التشخيص العضوي الطيفي

كما ذكرنا سابقا تستخدم التقنيات الطيفية لتشخيص المركبات العضوية وغير العضوية ومن اشهر هذه التقنيات واكثرها شيوعا هي:

ثانيا: مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy

كما تم سابقا دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتمت خلالها دراسة التاثر بين تلك الأشعة والمادة فأن مطيافية الأشعة تحت الحمراء هي دراسة التاثر بين الأشعة تحت الحمراء والمادة واستثمار هذا التاثر لتشخيص المركبات واهم المفاهيم التي تتضمنها دراستنا في هذا الفصل هي:

1- الأشعة تحت الحمراء Infrared radiation(IR)

الأشعة تحت الحمراء Infrared radiation هي احد اشعة الطيف الكهرومغناطيسي وهي أشعة حرارية وتنبعث من كافة الاشياء من حولنا مثل الفرن او المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من اجسامنا وهي الاشعة التي تصلنا من الشمس ويشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى اشعة الشمس. ولهذا تستخدم الاشعة تحت الحمراء في بعض الاحيان لتسخين الطعام أو الابقاء عليه ساخن. يجب التأكيد على نقطة هامة وهي أن الاشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الريموت كنترول للتحكم بالاجهزة عن بعد. كما ان العديد من الاشياء تصدر اشعة تحت الحمراء مثل جسم الانسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الاشعة ليمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام اجهزة خاصة تمكن الانسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الاشعة.

2-تطبيقات الاشعة تحت الحمراء

الـــطـــب : يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ولتخفيف الألم التي قد تصيب العضلات حيث يتم في هذه المعالجة تسليط الاشعة تحت الحمراء على جسم المريض حيث تخترق الجلد وتعمل على تدفأة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية.

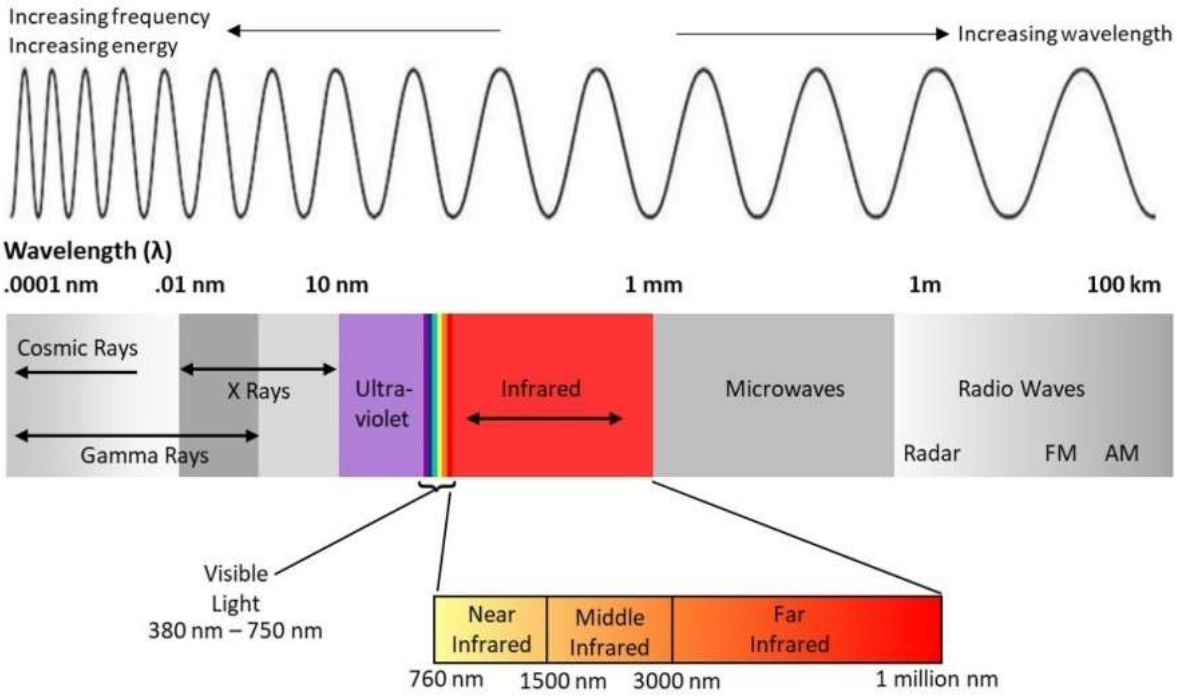
الـــصـــنـــاعـــة: استخدمت الاشعة تحت الحمراء في بعض الافران الخاصة للطلاء الجاف للاسطح مثل الجلد والمعادن والاوراق والاقمشة ، كذلك طور العلماء بعض النوافذ الخاصة المستخدمة في المكاتب والمنازل بحيث تعكس الاشعة تحت

الحمراء وبهذا يمكن الحفاظ على درجة حرارة ثابتة للمكاتب، كما يستخدم بعض المصورين افلام حساسة للأشعة تحت الحمراء للتصوير في الظروف التي ينعدم فيها توفر الاشعة المرئية اي التصوير في الظلام باستخدام الاشعة تحت الحمراء (والتي ترددها اقل من تردد الاشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي) لذا فان الاجهزة التي تستخدم الاشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤية في الظلام الدامس لأنها تعتمد على الاشعاع الحراري المنطلق من الاجسام.

3-أكتشاف الاشعة تحت الحمراء

قد تم اكتشف الاشعة تحت الحمراء من قبل العالم الألماني فريدريك ويليام هيرشل Frederick William Herschel عام 1800عندما اجرى تجربة تحليل الضوء إلى ألوانه الأساسية من خلال منشور زجاج، ولاحظ ازدياداً في درجة الحرارة عند نقل مقياس الحرارة من مجال اللون البنفسجي إلى مجال اللون الأحمرعندما قام بقياس درجة حرارة مكونات الطيف الملون باستخدام مقياس الحرارة، حيث لاحظ وجود إشعاعات غير مرئية لها خواص الإشعاعات المرئية وتقع بعد االطيف الأحمرفي الذي يعود للمنطقة المرئية. إن وجود مثل هذه الصورةٍ ما هي إلا نتيجة لإصدار الموجات الكهرومغناطيسية من قبل الأجسام المحيطة وانعكاسها عنها، حيث وجد ان هذة الموجات تحتوي على عدد كبير جداً من الترددات، ابتداء من الترددات العالية للأشعة السينية وأشعة كاما حتى الترددات المنخفضة لموجات الراديوية والتي لايمكن للعين البشرية رؤيتها جميعا إذ يقتصر مجال رؤية العين على جزء صغير جداً منها تنحصر أطوالها الموجية بين 0.4 µm و 0.8 µm وتسمى الضوء المرئي.

ويصل جزء كبير من اشعة الشمس إلى الأرض بهيئة أشعة تحت الحمراء تقع في مجال الطيف اللامرئي، بين الضوء المرئي والموجات المايكروية، وأطوال موجاتها أكبر من أطوال موجات الأشعة الحمراء، أي أكبر من 0.73 µm ولا تتجاوز الـ 1000 µm . ويؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء وإصدارها دوراً رئيساً في عمليتي التبادل والتنظيم الحراري في جسم الإنسان. ويتعلق هذا الامتصاص والإصدار بالوسط الذي يوجد فيه الإنسان وبالملابس التي يرتديها، فيكون التعرض لجرعة زائدة من هذه الأشعة بالقرب من نار مشتعلة أو بالقرب من أجسام حارة ضاراً، وقد يسبب حروقاً ، والشكل التالي يوضح موقع الأشعة تحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي:



4-مناطق الاشعة تحت الحمراء Regions of IR

تقسم منطقة الاشعة تحت الحمراء IR الى ثلاث مناطق فرعية اعتمادا على الطول الموجي لكل منطقة وهي:

1- الأشعة تحت الحمراءالقريبة Near - IR وهي الاقرب الى الاشعة المرئية (الاقرب الى اللون الاحمر) تظهر عند مدى الطول الموجي 0.8 – 2.5 µm (cm^{-1} 1400 – 1200) .

2- الأشعة تحت الحمراءالمتوسطة Mid - IR تظهر عند المدى 2.5 – 15 µm (cm^{-1} 4000 - 200).

3- الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far - IR تغطي المنطقة 15 – 200 µm (cm^{-1} 200 – 10) وهي الاقرب الى أشعة المايكرويف.

تمتص جميع المركبات العضوية في في المنطقة المتوسطة وبالتحديد cm^{-1} 4000 – 667 لذلك فعند دراسة الأطياف للمركبات فهذا يعني ان الأمتصاص حصل للأطوال الموجية المحصورة في تلك المنطقة وتختلف الأطوال الموجية المتصة بأختلاف المجموعة الوظيفية الموجودة في المركب.

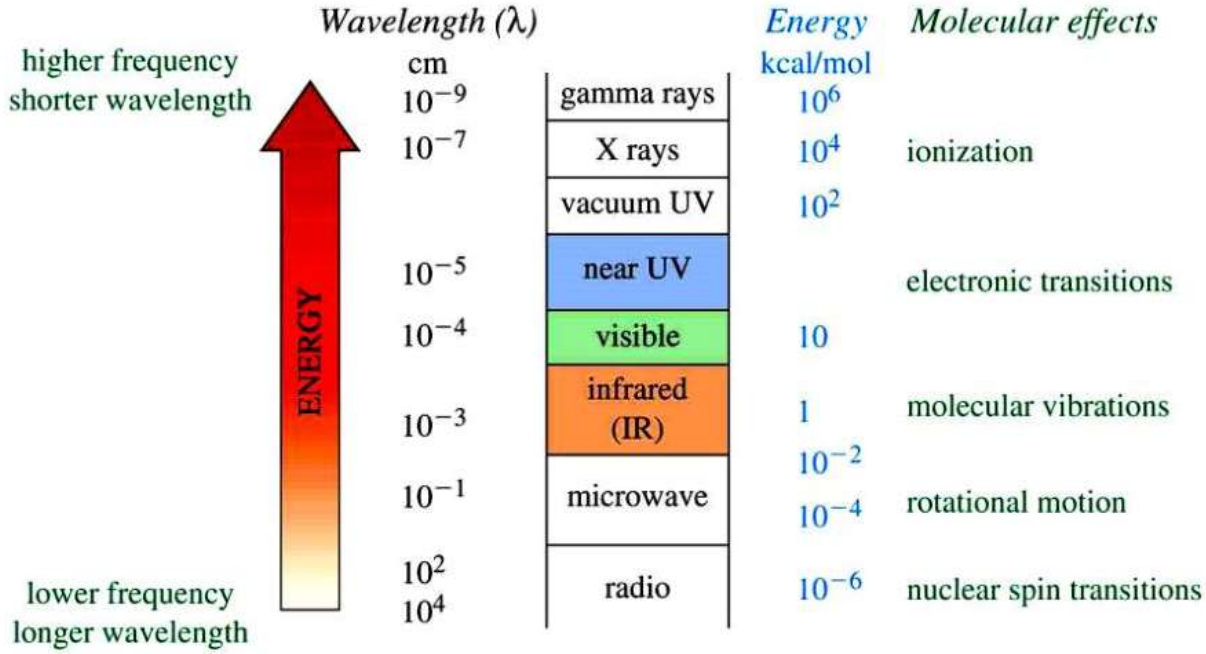
ملاحظة: **1µm = 1000 (10^3) nanometer**

1µm = 10^{-4} centimeter

5-مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR spectroscopy

هو أحد فروع الأطياف الذي يدرس المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي وبالتحديد دراسة التاثر Interaction بين الأشعة تحت لحمراء والمادة. ويعتمد على مطيافية الامتصاص (Absorption spectroscopy) حيث تستعمل هذه المطيافية في تعيين المجاميع الوظيفية او العاملة Functional groups في المركبات المراد دراستها، وهي تستخدم في نطاق واسع من التحليل الكيميائي، فبواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء يمكن التمييز بين المركبات التي تختلف في مجاميعها الوظيفية، مثلا بين الألكينات والمركبات الأروماتية وغيرها اومتابعة سير التفاعل عبر المقارنة بين المادة المتفاعلة والمادة الناتجة. وتدرس اطياف الاشعة تحت الحمراء حركة الاواصر عند مرور الأشعة تحت الحمراء بها.

وكما تم دراسته سابقا ان امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis من قبل المركب تسبب الأنتقالات الألكترونية، فأن امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR يسبب الأنتقالات الأهتزازية Vibrational transitions بأعتبار ان طاقة الأشعة تحت الحمراء اقل من طاقة الأشعة فوق البنفسجية، لذلك فطاقتها غير كافية للأنتقالات الألكترونية لكنها تملك الطاقة الكافية للأهتزازات الجزيئية Molecular vibrations. والشكل التالي يوضح التأثيرات التي تتعرض لها المادة عند امتصاصها الشعاع الكهرومغناطبيسي حيث يعتمد هذا التأثير على نوع الشعاع الممتص:



6-ماذا يحدث عند امتصاص المركب للأشعة تحت الحمراء؟

عند امتصاص الجزيئة للأشعة تحت الحمراء IR تتحول المادة من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة نتيجة لحدوث الأنتقالات الأهتزازية Vibrational transitions اي زيادة الطاقة الحركية للمادة، وتتحرك الجزيئة بأنماط مختلفة وكل نمط منها متعلق بنوع من الطاقة ويعتمد عدد أنماط الاهتزاز في جزيئة على عدد **N** من الذرات المكونة لها، حيث إن الجزيئات الخطية تمتلك عدد من درجات الحرية هي **3N - 5** والتي تسمى أنماط الاهتزاز بينما تمتلك الجزيئات غير الخطية 3N - 6 من درجات حرية أنماط الاهتزاز فعلى سبيل المثال، فإن جزيئة الماء H_2O غير خطية وتمتلك انماط للحركة حسب العلاقة أعلاه لتكون ($3 \times 3 - 6 = 3$) درجات من أنماط الاهتزاز أو درجات الحرية. تمتلك الجزيئات البسيطة ثنائية الذرات آصرة واحدة فقط ، وحزمة اهتزاز واحدة أيضاً. فإذا كانت الجزيئة متناظرة كأن تكون جزيئة غازالاوكسجين فأن طيفها لا يظهر في جهاز الأشعة تحت الحمراء ولكنه يظهر في مطيافية رامان. أما الجزيئات غير المتناظرة مثل CO فإنها تظهر طيفاً في هذه المطيافية. أما الجزيئات التي تحتوي على أكثر من ذرتين فإنها تمتلك أطيافاً معقدة نظراً لوجود الكثير من الاهتزازات فيها، وهذا يعني أن الجزيئات الكبيرة لها قمم امتصاص متعددة لذلك تعطي صورة معقدة ويمكن للذرات في مجموعة CH_2الشائعة في المركبات العضوية، أن تهتز بستة طرق مختلفة وهي: مط متناظر وغير متناظر، انحناء مقصي، انحناء تأرجحي، انحناء التوائي، وانحناء ارتجاجي.

7-انواع الاهتزازت: Types of Vibrations

1- اهتزازات المط Stretching vibrations

تنشأ هذه الأنواع من الحركات عند التغيير المستمر بالمسافة (تمدد او تقلص طول الأصرة) بين ذرتين في الجزيئةعلى طول محور الأصرة بين ذرتين ويسمى هذا النوع بأهتزازات المط حيث يحتاج هذا النوع من الأهتزازات الى طاقة عالية من اشعة IR لذلك تظهر مواقع هذه الأهتزازات بالجزء الأيسر من طيف تحت الحمراء الذي يمثل امتصاصات المجاميع الوظيفية التي تحصل في اطوال موجية قصيرة ضمن منطقة تحت الحمراء المتوسطة.

وينقسم اهتزاز المط الى نوعين:

1- اهتزازامتطاطي بسيطا أو معزول Isolated stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط ، مثل: الرابطة الاحادية في جزيء حامض الهيدروكلوريك H-Cl أو

الرابطة الكربونيلية C=O- في الأسيتون.

2- اهتزازامتطاطي مزدوج coupled stretching vibration

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل تمدد الرابطتين في مجموعة الميثيلين H-C-H

حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين وفي هذا النوع يحدث نوعين من المط:

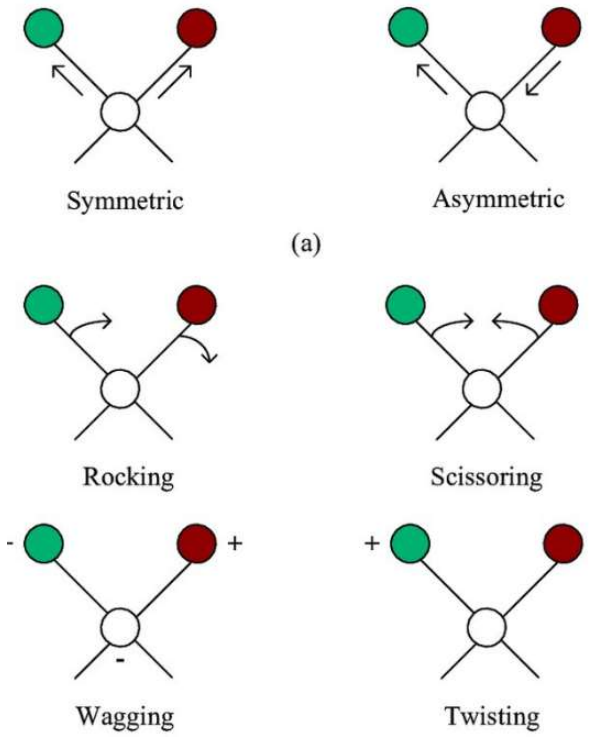
1- مط متماثل symmetrical stretching وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطتين في نفس الوقت

2- مط مزدوج غير متماثل Asymmetrical stretching وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما مبين في الشكل التالي:

2-الأهتزازات الأنحنائية Bending Vibrations

وهي الأهتزازات التي يحصل فيها تغير في زاوية الرابطه بين ذرتين وتكون فيهااتجاه الحركة للذرات بعيد عن محور الرابطة بين تلك الذرتين.كما ان هذه الأهتزازات قد تكون في مستوى الرابطة اوخارج مستوى الرابطة بين الذرتين. ان هذا النوع من الأهتزازات يحتاج الى طاقة اقل من الأهتزازات الأمتطاطية لذلك تظهر في الجانب الأيمن من طيف تحت الحمراء الذي تظهر فيه الأمتصاصات للأطوال الموجية الطويلة. وتكون الأهتزازات الأنحنائية على انواع هي:

اهتزازات انحنائية تأرجحية و التوائية وارتجاجية ومقصية wagging, twisting, rocking and scissoring كما مبين في الشكل التالي:



وفي الرابط ادناه تظهر الأهتزات بشكل متحرك وواضح:

https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy

8-طيف الأشعة تحت الحمراء:

ان الغاية الأساسية من استخدام تقنية تحت الحمراء هو تشخيص المركبات العضوية وغير العضوية وبشكل رئيسي تحديد المجموعة الوظيفية مثل OH, C=O, CO2, NO2, CN, COOH, C-O-C ....الخ كما انها تستخدم في تحديد نوع البروتونات هل هي اليفاتية ام اروماتية ام مزيج من كلاهما . كما تفيد هذه التقنية في معرفة تواجد المجاميع الساحبة او الدافعة للألكترونات او تواجد الهالوجينات واحيانا في مواقع هذه المجاميع او الهالوجينات. وتستخدم هذه التقنية في تحليل النماذج الصلبة والسائلة والغازية.

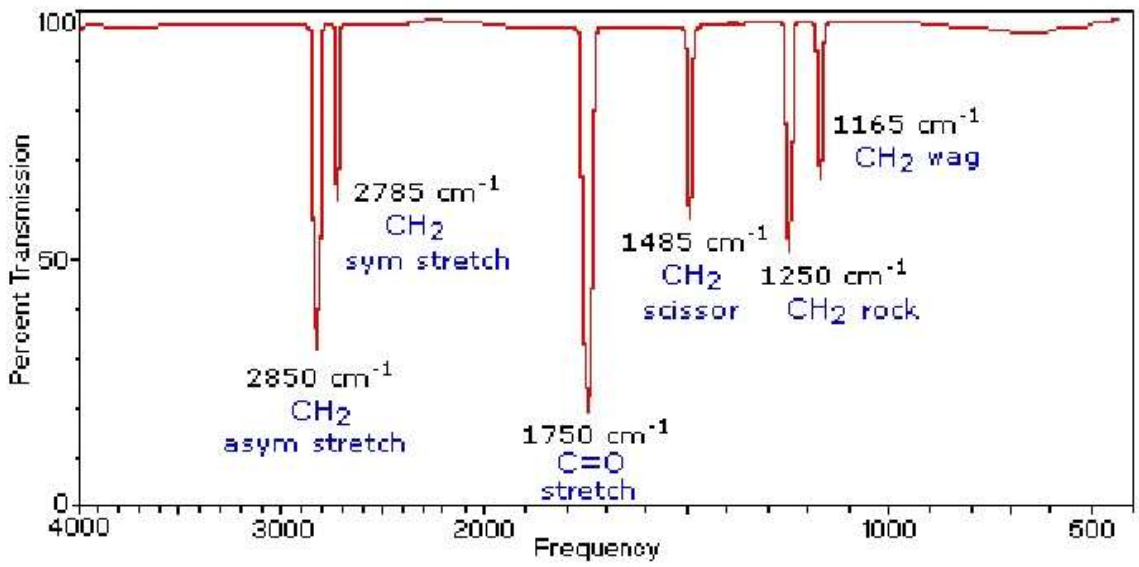
يعتمد اساس عمل هذه التقنية على تسليط شعاع كهرومغناطيسي وبمدى الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (4000 – 100 cm^{-1}). يجب أن تمتلك الجزيئة **عزم ثنائي قطب** Dipole moment لكي تكون فعالة في مطيافية الأشعة

تحت الحمراء ، بمعنى أن تكون لها صورة طيفية في هذه المنطقة وهذا يحدث نتيجة التداخل بين المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي قطب. فجزيئات O2, N2 لاتمتص الأشعة تحت الحمراء لعدم امتلاكها عزم ثنائي القطب لكن جزيئة CO, CO2 تمتص اشعة IR لأمتلاكها عزم ثنائي القطب. من ناحية اخرى عند تسليط الأشعة تحت الحمراء على الجزيئة وعندما يكون تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء متوافق مع تردد المجال في الجزيئة (اي ان طاقة الشعاع الممتص كافية لحدوث الأنتقالات الأهتزازية) ، فإن الجزيئة تمتص هذا الشعاع.

عند توفر هذين الشرطين عندئذ يحدث امتصاص الجزيئة للطاقة الذي يؤدي الى تغير في عزم ثنائي القطب والذي يسبب تحول المادة من مستوى اهتزازي واطئ إلى مستوى اهتزازي أعلى (زيادة الحركة التذبذبية او الأهتزازية للمادة Vibrational movements). وعند فقدان الطاقة ورجوع الجزيئة إلى مستوى اهتزازها الاصلي يحصل انبعاث للضوء تحت الأحمر يمكن لكاشف متخصص تسجيله . وتسجل تلك البيانات على جهاز يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء. وتنحصر الترددات المسؤولة عن الأهتزازات الأمتطاطية والأنحنائية بين $4000 - 400\ cm^{-1}$.

اتفق الكيميائيون العاملون في نطاق مطيافية الأشعة تحت الحمراء على وحدة يستخدمونها في عملهم حيث انهم لا يستخدمون السنتيمتر مثلا أو وحدة النانوميتر او الأنكستروم للتعبير عن الطول الموجي للشعاع ، وإنما يستخدمون العدد الموجي ، وهي عدد الموجات في 1 سنتيمتر .

ويرسم طيف IR للمركب بين شدة الأمتصاص العدد الموجي او بين شدة الشعاع النافذ Transmittance والعدد الموجي. وفي الحالة المثالية يمكن تنبوء عدد الحزم التي تظهر في طيف المادة اعتمادا على العلاقة الرياضية ($3N - 6$ = عدد الأهتزازات) ففي جزيئة الفورمالديهايد $H_2C{=}O$ تكون عدد الأهتزازات حسب تلك العلاقة هو 6 وهذا مايظهر فعلا في طيف تحت الحمراء للفورماليهايد في الحالة الغازية كما مبين في الشكل التالي:



FTIR-

ان اجهزة طيف تحت الحمراء الحديثة تستخدم علاقة Fourier Transform والتي لها فائدة كبيرة في القياسات النوعية والكمية ولذلك طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR .

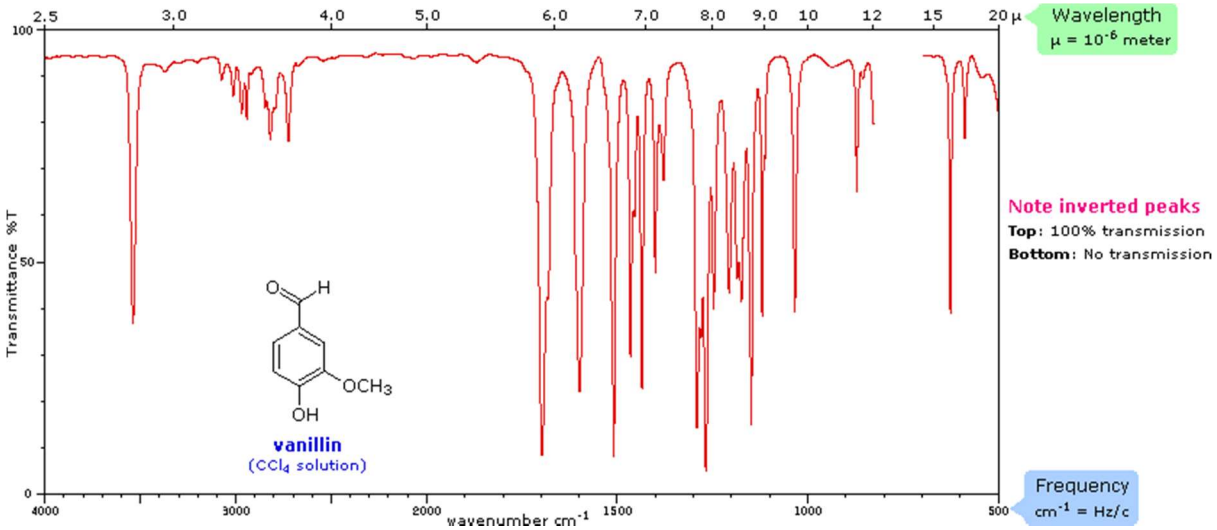
ويلاحظ من طيف تحت الأشعة الحمراء ان الحزم تظهر اقل عرضا من حزم طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis لماذا؟

10--كيف تفسر طيف تحت الحمراء واستخدامه في التشخيص العضوي؟

ان اهمية طيف تحت الحمراء تكمن في تحديد المجاميع الوظيفية او الفعالة في المركب كالكاربونيل والهايدروكسي والنايتريل والأصرة الثنائية والثلاثية والمركبات الأروماتية وغيرها التي تعطي قمم تؤكد تركيب المادة.

وكم ذكرنا ان ترددات ألاشعة تحت الحمراء المسؤلة عن الاهتزازات الأمتطاطية والأنحنائية للمجاميع الوظيفية هي (4000-667 سم$^{-1}$) فعندما تمتص الجزيئة هذه الترددات تثار بالقدر الذي يزيدالأهتزازات للجزيئة وعندما ترجع الجزيئة للحالة المستقرة يتم التخلص من هذه ترددات الأشعة الممتصة والتي تختلف باختلاف المجموعة المسؤلة عن الأمتصاص.

ويتم تسجيل الأشعة النافذة او الممتصة ونتيجة لذلك تظهر عدة قمم في طيف المركب. وعادة يرسم الطيف بين شدة الشعاع النافذ Transmittance والعدد الموجي wavenumber.



عند ملاحظة صورة الطيف تقسم افتراضيا الى قسمين عند العدد الموجي 1500 سم$^{-1}$ حيث تكون الجهة اليسرى (اعلى من 1500) للمجاميع الوضيفية التي تحتاج الى طاقة عالية والجهة اليمنى للمجاميع لتي تحتاج الى طاقة واطئة. ثم يتم تحديد كل قمة بما يقابلها من العدد الموجي، ومن مواقع هذه الأمتصاصات يمكن معرفة المجاميع الفعالة والمجاميع الأخرى في المركب. الجدير بالذكر ان الحزم التي تظهر في الطيف تمثل امتصاصات الكترونات اواصرالمجاميع المتواجدة في الجزيئة، اما المناطق الخالية من القمم فتمثل ترددات اشعة تحت الحمراء التي لم يتم امتصاصها من قبل اي مجموعة.

عند تفسير طيف تحت الحمراء يجب الأخذ بنظرالأعتبار مواقع القمم وشكلها وشدتها ويمكن تلخيص بعض الأعداد الموجية المسببة للأهتزازات الأمتطاطية Stretching vibrations للمجاميع العضوية الأكثر شيوعا وظهورا في طيف الأشعة تحت الحمراء:

-OH ~ 3500 cm^{-1} (broad peak).

-NH_2 ~ 3500 cm^{-1} (doublet peak)

-NH ~ 3500 cm^{-1} (Singlet sharp peak)

-CH ~ 3150 – 3000 cm^{-1} (aromatic H)

-CH ~ 3000 – 2850 cm^{-1} (aliphatic H)

-C≡N ~ 2200 cm^{-1} (weak sharp singlet)

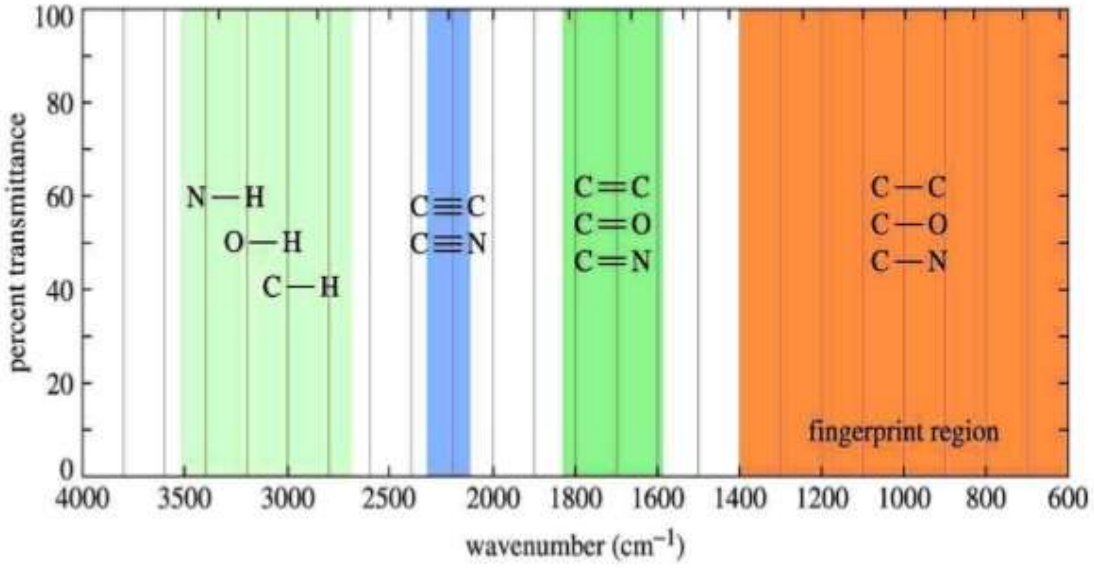
-C=O ~ 1850 – 1700 cm^{-1} intense peak (strong).

-C=C ~ 1600 cm^{-1} (aromatic)

~ 1500 – 1000 cm^{-1} (Finger print region)

~ 900 – 700 cm^{-1} (aromatic H for bending in and out of plane)

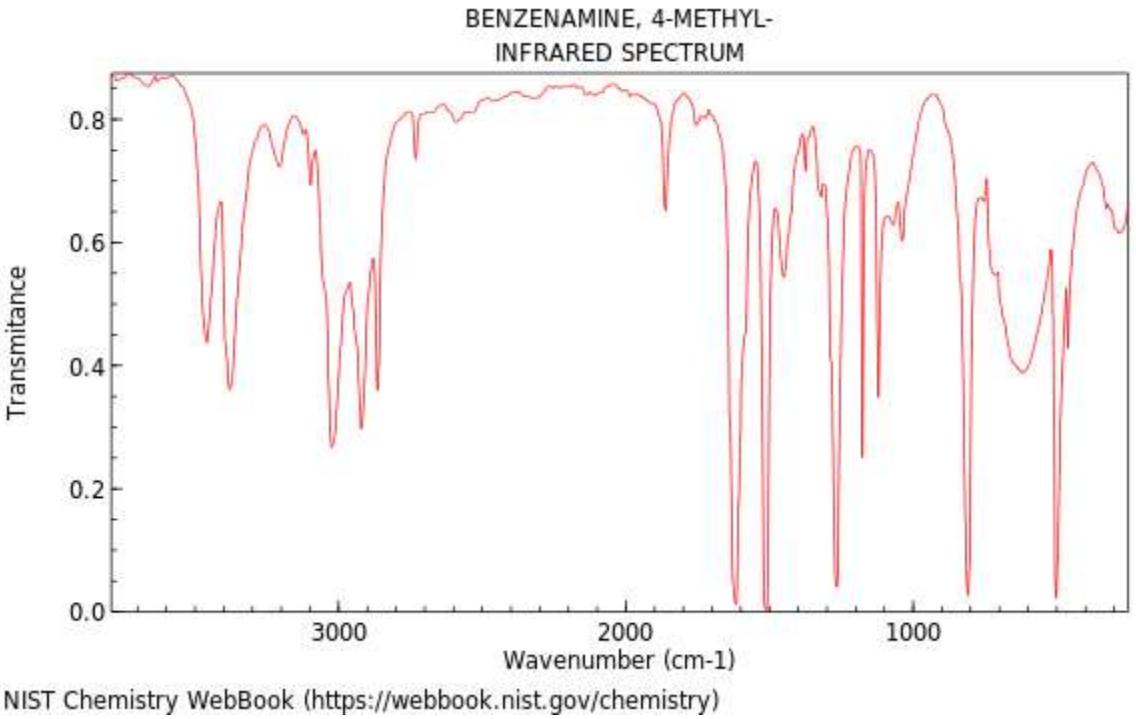
والشكل التالي يوضح مواقع حزم المجاميع الوظيفية للمركبات التي تظهر في طيف تحت الحمراء:



Example: IR spectrum of a compound showed the following principal absorption.

Conclude the structure of the compound.

مثال: طيف تحت الحمراء لمركب ما بين الامتصاصات التالية، كيف تستنتج صيغة المركب؟



الحل/ من الطيف اعلاه نستنتج مايلي:

1—المركب يحتوي على مجموعة امين حرة لوجود قمة امتصاص ثنائية حادة عند 3480 سم-1

2—القمة عند 3100 سم-1 تشير الى ان المركب اروماتي وذلك لانه تعود الى C-H اروماتي.

3—المركب يحتوي على هيدروجين اليفاتي لوجود قمة امتصاص عند 2930 سم-1 .

4—المركب يحتوي على حلقة اروماتية لوجود قمتين عند1500 - 1600 سم-1 (تؤكد هذه القمة الأستنتاج رقم 2).

5—القمم في المنطقة 750 – 950 سم-1 تعود للاهتزازات الأنحنائية للهيدروجين الأروماتي.

6—فيما يخص المنطقة 1000-1500 سم-1 فهي منطقة طبع الأصابع .

وعليه من المعلومات اعلاه نستنتج ان المركب يحتوي على حلقة اروماتية ومجموعة امين ومجموعة تحتوي على هيدروجين اليفاتي. وعليه نحتاج الى طرق التشخيص الأخرى لمعرفة المركب، وفي الحقيقة يعود الطيف اعلاه للمركب 4-aminotoluene

11- تصنيف الحزم في طيف تحت الحمراء IR Bands:

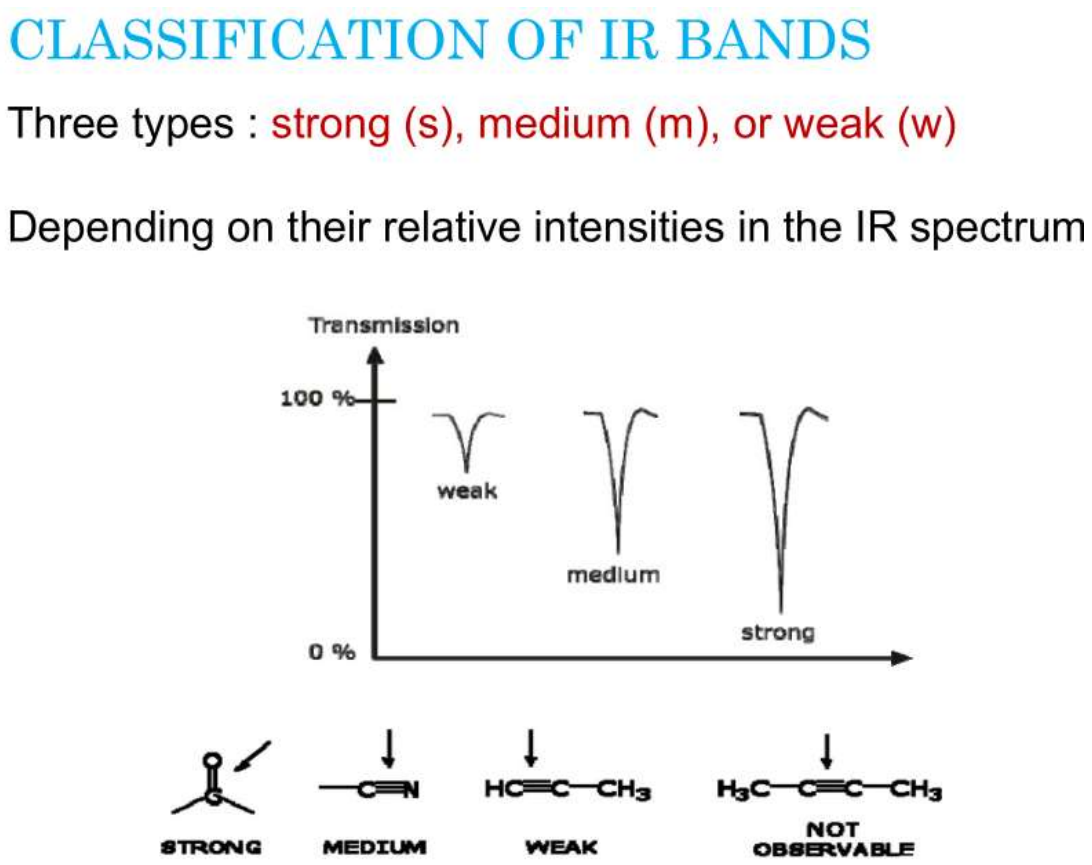
تصنف الحزم في طيف تحت الحمراء الى ثلاث انواع رئيسية اعتمادا على شدة الأمتصاص النسبية وهي:

1-Strong band (s).

2-Medium band (m).

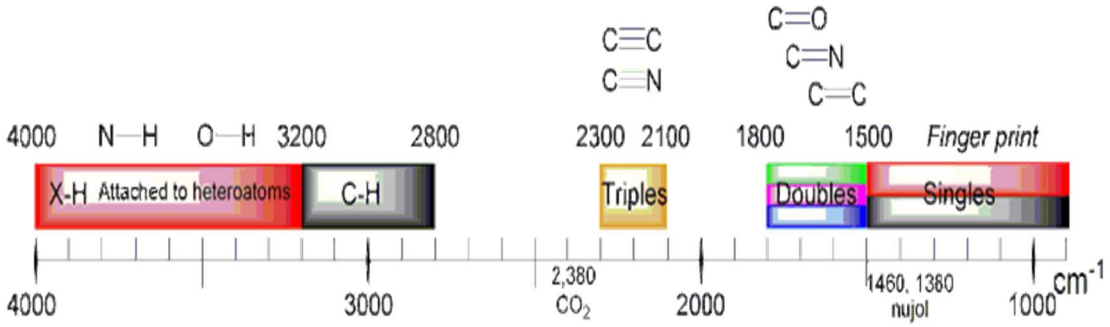
3-Weak band (w).

وكما هو مبين في الشكل التالي:

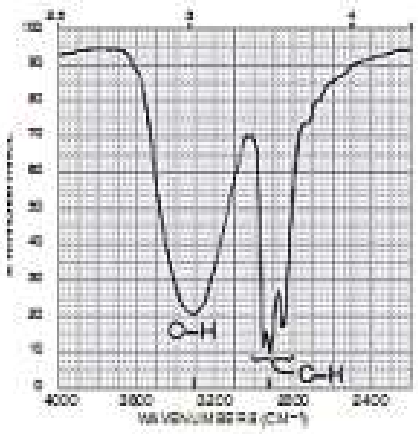


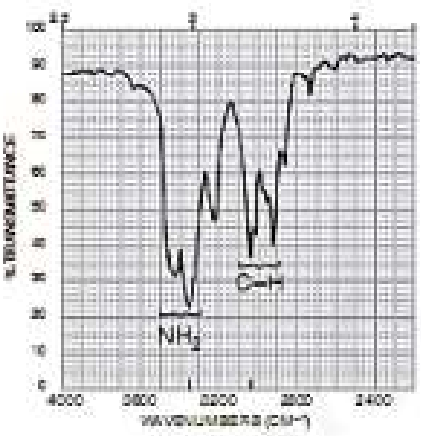
وتظهر الحزم بعدة اشكال منها تكون على شكل حزمة عريضة Broad band مثل مجموعة OH- وحزمة حادة Sharp band مثل مجموعة NH2– وتظهر اخرى بين الحادة والعريضة، كما تظهر بعض القمم على شكل حزمة

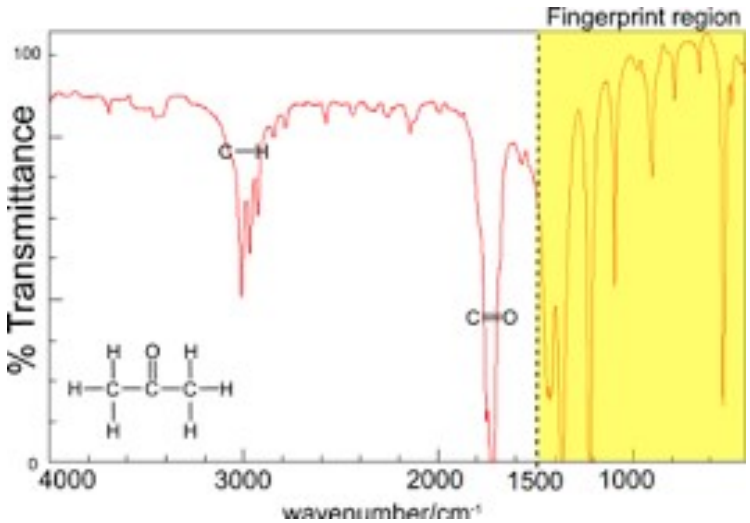
مفردة Single وثنائية Doubled وتظهر بعضها على شكل حزمة متعددةغير منتظمة مثل مجموعة C-H–. كما مبين في الشكل التالي:



والأشكال التالية توضح بعض انواع الحزم:





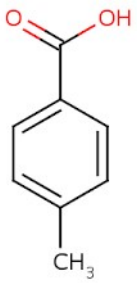


والجدول التالي يوضح مواقع ونوع قمم الامتصاص في طيف تحت الحمراء:

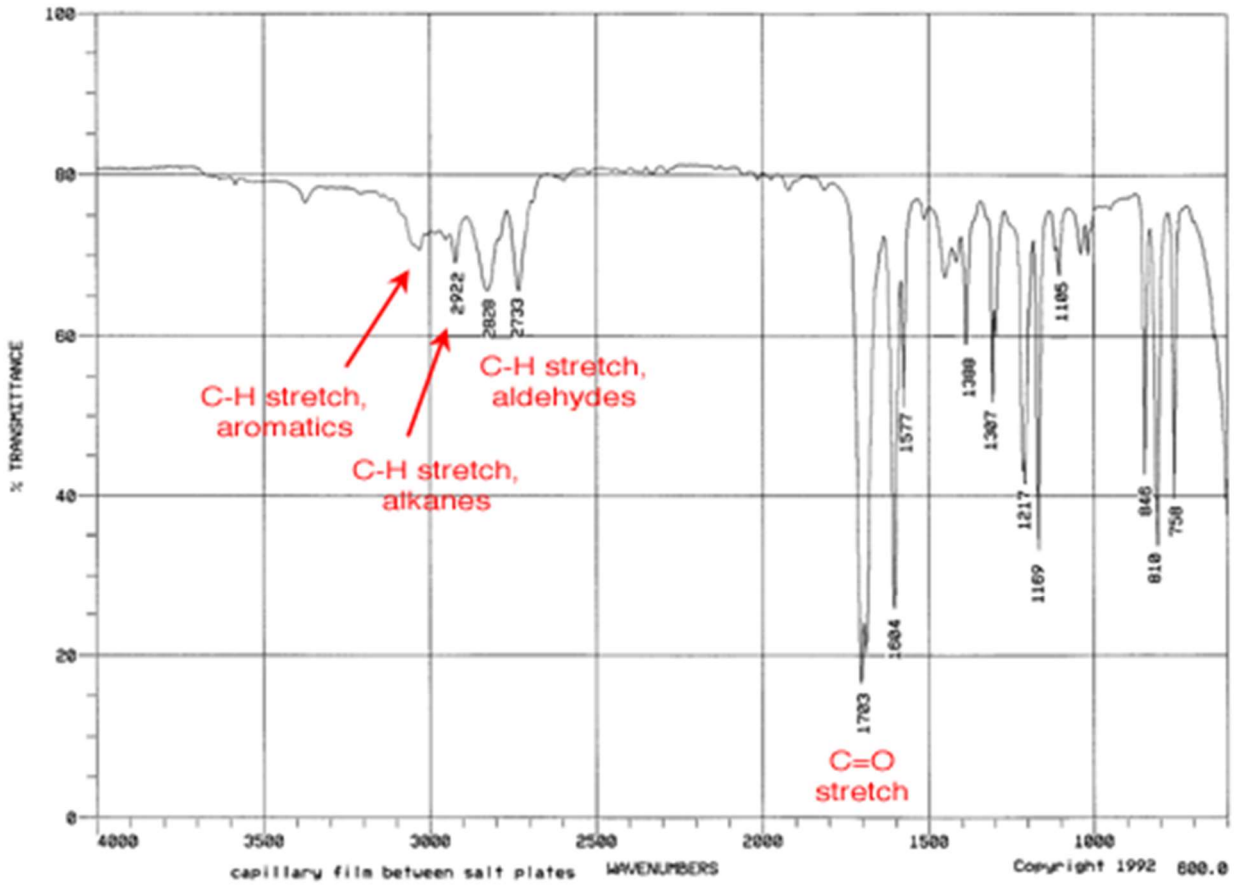
Important IR Stretching Frequencies

Type of bond	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity
C≡N	2260–2220	medium
C≡C	2260–2100	medium to weak
C=C	1680–1600	medium
C=N	1650–1550	medium
	~1600 and ~1500–1430	strong to weak
C=O	1780–1650	strong
C—O	1250–1050	strong
C—N	1230–1020	medium
O—H (alcohol)	3650–3200	strong, broad
O—H (carboxylic acid)	3300–2500	strong, very broad
N—H	3500–3300	medium, broad
C—H	3300–2700	medium

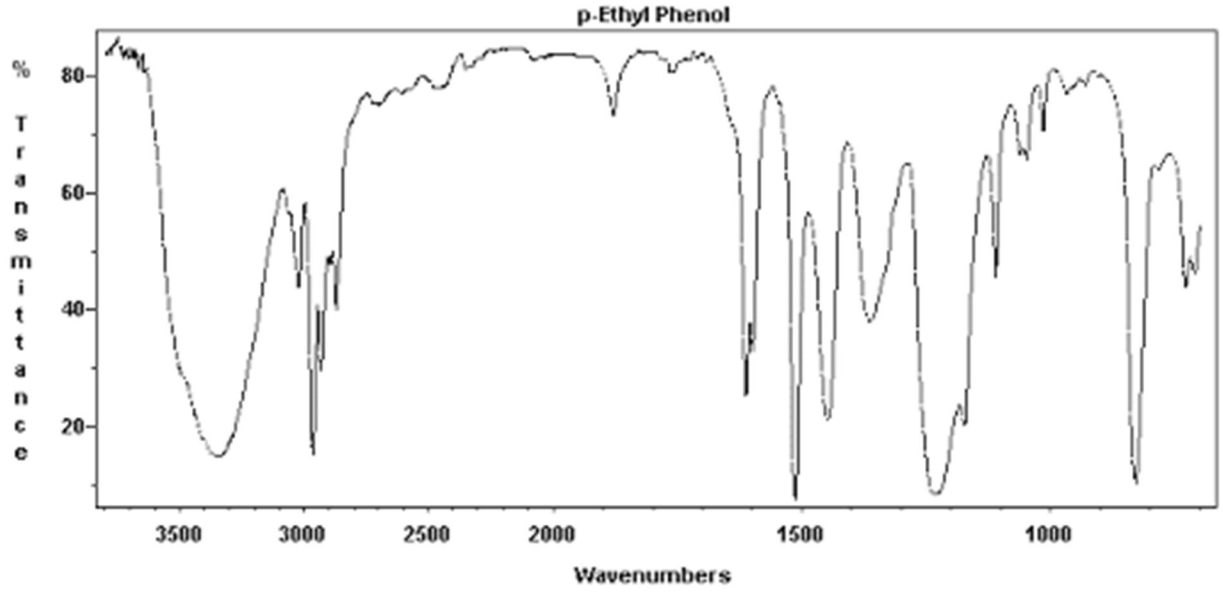
س/ ماهي القمم المتوقعة للمركب 4-methylbenzoic acid ؟



مثال/ فسر طيف تحت الحمراء التالي؟ وهل يمكنك تخمين المركب.

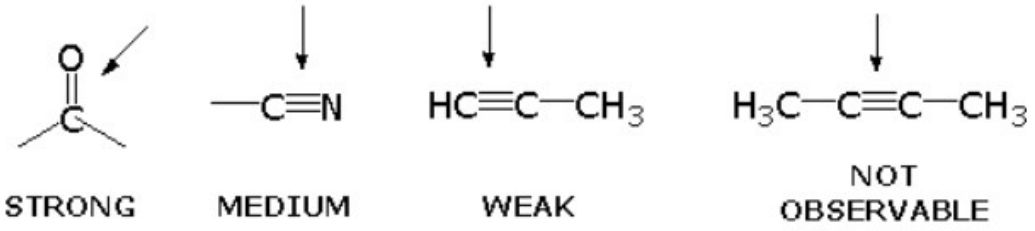


س/ فسر طيف المركب التالي محددا مواقع القمم والمجاميع الوظيفية التي تعود اليها :



12—الأواصرالفعالة تجاه الأشعة تحت الحمراء Infrared active bonds

في طيف تحت الحمراءلاتظهرحزم جميع الأواصر التساهمية وانما تظهر فقط حزم الاواصر المستقطبة Plar bonds ويشارلهذه الأواصر"بالأواصرالفعالة تجاه الأشعة تحت الحمراء Infrared active bonds" . ان شدة الحزمة The Intensity of the band تعتمد على مقدار عزم ثنائي القطب dipole moment الذي تملكه الأصرة تحت الفحص. فالأواصر ذات القطبية العالية مثل مجموعة الكاربونيل C=O على سبيل تنتج حزمة ذات شدة عالية، اما الأواصر ذات القطبية المتوسطة او غير الممتناسقة Medium polarity bonds and asymmetric فتنتج حزم متوسطة الشدة بينما الأواصر ضعيفة القطبية والمتناسقة Weakly polar bond and symmetric bonds تنتج حزم ضعيفة الشدة او غير مرئية في طيف تحت الحمراء Weak or non observable bands. والشكل التالي ويوضح بعض الأواصر وشدة حزمها :



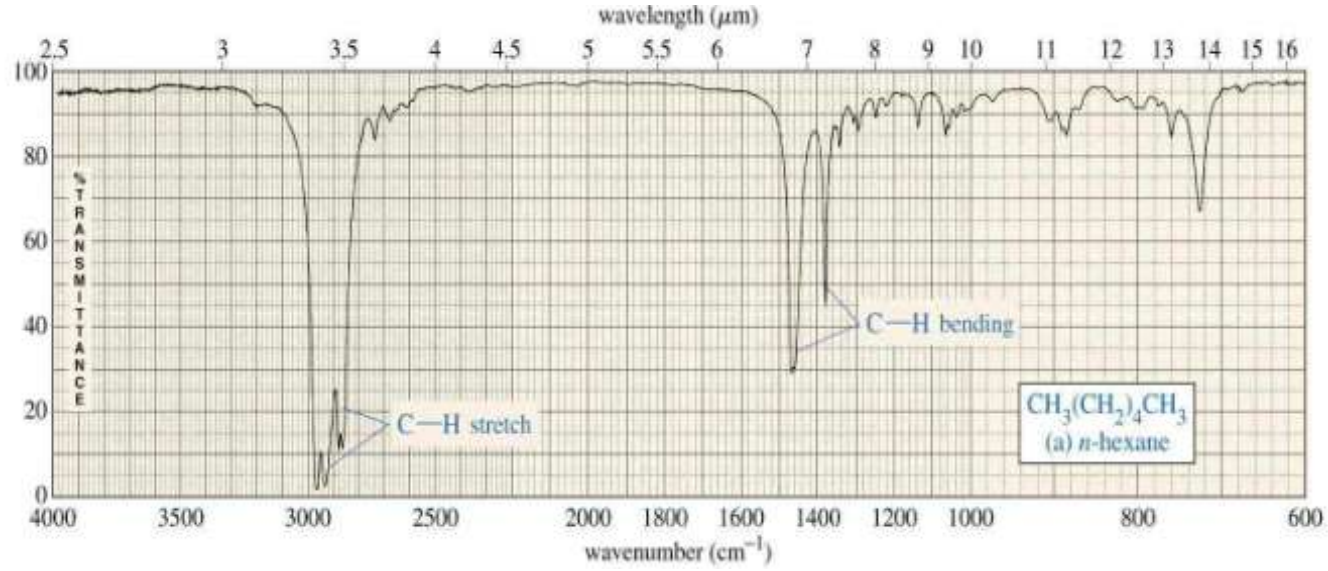
12- اشكال وشدة ومواقع الحزم في طيف تحت الحمراء؟

تعتمد اشكال واحجام ومواقع القمم في طيف تحت الحمراء على نوع المجموعة الوظيفية وعلى البيئة التي توجد فيها وكما يلي:

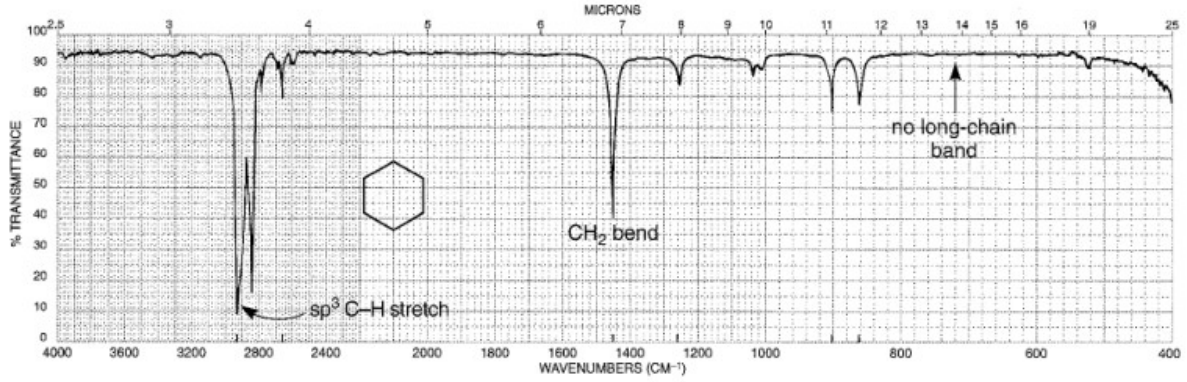
1-Alkanes:

الألكانات لاتمتلك مجموعة وظيفية وطيف تحت الحمراء لها يعرض فقط حزم اهتزازات الأواصر C-C and C-H والحزم الأكثر فائدة في التشخيص هي العائدة الى الأواصر C-H والتي تظهرفي طيف تحت الحمراء حول $3000\ cm^{-1}$. وبما ان اغلب المركبات العضوية تمتلك هذه الأواصر، لذا تظهر هذه الحزم في اغلب اطياف تحت الحمراء للمركبات العضوية.

Example: n-Hexane IR Spectrum



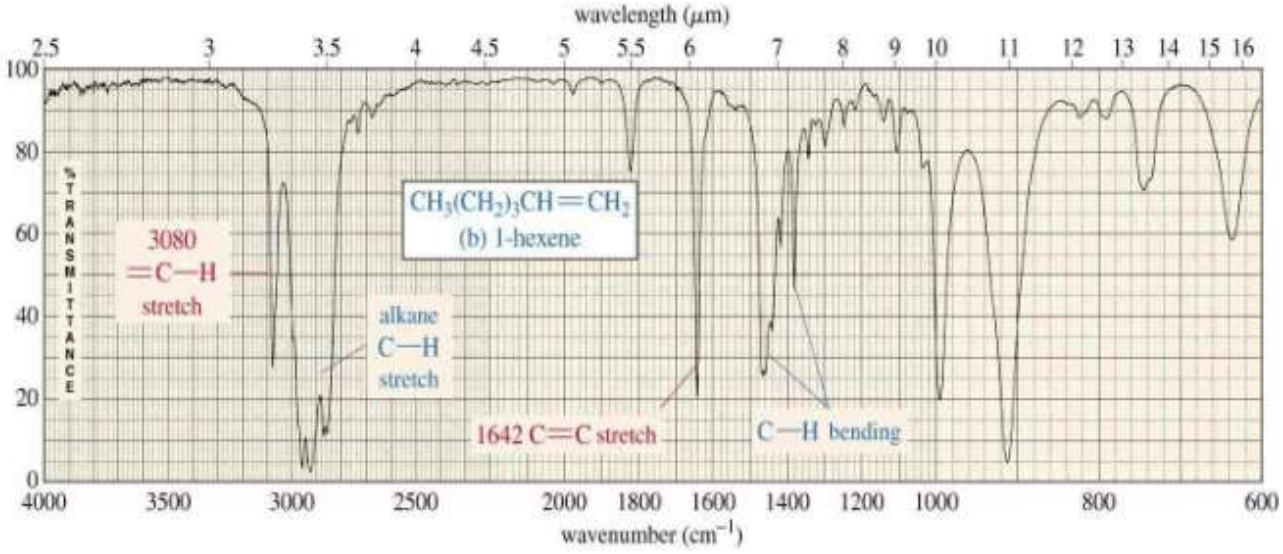
Example 2. Cyclohexane IR spectrum



2-Alkenes:

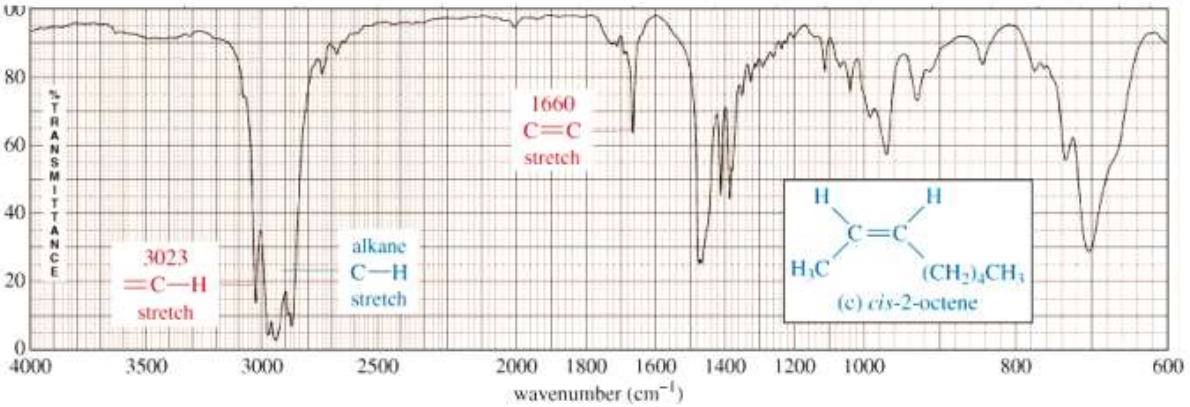
بالأضافة لأحتوائها على اواصر C-H ، تنتج الألكينات حزم حادة ومتوسطة تعود الى الأهتزازات الأمتطاطية للأصرة C=C والتي تظهر في الطيف تقريبا عند **1600-1700 cm** $^{-1}$. كما ان بعض الألكينات تنتج فيه حزم تعود الى امتطاط C-H= التي تظهر عند **3080 - 3020 cm**$^{-1}$ تقريبا، وتختفي هذه الحزمه احيانا تحت الحزم العريضة التي تظهر عند الموقع **3000 cm**$^{-1}$.

Example: 1-hexene spectrum

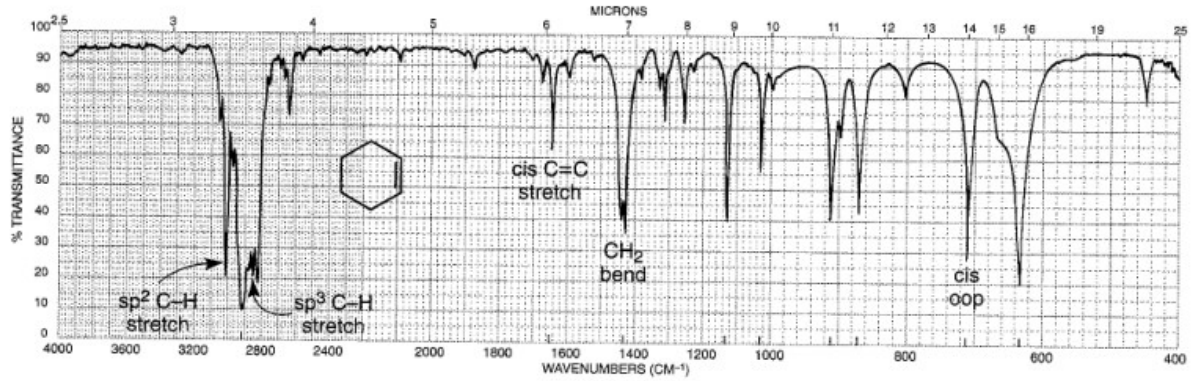


Example 2: cis – 2 – octene IR Spectrum

This spectrum shows that the band appearing around **3080 cm^{-1}** can be obscured by the broader bands appearing around 3000 cm^{-1}.

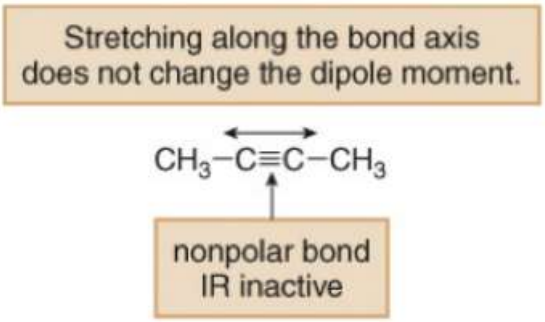


Example 3: Cyclohexene IR Spectrum

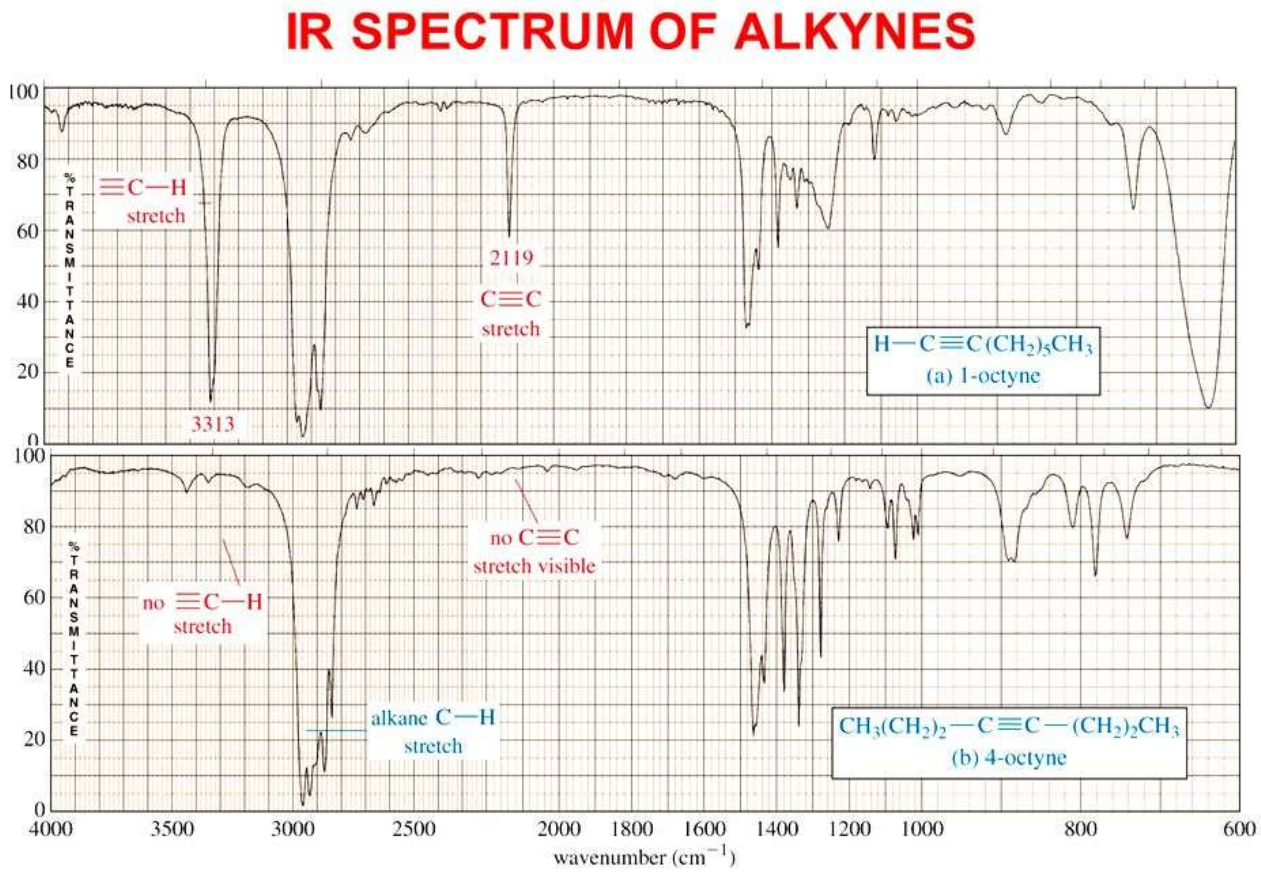


3-Alkynes

في الألكاينات تكون الحزمة الأكثر وضوحا تعود الى الأهتزازات الأمتطاطية للاصرة الثلاثية C≡C والتي تظهر في الطيف على شكل حزمة حادة ضعيفة عند **2100 cm^{-1}** عندما يكون موقع الاصرة الثلاثية في وسط سلسلة ذرات الكاربون (محاطة من الطرفين بذرات كاربون). والسبب في ضعف الحزمة يعود الى القطبية الواطئة للأصرة الثلاثية. اما اذا كانت الأصرة الثلاثية طرفية اي تحتوي على هايدروجين ≡C-H فهي تنتج حزمة حادة وضعيفة ايضا عند **3300 cm^{-1}** تعود الأهتزاز الأمتطاطي للاصرة C-H . من ناحية اخرى فان الأصره الثلاثية بين الكاربون-كاربون لاتظهر في بعض الأحيان قمة امتصاص واضحة لكن يظهر الامتصاص واضحا للاصره كاربون – هيدروجين والسبب يعود الى تناظر او عدم تناظر طرفي الأصرة C≡C. ففي طيف المركب 4-اوكتاين لاتوجد قمة امتصاص للاصره الثلاثية عكس طيف المركب1-اوكتاين غير المتناظر Asymmetrical والسبب يعودالى ان المجاميع على طرفي الاصره الثلاثية في 4- اوكتاين متناظرة symmetrical وعليه فلايوجد استقطاب على طرفي الاصرة وكم تعلمون شرط اساسي لامتصاص الأصرة لاشعة تحت الحمراء هو ان تكون مستقطبة وكا موضح بالشكل التالي:



Example: 1-Octyne and 4-octyne IR Spectra

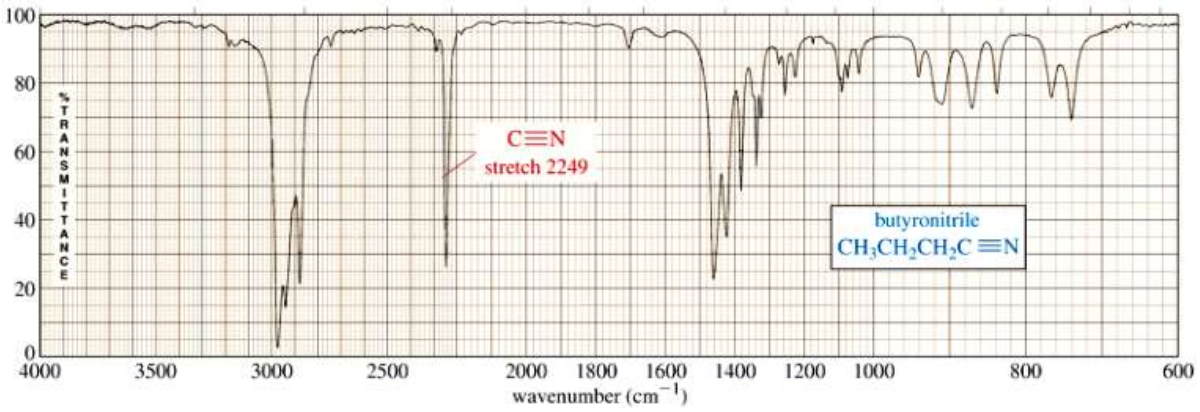


Graphics source: Wade, Jr., L.G. Organic Chemistry, 6th ed. Pearson Prentice Hall Inc., 2006

4-Nitrile IR Spectra

طيف النايتريلات يشبه طيف الألكاينات حيث تنتج النايتريلات حزمة حول **2250 cm^{-1}** تعود الى الأهتزاز الأمتطاطي للاصرة الثلاثية C≡N- وتظهر حادة كحزمة الأصرة الثلاثية في الألكاينات ولكنها اقوى لأنها اكثر قطبية من نظيرتها في الألكاينات.

Example: Butyronitrile IR Spectrum



5-Alcohols & Phenols

تنتج الكحولات والفينولات حزمة مميزة وواضحة تعود الى اهتزاز الأمتطاط للأصرة O-H والتي تظهر على شكل حزمة عريضة دائرية وقوية تغطي المسافة **3000 – 3700 cm^{-1}** . وبسبب شكلها وقوتها وسيطرتها على الطيف فيتم التعرف عليها بسهولة. هذا اذا كانت مجموعة الهيدروكسيل في الجزيئة مرتبطة بأواصر هيدروجينية مع مجاميع الهيدروكسيل في جزيئلت اخرى .اما اذا كانت مجموعة O-H حرة فتظهر على شكل حزمة حادة . كما يظهر امتطاط الأصرة C-O عند **1260 –1000 cm^{-1}** ويظهر الأهتزاز الأنحنائي للأصرة C-O-H على شكل حزمة عريضة في المنطقة **1400 – 1220 cm^{-1} .** والشكل ادناه يوضح اشكال حزم الاصرة O-H المرتبطة بأواصر هيدروجينية H-bonded وكذلك حزمة O-H الحرة Free O-H والتي تظهر في حالة التخفيف العالي.

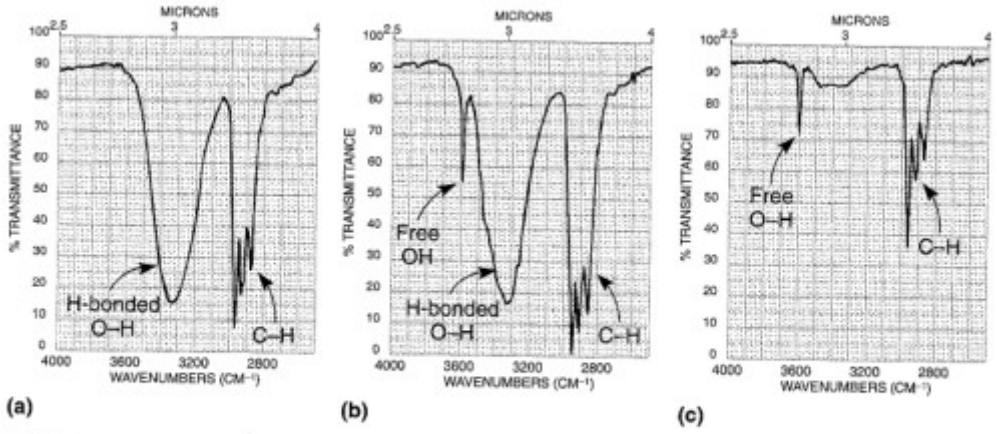
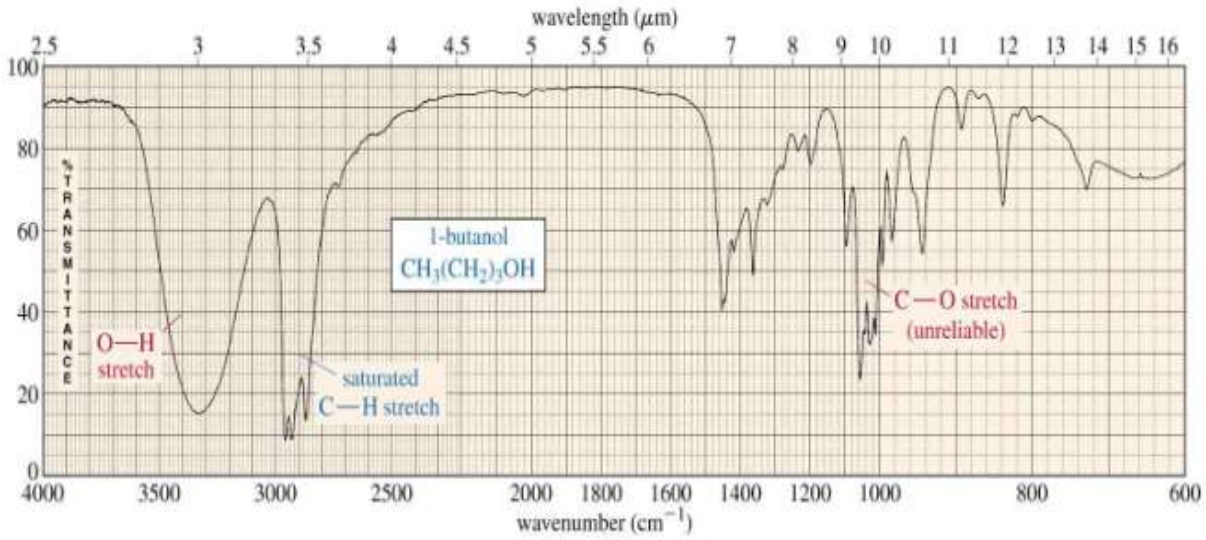


FIGURE 2.32 The O—H stretch region. (a) Hydrogen-bonded O—H only (neat liquid). (b) Free and hydrogen-bonded O—H (dilute solution). (c) Free and hydrogen-bonded O—H (very dilute solution).

Example: 1-butanol IR spectrum



وتفاصيل الحزم في طيف تحت الحمراء للكحولات والفينولات مبينه كما يلي:

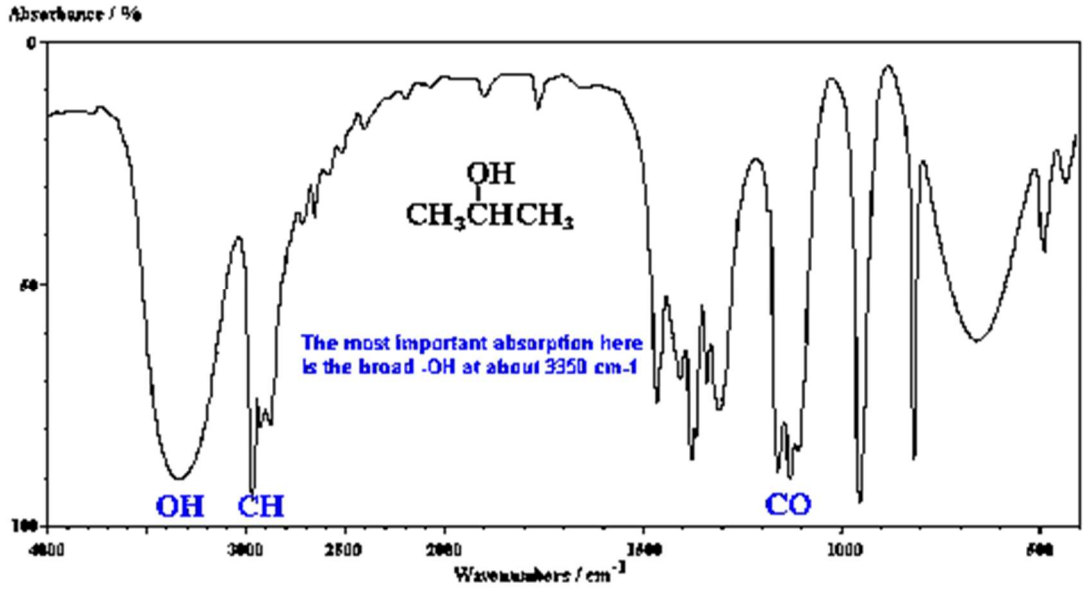
IR SPECTROSCOPY of Alcohols, and Phenols

- Free O-H, sharp at 3650 -3600 cm^{-1}
- H-bonded O-H, broad at 3650 – 3300 cm^{-1}
- C-O-H bending, broad and weak 1400 -1220 cm^{-1}
- C-O stretching at 1260 – 1000 cm^{-1}

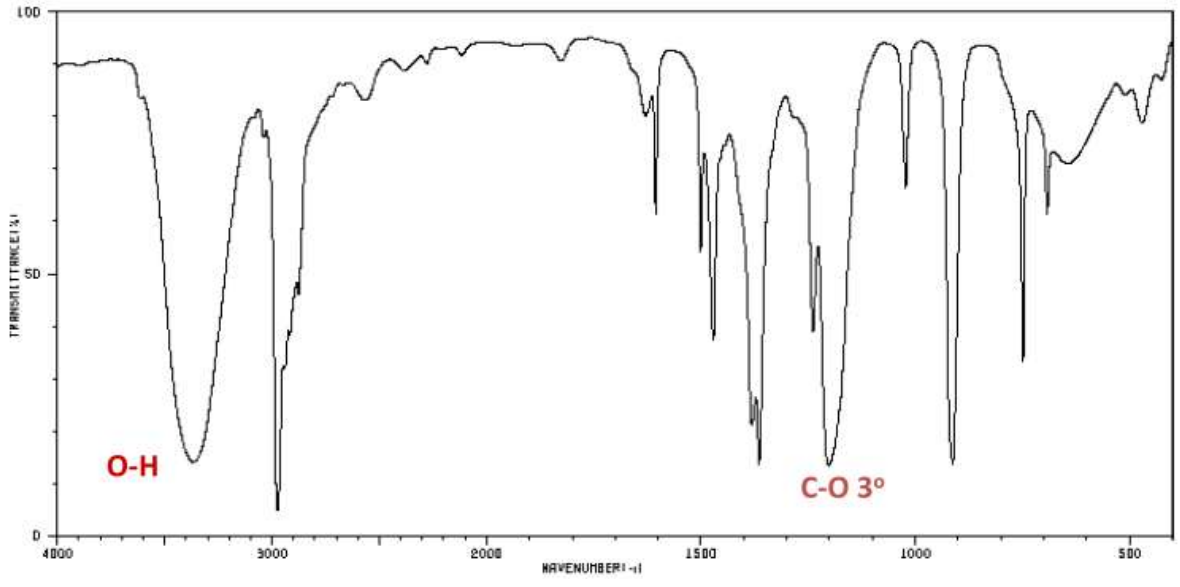
Compound	O-H stretch	C-O stretch
Phenol	3610 cm^{-1}	1220 cm^{-1}
3° Alcohol	3620 cm^{-1}	1150 cm^{-1}
2° Alcohol	3630 cm^{-1}	1100 cm^{-1}
1° Alcohol	3640 cm^{-1}	1050 cm^{-1}

من المعلومات اعلاه يمكن التمييز بين الكحولات الأولية والثنائية والثلاثية وكذلك الفينول عن طريق موقع مط الأصرة C-O .

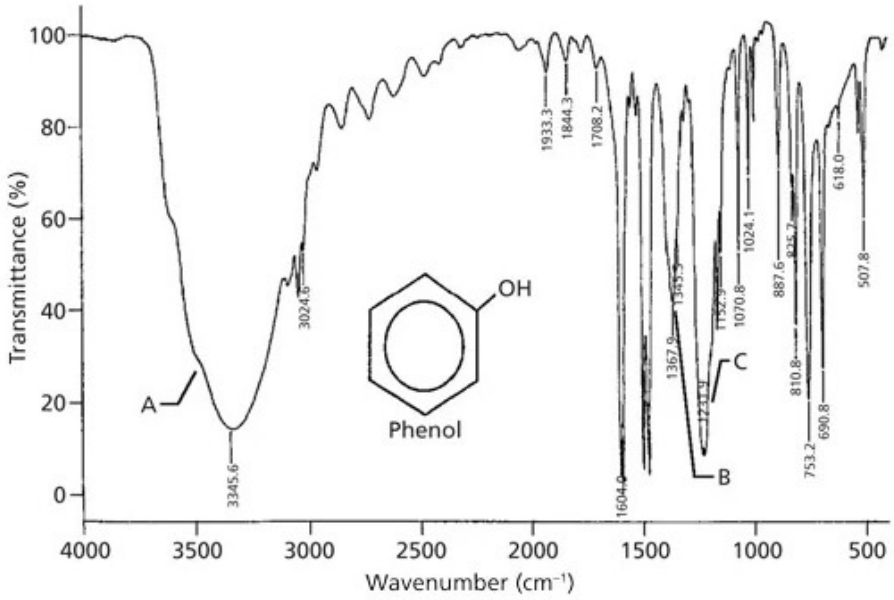
Example 2: 2-propanol IR spectrum



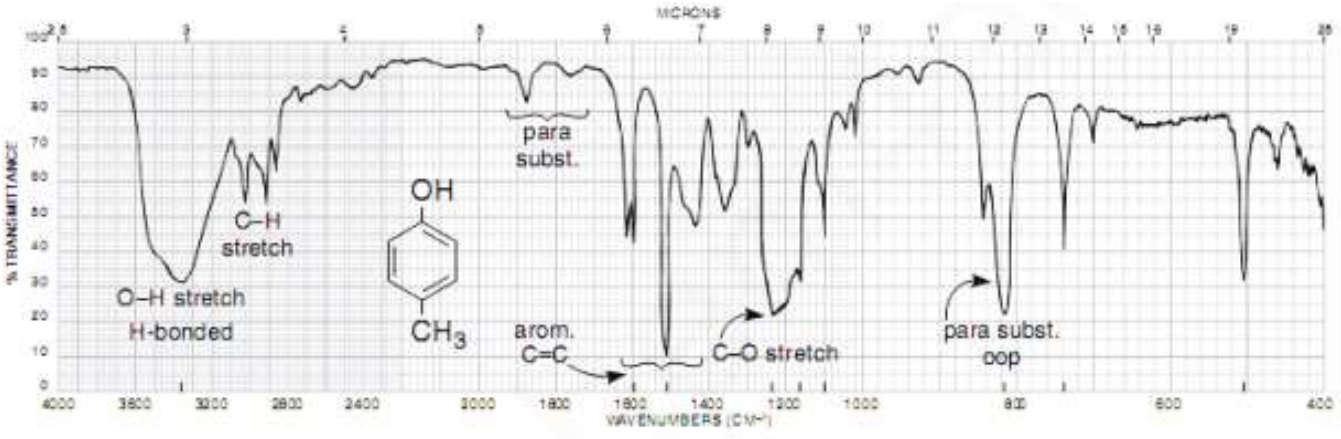
Example 3: tert-butyl alcohol IR spectrum



Example 4: Phenol IR Spectrum

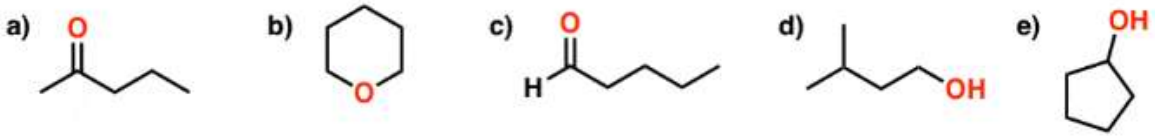


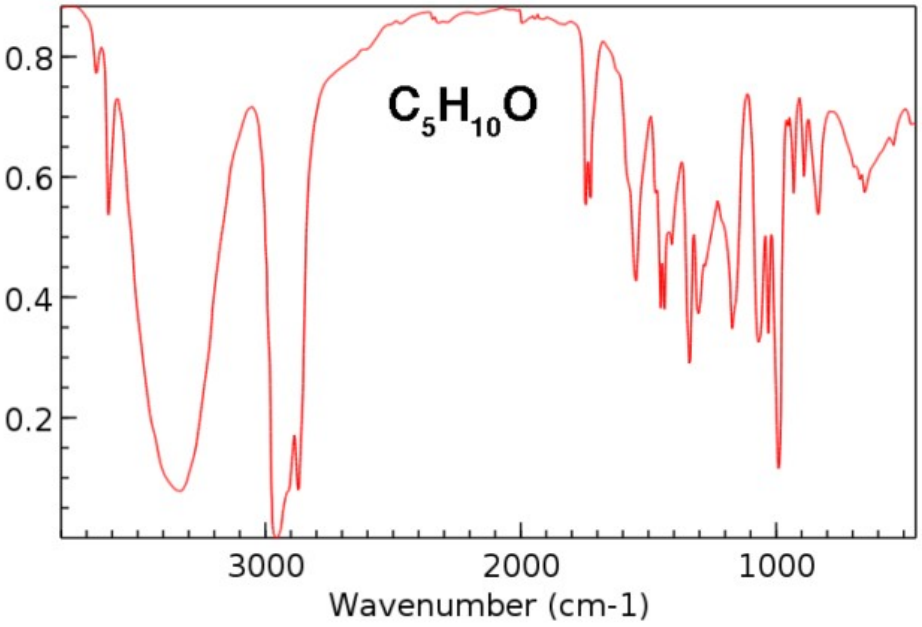
Example 5: p-methylphenol (Cresol) IR spectrum



س/ اي من المركبات التالية يعود لها لطيف ادناه:

Which of these molecules best corresponds to the IR spectrum below?





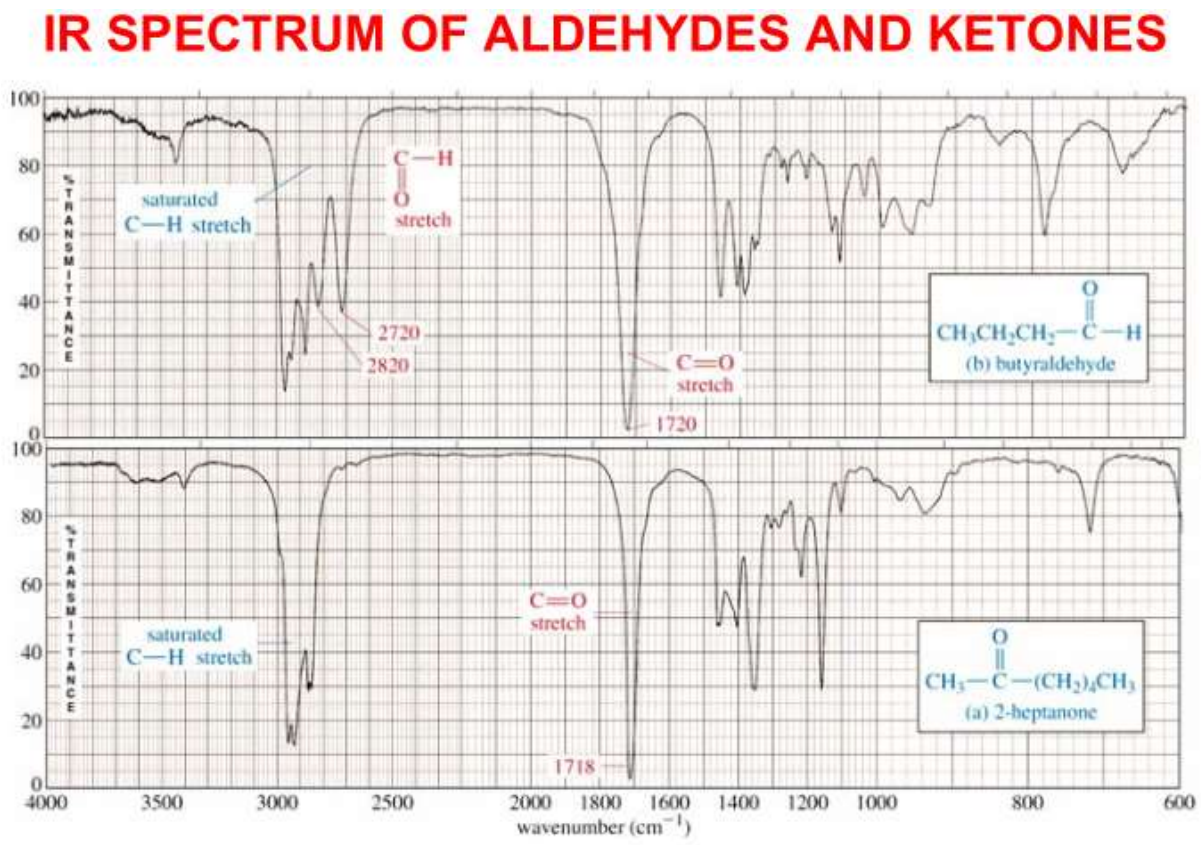
5-Carbonyl compounds

تتميز مركبات الكاربونيل بوجود المجموعة الوظيفية C=O ذات القطبية العالية وهي المسؤولة عن ظهور حزمة قوية حادة في طيف تحت الحمراء في وسط الطيف حول $1700\ cm^{-1}$ ويختلف موقعها طبقا لنوعية لمركب الموجودة فيه وكما يلي:

a –Aldehydes and ketones

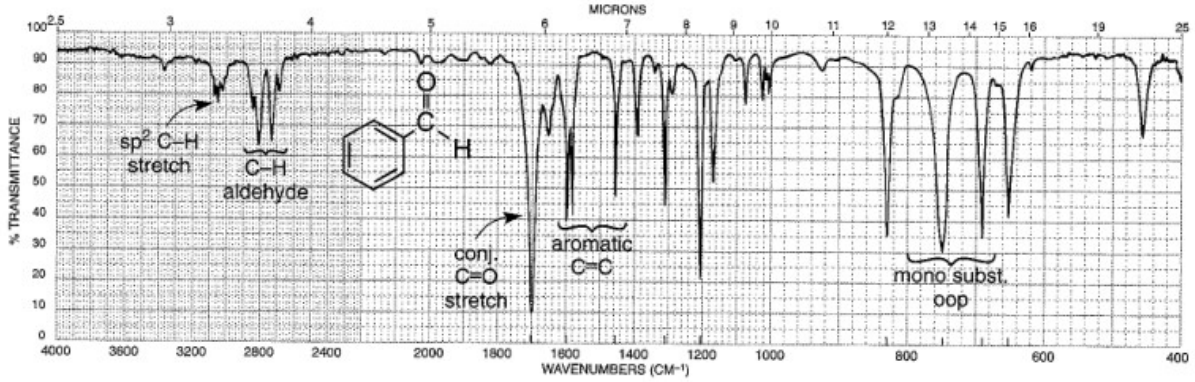
تظهر حزمة اصرة C=O في الألديهايدات والكيتونات عند **$1720 – 1710\ cm^{-1}$** . وتتميز الألديهايدات عن الكيتونات بوجود زوج من الحزم متوسطة القوة تقع عند $2800 – 2700\ cm^{-1}$ تقريبا ، وتعود هذه الحزمتين الى الاصرة C-H التي يكون فيها تهجين الكاربون SP^2 التي تعود للمجموعة C=O. بينما لاتظهر هاتين الحزمتين في الكيتونات لعدم احتوائها على اصرة C-H .

Example 1: IR spectra of 2-heptanone and butyraldehyde

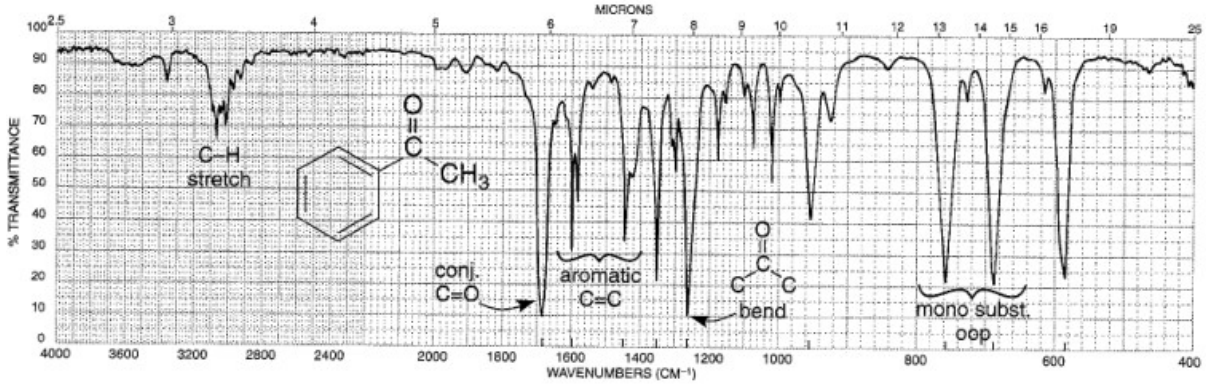


Graphics source: Wade, Jr., L.G. *Organic Chemistry*, 6th ed. Pearson Prentice Hall Inc., 2006

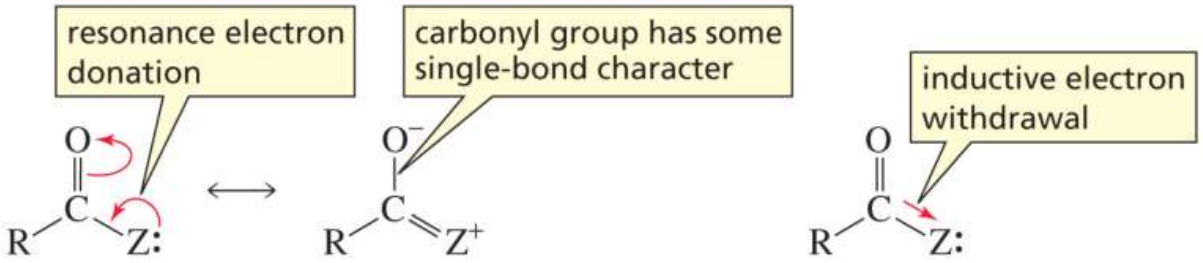
Example 2: Benzaldehyde IR spectrum



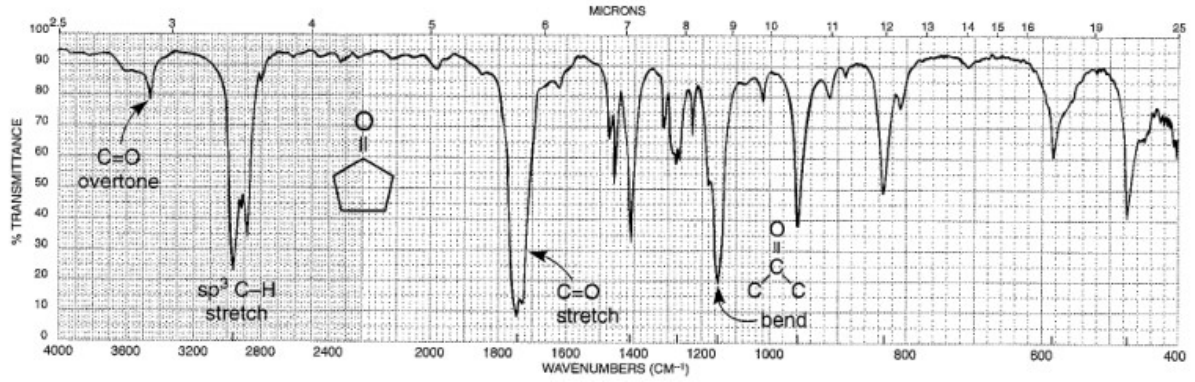
Example 3: Acetophenone IR spectrum



نلاحظ من الأمثلة اعلاه انزياح قمة C=O الى يمين الطيف (نحو ترددات اقل) عما هو موجود في مركبات الكاربونيل الأليفاتية المناظرة لهما والسبب في ذلك يعود الى وجود الحلقة الأروماتية ووجود الأقتران بين مجموعة C=O والحلقة الأروماتية ما يسبب حدوث عملية الرنين. حيث انه يؤدي الى ان تكون الأصرة المزدوجة C=O شبيهة بالأصرة الحادية C-O وبالتالي تكون الطاقة اللازمة لحدوث الأهتزاز اقل، كما ان وجود مجموعة ساحبة بالحث يؤدي الى زيادة ترددات الأمتصاص كما مبين في الشكل التالي:



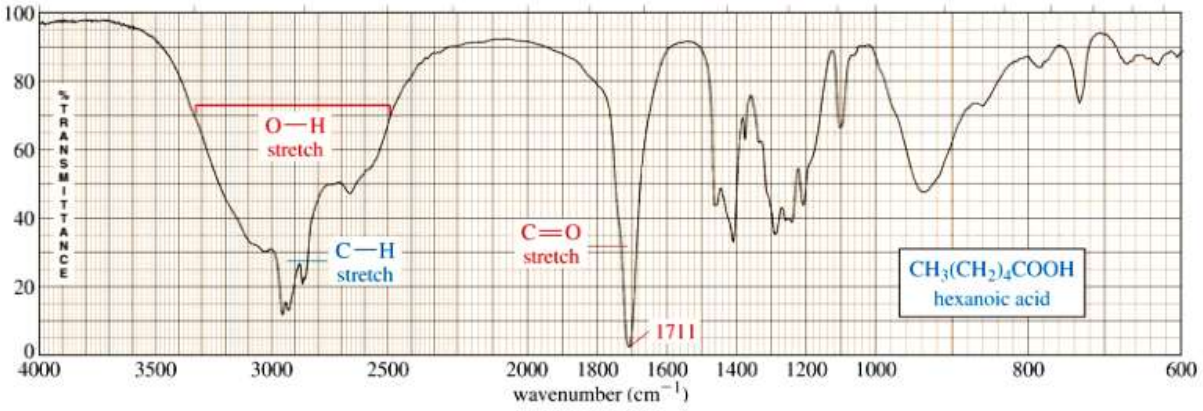
اما في الكيتونات الحلقية فتكون الأصرة C=O قوية وبالتالي فانها تحتاج الى طاقة اهتزاز الامتطاط اعلى وبالتالي انزياح القمه الى يمين الطيف (نحو الترددات الأعلى) وكما مبين في طيف Cyclopentanone :



b-Carboxylic acid

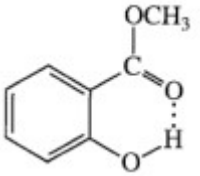
المجموعة الوظيفية في الحوامض الكاربوكسيلية تضم خصائص الكحولات والكيتونات لأنها تحوي كلا من الاصرة O-H و الأصرة C=O . لذلك تنتج الحوامض الكاربوكسيلية حزمة عريضة وقوية جدا تغطي مدى واسع من الطيف بين **3500 – 2800 cm-1** تعود الى امتطاط O-H . بالأضافة الى حزمة قوية حول **1710 cm-1** تعود الى امتطاط C=O.

Example: hexanoic acid IR spectrum

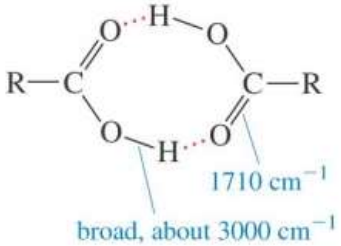


Graphics source: Wade, Jr., L.G. *Organic Chemistry*, 6th ed. Pearson Prentice Hall Inc., 2006

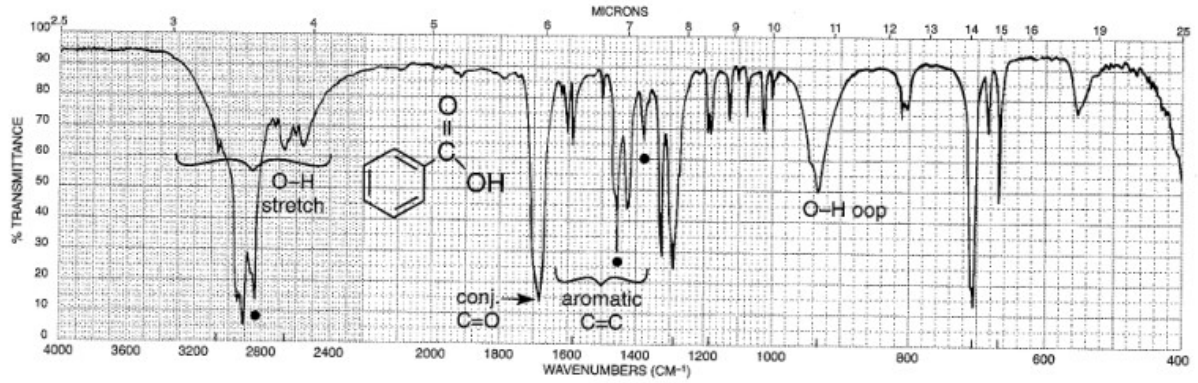
السبب في ظهور الحزمه العريضة يعود لى حجم التاصر الهيدروجيني بين المجاميع الوظيفية وكما مبين في الشكل التالي:



Methyl salicylate



Example 2: Bezoic acid

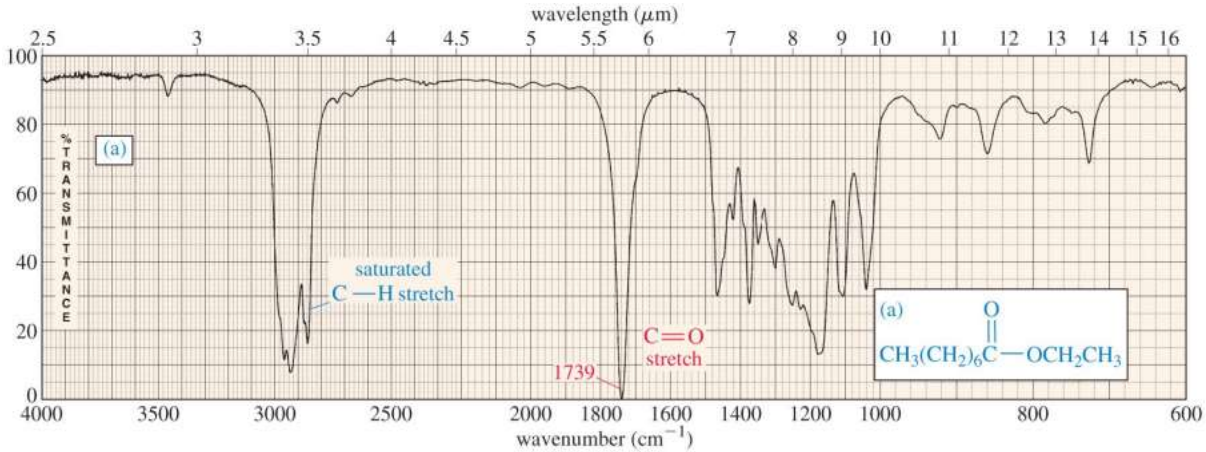


نلاحظ من صورة الطيف اعلاه ان حزمة C=O تقع في تردد اقل مما هو عليه في الحامض الكاربوكسيلي الأليفاتي المناظر والسبب يعود الى وجود الأقتران مع الحلقة الأروماتية.

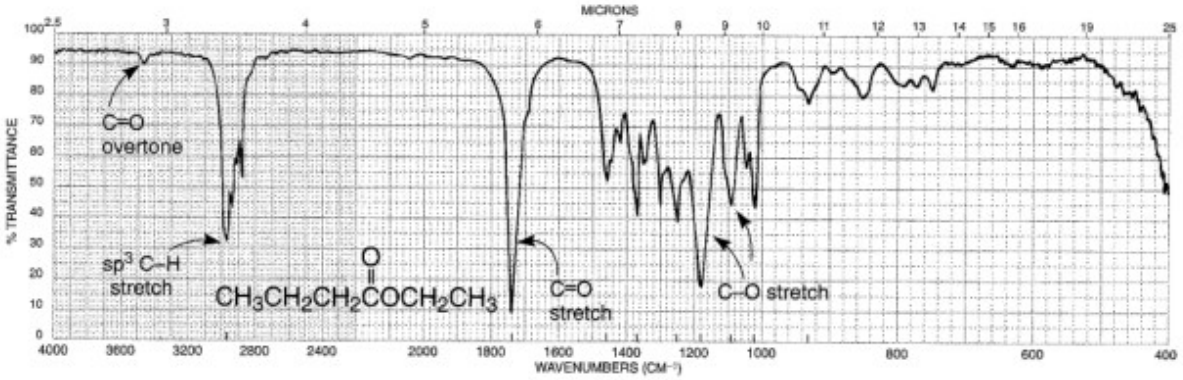
c-Esters

تظهر حزمة C=O في الأسترات عند **1750 – 1735 cm^{-1}** وفي حالة وجود اقتران مع C=C او حلقة اروماتية يزاح الأمتصاص نحو ترددات اقل. كما يظهر الأمتطاط للاصرة C-O على شكل حزمتين عند 1300 – 1000 cm^{-1} احداهما اقوى واعرض من الأخرى.

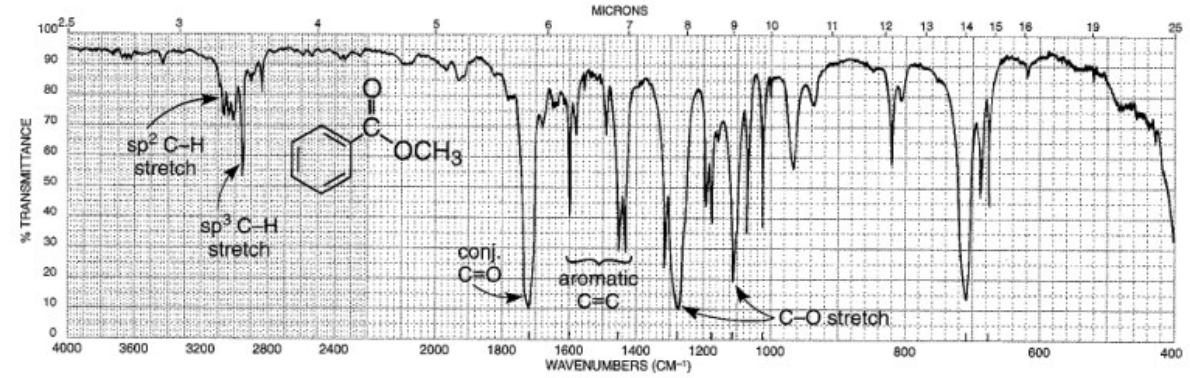
Example: Ethyl octanoate



Example 2: Ethyl butanoate



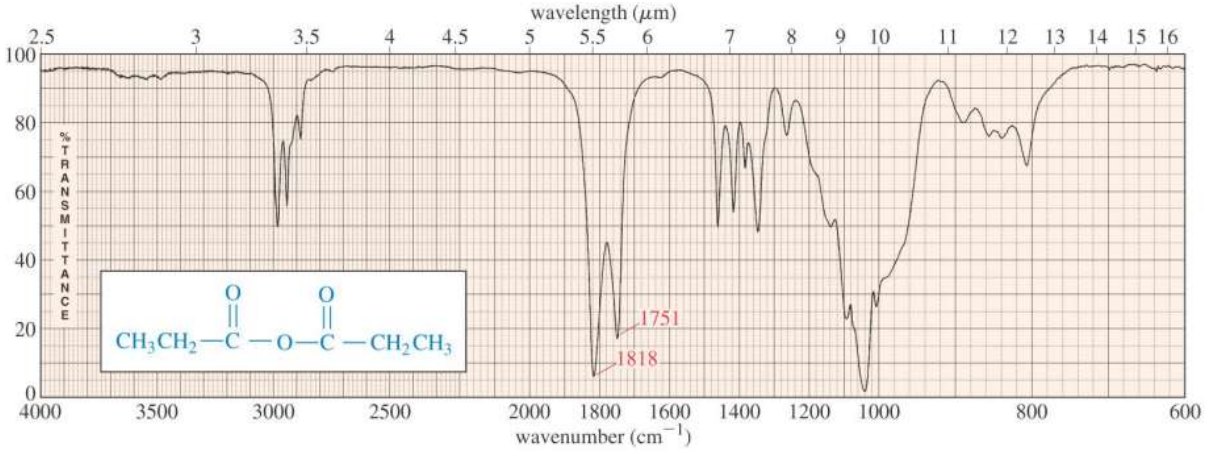
Example 3 : Methyl benzoate



d-Anhydrides

تتميز الأنهيدريدات بوجود حزمتين احدهما تقع بين **1830 – 1800 cm^{-1}** والثانية بين **1775 – 1740 cm^{-1}** تعودان لأمتطاط الأصرتين نوع C=O ويتباينان في شدة الأمتصاص. كما ان وجود الأقتران مع مجموعة C=C او حلقة اروماتية يزيح الأمتصاص نحو تردد اقل (يمين الطيف) بينما وجود هذه مجموعة الأنهايدرايد في حلقة مشبعة يزيح هاتين الحزمتين نحو تردد اعلى (يسار الطيف). كما تظهر مجموعة حزم عند 1300 – 900 cm^{-1} تعود الى الأهتزاز الأمتطاطي لمجموعة للاصرة C-O-C .

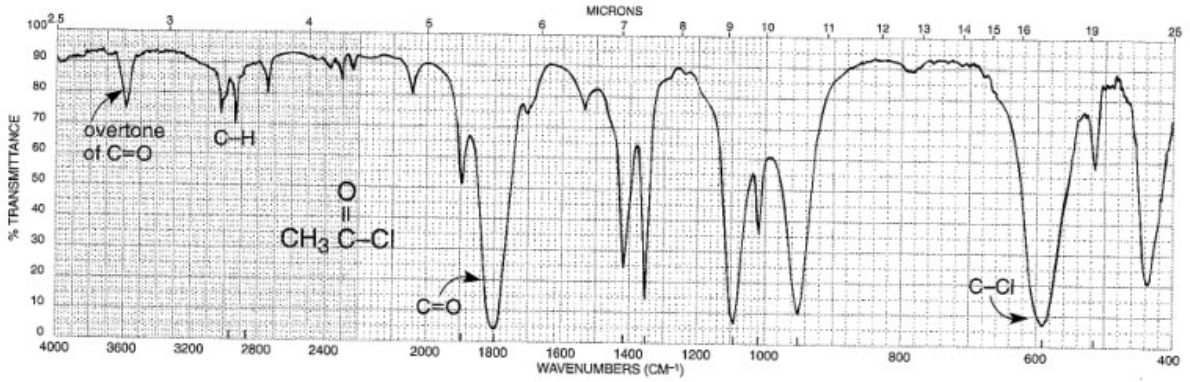
Example: Propionic anhydride



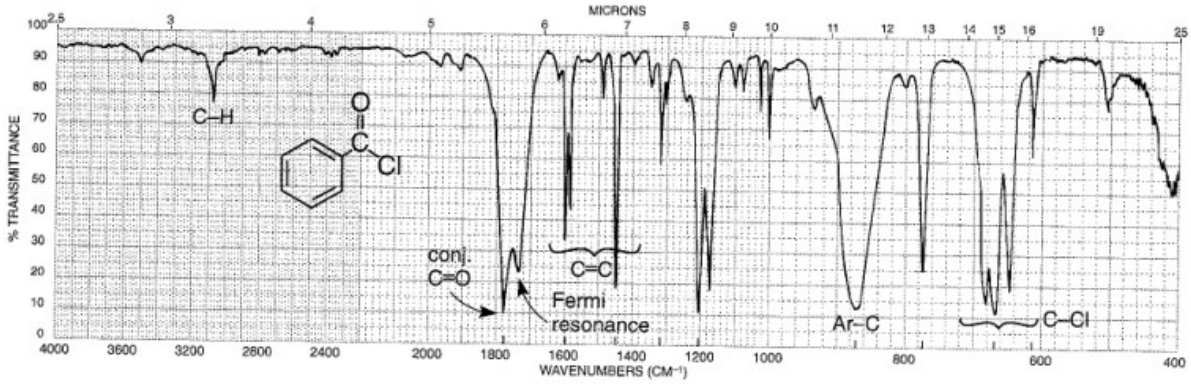
e- Acid chloride

تظهر كلوريدات الحامض حزمة امتطاط الأصره **C=O** عند **1810 – 1775 cm^{-1}** التي تكون فيها هذه المجموعة ليست في وضع تعاقب اما اذا كانت متعاقبة (conjugated) فتظهر عند ترددات اقل عند 1780 – 1760 cm^{-1} . كما تنتج كلوريدات الحامض حزمة عند 730 – 550 cm^{-1} تعود لأمتطاط (Stretch) الأصره C-Cl .

Example 1: Acetyl chloride



Example 2: Benzoyl chloride

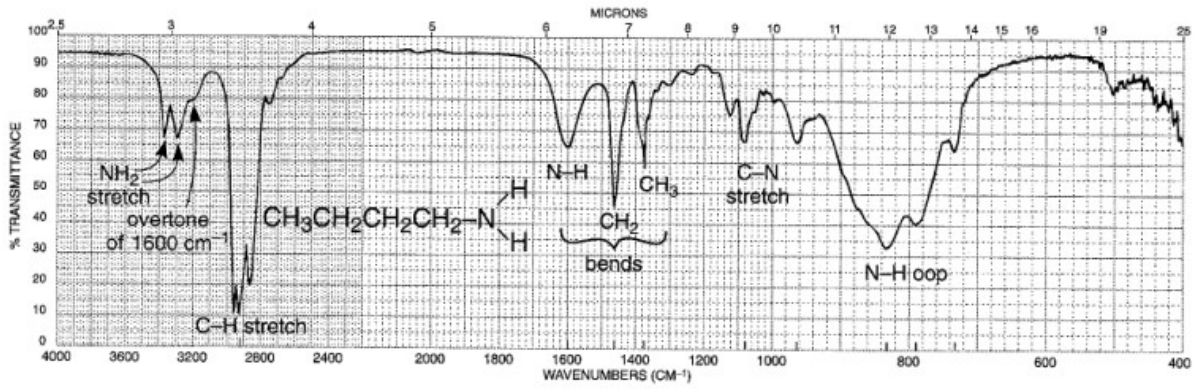


6-Amines

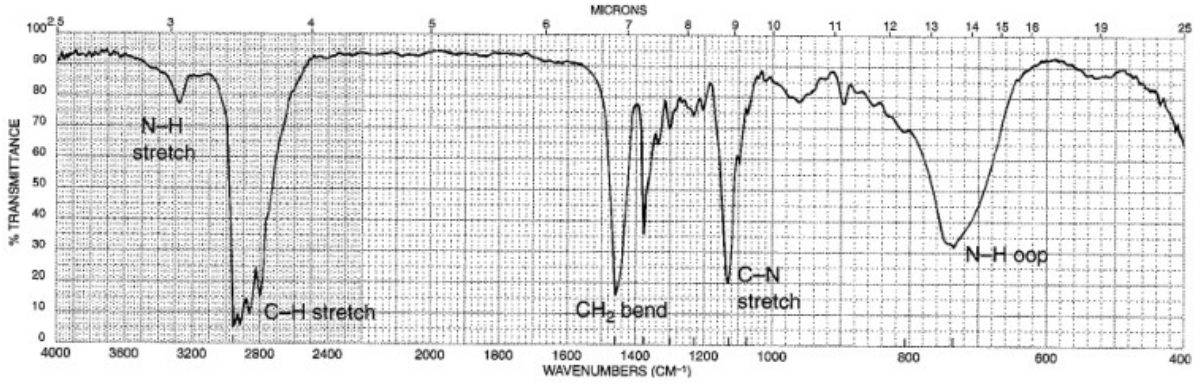
تنتج الأمينات حزمة امتطاط للاصرة N-H موقعها في الطيف $3500 - 3300\ cm^{-1}$. يكون امتطاط (Stretch) الأمينات الأولية NH2– على شكل حزمة ثنائية وامتطاط الأمينات الثنائية يظهر على شكل حزمة احادية اما الأمينات الثلاثية فلا تنتج حزمة عند ذلك المدى (لماذا). تكون هذه الحزمة ضعيفة في الأمينات الأليفاتية وقوية في الأمينات الأروماتية.

كما تنتج الأمينات حزمة امتصاص تظهر عند $1350 - 1000\ cm^{-1}$ تعود لأمتطاط (Stretch) الأصرة C-N . كما ان انحناء (Bending) أأصرة N-H للأمين الأولي يظهر على شكل حزمة عريضة عند 1640- 1560 cm-1 اما انحناء الأمين الثانوي يظهر عند 1500 cm-1. من ناحية اخرى تظهراحيانا حزمة الأنحنائات للأصرة N-H والتي تحدث خارج مستوى الجزيئة Out-of-plans bending (OOP) عند $800\ cm^{-1}$.

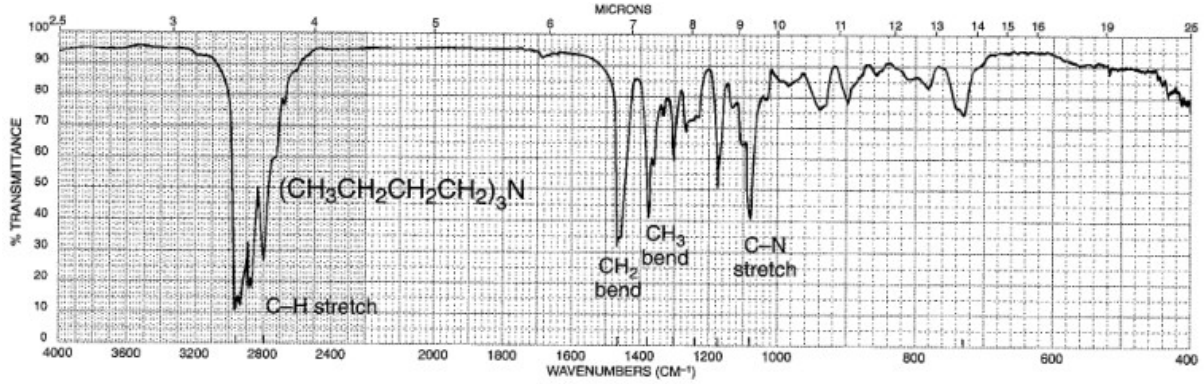
Example 1: butylamine



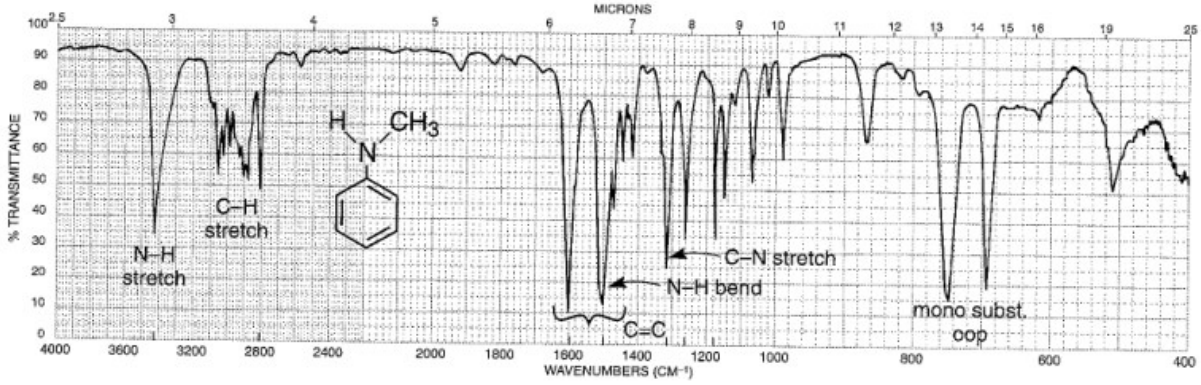
Example 2: dibutylamine



Example 3: Tributylamine



Example 4: Benzyl amine



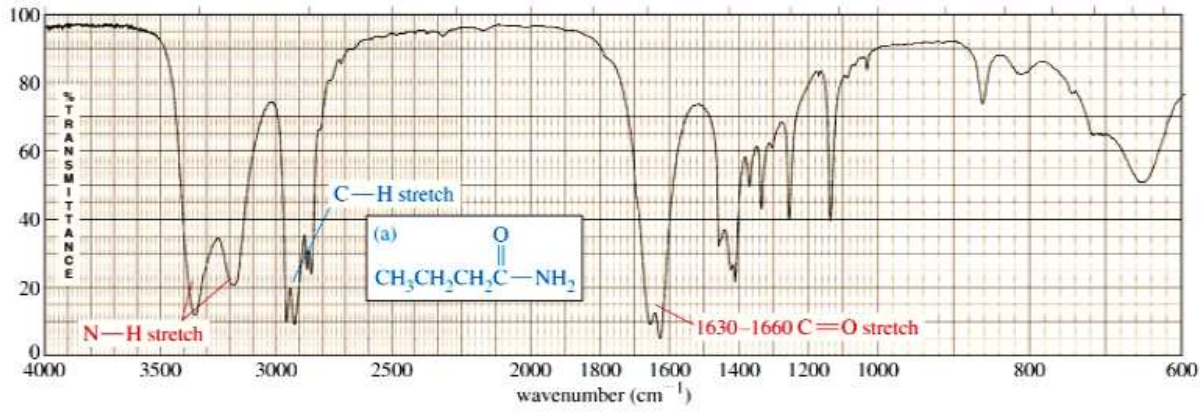
7-Amides

المجموعة الوظيفية للأمايدات تجمع بين خصائص الأمينات والكيتونات وذلك لأمتلاكها كلا من الأصرة N-H والأصرة C=O ، لذلك تنتج الأمايدات حزمة عريضة و قوية جدا في اقصى يسار الطيف مداها بين $3500 - 3100\ cm^{-1}$ والتي تعزى الى امتطاط (stretch) الاصرة N-H . كما في الأمينات تحتوى حزمة الأمايدات الأولية تنتهي الحزمة بطرفين حادين (two spikes) بينما الأمايدات الثنائية تنتهي حزمتها بطرف حاد واحد (one spike). اما الأمايدات الثلاثية فلاتنتج تلك الحزمة. وكذلك تنتج الأمايدات حزمة ذات الشكل الوتدي (stake- shaped) في منتصف الطيف حول cm^{-1} **1680 – 1630** تعود لأمتطاط (stretch) الاصرة C=O.

IR FREQUENCIES of Amides

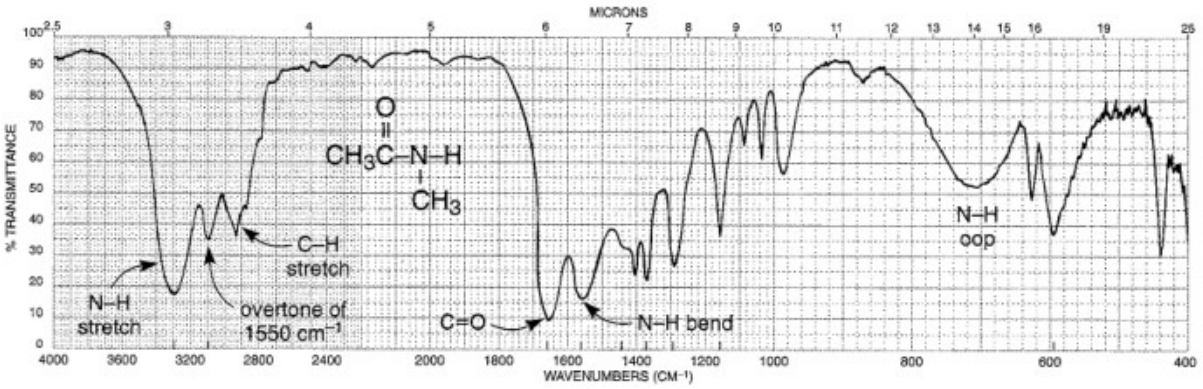
- C=O $1680 - 1630\ cm^{-1}$
- N-H 3350 and $3180\ cm^{-1}$ for 1° Amides
- N-H $3300\ cm^{-1}$ for 2° Amides
- N-H $1640 - 1550\ cm^{-1}$ for 1° and 2° Amides (bending vibrations)

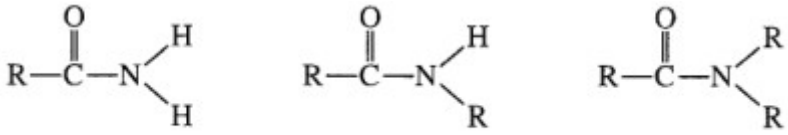
Example 1: Propionamide



نلاحظ من صورة طيف الأمايد عرض حزمة امتطاط C=O والسبب يعود التى التداخل مع الأهتزاز الأنحنائي للاصرة N-H والذي يظهر عند $1650 - 1610\ cm^{-1}$.

Example 2: N-methylacetamide





Primary amide Secondary amide Tertiary amide

8-Aromatic compunds

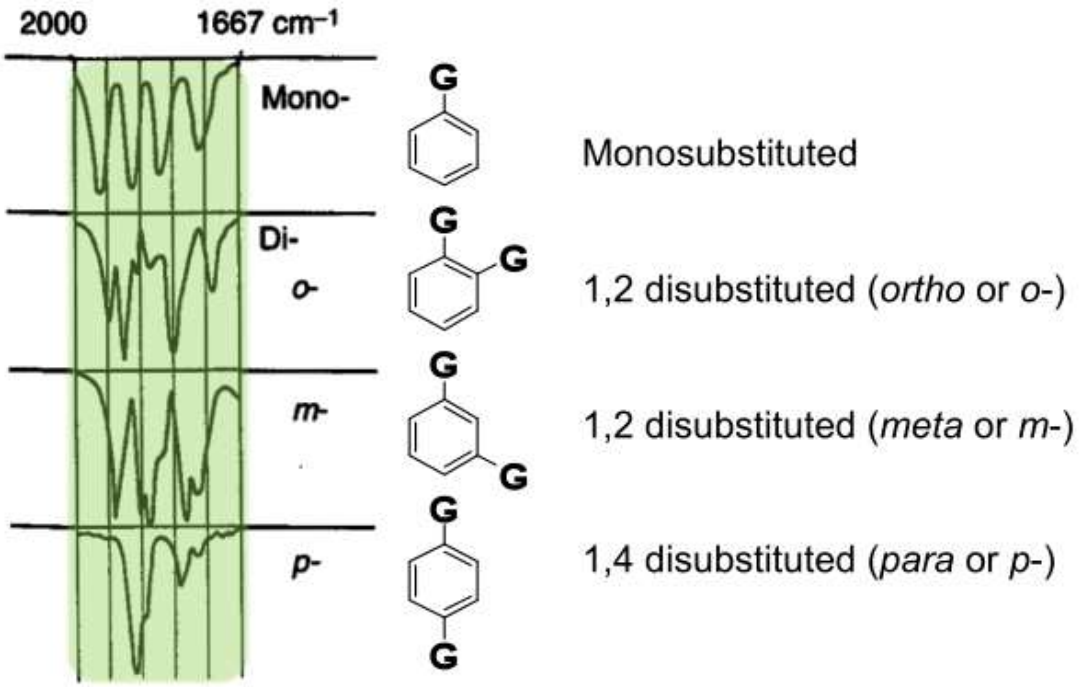
تتميز المركبات الأروماتية بانتاجها الحزم التالية:

1- حزمة امتطاط (stretch) الأصرة C-H= تظهر بين $3100 - 3010\ cm^{-1}$.

2- زوج من الحزم لأمتطاط الخاصة بالاصرة C=C (امتطاط الحلقة) تظهران عند $1600\ and\ 1475\ cm^{-1}$.

3- حزمة انحناء (bending) الأصرة C-H= خارج مستوى الحلقة Out-of-plane (oop) تظهر في الطيف عند $900 - 690\ cm^{-1}$. ويتم الأستفادة منها في تحديد نمط التعويض في الحلقة الأروماتية.

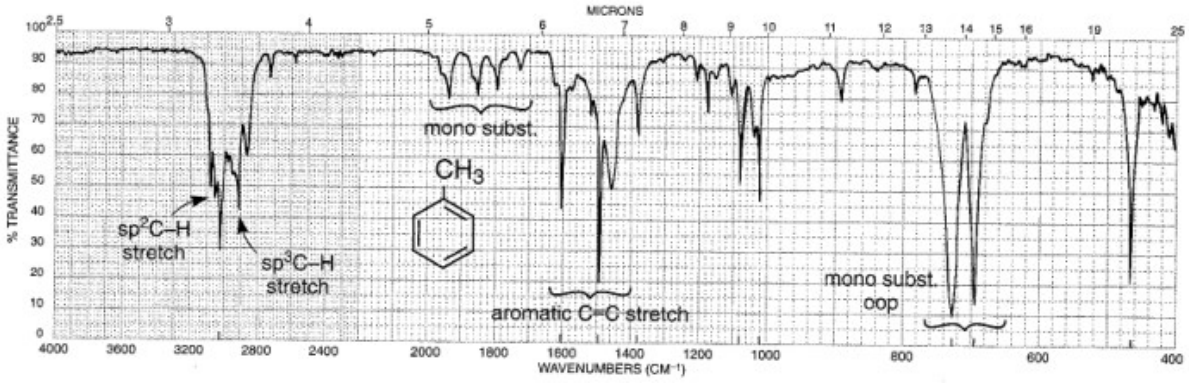
4- مجموعة من الحزم الضعيفة ناتجة عن التداخل في امتصاصات المجاميع الوظيفية (الحزم) تسمى **Overtone** تظهر بين $1900 - 1667\ cm^{-1}$ وتستخدم هذه الحزم لتعيين نوع التعويض في الحلقة ايضا. وكما مبين في الشكل التالي:



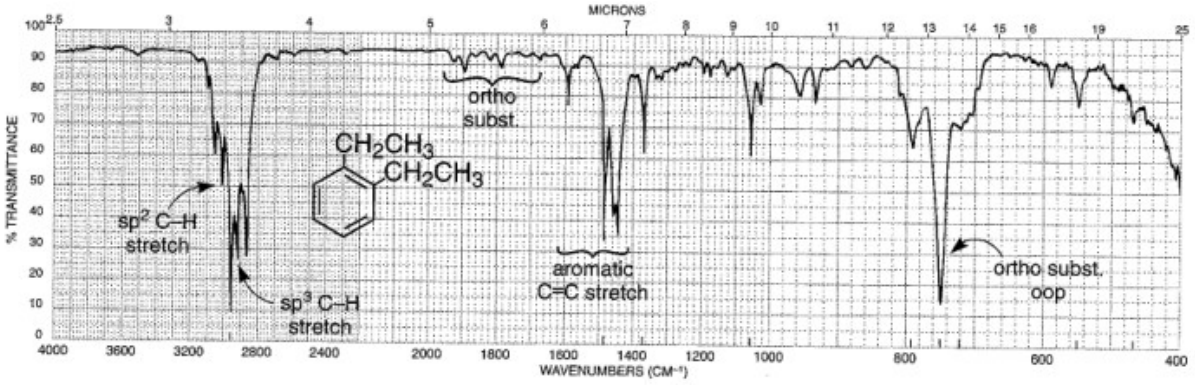
والجدول التالي يبين تفاصيل ومواقع القمم للحلقات الأروماتية المعوضة:

- =C-H stretching 3100 -3000 cm^{-1}
- C=C 1600 and 1500 cm^{-1}
- =C-H bending
  - Monosubstituted 770 – 730 and 710 – 690 cm^{-1}
  - *o*-substituted 770-735 cm^{-1}
  - *m*-substituted 900 -860, 810 – 750 & 725-680 cm^{-1}
  - *p*-substituted 840 – 810 cm^{-1}
  - 1,2,4-substituted 900 – 860 and 840 – 780 cm^{-1}
  - 1,3,5-substituted 910 -830 and 700 – 675 cm^{-1}

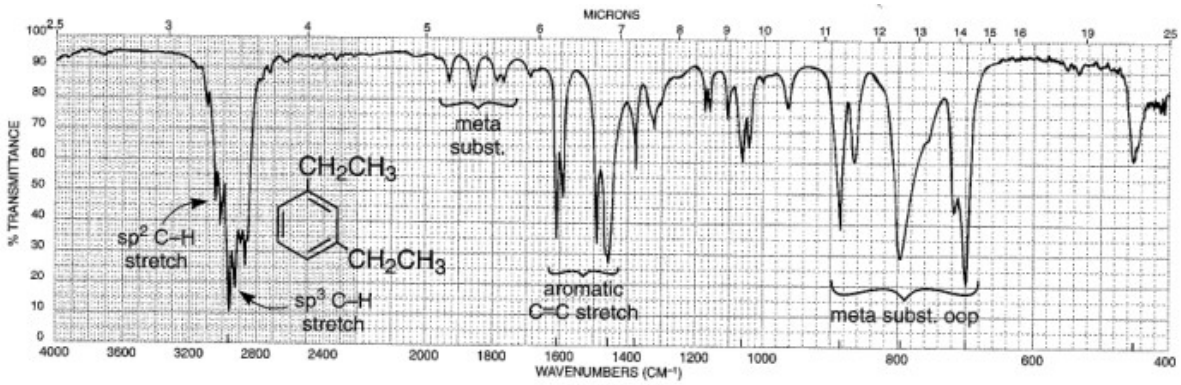
Example1: Toluene IR Spectrum



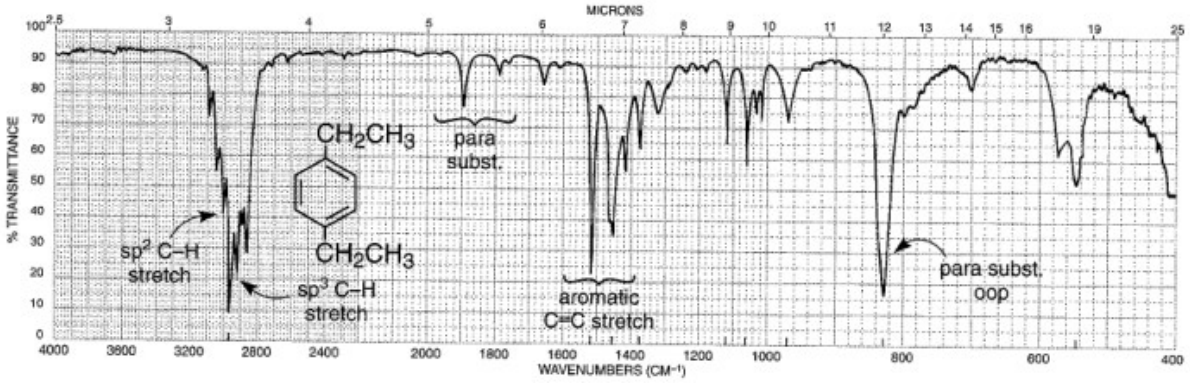
Example 2: ortho-diethylbenzene



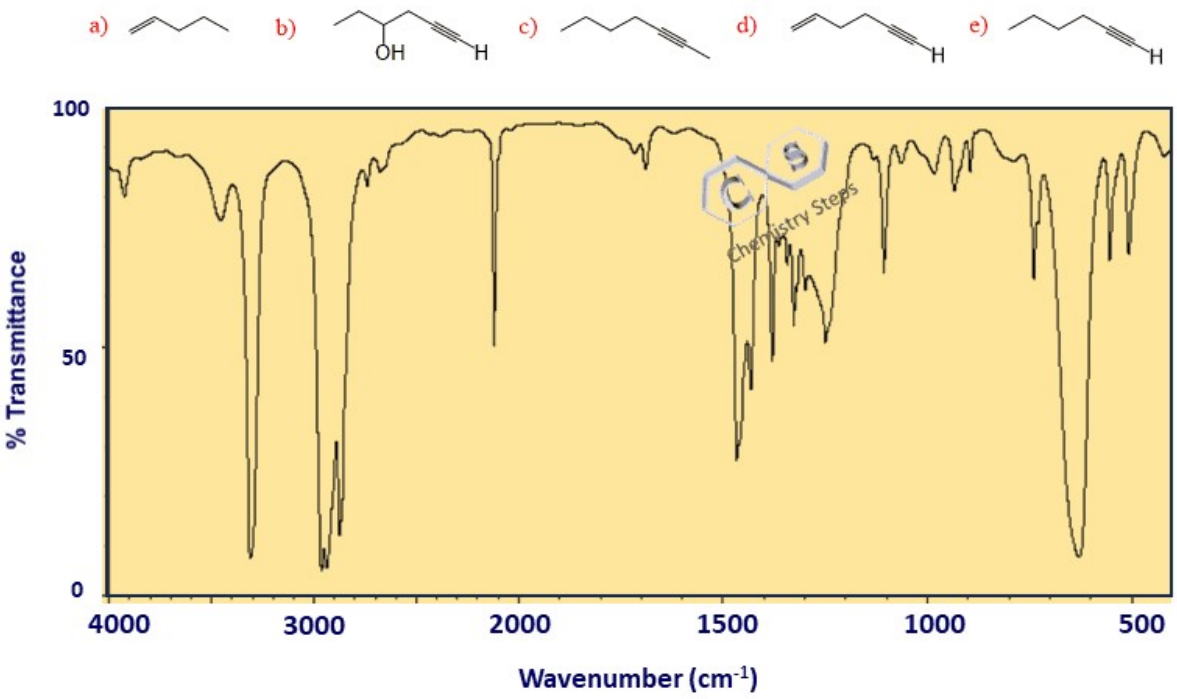
Example 3: meta-diethylbenzene



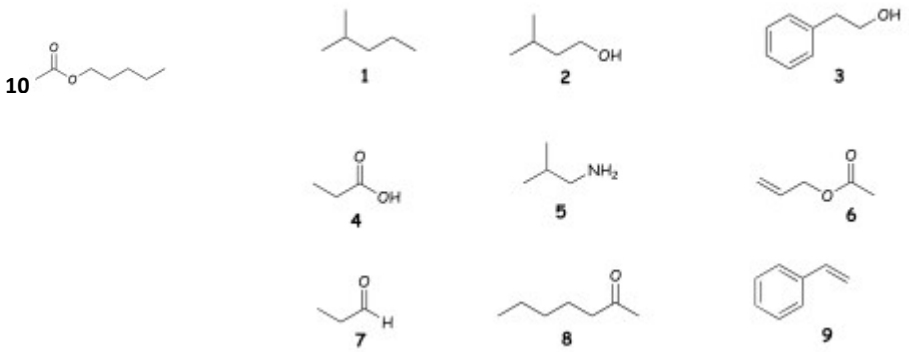
Example 4: para-diethylbenzene

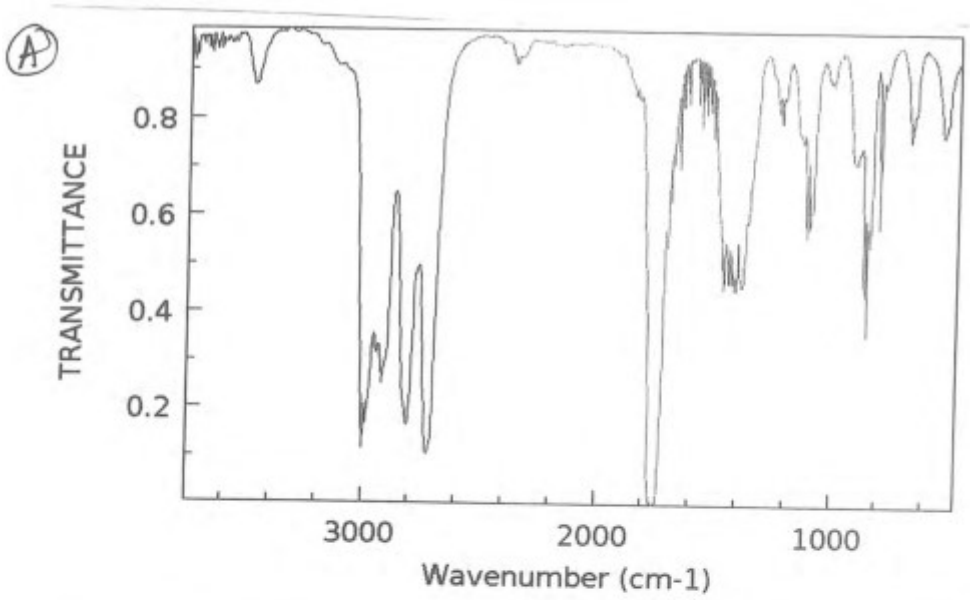


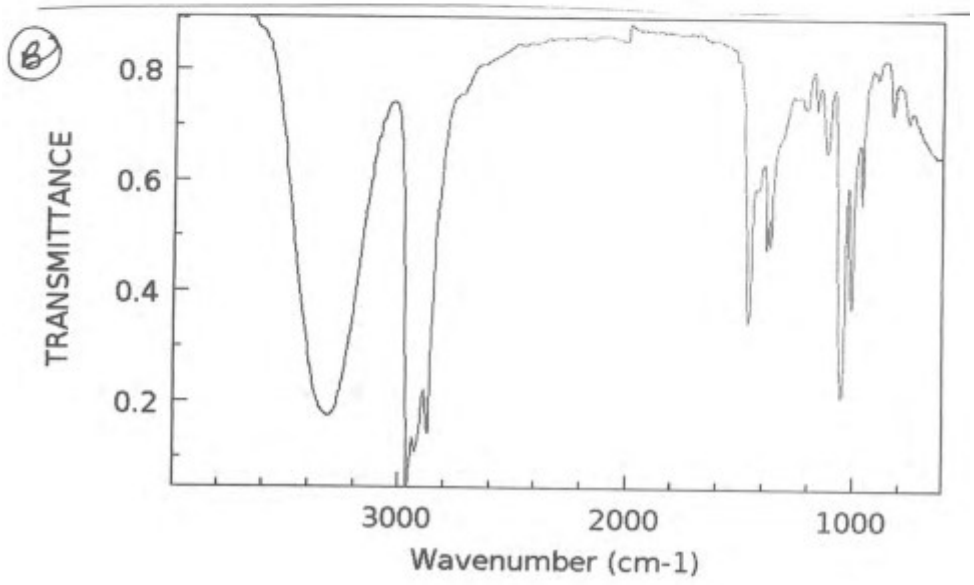
س/ اكتب المجاميع الوظيفية ازاء كل حزمة في الطيف ادناه. الى اي من المركبات التالية يعود الطيف ادناه ولماذا؟

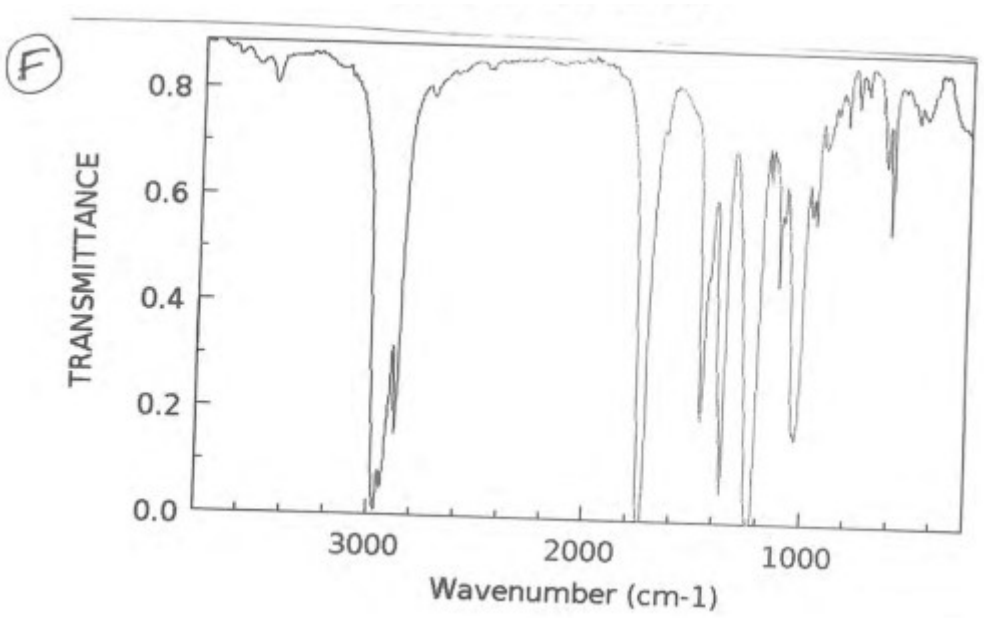


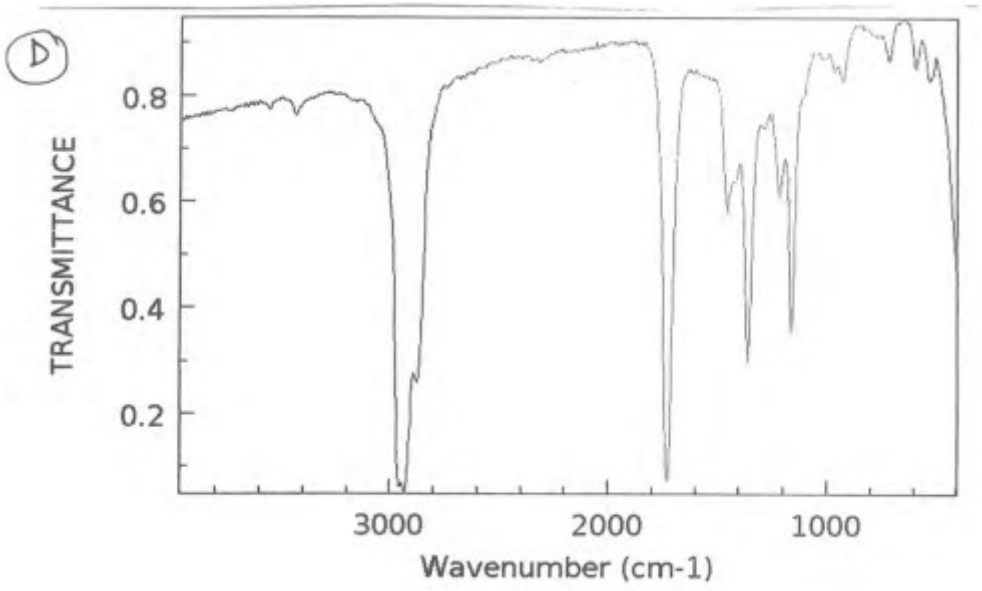
س/ اكتب المجاميع الوظيفية ازاء كل حزمة في الاطياف ادناه. الى اي من المركبات التالية تعود الاطياف ادناه ولماذا؟











يجب حل الاسئلة التي تعطى في نهاية كل محاضرة وهي تعتبر نشاط للطالب.