11

التشخيص العضوي
Organic Spectroscopy (Investigation)

مطياف الأشعة تحت الحمراء
Infrared Spectrophotometer (IR)

أ.د. مهند موسى كريم الحجامي
تشخيص عضوي
المرحلة الرابعة - قسم الكيمياء
كلية العلوم – جامعة بابل

الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acids

الحوامض الكاربوكسيلية تظهر تردد مط مجموعة هيدروكسيل الحامض (O-H) في طيف IR كقمة قوية وواسعة إضافة إلى حزمة تردد مط مجموعة الكاربونيل (C = O) وهذا مايميزها عن باقي مركبات الكاربونيل. مجموعة هيدروكسيل الحامض تظهر بشكل واسع جدا في منطقة تردد مط (2500 – 3300 Cm^{-1}) تردد (3000Cm^{-1}) كمدى تمركز وهذا التردد مشابه إلى تردد مط مجموعة (C-H) لكل من المركبات الاليفاتية والاروماتية وهذا يعني ممكن تداخل تردد مط (O-H) مع (C-H) أليفاتي أو اروماتي .أما مجموعة الكاربونيل للحامض الكاربوكسيلي فتظهر عند تردد مط (1690 – 1760 Cm^{-1}) الموقع المضبوط لتردد مجموعة الكاربونيل يعتمد على الحامض أن كان مشبع أم غير مشبع ، أن سبب أعطاء الأصرة (O-H) كاربوكسيلية طيفا مختلفا في المظهر عن طيف (O-H) الكحولي يعزى إلى أن الحوامض الكاربوكسيلية تكون أواصر هيدروجينية وتتكستل بشكل مزدوجات (dimmer) وبالتالي تضعف الأصرة (C=O) وتقلل قيمة k وتؤدي إلى نقصان في (ν̄)

هنا ممكن ملاحظة تردد مط مجموعة (C – O) التي تظهر بين (1210 – 1320 Cm^{-1}) إضافة إلى ظهور تردد انحناء (O-H) عند المنطقة المحصورة بين (1395 – 1440 Cm^{-1}) و (910 – 950 Cm^{-1}) .

- 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}

تكون مجاميع كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية اكثر شدة من الكيتونات . تمتص كاربونيل الحوامض الكاربوكسيلية قرب $1706\text{-}1720\ cm^{-1}$

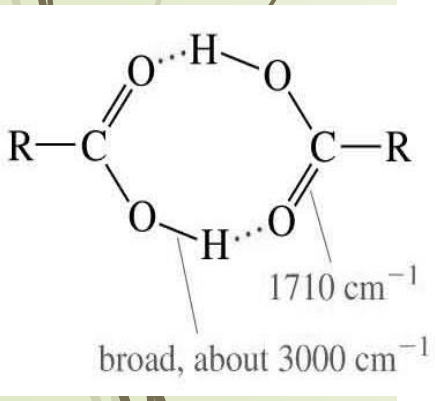
الحزم المتوقعة للحامض الكاربوكسيلي

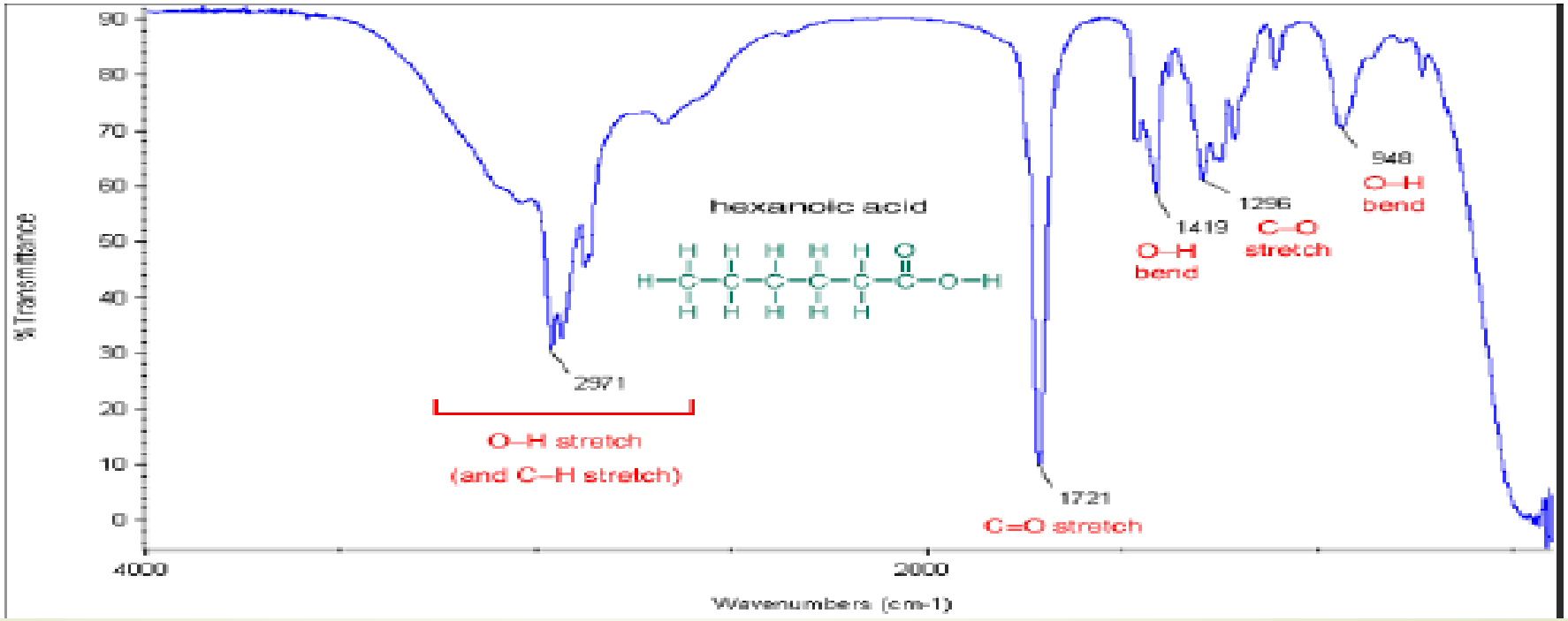
O-H تكن جدا عريضة اهتزاز المط بحدود $2400\text{-}3400\ cm^{-1}$

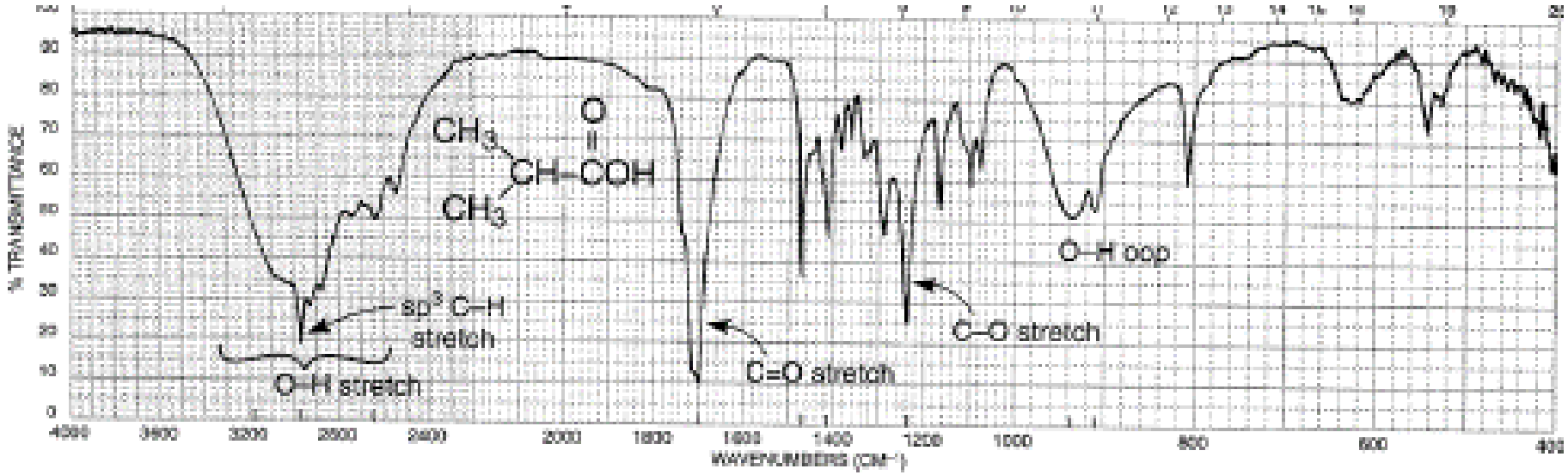
C=O تحدث اهتزاز المط $1730\text{-}1700\ cm^{-1}$ وان التعاقب بغير الامتصاص نحو تردد اوطا .

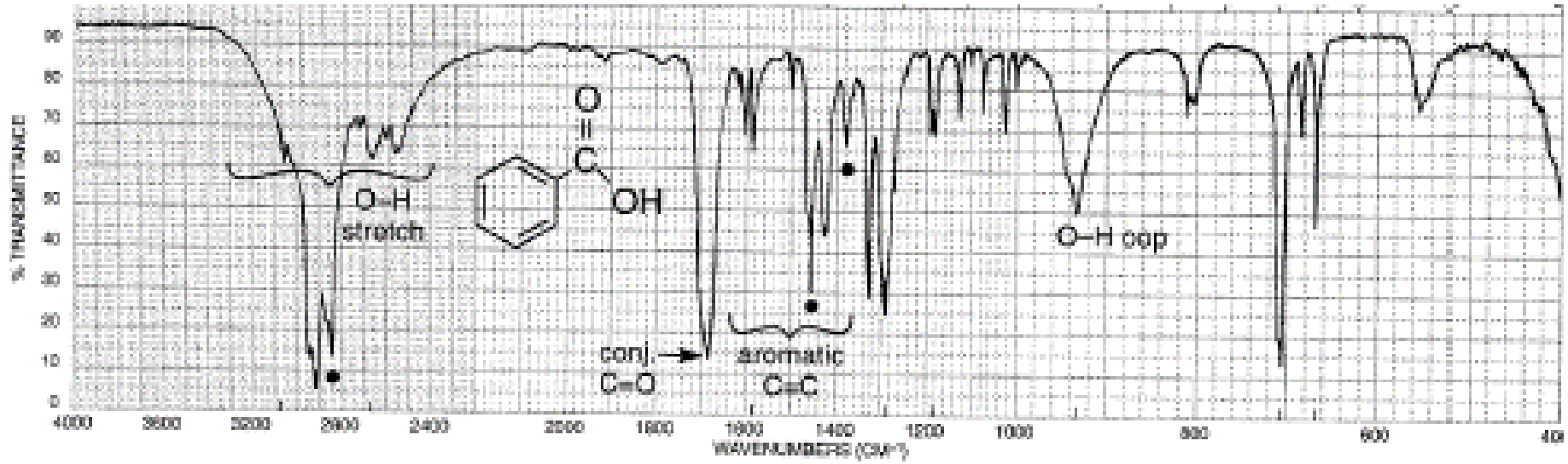
C-O المط يحدث بالمدى $1320\text{-}1210\ cm^{-1}$ وتكون ذات شدة متوسطة .

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



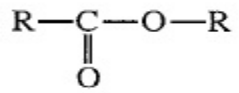



% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
CH3
CH3
CH–COH
O
O–H stretch
sp3 C–H stretch
C=O stretch
C–O stretch
O–H oop

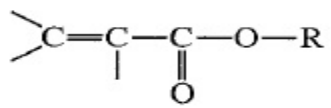

% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
O–H stretch
O
C
OH
conj. C=O
aromatic C=C
O–H oop

الاسترات Esters

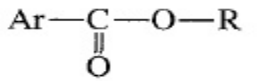
تكون مجاميع كاربونيل الاسترات الاليفاتية البسيطة تظهر قرب 1750-1735 cm-1 cm^{-1}
الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكاربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفنيل
يستجيب تردد كاربونيل الاستر الى التغيرات البيئية بجوار مجموعة الكاربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي توضيح لامتصاصات الطيفية وتاثير البيئة المجاورة للكاربونيل.



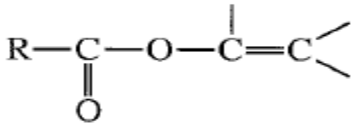
تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الاليفاتية المشبعة عند1735-1750 cm^{-1}



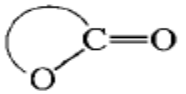
تقع حزمة حزمة امتصاص C=O للاسترات الفا, بيتا غير المشبعة عند1715-1745
وامتصاص الاصرة المزدوجة (C=C) 1640-1625 cm^{-1}



تعاقب مجموعة الكاربونيل C=O مع الفنيل : امتصاص C=O المشبعة عند1715-1740 و المتصاص 1600- 1450 cm^{-1} يعود للحلقة



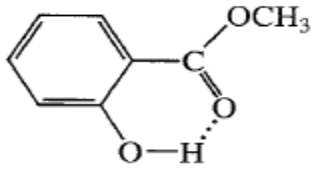
ان التعاقب الحاصل بين الاصرة المفردة للاوكسجين و(C=C) او الفنيل يكون امتصاص حزمة امتصاص C=O عند 1765-1762 cm^{-1}



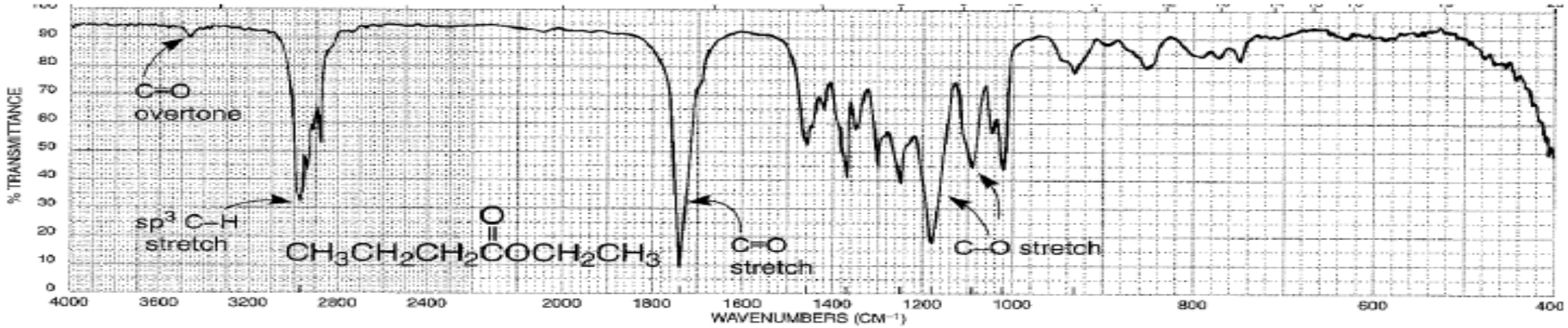
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص C=O مع تقليل حجم الحلقة

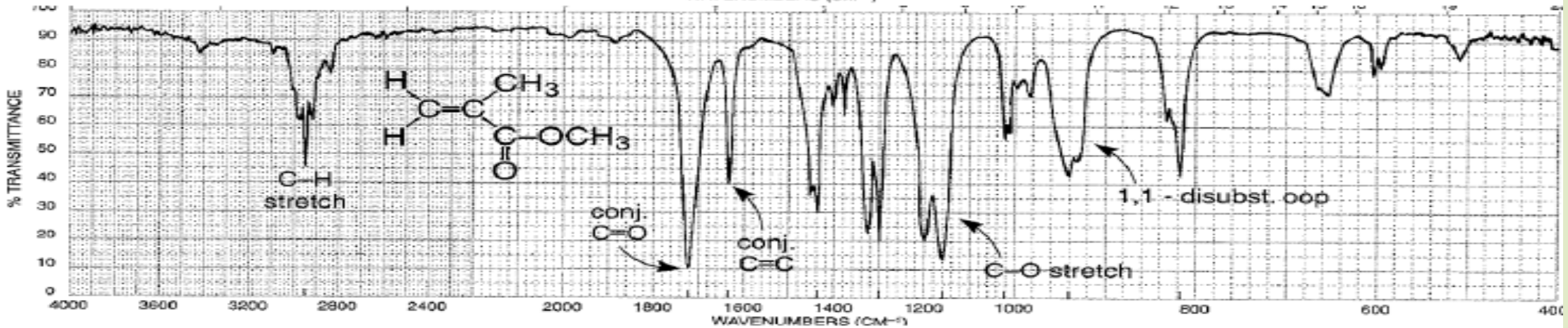
المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى 1300- 1000 cm^{-1}

ان تاثير التاصر الهيدروجيني عندما يكون ضمني او بيني intramolecular(internal) hydrogen bomding
يؤدي الى تقليل التردد لمجموعة الكاربونيل كما موضح لطيف المثيل سلسليت

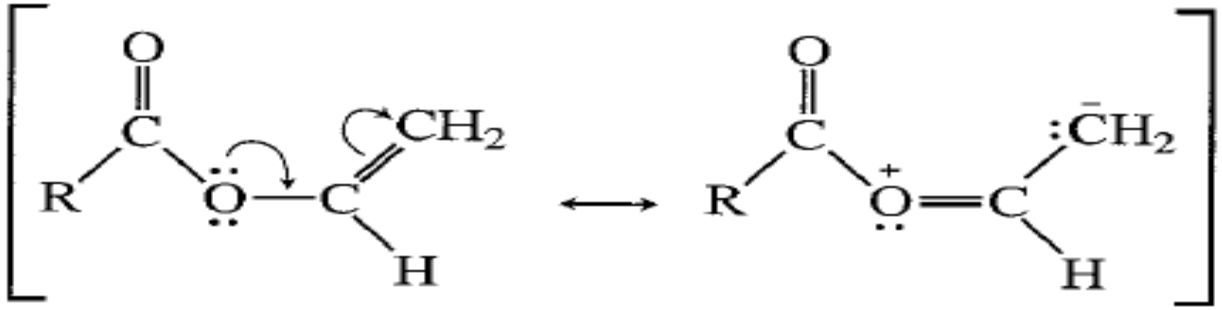


Methyl salicylate
1680 cm^{-1}

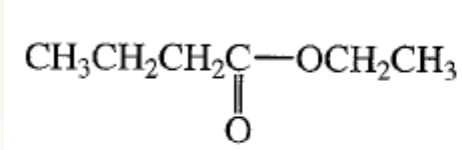




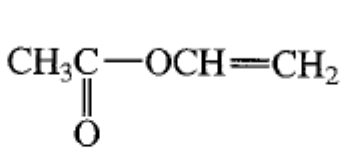
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكاربونيل C=O وكما موضح ادناه تاثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكاربونيل



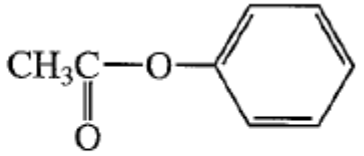
ان C=O يظهر امتصاص عند $1762cm^{-1}$ ويقل بمقدار $25\ cm^{-1}$ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



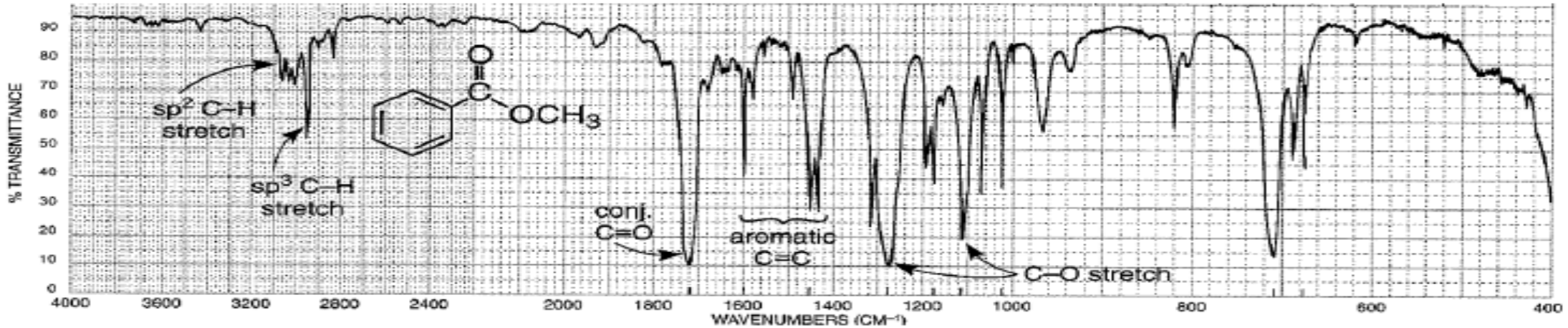
Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

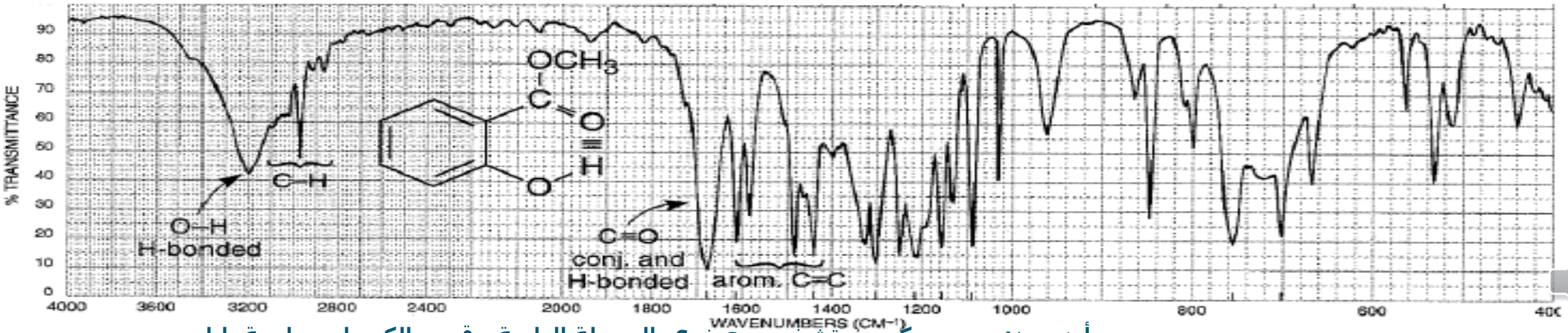


Vinyl acetate
1762 cm^{-1}



Phenyl acetate
1765 cm^{-1}





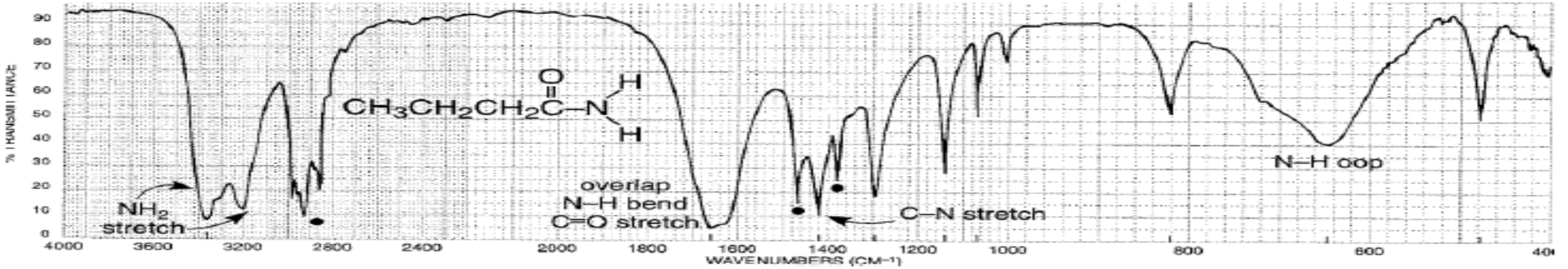
الاميدات Amides

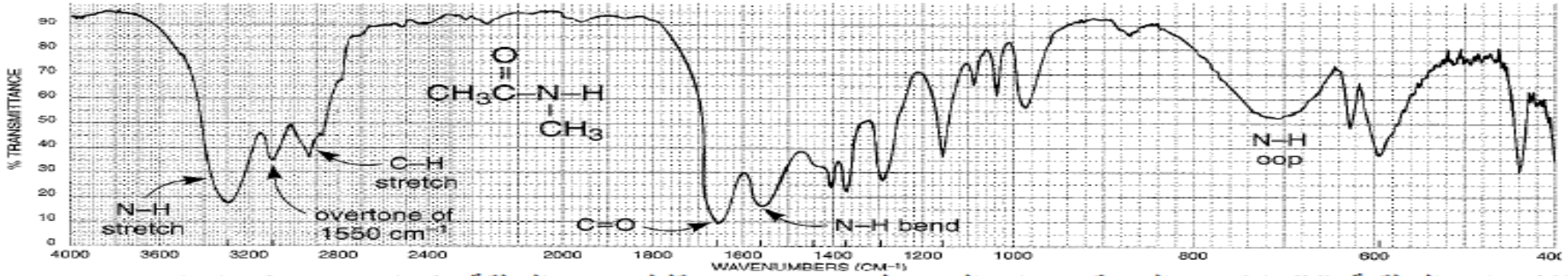
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكاربونيل C=O في المدى $1680\text{-}1630 cm^{-1}$
وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناة

C=O اهتزاز المط يحدث بحدود $1680\text{-}1630\ cm^{-1}$

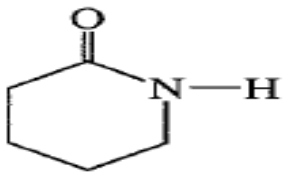
N–H المط للاميدات الاولية $-NH_2$ يعطي حزمتين قريبة من $3350\&3180\ cm^{-1}$. الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود $3300\ cm^{-1}$

N–H الاهتزاز الانحنائي للاميدات الاولية والثانوية يحدث بحدود $1640\text{-}1550\ cm^{-1}$

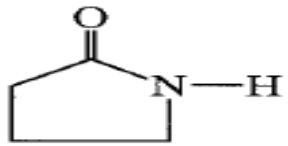




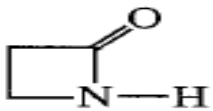
ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل C=O مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناة



~1660 cm^{-1}



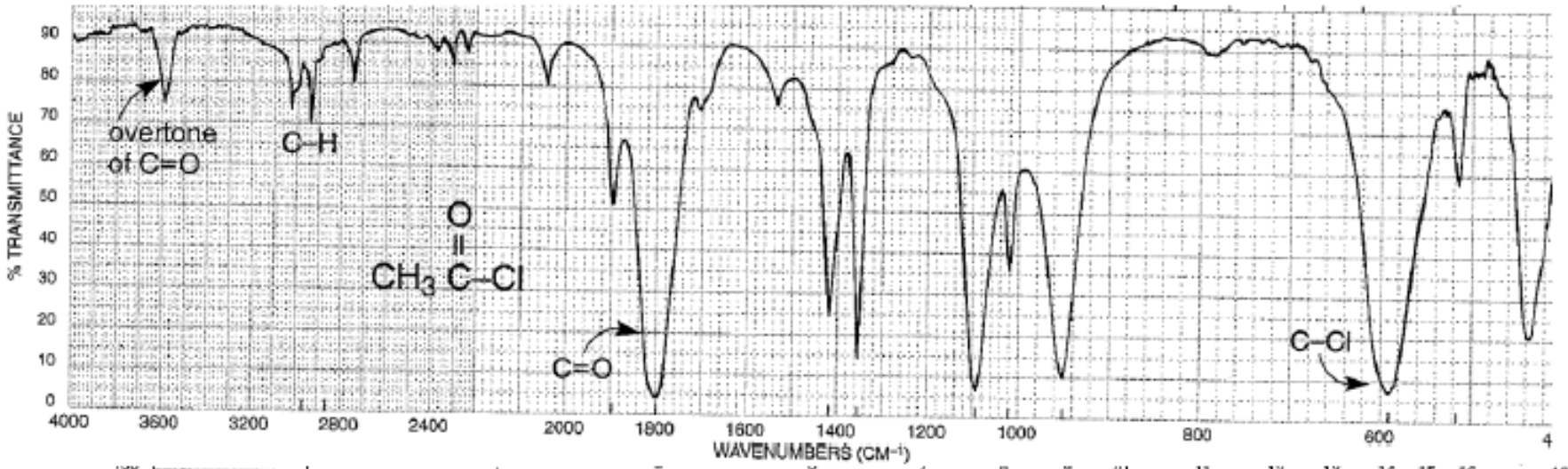
~1705 cm^{-1}

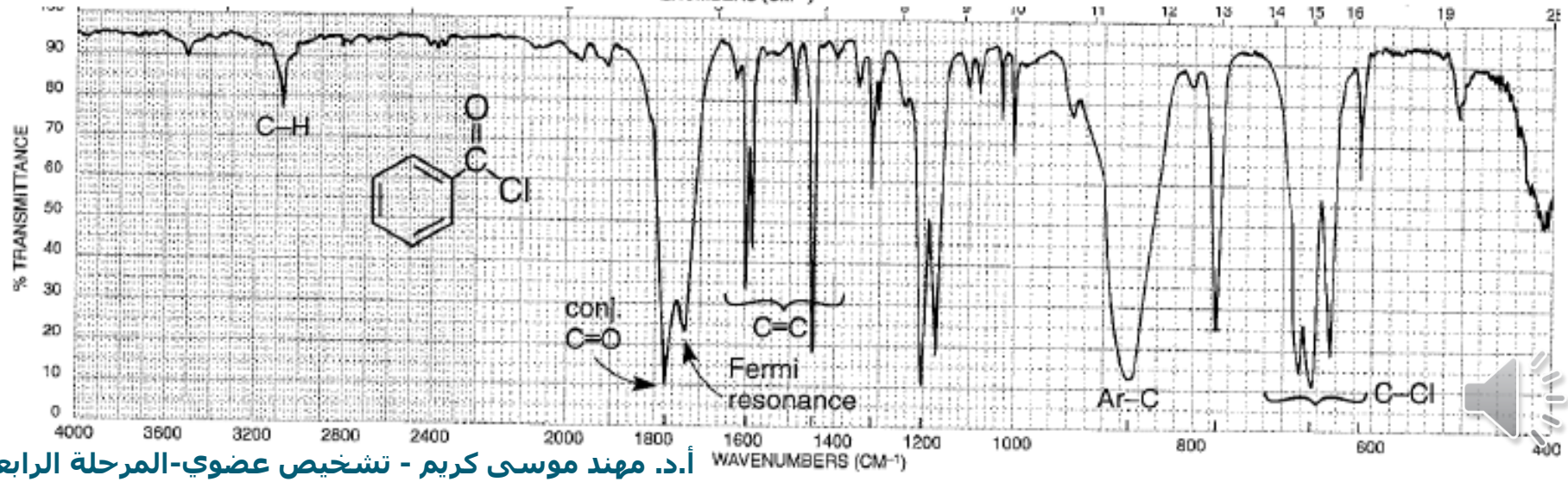


~1745 cm^{-1}

هاليدات الحوامض Acids Halides

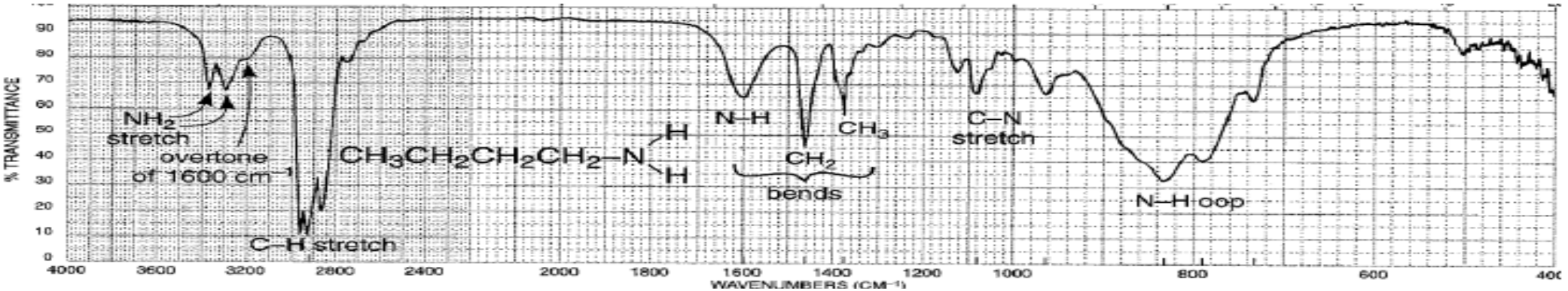
ان اهتزاز المط لمجموعة الكاربونيل C=O لهاليدات الحوامض غير المتبادلة يظهر امتصاص شديد عند 1810-1775 cm^{-1} . اما هاليدات الحوامض المتعاقبة بتردد اوطا مثل كلوريدات الحوامض المتعاقبة يكون التردد من 1780-1760 cm^{-1} . وان اهتزاز المط ل C-Clيكون بالمدى 730-550 cm^{-1}
والاشكال التالية توضح طيف كلوريد المثيل وكلوريد البنزويل .

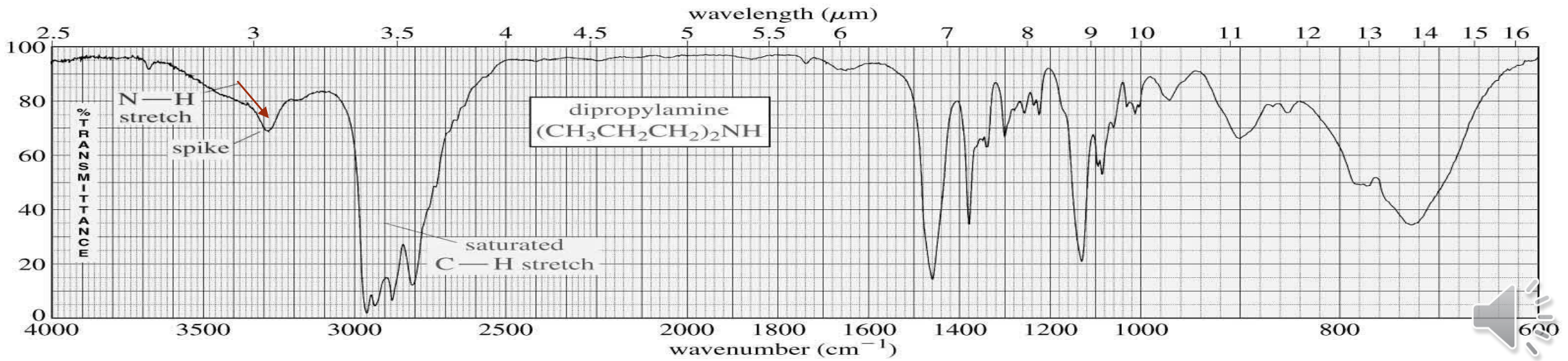


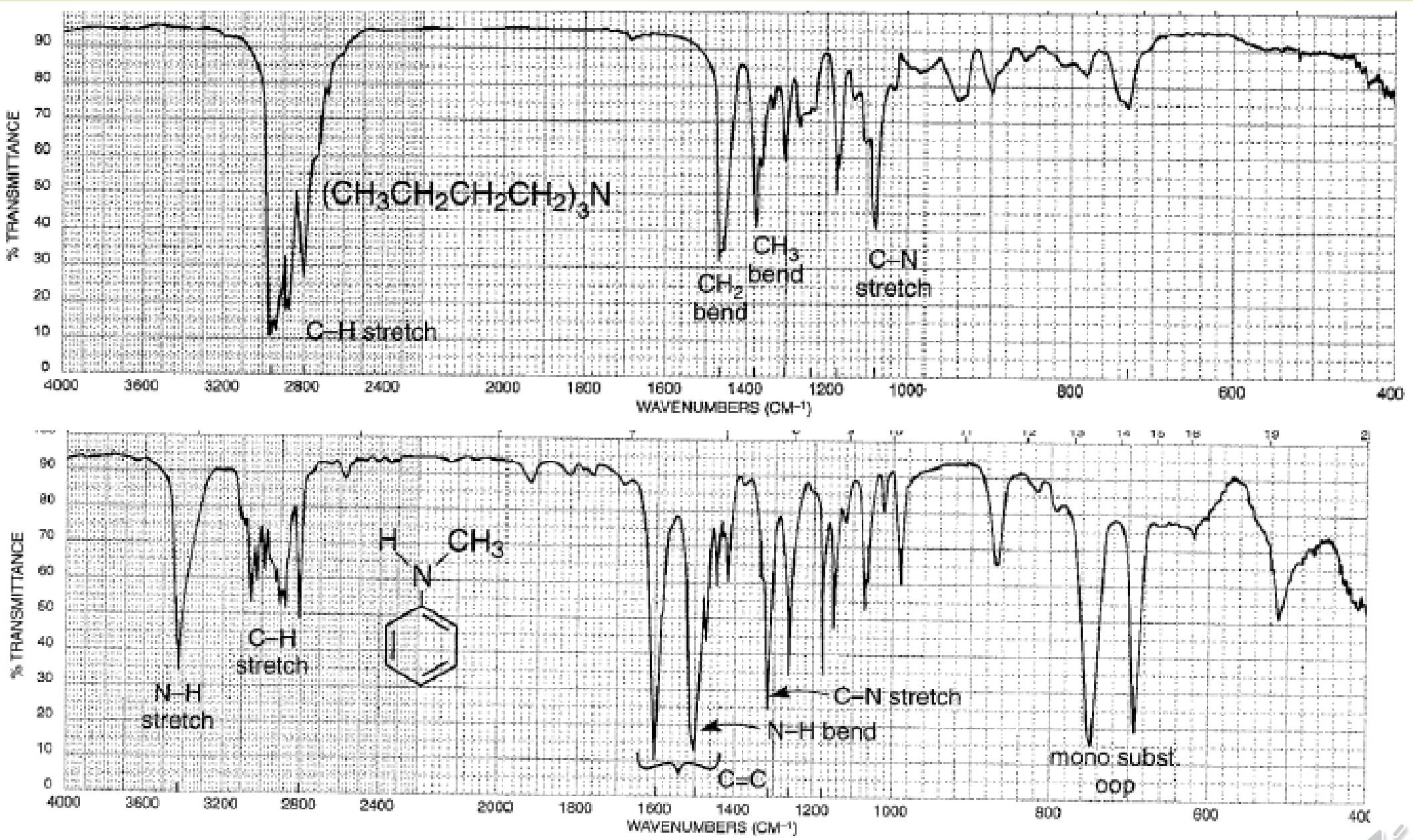


Amines الامينات

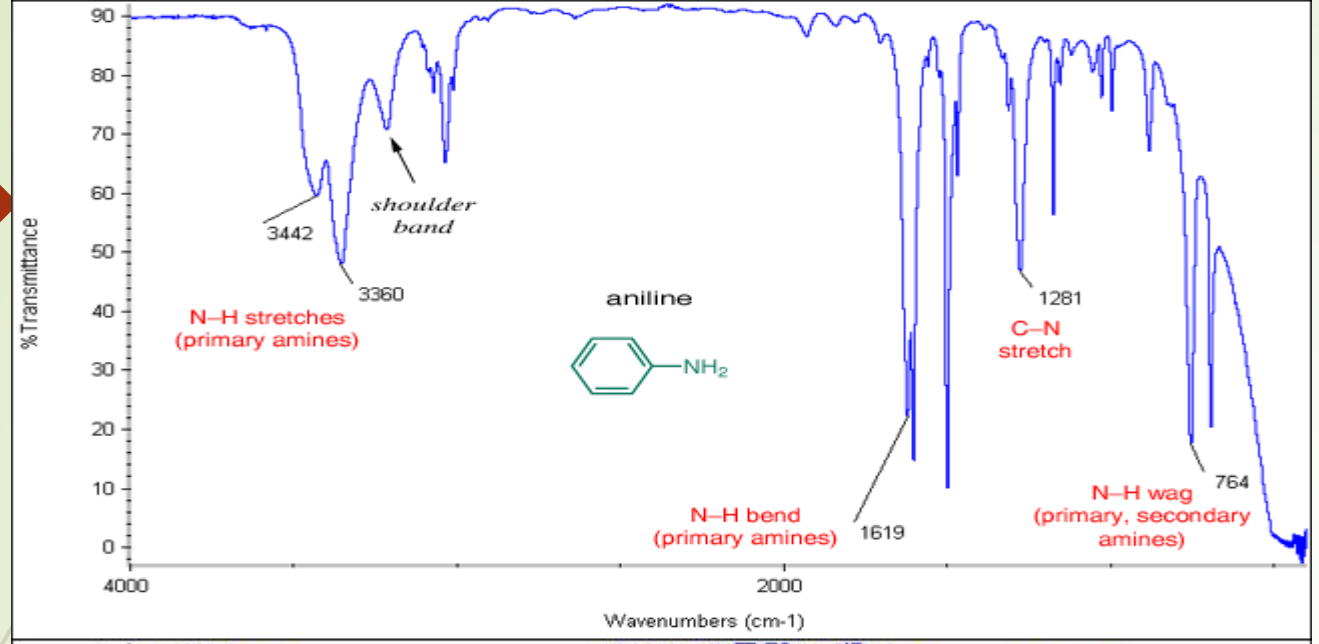
تظهر الامينات الاولية عند فحصها في المحلول المخفف حزمتي امتصاص للمط بالمدى $3500\text{-}3300cm^{-1}$ حيث يمثلان مط N-H غير متناظر ومتناظر حر واهتزاز انحنائي(bend) لل الاصرة N-H تكون عريضة بالمدى $1640\text{-}1560\ cm^{-1}$. وتظهر الامينات الثانوية حزمة واحدة ضعيفة عند نفس المنطقة واهتزاز انحنائي(bend) لل الاصرة N-H عند $1500\ cm^{-1}$ اما الامينات الثالثية لا تظهر امتصاص في هذة المنطقة$^{1-}3500\text{-}3300cm$. وان امتصاص اهتزاز المط للاصرة C-N يحدث بالمدى $1350\text{-}1000cm^{-1}$. ان الامينات الاروماتية تمتص الاصرة N-H في ترددات اعلى قليلا من الامينات الاليفاتية كذلك مط للاصرة C-N للامينات الاروماتية يظهر الامتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الامتصاص المقابل للامينات الاليفاتية لان ثابت قوة الاصرة C-N يزداد بالروزونانس مع الحلقة وكما هو مبين بالمثلة التالية :

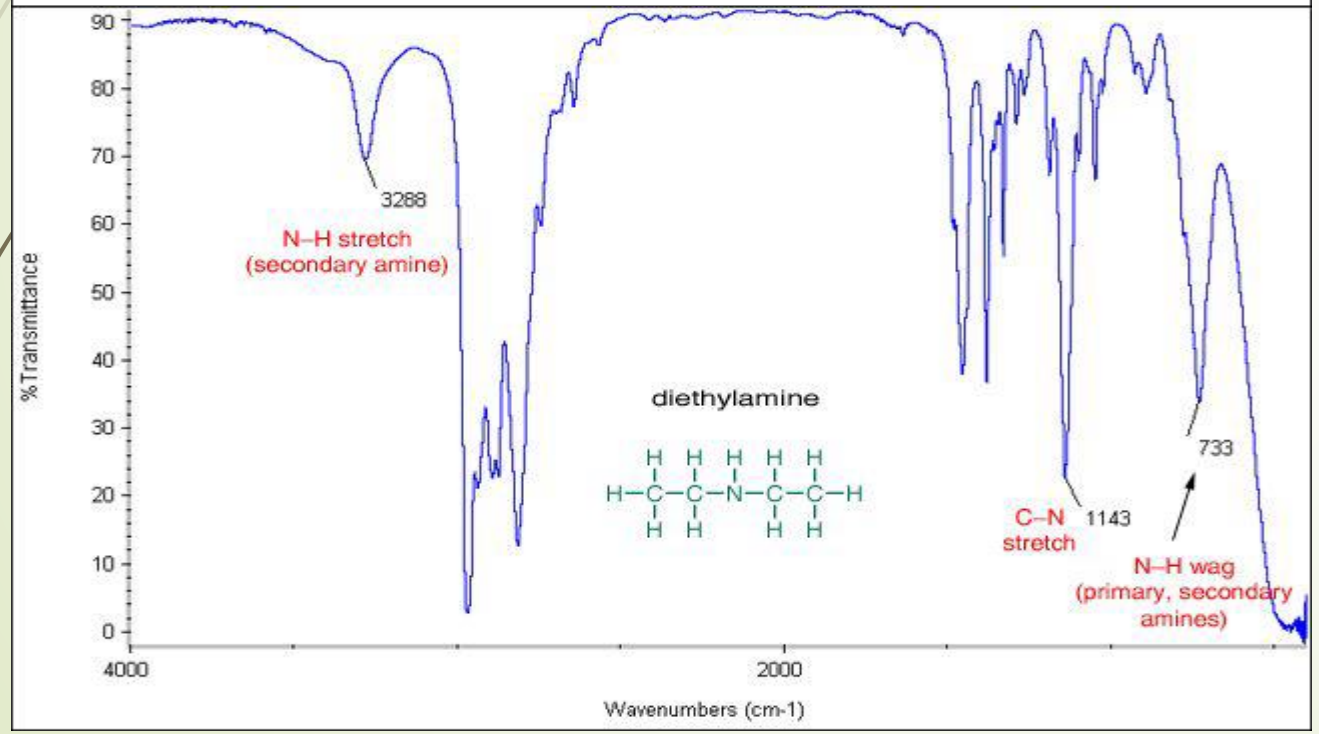





% TRANSMITTANCE
$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$
C–H stretch
CH_2 bend
CH_3 bend
C–N stretch
WAVENUMBERS (CM^{-1})
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
% TRANSMITTANCE
N–H stretch
C–H stretch
C–N stretch
N–H bend
C=C
mono subst. oop
WAVENUMBERS (CM^{-1})
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600

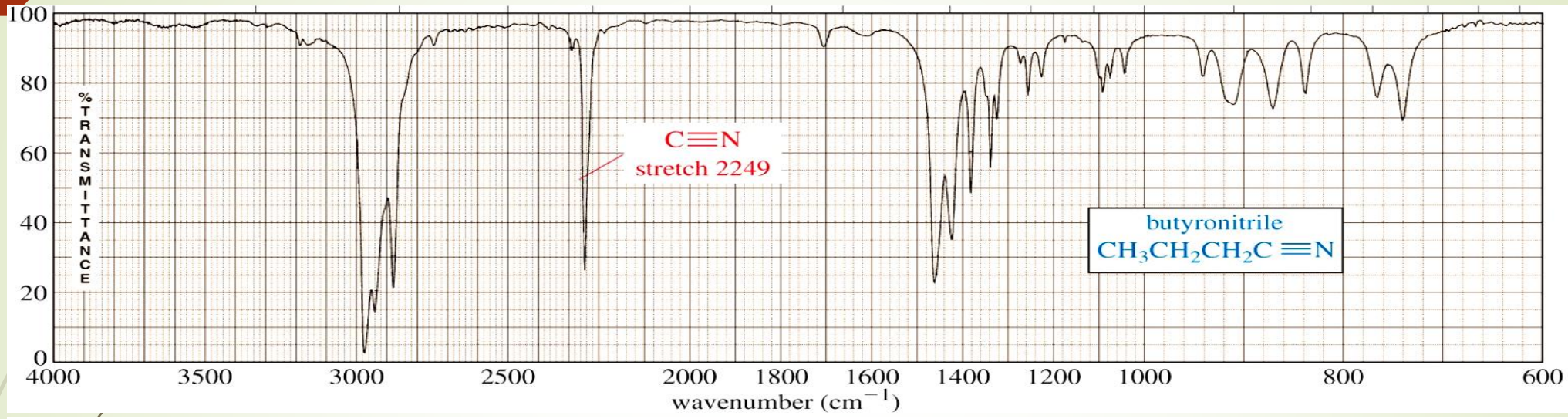
مثال : فيما يلي طيف IR للانيلين
وهو امين اروماتي أولي الذي اظهر التالي
:قمتين عند 3442, 3360 Cm-1 تعودان
لترددي المط المتماثل والغير متماثل ل N – H
نلاحظ ظهور تردد مط C – N 1281 Cm-1
ونلاحظ ظهرت بعدد موجي اعلى لان الانيلين
مركب اروماتي

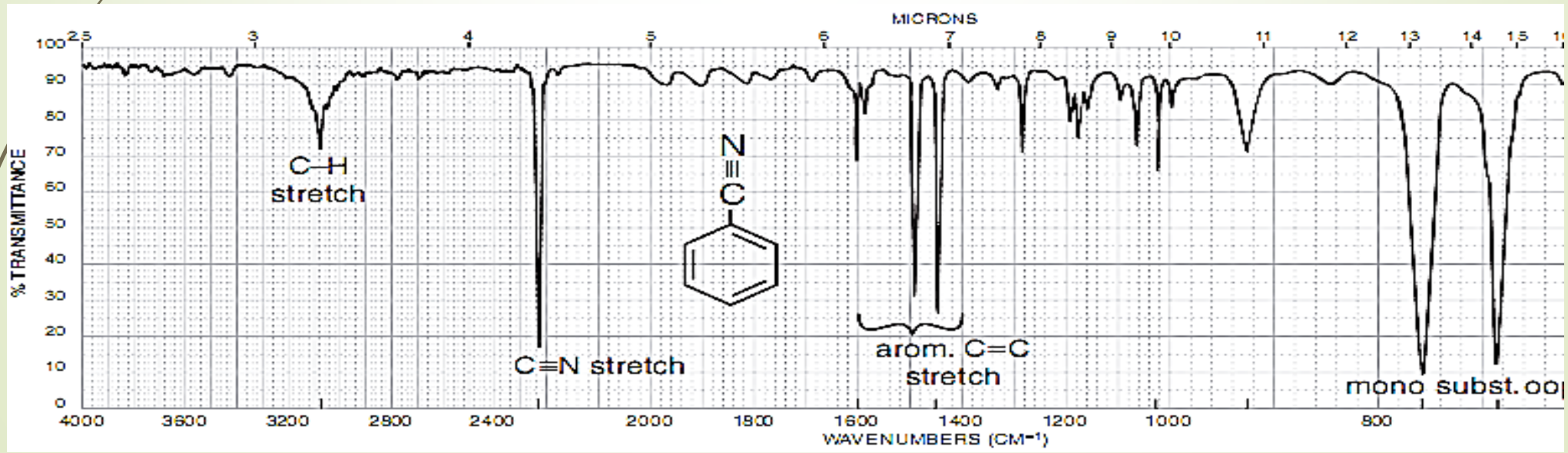




أما في حالة ملاحظة طيف IR لـ (diethyl amine) كمثال للامين الثانوي يظهر تردد مط (N – H) عند (3288 Cm^{-1}) وبقمة واحدة وهذا أهم مايميز الأمين الثانوي عن الأولي الذي يظهر قمتين كما في مثال الانيلين .كذلك نلاحظ ظهور تردد مط (C – N) عند (1143 Cm^{-1}) إضافة إلى ظهور تردد انحناء ارتجاجي لـ (N – H) عند (733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

النتريلات: يُظهر النتريل بطريقة مشابهة جدًا للألكاينات حزمة بارزة عند2250 سم -1 ناتج عن الرابطة الثلاثية CN . هذه الحزمة لها شكل حاد ومدبب تمامًا مثل الرابطة الثلاثية Alkyne C-C، ولكن نظرًا لأن الرابطة الثلاثية CNأكثر قطبية ، فإن هذه الحزمة أقوى من الألكاينات.

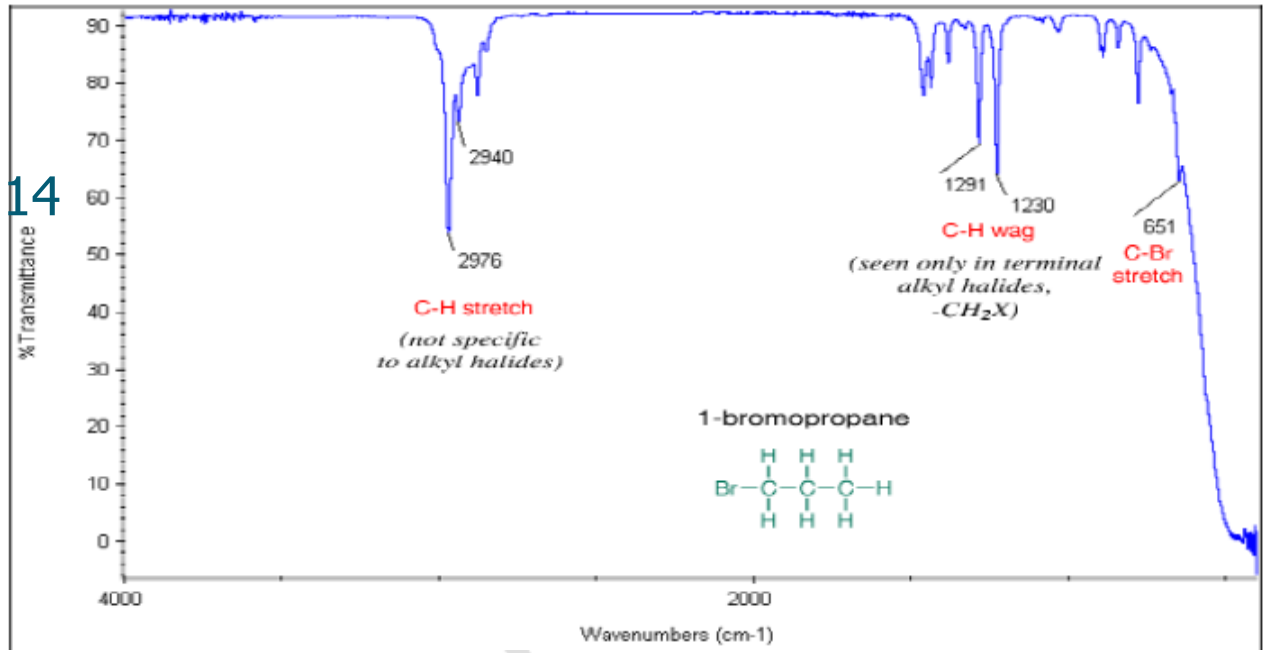


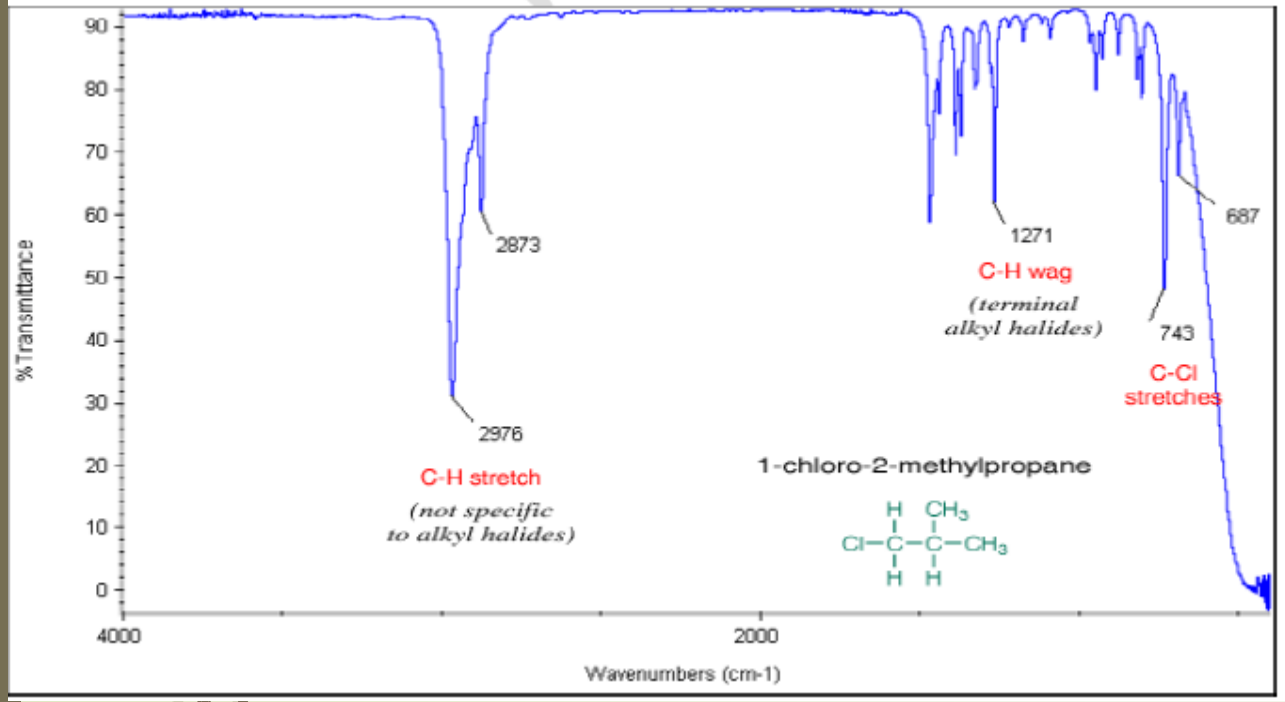


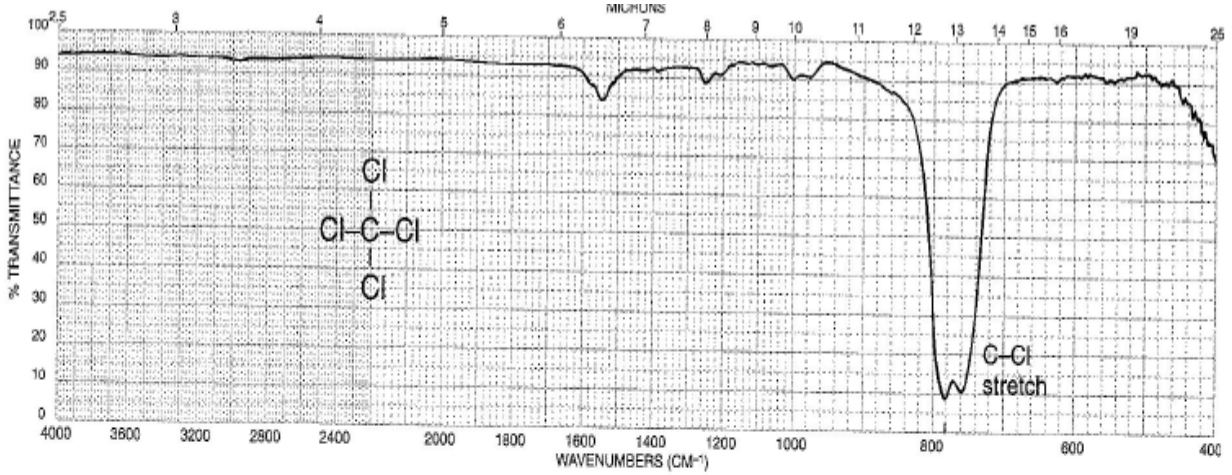
Alkyl Halides

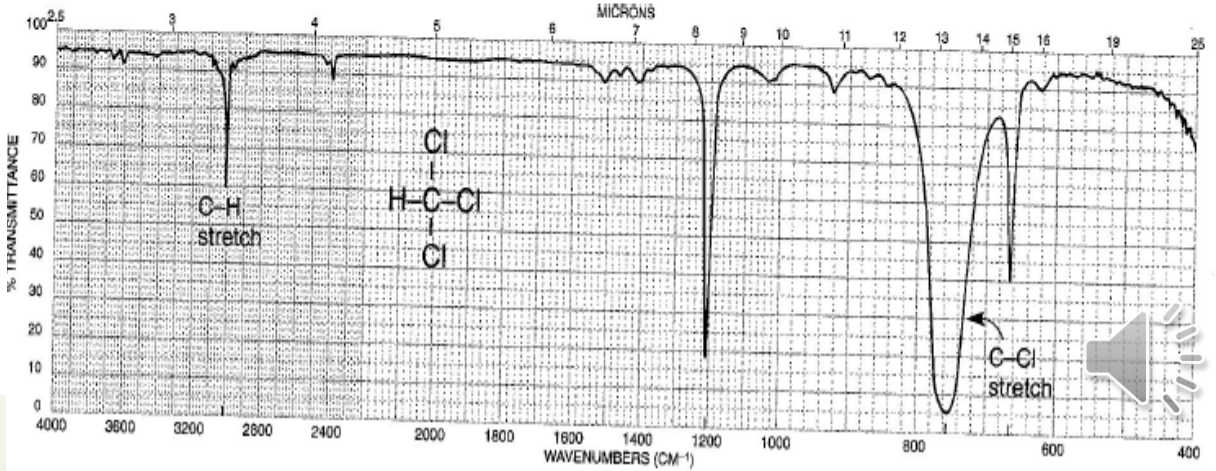
هاليدات الالكيل

هاليدات الألكيل مركبات تمتلك الاصرة (C – X) حيث إن (X= Br,Cl,F or I) وعادة يأخذ البروم اوالكلور في الكيمياء العضـــوية . عمومـــــا تردد الآصرة (C-X) يظـــهر بالمنطقة (515-850 Cm^{-1}) من طيف IR حيث يظهر تردد مط (C-Cl) عند (550-850 Cm^{-1}) بينما تردد مط (C-Br) يظهر بعدد موجي اقل عند (515 – 690 Cm^{-1}) . كذلك يظهر تردد الاصرة (C-H wag) ارتجاجي في المجموعة ($-CH_2X$) عند (770 – 1250 Cm^{-1}) خاصة في هاليدات الألكيل الصغيرة .
ومن ملاحظة قيم الترددات السابقة لهاليدات الالكيل نلاحظ ظهورها في منطقة بصمة الأصبع (finger print region) .









الأنهدريدات: أن اهم مايميز الانهدريدات في طيف الاشعة التحت الحمراء هو اهتزاز مجموعة الكاربونيل C=O حيث يظهر حزمتين الاولى 1800-1830 cm-1 والأخرى 1740-1775 cm-1
كذلك مط مجموعة ال C-O على شكل حزمة متعددة عند 900-1300 سم -1
ان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس . كذلك شد الحلقة للانهيدريدات الحلقية يغير الامتصاص الى تردد عالي . كذلك تظهر الانهيدريدات الحلقية ذات الحلقات الخماسية امتصاص في ترددات اعلى أي اطوال موجية اقصر من الانهيدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة.