وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة :التشخيص العضوي

الفصل الدراسي الاول

المرحلة الرابعة الدراسة الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: م امينة نعيم صيوان

محاضرات مادة التشخيص العضوي

المفردات

1	**مطيافية الاشعة فوق البنفسجية المرئية**
2	**انواع الازاحة الطيفية وتغيير شدة الامتصاص**
3	**قواعد وود ورد-فايزر لحساب الطول الموجي**
4	**امتحان شهر الثاني**
5	**مقدمة في مطيافية الاشعة تحت الحمراء**
6	**العوامل المؤثرة على مواقع الحزم**
7	**المجاميع الفعالة واماكن ظهورها** **تحليل وتفسير اطياف IR**
8	**تفسير طيف الاشعة تحت الحمراء للالكانات ،الكينات، الكاينات، المركبات الاروماتية**
9	**تفسير اطياف الاشعة تحت الحمراء** **الالديهايدات والكيتونات والاسترات والانهيدريدات هاليدات الحامض**
10	**تفسير اطياف الاشعة تحت الحمراء الكحولات ، الفينولات، الحوامض الكاربوكسيلية**
11	**تفسير اطياف الاشعة تحت الحمراء الامينات والامايدات**
12	**مطيافية الرنين النووي المغناطيسي، الازاحة الكيميائية**
13	**رسم اطياف الرنين النووي البروتوني لبعض المركبات**
14	**امتحان شهر الثاني**
15	مراجعة المادة

اهم المصادر

Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, T. C. (2015). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (8th ed.). Wiley. This textbook is a cornerstone in organic spectroscopy, offering detailed methodologies for identifying organic compounds using UV-Vis, IR, NMR, and MS techniques.
nbert, J. B. (1998). *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice Hall. vides a thorough introduction to the principles and applications of various spectroscopic methods in organic ıcture elucidation.

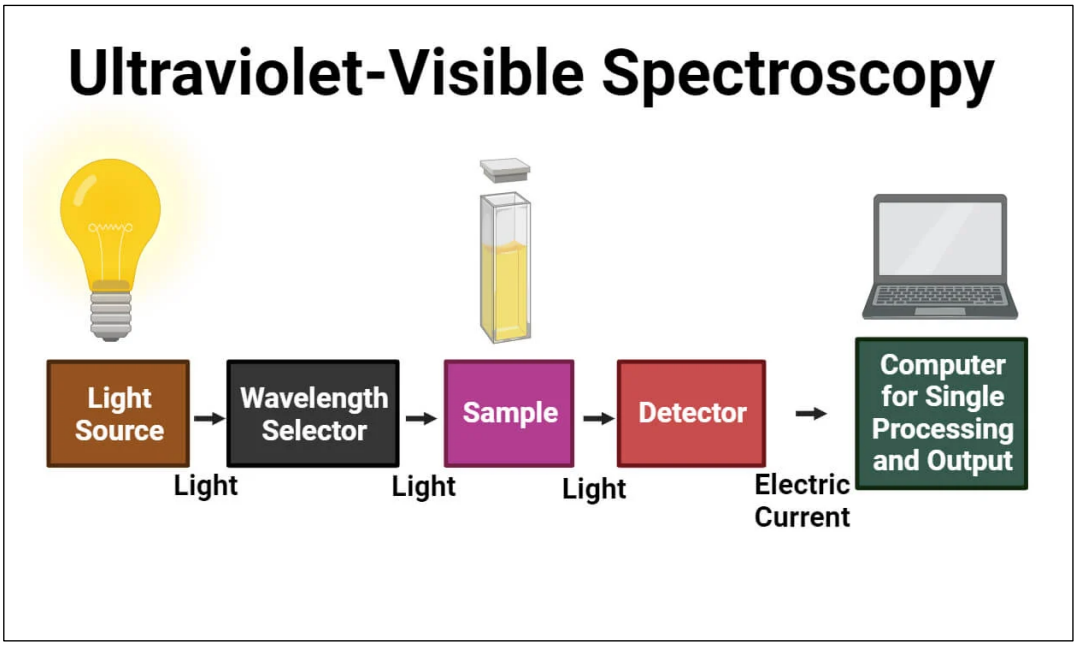
1. اهداف المقرر	
اهداف المادة الدراسية	**•التعرف على المبادئ الأساسية لطرق التشخيص العضوي للمركبات.** **•التعرف على أهم تقنيات التشخيص الطيفي مثل الأشعة فوق البنفسجية(UV–Vis) ، الأشعة تحت الحمراء(IR) ، والرنين المغناطيسي النووي للبروتون.(^{1}H–NMR)** **•تدريب الطالب على تفسير الأطياف المختلفة وربطها بالخواص البنيوية للمركبات العضوية.** **•تمكين الطالب من التعرف على المجموعات الوظيفية وتحديدها بدقة.** **•تطبيق الطرق العملية في المختبر لتشخيص المركبات وفصلها وتنقيتها.**
2. استراتيجيات التعليم والتعلم	
الاستراتيجية	1. المحاضرات 2. استخدام وسائل الايضاح المتوفرة مثل السبورة الذكية والافلام العلمية. 3. استعمال المواد المختبرية واجهزة القياس الكيميائية

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم / المرحلة الرابعة /الكيمياء

مطيافية الاشعة فوق البنفسجية المرئية

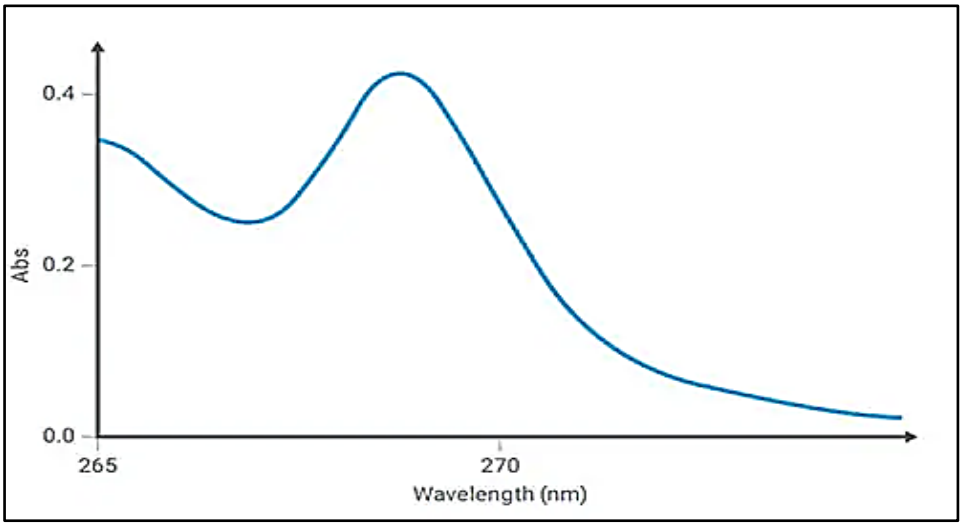
التشخيص العضوي -نظري



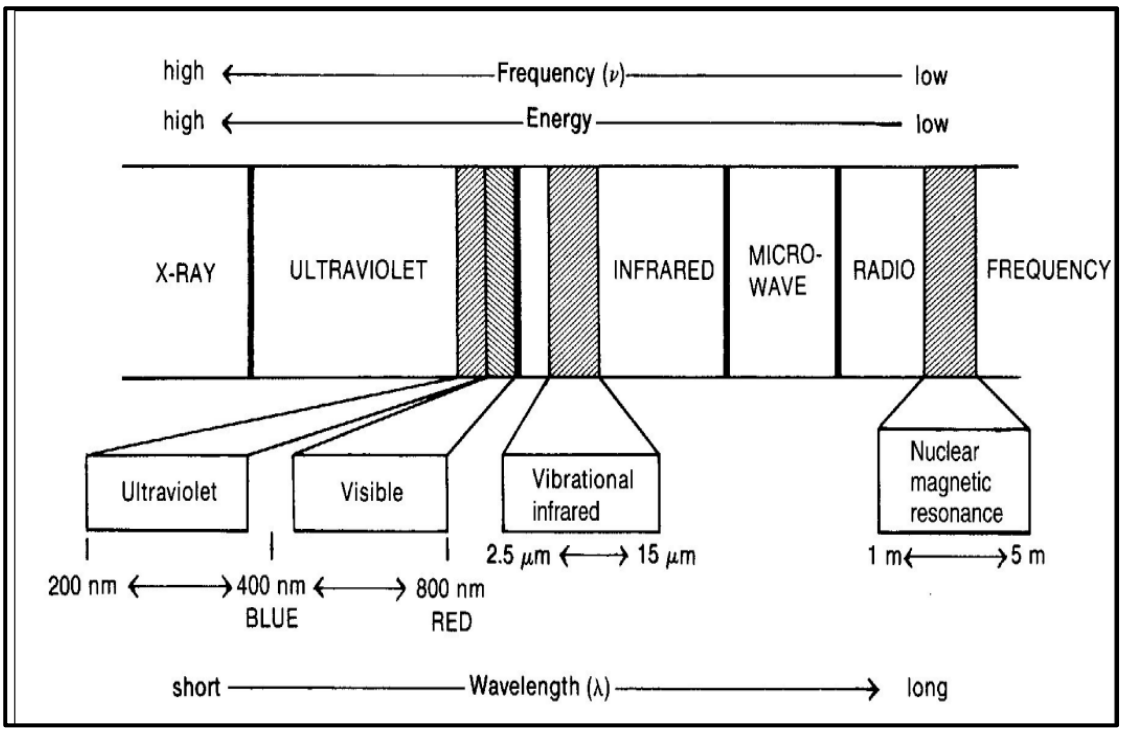
م.م امينة نعيم صيوان

ـ مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV - Visible Spectroscopy

المطيافية الإلكترونية هي نوع من أنواع الدراسات الطيفية والتي فيها يتم إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بمطيافية فوق البنفسجية والمرئية لأن إمتصاص الأشعة يحصل في هاتين المنطقتين ويؤدي إلى إثارة الكترونات الجزيئة التي تمتص تلك الأشعة .

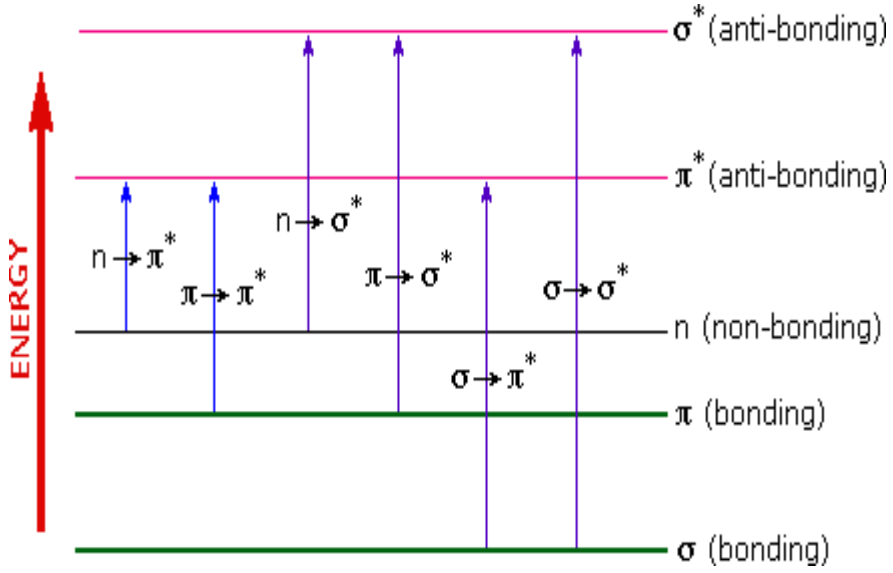


تعود الترجمة الحرفية لكلمة الأشعة فوق البنفسجية إلى الأصل اللاتيني .(Ultra Violet) وبما أن الأشعة فوق بنفسجية هي أقصر من البنفسجية إلا أنها غير مرئية ,وهي موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية



وتنبعث الاشعة فوق البنفسجية بواسطة التقوس الكهربائي أو الضوء الأسود. وتوجد في أشعة الشمس وكما هي أشعة مؤينة تعمل على فصل إلكترونات عن ذراتها (فقد تسبب تفاعلا كيميائيا، وتجعل العديد من المواد متوهجة أو مفسفرة) ويظهر تأثير الأشعة فوق البنفسجية على جسم الكائن الحي مسببة حالات من ضربة شمس، ولكن طيف تلك الأشعة لها تأثيرات أخرى قد تكون مفيدة أو مضرة لصحة الكائن الحي اعتمادا على الفترة الزمنية للتعرض للاشعة وكميتها .

مخطط الانتقالات الالكترونية



الانتقالات الالكترونية

الانتقالات الالكترونية في منطقة الاشعة المرئية والفوق البنفسجية هي ستة انتقالات والانتقالات هي

1- $\sigma \rightarrow \sigma^*$
2- $n \rightarrow \sigma^*$
3- $\pi \rightarrow \pi^*$
4- $n \rightarrow \pi^*$
5- $\pi \rightarrow \sigma^*$
6- $\sigma \rightarrow \pi^*$

حيث يكون اخر انتقالين هما انتقالان نظرية وغير معروفة عمليا اما بقية الانتقالات فيمكن ايجادهاعمليا .

- كيفية تشخيص الانتقالات الالكترونية من معرفة شكل المركب

1- كل المركبات تعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma$ * مثلا الالكانات والالكينات وكل المركبات العضوية الاخرى

2- المركب الذي يحتوي على ذرة Hetero atom مثل الاوكسجين او النايتروجين اوالكبريت او الهالجينات يعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma$ * و $n \leftarrow \sigma$ * مثلا الكحولات الامينات هاليدات الالكيل وغيرها

3- المركب الذي يحتوي على على اصرة π سوى ان كانت مزدوجة او ثلاثية يعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma$ * و $\boldsymbol{\pi} \leftarrow \boldsymbol{\pi}$ * مثلا الالكينات او الالكاينات او الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها ويطلق عليه K- Band ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص المجاميع المتبادلة ذات الروابط المشبعة مع أخري غير مشبعة conjugated π - system مثل مركب butadiene وكذلك يظهر الانتقال الأليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ في الجزيئات الأروماتية المعوض عليها مجاميع كروموفورية مثال مركب styrene & acetophenone يسمى هذا الامتصاص B- Band (Benzenoid)

يحتوي البنزين على ثلاث مدارات من النوع π ويحتوي كل منها اثنين من الألكترونات ، ويحتوي البنزين أيضا على ثلاث مدارات من النوع π^* غير مشغولة بالألكترونات ، ولذلك تحدث ثلاثة امتصاصات في حلقة البنزين نتيجة للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ -C= C- C= C

بحيث يظهرالبنزين طيف عريض للامتصاص broad absorption band يحتوي على قمم متعددة multiple peaks في المنطقة القريبة فيUV بين طول موجي (nm) 230 -270

a- الامتصاص الأول في البنزين يكون ذو كثافة مرتفعة 184 nm ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز B

b- الامتصاص الثاني عند 204 nm ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E_2

c- الامتصاص الثالث فيظهر عند 256 nm ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E_1

4- اي مركب يحتوي على على اصرة π وذرة مثل الاوكسجين او النايتروجين اوالكبريت او الهالجينات يعطي الانتقالات

$$\sigma \leftarrow \sigma \text{ *} , \quad n \leftarrow \sigma \text{ *} , \quad \pi \rightarrow \pi^* , \quad n \rightarrow \pi^*$$

مثل الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها و الانتقال الأليكتروني $n \rightarrow \pi^*$ ويطلق عليه R Bands ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص مجاميع كيميائية غير

مشبعة توجد في الجزيء مثل مجاميع النيترو O-N=O ومجاميع الكربونيل C=O والاثيلين C=C وهي مايطلق عليها المجاميع الكروموفورية

مناطق الاشعة فوق البنفسجية

المنطقة المفرغة للأشعة فوق البنفسجية Vacuum uv

وتقع في المدى 200 -10 نانوميتر ، تسمى الاشعة فوق بنفسجية ماتحت 200 نانومتر بالفراغية لأن الهواء يمتصها بقوة، وقد اكتشفها الفيزيائي الألماني فيكتور شومان عام 1893 وفي حالة قياس الامتصاص على طول موجة أقل من 200 نانوميتر أى في منطقة الـ vacuum uv ، فاننا نحتاج الى أجهزة خاصة هي أجهزة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة والتي تعمل تحت تفريغ للمسار الضوئي للأشعة حيث تمتص مكونات الهواء الأشعة في هذه المنطقة (ولذلك يجب التخلص من الهواء وجزيئاته التي تمتص الأشعة في هذا النطاق). لان بقائها يسبب تداخل مع قياسات المركب المطلوب معرفته

المنطقة الفوق بنفسجية القريبة Near or quartz uv

وتقع بين 380 - 200 نانوميتر ، وهذه هي المنطقة التي يحدث فيها الامتصاص للمركبات العضوية والحيوية ، ولذلك فان أجهزة الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية تعمل فقط في المدى بين 380 - 200 نانوميتر.

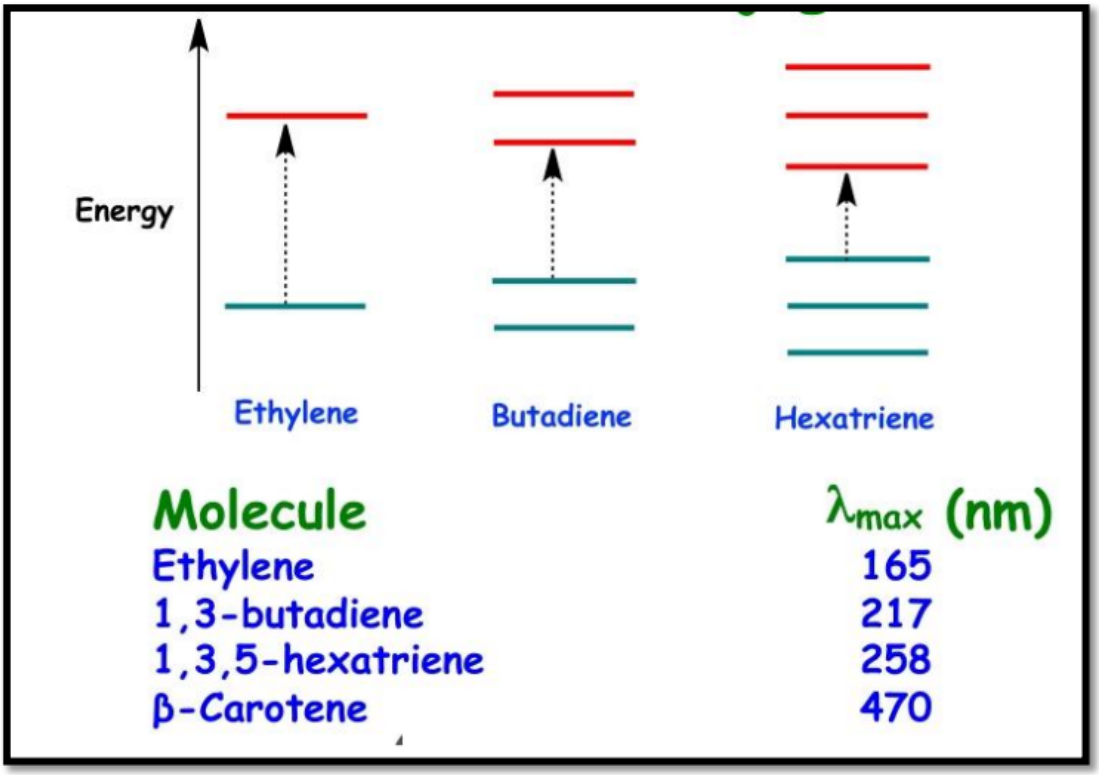
ويطلق على هذه المنطقة quartz uv لأن الأشعة في هذه المنطقة تستطيع النفاذ من خلال الكوارتز دون أدنى امتصاص

العوامل المؤثرة على مواقع حزم الامتصاص في طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV)

١-التعاقب The effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء (λ عالية)هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقبة (شرط متعاقبة وغير معزولة) والتي تؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها وهذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للأنتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملؤة الى المدارات الجزيئية الغير مملؤة (الفارغة).ومن ثم يؤدي الى زيادة طول الموجة للشعاع الممتص كم هو موضح بالمركبات ادناه.

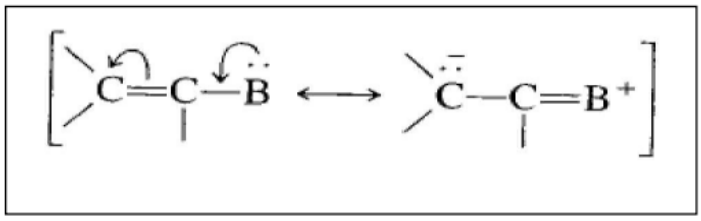
$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$
Ethylene	1,3-Butadiene	1,3,5-Hexatriene
λ_{max} 171nm	217nm	258nm
ϵ_{max} 16.000	21.000	35.000



ان زيادة طول السلسلة غير المشبعة يؤدي الى زيادة شدة الامتصاص.

2

وكذلك وجود مجاميع مطورة اللون مثل OH، Cl تدعى الاوكسوكرومات (Ouxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر أي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشاركة والتي تسبب استطالة السلسلة المتعاقبة .



المذيب ودوره في القياسات في مطياف الأشعة فوق البنفسجية :

يلعب المذيب دور مهم في قياسات U. V لان جميع العينات التي يتم قياسها يجب ان تكون سائلة وغير مضببه (محلول شفاف) لان وجود الحبيبات يسبب تشتت الاشعاع المار بالمحلول لمعرفة تفاصيل اكثر تقسم المذيبات الى

1- المذيبات القطبية polar solvent : مثل الماء والايثانول 95% ودايوكسان
2- المذيبات الغير قطبية non polar solvent : مثل الهكسان وسايكلوهكسان (الهكسان الحلقي) والكلوروفورم

اختيار المذيب المناسب

يفضل استخدام المذيبات الشفافة العالية النفاذية transparent solvent أي مذيبات لا تمتص الضوء عند طول الموجة المستخدم لقياس مركب معين كما هو الحال في خلية القياس التي يجب أن تكون شفافة أيضا.

ومن المعروف أن بعض المذيبات تمتص الأشعة فوق البنفسجية وقد يكون هناك مذيب معين له امتصاص عند نفس طول الموجة المستخدمة في قياس العينة المراد قياسها ، ومن المذيبات التي يفضل استخدامها عند قياس امتصاص العينات في مجال الأشعة فوق البنفسجية مذيب الايثانول والهكسان والماء.

ومن الشائع استخدام الكحول النقي (ethanol 95%) كمذيب للعينات المطلوب تحليلها بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية واستخدام الكحول الأقل النقاوة قد يحتوي على بقايا من البنزين الذي ممكن ان يمتص في نطاق UV لاحتواءه على اواصر مزدوجة

ويمكن استخدام الهكسان الحلقي أو أي مذيب هيدروكربوني آخر أقل قطبية من الكحولات عند دراسة التراكيب الدقيقة للمواد الغذائية ، ويرجع ذلك الى عدم تداخل هذه المذيبات مع الجزيئات العضوية أو الحيوية المطلوب تحليلها.

3-تاثيرقطبية المذيب القطبي على الانتقالات الالكترونية والطول الموجي :

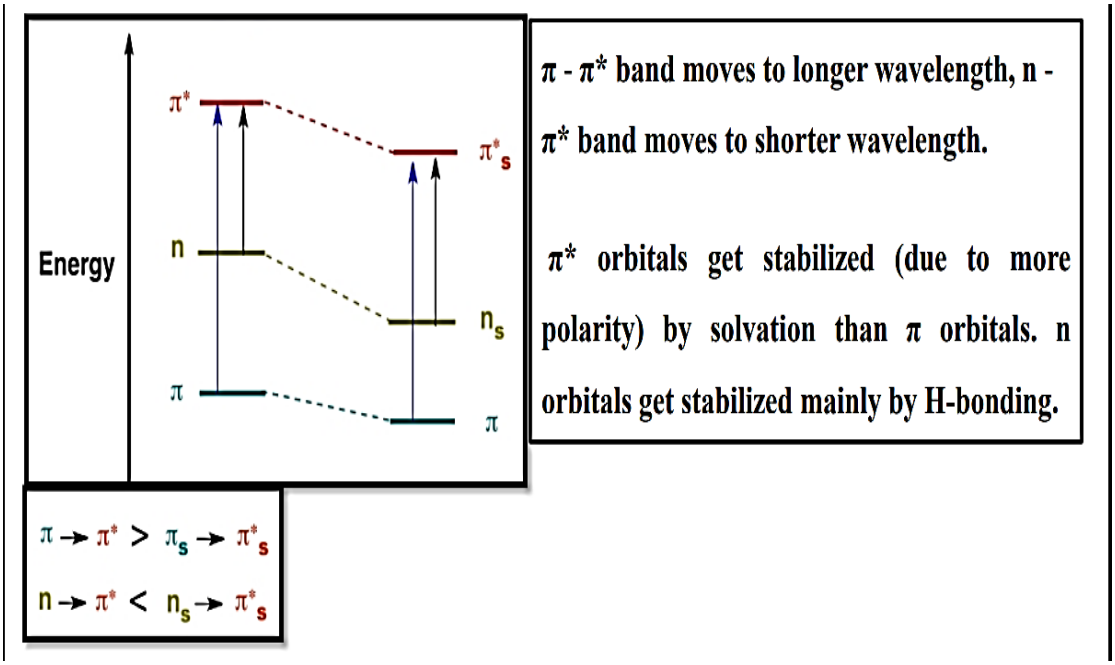
تلعب قطبية المذيب دور مهم في التاثير على الانتقالات الالكترونية التي تحتوي على اوربيتالات π^* والتي هي :

1- الانتقال $\pi \rightarrow \pi$ الموجودة في المركبات التي تمتلك اواصر مزدوجة او ثلاثية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها المركبات التي تحتوي على اصرة π

يزداد الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذالك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحالة المتهيجة Exited state اكثر قطبية من الحالة المستقرة ground state لذالك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المتهيجة لذلك تقل طاقة الحالة المتهيجة وتقل طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي . (ازاحة حمراء red shift)

2- الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ الموجودة في الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها المركبات التي تحتوي على ذرة غريبة واصرة π

يقل الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذالك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحلة المستقرة ground state اكثر قطبية من الحالة المتهيجة لذالك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المستقرة لذلك تقل طاقة الحالة المستقرة وتزداد طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي . (ازاحة زرقاء blue shift)



تأثير المذيب القطبي	حالة مثارة أكثر قطبية؟	نوع الانتقال
انزياح أحمر λmax ↑ (Red shift)	نعم	π → π*
انزياح أزرق λmax ↓ (Blue shift)	لا	n → π*

4-الأس الهيدروجيني(pH)

- **بعض الجزيئات تتأين في المحاليل، مما يغيّر طبيعة المدارات الإلكترونية.**
- **يؤدي ذلك إلى تغيّر في موقع الامتصاص.(shift)**

مثال: الفينول يتغير امتصاصه عند pH مرتفع بسبب نزع بروتون OH– وتكوّن الأنيون الذي له امتصاص مختلف.

بعض المصطلحات المهمة

- **الكروموفور Chromophore**

مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص الالكتروني NO_2, N=O . C=O , C=C ,

- **23 - الاوكسوكروم Auxochrome**

اي مجموعة مشبعة تحتوي الكترونات غير تآصرية اذا ارتبطت بمجوعة حامله للون غيرت الطول الموجي وشدة الامتصاص مثل(NH_2 , SH, Cl , OH).

- **- الازاحة الحمراء Red shift**

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اعلى نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

- **- الازاحة الزرقاء Blue shift**

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اقصر نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

- **- تاثير زيادة شدة اللون Hyper chromic effect**

هو زبادة في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

- **- تاثيرنقصان شدة اللون Hypo chromic effect**

هو نقصان في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

Woodward–Fieser Rules for Diene

Woodward (1941) predicted λ max values only for the lowest energy transition (π - π*) from HOMO to LUMO.

Base values:

Base value for an unsubstituted, conjugated, acyclic or heteroannular diene 214 nm

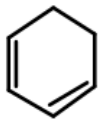
Base value for an unsubstituted, conjugated, homoannular diene 253 nm

Increments for:

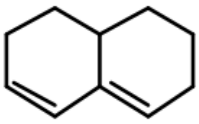
Each extra double bonds in conjugation ..... + 30 nm

Exocyclic double bond (effect is two fold if the bond is exocyclic to two rings) + 5 nm

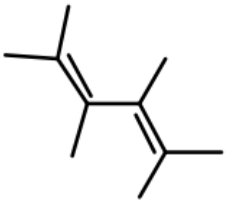
Substituent effect:	
A. -OCOR or -OCOAr	+ 0 nm
B. Simple alkyl substituents or ring residue	+ 5 nm
C. Halogen (-Cl, -Br)	+ 5 nm
D. OR (R=Alkyl)	+ 6 nm
E. SR (R=Alkyl)	+ 30 nm
F. NR_2 (R=Alkyl)	+ 60 nm



Homoannular

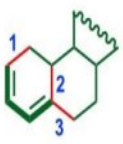


heteroannular

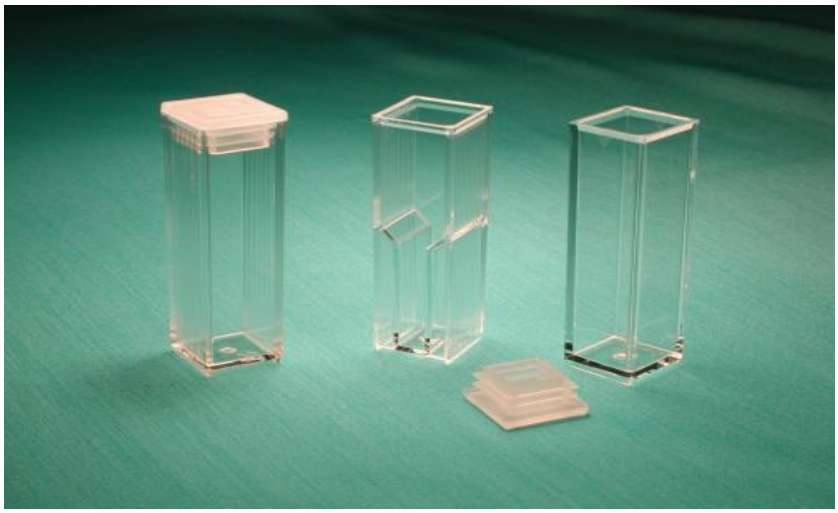


acyclic

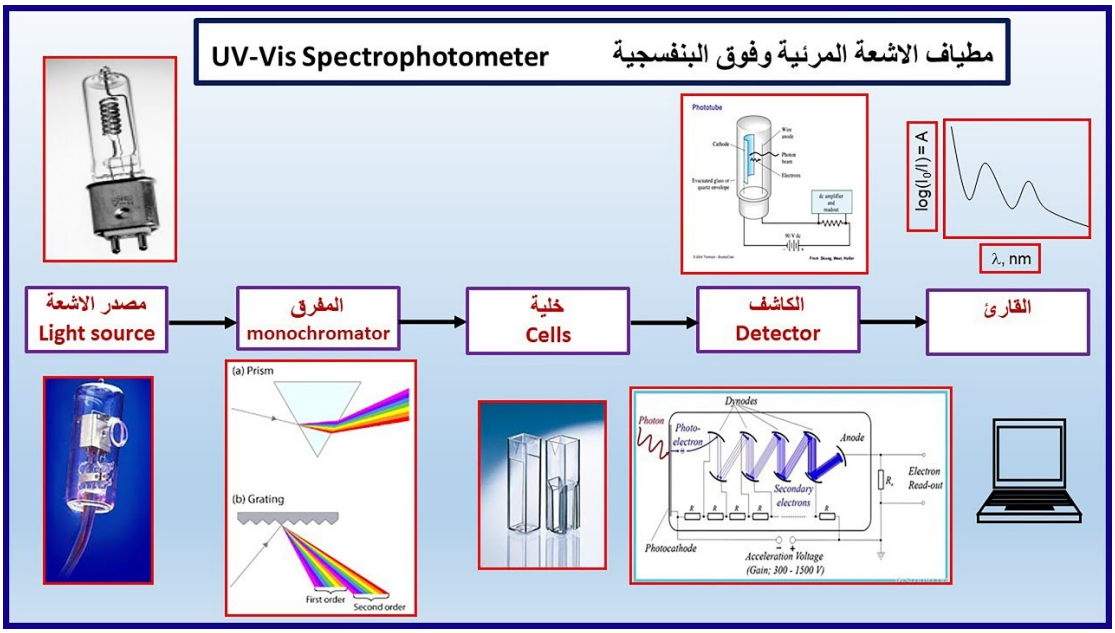
Transoid (base):	214 nm
3 Ring residues:	+15
1 Alkyl substituent:	+ 5
1 Exocyclic C=C:	+ 5
Total:	239 nm



Cisoid (base):	253 nm
3 ring residues:	+15
1 exocyclic C=C:	+ 5
Total:	273 nm
Observed:	275 nm



خلايا القياس



س1:قارن بين ازواج المركبات الاتية باستخدام ال U.V ؟

Acetone	and	ethanol
propene	and	propane
Cyclobutadiene	and	Cyclobutadiol

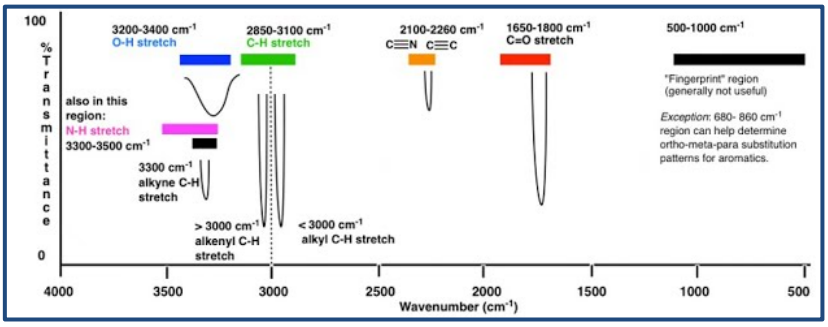
س2: في المحيط القاعدي تعطي الفينولات (الفينول ومشتقاته) طول موجي اطول اعلى (ازاحة حمراء Red shift) مما لو كان في محيط متعادل ؟ وضح السبب ؟

س3: مركب - البيوتاداين 1,3-butadiene في مذيب الهكسان hexane يعطي طول موجي 210 nm هل سيزداد الطول موجي ام يقل عند تغير المذيب الى الايثانول ethanol ؟

مطيافية الاشعة تحت الحمراء

المرحلة الرابعة /كيمياء

2026-2025



ـ أكتشاف الاشعة تحت الحمراء

قد تم اكتشف الاشعة تحت الحمراء من قبل العالم الألماني فريدريك ويليام هيرشل Frederick William Herschel عام 1800عندما اجرء تجربة تحليل الضوء إلى ألوانه الأساسية من خلال منشور زجاجي، .ولاحظ ازدياداً في درجة الحرارة عند نقل مقياس الحرارة من مجال اللون البنفسجي إلى مجال اللون الأحمر، عندما قام بقياس درجة حرارة مكونات الطيف الملون باستخدام مقياس الحرارة . لاحظ وجود إشعاعات غير مرئية لها خواص الإشعاعات المرئية وتقع بعد الطيف الأحمر. إن وجود مثل هذه الصورةٍ ما هي إلا نتيجة لإصدار الموجات الكهرمغنطيسية 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 بين 0.4 مكرومتر و 0.8 مكرومتر وتسمى الضوء المرئي.

ويصل جزء كبير من اشعة الشمس إلى الأرضنا بهيئة أشعة تحت الحمراء تقع في مجال الطيف اللامرئي، بين الضوء المرئي والموجات المكروية، وأطوال موجاتها أكبر من أطوال موجات الأشعة الحمراء، أي أكبر من 0.73 مكرومتر ولا تتجاوز الـ 1000 مكرومتر . 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.

مقدمة حول الاشعة تحت الحمراء

الاشعة تحت الحمراء **Infrared Radiation** هي أشعة حرارية تنبعث 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 ساخناً.

يجب التأكيد على نقطة هامة وهي أن الاشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الرموت كنترول للتحكم بالاجهزة عن بعد. العديد من الاشياء تصدر اشعة تحت الحمراء مثل جسم الانسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الاشعة لايمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام اجهزة خاصة تمكن الانسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الاشعة.

وتقسم الاشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو الاتي:

١- الاشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الاقرب إلى الاشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر

٢- الاشعة تحت الحمراء البعيد Far infrared وهي التي تكون الاقرب إلى اشعة المايكروويف

٣- الاشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين.

امتصاص الاشعة تحت الحمراء

ان مطيافية الاشعة تحت الحمراء تعتي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية (mid-infrared) وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من 200-4000, 50 μm -2.5) (cm^{-1}). الوحدة المستخدمة في أطياف IR هي (cm^{-1}) ، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في ١ سم.

عندما تمتص جزيئات المادة الاشعة تحت الحمراء، يحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ،وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات المادة اي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيئة، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الاواصر الكيميائية، او تغير في الزوايا بين الروابط في الجزيئة، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين او قد تشمل مجموعة من الذرات.

انواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

هناك نوعان من الاهتزازات الجزيئية :

اهتزازات المط (stretching vibrations) و اهتزازات الانحناء (bending vibrations)

١- **اهتزازات المط Stretching vibrations** : هي حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان المسافة الذرية البينية تزداد او تقل وتقسم اهتزازات المط الى نوعين:

أ-اهتزازات مط بسيط او معزول isolated stretching :هذا النوع يشمل مط اصرة واحدة فقط، مثل الاصرة المفردة في جزيئة حامض الهيدروكلوريك HCl او الاصرة الكاربونيلية C=O في الاسيتون.

ب-اهتزازات مط مزدوجة Coupled stretching: هذا النوع يشمل مط اصرتين او اكثر في نفس الوقت ، مثل مط الاصرتين في مجموعة المثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كاربون ترتبط بذرتي هيدروجين اي اصرتين وهنا يحدث نوعين من اهتزازات المط المزدوج:

- اهتزاز مط مزدوج متماثل Symmetrical stretching: وفية يحدث تمدد او انكماش للاصرتين في نفس الوقت.
- اهتزاز مط مزدوج غير متماثل Asymmetrical stretching :وفيه تتمدد احدى الاواصر بينما تنكمش الاخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة

٢-اهتزازات الانحناء Bending vibrations

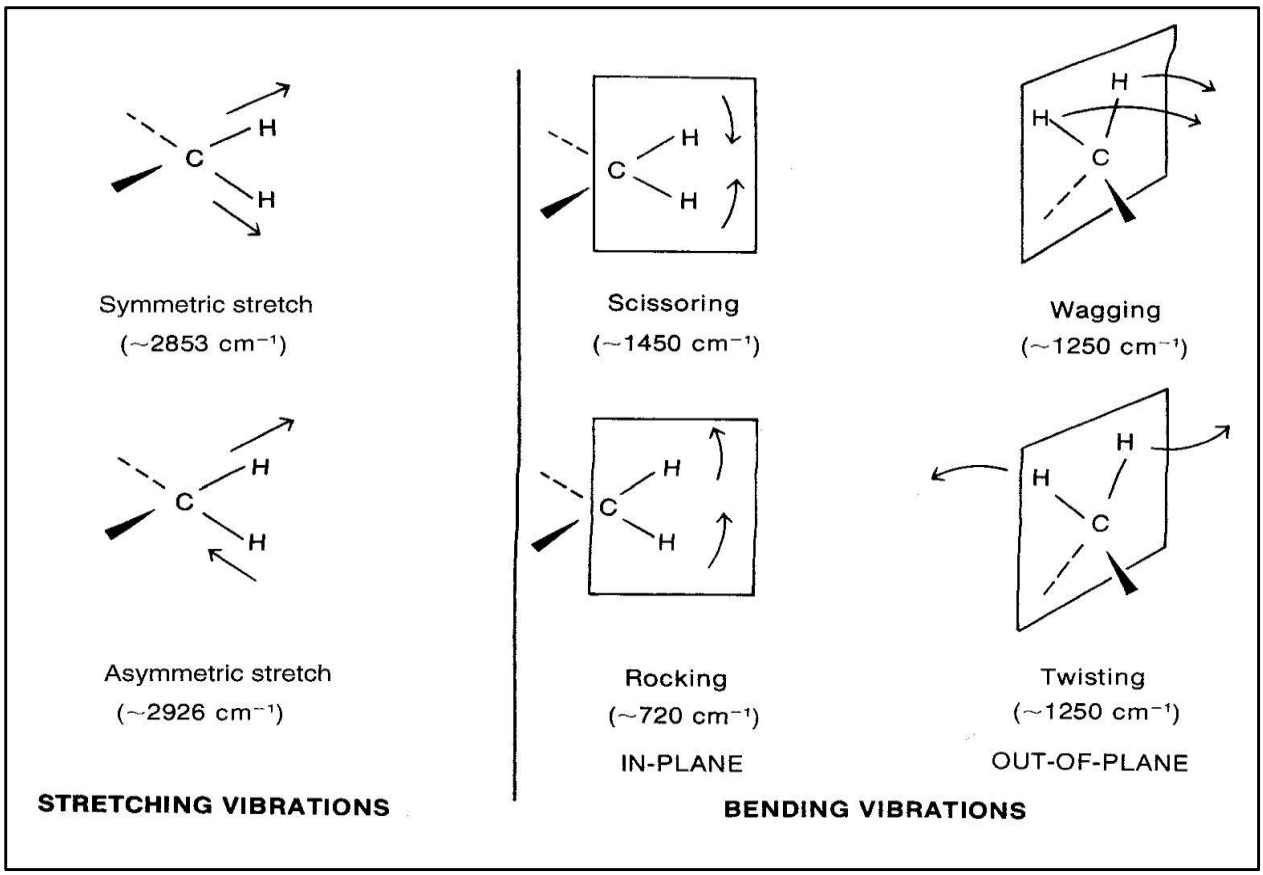
وهي الاهتزازات التي يتغير فيها زوايا الاواصر (الزاوية بين الاصرتين) مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه اخر غير اتجاه محور الاصرة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الاصرتين او خارج مستوى الاصرتين وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى اربعة انواع :

أ- اهتزاز تأرجحي Rocking: حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الامام في نفس مستوى الاتزان.

ب- اهتزاز مقصي Scissoring: حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبهه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان.

ت- اهتزاز ارتجاجي wagging: حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الامام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة واواصرها.

ث-اهتزاز التوائي twisting: حيث تلف الذرات حول الاصرة بينها وبين باقي الجزيئة خارج مستوى الاتزان.



شكل (١): انواع اهتزازات المط والانحناء

ان مواقع الحزم التقريبية يمكن الحصول عليها حسابيا من المعادلة المشتقة من قانون هوك وهي :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 4.12\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad \text{where } M_1 \text{ and } M_2 \text{ are atomic weights}$$

$$K = \text{force constant in dynes/cm } [1 \text{ dyne} = 1.020 \times 10^{-3} \text{ g}]$$

جدول الامتصاصات بعض الاواصر باستخدام قانون هوك

نوع الاصرة	تابت قوة الاصرة dyne / cm	قيمة الامتصاص (cm^{-1})	
		الامتصاص المحسوب	الامتصاص العملي
C - O	5×10^5	1113	1300 - 800
C - C	4.5×10^5	1128	1300 - 800
C – N	4.9×10^5	1135	1250 - 1000
C = C	9.7×10^5	1657	1900 - 1500
C = O	12.1×10^5	1731	1850 – 1600
C - D	5×10^5	2225	2250 - 2080
C - H	5×10^5	3032	3000 - 2850
O – H	7×10^5	3553	3800 - 2700

وتتحرك الجزيئة بأنماط مختلفة وكل نمط منها متعلق بنوع من الطاقة ويعتمد عدد أنماط الاهتزاز في جزيئة على عدد N من الذرات المكونة لها . فإن 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 ($3 \times 3 - 6 = 3$) 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_2 الشائعة في المركبات العضوية، أن تهتز بستة طرق مختلفة :مط متناظر وغير متناظر، انحناء مقصي، انحناء تأرجحي، انحناء التوائي، وانحناء ارتجاجي

ـ طريقة فحص العينات

1-العينات الغازية

تستعمل خلية بشكل أنبوب أسطواني بطول 10 سم تحتوي على مرايا عاكسة ويكون الأنبوب ذو نوافذ شفافة للأشعة تحت الحمراء تصنع من أملاح بروميد البوتاسيوم و كلوريد الصوديوم ومجهز بمسالك لتفريغ الهواء أثناء القياس. ويمر الشعاع بقوة P_0 وينفذ بقوة P ويسجل طيف الامتصاص.

ـ 2- العينات السائلة

يكون التركيز المناسب للقياس % 10 – o.5 وزناً، ويوضع جزء قليل في خلية الامتصاص والتي سمكها b ، ويجب أن يكون سمك الخلية قليلاً لأن ذلك سوف يعطي قمماً حادة ومتباعدة في مخطط الطيف، بنيما تؤدي زيادة سمك الخلية إلى زيادة الامتصاص وتكون قمم متعددة ومتداخلة وغير واضحة.

يمكن تخفيف العينات بمذيب مناسب مثل CCl_4 و $\underline{CHCl_3}$ تستخدم مذيبات خالية من أواصر الهيدروجين التي تتداخل في $3300\ cm^{-1}$ بينما يكون CCl_4 شفافاً عند $4000-1335\ cm^{-1}$ ويكون CS_2 شفافاً عند $1350 – 650\ cm^{-1}$.

كذلك لا يستخدم الماء كمذيب، كما لا تقاس العينات التي تحتوي على الماء لأنه يحتوي على أواصر الهيدروجين التي تسبب تداخلاً، إضافة إلى أن خلايا مطياف الأشعة تحت الحمراء مصنوعة من بلورات أملاح العناصر القلوية مثل NaCl و KBr و CsBr وليس الزجاج، وهذه الأملاح شديد التأثر بالماء ويجب أن تبقى جافة.

ولا تستخدم المذيبات القطبية مثل الكحولات في هذه المنطقة لأنها تمتص بقوة في منطقة الأشعة تحت الحمراء فضلاً عن تفاعلها مع هاليدات العناصر القلوية التي تصنع منها خلايا الامتصاص.

– 3- العينات الصلبة

يتم تهيئة العينات الصلبة بثلاث طرق هي:

1-3- طريقة القرص :

يتم طحن 5- 1 ملي غرام من العينة الصلبة مع 5 ملي غرام من KBr أو CsBr في هاون عقيق، ويكبس بواسطة مكبس خاص ليكون على شكل قرص شفاف خالٍ من الأخداش ويوضع في المطياف للقياس.

3-2- طريقة العجينة

يتم مزج بضع ملي غرامات من العينة مع عشرة أمثالها من زيت هيدروكاربوني معدني مثل Nujel في هاون عقيق ويؤخذ قليل من الناتج ويوضع على إحدى صفيحتي القياس الملحية ثم توضع عليهما الصفيحة الأخرى وتوضع داخل الجهار في المكان المخصص للقياس.

3-3- طريقة الفلم

يتم تحضير فلم للمادة باستعمال مذيب متطاير لها على أقراص خلايا الامتصاص حيث يضاف المحلول قطرة فقطرة ويترك ليجف حتى يتكون فلم رقيق للمادة الصلبة ويقاس بعد ذلك في المطياف

العوامل المؤثره على تردد حزمة الاشعه تحت الحمراء

ان اهم العوامل التي تحدد تردد الاهتزاز والامتصاص هي

١- الكتل الذريه للذرات المتاصره

٢- فردية الاصره المتمثله بثابت القوه k

كذلك يتاثر تردد الامتصاص بعدة مؤثرات اخرى من داخل الجزيئه وخارجها

١- التاثيرات الالكترونيه

٢-طبيعة الذرات المجاوره واحجامها وسالبيتها الكهربائيه

٣- التاصر الهيدروجيني

ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيئة على عدد الذرات المكونة لها وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيئة ، بمعنى هل الجزيئة خطية linear molecule او غير خطية nonlinear molecule.

حيث يمكن حساب الانتقالات الاهتزازية من العلاقات التالية:

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = 3N-5

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية = 3N-6

حيث ان N هي عدد ذرات الجزيئة المهتزة

طيف الاشعة تحت الحمراء The Infra- red Spectrum

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضويه وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعاله الشائعه كمجموعة كاربونيل والنتريل والهايدروكسيل ..... الخ ، وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصره التي تربط بين الذرتين فيما اذا كانت مفرده او مزدوجه ومعرفة نوع البروتونات المرتبطه بذرات الكاربون فيما اذا كانت اليفاتيه او اروماتيه تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات NMR, C.H.N, HPLC, Mass, UV, وغيرها.

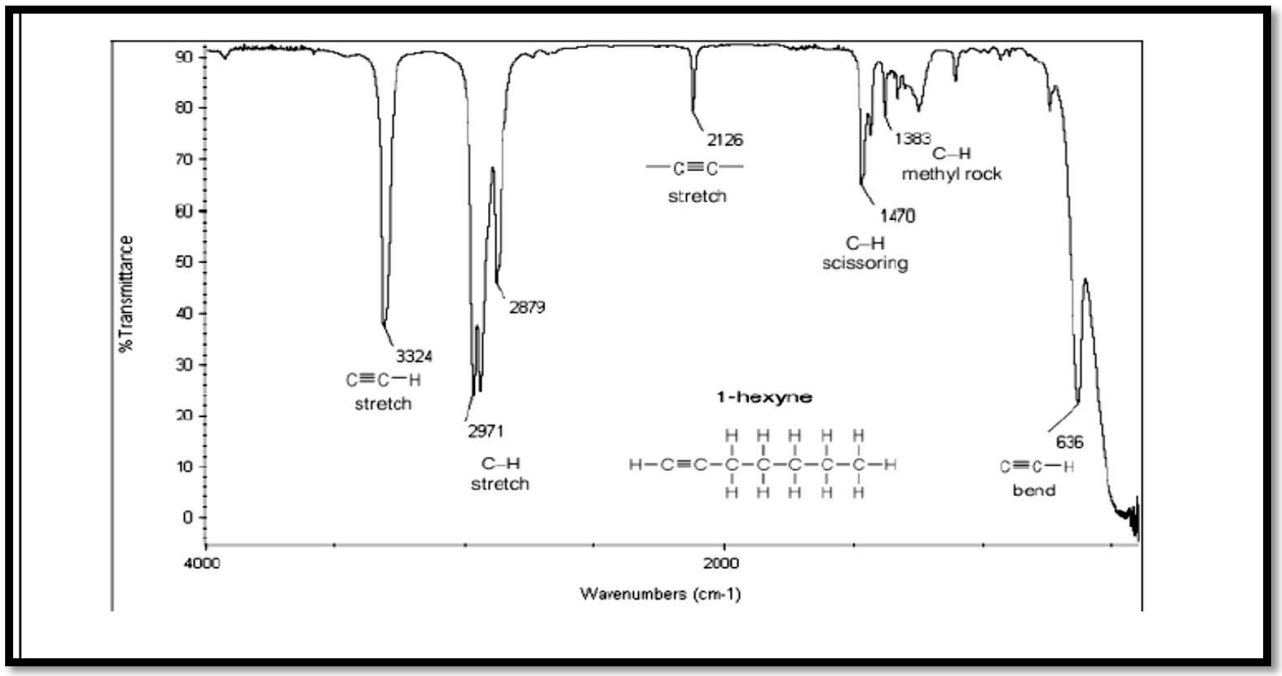
هنالك متطلبات اساسية يجب توافرها عند محاولة قراءة وتفسير طيف IR من اهمها :

١- صورة الطيف يجب ان تكون واضحة اي ان تكون القمم بشكل عام حادة وذات شدة مناسبة .

٢- التاكد من ان صورة الطيف لمركب تام النقاوة لان وجود الشوائب يعطي فرصة لظهور امتصاصات تتداخل هي والامتصاصات الاساسية للمركب ثم تؤدي الى استنتاجات خاطئة عن تركيب المادة .

٣- يجب التاكد من معايرة الجهاز بشكل مضبوط قبل العمل به وذلك بالتاكد من ان ترددات امتصاصات المركبات العضوية في الموقع المتوقع لها دون ان تكون مزاحة الى اليمين او اليسار ، ويتم ذلك باستخدام فلم البولي ستايرين (polystyrene film) حيث ان مواقع تردد امتصاصاته معروفة .

٤- طريقة تهيئة النموذج يجب ان تكون معروفة كمعرفة تركيز المذيب عند استخدامه وسمك الخلية ونوعها.



شكل(٢): طيف الاشعة تحت الحمراء لمركب 1-Hexyne

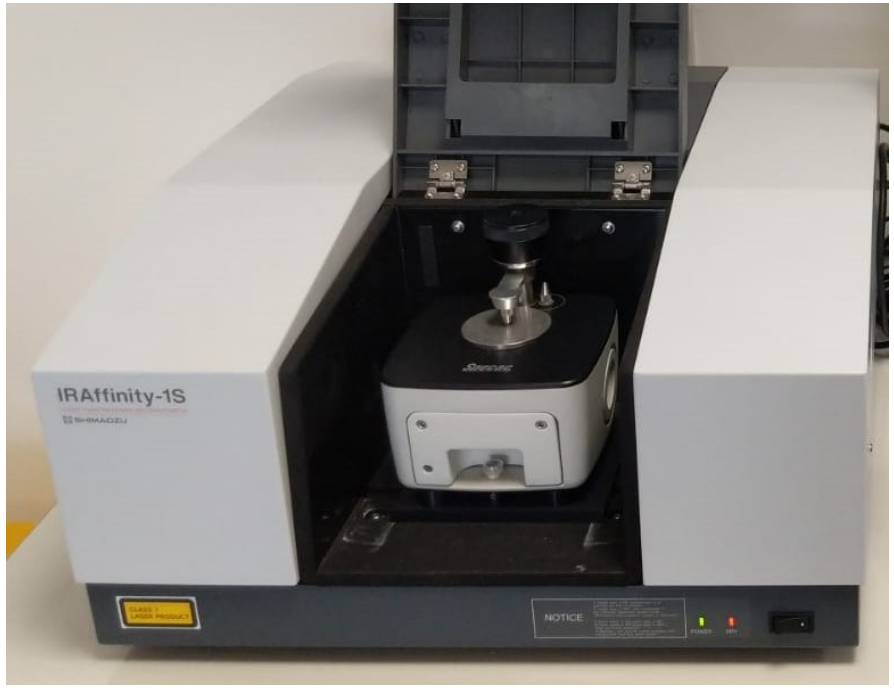
ملاحظات هامة

*اهتزازات الاواصر التي تصل الذرات الأخف تقع عند ترددات أعلى من تلك التي تصل ذرات أثقل .

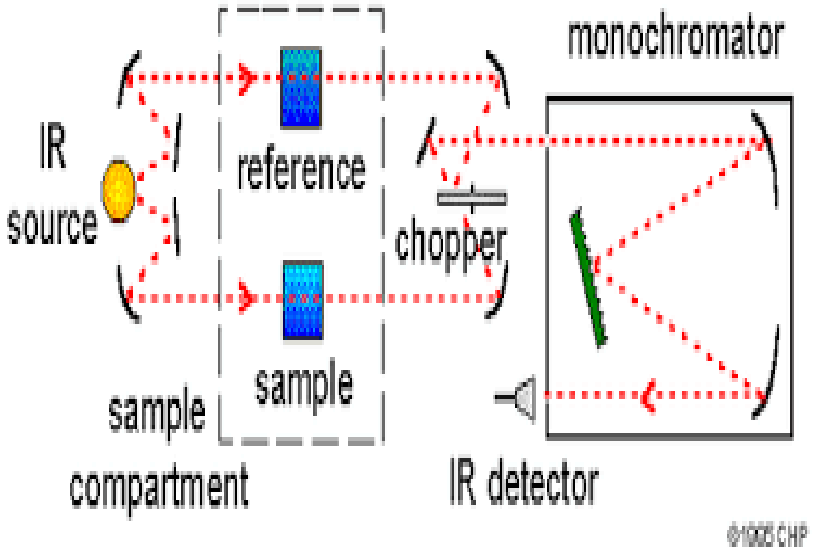
*اهتزازات الامتطـــاط تحتـــاج إلى طاقة أكبـــر(تردد أعلى) مما تحتـــاجه اهتـــزازات الانحناء.

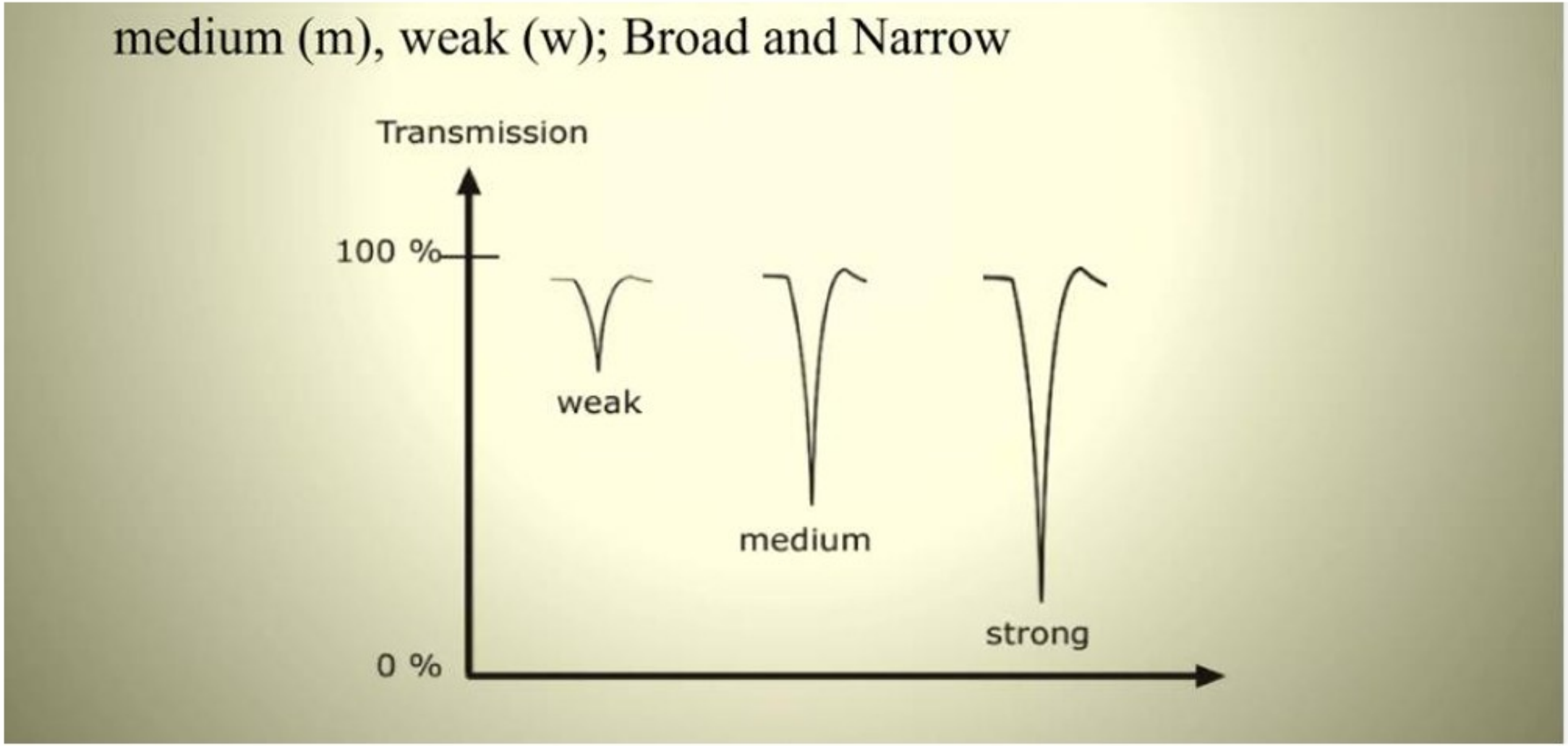
* أن تـــردد الاواصر الثنائيـــة أكبـــر من تـــردد الاواصرالأحـــادية مع وجـــود نفس الذرات.

* كلما زاد تركيب الجزيء تعقيداً كلما زاد عدد حزم الامتصاص في رسمه الطيفي الأمر الذي يجعل نسبة بعض الحزم الامتصاص إلى اواصر معينة أمراً بالغ الصعوبه ولكن ظهور حزم معينة في نسق معين في المنطقة ما بين 1500 -715 تقريباً ، وهي المنطقة التي تسمى " منطقة البصمة او طبع الاصابع " يشكل دليلاً تشخيصياً على ما هية المركب .



SPECTROMETRY INFRA MERAH





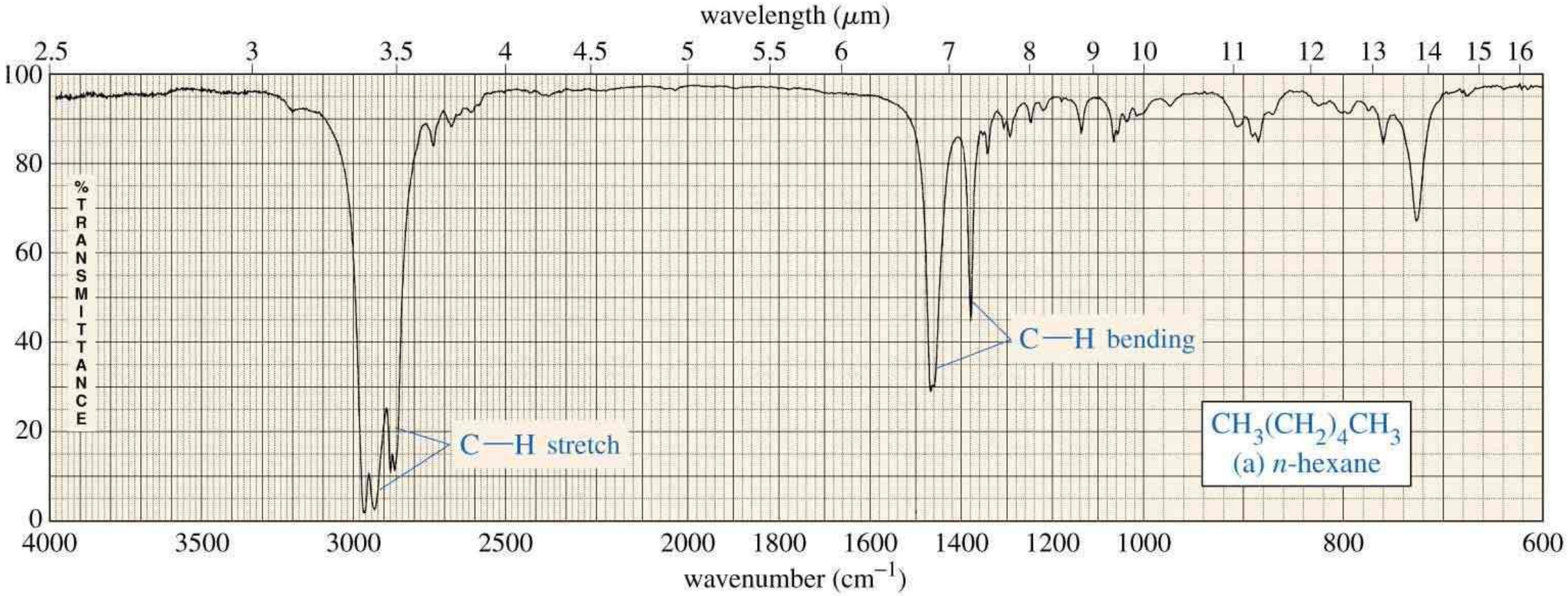
توضيح شدة الحزم

Carbon-Hydrogen Stretching

Bonds with more *s* character absorb at a higher frequency.

- sp^3 C-H, just below 3000 cm^{-1} (to the right)
- sp^2 C-H, just above 3000 cm^{-1} (to the left)
- *sp* C-H, at 3300 cm^{-1}

An Alkane IR Spectrum



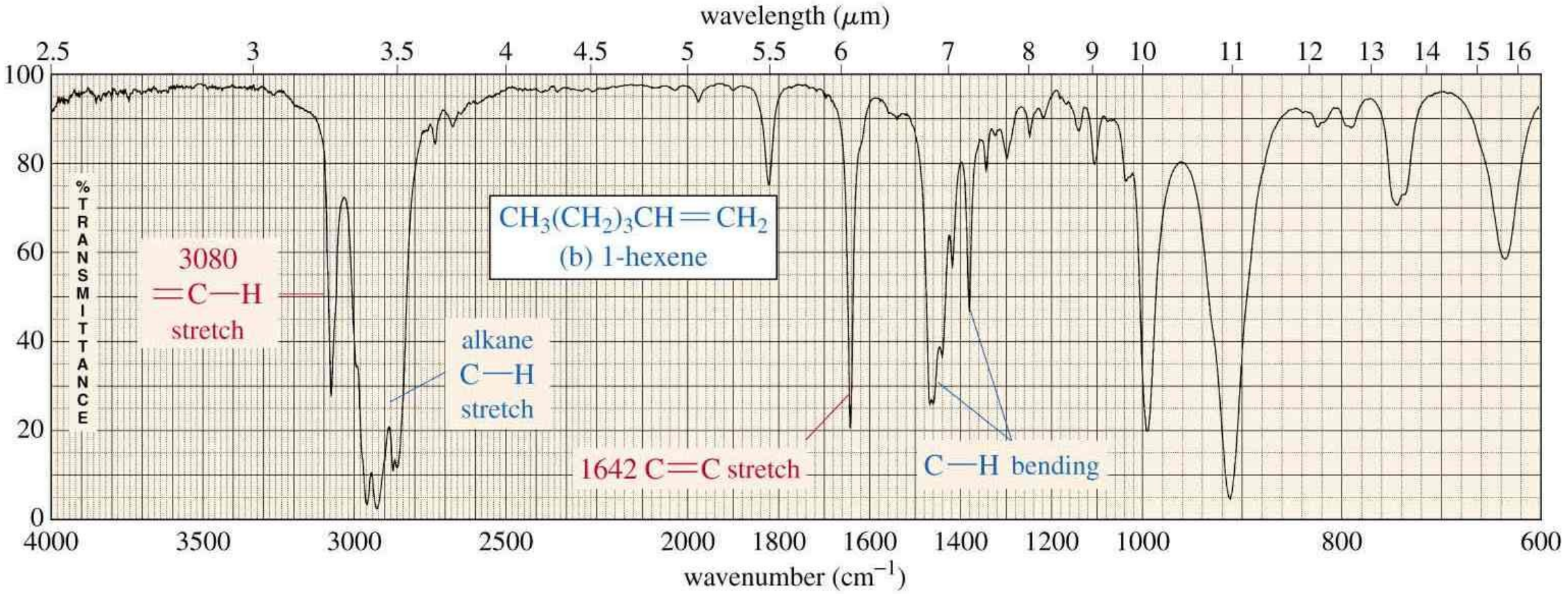
The IR spectrum of alkene is shown below :

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

=C–H stretch from 3100-3000 Cm^{-1}

=C–H bend from 1000-650 Cm^{-1}

An Alkene IR Spectrum



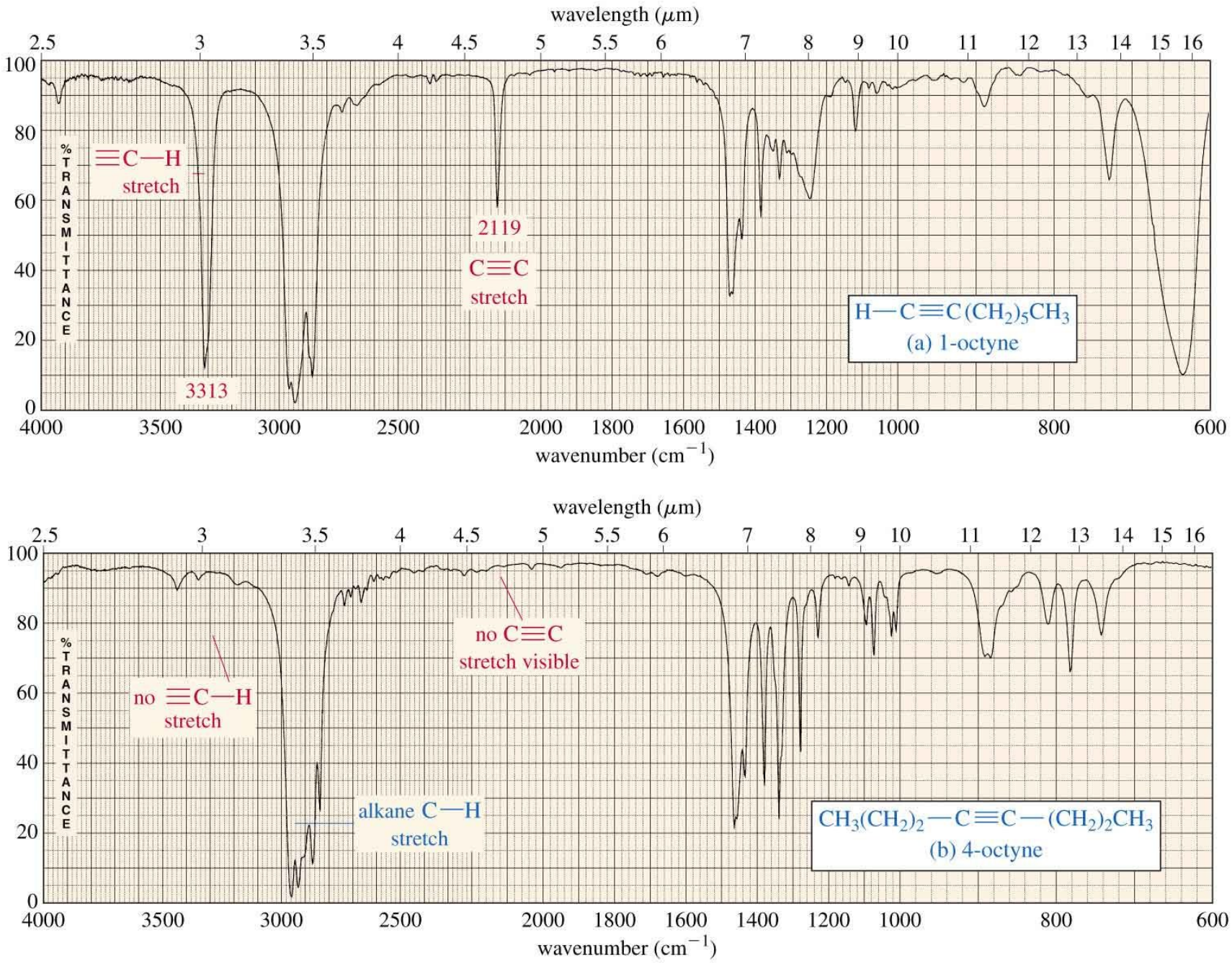
The IR spectrum of alkyne is shown below:

–C≡C– stretch from 2260-2100 Cm^{-1}

–C≡C–H: C–H stretch from 3330-3270 Cm^{-1}

–C≡C–H: C–H bend from 700-610 Cm^{-1}

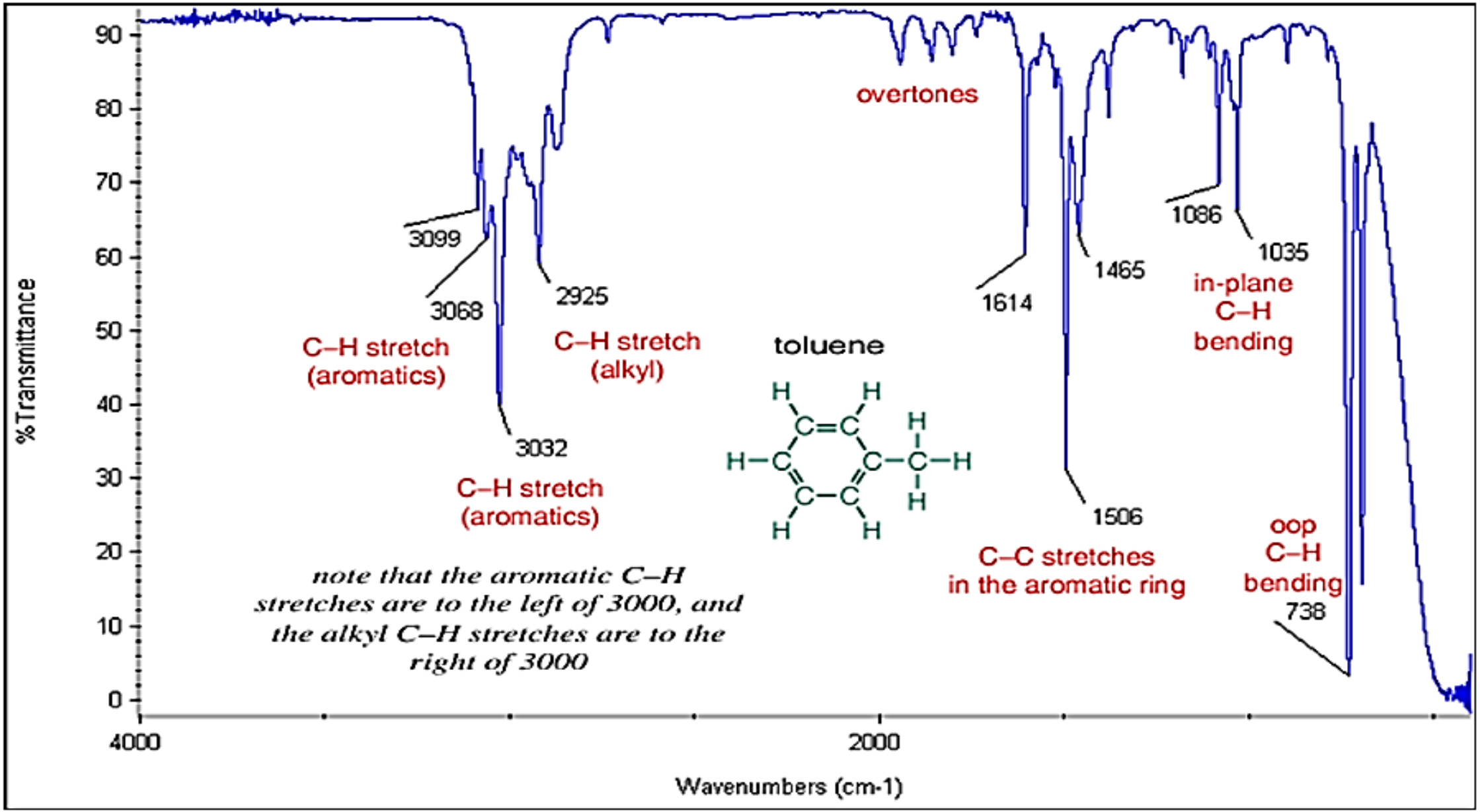
An Alkyne IR Spectrum



IR Spectra of Aromatic compounds

- C–H stretch from 3100-3000 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

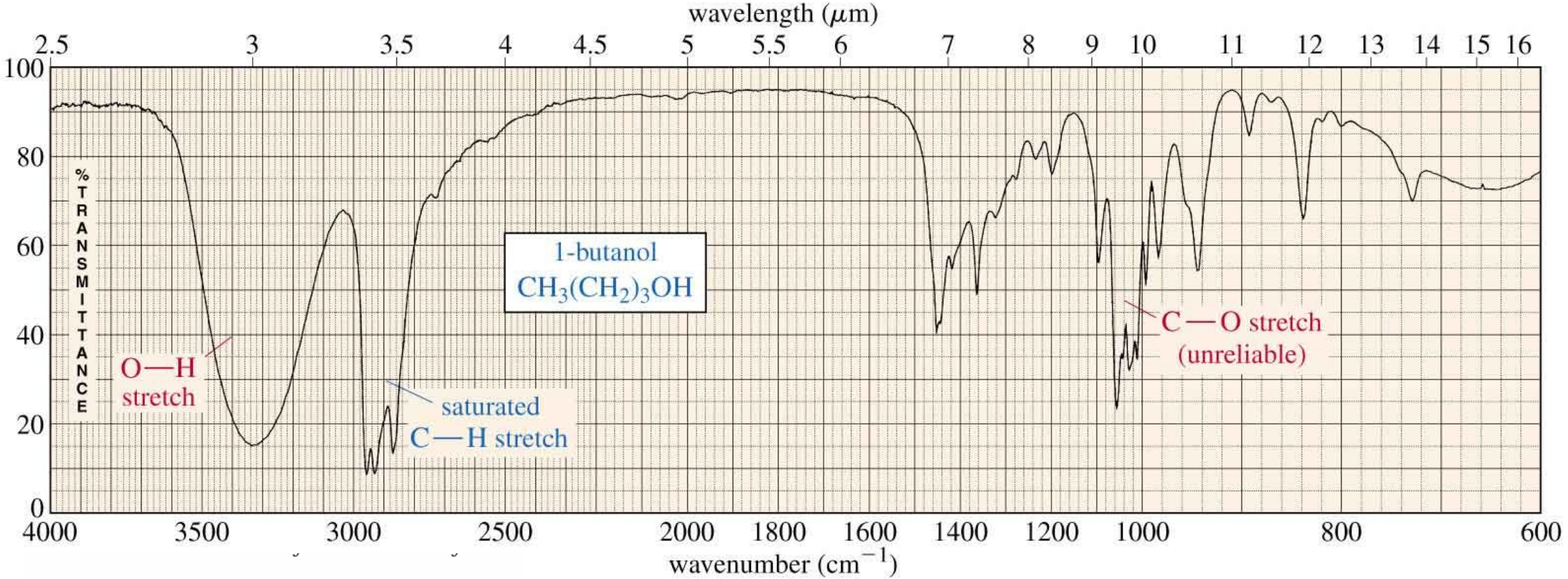
The spectrum of toluene is shown below. Note the =C–H stretches of aromatics (3099, 3068, 3032) and the –C–H stretches of the alkyl (methyl) group (2925 is the only one marked). The characteristic overtones are seen from about 2000-1665. Also note the carbon-carbon stretches in the aromatic ring (1614, 1506, 1465), the in-plane C–H bending (1086, 1035), and the C–H oop (738).


%Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)
3099
3068
3032
2925
C–H stretch (aromatics)
C–H stretch (aromatics)
C–H stretch (alkyl)
overtones
1614
1506
1465
1086
1035
in-plane C–H bending
C–C stretches in the aromatic ring
oop C–H bending
738
toluene
note that the aromatic C–H stretches are to the left of 3000, and the alkyl C–H stretches are to the right of 3000

O-H and N-H Stretching

- Both of these occur around 3300 cm^{-1}, but they look different.
  - Alcohol O-H, broad with rounded tip.
  - Secondary amine (R_2NH), broad with one sharp spike.
  - Primary amine (RNH_2), broad with two sharp spikes.
  - No signal for a tertiary amine (R_3N)

An Alcohol IR Spectrum



The spectrum of alcohol is shown below :

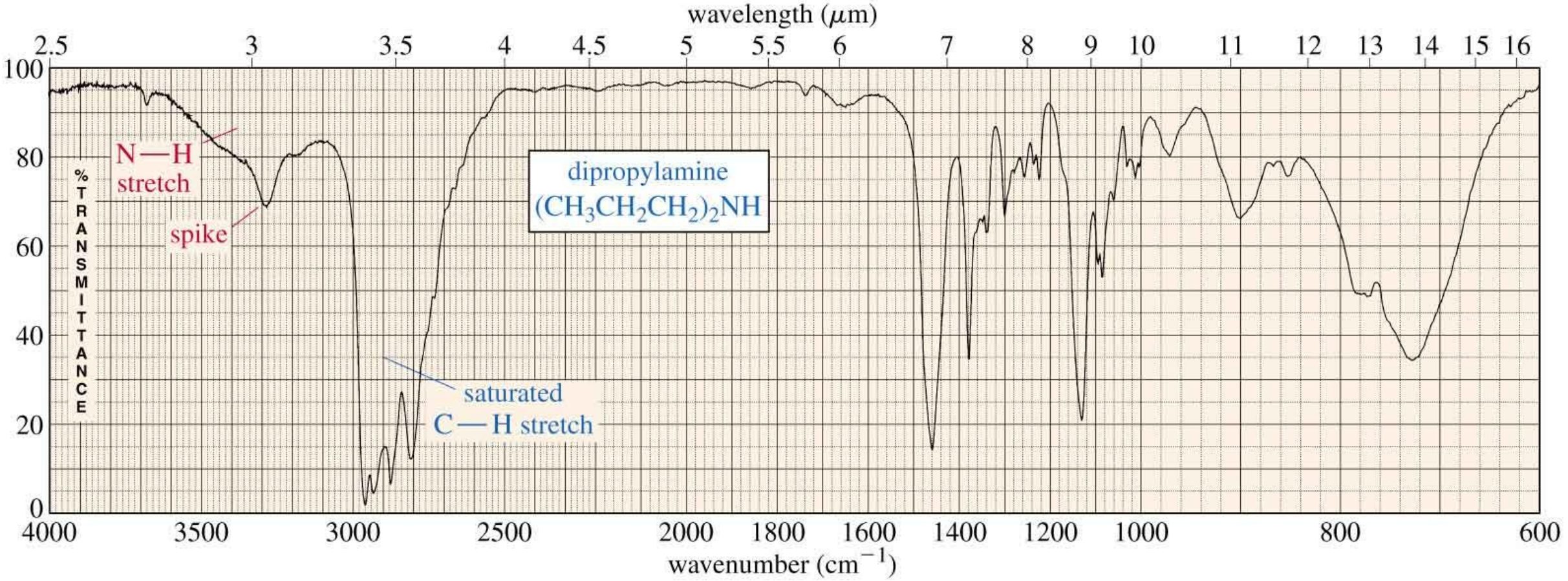
O–H stretch, hydrogen bonded 3500-3200 Cm^{-1}

C–O stretch 1260-1050 Cm^{-1} (s)

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 910-665Cm^{-1}

An Amine IR Spectrum



IR spectrum of phenol

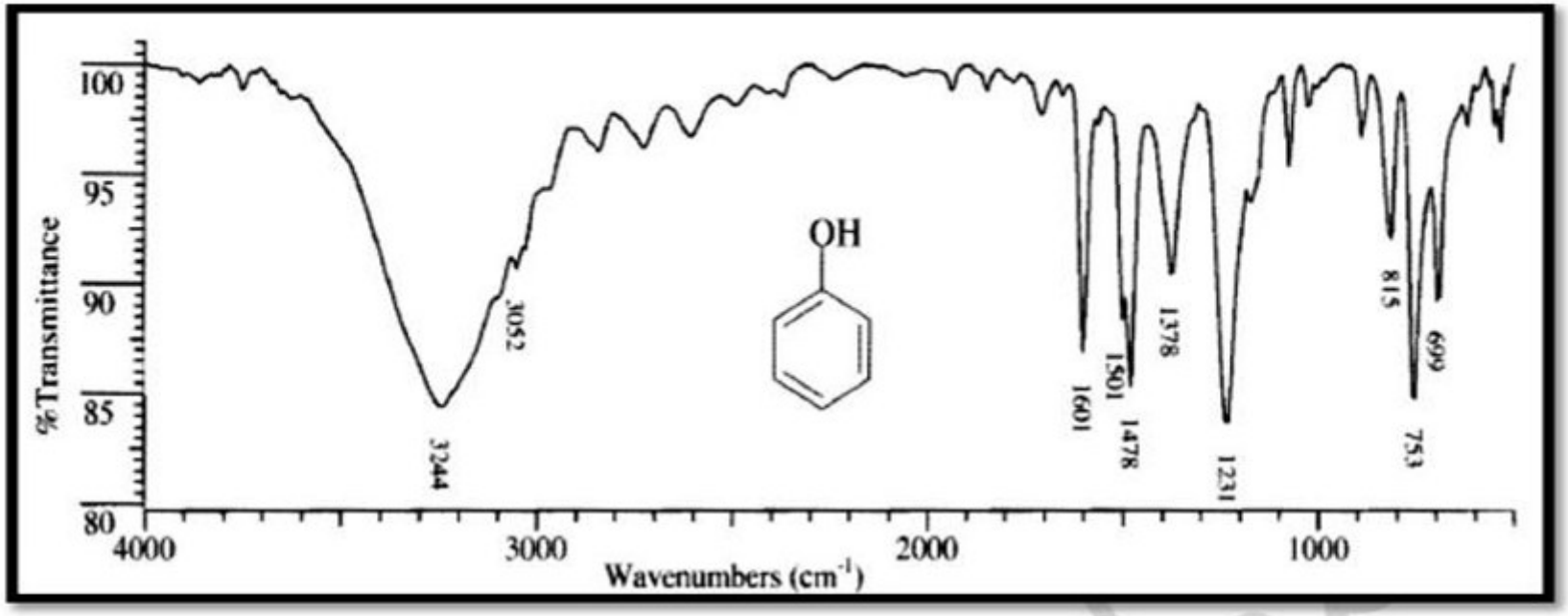
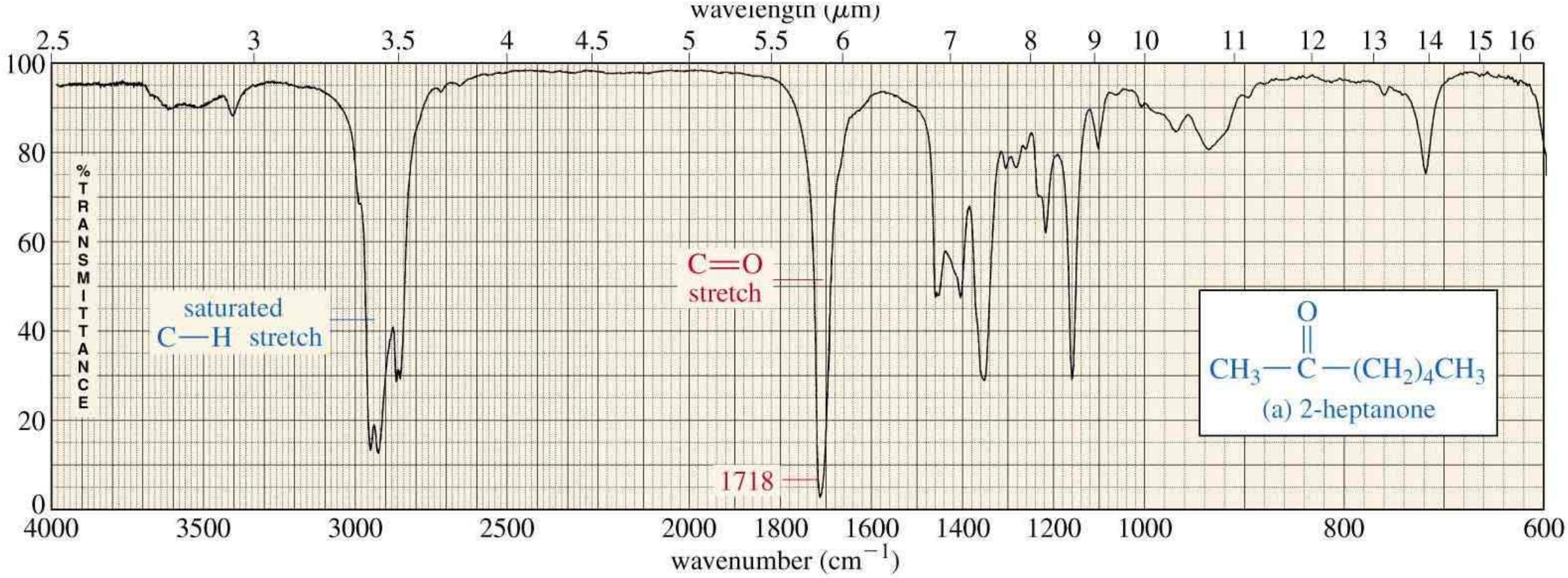


FIGURE: Phenol (Melt). Broad intermolecular hydrogen bonded, O-H stretch. 3244 cm^{-1} Aromatic C-H stretch, 3052 cm^{-1}. Overtone or combination bands, 2000-1667 cm^{-1} C-C ring stretch, 1601, 1501, 1478 cm^{-1}. In- plane O-H bend. 1378 cm^{-1} C-O stretch. 1231 cm^{-1} Out-of plane C-H bend. 815.753 cm^{-1} Out-of-plane ring C-C bend, 699 cm^{-1}. (Broad) hydrogen-bonded, out-of-plane O-H bend, about 650 cm.

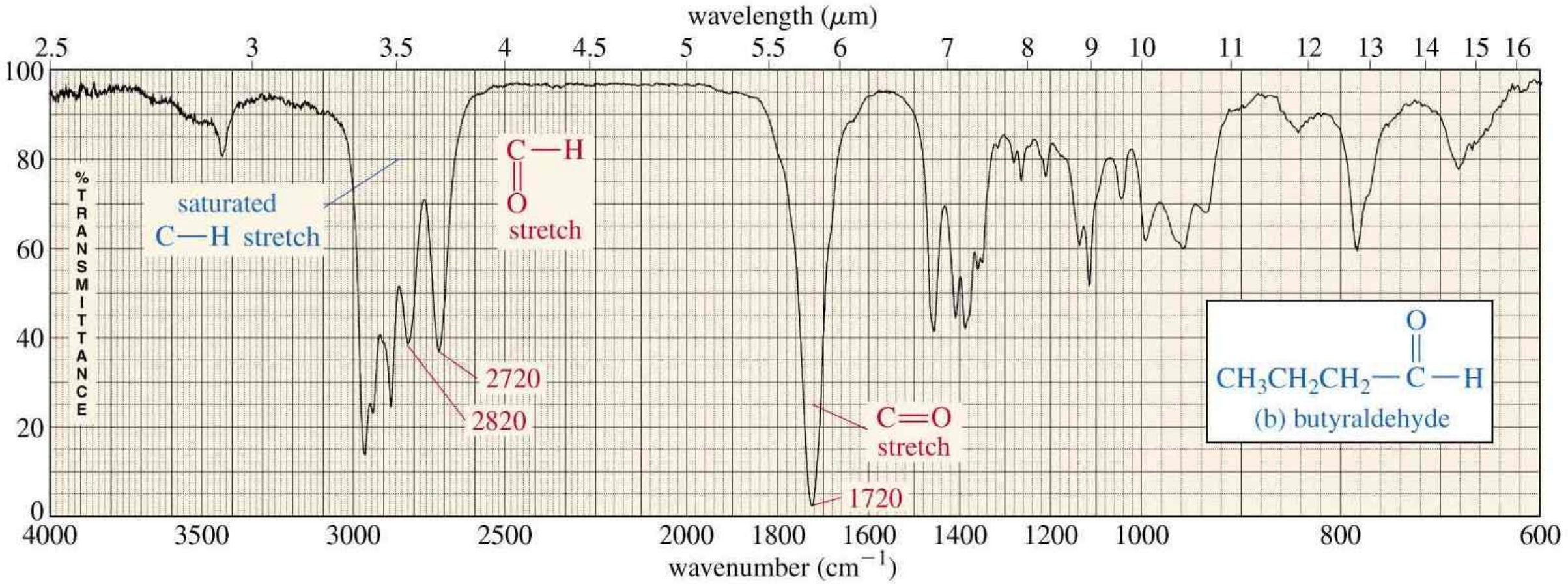
Carbonyl Stretching

- The C=O bond of simple ketones, aldehydes, and carboxylic acids absorb around 1710 cm^{-1}.
- Usually, it's the strongest IR signal.
- Carboxylic acids will have O-H also.
- Aldehydes have two C-H signals around 2700 and 2800 cm^{-1}.

A Ketone IR Spectrum

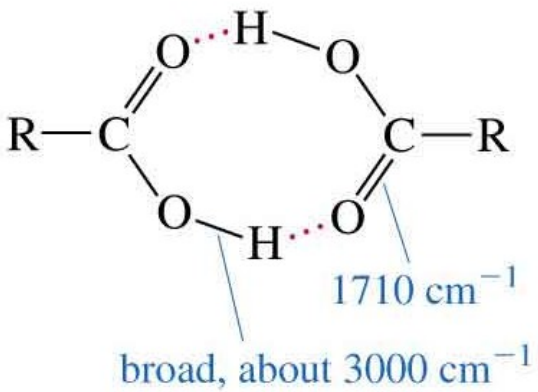


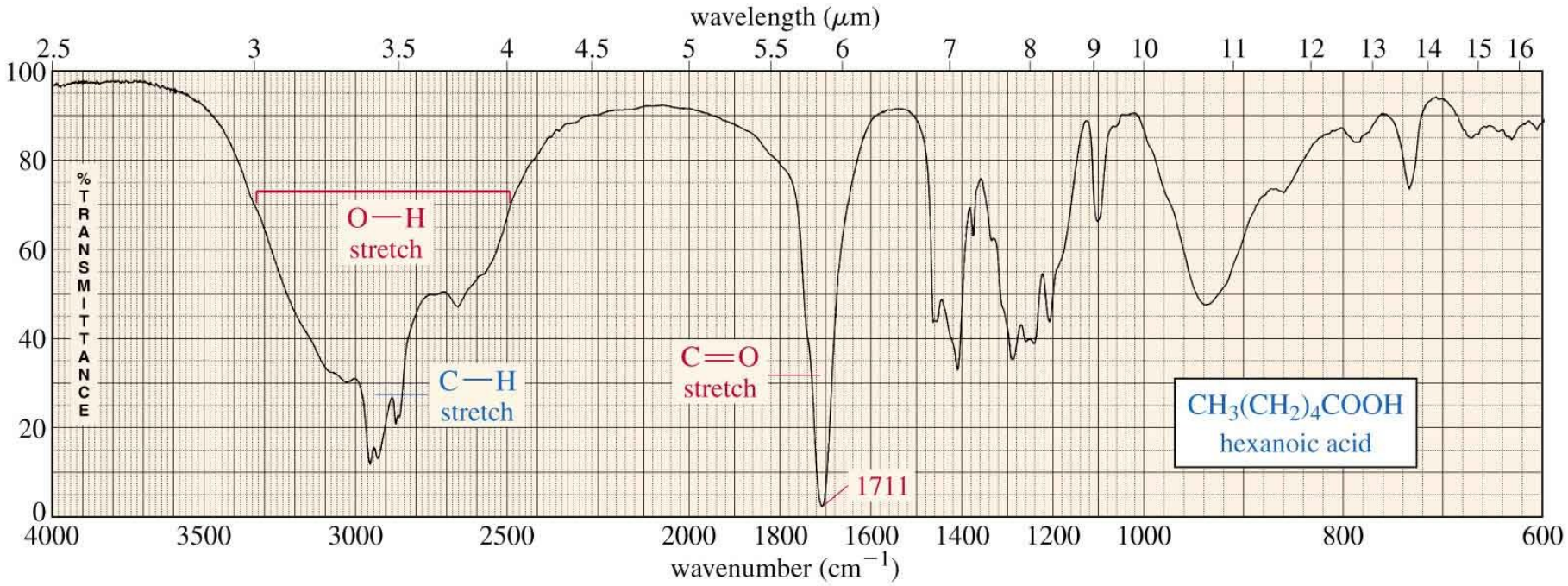
An Aldehyde IR Spectrum



O-H Stretch of a Carboxylic Acid

This O-H absorbs broadly, 2500-3500 cm^{-1}, due to strong hydrogen bonding.

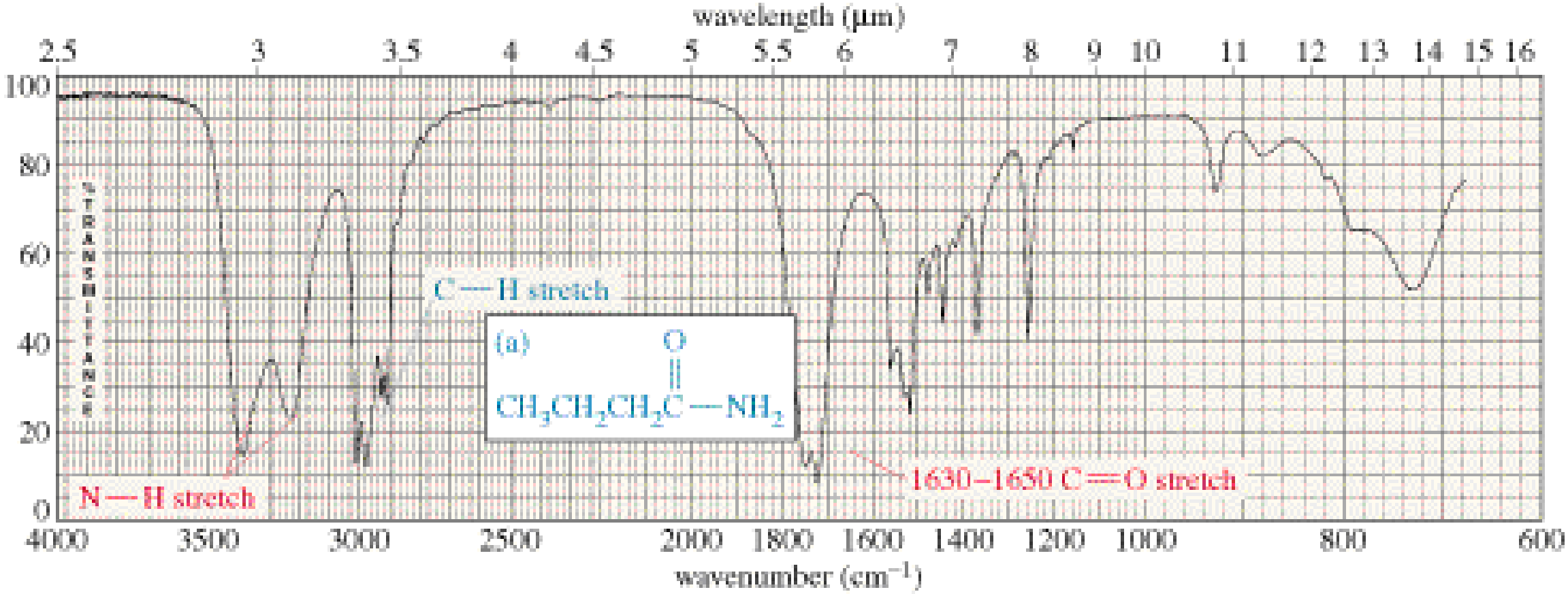




Variations in C=O Absorption

- Conjugation of C=O with C=C lowers the stretching frequency to ~1680 cm^{-1}.
- The C=O group of an amide absorbs at an even lower frequency, 1640-1680 cm^{-1}.
- The C=O of an ester absorbs at a higher frequency, ~1730-1740 cm^{-1}.
- Carbonyl groups in small rings (5 C's or less) absorb at an even higher frequency.

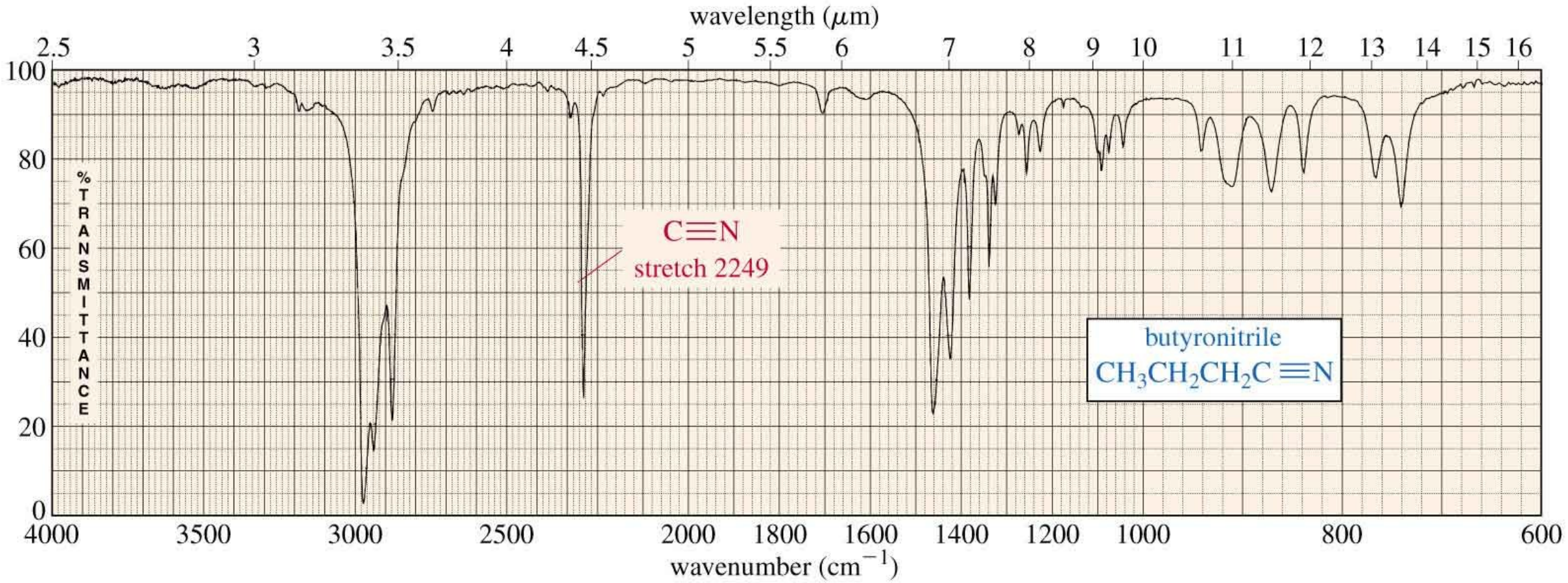
An Amide IR Spectrum



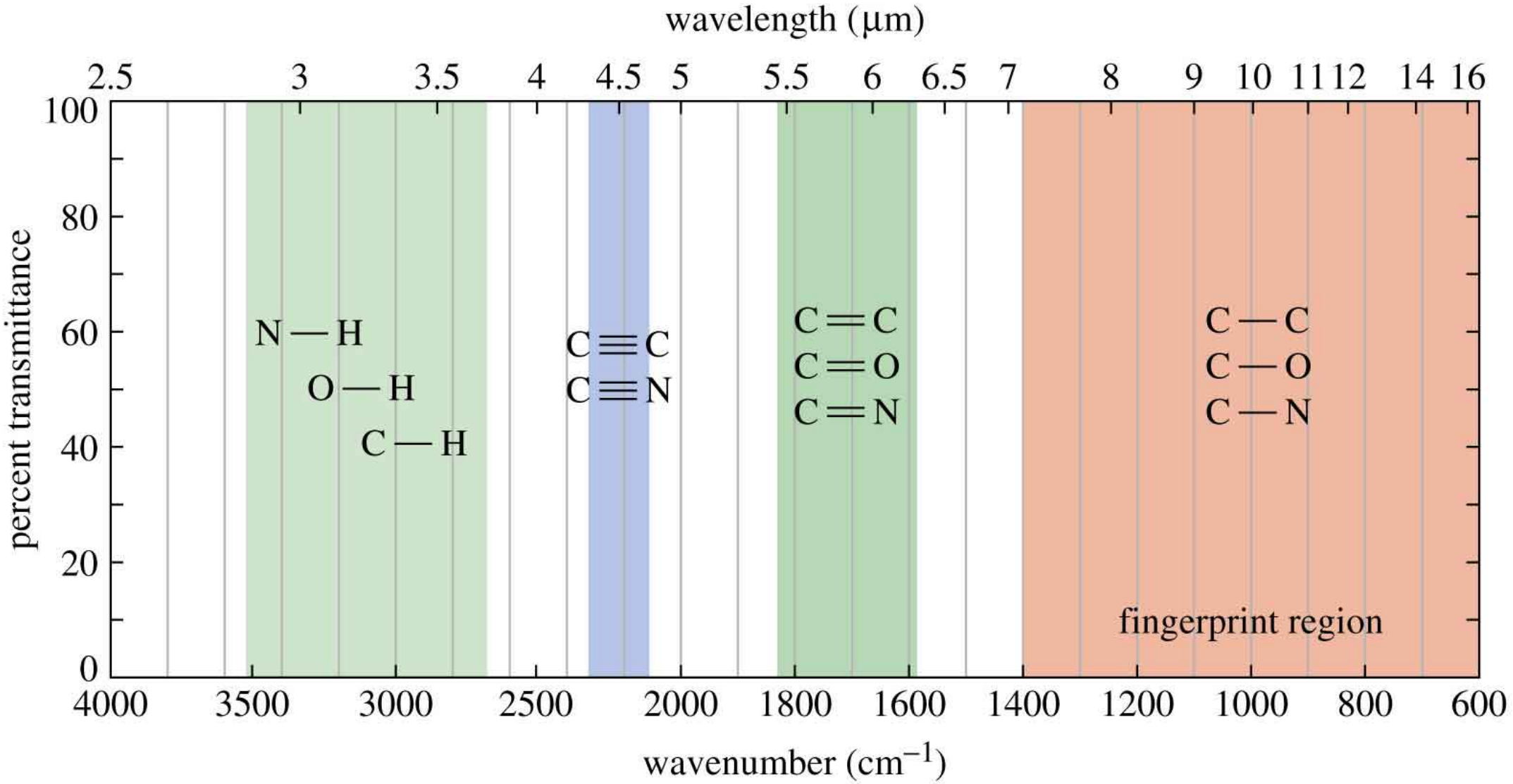
Carbon – Nitrogen Stretching

- C - N absorbs around 1200 cm^{-1}.
- C = N absorbs around 1660 cm^{-1} and is much stronger than the C = C absorption in the same region.
- C ≡ N absorbs strongly just *above* 2200 cm^{-1}. The alkyne C ≡ C signal is much weaker and is just *below* 2200 cm^{-1} .

A Nitrile IR Spectrum



Summary of IR Absorptions



قسم العلوم

المرحلة الرابعة –كيمياء

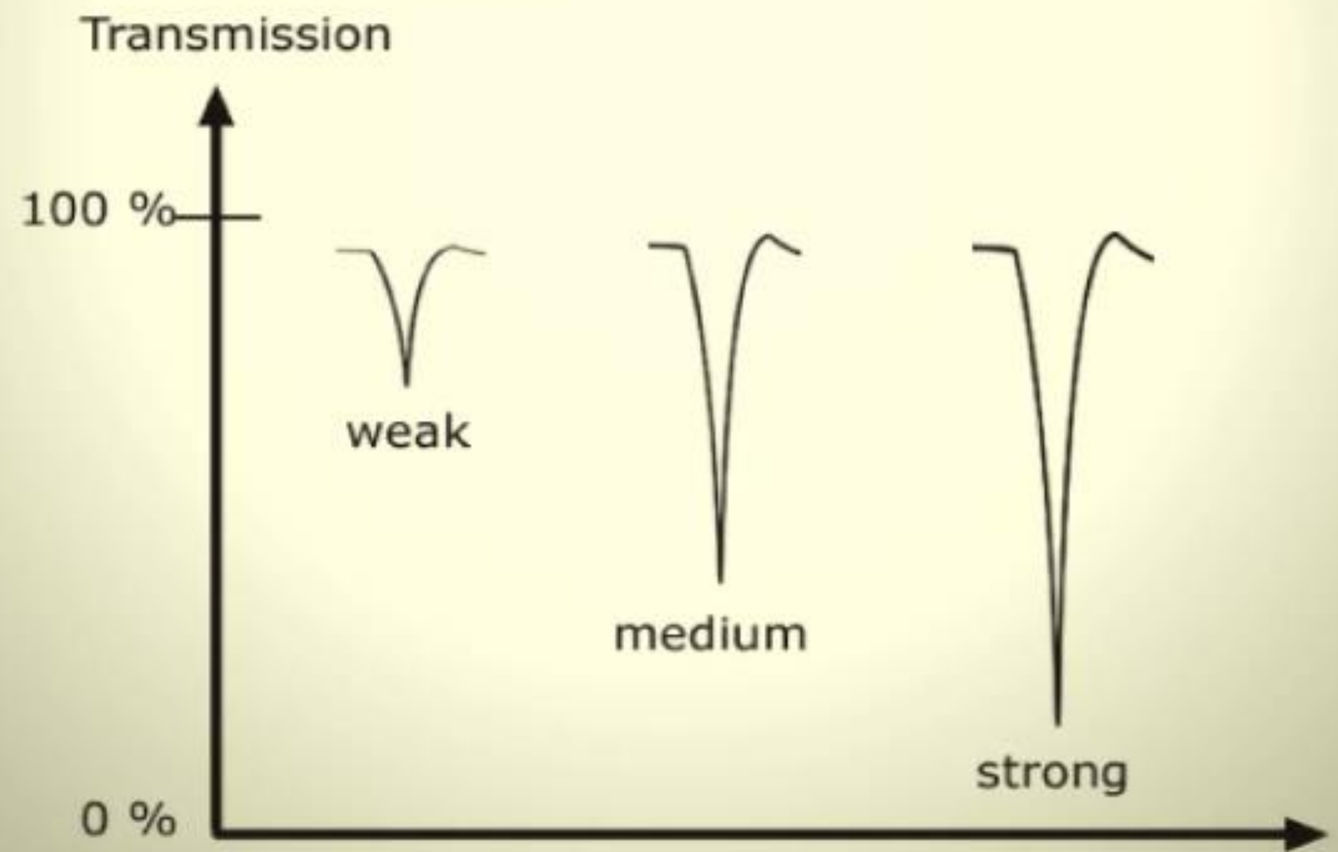
التشخيص العضوي

مطيافية الاشعة تحت الحمراء

اطياف الاشعة تحت الحمراء

المركبات الاروماتية،الكحولات، الفينولات،الكيتونات، الالديهايدات، الاسترات،الحوامض الكاربوكسيلية، الاسترات

medium (m), weak (w); Broad and Narrow



توضيح شدة الحزم

IR Spectroscopy : Aromatics

The =C–H stretch in aromatics is observed at 3100-3000 cm-1. Note that this is at slightly higher frequency than is the –C–H stretch in alkanes.

This is a very useful tool for interpreting IR spectra: Only alkenes and aromatics show a C–H stretch slightly higher than 3000 cm-1. Compounds that do not have a C=C bond show C–H stretches only below 3000 cm-1.

Aromatic hydrocarbons show absorptions in the regions 1600-1585 cm-1 and 1500-1400 cm-1 due to carbon-carbon stretching vibrations in the aromatic ring.

Bands in the region 1250-1000 cm-1 are due to C–H in-plane bending, although these bands are too weak to be observed in most aromatic compounds.

Besides the C–H stretch above 3000 cm-1, two other regions of the infrared spectra of aromatics distinguish aromatics from organic compounds that do not have an aromatic ring:

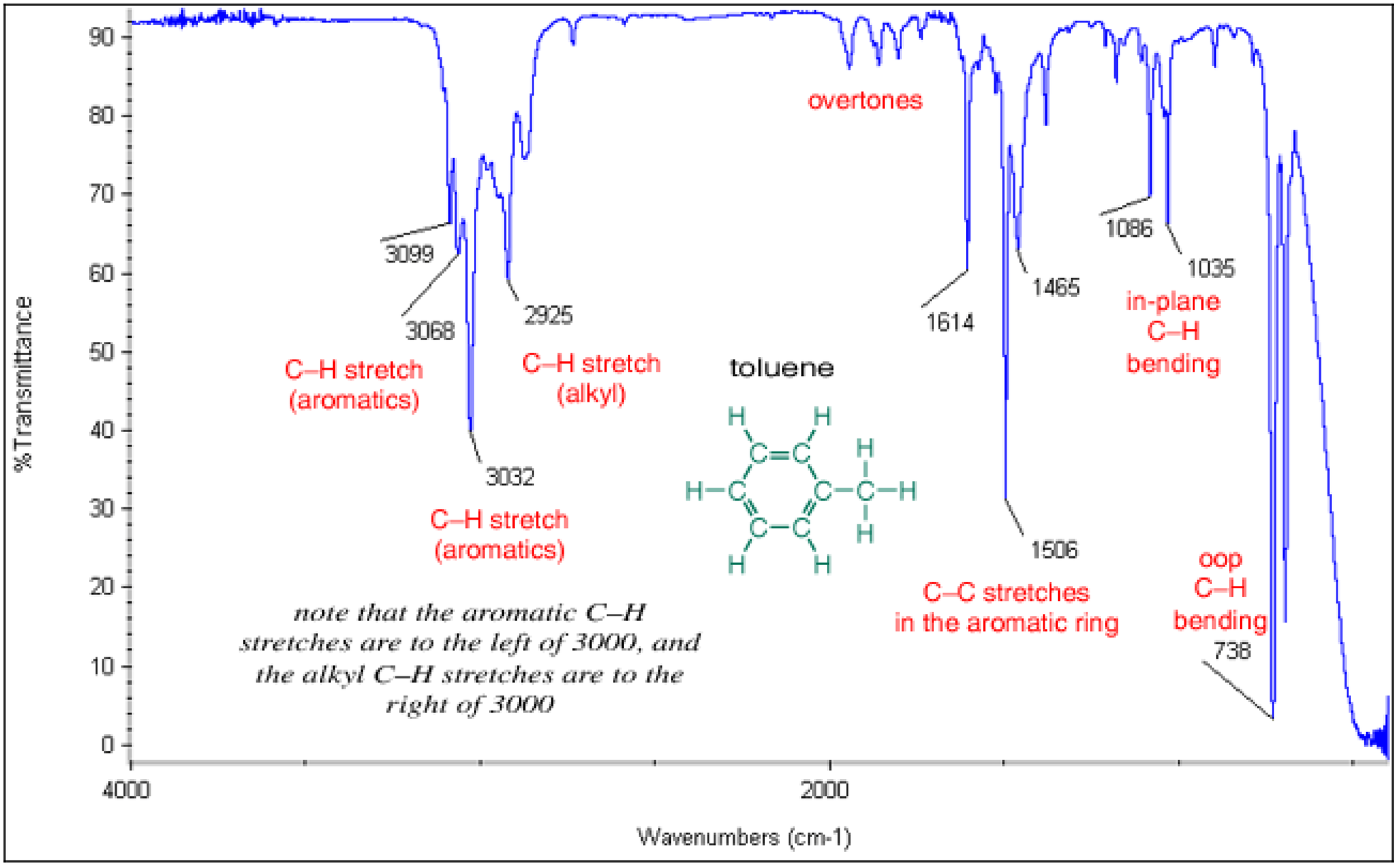
- **2000-1665 cm-1 (weak bands known as "overtones")**
- **900-675 cm-1 (out-of-plane or "oop" bands)**

Not only do these bands distinguish aromatics, but they can be useful if you want to determine the number and positions of substituents on the aromatic ring. The pattern of overtone bands in the region 2000-1665 cm-1 reflect the substitution pattern on the ring. The pattern of the oop C–H bending bands in the region 900-675 cm-1 are also characteristic of the aromatic substitution pattern. Details of the correlation between IR patterns in these two regions and ring substitution are available in the literature references linked in the left frame (especially the books by Shriner and Fuson, Silverstein et. al., and the Aldrich Library of IR Spectra).

Summary:

- **C–H stretch from 3100-3000 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**

The spectrum of toluene is shown below. Note the =C–H stretches of aromatics (3099, 3068, 3032) and the –C–H stretches of the alkyl (methyl) group (2925 is the only one marked). The characteristic overtones are seen from about 2000-1665. Also note the carbon-carbon stretches in the aromatic ring (1614, 1506, 1465), the in-plane C–H bending (1086, 1035), and the C–H oop (738).

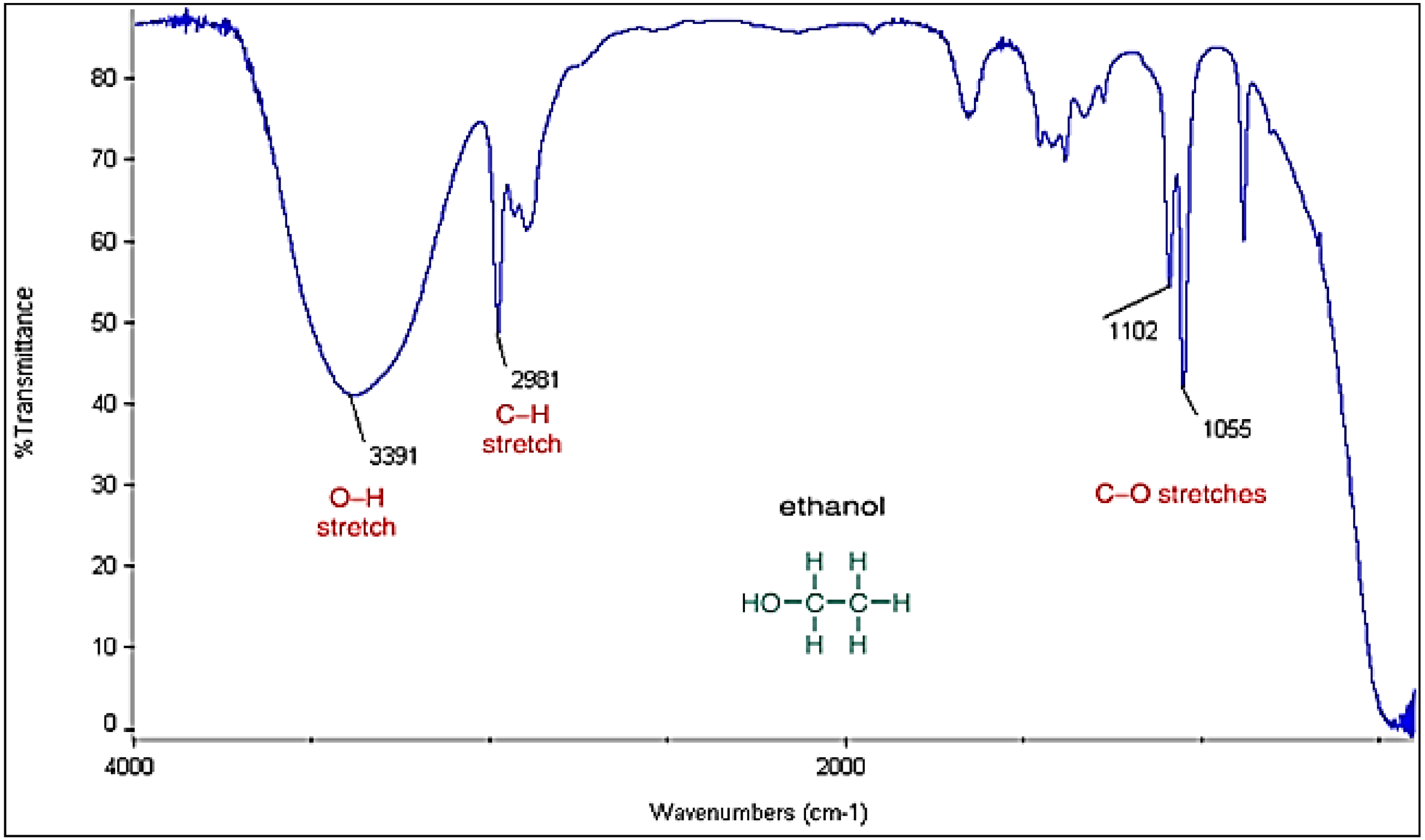

% Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)
3099
3068
2925
3032
1614
1506
1465
1086
1035
738
overtones
C–H stretch (aromatics)
C–H stretch (alkyl)
C–H stretch (aromatics)
toluene
in-plane C–H bending
C–C stretches in the aromatic ring
oop C–H bending
note that the aromatic C–H stretches are to the left of 3000, and the alkyl C–H stretches are to the right of 3000

IR Spectroscopy: Alcohols

Alcohols have characteristic IR absorptions associated with both the O-H and the C-O stretching vibrations. When run as a thin liquid film, or "neat", the O–H stretch of alcohols appears in the region 3500-3200 cm-1 and is a very intense, broad band. The C–O stretch shows up in the region 1260-1050 cm-1.

- O–H stretch, hydrogen bonded 3500-3200 cm-1
- C–O stretch 1260-1050 cm-1 (s)

The spectrum of ethanol is shown below. Note the very broad, strong band of the O–H stretch (3391) and the C–O stretches (1102, 1055).


%Transmittance
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)
3391
O–H
stretch
2981
C–H
stretch
1102
1055
C–O stretches
ethanol
HO–C–C–H

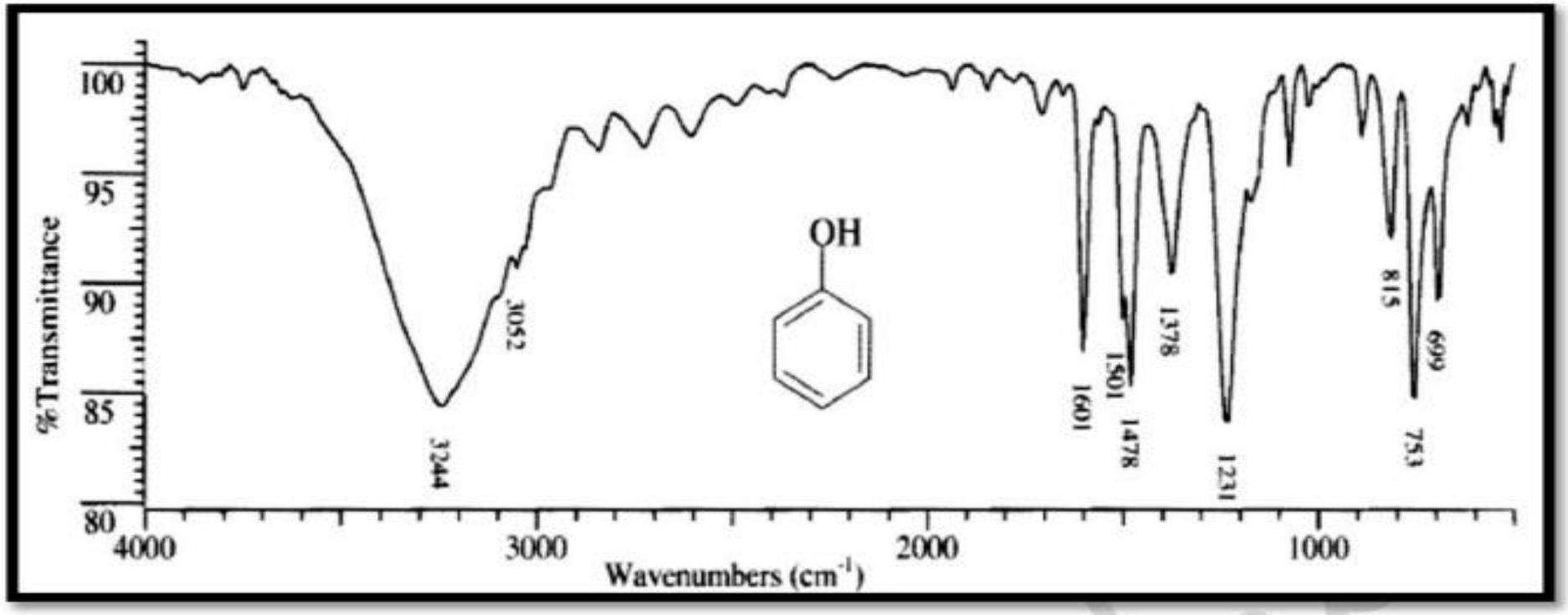


FIGURE: Phenol (Melt). Broad intermolecular hydrogen bonded, O-H stretch. 3244 cm^{-1} Aromatic C-H stretch, 3052 cm^{-1}. Overtone or combination bands, 2000-1667 cm^{-1} C-C ring stretch, 1601, 1501, 1478 cm^{-1}. In- plane O-H bend. 1378 cm^{-1} C-O stretch. 1231 cm^{-1} Out-of plane C-H bend. 815.753 cm^{-1} Out-of-plane ring C-C bend, 699 cm^{-1}. (Broad) hydrogen-bonded, out-of-plane O-H bend, about 650 cm.

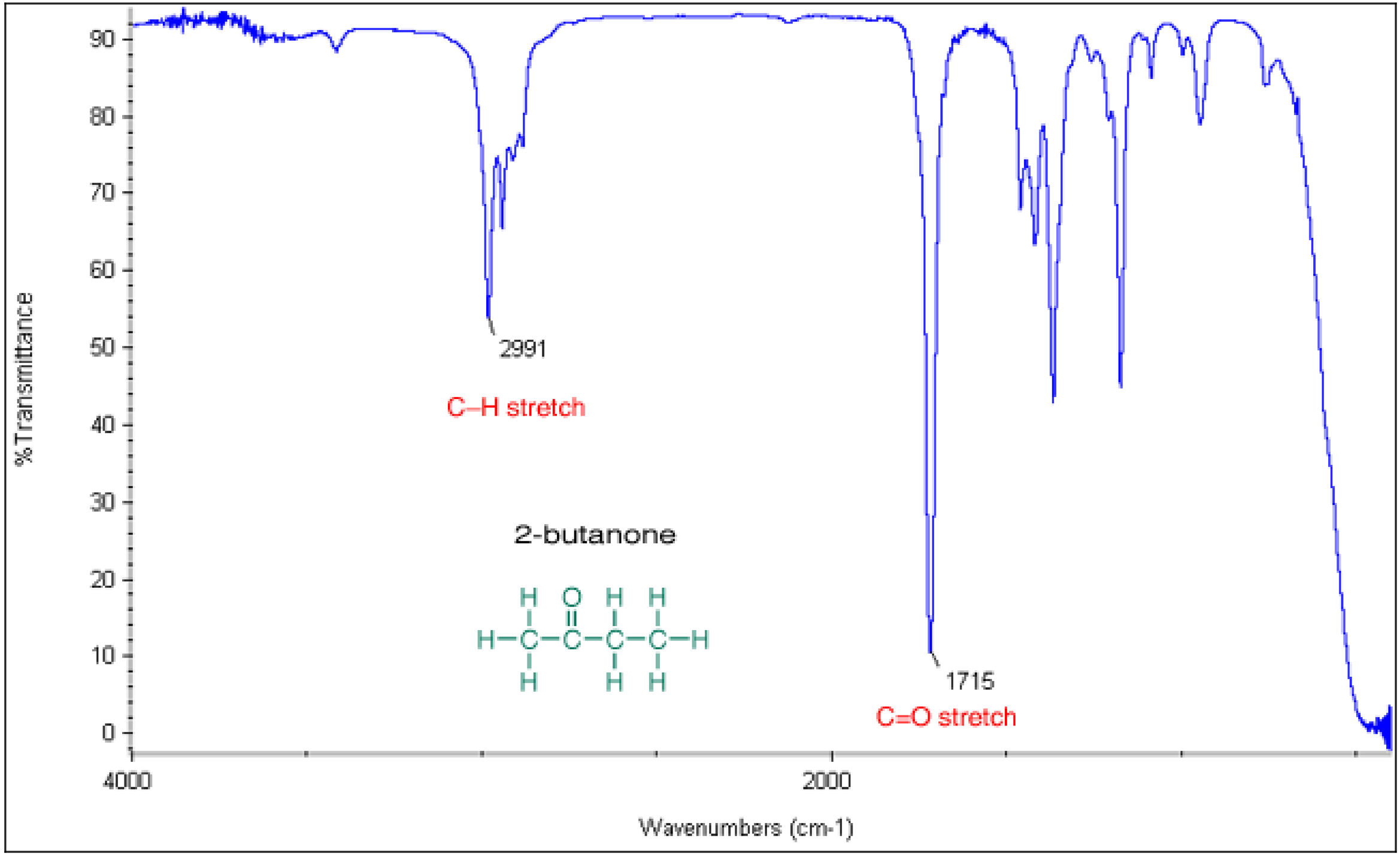
IR Spectroscopy: Ketones

The carbonyl stretching vibration band C=O of saturated aliphatic ketones appears at 1715 cm-1. Conjugation of the carbonyl group with carbon-carbon double bonds or phenyl groups, as in alpha, beta-unsaturated aldehydes and benzaldehyde, shifts this band to lower wavenumbers, 1685-1666 cm-1.

Summary:

- C=O stretch:
  - aliphatic ketones 1715 cm-1
  - alpha, beta-unsaturated ketones 1685-1666 cm-1

The spectrum of 2-butanone is shown below. This is a saturated ketone, and the C=O band appears at 1715. Note the C–H stretches (around 2991) of alkyl groups. It's usually not necessary to mark any of the bands in the fingerprint region (less than 1500 cm-1).


%Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
2991
C–H stretch
2-butanone
1715
C=O stretch
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)

قسم العلوم

المرحلة الرابعة –كيمياء

التشخيص العضوي

مطيافية الاشعة تحت الحمراء

اطياف الاشعة تحت الحمراء

الالديهايدات، الاسترات،الحوامض الكاربوكسيلية، الاسترات

IR Spectroscopy : Aldehydes******

The carbonyl stretch C=O of saturated aliphatic aldehydes appears from 1740-1720 cm-1. As in ketones, if the carbons adjacent to the aldehyde group are unsaturated, this vibration is shifted to lower wavenumbers, 1710-1685 cm-1. See also:

- carbonyl stretching frequencies
- unsaturation/saturation refresher

Another useful diagnostic band for aldehydes is the O=C–H stretch. This band generally appears as one or two bands of moderate intensity in the region 2830-2695 cm-1. Since the band near 2830 cm-1 is usually indistinguishable from other C–H stretching vibration bands (recall that the C–H stretches of alkanes appear from 3000-2850 cm-1), the presence of a moderate band near 2720 cm-1 is more likely to be helpful in determining whether or not a compound is an aldehyde.

If you suspect a compound to be an aldehyde, always look for a peak around 2720 cm-1; it often appears as a shoulder-type peak just to the right of the alkyl C–H stretches.

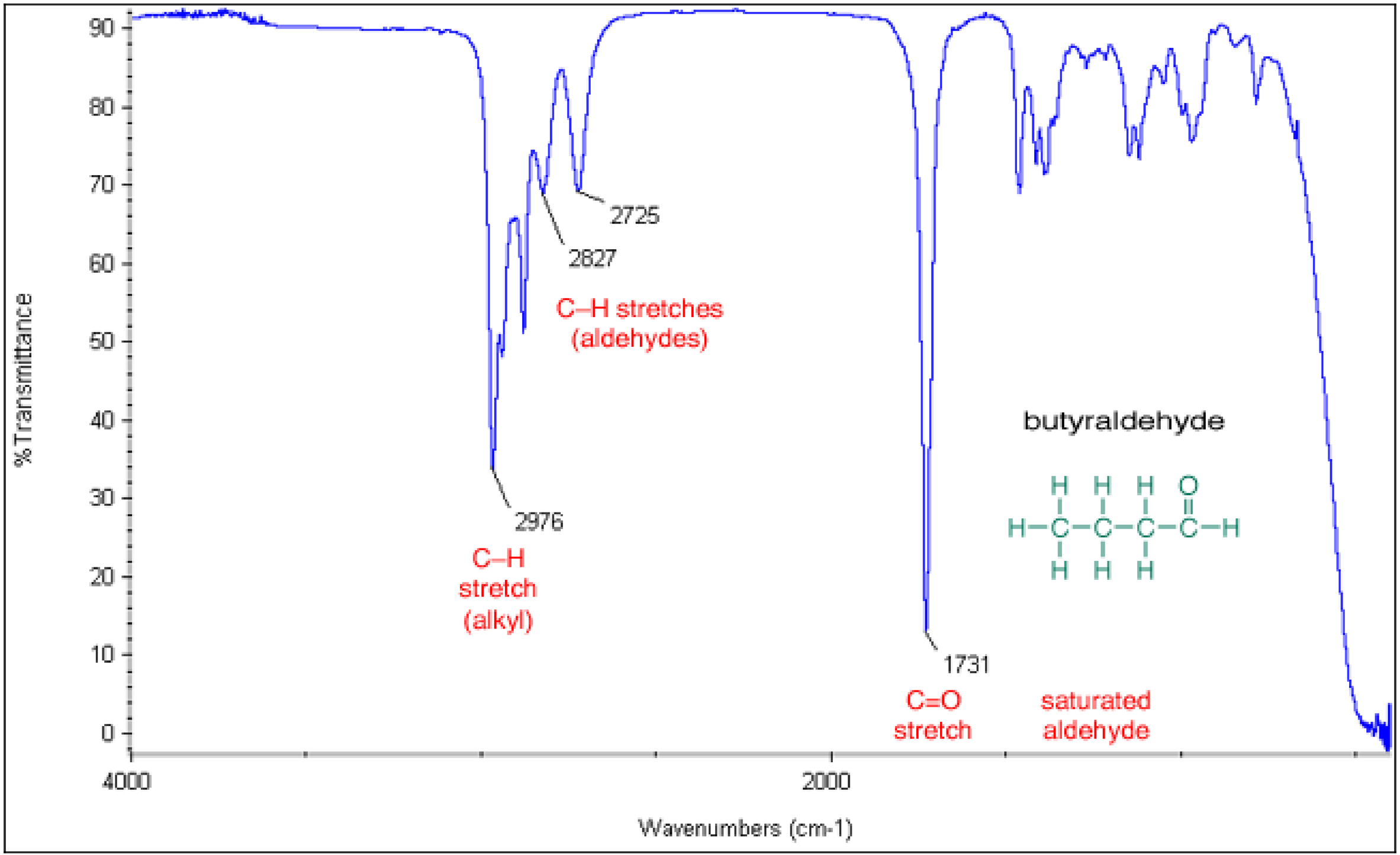
Summary:

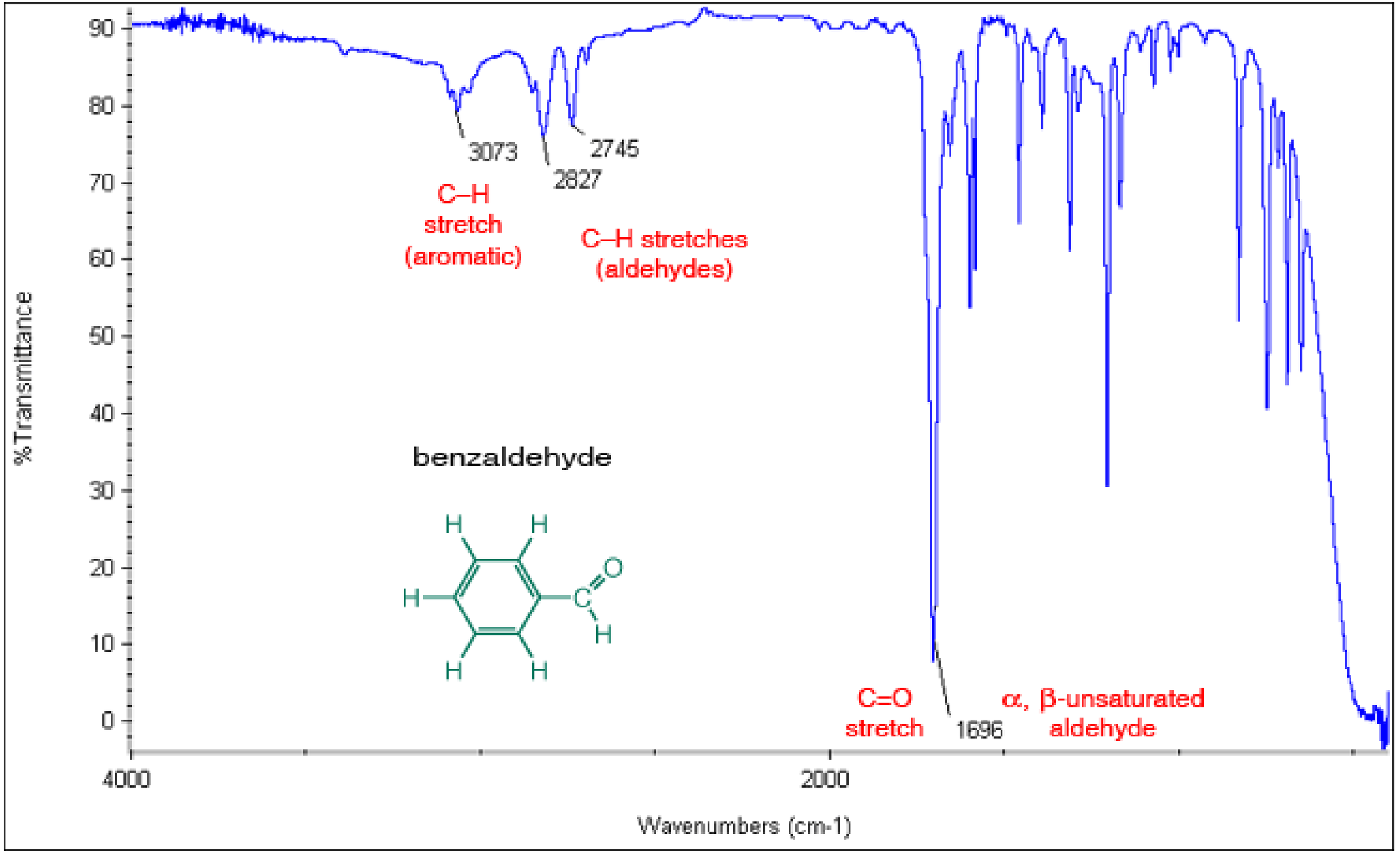
- H–C=O stretch 2830-2695 cm-1
- C=O stretch: o aliphatic aldehydes 1740-1720 cm-1

o alpha, beta-unsaturated aldehydes 1710-1685 cm-1

The spectra of benzaldehyde and butyraldehyde are shown below. Note that the O=C stretch of the alpha, beta-unsaturated compound -- benzaldehyde -- is at a lower wavenumber than that of the saturated butyraldehyde.

Note the O=C–H stretches in both aldehydes in the region 2830-2695 cm-1, especially the shoulder peak at 2725 cm-1 in butyraldehyde and 2745 cm-1 in benzaldehyde.


% Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)
2725
2827
C–H stretches
(aldehydes)
2976
C–H
stretch
(alkyl)
1731
C=O
stretch
saturated
aldehyde
butyraldehyde


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%Transmittance
3073
2827
2745
C–H
stretch
(aromatic)
C–H stretches
(aldehydes)
benzaldehyde
H
H
H
H
H
O
C
H
C=O
stretch
1696
α, β-unsaturated
aldehyde
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)

IR Spectroscopy: Carboxylic Acids

Carboxylic acids show a strong, wide band for the O–H stretch. Unlike the O–H stretch band observed in alcohols, the carboxylic acid O–H stretch appears as a very broad band in the region 3300-2500 cm-1, centered at about 3000 cm-1. This is in the same region as the C–H stretching bands of both alkyl and aromatic groups. Thus a carboxylic acid shows a somewhat "messy" absorption pattern in the region 3300-2500 cm-1, with the broad O–H band superimposed on the sharp C–H stretching bands. The reason that the O–H stretch band of carboxylic acids is so broad is becase carboxylic acids usually exist as hydrogen-bonded dimers.

The carbonyl stretch C=O of a carboxylic acid appears as an intense band from 1760-1690 cm-1. The exact position of this broad band depends on whether the carboxylic acid is saturated or unsaturated, dimerized, or has internal hydrogen bonding. See also:

- **carbonyl stretching frequencies**

The C–O stretch appears in the region 1320-1210 cm-1, and the O–H bend is in the region 1440-1395 cm-1 and 950-910 cm-1, although the 1440-1395 band may not be distinguishable from C–H bending bands in the same region.

Summary:

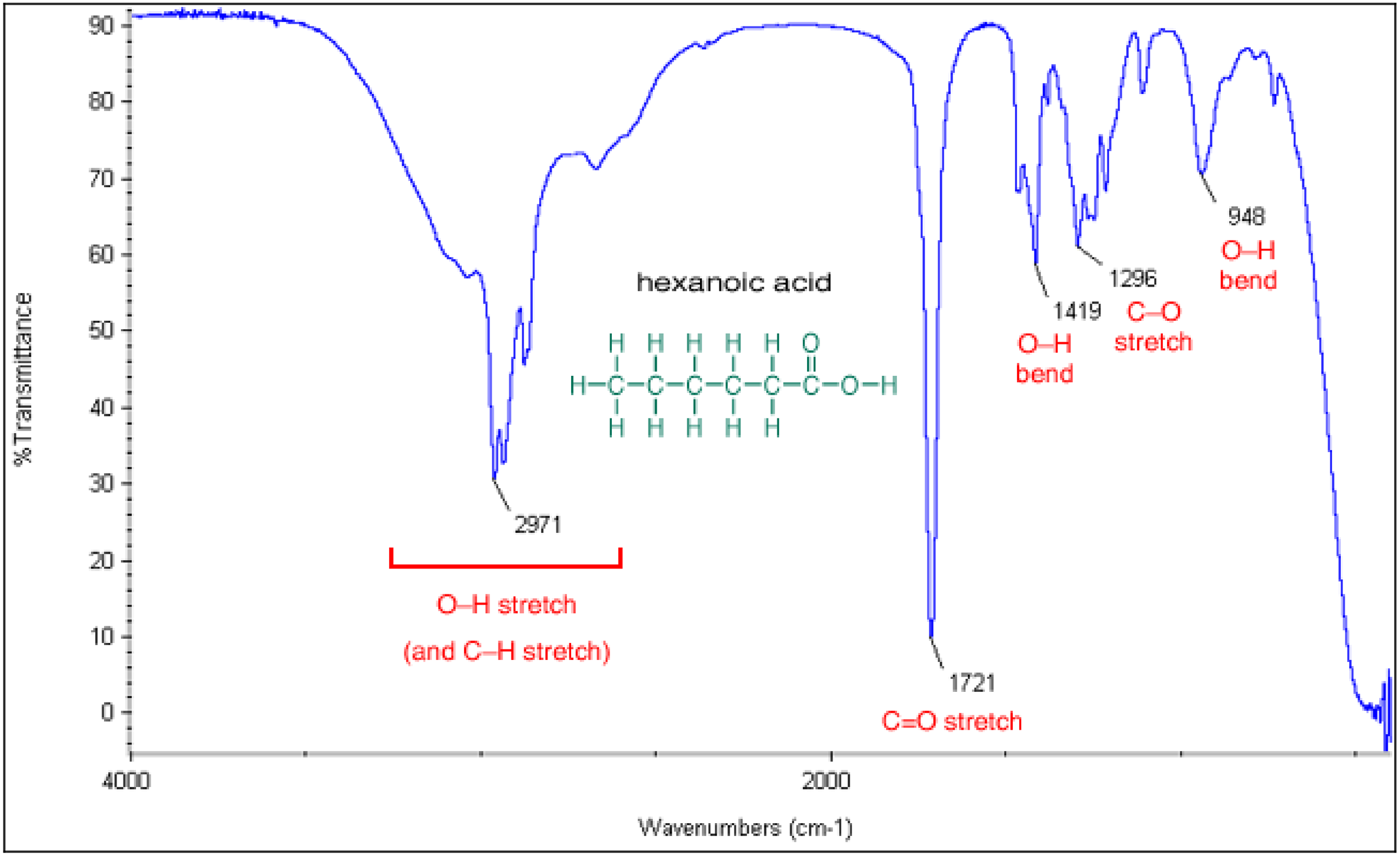
O–H stretch from 3300-2500 cm^{-1}

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}

The spectrum of hexanoic acid is shown below. Note the broad peak due to O–H stretch superimposed on the sharp band due to C–H stretch. Note the C=O stretch (1721), C–O stretch (1296), O–H bends (1419, 948), and C–O stretch (1296).


hexanoic acid
H H H H H O
H–C–C–C–C–C–C–O–H
H H H H H
2971
O–H stretch
(and C–H stretch)
1721
C=O stretch
1419
O–H
bend
1296
C–O
stretch
948
O–H
bend
% Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)

IR Spectroscopy : Esters

The carbonyl stretch C=O of aliphatic esters appears from 1750-1735 cm-1; that of α, β-unsaturated esters appears from 1730-1715 cm-1. See also:

- **carbonyl stretching frequencies**

The C–O stretches appear as two or more bands in the region 1300-1000 cm-1.

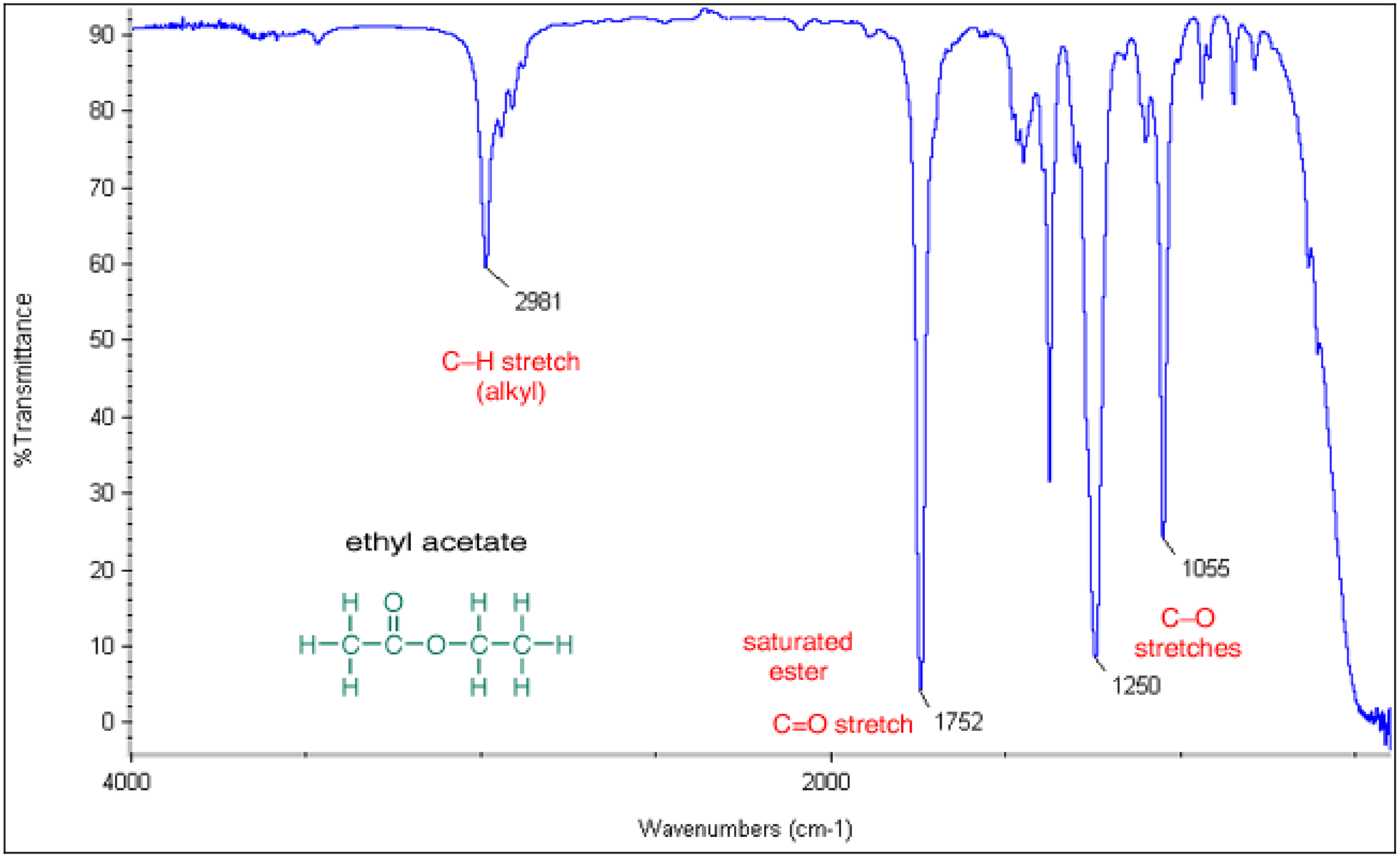
Summary:

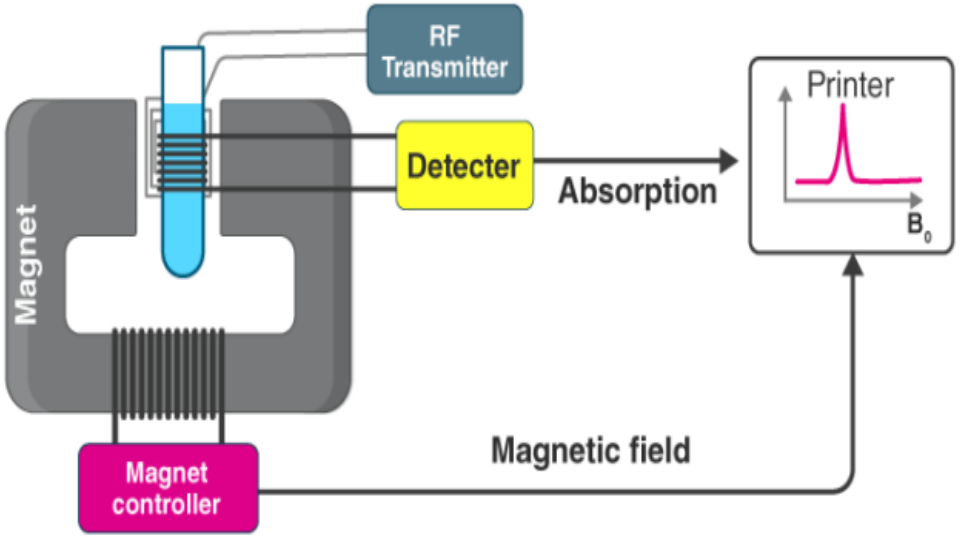
- **C=O stretch**

o aliphatic from 1750-1735 cm-1

o α, β-unsaturated from 1730-1715 cm-1

- **C–O stretch from 1300-1000 cm-1**

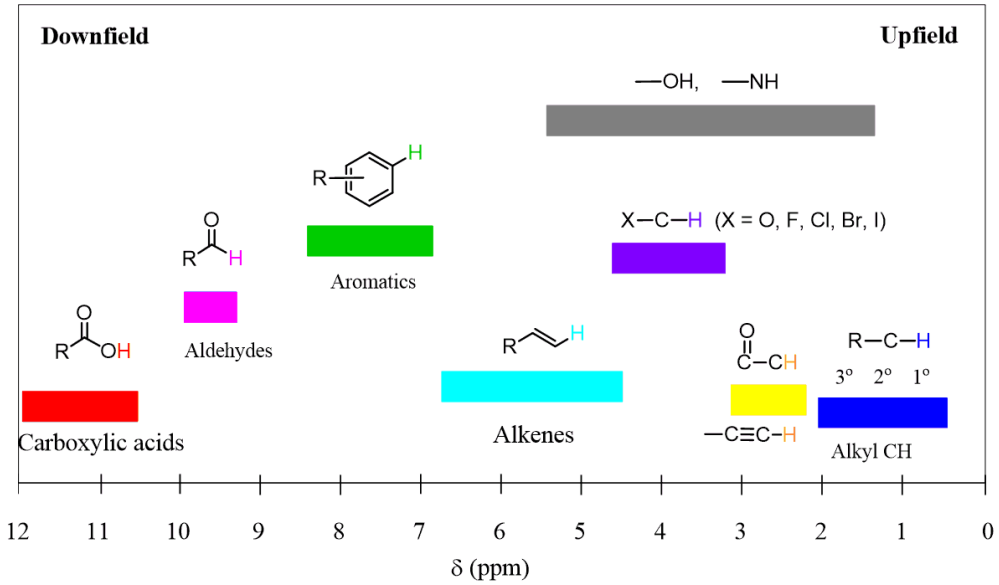

%Transmittance
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)
2981
C–H stretch
(alkyl)
ethyl acetate
saturated
ester
C=O stretch
1752
1250
1055
C–O
stretches



NMR Spectroscopy Instrumentation

© Byjus.com

الرنين البروتوني النووي (^{1}H -NMR)



مقدمة

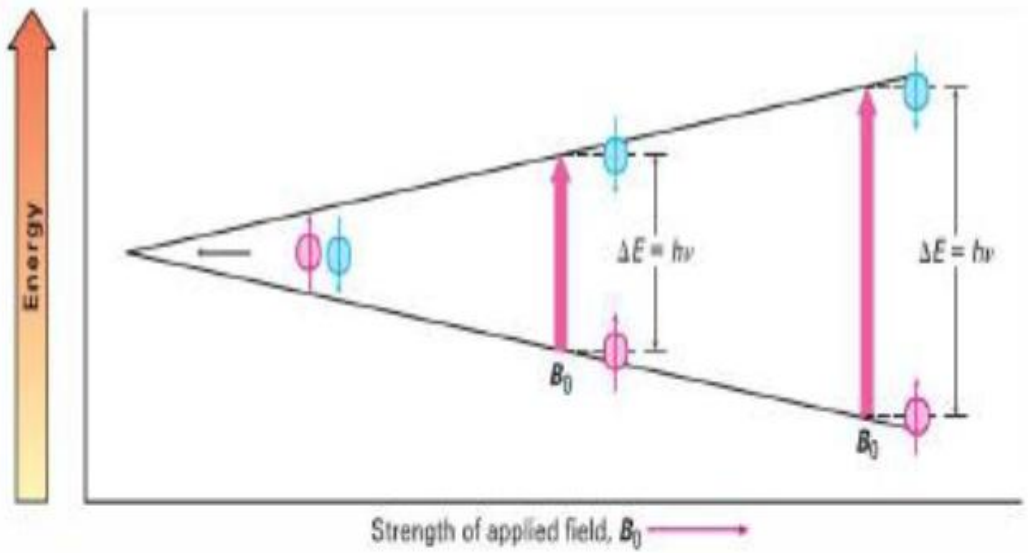
- الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H -NMR)تقنية طيفية تُستخدم لتحليل المركبات الكيميائية وتحديد بنيتها .يُعد الرنين البروتوني النووي (^{1}H NMR)من الأدوات الأساسية في الكيمياء العضوية لتحديد بيئات البروتونات في الجزيء.

أساسيات تقنية الرنين النووي المغناطيسي

- 1-النوى النشطة مغناطيسيا :تمتلك عزماً مغناطيسيا إذا كان عدد البروتونات أو النيوترونات فرديا.
- 2-المبدأ الفيزيائي :تتفاعل النوى مع المجال المغناطيسي الخارجي وتحدث رنينا عند امتصاص إشعاع كهرومغناطيسي.
- 3-التحليل الطيفي :تُسجل إشارات الامتصاص للحصول على معلومات عن بيئة البروتونات.

عندما توضع انوية الذرات في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) و يسلط عليها اشعة الراديو Radiowave ، فتمتص هذه الانوية طاقة اشعة الراديو وتنتقل إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك تغير فى إتجاه الحركة البرمية للنواة ، ثم ترجع الانوية من المستوى العالي في الطاقة الى المستوى المنخفض مرة اخرى و هكذا . و يطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي ، و امتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه و تكبيره كطيف خطي و يطلق عليه اشارة الرنين المغناطيسي .

وتظهر كل جزيئة عدة إمتصاصات تعبر عن الظروف الألكترونية المحيطة بكل نواة والتى تحدد نوع الاصرة و الذرات الاخرى المرتبطة بهذه النواة . ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي في التعرف على التركيب البنائي للجزيئات .



و يعبر عن طيف الاشعة الكهرومغناطيسية في منطقة اشعة الراديو بوحدات الهرتز و الميجاهرتز حيث ان $1MHz = 10^6$ Hz .

و يوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوي على انوية ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لامكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR كما ذكرنا ^{1}H ، ^{13}C بالاضافة الى بعض العناصر الاخرى مثل البورون ^{11}B و الفلور ^{19}F و الفوسفور ^{31}P . وهذه العناصر تتميز ايضا بان ذراتها تحتوي على عدد فردي من البروتونات او النيوترونات ، لها عدد كم برمي يساوي 1/2 . وعلى ذلك يكون عدد الكم المغناطيسي لها يساوي 1/2 + و 1/2 - .

عملية الاسترخاء Relaxation process :

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات اشعة الراجيو ، تنتقل الانوية من مستوى الطاقة المنخفضة الى مستوى الطاقة الاعلى ، و ينتج عن ذلك انحراف النظام عن الاتزان الحراري ، واذا لم يتم رجوع الانوية من مستوى الطاقة العالي الى المستوى المنخفض فان عملية الامتصاص لا يمكن ان تستمر وهذا ما يطلق عليه بالتشبع Saturation و يكون الامتصاص في هذه الحالة صغير جدا و لايمكن الكشف عنه عمليا . و لكن الذي يحدث في الانظمة الكيميائية ان الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة و بذلك تستمر عملية الامتصاص و يمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة في هذه الحالة تسمى عملية الاسترخاء ، اما الوقت الذي يستغرق لفقد هذه الطاقة يسمى relaxtion time .

الازاحة الكيميائية و البرم النووي Nuclear Spin and Chemical Shift

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر اخرى عن طريق اواصر كيميائية مما يجعل انوية ذرات الهيدروجين في ظروف الكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الاواصر و العناصر المرتبطة بها . بالاضافة الى التوزيع الالكتروني في الجزيئة ككل مما يؤدي الى حدوث امتصاص للاشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة ، وهذا الاختلاف في موضع الامتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في ظروف الكترونية مختلفة يطلق عليها الازاحة الكيميائية chemical shift . ان نقطة المرجع الذي وقع الاختيار عليه هو رباعي مثيل سيلان (Tetramethysilane) $(CH_3)_4Si$.(TMS) حيث تمتص بروتوناته الى اليمين بعيدا عن اطياف ^1HNMR . ان الازاحة الكيميائية يرمز لها بالرمز δ حيث تعرف بانها الفرق بين موقع امتصاص ذلك البروتون وموقع امتصاص برتون المرجع TMS .

ولهذا المركب TMS فوائد ومواصفات وهي:-

1. خامل كيميائيا
2. متساوي الخصائص المغناطيسية
3. مادة سريعة التطاير درجة غليانها 27 م
4. يذوب في معظم المذيبات
5. له ذروة امتصاص منفردة وحادة

^{1}H NMR مكونات طيف

- 1. الازاحة الكيميائية (Chemical Shift): يُعبر عنها بوحدة ppm وتعكس بيئة البروتونات.
- 2. التكامل (Integration): يظهر نسبة عدد البروتونات الممثلة في كل إشارة.
- 3. الانقسام (Splitting): ينتج عن تفاعلات البروتونات المتجاورة ويتبع قاعدة n+1.
- 4. الشدة: تعتمد على تركيز البروتونات.

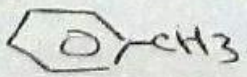
تطبيقات الرنين البروتوني النووي

- 1.تحديد التركيب الكيميائي.
- 2.تحديد النقاوة.
- 3.تمييز الأيزومرات الهيكلية والفراغية.
- 4.مراقبة التفاعلات الكيميائية.

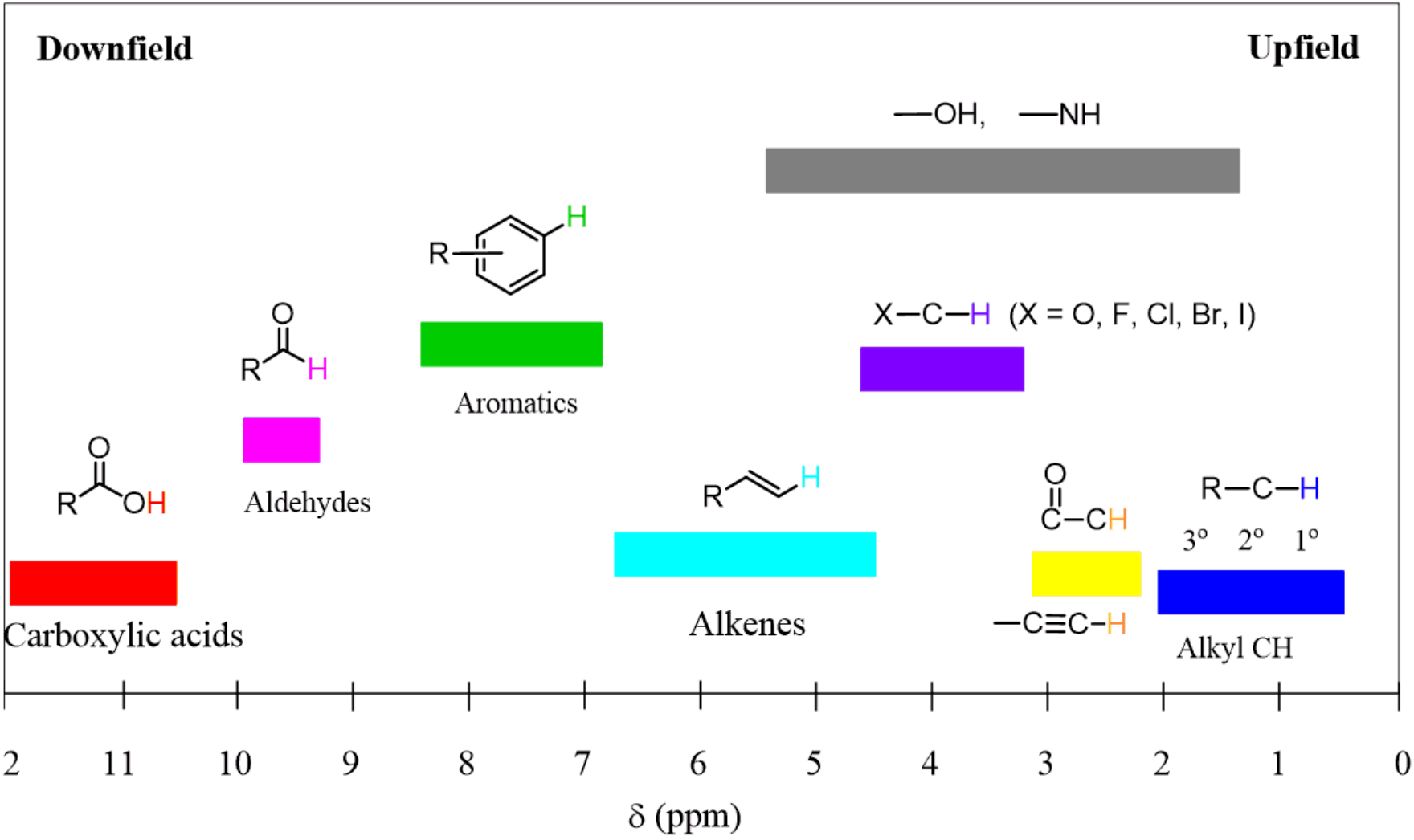
خطوات تحليل الطيف البروتوني النووي

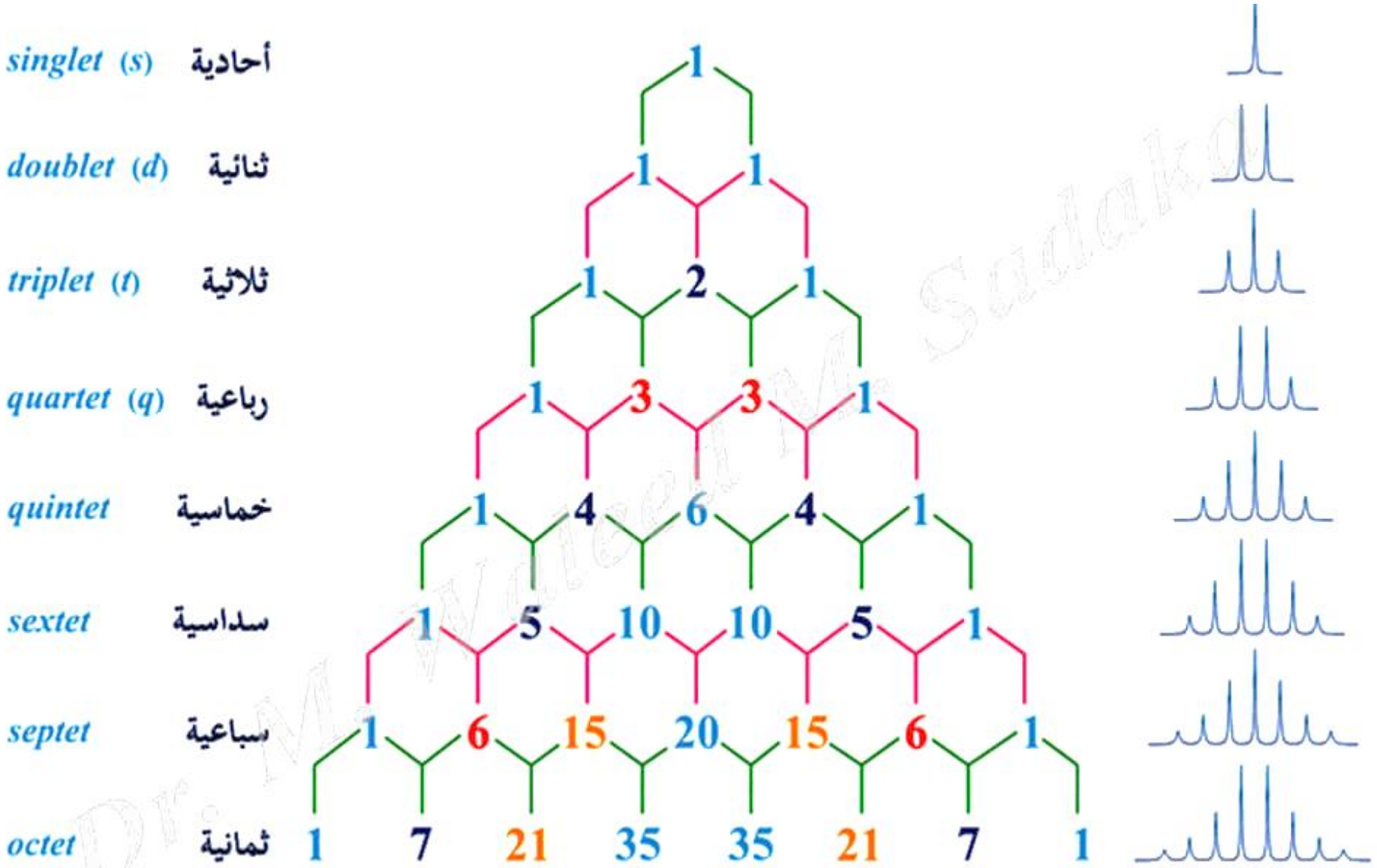
- 1.تحضير العينة باستخدام مذيب مناسب.
- 2.تشغيل الجهاز وتسجيل الطيف.
- 3.تحليل الموقع الكيميائي، التكامل، الانقسام والشدة.
- 4.مقارنة النتائج بالقيم المرجعية.

الازاحات الكيميائية لبعض المجموعات البروتونية

type of proton	chemical shift ppm	type of proton	chemical shift
Cyclopropane	0.2	$R-CH_2-I$	3.2
Primary RCH_3	0.9	$RCH(-Cl)_2$	5.8
Secondary R_2CH_2	1.3	$R-O-CH_3$	3.8
Tertiary R_3CH	1.5 – 2	$R-O-)_2CH_2$	5.3
Vinylic $C=C-H$	4.6 – 5.9	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$	9.7
Acetylenic $C\equiv C-H$	2–3	$R-OH$	~5
Aromatic $Ar-H$	7.3	$ArOH$	~7
$R_2C=\underset{R}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	~1.8	$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	~11
	2.3		
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	2.3		
$R-CH_2Cl$	3.7		
$R-CH_2Br$	3.5		

مدى التحول الكيميائي (جزء في المليون)	المجموعة الوظيفية
~ 1	ألكيل (مثل ميثيل- CH_3)
3 - 4	ألكيل مجاور للأكسجين (-CH_2 - O)
~ 6	الألكين (= CH_2)
~ 3	الألكاين (CH)
7 - 8	عطري


Downfield
Upfield
—OH, —NH
X—C—H (X = O, F, Cl, Br, I)
Aromatics
Aldehydes
Carboxylic acids
Alkenes
—C≡C–H
R—C—H
3° 2° 1°
Alkyl CH
12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
δ (ppm)



الشكل 1، مثلث باسكال Pascal's triangle، حيث يظهر الشدات النسبية للتوقعة للإشارات المنشطرة.

8-5- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (4) من خمسة أجزاء رئيسية هي :

1- المغناطيس *Magnet*

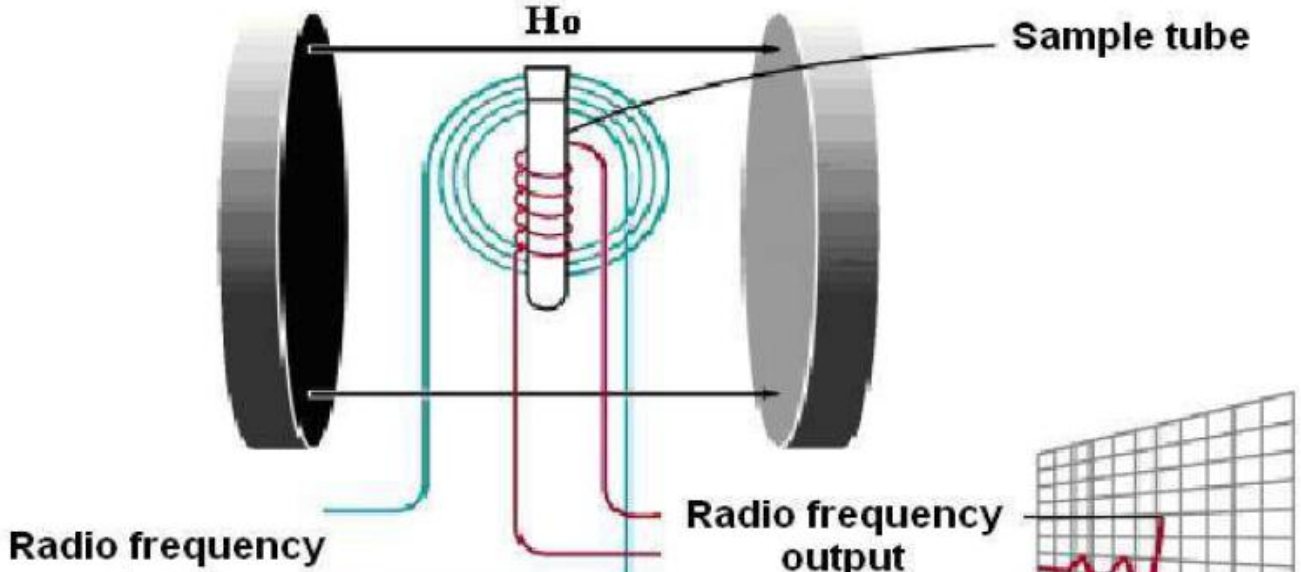
2- وحدة لتغيير شدَّة المجال المغناطيسي *Magentic field sweep generator*

3- مصدر لإنتاج أشعَّة الراديو *Radio frequency generator*

4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعَّة *The absorption detector*

ولندرس كل منها على حده.



8-6- تحضير العينة *Sample preparation*

يسحب طيف $^1H\text{-}NMR$ للعينات السائلة أو الصلبة بعد تحضير محلول منها في مذيب مناسب حيث يُذاب وزنه من العينة في حدود $30\ mg$ في المذيب ويشترط ألاَّ يحتوى المذيب على هيدروجين في تركيبه.

وفى حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيباً قطبياً مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوى على نظير الهيدروجين وهو الديتيريوم الذي ليس له امتصاص في الـ $^1H\text{-}NMR$ وتُسمَّى مثل هذه المذيبات *Deuterated solvents* وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

Deuterated water (D_2O)
Deuterated Ethanol C_2D_5OD
Deuterated chloroform $CDCl_3$
Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي *(20-30 mg)* من المادة الصلبة أو *(50 µL)* من العينة السائلة وتُذاب العينة الصلبة أو تمدد العينة السائلة بحوالي *0.5) ml)* من المذيب المناسب، ثمَّ توضع العينة في أنبوبة التحليل قطرها الداخلي *5mm i.d. glass tube)*، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون ارتفاع المحلول في الأنبوبة حوالي *(3-7 cm)*، ويضاف إلى العينة مادة مرجع *reference substance* وهي غالباً عبارة عن مادة رباعي ميثيل سيلان *Tetra methyl silan* ويطلق عليها *(TMS)*.

كم عدد بيئات البروتون في المركبات الاتية؟

$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$

The CH_2 groups are equivalent and the CH_3 groups are equivalent. ⇒ 2 signals in either the ^1H or ^{13}C NMR spectra

$CH_3CH_2—O—CH_3$

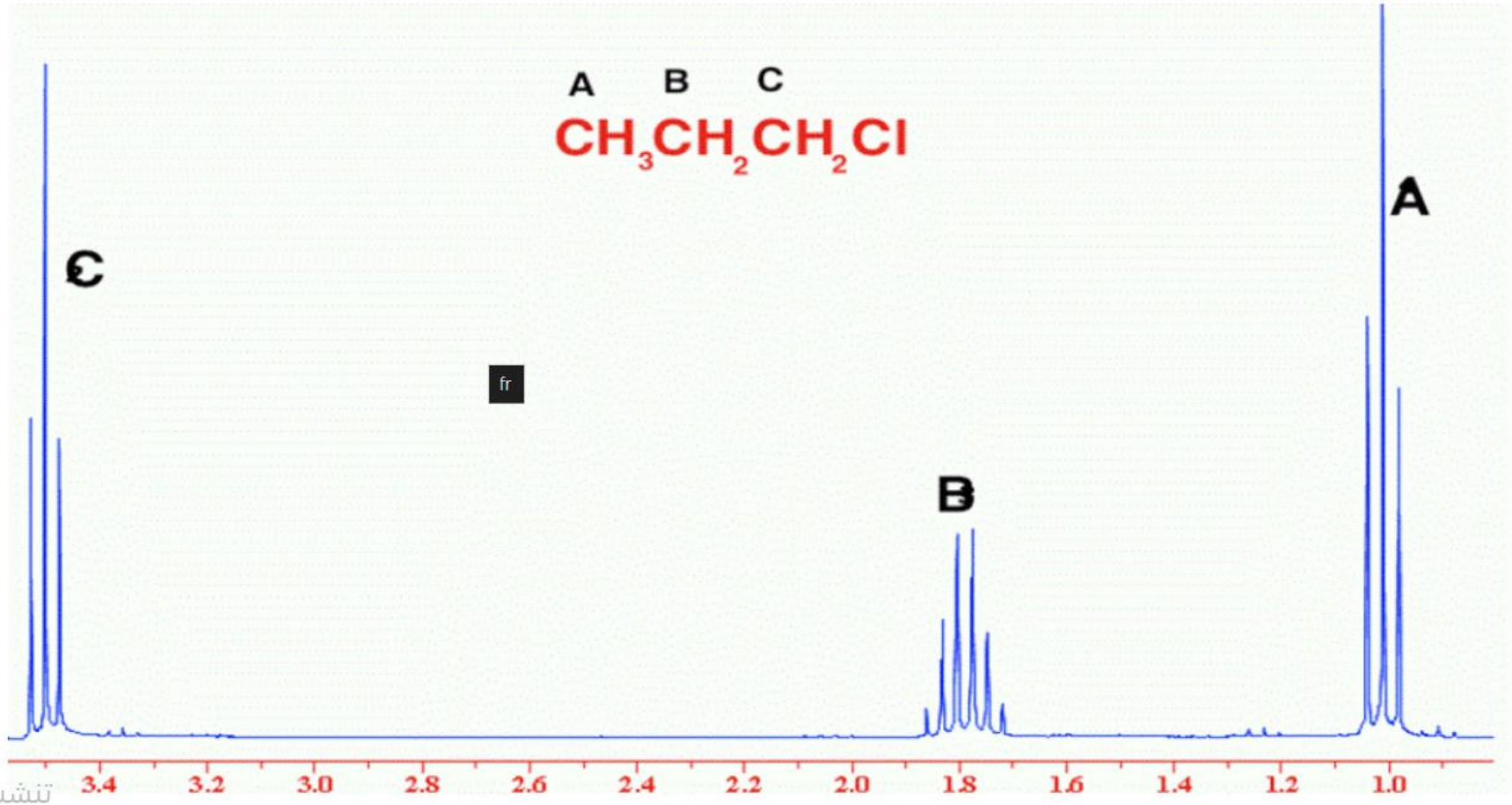
The CH_3 groups are inequivalent. ⇒ 3 signals in either the ^1H or ^{13}C NMR spectra

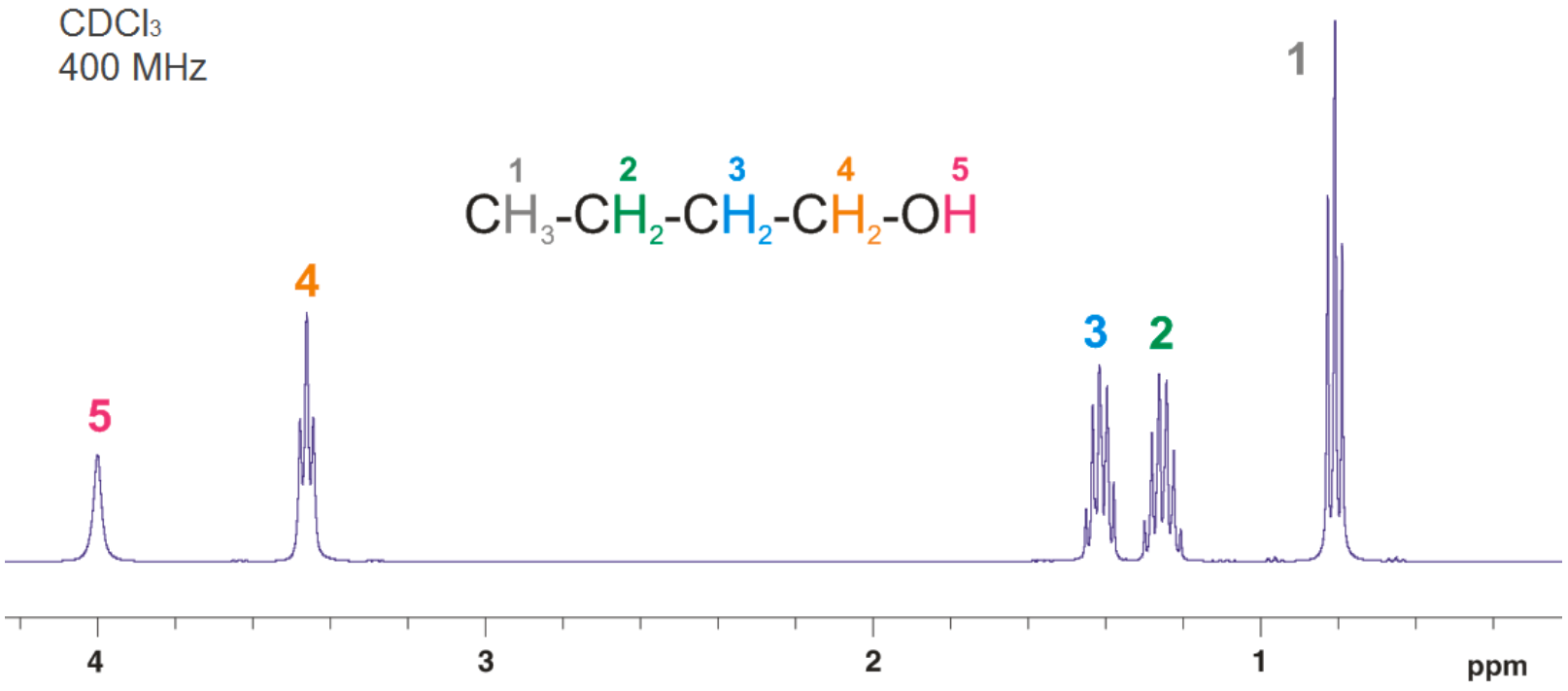
$CH_3CH_2CH_2Cl$

The CH_2 groups are inequivalent. ⇒ 3 signals in either the ^1H or ^{13}C NMR spectra

$ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$

There are two distinct sets of CH_2 groups. ⇒ 2 signals in either the ^1H or ^{13}C NMR spectra


A B C
CH3CH2CH2Cl
C
B
A
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0


CDCl3
400 MHz
1 2 3 4 5
CH3-CH2-CH2-CH2-OH
1
2
3
4
5
4
3
2
1
ppm

ارسم اطياف H1-nmr للمركبات الاتية :

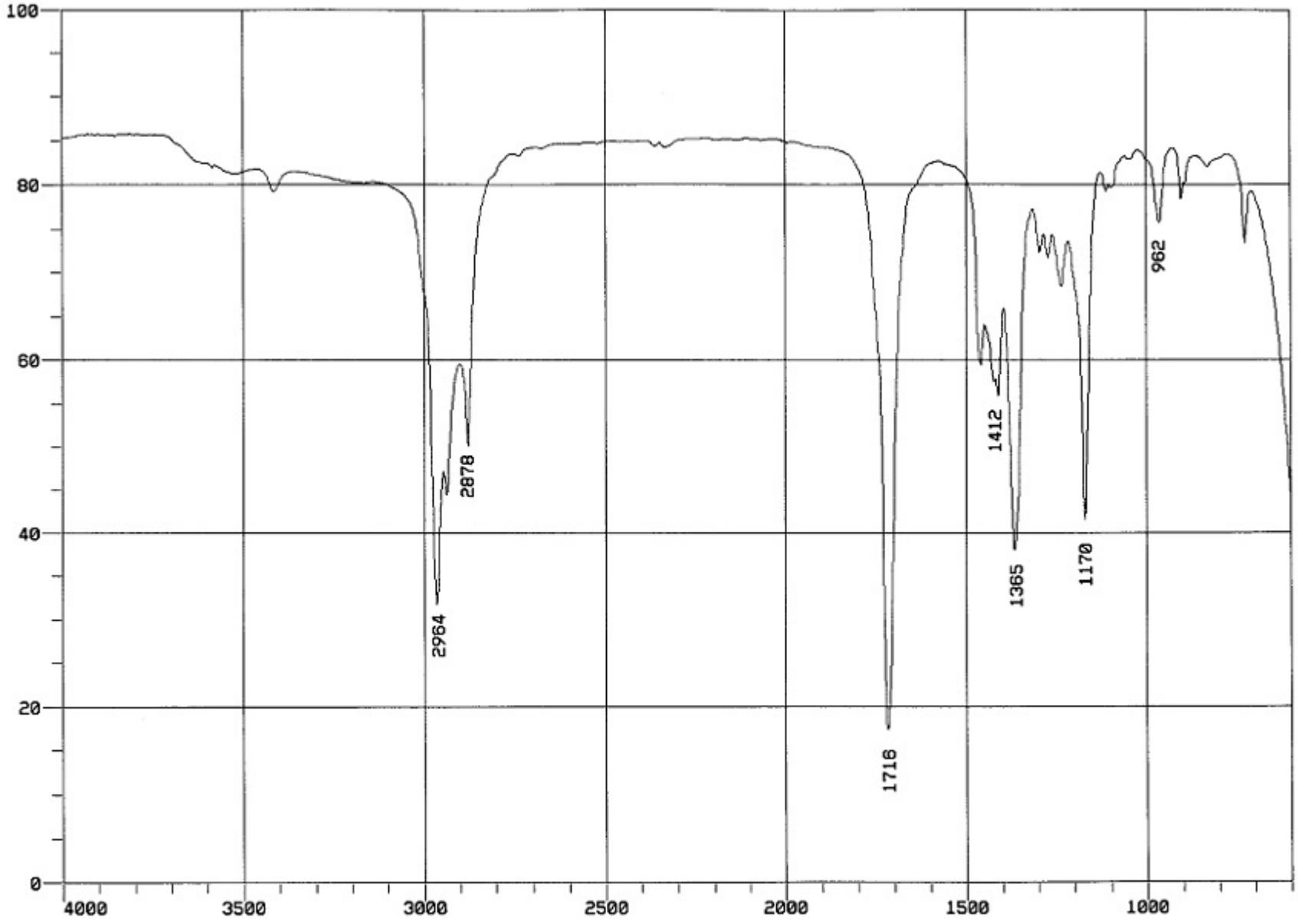
Ethyl iodide

Ethylbromide

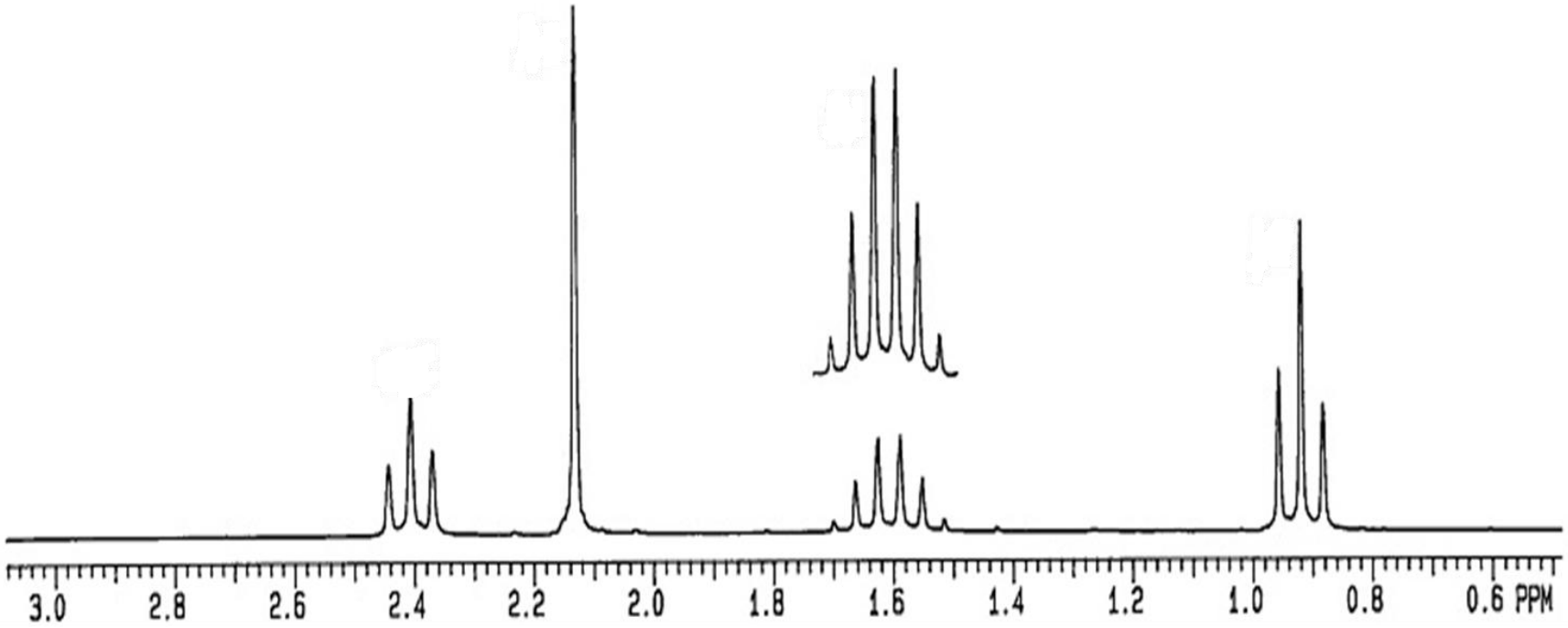
Ethylchloride

Formula: $C_5H_{10}O$

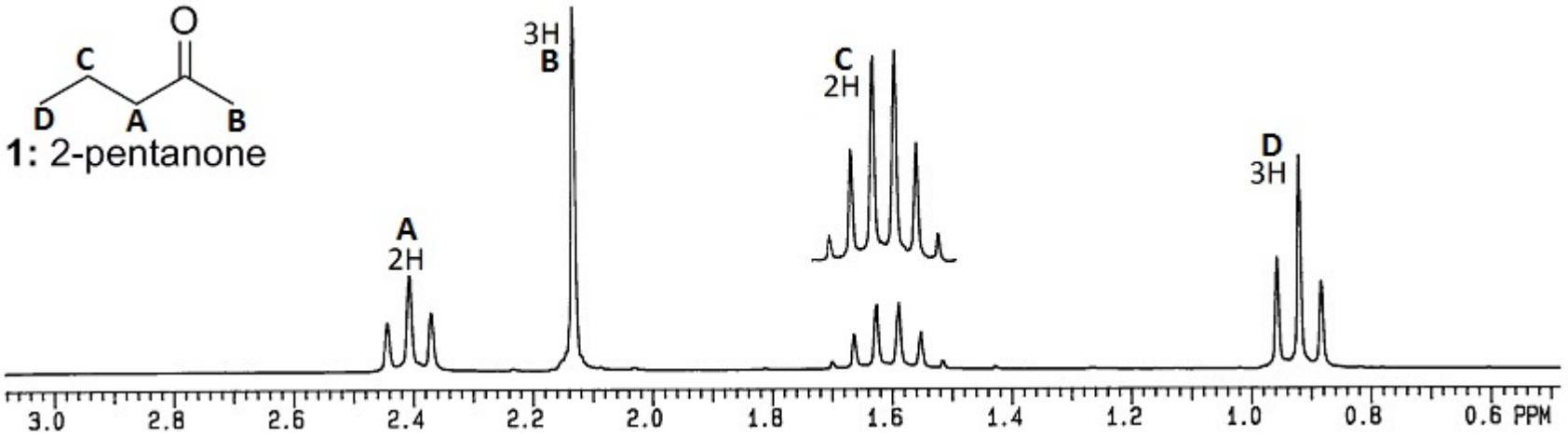
اسئلة



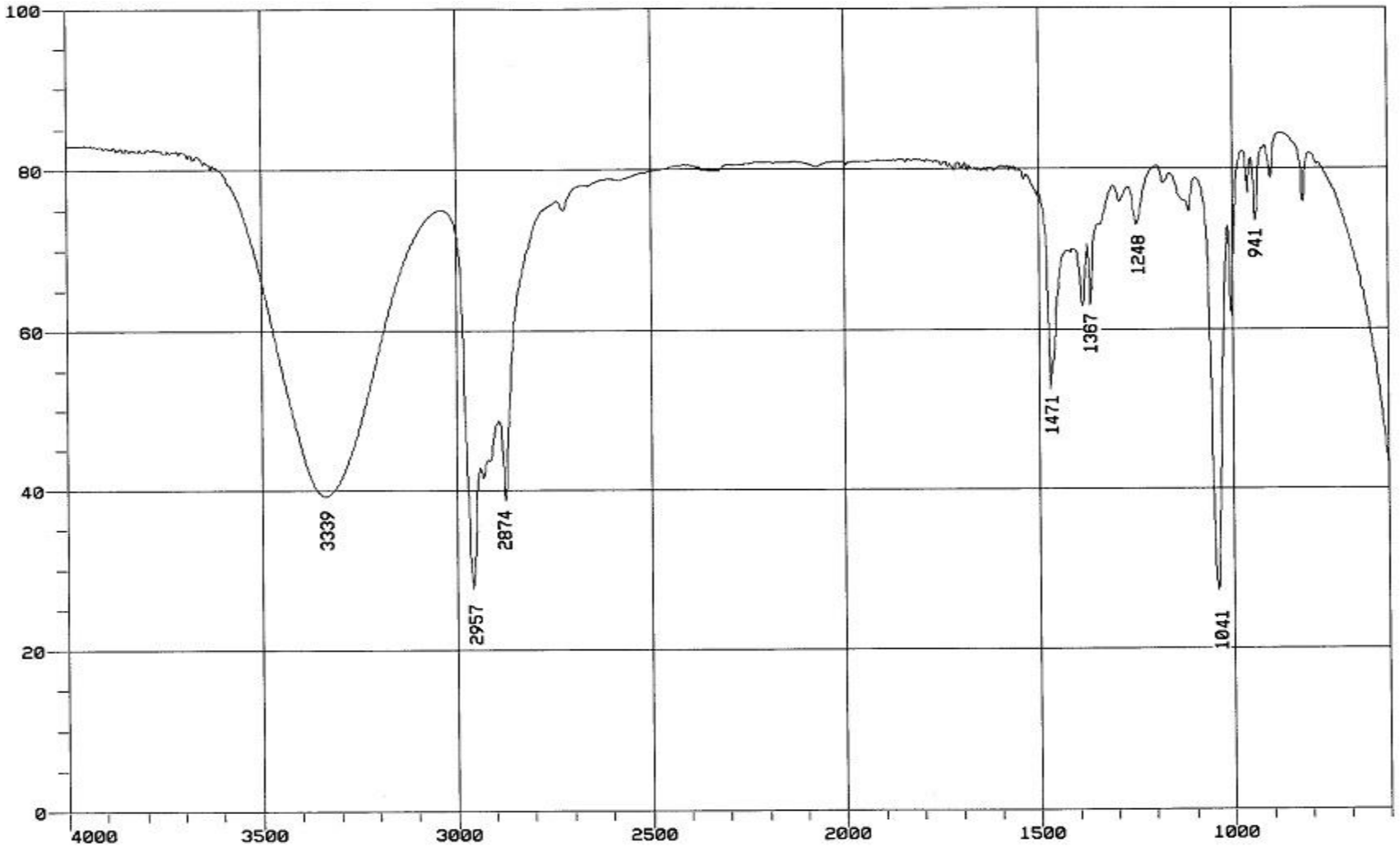
Formula: $C_5H_{10}O$



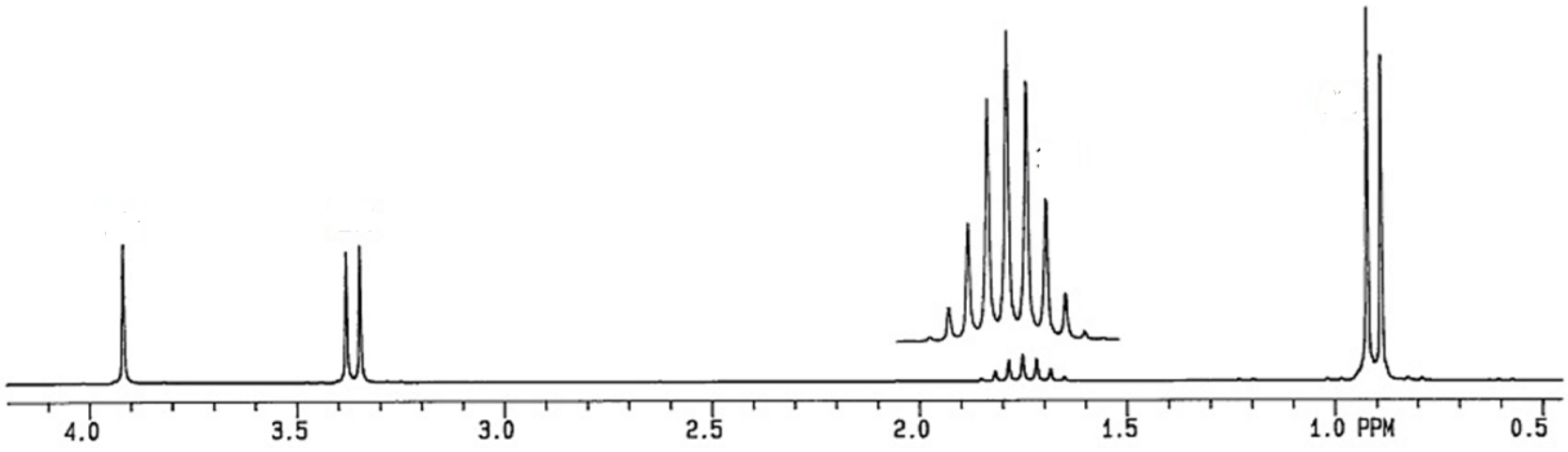
The band at 1716 indicates a carbonyl, probably a ketone. The bands at 3000-2850 indicate C-H alkane stretches.



Formula: $C_4H_{10}O$

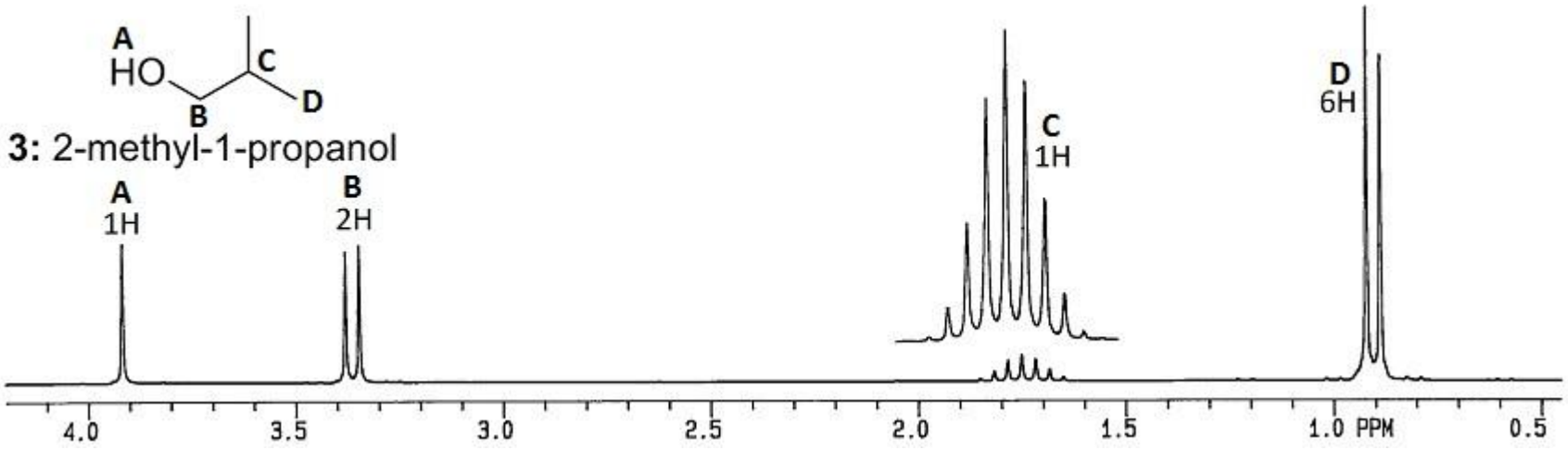


Formula: $C_4H_{10}O$

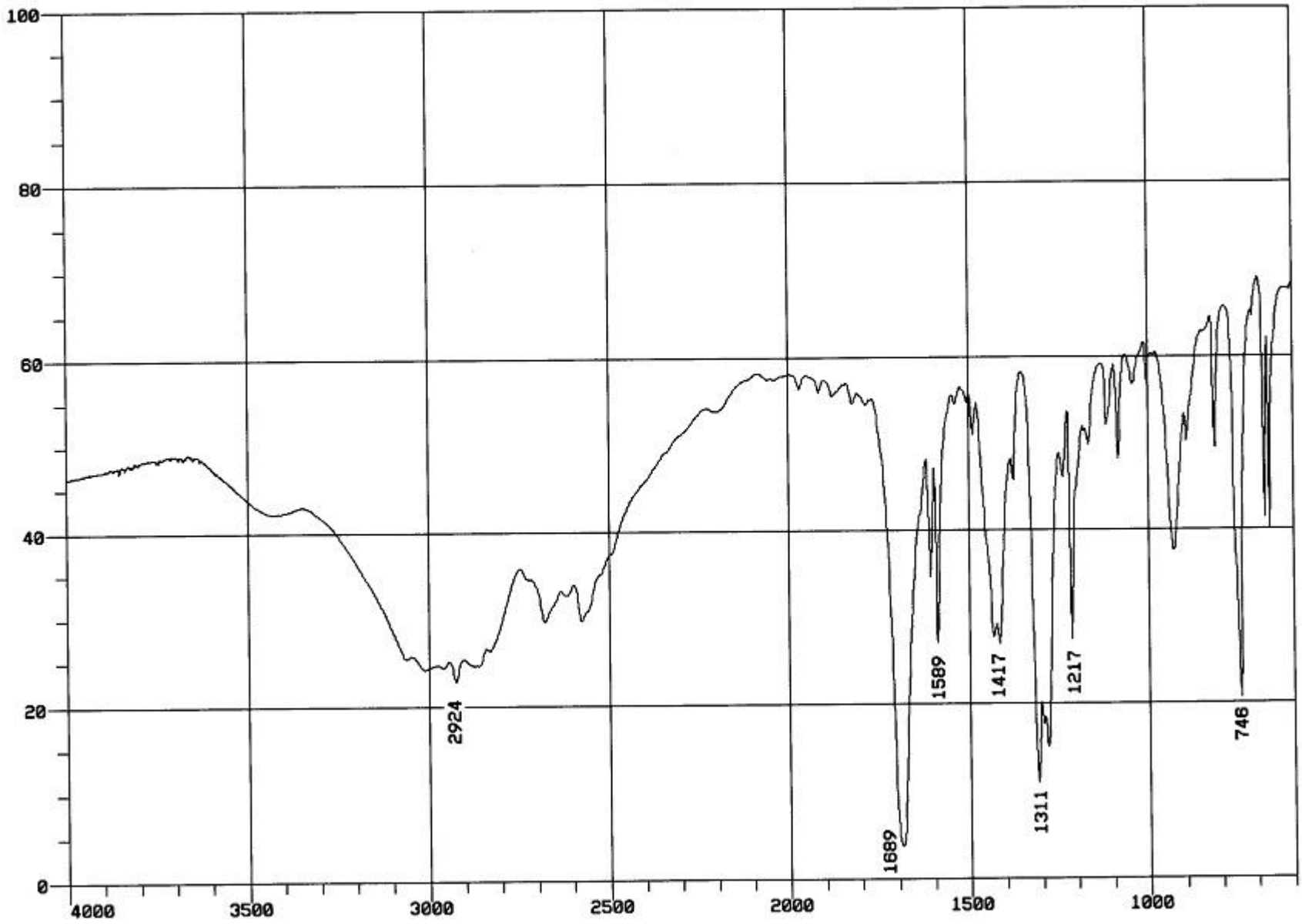


Formula: $C_4H_{10}O$

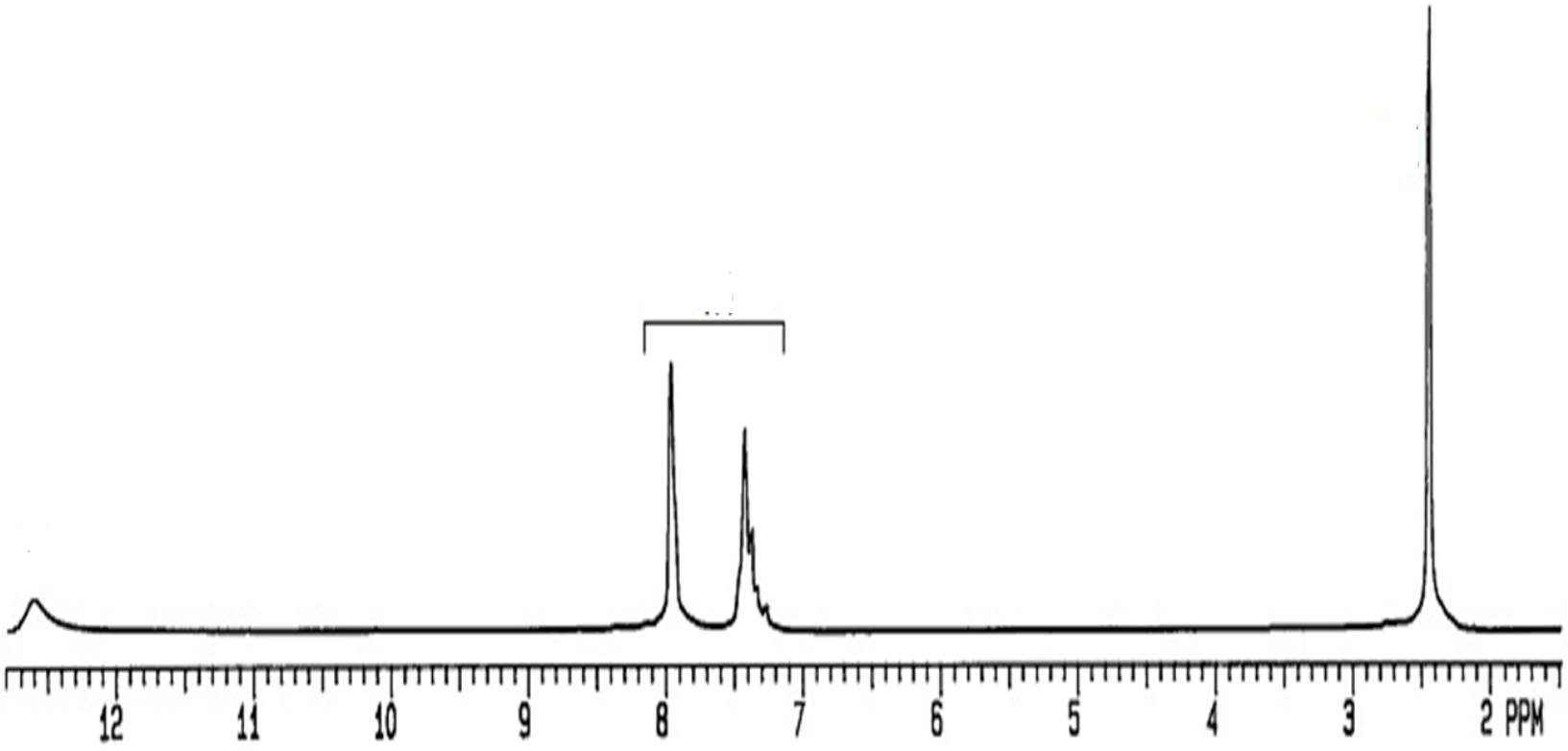
The broad band at 3339 indicates an O-H stretch, probably an alcohol. The bands at 3000-2850 indicate C-H alkane stretches. The band at 1041 is C-O stretch, consistent with an alcohol.



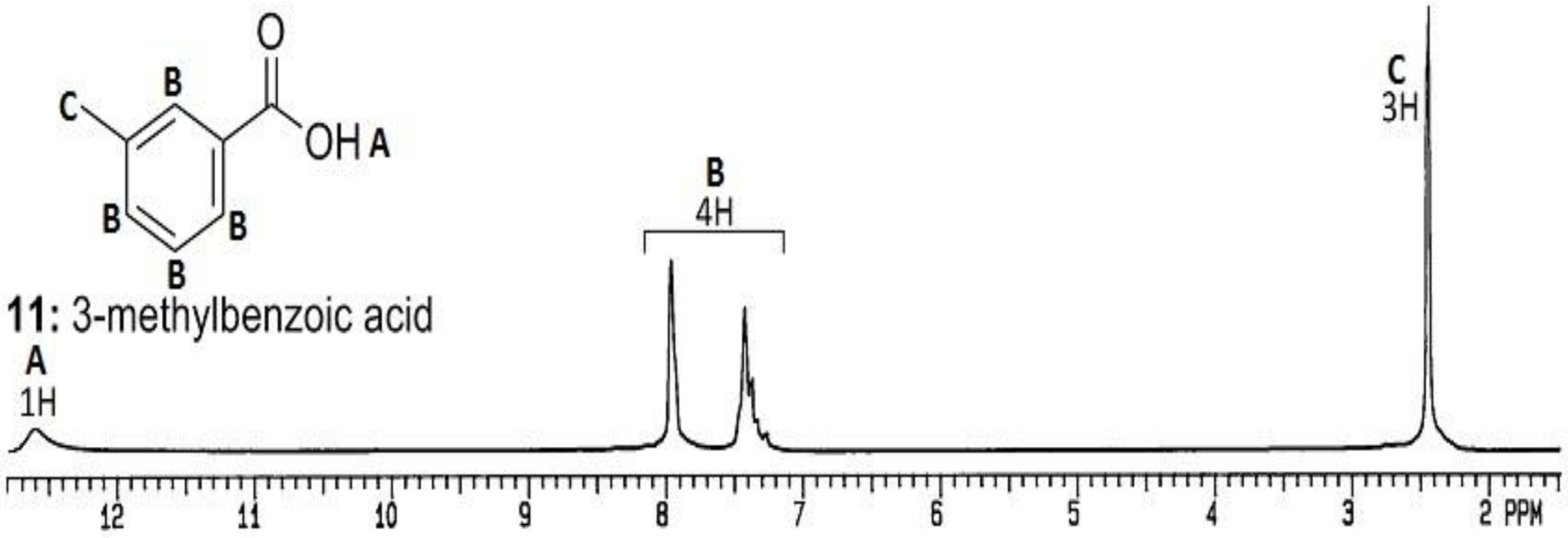
Formula: $C_8H_8O_2$



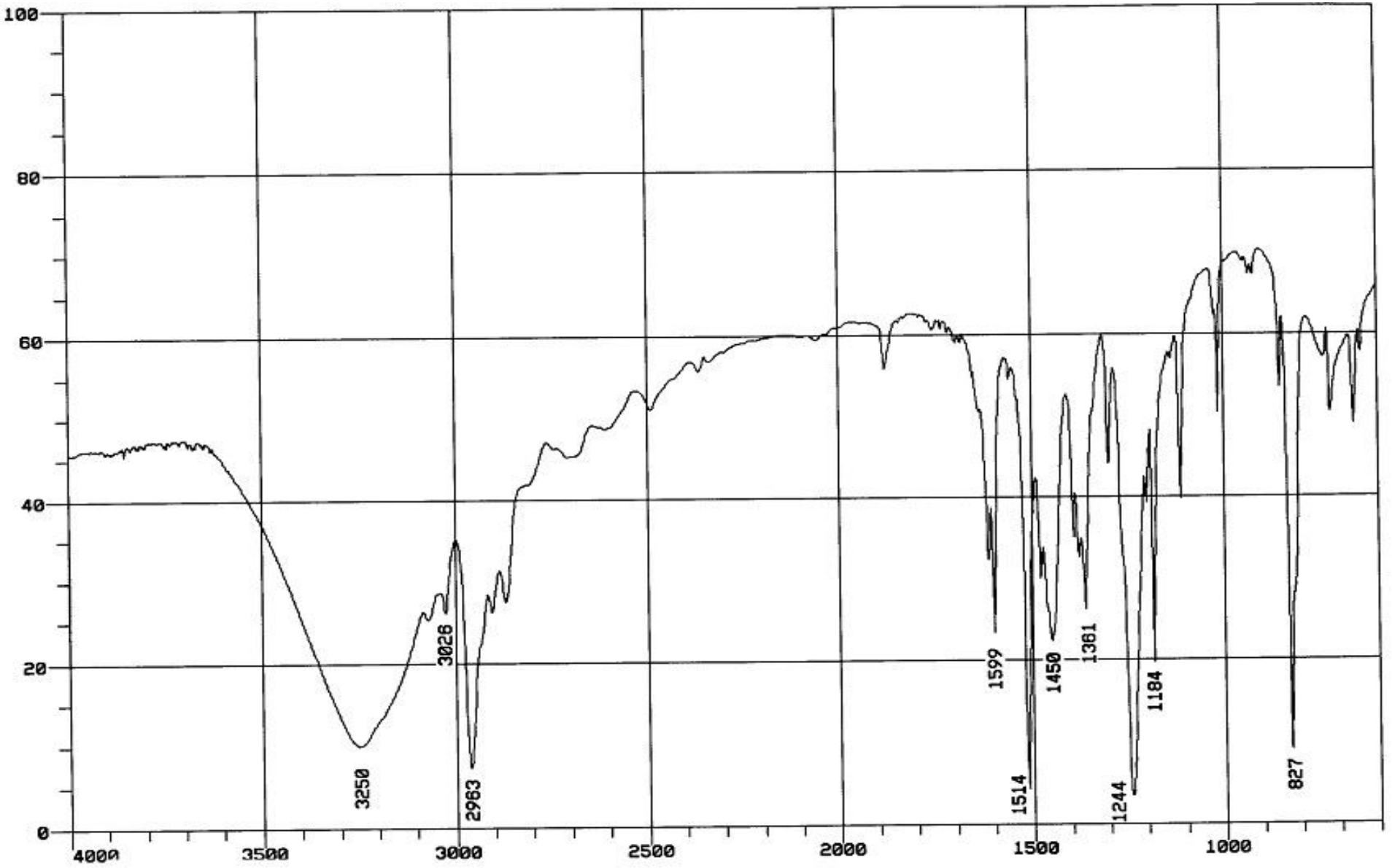
Formula: $C_8H_8O_2$



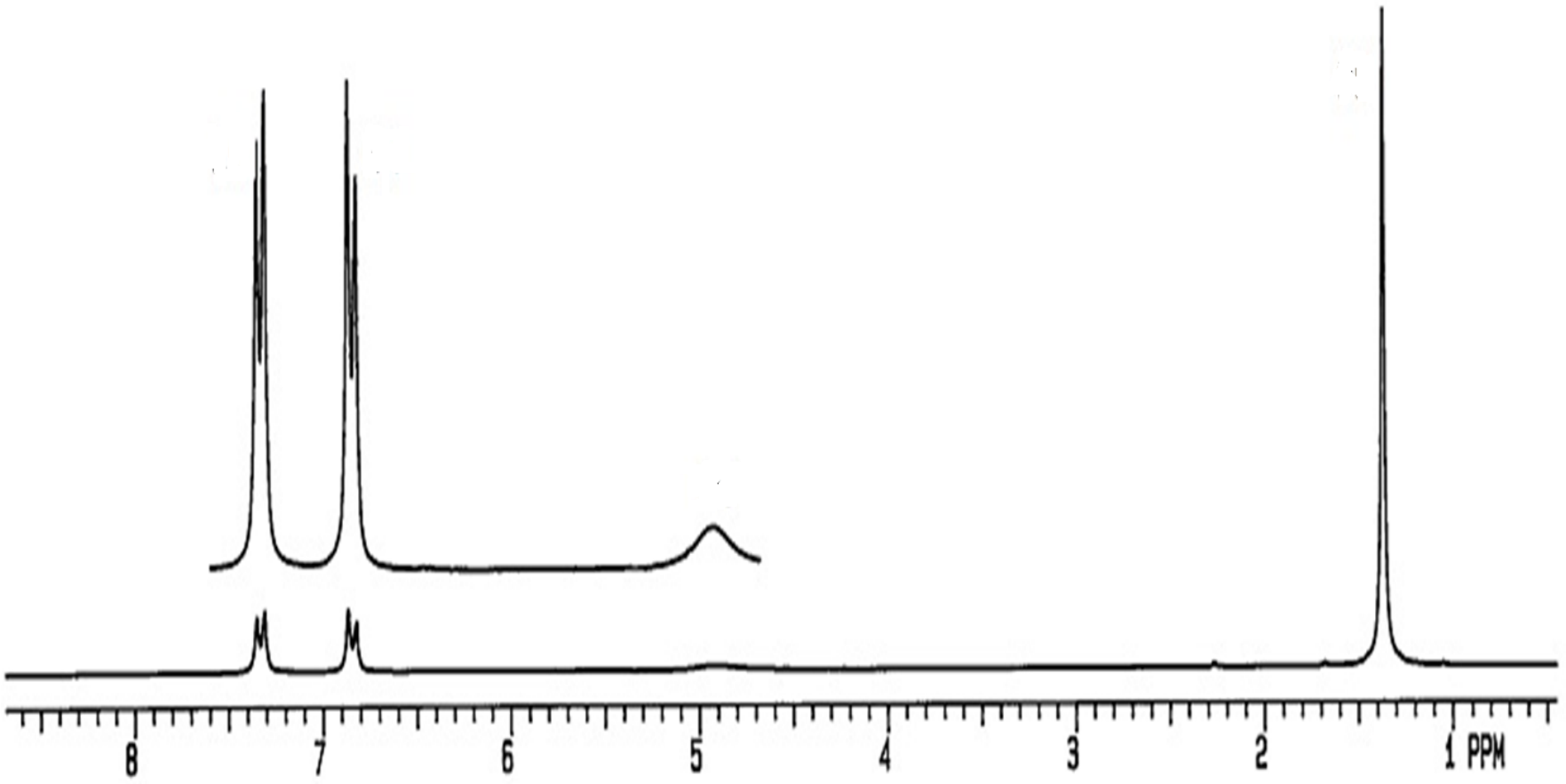
The band at 1689 indicates a carbonyl, probably an acid.
The broad dip at 2924 indicates the OH group of the acid.
The band at 1589 indicates an aromatic ring.

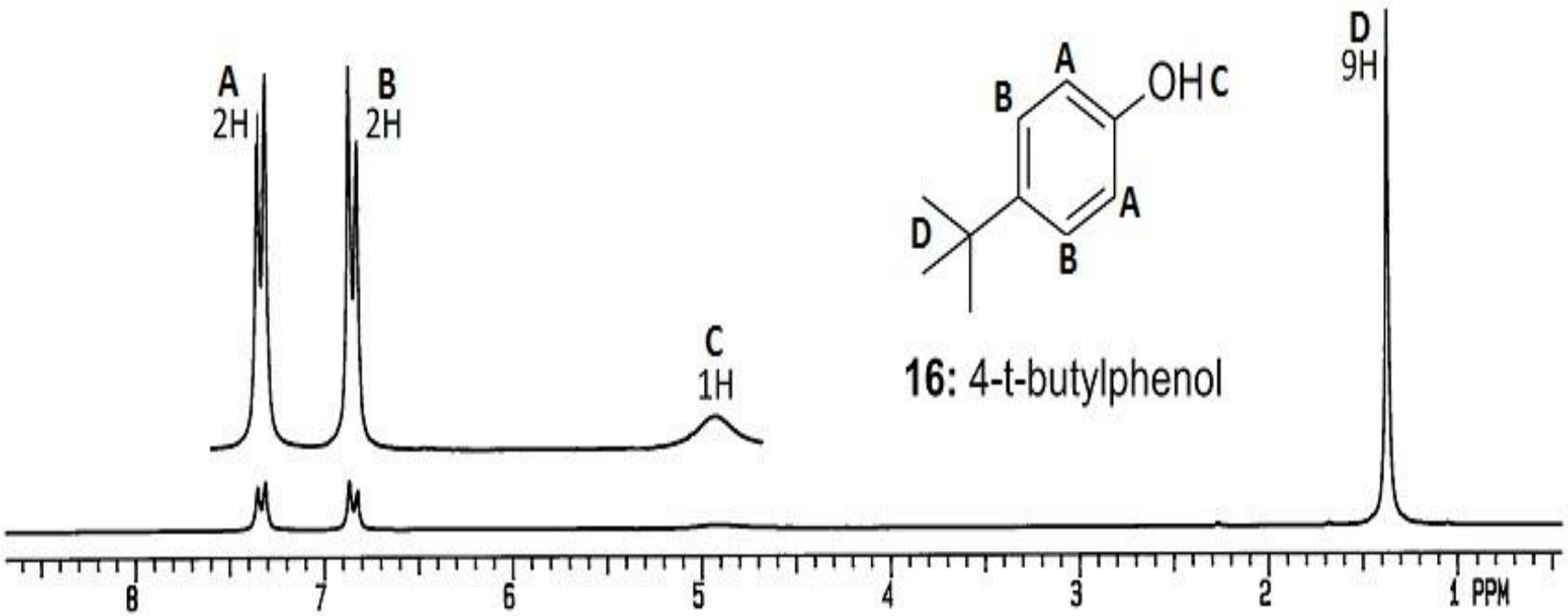


C10H14O


100
80
60
40
20
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
3250
3026
2963
1599
1514
1450
1361
1244
1184
827

C10H14O




A
2H
B
2H
C
1H
D
9H
A
B
OH
C
A
D
B
16: 4-t-butylphenol
8
7
6
5
4
3
2
1 PPM

العلم ليس سلعة تُباع أو تُشترى، بل هو قيمة تُبنى بالجد والاجتهاد. تذكروا أن الدرجات التي تحصلون عليها بغير جهد ستصبح عبئاً على مستقبلكم يوماً ما. فما قيمة النجاح إذا لم يكن مستحقاً؟ الدرجات ليست مجرد أرقام، بل هي انعكاس لجهدكم واحترامكم للعلم. لا تجعلوا هدفكم مجرد شهادة تزين جدرانكم، بل اجعلوا العلم قوةً تُبنى عليها حياتكم.

العلم هو الأمانة التي وُضعت بين أيديكم، مسؤولية يجب أن تؤدوها بإخلاص وتفانٍ. أما إذا اخترتم الطريق السهل والنجاح الزائف، فاعلموا أن الثمن سيكون غالياً يوم تقفون عاجزين أمام تحديات الحياة. لا تجعلوا مستقبلكم قائماً على سراب، بل اغتنموا الفرصة اليوم لتبذلوا الجهد وتُثقلوا أنفسكم بالمعرفة التي سترافقكم مدى الحياة.

M.Sc Ameena Naeem