بسمه تعالی

نام جزوه:شیمی آلی 2

دانشگاه: تهران

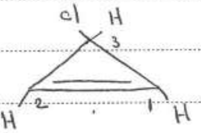
Subject:
Year.	Month.	Date.	( )

آروماتیک ها :

آروماتیک به ملکولهایی اطلاق میشود که ۴ ویژگی زیر را داشته باشد :

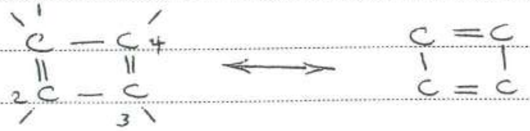
۱- حلقوی بودن   ۲- داشتن پیوندهای π   ۳- باندهای دوگانه ثابت نباشند بلکه در داخل حلقه در حال چرخش باشند .   ۴- مجموع الکترونهای که پیوند π را تشکیل میدهند از قاعده هوکل (۴n+۲) پیروی کند .

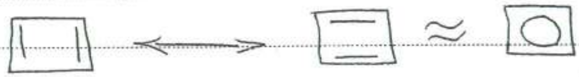
مثال/ ۳- کلرو سیکلو پروپن



ملکول فوق شرطهای ۱ و ۲ را دارد و شرط ۳ برای آن برقرار نیست ، پس این ملکول آروماتیک نیست چون با چرخش باند دوگانه ظرفیت کربن ها تغییر میکند .

مثال ۲/





نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

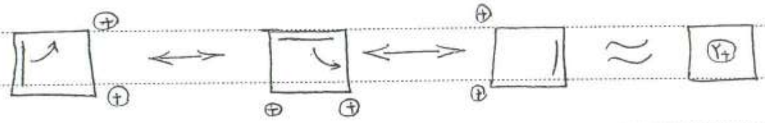
نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

نام و نام خانوادگی:	موبایل:
آدرس:
تلفن:	فاکس:
پست الکترونیکی:	سایت:

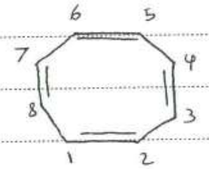
کاتیون چهارضلعی سه شرط را دارد . قاعده هوکل :

$4n+2=2 \rightarrow n=0$ صحیح => آروماتیک



همه سه شرط را دارا است . هوکل :

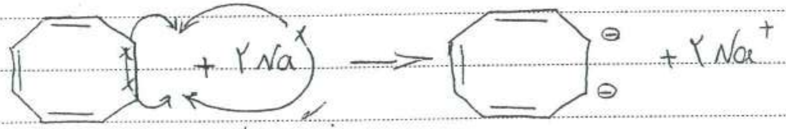
$4n+2=2 \rightarrow n=0$ صحیح => آروماتیک



COT = ۱،۳،۵،۷ ـ سیکلواوکتاتترائن

سه شرط اول برقرار است .

$4n+2=8 \Rightarrow n=3/2$ => غیر آروماتیک



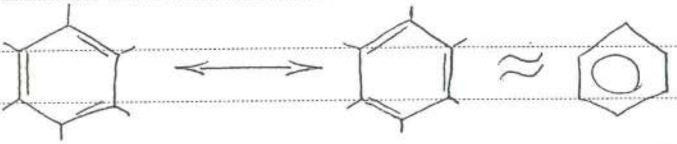
عناصر گروه اول
چون راحت الکترون از دست میدهند

۲

شروط ۱، ۲ و ۳ برقرارند . حال شرط چهارم را بررسی می‌کنیم :

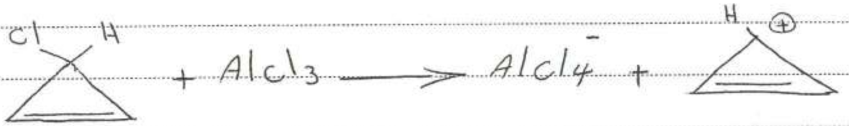
$4n+2=4 \Rightarrow n=1/2$ غیرصحیح => آروماتیک نیست

مثال ۲

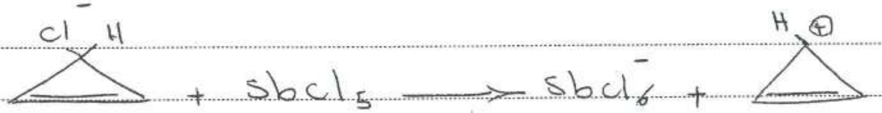


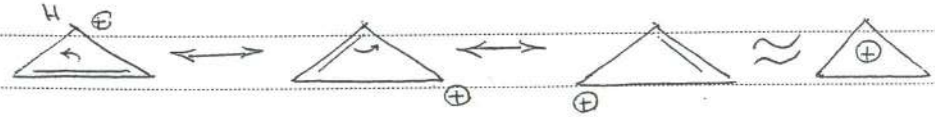
شرط ۱ و ۲ و ۳ برقرار است . شرط چهارم :

$4n+2=6 \Rightarrow n=1$ صحیح => آروماتیک است .

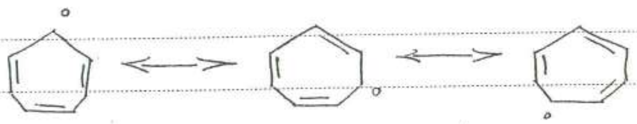


یا



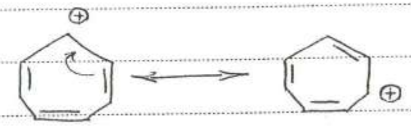


رادیکالی /



$۴n+۲=۷ \rightarrow n=۵/۴ \Rightarrow$ غیر آروماتیک

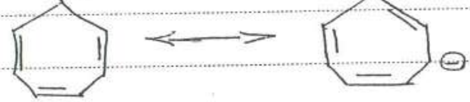
کاتیونی /



$۴n+۲=۶$

$n=۱ \Rightarrow$ آروماتیک

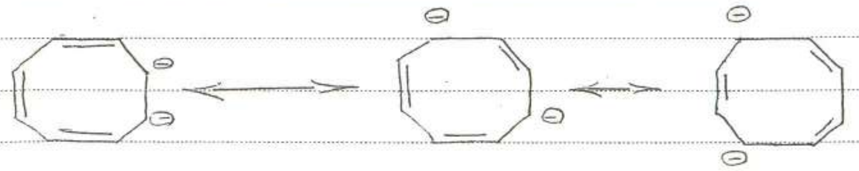
آنیونی /

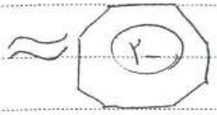


$۴n+۲=۸$

$n=۳/۲$ غیر آروماتیک

آروماتیک ها پایداری قابل ملاحظه ای دارند و نسبت به غیر آروماتیک ها در سطح انرژی پائین تری هستند. بنزن C_6H_6 یک آروماتیک است. اگر بنزن را در یک ظرف سربسته قرار دهیم و دمای آنرا تا ۶۰۰° بالا ببریم، (با توجه به نقطه جوش بنزن که ۷۸° است)، بنزن تجزیه نشده و بخار میشود که تجزیه نشدن آن نشان از پایداری بالای آن است.

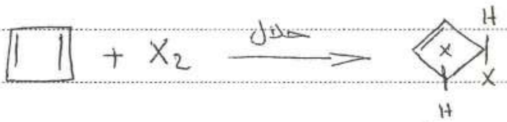




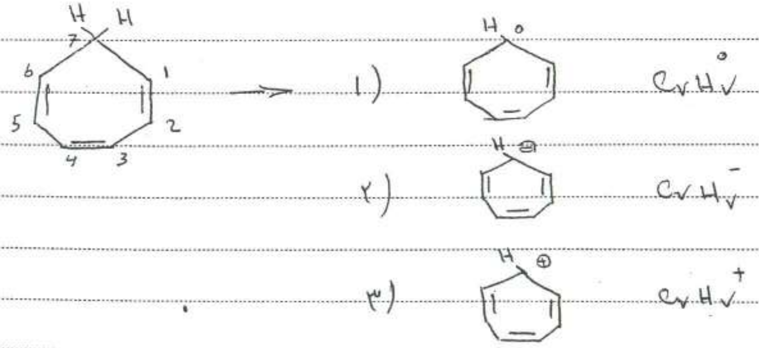
همه سه شرط را دارد. حلقوی

$۴n+۲=۱۰ \Rightarrow n=۲ \Rightarrow$ آروماتیک

نکته: با واکنش های افزایشی نمی توان آروماتیک تولید نمود. به نمونه زیر توجه کنید:



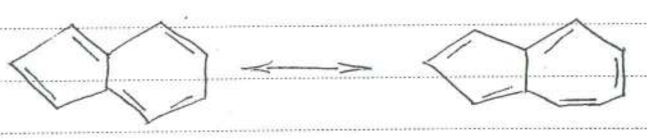
چون زوج ناقص ندارد پس شرط سوم برقرار نبوده و آروماتیک نیست.



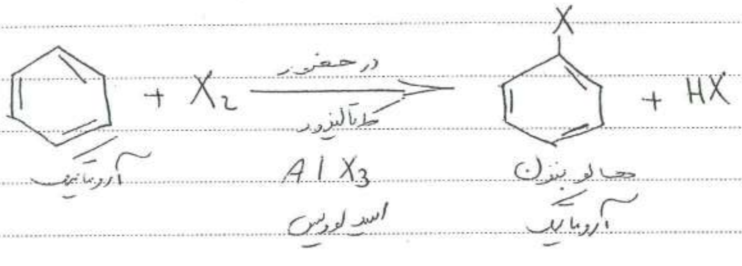
$C_7H_7^{\cdot}$

$C_7H_7^{-}$

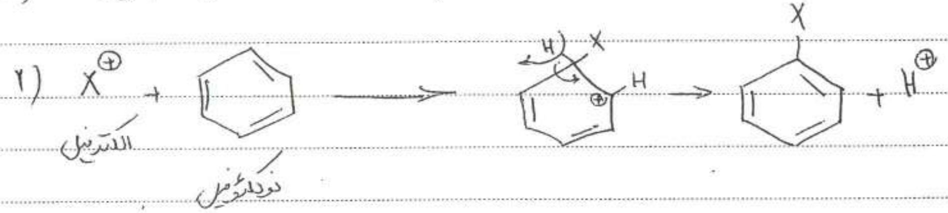
$C_7H_7^{+}$



آروماتیک

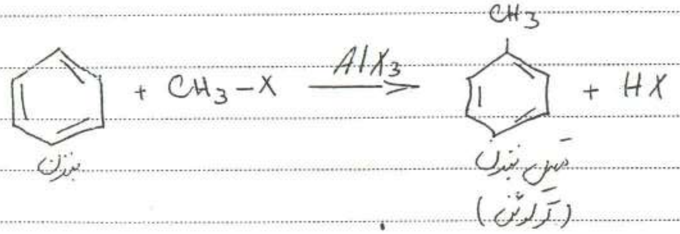

X
$+ X_2$
در حضور
کاتالیزور
AlX_3
اسید لوئیس
$+ HX$
آروماتیک
هالو بنزن
آروماتیک

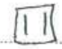
1) $AlX_3 + X_2 \longrightarrow AlX_4^- + X^\oplus$

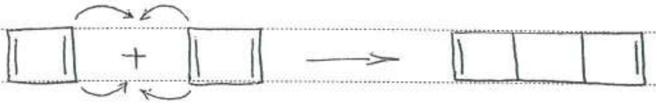

۲)
$X^\oplus$
+
الکتروفیل
نوکلئوفیل
H
X
H
X
$+ H^\oplus$

۳) $H^\oplus + AlX_4^- \longrightarrow HX + AlX_3$

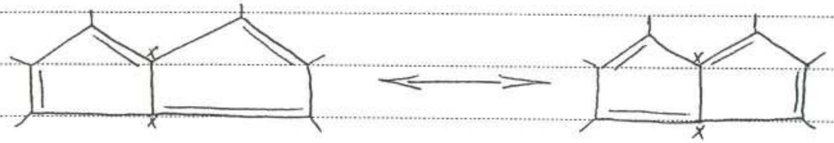
تهیه تولوئن

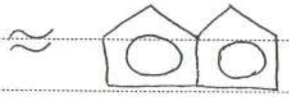

$+ CH_3-X$
AlX_3
CH_3
$+ HX$
بنزن
متیل بنزن
(تولوئن)

ملکول  را در نظر می‌گیریم. با بالا بردن دمای محیط ملاحظه می‌شود که این ملکول با خودش وارد واکنش می‌گردد. این امر نشانگر ناپایداری آن است.

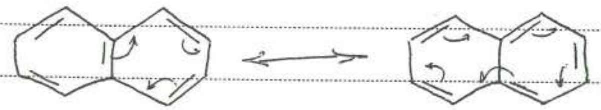


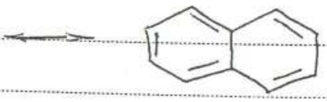
ملکول‌های آروماتیک برخلاف غیرآروماتیک‌ها تمایلی به واکنش‌های افزایشی ندارند و در عوض تمایل به انجام واکنش‌های جانشینی دارند.





قاعده هوکل برقرار نیست پس ترکیب غیرآروماتیک است.

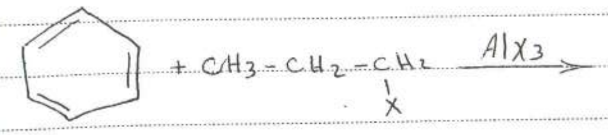




نفتالین (آروماتیک است)

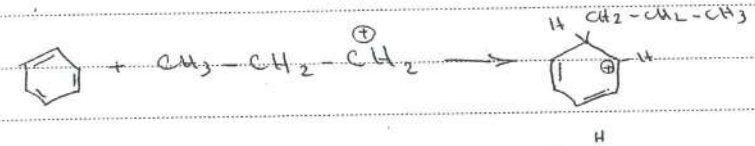
آلکیله کردن

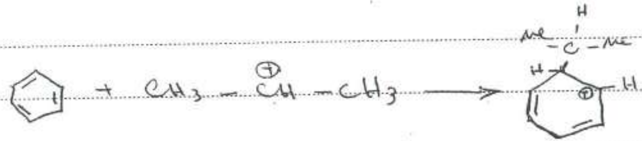
هنگامیکه کربوکاتیون نوآرایی نداشته باشد، تنها یک محصول در آلکیله کردن بدست می‌آید.

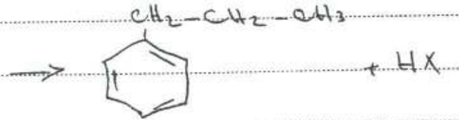

+ CH3-CH2-CH2
X
AlX3

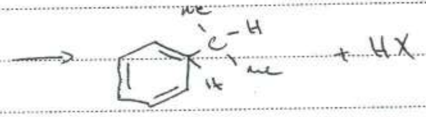
1) $AlX_3 + CH_3-CH_2-\underset{X}{CH_2} \longrightarrow AlX_4^- + CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{CH_2}$

$\xrightarrow{\text{نوآرایی}} CH_3-\overset{\oplus}{CH}-CH_3$ از هر دو نوع کربوکاتیون در محیط وجود دارد.

۲-۱)

+ CH3-CH2-CH2 ⊕
H CH2-CH2-CH3
⊕
H

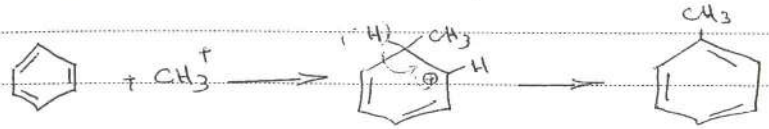
۲-۲)

+ CH3-CH-CH3 ⊕
H
Me-C-Me
H
⊕
H

(ادامهٔ ۲_۱)

CH2-CH2-CH3
+ HX

(ادامهٔ ۲_۲)


مکانیسم

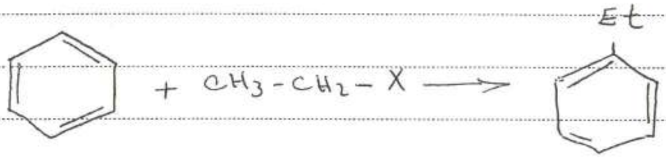
1) $AlX_3 + X-CH_3 \longrightarrow AlX_4^- + CH_3^+$ Al اوربیتال خالی دارد.

۲)

+ CH3+
H CH3
⊕
H
CH3

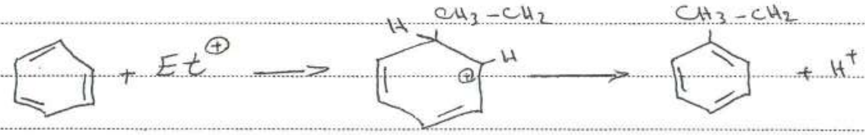
۳) $H^+ + AlX_4^- \longrightarrow HX + AlX_3$

واکنش از نوع جانشینی است.

آلکیله کردن بنزن

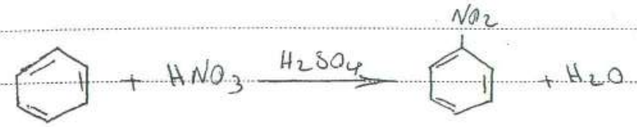


1) $AlX_3 + X-Et \longrightarrow AlX_4^- + Et^{\oplus}$

۲)

+ Et⊕
H CH3-CH2
⊕
H
CH3-CH2
+ H+

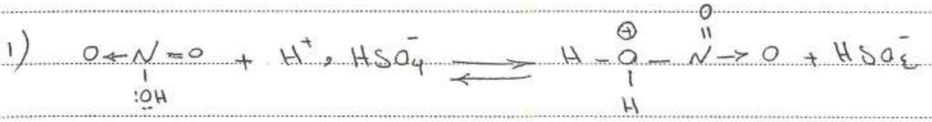
۳) $AlX_4^- + H^+ \longrightarrow HX + AlX_3$

نیترو دار کردن -


HNO_3
H_2SO_4
NO_2
H_2O

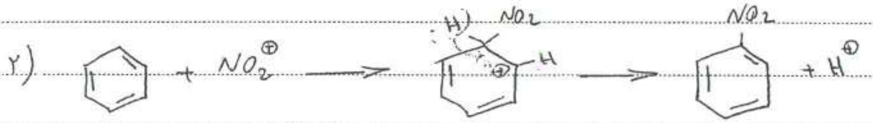
نیترو بنزن

مکانیسم



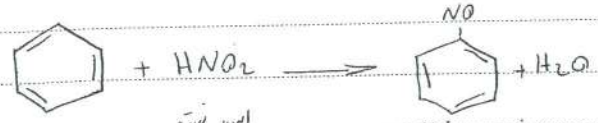
1) $O \leftarrow \underset{:OH}{N} = O + H^+, HSO_4^- \rightleftharpoons H-\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-\overset{O}{\overset{\|}{N}} \rightarrow O + HSO_4^-$

$\longrightarrow H_2O + NO_2^{\oplus}$


۲)
$NO_2^{\oplus}$
H
NO_2
NO_2
$H^{\oplus}$

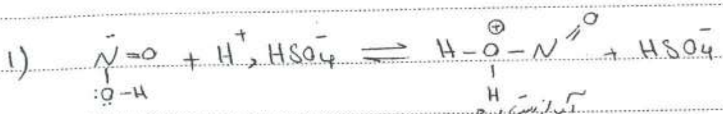
۳) $H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$

نیتروزو دار کردن -



اسید نیترو

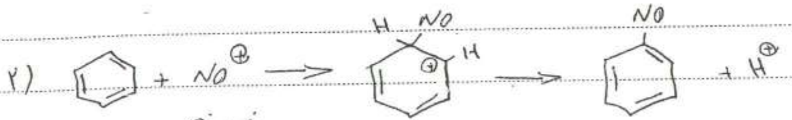
نیتروزو بنزن



1) $\underset{:\ddot{O}-H}{\overset{-}{N}} = O + H^+, HSO_4^- \rightleftharpoons H-\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-N=O + HSO_4^-$

آب از دست میدهد

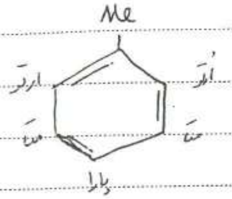
$\longrightarrow H_2O + NO^{\oplus}$

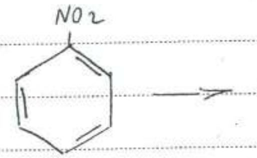

۲)
$NO^{\oplus}$
H
NO
H
NO
$H^{\oplus}$

نیتروزونیوم

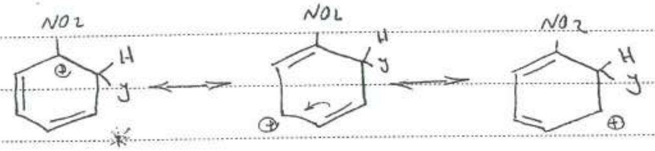
۳) $H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$

هنگامیکه یک هیدروژن را از بنزن جدا کنیم و بجای آن یک گروه اتم بگذاریم، "مشتق تک استخلافی" حاصل میشود. هنگام ایجاد استخلاف اول چون موقعیت هیدروژن‌ها یکسان است، محصول یگانه است. اما وقتی میخواهیم تک استخلافی را به دو استخلافی تبدیل کنیم، قضیه فرق میکند.

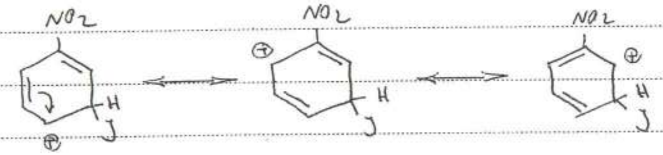

Me
ارتو
ارتو
متا
متا
پارا



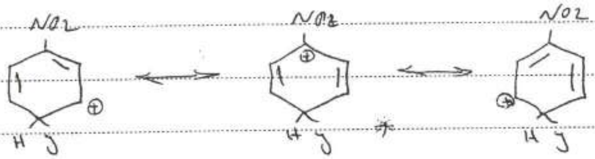
(حمله به O ۱-۱
y^+ (الکترون‌دوست)



(حمله به m ۱-۲ ✓
y^+

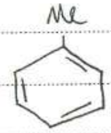


(حمله به P ۱-۳
y^+

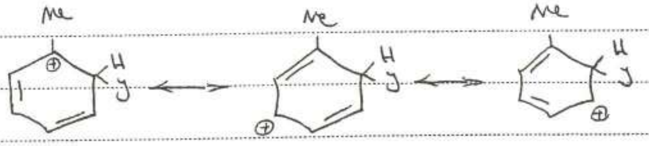


NO2 کشندهٔ الکترون است. پس وقتی $NO_2^{\oplus}$ حاصل میشود، ترکیب بسیار ناپایدار است.

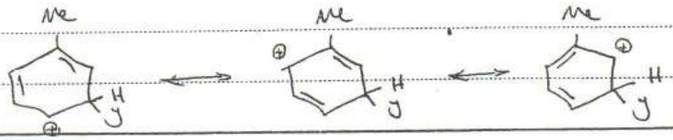
این اتفاق در دو حالت پارا و ارتو بوجود می‌آید. بنابراین NO2 هدایت کنندهٔ متا است.



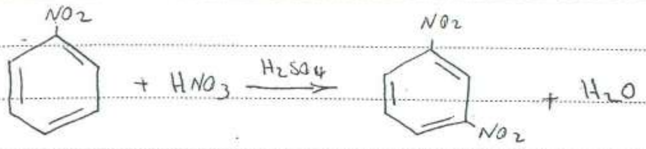
(حمله به O ۱-۱



(حمله به m ۱-۱

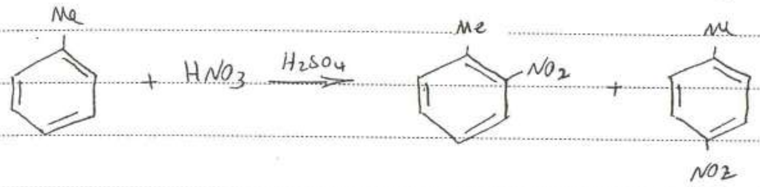


PAPCO


NO2
+ HNO3
H2SO4
NO2
NO2
+ H2O

NO2 فقط به متا میرود. متا دی‌نیترو بنزن (۱و۳- دی‌نیترو بنزن)

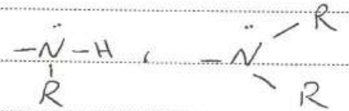
در واقع NO2 هدایت کنندهٔ متا است.


Me
+ HNO3
H2SO4
Me
NO2
+
Me
NO2

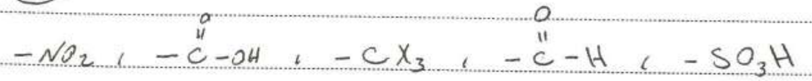
Me هدایت کنندهٔ ارتو و پارا است.

هدایت کننده‌های O و P :

$-R$ ، $-Et$ ، $-Me$ ، $-\ddot{X}:$ ، $-\ddot{O}H$ ، $-\ddot{O}-R$ ، $-\ddot{N}H_2$

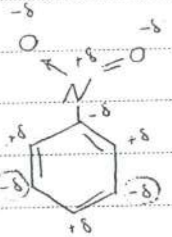

$-\ddot{N}(R)-H$ ، $-\ddot{N}(R)R$

هدایت کننده‌های m :

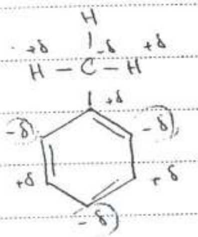

$-NO_2$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، $-CX_3$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ، $-SO_3H$

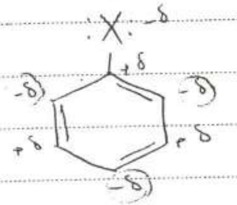
PAPCO

تشخیص هدایت کننده ها از طریق تعادل بار :

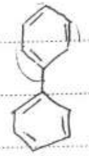

-δ
-δ
O
+δ
O
N
-δ
+δ
+δ
-δ
-δ
+δ

روی حلقه هر جا که δ- حاصل شود ، گروه جانشین ، روی آنها قرار میگیرند و o ، p و m مشخص میشود .


H
+δ
-δ
+δ
H — C — H
+δ
-δ
-δ
+δ
+δ
-δ

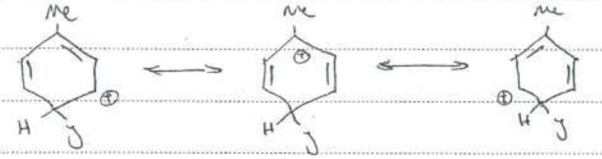


مشتق تک استخلافی زیر هدایت کننده کدام مکان است ؟

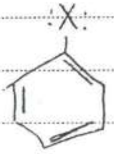


بای فنیل
دی فنیل

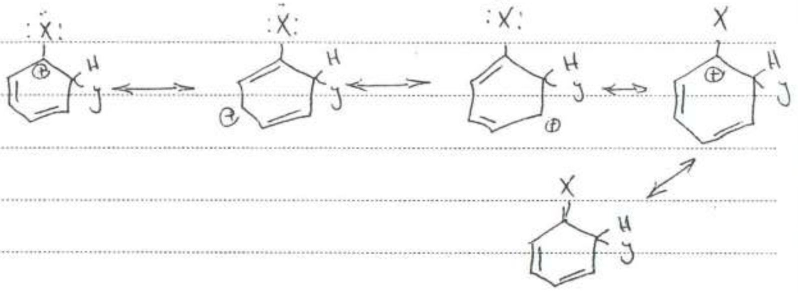
۱-۳ (حمله p)


Me
H
Y
Me
H
Y
Me
H
Y

Me دهنده الکترون است پس موقعیتهای ۳-۱ و ۱-۱ برای آن مطلوبت و پایداری بیشتری دارد . بنابراین متیل هدایت کننده مکان اُرتو و پارا است -

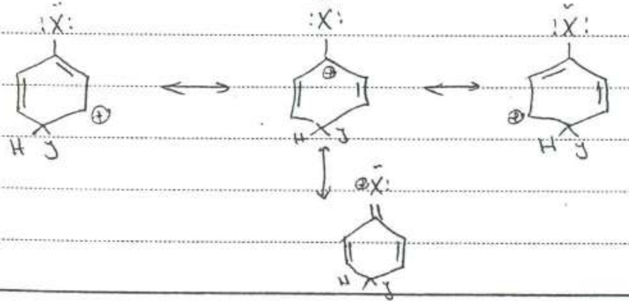


۱-۱ (o)

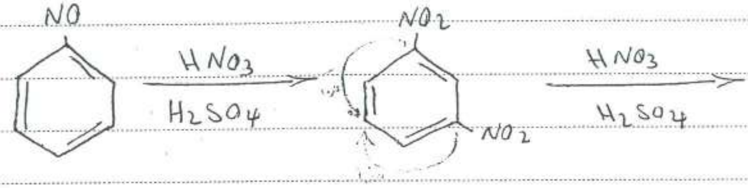

:X:
H
Y
:X:
H
Y
:X:
H
Y
X
H
Y
X
H
Y

هالوژن ها اگر مستقیم روی بنزن باشند ، اثر رزونانس آن بر القایی پیروز شده و پیوند دوگانه تشکیل میدهند.

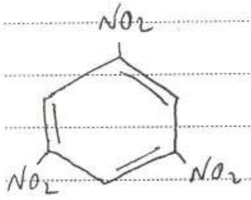
۱-۳ (p)


:X:
H
Y
:X:
H
Y
:X:
H
Y
X:
H
Y

مثال/

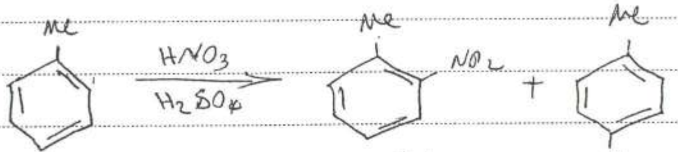

NO
HNO3
H2SO4
NO2
NO2
HNO3
H2SO4

متا- دی نیترو بنزن

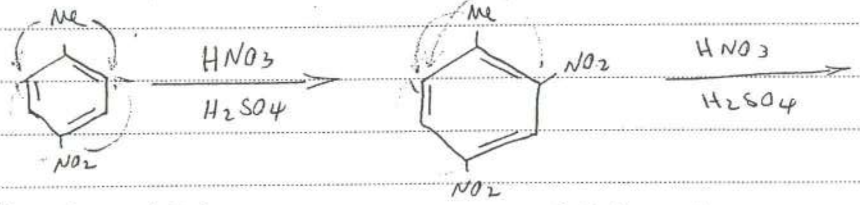


۱، ۳، ۵- تری نیترو بنزن

مثال/

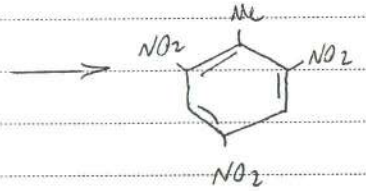

Me
HNO3
H2SO4
Me
NO2
+
Me
NO2

(اورتو) (پارا)


Me
HNO3
H2SO4
NO2
Me
NO2
HNO3
H2SO4
NO2

P- نیتروتولوئن (۴- نیترو تولوئن)

۲،۴- دی نیترو تولوئن

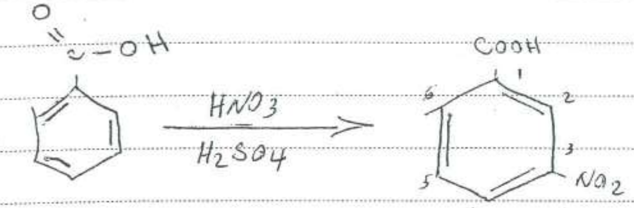

Me
NO2
NO2
NO2

۲، ۴، ۶، تری نیترو تولوئن

T.N.T

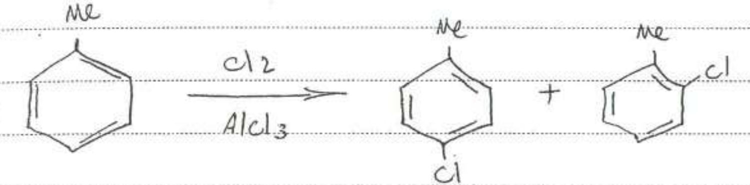
۲- دو استخلاف موجود، استخلاف بعدی را به یک مکان هدایت نمی کند.

۱)


O
C-OH
HNO3
H2SO4
COOH
1
2
3
4
5
6
NO2

متا- نیترو بنزوئیک اسید (۳- نیترو بنزوئیک اسید)

۱)


Me
Cl2
AlCl3
Me
Cl
+
Me
Cl

تولوئن

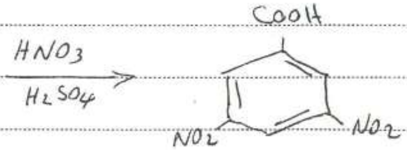
P- کلروتولوئن

O- کلروتولوئن

برای تبدیل مشتقات دو استخلافی به سه استخلافی ۲ راه وجود دارد:

۱- هر دو استخلاف، استخلاف بعدی را به یک مکان منتقل کند.

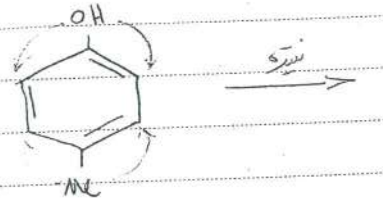
۱) ادامه /


HNO3
H2SO4
COOH
NO2
NO2

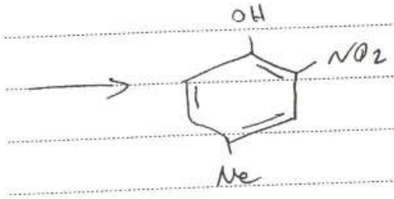
۳،۵- دی نیترو بنزوئیک اسید

چون هر سه استخلاف هدایت کننده مکان متا هستند، پس دیگر واکنش جانشینی صورت نخواهد پذیرفت.

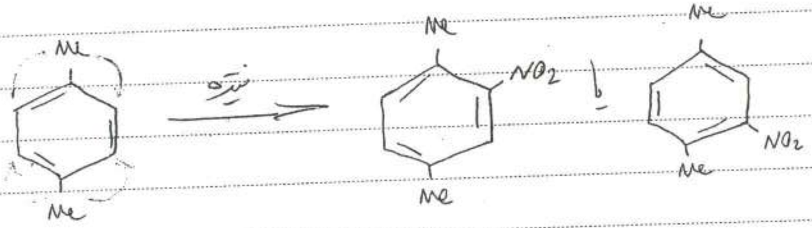
مثال/



بین OH و Me ، OH پیروز است. چون هدایت OH از طریق رزونانس و هدایت Me از طریق القا است که همواره رزونانس بر القا پیروز می‌باشد



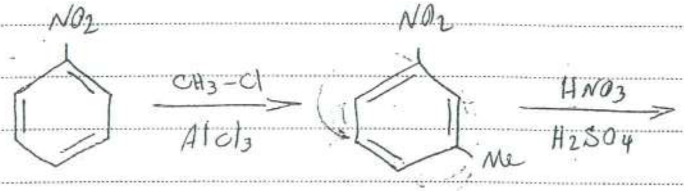
مثال/


Me
Me
نیتره
Me
NO_2
Me
یا
Me
NO_2
Me

(۱و۴ - دی‌متیل بنزن)

پارا متیل تولوئن

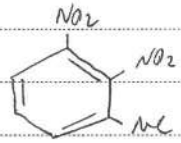
p- زایلین


NO_2
CH_3-Cl
$AlCl_3$
NO_2
Me
HNO_3
H_2SO_4

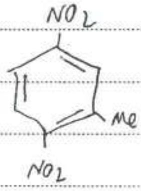
دهندهٔ الکترون حلقه را فعال و کشندهٔ الکترون حلقه را غیرفعال می‌کند. بنابراین دهندهٔ الکترون پیروز است. در اینجا NO_2 کشنده و Me دهندهٔ الکترون است.

در این مثال سه محصول خواهیم داشت.

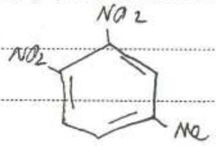
۱)

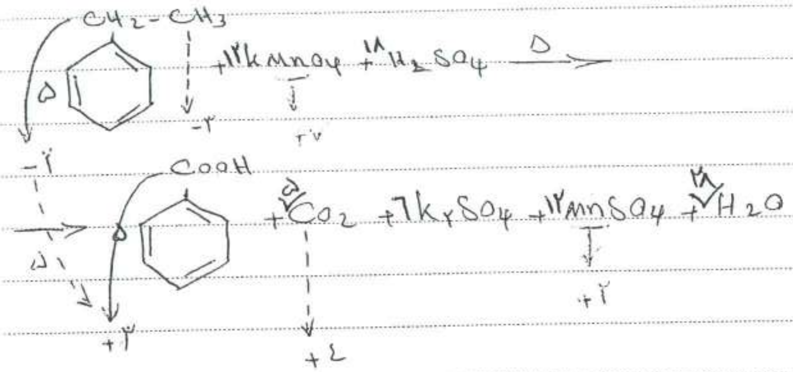


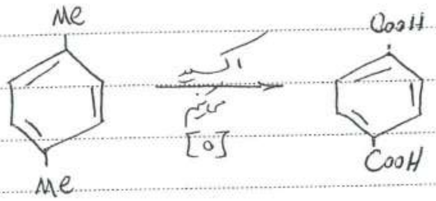
۲)

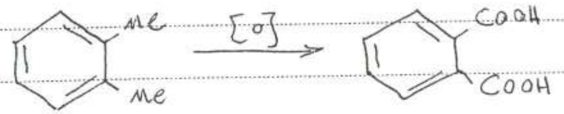


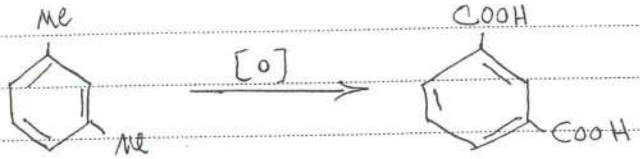
۳)



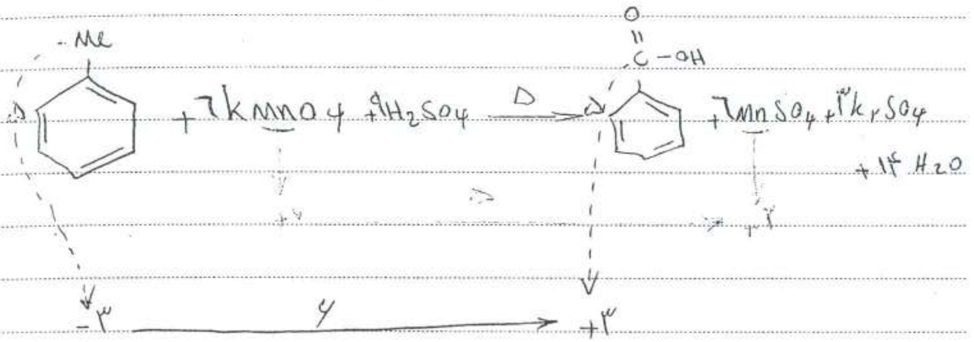

CH2-CH3
۵
+۱۲KMnO4 +۱۸H2SO4
Δ
-۳
+۷
-۲
COOH
۵
+۵CO2 +۶K2SO4 +۱۲MnSO4 +۲۸H2O
۵۱
+۳
+۴
+۲

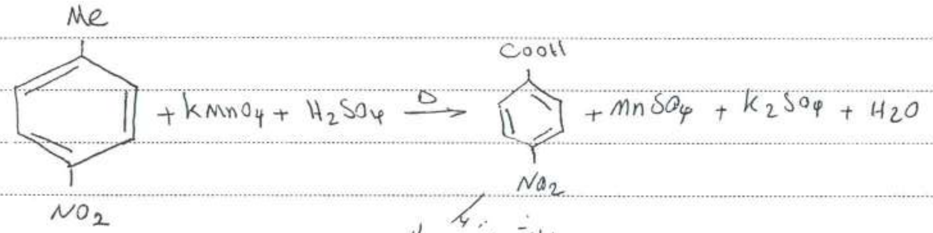

Me
Me
اکسید کننده
[O]
COOH
COOH


Me
Me
[O]
COOH
COOH


Me
Me
[O]
COOH
COOH

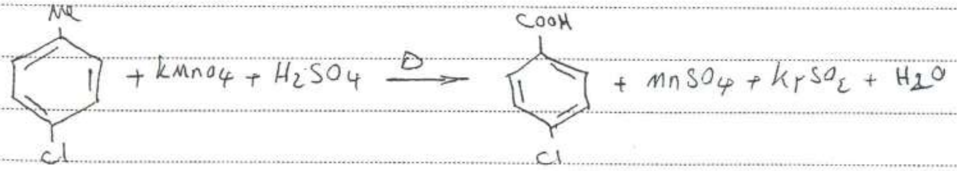
طرز تهیه اسید بنزوئیک :

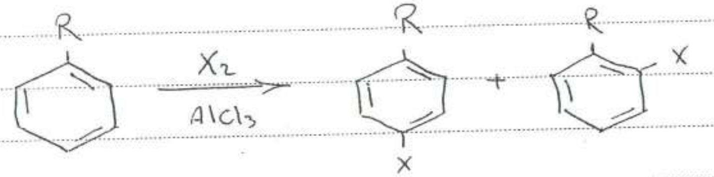

Me
۵
+۶KMnO4 +۹H2SO4
Δ
۵
O
C-OH
+۶MnSO4 +۳K2SO4
+۱۴ H2O
+۷
۵
+۲
-۳
۶
+۳


Me
NO2
+KMnO4 + H2SO4
Δ
COOH
NO2
+ MnSO4 + K2SO4 + H2O

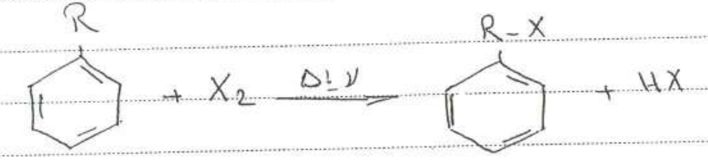
پارانیترو بنزوئیک اسید

اگر خود اسید بنزوئیک را نیتره کنیم، این محصول بدست نمی آید.


Me
Cl
+ KMnO4 + H2SO4
Δ
COOH
Cl
+ MnSO4 + K2SO4 + H2O

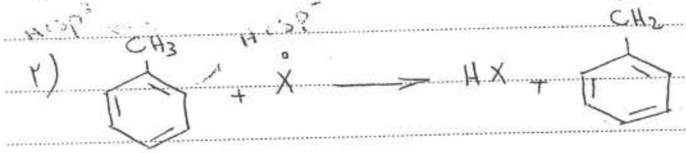

R
X_2
$AlCl_3$
R
X
R
X

جانشینی الکتروفیلی

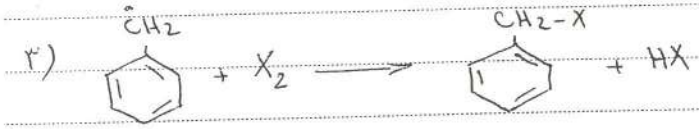

R
X_2
Δ یا ν
R – X
HX

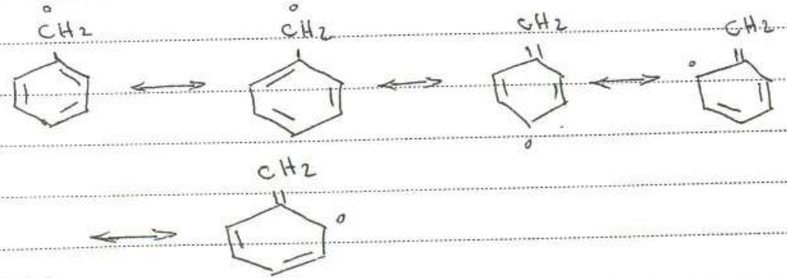
مکانیسم

۱) $X_2 \xrightarrow{\Delta \text{ یا } \nu} ۲\,\dot{X}$

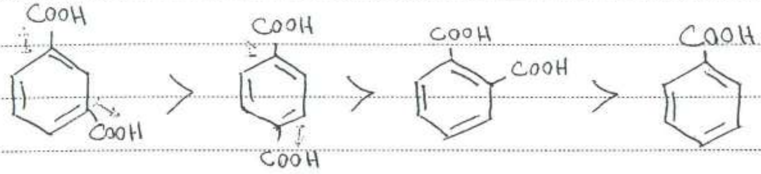

۲)
CH_3
$\dot{X}$
HX
$\dot{C}H_2$

رادیکال بنزیل
تقریباً پایدار

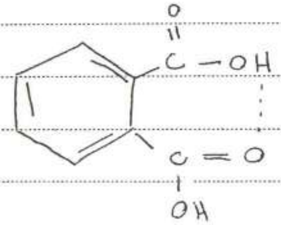

۳)
$\dot{C}H_2$
X_2
CH_2-X
HX


$\dot{C}H_2$
$\dot{C}H_2$
CH_2
CH_2
CH_2

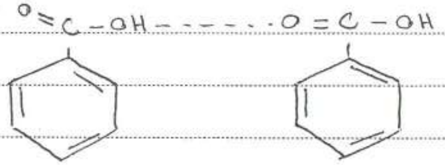
برای نقطه ذوب و جوش :


COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH
COOH

مواد اولیه مایع و مواد حاصل جامد است چون به جهت آن پیوند هیدروژنی باعث ایجاد نقطه ذوب و جوش بالا می‌شود . پس هر چه گروه اسیدی بیشتر باشد نقطه ذوب و جوش بیشتر است .



پیوند هیدروژنی درون مولکولی

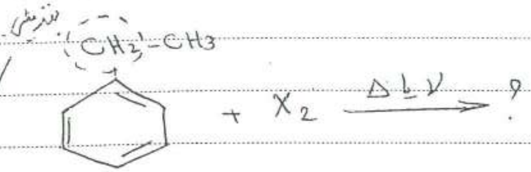


پیوند هیدروژنی بین مولکولی

بین مولکولی قوی‌تر از درون مولکولی است .

بین اولی و دومی، قطبیت اولی بیشتر است .

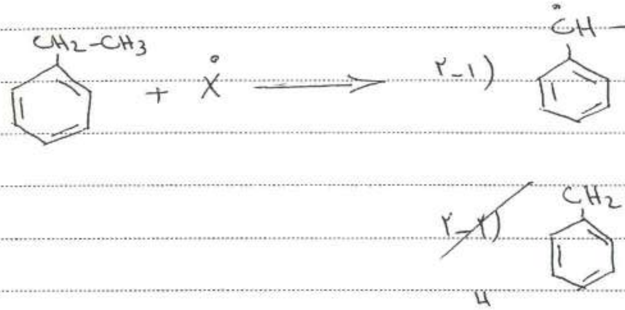
مثال/


بنزیلی
CH2-CH3
+ X2
Δ یا ν
?

مکانیسم/

1) $:\ddot{X}-\ddot{X}: \xrightarrow{\Delta \text{ یا } \nu} ۲\,\dot{X}$

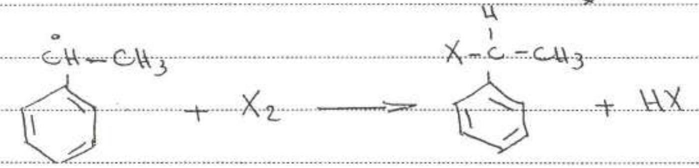
۲)


CH2-CH3
+ X°
۲-۱)
C°H — CH3
~~۲-۲)~~
CH2-C°H2

رادیکال نوع دوم و همچنین ۵ فرم رزونانسی دارد

تشکیل نمی‌شود

۳)


C°H—CH3
+ X2
H
X-C-CH3
+ HX

اسپکتروسکوپی - طیف سنجی

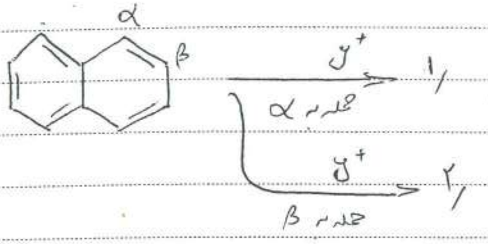
در شیمی راندمان ۱۰۰ نداریم. پس ممکن است غیر از محصول دلخواه، محصول دیگری نیز (هر چند اندک) بدست آید. در اینجا موضوع جداسازی محصولات پیش می‌آید که روش کلی کروماتوگرافی نام می‌گیرد. ... وجود دارد. پس از جداسازی باید مواد جدا شده را شناسایی کنیم. شناسایی بر دو قسم است:

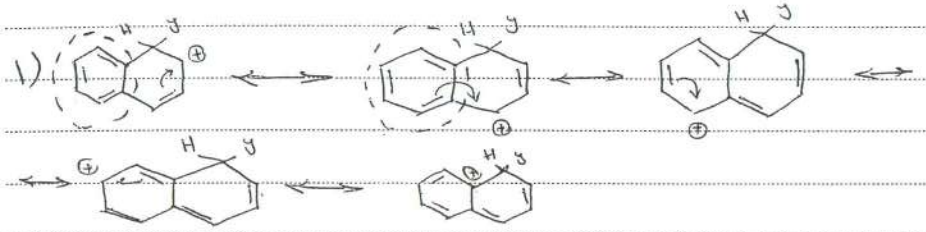
۱) روش شیمیائی

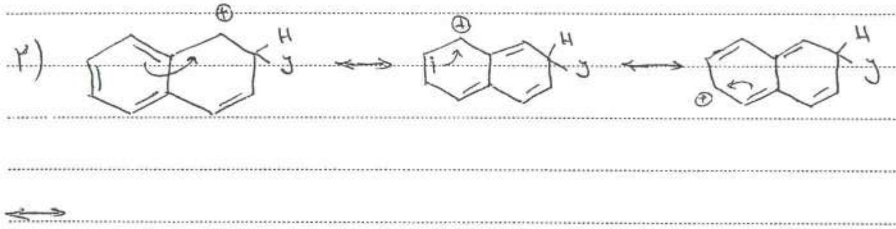
۲) روش اسپکتروسکوپی (دستگاهی)

روش شیمیائی چندان دقیق نیست چون مثلاً آلکن‌ها، دی‌ان‌ها و مواد دیگر با هالوژن‌ها واکنش می‌دهند و نمی‌توان تعیین کرد که این ماده آلکن است یا دی‌ان.

روش دقیق‌تر اسپکتروسکوپی است. بدین صورت که نمونه را به دستگاه داده و دستگاه یک نمودار طیفی به ما می‌دهد. در این بخش هدف تفسیر این نمودارهاست. می‌خواهیم از تفسیر نمودارها نوع گستردهٔ مولکول را بیابیم.







وقتی Y^+ به مکان α حمله می‌کند، از ۵ فرم رزونانسی، در دو تای آن، حلقه ترکیب آروماتیک است.

اما وقتی به مکان β حمله می‌کند، در یک حالت، حلقه ترکیب آروماتیک است. پس حالت α بهتر است.

دستگاه‌هایی که در اسپکتروسکوپی داریم متنوع است.

۱- طیف سنج جرمی: اطلاعاتی در مورد جرم مولکولی به ما میدهد. و ما با استفاده از جرم مولکولی می‌توانیم تشخیص دهیم که چه عناصری در ترکیب نمونهٔ ما وجود دارد. در واقع فرمول بستهٔ ترکیب را به ما میدهد.

۲- طیف سنجی مادون قرمز: اطلاعاتی در مورد پیوندها (یا در مورد گروه‌های عاملی مثلاً آیا OH داریم یا خیر) به ما میدهد. همچنین چندگانه بودن پیوندها را نیز به ما نشان میدهد.

۳- رزونانس مغناطیسی هسته NMR:

۳-۱- HNMR: تعداد پروتون‌ها و هیدروژن‌ها را به ما میدهد. همچنین چگونگی اتصال هیدروژن‌ها به کربن را میدهد.

اگر اطلاعات مربوط به HNMR را داشته باشیم، اطلاعات جامعی از مولکول خواهیم داشت.

۳-۲- CNMR: تعداد و نحوهٔ قرار گرفتن کربن‌ها را به ما نشان میدهد.

۴- طیف سنجی ماوراء بنفش: اطلاعاتی در مورد انتقالات الکترونی به ما میدهد.

طیف سنج جرمی Mass Spectroscopy -

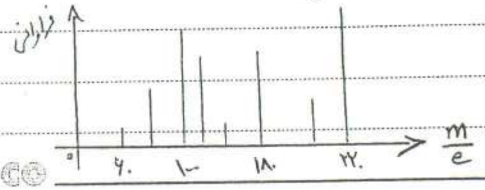
$$\underset{\text{نمونه}}{M} \xrightarrow{\text{بمباران الکترونی}} e^- + M^+$$

طیف سنج جرمی قادر است جرم یون‌ها را به ما بدهد.

M^+ پایدار نیست و می‌شکند. ممکن است به یون‌ها و رادیکال‌های کوچکتری تقسیم شود:

$$M^+ \rightarrow M_1^+ + M_2^0$$
$$M^+ \rightarrow M_2^+ + M_1^0$$

در طیف سنجی جرمی یون‌های مثبت زیادی داریم. بسیاری این یون‌ها با هم فرق دارند. کاتیونی که پایدار باشد، احتمال عمر بیشتری دارد. بنابراین در طیف سنجی جرمی داریم:



اگر درصد کلی فراوانی عناصر تشکیل دهندهٔ ترکیب را داشته باشیم، می‌توانیم به فرمول بستهٔ ترکیب برسیم.

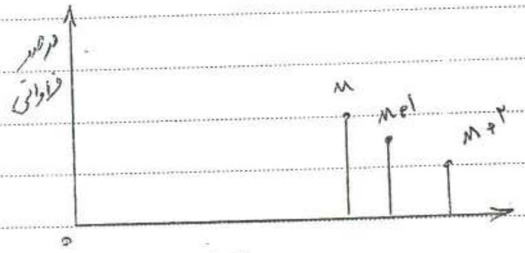
درصد فراوانی ایزوتوپ‌ها

M		M+1		M+۲	
^{12}C	۱۰۰	^{13}C	۱٫۰۸		
^{1}H	۱۰۰	^{2}H	٠٫٠١٦		
^{14}N	۱۰۰	^{15}N	٠٫٣٦		
^{16}O	۱۰۰	^{17}O	٠٫٠٤	^{18}O	٠٫٢
^{19}F	۱۰۰				
^{28}Si	۱۰۰	^{29}Si	۵٫۱	^{30}Si	۳٫۳۵
^{32}S	۱۰۰	^{33}S	٠٫٧٨	^{34}S	٤٫٤
^{35}Cl	۱۰۰			^{37}Cl	۳۲٫۵
^{79}Br	۱۰۰			^{81}Br	۹۸
^{127}I	۱۰۰				
^{31}P	۱۰۰				

مثلاً: $CH_3\overset{{}^{79}Br}{Br} \longrightarrow M$

$CH_3\underset{{}^{81}Br}{Br} \longrightarrow M+2$

از ۱۹۸ ملکول، ۱۰۰ ملکول ^{79}Br و ۹۸ ملکول ^{81}Br دارد.



M(۱۰۰) X

M+1(۱۰۱) Y

M+2(۱۰۲) Z

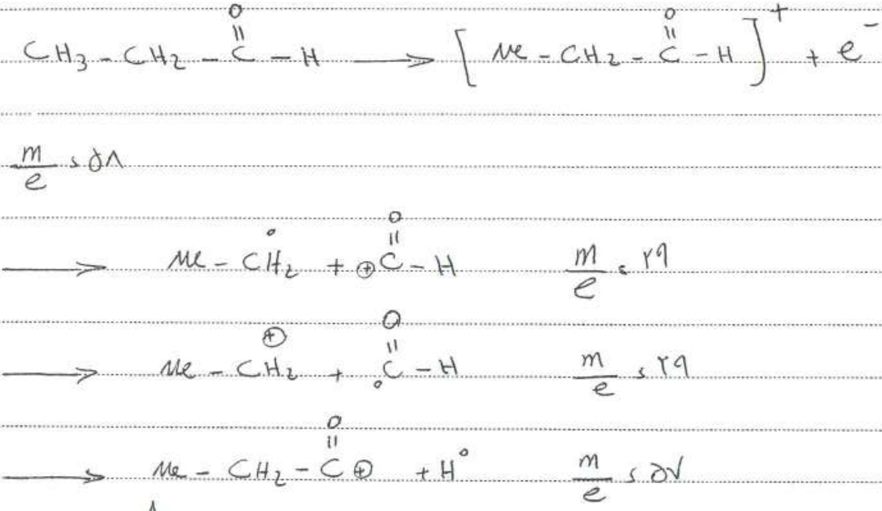
بالاترین عدد $\frac{m}{e}$ را به مادهٔ اولیه اختصاص می‌دهیم. بقیهٔ اعداد مربوط به شکست‌ها است.

طیف سنج جرمی به بار الکتریکی وابسته است. بر همین خاطر باید کاتیون تولید کنیم تا دستگاه کار کند.

حال می‌خواهیم از روی جرم ملکول فرمول بستهٔ نمونه را تشخیص دهیم

بعد از بمباران کردن نمونه، اگر تکه‌های شکسته شده را تشخیص دهیم، به فرمول بسته خواهیم رسید که مثلاً

$\frac{m}{e}=۱۸$ متعلق به کدام کاتیون است.



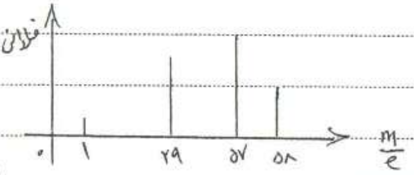
$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow \left[Me-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H\right]^+ + e^-$$

$\frac{m}{e}=۵۸$

$$\longrightarrow Me-CH_2 + \oplus\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad \frac{m}{e}=۲۹$$

$$\longrightarrow Me-\overset{\oplus}{CH_2} + \overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{\circ}-H \qquad \frac{m}{e}=۲۹$$

$$\longrightarrow Me-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\oplus + H^{\circ} \qquad \frac{m}{e}=۵۷$$



مثال/ جرم ↓ شدت نسبی ↓

$$\left.\begin{array}{ll} M(۱۳۸) & ۲۶٫۷ \xrightarrow{\times \frac{۱۰۰}{۲۶٫۷}} ۱۰۰ \\ M+۱(۱۳۹) & ۲٫۴۰ \xrightarrow{\times \,〃} ۸٫۹۷۶ \\ M+۲(۱۴۰) & ۰٫۲۲ \xrightarrow{\times \,〃} ۰٫۸۲ \end{array}\right\} *$$

$$M+۱ = (\text{تعداد کربن} \times ۱٫۰۸) + (\text{تعداد } H \times ۰٫۰۱۶) + \ldots$$

$$M+۲ = \frac{(\text{تعداد کربن} \times ۱٫۰۸)^۲}{۲۰۰} + (\text{تعداد } O \times ۰٫۲) + \ldots$$

مقدار ۰٫۸۲ از درصد فراوانی بعضی عناصر کمتر است. پس آن عناصر را کنار می‌گذاریم.

$M+۱ : \rightarrow$

$$۸٫۹۷ = \underset{x}{\text{تعداد } C} \times ۱٫۰۸ \longrightarrow x \cong ۸ \longrightarrow C_۸ \ldots\ldots$$

$$\underset{\text{کربن ۱۲}}{۸ \times ۱۲} = ۹۶ \qquad ۱۳۸ - ۹۶ = ۴۲ \rightsquigarrow C_۸H_{۴۲} \; (!!!! ☹)$$

$$۸ \times ۱۲ = ۹۶ \qquad ۱۳۸ - ۱۶ = ۱۱۲ \rightsquigarrow C_۸H_{۲۶}O \quad ✗$$

$$۸ \times ۱۲ = ۹۶ \qquad ۱۳۸ - ۳۲ = ۱۰۶ \qquad C_۸H_{۱۰}O_۲ \; (\text{شاید})$$

$C_۸H_{۱۴}N_۲$ (شاید)

$C_۸H_{۱۰}O_۲$:

$$\begin{cases} M+۱ = ۸ \times ۱٫۰۸ + ۱۰(۰٫۰۱۶) + ۲(۰٫۰۴) \\ M+۲ = \dfrac{(۱٫۰۸ \times ۸)^۲}{۲۰۰} + ۲(۰٫۲) \end{cases}$$

$C_۸H_{۱۴}N_۲$:

$$\begin{cases} M+۱ = ۸(۱٫۰۸) + ۱۴(۰٫۰۱۶) + ۲(۰٫۳۶) \\ M+۲ = \dfrac{(۸ \times ۱٫۰۸)^۲}{۲۰۰} \end{cases}$$

M+۱ و M+۲ را محاسبه می‌کنیم. هر کدام به اعداد اول (*) نزدیک شد، آن را قبول می‌کنیم.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

اگر M زوج باشد میتوان نتیجه گرفت که یا N نداریم یا تعداد نیتروژن زوج داریم.

اگر M فرد باشد، حتماً N به تعداد فرد خواهیم داشت.

مثال/

M (۱۳۷) ۳٫۶۴ → ۱۰۰

M+1 (۱۳۸) ۰٫۲۹۴ → ۸٫۰۷

M+2 (۱۳۹) ۰٫۰۴ → ۱٫۱

M فرد است. پس یک N قرار میدهیم.

M+1 = (C تعداد × ۱٫۰۸) + (H تعداد × ٪۰۱۶) + (O تعداد × ۰٫۰۴) + ...

... + (N تعداد × ۰٫۳۶) + ...

۸٫۰۷ = x (۱٫۰۸) + ۱ × ۰٫۳۶ ⟶ x = ۷

$C_7H_?N$ → (۷×۱۲) + (۱×۱۵) + (۱×x) = ۱۳۷

x = ۲۹

↓

$C_7H_{29}N$

ترکیب دیگر $C_7H_{13}NO$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/

شدت نسبی

M (۲۰۲) ۱۰۰

M+1 (۲۰۳) ۱۳٫۵

M+2 (۲۰۴) ۵٫۵ ⟶ Br، Cl نداریم، میتوانیم S داشته باشیم.

$$M+1 = (1.08 \times \text{تعداد کربن}) + \underbrace{(H \text{ تعداد} \times 0.016)} + (S \text{ تعداد} \times 0.78) + \underbrace{\cdots}$$

معمولاً از اینها صرف نظر میکنیم.

۱۳٫۵ = x . ۱٫۰۸ + ۱ × ۰٫۷۸ → x = ۱۲

M = ۲۰۲ = (۱۲×۱۲) + ۳۲ + xH

۲۰۲ − ۱۷۶ = xH → x = ۲۶ ⟶ $C_{12}H_{26}S$

$C_{12}H_{10}SO$

M(۱۲۰) ۱۰۰
M+۲ (۱۲۲) ۹۷٫۷

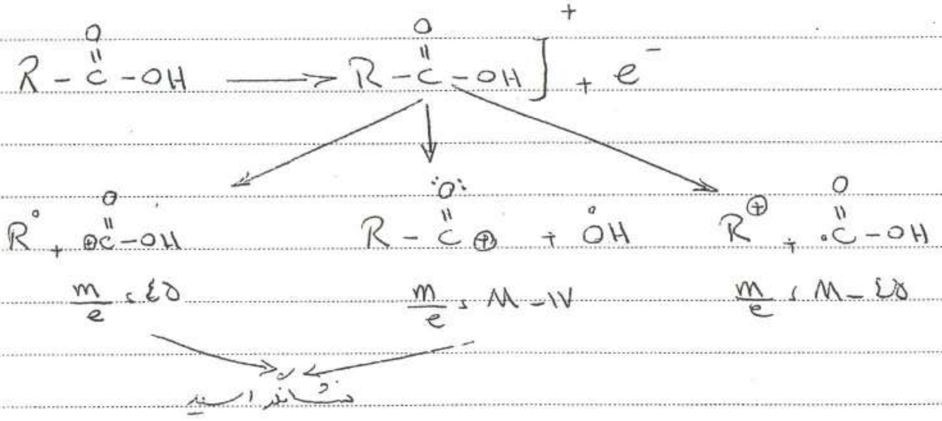
M+۱ را دستگاه تشخیص نداده است.

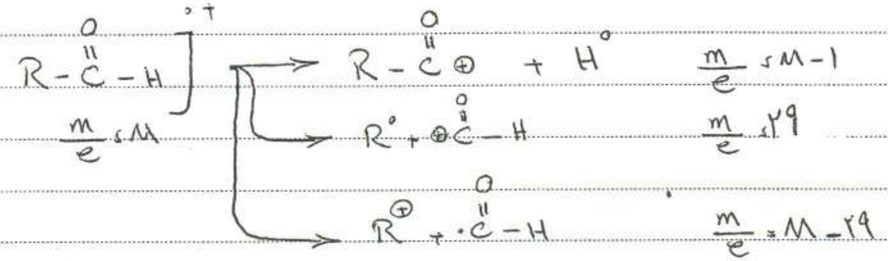
یک Br یا سه تا می‌توان داشت.

۱۲۰ - ۷۹ = ۴۱ (حداکثر سه کربن)
جرم Br در M

C_3H_5Br

CH_3Cl_3 (غیر منطقی)


+
e⁻
m/e = ۴۵
m/e = M - ۱۷
m/e = M - ۴۵
نشانگر اسید


m/e = M
m/e = M - ۱
m/e = ۲۹
m/e = M - ۲۹

M(۷۳) ۵٫۴۴
M+۱ (۷۴) ۰٫۳
M+۲ (۷۵) ۰٫۰۱۱

M فرد است یعنی حتماً نیتروژن به تعداد فرد داریم.

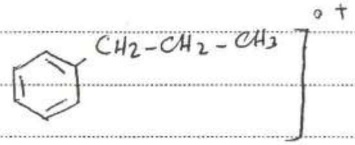
مثال/

$$R-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{۱-۱)}} \cancel{R-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2} + \dot{O}H$$

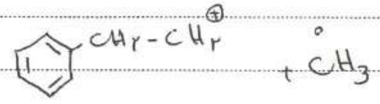
پایداری نداشته و درصد فراوانی بسیار ناچیزی دارد پس مهم نیست

۱-۲) $R-\dot{C}H_2 + \overset{\oplus}{C}H_2-\ddot{O}H$ $\frac{m}{e} = ۳۱$

مثال/

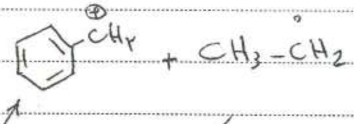


۱)



از رزنانس بهره نشده و پایدار نیست

۲)



$\frac{m}{e} = ۹۱$

اگر پیک مناسب در ۹۱ مشاهده کردیم می‌توانیم بگوییم قسمتی از مولکول حلقه بنزیلی CH₂ است.

طیف سنجی مادون قرمز (infrared - IR)

در طیف سنجی قبلی نمونه می‌توانست هم به فاز جامد، مایع یا گاز باشد. در آنجا نمونه بمباران الکترونی شده و دیگر قابل بازیابی نیست.

اساس کار این طیف سنجی اینست که نمونه را در مقابل اشعه IR قرار می‌دهیم. این اشعه طول موج‌های گوناگونی دارد. این اشعه وقتی به پیوندها می‌خورد باعث ارتعاش پیوندها می‌شود. انرژی پیوندها با هم تفاوت دارد پس با تابیده شدن طول موج‌های مختلف به آن ارتعاشات متفاوت مشاهده خواهیم کرد.

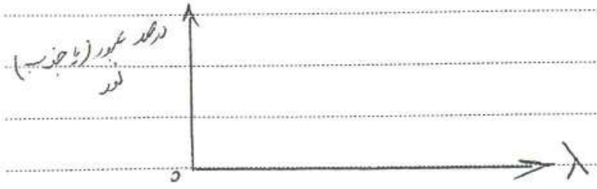
هرچه پیوندی کوتاه‌تر باشد، انرژی بیشتری صرف به ارتعاش درآوردن آن خواهد شد

$$C-C < C=C < C\equiv C$$
$$sp^3\ sp^3 < sp^2\ sp^2 < sp\ sp$$

انرژی پیوند

از روی ارتعاشات می‌توان دریافت که چه پیوندهایی در مولکول موجود است.

نباید انرژی زیادی بدهیم که موجب شکسته شدن پیوند شود.



$$\Rightarrow \underset{\text{عدد موجی}}{\nu} = \frac{1}{\lambda}\ (cm^{-1})$$

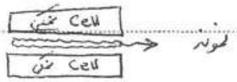
عدد موجی ارتباط مستقیم با انرژی پیوند دارد. عدد موجی را به ۳ قسمت تقسیم می‌کنند.

۱۴۳۰۰ – ۴۰۰۰ cm^{-1}	۴۰۰۰ – ۶۵۰ cm^{-1}	۶۵۰ – ۲۰۰ cm^{-1}
IR نزدیک	IR متوسط	IR دور

اغلب مولکول‌های آلی، ارتعاشات‌شان در بازهٔ IR متوسط قرار دارند.

اگر نمونه به صورت مایع باشد، معمولاً یک قطره از آن را استفاده می‌کنند. (بین دو cell نمکی)

اغلب از NaCl استفاده می‌کنند. باید NaCl ی که شفاف بوده و قطر و اندازهٔ مشخصی را داشته باشد.



NaCl در ناحیهٔ IR متوسط هیچ مزاحمتی برای طیف‌سنجی ما ایجاد نمی‌کند.

بعد از اتمام آنالیز، سلول‌های نمکی را با حلال‌های آلی (نه با آب) شستشو می‌دهند. همچنین می‌توان حلال یک قطره نمونه را نیز بازیابی کرد. بنابراین نمونه از بین نخواهد رفت. حلال‌های آلی مثلاً کلروفرم، دی‌اتیل اتر و ـــ می‌باشند.

جامدات:

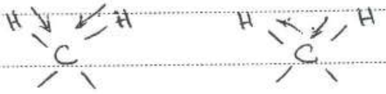
جامدات را معمولاً به صورت قرص‌های شفاف در می‌آورند. در این حالت (اگر جامد رنگی باشد) نور را از خودش عبور نمی‌دهد. بنابراین قرص را با KBr مخلوط فیزیکی می‌کنند. از این مخلوط یک قرص شفاف دیگر درست کرده و در برابر نور قرار می‌دهند.

KBr نیز برای طیف‌سنجی مزاحمتی ایجاد نمی‌کند.

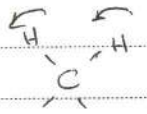
بطور کلی ارتعاشات به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱) ارتعاشات کششی: وقتی نور به مولکول برخورد می‌کند، در راستای خاصی پیوندها کشیده می‌شوند.

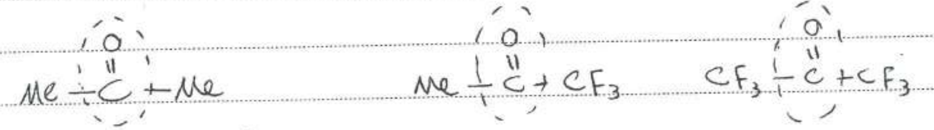
ارتعاشات کششی انواع گوناگونی از قبیل متقارن، نامتقارن دارند



۲) ارتعاشات خمشی: وقتی نور به مولکول برخورد می‌کند، پیوندها خمیده می‌شوند.

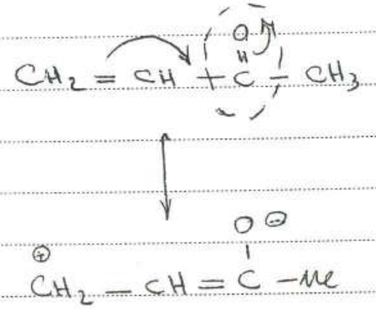


گروه C=C ناقطبی و گروه کربونیل قطبی است. اگر در ناحیه مربوط به اینها اگر پیک بزرگ ببینیم، مربوط به گروه قطبی است و اگر پیک کوچک ببینیم، به گروه ناقطبی مربوط است.



$1724\ cm^{-1}$ ۱۷۲۴ cm⁻¹ — ۱۷۶۹ cm⁻¹ — ۱۸۰۱

اگر اطراف گروه کربونیل گروه‌های کشنده یا عناصر الکترونگاتیو قرار دهیم، ارتعاش را سخت‌تر می‌کند. یعنی به انرژی بیشتر در نتیجه عدد موجی بیشتر نیاز است. اگر اطراف گروه کربونیل گروه دهنده قرار دهیم، انرژی کمتر خواهد شد.



۱۶۶۰ cm⁻¹

رزونانس ارتعاش را راحت‌تر می‌کند. یعنی به انرژی کمتری نیاز است.

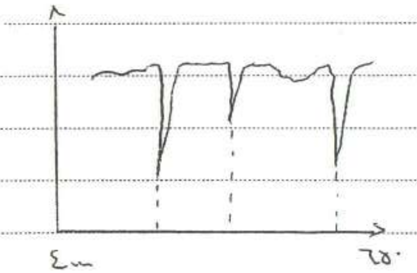
ارتعاشات C-C در ناحیه ۱۳۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. ارتعاشات C-H اطراف ۱۴۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود.

C=C اطراف ۱۶۰۰ — C-H آلکنی اطراف ۲۸۰۰

C≡C اطراف ۲۲۰۰ — C-H استیلن‌ها اطراف ۳۲۰۰

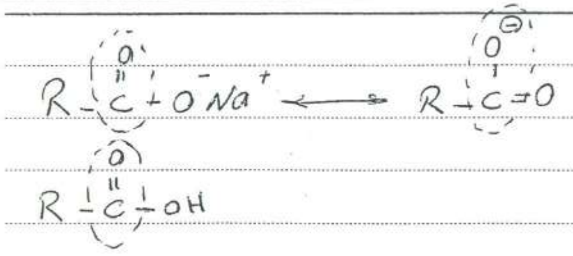
$\overset{O^{-\delta}}{\overset{\|}{C}^{+\delta}}$ (گروه کربونیل خانواده گسترده‌ای است مانند آلدهیدها، استرها و ...)

گروه کربونیل عموماً بین ۱۵۹۰ـ ۱۹۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود و عواملی مانند اثرات القا و اثرات رزونانس روی ارتعاشات اثر دارد.

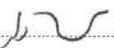


اگر بین ۱۵۹۰ـ ۱۹۰۰ cm⁻¹ پیک داشتیم، می‌گوییم گروه کربونیل داریم و همین‌طور برای بقیه گروه‌ها.

در مورد تداخل این دو بازه‌ها و عدم اشتباه در کار دقت شود.

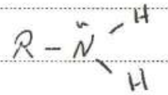


انتظار داریم که در نمک اسیدها به خاطر رزونانس، عدد موجی پایین‌تری برای کربونیل داشته باشیم.

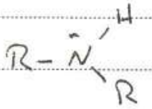
OH الکل‌ها بین ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ در نمودار ظاهر می‌شود و پیک پهنی به صورت  دارد.

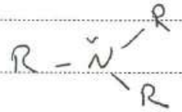
C-O که هم در اسیدها و هم در الکل‌ها وجود دارد بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ ظاهر می‌شود.

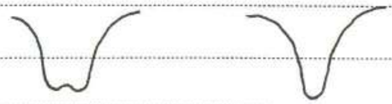
آمین‌ها:


(نوع اول)

آمین‌های دارای N-H عموماً بین ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ پیک ظاهر می‌شوند.

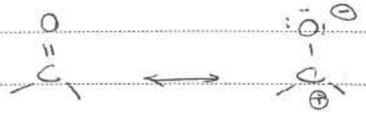

(نوع دوم)


(نوع سوم)


(نوع اول NH ۲تا)
(نوع دوم NH ۱)

هرچه فرم‌های رزونانسی بیشتر باشد، ارتعاشات راحت‌تری خواهیم داشت.

گروه کربونیل به خودی خود رزونانس به فرم زیر دارد:



اگر گروه کشنده قرار دهیم، C مثبت، مثبت‌تر می‌شود. در این حالت فرم دوم ارجح می‌شود. حال اگر گروه دهنده قرار دهیم، فرم اول ارجح نمی‌شود.

بین آلدهید و کتون چیزی در حدود ۱۵ - ۳۰ تا اختلاف عدد موجی وجود دارد.

پیک پهن و بزرگی داشته باشیم، می‌توان گفت در فرمول بسته عامل OH وجود دارد. یعنی به طور کلی می‌توان برای این فرمول عامل‌های OH، C=O یا ‎-O-‎ را متصور شد که باید ببینیم آیا در ناحیه‌های مربوط به این عامل‌ها پیک داریم یا نه. اگر داشتیم، آن عامل را خواهیم داشت.

در IR همیشه باید نمونه ما خشک و خالص باشد.

1) $\text{حلال} + A \xrightarrow{MgSO_4} MgSO_4 \cdot XH_2O + \text{حلال} + \underset{\text{خشک}}{A}$

2) $\text{حلال} + A \xrightarrow{Na} NaOH + \frac{1}{2}H_2O + \text{حلال} + \underset{\text{خشک}}{A}$

در حالت دوم نمونه نباید با Na واکنش دهد.

C-N در اطراف ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود.

کربن‌های sp هیبرید بین ۲۲۰۰ تا ۲۴۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شوند. مانند:

$R-C\equiv \bar{N}$ ، $-C\equiv C-$ ، $O=C=N-R$

متقارن‌ها / استیلن‌ها چون قطبیت نداریم، پیک آن چندان واضح نیست اما $R-C\equiv N$ قطبیت زیادی دارد پس پیک واضح‌تری دارد. (واضح بودن به معنای بزرگ و کوچک بودن پیک است مانند V یا V)

می‌توان نتیجه گرفت که مثلاً C=N، عدد موجی بین C-N و C≡N دارد یعنی در حدود ۱۵۰۰ - ۱۶۰۰.

ترکیبات آروماتیک بین ۷۰۰ تا ۹۰۰ cm^{-1} قرار دارند که به این ناحیه، ناحیه‌ی آروماتیکی می‌گویند.

اورتو، پارا یا متا بودن استخلاف در طیف‌سنجی IR تأثیر دارد.

اگر فرمول بسته ما بصورت C_6H_6O بود، باید به طیف IR نگاه کنیم. اگر در ناحیه‌ی ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰

[illegible] H NMR

این طیف سنجی نحوهٔ قرار گرفتن H ها را به ما نشان میدهد.

اتم هایی که عدد اتمی زوج داشته باشند، فعالیت زیادی ندارند مانند $^{16}_{8}O$ یا $^{12}_{6}C$

^{2}و اتم هایی با عدد اتمی فرد مانند ^{1}H، فعالیت زیادی دارند.

چون اسپین الکترونها در حالت زوج همدیگر را خنثی می کنند و در حالت فرد اینطور نیست.

در NMR نمونه حتماً باید بصورت مایع یا محلول باشد. اگر مایع بود که هیچ، اگر جامد بود باید در حلال حل شوند. مانند حلال های کلروفرم. اما این حلال و دیگر حلال های مورد استفاده در شیمی آلی خود H دارند و برای طیف سنجی مشکل ایجاد می کند. برای رفع این مشکل باید از حلال هایی استفاده کرد که بجای ^{1}H، ^{2}D داشته باشند که چون D زوج است پس طیف سنج آنرا نشان نمی دهد. مانند:

$CD_3-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-CD_3$ ، $CD_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CD_3$ ، $CDCl_3$

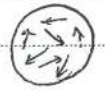
(DMSO) دی متیل سولفوکسید دوتره

استون دوتره

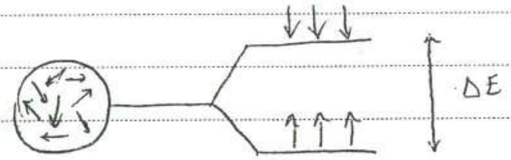
در طیف سنجی NMR نیز نمونه از بین نمی رود. برخلاف طیف سنجی جرمی.

حلال دوتره و دستگاه NMR بسیار گران است.

در غیاب میدان مغناطیسی spin ها بی نظم هستند. مانند:



حال اگر میدان مغناطیسی قرار دهیم خواهیم داشت:



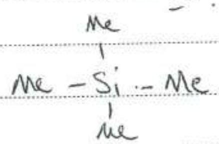
spin ها به دو دسته تقسیم می شوند. گروهی هم جهت با میدان و گروهی خلاف جهت میدان مغناطیسی قرار میگیرند. و بنابراین اختلاف تراز بین آنها بوجود می آید.

تراز پایین تر

تراز بالاتر

دوباره یک میدان مغناطیسی ثانویه قرار داده که عمود بر میدان اولیه است. آنهایی که در تراز پایین تر بودند، به تراز بالاتر میروند. میزان جذب برای پروتون های مختلف متفاوت است که آن بستگی به هیبرید کربن یا دیگر عنصری دارد که H به آن متصل است.

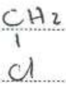
در NMR یک مبنا به نام TMS اختیار می‌کنیم که مخفف ترکیب زیر است.

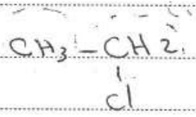


$Me-\overset{Me}{\underset{Me}{Si}}-Me$

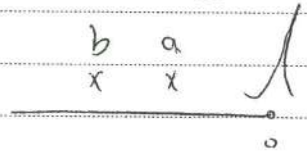
اینکه چرا TMS را انتخاب کرده‌اند به این دلیل است که TMS در اکثر حلال آلی حل می‌شود. دارای ۱۲ هیدروژن یکسان است و در پایین‌ترین میدان مغناطیسی، H هایش ظاهر می‌شود.

TMS را به دستگاه می‌دهند. جایی که جذب H های آن ظاهر شد، صفر در نظر می‌گیرند. حال نمونه را داخل دستگاه می‌کنند. اغلب ملکول‌های آلی جذب H هایشان بالاتر از TMS ظاهر می‌شود.

ملکول  $CH_3-\underset{Cl}{CH_2}$ را در نظر می‌گیریم. در این ترکیب دو نوع H داریم. نوع A و نوع B



$CH_3-\underset{Cl}{CH_2}$



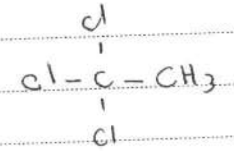
هر تعداد H که در نظر بگیریم، تحت تأثیر ملکول‌های مجاور قرار می‌گیرند.
H های

در NMR قاعده چندتایی شدن را داریم: $2nI+1$

$I=\frac{1}{2}$ عدد کوانتومی spin برای پروتون است.

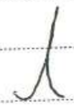
پس قاعده چندتایی شدن برای HNMR به صورت زیر است:

$n+1$ (n: تعداد هیدروژن‌های کربن‌های مجاور)

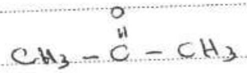


$Cl-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-CH_3$

n	n+1
0	1

 Singlet (یکتایی)

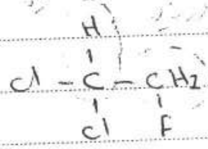
تنها یک پیک می‌دهند.



$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$

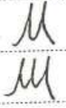
n	n+1
0	1

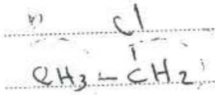
Singlet (S)



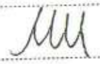
$Cl-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-\underset{F}{CH_2}$

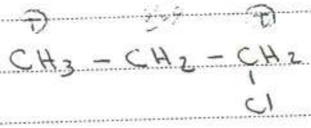
n	n+1		
1	2	Doublet (D)	دوتایی
2	3	threeblet (T)	سه‌تایی



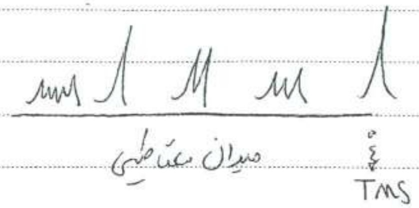


$CH_3-\overset{Cl}{CH_2}$

quartlet (q) 



$CH_3-CH_2-\underset{Cl}{CH_2}$

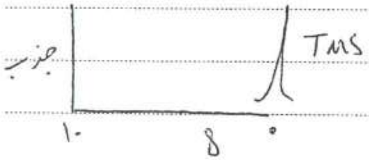


اگر مثلاً ۳ تا پیک بعد از صفر ظاهر شده باشد، یعنی ۲ نوع H داریم.

در NMR یک جابه‌جایی شیمیایی یا C.S داریم که برابر است با:

$$C.S = \frac{\text{فاصله پیک از مبنا (Hz)}}{\text{قدرت دستگاه (Hz)}} \times 10^{6} = \delta$$

δ معمولاً بین صفر تا ۱۰ است.

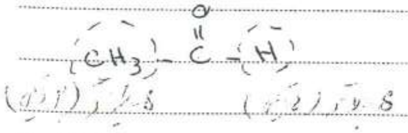


صفر همیشه مربوط به TMS است.

* الکترونگاتیوی و هیبریداسیون باعث جابه‌جایی H ها می‌شوند.

اگر H ها ترکیب عناصر الکترونگاتیو باشند، باعث جابه‌جایی H ها به سمت δ بالاتر می‌شوند.

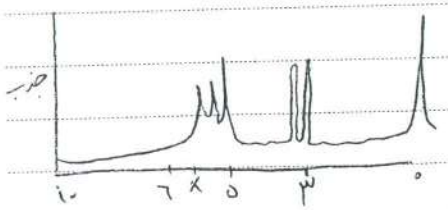
هر چه اطراف کربنی که هیدروژن دارد، گروه دهنده بیشتر باشد، H ها به سمت δ پایین می‌روند.



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

δ پایین‌تر (کمتر) δ بالاتر (بیشتر)

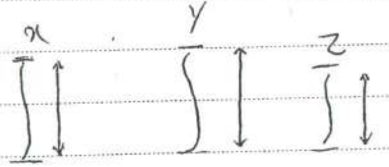
نمودار فرضی زیر را در نظر می‌گیریم.



δ ۳ d تعداد H

δ ۵٫۷ T تعداد H

اگر سطح زیر پیک‌ها را محاسبه کنیم، یک عدد را بدست می‌آوریم یا به یک انتگرال می‌رسیم. این انتگرال‌ها را دستگاه به ما می‌دهد. طول انتگرال‌ها را محاسبه می‌کنیم.



$x + y + z =$ عدد

C_mH_f

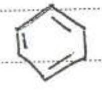
[redacted] نسبت طول انتگرال‌ها، نسبت تعداد انواع هیدروژن‌ها را بدست می‌دهد.

نوع H	δ
Ar-H آروماتیک	۶-۸٫۵
-OH الکل	۱-۵
$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$	۹-۱۰
$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$	۱۰-۱۲
$R-NH_2$	۱-۵

برای محاسبهٔ درجهٔ غیراشباعی یک ترکیب باید آنرا با ترکیب اشباع شده‌اش مقایسه کنیم.

اختلاف H ها تقسیم بر ۲، درجهٔ غیر اشباعی را بدست می‌دهد.

$C_6H_6 \xrightarrow{\text{مقایسه با}} C_6H_{14} \xrightarrow{\text{اختلاف}} ۸ \xrightarrow{\div ۲} ۴$



۳ پیوند دوگانه و یک حلقهٔ ۶ تایی

هرگاه هالوژن داشتیم، هالوژن را مانند H در نظر می‌گیریم.

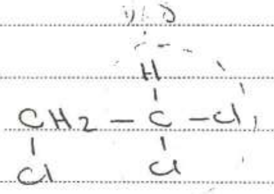
$CClH_3 \xrightarrow{\text{مثل}} CH_4$

اگر H متصل به هترواتم (عناصر الکترونگاتیو مثل نیتروژن، اکسیژن و ...) باشد، می‌تواند تحرک داشته باشد. پس ثابت نیست. اما H متصل به کربن جایگاه ثابتی دارند. بنابراین H های متصل به هترواتم همه تکتایی هستند (Singlet)

✓

$CH_3-CH_2-\underset{S}{OH}$ $HO-CH_2-CH_3$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{S}{OH}$ $CH_3-CH_2-\underset{S}{NH_2}$



$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-Cl$

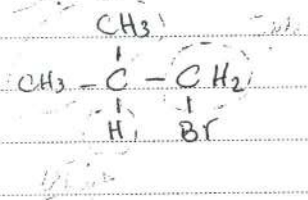
هرچه به کربن عناصر الکترونگاتیو یا گروه‌های کشنده متصل باشد، هیدروژن هایش δ ی بالاتری خواهد داشت

نوع H	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	$>C=C<_{H}$	$-C\equiv C-H$
δ	۰٫۲-۳	۴٫۵-۶	۲-۳

C_4H_9Br → δ ۱٫۰۹ D ۶H
δ ۱٫۹۵ M (چند تایی) ۱H
δ ۳٫۳۳ D ۲H

↓

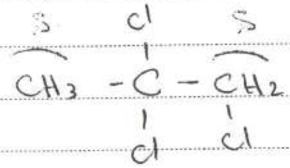
درجهٔ غیراشباعی ندارد.


CH3
CH3 – C – CH2
H
Br

$C_3H_5Cl_3$ δ ۲٫۲ S ۳H
δ ۴٫۰۲ S ۲H

↓

درجهٔ غیراشباعی ندارد


S
S
Cl
CH3 – C – CH2
Cl
Cl

سطح زیر پیک

C_3H_6O δ ۲٫۷۵ q(پنج تایی) ۱۴٫۶ H
δ ۴٫۷ T ۲۹٫۴ H

↓

درجهٔ غیراشباعی = ۱

۱۴٫۶ ÷ ۱۴٫۶ = ۱ $\xrightarrow{\times ۲}$ ۲
۲۹٫۴ ÷ ۱۴٫۶ = ۲٫۰۱ $\xrightarrow{\times ۲}$ ۴

جمع = ۳ جمع = ۶

C_3H_6

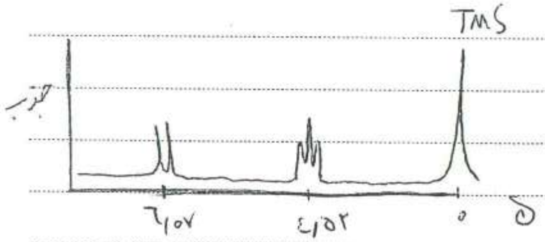
بطور کلی می‌توان درجهٔ غیراشباعی را از فرمول زیر محاسبه کرد.

$C_xH_yO_pN_z$ $x - \frac{y}{۲} + \frac{z}{۲} + ۱$

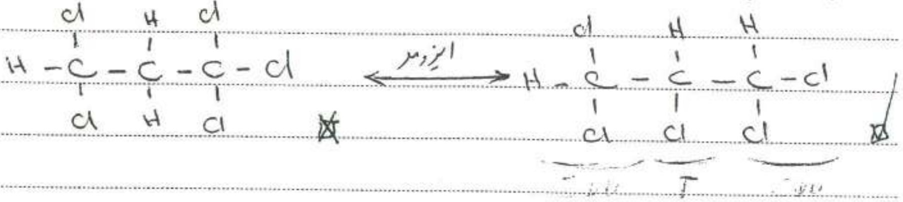
C_7H_6 → $۷ - \frac{۶}{۲} + ۰ + \frac{۰}{۲} + ۱ = ۴$

با استفاده از اطلاعات HNMR، ساختار گستردهٔ گروه را پیدا کنید.

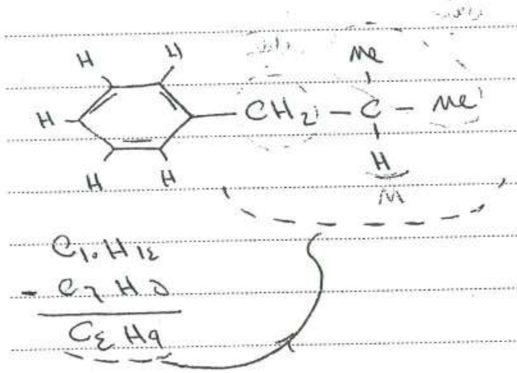
$C_3H_3Cl_5$ δ ۴٫۵۲ T ۱H
δ ۶٫۰۲ D ۲H



درجهٔ غیراشباعی : $C_3H_3Cl_5 \xrightarrow{\text{منها}} C_3H_8$ درجهٔ غیراشباعی ندارد.


Cl H Cl
H – C – C – C – Cl
Cl H Cl
ایزومر
Cl H H
H – C – C – C – Cl
Cl Cl Cl
T

اگر یک ملکول حداقل ۴ درجه غیراشباعی داشته باشیم و پیک از δها بین ۶٫۵ تا ۸ باشد، حتماً حلقه بنزنی داریم.

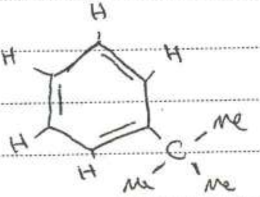

H
H
H
H
H
CH_2 – C – Me
Me
H
$C_{10}H_{14}$
$-\ C_6H_5$
C_4H_9

اگر یک ناحیه آروماتیک بصورت حالتی که دیدیم، اعم از S، D و T، ... آنرا به حلقه بنزنی اختصاص میدهیم. به همین خاطر حلقه تشکیل داریم (در مثال فوق)

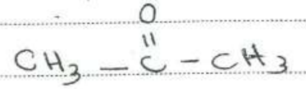
$C_{10}H_{14}$ ↓ ۴ درجه غیراشباعی ⟶ حلقه تک استخلافی

δ ۱٫۳ S ۹ H
δ ۷٫۲۸ S ۵ H

مجموع=۱۴ مطابقت دارد

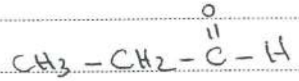

H
H
H
H
H
C
Me
Me
Me

یک درجه غیراشباعی را به C و O میدهیم: ←



$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

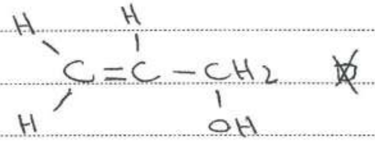
شکل فوق با اطلاعات HNMR مسئله مطابقت ندارد. ☒

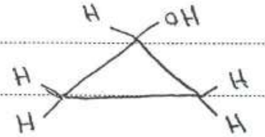


$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

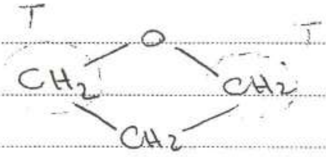
در اینجا سه نوع H داریم در حالیکه مسئله دو نوع H به ما معرفی می‌کند. ☒

حال یک درجه غیراشباعی را به C و C میدهیم.


H
H
H
C=C–CH_2
OH
☒



☒ سه نوع H

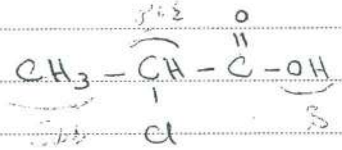

T
T
O
CH_2
CH_2
CH_2

☒

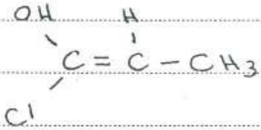
دو تایی

$C_{10}H_{14}$ ↓ ۴ درجه غیراشباعی

δ ۰٫۸۸ D ۶ H
δ ۱٫۸۶ M ۱ H
δ ۲٫۴۵ D ۲ H
δ ۷٫۱۲ S ۵ H



$CH_3-CH(Cl)-C(=O)-OH$



غلط است. چون δ هیدروژن‌ها مطابقت ندارد.

$C_4H_7BrO_2$

δ	۱٫۳	T	۳H
δ	۳٫۷۷	T	۲H
δ	۴٫۲۳	q چهارتایی	۲H

مطابقت دارد

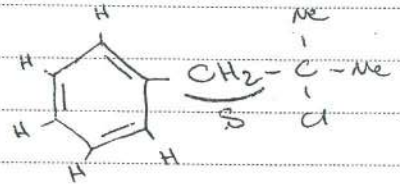
۱ درجهٔ غیراشباعی

$C_{10}H_{13}Cl$

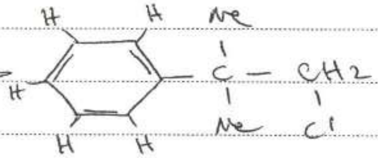
δ	۱٫۵۷	S	۶H
δ	۳٫۰۷	S	۲H
δ	۷٫۲۷	S	۵H

۴ درجه

حلقهٔ بنزن تک استخلافی



☒



☑

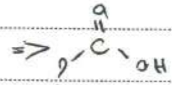
Cl الکترونگاتیو است و باعث رفتن به δ بالاتر میشود. درحالیکه ۶ هیدروژنی که S هستند، δ پائین‌تری نسبت به ۲ هیدروژنی که S هستند دارند. پس ۲ هیدروژن به عنصر الکترونگاتیو متصل هستند

$C_3H_5ClO_2$

δ	۱٫۷۳	D	۳H
δ	۴٫۴۷	q چهارتایی	۱H
δ	۱۱٫۲۲	S	۱H

۱ درجهٔ غیراشباعی

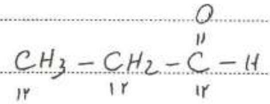
اسید =>



طیف سنجی $^{13}CNMR$:

در طبیعت درصد فراوانی C^{13} خیلی کمتر از C^{12} است. روش طیف سنجی CNMR نیز براساس جذب C^{13} میباشد. در این روش از حلال های دوتره استفاده می‌کنیم. غلظت حاصل شده حدود ۰٫۲M است. به عبارت دیگر: تعداد مولکول ها = ۰/۲ × ۶٫۰۲ × ۱۰^۲۳

اگر در یک ترکیب همه کربن ها، C^{12} باشند، در CNMR جذب نخواهند داشت. مانند:

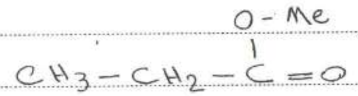

$\underset{12}{CH_3}-\underset{12}{CH_2}-\underset{12}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-H$

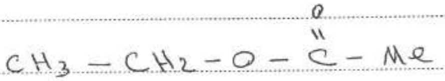
در CNMR، δ بین ۰ تا ۲۴۰ قرار دارد. (۰<δ<۲۴۰)

C_{sp^3} ۰ < δ < ۷۵
C_{sp} ۷۵ < δ < ۹۰
C_{sp^2} ۱۰۰ < δ < ۱۴۰ ⟶ C=C
C=O ۱۶۰ < δ < ۲۳۰

مثال/ $C_4H_8O_2$: ۱ درجه غیراشباعی

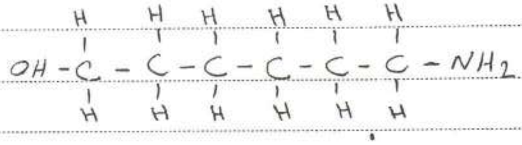
δ = ۱۴٫۴ q
δ = ۲۰٫۹ q
δ = ۶۰٫۴ T ⟵ CH_2 ⟵ به عنصر الکترونگاتیو متصل است.
δ = ۱۷۰٫۷ S


$CH_3-CH_2-\overset{O-Me}{\overset{|}{C}}=O$ X


$CH_3-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Me$ ✓

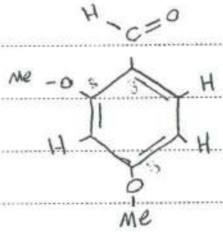
مثال/ $C_6H_{15}NO$: ۰ درجه غیراشباعی

δ = ۲۷ T ⟶ CH_2
δ = ۲۷٫۹ T ⟶ CH_2
δ = ۳۴٫۲ T
δ = ۳۴٫۹ T
δ = ۴۳٫۲ T
δ = ۶۲٫۹ T

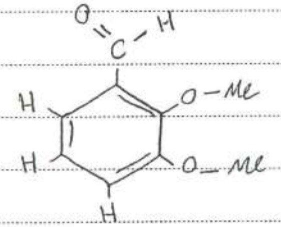

$OH-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-NH_2$

مثال / $C_9H_{10}O_3$: ۵ درجه غیراشباعی

δ = ۵۶٫۱ q → CH_3
δ = ۵۹ q → CH_3
δ = ۱۰۹٫۴ D → sp^2
δ = ۱۱۰٫۷ D → sp^2
δ = ۱۲۶٫۵ D
δ = ۱۳۰٫۳ S
δ = ۱۴۹ S
δ = ۱۵۰ S
δ = ۱۹۰٫۷ D → $H-C=O$



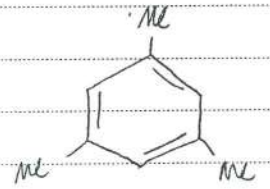
X



✓

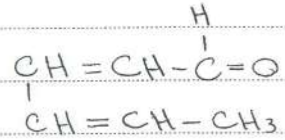
مثال / C_9H_{12} : ۴ درجه غیراشباعی

δ = ۲۱٫۲ q → CH_3
δ = ۱۲۷٫۲ D → sp^2
δ = ۱۳۷٫۵ S



مثال / C_6H_8O : ۳ درجه غیراشباعی

δ = ۱۸٫۷ q → CH_3
δ = ۱۳۰٫۱ D → $C=C$
δ = ۱۳۰٫۵ D
δ = ۱۳۹٫۶ D
δ = ۱۵۰ D
δ = ۱۹۳ D → $H-C=O$



$$\begin{array}{l}CH=CH-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=O\\ |\\ CH=CH-CH_3\end{array}$$

مثال / C_4H_7Br : ۱ درجه غیراشباعی

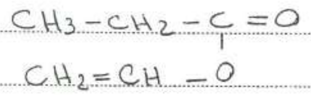
δ = ۱۷٫۵ q → CH_3
δ = ۳۲٫۹ T → CH_2
δ = ۱۲۷٫۸ D
δ = ۱۳۱٫۸ D

$Br-CH=CH-CH_2-CH_3$ X

$CH_3-CH=CH-CH_2-Br$ ✓

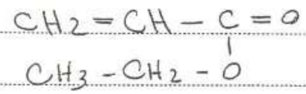
مثال / $C_5H_8O_2$: ۲ درجه غیراشباعی

δ = ۱۴٫۴ q → CH_3
δ = ۶۰٫۴ T → CH_2
δ = ۱۲۹٫۳ T → sp
δ = ۱۳۰٫۷ D → sp^2
δ = ۱۶۶ S



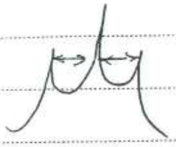
$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_2=CH-O}{|}}{C}=O$$

X



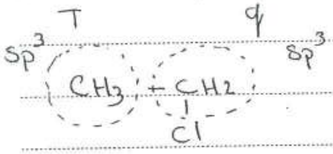
$$CH_2=CH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3-CH_2-O}{|}}{C}=O$$

✓

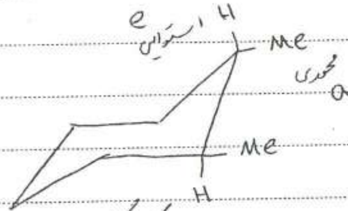


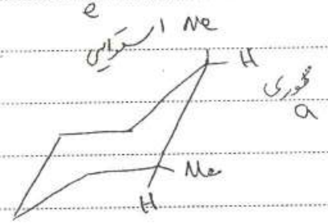
فاصله بین پیک‌ها معمولاً با هم برابر است.

این فاصله را ثابت کوپلاژ نامیده و با J نشان می‌دهند.



برای نوع کربن و نوع هیدروژن‌ها عدد J آنها با هم تفاوت دارد.



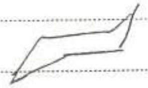


۱و۲- دی‌متیل سیکلوهگزان

منظور این است که محوری یا استوایی بودن یک گروه می‌تواند روی عدد J آن پیک تأثیر داشته باشد.

برای کربن sp^3-sp^3 عدد J برابر ۷ است.

$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ $J = ۷\ Hz$



a-a $J = ۸-۱۰\ Hz$

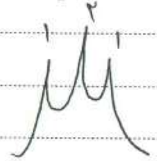
a-e $J = ۲-۳\ Hz$

e-e $J = ۲-۳\ Hz$

احتمال اینکه spin ها در میدان مغناطیسی قرار بگیرند. مثلاً برای T، داریم:

چون T است پس حتماً طبق قاعده n+1 ، ۲ هیدروژن دارد که ۲ spin دارند به صورت زیر جهت‌گیری می‌کنند.

↓↓ ۱
↑↓ ↓↑ ۲
↑↑ ۱



برای q ، (چهارتایی)

↓↓↓ ۱
↓↓↑ ↓↑↓ ↑↓↓ ۳
↑↑↓ ↑↓↑ ↓↑↑ ۳
↑↑↑ ۱

وقتی تعداد زیاد می‌شود، از مثلث پاسکال استفاده می‌کنیم:

n=0 ۱
n=1 ۱ ۱
n=۲ ۱ ۲ ۱
n=۳ ۱ ۳ ۳ ۱