كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

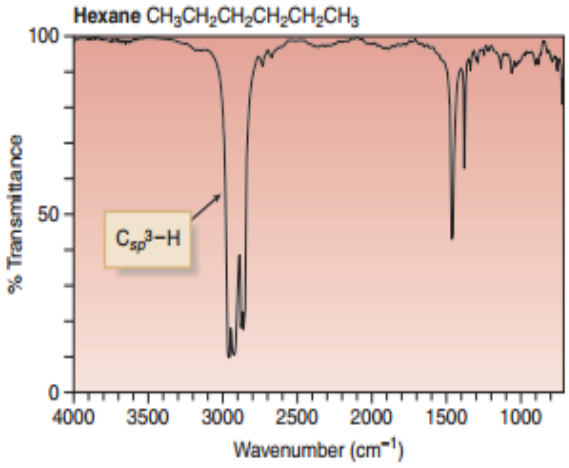
اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة الثالثة باللغة العربية : الالكانات

اسم المحاضرة الثالثة باللغة الإنكليزية : Alkanes

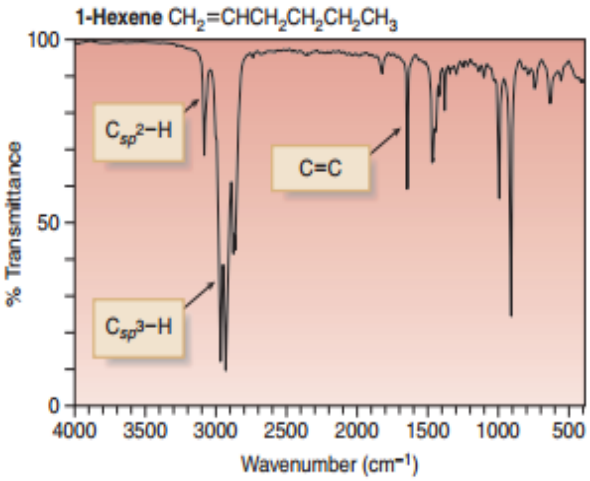
المحاضرة الثالثة

4 - الالكانات : Alkanes



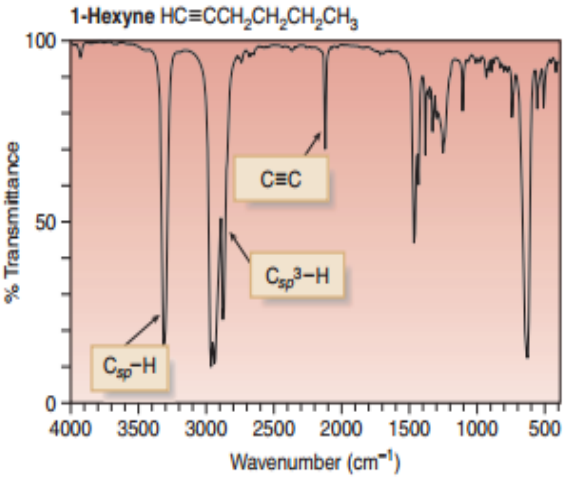
- The **alkane** $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ has only C–C single bonds and sp^3 hybridized C atoms. Therefore, it has only one major absorption above 1500 cm^{-1}, its C_{sp^3}–H absorption at 3000–2850 cm^{-1}.

5 - الالكينات : Alkenes



- The **alkene** $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ has a C=C and C_{sp^2}–H, in addition to its sp^3 hybridized C atoms. Therefore, there are three major absorptions above 1500 cm^{-1}:
  - C_{sp^2}–H at 3150–3000 cm^{-1}
  - C_{sp^3}–H at 3000–2850 cm^{-1}
  - C=C at 1650 cm^{-1}

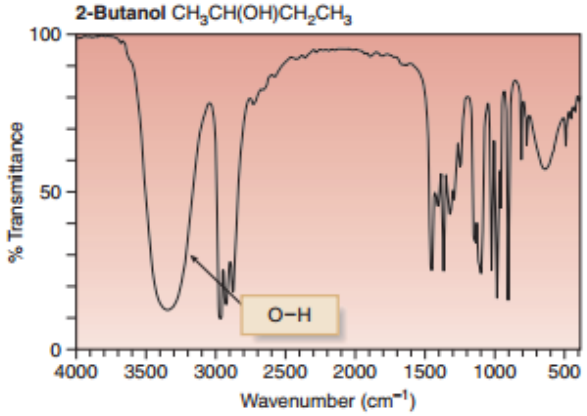
6 – الالكاينات : Alkynes



- The **alkyne** $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$ has a C≡C and C_{sp}–H, in addition to its sp^3 hybridized C atoms. Therefore, there are three major absorptions:
  - C_{sp}–H at 3300 cm^{-1}
  - C_{sp^3}–H at 3000–2850 cm^{-1}
  - C≡C at ~2250 cm^{-1}

7 – الكحولات والفينولات : Phenols & Alcohols

ان ظهور حزمة قوية عند المدى (3700-3200 cm^{-1}) فذلك يعتبر دليل قوي على ان المركب العضوي اما كحول او فينول عند وجود ذرة الاوكسجين ضمن صيغته الجزيئية حيث ان هذه المركبات تعطي حزمة امتصاص تعود الى المجموعة الفعالة الهيدروكسيل (OH) عند هذا المدى بالاضافة الى حزم الامتصاص الاخرى الخاصة بالمركب الاروماتي او الاليفاتي . وفي حالة عدم وجود هذه المجموعة الفعالة في المركب العضوي وأظهر هذه الحزمة فيدل على ان المركب العضوي يحتوي على قليل من الرطوبة .



- The **OH** group in the alcohol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ shows a strong absorption at 3600–3200 cm^{-1}.

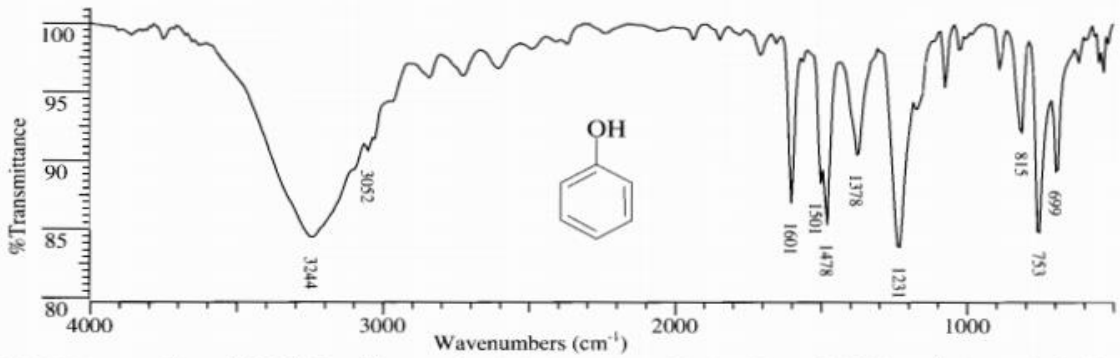


FIGURE 2.17. Phenol (Melt). Broad intermolecular hydrogen bonded, O—H stretch, 3244 cm^{-1}. Aromatic C—H stretch, 3052 cm^{-1}. Overtone or combination bands, 2000–1667 cm^{-1}. C=C ring stretch, 1601, 1501, 1478 cm^{-1}. In-plane O—H bend, 1378 cm^{-1}. C—O stretch, 1231 cm^{-1}. Out-of-plane C—H bend, 815, 753 cm^{-1}. Out-of-plane ring C=C bend, 699 cm^{-1}. (Broad) hydrogen-bonded, out-of-plane O—H bend, about 650 cm^{-1}.

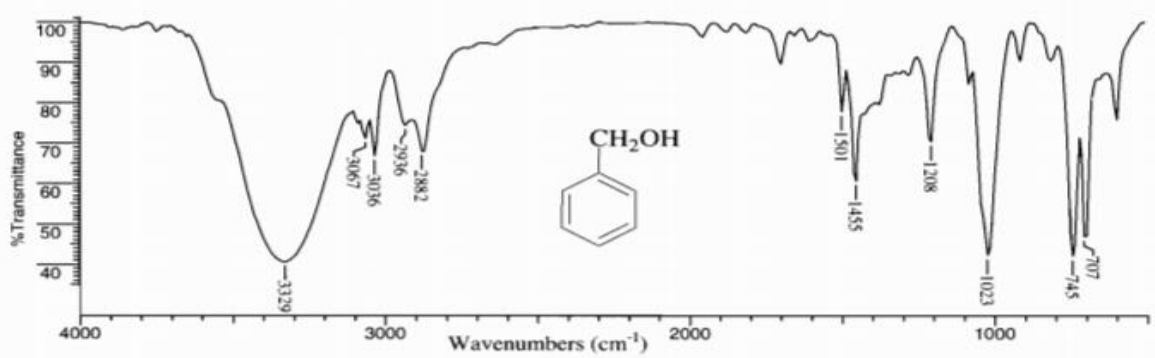
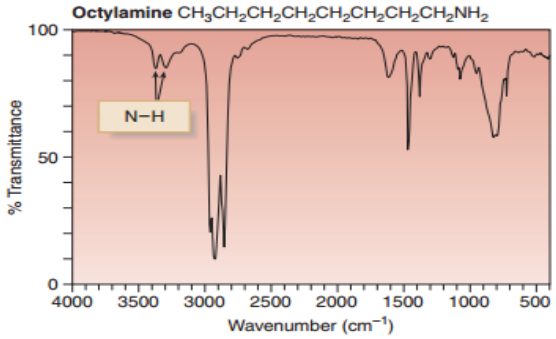


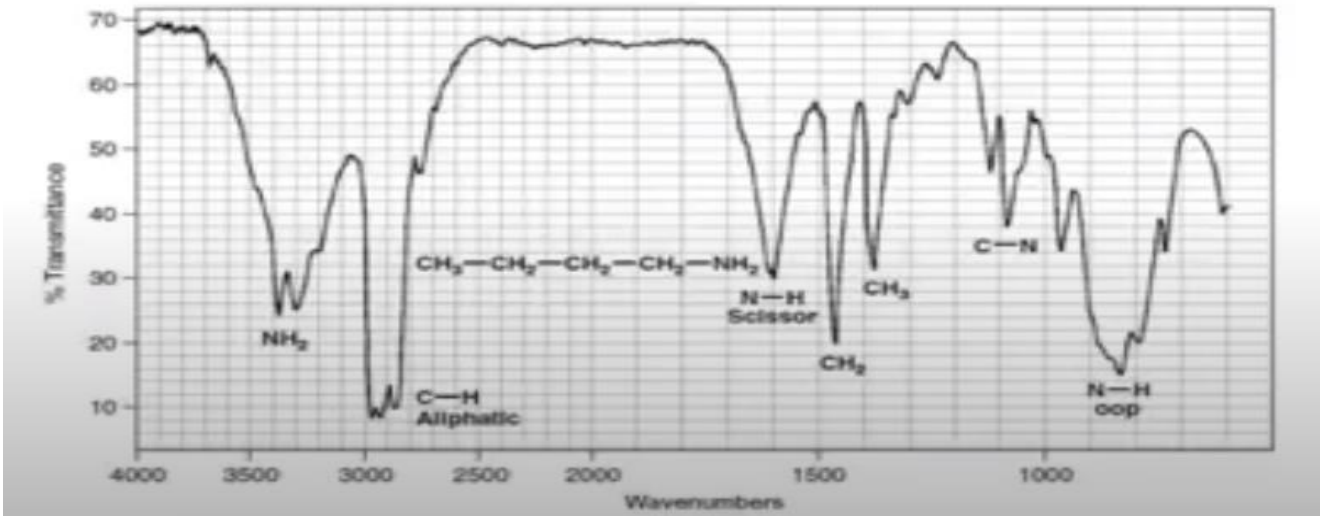
FIGURE 2.16. Benzyl alcohol. O—H stretch: intermolecular hydrogen bonded, 3329 cm^{-1}. C—H stretch: aromatic 3100–3000 cm^{-1}. C—H stretch: methylene, 2940–2860 cm^{-1}. Overtone or combination bands, 2000–1667 cm^{-1}. C=C ring stretch, 1501, 1455 cm^{-1}, overlapped by CH_2 scissoring, about 1471 cm^{-1}. O—H bend, possibly augmented by C—H in-plane bend, 1209 cm^{-1}. C—O stretch, primary alcohol (see Table 2.5) 1023 cm^{-1}. Out-of-plane aromatic C—H bend, 745 cm^{-1}. Ring C=C bend, 707 cm^{-1}.

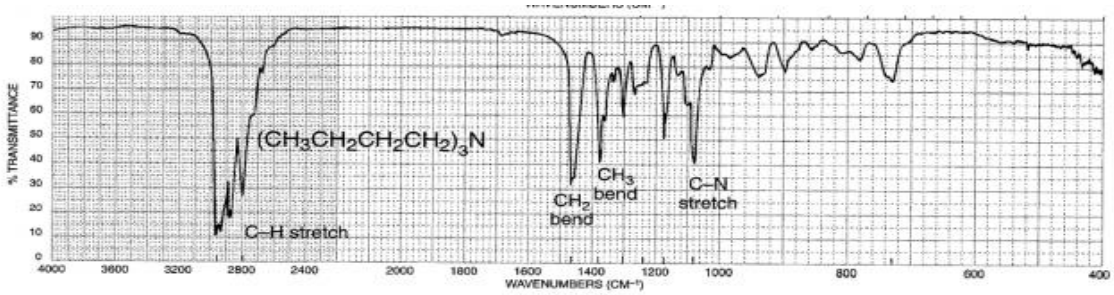
8 – الامينات : Amines

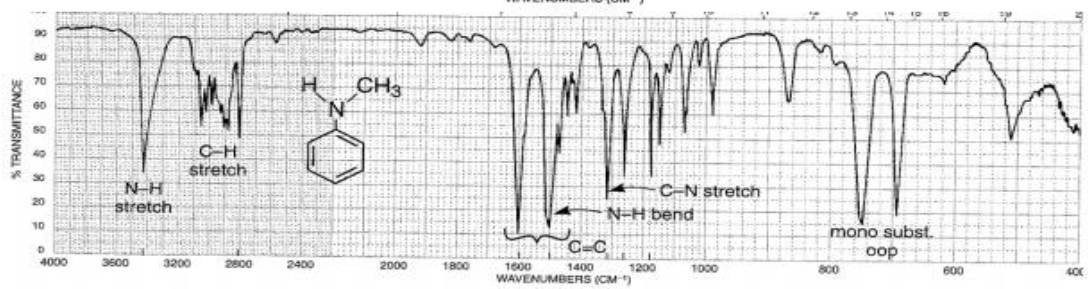
الامينات الاولية (RNH_2) تعطي حزمتين امتصاص متصلة قوية عند المدى (3500-3200 cm^{-1}) اما الامينات الثانوية (R_2NH) فانها تعطي حزمة امتصاص واحدة عند هذا المدى والتي تعود الى المجموعة الفعالة (NH) اما الامينات الثالثية (R_3N) فانها لاتعطي حزمة امتصاص في هذا المدى وكما موضح بالامثلة التالية :



- The **N–H** bonds in the amine $CH_3(CH_2)_7NH_2$ give rise to two weak absorptions at 3300 and 3400 cm^{-1}.

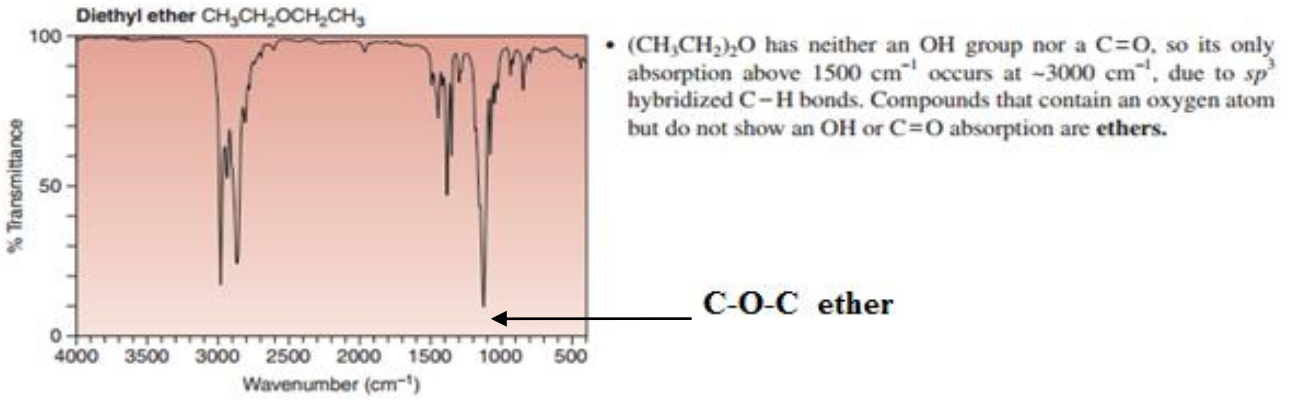






9 - الايثرات : Ethers

تعتبر حزمة امتصاص (C-O-C) عند المدى (1230-1000 cm^{-1}) هي الحزمة المهمة في تشخيص الايثرات غير انه يمكن ملاحظة ظهور هذه الحزمة في طيف المركبات الاوكسيجينية الاخرى كالكحولات و الالديهايدات و الكيتونات و الحوامض الكاربوكسيلية و الاسترات ....الخ , ولكن يتم اعتبار النموذج هو ايثر اذا لم يظهر المركب الاوكسيجيني حزمة امتصاص عند المدى (3700-3200 cm^{-1}) والتي تعود الى امتصاص مجموعة الهيدروكسيل او حزمة امتصاص عند المدى (1850-1550 cm^{-1}) و التي تعود الى امتصاص مجموعة الكاربونيل .



10 - مركبات الكاربونيل : Carbonyl Compounds

تعتبر حزمة امتصاص مط مجموعة الكاربونيل عند المدى (1850-1550 cm^{-1}) من اكثر الحزم المميزة في تشخيص المركبات الكاربونيلية , وان سبب هذا المدى الواسع في تردد مجموعة الكاربونيل يعود الى **التأثيرات الالكترونية الجزيئية** و المتمثلة بـ (المجاميع المعوضة , التاصر الهيدروجيني الجزيئي الضمني و التفاعلات الداخلية غير المتاصره ....الخ) , **والعوامل الجزيئية البينية** والمتمثلة بـ (الحالة الفيزيائية واتحاد المذيب والتاصر الهيدروجيني الجزيئي البيني ...الخ).

وكما ذكرنا سابقاً فإن ثابت قوة الاصرة هو من اهم العوامل الذي يحدد تردد حزمة الامتصاص للمجموعة , حيث يكون ثابت قوة الاصرة حسب الترتيب التالي :

$$\mathbf{R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R} \;>\; \mathbf{R\text{-}CH{=}CH\text{-}R} \;>\; \mathbf{R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R}$$

اي ان ثابت قوة الاصرة الثلاثية أعلى من الثنائية والثنائية أعلى من الاحادية , وكلما يزداد ثابت قوة الاصرة يزداد تردد حزمة الامتصاص لتلك المجموعة .

وعليه فان اي عامل يسبب زيادة صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل (قلة قطبية مجموعة الكاربونيل) سوف يزيد من ثابت قوة الاصرة لـ (C=O) وبالتالي سوف تمتص مجموعة الكاربونيل بتردد أعلى . واي عامل يسبب قلة صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل (زيادة قطبية مجموعة الكاربونيل) سوف يقلل من ثابت قوة الاصرة لـ (C=O) وبالتالي سوف تمتص مجموعة الكاربونيل بتردد أوطأ .

فعند دراسة امتصاص مجموعة الكاربونيل في المركبات الكاربونيلية ذات الصيغة العامة ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$) حيث ان (R) مجموعة الكيلية ثابتة اما (X) هي المجموعة المتغيرة و تشمل المركبات التالية :

$X = CH_3$ or CH_2CH_3 = Ketone , $X = H$ = Aldehyde

$X = OH$ = Carboxylic acid , $X = OR$ = ester

$X = O\text{-}CO\text{-}R$ = Anhydride , $X = NH_2$ = Amide

X = F , CI , Br , I = acid halide

فإن هناك عدة عوامل تؤثر على امتصاص مجموعة الكاربونيل هي :

أ- الحث الإلكتروني الدافع والرنين :

ان تأثير عامل الحث الالكتروني الدافع والرنين يتسببان في تقليل صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل و بالتالي قلة ثابت قوة الاصرة و بالتالي امتصاص مجموعة الكاربونيل في تردد اوطأ و ابسط مثال على تأثير الحث الالكتروني الدافع هو:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \quad < \quad R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

اي ان امتصاص مجموعة الكاربونيل في الالديهيدات تمتص في تردد اعلى من الكيتونات بثبوت (R) والسبب هو ان ثابت قوة الاصرة في الالديهايد أعلى من الكيتون وذلك بسبب عامل الدفع الالكتروني في الكيتونات الذي يقلل من ثابت قوة الاصرة وبالتالي تمتص في تردد اقل مقارنة بالالديهيدات .

ومن الامثلة على تأثير عامل الرنين هو :

ب- الحث الالكتروني الساحب :

وهذا العامل هو معاكس في تأثيره للعامل الاول حيث ان زيادة السالبية الكهربائية للمجموعة (X) سوف تزيد من صفة الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل من خلال تأثير السحب الالكتروني و بالتالي زيادة ثابت قوة الاصرة و بالتالي امتصاص مجموعة الكاربونيل في ترددات عالية , وافضل مثال على ذلك هي هاليدات الحوامض الكاربوكسيلية حيث انها تمتص عند المدى ($1800\ cm^{-1}$) تقريبا" ويمكن توضيح هذا التأثير بالشكل التالي: