www.jozveha.ir

بسمه تعالی

نام جزوه:شیمی آلی 2

دانشگاه: تهران

www.jozveha.ir

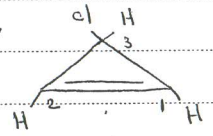
Subject:
Year. Month. Date. ( )

آرومات‌ها:

آرومات‌ها به مولکولهایی 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 جرخش باشند. ۴- مجموع الکترونهای پیوند π از تئوری هوکل از قاعده $(4n+2)$ پیروی کنند.

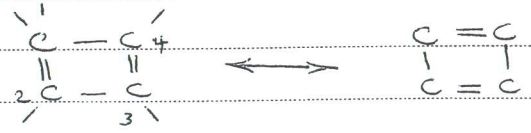
مثال/

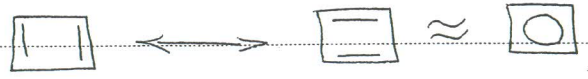


۳- طرح سیکلو پروپن

مولکول فوق شرط‌های ۱ و ۲ را دارد ولی شرط ۳ برای آن برقرار نیست، پس این مولکول آرومات نیست چون با جرخش باند دوگانه ظرفیت کربن‌ها تغییر میکند.

مثال ۲/





PAPCO

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:

PAPCO

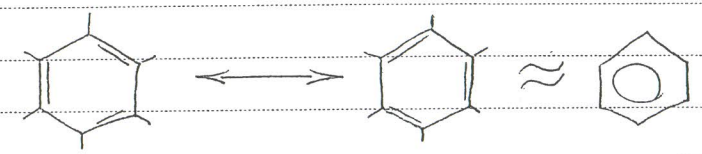
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

$4n+2=6 \Rightarrow n=1/2$ غیرصحیح $\Rightarrow$ آروماتیک نیست

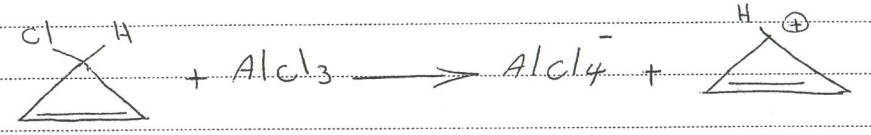
مثال ۲



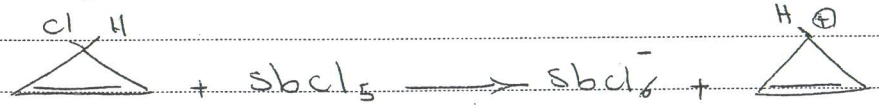
شرط ۱ و ۲ و ۳ برقرار است. شرط چهارم:

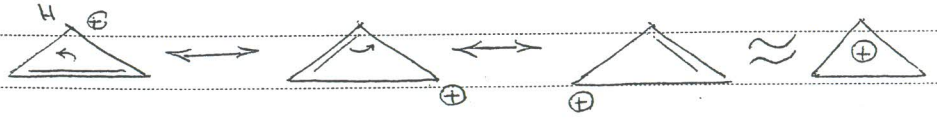
$4n+2=6 \Rightarrow n=1$ صحیح $\Rightarrow$ آروماتیک است.

آشنایی با واکنش‌های غیرآلیفاتیک



یا

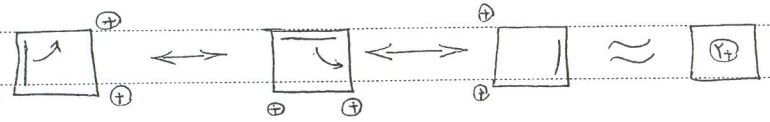




Subject:
Year. Month. Date. ( )

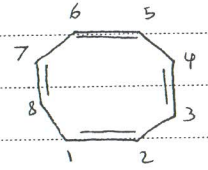
حالا چون صفحه قبل هر سه شرط را دارد، قاعده هوکل:

$4n+2=2 \Rightarrow n=0$ صحیح $\Rightarrow$ آروماتیک



همه سه شرط را دارد است. هوکل:

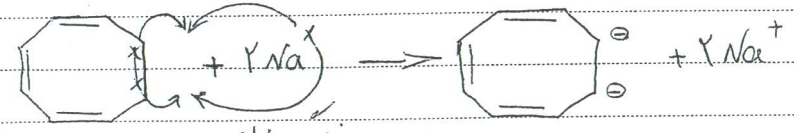
$4n+2=2 \Rightarrow n=0$ صحیح $\Rightarrow$ آروماتیک



سیکلو اوکتاتترائن ۱،۳،۵،۷ = COT

شرط اول برقرار است.

$4n+2=8 \Rightarrow n=3/2 \Rightarrow$ غیرآروماتیک

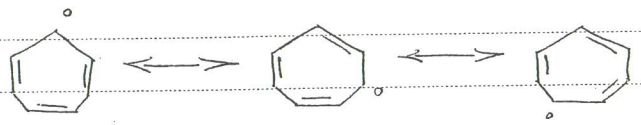


عناصر گروه اول

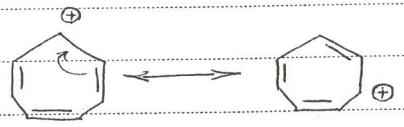
چون راحت الکترون از دست می‌دهند

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

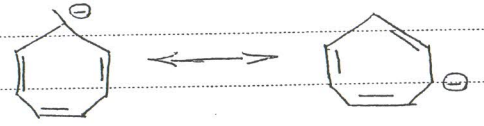


$4n+2 = 7 \rightarrow n = 5/4 \Rightarrow$ غیر آروماتیک



$4n+2 = 6$

$n = 1 \Rightarrow$ آروماتیک

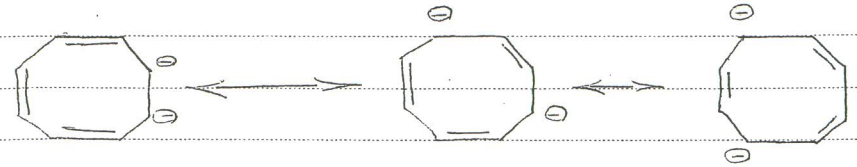


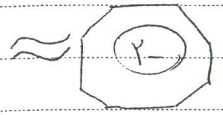
$4n+2 = 8$

$n = 3/2$ غیر آروماتیک

آروماتیک ها پایدارهای قابل ملاحظه‌ای دارند و نسبت به غیر آروماتیک ها در سطح انرژی پایین‌تری هستند. بنزن C_6H_6 یک آروماتیک است. اگر بنزن را در یک ظرف سربسته قرار دهیم و دمای آن را تا ۶۰° بالا ببریم، (با توجه به نقطه جوش بنزن که ۸۰° است)، بنزن تجزیه نشده و بخار می‌شود که تجزیه نشدن آن نشان از پایداری بالای آن است.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

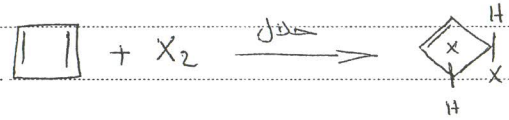




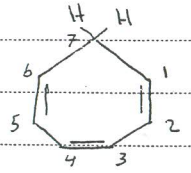
همه پیوندها را رسم کنید.

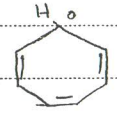
$4n+2 = 10 \Rightarrow n = 2 \Rightarrow$ آروماتیک

تک: با واکنش‌ها می‌توان آروماتیک تولید نمود. به نمونه‌ی زیر توجه کنید:



چون ازوماتس ندارد پس شرط سوم برقرار نبوده و آروماتیک نیست.

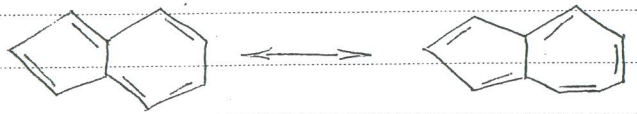


۱)  $C_7H_7^{\oplus}$

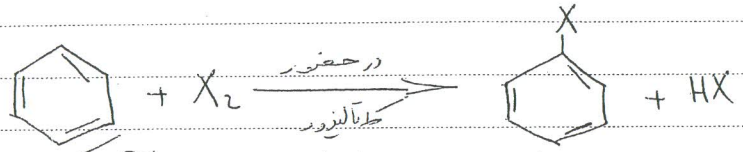
۲) $C_7H_7^{-}$

۳) $C_7H_7^{+}$

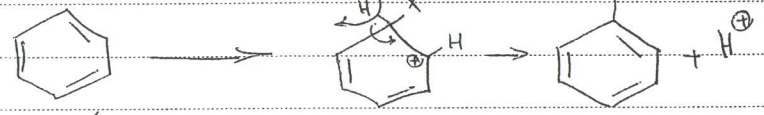
www.jozveha.ir



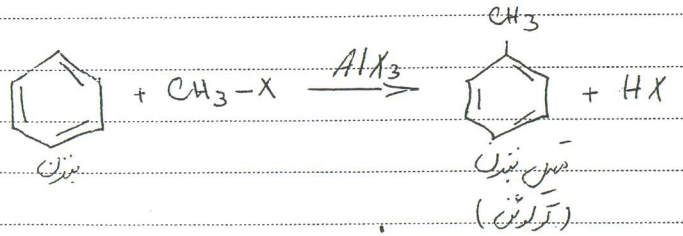
آرومات‌یک



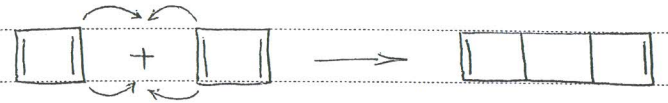
۱) $AlX_3 + X_2 \longrightarrow AlX_4^- + X^\oplus$

۲) $X^\oplus$ + 

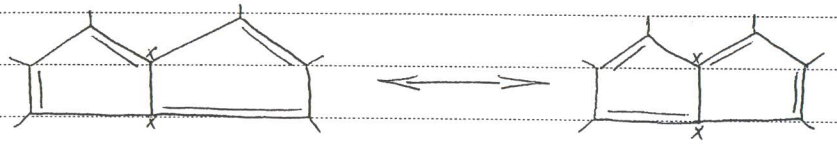
۳) $H^\oplus + AlX_4^- \longrightarrow HX + AlX_3$

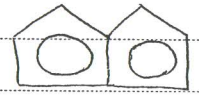


مثلاً [ ] را در نظر می‌گیریم. با بالا بردن دمای محیط ملاحظه می‌شود که این مولکول با خودش واکنش می‌گیرد. این امر نشانگر ناپایداری آن است.

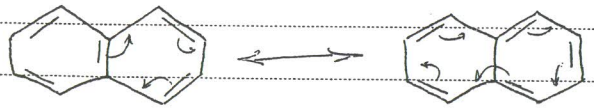


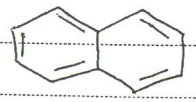
مولکول‌های آرومات‌یک برخلاف غیرآرومات‌یک‌ها تمایلی به واکنش‌های افزایشی ندارند و در عوض تمایل برای انجام واکنش‌های جانشینی دارند.



≈ 

قاعده هوکل برقرار نیست پس ترکیب غیرآرومات‌یک است.



⟷ 

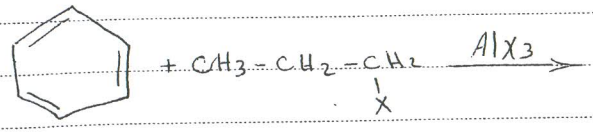
نفتالین (آرومات‌یک است)

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

آلکیلاسیون

چنانچه کربوکاتیون پایدار نشده باشد، تنها یک محصول در آلکیلاسیون بدست می‌آید.

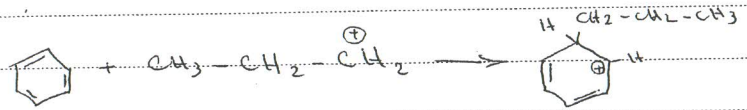


$$+ CH_3-CH_2-\underset{X}{CH_2} \xrightarrow{AlX_3}$$

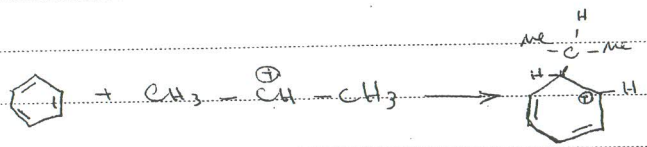
1) $AlX_3 + CH_3-CH_2-\underset{X}{CH_2} \longrightarrow AlX_4^- + CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$

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

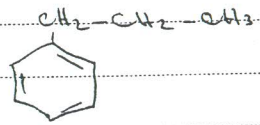
۲-۱)



۲-۲)

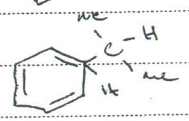


(ادامهٔ ۱-۱)



$+ HX$

(ادامهٔ ۲-۲)



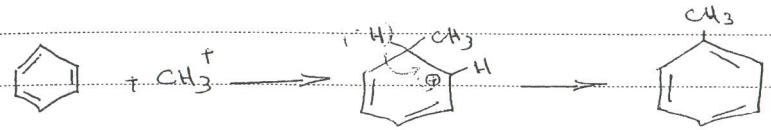
$+ HX$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مکانیسم

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

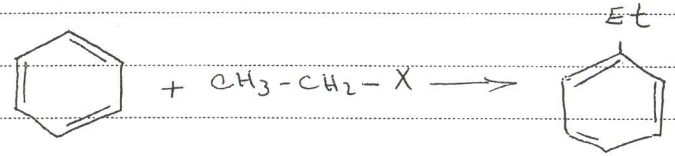
۲)



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

واکنش از نوع جانشینی است.

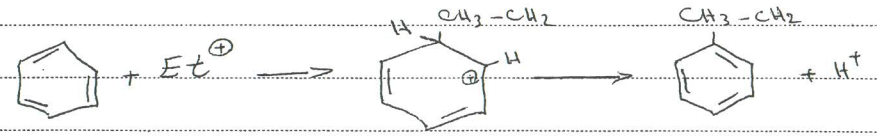
آلیلدار کردن - آلکیلاسیون



$$+ CH_3-CH_2-X \longrightarrow$$

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

۲)

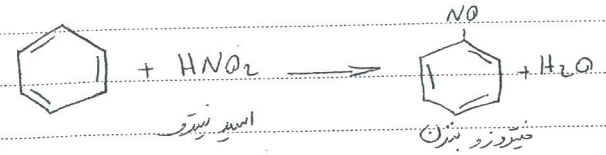


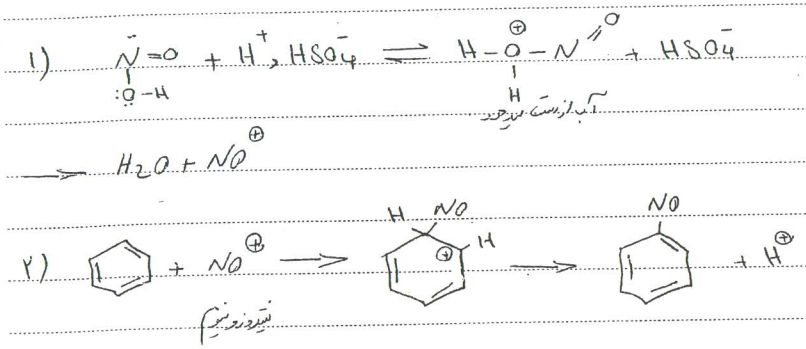
۳) $AlX_4^- + H^+ \longrightarrow HX + AlX_3$

www.jozveha.ir

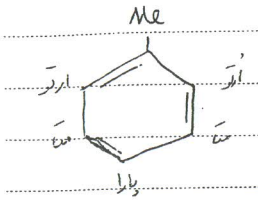
Subject:
Year. Month. Date. ( )

نیتروزو کردن



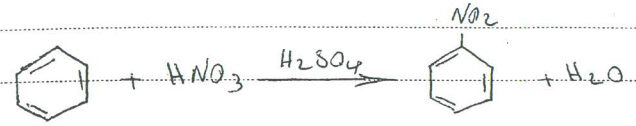


همانطور که هیدروژن را از یک بنزن جدا کردیم و به جای آن یک گروه اتم بگذاریم، "مشتق تک استخلافی" حاصل میشود. هنگام ایجاد استخلاف اول چون موقعیت هیدروژن ها یکسان است، محصول یگانه است. اما وقتی میخواهیم تک استخلافی را به دو استخلافی تبدیل کنیم، قضیه فرق میکند.



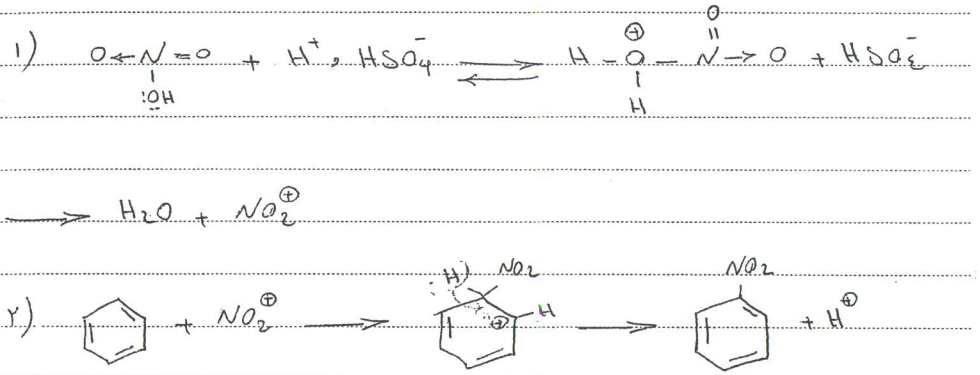
Subject:
Year. Month. Date. ( )

نیتراسیون بنزن



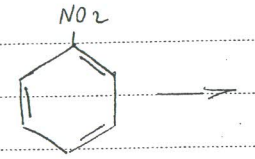
نیترو بنزن

مکانیسم

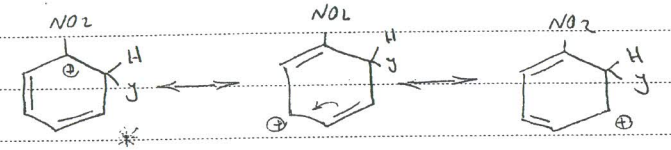


www.jozveha.ir

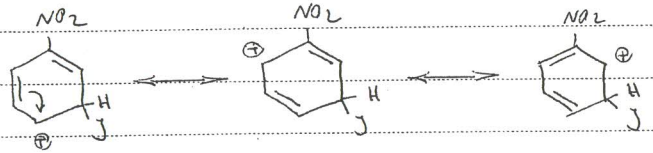
Subject:
Year. Month. Date. ( )



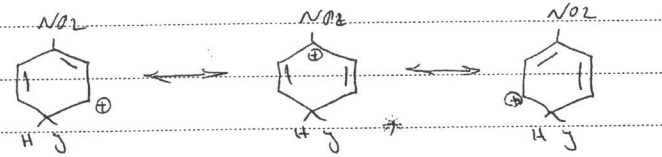
۱-۱ حمله به o) J^+ (الکترون‌دوست)



۱-۲ حمله به m) J^+

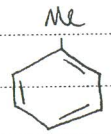


۱-۳ حمله به p) J^+

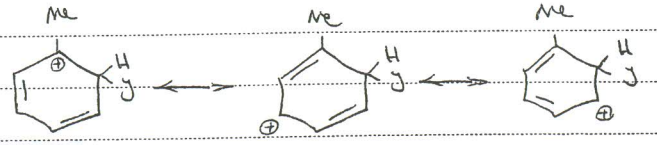


NO_2 کشنده الکترون است. پس وقتی $NO_2^{\oplus}$ حاصل می‌شود، ترکیب بسیار ناپایدار است.

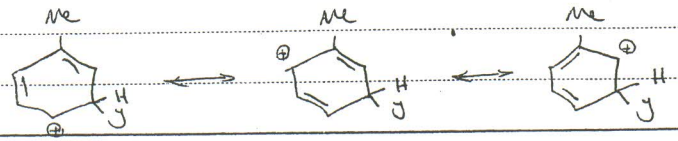
این اتفاق در دو حالت پارا و اورتو بوجود می‌آید. بنابراین NO_2 هدایت کننده ضعیف است.



۱-۱ حمله به o)

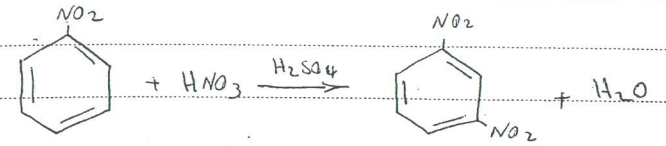


۱-۱ حمله به m)



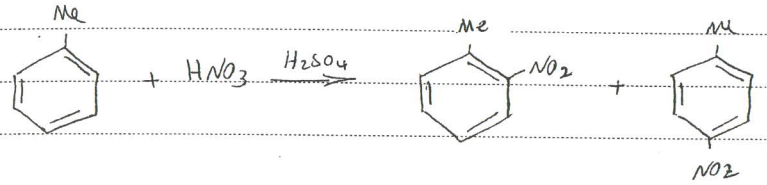
PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )



NO_2 فقط به جا می‌رود. مقداری نیترو بنزن (۱ و ۳ - دی نیترو بنزن)

در واقع NO_2 هدایت کننده ضعیف است.



Me هدایت کننده اورتو و پارا است.

هدایت کننده‌های o, 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:

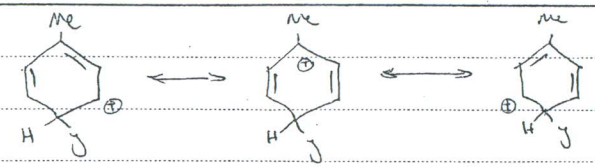
$-NO_2$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، $-CX_3$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ، $-SO_3H$

PAPCO

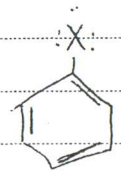
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

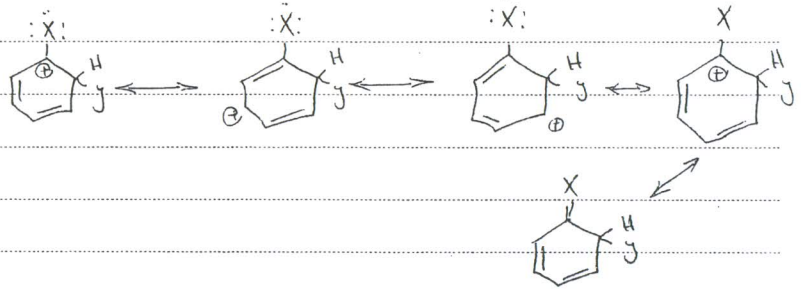
1-3 p جهت)



Me دهنده الکترون است پس موقعیت‌های ۳-۱ و ۱-۱ برای آن مطلوبت و پایداری بیشتری دارد. بنابراین قبل جهت‌گیری مکان اورتو و پارا است.

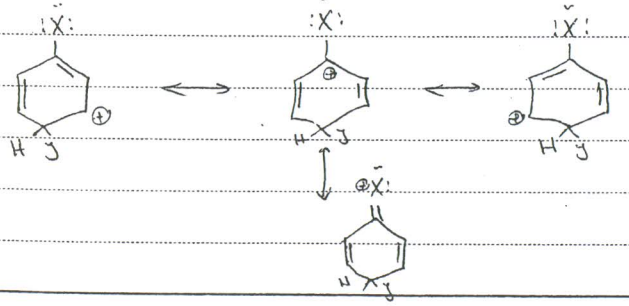


1-1 o)



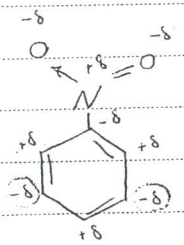
هالوژن‌ها اگر مستقیم روی بنزن باشند، اثر دوگانه‌شان بر الکترون‌زدایی شده و هیچ‌گونه دوگانه تشکیل نمی‌دهند.

1-3 p)

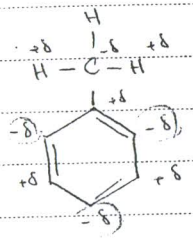


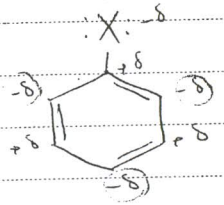
Subject:
Year. Month. Date. ( )

تشخیص جهت‌گیری گروه‌ها از طریق تعادل بار:

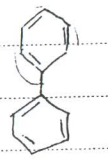


روی حلقه هر جا که δ- حاصل شود، گروه‌های جانشین روی آن قرار می‌گیرند و o، p و m مشخص می‌شود.





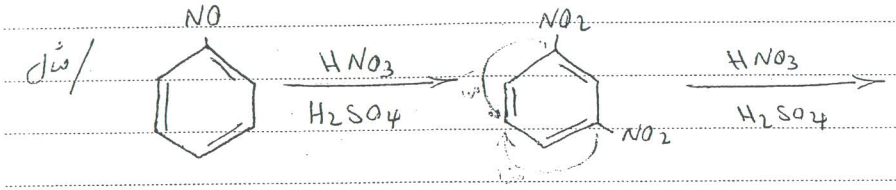
مشتق تک استخلافی زیر جهت‌گیری کدام مکان است؟



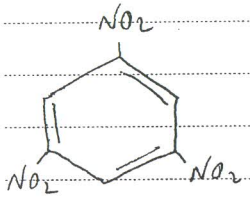
بای‌فنیل

دی‌فنیل

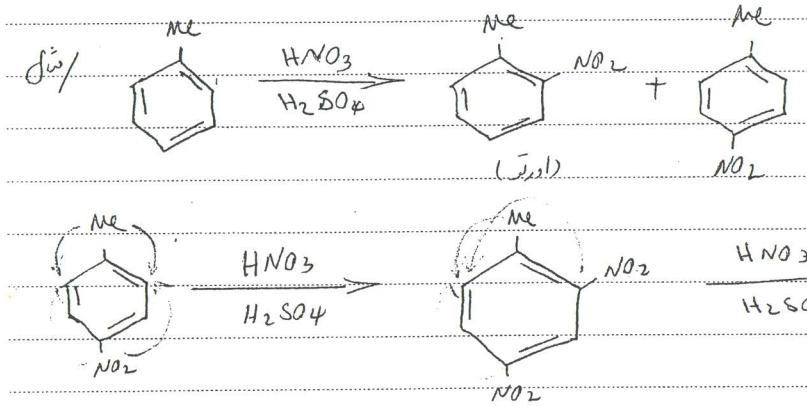
Subject:
Year. Month. Date. ( )



متا - دی نیترو بنزن

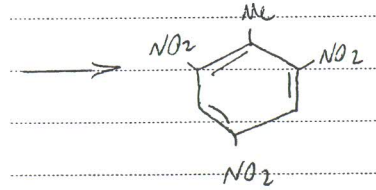


۱، ۳، ۵ - تری نیترو بنزن



P - نیترو تولوئن (۴ - نیترو تولوئن)

۲، ۴ - دی نیترو تولوئن

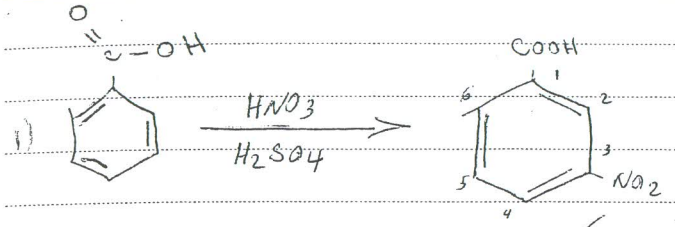


۲، ۴، ۶ تری نیترو تولوئن

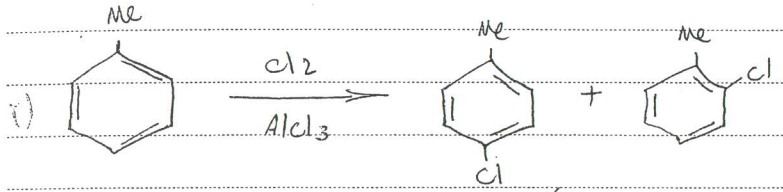
T.N.T

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

Subject:
Year. Month. Date. ( )



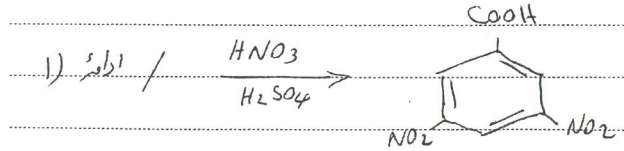
متا - نیترو بنزوئیک اسید (۳ - نیترو بنزوئیک اسید)



تولوئن — P - کلرو تولوئن — O - کلرو تولوئن

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

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

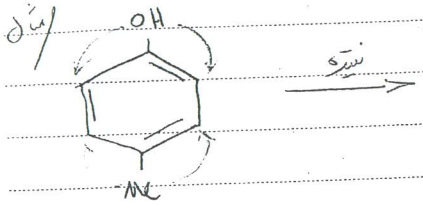


۳، ۵ - دی نیترو بنزوئیک اسید

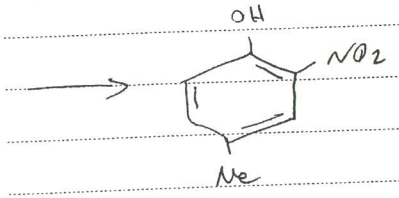
چون هر دو استخلاف هدایت کننده مکان متا هستند، پس دیگر واکنش جانشینی صورت نخواهد پذیرفت.

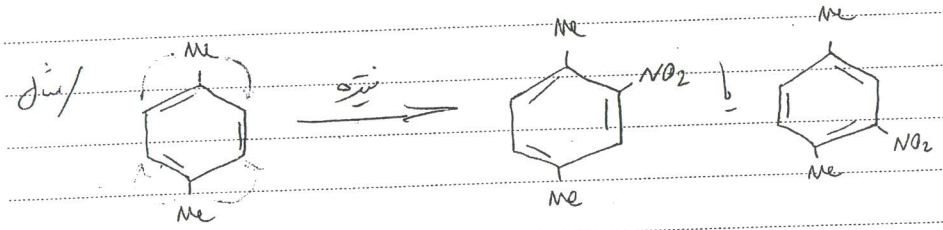
www.jozveha.ir

www.jozveha.ir



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

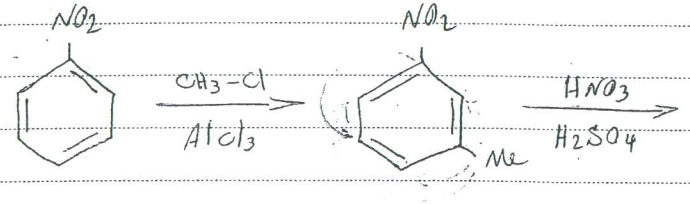




(۱و۴-دی‌متیل بنزن)

پارا متیل تولوئن

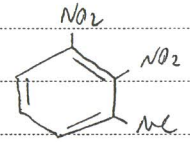
م-زایلین



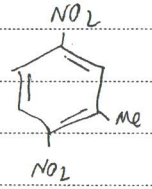
دهندهٔ الکترون حلقه را فعال و کشندهٔ الکترون حلقه را غیرفعال می‌کند. بنابراین دهندهٔ الکترون پرقدرت است. در اینجا NO_2 کشنده و Me دهندهٔ الکترون است.

در این مثال سه محصول خواهیم داشت.

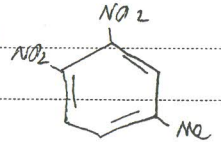
۱)



۲)

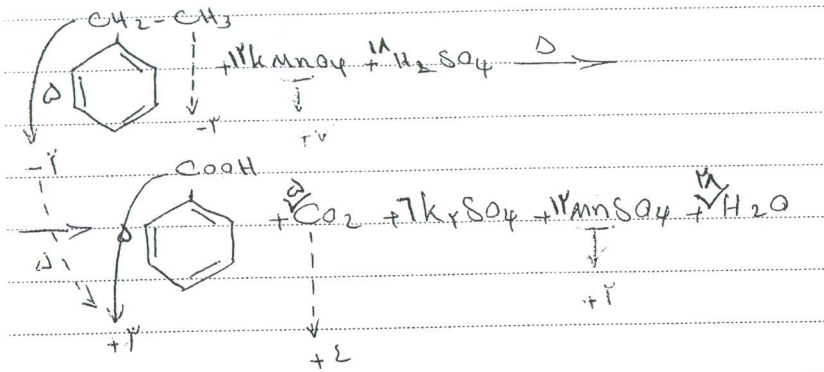


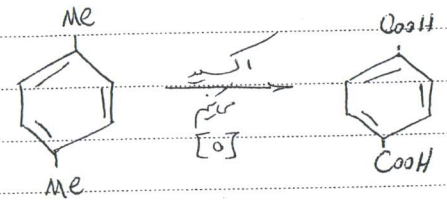
۳)

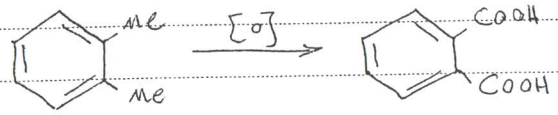


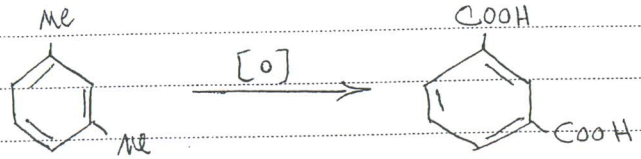
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )



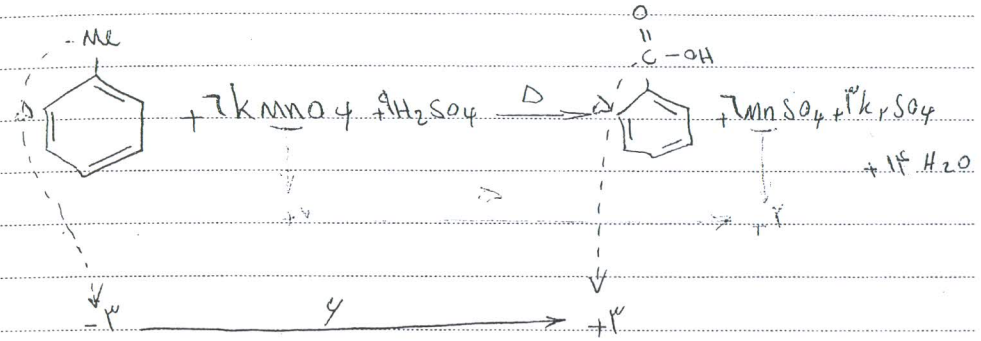


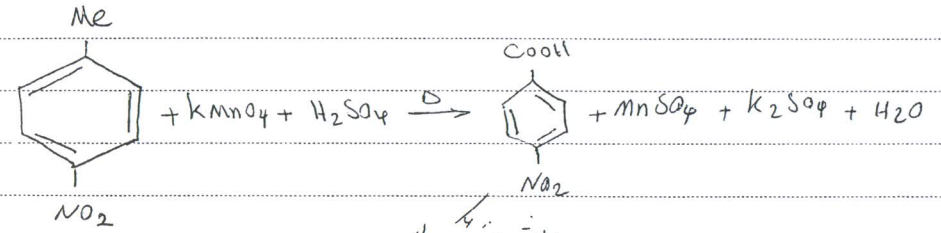




Subject:
Year. Month. Date. ( )

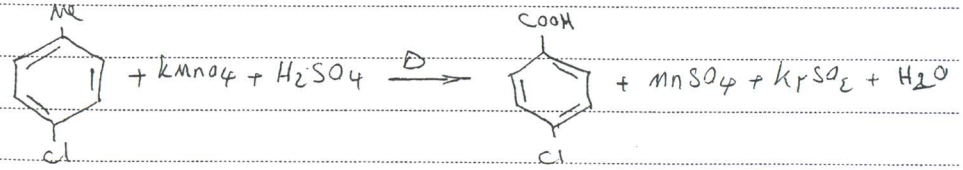
طرز تهیه اسید بنزوئیک:



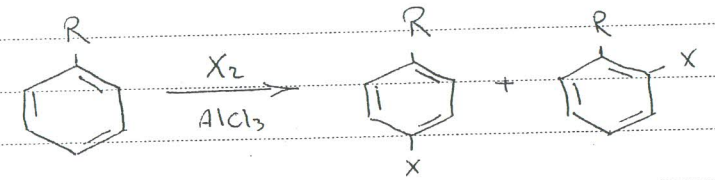


پارانیترو بنزوئیک اسید

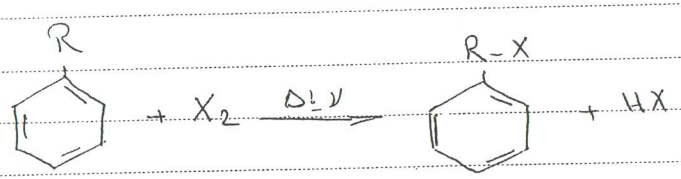
اگر خود اسید بنزوئیک را نیترو کنیم، این محصول بدست نمی‌آید.



www.jozveha.ir

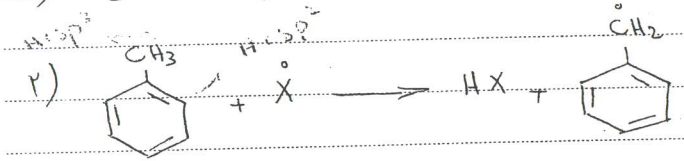


جانشینی الکتروفیلی

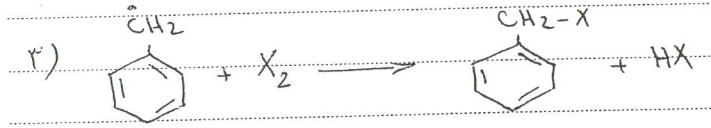


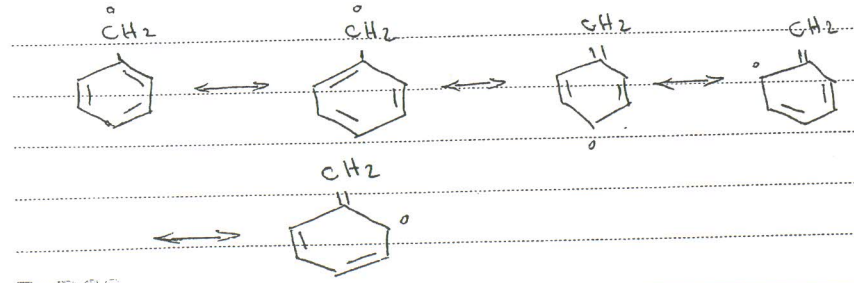
مکانیسم

1) $X_2 \xrightarrow{\Delta \text{ یا } \nu} 2\,\dot{X}$

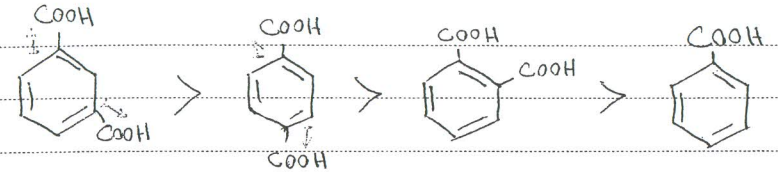


رادیکال بنزیل
تقریباً پایدار

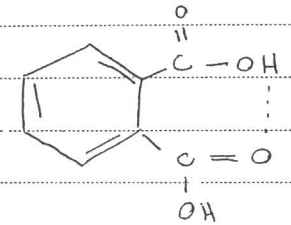




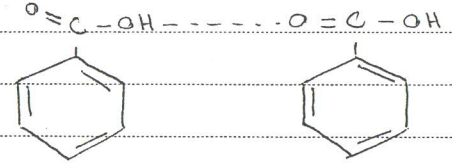
برای نقطه ذوب و جوش:



مواد اولیه مایع و مواد حاصل جامد است چون بوجود آمدن پیوند هیدروژنی باعث ایجاد نقطه ذوب و جوش بالا میشود. پس هرچه گروه‌های بیشتر باشد نقطه ذوب و جوش بیشتر است.



پیوند هیدروژنی درون مولکولی



پیوند هیدروژنی بین مولکولی

بین مولکولی قوی‌تر از درون مولکولی است.

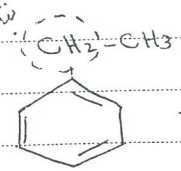
بین اولی و دومی، قطبیت اولی بیشتر است.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/

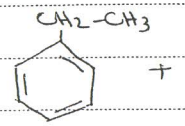


$+ X_2 \xrightarrow{\Delta \text{ یا } \nu} ?$

مکانیسم/

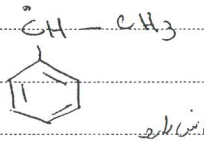
1) $:\ddot{X}-\ddot{X}: \xrightarrow{\Delta \text{ یا } \nu} 2\,:\ddot{X}\cdot$

۲)



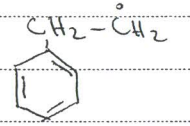
$+ \dot{X} \longrightarrow$

۲-۱)



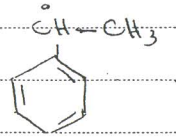
رادیکال نوع دوم و همچنین ۵ فرم رزونانسی دارد

~~۲-۲)~~

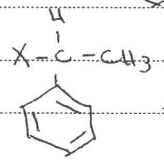


پایدار نمی‌شود

۳)

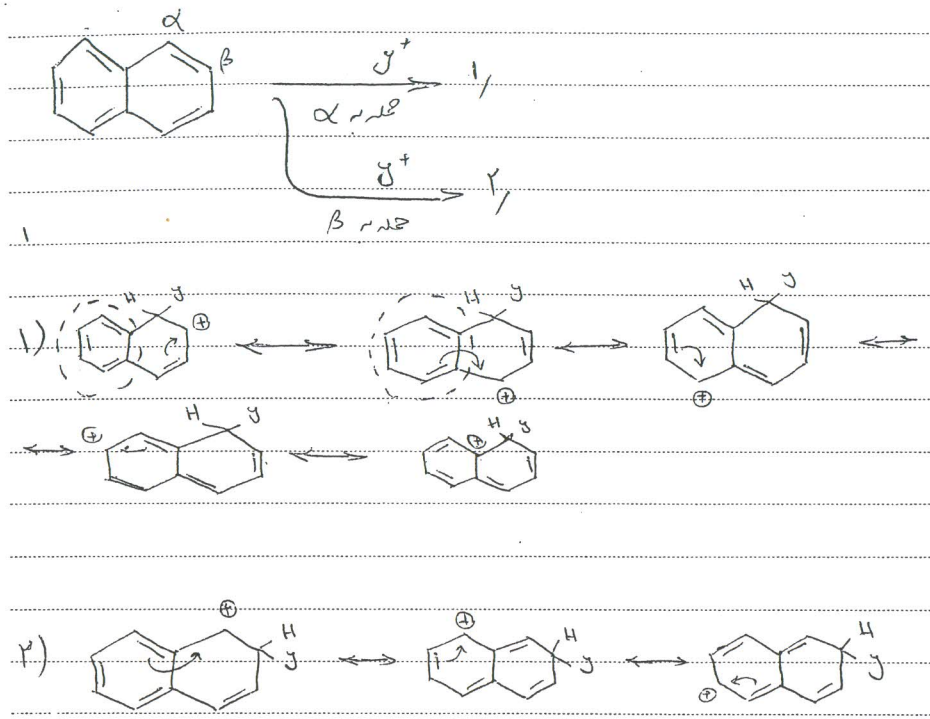


$+ X_2 \longrightarrow$



$+ HX$

www.jozveha.ir



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

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

۱- اسپکتروسکوپی - طیف سنجی

در شیمی راه‌های 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 روش‌های گوناگونی مانند تبخیر، ... 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 آلیل‌ها با دی‌ان‌ها و مواد دیگر با هالوژن‌ها واکنش می‌دهند و نمی‌توان تعیین کرد که این ماده آلیل است یا دی‌ان.

روش دقیق‌تر اسپکتروسکوپی است: بدین صورت که نمونه را به دستگاه داده و دستگاه یک سری منحنی به ما می‌دهد. در این بخش هدف تفسیر این نمودارهاست. می‌خواهیم از تفسیر نمودارها نوع گسترده‌ی مدل را بیابیم.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

استفاده‌هایی که در اسپکتروسکوپی داریم متنوع است.

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

۲- طیف سنج ماورای قرمز: اطلاعاتی در مورد پیوندها (یا در مورد گروه‌های عاملی مثلاً آیا OH داریم یا خیر) به ما می‌دهد. همچنین چگونگی پیوند 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.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

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

طیف سنج جرمی Mass Spectroscopy

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

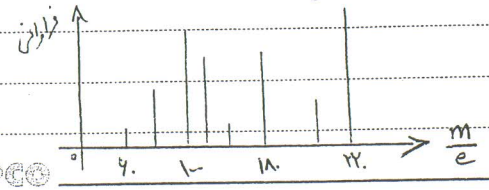
نمونه

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:

$$M^+ \longrightarrow M_1^+ + M_2^\circ$$
$$M^+ \longrightarrow M_2^+ + M_1^\circ$$

در طیف سنج جرمی یون‌های مثبت زیادی داریم. پایداری این یون‌ها با هم فرق دارد. هایی که پایدار باشند، طول عمر بیشتری دارند. بنابراین در طیف سنج جرمی داریم:



www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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. به همین خاطر باید کاتیون تولید کنیم تا دستگاه کار کند.

حال می‌خواهیم از روی جرم مولکول فرمول بستهٔ نمونه را تشخیص دهیم.

بعد از محاسبهٔ مدل نمونه، اگر قله‌ی شکسته شده را تشخیص دهیم، به فرمول بسته خواهیم رسید که قله‌ی ۱۸۰، $\frac{m}{e}$ متعلق به کدام کاتیون است.

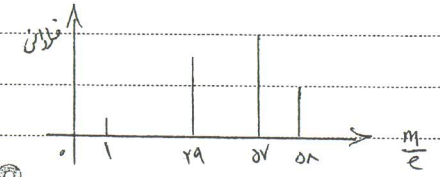
$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow \left[Me-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H\right]^+ + e^-$$

$\frac{m}{e}$: ۵۸

$$\longrightarrow Me-\overset{\cdot}{C}H_2 + \overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad \frac{m}{e} : ۲۹$$

$$\longrightarrow Me-\overset{\oplus}{C}H_2 + \overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad \frac{m}{e} : ۲۹$$

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



PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

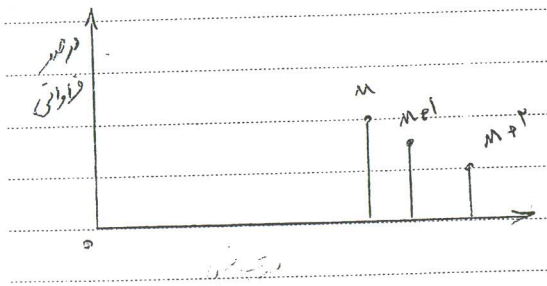
اگر درصد فراوانی مواد تشکیل دهندهٔ ترکیب را داشته باشیم، می‌توانیم به فرمول بستهٔ ترکیب برسیم.

M		M+1		M+2	
^{12}C	۱۰۰	^{13}C	۱٫۰۸		
^{1}H	۱۰۰	^{2}H	۰٫۰۱۶		
^{14}N	۱۰۰	^{15}N	۰٫۳۶		
^{16}O	۱۰۰	^{17}O	۰٫۰۴	^{18}O	۰٫۲
^{19}F	۱۰۰				
^{28}Si	۱۰۰	^{29}Si	۵٫۱	^{30}Si	۳٫۳۵
^{32}S	۱۰۰	^{33}S	۰٫۷۸	^{34}S	۴٫۴
^{35}Cl	۱۰۰			^{37}Cl	۳۲٫۵
^{79}Br	۱۰۰			^{81}Br	۹۸
^{127}I	۱۰۰				
^{31}P	۱۰۰				

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

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

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



M(۱۰۰) X

M+1(۱۰۱) Y

M+2(۱۰۲) Z

PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال / جرم — شدت نسبی

جرم	شدت نسبی	
M (۱۳۸)	۲۶٫۷ $\xrightarrow{\times \frac{100}{26.7}}$	۱۰۰
M+1 (۱۳۹)	۲٫۴۰ $\xrightarrow{\times \ ''}$	۸٫۹۷۶
M+2 (۱۴۰)	۰٫۲۲ $\xrightarrow{\times \ ''}$	۰٫۸۲

*

M+1 = (تعداد کربن × ۱٫۰۸) + (تعداد H × ۰٫۰۱۶) + ...

M+2 = (تعداد کربن × ۱٫۰۸)^2 / ۲۰۰ + (تعداد O × ۰٫۲) + ...

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

M+1 : ⟶

۸٫۹۷ = تعداد C × ۱٫۰۸ ⟶ x ≃ ۸ ⟶ C_8 .....

۸ × ۱۲ = ۹۶ (کربن ۱۲) ۱۳۸ − ۹۶ = ۴۲ ⟶ C_8H_{42} (!!!! ☺)

۸ × ۱۲ = ۹۶ ۱۳۸ − ۱۶ = ۱۱۲ ⟶ $C_8H_{26}O$ ✗

۸ × ۱۲ = ۹۶ ۱۳۸ − ۳۲ = ۱۰۶ $C_8H_{10}O_2$ (شاید)

$C_8H_{14}N_2$ (شاید)

Subject:
Year. Month. Date. ( )

$C_8H_{10}O_2$:

$$\begin{cases} M+1 = 8 \times 1.08 + 10(0.016) + 2(0.04) \\ M+2 = \dfrac{(1.08 \times 8)^2}{200} + 2(0.2) \end{cases}$$

$C_8H_{14}N_2$:

$$\begin{cases} M+1 = 8(1.08) + 14(0.016) + 2(0.36) \\ M+2 = \dfrac{(8 \times 1.08)^2}{200} \end{cases}$$

M+1 و M+2 را محاسبه می‌کنیم. هر کدام به اعداد اولی (*) نزدیک شد، آن را قبول می‌کنیم.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/

	شدت نسبی
M (۲۰۲)	۱۰۰
M+1 (۲۰۳)	۱۳٫۵
M+2 (۲۰۴)	۵٫۵

B، Cl نداریم، میتوانیم S داشته باشیم.

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

جملات از اینجا صرف نظر می‌کنیم.

$13.5 = x \cdot 1.08 + 1 \times 0.78 \longrightarrow x = 12$

$M = 202 = (12 \times 12) + 32 + xH$

$202 - 176 = xH \longrightarrow x = 26 \longrightarrow C_{12}H_{26}S$

$C_{12}H_{10}SO$

PAPCO

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.

$M+1 = (\text{تعداد C} \times 1.08) + (\text{تعداد H} \times 0.016) + (\text{تعداد O} \times 0.04) + \dots$

$+ (\text{تعداد N} \times 0.36) + \dots$

$8.07 = x(1.08) + 1 \times 0.36 \longrightarrow x = 7$

$C_7H_9N \longrightarrow (7 \times 12) + (1 \times 15) + (1 \times x) = 137$

$x = 29$

$C_7H_{29}N$

تخمین دیگر $C_7H_{12}NO$

PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

M(۱۲۰) ۱۰۰

M+۲(۱۲۲) ۹۷/۷

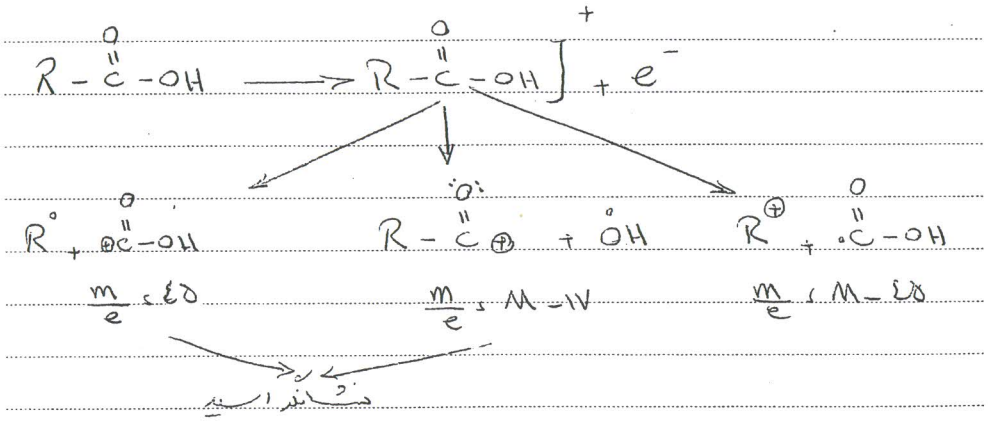
M+۱ را دستگاه تشخیص نداده است.

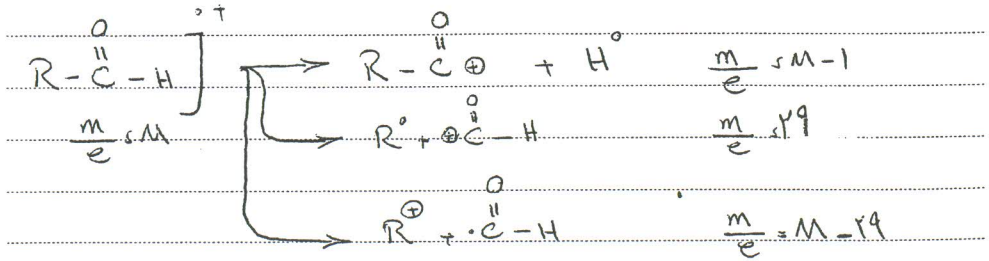
۱۲۰ - ۷۹ = ۴۱ (حداکثر به کربن)
جرم Br در M

یک Br یا سه Cl میتوان داشت.

C_3H_5Br

CH_3Cl_3 (غیرمنطقی)





Subject:
Year. Month. Date. ( )

M(۷۳) ۵/۴۴

M+۱(۷۴) ۰/۳

M+۲(۷۵) ۰/۰۱۱

M فرد است پس حتماً نیتروژن به تعداد فرد داریم.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/

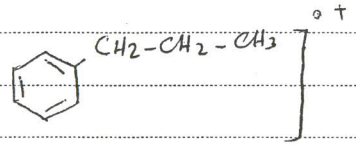
1-1)

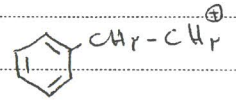
$$R-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow \cancel{R-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2} + \ddot{O}H$$

پایداری نداشته و درصد فراوانی بسیار ناچیزی دارد پس مهم نیست

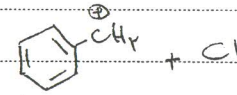
1-2) $R-\dot{C}H_2 + \overset{\oplus}{C}H_2-\ddot{O}H$ $\qquad \frac{m}{e} = 31$

مثال/



1) 

$+ \dot{C}H_3$ $\qquad$ از دما نمی‌نشسته و پایدار نیست

2) 

$+ CH_3-\dot{C}H_2$ $\qquad \frac{m}{e} = 91$

اگر یک منبعی به 91 m/z حمله کردیم می‌توانیم بگوییم قسمتی از مولکول حلقه بنزیل CH_2 است.

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

طیف سنجی مادون قرمز (infrared - IR)

در طیف سنجی مولکولی نمونه می‌تواند شامل سه فاز جامد، مایع یا گاز باشد. در آنجا نمونه بمباران الکترونی شده و دیگر قابل بازیافت نیست.

اساس کار این طیف سنجی اینست که نمونه را در مقابل نور IR قرار می‌دهیم. این نور طول موج‌های گوناگونی دارد. این نور وقتی به پیوندها می‌خورد باعث ارتعاش پیوندها می‌شود. انرژی پیوندها با هم تفاوت دارد پس با تابیده شدن طول موج‌های مختلف به آن ارتعاشات متفاوتی شکل خواهد گرفت.

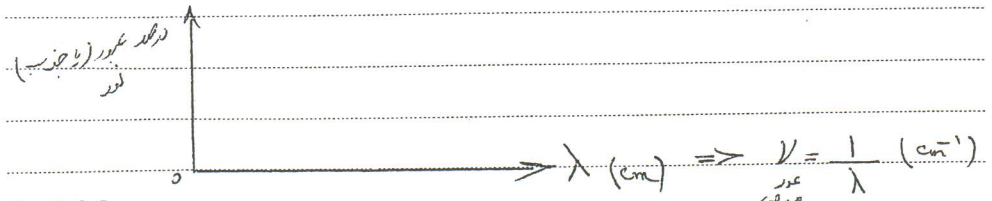
هرچه پیوندی کوتاه‌تر باشد، انرژی بیشتری صرف به ارتعاش در آوردن آن خواهد شد.

$$\underset{sp^3\ sp^3}{C-C} < \underset{sp^2\ sp^2}{C=C} < \underset{sp\ sp}{C\equiv C}$$

انرژی پیوند

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

نباید انرژی زیادی بدهیم که موجب شکسته شدن پیوند شود.



PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

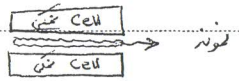
$4000 - 1430\ cm^{-1}$ ، $650 - 4000\ cm^{-1}$ ، $200 - 650\ cm^{-1}$

IR نزدیک — IR متوسط — IR دور

اغلب مولکول‌های آلی، ارتعاشات شان 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. بلور NaCl ی که شفاف بوده و قطر و اندازهٔ مشخص داشته باشد.



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

بعد از انجام آنالیز، محلول‌های نمکی را با حلال‌های آلی (نه با آب) شستشو می‌دهند. همچنین می‌توان همان یک قطره نمونه را نیز بازیابی کرد. بنابراین نمونه از بین نمی‌رود. حلال‌های آلی مثلاً کلروفرم، دی‌اتیل اتر و ... می‌باشند.

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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 نیز می‌کنند. از این مخلوط یک قرص شفاف دیگر درست کرده و در برابر نور قرار می‌دهند.

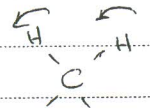
KBr نیز برای طیف‌سنجی مزاحمتی ایجاد نمی‌کند.

تعدادی از ارتعاشات به دو دسته تقسیم می‌شوند:

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

ارتعاشات کششی انواع گوناگون از قبیل متقارن، نامتقارن دارند

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



www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

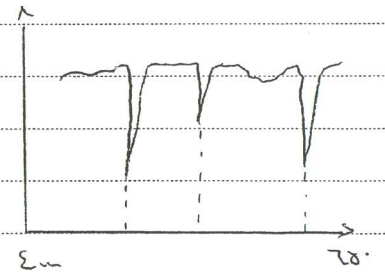
ارتعاشات C-C در ناحیهٔ ۱۳۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود. ارتعاشات C-H اطراف ۱۴۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود.

C=C اطراف ۱۶۰۰ C-H آلیفاتی اطراف ۲۸۰۰

C≡C اطراف ۲۲۰۰ C-H استیلن‌ها اطراف ۳۲۰۰

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

گروه کربونیل معمولاً بین ۱۵۹۰ - ۱۹۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود و عوامل مانند اثرات القایی و اثرات رزونانس روی ارتعاشات اثر دارند.

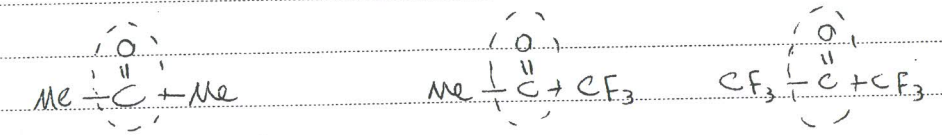


اگر بین ۱۵۹۰ - ۱۹۰۰ cm^{-1} پیک داشتیم، می‌گوییم گروه کربونیل داریم. همینطور برای بقیهٔ گروه‌ها.

در مورد تداخل این دو بازه‌ها و عدم اشتباه می‌توان گفت:

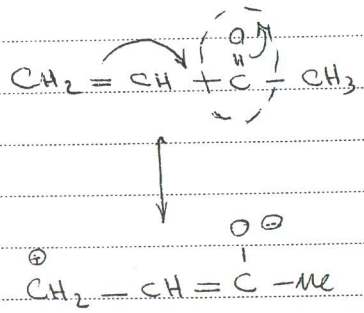
Subject:
Year. Month. Date. ( )

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



۱۷۲۴ cm^{-1} ۱۷۶۹ cm^{-1} ۱۸۰۱

اگر اطراف گروه کربونیل گروه‌ها 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.

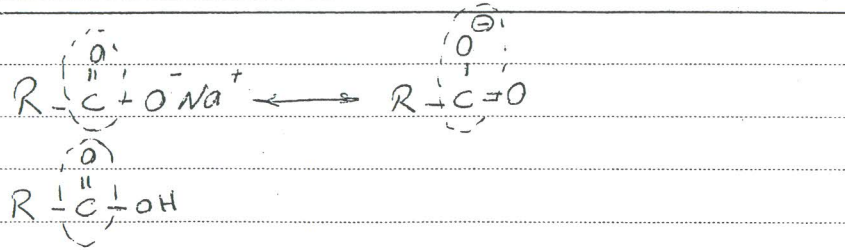


۱۶۶۰ cm^{-1}

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

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

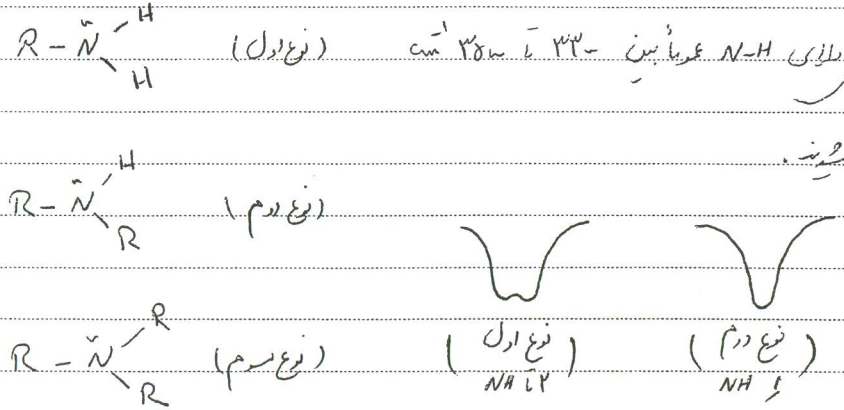


انتظار داریم که در نمک اسیدها به خاطر رزونانس، عدد موجی پایین‌تری برای کربونیل داشته باشیم.

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:



آمین‌های دارای N-H عموماً بین ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} ظاهر می‌شوند.

(نوع اول) (نوع دوم) (نوع سوم)

(نوع اول) NH2 (نوع دوم) NH

Subject:
Year. Month. Date. ( )

هر چه فرم دارای رزونانس بیشتر باشد، ارتعاشات راحت‌تری خواهیم داشت.

گروه کربونیل به جوری خوب 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 می‌شود.

بین آلدهید و کتون چیزی در حدود ۱۵ - ۳۰ cm^{-1} اختلاف عدد موجی وجود دارد.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

کربن های sp همیشه بین ۲۲۰۰ تا ۲۴۰۰ cm^{-1} ظاهر میشوند. مانند:

$R-C\equiv N$ ، $-C\equiv C-$ ، $O=C=N-R$

منتها در استیلن ها چون قطبیت نداریم، پیک آن چندان واضح نیست اما $R-C\equiv N$ قطبیت زیادی دارد پس پیک واضح تری دارد. (واضح بودن به معنای بزرگ و کوچک بودن پیک است مانند Y یا ⊤)

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

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

اورتو، پارا یا متا بودن استخلاف در طیف سنجی IR تاثیر دارد.

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

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

یک پهن و بزرگی داشته باشیم، میتوان گفت در فرمول بسته عامل OH وجود دارد. یعنی به جدول می میتوان بین این فرمول عامل های OH ، C=O یا -O- را متصور شد که باید ببینیم آیا در ناحیه های مربوط به این عامل ها پیک داریم یا نه. اگر داشتیم، آن عامل را خواهیم داشت.

در IR همیشه باید نمونه ما خشک و خالص باشد.

1) حلال + A $\xrightarrow{MgSO_4}$ $MgSO_4 . XH_2O$ + حلال + A (خشک)

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

در حالت دوم نمونه نباید با Na واکنش دهد.

PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

NMR و طیف سنجی مغناطیسی هسته‌ای :

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

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

و اتم‌هایی با عدد اتمی فرد مانند ^{1}H، مغناطیت زیادی دارند.

چون اسپین الکترون‌ها در حالت زوج همدیگر را خنثی می‌کنند 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 حلال‌های کلروفرم. اما این حلال و دیگر حلال‌ها می‌توانند در شیمی آلی خود H دارند و برای طیف سنجی مشکل ایجاد می‌کنند. برای رفع این مشکل باید از حلال‌هایی استفاده کرد که به جای ^{1}H، ^{2}D داشته باشند که چون ^{2}D زوج است پس طیف سنج آنرا نشان نمی‌دهد. مانند:

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

استون دوتره — دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO)

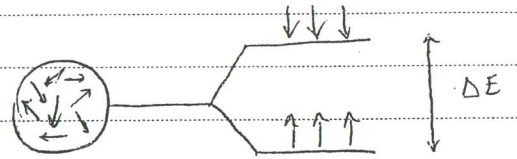
Subject:
Year. Month. Date. ( )

در طیف سنجی NMR نیز نمونه از بین نمی‌رود. برخلاف طیف سنجی جرمی.

حلال دوتره در دستگاه NMR بسیار گران است.

در غیاب میدان مغناطیسی spin ها بی‌نظم هستند. مانند:

حال اگر میدان مغناطیسی قرار دهیم خواهیم داشت:



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

تراز پایین‌تر — تراز بالاتر

دوباره یک میدان مغناطیسی ثانویه قرار داده که عمود بر میدان اولیه است. آنهایی که در تراز پایین‌تر بودند به تراز بالاتر می‌روند. میزان جذب برای پروتون‌های مختلف متفاوت است که آن بستگی به همسایه کربن یا دیگر عنصرهایی دارد که H به آن متصل است.

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

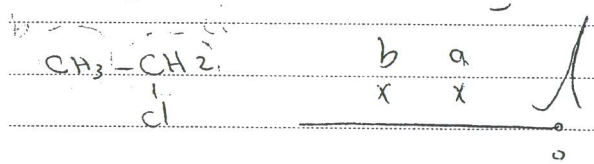
در NMR یک مبنا به نام TMS انتخاب می‌کنیم که مخفف ترکیب زیر است:

این که چرا TMS را انتخاب کرده‌اند به این دلیل است که TMS در اکثر مواد آلی حل می‌شود.

دارای ۱۲ هیدروژن یکسان است و در پایین‌ترین میدان مغناطیسی، H‌ها نشان ظاهر می‌شود.

TMS را به دستگاه می‌دهند. جایی که جذب H‌های آن ظاهر شد، صفر در نظر می‌گیرند. حال نمونه را وارد دستگاه می‌کنند. اغلب ملکول‌های آلی جذب H‌هایشان بالاتر از TMS ظاهر می‌شود.

مثلاً ملکول CH_3-CH_2Cl را در نظر می‌گیریم. در این ترکیب دو نوع H داریم: نوع A و نوع B



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

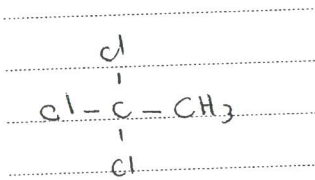
در NMR قاعده چندتایی شدن را داریم: $2nI+1$

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

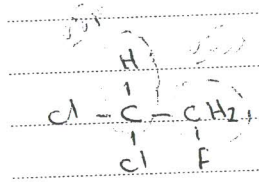
پس قاعده چندتایی شدن برای HNMR به صورت زیر است:

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



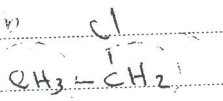
n	n+1	
0	1	Singlet (یک‌تایی)

تنها یک پیک می‌دهند.

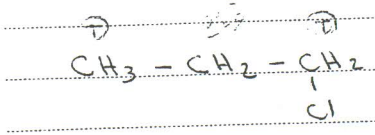


n	n+1	
0	1	Singlet (S)

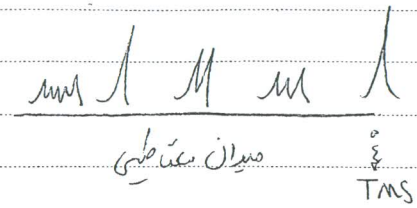
n	n+1		
1	2	Doublet (D)	دوتایی
2	3	threeblet (T)	سه‌تایی



quartlet (q)



www.jozveha.ir

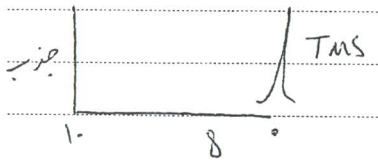


اگر مثلاً ۳ تا پیک بعد از صفر ظاهر شده باشد، یعنی ۳ نوع H داریم.

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 هیبرید اسیدی باعث جابه‌جایی H ها می‌شوند.

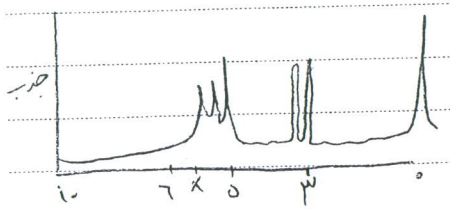
اگر H ها نزدیک عناصر الکترونگاتیو باشند، باعث جابه‌جایی H ها به سمت δ بالاتر می‌شوند.

هرچه اطراف کربنی که هیدروژن دارد، گروه دهنده بیشتر باشد، H ها به سمت δ پایین‌تر می‌روند.

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

δ پایین‌تر (آلیفاتیک) — δ بالاتر (آلدهید)

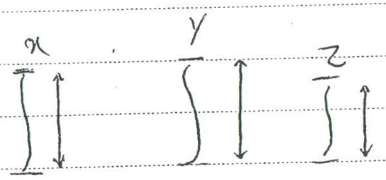
نمودار فرض مورد را در نظر می‌گیریم.



δ ۳ d تعداد H

δ ۵,۷ T تعداد H

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



عدد، $x+y+z$

C_mH_f

نسبت طول انتگرال‌ها، نسبت تعداد انواع هیدروژن‌ها را بدست می‌دهد.

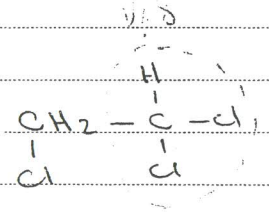
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

اگر H متصل به تتروآتم (عناصر الکترونگاتیو مثل کلر، برم، اکسیژن و ...) باشد نمی‌تواند متحرک داشته باشد. پس ثابت نیست. اما H متصل به کربن جابجا ثابتی دارند. بنابراین H های متصل به تتروآتم همگی یکتایی هستند (Singlet)

CH_3-CH_2-OH $\quad$ $HO-CH_2-CH_3$

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



هرچه به کربن عناصر الکترونگاتیو یا گروه‌های کشنده متصل باشد به δ های بالاتری خواهد رفت
هیدروژن‌های هم‌جوار

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

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

برای محاسبه درجه غیراشباعی یک ترکیب باید آن را با ترکیب اشباع شده‌اش مقایسه کنیم.

اختلاف H ها تقسیم بر ۲، درجه غیراشباعی 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 حلقه ۶ تایی

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

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

PAPCO

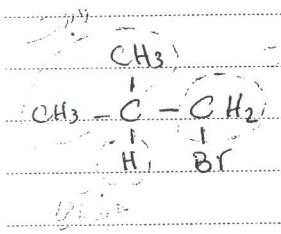
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

C_4H_9Br ⟶

δ	۱,۰۹	D	۶ H
δ	۱,۹۵	M (چندتایی)	۱ H
δ	۳,۳۳	D	۲ H

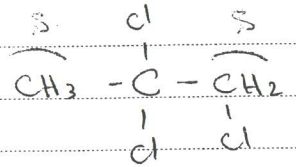
درجهٔ غیراشباعی ندارد.



$C_3H_5Cl_3$

δ	۲,۲	S	۳ H
δ	۴,۰۲	S	۲ H

درجهٔ غیراشباعی ندارد



C_3H_6O

δ	۲,۷۵	۹ تایی	۱۴,۶ H
δ	۴,۷	T	۲۹,۴ H

درجهٔ غیراشباعی = ۱

۱۴,۶ ÷ ۱۴,۶ = ۱ $\xrightarrow{\times 2}$ ۲

۲۹,۴ ÷ ۱۴,۶ = ۲,۰۱ $\xrightarrow{\times 2}$ ۴

جمع = ۳ جمع = ۶ H

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

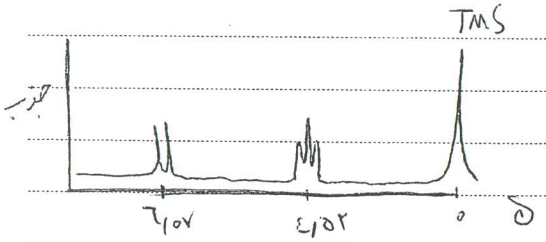
$C_xH_yO_pN_z$ $\quad x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1$

C_7H_7 ⟶ $7 - \frac{7}{2} + 0 + \frac{0}{2} + 1 = 4$

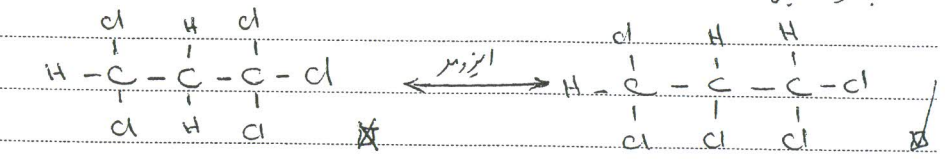
با استفاده از اطلاعات HNMR، ساختار پیشنهادی گروه را پیدا کنید.

$C_3H_3Cl_5$

δ	۴,۵۲	T	۱ H
δ	۶,۰۷	D	۲ H



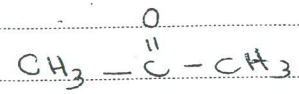
درجهٔ غیراشباعی: $C_3H_3Cl_5 \xrightarrow{\text{سن}} C_3H_3$ درجهٔ غیراشباعی ندارد.



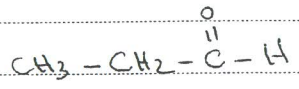
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

یک درجه غیراشباعی را به C و O میدهیم: ←

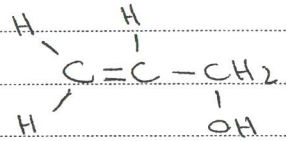


شکل فوق با اطلاعات HNMR مسئله مطابقت ندارد. ☒

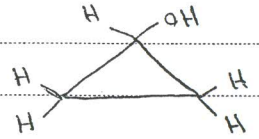


در اینجا سه نوع H داریم در حالیکه مسئله دو نوع H به ما معرفی میکند. ☒

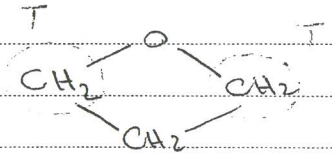
حال یک درجه غیراشباعی را به C و C میدهیم.



☒



☒ سه نوع H



دنیخ تایی

☑

$C_{10}H_{14}$ ↓ ۴ درجه غیراشباعی

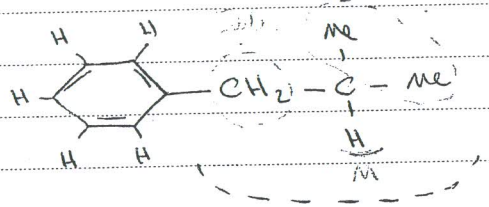
δ	۰/۸۸	D	۶ H
δ	۱/۸۶	M	۱ H
δ	۲/۴۵	D	۲ H
δ	۷/۱۲	S	۵ H

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

اگر در ملکولی حداقل ۴ درجه غیراشباعی داشته باشیم و یکی از δها بین ۶/۵ تا ۸ باشد،

حتماً حلقه بنزنی داریم.



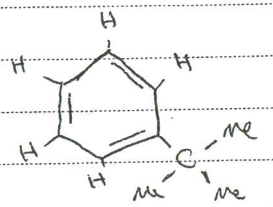
$C_{10}H_{14}$
$-\ C_6H_5$
C_4H_9

اگر در ناحیه آروماتیکی فقط حالتی که دیدیم، اعم از S، D و T، آنرا به حلقه بنزنی

اختصاص میدهیم. به همین خاطر حلقه تشکیل دادیم (در مثال فوق)

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

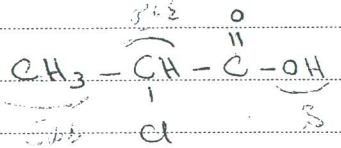
δ	۱/۳	S	۹ H	مجموع = ۱۴
δ	۷/۲۸	S	۵ H	مطابقت دارد

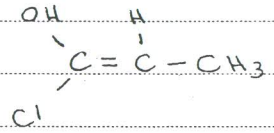


PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )





غلط است. چون 8 هیدروژن‌ها مطابقت ندارد.

$C_4H_7BrO_2$

8	1,3	T	3 H
8	3,77	T	2 H
8	4,23	q, چهارتایی	2 H

مطابقت دارد

1 درجه غیراشباعی

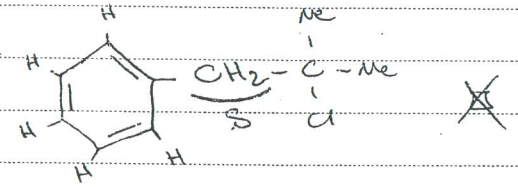
Subject:
Year. Month. Date. ( )

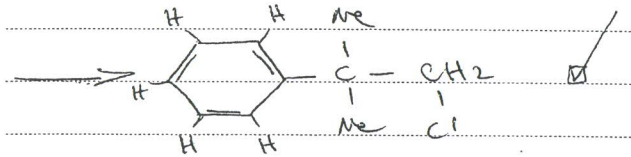
$C_{10}H_{13}Cl$

8	1,57	S	6 H
8	3,07	S	2 H
8	7,27	S	5 H

4 درجه

حلقه بنزن تک استخلافی





Cl الکترونگاتیوتر است و باعث رفتن به 8 بالاتر می‌شود. در حالیکه 6 هیدروژنی که S هستند، 8 پایین‌تری نسبت به 2 هیدروژنی که S هستند دارند. پس 2 هیدروژن به عنصر الکترونگاتیوتر متصل هستند.

$C_3H_5ClO_2$

8	1,73	D	3 H
8	4,47	q, چهارتایی	1 H
8	11,22	S	1 H

اسید

1 درجه غیراشباعی

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

طیف سنجی $^{13}CNMR$:

در طبیعت درصد فراوانی ^{13}C خیلی کمتر از ^{12}C است. روش طیف سنجی CNMR نیز بر اساس جذب ^{13}C می‌باشد. در این روش از حلال‌های دوتره استفاده می‌کنیم. غلظت حاصل شده حدود ۰/۲M است. به عبارت دیگر:

$$\text{تعداد مولکول‌ها} = 0/2 \times 6.02 \times 10^{23}$$

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

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

Subject:
Year. Month. Date. ( )

در CNMR، δ بین ۰ تا ۲۴۰ قرار دارد. $(0<\delta<240)$

sp^3 C	$0<\delta<70$
sp C	$70<\delta<90$
sp^2 C	$110<\delta<160$ ← C=C
C=O	$160<\delta<230$

مثال/ $C_4H_8O_2$: ۱ درجه غیر اشباعی

$\delta = 14.4$ q

$\delta = 20.9$ q

$\delta = 60.4$ T ← CH_2 ← به عنصر الکترونگاتیو متصل است.

$\delta = 170.7$ S

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

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

مثال/ $C_7H_{18}NO$: ۰ درجه غیر اشباعی

$\delta = 27$ T ← CH_2

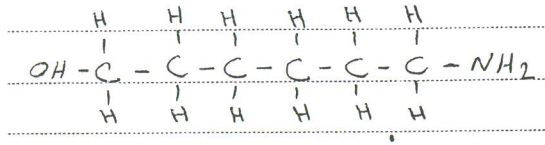
$\delta = 27.9$ T ← CH_2

$\delta = 34.2$ T

$\delta = 34.9$ T

$\delta = 43.2$ T

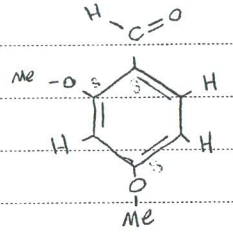
$\delta = 62.9$ T



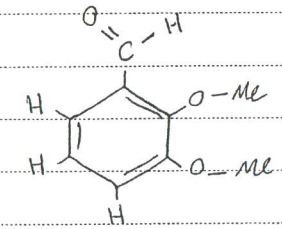
www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/ $C_9H_{10}O_3$: ۵ درجه غیر اشباعی



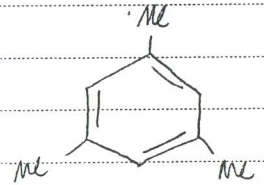
X



✓

$\delta = 56.1$ q → CH_3
$\delta = 59$ q → CH_3
$\delta = 109.4$ D → sp^2
$\delta = 110.7$ D → sp^2
$\delta = 126.5$ D
$\delta = 130.3$ S
$\delta = 149$ S
$\delta = 150$ S
$\delta = 190.7$ D → $H-C=O$

مثال/ C_9H_{12} : ۴ درجه غیر اشباعی



$\delta = 21.2$ q → CH_3
$\delta = 127.2$ D → sp^2
$\delta = 137.5$ S

PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

مثال/ C_4H_8O : ۳ درجه غیر اشباعی

$CH=CH-C(H)=O$
$CH=CH-CH_3$

$\delta = 18.7$ q → CH_3
$\delta = 130.1$ D → $C=C$
$\delta = 130.5$ D
$\delta = 139.6$ D
$\delta = 150$ D
$\delta = 193$ D → $C=O$

مثال/ C_4H_7Br : ۱ درجه غیر اشباعی

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

$CH_3-CH=CH-CH_2-Br$ ✓

$\delta = 17.5$ q → CH_3
$\delta = 32.9$ T → CH_2
$\delta = 127.8$ D
$\delta = 131.8$ D

مثال/ $C_5H_8O_2$: ۲ درجه غیر اشباعی

$CH_3-CH_2-C(=O)$ X
$CH_2=CH-O$

$CH_2=CH-C(=O)$ ✓
CH_3-CH_2-O

$\delta = 14.4$ q → CH_3
$\delta = 70.4$ T → CH_2
$\delta = 129.3$ T → sp
$\delta = 130.7$ D → sp^2
$\delta = 177$ S

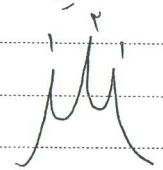
PAPCO

www.jozveha.ir

Subject:
Year. Month. Date. ( )

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

چون T است پس جهت طبق قاعده n+1 ، ۲ هیدروژن دارد که ۲ Spin را به صورت زیر جهت گیری می‌کنند.



↓↓ ↑↓ ↓↑ ↑↑ ۱ ۲ ۱

برای q ، (۴ تایی)

↓↓↓ ↑↓↓ ↓↑↓ ↓↓↑ ↑↑↑ ۱ ۳ ۳ ۱

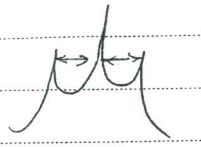
وقتی تعداد زیاد شود، از مثلث پاسکال استفاده می‌کنیم:

n=0				1			
n=1			1		1		
n=2		1		2		1	
n=3	1		3		3		1

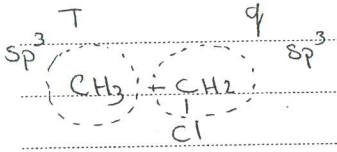
PAPCO

Subject:
Year. Month. Date. ( )

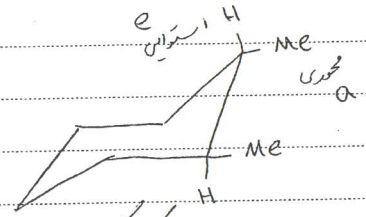
فاصله بین پیک‌ها تقریباً با هم برابر است.

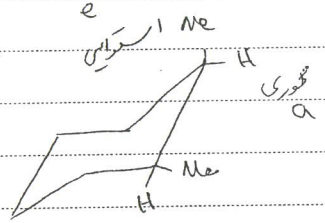


این فاصله را ثابت کوپلاژ نامیده و با J نشان می‌دهند.



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

PAPCO