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

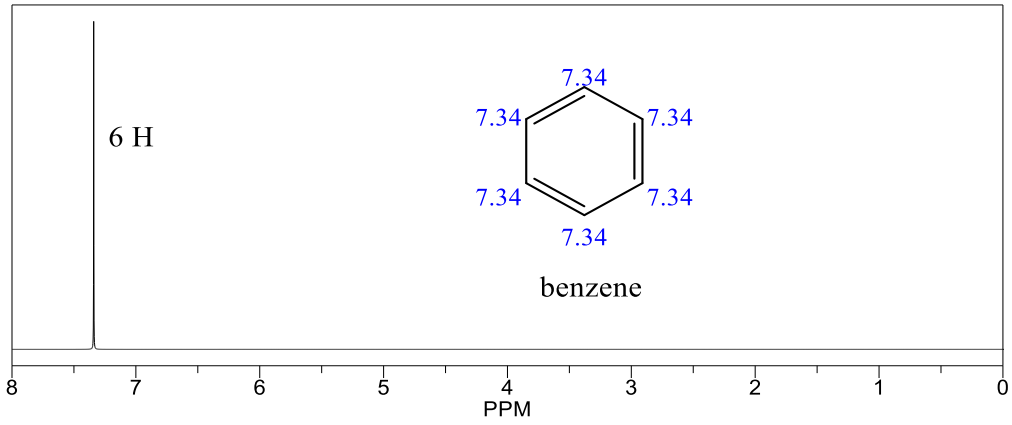
اسم المحاضرة الثامنة باللغة العربية : الأنظمـــــة الاروماتيـــــــــة

اسم المحاضرة الثامنة باللغة الإنكليزية : Aromatic Compounds

المحاضرة الثامنة

الأنظمـــــة الاروماتيـــــــــة :

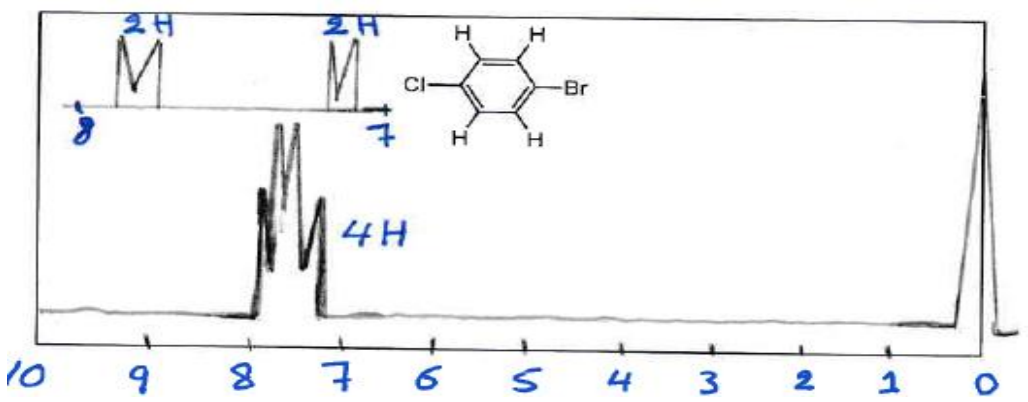
كما ذكر سابقا" فان بروتونات حلقة البنزين غير المعوض جميعها تعيش في نفس البيئة الالكترونية لذلك تعطي جميعها اشارة واحدة احادية في نفس المكان عند (7.3) (δ) اي لايحصل فيها انشطار في اشارتها لانه لايحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم ولا يتم تطبيق العلاقة (n + 1) عليها . وكما موضح في الطيف التالي :

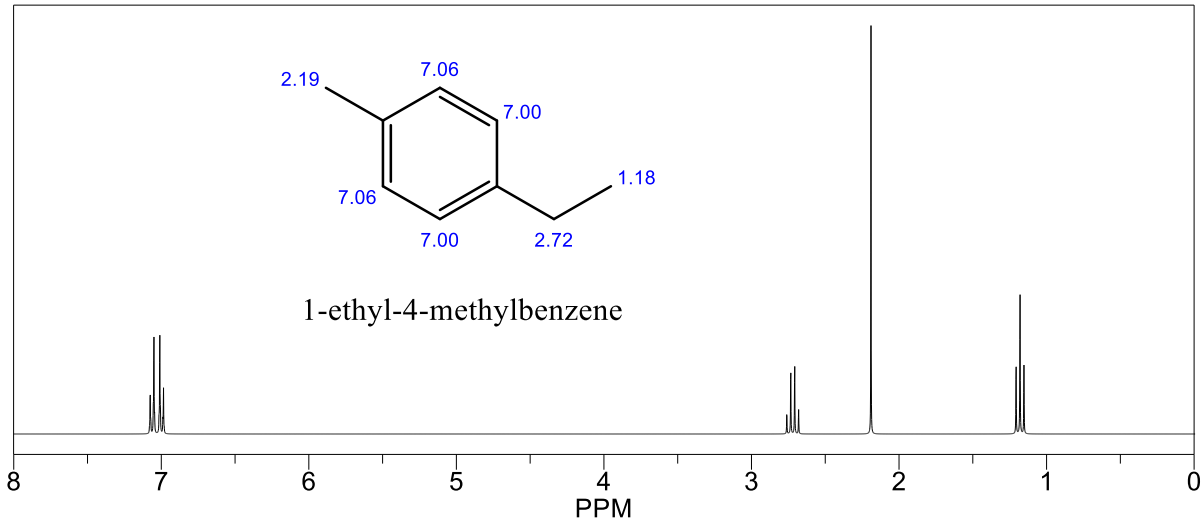


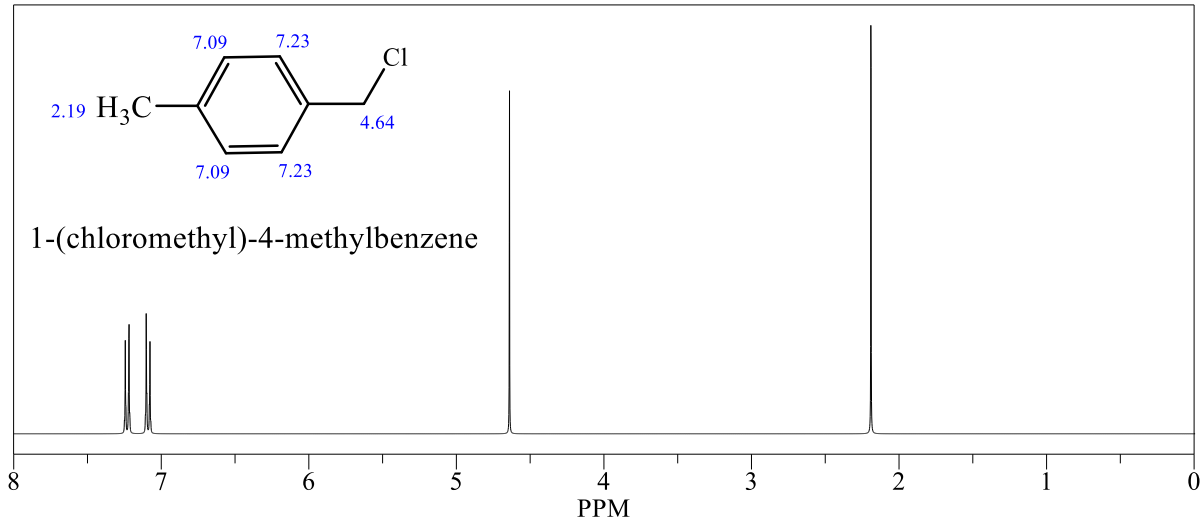
اما في المركبات الاروماتية المعوضة فهناك عدة ملاحظات حول شكل اشارة بروتونات الحلقة الاروماتية وهذا يعتمد على نوع و طبيعة و موقع المجموعة المعوضة في الحلقة الاروماتية حيث تظهر اشارات هذه البروتونات عند المدى (7 – 8) تقريبا" بقياس (δ) . و افضل مثال على ذلك هي مركبات البنزين ويمكن توضيح ذلك بالشكل التالي :

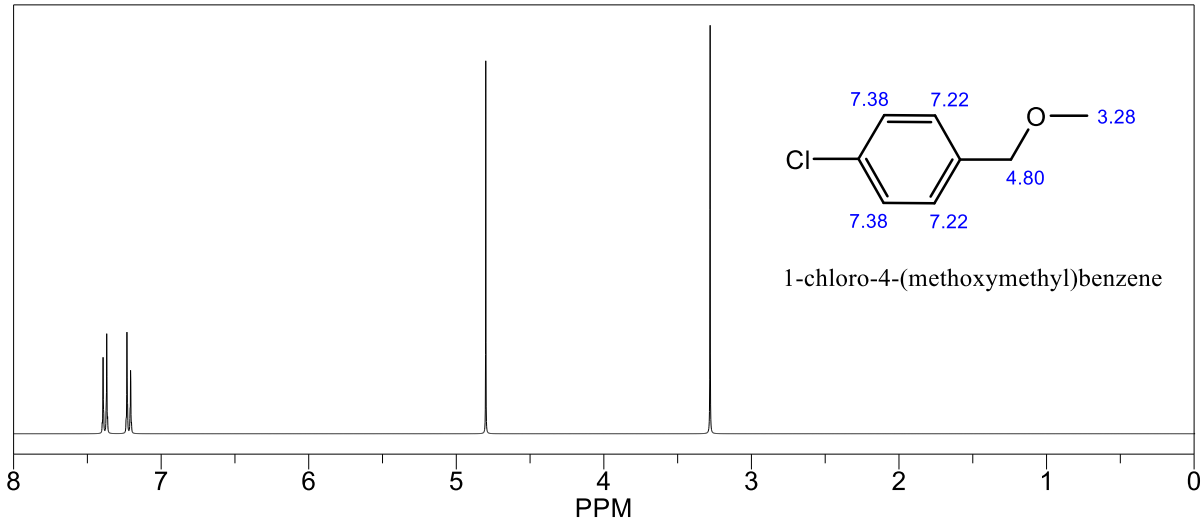
1- في حالة وجود مجموعتين معوضتين في الموقع بارا مختلفتين :

ففي هذه الحالة سوف تكون هناك نوعين من البروتونات للحلقة مختلفة البيئة الالكترونية و لهذا سوف تتأثر بظاهرة ازدواج البرم وبالتالي حصول انشطار باشارات هذه البروتونات حيث يعطي كل بروتون اشارة ثنائية اي سوف تعطي بروتونات هذه الحلقة اشارتين ثنائيتين (doublet) في موقعين مختلفين , وفي بعض الاحيان وبسبب تقارب الانزياح الكيميائي لهاتين الاشارتين سوف تندمج لتعطي اشارة رباعية متناسقة وكما موضح في الامثلة التالية :



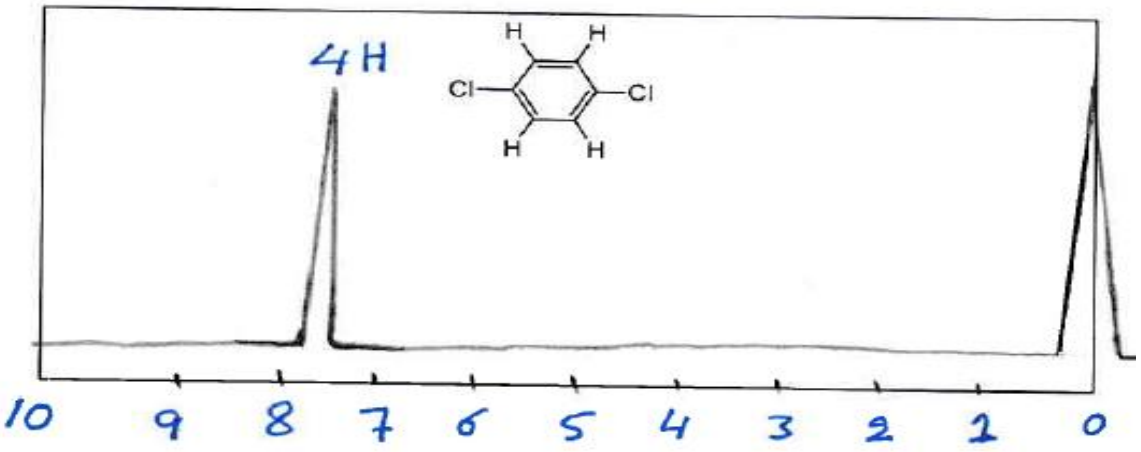

2.19
7.06
7.00
1.18
7.06
7.00
2.72
1-ethyl-4-methylbenzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

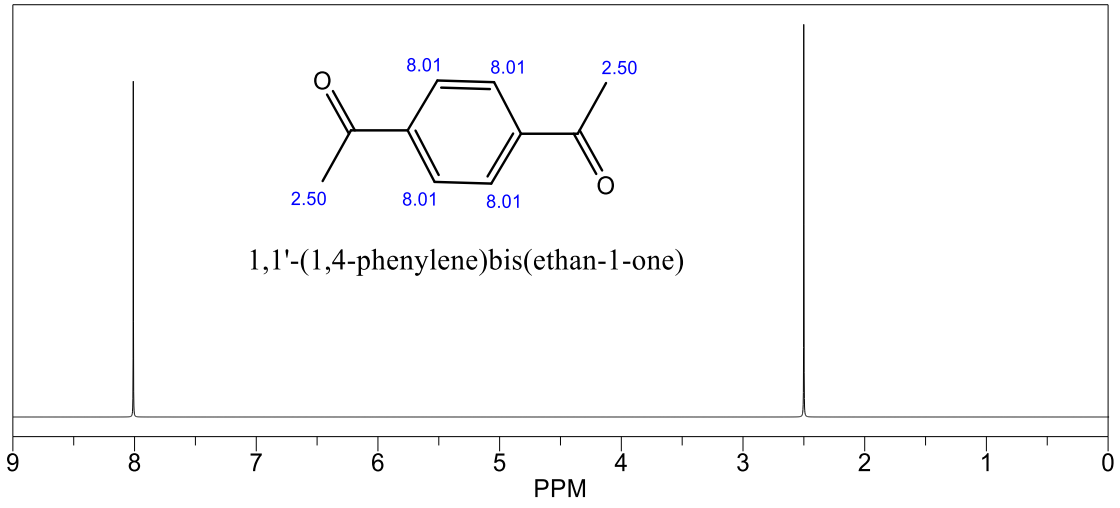

7.09
7.23
Cl
2.19 H3C
4.64
7.09
7.23
1-(chloromethyl)-4-methylbenzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

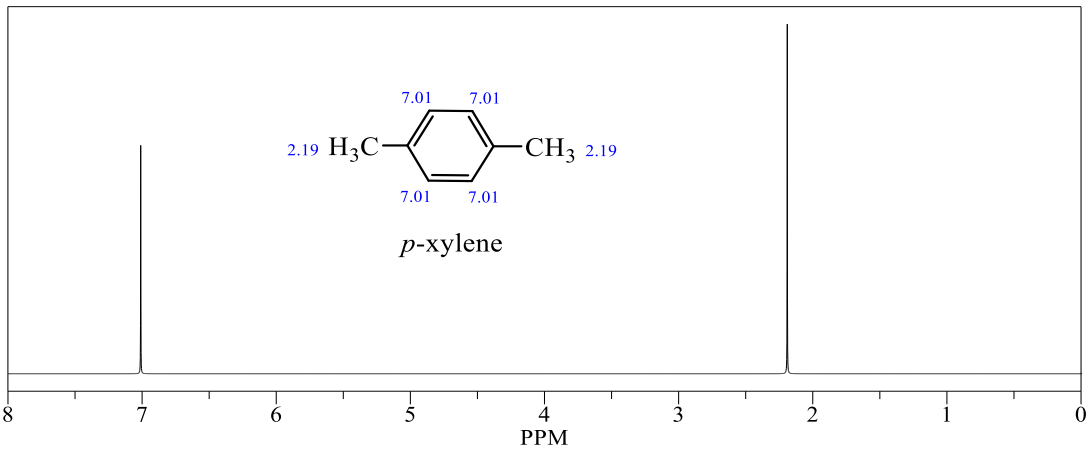

7.38
7.22
O
3.28
Cl
4.80
7.38
7.22
1-chloro-4-(methoxymethyl)benzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

2- في حال وجود مجموعتين معوضتين في الموقع بارا متشابهتين :

ففي هذه الحالة يكون هناك نوع واحد من البروتونات من حيث البيئة الالكترونية ولهذا لا تحصل فيها ظاهرة ازدواج البرم و لا تطبق القاعدة (n+1) هنا . و سوف تعطي البروتونات الاربعة لحلقة البنزين هذه اشارة واحدة احادية في نفس المكان تعود الى اربعة بروتونات و كما موضح في الامثلة التالية :

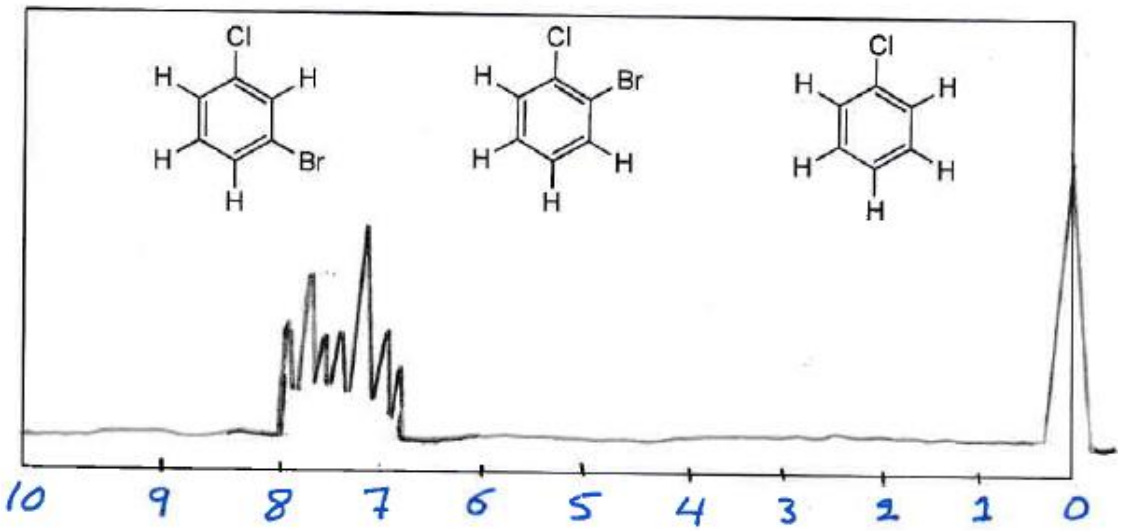


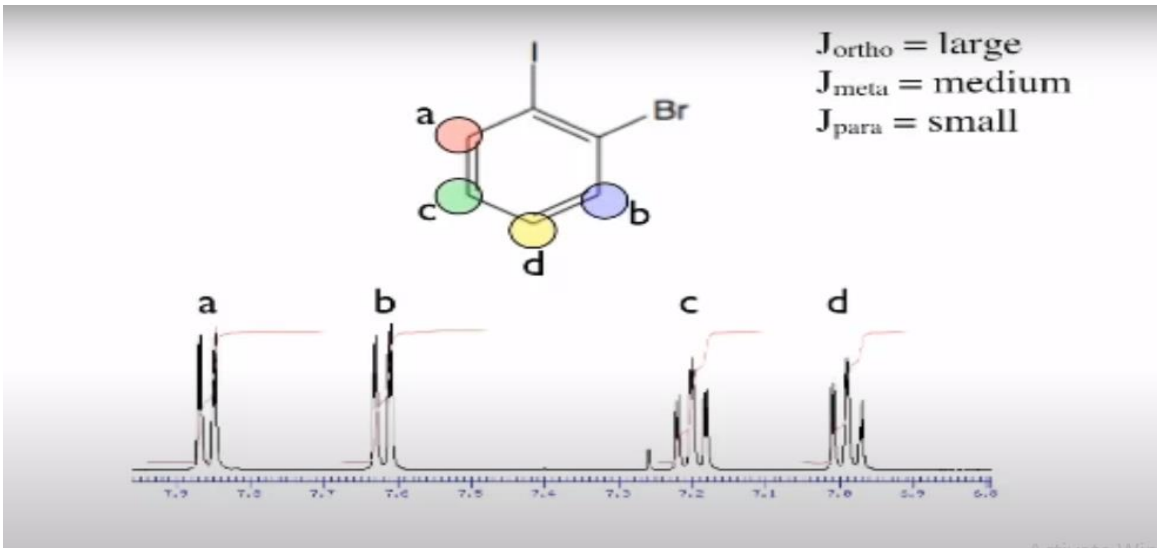


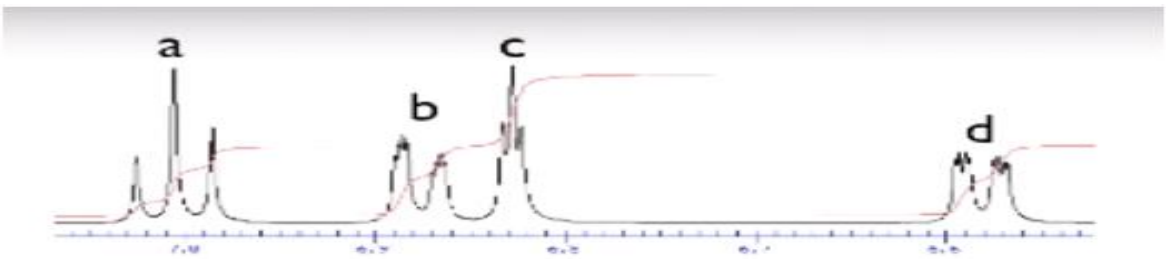


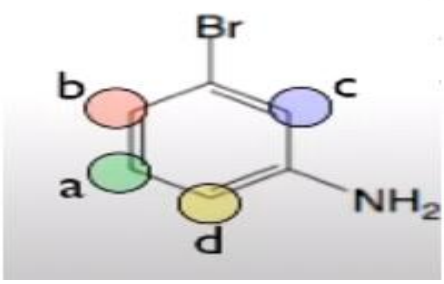
3- في حالة حلقة البنزين احادية التعويض او ثنائية التعويض في الموقع اورثو او ميتا :

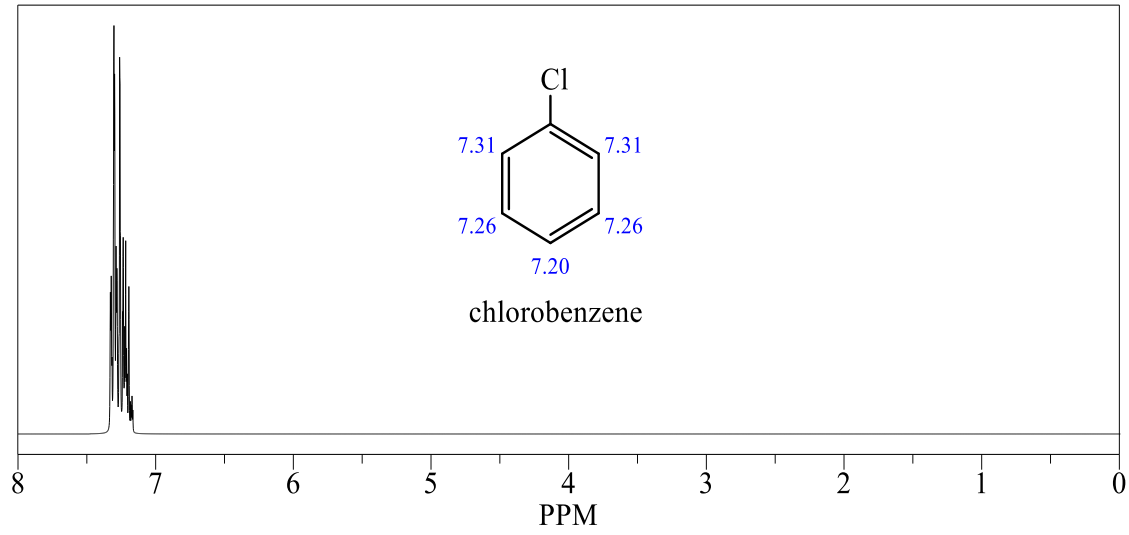
فإن جميع هذه المركبات سوف تعطي بروتونات الحلقة اشارات مختلفة الانشطار وفي مواقع مختلفة حسب طبيعة وموقع المجموعة المعوضة وبسبب تقارب الانزياح الكيميائي لهذه الاشارات سوف تندمج لتعطي اشارة متعددة غير متناسقة . وكما موضح في الامثلة التالية :

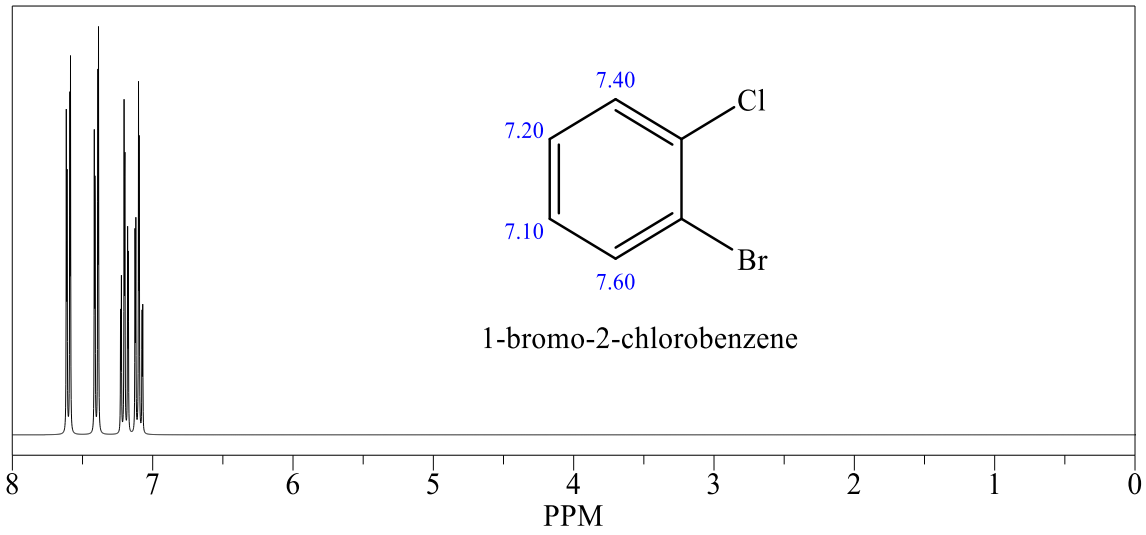


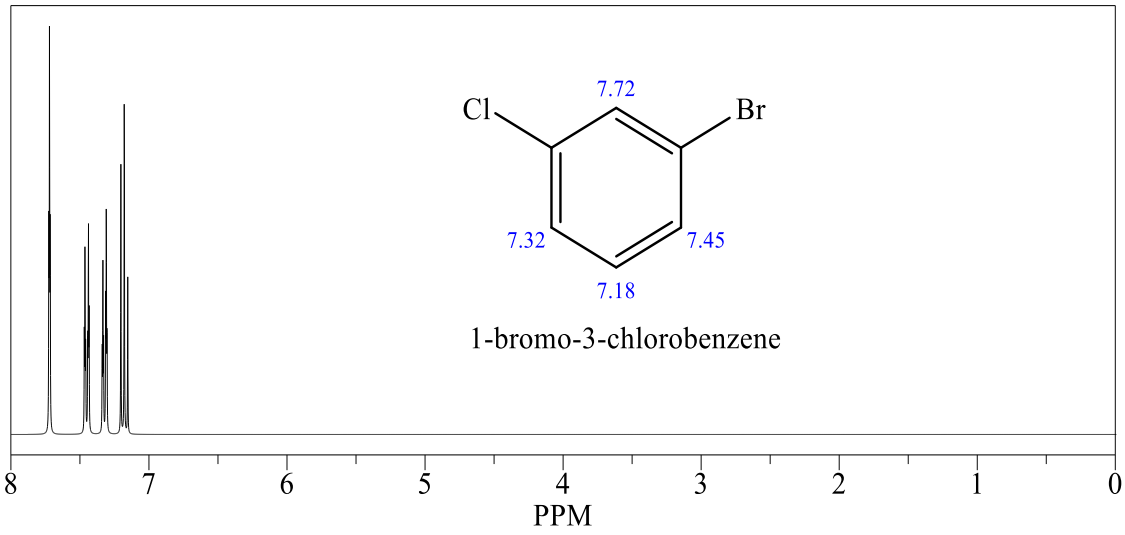







Cl
7.31
7.31
7.26
7.26
7.20
chlorobenzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM


7.40
Cl
7.20
7.10
Br
7.60
1-bromo-2-chlorobenzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM


7.72
Cl
Br
7.32
7.45
7.18
1-bromo-3-chlorobenzene
8
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

مواقع الازاحة الكيميائية للبروتونات في طيف (^{1}H-NMR) بقياس (δ) :

بروتونات المجموعة	موقع الازاحة الكيميائية	بروتونات المجموعة	موقع الازاحة الكيميائية
TMS	0.0	R-CHO or Ar-CHO	10 – 9
CH_3-C	1.2 – 0.9	R-COOH	12 - 10
C-CH_2-C	1.3	Ph-OH	9
-CH-	1.4	Ar-OH	10.5 – 9
CH_2-C-O	1.9 – 1.2	-C≡CH	3 – 2.5
CH_2-C-Ar		CH_2- (I , Br , Cl)	3.6 – 3
CH_2-C-C=C-		CH_2-O-R	3.6 – 2.3
CH_3-C=C	1.9 – 1.6	CH_3-O-	3.8 – 3.5
CH_2-C- (Cl ,Br , I)	2 – 1.6	Ar-CH_2-Ar	4 – 3.8
CH_3- (Ar ,N,CO ,S)	2.8 - 2	Ar-NH_2	4 – 3.4
Br-CH=C-	7 – 6.6	(Br ,Cl) -CH_2-CN	4 – 3.7
CH=C-(Ar,CO ,OR)	6.2 – 4.6	Ar-CH_2- (Br,Cl,OR)	4.5 – 4.4
Ph-H	7.3	CH_3Cl	3
Ar-H (benzenoid)	8 - 6.6	R-OH	5 – 3
Ar-H(nonbenzenoid)	8.6 – 6.2	R-CO-NH-	7.7 – 6

ملاحظة تقريبية : CH=C , CH=C , CH-C

التهجين : SP , SP^2 , SP^3

1 ~ 2 ~ 3 ~ : **δ** ~

ملاحظة :

(مع التركيز على مواقع الازاحة الكيميائية للبروتونات في الامثلة المعطاة في هذا الفصل لجمع معلومات اكثر على مواقع الاشارات للاستفادة منها في تشخيص المركبات).