

# التشخيص العضوي الطيفي

م.م. عبدالله زيد الحياتي



2022-2021

## المحاضرة الاولى

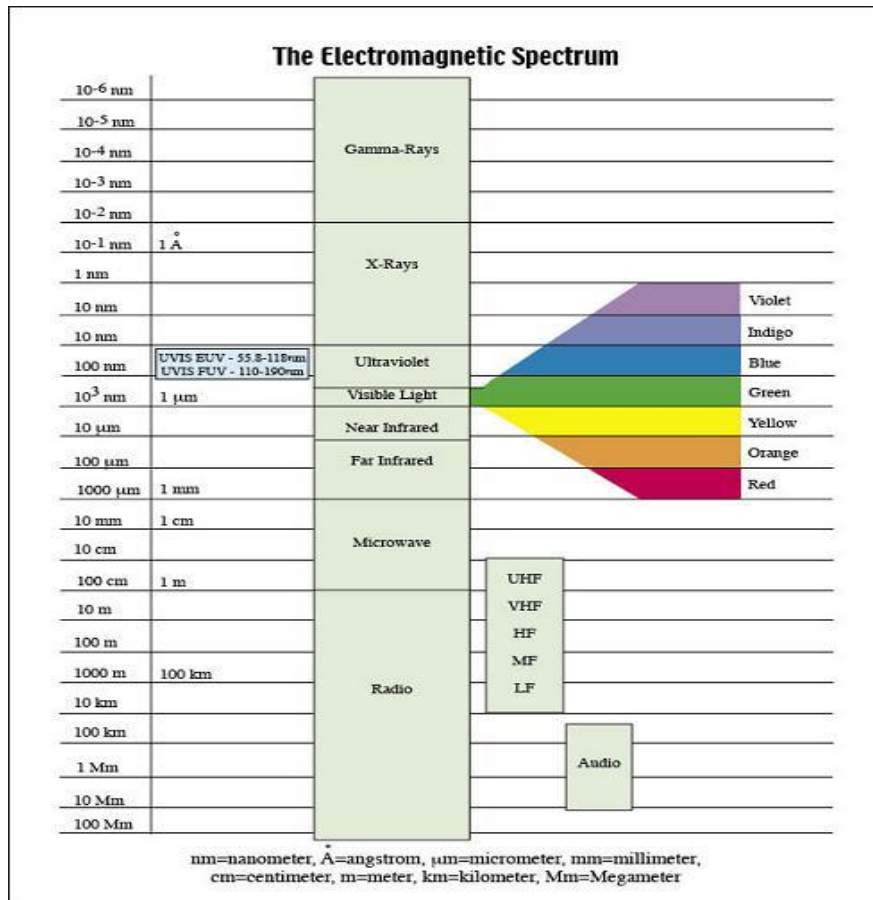
مدخل لأطياف المركبات العضوية

ماذا نعني بدراسة الطيف؟

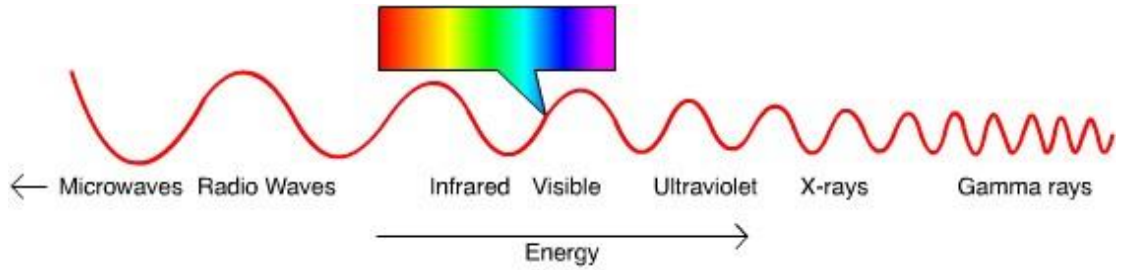
دراسته تعني دراسة التداخلات بين الطاقة الأشعاعية والمادة والتغيرات التي سوف تحدث للجزئ عند تعرضه للأشعة

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

××الطيف الكهرومغناطيسي××  
Electromagnetic Spectrum



رسم (1)



بحسب نظريات الكم فإن الأشعة الكهرومغناطيسية تنتقل في جسيمات مثل حزم من الطاقة اسموها بـ ( الفوتونات ) أما حسب النظرية الموجية فتُعرف الأشعة الكهرومغناطيسية بأنها الطاقة الإشعاعية التي تنتقل في الفراغ على هيئة موجات.

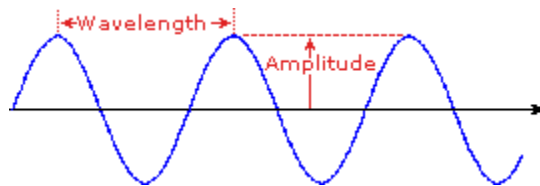
ولدراسة الطيف بالنسبة للمركبات العضوية سنعتبر أن الطيف ( الضوء ) هو فوتونات تيسير في الفضاء على هيئة موجات.

ويتكون الطيف الكهرومغناطيسي انظر الرسم 1:

- 1- الأشعة الكونية Cosmic rays
- 2- أشعة جاما Camma\_ray
- 3- أشعة أكس ( السينية ) X\_ray
- 4- الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet ray
- 5- الأشعة المرئية Visible rays
- 6- الأشعة تحت الحمراء Infrared 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 يتسنى لنا التحدث بمنهجية عن التأثيرات الفيزيائية نتيجة تعرض المادة للطيف وسنبداً بمجموعة تعريفات بسيطة:

- طول الموجة: (Wavelength  $\lambda$ ) 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 ، المليمتر ، السنتميتير (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 الألماني Heinrich Rudolf Hertz.

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

حيث c تساوي سرعة الضوء. ويمكن حساب سرعة الموجة وهي طول الموجة  $\times$  ترددها.

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

والطاقة المصاحبة لشعاع الضوء يمكن حسابها من العلاقة:

حيث h هو ثابت بلانك.

ومن ملاحظتنا على هذه الخصائص الفيزيائية أن الطاقة الضوئية تتناسب طرماً مع التردد وعكسياً 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 لامتصاص الضوء فإن جزيئات المادة سوف تكتسب مقداراً من الطاقة وهذه مانسبها 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.

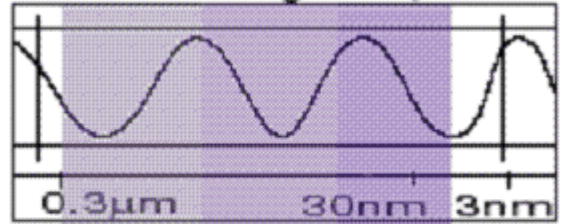
2- تقاس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالمليميكرون أو النانومتر.

3- تقاس الأشعة تحت الحمراء غالباً بوحدات العدد الموجي (مقلوب طول الموجة) .

انواع الأطياف وتأثيره على المركبات العضوية

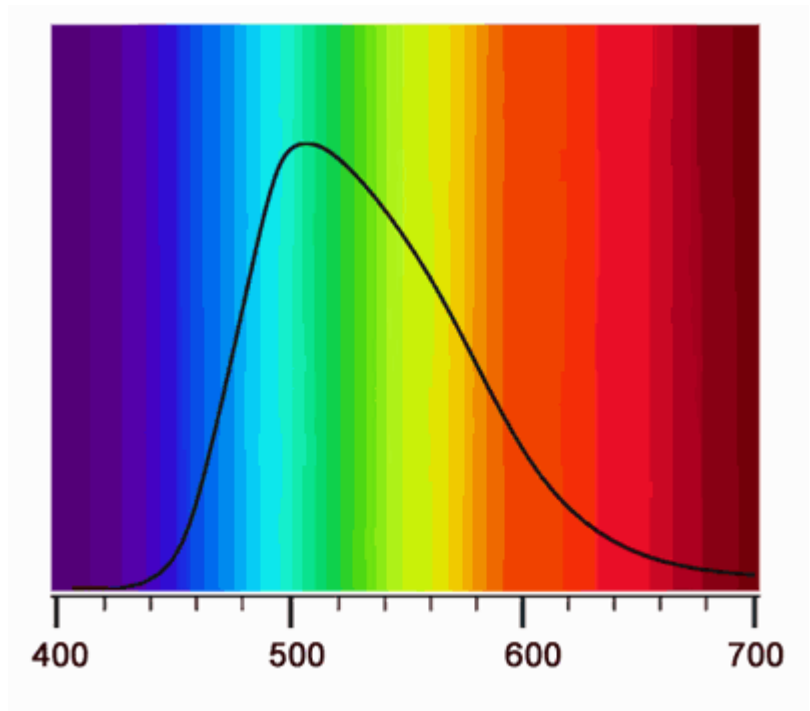
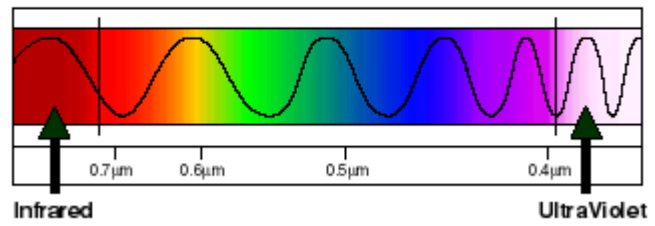
أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

Ultra Violet Region  
of the Electromagnetic Spectrum



Near UV Far Extreme  
UV UV UV

Visible Light Region  
of the Electromagnetic Spectrum



في الواقع إن استخدام أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية محدودة وذلك لأن كمية المعلومات الناتجة عنها لاتفيد الدارس كثيراً في تفسير الطيف وقد يتبادر للبعض 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 (800-10) نانومتر بشكل عام حيث تحتل الأشعة فوق البنفسجية المهمة طول موجة حوالي (400-200) نانومتر بينما يقع مجال الأشعة المرئية ما بين طول موجة تقدر من (800-400) نانومتر وأما بالنسبة للمنطقة الواقعة بين (200-10) نانومتر فتسمى بمنطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة وهي منطقة غير مهمة في دراسة تركيب الجزيئات العضوية.

وكما ذكرنا سابقاً فإن طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أقصر من أطوال الموجات تحت الحمراء وبالتالي سوف تحتاج لطاقة أعلى لأثارها تتطلب حوالي 40-300 كيلو كالوري ليحدث الانتقال 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 الكترولونات.

### التأثير على المركبات العضوية

عندما نسلط الأشعة فوق 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 اضطراب للألكترونات بتردد

معين نتيجة لأمتصاص الطاقة من قبل جزيئات المادة العضوية.  
" أن كمية الطاقة الممتصة تتناسب عكسياً مع طول موجة الشعاع."

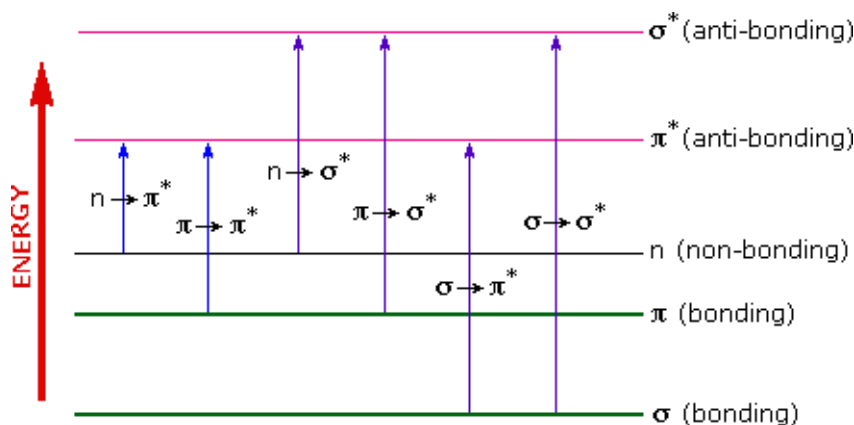
أنواع الأنتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

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

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

إلى أحد المدارات المثارة..

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



الرسم..(3)

نلاحظ من الرسم أن هناك 6 احتمالات للانتقالات الألكترونية. ولكن المهم منها هما 2 فقط لأن الأثرات الألكترونية التي تهمنا هي التي لا تؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



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

إن أهم الانتقالات الألكترونية بين هذه المستويات هي :-

↑ Increasing energy ↓	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	In alkanes
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
	$\pi \rightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
	$n \rightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
	$n \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

إن اختيار المذيب في طيف الأشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب أن لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له أواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ومن أمثلة المذيبات كما في الجدول التالي

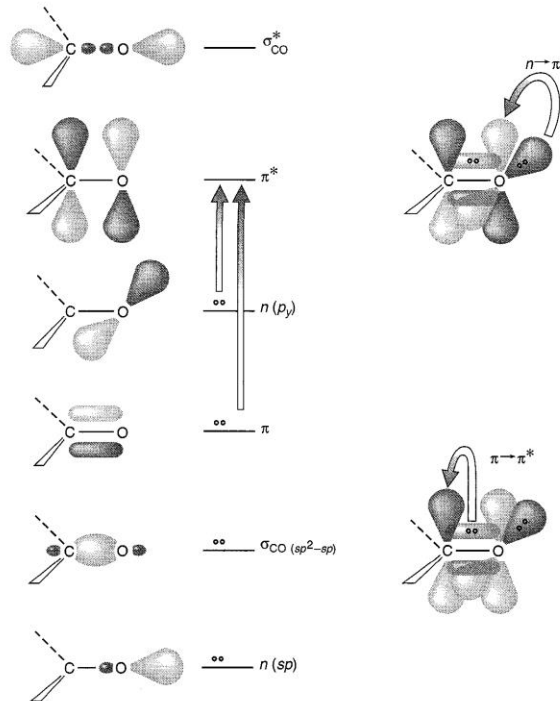
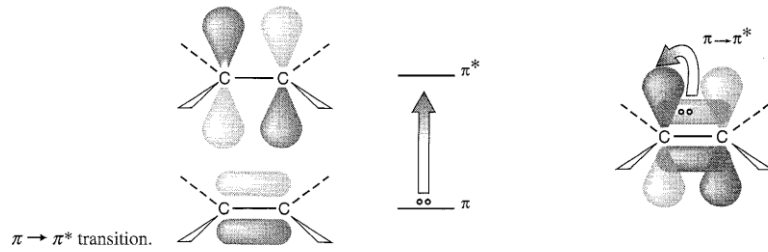
Acetonitrile	190nm	n-Hexane	201nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4Dioxane	215	Water	190
95% Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي إلى ظهور طيف غير واضح أو غير دقيق والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من  $n-\pi^*$  في الأستون

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

Solvent	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
$\lambda_{\max}$	264.5	270	272	277	279

المركبات الغير مشبعة فإن الانتقالات الألكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاص يتغير بالمجاميع المتصلة فالالكين يمتص بحدود 175nm و الألكاين في 170nm ومركبات الكاربونيل في 188nm كما في الأشكال التالية :-



ان المجاميع المعوضة تعطي اربعة انواع من التأثير في تغيير موقع الامتصاص وشدة 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 intensity.

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

حامل اللون (CHROMOPHORE) مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص الالكتروني (

مثل  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $NO_2$ ).

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

لا تمتص في مجال الأشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكرموفور تتغير طول الموجة التي يحدث عندها

الامتصاص كما تتغير شدة الامتصاص مثل  $(OH, -Cl)$

إزاحة نحو الأحمر ( BATHOCHROMIC SHIFT ) إزاحة الامتصاص نحو الطول الموجي اطول نتيجة

التعويض او تأثير المذيب .



إزاحة نحو الأزرق (HYPSOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو طول موجي أقصر نتيجة التعويض أو تأثير المذيب.

HYPERCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص.

HYPOCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه نقصان شدة الامتصاص .

الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبعض الكروموفورات :-

Class	Transition	$\lambda_{max}$ (nm)	log $\epsilon$	Class	Transition	$\lambda_{max}$ (nm)	log $\epsilon$
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R-NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R-NH <sub>2</sub>	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R <sub>2</sub> CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	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 <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

الامتصاصات المميزة للمركبات العضوية

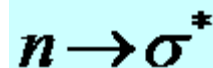
### CHARACTERISTIC ABSORPTION OF ORGANIC COMPOUND

أولاً : المركبات العضوية المشبعة

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



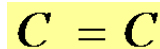
ولما كان هذا الانتقال يتطلب مقدراً كبيراً من الطاقة فإن هذا النوع من المركبات يقع امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة أي عند أطوال موجات أقل من 200 نانومتر أما إذا احتوت هذه المركبات المشبعة على ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين أو النيتروجين والتي لها إلكترونات حرة مثل الأثيرات أو الكحولات فإن ذلك يؤدي لحدوث انتقال من نوع



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 أطيف الأشعة المرئية والفوق بنفسجية ليست مميزة للكشف عن وجودها.

ولأنها لا تقراً من قبل الجهاز استخدمت هذا المواد كيميائيات عضوية للمواد الأخرى حيث تقوم بإذابتها ولكنها لا تتداخل معها في الطيف ويمكننا اعتبارها ميزة لها.

[ثانياً : المركبات العضوية الغير مشبعة ( الألكينات )



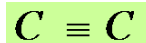
- هي المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة أو ثنائية أو عديدة وهذه المركبات تتميز بقدرتها على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مثل الأثيلينات) الألكينات) ويزداد امتصاص وطول موجة هذه المركبات عند:
- 1- وجود مجاميع استبدال على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة.
  - 2- وجود مجاميع قاعدية مثل مجموعة الهيدروكسيل 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 الانتقال الإلكتروني 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 والسبب في ذلك يعود باعتقادي إلى مدارات باي في كل رابطة بسبب الطنين.
  - 5- وجود تأثير فوق الأقران 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 للانفصال وعدم التبادل فإن تأثير مجموعة منها هو تأثير واحدة فقط على الطول الموجي حيث أن زيادتها لا يؤثر على انزياح أطوال الموجات بل يقتصر تأثيرها في زيادة شدة امتصاص المركب.

ولمعرفة أماكن حزم الأمتصاص للدايينات ذات الروابط المتناوبة المفتوحة منها أو الحلقية لا بد من معرفة القواعد التي وضعها العالم وود وارد wood ward عام 1941م ثم طورها فيزر وسكوت وآخرون لتجاربههم 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 متنوعاً مع العديد العديد من الأمثلة وبما أننا في المدخل الآن فسأوردنا في موضوع مستقل بإذن الله.

ثالثاً : الألكينات ( الأستيلينات):



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

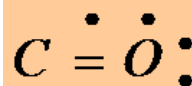


ونلاحظ أن امتصاص هذه المركبات يحدث عند طول موجي أقل من الأثيلينات وذلك يعود لقوة الرابطة الثلاثية مما يلزم طاقة عالية جداً ليحدث فيها الانتقال الإلكتروني وقد وجد بالتجارب العملية أن الأستيلين يمتص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي يبلغ 175 نانومتر بينما الأثيلين يمتص عند طول موجي يساوي 180 نانومتر فما هو السبب برأيكم

رابعاً : مركبات الكربونيل:

ويتم فيها جميع الانتقالات الألكترونية من النوع وأهم نوعين من الحالات الانتقالية للمركبات من هذا النوع هما :

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



2- الحالة الانتقالية والتي ينتقل فيها الأكترون 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.

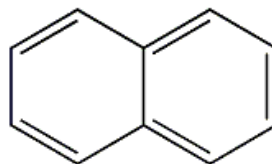
خامساً :المركبات الأروماتية

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.

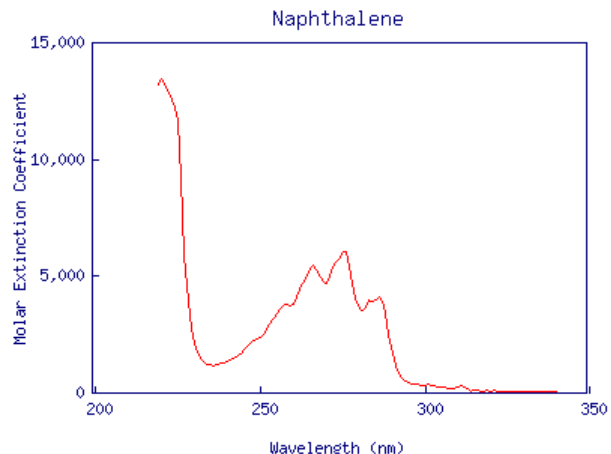
وللبنزين 3 مناطق امتصاص وهي كالتالي:

1- امتصاص قوي عند أطوال موجات 184 نانومتر وعند 204 نانومتر بكثافة عالية وتسمى مناطق الأمتصاص الأولية (الأولى والثانية).

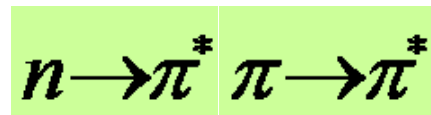
2- امتصاص ضعيف إلى متوسط يتراوح بين أطوال موجات 230\_270 نانومتر وتسمى مناطق الأمتصاص الثانوية. وتعتبر أقوى منطقة امتصاص عند طول 255 نانومتر هي القيمة المميزة للبنزين وتسمى هذه المنطقة  $\lambda_{max}$  ومن المهم معرفة أن اضافة مذيبات أو مجاميع استبدال بالنسبة لحلقة البنزين يغير  $\lambda_{max}$  من 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.



سادساً : المركبات الحلقية الغير متجانسة هي المركبات التي تحتوي على انتقالات الكترونية من نوع..



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 البنفسجية:
- 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 الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاث مناطق ترجع الى طاقة الاشعة وهذه المناطق تعرف: الأشعة فوق البنفسجية القريبة near ultraviolet وهي القريبة من الطيف المرئي . الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة extreme ultraviolet وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة far ultraviolet وهي الاقرب الى اشعة اكس والتي لها اكبر طاقة

## المحاضرة الثانية

## مكونات جهاز UV- Visible الأساسية:

1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشاف 5- الشاشة: (Monitor)  
المصادر الضوئية: 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 استخدام خلايا مصنوعة من  
الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم وتتراوح أسعار خلايا الكوارتز ما بين 300 – 1000  
ريال حسب جودة الخلية ومدى سمكها.



## موحد طول الموجة: ( Monochromator )

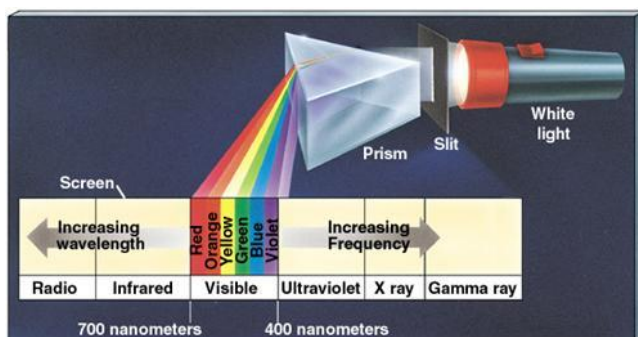
وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل  
الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمرزوز ووظيفته أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى  
إمتصاصاً فعندما يسقط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة  
فوق البنفسجية تتجه 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 الساقطة  
عليه موجهاً إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر بإختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة  
عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف .

## المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب استخدام 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  
يتمتص فيها المركب . ومن أمثلة هذه المركبات الإيثانول، الإيثرات، السايكلوهكسان، والكلوروفورم.

## الكشاف: ( Detector )

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء  
الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينه فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل  
للعينه مساوي لكمية الضوء الخارج من العينه أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط  
مستقيم ليس به أي إمتصاص . أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء  
الداخل للعينه نستدل من ذلك حدوث إمتصاص.



## 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 استخدامها:

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 الآخر 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 باستخدام البلانك أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلانك أو خلية البلانك ويوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها .  
في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن لمبة تتجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البنفسجية 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 الجهاز يدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلانك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قياسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ما علينا فعله هو أن نقوم بإختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التجستن فقط ونضع خلية البلانك في فتحة 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 ورق حتمي ويكمل حتى العلامة. 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 المألوفة هي السايكلوهكسان والايثانول 95% و 4,1-دايوكسان . ويمكن تخليص السايكلوهكسان من الشوائب الاروماتية والالوفينية بامرارة خلال سليكا جل منشط activated silica gel وجعله شفافا حتى الى 21- نانومتر . ان الايثانول 95% عموما اختيار جيد عندما تكون المذيب المطلوب اكثر قطبية , غير ان الايثانول المطلق يجب تخليصه 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 في اختيار المذيب الذي سيكون خاملا تجاه المذاب . فاطياف الالديهيدات 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 اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية الممتلئة الى المدارات الجزيئية غير الممتلئة والشكل يوضح طول سلسلة البولين Dimethyl polyenes  $CH_3(CH=CH)_nCH_3$  حيث n تأخذ 3, 4, 5, 6, ..... وان c تكون فية n=5 .

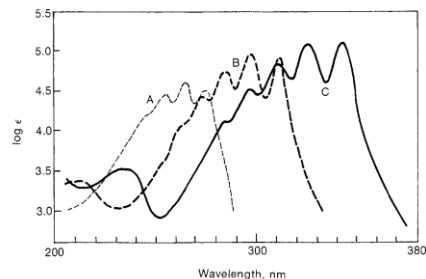
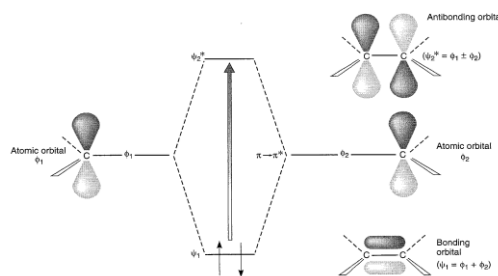


FIGURE 7.10  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$  Ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a)  $n=3$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=5$ . (From Naylor, P., and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1955: 3042.)

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$
<b>Alkenes</b>		
Ethylene	175	15000
1,3- Butadiene	217	21000
1,3,5- Hexatriene	258	35000
$\beta$ -Carotene (11 double bonds)	465	125000
<b>Ketones</b>		
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

تأثير التعاقب على الالكينات

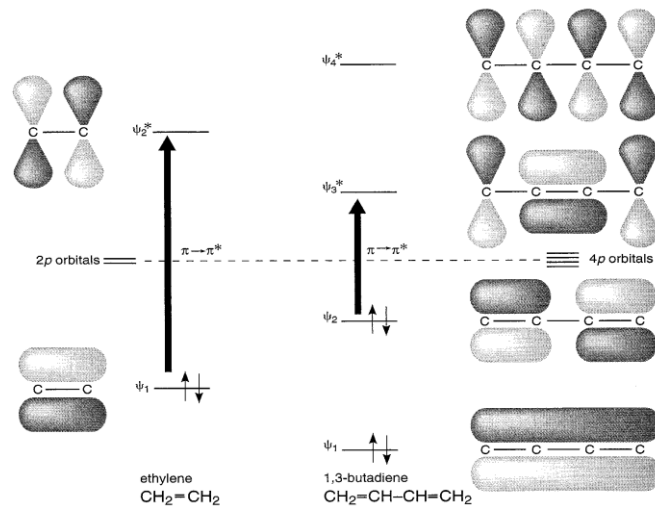
كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قلت طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي اللازم للامتصاص . وهذا يمكن توضيحه بطريقة نظرية المدارات الجزيئية , كل مدار من P يتحد مع مدار آخر من نوع P لينتج مدارات جزيئية من نوع  $\pi$  . في الاثيلين يوجد زوج من مدارات P الذرية وهما ( $\Phi_2, \Phi_1$ ) ينشأ عن اتحادهما زوج من مدارات  $\pi$  الجزيئية وهما ( $\Psi_2^*$ ,  $\Psi_1$ ) الأول  $\Psi_1$  يسمى المدار الجزيئي التاصري والثاني يسمى المدار التاصري  $\Phi_2$  والأول له طاقة اقل من الثاني وحتى اوطا من طاقة المدار الذري P وان مدار ( $\Psi_2^*$ ) له طاقة عالية والشكل التالي يوضح ذلك .



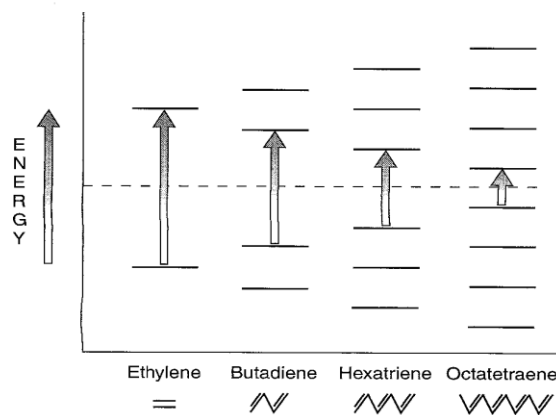
لذلك فان زوج الالكترونات يشغل المدار الاول الجزيئي  $\Psi_1$  وهو المسؤول عن الاصرة الثنائية  $\pi$  وان الانتقال يحدث بين  $\pi - \pi^*$  او  $\Psi_1 - \Psi_2^*$  فعندما نأخذ 1,3 butadiene به اربعة مدارات P ينشأ عن اتحادها اربع مدارات جزيئية ,



اثان منهما مدارات جزيئية تاصرية  $\Psi_1, \Psi_2$  او  $\pi_1, \pi_2$  والاثان كل منهم يحتوي على زوج من الالكترونات اما الزوج الباقي فهما مدارات جزيئية لا تاصرية ذات طاقة عالية  $\Psi_3^*$  و  $\Psi_4^*$  والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الاثيلين للمقارنة , نلاحظ من الشكل  $\Psi_1$  يغطي جميع ذرات الكربون ويحتوي على زوج من الالكترونات والثاني  $\Psi_2$  بة زوج من المدارات تغطي  $C_1, C_2$  والثاني يغطي  $C_3, C_4$  وكذلك يحتوي على زوج من الالكترونات , اما المدار الثالث  $\Psi_3^*$  اللاتاصري فهو خالي من الالكترونات لان لة طاقة عالية , والرابع  $\Psi_4^*$  لة طاقة اعلى من كل المدارات الجزيئية وهو خالي من الالكترونات . نلاحظ الانتقال الالكتروني من المدار التاصري الثاني  $\Psi_2$  الى المدار الثالث  $\Psi_3^*$  اللاتاصري اي  $\pi_2-\pi_3^*$  ونلاحظ طاقة هذا الانتقال تكون اقل من طاقة الانتقال في الاثيلين  $\Psi_1-\Psi_2^*$  .



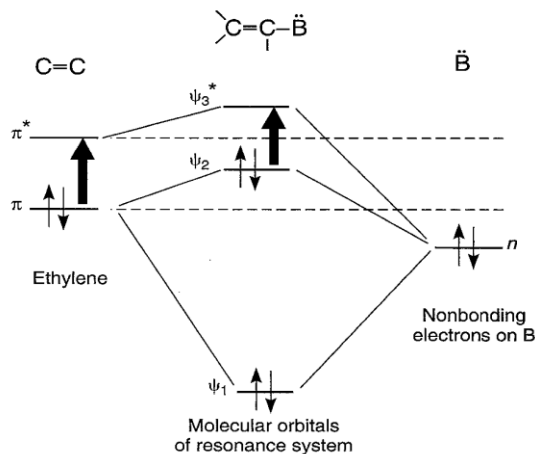
وهكذا كلما زاد عدد مدارات P زادت الاواصر غير المشبعة المتعاقبة والانتقال يكون دائما من المدار الجزيئي التاصري الاعلى الى المدار الجزيئي اللاتاصري الاوطا كما في المثال اعلاه  $\Psi_2-\Psi_3^*$  وهذه الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد التعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي يوضح العلاقة بين 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



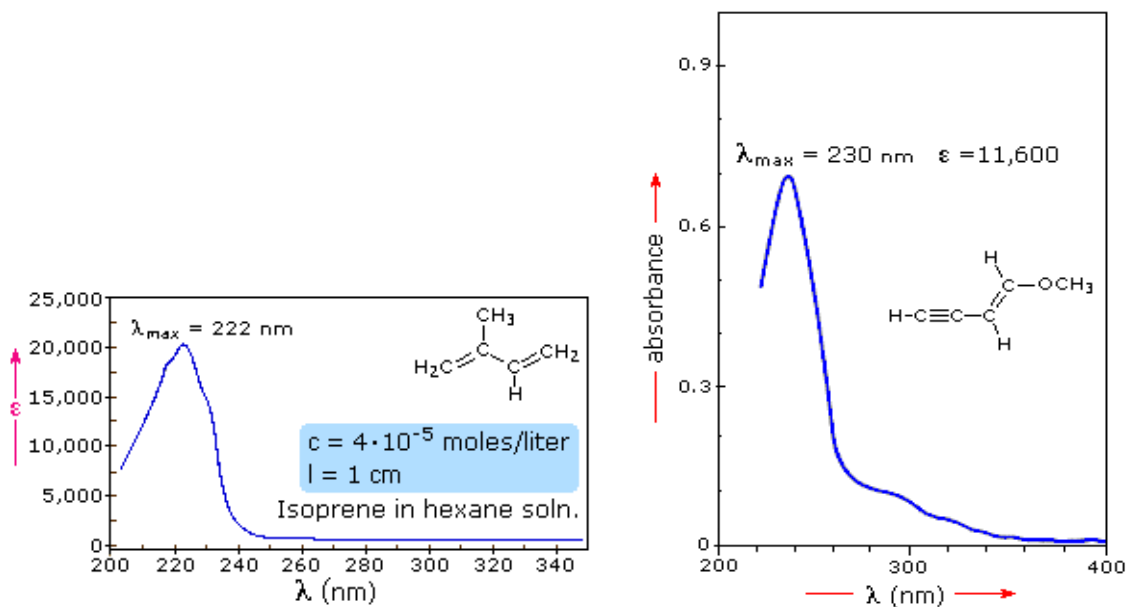
يمثل الشكل أعلاه نقصان الفرق في طاقة الانتقال الالكتروني من  $\pi-\pi^*$  مع زيادة عدد الاواصر المتعاقبة . فنلاحظ في البولين تكون طاقة الانتقال صغيرة اي طول موجي طويل , اما الاثيلين فان طاقة الانتقال عالية اي يكون الطول الموجي قصير . كذلك وجود مجاميع مطورة للون مثل OH, Cl, (auxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي

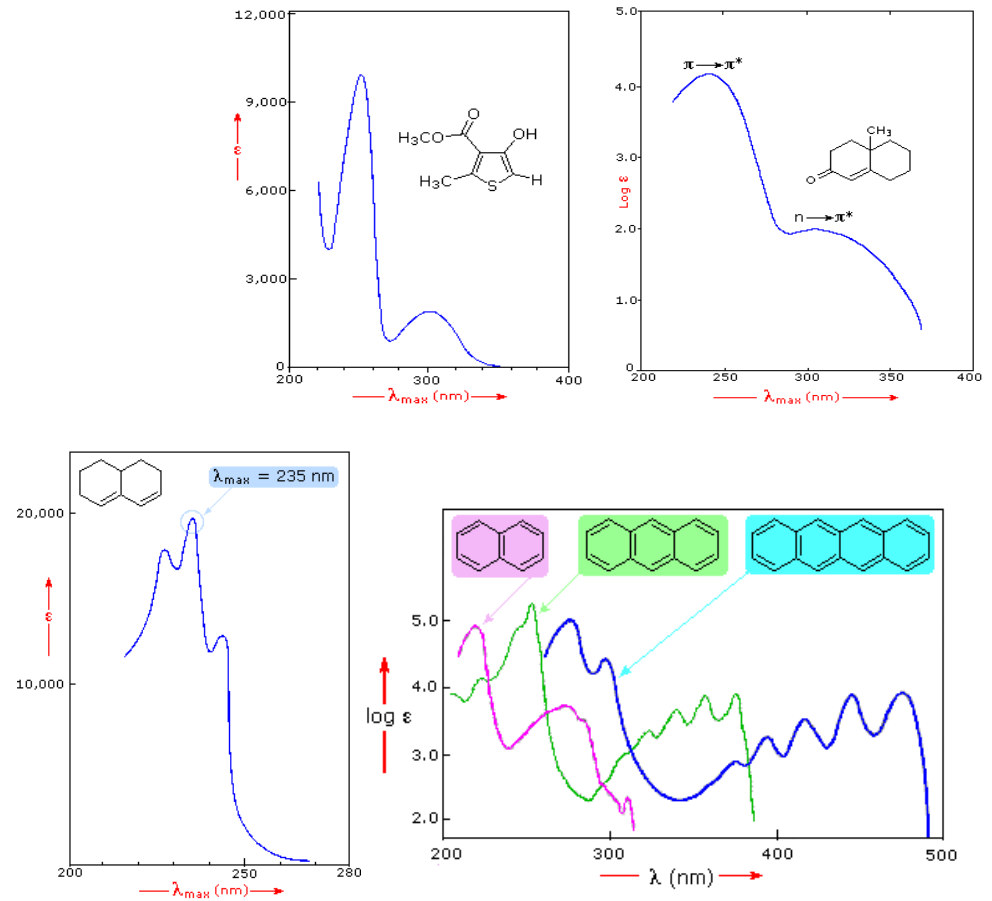
الى طول موجي اطول و طاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك والتي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اضافة اصرة مزدوجة اظافية كما في الشكل التالي للاتيلين وذرة B الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة والشكل يوضح التأثيرات بين النظام  $\pi$  في الاتيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) .

ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التاصري  $\Psi_2$  الى مدار جزيئي لاتاصري  $\Psi_3^*$  تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار  $\Psi_1$  الى مدار  $\Psi_2^*$  في الاتيلين لوحدة . كذلك يحدث مع مجموعة  $\text{CH}_3$  التي تسبب ازاحة في طول الموجة الى اللون الاحمر اي الى طاقة اقل . ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشترك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة C-H في مجموعة المثل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى فوق التعاقب (Hyperconjugation) النتيجة الزيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب اي زيادة نظام  $\pi$



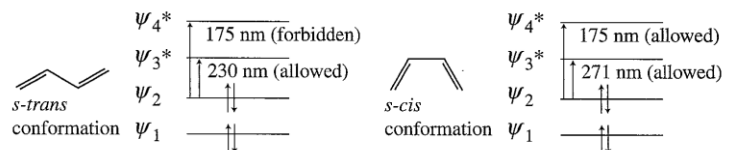
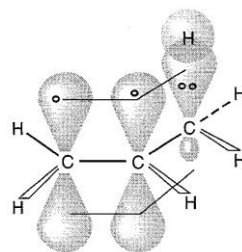
في هذه الأشكال التوضيحية نلاحظ أن زيادة عملية الإقتران في المركب تؤدي إلى زيادة في الطول الموجي كما أن وجود أو دخول إحدى المجموعات الوظيفية على المركب تؤدي أيضاً إلى زيادة في الطول الموجي.

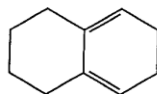




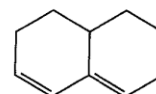
ب- تأثير الاعاقة الفراغية على الطيف

هناك وضعيتان للبيوتاديين وضعية السيز cis ووضعية الترانس trans وان وضعية الترانس تكون مدارات  $\pi$  جميعها في مستوي واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات  $\pi$  بشكل افضل من وضعية السيز التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات overlap قلة طاقة الانتقال بين  $\pi - \pi^*$  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,  $\epsilon = 5,000-15,000$   
 $\lambda$  longer (273 nm)



Heteroannular diene (transoid or *s-trans*)  
More intense,  $\epsilon = 12,000-28,000$   
 $\lambda$  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 UV ومن 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

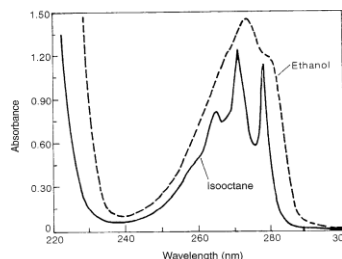
كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من  $n-\pi^*$  في الاسيتون

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

Solvent	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
$\lambda_{max}$	264.5	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون (n) وبسبب استقرار الحالة المثيجة 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 تأثير 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 .



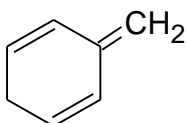
Ultraviolet spectra of phenol in ethanol and in isooctane. (From Cogg)

## المحاضرة الثالثة

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  $\lambda_{max}$  لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عندة الداينين في نظام الداينات المتعاقب  $C=C-C=C$  ان الداينين غير المعوض, البيوتاديين الذي له  $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$  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  $\lambda_{max}$  بمقدار 5nm اما اذا كان نظام الداينين ضمن حلقة ال 3,1-سايكلو هكساديين سنزداد قيمة  $\lambda_{max}$  بمقدار 36nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذه القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل



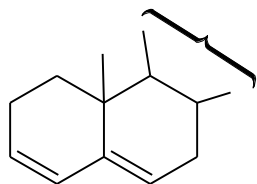
وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها 5 نانوميتر وتكون الازاحة 10 نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيصقواعد امتصاص الداينين ذلك بالجدول التالي

Base value for heteroannular diene	$\lambda_{max} = 214 \text{ nm}$
Base value for homoannular diene	$\lambda_{max} = 253 \text{ nm}$
Increments for	
Double bond extending conjugation	+30
Alkyl substituent or ring residue	+5
Exocyclic double bond	+5
Polar groupings : $\text{OCOCH}_3$	+0
$\text{OCH}_3$	+6
$\text{SCH}_3$	+30
Cl, Br	+5
$\text{N(R)}_2$	+60
Solvent correction	+0
$\lambda$	calc = Total

وبسبب الانتقال الالكتروني  $\pi-\pi$  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 او اصر او اكثر.

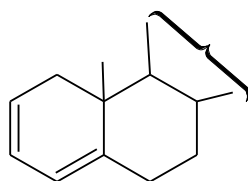
وتتضح قيمة هذه القواعد في الدراسات التركيبية للنواتج الطبيعية في الامثلة التالية

Cholesta-3,5-diene



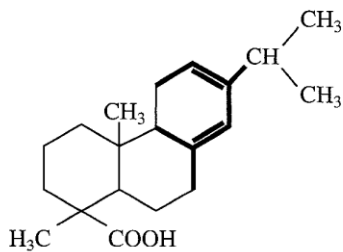
Heteroannular Diene

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

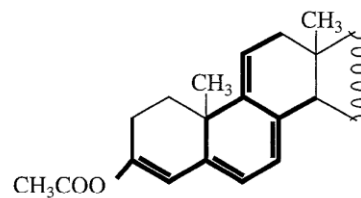


Homoannular Diene

Cal.  $\lambda_{\max}$       253(base)  
                       +15(3 ring residues, 1,2,3)  
                       +5 (1 exocyclic C=C)  
 $\lambda_{\max}$  calc.= 273 nm  
 Obs.  $\lambda_{\max}$  = 275 nm



Cisoid:	253 nm
Alkyl substituent:	5
Ring residues: $3 \times 5 =$	15
Exocyclic double bond:	<u>5</u>
	278 nm
Observed:	275 nm



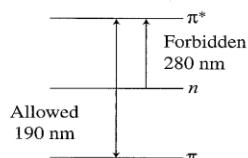
Cisoid:	253 nm
Ring residues: $5 \times 5 =$	25
Double-bond-extending conjugation: $2 \times 30 =$	60
Exocyclic double bond: $3 \times 5 =$	15
CH <sub>3</sub> COO—:	<u>0</u>
	353 nm
Observed:	355 nm

حامل اللون الكاربونيلي Carbonyl Chromophore

الكيتونات والالديهيدات المشبعة

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

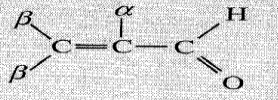
$\pi \rightarrow \pi^*$  transition and the forbidden  $n \rightarrow \pi^*$  transition.



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

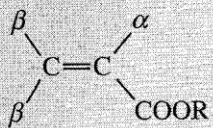
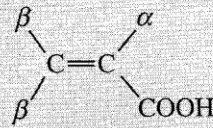
Enone	Dienone
 $\beta - C = C - C = O$	 $\delta - C = C - C = C - C = O$
Base values:	
Six- membered ring or acyclic parent enone	215 nm
Five- membered ring parent enone	202
Acyclic dienone	245
Increments for	
Double -bond -extending conjugation	30
Alkyl group or ring residue	$\alpha$ - 10
	$\beta$ - 12
	$\gamma$ - and higher 18
Polar groupings	
-OH	$\alpha$ - 35
	$\beta$ - 30
	$\gamma$ - 50
- OCOCH <sub>3</sub>	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , 6
- OCH <sub>3</sub>	$\alpha$ - 35
	$\beta$ - 30
	$\gamma$ - 17
	$\delta$ 31
- Cl	$\alpha$ - 15
	$\beta$ - 12
-Br	$\alpha$ - 25
	$\beta$ - 30
- NR <sub>2</sub>	$\beta$ - 95
Exocyclic double bond	5
Homocyclic diene component	39

ان أطيف الالديهيدات الفا , بيتا- غير المشبعة بالجدول التالي مشابهة لأطيف الكيتونات الفا بيتا غير المشبعة

	
Parent (unsubstituted )	208 nm
With $\alpha$ or $\beta$ alkyl groups	220 nm
With $\alpha$ , $\beta$ or $\beta$ , $\beta$ alkyl groups	230 nm
With $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ alkyl groups	242 nm

### الحوامض الكربوكسيلية والاسترات غير المشبعة

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

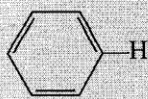
		
With $\alpha$ or $\beta$ alkyl groups		208 nm
With $\alpha$ , $\beta$ or $\beta$ , $\beta$ alkyl groups		217
With $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ alkyl groups		225
Exocyclic $\alpha$ , $\beta$ double bond		+5
Endocyclic $\alpha$ , $\beta$ double bond in 5 or 7 membered ring		+5

### البنزين كحامل للون Benzene Chromophore

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

ان تعويض مجاميع مشبعة تحتوي الكترولونات غير متاصرة (مجاميع مطورة للون ) على حلقة البنزين ( OH, NH<sub>2</sub>, 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 الالكترولونات غير المتاصرة في الانايون متاحة للتداخل مع نظام الالكترولون باي للحلقة.

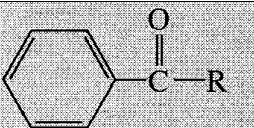
ان الارتباط المباشر لمجموعة غير مشبعة (حاملة للون ) بحلقة البنزين يسبب ازاحة قوية نحو الاحمر . الجدول التالي يمثل حساب الحزمة الرئيسية لمركبات البنزين وتأثير المجاميع المعوضة المطورة على طيف البنزين

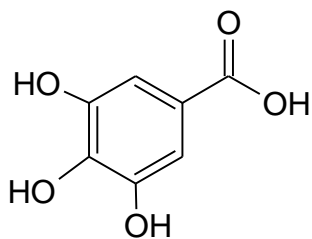
Substituent	Primary $\lambda_{max}$ (nm)	Secondary $\lambda_{max}$ (nm)
	203.5	254
Electron-releasing substituents -CH <sub>3</sub>	206.5	261
Electron-releasing substituents Cl	209.5	263.5



Electron-releasing substituents -Br	210	261
Electron-releasing substituents -OH	210.5	270
Electron-releasing substituents -OCH <sub>3</sub>	217	269
Electron-releasing substituents NH <sub>2</sub>	230	280
Electron-withdrawing substituents -CN	224	271
Electron-withdrawing substituents -COOH	230	273
Electron-withdrawing substituents -COCH <sub>3</sub>	245.5	
Electron-withdrawing substituents -CHO	249.5	
Electron-withdrawing substituents -NO <sub>2</sub>	268.5	

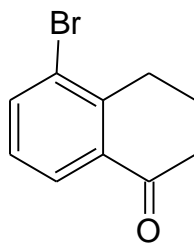
اما المركبات من مشتقات البنزويل فيكون حساب القاعدة حسب الجدول التالي

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	<i>O,m</i> 3
	<i>P</i> 10
-OH , -OCH <sub>3</sub> , OAlkyl	<i>O,m</i> 7
	<i>P</i> 25
- Cl	<i>O,m</i> 0
	<i>P</i> 10
-Br	<i>O,m</i> 2
	<i>P</i> 15
-NH <sub>2</sub>	<i>O,m</i> 13
	<i>P</i> 58
-NHCOCH <sub>3</sub>	<i>O,m</i> 20
	<i>P</i> 45
-NHCH <sub>3</sub>	<i>P</i> 73
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>O,m</i> 20
	<i>P</i> 85



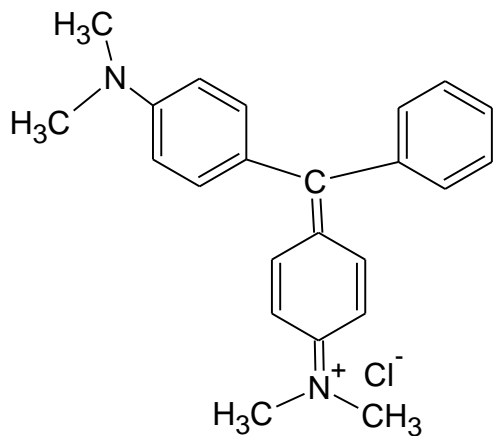
Parent chromophore 230nm  
 m- OH 2\*7 = 14  
 P- OH 25

269 nm  
 Observed : 270 nm

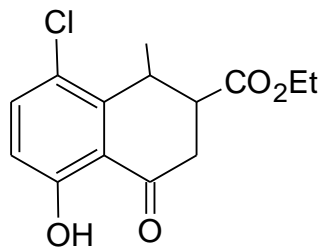


Parent chromophore 246 nm  
 o- Ring residue: 3  
 m- Br : 2

251nm  
 Observed : 253 nm



Malachite green (a triphenylmethane dye)  $\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$ .



Calc.:  $\lambda_{\max} = 246 + 3(\text{o-ring residue}) + 7(\text{o-OH})$   
 $= 256 \text{ nm}$

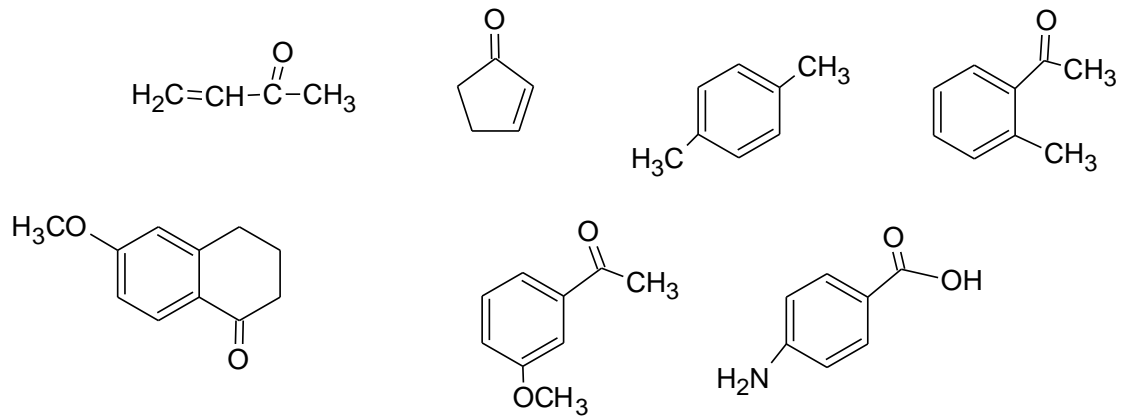
Obs.:  $\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$

## أسئلة للحل

س1 / ان  $\lambda_{max}$  للاتيلين تظهر بحدود 185nm بينما تظهر  $\lambda_{max}$  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  $\lambda_{max}$  لكل من المركبات التالية:



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

## المحاضرة الرابعة

## الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrum

هي أشعة حرارية وتتبعث من كافة الأشياء من حولنا مثل الفرن او المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتتبعث 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 كالتحكم بالاجهزة عن بعد. العديد من الأشياء تصدر اشعة تحت الحمراء مثل جسم الانسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الاشعة ليمن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام اجهزة خاصة تمكن الانسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الاشعة.

## تطبيقات الاشعة تحت الحمراء

الطب : يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء 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 تدفئة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية.

الصناعة: استخدمت الاشعة تحت الحمراء في بعض الافران الخاصة للطلاء الجاف للأسطح 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.

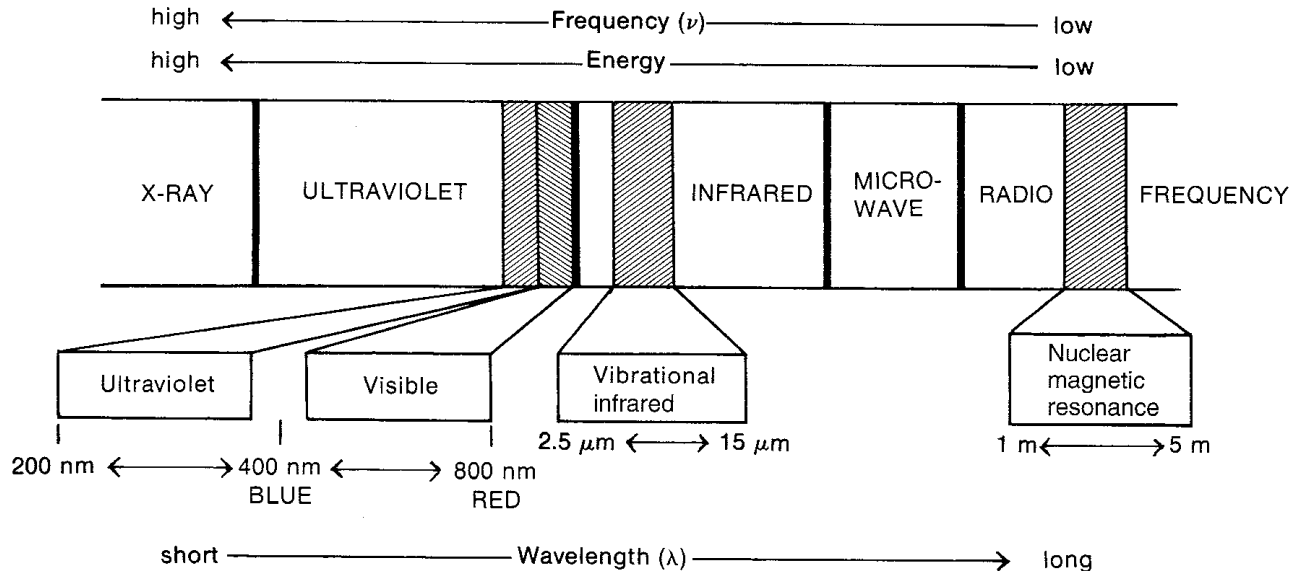
تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضوية وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعالة الشائعة كمجموعة كاربونيل والنتريل وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصره التي تربط بين الذرتين فيما اذا كانت مفردة او مزدوجة ومعرفة نوع البروتونات المرتبطة بذرات الكاربون فيما اذا كانت اليقاتيه او اروماتيه0

ان الاعتماد على طيف ال IR لوحدة في تشخيص المركبات العضوية لا ينفع دون الاستعانة ببراهين اضافية من الاطياف الاخرى للمركب نفسه , تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات UV,MMR,CHN,HPLC,MASS, وغيرها0

الأشعة تحت الحمراء هي اشعه كهرومغناطيسييه تأتي بعد الاشعه المرئيه وقبل منطقة الموجات الدقيقة ( micro wave)0

ان امتصاص المركب العضوي للأشعة تحت الحمراء يزودها بطاقة يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئه الدورانيه والاهتزازيه معا0

جهاز الIR يتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئه ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي (0.78 - 100 μ m) او العدد الموجي (100- 4000 cm<sup>-1</sup>) وان الجزء الذي يهتم من هذا الشعاع في مجال الكيمياء العضوية ذو عدد موجي يتراوح بين (666- 4000 cm<sup>-1</sup>) والشكل التالي يوضح موقع الشعاع ما تحت الحمراء من طيف الشعاع الكهرومغناطيسي .



Wavelength (λ)	Energy	Molecular effects
10 <sup>-9</sup> cm	10 <sup>6</sup> kcal/mol	
10 <sup>-7</sup> cm	10 <sup>4</sup> kcal/mol	ionization
10 <sup>-5</sup> cm	10 <sup>2</sup> kcal/mol	electronic transitions
10 <sup>-4</sup> cm	10 kcal/mol	
10 <sup>-3</sup> cm	1 kcal/mol	molecular vibrations
10 <sup>-1</sup> cm	10 <sup>-2</sup> kcal/mol	rotational motion
10 <sup>2</sup> cm	10 <sup>-4</sup> kcal/mol	
10 <sup>4</sup> cm	10 <sup>-6</sup> kcal/mol	nuclear spin transitions

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)

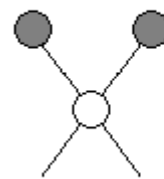
### طيفية الأشعة تحت الحمراء:-

هي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية " mid-infrared " وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من  $(2.5- 50 \mu m, 4000-200 \text{ cm}^{-1})$  .  
الوحدة المستخدمة في أطيف IR هي  $(\text{cm}^{-1})$ ، 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 ( $\mu$ ) 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..

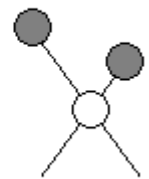
### كيف تحدث هذه الاهتزازات؟؟

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 ) وحنى (انحنائية bending )  
فاهتزازات المط هو حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان المسافة الذرية البينية تزداد او تقل . اما اهتزاز الحنى فيمكن ان يتكون من تغير في زاوية الاصرة بين اصرتين بذرة مشتركة او حركة مجموعة من الذرات بالنسبة لبقية الجزيء دون حركة الذرات في المجموعة الواحدة بالنسبة للآخرى فاللوي twisting والتارجح rocking والهز wagging والقصاصة 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:  
" stretching الاستطالة"

### Stretching vibrations

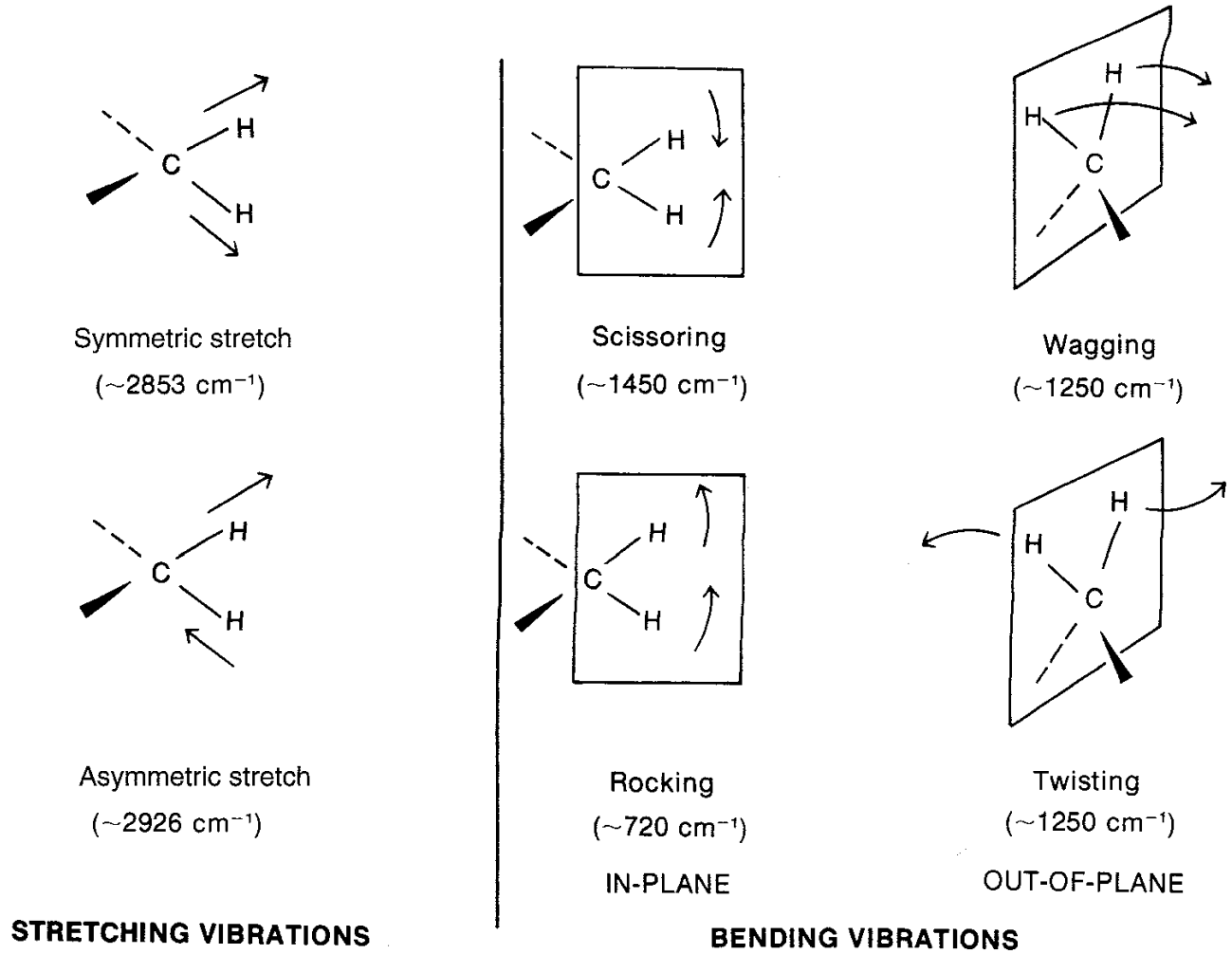


Symmetric



Asymmetric

الانثناء " Bending " وهناك أربعة أنواع منها:  
 " Scissoring " والقصاصة " Twisting " والالتواء " Wagging " الهز " Rocking " الروك ,



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

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

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

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

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

### المحاضرة الخامسة

#### طيف الأشعة ما تحت الحمراء The Infra-red Spectrum

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضوية وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعاله الشائعه كمجموعة كاربونيل والنتريل والهيدروكسيل ..... 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

الأشعة تحت الحمراء هي اشعه كهرومغناطيسيه تأتي بعد الاشعه المرئيه وقبل منطقة الموجات الدقيقه ( micro wave) ان امتصاص المركب العضوي للأشعه تحت الحمراء يزودها بطاقه يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئه الدورانيه والاهتزازيه معا0

الطول الموجي للأشعه تحت الحمراء IR يمتد من (0.75-830)M تقريبا وتقسم المنطقه الى ثلاثة مناطق القريبه 2.5-0.75M ألتوسطه 2.5-15.4M والبعيده 15.4-840M

جهاز الIR يتحسس 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 الأشعه تحت الحمراء فهي المايكرومتر Mm والمايكرون M .

#### النية وتركيب الجهاز Instrumentation

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

##### 1- مصدر مشع Radiatio Source

ان هذا المصدر يوفر الشعاع ما تحت الحمراء الذي يفترض ان يسלט على النموذج الذي هو تحت الملاحظة . المصادر الضوئيه:

إن المصادر الضوئيه الأكثر إستعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج ( Nernst ) ومصباح جلوبر المتوهج ( Global ) الأول عباره عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000-1800 درجة مئوية 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 عدمذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفته طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعه الضوئيه ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه .

##### 2- موضع النموذج Sample Area

تدخل الحزمتان المذكورتان سابقا هذه المنطقه لتمر احدهما خلال خلية المرجع ال(Reference) والاخرى خلال خلية النموذج .



## 3- الفوتومتر- الخلية الضوئية Photometer

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

## 4- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

يتألف هذا الجزء من مجموعة من المرايا العاكسة وفتحات ومرشحات لحزم الأشعة .

## 5- الكاشف Detector

وهو وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تأثيرها الحراري.

أكثر الكشافات إستعمالاً في أجهزة الأشعة تحت الحمراء هي مقياس الطاقة الحرارية ( bolometer ) والمزدوج الحراري ( thermocouple ) والمقاوم الحراري: ( thermistor )

1- مقياس الطاقة الحرارية ( bolometer ) وهو عبارة 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.

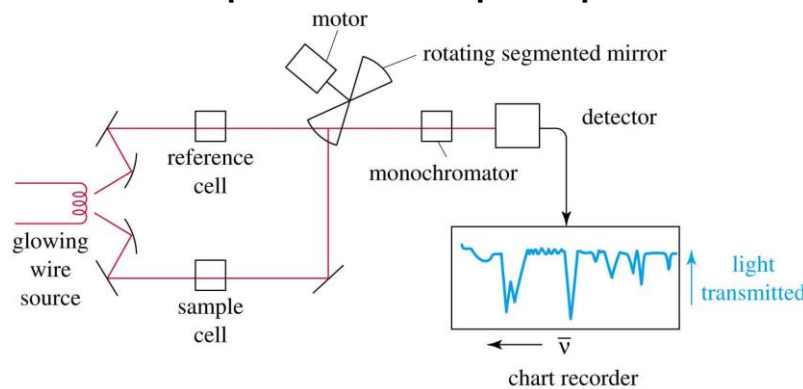
2- والمزدوج الحراري ( thermocouple ) ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حراره وتسمى نقطة الاتصال الحاره ( hot junction ) من نقطة الاتصال الأخرى التي تسمى نقطة الإتصال الباردة ( cold junction ) فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال . وفي جهاز الأشعه تحت الحمراء تعزل نقطة الإتصال الباردة لتبقى عند درجة حراره ثابتة بينما تعرض نقطة الإتصال الحاره للأشعه تحت الحمراء المراد قياس شدتها . وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حراره نقطتي الإتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه على نقطة الإتصال الحاره .

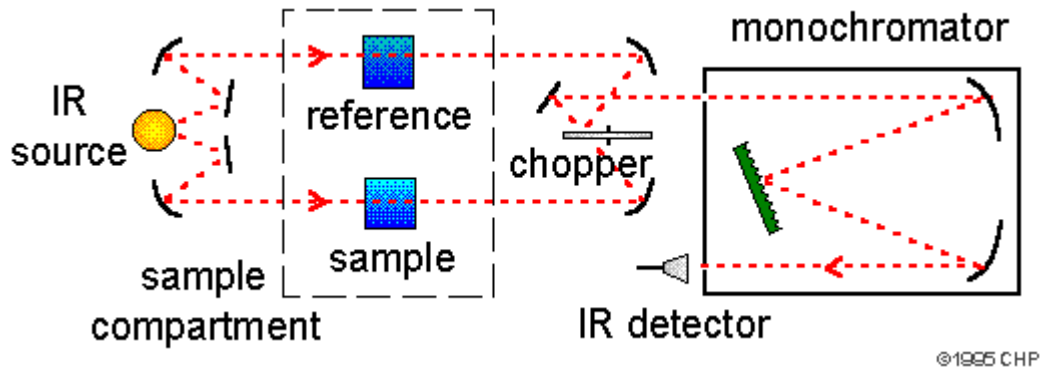
3- المقاوم الحراري ( thermistor ) يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنيه المصهوره تزيد مقاومتها عند إزدياد درجة الحراره وهذه الظاهره تستعمل لقياس شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه عليها . وهناك كشافات أخرى مستعمله في أجهزة الأشعه تحت الحمراء منها كشاف جولي ( Golay ) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعه تحت الحمراء ومن الكشافات المستعمله الخليه الضوئيه التي هي عبارة 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 الحمراء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer





©1995 CHP

### جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectroscopy

هو أحد أجهزته تحاليل الطيف وتستخدم به مرايا محدبه ومقره 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 النفوذ الضوئيه كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزه.

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

لا يمكن 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 لا يمكن إستعماله كمنظف.

هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم إستعمالها. هنا بعض أجهزه Infrared Spectroscopy من قبل شركات متنوعه ومختلفه.





**تهيأة النموذج المستخدم في مطياف الأشعة ما تحت الحمراء Sample Handeling**  
 تحضير العينات وفحصها , إن تهيئة النموذج المستخدم في الأشعة تحت الحمراء تعتمد على حالته كمواد سائلة أو غازية أو صلبة  
 إذا كان النموذج غازيا يستخدم لأجل ذلك خلايا خاصة يمكن أن يدخل فيها الغاز من فتحة خاصة ثم غلقها وعن طريق تجميد الغاز أولا ثم تبخره وتوجيهه لكي يحتل حيز من الخلية ثم غلقها وقياس الطيف للنموذج  
 أما إذا كان النموذج سائلا نقيًا يمكن أن يوضع بين قرصين لاحتاد فلم بسمك يقارب 0.01mm ويمكن استخدام اقراص كلوريد الفضة أو كلوريد الصوديوم لهذا الغرض  
 في حالة محاليل السوائل توضع في خلية بسمك 1-0.1mm وبتركيز 0.05-10% ويجب استخدام خلية ثانية لها نفس مواصفات الخلية الأولى يوضع فيها مذيب نقي وتوضع في طريق حزمة المرجع 0

يجب ملاحظة ان امتصاصيات المذيب لا تتداخل مع امتصاصيات السائل النموذج ولا تتفاعل واياها ويكون خاليا من الرطوبة ومذيب جيد للنموذج كما يجب ان يكون له عدد قليل من حزم الامتصاص (0) فمثلا:- لا يمكن استخدام ثنائي كبريتيد الكربون  $CS_2$  بوصفه مذيبا للامينات الاولييه او الثانويه لان الكحولات الامينييه تتفاعل هي وكل من رابع كلوريد الكربون وثنائي كبريتيد الكربون اما في حالة النموذج الصلب يتم تحضير النموذج على شكل عجينه او قرص من هاليدات الفلزات القلويه 1- عجينه:-

لتحضير العجينه يجب سحق حوالي 5غم من ماده وجعلها بشكل مسحوق ناعم جدا مع قطره صغيره من ماده مناسبه مثل النوجول (هي عباره عن مزيج من هايدروكربونات بارافينييه) او سداسي كلورو بيوتا دايبين او مركبات فلورو كربون ويجب ان لا تتداخل امتصاصياتها مع امتصاصيات النموذج أي تعتمد اختيار ماده العجينه على المنطقه الطيفيه التي يظهر فيها الطيف

مثال بيدي النوجول حزم امتصاص في المنطقه 3030-2860 سم<sup>1</sup> لمط اصرة كربون هيدروجين 1374-1460 سم<sup>1</sup> لانحاء الاصره كربون هيدروجين لذلك لا نستطيع الحصول على اية معلومات حول امتصاص العينه او النموذج في هذه المناطق عند استعمال النوجول 0

توضع العجينه بين قرصين من كلوريد الصوديوم وبروميدي 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 1 الى 2 غرام من العينه جيدا في ظروف جافه ثم خلط هذا المسحوق 100 الى 200 غرام منبروميدي البوتاسيوم ذي نعومه 100-200 mesh ويوضع في قالب ويعرض لضغط 2500 بار انج 2 بعدها يوضع القرص في طريق حزمة العينه للمطياف يمكن تعيين اطيف IR بإحدى الطرق التاليه :

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 الآخر 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 ماده بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف...

3-طريقة قرص KBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة ، وفيها يصحن المركب مع قليل من KBr الجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عالي ، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقريباً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل..

## المحاضر السادسة

## تفسير الاطياف Interpretation of Spectra

CHARACTERISTIC INFRARED ABSORPTION FREQUENCIES<sup>a</sup>

Bond	Compound type	Frequency range, cm <sup>-1</sup>
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 <sub>2</sub>	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 OH, NH, C=O, COOH, 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 <sup>-1</sup> )
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	CH <sub>2</sub> bend	~ 1465
	CH <sub>3</sub> bend	~1375
	CH <sub>2</sub> 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 <sup>-1</sup> )
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

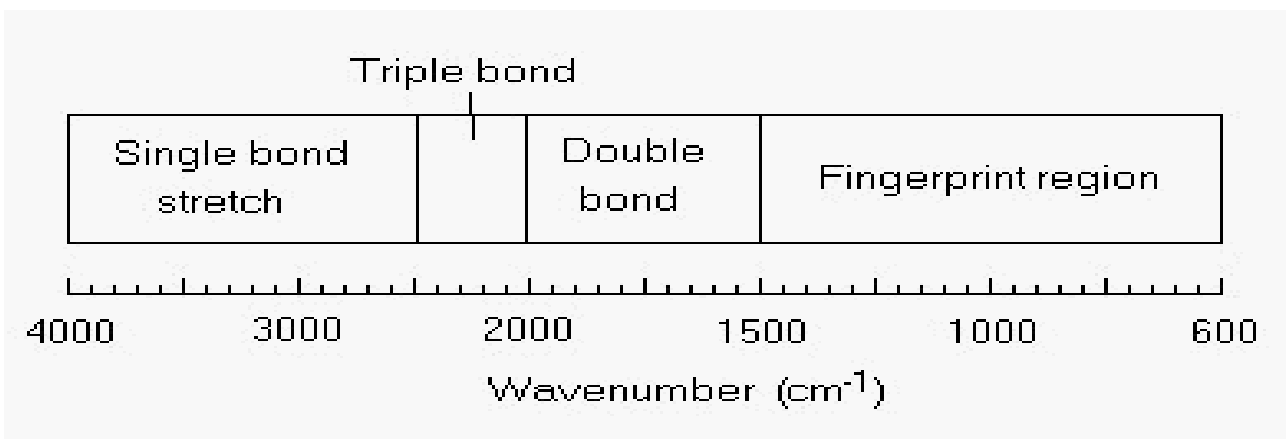
	C-C (O) –C stretch (all others)	1210-1160
Acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550
anhydrides	C=O stretch	1830-1800 & 1775-1740
	C-O stretch	1300-900
amines	N-H stretch (1 per N-H bond)	1300-900
	N-H bend	3500-3300
	C-N stretch (alkyl)	1640-1500
	C-N stretch (aryl)	1360-1250
	N-H (oop)	~800

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
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 <sub>2</sub> C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO <sub>2</sub> (aliphatic)	1600-1530 & 1390-1300
	-NO <sub>2</sub> (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 الامتصاص تحتاج إلى طاقة أكبر " تردد أعلى " مما تحتاجه اهتزازات اثني..
- \*\*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 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 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.

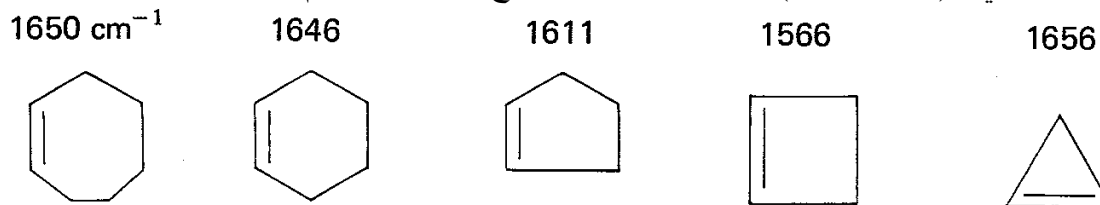
C-H Stretching Region		مناطق اهتزازات مط C-H	
تتراوح الاهتزازات المطية للاصرة C-H بين 3300-2750 cm <sup>-1</sup> وكما هو موضح بالتالي:			
3300 cm <sup>-1</sup> ( 3.03μ)	3100 cm <sup>-1</sup> ( 3.22μ)	3000 cm <sup>-1</sup> (3.33μ)	2850 cm <sup>-1</sup> & 2750 cm <sup>-1</sup> (3.51μ) (3.64μ)
Acetylenic ≡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 <sup>2</sup>	Sp <sup>3</sup>	
← Strain moves absorption to left			
← Increasing character moves absorption to left			

Group	Stretching vibration ( cm <sup>-1</sup> )	
	Asymmetric	Symmetric
Methyl CH <sub>3</sub> -	2962	2872
Methylene -CH <sub>2</sub> -	2926	2853
Methine 	2890 very weak	

ان تأثير التهجين Sp<sup>3</sup> & Sp<sup>2</sup> Sp يؤثر على قيمة امتصاص C-H

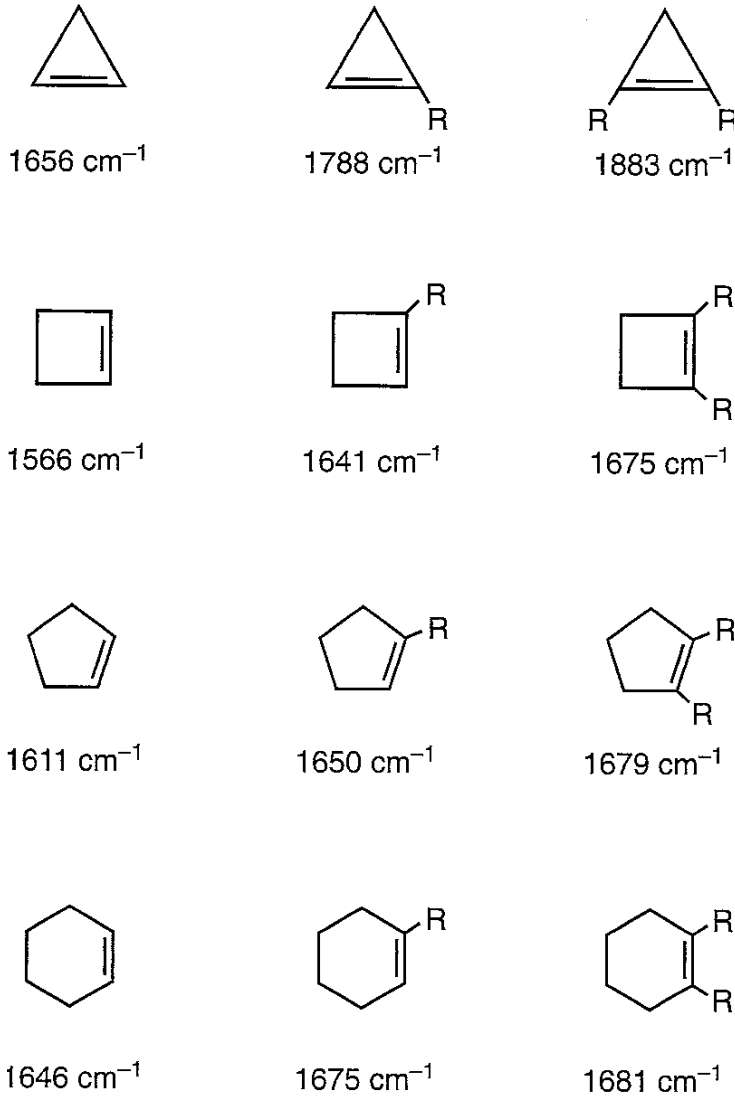
Bond	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$=\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{H}$
type	Sp	Sp <sup>2</sup>	Sp <sup>3</sup>
length	1.08A	1.10A	1.12A
Strength	506 kJ	444KJ	422KJ
IR frequency	3300 cm <sup>-1</sup>	~3100cm <sup>-1</sup>	~2900 cm <sup>-1</sup>

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<sup>-1</sup>)<sup>1</sup> اذا لم يكن تبادل في الاصرة (uncojugated) وعند وجود التبادل تقل قيمة الامتصاص حتى تصل لحدود (1600 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) والتراكيب التالية توضح ذلك بتاثير حجم الحلقة

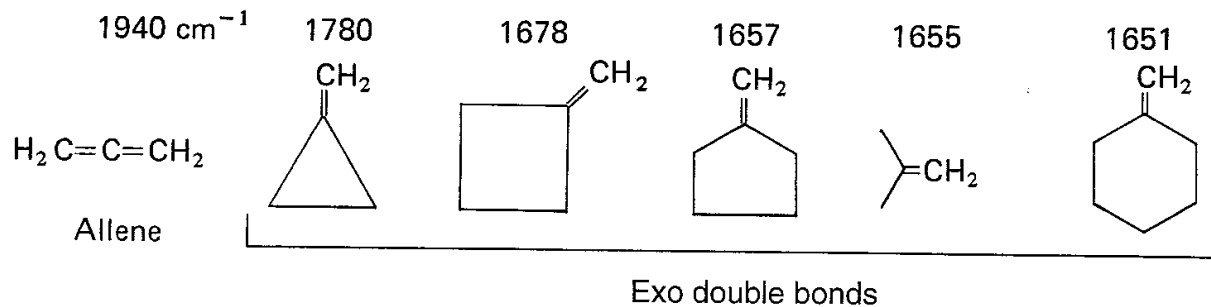


Endo double bonds

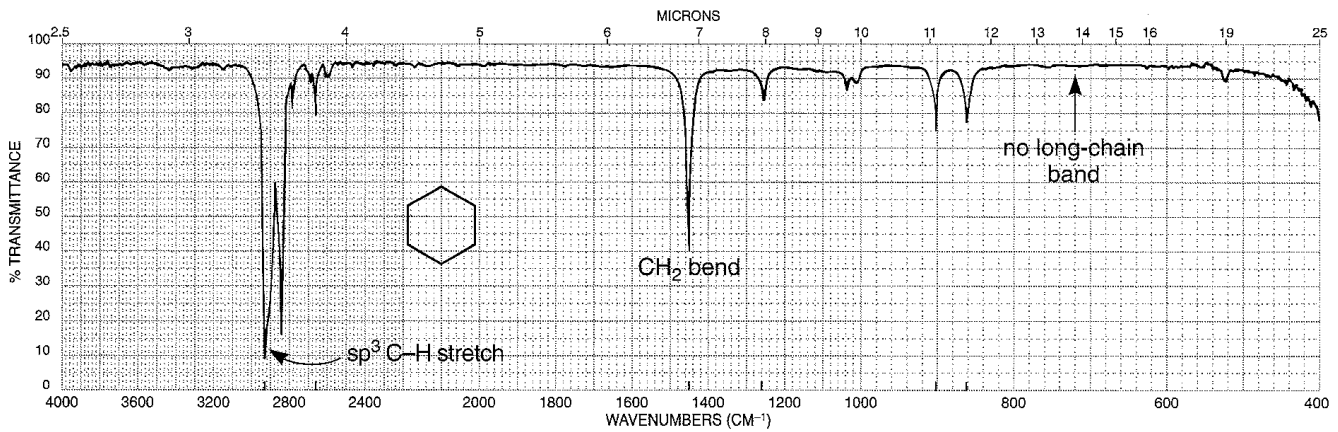
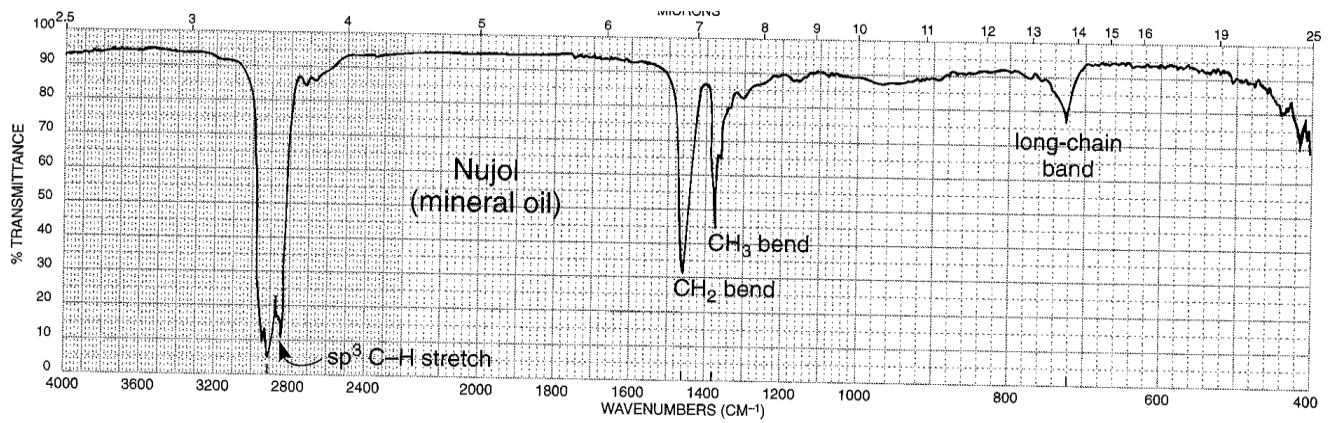
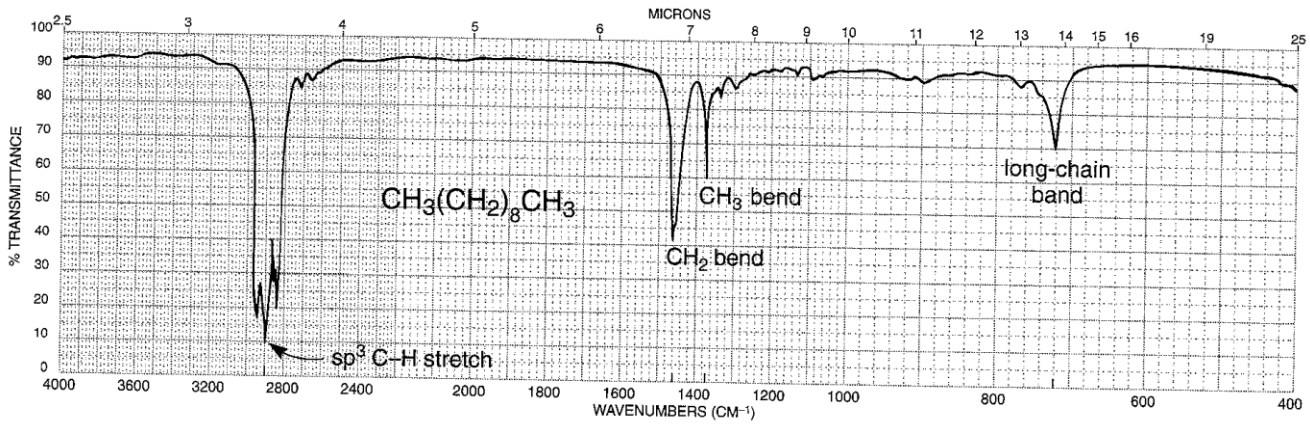
ان استبدال ذرة الهيدروجين الفا بمجاميع الكيل في الانظمة الحلقية المتوترة يعمل على زيادة تردد امتصاص C=C فالسيكلوبيوتين يمتص في 1566 cm<sup>-1</sup> و-1 مثيل سايكلوبيويتين يمتص في (1641 cm<sup>-1</sup>) كما هو موضح ادناه لبعض المركبات الحلقية الاوليفينية

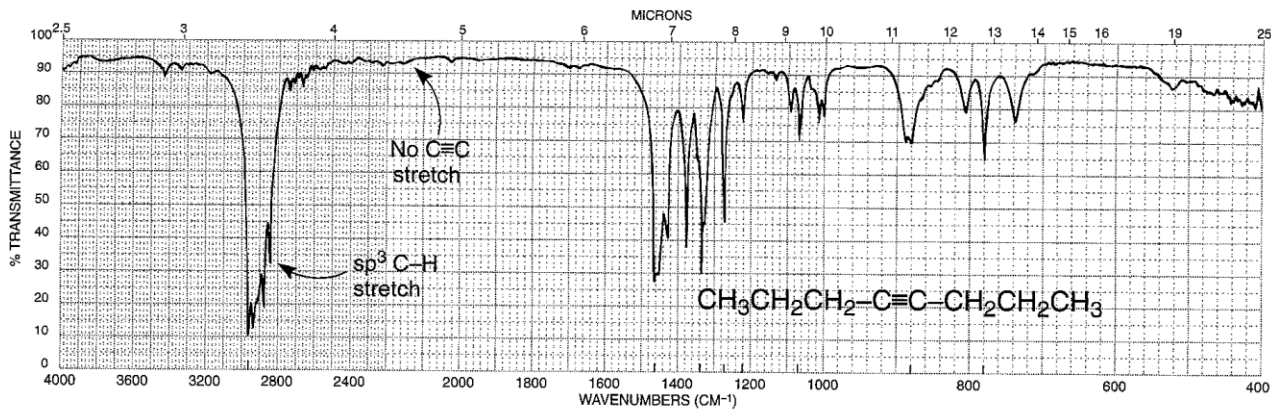
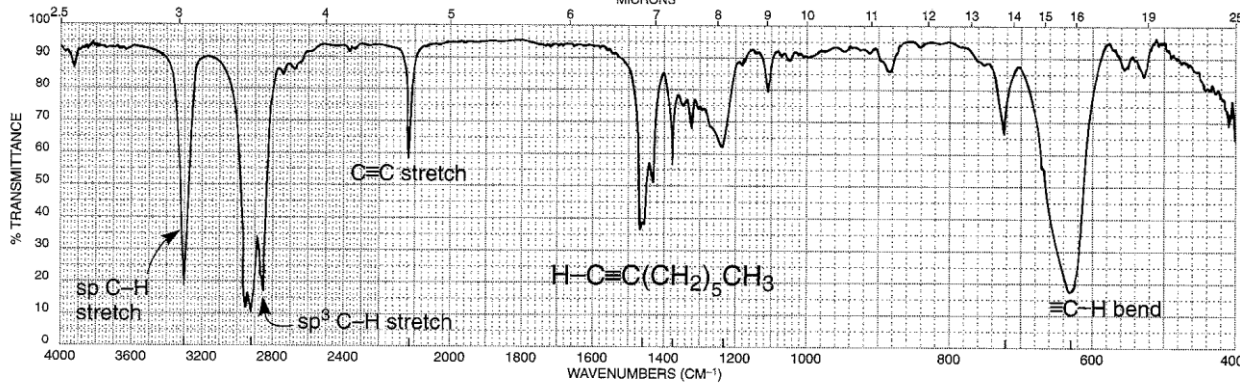
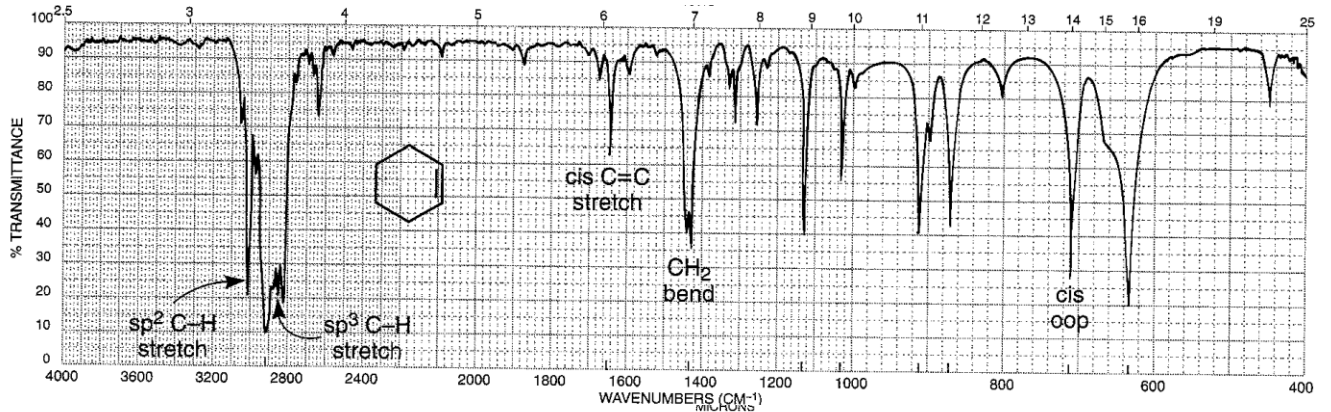
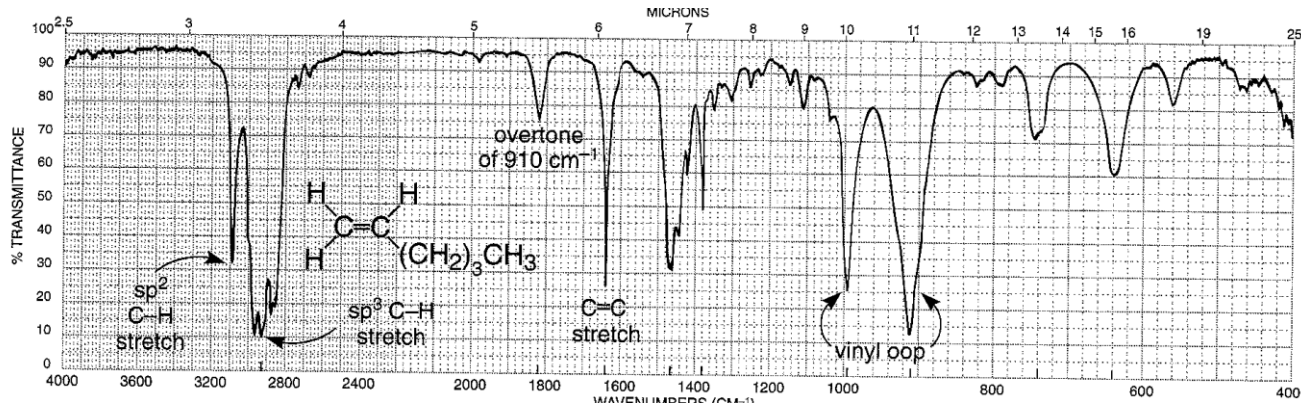


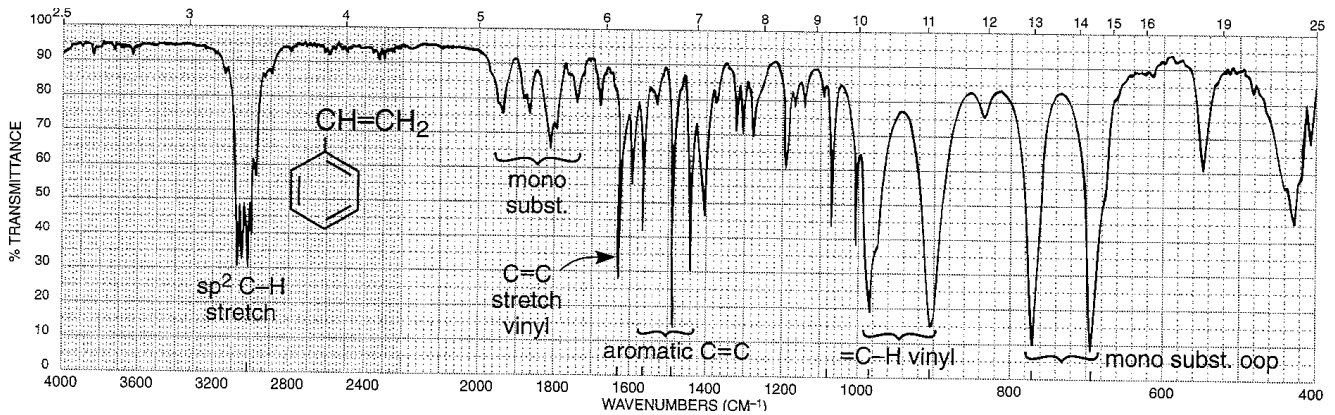
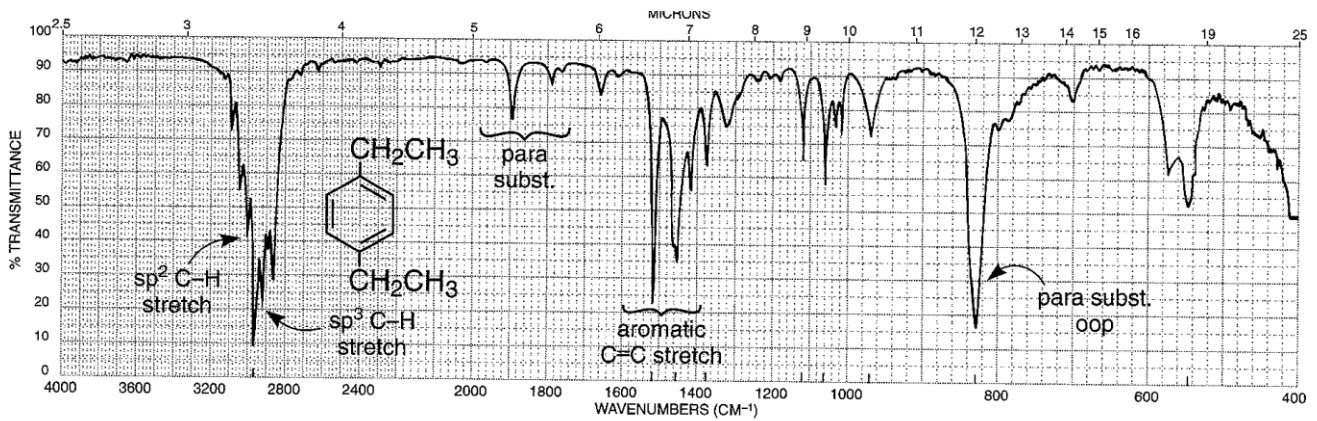
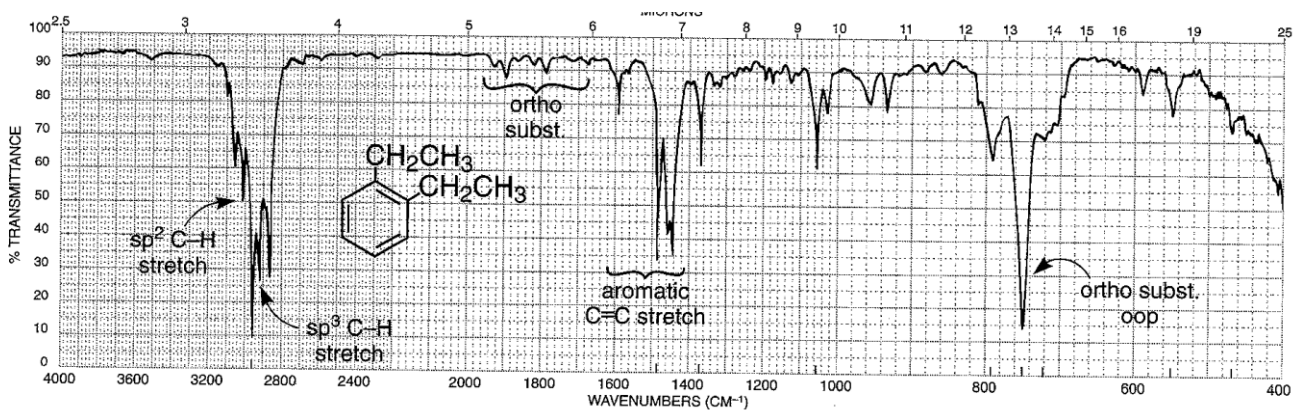
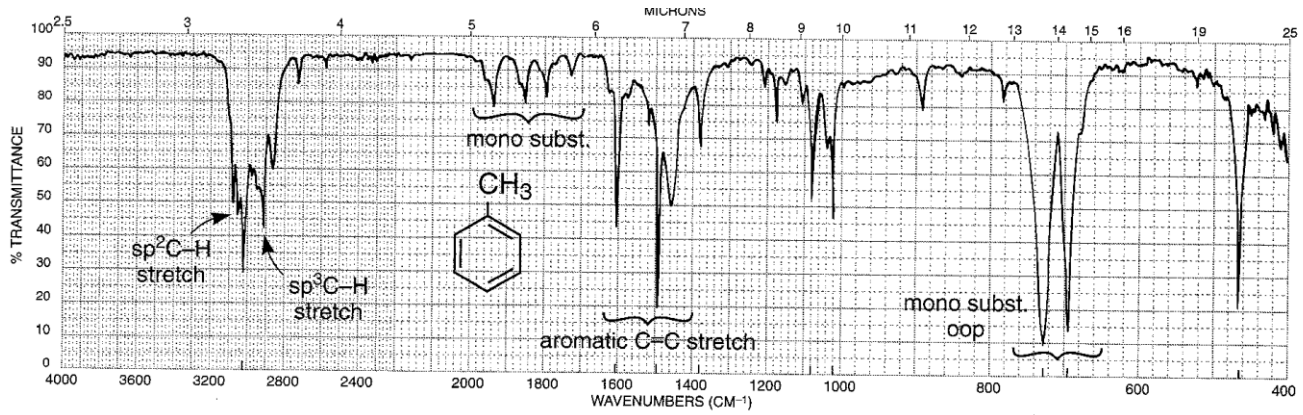
يزداد تردد امتصاص الاواصر الاوليفينية الخارجية بالنسبة لحجم الحلقة , حيث يزداد مع انخفاض حجم الحلقة وكما يلي :

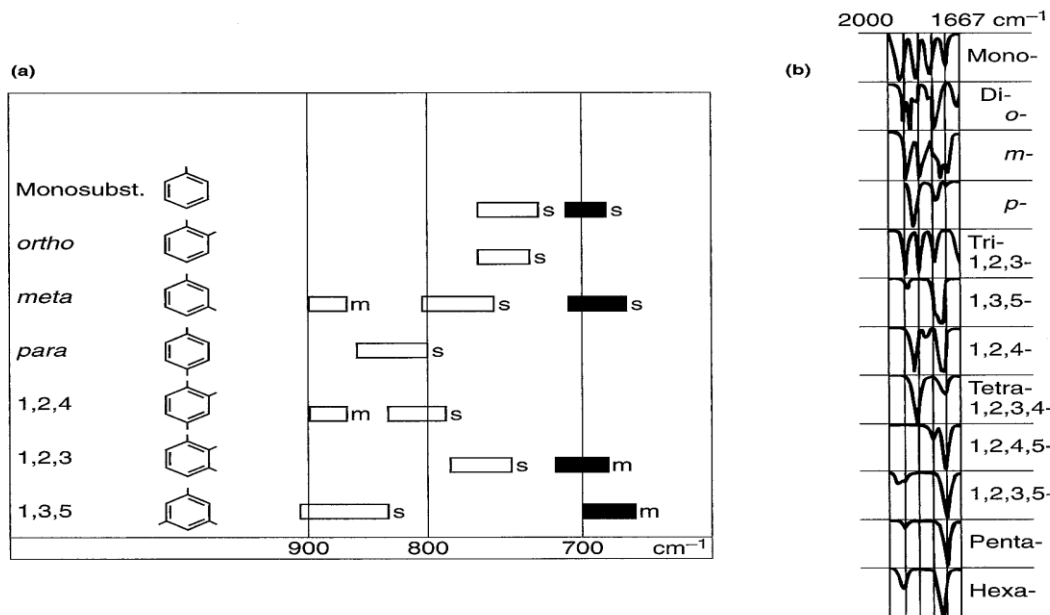


وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية لالكانات والالكينات والالكينات وكما يلي .









الكحولات والفينولات

تنشأ الحزم الخاصة الملحوظة في اطياف الكحولات والفينولات من مط O-H ومط C-O وتتاثر هذه الاهتزازات بالتاثر الهيدروجيني وذلك لازدواجها مع اهتزازات المجاميع المجاورة. تظهر اطياف الكحولات والفينولات في الحالة السائلة حزمة امتصاص عريضة بسبب التاثر الهيدروجيني لمجموعة O-H وتمتص مجموعة الهيدروكسيل غير المتاصرة او الحرة للكحولات والفينولات بشدة في المنطقة (3584-3650 cm<sup>-1</sup>) وتلاحظ حزم الهيدروكسيل الحرة الحادة فقط في الطور البخاري وفي المحاليل المخففة جدا في المذيبات غير القطبية. وتزداد الاصرة الهيدروجينية البينية بازيد تركيز المحلول وتبدأ حزم اضافية بالظهور في ترددات اوطا (3200-3550 cm<sup>-1</sup>) على حساب حزمة الهيدروكسيل الحرة.

والجدول التالي يوضح اهتزازات المطل C-O & O-H للكحولات والفينولات

Compound	C-O Stretch (cm <sup>-1</sup> )	O-H Stretch (cm <sup>-1</sup> )
Phenols	1220	3610
3° Alcohols (saturated)	1150	3620
2° Alcohols (saturated)	1100	3630
1° Alcohols (saturated)	1050	3640

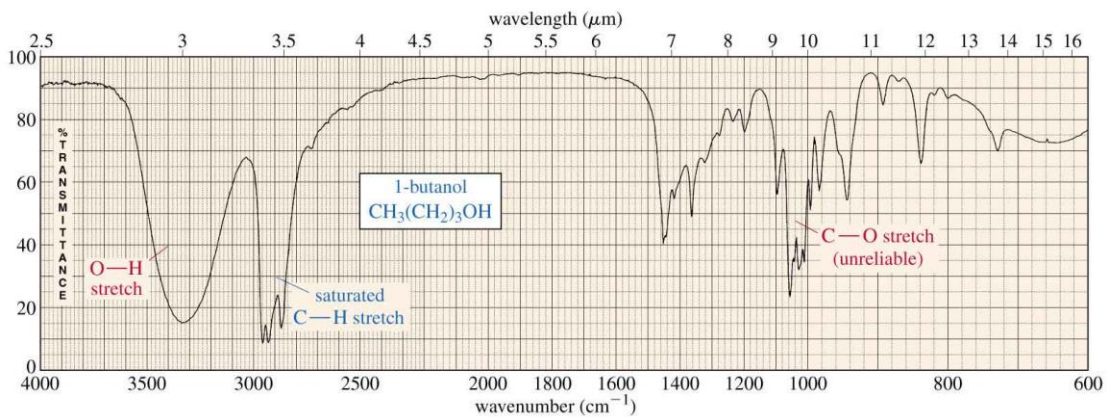
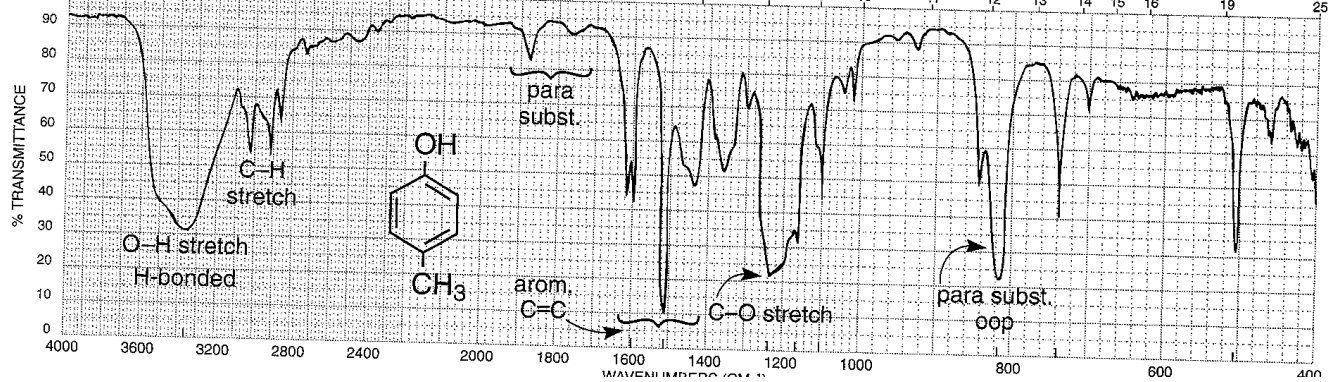
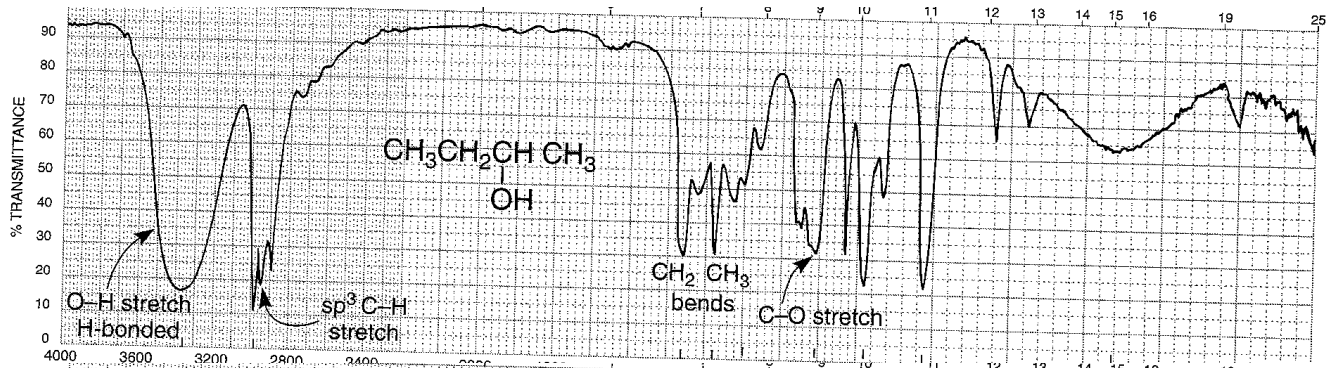
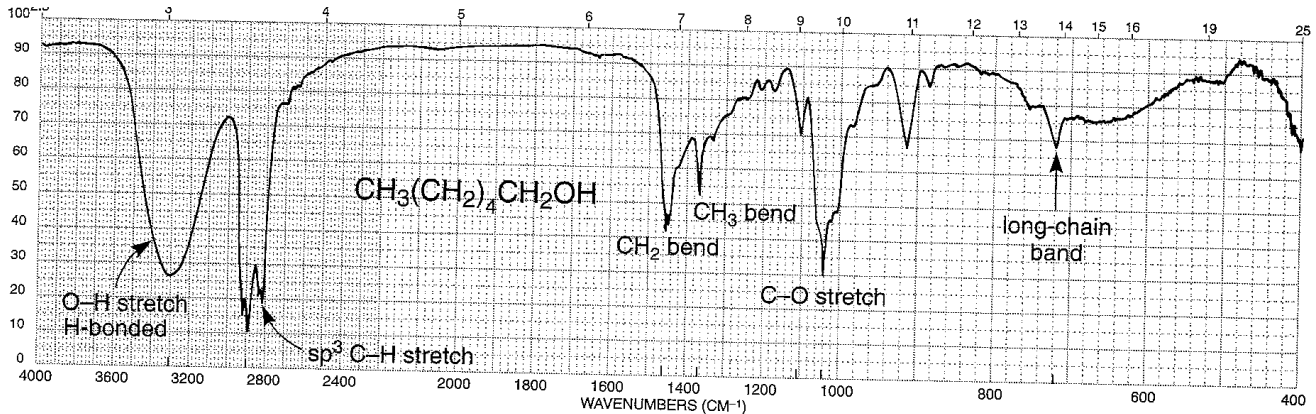
Unsaturation on adjacent carbons or a cyclic structure lowers the frequency of C-O absorption.  
2° examples:

<chem>C1CCCCC1O</chem> 1100 → 1070 cm <sup>-1</sup>	<chem>CC(O)c1ccccc1</chem> 1100 → 1070 cm <sup>-1</sup>	<chem>CC(O)C=C</chem> 1100 → 1060 cm <sup>-1</sup>
--	--	---

1° examples:

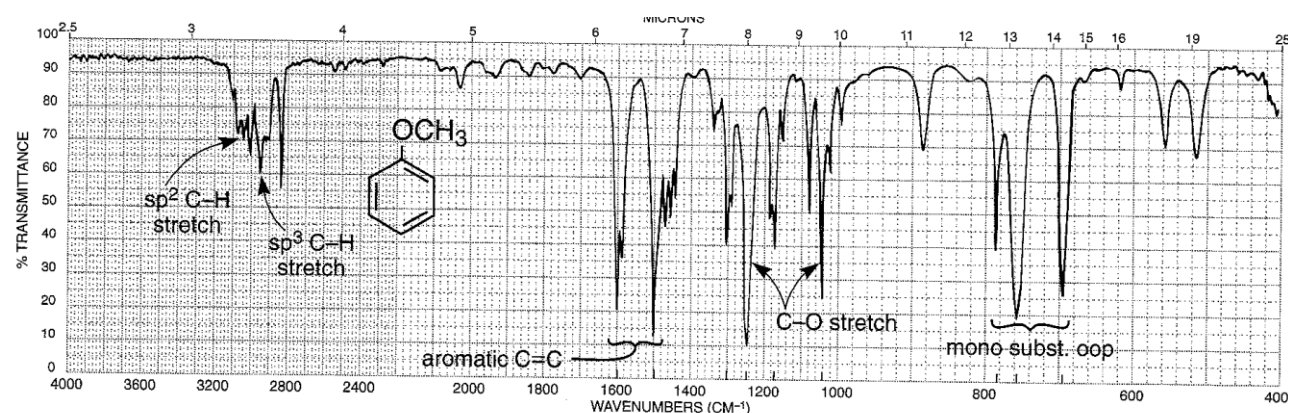
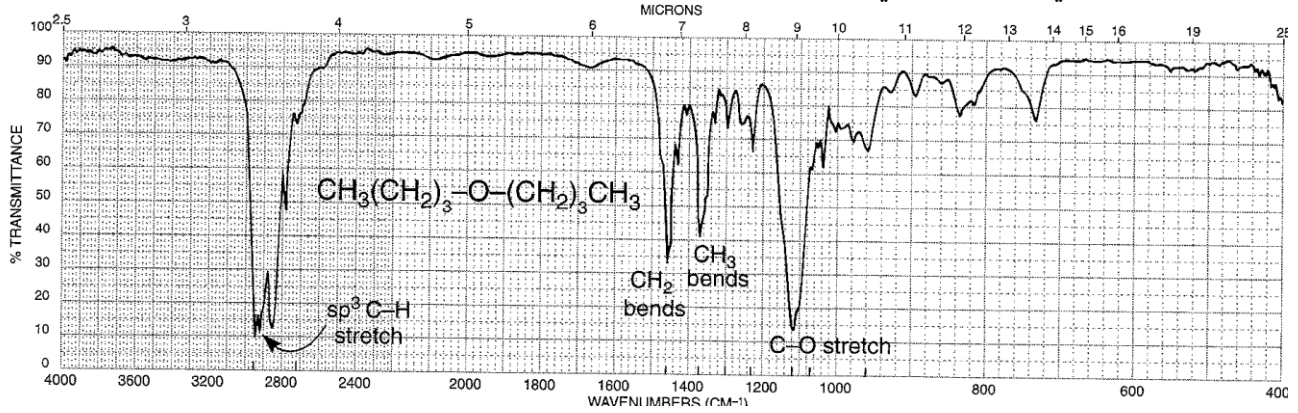
<chem>OCC1=CC=CC=C1</chem> 1050 → 1017 cm <sup>-1</sup>	<chem>OCC#C</chem> 1050 → 1030 cm <sup>-1</sup>
--	--

وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للكحولات والفينولات وكما يلي





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



مركبات الكربونيل

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

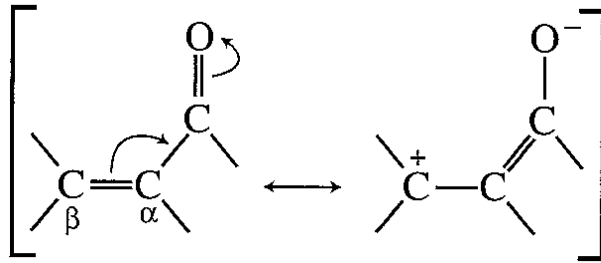
← cm <sup>-1</sup> →							
1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690
Anhydride (band 1)	Acid chloride	Anhydride (band 2)	Ester	Aldehyde	Ketone	Carboxylic acid	Amide

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

1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects

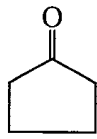
2- ظاهرة التعاقب بالاصرة المزدوجة C=C مع C=O يزيد التعاقب من زيادة خصائص الاصرة المنفردة للاصرتين C=C مع C=O وان الرزونانس يقلل من ثابت القوة K وينتج بذلك انخفاض في امتصاص تردد الكربونيل و الاصرة المزدوجة , حيث ان بشكل عام التداخل  $\beta, \alpha$  للاصرة المزدوجة والكربونيل يقلل التردد للكربونيل بمقدار  $25-45\text{cm}^{-1}$  . ون امتصاص الاصرة المزدوجة الاعتيادية

بحدود  $1650\text{ cm}^{-1}$  لكن في التعاقب يقل قيمة التردد ويظهر بحدود  $1640\text{ cm}^{-1}$  وان الشكل التالي يبين اعلاة



تأثير حجم الحلقة (توتر الحلقة) Ring-Size Effect

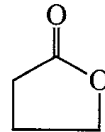
ان تقليل حجم الحلقة يزيد من تردد امتصاص  $\text{C}=\text{O}$  كما موضح ادناه وتأثير حجم الحلق للاصرة المزوجة ذكر سابقا في موضوع الالكينات .



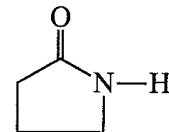
Cyclic ketone  
 $1715 \rightarrow 1745\text{ cm}^{-1}$



Cyclic ketone  
 $1715 \rightarrow 1780\text{ cm}^{-1}$



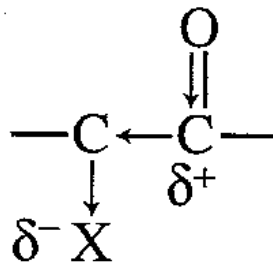
Cyclic ester  
(lactone)  
 $1735 \rightarrow 1770\text{ cm}^{-1}$



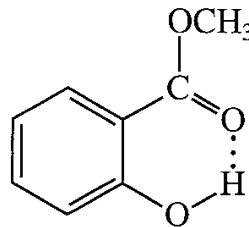
Cyclic amide  
(lactam)  
 $1690 \rightarrow 1705\text{ cm}^{-1}$

3- التأثيرات الالكترونية وتأثير المجاميع المعوضة

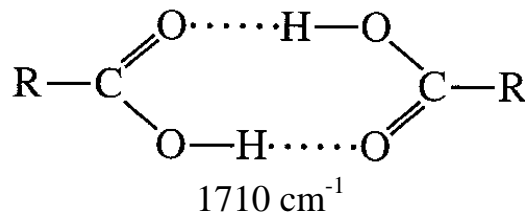
يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليقاتي مشبع بذرة مغايرة (X) في ازاحة امتصاص الكربونيل . ويعتمد اتجاه الازاحة على سيادة تأثير الحث او تأثير الرزونانس فتأثير الحث يخفض طول الاصرة  $\text{C}=\text{O}$  ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تأثير الرزونانس فيزيد طول الاصرة  $\text{C}=\text{O}$  ويخفض تردد امتصاصها .



4- تأثير التاصر الهيدروجيني (ضمنية او بينية) Hydrogen - Bonding Effect ان التاصر الهيدروجيني الضمني يخفض تردد امتصاص مط الكربونيل الى درجة اكبر مما يخفضه التاصر البيئي



Methyl salicylate  
 $1680\text{ cm}^{-1}$

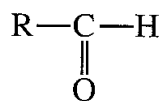


## 5- الحالة الفيزيائية

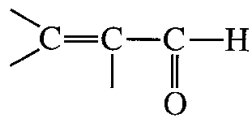
ان التغيرات في بيئة الكربونيل يمكن ان تخفظ او تزيد تردد الامتصاص عن القيمة الاعتيادية , يزداد تردد الامتصاص الملحوظة للنموذج الصرف عند ملاحظة الامتصاص في مذيبات غير قطبية فالمذيبات القطبية تخفض تردد الامتصاص ولا يتجاوز تأثير المذيب المدى  $25\text{cm}^{-1}$  .  
المحاضرة التاسعة

## الالدهيدات Aldehydes

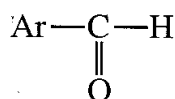
تمتص مجاميع كاربونيل الالدهيدات في ترددات اعلى بقليل من الكيتونات المثيلية المقابلة . تمتص الالدهيدات الالفاتية قرب  $1720-1740\text{cm}^{-1}$  وان استجابة امتصاص الكربونيل الالدهيدية للتغيرات التركيبية بنفس استجابة الكيتونات . فالتعويض بمجاميع ذات سالبية كهربائية على ذرة الكربون الفا يزيد تردد امتصاص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



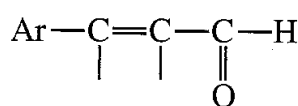
$\text{C}=\text{O}$  المط يظهر بالمدى  $1740-1725\text{cm}^{-1}$  للالدهيدات الالفاتية



التعاقب ل  $\text{C}=\text{O}$  مع  $\beta\alpha\text{C}=\text{C}$  يكون  $1700-1680\text{cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{O}$  و الامتصاص  $1640\text{cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{C}$



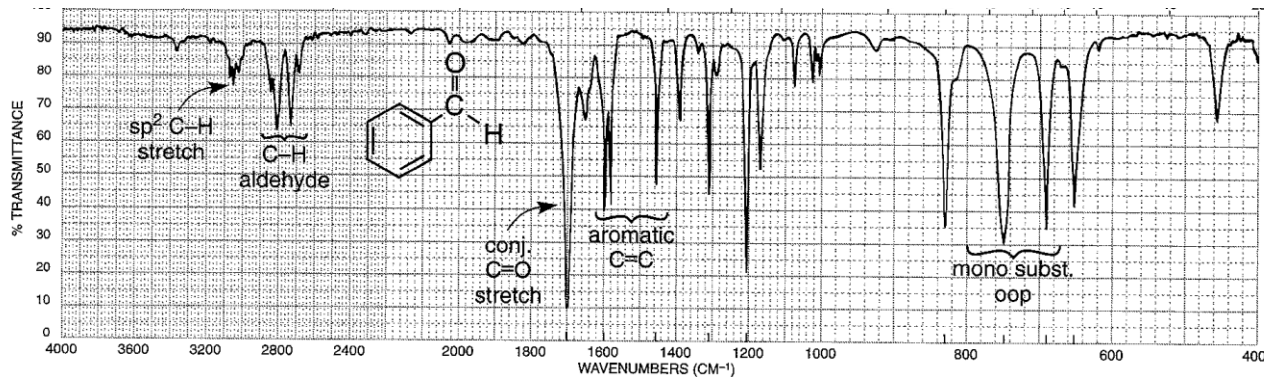
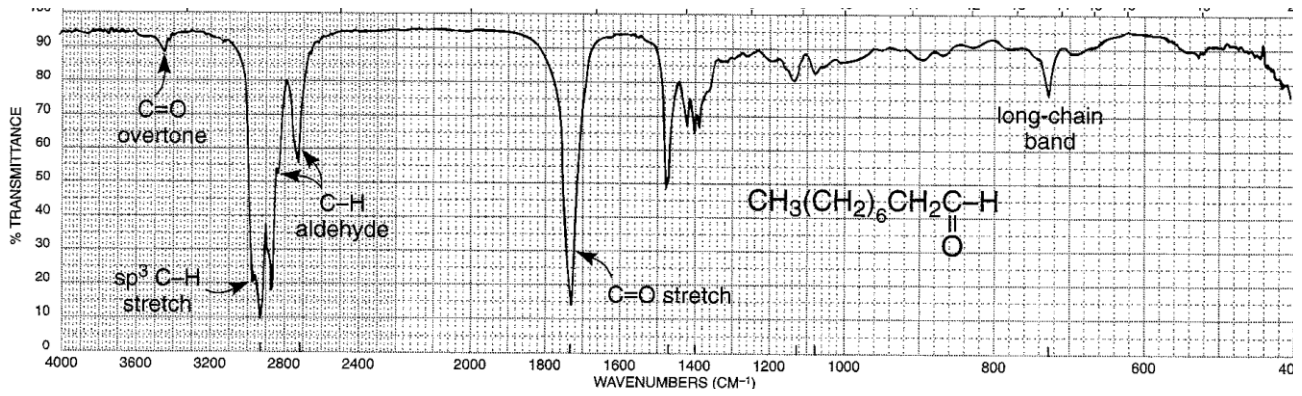
تعاقب ال  $\text{C}=\text{O}$  مع الفينيل يكون  $1700-1660\text{cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{O}$  و الامتصاص الذي يعود للحلقة هو  $1600-1450\text{cm}^{-1}$



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



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

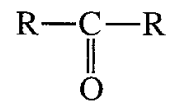


### الكيتونات ketones

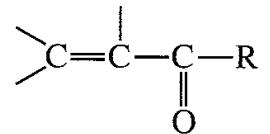
تمتص مجاميع كاربونيل الكيتونات الاليفاتية بمدى  $1720-1708 \text{ cm}^{-1}$ . اما الكيتونات الغير مشبعة فان التعاقب مع الاصرة المزدوجة او او مجموعة الفينيل يقلل التردد . وكما هو موضح في الاتي :



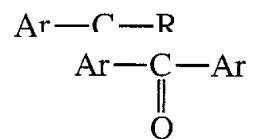
ان اهتزاز المطال  $\text{C}=\text{O}$  يظهر بالمدى  $1720-1708 \text{ cm}^{-1}$  للكيتونات الاليفاتية



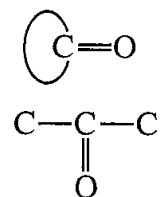
التعاقب ل  $\text{C}=\text{O}$  مع  $\alpha\beta \text{ C}=\text{C}$  يكون  $1700-1675 \text{ cm}^{-1}$  والامتصاص  $1644-1617 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{C}$



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



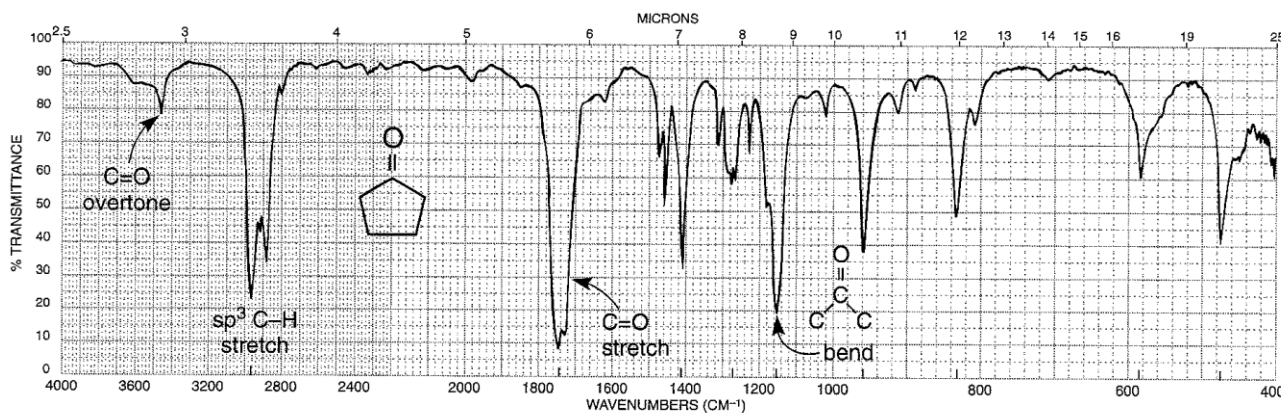
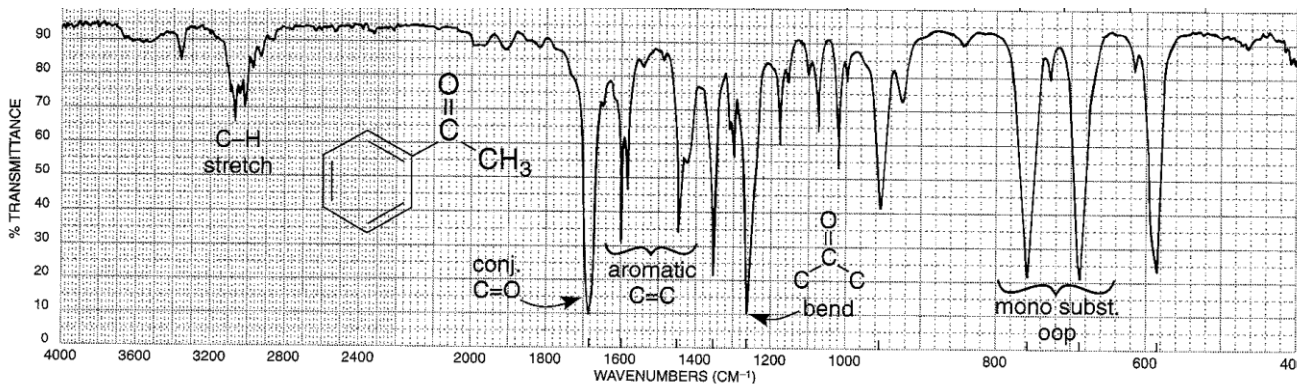
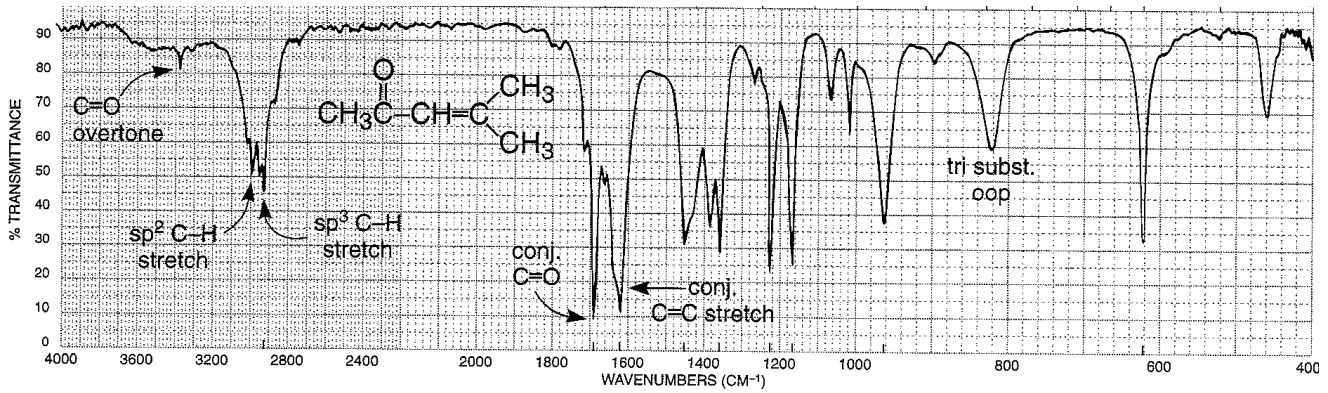
تعاقب ال  $\text{C}=\text{O}$  مع الفينيل يكون  $1670-1600 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{C}=\text{O}$



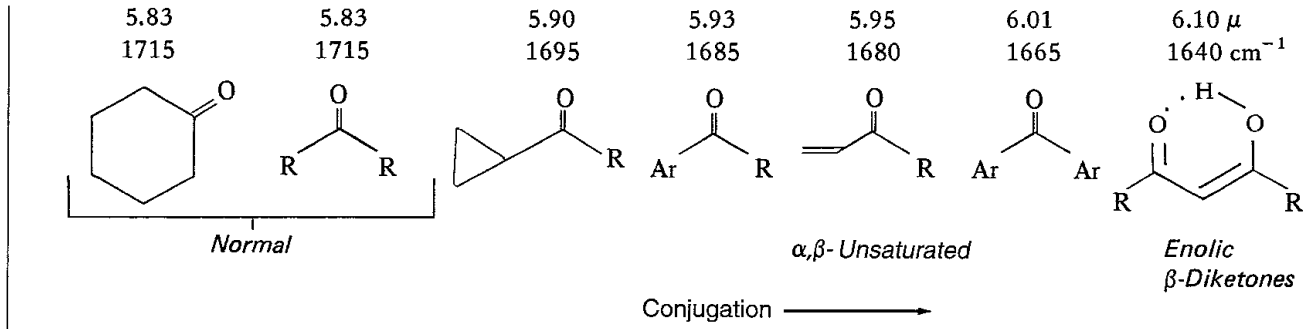
الكيتونات الحلقية يزداد تردد C=O مع تقليل حجم الحلقة

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

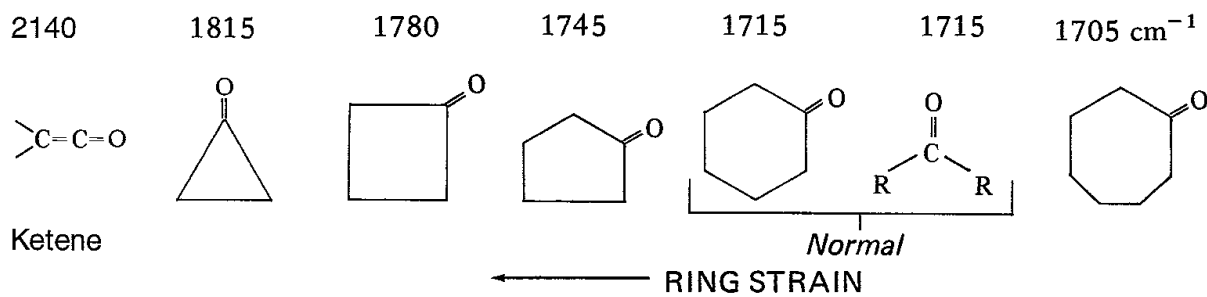
وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الأشعة ما تحت الحمراء



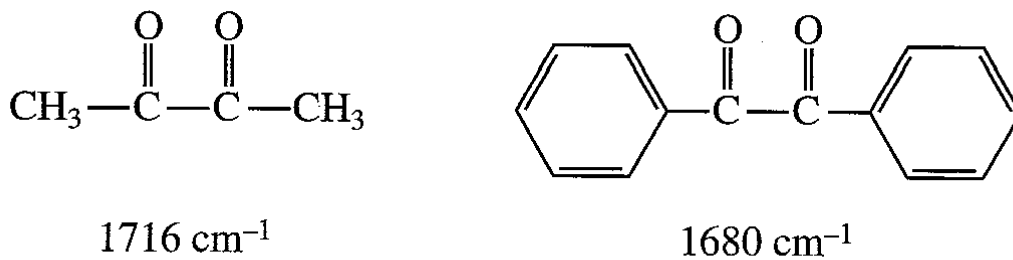
ان اهتزاز المط C=O بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



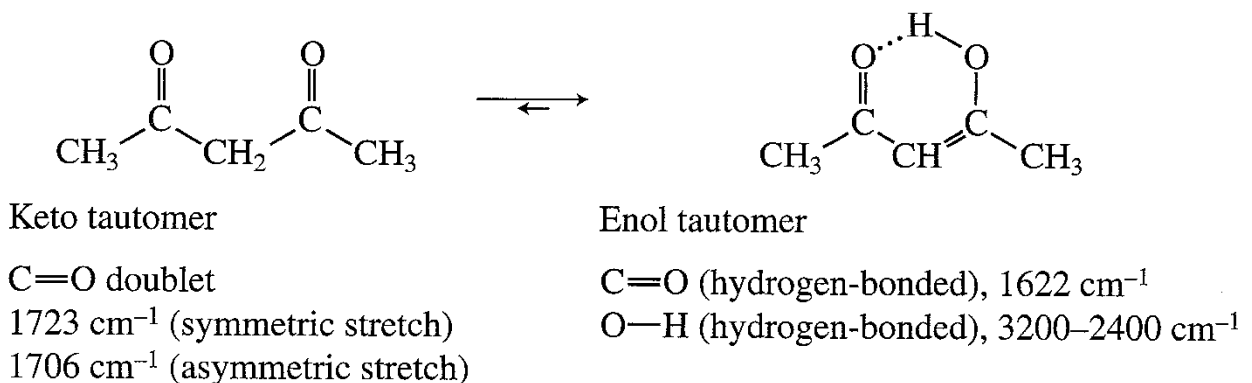
ان اهتزاز المط  $\text{C}=\text{O}$  للكيتونات الحلقية والكيتينات ( الكيتونات غير المشبعة) يكون قيمها كما هو موضح ادناه



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



ان البيتا كيتون (1,3-ثنائي كيتون) فان البيتا كيتون بيدي نيتومرزم (التيتومرية) ويحصل مزيج من تيتومر شكل الكيتو والايونول وبالتالي يكون ظهور الامتصاص المطي لمجموعة الكربونيل مختلفة وكما يلي :



## الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

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

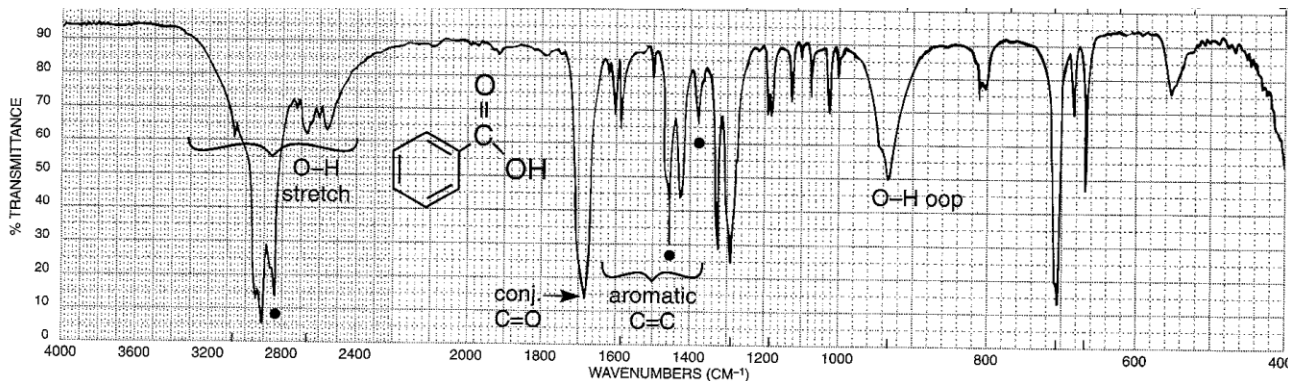
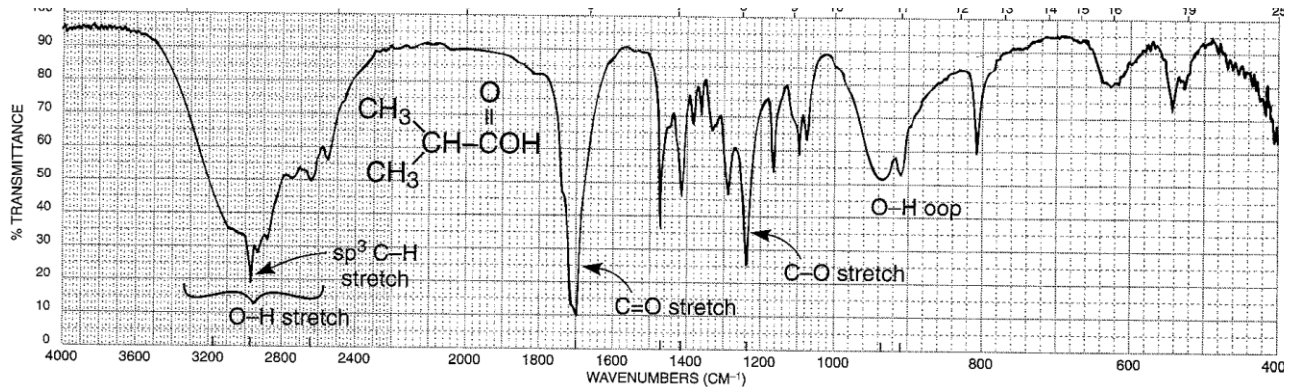
الحزم المتوقعة للحموض الكربوكسيلي

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

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

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

كما في الامثلة التالية :



## الاسترات Esters

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

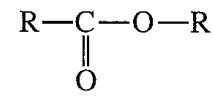
الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع

الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفينيل

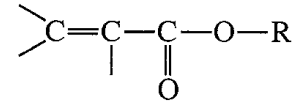
يستجيب تردد كربونيل الاستر الى التغيرات البيئية بجوار مجموعة الكربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي

توضيح لامتناسات الطيفية وتأثير البيئة المجاورة للكربونيل.

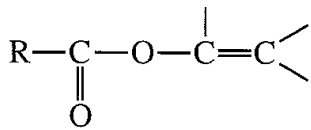
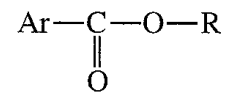
تقع حزمة امتصاص  $C=O$  للاسترات الاليفاتية المشبعة عند  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$



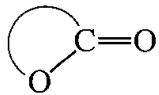
تقع حزمة حزمة امتصاص  $C=O$  للاسترات الفا، بيتا غير المشبعة عند  $1715-1745$  وامتصاص الاصرة المزدوجة  $(C=C)$  عند  $1640-1625\text{ cm}^{-1}$



تعاقب مجموعة الكربونيل  $C=O$  مع الفينيل : امتصاص  $C=O$  المشبعة عند  $1715-1740$  وامتصاص  $1600-1450\text{ cm}^{-1}$  يعود للحلقة



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

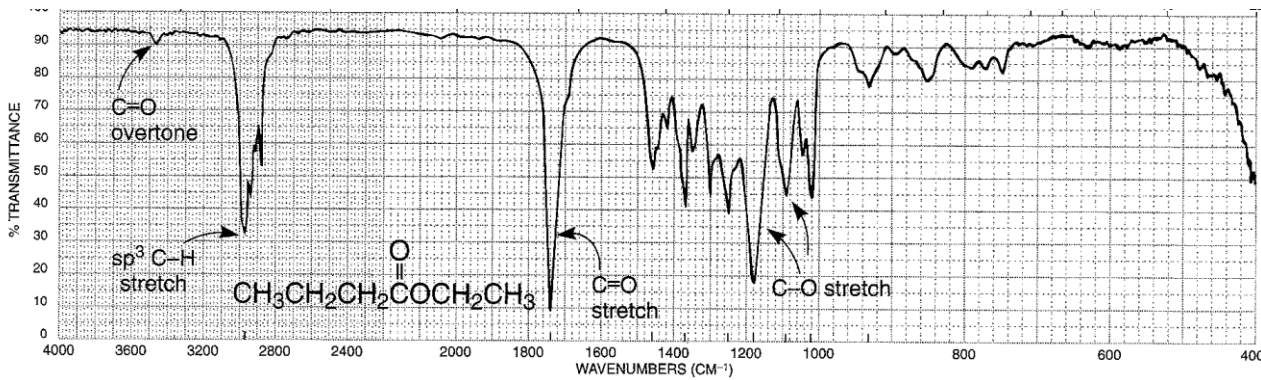


في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص  $C=O$  مع تقليل حجم الحلقة

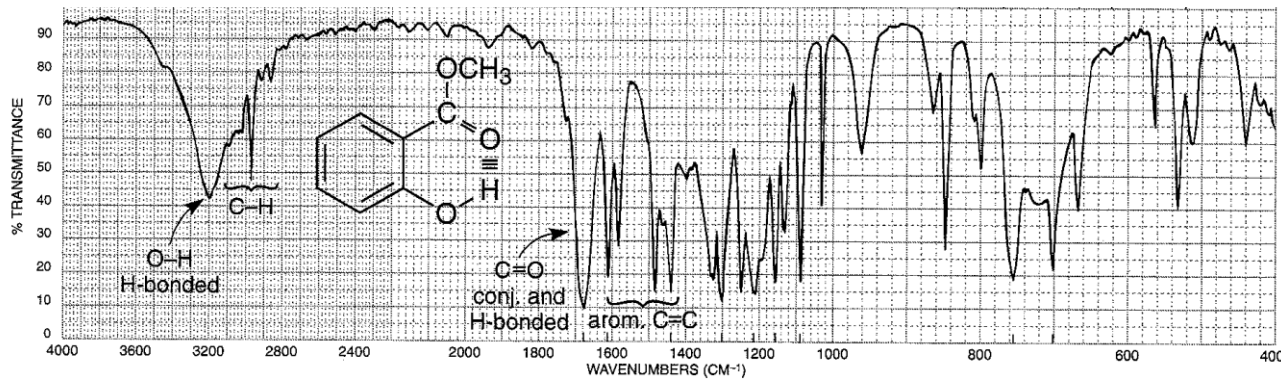
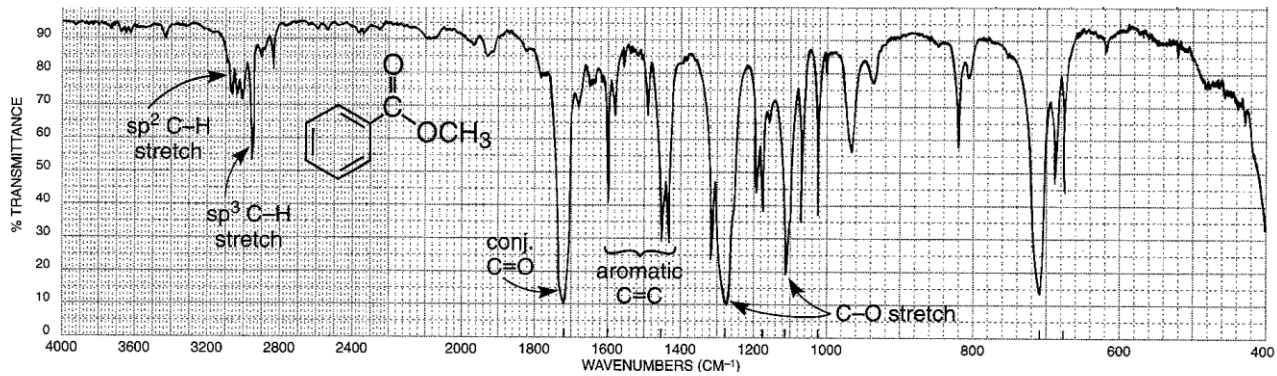
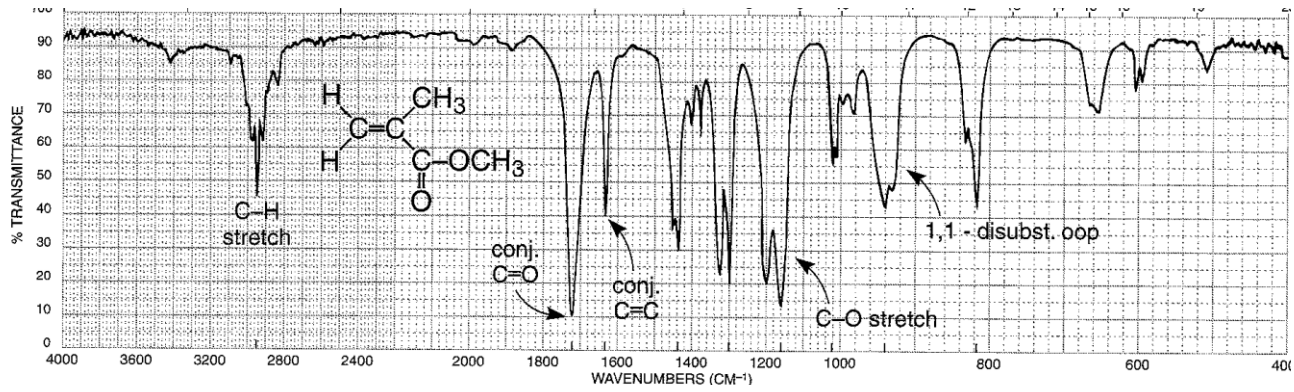


المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$

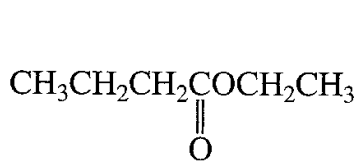
التالي امثلة لاطياف لمركبات استرية



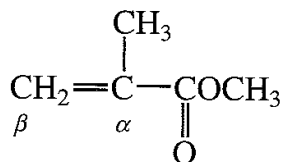




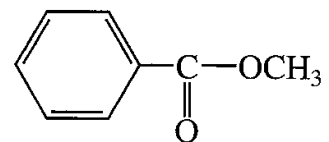
ان تأثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكاربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :



Ethyl butyrate  
1738 cm<sup>-1</sup>

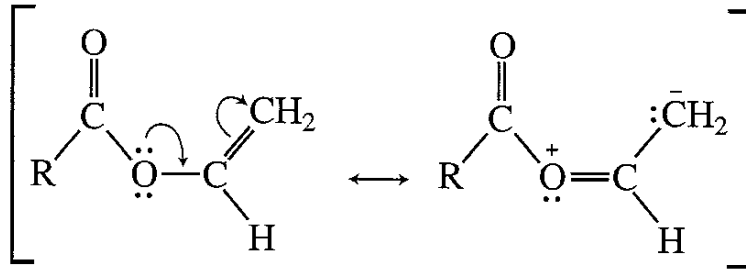


Methyl methacrylate  
1725 cm<sup>-1</sup>

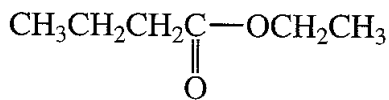


Methyl benzoate  
1724 cm<sup>-1</sup>

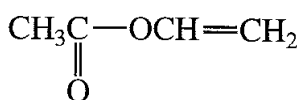
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكاربونيل C=O وكما موضح ادناه تأثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكاربونيل



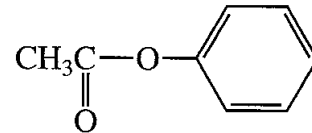
ان يظهر امتصاص عند  $1762\text{cm}^{-1}$  ويقل بمقدار  $25\text{ cm}^{-1}$  من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة  $\text{C}=\text{C}$  او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



Ethyl butyrate  
 $1738\text{ cm}^{-1}$

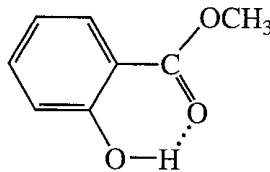


Vinyl acetate  
 $1762\text{ cm}^{-1}$



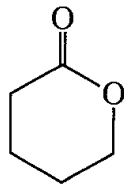
Phenyl acetate  
 $1765\text{ cm}^{-1}$

ان تأثير التاصر الهيدروجيني عندما يكون ظمني او بيني intramolecular(internal) hydrogen bonding يؤدي الى تقليل التردد لمجموعة الكربونيل كما موضح لطيف المثل سلسليت

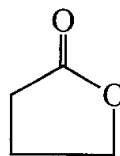


Methyl salicylate  
 $1680\text{ cm}^{-1}$

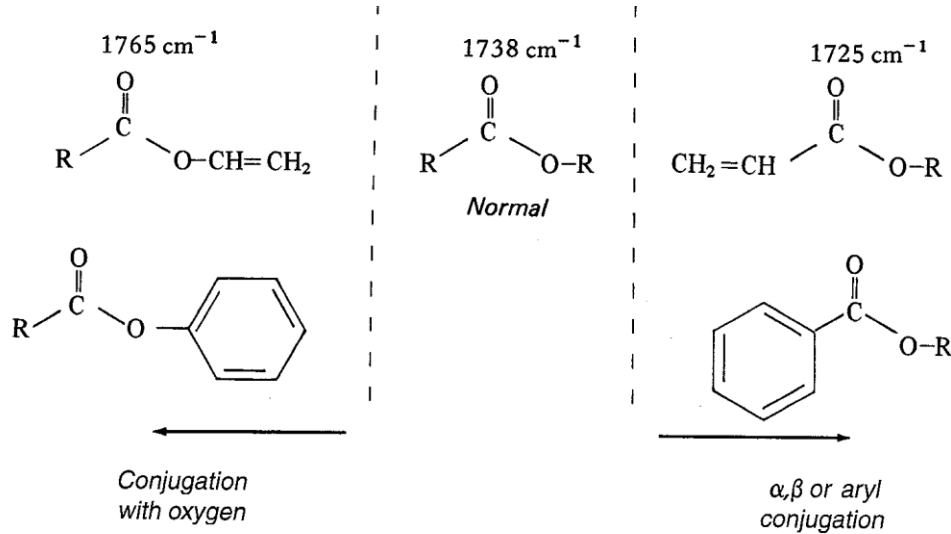
كذلك الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة الكربونيل يؤدي زيادة التردد عند تقليل حجم الحلقة . فالحلقة السداسية للاستر يكون امتصاص مجموعة الكربونيل مشابهة لاستر غير الحلقي ويكون بحدود  $1735\text{cm}^{-1}$  . ولكن بسبب زيادة الشد الزاوي فيكون الاستر الخماسي الحلقة يكون امتصاص الكربونيل يزيد بمقدار  $35\text{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



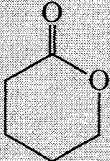
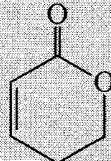
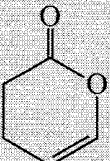
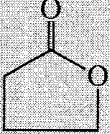
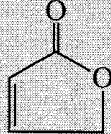
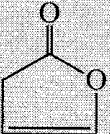
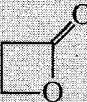
$\delta$ -Valerolactone  
 $1735\text{ cm}^{-1}$



$\gamma$ -Butyrolactone  
 $1770\text{ cm}^{-1}$



والجدول التالي يبين تأثير حجم الحلقة وتأثير التعاقب مع الاوكسجين وتأثير  $\beta\alpha$  غير المشبعة في امتصاصات  $\text{C}=\text{O}$  واللاكتونات

Ring-Size Effects ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha, \beta$ Conjugation ( $\text{cm}^{-1}$ )	Conjugation with Oxygen ( $\text{cm}^{-1}$ )
 1735	 1725	 1760
 1770	 1750	 1800
 1820		

المحاضرة العاشرة

الاميدات Amides

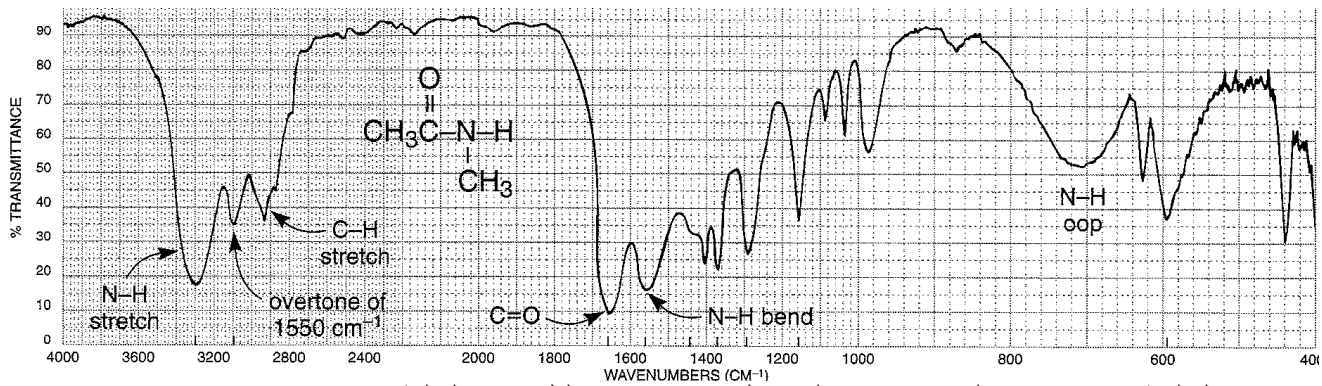
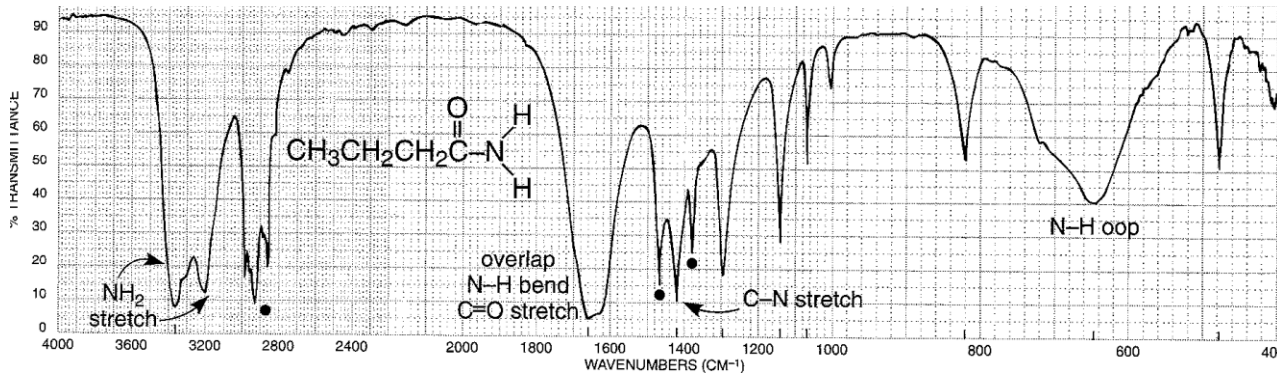
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكربونيل  $\text{C}=\text{O}$  في المدى  $1680-1630\text{cm}^{-1}$  وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناه

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

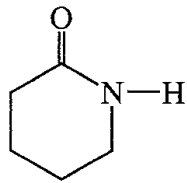
$\text{N}-\text{H}$  المط للاميدات الاولية  $-\text{NH}_2$  يعطي حزمتين قريبة من  $3350\&3180\text{cm}^{-1}$ . الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود  $3300\text{cm}^{-1}$

$\text{N}-\text{H}$

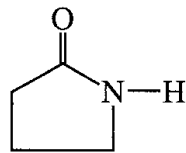
الاهتزاز الانحنائي للاميدات الاولية والثانوية يحدث بحدود  $1640-1550 \text{ cm}^{-1}$



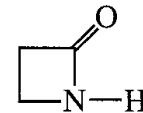
ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل  $\text{C=O}$  مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناه



$\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$



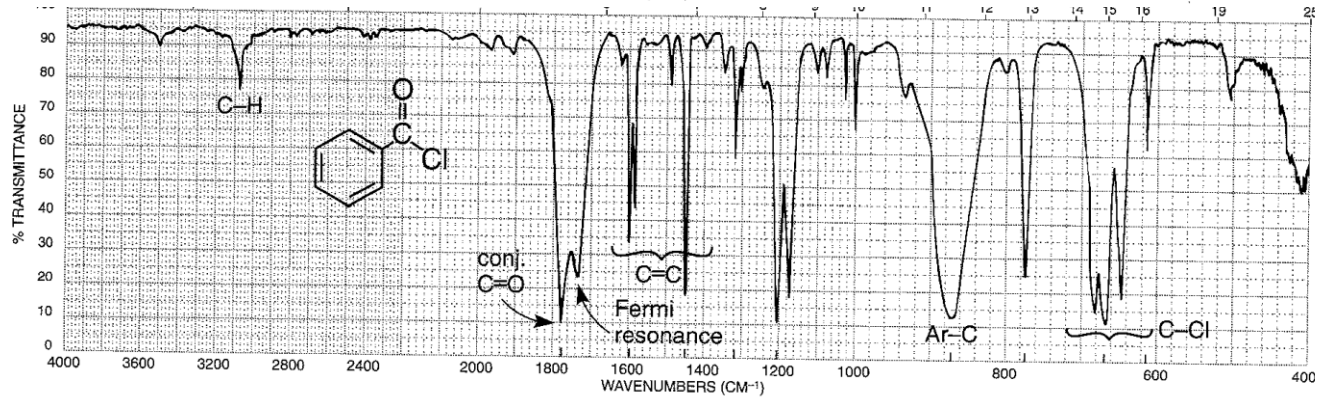
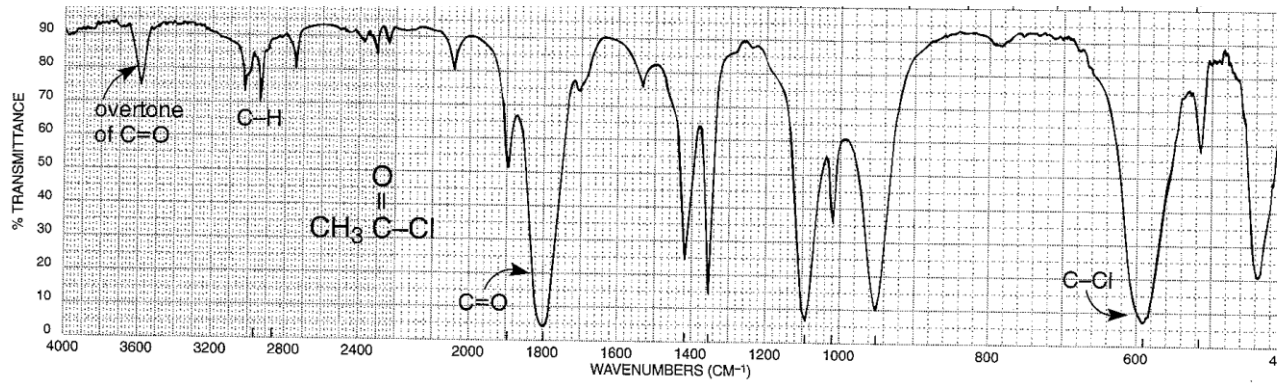
$\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$



$\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$

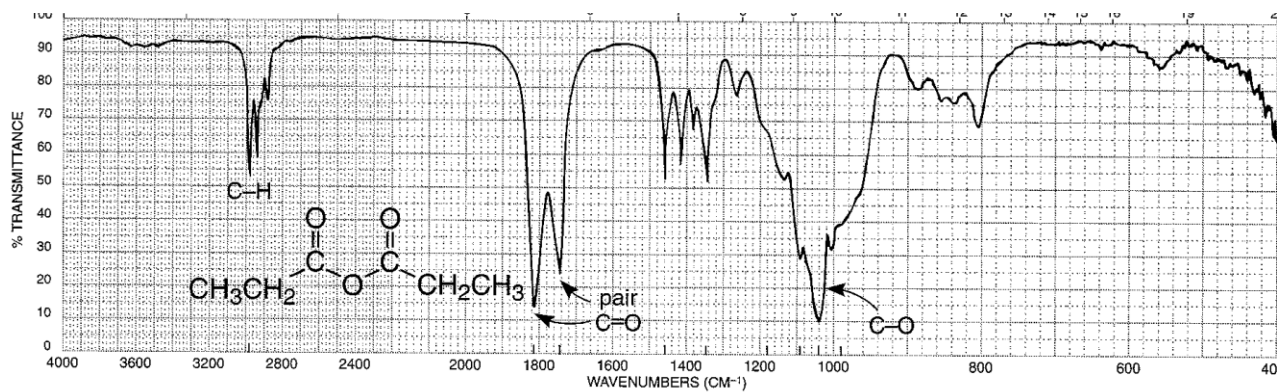
هاليدات الحوامض Acids Halides

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



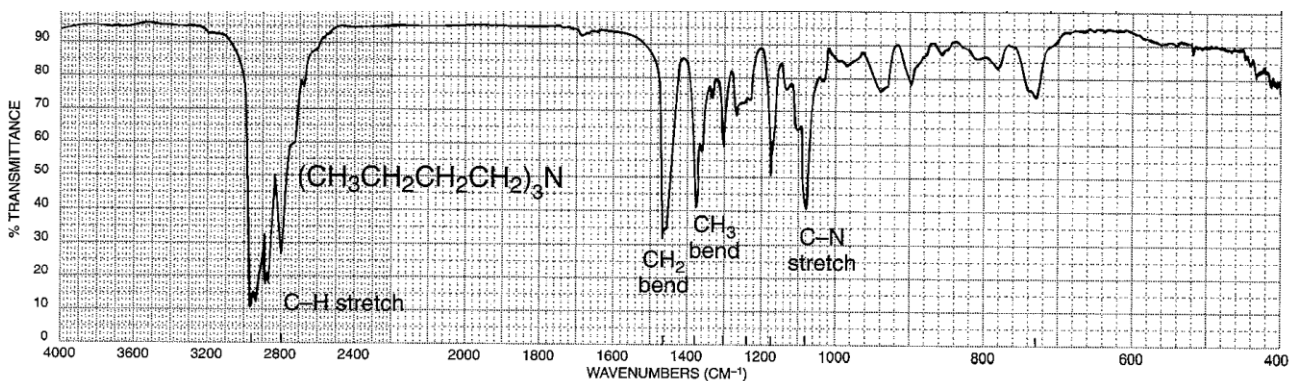
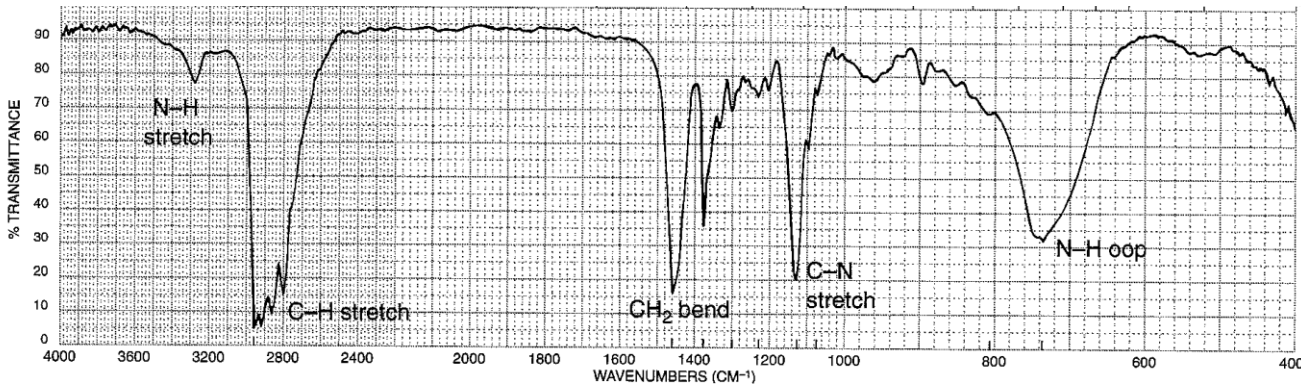
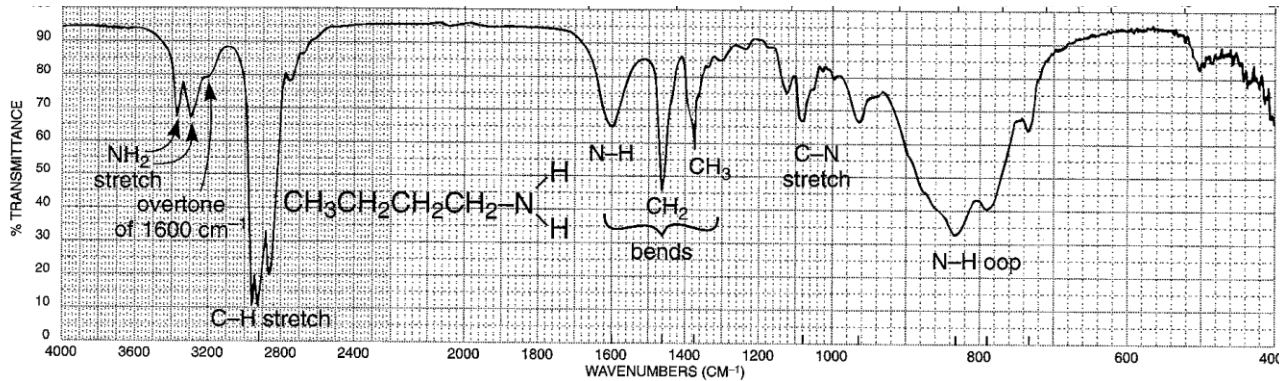
### انهدريدات الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

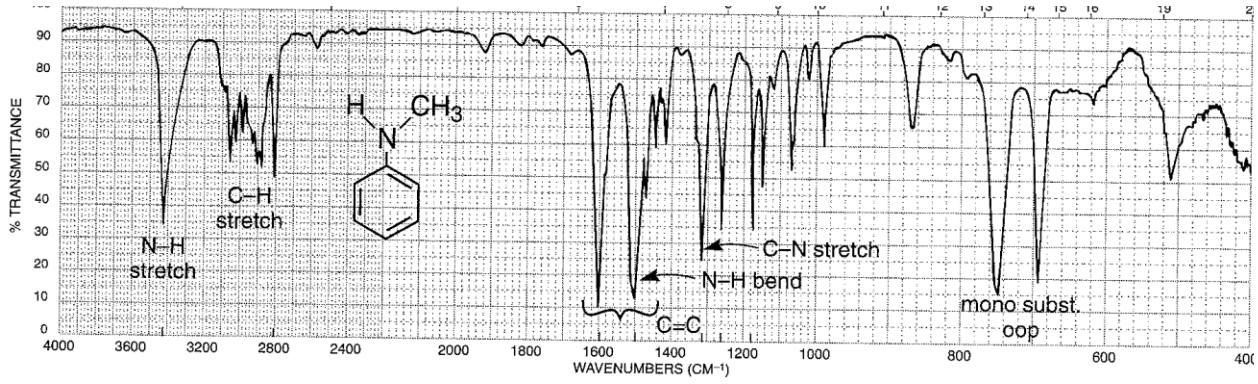
تظهر الانهدريدات حزمتي مط في منطقة الكربونيل لمجموعة C=O تنشأ الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الاتي -1830 و 1775-1740 cm<sup>-1</sup>. وان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس. كذلك شد الحلقة للانهدريدات الحلقية يغير الامتصاص الى تردد عالي. كذلك تظهر الانهدريدات الحلقية ذات الحلقات الخماسية امتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الانهدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة. ان امتصاص اهتزاز امط لل C-O يحدث بالمدى 1300-900 cm<sup>-1</sup>. والنالي يمثل طيف انهدريد البروبانوك.



### الامينات Amines

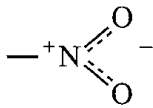
تظهر الامينات الاولية عند فحصها في المحلول المخفف حزمتي امتصاص للمط بالمدى  $3500-3300\text{cm}^{-1}$  حيث يمثلان مط N-H غير متناظر ومتناظر حر واهتزاز انحنائي (bend) لل الاصرة N-H تكون عريضة بالمدى  $1640-1560\text{cm}^{-1}$ . وتظهر الامينات الثانوية حزمة واحدة ضعيفة عند نفس المنطقة واهتزاز انحنائي (bend) لل الاصرة N-H عند  $1500\text{cm}^{-1}$  اما الامينات الثالثية لا تظهر امتصاص في هذه المنطقة  $3500-3300\text{cm}^{-1}$ . وان امتصاص اهتزاز المط للاصرة C-N يحدث بالمدى  $1350-1000\text{cm}^{-1}$ . 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 بالمثلثة التالية :





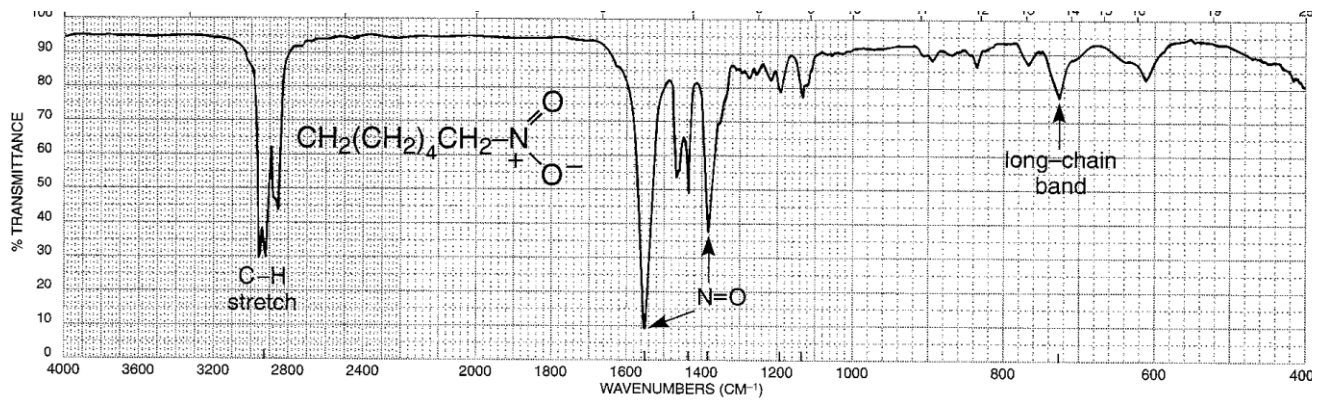
مركبات النترو، النترات، النتريتات، اليزوسيانات والامينات  
يمكن تلخيصها بالاتي

### NITRO COMPOUNDS



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

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



**NITRILES R-C≡N**

-C≡N Stretch is a medium-intensity, sharp absorption near  $2250\text{ cm}^{-1}$ . 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  $2270\text{ cm}^{-1}$ .

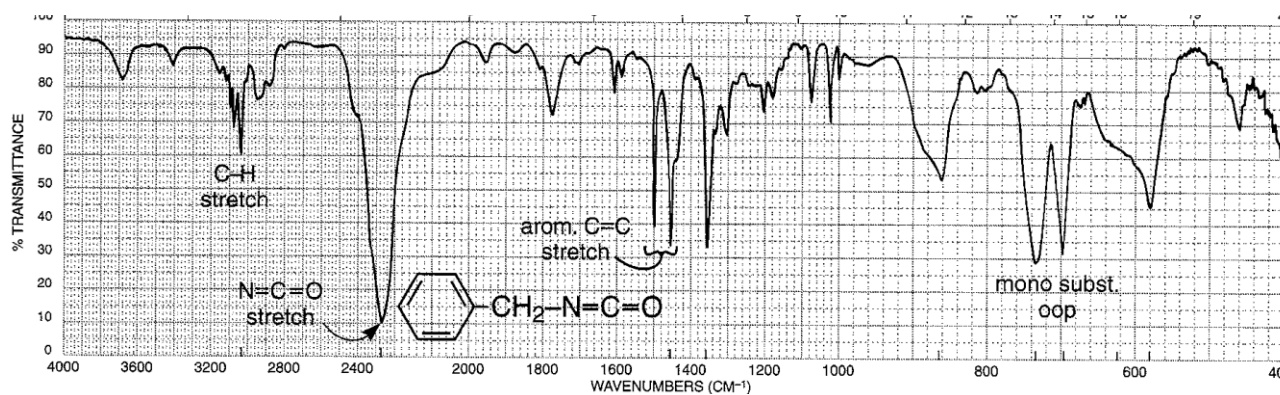
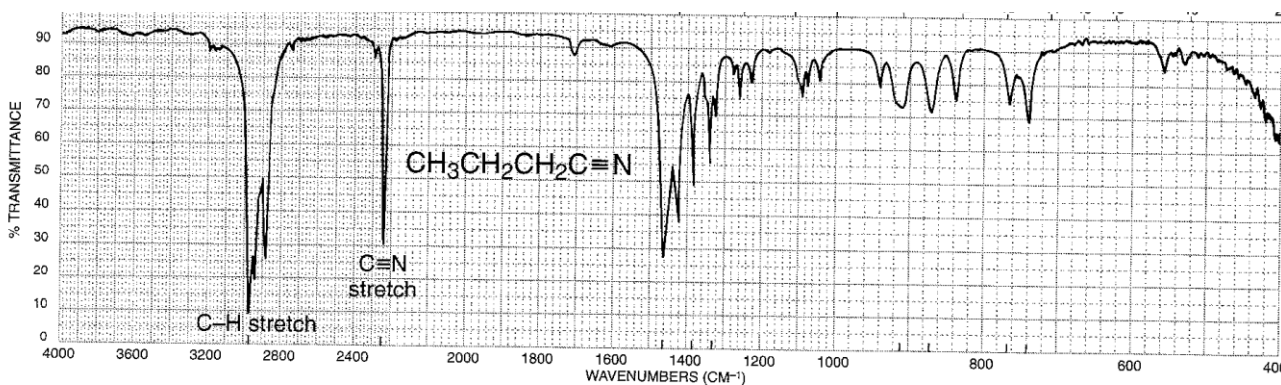
**Example:** benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

**ISOTHIOCYANATES R-N=C=S**

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

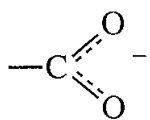
**IMINES R<sub>2</sub>C=N-R**

-C=N- Stretch in an imine, oxime, and so on gives a variable-intensity absorption in the range  $1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ .





## CARBOXYLATE SALTS $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$



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

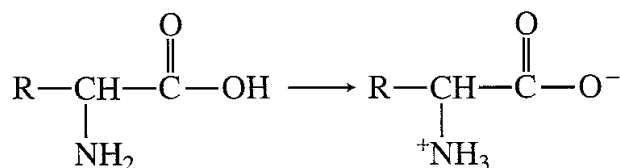
Frequency of  $\text{C}=\text{O}$  absorption is lowered from the value found for the parent carboxylic acid because of resonance (more single-bond character).

## AMINE SALTS $\text{NH}_4^+$ $\text{RNH}_3^+$ $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ $\text{R}_3\text{NH}^+$

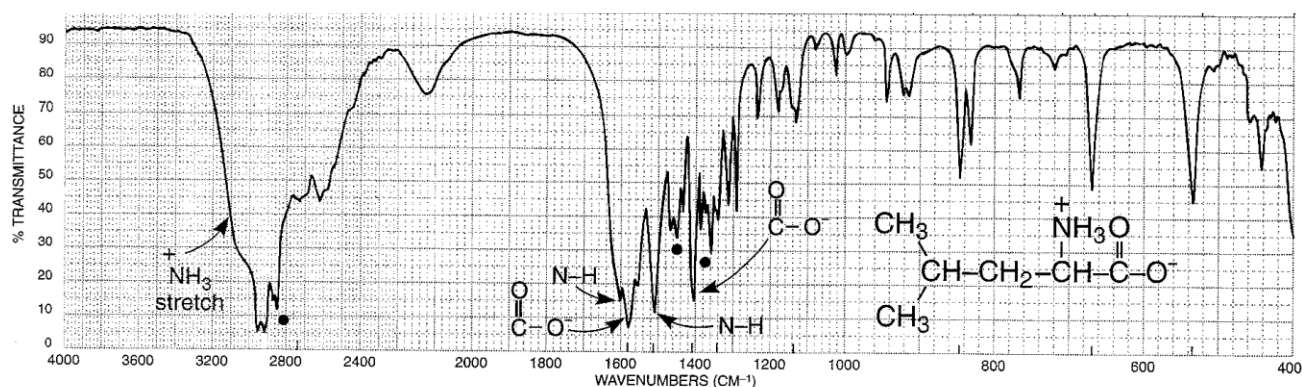
$\text{N}-\text{H}$  Stretch (broad) occurs at  $3300\text{--}2600 \text{ cm}^{-1}$ . The ammonium ion absorbs to the left in this range, while the tertiary amine salt absorbs to the right. Primary and secondary amine salts absorb in the middle of the range,  $3100\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$ . A broad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

$\text{N}-\text{H}$  Bend (strong) occurs at  $1610\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ . Primary (two bands) is asymmetric at  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , symmetric at  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Secondary absorbs in the range  $1610\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{NH}_3^+$  stretch (very broad),  $\text{N}-\text{H}$  bend (asymmetric/symmetric), and  $\text{COO}^-$  stretch (asymmetric/symmetric).



**MERCAPTANS R-S-H**

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

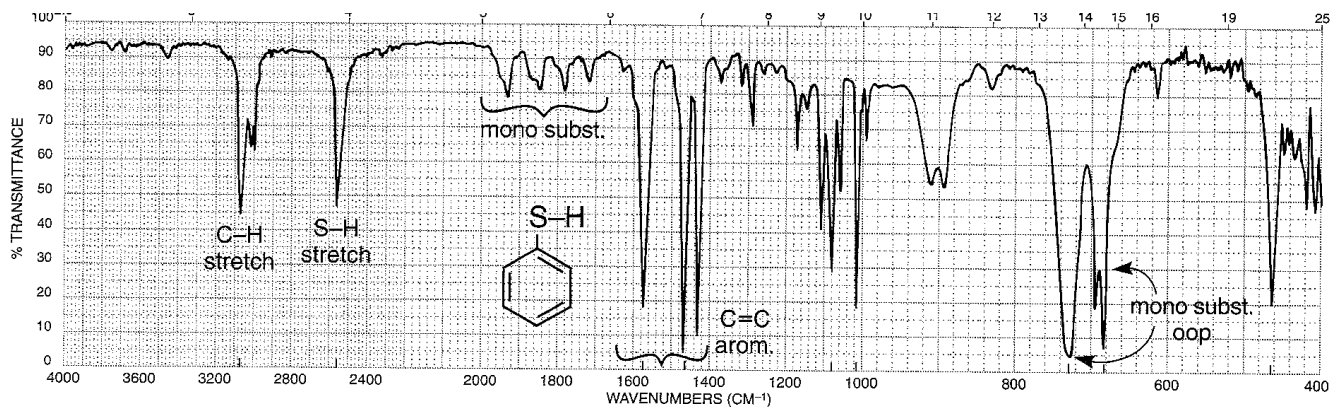
**Example:** benzenethiol (Fig. 2.68).

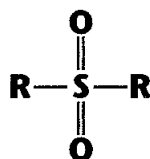
**SULFIDES R-S-R**

Little useful information is obtained from the infrared spectrum.

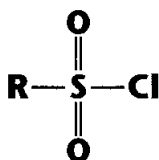
**SULFOXIDES R-S(=O)-R**

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



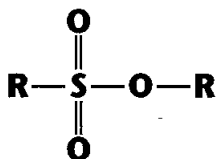
**SULFONES**

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

**SULFONYL CHLORIDES**

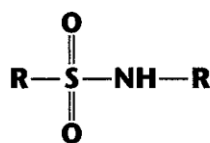
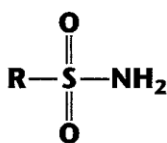
S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at  $1375\text{ cm}^{-1}$ , symmetric stretch (strong) at  $1185\text{ cm}^{-1}$ .

**Example:** benzenesulfonyl chloride (Fig. 2.69).

**SULFONATES**

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

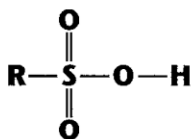
S-O Stretch, several strong bands, occurs in the range  $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ .

**SULFONAMIDES  
(Solid State)**

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

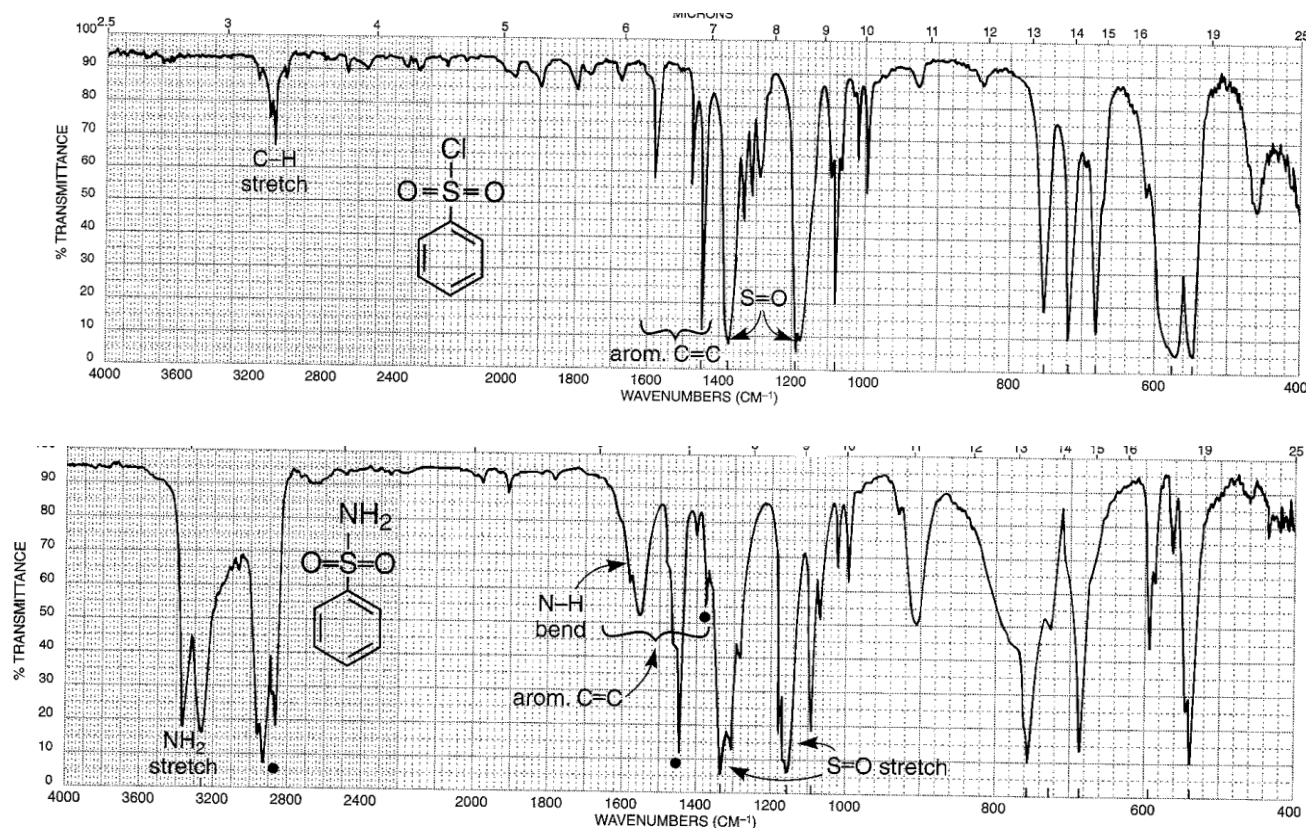
N-H Primary stretch occurs at  $3350$  and  $3250\text{ cm}^{-1}$ ; secondary stretch occurs at  $3250\text{ cm}^{-1}$ ; bend occurs at  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

**Example:** benzenesulfonamide (Fig. 2.71).

**SULFONIC ACIDS  
(Anhydrous)**

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

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



### PHOSPHINES $R_2PH$ $R_2PH$

- P-H Stretch, one strong, sharp band, at  $2320-2270\text{ cm}^{-1}$ .  
 PH<sub>2</sub> Bend, medium bands, at  $1090-1075\text{ cm}^{-1}$  and  $840-810\text{ cm}^{-1}$ .  
 P-H Bend, medium band, at  $990-885\text{ cm}^{-1}$ .  
 P-CH<sub>3</sub> Bend, medium bands, at  $1450-1395\text{ cm}^{-1}$  and  $1346-1255\text{ cm}^{-1}$ .  
 P-CH<sub>2</sub>- Bend, medium band, at  $1440-1400\text{ cm}^{-1}$ .

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

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

### PHOSPHATE ESTERS $(RO)_3P=O$

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

**FLUORIDES R-F**

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

**CHLORIDES R-Cl**

C-Cl Stretch (strong) in aliphatic chlorides occurs in the range  $785-540\text{ cm}^{-1}$ . 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:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $739\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{HCCl}_3$  ( $759\text{ cm}^{-1}$ ), and  $\text{CCl}_4$  ( $785\text{ cm}^{-1}$ ). Aryl chlorides absorb between  $1100$  and  $1035\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{CH}_2\text{-Cl}$  Bend (wagging) at  $1300-1230\text{ cm}^{-1}$ .

**BROMIDES R-Br**

C-Br Stretch (strong) in aliphatic bromides occurs at  $650-510\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{CH}_2\text{-Br}$  Bend (wagging) at  $1250-1190\text{ cm}^{-1}$ .

**IODIDES R-I**

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

$\text{CH}_2\text{-I}$  Bend (wagging) at  $1200-1150\text{ cm}^{-1}$ .

