

## فصل هفدهم

### کاربرد طیف سنجی

#### طیف سنجی

برای شناسایی ترکیبات، معمولاً از روش‌های طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) زیر استفاده می‌شود:

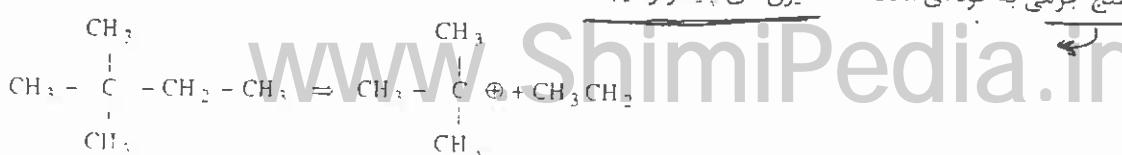
- ۱- طیف سنجی جرمی (Mass)
- ۲- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
- ۳- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
- ۴- طیف سنجی فرابنفش (UV)

#### طیف سنجی جرمی (Mass)

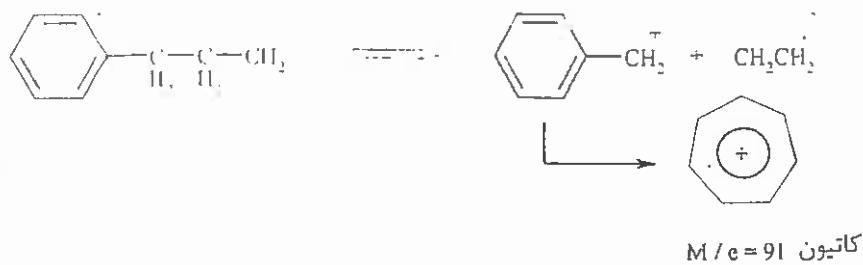
طیف جرمی به صورت نموداری از درصد فراآوی یون بر حسب نسبت  $\frac{M}{E}$  نشان داده می‌شود. در نمودار طیف جرمی پیک‌های مختلفی مشاهده می‌شود.

- ۱- پیک  $M^+$  یا Molecularion که جرم مولکولی ترکیب را نشان می‌دهد.
- ۲- پیک  $M + 1$  و  $M + 2$
- ۳- پیک یا یاه (Base Peak) که پیک با بینترین درصد فراآوی است. (دهانه)
- ۴- پیک یون یا بارنما Meta stable ion Peak

هر یک از پیک‌های ایجاد شده در طیف جرمی حاصل شکسته سدن مولکول به اجزای کوچک‌تر با بار الکتریکی است. جزو، به جزو شدن در طیف سنج جرمی به گونه‌ای است که کاتیون‌های پایدار را ایجاد کند. مثلاً:



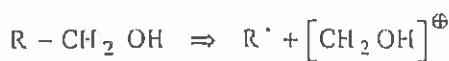
www.ShimiPedia.ir



بررسی طرح‌های شکستگی جزبه‌جز شدن در ترکیبات مختلف:

### ۱- الکل‌ها:

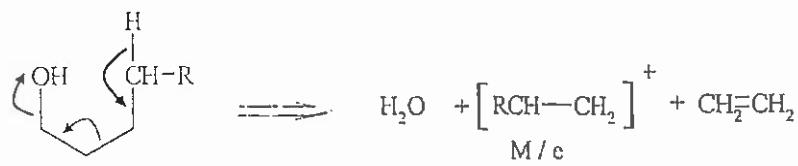
شکستن به صورتی روی می‌دهد که کربوکاتیون پایدار را بدهد.  
مثلًا در مورد الکل نوع اول



$$M/e = 31$$

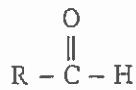
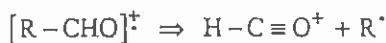
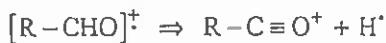
در مورد الکل‌ها نوع دوم و سوم نیز کربوکاتیون پایدار نشان داده شده حاصل می‌گردد.

نکته: اگر الکل (بیش) از چهار کربن داشته باشد هم‌زمان آب و اتیلن از دست می‌دهد. هر چه قدر طول زنجیر الکل (بیش) شود، اهمیت آبگیری نیز بیشتر می‌شود.



### ۲- ترکیبات کربونیل:

الف-آلدیدها: در این ترکیبات شکسته شدن از دو طرف گروه کربونیل روی می‌دهد:

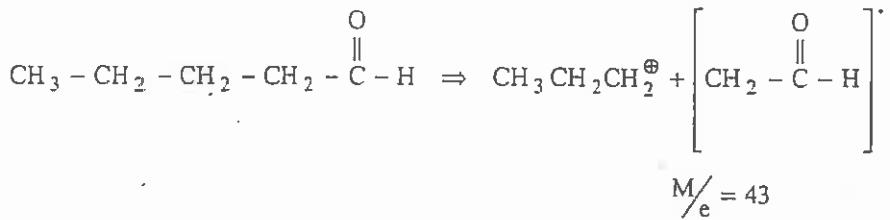


که شکستن آلفا نامیده می‌شود. در این ترکیبات وقتی هیدروژن جدا می‌شود  $M - 1$  نیز مشاهده می‌شود.

علاوه بر شکست آلفا، شکست بتا هم روی می‌دهد:

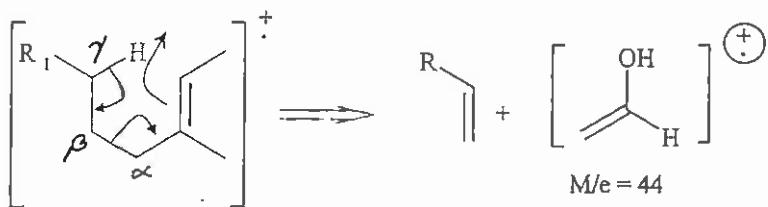


مثال :

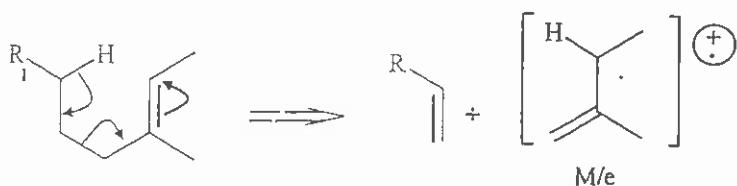


*important*

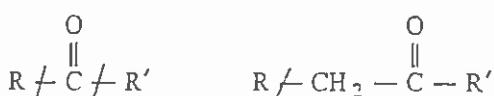
نکته مهم: در آلدید وقتی هیدروژن  $\gamma$  وجود داشته باشد نیز نوآرایی مک لافرتی روی می‌دهد.



به طور کلی در ترکیبات با شکل ساختاری زیر نوآرایی مک لافرتی روی می‌دهد.



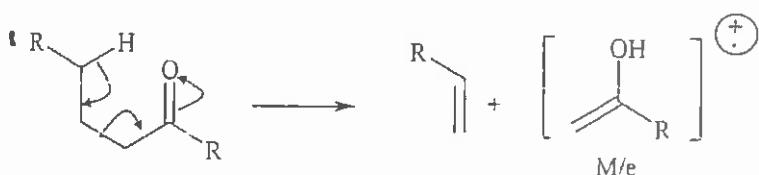
ب - کتون‌ها: طرح شکسته شدن کتون‌ها نیز شبیه آلدیدها است.



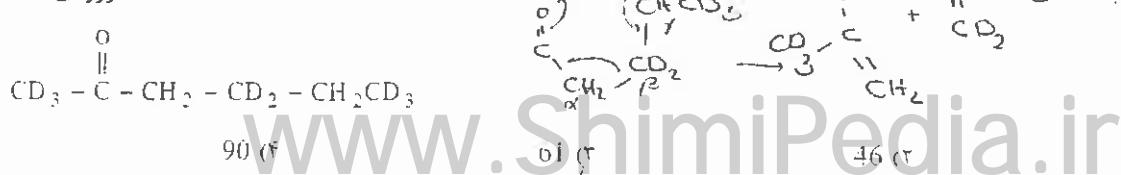
شکست

شکست

در کتون‌های با هیدروژن  $\gamma$  نیز نوآرایی مک لافرتی مطابق با الگوی گفته شده وجود دارد.

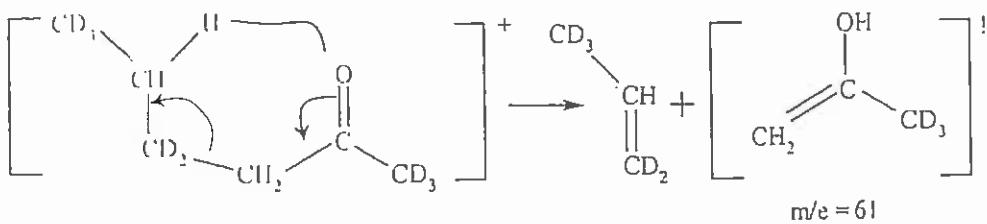


تصربین جان‌جه نوآرایی مک لافرتی در طیف جرمی مولکول زیر رخ دهد جر، یوسی مربوط به کدام یک از حرم‌های زیر ظاهر (ورودی  $\gamma\gamma$ )



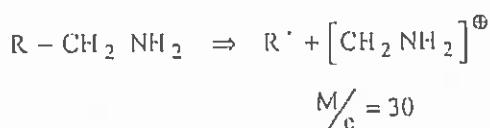
62 (1)

حل : تجزیه ۳ صحیح می باشد.



### ۳- آمین ها:

آمین ها نیز از نظر شکست و ایجاد کربوکاتیون پایدار شبیه الکل ها هستند. یعنی طور شکسته می شوند که کربوکاتیون پایدار بدھند.



\* به طور کلی همیشه در آمین ها کربوکاتیون پایدار  $\left[ \begin{array}{c} \diagup \\ C - N \\ \diagdown \end{array} \right]^\oplus$  تشکیل می شود.

نکته مهم: اگر جرم مولکولی ترکیبی فرد باشد، ترکیب حتماً نیتروژن با تعداد فرد دارد و اگر جرم مولکولی ترکیبی زوج باشد، یا نیتروژن ندارد و یا نیتروژن با تعداد زوج دارد.

### ۴- ترکیبات هالوژن دار:

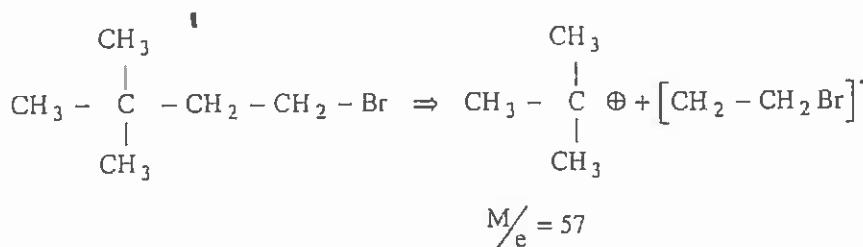
هالوژن دارهای آلکیلی ممکن است که یک مولکول هیدروژن هالید را از دست بدھند.



این ترکیبات شکسته شدن alfa را نیز نشان می دهند.



همچنین اگر ترکیبی در اثر شکستن، کربوکاتیون پایدار (مثلاً کربوکاتیون نوع سوم) بدھد، پیک مربوط به آن کربوکاتیون شدید خواهد بود.



نکته: ترکیبات هالوژن دار معمولاً پیک هایی در نواحی بالاتر از جرم مولکولی ترکیب نشان می دهند. این پیک ها مربوط به ایزوتوپ های هالوژن ها است. مثلاً برم دارای دو ایزومر  $^{79}Br$ ،  $^{81}Br$  با فراوانی تقریباً برابر در طبیعت است. یا کلر دارای دو ایزوتوپ است که

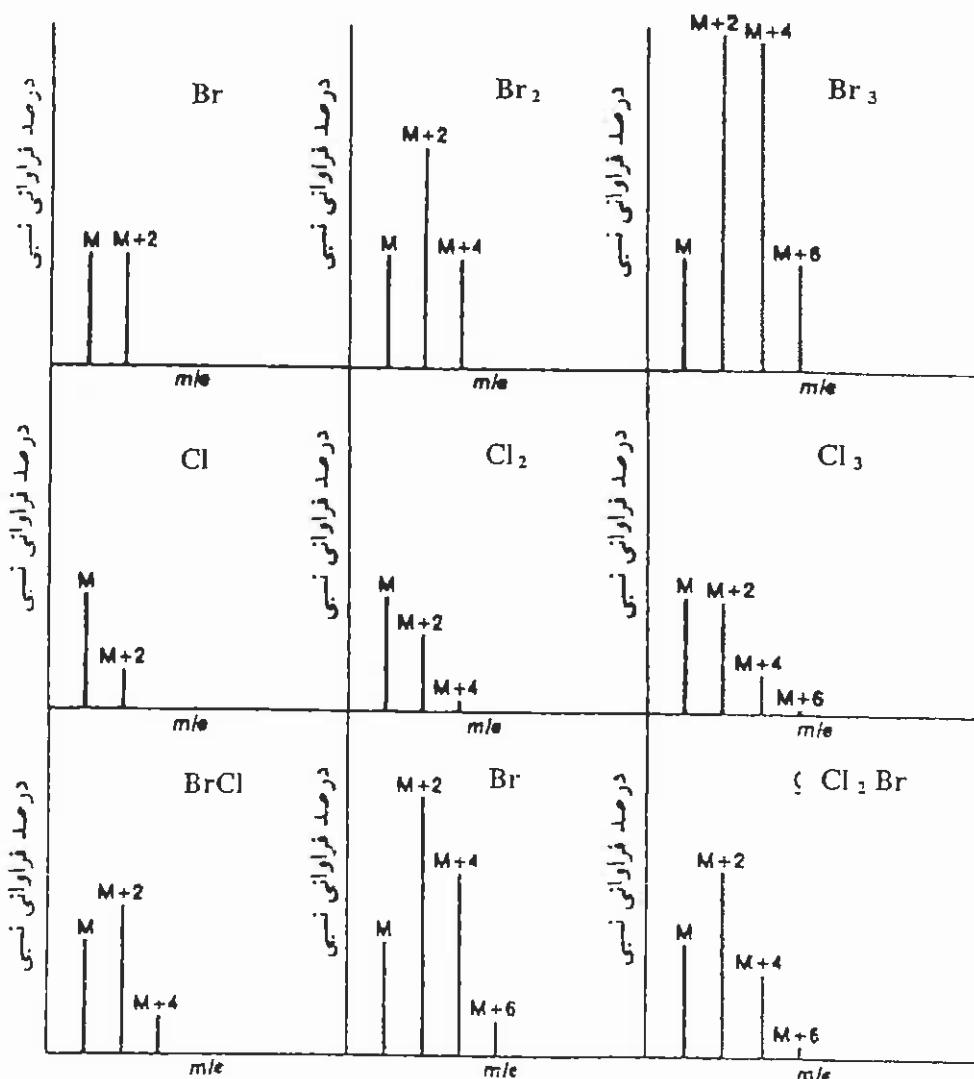
۱- اگر ترکیب Br داشته باشد، شدت پیک  $M + 2$  با  $M^+$  تقریباً برابر است و بنابراین دو پیک یکسان دیده می‌شود.

۲- اگر ترکیب Cl داشته باشد شدت پیک  $M + 2$  برابر  $\frac{1}{3}$  شدت پیک  $M^+$  می‌باشد.

۳- در صورتی که بیش از یک کلر یا یک برم در ترکیب باشد در آن صورت پیک‌های  $M + 2$  و  $M + 4$  مشاهده می‌شود که برای

↓  
محاسبه فراوانی آن‌ها از رابطه  $(a + b)(c + d)^m$  استفاده می‌شود.

در این رابطه a: درصد فراوانی Cl<sup>35</sup> و b: درصد فراوانی Cl<sup>37</sup> و c: درصد فراوانی Br<sup>79</sup> و d: درصد فراوانی Br<sup>81</sup> نیز تعداد برم‌ها است.



مثال : محاسبه درصد فراوانی  $(M + 2)$  در ترکیب  $:CH_2Cl_2$

$$(a + b)^n \Rightarrow (100 + 33)^2 \Rightarrow \frac{100^2}{M} + 2 \times \frac{100 \times 33}{M+2} + \frac{33^2}{M+4}$$

$$\Rightarrow 10000 \quad 6600 \quad 1089$$

اگر اعداد حاصل برای 100 تقسیم کنیم به ترتیب  
 $\frac{\%100}{M} \quad \frac{\%66}{M+2} \quad \frac{\%10}{M+4}$

خواهد بود.

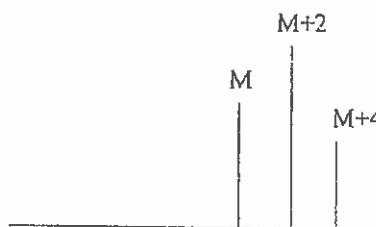
مثال : محاسبه درصد فراوانی  $M + 4$  و  $M + 2$  در  $:CHBrCl$

$$(100 + 33)^1 (100 + 98)^1 \Rightarrow \frac{^{35}\text{Cl}}{100} \times \frac{^{79}\text{Br}}{100} + \frac{^{35}\text{Cl}}{100} \times \frac{^{81}\text{Br}}{98} + \frac{^{37}\text{Cl}}{33} \times \frac{^{79}\text{Br}}{100} + \frac{^{37}\text{Cl}}{100} \times \frac{^{81}\text{Br}}{98}$$

$$M \quad M+2 \quad M+2 \quad M+4$$

همه را بر 100 تقسیم

$$\xrightarrow{\text{می کنیم}} \frac{100 + 98 + 33 + 98}{M + \frac{M+2}{M+4}} \Rightarrow \frac{100 + 131 + 98}{M + M+2 + M+4}$$

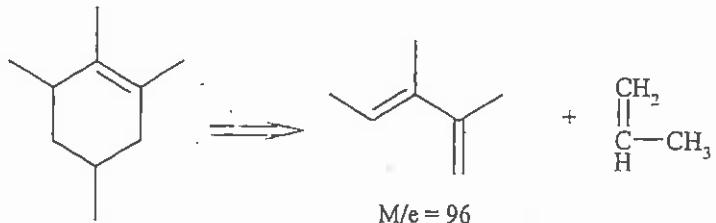


۵- اسید- استرهای و سایر مشتقهای کربوکسیلیک اسیدها مانند کتونها شکسته می شوند.

نکته : طرح شکسته شدن سیکلوهگزان ها عکس واکنش دیزل آلد است.



مثال : ترکیب زیر در  $M/e = 96$  بیک می‌دهد.



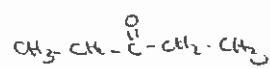
تمرین : فراوانی نسبی آن‌ها در طیف جرمی جسمی به صورت زیر است، این جسم

	29	43	57	58	71	86
%	16	100	46	9	9	25

نماد مول

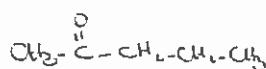
$C_5H_7$

تمرین :  $\frac{m}{e}$  و فراوانی نسبی آن‌ها در طیف جرمی جسمی به صورت زیر است، این جسم



(۲) ۳-پنتانون است.

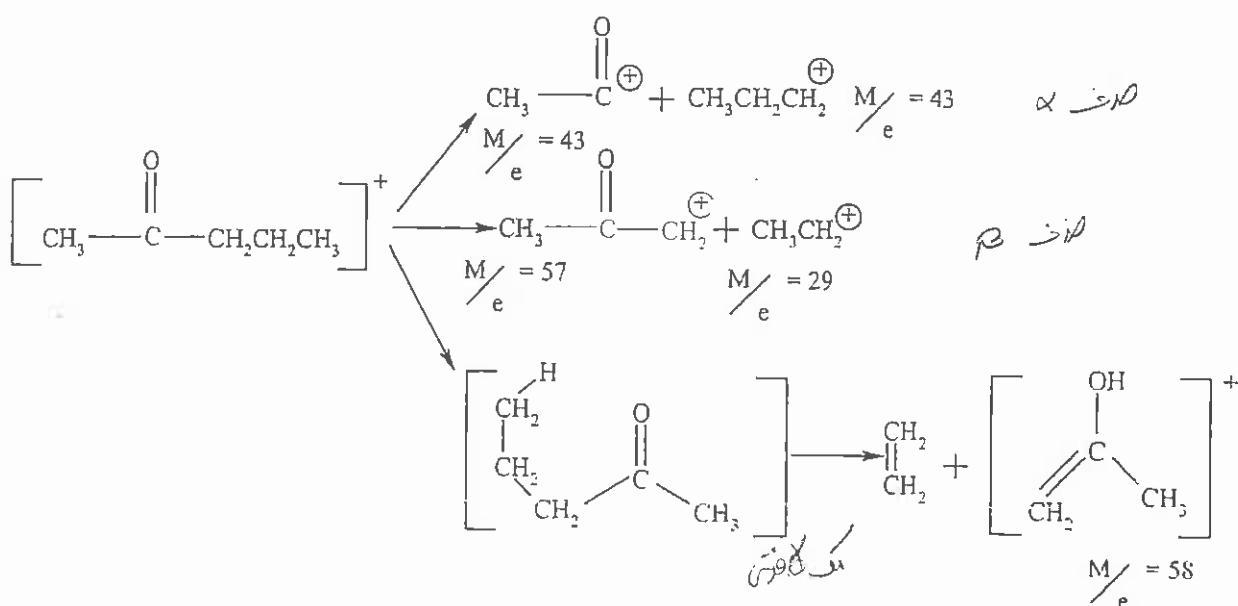
(۴) بوتانامید است.



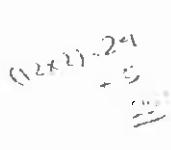
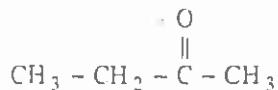
(۱) ۲-پنتانون است.

(۳) بوتانال است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



تمرین : بیک یا یه ترکیب ریز حند است؟



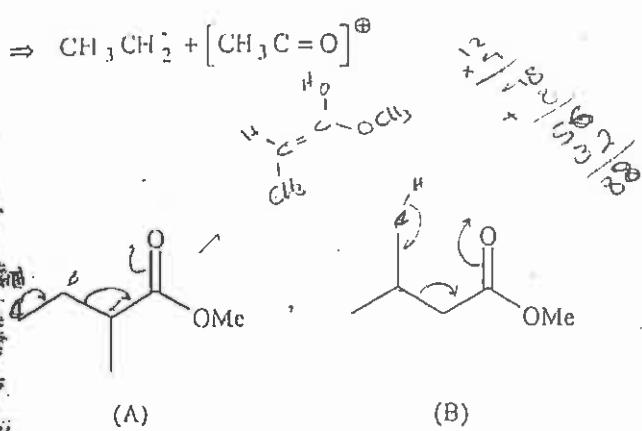
(۳) هیچ کدام

(۱)  $M/e = 43$   
(۲)  $M/e = 15$

www.ShimiPedia.ir

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

زیرا در انر شکستن کربوکاتیون پایدار زیر تشکیل می شود.



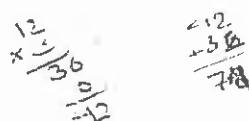
B=74 , A=88 (f)

B=88 , A=74 (r)

B=42 , A=28 (r)

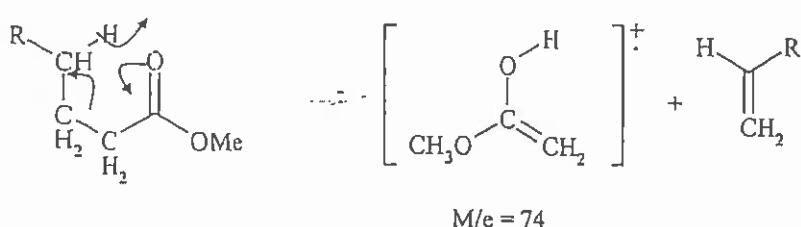
B=28 , A=42 (l)

تمرین : پیک پایه ترکیبات A و B کدامند؟

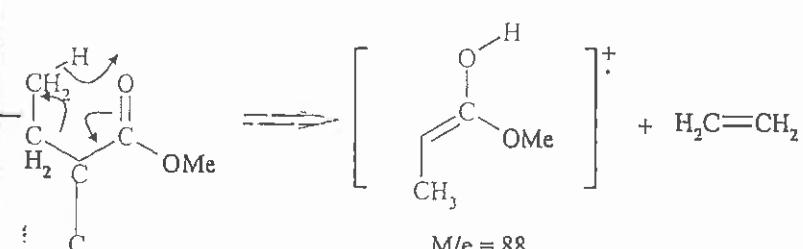


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

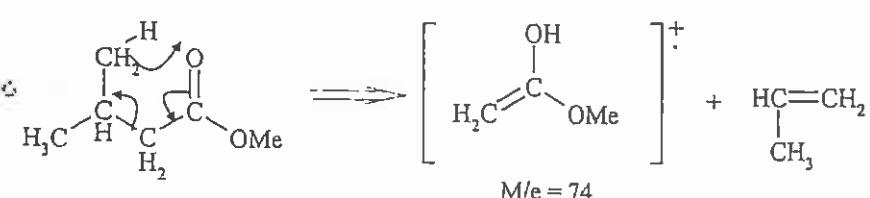
باتوجه به نوازایی مک لافرتی داریم:



برای ترکیب A



برای ترکیب B



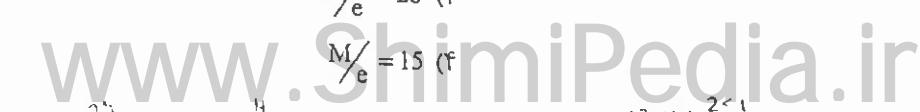
تمرین : پیک پایه بوتیریک اسید در کجا ظاهر می شود؟

M/e = 28 (r)

M/e = 15 (f)

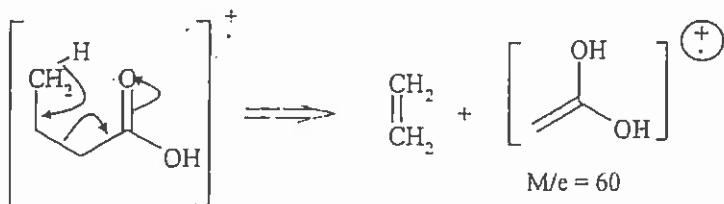
M/e = 60 (l)

M/e = 17 (r)

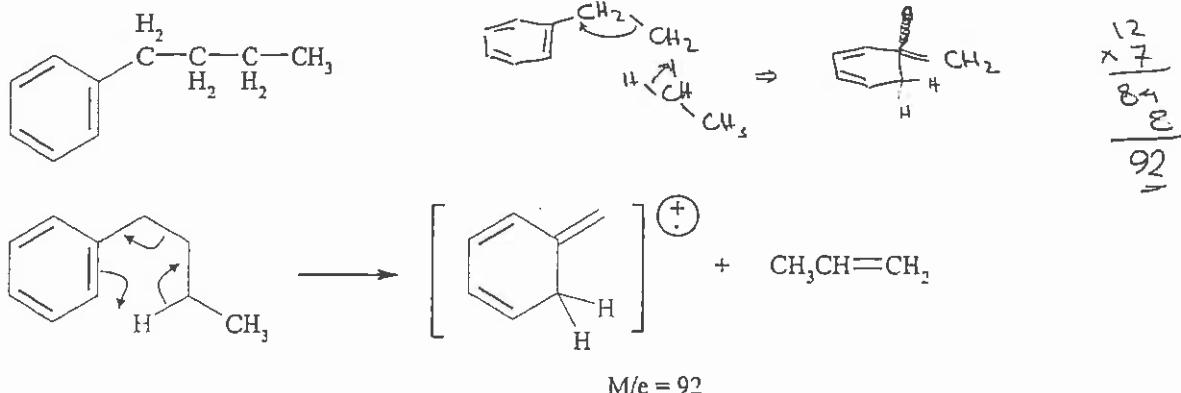


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

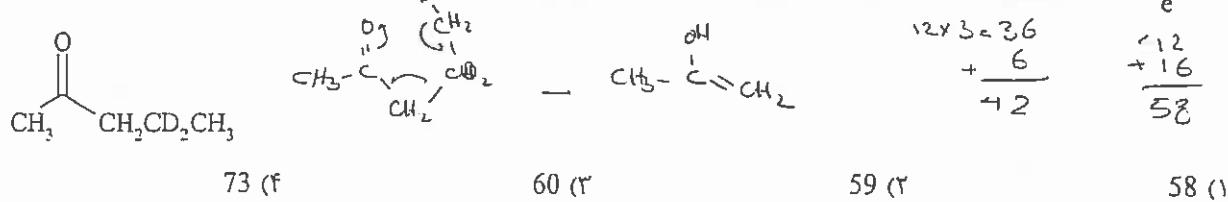
باتوجه به نوآرایی مک لافرتی در  $M/e = 60$  ظاهر می‌شود.



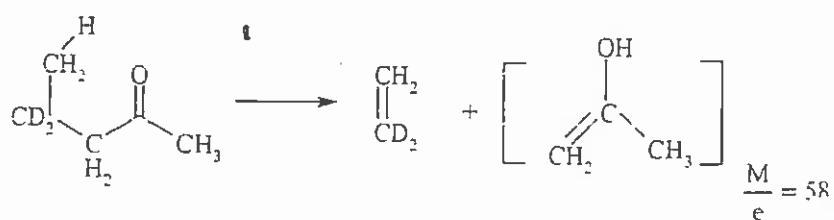
تمرین : پیک پایه ترکیب زیر چند است؟



تمرین :  $\frac{m}{e}$  حاصل از بازآرایی مک لافرتی ترکیب زیر در طیف‌سنجدی جرمی کدام است؟ (ورودی ۸۶)



حل :



گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

### طیف‌سنجدی مادون قرمز (IR)

#### Functional Groups

در طیف‌سنجدی IR گروه‌های عامل موحده در ترکیب سناحه می‌سوند. طیف IR از حد اثری به وسیله مولکول که سبب ارتعاش در

مولکول می‌گردد، حاصل می‌شود. دو نوع ارتعاش در مولکول وجود دارد.

۱- ارتعاش کششی: در این ارتعاش با حد اثری طیف بسته خواهد می‌گردید.

۲- ارتعاش خمشی: در این ارتعاش با جذب انرژی زاویه پیوند تغییر می‌کند.



از شرایط لازم برای جذب انرژی در  $\text{IR}$  این است که پیوندهای مولکول مانند دو قطبی داشته باشد. بنابراین ترکیباتی مانند

$\text{O} = \text{C} = \text{O}$  و  $\text{N} \equiv \text{N}$  به دلیل نداشتن ممان دو قطبی در  $\text{IR}$  جذب نمی‌دهند.

نکات :

۱- برای توجیه جذبهای  $\text{IR}$  از قانون هوک (Hooke) استفاده می‌شود.

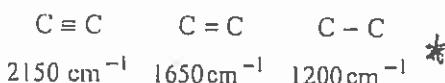
$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$k$ : ثابتی است که به نوع پیوند بستگی دارد. پیوندهای قوی‌تر  $K$  بالاتر دارند.  $m$  نیز جرم کاهش افته است و از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

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

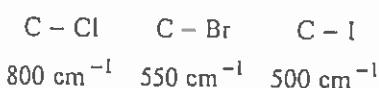
$m_1$  و  $m_2$  جرم اتم‌هایی است که با هم پیوند دارند.

۲- هرچه پیوند قوی‌تر باشد  $K$  بالاتر دارد. پس در فرکانس‌های بالاتری جذب می‌دهد.



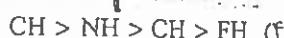
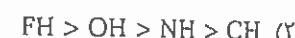
۳- هرچه جرم اتم‌هایی که با هم پیوند می‌دهند بیشتر شود،  $\mu$  افزایش می‌یابد و فرکانس جذب کاهش می‌یابد.

مثال :



۴- فرکانس جذبی ارتعاشات خمشی از ارتعاشات کششی کوچک‌تر است. زیرا ثابت  $K$  کوچک‌تر دارند.

(ورودی ۷۹) تمرین ، ترتیب افزایش فرکانس کششی چهار نوع پیوند زیر کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

## بررسی رفتار ترکیبات آلی در طیف سنجی IR

### ۱- آلkanها:

مهمترین جذب آلkanها در IR مربوط به ارتعاشات کشش C - H آنها در پایین تر از  $3000\text{ cm}^{-1}$  است.

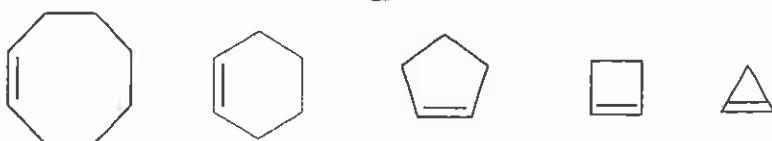
### ۲- آلkenها:

ارتعاشات کششی C - H = آلkenها در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1} - 3050\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

ارتعاشات کششی C = C = آلkenها در ناحیه  $1660\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

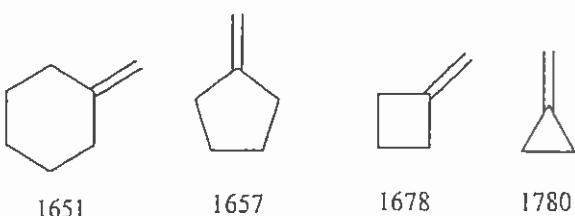
نکات :

۱- اگر پیوندهای دوگانه در درون حلقه باشند با افزایش اندازه حلقه فرکانس جذب آن بیشتر می‌شود.



در سیکلوبروپن استثنائاً فرکانس جذبی C = C (افزایش) یافته است. زیرا ارتعاش C = C در سیکلوبروپن بشدت با ارتعاش پیوند مجاور ادغام شده است.

۲- اگر پیوندهای دوگانه خارج حلقه اگزوسیکلیک باشند با کوچک شدن اندازه حلقه خصلت S پیوند اگزوسیکلیک افزایش می‌یابد و درنتیجه فرکانس جذب آن نیز افزایش می‌یابد.



در مورد پیوندهای کربونیل اگزوسیکلیکی نیز همین وضعیت برقرار است. ( نیزه دلیل دهنده خرج لازمه Exocyclic )

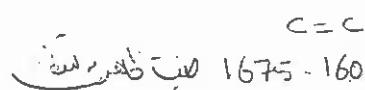
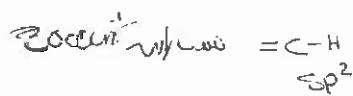
### ۳- آلکینها:

ارتعاشات کتستی C ≡ H در آلکینها در  $3300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود و ارتعاشات کتستی C ≡ C آلکینها در  $2150\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

نکته: با افزایش خصلت S در اوریستال‌های هسترنی کربن عذرپیوند C - H افزایش یافته و غرکانس جذبی آن افزایش می‌یابد.

۴- ترکیبات نیتریلها:  $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$

ارتعاش کتستی C ≡ N در  $2250\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

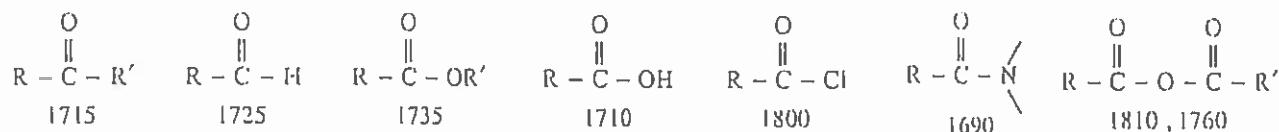


٥- تركيبات آروماتيك:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  لذب تذمر لاذع

ارتعاشات کسی  $11 - 11$  در  $\text{cm}^{-1}$  و  $3050 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کنشی بیوند  $C = C$  آنها به صورت دو جذب در  $1475 \text{ cm}^{-1}$  و  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. همچنین ترکیبات آروماتیک دارای جذب‌های ضعیفی در ناحیه  $2000 \text{ cm}^{-1} - 1667 \text{ cm}^{-1}$  هستند بدین جذب‌ها اورتون گفته می‌شود. اورتون‌ها جذب‌های با مضرب صحیح از جذب‌های دیگر هستند و برای تعیین فرم استخلاف به کار برده می‌شوند.

## ۶- ترکیبات کربونیل دار:

جذب‌های  $C = 0$  ترکیبات متفاوت در زیر نمایش داده شده است:



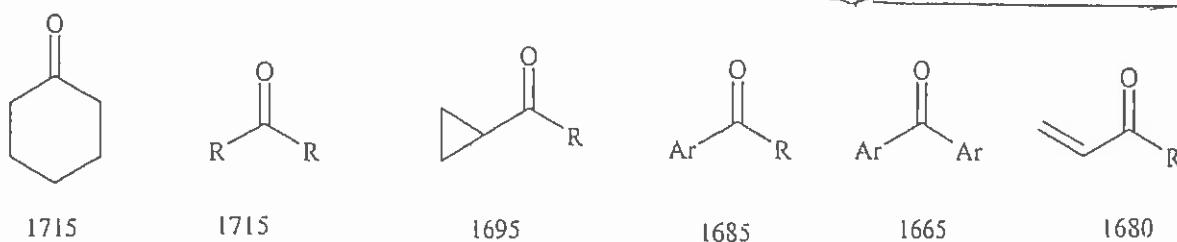
**الف) آل‌دئیدها:** مهم‌ترین جذب‌های آل‌دئیدها به صورت زیر است: ارتعاشات کششی  $C - H$  آل‌دئیدی به صورت دو نوار جذبی ضعیف

د.  $\text{C=O}$  - الديك در  $1725 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. ارتقائی، کشی،  $2750 \text{ cm}^{-1}$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود.

ب) کتون‌ها: ارتعاش کششی،  $\text{C}=\text{C}$  - کتون‌ها در  $1715 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

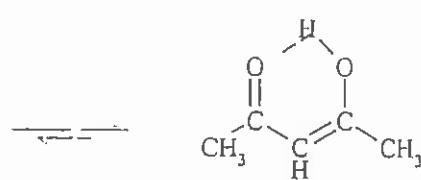
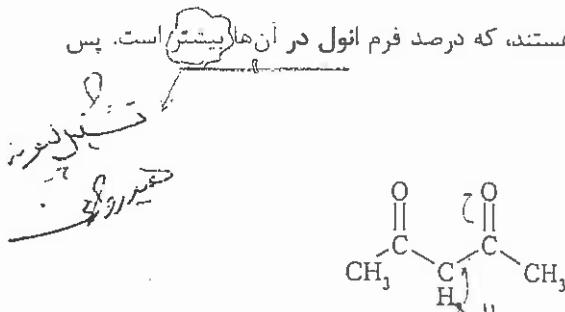
15

۱- مزدوج شدن گروه کربونیل باعث فرکانس جذبی آنها می شود.



۲-۳- ب) - دی کتون‌ها (۱ و ۳- دی کتون‌ها) اغلب به صورت فرم انول و کتو هستند، که در صد فرم انول در آن‌ها بیشتر است. پس

پیک کربونیل آن‌ها برای هر دو توتومر انول و کتو مشاهده می‌شود.



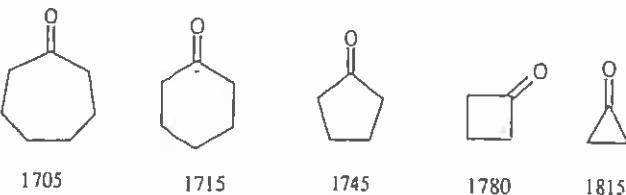
توبوس کتو

نویسنده اول

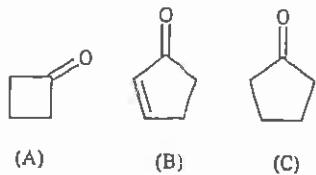
دو شاخه:  $C=O$  (کششی متقارن)  $1723\text{ cm}^{-1}$   
 $C=O$  (کششی نامتقارن)  $1706\text{ cm}^{-1}$

۳- در مورد ترکیبات کربونیل اگزوسیکلیک با کاهش اندازه حلقه فرکانس جذب به دلیل افزایش خصلت S در پیوند اگزوسیکلیک

می‌یابد.  
اگر لستن



تمرین: ترتیب فرکانس ارتعاش کشنی عامل کربونیل ترکیب‌های مقابله به چه صورتی است؟ (ورودی ۷۴)



C > B > A (۴)

A > B > C (۳)

B > C > A (۲)

A > C > B (۱)

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

با کاهش اندازه حلقه فرکانس جذبی گروه کربونیل افزایش می‌یابد. مزوج شدن فرکانس کشنی جذبی گروه کربونیل را کاهش

می‌دهد.

ج) اسیدهای کربوکسیلیک: مهم‌ترین جذب‌های کربوکسیلیک اسید مربوط به ارتعاش کشنی  $\text{OH}$  اسیدی به صورت یک جذب

بهن کشیده شده از  $2400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3400 \text{ cm}^{-1}$  است. علت یافتن بودن مربوط به  $\text{OH}$  ایجاد پیوند هیدروژن است. پیوند هیدروژن

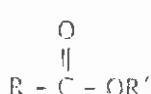
باعث کوچک شدن K و کاهش فرکانس می‌شود.



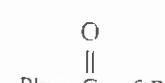
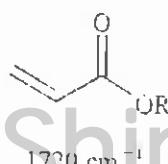
نکته: ایجاد پیوند هیدروژن باعث کاهش فرکانس جذبی  $-C=O-$  اسیدها می‌شود. در محلول‌های غلیظ اسید - در  $1710 \text{ cm}^{-1}$  جذب سی‌دنه ولی در محلول‌های (رقیق) حلحل بی‌اثر مانند  $\text{CCl}_4$  با سرفاز گازی در ناحیه  $1760 \text{ cm}^{-1}$  جذب می‌شود.

د) استرهای RCOOR: گروه کربونیل استر - $\text{C}(=\text{O})\text{OR}$  در  $1735 \text{ cm}^{-1}$  جذب قوی می‌دهد که با مردود شدن فرکانس آن کاهش

می‌یابد. فرکانس جذبی پیوند  $\text{C}-\text{O}-$  در  $1000 \text{ cm}^{-1}$  -  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.



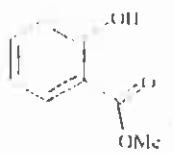
$1735 \text{ cm}^{-1}$



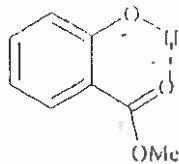
$1720 \text{ cm}^{-1}$

www.ShimiPedia.ir

تمرین ۱ دلیل کاهش فرکانس جذبی کربوکسیل در متیل سالسیلات چیست؟

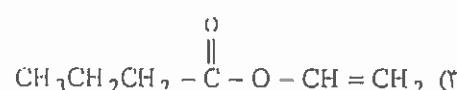
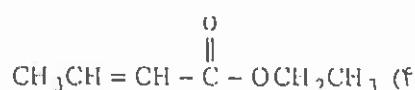
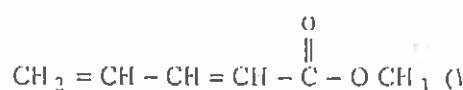
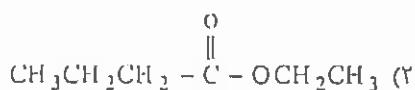


حل : به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کاهش قدرت پیوند  $\text{C}=\text{O}$  است. یعنی:



(ورودی ۸۰)

تمرین : در کدام ترکیب گروه کربونیل فرکانس کششی بالاتری دارد؟



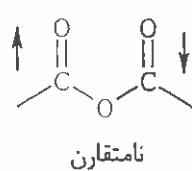
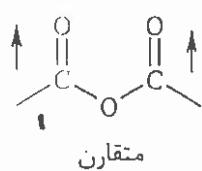
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

در این ترکیب کربن با هیبرید  $\text{sp}^2$  و الکترونگاتیوی بیشتر به اکسیژن استری متصل است. پس باعث افزایش قطبیت پیوند

$\text{C}=\text{O}$  و افزایش فرکانس جذب کششی می شود.

(ه) انیدرید اسیدها :

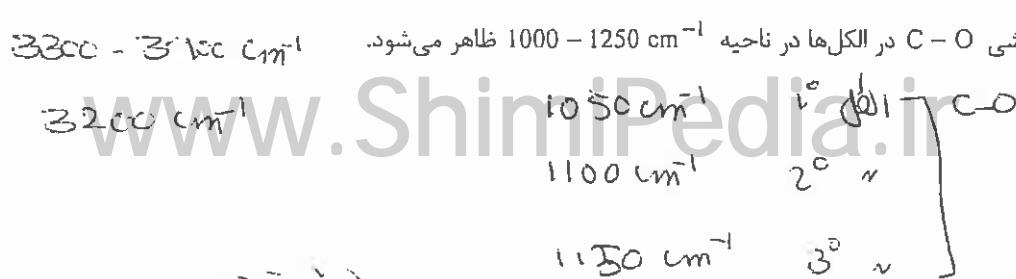
ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  در انیدریدها دو نوار جذبی قوی یکی در ناحیه  $1800 - 1830 \text{ cm}^{-1}$  و دیگری در ناحیه  $1775 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامترن می باشد.



## ۷- الکل‌ها و فنل‌ها:

۱- ارتعاش کششی  $\text{OH}$  در محلول‌های الکلی رقیق که پیوند هیدروژنی ندارند در فرکانس  $3600 - 3650 \text{ cm}^{-1}$  به صورت یک پیک تیز است ولی در محلول‌های غلیظ  $\text{OH}$  به صورت یک جذب پهنه در ناحیه  $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  است.

لبن موئنی  
دبل هیدرید



نکته: اگر ترکیب قادر به تشکیل به پیوند هیدروژن درون مولکولی باشد فرکانس جذبی  $\text{OH}$  با رقیق کردن تغییر نمی‌کند، مثلا:



#### ۸- اترها: $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$

ارتعاش کشی  $\text{C}-\text{O}$  در ناحیه  $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  می‌دهند.

$-\text{NO}_2$   $\text{cm}^{-1}$   $1550 - 1600$

#### ۹- ترکیبات نیترو $\text{NO}_2$ یا $\text{Ar}-\text{NO}_2$

دو نوار جذبی قوی، یکی در ناحیه  $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  و دیگری در ناحیه  $1300 - 1390 \text{ cm}^{-1}$  می‌دهد.

#### ۱۰- آمین‌ها:

ارتعاشات کشی  $\text{NH}$  آمین‌ها در ناحیه  $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  جذب می‌دهند. از روی این جذب می‌توان به نوع آمین برد.

آمین نوع اول  $\text{R}_2\text{NH}$  در این ناحیه می‌دهد. آمین نوع دوم یک جذب برای  $\text{NH}$  در این ناحیه می‌دهد و آمین نوع سوم  $\text{RNH}_2$  در این

ناحیه (نمی‌دهد)  
حالت هیدروژن  
است.

نکته: آمین  $^2$

$\text{R}_2\text{NH}$

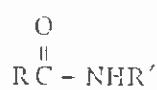
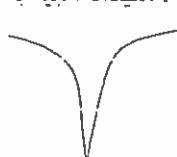
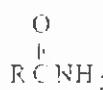
آمین  $^1$

$\text{RNH}_2$

دومین جذب مهم آمین مربوط به ارتعاشات کشی  $\text{C-N}$  است که در ناحیه  $1000 - 1330 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

#### ۱۱- آمیدها:

ارتعاشات کشی  $\text{NH}$  آمیدها شبیه به آمین‌ها است.



۱

نکته: مهم در  $\text{R}-\text{C}-\text{NR}'$  به دلیل بذلت هیدروژن جذبی در این ناحیه نمی‌دهد.

نکته: مهم در  $\text{R}-\text{C}-\text{NR}'$  که بذلت هیدروژن ندارد باعنه نهاده شده با حلقة فلورن غلیق حذب شود؛ که بذلت  $\text{R}-\text{C}-\text{NH}_2$  می‌دهد.

اینها که بذلت هیدروژن ندارند حذب شوند، که بذلت  $\text{R}-\text{C}-\text{NH}_2$  ندارند.

دومین جدب مهم آمیدها مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{C}=\text{O}$  در ناحیه  $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  است.

(ورودی ۷۵)

تمرین: برای زیر براساس فرکانس کششی باند  $\text{C}=\text{O}$  چگونه است؟



- (a) (b) (c) (d)

$d > a > c > b$  (۴)

$a > b > c > d$  (۳)

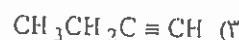
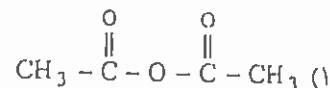
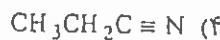
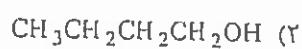
$b > d > c > a$  (۲)

$d > b > c > a$  (۱)

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۶)

تمرین: کدامیک از ترکیب‌های زیر در طیف IR خود نوار جذبی در حدود  $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  می‌دهد؟

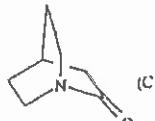


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

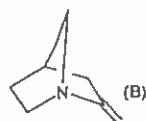
ایندریدها در این ناحیه دو باند جذبی می‌دهند.

(ورودی ۸۴)

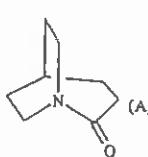
تمرین: ترتیب افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل در ترکیب‌های زیر کدام است؟



$C > B > A$  (۴)



$C > A > B$  (۳)



$B > C > A$  (۲)

$A > C > B$  (۱)

حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

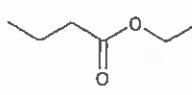
هرچه انداز حلقه‌های کوچک‌تر باشد امکان رزونانس نیتروژن با گروه کربونیل کمتر است. زیرا طبق قاعده برتر امکان تشکیل پیوند

دوگانه در سر پل ممنوع می‌باشد، پس رزونانس زیر اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه فرکانس کششی گروه کربونیلی بیشتر است.



(ورودی ۸۶)

تمرین: ترتیب افزایش فرکانس ارتعاش کششی گروه کربونیلی  $\text{C}=\text{O}$  در ترکیبات زیر کدام است؟



(a)



(b)



(c)



(d)

$a > c > d > b$  (۲)

$c > a > b > d$  (۴)

$a > c > b > d$  (۱)

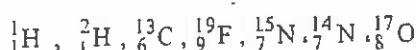
$c > b > a > d$  (۳)

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

### طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) Nuclear Magnetic Resonance

طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته یک روش طیف‌سنگی مهم برای شیمیدان‌های آلی است.

اگر اتمی دارای عدد اتمی فرد یا عدد جرمی فرد با هر دو فرد باشد عدد اسپین مخالف صفر دارد و در NMR جذب نمایند:



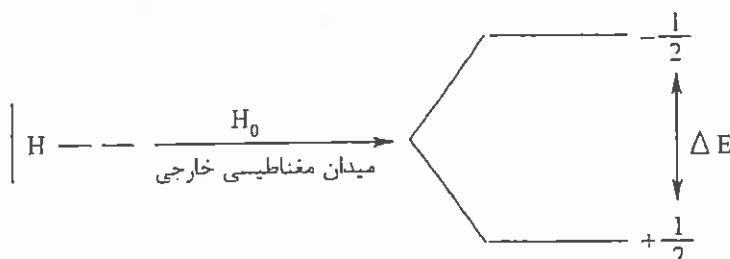
در صورتی که عدد اتمی و عدد جرمی، هر دو زوج باشد هسته طیف NMR نمایند.

مانند:  $^{12}_6\text{C}$

#### چگونگی ایجاد طیف NMR

هسته‌های دارای عدد اسپین (I) به تعداد  $(I + 1)$  حالت اسپینی مجاز دارند که کوانتایی یعنی جدا از هم هستند. در غیاب میدان مغناطیسی این حالت‌های اسپینی از لحاظ انرژی هم‌ترآزنند. در حالی که تحت اثر میدان مغناطیسی خارجی از لحاظ انرژی شکافته می‌شوند.

مثال:



$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$  در واقع جهت‌گیری هسته‌های هیدروژن در میدان مغناطیسی خارجی است.

چند نمونه از اتم‌ها و اسپین‌های هسته و تعداد حالات اسپینی آن‌ها در زیر آمده است.

اسپین هسته	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{19}\text{F}$	$^{14}\text{N}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
تعداد حالات اسپینی	2	3	2	2	3

$ΔE$  تفاوت انرژی بین دو سطح کوانتائی مجاز است که نابع حساسیت هسته ۲ و میدان خارجی  $H$  است.

$$ΔE = γ \left( \frac{h}{2π} \right) H_0 = hν$$

در طیف NMR یک ترکیب جایه‌جایی شیمیایی، ثابت کویلز و انگراسیون بهفته است.

Integration  $\rightarrow \delta$

## جایه جایی شیمیابی $\leftrightarrow$ سنتگاه

(جایه جایی شیمیابی وقتی بر حسب هرتز بیان شود به قدرت دستگاه بستگی دارد. اما وقتی بر حسب دلتا ( $\delta$ ) بیان شود به قدرت دستگاه بستگی ندارد) مثلاً بروتون های  $\text{CH}_3\text{Br}$  در دستگاه  $60\text{MHz}$  ظاهر می شود. در حالی که در دستگاه  $100\text{MHz}$  در  $270\text{Hz}$  ظاهر می شود. اما وقتی بر حسب  $\delta$  بیان می شود در همه دستگاه های یکسان است و در  $2.7 \text{ ppm} = \delta$  ظاهر می شود. زیرا:

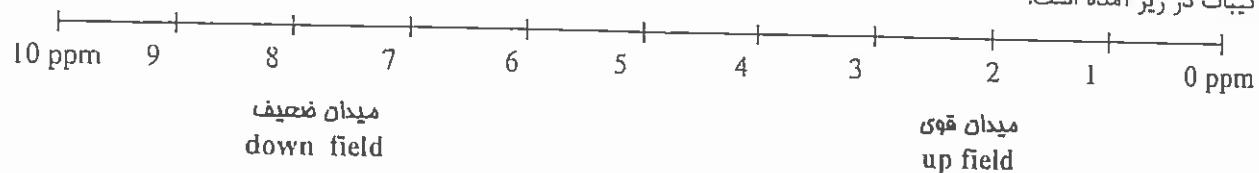
$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\text{Hz}}{\text{MHz}} \text{ بر حسب NMR}$$

و لذت

$$\delta = \frac{162}{60} = \frac{270}{100} = 2.7 \text{ ppm}$$

پس:

در طیف NMR از تترامتیل سیلان  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  به عنوان شاهد استفاده می شود، زیرا جایه نایی شیمیابی بروتون ها و کربن متیل آن را صفر در نظر می گیرند و سایر هسته ها را نسبت به آن به صورت زیر می سنجند. درجه بندی روزنامه ای برای هیدروژن در ترکیبات در زیر آمده است:



نکات:

۱- جایه جایی شیمیابی را بر حسب واحد تاو ( $\tau$ ) نیز بیان می کند که به صورت  $\tau = 10 - \delta$  (ppm) است.

۲- هر چه دانسیته الکترونی اطراف هسته کمتر باشد اصطلاحاً آن هسته desheild شده است و در  $\delta$  بالاتر یا میدان ضعیفتر ظاهر می شود و بر عکس هر چه دانسیته الکترونی اطراف هسته بیشتر باشد آن هسته sheild شده است و در  $\delta$  پایین تر یا میدان قوی تر ظاهر می شود. جایه جایی شیمیابی تابع عوامل زیر است:

الف - اثر الکترونگاتیویته:

هر چه الکترونگاتیویته اتم متصل به هسته مورد بررسی بیشتر باشد و هسته desheild شده است و جایه جایی شیمیابی (Chemical shift) بیشتر می شود. به جدول زیر توجه شود.

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{F}$	ترکیب
Si	H	I	Br	Cl	O	F	عنصر X
1.8	2.1	2.5	2.8	3.1	3.5	4	الکترونگاتیویته X
0	0.23	2.16	2.68	3.05	3.40	4.26	تفییر مکان شیمیابی $\delta$

## ۱- نوع آن المترهای

۲۰۷ مؤسسه اموزش عالی آزاد پارس | کاربرد طیف‌سنجی

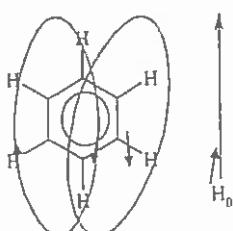
۴۷) تعداد عنصر الکترونگاتیو و فاصله نیز در جایه‌جایی شیمیایی مؤثر است. هرچه تعداد عنصر الکترونگاتیو افزایش یابد، جایه‌جایی شیمیایی افزایش می‌یابد. همچنین هر چه عنصر الکترونگاتیو از هسته مورد بررسی دورتر باشد، تغییر مکان شیمیایی آن کاهش می‌یابد.

ب - اثر هیبریداسیون: هر چه درصد  $s$  بیشتر شود، الکترونگاتیویه افزایش یافته و پروتون‌ها  $\text{desheild}$  تر می‌شوند. پروتون آلن‌ها که کرین آن‌ها هیبریداسیون  $sp^2$  دارد ( $\delta = 33\%$ ) در  $6 - 4 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شود، در حالی که برای آلkan‌ها که در آن‌ها کرین هیبرید  $sp^3$  دارد ( $\delta = 25\%$ ) در  $0 - 2 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شود.

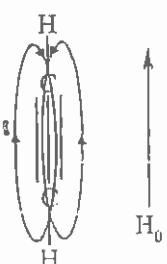
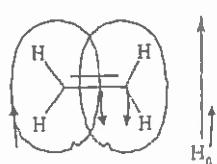
ج - اثر آنیزوتropی: به وجود  $\Delta\mu$ .

این اثر باعث می‌شود که پروتون‌های حلقه بنزن، الکلیدها و آلن‌ها  $\text{desheild}$  شده در  $\delta$  بالاتر ظاهر شود. این اثر همچنین باعث می‌شود که پروتون‌های استیلنی  $\text{shield}$  شوند و در  $3 - 1.8 \text{ ppm}$  ظاهر شوند، در صورتی که بر اساس هیبریداسیون باید در  $\delta$  بالاتر از آلن‌ها ظاهر شوند.

این اثر به صورت زیر است:

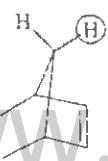
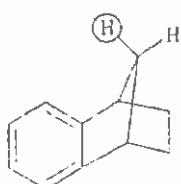


$H_0$  میدان خارجی است.



نکات:

۱- پروتون‌های روی حلقه سرن یا حلقه صفحه الکی در اثر جریان آنیزوتropی  $\text{shield}$  می‌شوند مثال:



[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

۲- اثر آنیزوتropی حلقه ایوماتیکی مسدود از سینه دوکاره است.

د - عامل موثر بعدی در جابه‌جایی شیمیایی بروتون‌های قابل تبادل می‌باشد. این بروتون‌ها به هترو اتم‌های ساخته شده از این بروتون‌ها، آمین‌ها، اسیدها، فنیل‌ها و آمیدها.

در این ترکیبات بیوند هیدروژنی برقرار است که باعث شدن پروتون و ظاهر شدن آن در  $\delta$  بالا می‌سود. مثلاً در هیدان کربوکسیلیک اسید پروتون در  $12 - 810 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شود.

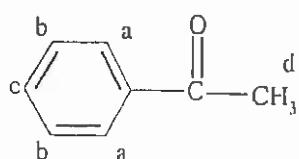
نکته: اگر از بیوند هیدروژنی جلوگیری کنیم، می‌بینیم که اثر آن در جابه‌جایی شیمیایی نیز ظاهر می‌سود. مثلاً اگر الكل با حلال بی‌اثر بسیار رقیق شود، هیدروژن OH در  $\delta$  بین  $1.5 - 1 \text{ ppm}$  ظاهر می‌گردد. ولی در محلول غلیظ الكل که پیوند هیدروژنی برقرار است در  $\delta$  حدود  $5 - 4 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شود.

تذکر: اگر به ظرف محتوی الكل یا کربوکسیلیک اسید  $D_2O$  اضافه شود، پیک مربوط به هیدروژن آن حذف می‌گردد.



زیرا دو تریم در NMR جذب نمی‌دهد.

تمرین: کدامیک از پروتون‌های ترکیب مقابله در طیف HNMR در میدان پایین‌تر ( $\delta$  بالاتر) مشاهده می‌شود؟ (ورودی  $\gamma\delta$ )



d (4)

a, c (3)

b (2)

a (1)

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

پروتون‌های a تحت اثر آنیزوتropی دو میدان حلقه آромاتیک و گروه کربونیل قرار دارند و به میدان پایین منتقل می‌شوند.

### انتگراسیون:

انتگرال مساحت زیر پیک می‌باشد که نسبت تعداد هسته‌ها را نشان می‌دهد. انتگراسیون در صورتی معنا دارد که بیش از یک نوع هسته در ترکیب باشد. مثلاً برای متان یا اتان انتگرال طیف HNMR مفهومی ندارد. اما در مولکول پروپان معنا پیدا می‌کند که نسبت ۳ به ۱ را نشان می‌دهد.

### ثابت کوپلر (Coupling Constant)

(در یک پیک چند شاخه‌ای به فاصله بین قله‌ها ثابت کوپلر می‌گویند که بر حسب Hz اندازه‌گیری می‌شود. مولکول اتانول را در نظر بگیرید. قسمت اتیل آن به صورت زیر شکافتنگی دارد.)



### رجوعات هم‌تلارزه

ک یعنی پروتون‌های  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  در اتیل هیدرژن را می‌شکافند. ثابت کوپلاز را با  $J$  نشان می‌دهند) هسته‌هایی که یکدیگر را شکافته می‌کنند ثابت کوپلاز برابر دارند. این از روی ثابت کوپلاز می‌توان تشخیص داد که کدام هسته با هسته دیگر جفت شده است. تعداد پیک‌های حاصل از شکافتگی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$2nI + 1 = \text{چندگانگی} \text{ پیک}$$

۱: تعداد هسته‌ای است که با هسته موردنظر جفت می‌شود. اسپین هسته کوپلاز کننده است، برای هسته هیدروژن که  $I = \frac{1}{2}$  دارد رابطه به صورت زیر خلاصه می‌شود:

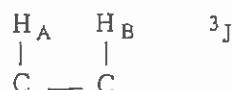
$$2nI + 1 = 2 \times n \times \frac{1}{2} + 1 \Rightarrow n + 1$$

نکات:

۱- در صورتی شکافتگی مشاهده می‌شود که هسته‌هایی که با هم کوپلاز می‌کنند کاملاً متفاوت باشند. مثلًا در اتان فقط یک پیک مشاهده می‌شود ولی در پروپان دو پیک که یکی سه‌تایی و دیگری هفت‌تایی است مشاهده می‌شود.

۲- به پیک‌های شکافت شده اختصاراً چهارتایی quartet و سه‌تایی triplet و دو تایی doublet و یکتایی singlet و بیشتر از پنج‌تایی multiplet نامیده می‌شود.

۳-  $J$  را به صورت زیر نمایش می‌دهند.



یعنی این که هسته هیدروژن A، هیدروژن B را از طریق سه پیوند شکافت شکافته می‌کند.

۴- بعضی از انواع کوپلاز معروف در زیر آمده است.

الف -  $J^3$ : کوپلاز مجاور (vicinal Coupling)



ب -  $J^2$ : کوپلاز زمینه یا دو قلو (geminal coupling)

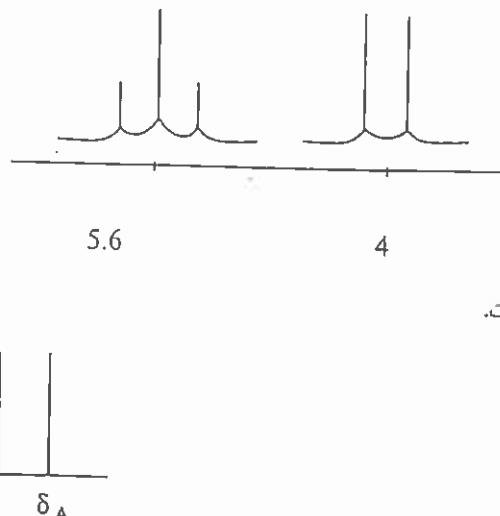
ج)  $J^1$ : کوپلاز مستقیم

## طیف‌های مرتبه اول

در طیف  $^1\text{H}\text{NMR}$  طیفی مرتبه اول است که از قاعده  $1 + n$  پیروی می‌کند. یعنی با این قاعده قابل توجیه باشد، مثلاً مولکول  $\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  مرتبه اول می‌دهد زیرا پیک دوتایی در ناحیه  $4 \text{ ppm}$  با انتگرال دو و یک یک‌ستایی در

ناحیه

ناتریا یک می‌دهد.



نکته: اگر  $\frac{\Delta v}{J} \geq 10$  باشد طیف مرتبه اول است.

$$\Delta v = \delta_A - \delta_B$$

## طیف‌های مرتبه دوم

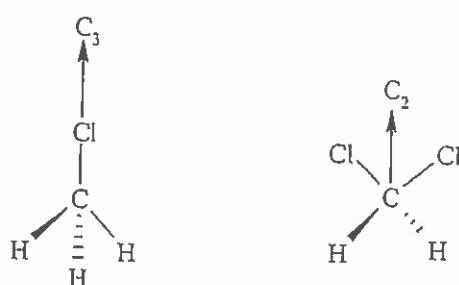
طیفی که با قاعده  $1 + n$  قابل توجیه نباشد مرتبه دوم است. همچنین وقتی  $\frac{\Delta v}{J}$  به سمت یک میل کند مرتبه دوم می‌باشد.

نکته: وقتی طیف مرتبه دوم می‌شود پیک خارجی کوتاه می‌شوند و پیک‌های درونی بلند می‌شوند.

## معادل بودن شیمیایی

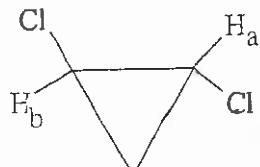
برای تعیین معادل بودن شیمیایی باید انواع گروه‌ها یا هسته‌هایی که در NMR ظاهر می‌شوند را بشناسیم.

۱- گروه‌ها یا هسته‌های هموتاپیک: این گروه‌ها یا هسته‌ها به وسیله محور تقارن مولکول  $C_n$  به هم تبدیل می‌شوند و معادل شیمیایی هستند. زیرا جایه‌جایی شیمیایی یکسانی دارند. هسته‌های هموتاپیک یکدیگر را در NMR شکافته نمی‌کنند. مثال: سه پروتون  $\text{CH}_3\text{Cl}$  یا دو پروتون  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  هموتاپیک هستند.



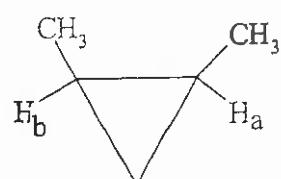
لهمه راک بله طریق محور تقارن  
۱ به هم تبدیل و شکافته  
در NMR راک نهادن  
(لذتیاب، لذتیز)

در مولکول زیر  $H_a$  با  $H_b$  هموتاپیک هستند. زیرا به وسیله  $C_2$  مولکول به هم تبدیل می‌شوند.



هموتاپیک  $H_b$  و  $H_a$

۲- هسته‌های انانتیوتاپیک: این گروه‌ها معادل شیمیایی هستند و به وسیله صفحه تقارن به هم تبدیل می‌شوند. مثلاً در ترکیب زیر  $H_a$  و  $H_b$  انانتیوتاپیک هستند. *دَلَّاتِ الْعِزَمِ هَلَّا* *وَلَرْفُوقِ الْعِزَمِ هَلَّا*



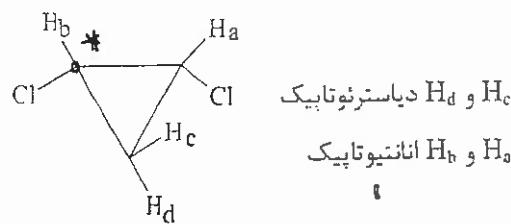
*أَنَتِيَتَابِيكْ نَمَرِ الْمَحَاوِةِ نَمَرِ*

تذکر: گروه‌های متیل هم با یکدیگر انانتیوتاپیک هستند.

نکته: در NMR انانتیومرها قابل تشخیص از هم نیستند.

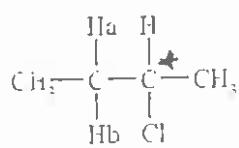
۳- هسته‌های دیاسترئوتاپیک: این هسته‌ها معادل شیمیایی نیستند، زیرا هیچ عامل تقارن آن‌ها را به هم تبدیل نمی‌کند. در نتیجه جایه‌جایی شیمیایی متفاوتی دارند و یکدیگر را شکافته می‌کنند. دو دیاسترئومر را می‌توان به وسیله NMR از هم تشخیص داد و درصد آن‌ها را در محیط به دست آورد.

مثال:



دیاسترئوتاپیک  $H_d$  و  $H_c$   
انانتیوتاپیک  $H_b$  و  $H_a$

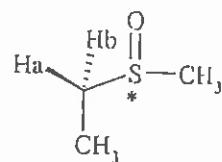
نکته: دو هیدروژن موردنظر را در نظر می‌گیرید و ترتیب عرض کدام را با D جانسین می‌کنیم. اگر دو انانتیومر حاصل شد، هسته‌ها انانتیوتاپیک و اگر دو دیاسترئوم حاصل شد، هسته دیاسترئوتاپیک هستند. در ترکیب زیر  $H_a$  و  $H_b$  دیاسترئوتاپیک هستند.



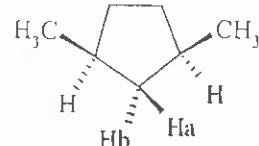
نکته: اگر گروه‌ها یا هسته‌های مورد بررسی در مجاورت یک مرکز کایرال باشند دیاسترئوتاپیک خواهد بود.

مثال:

$H_b$  و  $H_a$  دیاسترئوتاپیک هستند. (\* مرکز کایرال و مولکول کایرال)



$H_b$  و  $H_a$  دیاسترئوتاپیک هستند. (مولکول کایرال)

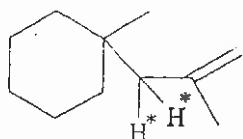


۴- هسته‌های هتروتاپیک: این هسته‌ها هیچ رابطه‌ای با هم ندارند و جایه‌جایی شیمیایی متفاوتی دارند، مثل پروتون‌ها متیل

( $CH_3$ ) و متیلن ( $CH_2$ ) در اتانول



تمرین: در طیف HNMR ترکیب زیر هیدروژن‌های علامت‌گذاری شده (\*) به کدامیک از صورت‌های زیر ظاهر می‌شوند؟ (ورودی ۷۷)



(۲) یک تایی (s)

(۱) یک جفت دوتایی

(۴) چهارتایی (q)

(۳) دوتایی (d)

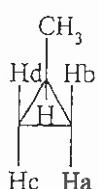
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

چون در کنار مرکز کایرال هستند پس دیاسترئوتاپیک بوده و همدیگر را می‌شکافند. یعنی هر کدام به صورت d (دوتایی) ظاهر

می‌شوند.

(ورودی ۸۰)

تمرین: کدام گزینه در مورد ترکیب مقابل صحیح است؟



(۱)  $H_a$  و  $H_c$  دیاسترئوتاپیک و  $H_d$  و  $H_b$  انانتیوتاپیک هستند.

(۲)  $H_a$  و  $H_c$  انانتیوتاپیک و  $H_b$  و  $H_d$  دیاسترئوتاپیک هستند.

(۳)  $H_a$  و  $H_b$  دیاسترئوتاپیک و  $H_c$  و  $H_d$  انانتیوتاپیک هستند.

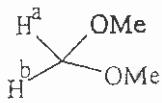
(۴)  $H_a$  و  $H_c$  انانتیوتاپیک و  $H_b$  و  $H_d$  دیاسترئوتاپیک هستند.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

و هم چنین  $H_a$  و  $H_c$  با صفحه تقارن به هم تبدیل می‌شوند و نسبت به هم پس انتیویک هستند. همچنین  $H_b$  و  $H_d$  نسبت به هم دیاستریوتاپیک هستند.

(ورودی ۸۶)

تمرین : رابطه  $H_a$  و  $H_b$  در ترکیب زیر کدام است؟



۴) هستروتاپیک

۳) دیاستریوتاپیک

۲) انتیوتاپیک

۱) هموتاپیک

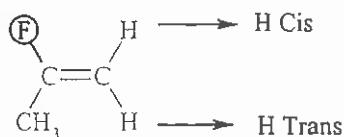
حل : با توجه به این که اگر  $H_b$  یا  $H_d$  را با D دوتربیم جایگزین کنیم، مرکز کایرال حاصل نمی‌شود لذا هموتاپیک هستند. لذا گزینه ۱ صحیح است.

### معادل بودن مغناطیسی

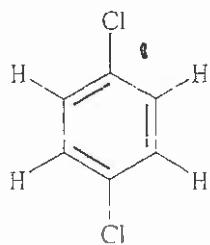
برای معادل بودن مغناطیسی هسته دو شرایط لازم است:

۱- معادل شیمیایی باشند.

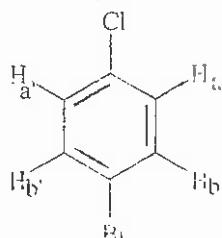
۲- در صورت معادل شیمیایی بودن معادل مغناطیسی نیز باشند. یعنی اینکه تابت کوپلاژ هسته‌های مورد بررسی با یک هسته شاهد یکسان باشد. مثال: دو هیدروژن ترکیب زیر معادل شیمیایی هستند ولی معادل مغناطیسی نیستند. زیرا به فلورور نشان داده شده با یک اندازه کوپلاژ نمی‌کنند.



در ترکیب زیر نیز ۴ هیدروژن با هم معادل مغناطیسی هستند. زیرا مولکول کاملاً متقارن است.



ولی در ترکیب زیر برونوئن‌ها  $H_a$  و  $H_c$  با هم و  $H_b$  و  $H_d$  با هم معادل شیمیایی هستند ولی معادل مغناطیسی نیستند.



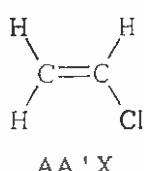
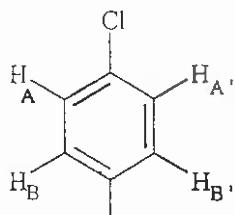
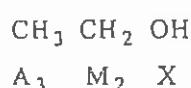
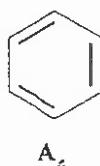
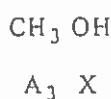
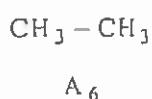
## تعیین سیستم اسپینی

برای تعیین نوع سیستم اسپینی به هر هسته یک حرف لاتین اختصاص می‌دهیم وقتی طیف مرتبه اول باشد از حروف A و M و X و اگر طیف مرتبه دوم باشد از حروف A و B استفاده می‌کنیم.

نکات:

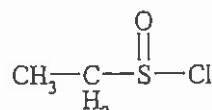
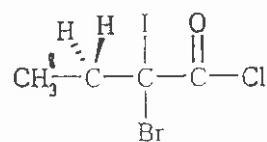
- اگر هسته‌ها معادل شیمیایی و مغناطیسی باشند از یک حرف استفاده می‌کنیم و تعداد هسته‌های معادل را با اندیس نشان می‌دهیم.
- اگر هسته‌ها معادل شیمیایی باشند ولی معادل مغناطیسی نباشند مثلًا از A و A' استفاده می‌کنیم.

مثال:

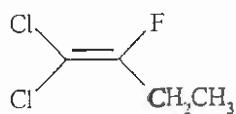


نکته: هیدروژن‌های دیاسترئوتوپی یکدیگر را می‌شکافند و سیستم اسپینی آن‌ها از نوع AA' است.

مثال:



(ورودی ۷۲)



تمرین: طیف NMR پروتون‌های متیلن در ترکیب مقابل به چه شکلی است؟

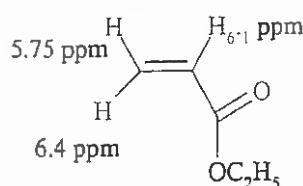


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

پروتون‌های متیلن ابتدا توسط فلوئور به دوتایی و سپس توسط متیلن به چهارتایی شکافته می‌شود.

(ورودی ۷۸)

تمرین: با توجه به اطلاعات طیفی زیر، پروتون‌ها چه نوع سیستم اسپینی را تشکیل می‌دهند؟



$J_{cis} = 3 \text{ Hz}$

$J_{trans} = 13 \text{ Hz}$

$J_{geminal} = 2 \text{ Hz}$

AX<sub>2</sub> (۴)

AMX (۳)

ABX (۲)

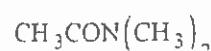
ABC (۱)

حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

به علت اختلاف جابه‌جایی‌های سیمیایی سیستم AMX دارد.

(ورودی ۸۰)

تمرین: طیف HNMR نرکیب مقابل در دمای اتاق چند پیام (سیگنال) و با چه نسبتی نشان می‌دهد؟



(۱:۱:۱:۳:۳) (۴) پنج

(۱:۱:۱:۶:۱) (۳) هجاهار

(۱:۱:۱) (۲) سه

(۱:۲:۱) (۱) دو

حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

هندرهیزی‌های  $\text{N}$  تحت اثر میدان اکسیژن قرار دارند و جابه‌جایی سیمیایی منعافتی از  $\text{C}$  دارند. در دماهای بالا به علت حرخشن سریع حول سیستم  $\text{C}-\text{N}$  دورگردی استabil در HNMR پروتون‌های یکسانی را نماییں می‌دهند یعنی در دماهای بالا دو دسه بیک به نسبت (۱:۲) دارند.

تمرین: ترکیب  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_2$  طیف  $^1\text{HNMR}$  را دارد. ساختار آن کدام است؟  
 $\sigma_{3.8}$  ( $5\text{H}$ ),  $6.2$  ( $\text{d}, \text{j} = 7\text{Hz}$ ,  $1\text{H}$ ),  $6.8$  ( $\text{d}, \text{j} = 7\text{Hz}$ ,  $1\text{H}$ )



حل: همه این مولکول‌ها  $5\text{H}$  دارند،  $\sigma_{3.8}$  با  $3\text{H}$  و  $\sigma_{6.2}$  با  $1\text{H}$  نشان دهنده  $\text{cis}$  بودن مولکول است. لذا گزینه (b) صحیح است.

### $^{13}\text{CNMR}$ طیف

به دلیل اینکه فراوانی ایزوتوپ  $\text{C}^{13}$  در طبیعت کم است، رزونانس کربن  $13$  بسیار ضعیفتر از پروتون است و به سادگی دیده نمی‌شود. در طیف کربن  $13$  هر کربن به وسیله هیدروژن‌های متصل به خودش طبق رابطه  $1 + n$  شکافته می‌شود. مثلاً در  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  کربن به چهارتایی شکافته می‌شود. برای ساده کردن طیف  $^{13}\text{CNMR}$  اثر کوپلاز هیدروژن با کربن را از بین می‌برند تا یکتاپی دیده شود.

در طیف  $^{13}\text{CNMR}$  اتم‌های کربن معادل یک پیک می‌دهند. مثلاً ترکیب زیر در  $^{13}\text{CNMR}$  فقط دو کربن نشان می‌دهد.  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

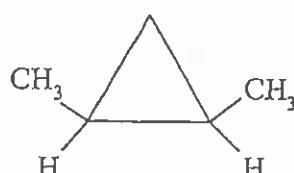
نکات:

۱- در  $^{13}\text{CNMR}$  اگر به کربن هیدروژن متصل نباشد پیک مربوط به آن کربن کوتاه می‌شود پس انتگراسیون در  $^{13}\text{CNMR}$  اهمیتی ندارد.

۲- جایگاهی شیمیایی در  $^1\text{HNMR}$   $^{13}\text{CNMR}$  دامنه کمی دارد ولی در  $^{13}\text{CNMR}$  دامنه وسیعی دارد.



تمرین: در ترکیب زیر چند پیک در  $^{13}\text{CNMR}$  مشاهده می‌شود؟



1	3 (3)	1 (1)
4	4 (4)	2 (2)

حل: گزینه (3) صحیح می‌باشد.

اترات اسحلاف بر روی طول موج دیانها به صورت ریز است:

30 nm

۱- پیوند دوگانه اضافی

5 nm

۲- استخلافهای آکریل در مسیر سیستم

5 nm

مزدوج

۳- پیوند دوگانه اگزوسیکلی

0 nm

۴- گروههای قطبی  $\text{O}=\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 

6 nm

OR

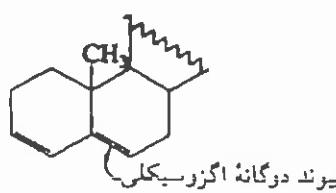
5 nm

Cl, Br

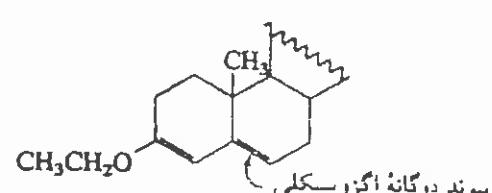
60 nm

NR<sub>2</sub>

مثال:



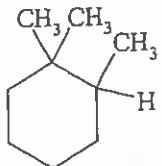
۲۱۴ nm	ترانسیلید:
$2:5 = 15$	پافسانده سنته:
<u>5</u>	پیوند دوگانه اگزوسیکلی
۲۲۴ nm	
۲۲۶ nm	مشاهده شده:



۲۱۴ nm	ترانسیلید:
$2:5 = 15$	پافسانده سنته:
<u>5</u>	پیوند دوگانه اگزوسیکلی
۲۲۰ nm	-OR
۲۲۱ nm	مشاهده شده:

یک «پیوند دوگانه اگزوسیکلی» پیوند دوگانه‌ای است که در خارج از یک حلقه قرار گیرد. توجه کنید که ممکن است پیوند اگزوسیکلی در حالی که نسبت به حلقه‌ای اگزو است ولی، درون حلقه دیگر قرار گرفته باشد.

تمرین : در ترکیب زیر چند پیک در  $^{13}\text{CNMR}$  ظاهر می‌شود؟

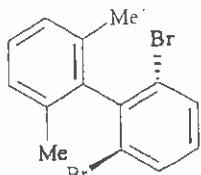


- |       |       |
|-------|-------|
| 9 (۳) | 7 (۱) |
| 6 (۴) | 8 (۲) |

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

وقتی ترکیب مرکز کایرال داشته باشد تمام کربن‌ها متفاوت ظاهر می‌شوند.

(ورودی ۸۱)



- |        |        |       |       |
|--------|--------|-------|-------|
| 14 (۶) | 10 (۳) | 7 (۲) | 5 (۱) |
|--------|--------|-------|-------|

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

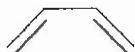
ترکیب کایرال است پس تمام کربن‌های آن در  $^{13}\text{CNMR}$  متفاوتند.

### طیف‌یابی فرابنفش UV

طیف‌سنجی UV در دستگاه اسپکتروفوتومتر UV انجام می‌شود و با انتقالات الکترونی سروکار دارد.

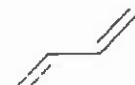
قواعد و داداورد - فایزر در محاسبه  $\lambda_{\max}$

$\lambda$  یا به برای S-Cis (سیسوئید)

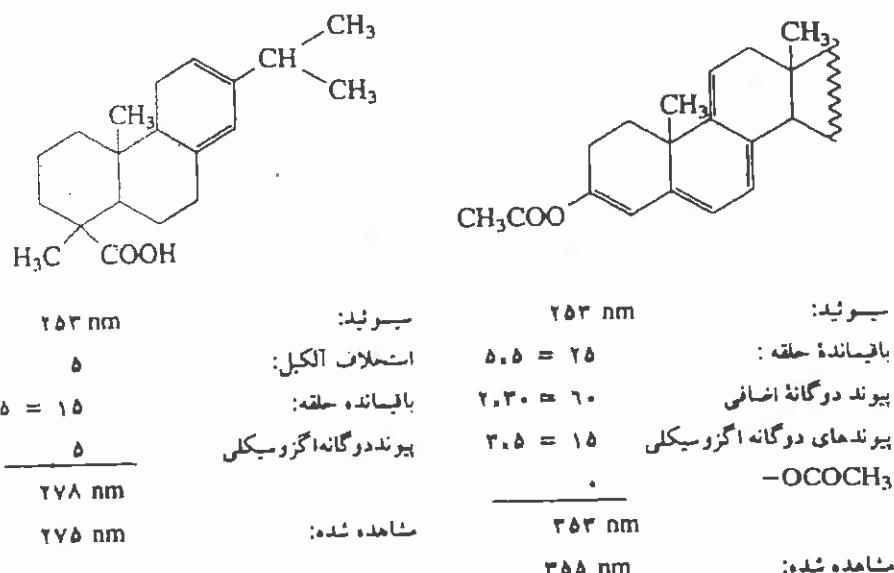


$$\lambda = 258 \text{ nm}$$

و  $\lambda$  یا به برای S-Trans (ترانسوئید)



$$\lambda = 214 \text{ nm}$$



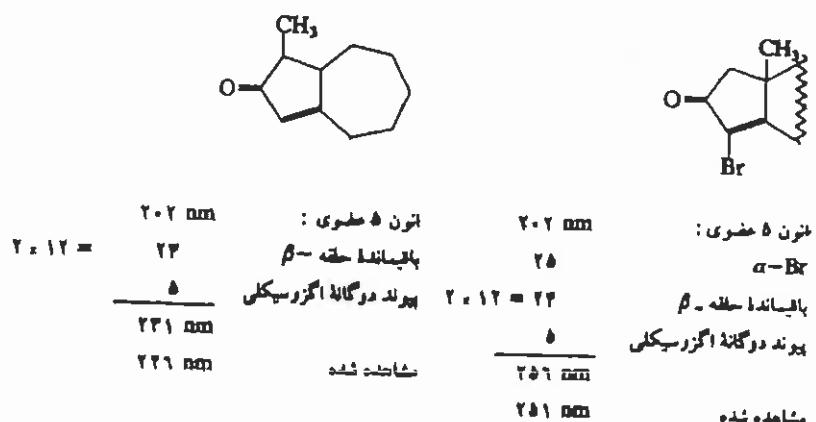
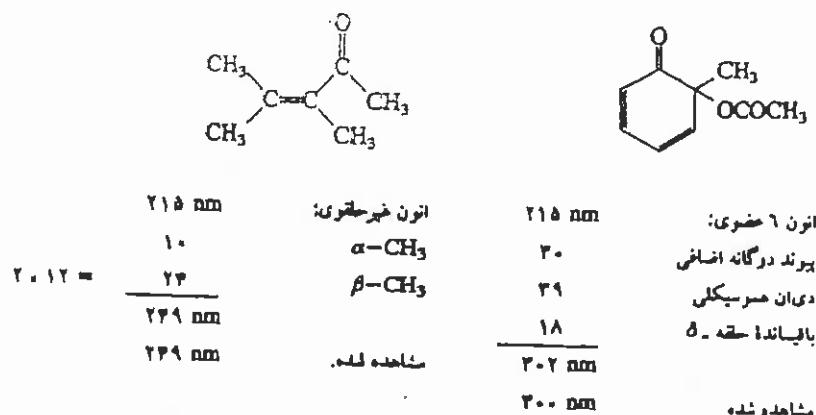
کاربرد قواعد و داواد - فایزر برای محاسبه  $\lambda_{\max}$  ترکیبات کربونیل  $\alpha$  و  $\beta$  غیراشعاعی:

مقدار پایه برای  $\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$  برابر 215 nm است.

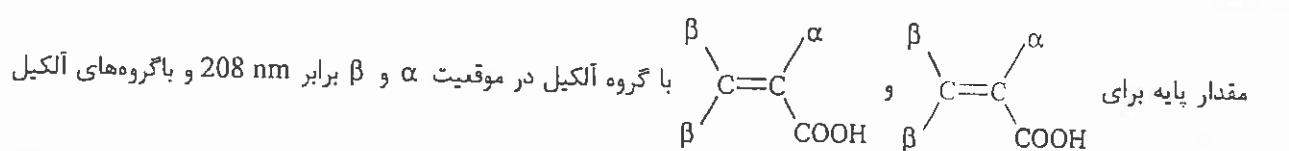
مقدار پایه برای برابر 215 nm است.

مقدار پایه برای برابر 202 nm است.

به ازاء هر پیوند دوگانه اضافی 20 و گروههای آلکیل اضافی به ترتیب در موقیت  $\alpha$ , 10nm  $\beta$ , 12nm  $\gamma$  و بالاتر 18 nm اضافه می‌شود.



کاربرد قواعد نیلسن برای اسیدها و استرها  $\alpha$  و  $\beta$  - غیر اشباعی:

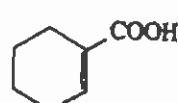


در موقعیت  $\alpha$  و  $\beta$  یا  $\beta$  و  $\beta$  برابر ۲۱۷ nm و با گروههای آلکیل در موقعیت  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\beta$  برابر ۲۵ nm است. برای یک پیوند دوگانه

اگزوسیکلی و یا برای یک پیوند دوگانه  $\alpha$  و  $\beta$  - اندوسیکلی در یک حلقة ۵ و یا ۷ عضوی ۵ nm اضافه می شود.

۲۱۷ nm  
۲۱۷ nm  
مشاهده شده

دی آلکیل -  $\alpha$  و  $\beta$   
پیوند دوگانه در یک حلقة  
۶ عضوی است، هیزی اضافه نمی گردد.

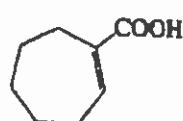


۲۱۷ nm  
۴۵  

---

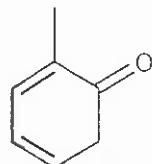
  
۲۲۲ nm  
۲۲۲ nm  
مشاهده شده

دی آلکیل -  $\alpha$  و  $\beta$   
پیوند دوگانه در یک حلقة  
۷ عضوی است.

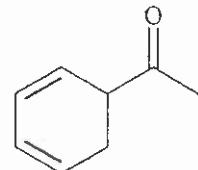


(ورودی ۷۰)

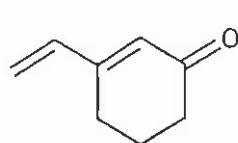
تمرین : کدامیک از ترکیب‌های زیر بلندترین طول موج جذب ( $\lambda_{\max}$ ) را دارد؟



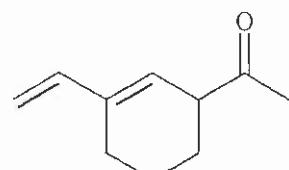
(۳)



(۱)



(۴)



(۵)

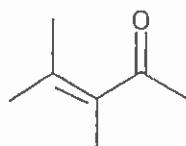
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در آنها جذب  $2.5 \text{ nm}$  به ازاء پیوند دوگانه اضافی ۳۰ و دی‌ان هموسیکلی (درون حلقه‌ای)  $39 \text{ nm}$  اضافه می‌شود که از این لحاظ گزینه ۱ و ۲ بیشترین مقدار را دارند. در گزینه ۲ به علت گروه آلکیل اضافی ۵ واحد اضافه می‌شود. یعنی:

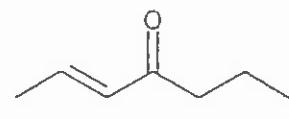
$$215 + 30 + 39 + 5 = 279 \text{ nm}$$

(ورودی ۷۶)

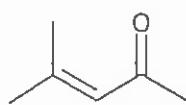
تمرین :  $\lambda_{\max}$  کدامیک از ایزومرهای زیر بیشترین مقدار را دارد؟



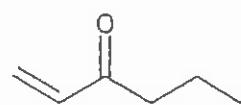
(۳)



(۱)



(۴)

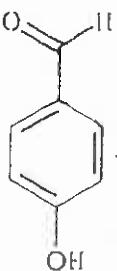


(۵)

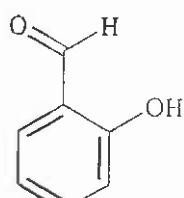
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

## سؤالات پایان فصل هفدهم

(ورودی ۶۹)



۱ - برای تشخیص بین دو مولکول زیر کدامیک از روش‌های زیر مناسب‌ترین روش است؟



IR (۴)

MS (۳)

UV (۲)

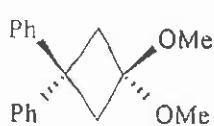
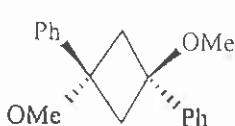
<sup>13</sup>CNMR (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در اینجا رقیق کردن در روی ایزومر ارتو تغییری در طیف IR حاصل نمی‌کند زیرا پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد.

(ورودی ۷۷)

۲ - مناسب‌ترین وسیله برای تشخیص دو ترکیب زیر چیست؟

<sup>13</sup>CNMR (۴)

UV (۳)

<sup>1</sup>H NMR (۲)

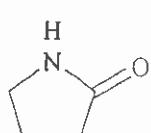
IR (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

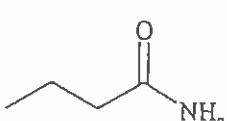
چون گروه‌های متفاوتی روی کربن‌ها هستند. در دو ترکیب کربن‌ها، جابه‌جایی‌های شیمیایی کاملاً متفاوتی دارند.

(ورودی ۷۷)

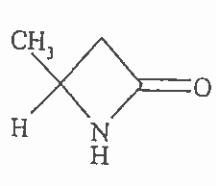
۳ - ترتیب فرکانس جذب گروه کربونیل ترکیب‌های زیر کدام است؟



(A)



(B)



(C)

C &gt; B &gt; A (۴)

C &gt; A &gt; B (۳)

B &gt; C &gt; A (۲)

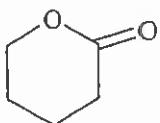
A &gt; C &gt; B (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

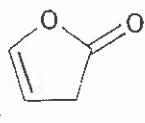
آمیدها فرکانس جذب کمتری از لاکتام‌ها دارند، در لاکتام‌ها (آمیدهای حلقی) با افزایش اندازه حلقه فرکانس جذب کاهش

می‌یابد.

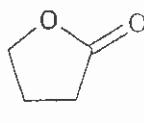
(ورودی ۷۸)



A



B



C

B > C > A (۶)

۴ - ترتیب افزایش فرکانس گروه کربونیل در ترکیب‌های زیر کدام است؟

B > A > C (۳)

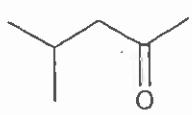
A > C > B (۲)

A > B > C (۱)

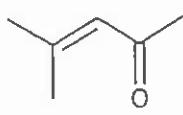
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با کاهش اندازه حلقه لاکتون‌ها فرکانس کششی جذب  $\text{C}=\text{O}$ - افزایش می‌یابد. در ترکیب B کرین  $\text{sp}^2$  با الکترونگاتیوی بیشتر به اکسیژن استری متصل است که با کشیدن الکترون قطبیت پیوند (C=O) را افزایش داده که باعث قوی‌تر شدن پیوند و افزایش فرکانس جذبی آن می‌شود.

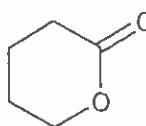
(ورودی ۸۵)



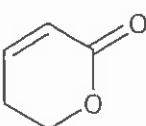
(A)



(B)



(C)



(D)

A > B > C > D (۶)

D > A > B > C (۳)

A > C > B > D (۲)

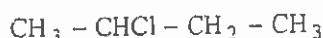
C > A > D > B (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

مزدوج شدن گروه کربونیل با پیوند دوگانه فرکانس جذب گروه کربونیل را کاهش می‌دهد. استرهای حلقی فرکانس جذب بیشتری از استرهای خطی دارند.

(ورودی ۷۱)

۶ - کدامیک از هیدروژن‌های ترکیب زیر دیاستروتاپیک هستند؟



a      b      c      d

d (۶)

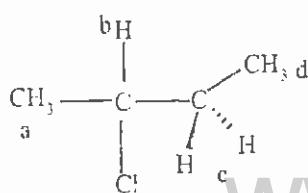
c (۳)

b (۲)

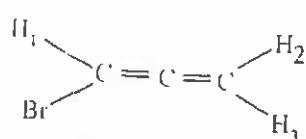
a (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ربما شرکت کایرآل واقع شده‌اند و با محور و صفحه نقارن به هم تبدیل نمی‌شوند.



(ورودی ۸۴)



۷ - ارتباط هیدروژن‌های در ترکیب زیر کدام است؟

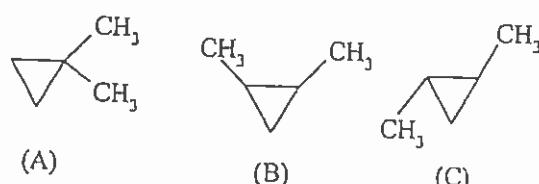
(۱) H<sub>2</sub> و H<sub>3</sub> دیاسنوتاپیک و از نظر مغناطیسی معادل هستند.(۲) H<sub>3</sub> و H<sub>2</sub> انانتیوتاپیک و از نظر مغناطیسی معادل هستند.(۳) H<sub>3</sub> و H<sub>2</sub> انانتیوتاپیک و از نظر مغناطیسی نامعادل هستند.(۴) H<sub>3</sub> و H<sub>2</sub> هموتاپیک و از نظر مغناطیسی معادل هستند.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

دو هیدروژن با صفحه تقارن به هم تبدیل می‌شوند سپس انانتیوتاپیک هستند و از نظر مغناطیسی معادل می‌باشند.

۸ - طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیبی که با دستگاه  $100 \text{ MHz}$  گرفته شده است یک سیگنال دوتایی  $\delta = 15 \text{ Hz}$  با  $J = 15$ (ورودی ۸۱) Hz نشان می‌دهد. اگر طیف این ترکیب در دستگاه  $200 \text{ MHz}$  گرفته شود چه تغییراتی حاصل می‌شود؟(۱) جابه‌جایی شیمیایی  $J = 15 \text{ Hz}, 700 \text{ Hz}$ (۲) جابه‌جایی شیمیایی  $J = 15 \text{ Hz}, 350 \text{ Hz}$ (۳) جابه‌جایی شیمیایی  $J = 30 \text{ Hz}, 700 \text{ Hz}$ (۴) جابه‌جایی شیمیایی  $J = 30 \text{ Hz}, 350 \text{ Hz}$ 

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

 Jabeh-e-jaiyi shimiayiye bar hesab Hz be andaze afzayesh qardat dastgah afzayesh mi-yabed. Yuni do bرابر می‌شود. Wili mقدار  $J$  (تابت کوپلاز) hemishe ثابت است.۹ - در طیف  $^1\text{HNMR}$ ، کدام دی‌متیل سیکلوپروپان ۴ پیام می‌دهد؟

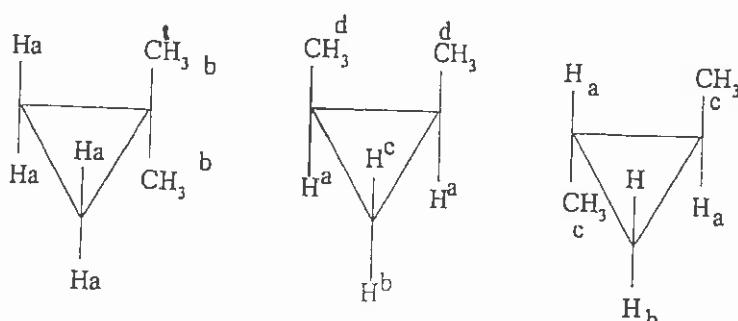
C , A (۶)

B (۳)

A (۲)

B , A (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

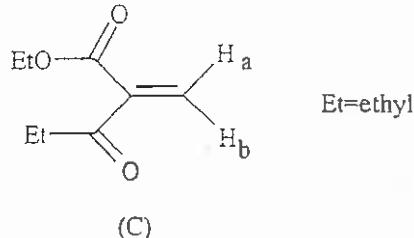
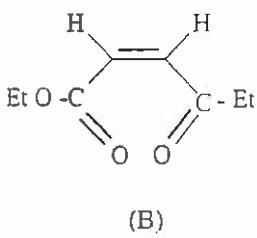
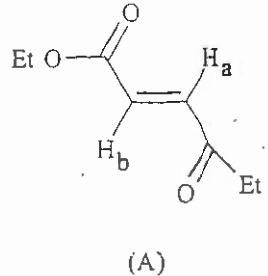


2 پیام (A)

4 پیام (B)

سه پیام (C)

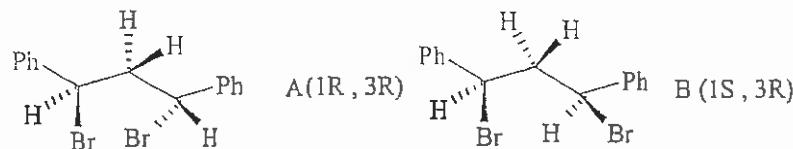
۱۰ - ترتیب افزایش ثابت کوپلاز هیدروژن‌های a و b در طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیب‌های زیر کدام است؟ (ورودی ۸۵)



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در آلکن‌ها کوپلاز بین هیدروژن‌های ترانس از هیدروژن‌های سیس بیشتر است. ضمن این‌که کوپلاز هیدروژن‌های زمینه از همه کمتر است.

۱۱ - سیستم اسپینی دو ترکیب A و B را در طیف  $^1\text{H}$ NMR براساس نام‌گذاری پوپل (pople) کدام است؟ (ورودی ۸۵)



۱) سیستم اسپینی A معادل  $\text{AXX}'\text{A}$  و  $\text{B}$  معادل  $\text{XABC}$

۲) سیستم اسپینی A معادل  $\text{A}_2\text{X}_2$  و  $\text{B}$  معادل  $\text{XABC}$

۳) سیستم اسپینی A معادل  $\text{AXX}'\text{A}$  و  $\text{B}$  معادل  $\text{AXX}'\text{A}$

۴) سیستم اسپینی A هر دو ترکیب  $\text{A}_2\text{X}_2$  است.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۲ - کدام گزینه در مورد شکل طیف  $^{13}\text{C}$ NMR واجفت شده از پروتون ترکیب زیر صحیح است؟ (ورودی ۸۵)

۱) یک دوتایی (d) و یک یکتایی (s)

۲) یک دوتایی (d) و یک سه تایی (t)

۳) دو یکتایی (s)

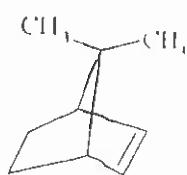
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در این ترکیب  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  واجفت سه اریترون یک یکتایی می‌شود. ولی کرس  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  به دلیل کوپلار ناfluor دوتایی

می‌شود زیرا عدد اسپینی fluor ۲ است.

$$2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

(ورودی ۷۹)



۴

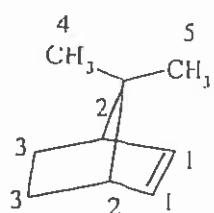
۱۳ - ترکیب روبرو در  $^{13}\text{CNMR}$  چند سیگنال نشان می‌دهد؟

۳ شش

۲ پنج

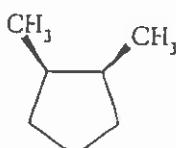
۱ هشت

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

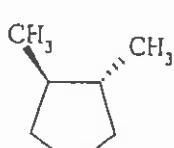


(ورودی ۷۵)

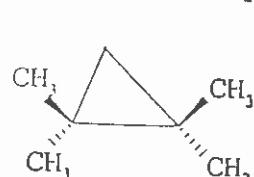
۱۴ - سه ترکیب A و B و C به ترتیب از راست به چپ در طیف  $^{13}\text{CNMR}$  چند پیک ایجاد می‌کنند؟



(A)



(B)



(C)

۴ , ۴ , ۳ (۴)

۳ , ۴ , ۴ (۳)

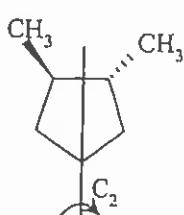
۳ , ۳ , ۴ (۲)

۳ , ۳ , ۳ (۱)

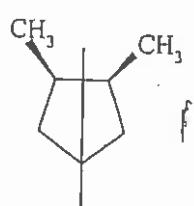
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ترکیب A صفحه تقارن و ترکیب B محور تقارن دارند.

صفحه تقارن



۴ پیک



۴ پیک

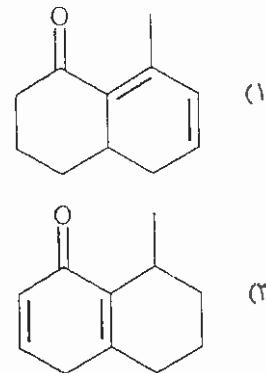
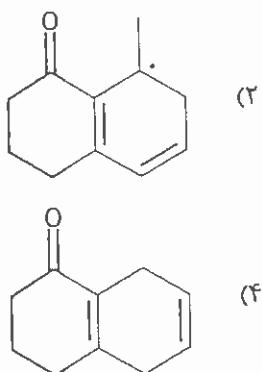
و ترکیب C دو صفحه تقارن دارد.



۳ پیک

(ورودی ۸۰)

۱۵ - در طیف UV-vis، کدام ترکیب بزرگ‌ترین است؟  $\lambda_{\max}$

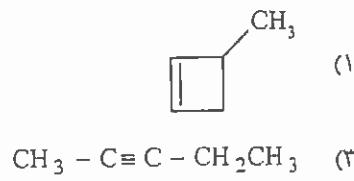
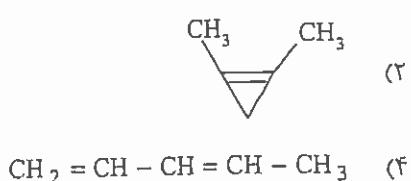


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

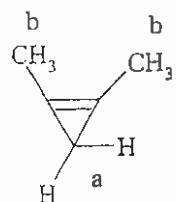
در اون‌های مزدوج بیوند دوگانه مزدوج اضافی به مقدار ۳۰ nm به طول موج جذب پایه می‌افزاید و اگر به صورت cis باشند مقدار ۳۹ واحد دیگر می‌افزاید. و چون ترکیب گزینه ۱ گروه الکیل بیشتری دارد  $\lambda_{\max}$  آن نیز بیشتر است.

۱۶ - طیف  $^1\text{H}$ NMR ترکیبی به فرمول  $\text{C}_5\text{H}_8$  دو دسته پیک در ناحیه ۱.۰۴ ppm و ۲.۲۲ ppm می‌دهد ساختار آن کدام است؟

(ورودی ۷۹)



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۸۰)

۱۷ - طیف  $^1\text{H}$ NMR با فرمول  $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}$  مربوط به کدام ترکیب می‌باشد؟

$\delta$  ۳.۷ (s, ۳H),  $\delta$  ۵.۱ (d, ۱H,  $J = 2\text{Hz}$ ),  $\delta$  ۵.۳ (d, ۱H,  $J = 2\text{Hz}$ )



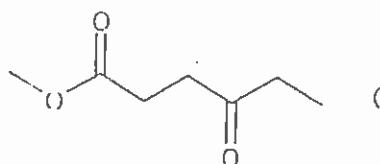
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$\Delta = 3\text{H}$ ,  $\text{H}$  = ۱ یعنی دهند، عجیب‌زیگی‌های میله ایست حسنه ایست که  $\text{CH}_2$  به صورت سکانی نشان داده شده است.

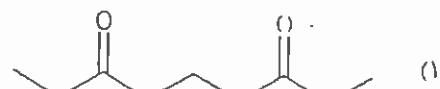
(ورودی ۸۲)

۱۸ - ساختار ترکیبی با فرمول  $C_7H_{13}O_3$  با طیف  $^1\text{HNMR}$  زیر کدام است؟

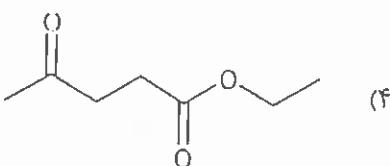
$\delta 1.3(t, 3H), 2.2(s, 3H), 2.5(t, 2H), 2.7(t, 2H), 4.1(q, 2H)$



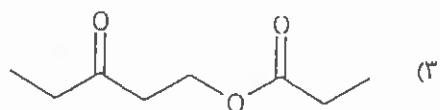
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

(ورودی ۷۰)

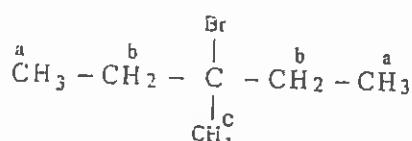
۱۹ - ترکیبی به فرمول مولکولی  $C_6H_{13}Br$  دارای طیف  $^1\text{HNMR}$  زیر است ساختار آن کدام است؟

$0.9(t, 6H); 1.6(q, 4H); 1.2(s, 3H)$

(۱) ۲ - اتیل - ۱ - برمواتان      (۲) ۳ - بromo - 3 - متیل پتان      (۳) ۳ - (بروموتیل) - پتان      (۴) ۱ - برمو - 3 - متیل

پتان

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



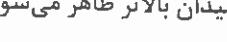
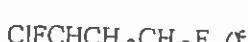
a(t, 6H)

b(q, 4H)

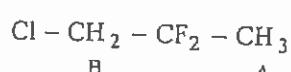
c(s, 3H)

۲۰ - ترکیبی به فرمول  $C_3H_5ClF_2$  دارای دو جذب سه تایی (A, A) در طیف  $^1\text{HNMR}$  است. شدت جذب A که در

میدان بالاتر ظاهر می شود، ۱.۵ برابر شدت جذب B است. کدامیک از ساختارهای زیر مربوط به این ترکیب است؟ (ورودی ۶۹)



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



A(t, 3H)

B(t, 2H)

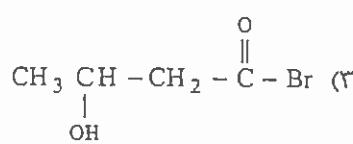
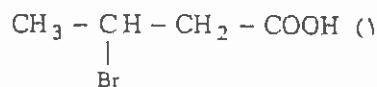
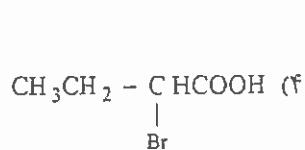
A و B توسط فلورهای روی کربن مجاور به اندازه  $1 + n$  شکافته می شوند زیرا F عدد اسپینی  $\frac{1}{2}$  دارد و هسته های کربن مجاور

را به صورت  $1 + n$  شکافته می کند.

۲۲۹ مؤسسه امورش عالی ازاد پارس | کاربرد طیف‌سنجه

۲۱ - مشخصات طیفی زیر مربوط به کدام یک از ترکیب‌های زیر با فرمول  $C_4H_7OBr$  است؟  
 (ورودی ۶۹) IR : پیک قوی در  $cm^{-1}$  ۱۷۱۵ و پیک نیز در  $cm^{-1}$  ۲۵۰۰ - ۳۵۰۰

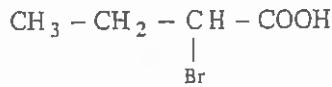
$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  ۱.۰۸ (t, ۳H), ۲.۰۷ (m, ۲H), ۴.۲۳ (t, ۱H), ۱۰.۹۷ (s, ۱H)



حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

از طیف IR مشخص می‌شود ترکیب دارای گروه  $\text{COH}$  است. همچنین از  $^1\text{H NMR}$  مشخص می‌شود که ترکیب ساختار زیر را دارد.

۸۱.۰۸ ۲.۰۷ ۴.۲۳ ۱۰.۹۷

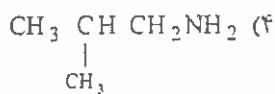
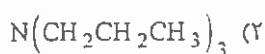


(ورودی ۷۱)

۲۲ - طیف  $^{13}\text{CNMR}$  و IR ترکیب A به صورت زیر است جذب نسبتاً قوی  $cm^{-1}$

$^{13}\text{CNMR}$  :  $\delta$  ۱۲.۶ (q), ۲۳.۹ (t), ۵۲.۳ (t) ppm

ساختار آن کدام است؟

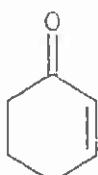


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

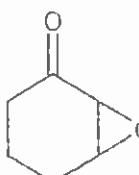
از IR مشخص می‌شود آمین نوع دوم داریم که با توجه به شکافتگی‌های روی کربن‌ها در  $^{13}\text{CNMR}$  تعداد هیدروژن‌های روی کربن‌ها نیز مشخص می‌شود.

۲۳ - طیف  $^{13}\text{CNMR}$  زیر مربوط به کدام ترکیب است؟

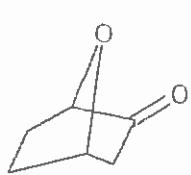
۶۲۴ (t), ۲۶ (t), ۳۸ (t), ۱۲۵ (d), ۱۵۱ (d), ۲۰۰ (s) ppm



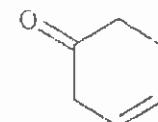
(۱)



(۲)



(۳)



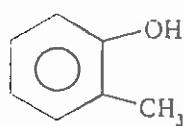
(۴)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۸۷)



۲۴ - بهترین روش طیف‌سنجی برای تشخیص دو ترکیب زیر کدام است؟



UV (۲)

Mass (۴)

IR (۱)

NMR (۳)

حل : با توجه به این‌که هر دو OH و جرم یکان دارند لذا با IR و Mass نمی‌توان تشخیص داد و دستگاه مناسب NMR است.

(ورودی ۸۶)

۲۵ - سیگنال مربوط به  $\text{NH}_4^+$  در  ${}^1\text{H NMR}$  چند شاخه ظاهر می‌شود؟

۱) یکتایی (۲)

۲) ۵ تایی (۴)

۳) ۲ تایی (۱)

۴) ۳ تایی (۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.