

الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrum

هي أشعة حرارية تنبعث من الفرن أو المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من اجسامنا وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس ويشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى أشعة الشمس بسببها. ولهذا تستخدم الأشعة تحت الحمراء في بعض الأحيان لتسخين الطعام أو الإبقاء عليه ساخناً.

يجب التأكيد على نقطة هامة وهي أن الأشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الريموت كنترول للتحكم بالأجهزة عن بعد. العديد من الأشياء تصدر أشعة تحت الحمراء مثل جسم الإنسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والأجرام السماوية، هذه الأشعة لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة، باستخدام أجهزة خاصة تمكن الإنسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الأشعة.

تطبيقات الأشعة تحت الحمراء

الطب: يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ولتخفيف الآلام التي قد تصيب العضلات. يتم في هذه المعالجة تسليط الأشعة تحت الحمراء على جسم المريض حيث تخترق الجلد وتعمل على تدفئة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية.

الصناعة: استخدمت الأشعة تحت الحمراء في بعض الأفران الخاصة للطلاء الجاف للأسطح مثل الجلد والمعادن والأوراق والأقمشة. كذلك طور العلماء بعض النوافذ الخاصة المستخدمة في المكاتب والمنازل بحيث تعكس الأشعة تحت الحمراء وبهذا يمكن الحفاظ على درجة حرارة ثابتة للمكاتب. كما يستخدم بعض المصورين أفلام حساسة للأشعة تحت الحمراء للتصوير في الظروف التي ينعدم فيها توفر الأشعة المرئية أي التصوير في الظلام باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.

تعني كلمة Infra تحت وهذا يعني أننا في منطقة الأشعة تحت الحمراء والتي ترددها أقل من تردد الأشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي. الأجهزة التي تستخدم الأشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤية في الظلام الدامس لأنها تعتمد على الإشعاع الحراري المنطلق من الأجسام.

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

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضوية وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعالة الشائعة كمجموعة كاربونيل والنتريل وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصرة التي تربط بين الذرتين فيما إذا كانت مفردة أو مزدوجة ومعرفة نوع البروتونات المرتبطة بذرات الكربون فيما إذا كانت اليقاتية أو اروماتية.

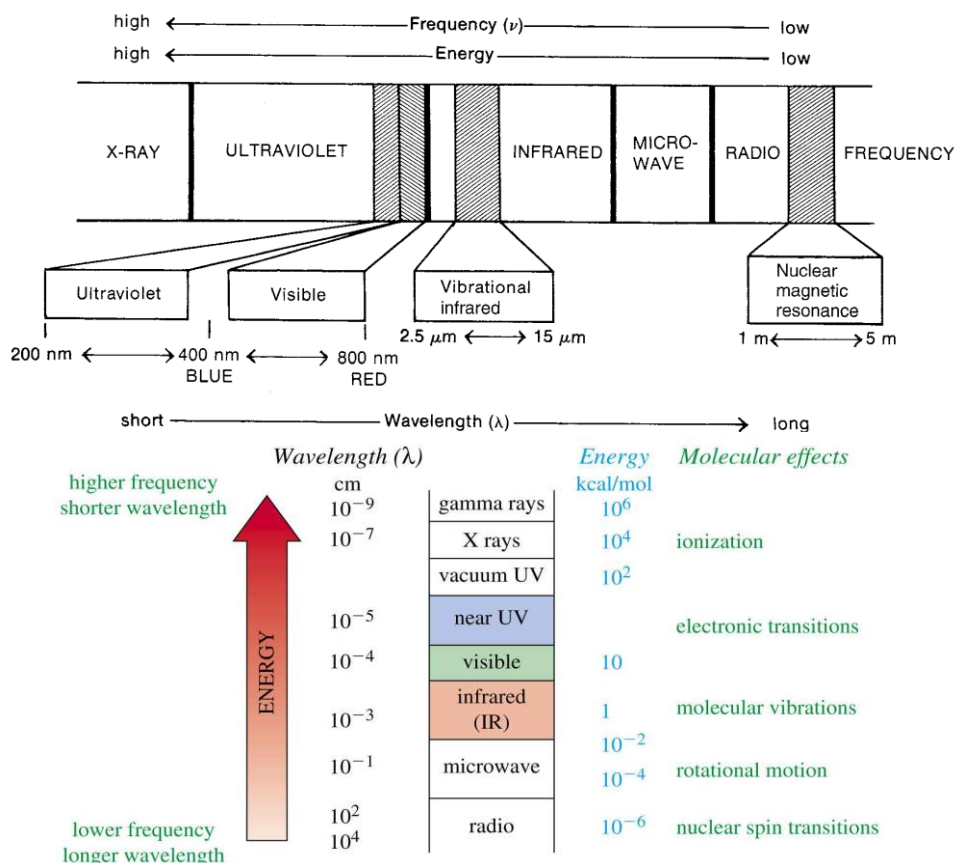
ان الاعتماد على طيف ال IR لوحده في تشخيص المركبات العضوية لا ينفع دون الاستعانة ببراهين اضافية من الاطياف الاخرى للمركب نفسه، تضاف هذه التقنية الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات MASS Spectra, HPLC, UV, ¹H-MMR, Micro analysis of C.H.N, وغيرها.

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة كهرومغناطيسية تأتي بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (wave micro).

ان امتصاص المركب العضوي للأشعة تحت الحمراء يزودها بطاقة يمكن ان تؤثر في الحركة الجزيئية الدورانية والاهتزازية معاً.

جهاز ال IR يتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئة ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي (0.78 - 100µ m) او العدد الموجي (100- 4000cm⁻¹) وان الجزء الذي يهم من هذا الشعاع في مجال الكيمياء العضوية ذو عدد موجي يتراوح بين (666- 4000cm⁻¹).

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



تقسم الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو التالي:
 الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر.
 الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared وهي التي تكون الأقرب إلى أشعة المايكروويف.
 الأشعة تحت الحمراء الوسطى Med infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين.

الجدول التالي يوضح انتقالات الطاقة لكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

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

طيف الأشعة تحت الحمراء

هي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية "mid-infrared" وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من (2.5- 50 μm)، (4000-200 cm⁻¹).

الوحدة المستعملة في أطيف IR هي (cm⁻¹)، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1 سم. لكن معظم الأوراق التي ترسم عليها الأطيف تُظهر تدريجياً مقابلاً بوحدة طول موجي كانت تستخدم الميكرون (μ) ويرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات وذلك من خلال إثارة إلكترونية في معظم المركبات العضوية، وتكون هذه الإثارة كافية لإحداث اهتزازات امتطاط وانثناء في الروابط. وجميع أنواع الروابط في المركبات العضوية تحدث فيها الاهتزازات، فلذلك تمتص في منطقة الضوء تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهو ما يتحقق في الكثير من المركبات.

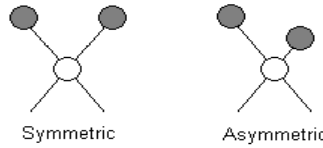
كيف تحدث هذه الاهتزازات:

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

هناك نوعان من الترددات الاهتزازية الجزيئية : امتطاطية، مط (stretching) وحنى (انحنائية bending) فاهتزازات المط هو حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان المسافة الذرية البينية تزداد او تقل . اما اهتزاز الانحناء فيمكن ان يتكون من تغير في زاوية الاصرة بين اصرتين بذرة مشتركة او حركة مجموعة من الذرات بالنسبة لبقيّة الجزيء دون حركة الذرات في المجموعة الواحدة بالنسبة للآخرى فاللوي twisting والتارجج rocking والهز wagging والقصصة scissoring مثلا تتضمن تغير في زوايا الاصرة بالنسبة لمجموعة من المحور تختار اعتبارا ضمن الجزيء وبشكل عام اهتزازات الاستطالة (المط) تحدث بتردد اعلى من الهتزازات الانحنائية وكذلك الاهتزازات المطية غير المتماثلة asymmetric stretching vibrations تحدث اعلى تردد من الاهتزازات المطية المتماثلة symmetric stretching vibrations هناك أنواع متعددة للاهتزازات ومنها:

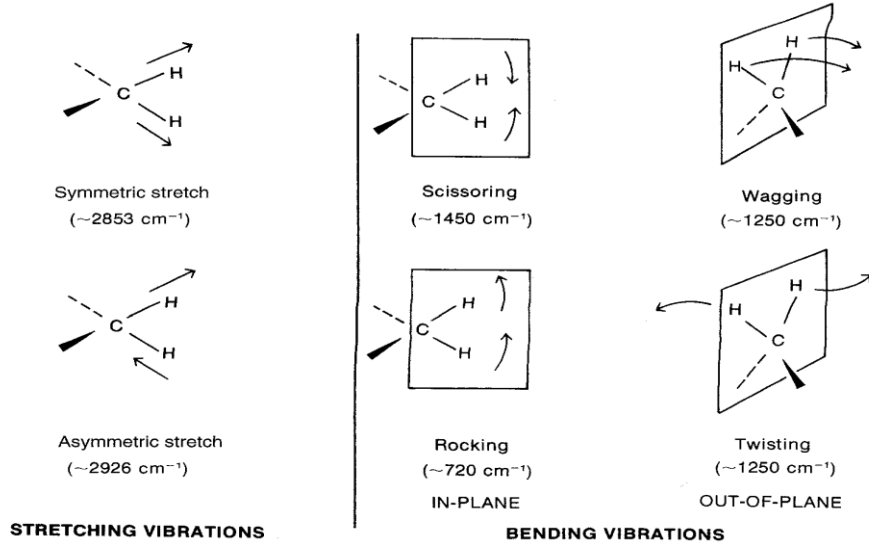
الأولى: الاستطالة أو المط Stretching وهي على نوعين: المتناظر وغير المتناظر:

Stretching vibrations



الثانية: الانثناء او الانحناء " Bending " وهناك أربعة أنواع منها:

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



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

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

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

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

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

طيف الأشعة تحت الحمراء The Infra- red Spectrum

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضوية وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعالة الشائعة كمجموعة كاربونيل والنتريل والهيدروكسيل الخ، وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصره التي تربط بين الذرتين فيما اذا كانت مفردة او مزدوجة ومعرفة نوع البروتونات المرتبطة بذرات الكاربون فيما اذا كانت اليفاتيه او اروماتيه. تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات:

UV-VISIBLE, ¹H-MMR, CHN, HPLC, MASS-SPECTRA وغيرها.

الأشعة تحت الحمراء هي اشعة كهرومغناطيسية تأتي بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة، ان امتصاص المركب العضوي للأشعة تحت الحمراء يزودها بطاقة يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئة الدورانية والاهتزازية معا. الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء IR يمتد من (0.75-830)M تقريبا وتقسّم المنطقه الى ثلاثة مناطق القريبة 2.5-0.75M المتوسطة 2.5-15.4M والبعيدة 15.4-840M. جهاز IR يتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئة ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي او العدد الموجي اما وحدات قياس الأشعة تحت الحمراء فهي المايكرومتر Mm والمايكرون M.

آلية وتركيب الجهاز Instrumentation

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

1- مصدر مشع Radiatio Source

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

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

1- موضع النموذج Sample Area

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

2- الفوتومتر- الخلية الضوئية Photometer

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

3- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

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

4- الكاشف Detector

وهو وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تأثيرها الحراري.

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

1- مقياس الطاقة الحراريه : (bolometer) وهو عباره عن مقاومة حساسة جداً للحرارة يستعمل لقياس الأشعة الحراريه . ويتكون من طبقة رقيقة من معدن موصل وعندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعة الساقطه عليه.

2- والمزدوج الحراري (thermocouple) ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حراره وتسمى نقطة الاتصال الحارة (hot junction) من نقطة الاتصال الأخرى التي تسمى نقطة الإتصال الباردة (cold junction) فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال

وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تعزل نقطة الإتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الإتصال الحارة للأشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها . وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الإتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطة على نقطة الإتصال الحارة.

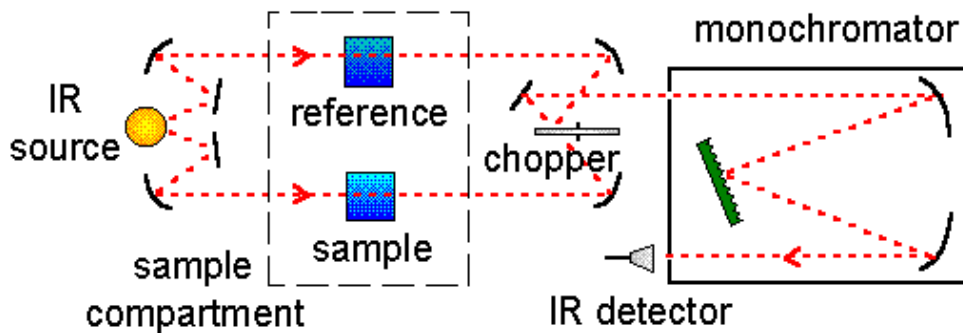
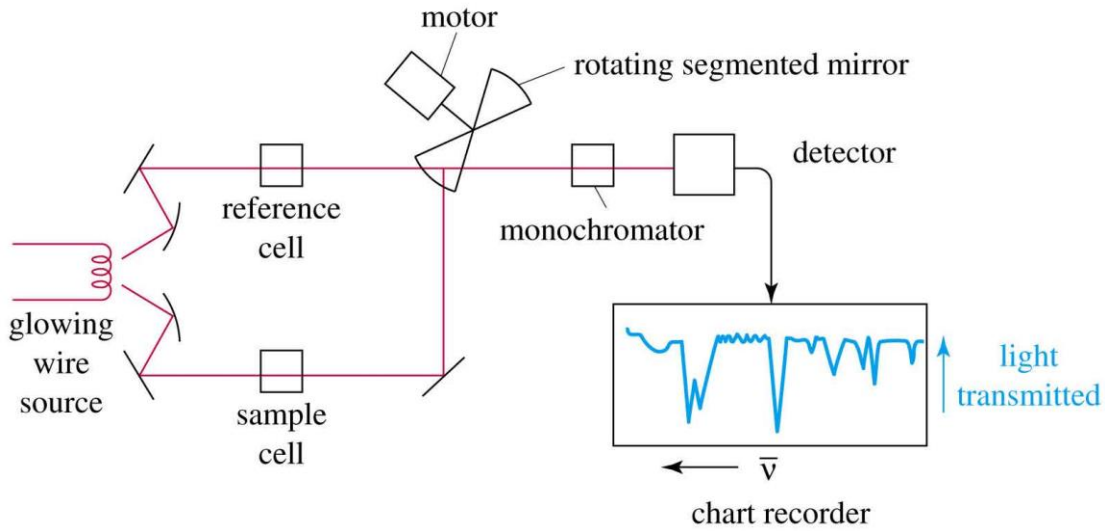
3- المقاوم الحراري (thermistor) يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنية المصهورة تزيد مقاومتها عند إزدياد درجة الحرارة وهذه الظاهرة تستعمل لقياس شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها .

وهناك كشافات أخرى مستعملة في أجهزة الأشعة تحت الحمراء منها كشاف جولي (Golay) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء ومن الكشافات المستعملة الخلية الضوئية التي هي عبارة عن مقاومه حساسه جداً للأشعة الساقطة عليها . كما أستعمل شبه الموصل (semiconductor) ككشاف للأشعة تحت الحمراء حيث أن مقاومته تتغير عند سقوط الأشعة عليه وميزته أنه حساس جداً وله سرعة تجاوب كبيره

المسجل Recorder

مخطط لجهاز الاشعة تحت لحرماء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer

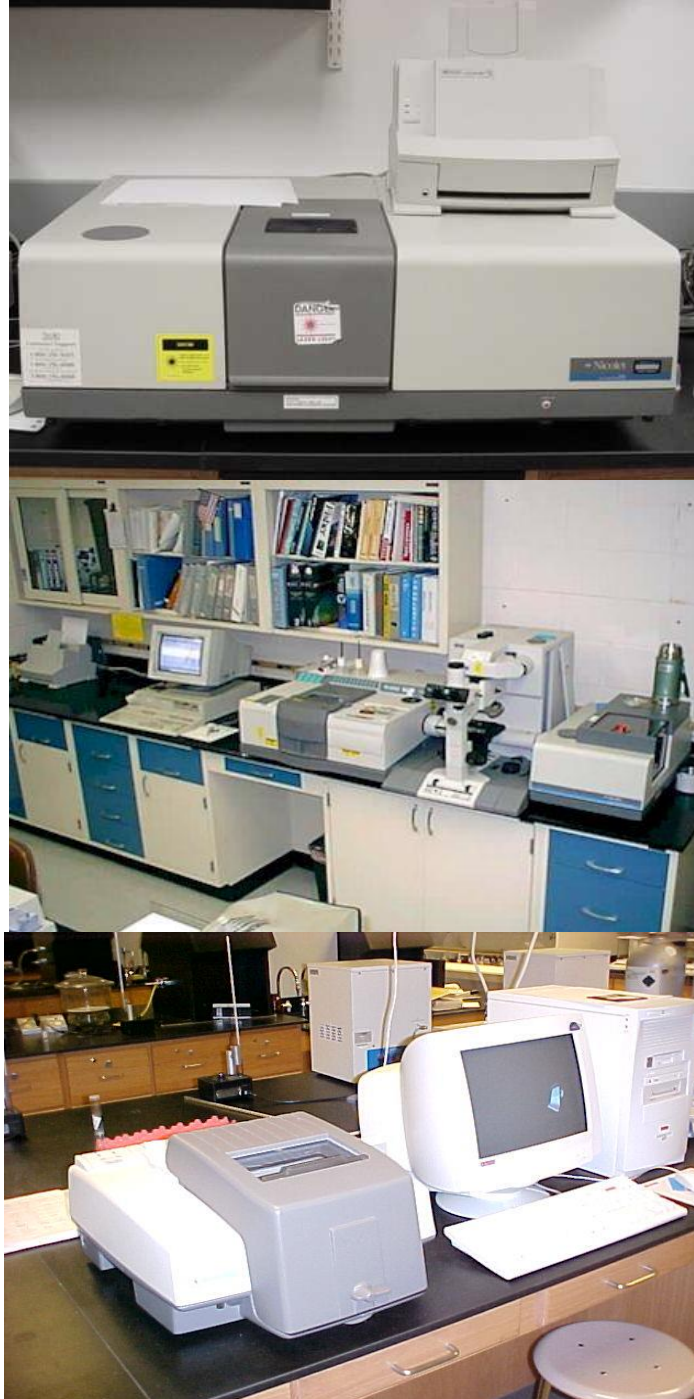


©1995 CHP

جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء

هو أحد أجهزة تحاليل الطيف وتستخدم به مرآيا محدبه ومقعرة عاكسة على سطحها الأمامي ولهذه المرآيا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار (chromatic aberration) ويمكن صنعها من مواد صلبة وقاسية دون النظر إلى النفوذية الضوئية كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزة.

أما النوافذ الضوئية كالتالي تحمي الكشاف (detector) وخلية العينة والمنتشر فينبغي أن تصنع من مادة بلورية صلبة تسمح للضوء ذو طول الموجة المعنية بالنفاذ بصورة كاملة. إذا استعمل المنتشر كمحدد لطول الموجه فينبغي أن تحم حمايته من الرطوبة مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبة إليه. لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات ولكن تأثر الخلية بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية استعمال المحاليل المائية فإلما ذاته يمتص الأشعة تحت الحمراء بصورة كبيرة ولذا لا يمكن استعماله كمذيب. هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم استعمالها. هنا بعض أجهزة الأشعة تحت الحمراء مصنعة من قبل شركات متنوعة.



تهيئة النموذج المستخدم في مطياف الأشعة ما تحت الحمراء Sample Handling تحضير العينات وفحصها، ان تهيئة النموذج المستخدم في الأشعة تحت الحمراء تعتمد على حالته كمادة سائلة أو غازية أو صلبة.

إذا كان النموذج غازياً يستخدم لاجل ذلك خلايا خاصة يمكن ان يدخل فيها الغاز من فتحه خاصة ثم غلقها وعن طريق تجميد الغاز اولاً ثم تبخره وتوجيهه لكي يحتل حيز من الخلية ثم غلقها وقياس الطيف للنموذج. اما اذا كان النموذج سائلاً نقياً يمكن ان يوضع بين قرصين لاحداث فلم بسمك يقارب 0.01mm ويمكن استخدام اقراص كلوريد الفضة او كلوريد الصوديوم لهذا الغرض.

في حالة محاليل السوائل توضع في خلية بسمك 1-0.1mm والمحلول بتركيز 5%-10% ويجب استخدام خليه ثانيه لها نفس مواصفات الخليه الاولى يوضع فيها مذيب نقي وتوضع في طريق حزمة المرجع. يجب ملاحظة ان امتصاصيات المذيب لا تتداخل مع امتصاصيات السائل النموذج ولا تتفاعل واياها ويكون خالياً من الرطوبة ومذيب جيد للنموذج كما يجب ان يكون له عدد قليل من حزم الامتصاص. فمثلاً:- لا يمكن استخدام ثنائي كبريتيد الكربون CS₂ بوصفه مذيباً للامينات الاولى او الثانوية لان الكحولات الامينية تتفاعل هي وكل من رابع كلوريد الكربون وثنائي كبريتيد الكربون. اما في حالة النموذج الصلب يتم تحضير النموذج على شكل عجينه او قرص من هاليدات الفلزات القلوية.

1- عجينة:-

لتحضير العجينة يجب سحق حوالي 5غم من المادة وجعلها بشكل مسحوق ناعم جداً مع قطره صغيره من مادة مناسبة مثل النوجول (هي عبارة عن مزيج من هايدروكربونات بارافينية) او سداسي كلورو بيوتا دايين او مركبات فلورو كربون ويجب ان لا تتداخل امتصاصياتها مع امتصاصيات النموذج أي تعتمد اختيار مادة العجينة على المنطقه الطيفيه التي يظهر فيها الطيف.

مثال بيدي النوجول حزم امتصاص في المنطقة 2860 – 3030 سم⁻¹ لمط اصرة كربون هيدروجين.

1460-1374 سم⁻¹ لانحاء الاصرة كربون هيدروجين لذلك لا نستطيع الحصول على اية معلومات حول امتصاص العجينة او النموذج في هذه المناطق عند استعمال النوجول.

توضع العجينة بين قرصين من كلوريد الصوديوم وبروميدي البوتاسيوم ثم وضعها في طريق حزمة العجينة وكلما كان تحضير العجينة جيداً يتم الحصول على طيف جيد للمركب.

2- قرص من هاليدات الفلزات القلوية:-

لتحضير اقراص هاليدات الفلزات القلويه يتم سحق 1 الى 2 غرام من العجينة جيداً في ظروف جافه ثم خلط هذا المسحوق 100 الى 200 غرام منبروميدي البوتاسيوم ذي نومه 100-200 mesh

ويوضع في قالب ويعرض لضغط 2500 بار انج 2 بعدها يوضع القرص في طريق حزمة العينه للمطياف

يمكن تعيين اطيف IR باحدى الطرائق التاليه:

1- إذابة المركب في مذيب مناسب مثل شريطة أن يكون جافاً نقياً . وفي هذه الحالة تستخدم خلية أخرى فيها مذيب نقي في جهاز يقسم الشعاع إلى قسمين ، فيمر قسم في خلية المحول والقسم الآخر في خلية المذيب . وبهذا تحذف الامتصاصات الخاصة بالمذيب ويسجل الجهاز الامتصاصات الخاصة بالمذاب فقط ..

2- إذا كان المركب سائلاً ، فإنه يوضع دون مذيب على صورة غشاء رقيق في الخلية أو بين قرصين من NaCl . وإذا كان المركب صلباً يتوصل إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكانات " تكون امتصاصاته

محدودة العدد معروفة المواقع وبعد الصحن التام تفرش المادة بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف

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

ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل خاص يمر عليه الاشعاع الساقط.

تفسير الاطيف Interpretation of Spectra

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

- 1- صورة الطيف يجب ان تكون واضحة اي ان تكون القمم بشكل عام حادة وذات شدة مناسبة .
- 2- التاكيد من ان صورة الطيف لمركب تام النقاوة لان وجود الشوائب يعطي فرصة لظهور امتصاصات تتداخل هي والامتصاصات الاساسية للمركب ثم تؤدي الى استنتاجات خاطئة عن تركيب المادة .
- 3- يجب التاكيد من معايرة الجهاز بشكل مضبوط قبل العمل به وذلك بالتاكيد من ان ترددات امتصاصات المركبات العضوية في الموقع المتوقع لها دون ان تكون مزاحة الى اليمين او اليسار ، ويتم ذلك باستخدام فلم البولي ستايرين (polystyrene film) يث ان مواقع تردد امتصاصاته معروفة.

4- طريقة تهيئة النموذج يجب ان تكون معروفة كعرفة تركيز المذيب عند استخدامه وسمك الخلية ونوعها.

تطبيقات امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

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

تأثير الأشعة تحت الحمراء على الطاقة الاهتزازية

تتكون الجزيئات من ذرات متشابهة او مختلفة يرتبط بعضها ببعض باواصر كيميائية ولفهم هذا النظام يرمز للذرات بكتل صغيرة مرتبطة مع بعضها البعض بنوايض صغيرة تمثل الاواصر يرافقها عدد من الحركات الاهتزازية للذرات تجاه بعضها البعض ويمكن لهذه الاهتزازات ان تثار بتغير عزم ثنائي القطب المحتث بالاشعة تحت الحمراء معطية بذلك طيف الاشعة تحت الحمراء أي ان طيف الاشعة تحت الحمراء لجزيئة ما ينتج من الانتقالات بين مستويين للطاقة الاهتزازية ان الحركات الاهتزازية لجزيئة تشابه الحركات الناتجة من الكرة المتصلة بالنايض مثل المهتز التوافقي تختلف الاصرة الكيميائية من نظام المهتز التوافقي في كون الجزيئات لها مستويات طاقة اهتزازية معينه فقط.

ان امتصاص ضوء ذي طاقة مساوية لفرق الطاقة بين اثنين من مستويات الطاقة الاهتزازية يتسبب في حدوث انتقال اهتزازي ضمن منطقة الاشعة تحت الحمراء.

ان الانتقالات في حالة الطاقة الدنيا الى حالة الطاقة المثارة الاولى تمتص الضوء بشده وينشأ من هذه الامتصاصيات حزم طيفية اساسية.

اما الانتقالات في حالة الطاقة الدنيا الى حالة الطاقة المثارة الثانية فتمتص الضوء وينشأ عنه حزم النغمات فوق التوافقية الضعيفة.

بالاضافة الى احتواءها على امتصاصيات اساسية ونغمات فوق التوافقية تحتوي الاشعة تحت الحمراء على:

1- حزم متحدة

2- حزم مقترنة

3- حزم رنين

العوامل المؤثرة على تردد حزمة الاشعة تحت الحمراء:

ان اهم العوامل التي تحدد تردد الاهتزاز والامتصاص هي

1- الكتل الذرية للذرات المتاصره

2- فردية الاصره المتمثلة بثابت القوة k

يتاثر تردد الامتصاص بعدة مؤثرات اخرى من داخل الجزيئه وخارجها

1- التاثيرات الالكترونية

2- طبيعة الذرات المجاورة واحجامها وسالبيتها الكهربائية

3- التاصر الهيدروجيني

4- تغيرات الاطوال

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

ترددات المجاميع في المركبات العضوية group frequencies of organic compounds

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

Functional Group	Molecular motion	ويوضح هذا الجدول ترددات والأطوال الموجية التي تظهر عندها بعض المجموعات الوظيفية الشائعة Wave number (cm^{-1})
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	CH ₂ bend	~ 1465
	CH ₃ bend	~1375
	CH ₂ bend (4 or more)	~720
alkenes	=CH stretch	3100-3010
	C=C stretch (isolated)	1690-1630
	C=C stretch (conjugated)	1640-1610
	C-H in -plane bend	1430-1290
	C-H bend (mono substituted)	~990& ~910
	C-H bend di substituted -E	970
alkynes	Acetylenic C-H stretch	~3300
	Triple bond stretch $\text{C}\equiv\text{C}$	~2150
	Acetylenic C-H bend	650-600

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm^{-1})
aromatics	C -H stretch	3020 - 3000
	C=C stretch	~1600 & ~1475
	C - H bend (mono)	770-730 & 715-685
	C - H bend (ortho)	770-735
	C -H bend(meta)	~880&~780&~690
	C -H bend (para)	~3650 or 3400-3300
alcohols	O-H stretch	~3650 or 3400 - 3300
	C - O stretch	1260-1000
Aldehydes	C-H aldehyde stretch	~2850&~2750

	C=O stretch	~1725
ketones	C=O stretch	~1715
	C-C stretch	1300-1100
Carboxylic acids	O-H stretch	3400-2400
	C=O stretch	1730-1700
	C-O stretch	1320-1210
	O-H bend	1440-1400
esters	C=O stretch	1750-1735
	C-C (O) -C stretch (acetates)	1260-1230
	C-C (O) -C stretch (all others)	1210-1160
Acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550
anhydrides	C=O stretch	1830-1800 & 1775-1740
	C-O stretch	1300-900
amines	N-H stretch (1 per N-H bond)	1300-900
	N-H bend	3500-3300
	C-N stretch (alkyl)	1640-1500
	C-N stretch (aryl)	1360-1250
	N-H (oop)	~800

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm ⁻¹)
amides	N-H stretch	3500-3180
	C=O stretch	1680-1630
	N-H bend	1640-1550
	N-H (bend (1))	1570-1515
Alkyl halides	C-F stretch	1400-1000
	C-Cl stretch	785-540
	C-Br	650-510
	C-I	600-485
nitriles	triple bond stretch C≡N	~2250
Iso cyanates	-N=C=O stretch	~2270
Iso thiocyanates	-N=C=S stretch	~2125
Imines	R ₂ C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO ₂ (aliphatic)	1600-1530 & 1390-1300
	-NO ₂ (aromatic)	1550-1490 & 1355-

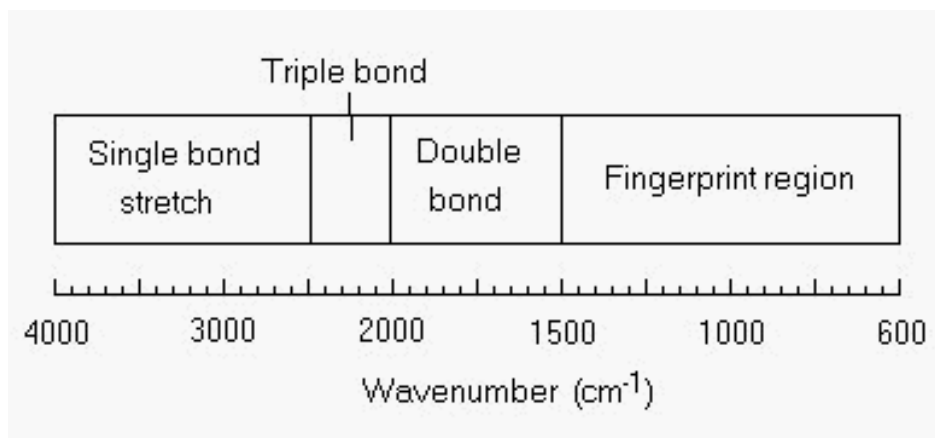
		1315
Mercaptans	S-H stretch	~2550
Sulfoxides	S=O stretch	~1050
Sulfones	S=O stretch	~1300& ~1150
sulfonates	S=O stretch	~1350&~11750
	S-O stretch	1000-750
Phosphines	P-H stretch	2320-2270
	PH bend	1090-810
Phosphine oxide	P=O	1210-1140

ومن خلال الجداول السابقة نلاحظ أنماطاً للاهتزازات:
** اهتزازات الاواصر التي تصل الذرات الأخف تقع عند ترددات أعلى من تلك التي تصل ذرات أثقل

** اهتزازات الامتطاط تحتاج إلى طاقة أكبر "تردد أعلى" مما تحتاجه اهتزازات الثني أو الانحناء

** أن تردد الاواصر الثنائية أكبر من تردد الاواصر الأحادية مع وجود نفس الذرات

** وكلما زاد تركيب الجزيء تعقيداً كلما زاد عدد حزم الامتصاص في رسمه الطيفي الأمر الذي يجعل نسبة بعض الحزم الامتصاص إلى اواصر معينة أمراً بالغ الصعوبة. ولكن ظهور حزم معينة في نسق معين في المنطقة ما بين 1500 - 715 تقريباً ، وهي المنطقة التي تسمى "منطقة البصمة أو طبع الاصابع" يشكل دليلاً تشخيصياً على ماهية المركب .



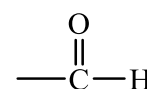
وسُميت بهذا الاسم وذلك تشبيهاً ببصمات الأصابع التي تميز الشخص عن غيره . فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والآخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.

مناطق اهتزازات مط C-H C-H Stretching Region

تتراوح الاهتزازات المطية للاصرة C-H بين $3300-2750 \text{ cm}^{-1}$ وكما هو موضح بالتالي:

3300 cm^{-1} (3.03μ) Acetylenic $\equiv\text{C}-\text{H}$	3100 cm^{-1} (3.22μ) Vinyl =C-H Aromatic =C-H	3000 cm^{-1} (3.33μ) Aliphatic C-H (See table below)	2850 cm^{-1} & 2750 cm^{-1} (3.51μ) & (3.64μ) Aldehyde
--	--	---	--


Cyclopropyl -C-H



Sp

Sp²Sp³

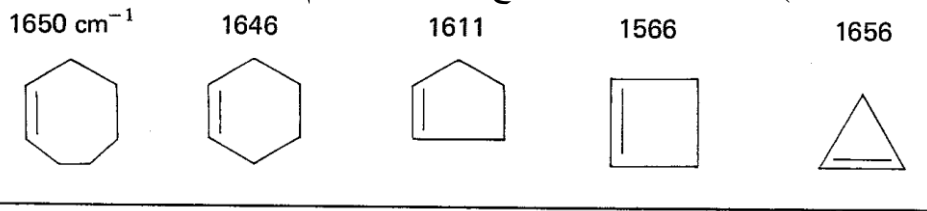
← Strain moves absorption to left
 ← Increasing character moves absorption to left

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

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

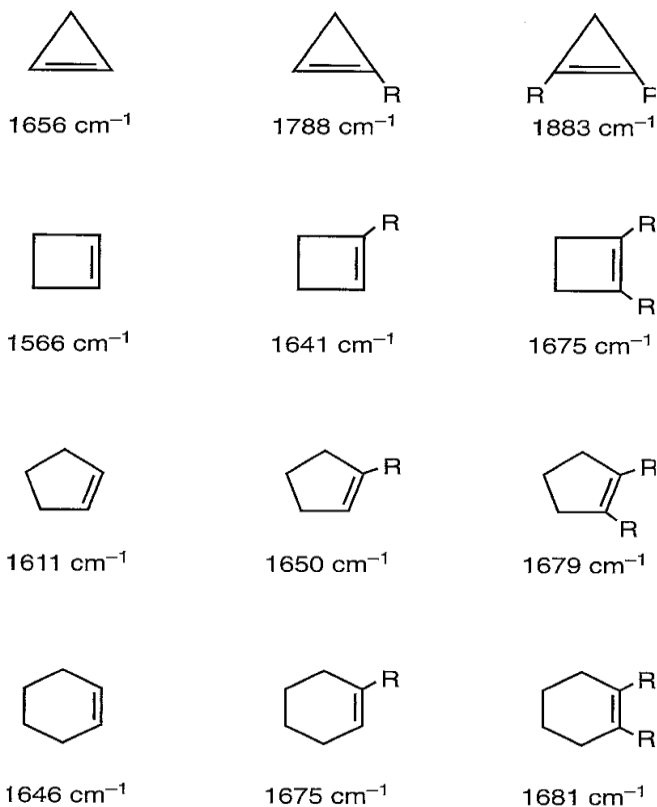
Bond	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$=\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}-\text{H}$
type	Sp	Sp ²	Sp ³
length	1.08A	1.10A	1.12A
Strength	506 KJ	444 KJ	422 KJ
IR frequency	3300 cm ⁻¹	~3100 cm ⁻¹	~2900 cm ⁻¹

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

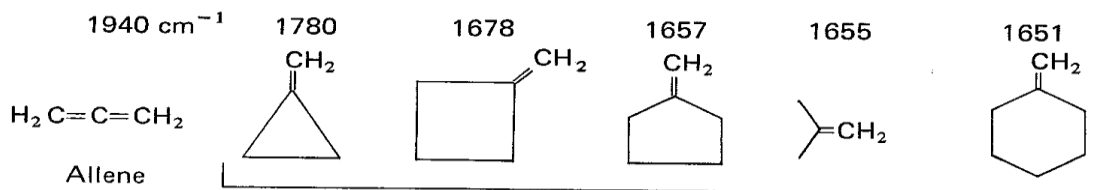


Endo double bonds

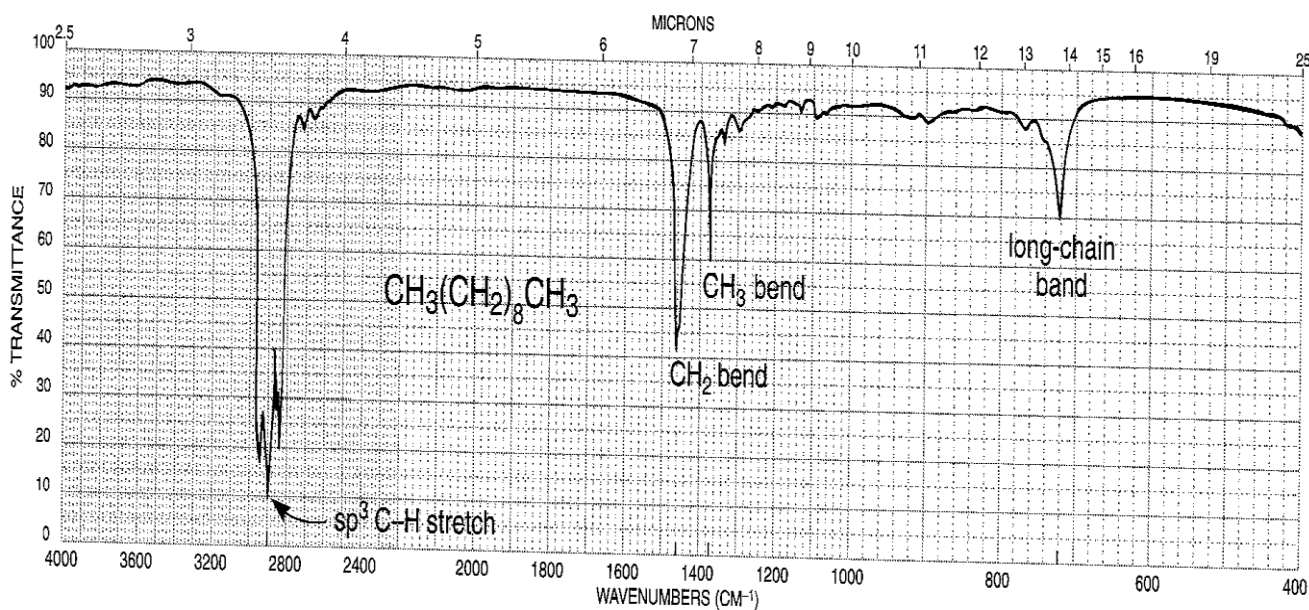
ان استبدال ذرة الهيدروجين الفا بمجاميع الكيل في الانظمة الحلقية المتوترة يعمل على زيادة تردد امتصاص C=C فالسيكلوبيوتين يمتص في 1566 cm⁻¹ و 1-مثيل سايكلوبيوئين يمتص في (1641 cm⁻¹) كما هو موضح ادناه لبعض المركبات الحلقية الاوليفينية.

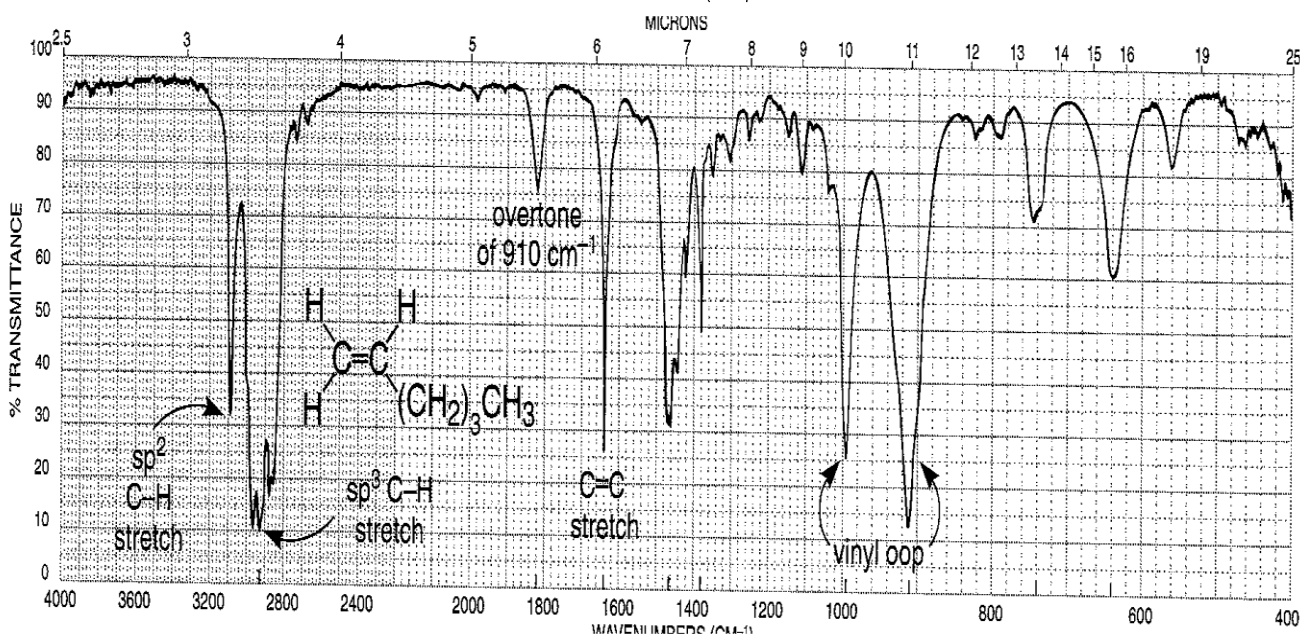
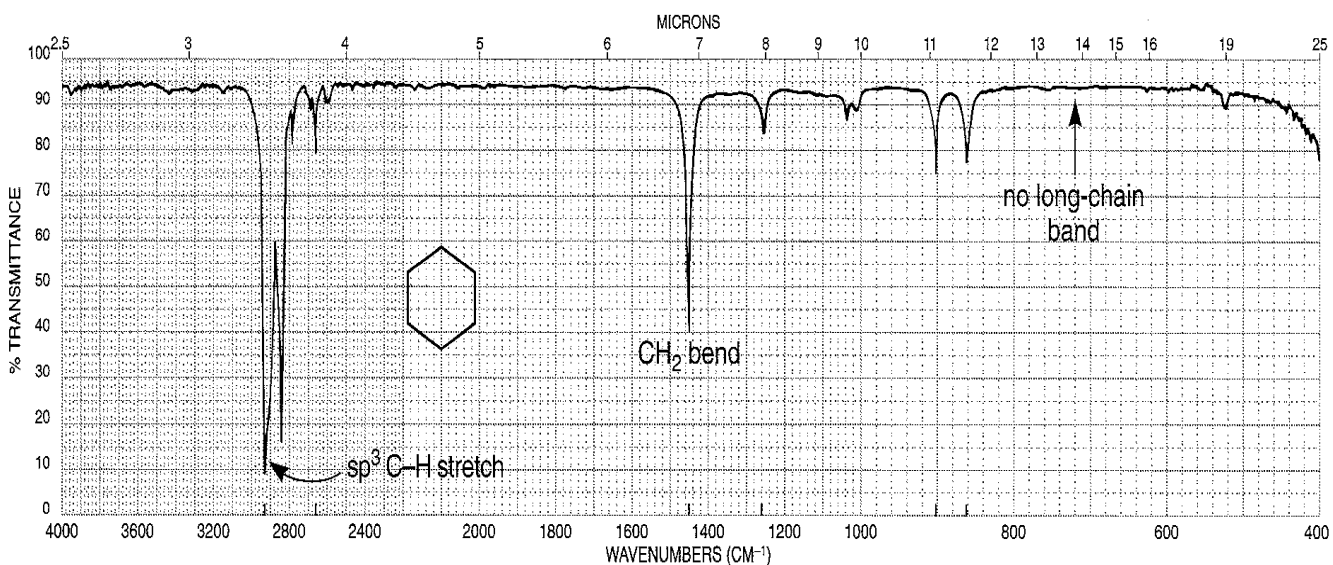
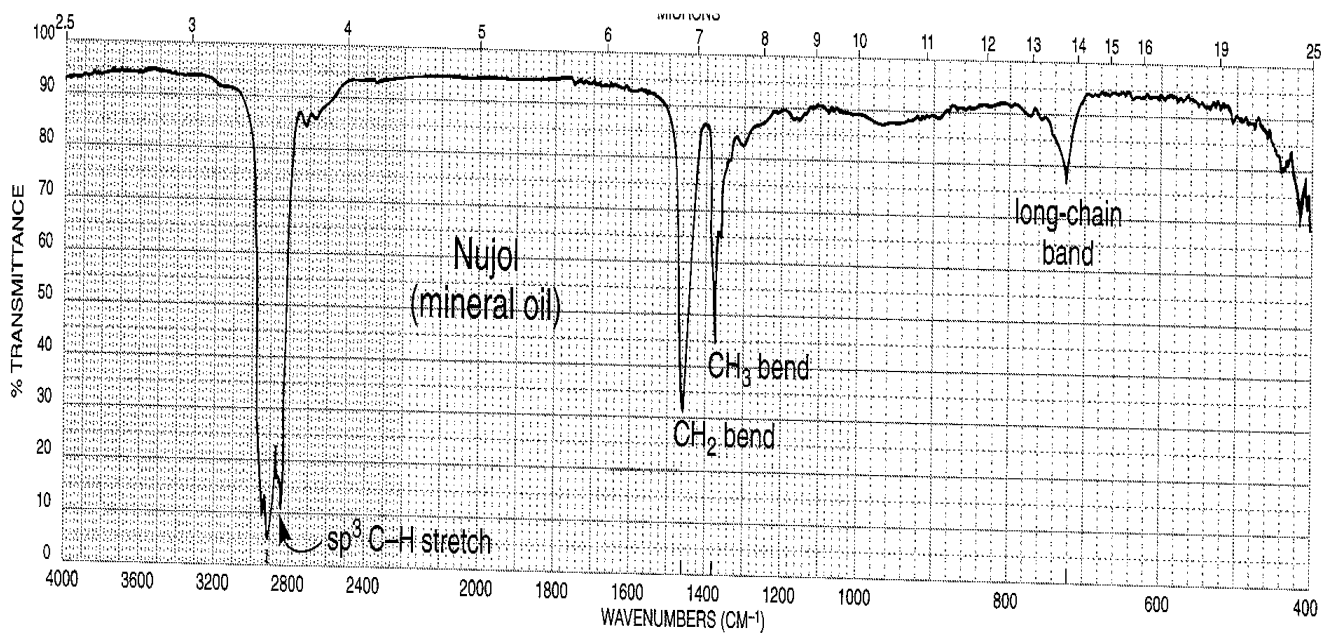


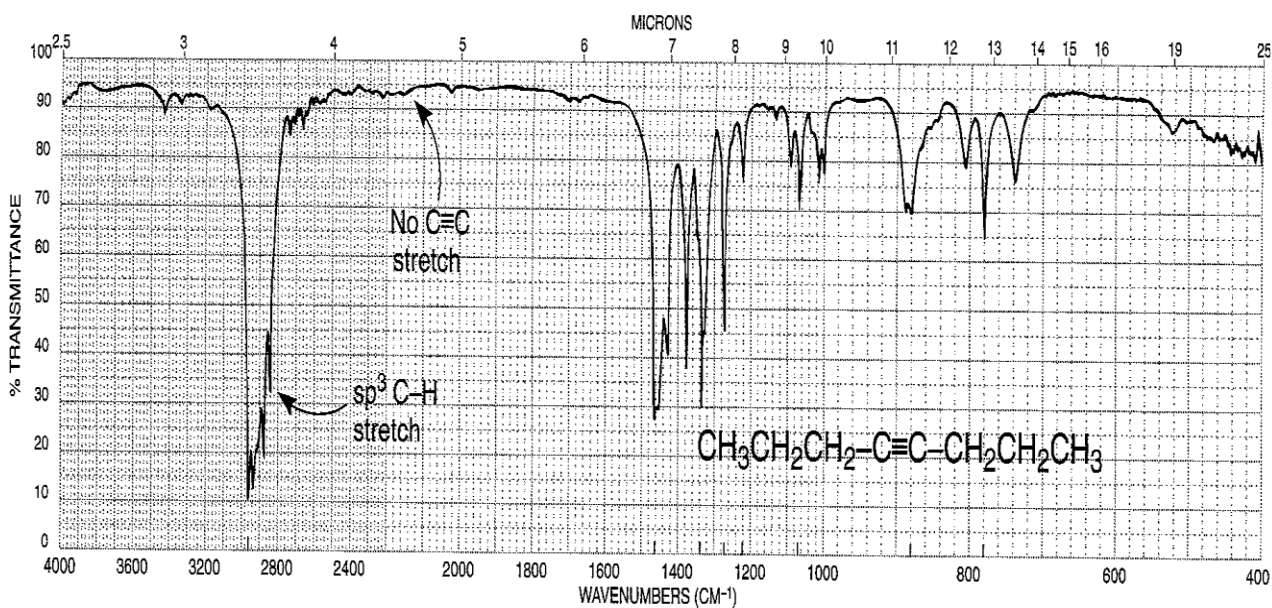
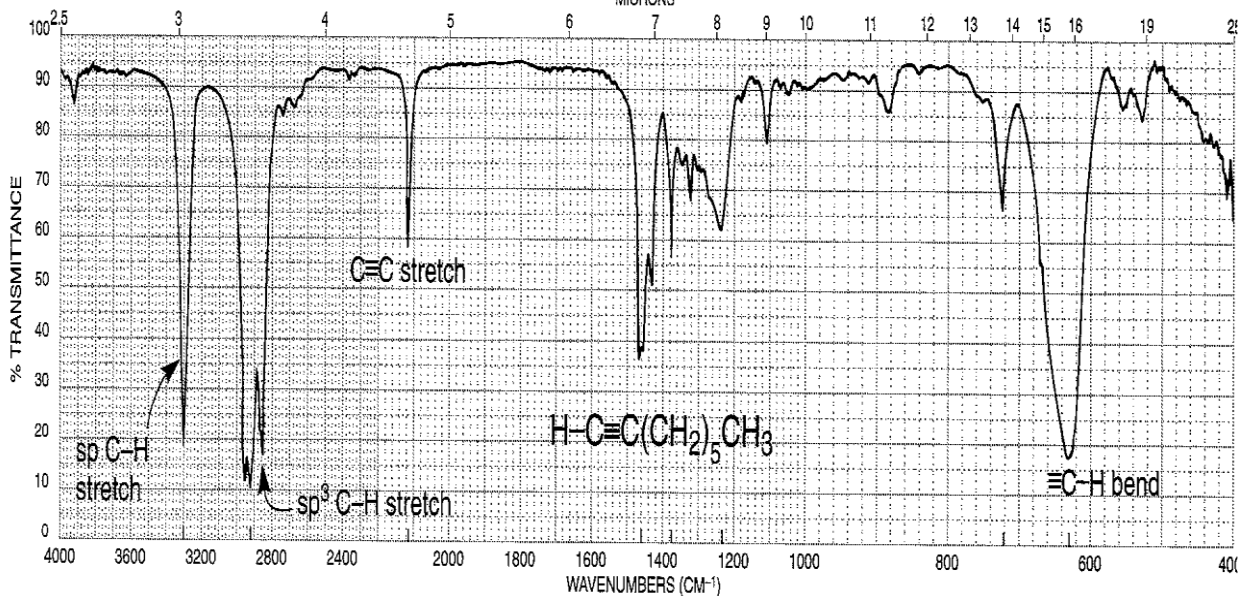
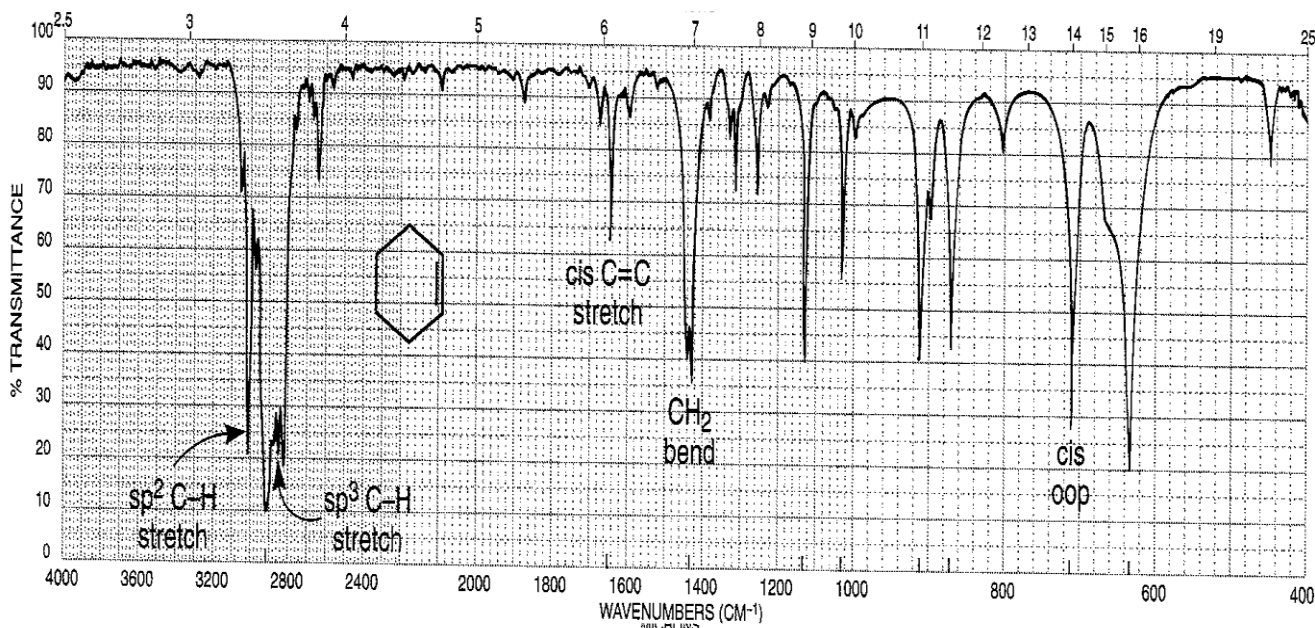
يزداد تردد امتصاص الاواصر الاوليفينية الخارجية بالنسبة لحجم الحلقة , حيث يزداد مع انخفاض حجم الحلقة وكما يلي :

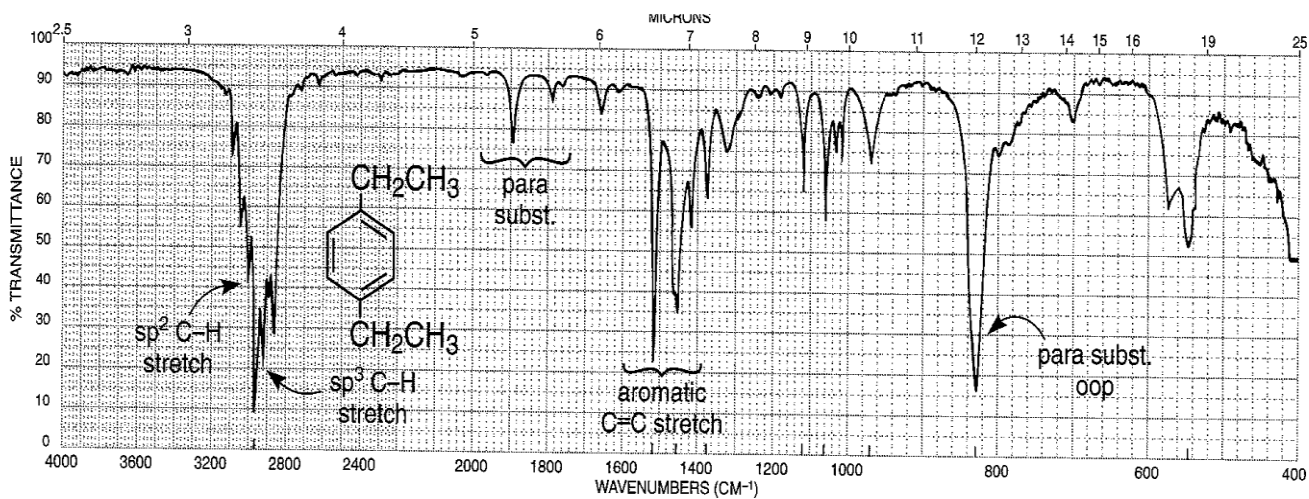
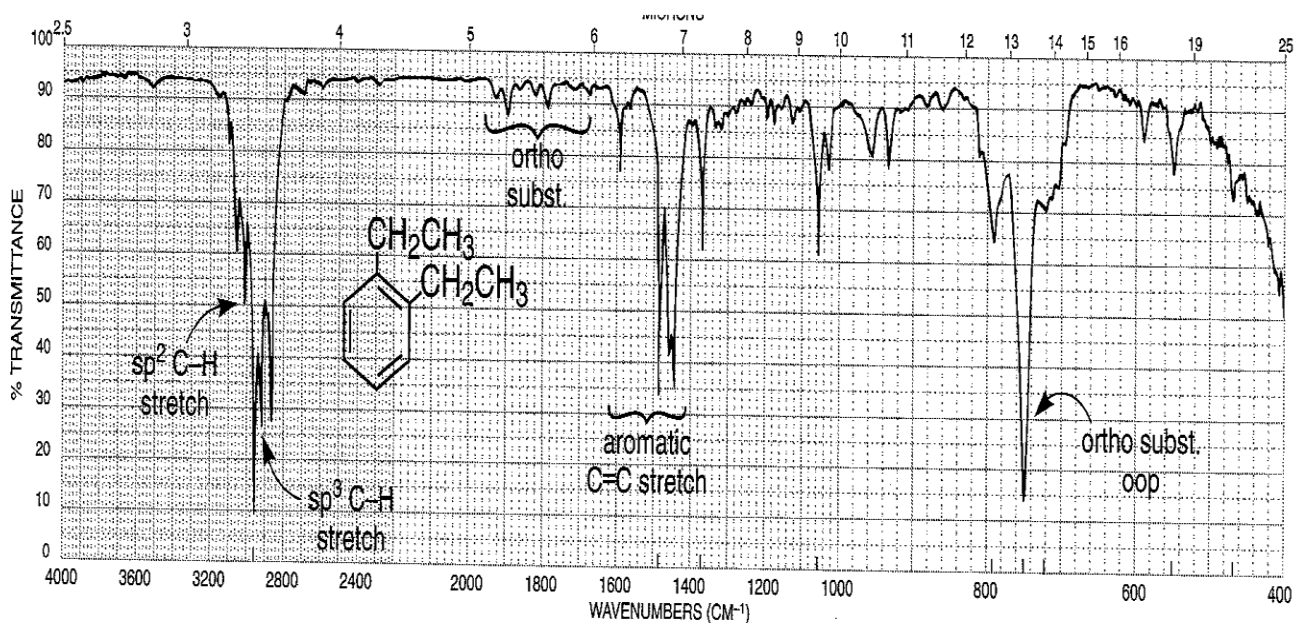
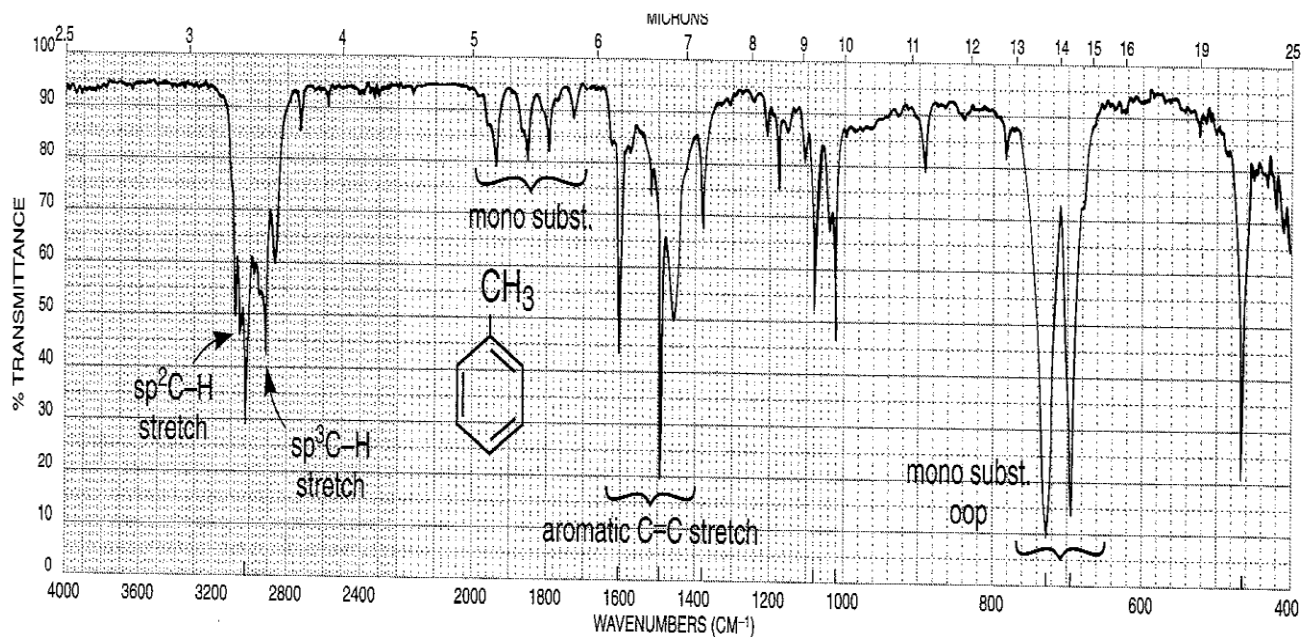


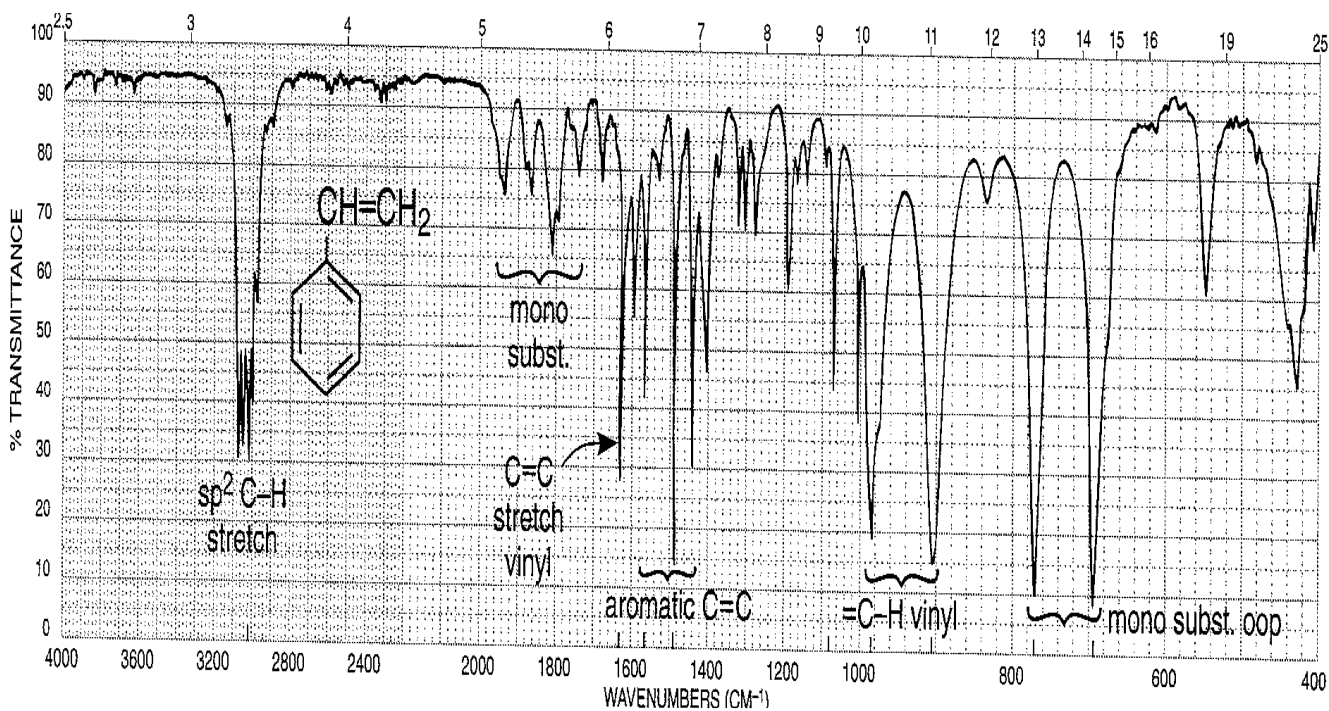
وفيما يلي بعض الاطياف النموذجية للالكانات والالكينات والالكينات وكما يلي .



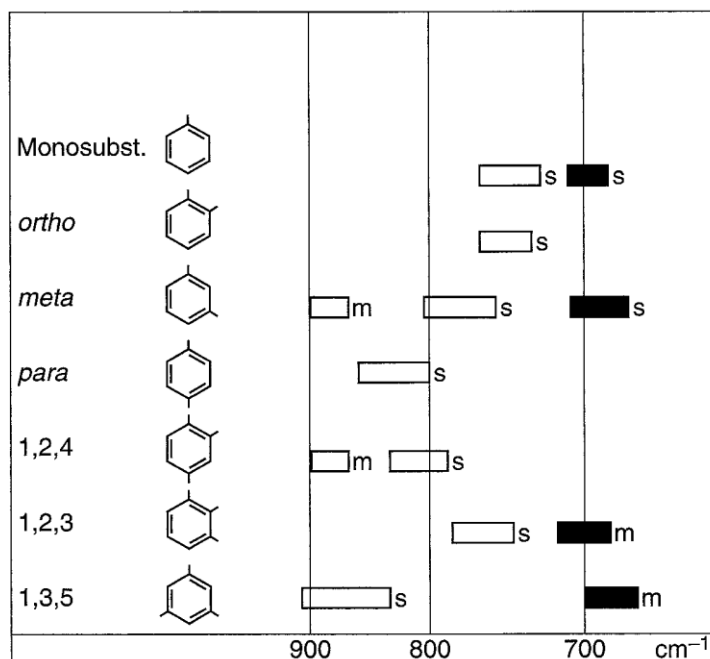




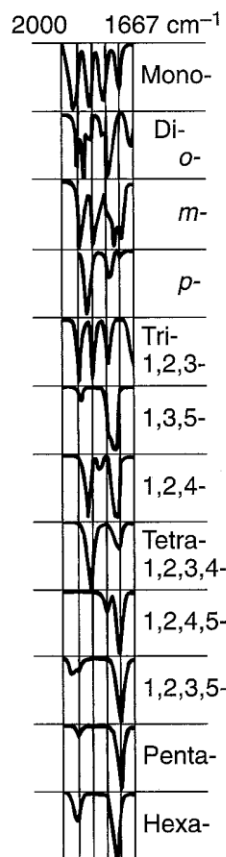




(a)



(b)



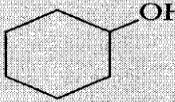
الكحولات والفينولات

تنشأ الحزم الخاصة الملحوظة في أطيف الكحولات والفينولات من مط O-H ومط C-O وتتأثر هذه الاهتزازات بالتأثر الهيدروجيني وذلك لازدواجها مع اهتزازات المجاميع المجاورة. تظهر أطيف الكحولات والفينولات في الحالة السائلة حزمة امتصاص عريضة بسبب التأثر الهيدروجيني لمجموعة O-H وتمتص مجموعة الهيدروكسيل غير المتأصرة أو الحرة للكحولات والفينولات بشدة في المنطقة (3584-3650 cm⁻¹) وتلاحظ حزم الهيدروكسيل الحرة الحادة فقط في الطور البخاري وفي المحاليل المخففة جدا في المذيبات غير القطبية. تزداد الاصرة الهيدروجينية البينية بازدياد تركيز المحلول وتبدأ حزم اضافية بالظهور في ترددات اوطأ وذلك عند (3200-3550 cm⁻¹) على حساب حزمة الهيدروكسيل الحرة. والجدول التالي يوضح اهتزازات المط للـ C-O & O-H للكحولات والفينولات:

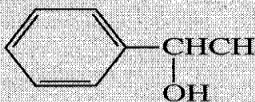
Compound	C-O Stretch (cm ⁻¹)	O-H Stretch (cm ⁻¹)
Phenols	1220	3610
3° Alcohols (saturated)	1150	3620
2° Alcohols (saturated)	1100	3630
1° Alcohols (saturated)	1050	3640

Decrease (for C-O stretch) and Increase (for O-H stretch) are indicated by arrows.


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



1100 → 1070 cm⁻¹

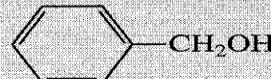


1100 → 1070 cm⁻¹




1100 → 1060 cm⁻¹

1° examples:

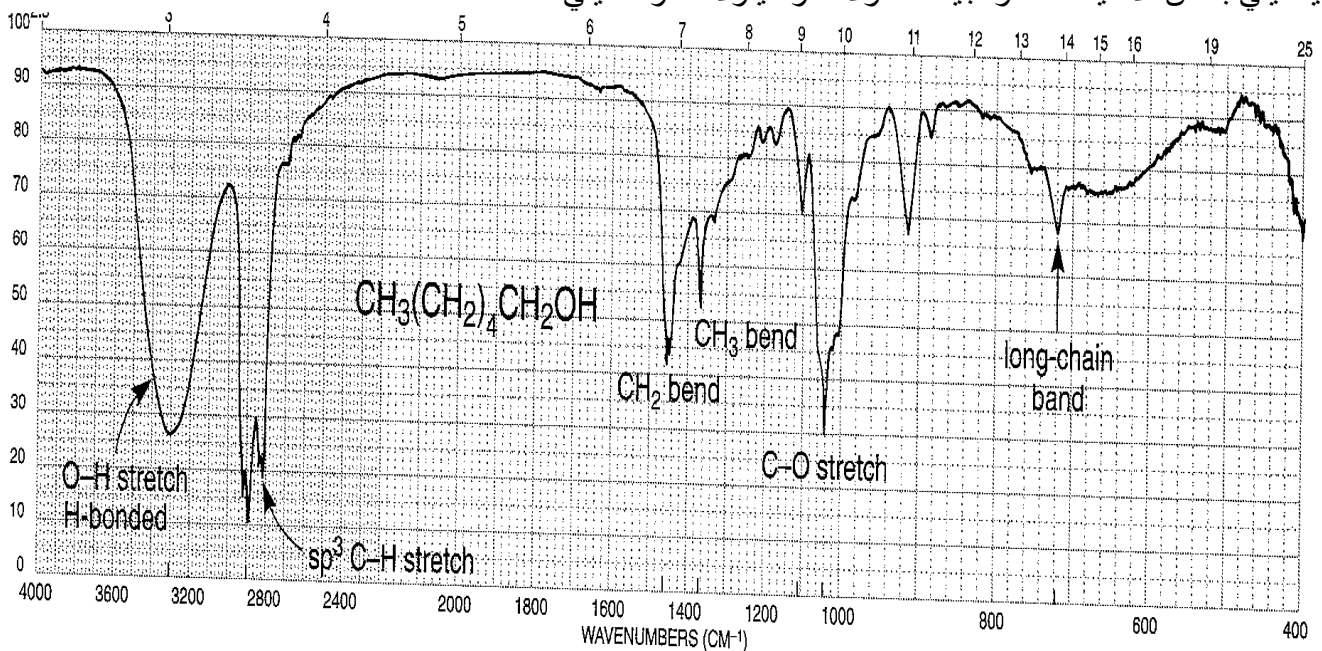


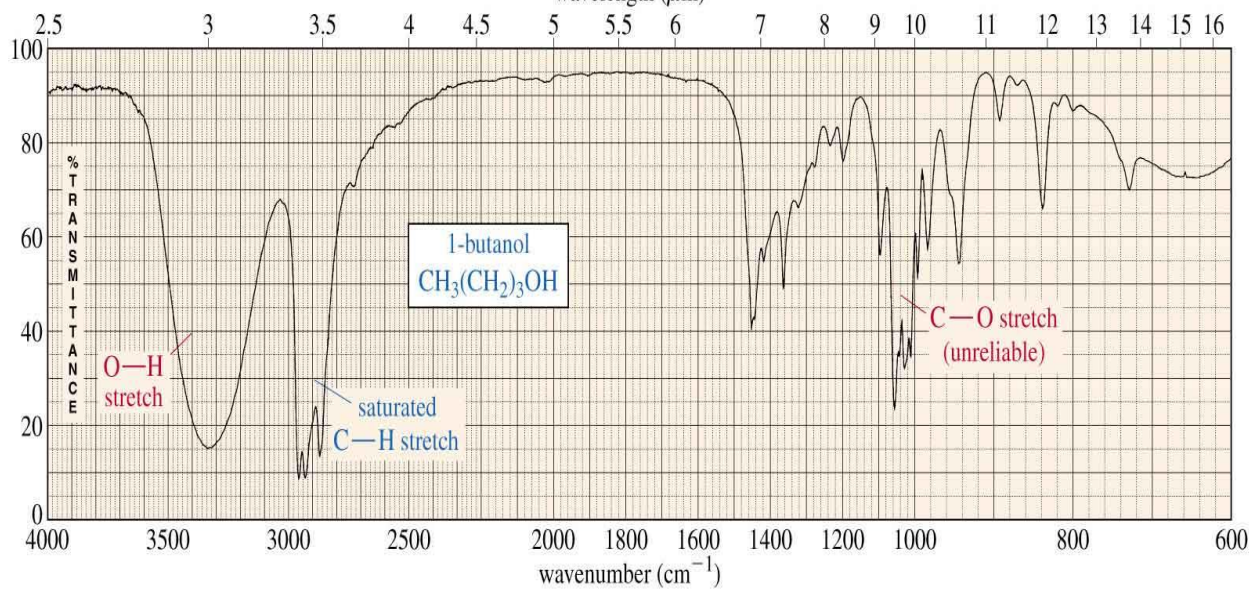
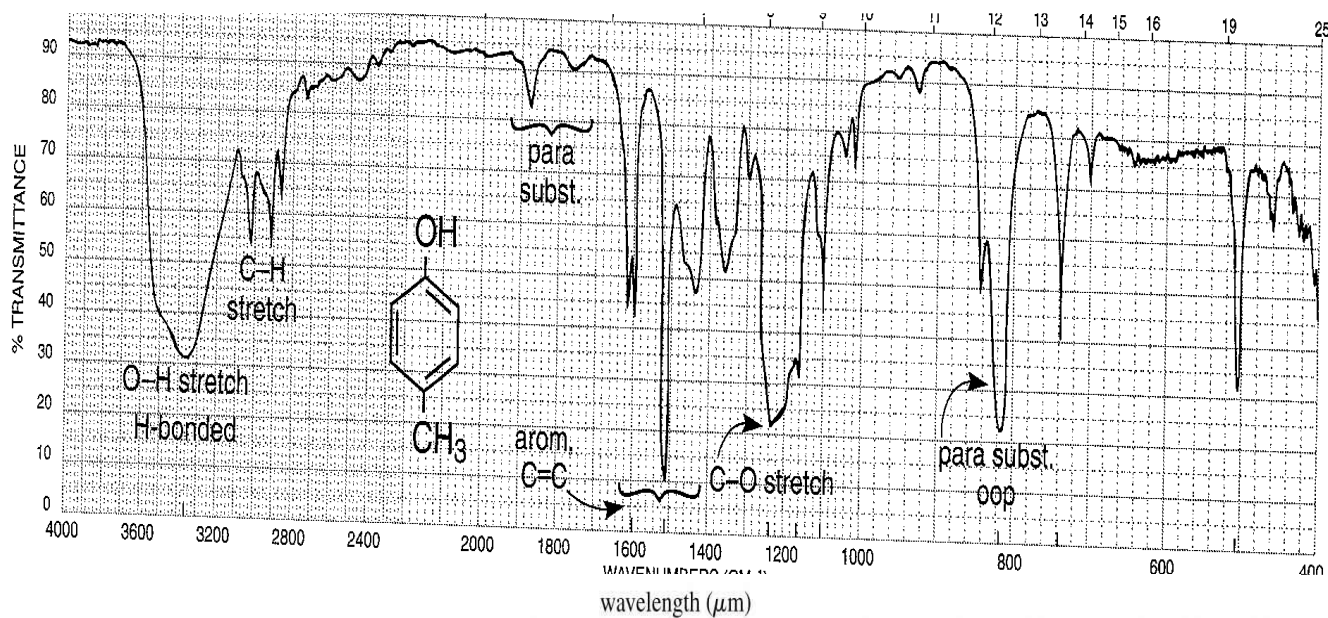
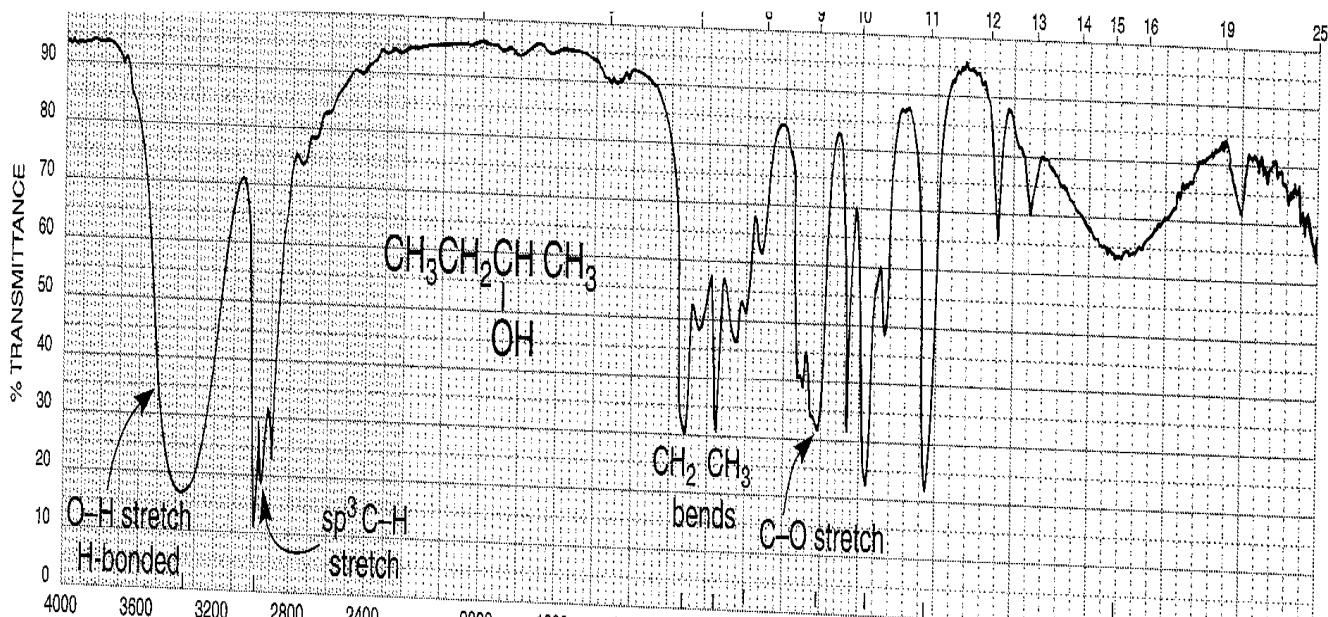
1050 → 1017 cm⁻¹



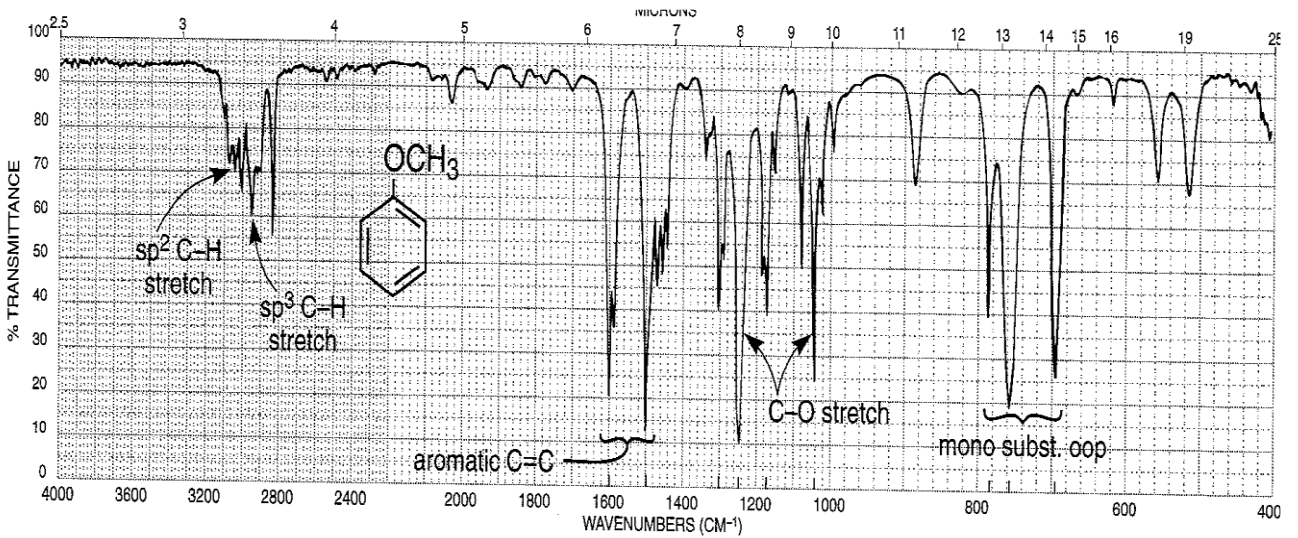
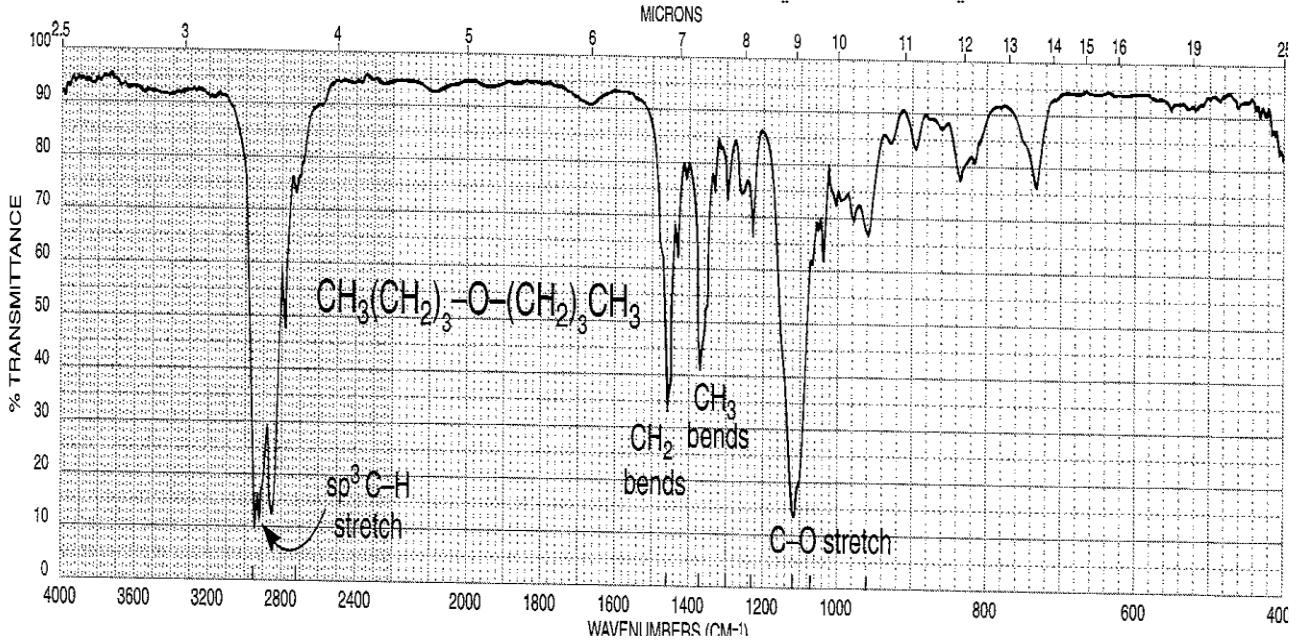
1050 → 1030 cm⁻¹

وفيما يلي بعض الاطيف النموذجية للكحولات والفينولات وكما يلي





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



مركبات الكربونيل

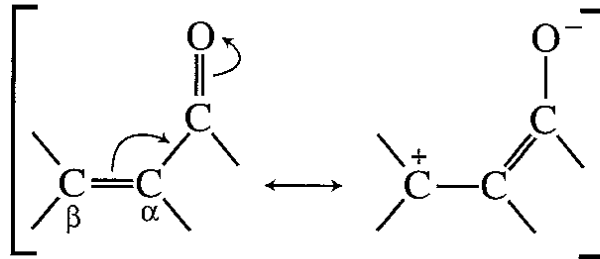
ان قيم الامتصاص لل C=O لاهتزاز المط يمكن ايجازها بالشكل التالي .

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

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

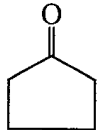
1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects

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



تأثير حجم الحلقة (توتر الحلقة) Ring-Size Effect

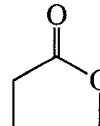
ان تقليل حجم الحلقة يزيد من تردد امتصاص C=O كما موضح ادناة وتأثير حجم الحلق للاصرة المزدوجة ذكر سابقا في موضوع الالكينات .



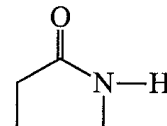
Cyclic ketone
 $1715 \rightarrow 1745 \text{ cm}^{-1}$



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



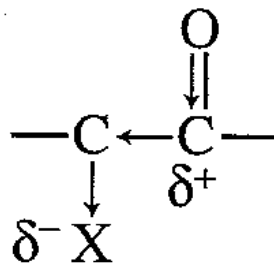
Cyclic ester
(lactone)
 $1735 \rightarrow 1770 \text{ cm}^{-1}$



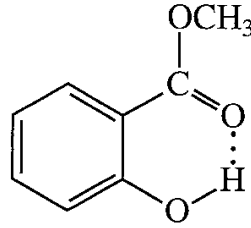
Cyclic amide
(lactam)
 $1690 \rightarrow 1705 \text{ cm}^{-1}$

2- التأثيرات الالكترونية وتأثير المجاميع المعوضة

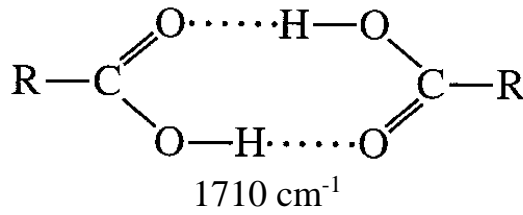
يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليقاتي مشعب بذرة مغايرة (X) في ازاحة امتصاص الكربونيل . ويعتمد اتجاه الازاحة على سيادة تأثير الحث او تأثير الرزونانس فتأثير الحث يخفض طول الاصرة C=O ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تأثير الرزونانس فيزيد طول الاصرة C=O ويخفض تردد امتصاصها .



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



Methyl salicylate
1680 cm⁻¹

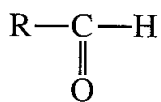


4- الحالة الفيزيائية

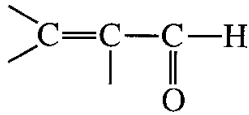
ان التغيرات في بيئة الكربونيل يمكن ان تحفظ او تزيد تردد الامتصاص عن القيمة الاعتيادية , يزداد تردد الامتصاص الملحوظة للنموذج الصرف عند ملاحظة الامتصاص في مذيبات غير قطبية فالمذيبات القطبية تخفض تردد الامتصاص ولا يتجاوز تأثير المذيب المدى 25cm⁻¹ .

الالديهيدات Aldehydes

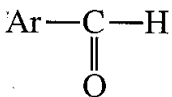
تمتص مجاميع كاربونيل الالديهيدات في ترددات اعلى بقليل من الكيتونات المثلية المقابلة . تمتص الالديهيدات الاليفاتية قرب 1720-1740 cm⁻¹ وان استجابة امتصاص الكربونيل الالديهيدية للتغيرات التركيبية بنفس استجابة الكيتونات . فالتعويض بمجاميع ذات سالبية كهربائية على ذرة الكربون الفا يزيد تردد امتصاص الكربونيل .



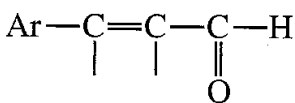
C=O المط يظهر بالمدى 1740-1725 cm⁻¹ للالديهيدات الاليفاتية



التعاقب ل C=O مع C=C βα يكون 1700-1680 cm⁻¹ for C=O و الامتصاص C=C 1640 cm⁻¹ for C=C



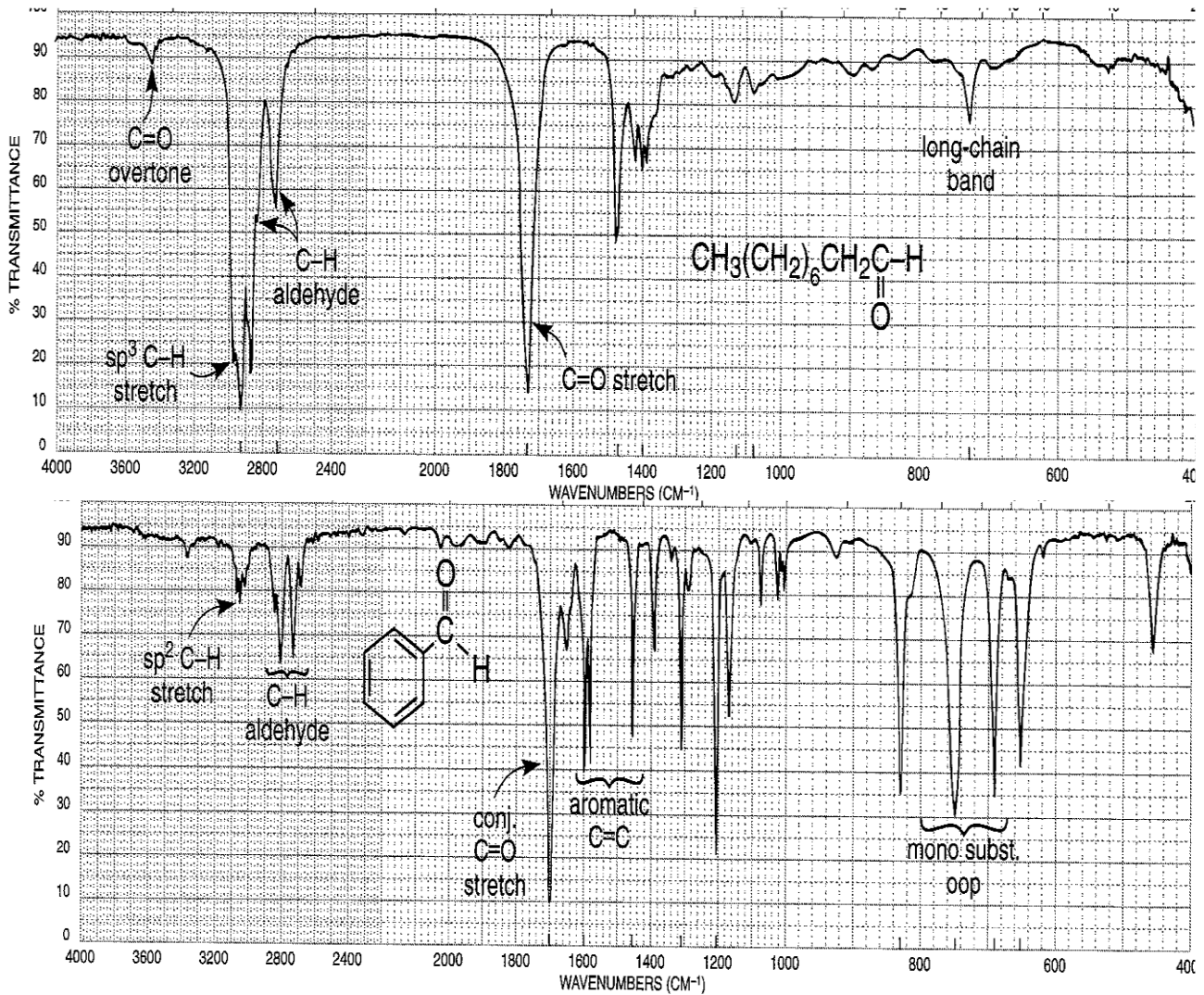
تعاقب ال C=O مع الفينيل يكون 1700-1660 cm⁻¹ for C=O و الامتصاص الذي يعود للحلقة هو 1600-1450 cm⁻¹



عندما يكون تعاقب طويل للنظام يكون 1680cm⁻¹ for C=O



المط لهيدروجين الالديهيد (-CHO) تكون حزم ضعيفة عند 2760-2700 & 2760-2700 cm⁻¹

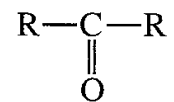


الكيتونات ketones

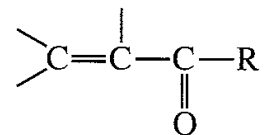
تمنص مجاميع كاربونيل الكيتونات الاليفاتية بمدى $1720-1708 \text{ cm}^{-1}$. اما الكيتونات الغير مشبعة فان التعاقب مع الاصرة المزدوجة او او مجموعة الفينيل يقلل التردد . وكما هو موضح في الاتي :



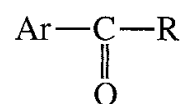
ان اهتزاز المطل $\text{C}=\text{O}$ يظهر بالمدى $1720-1708 \text{ cm}^{-1}$ للكيتونات الاليفاتية



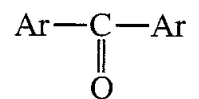
التعاقب لـ $\text{C}=\text{O}$ مع $\alpha\beta \text{ C}=\text{C}$ يكون $1700-1675 \text{ cm}^{-1}$ والامتصاص $1644-1617 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{C}=\text{C}$



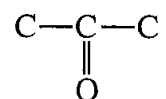
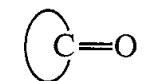
تعاقب الـ $\text{C}=\text{O}$ مع الفينيل يكون $1700-1680 \text{ cm}^{-1}$ والامتصاص الذي يعود للحلقة هو $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$



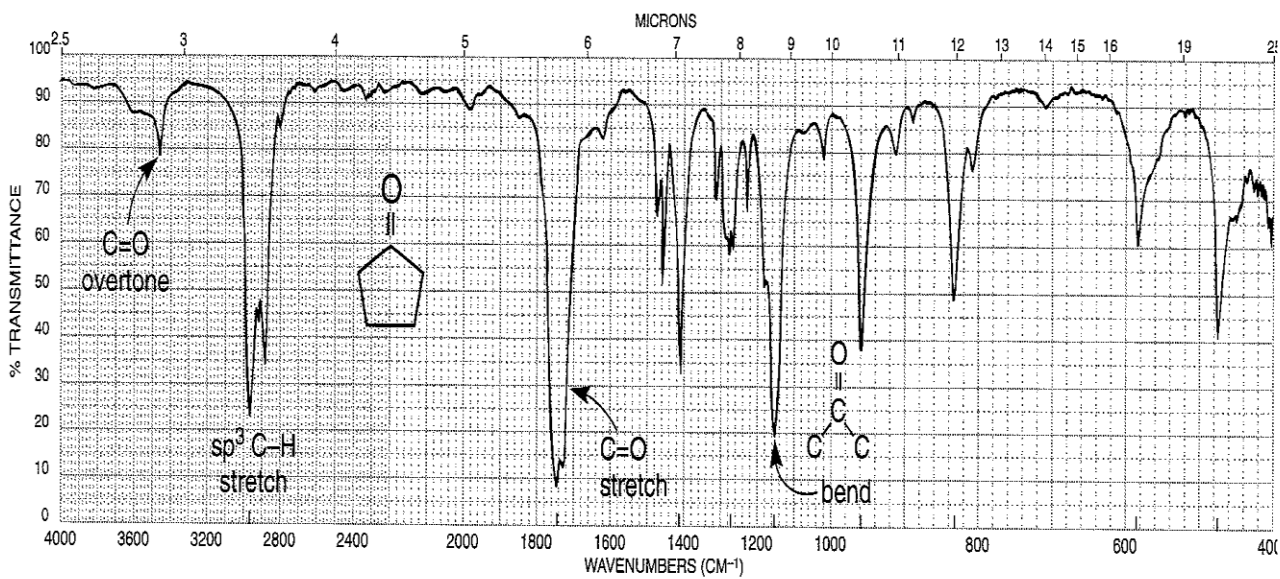
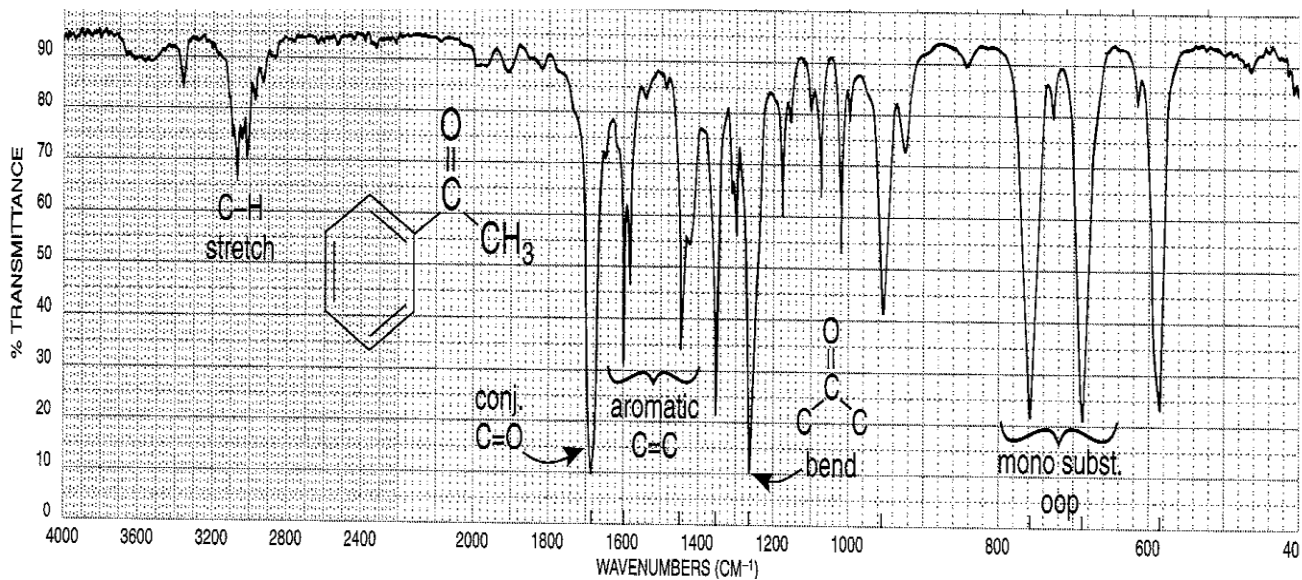
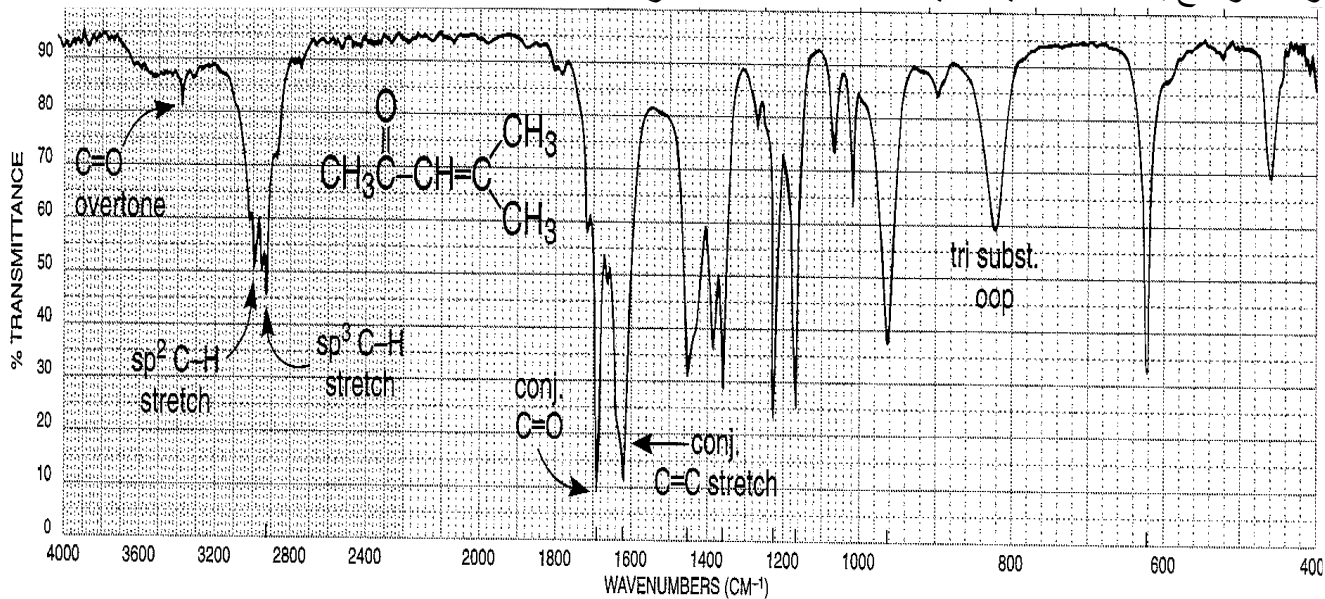
تعاقب الـ $\text{C}=\text{O}$ مع الفينيل يكون $1670-1600 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{C}=\text{O}$



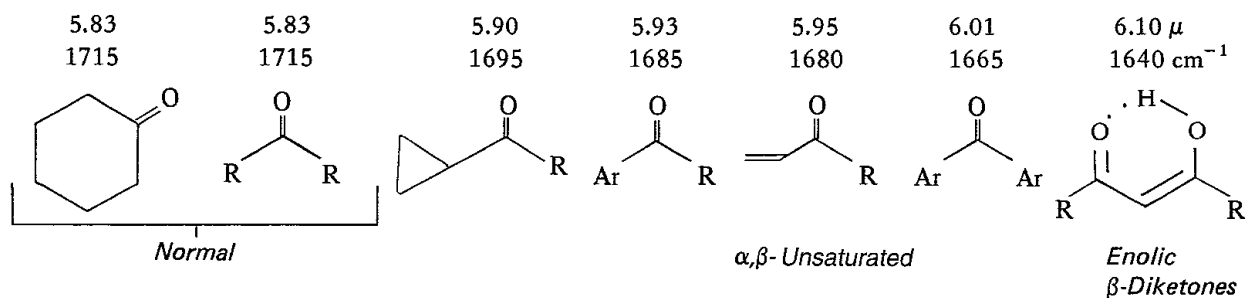
الكيتونات الحلقية يزداد تردد $\text{C}=\text{O}$ مع تقليل حجم الحلقة الانحاء يظهر بشدة متوسطة بمدى $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$



وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الأشعة ما تحت الحمراء

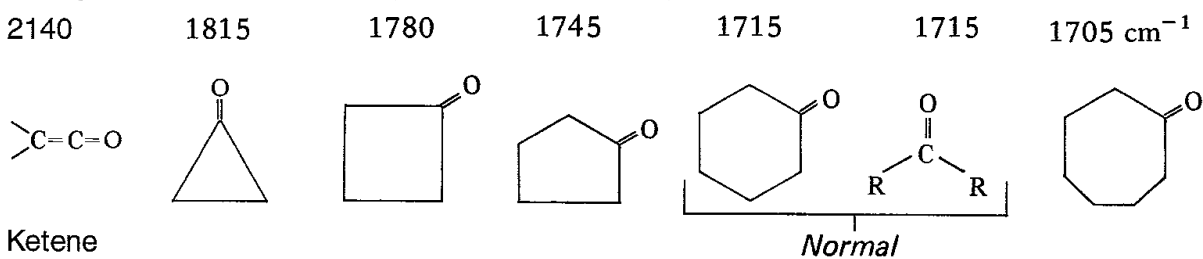


ان اهتزاز المط $C=O$ بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه



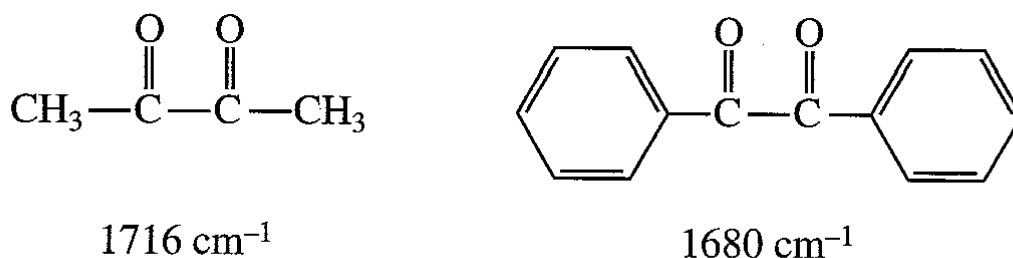
Conjugation \longrightarrow

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

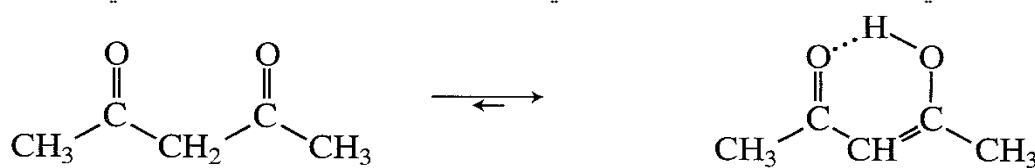


\longleftarrow RING STRAIN

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



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



Keto tautomer

Enol tautomer

$C=O$ doublet

$C=O$ (hydrogen-bonded), 1622 cm^{-1}

1723 cm^{-1} (symmetric stretch)

$O-H$ (hydrogen-bonded), 3200-2400 cm^{-1}

1706 cm^{-1} (asymmetric stretch)

Carboxylic Acids الحوامض الكربوكسيلية

تكون مجاميع كربونيل الحوامض الكربوكسيلية اكثر شدة من الكيتونات . تمتص كربونيل الحوامض

الكربوكسيلية قرب 1706-1720 cm^{-1}

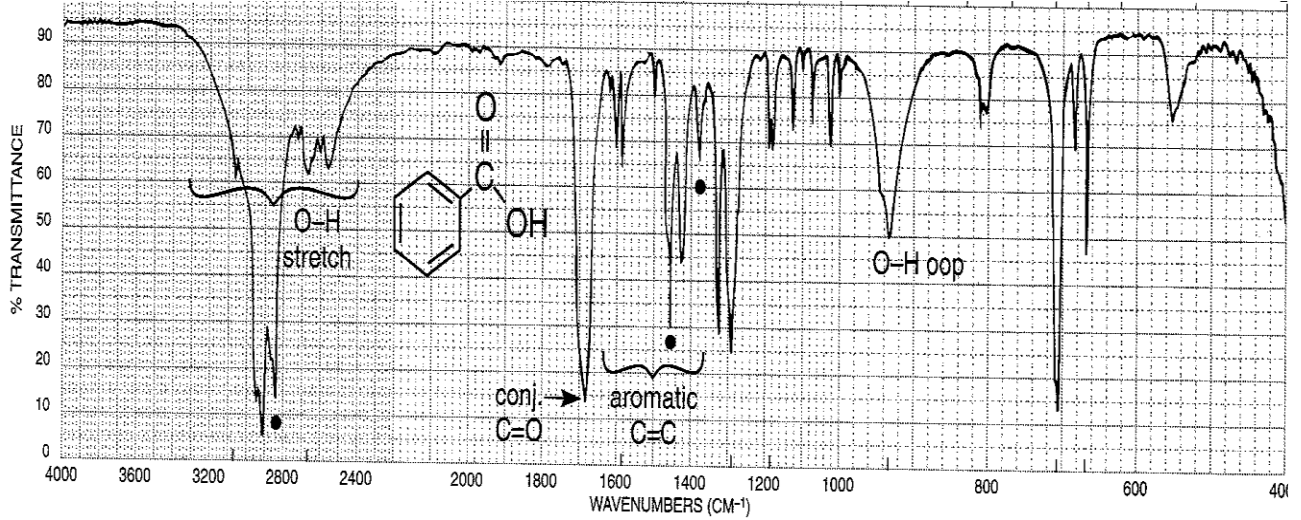
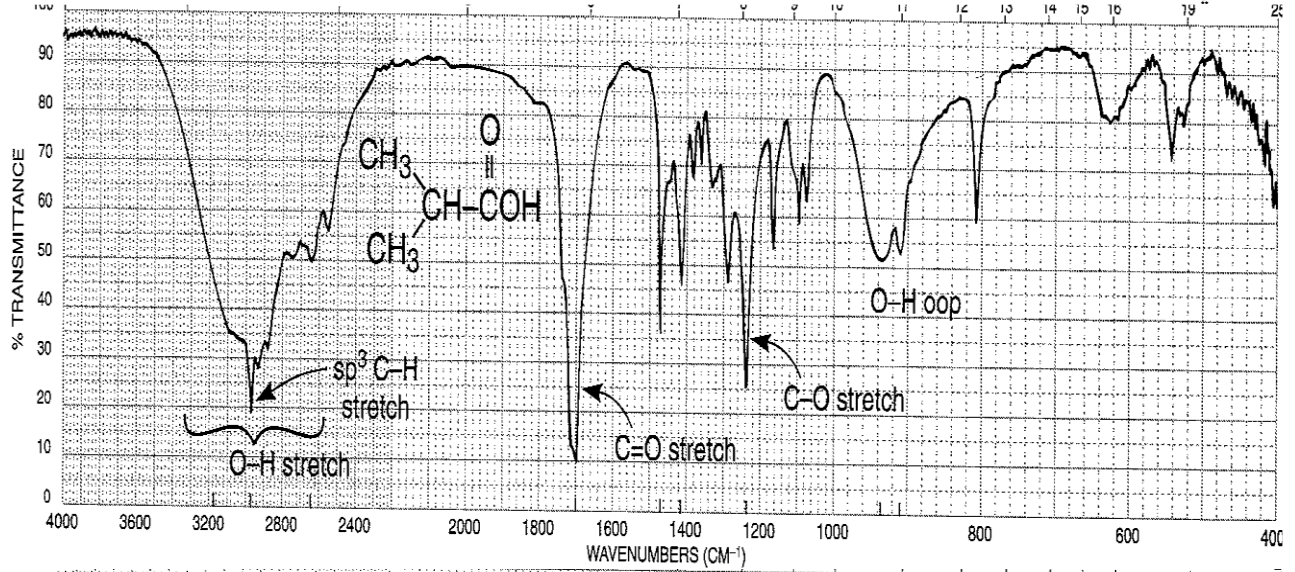
الحزم المتوقعة للحموض الكربوكسيلية

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

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

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

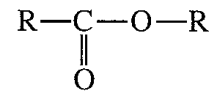
كما في الامثلة التالية :



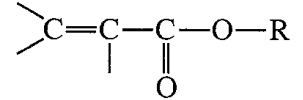
الاسترات Esters

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

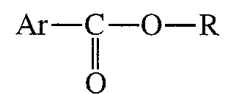
تقع حزمة امتصاص $\text{C}=\text{O}$ للاسترات الاليفاتية المشبعة عند $1735-1750 \text{ cm}^{-1}$

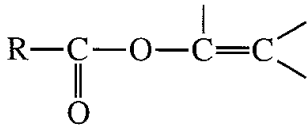


تقع حزمة حزمة امتصاص $\text{C}=\text{O}$ للاسترات الفار، بيتا غير المشبعة عند $1715-1745 \text{ cm}^{-1}$ وامتصاص الاصرة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ عند $1640-1625 \text{ cm}^{-1}$



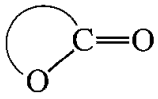
تعاقب مجموعة الكاربونيل $\text{C}=\text{O}$ مع الفيليل : امتصاص $\text{C}=\text{O}$ المشبعة عند $1715-1740 \text{ cm}^{-1}$ وامتصاص $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$ يعود للحلقة





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

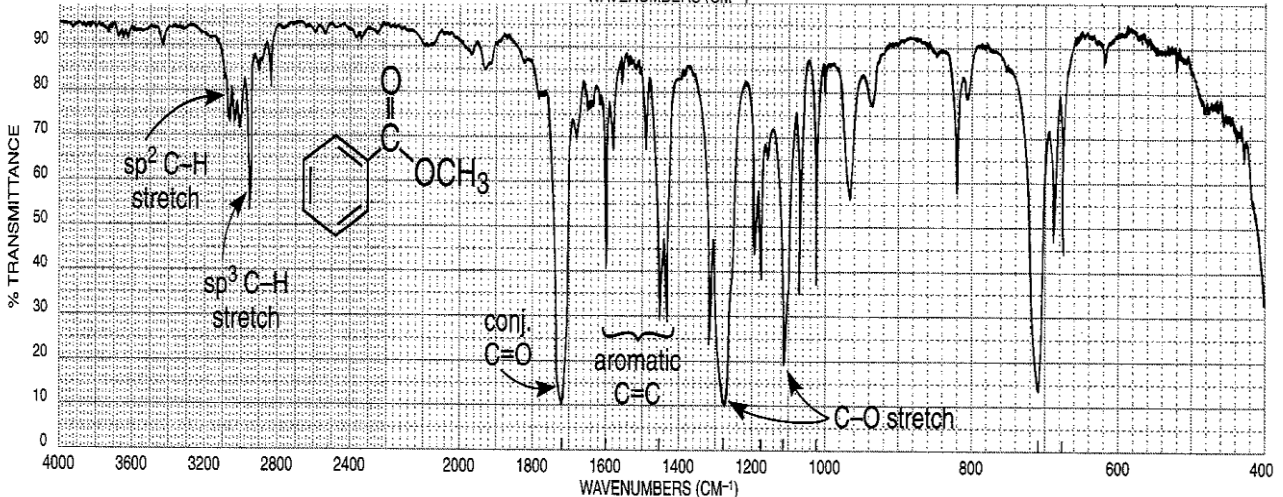
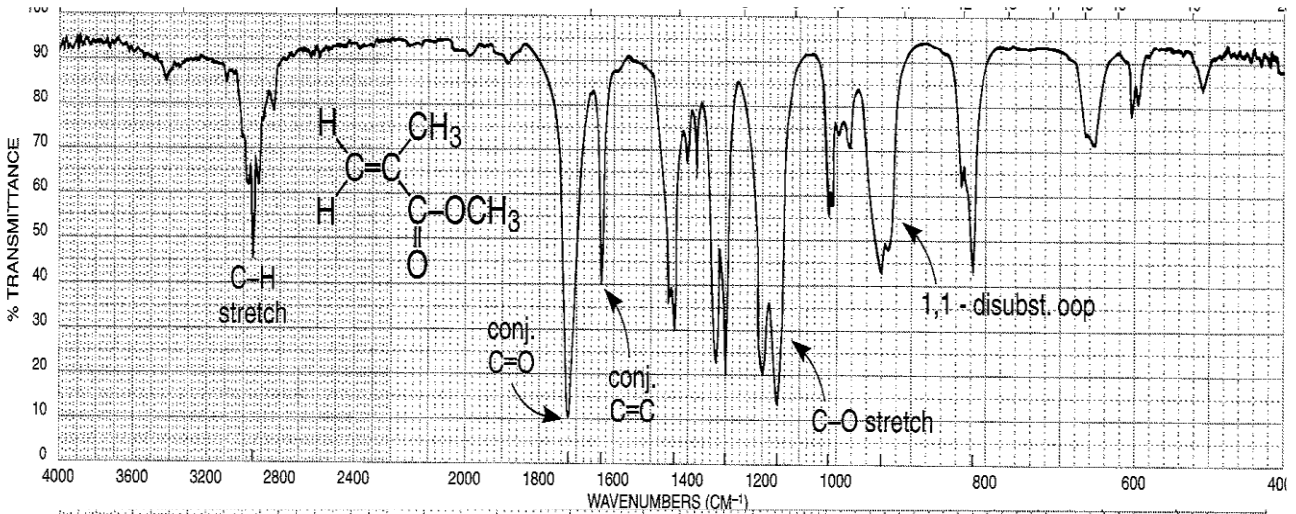
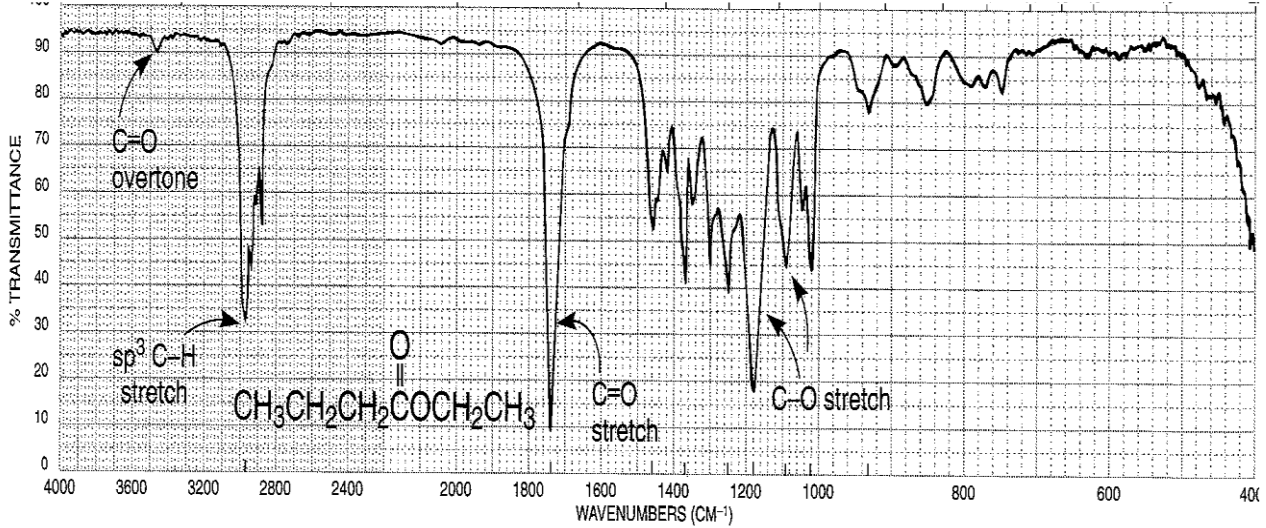
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص C=O مع تقليل حجم الحلقة

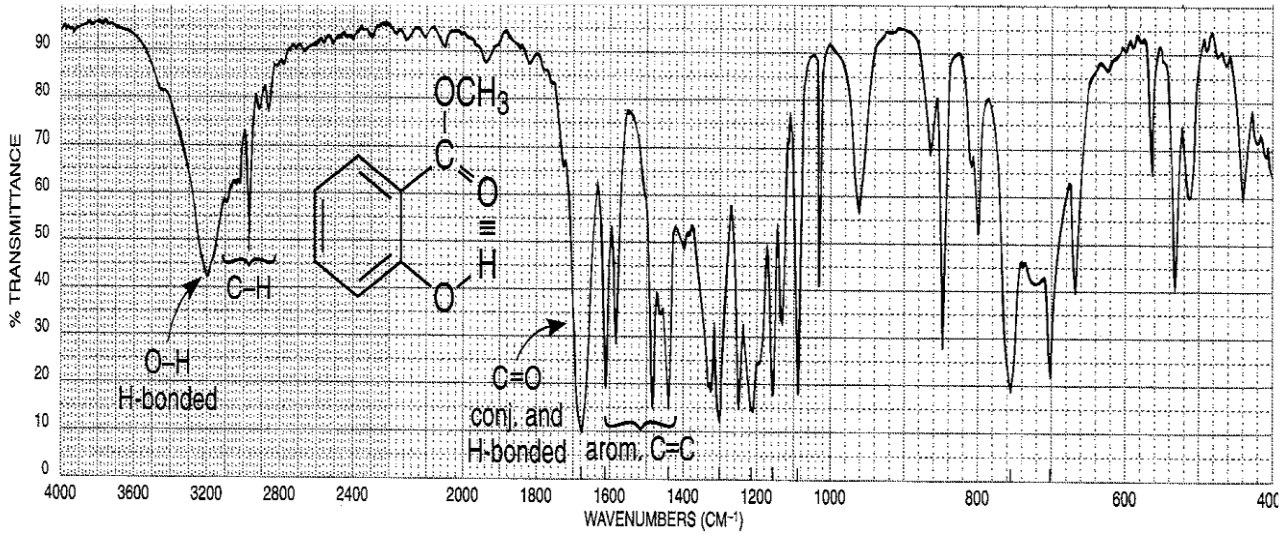


المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى $1300-1000\text{ cm}^{-1}$

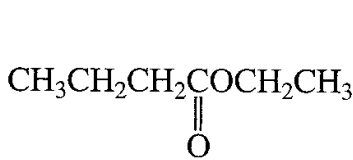


الاشكال التالية امثلة لاطيف لمركبات استرية:

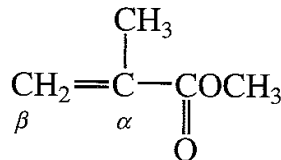




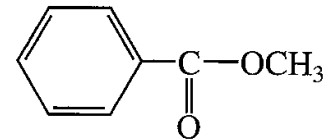
ان تأثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :



Ethyl butyrate
1738 cm⁻¹

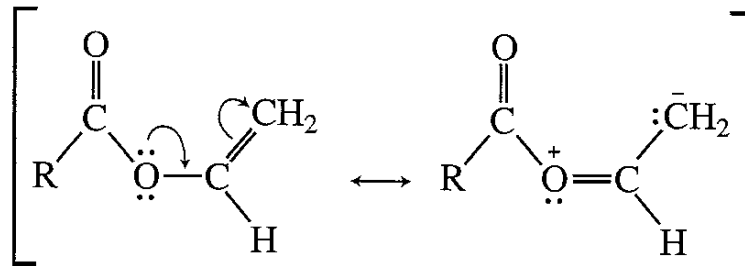


Methyl methacrylate
1725 cm⁻¹

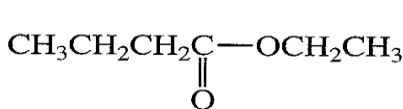


Methyl benzoate
1724 cm⁻¹

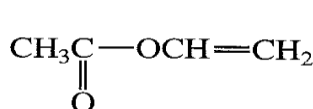
وان تعاقب الاصرة المنفردة للاوكسجين الموجودة في الاستر تؤدي الى زيادة تردد الامتصاص لمجموعة الكربونيل C=O وكما موضح ادناه تأثير الاصرة المنفردة على الاصرة المزدوجة للكربونيل



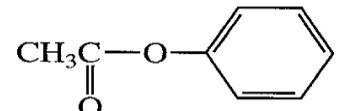
ان C=O يظهر امتصاص عند 1762cm⁻¹ ويقل بمقدار 25 cm⁻¹ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



Ethyl butyrate
1738 cm⁻¹

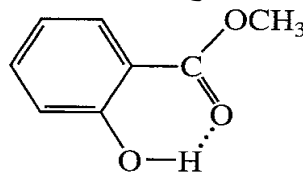


Vinyl acetate
1762 cm⁻¹



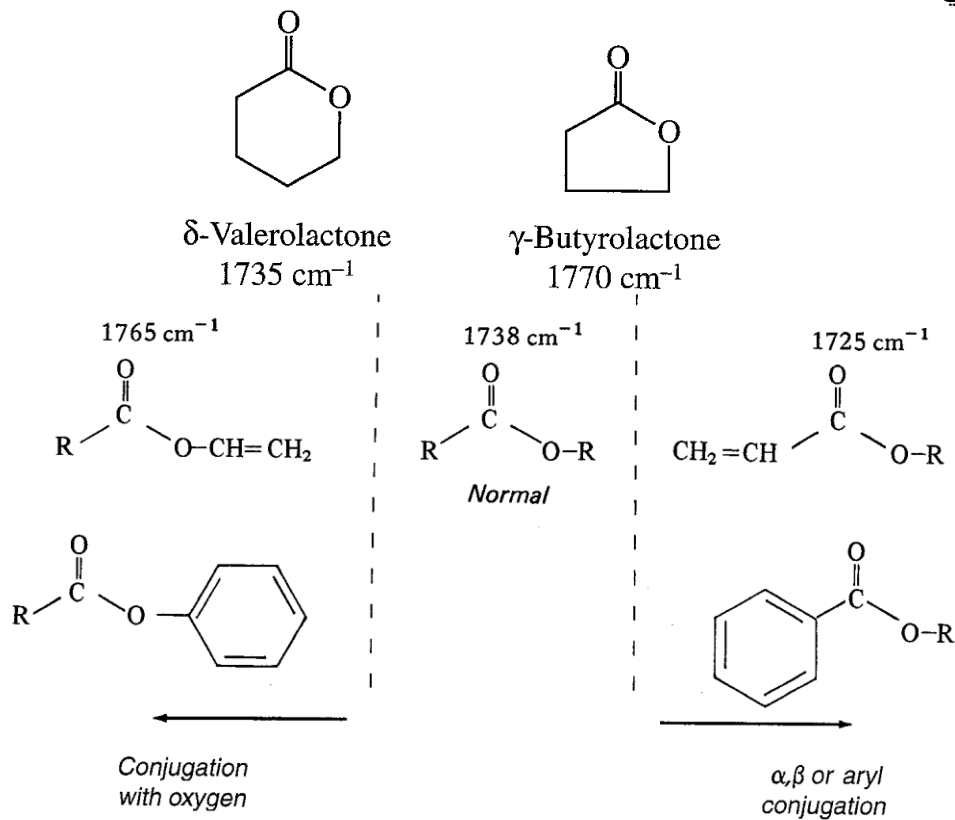
Phenyl acetate
1765 cm⁻¹

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

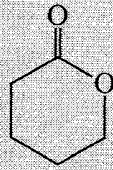
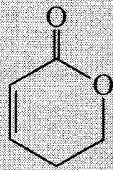
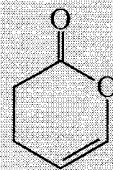
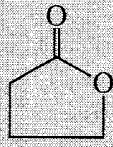
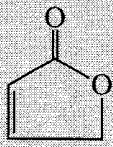
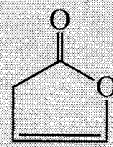
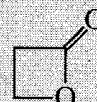


Methyl salicylate
1680 cm⁻¹

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



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

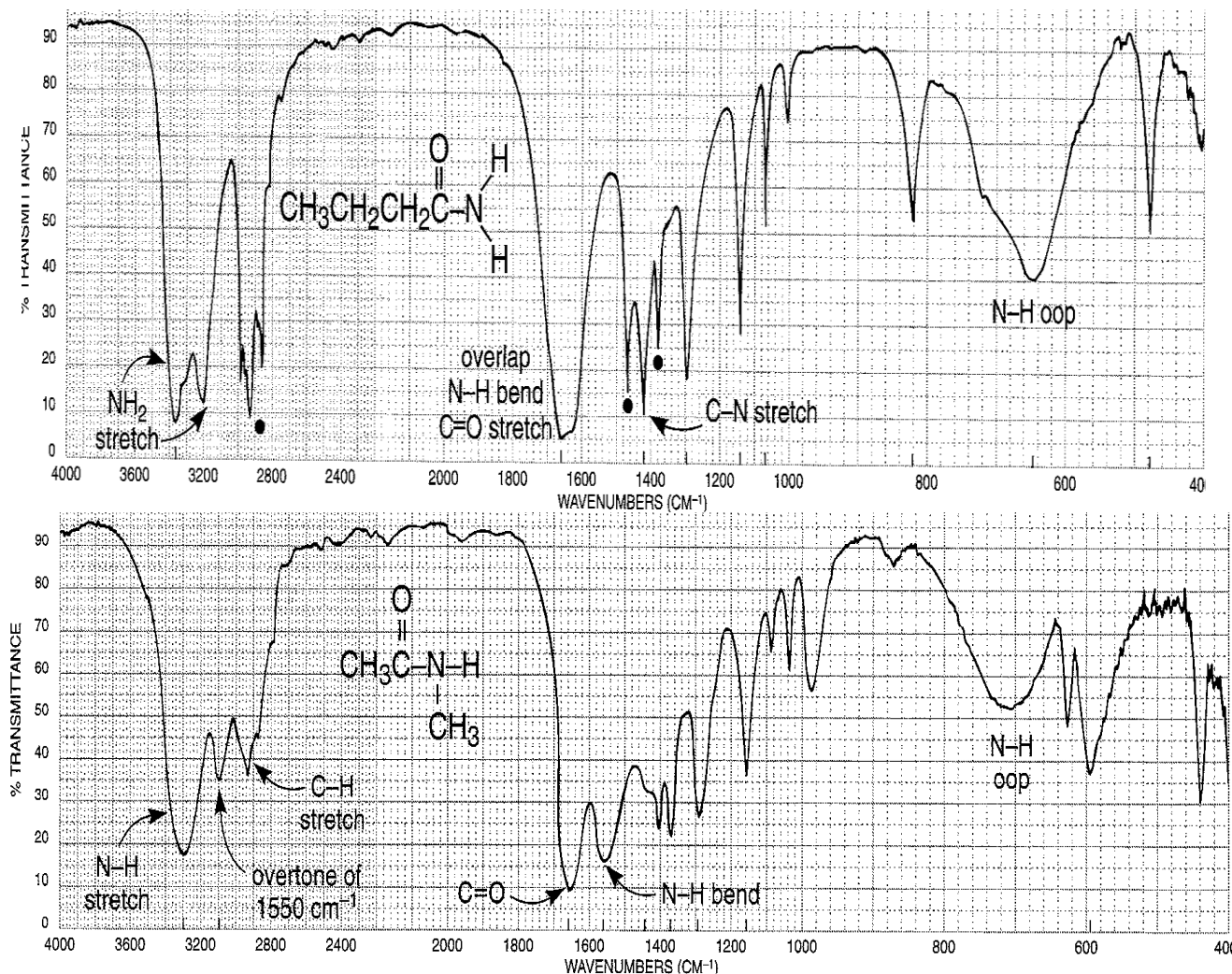
Ring-Size Effects (cm^{-1})	α,β Conjugation (cm^{-1})	Conjugation with Oxygen (cm^{-1})
 1735	 1725	 1760
 1770	 1750	 1800
 1820		

الاميدات Amides

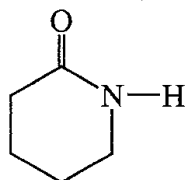
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكربونيل $C=O$ في المدى $1680-1630\text{cm}^{-1}$ وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناه
 اهتزاز المط يحدث بحدود $1680-1630\text{cm}^{-1}$ $C=O$

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

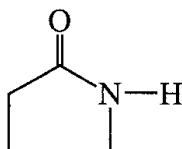
الاهتزاز الانحنائي للاميدات الاولية والثانوية يحدث بحدود $1640-1550\text{cm}^{-1}$ $N-H$



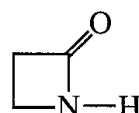
ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل $C=O$ مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناه



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



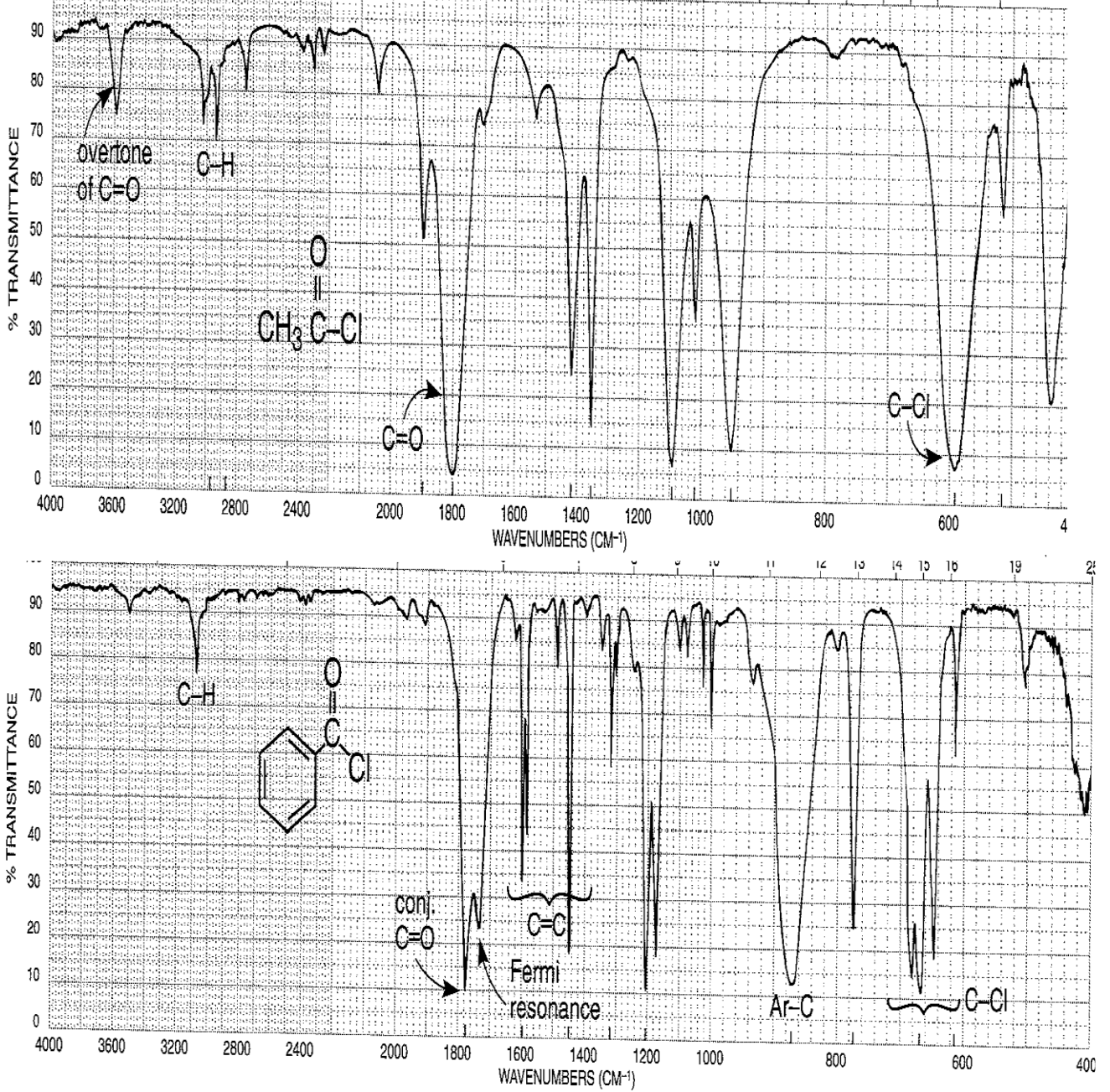
$\sim 1705\text{cm}^{-1}$



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

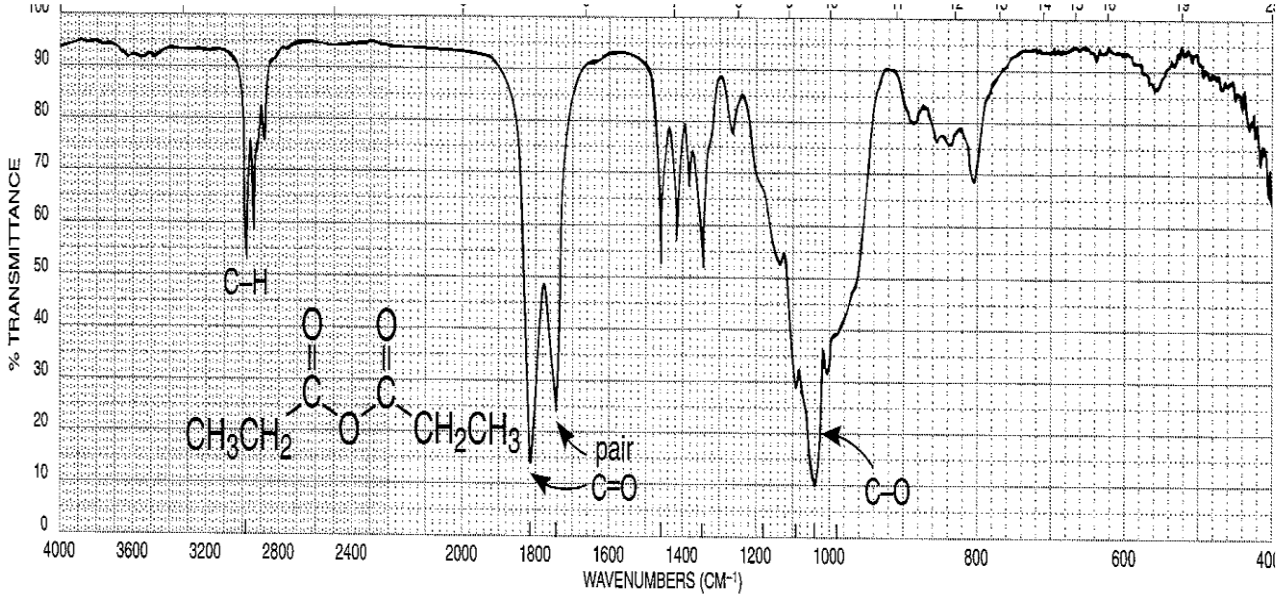
هاليدات الحوامض Acids Halides

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



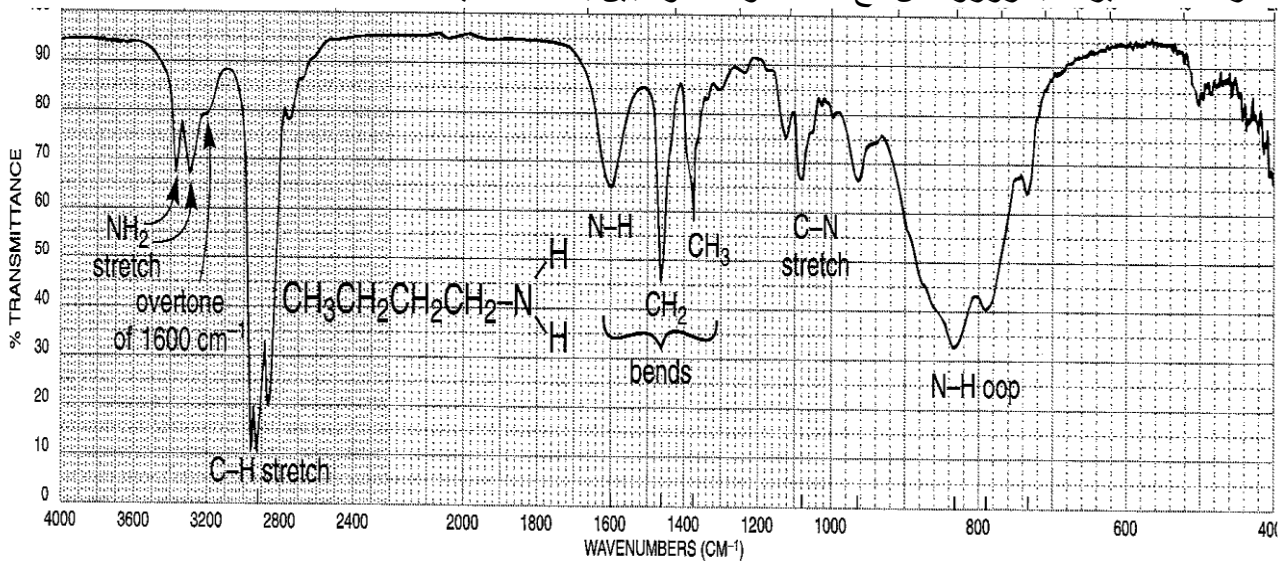
انهدريدات الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

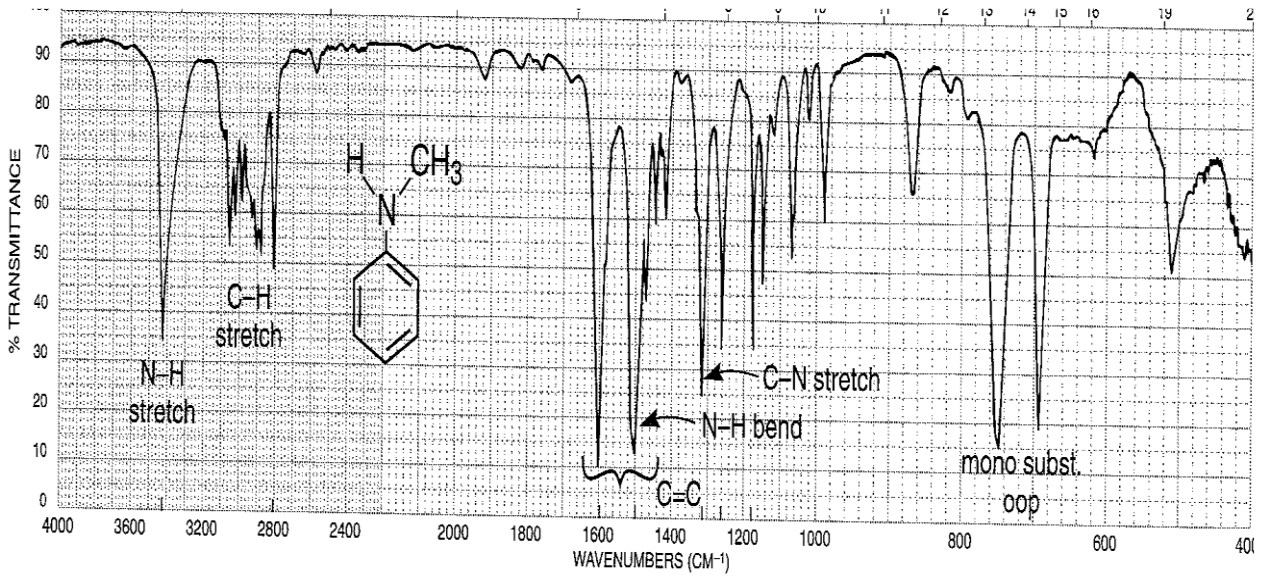
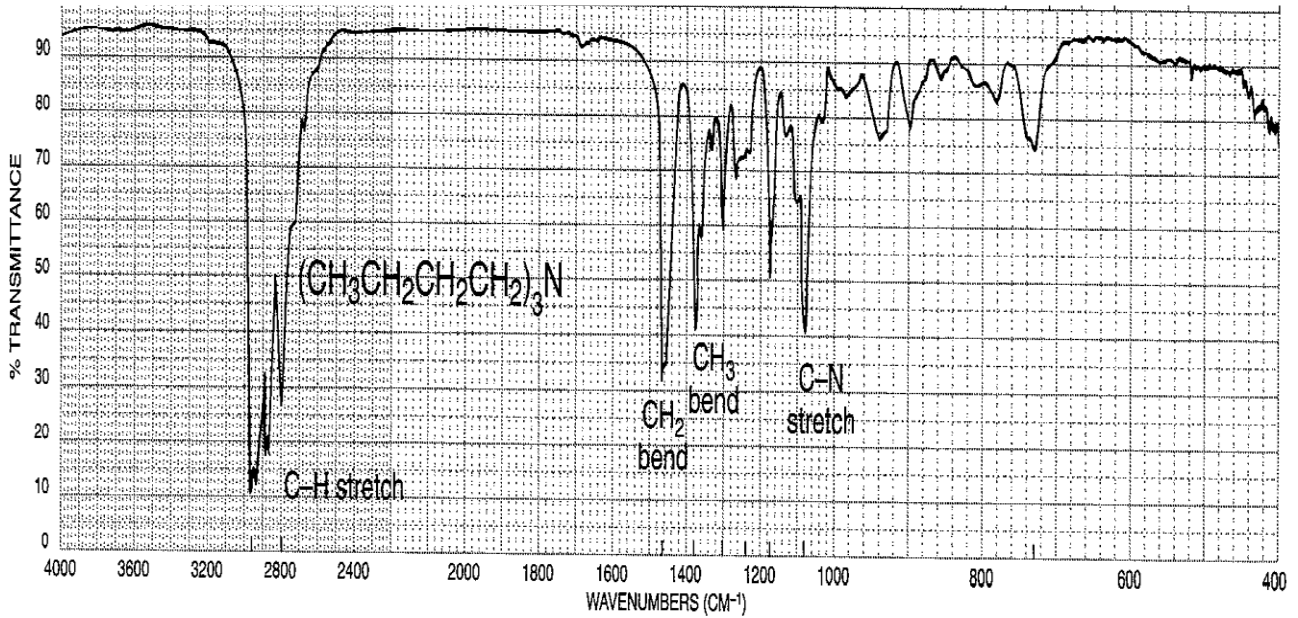
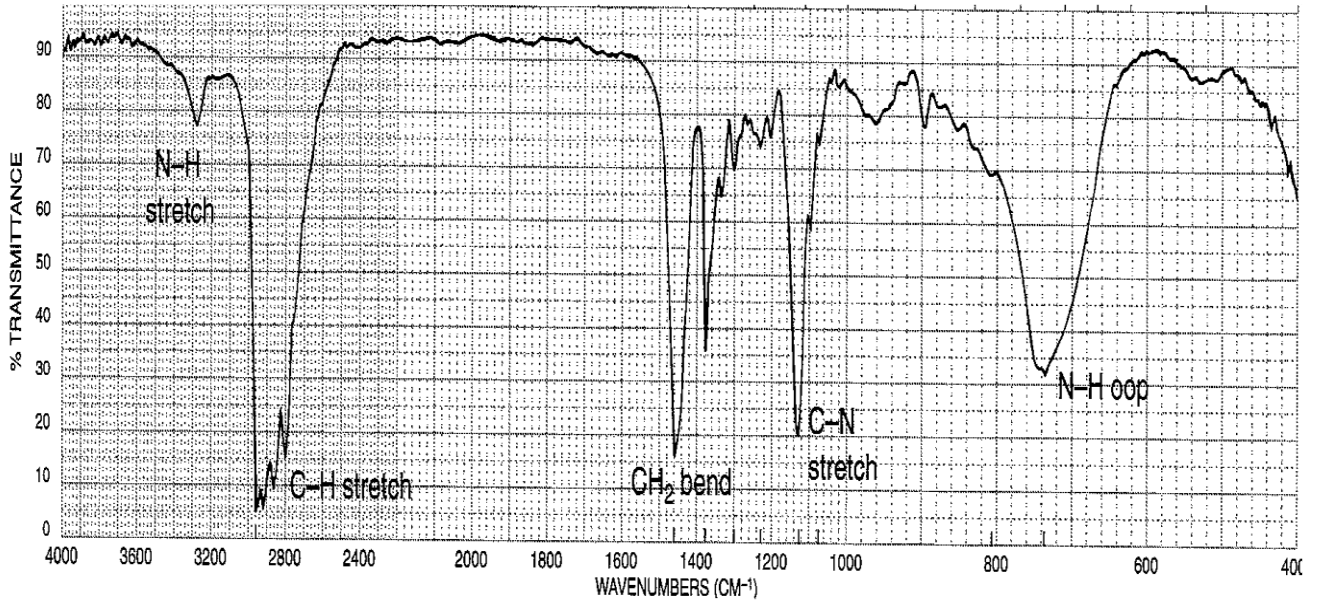
تظهر الانهدريدات حزمتي مط في منطقة الكربونيل لمجموعة C=O تنشأ الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الاتي -1830 و $1740-1775-1800\text{cm}^{-1}$. وان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس. كذلك شد الحلقة للانهدريدات الحلقية يغير الامتصاص الى تردد عالي. كذلك تظهر الانهدريدات الحلقية ذات الحلقات الخماسية امتصاص في ترددات اعلى (اطوال موجية اقصر) من الانهدريدات غير الحلقية بسبب توتر الحلقة. ان امتصاص اهتزاز امط لل C-O يحدث بالمدى $1300-900\text{cm}^{-1}$. والتالي يمثل طيف انهدريد البروبانوك.



الامينات Amines

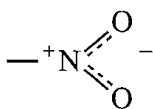
تظهر الامينات الأولية عند فحصها في المحلول المخفف حزمتي امتصاص للمط بالمدى $3500-3300\text{cm}^{-1}$ حيث يمثلان مط N-H غير متناظر ومتناظر حر واهتزاز انحنائي (bend) لل الاصرة N-H تكون عريضة بالمدى $1640-1560\text{cm}^{-1}$. وتظهر الامينات الثانوية حزمة واحدة ضعيفة عند نفس المنطقة واهتزاز انحنائي (bend)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





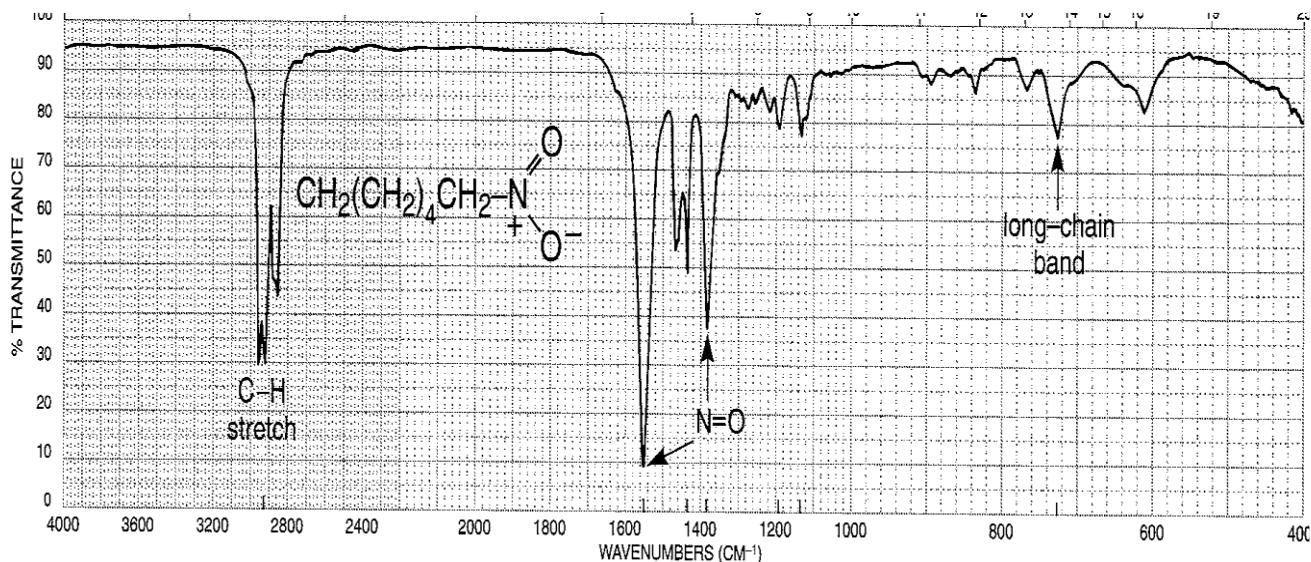
مركبات النترو، النترات، النترينات، اليزوسيانات والامينات
يمكن تلخيصها بالاتي

NITRO COMPOUNDS



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

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



NITRILES $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

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

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

ISOCYANATES $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

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

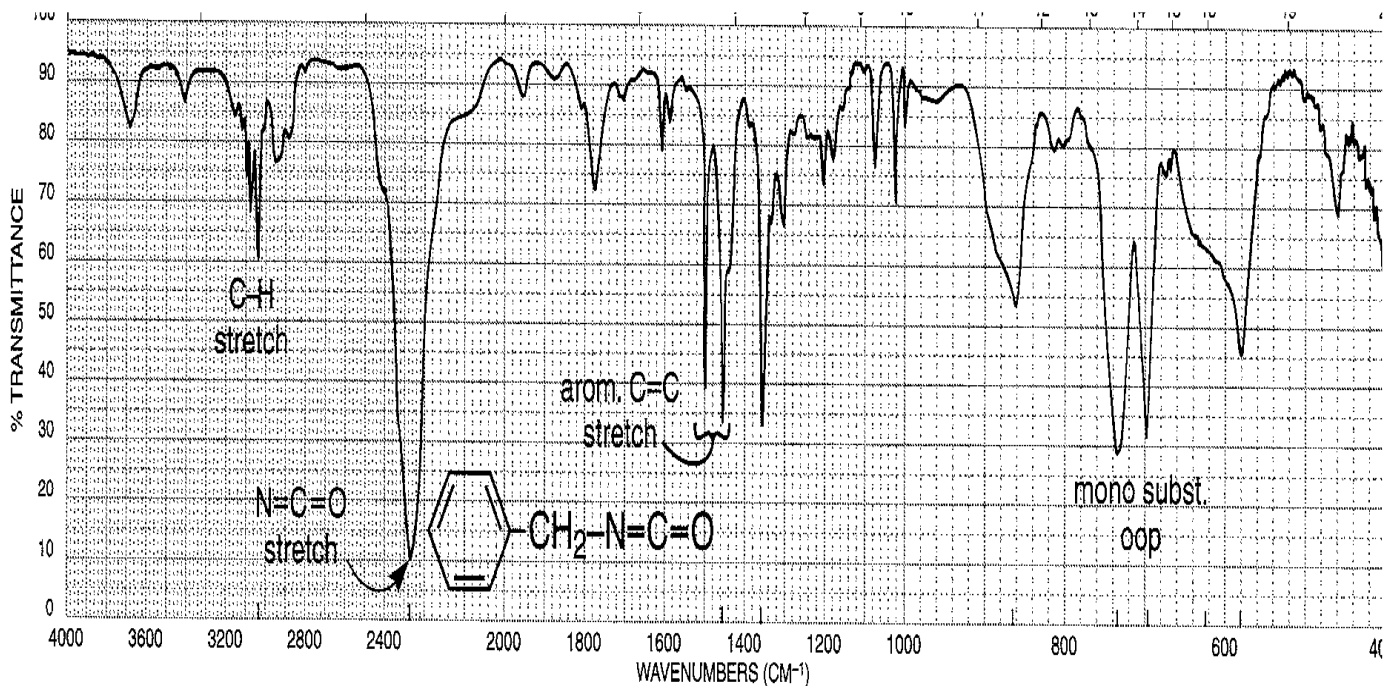
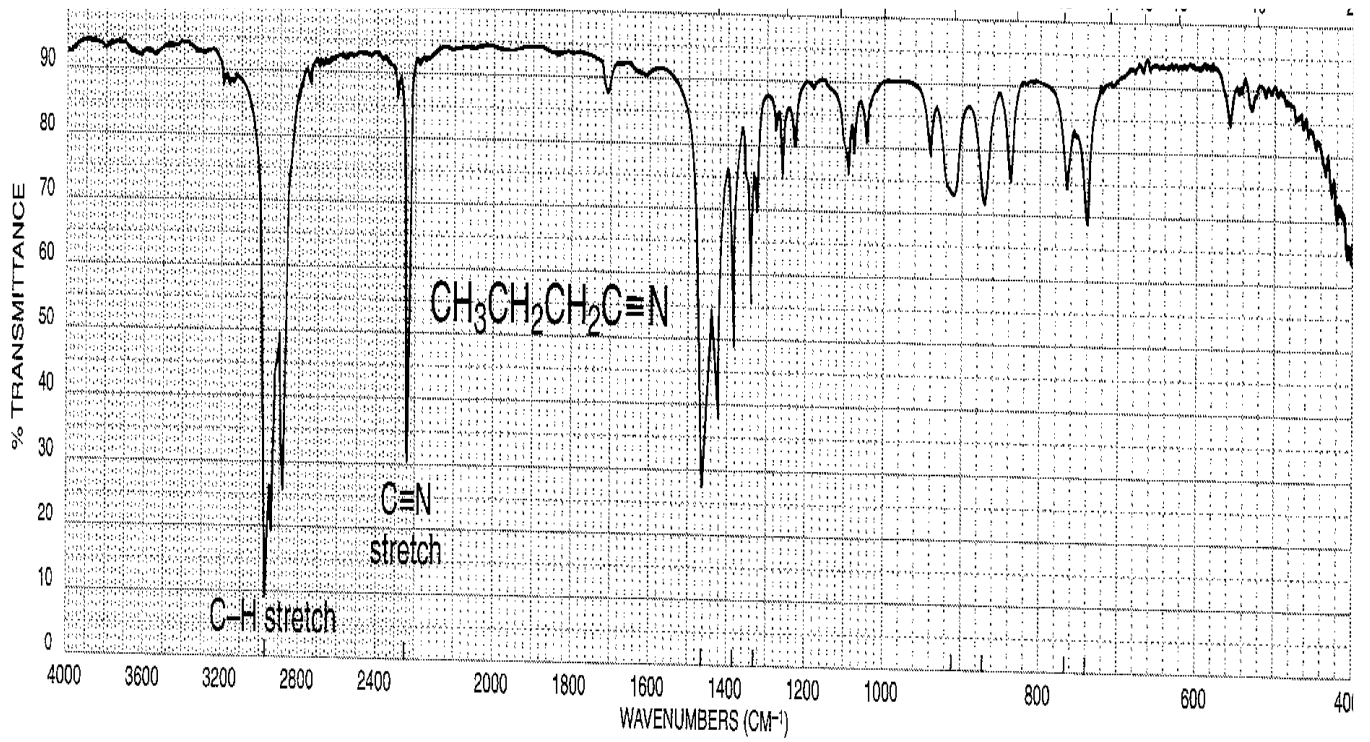
Example: benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

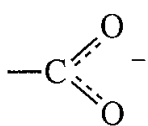
ISOTHIOCYANATES $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

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

IMINES $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}$

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





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

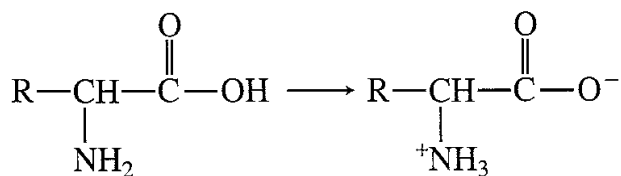
Frequency of $\text{C}=\text{O}$ absorption is lowered from the value found for the parent carboxylic acid because of resonance (more single-bond character).



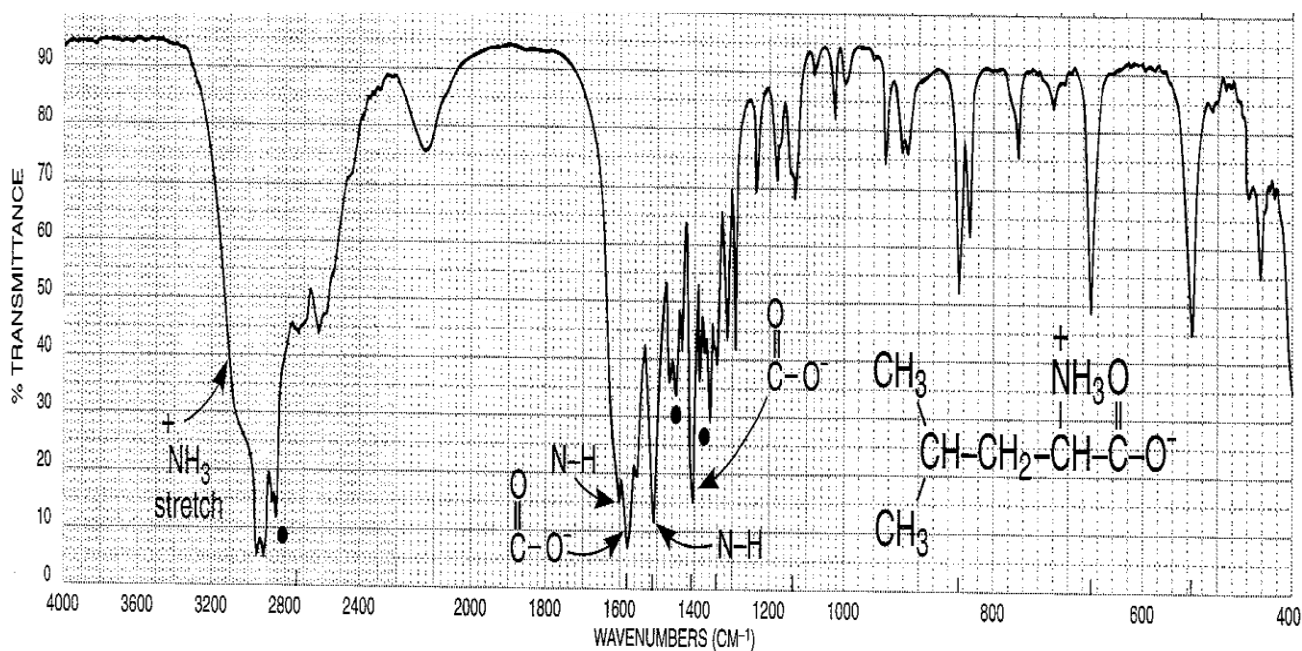
N-H Stretch (broad) occurs at $3300\text{--}2600 \text{ cm}^{-1}$. The ammonium ion absorbs to the left in this range, while the tertiary amine salt absorbs to the right. Primary and secondary amine salts absorb in the middle of the range, $3100\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$. A broad band often appears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

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

AMINO ACIDS



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



MERCAPTANS R-S-H

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

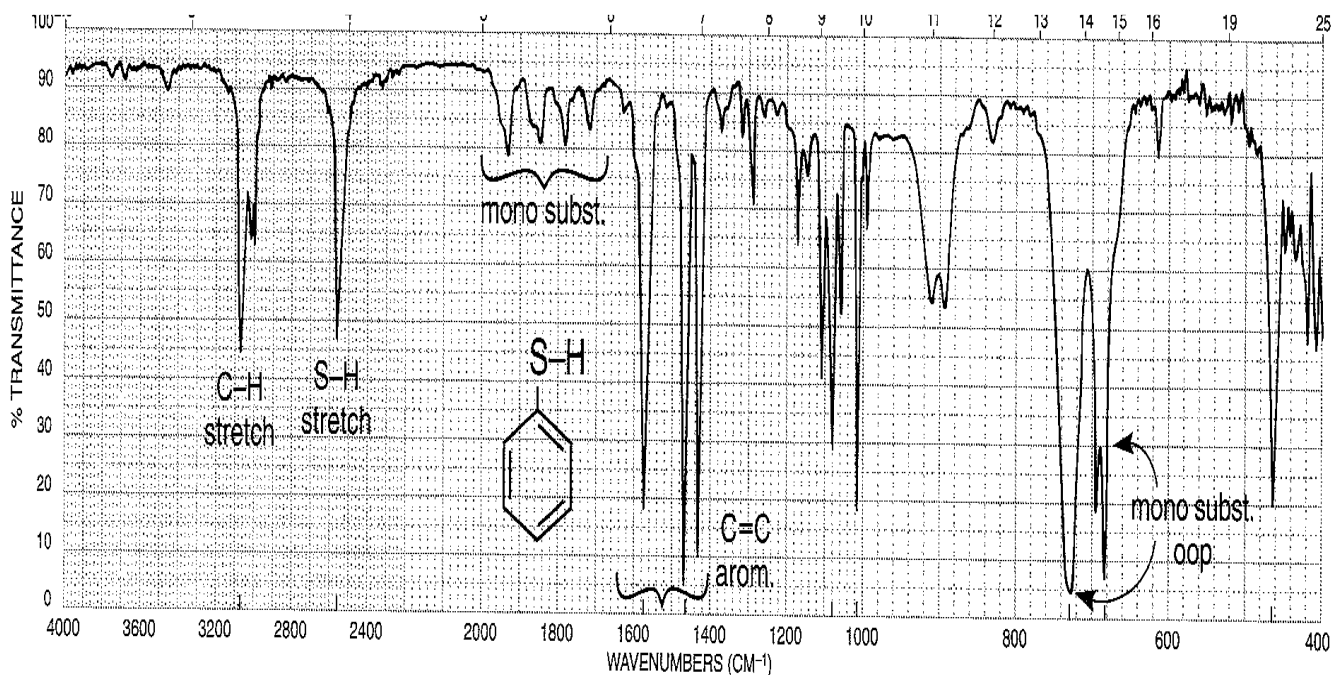
Example: benzenethiol (Fig. 2.68).

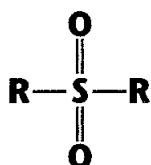
SULFIDES R-S-R

Little useful information is obtained from the infrared spectrum.

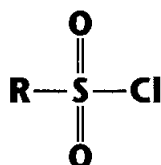
SULFOXIDES $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$

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



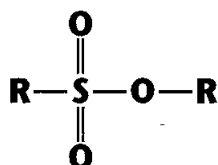
SULFONES

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

SULFONYL CHLORIDES

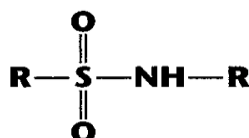
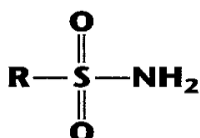
S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1375 cm^{-1} , symmetric stretch (strong) at 1185 cm^{-1} .

Example: benzenesulfonyl chloride (Fig. 2.69).

SULFONATES

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

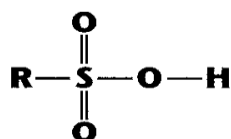
S-O Stretch, several strong bands, occurs in the range $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$.

**SULFONAMIDES
(Solid State)**

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

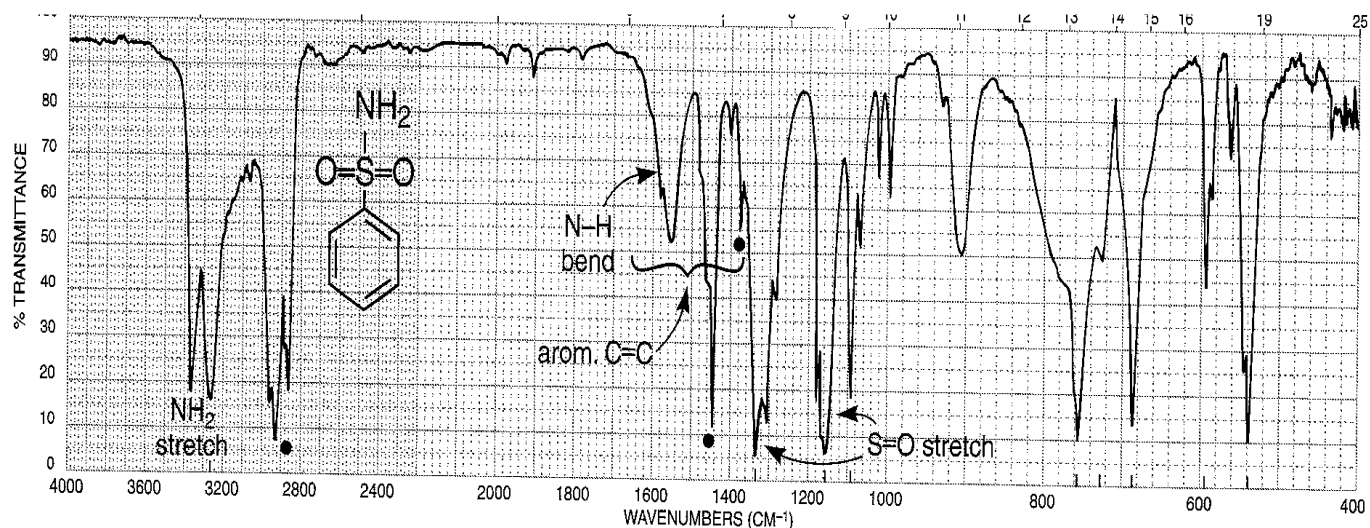
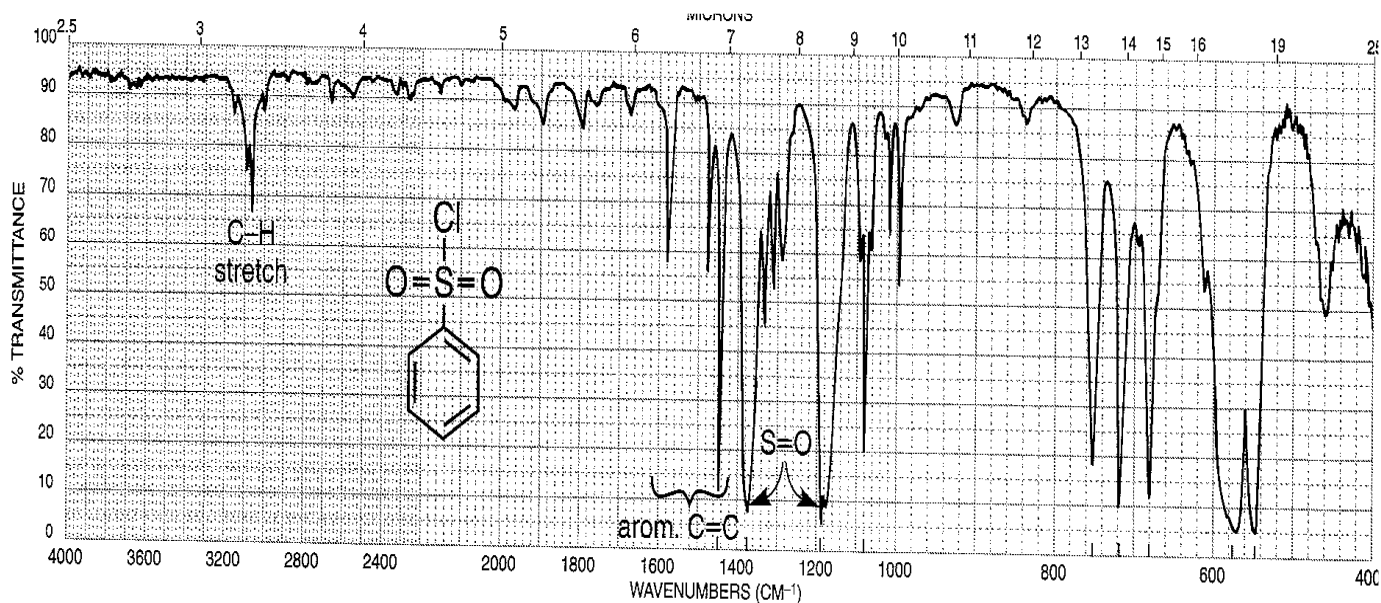
N-H Primary stretch occurs at 3350 and 3250 cm^{-1} ; secondary stretch occurs at 3250 cm^{-1} ; bend occurs at 1550 cm^{-1} .

Example: benzenesulfonamide (Fig. 2.71).

**SULFONIC ACIDS
(Anhydrous)**

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

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



PHOSPHINES RPH_2 R_2PH

- P-H Stretch, one strong, sharp band, at 2320–2270 cm⁻¹.
- PH₂ Bend, medium bands, at 1090–1075 cm⁻¹ and 840–810 cm⁻¹.
- P-H Bend, medium band, at 990–885 cm⁻¹.
- P-CH₃ Bend, medium bands, at 1450–1395 cm⁻¹ and 1346–1255 cm⁻¹.
- P-CH₂- Bend, medium band, at 1440–1400 cm⁻¹.

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

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

PHOSPHATE ESTERS $(RO)_3P=O$

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

FLUORIDES R-F

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

CHLORIDES R-Cl

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

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

CH₂-Cl Bend (wagging) at $1300-1230\text{ cm}^{-1}$.

BROMIDES R-Br

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

CH₂-Br Bend (wagging) at $1250-1190\text{ cm}^{-1}$.

IODIDES R-I

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

CH₂-I Bend (wagging) at $1200-1150\text{ cm}^{-1}$.

