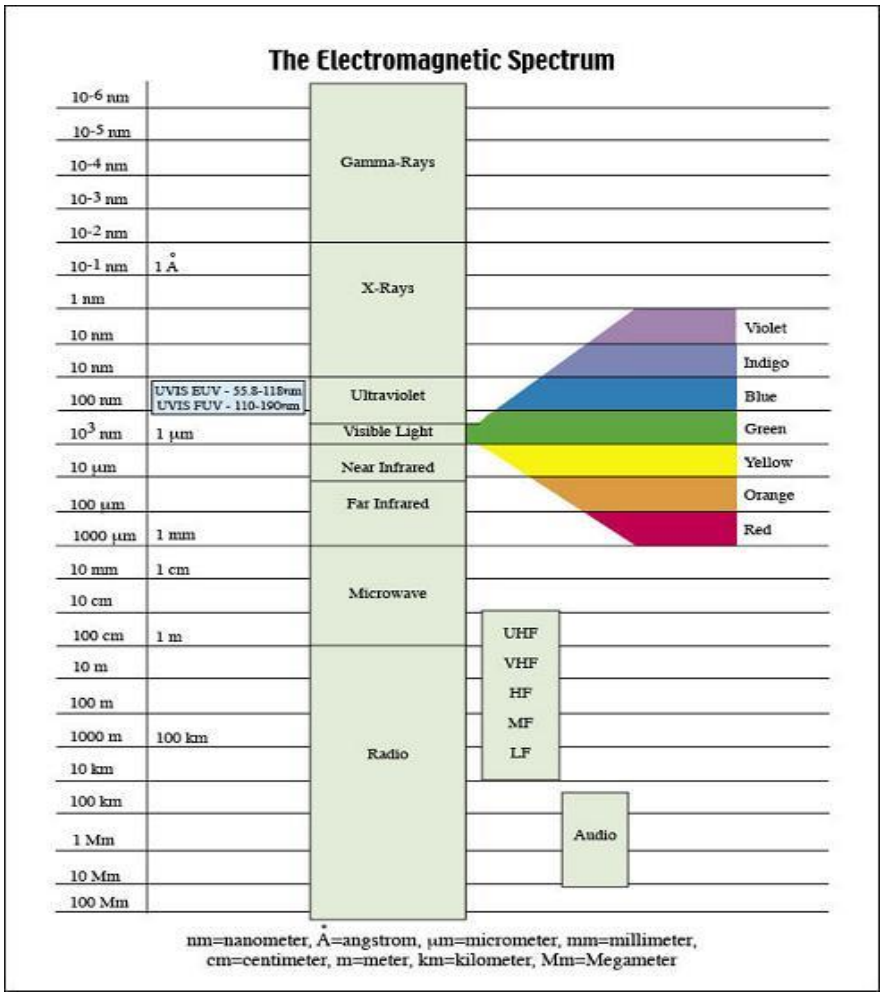
مدخل لأطياف المركبات العضـوية

ماذا نعني بدراسة الطيـف ؟

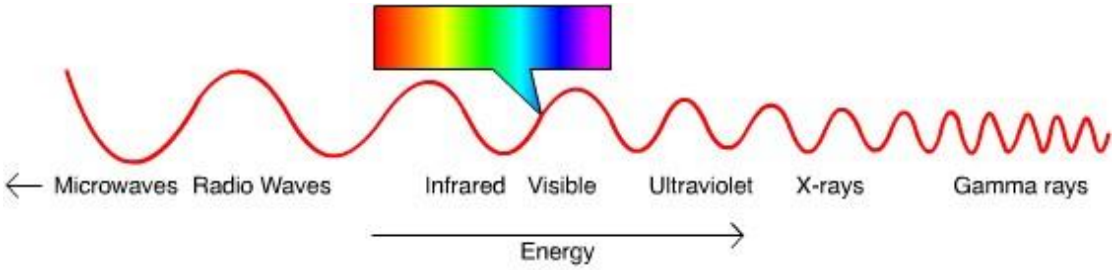
دراسته تعني دراسة التدخلات بين الطاقة الأشعاعية والمادة والتغيرات التي سوف تحدث للجزئ عند تعرضه للأشعة

ماهو الطيـف؟ الطيف هو مدى كلّ الإشعاع الكهرومغناطيسي المحتمل ولذلك يسمى في كثير من المراجع والمصـادر " بالطيف الكهرومغناطيسي " أو " طيف الأشعاع الكهرومغناطيسي" إذاً فإن الطيف هو عبارة عن التمثيل العام للأمواج الكهرومغناطيسية.

××الطيف الكهرومغناطيسي××
Electromagnetic Spectrom



رسم (1)



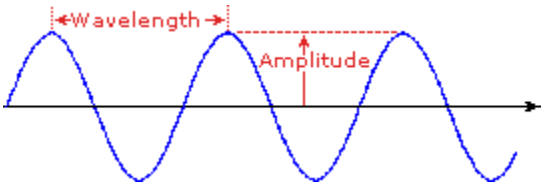
بحسب نظريات الكم فإن الأشعة الكهرومغناطيسية تنتقل في جسيمـات مثل حزم من الطاقة اسموهـا بـ (الفوتونـات) أما حسب النظرية الموجية فتُعرف الأشعة الكهرومغناطيسية بأنها الطاقة الأشعاعية التي تنتقل في الفراغ على هيئة موجات.

ولدراسـة الطيف بالنسبة للمركبات العضـوية سنعتبر أن الطيف (الضوء) هو فوتونات تيسـير في الفضـاء على هيئـة موجـات.

ويتكون الطيف الكهرومغناطيسي انظر الرسم 1:
1-الأشعة الكونيةCosmic rays
2-أشعة جاماCamma_ray
3-أشعة أكس (السينية)X_ray
4-الأشعة فوق البنفسجيةUltraviolet ray
5-الأشعة المرئية Visible rays
6-الأشعة تحت الحمراءInfrared rays
7-أشعة الميكروويف Microwaves
8-أشعة الراديو Radio

وقبل أن ندرس تأثير كل منها على جزيئاتنا لابد من التعرف أولاً على خصائصها العامة وأوصافها حتى يتنسى لنـا التحدث بمنهجية عن التأثيـرات الفيزيائية نتيجة تعرض المادة
للطيـف وسنبـدأ بمجموعة تعريفات بسيطة:

- طول الموجة :(Wavelength λ) هو أصغر جزء متكرر مكون للموجات وطوله يساوي المسافة بين قمتين متتابعتين أو قاعين متتابعين وله وحدات الطول وهي عديدة منها:
الأنجستروم ، المليميكرون(النانومتر)، الميكرون ، المليميتر، السنتيميتر)انظر الرسم(2)



الرسم (2)

_التردد:Frequency هو عبارة عن عدد الدورات الكاملة التي يصنعها الفوتون أثناء سيره في الثانية الواحدة ووحدات التردد هي (دورة/ثانية) ويقال لها الهيرتز Hz نسبة للعالم الالماني.Heinrich Rudolf Hertz

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda}$$

حيث c تساوي سرعة الضوء. ويمكن حساب سرعة الموجة وهي طول الموجة × ترددها.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

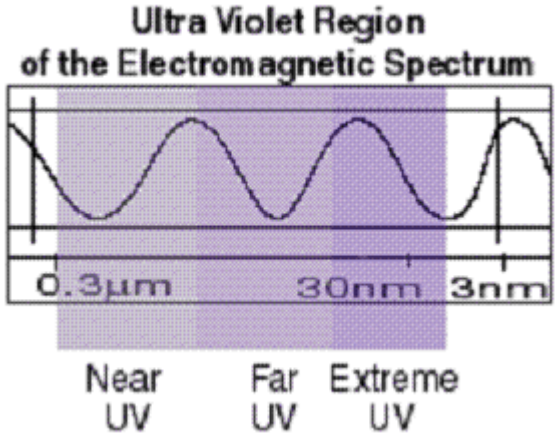
والطاقة المصاحبة لشعاع الضوء يمكن حسابها من العلاقة:
حيث h هو ثابت بلانك.
ومن ملاحظاتنا على هذه الخصائص الفيزيائية أن الطاقة الضوئية تتناسب طرياً مع التردد وعكسياً مع مع طول الموجة أي أن الأشعة التي لها أطوال موجات قصيرة لها طاقة عالية والعكس صحيح.
إن المركبات العضوية تستطيع امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية لمختلف الأطوال الموجية والعلاقة بين أطوال الموجات والطاقة عكسية ولذلك بالرجوع للرسم (1) نلاحظ أن: فوتون الأشعة فوق البنفسجية سيكون له طاقة أعلى من فوتون الأشعة المرئية وذلك ببساطة هو أن طول موجة فوتون الأشعة فوق البنفسجية أقصر من فوتون الأشعة المرئية.

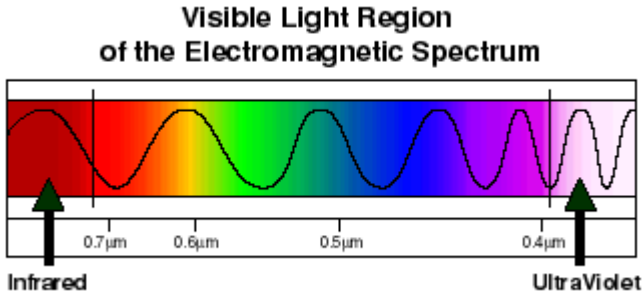
امتصاص الضوء:
عند مرور حزمة من الشعاع الكهرومغناطيسي من خلال مادة مركب فإن هذا الشعاع قد يمتص أو يبعث وذلك اعتماداً على:
1/تردد الشعاع.
2/البنية التركيبية لجزيئات المادة.
ونتيجة لأمتصاص الضوء فإن جزيئات المادة سوف تكتسب مقداراً من الطاقة وهذه مانسميها بـ (الطاقة الداخلية) وهي الطاقة التي تكتسبها جزيئات مادة معينة عن تعرضها للأشعاع وهي عبارة عن مجموع الطاقة الألكترونية والأهتزازية والدورانية.

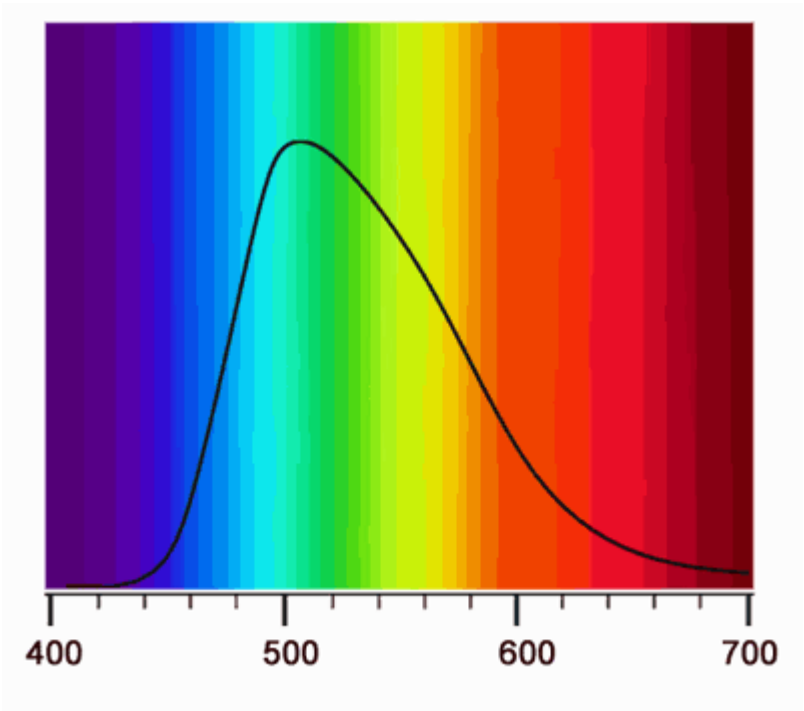
الطاقة الداخلية E = الألكترونية E + الدورانية E + الأهتزازية
أقسام الأطياف حسب الأشعة المستخدمة
1-أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (أطياف الأمتصاص الألكترونية).
2-أطياف الأشعة تحت الحمراء.
3-أطياف الرنين النووي المغناطيسي.
4-أطياف الكتلة.
ولابد لنا الآن من التعرف على القياسات المحسوبة لكل طيف:
1- تقاس الأشعة الكونية والأشعة السينية بوحدات الأنجستروم.
2- تقاس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالمليميكرون أو النانومتر.
3- تقاس الأشعة تحت الحمراء غالباً بوحدات العدد الموجي (مقلوب طول االموجة) .

انواع الأطياف وتأثيره على المركبات العضوية

أطيـاف الأشـعة فوق البنفسجيـة والمرئيـة







في الواقع إن استخدام أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية محدودة وذلك لأن كمية المعلومات الناتجة عنها لاتفيد الدارس كثيراً في تفسير الطيف وقد يتبادرللبعض بالسؤال حول ماهية أهميتها ! حيث إن دمج المعلومات الناتجة عنها مع معلومات امتصاصات الأطياف الأخرى ستعطي وبوضوح منظوراً جميلاً للدارس ليفهم ويستكشف في مركباته العضوية.
تتراوح موجات هذه الأشعة من (10-800) نانومتر بشكل عام حيث تحتل الأشعة فوق البنفسجية المهمة طول موجة حوالي (200-400) نانومتر بينما يقع مجال الأشعة المرئية مابين طول موجة تقدرمن(400-800) نانومتر وأما بالنسبة للمنطقة الواقعة بين (10-200)نانومتر فتسمى بمنطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة وهي منطقة غير مهمة في دارسة تركيب الجزيئات العضوية.

وكما ذكرنا سابقـاً فإن طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أقصر من أطوال الموجات تحت الحمراء وبالتالي سوف تحتاج لطاقة أعلى لأثارتها تتطلب حوالي 40-300 كيلوكالوري ليحدث الأنتقال من حالة السكون إلى حالة الأثارة أي ترقية الألكترونات من مدارات أقل في الطاقة (الساكنة) إلى مدارات أعلى في الطاقة (مثارة). إذاً فإن طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تعتمد على الطاقة اللازمة لأثارة الكتروناتها.

التأثير على المركبات العضوية

عندما نسلط الأشعة الفوق بنفسجية أو المرئية على الجزيئات العضوية ستحدث لدينا تغيرات في الطاقة الكامنة فيها تنتقل الجزيئات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة نتيجة لترقية الألكترونات بسبب اكتسابها طاقة عالية من الضوء سبب حدوث اظطراب للألكترونات بتردد
معين نتيجة لأمتصاص الطاقة من قبل جزيئات المادة العضوية.
" أن كمية الطاقة الممتصة تتناسب عكسياً مع طول موجة الشعاع."

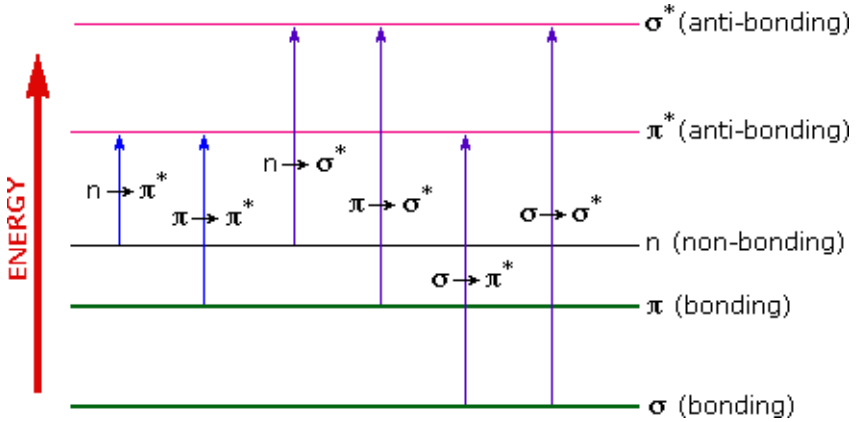
أنواع الأنتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الأنتقالات الألكترونية)وسنقول أنها تشمل
ترقية الألكترونات من أحد المدارات الساكنة

$$(\sigma, \pi, n)$$

إلى أحد المدرات المثارة..

$$(\sigma^*, \pi^*)$$



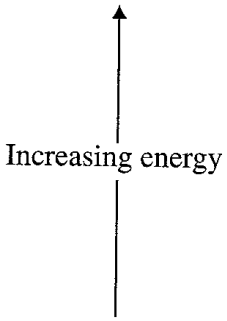
الرسم..(3)

نلاحظ من الرسم أن هناك 6 احتمالات للانتقالات الألكترونية.
ولكن المهم منها هما 2 فقط لإن الأثارات الألكترونية التي تهمنــا هي التي لاتؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:

$$n \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*$$

أما الأثارات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من 200 نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

إن أهم الانتقالات الالكترونية بين هذه المستويات هي :-



$\sigma \longrightarrow \sigma^*$	In alkanes
$\sigma \longrightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
$\pi \longrightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
$n \longrightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
$n \longrightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لايمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UVومن امثلة المذيبات كما في الجدول التالي

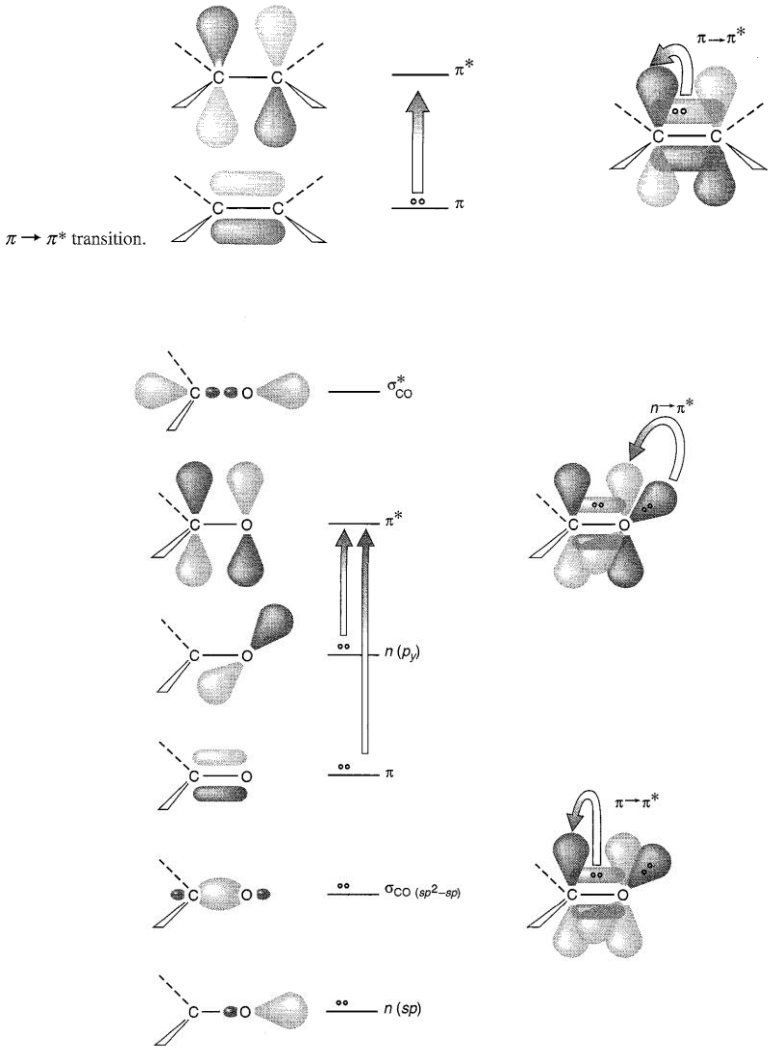
Acetonitrile	190nm	n-Hexane	201nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4Dioxane	215	Water	190
95%Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق
والجدول التالي يوضح تاثير المذيب على نوع الانتقال من n-π* في الاسيتون

Solvent shifts on the $n \longrightarrow \pi^*$ Transition of Acetone

Solvent	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

المركبات الغير مشبعة فان الانتقالات الالكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاص يتغير بالمجاميع المتصلة فالالكين يمتص بحدود 175nmو الالكاين في 170nm ومركبات الكاربونيل في 188nm كما في الاشكال التالية :-



ان المجاميع المعوضة تعطي اربعة انواع من التاثير في تغيير موقع الامتصاص وشدتة وكما يلي :-

1- Bathochromic shift (red shift) – a shift to lower energy or lower wavelength.
2- Hypsochromic shift (blue shift) – a shift to high energy or shorter wavelength.
3- Hyperchromic effect – an increase in intensity.
4- Hypochromic effect – a decrease in intesity.

وعند هذه النقطة هنلك تعريف بعض المصطلحات المستعملة في مناقشة الاطياف الالكترونية .

حامل اللون (CHROMOPHORE) مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص الالكتروني (مثل NO_2 ,C=O, C=C) .

مجموعة مطورة للون (AUXOCHROME) مجموعة مشبعة لها الكترونات غير تاصرية , اذا ارتبطت بمجموعة حاملة للون غيرت الطول الموجي وشدة الامتصاص (مثل NH_2, OH, Cl)(**هو أي مجموعة مشبعة لاتمتص في مجال الأشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكرموفورتتغير طول الموجة التي يحدث عندها الأمتصاص كما تتغير شدة الأمتصاص مثل(OH,-Cl)**

إزاحة نحو الأحمر (BATHOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو الطول الموجي اطول نتيجة التعويض او تاثير المذيب .

إزاحة نحو الأزرق (HYPSOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر نتيجة التعويض او تأثير المذيب.

HYPERCHROMIC EFFECT : تاثير ينتج عنة زيادة في شدة الامتصاص.

HYPOCHROMIC EFFECT : تاثير ينتج عنه نقصان شدة الامتصاص .

الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبعض الكروموفورات :-

Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ε	Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ε
R−OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	$R-NO_2$	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R−O−R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R−CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
$R-NH_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R−SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R_2CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
$R_2C=CR_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R−C≡C−R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R−C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR′	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R−N=N−R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	$RCONH_2$	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

الامتصاصات المميزة للمركبات العضوية

CHARACTERISTIC ABSORPTION OF ORGANIC COMPOUND

أولاً : المركبات العضوية المشبعة

هي المركبات التي تحتوي على روابط من النوع سيجما مثل الميثان والإيثان والبروبان. وفي هذه المركبات لايحدث إلا نوع واحد من الأنتقالات وهو..

$$\sigma \rightarrow \sigma^*$$

ولما كان هذا الأنتقال يتطلب مقدراً كبيراً من الطاقة فإن هذا النوع من المركبات يقع امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة أي عند أطوال موجات أقل من 200 نانومتر

أما إذا احتوت هذه المركبات المشبعة على ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين أو النيتروجين والتي لها الكترونات حرة مثل الأيثرات أو الكحولات لإن ذلك يؤدي لحدوث انتقال من نوع

$$n \rightarrow \sigma^*$$

والتي أيضاً تحتاج لطاقة عالية تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة ونظراً لعدم قدرة أجهزة هذا الطيف على قياس هذه المنطقة سأقول وبكل أسف أنه وبالنسبة لهذه المركبات المشبعة فإن أطياف الأشعة المرئية والفوق بنفسجية ليست مميزة للكشف عن وجودها.

ولأنها لا تُقرأ من قبل الجهاز استخدمت هذا المواد كمذيبات عضوية للمواد الأخرى حيث تقوم بإذابتها ولكنها لا تتداخل معها في الطيف ويمكننا اعتبرها ميزة لها.

[ثانياً : المركبات العضوية الغير مشبعة (الألكينات)

$$C = C$$

هي المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة أو ثنائية أو عديدة وهذه المركبات تتميز بقدرتها على امتصاص

الأشعة فوق البنفسجية مثل الأيثلينات) الألكينات) ويزداد امتصاص وطول موجة هذه المركبات عند:
1- وجود مجاميع استبدال على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة.
2- وجود مجاميع قاعدية مثل مجموعة الهيدروكسيل والأمين على الرابطة المضاعفة حيث أن مقدار الأزاحة هنا سيزداد ناحية أطوال موجات أعلى نتيجة لاحتمال الطنين.
3- وجود روابط زوجية خارج الحلقة في الألكينات الحلقية حيث تسبب توتراً في المركب ما يؤدي إلى ازاحة الأمتصاص نحو أطوال موجات أعلى وذلك نتيجة لنقص الطاقة اللازمة لأحداث الأنتقال الألكتروني فبعدم استقرار المركب ستسهل اثارته.
4- تعدد الروابط المزدوجة المتبادلة متناوبة وسنجد بالتجارب أنه كلما زاد عدد الروابط المتبادلة كلما انزاحت حزم الأمتصاص عند أطوال موجات أعلى مع زيادة في شدة الأمتصاص والسب في ذلك يعود باعتقادي إلى مدارات باي في كل رابطة بسبب الطنين.
5- وجود تأثير فوق الأقتران والذي يحدث عندما تكون مجموعة الميثيل في حالة متبادلة مع الرابطة حيث يصبح تأثيرها مشابهاً لتأثير الطنين تقريباً.
6- تعدد وجود الرابطة المضاعفة المنفصلة نتيجة للأنفصال وعدم التبادل فإن تأثير مجموعة منها هو تأثير واحدة فقط على الطول الموجي حيث أن زيادتها لايؤثر على انزياح أطوال الموجات بل يقتصر تأثيرها في زيادة شدة امتصاص المركب.

ولمعرفة أماكن حزم الأمتصاص للدايينات ذات الروابط المتناوبة المفتوحة منها أو الحلقية لابد من معرفة القواعد التي وضعها العالم وود وارد wood ward عام 1941م ثم طورها فيزر وسكوت وآخرون لتجاربهم على الدايينات والترابينات وقد قاموا بتصنيفها إلى نوعين:
1- المركبات التي تحتوي على رابطتين مضاعفتين في نفس الحلقة وتسمى Homo annular ring
2- المركبات التي تحتوي على رابطتين في حلقتين مختلفتين وتسمى
Hetero annular ring

وهذه القواعد تخصصية وعامة معاً وسأورد لكم فيها موضوعاً متنوعا مع العديد العديد من الأمثلة وبما أننا في المدخل الآن فسأوردها في موضوع مستقل بإذن الله.

ثالثاً : الألكاينات (الأستيلينات):

$$C \equiv C$$

من المعلوم أن الرابطة الثلاثية تتكون بين ذرتي الكربون من رابطة سيجما ورابطتين من النوع باي وبناء عليه فإن الأنتقالات الألكترونية التي نتوقعها ستكون من نوع

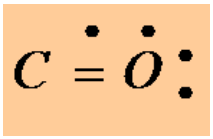
$$\pi \rightarrow \pi^* \quad \sigma \rightarrow \sigma^*$$

ونلاحظ أن امتصاص هذه المركبات يحدث عند طول موجي أقل من الأيثيلينات وذلك يعود لقوة الرابطة الثلاثية مما يلزم طاقة عالية جداً ليحدث فيها الأنتقال الألكتروني وقد وجد بالتجارب المعملية أن الأستيلين يمتص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي يبلغ 175 نانومتر بينما الأيثلين امتص عند طول موجي يساوي 180 نانومتر فما هو السبب برأيكم

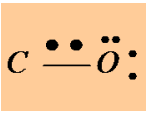
رابعاً : مركبات الكربونيل:

ويتم فيها جميع الأنتقالات الألكترونية من النوع
وأهم نوعين من الحالات الأنتقالية للمركبات من هذا النوع هما :

1- الحالة الأنتقالية والتي ينتقل منها الكترون الزوج الألكتروني الحر إلى مدار باي غير المستقر.



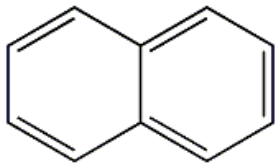
2- الحالة الأنتقالية والتي ينتقل فيها الألكترونن من مدار باي الرابط إلى مدار باي غير المستقر.



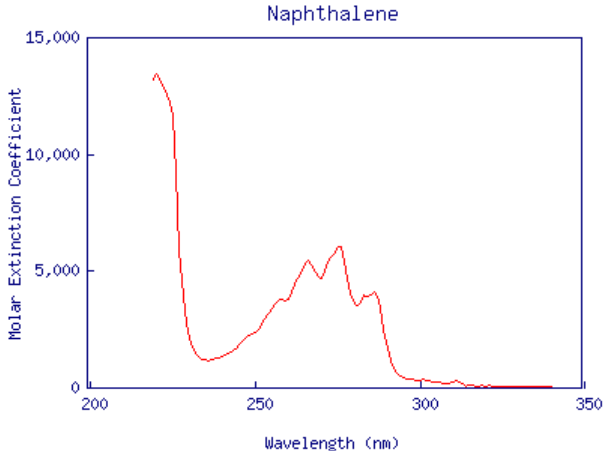
وتتميز المركبات الكربونيلية بوجود حزمتين امتصاص تخص كلا النوعين السابقين وأطوال الموجات التي تقع عندها هذه الحزم تتغير تبعاً لتغير المركب العضوي وتتأثر بنوع المذيب المستعمل من حيث قطبيته وهذا باب آخر سأتكلم عن لاحقاً بالتفصيل.

خامساً :المركبات الأروماتية
إن طيف الأمتصاص للمركبات الأروماتية والبنزين يعتبر معقداً نسبياً وهذا التعقيد ناشئ من وجود عدة طبقات مثارة منخفضة الطاقة نتيجة للأستقرار الناتج من حدوث الرنين في حلقة البنزين.
وللبنزين 3 مناطق امتصاص وهي كالتالي:
1- امتصاص قوي عند أطوال موجات 184 نانومتر وعند 204 نانومتر بكثافة عالية وتسمى مناطق الأمتصاص الأولية)الأولى والثانية.

2- امتصاص ضعيف إلى متوسط يتراوح بين أطوال موجات 270_230 نانومتر وتسمى مناطق الأمتصاص الثانوية.
وتعتبر أقوى منطقة امتصاص عند طول 255 نانومتر هي القيمة المميزة للبنزين وتسمى هذه المنطقة λ_{max}
ومن المهم معرفة أن اضافة مذيبات أو مجاميع استبدال بالنسبة لحلقة البنزين يغير λ_{max} من لمركبات البنزين فالاستبدال على حلقة البنزين يؤدي إلى ازاحة أطوال الموجات نحو طول موجة أعلى مع زيادة في شدة الأمتصاص..
أما بالنسبة للهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات..



فإن حزم الأمتصاص الأولية والثانوية في الطيف تنزاح إلى طول موجات أكبر ومن الملاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات الهيدروكربونية عديدة النواة تمتلك أشكال مميزة ذات تركيب دقيق ومحدد.



سـادساً : المركبات الحلقية الغير متجانسة

هي المركبات التي تحتوي على انتقالات الكترونية من نوع..

$$n \rightarrow \pi^* \quad \pi \rightarrow \pi^*$$

وتعتمد درجة ازاحة الامتصاص فيها على ثلاث عوامل:

1- نوع الذرة الغير متجانسة.

2- موضع الذرة الغير متجانسة.

3- وجود مجموعات استبدال ساحبة أو مانحة للألكترونات.

وللحديث عن كل من هذه الأبواب الستة بشكل مرضي فإننا سنحتاج لأكثر من موضوع وذلك لعمقها واختلافها تبعاً للتأثيرات المحيطة وتأثيرها في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقبل الدخول في الطيف الجديد لابد من معرفتنا لكيفية تحضير العينات لأجراء التجارب بواسطة طيف الأشعة فوق النفسجية:

1- إذا كانت المادة غاز فإنها توضع في أنابيب مفرغة.

2- إذا كانت المادة سائلة فإنها توضع كطبقة رقيقة بين لوحين من كلوريد الصوديوم.

3 - إذا كانت المادة صلبة يمكن تحضيرها في صورة محلول بواسطة مذيب مناسب أو على صورة كبسولة مع بروميد البوتاسيوم على درجة مرتفعة من النقاوة.

تقسم منطقة طيف الاشعة فوق البنفسجية الى ثلاث مناطق ترجع الى طاقة الاشعة وهذه المناطق تعرف:

الاشعة فوق البنفسجية القريبة near ultraviolet وهي القريبة من الطيف المرئي .

الاشعة فوق البنفسجية المتوسطة extreme ultraviolet وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة

الاشعة فوق البنفسجية البعيدة far ultraviolet وهي الاقرب الى اشعة اكس والتي لها اكبر طاقة

مكونات جهاز UV- Visible الأساسية:

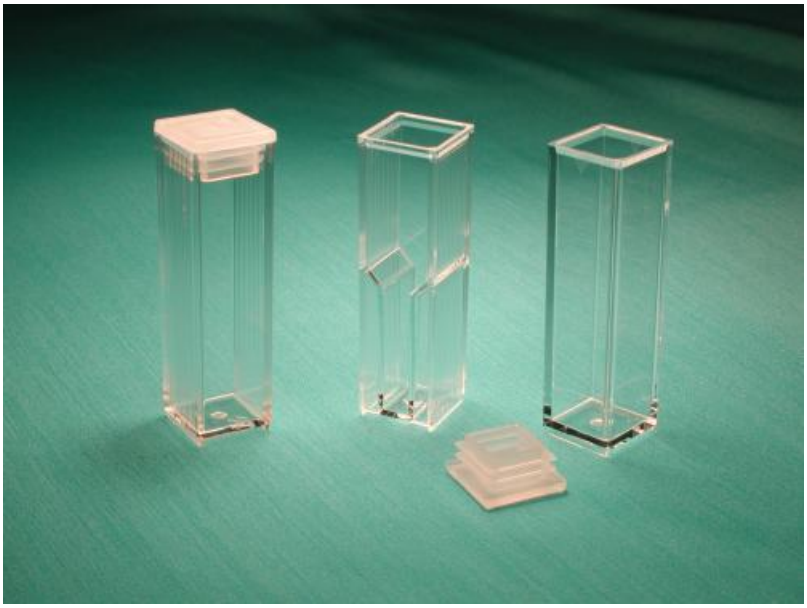
1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشاف 5- الشاشة: (Monitor)

المصادر الضوئيه: وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنجستن (lamp Tungsten) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية(Visible) في المدى (350- 800nm)

والمصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (lamp D2) وهي لمبة لايفض مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200-350 nm)

خلية العينة : Sample Cell

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل إستخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لايكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم وتتراوح أسعار خلايا الكوارتز مابين 300 – 1000 ريال حسب جودة الخلية ومدى سمكها.



موحد طول الموجة: (Monochromator)

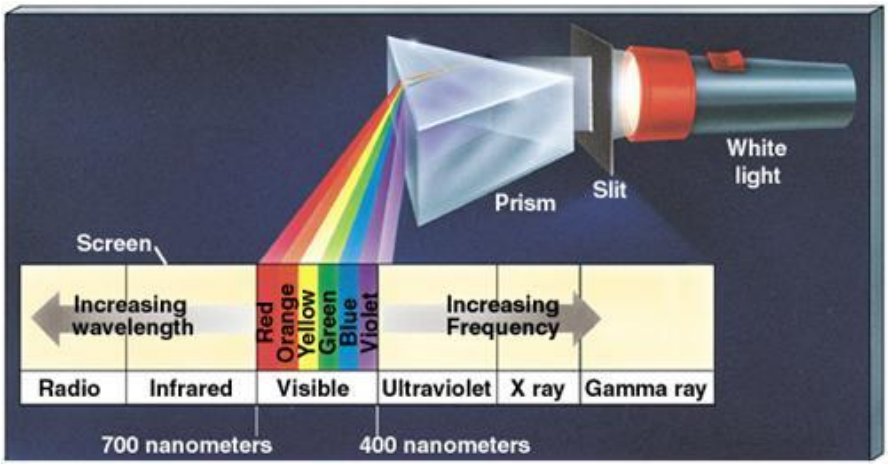
وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز ووظيفتة أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى إمتصاصة فعندما يسلط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجة للموحد طول الموجة حزم كثير من الضوء يقوم Monochromator بعملية إستقبال الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد طول الموجة ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية إنعكاس للأشعة الساقطه عليه موجهاً إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر بإختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرأة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف .

المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب إستخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب . والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بإمتصاصية ضعيفة جداً أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب . ومن أمثلة هذه المركبات الإيثانول ،الإيثرات،السايكلوهكسان،والكلوروفورم.

الكشاف: (Detector)

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ماإذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لانحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي إمتصاص . أما أذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص.


White light
Slit
Prism
Screen
Increasing wavelength
Red
Orange
Yellow
Green
Blue
Violet
Increasing Frequency
Radio
Infrared
Visible
Ultraviolet
X ray
Gamma ray
700 nanometers
400 nanometers

UV-3101PC
2000 1 27 14:39

أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث أستخدامها:

1- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:

وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب (Test tube) في عملية التحليل والنوع الأخر يستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك بإستخدام البلانك أوالمذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلانك أو خلية البلانك ويوضع في مكانها أنبوبة أوخلية العينة المراد إجراء القياس لها .

في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدرالضوئي فيها عبارة عن لمبة تنجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم.

2- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد:

وهي أجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لاداعي لعملية تصفير الجهازيدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أتوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلانك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قيلسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ماعلينا فعله هو أن نقوم بإختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التنجستن فقط ونضع خلية البلانك في فتحتة الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل . أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار لمبة الديوتيريوم فقط

معالجة النموذج SAMPLE HANDLING

في تحضير المحلول بوزن النموذج بدقة في دورق حجمي ويكمل حتى العلامه. وتؤخذ وجبات لتخفيف الى التركيز المطلوب . ان نظافة الخلية مهمة جدا ولذلك يجب ان تغسل الخلايا عدة مرات بالمذيب وتفحص لغرض الامتصاص بين عمليات التعيين المتعاقبة . وقد يكون تنظيف الخلايا بحامض النتريك الساخن او بمنظف ضروريا لازالة اثار النماذج السابقة.

يتوفر الكثير من المذيبات لاستعمالها في منطقة الاشعة فوق البنفسجية , غير ان المذيبات الثلاثة المالوفة هي السايكلوهكسان والايثانول 95% و4,1-دايوكسان . ويمكن تخليص السيكلوهكسان من الشوائب الاروماتية والالوفينية بامرارة خلال سليكا جل منشط activated silica gel وجعلة شفافا حتى الى 21- نانومتر . ان الايثانول 95% عموما

اختيار جيد عندما تكون المذيب المطلوب اكثر قطبية , غير ان الايثانول المطلق يجب تخليصة من البنزين بالتقطير التجزيئي الجيد , او بواسطة كروماتوغرافيا الغاز التحضيرية preparative gas chromatography ان الحد الادنى لشفافية الايثانول هو قرب 210 نانوميتر.
يمكن تنقية 1,4 –دايوكسان بتقطيرة من الصوديوم . ويمكن ازالة شائبة البنزين باضافة الميثانول ثم التقطير لرفع الايزوتروب (مزيج ثابت درجة الغليان) البنزين – الميثانول . يجب العناية قي اختيار المذيب الذي سيكون خاملا تجاه المذاب . فاطياف الالديهايدات يجب ان لا تتعين في الكحولات .

العوامل المؤثرة على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية

1- التعاقب the effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المتعاقبة وتؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها ويؤدي الى قلة الطاقة الازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية الممتلئه الى المدارات الجزيئية غير الممتلئه والشكل يوضح طول سلسة البولين Dimethyl polyenes $CH_3(CH=CH)_nCH_3$ حيث n تاخذ 3, 4,5,6 ..... وان c تكون فية n=5 .

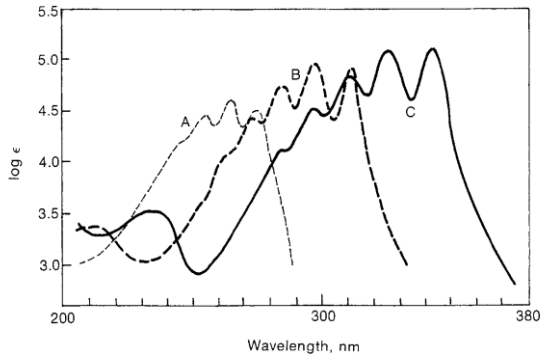


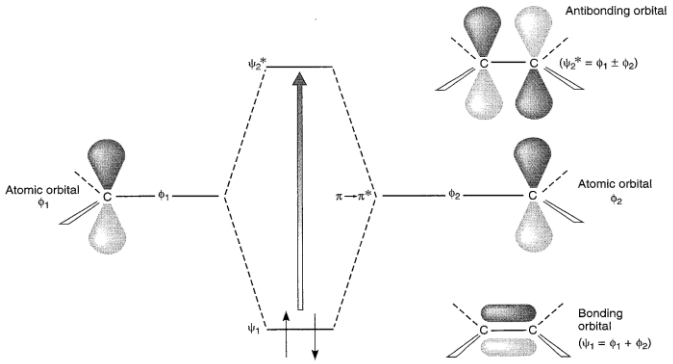
FIGURE 7.10 $CH_3-(CH=CH)_n-CH_3$ Ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a) $n = 3$; (b) $n = 4$; (c) $n = 5$. (From Nayler, P., and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1955: 3042.)

	λ_{max} (nm)	€
Alkenes		
Ethylene	175	15000
1,3- Butadiene	217	21000
1,3,5- Hexatriene	258	35000
β-Carotene (11double bonds)	465	125000
Ketones		
Acetone		
$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
$n \rightarrow \pi^*$	280	12
3-Buten-2-one		
$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7100
$n \rightarrow \pi^*$	320	27

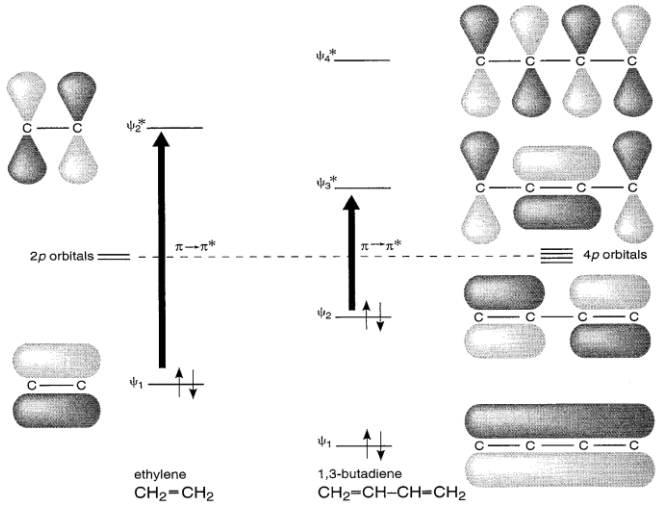
تاثير التعاقب على الالكينات

كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قلة طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي اللازم للامتصاص . وهذا يمكن توضيحه بطريقة نظرية المدارات الجزيئية , كل مدار من P يتحد مع مدار آخر من نوع P لينتج مدارات جزيئية من نوع π . في الاثيلين يوجد زوج من مدارات P الذرية وهما (Φ_2,Φ_1) ينشا عن اتحادهما زوج من مدارات π الجزيئية وهما $(\Psi_2*$

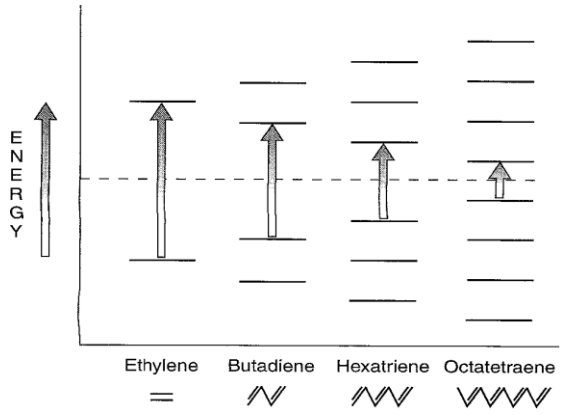
(Ψ_1, الأول Ψ_1 يسمى المدار الجزيئي التاصري والثاني يسمى المدر اللاتاصري Φ_2 والأول له طاقة اقل من الثاني وحتى اوطا من طاقة المدار الذري P وان مدار (Ψ_2*) له طاقة عالية والشكل التالي يوضح ذلك .



لذلك فان زوج الالكترونات يشغل المدار الاول الجزيئي Ψ_1 وهو المسؤول عن الاصرة الثنائية π وان الانتقال يحدث بين π* -π اوΨ_1-Ψ_2* فعندما ناخذ 1,3 butadiene به اربعة مدارات P ينشا عن اتحادها اربع مدارات جزيئية , اثنان منهما مدارات جزيئية تاصرية Ψ_1 ,Ψ_2 او π_1 , π_2 والاثنان كل منهم يحتوي على زوج من الالكترونات اما الزوج الباقي فهما مدارات جزيئية لا تاصرية ذات طاقة عالية Ψ_3^*وΨ_4^* والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الاثيلين للمقارنة , نلاحظ من الشكلΨ_1 يغطي جميع ذرات الكاربون ويحتوي على زوج من الالكترونات والثاني Ψ_2 بة زوج من المدارات تغطي C_1,C_2 والثاني يغطي C_3,C_4 وكذلك يحتوي على زوج من الالكترونات , اما المدار الثالث Ψ_3^* اللاتاصري فعو خالي من الالكترونات لان لة طاقة عالية , والرابع Ψ_4^* لة طاقة اعلى من كل المدارات الجزيئية وهو خالي من الالكترونات . نلاحظ الانتقال الالكتروني من المدار التاصري الثاني Ψ_2 الى المدار الثالث Ψ_3^* اللاتاصري ايπ_2-π_3* ونلاحظ طاقة هذا الانتقال تكون اقل من طاقة الانتقال في الاثيلين Ψ_1-Ψ_2* .

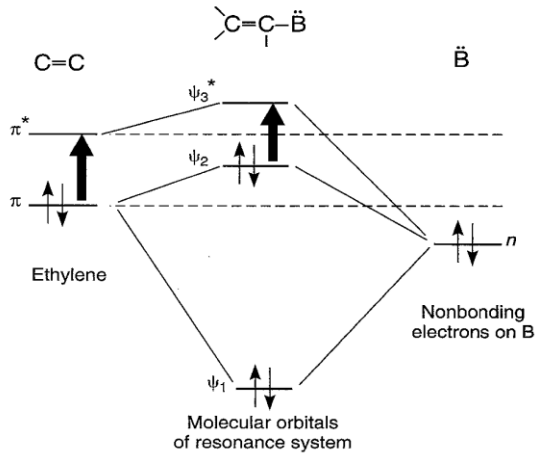


وهكذا كلما زاد عدد مدارات P زادت الاواصر غير المشبعة المتعاقبة والانتقال يكون دائما من المدار الجزيئي التاصري الاعلى الى المدار الجزيئي اللاتاصري الاوطا كما في المثال اعلاةΨ_2-Ψ_3* وهذة الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد التعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي يوضح العلاقة بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال الالكتروني اي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين اي من اقصر طولموجي الى اطول طول موجي

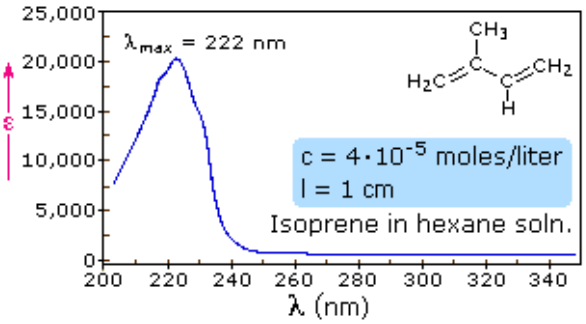


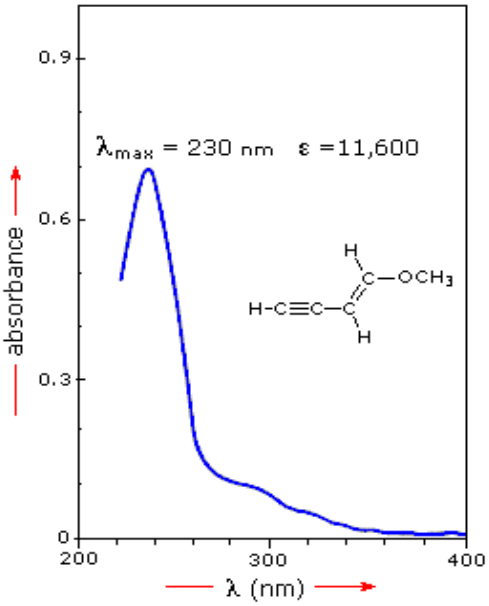
يمثل الشكل أعلاه نقصان الفرق في طاقة الانتقال الالكتروني من π-π^* مع زيادة عدد الاواصر المتعاقبة . فنلاحظ في البولين تكون طاقة الانتقال صغيرة اي طول موجي طويل , اما الاثيلين فان طاقة الانتقال عالية اي يكون الطول الموجي قصير . كذلك وجود مجاميع مطورة للون مثل (auxochrome) OH, Cl, تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثة هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك والتي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اظافة اصرة مزدوجة اظافية كما في الشكل التالي للاثيلين وذرة B الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة والشكل يوضح التاثيرات بين النظام π في الاثيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) .

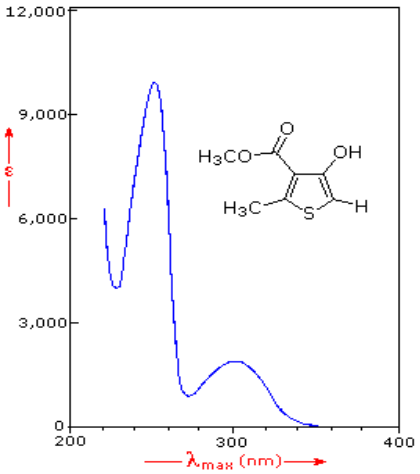
ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التاصري Ψ_2 الى مدار جزيئي لاتاصري Ψ_3^* تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار Ψ_1 الى مدار Ψ_2^* في الاثيلين لوحدة . كذلك يحدث مع مجموعة CH_3التي تسبب ازاحة في طول الموجة الى اللون الاحمر اي الى طاقة اقل . ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشارك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة C-H في مجموعة المثيل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى فوق التعاقب (Hyperconjugation) النتيجة الزيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب اي زيادة نظام π

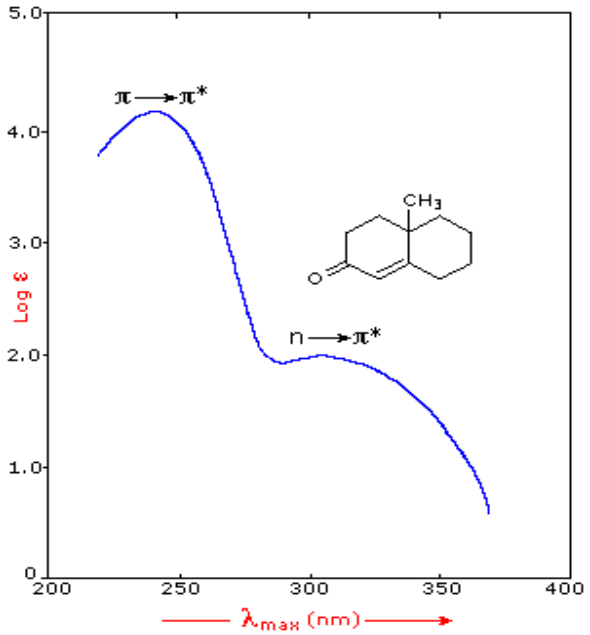


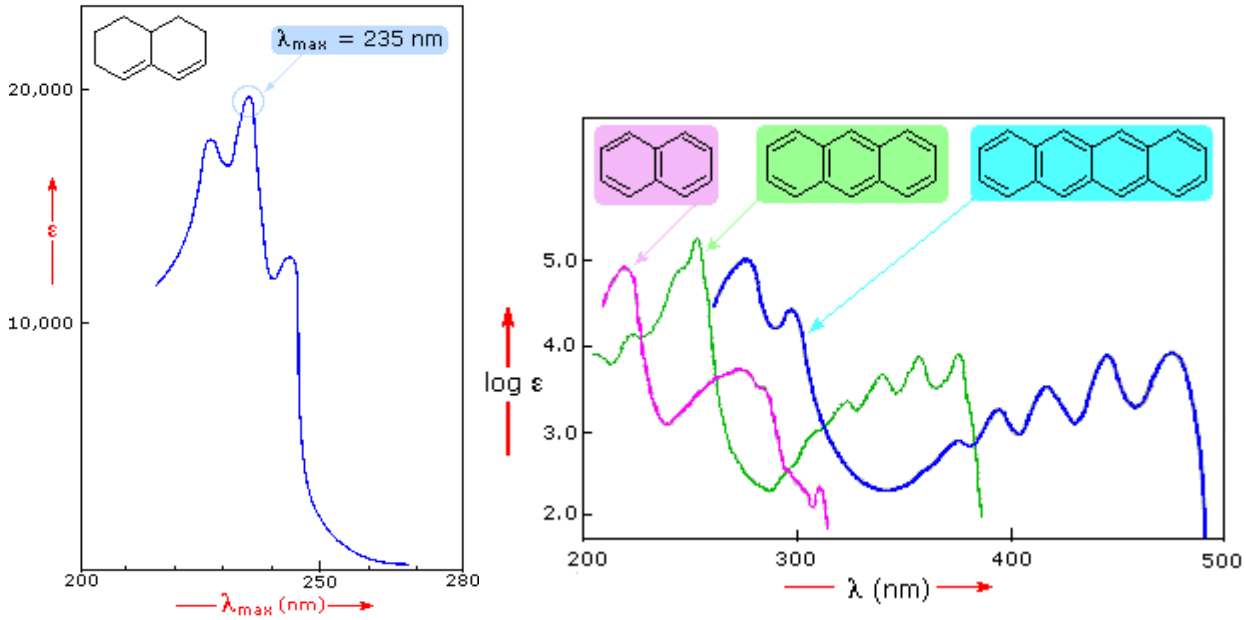
في هذه الأشكال التوضيحية نلاحظ أن زيادة عملية الإقتران في المركب تؤدي إلى زيادة في الطول الموجي كما أن وجود أو دخول إحدى المجموعات الوظيفية على المركب تؤدي أيضاً إلى زيادة في الطول الموجي.


λmax = 222 nm
ε
λ (nm)
c = 4·10-5 moles/liter
l = 1 cm
Isoprene in hexane soln.


λmax = 230 nm ε =11,600
absorbance
λ (nm)

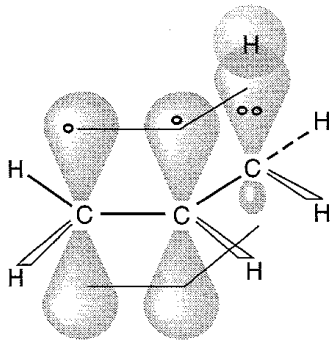

ε
λmax (nm)

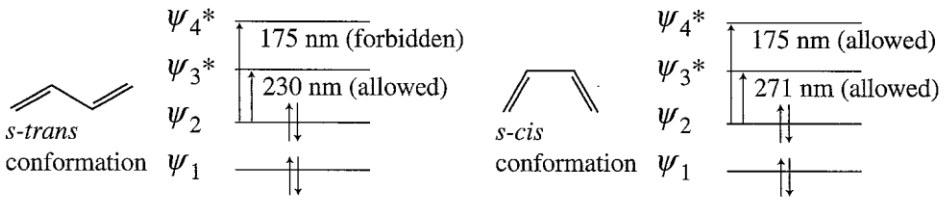

π → π*
n → π*
Log ε
λmax (nm)

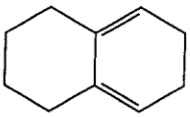


ب- تاثير الاعاقة الفراغية على الطيف

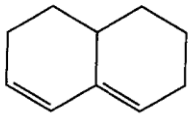
هناك وضعيتان للبيوتادايين وضعية السيز cis ووضعية الترانس trans وان وضعية الترانس تكون مدارات π جميعها في مستوي واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات π بشكل افضل من وضعية السيز cis التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات overlap قلة طاقة الانتقال بين π -π* لذلك فان وضعية الترانس تعطي انتقال في طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية السيز اي ازاحة نحو الاحمر .ووضعية الترانس تكون المدارات في مستو واحد .







Homoannular diene (cisoid or *s-cis*)
Less intense, ε = 5,000–15,000
λ longer (273 nm)



Heteroannular diene (transoid or *s-trans*)
More intense, ε = 12,000–28,000
λ shorter (234 nm)

ج- تأثير المذيب

ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لايمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UVومن امثلة المذيبات كما في الجدول التالي

Acetonitrile	190nm	n-Hexane	201nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4Dioxane	215	Water	190
95%Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

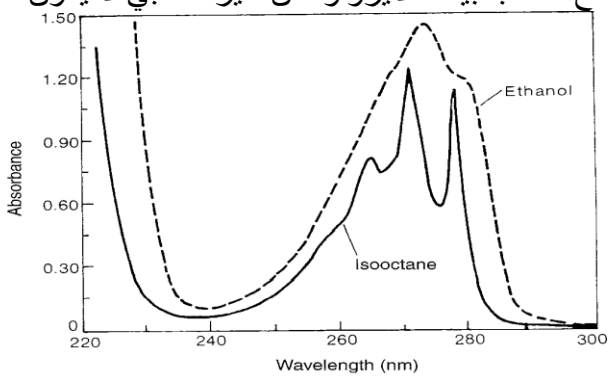
كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق
والجدول التالي يوضح تاثير المذيب على نوع الانتقال من n-π* في الاسيتون

Solvent shifts on the n ⟶ π* Transition of Acetone

Solvent	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطه هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون (n) ويسبب استقرار الحالة المتهيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 246,5 بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لا يكون رابطة هيدروجينية مع (n) لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279 اي طاقة اقل للانتقال .

نلاحظ من الشكل التالي تاثير المذيب على نوعية الطيف حيث ان الايثانول مذيب قطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب بينما الايزواوكتان غير القطبي لا يكون اصرة هيدروجينية فيكون طيف واضح كما موضح في ادناه .

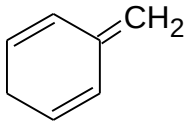


Ultraviolet spectra of phenol in ethanol and in isooctane. (From Cogg

استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكيب (قاعدة وودوارد-فيرز للداينات)

THE WOODWARD-FIESER RULES FOR DIENES

لقد تم وضع قواعد عامة تنتج حساب λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عندة الدايين في نظام الداينات المتعاقب C=C-C=C ان الدايين غير المعوض, البيوتادايين الذي لة λ_{max} =217 nm سيستعمل على انة النظام الاساسي parent system ان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي بمقدار 30nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5nmاما اذا كان نظام الدايين ضمن حلقة ال3,1 –سايكلوهكسادايين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذة القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل



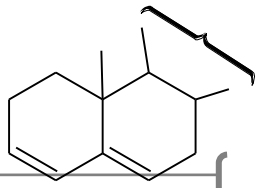
وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها 5 نانوميتر وتكون الازاحة 10 نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيصقواعد امتصاص الدايين ذلك بالجدول التالي

Base value for heteroannular diene	λ_{max} = 214nm
Base value for homoannular diene	λ_{max} =253nm
Increments for	
Doubl bond extending conjugation	+30
Alkyl substituent or ring residue	+5
Exocyclic double bond	+5
Polar groupings : $OCOCH_3$	+0
OCH_3	+6
SCH_3	+30
Cl, Br	+5
$N(R)_2$	+60
Solvent correction	+0
λ_{calc} = Total	

وبسبب الانتقال الالكترونيπ –π وهذه لا تتاثر بطبيعة المذيب . ان القواعد المدرجة في الجدول اعلاه تصح بصورة جيدة في حالة الانظمة ذات الاواصر المزدوجة الاربعة او اقل . ولا تصح من الانظمة ذات الخمسة اواصر او اكثر.

وتتضح قيمة هذة القواعد في الدراسات التركيبيه للنواتج الطبيعية في الامثلة التالية

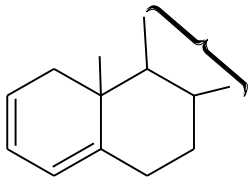
Cholesta-3,5-diene



Heteroannular Diene

Cal. λ_{max} 214 (base)
+15(3 ring residues, 1,2,3)
+5 (1 exocyclic C=C)
λ_{max} calc.= 234 nm
Obs. λ_{max} = 235 nm

Homoannular Diene



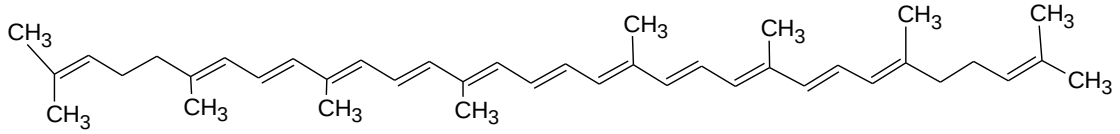
Cal. λ_{max} 2 53(base)
+15(3 ring residues, 1,2,3)
+5 (1 exocyclic C=C)
λ_{max} calc.= 273 nm
Obs. λ_{max} = 275 nm

اما اذا احتوى متعدد الاين polyeneعلى اكثر من اربعة اواصر مزدوجة عندئذ تستعمل قواعد فيرز –كون Fieser-Kuhn حيث يتم حساب λ_{max} كما في المعادلة التالية

$$\lambda_{max}=114 + 5M + n(48 – 1.7n) – 16.5\ R_{endo} – 10R_{exo}$$

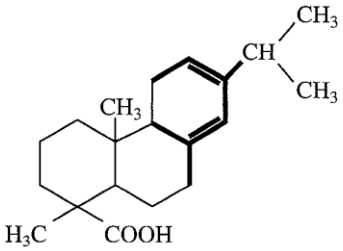
حيث
n = عدد الاواصر المزدوجة المقترنة.
M = عدد مجاميع الالكيل وشبيهات الالكيل.
R_{endo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة مقترنة في نفس الحلقة لنظام مقترن endocyclic
R_{exo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة خارجية الى الحلقة exocyclic

يمكن تطبيق المعادلات اعلاة على اللايكوبين lycopene كما يلي:

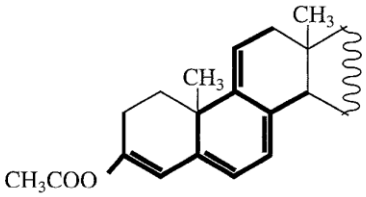


بما ان احدى عشر اصرة مزدوجة داخلية من مجموع ثلاثة عشر اصرة مزدوجة في اللايكوبين هي مقترنة فان n= 11 هضف الى ذلك بما ان هناك ثمانية مجاميع معوضة على نظام متعدد الاواصر المزدوجة , فان M = 8 واخيرا بما انة لا توجد انظمة حلقية , فلا توجد اواصر داخل الحلقة endocyclic او خارجية exocyclic الى هذه الحلقة في هذا النظام المقترن وان
R_{endo} = R_{exo} = 0 وعلية

λ_{max} calc.= 114 + 5(8) + 11[48- 1.7(11)]- 0 – 0
=476 nm



Cisoid:	253 nm
Alkyl substituent:	5
Ring residues: 3 × 5 =	15
Exocyclic double bond:	5
	278 nm
Observed:	275 nm



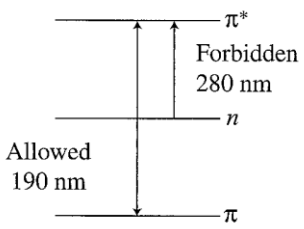
Cisoid:	253 nm
Ring residues: 5 × 5 =	25
Double-bond-extending conjugation: 2 × 30 =	60
Exocyclic double bond: 3 × 5 =	15
CH_3COO—:	0
	353 nm
Observed:	355 nm

حامل اللون الكاربونيلي Carbonyl Chromophore

الكيتونات والالديهايدات المشبعة

مركبات الكاربونيل : الاينول
هناك انتقالين لمركبات الكاربونيل في منطقة UV وهما

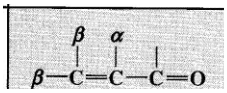
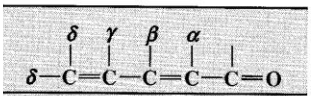
$\pi \rightarrow \pi^*$ transition and the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ transition.



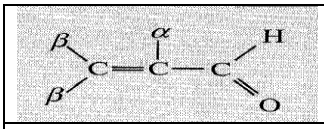
في الجدول التالي قيم امتصاص انتقالات π^* - n لعة مركبات كاربونيل بسيطة

	λ_{max}	ϵ_{max}	solvent
CH_3CHO	293 nm	12	Hexane
CH_3COCH_3	279	15	Hexane
CH_3COCl	235	53	Hexane
CH_3CONH_2	214	-	Water
$CH_3COOCH_2CH_3$	204	60	Water
CH_3COOH	204	41	Ethanol

قواعد وودوارد للاينون Woodward's Rules for Enones
ان قواعد امتصاص للاينون وثنائي الاينون (الفا , بيتا – كاربونبلات غير مشبعة للكيتونات) يمكن تلخيصها بالجدول التالي

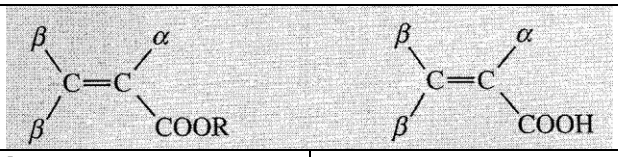
Enone 	Dienone 
Base values:	
Six- membered ring or acyclic parent enone	215 nm
Five- membered ring parent enone	202
Acyclic dienone	245
Increments for	
Double –bond –extending conjugation	30
Alkyl group or ring residue	α- 10
	β - 12
	γ - and higher 18
Polar groupings	
-OH	α- 35
	β - 30
	γ - 50
- $OCOCH_3$	α , β , γ , 6
- OCH_3	α- 35
	β - 30
	γ - 17
	δ 31
- Cl	α- 15
	β - 12
-Br	α- 25
	β - 30
- NR_2	β - 95
Exocyclic double bond	5
Homocyclic diene component	39

ان اطياف الالديهايدات الفا , بيتا- غير المشبعة بالجدول التالي مشابهة لاطياف الكيتونات الفا بيتا غير المشبعة

	
Parent (unsubstituted)	208 nm
With α or β alkyl groups	220 nm
With α , β or β , β alkyl groups	230 nm
With α, β , β alkyl groups	242 nm

الحوامض الكاربوكسيلية والاسترات غير المشبعة

ان قمم امتصاص الحوامض الكاربوكسيلية غير المشبعة واستراتها كما موضح في الجدول أدناه

	
With α or β alkyl groups	208 nm
With α , β or β , β alkyl groups	217
With α, β , β alkyl groups	225
Exocyclic α , β double bond	+5
Endocyclic α , β double bond in 5 or 7 membered ring	+5

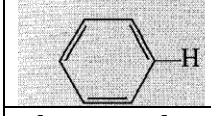
البنزين كحامل للون Benzene Chromophore

يظهر البنزين ثلاث حزم امتصاص وهي (184, 204, 256 nm) ويعطي تعويض مجاميع الالكيل على حلقة البنزين ازاحة نحو الاحمر وتعزى الازاحة نحو الاحمر الى فرط الاقتران التي بواسطتة تشترك الكترونات سكما لاصرة C-H الكيل في رنين مع الحلقة .

ان تعويض مجامبع مشبعة تحتوي الكترونات غير متاصرة (مجاميع مطورة للون) على حلقة البنزين ($OH, NH_2,$ etc.) يزيح نحو اطوال موجية اطول غالبا مع زيادة شدة الحزمة بسبب اقتران $n-\pi$. ان تحول الفينول الى الانايون المقابل يؤدي الى ازاحة حمراء بسبب الالكترونات غير المتاصرة في الانايون متاحة للتداخل مع نظام الالكترون باي للحلقة.

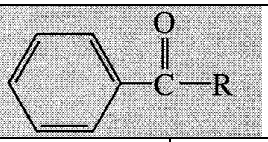
ان الارتباط المباشر لمجموعة غير مشبعة (حاملة للون)بحلقة البنزين يسبب ازاحة قوية نحو الاحمر .

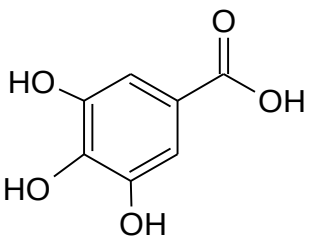
الجدول التالي يمثل حساب الحزمة الرئيسية لمركبات البنزين وتاثير المجاميع المعوضة المطورة على طيف البنزين

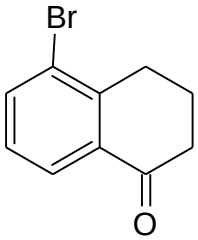
Substituent 	Primary λ_{max} (nm) 203.5	Secondary λ_{max} (nm) 254
Electron-releasing substituents $-CH_3$	206.5	261
Electron-releasing substituents Cl	209.5	263.5

Electron-releasing substituents -Br	210	261
Electron-releasing substituents -OH	210.5	270
Electron-releasing substituents $-OCH_3$	217	269
Electron-releasing substituents NH_2	230	280
Electron-withdrawing substituents -CN	224	271
Electron-withdrawing substituents -COOH	230	273
Electron-withdrawing substituents $-COCH_3$	245.5	
Electron-withdrawing substituents -CHO	249.5	
Electron-withdrawing substituents $-NO_2$	268.5	

اما المركبات من مشتقات البنزويل فيكون حساب القاعدة حسب الجدول التالي

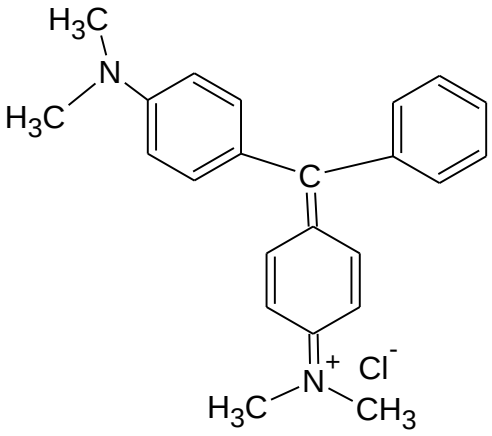
Parent chromophore: 	
R = alkyl or ring residue	246 nm
R = H	250
R = OH or OAlkyl	230
Increment for each substituent	
- Alkyl or ring residue	*O,m* 3
	P 10
-OH , -OCH3 , OAlkyl	*O,m* 7
	P 25
- Cl	*O,m* 0
	P 10
-Br	*O,m* 2
	P 15
$-NH_2$	*O,m* 13
	P 58
$-NHCOCH_3$	*O,m* 20
	P 45
$-NHCH_3$	*P 73*
$-N(CH_3)_2$	*O,m 20*
	P 85



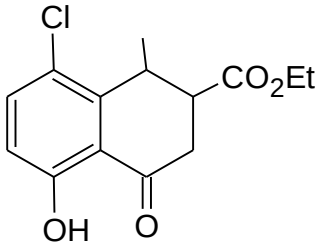


Parent chromophore 230nm
m- OH 2*7 = 14
P- OH 25
269 nm
Observed : 270 nm

Parent chromophore 246 nm
o- Ring residue: 3
m- Br : 2
251nm
Observed : 253 nm



Malachite green (a triphenylmethane dye) λ_{max} = 617 nm.



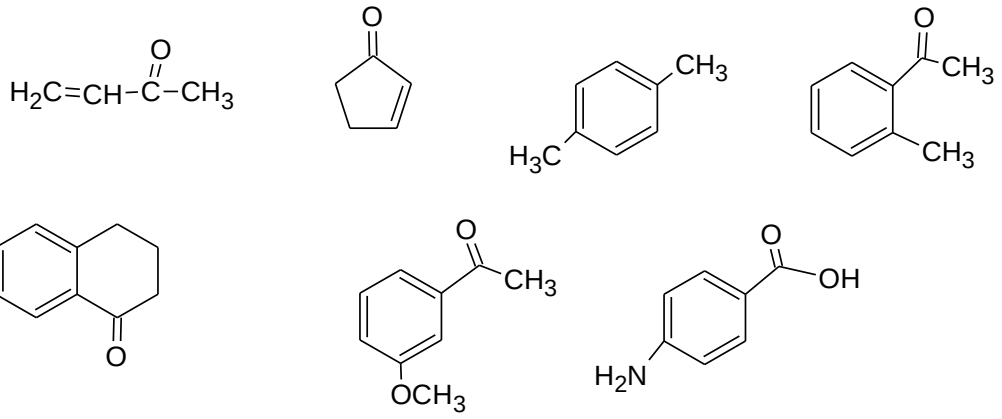
Calc.: λ_{max} = 246 + 3(o-ring residue) + 7(o-OH)
= 256 nm
Obs.: λ_{max} = 257 nm

أسئلة للحل

س1 / ان λ_{max} للاثيلين تظهر بحدود 185nm بينما تظهر λ_{max} ل 3,1 – بيوتادايين في 217nm باستعمال مستوي الطاقة وضح سبب امتصاص البيوتادايين في طول موجي اطول .

س2/ يمتلك المركب بيتا – كاروتين احدى عشر اصرة مزدوجة متعاقبة ويوضح طيف الامتصاص بان الضوء يمتص في المنطقة المرئية او الملونة , وضح ذلك .

س3/ احسب λ_{max} لكل من المركبات التالية:



ملاحظة : هناك امثلة مذكورة في الكتاب المنهجي مطلوبة من قبل الطالب والتي لم تذكر في المحاضرة .

الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrum

هي 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 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 ليمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام اجهزة خاصة تمكن الانسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الاشعة.

تطبيقات الاشعة تحت الحمراء

الـــطـــب **:** يستخدم الأطباء الأشعة تحتالحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ولتخفيف الألم التي قد تصيب العضلات. 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 طيف الاشعة تحت الحمراء.

تعني كلمة Infra تحت وهذا يعني اننا في منطقة الاشعة تحت الحمراء والتي ترددها اقل من تردد الاشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي. الاجهزة التي تستخدم الاشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤية في الظلام الدامس لأنها تعتمد على الاشعاع الحراري المنطلق من الاجسام.

يقع طيف الاشعة تحت الحمراء بين الطيف المرئي وطيف اشعة المايكروويف. تغطي الاشعة تحت الحمراء منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ككل.

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضويه وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعاله الشائعه كمجموعة كاربونيل والنتريل 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 اروماتيه0

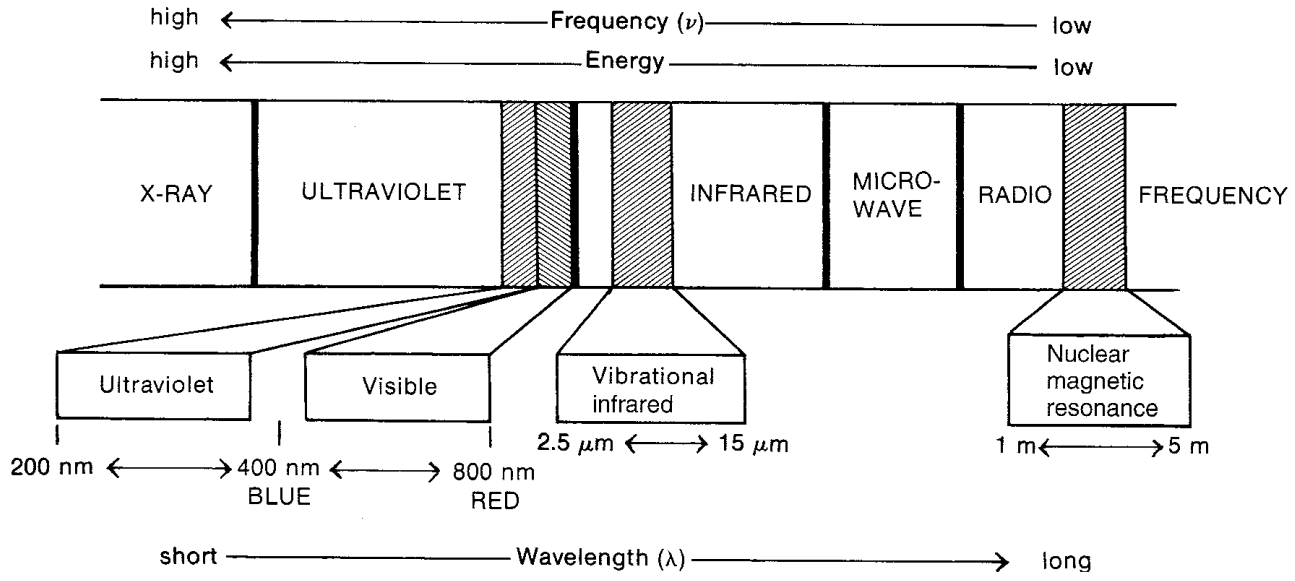
ان الاعتماد على طيف ال IR لوحدة في تشخيص المركبات العضوية لا ينفع دون الاستعانة ببراهين اضافية من الاطياف الاخرى للمركب نفسة , تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات UV,MMR,CHN,HPLC,MASSوغيرها0

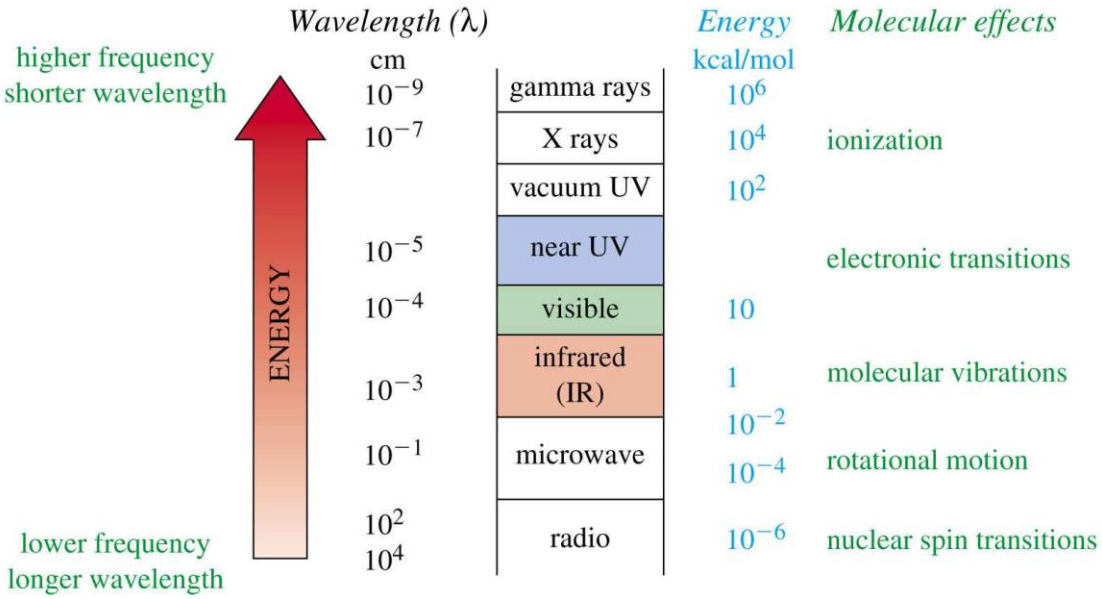
ألاشعه تحت الحمراء هي اشعه كهرومغناطيسيه تأتي بعد الاشعه المرئيه وقبل منطقة الموجات الدقيقه (micro wave)0

ان امتصاص المركب العضوي للاشعه تحت الحمراء يزودها بطاقه يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئه الدورانيه والاهتزازيه معا0

جهاز الIRيتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئه ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي (0.78 -100μ m)او العدد الموجي ($100- 4000cm^{-1}$) وان الجزء الذي يهم من هذا الشعاع في مجال الكيمياء العضوية ذو عدد موجي يتراوح بين ($666- 4000cm^{-1}$)

والشكل التالي يوضح موقع الشعاع ما تحت الحمراء من طيف الشعاع الكهرومغناطيسي .





وتقسم الاشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو التالي
الاشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الاقرب إلى الاشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر
الاشعة تحت الحمراء البعيد Far infrared وهي التي تكون الاقرب إلى اشعة المايكروويف
الاشعة تحت الحمراء الوسطى Med infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين

الجدول التالي يوضح انتقالات الطاقة لكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

Region of Spectrum	Energy Transitions
X- ray	Bond breaking
Ultraviolet /visible	Electronic
Infrared	Vibrational
Microwave	Rotational
Radiofrequencies	Nuclear spin (nuclear magnetic resonance) Electronic spin (electronic spin resonance)

طيفية الأشعة تحت الحمراء-:
هي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية" mid-infrared " وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من (4000-200 cm^{-1}, 2.5- 50 µm) .
الوحدة المستخدمة في أطياف IR هي (cm^{-1})، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1 سم.
لكن معظم الأوراق التي ترسم عليها الأطياف تُظهر تدريجياً مقابلاً بوحدة طول موجي كانت تستخدم الميكرون (µ)
ويرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات وذلك من خلال إثارة إلكترونية في معظم المركبات العضوية ، وتكون هذه الإثارة كافية لإحداث اهتزازات امتطاط وانثناء في الروابط.. وجميع أنواع الروابط في المركبات العضوية تحدث فيها الاهتزازات ، فلذلك تمتص في منطقة الضوء تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الامتصاص

إلى تغير في العزم القطبي ، وهو ما يتحقق في الكثير من المركبات..

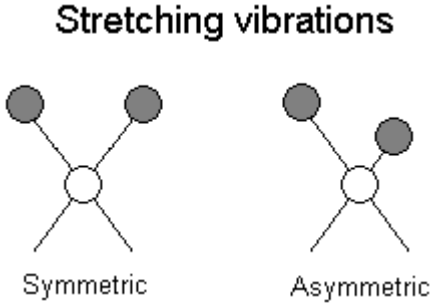
كيف تحدث هذه الاهتزازات ؟؟

كل مستوى طاقة الكتروني يرتبط بعدد معين من مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء .وترتبط هذه الاهتزازات بالروابط الكيميائية في الجزيء وينظر إلى كل رابطة في الجزيء وكأنها زمبرك يرتبط بثقلين .. ويهتز الثقلان بشكل مستمر فمثلاً قد تستطيل الرابطة ثم تعود إلى الانكماش ..

هناك نوعان من الترددات الاهتزازية الجزيئية : امتطاطية,مط (stretching)وحني (انحنائية bending)

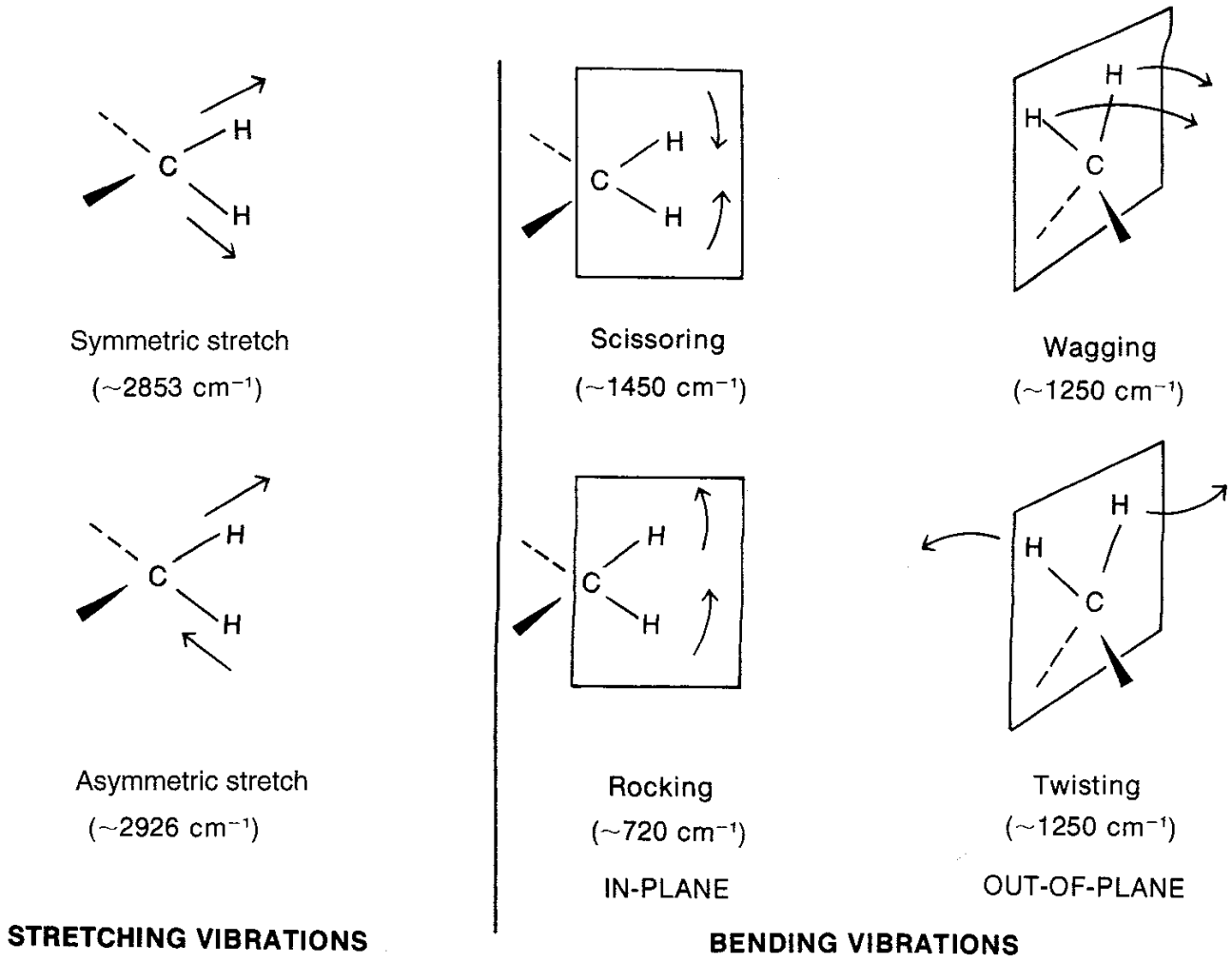
فاهتزازات المط هو حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان المسافة الذرية البينية تزداد او تقل . اما اهتزاز الحني فيمكن ان يتكون من تغير في زاوية الاصرة بين اصرتين بذرة مشتركة او حركة مجموعة من الذرات بالنسبة لبقية الجزى دون حركة الذرات في المجموعة الواحدة بالنسبة للاخرى فاللوي twisting والتارجح rocking والهز wagging والقصقصة scissoring مثلا تتضمن تغير في زوايا الاصرة بالنسبة لمجموعة من المحور تختار اعتباطا ضمن الجزيء وبشكل عام اهتزازات الاستطالة (المط) تحدث بتردد اعلى من الهتزازات الانحنائية وكذلك الاهتزازات المطية غير المتماثلة asymmetric stretching vibrations تحدث اعلى تردد من الاهتزازات المطية المتماثلة symmetric stretching vibrations هناك أنواع متعددة للاهتزازات ومنها على سبيل المثال:

الاستطالة" stretching "



الانثناء" Bending " وهناك أربعة أنواع منها:

الروك, " Rocking " و الهز" Wagging " والالتواء " Twisting " والقصقصة" Scissoring "



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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

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

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

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

The Infra- red Spectrum طيف الاشعة ما تحت الحمراء

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 اروماتيه0
تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات UV,MMR,CHN,HPLC,MASS,وغيرها0
ألاشعه تحت الحمراء هي اشعه كهرومغناطيسيه تأتي بعد الاشعه المرئيه وقبل منطقة الموجات الدقيقه (micro wave)0ان امتصاص المركب العضوي للاشعه تحت الحمراء يزودها بطاقه يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئه الدورانيه والاهتزازيه معا0
الطول الموجي للاشعه تحت الحمراء IR يمتد من M(830-0.75) تقريبا وتقسم المنطقه الى ثلاثة مناطق
القريبه 2.5-0.75M ألمتوسطه 2.5-15.4M والبعيده 15.4-840M
جهاز الIRيتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئه ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي او العدد الموجي اما وحدات قياس الاشعه تحت الحمراء فهي المايكرومتر Mm والمايكرون M .

الية وتركيب الجهاز Instrumentation

يتركب جهاز مطياف الاشعة ما تحت الحمراء من الاجزاء الرئيسية التالية :

1- مصدر مشع Radiatio Source

ان هذا المصدر يوفر الشعاع ما تحت الحمراء الذي يفترض ان يسلط على النموذج الذي هو تحت الملاحظة .

المصادر الضوئيه:

إن المصادر الضوئيه الأكثر إستعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبرالمتوهج (Globar) الأول عباره عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000- 1800 درجة مئويه أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) الي يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول . وعند هذه الدرجة المرتفعه يبث كل من هذين المصدرين الأشعه تحت الحمراء . وكلا المصدرين يحقق مطلبين هامين في المصدر الضوئي وهما عدم ذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفتره طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعه الضوئيه ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه.

2- موضع النموذج Sample Area

تدخل الحزمتان المذكورتان سابقا هذة المنطقة لتمر احداهما خلال خلية المرجع ال(Reference) والاخرى خلال خلية النموذج .

3- **الفوتومتر- الخلية الضوئية Photometer**

يتالف من مجموعة من المرايا العاكسة والتي تمتزج حزمة المرجع مع حزمة النموذج بحزمة منفردة .

4- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

يتالف هذا الجزء من مجموعة من المرايا العاكسة وفتحات ومرشحات لحزم الاشعة .

5- الكاشف Detector

وهو وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تاثيرها الحراري.
أكثر الكشافات إستعمالاً في أجهزة الأشعه تحت الحمراء هي مقياس الطاقه الحراريه (bolometer) والمزدوج الحراري (thermocouple) والمقاوم الحراري: (thermistor)

1- مقياس الطاقه الحراريه : (bolometer) وهو عباره عن مقاومه حساسه جداً للحراره يستعمل لقياس الأشعه الحراريه . ويتكون من طبقه رقيقه من معدن موصل وعندما تسقط عليه الأشعه تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعه الساقطه عليه.
2- والمزدوج الحراري : (thermocouple) ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حراره وتسمى نقطة الاتصال الحاره hot junction)) من نقطة الاتصال

الأخرى التي تسمى نقطة الإتصال البارده (cold junction) فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال . وفي جهاز الأشعه تحت الحمراء تعزل نقطة الإتصال البارده لتبقى عند درجة حرارة ثابته بينما تعرض نقطة الإتصال الحاره للأشعه تحت الحمراء المراد قياس شدتها . وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الإتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه على نقطة الإتصال الحاره .

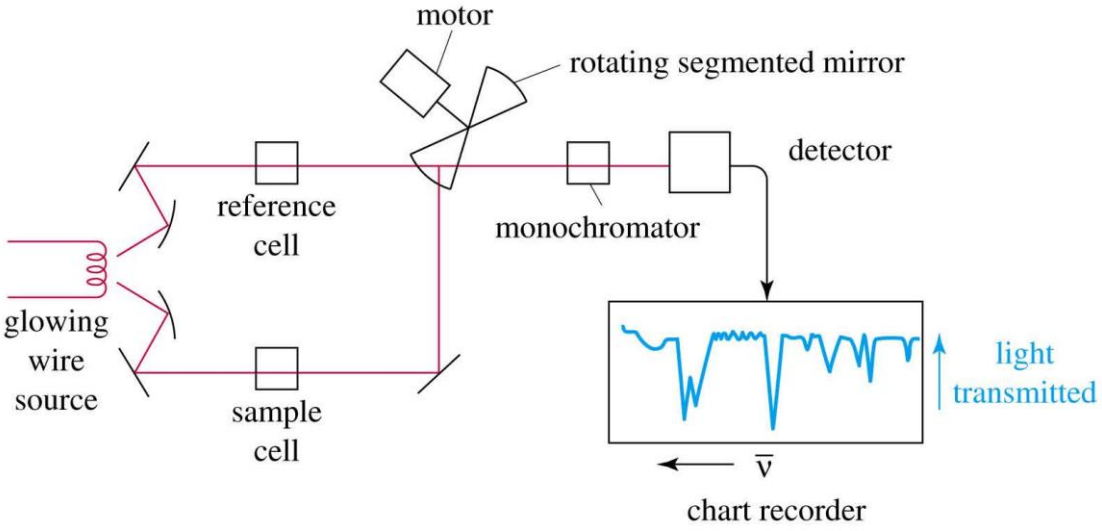
3- المقاوم الحراري : (thermistor) يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنيه المصهوره تزيد مقاومتها عند إزدياد درجة الحراره وهذه الظاهره تستعمل لقياس شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه عليها .

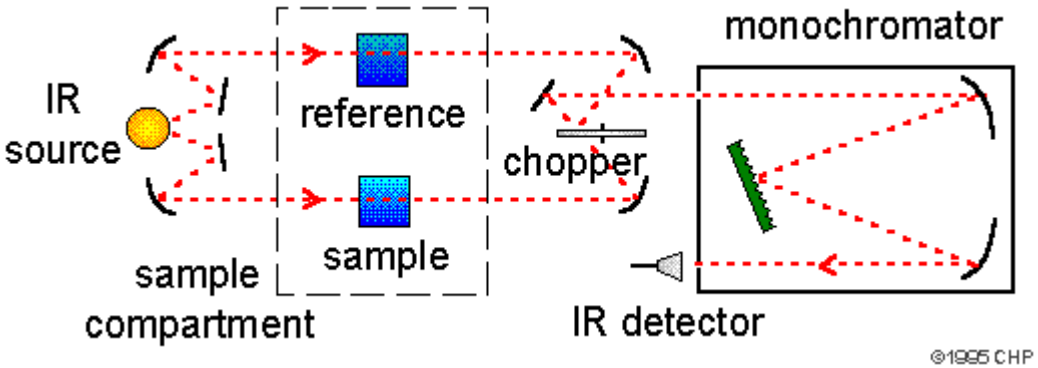
وهناك كشافات أخرى مستعمله في أجهزة الأشعه تحت الحمراء منها كشاف جولي (Golay) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعه تحت الحمراء ومن الكشافات المستعمله الخليه الضوئيه التي هي عباره عن مقاومه حساسه جداً للأشعه الساقطه عليها . كما أستعمل شبه الموصل (semiconductor) ككشاف للأشعه تحت الحمراء حيث أن مقاومته تتغير عند سقوط الأشعه عليه وميزته أنه حساس جداً وله سرعة تجاوب كبيره.

6- المسجل Recorder

مخطط لجهاز الاشعة تحت لحمراء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer





جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء: InfraredSpectroscopy

هو أحد أجهزه تحاليل الطيف وتستخدم به مرايا محدبه ومقعره عاكسه على سطحها الأمامي ولهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار (chromatic aberration) ويمكن صنعها من مواد صلبه وقاسيه دون النظر إلى النفوذيه الضوئيه كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزه.

أما النوافذ الضوئيه كالتي تحمي الكشاف (detector) وخلية العينه والمنشور فينبغي أن تصنع من ماده بلوريه صلبه تسمح للضوء ذو طول الموجه المعنيه بالنفاذ بصوره كامله . إذا استعمل المنشور كموحد لطول الموجه فينبغي أن تحكم حمايته من الرطوبه مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبه إليه.

لايمكن إستعمال المحاليل المائيه في خلايا العينات ولكن تأثر الخليه بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية إستعمال المحاليل المائيه فالماء ذاته يمتص الأشعه تحت الحمراء بصوره كبيره ولذا لايمكن إستعماله كمذيب.

هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم إستعمالها. **هنا بعض أجهزة InfraredSpectroscopy من قبل شركات متنوعه ومختلفه.**

تهياة النموذج المستخدم في مطياف الاشعة ما تحت الحمراء Sample Handeling

تحضير العينات وفحصها ,ان تهيئة النموذج المستخدم في الاشعه تحت الحمراء تعتمد على حالته كماده سائله او غازيه او صلبه

اذا كان **النموذج غازيا** يستخدم لاجل ذلك خلايا خاصه يمكن ان يدخل فيها الغاز من فتحه خاصه ثم غلقها وعن طريق تجميد الغاز اولا ثم تبخره وتوجيهه لكي يحتل حيز من الخليه ثم غلقها وقياس الطيف للنموذج

اما اذا كان **النموذج سائلا** نقيا يمكن ان يوضع بين قرصين لاحداث فلم بسمك يقارب 0.01mm ويمكن استخدام اقراص كلوريد الفضه او كلوريد الصوديوم لهذا الغرض0

في حالة محاليل السوائل توضع في خليه بسمك 1-0.1mm وبتركيز 0.05-10% ويجب استخدام خليه ثانيه لها نفس مواصفات الخليه الاولى يوضع فيها مذيب نقي وتوضع في طريق حزمة المرجع0

يجب ملاحظة ان امتصاصيات المذيب لا تتداخل مع امتصاصيات السائل النموذج ولا تتفاعل واياها ويكون خاليا من الرطوبه ومذيب جيد للنموذج كما يجب ان يكون له عدد قليل من حزم الامتصاص0

فمثلا:- لا يمكن استخدام ثنائي كبريتيد الكاربون CS2 بوصفه مذيبا للامينات الاوليه او الثانويه لان الكحولات الامينيه تتفاعل هي وكل من رابع كلوريد الكاربون وثنائي كبريتيد الكاربون

اما في حالة **النموذج الصلب** يتم تحضير النموذج على شكل عجينه او قرص من هاليدات الفلزات القلويه

1- عجينه:-

لتحضير العجينه يجب سحق حوالي5غم من الماده وجعلها بشكل مسحوق ناعم جدا مع قطره صغيره من مادة مناسبه مثل النوجول (هي عباره عن مزيج من هايدروكاربونات بارافينيه) او سداسي كلورو بيوتا دايين او مركبات فلورو كاربون ويجب ان لاتتداخل امتصاصياتها مع امتصاصيات النموذج أي تعتمد اختيار مادة العجينه على المنطقه الطيفيه التي يظهر فيها الطيف

مثال يبدي النوجول حزم امتصاص في المنطقه3030-2860سمَ1 لمط اصرة كاربون هيدروجين 1460-1374 سمَ1 لانحناء الاصره كاربون هيدروجين لذلك لا نستطيع الحصول على اية معلومات حول امتصاص العينه او النموذج في هذه المناطق عند استعمال النوجول0

توضع العجينه بين قرصين من كلوريد الصوديوم وبروميد البوتاسيوم ثم وضعها في طريق حزمة العينه وكلما كان تحضير العجينه جيدا يتم الحصول على طيف جيد للمركب

2- قرص من هاليدات الفلزات القلويه:-

لتحضير اقراص هاليدات الفلزات القلويه يتم سحق 1الى 2 غرام من العينه جيدا في ظروف جافه ثم خلط هذا المسحوق 100الى 200 غرام منبروميد البوتاسيوم ذي نعومه 100-200 mesh
ويوضع في قالب ويعرض لضغط 2500 بار\انج2 بعدها يوضع القرص في طريق حزمة العينه للمطياف
يمكن تعيين اطياف IR بإحدى الطرق التالية :
1- إذابة المركب في مذيب مناسب مثل شريطة أن يكون جافاً نقياً . وفي هذه الحالة تستخدم خلية أخرى فيها مذيب نقي في جهاز يقسم الشعاع إلى قسمين ، فيمر قسم في خلية المحول والقسم الأخر في خلية المذيب . وبهذا تحذف الامتصاصات الخاصة بالمذيب ويسجل الجهاز الامتصاصات الخاصة بالمذاب فقط ..
2 -إذا كان المركب سائلاً ، فإنه يوضع دون مذيب على صورة غشاء رقيق في الخلية أو بين قرصين من. NaCl وإذا كان المركب صلباً يتوصل إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكانات " تكون امتصاصاته محدودة العدد معروفة المواقع وبعد الصحن التام تفرش المادة بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف...
3-طريقة قرصKBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة ، وفيها يصحن المركب مع قليل من KBrالجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عالي ، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقريباً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل..

تفسير الاطياف Interpretation of Spectra

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

1- صورة الطيف يجب ان تكون واضحة اي ان تكون القمم بشكل عام حادة وذات شدة مناسبة .
2- 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 .
3- 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 .
4- طريقة تهيئة النموذج يجب ان تكون معروفة كمعرفة تركيز المذيب عند استخدامه وسمك الخلية ونوعها.

تطبيقات امتصاص الأشعه تحت الحمراء:

هو التحليل الكيفي للكثير من المركبات العضويه في حالتها النقيه أو في مزيج منها . كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من ماده ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف إمتصاصه . بالإضافه إلى ذلك فإن المجموعات الفعاله (functional groups) يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصله وتعطي طيف إمتصاص محدد لها . وهذه الحقيقه تمكننا من التعرف على العديد من المجموعات الفعاله المهمه في المركبات العضويه بواسطة مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعاله .

تاثير الاشعه تحت الحمراء على الطاقه الاهتزازيه

تتكون الجزيئات من ذرات متشابهه اومختلفه يرتبط بعضها ببعض باواصر كيمياويه ولفهم هذا النظام يرمز للذرات بكتل صغيره مرتبطه مع بعضها البعض بنوابض صغيره تمثل الاواصر يرافقها عدد من الحركات الاهتزازيه للذرات تجاه بعضها البعض ويمكن لهذه الاهتزازات ان تثار بتغير عزم ثنمائي القطب المحتث بالاشعه تحت الحمراء معطيه بذلك طيف الاشعه تحت الحمراء أي ان طيف الاشعه تحت الحمراء لجزيئه ما ينتج من الانتقالات بين مستويين للطاقه الاهتزازيه ان الحركات الاهتزازيه لجزيئة تشابه الحركات الناتجه من الكره المتصله بالنابض مثل المهتز التوافقي تختلف الاصره الكيمياويه من نظام المهتز التوافقي في كون الجزيئات لها مستويات طاقه اهتزازيه معينه فقط.
ان امتصاص ضوء ذي طاقه مساويه لفرق الطاقه بين اثنين من مستويات الطاقه الاهتزازيه يتسبب في حدوث انتقال اهتزازي ضمن منطقة الاشعه تحت الحمراء
ان الانتقالات في حالة الطاقه الدنيا الى حالة الطاقه المثاره الاولى تمتص الضوء بشده وينشا من هذه الامتصاصيات حزم طيفيه اساسيه

اما الانتقالات في حالة الطاقه الدنيا الي حالة الطاقه المثاره الثانيه فتمتص الضوء وينشا عنه حزم النغمات فوق التوافقيه الضعيفه

بالاضافه الى احتواءها على امتصاصيات اساسيه ونغمات فوق التوافقيه تحتوي الاشعه تحت الحمراء على

1- حزم متحده

2-حزم مقترنه

3-حزم رنين

العوامل المؤثره على تردد حزمة الاشعه تحت الحمراء

ان اهم العوامل التي تحدد تردد الاهتزاز والامتصاص هي

1- الكتل الذريه للذرات المتاصره

2- فردية الاصره المتمثله بثابت القوه k

يتاثر تردد الامتصاص بعدة مؤثرات اخرى من داخل الجزيئه وخارجها

1- التاثيرات الالكترونيه

2-طبيعة الذرات المجاوره واحجامها وسالبيتها الكهربائيه

3- التاصر الهيدروجيني

4-تغيرات الاطوال

ان المساحتين المهمتين في طيف IR هي المحصورة بين $4000\text{-}1300cm^{-1}$) وتلك المحصورة بين -909) ($650cm^{-1}$ امتصاصات معظم المجاميع الفعالة تقع في الجزء الذي يمثل اعلى طاقة (اقصر طول موجي) من طيف IR هي المحصورة بين $4000\text{-}1300cm^{-1}$) كمجاميع , OH, NH ,C=O, COOH ,SH وغيرها .

تدعى المنطقة الواقعة بين ($1300\text{-}909cm^{-1}$) منطقة طبع الاصابع (Finger-print) وان الصور للحزم وهذة المنطقة معقدة حاصلة من تاثير الترددات الاهتزازية مع بعضها البعض.

ترددات المجاميع في المركبات العضوية group frequencies of organic compounds

ان الجداول التي توضح مواقع امتصاصات مختلفة الترددات للمجاميع الموجودة في المركب العضوي لا يمكن عدها دقيقة او مطابقة تماما للتي تلاحظ عمليا في الاطياف وذلك لتاثير البيئة الجزيئية في هذة الترددات ثم على مواقع الامتصاصات وفي الاتي الاطياف المتوقعة لمختلف اصناف الجزيئات العضوية .

ويوضح هذا الجدول ترددات والأطوال الموجية التي تظهر عندها بعض المجموعات الوظيفية الشائعة:

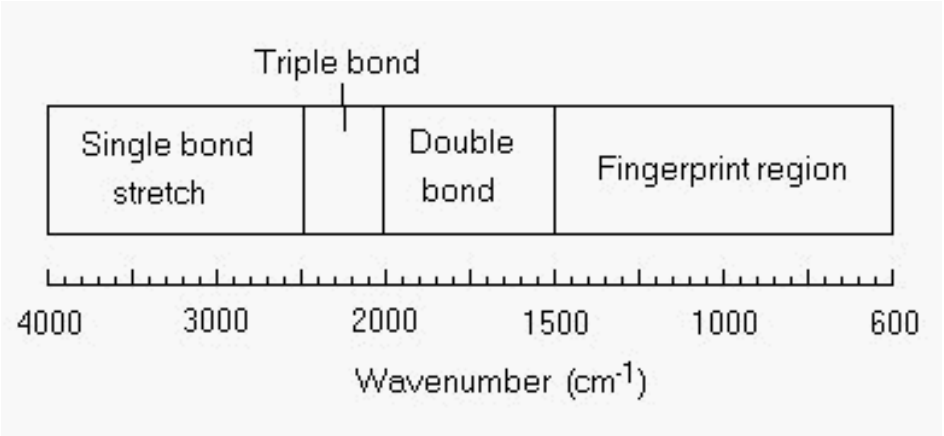
Functional Group	Molecular motion	Wave number (cm^{-1})
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	CH_2 bend	~ 1465
	CH_3 bend	~1375
	CH2 bend (4 or more)	~720
alkenes	=CH stretch	3100-3010
	C=C stretch (isolated)	1690-1630
	C=C stretch (conjugated)	1640-1610
	C-H in –plane bend	1430-1290
	C-H bend (monosubstituted)	~990& ~910
	C-H bend disubstituted -E	970
alkynes	Acetylenic C-H stretch	~3300
	C ,C triple bond stretch	~2150
	Acetylenic C-H bend	650-600

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm^{-1})
aromatics	C –H stretch	3020 – 3000
	C=C stretch	~1600 &~1475
	C – H bend (mono)	770-730 &715-685
	C – H bend (ortho)	770-735
	C –H bend(meta)	~880&~780&~690
	C –H bend (para)	~3650 or 3400-3300
alcohols	O-H stretch	~3650 or 3400 - 3300
	C – O stretch	1260-1000
Aldehydes	C-H aldehyde stretch	~2850&~2750
	C=O stretch	~1725
ketones	C=O stretch	~1715
	C-C stretch	1300-1100
Carboxylic acids	O-H stretch	3400-2400
	C=O stretch	1730-1700
	C-O stretch	1320-1210
	O-H bend	1440-1400
esters	C=O stretch	1750-1735
	C-C (O) –C stretch (acetates)	1260-1230
	C-C (O) –C stretch (all others)	1210-1160
Acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550
anhydrides	C=O stretch	1830-1800 &1775-1740
	C-O stretch	1300-900
amines	N-H stretch (1 per N-H bond)	1300-900
	N-H bend	3500-3300
	C-N stretch (alkyl)	1640-1500
	C-N stretch (aryl)	1360-1250
	N-H (oop)	~800

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm^{-1})
amides	N-H stretch	3500-3180
	C=O stretch	1680-1630
	N-H bend	1640-1550
	N-H (bend (1)	1570-1515
Alkyl halides	C-F stretch	1400-1000
	C-Cl stretch	785-540
	C-Br	650-510
	C-I	600-485
nitriles	C,N triple bond stretch	~2250
Isocyanates	-N=C=O stretch	~2270
Isothiocyanates	-N=C=S stitch	~2125
Imines	R2C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO2 (aliphatic)	1600-1530&1390-1300
	-NO2 (aromatic)	1550-1490&1355-1315
Mercaptans	S-H stretch	~2550
Sulfoxides	S=O stretch	~1050
Sulfones	S=O stretch	~1300& ~1150
sulfonates	S=O stretch	~1350&~11750
	S-O stretch	1000-750
Phosphines	P-H stretch	2320-2270
	PH bend	1090-810
Phosphine oxide	P=O	1210-1140

ومن خلال الجداول السابقه نلاحظ أنماطاً للاهتزازات:

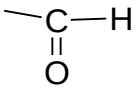
**اهتزازات الاواصر التي تصل الذرات الأخف تقع عند ترددات أعلى من تلك التي تصل ذرات أثقل .
**اهتزازات الامتطاط تحتاج إلى طاقة أكبر " تردد أعلى " مما تحتاجه اهتزازات الثني..
**أن تردد الاواصر الثنائية أكبر من تردد الاواصر الأحادية مع وجود نفس الذرات.
**وكلما زاد تركيب الجزيء تعقيداً كلما زاد عدد حزم الامتصاص فيرسمه الطيفي الأمر الذي يجعل نسبة بعض الحزم الامتصاص إلى اواصر معينة أمراً بالغ الصعوبة. ولكن ظهور حزم معينة في نسق معين في المنطقة ما بين 715- 1500 تقريباً ، وهي المنطقة التي تسمى " منطقة البصمة او طبع الاصابع " يشكل دليلاً تشخيصياً على ما هية المركب .



وسُميت بهذا الاسم وذلك تشبيهاً ببصمات الأصابع التي تميّز الشخص عن غيره . فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والأخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.

مناطق أهتزازات مط C-H **C-H Stretching Region**

تتراوح الاهتزازات المطية للاصرةC-H بين **3300-2750 cm-1** وكما هو موضح بالتالي:

3300 cm^{-1}	3100 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	2850 cm^{-1} & 2750 cm^{-1}
(3.03μ)	(3.22μ)	(3.33μ)	(3.51μ) (3.64μ)
Acetylenic ≡C—H	Vinyl =C-H Aromatic =C-H Cyclopropyl –C-H	Aliphatic C-H (See table below)	Aldehyde 

Sp **Sp^2** **Sp^3**

Strain moves absorption to left

Increasing character moves absorption to left

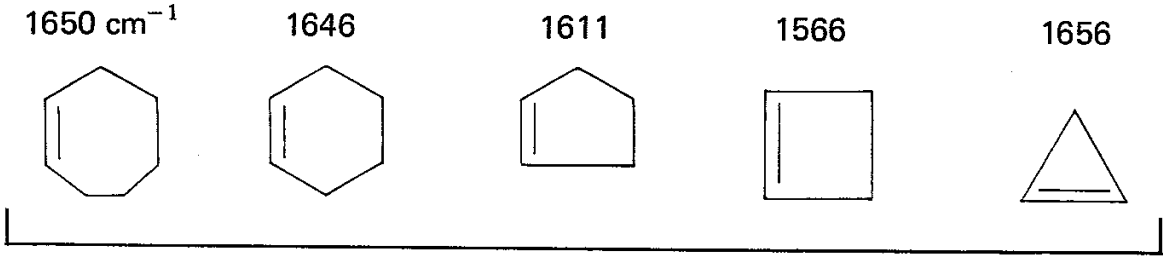
Group	Stretching vibration (cm^{-1})	
	Asymmetric	Symmetric
Methyl CH_3-	2962	2872
Methylene $-CH_2$-	2926	2853
Methine	2890 very weak	

ان تاثير التهجين Sp^3 & Sp^2 Sp يؤثر على قيمة امتصاص C-H

Bond	≡C—H	=C-H	-C-H
type	**Sp**	**Sp^2**	**Sp^3**

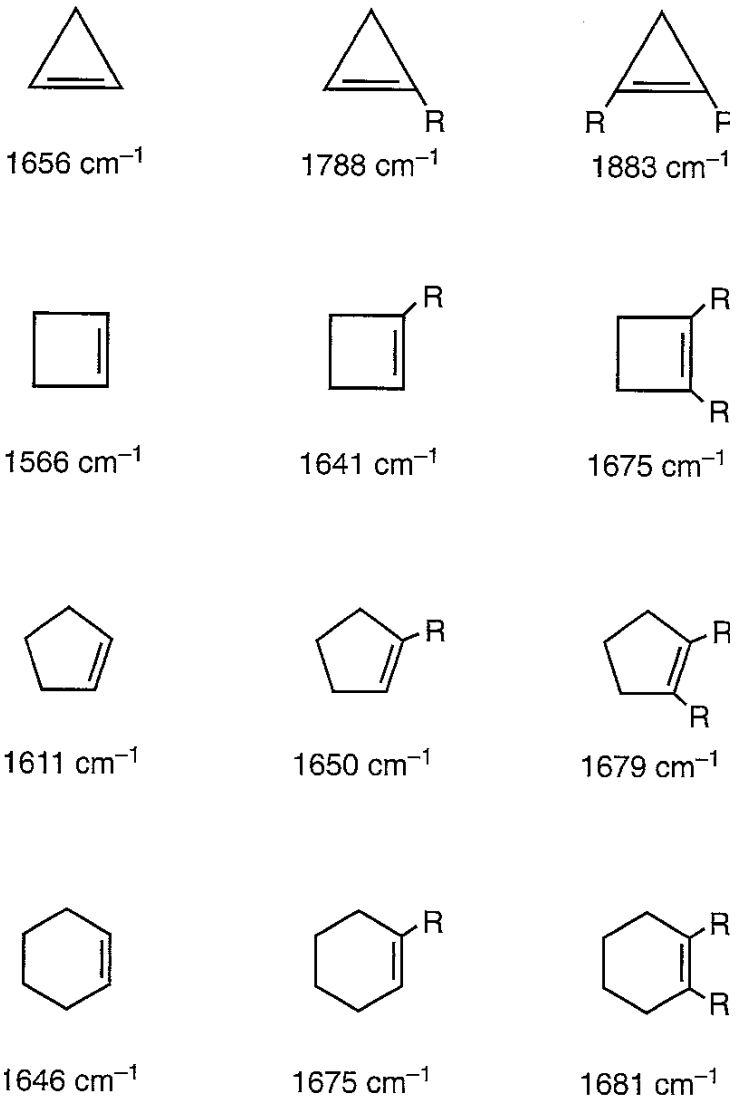
length	1.08A	1.10A	1.12A
Strength	506 kJ	444KJ	422KJ
IR frequency	3300 cm^{-1}	~3100cm^{-1}	~2900 cm^{-1}

مناطق اهتزازات المط للآصرة المزدوجة C=C Stretching vibration
ان الالكيل البسيط المعوض بالالكين تظهر عادة الاصرة المزدوجة للالكين غير الحلقي بين (1670 and 1640 cm^{-1}) [1] اذا لم يكن تبادل في الاصرة (uncojugated) وعند وجود التبادل تقل قيمة الامتصاص حتى تصل لحدود (1600 cm-1) ال C=C الاروماتية .
اما في الاوليفينات الحلقية ان امتصاص الاصرة المزدوجة الالداخلية في نظام الهكسين الحلقي غير المتوتر هو من حيث الاساس نفس امتصاص السيز –ايزومر في المنظومة غير الحلقية يزدوج اهتزاز مط C=Cمع مط C-C للاواصر المتجاورة . وكلما اصبحت الزاوية C-C=C اصغ يصبح التداخل اقل حتى تصل قيمة ادنى في 90 في البيوتين الحلقي (1566 cm^{-1}) والتراكيب التالية توضح ذلك بتاثير حجم الحلقة

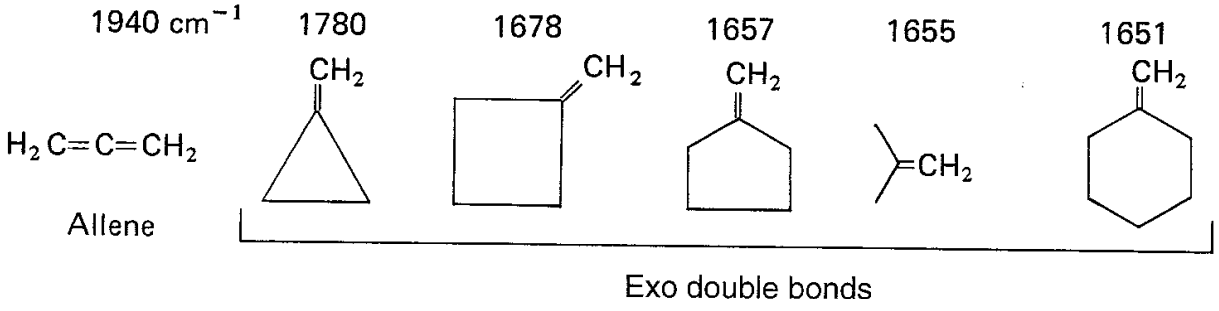


Endo double bonds

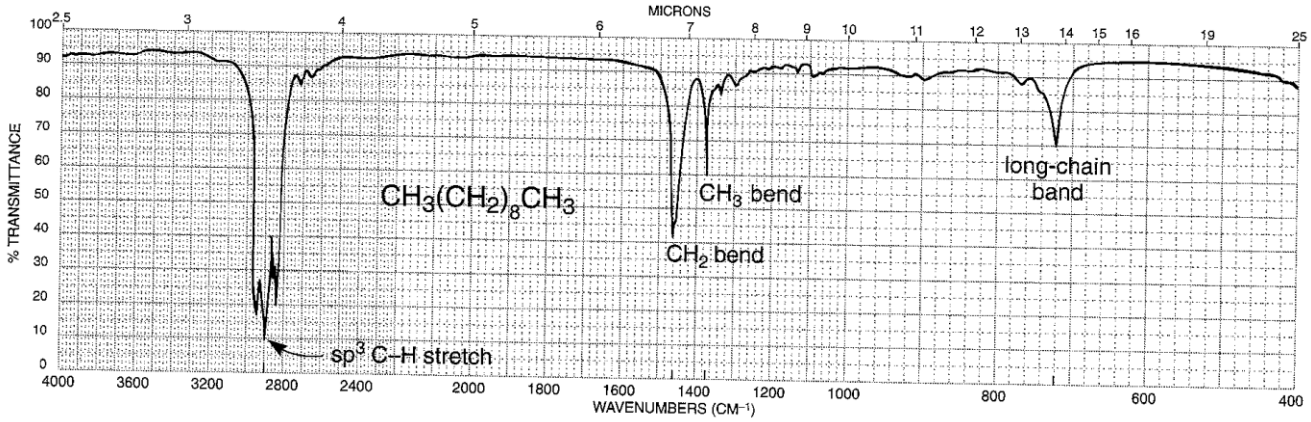
ان استبدال ذرة الهيدروجين الفا بمجاميع الكيل في الانظمة الحلقية المتوترة يعمل على زيادة ترد امتصاص C=C فالسيكلوبيوتين يمتص في 1566 cm^{-1} و1- مثيل سايكلوبيوتين يمتص في (1641 cm^{-1}) كما هو موضح ادناه لبعض المركبات الحلقية الاوليفينيه

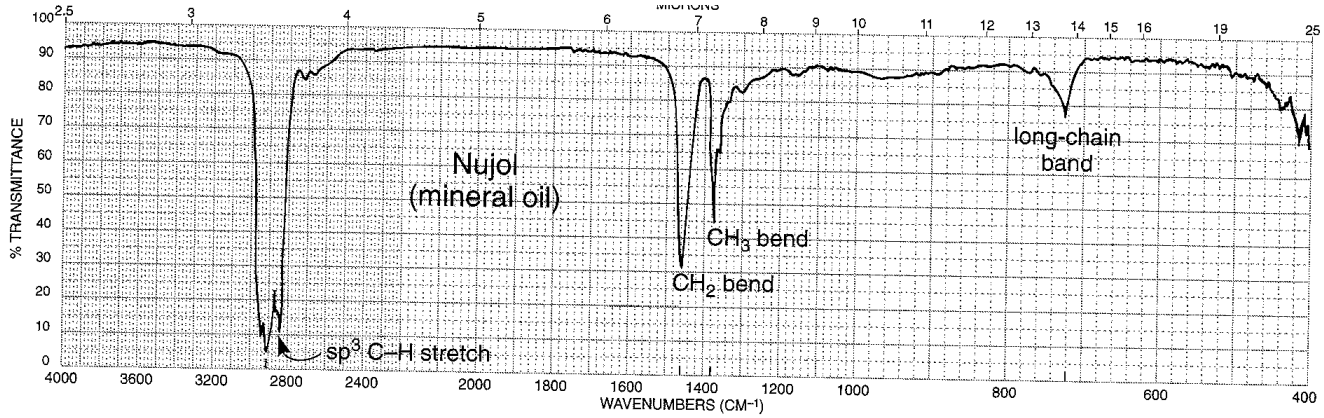


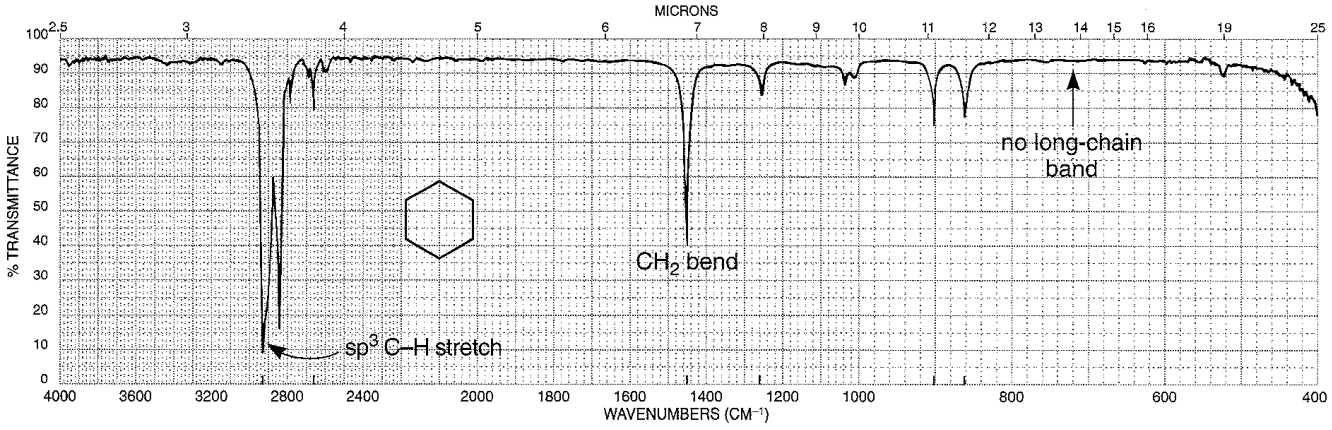
يزداد تردد امتصاص الاواصر الاوليفينية الخارجية بالنسبة لحجم الحلقة , حيث يزداد مع انخفاض حجم الحلقة وكما يلي :

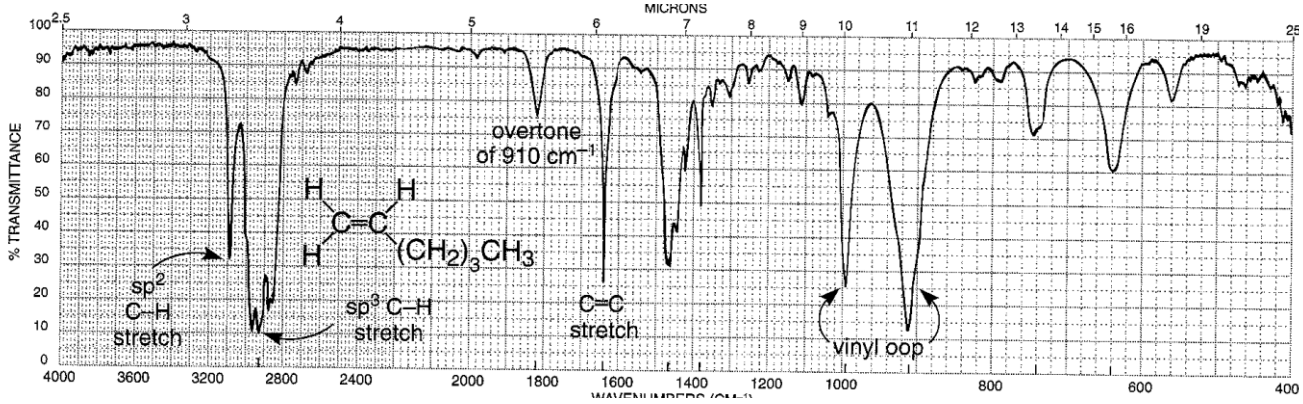


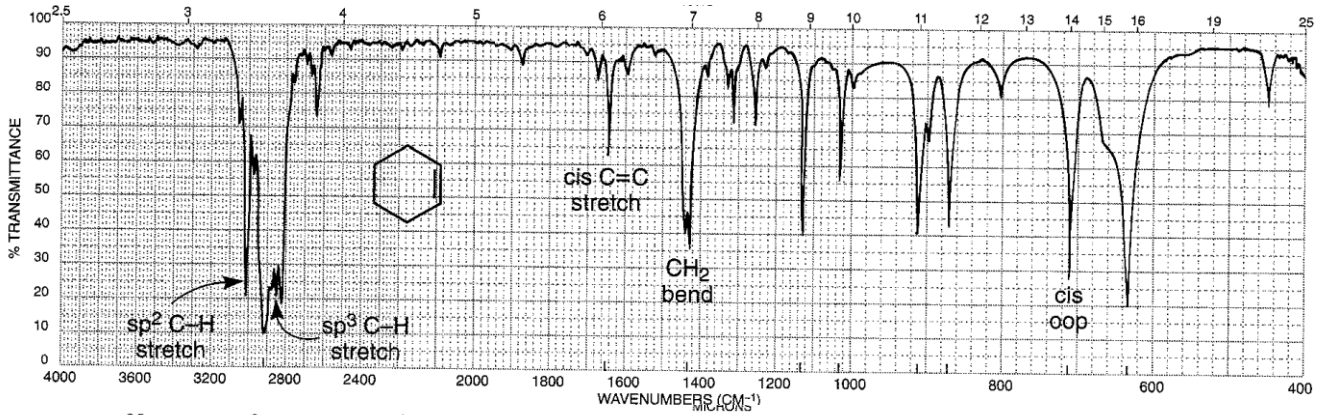
وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للالكانات والالكينات والالكاينات وكما يلي .

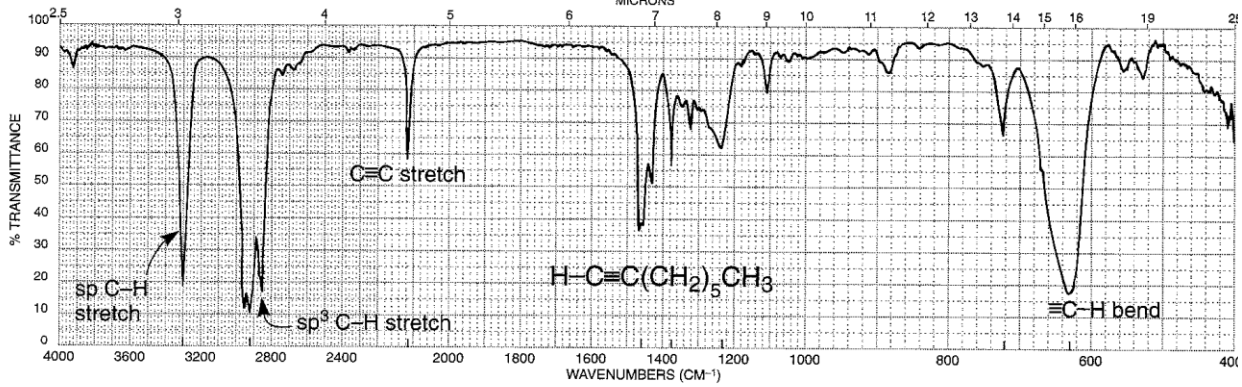

MICRONS
% TRANSMITTANCE
$CH_3(CH_2)_8CH_3$
CH_3 bend
CH_2 bend
long-chain band
sp^3 C–H stretch
WAVENUMBERS (CM^{-1})

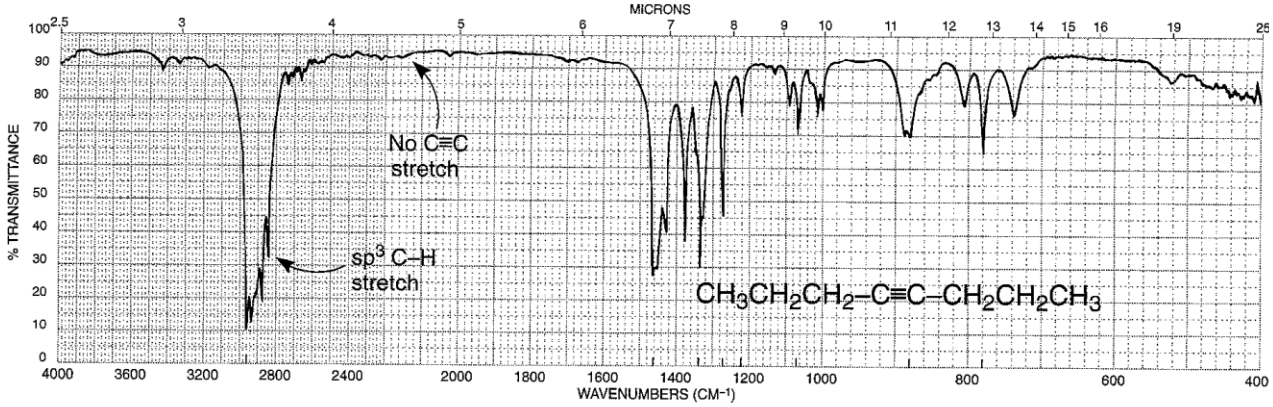

% TRANSMITTANCE
Nujol (mineral oil)
CH_3 bend
CH_2 bend
long-chain band
sp^3 C–H stretch
WAVENUMBERS (CM^{-1})

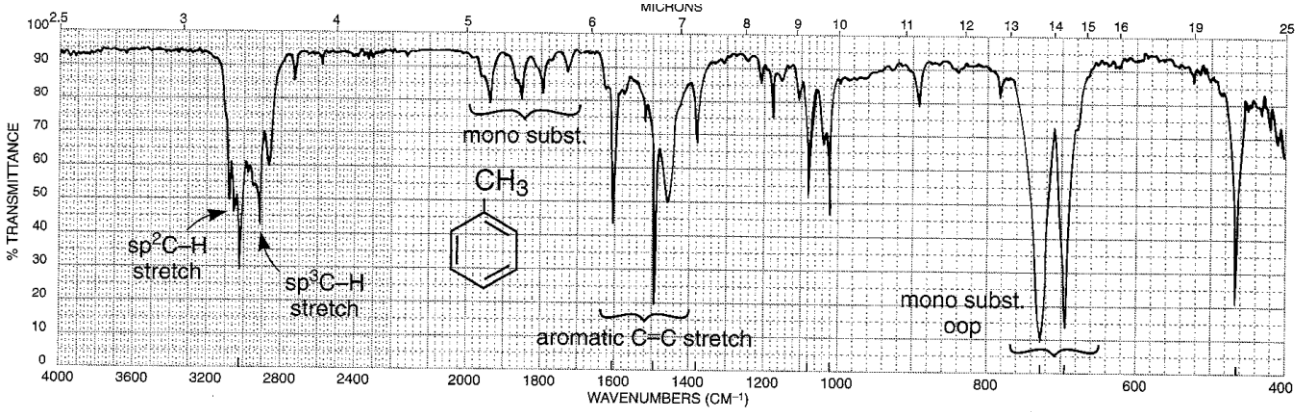

MICRONS
% TRANSMITTANCE
no long-chain band
CH_2 bend
sp^3 C–H stretch
WAVENUMBERS (CM^{-1})

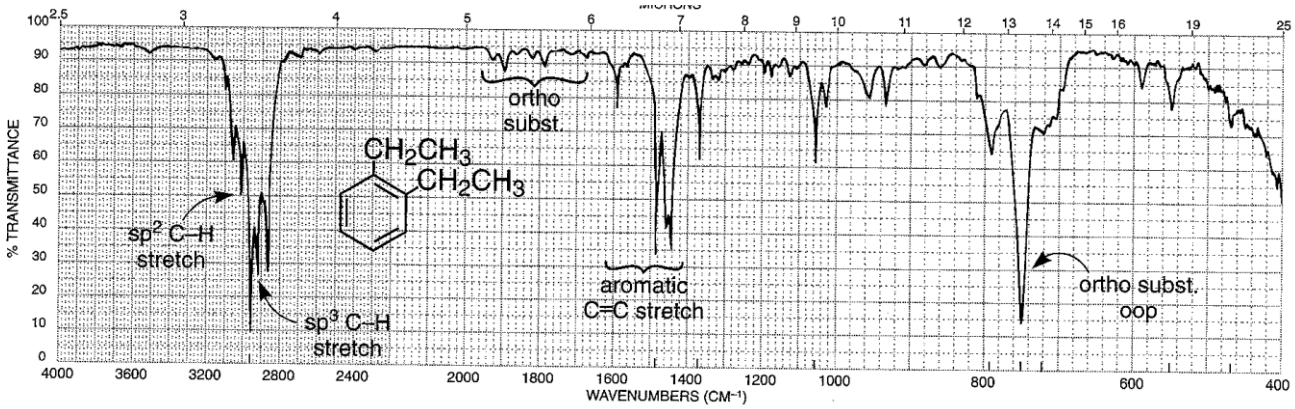

MICRONS
% TRANSMITTANCE
overtone of 910 cm^{-1}
$(CH_2)_3CH_3$
sp^2 C–H stretch
sp^3 C–H stretch
C=C stretch
vinyl oop

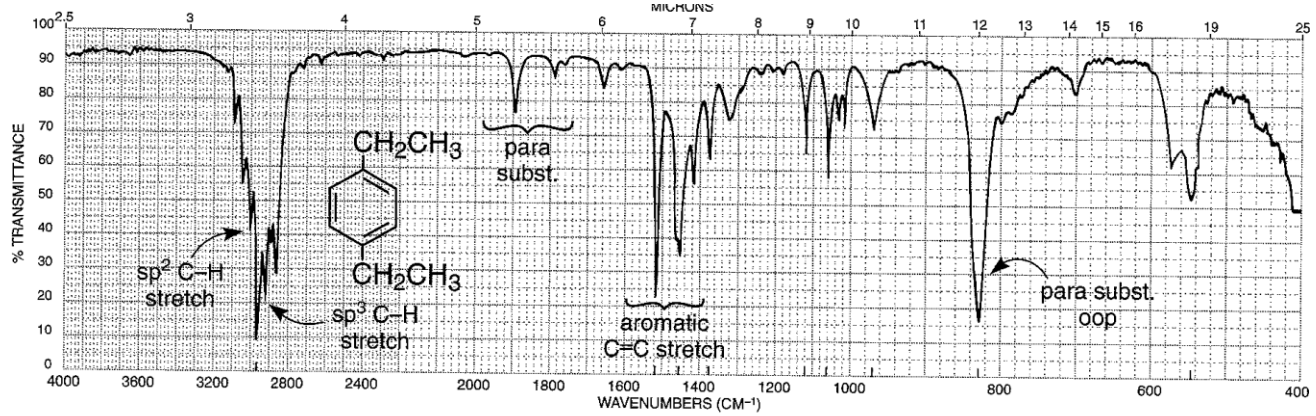

% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
cis C=C stretch
CH2 bend
cis oop
sp2 C–H stretch
sp3 C–H stretch

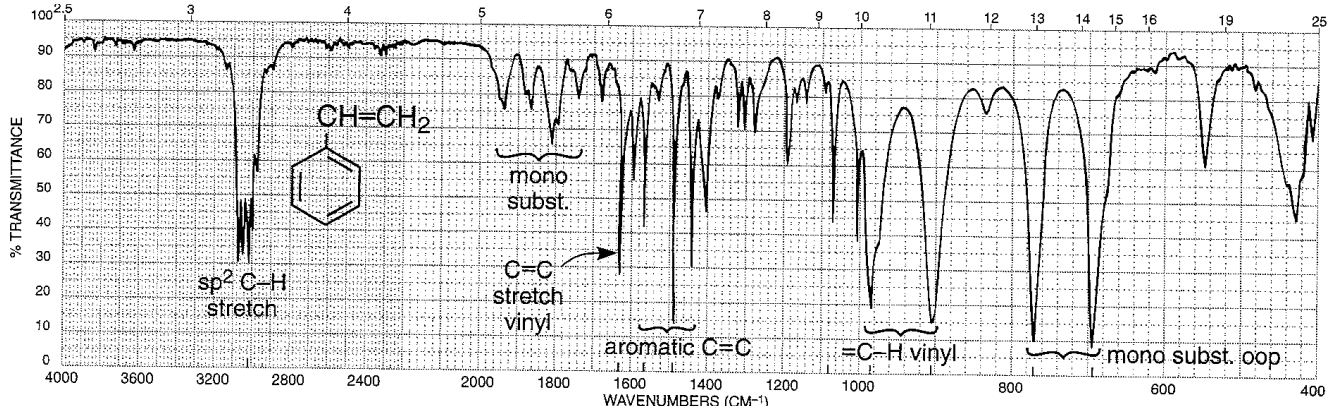

% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
C≡C stretch
H–C≡C(CH2)5CH3
≡C–H bend
sp C–H stretch
sp3 C–H stretch

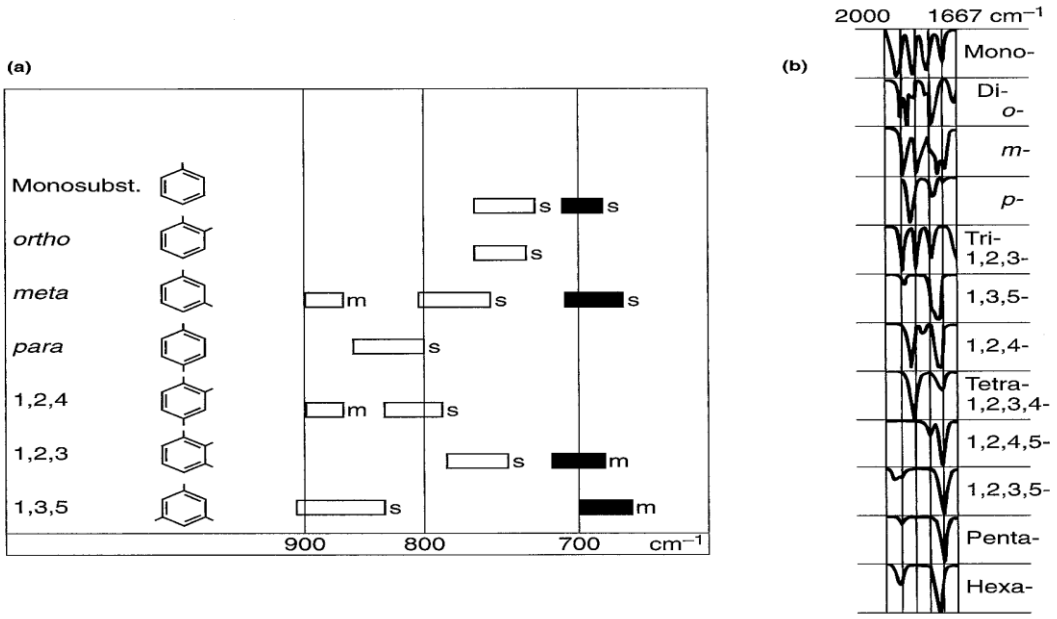

MICRONS
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
No C≡C stretch
sp3 C–H stretch
CH3CH2CH2–C≡C–CH2CH2CH3


MICRONS
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
mono subst.
CH3
sp2C–H stretch
sp3C–H stretch
aromatic C=C stretch
mono subst. oop


% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
ortho subst.
CH_2CH_3
CH_2CH_3
sp^2 C–H stretch
sp^3 C–H stretch
aromatic C=C stretch
ortho subst. oop


% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
para subst.
CH_2CH_3
CH_2CH_3
sp^2 C–H stretch
sp^3 C–H stretch
aromatic C=C stretch
para subst. oop


% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
CH=CH₂
mono subst.
sp^2 C–H stretch
C=C stretch vinyl
aromatic C=C
=C–H vinyl
mono subst. oop



الكحولات والفينولات

تنشا الحزم الخاصة الملحوظة في اطياف الكحولات والفينولات من مط O-H ومط C-O وتتاثر هذة الاهتزازات بالتاصر الهيدروجيني وذلك لازدواجها مع اهتزازات المجاميع المجاورة .تظهر اطياف الكحولات والفينولات في الحالة السائلة حزمة امتصاص عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني لمجموعة O-H وتمتص مجموعة الهيدروكسيل غير المتاصرة او الحرة للكحولات والفينولات بشدة في المنطقة ($3584\text{-}3650\ cm^{-1}$) وتلاحظ حزم الهيدروكسيل الحرة الحادة فقط في الطور البخاري وفي المحاليل المخففة جدا في المذيبات غير القطبية . وتزداد الاصرة الهيدروجينية البينية بازدياد تركيز المحلول وتبدا حزم اضافية بالظهور في ترددات اوطا ($3200\text{-}3550\ cm^{-1}$) على حساب حزمة الهيدروكسيل الحرة .

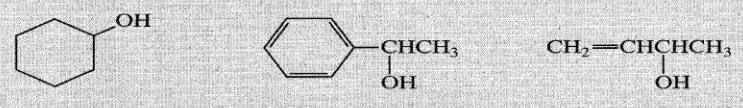
والجدول التالي يوضح اهتزازات المط لل C-O& O-H للكحولات والفينولات

Compound	C—O Stretch (cm^{-1})	O—H Stretch (cm^{-1})
Phenols	1220	3610
3° Alcohols (saturated)	1150	3620
2° Alcohols (saturated)	1100	3630
1° Alcohols (saturated)	1050	3640

(Decrease ↓ / Increase ↓)

Unsaturation on adjacent carbons or a cyclic structure lowers the frequency of C—O absorption.

2° examples:

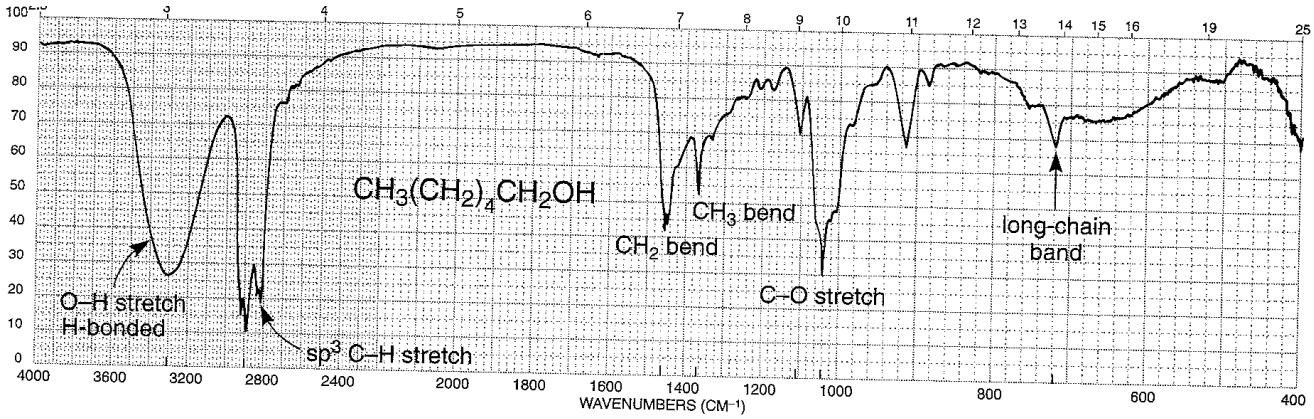


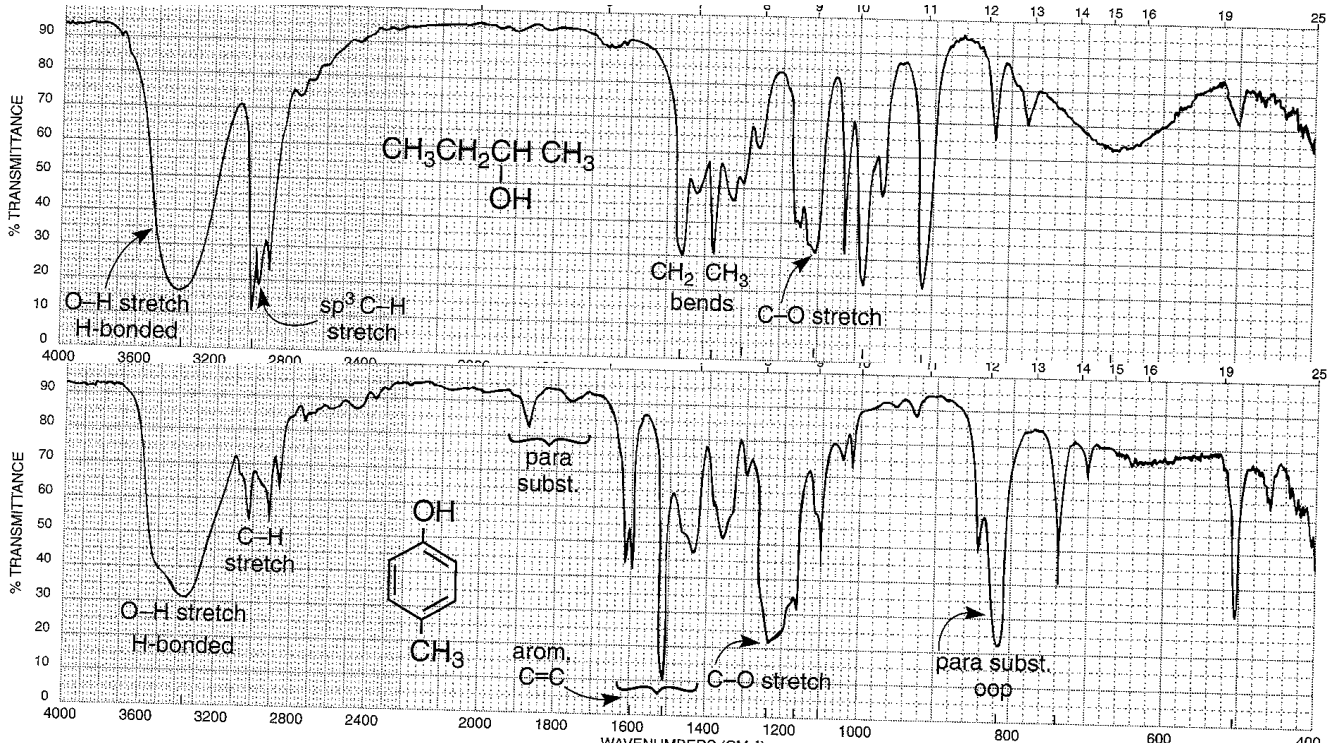
1100 → 1070 cm^{-1} 1100 → 1070 cm^{-1} 1100 → 1060 cm^{-1}

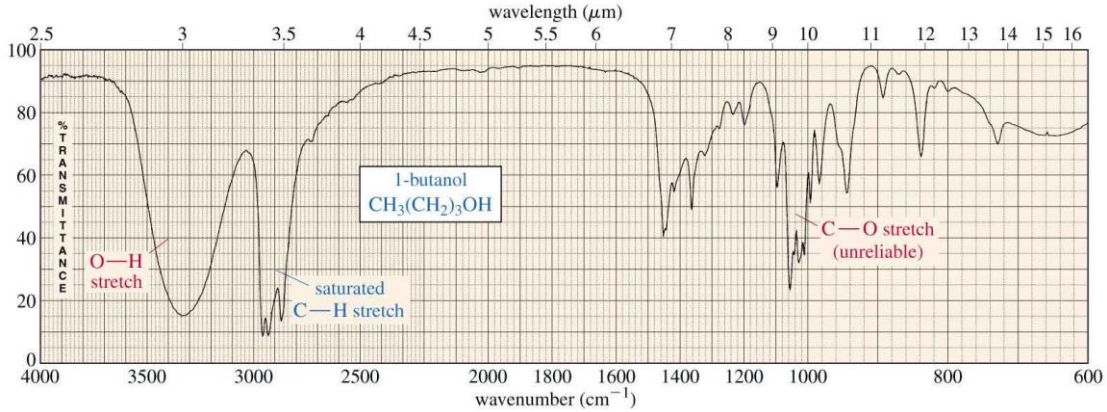
1° examples:

1050 → 1017 cm^{-1} 1050 → 1030 cm^{-1}

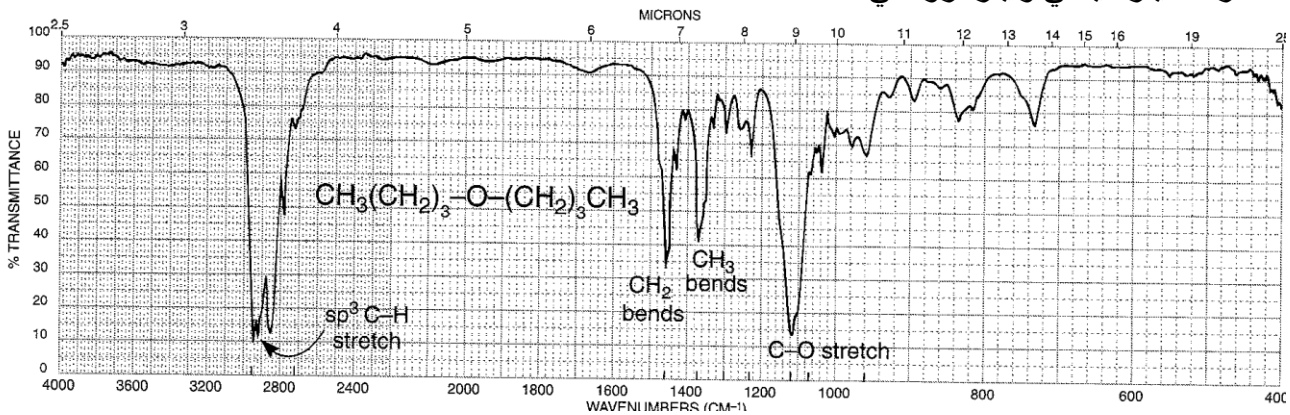
وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للكحولات والفينولات وكما يلي

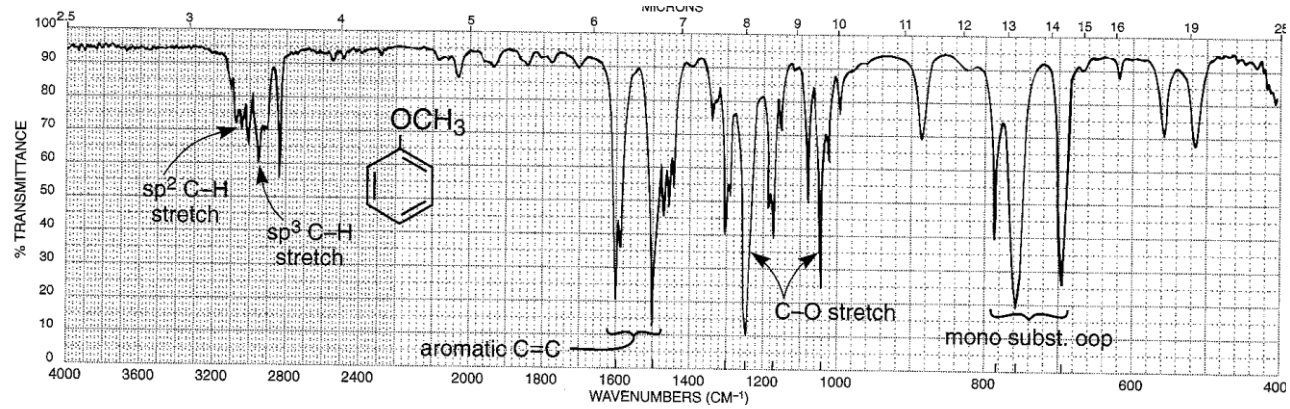

$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$
O–H stretch
H-bonded
sp^3 C–H stretch
CH_2 bend
CH_3 bend
C–O stretch
long-chain
band
WAVENUMBERS (CM^{-1})


% TRANSMITTANCE
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
O–H stretch
H-bonded
sp^3 C–H
stretch
CH_2 CH_3
bends
C–O stretch
C–H
stretch
O–H stretch
H-bonded
OH
CH_3
para
subst.
arom.
C=C
C–O stretch
para subst.
oop


wavelength (μm)
% TRANSMITTANCE
1-butanol
$CH_3(CH_2)_3OH$
O—H
stretch
saturated
C—H stretch
C—O stretch
(unreliable)
wavenumber (cm^{-1})

اما في الايثرات فيكون الامتصاص الاساسي القوي للايثرات الاليفاتية بحدود (1085-1150) وهو الامتصاص الاكثر تميزا بسبب مط C-O-C غير المتناظر , وتقع هذة الحزمة عادة قرب $1125cm^{-1}$. ان طيف الايثرات الاروماتية او ايثرات الفاينيل يحدث امتصاص شديد يعزى الى مط C-O-C غير المتناضرة في cm^{-1} 1200-1225 بينما يظهر التردد الامتطاطي المتناسق لها بحدود cm^{-1} 1070-1020 والاشكال التالية يمثل طف الاشعة ما تحت الحمراء لايثر اليفاتي وايثر اروماتي .





مركبات الكاربونيل

ان قيم الامتصاص لل C=O لاهتزاز المط يمكن ايجازها بالشكل التالي .

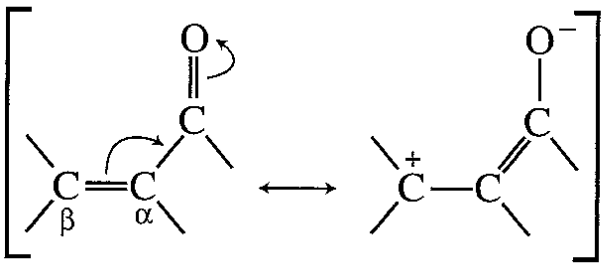
$\longleftarrow cm^{-1} \longrightarrow$

1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690
Anhydride (band 1)	Acid chloride	Anhydride (band 2)	Ester	Aldehyde	Ketone	Carboxylic acid	Amide

ان امتصاص المط للمجموعة C=O يتاثر بعدة عوامل من اهمها :

1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects

2- ظاهرة التعاقب بالاصرة المزدوجة C=C مع C=O يزيد التعاقب من زيادة خصائص الاصرة المنفردة للاصرتين C=C مع C=O وان الرزونانس يقلل من ثابت القوة K وينتج بذلك انخفاض في امتصاص تردد الكاربونيل و الاصرة المزدوجة , حيث ان بشكل عام التداخل β,α للاصرة المزدوجة والكاربونيل يقلل التردد للكاربونيل بمقدار cm^{-1} 25-45 . ون امتصاص الاصرة المزدوجة الاعتيادية بحدود cm^{-1} 1650 لكن في التعاقب يقل قيمة التردد ويظهر بحدود cm^{-1} 1640 وان الشكل التالي يبين اعلاة



تاثير حجم الحلقة(توتر الحلقة) Ring –Size Effect

ان تقليل حجم الحلقة يزيد من تردد امتصاص C=O كما موضح ادناة وتاثير حجم الحلق للاصرة المزدوجة ذكر سابقا في موضوع الالكينات .

Cyclic ketone
1715 → 1745 cm^{-1}

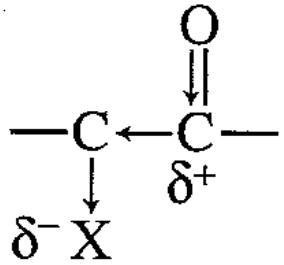
Cyclic ketone
1715 → 1780 cm^{-1}

Cyclic ester
(lactone)
1735 → 1770 cm^{-1}

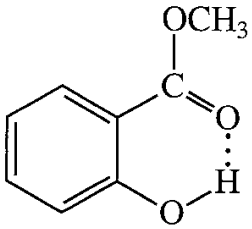
Cyclic amide
(lactam)
1690 → 1705 cm^{-1}

3- التاثيرات الالكترونية وتاثير المجاميع المعوضة

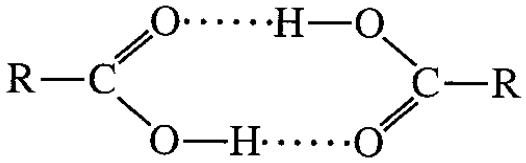
يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليفاتي مشبع بذرة مغايرة (X) في ازاحة امتصاص الكاربونيل .
ويعتمد اتجاة الازاحة على سيادة تاثير الحث او تاثير الرزونانس
فتاثير الحث يخفض طول الاصرة C=O ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تاثير الرزونانس فيزيد طول الاصرة C=O ويخفظ تردد امتصاصها .



4- تاثير التاصر الهيدروجيني (ضمنية او بينية) Hydrogen – Bonding Effect ان التاصر الهيدروجيني الضمني يخفض تردد امتصاص مط الكاربونيل الى درجة اكبر مما يخفضة التاصر البيني



Methyl salicylate
1680 cm^{-1}



1710 cm^{-1}

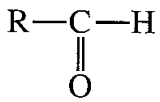
5- الحالة الفيزياوية

ان التغيرات في بيئة الكاربونيل يمكن ان تخفظ او تزيد تردد الامتصاص عن القيمة الاعتيادية , يزدادتردد الامتصاص الملحوظة للنموذج الصرف عند ملاحظة الامتصاص في مذيبات غير قطبية فالمذيبات القطبية تخفض تردد الامتصاص ولا يتجاوز تاثير المذيب المدى $25cm^{-1}$.

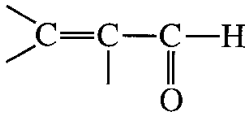
الاليديهايدات Aldehydes

تمتص مجاميع كاربونيل الاليديهايدات في ترددات اعلى بقليل من الكيتونات المثيلية المقابلة . تمتص الاليديهايدات الاليفاتية قرب $1720\text{-}1740\ cm^{-1}$ وان استجابة امتصاص الكاربونيل الاليديهايدية للتغيرات التركيبية بنفس استجابة الكيتونات . فالتعويض بمجاميع ذات سالبية كهربائية على ذرة الكاربون الفا يزيد تردد امتصاص الكاربونيل .

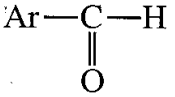
C=O



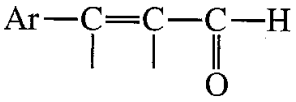
C=O المط يظهر بالمدى $1740\text{-}1725\ cm^{-1}{}_1$ للاليديهايدات الاليفاتية



التعاقب ل C=O مع βα C=C يكون $1700\text{-}1680\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص $1640\ cm^{-1}$ for C=C



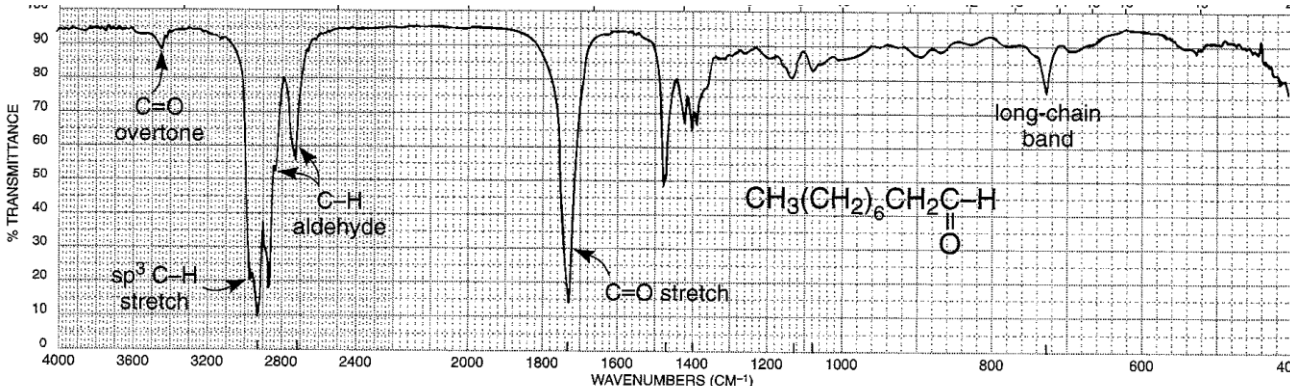
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون $1700\text{-}1660\ cm^{-1}$ for C=O
والامتصاص الذي يعود للحلقة هو $1600\text{-}1450\ cm^{-1}$

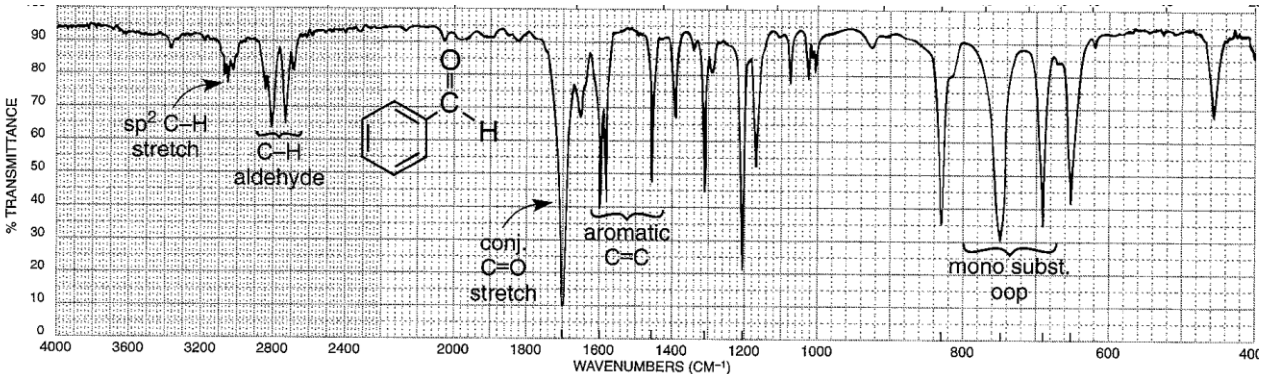


عندما يكون تعاقب طويل للنظام يكون $1680cm^{-1}$ for C=O

C−H

المط لهايدروجين الاليديهايد (-CHO) تكون حزم ضعيفة عند
$2760\text{-}2700$ &$2760\text{-}2700\ cm^{-1}$

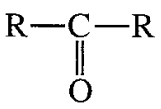




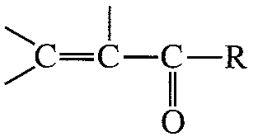
الكيتونات ketones

تمتص مجاميع كاربونيل الكيتونات الاليفاتية بمدى $1720\text{-}1708\ cm^{-1}$. اما الكينونات الغير مشبعة فان التعاقب مع الاصرة المزدوجة او او مجموعة الفنيل يقلل التردد . وكما هو موضح في الاتي :

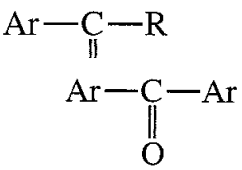
C=O



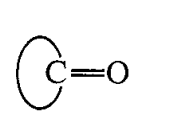
ان اهتزاز المطل C=O يظهر بالمدى $1720\text{-}1708\ cm^{-1}$ للكيتونات الاليفاتية



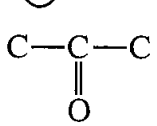
التعاقب ل C=O مع C=C αβ يكون for C=O $1700\text{-}1675\ cm^{-1}$
والامتصاص for C=C $1644\text{-}1617\ cm^{-1}$



تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون for C=O $1700\text{-}1680\ cm^{-1}$ والامتصاص
الذي يعود للحلقة هو $1600\text{-}1450\ cm^{-1}$

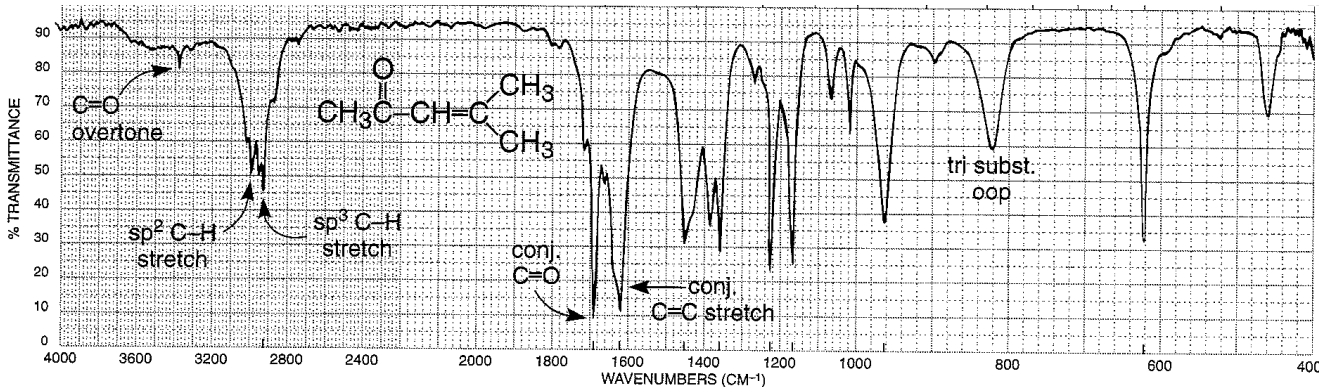


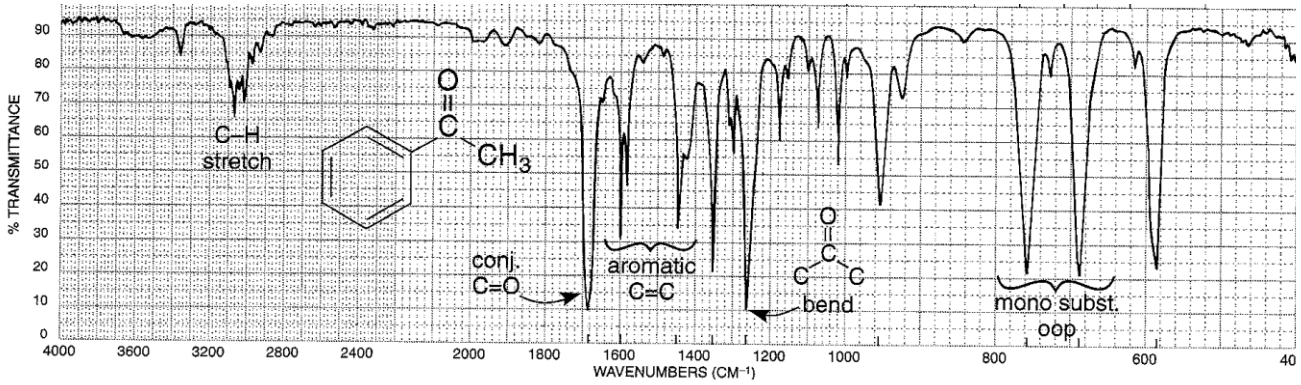
تعاقب ال C=O مع الفنيل يكون for C=O $1670\text{-}1600\ cm^{-1}$
الكيتونات الحلقية يزداد تردد C=O مع تقليل حجم الحلقة

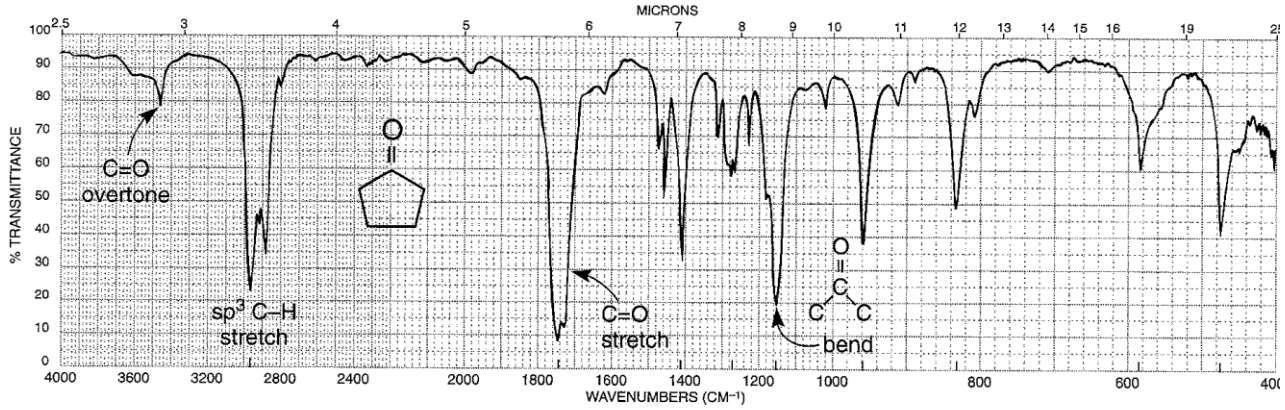


الانحناء يظهر بشدة متوسطة بمدى $1300- 1100\ cm^{-1}$

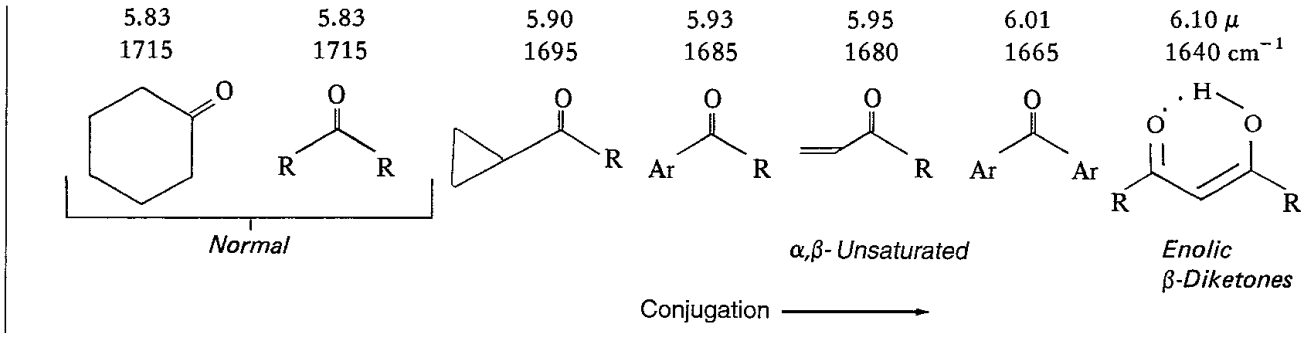
وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الاشعة ما تحت الحمراء



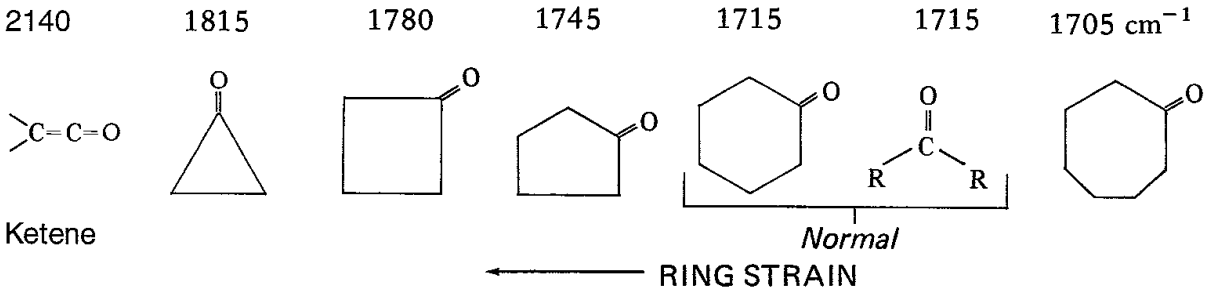




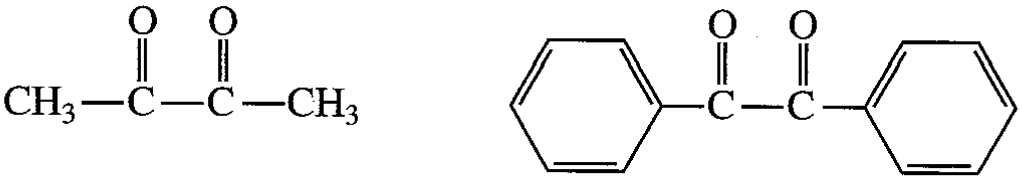
ان اهتزاز المط C=O بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



ان اهتزاز المط C=O للكيتونات الحلقية والكيتينات (الكيتونات غير المشبعة) يكون قيمها كما هو موضح ادناه

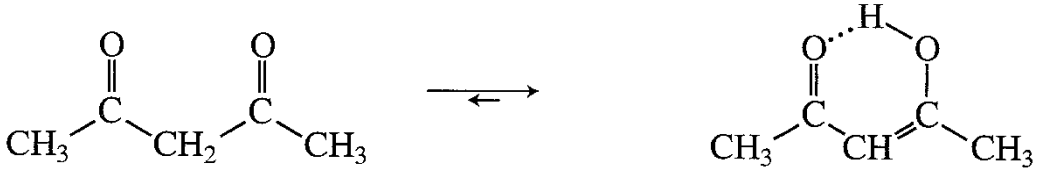


وفي المركبات ثنائية الكيتون فهناك تاثير التعاقب على امتصاص الاهتزاز لمجموعة الكاربونيل عند وجود التعاقب مع حلقتين اروماتية وكذلك عند عدم وجود تعاقب اي تكون مجاورة لمجاميع الكيل كما يلي :



1716 cm^{-1} 1680 cm^{-1}

ان البيتا كيتون (3,1-ثنائي كيتون) فان البيتا كيتون يبدي تيتومرزم (التيتومرية) ويحصل مزيج من تيتومر شكل الكيتو والاينول وبالتالي يكون ظهور الامتصاص المطي لمجموعة الكاربونيل مختلفة وكما يلي :



Keto tautomer

C═O doublet
1723 cm^{-1} (symmetric stretch)
1706 cm^{-1} (asymmetric stretch)

Enol tautomer

C═O (hydrogen-bonded), 1622 cm^{-1}
O—H (hydrogen-bonded), 3200–2400 cm^{-1}

الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acids

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

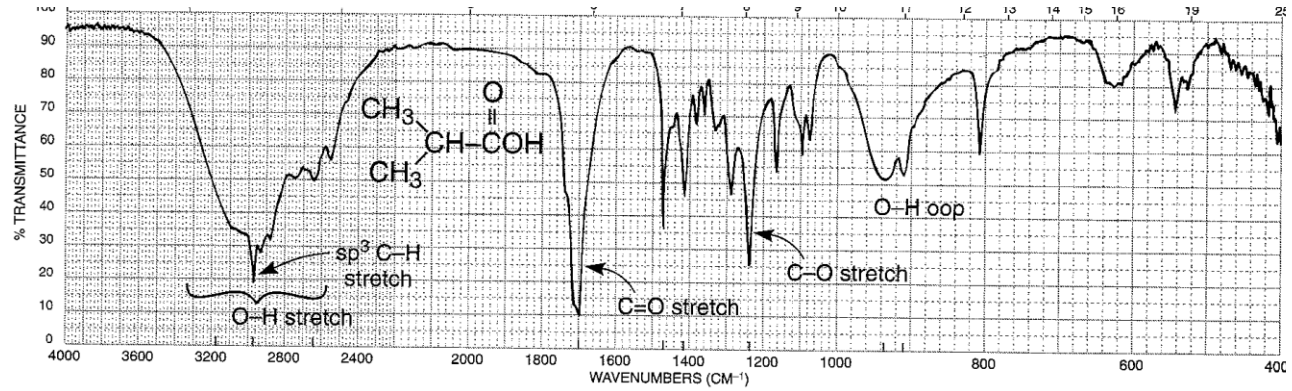
الحزم المتوقعة للحامض الكاربوكسيلي

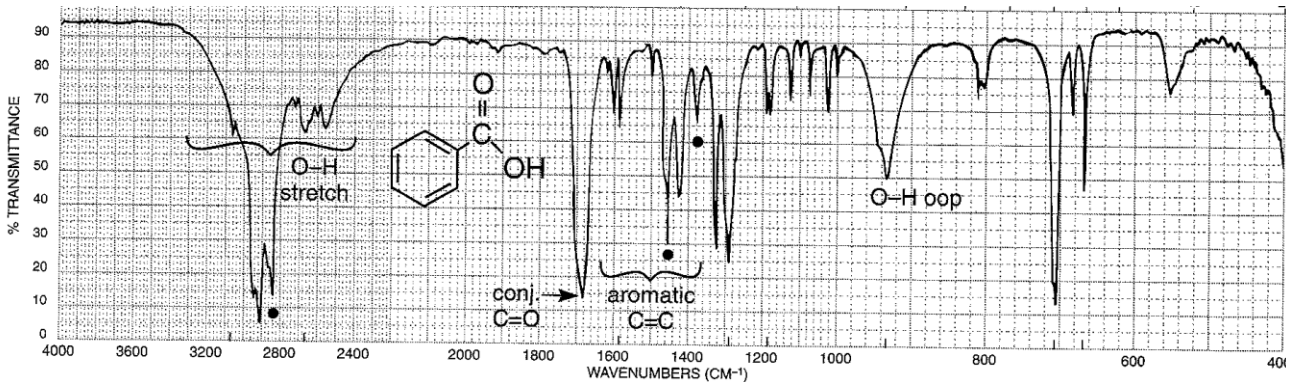
O-H تكن جدا عريضة اهنزاز المط بحدود $2400\text{-}3400\ cm^{-1}$

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

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

كما في الامثلة التالية :



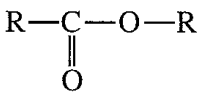


الاسترات Esters

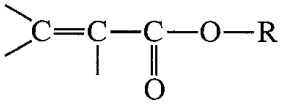
تكون مجاميع كاربونيل الاسترات الاليفاتية البسيطة تظهر قرب $1750\text{-}1735\ cm\text{-}1\ cm^{-1}$

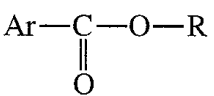
الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكاربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفنيل

يستجيب تردد كاربونيل الاستر الى التغيرات البيئية بجوار مجموعة الكاربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي توضيح لامتصاصات الطيفية وتاثير البيئة المجاورة للكاربونيل.



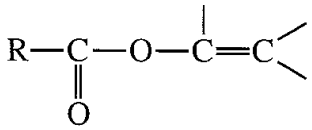
تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الاليفاتية المشبعة عند $1735\text{-}1750\ cm^{-1}$



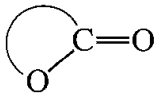


تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الفا, بيتا غير المشبعة عند1715-1745
وامتصاص الاصرة المزدوجة (C=C) 1640-1625 cm^{-1}

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



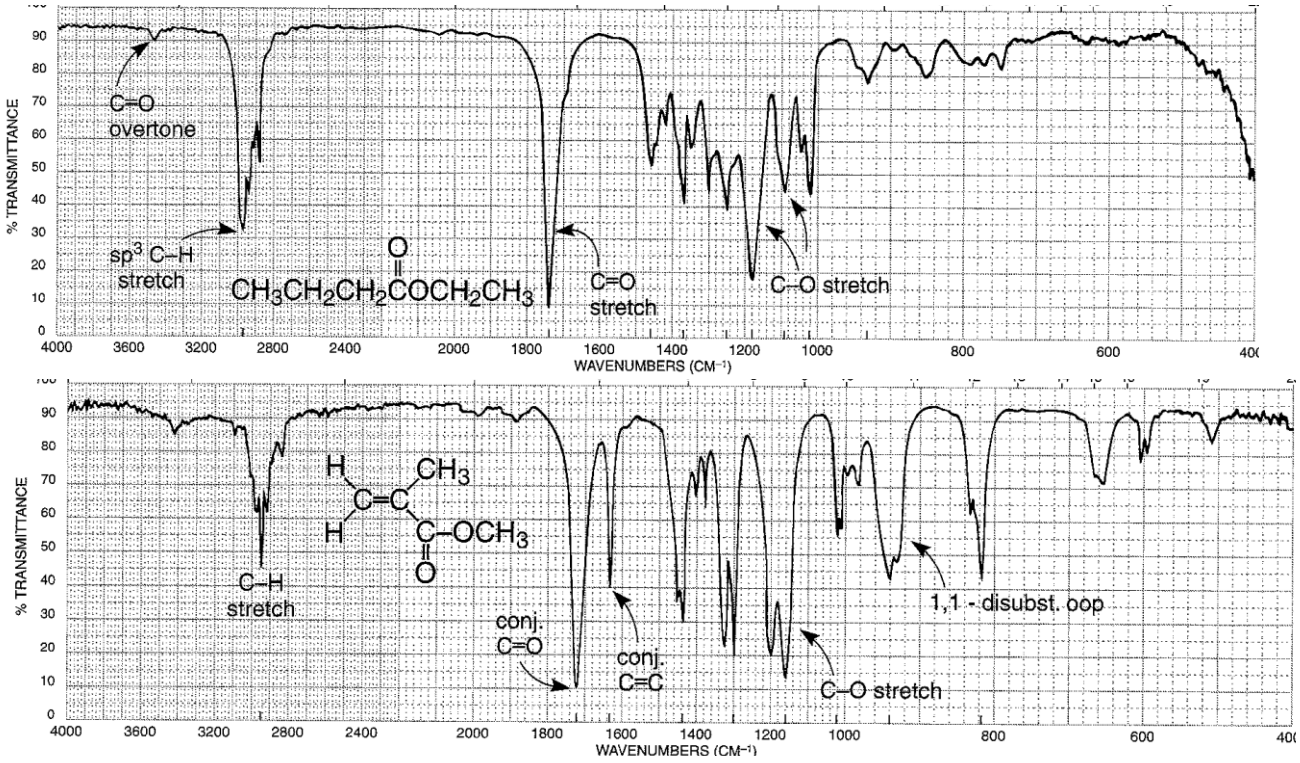
ان التعاقب الحاصل بين الاصرة المفردة للاوكسجين و(C=C) او الفنيل يكون امتصاص حزمة امتصاص C=O عند 1765-1762 cm^{-1}

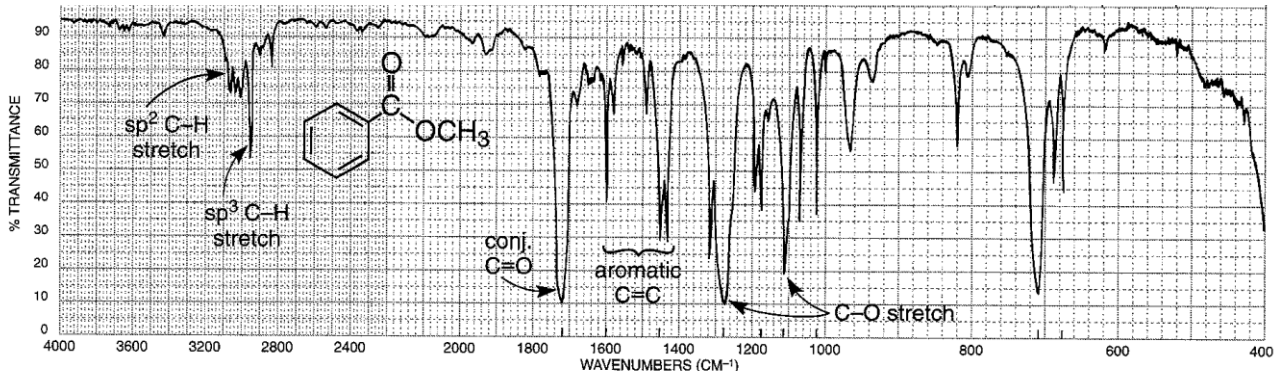


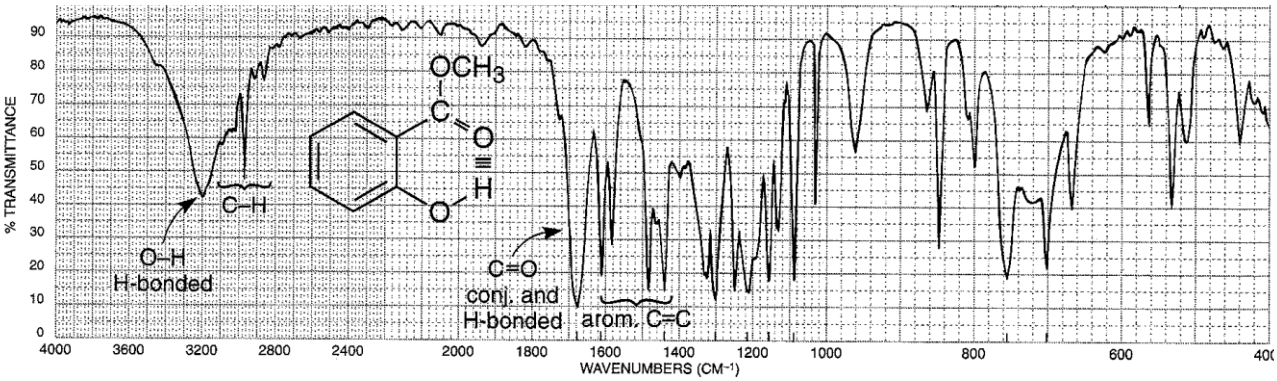
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص C=O مع تقليل حجم الحلقة

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

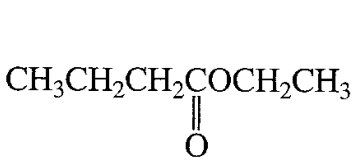
التالي امثلة لاطياف لمركبات استرية



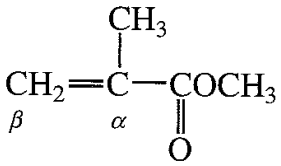




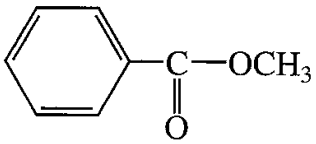
ان تاثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكاربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :



Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

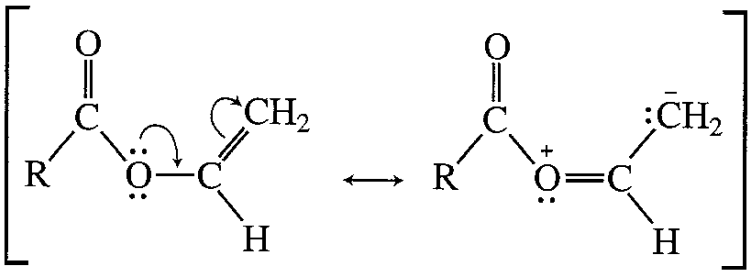


Methyl methacrylate
1725 cm^{-1}

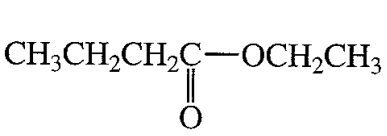


Methyl benzoate
1724 cm^{-1}

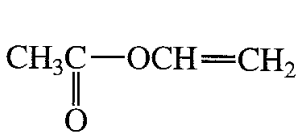
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكاربونيل C=O وكما موضح ادناه تاثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكاربونيل



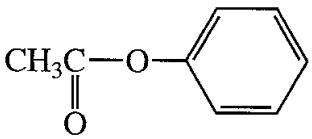
ان C=O يظهر امتصاص عند $1762cm^{-1}$ ويقل بمقدار $25\ cm^{-1}$ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

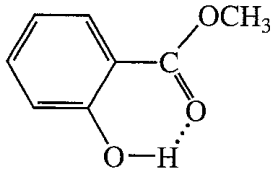


Vinyl acetate
1762 cm^{-1}



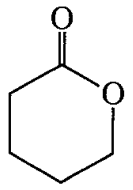
Phenyl acetate
1765 cm^{-1}

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

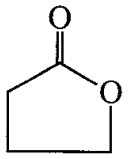


Methyl salicylate
1680 cm^{-1}

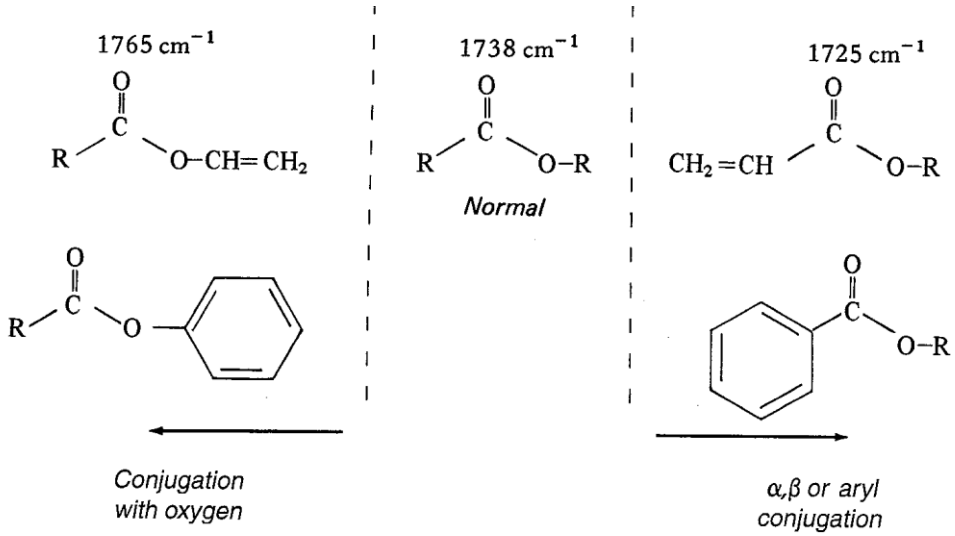
كذلك الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة الكاربونيل يؤدي زيادة التردد عند تقليل حجم الحلقة . فالحلقة السداسية للاستر يكون امتصاص مجموعة الكاربونيل مشابها لاستر غير الحلقي ويكون بحدود $1735cm^{-1}$. ولكن بسبب زيادة الشد الزاوي فيكون الاستر الخماسي الحلقة يكون امتصاص الكاربونيل يزيد بمقدار $35\ cm^{-1}$ مقارنة مع الاستر السداسي الحلقة .



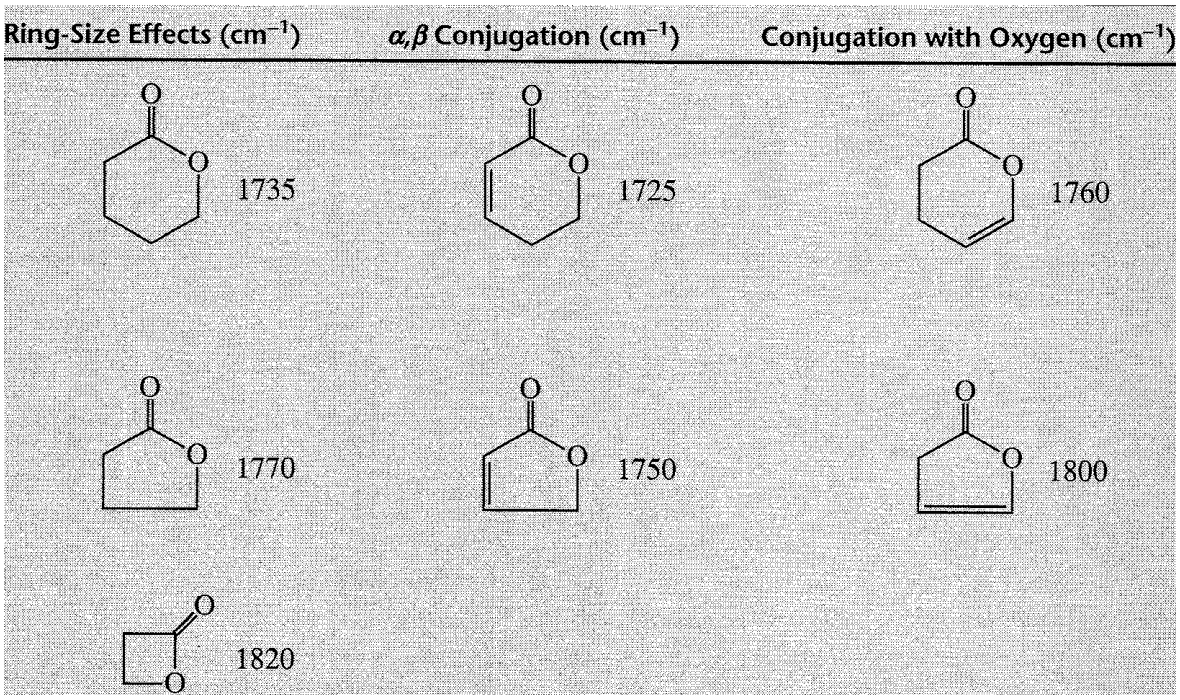
δ-Valerolactone
1735 cm^{-1}



γ-Butyrolactone
1770 cm^{-1}



والجدول التالي يبين تاثير حجم الحلقة وتاثير التعاقب مع الاوكسيجين وتاثيرβα غير المشبعة في امتصاصات C=O واللاكتونات



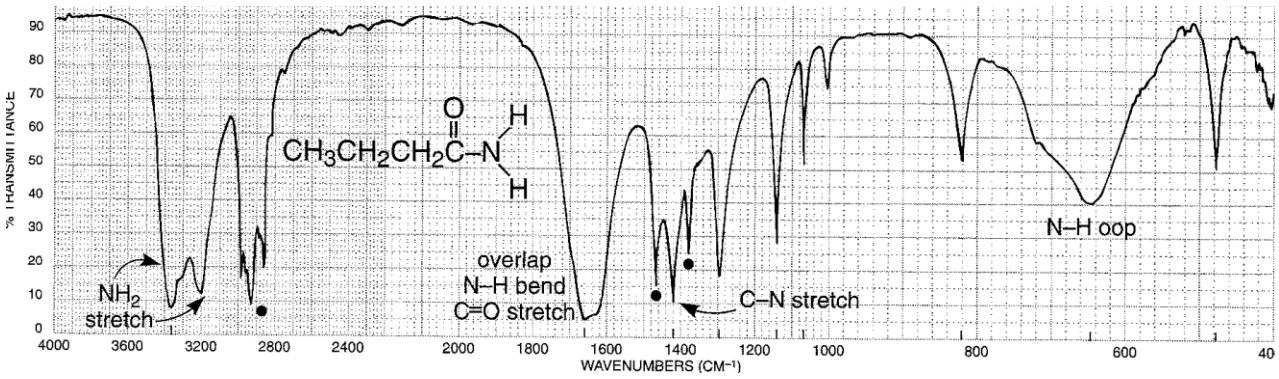
الاميدات Amides

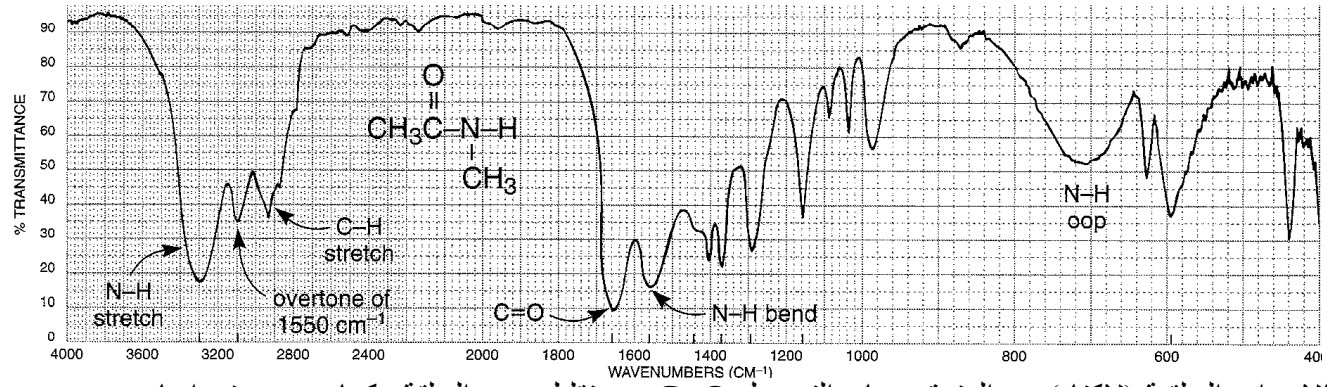
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكاربونيل C=O في المدى $1680\text{-}1630 cm^{-1}$
وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناة

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

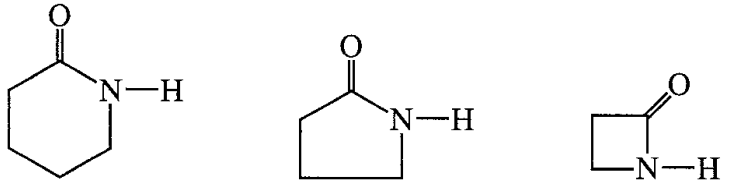
N–H المط للاميدات الاولية $-NH_2$ يعطي حزمتين قريبة من $3350\&3180\ cm^{-1}$. الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود $3300\ cm^{-1}$

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

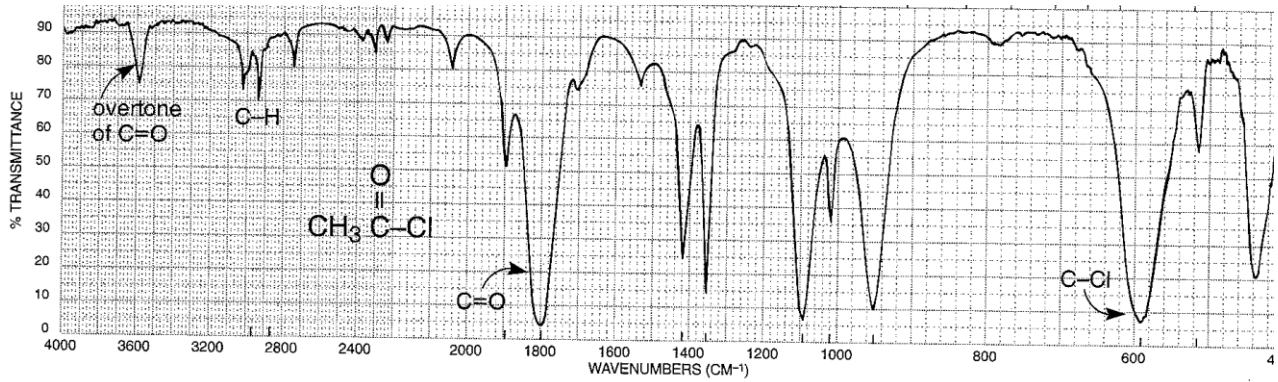


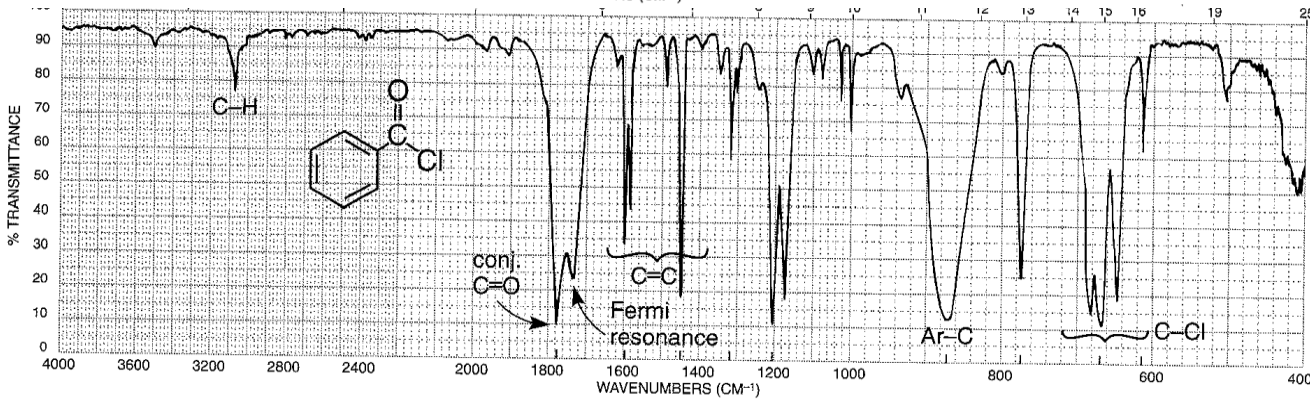
~1660 cm^{-1} ~1705 cm^{-1} ~1745 cm^{-1}

هاليدات الحوامض Acids Halides

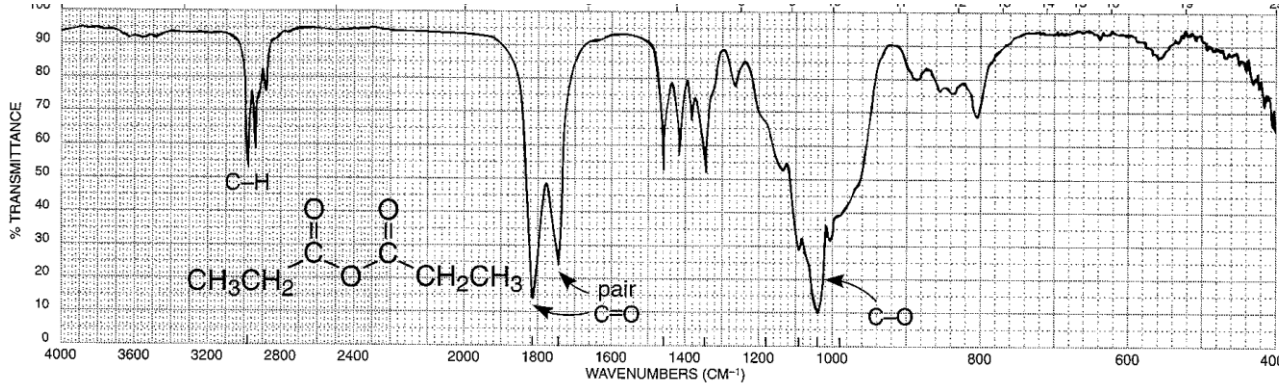
ان اهتزاز المط لمجموعة الكاربونيل C=O لهاليدات الحوامض غير المتبادلة يظهر امتصاص شديد عند 1810- 1775 cm^{-1} . اما هاليدات الحوامض المتعاقبة بتردد اوطا مثل كلوريدات الحوامض المتعاقبة يكون التردد من 1780-1760 cm^{-1} . وان اهتزاز المط ل C-Clيكون بالمدى 730-550 cm^{-1}

والاشكال التالية توضح طيف كلوريد المثيل وكلوريد البنزويل .



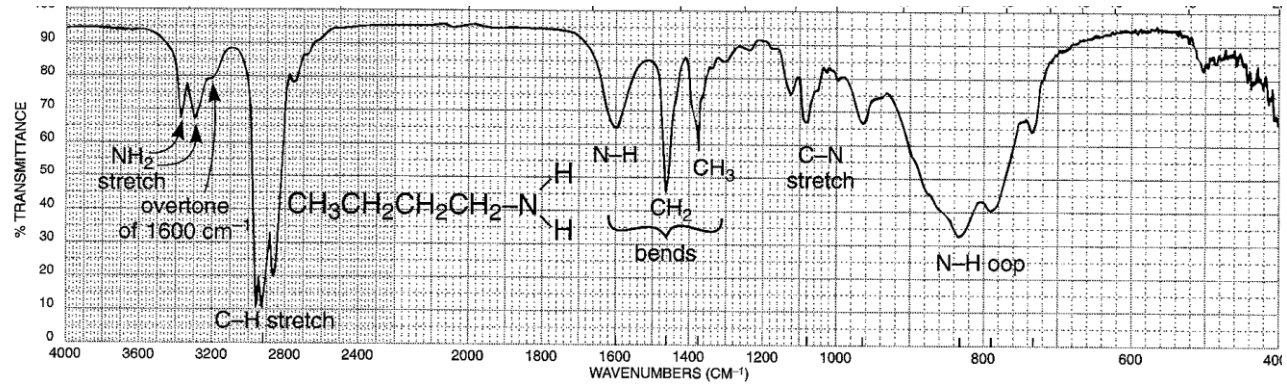


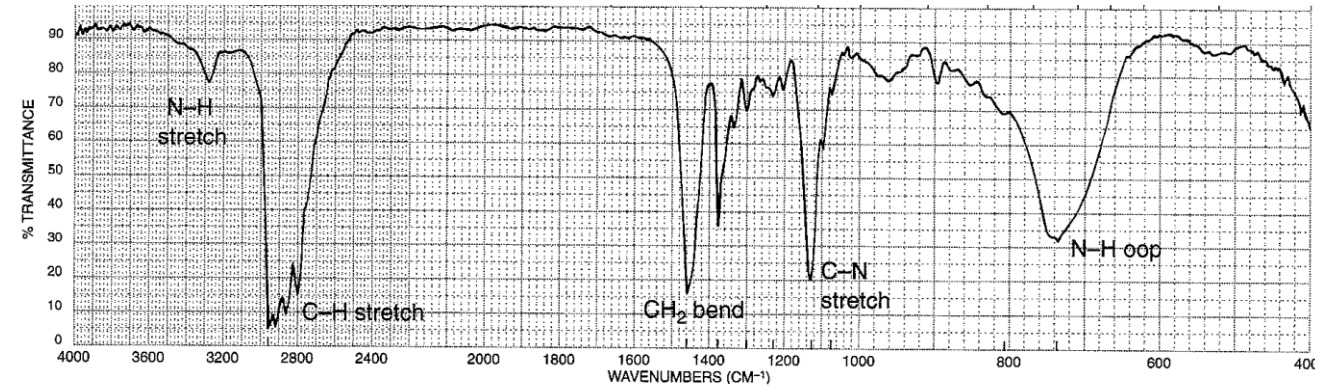
انهيدريدات الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides
تظهر الانهيدريدات حزمتي مط في منطقة الكاربونيل لمجموعة C=O تنشا الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهيدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الاتي -1830 $1800\&1775\text{-}1740cm^{-1}$. وان التعاقب يغير الامتصاص الى 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 (اطوال موجية اقصر) من الانهيدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة. ان امتصاص اهتزاز امط لل C-O يحدث بالمدى $1300\text{-}900cm^{-1}$. والتالي يمثل طيف انهيدريد البروبانوك .

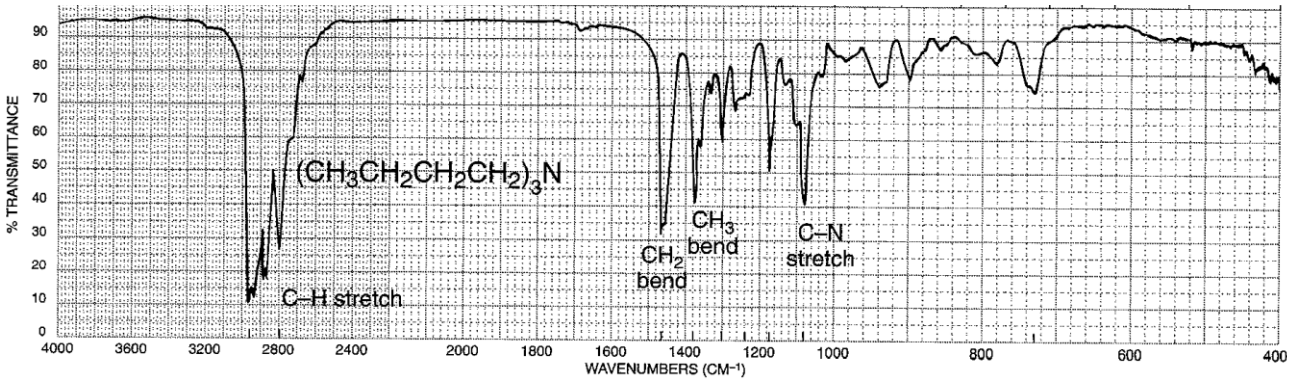


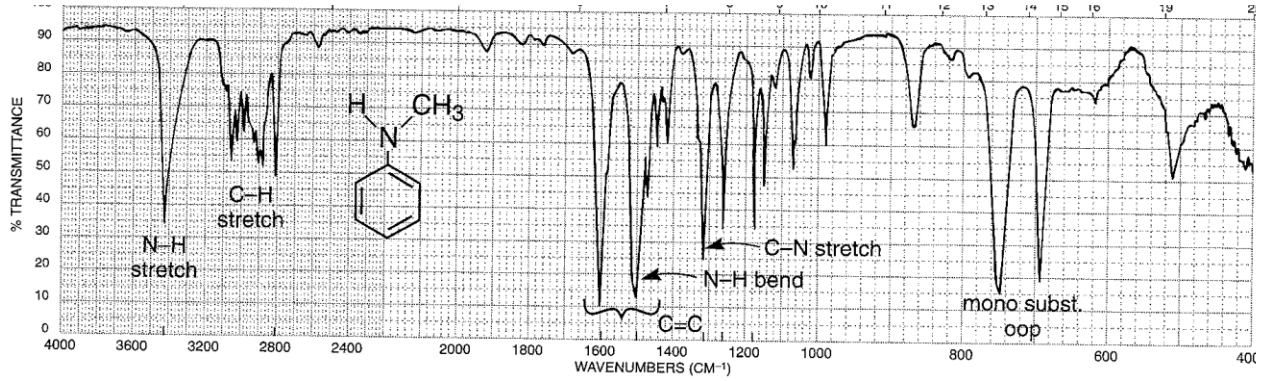
الامينات Amines

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 :





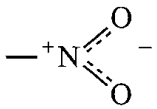




مركبات النترو , النترات , النتريتات , اليزوسيانات والايمينات

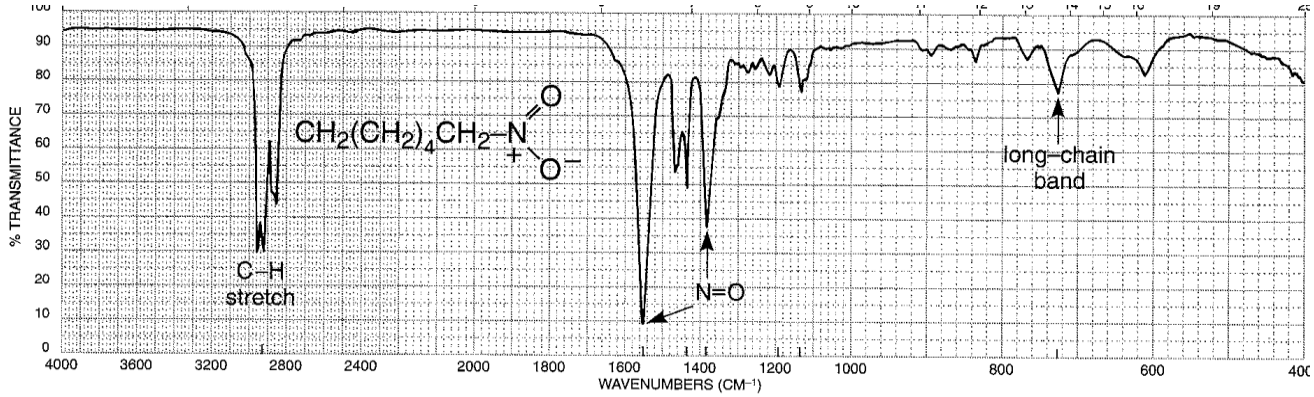
يمكن تلخيصها بالاتي

NITRO COMPOUNDS



Aliphatic nitro compounds: asymmetric stretch (strong), 1600–1530 cm^{-1}; symmetric stretch (medium), 1390–1300 cm^{-1}.

Aromatic nitro compounds (conjugated): asymmetric stretch (strong), 1550–1490 cm^{-1}; symmetric stretch (strong), 1355–1315 cm^{-1}.



NITRILES R–C≡N

–C≡N Stretch is a medium-intensity, sharp absorption near 2250 cm^{-1}. Conjugation with double bonds or aromatic rings moves the absorption to a lower frequency.

Examples: butyronitrile (Fig. 2.62) and benzonitrile (Fig. 2.63).

ISOCYANATES R–N=C=O

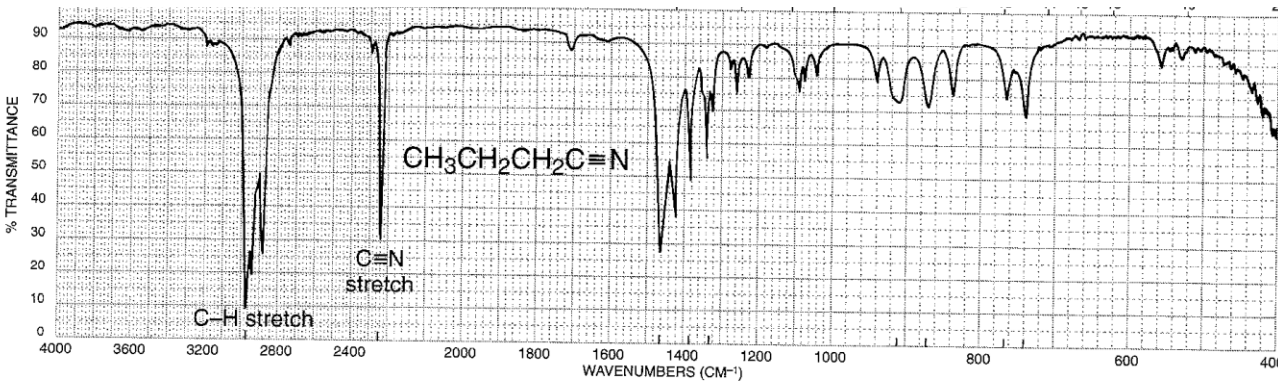
–N=C=O Stretch in an isocyanate gives a broad, intense absorption near 2270 cm^{-1}.

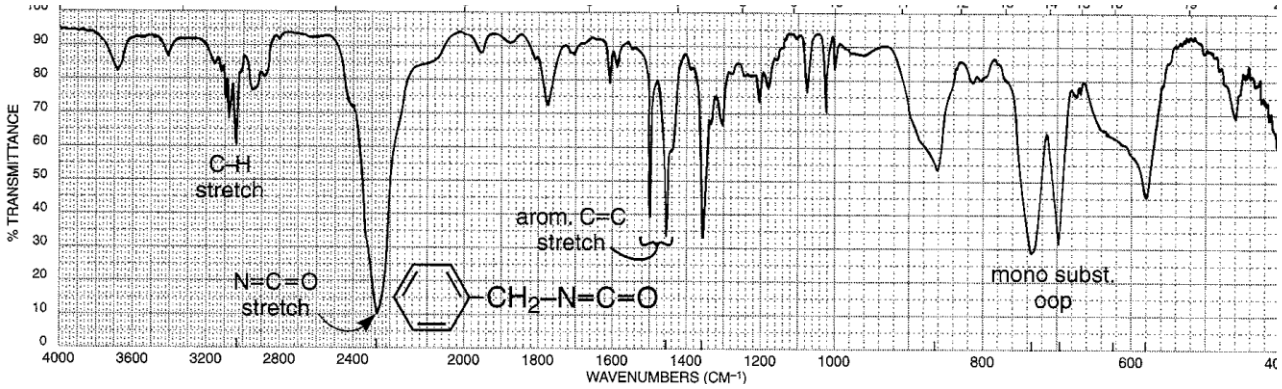
Example: benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

ISOTHIOCYANATES R–N=C=S

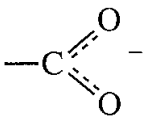
–N=C=S Stretch in an isothiocyanate gives one or two broad, intense absorptions centering near 2125 cm^{-1}.

IMINES R_2C=N–R





CARBOXYLATE SALTS $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-$ Na^+



Asymmetric stretch (strong) occurs near 1600 cm^{-1}; symmetric stretch (strong) occurs near 1400 cm^{-1}.

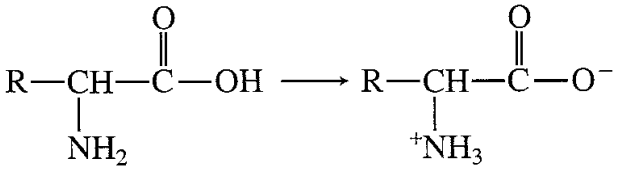
Frequency of C=O absorption is lowered from the value found for the parent carboxylic acid because of resonance (more single-bond character).

AMINE SALTS NH_4^+ RNH_3^+ $R_2NH_2^+$ R_3NH^+

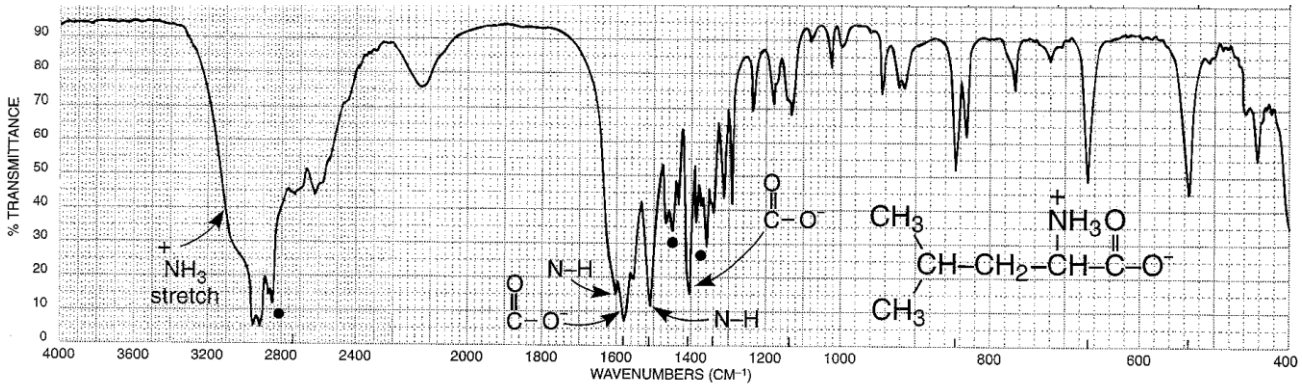
N–H Stretch (broad) occurs at 3300–2600 cm^{-1}. The ammonium ion absorbs to the left in this range, while the tertiary amine salt absorbs to the right. Primary and secondary amine salts absorb in the middle of the range, 3100–2700 cm^{-1}. A broad band often appears near 2100 cm^{-1}.

N–H Bend (strong) occurs at 1610–1500 cm^{-1}. Primary (two bands) is asymmetric at 1610 cm^{-1}, symmetric at 1500 cm^{-1}. Secondary absorbs in the range 1610–1550 cm^{-1}. Tertiary absorbs only weakly.

AMINO ACIDS



These compounds exist as zwitterions (internal salts) and exhibit spectra that are combinations of carboxylate and primary amine salts. Amino acids show NH_3^+ stretch (very broad), N–H bend (asymmetric/symmetric), and COO^- stretch (asymmetric/symmetric).



MERCAPTANS R–S–H

S–H Stretch, one weak band, occurs near 2550 cm^{-1} and virtually confirms the presence of this group, since few other absorptions appear here.

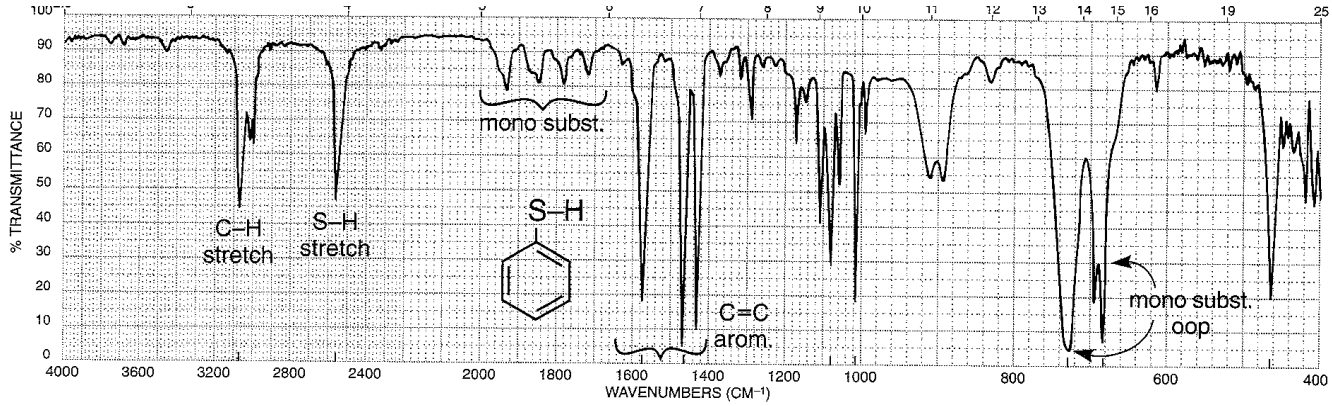
Example: benzenethiol (Fig. 2.68).

SULFIDES R–S–R

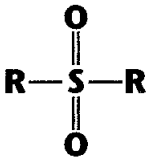
Little useful information is obtained from the infrared spectrum.

SULFOXIDES R—S(=O)—R

S=O Stretch, one strong band, occurs near 1050 cm^{-1}.

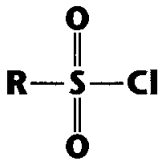


SULFONES



S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1300 cm^{-1}, symmetric stretch (strong) at 1150 cm^{-1}.

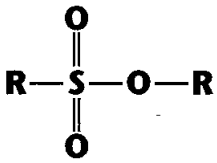
SULFONYL CHLORIDES



S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1375 cm^{-1}, symmetric stretch (strong) at 1185 cm^{-1}.

Example: benzenesulfonyl chloride (Fig. 2.69).

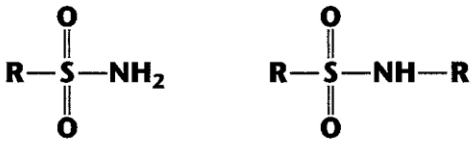
SULFONATES



S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1350 cm^{-1}, symmetric stretch (strong) at 1175 cm^{-1}.

S−O Stretch, several strong bands, occurs in the range 1000–750 cm^{-1}.

SULFONAMIDES (Solid State)

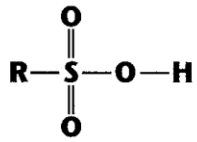


S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1325 cm^{-1}, symmetric stretch (strong) at 1140 cm^{-1}.

N−H Primary stretch occurs at 3350 and 3250 cm^{-1}; secondary stretch occurs at 3250 cm^{-1}; bend occurs at 1550 cm^{-1}.

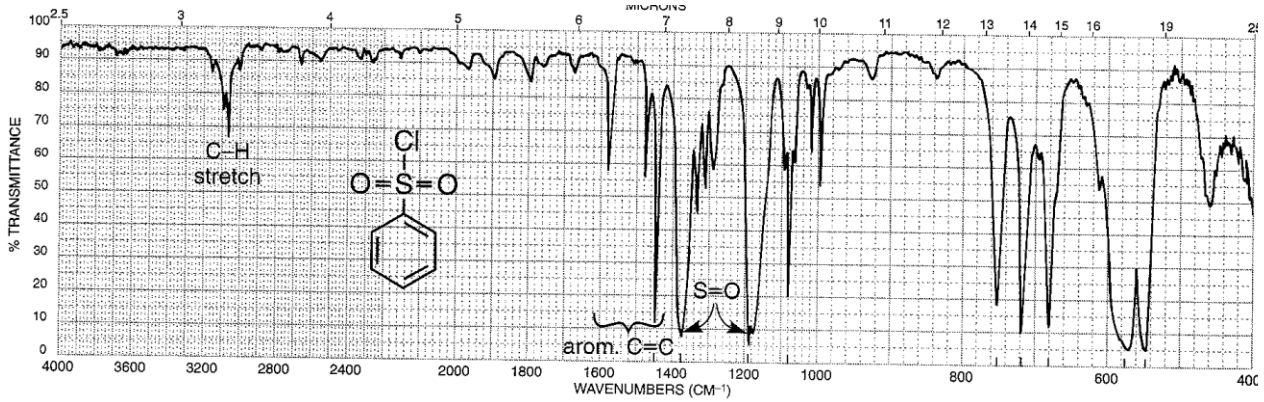
Example: benzenesulfonamide (Fig. 2.71).

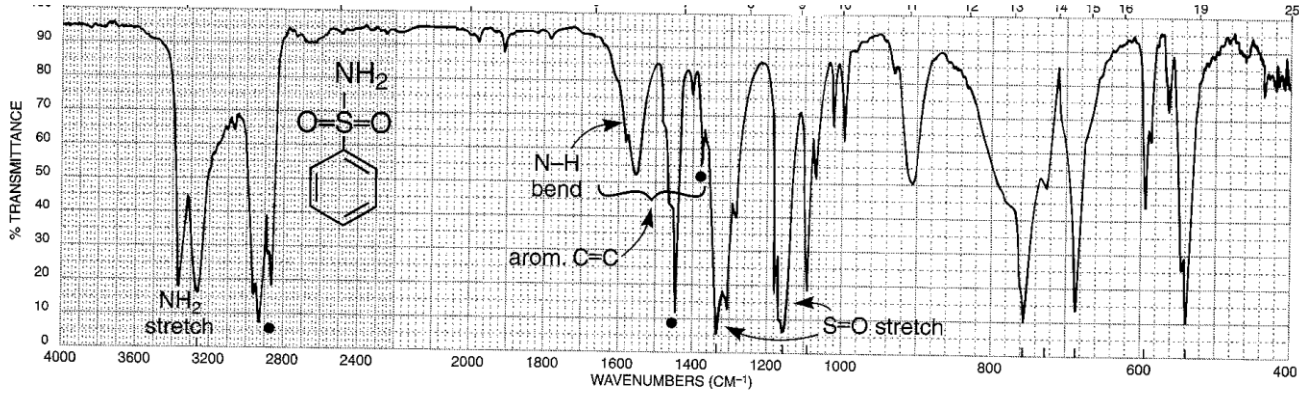
SULFONIC ACIDS (Anhydrous)



S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1350 cm^{-1}, symmetric stretch (strong) at 1150 cm^{-1}.

S−O Stretch (strong) occurs at 650 cm^{-1}.





PHOSPHINES RPH_2 R_2PH

P—H	Stretch, one strong, sharp band, at 2320–2270 cm^{-1}.
PH_2	Bend, medium bands, at 1090–1075 cm^{-1} and 840–810 cm^{-1}.
P—H	Bend, medium band, at 990–885 cm^{-1}.
$P—CH_3$	Bend, medium bands, at 1450–1395 cm^{-1} and 1346–1255 cm^{-1}.
$P—CH_2—$	Bend, medium band, at 1440–1400 cm^{-1}.

PHOSPHINE OXIDES $R_3P=O$ $Ar_3P=O$

P=O	Stretch, one very strong band, at 1210–1140 cm^{-1}.

PHOSPHATE ESTERS $(RO)_3P=O$

P=O	Stretch, one very strong band, at 1300–1240 cm^{-1}.
R—O	Stretch, one or two strong bands, at 1088–920 cm^{-1}.
P—O	Stretch, medium band, at 845–725 cm^{-1}.

FLUORIDES R–F

C–F Stretch (strong) at 1400–1000 cm^{-1}. Monofluoroalkanes absorb at the lower-frequency end of this range, while polyfluoroalkanes give multiple strong bands in the range 1350–1100 cm^{-1}. Aryl fluorides absorb between 1250 and 1100 cm^{-1}.

CHLORIDES R–Cl

C–Cl Stretch (strong) in aliphatic chlorides occurs in the range 785–540 cm^{-1}. Primary chlorides absorb at the upper end of this range, while tertiary chlorides absorb near the lower end. Two or more bands may be observed, due to the different conformations which are possible.

Multiple substitution on a single-carbon atom results in an intense absorption at the upper-frequency end of this range: CH_2Cl_2 (739 cm^{-1}), $HCCl_3$ (759 cm^{-1}), and CCl_4 (785 cm^{-1}). Aryl chlorides absorb between 1100 and 1035 cm^{-1}.

CH_2–Cl Bend (wagging) at 1300–1230 cm^{-1}.

BROMIDES R–Br

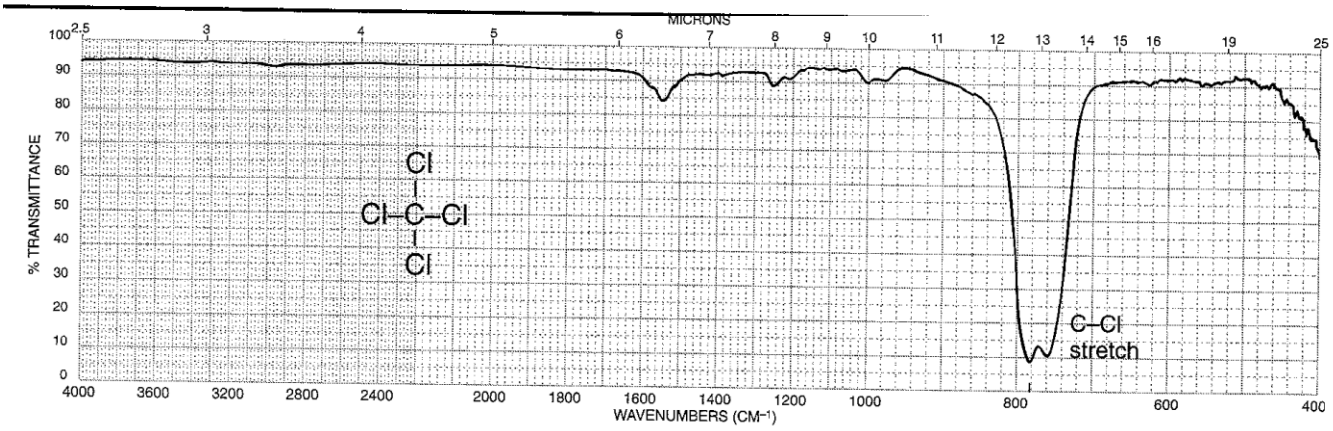
C–Br Stretch (strong) in aliphatic bromides occurs at 650–510 cm^{-1}, out of the range of routine spectroscopy using NaCl plates or cells. The trends indicated for aliphatic chlorides hold for bromides. Aryl bromides absorb between 1075 and 1030 cm^{-1}.

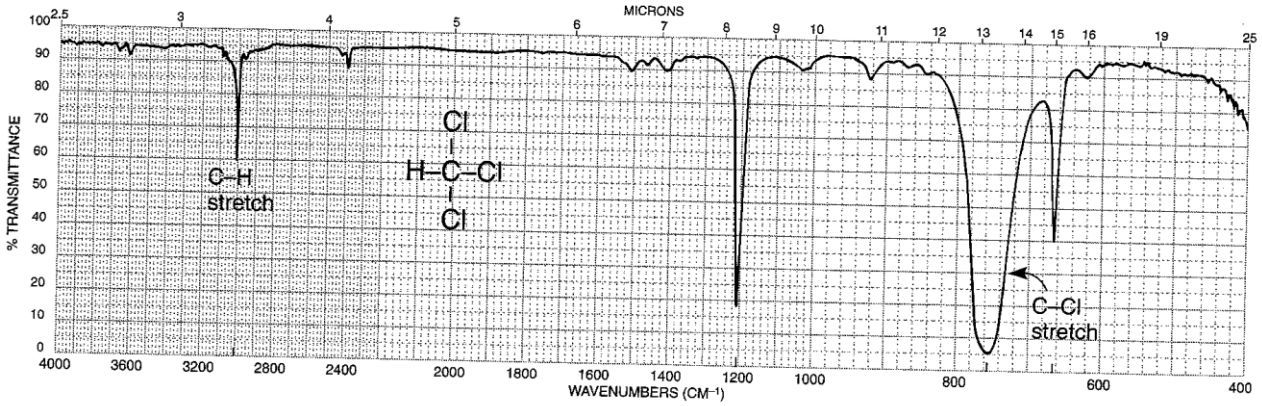
CH_2–Br Bend (wagging) at 1250–1190 cm^{-1}.

IODIDES R–I

C–I Stretch (strong) in aliphatic iodides occurs at 600–485 cm^{-1}, out of the range of routine spectroscopy using NaCl plates or cells. The trends indicated for aliphatic chlorides hold for iodides.

CH_2–I Bend (wagging) at 1200–1150 cm^{-1}.




MICRONS
% TRANSMITTANCE
WAVENUMBERS (CM⁻¹)
C–H
stretch
Cl
H–C–Cl
Cl
C–Cl
stretch