



طیف سنجی در شیمی آلی

کنکور کارشناسی ارشد

شامل مباحث: Mass, UV, IR, NMR

تهیه شده توسط:

دپارتمان تخصصی شیمی

CHEMDEP.com

www.ShimiPedia.ir

طیف سنجی NMR

از لحاظ تئوری، NMR به خواص مغناطیسی هسته بر می‌گردد. هسته دارای دو قطبی مغناطیسی (magnetic dipole) می‌باشد. بزرگی این دو قطبی مغناطیسی را با گشتاور مغناطیسی (μ) نشان می‌دهند. پارامتر دیگری که برای این دو قطبی تعریف می‌شود گشتاور زاویه‌ای (P) (Angular momentum) است. بیشتر هسته‌ها دارای ممان زاویه‌ای ذاتی می‌باشند. اگر هسته را به صورت کره‌ای در نظر بگیریم که حول یک محور در چرخش باشد، ممان زاویه‌ای این هسته با معادله زیر بیان می‌شود:

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

در این معادله $h/2\pi\hbar = h$ ثابت پلانک می‌باشد. I ، عدد کوانتومی گشتاور زاویه‌ای است که اسپین هسته نامیده می‌شود. اسپین هسته می‌تواند دارای مقدارهای $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ تا 6 باشد. نه مقدار P و نه مقدار I هیچکدام از لحاظ تئوری قابل پیش‌بینی نمی‌باشد. اندازه حرکت زاویه‌ای P با گشتاور مغناطیسی ارتباط دارد:

$$\mu = \gamma P$$

γ یک مقدار ثابت برای هر هسته (به عنوان مثال هر ایزوتوپ یک عنصر) و یک کمیت برداری است که ثابت ژیرومغناطیسی نامیده می‌شود. این ثابت نشان‌دهنده حساسیت یک هسته در NMR و می‌تواند مثبت یا منفی باشد. برای بیشتر هسته‌ها این مقدار مثبت است و برای تعداد محدودی از هسته‌ها مانند N^{15} و O^{17} و الکترون‌ها منفی است.

نکته ۱: هر چه مقدار γ بزرگتر باشد، حساسیت هسته مورد نظر در NMR بیشتر و مشاهده آن آسانتر است.

$$\mu = \gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar$$

از معادلات بالا داریم:

نکته ۲: هسته‌های دارای $I=0$ طبق معادله بالا مومنتوم زاویه‌ای ندارند و در NMR قابل مشاهده نمی‌باشند مانند O^{16} و O^{12} . I را می‌توان به دو کمیت عدد جرمی و عدد اتمی، مرتبط ساخت. در جدول زیر رابطه بین این دو کمیت و I آمده است:

عدد جرمی	عدد اتمی	I	مثال
زوج	زوج	صفر	$^{16}_8O, ^{32}_{16}S$
زوج	فرد	عدد صحیح	$^{19}_9F, ^{14}_7N$
فرد	فرد	عدد کسری	$^{13}_6C, ^{33}_{16}S$
فرد	زوج		

مقدارهای جابجایی شیمیایی پروتون و کربن در ترکیبات مختلف:

بر اساس عوامل الکترونی و مغناطیسی و همچنین وجود گروه‌های عاملی مختلف در مولکول، پروتون‌های یک ترکیب جابجایی‌های شیمیایی متفاوتی ممکن است داشته باشند. با استفاده از این پدیده می‌توان، انواع پروتون موجود در یک ترکیب را شناسایی نمود و به ساختار مولکولی ترکیب مورد نظر پی برد. در این جا لازم است بیشتر در مورد ثابت پوشیدگی بحث کنیم. مقدارهای σ ، ثابت‌های مولکولی هستند که به وسیله محیط الکترونی و مغناطیسی هسته مورد مطالعه تعیین می‌شوند. مقدار ثابت پوشیدگی را می‌توان متأثر از عوامل زیر دانست:

$$\sigma = \sigma_{dia}^{local} + \sigma_{para}^{local} + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_s + \sigma_i$$

σ_{dia}^{local} و σ_{para}^{local} به مقدار دانسیته الکترونی در اطراف هسته مورد نظر اشاره دارند. عبارت local به این معناست که این دانسیته نه تنها

حاصل از الکترون‌های اتم مورد نظر است بلکه دانسیته الکترونی الکترون‌های اتم‌های مجاور در محل هسته مورد نظر نیز می‌باشد. σ_{dia}^{local}

پخش بار را به صورت کروی در نظر می‌گیرد و σ_{para}^{local} غیر کروی.

- σ_N مربوط به اثر آنیزوتروپی گروه‌های همسایه است مانند گروه‌های کربونیل، فنیل، پیوند دوگانه و ...

- σ_R مربوط به جریان حلقه در آن‌ها می‌باشد.

- σ_θ اثر میدان الکتریکی می‌باشد.

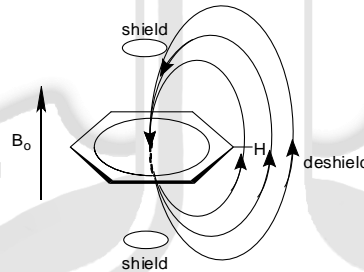
σ_f - اثرات برهمکنش‌های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی و اثرات حلال را در نظر می‌گیرد. به عنوان مثال در ترکیبات زیر مقدار σ برای هیدروژن‌ها با دانسیته الکترونی رابطه مستقیم دارد:

σ	10.9	9.17	7.27	6.75	5.37	5.65
e density	0.676	0.85	1	1.11	1.2	1.25

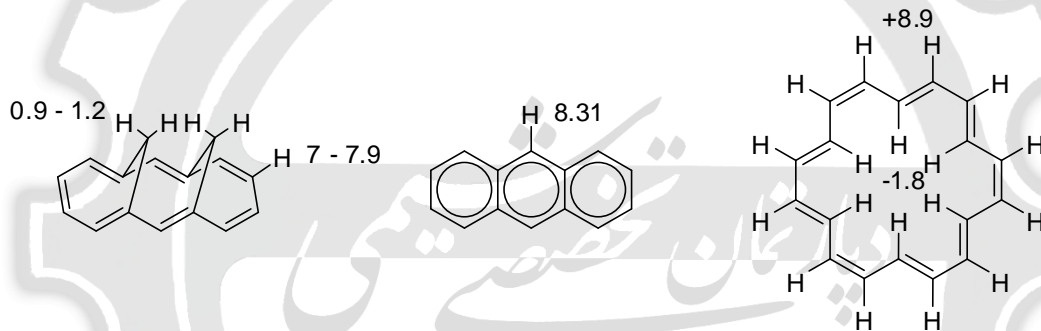
نکته: هرچه دانسیته الکترونی بر روی یک هسته بزرگتر شود جابجایی شیمیایی آن به سمت میدان بالاتر می‌رود.

جریان حلقه یا Ring Current (σ_R):

برای الکترون‌های π حلقه‌های آروماتیک مانند بنزن می‌توان جریان الکترونی در نظر گرفت که در اثر اعمال میدان مغناطیسی ایجاد می‌شود. این جریان در جهتی حرکت می‌کند که بتواند میدانی برخلاف میدان مغناطیسی اعمال شده ایجاد کند و با آن مقابله کند. بنابراین هیدروژن بنزی در ناحیه‌ای قرار گرفته است که به علت هم‌جهت شدن میدان مغناطیسی خارجی و میدان مغناطیسی حلقه، میدان مغناطیسی بزرگتری را احساس می‌کند و در نتیجه ناپوشیده (σ کمتر) می‌شود و δ بزرگتری پیدا می‌کند. بالا و پایین حلقه میدان‌ها خلاف جهت یکدیگرند و هسته‌هایی که احیاناً در این نواحی قرار می‌گیرند پوشیده شده (σ بیشتر) و میدان مغناطیسی ضعیف‌تری نسبت به B_0 احساس می‌کنند و δ کمتری پیدا می‌کنند.

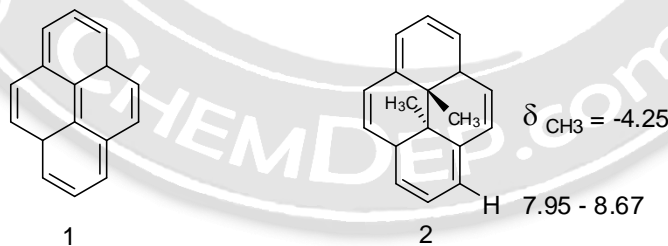


به مقادیر جابجایی شیمیایی در ترکیبات زیر توجه نمایید. همه ترکیبات زیر آروماتیک هستند و در نتیجه در اسکلت حلقوی آنها، جریان الکترونی حاصل از رزونانس وجود دارد که باعث آنیزوتروپی و ناپوشیدگی و ناپوشیدگی پروتون‌ها در قسمت‌های مختلف مولکول شود:

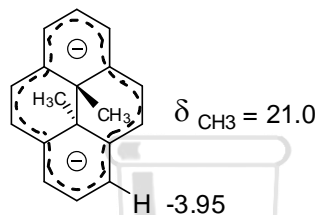


نکته: با استفاده از مقادیر جابجایی شیمیایی می‌توان آروماتیسیته مولکول را مشخص نمود.

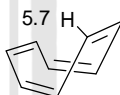
در ترکیب ۱ می‌توان آروماتیک بودن یا نبودن را به وسیله مقادیر جابجایی شیمیایی مشخص کرد. همانطور که می‌دانیم یکی از شرایط آروماتیک بودن، وجود رزونانس و گردش الکترون‌ها در یک سیستم $4n+2$ الکترونی می‌باشد. ترکیب ۱ دارای ۱۶ الکترون π می‌باشد اما می‌توان اثبات نمود که پیوند دوگانه وسط این مولکول در رزونانس شرکتی ندارد. اگر پیوند دوگانه وسط مولکول را متیل‌دار کنیم یعنی ترکیب ۲، با توجه به جابجایی شیمیایی گروه‌های متیل می‌توان نتیجه گرفت که یک جریان حلقه وجود دارد و باعث پوشیده شدن این دو گروه شده است:



اگر دی‌آنیون ترکیب ۲ را در نظر بگیریم، یک سیستم آنتی آروماتیک داریم و جابجایی‌های شیمیایی به صورت زیر می‌شود:

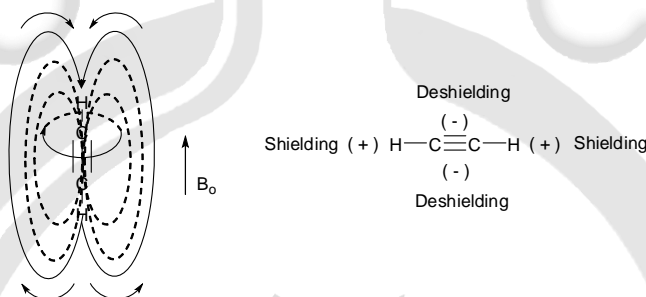


در مورد سیکلو اکتا تتران زیر با توجه به مقدار جابجایی شیمیایی هیدروژن‌ها می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب غیر آروماتیک و غیرمسطح است، زیرا در سیستم‌های ضد آروماتیک مولکول باید مسطح و دارای 4n الکترون باشد، اما در اینجا این مقدار نشان می‌دهد که هیدروژن باید متصل به یک پیوند دوگانه معمولی باشد و با وجود اینکه مولکول دارای 4n است اما از حالت مسطح خارج شده است و غیر آروماتیک است.

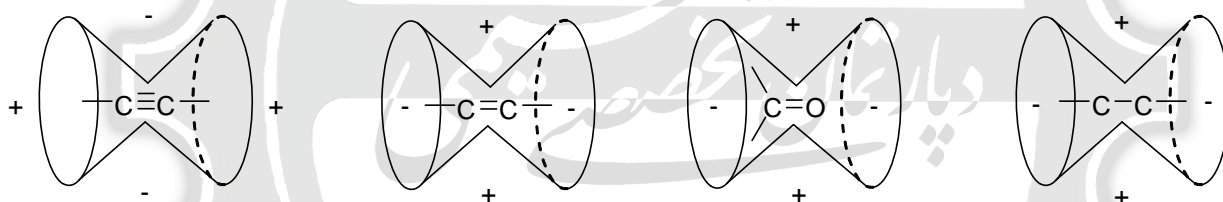


آنیزوتروپی مغناطیسی گروه‌های همسایه (σ_N):

پیوندهای شیمیایی به طور کلی دارای یک آنیزوتروپی مغناطیسی می‌باشند و این آنیزوتروپی در جهت‌های مختلف، متفاوت است. بنابراین، مومنوم مغناطیسی القا شده به وسیله میدان مغناطیسی خارجی در جهت‌های مختلف متفاوت است. استیلن ساده‌ترین مثال از آنیزوتروپی پیوند سه‌گانه می‌باشد. در اینجا نیز چیزی شبیه به جریان حلقه اتفاق می‌افتد و گردش الکترون‌های π باعث ایجاد یک میدان مغناطیسی مقابله‌کننده با میدان مغناطیسی خارجی می‌شود:

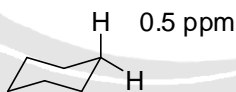


به طور کلی آنیزوتروپی در مورد گروه‌های مختلف به صورت زیر است:



+ : Shielding
- : Deshielding

به طور مثال در سیکلو هگزان می‌توان آنیزوتروپی پیوندهای ساده را مشاهده کرد. هیدروژن‌های محوری نسبت به هیدروژن‌های استوایی پوشیده شده‌اند:

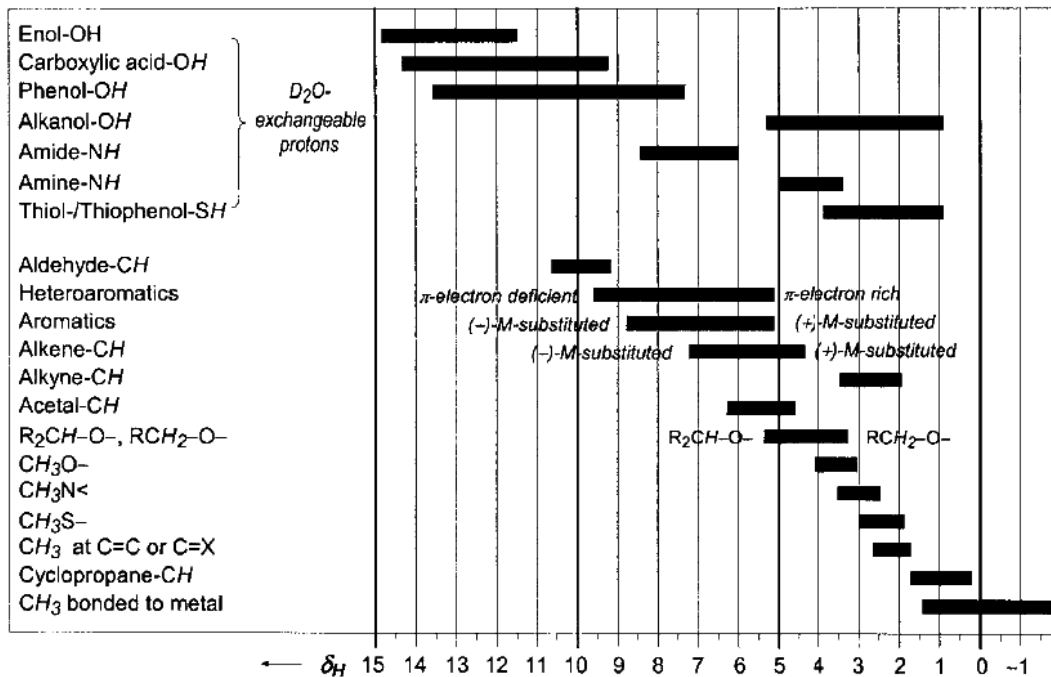


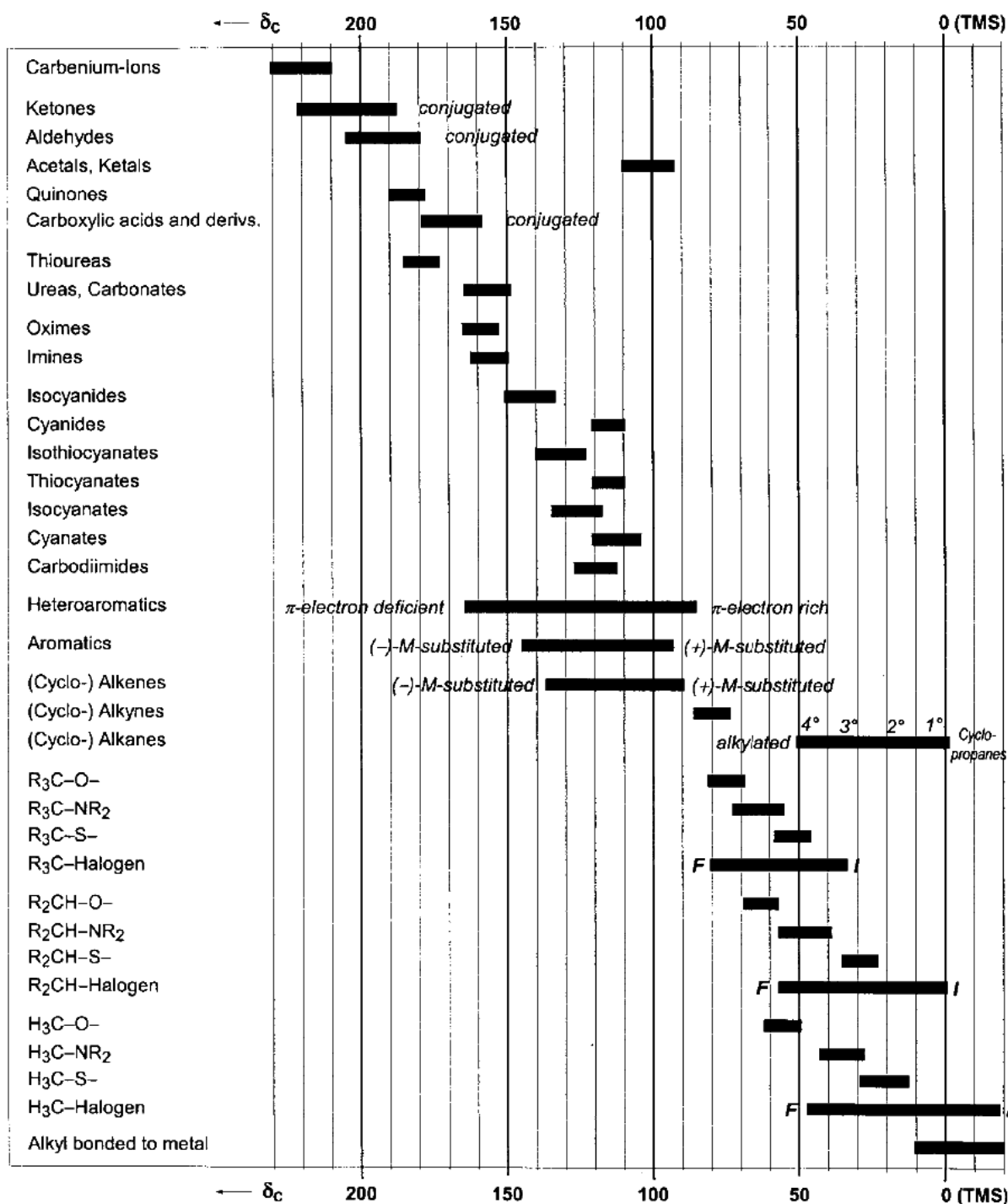
همچنین وجود روند زیر در جابجایی شیمیایی هیدروژن‌ها، نشان‌دهنده وجود آنیزوتروپی پیوند ساده می‌باشد:

<chem>CH4</chem>	<chem>H3C-CH3</chem>	<chem>H3C-CH2-CH3</chem>	<chem>H3C-C(CH3)2-CH3</chem>
δ_H 0.23 ppm	0.86 ppm	1.23 ppm	1.77 ppm

در یک مولکول شامل گروه‌های قطبی، مانند کربونیل یا نیترو یک میدان الکتریکی درون مولکولی وجود دارد. این میدان بر روی پخش دانسیته الکترونی و بنابراین پوشیدگی مغناطیسی مولکول تاثیر می‌گذارد. از این نقطه نظر، به عنوان مثال جابجایی‌های شیمیایی هیدروژن و کربن که در مورد پروتون دار نمودن آمین‌ها اتفاق می‌افتد نتیجه‌ای از اثرات میدان الکتریکی است. با توجه به مطالب بالا، مقدارهای جابجایی شیمیایی (ppm) پروتون و کربن‌های مختلف متصل به سیستم‌های دارای آنیزوتروپی و گروه‌های عاملی مختلف در شکل زیر آمده است:

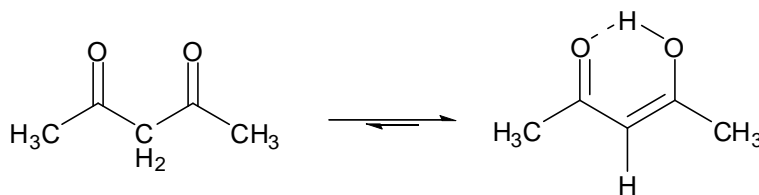
محدوده جابجایی شیمیایی پروتون در ترکیبات مختلف و در حلال $CDCl_3$



محدوده جابجایی شیمیایی کربن در ترکیبات مختلف و در حلال $CDCl_3$


اثرات برهمکنش‌های بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی و اثرات حلال (σ_i):

پیوند هیدروژنی: پروتون‌های متصل به اکسیژن ناپوشیده هستند و مقدارهای جابجایی شیمیایی آنها بیشتر از 10 ppm می‌باشد. با این وجود مقدارهای جابجایی شیمیایی را در این موارد نمی‌توان به طور دقیق تعیین نمود زیرا موقعیت سیگنال به دما و غلظت نمونه بستگی دارد. در مورد پروتون‌های قابل تعویض NH و SH نیز به همین صورت است. پروتون‌های متصل به اتم اکسیژن در انول‌ها بسیار ناپوشیده‌اند. به عنوان مثال در مورد استیل استون در فرم انولی و درحلال کلروفرم، سیگنال پروتون OH در $15/\delta\text{ppm}$ مشاهده می‌شود. این جابجایی زیاد به سمت میدان پایین، احتمالاً به دلیل اثر کشندگی الکترونی دو اتم اکسیژن می‌باشد.

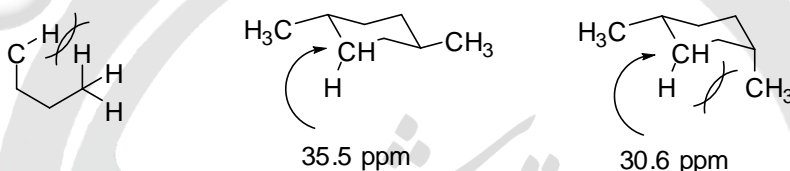


اثرات حلال: برهمکنش بین حلال و ماده حل شده، باعث جابجایی موقعیت سیگنال‌ها می‌شود. وجود این اثرات را می‌توان در حضور حلال‌های مختلف غیرقطبی مانند CCl_4 ، قطبی مانند $DMSO-d_6$ و دارای اثر آنیزوتروپی مانند D_6 -benzene مشاهده نمود. بنابراین می‌توان از حلال‌ها با هدف مشخص نمودن سیگنال‌ها استفاده نمود. در جدول زیر مقادیر جابجایی شیمیایی در مورد چند ترکیب در حلال‌های مختلف آمده است:

D_2O	$CD_3C\equiv N$	CD_3SOCD_3	CD_3COCD_3	C_6D_6	$CDCl_3$	حلال ترکیب
1.21 3.22	1.14 3.13	1.11 3.03	1.13 3.13	1.07 3.04	1.19 3.22	$(CH_3)_3C-O-CH_3$ $C-CH_3$ $O-CH_3$
---	1.16 2.18	1.11 4.19	1.18 3.10	1.05 1.55	1.26 1.65	$(CH_3)_3C-O-H$ $C-CH_3$ $O-H$
---	2.33 7.15-7.30	2.30 7.10-7.15	2.32 7.10-7.20	2.11 7.00-7.10	2.36 7.15-7.20	$C_6H_5CH_3$ CH_3 C_6H_5
2.22	2.08	2.09	2.09	1.55	2.17	$(CH_3)_2C=O$

اثر گوج یا γ -gauche effect

اثرات فضایی می‌تواند باعث بلاریزه شدن پیوند C-H شود و در نتیجه در جابجایی شیمیایی سیگنال کربن تاثیر بگذارد:

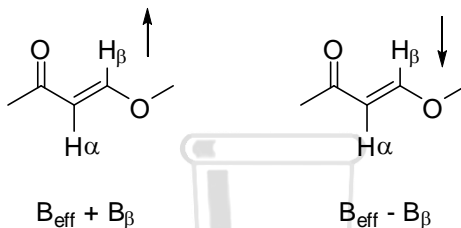


نکته: به طور کلی هر چقدر اطراف پیوند C-H شلوغ‌تر شود، δ کربن به سمت میدان بالاتر می‌رود. به طور مثال اختلاف δ کربن در ترکیبات زیر به دلیل ازدحام فضایی می‌باشد:

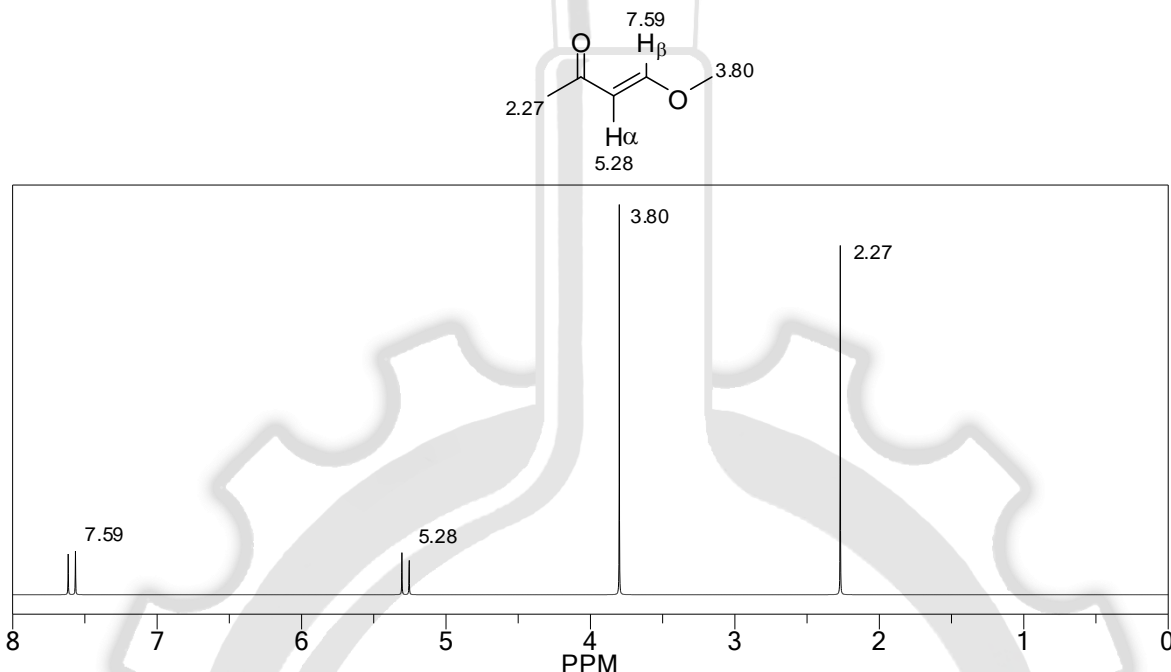


کوپلاژ هیدروژن - هیدروژن

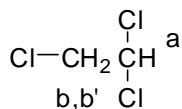
تاکنون ما این واقعیت که دوقطبی‌های مغناطیسی هسته‌های همسایه در یک مولکول با یکدیگر برهمکنش می‌کنند را در نظر نگرفته‌ایم. به این برهمکنش‌ها کوپلاژ می‌گویند. کوپلاژ اسپین - اسپین برهمکنش بین اسپین‌های هسته‌های مجاور بر روی یکدیگر است که بر روی میدان مغناطیسی در محل هسته مورد مشاهده، تاثیر می‌گذارد. بنابراین میدان موثر، کوچکتر یا بزرگتر از میدان مغناطیسی مورد انتظار است و در نتیجه این کوپلاژ، فرکانس‌های رزونانس را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال در مورد مولکول زیر براساس عوامل موثر بر جابجایی شیمیایی، H_α ، میدان مغناطیسی B_{eff} را حس می‌کند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، هر هیدروژن دارای دو حالت اسپینی می‌باشد. در مورد H_β این دو حالت با یکدیگر مشخص شده است. این دو حالت اسپینی، باعث تغییر میدان اعمال شده بر روی H_α می‌شود و در نتیجه تقریباً تعدادی از آنها میدان $B_{eff} - B_\beta$ و تعداد تقریباً مساوی، میدان $B_{eff} + B_\beta$ را حس می‌کنند:



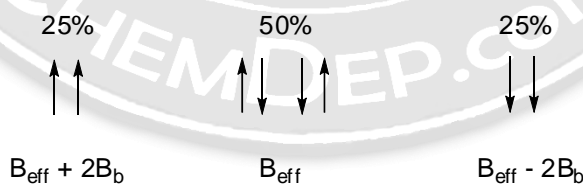
بنابراین برای H_α یک سیگنال دوتایی یا Doublet، در طیف 1H NMR مشاهده می‌شود که به آن شکافتگی گفته می‌شود و برای H_β نیز به همین صورت ولی در جابجایی شیمیایی مختلف. بنابراین طیف 1H NMR مولکول مورد نظر به صورت زیر است:



همانطور که مشاهده می‌نمایید سیگنال‌های مربوط به گروه‌های متیل هیچگونه شکافتگی نشان نمی‌دهند بنابراین نتیجه می‌گیریم که کوپلاژ اسپین - اسپین تابع فاصله است و تا فاصله معینی می‌تواند بر روی هسته مجاور تأثیر بگذارد. دو نوع کوپلاژ اسپین - اسپین می‌توان در نظر گرفت. کوپلاژ از طریق پیوندها که به آن کوپلاژ اسپین - اسپین غیر مستقیم گفته می‌شود و کوپلاژ از طریق فضا که به آن کوپلاژ اسپین - اسپین مستقیم گفته می‌شود. تا به حال مشاهده نمودیم که دو عامل بر روی میدان مغناطیسی در محل هسته مورد مشاهده تأثیر می‌گذارد: محیط الکترونی متفاوت که بر روی جابجایی شیمیایی (پوشیده یا ناپوشیده شدن) موثر است و اسپین هسته‌های مجاور که بر روی شکافتگی‌ها در سیگنال‌ها موثر است. مثال: اگر تعداد هیدروژن‌های مجاور بیشتر باشد چه اتفاقی می‌افتد؟ اگر مولکول زیر را در نظر بگیریم دو نوع هیدروژن داریم. هیدروژن a و هیدروژن‌های b و b' که معادلند.

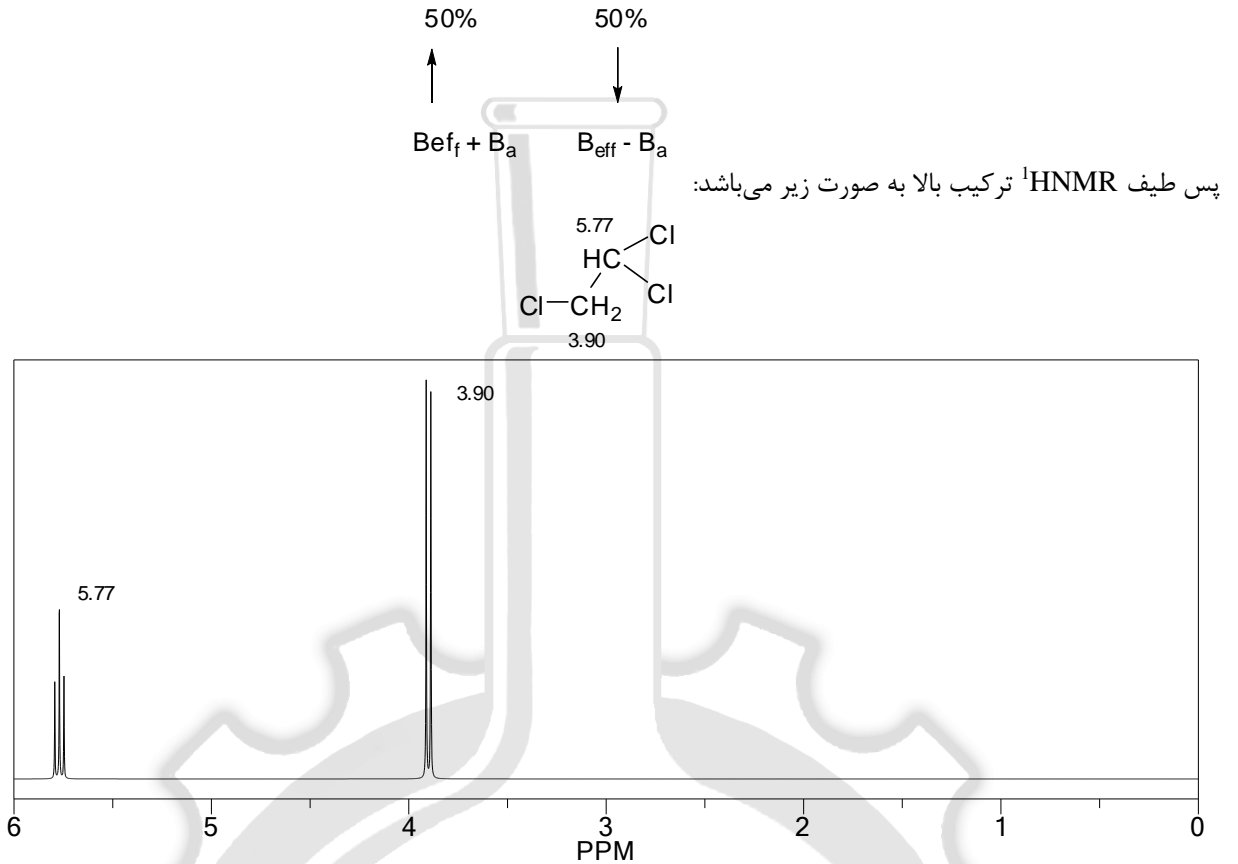


برای هیدروژن‌های b و b' می‌توان حالات اسپینی زیر را در نظر گرفت که طبق قانون احتمالات در صد هر یک نیز نوشته شده است:

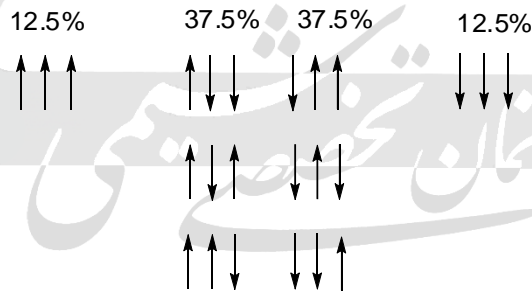


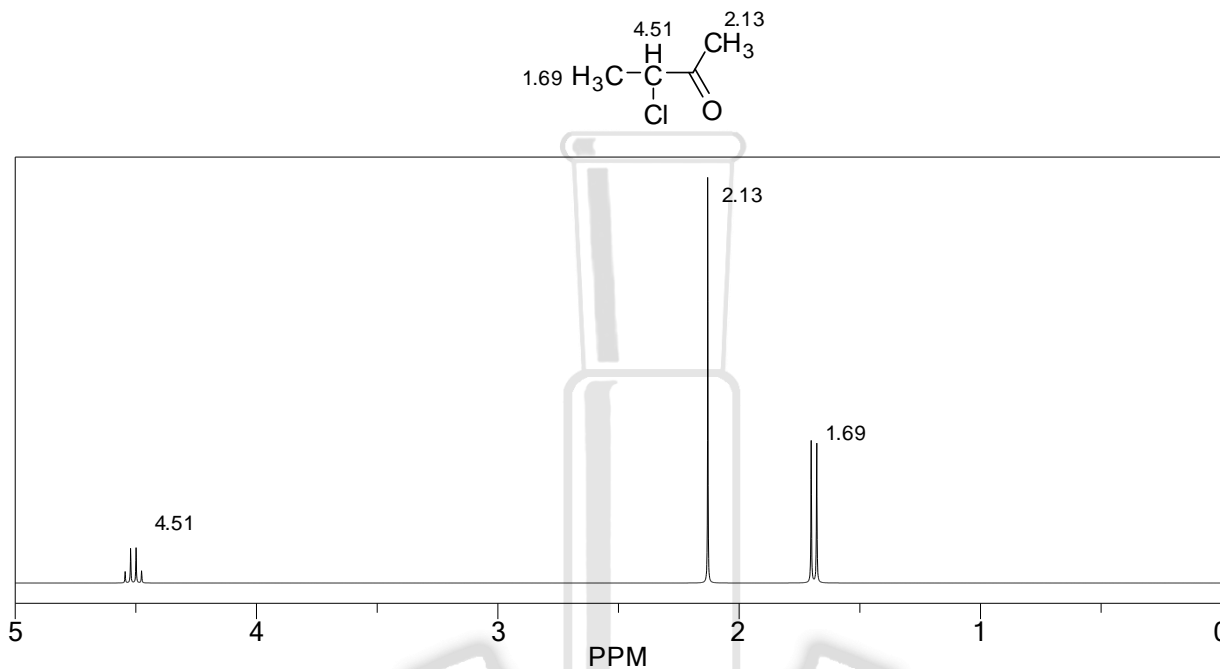
اثر هریک از اسپین‌ها بر روی میدان مغناطیسی که H_a حس می‌کند نیز در شکل بالا آمده است. درصد فراوانی هریک از حالات اسپینی منجر به کوتاه شدن و بلند شدن سیگنال‌ها می‌شود اما انتگراسیون پیک‌های مربوط به هیدروژن‌ها به این قضیه ارتباطی ندارد یعنی برای هیدروژن a

یک سه تایی یا Triplet مشاهده می‌شود که این شکافتگی در اثر حالات اسپینی هیدروژن‌های b' و b می‌باشد و دارای انتگراسیون ۱ می‌باشد. در مورد هیدروژن b با در نظر گرفتن حالات اسپینی هیدروژن a ، یک دوتایی یا Doublet با انتگراسیون ۲ مشاهده می‌شود.



به طور مثال در مورد ترکیب زیر حالات اسپینی هیدروژن‌های گروه متیل و اثر آن بر روی هیدروژن گروه CH و بنابراین طیف موردنظر به صورت زیر است:





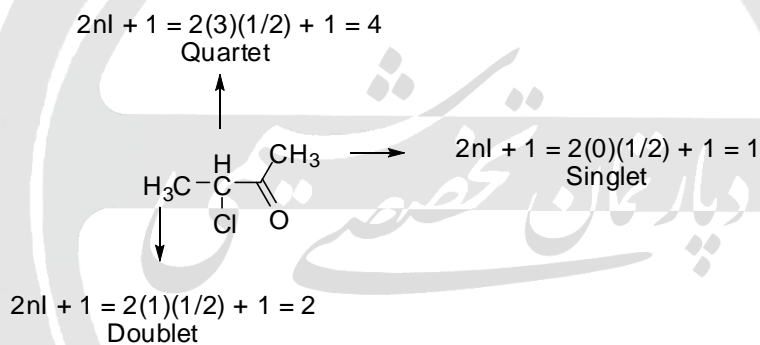
کوپلاژ اسپین - اسپین در یک نگاه:

دیدیم این کوپلاژ باعث طرح شکافتگی می شود. چندگانگی این طرح از فرمول کلی زیر بدست می آید:

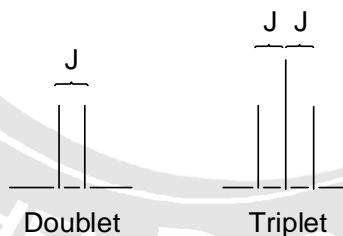
$$\text{چندگانگی} = 2nI + 1$$

n تعداد هسته های مجاور است که معادلند و با هسته مشاهده شونده برهمکنش اسپینی دارند. I عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای یا عدد اسپین است که برای هر اتم مقدار مشخصی است و برای هیدروژن $1/2$ می باشد.

به عنوان مثال برای ترکیب زیر با استفاده از این فرمول داریم:



فاصله دو خط جذبی حاصل از یک شکافتگی (چندگانگی) را بر حسب Hz ثابت کوپلاژ می نامند و با J نشان می دهند.



ثابت کوپلاژ را معمولاً به صورت $^nJ_{AB}$ می نویسند. A و B هسته هایی هستند که با هم کوپلاژ دارند و n تعداد پیوند بین این دو اتم است. تمام مطالب ذکر شده در بالا برای طیف های مرتبه اول (First - Order) صادق است. طیف مرتبه اول طیفی است که در آن رابطه زیر برقرار باشد:

$$\frac{\delta_A - \delta_B}{J_{AB}} > 10$$



در رابطه بالا هم جابجایی شیمیایی و هم ثابت کوپلاژ بر حسب هرتز می‌باشند. در صورتی که این مقدار کمتر از ۱۰ باشد، طیف مرتبه دوم است. بنابراین طیف مرتبه دوم پیچیده‌تر از طیف مرتبه اول است. یکی از روش‌هایی که به وسیله آن می‌توان طیف‌های پیچیده را به نوع اول تبدیل کرد، افزایش قدرت دستگاه می‌باشد. به عنوان مثال اگر دو دستگاه با قدرت‌های ۶۰ و ۴۰۰ مگاهرتز در نظر بگیریم برای دو هسته فرضی A و B که دارای ثابت کوپلاژ ۱۰ هرتز هستند جابجایی‌های شیمیایی متفاوت است یعنی طیف مرتبه دوم در دستگاه کم قدرت با استفاده از یک دستگاه پر قدرت به طیف مرتبه اول تبدیل شده و از پیچیدگی آن کاسته می‌شود:

$$\text{مرتبه دوم} \quad 60 \text{ MHz} : \delta_A - \delta_B = 30 \text{ Hz} \Rightarrow \frac{\delta_A - \delta_B}{J_{AB}} = 3$$

$$\text{مرتبه اول} \quad 400 \text{ MHz} : \delta_A - \delta_B = 200 \text{ Hz} \Rightarrow \frac{\delta_A - \delta_B}{J_{AB}} = 20$$

همان طور که ملاحظه می‌کنید با افزایش قدرت دستگاه می‌توانیم طیف مرتبه دوم که پیچیده است را به طیف مرتبه اول تبدیل کرده و تفکیک بهتری داشته باشیم. روش دیگر برای ساده کردن طیف‌های پیچیده، استفاده از آزمایش رزونانس مضاعف است که در قسمت‌های بعدی بحث شده است.

کوپلاژ		
۸	۶-۱۰	
۵	۳-۶	
-	۶-۱۰	
-	۵-۹	
-	۵-۱۰	
-	۵-۱۰	
۹	۶-۱۴	
۳	۳-۵	

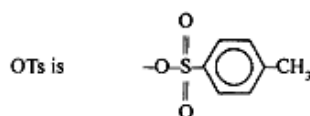
$$= 10 = (2 \times 2 \times 1 + 1)(2 \times 1 \times \frac{1}{2} + 1) = \text{مجموع چند شاخه ای شدن}$$



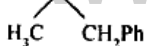
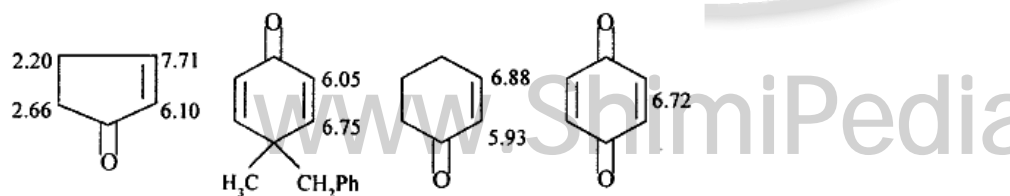
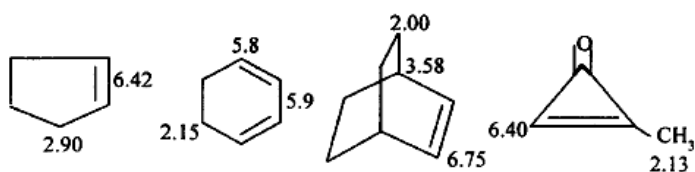
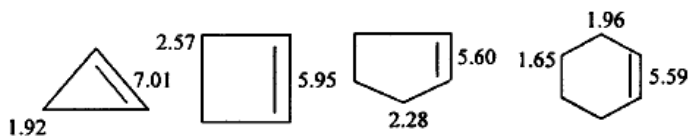
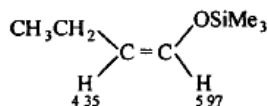
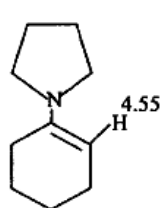
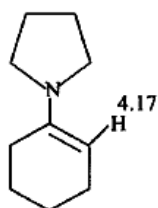
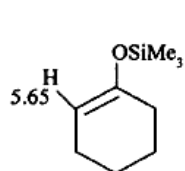
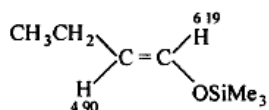
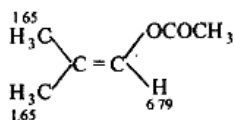
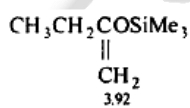
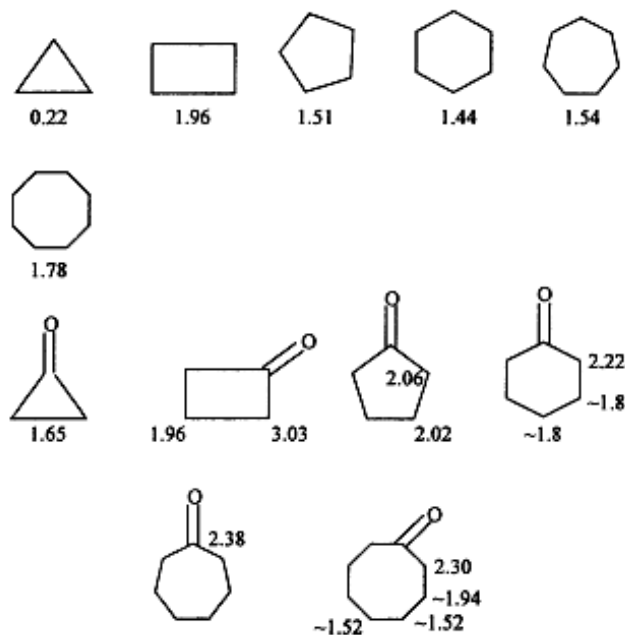
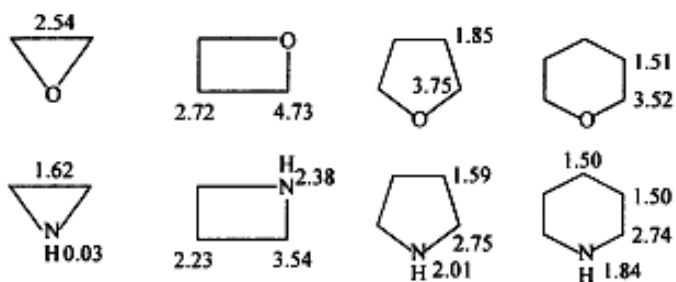
مقدارهای جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های کربن ترکیبات شیمیایی

Functional group X	CH ₃ X	-CH ₂ X	-CHX
H	0.23	0.90	1.25
CH ₃ or CH ₂ -	0.86	1.2	1.55
C=C-	1.6	2.1	
C≡C-	1.7	2.2	2.8
Ph	2.25	2.6	2.85
F	4.26	4.45	4.8
Cl	3.05	3.5	4.05
Br	2.7	3.4	4.1
I	2.16	3.15	4.25
OH	3.2	3.4	3.8
OR	3.2	3.4	3.6
OPh	3.82	4.05	4.55
OCOR	3.62	4.1	4.95
OCOPh	3.82	4.2	5.05
OTs*	3.7	3.9	4.65
CHO	2.2	2.39	2.5
COR	2.1	2.35	2.64
C-OPh	2.4	2.74	3.4
COOH	2.1	2.3	2.54
COOR	2.0	2.25	2.5
CONR ₂	2.0	2.26	2.4
C=N	2.15	2.45	2.85
NH ₂	2.52	2.7	3.04
NR ₂	2.22	2.4	2.84
NPhR	2.6	3.04	3.6
N ⁺ R ₃	2.95	3.04	3.6
NHCOR	2.95	3.34	3.8

Functional group X	CH ₃ X	-CH ₂ X	-CHX
NO ₂	4.08	4.15	4.4
N=C	2.92	3.3	4.9
N=C=O		3.3	
O-C=N		4.6	
N=C=S	3.4	3.7	4.0
S-C=N	2.72	3.0	3.3
O-N=O		4.8	
SH	2.1	2.6	3.1
SR	2.1	2.6	3.12
SPh	2.52		
SSR	2.4	2.72	
SOR	2.6	3.1	
SO ₂ R		3.1	
SO ₃ R	3.0		
PR ₂		2.4	
P ⁺ Cl ₃	3.32	3.4	
POR ₂		2.4	
PSR ₂		2.8	



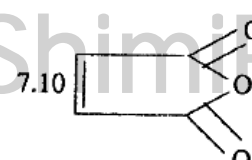
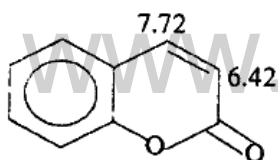
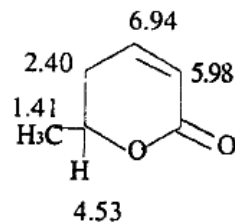
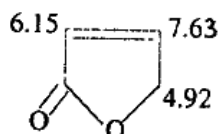
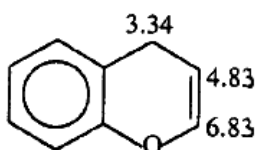
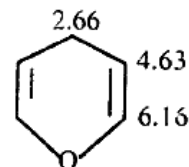
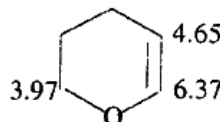
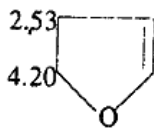
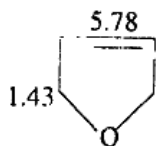
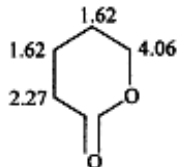
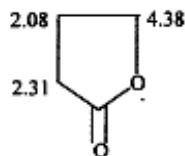
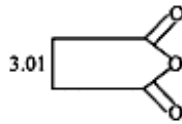
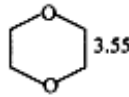
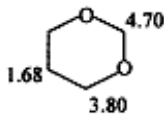
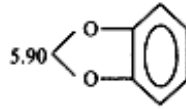
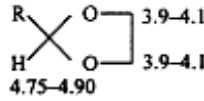
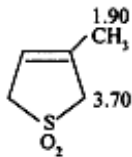
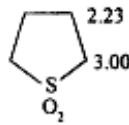
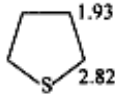
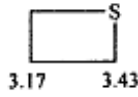
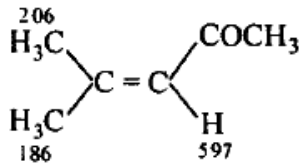
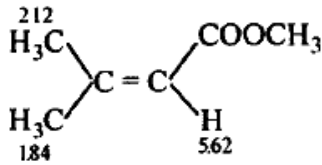
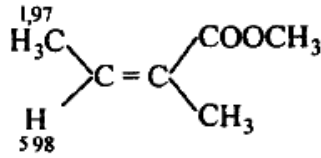
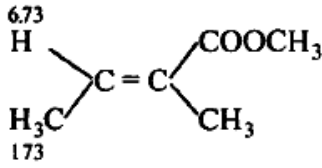
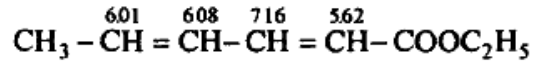
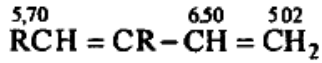
Functional group X	CH ₂ -C-X	-CH ₂ -C-X	-CH-C-X
CH ₂ -	0.86	1.2	1.55
C=C-	1.0	1.36	1.76
C≡C-	1.2	1.5	1.8
Ph	1.16	1.55	1.8
F	1.55	1.85	2.15
Cl	1.55	1.8	1.95
Br	1.8	1.85	1.9
I	1.76	1.8	2.1
OH	1.2	1.5	1.76
OR	1.2	1.5	1.76
OPh	1.3	1.55	2.0
OCOR	1.3	1.6	1.8
OCOPh	1.65	1.75	1.95
OCOFC ₃	1.4	1.65	
CHO	1.1	1.65	
COR	1.05	1.55	1.95
COPh	1.16	1.56	1.9
COOR	1.16	1.7	1.9
CONR ₂	1.1	1.5	1.8
C=N	1.25	1.65	2.0
NR ₂	1.05	1.45	1.7
NPhR	1.1	1.5	1.8
NR ₃ ⁺	1.4	1.75	2.05
NHCOR	1.1	1.5	1.9
NO ₂	1.61	2.05	2.5
SH	1.3	1.6	1.66
SR	1.25	1.6	1.9

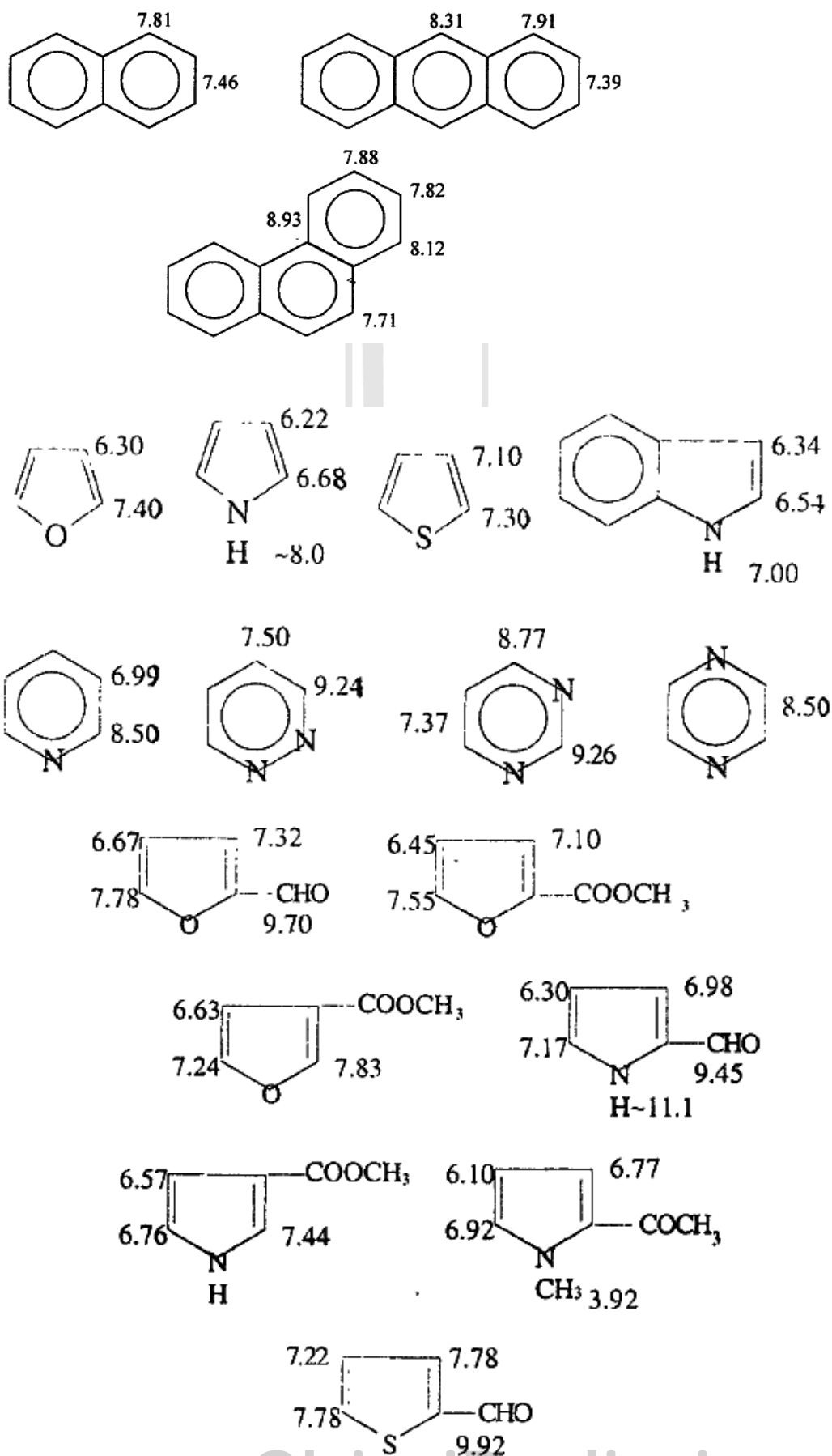


دپارتمان تخصصی شیمی

DEP.com

www.ShimiPedia.ir



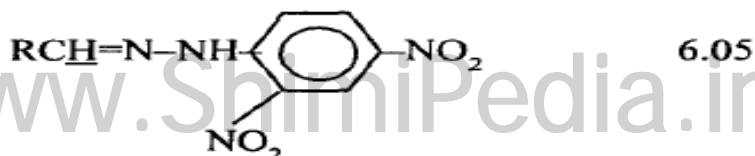




Benzene	7.25
CH ₃ (omp)	7.16
CH ₃ CH ₂ (omp)	7.16
(CH ₃) ₂ CH (omp)	7.16
(CH ₃) ₃ C (o, m, p)	7.32, 7.17, 7.04
C = CH ₂ (omp)	7.25
C≡CH o, (mp)	7.44, 7.25
Phenyl o, m, p	7.44, 7.25, 7.16
CF ₃ (omp)	7.50
CH ₂ Cl (omp)	7.25
CHCl ₂ (omp)	7.36
CCl ₃ o, (mp)	8.10, 7.50
CH ₂ OH (omp)	7.16
CH ₂ OR (omp)	7.25
CH ₂ OCOCH ₃ (omp)	7.25
CH ₂ NH ₂ (omp)	7.32
F m, p, o	7.25, 7.04, 6.95
Cl (omp)	7.25
Br, o, (pm)	7.51, 7.25
I o, p, m	7.71, 7.25, 7.04
OH m, p, o	7.04, 6.90, 6.75
OR m, (op)	7.36, 7.00
OCOCH ₃ (mp), o	7.25, 7.04
OTs ^a (mp), o	7.25, 7.04
CHO o, p, m	7.95, 7.64, 7.50
COCH ₃ o, (mp)	7.90, 7.55
COOH o, p, m	7.90, 7.44, 7.36
COOR o, p, m	8.16, 7.55, 7.44
COCl o, p, m	8.10, 7.55, 7.44
C≡N	7.55
NH ₂ , m, p, o	7.16, 6.84, 6.50
N(CH ₃) ₂ m (op)	7.16, 6.70
NHCORo	7.50
NH ₃ ⁺ o	7.64
NO ₂ o, p, m	8.23, 7.71, 7.55
SR (omp)	7.25
N=C=O (omp)	7.04

^aOTs = p - Toluenesulfonyloxy group

RCH=O	9.70
PhCH=O	9.98
RCH=CHCH=O	9.78
HCOOR	8.05
HCONR ₂	8.05
HC(OR) ₃	5.00
RCH = NOH cis	7.25
RCH = NOH trans	6.65



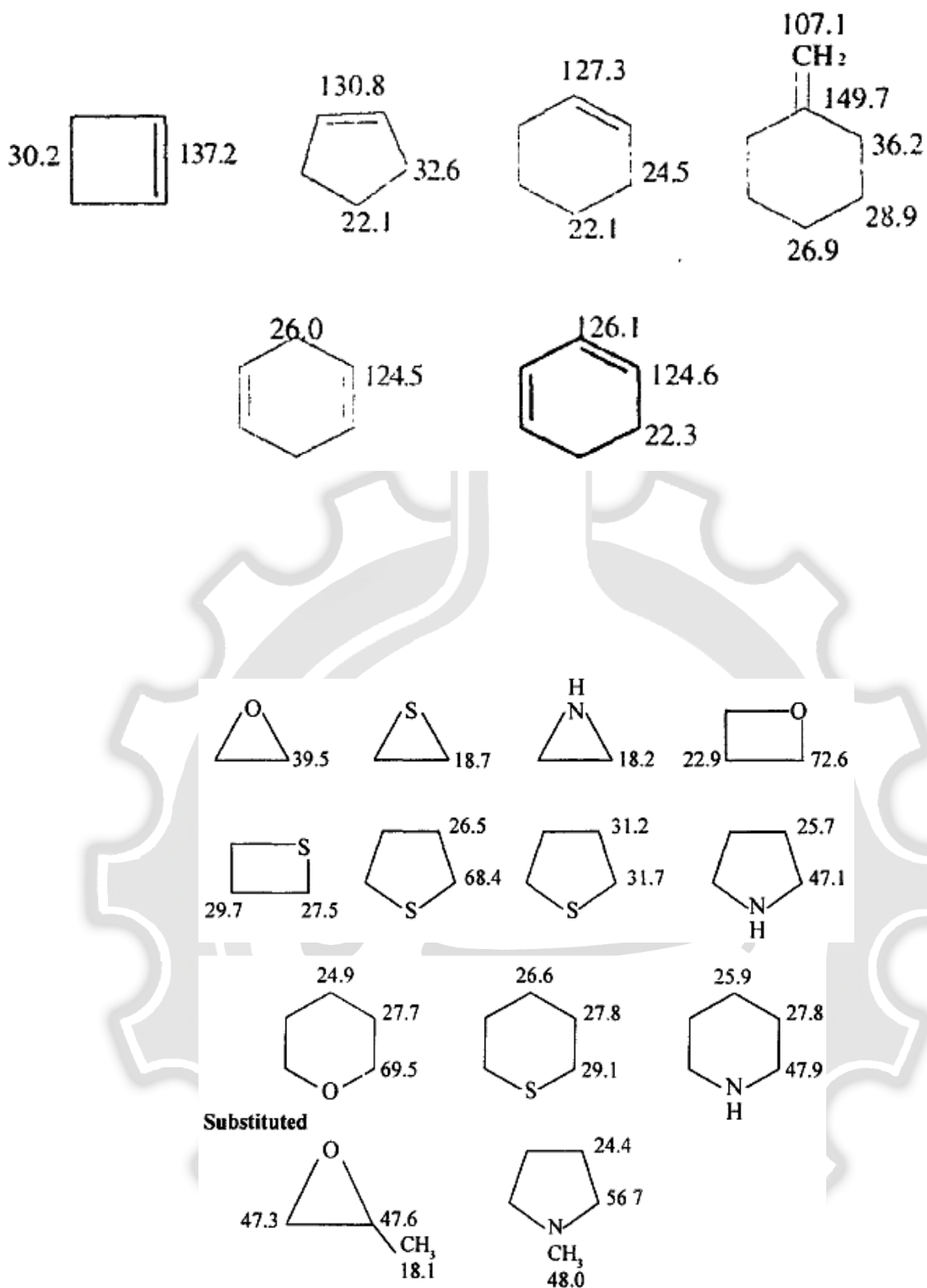


مقدار جابجایی شیمیایی کربن در ترکیبات شیمیایی

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Methane	-2.3				
Ethane	5.7				
Propane	15.8	16.3	15.8		
Butane	13.4	25.2	25.2		
Pentane	13.9	22.8	34.7	22.8	13.9
Hexane	14.1	23.1	32.2	32.2	23.1
Heptane	14.1	23.2	32.6	29.7	32.6
Octane	14.2	23.2	32.6	29.9	29.9
Nonane	14.2	23.3	32.6	30.0	30.3
Decane	14.2	-23.2	32.6	31.1	30.5
Isobutane	24.5	25.4			
Isopentane	22.2	31.1	32.0	11.7	
Isohexane	22.7	28.0	42.0	20.9	14.3
Neopentane	31.7	28.1			
2,2-Dimethylbutane	29.1	30.6	36.9	8.9	
3-Methylpentane	11.5	29.5	36.9	(18.8, 3CH ₃)	
2,3-Dimethylbutane	19.5	34.3			
2,2,3-Trimethylbutane	27.4	33.1	38.3	16.1	
2,3-Dimethylpentane	7.0	25.3	36.3	(14.6, 3-CH ₃)	

مقدار جابجایی شیمیایی کربن در سیکلوآلکانها

C ₃ H ₆	-2.9
C ₄ H ₈	22.4
C ₅ H ₁₀	25.6
C ₆ H ₁₂	26.9
C ₇ H ₁₄	28.4
C ₈ H ₁₆	26.9
C ₉ H ₁₈	26.1
C ₁₀ H ₂₀	25.3





طیف سنجی مادون قرمز (IR)

بخشی از طیف الکترومغناطیس با طول موجی بین $2.5 \mu\text{m}$ تا $25 \mu\text{m}$ را ناحیه‌ی مادون قرمز (Infrared) می‌گویند. در این ناحیه اتم‌ها یا گروه‌هایی از اتم‌ها در ترکیب آلی که به وسیله‌ی پیوند کووالانسی قطبی بهم متصل شده‌اند، به ارتعاش در می‌آیند و در طیف مادون قرمز (IR) باند جذبی می‌دهند.

فرکانس جذب یک پیوند را می‌توان از رابطه‌ی هوک محاسبه نمود. در این رابطه K ثابت نیرو برحسب cm^{-1} ، C سرعت نور برحسب s^{-1} ،

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$\bar{\nu}$ عدد موجی بر حسب cm^{-1} و m_1 و m_2 جرم اتم‌ها بر حسب gr است.

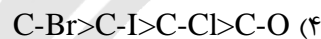
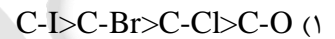
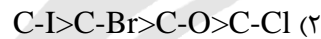
نکته ۱: بسیاری از شیمیدان‌ها از عدد جرمی ($\bar{\nu}$) به جای طول موج (λ) در طیف مادون قرمز استفاده می‌کنند زیرا عدد موجی رابطه‌ی

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}, \quad \nu(\text{Hz}) = \bar{\nu} C$$

مستقیمی با انرژی دارد.

با توجه به رابطه‌ی هوک پیوندهای قوی‌تر، ثابت نیروی بزرگ‌تری دارند و در فرکانس بالاتری نسبت به پیوندهای ضعیف‌تر ارتعاش می‌کنند، از طرفی دیگر هر چه اتم‌های درگیر در پیوند سنگین‌تر باشند جرم کاسته‌ی μ بیش‌تری دارند و در فرکانس پایین‌تری ارتعاش می‌نمایند.

مثال ۱۶: کدام‌یک از موردهای زیر افزایش فرکانس ارتعاشی پیوندهای داده شده را به درستی نشان می‌دهد؟

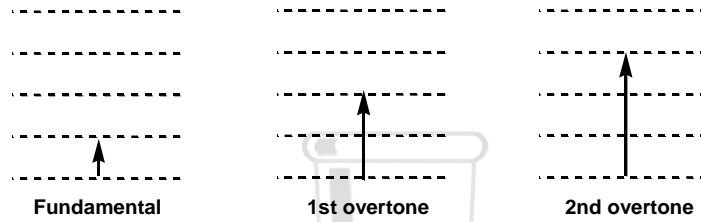


پاسخ: گزینه «۳» در پیوندهای داده شده K تقریباً ثابت است اما μ در حال تغییر است. با کاهش μ فرکانس ارتعاشی نیز افزایش پیدا می‌کند.

مولکولی با N اتم، دارای $3N$ درجه‌ی آزادی است که شامل درجه‌های آزادی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است. تعداد درجه‌های آزادی ارتعاشی برای مولکول‌های خطی برابر $3N-5$ و برای مولکول‌های غیر خطی $3N-6$ می‌باشد. اما در طیف IR تعداد بیش‌تری از باندهای جذبی مشاهده می‌شود. زیرا علاوه بر جذب‌های اصلی، جذب‌های اورتون، ترکیبی، اختلافی و رزونانس فرمی نیز ممکن است مشاهده شود. انواع جذب در طیف IR:

الف) جذب‌های اصلی (Fundamental): این جذب‌ها در اثر انتقال از یک تراز ارتعاشی پایین به تراز ارتعاشی بالاتر در یک پیوند حاصل می‌شود.

ب) اورتون‌ها (Overtone): جذب‌های اورتون، ضربی از فرکانس جذب اصلی ($\bar{\nu}$) هستند و به صورت $2\bar{\nu}$ ، $3\bar{\nu}$ و... با شدت کم‌تر نسبت به جذب اصلی مشاهده می‌شوند.

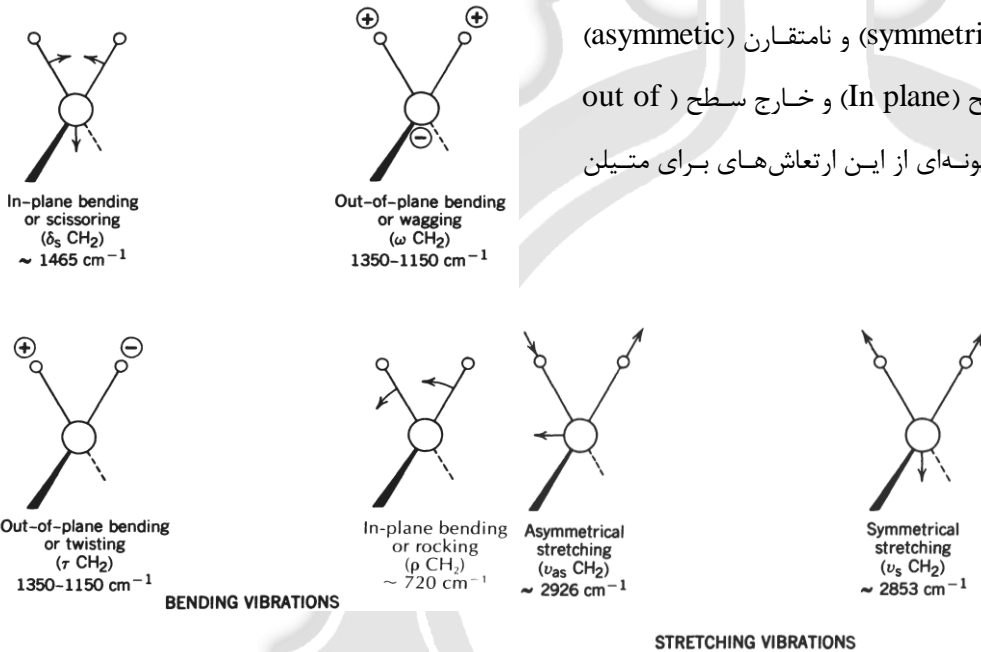


پ) جذب‌های ترکیبی (Combination): وقتی دو فرکانس ارتعاشی $\bar{\nu}_1$ و $\bar{\nu}_2$ باهم ترکیب می‌شوند، فرکانس جدیدی را در مولکول به وجود می‌آورند، که به جذب ترکیبی معروف است.

ت) جذب‌های اختلافی (Difference): وقتی دو فرکانس ارتعاشی $\bar{\nu}_1$ و $\bar{\nu}_2$ از هم کسر گردند، فرکانس جدیدی را در مولکول به وجود می‌آورند، که به جذب اختلافی معروف است.

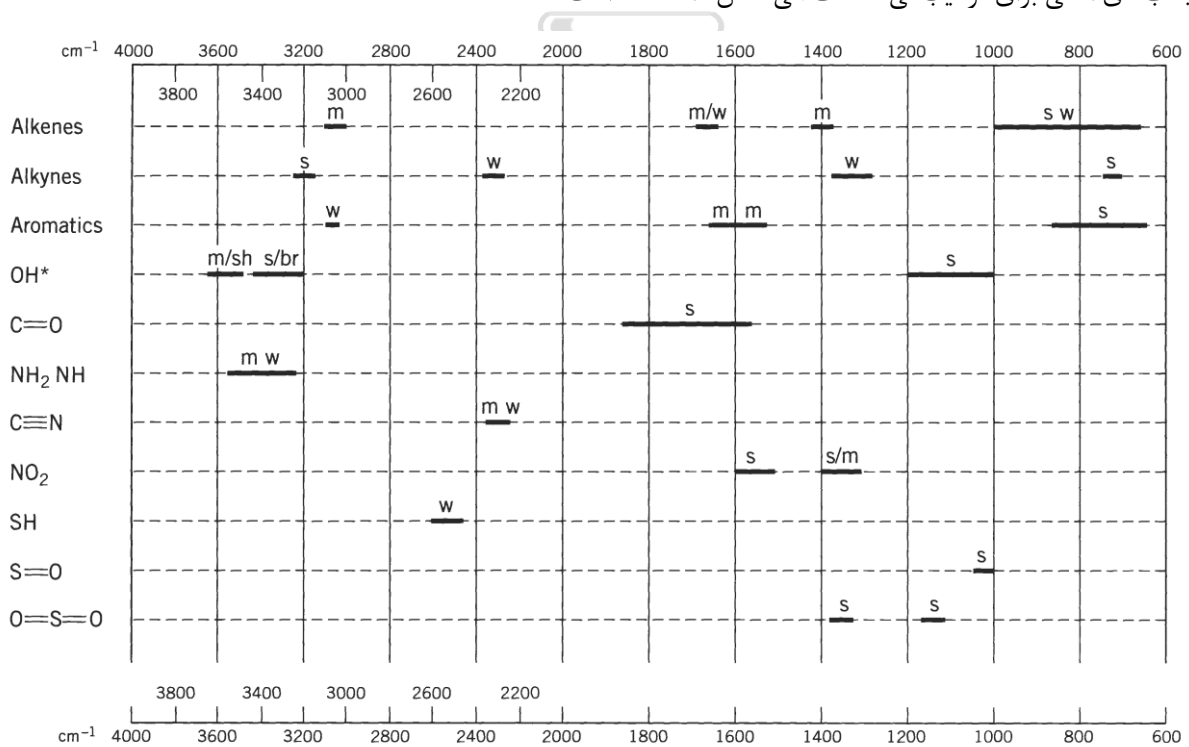
ث) رزونانس فرمی (Fermi): اگر یک ارتعاش اصلی با یک اورتون یا جذب ترکیبی ادغام گردد، ارتعاش جدیدی در مولکول مشاهده می‌شود که به رزونانس فرمی معروف است. این رزونانس بیش‌تر در ترکیبات کربونیل‌دار مشاهده می‌شود.

ارتعاشات در داخل یک مولکول به صورت کششی (stretching) و خمشی (bending) است. ارتعاش‌های کششی به صورت متقارن (symmetric) و نامتقارن (asymmetric) و ارتعاش‌های خمشی به صورت داخل سطح (In plane) و خارج سطح (out of plane) تقسیم‌بندی می‌شوند. در شکل زیر نمونه‌ای از این ارتعاش‌های برای متیلن (CH₂) نشان داده شده است.





طیف مادون قرمز درصد عبور نور (%T) برحسب عدد موجی (معمولاً از ناحیه 600cm^{-1} تا 400cm^{-1}) نشان می‌دهد. ناحیه $600-1400\text{cm}^{-1}$ را ناحیه اثر انگشت می‌گویند، چون هیچ دو ترکیبی در این ناحیه دارای طیف یکسانی نمی‌باشند. در شکل زیر ناحیه‌ی جذب‌های اصلی برای ترکیب‌های مختلف آلی نشان داده شده است.



*Free OH, medium and sharp; bonded OH, strong and broad

characteristic absorptions. s = strong, m = medium, w = weak, sh = sharp, br = broad.





در جدول‌های زیر جذب‌های مهم در ترکیب‌های مختلف آلی آورده شده است.

آلکان‌ها	
$\sim 2850-3000\text{cm}^{-1}$	C-H فرکانس کششی
$\sim 2872\text{cm}^{-1}$	CH ₃ فرکانس کششی نامتقارن فرکانس کششی متقارن فرکانس خمشی نامتقارن فرکانس خمشی متقارن
$\sim 2872\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1450\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1375\text{cm}^{-1}$	
$\sim 2926\text{cm}^{-1}$	CH ₂ فرکانس کششی نامتقارن فرکانس کششی متقارن فرکانس خمشی در سطح قیچی وار فرکانس خمشی در سطح رفت و برگشت فرکانس خمشی خارج از سطح نوسانی فرکانس خمشی خارج از سطح تاب خورده
$\sim 2853\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1450\text{cm}^{-1}$	
$\sim 720\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1350\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1350\text{cm}^{-1}$	
$\sim 1385-1380\text{cm}^{-1}$	-CH(CH ₃) ₂ فرکانس کششی نامتقارن فرکانس کششی متقارن
$\sim 1370-1365\text{cm}^{-1}$	
دو باند مشاهده شده تقریباً به نسبت ۱:۱ ظاهر می‌شوند.	
$\sim 1395-1385\text{cm}^{-1}$	-C(CH ₃) ₃ فرکانس کششی نامتقارن فرکانس کششی متقارن
$\sim 1370\text{cm}^{-1}$	
دو باند مشاهده شده تقریباً به نسبت ۲:۱ ظاهر می‌شوند و شکاف بین آن‌ها پهن‌تر است.	
برای تفسیر مناسب نمی‌باشد.	
	C-C
(R) ₂ C=C(R) ₂ , 1670cm^{-1}	C=C فرکانس کششی
(R) ₂ C=CH(R), 1670cm^{-1}	
<i>trans</i> -(R)HC=CH(R), 1675cm^{-1}	
<i>cis</i> -(R)HC=CH(R), 1660cm^{-1}	
(R) ₂ C=C(H) ₂ , 1655cm^{-1}	
(R)HC=C(H) ₂ , 1645cm^{-1}	
$> 3000\text{cm}^{-1}$	=C-H فرکانس کششی
(R) ₂ C=C(R) ₂ , ---- cm^{-1}	=C-H فرکانس خمشی داخل سطح
(R) ₂ C=CH(R), ---- cm^{-1}	
<i>trans</i> -(R)HC=CH(R), --- cm^{-1}	
<i>cis</i> -(R)HC=CH(R), 1415cm^{-1}	
(R) ₂ C=C(H) ₂ , 1415cm^{-1}	
(R)HC=C(H) ₂ , 1420cm^{-1}	
(R) ₂ C=C(R) ₂ , ---- cm^{-1}	=C-H فرکانس خمشی خارج از سطح
(R) ₂ C=CH(R), $800-840\text{cm}^{-1}$	
<i>trans</i> -(R)HC=CH(R), 965cm^{-1}	



$cis-(R)HC=CH(R)$, $675-730\text{cm}^{-1}$ $(R)_2C=C(H)_2$, 890cm^{-1} $(R)HC=C(H)_2$, $910, 990\text{cm}^{-1}$	
آلکین‌ها	
$\sim 3300\text{cm}^{-1}$ $600-710\text{cm}^{-1}$ $1220-1370\text{cm}^{-1}$	$\equiv C-H$ فرکانس کششی فرکانس خمشی اورتون فرکانس خمشی
$2260-2100\text{cm}^{-1}$	$C \equiv C$ فرکانس کششی
ترکیبات آروماتیک	
$> 3000\text{cm}^{-1}$	$=C-H$ فرکانس کششی
$1600, (1580)\text{cm}^{-1}$ $1500, (1450)\text{cm}^{-1}$	$C=C$ (هسته‌ی فنیل) فرکانس کششی
$1000-1300\text{cm}^{-1}$ ارزش تفسیر ندارد،	$=C-H$ فرکانس خمشی داخل سطح
$730-780, 690-710\text{cm}^{-1}$ تک استخلافی $770-735\text{cm}^{-1}$ دو استخلافی اورتو $685-725, 790, 770, 860-900\text{cm}^{-1}$ دو استخلافی متا $860-800\text{cm}^{-1}$ دو استخلافی پارا	$=C-H$ فرکانس خمشی خارج سطح
$1650-2000\text{cm}^{-1}$	$=C-H$ اورتون و تن ترکیبی مربوط فرکانس خمشی خارج سطح
الکل‌ها و فنل‌ها	
$3200-3650\text{cm}^{-1}$ $1330-1420\text{cm}^{-1}$ $650-770\text{cm}^{-1}$	OH فرکانس کششی فرکانس خمشی در سطح فرکانس خمشی خارج سطح
$1000-1300\text{cm}^{-1}$	C-O فرکانس کششی
اترها	
$1000-1300\text{cm}^{-1}$	C-O فرکانس کششی
آلدهیدها	
$1720-1740\text{cm}^{-1}$ $1685-1710\text{cm}^{-1}$	$C=O$ فرکانس کششی (ترکیب‌ها آلیفاتیک) $C=O$ فرکانس کششی (ترکیب‌های آروماتیک)
$2860-2800\text{cm}^{-1}$ $2760-2700\text{cm}^{-1}$	C-H فرکانس کششی
کتون‌ها	
$\sim 1715\text{cm}^{-1}$ $\sim 3430\text{cm}^{-1}$	$C=O$ فرکانس کششی اورتون گروه کربونیل
$1100-1300\text{cm}^{-1}$	C-CO-C فرکانس خمشی

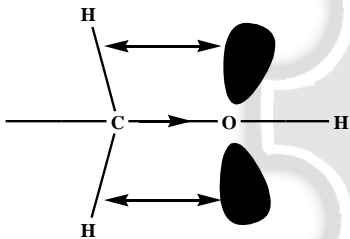
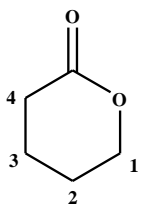


۲۴۰۰-۳۴۰۰ cm^{-1}	O-H فرکانس کششی
۱۳۹۰-۱۴۴۰ cm^{-1}	فرکانس خمشی در سطح
۱۶۸۰-۱۷۱۰ cm^{-1}	فرکانس خمشی خارج از سطح
۱۷۰۶-۱۷۲۰ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی (ترکیب‌های آلیفاتیک)
۱۶۸۰-۱۷۱۰ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی (ترکیب‌های آروماتیک)
۱۲۱۰-۱۳۲۰ cm^{-1}	C-O فرکانس کششی
۲۸۰۰-۲۷۰۰ cm^{-1}	تن ترکیبی حاصل فرکانس خمیدگی در سطح OH و فرکانس کششی C=O
استرها	
۱۷۵۰-۱۳۷۵ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی
۱۳۰۰-۱۰۰۰ cm^{-1}	C-O فرکانس کششی (دو باند جذبی نزدیک به هم می‌دهد)
انیدریدها	
۱۸۳۰-۱۸۰۰ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی (نامتقارن)
۱۷۷۵-۱۷۴۰ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی (مقارن)
	نکته: فرکانس کششی بالاتر در انیدریدهای غیرحلقوی دارای شدت بیش‌تری است. در انیدریدهای حلقوی فرکانس کششی پایین‌تر دارای شدت بیش‌تری است.
۱۳۰۰-۹۰۰ cm^{-1}	C-O فرکانس کششی که ناشی از ارتعاش‌های کششی C-CO-O-CO-C می‌باشد.
آمیدها	
۱۶۹۰-۱۶۳۰ cm^{-1}	C = O فرکانس کششی (باند I آمیدها)
۳۳۵ cm^{-1} و ۳۱۸ cm^{-1} ~ ۱ $^{\circ}$ آمید	N-H فرکانس کششی
۳۱۰ cm^{-1} و ۳۳۰ cm^{-1} ~ ۲ $^{\circ}$ آمید	
باند 310cm^{-1} ناشی از اورتون باندی است که در 155cm^{-1} ظاهر می‌شود.	
۱۱۶۲۰-۱۶۴۰ cm^{-1} ۱ $^{\circ}$ آمید	N-H فرکانس خمشی در سطح (باند II آمیدها)
۱۵۱۰-۱۵۷۰ cm^{-1} ۲ $^{\circ}$ آمید	
در آمیدهای ۲ $^{\circ}$ باند 155cm^{-1} ~ ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است.	
۶۰۰-۷۵ cm^{-1} آمید ۱ $^{\circ}$ و آمید ۲ $^{\circ}$	N - H فرکانس خمشی خارج از سطح
۱۴۰۰ cm^{-1} ~ ۱ $^{\circ}$ آمید	C-N فرکانس کششی
کلرو اسیدها	
۱۸۱۰-۱۷۷۵ cm^{-1}	C=O فرکانس کششی (غیرمزدوج)
۱۷۸۰-۱۷۶۰ cm^{-1}	C=O فرکانس کششی (مزدوج)
۷۳۰-۵۵۰ cm^{-1}	C-Cl
آمین‌ها	



۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm^{-1} آمین‌های 1° در این ناحیه دو شاخه و آمین‌های 2° تک شاخه می‌دهند.	N-H فرکانس کششی
۱۵۶۰-۱۶۴۰ cm^{-1} 1° آمین ۱۵۰۰ cm^{-1} ~ 2° آمین	N-H فرکانس خمشی در سطح
~ ۸۰۰ cm^{-1}	N-H فرکانس خمشی خارج از سطح
۱۰۰۰-۱۲۵۰ cm^{-1} ۱۲۵۰-۱۳۵۰ cm^{-1}	C-N فرکانس کششی (ترکیب‌های آلیفاتیک) C-N فرکانس کششی (ترکیب‌های آروماتیک)
نیتریل‌ها	
~ ۲۲۵۰ cm^{-1}	$\text{C} \equiv \text{N}$ فرکانس کششی
ترکیبات نیترو	
۱۶۰۰-۱۵۳۰ cm^{-1} (نامتقارن و قوی) ۱۳۹۰-۱۳۰۰ cm^{-1} (متقارن و متوسط) ۱۵۵۰-۱۴۹۰ cm^{-1} (نامتقارن و قوی) ۱۳۵۵-۱۳۱۵ cm^{-1} (متقارن و قوی)	NO_2 - فرکانس کششی (ترکیب‌های آلیفاتیک) NO_2 - فرکانس کششی (ترکیب‌های آروماتیک)

مثال ۱۷: در ترکیب زیر کدام یک از گروه‌های متیلن در فرکانس کششی بالاتری ظاهر می‌گردد؟



۱ (۱)

۲ (۲)

۳ (۳)

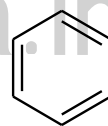
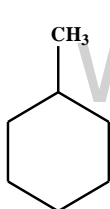
۴ (۴)

پاسخ: گزینه «۴» گروه متیلن ۴ به گروه کربونیل وصل شده است که الکترون کشنده است در نتیجه با انتقال ابر الکترونی از گروه متیلن به سمت گروه کربونیل فرکانس کششی C-H های متصل به آن افزایش پیدا می‌کند، اما با وجود این که اکسیژن الکترون‌گاتیویته‌تر است، گروه متیلن متصل به آن پایین‌ترین فرکانس کششی را دارد زیرا

هنگامی که اکسیژن از گروه‌های مجاور خود الکترون می‌گیرد جفت الکترون‌های غیر پیوندی اکسیژن بزرگ‌تر می‌شوند و از طرفی با کشیده شدن گروه متیلن به سمت اکسیژن جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن با ابر الکترونی پیوند σ گروه‌های متیلن دافعه ایجاد می‌کنند و باعث سست شدن پیوند C-H می‌شوند (شکل زیر)، پس فرکانس کششی آن‌ها پایین می‌رود. در این ترکیب ترتیب فرکانس‌های کششی گروه‌های متیلن به صورت $4 < 3 < 2$ است.

مثال ۱۸: ترکیبی در طیف IR در ناحیه 3030cm^{-1} و 2700cm^{-1} باند جذبی نشان می‌دهد، این ترکیب کدام یک از

ترکیب‌های زیر می‌تواند باشد؟



(۴)

(۳)

(۲)

(۱)

پاسخ: گزینه «۳» باند موجود در 3030 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیکی است و باند موجود در $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی C-H آلیفاتیکی است. این دو نوع C-H فقط در ترکیب شماره ۳ با هم وجود دارند.

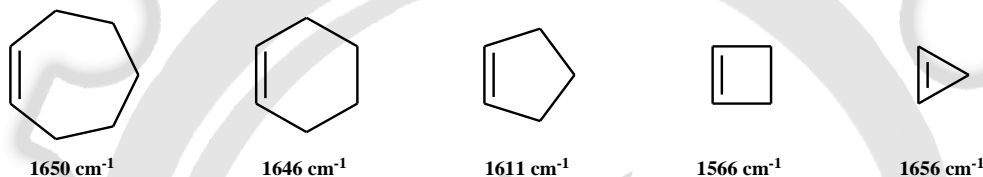
عوامل موثر بر روی فرکانس جذبی تعدادی از گروه‌های عاملی

الف) پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن

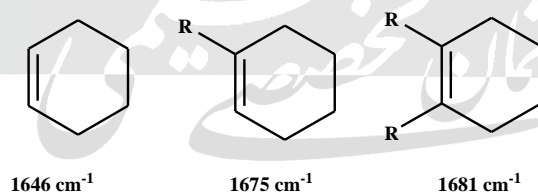
(۱) اثر استخلاف: با افزایش تعداد گروه‌های آلکیلی بر روی پیوند دوگانه، فرکانس کششی C=C افزایش پیدا می‌کند. باند جذبی C=C شدت کمی دارد و در آلکن‌های چهار استخلافی ممکن است دیده نشود.

(۲) اثر مزدوج شدن: مزدوج شدن C=C با دیگر گروه‌های غیر اشباع (C=O, C=C, ...) باعث کاهش فرکانس جذبی آن می‌شود.

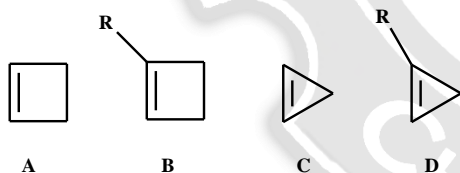
(۳) پیوند دوگانه‌ی داخل حلقه و اثر اندازه‌ی حلقه بر آن: با کاهش اندازه‌ی حلقه فرکانس کششی C=C کاهش پیدا می‌کند اما در سیکلو پروپن (به دلیل ادغام ارتعاش C=C با ارتعاش C-C) دوباره افزایش پیدا می‌کند شکل زیر:



با افزایش تعداد استخلاف‌ها بر روی پیوند دوگانه، فرکانس کششی C=C نیز افزایش پیدا می‌کند. مثال:



مثال: ترکیب‌های زیر را به ترتیب افزایش فرکانس کششی پیوند دوگانه مرتب نمایید.



(۱) $A > B > C > D$

(۲) $A > C > B > D$

(۳) $D > C > B > A$

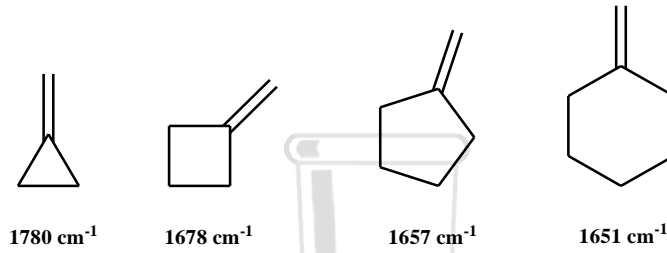
(۴) $B > A > C > D$

پاسخ: گزینه «۳»



(۴) پیوند دوگانه‌ی خارج حلقه و اثر اندازه‌ی حلقه بر آن: برای پیوند دوگانه‌ی خارج حلقه، افزایش اندازه‌ی حلقه باعث کاهش فرکانس

جذبی C=C می‌گردد. شکل زیر:

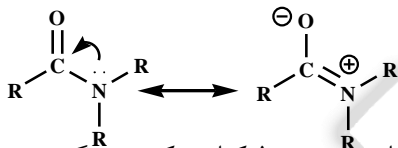


(ب) گروه کربونیل

گروه کربونیل در ترکیب‌های کربونیل‌دار در دامنه‌ی $1650 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ یک جذب قوی می‌دهد، در جدول زیر فرکانس پایه‌ی گروه کربونیل برای چند ترکیب کربونیل‌دار آورده شده است.

انیدرید (نوار ۱)	کلرو اسیدها	انیدرید (نوار ۲)	استر	آلدهید	کتون	کربوکسیلیک اسید	آמיד
1810 cm^{-1}	1800 cm^{-1}	1760 cm^{-1}	1735 cm^{-1}	1725 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1710 cm^{-1}	1690 cm^{-1}

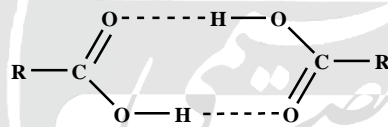
فرکانس کششی گروه کربونیل در آمیدها نسبت به سایر ترکیب‌ها کربونیل‌دار



پایین‌تر است زیرا جفت الکترون آزاد نیتروژن در رزونانس با گروه کربونیل

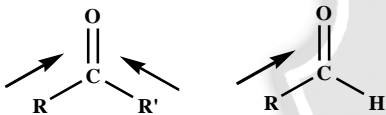
می‌باشد، این رزونانس به شدت از خصلت دوگانگی پیوند کربن - اکسیژن می‌کاهد. شکل روبه‌رو:

فرکانس کششی گروه کربونیل در کربوکسیلیک اسیدها به علت وجود اتم اکسیژن و اثر القایی منفی آن باید نسبت به فرکانس کششی گروه کربونیل در کتون‌ها بیشتر باشد، اما این طور نیست. علت این امر وجود پیوند هیدروژنی مابین مولکول‌های کربوکسیلیک اسید می‌باشد کربوکسیلیک اسیدها به خاطر پیوند هیدروژنی قوی بین مولکولی به صورت دایمر، حتی در فاز گازی وجود دارند. در حالتی که کربوکسیلیک اسید پیوند هیدروژنی تشکیل ندهد، فرکانس کششی گروه کربونیل 1760 cm^{-1} می‌باشد.



فرکانس کششی گروه کربونیل در کتون‌ها کم‌تر از آلدهیدها است. زیرا در کتون‌ها دو گروه دهنده‌ی

الکترون (R) وجود دارد.



فرکانس کششی گروه کربونیل در استرها به علت وجود اتم اکسیژن و اثر القایی منفی آن نسبت به

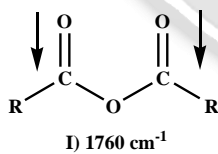
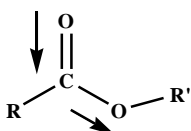
فرکانس کششی گروه کربونیل در کتون‌ها بیشتر است.

انیدریدها به علت جفت شدن ارتعاشی، دو باند جذبی

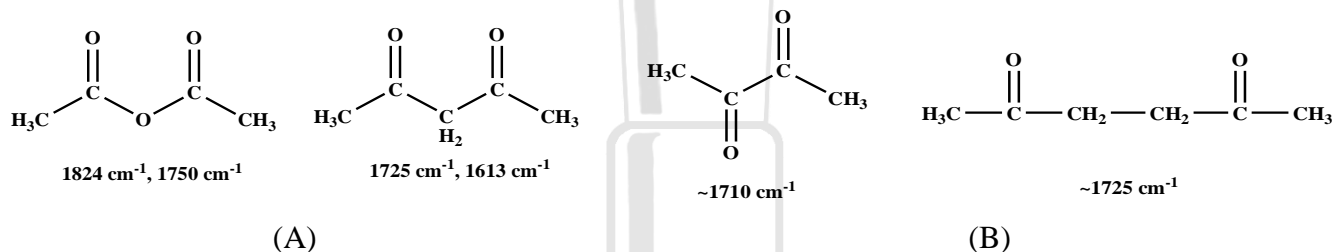
برای گروه کربونیل نشان می‌دهند، یکی ناشی از

فرکانس کششی متقارن (I) و دیگری ناشی از

فرکانس کششی نامتقارن (II) می‌باشد.

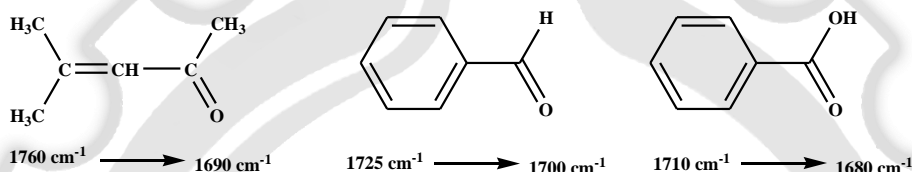


نکته: هرگاه دو یا چند عامل نوسان کننده با جرم‌های مشترک و ثابت نیروی نزدیک به هم و آرایش هندسی نزدیکی به هم در یک اتم مشترک باشند، بین آن‌ها زوج شدن ارتعاشی صورت می‌گیرد و در نتیجه دو باند جذبی ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شده است فرکانس کششی گروه کربونیل در هر کدام از ترکیب‌های گروه A زوج می‌شود اما در ترکیب‌های گروه B زوج شدن ارتعاشی صورت نمی‌گیرد.

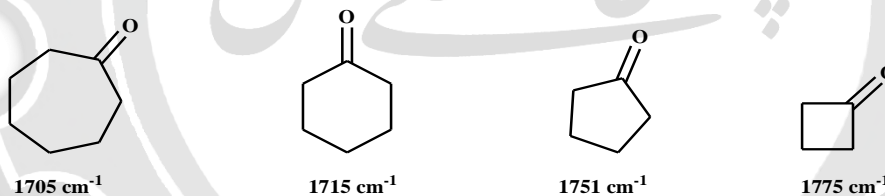


فرکانس کششی گروه کربونیل در آسیل کلریدها به علت وجود اتم کلر و اثر القایی منفی آن نسبت به فرکانس کششی گروه کربونیل در کتون‌ها بیش‌تر است.

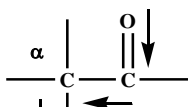
(۱) **اثر مزدوج شدن:** وجود یک پیوند دوگانه در موقعیت α گروه کربونیل باعث کاهش فرکانس آن به مقدار $45 - 25 \text{ cm}^{-1}$ از مقدار پایه می‌شود. مثال:



(۲) **اثر اندازه‌ی حلقه:** با کاهش اندازه‌ی حلقه فرکانس گروه کربونیل افزایش پیدا می‌کند. زیرا با کاهش اندازه‌ی حلقه زاویه‌ی بیرونی (α) افزایش پیدا می‌کند به طوری که برای ترکیب‌های زیر به صورت $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$ می‌باشد، با افزایش زاویه‌ی بیرونی خصلت اربیتال s در کربن گروه کربونیل افزایش پیدا می‌کند که در نتیجه پیوند مابین کربن و اکسیژن قوی‌تر می‌شود و مقدار ثابت نیرو (k) در رابطه‌ی هوک افزایش پیدا می‌کند و آن باعث افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل می‌شود به طوری که برای ترکیب‌های روبرو داریم: $\nu_4 > \nu_3 > \nu_2 > \nu_1$

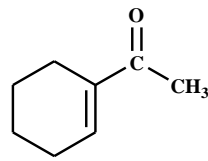


(۳) **اثر استخلاف:** اگر کربن α نسبت به گروه کربونیل دارای یک گروه الکترون گیرنده مانند یک اتم هالوژن باشد، فرکانس کششی گروه کربونیل افزایش پیدا می‌کند.

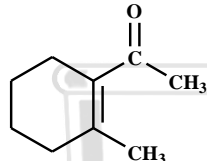


(۴) **اثر پیوند هیدروژنی:** همچنان که در مورد کربوکسیلیک اسیدها توضیح داده شد، تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه کربونیل باعث کاهش فرکانس کششی گروه کربونیل می‌شود.

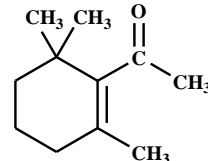
۵) اثرات فضایی: در مواد (I, II, III) با افزایش ممانعت فضایی اطراف گروه کربونیل، گروه کربونیل از رزونانس پیوند دوگانه‌ی مجاور بیش‌تر خارج می‌شود در نتیجه فرکانس کششی گروه کربونیل بیش‌تر افزایش می‌کند.



I) 1663 cm^{-1}

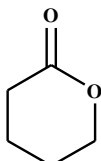


II) 1686 cm^{-1}

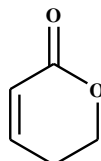


III) 1694 cm^{-1}

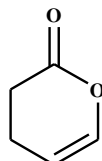
مثال: ترکیب‌های زیر را به ترتیب افزایش فرکانس گروه کربونیل مرتب نمایید.



A



B



C

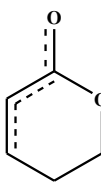
۱) $A > B > C$

۲) $C > B > A$

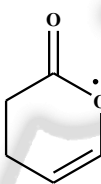
۳) $C > A > B$

۴) $B > A > C$

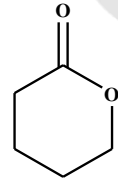
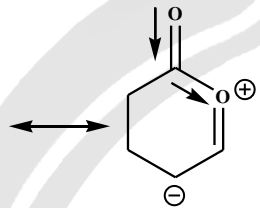
پاسخ: گزینه «۳» زیرا در B پیوند دوگانه با گروه کربونیل مزدوج شده است که باعث کاهش فرکانس کششی آن می‌شود ولی در ترکیب C پیوند دوگانه با اکسیژن لاکتونی مزدوج است که با رزونانس جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن با پیوند دوگانه، بار مثبت بر روی اتم اکسیژن بیش‌تر می‌شود و باعث افزایش خاصیت الکترون کشندگی اکسیژن می‌شود در نتیجه فرکانس کششی گروه کربونیل بیش‌تر می‌شود. شکل زیر:



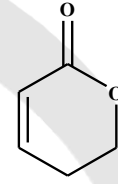
B



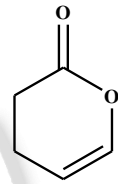
C



A) 1735 cm^{-1}



B) 1720 cm^{-1}



C) 1760 cm^{-1}

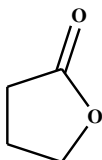
مثال: ترکیب‌های زیر را به ترتیب افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل مرتب نمایید.

۱) $A > B > C$

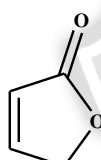
۲) $C > B > A$

۳) $C > A > B$

۴) $B > A > C$



A



B



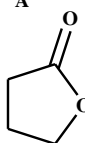
C

پاسخ: گزینه «۳» ترکیب C بیش‌ترین فرکانس کششی را برای گروه

کربونیل دارا می‌باشد، زیرا تعداد اتم‌های کربن آن کم‌تر است. ترکیب B

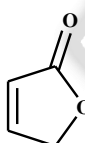
دارای پیوند دوگانه‌ی مزدوج با گروه کربونیل است، پس کم‌ترین فرکانس

کششی را برای گروه کربونیل دارد. شکل روبرو:



A

A) 1770 cm^{-1}



B

B) 1750 cm^{-1}

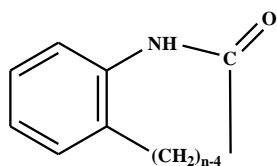


C

C) 1840 cm^{-1}



مثال: در ترکیب زیر کمترین مقدار فرکانس کششی گروه کربونیل برای چه مقدار از n می باشد؟



n=5 (۱)

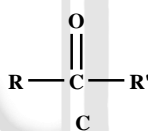
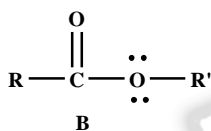
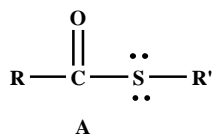
n=6 (۲)

n=7 (۳)

n=8 (۴)

پاسخ: گزینه «۴» هرچه مقدار n بیشتر می رود، حلقه بزرگ تر می شود، مزومری بین نیتروژن و حلقه کاهش پیدا می کند و بین نیتروژن و گروه کربونیل بیش تر می شود در نتیجه فرکانس کشش گروه کربونیل بیش تر کاهش پیدا می کند.

مثال: ترکیب های زیر را به ترتیب افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل مرتب نمایید.



A>B>C (۱)

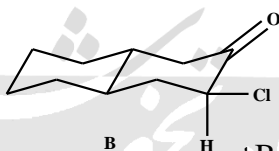
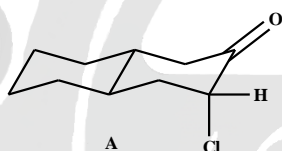
C>B>A (۲)

C>A>B (۳)

B>C>A (۴)

پاسخ: گزینه «۴» اثر مزومری گوگرد از اثر القایی منفی آن بیش تر است و اثر القایی منفی اکسیژن بیش تر از اثر مزومری آن بیش تر است پس فرکانس کششی گروه کربونیل در ترکیب A نسبت به B و C کم تر است و فرکانس کششی گروه کربونیل ترکیب B از A و C بیش تر است.

مثال: کدام گزینه در مورد ترکیب های A و B صحیح تر است؟



(۱) فرکانس کششی گروه کربونیل در A بیشتر از B است.

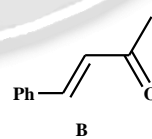
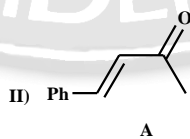
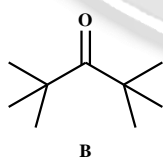
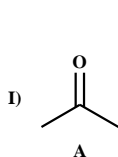
(۲) فرکانس کششی گروه کربونیل در B بیشتر از A است.

(۳) فرکانس کششی گروه کربونیل در B برابر A است.

(۴) فرکانس کششی گروه کربونیل در A و B با توجه به دمای محیط تغییر می کند.

پاسخ: گزینه «۲» در ترکیب B دافعه بین اتم کلر و جفت الکترون های آزاد روی اکسیژن، باعث افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل می شود.

مثال: فرکانس کششی گروه کربونیل را در هر گروه از ترکیب های زیر با یکدیگر مقایسه کنید؟



I) A>B II) A>B (۱)

I) A>B II) B>A (۲)

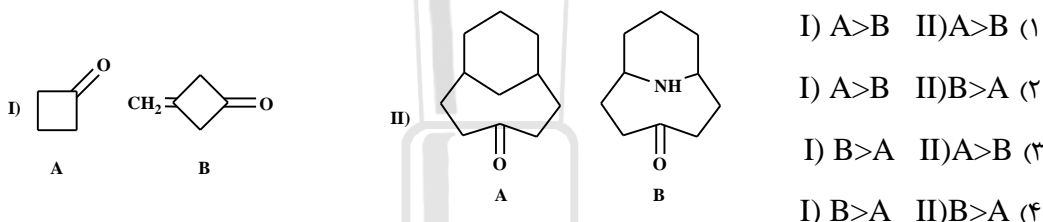
I) B>A II) A>B (۳)

I) B>A II) B>A (۴)

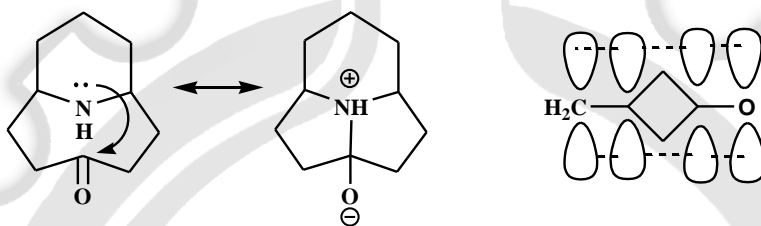
پاسخ: گزینه «۴» در ترکیب B از گروه I دافعه بین گروه های ترسیو بوتیل باعث می شود زاویه بین استخلاف های متصل به گروه کربونیل

بیش تر شود در نتیجه خصلت اربیتال S در کربن گروه کربونیل بیش تر می شود و فرکانس کششی گروه کربونیل نیز بیش تر می شود. در ترکیب B از گروه II نیز دافعه میان گروه کربونیل و پیوند دوگانه باعث می شود که گروه کربونیل از رزونانس پیوند دوگانه تا حدی خارج شود در نتیجه فرکانس کششی گروه کربونیل افزایش پیدا می کند.

مثال ۲۶: فرکانس کششی گروه کربونیل را در هر گروه از ترکیب های زیر با یکدیگر مقایسه کنید؟



پاسخ: گزینه «۱» در ترکیب B از گروه I، نیتروژن می تواند جفت الکترون های آزاد خویش را در اختیار گروه کربونیل قرار دهد و از خصلت پیوند دوگانه ی گروه کربونیل بکاهد، در نتیجه باعث کاهش فرکانس کششی گروه کربونیل می شود. در ترکیب B از گروه II، همپوشانی مابین اربیتال های P پیوند دوگانه و گروه کربونیل تا حدی وجود دارد و همانند یک ترکیب β,α -غیراشباع از خصلت دوگانه ی گروه کربونیل بکاهد، در نتیجه باعث کاهش فرکانس کششی گروه کربونیل می شود. شکل زیر:



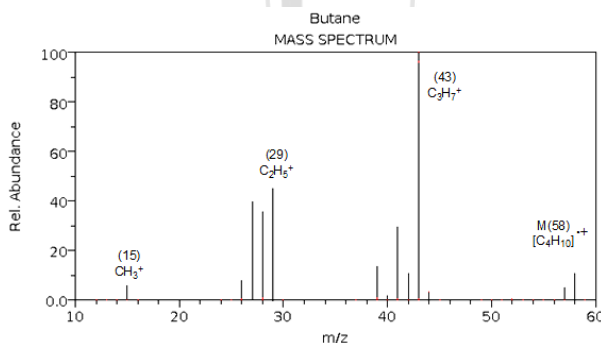
طیف سنجی جرمی (MASS)

بر خلاف دیگر روش های طیف سنجی، در طیف سنجی جرمی ساختار ماده از بین می رود زیرا در این روش طیف گیری نمونه که به صورت گاز در می آید و تحت بمباران الکترونی (بیش از ۷۰ الکترون ولت) قرار می گیرد و در اثر برخورد الکترون های پر انرژی به مولکول خنثی، یک الکترون از مولکول جدا می شود و مولکول تبدیل به یون - رادیکال ($M^{+ \cdot}$) می شود، یون رادیکال حاصله ناپایدار است و در طول مسیر حرکت خود به سمت آشکارساز به قطعه های کوچک تر با نسبت $\frac{m}{e}$ مختلف تبدیل می شود، این قطعه ها با عبور از یک میدان مغناطیسی با سرعت های متفاوت به آشکارساز می رسند و آشکارساز تعداد یون ها را از هر گونه شمارش می کند و سپس در طیف جرمی، فراوانی یون ها برحسب $\frac{m}{e}$ رسم می شود.

در طیف جرمی به بلندترین پیک، پیک پایه (پیک مادر) گفته می شود که ۱۰۰ در نظر گرفته می شود و بقیه ی پیک ها نسبت به آن اندازه گیری می شوند. از طرفی یون - رادیکال ($M^{+ \cdot}$) پیکی را در طیف می دهد که بیان گر جرم مولکولی ماده ی مورد نظر است این یون مولکولی حاصل پر انرژی است و می تواند به یک سری یون دیگر شکسته شود و طرحی از شکسته شدن را از خود نشان دهد. از روی این طرح های شکسته شدن می توان تشخیص داد نمونه به چه دسته ای از ترکیب های آلی تعلق دارد.

آلکان ها

در آلکان‌ها پیوند کربن - کربن از پیوند کربن - هیدروژن راحت‌تر شکسته می‌شود. هر قدر آلکان مربوطه شاخه‌دارتر باشد، شدت قله‌ی یون مولکولی بیش‌تر کاهش پیدا می‌کند. زیرا جزء به جزء شدن آلکان‌های شاخه دار باعث ایجاد کربوکاتیون‌های پایدارتر می‌گردد. همان‌طور که در طیف جرمی بوتان نرمال دیده می‌شود، قله‌های حاصله با فاصله‌ی ۱۴ واحد جرمی (مربوط به یک گروه CH_2) از یکدیگر قرار دارند. در این طیف پیک حاصله در $\frac{m}{e} = 58$ مربوط به پیک مادر است و جرم مولکولی بوتان را نشان می‌دهد. پیک حاصله در $\frac{m}{e} = 43$ پیک پایه است و مقدار آن ۱۰۰ می‌باشد.



نکته: در سیکلوآلکان‌ها شدت پیک مادر نسبت به آلکان‌های خطی بیش‌تر است، در طیف این ترکیب‌ها پیک پایه مربوط به جدا شدن مولکول اتن ($M-28$) از مولکول اصلی است.

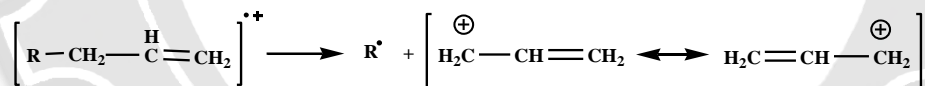
مثال: پیک پایه در طیف جرمی مولکولی $\frac{m}{e} = 42$ می‌باشد، این مولکول کدام است؟



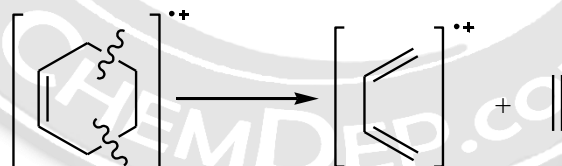
پاسخ: گزینه «۲» در سیکلوآلکان‌ها پیک پایه مربوط به جدا شدن مولکول اتن ($70-28=42$) از مولکول اصلی است.

آلکن‌ها

پیک یون مولکولی در آلکن‌ها قوی است و شاید به علت جدا شدن یک الکترون از پیوند π می‌باشد. $\frac{m}{e} = 41$ یک پیک مهم در آلکن‌ها است که مربوط به یون کربونیوم آلیلی است.

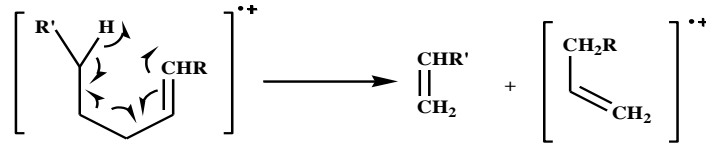


طرح جزء به جزء شدن سیکلوآلکن‌ها بر خلاف واکنش دیلز - آلدراست.



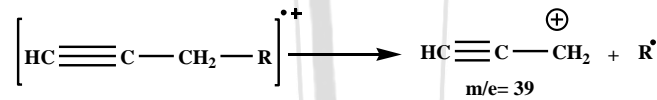
نکته: تفاوتی در طیف جرمی آلکن سیس و آلکن ترانس وجود ندارد.

نکته: اگر آلکن کربن ۷ داشته باشد، نوآرایی مک لافرتی (Mc Lafferty) مشاهده می‌شود.

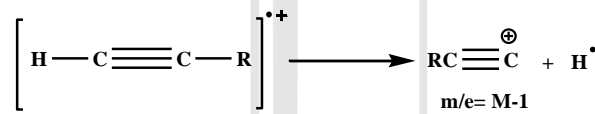


آلکین‌ها

پیک یون مولکولی در آلکین‌ها قوی است، در آلکین‌ها تشکیل یون پروپارژیل با $\frac{m}{e} = 39$ مهم می‌باشد.



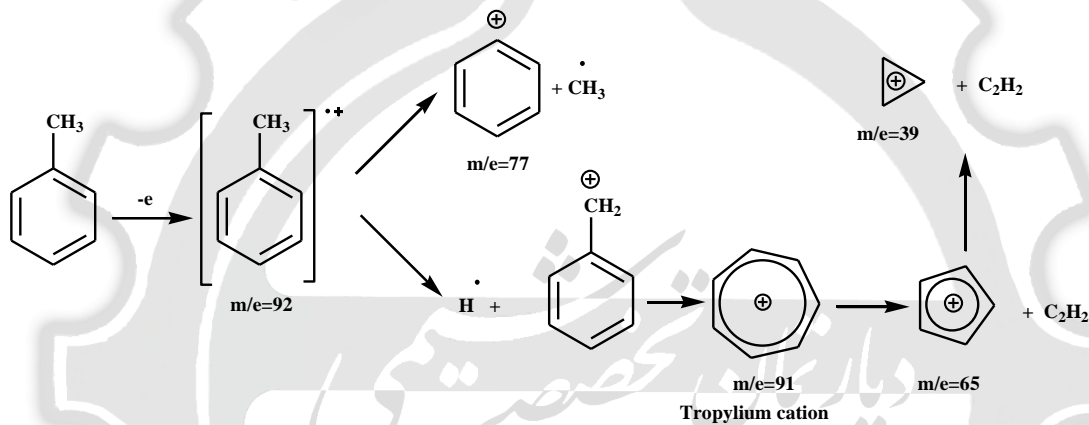
نکته: در آلکین‌های انتهایی از دست رفتن هیدروژن انتهایی مهم است و ممکن است به صورت پیک پایه در $M-1 = \frac{m}{e}$ ظاهر شود.



ترکیب‌های آروماتیک

پیک یون مولکولی در ترکیب‌های آروماتیک قوی است، در آلکیل بنزن‌ها مهم‌ترین پیک مربوط به یون تروپیلیوم (Tropylium) است، این یون زمانی

که استخلاف ندارد در $(C_7H_7^+)$ در $\frac{m}{e} = 91$ ظاهر می‌شود.



نکته: طیف جرمی حلقه‌های آروماتیک دو استخلافی (اورتو، متا و پارا) یکسان هستند.

نکته: اگر گروه آلکیل متصل به حلقه‌ی آروماتیک بیشتر از سه کربن داشته باشد نوآرایی مک لافرتی نیز رخ می‌دهد.

مثال: در طیف جرمی ترکیب زیر کدامیک از پیک‌های مشاهده شده می‌تواند ناشی از نوآرایی مک لافرتی باشد؟

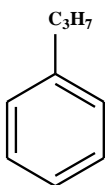
۱۲۰ (۱)

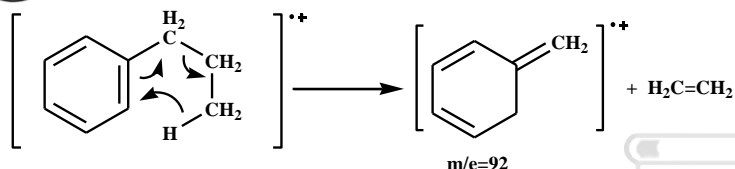
۹۲ (۲)

۹۱ (۳)

(۴) نوآرایی مک لافرتی اتفاق نمی‌افتد.

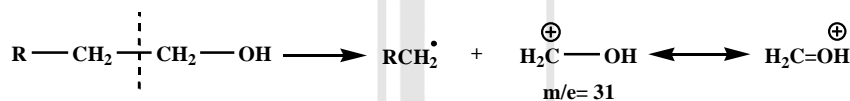
پاسخ: گزینه «۲» مکانیسم نوآرایی به صورت زیر است:





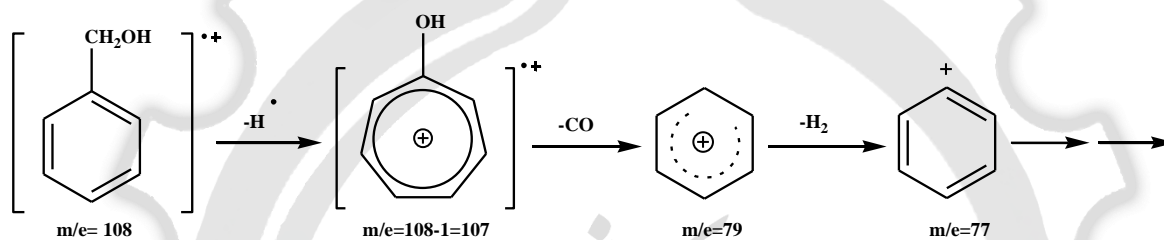
الکلها و فنلها

پیک یون مولکولی در الکلها ضعیف است به طوری که در الکل های نوع سوم آشکار نیست. جدا شدن گروه آلکیل از الکلها مهم ترین عمل جزء به جزء شدن است. هم چنین شکسته شدن اتصال β نسبت به عامل الکلی در الکل های 1° مهم است. و پیک $\frac{m}{e} = 31$ را ایجاد می کند. مثال:

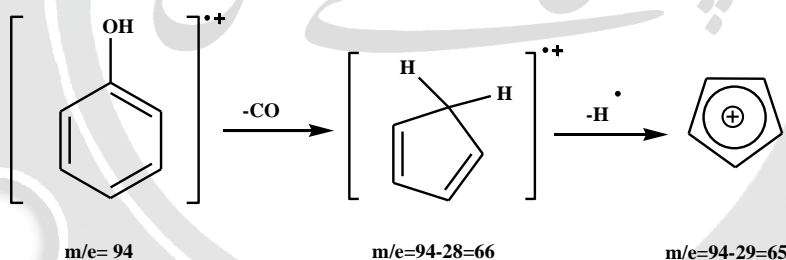


راه دیگر جزء به جزء شدن از دست دادن آب است که پیک $\frac{m}{e} = M - 18$ در طیف الکلها ایجاد می کند. با افزایش طول زنجیر الکلها شدت پیک یون مربوطه بیشتر می شود.

الکل های بنزیلی، پیک یون مولکولی قوی نشان می دهند و به طریق زیر جزء به جزء می شوند.



فنلها، مونوکسید کربن (CO) و رادیکال فرمیل (HCO) از دست می دهند در نتیجه پیک های $\frac{m}{e} = M - 28$ و $\frac{m}{e} = M - 29$ در طیف جرمی آنها دیده می شود.

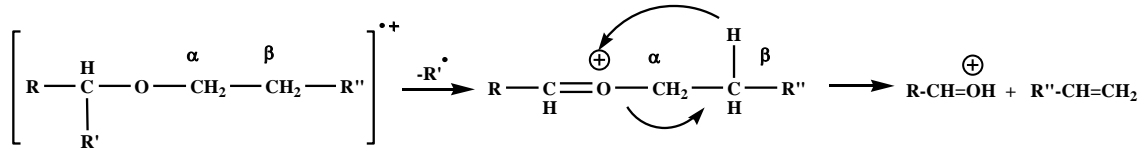


اترها

در اترها پیک یون مولکولی ضعیف است اما نسبت به الکل های متناظرشان قوی تر است. در اترها پیوند β نسبت به اکسیژن می شکند و یک قطعه یون با بار مثبت بر روی اکسیژن تولید می کنند.



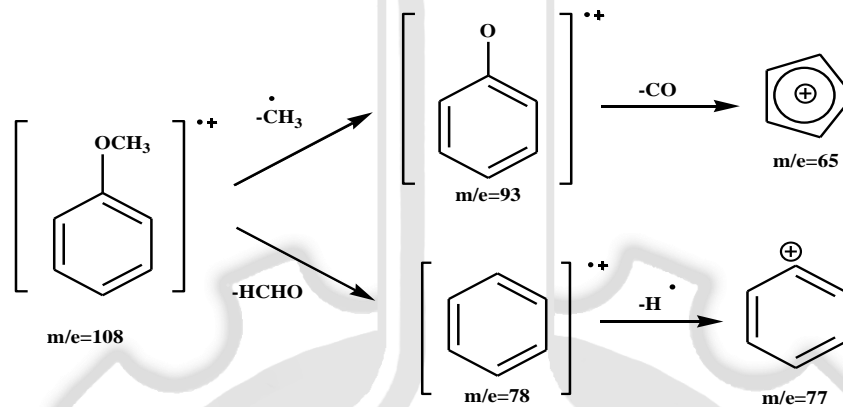
اگر یون حاصله دارای هیدروژن β نسبت به اکسیژن باشد، می تواند مطابق طرح زیر آلکن از دست دهد.



همچنین در اترها پیوند کربن - اکسیژن می شکند و کربوکاتیون تولید می شود.

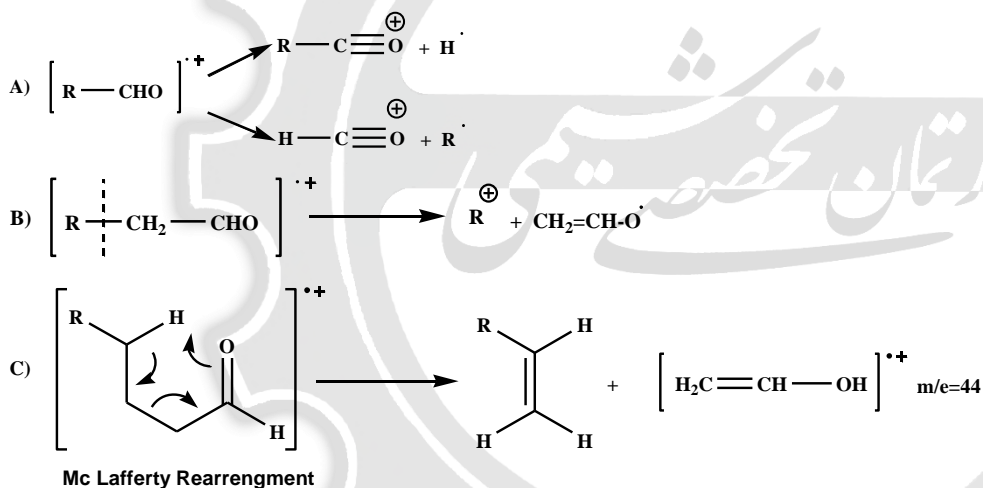


اترهای آروماتیک ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$) با از دست دادن گروه آلکیلی ($-\text{R}'\cdot$) قطعه‌ی یونی $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ را تولید می کنند. همچنین می توانند با از دست دادن گروه آلکوکسی قطعه یونی C_6H_6^+ و C_6H_5^+ را تولید کنند. مثال:

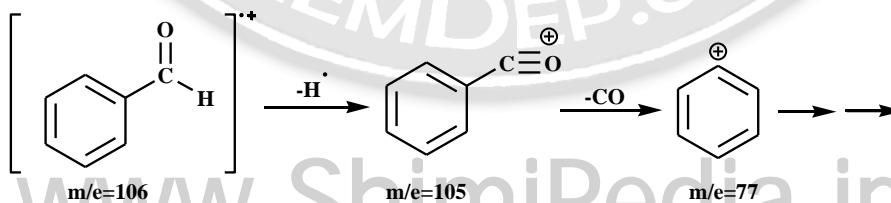


آلدهیدها

پیک یون مولکولی برای آلدهیدهای آلیفاتیک ضعیف است ولی برای آلدهیدهای آروماتیک قوی است. روش جزء به جزء شدن برای آلدهید آلیفاتیک در زیر نشان داده شده است.



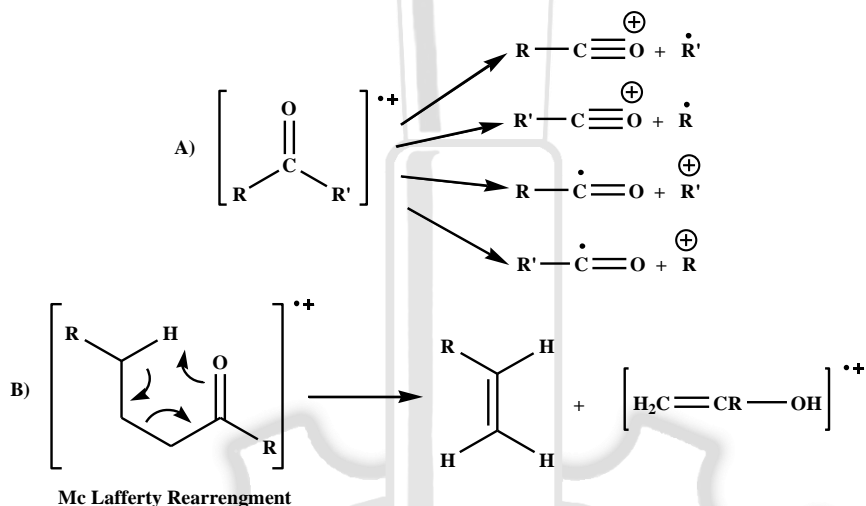
در آلدهیدهای آروماتیک پیک M-1 (در اثر جداسدن -H) و پیک M-29 (در اثر جداسدن گروه -CHO) قوی می باشد. مثال:



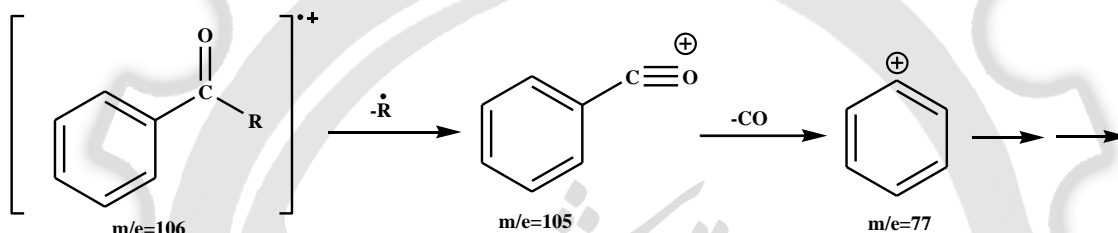
کتون‌ها

پیک یون حاصل برای کتون‌ها قوی است. جزء به جزء شدن کتون‌های غیرحلقوی شبیه آلدئیدها می‌باشد. جداسدن گروه آلکیل از گروه کربونیل مهم می‌باشد، به علاوه نوآرایی مک لافرتی نیز در صورتی که گروه‌های آلکیل حداقل ۳ اتم کربن داشته باشند، روی می‌دهد. شکل

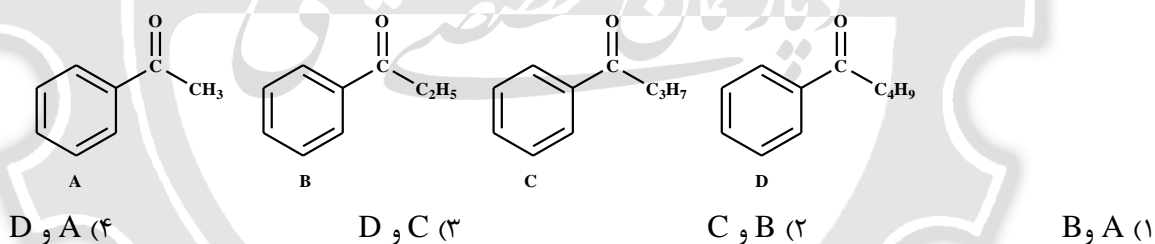
صفحه بعد:



کتون‌های آروماتیک گروه آلکیل از دست می‌دهند و یون $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ را با $\frac{m}{e} = 105$ می‌دهند. شکل زیر:

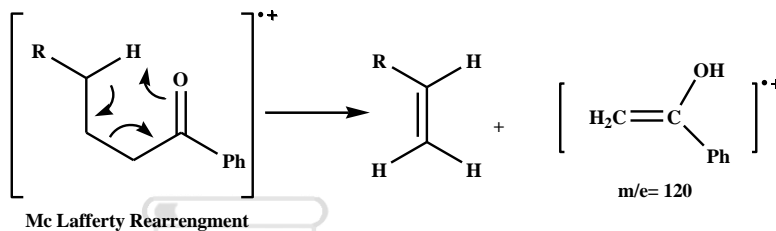


مثال: در کدام یک از ترکیب‌های زیر پیک یونی با $\frac{m}{e} = 120$ را می‌توان مشاهده نمود؟



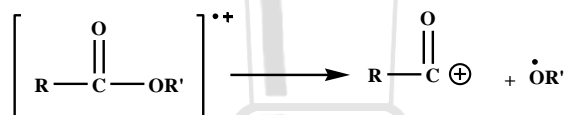
پاسخ: گزینه «۳» پیک یونی با $\frac{m}{e} = 120$ در کتون‌هایی که گروه‌های آلکیل حداقل ۳ اتم کربن داشته باشند و نوآرایی مک لافرتی نیز انجام

می‌دهند مشاهده می‌شود. شکل روبه‌رو:

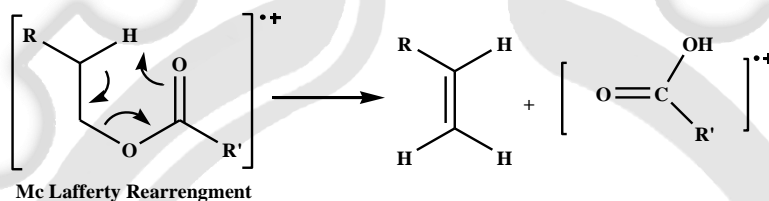
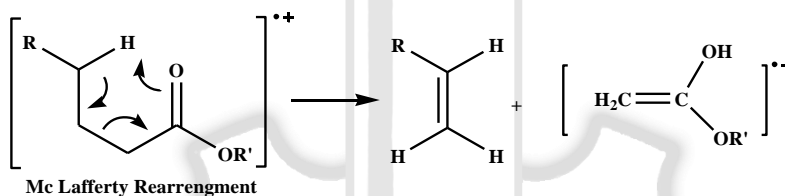


استرها

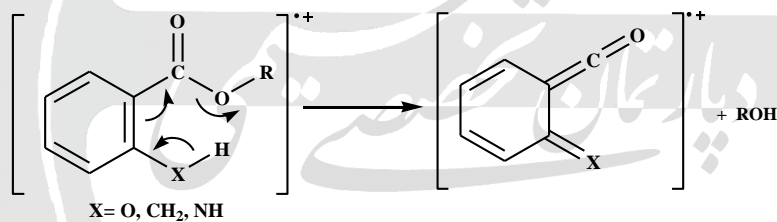
پیک یون مولکولی حاصل برای استرها ضعیف است. استرها گروه آلوکسی از دست می دهند و به یون آسیلیوم مربوطه تبدیل می شوند.



استرها در صورت امکان، نوآرایی مک لافرتی را نیز انجام می دهند. این نوآرایی از طرف گروه آلکیل متصل به کربونیل یا از طرف گروه آلکیل متصل به اکسیژن انجام پذیر است.



استرهای آروماتیک که در موقعیت اورتوی خویش استخلاف NH_2 , OH , CH_3 دارند می توانند به صورت زیر جزء به جزء شوند:

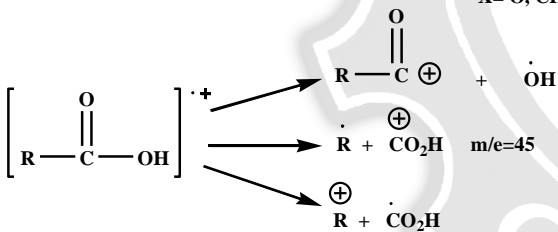


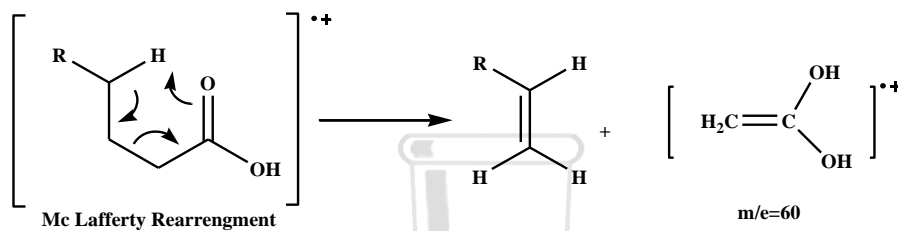
اسیدهای کربوکسیلیک

پیک یون مولکولی حاصل برای اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک ضعیف است.

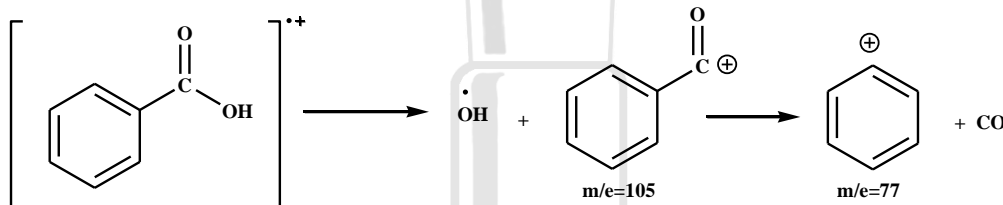
طرح های روبه رو در جزء به جزء شدن اسیدهای کربوکسیلیک مشاهده می شود.

نوآرایی مک لافرتی در اسیدهایی که دارای هیدروژن γ هستند مشاهده می شود و در $\frac{m}{e} = 60$ پیک می دهد.

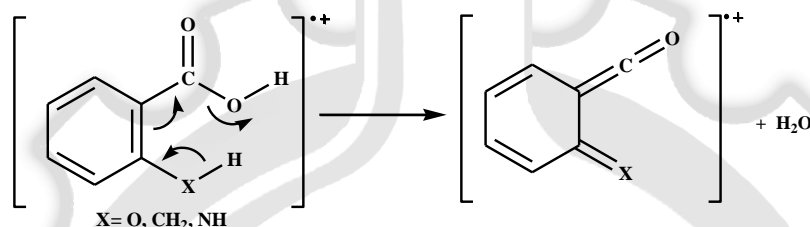




پیک یون حاصل برای اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک قوی است. طرح‌های زیر در جزء به جزء شدن آن‌ها مشاهده می‌شود.



کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک که در موقعیت اورتوی خویش استخلاف NH_2 , OH , CH_3 دارند می‌توانند به صورت زیر جزء به جزء شوند:

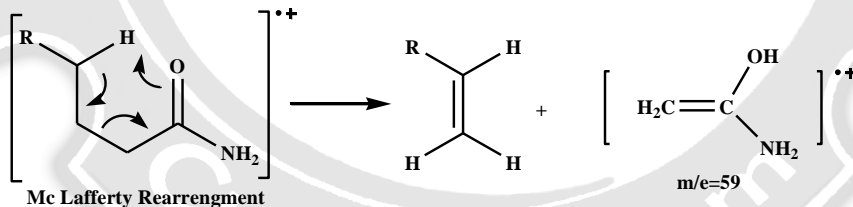


آمیدها

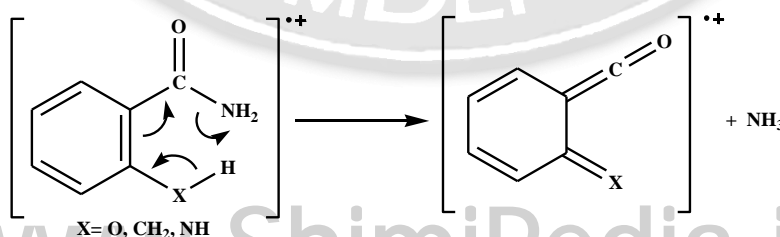
پیک یون مولکولی حاصل برای آمیدها قوی است. آمیدهای 1° در $\frac{m}{e} = 44$ پیک می‌دهند و این پیک حاصل از شکسته شدن α به صورت زیر است:



نوآرایی مک لافرتی در آمیدهایی که دارای هیدروژن γ هستند مشاهده می‌شود. آمیدهای 1° در $\frac{m}{e} = 59$ پیک می‌دهند.



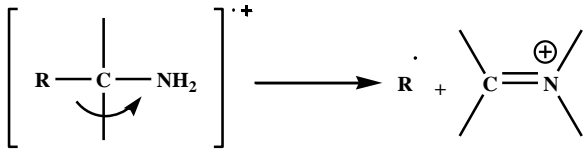
در آمیدهای آروماتیک که در موقعیت اورتوی خویش استخلاف NH_2 , OH , CH_3 دارند می‌توانند به صورت زیر جزء به جزء شوند:



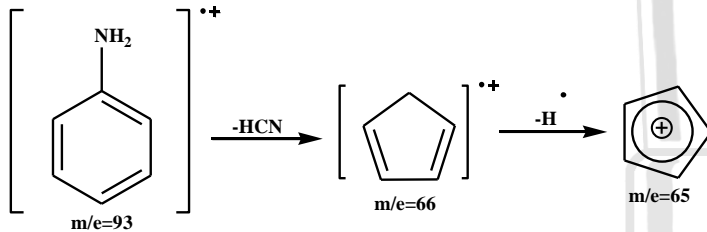
آمین‌ها

پیک یون مولکولی حاصل برای آمین‌ها ضعیف است و اگر مشاهده شود وزن مولکولی فرد را نشان می‌دهد. شکسته شدن β برای آمین‌ها مهم است. آمین‌های 1° در اثر شکستگی β

پیکی در $\frac{m}{e} = 30$ می‌دهند.

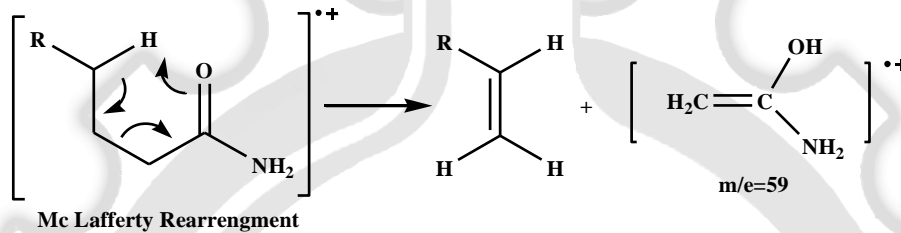


آمین‌های آلیفاتیک حلقوی و آمین‌های آروماتیک پیک یون مولکولی قوی ایجاد می‌کنند. جزء به جزء شدن آمین‌های آروماتیک با حذف یک مولکول HCN همراه است. مثال:



نیتربل‌ها

پیک یون مولکولی حاصل برای نیتربل‌ها ضعیف است ولی در اثر جدا شدن یک اتم هیدروژن پیک یون $R-CH=C=N^+$ دیده می‌شود. نوآرایی مک لافرتی در نیتربل‌هایی که دارای هیدروژن γ هستند مشاهده می‌شود و پیکی در $\frac{m}{e} = 41$ می‌دهند.

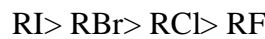


ترکیب‌های نیترو

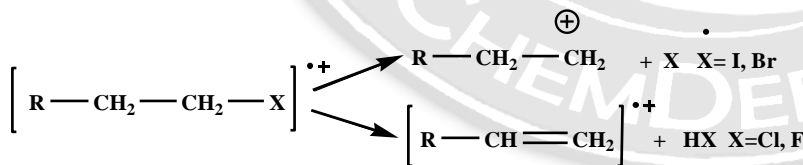
پیک یون مولکولی حاصل برای ترکیب‌های نیترو آلیفاتیک ضعیف است و برای ترکیب‌های نیترو آروماتیک قوی است. پیک مربوط به NO^+ در $\frac{m}{e} = 30$ و NO_2^+ در $\frac{m}{e} = 46$ در طیف جرمی ترکیب‌های نیترو دیده می‌شود.

ترکیب‌های هالوژن‌دار

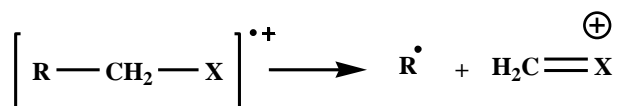
شدت پیک یونی حاصل برای ترکیب‌های هالوژن‌دار به صورت زیر است:



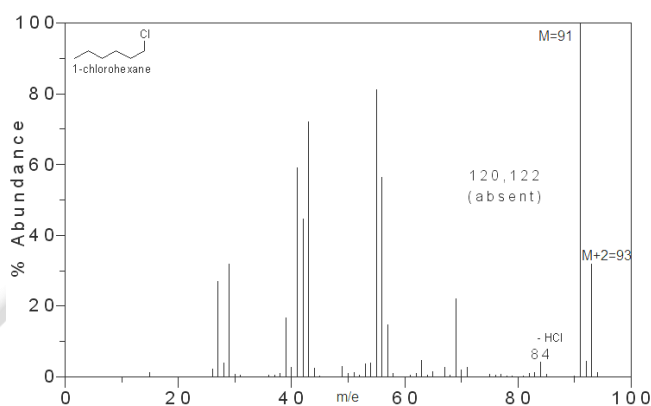
در طرح‌های جزء به جزء شدن آلکیل هالیدها، جدا شدن هالوژن از یدیدها و برمیدها مهم است و برای کلریدها و فلوئوریدها جدا شدن HX مهم‌تر است.



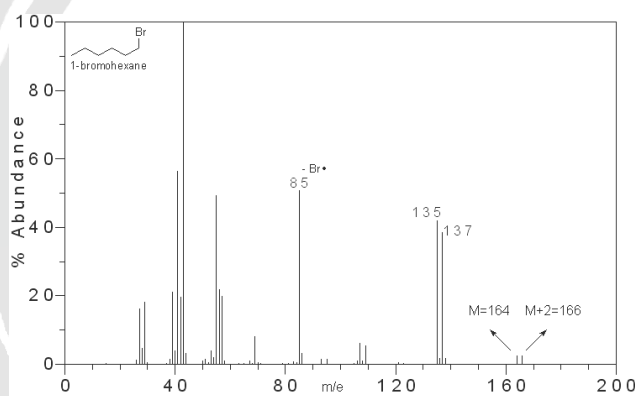
شکسته شدن α نیز در آلکیل هالیدها اتفاق می‌افتد:



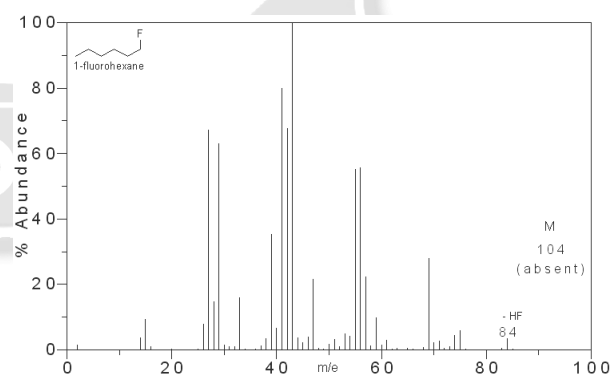
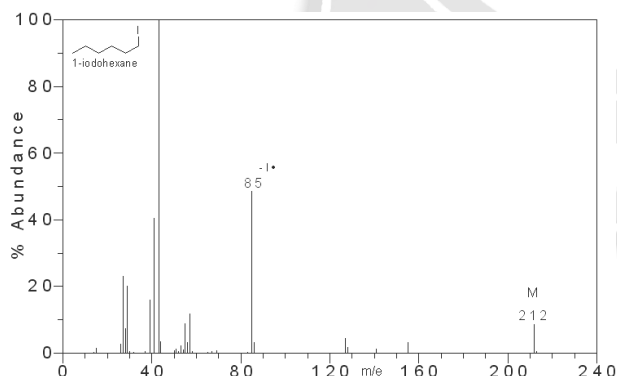
نکته: از روی پیک یون مولکولی می توان وجود اتم هالوژن را در یک مولکول تشخیص داد. کلر دارای دو ایزوتوپ ^{35}Cl و ^{37}Cl به نسبت فراوانی تقریبی ۳ به ۱ است بنابراین علاوه بر پیک یونی M ، پیک یونی $M+2$ نیز دیده می شود که شدت آن ها تقریباً ۳ به ۱ است. مثال:



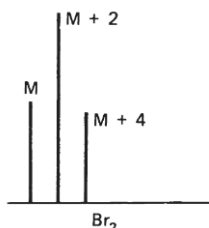
برم نیز دارای دو ایزوتوپ ^{79}Br و ^{81}Br به نسبت ۱ به ۱ است، بنابراین علاوه بر پیک یونی M ، پیک یونی $M+2$ نیز دیده می شود که شدت آن ها تقریباً ۱ به ۱ است. مثال:



برای فلئور و ید ایزوتوپ وجود ندارد بنابراین طیف جرمی آن ها قلیل ایزوتوپی را نشان نمی دهد. مثال:



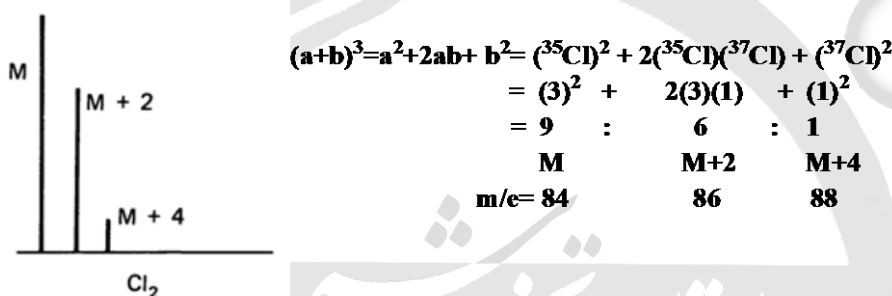
اگر تعداد اتم های کلر و برم در یک مولکول بیشتر از یک عدد باشد تعداد پیک های یون مولکولی نیز در طیف جرمی بیش تر از یک عدد است.



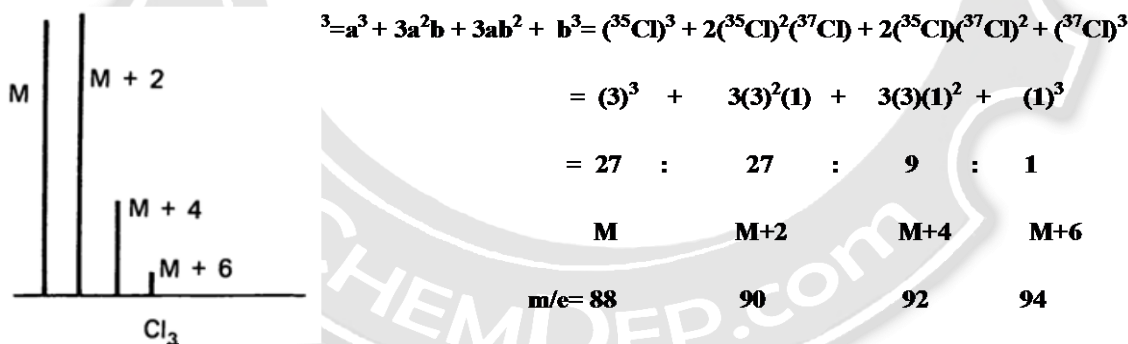
برای مثال ترکیب CH_2Br_2 سه پیک یون مولکولی در $m+4$ و $m+2$ و m با شدت نسبی ۱ به ۲ به ۱ در طیف جرمی دهد.

$\text{CH}_2^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	$\left[\text{CH}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br} + \text{CH}_2^{81}\text{Br}^{79}\text{Br} \right]$	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$
M	M+2	M+4
1×1	$1 \times 1 + 1 \times 1$	1×1
1	2	1

یا برای محاسبه‌ی نسبت شدت پیک‌های یون مولکولی می‌توان از بسط اتحاد $(a + b + \dots)^n$ استفاده نمود که در آن a و b و ... نسبت فراوانی ایزوتوپ‌های یک عنصر نسبت به هم است و n تعداد اتم‌های موجود از یک عنصر مشخص در یک مولکول است. برای مولکول CH_2Cl_2 اتحاد مربوطه به صورت $(a + b)^2$ تشکیل می‌شود که در آن a نماینده‌ی ^{35}Cl و b نماینده‌ی ^{37}Cl است. اتحاد مربوطه به صورت زیر بسط داده می‌شود:



برای مولکول CHCl_3 اتحاد مربوطه به صورت $(a + b)^3$ تشکیل می‌شود که در آن a نماینده‌ی ^{35}Cl و b نماینده‌ی ^{37}Cl است. اتحاد مربوطه به صورت زیر بسط داده می‌شود:



در شکل صفحه بعد شدت پیک‌های یون مولکولی برای تعدادی از مشتق‌های هالوژنه نشان داده شده است:

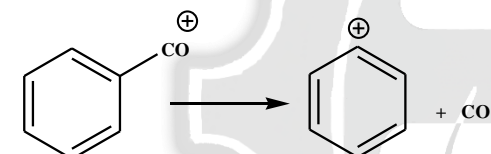
مثال: قله‌ی یون پایدار نما (Metastable ion peak) حاصل از فرایند قطعه قطعه شدن زیر درجه مقدار از $\frac{m}{e}$ ظاهر می‌شود؟

۹۱ (۱)

۵۶/۵ (۲)

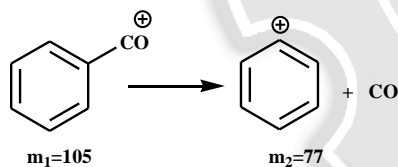
۱۰۱/۵ (۳)

۸۹ (۴)



پاسخ: گزینه «۲» قله‌ی یون پایدار نما عموماً پهن می‌باشد و در مقادیر غیر صحیح از $\frac{m}{e}$ ظاهر می‌شود و مقدار $\frac{m}{e}$ از فرمول $m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1}$

حساب می‌شود که در آن m^* جرم یون پایدار نما، m_1 جرم یون اولیه و m_2 جرم یون ثانویه است. برای این ترکیب داریم:



$$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{(77)^2}{105} = 56.47$$

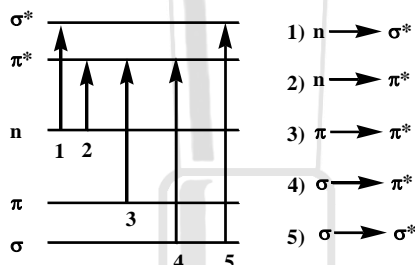
نکته: یون پایدار نما ارتباط دو قله را نسبت به هم نشان می‌دهد.

طیف سنجی ماورای بنفش (UV)

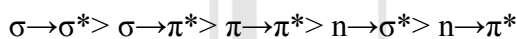
به ناحیه‌ای از طیف الکترومغناطیس که طول موج ۴۰۰-۲۰۰nm دارد ناحیه‌ی UV (Ultraviolet) و به طول موج‌های ۸۰۰-۴۰۰nm از طیف الکترومغناطیس، ناحیه‌ی مرئی VIS (Visible) گفته می‌شود. طیف UV به صورت قدرت جذب ϵ بر حسب طول موج جذب λ رسم



می‌شود. قدرت جذب از لحاظ عددی محدوده‌ای بین 10^6 تا 10^4 را شامل می‌شود، مقادیر بالاتر از 10^4 را جذب‌های قوی می‌گویند در حالی که مقادیر پایین‌تر از 10^3 را جذب‌های ضعیف می‌گویند. طیف جذبی ماورای بنفش ترکیب‌های آلی به علت انتقال بین سطح‌های انرژی الکترونی در نتیجه‌ی برانگیخته شدن الکترون‌ها در اربیتال‌های σ ، π ، n به اربیتال‌های ضد پیوندی σ^* و π^* است. شکل زیر نمونه‌ای از این انتقال‌ها را نشان می‌دهد:



انرژی لازم برای انجام این انتقالات به صورت زیر است:



جدول زیر مهم‌ترین انتقالات را در تعدادی از ترکیب‌های آلی نشان می‌دهد.

ترکیب آلی	نوع انتقال
آلکان‌ها	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
ترکیب‌های کربونیل‌دار	$\sigma \rightarrow \pi^*$
ترکیب‌های غیر اشباع: آلکن‌ها، ترکیبات کربونیل‌دار، آلکین‌ها، ترکیب‌های آروماتیک، ترکیب‌های آزو و ...	$\pi \rightarrow \pi^*$
ترکیب‌های اکسیژن‌دار، نیتروژن‌دار، گوگرد دار، هالوژن دار	$n \rightarrow \sigma^*$
ترکیب‌های کربونیل‌دار	$n \rightarrow \pi^*$

حلال‌ها در طیف سنجی ماورای بنفش

در طیف‌سنجی ماورای بنفش حلالی انتخاب می‌شود که در ناحیه‌ای که ماده‌ی مورد نظر جذب می‌دهد، پرتو ماورای بنفش را جذب نکند. تعدادی از حلال‌های متداول و نقاطی که در آن ناحیه جذب می‌دهند (نقطه‌ی کور حلال) در جدول زیر آمده است.

حلال	نقطه‌ی کور حلال بر حسب nm
آب	۱۹۰
استونیتریل	۱۹۰
سیکلو هگزان	۱۹۵
متانل	۲۰۵
اتانل	۲۰۵
۴،۱-دی اکسان	۲۱۵
کلروفرم	۲۰۴

اثر حلال‌های بر روی انواع انتقال

یک حلال غیرقطبی، ایجاد پیوند هیدروژنی با جسم حل شونده نمی‌کند و طیف جذبی ماورای بنفش آن جسم نزدیک به آن چیزی است که از طیف گازی آن انتظار می‌رود. هرگاه گروه‌ها در حالت پایه نسبت به حالت برانگیخته قطبی تر باشند، حالت پایه نسبت به حالت برانگیخته پیوند هیدروژنی یا واکنش‌های الکترواستاتیک قوی تری با حلال قطبی تشکیل می‌دهند در نتیجه پایدار شده و طول موج جذب کوتاه‌تر می‌شود که انتقال‌های $n \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$ از این نوع می‌باشند. از طرفی، اگر گروه‌ها در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه قطبی تر باشند، حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه پیوند هیدروژنی یا واکنش‌های الکترواستاتیک قوی تری با حلال قطبی تشکیل می‌دهند در نتیجه پایدار شده و طول موج جذب بلندتر می‌شود که انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ از این نوع می‌باشند. جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بلندتر تغییر مکان باثوکرومی (Bathochromic shift) گفته می‌شود و به جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر به اصطلاح تغییر مکان هیپسوکرومی (Hypsochromic shift) گفته می‌شود. افزایش شدت جذب اثر هیپروکرومی (Hyperchromic effect) و به کاهش شدت جذب اثر هیپوکرومی (Hypochromic effect) گفته می‌شود.

مثال: کدام حلال طول موج جذبی انتقال $n \rightarrow \pi^*$ در استون را بیشتر کاهش می‌دهد؟

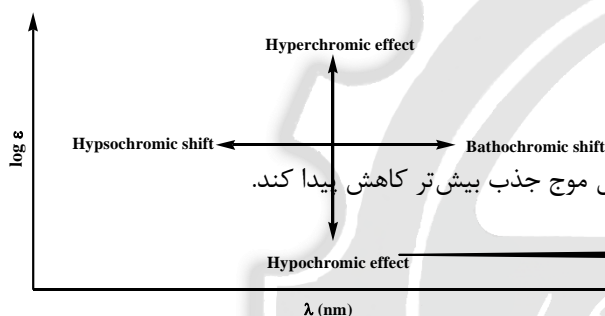
- (۱) n-هگزان (۲) کلروفرم (۳) متانل (۴) آب

پاسخ: گزینه «۴» در انتقال $n \rightarrow \pi^*$ حالت پایه نسبت به حالت برانگیخته

قطبی تر است و حلال قطبی باعث پایداری بیش تر حالت پایه نسبت به حالت

برانگیخته می‌شود در بین حلال‌های داده شده آب از همه‌ی

قطبی تر است و بیش‌ترین اثر پایدارکنندگی را از خود نشان می‌دهد و باعث می‌شود طول موج جذب بیش تر کاهش پیدا کند.



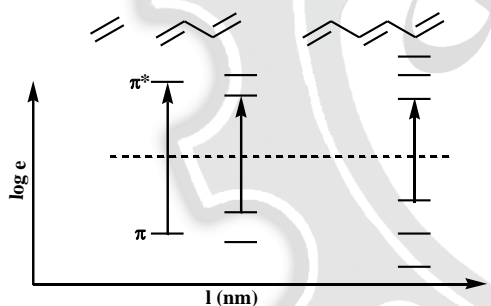
اثر مزدوج شدن

وجود پیوندهای دوگانه باعث نزدیک تر شدن ترازهای الکترونی یک

کروموفور به یکدیگر می‌شود که باعث می‌شود انرژی انتقال از یک تراز

انرژی اشغال شده به یک تراز انرژی اشغال نشده کاهش یابد و طول

موج نور جذب شده بلندتر شود.

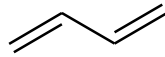


نکته: افزایش گروه‌های آلکیل به سیستم مزدوج به علت اثر هیپروکرومی باعث اثر باثوکرومی در طیف جذبی دی‌ان‌های مزدوج می‌شود.

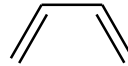
قواعد وودوارد-فایزر (Woodward-Fieser) برای دی‌ان‌ها

دی‌ان‌های مزدوج دارای نوار قوی (۲۶۰۰۰ تا $\epsilon = 20000$) در ناحیه‌ی ۲۴۵-۲۱۷ nm می‌باشند که از انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ناشی می‌شود. موقعیت این نوار بستگی به طبیعت حلال ندارد. دی‌ان‌های با چرخش حول پیوند ساده از فرم S- ترانس به فرم S- سیس تبدیل می‌شوند. طول موج

جذبی برای دی‌ان‌های s- سیس بیش‌تر از دی‌ان‌های s- ترانس است ولی شدت جذب برای آن‌ها کم‌تر است.

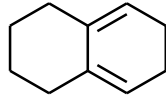


s-trans

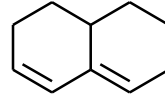


s-cis

دی‌ان‌های حلقوی نیز به دو دسته‌ی سیسوئید (A) و ترانسوئید (B) تقسیم می‌شوند.



Homoannular diene
Cisoid or s-cis
(A)

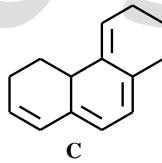
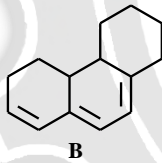
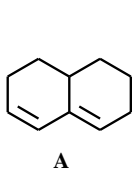


Heteroannular diene
Transoid or s-trans
(B)

وودوارد و فایزر با مطالعه‌ی تجربی تعداد زیادی از دی‌ان‌ها، قواعدی را وضع نمودند که براساس آن‌ها می‌توان طول موج جذبی (λ_{max}) را برای دی‌ان‌ها پیش‌بینی نمود. این قاعده‌ها در جدول زیر خلاصه شده است:

افزایش گروه	سیسوئید (مقدار پایه: nm $\lambda=253$)	ترانسوئید (مقدار پایه: nm $\lambda=214$)
پیوند دوگانه ی اضافی	۳۰	۳۰
استخلاف آلکیل یا باقیمانده ی حلقه	۵	۵
پیوند دوگانه اگزوسیکلی	۵	۵
-OCOCH ₃	۰	۰
-OR	۶	۶
-Cl, Br	۵	۵
-NR ₂	۶۰	۶۰

مثال ۳۲: تعداد باقیمانده‌ی حلقه را در هر یک از ترکیب‌های A, B, C چند عدد است؟



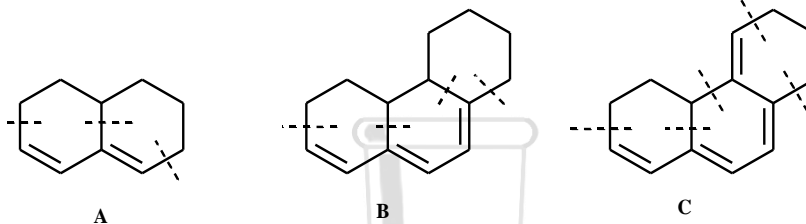
(۱) A=3, B=3, C=3

(۲) A=3, B=4, C=3

(۳) A=3, B=4, C=5

(۴) A=3, B=5, C=4

پاسخ: گزینه «۳» باقیمانده‌ی حلقه شامل پیوندهایی می‌شود که به سیستم مزدوج متصل هستند. در شکل زیر تعداد باقیمانده‌ی حلقه برای هر ترکیب مشخص شده است.



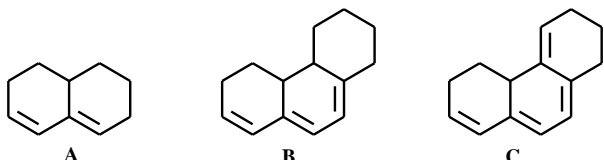
مثال: تعداد پیوند دوگانه‌ی اگزوسیكلی در هریک از ترکیبات A, B, C چند عدد است؟

A=1, B=2, C=3 (1)

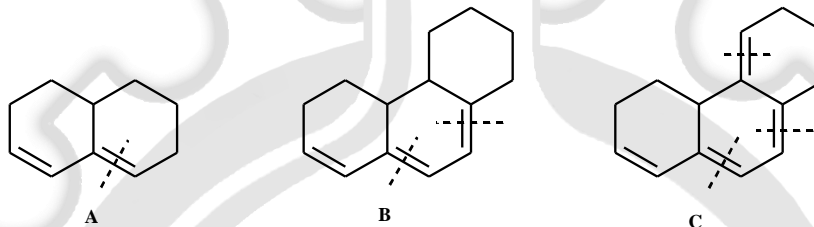
A=1, B=1, C=2 (۲)

A=0, B=1, C=2 (۳)

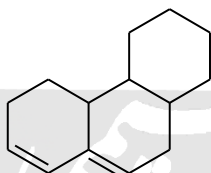
A=0, B=0, C=0 (۴)



پاسخ: گزینه «۱» پیوند دوگانه‌ی اگزوسیكلی، پیوند دوگانه‌ای است که در خارج یک حلقه قرار گیرد ولو این که ممکن است در داخل حلقه‌ای دیگر قرار گیرد. در شکل زیر پیوندهای دوگانه‌ی اگزوسیكلی برای هر ترکیب مشخص شده است.



مثلاً با توجه به قواعد وودوارد - فایزر $\max \lambda$ برای ترکیب زیر، به صورت زیر محاسبه و پیش‌بینی می‌شود:



دی ان نشان داده شده، یک دی ان ترانسوئید است و مقدار پایه‌ی برای طول موج جذب برابر 214 nm است و مقادیر دیگر با توجه به جدول داده شده اضافه می‌گردد. $\max \lambda$ برای این ترکیب به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$3 \times 5 = 15 \text{ nm}$

باقیمانده‌ی حلقه

214 nm

ترانسوئید

$1 \times 5 = 5 \text{ nm}$

استخلاف آلکیل

$1 \times 5 = 5 \text{ nm}$

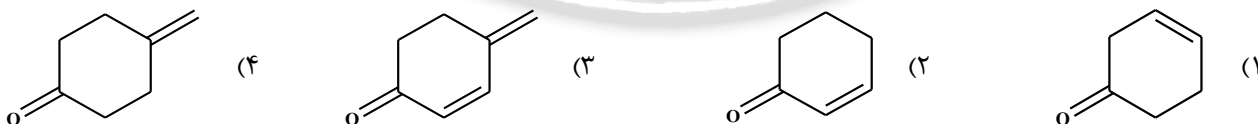
پیوند دوگانه‌ی اگزوسیكلی

240 nm

$\max \lambda$ پیش‌بینی شده

نکت: قواعد مشابهی برای پیش‌بینی $\max \lambda$ انونها، آلدهیدها α ، β - غیر اشباع، اسیدها α ، β - غیر اشباع و استرها α ، β - غیر اشباع وجود دارد.

مثال: کدامیک از ترکیبات زیر بلندترین طول موج جذبی در طیف UV، برای انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ دارد؟



پاسخ: گزینه «۳» سیستم مزدوج بیش‌تر باعث افزایش بیش‌تر طول موج جذب می‌شود.