جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

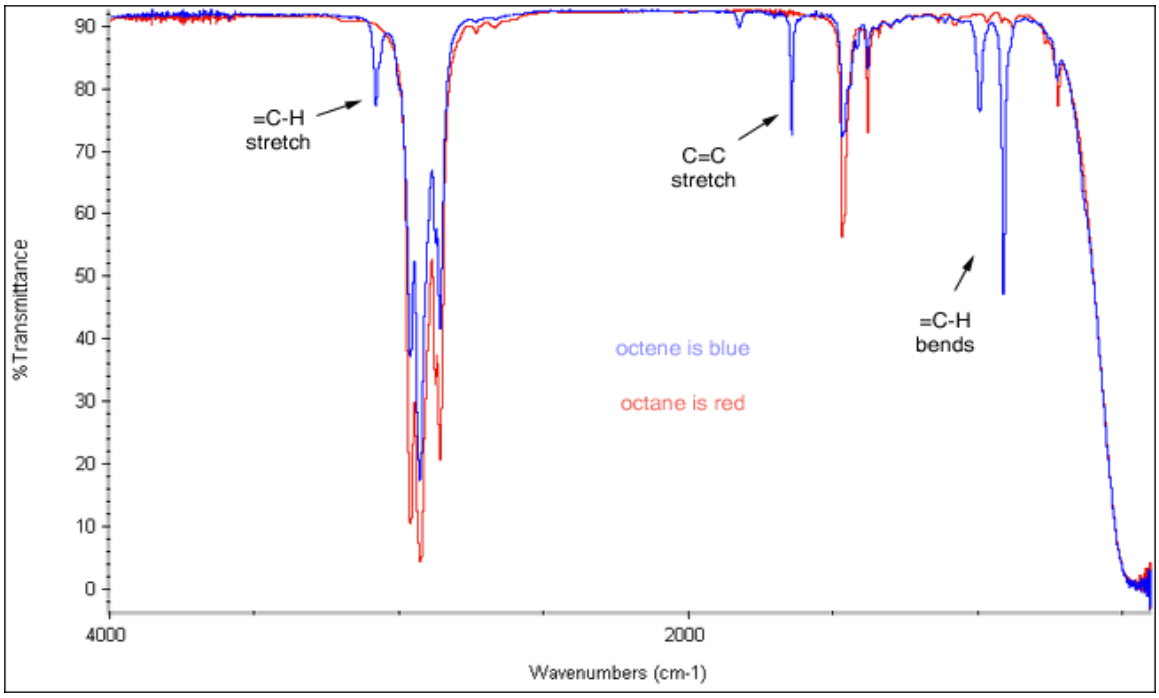
المحاضرة (2)

العوامل المؤثرة على اهتزازات الاواصر

أعـداد

أ.د. سلوى عبد الستار جبار

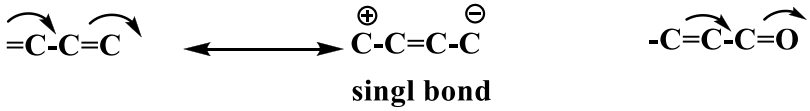
s.abd@tu.edu.iq



العوامل المؤثرة في أهتزازات مط الآصرة المزدوجة:

1 – تأثير التعاقب Conjugation Effect

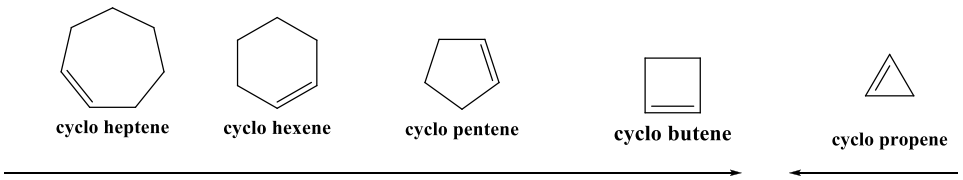
عند وجود نظام متعاقب مع الآصرة المزدوجة (C=C) فأن ظهور قمتها يكون في تردد اقل من التردد الأساس الذي من المفروض ظهورها فيه مثال ذلك ظهور قمة (C=C) في مركب الستايرين($PhCH=CH_2$) عند تردد مط ($1630Cm^{-1}$) بينما تردد الأساس لها (1600- $1660Cm^{-1}$) .



2- تأثير حجم الحلقة Ring size Effect

(a) يتأثر تردد الاصره (C=C) الداخلية في المركبات الحلقية بتغير حجم الحلقة وكلما صغرت الحلقة قل التردد وقلة الزاوية الداخلية للحلقة وصولا إلى البيوتين الحلقي حيث بعدها يزداد

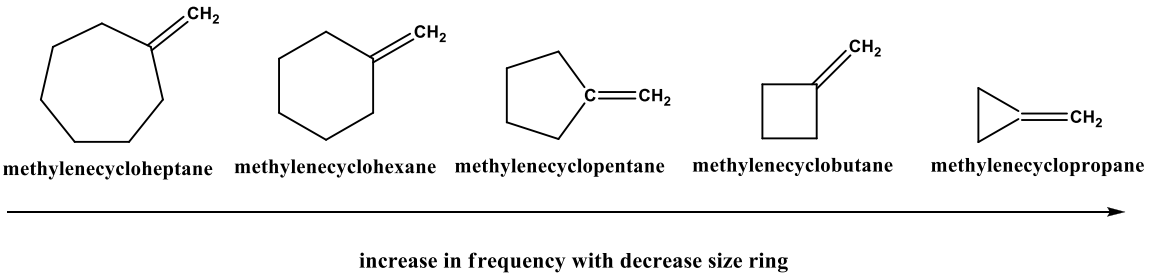
التردد عندما تقل الزاوية إلى (60) في البروبين الحلقي .



$1650Cm^{-1}$ $1646Cm^{-1}$ $1611Cm^{-1}$ $1500Cm^{-1}$ $1641Cm^{-1}$

سبب زيادة التردد في البروبين الحلقي بسبب حدوث عملية ازدواج اهتزازات المط للآصرة المزدوجة مع اهتزازات مط الآصرة المفردة .

(b) الآصرة المزدوجة خارج الحلقة تؤدي إلى زيادة التردد مع نقصان حجم الحلقة كالآتي :



الالكاينات: Alkynes

الالكاينات مركبات تمتلك أواصر ثلاثية (–C≡C–) تظهر قمم ضعيفة بتردد مط بين ($2100 - 2260Cm^{-1}$) وهذه أفضل دليل لتشخيص هذه المركبات لأنه هذه المنطقة لاتظهر فيها

ترددات أخرى .ظهور قمة قوية وضيقة بين ($3270 - 3330\ Cm^{-1}$) عائدة إلى تردد مط (≡C– H) الكاين وكذلك تردد انحناء (≡C– H) في المنطقة المحصورة بين ($610 - 700\ Cm^{-1}$)

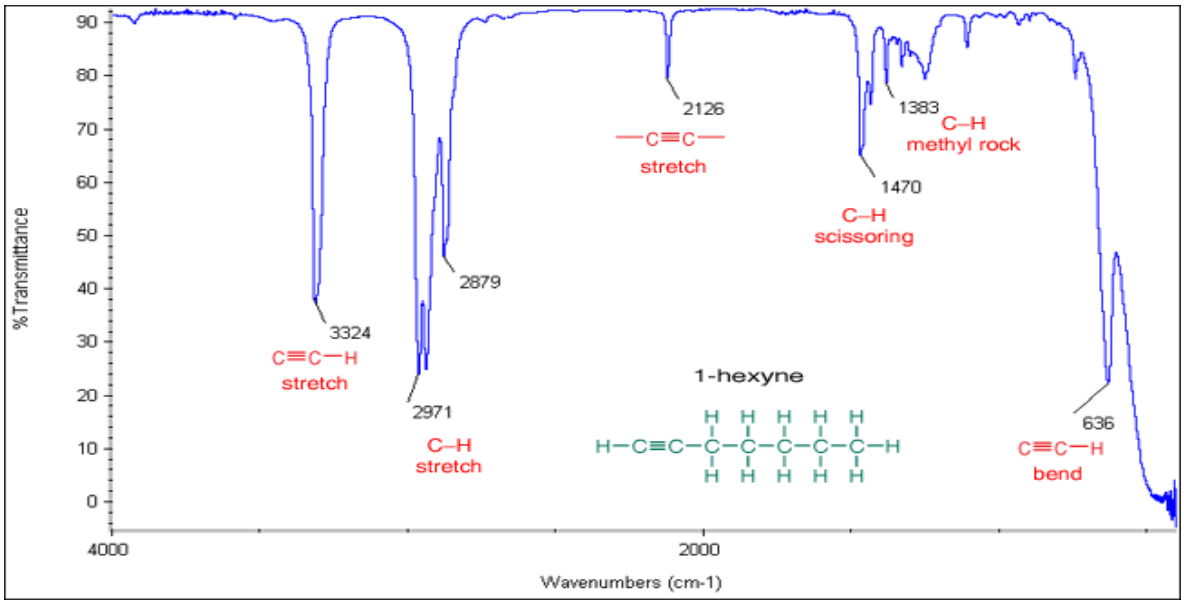
The IR spectrum of alkyne is shown below:

–C≡C– stretch from 2260-2100 Cm^{-1}

–C≡C–H: C–H stretch from 3330-3270 Cm^{-1}

–C≡C–H: C–H bend from 700-610 Cm^{-1}

مثال : نلاحظ في طيف IR لـ (1- hexyne) ظهور قمة تردد مط (≡C– H) الكاين عند ($3324Cm^{-1}$) وكذلك تردد مط الآصرة الثلاثية (–C≡C–) عند ($2126\ Cm^{-1}$)وتردد انحناء (≡C– H) الكاين عند (636 Cm-1) .



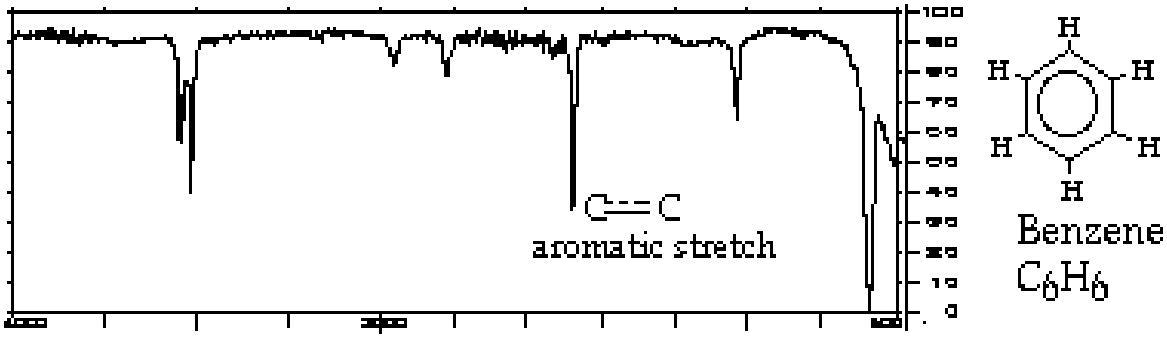
المركبات الاروماتية : Aromatic Compounds

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

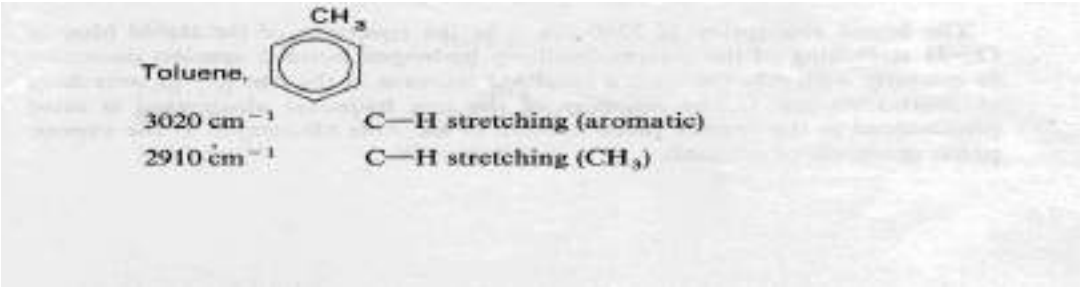
$2000\text{-}1665\ Cm^{-1}$ (weak bands known as "overtones")

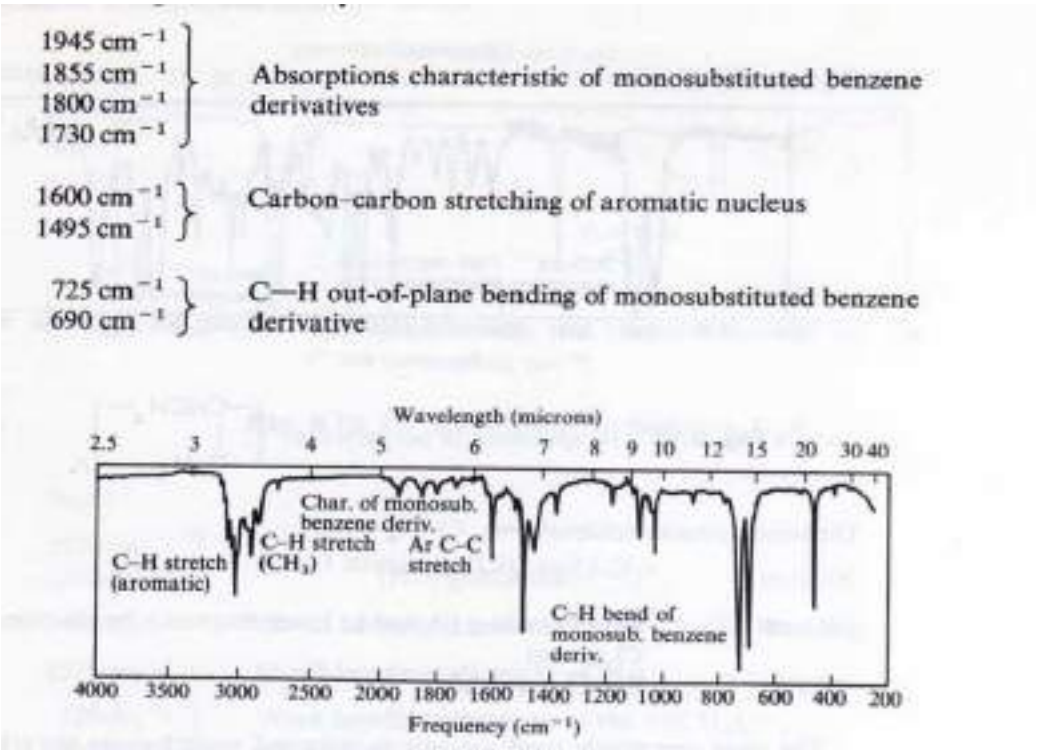
$900\text{-}675\ Cm^{-1}$ (out-of-plane or "oop" bands)

عند النظر إلى المنطقة المحصورة بين ($2000\text{-}1665\ Cm^{-1}$) يمكن تمييز التعويض (كعدد مجاميع وموقع o,p,m) على الحلقة البنزينية كما في البنزين (غير معوض) والتولوين معوض بمجموعة واحدة (CH_3).ففي حالة البنزين لاحظ المنطقة المحصورة بين($1665–2000\ Cm^{-1}$) وجود قمتين ضعيفتين كما ملاحظ في شكل طيف IR للبنزين C_6H_6 :

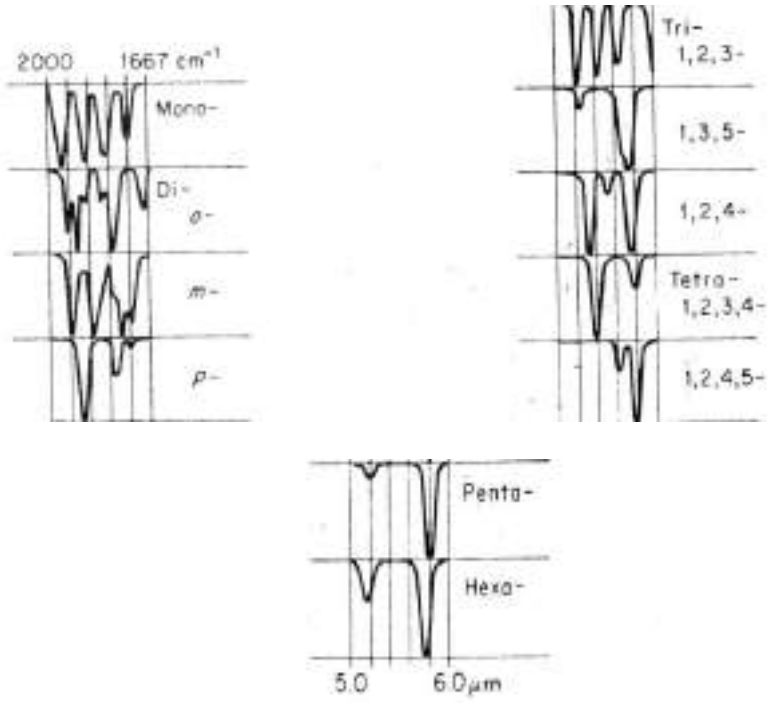


أما في حالة التولوين C_7H_8 بسبب التعويض الأحادي(mono) على الحلقة البنزينية بمجموعة المثيل تكون القمم في هذه المنطقة أربعة قمم ضعيفة .





أما أذا كان التعويض ثنائي (Di) أو ثلاثي (Tri) أو رباعي (tetra) أو خماسي (penta) أو سداسي (Hexa) يكون بالإشكال التالية للمواقع (o,p,m) :



عند مقارنة تردد مط (C-H) الاروماتي مع الالكانات والالكاينات والالديهايدات نلاحظ قيم التردد بالشكل التالي :

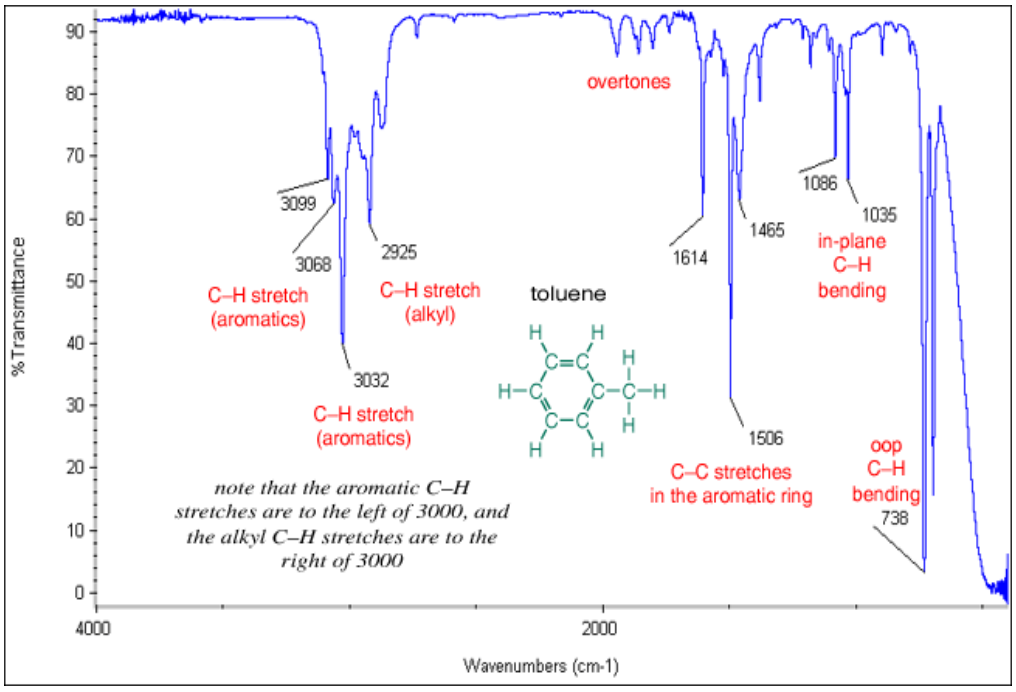
<3000Cm^{-1}	**3100Cm^{-1}**	**3300Cm^{-1}**	**2750-2850Cm^{-1}**
Aliphatic	**aromatic**	**acetylenic**	**aldehyde**
Sp3	**vinyl =C-H**	**Sp**	**H-C=O**
	cyclopropene		
	Sp2		

The IR spectrum of aromatic compounds are shown below:

- C–H stretch from 3100-3000 Cm^{-1}

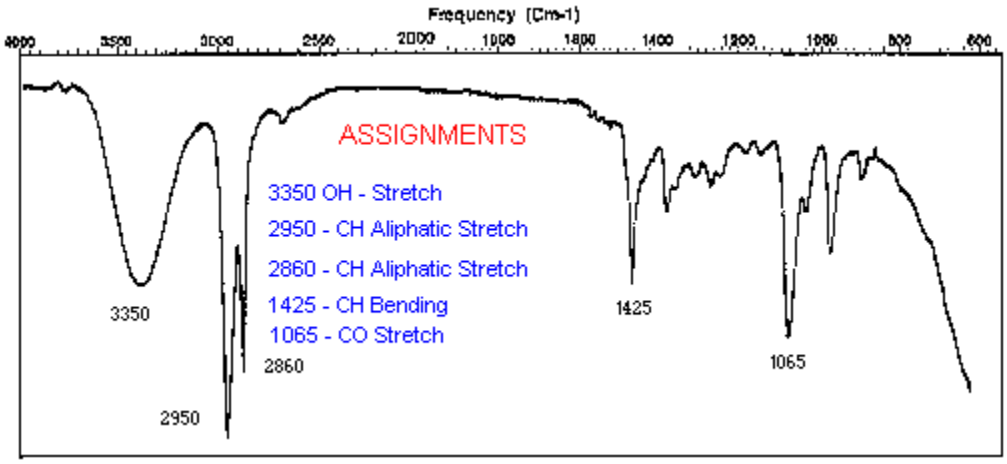
- overtones, weak, from 2000-1665 Cm^{-1}
- C–C stretch (in-ring) from 1600-1585 Cm^{-1}
- C–C stretch (in-ring) from 1500-1400 Cm^{-1}
- C–H "oop" from 900-675 Cm^{-1}

شكل طيف التلوين بصيغة أكثر تفصيلا ووضوحا :



الكحولات والفينولات: Alcohols and phenols

المجموعة الفعالة للكحولات هي (OH) وهذه المجموعة هي التي تظهر امتصاص في طيف IR واضح حيث تعطي قمة حادة وواسعة sharp peak and broad يمكن من خلالها تشخيص هذه العائلة من المركبات العضوية إضافة إلى الآصرة (C – O) التي تكون واضحة القمة أيضا ، تظهر المجموعة (OH) قمة واسعة (broad band) وشديدة عند تردد مط (3200 – 3500 Cm^{-1}) ، أما تردد مط المجموعة (C – O) فتظهر قمة قوية عند التردد (1050 – 1260 Cm^{-1}) وهذه تستخدم للتمييز بين أصناف الكحولات الثلاث . يختلف موقع تردد مط المجموعة (OH) عندما تكون متاصرة هيدروجينيا (أي محلول الكحول مخفف أو في الطور البخاري)أو غير متاصرة (أي محلول الكحول مركز أو في الطور السائل حيث نلاحظ نوعي OH الحرة والمتاصرة)حيث تكون عند التاصر اقل عدد موجي مما في حالة عدم التاصروذلك لان الآصرة الهيدروجينية تعمل على أضعاف الآصرة (O-H) وبالتالي تقل قيمة K مما يعني نقصان التردد إضافة إلى ذلك بوجود الآصرة الهيدروجينية يكون الامتصاص (شكل القمة) أوسع وأكثر شدة مما هو علية في حالة غياب الآصرة الهيدروجينية وأحيانا تردد مط (OH) تتداخل مع تردد مط (C-H) أليفاتي وتظهر قمة واسعة واحدة .وبصورة عامة يمكن مشاهدة الترددات التالية في الكحولات :



تظهر قمة (OH) الحرة في الكحول الأولي بتردد أعلى من الكحول الثانوي وهذا أعلى من الثالثي والأخير أعلى من الفينول أذا ماتم التعامل مع الجهاز بدقة ويمكن اعتبار هذا كشف عن الكحولات .

$3540Cm^{-1}$ $3530Cm^{-1}$ $3520Cm^{-1}$ $3510Cm^{-1}$

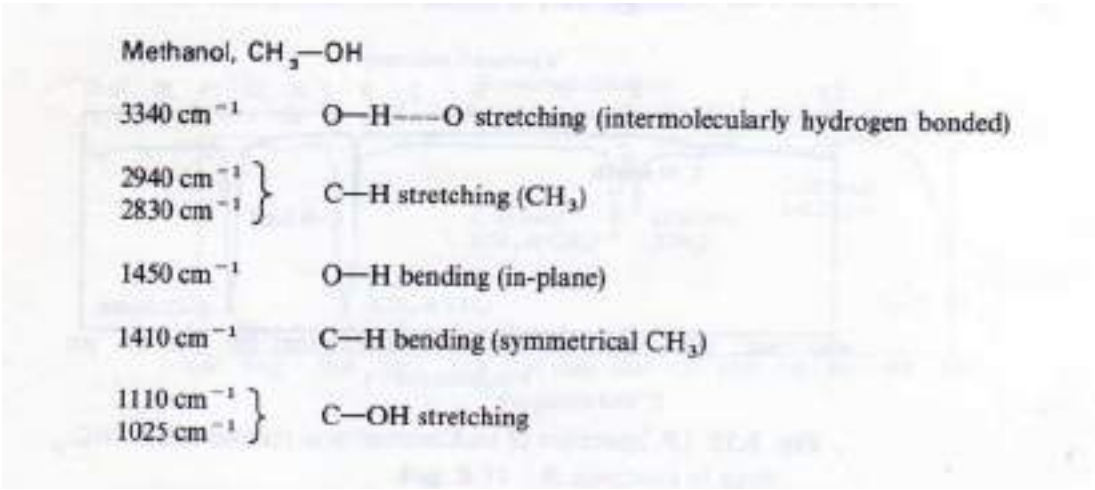
Primary secondary tert phenol

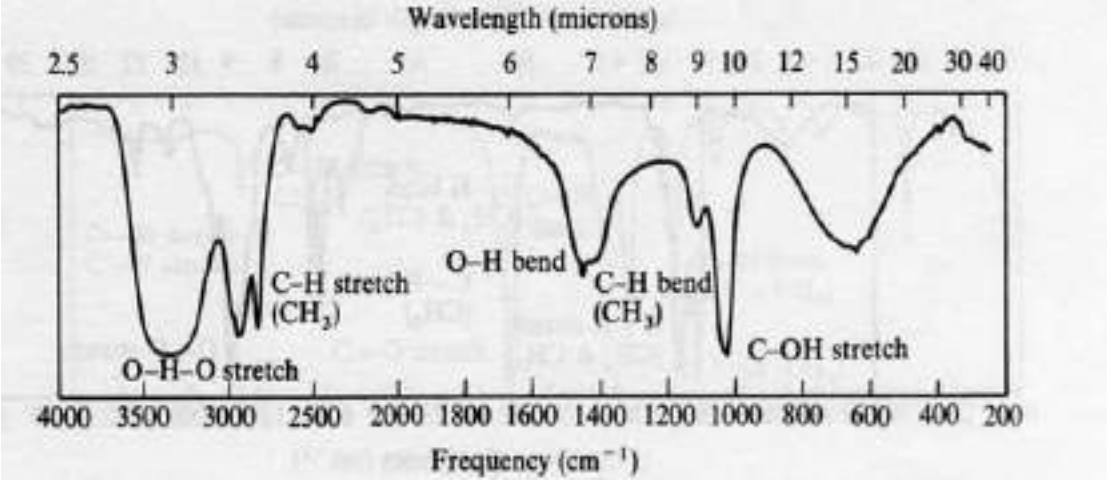
The spectrum of alcohol is shown below :

O–H stretch, hydrogen bonded 3500-3200 Cm^{-1}

C–O stretch 1260-1050 Cm^{-1} (s)

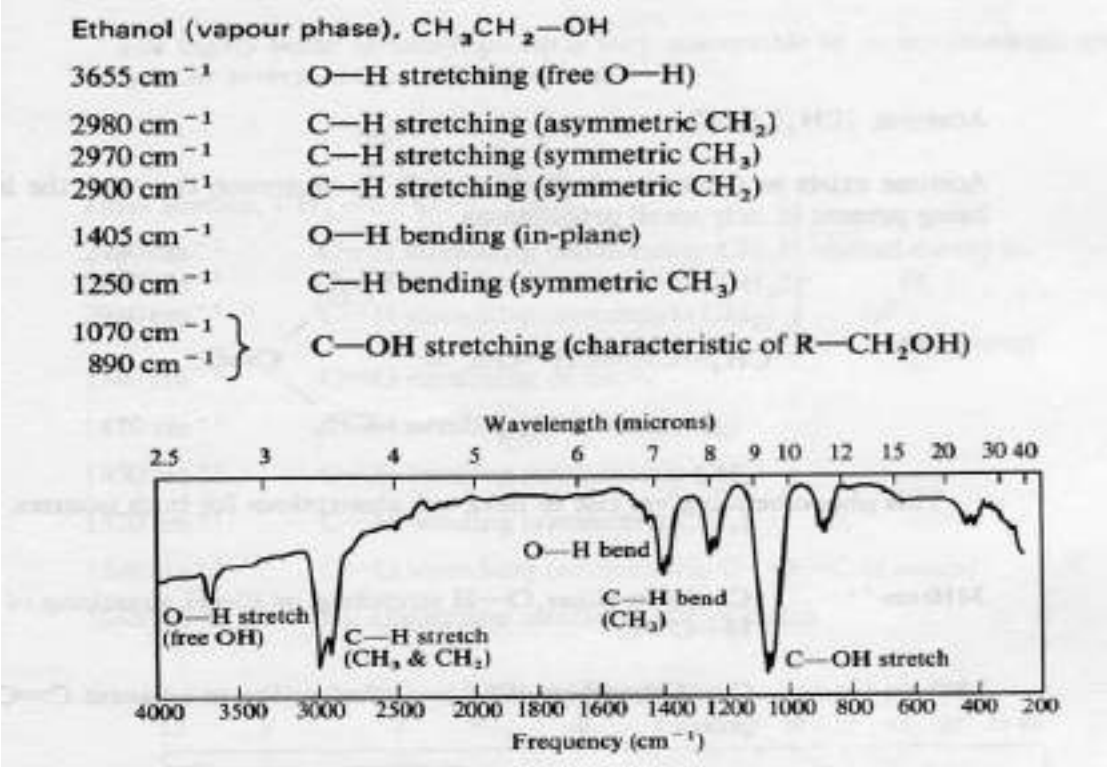
مثال : في طيف الميثانولCH_4O لاحظ ظهور الترددات التالية :





عند النظر والتمعن في طيف الميثانول CH_3OH السابق (في الطور السائلliquid phase) نلاحظ قمة O-H عريضة وأكثر شدة وأقل عدد موجي مما في الايثانول الذي أخذ له طيف IR (في الطور البخاري vapour phase) بسبب الآصرة الهيدروجينية التي تعمل على أضعاف الآصرة وبالتالي نقصان قيمة K أما في حالة الايثانول نلاحظ التالي :

مثال : في طيف IR للايثانول (C_2H_6O) (في الطور البخاريvapor phase) نلاحظ تردد مط مجموعة (OH) حادة وأقل شدة وأكبر عدد موجي بسبب حرية (OH) في هذا الطور وكالاتي :



أي أن للطور الذي يكون فيه الكحول تأثير واضح فمثلا لوكان الميثانول طوره بخاري (فرصة تكون الآصرة الهيدروجينية اكبر) والايثانول طوره سائل لحصل العكس بالنسبة لموقع تردد مط OHللمركبين وعموما الذي نعنيه أن الآصرة الهيدروجينية عند وجودها تعطي قمة واسعة وشدة اكبر وعدد موجي اقل .

تردد مط (NH_2) تكون متقاربة مع تردد مط (OH) لذلك للتمييز بينهما يكون كالأتي :

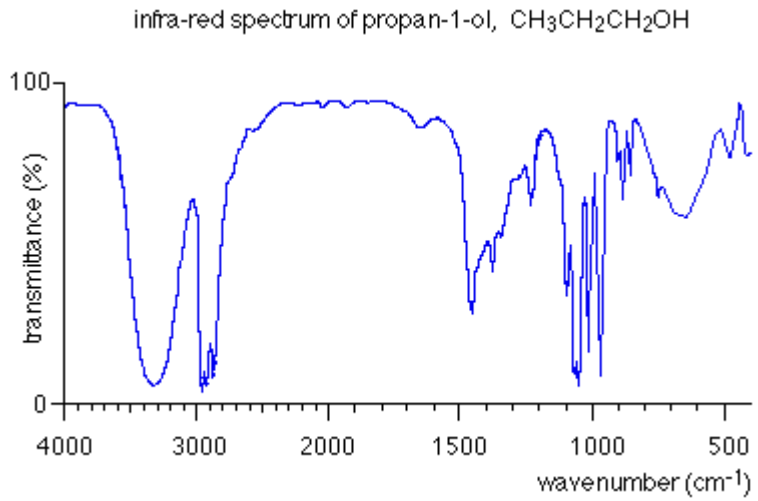
١- امتصاص (NH_2) أقل شدة من امتصاص (OH) بسبب الأواصر الهيدروجينية الأضعف في الأمينات وانخفاض قطبية أواصر (NH_2) .

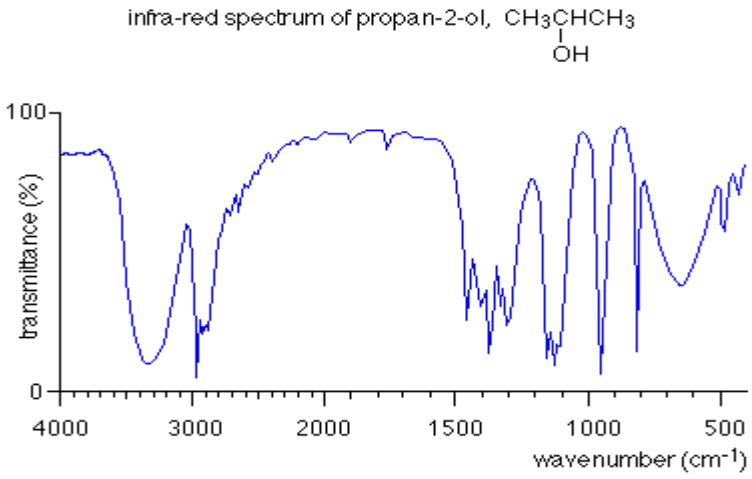
٢- حزمة (NH_2) متكونة من قمتين متجاورتين حادتين Tow sharp absorption bands بينما حزمة (OH) فأنها تكون حزمة واحدة واسعة abroad absorption

peak . ومن ملاحظة طيف IR للكحولات الثلاث الأولي والثانوي والثالثي يمكن مقارنة قمم اهتزاز الأواصر (O-H) وكذلك (C-O) ومواقعها :

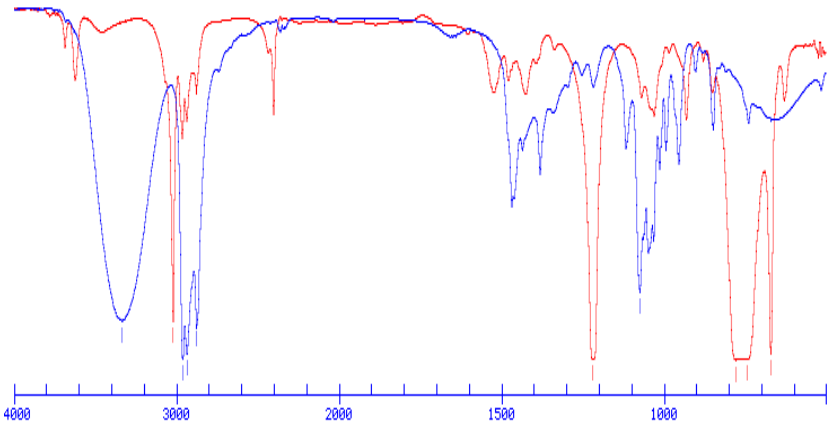
بالنسبة لتردد مط (O-H) تكون حسب الترتيب التالي : phenol<3º>2º>1º بسبب نقصان الآصرة الهيدروجينية أما بالنسبة لتردد الآصرة (C-O) يكون بالعكس وكالاتي

. 1º< 2º<3º<phenol



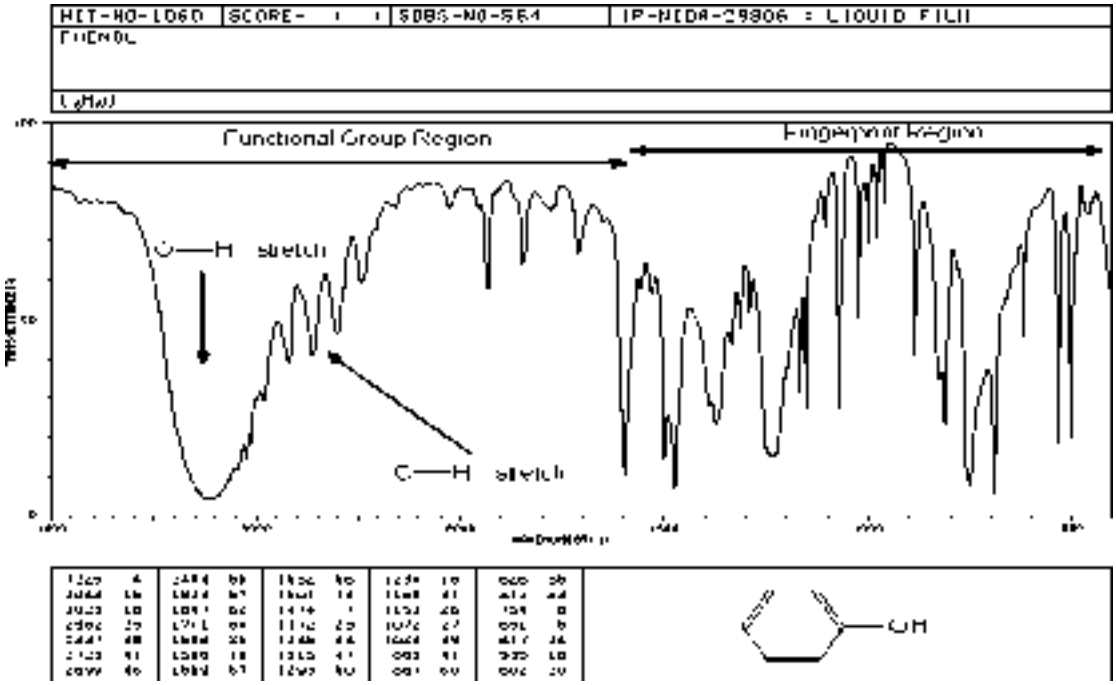


Infra-red spectrum of t-butanol (3º)



أما الفينولات يمكن تمييزها عن الكحولات من وجود اهتزاز تردد مط الآصرة(C=C)الاروماتية ومط الآصرة (C-O) التي تظهر في الفينولات بتردد أعلى من الكحولات بسبب الرنين الذي يعطي الاصره (C-O) صفة آصرة مزدوجة وبالتالي يعطيها قوة اكبر من الآصرة المفردة فتظهر بتردد أعلى أي في المركبات الغير مشبعه تقل قيمة ($\bar{\upsilon}$) بعض الشيء للاصره (C-O) . لاحظ تردد مط الأواصر (O-H) و (C-H) اروماتي في طيف الفينول التالي :

Phenol - Infra Red Spectrum



الايثرات: Ethers

الايثرات والمركبات التي تعود لها مثل الايبوكسيدات ، الاسيتالات والكيتالات كلها تعطي اهتزاز مط الآصرة (C-O-C) وبشدة قوية في حدود ($1085\text{-}1275Cm^{-1}$)علما أن الكحولات والاسترات كذلك تعطي اهتزاز مط الآصرة (C-O) في نفس الموقع ولكن نحن نستطيع الجزم بعدم وجودها أذا لم تظهر اهتزازات مط الآصرة (O-H) للكحول و (C=O) للاستر .

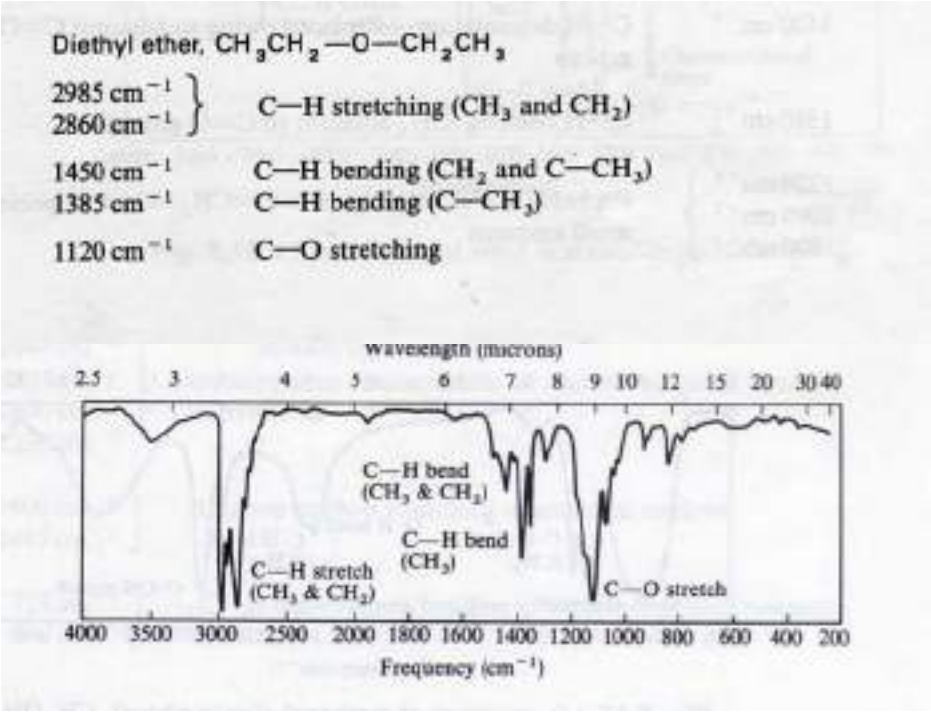
R-O-R	Ar-O-R	CH2=CHOR	RCH-CHR (O)	R-CH-OR (OR)
Dialkylether	aryl ether	vinyl ether	epoxide	acetal

R-C-OR (R)

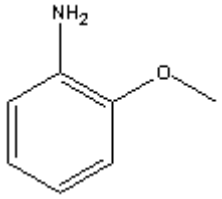
OR

Ketal

مثال : لاحظ طيف ثنائي أثيل أيثر $C_4H_{10}O$ مبينا فيه تردد مط (C-O) عند ($1120Cm^{-1}$) بشكل قمة قوية واحدة وعدم وجود أي قمة تعود لـ (OH) أو (C=O) وبالتالي نستبعد أن تكون الآصرة (C-O) عائدة لأستر أو كحول. أما في حالة (phenyl alkyl ether) تظهر (C-O) بشكل قمتين قويتين عند ($1040Cm^{-1}$) والأخرى عند ($1250Cm^{-1}$) .

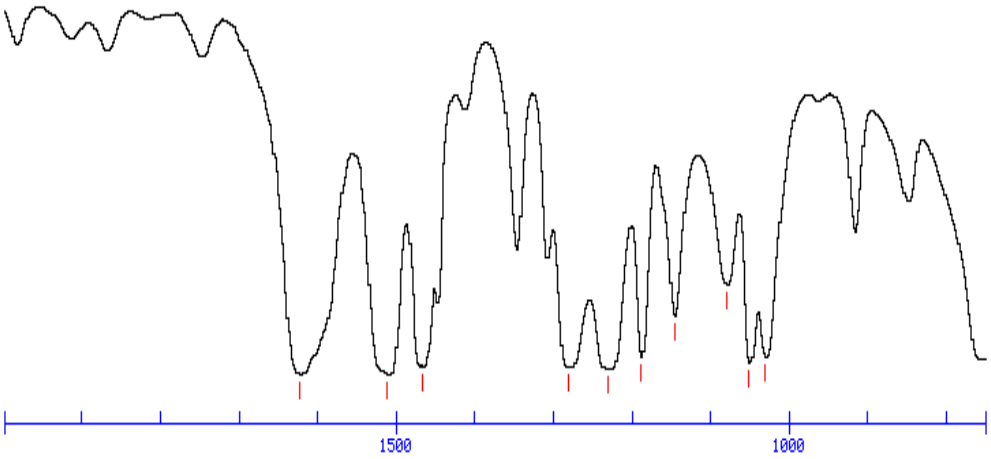


لاحظ طيف الايثر الغير متجانس التالي أن تردد مط (C-O) بقمتين الأولى عند ($1040Cm^{-1}$) والثانية عند ($1250Cm^{-1}$) إضافة إلى قمم (C=C) اروماتي عند (1450Cm-1, 1510Cm-)



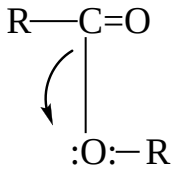
(1

o-anisidine
1-amino-2-methoxybenzene



مركبات الكاربونيل : Carbonyl compound

مجموعة الكاربونيل (C=O) موجودة في المركبات (الالديهايد ، الكيتون ،الحوامض ، الاسترات ، الاميدات ، هاليدات الحامض ، الانهيدريدات) وهي تمتص بقوة بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب (dipole moment) .أما سبب اختلاف مواقع امتصاص (C=O) يعود إلى تأثير الحث الساحب (electron withdrawing effect) الذي يزيد من التردد كونه يكسب الآصرة (C=O) قوة اكبر أو يعود إلى الرنين عند وجود مجموعه متعاقبة مع مجموعة الكاربونيل .

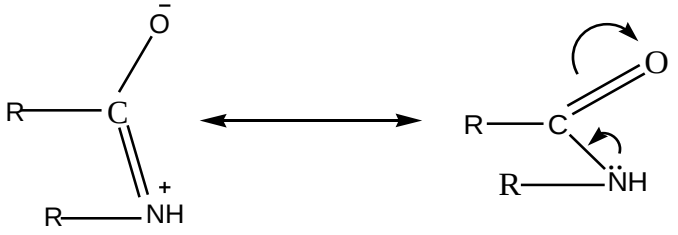


وهذا مانلاحظة في الترتيب التالي لمركبات الكاربونيل المختلفة حسب زيادة ($\bar{\nu}$) :

Anhydride> acid halide >anhydride> ester> aldehyde> ketone> carboxylic acid >amid

(متناظر) (غير متناظر)

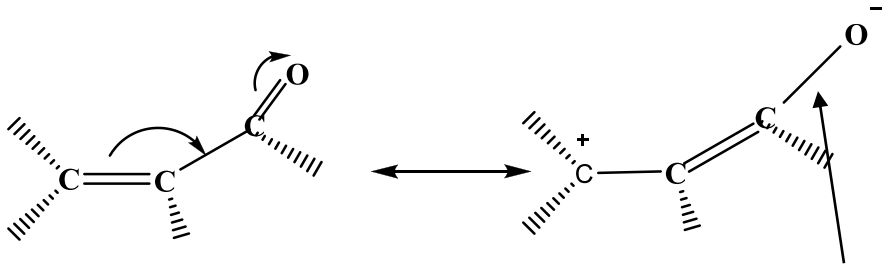
نلاحظ من الترتيب السابق أن الانهيدريد غير المتناظر يكون إلى اليسار في عدد موجه اكبر أما الامايد فيقع أقصى اليمين في عدد موجة اقل بسبب دخول الآصرة (C=O) رنين مع المزدوج الالكتروني للنتروجين مما يؤدي إلى أضعافها وامتلاكها صفة الآصرة المفردة .

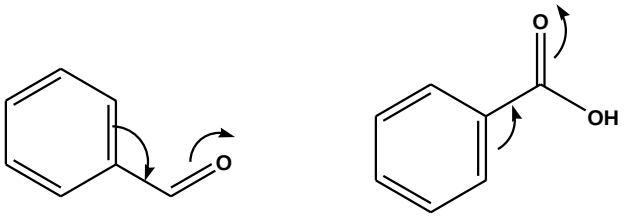


العوامل التي تؤثر على اهتزاز المط لمجموعة (C=O)

1-تأثير التعاقب conjugation effect

عند وجود مجموعة الكاربونيل متعاقبة مع مجموعة أخرى سوف يعطي هذا التعاقب صفة الآصرة المفردة للكاربونيل مما يؤدي إلى نقصان قيمة ($\bar{\upsilon}$).





benzaldehyde
1700-1725

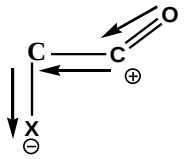
benzoic acid
1680-1710

2- تأثير حجم الحلقة

كلما صغر حجم الحلقة زاد ($\bar{\upsilon}$) وقد نوقش هذا سابقا في عوامل التأثير على (C=C)

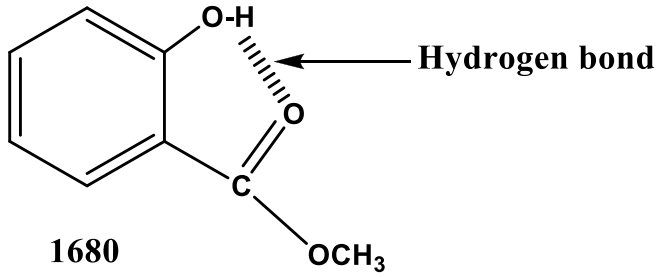
3- التعويض في ذرة كاربون (α)

تعويض الهالوجين في ذرة كاربون(α) يؤدي إلى سحب الالكترونات وجعل الاصرة (C=O) قصيرة أي تعمل على شد الاصرة (C=O) فيعطيها ($\bar{\upsilon}$) عالي .



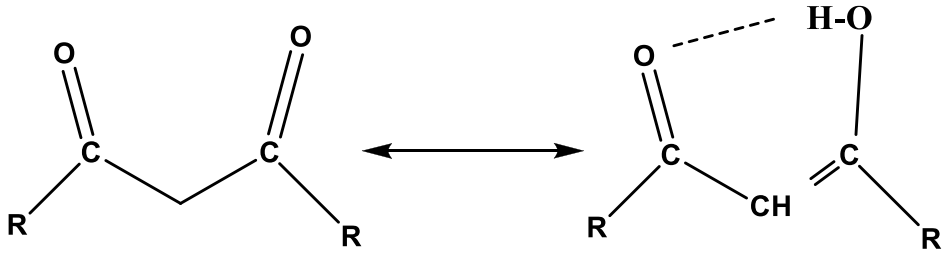
4 - تأثير الآصرة الهيدروجينية

تؤدي الاصرة الهيدروجينية إلى استطالة (C=O) وتقليل قيمة (K) وبالتالي نقصان قيمة ($\bar{\upsilon}$) .



1680

Methyl salicylate



keto form (1720Cm^{-1}) **enol form(1640Cm^{-1})**

الالديهايدات: Aldehydes

الالديهايدات تمتلك مجموعة الكاربونيل (C = O) كمجموعة فعالة التي تميز هذه المركبات ويكون لها تردد مط (1720 – 1740 Cm^{-1}) بالنسبة للالديهايدات الاليفاتية أما بالنسبة للمركبات الغير مشبعة فتمتلك مجموعة الكاربونيل (C = O) قيمة عدد موجي اقـل وبتردد مط بحـدود (1685 – 1710 Cm^{-1}) .ومن الأدلة الأخرى على تشخيص هذه العائلة تردد مط الآصرة (O = C – H) الديهايدي حيث تظهر بشكل قمة أو قمتين بشدة متوسطة عند (2695 – 2830 Cm^{-1}) وان هذه الاصرة هي التي تعنينا في تمييز الالديهايد عن الكيتون .

الحزمة قرب (2830 Cm^{-1}) تكون قريبة عادة من تردد مط (C – H) أليفاتي كون تردد مـط

(C –H) أليفاتي تتراوح بين (Cm^{-1} 2850 -3000) وعادة عند ظهور حزمة متوسطة عند (Cm^{-1} 2720) تساعد في تشخيص هذه العائلة من المركبات والعائدة لـ(C-H) الديهيدي وغالبا نبحث قرب هذه القمة على قمة من نوع كتف (a shoulder – type peak)وتكون

على يمين (C – H) الكيل . أما في حل الالديهايدات الاروماتية تظهر ترددات الحلقة الاروماتية إضافة إلى الترددات السابقة .

The spectra of aldehydes are shown below:

H–C=O stretch 2830-2695 Cm^{-1}

C=O stretch: aliphatic aldehydes 1740-1720 Cm^{-1}

alpha, beta-unsaturated aldehydes 1710-1685 Cm^{-1}

مثال : نلاحظ من مشاهدة طيف IR لكلا المركبين التاليين(benzaldehyde C_7H_6O and butyraldehydeC_4H_8O) تردد مط مجموعة (O = C – H) الديهايدي بين (2695 – 2830 Cm^{-1}) وكذلك قمة كتف (Cm^{-1} 2725) في البيوترالديهايد وعند (Cm^{-1} 2745) في البنزالديهايد . نلاحظ الفرق بين موقعي تردد المط لـ (C – H) أليفاتي و (C – H) اروماتي وكذلك موقعي مجموعة الكاربونيل لكلا المركبين .