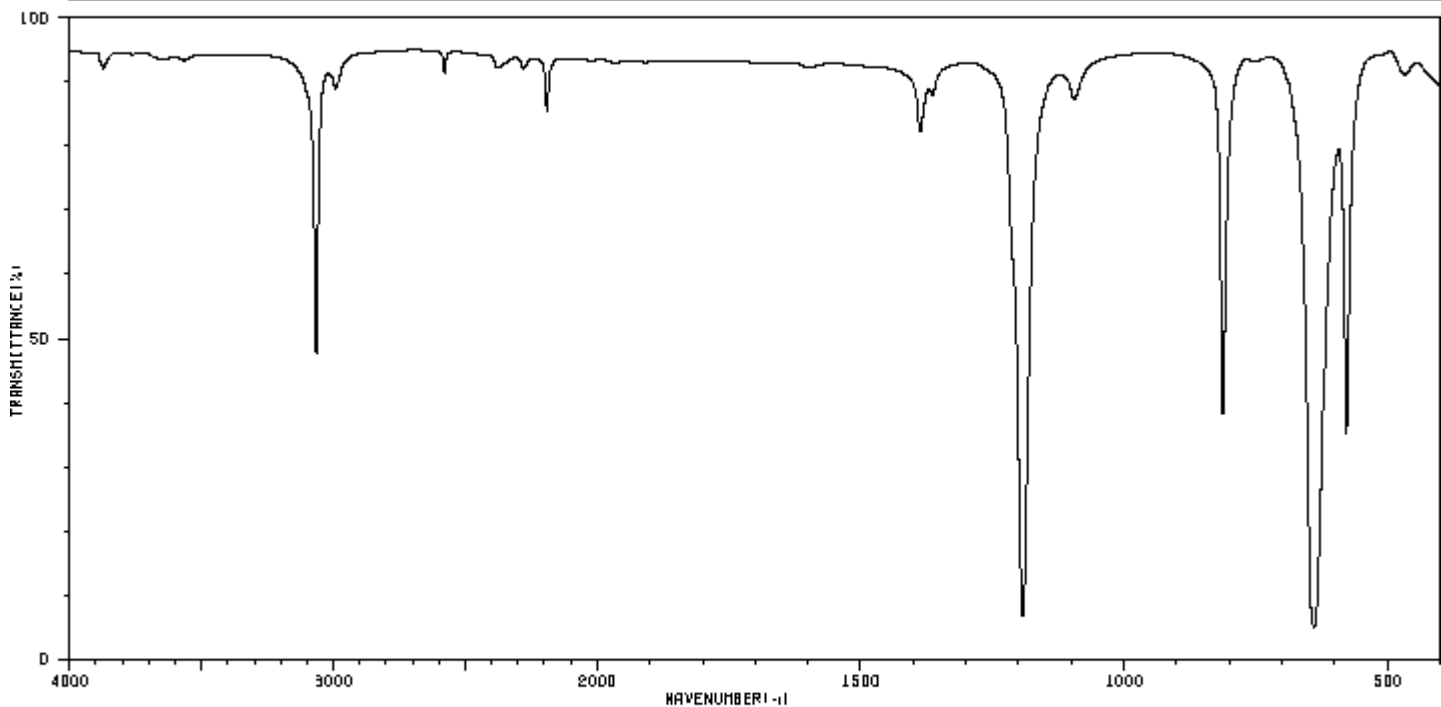
HIT-NO=1231	SCORE= ()	SDBS-NO=891	IR-NIDA-05334 : LIQUID FILM
DICHLOROMETHANE			
CH ₂ CL ₂			



3949	81	2307	79	896	68
3627	81	1433	81	739	4
3455	79	1422	72	706	18
3446	79	1266	9		
3055	64	1181	86		
2987	74	1028	84		
2687	86	1019	79		



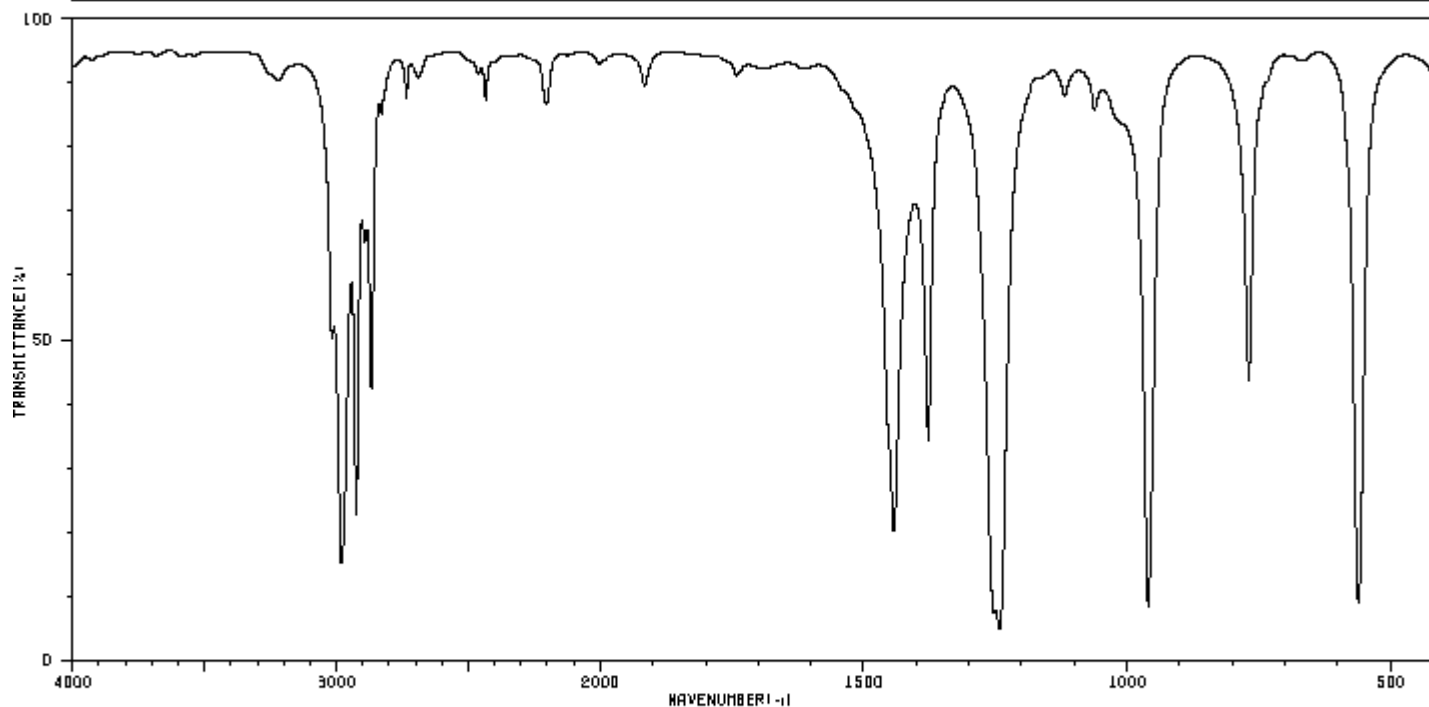
HIT-NO=1769	SCORE= ()	SDBS-NO=2171	IR-NIDA-02102 : LIQUID FILM
DIBROMOMETHANE			
CH ₂ BR ₂			



3066	46	813	36
2990	86	640	4
2191	81	579	34
1307	79		
1364	84		
1193	6		
1094	84		



HIT-NO=1240	SCORE= ()	SDBS-NO=901	IR-NIDA-05762 : LIQUID FILM
ETHYL BROMIDE			
C ₂ H ₅ BR			



3017	47	2434	84	1118	84
2980	14	2204	84	1062	81
2925	21	1915	66	960	8
2892	62	1443	19	769	42
2867	41	1378	33	561	8
2828	81	1253	7		
2736	84	1242	4		



طیف سنجی جرمی



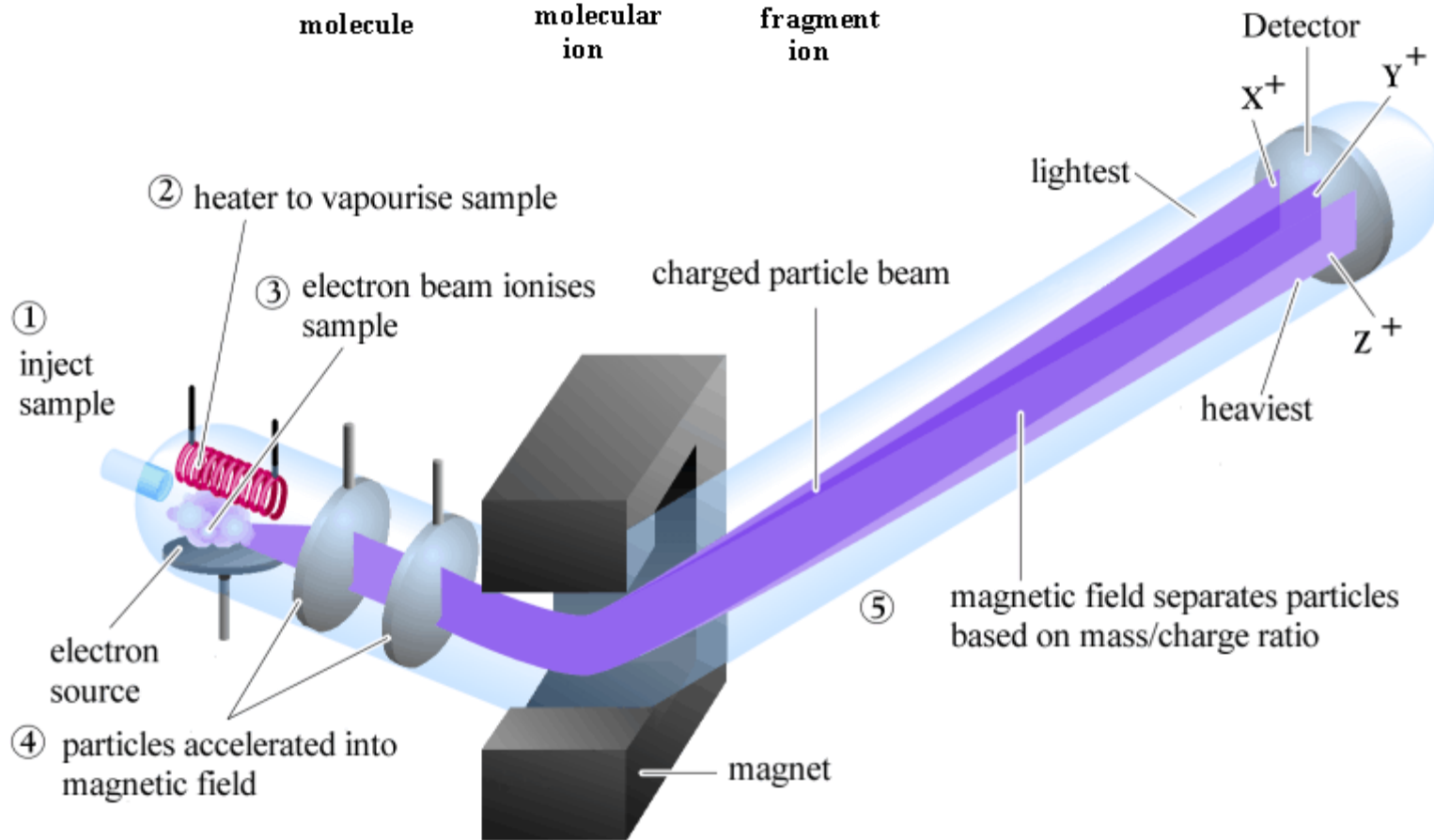
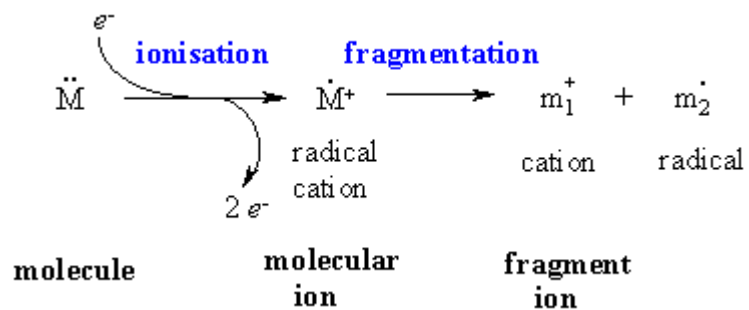
www.ShimiPedia.ir



• طیف سنجی جرمی سه عمل اساسی را انجام می دهد:

اول اینکه ، مولکولها توسط جریانی از الکترونهای پر انرژی بمباران شده و بعضی از مولکولها به یونهای مربوطه تبدیل می گردند . سپس یونها در یک میدان الکتریکی شتاب داده می شوند . دوم اینکه ، یونهای شتاب داده شده بسته به نسبت آنها در یک میدان مغناطیسی یا الکتریکی جدا می گردند . و در نهایت این که ، یونهای دارای نسبت مشخص و معین ، توسط بخشی از دستگاه که در آن یونها به آن قادر به شتاب گرفتن و آشکار شدن . نتایج داده شده خروجی توسط آشکار کننده بزرگ شده و به ثبات داده می





می توانند به

حالت گاز ، مایع یا جامد باشند . در این روش باید از وسایلی

مقدار کافی از نمونه را به حالت بخار در آورده سپس جریانی از مولکولها روانه محفظه یونیزاسیون شوند . هنگامی که جریان مولکولها ی نمونه وارد

محفظه یونیزاسیون گشت ، توسط پرتویی از الکترونهای پر انرژی بمباران می

شود . در این فرایند ، مولکولها به یونهای مربوطه تبدیل گشته و سپس در یک میدان الکتریکی شتاب داده می شود . پس از گذر کردن از محفظه یونیزاسیون

، پرتو یونها از درون یک ناحیه کوتاه فاقد میدان عبور می کند .
سپس آن پرتو

وارد تجزیه گر جرمی شده که در آنجا یونها برحسب نسبت آنها جدا می

شوند . انرژی جنبشی یک یون شتاب داده شده برابر است با :

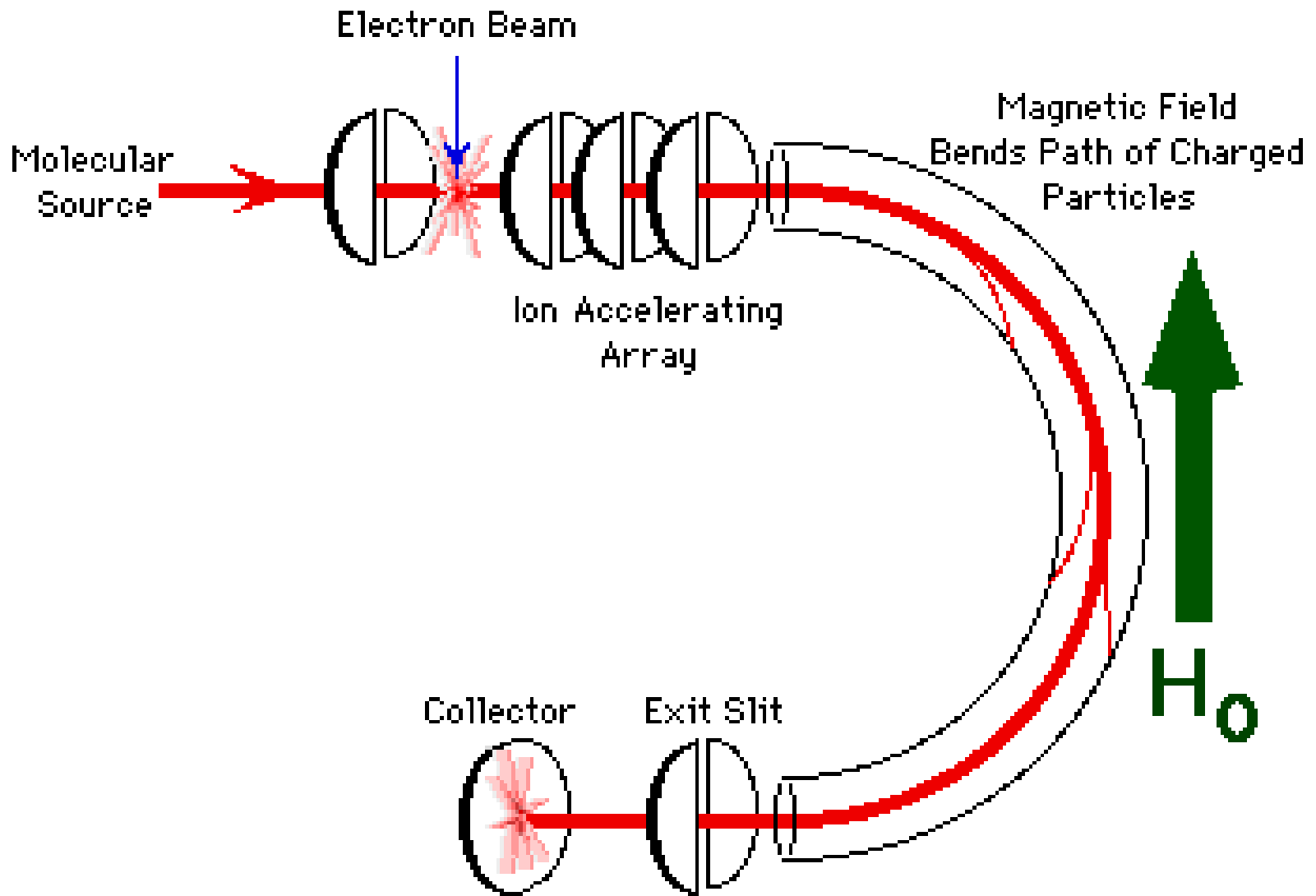
$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$



www.ShimiPedia.ir



که m جرم یون ، v سرعت یون ، e بار یون ، و V اختلاف پتانسیل صفحات



معادله ای که شعاع این مسیر منحنی شکل را نشان دهد به صورت زیر است :

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

که r شعاع انحنای مسیر و H قدرت میدان مغناطیسی است . اگر این دو

معادله را برای حذف عبارت سرعت ترکیب کنیم خواهیم داشت :

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

این معادله مهمی است که رفتار و عمل یک یون را در بخش تجزیه گر جرمی یک طیف سنج جرمی توجیه می کند .

• فاکتور مهمی که باید در یک طیف سنج جرمی در نظر گرفت قدرت تفکیک آن است . قدرت تفکیک برطبق رابطه زیر تعریف

شود :

که R قدرت تفکیک ، M جرم ذره و ΔM اختلاف جرم بین یک ذره با جرم M و ذره بعدی با جرم بیشتر است که می تواند توسط دستگاه تفکیک گردد .

• برای رسیدن به قدرت تفکیک زیاد ، تغییراتی در طرح دستگاه اصلی داده

می شود . از آن جا که ذراتی که محفظه یونیزاسیون را ترک می کنند همگی

سرعت یکسانی ندارند ، می توان از یک **طیف سنج جرمی**
تمرکز دهنده مضاعف

استفاده کرد . در چنین دستگاهی پرتو یونها قبل از ورود به میدان مغناطیسی از

میدانی الکتریکی عبور می کند . در حضور میدان الکتریکی ، ذرات ، همگی با

یک سرعت حرکت کرده و بنابراین در تفکیک ناحیه میدان
طیسی بهبود

می یابد .

- طیف جرمی به صورت نموداری از درصد فراوانی یون برحسب نسبت نشان داده می شود .
- فراوانترین یون تشکیل شده در محفظه یونیزاسیون ، بلندترین قله را در طیف جرمی می دهد . این قله را قله مادر می نامند .
- درصد فراوانی نسبی کلیه قله دیگر در طیف به صورت درصدهایی از فراوانی قله مادر گزارش می شوند .
- پرتو الکترونها در محفظه یونیزاسیون ، بعضی از مولکولهای نمونه را به یونهای مثبت مبدل می سازد . جدا کردن یک الکترون از یک مولکول ، یونی را ایجاد می کند که وزن آن وزن مملکولی واقعی مولکول اولیه است .

این یون ، یون مولکولی است که به صورت M^+ نشان داده می شود .

• مقدار $\frac{m}{M}$ که در آن یون مولکولی بر روی طیف ظاهر می شود وزن مولکول اولیه را به دست می دهد .

اگر بتوان قله یون مولکولی را در طیف جرمی تشخیص داد ، آن گاه می توان از طیف برای تعیین وزن مولکولی یک ماده مجهول استفاده کرد .

اگر لحظه ای ایزوتوپهای سنگین را نادیده بگیریم ، خواهیم دید که قله یون

مولکولی ، سنگینترین قله در طیف جرمی است .

مولکولی یک کاتیون - رادیو است ، زیرا شامل یک است نشده

و نیز یک بار مثبت است .

- یونهایی که طول عمر آنها بیشتر از ثانیه باشد ، قبل از اینکه فرصت جز به جز شدن را بیابند ، در محفظه یونیزاسیون شتاب داده می شوند . این یونها ممکن است در حین عبور از ناحیه تجزیه گر طیف سنج جرمی به قطعاتی خرد شوند. در این نقطه ، قطعات یونی تشکیل شده، انرژی بمراتب کمتری نسبت به یونهای معمولی خواهند داشت ، زیرا بخش بدون بار یون اولیه مقداری از انرژی را که یون در هنگام شتاب دریافت داشته بود ، می رباید .

در نتیجه ، قطعه یونی تولید شده در تجزیه گر نارسیدن به آشکارساز ، مسیری

غیر عادی را طی می کند . این یون در یک نسبت ظاهر گشته ستگی به

جرم و نیز جرم یون اولیه دارد . این یونی موجب پیدایش یون پایدار نما

تعیین وزن مولکولی

- هنگامی که پرتویی از الکترونها ی پر انرژی به جریانی از مولکولها ی نمونه برخورد کند ، یونیزاسیون مولکولها رخ می دهد . یونها مولکولی حاصل شتاب پیدا کرده و از میان یک میدان مغناطیسی عبور کرده و آشکار می گردند .

- اگر انرژی پرتو را کاهش دهیم تمایل یون مولکولی به جذب جز شدن نیز کاهش می یابد . در نتیجه ، شدت قله یون مولکولی باید با کاهش پتانسیل الکترون افزایش یابد ، در حالی که شدت قله یون باید کاهش یابد .

- چندین نکته باید در مورد یک قله یون مولکولی صدق کند .



- 1. آن قله باید مربوط به یونی باشد که بالاترین جرم را در طیف جرمی داراست. مسلم است که قله ایزوتوپی در اجرامی بالاتر ایجاد می شوند ولی ، عموماً این قله از شدتی بمراتب کمتر از قله یون مولکولی برخوردارند.
- 2. تعداد الکترونهای آن یون باید فرد باشد .
- 3. آن یون باید توانایی تشکیل قطعات یونی مهمی را در طیف جرمی داشته باشد



• اتمی که بسیار شاخه ای تند برآحتی جزبه جزه شوند . بنابراین بعید به نظرمی رسد که یک قله یون مولکولی

طول عمر یونهای مولکولی به ترتیب زیر تغییر می کند :

- ترکیبات آروماتیک < آلکنهای مزدوج < ترکیبات آلیفاتیک حلقوی < سولفیدهای آلی < هیدروکربنهای غیر شاخه ای < مرکاپتانها < کتونها < امینها < استرها < اترها < اسیدهای کربوکسیلی < هیدروکربنهای شاخه ای < الکلها

• قاعده نیتروژن :

این قاعده بیان می کند که اگر ترکیبی تعداد زوجی از اتمهای نیتروژن (یا

هیچ اتم نیتروژن) داشته باشد ، یون مولکولی آن در زوج ظاهر خواهد گشت .

این قاعده از این حقیقت نشات می گیرد که گرچه جرم نیتروژن زوج ولی

ظرفیت آن فرد است ، در نتیجه ، یک اتم هیدروژن اضافی به عنوان بخشی

از مولکول اضافه گشته تا جرم مولکول فرد گردد.

www.ShimiPedia.ir

• عنوان مثال اتیل امین () که یک اتم نیتروژن

جرم آن نیز فرد (45) است ،

تعیین فرمول مولکولی از روی نسبت ایزوتوپها

- یک روش برای تعیین فرمول مولکولی بررسی شدت قتل یون مولکولی و یونهای مربوطه است که حامل یک یا چند ایزوتوپ سنگین هستند .
 - برای توضیح این مساله که چگونه می توان فرمول مولکولی را از مقایسه شدت قتل یون مولکولی و یونهای حامل ایزوتوپهای سنگین تعیین کرد ، اتان را به عنوان مثال بررسی می کنیم :
- وقتی که اتان معمولترین ایزوتوپهای کربن وهیدروژن را دارد ، وزن مولکولی آن 30 است . برای اتان قله یون^e مولکولی در 30 ظاهر¹³ می شود . اما گاهی در نمونه ای از اتان^m ممکن است مولکولی را مشاهده کرد که یکی از اتمهای آن ایزوتوپ سنگین کربن^e است . این مولکول بخصوص در طیف در 31 ظاهر می شود . درصد فراوانی نسبی در طبیعت 1.08% اتمهای کربن 12 است .

بنابراین شدت قله برابر با 2.16% است ، زیرا $1.08 * 2 = 2.16\%$.

$$\%(M + 1) = 100 * \frac{(M + 1)}{M}$$

فرمول کالی محاسبه شدت قله M+1 به صورت زیر می باشد :

فرمول محاسبه شدت تقریبی قله M+2

$$\%(M + 2) = 100 * \frac{(M + 2)}{M} = \frac{(1.1 * \text{کربن})^2}{200} + \frac{(\text{هیدروژن} * 0.016)^2}{200} + 2 * \text{اکسیژن}$$

مثال:

BrCl:

$$\%M+2 = (98 * 1) + (32.5 * 1) = 130.5$$

$$\%M + 4 = \frac{(100 * 1)^2}{400} + \frac{(32.5 * 1)^2}{400} = 27.64$$

برای Br_2Cl و Cl_2Br ، Cl_3 ، Br_3 حساب کنید.



چند طرح جز به جز شدن

- هنگامی که یک مولکول توسط الکترونهاي پر انرژی در محفظه یونیزاسیون یک طیف سنج جرمی بمباران شد ، علاوه بر از دست دادن یک الکترون و تشکیل یک یون ، آن مولکول همچنین مقداری از انرژی انتقال داده شده در اثر برخورد بین خود و الکترونهاي ورودی را جذب می کند . این انرژی اضافی ، یون مولکولی را در یک حالت برانگیخته ارتعاشی قرار می دهد¹⁰

ممکن است این یون مولکولی برانگیخته ناپایدار بوده و مقداری از این انرژی

فی را در اثر جز به جز شدن دست بدهد . اگر طول یون مولکولی

کمتر از ثانیه باشد ، قبل از آن که در محفظه یونیزاسیون

قطعات یونی تشکیل شده در طیف سنج جرمی ، تقریباً همیشه تحت فرایندهای تک مولکولی ایجاد می گردند . فشار وارده بر نمونه در محفظه یونیزاسیون به حدی پایین بوده که اجازه برخوردی دو مولکولی زیادی را نمی دهد.

- آن فرایندهای مولکولی که مقدار انرژی کافی دارند فراوانترین قطعات یونی را تولید می کنند .
- قطعات یونی تولید شده کاتیون هستند.
- اغلب ، جزبه جز شدن مستلزم از دست رفتن یک قطعه خنثی است . این قطعه خنثی در طیف جرمی ظاهر نشده ، ولی می توان از روی اختلاف بین اجرام

قطعه یونی و یون مولکولی اولیه ، به وجود آن پی برد . مجدداً ،

دهایی که سبب به تشکیل یک قطعه خنثی پدیدار می گردند ،
فرایندهایی که منجر به

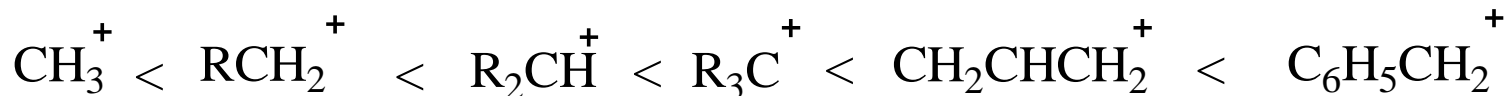


اغلب اوقات جزیه جز شدن با شکستن يك اتصال همراه است . در این فرایند ، یون مولکولی که محتوی تعداد الکترونهاي فرد است ، يك قطعه خنثي با تعداد الکترون فرد و يك قطعه یوني با تعداد الکترون زوج ایجاد می کند .

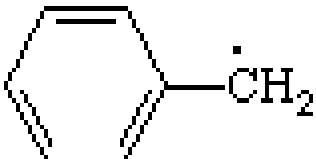
- آن قطعه جدا شده خنثي يك رادیکال بوده ، در حالیکه قطعه یوني از نوع کربونیم است .

- شکستن پیوندهایی که منجر به تشکیل یونهای کربونیم پایدارتر شوند مساعدتر هستند.

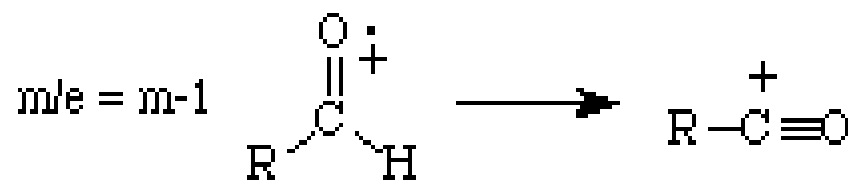
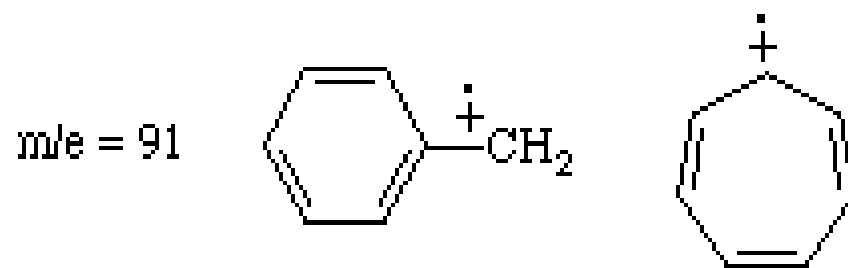
- بنابراین درجه سهولت جزیه جز شدن و تشکیل یون به ترتیب زیر افزایش می یابد :



Commonly Lost Fragments

- m-15 $\cdot\text{CH}_3$
- m-17 $\cdot\text{OH}$
- m-26 $\cdot\text{CN}$
- m-28 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
- m-29 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\cdot\text{CHO}$
- m-31 $\cdot\text{OCH}_3$
- m-35 $\cdot\text{Cl}$
- m-43 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$
- m-45 $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- m-91 

Common Stable Ions

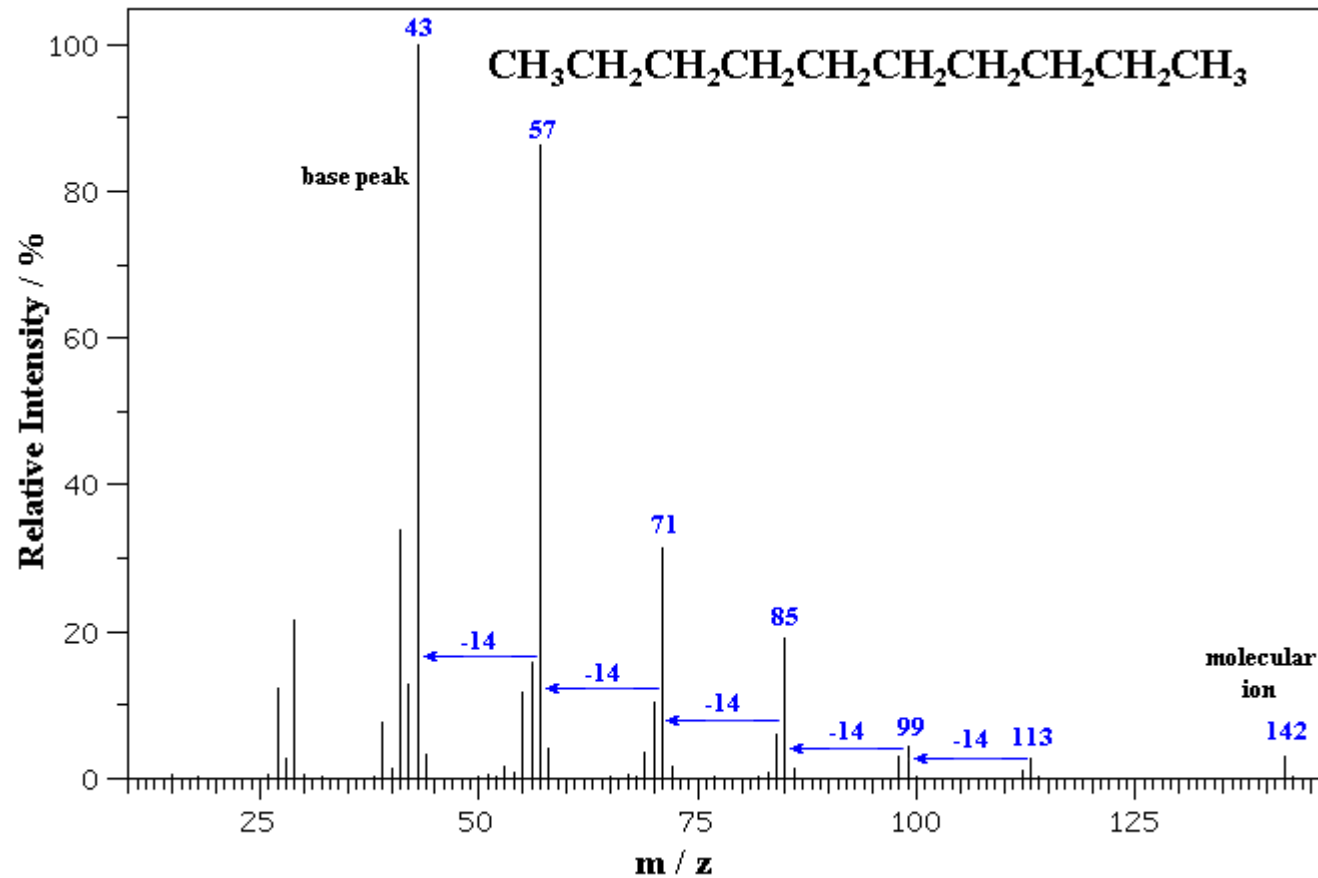


- براي آلکانهاي زنجيري خطي يا نرمال ، قله يون مولکولي را مي توان مشاهده کرد . هر قدر اسکلت کربن شاخه اي تر شود ، قله يون مولکولي نيز کاهش مي يابد .

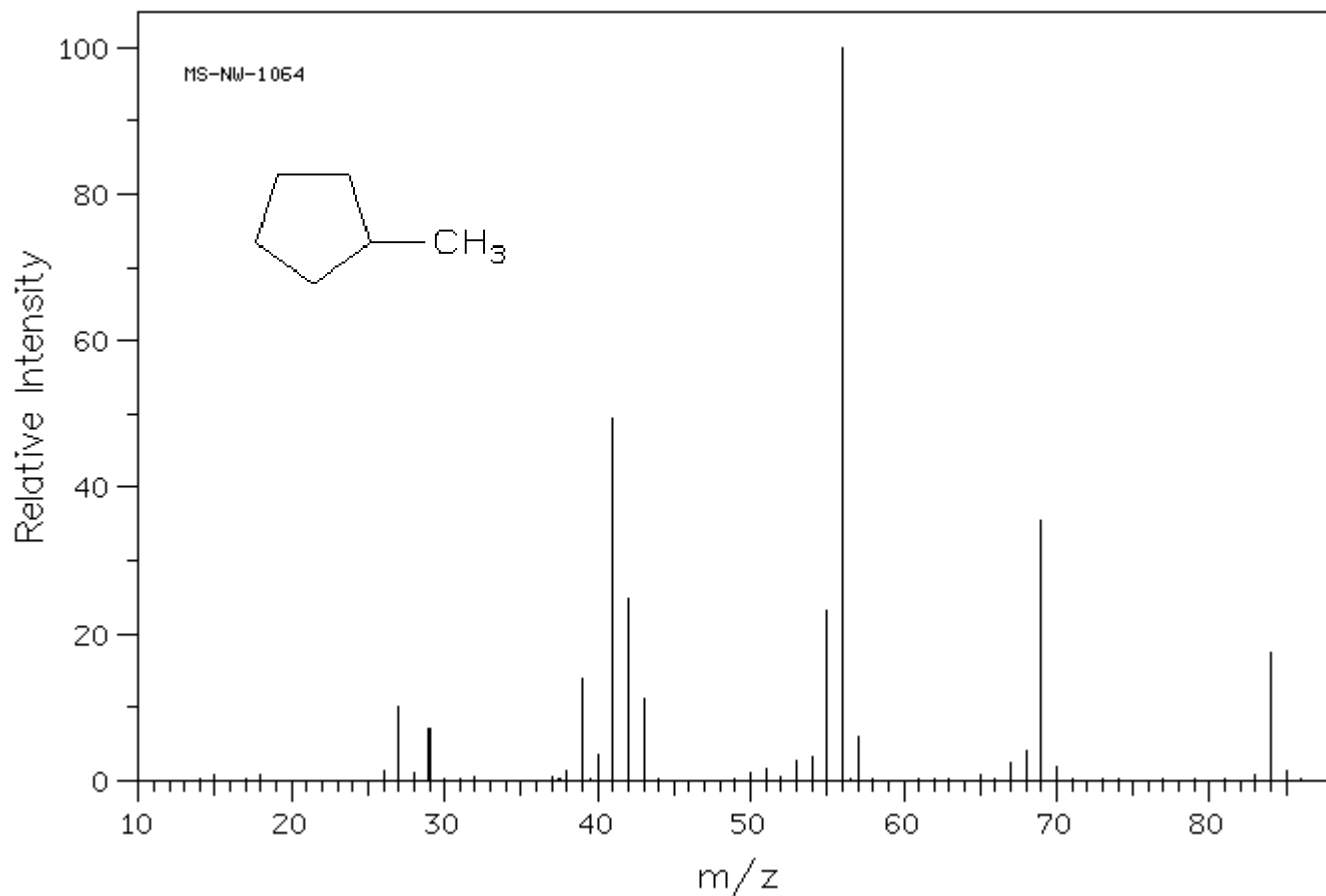
مثال: دکان و سيکلوپنتان



دکان



متیل سیکلو پنتان



آلکنها

- طیف جرمی بسیاری از آلکنها ، قله یون مولکولی واضحی را نشان می دهد .
ظاهراً بمباران الکترونی ، یکی از الکترونهای پیوند π را ربوده و اسکلت ساختمانی کربن را بدون اختلال چندانی باقی می گذارد .
هنگامی که آلکنها تحت H_{2n} فرآیند جزء به جزء شدن قرار گیرند، قطعات یونی حاصل دارای فرمولهای H_{2n-1} خواهند شد .

تعیین موقعیت پیوندهای ودو گانه در آلکنها بسیار دشوار است زیرا، پیوند دو

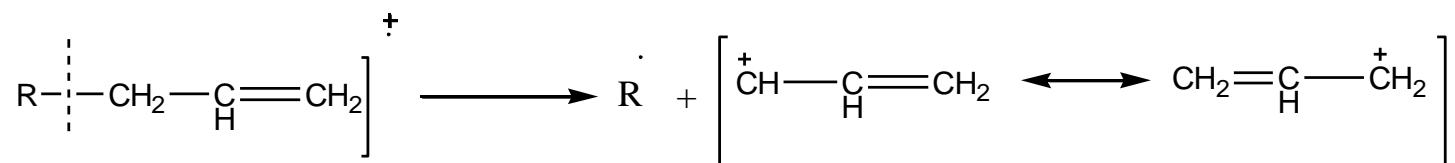
گانه در براحتی مهاجرت می کند

www.ShimiPedia.ir

به علاوه ایزومرهای سیس و ترانس طیفهای جرمی کاملاً

یکسانی دارند

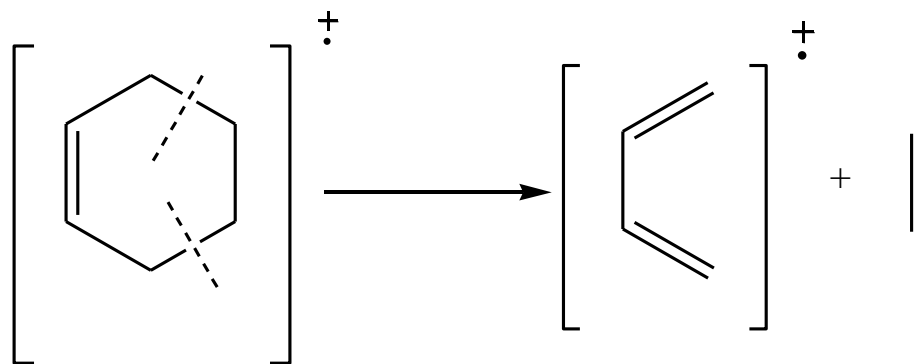
یک قطعه مهم در طیف جرمی آلکنها در $m/e=41$ ایجاد می شود . این قطعه ، یون کربونیوم آلیل است . تشکیل آن به دلیل شکسته شدن از نوع زیر خواهد بود :



- طیف جرمی سیکلو آلکنها قله یون مولکولی کاملاً مشخصی را نشان می دهد . مهاجرت پیوندها در بسیاری از سیکلو آلکنها طیفهای جرمی مشابهی را می دهند . در نتیجه امکان تعیین محل پیوند دو گانه در یک سیکلو آلکن از بین می رود ، بویژه در سیکلو پنتن یا یک سیکلو هگزان .



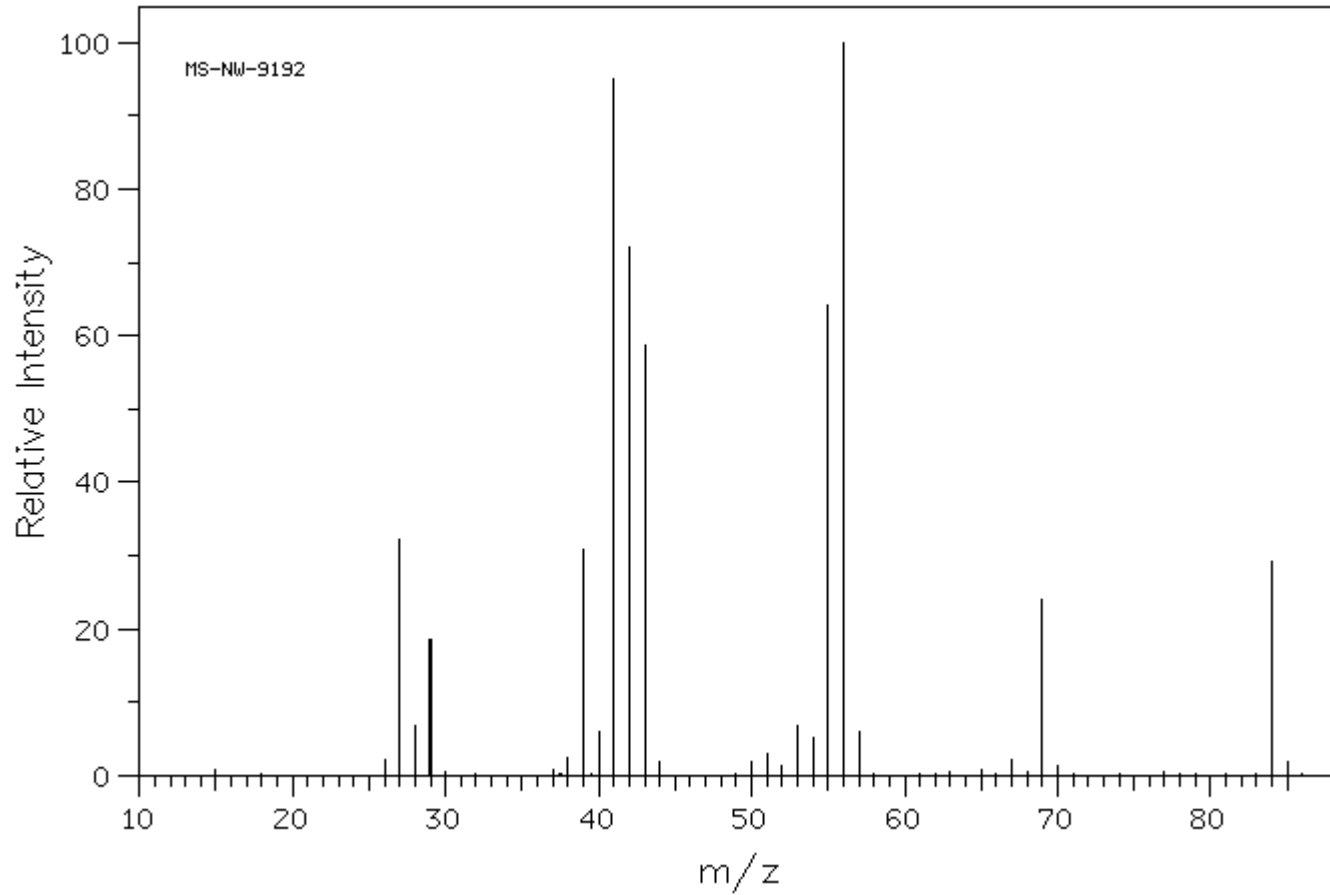
سیکلو هگزنها دارای طرح جزء به جزء شدن مشخصی بوده که بر خلاف واکنش دیلز-آلدر عمل می کنند . این شکسته شدن را می توان به صورت زیر تشریح کرد :



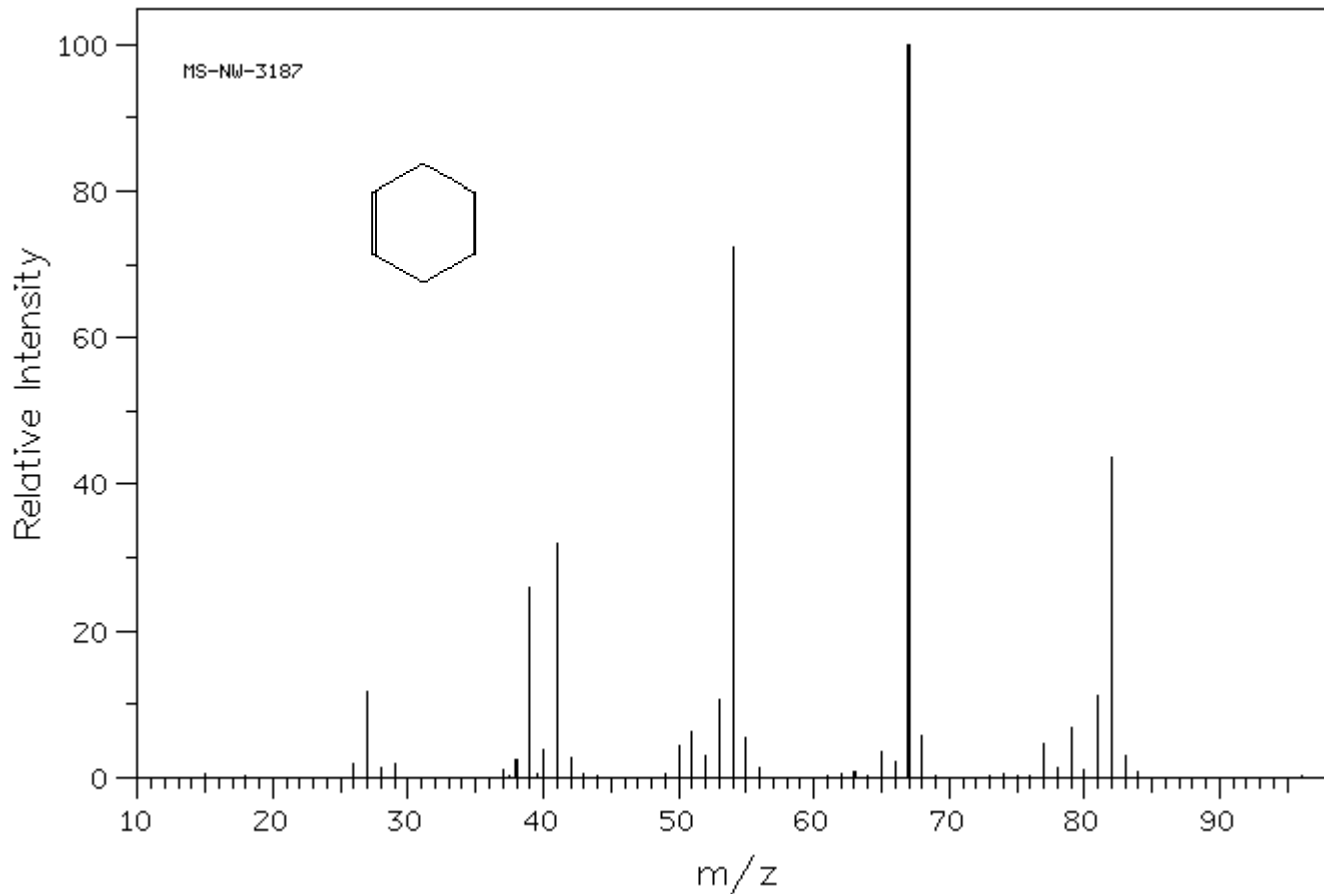
• **مثالها** 1-هگزن ، سیکلو هگزن ، سیس 2- پنتن



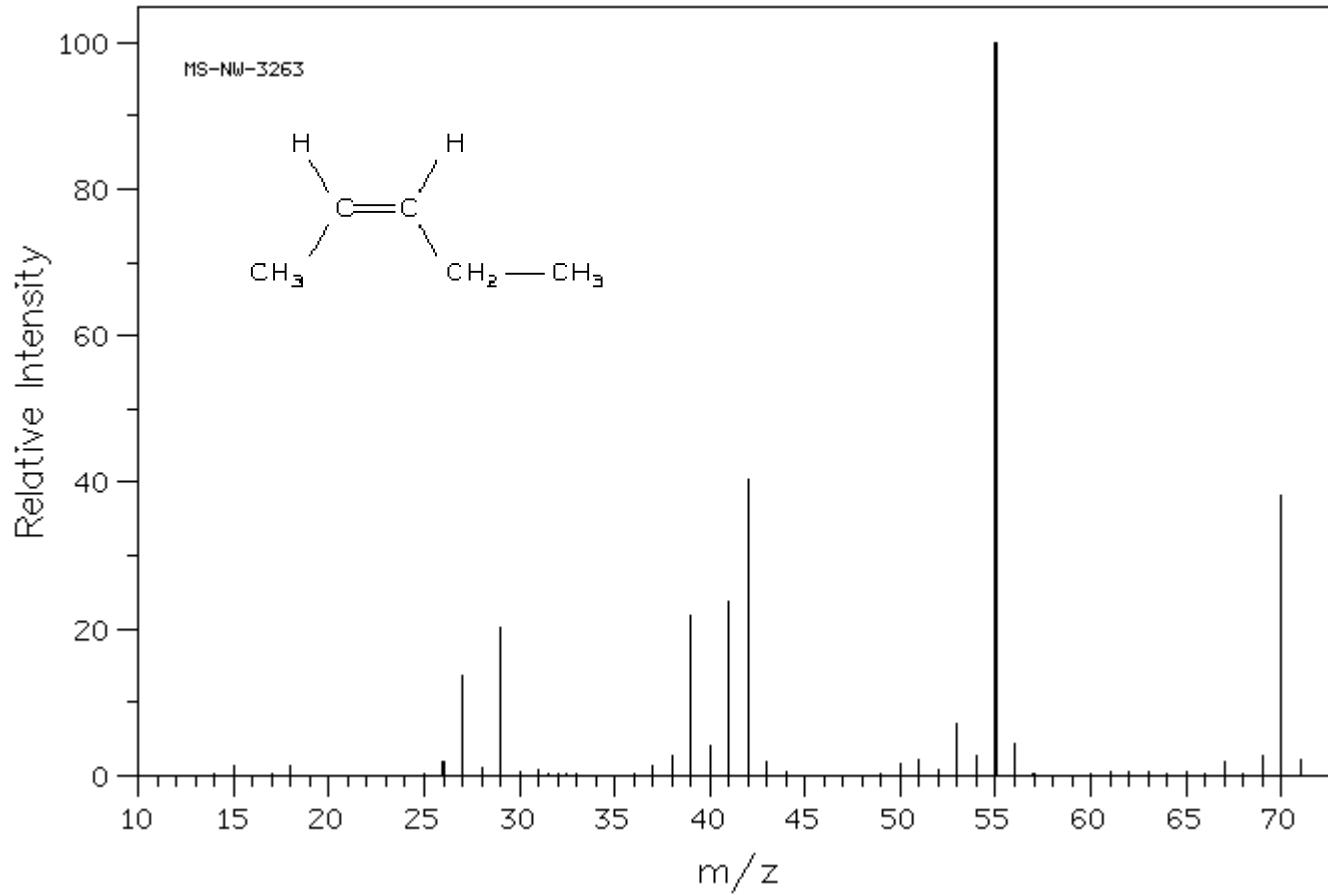
1-هگزن



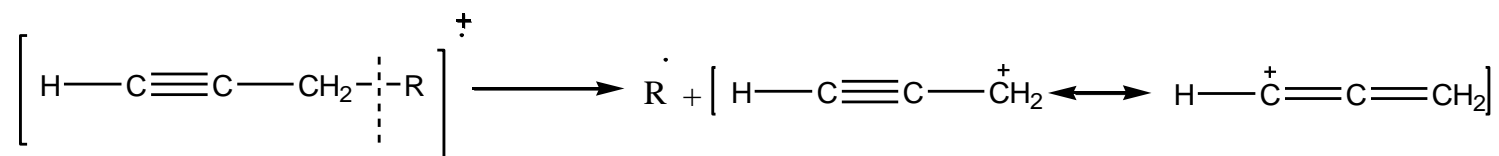
سیکلو هگزن



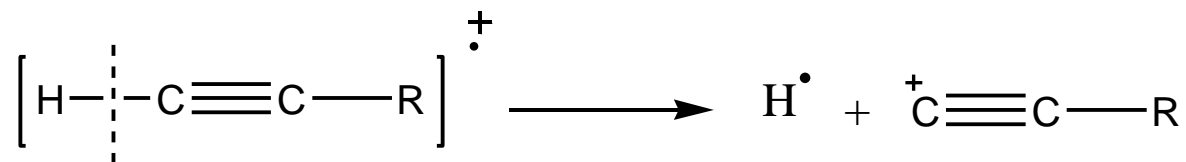
سیس 2 - پنتن

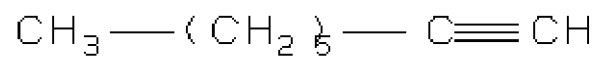


- قتل یون مولکولی نسبتاً قوی بوده و طرح های جزء به جزء شدن آنها شبیه آلکنها است . طرح جزء به جزء شدن از نوع زیر مهم بوده که در آن یون پروپارژیل ($m/e=39$) ایجاد می گردد .

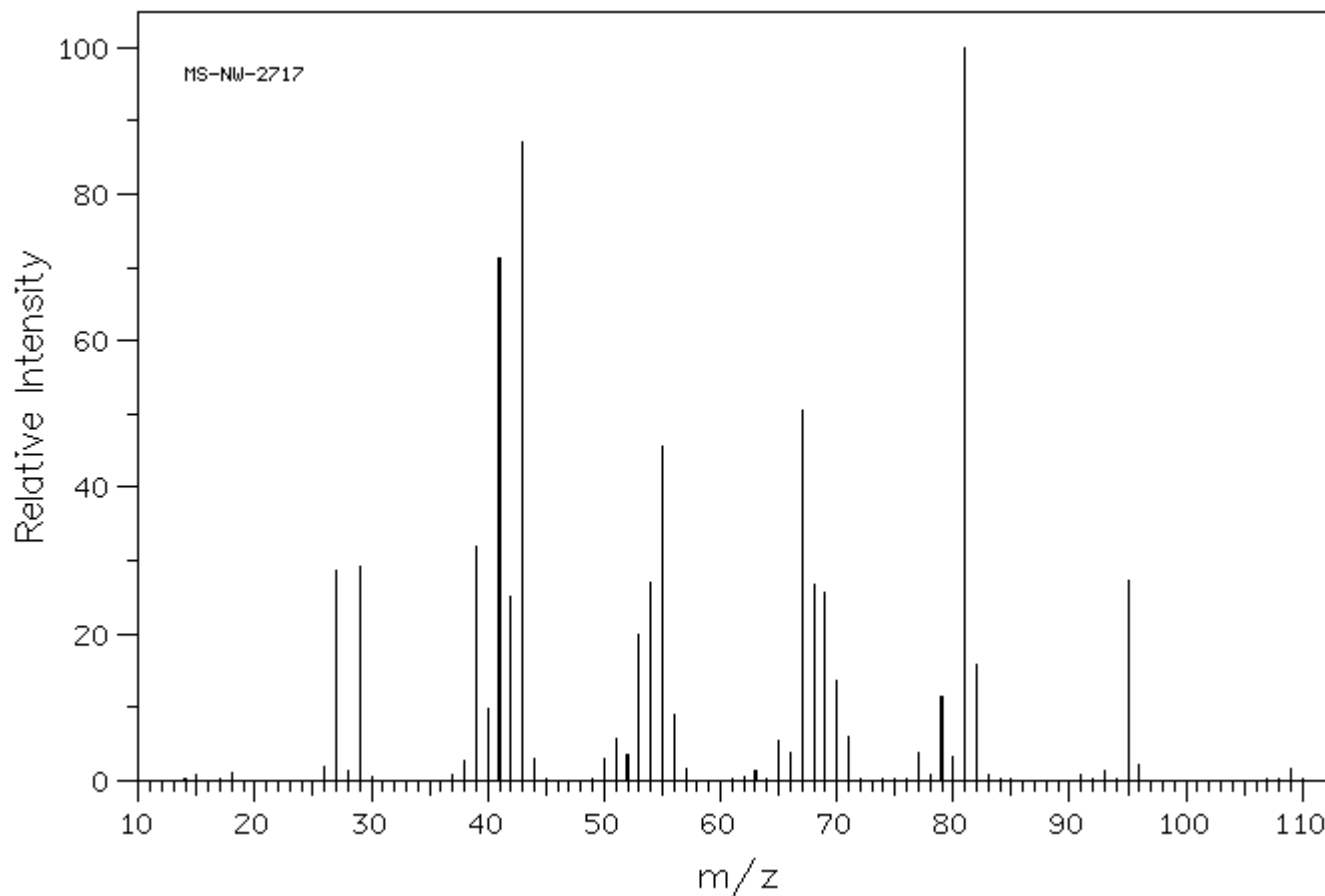


- طرح جزء به جزء شدن مهم دیگر برای آلکینهای انتهایی ، از دست رفتن هیدروژن انتهایی است که قله ای قوی را در M-1 حاصل می کند .

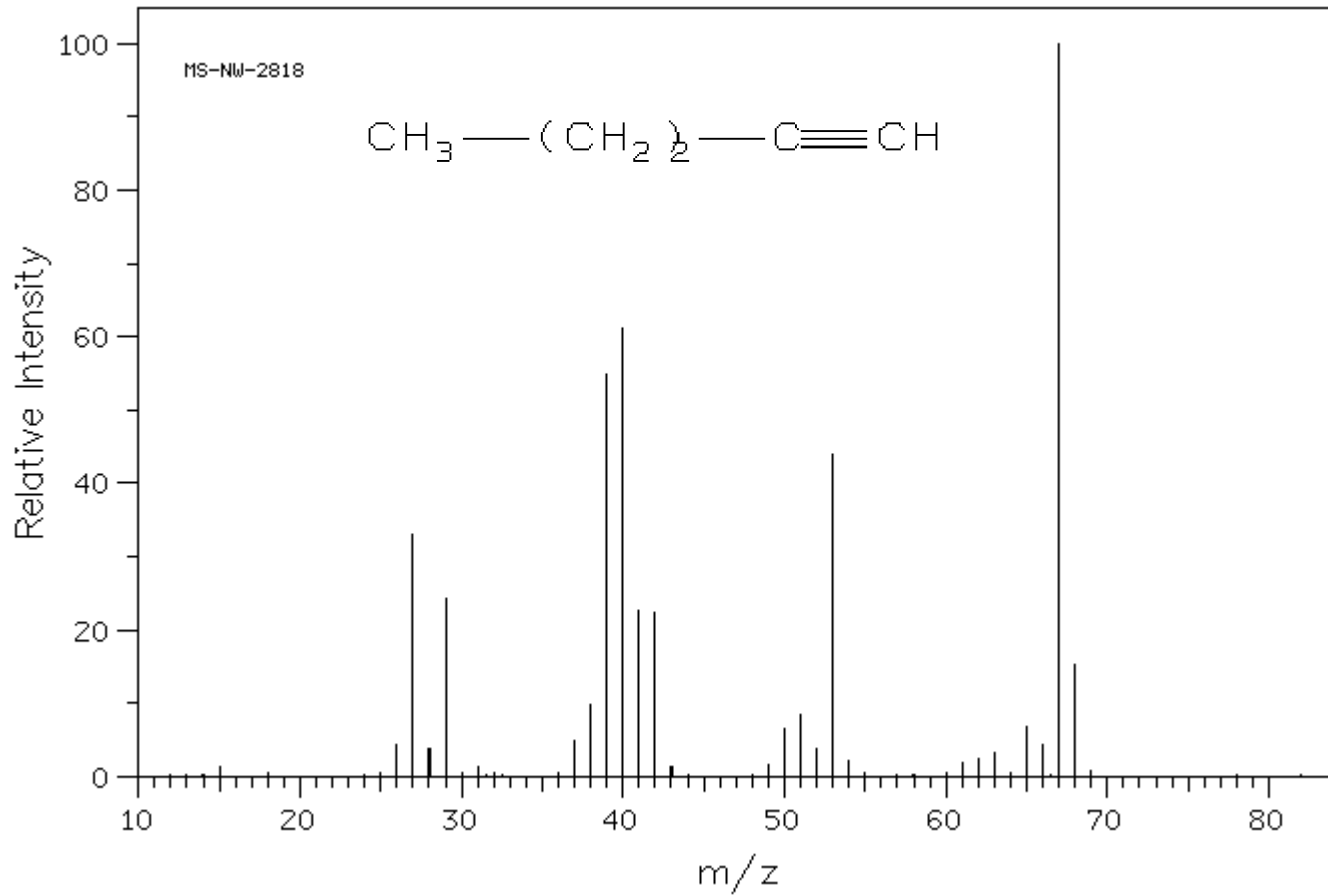




1-اكتين



1- پنتین



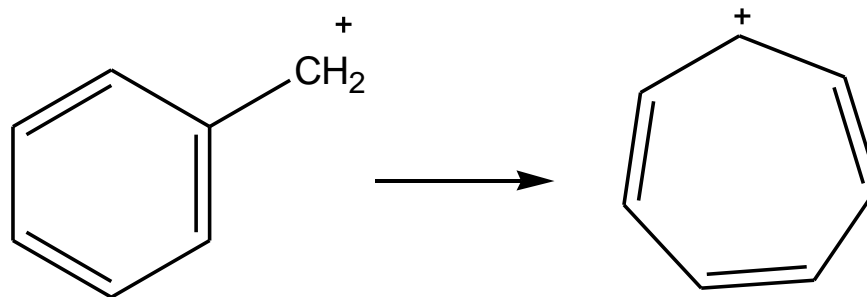
هیدروکربنهای آروماتیک

- طیف جرمی تعداد کثیری از هیدروکربنهای آروماتیک ، قله یون مولکولی بسیار قوی را نشان می دهد .
- هنگامی که یک گروه آلکیل به حلقه بنزن متصل باشد ، ترجیحا عمل جزء به جزء شدن در موقعیت بنزیلی رخ داده و تشکیل یک قطعه یونی به فرمول ($m/e=91$) می دهد . در طیف جرمی تولوئن جدائی هیدروژن از

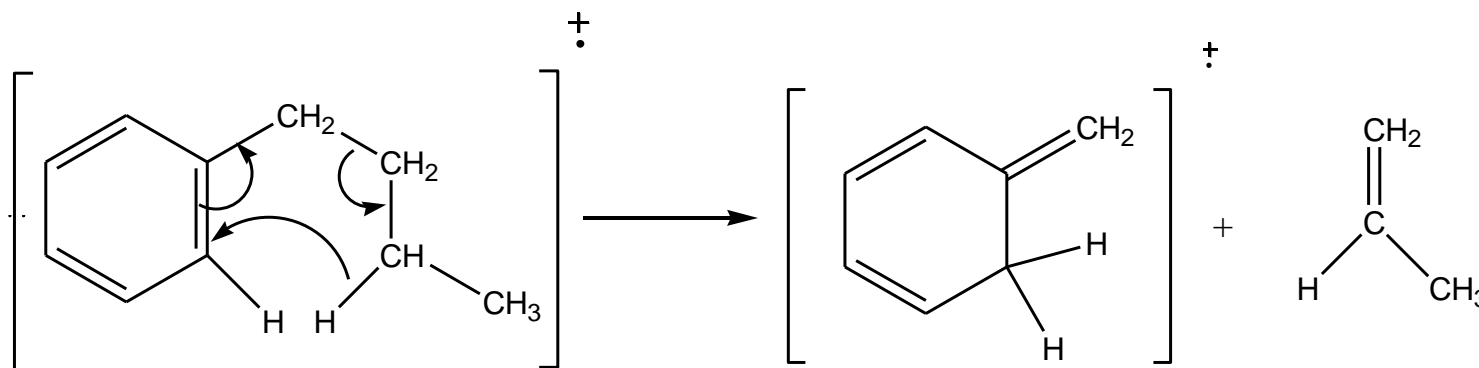
یون مولکولی یک قله قوی در $m/e=91$ را می دهد . در حالی که انتظار

رود این قله قطعه یونی ، نسبت به یون کربونیم بنزیل باشد ، لایل گرد

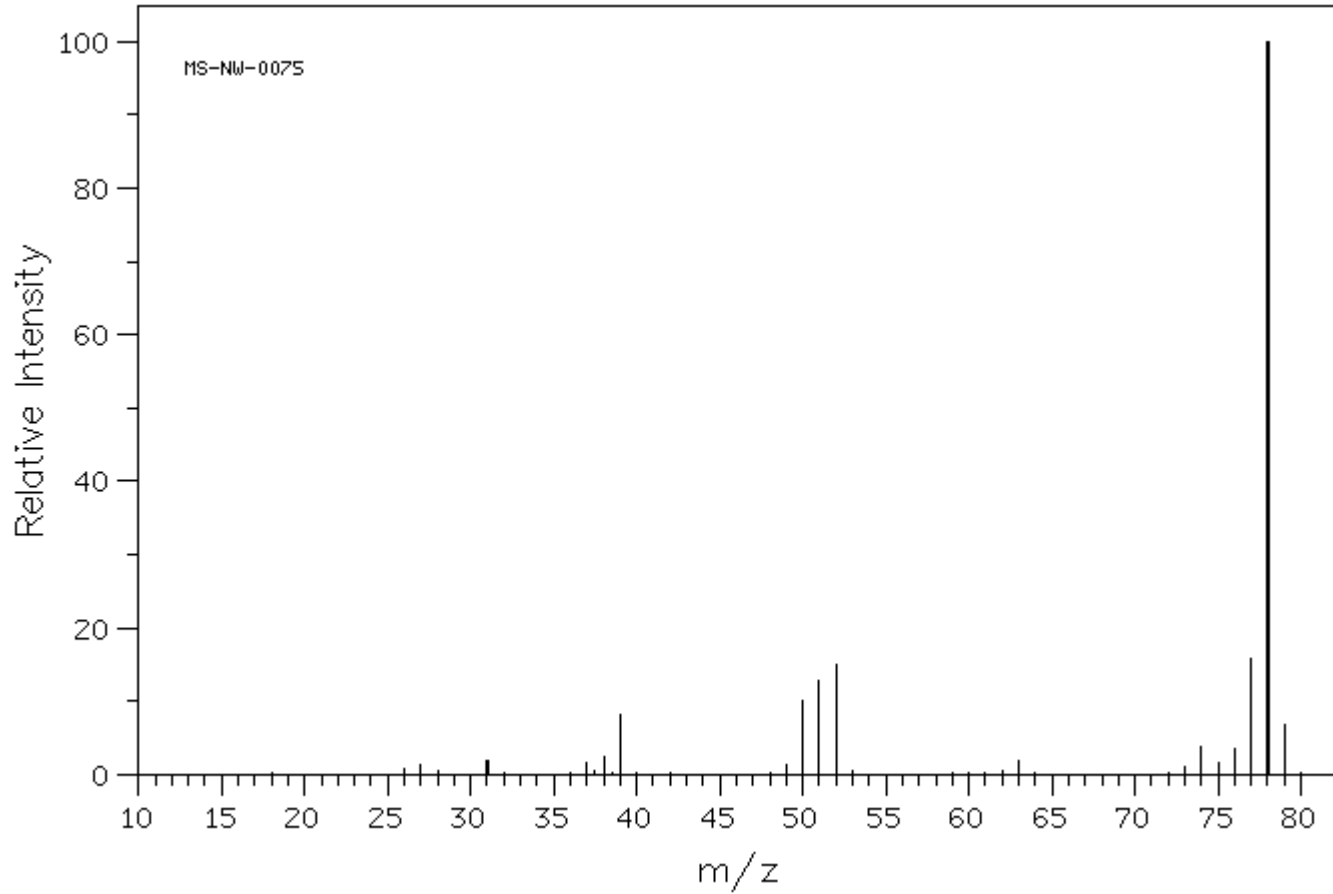
اوری شیده پیشنهاد می کند که در واقع کربونیم بنزیل در یک عمل نه آرائی



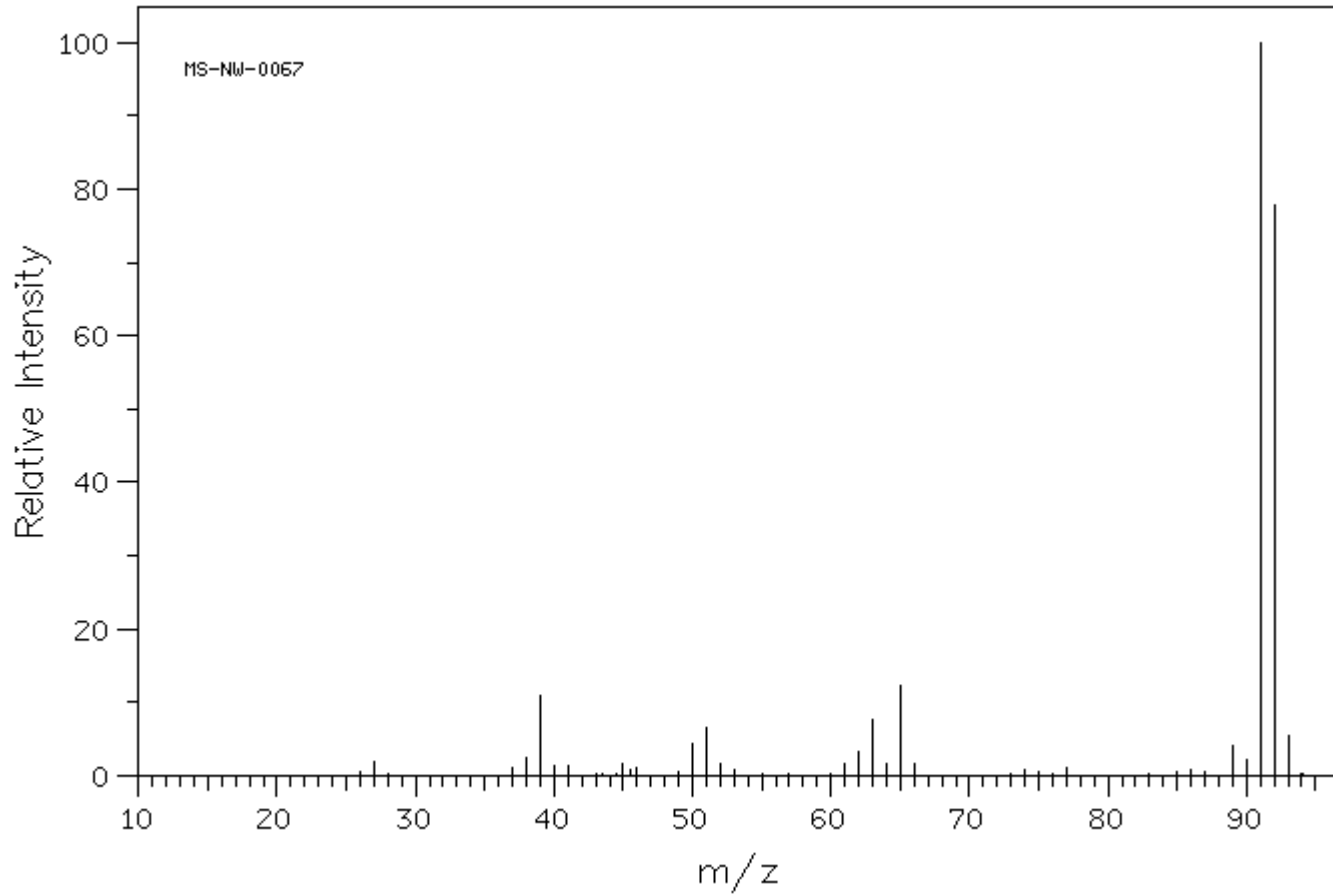
- هنگامی که گروه متصل به حلقه بنزن یک گروه پروپیل یا گروهی بزرگتر باشد ، نوعی نوآرایی رخ می دهد که نوآرایی مک لافرتی خوانده می شود .



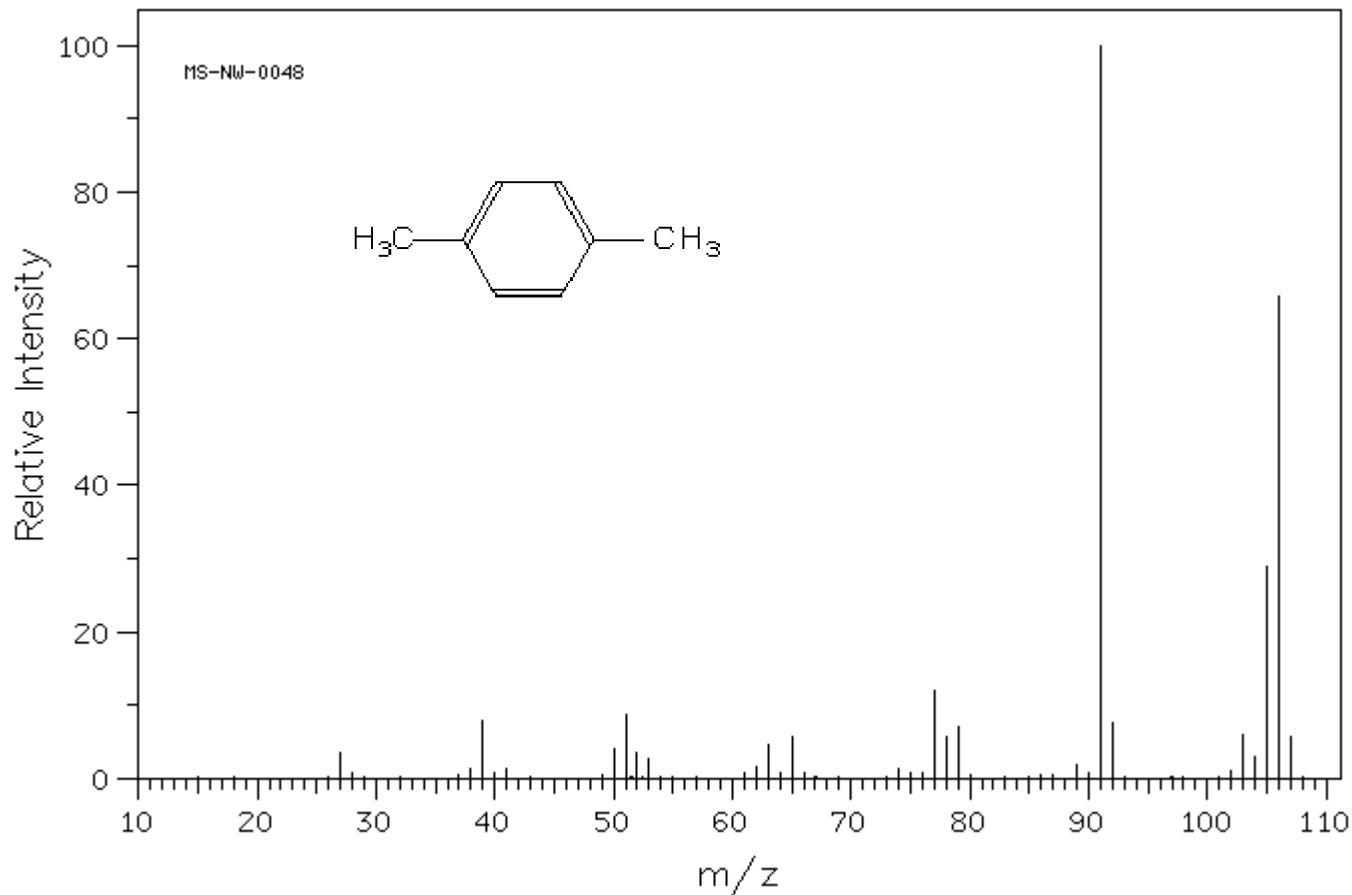
بنزن



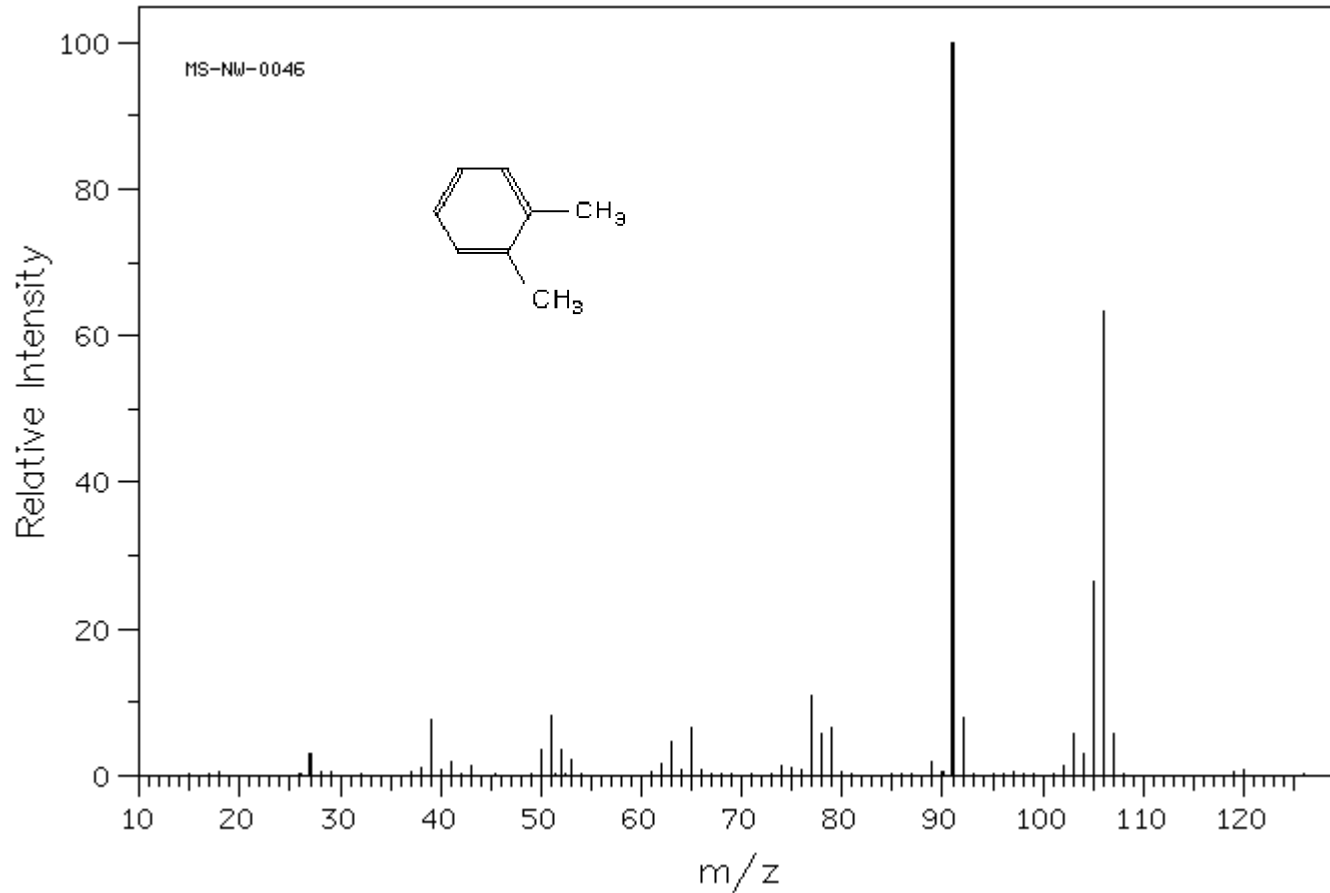
تولوئن



پارا زایلن

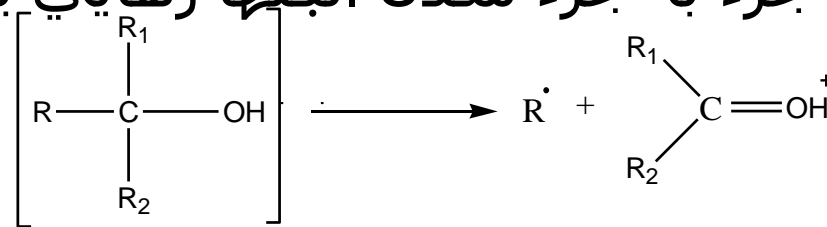


ارتو زایلن



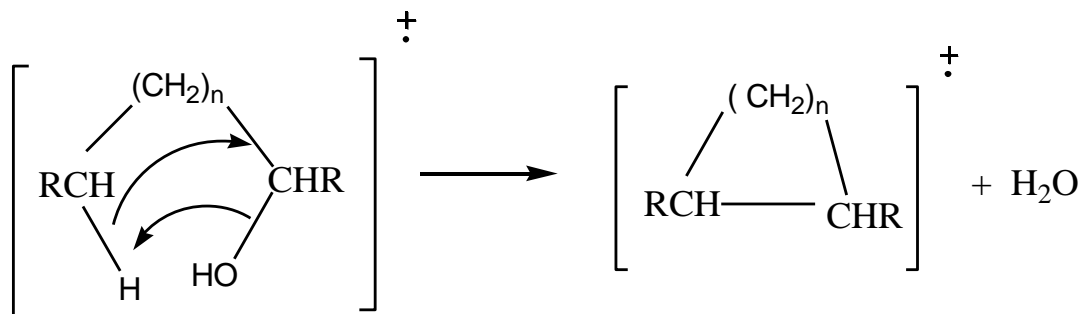
الکلها و فنلها

- معمولا شدت قله یون مولکولی یک الکل نوع اول یا دوم در طیف جرمی نسبتا کم است .
- مهمترین عمل جزء به جزء شدن الکلها رهایی یک گروه آلکیل است :

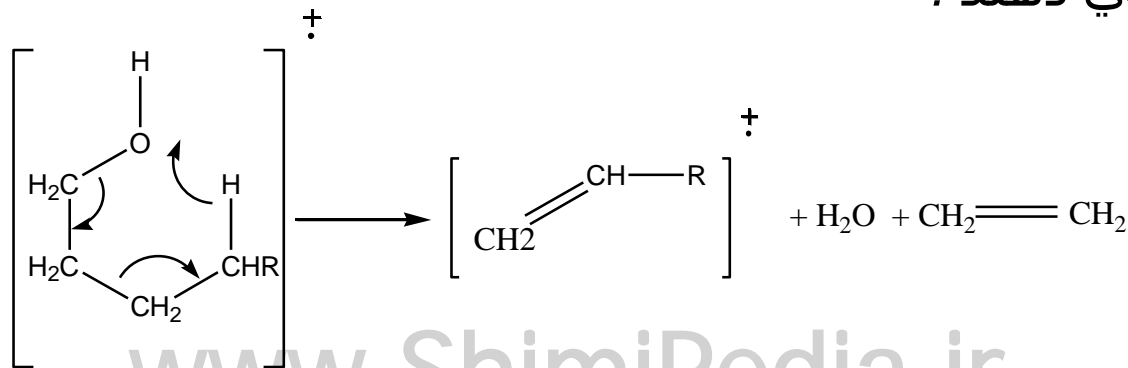


- بزرگترین گروه آلکیل گروهی است که راحت تر از همه گروهها جدا شود .
- این طریقہ جزء به جزء شدن مستلزم آگیری است    اندازہ کہ طول زنجیر الکل بیستر سود ، همان قدر آگیری بیستر می گردد .

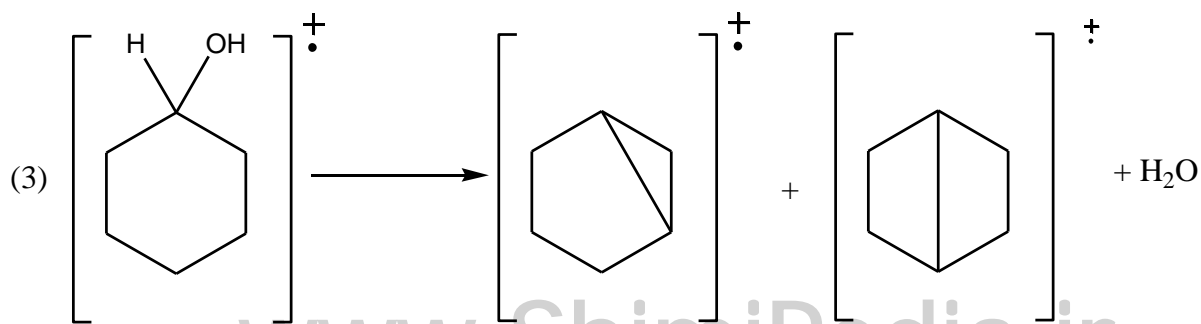
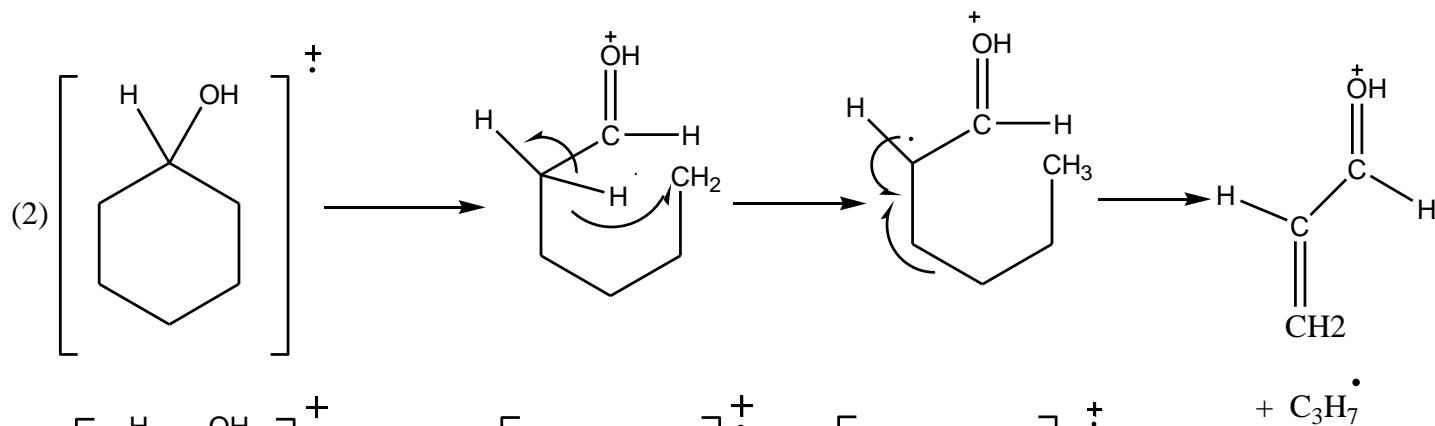
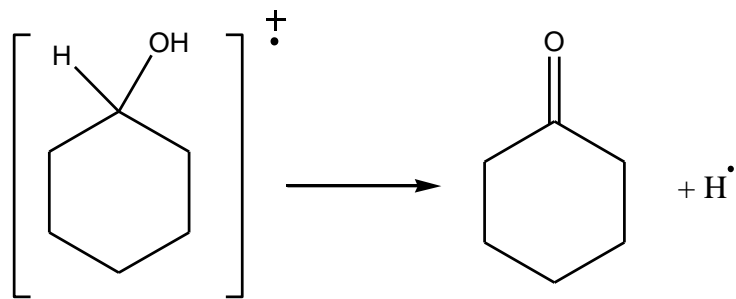
آبگیری ممکن است که از طریق یکی از دو مکانیسم زیر صورت پذیرد . سطوح داغ سیستم ورودی ، آبگیری مولکول الکل را قبل از تماس مولکول با الکترونها تحزیک می کند . در این حالت ، حاصل آبگیری یک واکنش حذفی -1،2 آب است . اما ، امکان دارد یون مولکولی به محض تشکیل نیز آب از دست بدهد . در این حالت ، آبگیری یک واکنش حذفی -1،4 از طریق یک مکانیسم حلقوی خواهد بود :



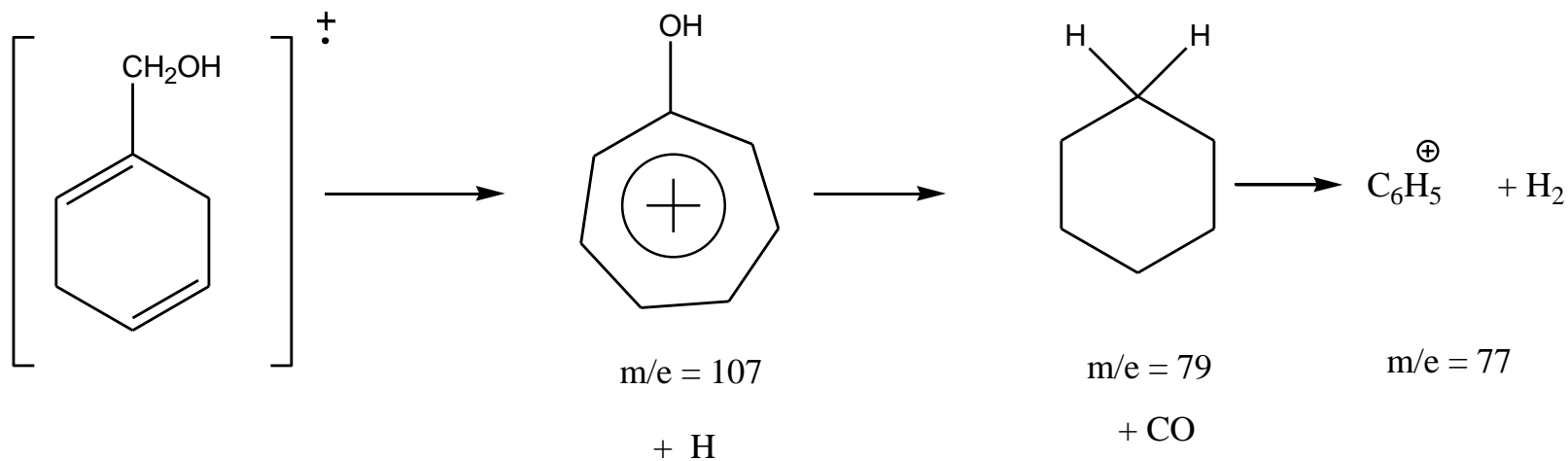
• الکلهایی که شامل چهار اتم کربن یا بیشتر هستند بطور همزمان آب و اتیلن از دست می دهند :



الكلهائي حلقوي به سه طريق زير جزء به جزء مي شوند :



الکلهای بنزیلی ، یک قله یون مولکولی قوی را به نمایش می گذارند . روش اصلی جزء به جزء شدن آنها به صورت زیر است :

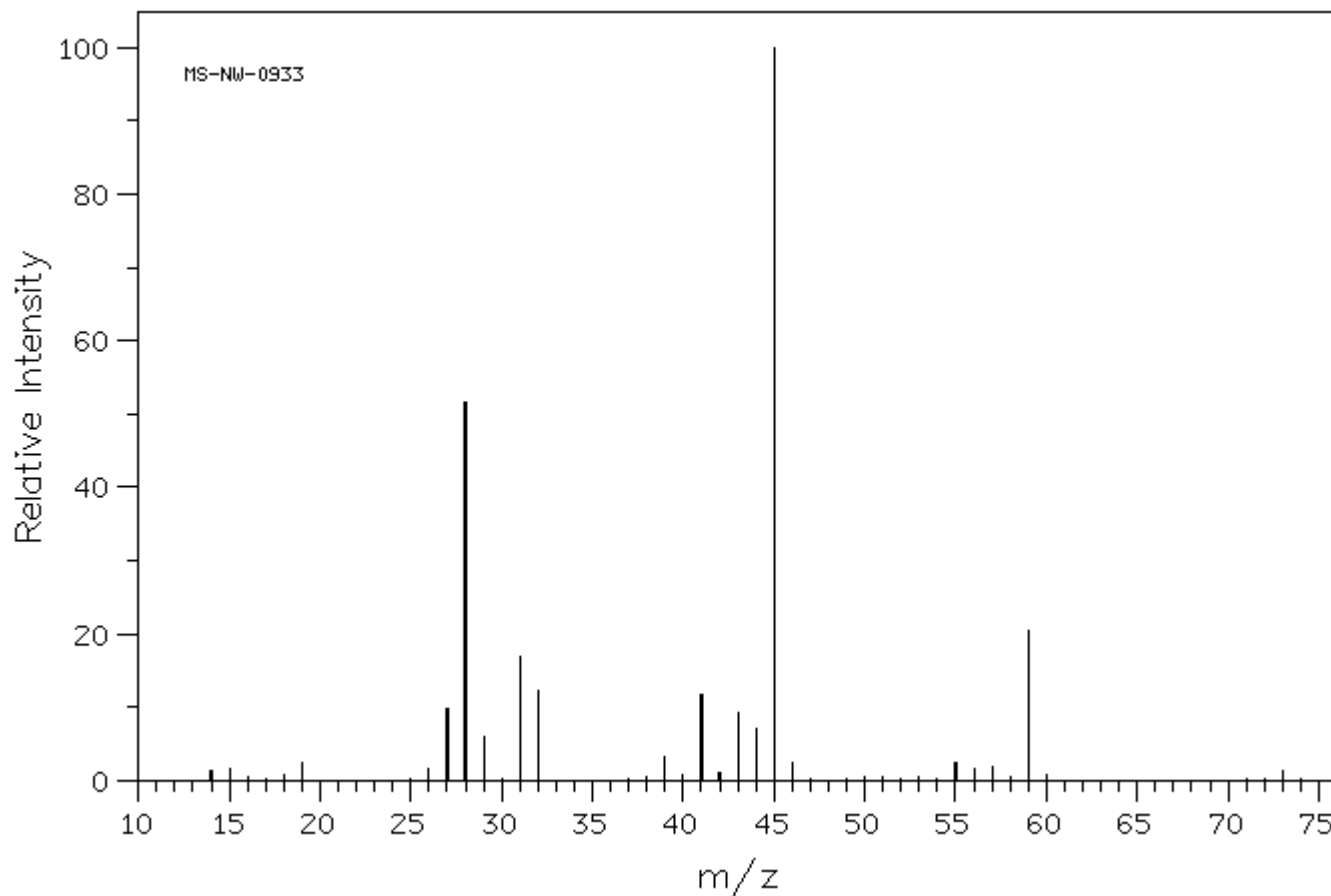


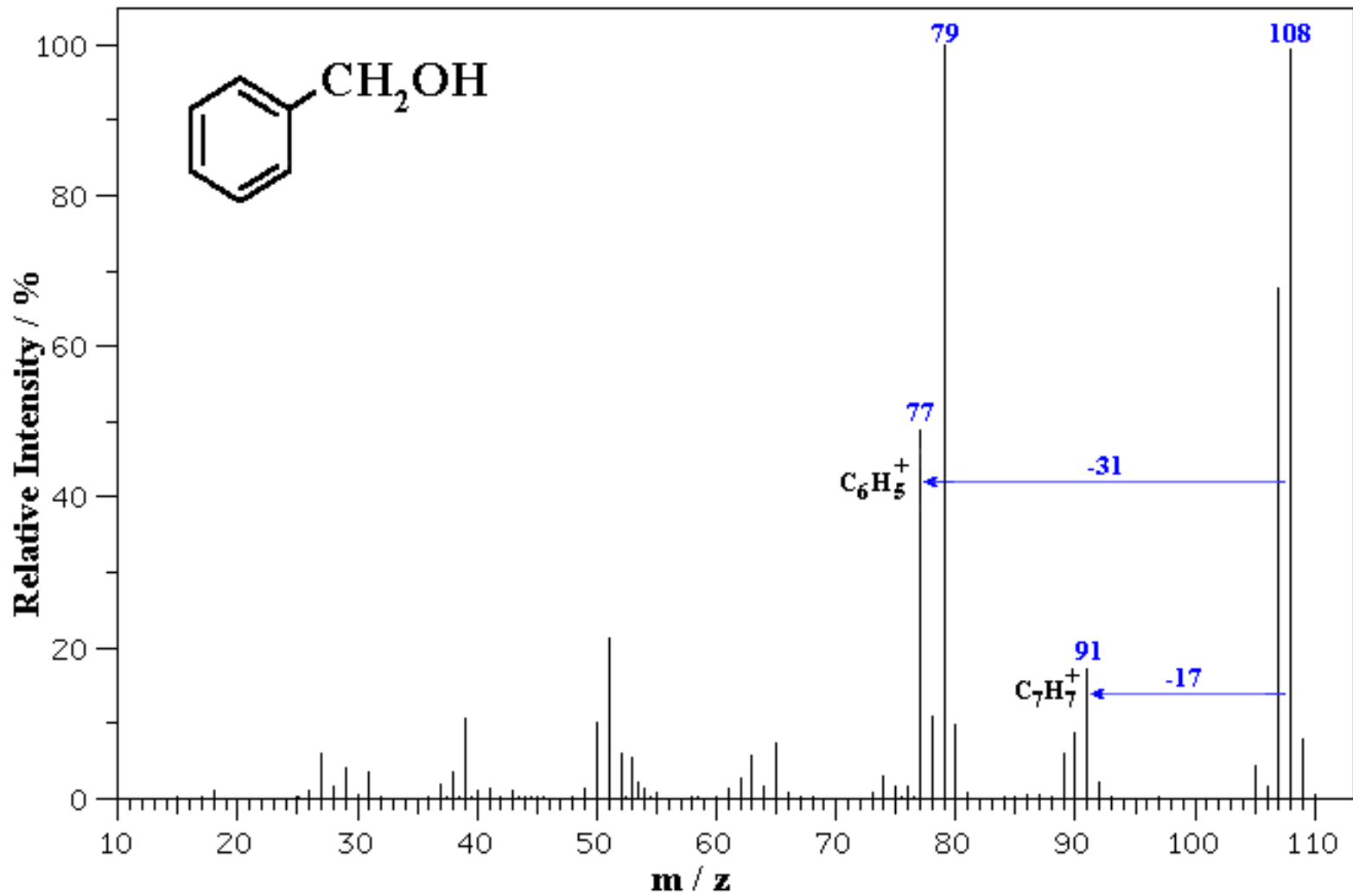
فنلها، منوكسيد كربن از دست داده و قله قوي اي در 28 واحد جرمي پايين تر از مقدار m/e قله يون مولكولي نشان مي دهند .

- اين قله به عنوان قله M-28 معرفي مي گردد كه اين به خاطر ارتباط ميان مقدار m/e آن قله و مقدار m/e يون مولكولي است . فنلها راديكال فرميل ($HCO\cdot$) را از دست داده و قله M-29 قوي اي را مي سازند .

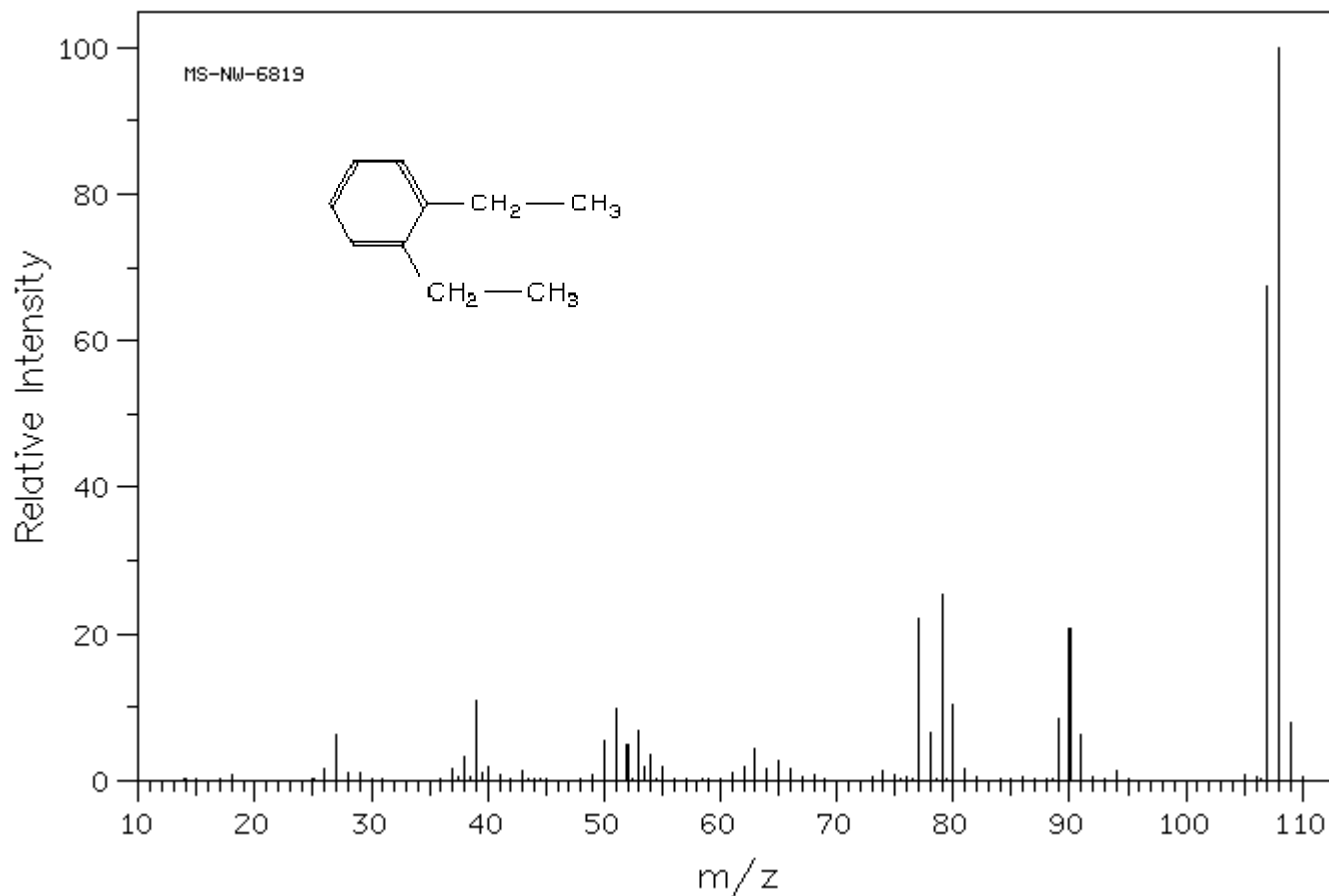


بوتانول - 2



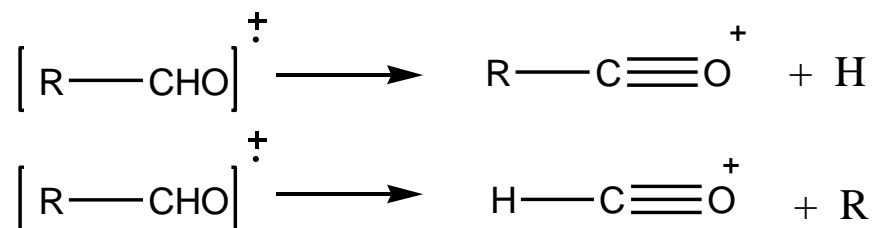


ارتوکروزول



آلدئیدها

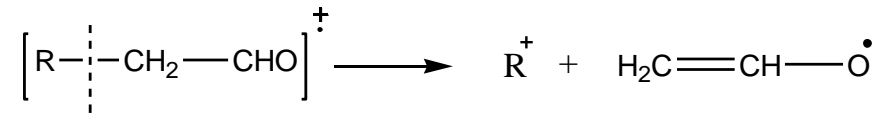
- قله یون مولکولی یک آلدئید آلیفاتیک ، اگرچه گاهی ضعیف است ، ولی عموماً مشاهده می شود .
- نمودار قلی که در اثر جزبه جز شدن آلدئیدها ایجاد می گردند ، حاصل سه فرایند زیر هستند :
 1. شکسته شدن - آلفا :



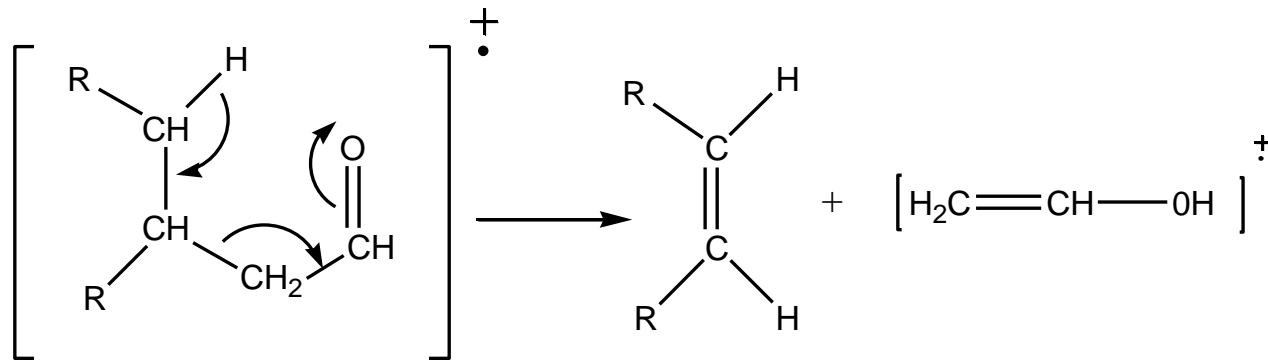
قله مربوط به جدایی اتم هیدروژن ، در آلدئیدها بخوبی نمایان است .



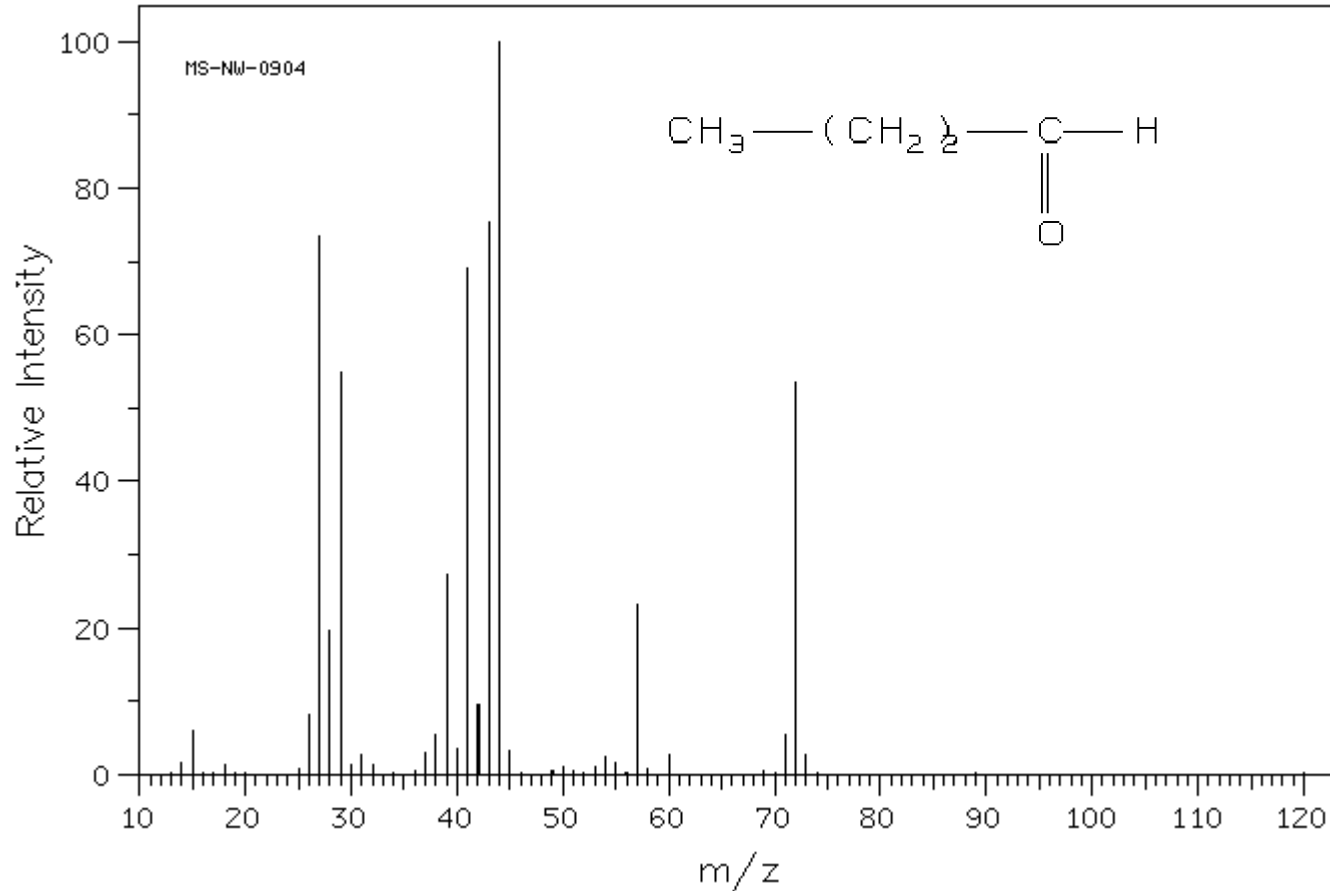
2. شکسته شدن بتا :



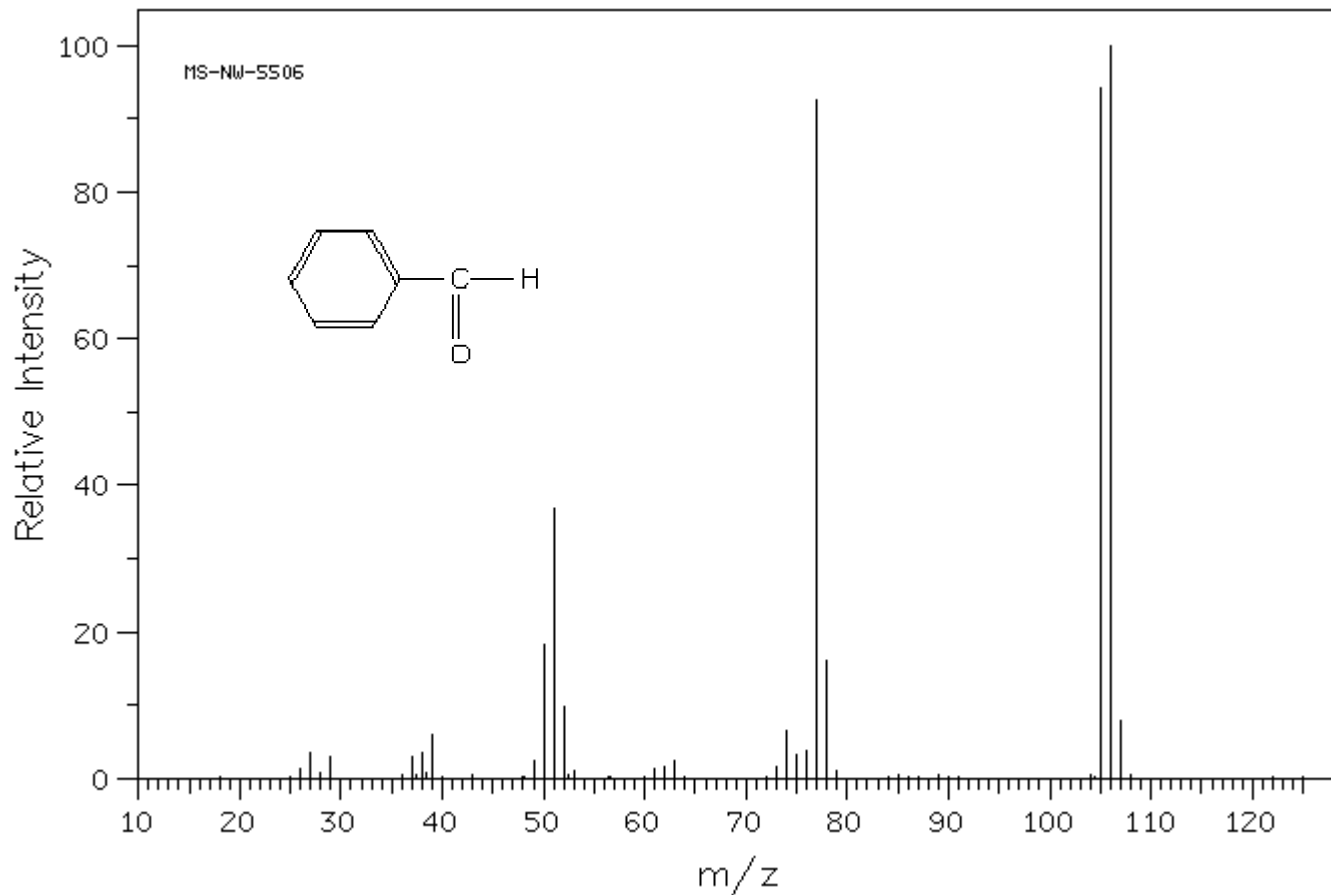
3. نوآرایی مک لافرتی :



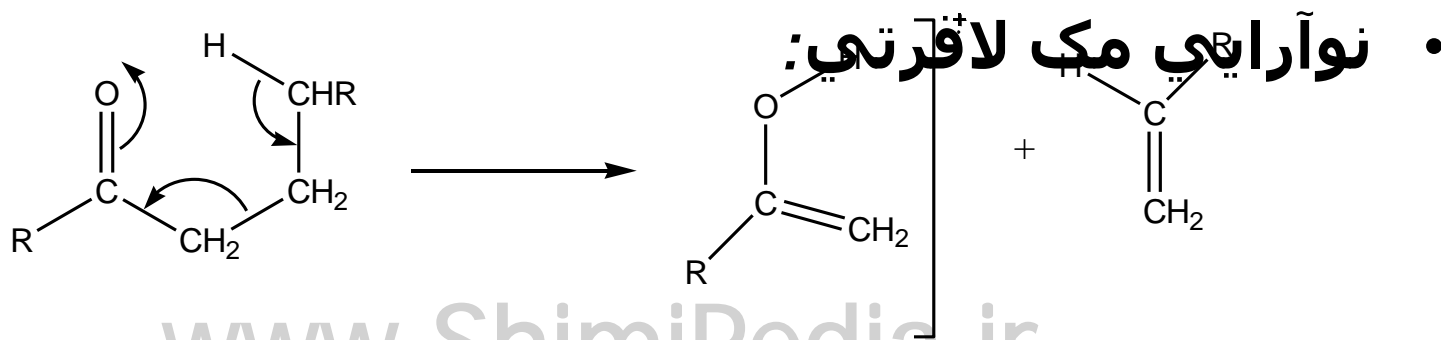
بوتیرالدئید



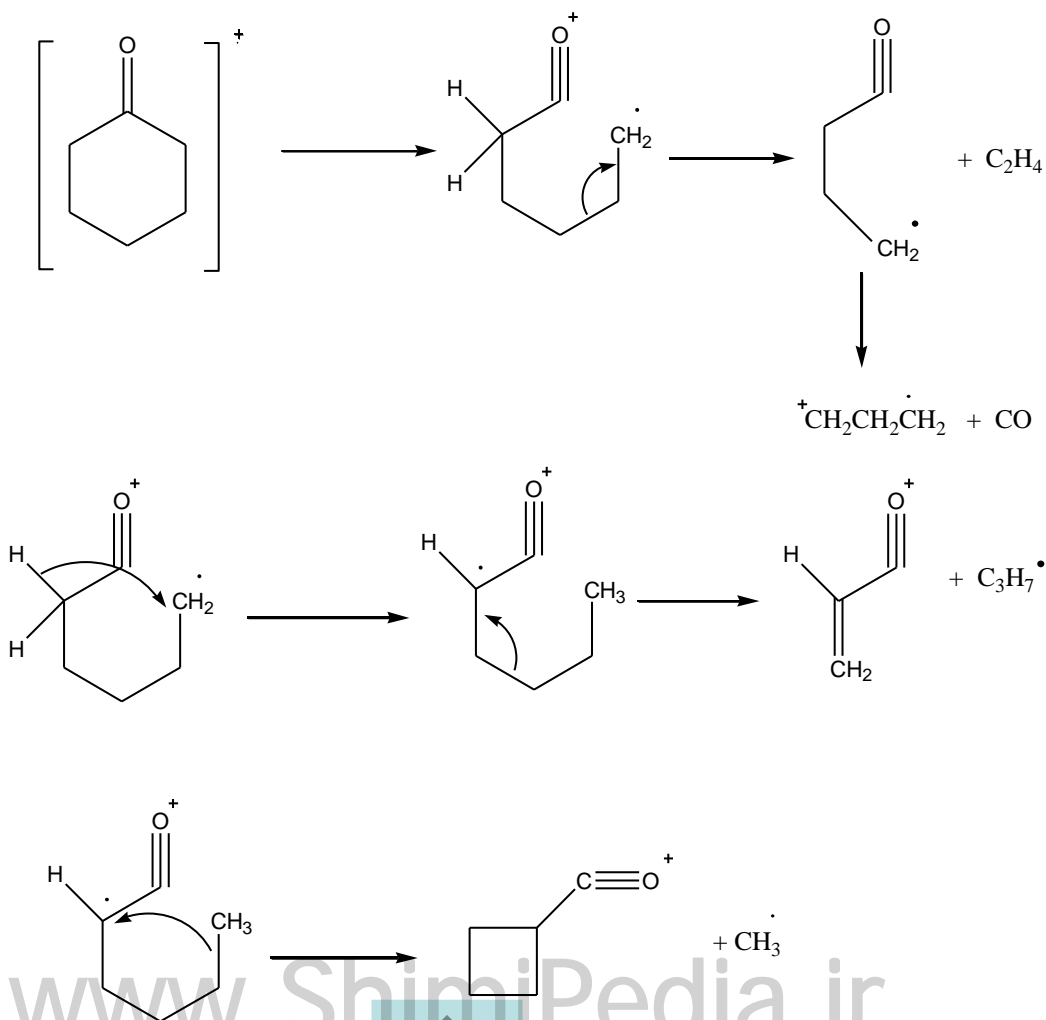
بنزآلدئید



- قله یون مولکولی بسیاری از کتونها بسیار قوی است .
- طرح جزبه جز شدن کتونهای غیر حلقوی بسیار شبیه به الئیدها است .
- **شکسته شدن – آلفا :** که در نتیجه آن گروههای آکیل جدا می گردند. (به احتمال زیاد گروه بزرگتر جدا می شود)



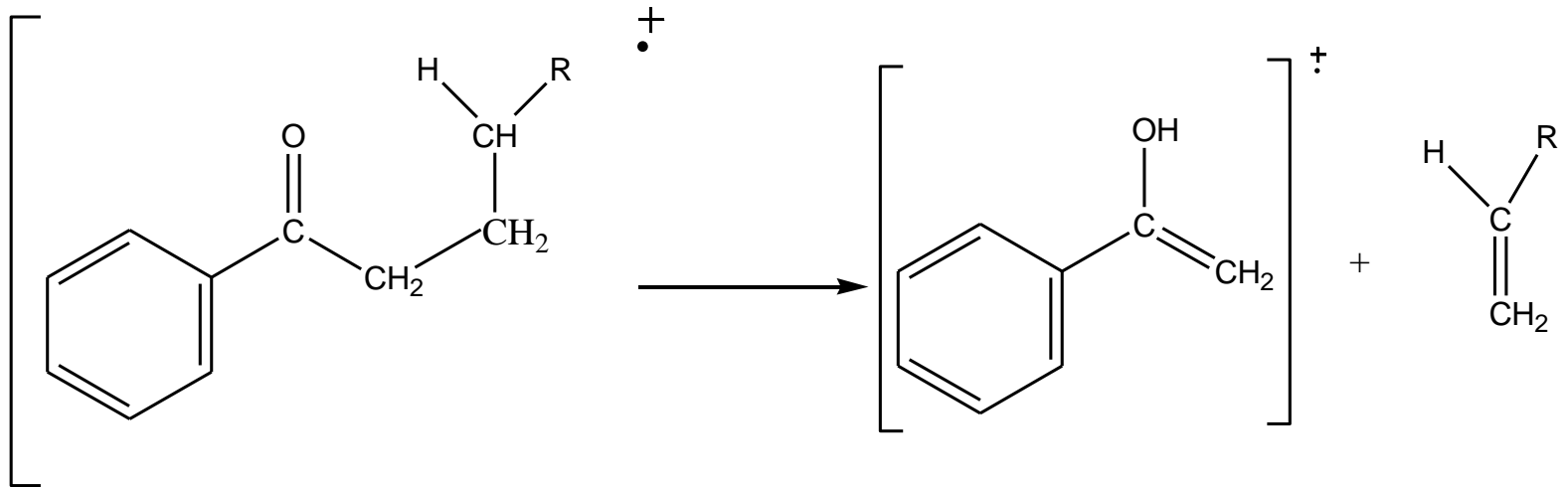
کتونہا حلقوي (مثل سيڪلو ھگزانون) :



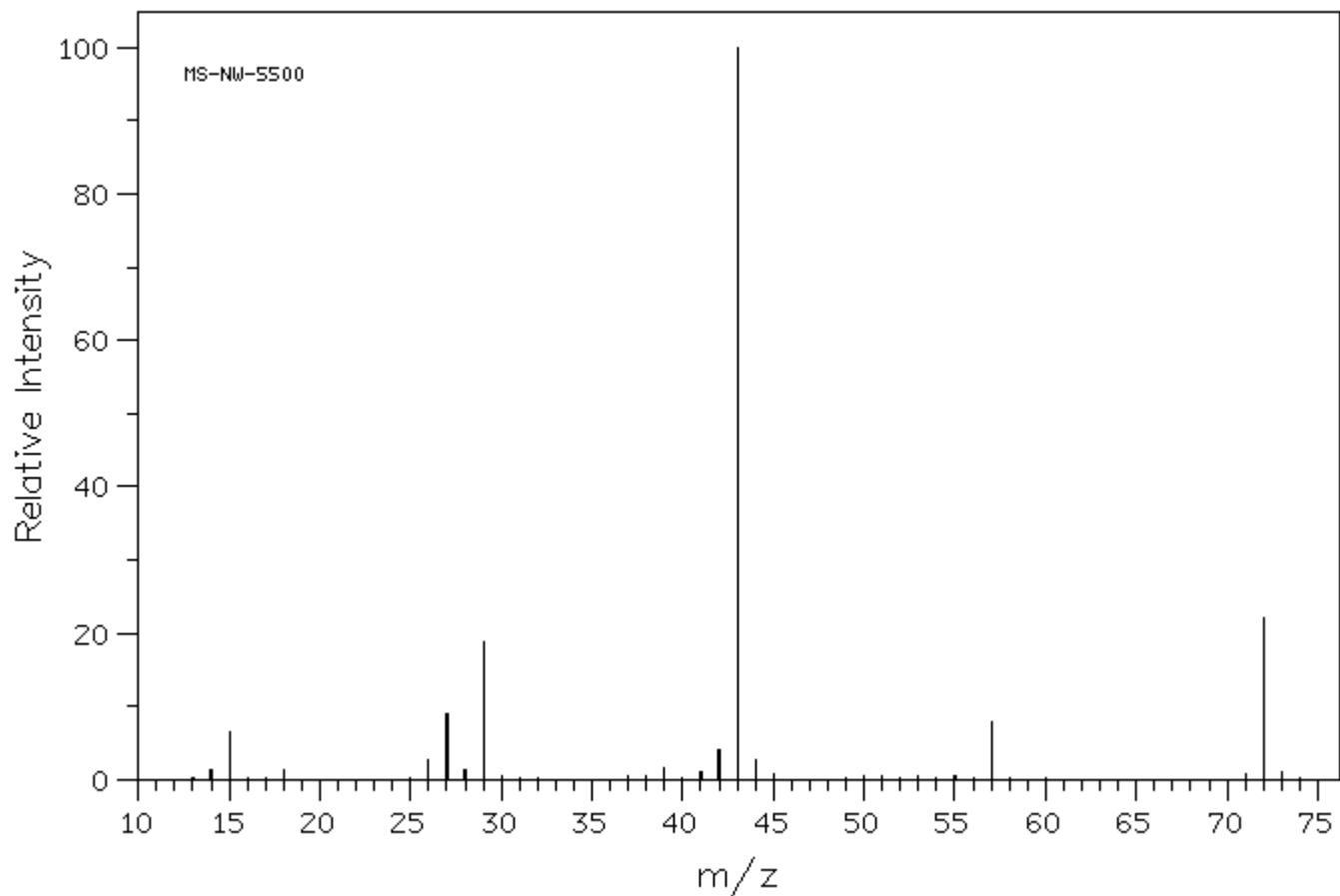
www.ShimiPedia.ir



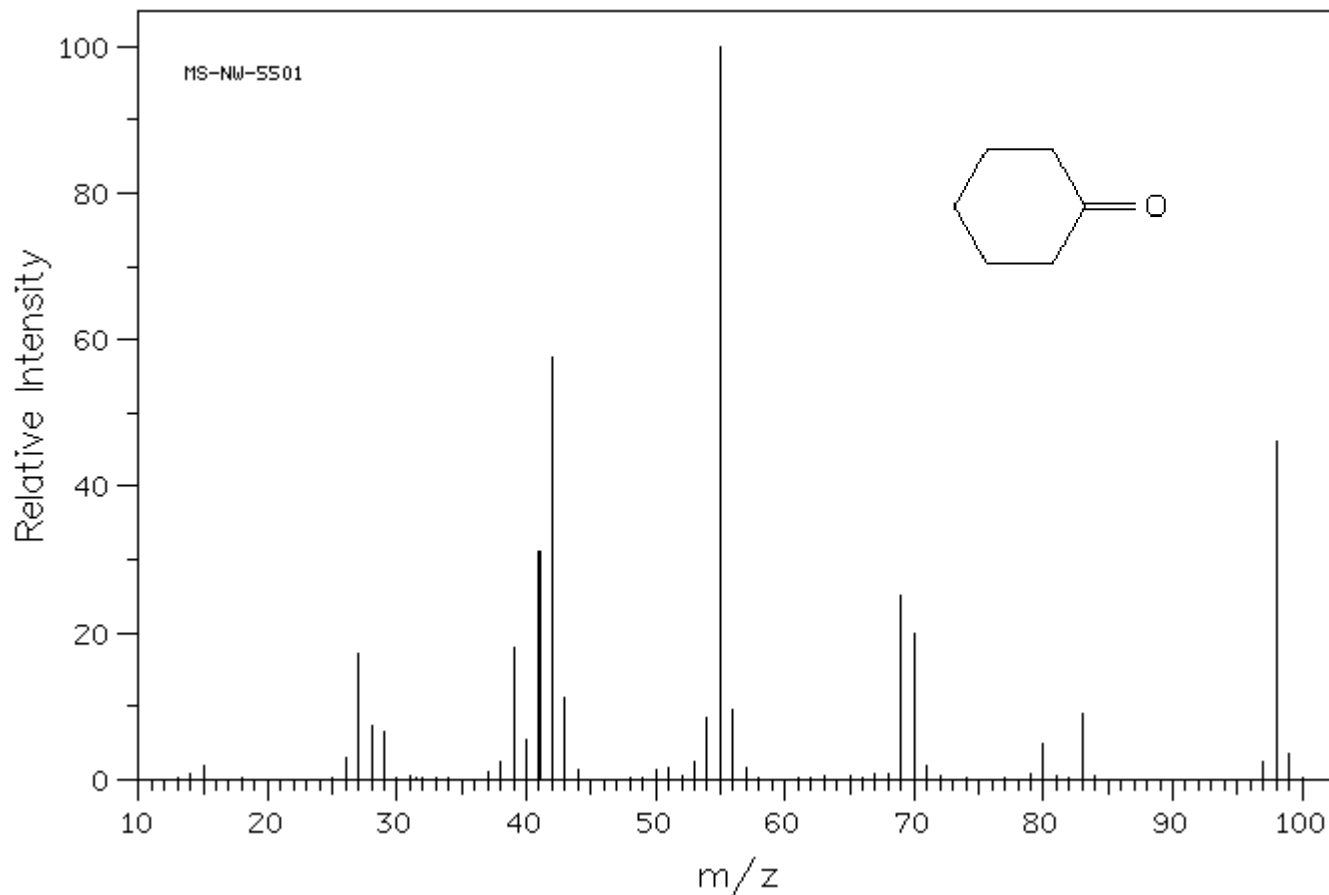
کتونهای آروماتیک :



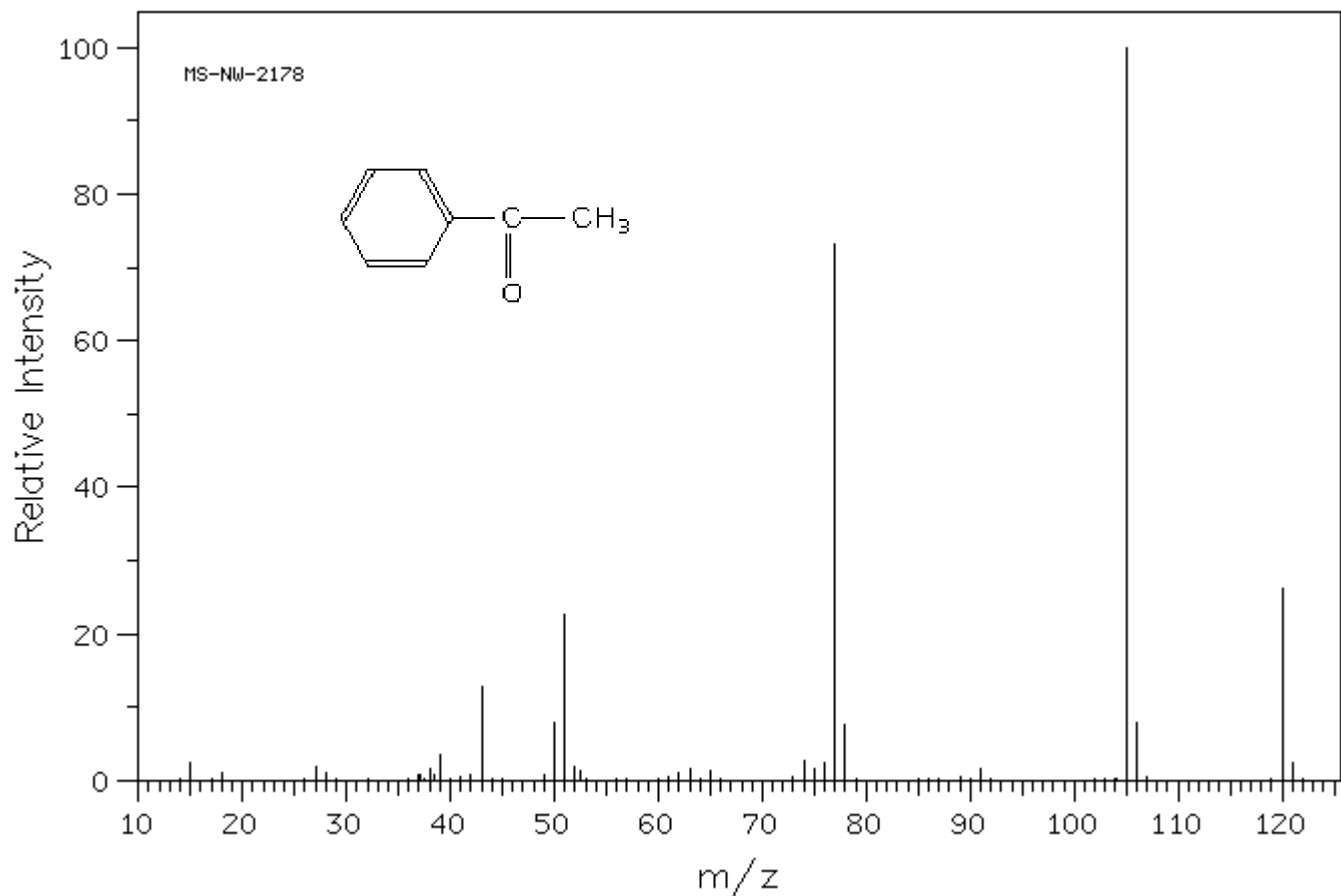
2- بوتانون



سیکلو هگزانون



استوفنون



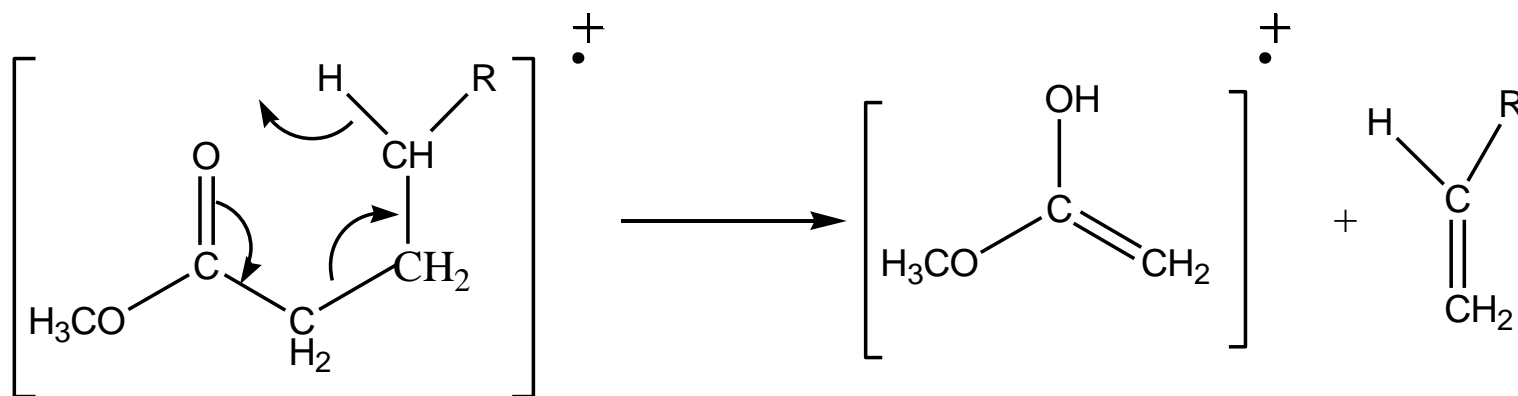
- معمولا قله یون مولکولي ضعيف ولي در عين حال مشهودي را مي دهند .
- قطعات يوني در اثر فرايندهاي شکسته شدن - الفا و بتا حاصل مي شوند .
- مهمترين عملي که در واکنشهاي شکسته شدن - آلفا رخ مي دهد ، رهايي گروه آلکوکسي از یک استر و تشکیل یون آسیليم مربوطه ، است .



بن قله مهم در اثر جدایی آلکیل از بخش آسیله

رکول استر حاصل

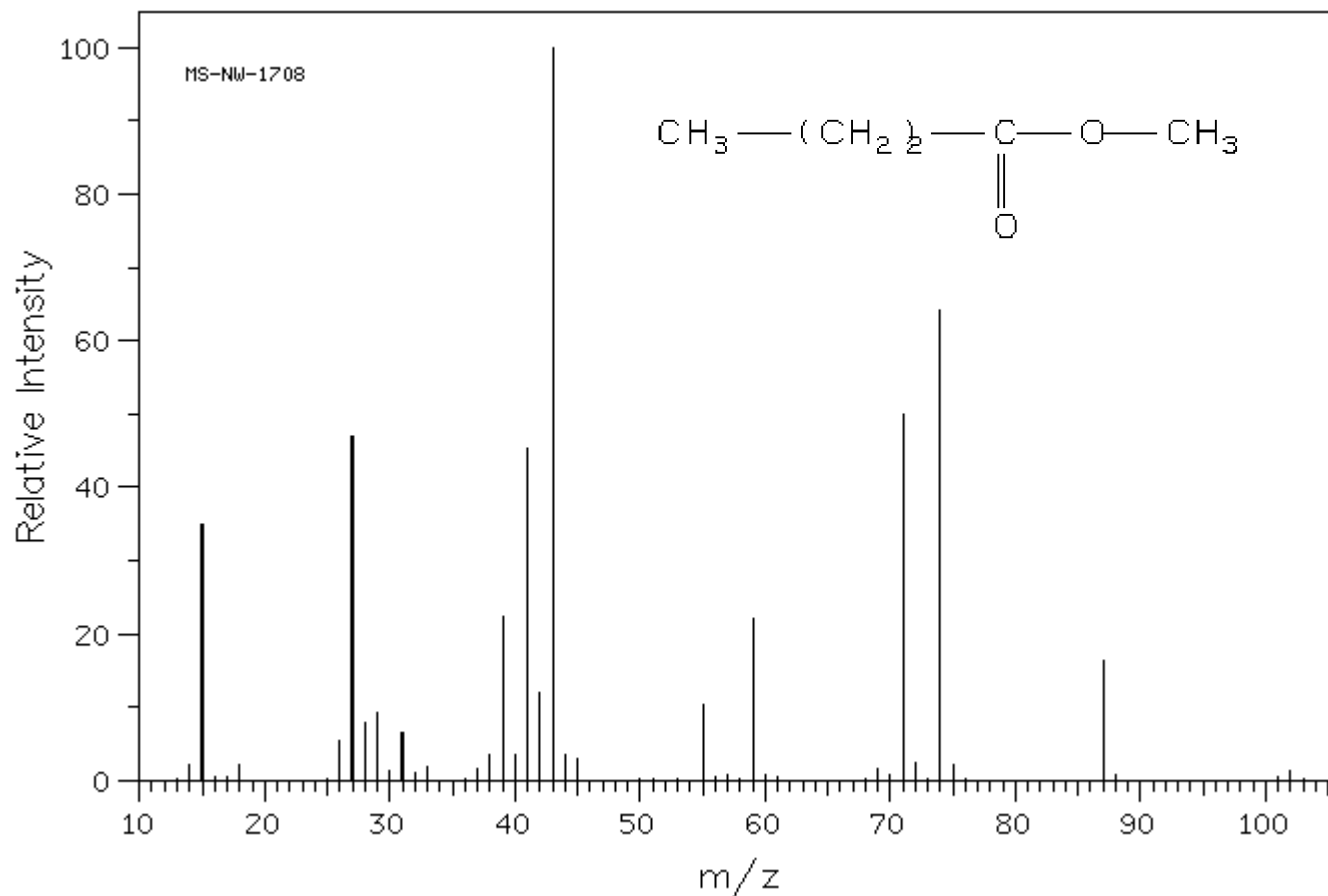
مهمترین واکنش شکسته شدن - بتا استرهای متیلی، نوارایی مک لافرتی است . این نوارایی به صورت زیر است :



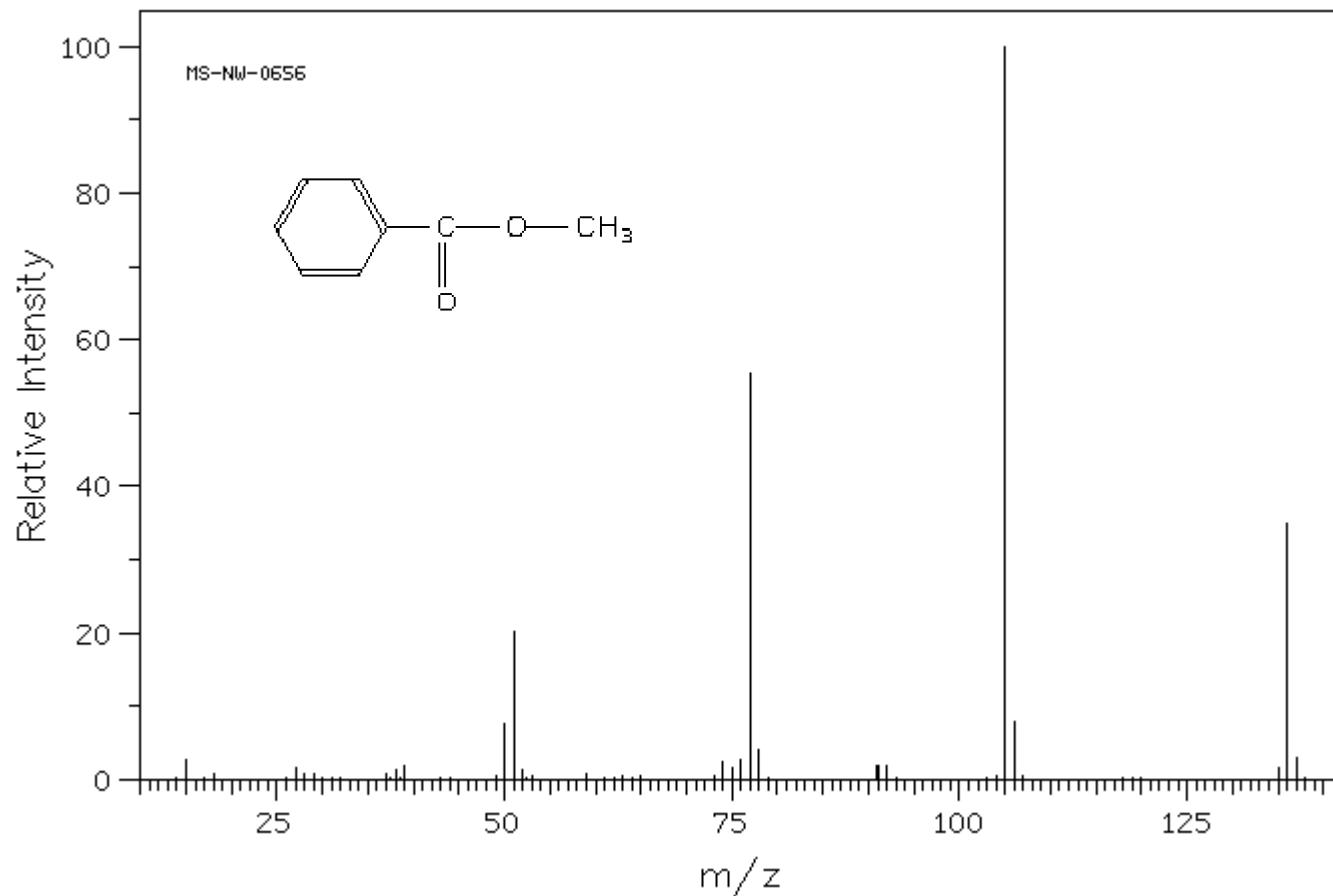
- استرهای الکلهای بزرگتر از متانول ، قلیل یون مولکولی بسیار ضعیفتری را ایجاد می کنند .



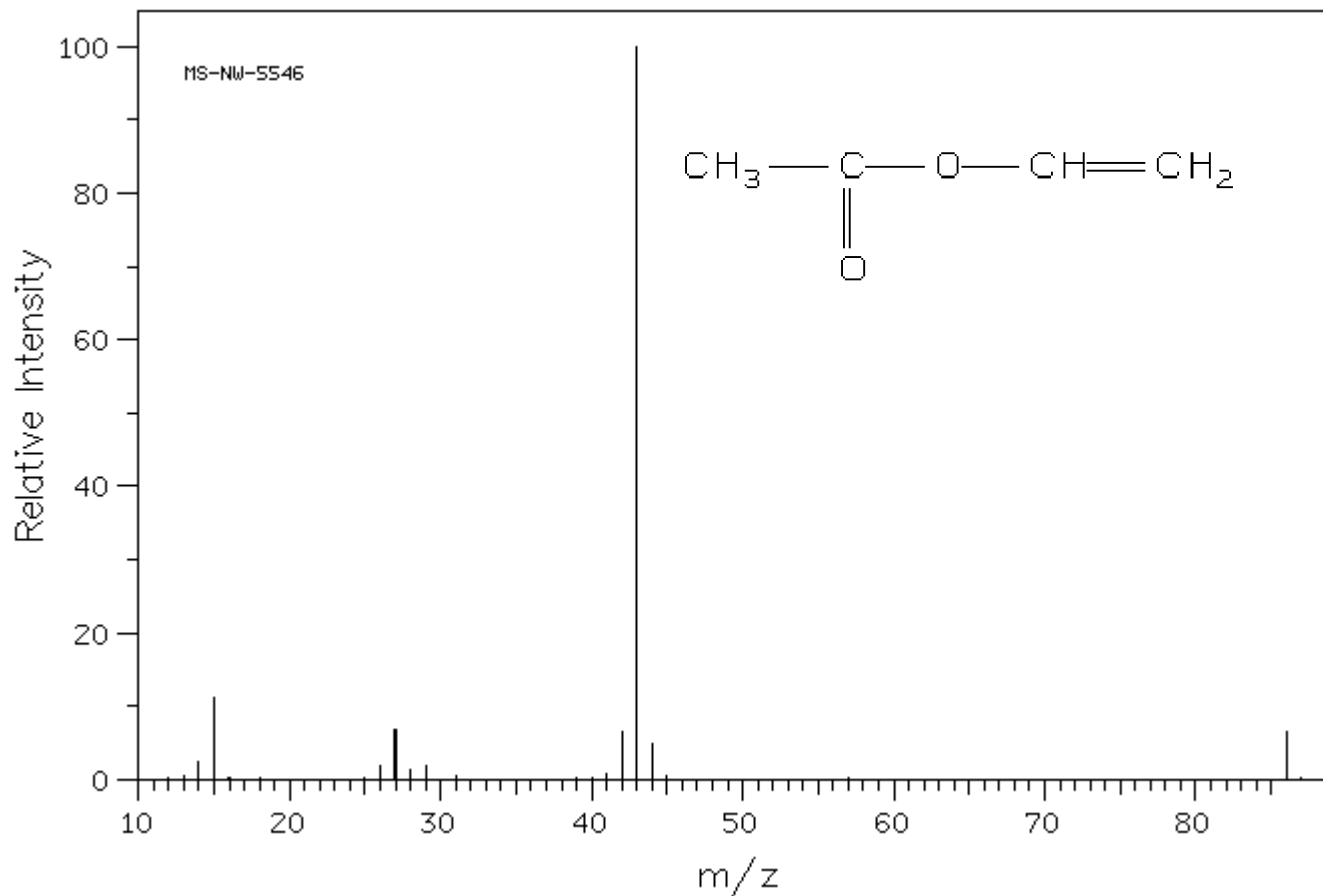
متیل بوتیرات



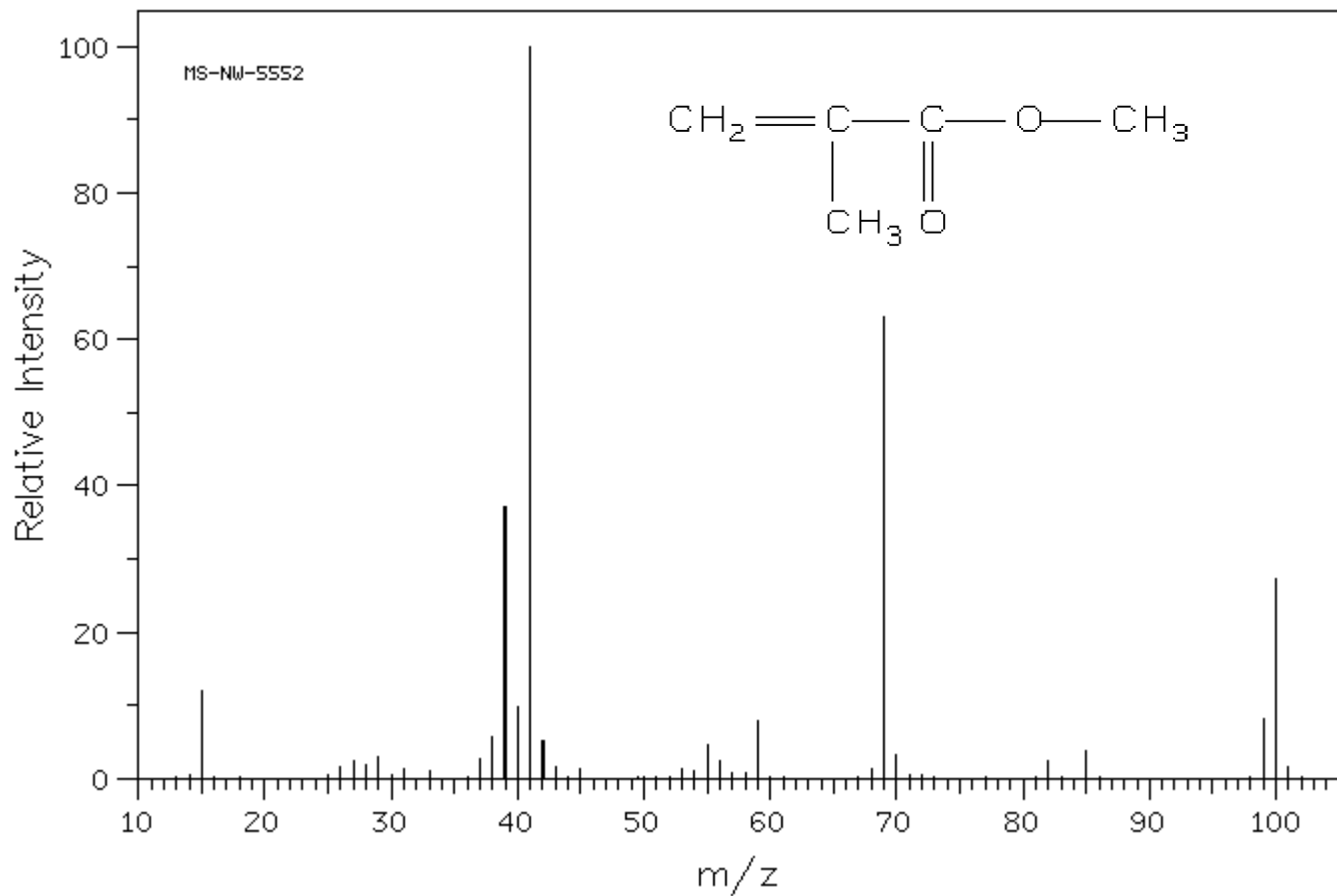
متیل بنزوات



وینیل استات



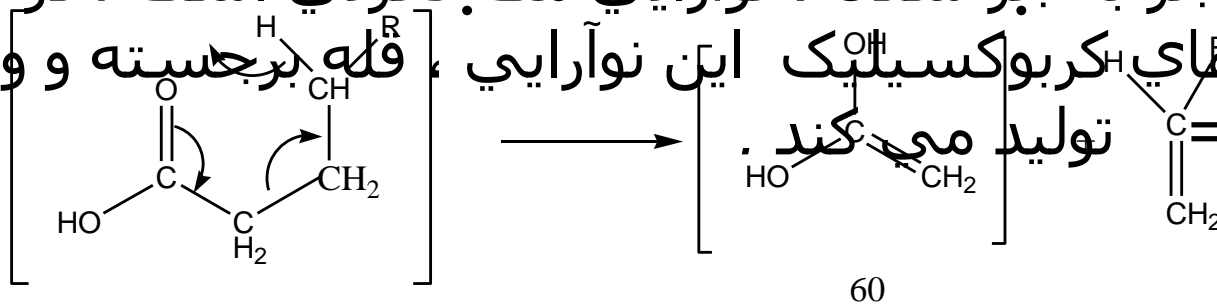
متیل متاکیریلات



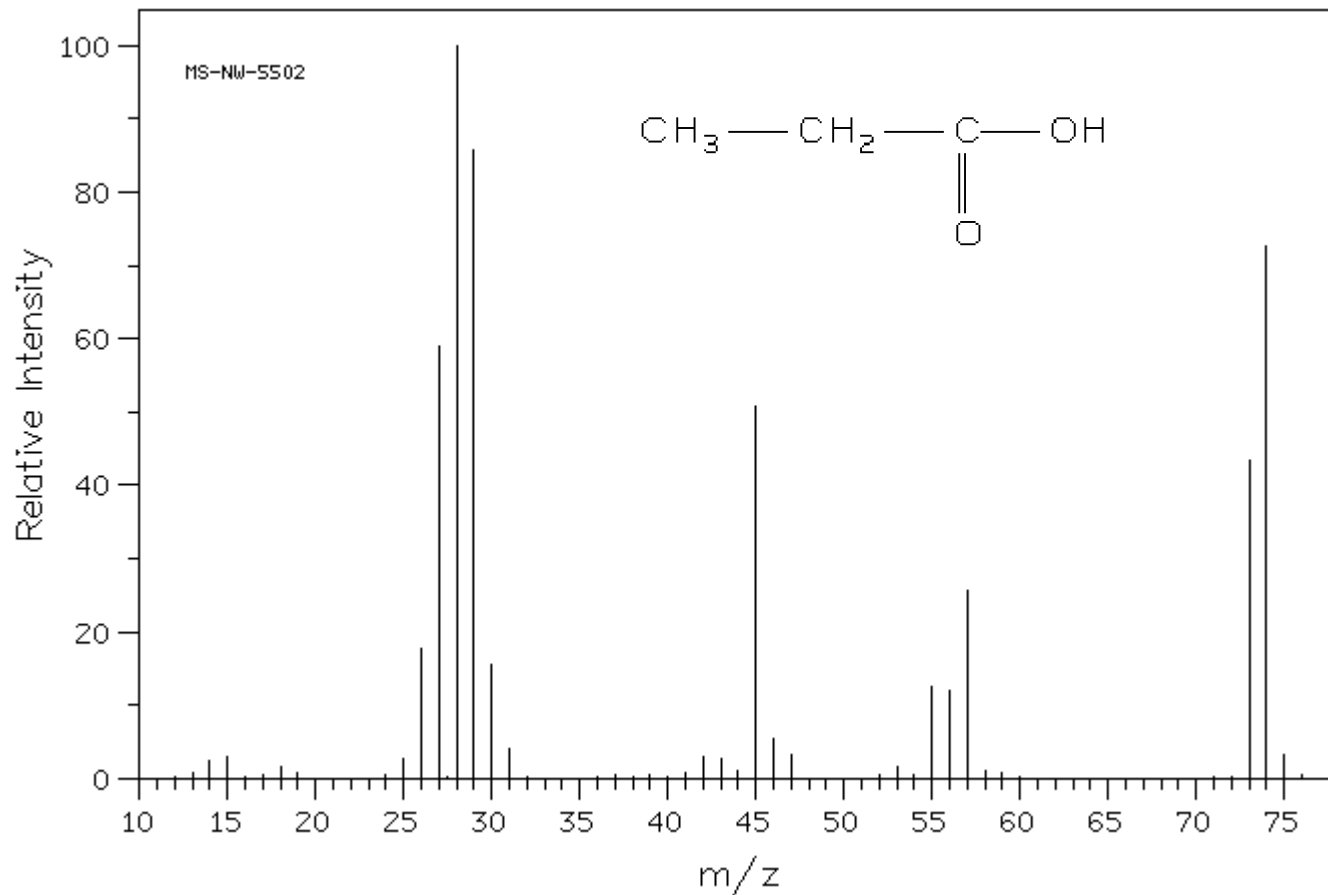
• قله یون مولکولی نسبتاً ضعیف ولی مشهودی را نشان می دهند .

• در اسیدهای زنجیری کوتاه ، جدایی OH و COOH از طریق شکسته شدن - الفا از یکی از دو طرف C=O را می توان مشاهده کرد .

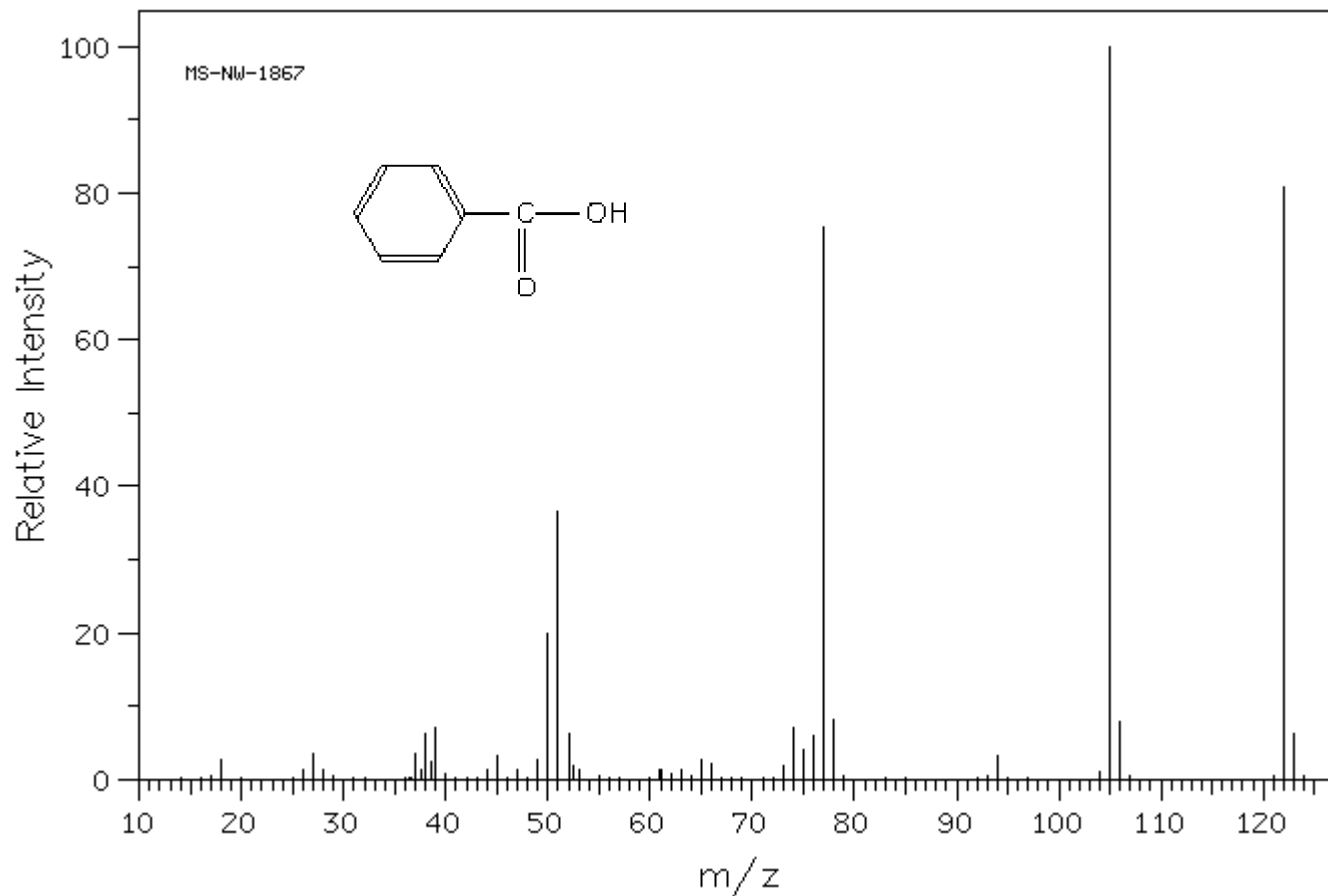
• در اسیدهایی که شامل هیدروژنهای $\frac{m}{e}$ گاما هستند ، طریقه اصلی جز به جز شدن ، نوآرایی مک+لافرتی است . در مورد اسیدهای کربوکسیلیک این نوآرایی ، قله برجسته و واضحی را در 60 تولید می کند



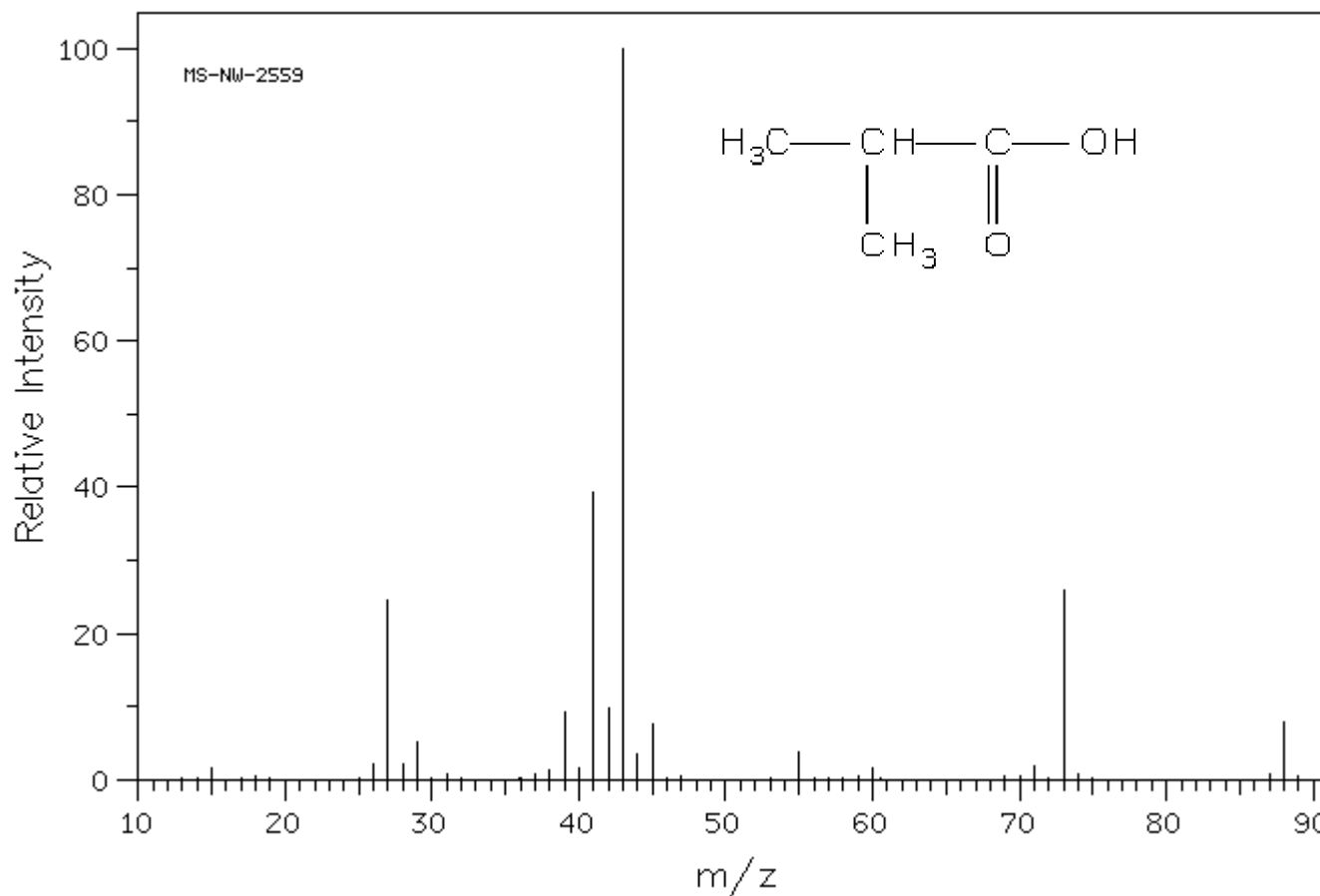
پروپنویک اسید



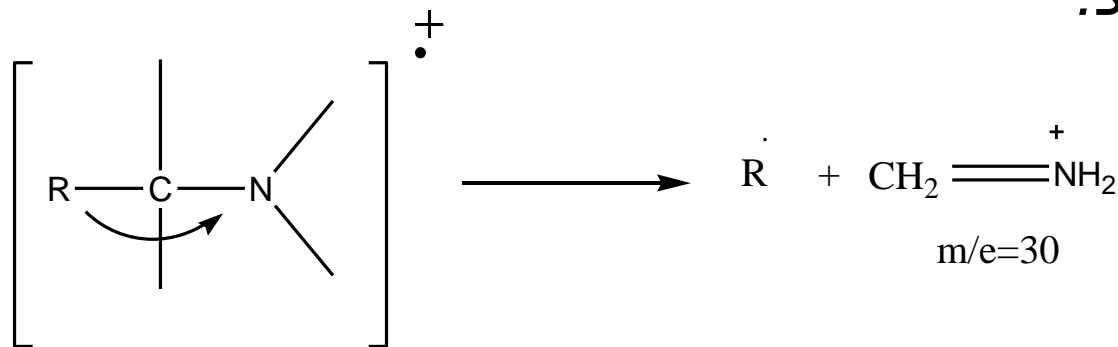
بنزوئیک اسید



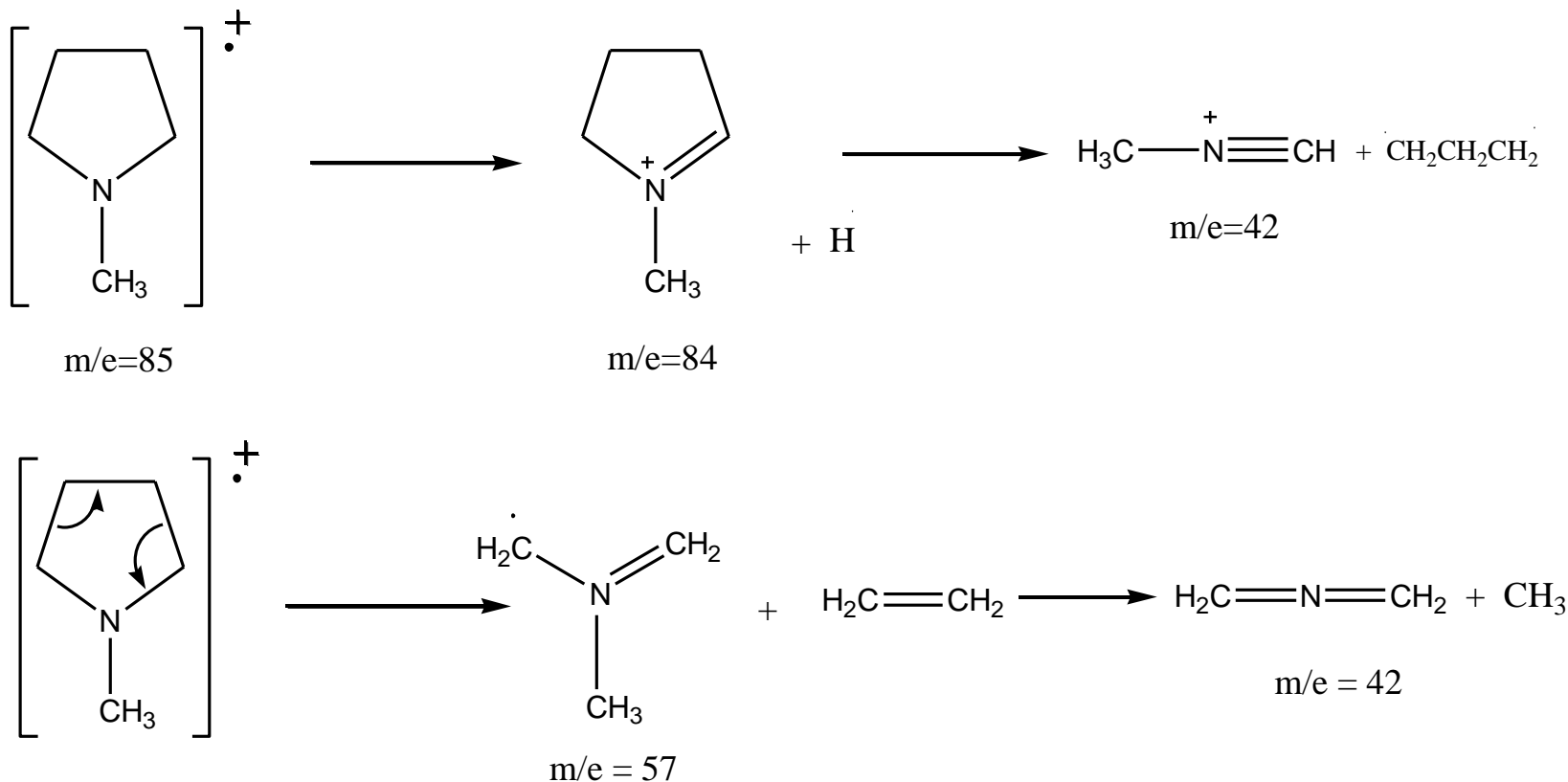
ایزوبوتیریک اسید



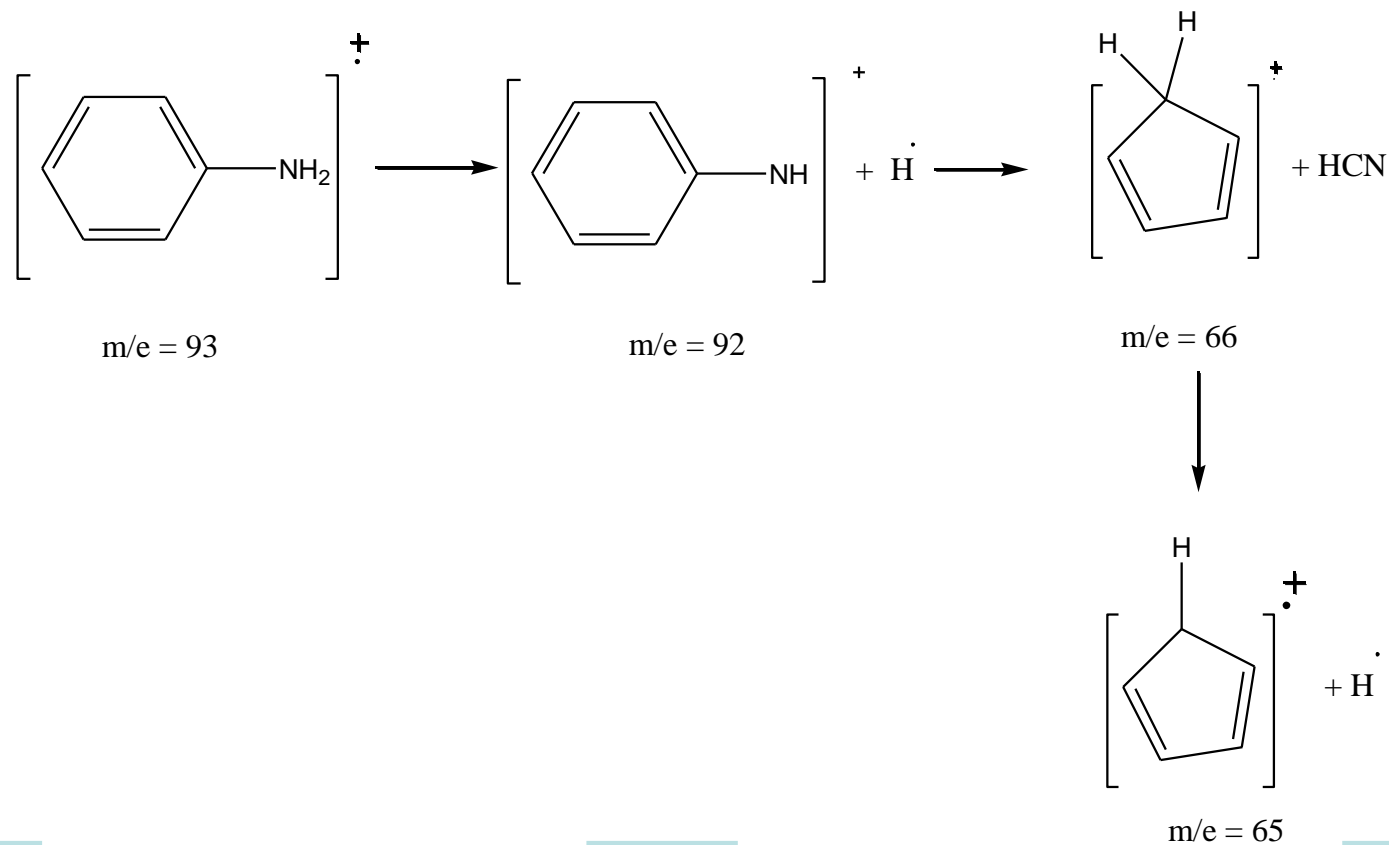
- مقدار جرم مولکولی می تواند کمک زیادی در تشخیص ماده ای چون آمین بنماید. چراکه ترکیباتی که تعداد اتمهای نیتروژن آنها فرد باشد وزن مولکولی فرد خواهد داشت .
- آمینهای الیفاتیکی ، قله یون مولکولی بسیار ضعیفی دارند.
- قویترین قله در یک آمین الیفاتیکی از شکسته شدن - بتا حاصل می گردد:



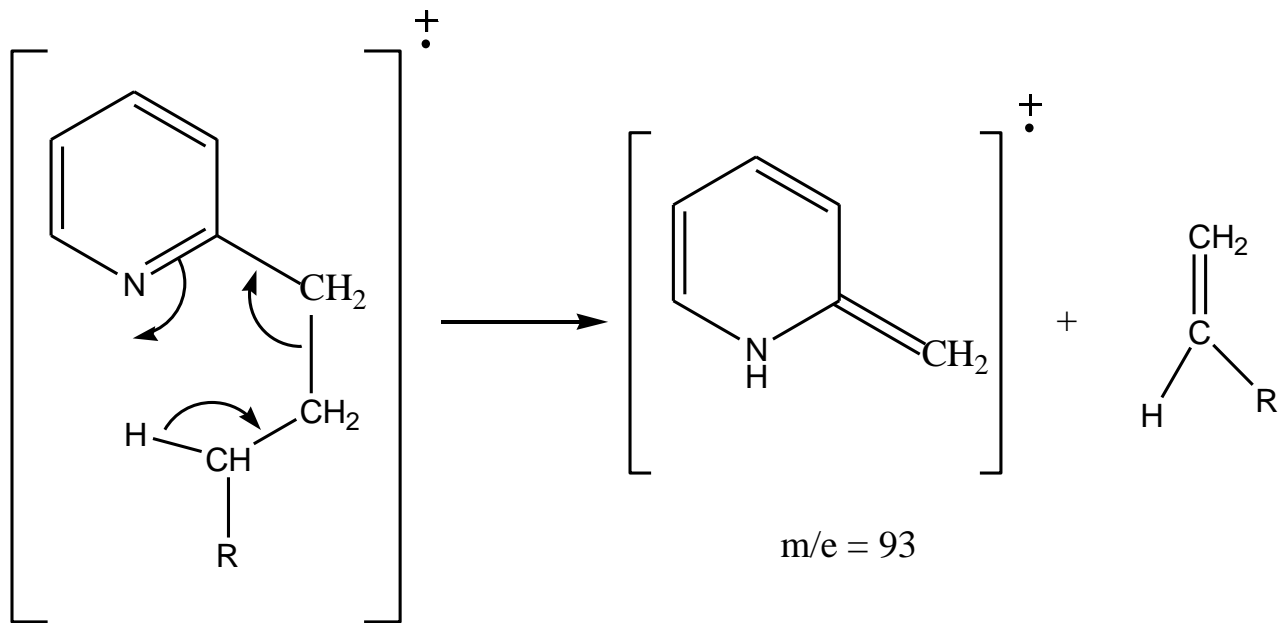
آمینهای آلیفاتیک حلقوی عموماً یک قله یون مولکولی قوی را تولید می کنند . طرق اصلی جزیه جز شدن آنها به صورت زیر است :



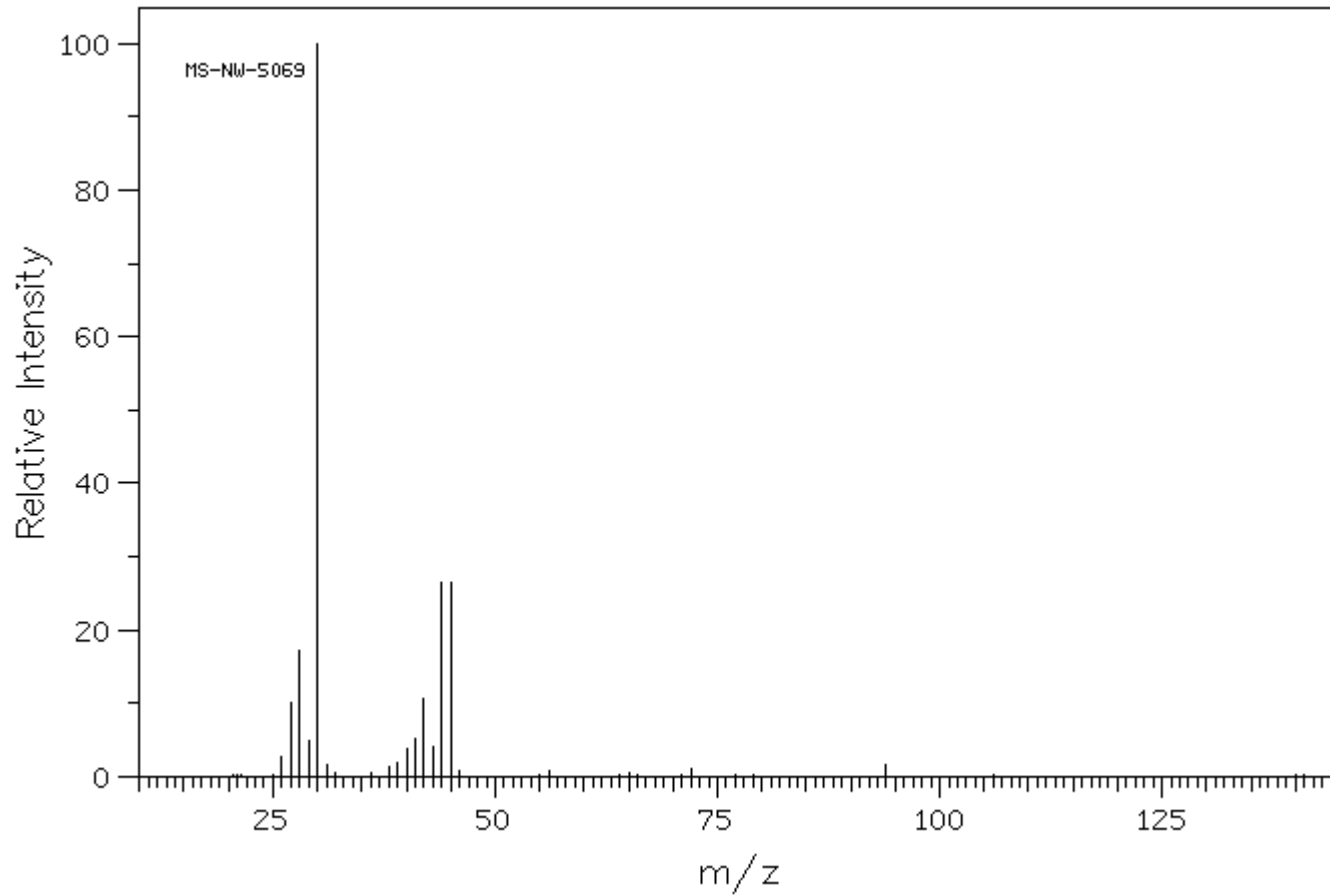
آمینهای آروماتیک یک قله یون مولکولی قوی را نشان می دهند .
 عمل جزبه جز شدن آمینهای آروماتیک در مورد آنیلین به صورت زیر
 می باشد :



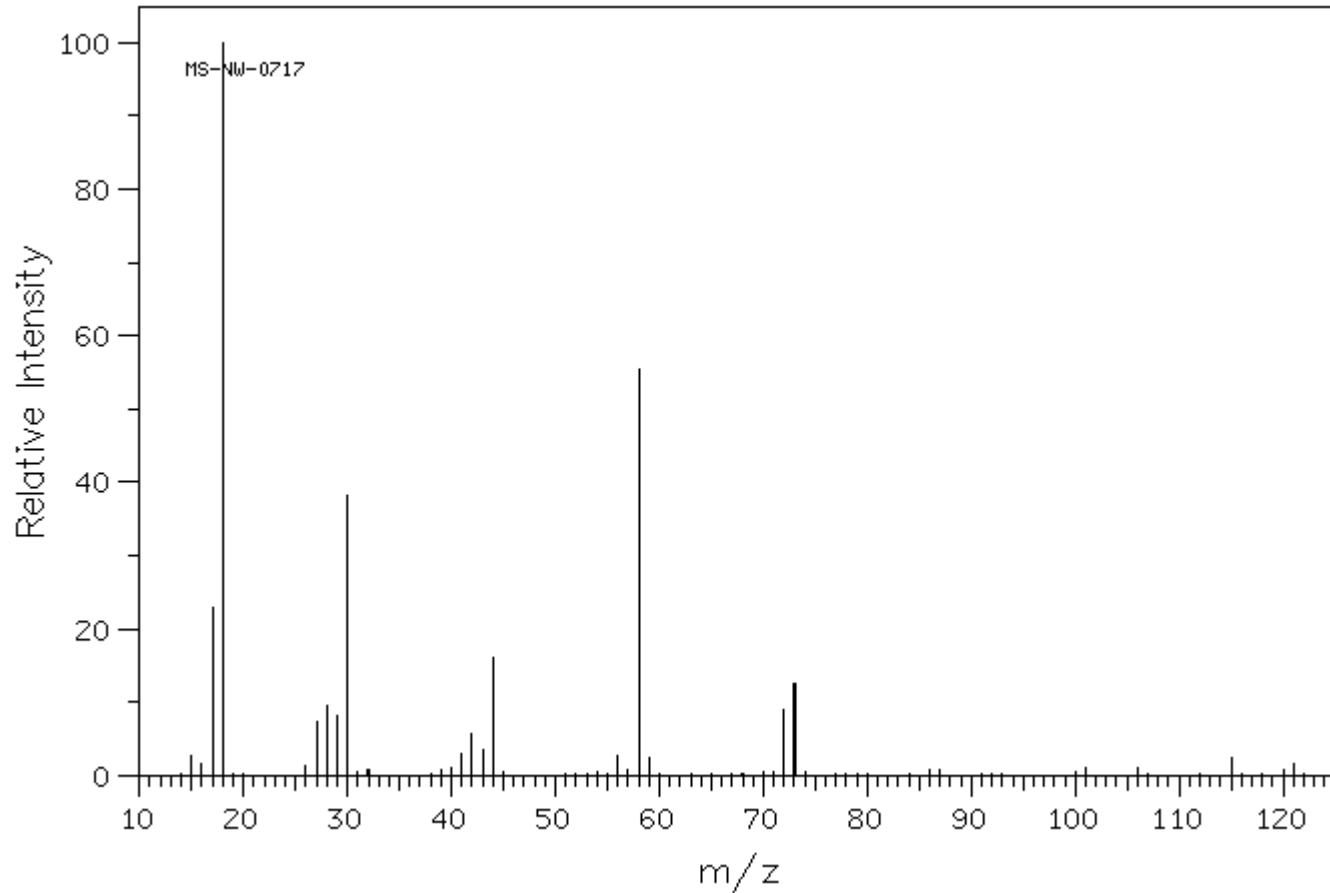
هنگامي که زنجير آلکيلي (به صورت خطي) متصل به حلقه پيريدين شامل سه کربن يا بيشتر باشد، جزبه جز شدن از طريق نوآرآيي مک لافرتي نیز رخ مي دهد.



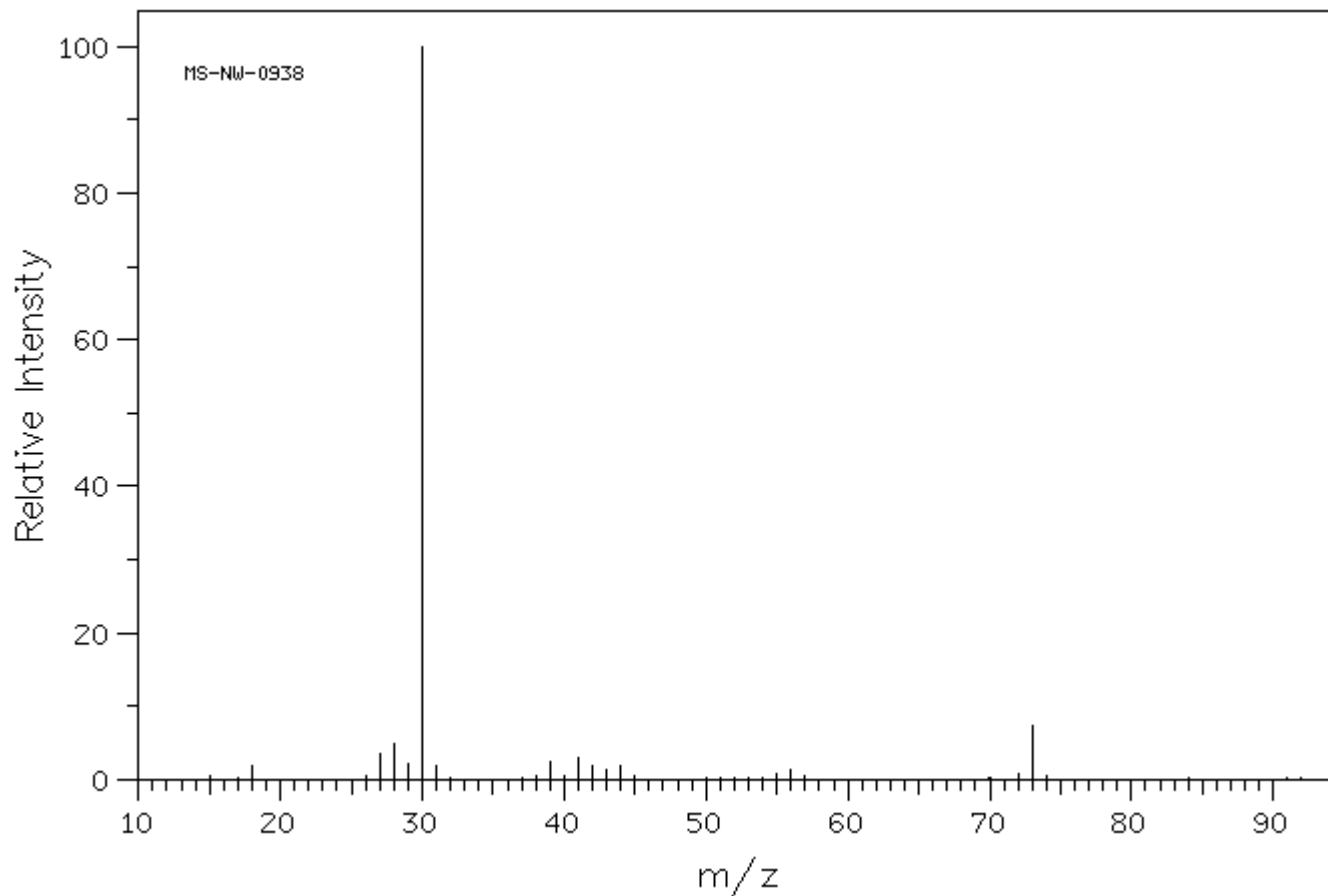
اتیل آمین



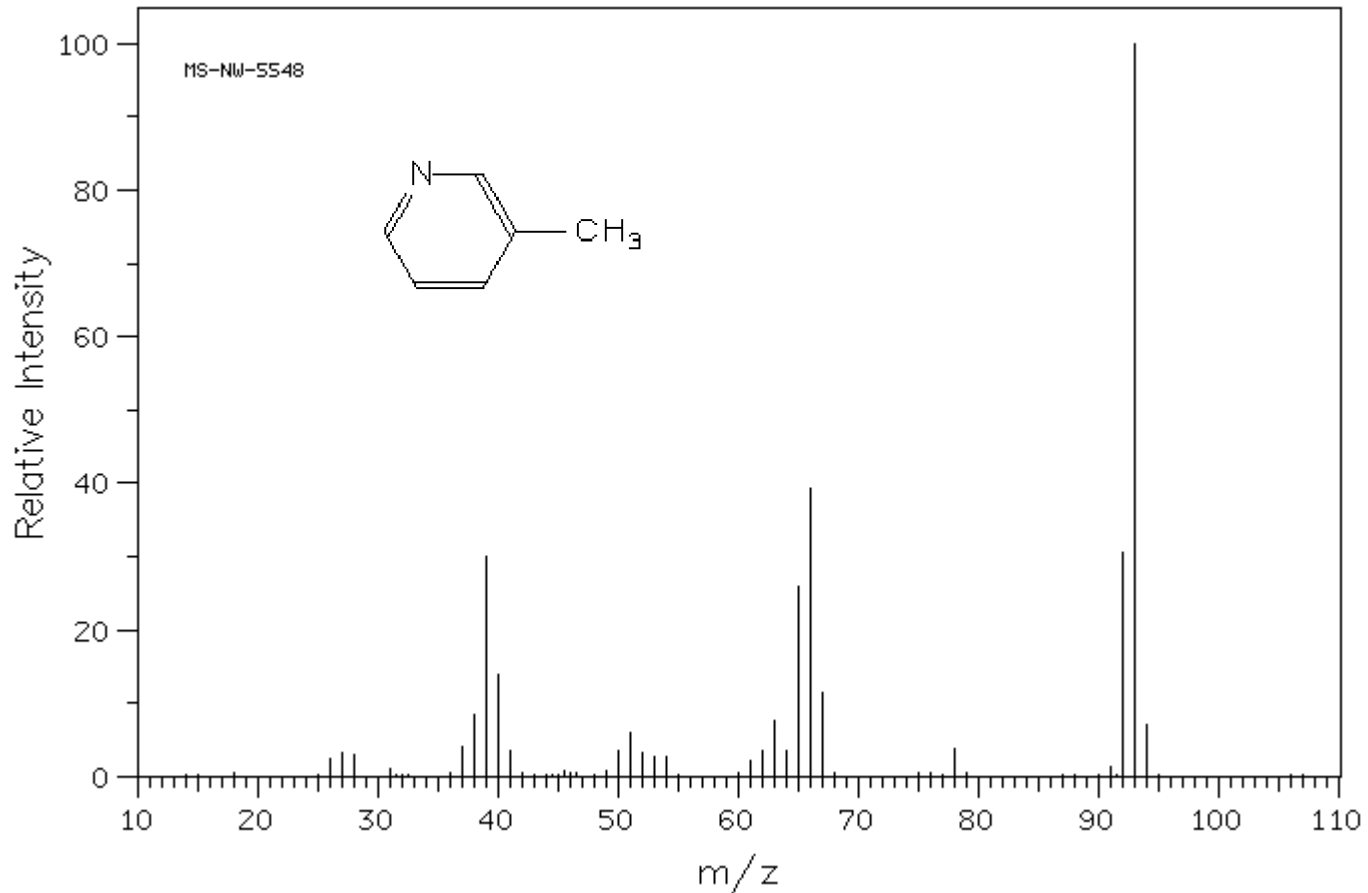
دي اتيل آمين



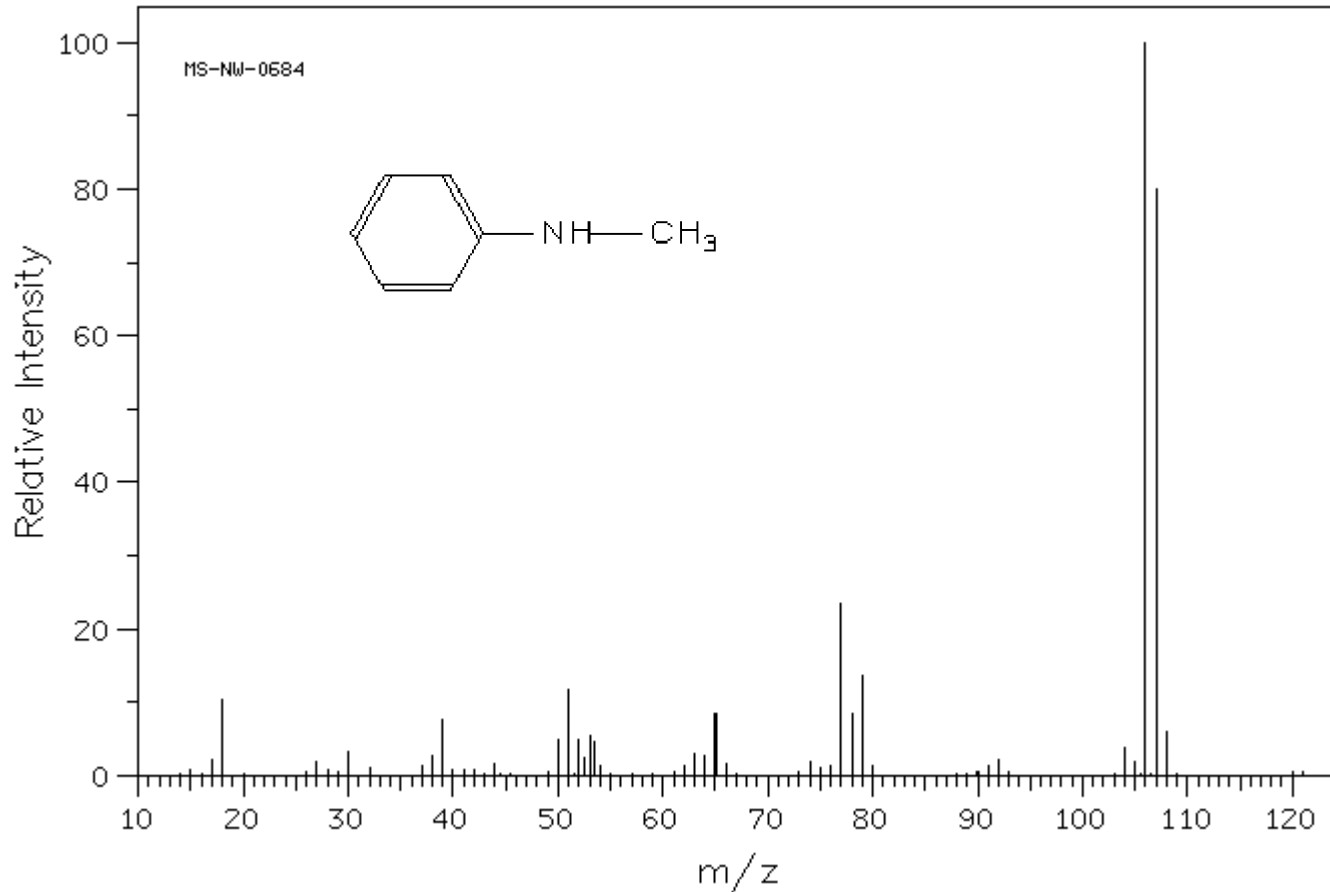
بوتیل آمین



3- متیل پیریدین



N-متیل آنیلین



ترکیبات نیتروژندار و گوگرد دار

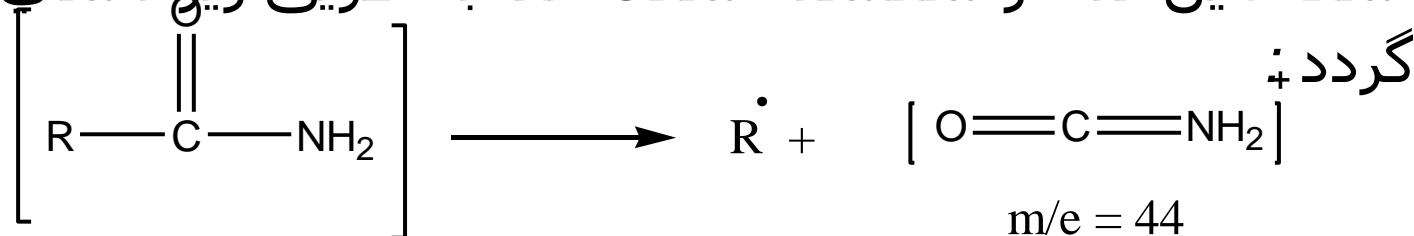
- ترکیبات نیتروژندار نظیر آمیدها، نیتریلها و ترکیبات نیترو نیز باید همچون آمینها از قاعده نیتروژن تبعیت کنند .



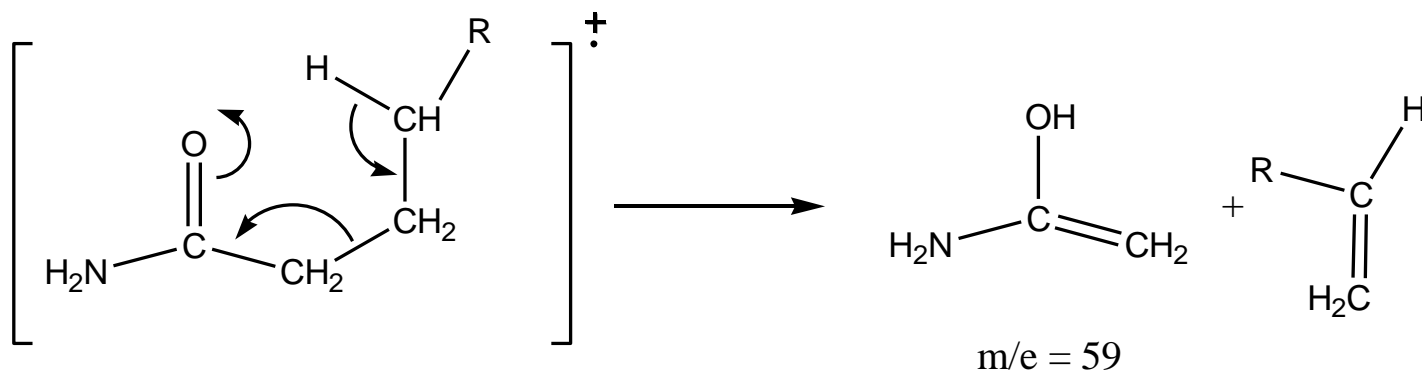
- عموماً قله یون مولکولی مشهودی را نشان می دهند .
- طرح جزبه جز شدن آنها کاملاً شبیه استرها و اسیدهای مربوطه است .

- حضور یک قله قطعه یونی قوی در $m/e = 44$ معمولاً مبین یک آمید نوع اول

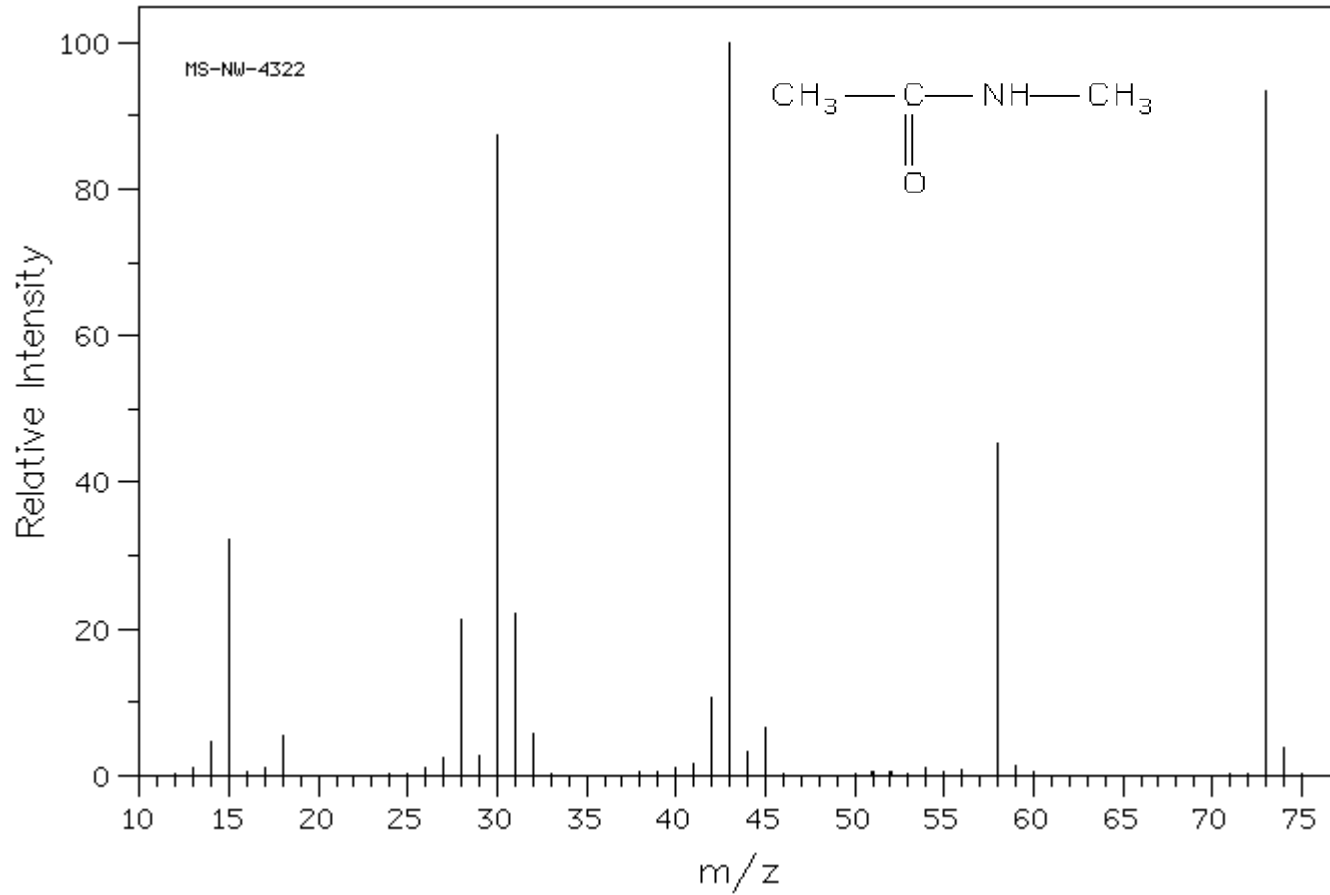
است . این قله از شکسته شدن-الفا به طریق زیر ناشی می



هنگامی که طول زنجیر کربن در گروه آسیلی یک آمید به اندازه ای بلند باشد که قادر به انتقال یک هیدروژن متصل به کربن - گاما شود ، آن گاه نوارایی مک لافرتی امکانپذیر است :

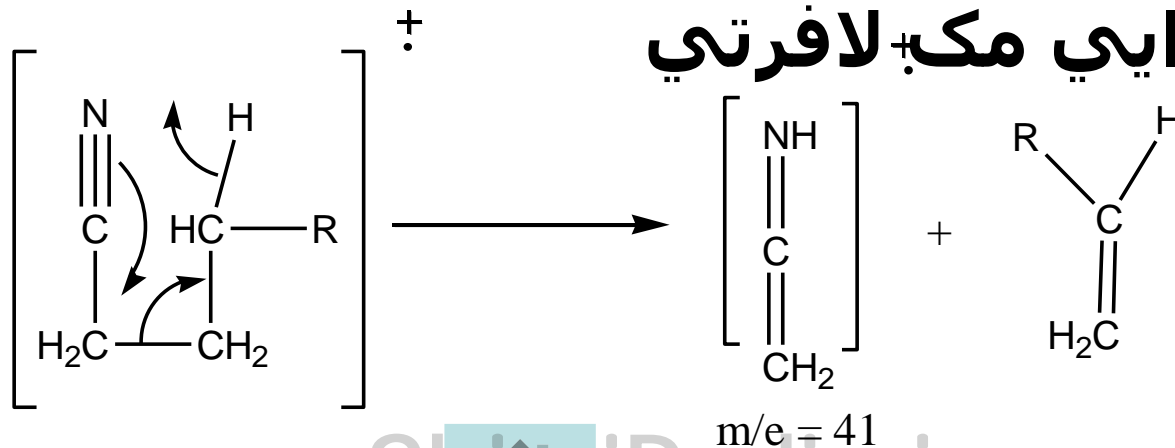


N-مٲل اسٲاميد



- نیتریل‌های آلیفاتیک معمولاً به قدری راحت تحت عمل جزیه جزشدن قرار می‌گیرند که قله یون مولکولی آنها بسیار ضعیف بوده و مشاهده نمی‌گردد .
- اما بسیاری از نیتریلها قله ایجاد می‌کنند که در اثر جدایی اتم هیدروژن و تشکیل یوتی از نوع

• نوآرایي مک‌لافرتي

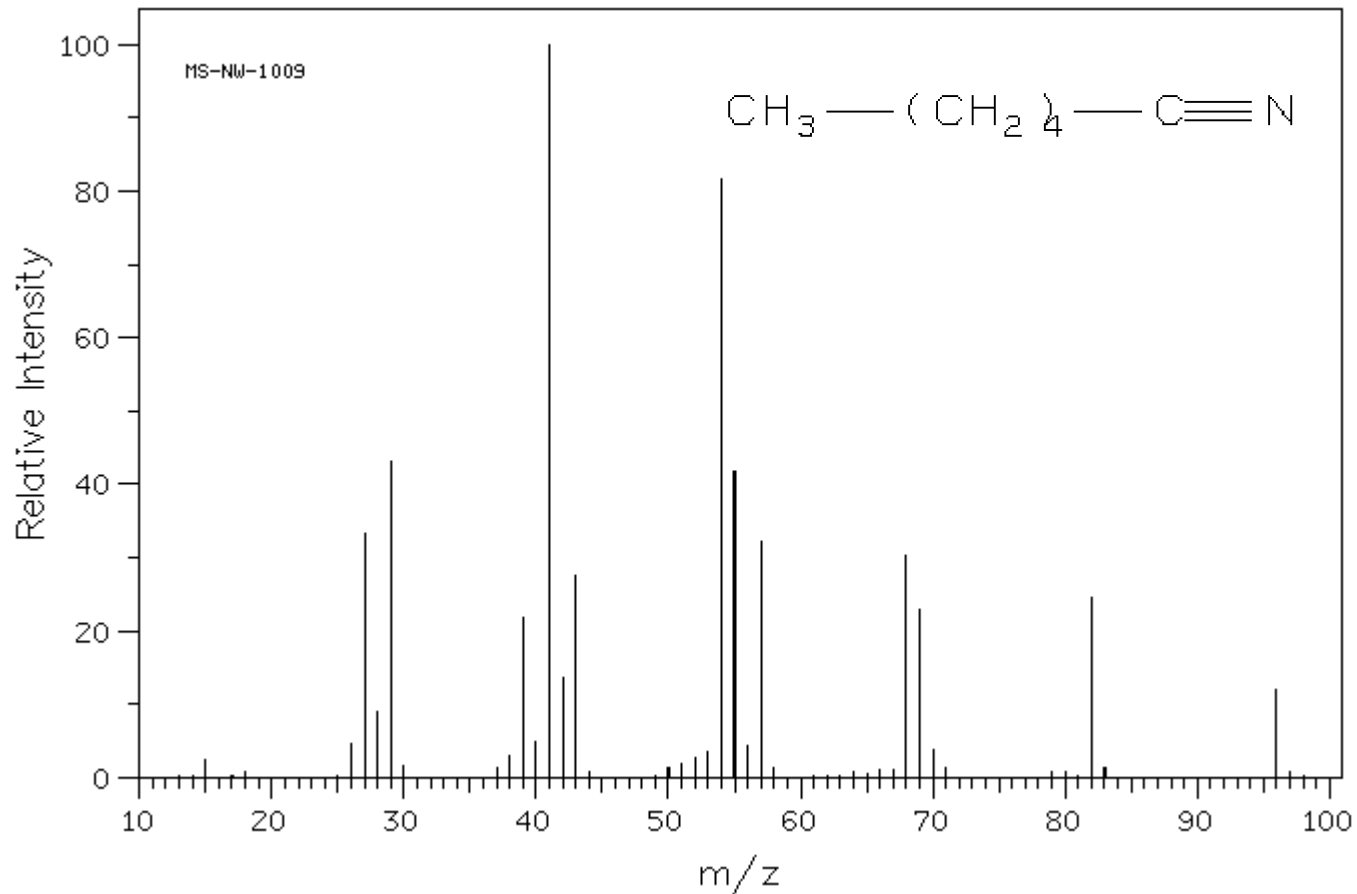


قويترين قله در طيف جرمي يك نيتريل آروماتيك ، قله يون مولكولي است .

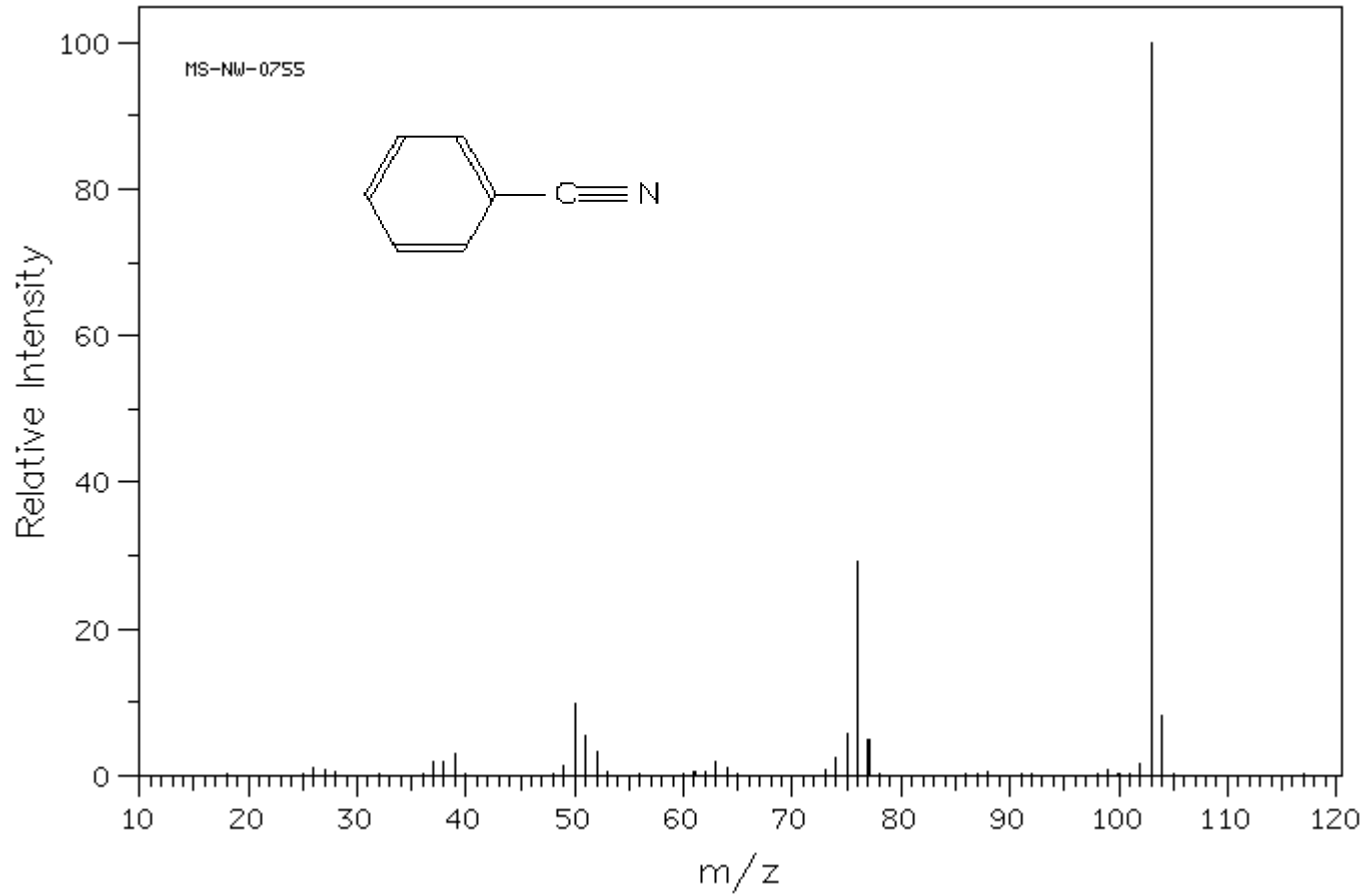
مثالها : هگزان نيتريل ، بنزونيتريل ، بوتيرو نيتريل



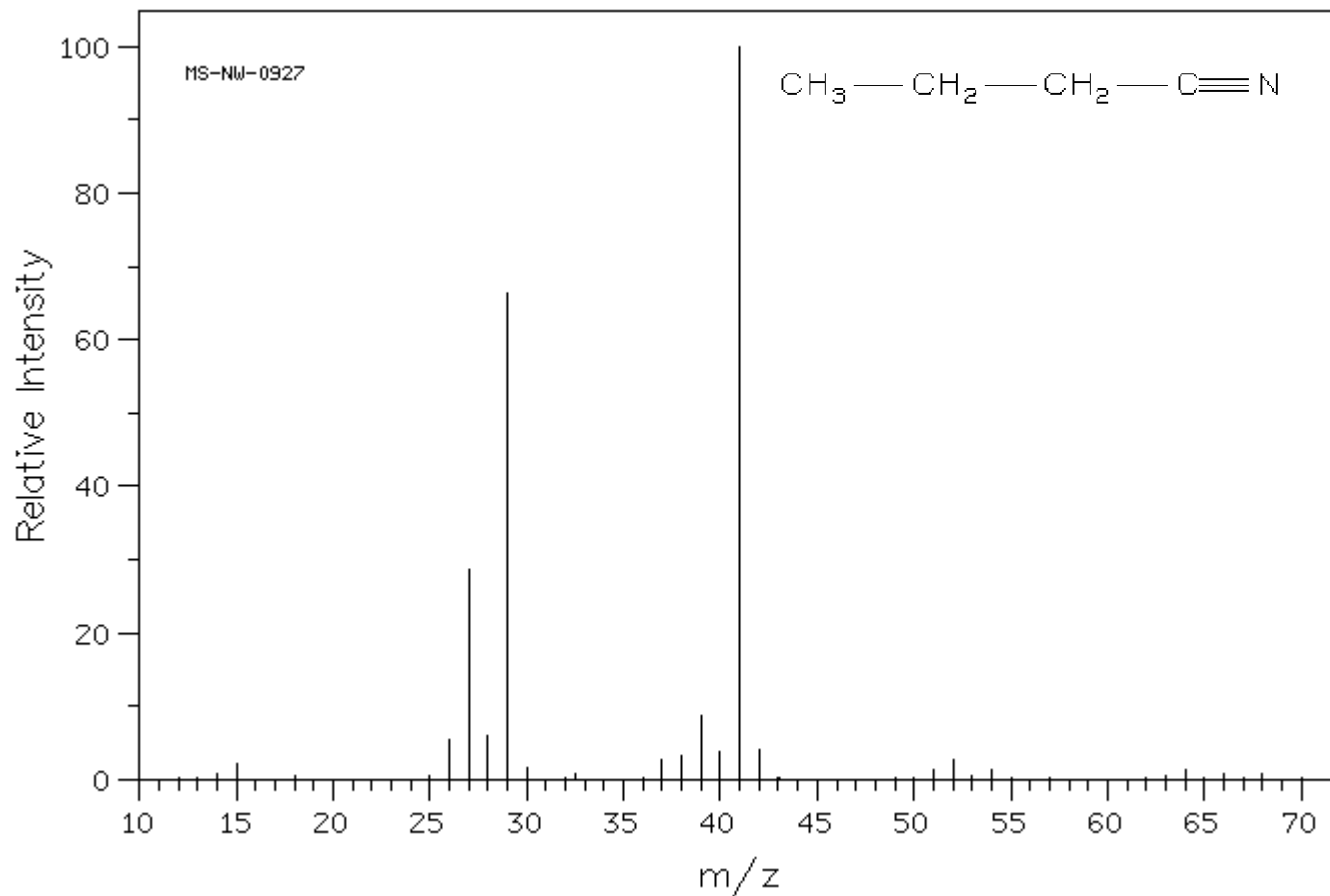
هگزان نیتریل



بنزونیتریل



بوتیرو نیتریل



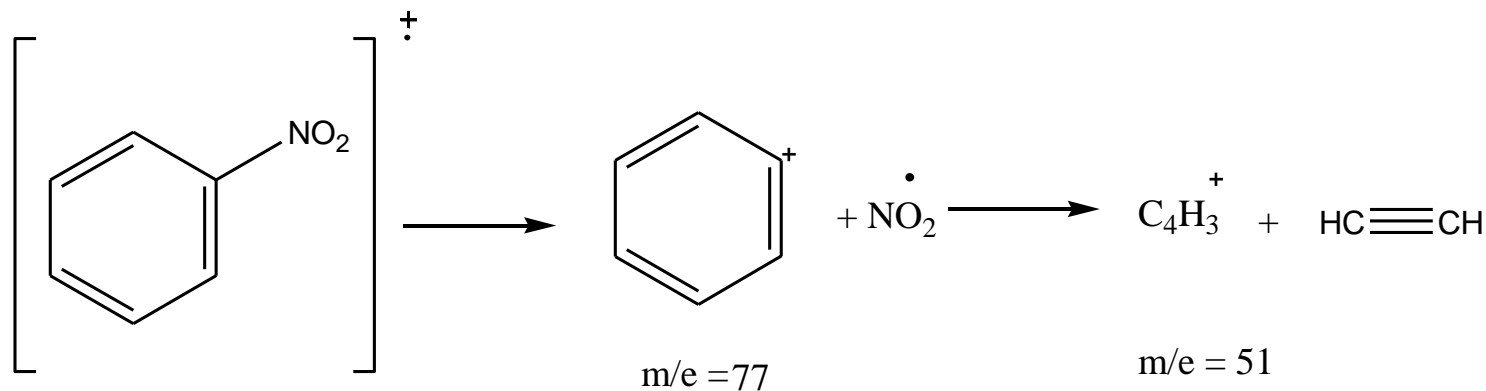
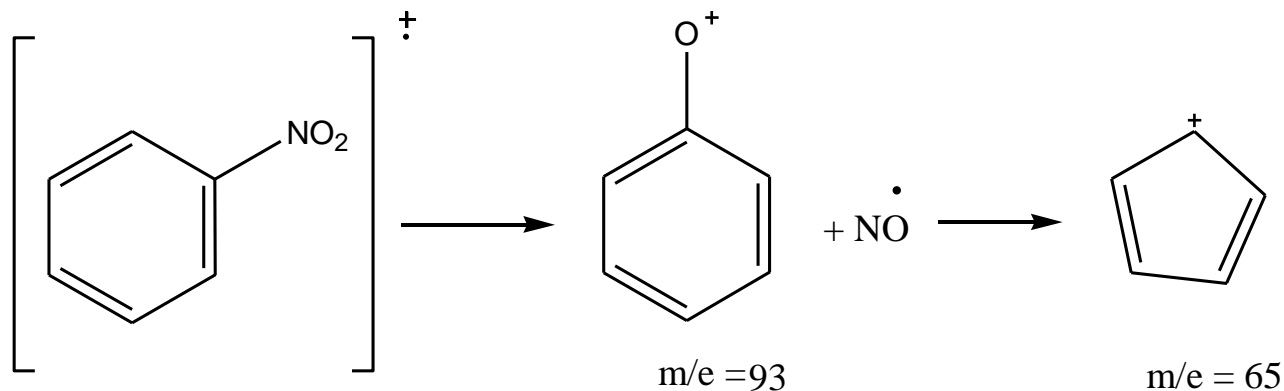
ترکیبات نیترو

- قله یون مولکولی بندرت مشاهده می شود .
- طیف جرمی این ترکیبات در نتیجه جزیه جز شدن بخش هیدروکربن آن مولکولها است .
- طیف جرمی ترکیبات نیترو ممکن است قله متوسطی را در $m/e = 30$ که مربوط NO_2 به یون بوده و نیز قله ضعیفتری را در $m/e = 46$ که مربوط به یون است، به نمایش بگذارد .
- ترکیبات نیتروآروماتیک ، قله یون مولکولی شدیدی را نشان می دهند .

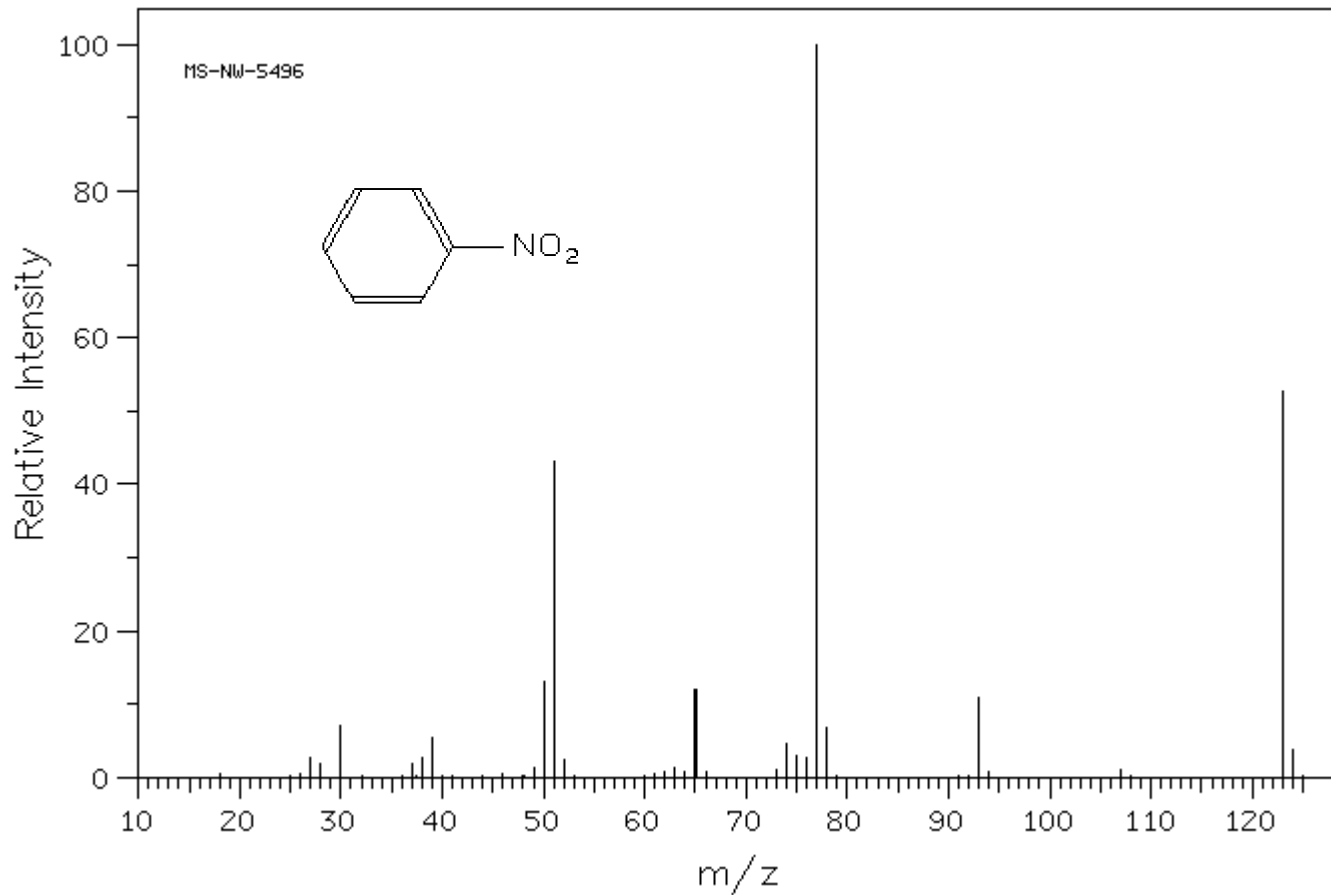
در $m/e = 30,46$ را م نشان در طیف جرمی آنها

برخ اصلی جز به جز شدن، بسبب از دست رفتن تمامی گروه نیترو یا بخشی از آن است .

بعنوان مثال , در نیتروبنزن این طرحه صورت زیر است :



نیتروبنزن



- قله یون مولکولی تیولها قویتر از قله یون مولکولی الکلها مشابه است .
- طرح جز به جز شدن تیولها بسیار مشابه الکلهاست .
- همان گونه که الکلها تحت شرایطی تمایل به از دست دادن آب دارند ، تیولها نیز دارای تمایل به از دست دادن سولفور هیدروژن هستند که ایجاد یک قطعه یونی نموده که قله آن 34 واحد سبکتر از قله یون مولکولی است .
- طرح طیف جرمی تیواترها بسیار شبیه طرح طیف جرمی اترها است .
- همانند تیولها قله یون مولکولی تیواترها نیز قویتر از قله یون

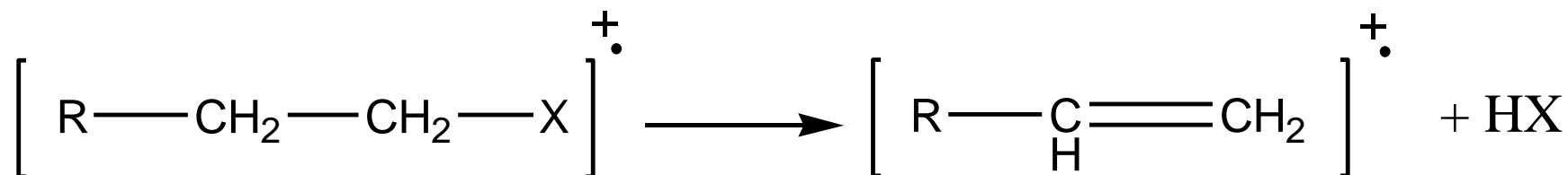


- شدت قله یون مولکولی ترکیبات هالوژن دار آلیفاتیک به ترتیب زیر کاهش می یابد :

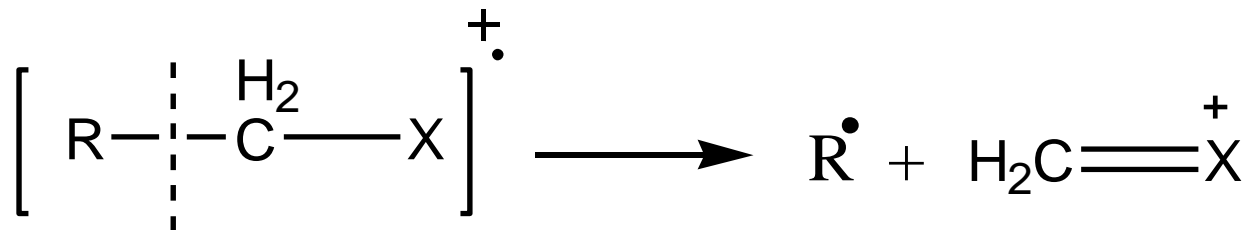
یدورهای آلکیلی ، برمورهای آلکیلی ، کلورهای آلکیلی و فلورهای آلکیلی .

- هر قدر گروه آلکیل بزرگتر و یا شاخه ای شدن آن در موقعیت – آلفا افزایش یابد ، از شدت قله یون مولکولی کاسته می گردد.
- مهمترین مکانیسم جزبه جز شدن ، جدایی اتم هالوژن و ایجاد یک یون کربونیم است . این طرح هنگامی اهمیت پیدا می کند که هالوژن یک گروه ترک کننده خوبی باشد . پس این شهودترین عمل جزبه جز در طیف جرمی یدورها برمورهای آلکیلی است .

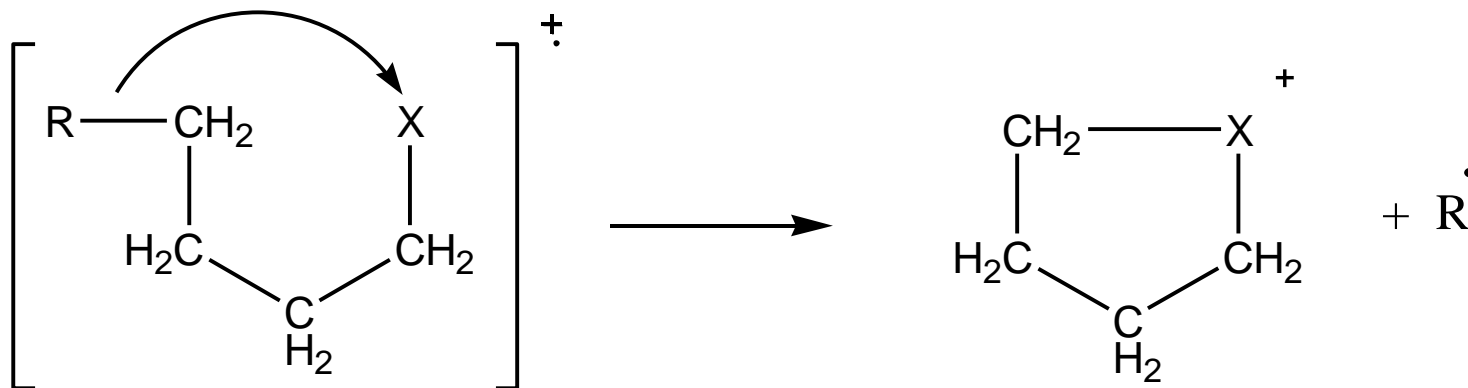
هالوژنهای آلکیلی ممکن است که یک مولکول هالوژنور هیدروژن را مطابق فرایند زیر از دست بدهند :



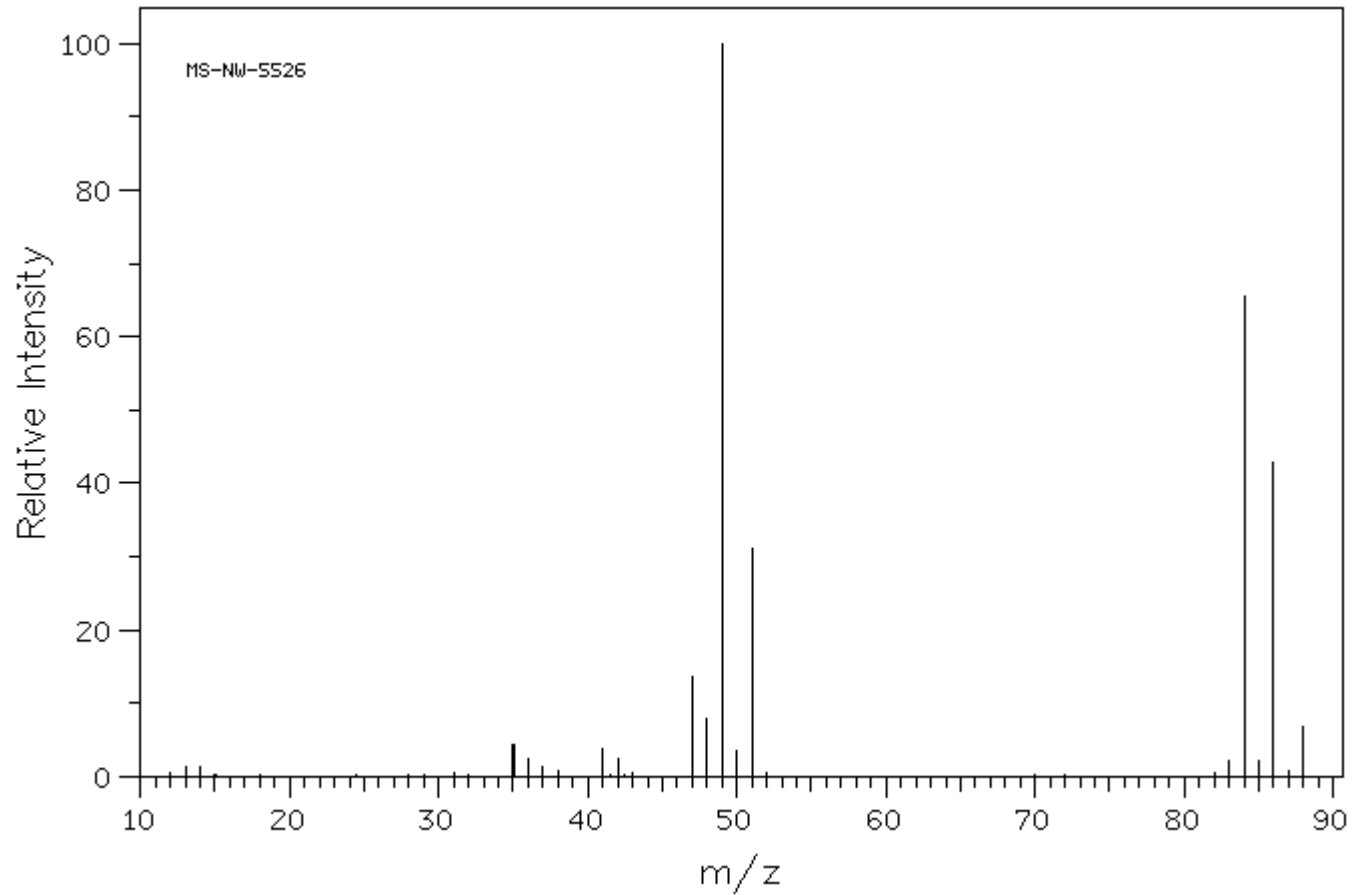
• شکسته شدن - آلفا :



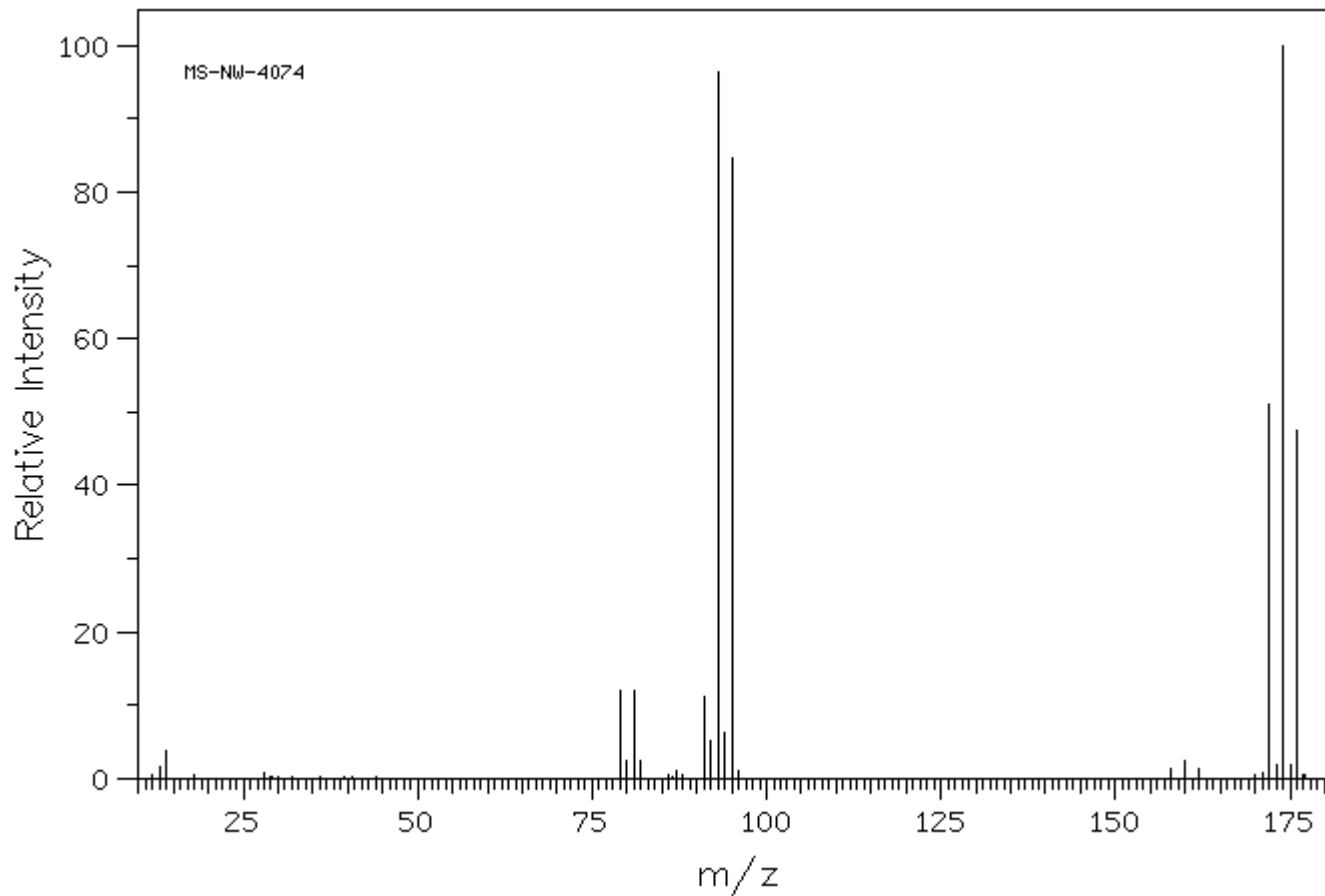
نوآرایی و جدایی یک رادیکال آلکیل



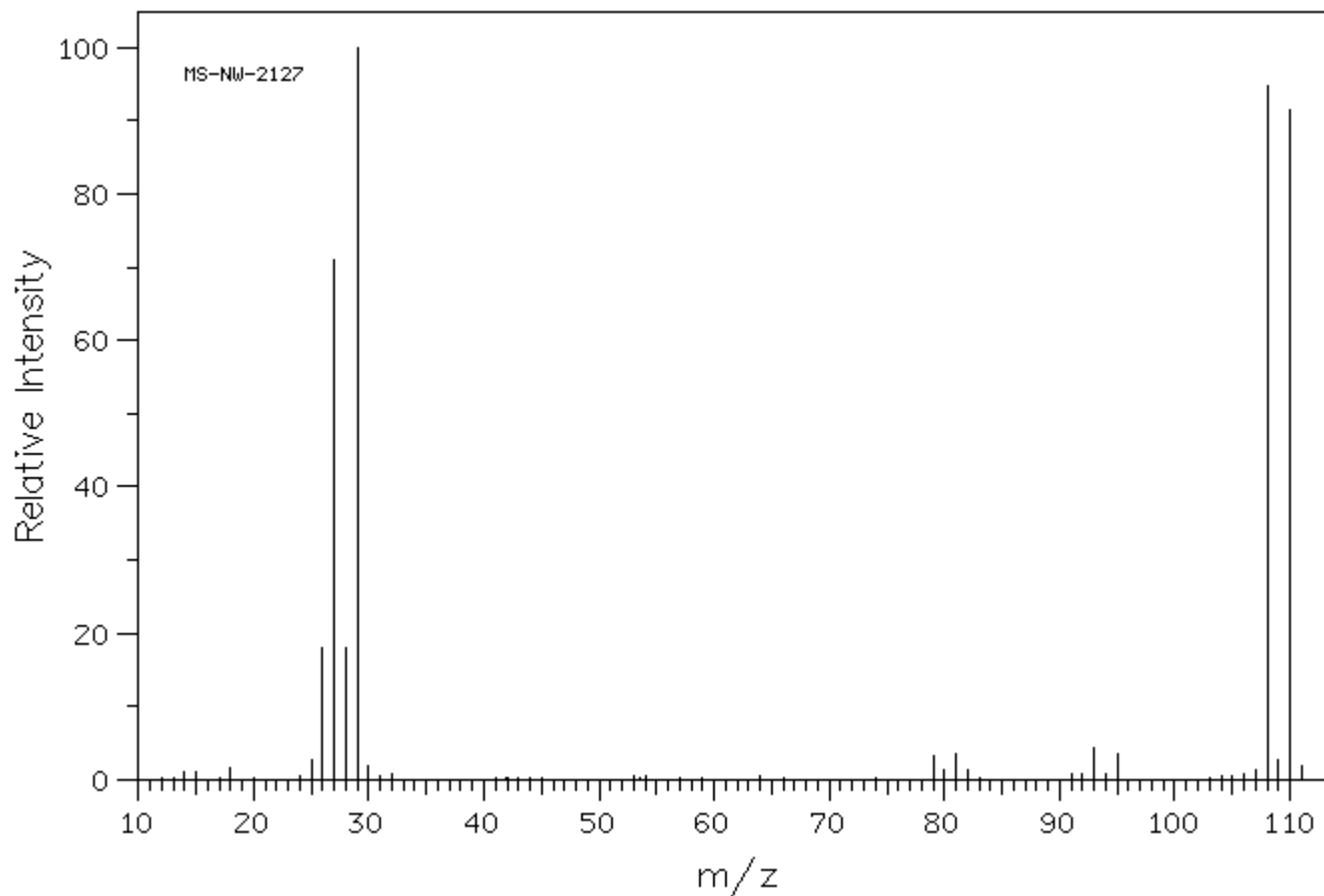
دی کلرو متان



دی برمومتان



اتیل برمید



1- برم-2- کلرو اتان

