

تشخيص المركبات العضوية بواسطة طيف الاشعة تحت

الحمراء

Identification of Organic Compounds by

Infra-Red Spectroscopy (IR)

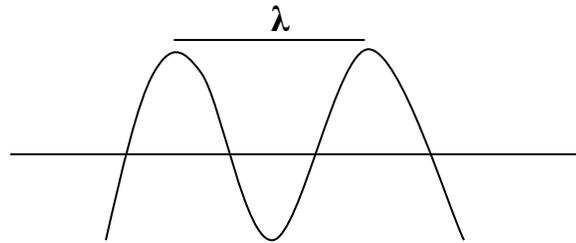
كلية العلوم – قسم الكيمياء
المرحلة الرابعة

Electromagnetic radiation

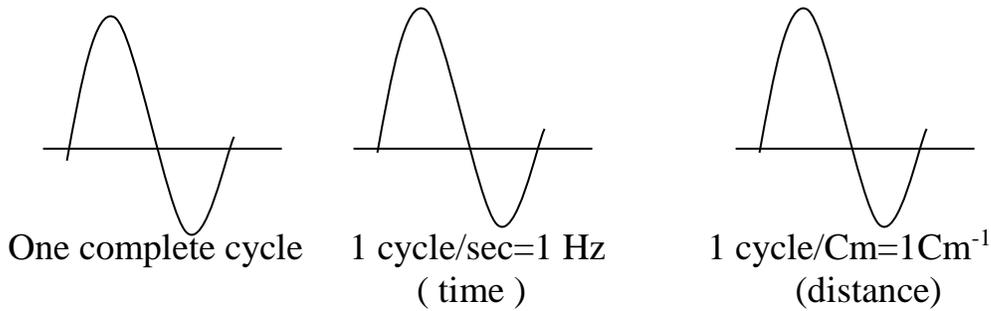
الإشعاع الكهرومغناطيسي

هو الطاقة المتنقلة خلال الفضاء بشكل موجات ، فأى نوع من الإشعاع الكهرومغناطيسي (الأمواج الراديوية ، الأشعة فوق البنفسجية ، الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة المرئية الخ) يتميز بطول موجته (λ) . وهي المسافة بين قمة أو ذروة موجة إلى قمة موجة مجاورة .

$$\text{wave length} = \lambda$$



بالإضافة إلى تشخيص الموجات بأطوالها يمكن تشخيص الإشعاع بترددده وهو عدد الدورات الكاملة في الثانية الواحدة (cycle per second cps) وتسمى أيضا هرتز (Hertz Hz) .



يحتوي الإشعاع ذو الذبذبة العالية على عدد اكبر من الموجات في الثانية الواحدة لذلك يكون الطول الموجي اقصر .

طيف IR يظهر كنتيجة تداخل الإشعاع الكهرومغناطيسي لهذه المنطقة مع المادة ، لذا فان طاقة الفوتون يمكن حسابها من علاقة بلانك التالية :

$$E = h\nu$$

Where $h = 6.6 \times 10^{-34}$ joule second, and $\nu =$ frequency of photon

التردد وسرعة الضوء ترتبط بالعلاقة التالية :

$$c = \lambda\nu$$

Where $c = 3.0 \times 10^8$ meter/second

من المعادلتين أعلاه يمكن التعرف على وحدة جديدة تعرف بعدد الموجة wave number ويرمز له

($\bar{\nu}$)

where Wave number = $1 /$ wavelength in centimeters

$$E = h\nu = hc(1/\lambda) \quad ; \quad \text{where } \bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$E = hc \bar{\nu}$$

وحدة قياس الطول الموجي في طيف IR هي المايكرو متر (μm) أو المايكرون (μ) حيث أن :

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m or } 10^{-4} \text{ Cm or } 10^4 \text{ A .}$$

A = انكستروم

ويمكن تحويل العدد الموجي إلى الطول الموجي من خلال العلاقة التالية .

$$10^4 \times 1/\lambda\mu = 1/\lambda\text{Cm} = \text{Cm}^{-1}$$

$$\text{Or } \text{Cm}^{-1} = 1/\mu \times 10000 \quad \text{and} \quad \mu = 1/\text{Cm}^{-1} \times 10000$$

طيف الأشعة ما تحت الحمراء (IR) : Infra-Red spectroscopy

مصطلح تحت الحمراء يعني المنطقة من الطيف الكهرومغناطيسي التي تمتد بين

($0.78\text{-}1000\mu\text{m}$) وتقاس طول الموجة بعدد الموجة والذي وحدته سم⁻¹

"wave numbers , which have the units cm^{-1} "

تقسم منطقة طيف IR إلى ثلاث مناطق هي القريبة (near)، الوسطى (middle) والبعيدة (far) والموضح مدياتها في الجدول التالي :

Region	Wavelength range (μm)	Wave number range (cm^{-1})
Near	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Middle	2.5 - 50	4000 - 200
Far	50 - 1000	200 - 10

أما المنطقة التي يتم امتصاص طيف IR فيها فهي محصورة بين ($670-4000\text{cm}^{-1}$) أي الوسطى (Middle) وهي التي تظهر الامتصاصات بشكل قمم على رسم طيف IR الذي يرسم بين النسبة المئوية للنفاذية (% Transmittance) على المحور العمودي والعدد الموجي (Wave number) على المحور الأفقي .

$$\% \text{Transmittance} = I_s / I_r \times 100$$

Where I_s = intensity of the sample beam

I_r = intensity of the reference beam

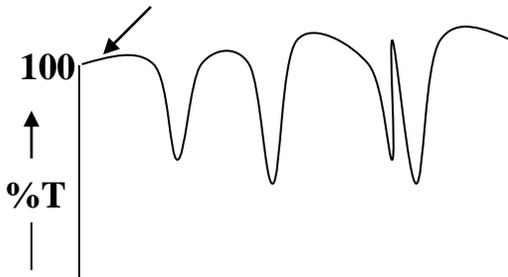
$$\% \text{النفاذية } T = (\text{الشدة} / \text{الشدة الأصلية}) \times 100$$

يفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي على التعبير بدلالة الطول الموجي وذلك

- التناسب المباشر بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد .

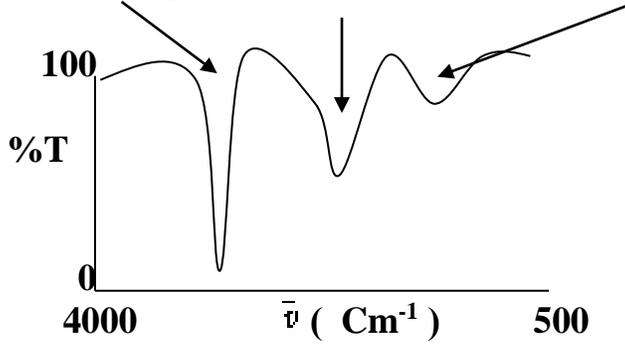
- المدى الواسع من تدريجات هذا المقياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقة اكبر.

غياب الامتصاص لمركب ما عند طول موجي معين يسجل نفاذية (100 %) لذا عندما يمتص المركب ضوء عند طول موجي معين تقل شدة الضوء النافذ وهذه النتيجة هي انخفاض في النسبة المئوية للضوء النافذ والذي يترجم بشكل قمم أو حزم امتصاص (absorption peak or band) أما جزء الطيف عند (% T) عند 100 يعرف بخط الأساس (base line).



0 —————
Wave length or Frequency

شكل القمم أما أن يكون ضعيف (weak) ، متوسطة (medium) أو قوية (strong) .



أما الامتصاصية فتحسب بالشكل التالي الامتصاصية $A = \log \frac{I_0}{I}$ (الشدة الأصلية / الشدة) .

طيف الأشعة تحت الحمراء

هو ذلك الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي والذي يكون بشكل طاقة متنقلة خلال الفضاء بشكل موجات الواقع بين المنطقة المرئية ومنطقة الموجة الدقيقة والتي يمكنها التأثير في مستويات الطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية للجزيئات معا. وتقسم هذه المنطقة الى ثلاثة مناطق رئيسية:

1- منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infra-red region

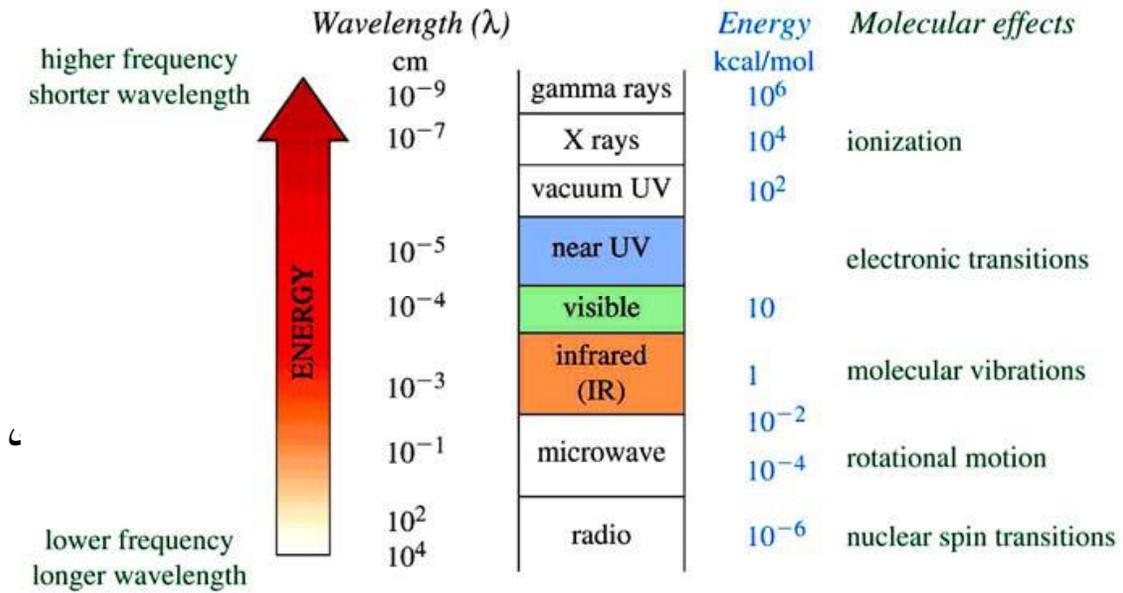
والممتدة بين $14290-4000\text{cm}^{-1}$ ($0.7-2.5\mu\text{m}$)

2- منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Middle infra-red region

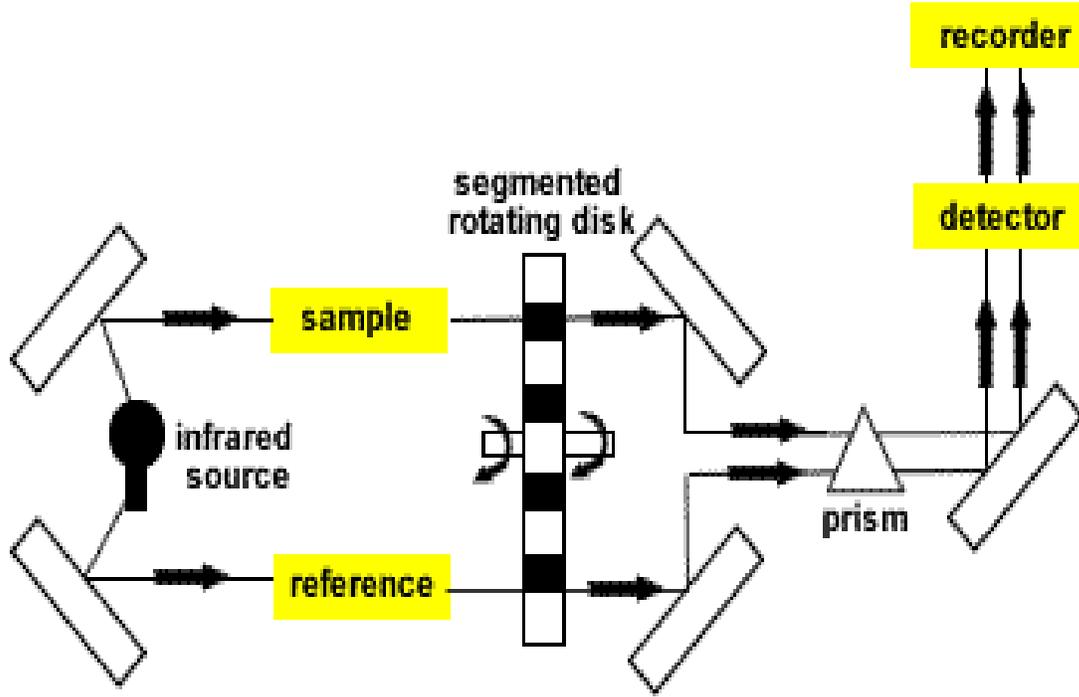
والممتدة بين $4000-664\text{cm}^{-1}$ ($2.5-15.4\mu\text{m}$)

3- منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infra-red region

والممتدة بين $200-100\text{cm}^{-1}$ ($15.4-50\mu\text{m}$)



Infrared Spectrometer مطياف الأشعة ماتحت الحمراء



The Infrared (IR) Spectrometer

مكونات الضوء يعرف بعلم الأطياف .

أن علم الأطياف يعني بدراسة التأثيرات المتبادلة ما بين الطاقة الإشعاعية من جهة والمادة من جهة أخرى فالألوان التي تشاهدها وحقيقة أننا نستطيع الرؤيا هي نتاج لامتصاص الأشعة من قبل المركبات الكيماوية ، ومايخص الكيماوي العضوي هو أن الطاقة الإشعاعية التي يمتصها المركب العضوي تعتمد على بنية المركب وبالتالي يمكن تشخيص المجاميع الفعالة وبنية المركبات العضوية المجهولة ودراسة خواص الأواصر في المركبات المعروفة .

مكونات مطياف الأشعة ماتحت الحمراء

- ١- مصدر أشعه ماتحت الحمراء infrared source
- ٢- العينة sample
- ٣- المرجع reference
- ٤ - صفيحة دائرية موحد اللون segmented rotating disk
- ٥- موشور prism
- ٦- مكشاف detector
- ٧- مسجل recorder

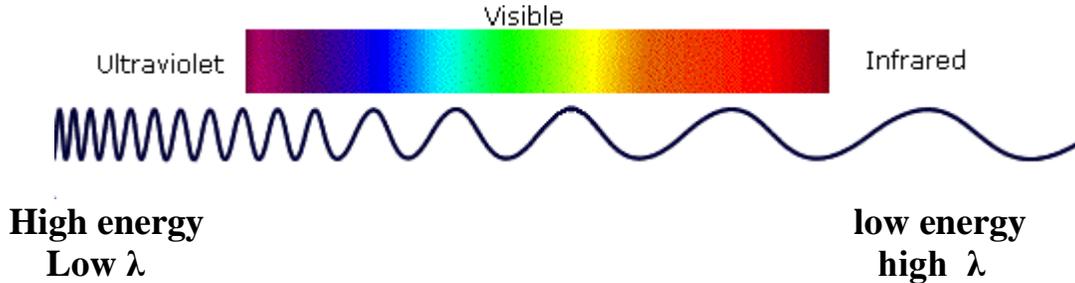
- a - مصدر الأشعة ماتحت الحمراء الذي يقسم بواسطة مرآة إلى شعاعين احدهم يدخل خلية العينة والثاني يدخل خلية المرجع.
- b - يمر الشعاعين إلى موحد لون يتألف من صفيحة دائرية تحوي شق وتدور بسرعة خلال دورانها تسمح مرة للشعاع المار بالعينة بالمرور ومرة للشعاع المار بالمرجع.
- c - يسقط الشعاع المار في كل مرة على موشور يقوم بتحليل الشعاع حسب طول موجته ويسقطها على كاشف.
- d- يقوم الكاشف بتحسس الفرق بين شدة الإشعاع المار بالعينة والإشعاع المار بالمرجع ويسجل هذا الفرق بواسطة مسجل خاص على ورقة بيانية لنحصل على طيف ورسم IR بين % للنفاذية (T%) على المحور العمودي والعدد الموجي ($\bar{\nu}$) على المحور الأفقي .

- a. Infrared radiation is produced by electrically heating a filament which is divided by mirrors into 2 beams, a reference beam and a sample beam.
- b. In the sampling area, a segmented rotating disk allows each beam to pass through alternately.
- c. The reference beam and the sample beam are combined into a beam of alternating segments.

- d. The detector measures the heat energy and the recorder records the results as a plot of percent absorption (or transmittance) as a function of wave number (cm^{-1}) or wavelength (μm).

Theory of infra-red absorption امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء

mechanism of IR radiation absorption ميكانيكية امتصاص الأشعة ماتحت الحمراء
عند امتصاص الجزيئات لطاقة الأشعة ماتحت الحمراء فإن العملية تؤدي إلى زيادة الطاقة الاهتزازية (vibrational Energy) والدورانية (rotational Energy) المرتبطة بالالكترونات المكونة للأواصر التساهمية للجزيئات (أو ما يطلق عليها الانتقالات الاهتزازية والدورانية) وهذه الانتقالات تتطلب بالطبع طاقة اقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية أي امتصاص الأشعة في طيف فوق البنفسجية والمرئية Ultraviolet-visible spectroscopy وكما مبين في الشكل التالي الذي يوضح مواقع الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء إضافة إلى الأشعة المرئية .



لكي تمتص الجزيئة طاقة إشعاع ماتحت الحمراء يجب إن تعاني حصيلة تغير في قيمة عزم ثنائي القطب (dipole moment) كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي

يملك تردد يضاوي تردد المجال الكهربائي لإشعاع ماتحت الحمراء المسلط وبالتالي يمكن أن يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغيرا في سعة إحدى الحركات الاهتزازية أو الدورانية (أي يحصل امتصاص) يترجم الأخير بشكل قمم تظهر على رسم طيف IR ليتسنى تشخيص المركب من خلالها. وتبعاً لذلك فإن غالبية الجزيئات التي تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية تظهر درجات متفاوتة من الامتصاص الانتقائي لهذه الأشعة . أما الجزيئات المتماثلة النويات مثل (H_2, O_2, Cl_2, N_2) لا تمتلك تغير في قيمة عزم ثنائي القطب أثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها وبناء على ذلك لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لإشعاع IR معها . لذا هذه المركبات لا تمتص الأشعة ماتحت الحمراء في الظروف الاعتيادية إلا تحت ضغوط عالية وتصادمها مع بعضها مما يتسبب في حصول تشويبات في تناظرها يؤدي بالتالي إلى استقطابها وقابلية امتصاصها لإشعاع ماتحت الحمراء .

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة ماتحت الحمراء لإغراض التحليل النوعي والكمي . ففي التحليل النوعي يمثل طيف امتصاص ماتحت الحمراء لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قمم متعددة يمكن استخدامها لأغراض المقارنة ومن ثم الإفصاح عن البنية الجزيئية للمركب ، ومن الناحية النظرية يمكن القول بأنه لا يوجد مركبان عضويان يمتصان الأشعة بنفس الطريقة تماما باستثناء المتشابهات البصرية (optical isomers) لنفس المركب . أما في التحليل الكمي فلأطياف (IR) أهمية بسبب انتقائية الطريقة التي تجعل بالإمكان إجراء الحسابات الكمية للمادة قيد الدراسة في خليط معقد دون اللجوء إلى خطوات الفصل في معظم الأحيان كما هو الحال عند تحليل الملوثات الجوية الناتجة من العمليات الصناعية .

Type of Molecular Vibrations

أنواع الاهتزازات الجزيئية:

الجزئية ليست مجموعة صلدة من الذرات الساكنة ، ولكن يمكن لهذه الذرات من أن تغير مواقعها النسبية لكونها غير وثيقة الترابط بعضها ببعض وبذلك تكون لها القدرة على الاهتزاز من مواقعها وتقع الاهتزازات ضمن صنفين أساسيين هما:

1 – الاهتزازات الامتطاطية: Stretching vibrations

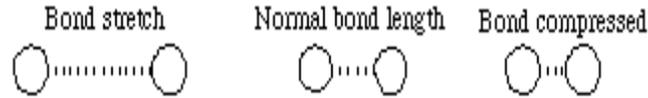
وهي الاهتزازات التي تتضمن تغيرا مستمرا للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التاصر بينها دون أن يؤثر ذلك على زاوية التاصر وهي على نوعين :

a – اهتزازات مط منفصلة مثل اهتزاز (C=O).

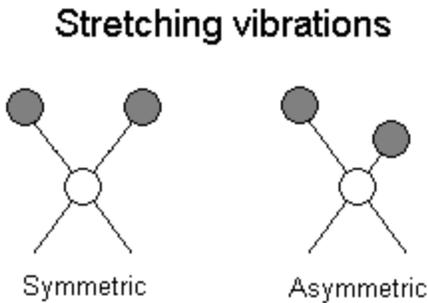
b – اهتزازات مط مزدوجة مثل (CH₂-) وهذه تشمل اهتزاز متمائل (Symmetric) وآخر

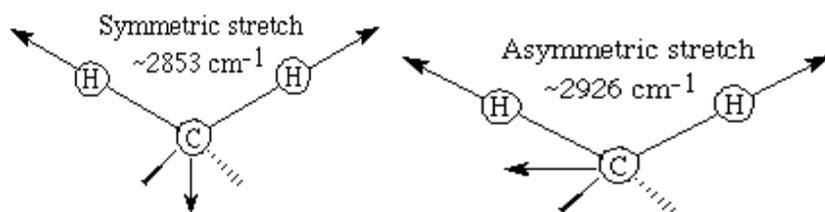
غير متمائل (Asymmetric) أي متناظر وغير متناظر .

أي مجموعه تتألف من ثلاث ذرات أو أكثر يكون هناك اهتزازين متمائل وغير متمائل والأخير يظهر عادة تردد مط أعلى .



ففي حالة اهتزاز مط المتناظر لمجموعة NH₂ تتحرك ذرتي الهيدروجين بعيدا عن ذرة النتروجين في أن واحد في حين انه في حالة اهتزاز مط الغير متناظر تتحرك إحدى ذرات الهيدروجين باتجاه ذرة النتروجين والأخرى بعيدا عنها.



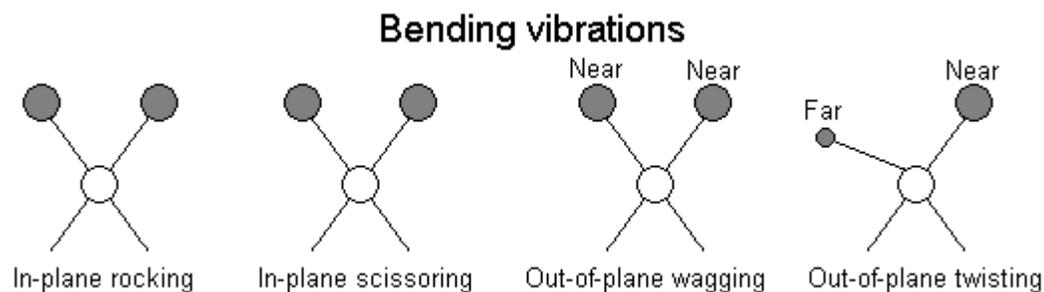


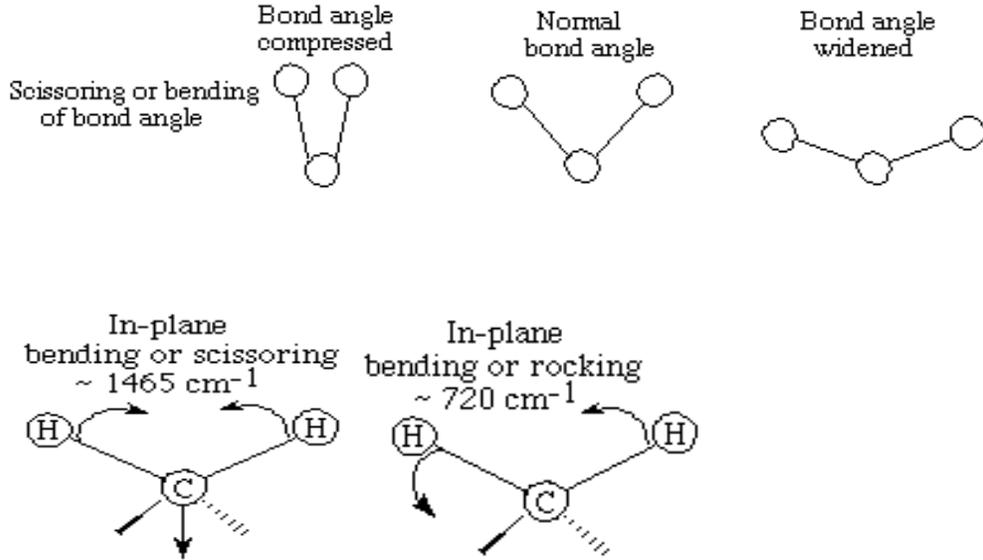
2 – الاهتزازات الانحنائية: Bending vibrations

تتميز بتغير الزاوية بين اصرتين بصورة مستمرة أي تغير موقع الذرة بالنسبة إلى محور التاصر وهي على أربعة أنواع اثنان تقع ضمن مستوى التوازن للذرات واثنان خارج مستوى التوازن وكالاتي:-

Bending: Change in angle between two bonds. There are four types of bend:

- تأرجحي (داخل المستوى) Rocking
- مقصي (داخل المستوى) Scissoring
- ارتجاجي (خارج المستوى) Wagging
- التوائي (خارج المستوى) Twisting





مواقع الحزم التقريبي يمكن الحصول عليها حسابيا من المعادلة التالية والمشتقة من

Calculating wave number $\bar{\nu}$

قانون هوك :-

$$\bar{\nu} = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{k/\mu} \quad \text{where } \mu = M_1 \times M_2 / M_1 + M_2$$

M_1 and M_2 =atomic weights

K = force constant (dynes/Cm)

$$C = 3 \times 10^{10} \text{cm/sec}$$

μ = reduced mass

ثابت قوة الأصرة (k) للأواصر المفردة $5 \times 10^5 \text{dyne/Cm}$ وللأواصر المزدوجة

$10 \times 10^5 \text{dyne/Cm}$ وللأواصر الثلاثية $15 \times 10^5 \text{dyne/Cm}$.

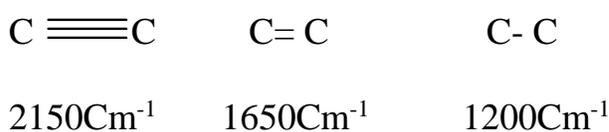
وتكون طاقة الاهتزاز بزيادة كلما ازدادت قوة الأصرة وكذلك عندما تقل قيمة الكتلة المختزلة (μ)

للنظام .

العوامل المؤثرة على اهتزاز الأواصر:-

1 - مرونة الأصرة

أن الأواصر التي تربط الذرات الثقيلة يكون لها قيمة (μ) كبيرة وتهتز في تردد واطئ (حسب المعادلة) أما الأواصر التي تربط الذرات الخفيفة فإنها تهتز في تردد أعلى لان (μ) ستكون صغيرة . أن الأواصر الثلاثية أقوى من المزدوجة والمفردة لنفس الذرات ولذلك لها تردد اهتزاز عالي أي بزيادة (k) تزداد قوة الأصرة .



Increasing K

2- الكتلة النسبية (μ) للذرات المتاصرة

أن العلاقة التالية توضح زيادة الكتلة النسبية بزيادة كتلة الذرات المرتبطة بذرة الكربون وعلية نقصان تردد الاهتزاز .

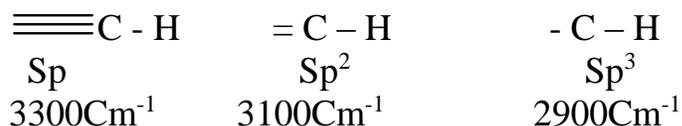


Increasing μ

3 - التهجين : يؤثر على ثابت القوة K والأصرة تكون قوتها حسب التسلسل

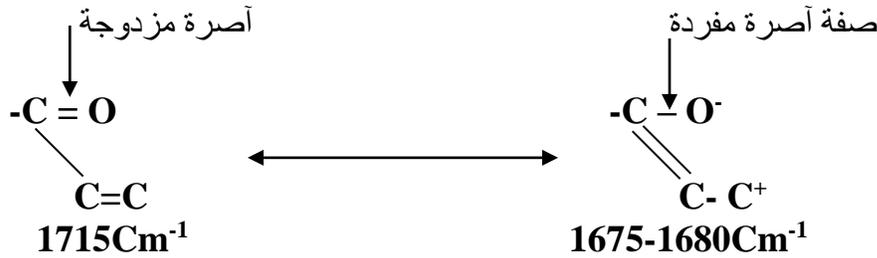
$$Sp > Sp^2 > Sp^3$$

والترددات التالية توضح ذلك :



4 – الرنين

يؤثر على قوة وطول الأصرة وبالتالي على قيمة K فلمجموعة الكربونيل (C=O) في الكيتون تردد اهتزاز مط عند 1715Cm^{-1} ولكن عندما ترتبط بأصرة مزدوجة (في حالة تعاقب مع الكربونيل) فأنها تهتز في تردد أوطأ 1675Cm^{-1} - 1680Cm^{-1} وذلك بسبب الرنين الذي يعمل على استتالة أصرة (C=O) ويعطيها صفة الأصرة المفردة أكثر من صفة الأصرة المزدوجة أي تقل قوة الأصرة ويقل K وعندها تقل قيمة $\bar{\nu}$.



How to analyze IR spectra

تحليل طيف IR :

عند قراءة طيف IR لمادة ما يجب التركيز على وجود أو عدم وجود المجاميع الفعالة المهمة

مثل

(C = C), (C – O), (N-H), (O – H), (C = O), (C – N), (C – O), And(NO₂) .

والتي تعطي قمم (peaks) تؤكد بشكل واضح تركيب المادة والجدول التالي يوضح عوائل المركبات ومجاميعها الفعالة .

<u>Compound</u>	<u>active group</u>
Alkanes	C — C
Alkenes	C = C
Alkynes	C ≡ C
Alcohols	- OH
Ethers	- O -
Aldehydes	H- C = O
Ketone	C = O
Carboxylic acid	C OOH
Amines	NH ₂

أن حزم الامتصاص تتغير عن موقعها بوجود مجاميع ساحبة التي تزيح القمم نحو اليسار (تردد عالي) أما المجاميع الدافعة تزيح القمم نحو اليمين (تردد واطئ) أو بوجود شد في الجزيئة أو وجود الأصرة الهيدروجينية .

الالكانات : Alkanes

أن من ابسط الأطياف هو طيف IR للالكان حيث تظهر تردد مط وانحناء الأصرة (C - H) أما تردد مط وانحناء (C - C) فتكون ضعيفة أو بتردد واطئ جدا. الالكانات تظهر قمم قليلة في طيف IR كما في الأمثلة التالية .

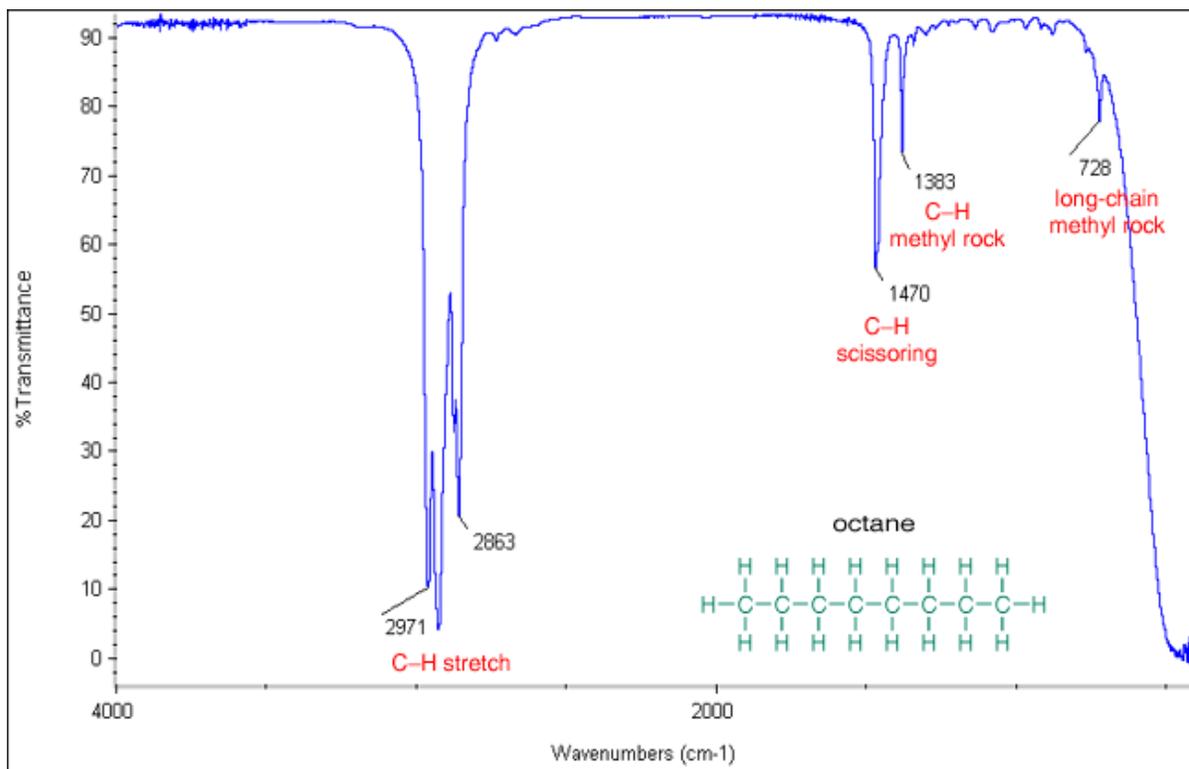
The IR spectrum of alkane is shown below.

C-H stretch from 3000–2850 Cm⁻¹

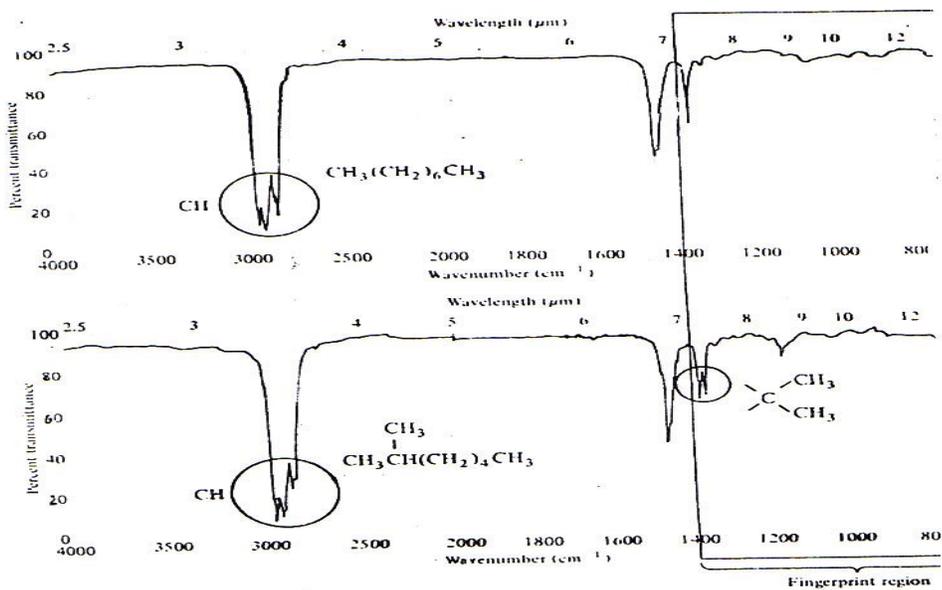
- C-H bend or scissoring from 1470-1450 Cm⁻¹
- C-H rock, methyl from 1370-1350 Cm⁻¹
- C-H rock, methyl, seen only in long chain alkanes, from

725-720 Cm⁻¹

مثال : يظهر طيف IR الاوكتان القمم القوية بين ($2850 - 3000\text{cm}^{-1}$) ناتجة من تردد مط (C - H) أما التردد الانحنائي المقصي لنفس الأصرة ظهر عند (1470cm^{-1}) أما اهتزاز وتردد انحناء تارجي لمجاميع المثل ظهر عند (1383cm^{-1}) .



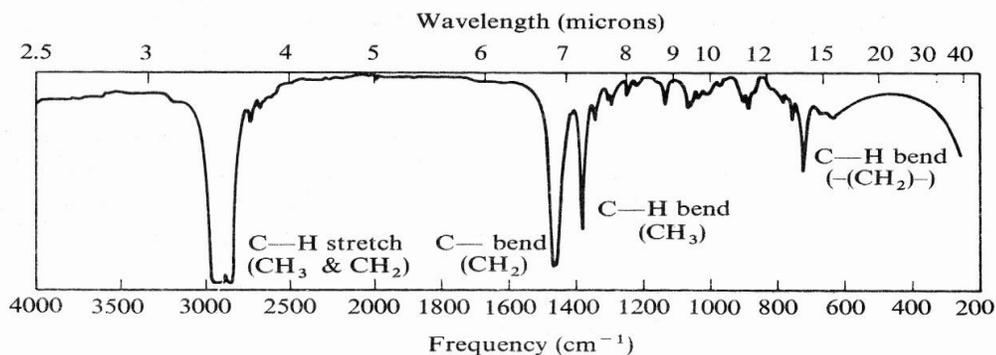
في حالة الايزواوكتان يكون نفس الطيف ونفس القمم في منطقة المجاميع والاختلاف البسيط يكون في منطقة بصمة الأصبع التي من خلالها يمكن التمييز بين الاوكتان والاييزواوكتان حيث تكون القمة في (1383cm^{-1}) في الايزواوكتان بشكل قمتين تعود لـ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) كالاتي .

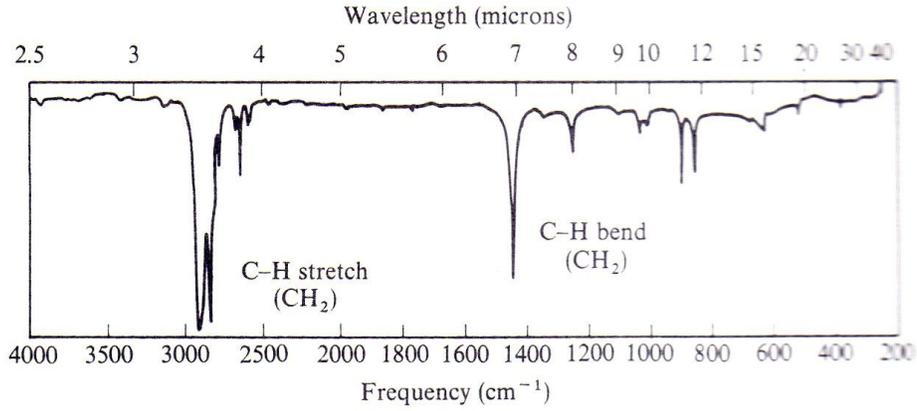
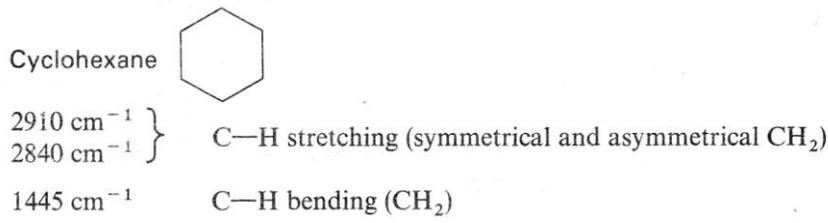


مثال : لاحظ طيف الهكسان الاعتيادي والسايكلو هكسان:

n-Hexane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

2960 cm^{-1}	} C—H stretching (CH_3 and CH_2)
2920 cm^{-1}	
2870 cm^{-1}	
1460 cm^{-1}	C—H bending (CH_2)
1380 cm^{-1}	C—H bending (CH_3)
725 cm^{-1}	C—H bending ($-(\text{CH}_2)_n-$, when $n \geq 4$)





الالكينات: Alkenes

الالكينات مركبات تمتلك أصرة كربون-كربون مزدوجة ($\text{C}=\text{C}$) تهتز وتظهر قمة متوسطة الشدة بتردد مط (Stretching) عند ($1640\text{Cm}^{-1} - 1680\text{Cm}^{-1}$) وكذلك تظهر قمة بتردد عالي (عدد موجي عالي) وأعلى مما في الألكانات تعود لتردد مط ($\text{C}=\text{H}$) عند ($> 3000\text{Cm}^{-1}$) وهذه تكون في حالة الألكينات والمركبات الأروماتية (أي المركبات التي تمتلك $\text{C}=\text{C}$) أما في حالة الألكانات فيكون تردد المطلها عند ($< 3000\text{Cm}^{-1}$). نلاحظ ظهور تردد انحناء (bending) لمجموعة ($\text{C}=\text{H}$) وبقيمة قوية (s) بالمنطقة المحصورة ($650 - 1000\text{Cm}^{-1}$) أي في منطقة بصمة الأصبع.

The IR spectrum of alkene is shown below :

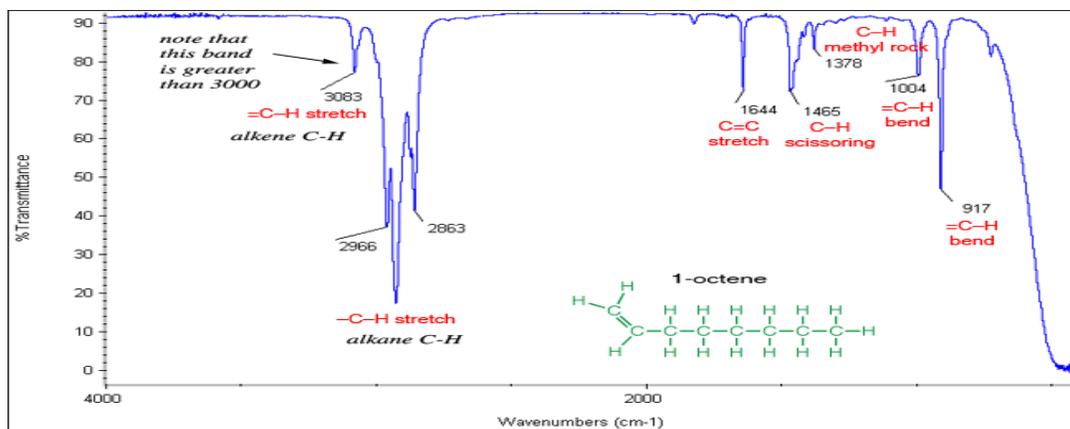
$C=C$ stretch from $1680-1640\text{ Cm}^{-1}$

$=C-H$ stretch from $3100-3000\text{ Cm}^{-1}$

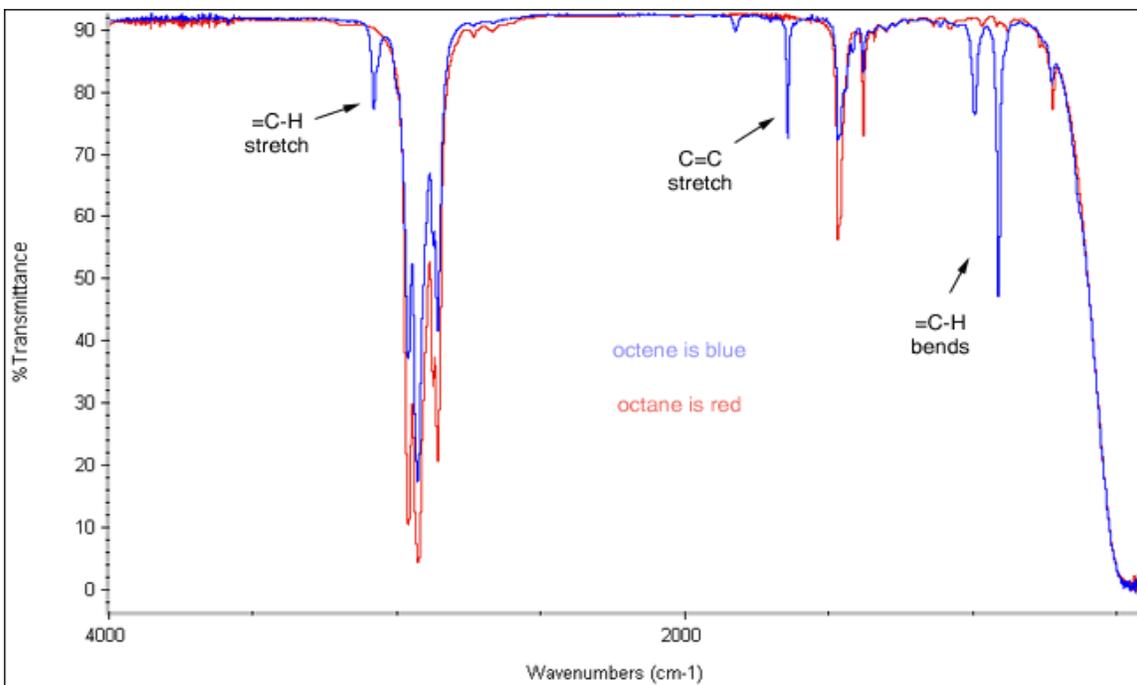
$=C-H$ bend from $1000-650\text{ Cm}^{-1}$

مثال : يظهر الاوكتين في طيف IR القمة الأعظم التي تعود لتردد مط ($C - H$) عند

($>3000\text{Cm}^{-1}$) وهناك عدة قمم تظهر بتعدد مط اقل من ($< 3000\text{Cm}^{-1}$) تعود إلى ($C - H$) الكان ، أما تردد مط مجموعة ($C = C$) تظهر عند (1644Cm^{-1}) ، أما تردد مقصي لـ ($C - H$) عند (1465Cm^{-1}) وكذلك تردد انحنائي تأرجحي لمجاميع المثليل (1378Cm^{-1}) .



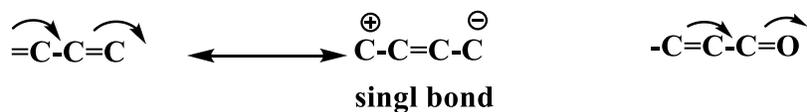
وفيما يلي هذا الطيف والذي يبين فيه ويوضح التشابه بين طيفي (1-octene) و (octane) نلاحظ التشابه بين الطيفين (الاوكتان بالأحمر والاوكتين بالأزرق) ماعدا تردد مط وانحناء حزمة مجموعتي ($C = C$) و ($= C - H$) .



العوامل المؤثرة في اهتزازات مط الأصرة المزدوجة:

1 - تأثير التعاقب Conjugation Effect

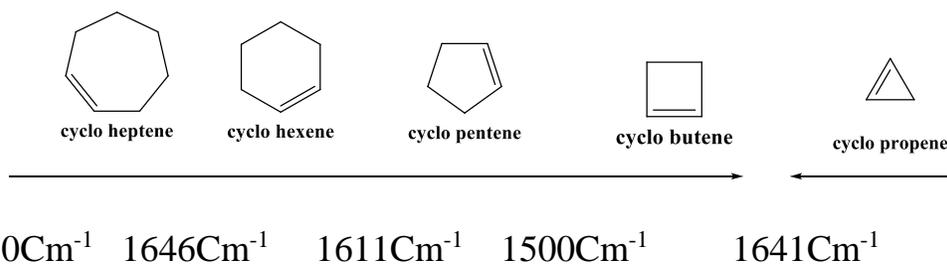
عند وجود نظام متعاقب مع الأصرة المزدوجة (C=C) فإن ظهور قمته يكون في تردد اقل من التردد الأساس الذي من المفروض ظهورها فيه مثال ذلك ظهور قمة (C=C) في مركب الستايرين (PhCH=CH₂) عند تردد مط (1630Cm⁻¹) بينما تردد الأساس لها (-1600 1660Cm⁻¹).



2- تأثير حجم الحلقة Ring size Effect

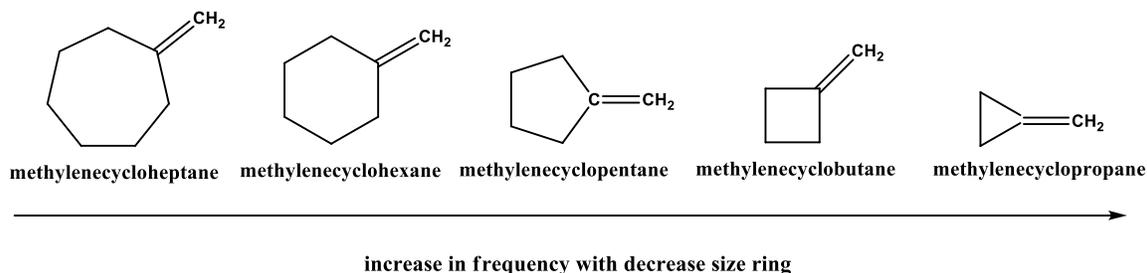
(a) يتأثر تردد الاصره (C=C) الداخلية في المركبات الحلقية بتغير حجم الحلقة وكلما صغرت الحلقة قل التردد وقلة الزاوية الداخلية للحلقة وصولا إلى البيوتين الحلقى حيث بعدها يزداد

التردد عندما تقل الزاوية إلى (60) في البروبين الحلقي .



سبب زيادة التردد في البروبين الحلقي بسبب حدوث عملية ازدواج اهتزازات المط للأصرة المزدوجة مع اهتزازات مط الأصرة المفردة .

(b) الأصرة المزدوجة خارج الحلقة تؤدي إلى زيادة التردد مع نقصان حجم الحلقة كالآتي



الالكينات: Alkynes

الالكينات مركبات تمتلك أواصر ثلاثية ($\text{C}\equiv\text{C}$) تظهر قمم ضعيفة بتردد مط بين (

2100 – 2260 Cm^{-1}) وهذه أفضل دليل لتشخيص هذه المركبات لأنه هذه المنطقة لاتظهر فيها

ترددات أخرى. ظهور قمة قوية وضيقة بين ($3270 - 3330 \text{ Cm}^{-1}$) عائدة إلى تردد مط ($\equiv\text{C}-\text{H}$)
 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$) الكاين وكذلك تردد انحناء ($\equiv\text{C}-\text{H}$) في المنطقة المحصورة بين ($610 - 700 \text{ Cm}^{-1}$)

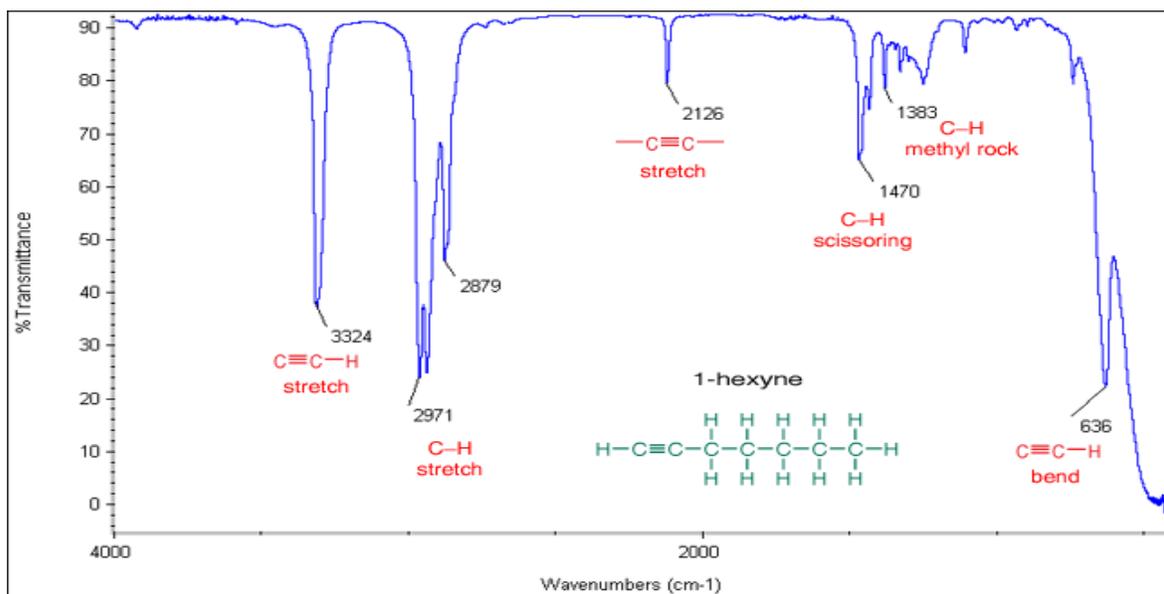
The IR spectrum of alkyne is shown below:

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ stretch from $2260-2100 \text{ Cm}^{-1}$

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$: C-H stretch from $3330-3270 \text{ Cm}^{-1}$

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$: C-H bend from $700-610 \text{ Cm}^{-1}$

مثال : نلاحظ في طيف IR لـ (1-hexyne) ظهور قمة تردد مط ($\equiv\text{C}-\text{H}$) الكاين عند
 (3324 Cm^{-1}) وكذلك تردد مط الأصرة الثلاثية ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) عند (2126 Cm^{-1}) وتردد
 انحناء ($\equiv\text{C}-\text{H}$) الكاين عند (636 Cm^{-1}) .



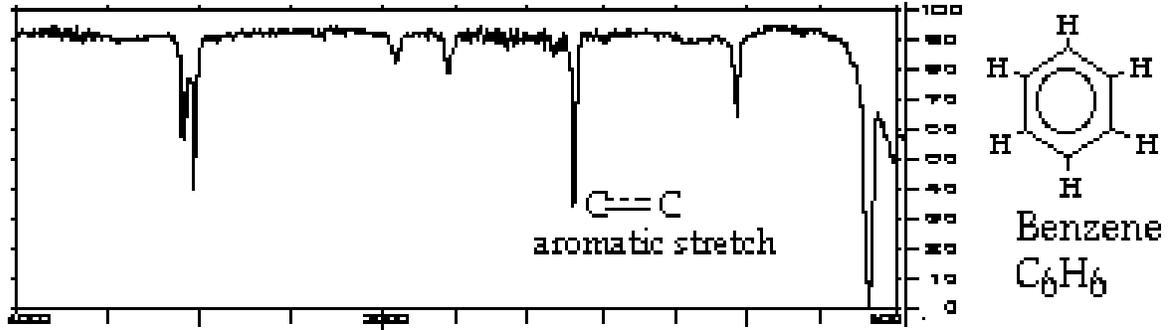
المركبات الاروماتية : Aromatic Compounds

تردد مط (C – H) للمركبات الاروماتية تلاحظ بين ($3100 - 3000 \text{ Cm}^{-1}$) وهي أعلى تردد (عدد موجي) مما في الالكانات وهذا دليل جيد في تشخيص الالكينات والمركبات الاروماتية أما المركبات التي لا تمتلك (C = C) فأنها تظهر في تردد اقل من (3000 Cm^{-1}) . وكذلك تردد مط مجموعة (C – C) اروماتي بين ($1585 - 1600 \text{ Cm}^{-1}$ and $1400 - 1500 \text{ Cm}^{-1}$) . أما تردد انحناء ضمن المستوي (bend-in plan) عند ($1250 - 1000 \text{ Cm}^{-1}$) تعود إلى مجموعة (C – H) وهي قمة ضعيفة تلاحظ في اغلب المركبات الاروماتية والى جانب تردد مط (C – H) اروماتي والذي عند ($> 3000 \text{ Cm}^{-1}$) هناك ترددين هما :

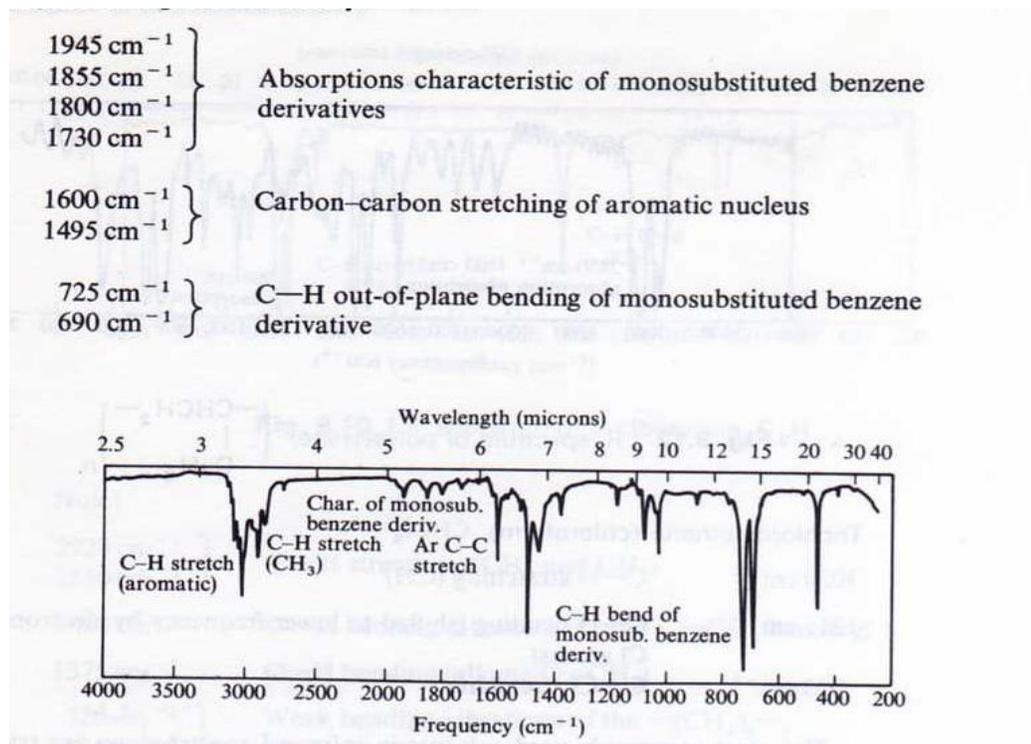
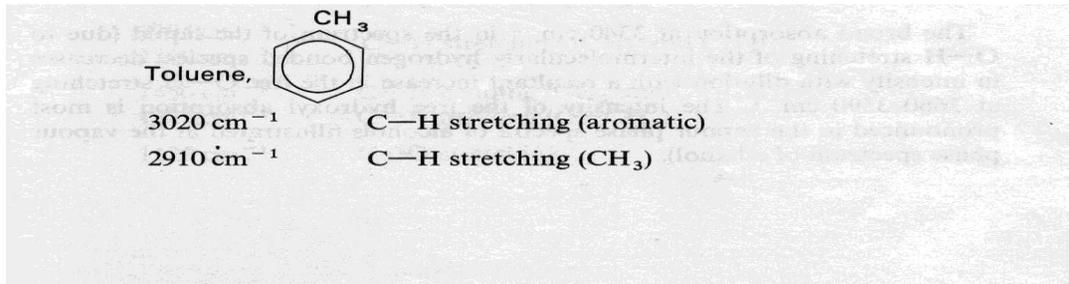
2000-1665 Cm^{-1} (weak bands known as "overtones")

900-675 Cm^{-1} (out-of-plane or "oop" bands)

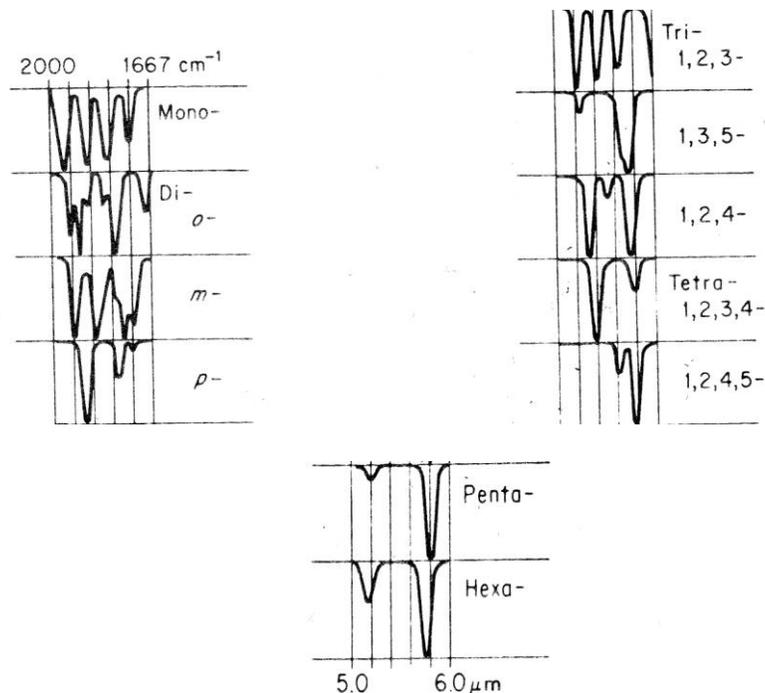
عند النظر إلى المنطقة المحصورة بين ($2000-1665 \text{ Cm}^{-1}$) يمكن تمييز التعويض (كعدد مجاميع وموقع o,p,m) على الحلقة البنزينية كما في البنزين (غير معوض) والتولوين معوض بمجموعة واحدة (CH_3). ففي حالة البنزين لاحظ المنطقة المحصورة بين ($1665-2000 \text{ Cm}^{-1}$) وجود قمتين ضعيفتين كما ملاحظ في شكل طيف IR للبنزين C_6H_6 :



أما في حالة التولوين C_7H_8 بسبب التعويض الأحادي (mono) على الحلقة البنزينية بمجموعة المثل
تكون القمم في هذه المنطقة أربعة قمم ضعيفة .



أما إذا كان التعويض ثنائي (Di) أو ثلاثي (Tri) أو رباعي (tetra) أو خماسي (penta) أو سداسي (Hexa) يكون بالإشكال التالية للمواقع (o,p,m) :



عند مقارنة تردد مط (C-H) الأروماتي مع الألكانات والألكينات والألديهايدات نلاحظ قيم التردد بالشكل التالي :

$<3000\text{Cm}^{-1}$ 3100Cm^{-1} 3300Cm^{-1} $2750-2850\text{Cm}^{-1}$

Aliphatic aromatic acetylenic aldehyde

Sp3 vinyl =C-H Sp H-C=O

cyclopropene

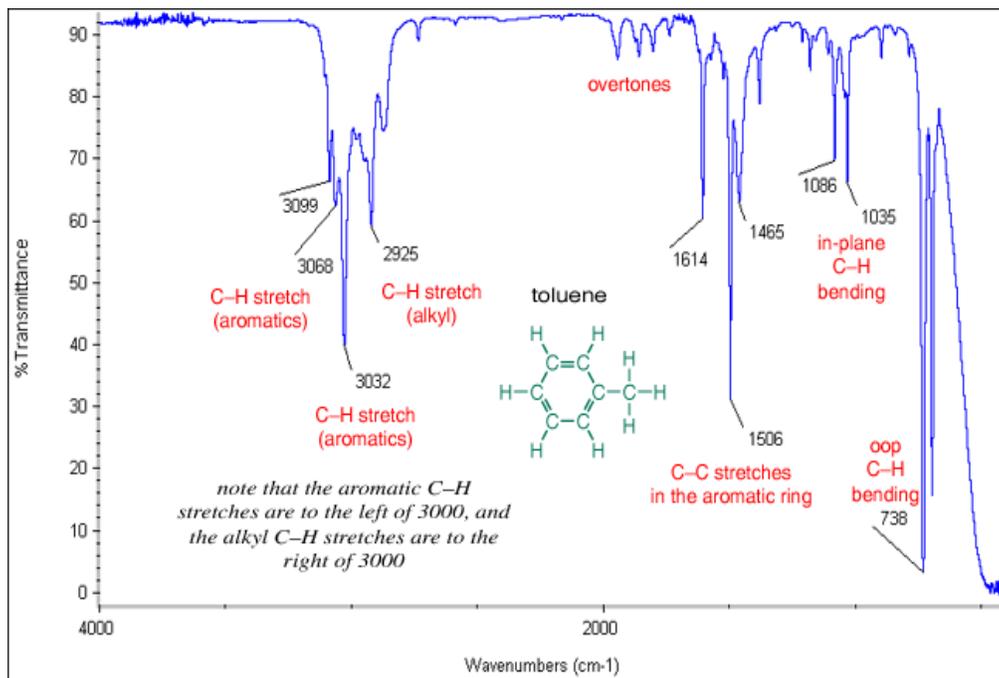
Sp2

The IR spectrum of aromatic compounds are shown below:

- C-H stretch from $3100-3000\text{Cm}^{-1}$

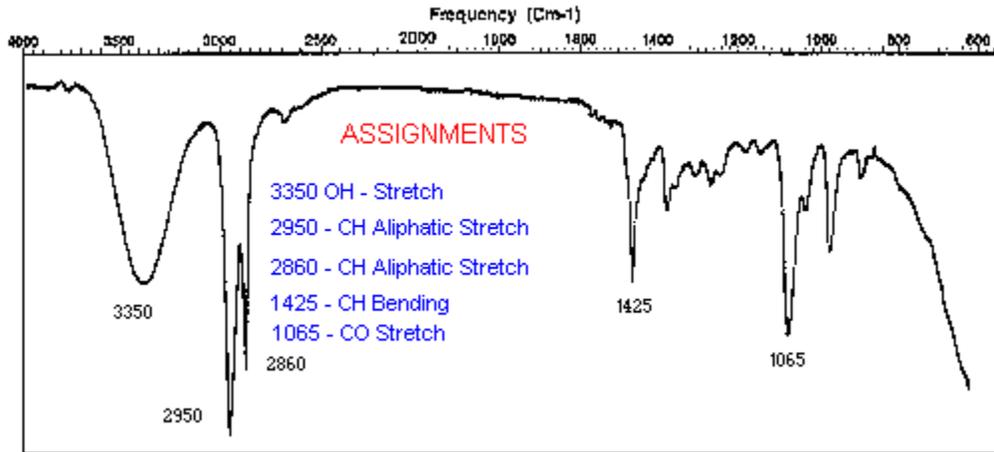
- overtones, weak, from 2000-1665 cm^{-1}
- C–C stretch (in-ring) from 1600-1585 cm^{-1}
- C–C stretch (in-ring) from 1500-1400 cm^{-1}
- C–H "oop" from 900-675 cm^{-1}

شكل طيف التلويين بصيغة أكثر تفصيلا ووضوحا :



الكحولات والفينولات : Alcohols and phenols

المجموعة الفعالة للكحولات هي (OH) وهذه المجموعة هي التي تظهر امتصاص في طيف IR واضح حيث تعطي قمة حادة وواسعة و sharp peak and broad يمكن من خلالها تشخيص هذه العائلة من المركبات العضوية إضافة إلى الأصرة (C – O) التي تكون واضحة القمة أيضا ، تظهر المجموعة (OH) قمة واسعة (broad band) وشديدة عند تردد مط ($3200 - 3500 \text{ Cm}^{-1}$) ، أما تردد مط المجموعة (C – O) فتظهر قمة قوية عند التردد ($1050 - 1260 \text{ Cm}^{-1}$) وهذه تستخدم للتمييز بين أصناف الكحولات الثلاث . يختلف موقع تردد مط المجموعة (OH) عندما تكون متاصرة هيدروجينيا (أي محلول الكحول مخفف أو في الطور البخاري) أو غير متاصرة (أي محلول الكحول مركز أو في الطور السائل حيث نلاحظ نوعي OH الحرة والمتاصرة) حيث تكون عند التاصر اقل عدد موجي مما في حالة عدم التاصر وذلك لان الأصرة الهيدروجينية تعمل على أضعاف الأصرة (O-H) وبالتالي تقل قيمة K مما يعني نقصان التردد إضافة إلى ذلك بوجود الأصرة الهيدروجينية يكون الامتصاص (شكل القمة) أوسع وأكثر شدة مما هو عليه في حالة غياب الأصرة الهيدروجينية وأحيانا تردد مط (OH) تتداخل مع تردد مط (C-H) أليفاتي وتظهر قمة واسعة واحدة . وبصورة عامة يمكن مشاهدة الترددات التالية في الكحولات :



تظهر قمة (OH) الحرة في الكحول الأولي بتردد أعلى من الكحول الثانوي وهذا أعلى من الثالثي والأخير أعلى من الفينول إذا ماتم التعامل مع الجهاز بدقة ويمكن اعتبار هذا كشف عن الكحولات .

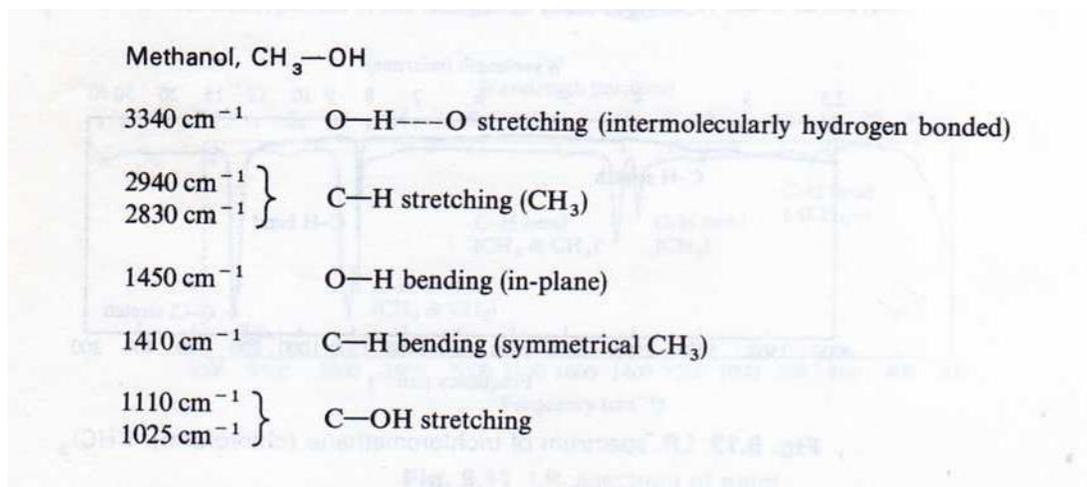
3540Cm ⁻¹	3530Cm ⁻¹	3520Cm ⁻¹	3510Cm ⁻¹
Primary	secondary	tert	phenol

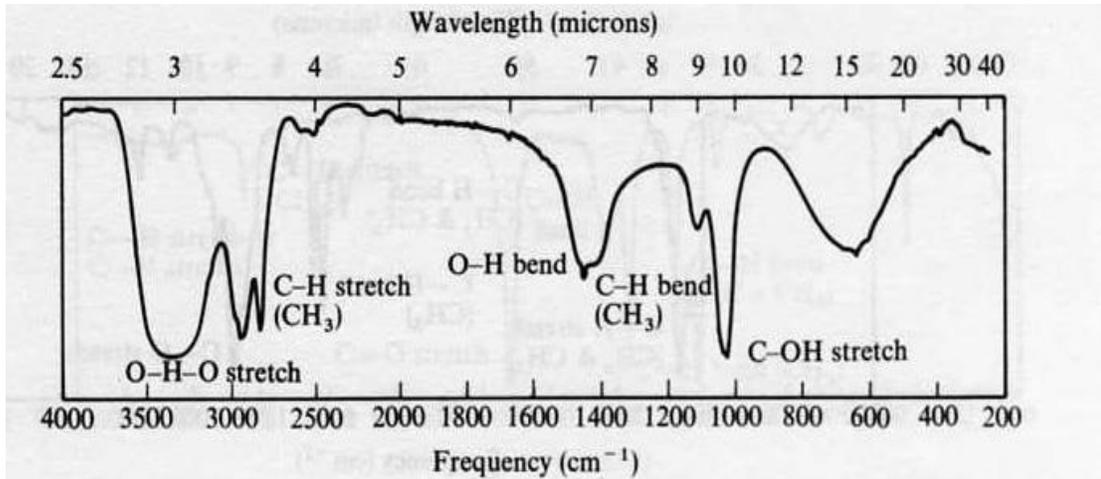
The spectrum of alcohol is shown below :

O—H stretch, hydrogen bonded 3500-3200 Cm⁻¹

C—O stretch 1260-1050 Cm⁻¹ (s)

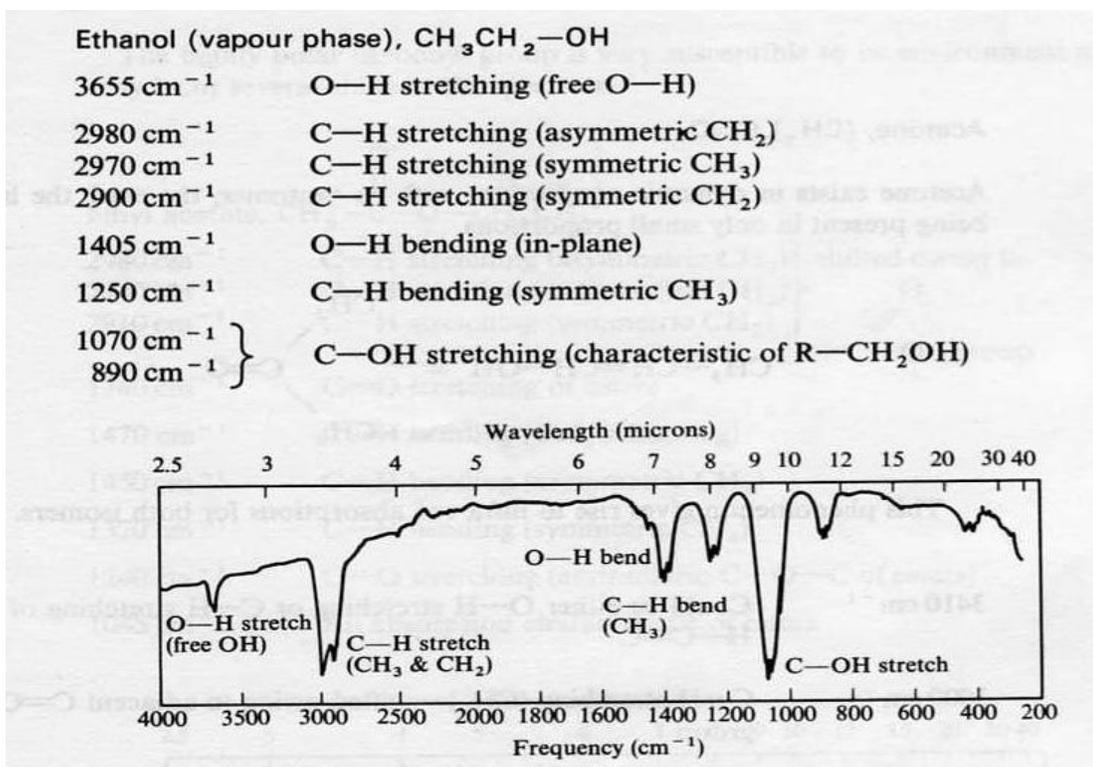
مثال : في طيف الميثانول CH₃O لاحظ ظهور الترددات التالية :





عند النظر والتمعن في طيف الميثانول CH_3OH السابق (في الطور السائل liquid phase) نلاحظ قمة O-H عريضة وأكثر شدة وأقل عدد موجي مما في الايثانول الذي أخذ له طيف IR (في الطور البخاري vapour phase) بسبب الأصرة الهيدروجينية التي تعمل على أضعاف الأصرة وبالتالي نقصان قيمة K أما في حالة الايثانول نلاحظ التالي :

مثال : في طيف IR للايثانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (في الطور البخاري vapor phase) نلاحظ تردد مط مجموعة (OH) حادة وأقل شدة وأكبر عدد موجي بسبب حرية (OH) في هذا الطور وكالاتي :



أي أن للطور الذي يكون فيه الكحول تأثير واضح فمثلا لو كان الميثانول طوره بخاري (فرصة تكون الأصرة الهيدروجينية اكبر) والايثانول طوره سائل لحصل العكس بالنسبة لموقع تردد مط OH للمركبين وعموما الذي نعنيه أن الأصرة الهيدروجينية عند وجودها تعطي قمة واسعة وشدة اكبر وعدد موجي اقل .

تردد مط (NH_2) تكون متقاربة مع تردد مط (OH) لذلك للتمييز بينهما يكون كالآتي :

١- امتصاص (NH_2) أقل شدة من امتصاص (OH) بسبب الأواصر الهيدروجينية الأضعف

في الأمينات وانخفاض قطبية أواصر (NH_2) .

٢- حزمة (NH_2) متكونة من قمتين متجاورتين حادتين Tow sharp absorption

bands بينما حزمة (OH) فأنها تكون حزمة واحدة واسعة abroad absorption

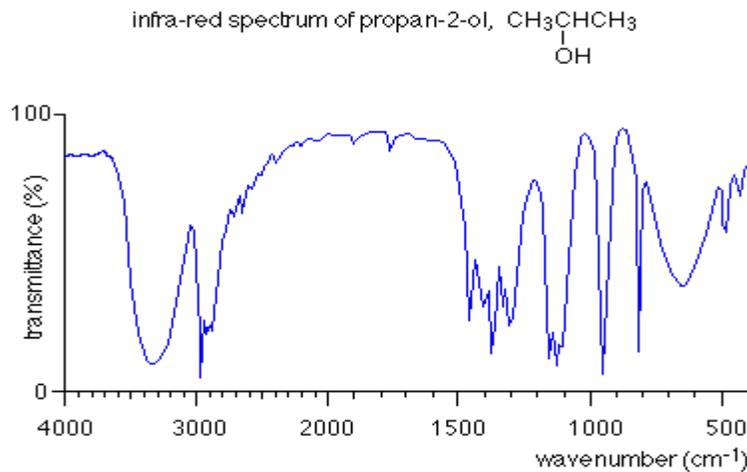
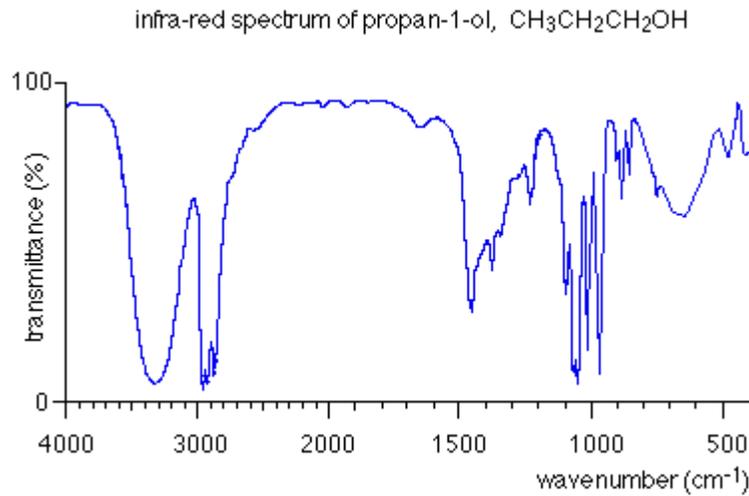
peak . ومن ملاحظة طيف IR للكحولات الثلاث الأولي والثانوي والثالثي يمكن مقارنة

قم اهتزاز الأواصر (O-H) وكذلك (C-O) ومواقعها :

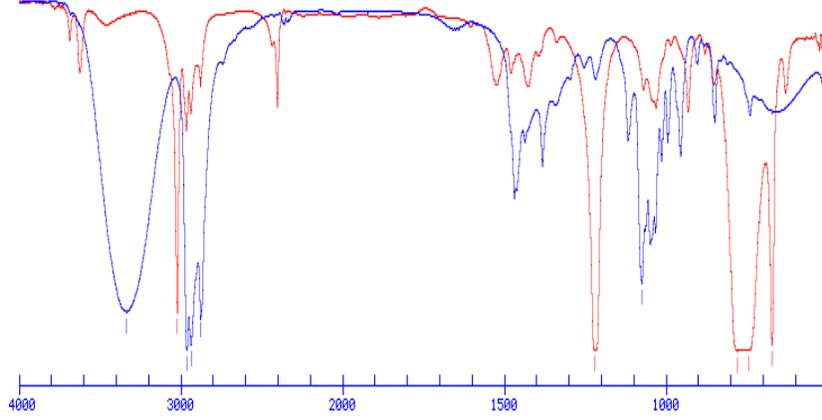
بالنسبة لتردد مط (O-H) تكون حسب الترتيب التالي : phenol $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ بسبب نقصان

الأصرة الهيدروجينية أما بالنسبة لتردد الأصرة (C-O) يكون بالعكس وكالاتي

. $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ phenol

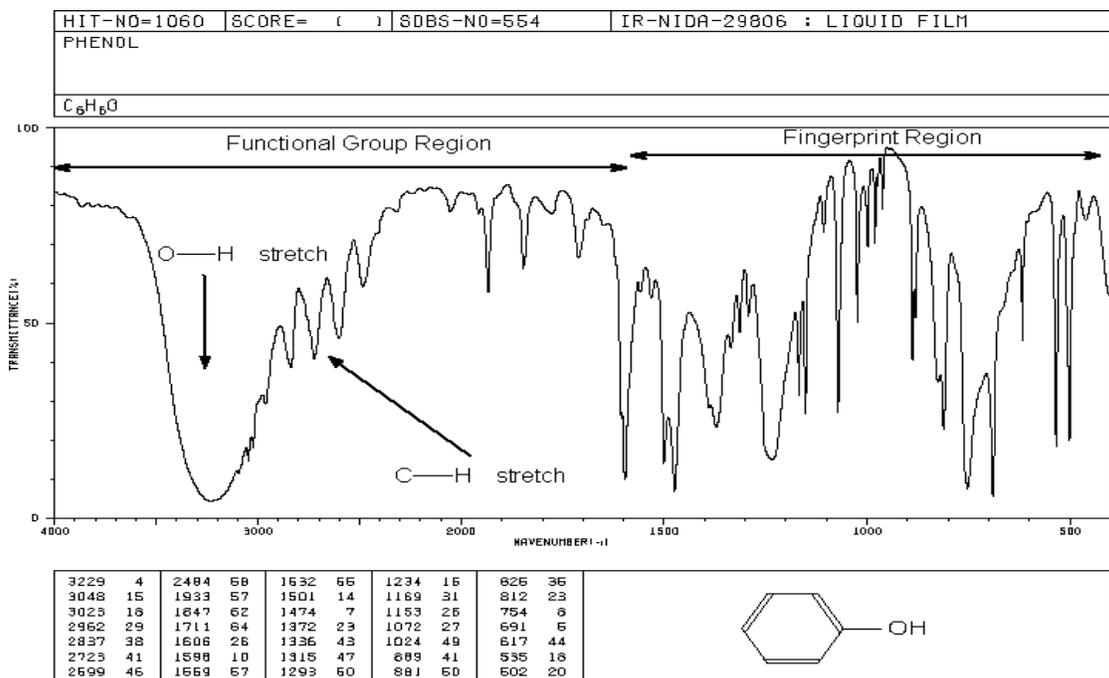


Infra-red spectrum of t-butanol (3°)



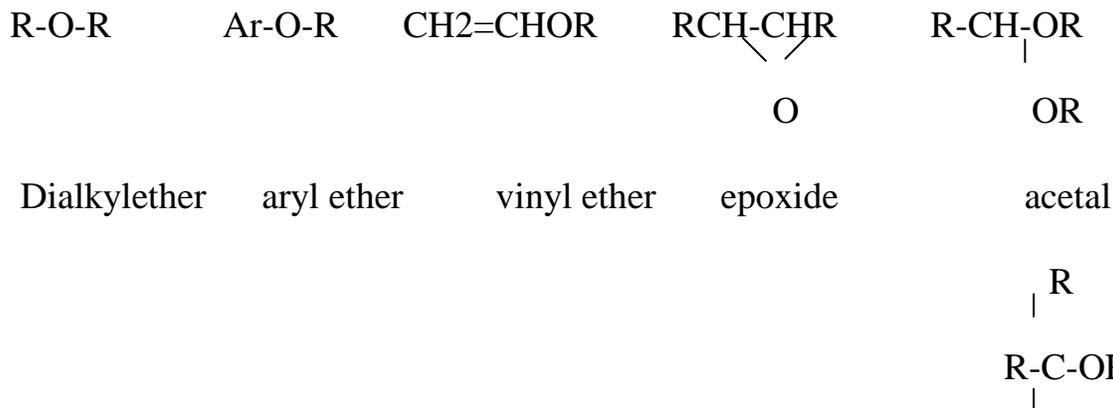
أما الفينولات يمكن تمييزها عن الكحولات من وجود اهتزاز تردد مط
الأصرة (C=C) الأروماتية ومط الأصرة (C-O) التي تظهر في الفينولات بتردد أعلى من الكحولات
بسبب الرنين الذي يعطي الاصره (C-O) صفة أصرة مزدوجة وبالتالي يعطيها قوة اكبر من
الأصرة المفردة فتظهر بتردد أعلى أي في المركبات الغير مشبعة تقل قيمة ($\bar{\nu}$) بعض الشيء
للأصرة (C-O) . لاحظ تردد مط الأواصر (O-H) و (C-H) اروماتي في طيف الفينول التالي :

Phenol - Infra Red Spectrum



الاثيرات: Ethers

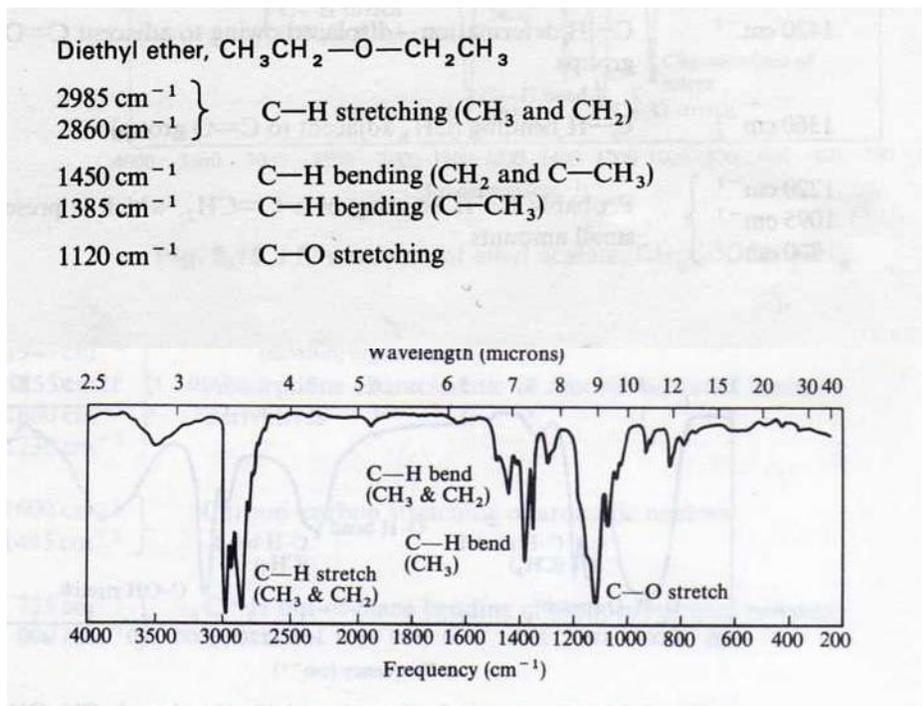
الاثيرات والمركبات التي تعود لها مثل الايبوكسيدات ، الاستينات والكيترات كلها تعطي اهتزاز مط الأصرة (C-O-C) وبشدة قوية في حدود (1085-1275Cm⁻¹) علما أن الكحولات والاسترات كذلك تعطي اهتزاز مط الأصرة (C-O) في نفس الموقع ولكن نحن نستطيع الجزم بعدم وجودها إذا لم تظهر اهتزازات مط الأصرة (O-H) للكحول و (C=O) للاستر .



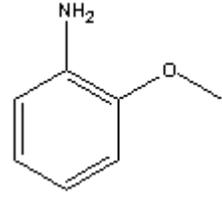
OR

Ketal

مثال : لاحظ طيف ثنائي أثير $C_4H_{10}O$ مبينا فيه تردد مط (C-O) عند (1120Cm^{-1}) بشكل قمة قوية واحدة وعدم وجود أي قمة تعود لـ (OH) أو (C=O) وبالتالي نستبعد أن تكون الأصرة (C-O) عائدة لأستر أو كحول. أما في حالة (phenyl alkyl ether) تظهر (C-O) بشكل قمتين قويتين عند (1040Cm^{-1}) والأخرى عند (1250Cm^{-1}) .

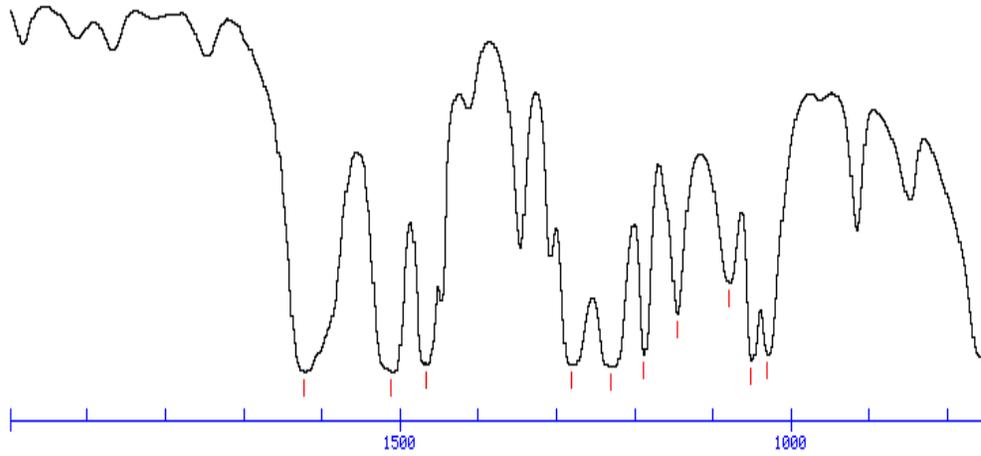


لاحظ طيف الايثر الغير متجانس التالي أن تردد مط (C-O) بقمطين الأولى عند (1040Cm^{-1})
والثانية عند (1250Cm^{-1}) إضافة إلى قمم (C=C) اروماتي عند (1450Cm^{-1} , 1510Cm^{-1})



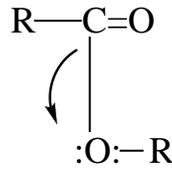
(1

o-anisidine
1-amino-2-methoxybenzene



مركبات الكربونيل : Carbonyl compound

مجموعة الكربونيل (C=O) موجودة في المركبات (الالديهيد ، الكيتون ، الحوامض ، الاسترات ، الاميدات ، هاليدات الحامض ، الانهيدريدات) وهي تمتص بقوة بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب (dipole moment). أما سبب اختلاف مواقع امتصاص (C=O) يعود إلى تأثير الحث الساحب (electron withdrawing effect) الذي يزيد من التردد كونه يكسب الأصرة (C=O) قوة اكبر أو يعود إلى الرنين عند وجود مجموعه متعاقبة مع مجموعة الكربونيل .

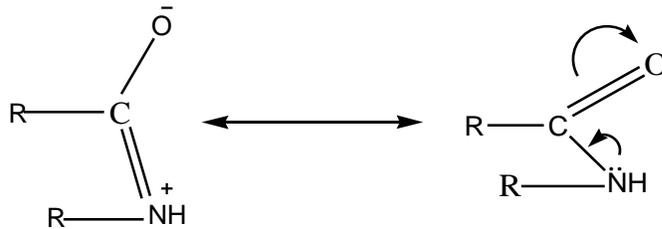


وهذا ملاحظة في الترتيب التالي لمركبات الكربونيل المختلفة حسب زيادة ($\bar{\nu}$) :

Anhydride > acid halide > anhydride > ester > aldehyde > ketone > carboxylic acid > amid

(متناظر) (غير متناظر)

نلاحظ من الترتيب السابق أن الانهيدريد غير المتناظر يكون إلى اليسار في عدد موجه اكبر أما الامايد فيقع أقصى اليمين في عدد موجه اقل بسبب دخول الأصرة (C=O) رنين مع المزدوج الالكتروني للنتروجين مما يؤدي إلى أضعافها وامتلاكها صفة الأصرة المفردة .

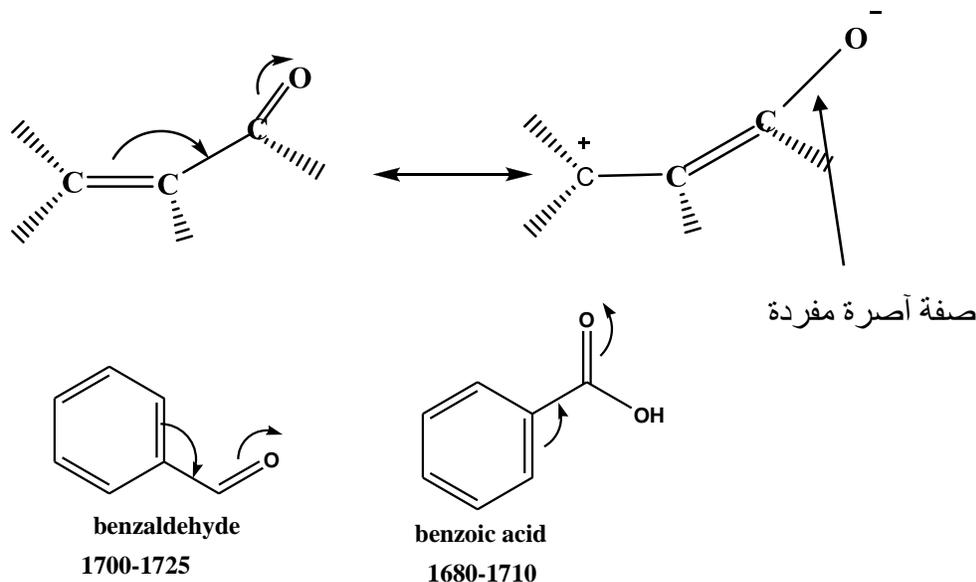


العوامل التي تؤثر على اهتزاز المط لمجموعة (C=O)

1- تأثير التعاقب conjugation effect

عند وجود مجموعة الكاربونيل متعاقبة مع مجموعة أخرى سوف يعطي هذا التعاقب صفة

الأصرة المفردة للكاربونيل مما يؤدي إلى نقصان قيمة ($\bar{\nu}$).



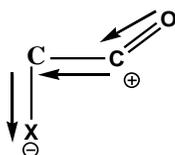
2- تأثير حجم الحلقة

كلما صغر حجم الحلقة زاد ($\bar{\nu}$) وقد نوقش هذا سابقا في عوامل التأثير على (C=C)

3- التعويض في ذرة كاربون (α)

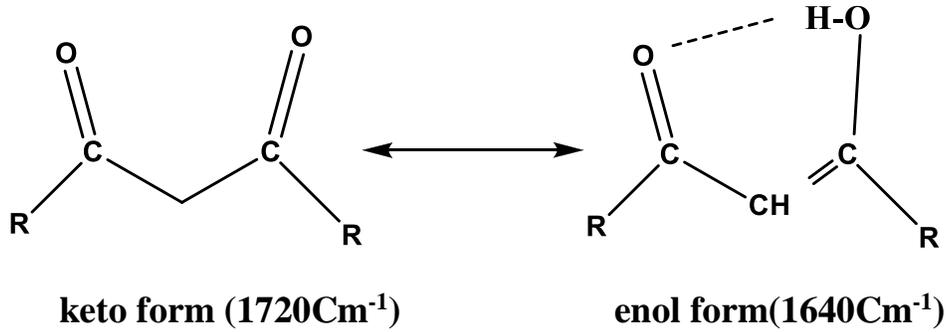
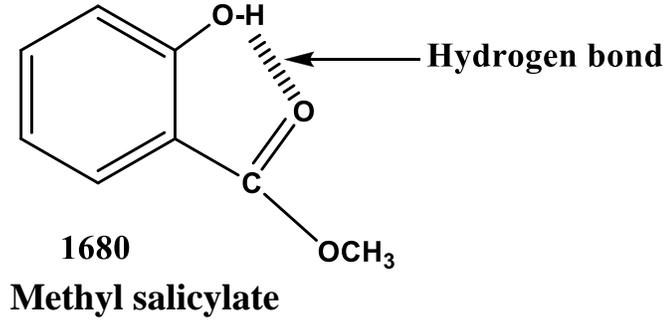
تعويض الهالوجين في ذرة كاربون (α) يؤدي إلى سحب الالكترونات وجعل الاصرة

(C=O) قصيرة أي تعمل على شد الاصرة (C=O) فيعطيها ($\bar{\nu}$) عالي .



4 - تأثير الأصرة الهيدروجينية

تؤدي الأصرة الهيدروجينية إلى استطالة (C=O) وتقليل قيمة (K) وبالتالي نقصان قيمة $\bar{\nu}$.



الالديهيدات: Aldehydes

الالديهيدات تمتلك مجموعة الكربونيل (C = O) كمجموعة فعالة التي تميز هذه المركبات ويكون لها تردد مط (1720 – 1740 Cm⁻¹) بالنسبة للالديهيدات الاليفاتية أما بالنسبة للمركبات الغير مشبعة فتمتلك مجموعة الكربونيل (C = O) قيمة عدد موجي اقل وبتردد مط بحدود (1685 – 1710 Cm⁻¹) .ومن الأدلة الأخرى على تشخيص هذه العائلة تردد مط الأصرة (O = C – H) الديهيدي حيث تظهر بشكل قمة أو قمتين بشدة متوسطة عند (2695 – 2830 Cm⁻¹) وان هذه الأصرة هي التي تعيننا في تمييز الالديهيد عن الكيتون .

الحزمة قرب (2830 Cm⁻¹) تكون قريبة عادة من تردد مط (C – H) أليفاتي كون تردد مط

(C – H) أليفاتي تتراوح بين (2850 - 3000 Cm^{-1}) وعادة عند ظهور حزمة متوسطة عند (2720 Cm^{-1}) تساعد في تشخيص هذه العائلة من المركبات والعائدة لـ (C-H) الدهيدي وغالبا نبحث قرب هذه القمة على قمة من نوع كتف (a shoulder – type peak) وتكون

على يمين (C – H) الكيل . أما في حل الالديهيدات الاروماتية تظهر ترددات الحلقة الاروماتية إضافة إلى الترددات السابقة .

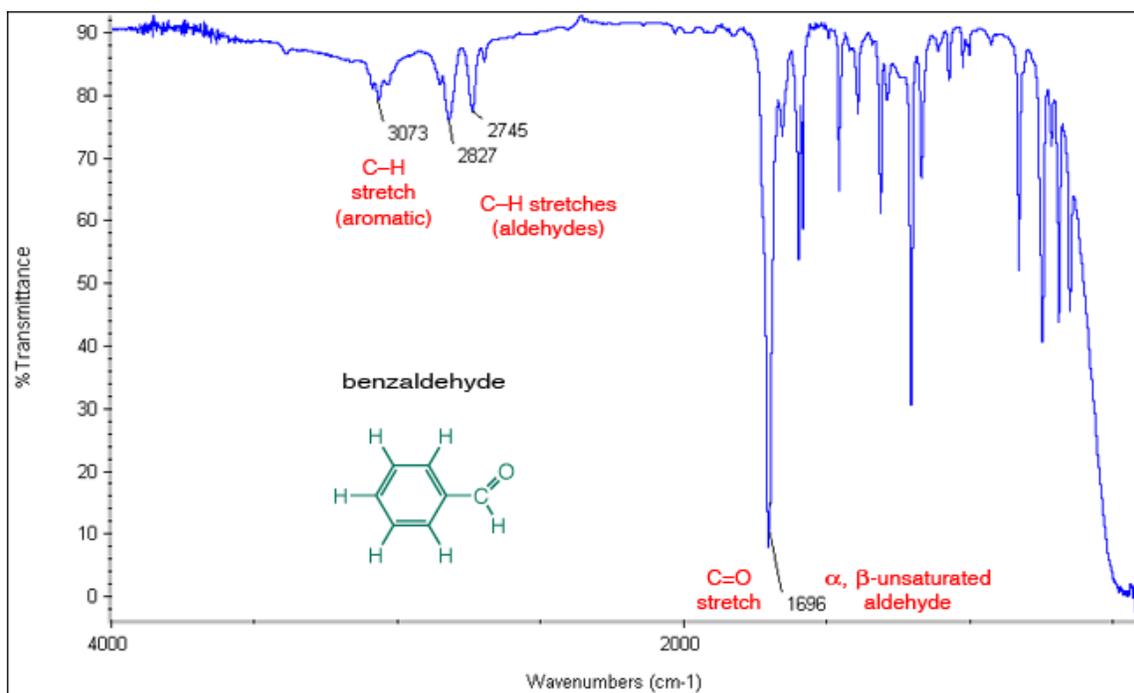
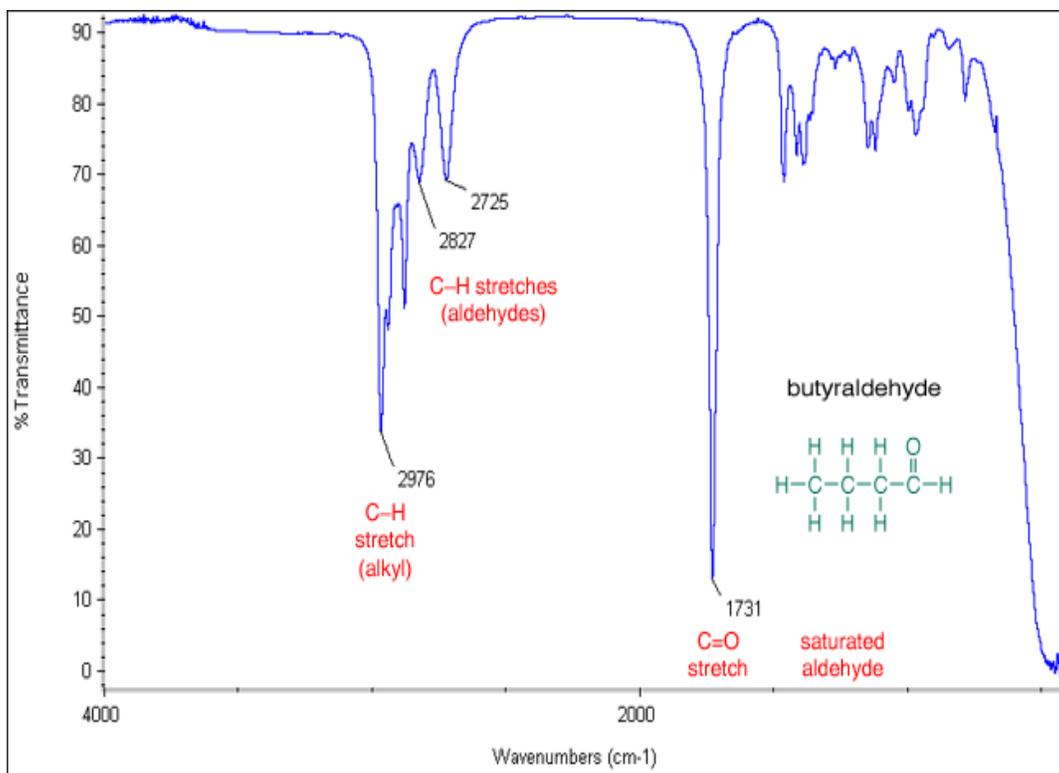
The spectra of aldehydes are shown below:

H–C=O stretch 2830-2695 Cm^{-1}

C=O stretch: aliphatic aldehydes 1740-1720 Cm^{-1}

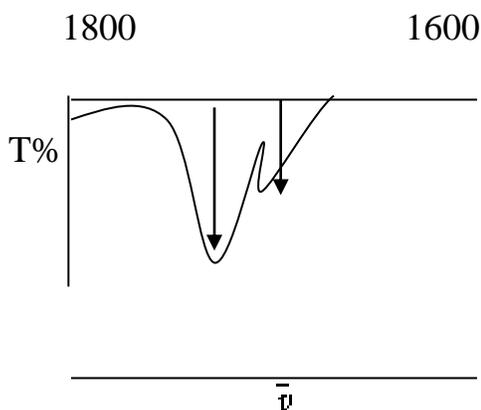
alpha, beta-unsaturated aldehydes 1710-1685 Cm^{-1}

مثال : نلاحظ من مشاهدة طيف IR لكلا المركبين التاليين (benzaldehyde $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ and butyraldehyde $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) تردد مط مجموعة (O = C – H) الدهيدي بين (2695 – 2830 Cm^{-1}) وكذلك قمة كتف (2725 Cm^{-1}) في البيوترالديهيد وعند (2745 Cm^{-1}) في البنزالديهيد . نلاحظ الفرق بين موقعي تردد المط لـ (C – H) أليفاتي و (C – H) اروماتي وكذلك موقعي مجموعة الكاربونيل لكلا المركبين .



نلاحظ تردد مط الاصرة (C=O) في البنزالديهيد اقل ($\bar{\nu}$) بسبب ارتباطها بالأصرة المفردة وكذلك نلاحظ أن قمة امتصاص (C=O) قريبة نوعا ما من قمة امتصاص (C=C) وللتمييز بينهما نلاحظ أن قمة (C=O) تكون قوية وذات شدة عالية مقارنة بامتصاص (C=C) التي يكون

اقل وكالاتي : C=O C=C

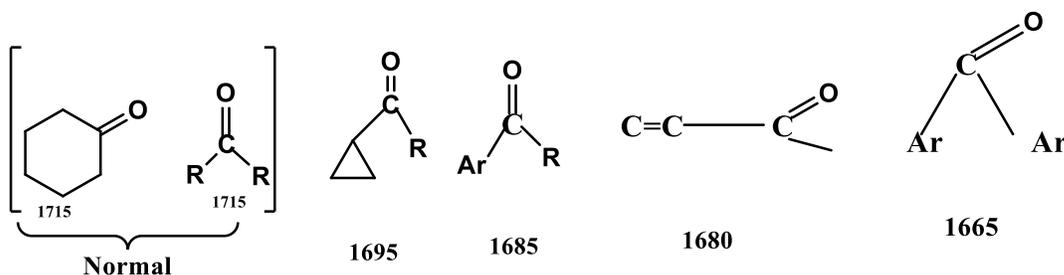


الكيتونات : Ketones

من مركبات الكربونيل الأخرى هي الكيتونات التي تكون أما متجانسة مثل الأسيتون والبنزوفينون (CH_3COCH_3 , PhCOPh) أو غير متجانسة مثل فنييل مثيل كيتون (PhCOCH_3) . مجموعة الكربونيل (C = O) تمتلك تردد مط في الكيتونات الاليفاتية عند (1715Cm^{-1}) ويختلف موقعها تبعا للمجاميع المجاورة لها كالاتي:

CH_3COCH_3	CF_3COCH_3	CF_3COCF_3	F-CO-F
1725Cm^{-1}	1769Cm^{-1}	1801Cm^{-1}	1928Cm^{-1}

وعند اقتران مجموعة الكربونيل بأصرة مزدوجة أو مجاميع الفينيل مثل ألفا ، بيتا – غير مشبعة فان هذه الحزمة تتراح نحو عدد موجي اقل ($1666-1685 \text{ Cm}^{-1}$). والجدول التالي يظهر ($\bar{\nu}$) الاصرة (C=O) المرتبطة بمجاميع ساحبة وواهبة وتأثيرها على موقعها



بصورة عامة يعطي طيف الكيتون القيم التالية التي تميزه :

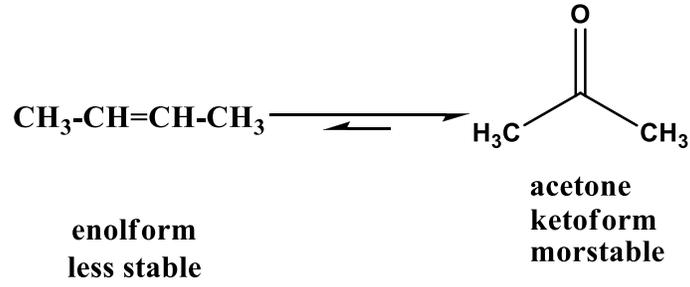
The spectrum of ketone is shown below :

C=O stretch:

aliphatic ketones 1715 Cm^{-1}

α, β -unsaturated ketones $1685-1666 \text{ Cm}^{-1}$

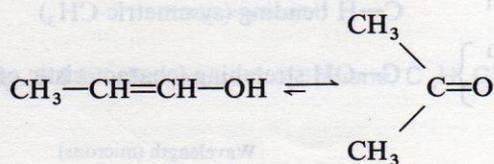
أن الكيتون يكون بشكلين هما keto form وهو الأكثر استقرار والثاني enol form وهو الأقل استقرارا كما في مثال الأسيتون $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ التالي :



أن التوازن بين حالي الأسيتون يعطي طيف يظهر فيه أواصر الشكلين المتوازنين مع الأخذ بنظر الاعتبار حالة الاستقرار للشكل الكيتوني وهي المعول عليها في تشخيص المركبات الكيتونية وكمايلي :

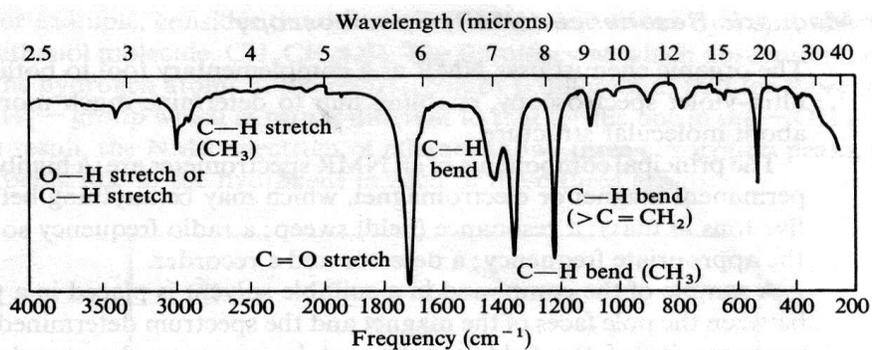
Acetone, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$

Acetone exists in dynamic equilibrium with its tautomer, the enol, the latter being present in only small proportions.

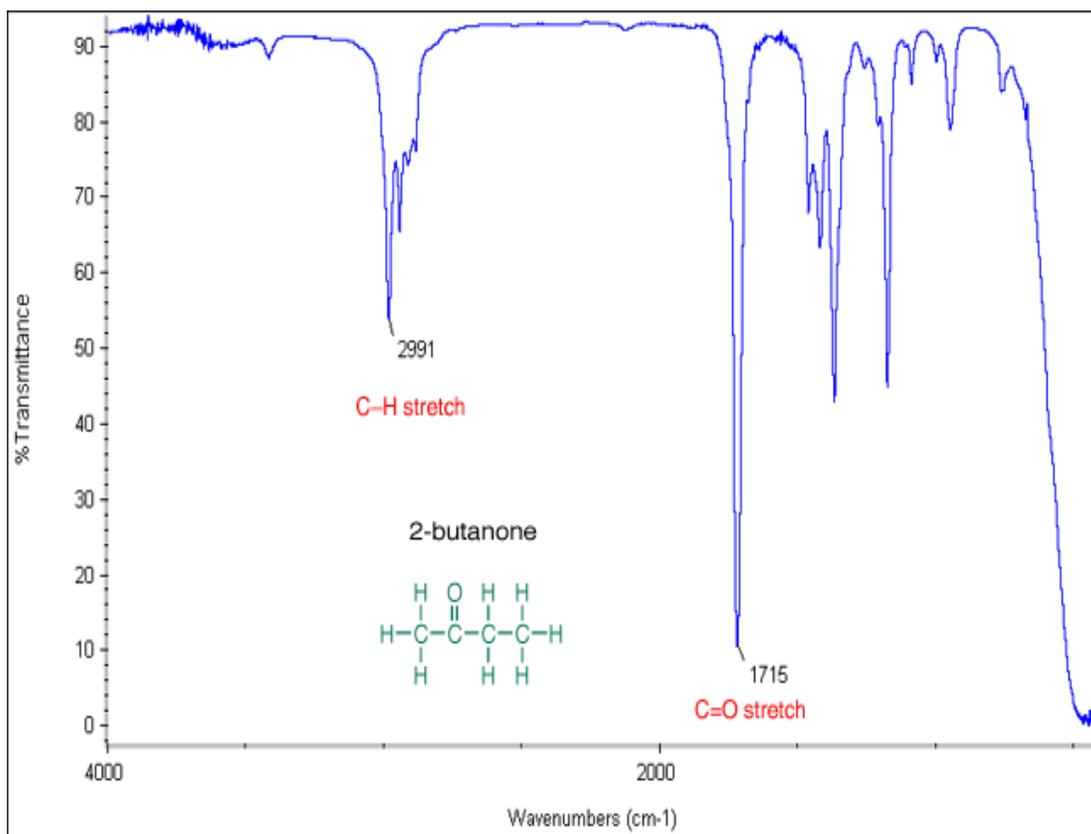


This phenomenon gives rise to infra-red absorptions for both isomers.

3410 cm^{-1}	Could be either O—H stretching or C—H stretching of H—C=C
3000 cm^{-1}	C—H stretching (CH_3)—shifted owing to adjacent C=O group
1720 cm^{-1}	C=O stretching of aliphatic ketone
1420 cm^{-1}	C—H deformation—displaced owing to adjacent C=O groups
1360 cm^{-1}	C—H bending (CH_3 adjacent to C=O group)
1220 cm^{-1}	Probably C—H bending of $>\text{C}=\text{CH}_2$, which is present in small amounts
1095 cm^{-1}	
900 cm^{-1}	



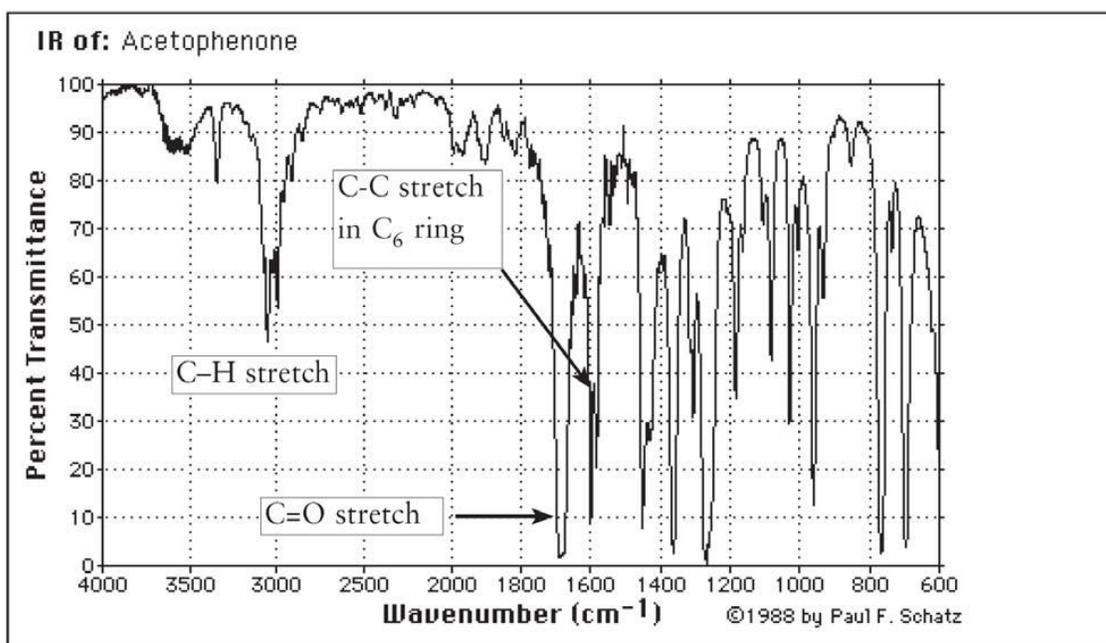
مثال : يظهر 2- butanone الترددات التالية في طيف IR علما انه من الكيتونات الاليفاتية المشبعة،
 تردد مط مجموعة الكربونيل عند (1715 Cm^{-1}) وكذلك تردد مط (C – H) أليفاتي)
 مجاميع الالكيل) قرب (2991 Cm^{-1}). أن الكيتونات تظهر ($\bar{\nu}$) اقل من الالديهيدات بسبب تأثير
 الحث الواهب لمجموعتي R وهذا التأثير يضعف من قوة الأصرة (C=O) فيعطي ($\bar{\nu}$) اقل .
 (أصرة اضعف وأطول)



أما في حالة الكيتونات الاروماتية أو الغير متجانسة تظهر إضافة إلى ترددات مط (C=O)
والأصرة (C-H) الالفاتي ترددات الحلقة الاروماتية (C=C , C-H aromatic) ويصبح

الطيف أكثر تعقيدا من الكيتون الالفاتي كما موضح في طيف acetophenone

C₈H₈O التالي:-



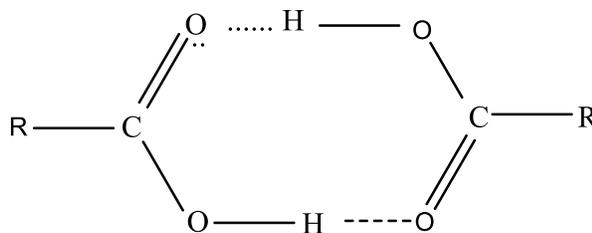
في طيف الالستوفينون نلاحظ تردد مط الأصرة (C-H) اليفاتية لمجموعة المثل تقع في أقل من
3000Cm⁻¹ وتردد مط (C-H) اروماتي في أعلى من 3000Cm⁻¹ وكذلك لاحظ نقصان تردد
مجموعة الكاربونيل عما هي عليه في حالة الكيتون الالفاتي بسبب وجود الحلقة الاروماتية التي
تدخل في حالة التعاقب مع مجموعة الكاربونيل والتي يجعلها أصرة مفردة إضافة إلى ظهور تردد
مط الأصرة المزدوجة للحلقة (C=C) عند 1599Cm⁻¹.

الحوامض الكربوكسيلية: Carboxylic Acids

الحوامض الكربوكسيلية تظهر تردد مط مجموعة هيدروكسيل الحامض (O-H) في طيف IR كقمة قوية وواسعة إضافة إلى حزمة تردد مط مجموعة الكربونيل (C=O) وهذا ما يميزها عن باقي مركبات الكربونيل. مجموعة هيدروكسيل الحامض تظهر بشكل واسع جدا في منطقة تردد مط (2500 – 3300 Cm^{-1}) تردد (3000 Cm^{-1}) كمدى تركز وهذا التردد مشابه إلى تردد مط مجموعة (C-H) لكل من المركبات الأليفاتية والاروماتية وهذا يعني ممكن تداخل تردد مط (O-H) مع (C-H) أليفاتي أو اروماتي. أما مجموعة الكربونيل للحامض الكربوكسيلي فتظهر عند تردد مط (1690 – 1760 Cm^{-1}) الموقع المضبوط لتردد مجموعة الكربونيل يعتمد على الحامض أن كان مشبع أم غير مشبع ، أن سبب أعطاء الأصرة (O-H) كربوكسيلية طيفا مختلفا في المظهر عن طيف (O-H) الكحولي يعزى إلى أن الحوامض الكربوكسيلية تكون أواصر هيدروجينية وتتكتل بشكل مزدوجات (dimmer) وبالتالي تضعف الأصرة

(C=O) وتقلل قيمة k وتؤدي إلى نقصان في ($\bar{\nu}$) حسب قانون هوك:-

$$\bar{\nu} = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$$



هنا ممكن ملاحظة تردد مط مجموعة (C-O) التي تظهر بين (1210 – 1320 Cm^{-1}) إضافة إلى ظهور تردد انحناء (O-H) عند المنطقة المحصورة بين (1395 – 1440 Cm^{-1}) و

(910–950 Cm^{-1})

The spectrum of carboxylic acids are shown below.

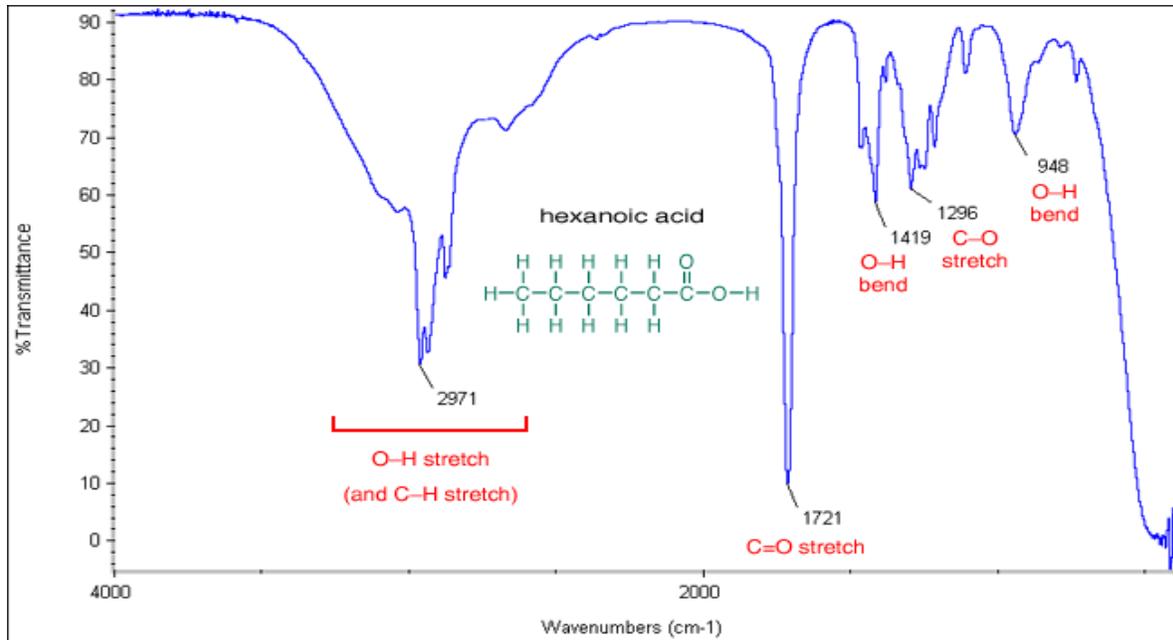
O–H stretch from 3300-2500 Cm^{-1}

C=O stretch from 1760-1690 Cm^{-1}

C–O stretch from 1320-1210 Cm^{-1}

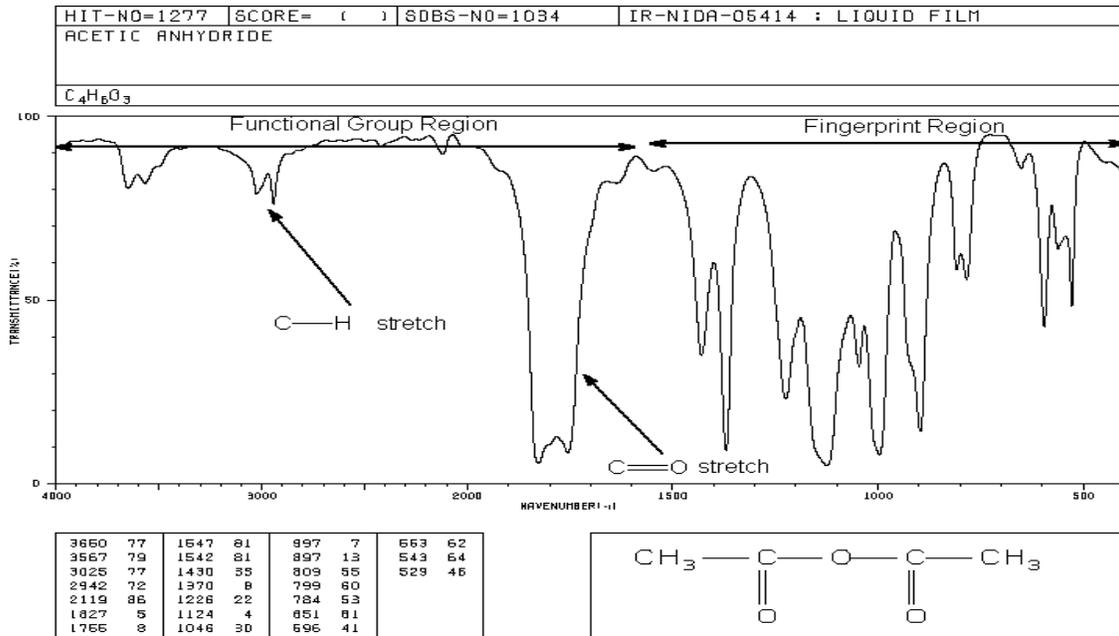
O–H bend from 1440-1395 and 950-910 Cm^{-1}

مثال : نلاحظ من طيف IR لحمض الهيكسانويك تردد مط (OH) متداخلة مع تردد مط (C-H) أليفاتي عند (2500 – 3300 Cm^{-1}) كذلك تردد مط مجموعة الكربونيل عند (1721 Cm^{-1}) وتردد مط (C – O) عند (1296 Cm^{-1}) وتردد انحناء (O-H) عند (1419, 948 Cm^{-1}) .



أما في حالة acetic anhydride فان طيف IR له يظهر تردد مط مجموعة الكربونيل (C=O) المتناظر والغير متناظر عند $(\bar{\nu})$ أعلى مما للحوامض الكربوكسيلية كالاتي .

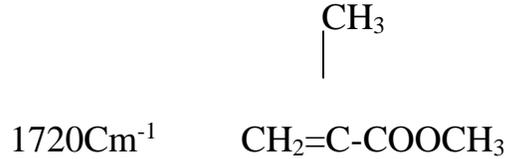
Acetic Anhydride - Infra Red Spectrum



الاسترات: Esters

تظهر الاسترات الاليفاتية في طيف IR تردد مط (C = O) بين (1735 – 1750 Cm⁻¹)
بينما تظهر الاسترات (α , β – unsaturated esters) بين (1715 – 1730 Cm⁻¹) وكذلك
تردد مط الأصرة (C – O) بقمطين أو أكثر في المنطقة بين (1000 – 1300 Cm⁻¹) من طيف
IR وهناك عدة عوامل تؤثر على موقع تردد مط مجموعة الكربونيل منها:

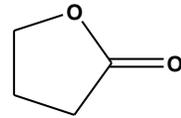
1- التعاقب مع R يزيح القمة إلى اليمين كما في مركب methylmethacryla .



2- التعاقب مع (O) في R⁻ يزيح الامتصاص نحو اليسار.

3- الشد الناتج من الحلقة يزيح القمة نحو اليسار كما في طيف المركب

γ -butyro lactone 1765Cm⁻¹



The spectrum of esters are shown below.

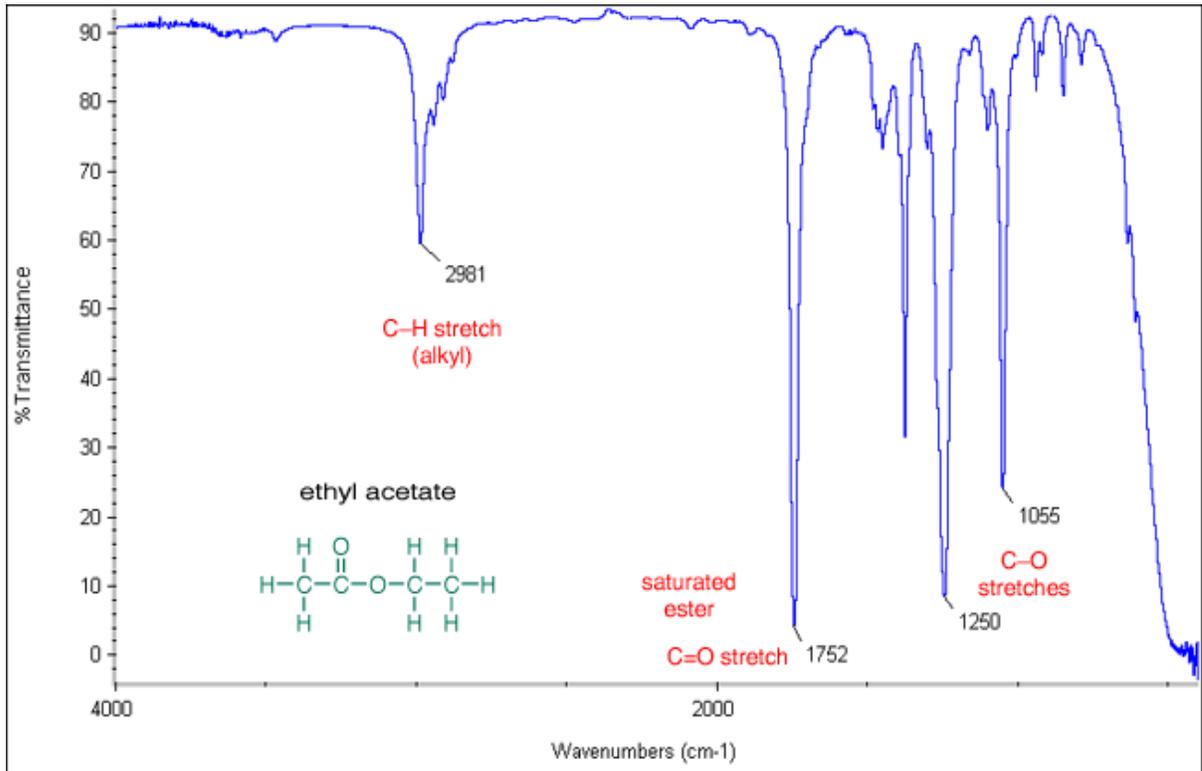
C=O stretch

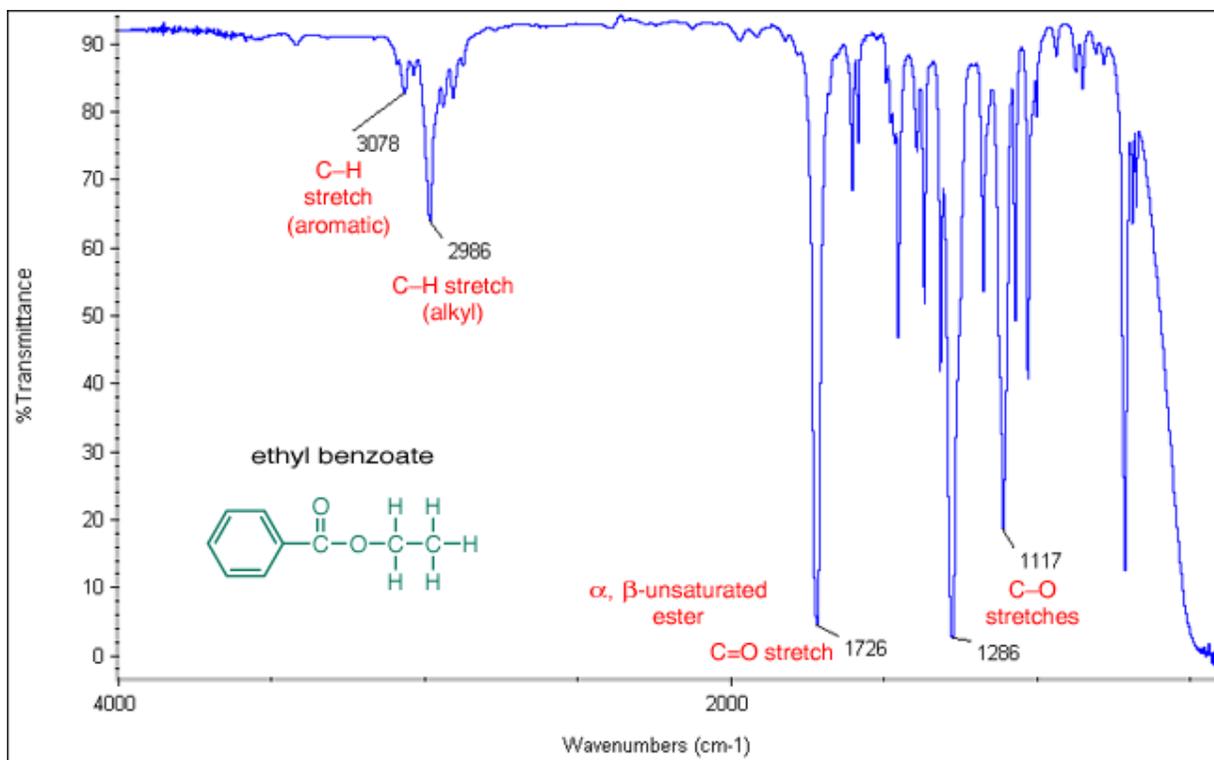
aliphatic from 1750-1735 Cm⁻¹

α , β -unsaturated from 1730-1715 Cm⁻¹

C–O stretch from 1300-1000 Cm⁻¹

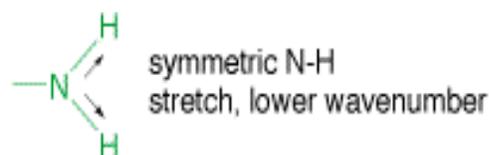
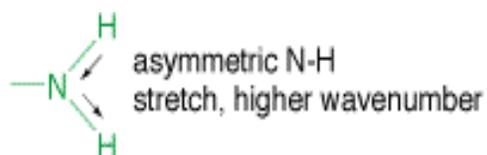
مثال : نلاحظ طيف IR لـ (ethyl acetate) وهو استر أليفاتي ، تردد مط مجموعة الكربونيل ($C = O$) عند (1752Cm^{-1}) مقارنة بالمركب (ethyl benzoate) وهو استر غير مشبع ($\alpha , \beta - \text{unsaturated esters}$) الذي تظهر فيه تردد مط ($C = O$) عند (1726Cm^{-1}) وكذلك ملاحظة تردد مط ($C - O$) عند ($1000 - 1300\text{Cm}^{-1}$).





الأمينات : Amines

الأمينات تمتلك المجموعة الفعالة (NH_2) بصورة عامة تردد مط (N-H) للأمينات يظهر في طيف IR عند ($3000 - 3300 \text{ Cm}^{-1}$) بشكل قمة ضعيفة وحادة (علما في هذه المنطقة من طيف IR يظهر تردد مط (O-H) الكحولي) بالنسبة للامين الأولي primary amine) (RNH_2) تظهر قمتين في هذه المنطقة أحدها للمط المتماثل (symmetric N-H) والثانية للمط غير المتماثل (asymmetric N-H) وهو الأعلى عدد موجي .



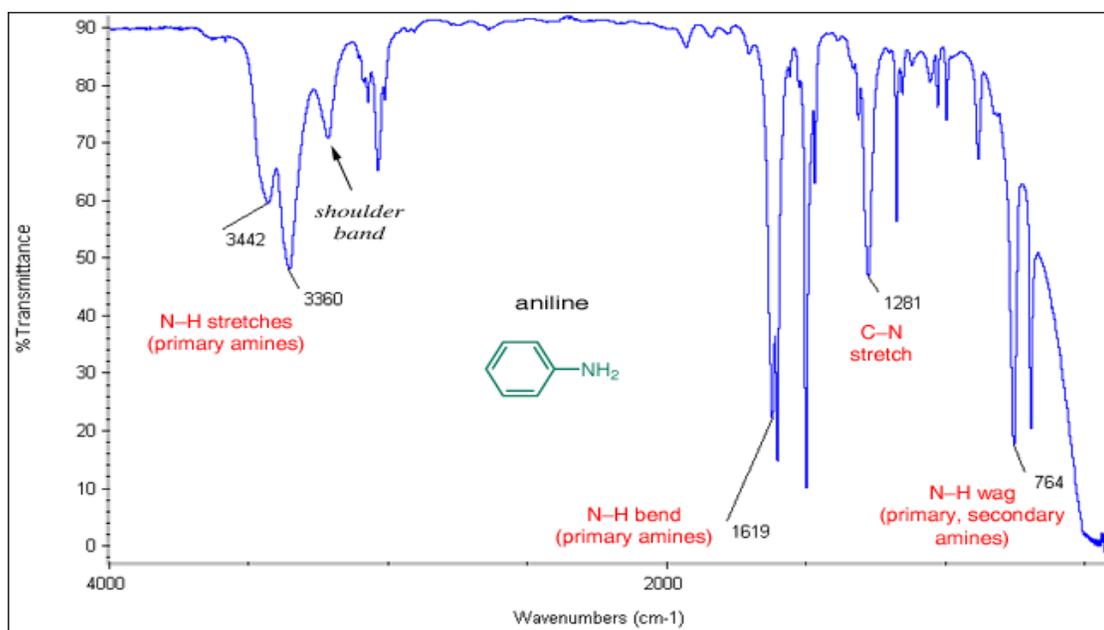
أما الأمين الثانوي secondary amine (R_2NH) يظهر قمة ضعيفة واحدة فقط عند (- 3000 cm^{-1})
Tertiary amine ($3300 cm^{-1}$) بسبب وجود أصرة واحدة (N-H) وفي حالة الأمين الثالثي
(R_3N) لا يظهر أي تردد لعدم احتواءه على الاصرة (N - H) .

ملاحظة : عادة تظهر قمة كتف (shoulder band) بعدد موجي قليل بالنسبة للأمينات السائلة ()
الاولي والثانوي) كنتيجة لحزمة انحناء (N-H) يظهر تردد انحناء bending (N-H) في
الأمين الاولي عند ($1580 - 1650 cm^{-1}$) وتكون قمة حادة جدا وعادة بالنسبة للأمين الثانوي
لانلاحظ ظهور هذه الحزمة أما الأمين الثالثي فلاتظهر الحزم الأخرى التي ممكن إن
يشاهد ظهورها للأمينات في طيف IR في المنطقة ($665 - 910 cm^{-1}$) بقمة قوية
وواسعة كنتيجة تردد انحناء ارتجاجي (oop) لـ (N-H) كذلك ظهور تردد مط (C - N)
للأمين الاليفاتي بقمم متوسطة إلى ضعيفة عند ($1020 - 1250 cm^{-1}$) ، أما في
الامينات الاروماتية عادة تكون الحزمة قوية عند منطقة IR ($1250 - 1335 cm^{-1}$) .

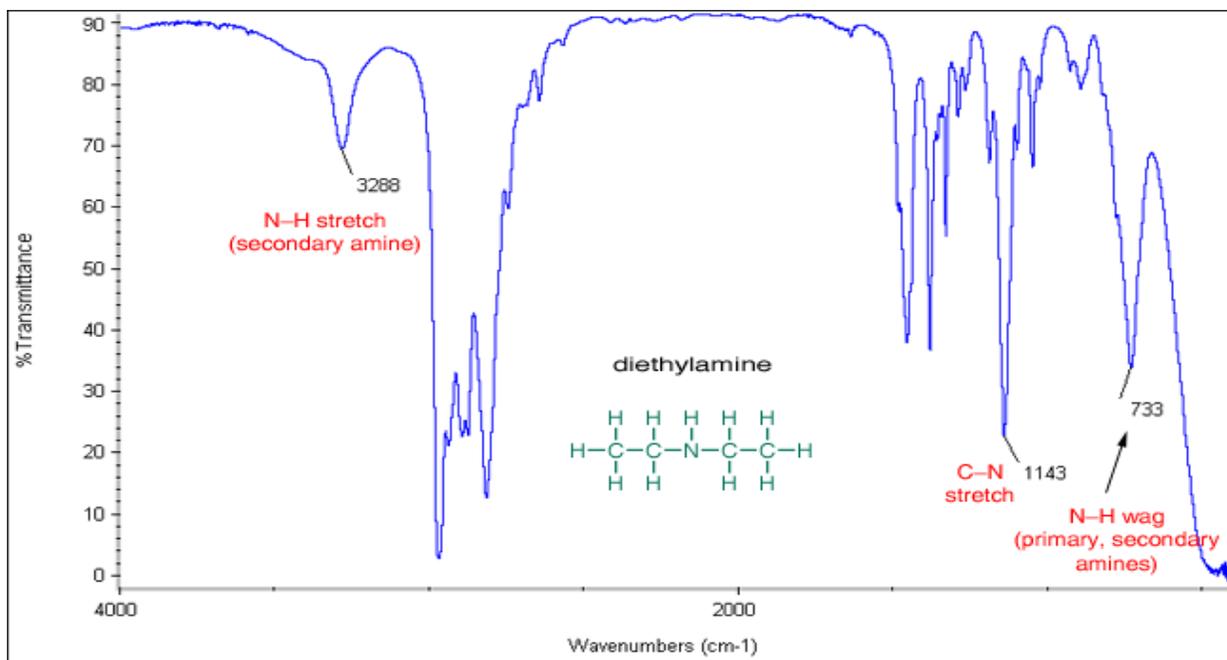
The spectrum of amines are shown below.

- N-H stretch $3400-3250 cm^{-1}$
 - 1° amine: two bands from $3400-3300$ and $3330-3250 cm^{-1}$
 - 2° amine: one band from $3350-3310 cm^{-1}$
 - 3° amine: no bands in this region
- N-H bend (primary amines only) from $1650-1580 cm^{-1}$
- C-N stretch (aromatic amines) from $1335-1250 cm^{-1}$
- C-N stretch (aliphatic amines) from $1250-1020 cm^{-1}$
- N-H wag (primary and secondary amines only) from $910-665 cm^{-1}$

مثال : فيمالي طيف IR للانيلين (PhNH_2) وهو امين اروماتي أولي الذي اظهر التالي : قمتين تعودان لترددى المط المتماثل والغير متماثل لـ (N – H) عند ($3442, 3360 \text{ Cm}^{-1}$) ونلاحظ قمة كتف على يمين هذين الترددين التي هي كنتيجة لنغمة توافقية (overtone) لانحناء الاصرة (N – H). نلاحظ ظهور تردد مط (C – N) عند (1281 Cm^{-1}) ونلاحظ ظهرت بعدد موجي قليل لان الانيلين مركب اروماتي وكذلك ظهور تردد انحناء (N – H) عند (1619 Cm^{-1}) .



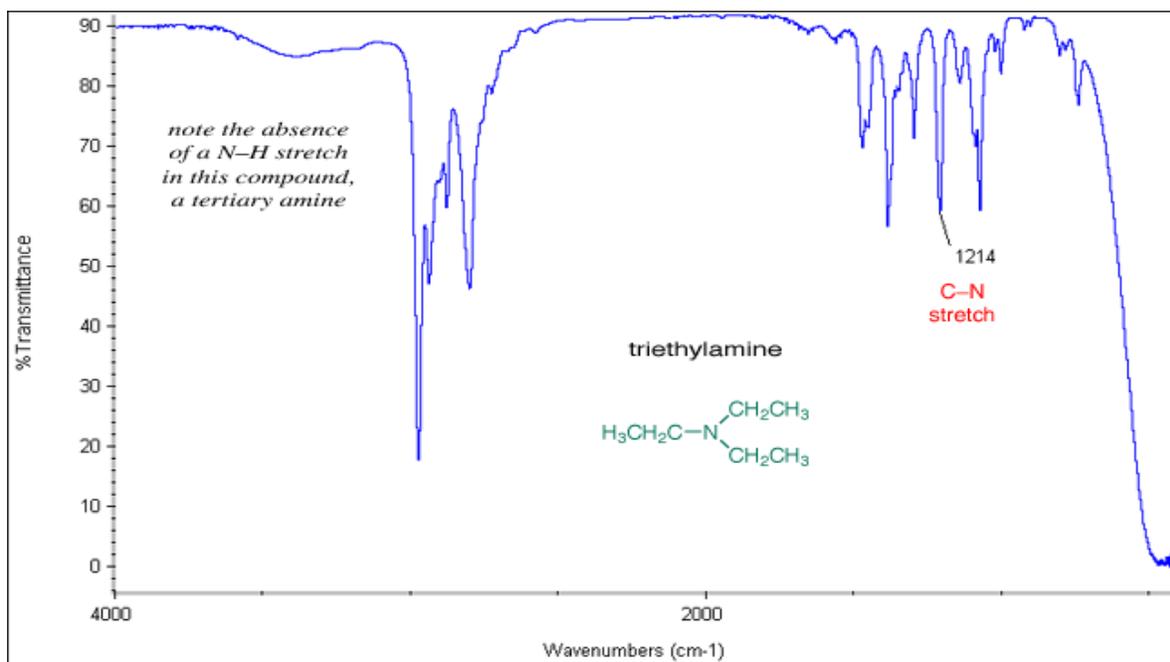
أما في حالة ملاحظة طيف IR لـ (diethyl amine) كمثال للامين الثانوي يظهر تردد مط (N – H) عند (3288 Cm^{-1}) وبقمة واحدة وهذا أهم ما يميز الأمين الثانوي عن الأولي الذي يظهر قمتين كما في مثال الانيلين . كذلك نلاحظ ظهور تردد مط (C – N) عند (1143 Cm^{-1}) إضافة إلى ظهور تردد انحناء ارتجاجي لـ (N – H) عند (733 Cm^{-1}) .



وفي حالة الأمين الثالثي نلاحظ طيف IR للمركب Triethyl amine عدم ظهور أي قمة لـ)

(N-H) ولا تردد انحناء ارتجاجي لها لعدم وجود هذه الأصرة أصلا . لآكن ظهور تردد مط

(C -N) عند (1214 Cm^{-1}).



مجاميع النايترو: Nitro Groups

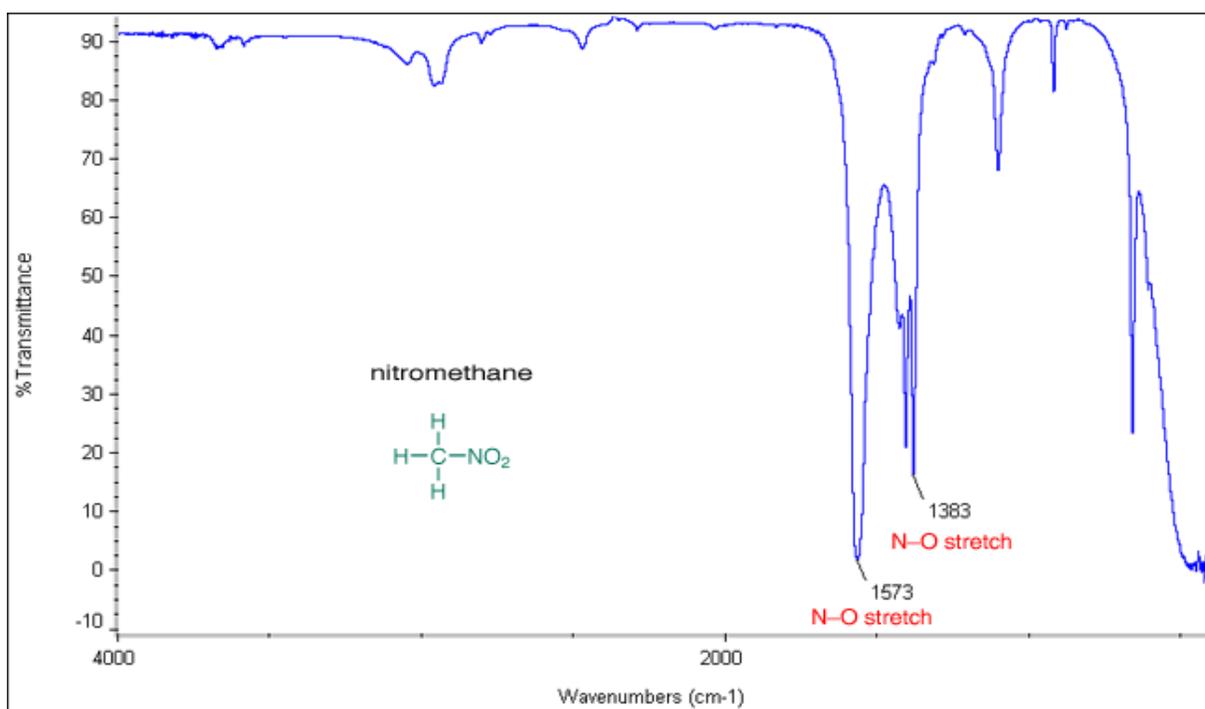
تردد الأصرة (N – O) يميز هذه المركبات حسب عوائلها حيث أن تردد مط (N-O) لمركبات (nitro alkanes) تظهر قرب (1550 Cm⁻¹) هذه للمط غير المتماثل أما المط المتماثل فيظهر عند (1365 Cm⁻¹) ، في حالة ارتباط مجموعة النايترو بحلقة اروماتية فان تردد مط (N- O) يقل أي يعطي (wave numbers) اقل ويظهر عند (1550 – 1475 Cm⁻¹) و (1290 – 1360 Cm⁻¹) .

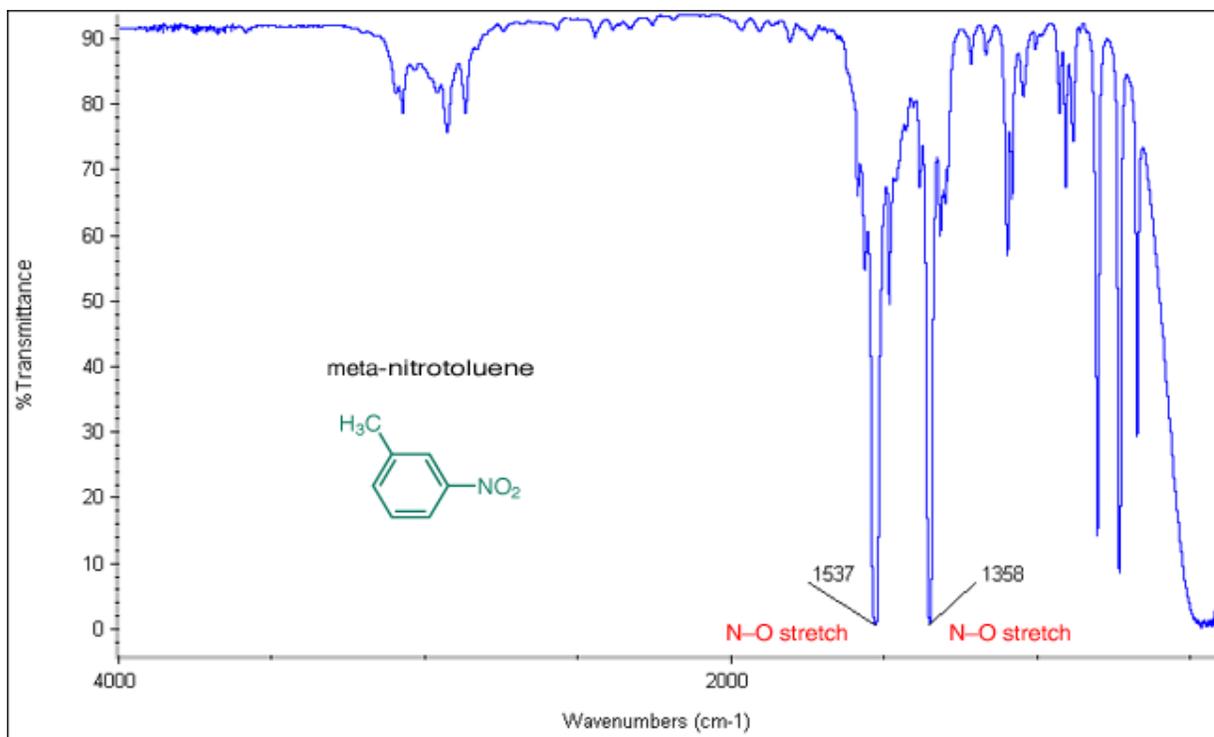
The spectrum of amines are shown below.

N–O asymmetric stretch from 1550-1475 Cm⁻¹

N–O symmetric stretch from 1360-1290 Cm^{-1}

مثال : عند مقارنة طيفي IR للمركبين (nitro methane and *m*-nitro toluene) نلاحظ التالي : في طيف IR لـ (nitro methane) نلاحظ تردد مط (N-O) عند (1383 and 1573 Cm^{-1}) بينما في حالة (*m*-nitro toluene) تظهر يمين الترددتين السابقين أي بعدد موجي اقل .





هاليدات الالكيل: Alkyl Halides

هاليدات الألكيل مركبات تمتلك الاصرة (C - X) حيث إن (X= Br, Cl, F and I) وعادة يأخذ البروم او الكلور في الكيمياء العضوية . عموماً تردد الاصرة (C-X) يظهر بالمنطقة (515-850 Cm⁻¹) من طيف IR حيث يظهر تردد مط (C-Cl) عند (550-850 Cm⁻¹) بينما تردد مط (C-Br) يظهر بعدد موجي اقل عند (515 – 690 Cm⁻¹) . كذلك يظهر تردد الاصرة (C-H wag) ارتجاعي في المجموعة (-CH₂X) عند (770 – 1250 Cm⁻¹) خاصة في هاليدات الألكيل الصغيرة . ومن ملاحظة قيم الترددات السابقة لهاليدات الالكيل نلاحظ ظهورها في منطقة بصمة الأصبع (finger print region) .

The spectrum of alkyl halides are shown below.

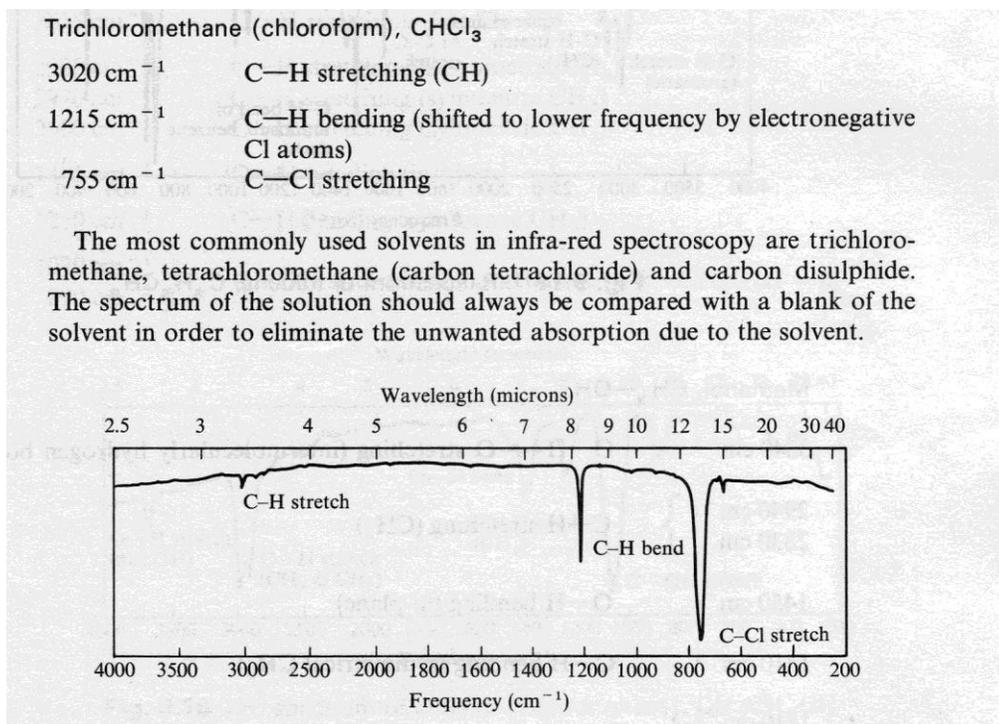
C-H wag (-CH₂X) from 1300-1150 Cm⁻¹

C-X stretches (general) from 850-515 Cm⁻¹

C-Cl stretch $850-550\text{ Cm}^{-1}$

C-Br stretch $690-515\text{ Cm}^{-1}$

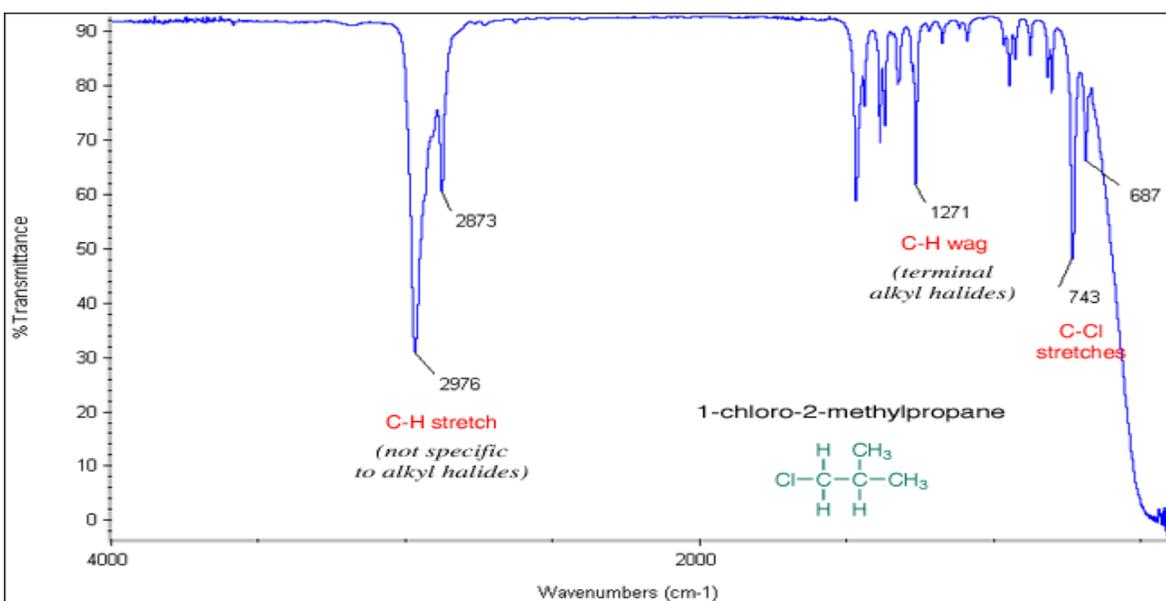
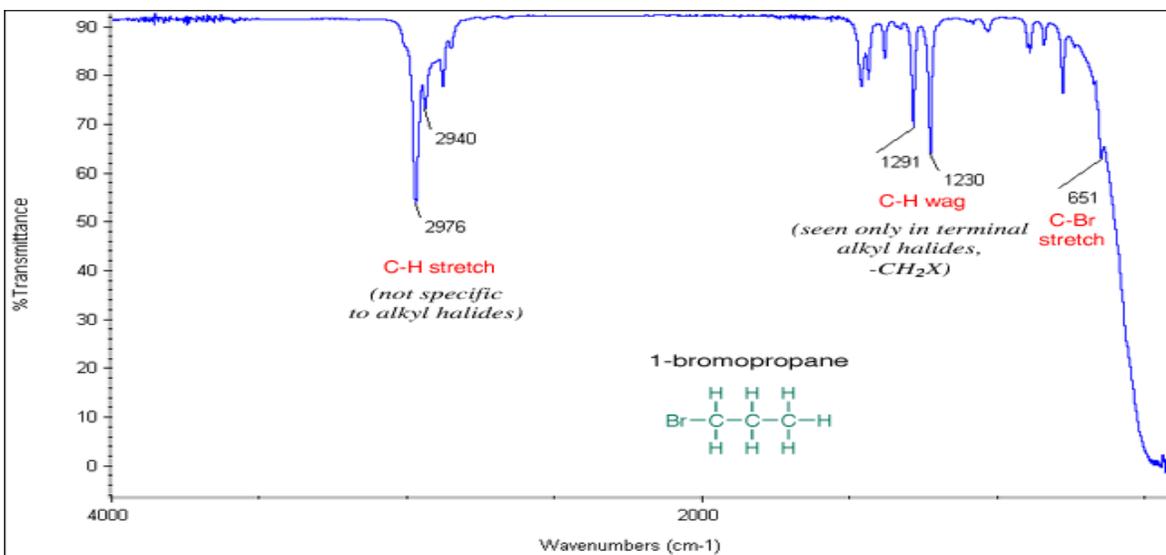
مثال : لاحظ طيف الكلوروفورم CHCl_3 الذي يستعمل كمذيب بشكل واسع في طيف IR :



مثال : نلاحظ من طيف IR للمركبين التاليين

(1-bromo propane and 1-chloro-2-methyl propane)

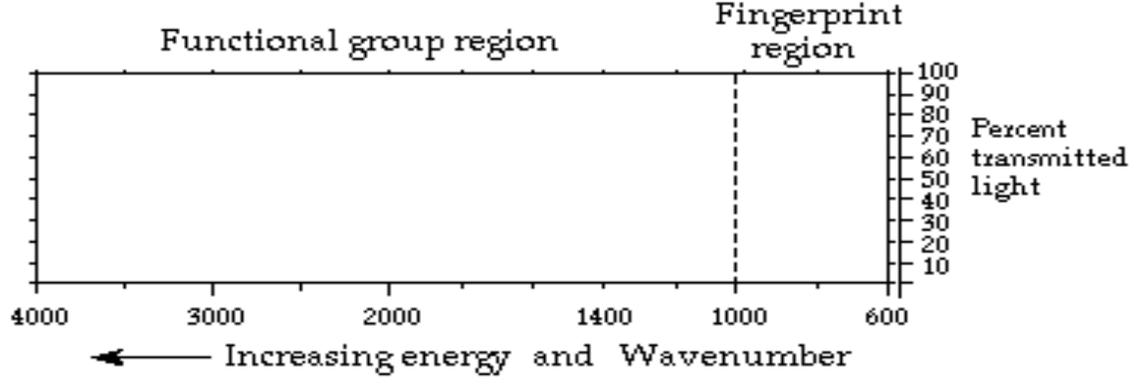
تردد مط الاصرتين (C-Br or C-Cl) في المنطقة ($515 - 850\text{Cm}^{-1}$) وكذلك تردد انحناء ارتجاجي لهما عند ($1150-1300\text{Cm}^{-1}$) . نلاحظ أيضا تردد (C-H wag) عند (1230 Cm^{-1}) وعند (1291Cm^{-1}) .



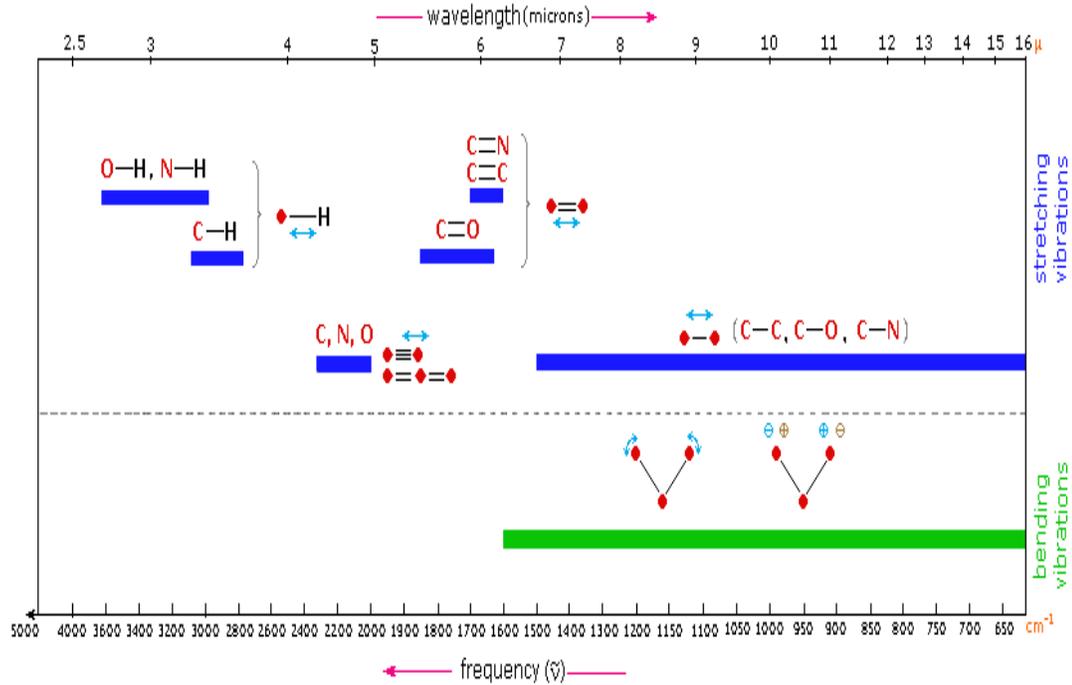
موقع تردد المط والانحناء للمجاميع على طيف IR

موقع ترددات المط لمختلف المجاميع تظهر في المنطقة المحصورة بين 1000cm^{-1} إلى 4000cm^{-1} ($2.5 - 7.1 \mu$) وتسمى بمنطقة المجاميع الفعالة ، وهي مهمة بصورة خاصة لتشخيص مختلف المجاميع الفعالة. أما المنطقة الواقعة إلى يمين التردد 1000cm^{-1} غالبا ما تكون معقدة لأنها تحتوي على امتصاصات ناتجة عن أشكال المط والانحناء ، ففي هذه المنطقة لا يمكن ربط أو تنسيب احد المجاميع الفعالة بصورة دقيقة ولكن لكل مركب عضوي امتصاص

متميز خاص به في هذه المنطقة لذلك يدعى هذا الجزء من الطيف بمنطقة بصمة الأصبع Finger print region .



ومن ملاحظة الرسم التالي نلاحظ المواقع النسبية للمجاميع الفعالة في منطقة المجاميع (Functional group region) ومنطقة بصمة الأصبع (Fingerprint region) والتي تعتمد في تشخيص المركب العضوي .



يمكن لحزمة الأشعة ماتحت الحمراء في الطيف أن تصنف حسب شدتها كما ذكر سابقا :

ضعيفة (w) ,متوسطة (m) ,قوية (s) Strong

وهناك حزمة ضعيفة متداخلة مع حزمة قوية تسمى كتف (shoulder) يرمز لها اختصار (sh) وهذه الاصطلاحات نسبية.

أن أهمية طيف IR تكمن في انه يعطينا تركيب الجزيئة فلكل نوع من الأواصر له منطقة معينة أو تردد معين في مجال طيف IR ، فمثلا في حدود أكثر من 3000Cm^{-1} أي في حدود

(3.33μ) تعود إلى تردد مط الأصرة (C-H) وفي حدود $1650-1800\text{Cm}^{-1}$ أي (μ)

(5.9) تعود إلى تردد مط مجاميع الكاربونيل (C=O) . لذلك وضع جدول يبين مختلف المجاميع وتردد كل واحدة منها حتى نستطيع على ضوء هذا الجدول معرفة المواد والمركبات المجهولة وان

الجدول يمثل تردد المط والانحناء وشدة الامتصاص لكل مجموعة وكالاتي :-

Table of Characteristic IR Absorptions.

<i>frequency, cm⁻¹</i>	<i>Bond</i>	<i>functional group</i>
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H-bonded	alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	primary, secondary amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	–C(triple bond)C–H: C–H stretch	alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	Aromatics
3100–3000 (m)	=C–H stretch	Alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	Alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	Aldehydes
2260–2210 (v)	C(triple bond)N stretch	Nitriles
2260–2100 (w)	–C(triple bond)C– stretch	Alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	alpha,beta-unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	alpha,beta-unsaturated aldehydes, ketones
1680–1640 (m)	–C=C– stretch	Alkenes
1650–1580 (m)	N–H bend	primary amines
1600–1585 (m)	C–C stretch (in-ring)	Aromatics
1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch	nitro compounds
1500–1400 (m)	C–C stretch (in-ring)	Aromatics
1470–1450 (m)	C–H bend	Alkanes

1370–1350 (m)	C–H rock	Alkanes
1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch	nitro compounds
1335–1250 (s)	C–N stretch	aromatic amines
1320–1000 (s)	C–O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH ₂ X)	alkyl halides
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH ₂ X)	alkyl halides
1250–1020 (m)	C–N stretch	aliphatic amines
1000–650 (s)	=C–H bend	Alkenes
950–910 (m)	O–H bend	carboxylic acids
910–665 (s, b)	N–H wag	primary, secondary amines
900–675 (s)	C–H "oop"	Aromatics
850–550 (m)	C–Cl stretch	alkyl halides
725–720 (m)	C–H rock	Alkanes
700–610 (b, s)	–C(triple bond)C–H: C–H bend	Alkynes
690–515 (m)	C–Br stretch	alkyl halides

m = medium, w= weak, s= strong, n= narrow, b= broad, sh= sharp

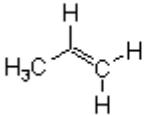
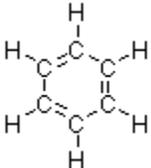
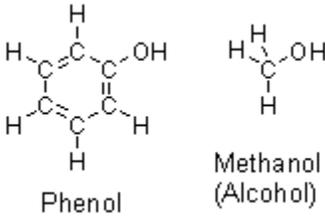
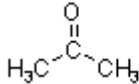
Functional Class	Characteristic Absorptions
Sulfur Functions	
S–H thiols	2550–2600 cm ⁻¹ (wk & shp)
S–OR esters	700–900 (str)
S–S disulfide	500–540 (wk)
C=S thiocarbonyl	1050–1200 (str)
S=O sulfoxide	1030–1060 (str)
sulfone	1325± 25 (as) & 1140± 20 (s) (both str)
sulfonic acid	1345 (str)
sulfonyl chloride	1365± 5 (as) & 1180± 10 (s) (both str)
sulfate	1350–1450 (str)
Phosphorous Functions	

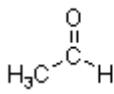
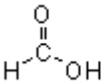
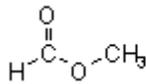
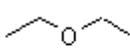
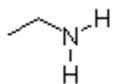
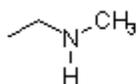
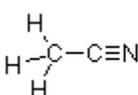
P-H phosphine	2280-2440 cm^{-1} (med & shp) 950-1250 (wk) P-H bending
(O=)PO-H phosphonic acid	2550-2700 (med)
P-OR esters	900-1050 (str)
P=O phosphine oxide phosphonate phosphate phosphoramidate	1100-1200 (str) 1230-1260 (str) 1100-1200 (str) 1200-1275 (str)
Silicon Functions	
Si-H silane	2100-2360 cm^{-1} (str)
Si-OR	1000-1110 (str & brd)
Si-CH ₃	1250± 10 (str & shp)
Oxidized Nitrogen Functions	
=NOH oxime O-H (stretch) C=N N-O	3550-3600 cm^{-1} (str) 1665± 15 945± 15
N-O amine oxide aliphatic aromatic	960± 20 1250± 50
N=O nitroso nitro	1550± 50 (str) 1530± 20 (as) & 1350± 30 (s)

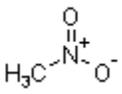
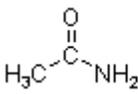
وكذلك الجدول التالي خاص بمنطقة المجاميع ($>1400 \text{ Cm}^{-1}$) موضحا فيه نفس المركبات السابقة مع التركيب والتسمية :

Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups above 1400 cm^{-1}

Functional Group Names & Example Compounds	<u>Absorption Ranges</u> <u>Frequency</u> (cm^{-1})	<u>Type of Vibration</u> (causing IR absorption)
	[Look for a single absorption in these regions unless stated otherwise.]	

<p>Alkanes:</p>  <p>Methane</p>	<p>3000-2800 (Note: The absorptions can be seen a several distinct peaks in this region.)</p> <p>1500-1450</p>	<p>C-H Stretch</p> <p>C-H Bend</p>
<p>Alkenes:</p>  <p>1-Propene</p>	<p>3100-3000</p> <p>1675-1600</p>	<p>=C-H Stretch</p> <p>C=C Stretch</p>
<p>Alkynes:</p> <p>$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ Propyne</p>	<p>3300-3200</p> <p>2200-2100</p>	<p>$\equiv\text{C}-\text{H}$ Stretch</p> <p>$\text{C}\equiv\text{C}$ Stretch</p>
<p>Aromatic Rings:</p>  <p>Benzene</p>	<p>3100-3000</p> <p>1600-1580</p> <p>1500-1450</p>	<p>=C-H Stretch</p> <p>C=C Stretch</p> <p>C=C Stretch</p>
<p>Alcohols, Phenols:</p>  <p>Phenol</p> <p>Methanol (Alcohol)</p>	<p>3600-3100 (Note: Phenols MUST have Aromatic Ring Absorptions too.)</p> <p>(1300-1000)</p>	<p>H-bonded O-H Stretch</p> <p>(C - O Stretch)</p>
<p>Ketones:</p>  <p>Acetone</p>	<p>1750-1625</p>	<p>C=O Stretch</p>

<p>Aldehydes:</p>  Ethanal	<p>1750-1625</p> <p>2850-2800</p> <p>2750-2700</p>	<p>C=O Stretch</p> <p>C-H Stretch off C=O</p> <p>C-H Stretch off C=O</p>
<p>Carboxylic Acids:</p>  Formic Acid	<p>3400-2400 (Note: This peak always covers the entire region with a VERY BROAD peak.)</p> <p>1730-1660</p>	<p>H-bonded O-H Stretch</p> <p>C=O Stretch</p>
<p>Esters:</p>  Methyl Formate	<p>1735</p> <p>(1300-1000)</p>	<p>C=O Stretch</p> <p>(C - O Stretch)</p>
<p>Ethers:</p>  Diethyl Ether (aka-Ethyl Ether)	<p>(1300-1000)</p>	<p>(C - O Stretch)</p>
<p>Amines: Primary</p>  Ethylamine	<p>3500-3200 (TWO PEAKS!)</p> <p>1640-1560</p>	<p>N-H Stretch</p> <p>N-H Bend</p>
<p>Amines: Secondary</p>  N-Methylethylamine	<p>3500-3200 (ONE PEAK!)</p> <p>1550-1450</p>	<p>N-H Stretch</p> <p>N-H Bend</p>
<p>Nitriles:</p>  Methanenitrile	<p>2300-2200</p>	<p>C≡N Stretch</p>

<p>Nitro Groups:</p>  <p>Nitromethane (Note: Both peaks are < 200 cm⁻¹ apart.)</p>	<p>1600-1500</p> <p>1400-1300</p>	<p>N=O Stretch</p> <p>N=O Stretch</p>
<p>Amides:</p>  <p>Methanamide</p>	<p>3500-3100</p> <p>1670-1600</p> <p>1640-1550</p>	<p>N-H Stretch</p> <p>C=O Stretch</p> <p>N-H Bend</p>