طيف الأشعة تحت الحمراء
IR

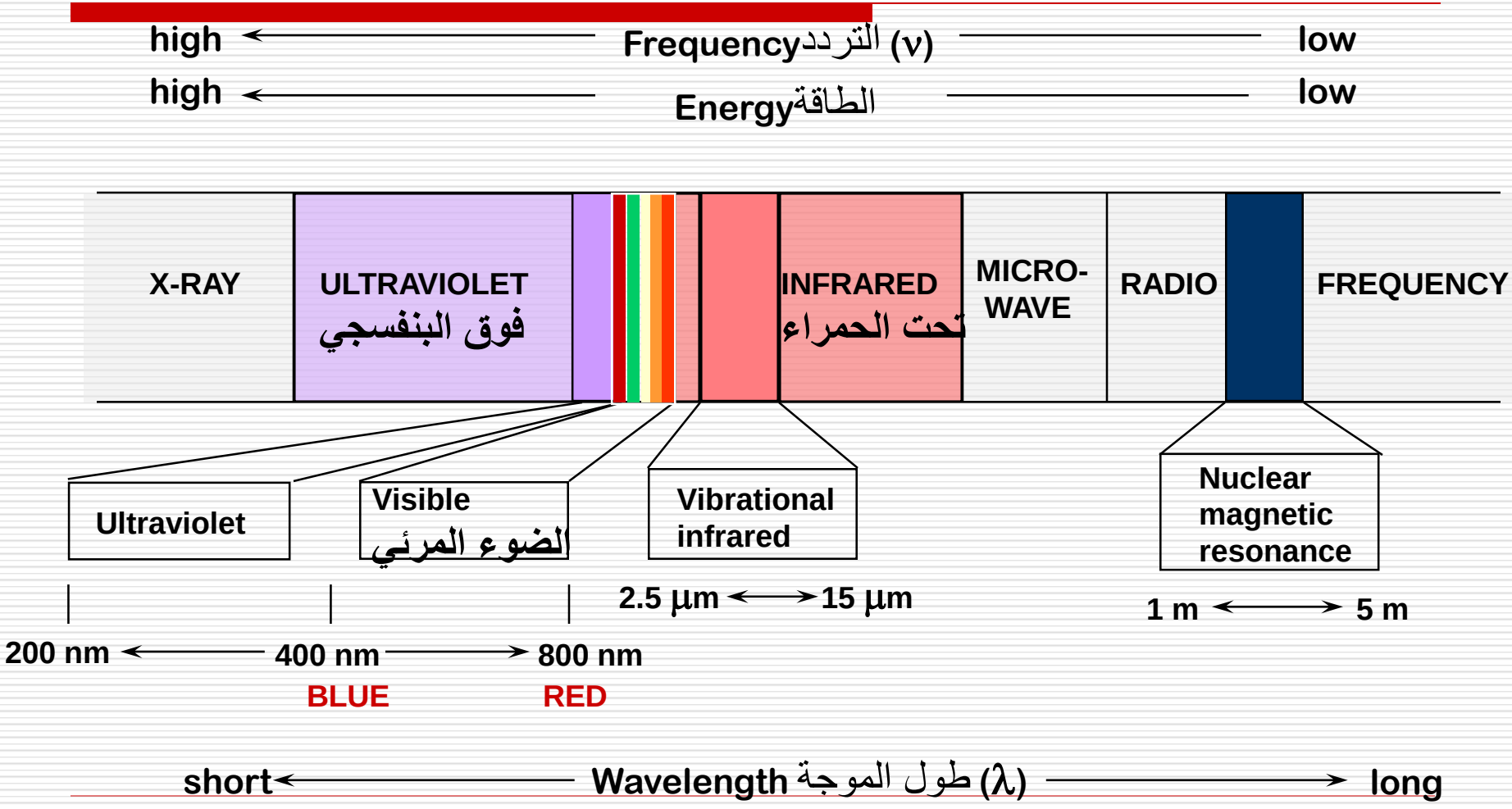
طيفية الأشعة تحت الحمراء

- يقصد بطيفية الأشعة تحت الحمراء عادة قياس شدة إمتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء :
- الأشعة تحت الحمراء لها طول موجي (λ) بين (2.5-25 nm)
- ولها عدد موجي ($\bar{\nu}$) بين مدى (400 cm-1 – 4000) والعدد الموجي يحسب من

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(cm)}$$

- وسم-1(cm^{-1}) هي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1سم ويسمى هذا التعبير عن التردد بالعدد الموجي wave number.
- يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات فطاقتها أقل من ان تستحدث نقلة الكترونية في الجزيء .

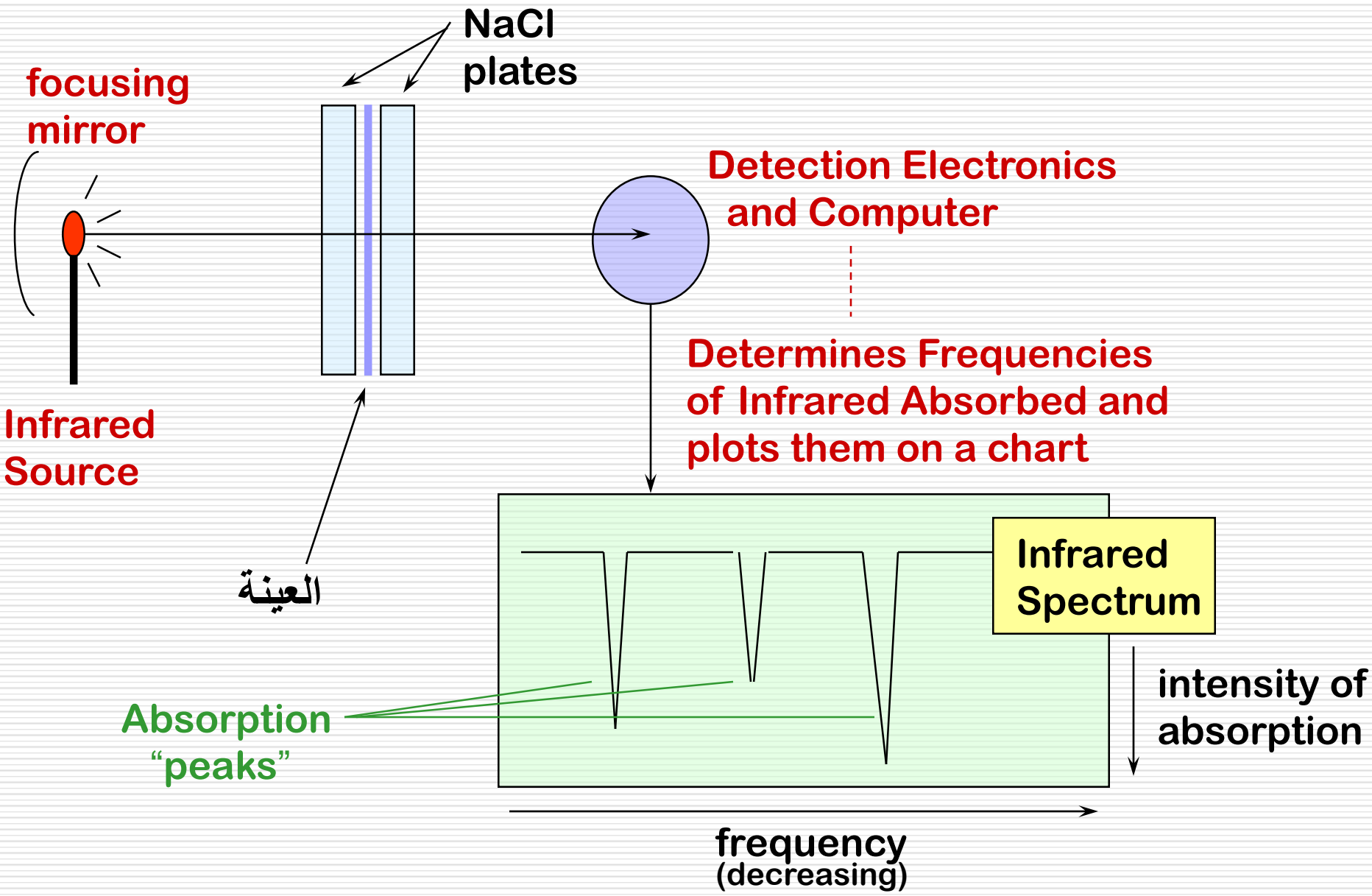
الطيف الكهرومغناطيسي



انواع الطاقة المنتقلة لكل منطقة في الطيف الكهرومغناطيسي

REGION المنطقة	ENERGY TRANSITIONS الطاقة المنتقلة
X-ray أشعة اكس	Bond-breaking كسر للرابطة
UV/Visible فوق البنفسجي-المرئي	Electronic الكترونية
Infrared تحت الحمراء	Vibrational اهتزازات
Microwave ميكروويف	Rotational دوران
Radio Frequency الراديو (NMR)	Nuclear and Electronic Spin دوران الأنوية والإلكترونات

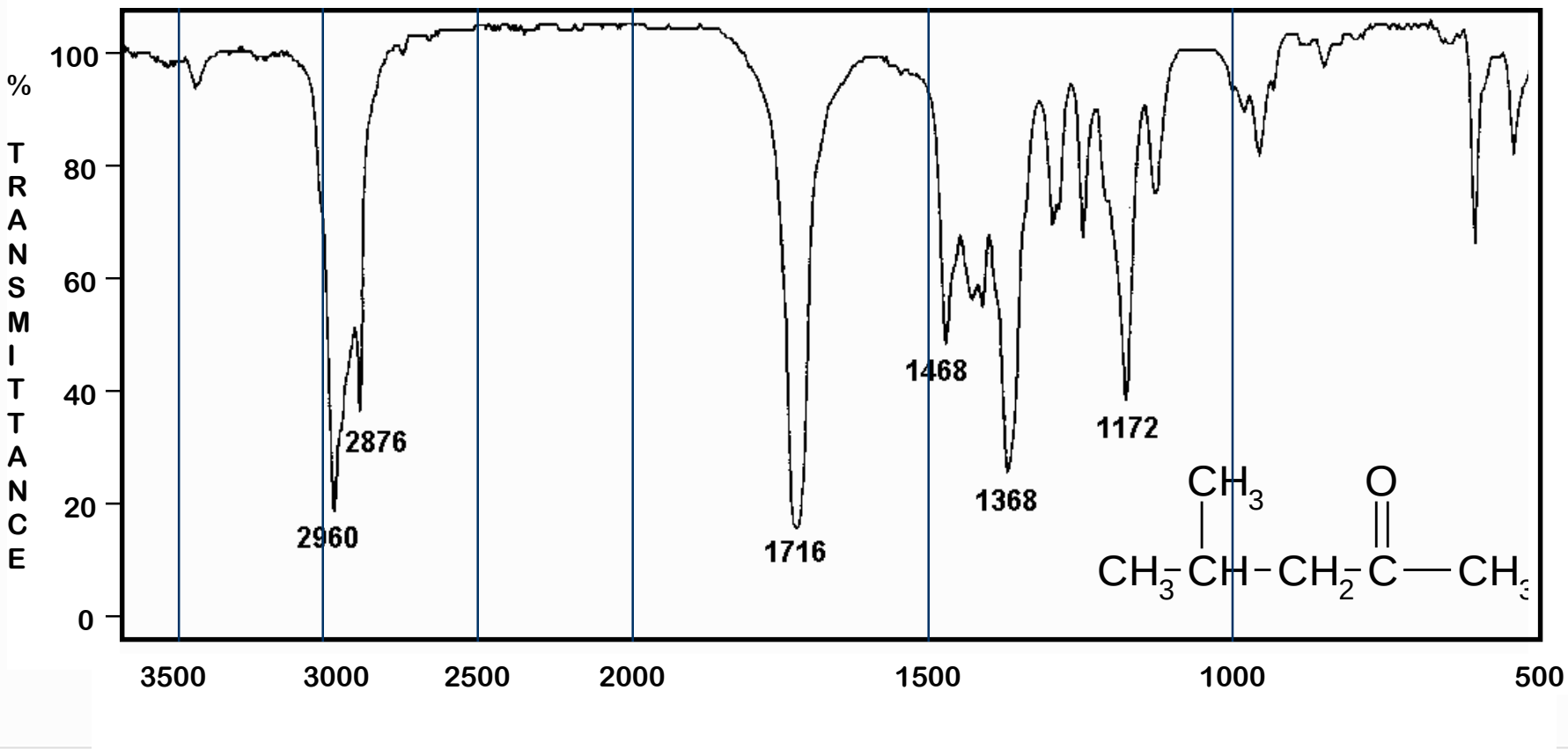
جهاز مبسط للأشعة تحت الحمراء



KETONE

4-Methyl-2-pentanone

C-H < 3000, C=O @ 1715 cm^{-1}



WAVELENGTH (cm-1)

AN INFRARED SPECTRUM

الوحدات المستخدمة في طيف الأشعة تحت الحمراء

WAVENUMBERS العدد الموجي ($\bar{\nu}$)

$\bar{\nu}$ = wavenumbers (cm^{-1})

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(cm)}$$

λ = wavelength طول الموجة (cm)

ν = التردد frequency = $\bar{\nu}c$

c = speed of light

$c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec

or

$$\nu = \left(\frac{1}{\lambda}\right) c = \frac{c}{\lambda}$$

$$\frac{cm/sec}{cm} = \frac{1}{sec}$$

يتناسب العدد الموجي طرديا مع التردد

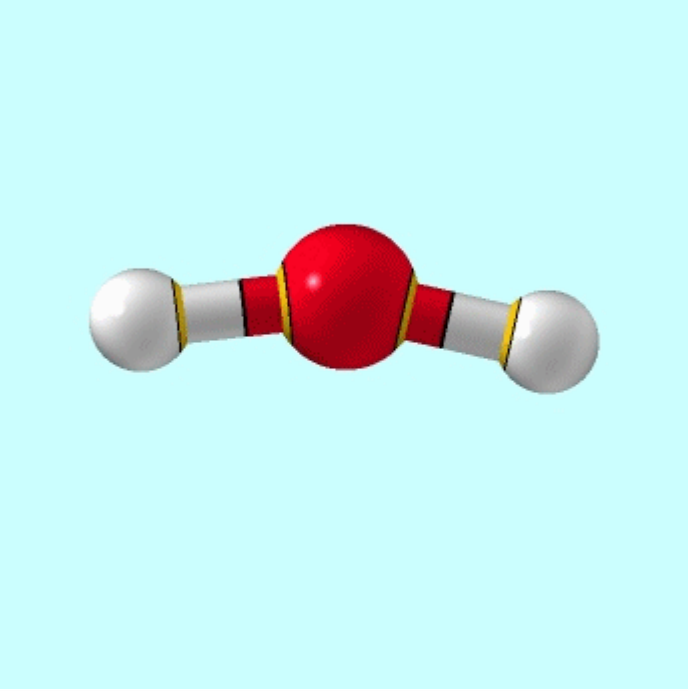
- تحول الأطوال الموجية المعبر عنها بالميكرون الى العدد الموجي بالمعادلة التالية :

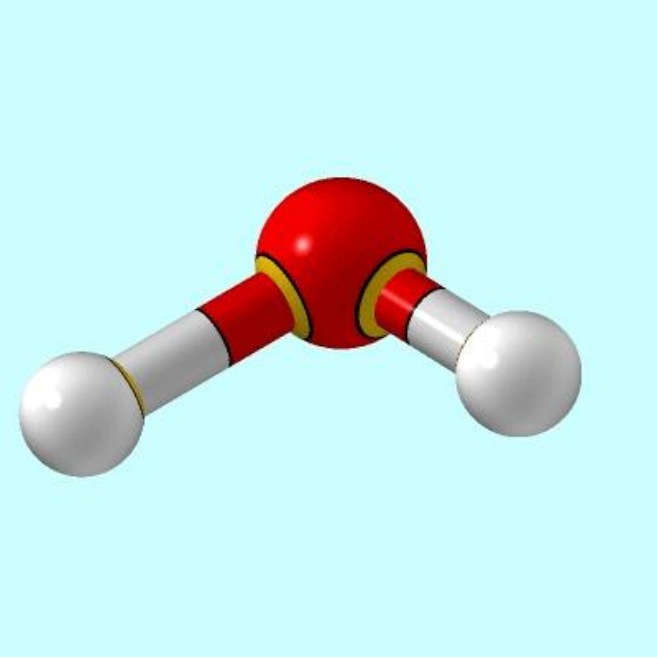
$$\nu = \frac{10^4}{\lambda}$$

طاقة الإشعة تحت الحمراء (20000-800nm)

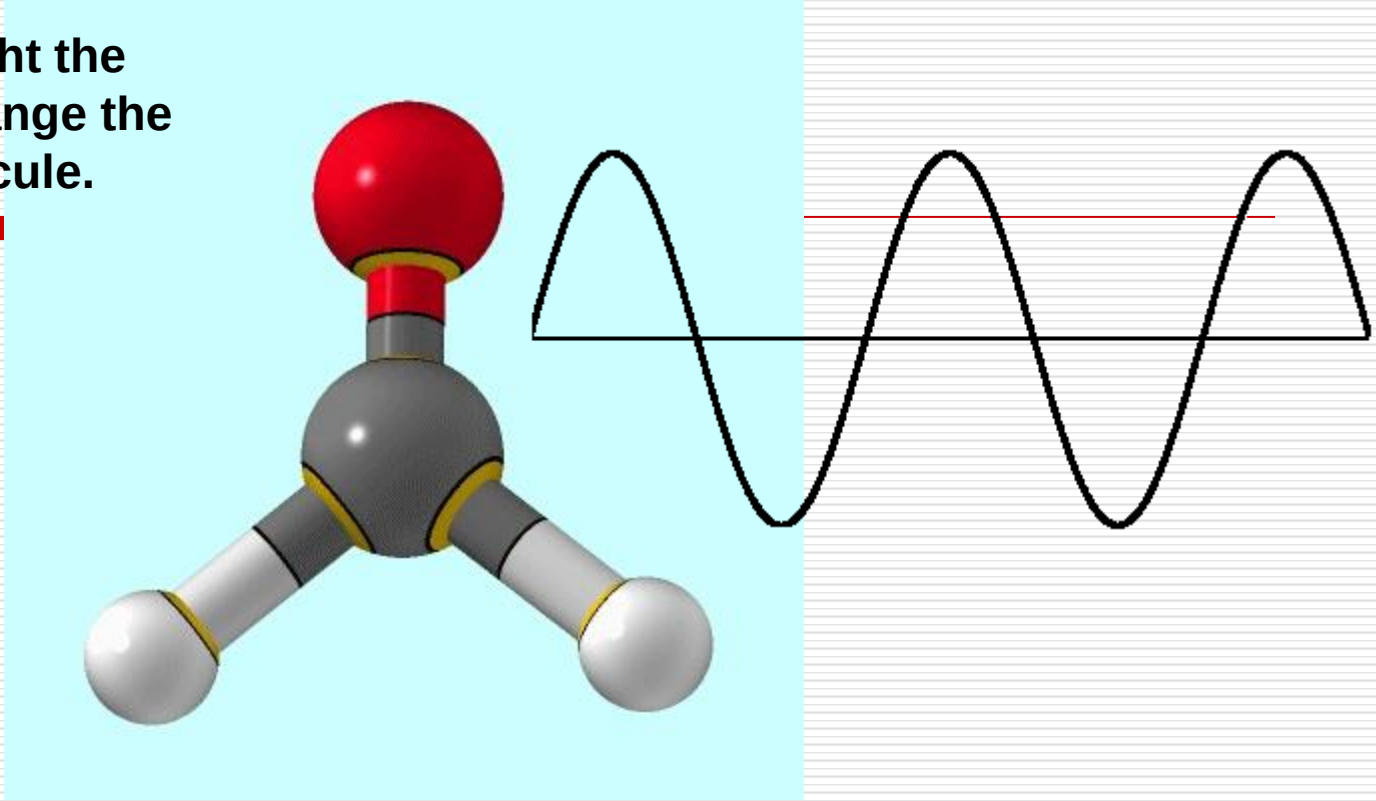
- لا تكفي لإحداث اثارة الكترونية في معظم المركبات العضوية الا انها كافية لإحداث اهتزازات امتطاط (stretching) واثناء (bending) في الروابط .
- وتستجيب جميع انواع الروابط في المركبات العضوبة لتحدث فيها اهتزازات من هذا القبيل .
- لذلك تمتص في منطقة الضوء تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الإمتصاص الى تغير في العزم القطبي

- ولكثرة ما في الجزيئات من انواع الروابط ولتعدد طرق اهتزازاتها فإن طيف IR يحتوي في العادة على عدد كبير من الإمتصاصات كما يحصل بينها كثير من التداخلات .
- ولذلك فالمختصون يتوصلون الى قدر كبير من المعلومات ولكنهم يكتفون بالتعرف على امتصاصات المجموعات الوظيفية الشهيرة .
- وبعض انماط الإستبدال على الروابط المزدوجة او الحلقات الأروماتية .
- ولذلك اعدت جداول خاصة يستعان بها لهذا الغرض .

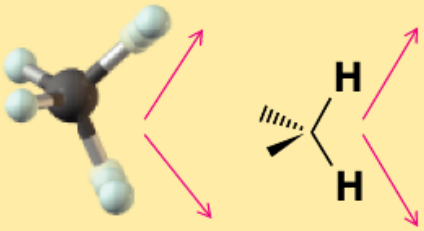




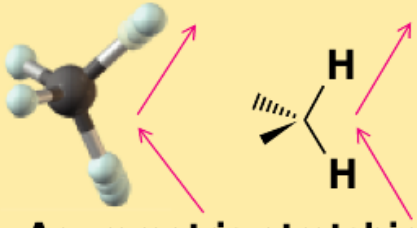
To interact with light the vibration must change the dipole of the molecule.



http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir2

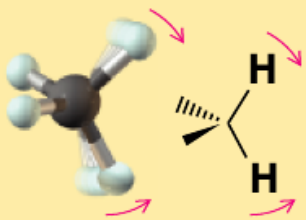


Symmetric stretching

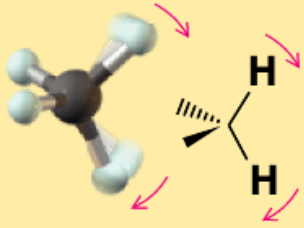


Asymmetric stretching

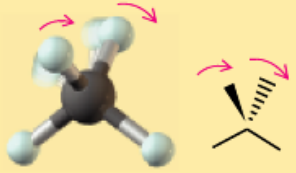
Stretching vibrations



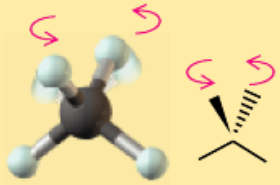
Scissoring



Rocking

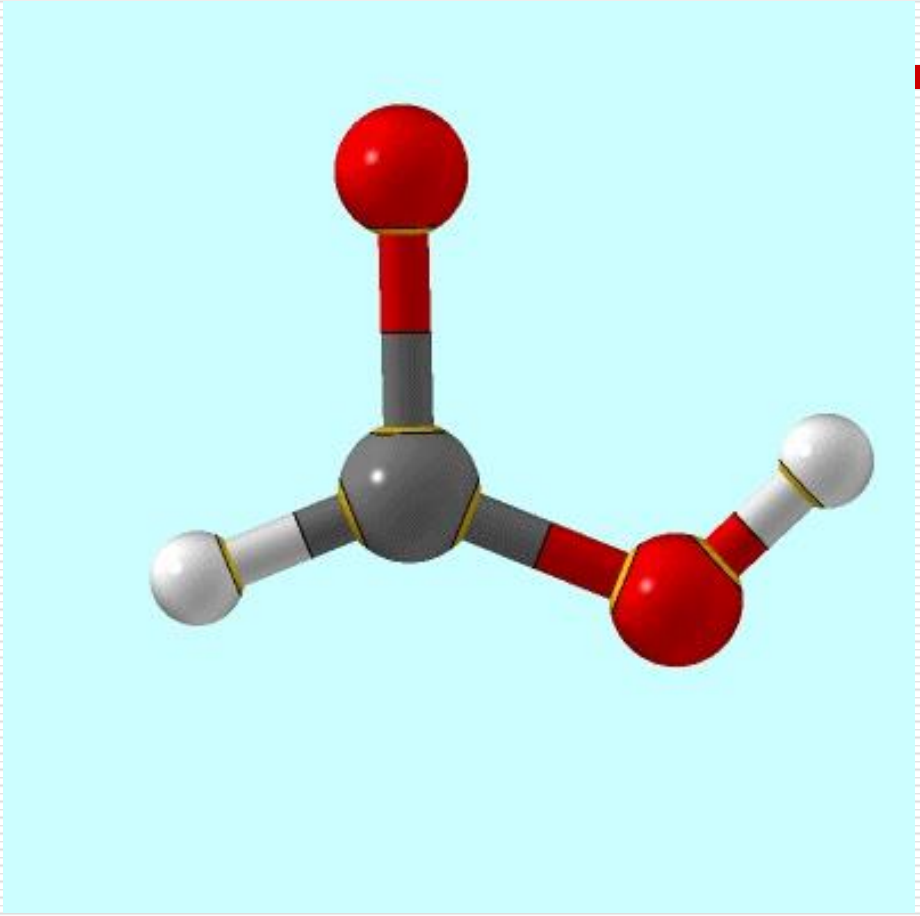


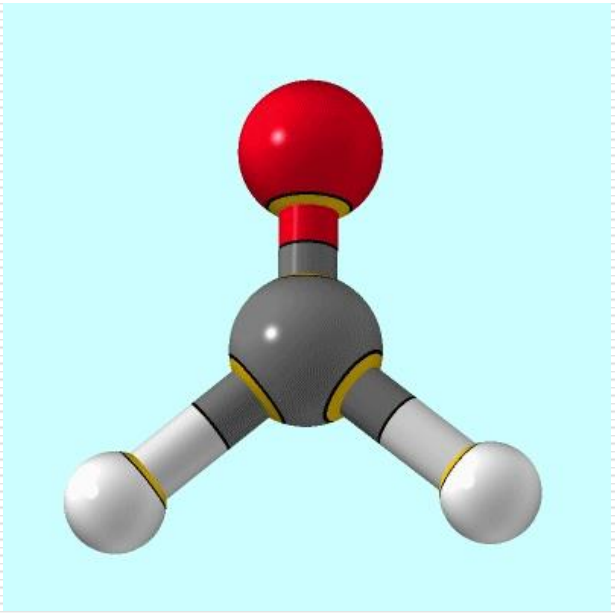
Wagging

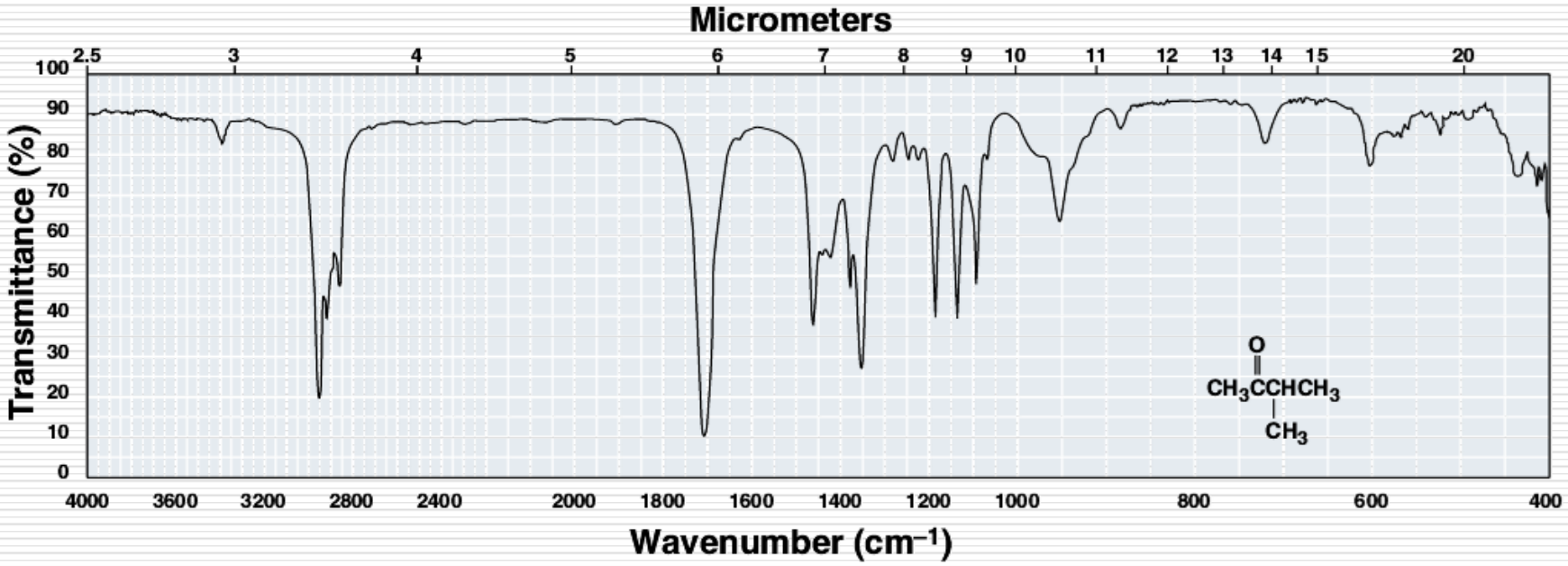


Twisting

Bending vibrations






Micrometers
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
20
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Transmittance (%)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
Wavenumber (cm−1)
O
CH3CCHCH3
CH3

العزم القطبي

DIPOLE MOMENTS

العزم القطبي

فقط الروابط والتي لها عزم قطبي ملحوظ تستطيع امتصاص الأشعة تحت الحمراء

الروابط والتي لا تمتص الشعة تحت الحمراء تتكون من :

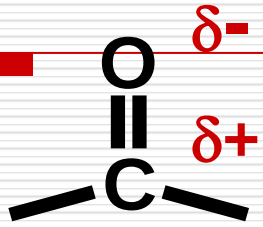
- Symmetrically substituted alkenes and alkynes

- Many types of C-C Bonds
- Symmetric diatomic molecules

H-H Cl-Cl

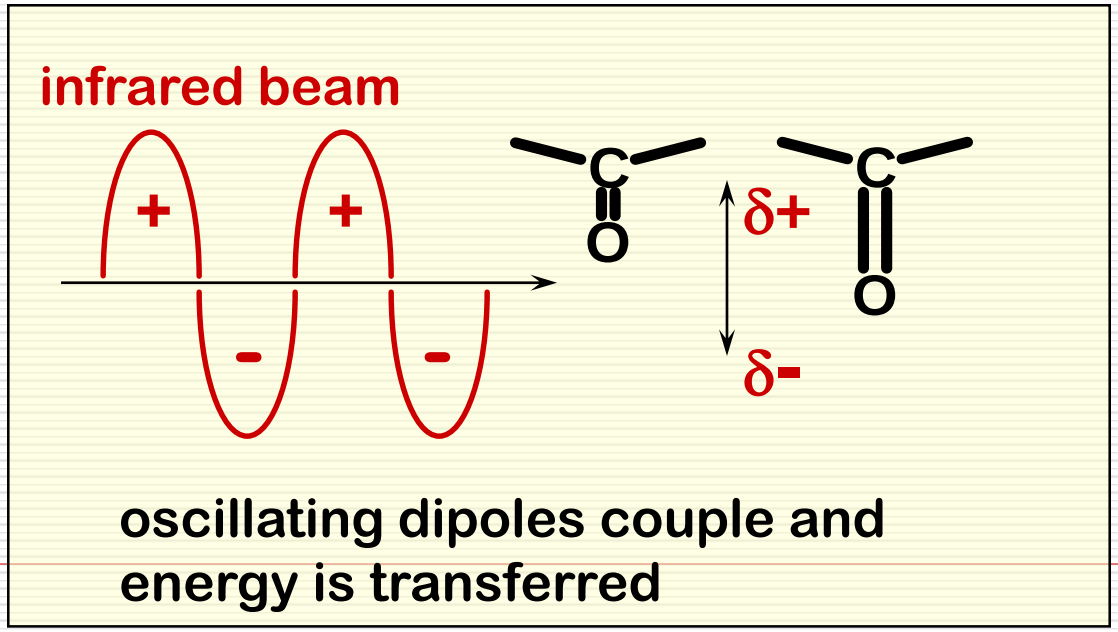
المجموعات التي تمتص بدرجة كبيرة

مجموعة الكربونيل من المجموعات عالية الإمتصاص



كذلك مجموعتي روابط
O-H and C-O

O—H C—O



اقتراحات عامة لكيفية تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب مجهول

1) هل مجموعة الكربونيل C=O موجودة في المدى ($1820\text{-}1660\ cm^{-1}$) ؟

اذا كان الجواب نعم فانظر الى التالي:

- مجموعة O-H للأحماض موجودة عند (3400-2400cm-1)
- مجموعة N-H للأميدات موجودة عند (~3400 cm-1)
- مجموعة C-O للإسترات موجودة عند (1300-1000 cm-1)
- مجموعتي C=O للأنهيدريدات وهي امتصاصان عند(1810-1760cm-1)
- مجموعة C-H للألدهيدات موجودة عند (2850-2750 cm-1)
- مجموعة الكيتونات في حالة عدم تواجد السابق

3) في حالة عدم تواجد C=O

نبحث امكانية وجود التالي ؟

1. الكحولات نبحث عن O-H عند (3400-3300cm^{-1}) وتتأكد بوجود امتصاص لـ C-O عند (1300-1000 cm^{-1})
2. الأمينات نبحث عن N-H عند (~3400 cm^{-1})
3. الإيثرات ونبحث عن C-O عند (1300-1000 cm^{-1})

4) الروابط الثنائية C=C/ الحلقة الأروماتية

1. اذا كانت رابطة C=C فانها تتواجد عند الإمتصاص ($\sim 1650\ cm^{-1}$)

2. اذا كانت رابطة C=C خاصة بالحلقة الأروماتية فانها تتواجد عند الإمتصاص ($1600\text{-}1450\ cm^{-1}$)

3. اذا كانت رابطة C-H خاصة بمجموعة vinyl فانها تتواجد عند الإمتصاص ($>3000\ cm\text{-}1$)

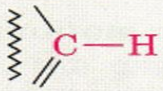
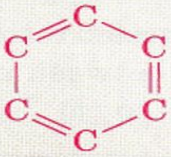
5) الروابط الثلاثية

1. مجموعة النيترايل C≡N تتواجد عند (~2250 cm-1)
2. مجموعة C≡C فإنها تتواجد عند (~2150 cm-1)
3. الرابطة C-H الخاصة بمجموعة الكاين الطرفية تجدها عند (~3300cm-1)

1. مجموعة النيترو N-O في المناطق التالية (1600-1530 & 1390-1300 cm-1)

2. الهيدروكربونات : ما عدا السابق جميعه

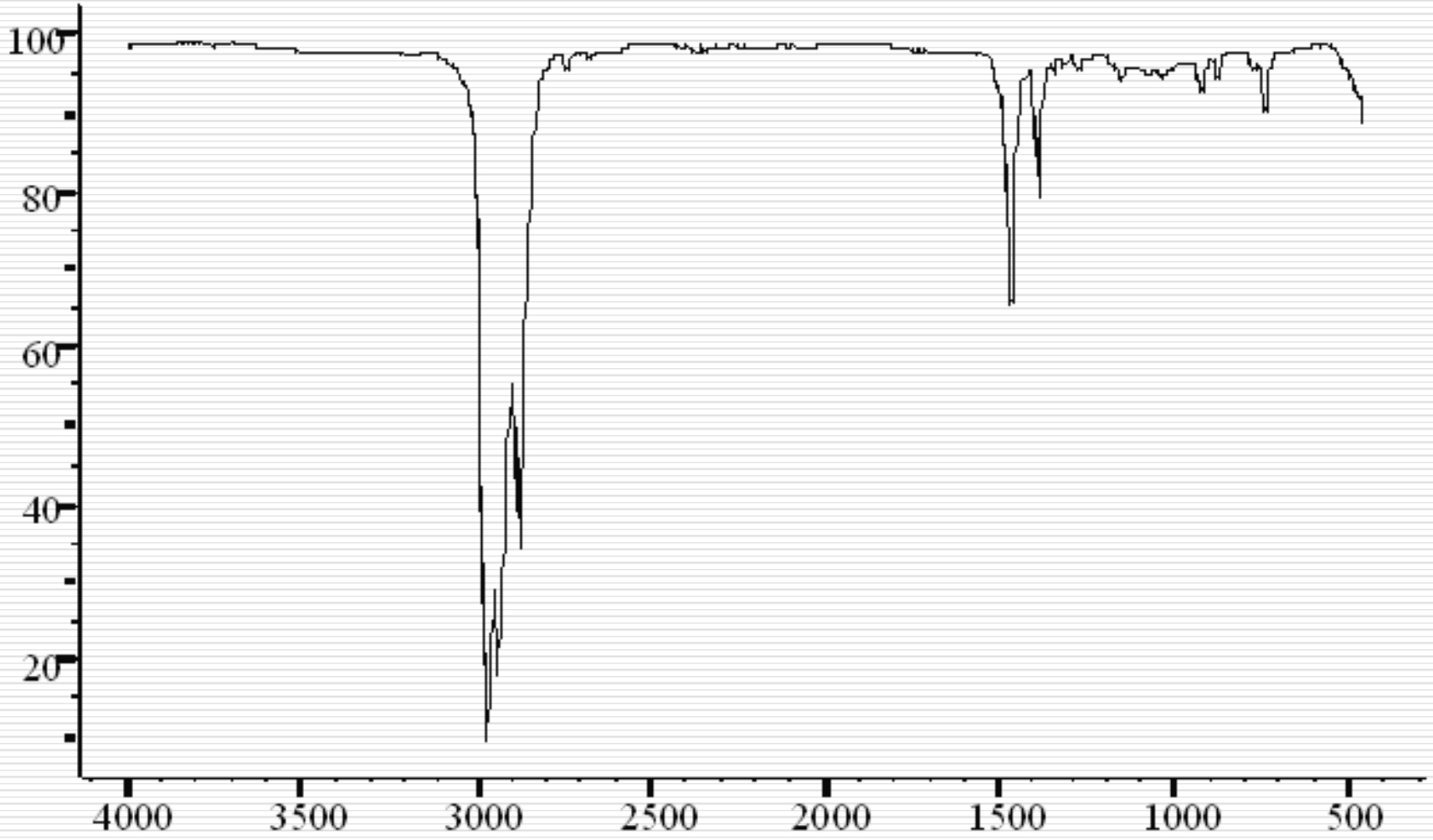
TABLE 12.1 Characteristic IR Absorptions of Some Functional Groups

Functional group class	Band position (cm^{-1})	Intensity of absorption
Alkanes, alkyl groups		
C—H	2850–2960	Medium to strong
Alkenes		
=C—H	3020–3100	Medium
C=C	1640–1680	Medium
Alkynes		
≡C—H	3300	Strong
—C≡C—	2100–2260	Medium
Alkyl halides		
C—Cl	600–800	Strong
C—Br	500–600	Strong
C—I	500	Strong
Alcohols		
O—H	3400–3650	Strong, broad
C—O	1050–1150	Strong
Aromatics		
	3030	Weak
	1660–2000	Weak
	1450–1600	Medium
Amines		
N—H	3300–3500	Medium
C—N	1030–1230	Medium
Carbonyl compounds[a]		
C=O	1670–1780	Strong
Carboxylic acids		
O—H	2500–3100	Strong, very broad
Nitriles		
C≡N	2210–2260	Medium
Nitro compounds		
NO_2	1540	Strong

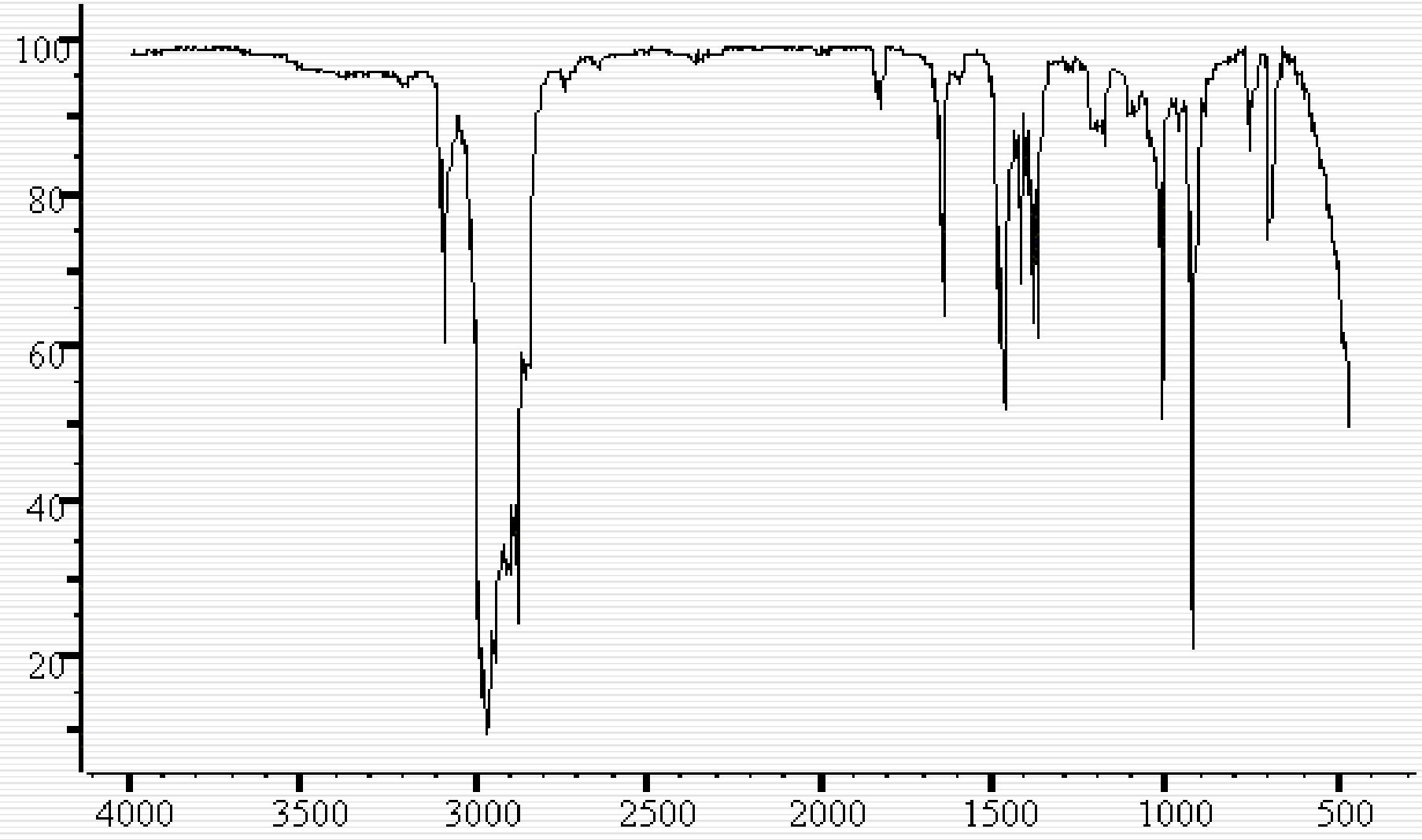
[a]Carboxylic acids, esters, aldehydes, and ketones.

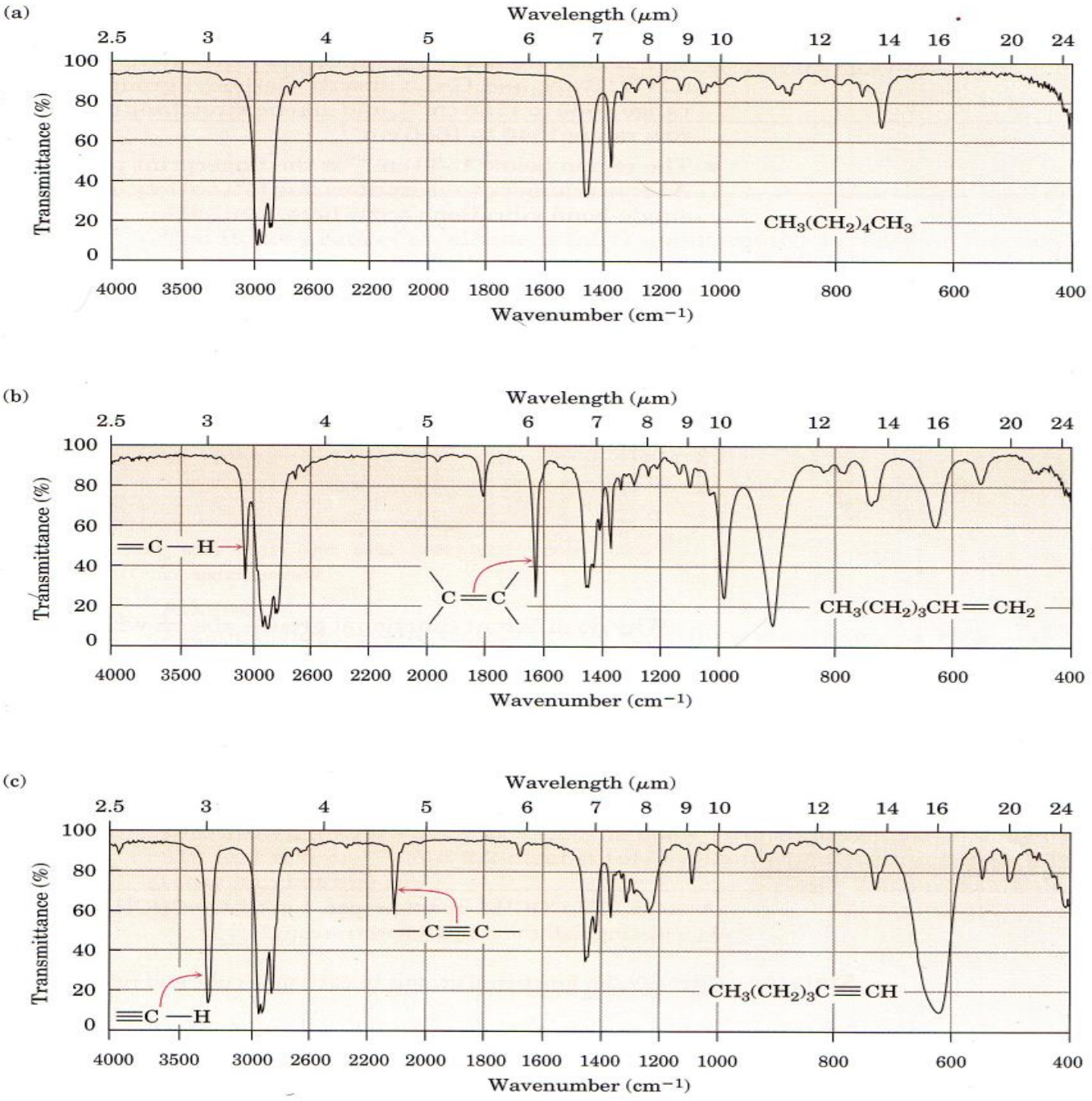
امثلة

الكان (بنتان)



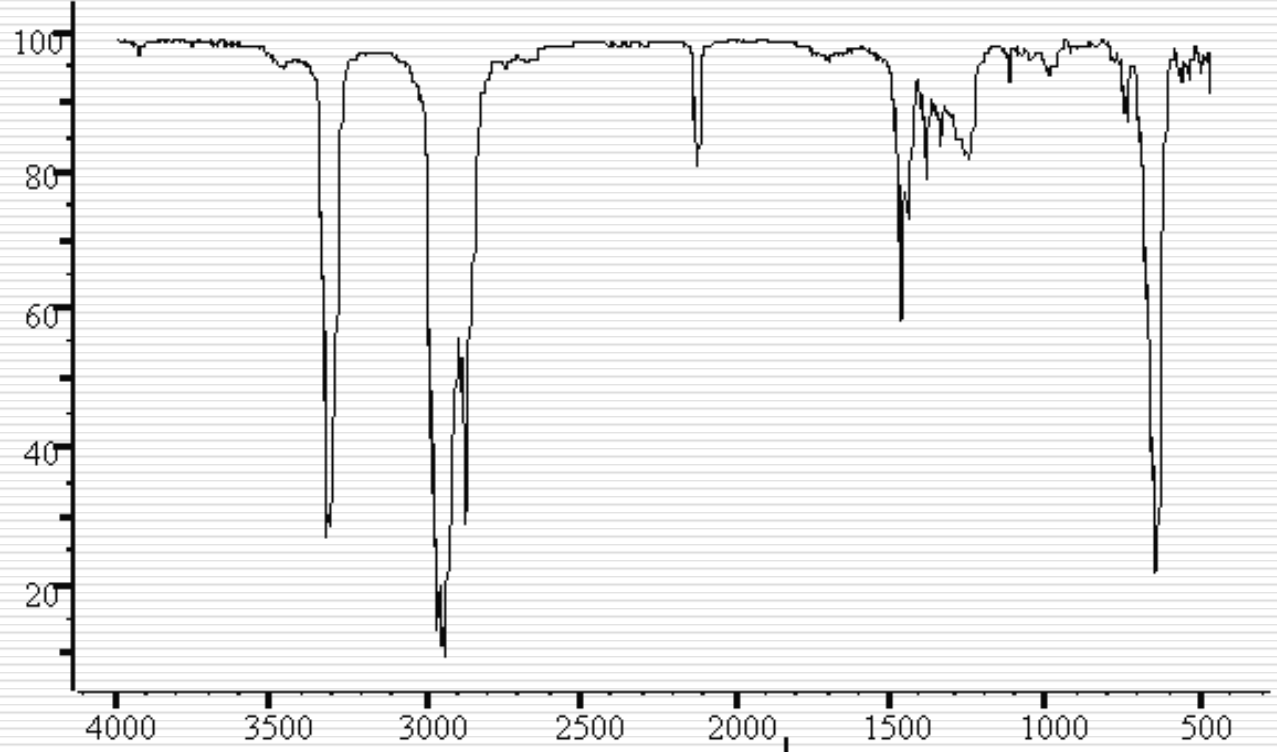
3,3-dimethyl-1-hexene الكين(بديل واحد)



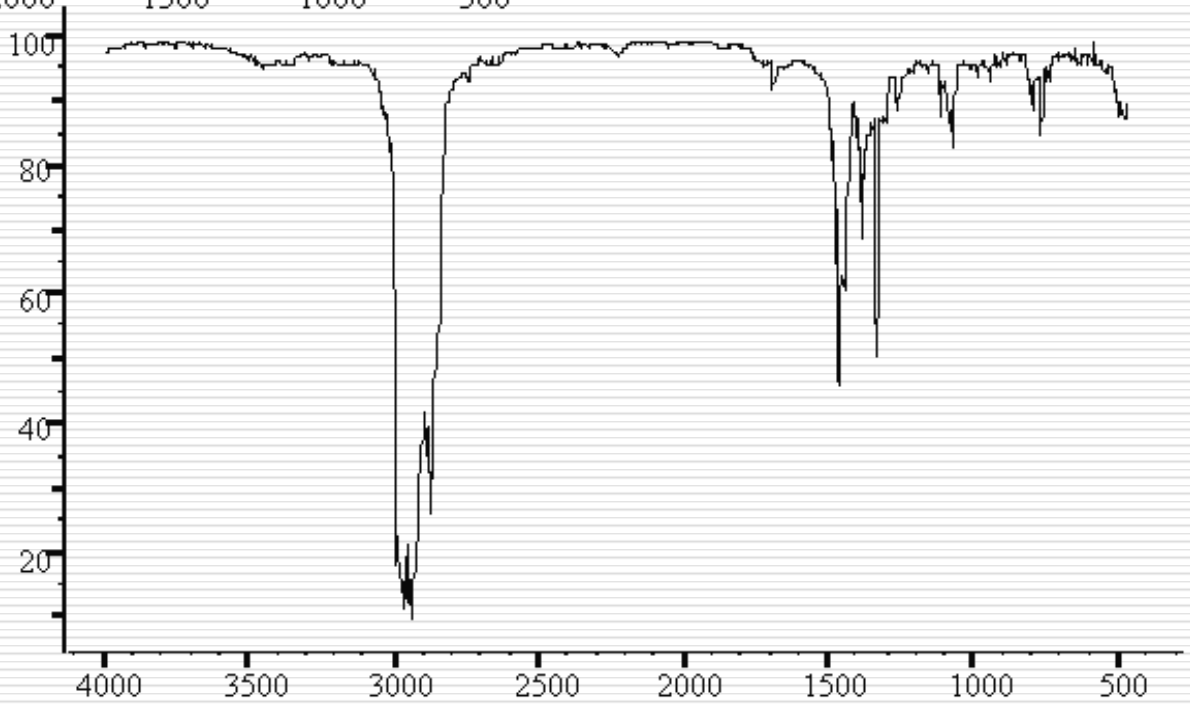

(a)
Wavelength (μm)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 20 24
Transmittance (%)
100 80 60 40 20 0
CH3(CH2)4CH3
4000 3500 3000 2600 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
Wavenumber (cm−1)
(b)
Wavelength (μm)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 20 24
Transmittance (%)
100 80 60 40 20 0
=C—H
C=C
CH3(CH2)3CH=CH2
4000 3500 3000 2600 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
Wavenumber (cm−1)
(c)
Wavelength (μm)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 20 24
Transmittance (%)
100 80 60 40 20 0
—C≡C—
≡C—H
CH3(CH2)3C≡CH
4000 3500 3000 2600 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
Wavenumber (cm−1)

الكاين

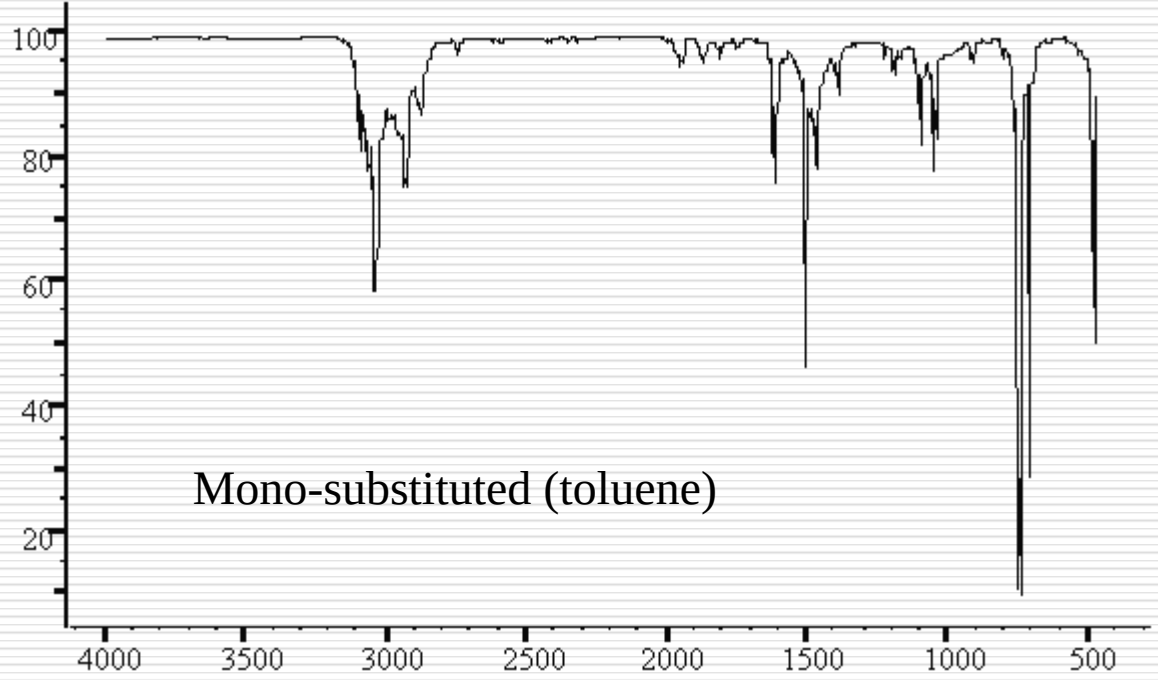
Terminal (1-heptyne)



Internal (3-octyne)

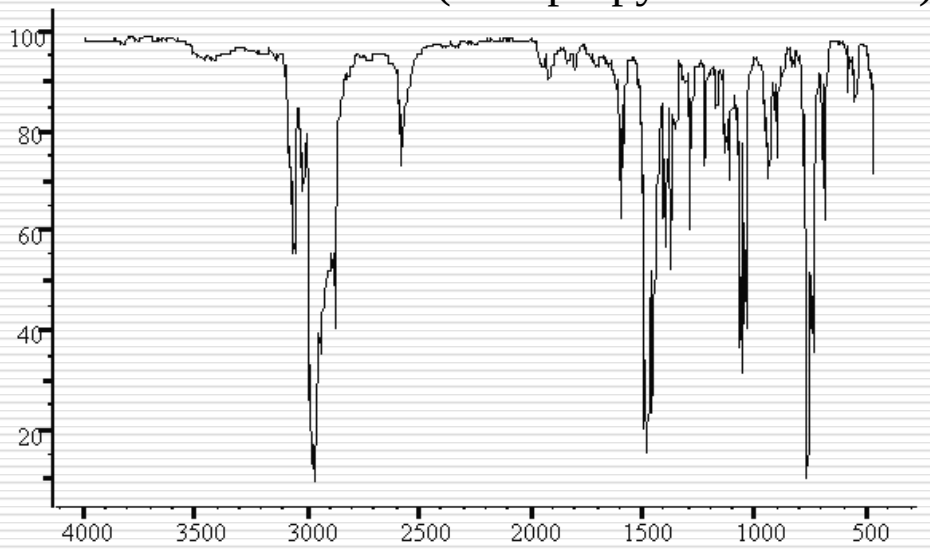


المركبات الأروماتية

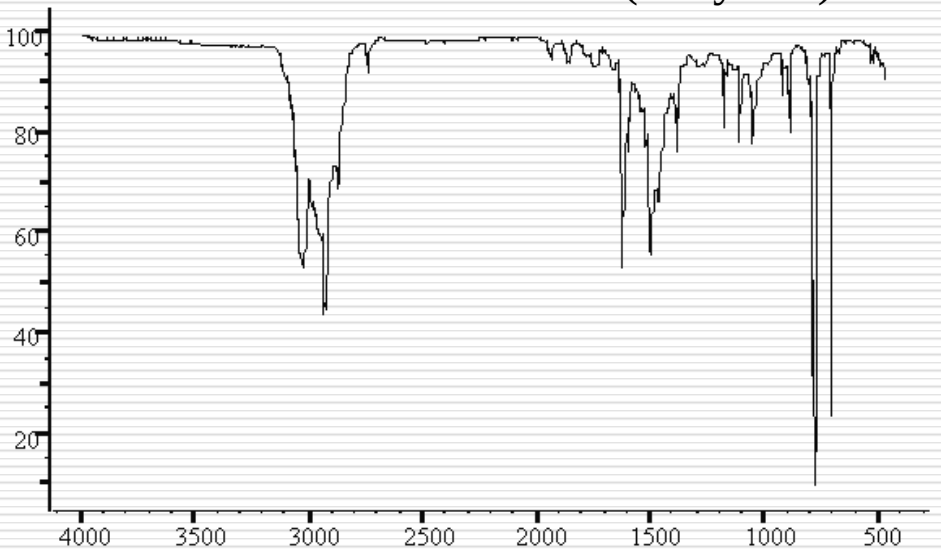


Mono-substituted (toluene)

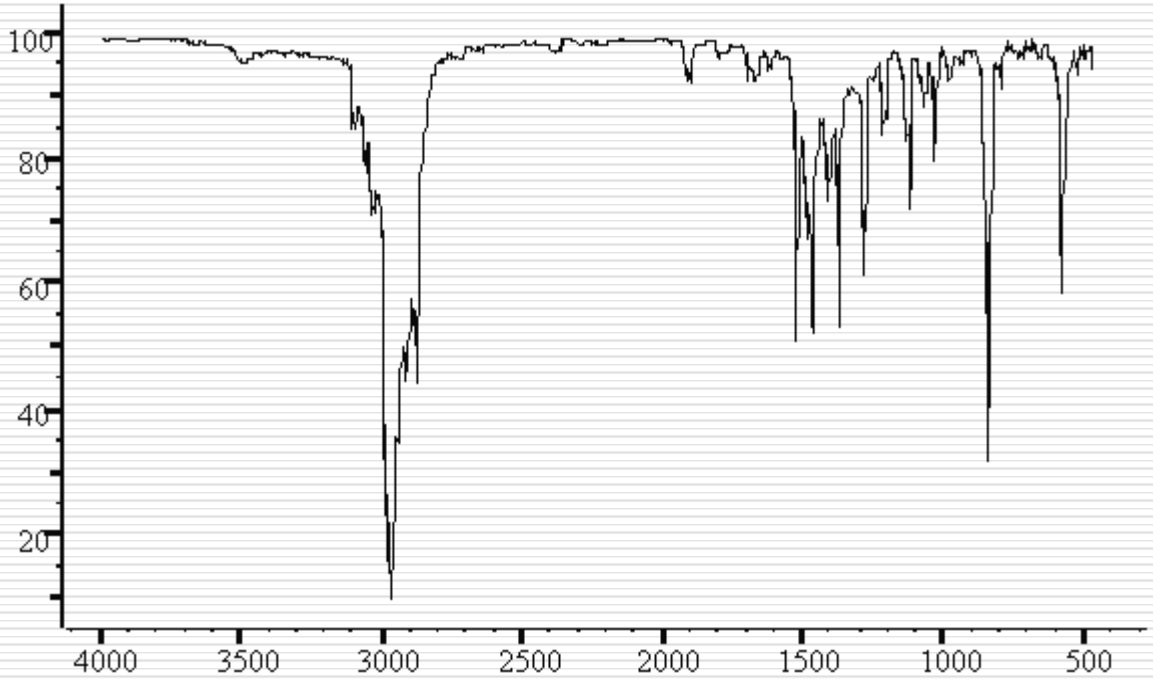
Ortho-substituted (*o*-isopropylbenzenethiol)

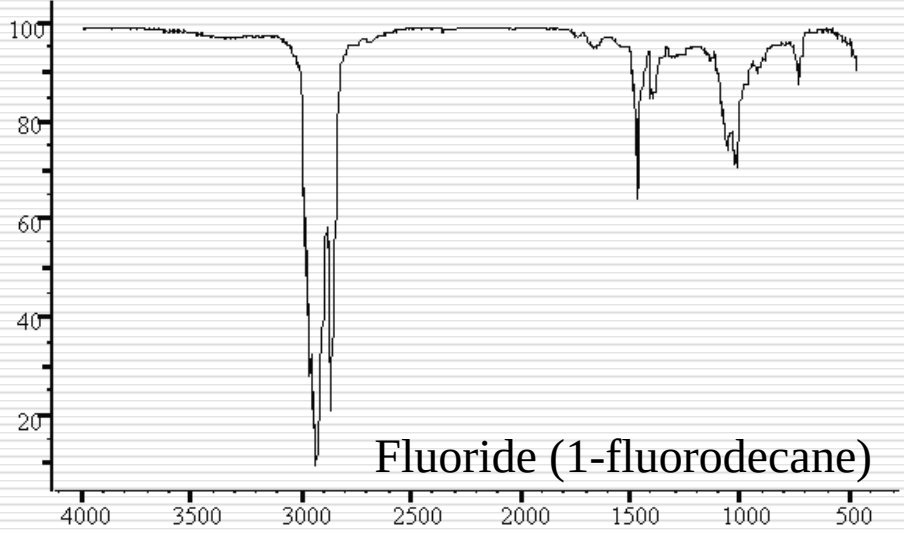


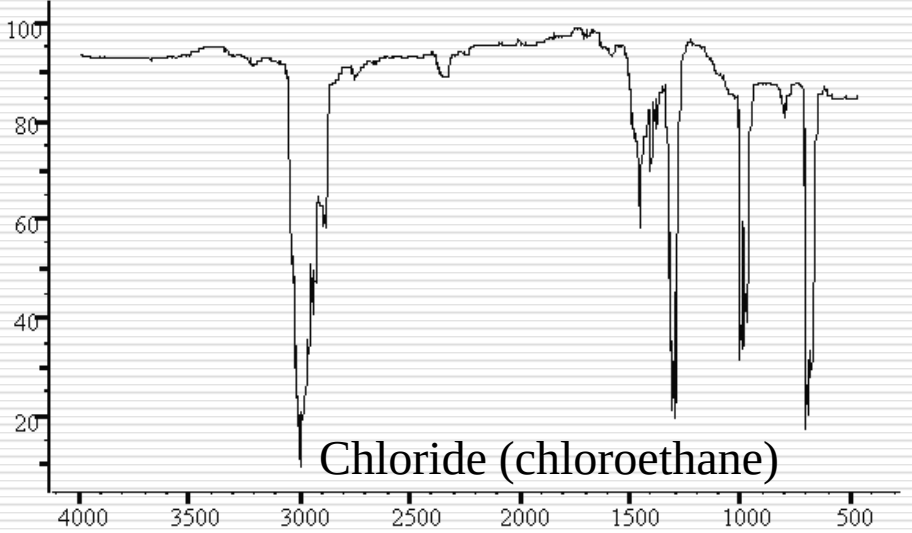
Meta-substituted (*m*-xylene)



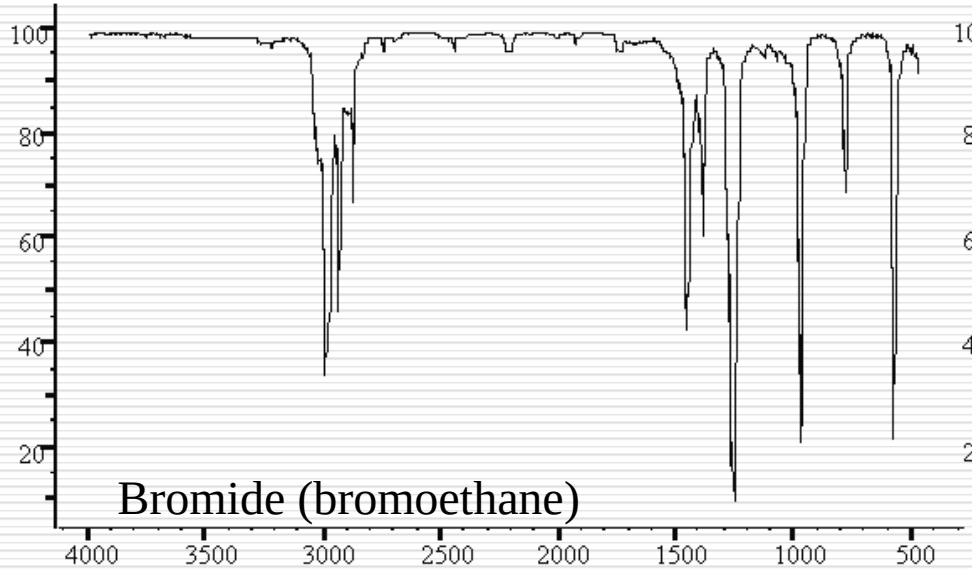
Para-substituted (*p-tert*-butylethylbenzene)

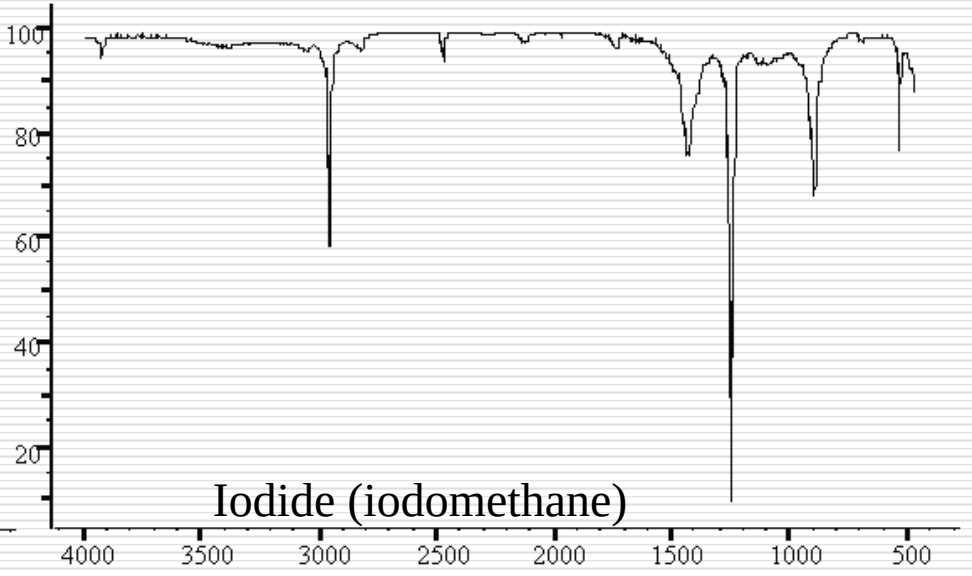




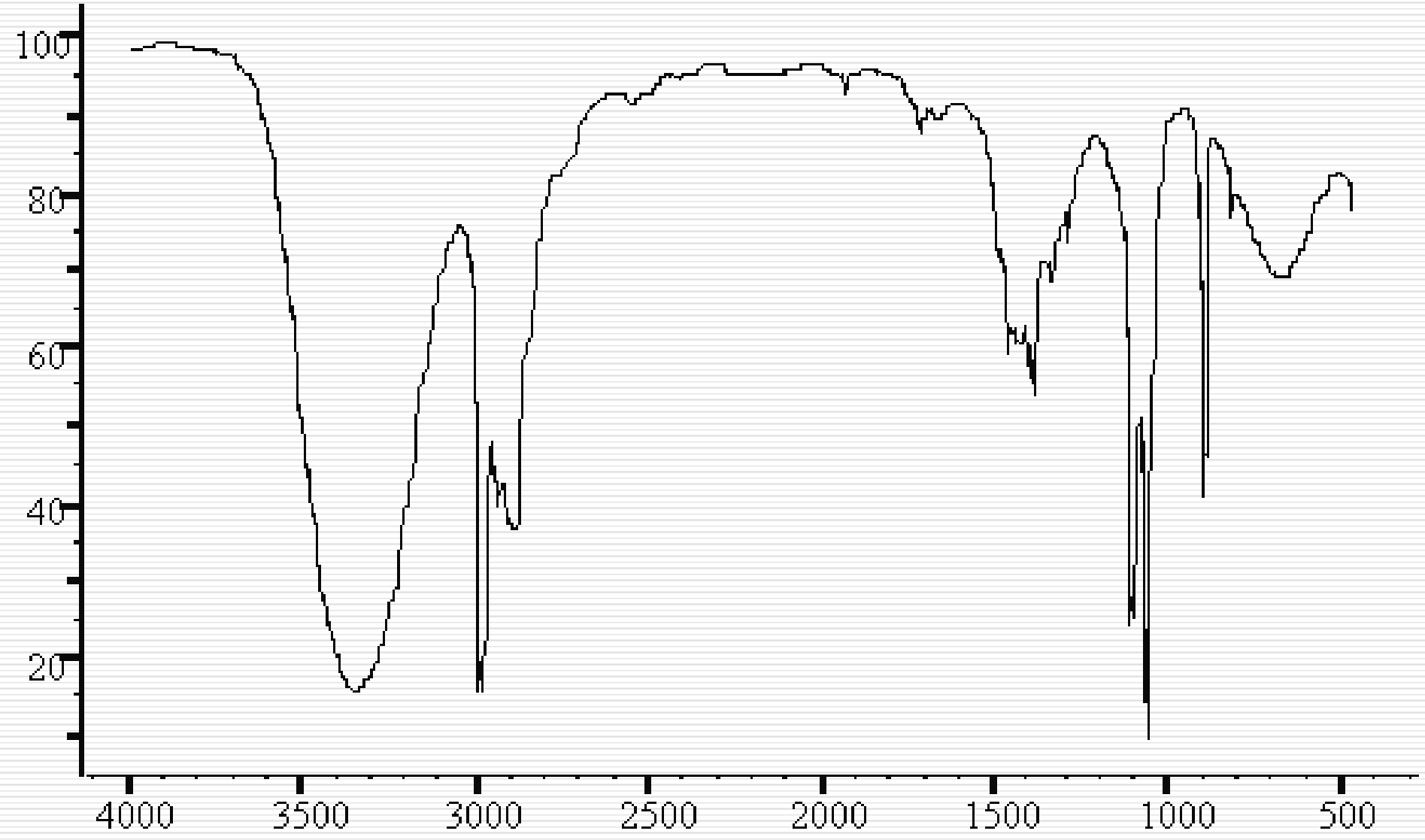


Alkyl halides

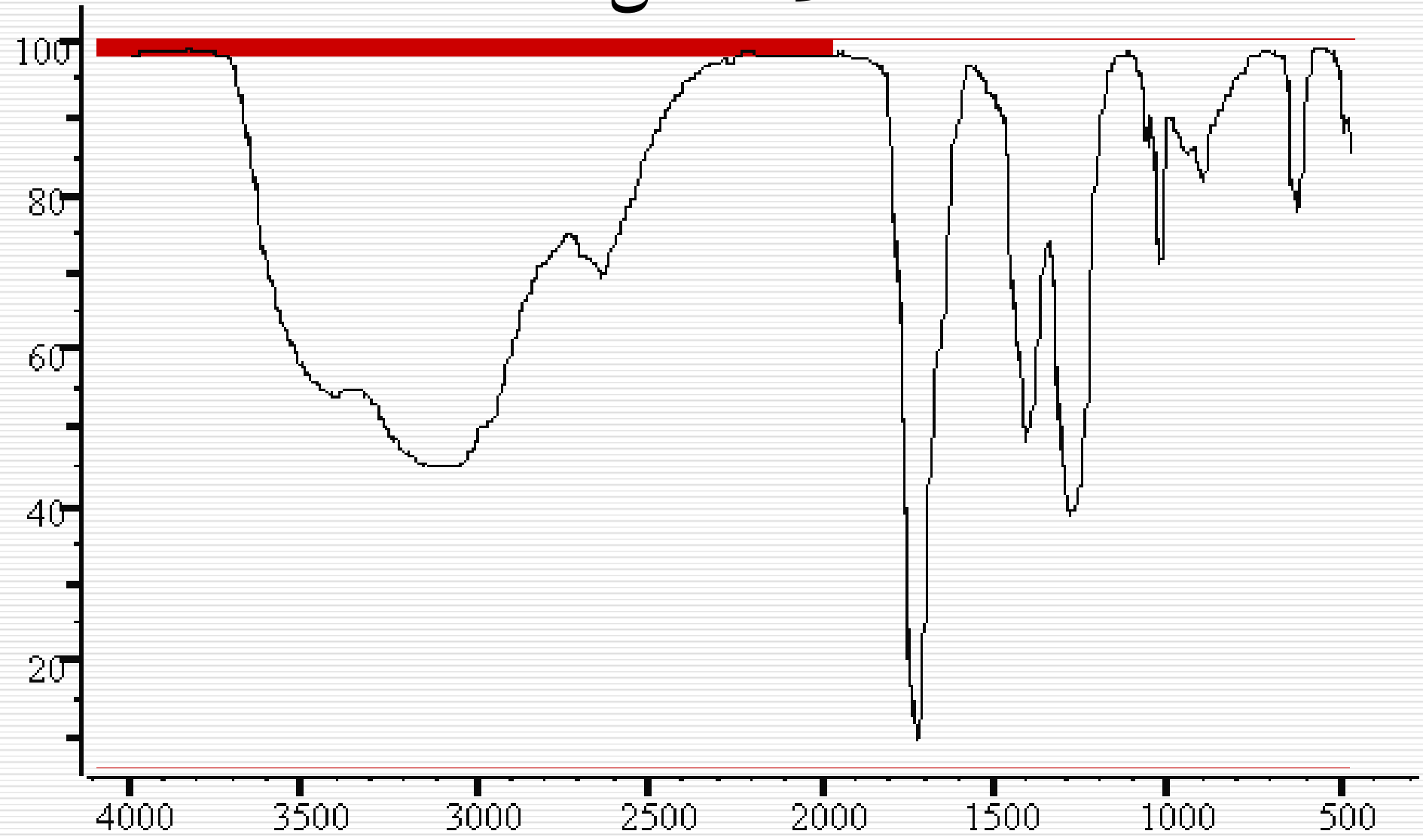




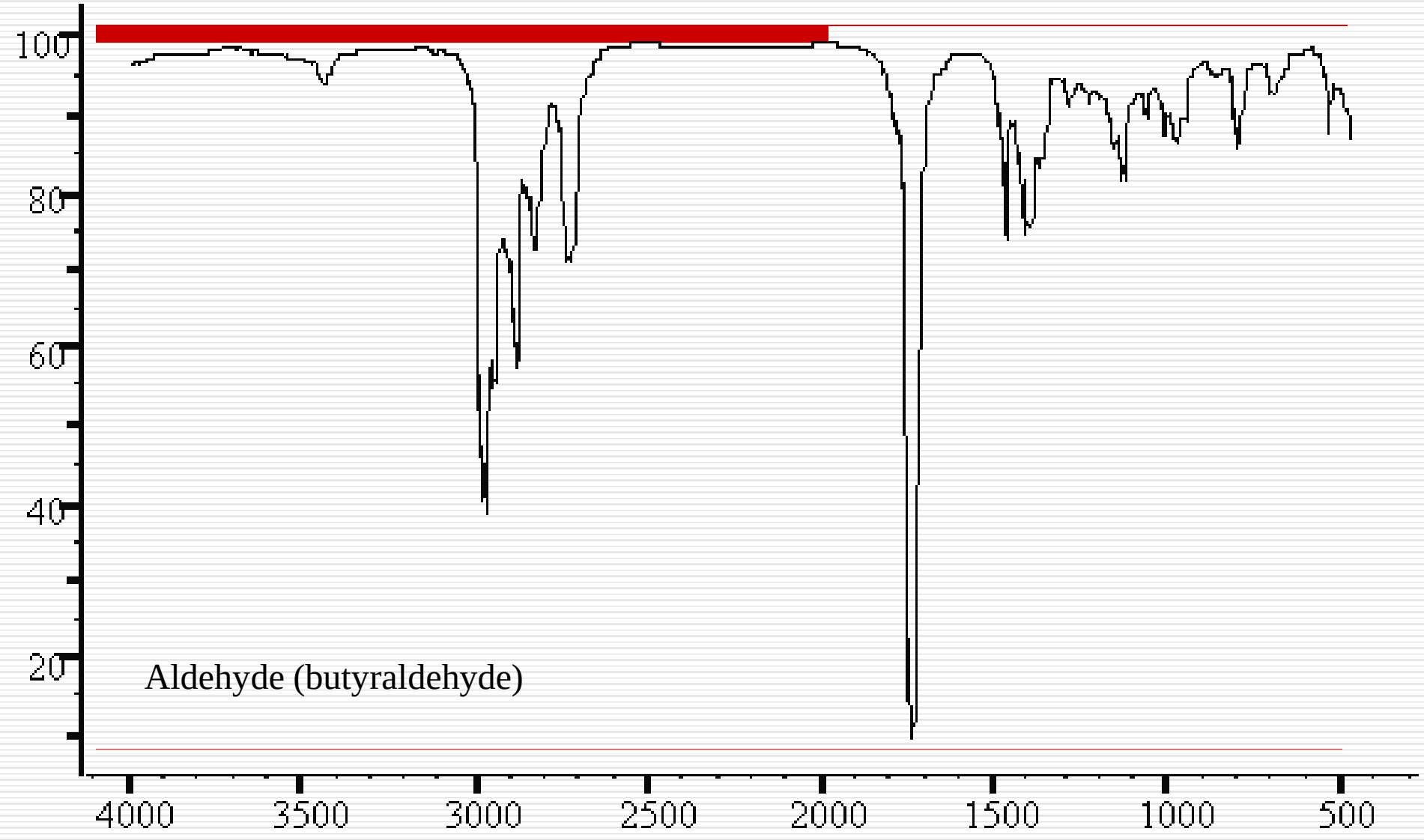
الكحولات



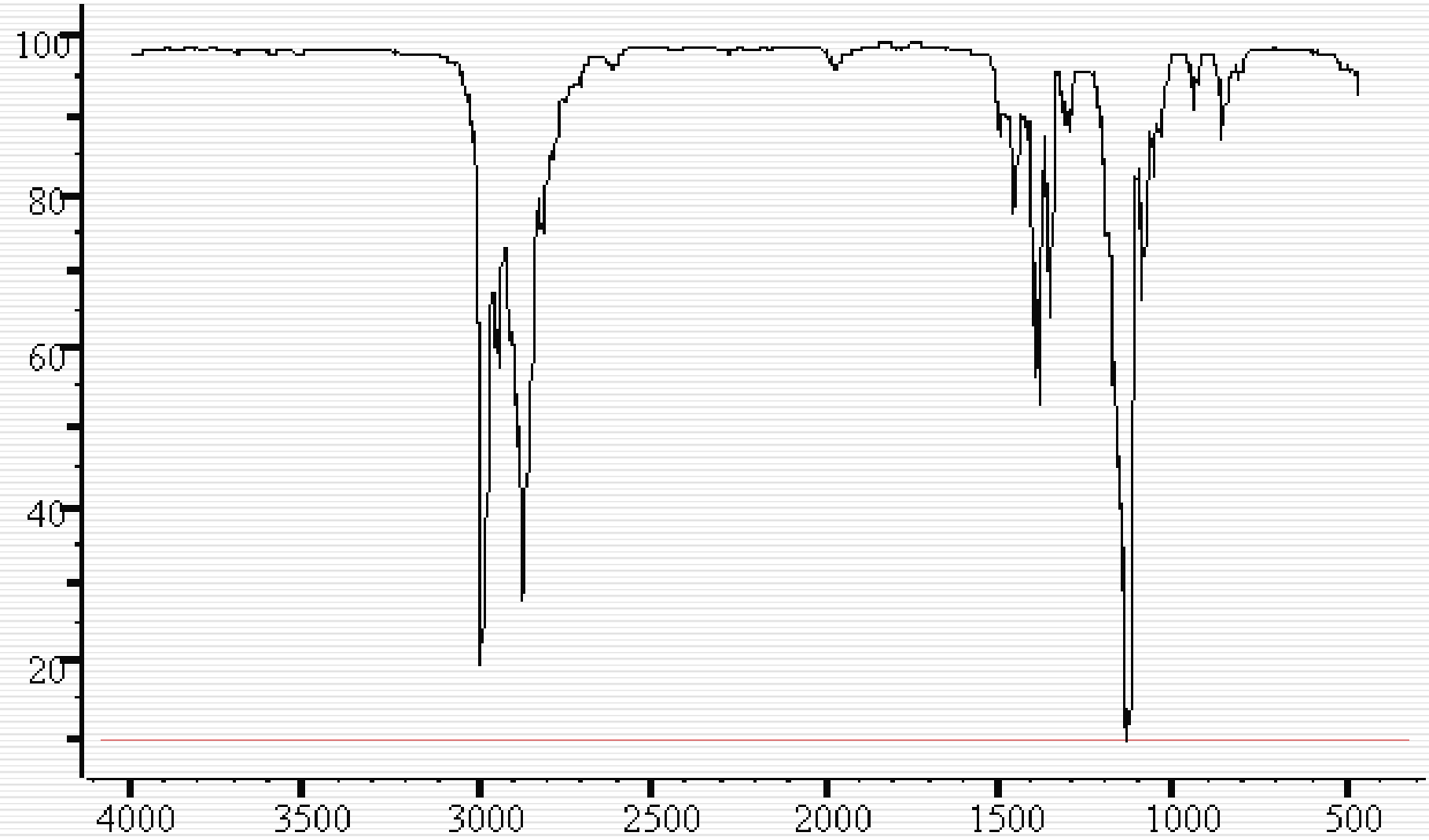
الأحماض



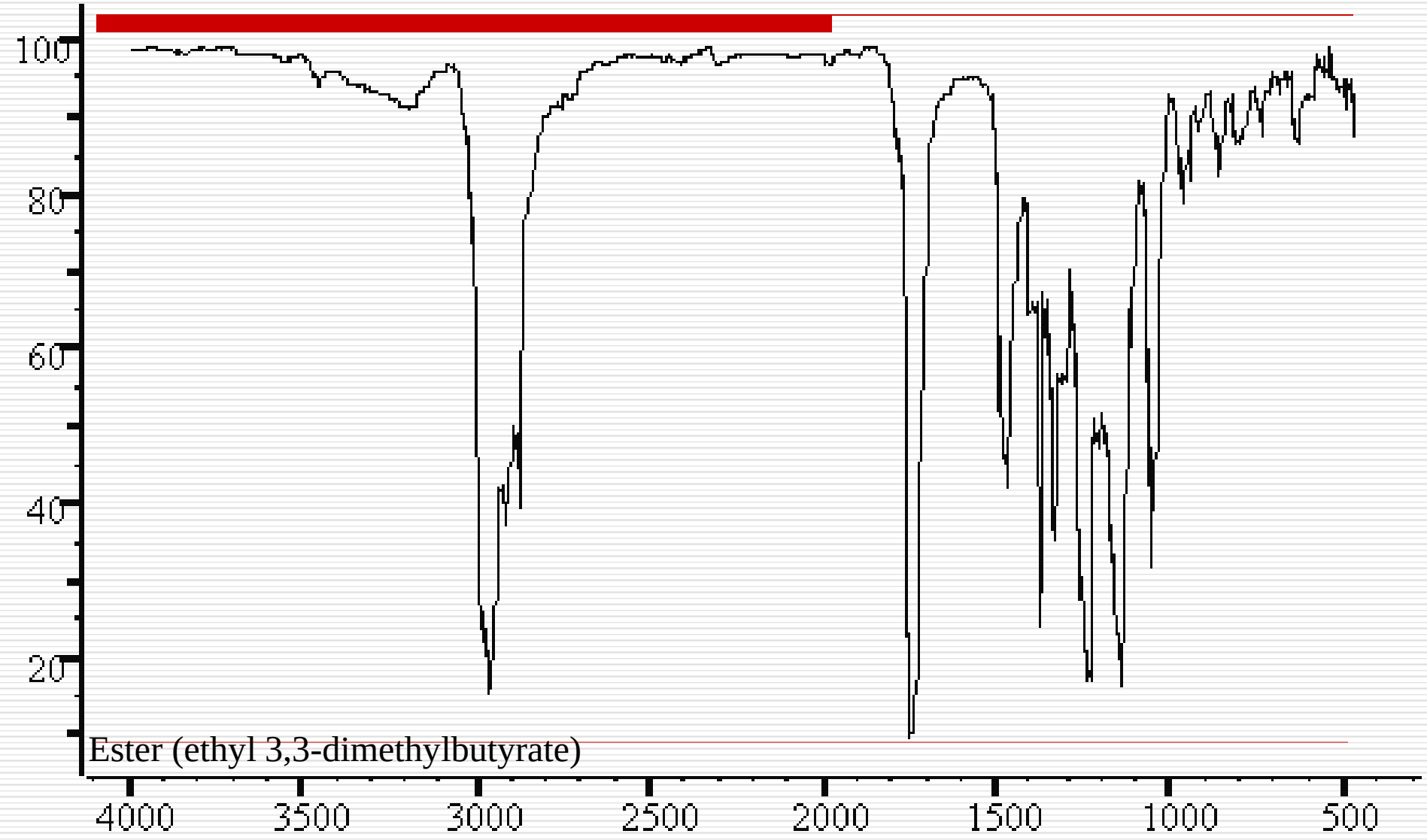
الألدهيدات


100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Aldehyde (butyraldehyde)

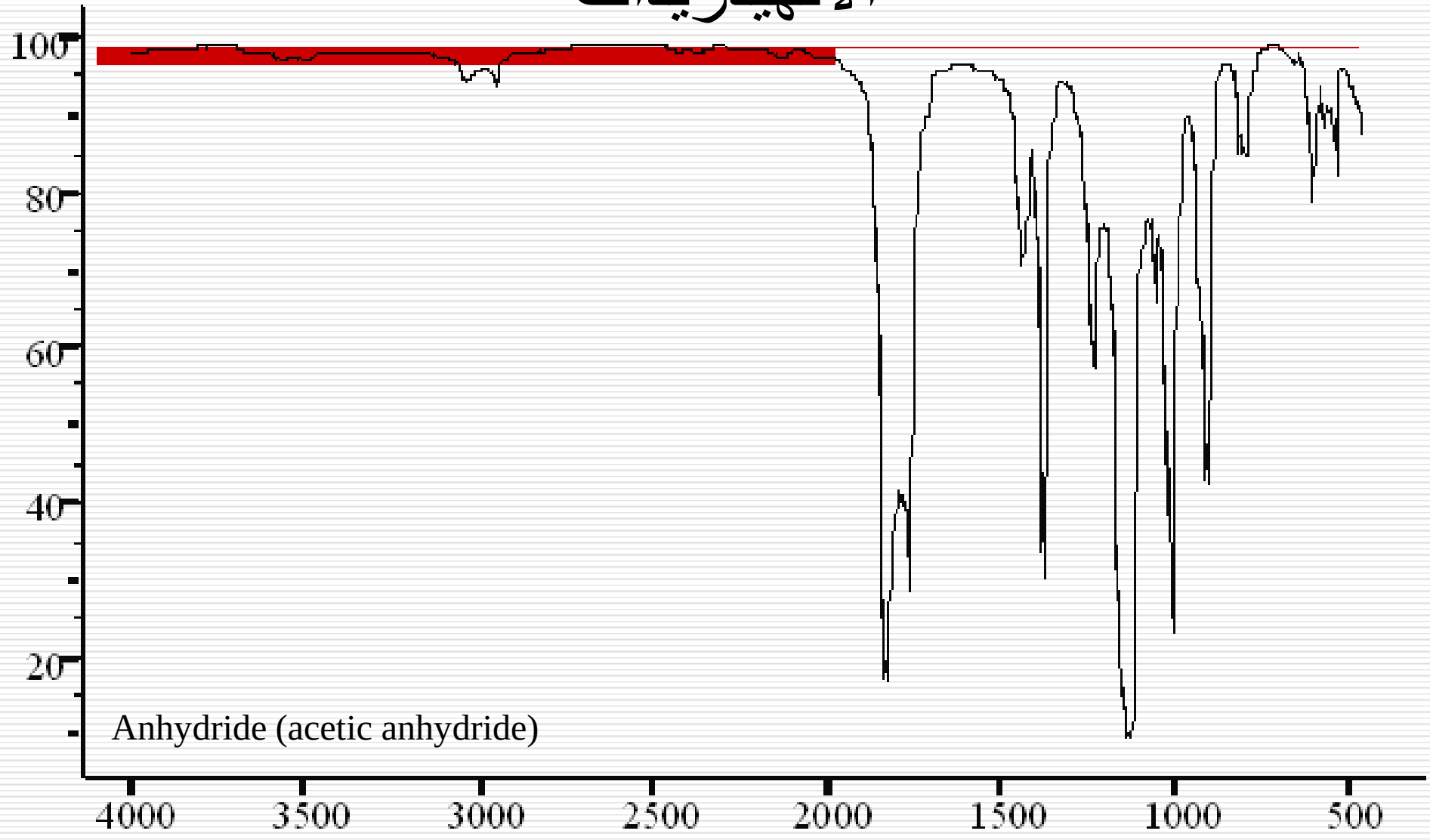
الإيثرات



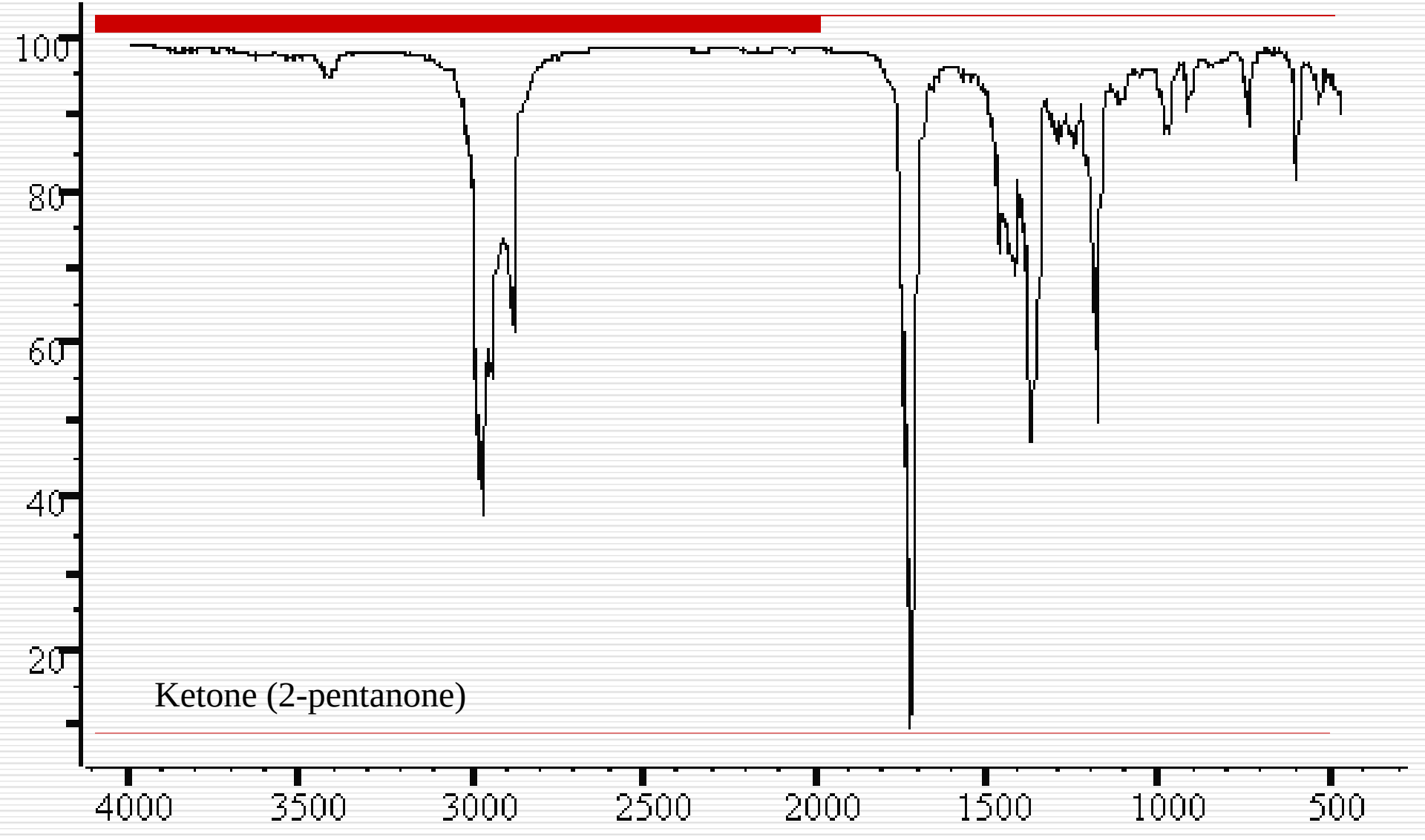
الإسترات


100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Ester (ethyl 3,3-dimethylbutyrate)

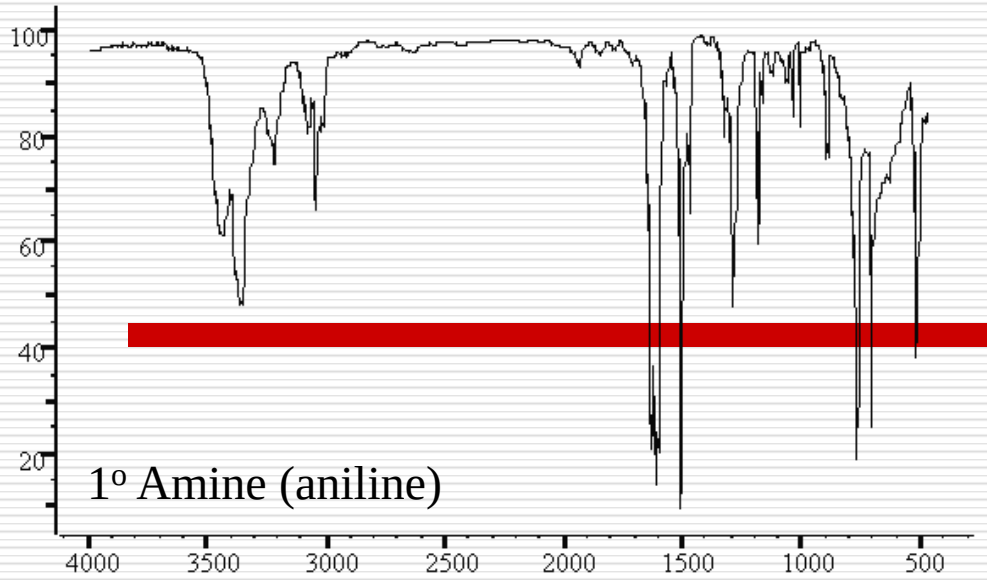
الأنهيدريدات



الكيتونات

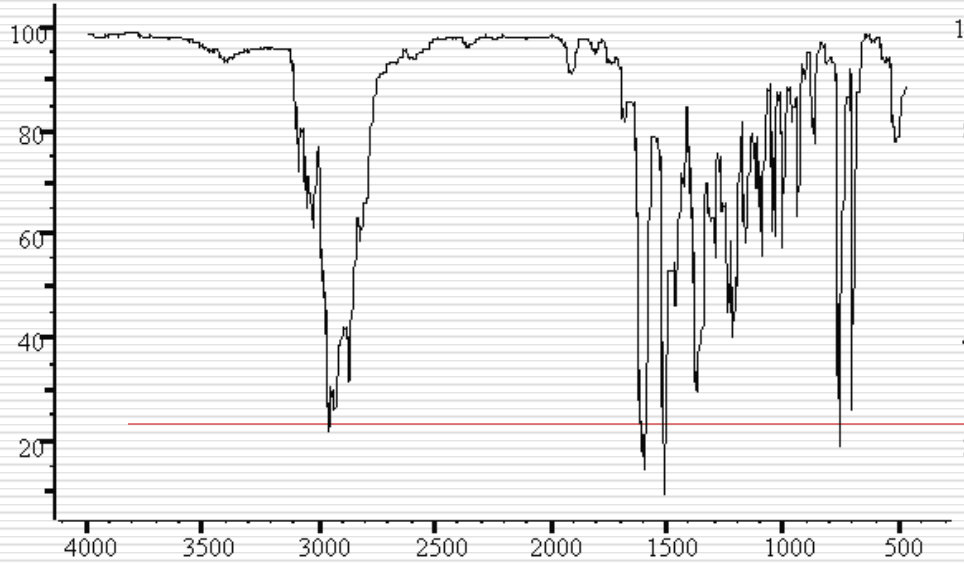

100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Ketone (2-pentanone)

الأمينات

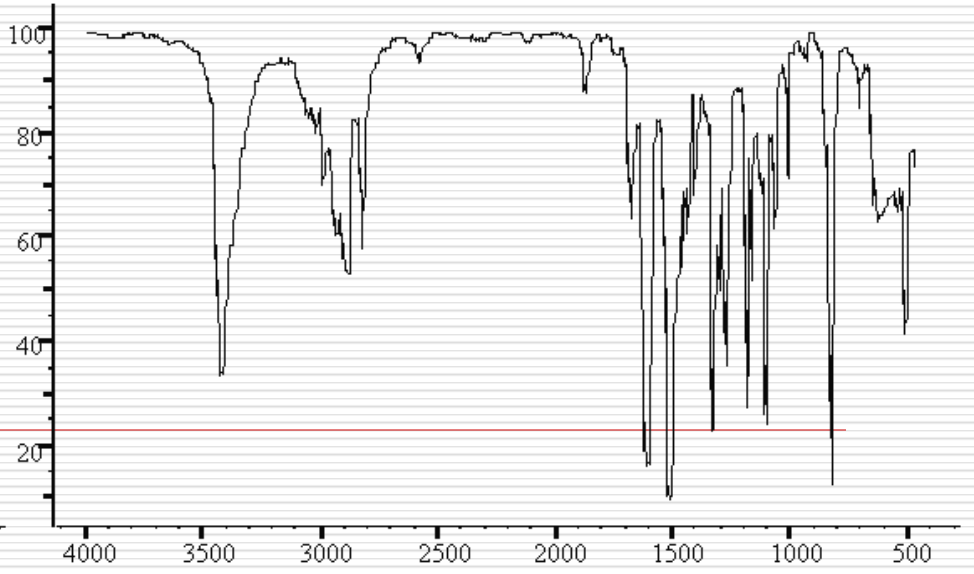


1º Amine (aniline)

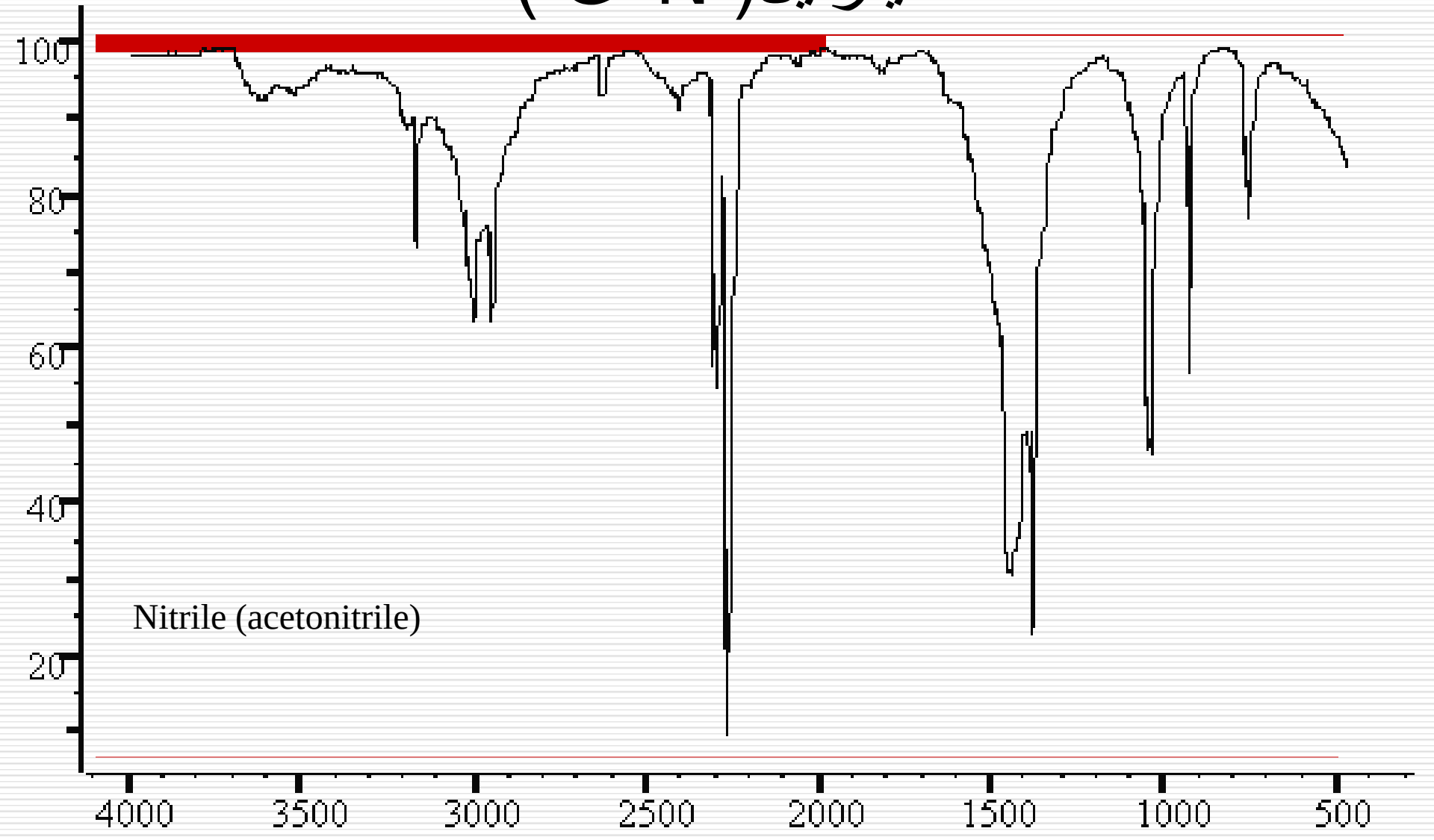
3º Amine (N-butyl-N-methylaniline)



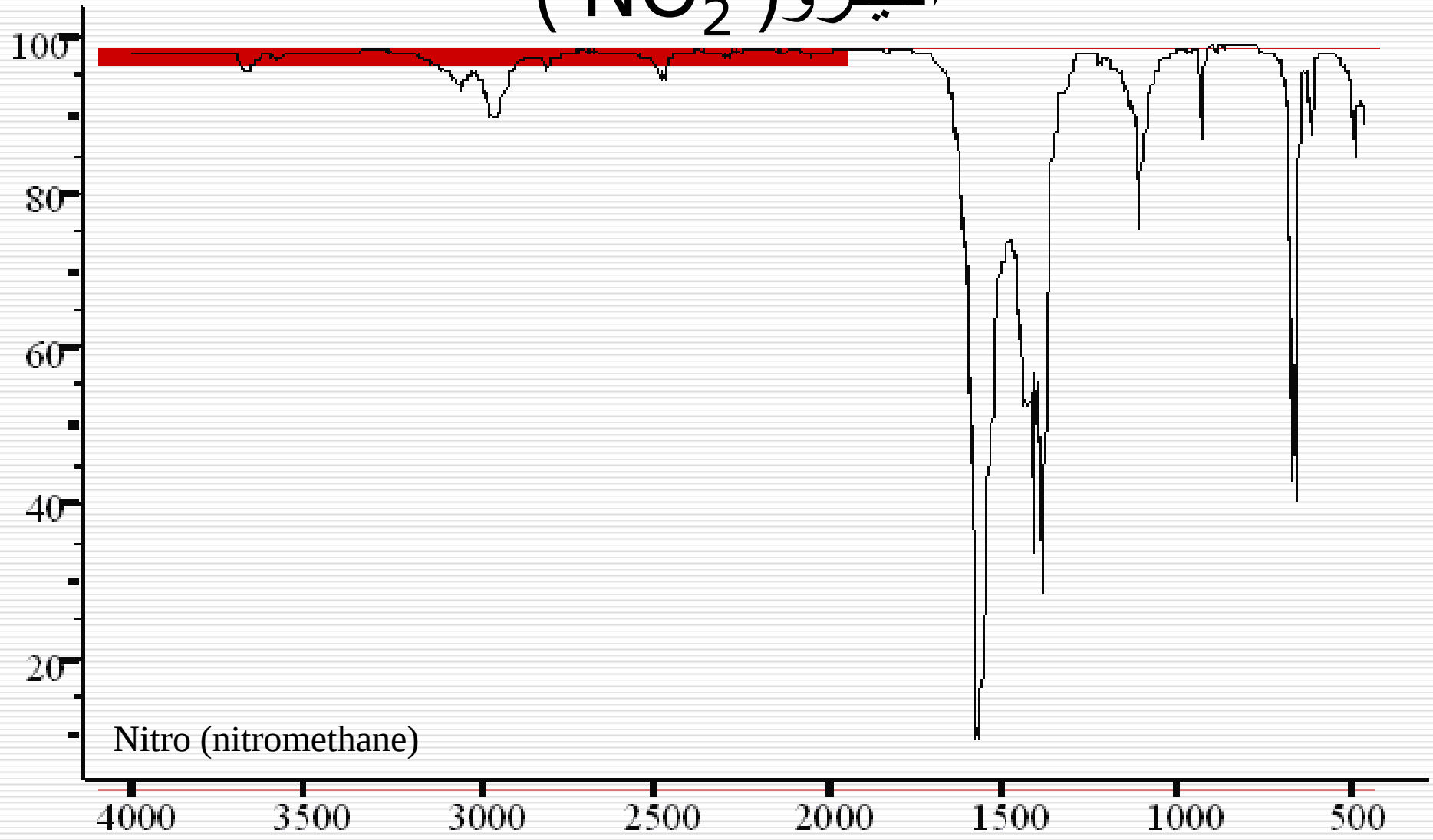
2º Amine (*p*-chloro-N-methylaniline)



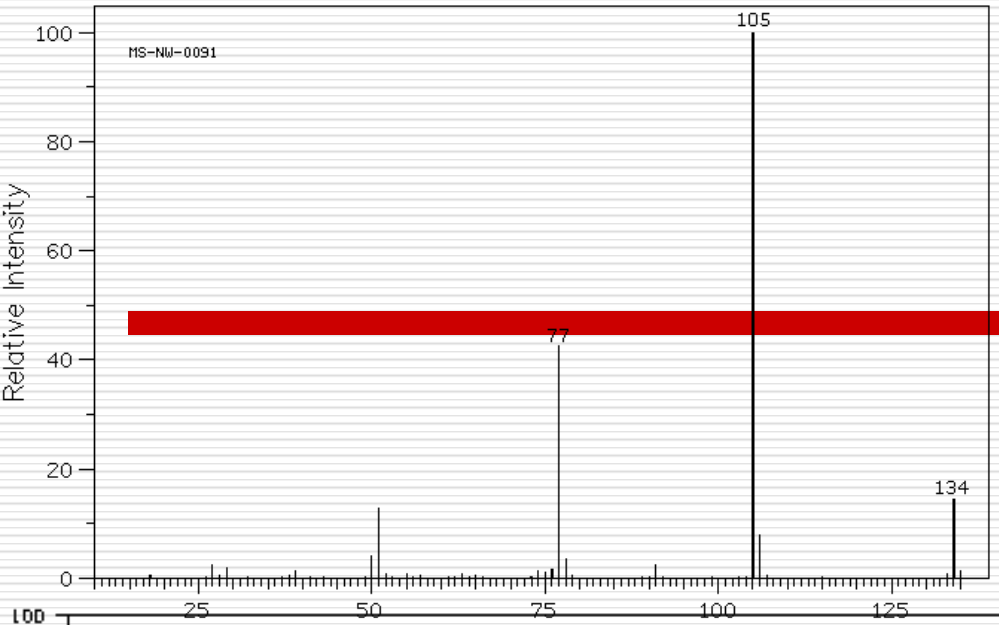
نيترايل(C≡N)

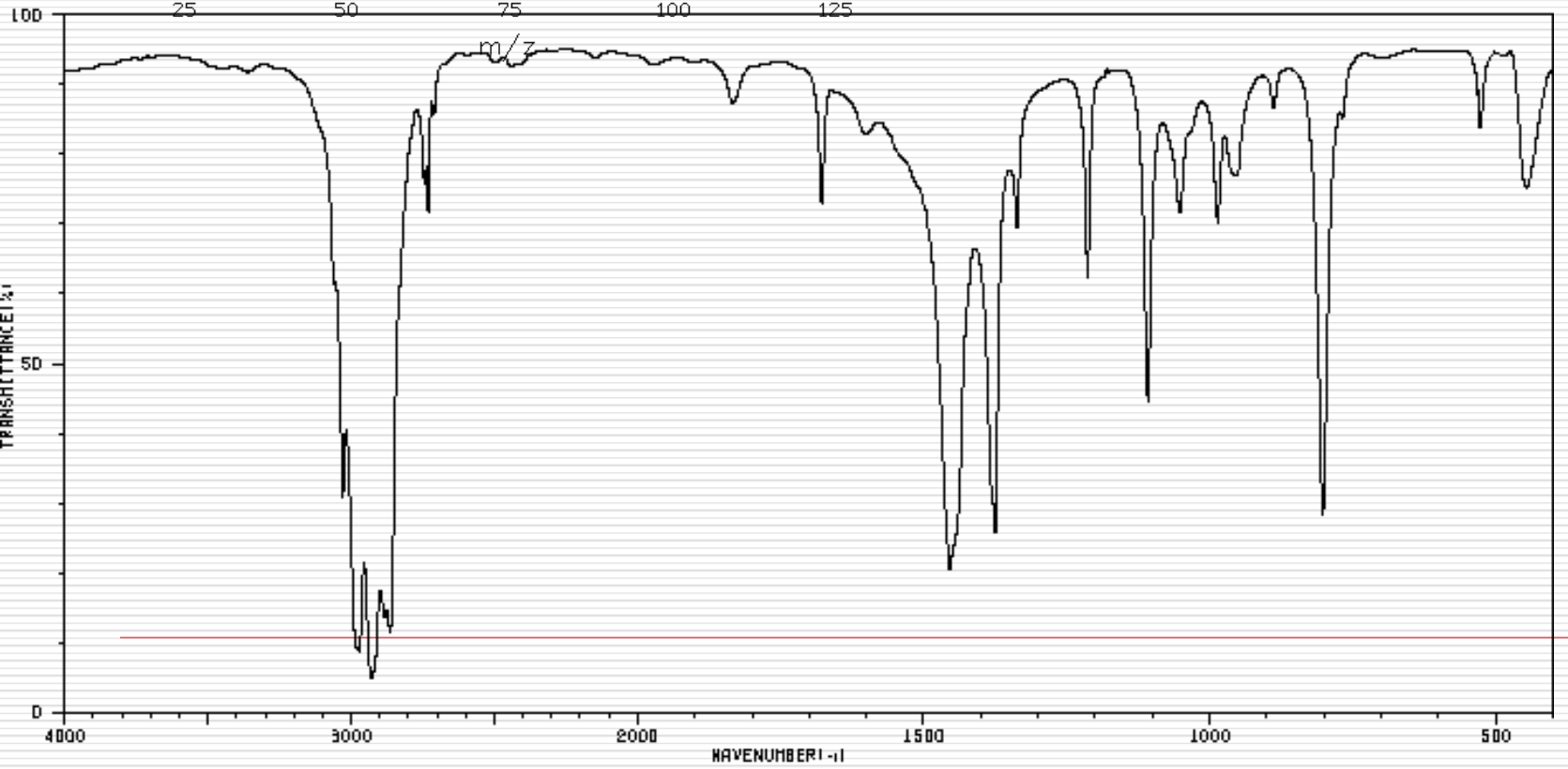

100
80
60
40
20
Nitrile (acetonitrile)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

النيترو(NO_2)

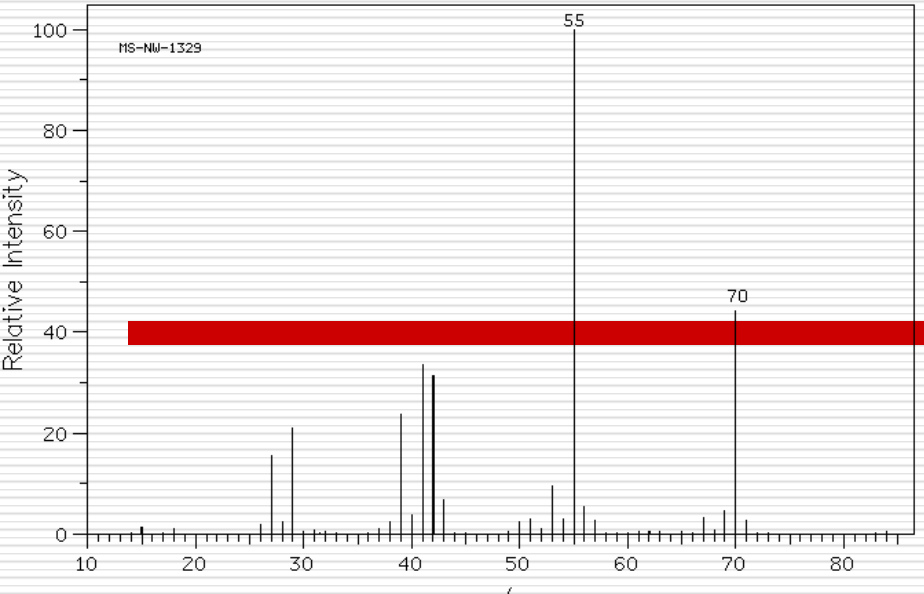

100
80
60
40
20
Nitro (nitromethane)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

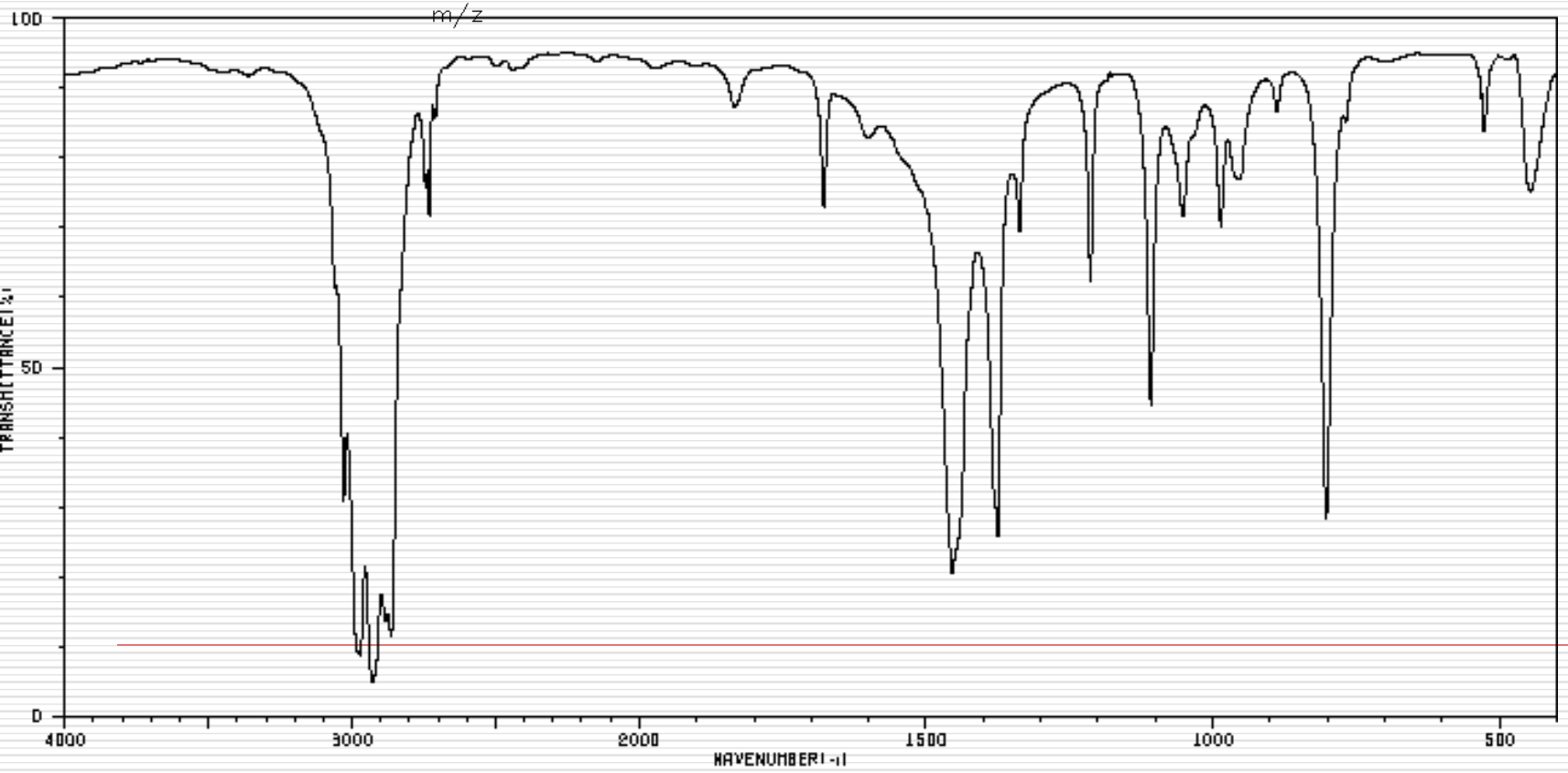
مثال 1


MS-NW-0091
Relative Intensity
105
77
134
100
80
60
40
20
0
25
50
75
100
125
m/z

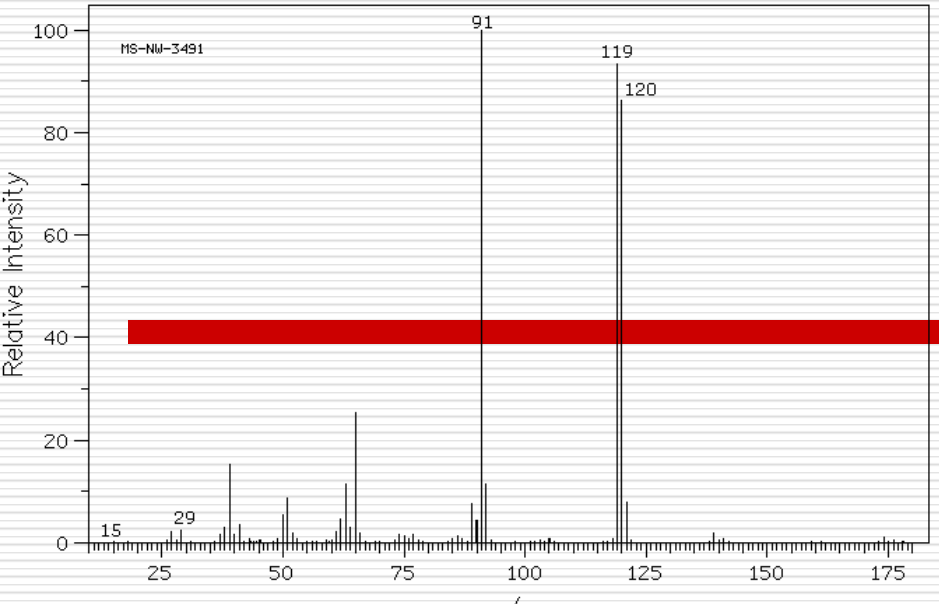

100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBER(-1

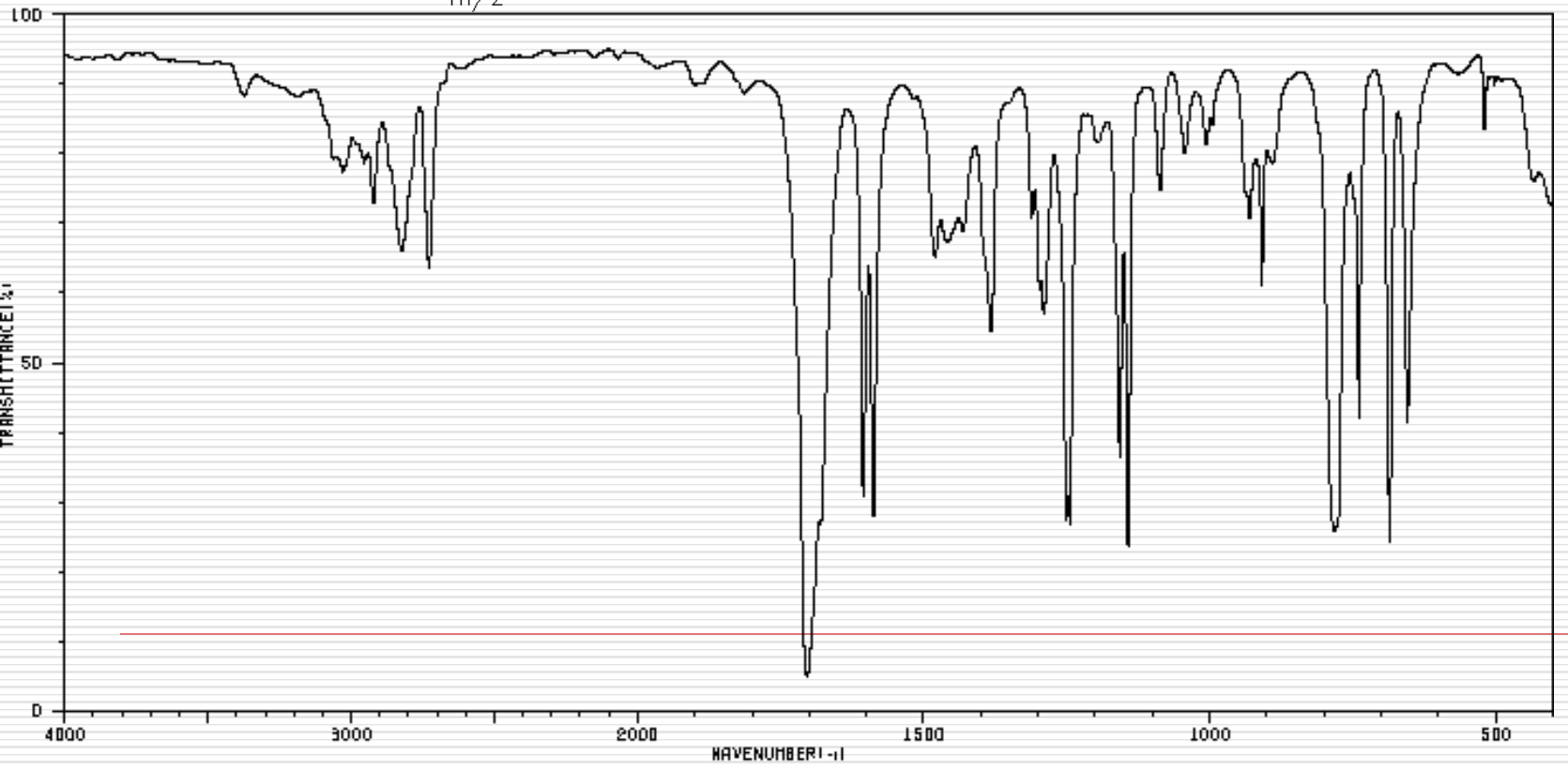
مثال 2


MS-NW-1329
55
70
Relative Intensity
m/z

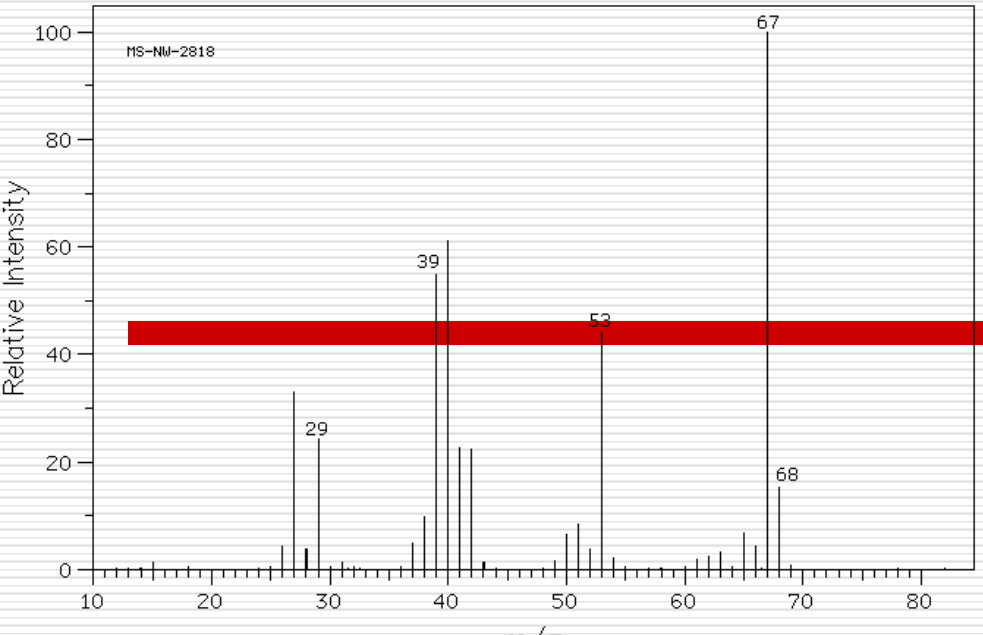

100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500

مثال 3


MS-NW-3491
91
119
120
29
15
Relative Intensity
m/z
100
80
60
40
20
0
25
50
75
100
125
150
175


100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500

مثال 4


MS-NW-2818
Relative Intensity
m/z
67
39
53
29
68
100
80
60
40
20
0
10
20
30
40
50
60
70
80

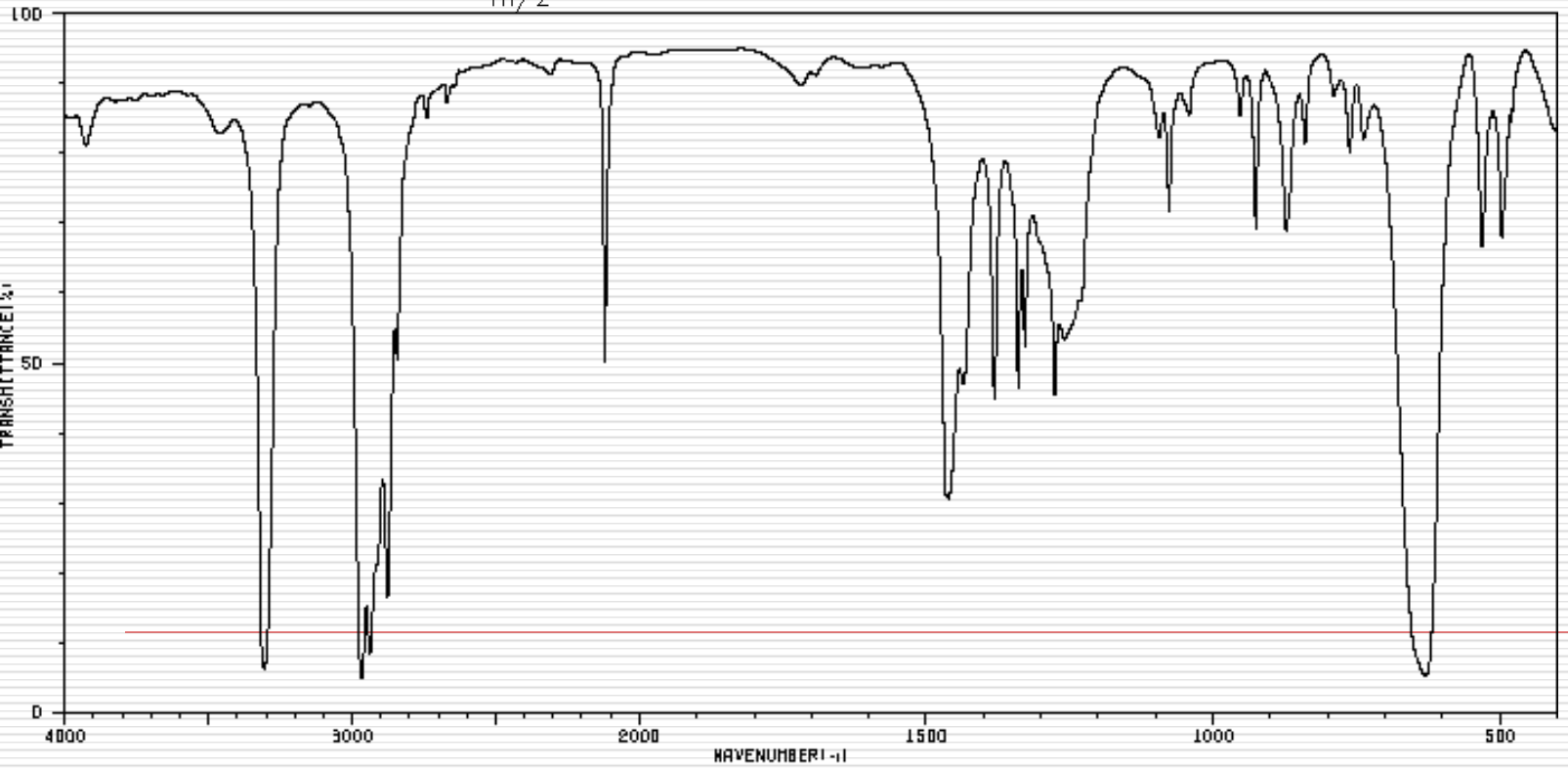

100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500

Table 3.1 Carbonyl IR Absorption Frequencies in Common Functional Groups

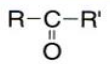
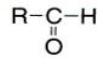
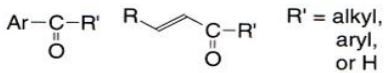
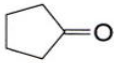
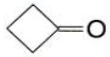
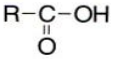
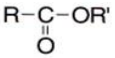
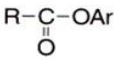
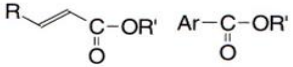
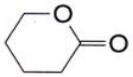
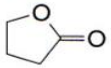
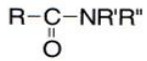
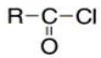
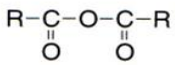
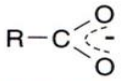
Carbonyl group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Ketones		1700 - 1725
Aldehydes		1720 - 1740
Aryl aldehydes or ketones, α, β-unsaturated aldehydes or ketones	 R' = alkyl, aryl, or H	1660 - 1715
Cyclopentanones		1740 - 1750
Cyclobutanones		1760 - 1780
Carboxylic acids		1700 - 1725
Esters		1735 - 1750
Phenolic Esters		1770 - 1800
Aryl or α, β–unsaturated Esters		1715 - 1730
δ-Lactones		1735 - 1750
γ-Lactones		1760 - 1780
Amides		1630 - 1690
Acid chlorides		1785 - 1815
Acid anhydrides (two bands)		1740 - 1850
Carboxylates		1550 – 1610 1300 - 1450

Table 3.2 Characteristic IR Absorption Frequencies for Common Functional Groups

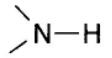
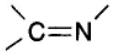
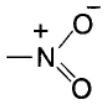
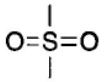
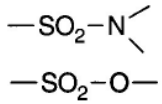
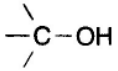
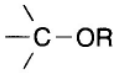
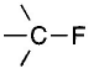
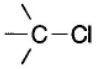
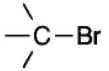
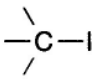
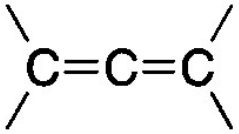
Functional group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	intensity
Amine		3300 - 3500	
Imine		1480 - 1690	
Nitro		1500 - 1650 1250 - 1400	strong medium
Sulfoxide		1010 - 1070	strong
Sulfone		1300 - 1350 1100 - 1150	strong strong
Sulfonamides and Sulfonate esters		1140 - 1180 1300 - 1370	strong strong
Alcohols		1000 - 1260	strong
Ethers		1085 - 1150	strong
Alkyl fluorides		1000 - 1400	strong
Alkyl chlorides		580 - 780	strong
Alkyl bromides		560 - 800	strong
Alkyl iodides		500 - 600	strong

Table 3.3 IR Absorption Frequencies in the Region 1900 – 2600 cm^{-1}

Functional group	Structure	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Alkyne	—C≡C—	2100 - 2300
Nitrile	—C≡N	~ 2250
Cyanate	—N=C=O	~ 2270
Thiocyanate	—N=C=S	~ 2150 (broad)
Allene		~ 1950