المحاضرة الثامنة

الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acids

تكون مجاميع كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية اكثر شدة من الكيتونات . تمتص كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية قرب $1706\text{-}1720\ cm^{-1}$

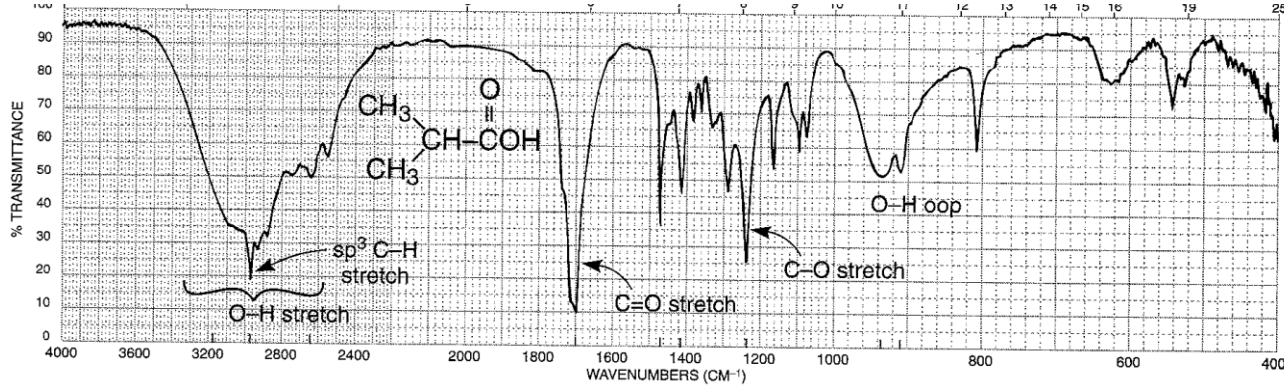
الحزم المتوقعة للحامض الكاربوكسيلي

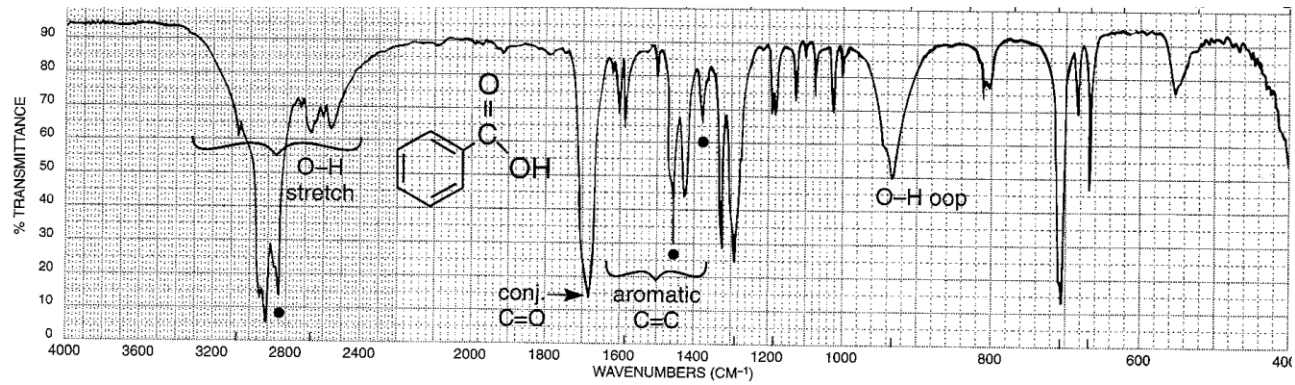
O-H تكن جدا عريضة اهنزاز المط بحدود $2400\text{-}3400\ cm^{-1}$

C=O تحدث اهتزاز المط $1730\text{-}1700\ cm^{-1}$ وان التعاقب يغير الامتصاص نحو تردد اوطا .

C-O المط يحدث بالمدى $1320\text{-}1210\ cm^{-1}$ وتكون ذات شدة متوسطة .

كما في الامثلة التالية :



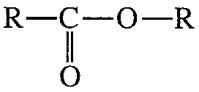


الاسترات Esters

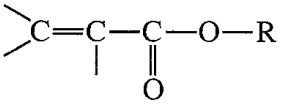
تكون مجاميع كاربونيل الاسترات الاليفاتية البسيطة تظهر قرب $1750\text{-}1735\ cm\text{-}1\ cm^{-1}$

الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكاربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفنيل

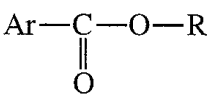
يستجيب تردد كاربونيل الاستر الى التغيرات البيئية بجوار مجموعة الكاربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي توضيح لامتصاصات الطيفية وتاثير البيئة المجاورة للكاربونيل.



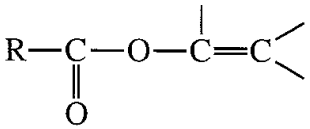
تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الاليفاتية المشبعة عند1735-1750 cm^{-1}



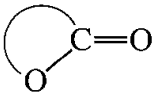
تقع حزمة حزمة امتصاص C=O للاسترات الفا, بيتا غير المشبعة عند1715-1745
وامتصاص الاصرة المزدوجة (C=C) 1625-1640 cm^{-1}



تعاقب مجموعة الكاربونيل C=O مع الفنيل : امتصاص C=O المشبعة عند1715-1740
و المتصاص 1450-1600 cm^{-1} يعود للحلقة



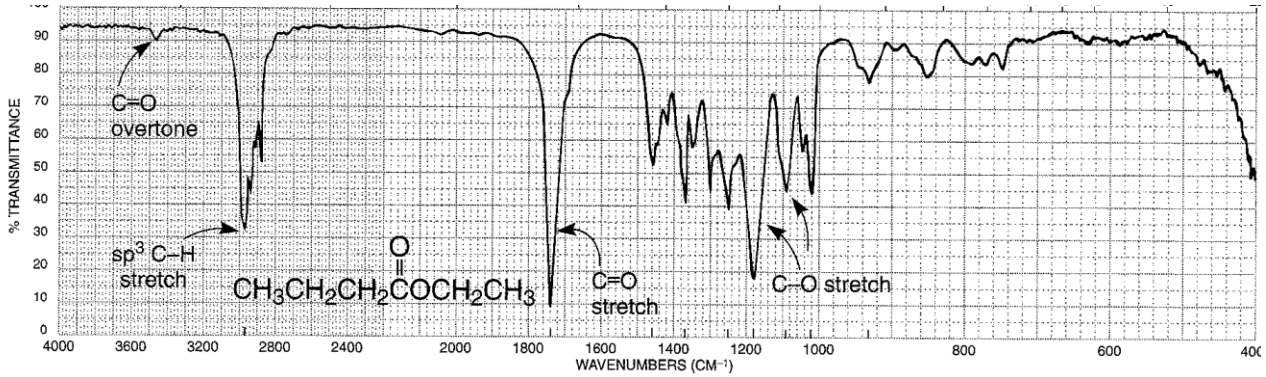
ان التعاقب الحاصل بين الاصرة المفردة للاوكسجين و(C=C) او الفنيل يكون امتصاص حزمة امتصاص C=O عند 1762-1765 cm^{-1}

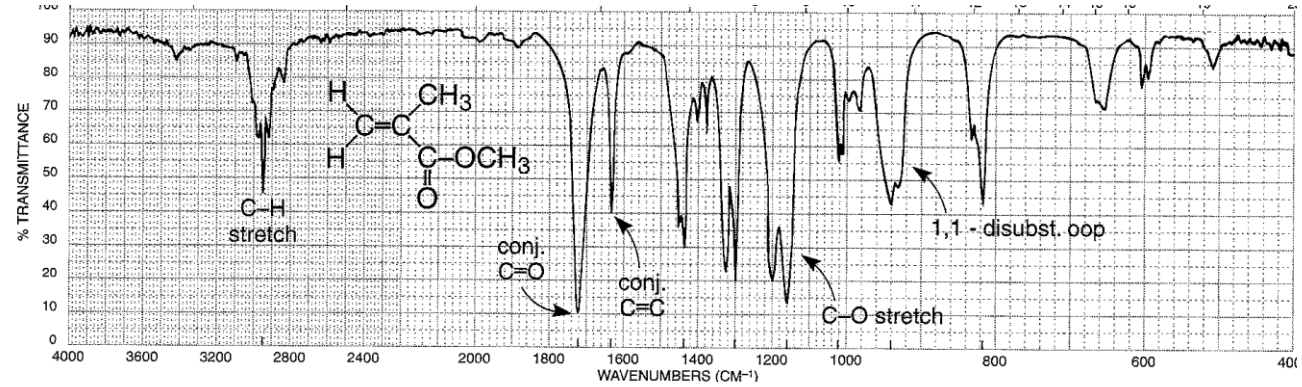


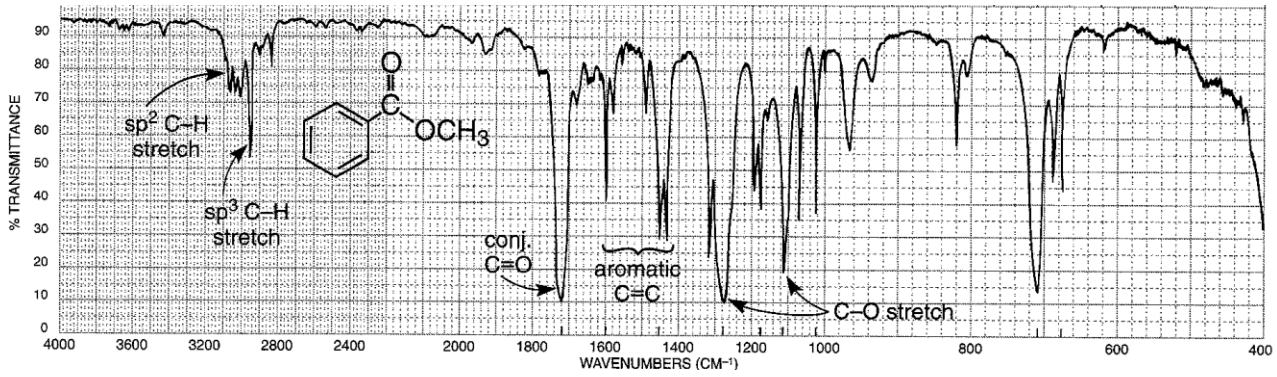
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص C=O مع تقليل حجم الحلقة

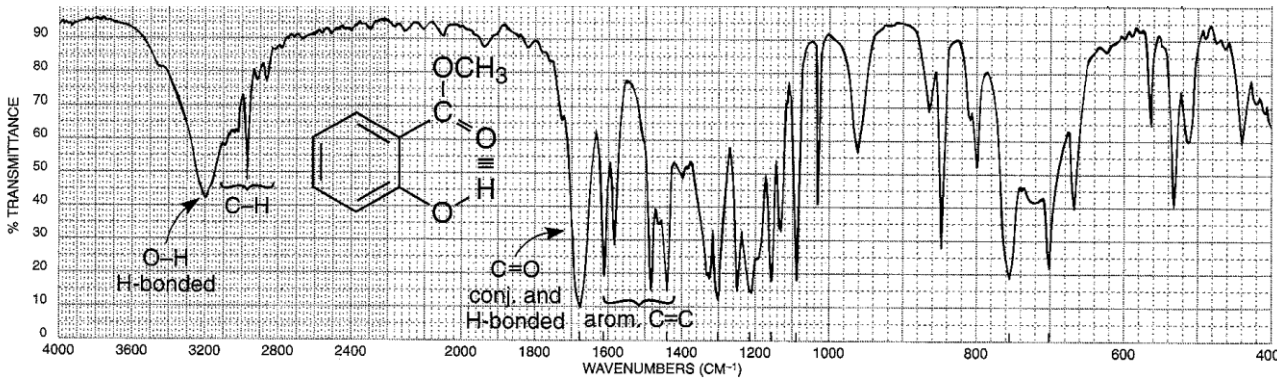
المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى 1300-1000 cm^{-1}

التالي امثلة لاطياف لمركبات استرية

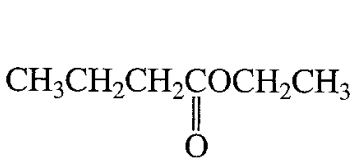




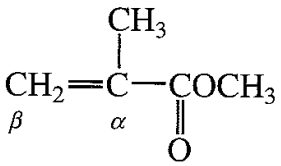




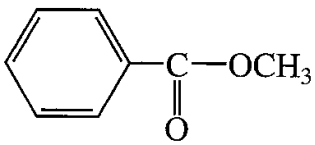
ان تاثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكاربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :



Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

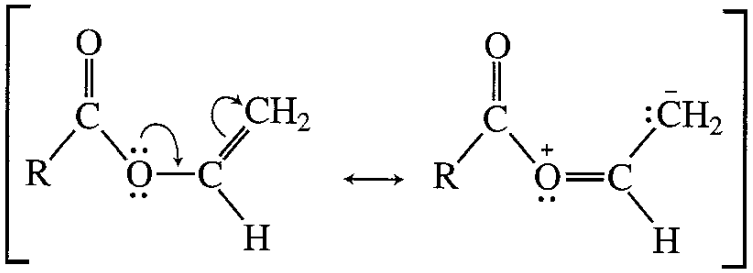


Methyl methacrylate
1725 cm^{-1}

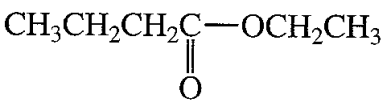


Methyl benzoate
1724 cm^{-1}

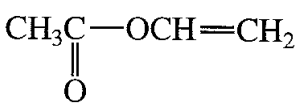
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكاربونيل C=O وكما موضح ادناه تاثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكاربونيل



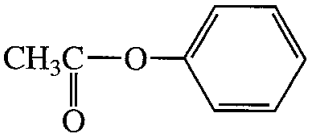
ان C=O يظهر امتصاص عند $1762cm^{-1}$ ويقل بمقدار $25\ cm^{-1}$ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



Ethyl butyrate
$1738\ cm^{-1}$

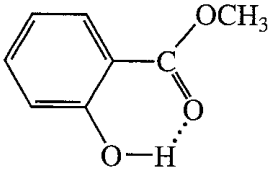


Vinyl acetate
$1762\ cm^{-1}$



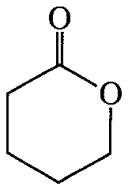
Phenyl acetate
$1765\ cm^{-1}$

ان تاثير التاصر الهيدروجيني عندما يكون ظمني او بيني intramolecular(internal) hydrogen bomding يؤدي الى تقليل التردد لمجموعة الكاربونيل كما موضح لطيف المثيل سلسليت

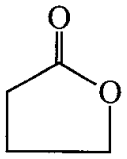


Methyl salicylate
$1680\ cm^{-1}$

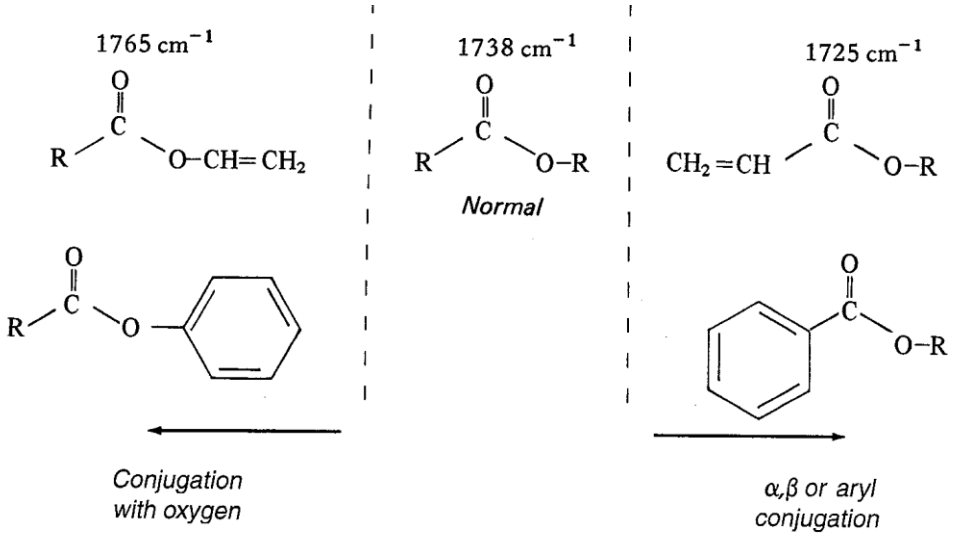
كذلك الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة الكاربونيل يؤدي زيادة التردد عند تقليل حجم الحلقة . فالحلقة السداسية للاستر يكون امتصاص مجموعة الكاربونيل مشابها لاستر غير الحلقي ويكون بحدود $1735cm^{-1}$. ولكن بسبب زيادة الشد الزاوي فيكون الاستر الخماسي الحلقة يكون امتصاص الكاربونيل يزيد بمقدار $35\ cm^{-1}$ مقارنة مع الاستر السداسي الحلقة .



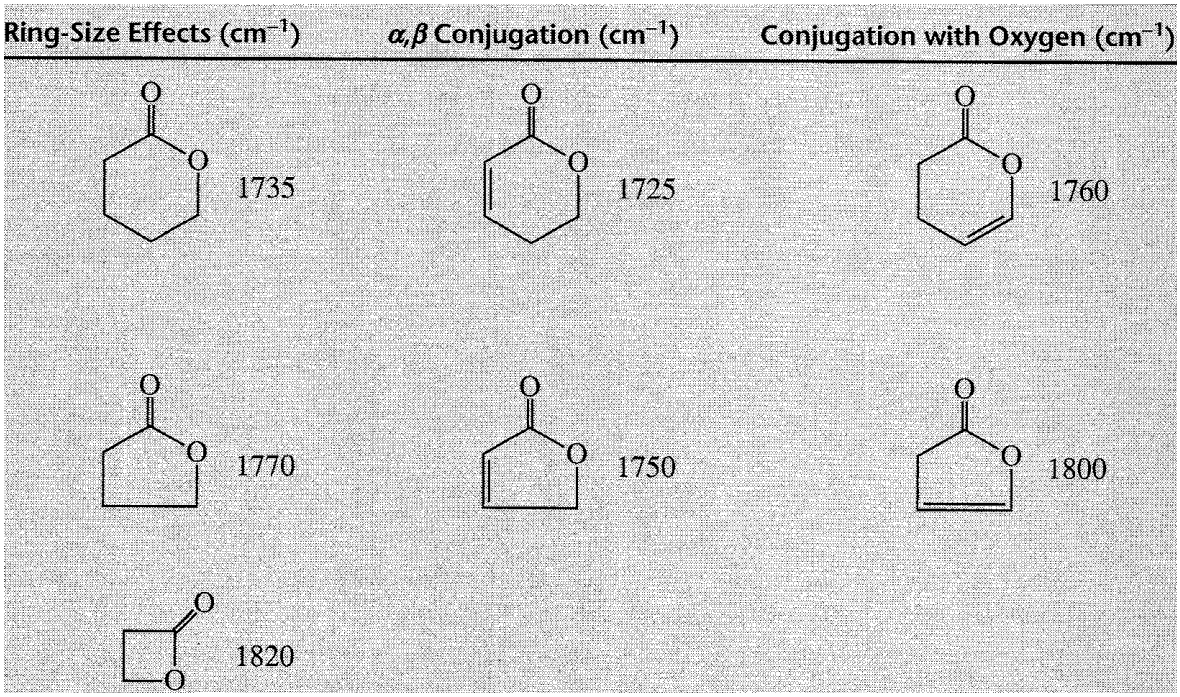
δ-Valerolactone
$1735\ cm^{-1}$



γ-Butyrolactone
$1770\ cm^{-1}$



والجدول التالي يبين تاثير حجم الحلقة وتاثير التعاقب مع الاوكسيجين وتاثيرβα غير المشبعة في امتصاصات C=O واللاكتونات



الاميدات Amides

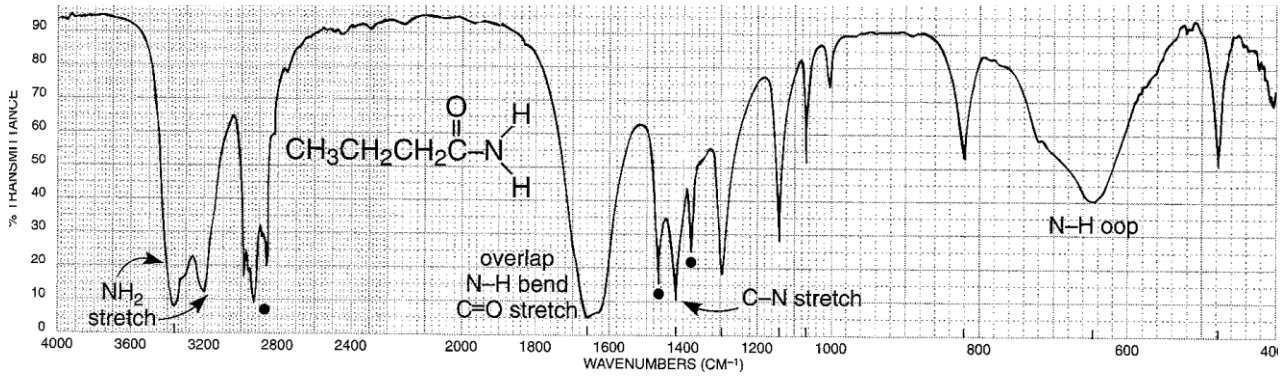
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكاربونيل C=O في المدى $1680\text{-}1630 cm^{-1}$
وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناة

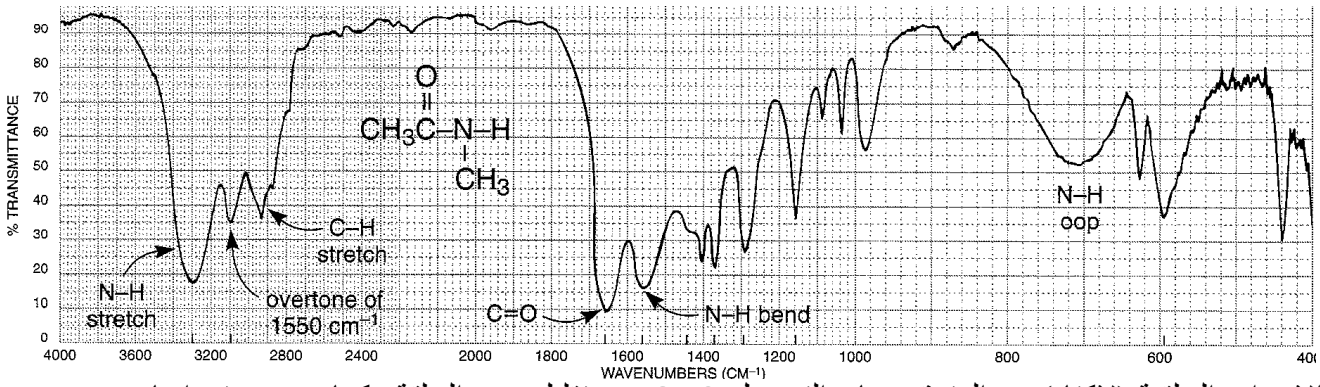
C=O اهتزاز المط يحدث بحدود $1680\text{-}1630\ cm^{-1}$

N−H المط للاميدات الاولية $-NH_2$ يعطي حزمتين قريبة من $3350\&3180\ cm^{-1}$. الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود $3300\ cm^{-1}$

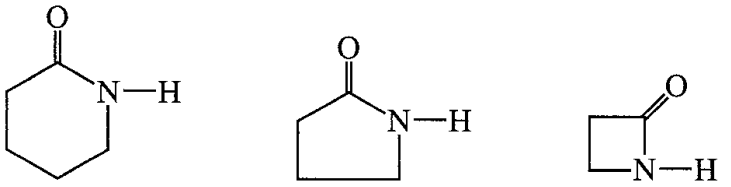
N−H

الاهتزاز الانحنائي للاميدات الاولية والثانوية يحدث بحدود $1640\text{-}1550\ cm^{-1}$





ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل C=O مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناة

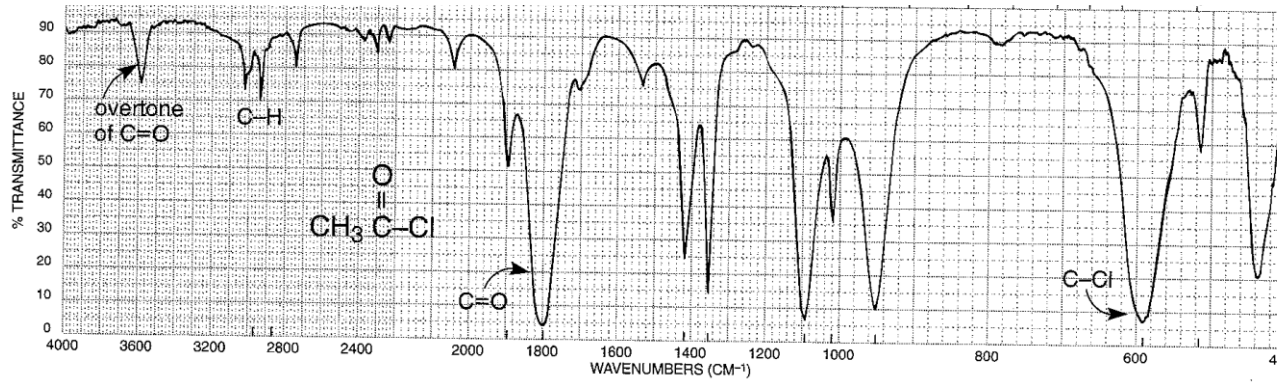


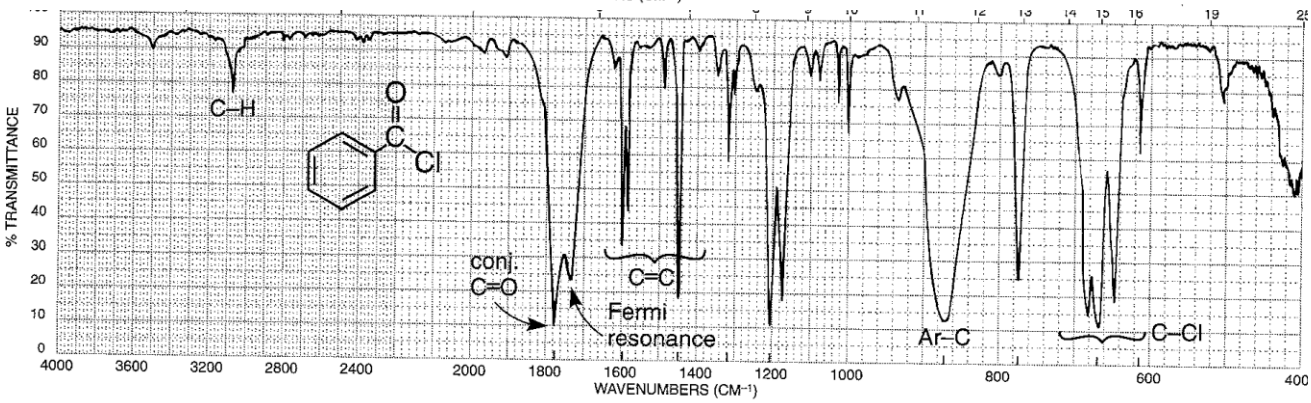
~1660 cm^{-1} ~1705 cm^{-1} ~1745 cm^{-1}

هاليدات الحوامض Acids Halides

ان اهتزاز المط لمجموعة الكاربونيل C=O لهاليدات الحوامض غير المتبادلة يظهر امتصاص شديد عند 1810-1775 cm^{-1} . اما هاليدات الحوامض المتعاقبة بتردد اوطا مثل كلوريدات الحوامض المتعاقبة يكون التردد من 1780-1760 cm^{-1} . وان اهتزاز المط ل C-Clيكون بالمدى 730-550 cm^{-1}

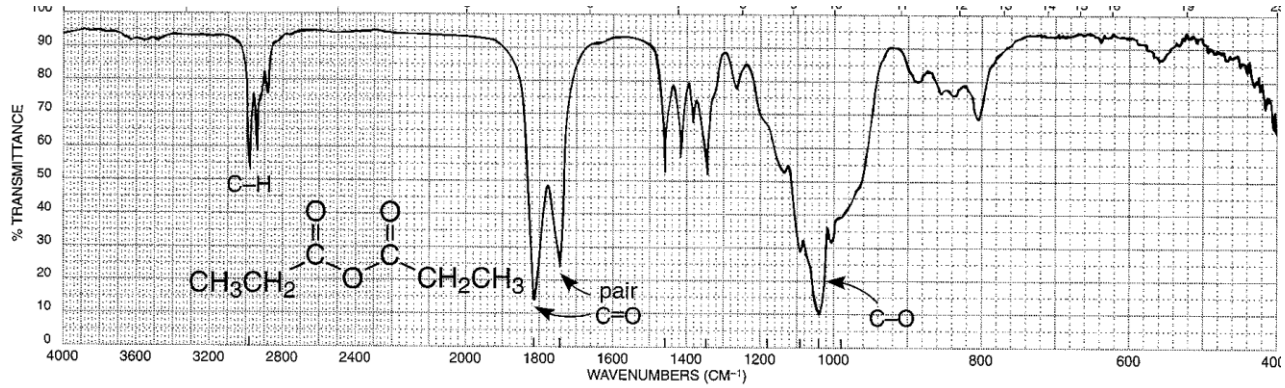
والاشكال التالية توضح طيف كلوريد المثيل وكلوريد البنزويل .





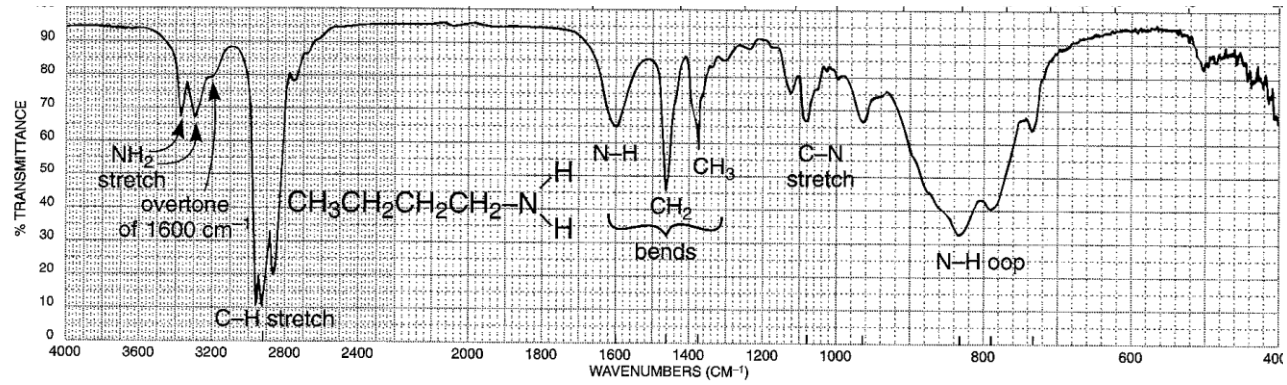
انهيدريدات الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

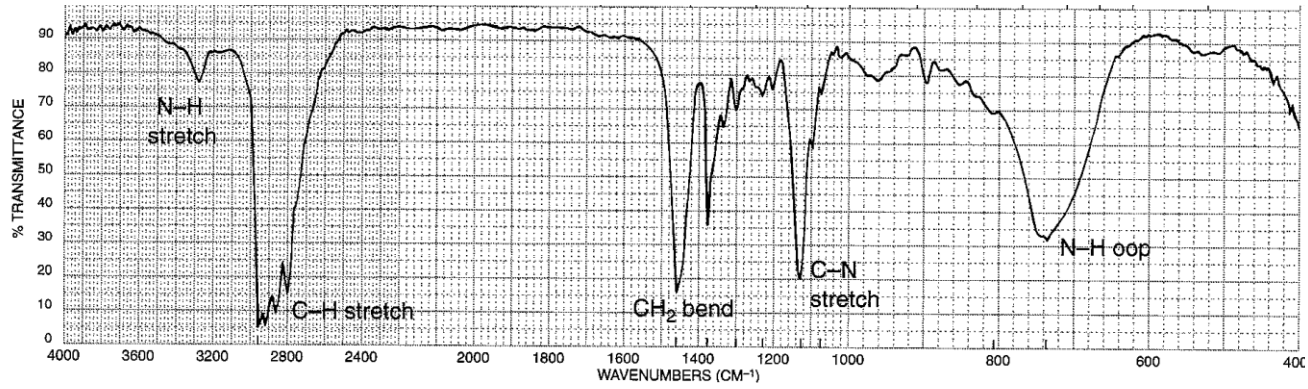
تظهر الانهيدريدات حزمتي مط في منطقة الكاربونيل لمجموعة C=O تنشا الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهيدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الاتي -1830 $1800\&1775\text{-}1740cm^{-1}$. وان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس . كذلك شد الحلقة للانهيدريدات الحلقية يغير الامتصاص الى تردد عالي . كذلك تظهر الانهيدريدات الحلقية ذات الحلقات الخماسية امتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الانهيدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة. ان امتصاص اهتزاز امط لل C-O يحدث بالمدى $1300\text{-}900cm^{-1}$. والتالي يمثل طيف انهيدريد البروبانوك .

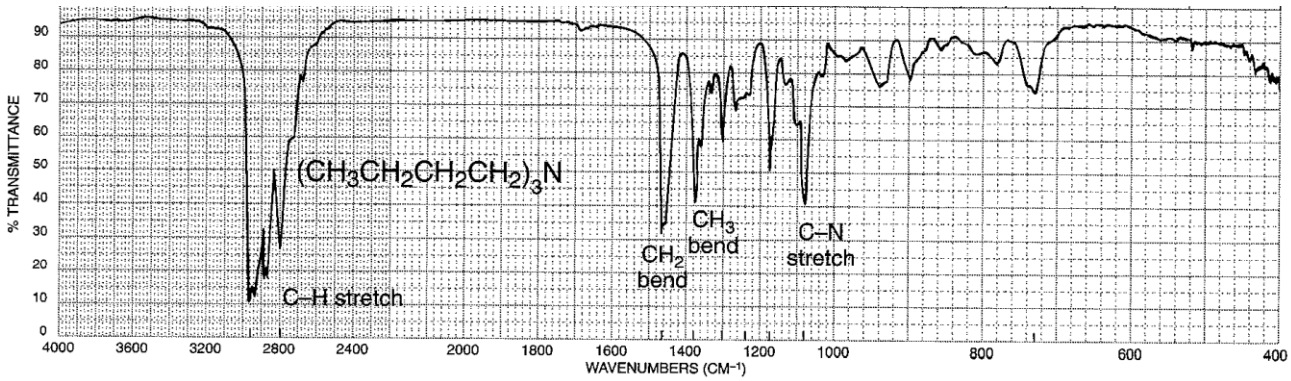


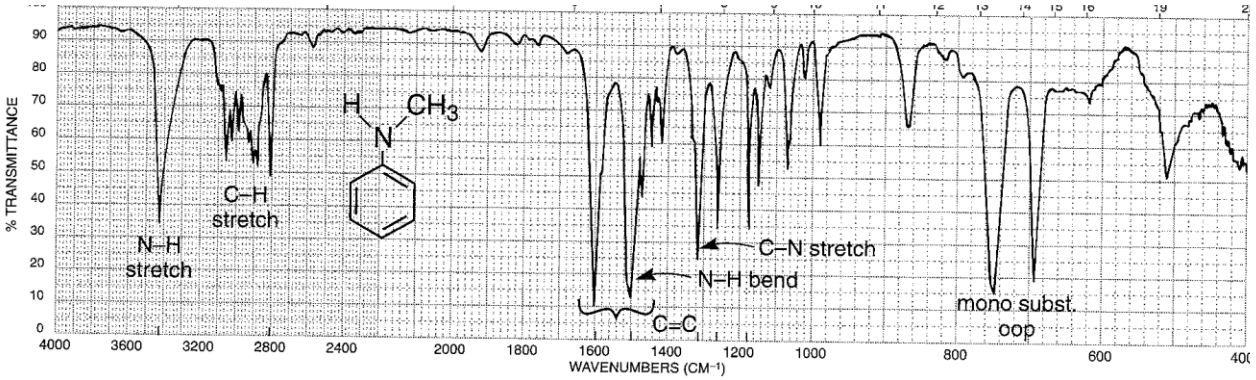
الامينات Amines

تظهر الامينات الاولية عند فحصها في المحلول المخفف حزمتي امتصاص للمط بالمدى $3500\text{-}3300cm^{-1}$ حيث يمثلان مط N-H غير متناظر ومتناظر حر واهتزاز انحنائي(bend) لل الاصرة N-H تكون عريضة بالمدى $1640\text{-}1560\ cm^{-1}$. وتظهر الامينات الثانوية حزمة واحدة ضعيفة عند نفس المنطقة واهتزاز انحنائي(bend) لل الاصرة N-H عند $1500\ cm^{-1}$ اما الامينات الثالثية لا تظهر امتصاص في هذة المنطقة $3500\text{-}3300cm^{-1}$. وان امتصاص اهتزاز المط للاصرة C-N يحدث بالمدى $1350\text{-}1000cm^{-1}$. ان الامينات الاروماتية تمتص الاصرة N-H في ترددات اعلى قليلا من الامينات الاليفاتية كذلك مط للاصرة C-N للامينات الاروماتية يظهر الامتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الامتصاص المقابل للامينات الاليفاتية لان ثابت قوة الاصرة C-N يزداد بالروزونانس مع الحلقة وكما هو مبين بالمثلة التالية :








% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
N–H stretch
C–H stretch
C–N stretch
N–H bend
C=C
mono subst. oop
H
N
CH3