المحاضرة السابعة

الكحولات والفينولات

تنشا الحزم الخاصة الملحوظة في اطياف الكحولات والفينولات من مط O-H ومط C-O وتتاثر هذة الاهتزازات بالتاصر الهيدروجيني وذلك لازدواجها مع اهتزازات المجاميع المجاورة .تظهر اطياف الكحولات والفينولات في الحالة السائلة حزمة امتصاص عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني لمجموعة O-H وتمتص مجموعة الهيدروكسيل غير المتاصرة او الحرة للكحولات والفينولات بشدة في المنطقة ($3584\text{-}3650\ cm^{-1}$) وتلاحظ حزم الهيدروكسيل الحرة الحادة فقط في الطور البخاري وفي المحاليل المخففة جدا في المذيبات غير القطبية . وتزداد الاصرة الهيدروجينية البينية بازدياد تركيز المحلول وتبدا حزم اضافية بالظهور في ترددات اوطا ($3200\text{-}3550\ cm^{-1}$) على حساب حزمة الهيدروكسيل الحرة .

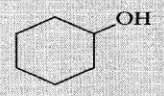
والجدول التالي يوضح اهتزازات المط لل C-O& O-H للكحولات والفينولات

Compound	C—O Stretch (cm^{-1})	O—H Stretch (cm^{-1})
Phenols	1220	3610
3° Alcohols (saturated)	1150	3620
2° Alcohols (saturated)	1100	3630
1° Alcohols (saturated)	1050	3640

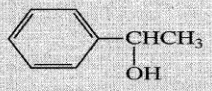
(Decrease ↓ in C—O Stretch; Increase ↓ in O—H Stretch)

Unsaturation on adjacent carbons or a cyclic structure lowers the frequency of C—O absorption.

2° examples:



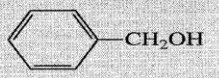
1100 → 1070 cm^{-1}



1100 → 1070 cm^{-1}

1100 → 1060 cm^{-1}

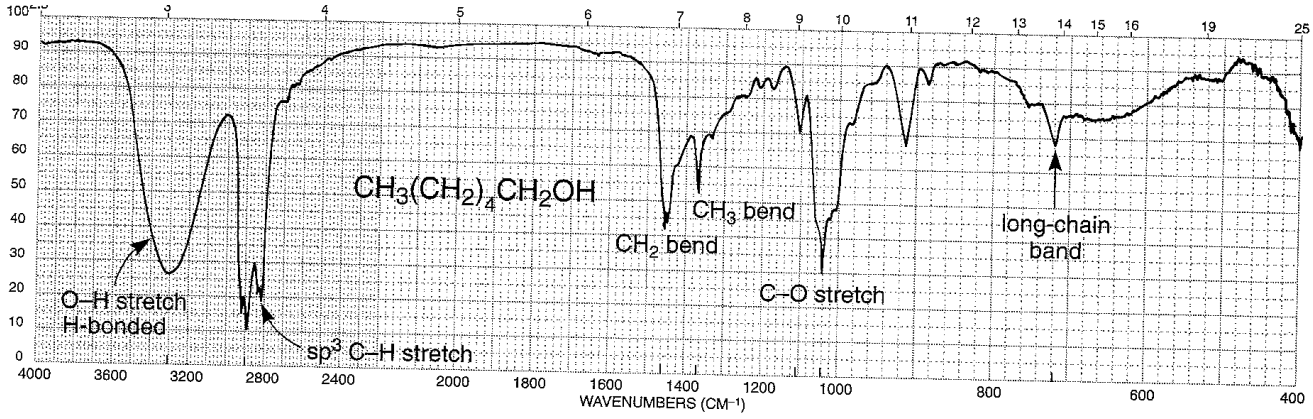
1° examples:

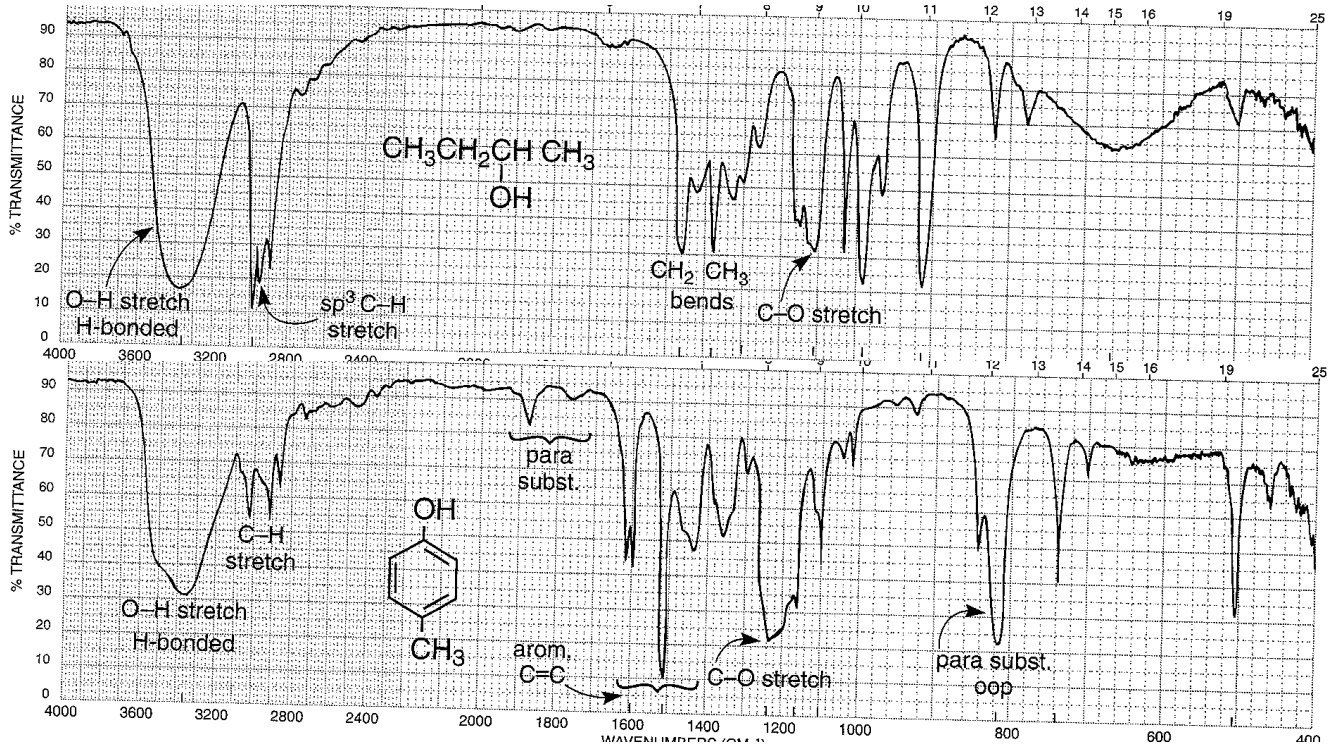


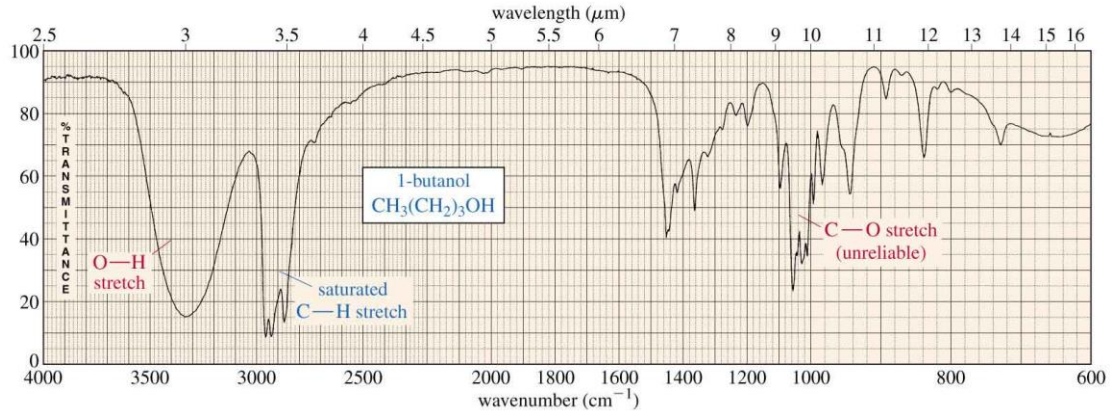
1050 → 1017 cm^{-1}

1050 → 1030 cm^{-1}

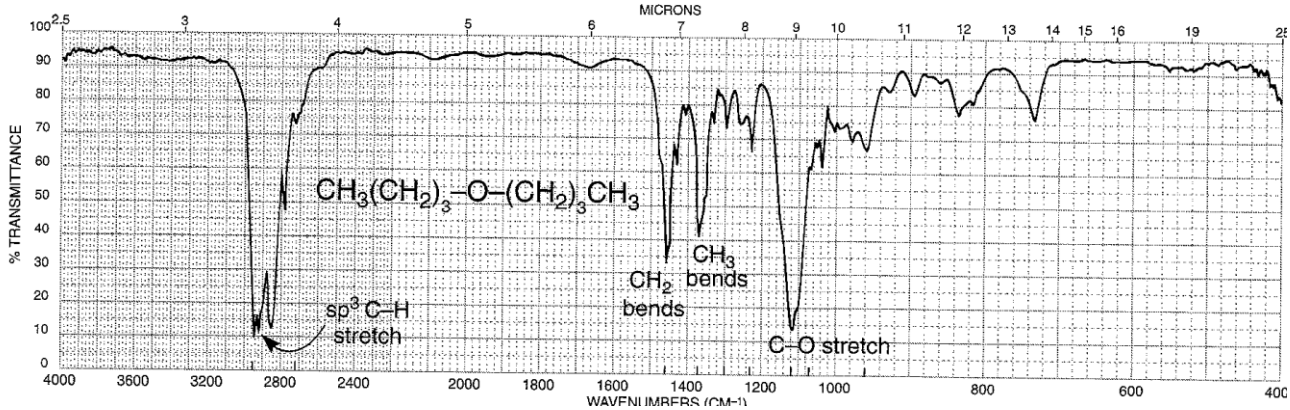
وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للكحولات والفينولات وكما يلي

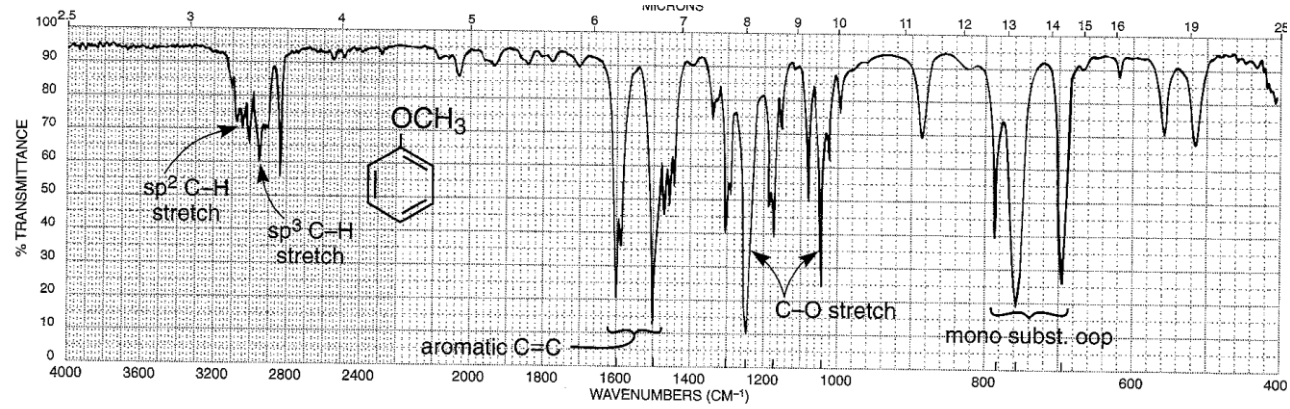






اما في الايثرات فيكون الامتصاص الاساسي القوي للايثرات الاليفاتية بحدود (1085-1150) وهو الامتصاص الاكثر تميزا بسبب مط C-O-C غير المتناظر , وتقع هذة الحزمة عادة قرب $1125cm^{-1}$. ان طيف الايثرات الاروماتية او ايثرات الفاينيل يحدث امتصاص شديد يعزى الى مط C-O-C غير المتناضرة في $1200\text{-}1225\ cm^{-1}$ بينما يظهر التردد الامتطاطي المتناسق لها بحدود $1070\text{-}1020\ cm^{-1}$ والاشكال التالية يمثل طف الاشعة ما تحت الحمراء لايثر اليفاتي وايثر اروماتي .





مركبات الكاربونيل

ان قيم الامتصاص لل C=O لاهتزاز المط يمكن ايجازها بالشكل التالي .

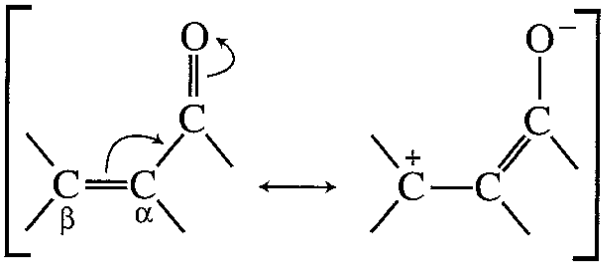
$\longleftarrow$ cm^{-1} $\longrightarrow$

1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690
Anhydride (band 1)	Acid chloride	Anhydride (band 2)	Ester	Aldehyde	Ketone	Carboxylic acid	Amide

ان امتصاص المط للمجموعة C=O يتاثر بعدة عوامل من اهمها :

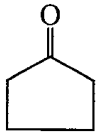
1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects

2- ظاهرة التعاقب بالاصرة المزدوجة C=C مع C=O يزيد التعاقب من زيادة خصائص الاصرة المنفردة للاصرتين C=C مع C=O وان الرزونانس يقلل من ثابت القوة K وينتج بذلك انخفاض في امتصاص تردد الكاربونيل و الاصرة المزدوجة , حيث ان بشكل عام التداخل β,α للاصرة المزدوجة والكاربونيل يقلل التردد للكاربونيل بمقدار 25-45 cm^{-1} . ون امتصاص الاصرة المزدوجة الاعتيادية بحدود 1650 cm^{-1} لكن في التعاقب يقل قيمة التردد ويظهر بحدود 1640 cm^{-1} وان الشكل التالي يبين اعلاة

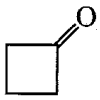


تاثير حجم الحلقة(توتر الحلقة) Ring –Size Effect

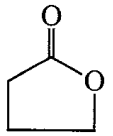
ان تقليل حجم الحلقة يزيد من تردد امتصاص C=O كما موضح ادناة وتاثير حجم الحلق للاصرة المزدوجة ذكر سابقا في موضوع الالكينات .



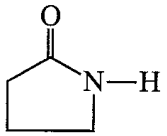
Cyclic ketone
1715 → 1745 cm^{-1}



Cyclic ketone
1715 → 1780 cm^{-1}



Cyclic ester
(lactone)
1735 → 1770 cm^{-1}



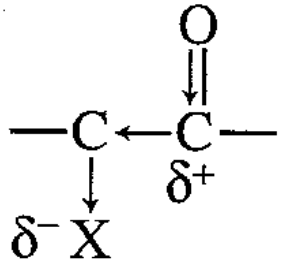
Cyclic amide
(lactam)
1690 → 1705 cm^{-1}

3- التاثيرات الالكترونية وتاثير المجاميع المعوضة

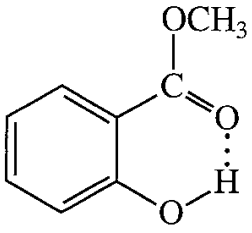
يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليفاتي مشبع بذرة مغايرة (X) في ازاحة امتصاص الكاربونيل .

ويعتمد اتجاة الازاحة على سيادة تاثير الحث او تاثير الرزونانس

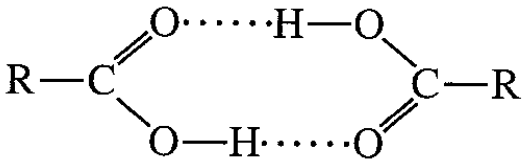
فتاثير الحث يخفض طول الاصرة C=O ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تاثير الرزونانس فيزيد طول الاصرة C=O ويخفظ تردد امتصاصها .



4- تاثير التاصر الهيدروجيني (ضمنية او بينية) Hydrogen – Bonding Effect ان التاصر الهيدروجيني الضمني يخفض تردد امتصاص مط الكاربونيل الى درجة اكبر مما يخفضة التاصر البيني



Methyl salicylate
1680 cm^{-1}



1710 cm^{-1}

5- الحالة الفيزياوية

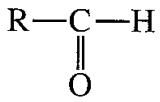
ان التغيرات في بيئة الكاربونيل يمكن ان تخفظ او تزيد تردد الامتصاص عن القيمة الاعتيادية , يزدادتردد الامتصاص الملحوظة للنموذج الصرف عند ملاحظة الامتصاص في مذيبات غير قطبية فالمذيبات القطبية تخفض تردد الامتصاص ولا يتجاوز تاثير المذيب المدى $25cm^{-1}$.

المحاضرة التاسعة

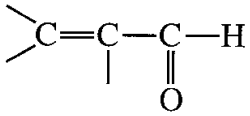
الاليديهايدات Aldehydes

تمتص مجاميع كاربونيل الالديهايدات في ترددات اعلى بقليل من الكيتونات المثيلية المقابلة . تمتص الالديهايدات الاليفاتية قرب $1720\text{-}1740\ cm^{-1}$ وان استجابة امتصاص الكاربونيل الالديهايدية للتغيرات التركيبية بنفس استجابة الكيتونات . فالتعويض بمجاميع ذات سالبية كهربائية على ذرة الكاربون الفا يزيد تردد امتصاص الكاربونيل .

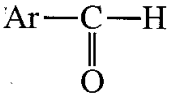
C=O



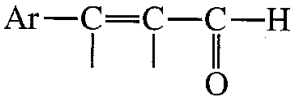
C=O المط يظهر بالمدى $1740\text{-}1725\ cm^{-1}$ للالديهايدات الاليفاتية



التعاقب ل C=O مع C=C βα يكون $1700\text{-}1680\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص $1640\ cm^{-1}$ for C=C



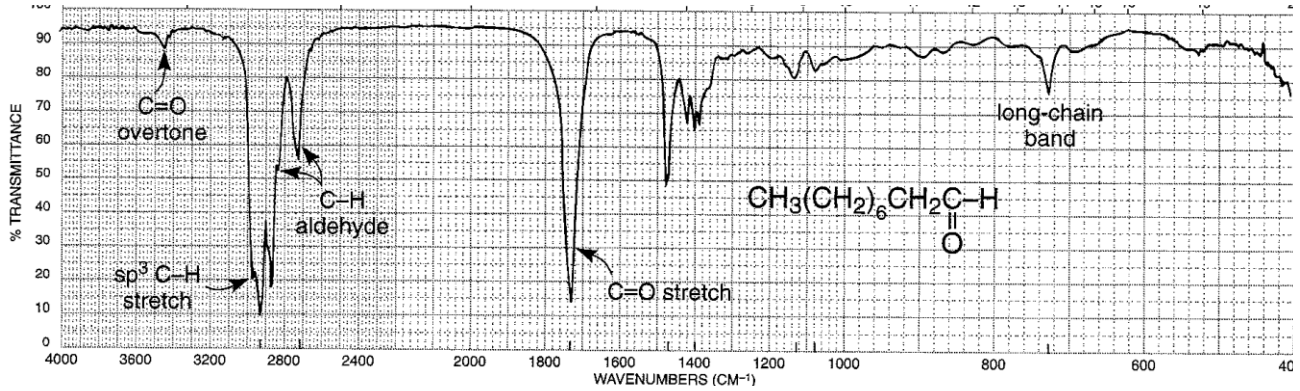
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون $1700\text{-}1660\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص الذي يعود للحلقة هو $1600\text{-}1450\ cm^{-1}$

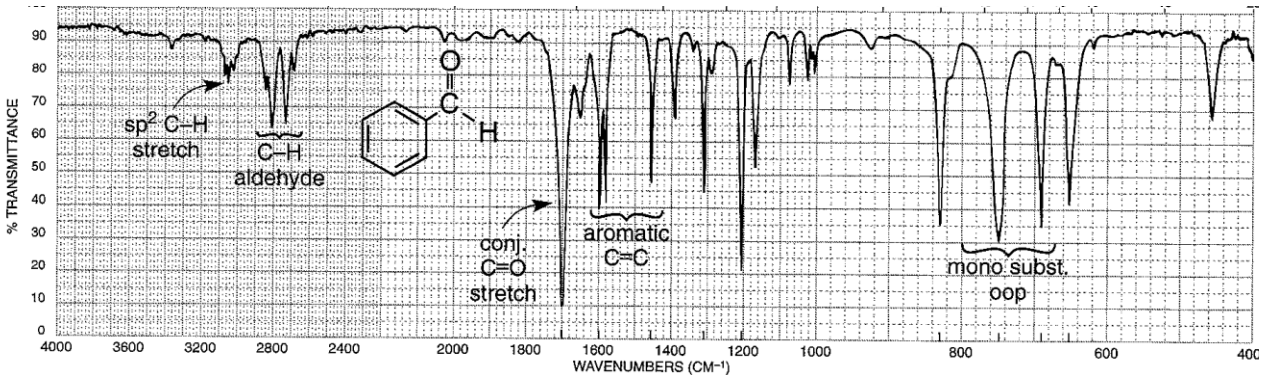


عندما يكون تعاقب طويل للنظام يكون $1680cm^{-1}$ for C=O

C−H

المط لهايدروجين الالديهايد (-CHO) تكون حزم ضعيفة عند
$2760\text{-}2700$ &$2760\text{-}2700\ cm^{-1}$



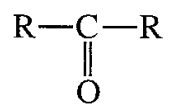


الكيتونات ketones

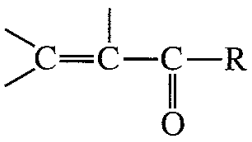
تمتص مجاميع كاربونيل الكيتونات الاليفاتية بمدى $1720\text{-}1708\ cm^{-1}$. اما الكينونات الغير مشبعة فان التعاقب مع الاصرة المزدوجة او او مجموعة الفنيل يقلل التردد . وكما هو موضح في الاتي :

C=O

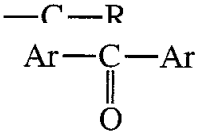
ان اهتزاز المط ل C=O يظهر بالمدى $1720\text{-}1708\ cm^{-1}$ للكيتونات الاليفاتية



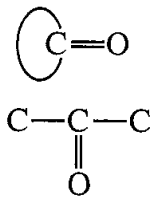
التعاقب ل C=O مع αβ C=C يكون $1700\text{-}1675\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص $1644\text{-}1617\ cm^{-1}$ for C=C



تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون $1700\text{-}1680\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص الذي يعود للحلقة هو $1600\text{-}1450\ cm^{-1}$



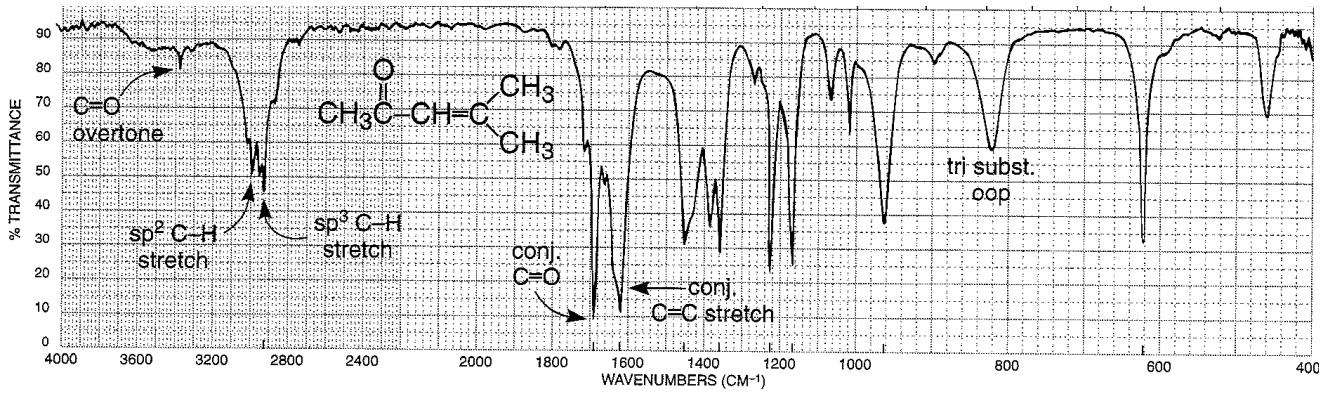
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون $1670\text{-}1600\ cm^{-1}$ for C=O

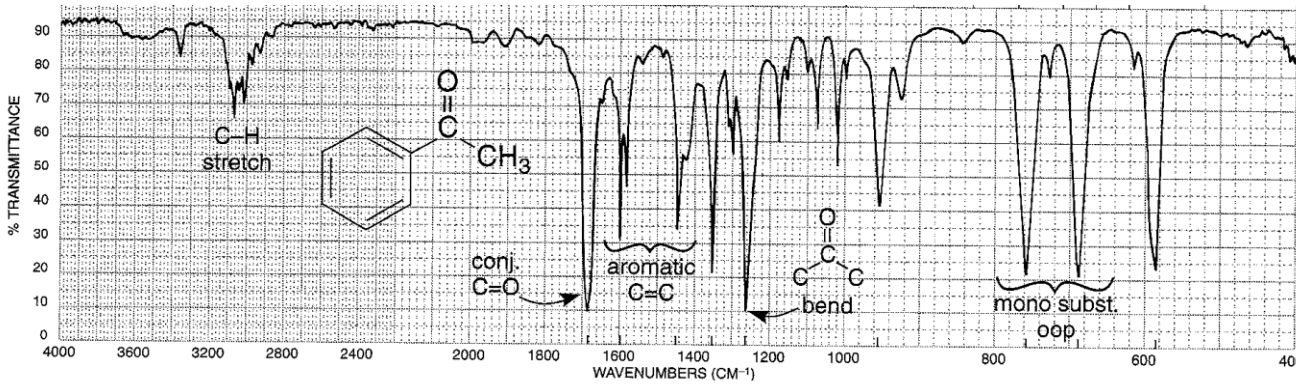


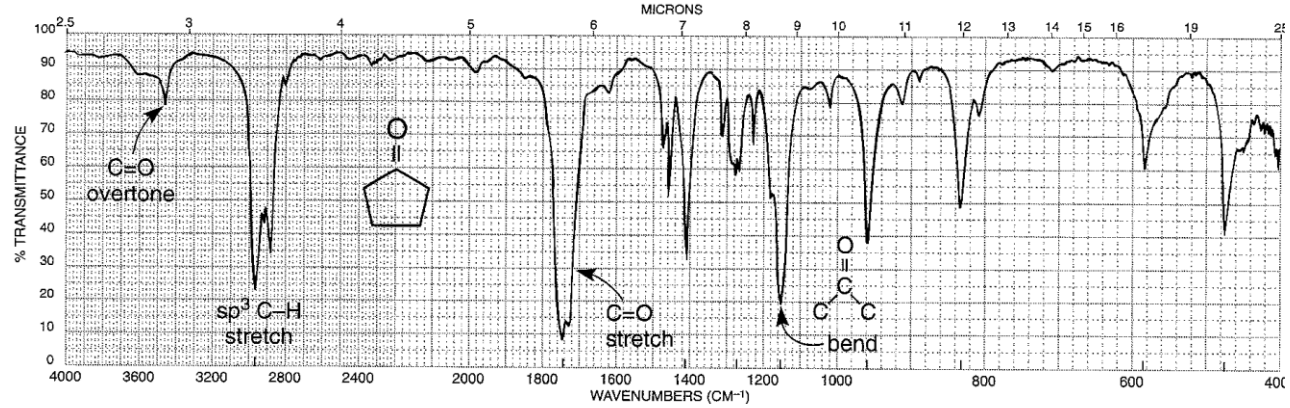
الكيتونات الحلقية يزداد تردد C=O مع تقليل حجم الحلقة

الانحناء يظهر بشدة متوسطة بمدى $1300- 1100\ cm^{-1}$

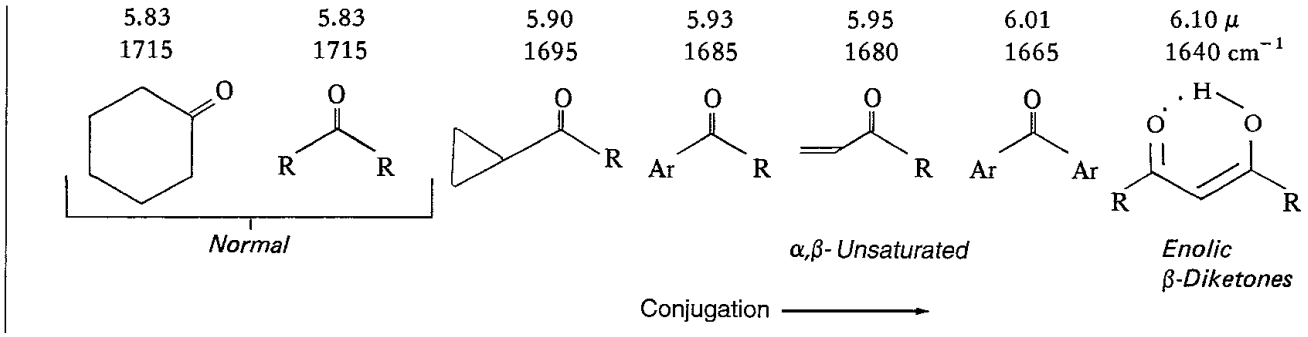
وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الاشعة ما تحت الحمراء



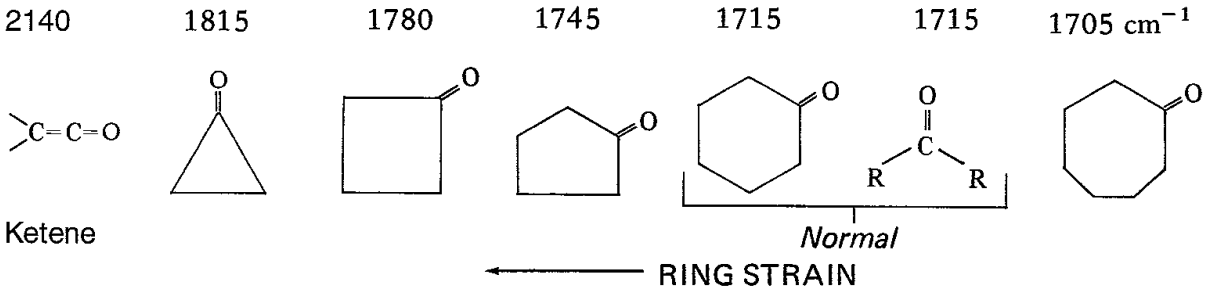




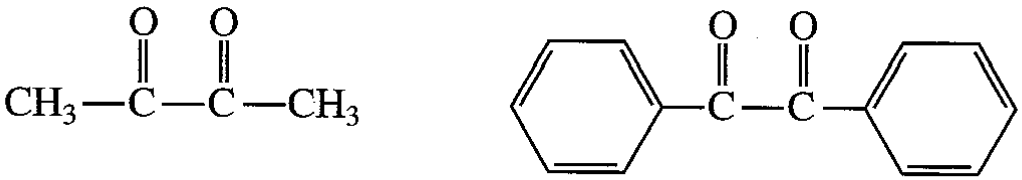
ان اهتزاز المط C=O بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



ان اهتزاز المط C=O للكيتونات الحلقية والكيتينات (الكيتونات غير المشبعة) يكون قيمها كما هو موضح ادناه

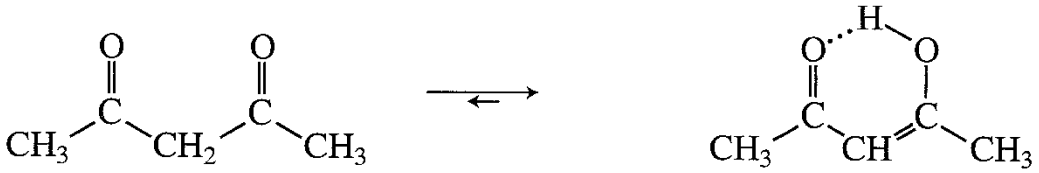


وفي المركبات ثنائية الكيتون فهناك تاثير التعاقب على امتصاص الاهتزاز لمجموعة الكاربونيل عند وجود التعاقب مع حلقتين اروماتية وكذلك عند عدم وجود تعاقب اي تكون مجاورة لمجاميع الكيل كما يلي :



1716 cm^{-1} 1680 cm^{-1}

ان البيتا كيتون (3,1-ثنائي كيتون) فان البيتا كيتون يبدي تيتومرزم (التيتومرية) ويحصل مزيج من تيتومر شكل الكيتو والاينول وبالتالي يكون ظهور الامتصاص المطي لمجموعة الكاربونيل مختلفة وكما يلي :



Keto tautomer

C═O doublet
1723 cm^{-1} (symmetric stretch)
1706 cm^{-1} (asymmetric stretch)

Enol tautomer

C═O (hydrogen-bonded), 1622 cm^{-1}
O—H (hydrogen-bonded), 3200–2400 cm^{-1}