

المحاضر السادسة

تفسير الاطياف Interpretation of Spectra

CHARACTERISTIC INFRARED ABSORPTION FREQUENCIES^a

Bond	Compound type	Frequency range, cm ⁻¹
C—H	Alkanes	2850–2960
		1350–1470
C—H	Alkenes	3020–3080 (<i>m</i>)
		675–1000
C—H	Aromatic rings	3000–3100 (<i>m</i>)
		675–870
C—H	Alkynes	3300
C=C	Alkenes	1640–1680 (<i>v</i>)
C≡C	Alkynes	2100–2260 (<i>v</i>)
C=C	Aromatic rings	1500, 1600 (<i>v</i>)
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1080–1300
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3610–3640 (<i>v</i>)
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600 (<i>broad</i>)
	Carboxylic acids	2500–3000 (<i>broad</i>)
N—H	Amines	3300–3500 (<i>m</i>)
C—N	Amines	1180–1360
C≡N	Nitriles	2210–2260 (<i>v</i>)
—NO ₂	Nitro compounds	1515–1560
		1345–1385

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

- 1- صورة الطيف يجب ان تكون واضحة اي ان تكون القيم بشكل عام حادة وذات شدة مناسبة .
- 2- التاكيد 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 التاكيد من معايرة الجهاز بشكل مضبوط قبل العمل به وذلك بالتاكيد 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 الأشعة تحت الحمراء:

هو التحليل الكيفي للكثير من المركبات العضوية في حالتها النقية أو في مزيج منها . كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من مادته ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف امتصاصه . بالإضافة إلى ذلك فإن المجموعات الفعالة (functional groups) يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصلة وتعطي طيف امتصاص محدد لها . وهذه الحقيقة تمكننا من التعرف على العديد من المجموعات الفعالة المهمة في المركبات العضوية بواسطة مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعالة .

تأثير الأشعة تحت الحمراء على الطاقة الاهتزازية

تتكون الجزيئات من ذرات متشابهة أو مختلفة يرتبط بعضها ببعض باواصر كيميائية ولفهم هذا النظام يرمز للذرات بكتل صغيرة مرتبطة مع بعضها البعض بنوابض صغيرة تمثل الأواصر يرافقها عدد من الحركات الاهتزازية للذرات تجاه بعضها البعض ويمكن لهذه الاهتزازات ان تثار بتغير عزم ثنائي القطب المحتث بالأشعة تحت الحمراء معطيه بذلك طيف الأشعة تحت الحمراء أي ان طيف الأشعة تحت الحمراء لجزيء ما ينتج من الانتقالات بين مستويين للطاقة الاهتزازية ان الحركات الاهتزازية لجزيئة تشابه الحركات الناتجة من الكره المتصلة بالنابض مثل المهتز التوافقي تختلف الاصره الكيمياءويه 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 الأشعة تحت الحمراء

ان الانتقالات في حالة الطاقه الدنيا الي 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 الي احتواءها على امتصاصيات اساسيه ونغمات فوق التوافقيه تحتوي الأشعة تحت الحمراء على

1- حزم متحد

2-حزم مقترنه

3-حزم رنين

العوامل المؤثرة على تردد حزمة الأشعة تحت الحمراء

ان اهم العوامل التي تحدد تردد الاهتزاز والامتصاص هي

1- الكتل الذرية للذرات المتاصره

2- فردية الاصره المتمثله بثابت القوه k

يتأثر تردد الامتصاص بعدة مؤثرات اخرى من داخل الجزيئه وخارجها

1- التأثيرات الالكترونيه

2-طبيعة الذرات المجاوره واحجامها وساليبيتها الكهربائيه

3- التاصر الهيدروجيني

4-تغيرات الاطوال

ان المساحتين المهمتين في طيف IR هي المحصورة بين $1300-4000\text{cm}^{-1}$ وتلك المحصورة بين $909-650\text{cm}^{-1}$ امتصاصات معظم المجاميع الفعالة تقع في الجزء الذي يمثل اعلى طاقة (اقصر طول موجي) من طيف IR هي المحصورة بين $1300-4000\text{cm}^{-1}$ كمجاميع $\text{OH}, \text{NH}, \text{C}=\text{O}, \text{COOH}, \text{SH}$ وغيرها . تدعى المنطقة الواقعة بين $1300-909\text{cm}^{-1}$ منطقة طبع الاصابع (Finger-print) وان الصور للحزم وهذه المنطقة معقدة حاصله من تأثير 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 لتأثير البيئة الجزيئية في هذه 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
	CH ₂ 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

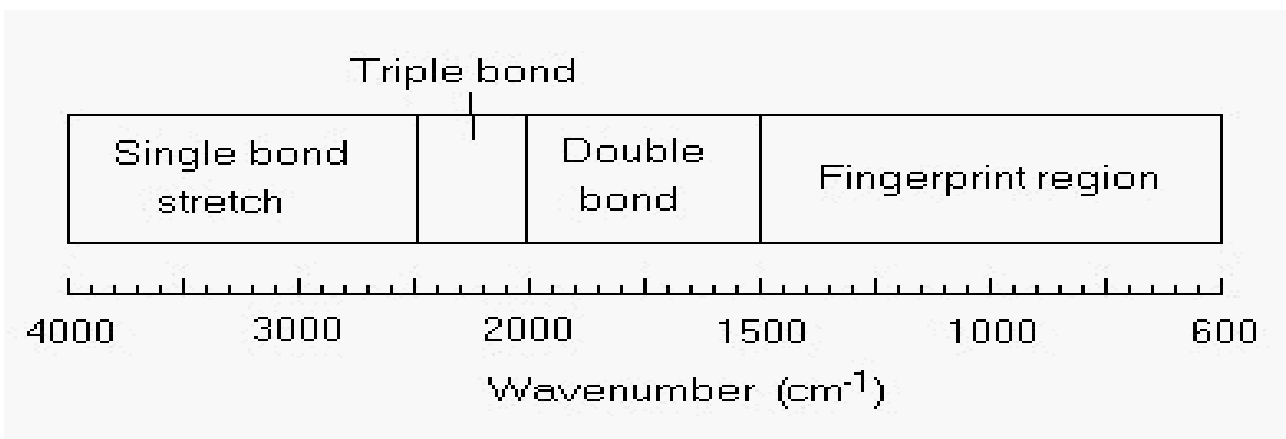
Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm ⁻¹)
aromatics	C -H stretch	3020 - 3000
	C=C stretch	~1600 &~1475
	C - H bend (mono)	770-730 &715-685
	C - H bend (ortho)	770-735
	C -H bend(meta)	~880&~780&~690
	C -H bend (para)	~3650 or 3400-3300
alcohols	O-H stretch	~3650 or 3400 - 3300
	C - O stretch	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 stretch	~2125
Imines	R ₂ C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO ₂ (aliphatic)	1600-1530 & 1390-1300
	-NO ₂ (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 السابقة 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 في رسمه 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 1500-715 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 والآخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.

C-H Stretching Region		مناطق اهتزازات مط C-H	
تتراوح الاهتزازات المطية للاصرة C-H بين 3300-2750 cm ⁻¹ وكما هو موضح بالتالي:			
3300 cm ⁻¹ (3.03μ)	3100 cm ⁻¹ (3.22μ)	3000 cm ⁻¹ (3.33μ)	2850 cm ⁻¹ & 2750 cm ⁻¹ (3.51μ) (3.64μ)
Acetylenic ≡C—H	Vinyl =C-H Aromatic =C-H	Aliphatic C-H (See table below)	Aldehyde
	Cyclopropyl —C-H		$\begin{array}{c} \text{—C—H} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Sp	Sp ²	Sp ³	
← Strain moves absorption to left			
← Increasing character moves absorption to left			

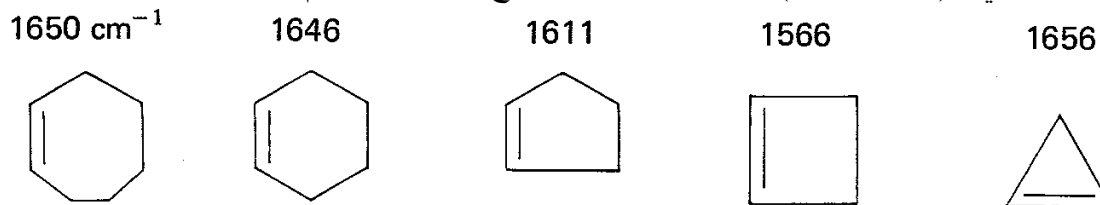
Group	Stretching vibration (cm ⁻¹)	
	Asymmetric	Symmetric
Methyl CH ₃ -	2962	2872
Methylene -CH ₂ -	2926	2853
Methine 	2890 very weak	

ان تأثير التهجين Sp³ & Sp² Sp يؤثر على قيمة امتصاص C-H

Bond	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$=\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{H}$
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

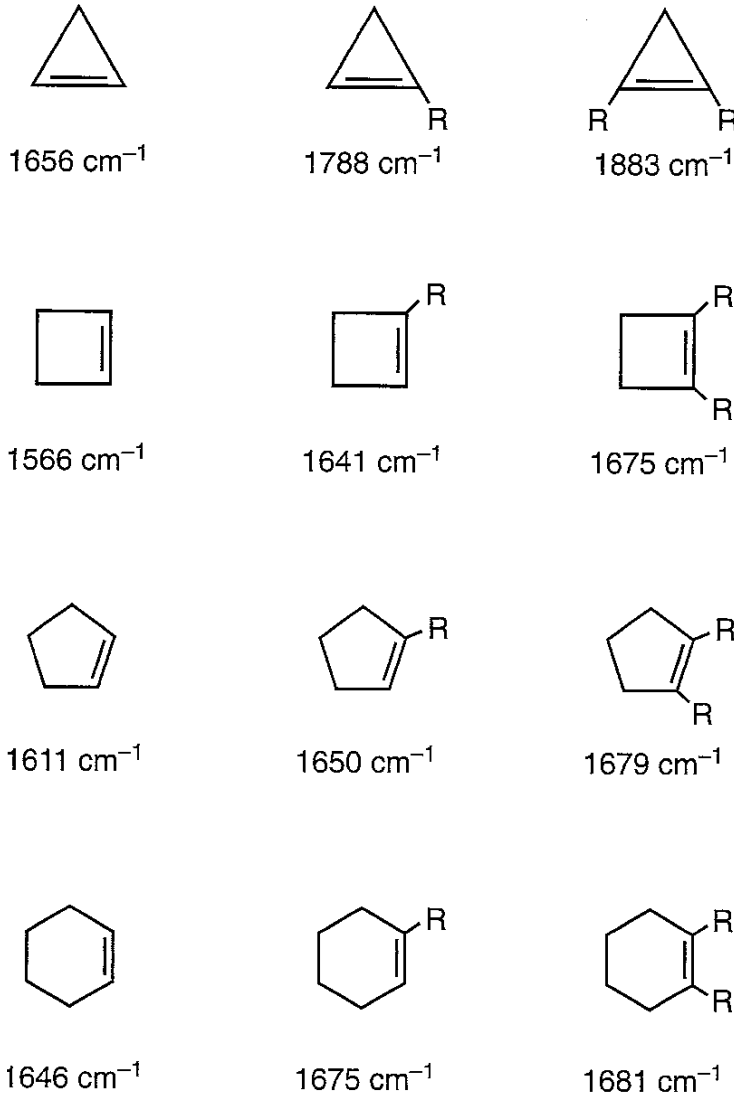
مناطق اهتزازات المط للأصرة المزدوجة C=C Stretching vibration ان الالكيل البسيط المعوض بالالكين تظهر عادة الاصرة المزدوجة للالكين غير الحلقي بين (1670 and 1640 cm⁻¹)¹ اذا لم يكن تبادل في الاصرة (uncojugated) وعند وجود التبادل تقل قيمة الامتصاص حتى تصل لحدود (1600 cm⁻¹) ال C=C الاروماتية .

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=C مع 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

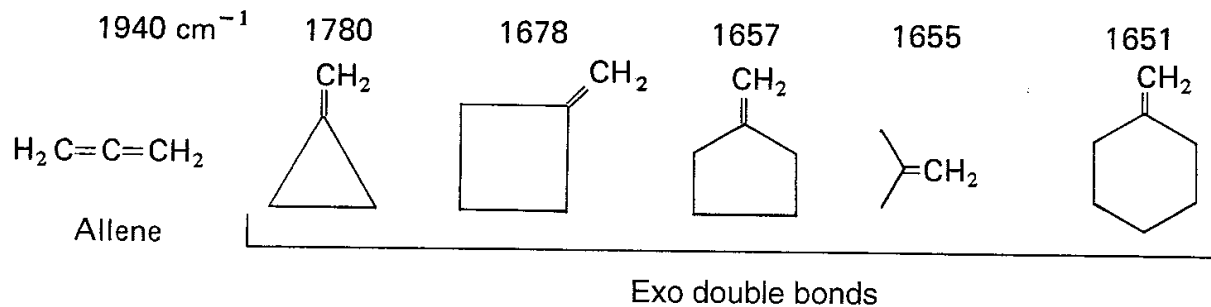


Endo double bonds

ان استبدال ذرة الهيدروجين الفا بمجاميع الكيل في الانظمة الحلقية المتوترة يعمل على زيادة تردد امتصاص C=C فالسيكلوبيوتين يمتص في 1566 cm⁻¹ و-1 مثيل سايكلوبيويتين يمتص في (1641 cm⁻¹) كما هو موضح ادناه لبعض المركبات الحلقية الاوليفينية



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



وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية لالكانات والالكينات والالكينات وكما يلي .

