

الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

الأشعة الكهرومغناطيسية مثل الضوء المرئي، الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، وأشعة X، والراديو والرادار وهذه لها أطوال موجية تتراوح بين جزء من الانكستروم Angstrom الى موجات الراديو بالأمتار وحتى الكيلومتر كلها لها نفس السرعة 3×10^{10} CM/sec وهي سرعة الضوء وترددها (هيرتز)

$$U_{Hz} = \frac{C (cm / sec)}{\lambda (cm)} \quad \text{هيرتز Frequency in cycle/ sec}$$

λ = wave length in CM, C = velocity, 3×10^{10} CM/sec سرعة الضوء

التردد يتناسب عكسيا مع طول الموجة
عندما يمر الشعاع خلال المادة فاما يمتص من قبلها او ينفذ وهذا يعتمد اما على تركيب المادة او على التردد، وان هذا الاشعاع عبارة عن طاقة فالجزئية عندما تمتص هذا الشعاع فانها تمتص طاقة والطاقة الممتصة تتناسب طرديا مع التردد وعكسيا مع طول الموجة

$$\Delta E = h\nu$$

Where ΔE = gain in energy, in ergs

h = Planck's constant, 6.5×10^{-27} erg - sec

ν = frequency, in cycles/ sec (Hz)

ان الطاقة الممتصة تؤدي الى زيادة الحركة الاهتزازية او الدورانية للذرات او تؤدي الى زيادة طاقة الالكترونات الى مدارات اعلى. ان رسم الطيف يوضح كمية الشعاع الممتص او النافذ لكل تردد مسلط وهو ميزة مهمة للمادة العضوية.

طيف الاشعة تحت الحمراء The Infrared Spectrum

مهم جدا في اعطاء فكرة عن تركيب المادة. حيث تكون الجزئية في حالة اهتزاز Vibrating والواصر تمتط وتنقلص وتنحني بالنسبة الى بعضها وعندما تمتص الاشعة ما تحت الحمراء فان الاهتزاز يحدث تغير نتيجة لامتصاص الاشعة التي تكون تحت الضوء الاحمر. يعبر عن الطيف اما بطول الموجة او بالتردد حيث طول الموجة يعبر عنه بالمايكرون $\mu = 10^{-4}$ CM or 10^4 A microns

والتردد يعبر عنه بالعدد الموجي ν^{-1} (CM^{-1}) معكوس السم بدل cycle/sec أي بدل

التردد ν (Hz) والعدد الموجي هو $\frac{1}{\lambda \text{ cm}}$ ($\nu^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

طيف الأشعة ما تحت الحمراء يساعد على معرفة نوع المجاميع حيث كل مجموعة تمتص نوع من الأشعاع ذات تردد معين فمثلا OH- في الكحول تمتص في

$$3600 \text{ cm}^{-1} - 3200 \text{ cm}^{-1}$$

C=O في الكيتون في 1710 cm^{-1} , C≡N في 2250 cm^{-1} , CH₃ في 1450 ,

1375 cm^{-1} . ان حزم الامتصاص هذه تتغير عن موقعها بوجود مجاميع

ساحبة او بوجود شد في الجزيئة ، ووجود الرابطة الهيدروجينية . ان طيف الأشعة

ما تحت الحمراء او منطقتها تكون بطول موجة اعلى من الضوء المرئي الذي يتراوح

بين 40 nm to 800 nm (nm = nanometer) واقصر من المايكروويف التي لها

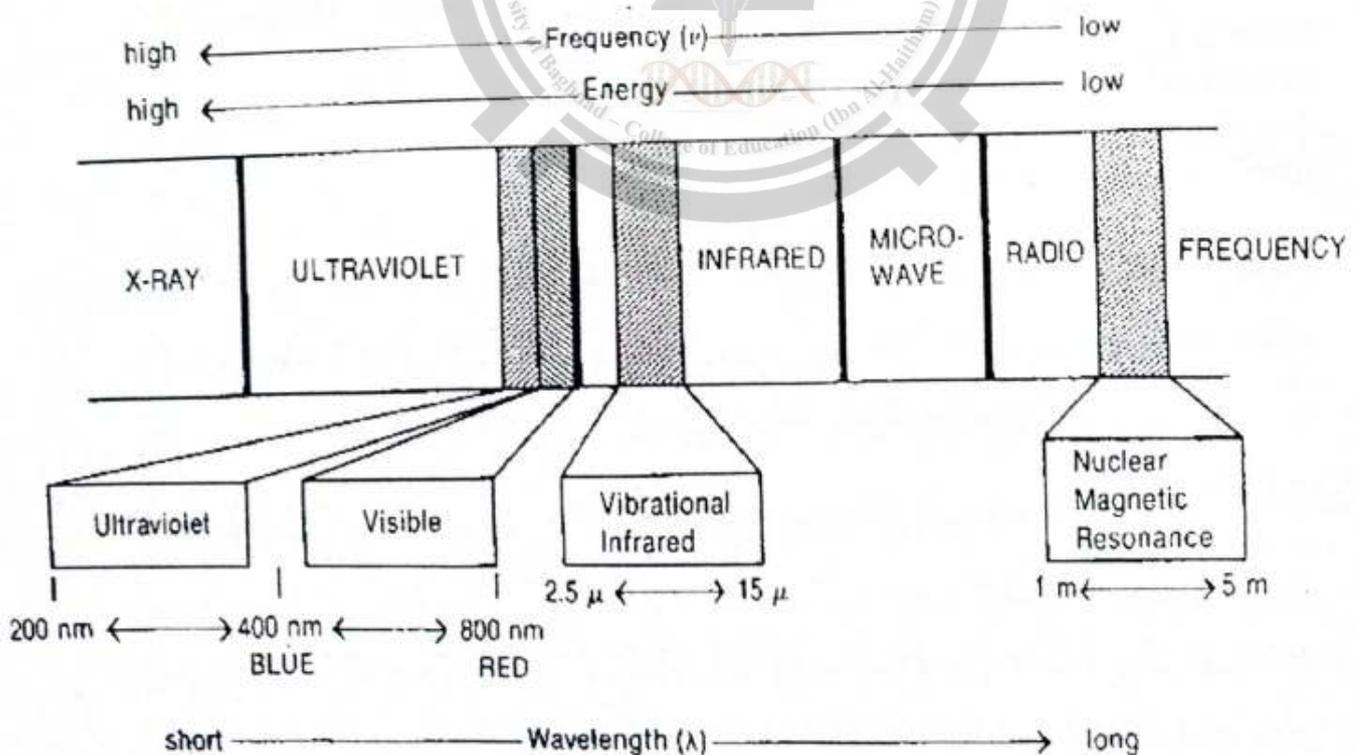
طول موجي اكبر من 1 mm أي يكون طول الموجة لها بين 2.5 to 15 μ مايكرون

$$1 \mu = 1 \text{ micron} = 1 \mu \text{ m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm} \quad (4000 \text{ cm}^{-1} \text{ and } 666 \text{ cm}^{-1})$$

وفي الجزء العملي يستعمل المايكرون كوحدة

الشكل التالي يوضح موقع الأشعة ما تحت الحمراء IR بالنسبة الى بقية الأشعاع

(X-ray, UV , الضوء المرئي ، وأشعة المايكروويف وأشعة الراديو، والرادار.



Relationship of the Vibrational infrared to other Types of Radiation.

FREQUENCY (cm^{-1})

4000	2500	2000	1800	1650	1550	650
O-H	C-H	C≡C	VERY FEW BANDS	C=O	C=N	C-C1
N-H		C≡N				C-O
		X=C=Y (C,O,N,S)			C=C	C-N
					N=O	C-C
					N=O	
2.5	4	5	5.5	6.1	6.5	15.4
Wavelength (μ)						

مناطق تقريبية لمختلف انواع الاواصر المعروفة وهي تعود فقط لاهتزاز المط

(Stretching Vibration)

The Approximate Regions where Various Common Types of Bonds Absorb (Stretching Vibrations only)

ان اشعة X لها طاقة عالية وتكون كافية لكسر الاواصر في المركب بينما اشعة الراديو تكون لها طاقة واطنة جدا وتكون كافية فقط لاجداث انتقالات الكترونية او نووية اي تعطي طيف (n mr or esr) للجزيئات العضوية والجدول التالي يوضح انتقالات الطاقة لكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

Types of Energy Transitions in Each Region of the Electromagnetic Spectrum

Region of Spectrum	Energy Transitions
X - rays	Bond Breaking
Ultraviolet/ visible	Electronic
Infrared	Vibration
Microwave	Rotational
Radio frequencies	Nuclear Spin (NMR) , Electron Spin (Electron spin Resonance (esr))

اتفق علماء الكيمياء على استعمال العدد الموجي ν بدل التردد لها في التعبير عن طيف IR وهو يساوي مقلوب طول الموجة أي $\frac{1}{\lambda}$ والعلاقة التالية توضح تحويل كل من طول الموجة بالميكرون (μ) والعدد الموجي cm^{-1} الى الاخر.

$$\text{cm}^{-1} = \frac{1}{(\mu)} \times 10.000 \quad \text{and} \quad \mu = \frac{1}{\text{cm}^{-1}} \times 10.000$$

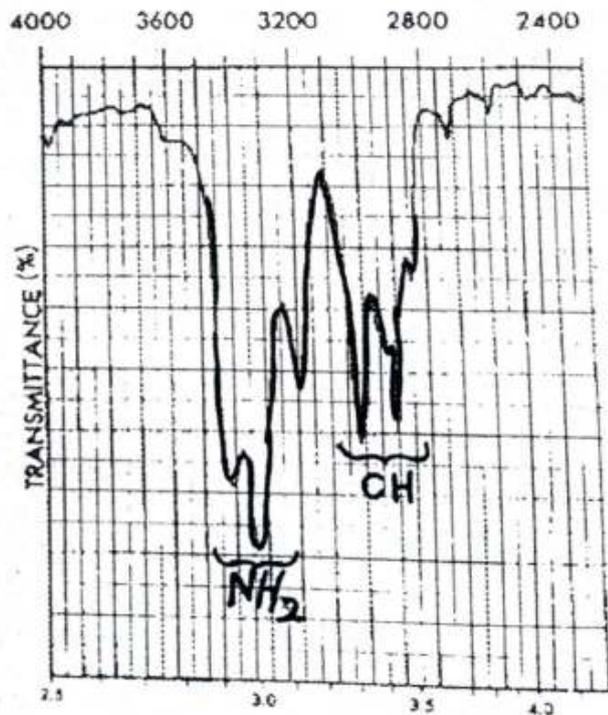
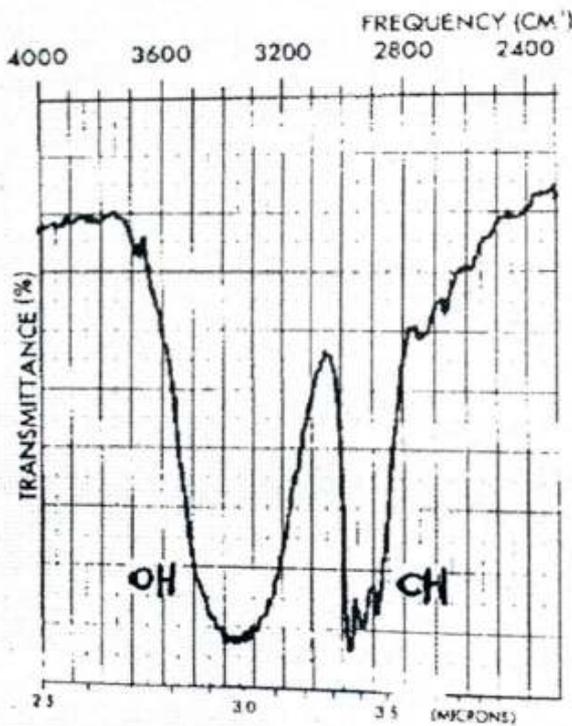
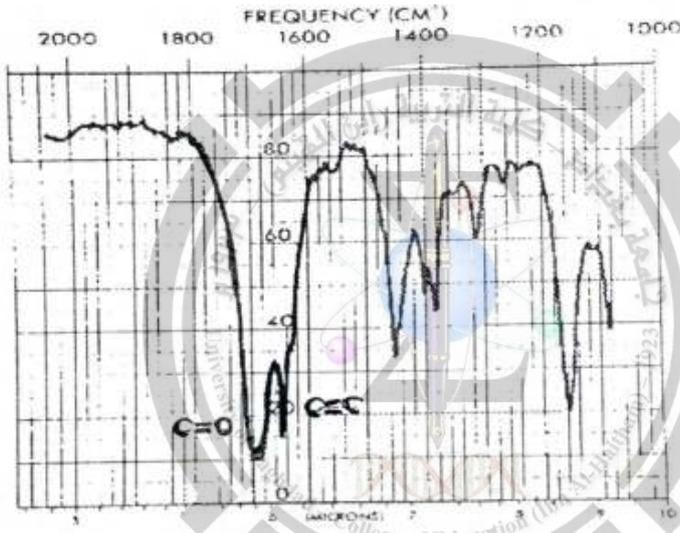
عندما تمتص الجزيئات العنصرية اشعة ما تحت الحمراء فانها تثار الى مستوى طاقة اعلى مما هي عليه وان مقدار التغير الحاصل في الطاقة يكون من 2 to 10 kcal/mole وان امتصاص هذا المقدار من الطاقة يطابق تردد الاهتزاز للمط والحني وان الطاقة الممتصة تزيد من حركة الجزيئات الاهتزازية **vibrational motions** وحركة الاواصر. ومن الجدير بالذكر انه ليس كل الاواصر في الجزيئة تمتص الاشعة ولكن فقط الاواصر التي لها عزم ثنائي القطب **dipole moment** فمثلا H_2 , Cl_2 هذه لا تمتص. حتى تنتقل الطاقة يجب ان يتساوى التغير في ثنائي القطب الكهربائي للاصرة مع تردد الاشعة. الاصرة يجب ان تبدي ثنائي القطب الكهربائي والذي يتغير بنفس تردد الاشعة ما تحت الحمراء المسط حتى تنتقل الطاقة فالتغير في ثنائي القطب الكهربائي للاصرة عندها يزدوج **couple** مع تغير المجال الكهرومغناطيسي للاشعة القادمة. لهذا فان الاواصر المتناظرة **Symmetric bonds** والتي تكون معوضة بمجاميع متناظرة لا تمتص الاشعة. مثل **Symmetric Alkene** $c=c$ و **alkynes** $c \equiv c$ لكل نوع من الاواصر له تردد اهتزاز خاص به والجزيئات المختلفة تكون لها طيف IR مختلف ولا توجد مركبات مختلفة لها نفس الطيف. يمكن القول بان طيف IR اشبه بطمغة الاصبع عند البشر **Finger Print For Humans** لذا اذا تطابق طيف IR لمادتين فانهم مادة واحدة، ومن اهمية هذا الطيف انه يعطينا تركيب الجزيئة فكل نوع من الاواصر له منطقة معينة او تردد معين في مجال طيف IR، فمثلا في حدود $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ (أي 3.33μ) تعود الى الاصرة C-H وفي حدود $1700 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ (5.9μ) تعود الى مجموعة **c=O** (carbonyl) ولذلك وضع جدول يبين مختلف المجاميع وتردد كل واحدة منها حتى نستطيع على ضوء هذا الجدول معرفة المواد المجهولة وان الجدول يمثل تردد الامتطاط والانحناء وشدة الامتصاص لكل مجموعة.

TABLE 2-3 A Simplified Correlation Chart

Type of Vibration		Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μ)	Intensity	
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	3.33-3.51	s	
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m	
	-CH ₂ - (bend)	1465	6.83	m	
	Alkenes (stretch)	3100-3000	3.23-3.33	m	
	(out-of-plane bend)	1000-650	10.0-15.3	s	
	Aromatics (stretch)	3150-3050	3.17-3.28	s	
	(out-of-plane bend)	900-690	11.1-14.5	s	
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s	
	Aldehyde	2900-2800	3.45-3.57	w	
			2800-2700	3.57-3.70	w
C-C	Alkane	not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	5.95-6.25	m-w	
	Aromatic	1600 and 1475	6.25 and 6.78	m-w	
C≡C	Alkyne	2250-2100	4.44-4.76	m-w	
C=O	Aldehyde	1740-1720	5.75-5.81	s	
	Ketone	1725-1705	5.80-5.87	s	
	Carboxylic Acid	1725-1700	5.80-5.88	s	
	Ester	1750-1730	5.71-5.78	s	
	Amide	1670-1640	6.00-6.10	s	
	Anhydride	1810 and 1760	5.52 and 5.68	s	
	Acid Chloride	1800	5.56	s	
	C-O	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides	1300-1000	7.69-10.0	s
		O-H	Alcohols, Phenols		
	Free		3650-3600	2.74-2.78	m
	H-Bonded	3500-3200	2.86-3.13	m	
	Carboxylic Acids	3400-2400	2.94-4.17	m	
N-H	Primary and Secondary Amines and Amides (stretch)	3500-3100	2.86-3.23	m	
	(bend)	1640-1550	6.10-6.45	m-s	
C-N	Amines	1350-1000	7.4-10.0	m-s	
C=N	Imines and Oximes	1690-1640	5.92-6.10	w-s	
C≡N	Nitriles	2260-2240	4.42-4.46	m	
X=C=Y	Allenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates	2270-1950	4.40-5.13	m-s	
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350	6.45 and 7.40	s	
S-H	Mercaptans	2550	3.92	w	
S=O	Sulfoxides	1050	9.52	s	
	Sulfones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides	1375-1300 and 1200-1140	7.27-7.69 and 8.33-8.77	s	
	C-X	Fluoride	1400-1000	7.14-10.0	s
Chloride		800-600	12.5-16.7	s	
Bromide, Iodide		<667	>15.0	s	

Type of vibration نوع الاهتزاز	Frequency (cm ⁻¹) التردد	Wavelength (μ) طول الموجة	Intensity الشدة
-----------------------------------	---	------------------------------	--------------------

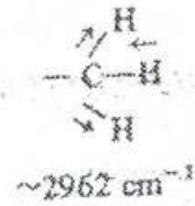
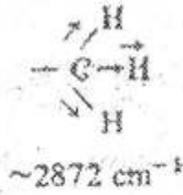
في أي مجموعة تتألف من ثلاث ذرات او اكثر يكون هناك اثنان منهم متماثلان لذلك يكون هناك نوعان من الاهتزاز متناظر وغير متناظر مثل NH_2 , NO_2 , CH_2 , CH_3 والانهيدريد فمثلا CH_3 يكون لها اهتزاز امتطاطي غير متناظر بحدود 2962 cm^{-1} والمتناظر بحدود 2872 cm^{-1} . والانهيدريد تعطي امتصاصين كذلك في منطقة ظهور C=O وكذلك بالنسبة لمجموعة الامين amino group فالامين الاولي له امتصاصين في منطقة امتصاص NH والامين الثانوي R_2NH له قمة امتصاص واحدة وكذلك الامايد



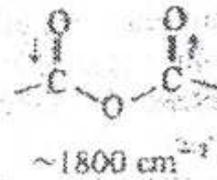
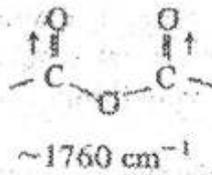
SYMMETRIC STRETCH

ASYMMETRIC STRETCH

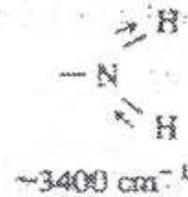
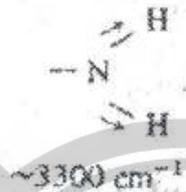
Methyl



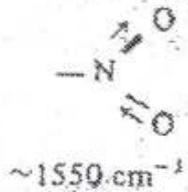
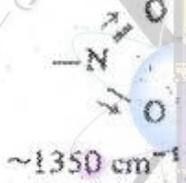
Anhydride



Amino



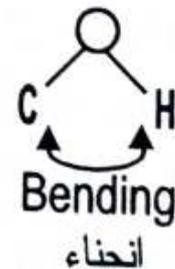
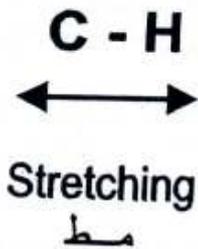
Nitro



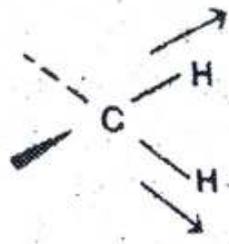
The modes of vibration and bending أنواع الاهتزاز والانحناء

أبسط أنواع الحركة الاهتزازية للجزيئة والتي تعطي طيف IR هما المط والانحناء

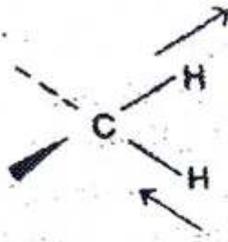
Stretching and bending



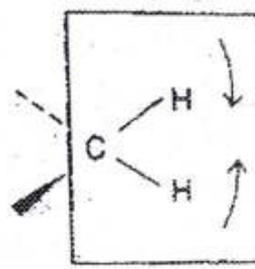
ولناخذ مثال مجموعة المثيلين methylene وأنواع اهتزازات هذه المجموعة حيث نلاحظ ان اهتزاز المط الغير المتناظر asymmetric stretching يظهر



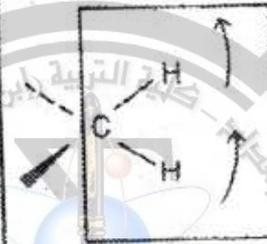
Symmetric Stretch
(~2853 cm⁻¹)



Asymmetric Stretch
(~2926 cm⁻¹)

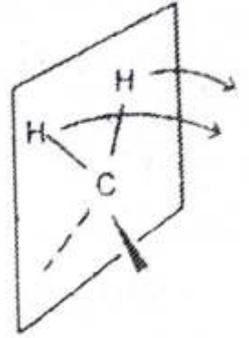


Scissoring
(~1450 cm⁻¹)

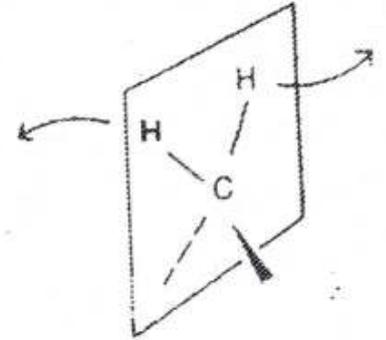


Rocking
(~720 cm⁻¹)

IN-PLANE



Wagging
(~1250 cm⁻¹)



Twisting
(~1250 cm⁻¹)

OUT-OF-PLANE

STRETCHING VIBRATIONS

BENDING VIBRATIONS

في تردد عالي (طاقة عالية وطول موجي قصير) اعلى من اهتزاز المط المتناظر symmetric Stretching واعلى من اهتزاز الانحاء bending vibrations ان قم الامتصاص لا تبدو حادة Sharp ولكن a band is broad عريضة بعض الشيء والسبب يعود الى تداخل ترددات الدوران Rotational frequency او اتحادها مع ترددات المط والانحاء ان مواقع الحزم التقريبي يمكن الحصول عليه حسابياً من المعادلة التالية المشتقة من قانون هوك وهي

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

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, M_1, M_2 = \text{atomic weight} \quad \text{الاوزان الذرية}$$

k = force constant in dyne / CM ثابت قوة الاصرة

$\bar{\nu}$ = frequency in CM^{-1} العدد الموجي

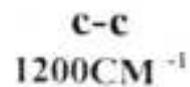
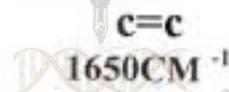
تكون قيمة K للاواصر المفردة تقريبا 5×10^5 داين/سم والاواصر الثنائية 10×10^5 داين/سم والاصرة الثلاثية 15×10^5 داين/سم وان القيم الحسابية والعملية تكون مختلفة قليلا بسبب الرنين، والتهجين. الثابت K يتغير من اصرة الى اخرى فلاصرة الثلاثية يكون ثلاث مرات اكبر من المفردة ومرتين اكبر من الثنائية. والجدير بالملاحظة ان الاصرة الثلاثية لها K اعلى من المفردة والثانوية ويكون ترددها عالي واعلى من الاصرة المفردة التي تكون اضعف من الثلاثية لان K يكون اكبر في الثلاثية. وان الاواصر التي تربط الذرات الثقيلة يكون لها μ كبير وتهتز في تردد

واطي will vibrate at lower frequencies

اما الاواصر التي تربط الذرات الخفيفة lighter atoms فانها تهتز في تردد اعلى لان μ ستكون صغير (حسب المعادلة).

ان الاواصر الثلاثية تكون اقوى من المفردة والمزدوجة لنفس الذرات ولذلك لها تردد اهتزاز عالي

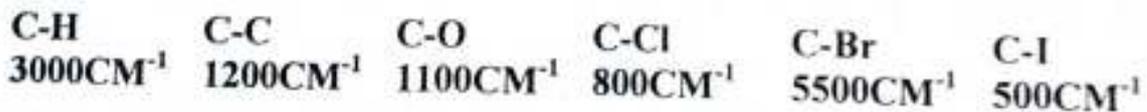
١. ثابت قوة الاصرة K



← Increasing K

٢. كتلة الذرات (μ)

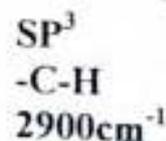
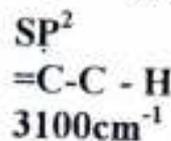
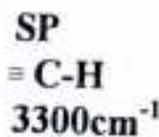
ان العلاقة التالية توضح زيادة μ بزيادة كتلة الذرات المرتبطة بذرة الكربون وعليه نقصان تردد الاهتزاز



→ Increasing μ

٣. التهجين:

يؤثر على ثابت القوة K والاصرة تكون قوتها حسب التسلسل $SP > SP^2 > SP^3$



كذلك الحركات الانحنائية تكون اسهل من الحركات الامتطاطية وعليه فان ثابت القوة K يكون اصغر

CH Stretching
~3000CM⁻¹

CH bending
~1340CM⁻¹

٤. والرنين : كذلك يؤثر على قوة وطول الاصرة وبالتالي على k فالكيتون C=O به تردد اهتزاز مط عند 1715CM⁻¹ ولكن عندما تتصل او ترتبط باصرة ثنائية conjugat with adouble bond فانها تتردد في مجال 1675-1680 أي اقل والسبب لان الرنين يؤدي الى استطالة الاصرة C=O ويعطيها صفة الاصرة المفردة اكثر من صفة الاصرة المزدوجة أي تقل قوة الاصرة ويقل k وعندها يقل ν



Calculation of Stretching Frequencies for Different Type of Bonds

امثلة لحساب تردد الامتطاط لمختلف الاواصر

$$\nu^{-}(cm^{-}) = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

C=C bond: $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

C-H bond: $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0.923$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

C-D bond: $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D} = \frac{(12)(2)}{12 + 2} = 1.71$$

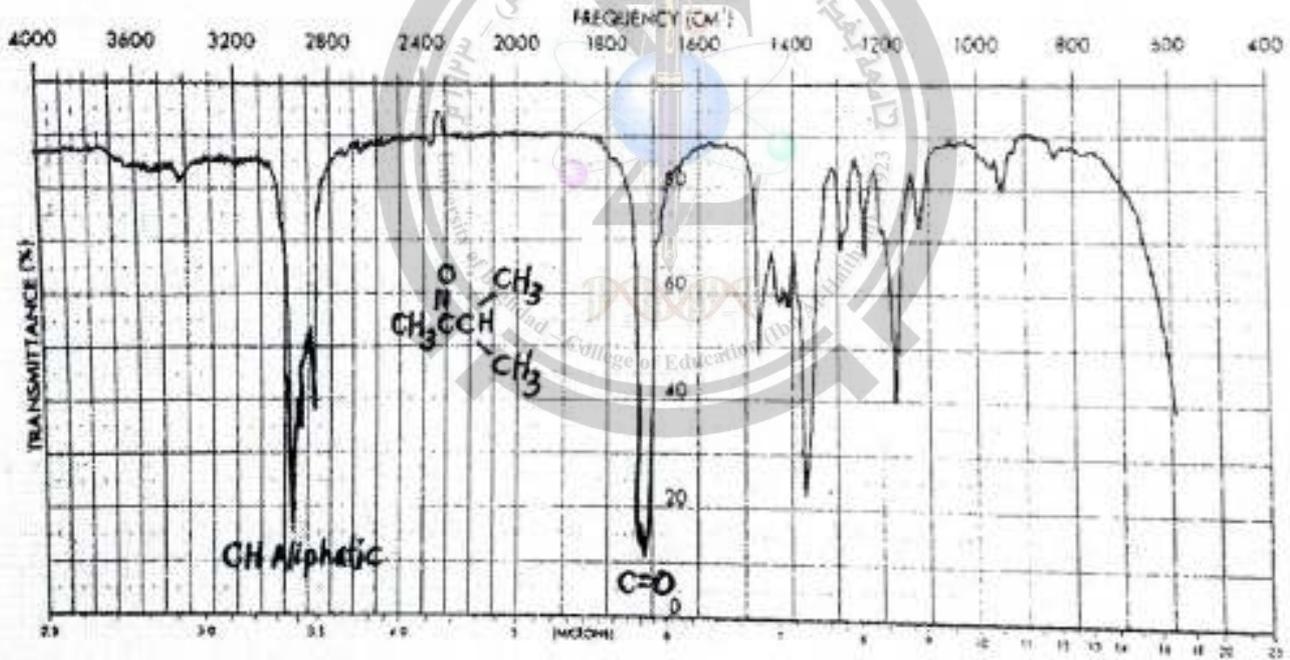
$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$$

$$\bar{\nu} = 2206 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

فائدة السبكتروفوتومتر

نطلق على الجهاز الذي يعطينا طيف الامتصاص للمركب مطياف الاشعة تحت الحمراء
infrared spectrophotometer وهو يعطي شدة الحزم ومواقعها وهو يرسم شدة
الامتصاص absorption intensity مقابل الطول الموجي او العدد الموجي أي يعطي
طيف IR للمركب

فلو شاهدنا طيف IR للمركب مثيل - ايزوبروبيل كيتون metly isopropyl ketone
نلاحظ حزمة امتصاص قوية في الوسط تعود الى مجموعة C=O ونلاحظ شكلها
وشدتها ونستطيع كذلك تمييزها عن حزمة او قمة امتصاص الاصرة C=C التي تكون
عادة قريبة جدا منها حيث تكون هذه مختلفة في الشدة وتكون اقل شدة منها.



مقارنة شدة الامتصاص لكل من C=O , C=C

C=O $1850 - 1630\text{CM}^{-1}$ (5.40 - 6.13 μ)

C=C $1680 - 1620\text{CM}^{-1}$ (5.95 - 6.17 μ)

وللتمييز بين الكحول والامين ننظر الى قمة امتصاص NH_2 , OH -

حيث حزمة NH_2 تكون شدتها اقل ومتكونة من حزمتين متجاورتين حادتين

Two sharp absorption bands

بينما O-H تعطي حزمة واسعة absorption broad

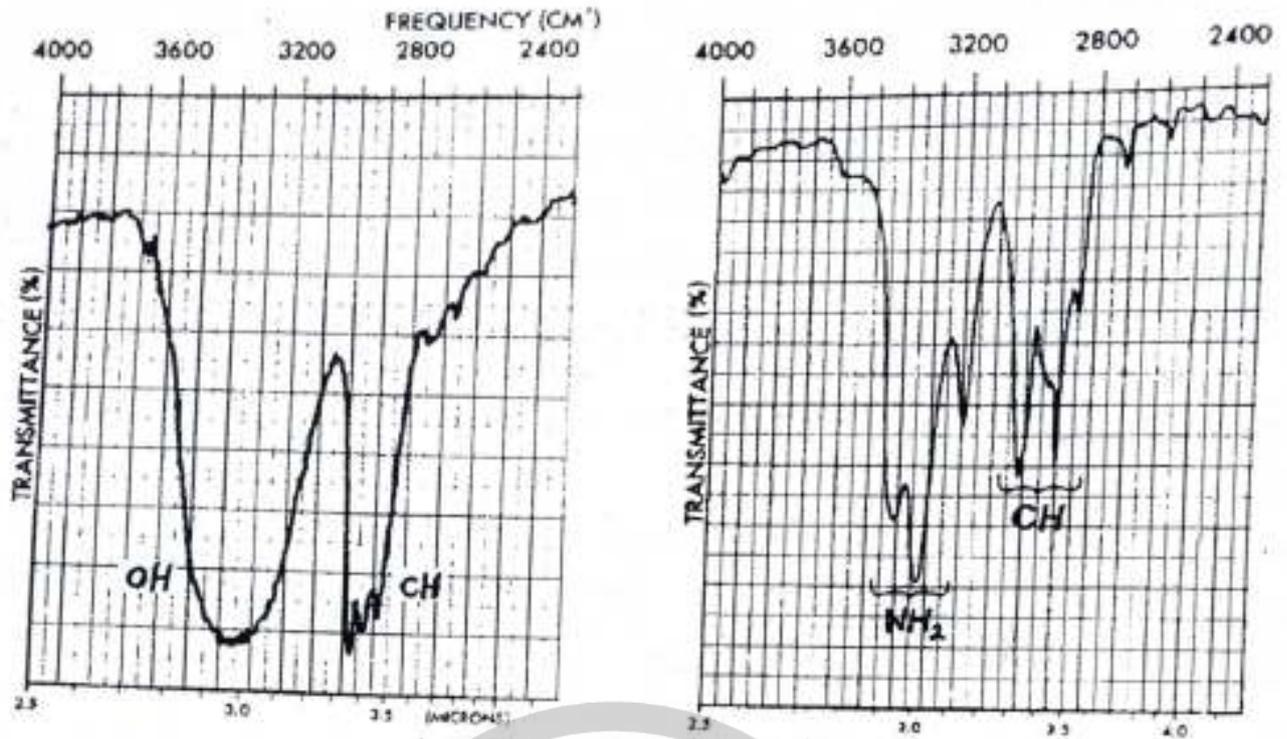


FIGURE 2-5 Comparison of the Shapes of the Absorption Bands for the O-H and N-H Groups

لذلك في العملي يجب علينا ان نلاحظ الفرق بين القمم او الحزم من حيث اذا كانت قوية (s), medium (m), weak (w) وفيما اذا كانت حادة sharp او عريضة broad.

جهاز السبكتروفوتومتر : The infrared spectrophotometer

يقوم الجهاز بتوليد اشعة تحت الحمراء بواسطة مصدر او سلك مسخن وتقسّم الاشعة الى حزمتين متوازيتين بواسطة مرآتين ، احد الشعاعين يمر في خلية النموذج تحوي على مادة مذابة في المذيب والثاني يمر في خلية تحوي فقط المذيب وتسمى خلية المرجع. وبعد ذلك يمر الشعاعين او تمر الحزمتين على موحد اللون monochromator وهو يتالف من صفيحة دائرية بها شق وتدور بسرعة بواسطة ماطور فتسمح مرة للشعاع المار بالنموذج بالمرور ومرة اخرى للشعاع المار بالمرجع بالمرور أي تسمح بمرور شعاع واحد فقط وهذا الشعاع المار يسقط على مؤشر يقوم بتحليل الشعاع حسب طول الموجة ويسقطها على الكاشف الذي يقوم بتحسس النسبة بين شدة الشعاع المار بالنموذج وشدة الشعاع المار بالمرجع ويسجل الفرق بينهم على ورقة بيانية في مسجل خاص (recorder) ومن ثم ترسم العلاقة بين

التردد او طول الموجة ضد الضوء النافذ وليس الضوء الممتص ويقوم بتسجيل نسبة النفاذية لانه الكاشف يسجل نسبة شدة الشعاعين المارين

Ratio in intensity between the reference (I_r) and sample beams (I_s)

$$\text{Percent transmittance} = \frac{I_s}{I_r} \times 100$$

اذا كانت كل خلية تحوي على المذيب فقط فان النفاذية تكون ١٠٠% ولكن هي اقل من ١٠٠% لان المذاب يكسب المحلول اكثر كثافة أي ان قسم من الشعاع يمتص وان كمية الضوء الممتص ترسم على شكل قمم (a peak) . يلاحظ رسم الجهاز في الشكل المرفق

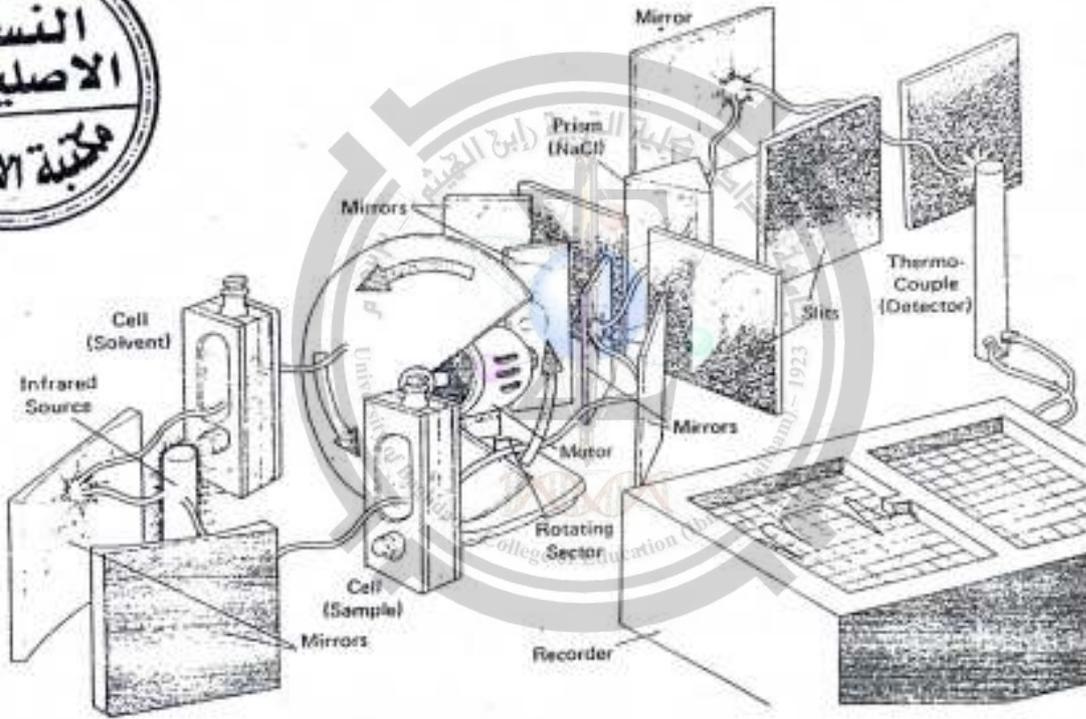


FIGURE 2-6 Schematic Diagram of an Infrared Spectrophotometer

كي نتمكن من معرفة تركيب المادة بواسطة IR يجب علينا معرفة التردد او الطول الموجي التي تمتص عندها مختلف انواع المجاميع لذلك وضع جدول خاص يسمى Infrared Correlation Charts and Tables الذي يسجل معلومات كثيرة حول موقع امتصاص المجاميع المختلفة ويجب علينا ان نعرف تأثير المجاميع المعوضة على هذه المواقع واتجاه الازاحة الى اليمين او اليسار فمثلا الكيتون الالفاتي يعطي قمة امتصاص لمجموعة C=O في 1715 ± 10 وان موقع C=O يختلف حسب نوع المركب الذي يحتوي عليها والجدول التالي يوضح اختلاف المواقع لـ C=O حسب نوع المركب

5.52 1810	5.56 1800	5.68 1760	5.76 1735	5.80 1725	5.83 1715	5.85 1710	5.92 μ 1690 cm^{-1}
ANHYDRIDE (Band 1)		ANHYDRIDE (Band 2)		ALDEHYDE	KETONE	CARBOXYLIC ACID	AMIDE
ACID CHLORIDE		ESTER					

Normal Base values for the C=O stretching vibrations for carbonyl Groups

OH	3600 CM^{-1}	2-8 μ
NH	3500	2.9
CH	3000	3.3
$C \equiv H$	2250	4.4
$C \equiv C$	2150	4.6
$C=O$	1715	5.8
$C=C$	1650	6.1
$C-O$	1100	9.1

Base Values for Absorptions of Bonds

تحليل طيف IR : How to Approach the Analysis of Spectrum

لتحليل الطيف يجب التركيز على وجود او عدم وجود المجاميع الفعالة المهمة مثل $C=O$, $O-H$, $C-O$, $C=C$, $C \equiv C$, $C \equiv N$ و NO_2 والتي تعطي قمم **peak** تؤكد بشكل واضح تركيب المادة وفيما يلي اهم الاشياء التي يجب النظر اليها :

- اذا كانت مجموعة الكربونيل موجودة $C=O$ فانها تعطي قمة قوية (S) **Strong** ومتوسطة السعة بين 1640 cm^{-1} - 1810 cm^{-1} وهي تعود اما الى الالديهيد وتكون بين 1720 cm^{-1} - 1740 cm^{-1} وكذلك يجب ملاحظة مط الاصرة $C-H$ حيث تظهر بشكل قمتان متجاورتان واحدة في 2800 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} والثانية في 2700 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} وهما (W) ضعيفة او تعود الى الكيتون .

وتكون القمة بين 1700 cm^{-1} - 1725 cm^{-1} وهي قوية (S)

او تعود الى الحامض الكربوكسيلي

وتكون القمة قوية بين 1700 cm^{-1} - 1725 cm^{-1} وكذلك ملاحظة وجود قمة

O-H في الحامض وهي عريضة وقوية بين 2400 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} او تعود

الى الاستر في 1730 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} وكذلك ملاحظة مط الاصرة C-O في

الاستر بين 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}

او تعود الى الامايد

فلاحظ وجود قمة C=O في 1640 cm^{-1} - 1670 cm^{-1}

اما الانهيدرايد فيعطي زوج من القمم واحدة في 1760 cm^{-1} والثانية في

1810 cm^{-1} وهما للمط المتناظر وغير المتناظر .

- اذا كانت C=O غير موجودة يحتمل وجود الكحول او الفينول او الايثر فان الكحول

يعطي قمة عريضة وقوية لمجموعة OH - وكذلك الفينول بين 3650 cm^{-1}

3200 cm^{-1} وكذلك نلاحظ مط الاصرة C-O بين 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}

واذا كان المركب ايثر نشاهد مط الاصرة C-O بين 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}

فقط اما الامين فيجب ملاحظة قمة NH بين 3100 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} وهي قمة

متوسطة الشدة (m) medium وكذلك بالنسبة للامايد .

- اذا كانت الاصرة المزدوجة C=C موجودة

C=C تعطي قمة ضعيفة الى متوسطة (M-W) بين 1600 cm^{-1} - 1680 cm^{-1}

CM^{-1} واذا كانت تعود للمركبات الاروماتية فانها تعطي زوج من القمم واحدة في

1475 cm^{-1} والثانية 1600 cm^{-1} وهما (M-W) متوسطة الى ضعيفة

وزيادة في التاكيد ننظر الى H-C فتكون بالمركبات الاروماتية الى يسار

3000 cm^{-1} اما الالفاتية فتظهر الى يمين هذه القيمة اي تردد اقل

C - H
Aromatic
 3150 CM^{-1}

>
C - H
Aliphatic
 3100 CM^{-1}

اذا كانت Triple bond $\text{C} \equiv \text{C}$ موجود تظهر قمة ضعيفة الى متوسطة

(M-W) بين 2100 cm^{-1} - 2250 cm^{-1}

اما $\text{C} \equiv \text{N}$ فتكون قمتها متوسطة بين 2240 cm^{-1} - 2260 cm^{-1}

إذا كانت مجموعة النترو موجودة فانها تعطي زوج من القمم في 1550 cm^{-1} و 1350 cm^{-1} وهما قويتان متجاورتان .

Asurve of the important functional groups with examples

دراسة بعض الامثلة على اطياف الجزيئات

Alkanes الالكانات

في الشكل (2-7) نلاحظ طيف IR للديكان Decane حيث نلاحظ من اليسار قمة قوية (S) وعريضة بالقرب من 3000 cm^{-1} ($3-33 \mu$) تعود الى مط الاصرة C-H الالفاتية وفي اليمين نلاحظ اهتزاز الانحاء من نوع المقص Scissoring لمجموعة CH_2 وفي موقع 1465 cm^{-1} وهي متوسطة الشدة (m) والى يمين هذه المجموعة نلاحظ قمة اهتزاز الانحاء (bent) لمجموعة CH_3 في موقع من 1375 cm^{-1} ($7-27 \text{ m}$) وهي انحاء متناسق اما الغير متناسق فيكون مندمج مع قمة CH_2 وهي كذلك متوسطة الشدة (m)

Alkenes الاكينات

نلاحظ في الشكل (2-11) من ملزمة الاطياف طيف IR لمركب الستايرين حيث في اليمين نلاحظ قمم متجاورة تعود الى Aromatic (CH) والى C-H vinyl وهي اهتزازات المط St - Vibration للاصرة C-H = وتقع الى يسار 3000 cm^{-1} ($3-33 \text{ m}$) . ونلاحظ الى يمين هذه المجموعة من القمم قمة متوسطة الى ضعيفة (M - W) في موقع 1600 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} نطلق عليها (Vinyl C=C) اي مط الاصرة المزدوجة التي هي خارج الحلقة الاروماتية - 1630 CM^{-1} والى يمين هذه الاصرة المزدوجة نلاحظ مط الاصرة المزدوجة الاروماتية (Aromatic C=C) وهي قمتان في 1475 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} وهي (M-W) . ونلاظ الى يمين هذه القمم قمتا اهتزاز الانحاء خارج المستوى Out Of Plane Behding (OOP) = C-H Vinyl وفي موقع 910 cm^{-1} - 990 cm^{-1} واخيرا قمتا اهتزاز الانحاء خارج المستوى لـ C-H Aromatic (OOP) = للاصرة C-H الاروماتية وفي موقع 780 cm^{-1} - 690 cm^{-1} .

ملاحظة : يتغير موقع الاصرة C=C عند الارتباط مع مجموعة تحدث ما يسمى بالرنين Conjugation effect مثل مجموعة C=O او وجود حلقة اروماتية مثل ما في الستايرين والبيوتاديين حيث يعطي قمة واحدة فقط.



الكاينات Alkynes

نلاحظ في الشكل (3-13) طيف IR للكحول propargyl alco. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ واهم ما نلاحظ قمة اهتزاز المط للاصرة $\text{C}\equiv\text{H}$ في موقع 3300 cm^{-1} (3.03μ) وهي في موقع اعلى من الاصرة C-H الالفاتية التي تكون من نوع sp^3 لان ثابت القوة لها يكون اقل من الاصرة الاستلينية $\text{C}\equiv\text{H}$ ونلاحظ كذلك قمة اهتزاز المط للاصرة الثلاثية $\text{C}\equiv\text{C}$ بالقرب من 2150 cm^{-1} (4.65μ) وهي صغيرة الى متوسطة. فيما يلي جدول يوضح مناطق ظهور قمم اهتزازات المط لمختلف الاواصر C-H.

3300 cm^{-1}	3100	3000	2850	2750
3.03μ	3.22	3.33	3.51	3.64
Acetylenic $\equiv\text{C}-\text{H}$	Vinyl $=\text{C}-\text{H}$	Aliphatic $\text{C}-\text{H}$	Aldehyde	
	Aromatic $=\text{C}-\text{H}$	(See Table 2-6)	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	
	Cyclopropyl $-\text{C}-\text{H}$			
sp	sp^2	sp^3		
	← Strain moves absorption to left			
	← Increasing s character moves absorption to left			

تأثر اهتزازات المط للاصرة C=C بالتركيب

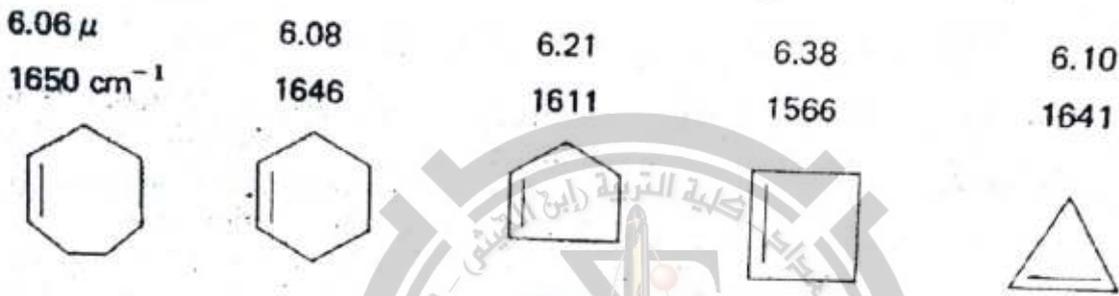
تأثير التعاقب Conjugation effect

كما نلاحظ في الستايرين فان موقع C=C يكون 1630 CM^{-1} اقل من القيمة الاساس والتي هي بين $1640 - 1666 \text{ CM}^{-1}$. وكذلك ظهور قمة اهتزاز مط واحدة في البيوتاديين. بسبب التعاقب.



ب. تأثير حجم الحلقة Ring Size Effect

يتأثر التردد للاصرة المزدوجة الداخلية في المركبات الحلقية بتغير الحلقة كما نلاحظ في المركبات الاتية حيث نلاحظ نقصان التردد بنقصان الزاوية الداخلية للحلقة حتى يصل الى اقل قيمة في البيوتين الحلقي ثم يزداد عندما تقل الزاوية الى 60° كما في البروبين الحلقي

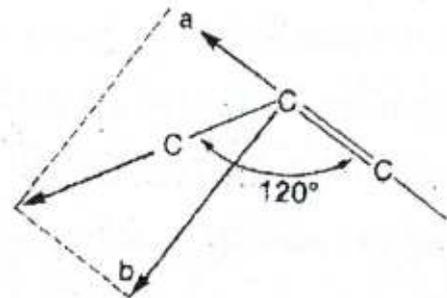
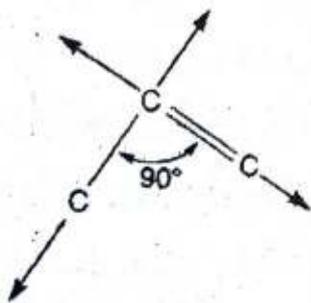


(Endo double bonds (strain moves the peak to the right))

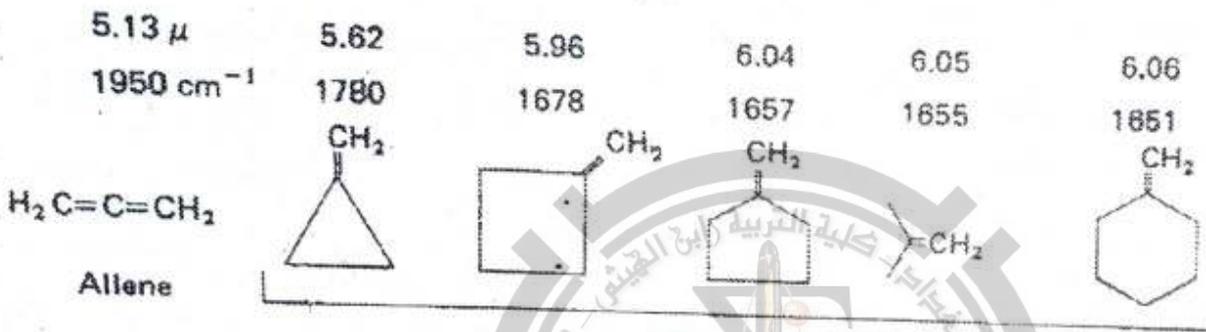
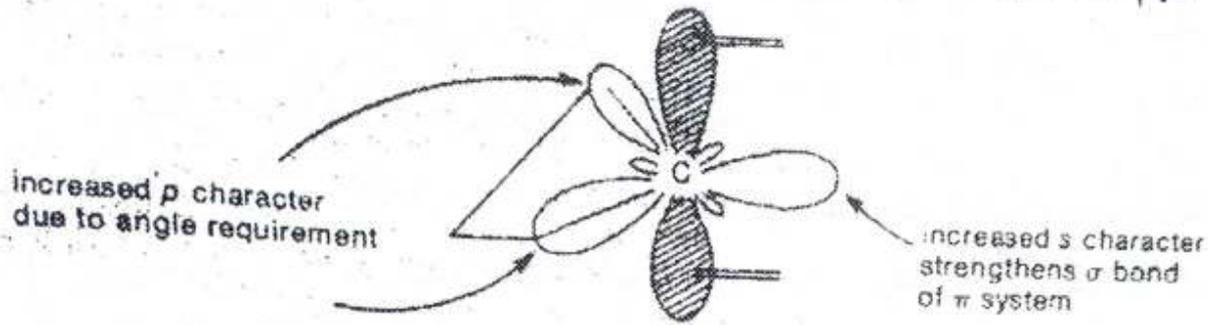
نقصان الزاوية ونقصان التردد

The absorption frequency decreases as the internal angle decreases

ان سبب زيادة تردد الاصرة $\text{C}=\text{C}$ في البروبين الحلقي هو حدوث عملية ازدواج لاهتزازات المط للاصرة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ مع اهتزازات مط للاصرة المفرد $\text{C}-\text{C}$ وكذلك يحدث الازدواج عندما تكون الزاوية اكثر من 90° اي 120° كما نلاحظ في الرسم الذي يحلل اتجاهات الاهتزاز



كذلك يتأثر التردد للأصرة المزدوجة خارج الحلقة يتأثر حجم الحلقة فكلما نقص حجم الحلقة ازداد التردد وذلك بسبب الشد الناتج من صغر الحلقة



- Exo Double Bonds
- (a) Strain moves the peak to the left
- (b) Ring fusion moves the absorption to the left

Increase In Absorption Frequency With Decreasing Ring Size
Strain moves the peak to the left .

الكحولات والفينولات Alcohols and Phenols

يلاحظ من طيف الكحولات مط الاصرة O-H التي تكون غير مرتبطة مع بعضها باواصر هيدروجينية Free O-H حيث تعطي قمة حادة SARP PEAK في $3650 \text{ cm}^{-1} - 3600 \text{ cm}^{-1}$ وهذه الحزمة تلاحظ فقط في محلول الكحول المخفف . اما مط الاصرة O-H المرتبطة باواصر هيدروجينية the hydrogen bonded OH فانها تعطي قمة عريضة وتظهر الى اليمين في $3200 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$ وبعض الاحيان تتداخل مع مط الاصرة C-H الالفاتية . وهي تلاحظ فقط عندما يكون كحول نقى . اما المحاليل المركزة من الكحولات فنشاهد النوعين من Free O-H و bonded O-H .

يلاحظ كذلك في طيف الكحول مط الاصرة C-O ويظهر في حدود 1250 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} وهذه الحزمة تستخدم لتمييز الكحولات الاولية والثانوية والثالثة .

نلاحظ طيف الكحول الهكسيلي 1-Hexanol في الشكل (2-26) حيث نلاحظ حزمة OH المتأصرة في اليسار وحزمة C-O في اليمين .

نلاحظ كذلك من الشكل (2-27) الكحول 2-Butanol وكذلك نلاحظ طيف المركب 2-Naphthol من الشكل (2-28) حيث تظهر O-H الحرة في 3600 cm^{-1} . ان الاصرة الهيدروجينية تضعف الاصرة O-H وتقل قيمة K وتقل قيمة ν لهذا فان O-H المتأصرة تكون اقل من O-H الغير المتأصرة في التردد .

تظهر O-H الحرة في الكحول الاولي يتردد اعلى من الثانوي والثانوي اعلى من الثالثي وهذا اعلى من الفينول اذا ما تم العمل مع الجهاز بدقة يمكن اعتبار هذا كشف عن الكحولات

3640 , 3630 , 3620 , 3610 CM^{-1}
1^o 2^o 3^o الفينول

يمكن تمييز الفينول عن الكحول من وجود اهتزاز المط للاصرة C=C الاروماتية ومط الاصرة C-O نلاحظ الفرق بين الرسم (2-27) والرسم (2-28) . الحوامض الكاربوكسيلية بها O-H ولكن القمة تكون عريضة اكثر من الكحول والفينول لوجود الرابطة الهيدروجينية الاكثر قوة ($3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$) .

الجدول التالي يوضح الفرق في موقع مط الاصرة C-O ومط الاصرة O-H في الفينول والكحولات الاولية والثانوية والثالثية

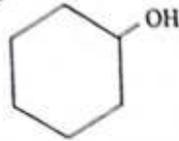
الفينول تظهر له مط الاصرة C-O بتردد اعلى من الكحول والسبب هو الرنين الذي يعطي الاصرة C-O صفة الاصرة المزدوجة ويعطيها قوة اكثر من الاصرة المفردة فتظهر في تردد اعلى .

TABLE 2-7 The C-O and O-H Stretching Vibrations in Alcohols and Phenols

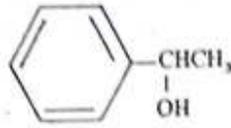
Compound	C-O Stretch, cm^{-1} (μ)	O-H Stretch, cm^{-1} (μ)
Phenols	D E C R E A S E ↓ 1220 (8.20)	I N C R E A S E ↓ 3610 (2.77)
3° Alcohols (saturated)	1150 (8.70)	3620 (2.76)
2° Alcohols (saturated)	1100 (9.09)	3630 (2.755)
1° Alcohols (saturated)	1050 (9.52)	3640 (2.75)

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

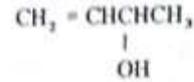
2° examples:



1100 → 1070 cm^{-1}

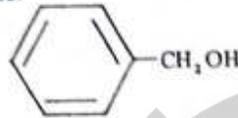


1100 → 1070 cm^{-1}



1100 → 1060 cm^{-1}

1° examples:



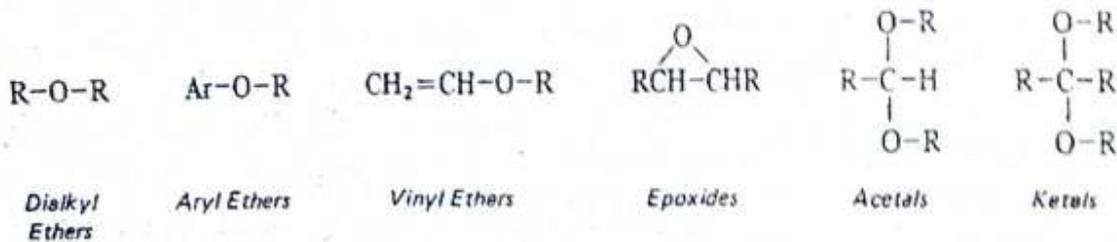
1050 → 1017 cm^{-1}



1050 → 1030 cm^{-1}
(Fig. 2-13)

الايثرات ETHERS

الايثرات والمركبات التي تعود لها مثل ايبوكسيديات ، اسيتال والكيثال كلها تعطي اهتزاز مط للاصرة C-O-C في حدود $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ اما الكحولات والاسترات كذلك فانها تعطي اهتزاز مط للاصرة C-O في نفس المنطقة تقريبا ولكن نحن نستطيع الجزم بعدم وجودها اذا لم نلاحظ اهتزازات المط للاصرة O-H للكحول C=O للاسترات .



حيث نلاحظ من الشكل (2-30) لثنائي بيوتيل ايثر Dibutyl ether قيمة امتصاص المط الغير متناسق للاصرة C-O-C 1120 cm^{-1} - (8-93 μ) وهي قوية أما قيمة الامتصاص للمط المتناسق غير واضحة لانها صغيرة . وكذلك نلاحظ من الشكل (2-31) طيف IR للايثر Anisole ويبدو اهتزاز المط الغير متناظر C-O-C قرب 1250 cm^{-1} - (8-0 μ) والمتناسق في 1040 cm^{-1} .

ان سبب زيادة التردد للاصرة C-O-C من 1120 الى 1250 في المثالين هو بسبب الرنين كما يحدث في الايثر فنانيل الكايل ايثر $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ Vinylalkyl Ether حيث تزاح القمة للاصرة C-O نحو 1220 CM^{-1} بسبب زيادة صفة الاصرة المزدوجة على الاصرة المفردة بسبب الرنين .

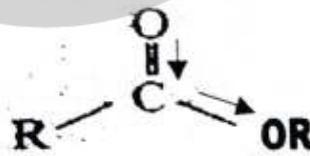
اما الايبوكسيدات فانها تعطي ثلاث حزم متوسطة للمتناسق 1250 CM^{-1} ومتوسطة للمط غير المتناسق بين $950 - 815 \text{ cm}^{-1}$ وقوية في (750 - 850).
اما الاسيتالات والكيثالات فانها تعطي اربع او ضمن قمم في المناطق 1200 الى 1020 وهي غير واضحة .

مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

مجموعة الكربونيل موجودة في المركبات الالدهايد ، الكيتون ، الحوامض ، الاسترات ، الاميدات ، كلوريد الحوامض والانهيدريدات

وهي تمتص بقوة في حدود ($1650 - 1850 \text{ cm}^{-1}$) بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب (Dipole moment) .

اما سبب اختلاف مواقع $\text{C}=\text{O}$ فيعود الى تأثير الحث الساحب Electron with drawing effect والى تأثير الرنين Resonance effect حيث التأثير الاول يزيد من التردد حيث يكسب الاصرة $\text{C}=\text{O}$ اكثر قوة .



E.W.E Raises C=O Frequency

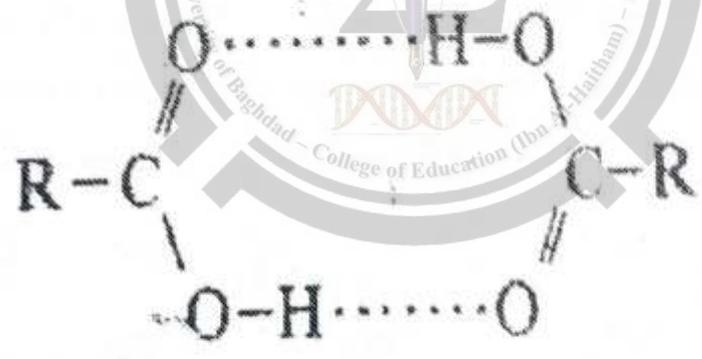
وهذا ما نلاحظه من الجدول التالي: حيث الانهيدريدات تكون الى اليسار في عدد موجي عالي . اما الامايد في اقصى اليمين فان تردد $\text{C}=\text{O}$ يكون واطى بسبب كون الاصرة $\text{O}=\text{C}$ ضعيفة بفعل الرنين وتمتلك صفة الاصرة المفردة .

5.52 1810	5.56 1800	5.68 1760	5.76 1735	5.80 1725	5.83 1715	5.85 1710	5.92 μ 1690 cm^{-1}
ACID CHLORIDE		ESTER		KETONE		AMIDE	
ANHYDRIDE (Band 1)		ANHYDRIDE (Band 2)		ALDEHYDE		CARBOXYLIC ACID	

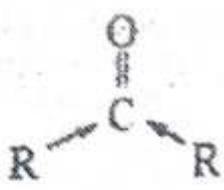
اما كلوريد الحوامض فان ذرة الكلور ذرة ساحبة للالكترونات فهي تزيد من قوة الاصرة $\text{C}=\text{O}$ التردد وتزيد من ν^- وتجعله اكثر من الاستر والانهدرات تكون بها كثافة الكرتونية او وجود عدد من ذرات الاوكسجين المحبة للالكترونات

Electronegative oxygen atoms

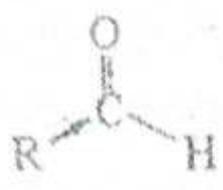
اما سبب وجود حزمين $\text{C}=\text{O}$ في الانهدرات فهي المتناسق وغير المتناسق . (اهتزاز المط) اما الحوامض الكاربوكسيلية فتكون موجودة بشكل منفرد في المحاليل المخففة وتظهر $\text{C}=\text{O}$ في 1760 cm^{-1} ولكن في المركزة او عندما نستعمل حامض خالص بين اقراص pellet (KBR) فالحوامض تتجمع بشكل زوجي بفعل الاصرة الهيدروجينية التي تضعف الاصرة $\text{C}=\text{O}$ وتقلل من قيمة ν^- وبالتالي من قيمة ν^- .



الكيتونات تظهر في ν^- اقل من الالدهيدات بسبب تأثير الحث الواهب لمجموعتين R



versus



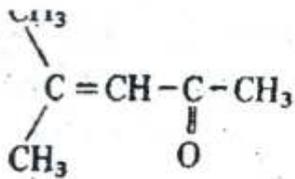
وهذا التأثير يضعف من قوة الاصرة $\text{C}=\text{O}$ فيعطيهما، تردد اقل

العوامل التي تؤثر على اهتزاز المط لمجموعة C=O
 ١. Conjugation Effects تأثير التعاقب



الذي يعطي الاصرة C=O صفة الاصرة المفردة ثم نقصان العدد الموجي ν^-

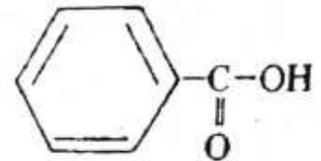
وهذه امثلة اخرى



α, β -Unsaturated Ketone
 1715 \rightarrow 1690 cm^{-1}



Aryl Substituted Aldehyde
 1725 \rightarrow 1700 cm^{-1}



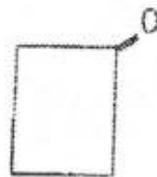
Aryl Substituted Acid
 1710 \rightarrow 1680 cm^{-1}

٢. العامل الاخر هو تأثير حجم الحلقة



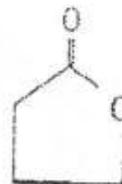
Cyclic Ketone

1715 \rightarrow 1746 cm^{-1}



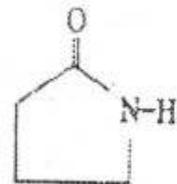
Cyclic Ketone

1715 \rightarrow 1780 cm^{-1}



Cyclic Ester
 (Lactone)

1735 \rightarrow 1770 cm^{-1}



Cyclic Amide
 (Lactam)

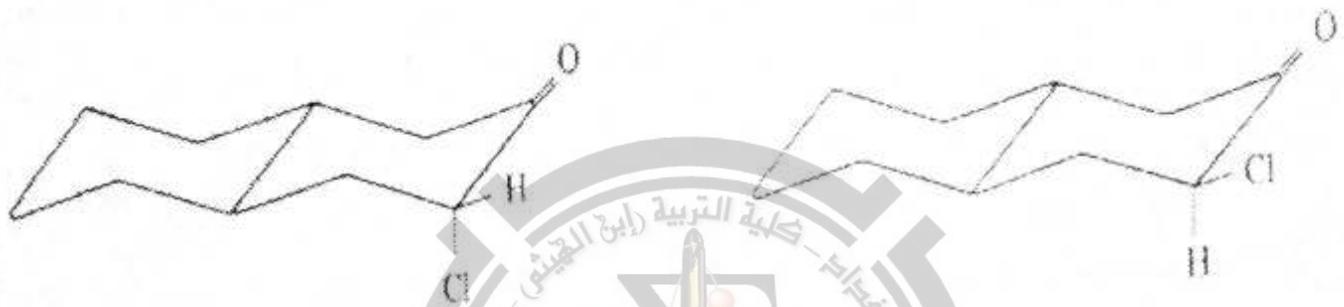
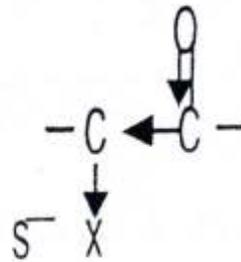
1690 \rightarrow 1705 cm^{-1}

تم مناقشة الموضوع مسبقا كلما نقص حجم الحلقة زاد التردد (ν^-)

Alpha-Substitution Effect

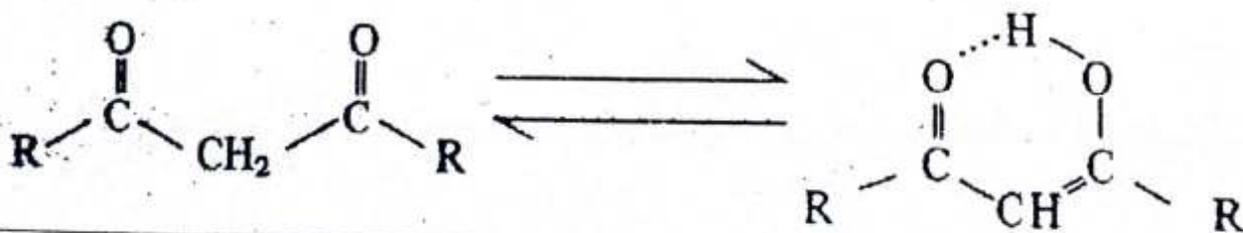
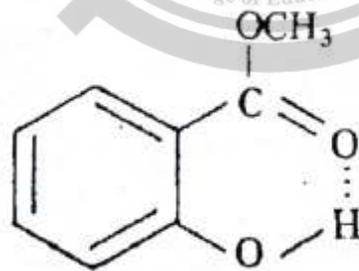
٣. التعويض في ذرة الكربون الفا

تعويض الهالوجين في ذرة الكربون الفا يؤدي الى سحب الالكترونات وجعل الاصرة C=O قصيرة اي عملية شد الاصرة C=O فيعطيها ν عالي



٤. تأثير الاصرة الهيدروجينية

تؤدي الى استطالة C=O وتقليل قيمة K ومن ثم تقليل قيمة ν



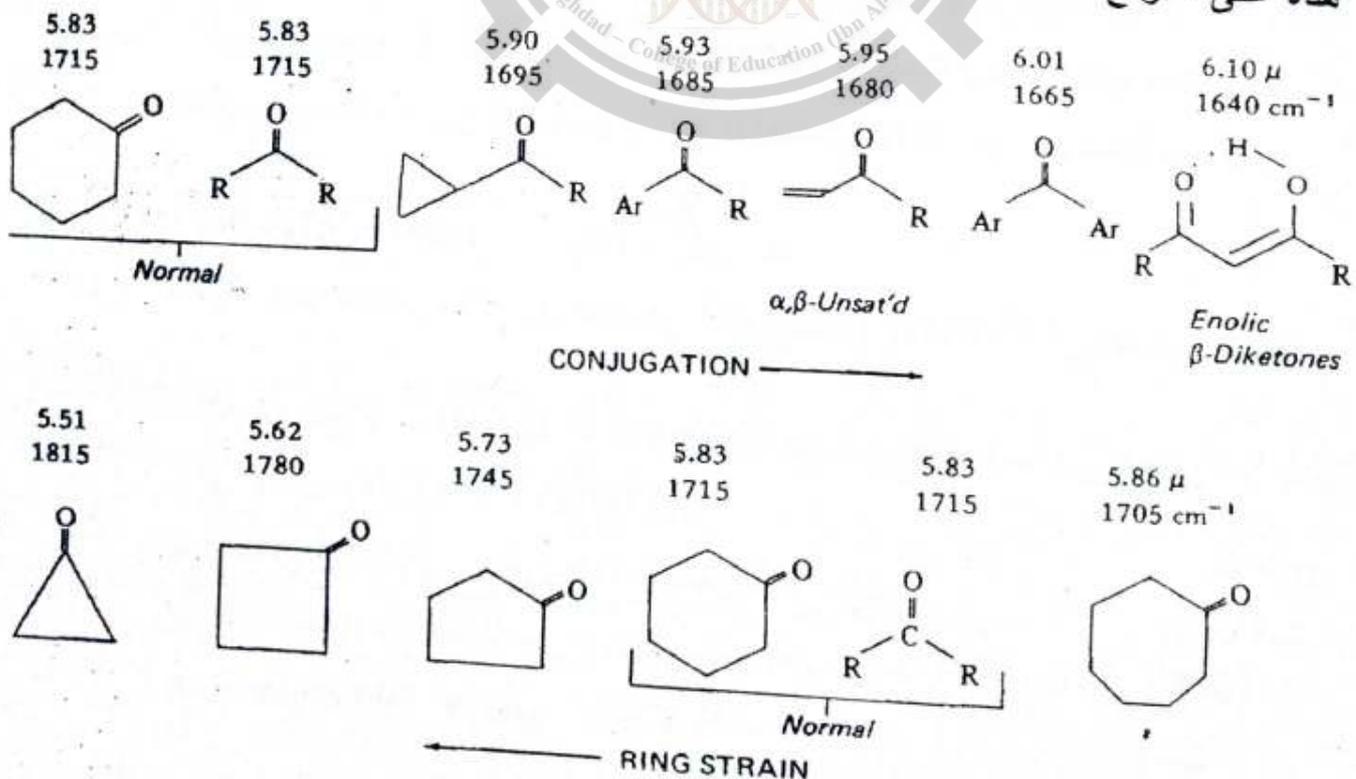
الإليهدات Aldehydes

يلاحظ من طيف الإليهايد كما نشاهد في الشكل (2-33) وهو طيف نونانال Nonanal من اليمين حزمتين تعودان الى مط الاصرة (CH Aldehyde) وتكون الى يمين CH الفاتك ثم يلاحظ مط الاصرة C=O القوي في 1720 cm^{-1} وهذه الحزمتين مهمة في التمييز بين الكيتون والالإليهايد حيث لا تظهر في الكيتون .

نلاحظ طيف IR للبنزالديهايد حيث يكون موقع C=O قليلا الى اليمين اي ν^- اقل بسبب الارتباط مع الحلقة . ويكون موقع هاتين الحزمتين في ($2750 \text{ cm}^{-1} - 2850 \text{ cm}^{-1}$) اما مط الاصرة C=O فيكون في 1725 cm^{-1}

الكيتون: نلاحظ من الشكل (2-37) طيف الاسيتوفينون في اليسار حزمة C-H الاروماتية وحزمة C=O في 1685 cm^{-1} اقل من الاعتيادية 1715 cm^{-1} بسبب الحلقة الاروماتية كما نشاهد الى يمين هذه القمة قمة مط الاصرة C=C الاروماتية ثم مط الاصرة C-C-C و اخيرا قمنا اهتزاز الانحاء خارج المتسوى C-H الاروماتية (OOP).

نلاحظ من الجدول التالي تردد الاصرة C=O المرتبطة بمجاميع ساحبة وواهبة وتأثير هذه على الموقع

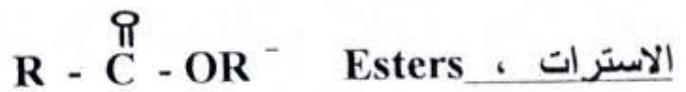


مثال اخر المركب Mesityl Oxide في الشكل (2-36) حيث يبدو من اليسار CH Vinyl و ثم CH Aliphatic ثم C=O في 1680 cm^{-1} اقل من الاعتيادي 1715 بسبب وجود الاصرة C=C القريبة ثم يلاحظ مط الاصرة C=C في 1620 cm^{-1} ثم اهتزاز الانحاء لمجموعة CH_3 من ($1380 - 1360 \text{ cm}^{-1}$).

مثال السايكلوبنتاتون Cyclopentanone نلاحظ C=O في موقع اعلى من 1715 بسبب قوة الاصرة C=O نتيجة لشد الحلقة الخماسية وفي موقع 1745 cm^{-1} . يلاحظ في طيف الاسيتوفينون كذلك قمة قوية تعود الى ازدواج اهتزاز المط واهتزاز الانحاء للاصرة C-CO-C في موقع 1260 cm^{-1} . اما القمة القوية الحادة في موقع 1370 cm^{-1} فهي تعود الى اهتزاز الانحاء المتناسق لمجموعة CH_3 .

الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

نلاحظ من الشكل (2-41) طيف IR لحمض الازوبوتيرك قمة امتصاص O-H الواسعة في $3400 \text{ To } 2400 \text{ cm}^{-1}$ وهذا تكون عريضة بسبب الاصرة الهيدروجينية بين جزئيات الحمض حيث تتجمع كل اثنين معا وكذلك نلاحظ قمة امتصاص المط للاصرة C=O وهي عريضة بين $1730 \text{ To } 1700 \text{ cm}^{-1}$. اذا كانت C=O مرتبطة على التعاقب مع اصرة مزدوجة فانها تنحرف نحو اليمين كما نلاحظ في حامض البنزويك في الشكل (2-42) حيث يكون موقعها اقل من 1700 cm^{-1} اما مط الاصرة C-O فيشاهد في 1260 cm^{-1} متوسطة وفي 930 cm^{-1} نلاحظ قمة اهتزاز الانحاء خارج المستوى (OOP) للاصرة OH وهي متوسطة الشدة.



اهتزاز المط للاصرة C=O يظهر في 1735 cm^{-1} (5.76M) في الاستر الاعتيادي

أ. التعاقب مع R (conjugation in the R) يزيح الحزمة الى اليمنى كما نلاحظ في الشكل (2-44) (1720 cm^{-1}).

ب. التعاقب مع O في R^- يزيح الامتصاص نحو اليسار .

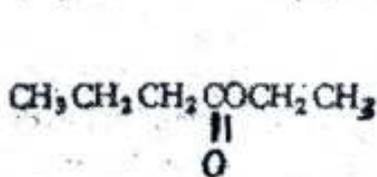
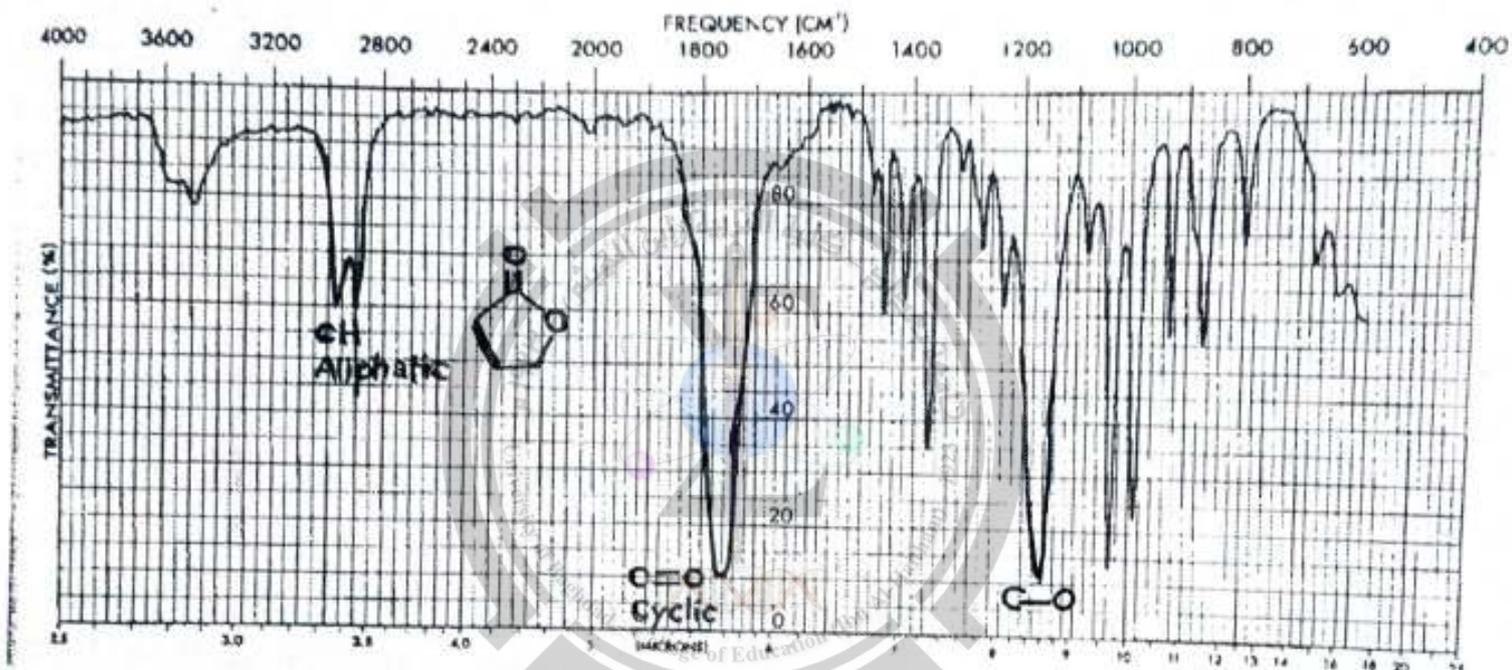
ج. الشد الناتج من الحلقة يزيح الامتصاص نحو اليسار كما في الشكل (2-47)

γ Butyrolactone وفي 1765 cm^{-1}

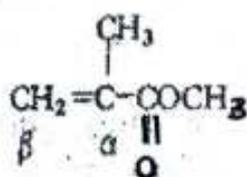
مط الاصرة C-O يكون حزمتين او اكثر واحدة قوية وعريضة اعرض من الاخرى وفي موقع ($1000\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$) كما في الاشكال

- , Ethylbutyrate (2-45) , Vinyl acetate (2-10)
 , Methylbenzoate (2-45), Methylmethacrylate (2-44)
 γ - Butyrolactone (2-47) , Methylsalicylate (2-46)

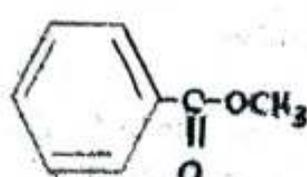
من اهم الاشياء في طيف الاستر هو قمتا امتصاص المط القويتان لكل من C=O و C-O ومن شكل القمة لـ C-O العريضة والقوية في ($1300\text{ To } 1000\text{ cm}^{-1}$) نستطيع الجزم بوجود الاستر لا الكيتون .



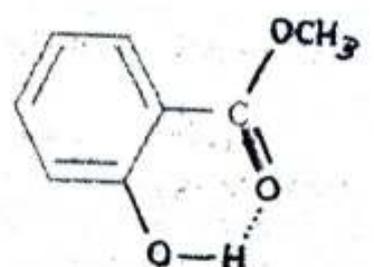
Ethyl Butyrate
 1735 cm^{-1}



Methyl Methacrylate
 1720 cm^{-1}

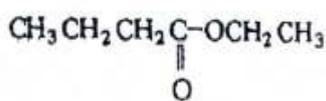


Methyl Benzoate
 1720 cm^{-1}

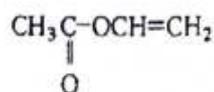


Methyl Salicylate
 1880 cm^{-1}

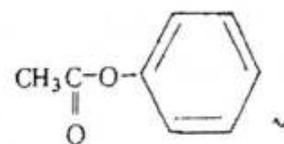
في طيف Vinylacetate يكون امتصاص المط للاصرة C=O 1770 cm^{-1} اعلى من الاعتيادي بـ 35 cm^{-1} والسبب هو عملية التعاقب الذي يزيد من ν .



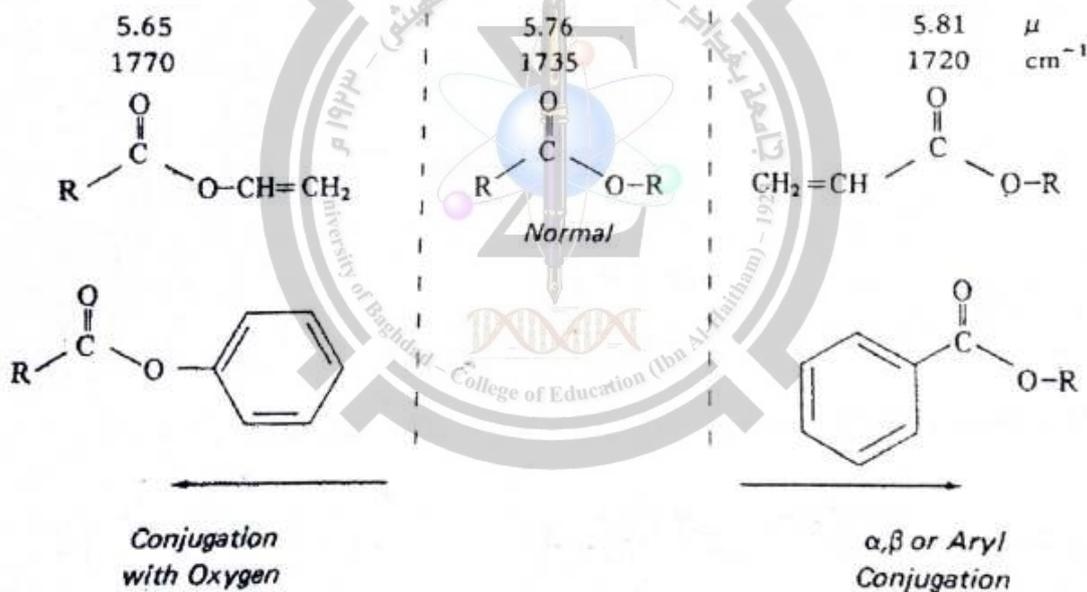
Ethyl Butyrate
 1735 cm^{-1}



Vinyl Acetate
 1770 cm^{-1}



Phenyl Acetate
 1770 cm^{-1}

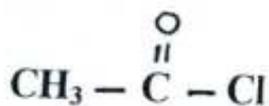


Amides الاميد

قمة امتصاص مط الاصرة C=O في 1640 cm^{-1} - to 1670 cm^{-1} قمة امتصاص مط الاصرة N-H للاولي والثانوي في 3100 cm^{-1} to 3500 cm^{-1} يعطي حزمتين لـ ($-\text{NH}_2$) في نفس المنطقة . اما اهتزاز الانحناء لـ N-H يكون في 1550 cm^{-1} to 1640 cm^{-1}

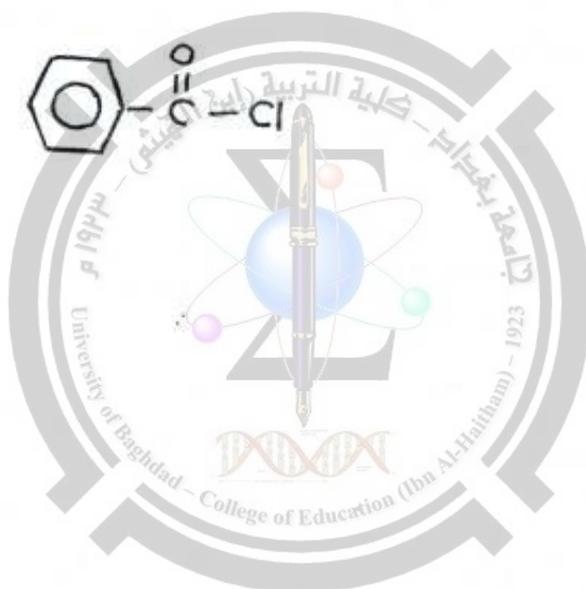
مثال: البنزاميد Benzamide شكل (2-49) ومط الاصرة C-N في 1400cm^{-1} للاميد الاولي

Acid chlorides كلوريد الحامض



مثال: Acetylchloride

مط الاصرة C=O في حدود 1800cm^{-1} ولكن التعاقب يزيح الى اليمين. كما في Benzoil chloride حيث C=O تكون في 1770cm^{-1}



HYDROCARBONS: ALKANES, ALKENES, AND ALKYNES

A. ALKANES

Spectrum is usually simple with few peaks.

C-H stretch occurs around 3000 cm^{-1} ($3.33\ \mu$)

- In alkanes (except strained ring compounds) absorption always occurs to the right of 3000 cm^{-1} ($3.33\ \mu$)
- If a compound has vinylic, aromatic, acetylenic, or cyclopropyl hydrogens, the CH absorption is to the left of 3000 cm^{-1} ($3.33\ \mu$)

CH_2 methylene groups have a characteristic absorption of approximately 1450 cm^{-1} ($6.90\ \mu$)

CH_3 methyl groups have a characteristic absorption at approximately 1375 cm^{-1} ($7.27\ \mu$)

C-C stretch not interpretatively useful – many peaks

Examples: Decane (Fig. 2-7) and cyclohexane (Fig. 2-8)

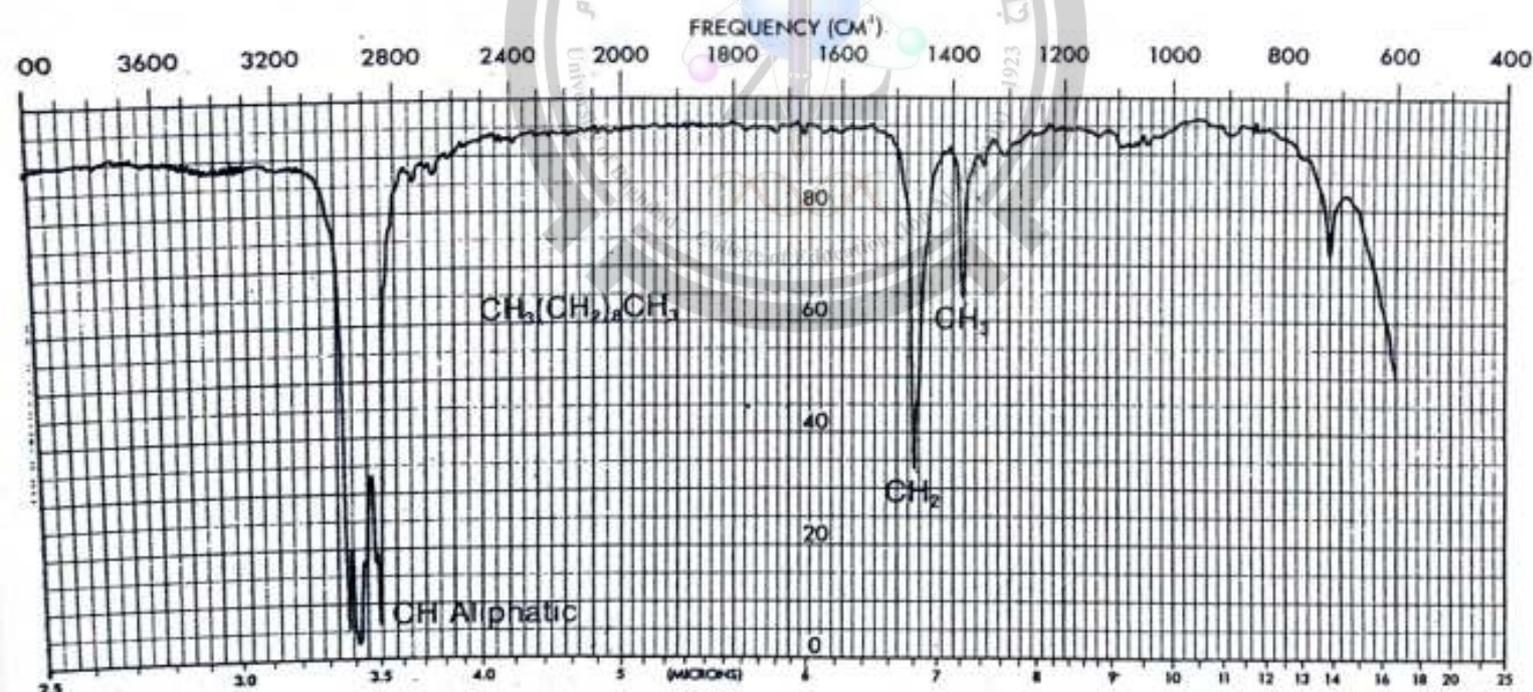


FIGURE 2-7 The Infrared Spectrum of Decane (Neat Liquid, Salt Plates)

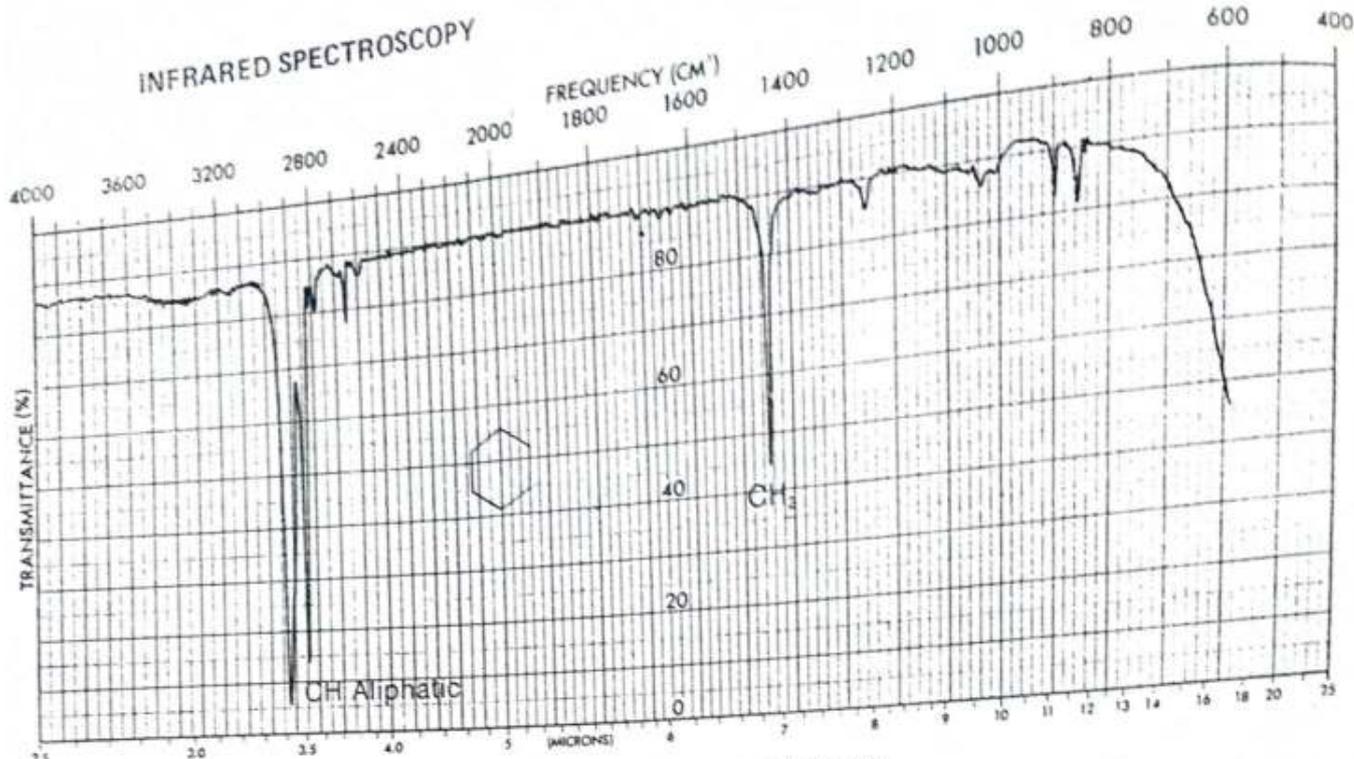


FIGURE 2-8 The Infrared Spectrum of Cyclohexane (Neat Liquid, Salt Plates)

B. ALKENES

=C-H stretch occurs to the left of 3000 cm^{-1} ($3.33\ \mu$)

=C-H out-of-plane (oop) bending $1000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ($10\text{--}15\ \mu$)

C=C stretch $1660\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ($6.02\text{--}6.25\ \mu$); often weak conjugation moves C=C stretch to the right and increases the intensity.

Symmetrically substituted bonds (e.g., 2,3-dimethyl-2-butene) do not absorb in the infrared (no dipole change).

Symmetrically disubstituted (*trans*) double bonds are often vanishingly weak in absorption; *cis* are stronger.

Examples: Cyclohexene (Fig. 2-9), vinyl acetate (Fig. 2-10), styrene (Fig. 2-11), and *trans*-cyclododecene (Fig. 2-12)

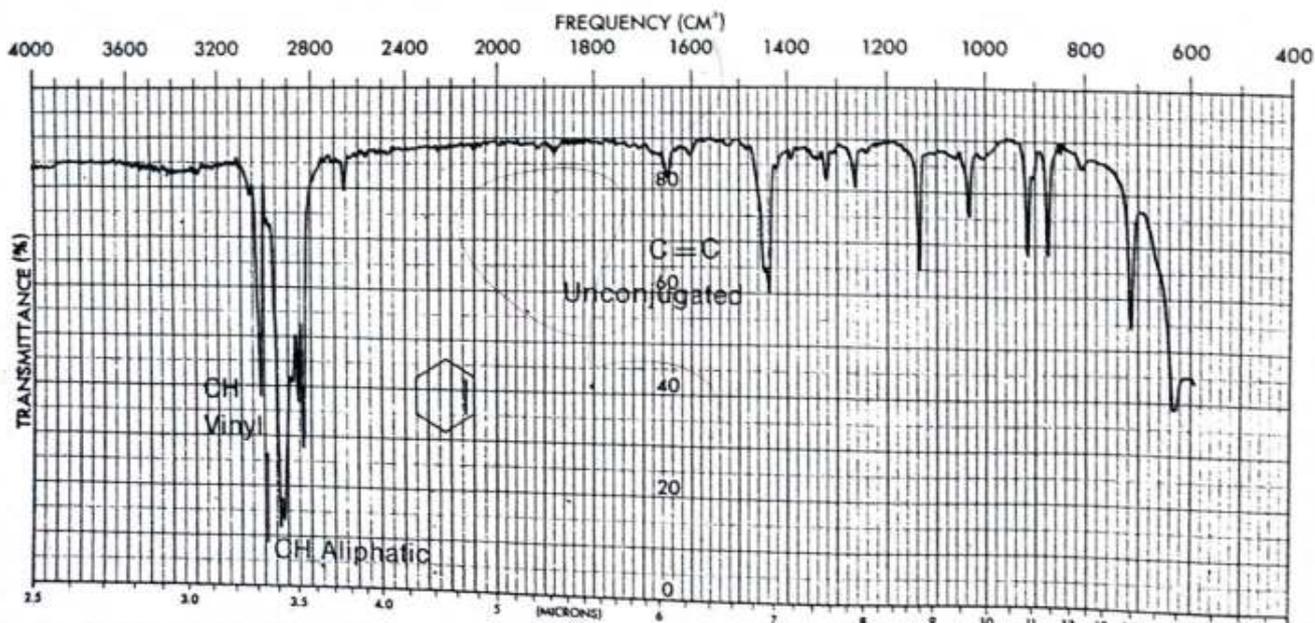


FIGURE 2-9 The Infrared Spectrum of Cyclohexene (Neat Liquid, Salt Plates)

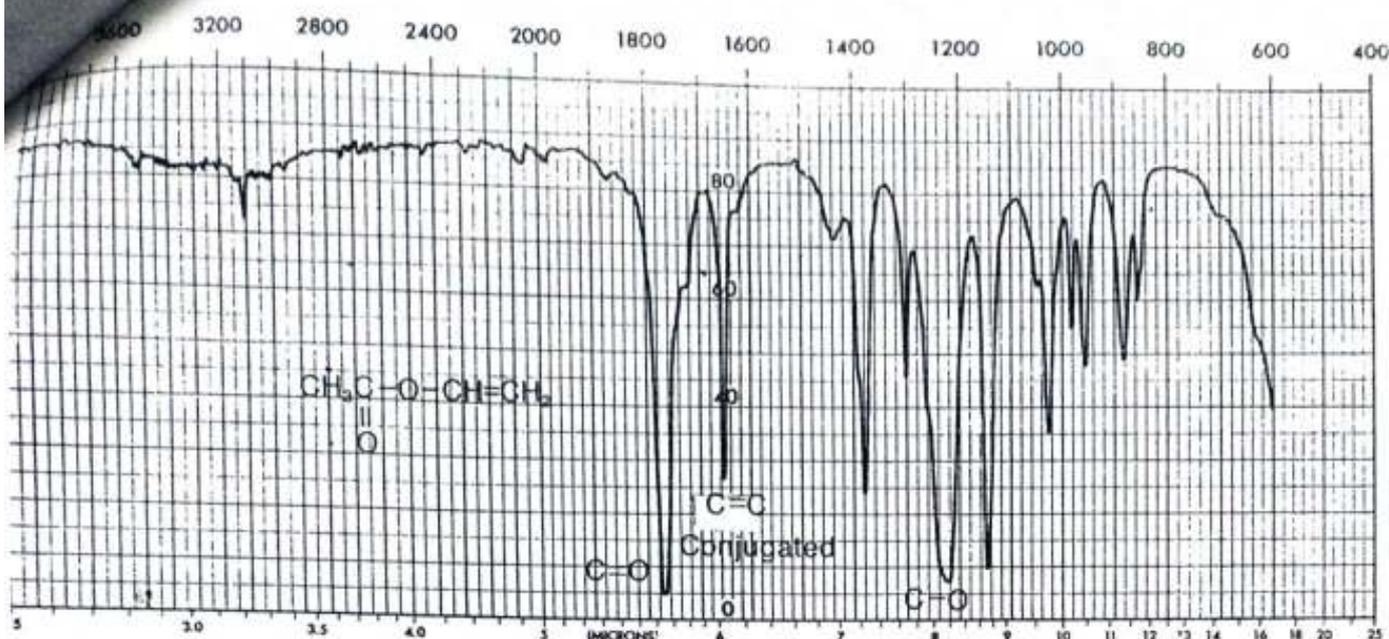


FIGURE 2-10 The Infrared Spectrum of Vinyl Acetate (Neat Liquid, Salt Plates)

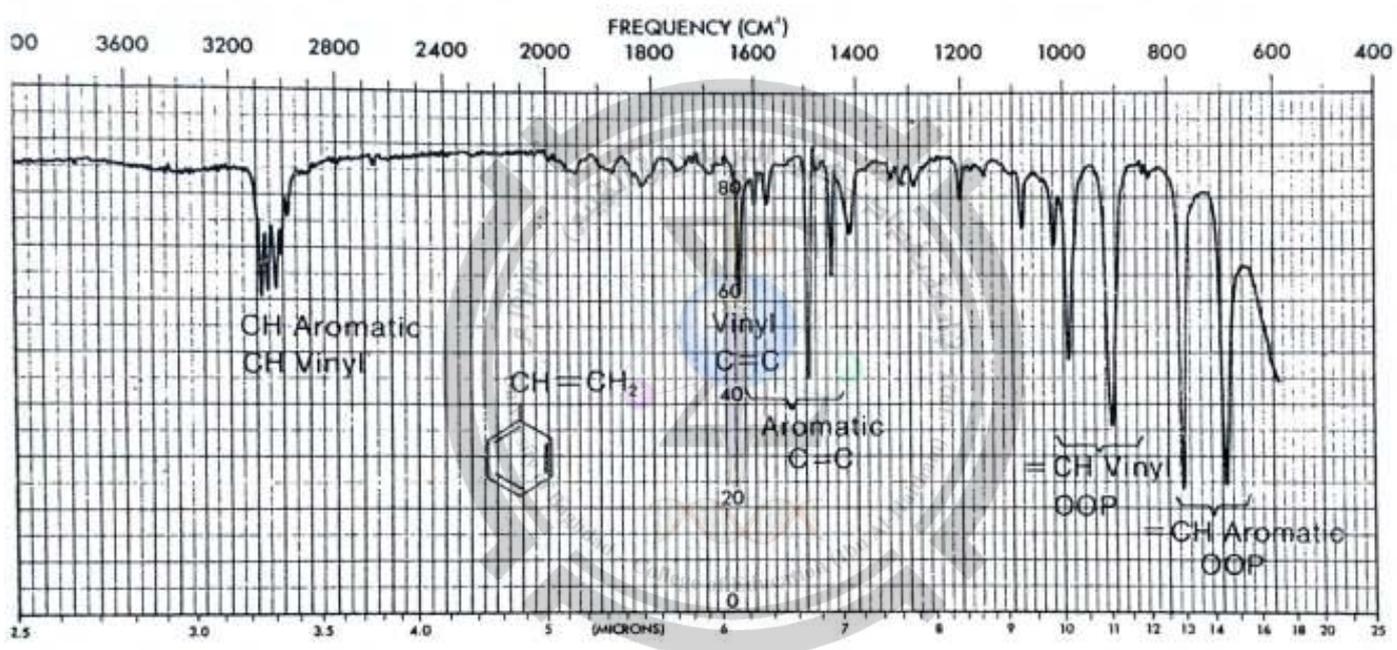


FIGURE 2-11 The Infrared Spectrum of Styrene (Neat Liquid, Salt Plates)

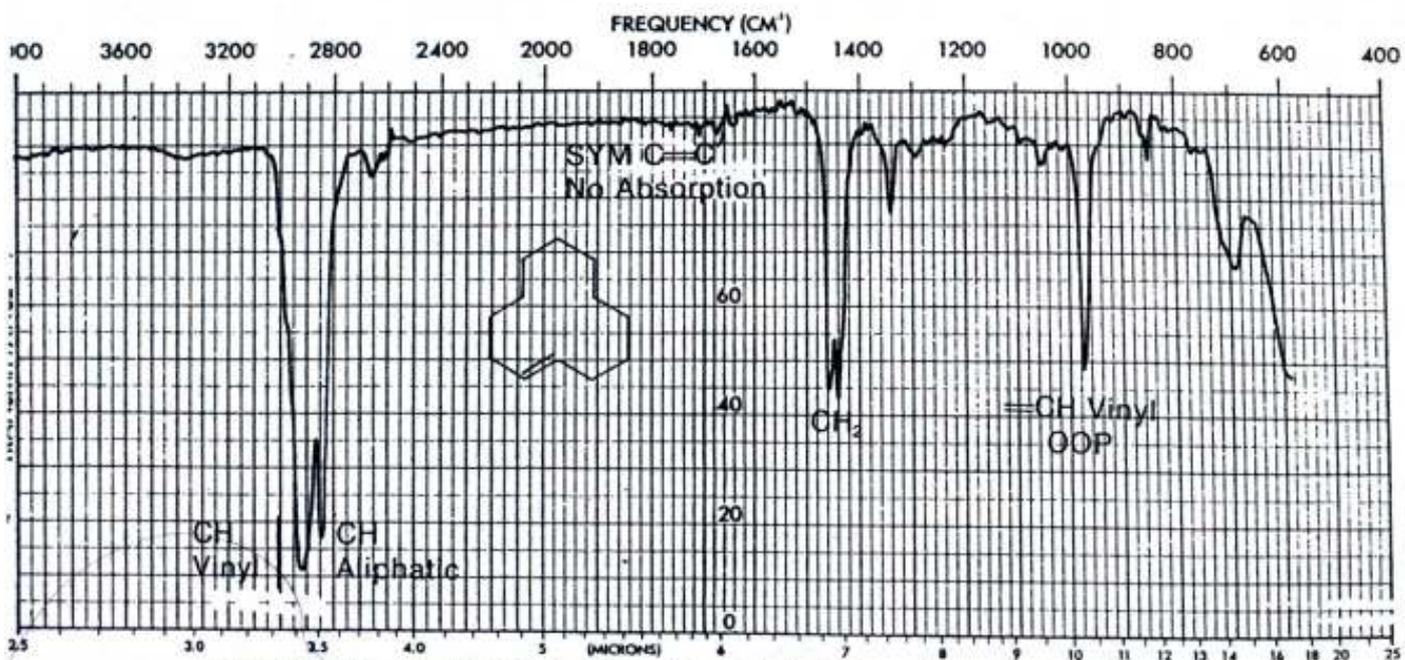


FIGURE 2-12 The Infrared Spectrum of *trans*-Cyclododecene (Neat Liquid, Salt Plates)

INFRARED SPECTROSCOPY

C. ALKYNES

$\equiv\text{C}-\text{H}$ stretch usually near 3300 cm^{-1} ($3.0\ \mu$)

$\text{C}\equiv\text{C}$ stretch near 2150 cm^{-1} ($4.65\ \mu$); conjugation moves $\text{C}\equiv\text{C}$ stretch to the right.

Disubstituted or symmetrically substituted triple bonds give either no absorption or weak absorption

Example: Propargyl alcohol (Fig. 2-13)

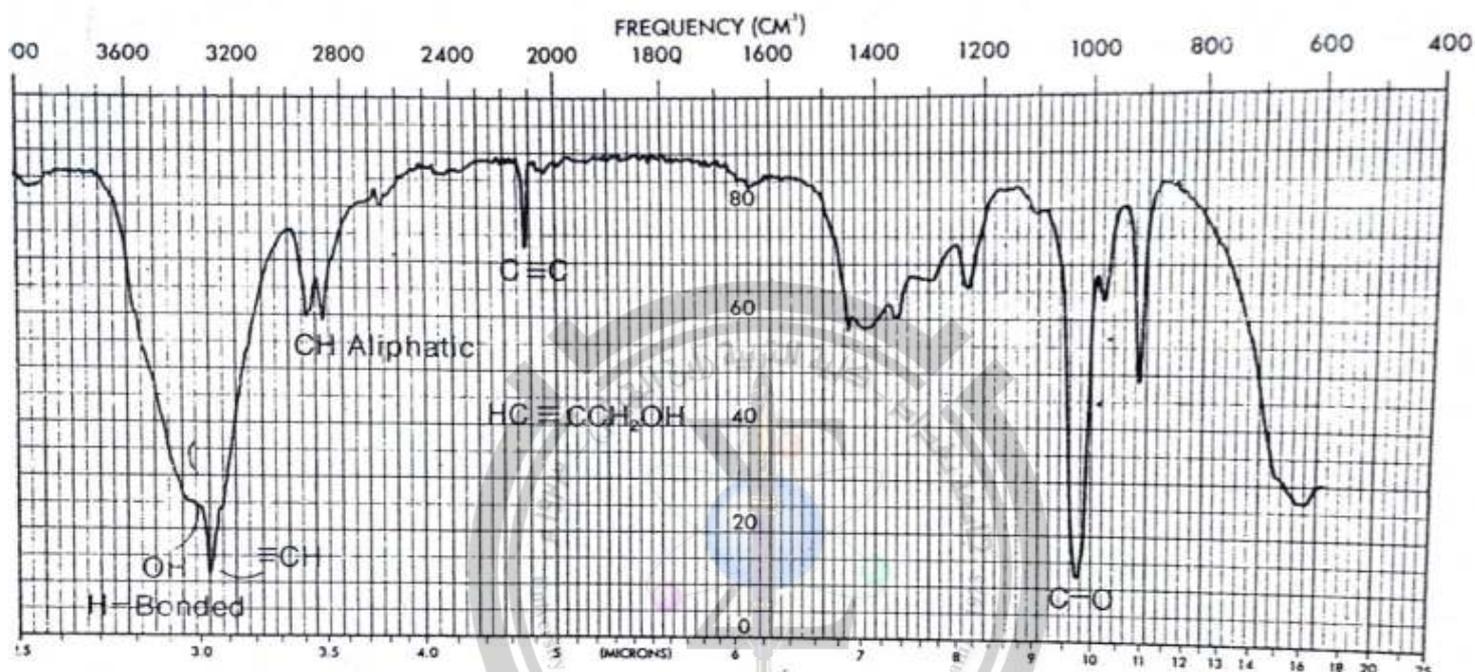


FIGURE 2-13 The Infrared Spectrum of Propargyl Alcohol (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

C-H Stretch Region

The C-H stretching and bending regions are two of the most difficult regions to interpret in infrared spectra. The C-H stretching region, which ranges from 3300 to 2750 cm^{-1} (3.0 to $3.6\ \mu$), is generally the more useful of the two regions. As discussed in Section 2.4, the frequency of the absorption of C-H bonds is a function mostly of the type of hybridization that is attributed to the bond. The sp - $1s$ C-H bond present in acetylenic compounds is stronger than the sp^2 - $1s$ bond present in vinyl compounds. This results in a larger vibrational force constant and a greater frequency of vibration. Likewise, the sp^2 - $1s$ C-H absorption in vinyl compounds will occur at a higher frequency than the sp^3 - $1s$ C-H absorption in saturated aliphatic compounds. Some physical constants for various C-H bonds involving sp , sp^2 , and sp^3 hybridized carbon are given in Table 2-5.

TABLE 2-5 Physical Constants for sp , sp^2 , and sp^3 Hybridized Carbon and the Resulting C-H Absorption Values

Bond	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$=\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{H}$
Type	$sp-1s$	sp^2-1s	sp^3-1s
Length	1.08 Å	1.10 Å	1.12 Å
Strength	121 Kcal	106 Kcal	101 Kcal
IR Freq.	3300 cm^{-1}	$\sim 3100\text{ cm}^{-1}$	$\sim 2900\text{ cm}^{-1}$

ALCOHOLS AND PHENOLS

O-H The "free" O-H stretch is a *sharp* peak appearing at $3650\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ($2.74\text{--}2.78\ \mu$) if no hydrogen bonding takes place. This band is observed only in dilute solutions.

The hydrogen bonded O-H stretch is a *broad* peak which occurs more to the right at $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ($2.86\text{--}3.13\ \mu$), sometimes overlapping with C-H stretch absorptions. This band is usually the only one present in neat (pure) liquids. In concentrated solutions, both the "free" and hydrogen bonded bands are usually present.

C-O This stretching vibration usually occurs in the range $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ($8\text{--}10\ \mu$). This band can be used to assign a primary, secondary, or tertiary structure to an alcohol (see discussion).

Examples: The hydrogen bonded O-H stretch is present in the pure liquid samples of 1-hexanol (Fig. 2-26) and 2-butanol (Fig. 2-27). A solution of the phenol, 2-naphthol (Fig. 2-28), shows both the "free" and hydrogen bonded O-H stretch.

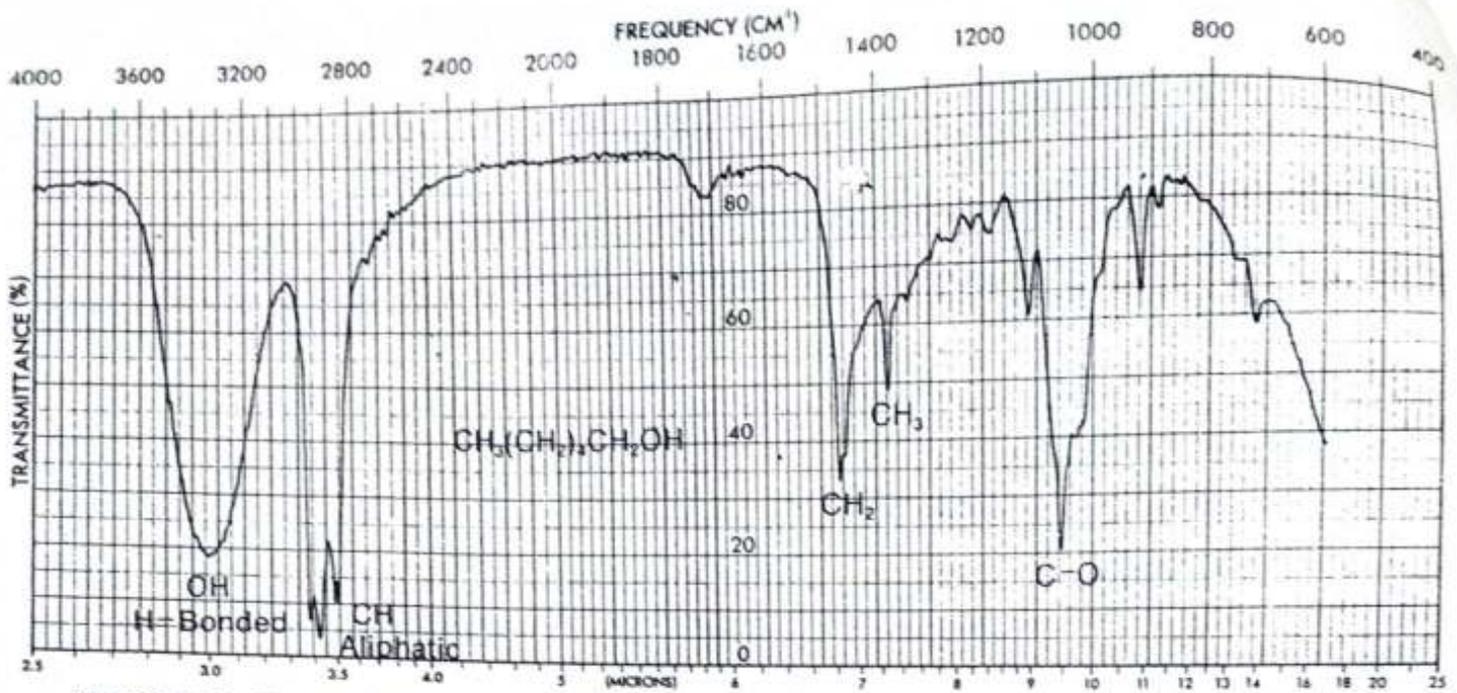


FIGURE 2-26 The Infrared Spectrum of 1-Hexanol (Neat Liquid, Salt Plates)

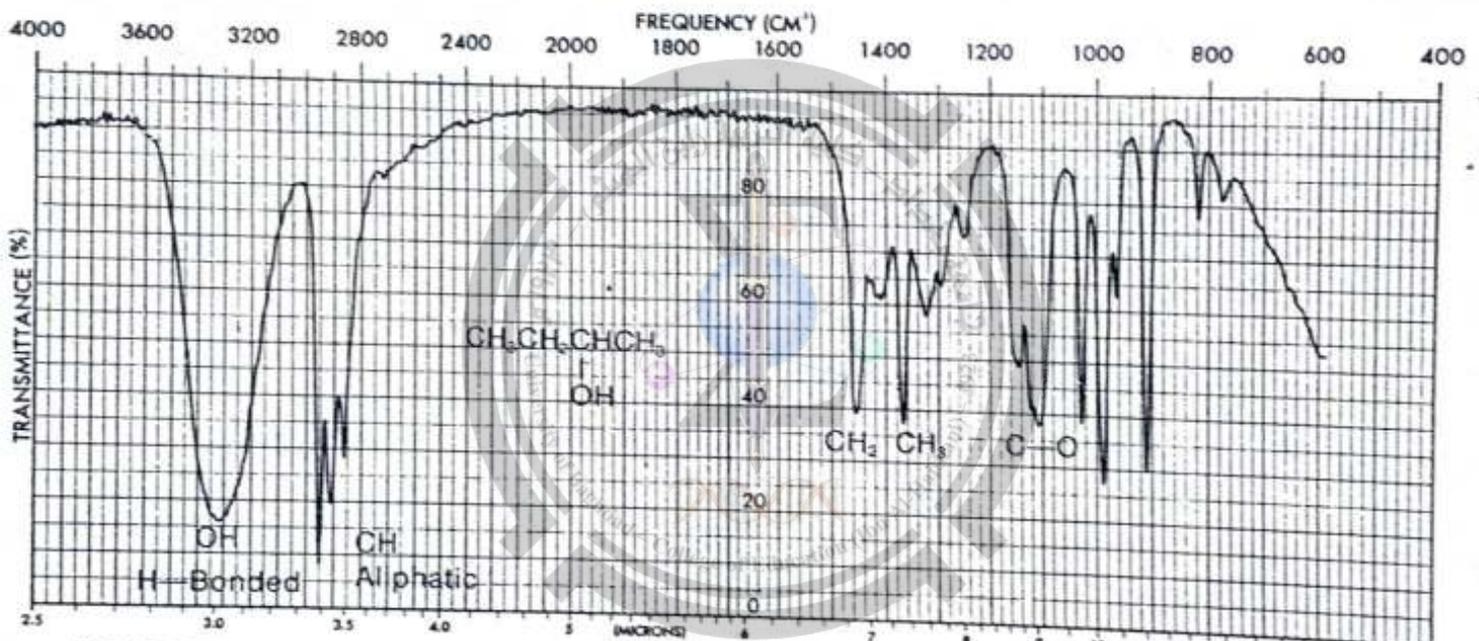


FIGURE 2-27 The Infrared Spectrum of 2-Butanol (Neat Liquid, Salt Plates)

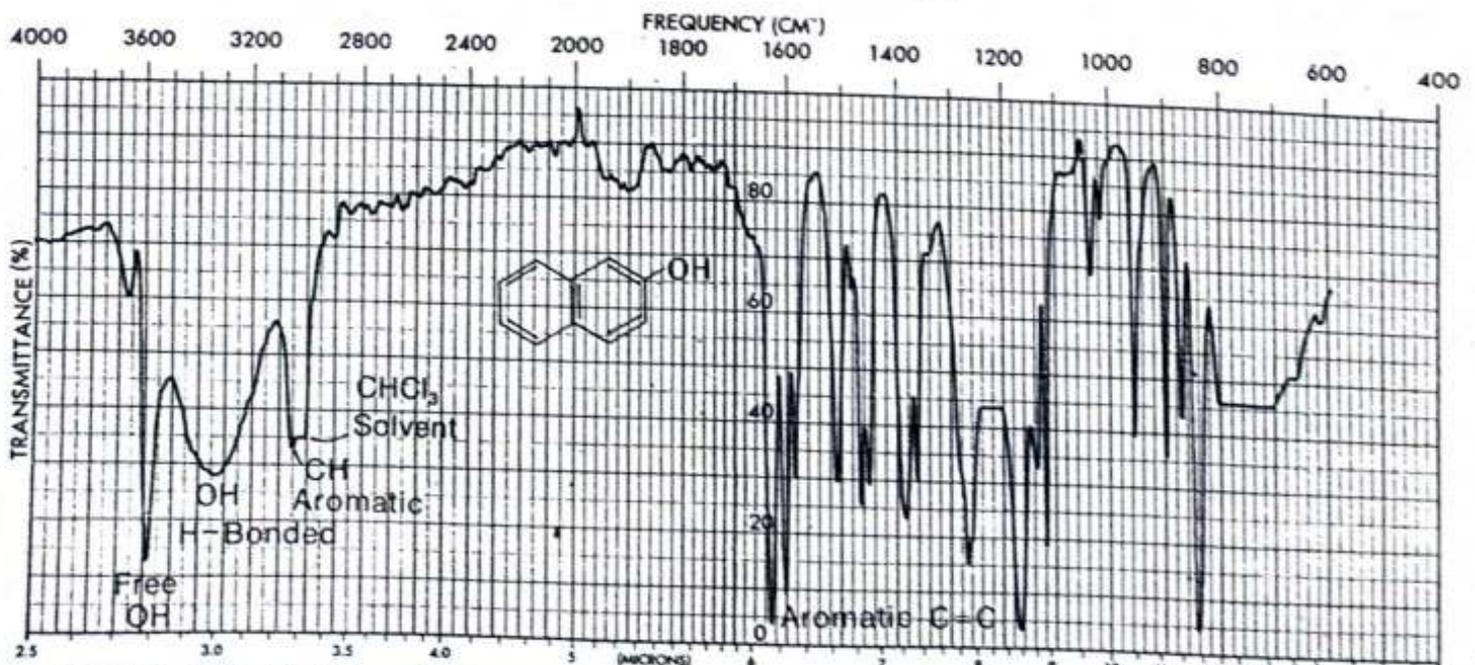


FIGURE 2-28 The Infrared Spectrum of 2-Naphthol Showing Both Free and Hydrogen-Bonded OH (CHCl_3 Solution)

ETHERS

C-O The most prominent band is that due to C-O stretch, $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ($7.7-10.0\ \mu$). Absence of C=O and O-H is required to be sure that C-O stretch is not due to an alcohol or ester. Phenyl and vinyl ethers give two strong bands at each end of this range; aliphatic ethers give one strong band to the right.

Examples: Butyl ether (Fig. 2-30) and anisole (Fig. 2-31)

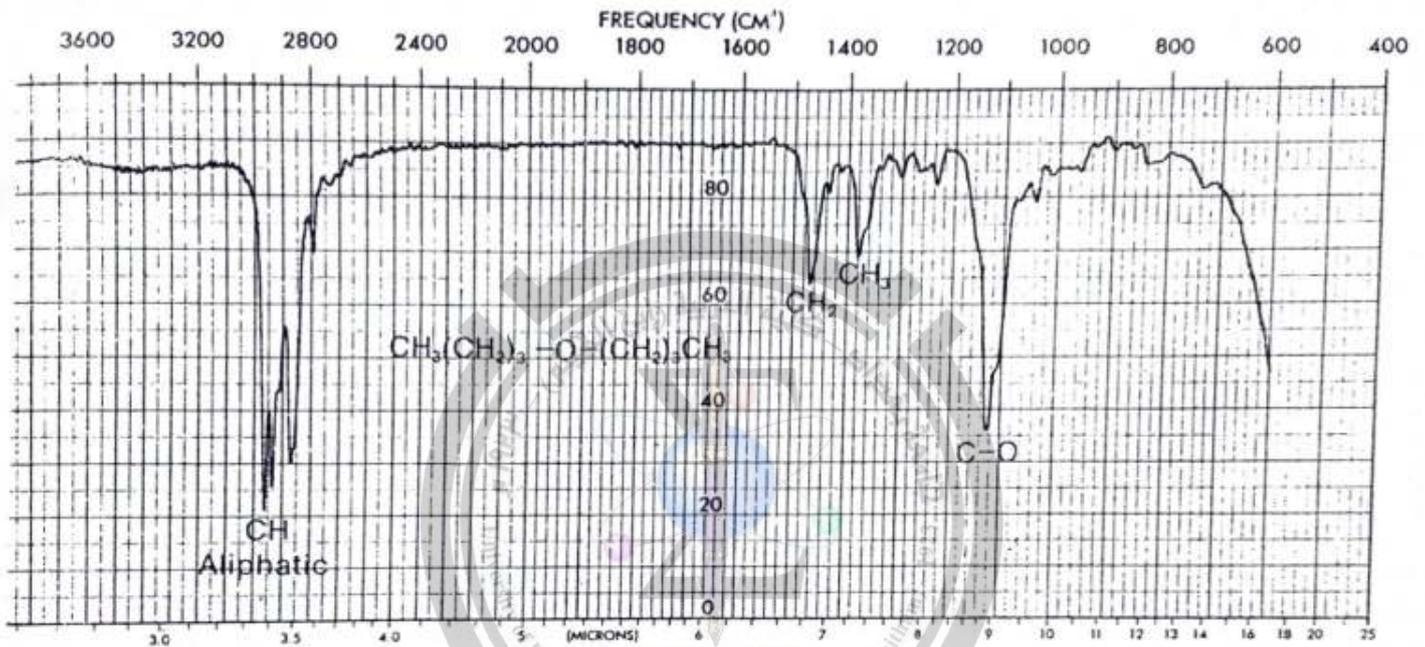


FIGURE 2-30 The Infrared Spectrum of Butyl Ether (Neat Liquid, Salt Plates)

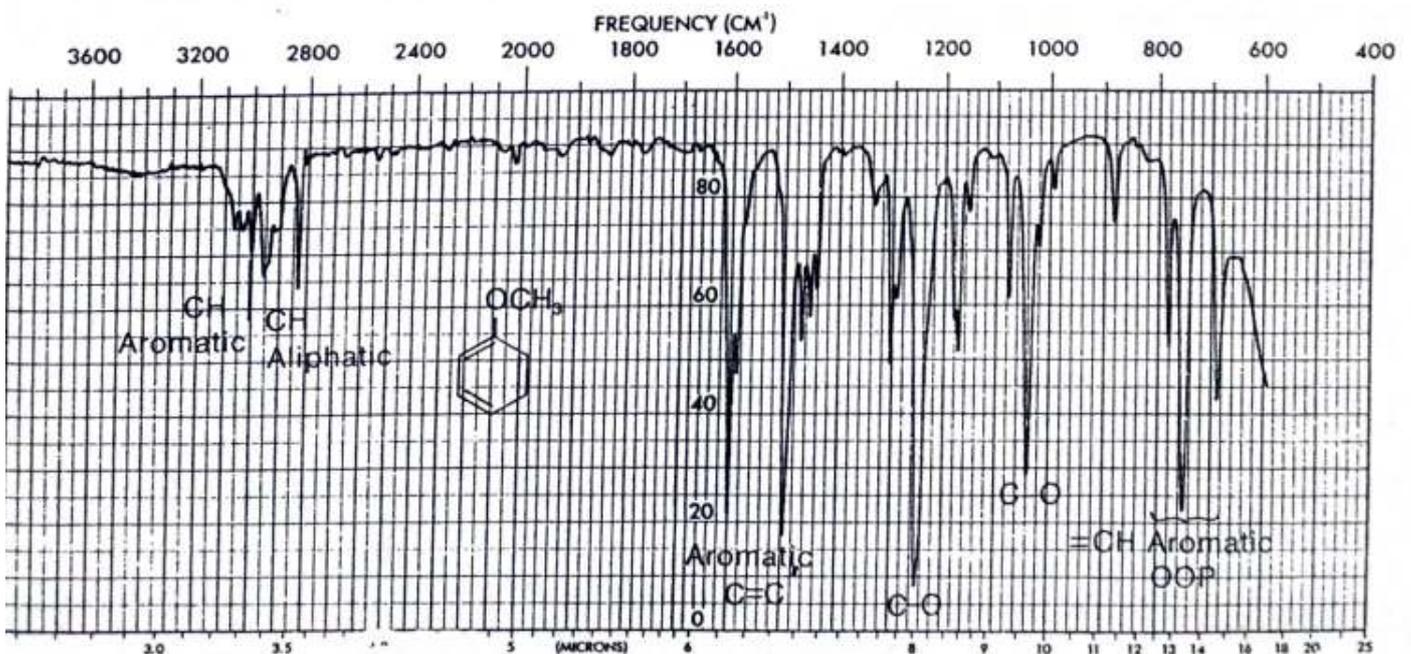


FIGURE 2-31 The Infrared Spectrum of Anisole (Neat Liquid, Salt Plates)

INFRARED SPECTROSCOPY

B. ALDEHYDES

C=O stretch at approximately 1725 cm^{-1} ($5.80\ \mu$) is normal.
 Conjugation moves the absorption to the right.

C-H stretch, aldehyde hydrogen (-CHO), consists of *weak* bands at about 2750 cm^{-1} ($3.65\ \mu$) and 2850 cm^{-1} ($3.50\ \mu$). Note that the C-H stretch in alkyl chains does not usually extend this far to the right.

Examples: Nonanal (Fig. 2-33), crotonaldehyde (Fig. 2-34), and benzaldehyde (Fig. 2-35).

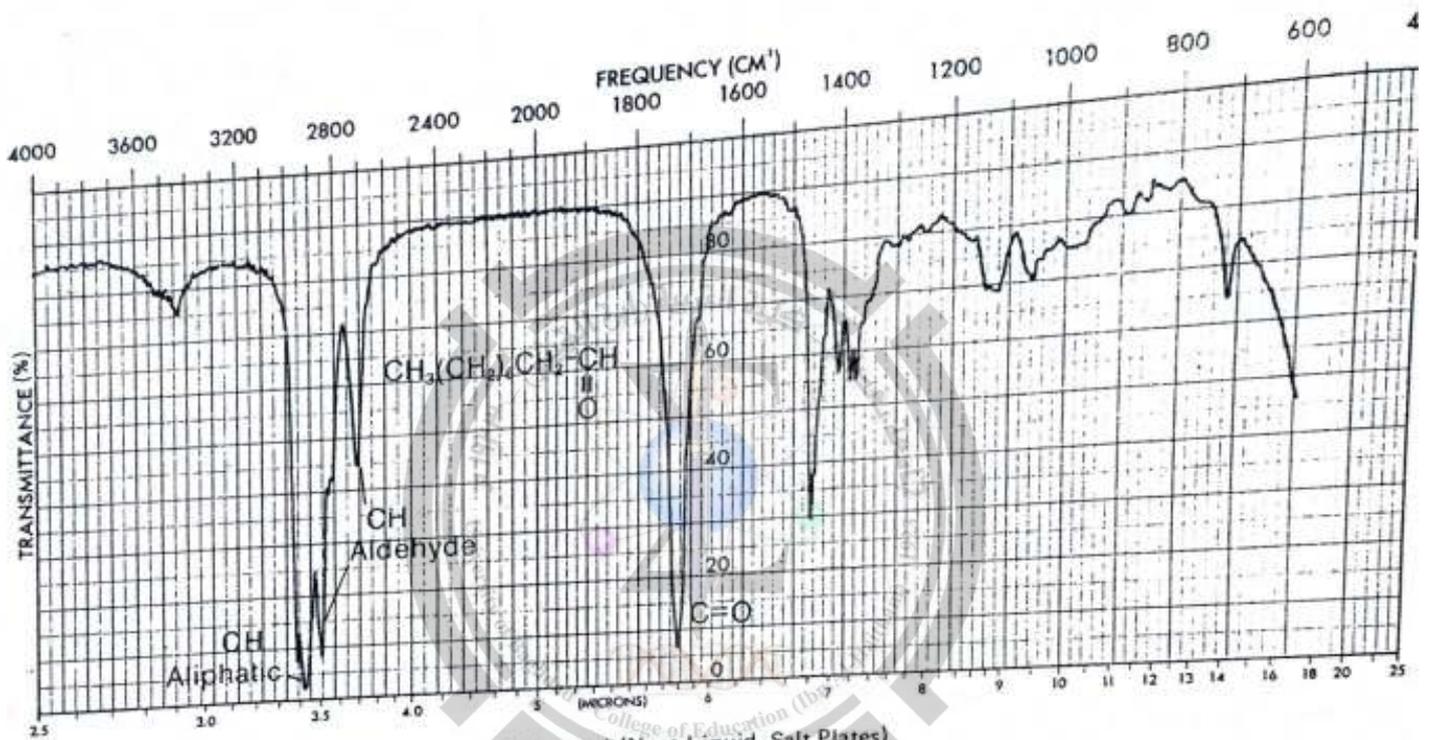


FIGURE 2-33 The Infrared Spectrum of Nonanal (Neat Liquid, Salt Plates)

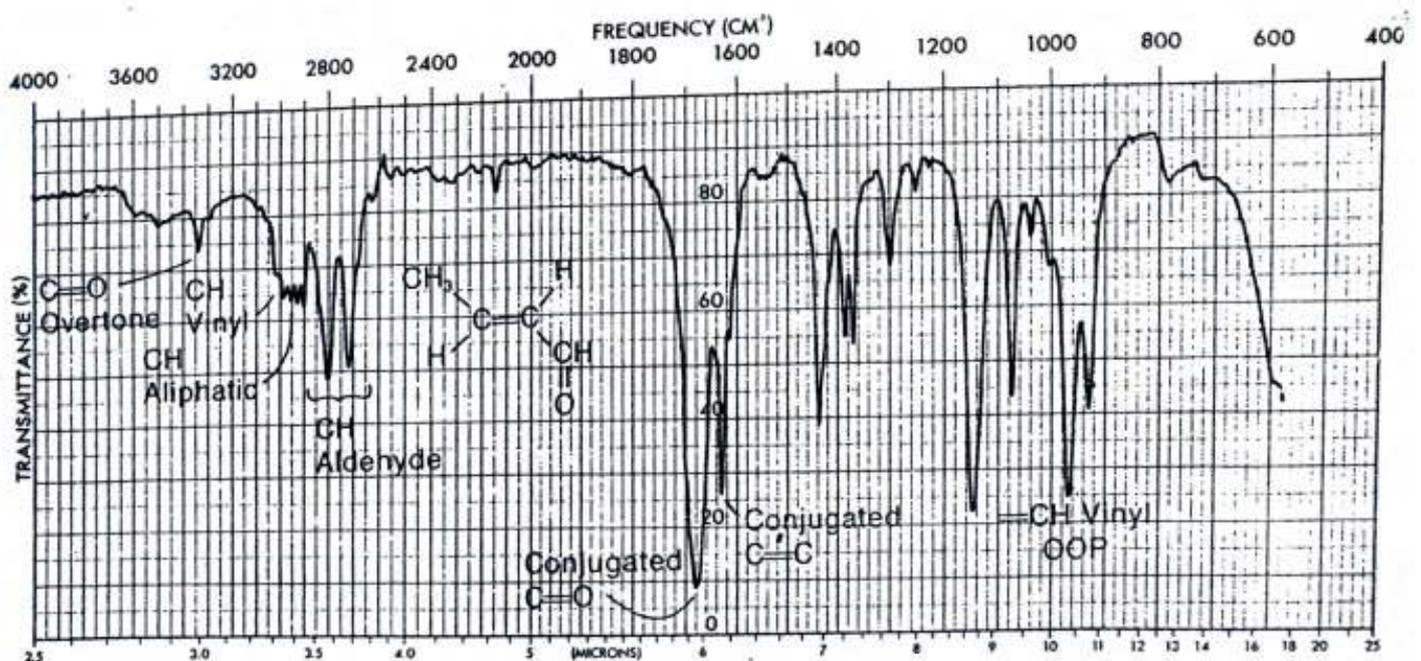


FIGURE 2-34 The Infrared Spectrum of Crotonaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)

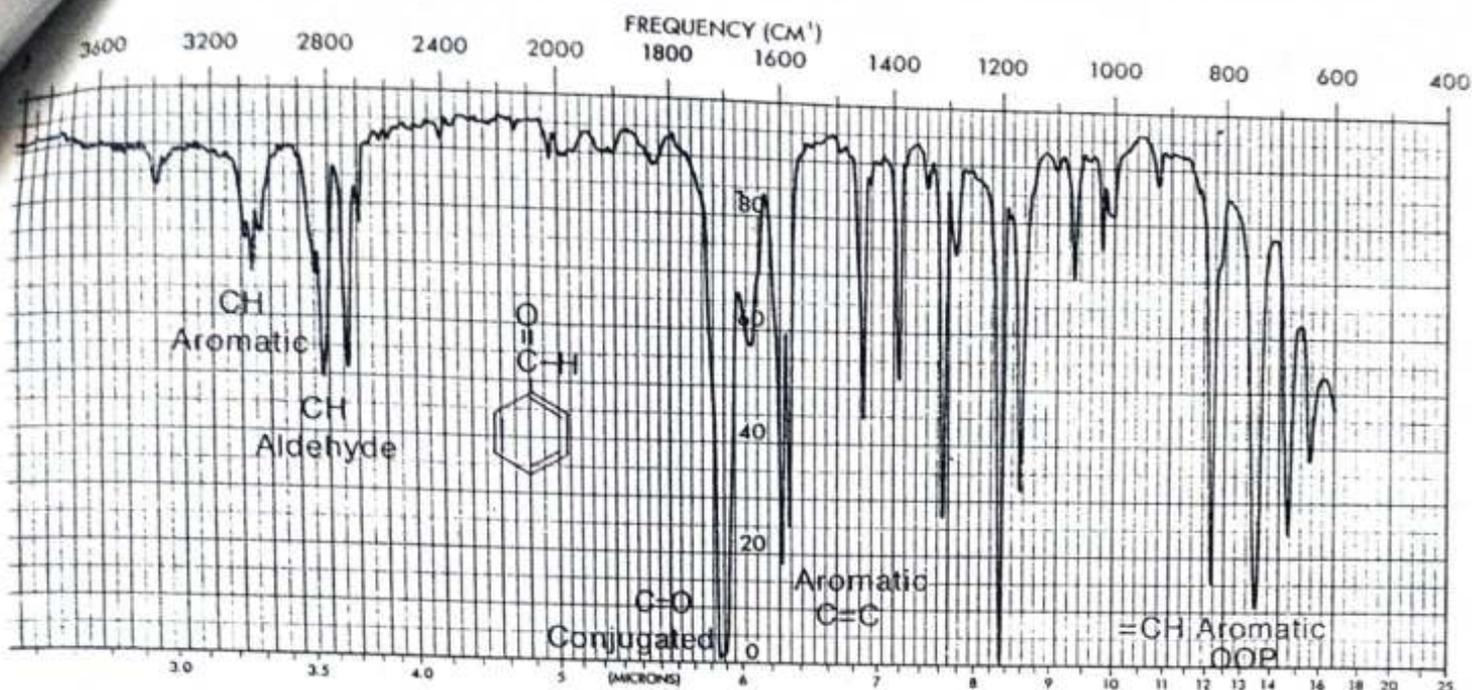


FIGURE 2-35 The Infrared Spectrum of Benzaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

Conjugation of the carbonyl group with an aryl or an α, β -double bond shifts the normal $\text{C}=\text{O}$ stretching band to the right as predicted in Section 2.13A-1. This effect is seen in crotonaldehyde (Fig. 2-34), which has α, β -unsaturation, and in benzaldehyde (Fig. 2-35), in which an aryl group is attached directly to the carbonyl group. The normal aldehyde stretching frequency at 1725 cm^{-1} (5.80μ) is shown in the spectrum of nonanal (Fig. 2-33). Since the positions of these absorptions are not that different from those of ketones, one may not easily distinguish between aldehydes and ketones on this basis.

The $\text{C}-\text{H}$ stretching vibrations found in aldehydes at about 2750 cm^{-1} (3.65μ) and 2850 cm^{-1} (3.50μ) are extremely important for distinguishing between ketones and aldehydes. The band at 2750 cm^{-1} (3.65μ) is probably the more useful of the pair because it appears in a region where other $\text{C}-\text{H}$ absorptions (CH_3 , CH_2 , etc.) are absent. If this band is present, together with the proper $\text{C}=\text{O}$ absorption value, an aldehyde functional group is almost certainly indicated.

The medium intensity absorption in nonanal (Fig. 2-33) at 1460 cm^{-1} (6.85μ) is due to the scissoring (bending) vibration of the CH_2 group next to the carbonyl group. Methylene groups often absorb more strongly when they are attached directly to a carbonyl group.

C. KETONES

$\text{C}=\text{O}$ stretch at approximately 1715 cm^{-1} (5.83μ) is normal. Conjugation moves the absorption to the right. Ring strain moves the absorption to the left in cyclic ketones.

Examples: Methyl isopropyl ketone (Fig. 2-3), mesityl oxide (Fig. 2-36), acetophenone (Fig. 2-37), and cyclopentanone (Fig. 2-38).

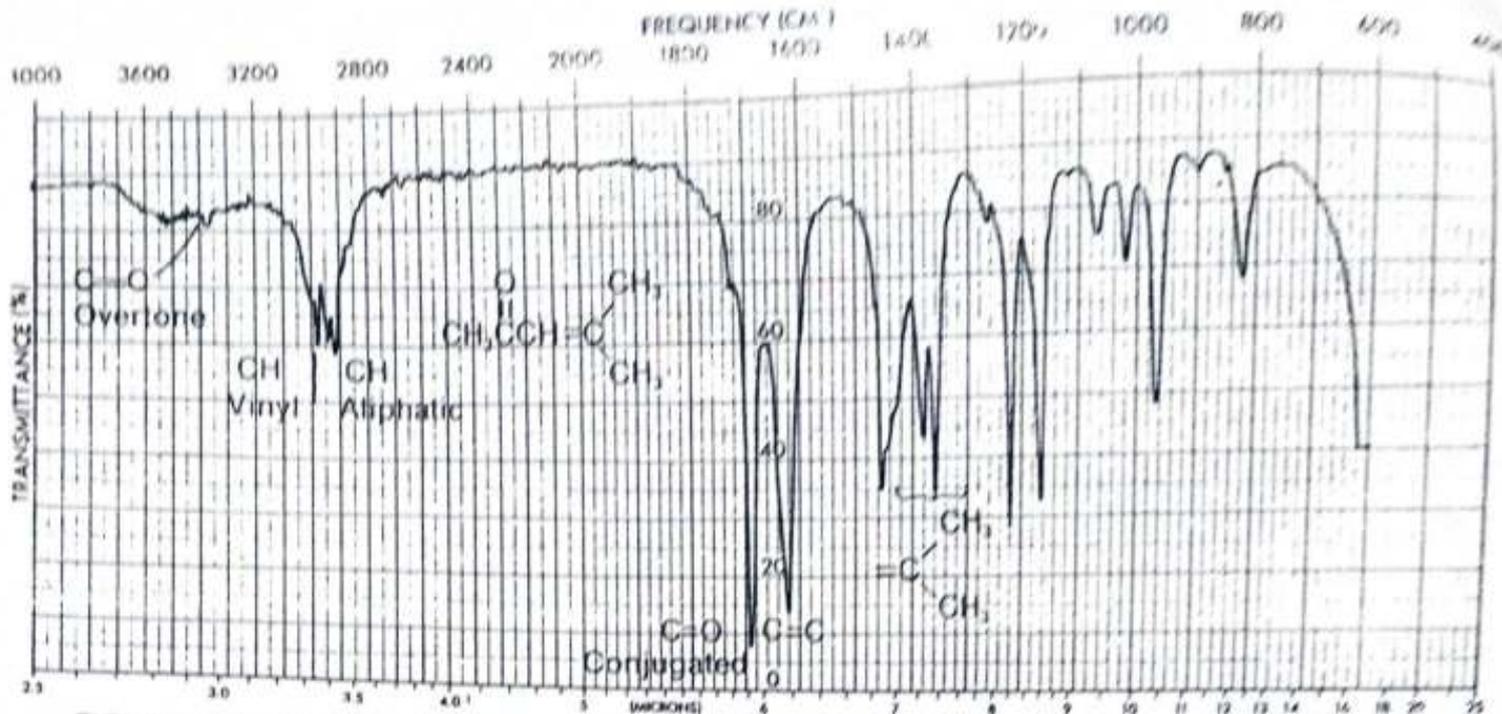


FIGURE 2-36 The Infrared Spectrum of Mesityl Oxide (Neat Liquid, Salt Plates)

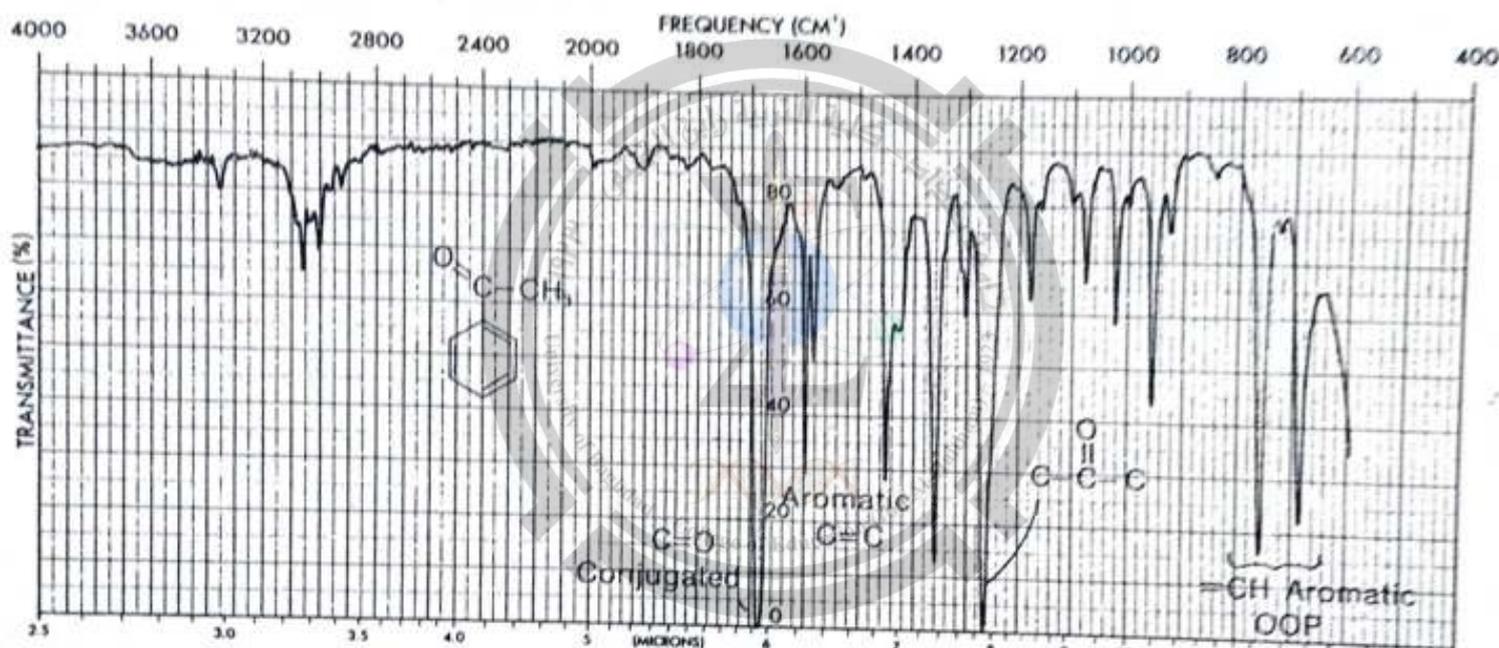


FIGURE 2-37 The Infrared Spectrum of Acetophenone (Neat Liquid, Salt Plates)

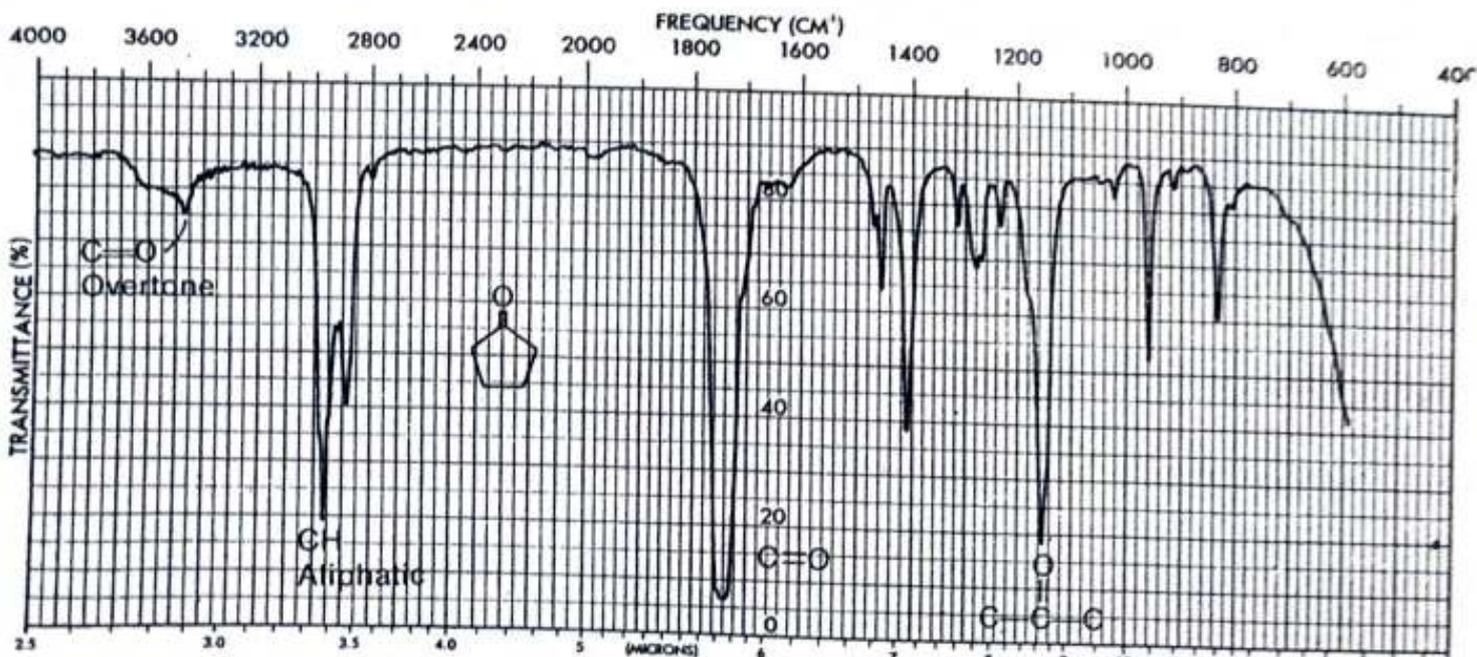


FIGURE 2-38 The Infrared Spectrum of Cyclopentanone (Neat Liquid, Salt Plates)

D. CARBOXYLIC ACIDS

O-H stretch, usually *very broad* (strongly H-bonded), 3400 to 2400 cm^{-1} (2.94 to $4.17\ \mu$), often interferes with C-H absorptions.

C=O stretch, broad, 1730 to 1700 cm^{-1} (5.8 to $5.9\ \mu$).

Conjugation moves the absorption to the right.

C-O stretch, in range of 1320 to 1210 cm^{-1} (7.6 to $8.3\ \mu$), medium intensity.

Examples: Isobutyric acid (Fig. 2-41) and benzoic acid (Fig. 2-42).

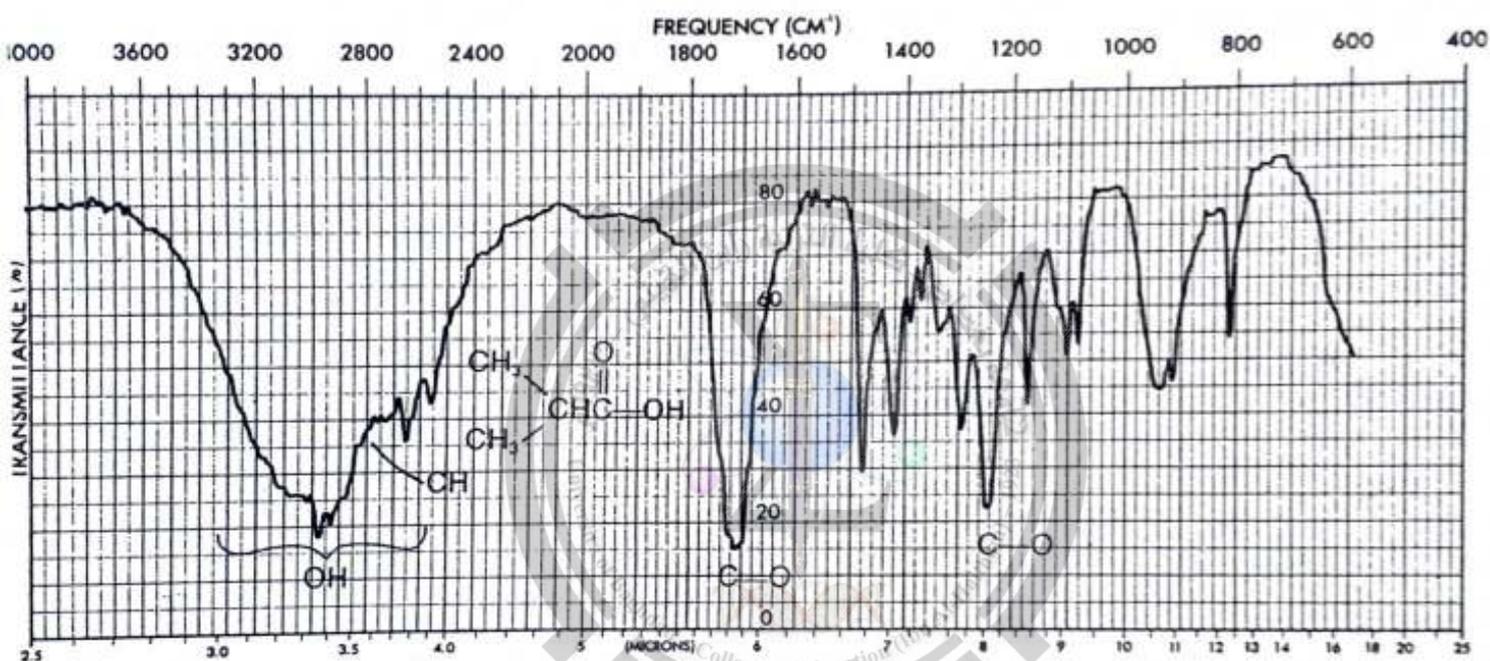


FIGURE 2-41 The Infrared Spectrum of Isobutyric Acid (Neat Liquid, Salt Plates)

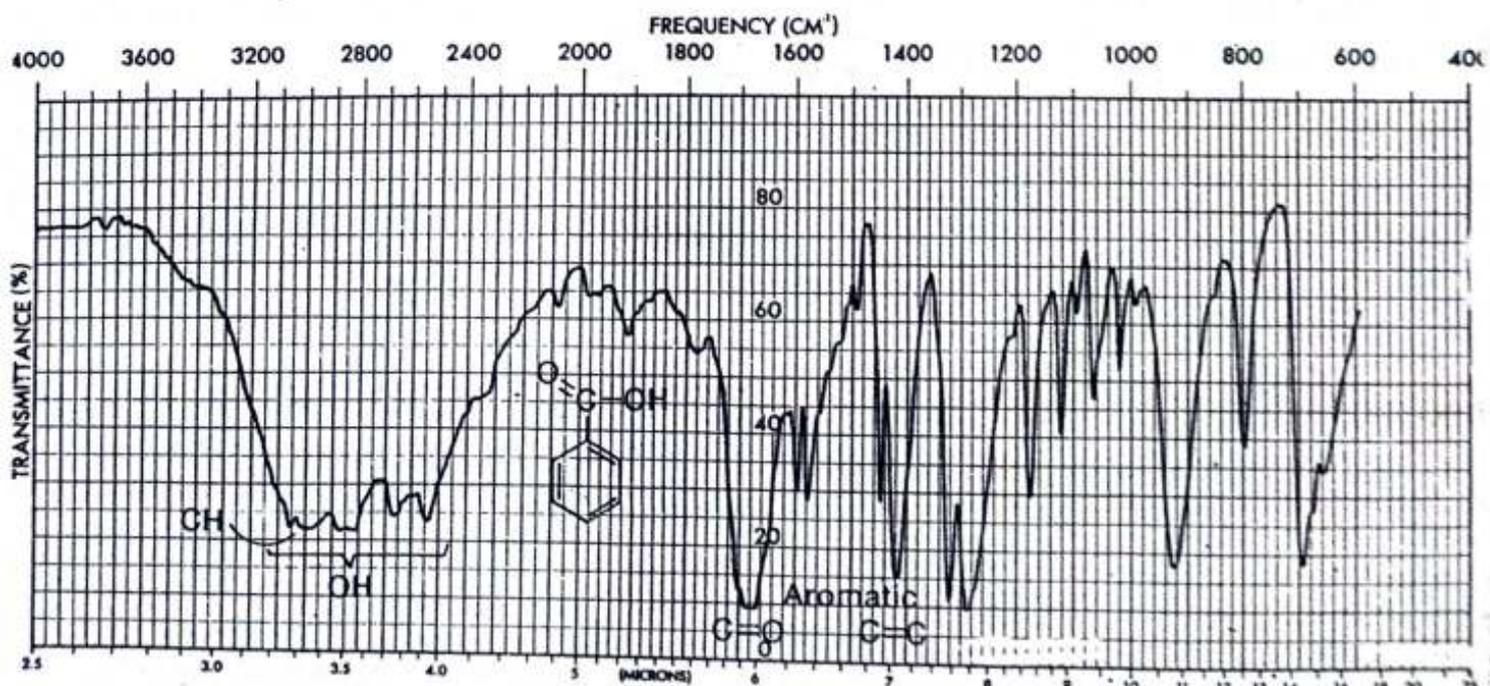


FIGURE 2-42 The Infrared Spectrum of Benzoic Acid (Solid phase, KBr)

DISCUSSION SECTION

The most characteristic feature in the spectrum of a carboxylic acid is the extremely broad O-H absorption occurring in the region from 3400 to 2400 cm^{-1} (2.94 to $4.17\ \mu$). This band is attributed to the *strong* hydrogen bonding present in the dimer, discussed in the introduction to Section 2.13. The absorption will often obscure the C-H stretching vibrations that occur in the same region. If this broad hydrogen bonded band is present *together* with the proper C=O absorption value, a carboxylic acid is almost certainly indicated. The spectra of an aliphatic and an aromatic carboxylic acid are shown in Figures 2-41 and 2-42, respectively.

The carbonyl stretching absorption, which occurs at about 1730 to 1700 cm^{-1} (5.78 to $5.88\ \mu$) for the dimer, is usually broader and more intense than that present in an aldehyde or ketone. For most acids, when the acid is diluted with a solvent, the C=O absorption appears between 1760 and 1730 cm^{-1} (5.68 to $5.78\ \mu$) for the monomer. However, experimentally one does not often see the monomer, since it is usually easier to run the spectrum as a neat liquid. Under these conditions, as well as in a potassium bromide pellet, the dimer exists. It should be noted that some acids exist as dimers even at high dilution. Conjugation usually shifts the absorption band to the right (lower frequency) as predicted in Section 2.13A-1, and as shown in the spectrum of benzoic acid (Fig. 2-42). Salts of carboxylic acids are discussed in Section 2.17.

The C-O stretching vibration for acids (dimer) appears near 1260 cm^{-1} ($7.94\ \mu$) as a medium intensity band. A broad band, attributed to the hydrogen bonded O-H out-of-plane bending vibration, appears at about 930 cm^{-1} ($10.75\ \mu$). This latter band is usually of low to medium intensity.

E. ESTERS $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array} \right)$

C=O stretch occurs at about 1735 cm^{-1} ($5.76\ \mu$) in normal esters.

- Conjugation in the R part moves the absorption to the right.
- Conjugation with the O in the R' part moves the absorption to the left.
- Ring strain (lactones) moves the absorption to the left.

C-O stretch, two or more bands, one stronger and broader than the other, is in the range from 1300 to 1000 cm^{-1} (7.7 to $10.0\ \mu$).

Examples: Vinyl acetate (Fig. 2-10), ethyl butyrate (Fig. 2-43), methyl methacrylate (Fig. 2-44), methyl benzoate (Fig. 2-45), methyl salicylate (Fig. 2-46), and γ -butyrolactone (Fig. 2-47).

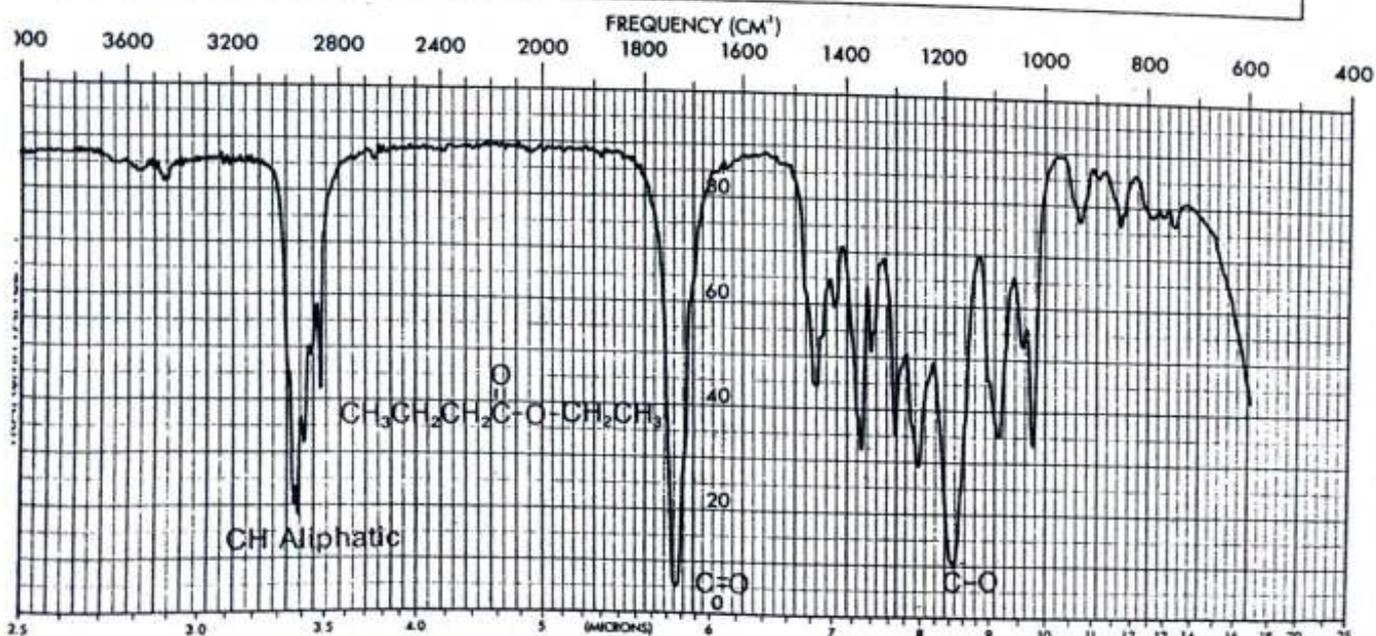


FIGURE 2-43 The Infrared Spectrum of Ethyl Butyrate (Neat Liquid, Salt Plates)

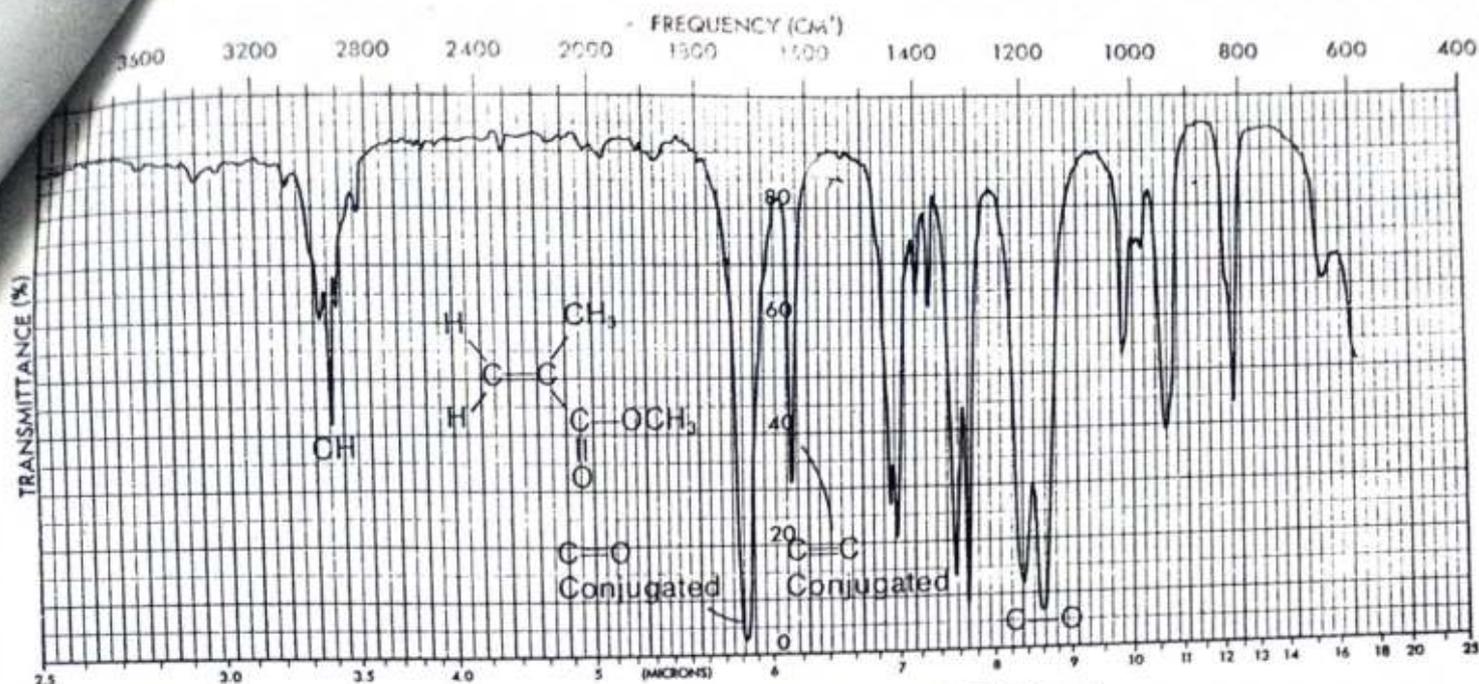


FIGURE 2-44 The Infrared Spectrum of Methyl Methacrylate (Neat Liquid, Salt Plates)

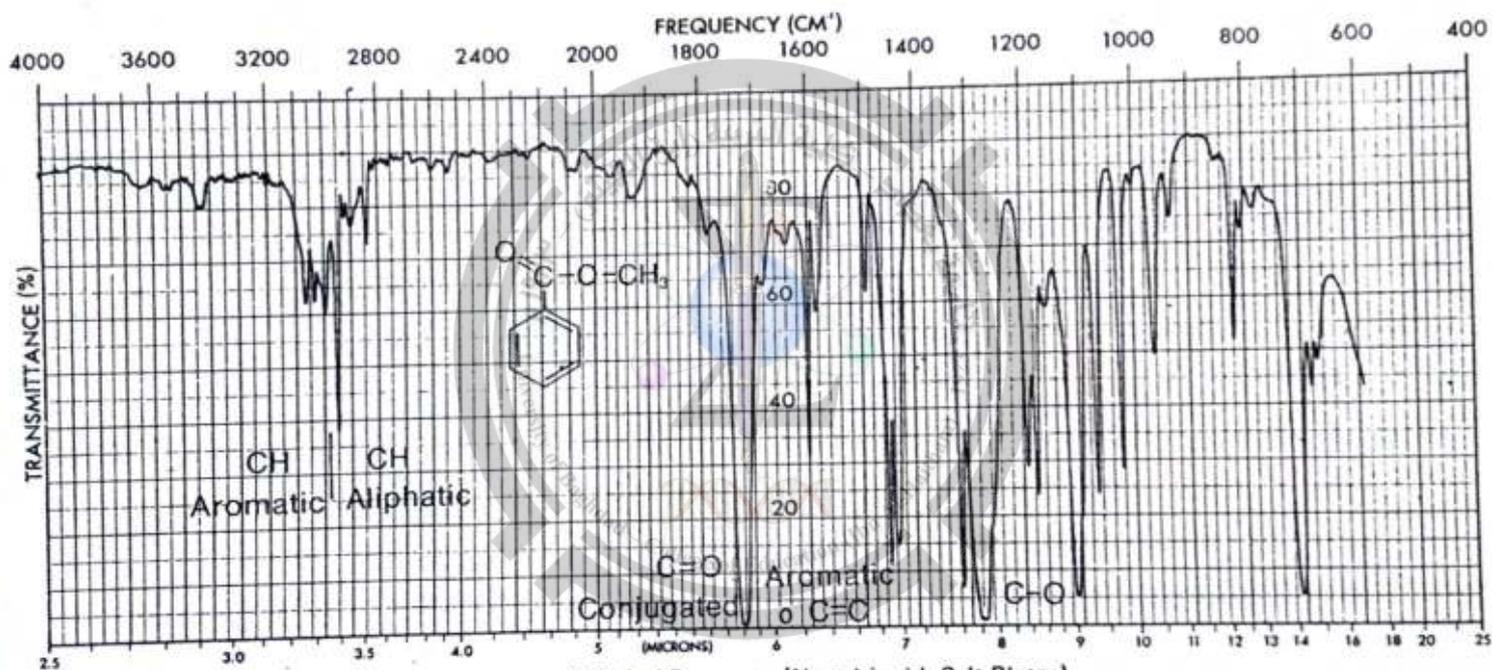


FIGURE 2-45 The Infrared Spectrum of Methyl Benzoate (Neat Liquid, Salt Plates)

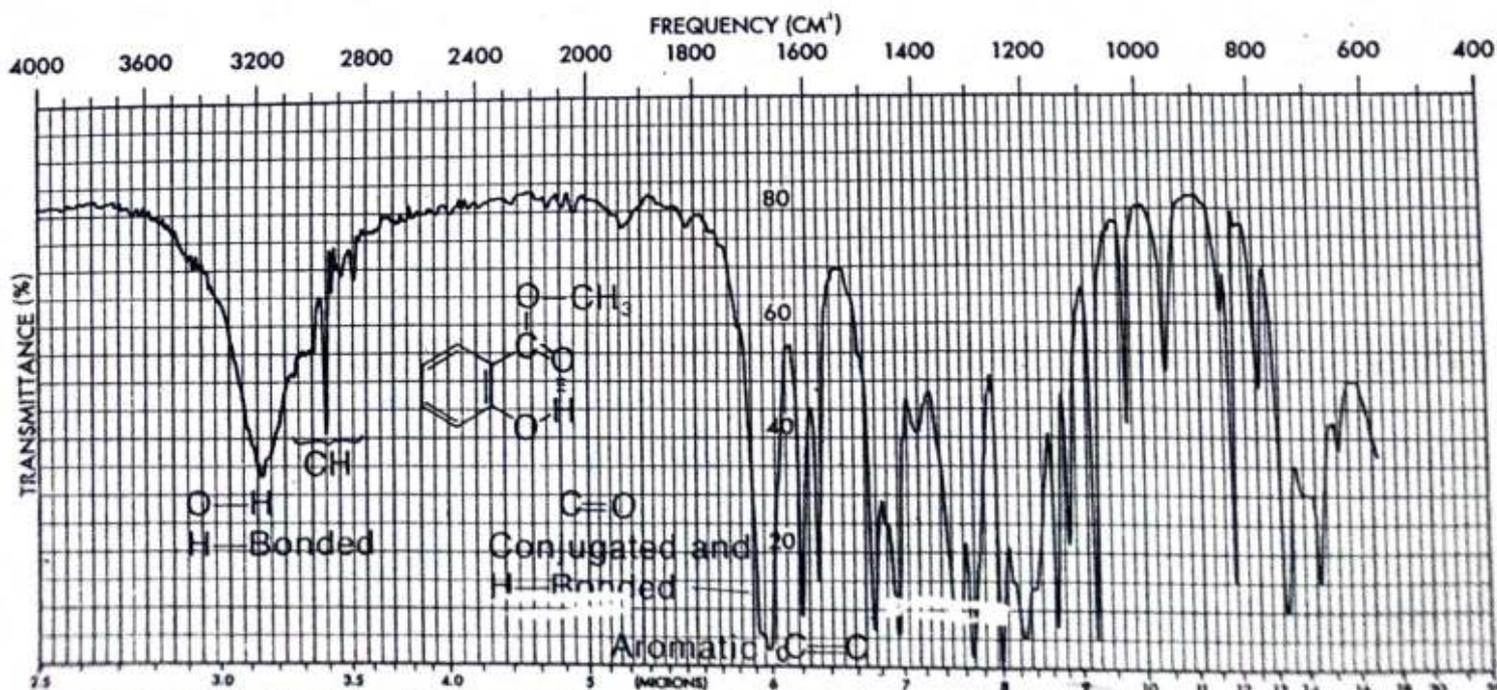


FIGURE 2-46 The Infrared Spectrum of Methyl Salicylate (Neat Liquid, Salt Plates)

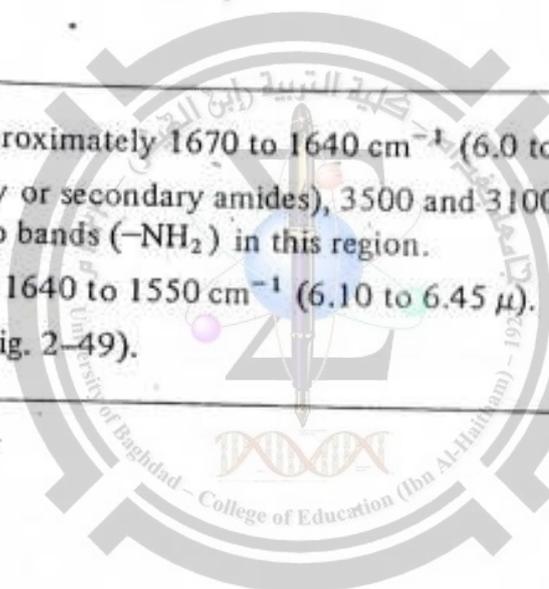
F. AMIDES

C=O stretch is at approximately 1670 to 1640 cm^{-1} (6.0 to $6.1\ \mu$).

N-H stretch (primary or secondary amides), 3500 and 3100 cm^{-1} (2.86 to $3.23\ \mu$). Primary amides have two bands ($-\text{NH}_2$) in this region.

N-H bending around 1640 to 1550 cm^{-1} (6.10 to $6.45\ \mu$).

Example: Benzamide (Fig. 2-49).



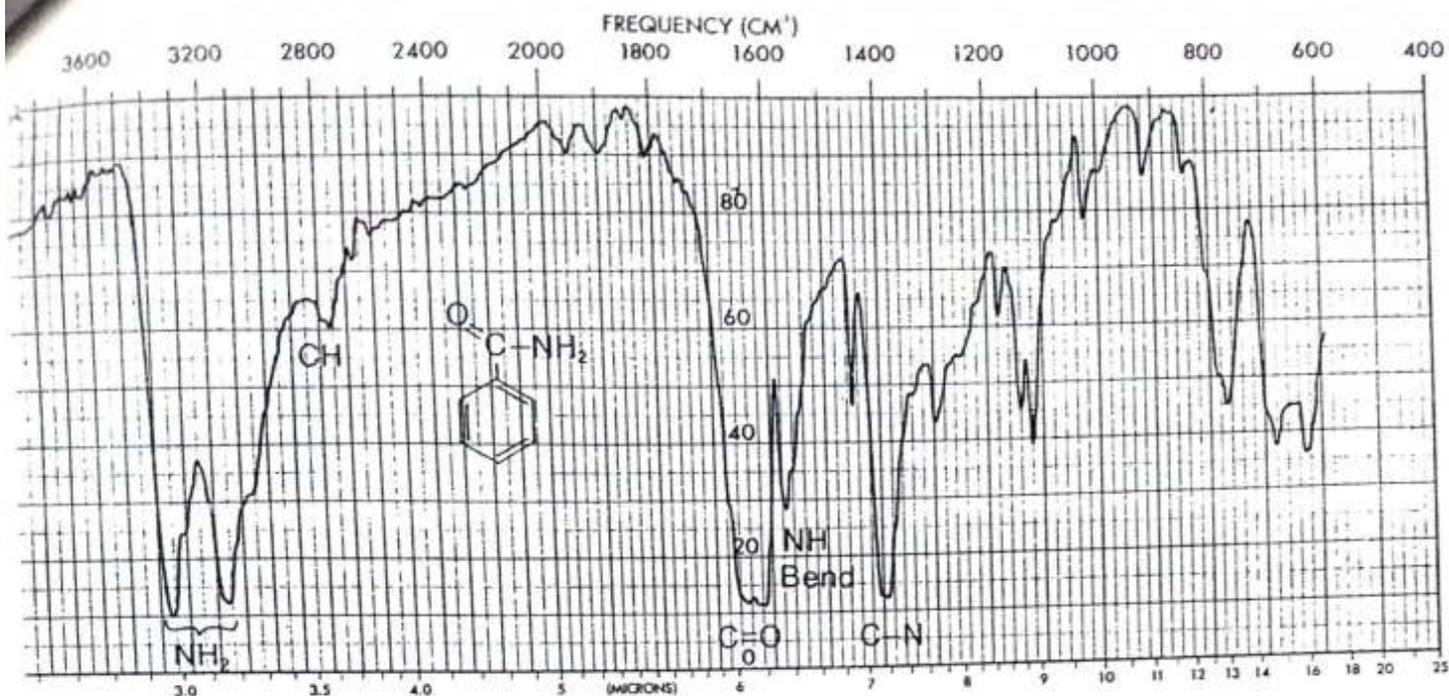
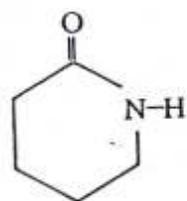


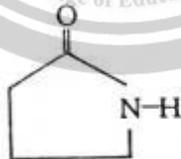
FIGURE 2-49 The Infrared Spectrum of Benzamide (Solid Phase, KBr)

DISCUSSION SECTION

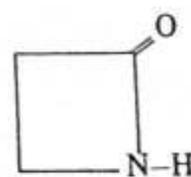
Primary and secondary amides have broad C=O absorptions in the range from 1670 to 1640 cm^{-1} (6.0 to 6.1 μ) when determined in the solid phase (potassium bromide pellet). In very dilute solution, the band appears to the left at about 1690 cm^{-1} (5.92 μ). This effect is similar to that observed for carboxylic acids, in which hydrogen bonding reduces the frequency in the solid state or in concentrated solution. Tertiary amides, which cannot form hydrogen bonds, have C=O frequencies that are not influenced by the physical state and absorb in about the same range as that given above. Cyclic amides (lactams) give the expected increase in frequency for decreasing ring size, as shown for lactones (Table 2-8).



$\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$
 (6.02 μ)



$\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$
 (5.87 μ)



$\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$
 (5.73 μ)

A pair of fairly intense N-H stretching bands appear at about 3350 cm^{-1} (2.99 μ) and 3150 cm^{-1} (3.17 μ) for a primary amide in the solid state (KBr pellet). An example, the spectrum of benzamide, is shown in Figure 2-49. The 3350 and 3150 cm^{-1} bands result from the asymmetric and symmetric vibrations, respectively (Section 2.3). Secondary amides (under high dilution) and lactams give one band in the 3500 to 3100 cm^{-1} (2.86 to 3.23 μ) region. On the other hand, secondary amides in the solid phase give a complex absorption pattern.

Primary and secondary amides give medium intensity bands to the right (1640 to 1550 cm^{-1}) of the C=O absorption, caused by the N-H bending vibration. Unfortunately, in the solid phase this N-H bending vibration may often overlap the C=O absorption. Finally, a C-N stretching vibration occurs at about 1400 cm^{-1} (7.14 μ) for primary amides.

G. ACID CHLORIDES

C=O stretch occurs at about 1800 cm^{-1} ($5.56\ \mu$) in normal acid chlorides. Conjugation moves the absorption to the right.

Examples: Acetyl chloride (Fig. 2-50) and benzoyl chloride (Fig. 2-51).

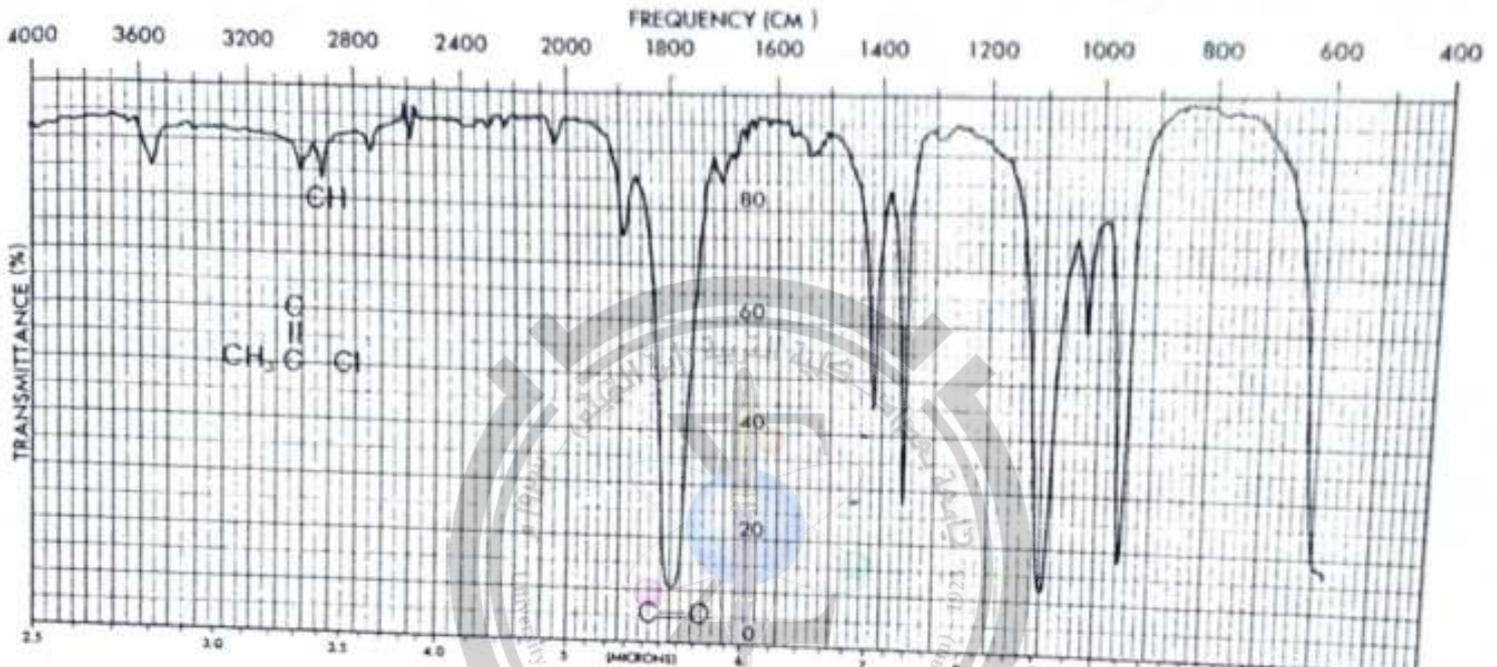


FIGURE 2-50 The Infrared Spectrum of Acetyl Chloride (Neat Liquid, Salt Plates)

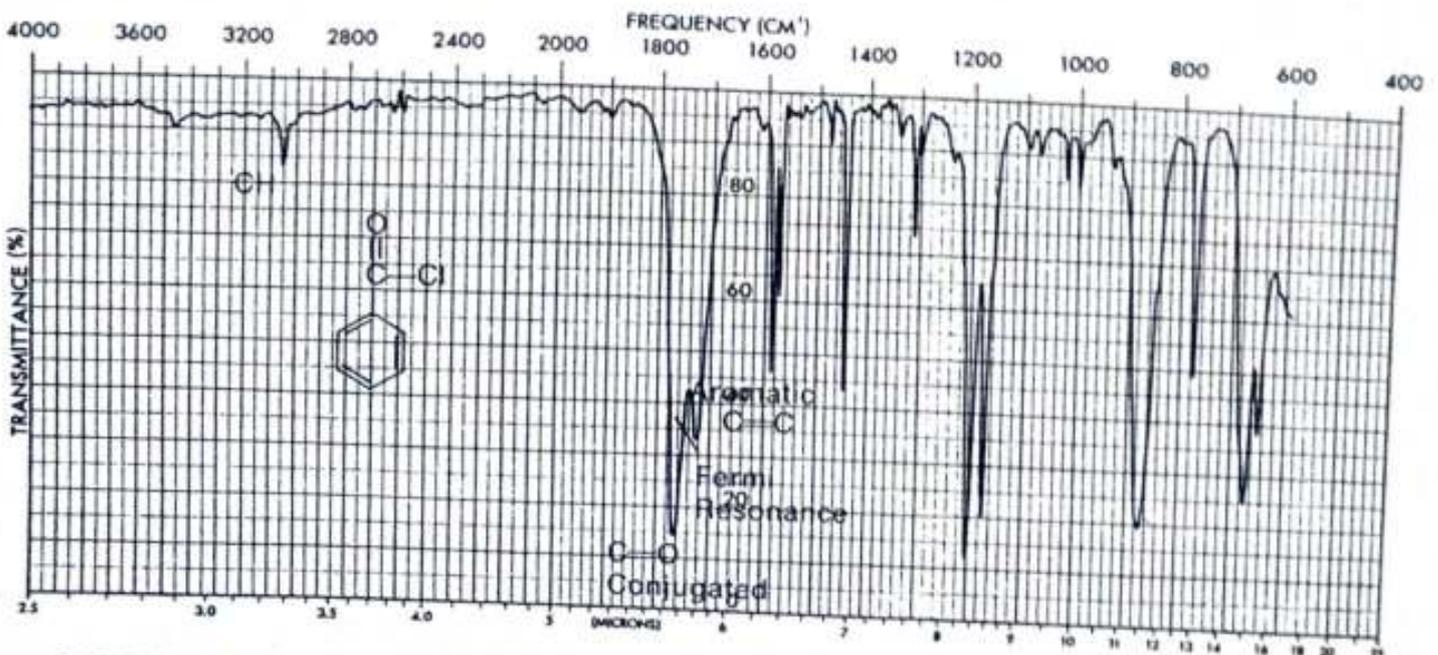


FIGURE 2-51 The Infrared Spectrum of Benzoyl Chloride (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

The strong carbonyl absorption appears at a characteristically high frequency of about 1800 cm^{-1} ($5.56\ \mu$) for saturated acid chlorides. The spectrum of acetyl chloride is shown in Figure 2-50. Conjugated acid chlorides absorb to the right (lower frequency), as predicted in Section 2.13A-1. An example of an aryl substituted acid chloride, benzoyl chloride, is shown in Figure 2-51. In this spectrum, the main absorption occurs at 1770 cm^{-1} ($5.65\ \mu$), but a shoulder appears at 1740 cm^{-1} ($5.78\ \mu$) on the main band. The shoulder probably is a result of an interaction between the C=O band and an overtone of a band appearing at a lower frequency. When a fundamental vibration couples with an overtone or combination band, the coupled vibration is called *Fermi resonance*. This type of interaction can lead to splitting in other carbonyl compounds, as well.

H. ANHYDRIDES

C=O stretch always has *two* bands, $1830\text{ to }1800\text{ cm}^{-1}$ ($5.46\text{ to }5.56\ \mu$) and $1775\text{ to }1740\text{ cm}^{-1}$ ($5.63\text{ to }5.75\ \mu$), with variable relative intensity. Unsaturation moves the absorption to the right. Ring strain (cyclic anhydrides) moves the absorptions to the left.

C-O stretch is at $1300\text{ to }900\text{ cm}^{-1}$ ($7.7\text{ to }11.1\ \mu$).

Example: Acetic anhydride (Fig. 2-52).

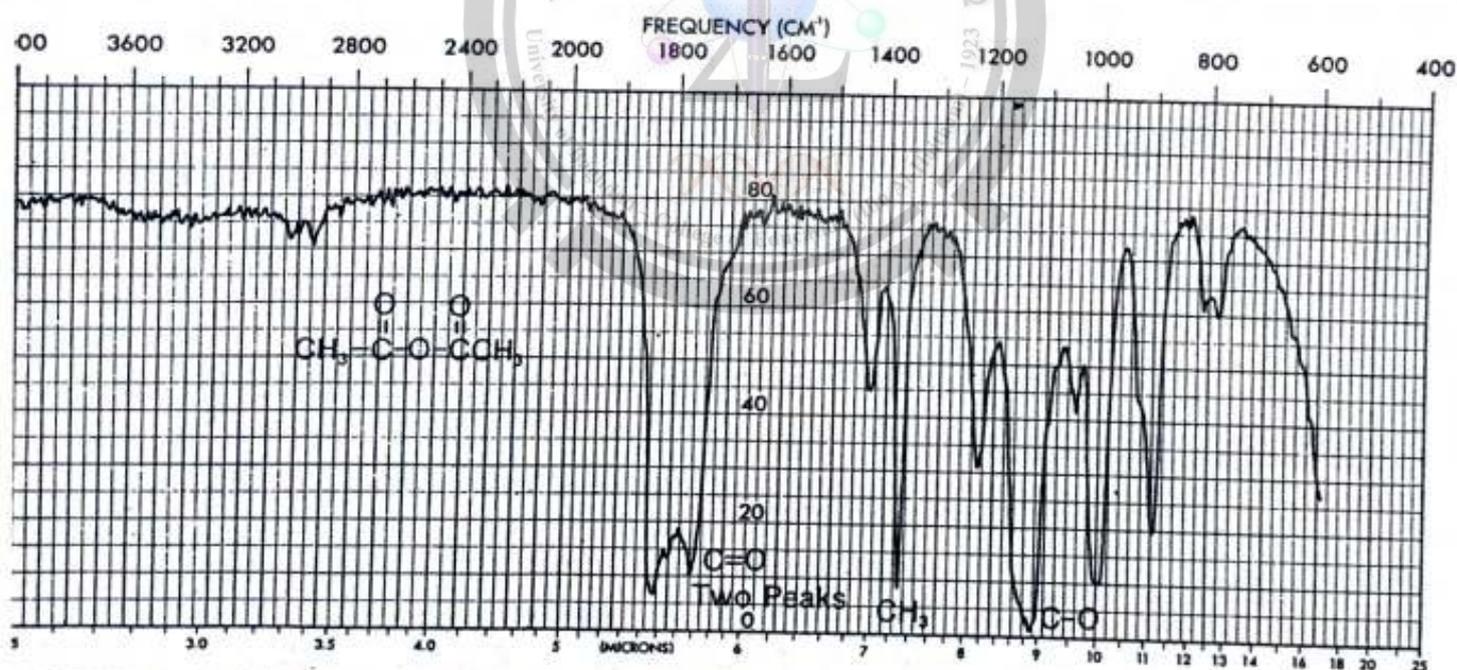


FIGURE 2-52 The Infrared Spectrum of Acetic Anhydride (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

The characteristic pattern for non-cyclic and saturated anhydrides is the appearance of *two strong* bands, not necessarily of equal intensities, in the region from $1830\text{ to }1800\text{ cm}^{-1}$ ($5.46\text{ to }5.56\ \mu$) and $1775\text{ to }1740\text{ cm}^{-1}$ ($5.63\text{ to }5.75\ \mu$). The two bands result from asymmetric and symmetric stretch (Section 2.3). Conjugation shifts the absorption to the right, while cyclization shifts the absorption to the left. The *strong* and *broad* C-O stretching vibration occurs in the region from $1300\text{ to }900\text{ cm}^{-1}$ ($7.7\text{ to }11.1\ \mu$).

AMINES

N-H stretch occurs in the range from 3500 to 3300 cm^{-1} (2.86 to $3.03\ \mu$). Primary amines have *two* bands. Secondary amines have *one* band; a vanishingly weak one for aliphatic compounds and a stronger band for aromatic secondary amines. Tertiary amines have no N-H stretch.

N-H bend in primary amines results in a broad band appearing in the range from 1640 to 1560 cm^{-1} (6.1 to $6.4\ \mu$). Secondary amines absorb near 1500 cm^{-1} ($6.67\ \mu$).

N-H out-of-plane bending absorption sometimes can be observed near 800 cm^{-1} ($12.5\ \mu$).

C-N stretch occurs in the range from 1350 to 1000 cm^{-1} (7.4 to $10.0\ \mu$).

Examples: Butylamine (Fig. 2-53), dibutylamine (Fig. 2-54), tributylamine (Fig. 2-55), N-methylaniline (Fig. 2-56), and *meta*-toluidine (Fig. 2-22).

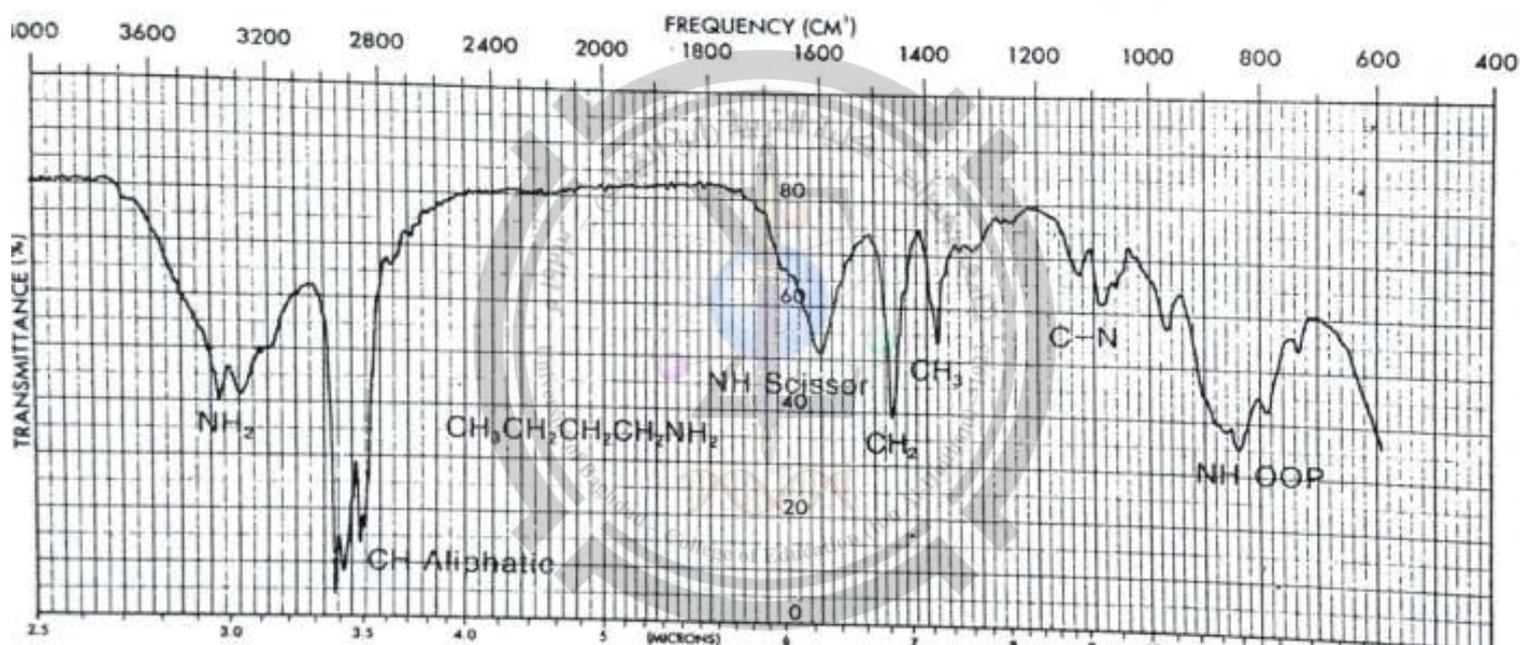


FIGURE 2-53 The Infrared Spectrum of Butylamine (Neat Liquid, Salt Plates)

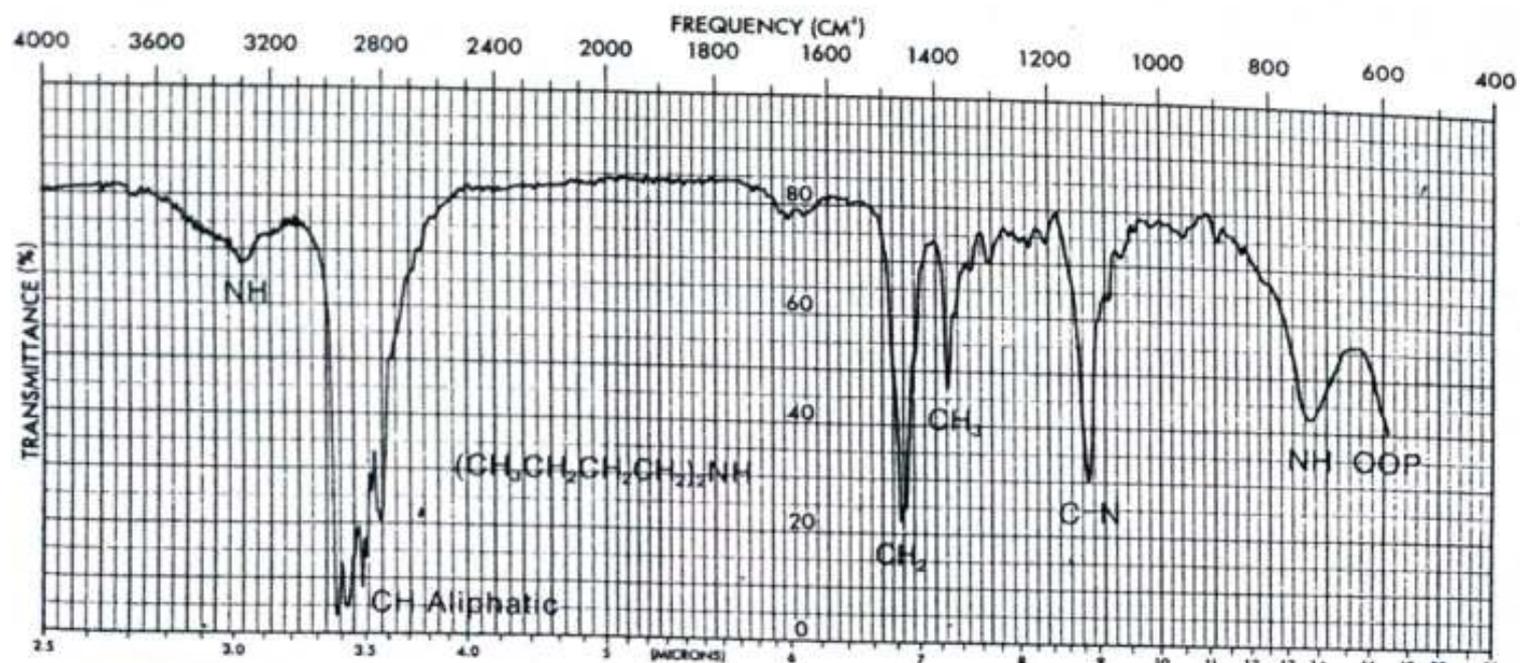


FIGURE 2-54 The Infrared Spectrum of Dibutylamine (Neat Liquid, Salt Plates)

NITRILES, ISOCYANATES AND IMINES

- C≡N stretch is a sharp absorption near 2250 cm^{-1} ($4.44\ \mu$).
Conjugation with double bonds or aromatic rings moves the absorption to the right.
- N=C=O stretch in an isocyanate gives a broad and intense absorption near 2270 cm^{-1} ($4.4\ \mu$).
- N=C=S stretch in an isothiocyanate gives a broad and intense absorption near 2125 cm^{-1} ($4.7\ \mu$).
- C=N- stretch in an imine, oxime, etc. gives a variable intensity absorption in the range from 1690 to 1640 cm^{-1} (5.9 to $6.1\ \mu$).

Examples: Butyronitrile (Fig. 2-57) and benzonitrile (Fig. 2-58).

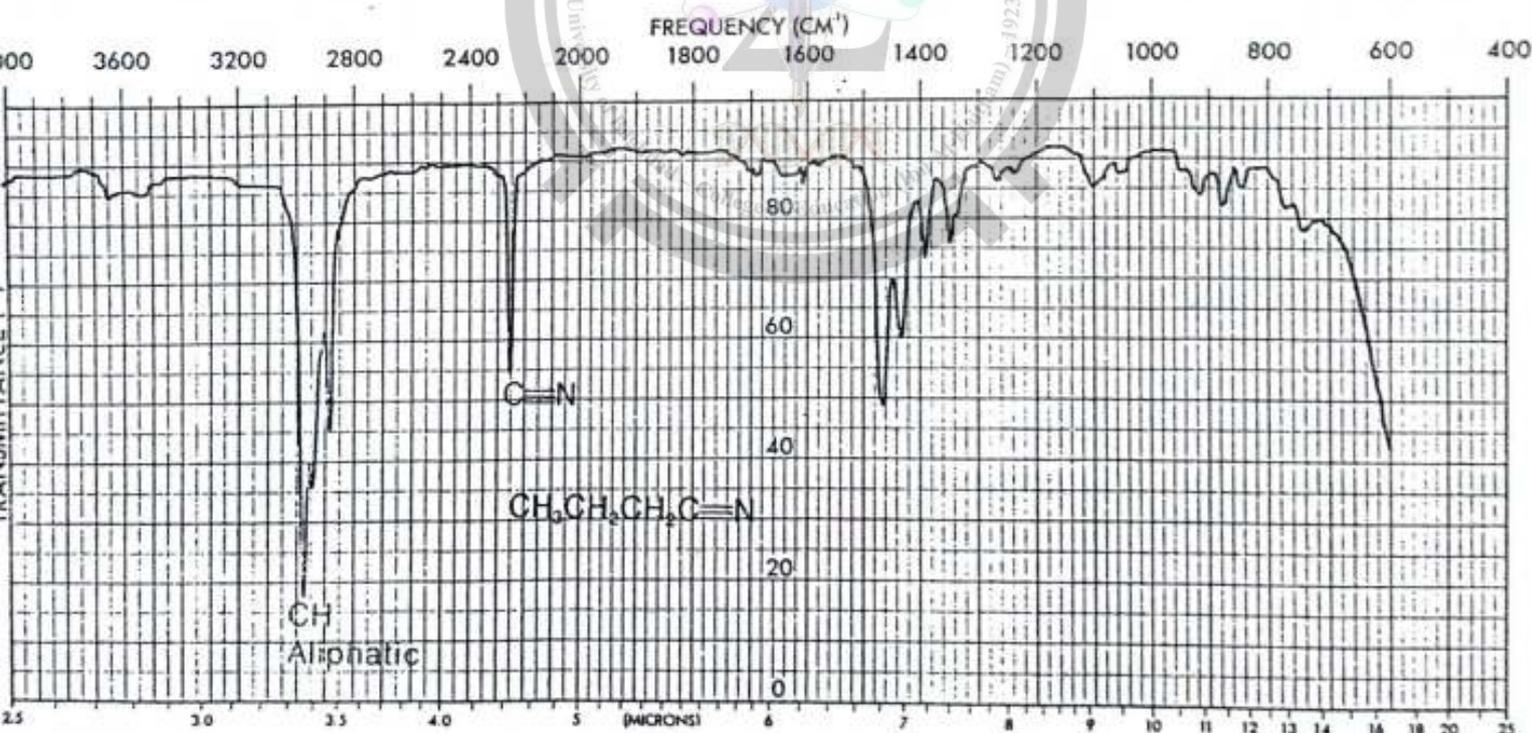


FIGURE 2-57 The Infrared Spectrum of Butyronitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

INFRARED SPECTROSCOPY

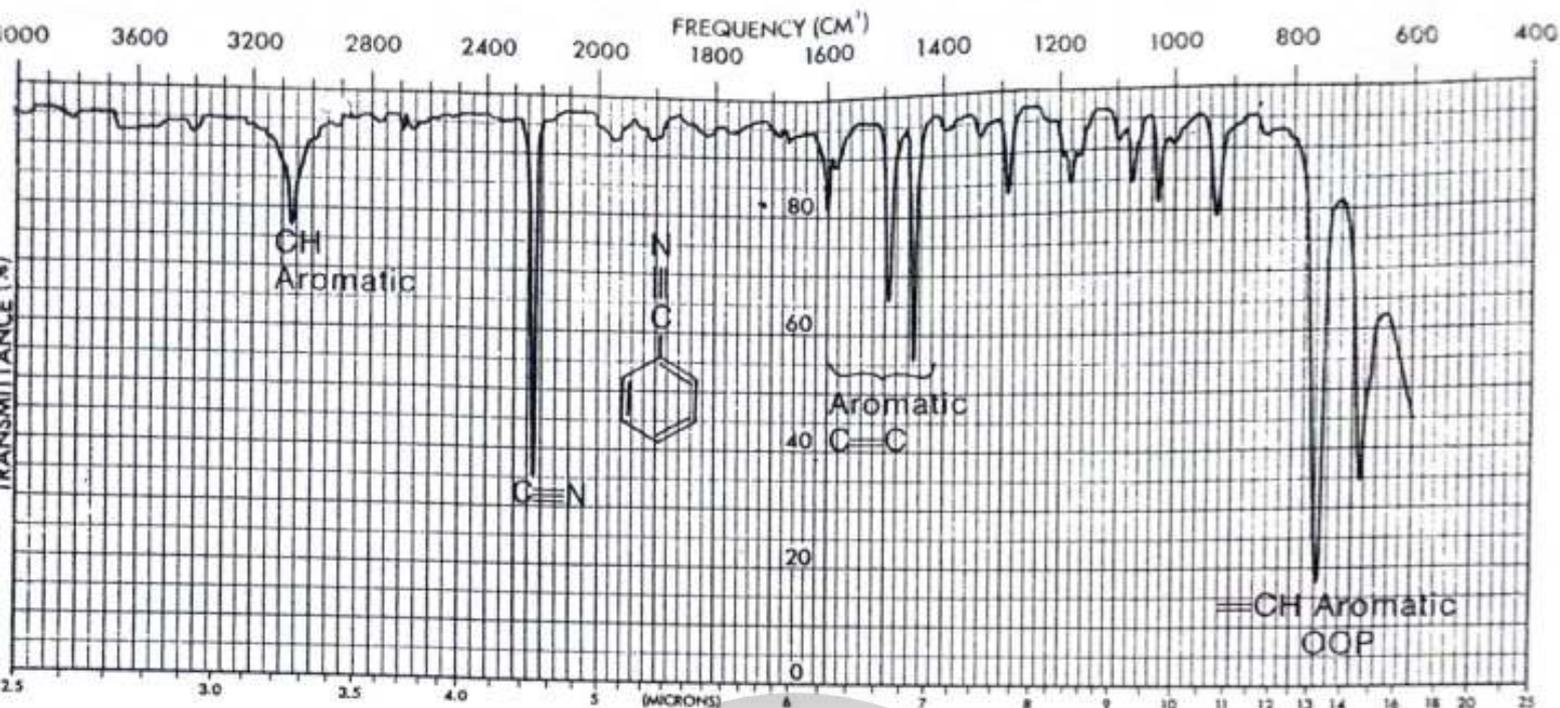


FIGURE 2-58 The Infrared Spectrum of Benzonitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

The $\text{C}\equiv\text{N}$ group in a nitrile gives a medium intensity band in the triple bond region of the spectrum (2500 to 2000 cm^{-1}). The $\text{C}=\text{C}$ bond, which also absorbs in this region, usually gives a much weaker band. An isocyanate ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), on the other hand, gives a broad intense band in this region. Aliphatic nitriles absorb at about 2250 cm^{-1} ($4.44\ \mu$), while their aromatic counterparts absorb at lower frequencies near 2230 cm^{-1} ($4.48\ \mu$). The spectra of an aliphatic and an aromatic nitrile are shown in Figures 2-57 and 2-58, respectively. Aromatic nitriles absorb at lower frequencies with increased intensity because of conjugation of the triple bond with the ring.

The $\text{C}=\text{N}$ bond absorbs in about the same range as a $\text{C}=\text{C}$ bond. Although the $\text{C}=\text{N}$ band varies in intensity from compound to compound, it usually is more intense than that obtained from the $\text{C}=\text{C}$ bond. An oxime ($\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$) gives a $\text{C}=\text{N}$ absorption in the range from 1690 to 1640 cm^{-1} (5.92 to $6.10\ \mu$) and a broad $\text{O}-\text{H}$ absorption between 3650 and 2600 cm^{-1} (2.74 to $3.85\ \mu$). An imine ($\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$) gives a $\text{C}=\text{N}$ absorption in the range from 1690 to 1650 cm^{-1} (5.92 to $6.06\ \mu$).

NITRO COMPOUNDS

$\text{N}=\text{O}$ stretch gives two strong bands, 1600 – 1500 cm^{-1} (6.25 – $6.67\ \mu$) and 1390 – 1300 cm^{-1} (7.19 – $7.69\ \mu$).

Examples: 1-Nitropropane (Fig. 2-59) and nitrobenzene (Fig. 2-60)

INFRARED SPECTROSCOPY

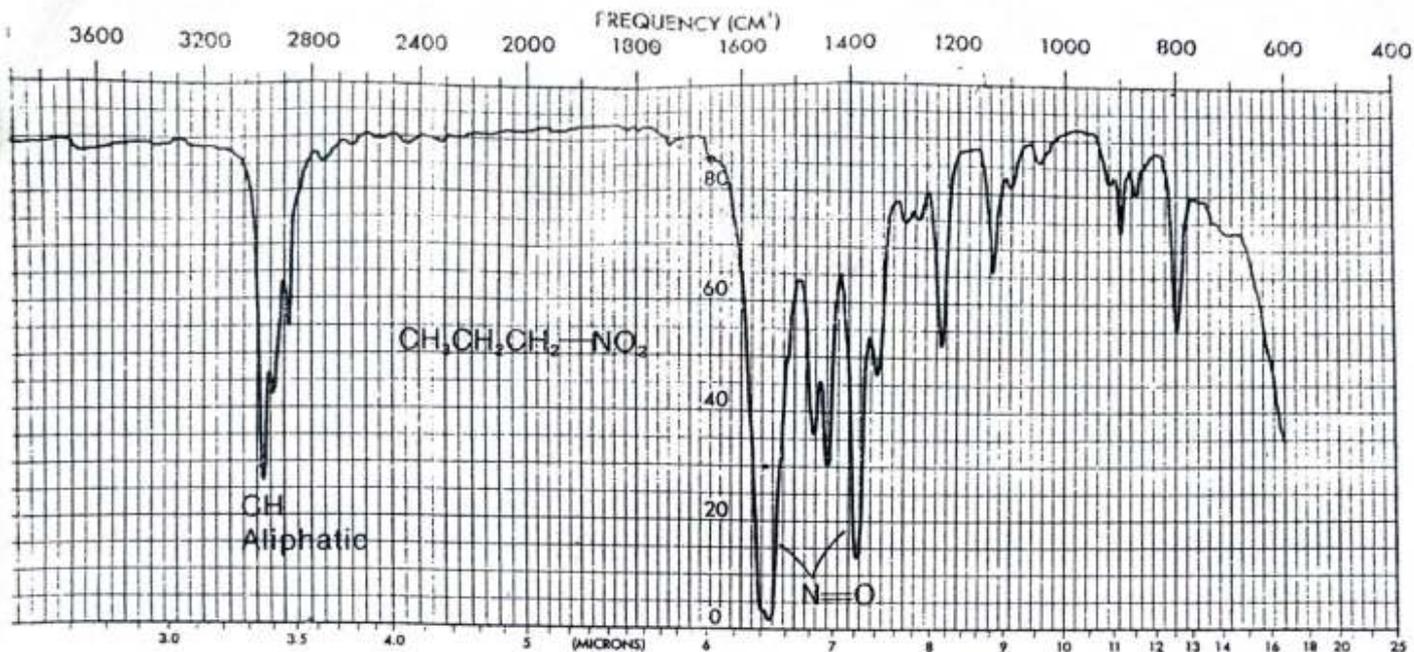


FIGURE 2-59 The Infrared Spectrum of 1-Nitropropane (Neat Liquid, Salt Plates)

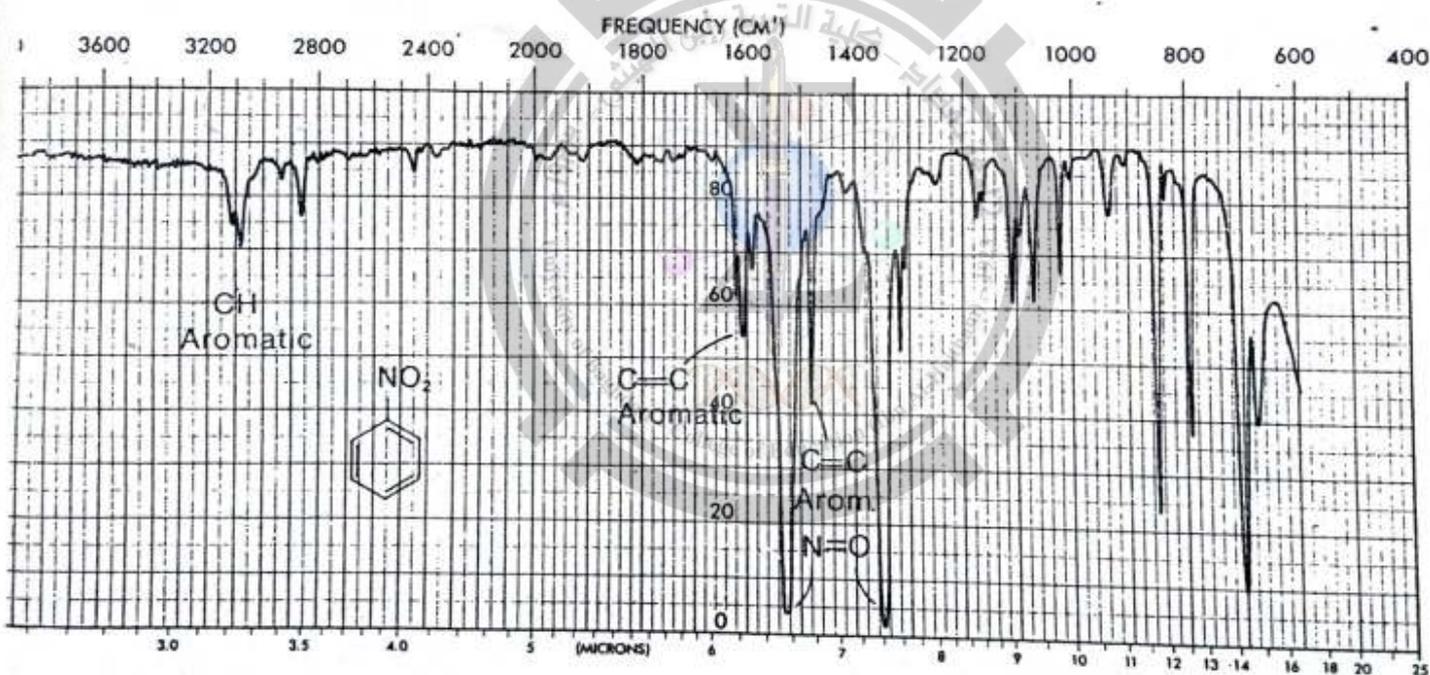


FIGURE 2-60 The Infrared Spectrum of Nitrobenzene (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

The nitro group (NO_2) gives two strong bands in the infrared spectrum. The asymmetric stretching vibration (Section 2.3) occurs in the range from 1600 to 1500 cm^{-1} (6.25 to $6.67\ \mu$), while the symmetric stretching band appears between 1390 and 1300 cm^{-1} (7.19 to $7.69\ \mu$). An aliphatic nitro compound, for example 1-nitropropane (Fig. 2-59), absorbs at about 1550 cm^{-1} ($6.45\ \mu$) and 1380 cm^{-1} ($7.25\ \mu$). Conjugation of a nitro group with a double bond or a ring shifts the bands to lower frequencies. For example, nitrobenzene (Fig. 2-60) absorbs strongly at 1530 cm^{-1} ($6.53\ \mu$) and 1350 cm^{-1} ($7.41\ \mu$). The nitroso group (R-N=O) gives only one strong band that appears in the range 1600 to 1500 cm^{-1} (6.25 to $6.67\ \mu$).

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

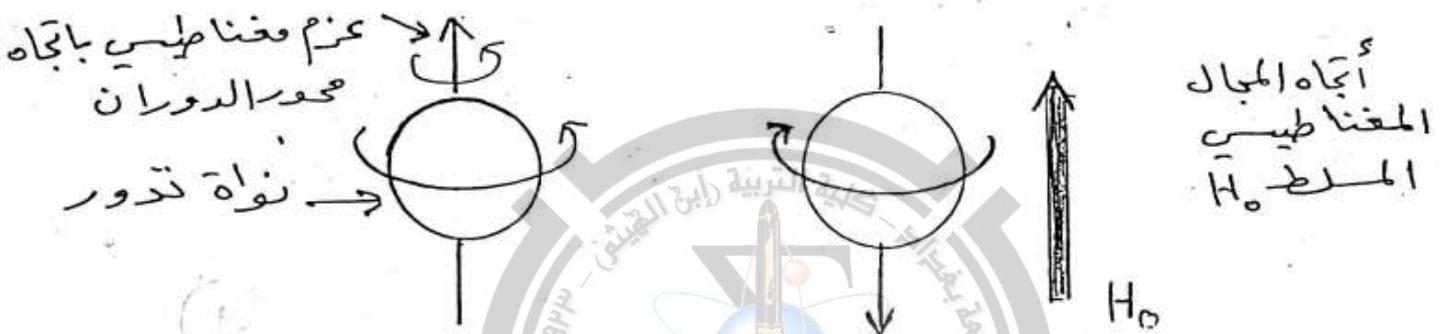
H^1 NMR

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

①

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy $^1\text{H NMR}$

كما تدور الالكترونات فان نوى الذرات كذلك تدور وان النواة تحتوي
 سحابة موجبة فان دورانها يولد عزم مغناطيسي باتجاه محور الدوران
 لذلك فانها تتلكم ولانها مغناطيسي صغير، فإذا ما وضع البروتون
 في مجال مغناطيسي خارجي فان عزمها المغناطيسي يكون في اتجاهين، أما
 اتجاه مع المجال المغناطيسي المسلط أو عكسه والدول يكون أكثر استقرار
 واقل طاقة، وعندما تمتص الطاقة من قبل النواة فان مغناطيسية
 البروتون تنقلب الى وضع أقل استقرار وبطاقة عالية وعكس
 المجال المسلط.



أن الطاقة اللازمة لانقلاب دوران البروتون تعتمد على زيادة شدة المجال
 المغناطيسي المسلط وعلى زيادة التردد لان $\Delta E = h\nu$ والتردد
 يتناسب طردياً مع شدة المجال المسلط حسب المعادلة

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

ν = frequency, in cycle per second

H_0 = strength of the magnetic field, in gauss

γ = a nuclear constant, the gyromagnetic ratio

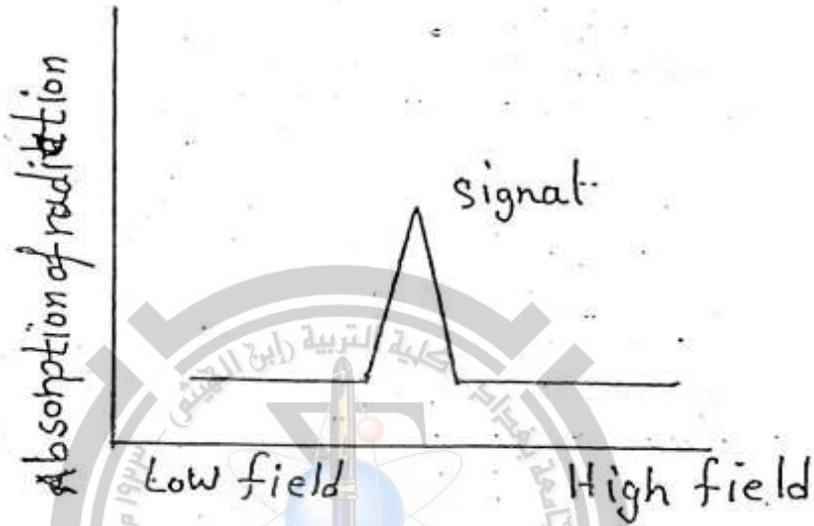
26,750 for the proton

في مجال مغناطيسي مقدار 14.092 gauss تكون الطاقة اللازمة لحدوث

60 million cycles
per second

الامتصاص، ماوية لتردد مقدار 60 Mc

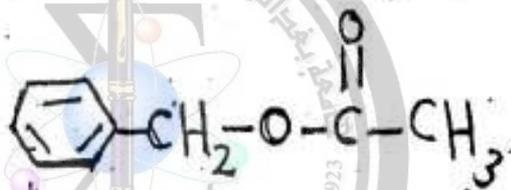
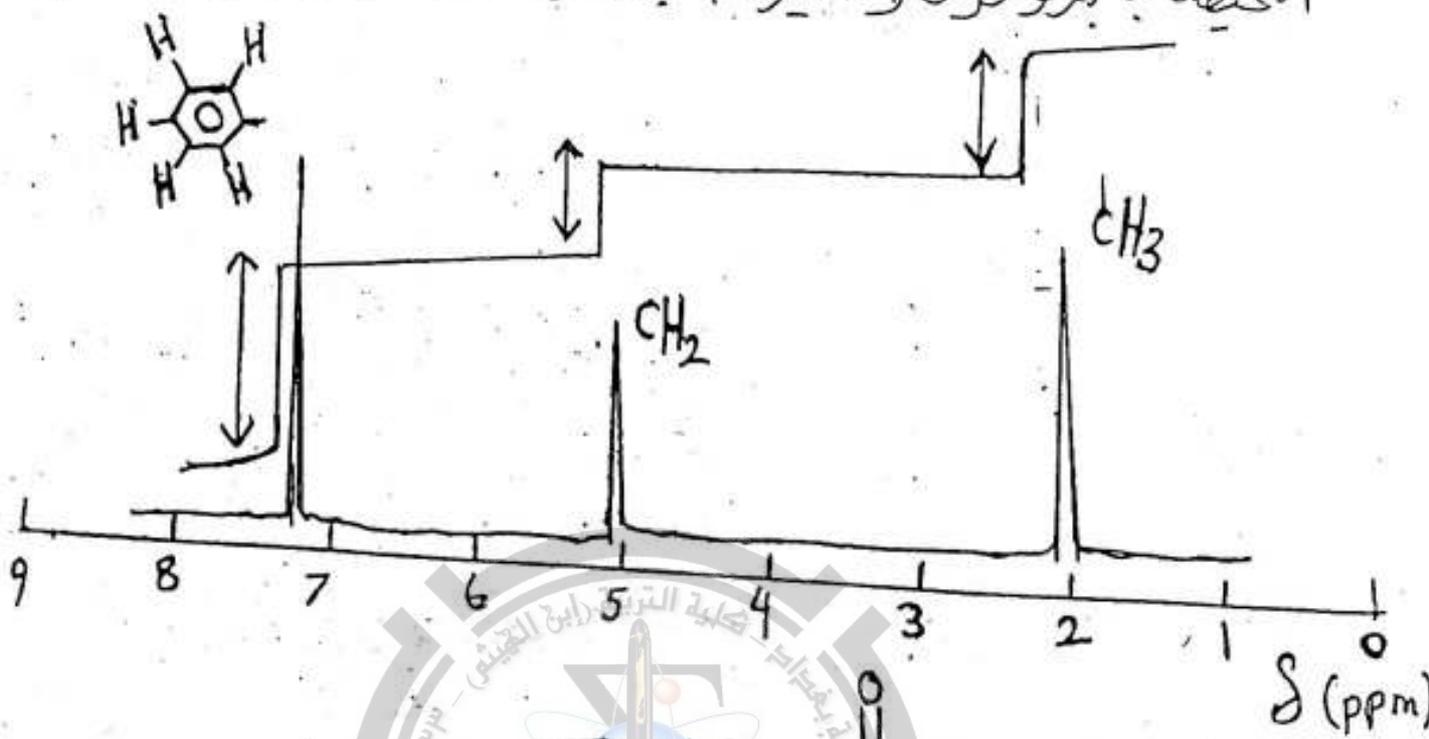
للحصول على طيف NMR هناك اثنان أساسيان هما: تغير تردد الأشعة الراديوية بصورة تدريجية كما يحصل في طيف IR ونلاحظ التردد الذي عنده يحدث الامتصاص أو نثبت تردد الأشعة الراديوية ونغير حقل المجال المغناطيسي إلى أن نصل إلى هدف معين من المجال بحيث يحدث انقلاب البروتون وعندها نحسب طاقة الأشعة التي عندها يحدث الامتصاص أو ظهور الطيف أو ظهور القمة إن هذا الطيف نطلق عليه طيف الرنين النووي المغناطيسي



إن التردد الذي عنده يحدث الامتصاص يعتمد على المجال المغناطيسي الخاص بكل نواة وهو غير المجال المغناطيسي المسلط وإن المجال المغناطيسي الخاص بالنواة يعتمد على الظروف المحيطة بالنواة مثل الكثافة الإلكترونية المحيطة بها ونوع البروتونات المحيطة بالذرة ونوع البروتونات في كل مجموعة لذلك لا تشابه جميع البروتونات في كمية المجال المغناطيسي المسلط اللازم لحدوث الامتصاص وعندها لهذا الأساس لا يظهر Signal قيمة واحدة بل عدد من القيم كل حسب نوع البروتون. لذلك نلاحظ عدد من القيم حسب نوع كل بروتون وما يحيطه من مجاميع أخرى، نحن إذن نستطيع من طيف NMR التعرف على:

- ١ - عدد القيم بين ورتنا بمعلومات عن الأنواع المختلفة من البروتونات في الجزيئة.
- ٢ - موقع القيم بين ورتنا بمعلومات عن الظروف الإلكترونية لكل بروتون.

جـ شده القمم توضيح لنا عدد البروتونات في كل مجموعة (٥)
 عدد الذرات التي تحدث في كل قمة تخبرنا بالظروف
 المحيطة بالبروتون وتأثيره بالبروتونات المجاورة.



بنظرنا عدد رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي لـ Benzyl acetate
 وتبدو فيه ثلاث قمم، الأولى في موقع $\delta 2.3$ وتعود إلى
 بروتونات مجموعة CH_3 والثانية في موقع $\delta 5.1$ تعود إلى
 بروتونات مجموعة CH_2 والثالثة في موقع $\delta 7.1$ تعود إلى
 بروتونات حلقة البنزين الخمسة وهذه القمم تكون ارتفاعها
 النسبي ٣ : ٢ : ١ أي يتناسب مع عدد البروتونات في
 المجموع الثلاثة، وبما أن لهذه القمم مفردة ونزده
 على نفسها فهذا يدل على أن البروتونات في كل مجموعة معزولة
 عن البروتونات الأخرى

④ Nuclear spin states

حالات الدوران النووي

الذاتية التي لها عدد ذري فردي او عدد كتلي فردي تكون لها

عزم دوران زاوي متمم quantized spin angular momentum

ولها عزم مغناطيسي magnetic moment ومن امثلة النويات

التي تدور أو تترجم (Spin) ^1_1H ، ^2_1H ، $^{13}_6\text{C}$ ، $^{14}_7\text{N}$ ، $^{16}_8\text{O}$ ، $^{17}_8\text{O}$ ، $^{19}_9\text{F}$ ، $^{12}_6\text{C}$ ، $^{16}_8\text{O}$ ليس

لها عزم ولذلك فإن عدد حالات الدوران كعدد (يعود

الدوران) I (Nuclear spin quantum number) وان حالات

الدوران تساوي $2I+1$ وتكون بالشكل التالي

$$+I \text{ to } -I \rightarrow -I, (-I+1), \dots, (I-1), I$$

فمثلاً نواة ذرة الهيدروجين لها $I = \frac{1}{2}$ ياردي اذن

لها حالتان للدوران $2(\frac{1}{2})+1=2$ وهما $+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$

اما نواة ذرة الكلور فان قيمة $I = \frac{3}{2}$ ولها اربعة حالات

للدوران $2(\frac{3}{2})+1=4$ وهما $(+\frac{3}{2})$ ، $(+\frac{1}{2})$ ، $(-\frac{1}{2})$ ، $(-\frac{3}{2})$

$$-I, -I+1, I-1, I$$

والجدول التالي يوضح عدد الدوران المتمم I لمجموعة من

الذاتية وكذلك حالات الدوران

Element	^1_1H	^2_1H	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{31}_{15}\text{P}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$
I	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
عدد حالات الدوران	2	3	0	2	3	0	6	2	2	4

⑤ إذا سلط مجال مغناطيسي خارجي فان حالات الدوران
 يكون لها طاقات مختلفة لان النواة لا سكونة وليندفا تدور
 فانها تولد عزم مغناطيسي ومجال مغناطيسي ماصها بها وان نواة
 ذرة الهيدروجين لا دوران مع عقرب الساعة $1/2 +$ وبك
 دوران عقرب الساعة $1/2 -$ ويكون العزم المغناطيسي (μ) في
 الحالتين متعاكس الاتجاه ويوجد المجال المغناطيسي الخارجي تكون
 هذه الاتجاهات اضع اتجاه المجال الخارجي او عكسه

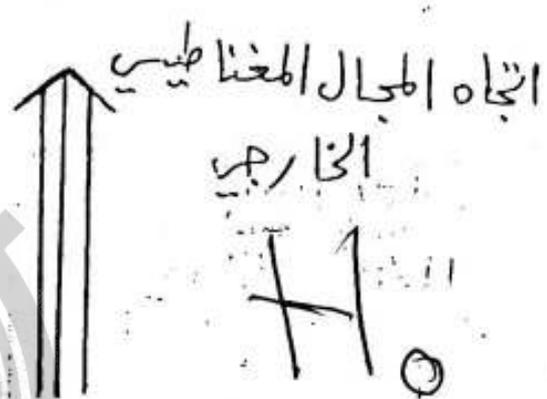
μ عزم مغناطيسي



Spin $+1/2$
مع المجال



Spin $-1/2$
عكس المجال



ان حالة الدوران $+1/2$ لها طاقة واهلية للرنج مع المجال اما الحالة
 $-1/2$ فان لها طاقة عالية لانها عكس اتجاه المجال المغناطيسي المسلط

ويمكن تمثيل ذلك بالقطعة المغناطيسية (النواة) بين اقطاب
 المغناطيس

N

S

N

S

مع المجال

طاقة واهلية

N

N

S

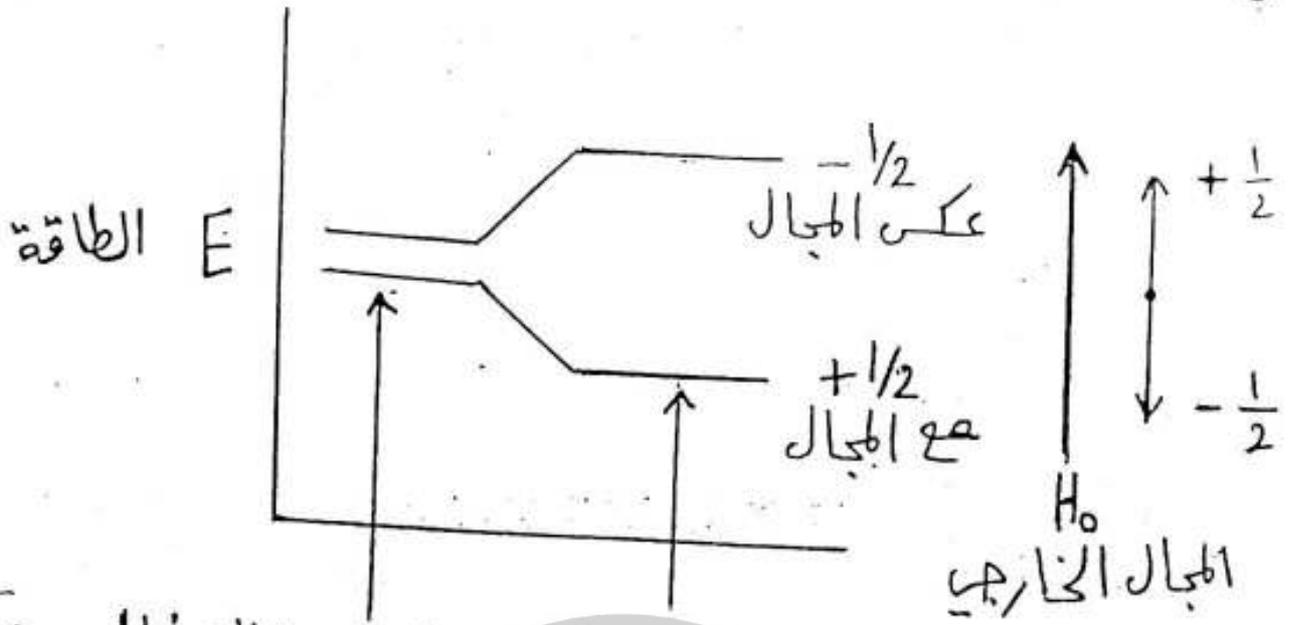
S

عكس المجال

طاقة عالية

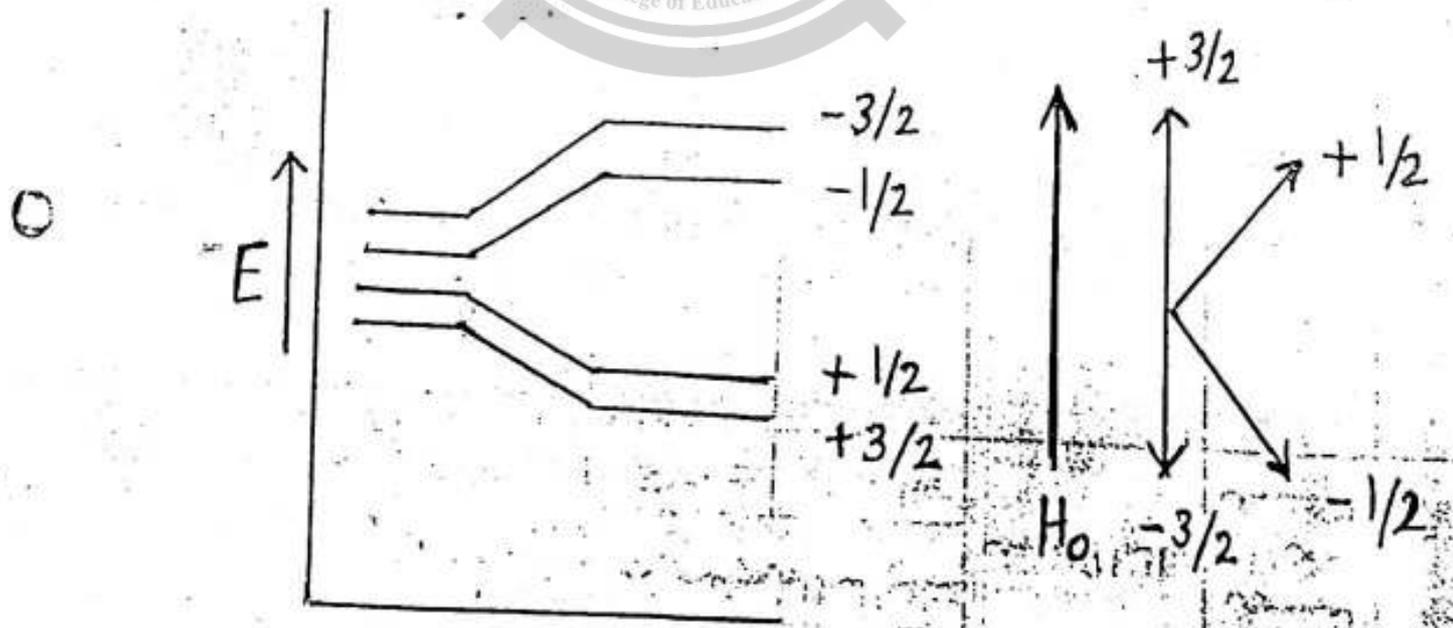
تحاول الدوران
 مع الاتجاه المغناطيسي
 لان الطاقة عالية

لذلك عند تخطيط مجال مغناطيسي خارجي فان حالات الدوران
تتفصل الى حالتين مختلفتين باضافة حيز الشكل



C وجود المجال المغناطيسي الخارجي
(الطاقة غير متساوية)
لا يوجد مجال مغناطيسي خارجي
(الطاقة متساوية)

اما في حالة نواة ذرة الكلور فان حالات التدوير تكون بالشكل التالي

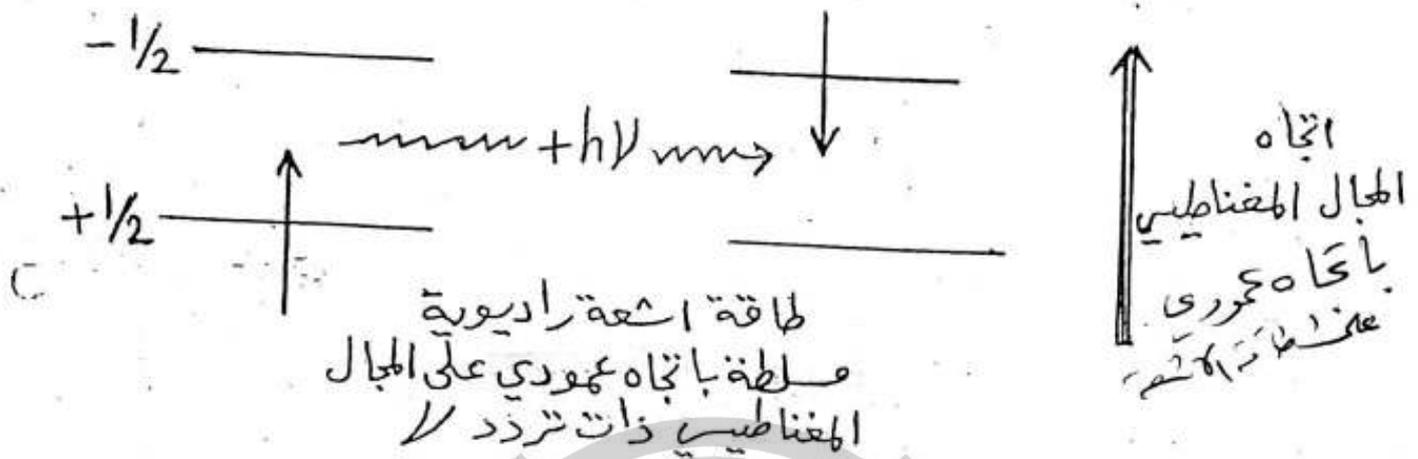


حالات دوران نواة ذرة الكلور بوجود وعدم وجود
المجال المغناطيسي المخطط

④ Absorption of Energy

امتصاص الطاقة

ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي تظهر عندما تمتص النواة الطاقة بحيث يتغير دورانها ويتغير العزم المغناطيسي على المجال المغناطيسي المسلط.

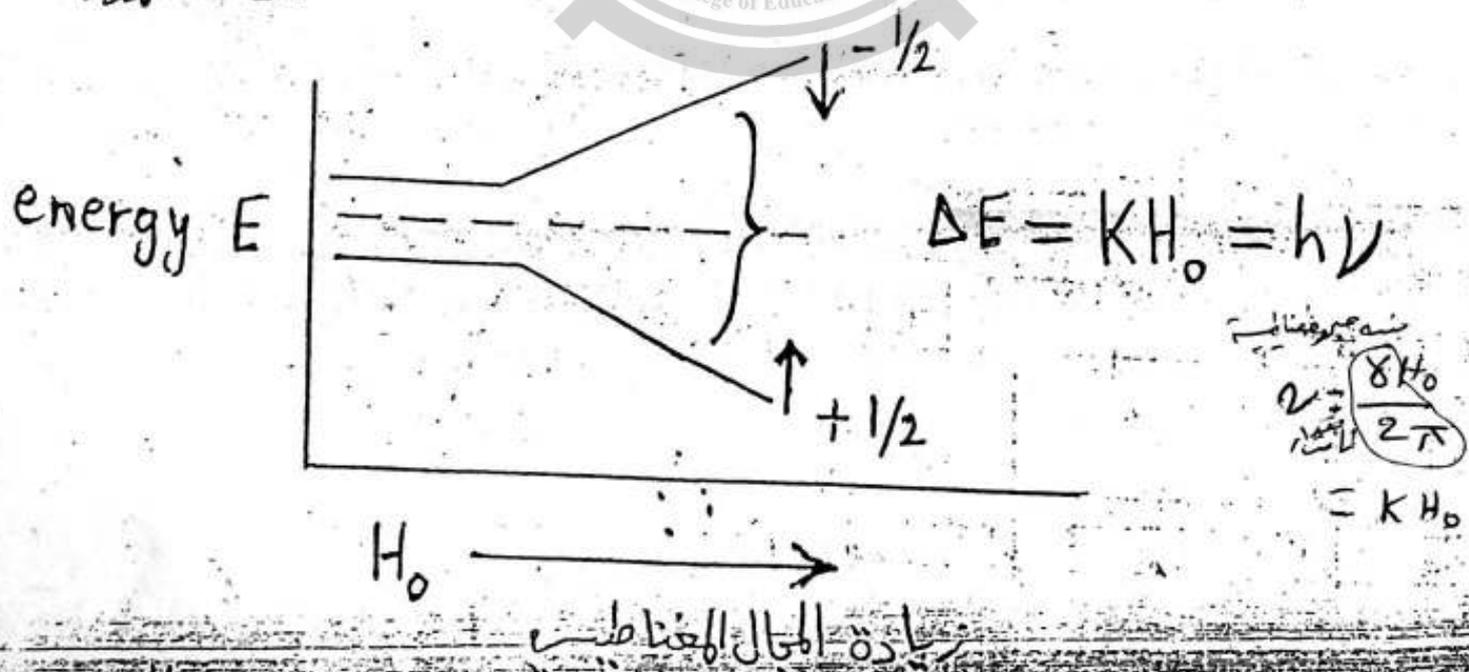


The NMR Absorption process for a proton

عقدار الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين الحالتين

$$E = (E_{-1/2} - E_{+1/2}) = h\nu$$

الطاقة الممتصة



من الشكل اعلاه نلاحظ اعتماد الفرق في الطاقة على قوة المجال المغناطيسي المسلط فكلما زاد المجال زاد الفرق بين الحالتين

$$\Delta E = f(\gamma H_0) = h\nu$$

وان مقدار الفتر في الطاقة يعتمد كذلك على نوع النواة مثل
 (Cl و H) كل واحدة لها ثابتة وهي الجاير ومغناطيسية
 وهي النسبة بين العزم المغناطيسية (نتيجة دوران الشحنة) والعزم
الزاوي (نتيجة دوران كتلة النواة). لكل ذرة كتلة وشحنة

فاصلة بها وتختلف عن الاخرى، ان النسبة (magnetogyric ratio) ثابتة
 للأنواة وهي تستخدم لحساب الطاقة بالاعتماد على المجال
 ولما كان العزم الزاوي له قيمة عالمية بالوحدة

$$\frac{h}{2\pi}$$

تكون المعادلة اعلاه

$$\Delta E = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) H_0 = h\nu$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

فالمعادلة بالنسبة للتردد للطاقة الممتصة

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

لذا عوضنا القيمة الحقيقية لـ γ للبروتون في المعادلة اعلاه
 نجد ان البروتون يجب ان يمتص اشعاع له تردد 60 MHz
 في مجال شدته $14,000 \text{ Gauss}$. الجدول التالي يوضح شدة
 المجال المغناطيسية والترددات التي عندها تردد من الانوية تعطى
 رنين، اي تمتص الطاقة وتحدث انتقالات

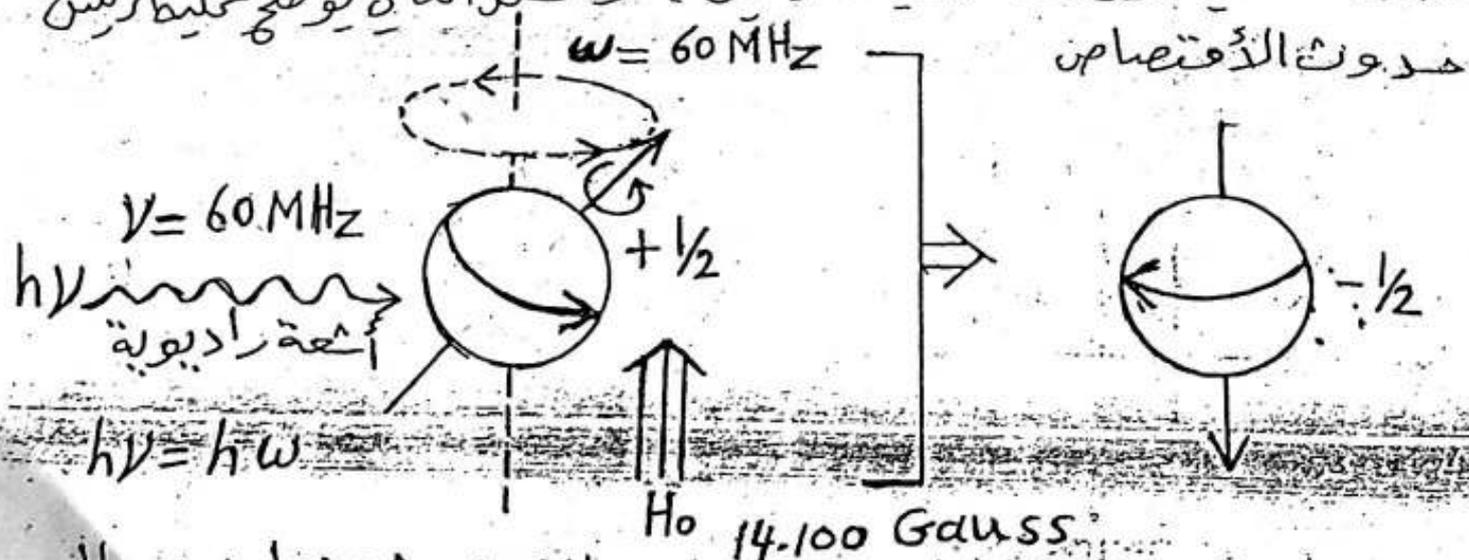
Isotope	Field strength (H ₀)	Frequency (ν)
¹ H	10,000 Gauss	42,6 MHz
	14,100	60,0
	23,500	100,0
	51,480	220,0
² H	10,000	6.5
¹³ C	10,000	10.7
¹⁹ F	10,000	40.0
³⁵ Cl	10,000	4.2

إذا كانت قوة المجال المغناطيسي المسلط على البروتون 14.00 كإلكترون فولت
 فإن الفرق في الطاقة بين حالتَي الدوران تكون حوالي
 $5.72 \times 10^{-6} \text{ Kcal/mole}$ وهذا ما يعادل تردد مدارية 60 MHz
 أي $(60,000,000 \text{ Hz})$ أي في منطقة الأشعة الراديوية
 أما بقية الانوية فإنها تختلف عن نواة ذرة الهيدروجين
 في مقدار الفرق في الطاقة.

ميكانيزم امتصاص الطاقة (الرنين)

The mechanism of Absorption (Resonance)

عندما يسلط مجال مغناطيسي خارجي على البروتونات فإنها سوف تدور
 حول محورها بتردد زاوي (ω) والذي يتناسب مع شدة المجال
 بصورة طردية فلو فرضنا أن شدة المجال 14.1 Gauss عندها
 تكون التردد الزاوي 60 MHz وهذا يعني أن المجال الكهربائي
 المتذبذب الناتج من المدورات له نفس التردد وعند تسليط
 أشعة راديوية بصورة عمودية على اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي
 وينتج التردد 60 MHz على البروتون وهو في حالة دوران
 فإن الطاقة سوف تمتص لديه سيحدث اندماج في التردد
 تردد المركبة الكهربائية المتذبذبة للأشعة الراديوية وتردد
 المجال الكهربائي الناشئ من دوران البروتون فتصبح الطاقة
 في العظمى وعندها تمتص هذه الطاقة ويحدث تغير في
 الدوران أي تحدث عملية الرنين. والحل التالي يوضح عملية الرنين
 حدوث الاقتصاص



الرنين النووي المغناطيسي: اقتصاص الطاقة يحدث عندما $\omega = \nu$
 تردد الزاوي = التردد
 كإلكترون فولت

① The chemical shift - اللزامة الكيميائية

تعود أهمية الرنين النووي المغناطيسي إلى أن البروتونات في الجزيئية تعطي رنين وان كل بروتون له تردد خاص به وان البروتونات المختلفة في الجزيئية تعطي رنين في ترددات مختلفة ولغير ستارية والسبب يعود إلى اختلاف اختلاف الكثافة الإلكترونية حول كل بروتون في الجزيئية فالبروتونات محاطة بالإلكترونات وهذه الإلكترونات تدور عوادة مجال مغناطيسي له اتجاه عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي المملط لذا فإن البروتونات تكون مغلفة بمجال مغناطيسي ^{من قبل} الإلكترونات يعزلها بمقدار معين وعيب الكثافة الإلكترونية حولها عن المجال المغناطيسي الخارجي فكلما زادت الإلكترونات حول النواة زاد المجال المغناطيسي المتولد عنها والمعاكس للمجال الخارجي لذلك تكون محصلة المجالين قليلة وتقل قيمه المجال المملط وكذلك يقل تردد الشعاع المملط الكرومغناطيسي لذلك فإن البروتونات تعطي رنين في ترددات مختلفة حسب الكثافة الإلكترونية حول كل بروتون، ان الاختلاف في ترددات الرنين هذه تكون صغيرة، فمثلاً الفرق في تردد الرنين للبروتونات في كل من كلوروميثان وفلوروميثان حوالي 72 Hz عندما يكون المجال المغناطيسي المملط 14.100 Gauss وان تردد الشعاع المملط الذي يحدث امتصاصها أو رنين يعادل 60 MHz وان الفرق بين الكلوروميثان والفلوروميثان يعتبر صغيراً جداً، حوالي أكثر من مائة بالمليون وهذا الصغونية سبب هذا المقدار من التردد لذلك استعمل مربع داخل مادة معينة معروفة توضع في المادة المراد فحصها وترددات البروتونات المختلفة في العينة تقاس نسبة إلى تردد رنين بروتونات مادة المربع المعلم وهو رباعي ميثيل السيلكون $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ Tetramethylsilane (TMS)

واختير هذا المراجع لادن البروتونات في مجاميع الالكيل الدبعة تكون مغلفة باأكبر كمية من الالكترونات واكثر من اي مركب آخر لذلك عندما نريد حساب تردد اي مركب مجهول فان ترددات الرنين لبروتوناته تسجل بالقياس الى ترددات رنين TMS وبحس الفرق بال (H₂) بينها وبين TMS ، يعتمد الفرق بالهرتز (Hz) من TMS على شدة المجال المغناطيسي المسلط ويكون تردد البروتون في المجال المغناطيسي 14.100 Gauss حوالي 60 MHz ويكون في المجال المغناطيسي 23-50 Gauss حوالي 100 MHz وتكون النسبة بين ترددات الرنين هي نفس النسبة بين شدة المجالين

$$\frac{100 \text{ MHz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{23-50 \text{ Gauss}}{14-10 \text{ Gauss}} = \frac{5}{3}$$

ان النسبة بين اذاعة البروتون ب Hz وتردد الجهاز ب MHz نطلق عليها الاذاعة الكيميائية δ وتساوي

$$\delta = \frac{\text{Shift in Hz}}{(\text{Spectrometer frequency in MHz})}$$

$$\delta (\text{جزر بالمليون}) = \frac{(\text{لا العينة}) - (\text{لا TMS})}{\text{تردد الجهاز بالميكاهرتز}}$$

اي هي عبارة الفرق بين تردد بروتونات العينة و تردد TMS مقسوم على تردد جهاز البكتر وصية اي جزر بالمليون وان الاذاعة ب δ هي واحدة صرهما اختلفة اهرزه الطيف مثال اذا كان للجهاز له تردد 60 MHz و 14.10 Gauss او كان له تردد 100 MHz و مجال مغناطيس 23.5 Gauss

المركب CH3Br من TMS تساوي 162 Hz في جهاز 60 MHz وتكون الاذاعة 270 Hz في جهاز 100 MHz وفي الحالتين يكون الاذاعة الكيميائية $\delta = 2-7 \text{ ppm}$

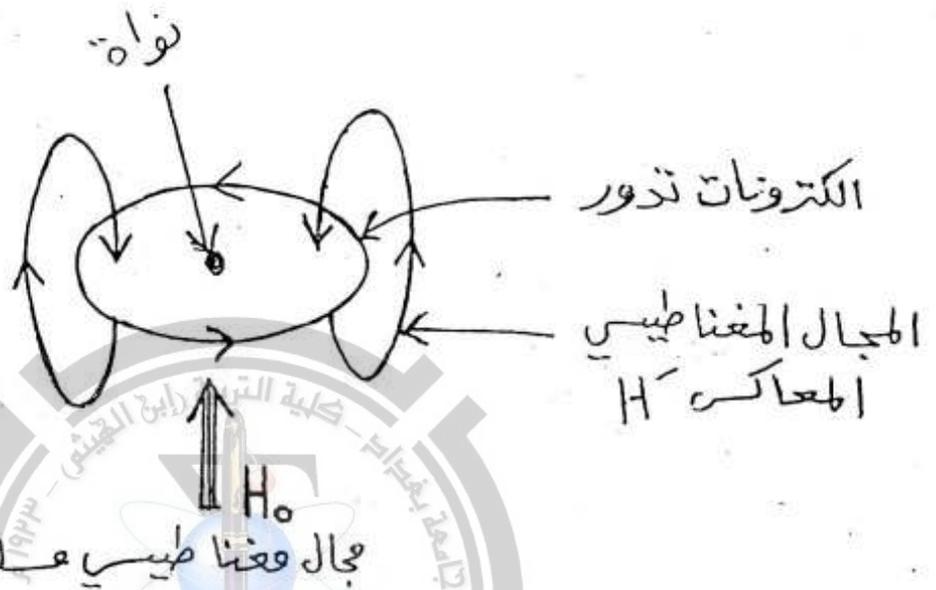
(١٤)

$$\delta = \frac{162 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{270 \text{ Hz}}{100 \text{ MHz}} = 2.70 \text{ ppm}$$

الشكل التالي يوضح دوران الإلكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسي وبتدويرها تولد مجالاً مغناطيسياً الخاص الذي يكون مضاداً للمجال المسلط H_0 سنقل عندها المجال بمقدار H^- وتصبح المحصلة في المجال أو المجال الكلي هو H

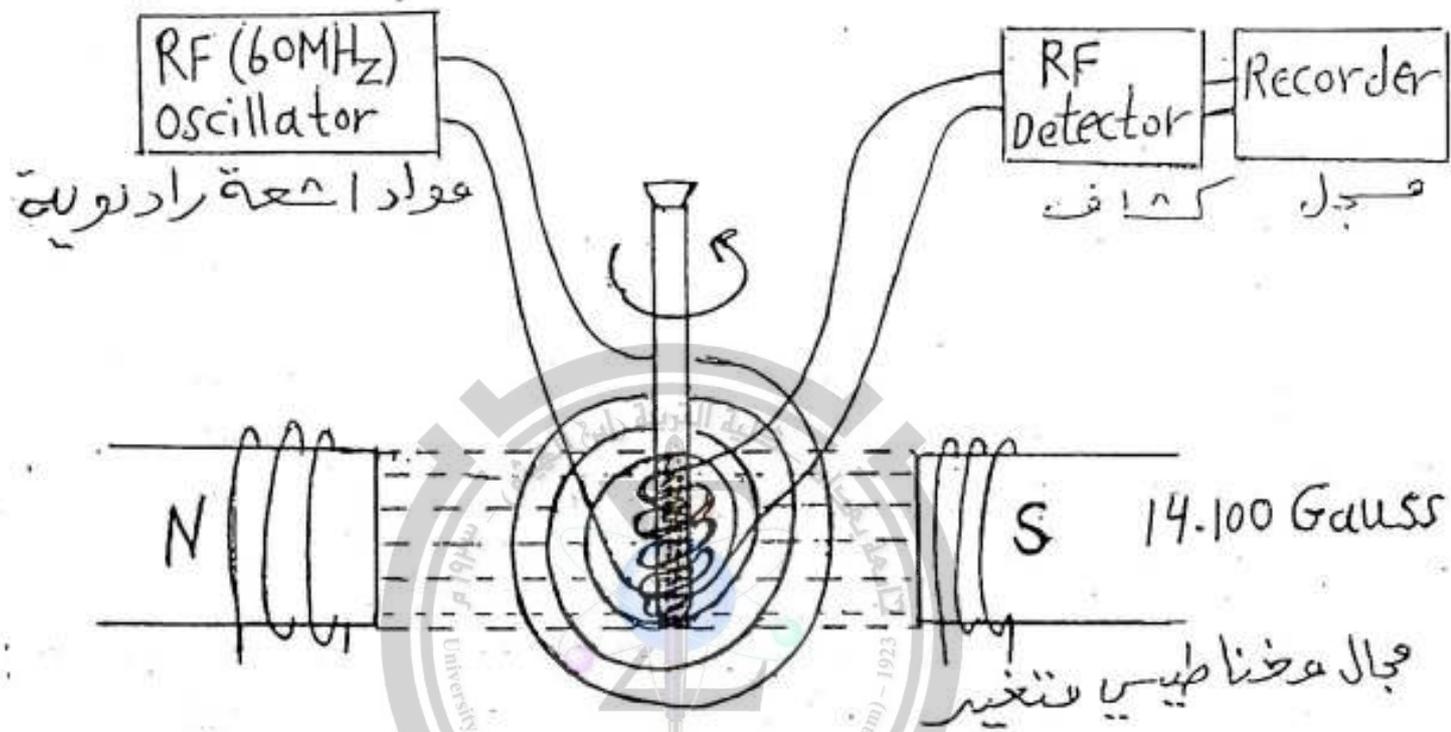
$$H = H_0 - H^-$$

محصلة المجال المغناطيسي الفعلي المسلط على النواة

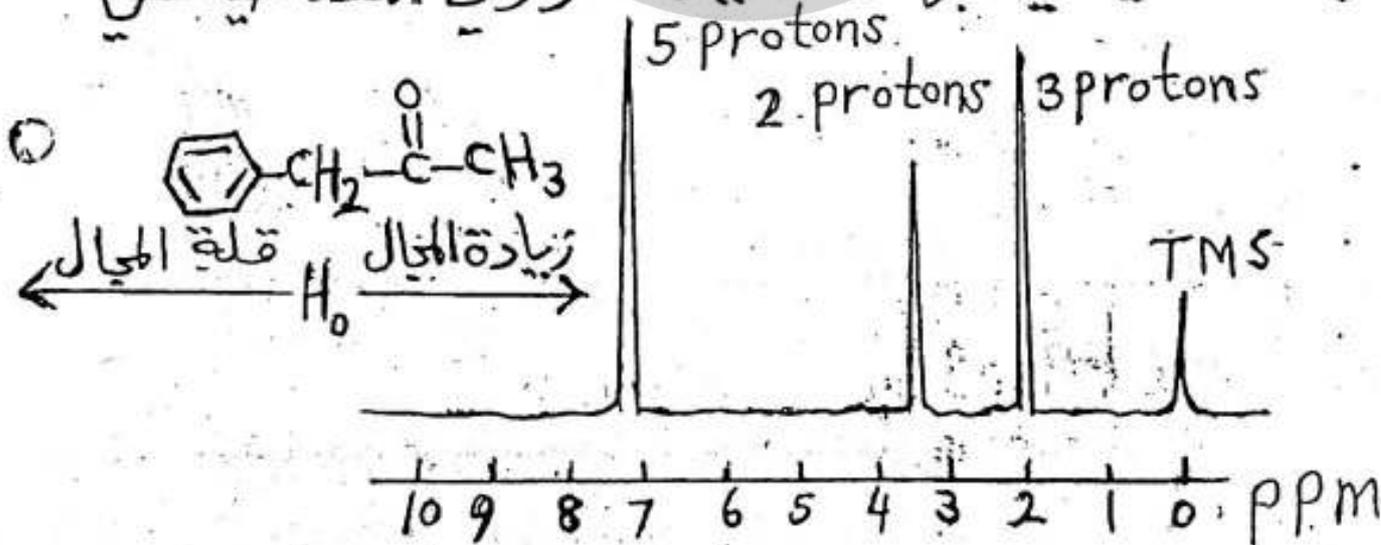


عمل جهاز النبلة وقتئذ يذاب المركب في مذيب لا يحتوي على بروتون مثل CCl_4 وتوضع كمية قليلة من TMS كمرجع داخله ثم يوضع المزيج في أنبوبة رقيقة معلقة بين أقطاب المغناطيس ثم تدور الأنبوبة بسرعة حول محورها حتى يحدث تماثل في المحلول وتعرض جميع النويات إلى مجال مغناطيسي متماثل ثم تلف الأنبوبة بشكل يولد إشعاعاً راديوية بتردد 60 MHz يُطلق عليه RF generator والذي يولد طاقة كهرومغناطيسية تعني عمل تغيير دوران البروتون وتلف الأنبوية كذلك يملك يتصل بكشاف وعندما تمتص الطاقة من قبل النموذج يحدث رنين ويرسل النموذج ترددات راديوية تنقل بواسطة سلك الكشاف الموجود عند الأنبوية والذي يرسلها إلى مسجل ليقوم بتسجيلها على كل قسم ، بعض الأجهزة تعمل

١٢) الأشعة راديوية ذات تردد ثابت وتغير هذه المجال المغناطيسي مما تعطى الرنين وترسم القيمه لكل ذرة ويكون اتجاه القلم من اليسار الى اليمين اي من المجال المغناطيسي النواظم الى المجال العالي والقيمة التي ترسم عند $\delta = 0$ تعود الى المربع الداخلي TMS



الأجزاء الرئيسية لجهاز الرنين النووي المغناطيسي



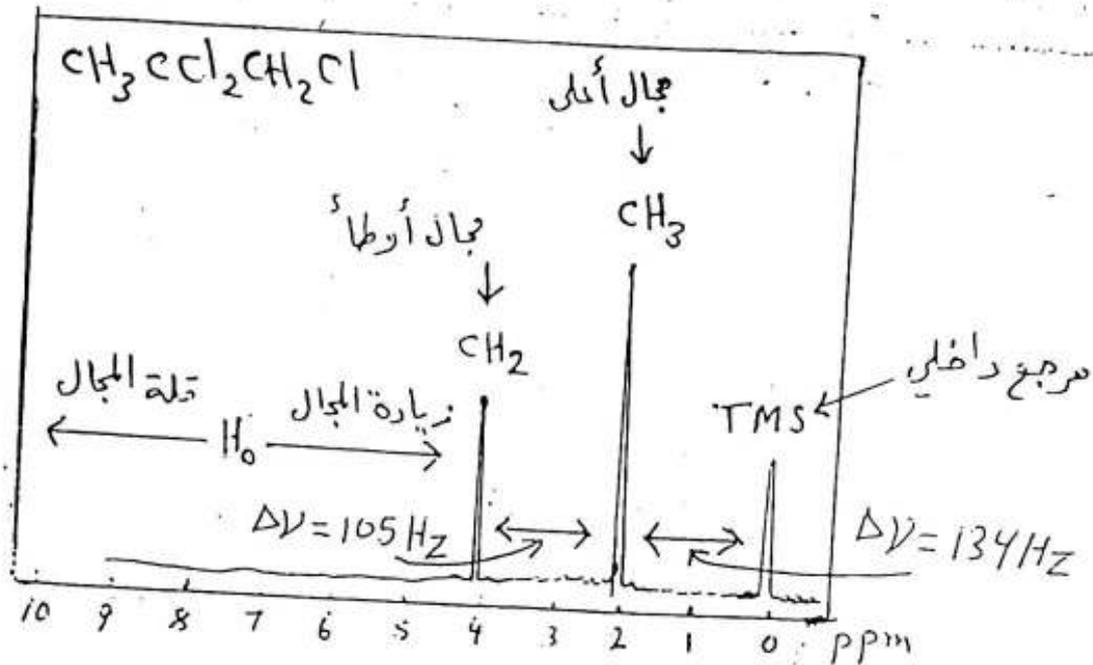
رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي phenylacetone

تلافظ من الطيف اعلاه ثلاثة فطوط أرقصم واحدة (١٤) تعود الى مجموعة CH_3 وتظهر في المجال المغناطيسي العالي وقرب قمة المزيح TMS بأزاحة كيميائية $\delta = 2.1 \text{ ppm}$ والسبب يعود الى ان الكثافة الالكترونية لهذه المجموعة أكثر من بقية المجموع الاخرى وان المجال المغناطيسي الحس H^+ على مجموعة الميثيل يكون أكثر لذلك يجب أن يزداد المجال المغناطيسي المثلث حتى يظهر الرنين اذن مجموعة CH_3 تظهر في مجال مغناطيسي عالي τ واما بروتونات الحلقة Ph فان لها كثافة الكترونية صحيحة بها اقل من كل المجموع لذا فانها تظهر في المجال المغناطيسي الواطئ τ اما CH_2 فان الكثافة الالكترونية المحيطة بها تكون وسط بين المجموعتين CH_3 و Ph لذا فانها تظهر في مجال مغناطيسي اقل من CH_3 ومجال مغناطيسي اعلا من بروتونات الحلقة فتكون اضعفها كما في الرسم فتناوب تقريبا $\delta = 3.5 \text{ ppm}$.

تلافظ كذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي للنموذج



والذي يظهر فطوط طيف يعودان الى مجموعة المثلين CH_2 ومجموعة الميثيل CH_3 ونظراً لارتباط مجموعة المثلين بذرة كلور ساعية للاكترونات والتي تقلل الكثافة الالكترونية لمجموعة المثلين اي ان المجال المغناطيسي الحس H^+ على مجموعة المثلين اقل منه من مجموعة الميثيل لذلك يظهر فطوطا منفصلا لمجموعة المثلين في المجال الاوسط وان الفرق في المجال المغناطيسي لارتباطها مع مجموعة الميثيل والمثلين حوالي $0.005 G$ علماً ان المجال المثلث هو $14.1 G$ والسبب التالي يوضح ذلك.



طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب 1,2-Trichloropropane

رغم أنها بسيطة وسهلة إعداد الأجهزة، يبقى المجال المغناطيسي ثابتاً

ويتم تغيير التردد الموهب للموجات الراديوية ويعتبر

امتصاص رباعي الميثيل سيلان TMS $(CH_3)_4Si$ حيث

أنه سائل عتقار يعد فاملاً تجاه التفاضلات الكيميائية

ويظهر خط امتصاص واضحاً في أقره الأهمية من

الطيف بسبب أن ذرة Si المرتبطة بأربع ميثيل

ويظهر فعلاً على فعل ذرات الكلور السالبة المرتبطة

بذرة الكاربون وهنا يظهر الفرق واضحاً في تأثير السالبة

الكهربائية في موقع ظهور خط الرنين، ويظهر لنا

الفرق بين موقع ظهور امتصاص TMS ومجموعة الميثيل

134 Hz وأن هذا الفرق هو أكثر من مجرد بالمليون من تردد

جهاز السبكروميت، وتطلت عليه الاشارة الكيميائية.

ومن خلال مقارنة سمات قطع الامتصاص لطيف الرنين النووي

المغناطيسي يمكننا معرفة تردد البروتونات العائدة لكل خط من

هذه الخطوط، تعد هذه العملية كاملة لعملية تشخيص المركب

ومعرفة صيغته التركيبية.

الذّامة الكيمياءية والعوامل المؤثرة على مواقعها

تعتمد الذّامة الكيمياءية على الحجب الذّائياً مغناطيسياً الفروع
 Local Diamagnetic Shielding الذي يحدث بواسطة المجال
 المغناطيسية الخارجيه المسلط H_0 حيث قد اوضحنا بان
 الالكترونات المحيطة بالبروتونات تدور وتولد مجال مغناطيسية
 معاكس للمجال المسلط وتقلل من قيمته لذا يجب ان تزيد
 من شدة المجال المغناطيسية المسلط على البؤة لتعرض الحصول
 على الرنين وعند احد العوامل التي تقلل من تأثير الالكترونات
 التي تخلف البروتونات هو وجود المجاميع السالبة للالكترونات
 وبفعل الحجب السالب حيث تعمل هذه المجاميع على
تقليل الكثافة الالكترونية حول البروتون وتقليل الحجب
 الذّائياً مغناطيسياً المتولد من ذرات هذه الالكترونات
 والجدول التالي يوضح العلاقة بين الذّامة الكيمياءية والعناصر
 ذات السالبة الكيمياءية

المركب	CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
العنصر X	X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
السالبه الكيمياءية δ		4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
الذّامة الكيمياءية δ		4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

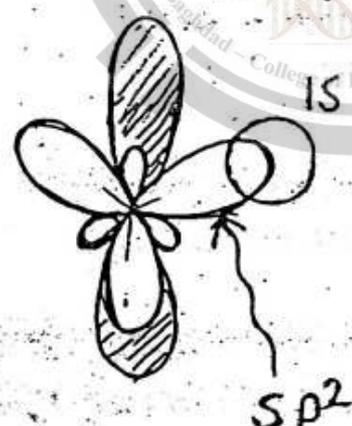
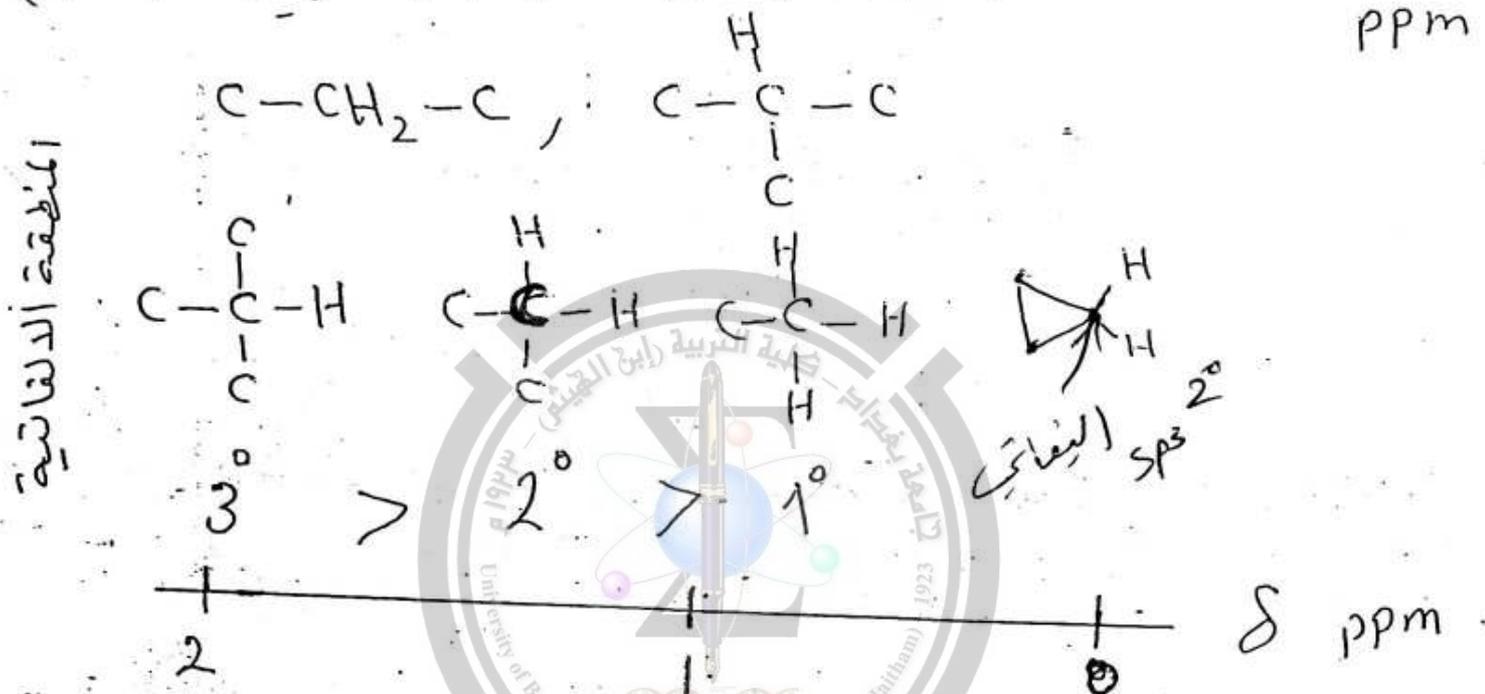
ملاحظة من الجدول انه كلما قلت السالبه للعنصر قلت الذّامة
 الكيمياءية اي ظهور قسم NMR في مجال مغناطيسية عالي
 اي الى اليمين رسم الطيف بالقرب من المرجع TMS

ان هذه العناصر (تقل الكثافة الالكترونية بقول البرتون وتقل

تأثير مجال المغناطيس المتولد من دوران اي بمعنا آخر
تقل عملية جذب البروتونات وتزداد عملية التعرية لهذه
البروتونات من الالكتونات المحيطة بها . اكثر تعرية اقل جذب

العامل الثاني التهجين Hybridization effects

(A) تهجين sp^3 ان كل ذرات الهيدروجين المتصلة
بذرة كاربون عن نوع sp^3 يكون لها رنين بين (0-2) ppm



(B) تهجين sp^2

في الشكل التالي
الاصرة المفردة هي بين ذرة الهيدروجين وذرة الكاربون
عبارة عن ($sp^2 - s$) اي اتحاد مداري مع مدار sp^2
الذي به صفة s اكبر مما في تهجين sp^3 اي انه صاحب
للالكتونات بطل اكبر وهذا يعنى ان تعرية بروتون ذرة
الهيدروجين من الالكتون وتقليل عملية الجذب لنا تظهر

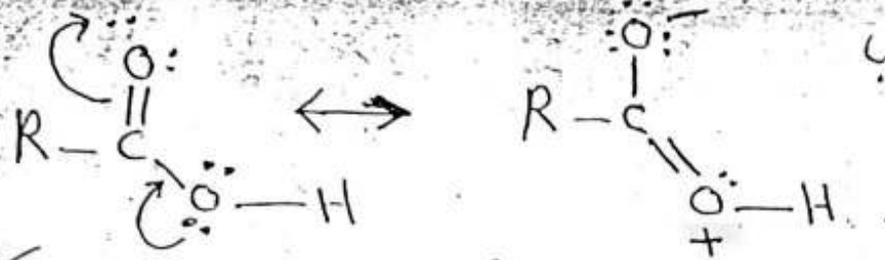
١٨) في اذاعة كيميائية أكبر من sp^3 وعلى هذا الاساس
 فان ديريوجين الفينيل $-C=C-H$ له اذاعة كيميائية
 أكبر من هيدروجين المركبات الاليفاتية وكذلك الهيدروجين
 الارباعي له اذاعة كيميائية أكبر بحود (7-8) ppm وتظهر
 قمة NMR في المجال المغناطيسي الواسع وكذلك نفس الشئ
 ال بروتون الالديايد $R-C(=O)-H$ حيث له اذاعة كيميائية
 9-10 ppm في المجال الواسع أيضاً وسبب ذلك هو السالبة
 الاوكسجينية في مجموعة الكاربونيل والتي تقلل الكثافة الالكترونية
 حول نواة ذرة الهيدروجين



١٩) ترجيب sp مثال على ذلك ذرة هيدروجين الاستلين
 $-C \equiv C-H$ حيث تكون الاصرة بين الهيدروجين والكاربون
 ناتجة من اذماج مدار (s) و مدار (sp) من الكاربون
 ونحن نعلم بان مدار sp به نسبة عالية من s وهو اذن
 يعتبر صاحب للاكتر دنات فنحن نتوقع ان تكون الاذاعة
 الكيميائية لذرة H في الاستلين كبيرة وذلك العكس هو
 الصحيح حيث تظهر قمة الرنين البروتوني بين 2 الى 3
 ppm (ماذا؟)

٢٠) العامل الثالث :-
 الهيدروجين الحامضية ، الاصرة الهيدروجينية ، البروتونات
 المتبادلة. آذ البروتونات اذاعة كيميائية هو بروتون الحامض
 الكاربوكيل حيث تكون من 10 - 12 ppm وذلك لاننا
 (الذتعريف) او أقل يجب من بقية البروتونات وذلك
 بفعل وجود مجموعة الكاربونيل السالبة للاكتر دنات وكذلك
 وجود ذرة الاوكسجين المتصلة بذرة الهيدروجين.

19

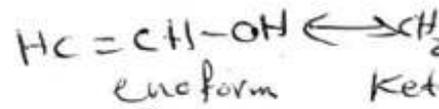


د. صلاح طلب

تأثير سزوفورس، الكهروني سايب

اما الاصرة الهيدروجينية
والتي تحدث بين يروتونات الهيدروكسيل والامين فانها
تعطي انزاحة متغيرة المناطق ولا مجالاً لعمومية كما نلاحظ
من الجدول

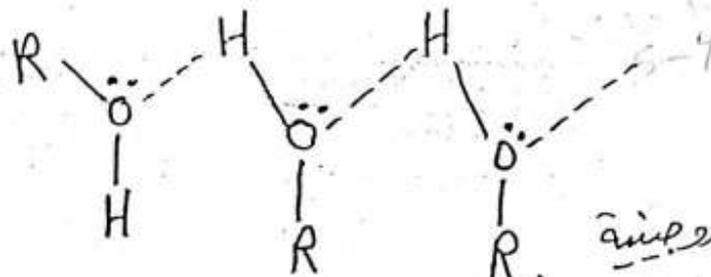
Acid	RCOOH	10.5 - 12.0
Phenol	ArOH	4.0 - 7.0
Alcohol	ROH	0.5 - 5.0
Amines	RNH_2	0.5 - 5.0
Amides	RCONH_2	5.0 - 8.0
Enols	$\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	≥ 15



والسبب في ذلك هو ان الاصرة الهيدروجينية تقلل من الكثافة
الالكترونية على ذرة الهيدروجين وذلك لدرجات الاكسدة
مع ذرة اخرى مثل ذرة الاوكسجين كما نلاحظ



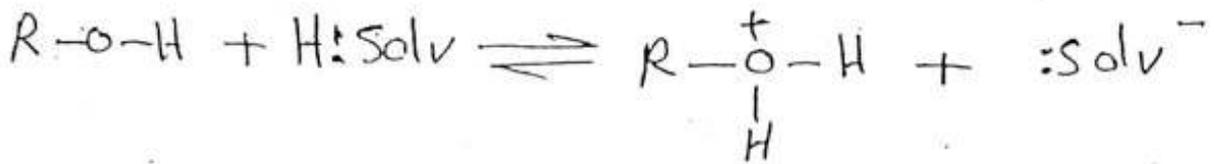
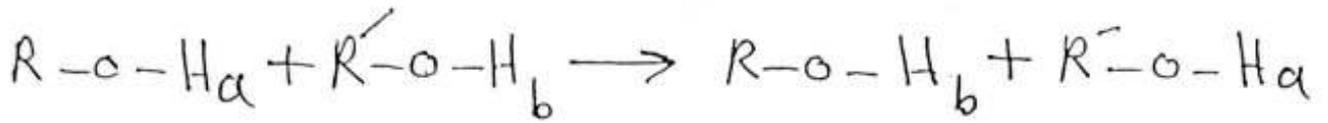
محلل مخفف للكحول
لا توجد اصرة هيدروجينية



آصرة هيدروجينية
محلل مركز

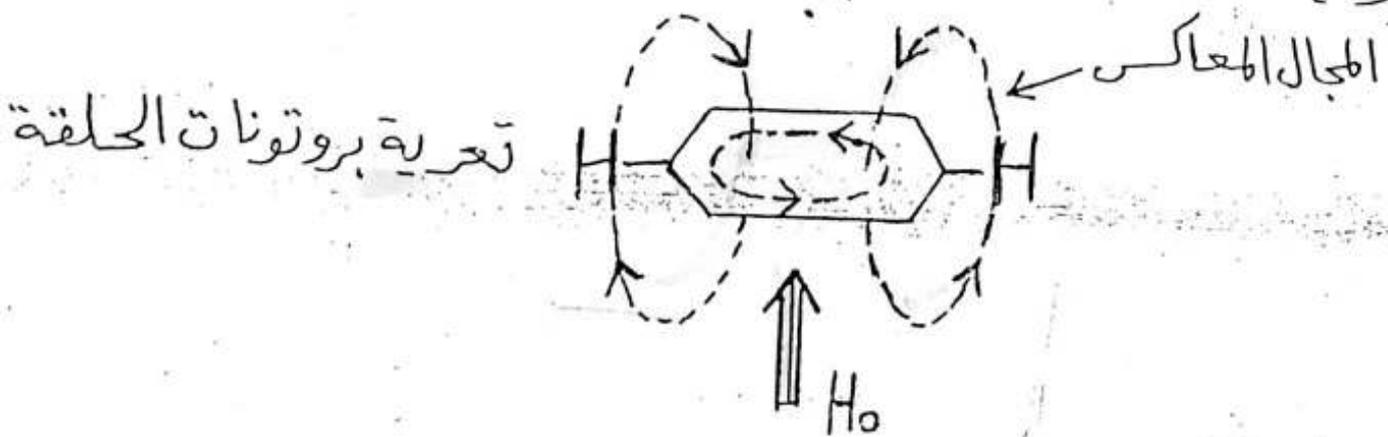
تعتمد هذه الرابطة على الترتيب ففي المجال المنخفض تقل الرابطة
ويزداد الحجب اي تقل التعرية لليوتونات من قبل الاكسجونات
فتكون الانزاحة 0.5 - 1.08 مجال عالي اما المجال المنخفضة

فتكون هناك رابطة هيدروجينية بشكل اوسع اي نقل الحبيبات
وتزداد التعرية للبروتونات فتظهر في ازماعة كبيرة (4-5)
ppm . اما ذرات الهيدروجين المتبادلة مع ذرات اخرى
او مع المذيب كذلك فانها تعطى ازماعات متغيرة الموقع

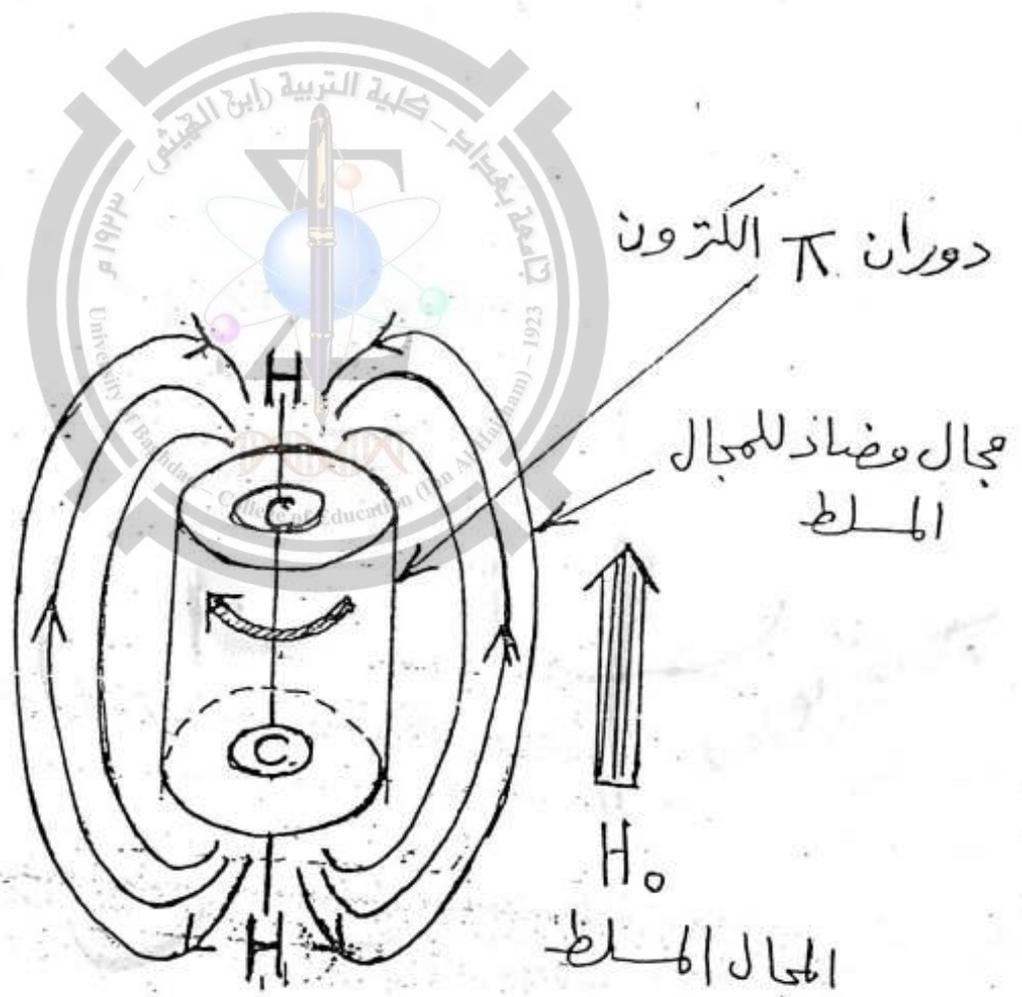


عدم التجانس المغناطيسي
Magnetic Anisotropy

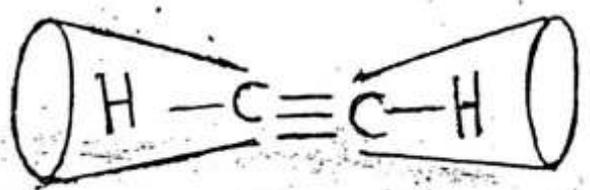
تمتلك بروتونات هلبة البنزين ازماعة كيميائية كبيرة
7-8 ppm مقارنة مع بروتونات مجموعة الفينيل والالكين والالكين
والدروبيد وهذه حقيقة غير متوقعة والسبب هو وجود
الالكترونات π بالقرب من البروتونات وهذه الالكترونات
تحت تأثير المجال الخارجي تدور وتشكل تيار الحلقة الذي
يولد مجال مغناطيسي يعاكس للمجال الخارجي وان بروتونات
الحلقة تكون معرضة الى ثلاث مجالات مغناطيسية
الاول وهو الاقوى وهو المجال الخارجي المسلط والثاني
مسلط من قبل دوران اللرون التكافؤ في ذرة الهيدروجين
والمجال الثالث ناشئ عن عدم التجانس الكاهل في دوران
الالكترونات الحلقة وعدم التجانس لهذا يؤدي الى تعرية ذرات
الهيدروجين وعدم مجيها بكل كبير وبالتالي تكون الازماعة
كبيرة.



لنا هذا مثال الاستلين $H-C\equiv C-H$ ، الجزيئي قطبي (ك)
 وأصغرته الثلاثية متناظرة حول المحور ، إذا اصطفا المحور
 مع المجال المغناطيسي فان الكثرونات π تدور بزوايا
 عمودية على المجال المسلط فتحت بذلك مجالها المغناطيسي
 باتجاه مضاد لتجاه المجال المسلط وبما ان البروتونات
 تقع على المحور المغناطيسي فان الخطوط المغناطيسية للقوة
 المحيطة من قبل الكثرونات الدائرية تعمل على جذب البروتونات
 وبذلك تجعل قمة ال NMR في موقع من المجال اعلى مما
 نتوقعه من السالبية الكبريائية .



جذب البروتونات الأستلينية

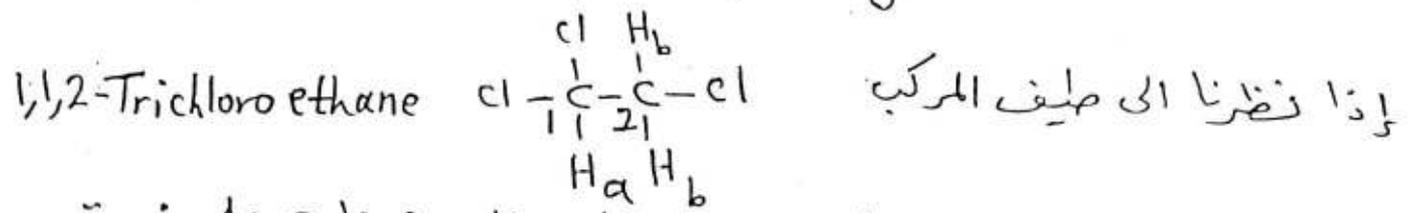


(٤٤)

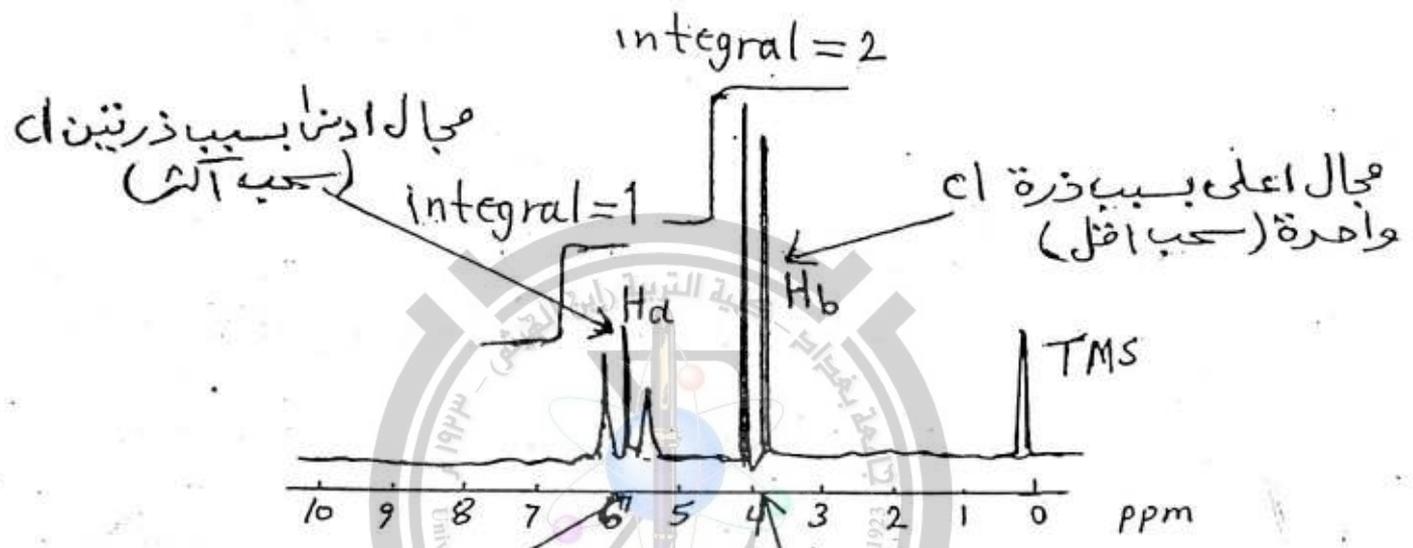
د. صباح طالب

أنشطار فطوط الرنين بسبب ذرات الهيدروجين المتجاورة

Spin-spin-splitting



أهنا نوعين من البروتونات ، زوجاً من البروتونات على ذرة الكاربون رقم 2 وبرتوتوناً واحداً على ذرة الكاربون 1



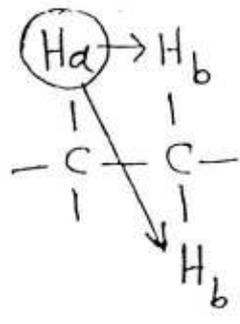
تلائية الخطوط 5.77 ppm (triplet) تلائية الخطوط 3.95 ppm (doublet)

نسبة مساحة القمم مع عدد البروتونات حيث على ذرة الكاربون رقم 2 برتوتونان وعلى ذرة الكاربون رقم 1 برتوتون واحد ، لنفرض ان مقدار ارتفاع البروتونات H_b من عملية integration يادي رقم مقدار ارتفاع البروتون H_a من integral يادي رقم فيكون نسبة الارتفاعات $\frac{H_b}{H_a} = \frac{2}{1}$ أي ضعف لان عدد البروتونات

H_b هي ضعف عدد برتوتونات H_a . البروتون H_a يعطي قمة منشطرة الى ثلاث فطوط بسبب تأثره بالبرتوتونات $2 H_b$ المجاورة حيث تنص القاعدة $(n+1)$ على ان عدد فطوط الانشطار

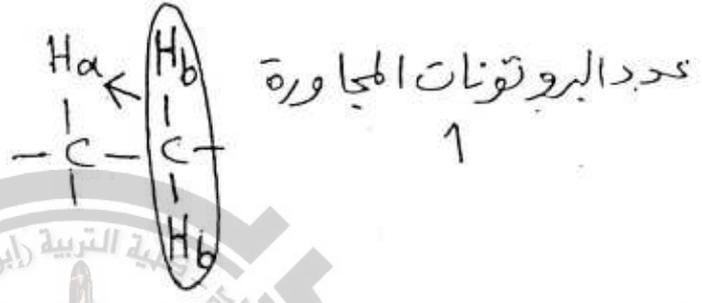
تساوي عدد البروتونات المجاورة زائد واحد - عدد الخطوط (الاندراجات)

عدد البروتونات المجاورة للبروتون Ha
 اثنان اي $2H_b$



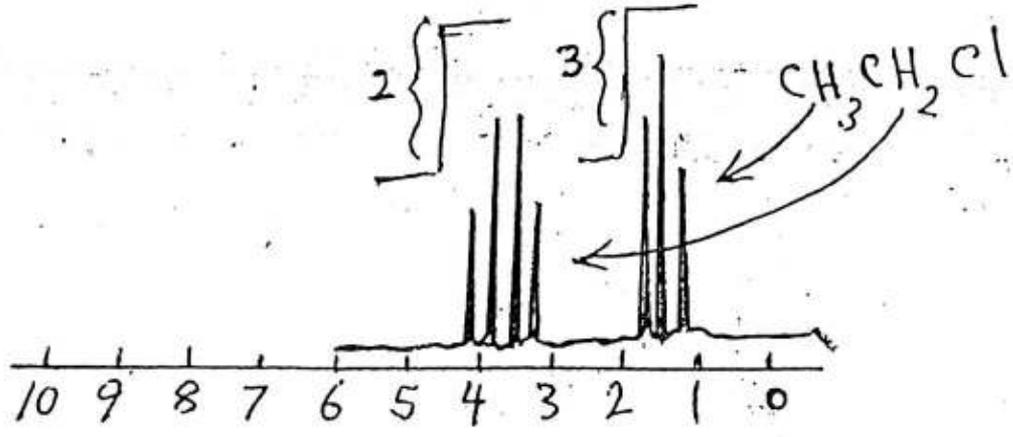
اذن عدد الانقطاعات او عدد الخطوط
 التي يعطيها البروتون Ha تساوي
 $c + 1 = 2$ خطوط

اما البروتونات H_b فهي متماثلة وتعتبر واحدة وعدد خطوط الانطار
 لها يساوي عدد البروتونات المجاورة زائد واحد اي بروتون



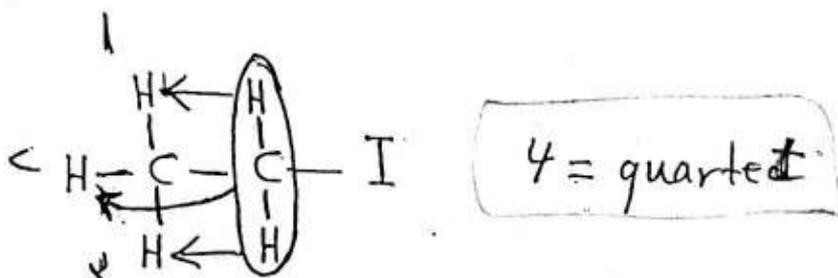
واحد وهو Ha اذن $c + 1 = 1 + 1 = 2$ ، وصما تقدم نستنتج
 العلاقة البسيطة وهي ان عدد الخطوط لبروتون ما تساوي
 عدد البروتونات المجاورة + 1 ، فمثلاً طيف الامتصاص الكلوريد
 الاثيل CH_3CH_2Cl

integral = 2 integral = 3



ان نسبة ارتفاع القمم كنسبة عدد البروتونات في المجموع وان مجموعة
 المشلين تظهر في مجال مغناطيسي واحد بسبب ارتباطها بذرة هالوجين
 سامة للدكترونات ومجموعة الميثيل تظهر في مجال مغناطيسي عالي

لان الكثانة الالكترونية عليها تكون اكثر لعدم ارتباطها بذرة هالوجين
 وان مجموعة CH_2 تعطي اربعة خطوط وذلك حسب القاعدة
 ثلاث ذرات هيدروجين مجاورة زائد اياوي 4



عدد الانقسامات ل CH_2 هي $1 + 3 = 4$ خطوط
 quartet

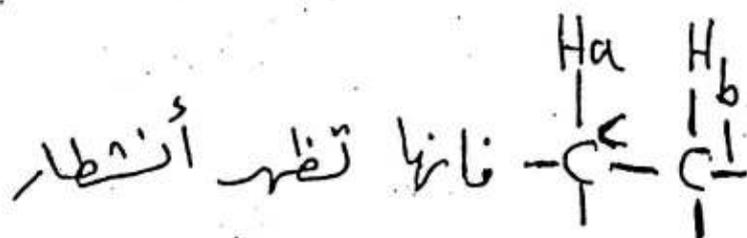
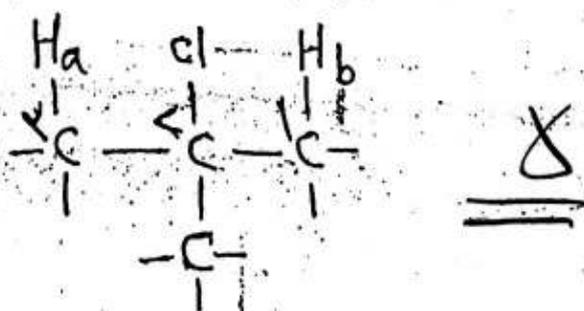
اما مجموعة الميثيل CH_3 فانها تعطي ثلاثة خطوط بسبب مجاورتها
 الى بروتونين وصح القاعدة $1 + 2 = 3$



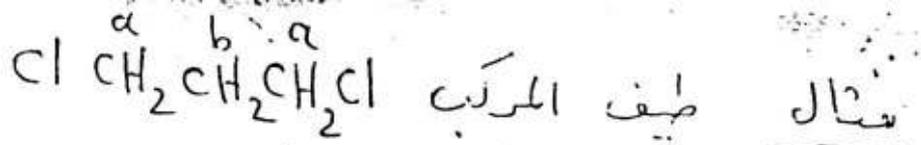
ملاحظة

ان البروتونات المتجاورة فقط تعطي خطوط انشطار اما
 البروتونات المنفصلة فلا تعطي خطوط انشطار

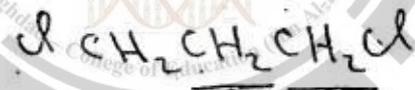
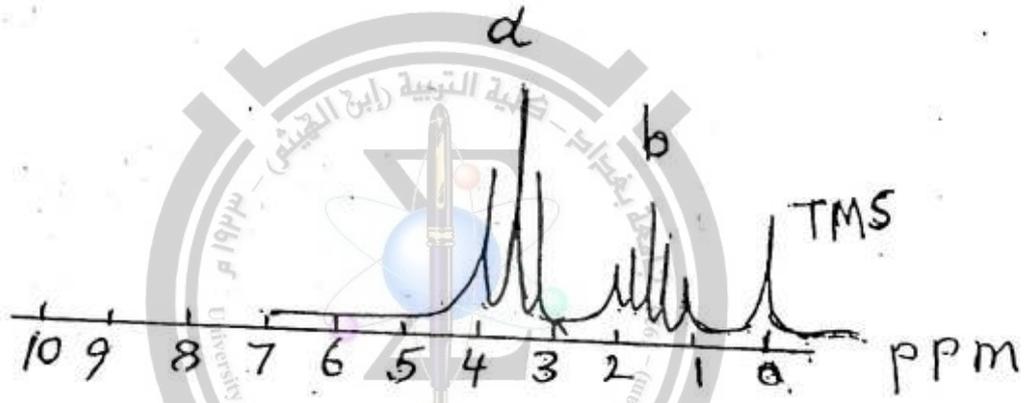
هنا البروتون H_a متصلين H_b
 فلا يعطي خطوط انشطار



لان H_a مجاور الى H_b



الطيف المتوقع يكون كما يلي :-
 بروتونات α تكون متماثلة فتظهر قسم في موقع ادنا من المجال المغناطيسي لادنا متصلة بذرة كلور سالبة وسالبة للكثروانات اما عدد الانطارات هو فتكون مساوية الى عدد البروتونات المجاورة $1 + 2 = 3$ اي $2 = 1 + 1$
 اما بروتونات β فتكون في موقع ادا من المجال المغناطيسي اي الى جهة اليمين الى قرب TMS وعدد الانطارات تكون مساوية الى عدد البروتونات المجاورة $1 + 2 = 3$ اي $2 = 1 + 1$



عدد الخطوط = عدد البروتونات المجاورة + 1
 $2 = 1 + 1 = \text{triplet}$
 $0 = 1 + 1 =$

الوحدات التي تعبر عن موقع هزم طيف الرنين النووي المغناطيسي ليتم تعيين ترددات الاقترانها للبروتونات نسبة الى مرجع مناسب وقت تم يمكن التعبير عن الاشارة الكميائية بهقدار الفرق بين تردد الرنين لبروتونات العينة sample والتردد الرنيني لبروتونات المرجع standard اي رابع مئيل سيكون TMS في المحلول الحاوي على المركب المراد فحصه اي مرجع داخلي ويفضل للاسباب التالية

- ٤٦
- ١- غير فعال كيميائياً ولا يتحد مع العينة
 - ٢- حاصل له رنين في مجال وفناطيس قوي جداً وكل المركبات العضوية تقريباً تظهر بعيداً عنه. نستطيع تحديد الاطيان وذلك يجعل قيمة TMS مساوية صفراً بالاذلا كما ان قد ظهرت اية هزمة في مجال اقوى من المجال الذي تظهر فيه هزم المرجع فعندئذ تكون الهزمة سالبة اي قيمتها اقل من الصفر وتعرف الاشعة الكيميائية التي يرمز لها بالرمز δ بانزياحاً

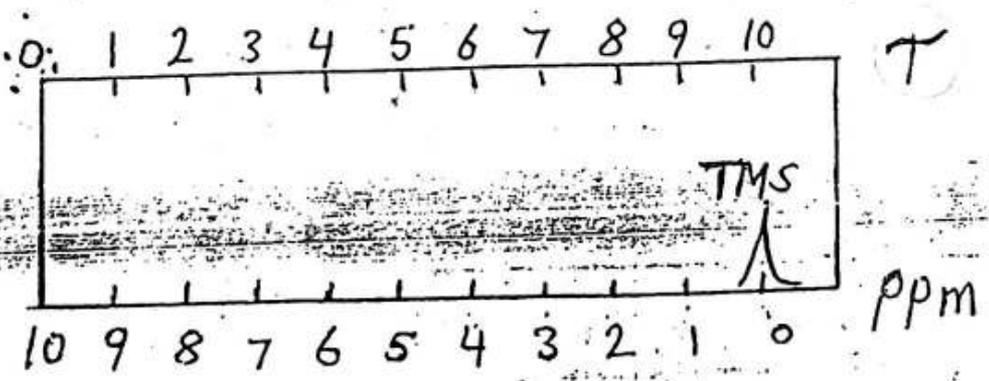
$$\delta \text{ (in parts per million)} = \frac{(\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{TMS}}) \text{ in Hz}}{\text{Spectrometer frequency in MHz}}$$

اي δ (هزم بالمليون) = $\frac{\nu_{\text{العينة}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{بالمهرتز}}}$
 تردد الجهاز بالميكاهرتز

δ هي كمية بدون وحدات
 مثال طيف الميثيل ايثيل كيتون اخذ بجهاز 60MHz واستعمل TMS مريفاً داخلية، يلاحظ ظهور هزمة طويلة حادة بموقع يبعد حوالي 130 هرتز عن موقع TMS باتجاه المجال المنخفض

$$\delta = \frac{130 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 2.17 \text{ هزم بالمليون}$$

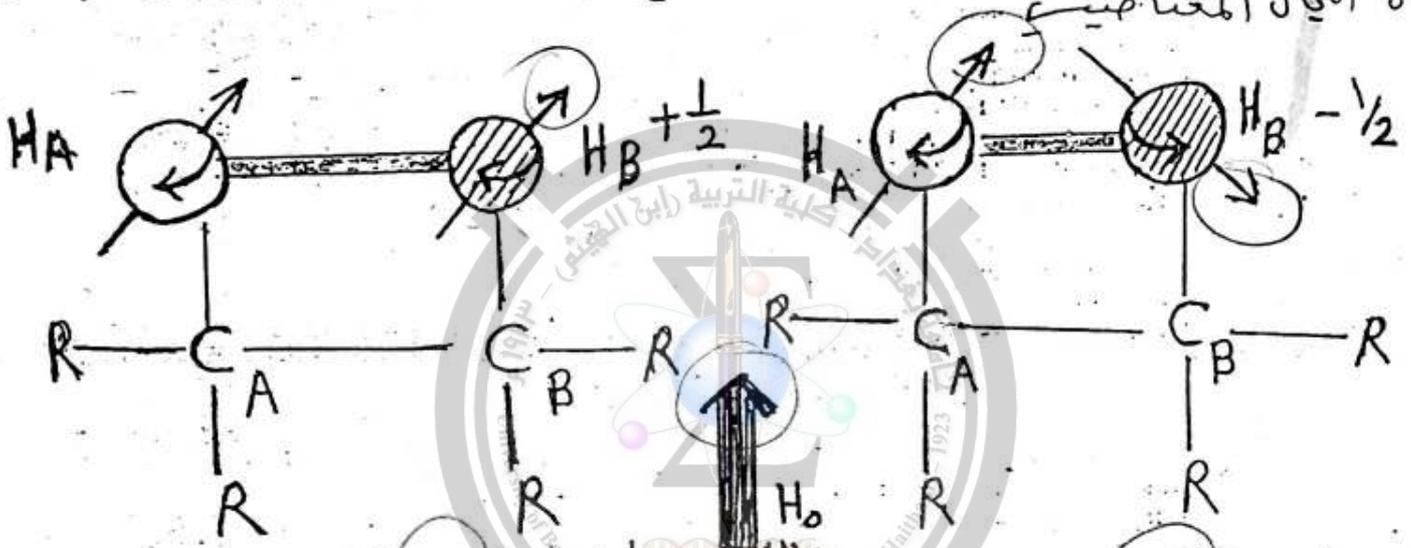
وهناك نظام آخر هو قياس التاو (τ) و τ aw وتزداد مع زيادة المجال المقناطيسية المنطق و TMS يأخذ القيمة 10 في هذا النظام



$$\tau = 10 - \delta$$

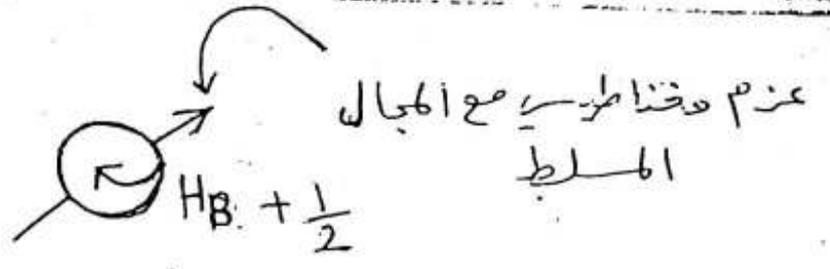
د. مهدي طاب Origin of Spin-Spin Splitting

محدث الانشطار في قيمة امتصاص NMR لادن ذرات الهيدروجين المتجاورة تؤثر الواحدة على الاخرى، فمثلًا ذرة الهيدروجين A تتأثر بدوران ذرة الهيدروجين B المتجاورة وبالعكس. بعض الجزيئات في المحلول تكون فيها ذرات الهيدروجين B على ذرات الكربون B ذات دوران مع اتجاه عقرب الساعة أي $+\frac{1}{2}$ كما في الشكل (أ) والبعض الآخر من الجزيئات في المحلول يكون الدوران عكس اتجاه دوران عقرب الساعة أي $-\frac{1}{2}$ كما في الشكل (ب) أي عكس اتجاه المجال المغناطيسي.

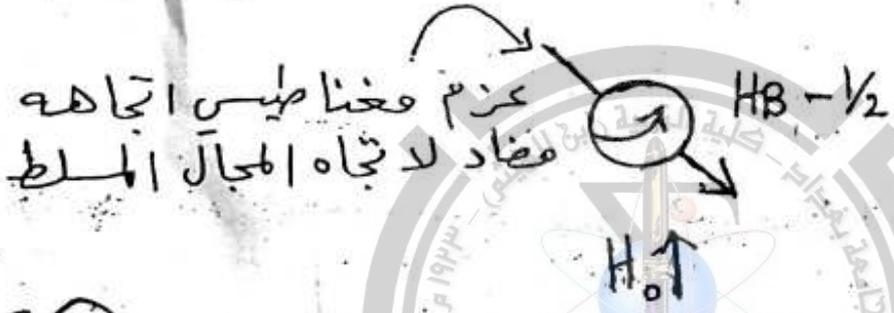


اتجاه دوران H_B عكس اتجاه المجال طاقة عالية شكل (ب)
اتجاه دوران H_B مع اتجاه المجال طاقة عادية شكل (أ)

اذن الازاحة الكيميائية δ لبروتون A تتأثر بفعل اتجاه دوران البروتون B. أي يمكن القول بان البروتون A يزوج مع البروتون B والمجيب المغناطيسي للبروتون A يتأثر بحالات دوران البروتون B. لذلك فان بروتون A تكون له اذاحة كيميائية في الشكل الاول تختلف عن الشكل الثاني، فضا الحالة الاولى البروتون A يكون غير مجرب لادن مجال البروتون B مع المجال المسلط وتعرضه المغناطيسي يضاف الى المجال المغناطيسي المسلط H_0 .



اما في الحالة الثانية فان بروتون A يكون بعض الشيء مغلقاً او محجوباً اكثر مما لو كان لوحده ولا يجاوره بروتون آخر وفي هذه الحالة مجال بروتون B يقلل من تأثير المجال المغناطيسي الخارج على البروتون A لانه يولد من دورانه عزم مغناطيسي عكس مغناطيسي مضاد للمجال المغناطيسي المسلط



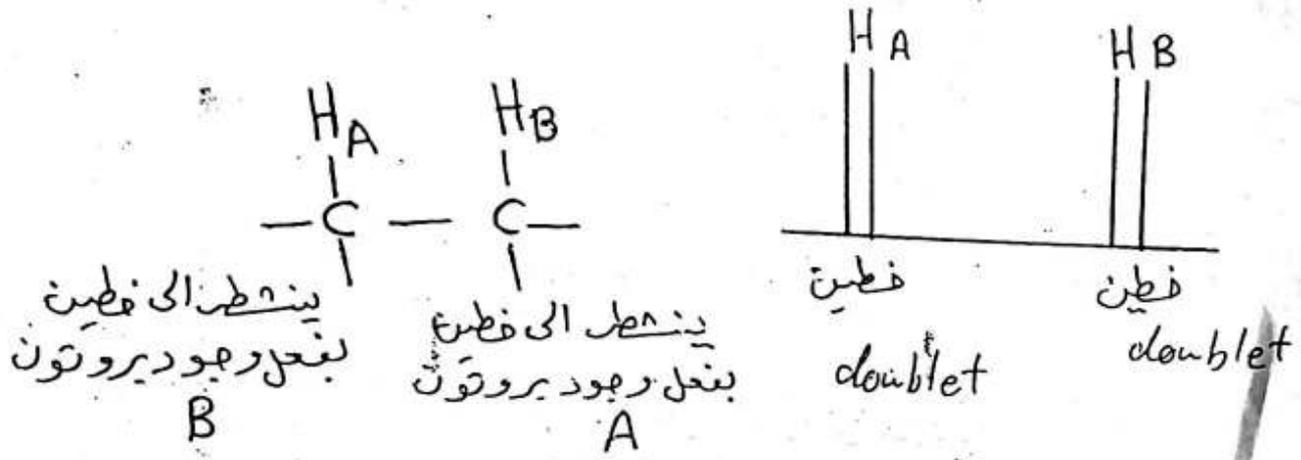
والملاحظة ان دوران البروتون B يولد عزم مغناطيسي (اما يكون مع اتجاه المجال المسلط فتظهر قيمة بروتون A الدول في اشارة كيميائية δ كبيرة او يكون الدوران عكس المجال المسلط فتظهر قيمة امضاء بروتون A الثانية في اشارة كيميائية δ قليلة اي في مجال مغناطيسي اقل اي الى جهة TMS

الاشارة الكيميائية δ لبروتون A في الحالة الدول عندما يكون اتجاه دوران بروتون B مع اتجاه المجال المغناطيسي المحجب عن بروتون B قليل

الاشارة الكيميائية لبروتون A في الحالة الثانية عندما يكون اتجاه دوران بروتون B ضد المجال المغناطيسي الخارج المحجب عن بروتون B اكثر

الاشارة الكيميائية لبروتون A فيما لو كان البروتون لوحده ولا يجاوره بروتون B δ ppm

اذن البروتون A يعطى فطين doublet بسبب تأثير البروتون B عليه ونفس الشيء يحدث لبروتون B كذلك يعطى فطين doublet بسبب تأثيره بالبروتون A

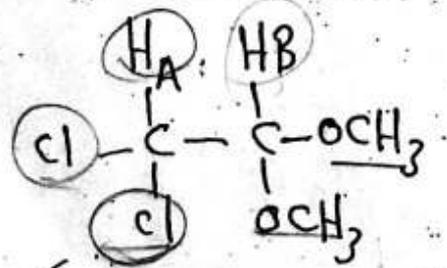


اذن دائماً يكون هناك ممتان وكل واحدة منطرة الى فطين
بالا اذا كانت البروتونات B و A متماثلتين في المحيط
المختلط بهم كما في المركب التالي حيث نلاحظ قيمة
خاصة فقط تعود الى البروتونات B و A وذلك لانهم
ازاحة كيميائية واحدة وفي الحقيقة متماثلتان



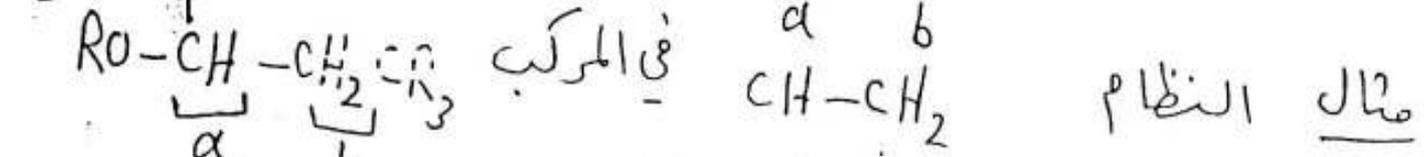
نفس الظروف تحيط بكل من A و B
اما في المركب التالي فان كل قيمة منطرة الى فطين وذلك لان
بروتون A يختلف من بروتون B وان لهم ازاية كيميائية
مختلفة

الكثافة الالكترونية المحيطة
بكل من A و B مختلفة



ان الازدواج بين البروتونات يحدث عندما تكون متجاورة اي الازدواج
يحدث فقط عندما تتجاور بروتونات A و B اما اذا كانت مفصولة
فلا يحدث ازدواج اذ انظر الى
((لا يظهر الازدواج)) ((يظهر الازدواج))

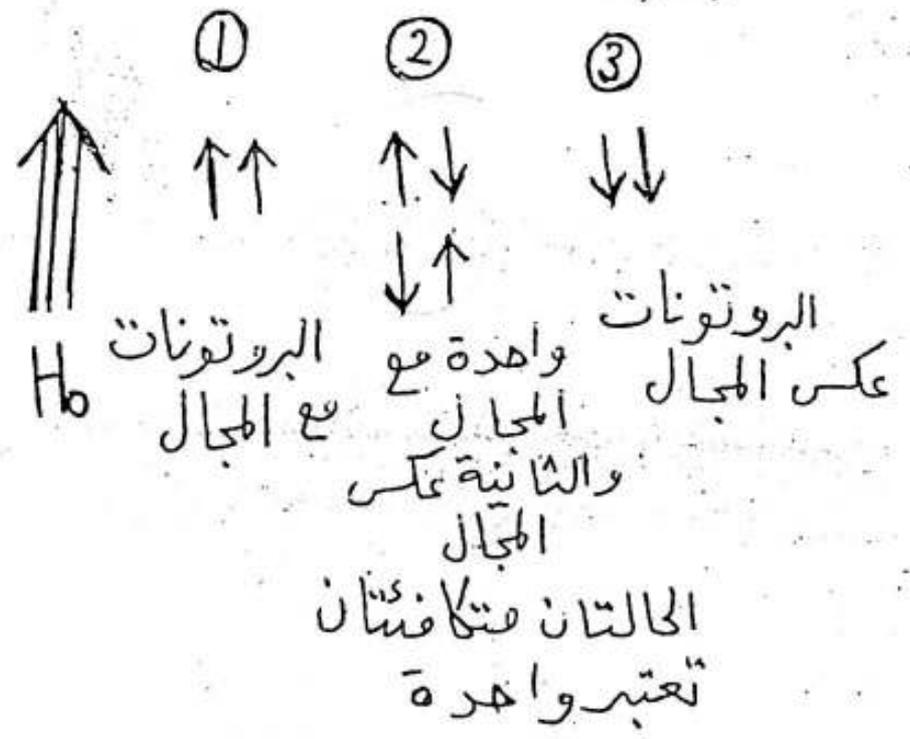
د. صبا طالب



الذي يكون فيه بروتون الميثاين methine بروتون (b) المفرد في بيئة مختلفة جداً عن بروتون مجموعة الميثيلين (b) لذا فمجموعتين من القيم تفصلهما مسافة واسعة أي ازاحة كيميائية δ . يزداد ج. بروتون الميثاين H_a مع بروتون مجموعة الميثيلين CH_2 (b) فيظهر قيمة امتصاص بروتون الميثيلين (b) الى طرفين متناظرين والسبب هو وجوده الثالث

لدوران بروتون (a) واسعة مع اتجاه المجال المسلط والثانية ضد اتجاه المجال أي $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$

ويظهر بروتونا مجموعة الميثيلين (b) قيمة امتصاص بروتون الميثاين (a) الى ثلاث الخطرات بسبب وجود ثلاث حالات لدوران البروتون في بروتون الميثيلين أي حالات الدوران تكون $+1, 0, -1$





CH (a)

CH₂ (b)

حالات الدوران $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
تؤدي الى مطرقة CH₂(b) الى مطرين

ثلاث حالات للدوران او الطاقة
وهي $+\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}$

تؤدي الى مطرقة CH الى ثلاث

الانطارات او خطوط، الحالة رقم \downarrow تعتبر واحدة
لديهم متكافئينا لوامدة تلغي الاخرى

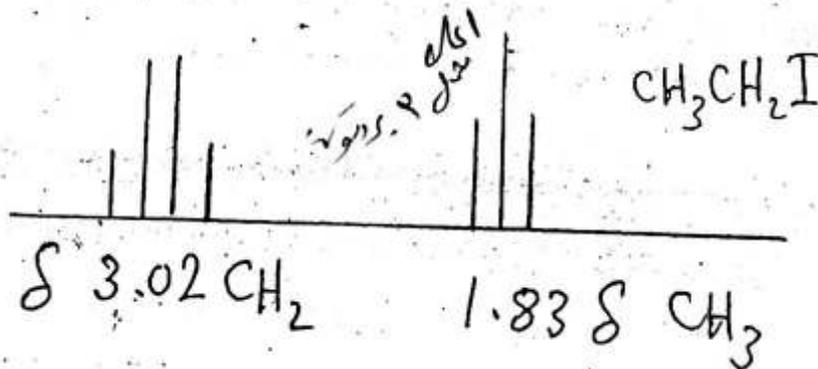
$\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ $\downarrow\downarrow$ $+\frac{1}{2}$ 0 $-\frac{1}{2}$

مثال مجموعة -CH₂CH₃ في المركب CH₃CH₂I

نفت طيف ethyl iodide فنشاهد بروتونات مجموعة الميثيل

تعطى قمة منطوية الى ثلاث انطارات في موقع 1.88

وبروتونات الميثيل تعطي قمة رباعية الخطوط او الانطارات
في موقع 3.208 لاننا متصلة بمجموعة ساحبة وهي عنصر I

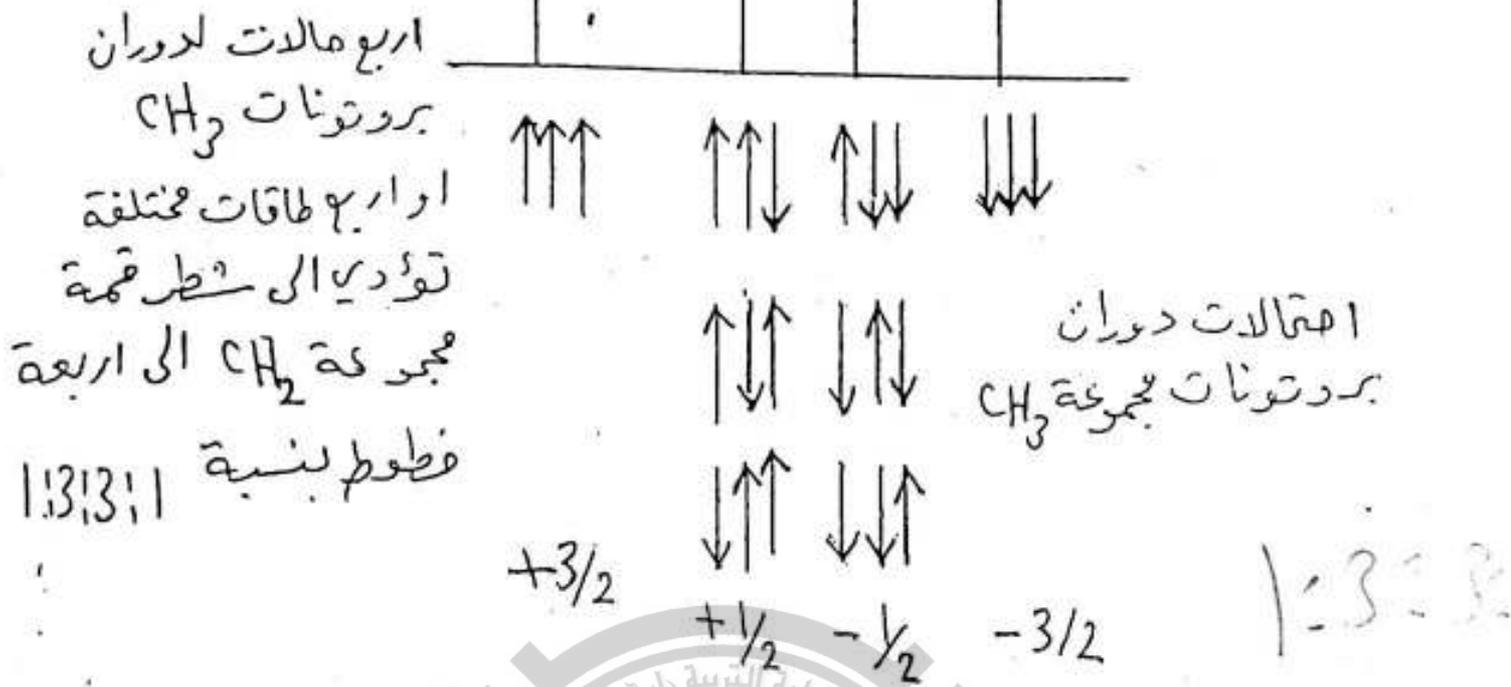


توجد اربع حالات لدوران بروتونات CH₂ او اربعة نطاقات
مختلفة تؤدي الى مطرقة CH₂ الى اربعة خطوط او انطارات
بنسبة 1:3:3:1

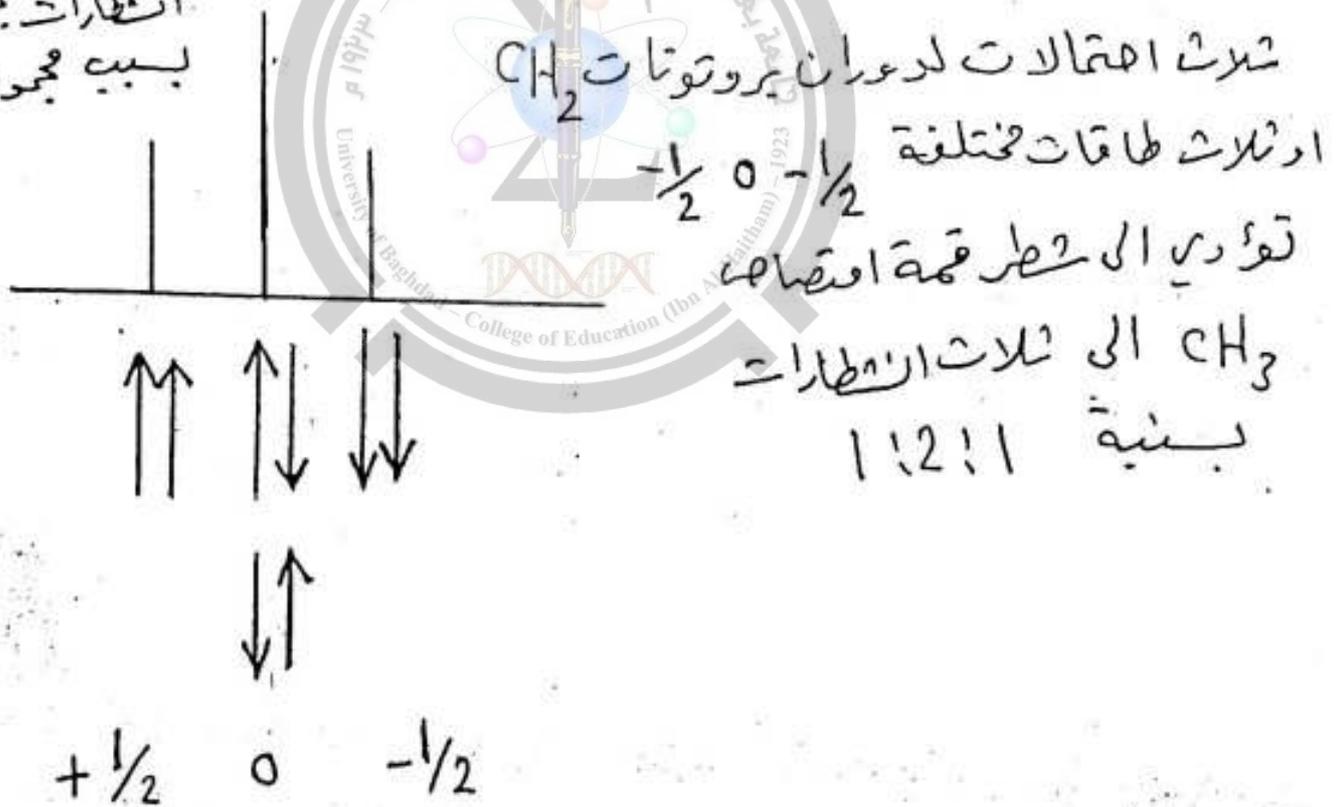
(٢٤)

د. صبا طالب

انظارات مجموعة CH_2
بسبب مجموعة CH_3



انظارات مجموعة CH_3
بسبب مجموعة CH_2



٢٢

د. صبا طالب

Pascal's Triangle

جامعة بغداد

ان الشرات النسبية لقيم المتعددة تعتمد على n فان قيم
 الثنائية doublet ($n=1$) هي بنسبة 1:1 وقيم الثلاثية
 triplet هي بنسبة 1:2:1 اما الرباعية Quartets هي
 بنسبة 1:3:3:1 وهذه التعدادية والشرات النسبية يمكن
 الحصول عليها من مثلث باكال

Singlet

Doublet

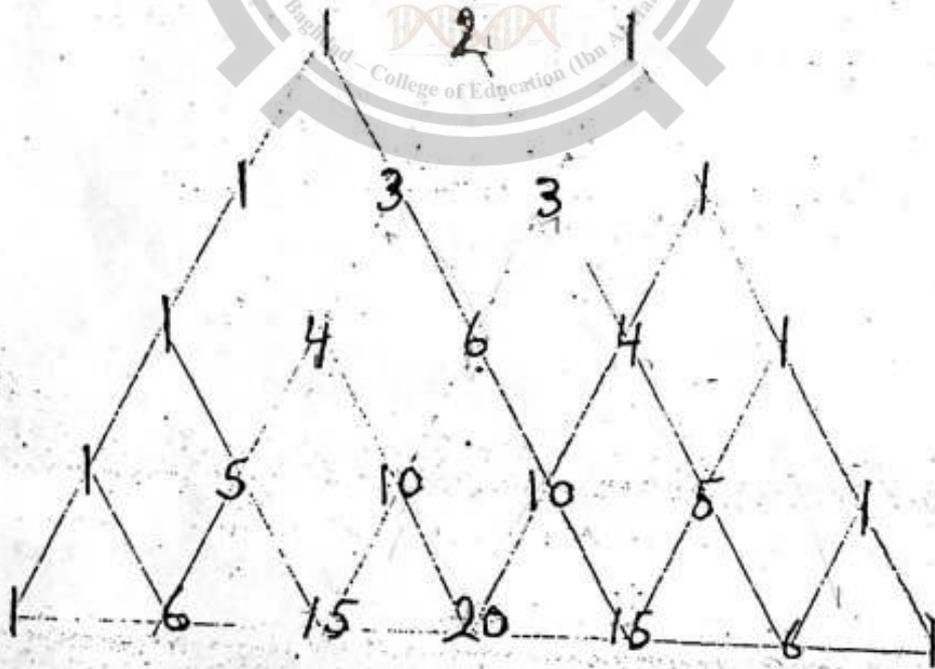
Triplet

Quartet

Quintet

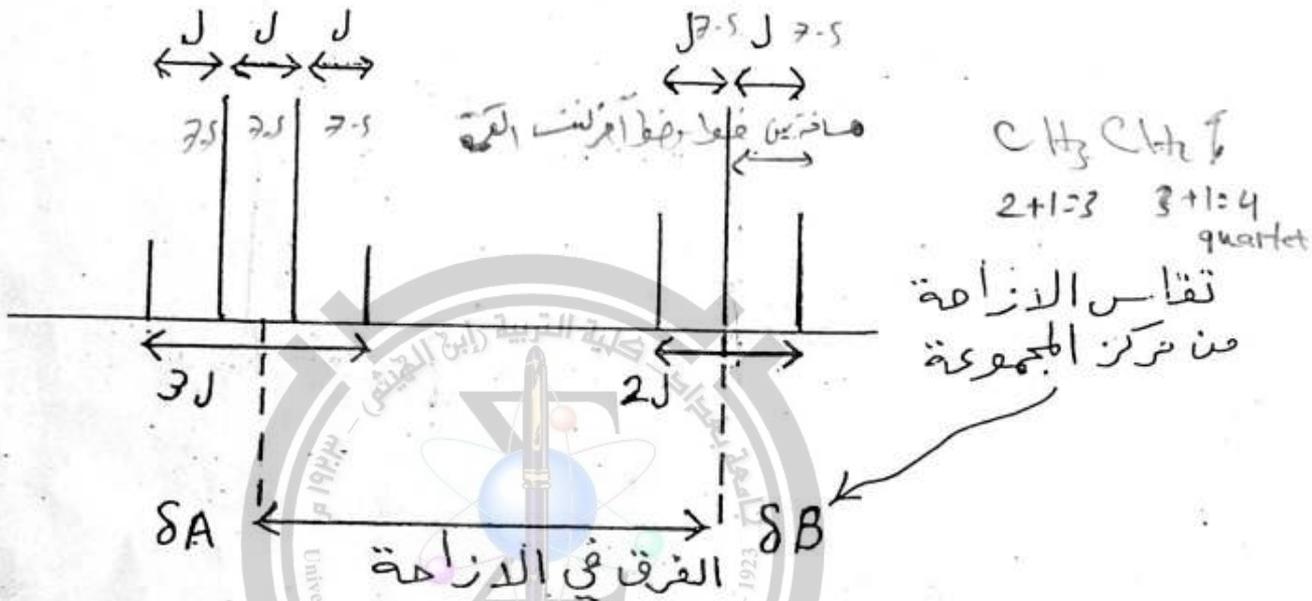
Sextet

Septet



٢٤ The coupling constant

هو المسافة بين خطوط الذئطار في قهمم NMR و تقاس بنفس وحدات الازاعة الكيمياءية (δ) ويعبر عنها بالهرتز Hz او عدد الذئبات في الثانية (cps) cycles per second ويرمز له بالرف J حيث نجد له قيمة تساوي 7.5 Hz في المركب ايوريد الاثيل ethyl iodide



ما ب قيمة J
نظرا الى رسم طيف CH3CH2I على الورقة البيانية كما في الشكل التالي حيث اخذ الطيف بجهاز 60 MHz ، كل جزء بالمليون من الازاعة الكيمياءية (δ) يمثل 60 Hz

اصط ١ PPM لكل

$$\frac{60 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = \frac{1 \text{ Hz}}{1 \text{ MHz}} = \frac{1 \text{ Hz}}{1,000,000 \text{ Hz}} = 1 \text{ ppm}$$

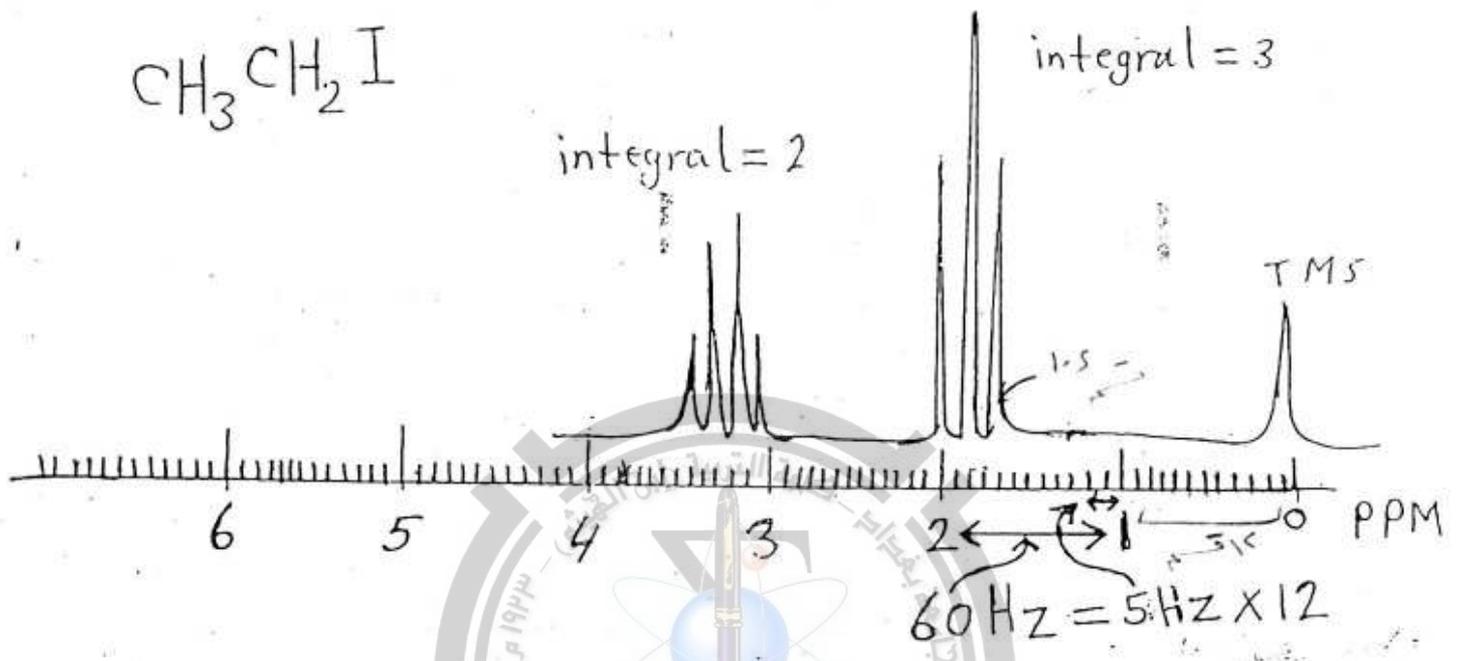
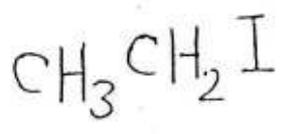
حيث نلاحظ من رسم الطيف يوجد ١٢ خط او قسم صغير لكل 1 ppm
وكل خط اذن يمثل $\frac{60 \text{ Hz}}{12} = 5 \text{ Hz}$ ولو نظرنا الى التدرج على الورقة نجد اننا مقسمة بال (cps) وهي تعطي نفس قيمة Hz حيث كل 100 cps مقسمة الى 20 قسم وكل قسم يعادل $\frac{100 \text{ cps}}{20} = 5 \text{ cps} = 5 \text{ Hz}$ ولو تفحصنا فخطوط الذئطار من الرسم نجد المسافة بين هذه الخطوط تساوي ١.5 قسم لذلك يكون المسافة بين الخطوط = ١.5 اص

٢٥) ثابت الازدواج J من المعادلة $J = 1.5 \times \frac{5 \text{ Hz}}{1} = 7.5 \text{ Hz}$

$J = \frac{1.5 \text{ div} \times 5 \text{ Hz}}{1 \text{ div}} = 7.5 \text{ Hz}$

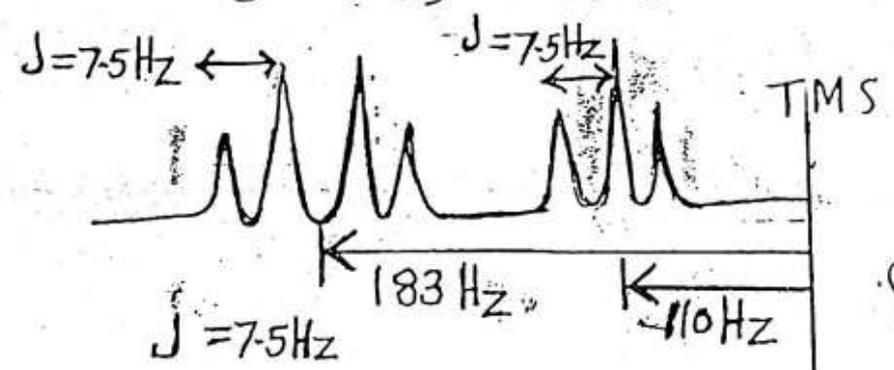
$5 \text{ Hz} \leftarrow 1 \text{ division}$
 $J \leftarrow 1.5 \text{ division}$

ثابت الازدواج J بين بروتونات الميثيل والداييل يساوي 7.5 Hz

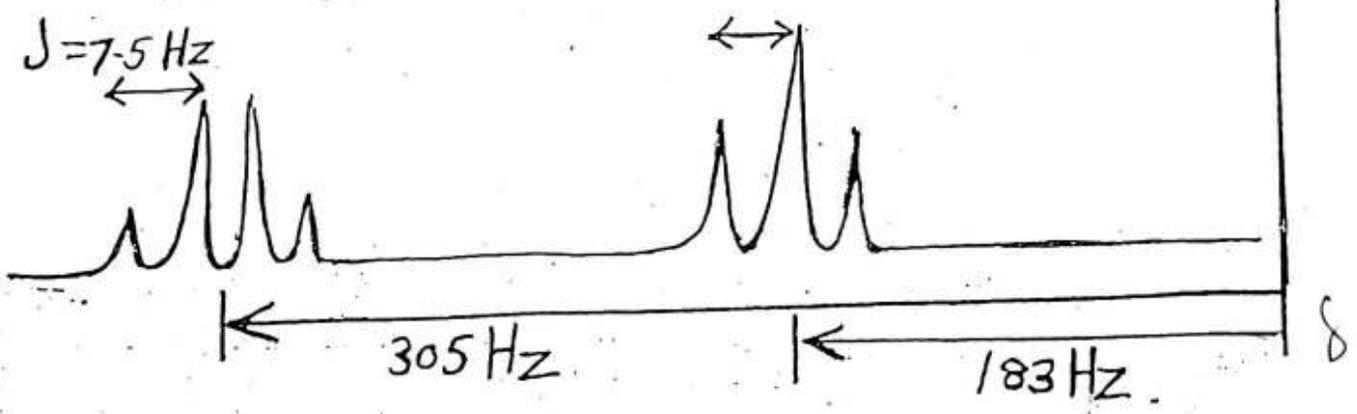


ان ثابت الازدواج يكون واحد ولا يتغير لما اذا تغير تردد جهاز ال NMR من 60 MHz الى 100 MHz كما نلاحظ في الشكل ولكن الذي يتغير فقط هو الازاحة الكيميائية بين مجموعة الميثيل والداييل فتصبح المسافة بين الدائنين اوسع

60 MHz

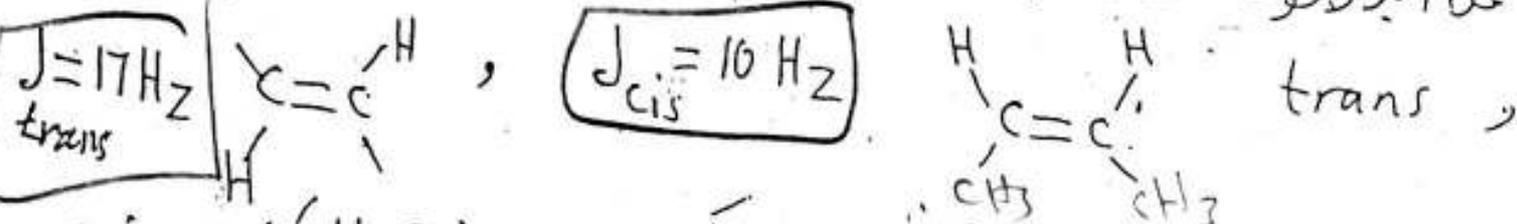


100 MHz

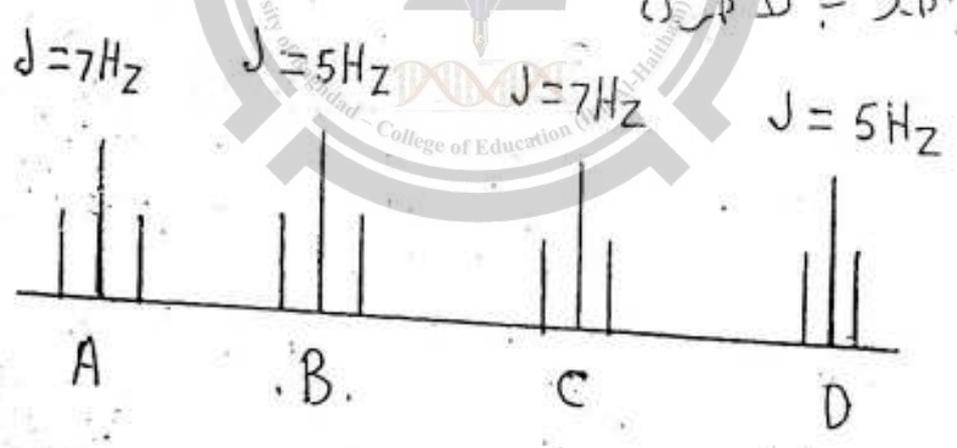


في المركبات الاليفاتية الحلقية

يكون J حوالي 7 Hz بالمقارنة مع
 $2\text{-trichloro ethane}$ $J = 6\text{ Hz}$ و c -تترابروبان $J = 7\text{ Hz}$
 وهذه القيم للمركبات التي يكون فيها الكربون sp^3 ولكل نوع
 عند البروتونات يوجد J معين نمثلاً في الأيزومرين cis

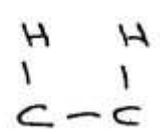
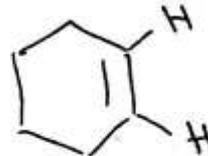
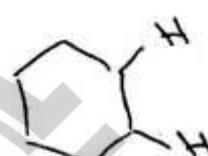
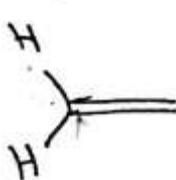
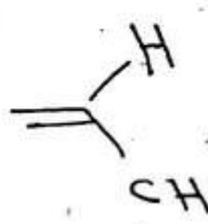
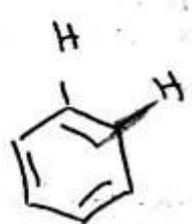
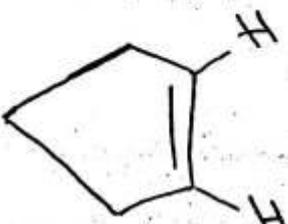
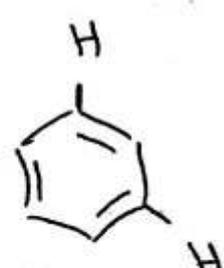


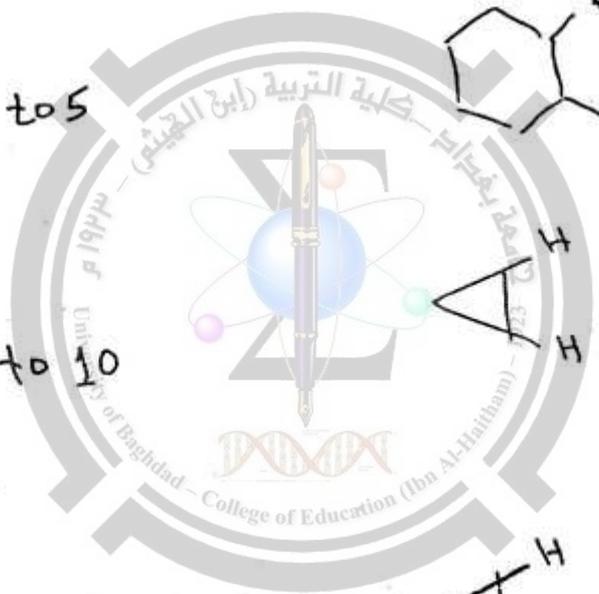
أما هذه المعلومات مفيدة في إطار فكره من منحة المركب العضوي
 وهناك جدول يوضح قيم J الكثير من البروتونات المتجاورة في
 المركبات العضوية وكذلك إذا وجدت عدة جوامع من
 البروتونات متجاورة فالمجموعات التي لها نفس قيمة J هي التي
 تؤثر البوامر بالانفرد



لنا مجموعة B تزدوج مع مجموعة D لان لهم نفس الثابت J
 ومجموعة A تزدوج مع مجموعة C لهم $J = 7\text{ Hz}$

تقسيم الازمات J لبعض المركبات

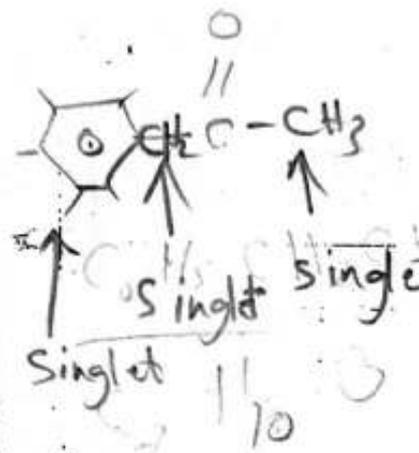
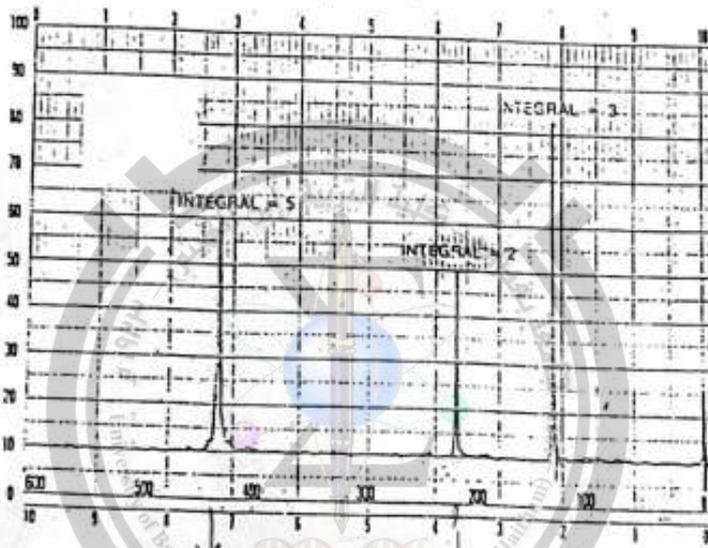
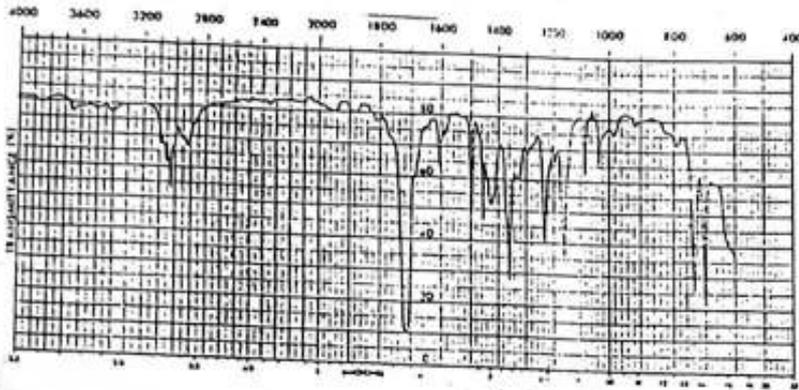
المركب	الازمات J	المركب	الازمات J
	6 to 8		para 0 to 2
	11 to 18		8 to 11
	6 to 15		a,a 8 to 14 a,e 0 to 7 e,e 0 to 5
	0 to 5		cis 6 to 12 trans 4 to 8
	4 to 10		cis 2 to 5 trans 1 to 3
$H-C=C-CH$	0 to 3		
	ortho 6 to 10		5 to 7
	meta 1 to 4		



جدول يوضح الازاحات الكيميائية للبروتون حسب نوع المجموعة (٣٧)

Type of proton	Chemical shift, ppm
Cyclopropane	 0.2
Primary	RCH_3 0.9
Secondary	R_2CH_2 1.3
Tertiary	R_3CH 1.5
Vinylic	$C=C-H$ 4.6-5.9
Acetylenic	$C\equiv C-H$ 2-3
Aromatic	$Ar-H$ 6-8.5
Benzylic	$Ar-CH$ 2.2-3
Allylic	$C=C-CH_3$ 1.7
Fluorides	$HC-F$ 4-4.5
chlorides	$HC-Cl$ 3-4
Iodides	$HC-I$ 3.4-4
Bromides	$HC-Br$ 2-4
Alcohols	$HC-OH$ 3.4-4
Ethers	$HC-OR$ 3.4-4
Esters	$RCOO-CH$ 3.7-4.1
Esters	$HC-COOR$ 2-2.2
Acids	$HC-COOH$ 2-2.6
Carbonyl compounds	$HC-C=O$ 2-2.7
Aldehydic	$RCHO$ 9-10
Hydroxylic	ROH 1-5.5
phenolic	$ArOH$ 4-12
carboxylic	$RCOOH$ 10.5-12
Amino	RNH_2 1-5

الاستنتاج الصيغة التركيبية للمركب $C_9H_{10}O$ من طيف IR والاشعة تحت الحمراء و 1H NMR المرفق



بنوعه مادري بالبري
 2.2 2.1
 2.2 2.1



الجواب

sp^2 في الشكل الاول القمة الى اليمين 3000cm^{-1} تعود الى اهتزاز المط للأصيرة
 3000cm^{-1} الاربونية. والقمة الى اليمين 2900cm^{-1} تعود الى اهتزاز
 2 المط للأصيرة sp^3 الالفانية. القمة في 1720cm^{-1} تعود الى
 17 اهتزاز المط للأصيرة $C=O$ وهذا الموقع هو للكيتون الاستياري
 الذي تكون فيه مجموعة $C=O$ unconjgated غير متصلة
 مباشرة مع الحلقة. القمم في 1460cm^{-1} ، 1600cm^{-1} تعود الى اهتزاز
 المط للأصيرة $C=C$ الاربونية. القمم في 740cm^{-1} ، 700cm^{-1} تعود

الى اهتزاز الاغنياء خارج المستوى (oop) للاصفرقة C-H
 الاروماتية وهذا الموقع ينحصر الحلقة الاروماتية امادية التعويض
 في الشكل التالي طيف $^1\text{H NMR}$ نلاحظ قسم مفردة Singlets وهذه المواقع
 2.1 ppm و 3.68 ppm وهما تعودان الى المجموع CH_2 و CH_3 على التوالي
 فلماذا كانت هذه المجموع متجاورة لما حصلنا على قسم مفردة. اذن

تكون بحمدية $\text{C}=\text{O}$ بين الدئتين اي بهذه الشكل $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
 اي انه اذا كانت $\text{C}=\text{O}$ بالشكل التالي $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2$ كان عندنا
 قسم غير مفردة. والدليل الاضرب ان $\text{C}=\text{O}$ غير متصلة

سبب ترة مع الحلقة وهو ظهور بدتونا في الحلقة الاروماتية
شكل مفرد (singlet) 5H. فلماذا كانت $\text{C}=\text{O}$ متصلة مع
 الحلقة مباشرة لما ظهر بدتونا في الحلقة بكل مفرد

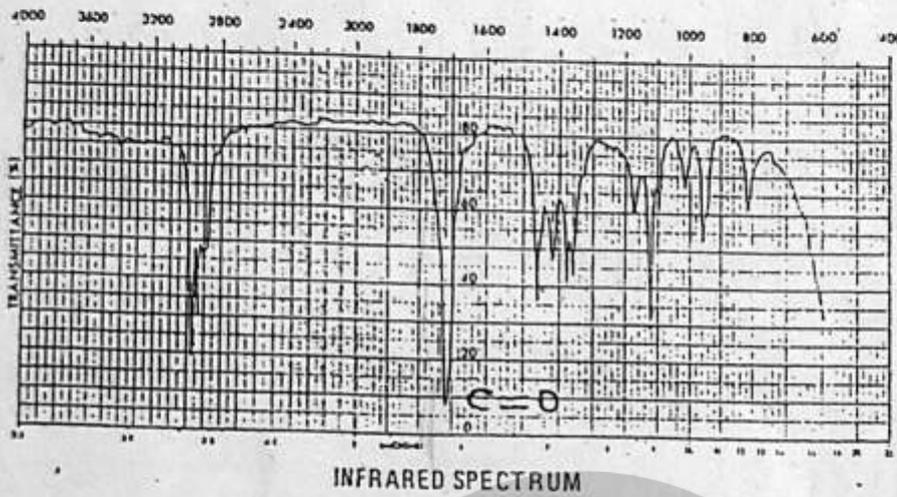
لانه اتصال $\text{C}=\text{O}$ بالحلقة مباشرة
 بدتونا في الحلقة لعل قيمة متحدة (multiplet) تجعل

الجواب بكل مختصر IR

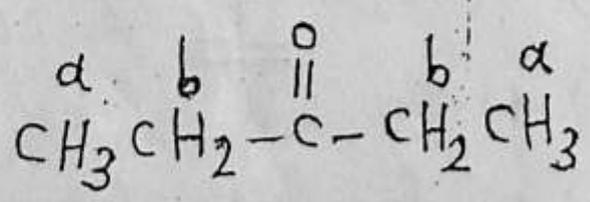
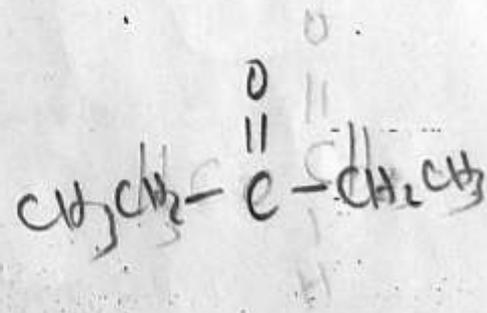
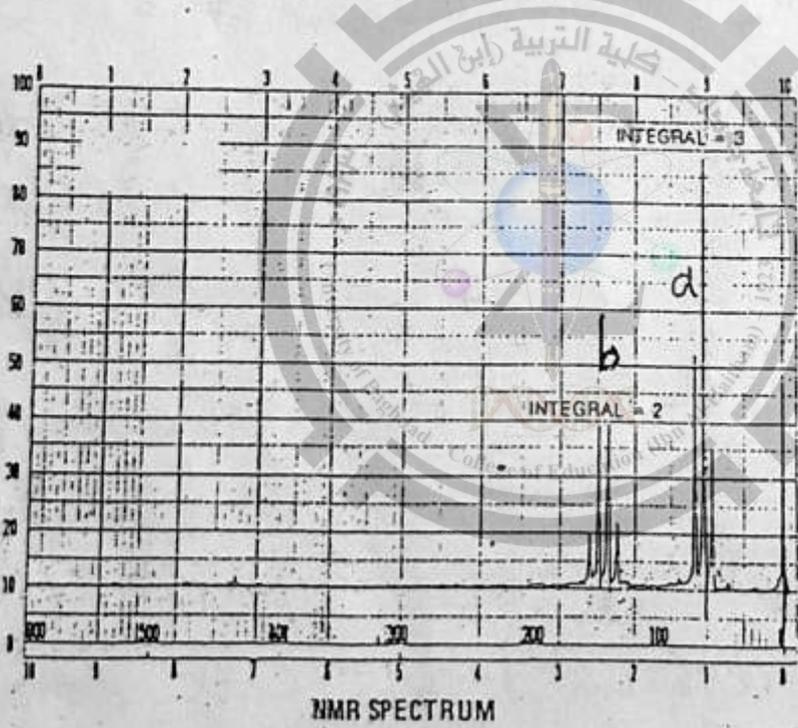
at 3000 cm^{-1} is the aromatic (C-H) absorption (stretch)
 2900 cm^{-1} is the (C-H) aliphatic stretch.
 1720 cm^{-1} is the $\text{C}=\text{O}$ stretch.
 1600 cm^{-1} and 1460 cm^{-1} is the C=C Aromatic stretch.
 740 cm^{-1} و 700 cm^{-1} is the =C-H Aromatic (oop) bend

$^1\text{H NMR}$ δ العدد المجموع
 $\delta 2.1$ (singlet) is for 3H of CH_3 group.
 $\delta 3.68$ (singlet) is for 2H of CH_2 group
 $\delta 7.2$ (singlet) is for 5H of the ring

استنتاج الصيغة التركيبية للمركب $C_5H_{10}O$ من طيف IR و طيف H^1NMR في الشكلين المرفقين على التوالي.



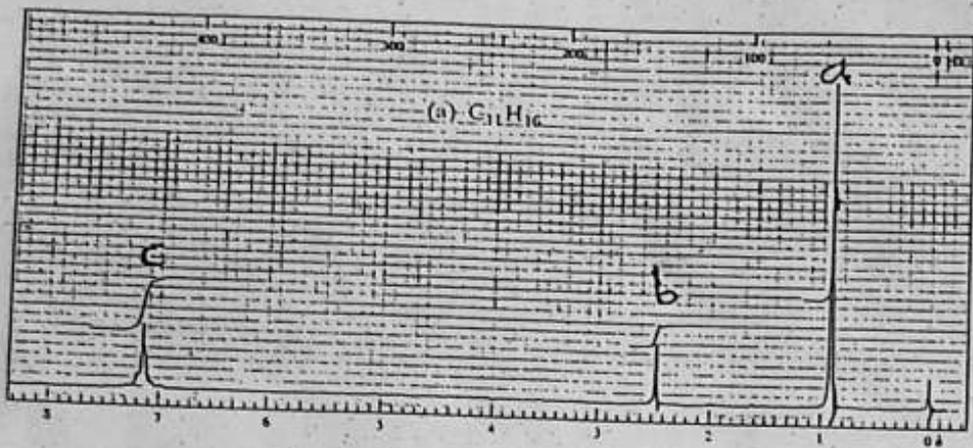
2900 cm^{-1} C-H
 sp^3
 1740 C=O Ketone



3-pentanone

٢- أستنتج الصيغ التركيبية للمركبات a, b, c من أطياف الرنين النووي المغناطيسي (HNMR) المرفقة.

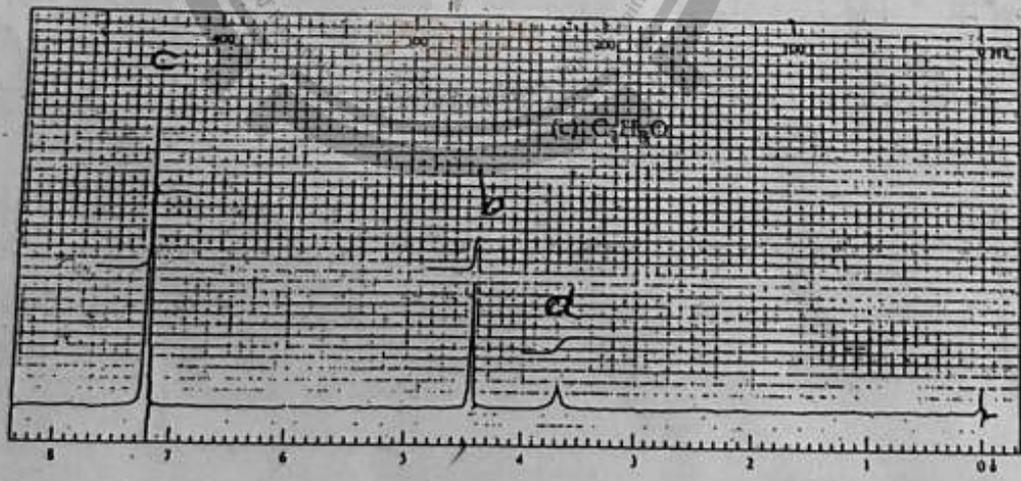
(a)
C₁₁H₁₆



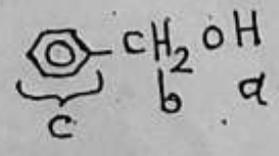
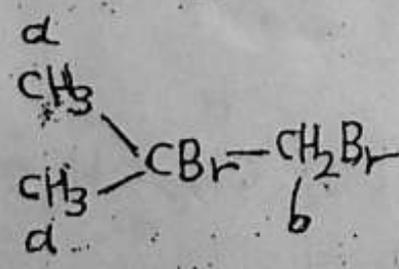
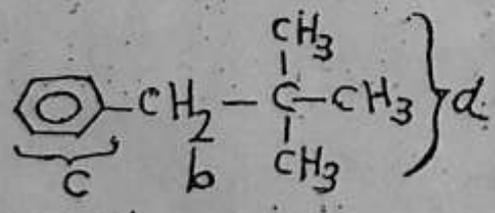
(b)
C₄H₈Br₂



(c)
C₇H₈O



(a) Neopentylbenzene (b) Isobutylene bromide (c) Benzyl alcohol

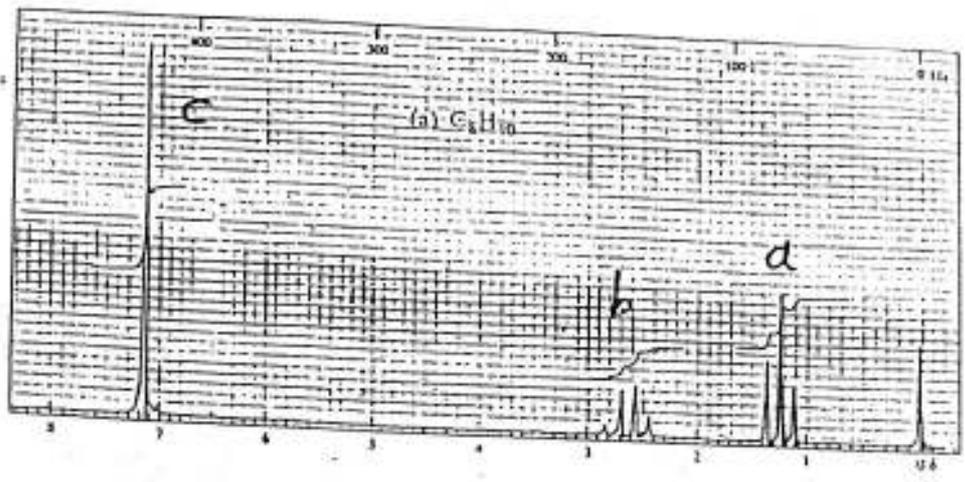


a

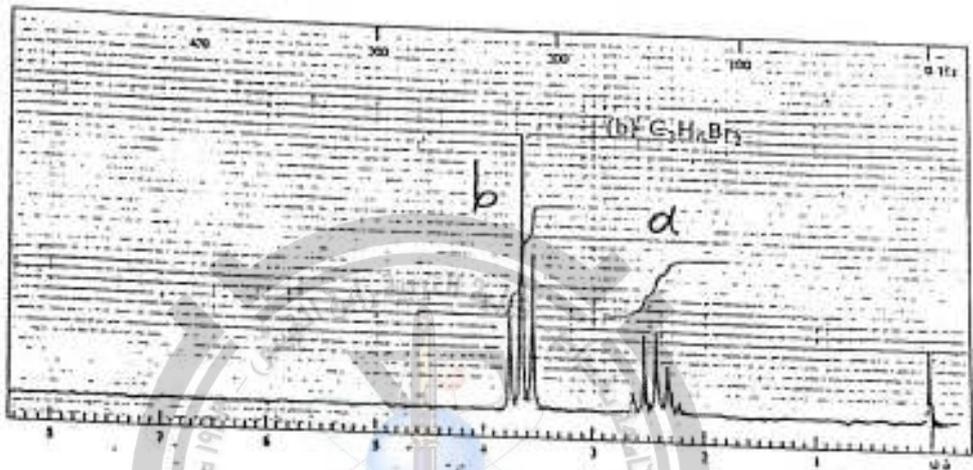
b

c

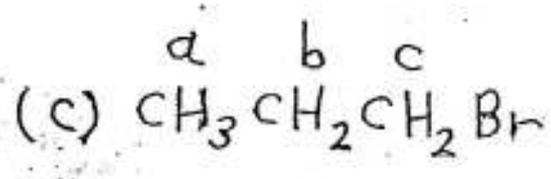
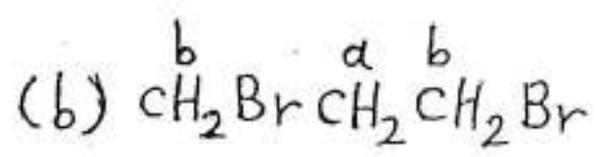
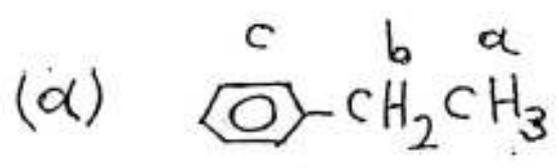
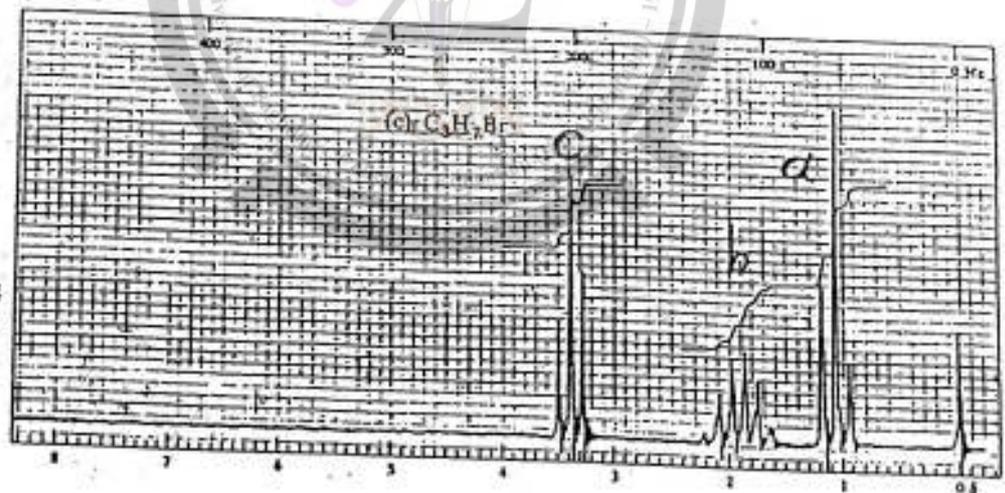
C_8H_{10}
(a)

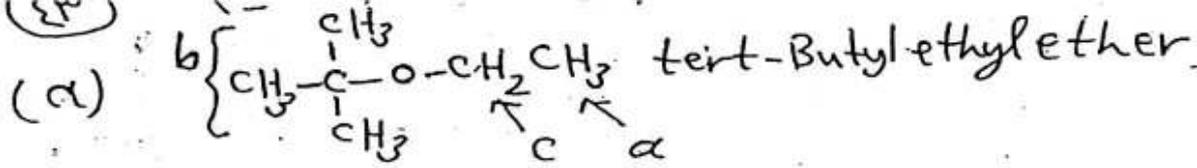


$C_3H_6Br_2$
(b)

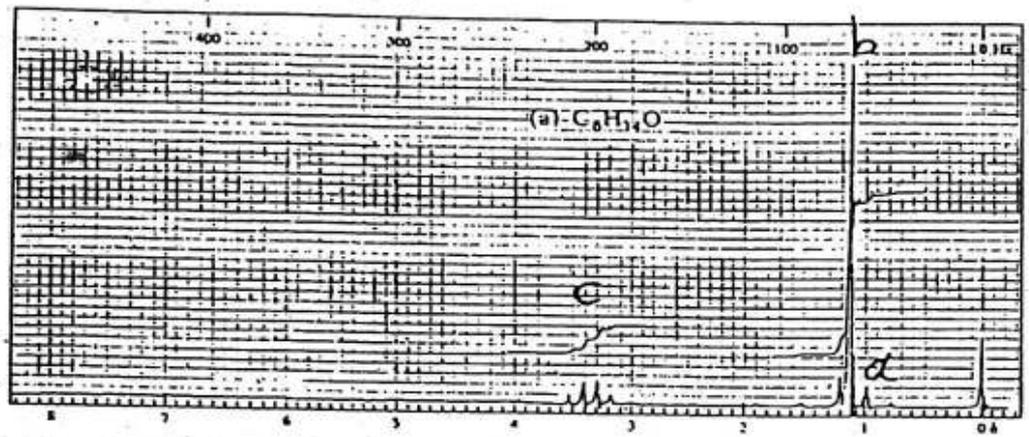


C_3H_7Br
(c)

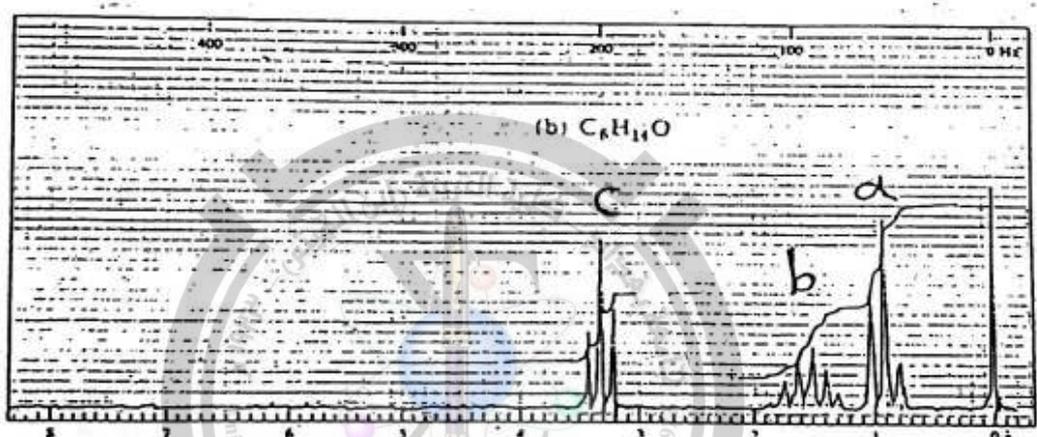




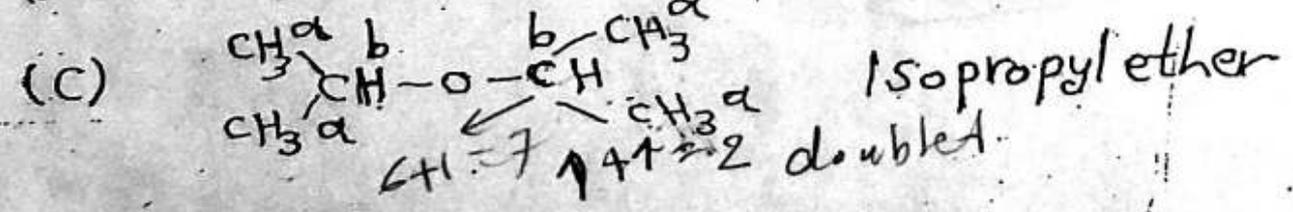
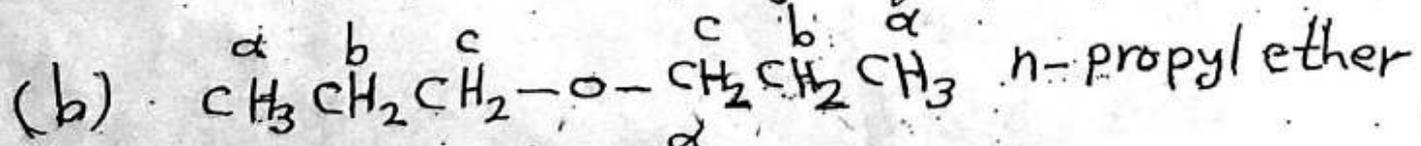
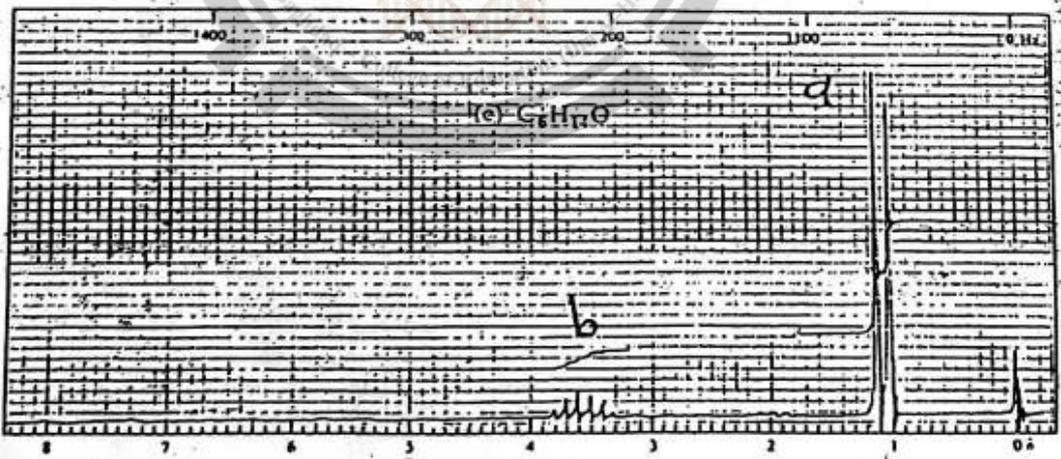
$C_6H_{14}O$
(a)



$C_6H_{14}O$
(b)



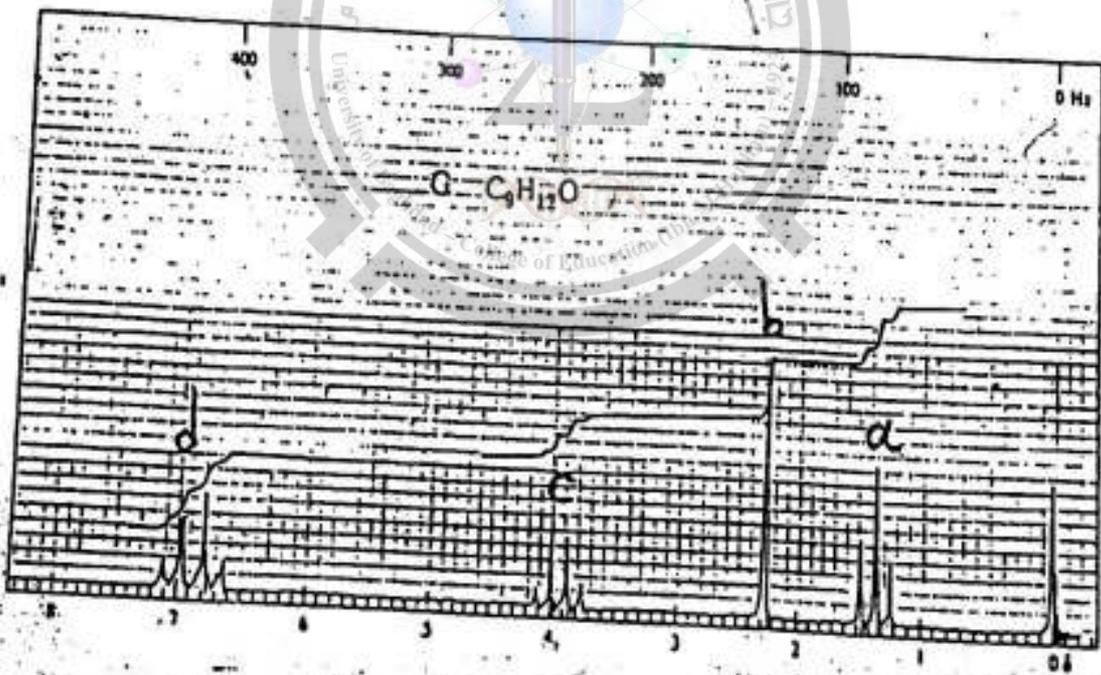
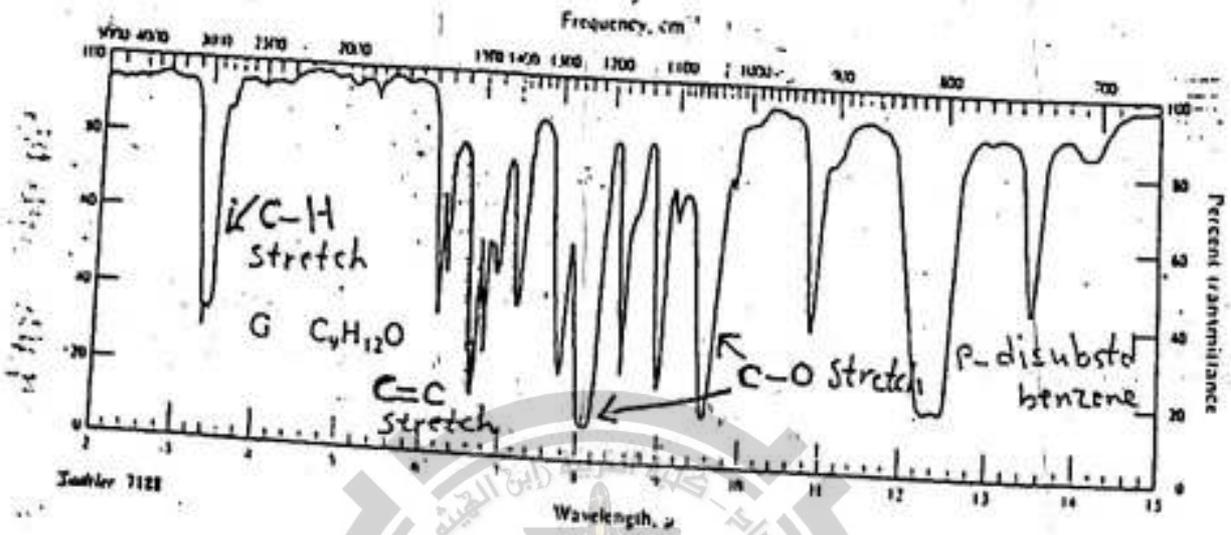
$C_6H_{14}O$
(c)



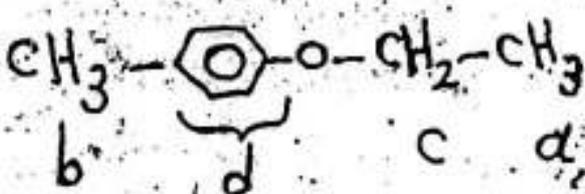
2H=3 3H=6 2H=3

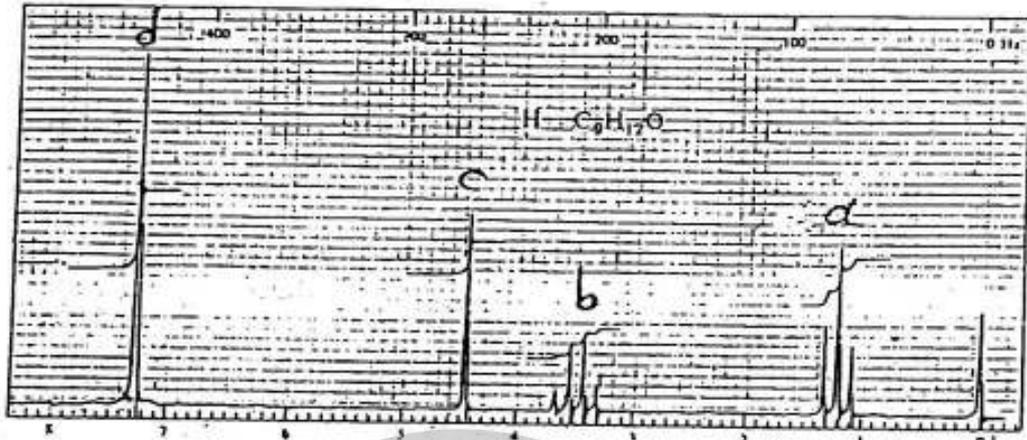
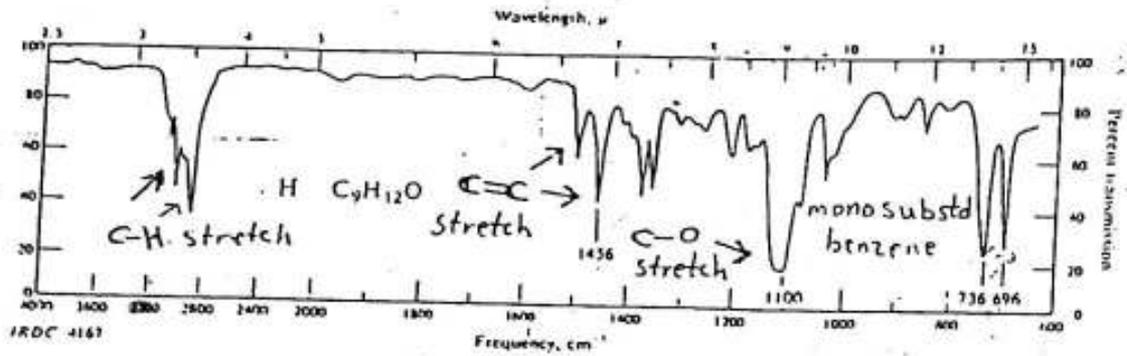
4H=7 4H=2 doubled

أستنتج الصيغة التركيبية المركبات I ، H ، G من
 طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين المغناطيس
 المرصعة بكل منهما .

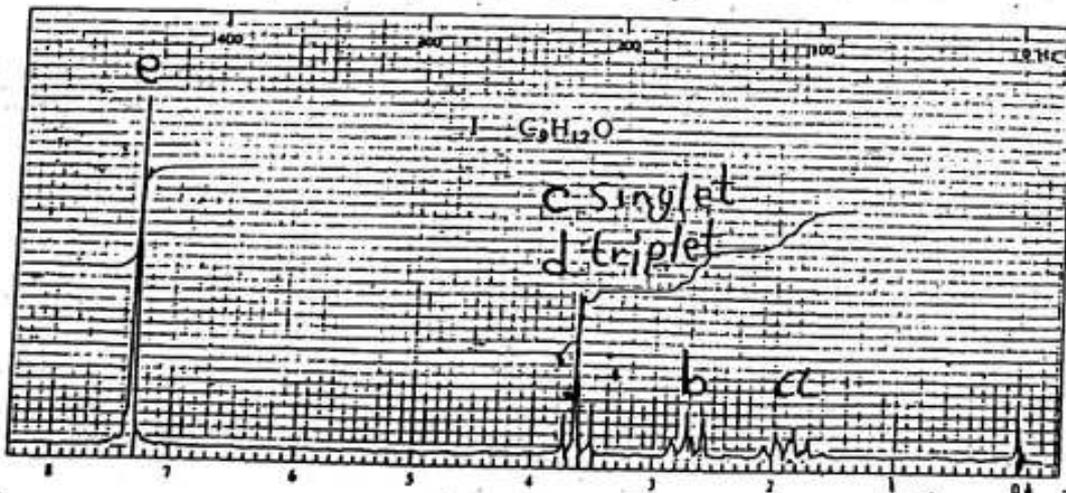
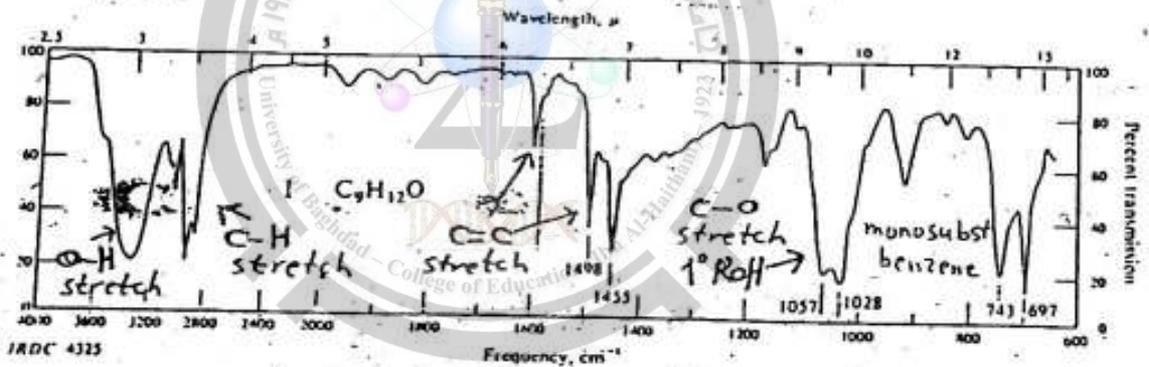
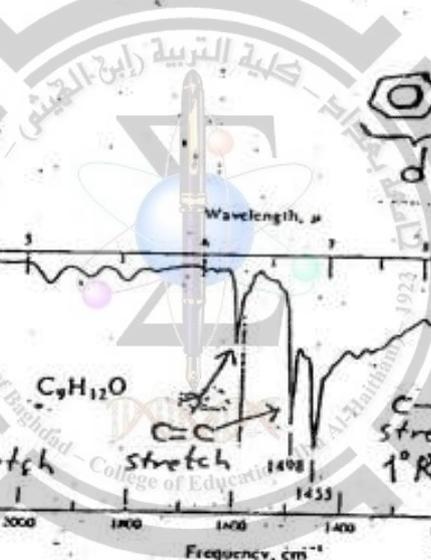


G

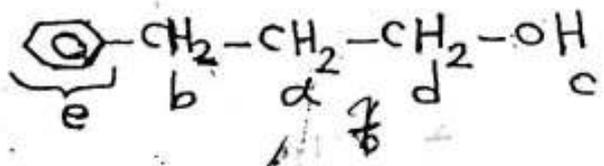




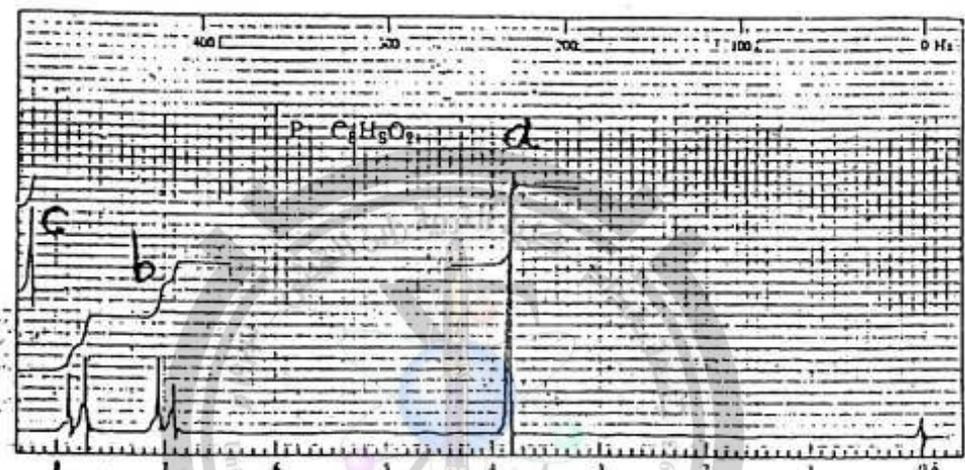
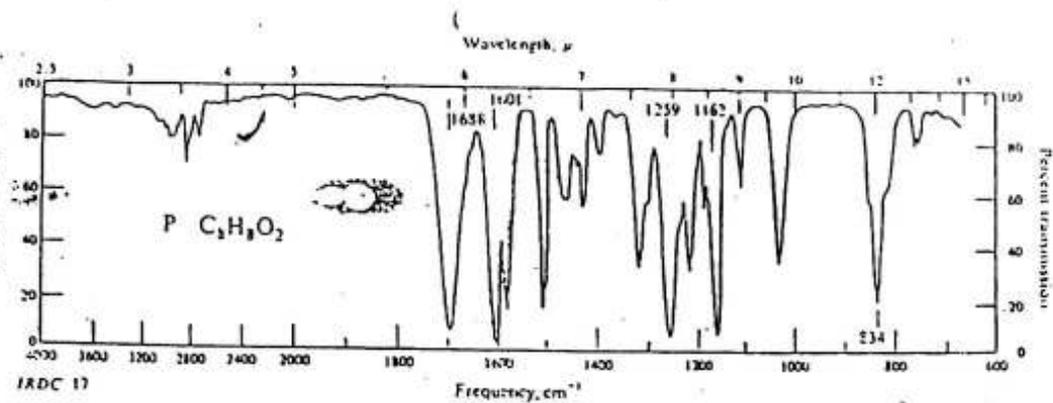
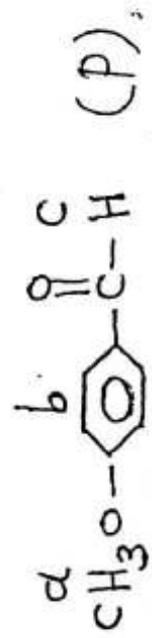
H benzyl ether



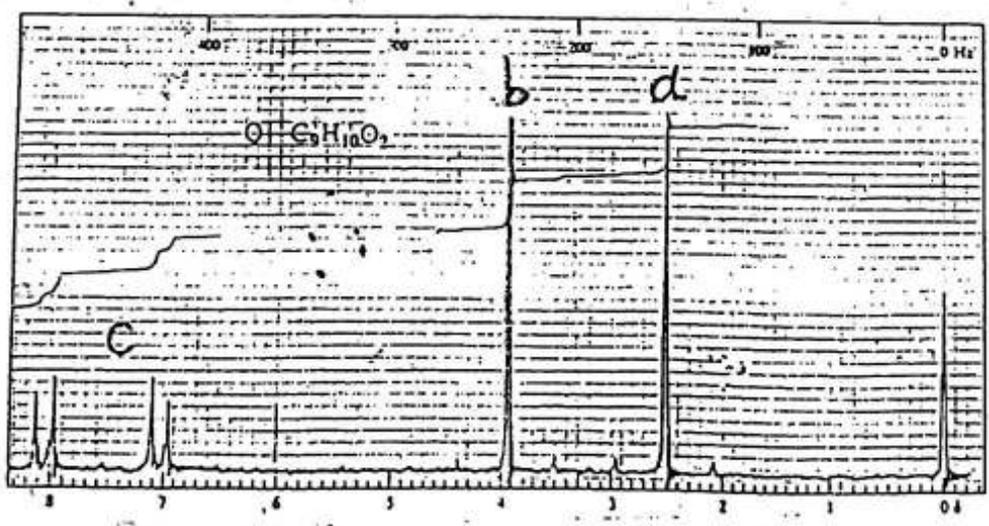
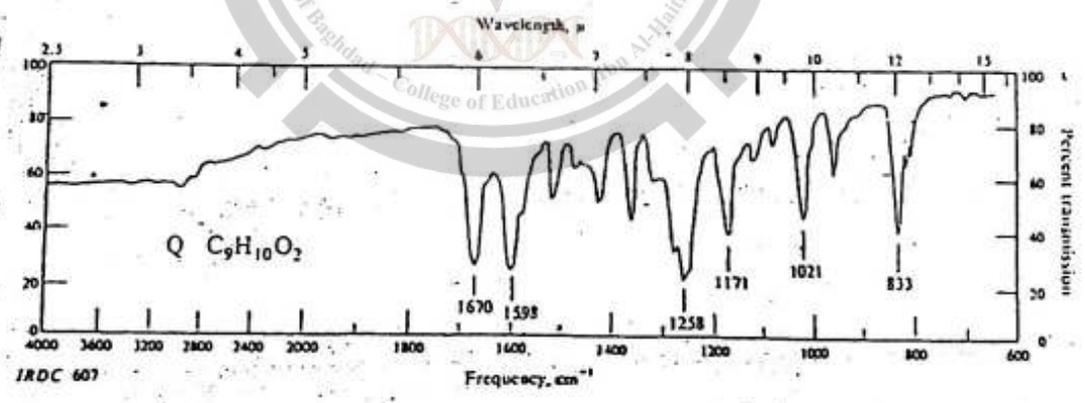
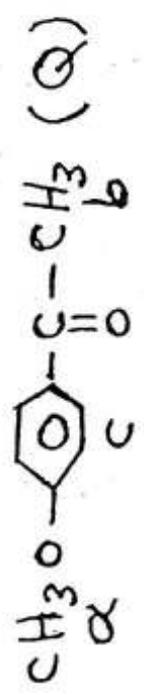
I 3-Phenyl-1-Propanol



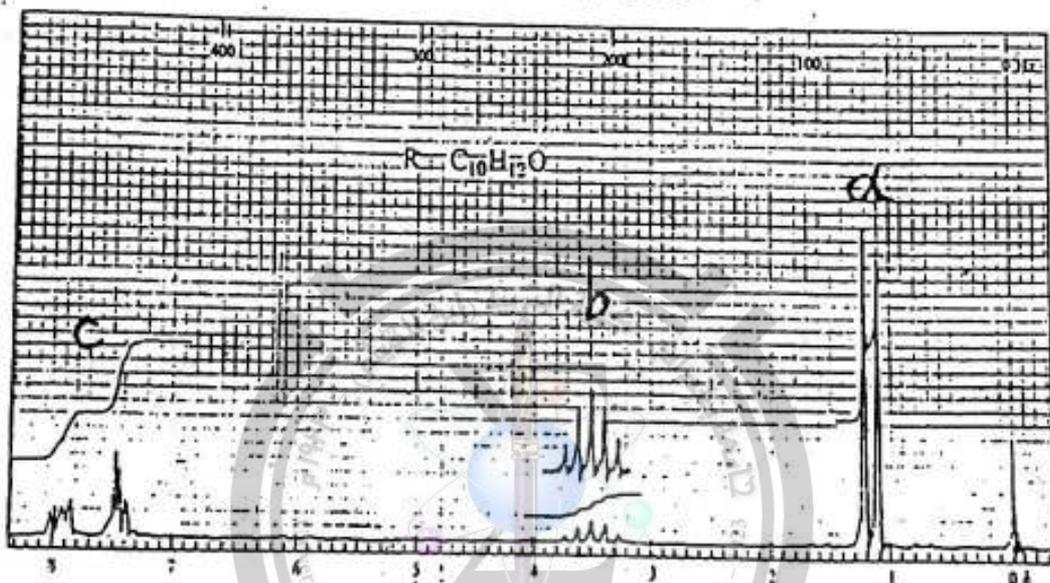
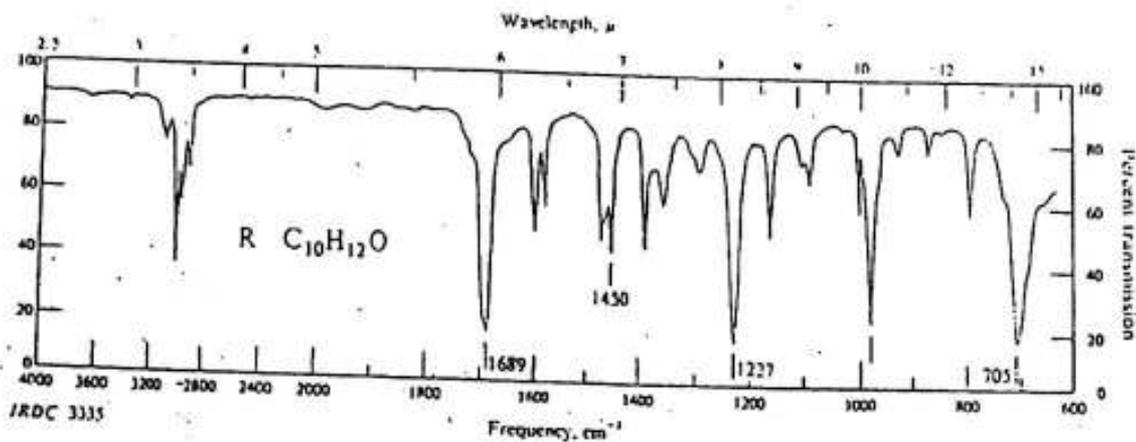
استنتاج الصيغ التكميلية للكيفيات R, P, Q من طيف IR وطيف ¹H NMR المرفق لكل منهما



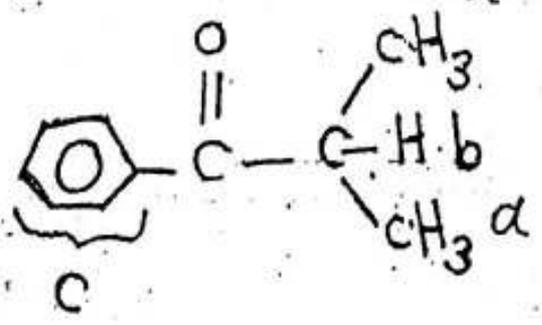
p-Methoxy benzaldehyd



p-Methoxy acetophenone

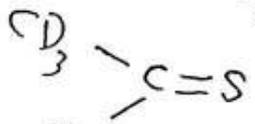


(R)



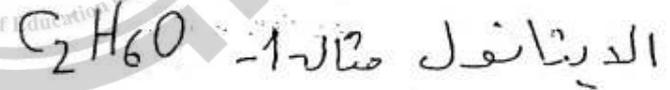
Isobutyrophenone

د. صباح الربيع / هيئة التدريس / كلية العلوم / جامعة بغداد
 العينة يستعمل ما بين 1- ١٠ ملغم من المادة بشكل محلول
 مخفف في مذيب لا يحتوي على ذرات H ويستعمل
 رابع كلوريد الكربون CCl_4 في الغالب والكلوروفورم الديتريوم
 $CDCl_3$ والنزين الديتريوم D_6 في تحضير المحاليل القليلة
 القطبية أما إذا كانت المادة تذوب في المذيبات القطبية فقط
 فيستعمل عادة اوكسيد الديتريوم D_2O أو الايسيتون D_6
 او ثنائي ميثيل سلفوكسيد - D_6

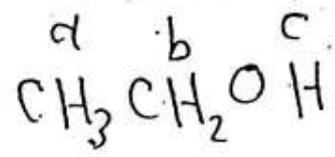


استعمال D_2O لا يستعمل TMS لأنه لا يذوب في D_2O
 به. ان الكمية التي توضع في الانبوبة قليلة جداً $\frac{1}{4}$ الى اقل
 وقطر الانبوبة يكون $\frac{1}{4}$ سم ثم يمزج بضع قطرات من المادة
 المتحللة مربعة وأخيراً ثم توضع الانبوبة في الفراغ الضيق
 الموجود بين اقطاب المغناطيس حيث تدور الانبوبة بواسطة
 توربين كهوائي

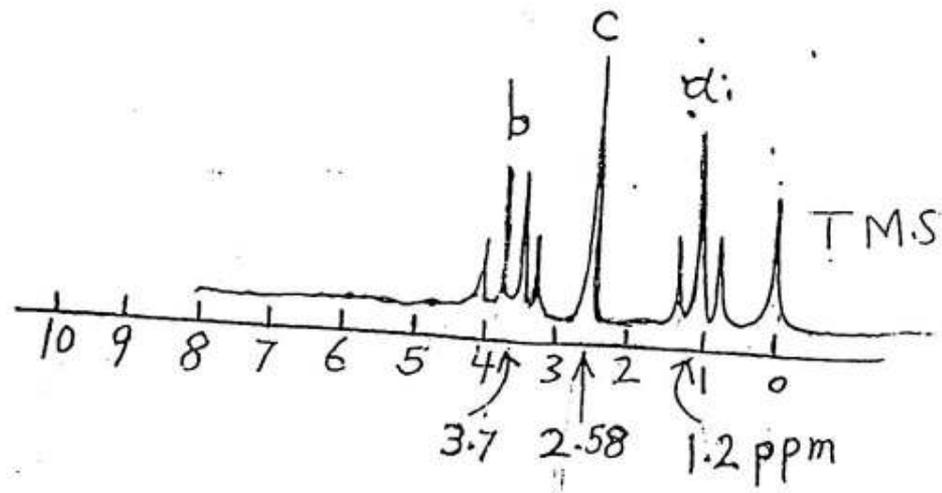
أمثلة من طيف الرنين النووي المغناطيسي الذي يظهر
 الازاهات الكيميائية و شكل القمم وعدد ذرات الهيدروجين
 نستطيع ان نستنتج الصيغة التركيبية للمركبات



$\delta 1.2$ (Triplet, 3H, CH_3), 2.58 (singlet, 1H, OH), 3.7 (quartet, 2H, CH_2)



من هذه المعلومات يمان رسم الطيف

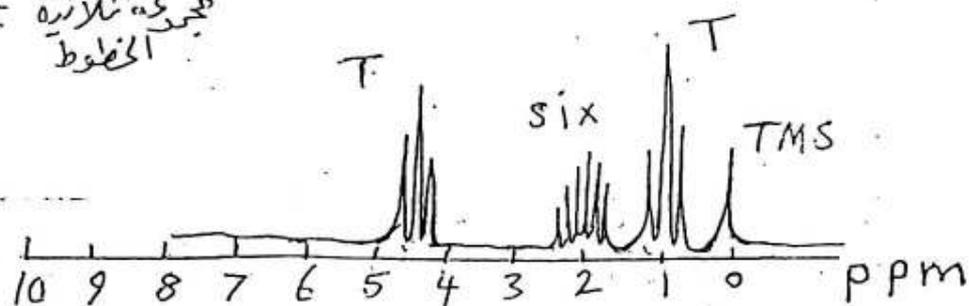


٤٩) 1-Nitropropane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ مثال ٤

من: ملحوظات الطيف يستنتج بان الصيغة $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ تعود الى ١ - نتروبروبان وليس الى ٢ - نتروبروبان $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$

الملاحظات
 δ 1.03 (T, 3H, CH_3), 2.07 (six, 2H, CH_2), 4.38 (T, 2H, CH_2NO_2).

T = Triplet تجميع ثلاثية الخطوط



2-Nitropropane ملاحظة رسم طيف

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ methyl propanoate $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ مثال ٥
 استر

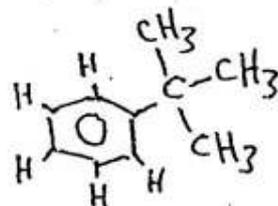
δ 1.2 (T, 3H, CH_3), 2.3 (q, 2H, CH_2), and 3.68 (s, 3H, OCH_3).

S = singlet قمة مفردة ملاحظة رسم الطيف

1-phenyl-1-propanone $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ مثال ٤
 متعدد

δ 1.2 (T, 3H, CH_3), 3.0 (q, 2H, CH_2), and 7.4 to 8.0 (multiplet, 5H)

tert-Butylbenzene



ملقة البنزين تعود $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

مثال ٥

δ 1.3 (s, 9H, 3 CH_3), and 7.2 (m, 5H, Ph).

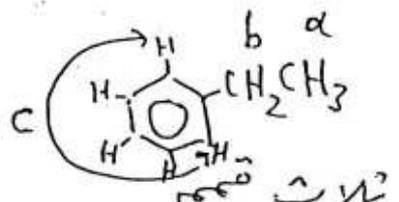
٥ مثال ٥
 ملاحظة رسم طيف
 ملاحظة رسم طيف

مثال 6 اكتب الصيغة التركيبية للمركب التالي ثم بين عدد
 قسم NMR المتوقعة وحلها

1-) ethylbenzene

الحل

الصيغة التركيبية

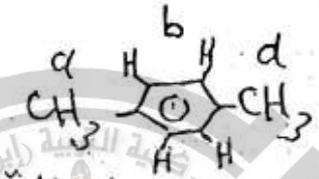


عدد القيم المتوقعة ثلاث قسم

وهي	α	تغطي	Triplet	ثلاثية
	β	تغطي	quartet	رباعية
	γ	تغطي	singlet	مفردة

2-) p-Xylene

الصيغة التركيبية

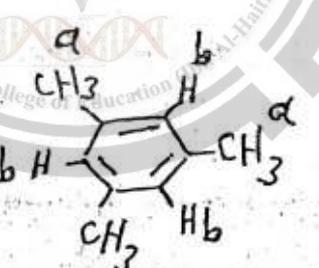


عدد القيم المتوقعة زوج. فن القيم المفردة واحدة تعود الى مجموعتين CH3 لانها متماثلتان والافضل تعود الى بروتونات الحلقة اي تغطي (singlet, singlet)

2 signals
 قيمتان فقط

3-) Mesitylene

الصيغة التركيبية

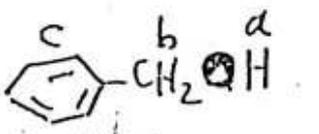


مجاميع CH3 كلها متماثلة (α)

المركب يغطي 2 signals اي قيمتان واحدة مفردة تعود الى مجاميع CH3 (α) والقيمة الثانية كذلك مفردة. ولعود الى بروتونات الحلقة (β) لانها كذلك متماثلة.

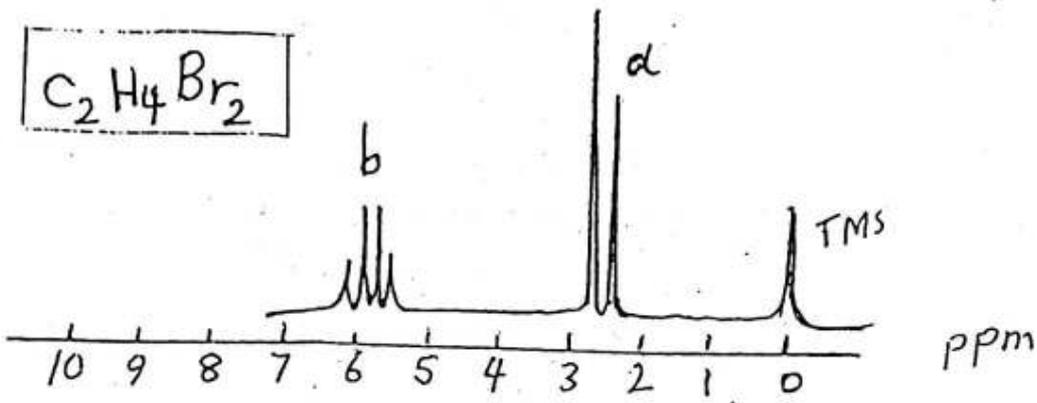
4-) Benzyl alcohol

الصيغة

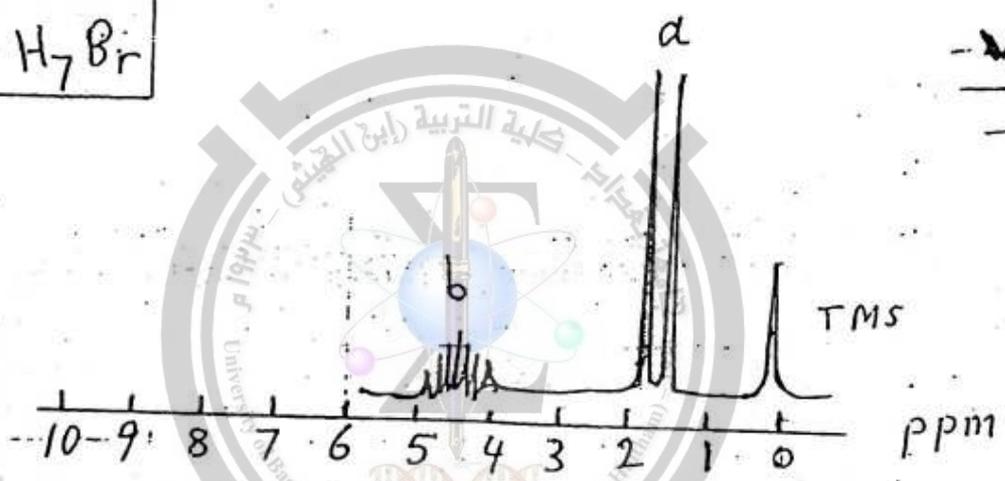
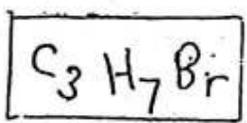


عدد القيم 4 كلها مفردة وهي α β γ c (لماذا؟)

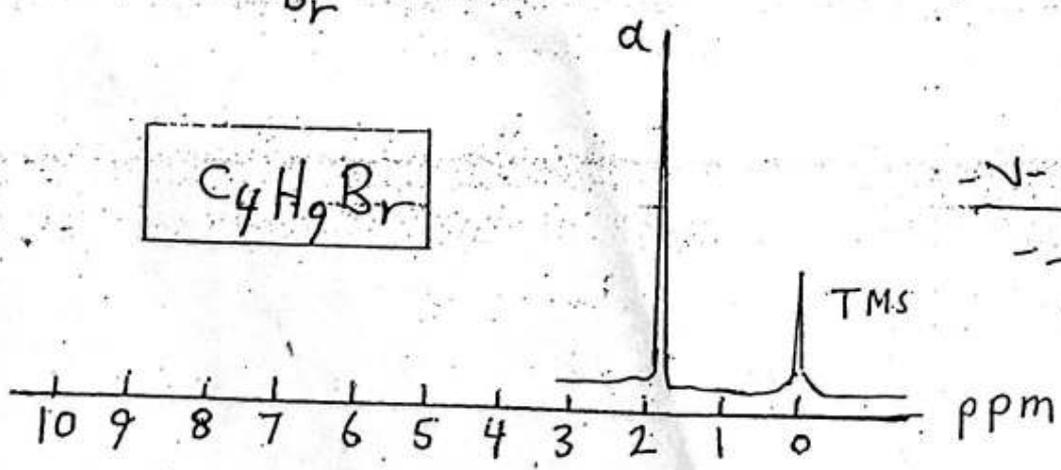
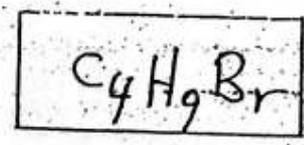
سؤال - ٧ -
 - ٤ -
 أشتت في الصيغة الجزيئية للمركبات الآتية
 وشكل أطيفها الصيغة التركيبية لكل مركب من المركبات الآتية.



المركب الصيغة التركيبية
 CH_3CHBr_2



المركب الصيغة التركيبية
 $CH_3-CH_2-CH_2-Br$



المركب الصيغة التركيبية
 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br$

د. صباح الزبيدي / كلية التربية / جامعة بغداد
 بين عدد حالات الدوران لكل من الذرات التالية

مثال - ٨ -

$$^{14}_7\text{N} \quad ^{13}_6\text{C} \quad ^{17}_8\text{O} \quad ^{19}_9\text{F}$$

$^{14}_7\text{N} \rightarrow -1, 0, +1$
 $^{13}_6\text{C} \rightarrow -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
 $^{17}_8\text{O} \rightarrow -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$
 $^{19}_9\text{F} \rightarrow -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

مثال - ٩ - احب الاشارة الكيميائية (δ) با ppm لبروتون تردده 128Hz باتجاه المجال المغناطيسي الواطئ في جهاز سبكترومتر ذات تردد 60MHz

$$\delta = \frac{128\text{Hz}}{60\text{MHz}} = 2.13\delta$$

مثال - ١٠ - بروتون يعطى رنين 90Hz اسفل المجال بعيداً عن TMS عند ما يكون المجال ذات شدة 14.10 Gauss وتردد الجهاز 60MHz

١ - ما هي الاشارة ب Hz واذا زاد المجال من 14.10G الى 28.20 وتردد الجهاز الى 120MHz

٢ - ما هي الاشارة (δ) ب ppm ؟

في السؤال قد تضاعف كل من شدة المجال وتردد الجهاز اذن الاشارة الكيميائية تبقى بدون تغير

ب -

$$\delta = \frac{90\text{Hz}}{60\text{MHz}} = 1.5\delta$$

$$\delta = \frac{\text{الاشارة (Hz)}}{120\text{MHz}}$$

$$1.5 = \frac{\text{الاشارة (Hz)}}{120\text{MHz}}$$

٢ -

$$\text{الاشارة (Hz)} = 1.5 \times 120 = 180\text{Hz}$$



سؤال 11- يعطى الاستونايترل CH_3CN رنين في 1.978 (ب)

سما يعطى CH_3Cl رنين في 3.058 والمركب اللول له عنم ثنائيت

القطب 3.920 والثاني 1.850 وهذا يعني ان السالبة لمجموعة CN

اكبر من سالبة الكلور، بين لماذا تكون ذرة H في CH_3CN اكثر حجياً من ذرة الهيدروجين في CH_3Cl وماك تاس بانتوقع

الجواب: بما ان مجموعة CN مجموعة سالبة اقوى من Cl فنحن

نتوقع ان يكون الرنين لبروتون CH_3CN في المجال الواسع وذلك

ظرف العكس والسبب هو عدم التماثل المغناطيسي لمجموعة $C \equiv N$

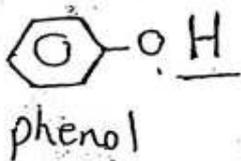
وان ذرة H تكون محجوبة بالقيمة الاكثرتية للازمة الثلاثة كما في هذيرة الاستلين.

سؤال 12- يتغير موقع رنين OH في الفينول مع تغير تركيز المحلول

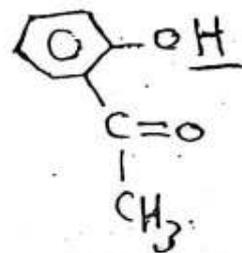
كما في الجدول المبين ولكن بروتون مجموعة OH في اورثو-

هاييدروكسي استوفينون لظرف في 12.658 ولا يتغير بتخفيف

المحلول



Conc. w/v in CCl_4	δ (ppm)
100%	7.45
20%	6.75
10%	6.45
5%	5.95
2%	4.88
1%	4.37



في مركب اورثو-هاييدروكسي استوفينون توجد رابطة هيدروجينية ضعيفة

بين ذرة الاكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة الهيدروجين في مجموعة OH

والبروتون يكون معرضا ار غير محجوب the proton is deshielded وتغير

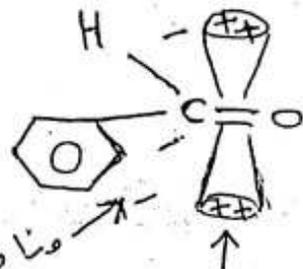
التردد لا يؤثر على الرابطة الهيدروجينية الضعيفة في حين في الفينول توجد

رابطة هيدروجينية Intermolecular hydrogen bonded بين جزيئاته

تزيد الرابطة الهيدروجينية ويزداد التعري او يقل الحجب وعندها تزداد قيمة (δ)

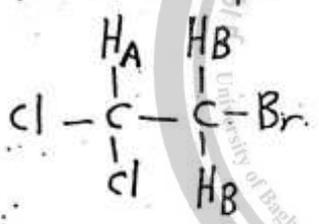
سؤال ١٢- فاست اختلاف موقع رنين بروتونات البنزالديهايد حيث
 بروتونين لهم رنين في 7.728 والبقية او الثلاثة الباقية لهم
 رنين في 7.408

لأن مجموعة الكاربونيل $C=O$ تعبر البروتونات في موقع اورثو
 بفعل عدم التجانس المغناطيسي anisotropy او بمعنى آخر
 بروتونات اورثو تكون غير متجدية بفعل المجال المسلط من قبل $C=O$



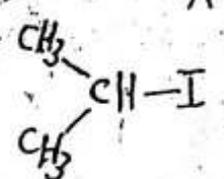
مناطق تعوية بروتونات اورثو
 ونالها عجب
 بعرض بروتونات اورثو

سؤال ١٤- وضح عدد الانظارات في قسم NMR للمركب التالي

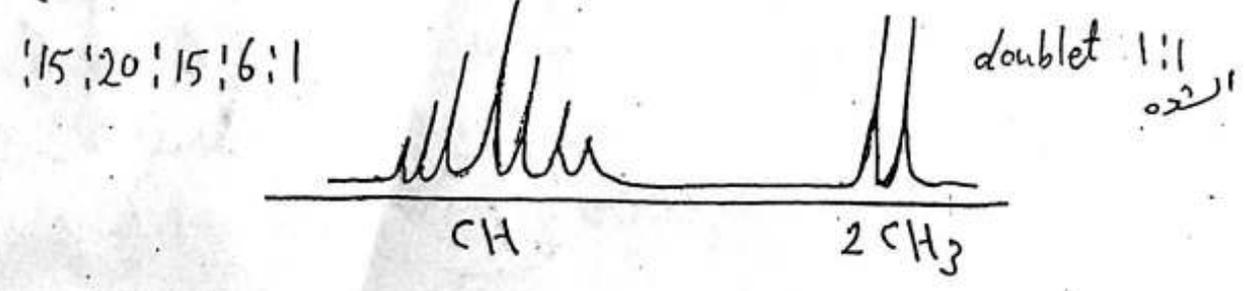


حالات الدوران $\uparrow\downarrow$ تؤدي الى مطر HB الى مطرين
 حالات الدوران $\uparrow\downarrow$ تؤدي الى مطر بروتونات HA الى ثلاث انظارات

سؤال ١٥- اسم طيف NMR للمركب القمم النسبية

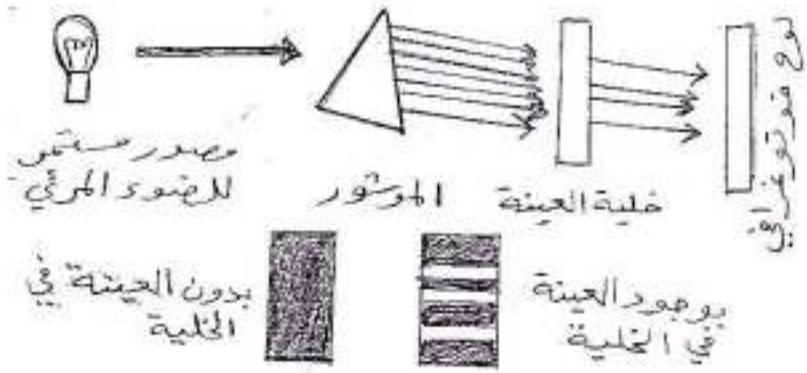


tet



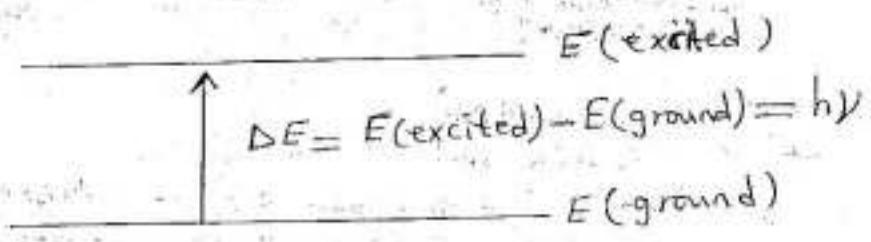
①

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet Spectrometry
 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية مفيدة في تحديد تركيب الجزيئات العضوية ، ويمكن الحصول على أطوال الأشعة فوق البنفسجية للمركبات العضوية بواسطة أمرار ضوء ذو طول موجي معين (ضوء أحادي الطول الموجي) خلال محلول مخفف لتلك المادة المخضرة في مذيب لا يمتص الضوء في ذلك الطول الموجي مثل الماء ، الأيثانول ، والهكسان .
 عندما يمر الضوء المستمر (أي الضوء الذي يحتوي على كل الأطوال الموجية في منطقة معينة) خلال مستودع فإنه ينتشر إلى الأطوال الموجية المكونة له ، فعندما تمر هذه الأطوال الموجية المشتقة خلال خلية تحتوي على عينة من الذرات أو الجزيئات فإن الضوء المار لن يظل مستمرا بل إن جزء من الموجات الضوئية يمكن أن تتداخل وتمتص من قبل الذرات أو الجزيئات في الخلية . أن الأطوال الموجية المفقودة يمكن الكشف عنها وذلك بالسماح للضوء الذي أخترق خلية العينة بأن يقع على مهراج تصويرية أو أي كاشف آخر . أن هذه الطريقة تسمى بالمطيافية الأمتصاصية absorption spectroscopy والصورة المسجلة تسمى بالطيف Spectrum . أن الخط الطيفي spectral line هو الطول الموجي للضوء الذي أمتص من قبل العينة وأن الصورة سوف يبدو بها فراغات على شكل خطوط تمثل الضوء الذي أمتص من قبل العينة .



د. مباح طلال
 ② The nature of electronic excitation

النظرية عندما تمتص الجزيئات العنصرية الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح بين $200\text{nm} - 380\text{nm}$ فإنها تنتقل من مستوى طاقتها إلى مستوى طاقة أعلى (المثارة) وتكون الشعاع الكهرومغناطيسي الممتص من قبل الذرات أو الجزيئات له طاقة مساوية للفرق بين هذه المستويات



حالة الانتقال

ان الذي يحدث من امتصاص طاقة الأشعة فوق البنفسجية هو عملية انتقالات الكترونية من مستوى طاقة الكترونية واطئة الى مستوى طاقة الكترونية عالية وان الفرق بين مستويات الطاقة الكترونية لمعظم الجزيئات يتراوح بين 30 to 150 kcal/mole. تكون الكترونات في الحالة المستقرة اما في مدارات π بيئية تأصلية من نوع σ وهي تكون اقل طاقة، او مدارات π بيئية تأصلية من نوع π و هي اعلى طاقة عن مدارات σ او تكون على شكل زوج من الكترونات غير المتزاوجة في مدارات عالية الطاقة تسمى مدارات n اللاحقة او n -orbitals او non-bonding اما المدارات الكترونية وهي اعلى طاقة من جميع المدارات فهي غير مقبولة وتسمى anti-bonding orbitals ويرمز لها بـ (π^* و σ^*)

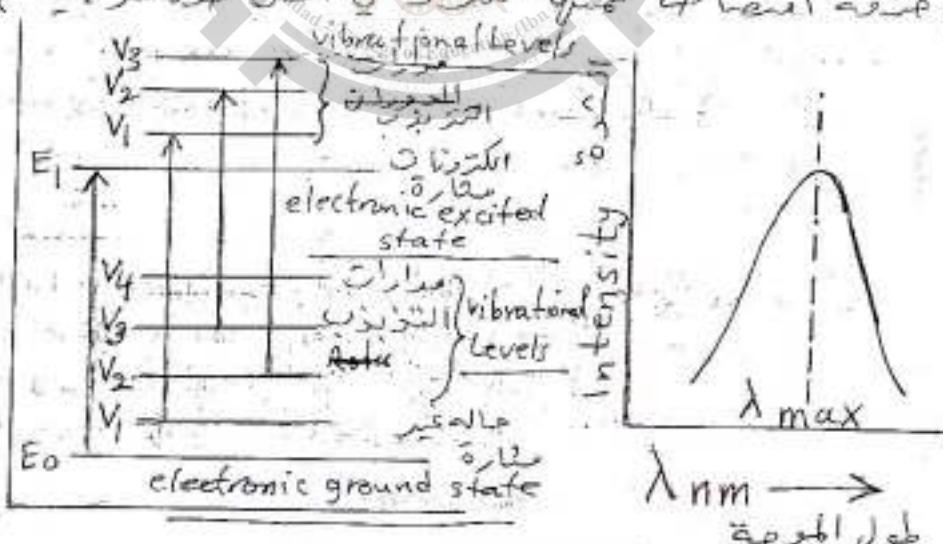


مدارات الطاقة الكترونية والانتقالات
 [electronic energy levels and transition]

رتب اهم احتمالات الانتقالات الالكترونية بين هذه المستويات

in carbonyl comp.	في مركبات الكاربونيل	$n \rightarrow \pi^*$
X C O C S N	في مركبات تحوي على	$n \rightarrow \sigma^*$
halogen, oxygen sulfur	الهالوجين والكبريت والأكسجين	$\pi \rightarrow \pi^*$
in carbonyl comp.	مركبات الكاربونيل	$\sigma \rightarrow \pi^*$
in alkanes	في الألكانات	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

المادة الممتصة المنخفضة بسبب انتقالات الكترونية وبالاقتران لذلك تسبب زيادة في طاقة التذبذب وطاقة الدوران وهذه المستويات قريبة من بعضها البعض أي أن فرق الطاقة سيكون قليل وأقل من مستويات الطاقة الالكترونية وتكون متداخلة مع مستويات الطاقة الالكترونية لذلك فإن الجزيئة تعاني من هذه الانتقالات الثلاثة أي تذبذبية ودورانية والكترونية بسبب هذه الجديفة من الانتقالات المتقاربة من بعضها لذلك فإن الانتقالات تتألف من حدود كبير من قطوع الامتصاص المتقاربة جداً بحيث يصعب على جهاز السبكترومتر من تحليلها لذلك فإنه يعطى قمة واحدة على شكل قلعف -تحتوي كل هذه الحزم والذي هو عبارة عن حيف λ_{max} وهو عبارة عن حموة امتصاصي قمتها تتركز في أعلى طول موجة λ_{max}



UV absorption band

② Principles of absorption spectroscopy

يقوم الامتصاص على تزيير المادة كلما زاد الطول الموجي زاد الامتصاص وعلى
 تآثر المادة بالاشعة المسلسلة. فلهذا تم وضع قوانين بير-لامبرت
 Beer-Lambert law

$$\log(I_0/I) = \epsilon c l \text{ for a given wave length } = A$$

I_0 = intensity of the light incident upon the sample
 شدة الساقط على العنودج

I = intensity of the light leaving the sample
 شدة الساقط الخارج عن العنودج

c = molar concentration of solute g/L تركيز المذاب
 L = length of sample cell (cm)

ϵ = molar absorptivity $10^4 - 10^6$ Absorbance الامتصاصية A

قيمة ϵ أكثر من 10^4 يعني امتصاصات ذات شدة عالية
 وأقل من 10^6 يعني امتصاصات ذات شدة واطئة

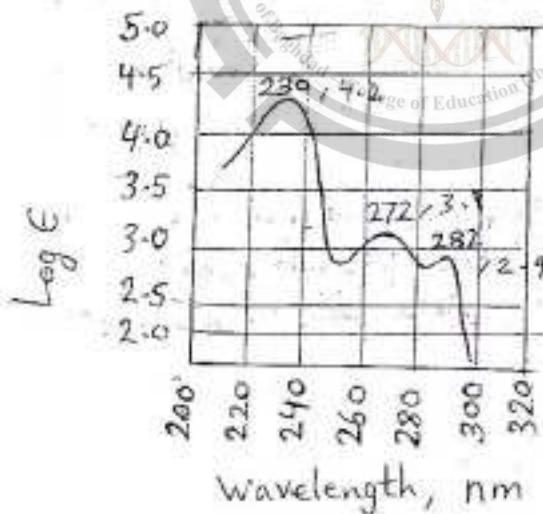
ان القاسم لا يطبق في حالة المواد التي تعبر فيها تركيزها بالاشعة

Presentation of spectra

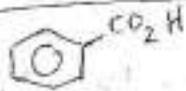
fluorescent

كيف يعبر عن الطيف $\log E$ أو E يمثل على طرف يكون فيه E أو $\log E$
 عند المحور الصادي ordinate وطول الموجة على المحور السيني
 abscissa كما نلاحظ في طيف UV لحامض البنزويك

ultraviolet spectrum of



Benzoic acid
 Solvent cyclohexane



طيف الاشعة فوق البنفسجية
 ولكن اكثر التعبيرات عند الطيف تكون بذكر λ_{max} اشارة طول موجي وادارة
 للاختصاصية فمثلاً يعبر عن طيف الحامض بالمثل التالي :-

$\lambda_{max} = 230 \text{ nm}$; $\text{Log } \epsilon = 4.2$ ← أرقام
 272 nm ← 3.1

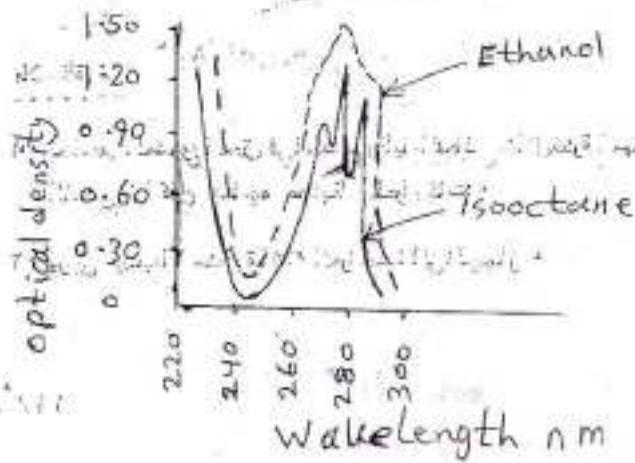
282 nm
 Solvents
 تأثير المذيبات
 المذيب الجيد : استطارة π إلكترونات

(1) أن لا يمتص أشعة UV في بقع المنطقة التي تمتص فيها المادة
 ويفضل المذيب الذي ليس به π إلكترونات أو امتداد عرض نطاقه فتعاقبه حتى
 يكون صفحاً تحت أشعة UV
 ومن أمثلة المذيبات

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

بمدان الممكن 95% Ethanol أصغر من بقية المذيبات حيث
 تكون كل منهم صفحاً تحت أشعة UV ويعطى بلف جيد لبقية
 المذيبات

(2) لفضل المذيب القطبي حيث لا يكون رابطة هيدروجينية
 مع المذاب على المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية-
 مع المذاب ويؤدي إلى ظهور بلف غير واضح أو غير دقيق
 فلا يفضل المذيبات التي المذيب على نوعية الطيف



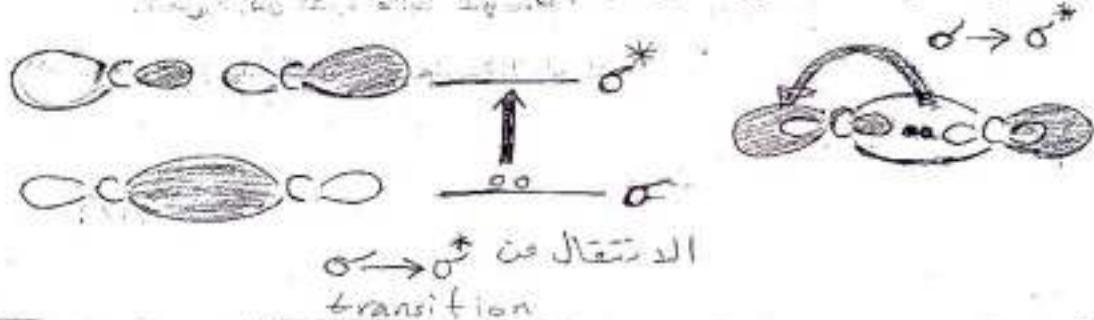
فالمذيب القطبي يكون رابطة هيدروجينية مع الحالة المستقرة ويؤدي الى زيادة الطاقة المدونة للانتقال الاكثردنيا من $n-\pi^*$ حيث يزاح الى طول موجي قصير اي طاقة عالية وقد يكون رابطة مع الحالة المستقرة الانتقالية المثبتة ويجعلها اقل استقرارا او اقل طاقة مما يزيد الامتصاص الى طول موجي اكبر فالانتقال من $\pi-\pi^*$ يكون بطاقة اقل اي يزاح الانتقال الى طول موجي اطول والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على طول موجي الانتقال من $n-\pi^*$ في الاستيون

Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄
$\lambda_{max, nm}$	2645	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء وهو ذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع ذرة الاكسجينات على ذرة O في الاستيون (n) ويسبب استقرار الحالة الغير المثبتة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة المدونة للانتقال حيث طول الموجة 2645nm بينما الكحلان وهو ذيب غير قطبي لذلك يكون رابطة هيدروجينية مع (n) على لذلك يكون هو الذيب حيث يكون الطول الموجي 279nm اي طاقة اقل للانتقال.

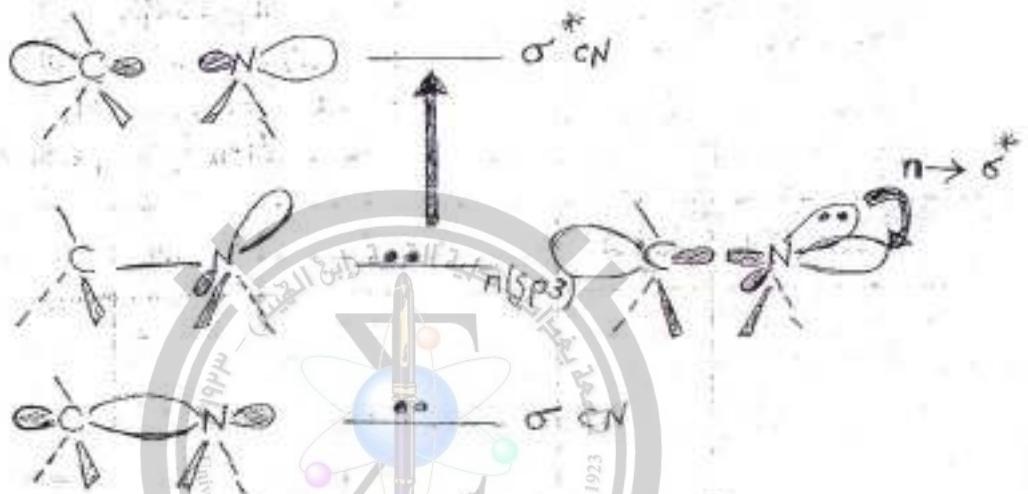
What is chromophore?

الكمونوفور ان الطاقة المدونة لحدوث الانتقال الالكتروني تعتمد على مجموعة الذرات المرتبطة مع بعضها بعلاقة الرابطة وتلك الكروموفورات او حامل اللون مثل $C=C$ ، $C=O$ ، NO_2 واي تغيير في تركيب هذه المجموعة يؤدي الى تغير في الطاقة الممتصة منه الامتصاص، فمثلا الالكانات بها فقط آصرة C-C مفردة والانتقال الالكتروني يكون من نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$ وهذه الانتقالات ذات طاقة عالية لذلك تمتص الاشعة UV في طول موجي قصير جدا، الشكل التالي يوضح الانتقال من $\sigma \rightarrow \sigma^*$

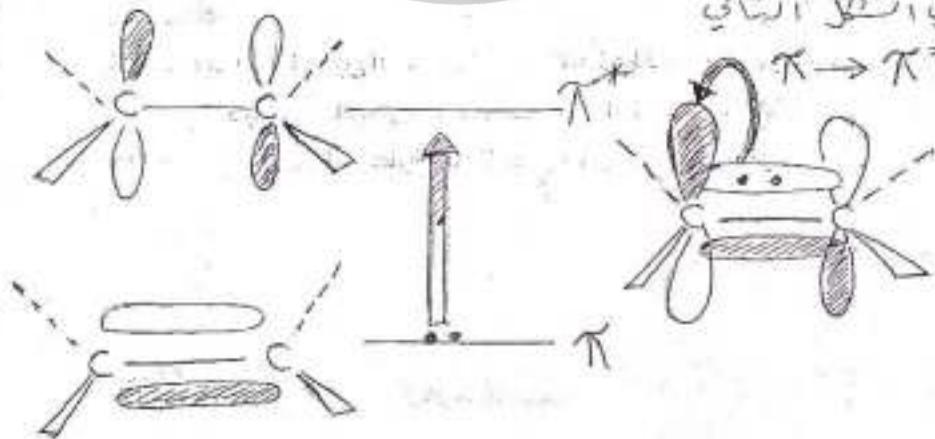


٧

أما في المركبات المتسببة كماوية على ذرات تحمل زوج من الإلكترونات غير المتزاوجة فإن نوع الانتقال يكون من نوع $n \rightarrow \sigma^*$ فلهذا يحتاج كذالك إلى طاقة عالية مثل الكحول والأمين $R\text{-OH}$ ϵ $R\text{-NH}_2$ حيث يحدث الامتصاص في طول موجة 175 nm إلى 200 nm ولذلك لا يمكن مشاهدة الطيف الأشعة فوق البنفسجية في موضع انتقال الإلكترونات من المدارات n إلى المدار الجزيئية σ^* $\text{antibonding orbital}$



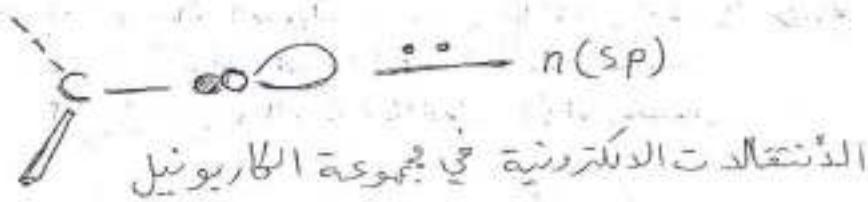
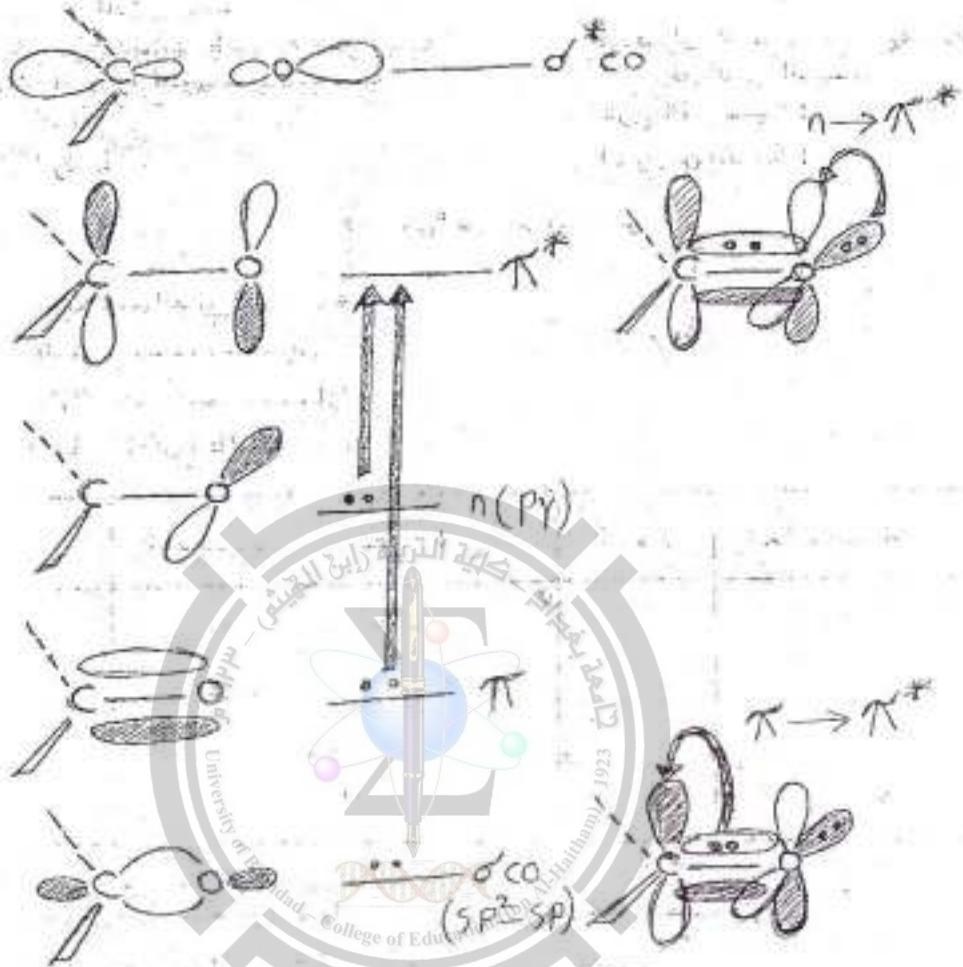
أما المركبات الغير المتسببة فإن الانتقال الإلكتروني اسهل ولكن موقع الامتصاصات يتغير بالحجم المستقلة كما لا يمكن بمحصه بحدود 175 nm والألكاين في 170 nm ومركبات المايجونيل في 188 nm كما في الشكل التالي



د. صبيح طالبيا

①

والشعاع الأحمر عن الانتقال كما في مركبات الكربونيل حيث هناك
نوعين عن الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$



الانتقالات الإلكترونية في مجموعة الكربونيل
electronic Transition of the carbonyl group

د. صبح قلاية
 الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبروفات الكروموفورات
 Typical absorption of simple isolated chromophores

Class	Transition	λ_{max} (nm)	Log ϵ
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
R-C≡C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
R-C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R ₂ CO	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
RCOOH	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
RCOONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
RCOONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

يمكن تغيير موقع الامتصاص مستخدم ذلك باستبدال ذرة الهيدروجين في الكروموفور بجميعة اخرى فالجميعة التي تغيرت طول الموجة وتسمى الامتصاص تطلق عليها جميعة مطورة للون (Auxochrome) مثل $-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$, $-OCH_3$ وغيرها جميع معرفة تحط اربعة انواع من التأثيرات

1- ازالة نحو الازرق Bathochromic Shift اي ازالة الامتصاص نحو طول موجي اطول نتيجة التعويض اوتأثير المذيب

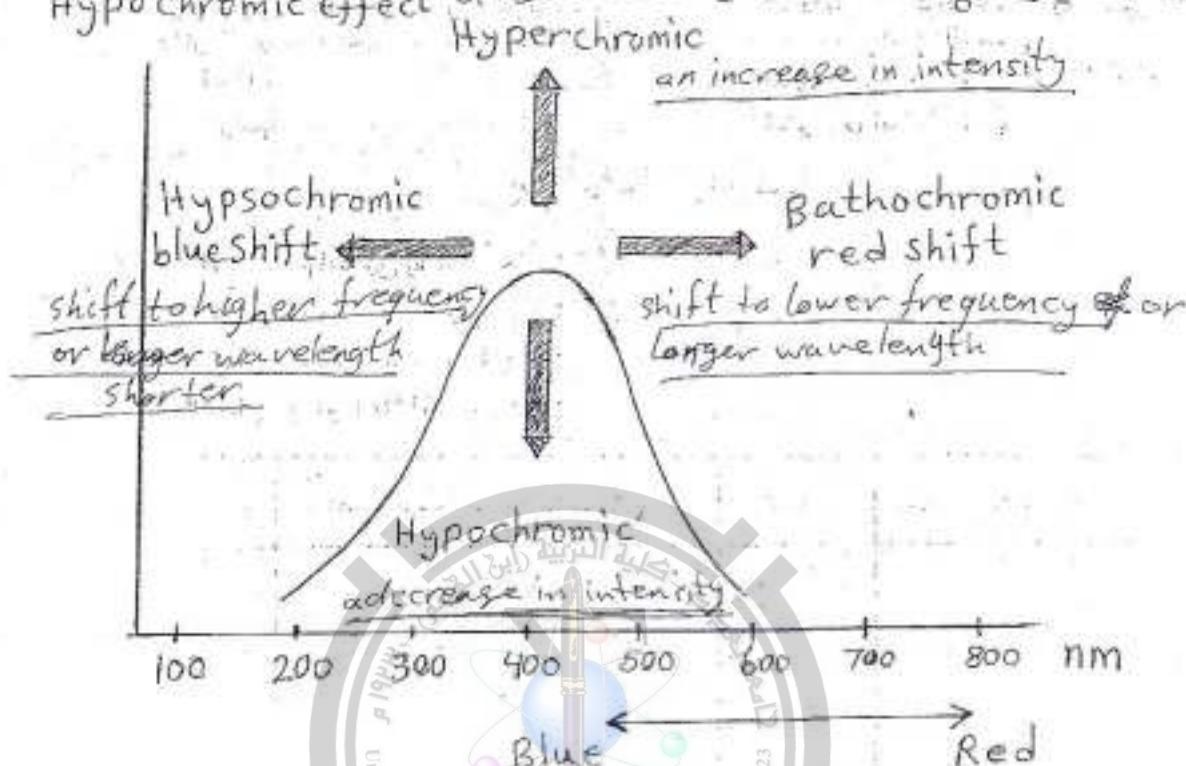
2- ازالة نحو الازرق Hypsochromic shift ازالة الامتصاص نحو طول موجي اقصر نتيجة التعويض اوتأثير المذيب

①

د. صباح طالب

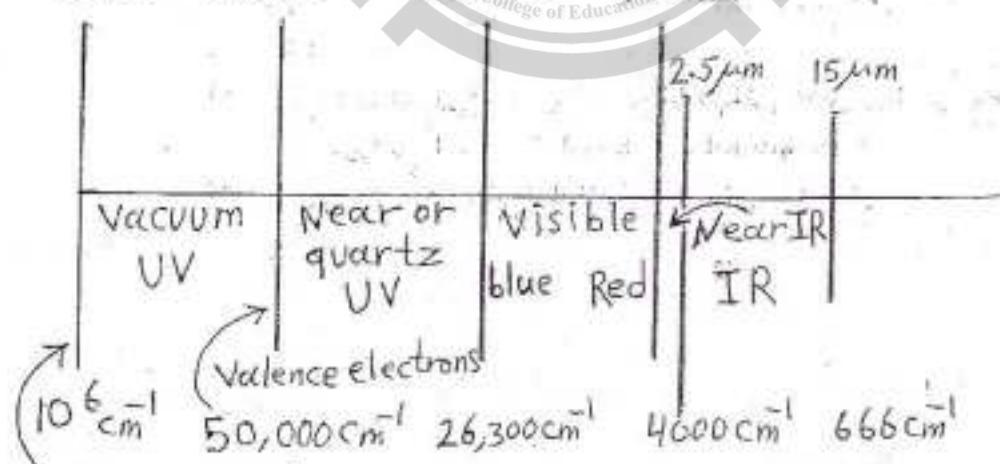
Hyperchromic effect زيادة في شدة الامتصاص

Hypochromic effect نقصان في شدة الامتصاص



Wavelength λ

10 nm 200 nm 380 nm 780 nm



منطقة الطيف

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

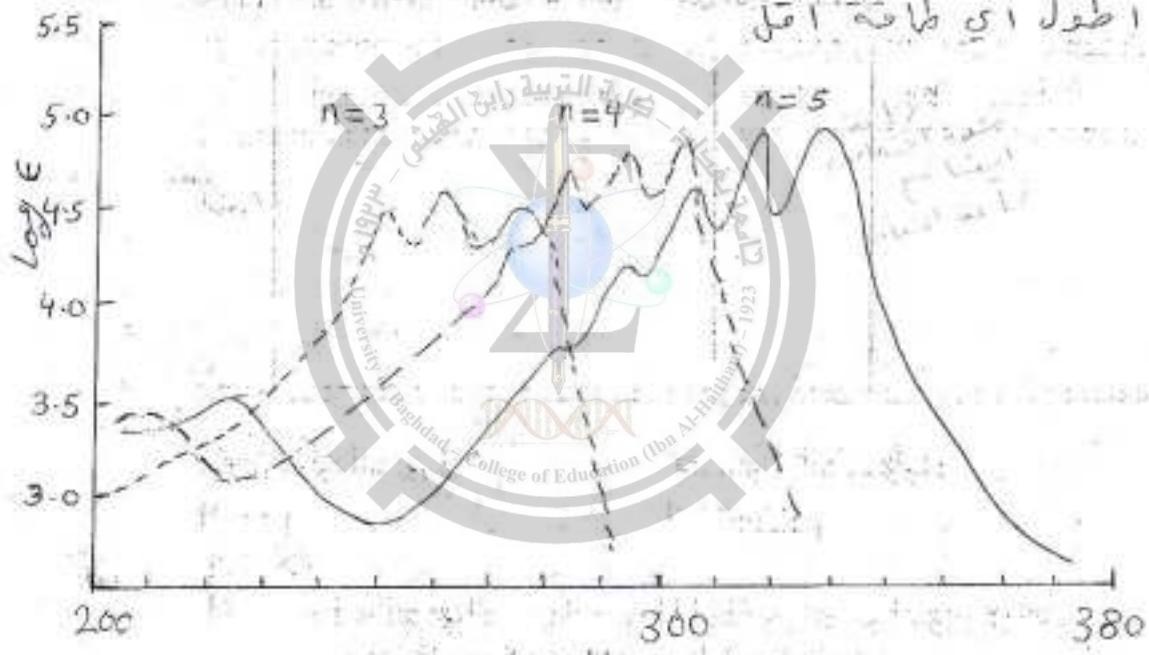
11

العوامل المؤثرة على مواقع الخزم في طرف الأشعة فوق البنفسجية

The effect of conjugation

التعاقب

أحد العوامل التي تسبب الانزياح للحرار هو استطالة نظام التعاقب أو زيادة طول السلسلة المحتوية على الأواصر المزدوجة المتعاقبة وتؤدي إلى تقارب مستويات الطاقة من بعضها ولهذا يؤدي إلى انقلا الطاقة الذرية للانتقالات الإلكترونية من المدارات الجزيئية المنخفضة إلى المدارات الجزيئية غير المنخفضة (المرتفعة) ومن ثم يؤدي إلى زيادة طول أطول للتعاقب المحتص. والشكل التالي يوضح تأثير زيادة طول السلسلة في البولين $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$ Dimethyl polyenes حيث n تأخذ 2, 4, 6, 8 وتلاحظ من الشكل أن البولين الذي تكون فيه $n = 0$ يعطي الانزياح في طول موجي أطول أي طاقة أقل



Ultraviolet spectra of Dimethyl polyenes $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$

ان زيادة طول السلسلة في المتعاقبة يؤدي كذلك إلى زيادة شدة الامتصاص وسهولة دراسة هذه المركبات ومشاورة مقياسها في أجهزة الطيف العادية، والكبدول التالي يوضح تأثير التعاقب على الانتقالات الإلكترونية لبعض المركبات

النسخة الاصلية مكتبة الاماني

15

د. صبح طالب

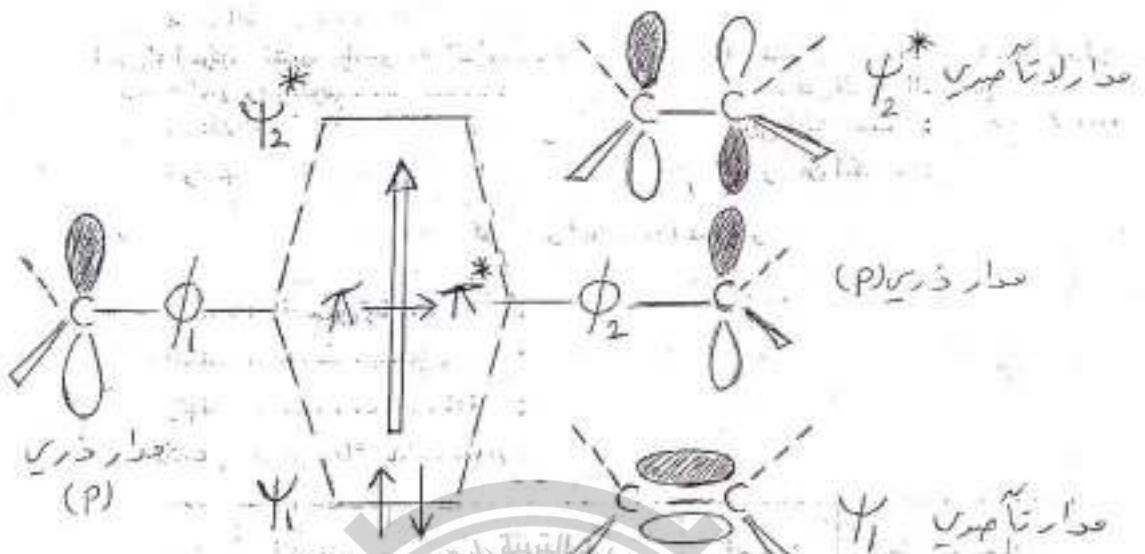
The effects of conjugation on electronic transition

Alkenes	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ
Ethylene	175	15,000
1,3-Butadiene	217	21,000
1,3,5-Hexatriene	258	35,000
β -Carotene (11 double bonds)	446	125,000

Ketones

Acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
	$n \rightarrow \pi^*$	280	12
3-Butene-2-one <chem>CC(=O)C=C</chem>	$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7,100
	$n \rightarrow \pi^*$	320	27

كما نرى النتائج على الدلائل
 عرفنا انه كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة وكلما طاقه الانتقال وزاد
 الطول الموجي للذئم للذئم. ولذا يمكن ان نرى بطريقه نظريه
 المدارات الجزيئيه (MO) من مدارات ذريه P يتحد مع مدار
 π من ذريه P لينتج مدارات جزيئيه من نوع π (ϕ_1, ϕ_2)
 في الذئيلين يوجد مزيج من مدارات P الذريه وهما (ϕ_1, ϕ_2)
 ينتج عن اتحادها ذئم من مدارات π الجزيئيه وهما
 (ψ_1 و ψ_2^*) الذئم ψ_1 يملك المدار الجزيئيل الثاني
 والثاني يملك المدار الذئم ψ_2^* والذئم له طاقه اقل
 من الثاني وهما اوطأ من طاقه المدار الذري P وان مدار
 ψ_2^* له طاقه عاليه من الطل الثاني يوضح ذلك



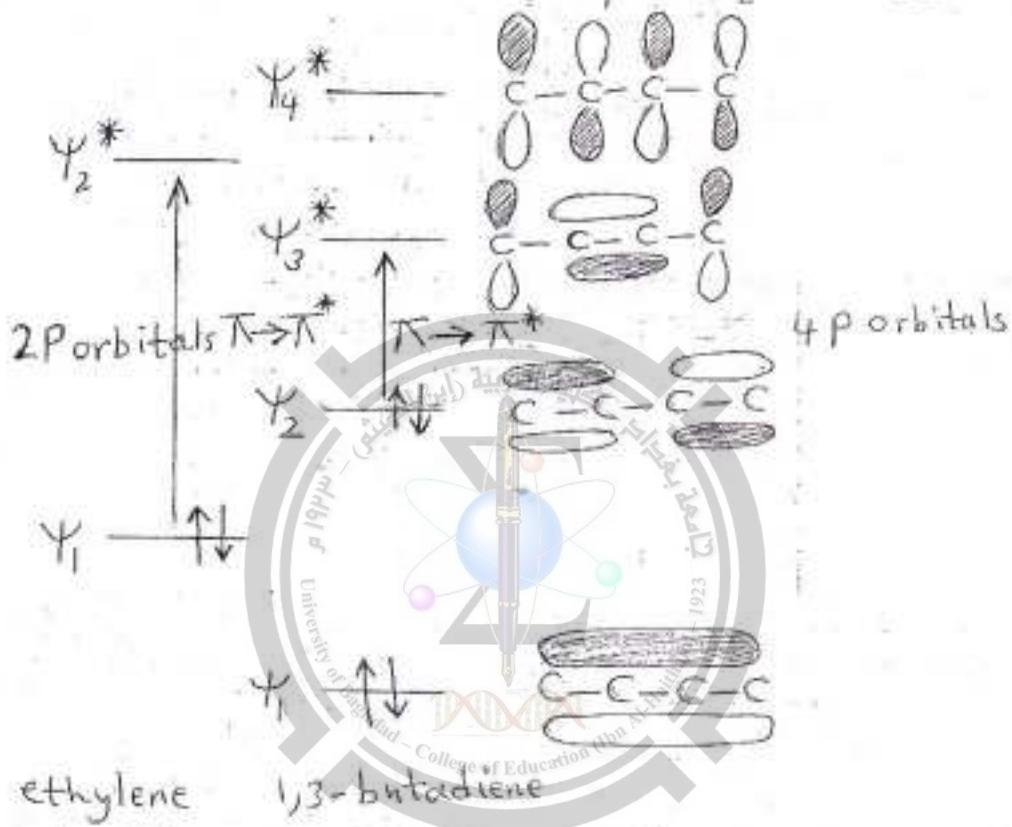
Formation of the molecular orbitals for ethylene

تكوين المدارات الجزيئية في الإيثيلين

لذلك فإن زوج الإلكترونات يدخل المدار الأول الجزيئي ψ_1 وهو المسؤول عن الأهمية التفاضلية π وان الاقتران الإلكتروني يحدث بين $\pi \leftarrow \pi^*$ أو $\psi_1 \leftarrow \psi_2^*$ والآن لنأخذ 1,3-butadiene

أتمادها أربع مدارات جزيئية (MO) اثنين منها مدارات جزيئية تأصيرية ψ_1, ψ_2 أو (π_1, π_2) والاثنان كل منهما يحتوي على زوج من الإلكترونات أما الزوج الباقين هما مدارات جزيئية لذات تأصيرية ذات طاقة عالية ψ_3^*, ψ_4^* والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الإيثيلين المقارنة - نلاحظ عن الشكل ψ_1 يغطي جميع ذرات الكربون وتكوني على زوج من الإلكترونات والثاني ψ_2 به زوج من المدارات تغطي C_1, C_2 والثاني يغطي C_3, C_4 وكذلك يحتوي على زوج من الإلكترونات - أما المدار الثالث ψ_3^* اللو تأصيري فهو ضالي من الإلكترونات لأن له طاقة عالية

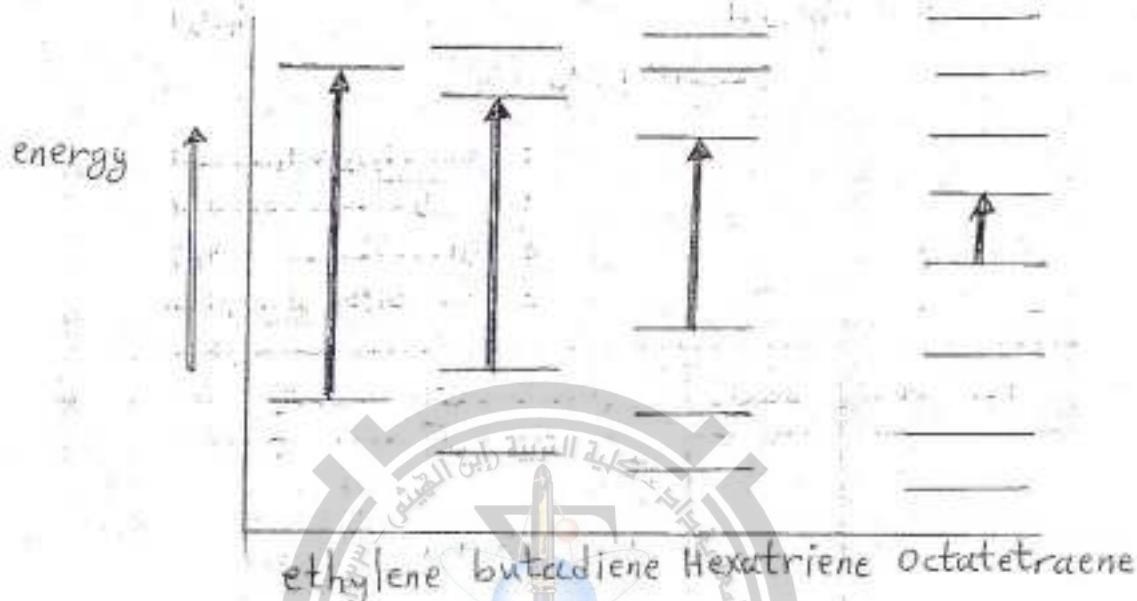
والايج ψ_4^* له طاقة اعلى من كل المدارات الجزئية وهو قاعلي من
 الدليكترونات. ملاحظ الانتقال الاكثرتري من المدار التآصيري
 الثاني ψ_2 الى المدار الثالث ψ_3^* اللدنا تصيري اي $\pi \rightarrow \pi^*$
 ملاحظ طاقة لهذا الانتقال تكون اقل من طاقة الانتقال
 في الدثيلين $\psi_1 \rightarrow \psi_2^*$



A comparison of the molecular orbital energy levels of the
 وهكذا كلما زاد عدد مدارات p زاد الفاصلة العير
 المتباعدة المتعاقبة والانتقال يكون دائما عن المدار
 الجزئي التآصيري الاعلى الى المدار الجزئيين اللدنا تصيري
 الدوطلا كما في المثال الملهه $\psi_2 \leftarrow \psi_3^*$ وهكذا
 الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد
 المتعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي يوضح العلاقة
 بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال
 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in Ethylene and 1,3-Butadiene

10

الدكتري اي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين اي من طول موجي قصير الى أطول طول موجي



A comparison of the $\pi \rightarrow \pi^*$ energy gap in a series of polyenes

يمثل الشكل اعلاه لفصلان الفرق في طاقة الانتقال الكتري (increasing chain length) من $\pi \rightarrow \pi^*$ مع ازدياد طول السلسلة المتعاقبة (او طول السلسلة المتعاقبة) ملاحظ في البولين الاخير تكون طاقة الانتقال صغيرة اي طول موجي طويل اما الاولين فان طاقة الانتقال عالية اي تكون الموجة قصيرة. كذلك وجود هالوجين وطوره للون مثل Cl / OH (auxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه الهالوجين بفعل وجود زوج الالكترونات غير المتشاركة والتي تسبب استقطاب سلسلة النظام المتعاقبة حيث



17

د. صباغ طالب

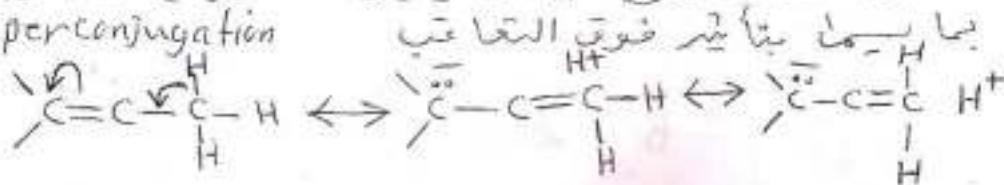
تصبح الإلكترونات غير المتشاركة في برصم النظام المتعاقب π وتتؤدى الى استطالة اربأها في π صفة مزدوجة اجماعية كما في الشكل التالي للذاتين وذرة β الكاوية بمثل زوج الالكترونات غير المتشاركة والشكل يوضح التآثرات بين نظام π في الاثيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) ان طاقة الاستقبال الالكتروني عن اطار الميزييل التآثيري ψ_2



المدارات الجزيئية لنظام الميزييل

المدارات الجزيئية لنظام الميزييل تتكون من اقل من طاقة الاستقبال بين مدار ψ_1 الى مدار ψ_2^* في الاثيلين لوجعة وكذلك يحدث في مجموعة CH_2 التي تسبب ازاحة في طول الموجة الاللون الاثر ابي الى طاقة اقل. ان هذه المجموعة لا تقوى على زوج فيمتار كسب الالكترونات وذلك يحدث تداخل الالكترونات الاصبغة $\text{C}-\text{H}$ في مجموعة الميزييل عن الاصبغة المترددة

Hyperconjugation



د. صبا طراب

1

النتيجة زيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب أي زيادة نظام

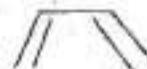
(ب) تأثير الامتصاص الفراغية على الطيف .

هناك وضعيتان للميونات دايمير وضعيتان *S-cis* و *S-trans*

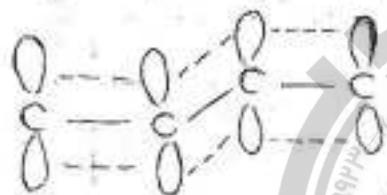
وفي



وضعيتان الترانس *S-trans*



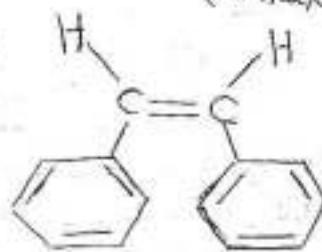
هذه اللفيفة تكون مدارات π جميعها في مستوى واحد لان
اللزبية متوية وهذا يساوي على حدوث عملية التداخل
بين المدارات π بكل افضل مما في وضعيتان *S-cis* التي
تكون غير متوية وبما ان عملية التداخل π كلما زادت عملية
التداخل بين المدارات π overlap قل طاقة الانتقال
من $\pi \rightarrow \pi^*$ لذلك فان وضعيتان الترانس تعطى انتقال
في طول موجي وطول π اقل من *S-cis* امتصاص أعلى من
وضعيتان *S-cis* أي انما هو الاحمر.



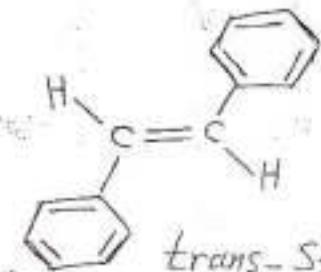
وضعيتان الترانس تكون المدارات في مستوى واحد

أوضح مثال على تأثير الامتصاص الفراغية

على الطيف الألكتروني وهو التيلين *stilbene* *cis* بفعل الامتصاص
ان الغوام الوضعية المسطحة في الهيئة *cis* وطول موجي
الفراغية يؤدي الى عودة الطاقة $(E = 12,300)$ وطول موجي
اقل $(\lambda_{max}(nm) = 283)$ مما في الهيئة الترانس حيث لا توجد
امتصاص فراغية واضح بين $(E = 27,000)$ و $(\lambda_{max} = 295)$
البر



النسخة
الاصيلة
مكتبة الاماني



cis-stilbene

λ_{max}^{EtOH}	ϵ_{max}
222	25,000
283	12,300

trans-stilbene

λ_{max}^{EtOH}	ϵ_{max}
229	15,800
295	25,000
308	25,000
320	15,800

أستعمال اطياف الأشعة فوق البنفسجية في تحديد التركيب
تاعدة وودوارد - فيزر للدايينات

The Woodward-Fieser Rules for Dienes

لقد تم وضع قواعد عامة لتتبع ما يلي λ_{max} لبعض الأنظمة المتعاقبة

الدايينات المتعاقبة تظهر امتصاصها بين 217 to 245 nm وسببه الانتقال الإلكتروني من $\pi \rightarrow \pi^*$ ولهذا لدينا ترتيبية المذيب والبيوتاديين

وبعض الدايينات البسيطة المتعاقبة. توجد في روضة شبه تراش *s-transoid* مستوية والتعرض. بما في ذلك الأليل يولد اضافة نحو الأحمر bathochromic shifts

تأثير زيادة في سعة الامتصاص *Hyperchromic effect* وفي *1,3-dialkylbutadiene* يوجد اضافة فراغية كبيرة

بين هذه المجموع لذلك تدور هذه المجموع حول الأضمة المقردة لتكون روضة شبه تراش *cisoid* والتي تمتص في طول موجي أقصر من في سعة واحدة تختلف عن

روضية شبه التراش في الداينات الحلقة حيث تكون الاواصر المزدوجة في داخل الحلقة حيث تكون الاواصر

المزدوجة داخل الحلقة اما في *s-trans* روضة شبه تراش *transoid* او روضة *s-cis* (*cisoid*)

وضيف الامتصاص لهم يتكون بالشكل التالي



Homoannular Diene
(*cisoid*) or *s-cis*
نظام متجانس الحلقة

$$\lambda_{max} 273$$

$$\epsilon = 5000 - 15,000$$



Heteroannular Diene
نظام الابين فيه الأصرتان المزدوجتان
المقترنتان في ملقين منفصلين

$$\lambda_{max} = 234 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 12,000 - 28,000$$

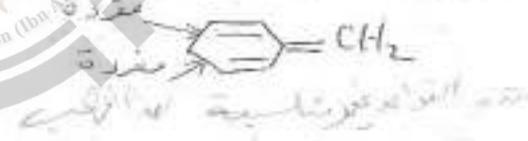
د. صباح طالب

19

وقد وضع القائم رودنارد وريزر قاعدة بحسب الطول الموجي للمركب
 المحلول والذي يندرج تحت الدايمين . في نظام الدايمينات المتعاقبة
 $C=C-C=C-C=C$ ان الدايمين غير المعرف α اليوتادايمن
 الذي له $\lambda_{hexane}^{max} = 217 nm$ سيتعمل بمثابة النظام الاكبر
 parent system ان كان له قيمة مزدوجة. وفقا للنظام

المتعاقب ستزيد قيمة الطول الموجي λ_{max} بمقدار $30 nm$
 وان كل مجموعة اربيل تصب بوزة كاريون للنظام المتعاقب
 تزيد عن قيمة λ_{max} بمقدار $5 nm$. انا اذا كان
 نظام الدايمين تحت حلقة ك α - β - γ كايكوهكسارايمين
 ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار $36 nm$ أي تكون بالنسبة
 للقيمة مزدوجة فار α الحلقة (الوسايلية)

exocyclic لنظام المتعاقب أي قيمة مزدوجة
 متصلة بالحلقة مثل  λ_{max} بمقدار
 $5 nm$ ان القيمة المحددة بهذه الطريقة تكون بدقة
 تصل الى $\pm 5 nm$ فيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج المجاميع
 التي تسبب الانزياح الحمراء للون . ان هذه القواعد
 تم صياغتها للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل



(c)

Empirical Rules for Dienes

ملقین عند مجتین

مقارنة الحلقة
Homoannular
cisoid

Heteroannular
(transoid)

(parent)

$\lambda = 214 \text{ nm}$

$\lambda = 253 \text{ nm}$

القيمة المحددة لنظام الدايين الأب

الاضافات لكل ما يأتي
Increments for Double bond extending conjugation

30

30

استعداد كل وحدة مزدوجة متبادلة

5

5

لكل مجموعة الكيل معوقة او الحلقة المتبقية
Alkyl substituent or ring residue

5

5

الحلقة الخامسة الدكوسايلية لداي
أ وحدة مزدوجة (أ وحدة مزدوجة في الحلقة)
Exo Exocyclic double bonds

Polar grouping

المجموع القطبية

0

0



6

6



5

5

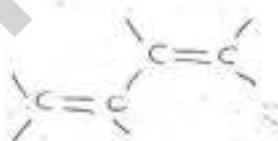
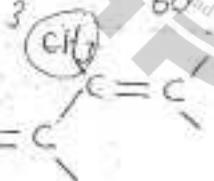


60

60



2



مثال 1

214 nm

$< 14 =$

الانساب

$10 = 0 \times 7$

مجموع الكيل

$2 < 9 \text{ nm}$ المجموع

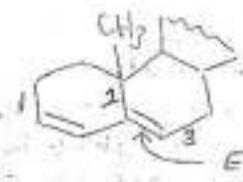
calculated value
القيمة المحسوبة

observed value
القيمة الواقعية

(٢١)

د. جبار طالب

سؤال ٢



مركبات الحلقة

Exocyclic Double bond

$$\frac{214 \text{ nm}}{15} = 5 +$$

الدائمين الأست (transoid) parent

$$15 = 5 \times 3$$

ring residues بقايا الحلقة (3 و 3 و 3)

$$5 +$$

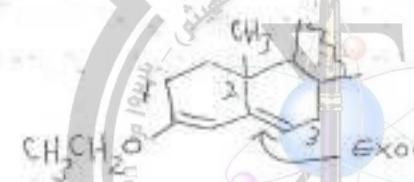
أصيرة مزدوجة خارج الحلقة exocyclic Double Bond

المحسوبة
الواقعية

$$\frac{234 \text{ nm}}{235 \text{ nm}}$$

المجموع

التيبة (بين الجينس) observed



Exocyclic Double Bond أصيرة الكوكيلية

$$\frac{214 \text{ nm}}{15} = 5 +$$

القيمة المحددة لنظام الدائمين الأست

$$15$$

$$15 = 5 \times 3$$

بقايا الحلقة

$$5$$

الأصيرة الأوكوكيلية

$$6$$

المحسوبة

$$\frac{240 \text{ nm}}{241 \text{ nm}}$$

المجموع

(CH3CH2O) - OR عيود

الواقعية

$$241 \text{ nm}$$

observed

observed

النسخة
الأصلية
مكتبة الاماني

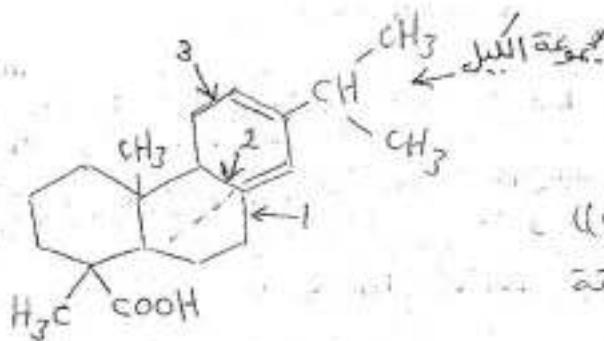
calculated
observed

القيمة المحسوبة
القيمة الواقعية

(29)

د. صلاح طالب

مثال 4



(cisoid)

بقايا الحلقة

253 nm cisoid القيم المحددة لنظام الدائري

5 Alkyl substituent مواضع الدلائل المعوضة

15 = 5 x 3 ring residues بقايا الحلقة

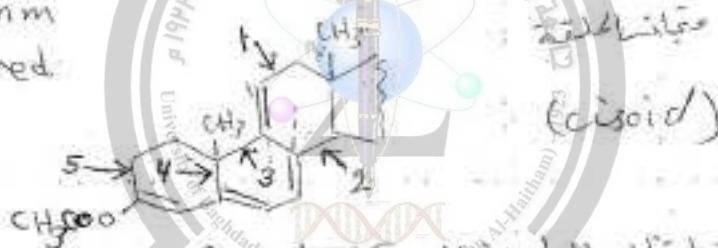
5

exocyclic double bond

المجموع 278 nm

الواقعية 275 nm

observed



(cisoid)

مثال 5

253 nm

Parent Parent القيم المحددة لنظام الدائري

25 = 5 x 5

Ring residues بقايا الحلقة

60 = 30 x 2

امتداد على هيئة وحدة مزدوجة double bond, extending conjugation

15 = 5 x 3

وحدة مزدوجة خارجية (الكوسايدية)

وحدة خارجية CH3COO-

0

المجموع 353 nm

الواقعية 355 nm

observed

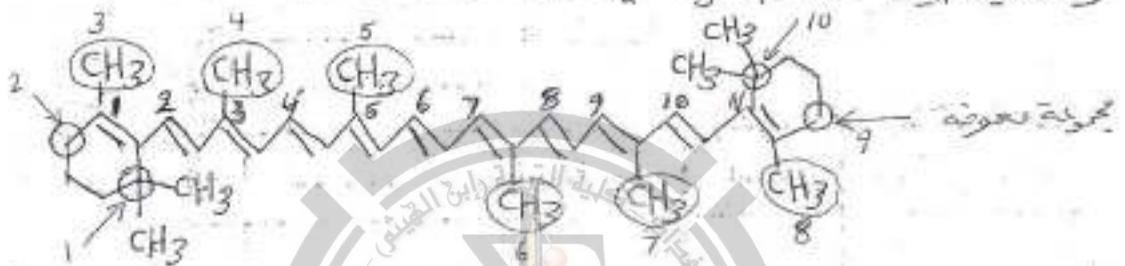
(9)

د. محمد طه

قاعدة فينر - كون للبولينات

The Fiser-Kuhn Rules for polyenes

قاعدة فينر وودوارد - فينر تنطبق بشكل جيد على البولينات الذي يحتوي من 1 إلى 4 أروامر مزدوجة متعاقبة ولكن في النظام الذي يحتوي أكثر من هذا الرقم لا تنطبق بصورة جيدة وقد وضع العالمان فينر - كون قاعدة بسيطة تنطبق بشكل جيد على البولينات مثل β -Carotene الذي يوجد في Carrots والليكوبين Lycopene في الطماطة



β -Carotene, 11 Double Bonds
 observed $\lambda_{max} = 452 \text{ nm (hexane)}$ observed $\epsilon = 15.2 \times 10^4$

القاعدة

$$\lambda_{max}^{\text{hexane}} = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

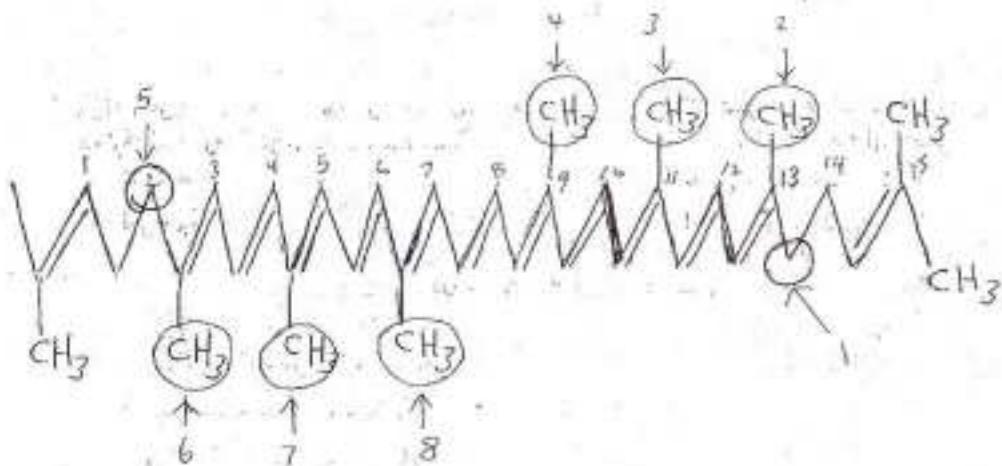
$$\epsilon_{\text{max (hexane)}} = 1.74 \times 10^4 n$$

حيث M = عدد جميع الأدليل المعروفة
 n = عدد الأروامر المزدوجة المتعاقبة
 R_{endo} = عدد الحلقات التي لها أروامر مزدوجة داخل الحلقة
 R_{exo} = عدد الحلقات التي لها أروامر مزدوجة خارج الحلقة
 في المثال أعلاه M = 10 n = 11 R_{endo} = 2 R_{exo} = 0

$$\lambda_{max} = 114 + (5 \times 10) + 11(48.0 - 1.7 \times 11) - (16.5 \times 2) - (10 \times 0)$$

$$\lambda_{max} = 453.3 \text{ calculated}$$

$$\epsilon_{max} = 1.74 \times 10^4 \times 11 = 19.1 \times 10^4 \text{ calculated}$$



Lycopene, 13 Double bond (11 conjugated)

الواقعية observed $\lambda_{max} = 474 \text{ nm (hexane)}$, $\epsilon = 18.6 \times 10^4$

calculated

$$\lambda_{max} = 114 + (5 \times 8) + 11(48.0 - 1.7 \times 11) - 0 - 0$$

$\lambda_{max} = 476 \text{ nm}$ calculated المحسوبة

calculated

$$\epsilon_{max} = 1.74 \times 10^4 \times 11$$

$$= 1.74 \times 10^4 \times 11$$

$\epsilon_{max} = 19.1 \times 10^4$ المحسوبة

تلاحظ من تركيب اللايكوبين هناك 11 وحدة مزدوجة متعاقبة
 من مجموع 13 وحدة مزدوجة
 كذلك تلاحظ وجود 8 جميع الذرات المتصلة بوزرات الكربون
 ذات الاربعة المزدوجة المتعاقبة

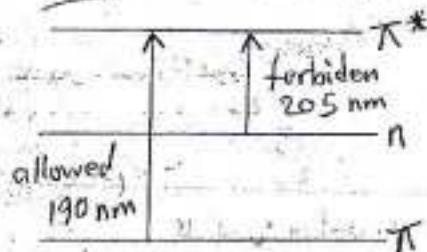
(50)

د. صلاح طالب

Carbonyl Compounds; Enones

مركبات الكاربونيل - الاليفون

مركبات الكاربونيل لها تومين من الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$



الانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ ضعيف أو غير مسموح به وعند تعويض مجموعة الكاربونيل بـ auxochrome به تزداد من الإلكترونات مثل $-X$ $-NH_2$ $-OR$ $-OH$ $-NR_2$ كما في اللابو والمواضع وكطوريات الكواضع فانهم يعطون تأثيراً كبيراً الهيبو كروم Hypsochromic effect أو الزاغة نحو الأزرق للانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ وقليل من الزاغة نحو الأحمر للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ وهذه الزاغة سببها تأثير الرنين الذي يحدث بين زوج الإلكترونات مع الأضغعة المرزوقية والذي يعطي زيادة في طول النظام المتعاقب

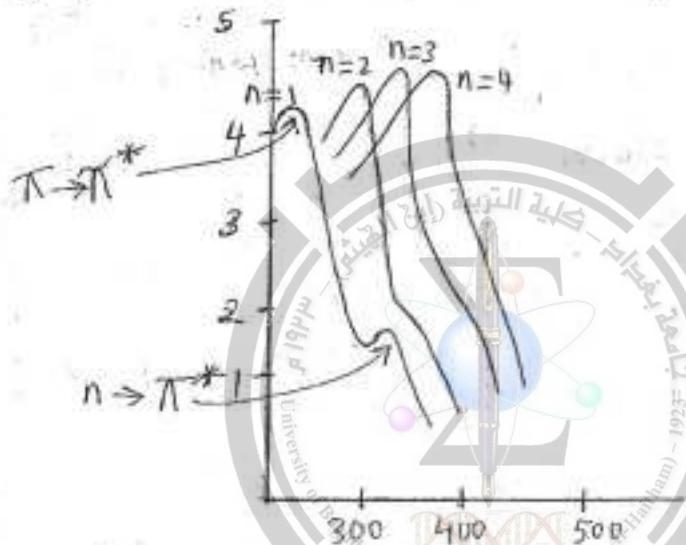


الجدول التالي يوضح الزاغة نحو الأزرق بسبب وجود المجموع الساعية في مركبات الكاربونيل (مجموعة الأستيل) $(n \rightarrow \pi^*)$

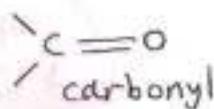
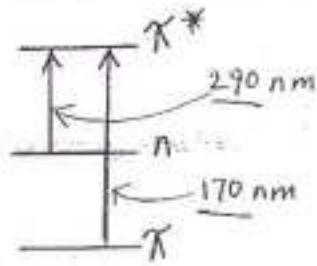
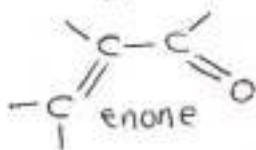
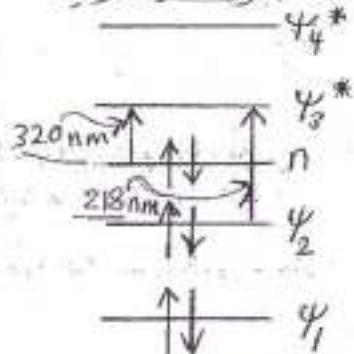
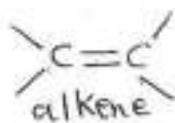
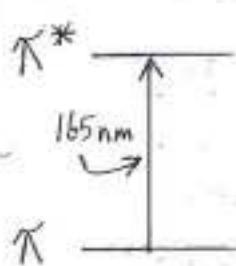
Structure	λ_{max}	ϵ_{max}	Solvent
<chem>CH3-C(=O)-H</chem>	293 nm	12	hexane
<chem>CH3-C(=O)-CH3</chem>	279	15	hexane
<chem>CH3-C(=O)-Cl</chem>	235	53	hexane
<chem>CH3-C(=O)-NH2</chem>	214	-	water
<chem>CH3-C(=O)-OCH2CH3</chem>	204	60	water
<chem>CH3-C(=O)-OH</chem>	204	41	ethanal

بسبب هذه الزاغة يعود إلى تأثير الحث السبب في ذرات الأوكسجين

والناستيرجنت والمالوجين الذي يجعل زوج الإلكترونات عمودية σ الكونجما π مع الذرات تلك الشرا فيها لو لم تكن موجودة هذه الذرات . لما كانت مجموعة σ موجودة بشكل متعاقب مع اواصر مزدوجة اي نظام متعاقب فان كل من الاستقبال $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ يتغير نحو طول موجي اطول وان نقص الطاقة في حالة $\pi \rightarrow \pi^*$ سيكون ارفع من $n \rightarrow \pi^*$ ويكون اقل نسبة من $\pi \rightarrow \pi^*$ ولذا حذر طول السلسلة غير المشبعة فان $n \rightarrow \pi^*$ يصبح تيرافج ارفع من بين هزم $\pi \rightarrow \pi^*$ الواقعة والقوية



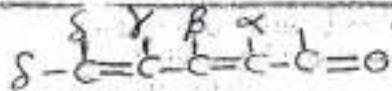
والحل التالي يوضح مدارات الـ π ومقارنتها مع مركباتها البارونيل غير المتأثرة بوجود الأترة المزدوجة



(CV)

و. ص. ح. ط. ل. ب.

تؤخذ امتصاص الكيتون من نوع α, β غير المشبع $\pi \rightarrow \pi^*$ لتقديره العالم ووردوا رقاعة لحساب λ_{max} للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$



القيمة المعطاة للأمينون غير المشبع وسلسلة الحلقة وغير المشبع 215 nm

القيمة المعطاة للأمينون فحماسا الحلقة 202 nm

القيمة المعطاة لثنائي الاينون غير المشبع 245 nm

وتضاف الاضافات الآتية لـ

أ مرة مزدوجة تزيد عن امتداد النظام المتعاقب 30 nm

لكل مجموعة الكيل معوقه او بقايا الحلقة

$\alpha = 10$

$\beta = 12$

γ and higher 18

$\alpha = 35$

$\beta = 30$

$\delta = 50$

للمجموعة قطبية -OH

$\alpha, \beta, \delta = 6$

$\alpha = 35$

$\beta = 30$

$\gamma = 17$

$\delta = 31$

-O-C-O-CH₃

-O-CH₃

$\alpha = 15$

$\beta = 12$

-Cl

$\alpha = 25$

$\beta = 30$

-Br

$\beta = 95$

-NR₂

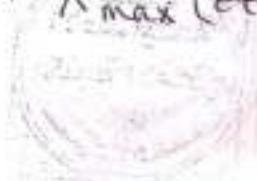
5

لكل مرة مزدوجة الكوسايلية

39

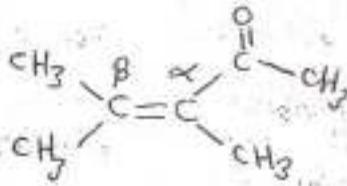
دايين متباعد الحلقة

λ_{max} (EtOH) المجموع (المحوية)



(C1)

د. م. 2. مطالب



أمثلة 1

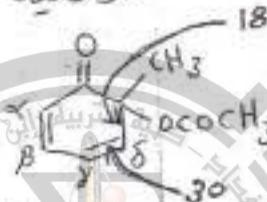
acyclic enone 215 nm

$$\begin{array}{r} \alpha\text{-CH}_3 \quad 10 \\ \beta\text{-CH}_3 \quad 24 \\ \hline \end{array} = 12 \times 2$$

القيمة المعطاة للدينون غير المتبع وبها الحلق لكل مجموعة الكيل معوضة

	249 nm	المحسوبة
observed	249 nm	الواقعية

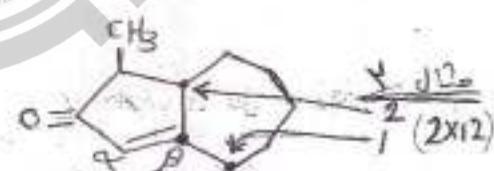
✓ مثال <



6-membered enone 215 nm

30	اصرة مزدوجة تنبذ من امتداد النظام المتعاقب
39	double bond extending conjugation
18	دايين متجانس الحلقة
18	بقايا الحلقة - delta ring residue

302 nm	المحسوبة
300 nm	الواقعية



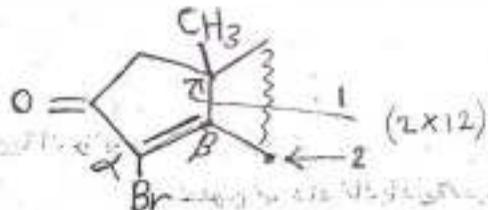
2 x 12 =	24	القيمة المعطاة للدينون غير المتبع هما من الحلقة
	5	بقايا الحلقة - beta
	231 nm	اصرة مزدوجة أكتوايكية

محسوبة	231 nm
واقعية	226 nm



(c9)

د. ص. ح. ط. ل. ب



مثال 9

202 nm

25

2x12 = 24

5

256 nm calculated

251 nm observed

القيمة المعطاة للاختلاف في الحلقة

لكل مجموعة قطبية α -Br

بقايا الحلقة - β

أصرة مزدوجة ألكوسيلية

القواعد للدائريديت غير المشبعة



208 nm

220

230

242

parent

القيمة الاساسية

بما فيه الاكسيل موقع β أو α

بما فيه الاكسيل موقع β و α أو β, β

بما فيه الاكسيل موقع β و β و α

(تأثير المذيبية)

لأننا نأخذ مثال الأستيون ونؤسس تأثير المذيب على الطول الموجي

الذي تظهر عنده الأمتصاصات فالمذيب يؤثر بشكلين ، أما

أنا يعمل على مذبذبة الحالة الانتقالية ويجعلها أكثر استقراراً

أو أنه يهدؤب الحالة غير المثارة. أي يغلب الانتقال

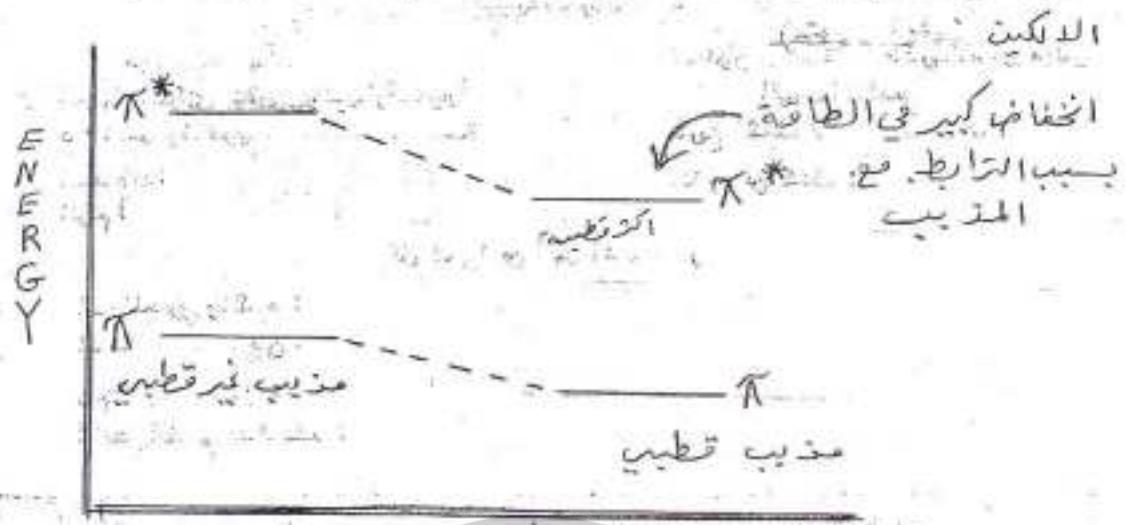
الالكترونية من $\pi \rightarrow \pi^*$ تكون الحالة المثارة أكثر قطبية

من الحالة غير المثارة ، وعندما يتعمل مذيب قطبي فإنه يكون

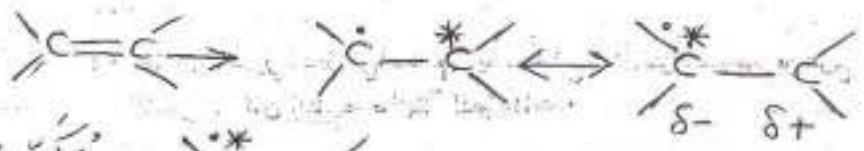
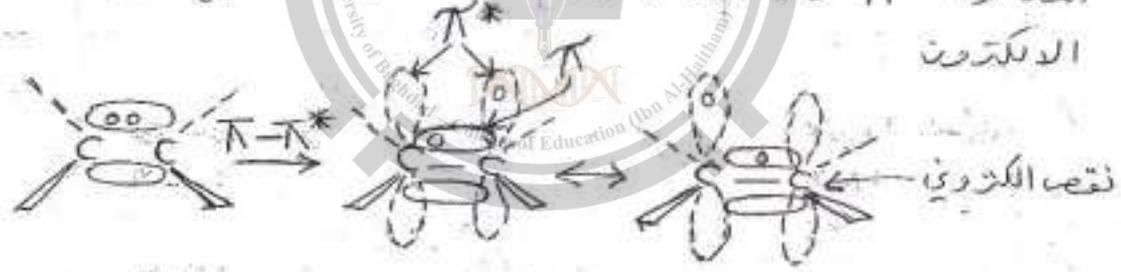
روابط هيدروجينية مع الحالة المثارة بشكل أكبر من الحالة

الغير المثارة (المستقرة) وبهذه الحالة يزداد الانتقال إلى

طول موج أكبر أي ازاحة نحو الأحمر أي طاقة أقل كما في مثال



تأثير المذيب القطبي على الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$
 في هيدروكربونات الأليفاتية المزدوجة عوزية بشكل متساوي بين ذرتي الكربون والاسوية تكون محاطة عند قبل الألكترونيات وعندما يحدث انتقال إلكتروني إلى الحالة المثارة π^* فإن ذرات الكربون تصبح سالبة مع الإلكترون



وان هذه الحالة المثارة تكون قطبية
 أوامر هيدرو هيدرو مع مذيب بجوي لكل
 ذرة هيدرو هيدرو قابلة لتكوين رابطة هيدرو هيدرو أو مذيب قطبي

٢١

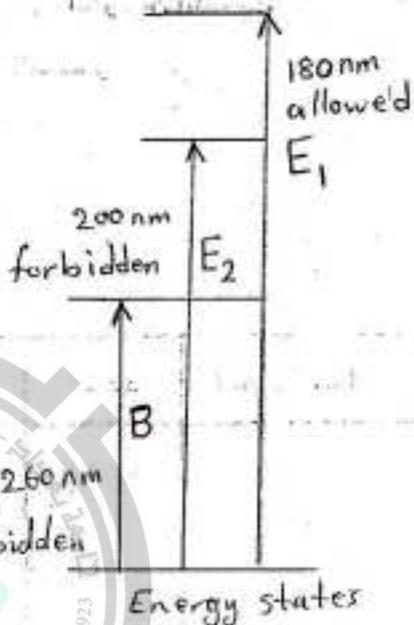
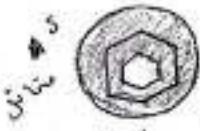
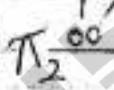
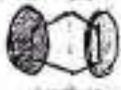
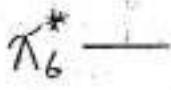
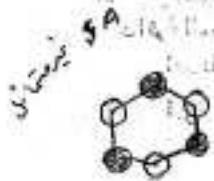
د. صلاح طالب

أما في البرينات التي تعطي انتقال $n \rightarrow \pi^*$ تكون الحالة المستقرة أكثر قطبية من الحالة المثارة وان المذيب القطبي يكون أصغر كميديومينية مع المتردوع الألكتروني الفيديوناري في الحالة المستقرة أكثر مما يكون مع الحالة المثارة لذلك فان الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ يزاح إلى طول موجي أقصر أي طاقة أعلى Hypsochromic shift كلما زادت قطبية المذيب كما في مجال الليتون في الشكل التالي

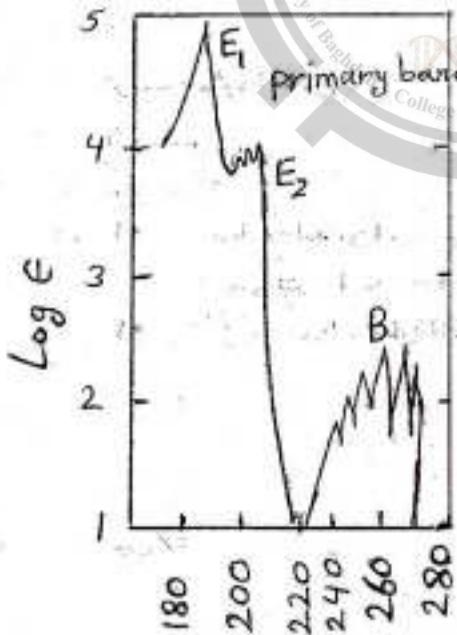


تأثير المذيب القطبي على الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ للمركبات الأروماتية (البنزين) يتألف ملف ٧٧ للبنزين عن ثلاث هزم امتصاصا وقسم منها يكون لأشكاله وبنوع الانتقال هو $\pi \rightarrow \pi^*$ والشكل التالي يوضح المدارات الحزبية للبنزين ومدارات الطاقة والانتقالات الألكترونية الثلاث إلى الحالات المثارة وهزم الحزم في 184nm و 202nm و 255nm كذلك نلاحظ رسم الطيف الذي يبدو فيه الامتصاصات وستدرها.

المدارات الجزيئية ومالات الطاقة في البنزين



Molecular orbitals



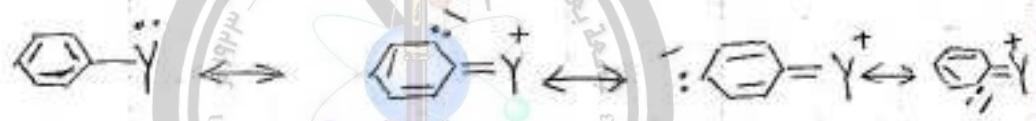
طيف UV للبنزين

secondary band

نلاحظ من طيف البنزين الامتصاص الاول في 184 nm له شدة $\epsilon = 47,000$ انتقال سمح به في Vacuum UV ولكن قامة تعد الحلقات يظهر الامتصاص في طول موجي اقل وبنها هذ في الظروف الاعتيادية اما المزة عند 202 nm تبدو اقل شدة $\epsilon = 7,400$ وهو انتقال غير سمح به اما المزة الثالثة والتي هي اقل شدة $\epsilon = 230$ وتعود ال انتقال الكروني متماثل وغير سمح به هذه المزة تتسبب بفعل تداخل مدارات الطاقة الالكترونية مع الاهتزازات ولها خطوط واضحة دقيقة

التعريف بما يسمي تحمل الكروونات غير متناهية (n) ان التعريف بهذه المياع الحاملة للكروونات n تزيد الامتصاص نحو طول موجي اقل بسبب حدوث عملية الرنين مع الحلقة واستطالة النظام في المياع

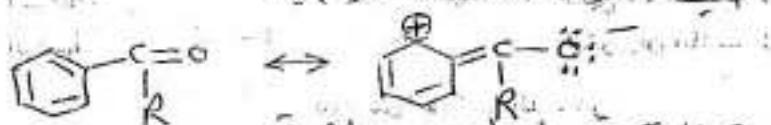
النسخة
الاصيلة
مكتبة الاماني



من امثلة هذه المياع التي تكون على الكروونات (n) amino (amino) hydroxy, methoxy, halogen وهذه تؤدي الى الزيادة في الامتصاص لسبب استطالة السلسلة وكذلك تزيد من احتمال الانتقال الالكروني عن نوع $n \rightarrow \pi^*$ وعند ما يحدث الانتقال الالكروني من مجموعة γ او من $n \rightarrow \pi^*$ تغير الذرة γ بها نقص الكروني اما نظام π للحلقة فيصبح به كثافة الكرونية اقل ويؤدي ال وجود شحنة مختلفة في الجزيئة ، تغير pH يؤدي الى الزيادة نحو الامرر او زيادة الطول الموجي كما نلاحظ الفرق بين البنزين والفينوكسايد ايون

البنزين	λ_{nm}	ϵ_2	(البنزين الاولي)	λ_{nm} (B)	ϵ
<chem>c1ccccc1</chem>	203.5	7400	<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	254	204
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	210.5	6200	<chem>c1ccc([O-])cc1</chem>	270	1450
<chem>c1ccc([O-])cc1</chem>	235	9400		287	2600

أيون الميثوكسيد يعطي ازاحة إلكترونية تزيد الرنين بين O^- ونظام π للحلقة. والتعريف بهما مع ما يلحق لتكوين رنين من قلة موالات π كذلك لها نفس التأثير ولكن تكون القطبية معكوسة: حيث تكون الحلقة موجبة



كذلك فان التعريف بهما مع أهمية أو أهمية للاكتونات تعطي زيادة في طول الموجة للحزمة الدولية والتعريف بهما مع أهمية لامتزاز على طول الموجة للحزمة الثانية ولكن الهام مع الواهية تؤثر على طول الموجة للحزمة الثانية فتزيد من طول الموجة وكذلك

	Primary band λ_{max}	ϵ	Secondary band λ_{max}	ϵ
<chem>c1ccccc1O</chem> -H	203.5	7400	254	204
واهية -NH ₂	230	8600	280	1430
ساعية -NO ₂	268.5	7800	270	1300

أما التعريف بمجموعتين فالتأثيرات تكون بالشكل التالي

- ١- عند وجود مجموعة ساعية للاكتونات مثل c1ccccc1C(=O)O -NO₂ ومجموعة واهية للاكتونات مثل c1ccccc1O -OH أو c1ccccc1OC -X في الموقع بارا من بعضها لبعض تحدث ازاحة إلكترونية (تأثير الرنين صافي) ساعية.
- ٢- عندما توجد مجموعة ساعية ومجموعة واهية في المواقع حوا المرافق هبنا أو أورثو من بعضها لبعض، لـ مختلف هبنا هذا المركب إلا قليلاً عن أطراف المركبات الأحادية التعريف المنفصلة كل على حدة.
- ٣- عندما توجد في مركب أروماتي مجموعتين ساعية أو واهية للاكتونات في المواقع بارا من بعضها لبعض فان هبنا هذا المركب لـ مختلف إلا قليلاً عن هبنا المركبات الأحادية التعريف المنفصلة كل على حدة.

(20)

د. صباح طالب

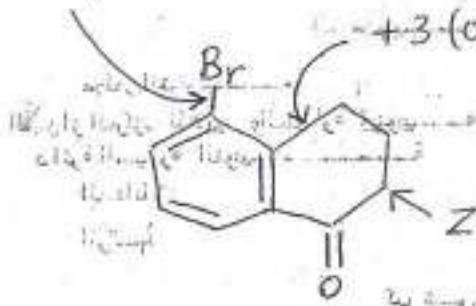
هناك بعض القواعد لتحديد λ_{max} للمركبات ثنائية التعويض عن Ethanol
تدعي $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}$ اذ ان Z هي OR^- و H و OH و O^- أو

(R^- مجموعة الكيل) ان هذه القواعد مدرجة في الجدول الآتي
وهي مغطاة لدقوى مزرية في المنطقة المحصورة بين 200 و 400 nm

Parent chromophore	الموقع	Ethanol λ_{max}	القيمة الاساس
$\text{Z} = \text{Alkyl or ring residue}$		246	$\text{Z} = \text{alkyl or ring residue}$
$\text{Z} = \text{H}$		250	$\text{H} = \text{Z}$
$\text{Z} = \text{OH or OAlkyl}$		230	$\text{OH or OAlkyl} = \text{Z}$
Increment for each substituent			
$\text{R} = \text{alkyl or ring residue}$	$o-, m-$	3	
	$p-$	10	
$\text{R} = -\text{OH}, -\text{OCH}_3, \text{ or } -\text{OAlkyl}$	$o-, m-$	7	
	$p-$	25	
$\text{R} = \text{O}$	$o-$	11	
	$m-$	20	
	$p-$	78	
$\text{R} = \text{Cl}$	$o-, m-$	0	
	$p-$	10	
$\text{R} = \text{Br}$	$o-, m-$	2	
	$p-$	15	
$\text{R} = \text{NH}_2$	$o-, m-$	13	
	$p-$	58	
$\text{R} = \text{NHCOCH}_3$	$o-, m-$	20	
	$p-$	45	
$\text{R} = \text{NHCH}_3$	$p-$	73	
$\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	$o-, m-$	20	
	$p-$	85	

٢٦) +2(m-Br)

د. مزاج طالب



+3(o-ring-residue)

مثال ١

6-Bromotetralone

246 nm

القيمة الاساسية

3

o-بقايا الكلفة

2

Br - m

251 nm

الحوية

253

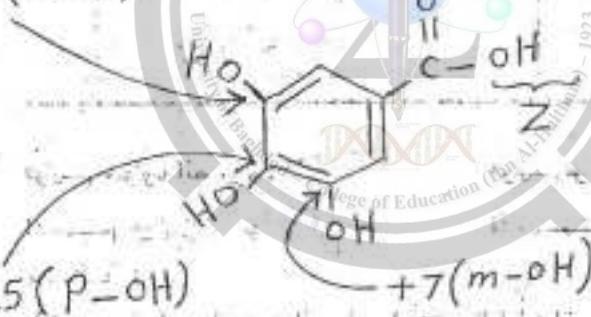
الواقعية

$$\lambda_{\max}^{EtOH} = 246 + 3(o\text{-ring residue}) + 2(m\text{-Br})$$

$$\text{Cal. } \lambda_{\max}^{EtOH} = 251 \text{ nm}$$

$$\text{Obs. } \lambda_{\max}^{EtOH} = 253 \text{ nm}$$

+7(m-OH)



+25(p-OH)

+7(m-OH)

القيمة الاساسية
230

+4 = 7x2(m-OH)

25 (p-OH)

269 nm

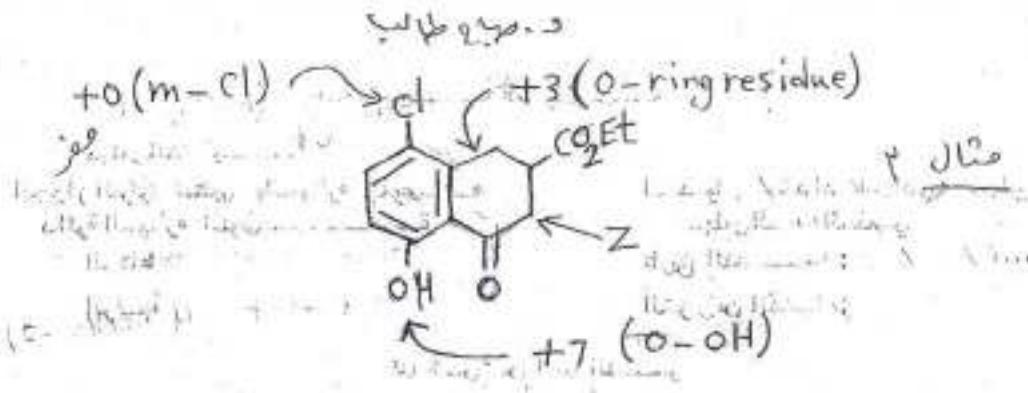
حوية واقعية
270 nm

$$\text{Cal. } \lambda_{\max}^{EtOH} = 230 + 2 \times 7(m\text{-OH}) + 25(p\text{-OH}) = 269 \text{ nm}$$

$$\text{Obs. } \lambda_{\max}^{EtOH} = 270 \text{ nm}$$

مثال <

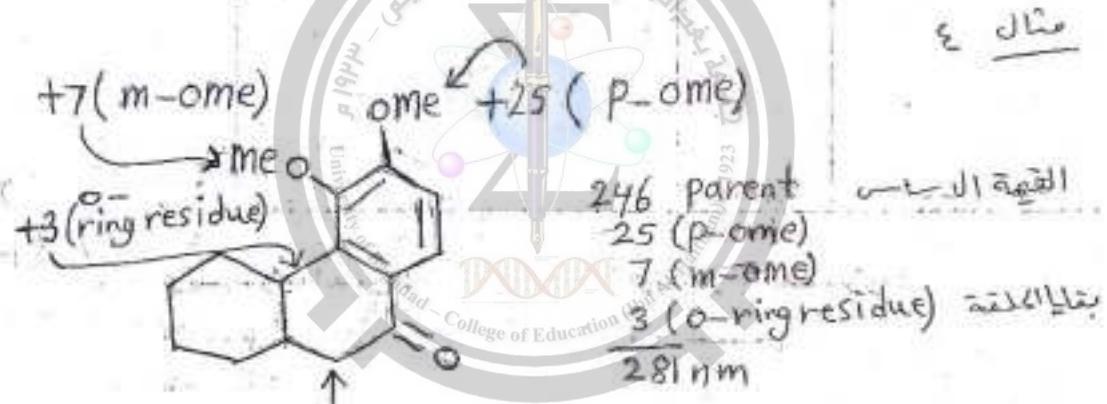
47



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

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

3-Carboxy-4-methyl-5-chloro-8-hydroxytetralone



Calc: $\lambda_{max}^{EtOH} = 246 + 25 + 7 + 3 = 281 \text{ nm}$

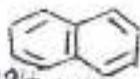
Obs: $\lambda_{max}^{EtOH} = 278 \text{ nm}$

3,4-Dimethoxy-4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydrophenanthren-10-one

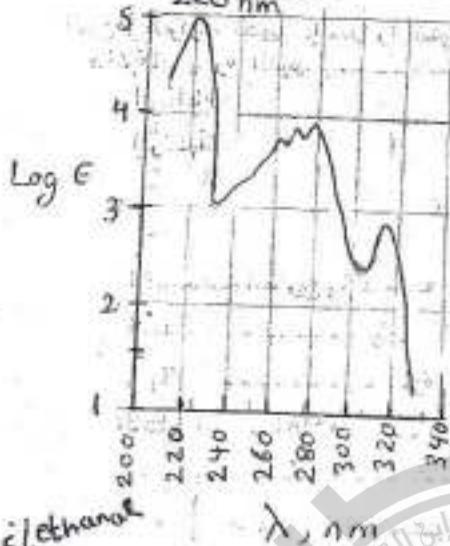
المركبات البيروفايرونية الذروانية متعددة الحلقة والمركبات غير المتجانسة
 في البنزين تكون عرضة الانكسار في 184nm ذات شدة عالية وعندما
 تزداد الحلقات لتصبح حلقتين او اكثر فان هذه الحزمة تنزاع الى
 طول موجي اطول وازاحة تحدث نحو الاحمر بسبب استطالة النظام
 المتعاقب ويمكن ملاحظة ذلك من مقارنة رسم طيف البنزين
 والنفتالين والانتراسين حيث تنزاع القمة من 184nm الى 220nm
 في النفتالين و 255nm في الانتراسين اما اذا تم تعويض هذه
 المركبات متعددة الحلقة بغيرها مثل مجموعة الدليل فان التعرف
 عليها يكون بمقارنة طيف المركب المعوض مع طيف المركب الغير
 معوض هذه المياملع ومن خلال النظر الى اطراف النفتالين والانتراسين
 نجد تماثرا استطالة النظام المتعاقب على طول موجة الانكسار
 اما في حالة المركبات غير المتجانسة مثل البيريدين والكورولين والايروكوبولين
 فان تلك الانكسارات الالكترونية تكون من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ وبالذات الى
 اردنا دراسة المشتقات لهذه المركبات نأثنا تقارن طيف المشتق
 مع طيف المركب الاصل وكذلك نستطيع التعرف على طيف البيريدين
 اذا ما قارنا به مع طيف البنزين او طيف الكورولين والايروكوبولين
 مع طيف النفتالين فالدليلين خيارا عند ملاحظة مندمجتين
 ولذا اردنا معرفة الانتراسين المعوض بمجموعة CH_3 مثلا فاننا
 تقارن طيف المشتق مع الانتراسين حيث يكون الشبه واضح
 بين الاثنين مع اختلاف في طول موجة الانكسار
 وفيما يلي رسم طيف كل من النفتالين والانتراسين حيث
 نلاحظ ازاحة القمة 184nm في البنزين الى طول موجي اطول
 كذلك نلاحظ من رسم طيف البيريدين والكورولين ازاحة الانكسار
 عن 240-260nm في الاول الى 260-300nm في الثاني بسبب وجود
 حلقة اضافية وكذلك نلاحظ القمة في 224nm ذات شدة عالية
 في الكورولين وتكون اضعف في البيريدين .

٤٩

Naphthalene



220 nm

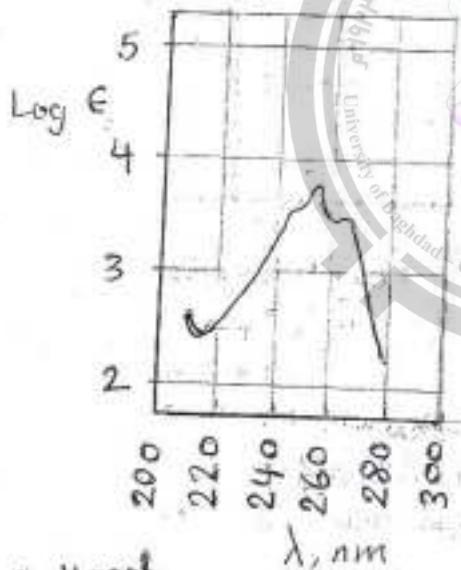
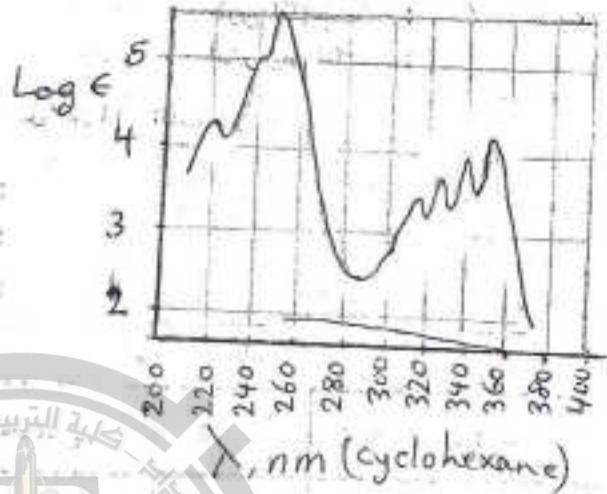


د. ٢.٧٠ طاب

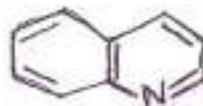
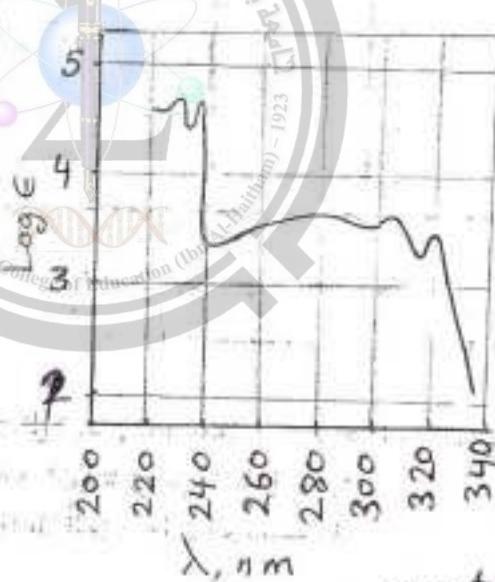
Anthracene



255 nm



Pyridine



Quinoline



ماذا تبحث في طيف الأشعة فوق البنفسجية

لا يمكننا استخدام طيف UV وحده لحل جميع المسائل فالمستخدم طيف IR فعند كل حال يمكن وضع قواعد عامة تساعد في حل المسائل الخاصة بتشخيص المركب وبمساعدة طيف IR حيث يمكن تصنيف مجموعة الكاربونيل والأحماض الأمينية والبروتينات الأروماتي ومجموعة NO₂ والامينون وكثير من المركبات المهمة

١- عند ظهور قمة مفردة ضعيفة إلى متوسطة ($\epsilon = 100$ to $10,000$) وطول موجي أقل من 220nm فهذا يدل على أن هناك انتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ فالدمين والكحول والايتر والتأبول فيه هذه الامتدادات . حيث يكون المزوج الالكتروني غير متشارك مع نظام التعاقب ويفضل النظر إلى قمة $N-H$ و $O-H$ في طيف IR .

٢- قمة لها شدة عالية ($\epsilon = 10$ to 100) في حدود 250-360nm لو هوها يدل على انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ في ذرة $C=O$ و $C=N$. واحتمال وجود $C=C$ و $C=N$ و $C=O$ و NO_2 و $COOR$ و $COOH$ و $CONH_2$ ويستحسن النظر إلى طيف IR للمجموعة

٣- قمتان متوسطتان في الشدة ($\epsilon = 1000$ to $10,000$) في طول موجي λ_{max} أقل من 200nm يدل على وجود نظام اروماتي أو مزاج الطول الموجي الأكبر من ذلك يوجد بجانب محوطة .

٤- قمة لها شدة عالية ($\epsilon = 10,000$ to $20,000$) في موقع أقل من 200nm يدل على وجود كيتون $\alpha-\beta$ غير مشبع أو دايبين أو بولين .

٥- الكيتونات والمواضع والدمينات والاميدات البسيطة والمركبات الحاوية على نظام π وزوج من الالكترونات غير

و. صريح طالب

٤

نبدأ المشاركة تحوي نوعين من الامتصاص $\pi \rightarrow \pi^*$ الديل $n \rightarrow \pi^*$ في طول موجي أكثر من 300nm مرصدة والبطئة والثاني $\pi \rightarrow \pi^*$ في طول موجي أقصر من 250nm وشوة عاليه. مع الامتصاصات المتعاقبة يترافق الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ الى طول موجية أطول وينتجها بواسطة قاعدة وودوارز.

٦- المركبات الملونة تمتص في منطقة الضوء المرئي وهي عبارة عن نظام ذو سلسلة طويلة من الاوامر المزدوجة المتعاقبة او مركبات هيدروكربونية أروماتية متعددة الحلقة أما في النظام فيالدروماتي فالامتصاص يحدث لخصا او ايمر مزدوجة متعاقبة مثل مركبات النترو والازور والنايتروزو α -diketo واليولي يردمو واليولي ايور و.

فيما يلي بعض الجداول المهمة في تصنيف المركبات العضوية بواسطة الأشعة فوق البنفسجية:



Example	Electronic Transition	$\lambda_{max}(nm)$	E_{max}	Band
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	—	—
Water	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7,000	—
Methanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	—
1-Hexanethiol	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	—
n-Butyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
Ethylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10,000	—
Acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	150	—	—
	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1,860	—
	$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
1,3-Butadiene	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21,000	K
1,3,5-Hexatriene	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35,000	K
Acrolein	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11,500	K
	$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Benzene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	180	60,000	E ₁
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	200	8,000	E ₂
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	255	215	B
Styrene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	244	12,000	K
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	282	450	B
Toluene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	208	2,460	E ₂
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	262	174	B
Acetophenone	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	240	13,000	K
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1,110	B
	$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
phenol	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6,200	E ₂
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	270	1,450	B
Acetylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6,000	—

د. مریح طالب

Effect of Auxochromic Substitution on the Spectrum of Benzene

(٤٢)

الجدول التالي يوضح تأثير المجموعات المطورة للون المعروضة على طيف UV للبنزين

Compound	E ₂ -band		B-band		Solvent
	$\lambda_{max}(nm)$	E_{max}	$\lambda_{max}(nm)$	E_{max}	
Benzene	204	7,900	256	200	Hexane
Chlorobenzene	210	7,600	265	240	Ethanol
Thiophenol	236	10,000	269	700	Hexane
Anisole	217	6,400	269	1,480	2% Methanol
Phenol	210.5	6,200	270	1,450	Water
Phenolate anion	235	9,400	287	2,600	Aq. alkali
O-Catechol	214	6,300	276	2,300	water (pH 3)
O-Catecholate anion	236.5	6,800	292	3,500	water (pH 11)
Aniline	230	8,600	280	1,430	water
Anilinium cation	203	7,500	254	160	Aq. acid
Diphenyl ether	255	11,000	272	2,000	cyclohexane
			278	1,800	


 College of Education (The Tammim) - 1993
 University of Baghdad

خصائص الامتصاص للبنزين المعوض بالكروموفورات

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ Transition		B-band		$n \rightarrow \pi^*$ Transition		Solvent
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	
Benzene	—	—	255	215	—	—	Alcohol
Styrene	244	12,000	282	450	—	—	Alcohol
Phenylacetylene	236	12,500	278	650	—	—	Hexane
Benzaldehyde	244	15,000	280	1,500	328	20	Alcohol
Acetophenone	246	13,000	278	1,100	319	50	Alcohol
Nitro benzene	252	10,000	280	1,000	330	125	Hexane
Benzoic acid	230	10,000	270	800	—	—	water
Benzonitrile	224	13,000	271	1,000	—	—	water
Diphenylsulfoxide	232	14,000	262	2,400	—	—	water
Phenylmethylsulfone	217	6,700	264	977	—	—	Alcohol
Benzophenone	252	20,000	—	—	325	180	—
Biphenyl	246	20,000	Submerged	—	—	—	Alcohol
Stilbene (cis)	283	12,300	Submerged	—	—	—	Alcohol
Stilbene (trans)	295	25,000	Submerged	—	—	—	Alcohol
1-phenyl-1,3-butadiene	268	18,500	—	—	—	—	Alcohol
cis -	280	27,000	—	—	—	—	Alcohol
trans -	223	22,600	—	—	—	—	Alcohol
1,3- Pentadiene	223, 5	23,000	—	—	—	—	Alcohol
cis -	—	—	—	—	—	—	—
trans -	—	—	—	—	—	—	—

