# طيف الاشعه تحت الحمراء

اعداد

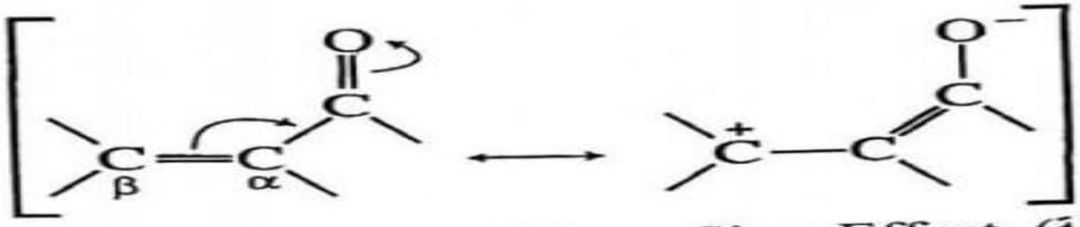
الاستاذ المساعد الدكتور
امنة الياس احمد
والدكتور
عمر عبدالله صالح

# مركبات الكاربونيل

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

1- ظاهرة التعاقب Conjugation Effects

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



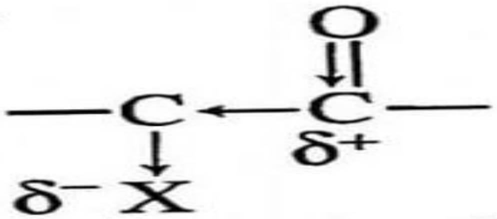

تاثير حجم الحلقة(توتر الحلقة) Ring –Size Effect

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

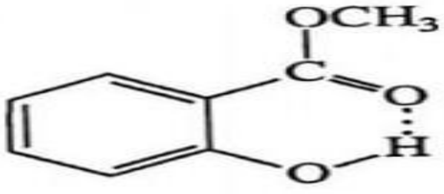
| | | | |
|---|---|---|---|
| Cyclic ketone<br>1715 ⟶ 1745 $cm^{-1}$ | Cyclic ketone<br>1715 ⟶ 1780 $cm^{-1}$ | Cyclic ester<br>(lactone)<br>1735 ⟶ 1770 $cm^{-1}$ | Cyclic amide<br>(lactam)<br>1690 ⟶ 1705 $cm^{-1}$ |

3- التاثيرات الالكترونية وتاثير المجاميع المعوضة

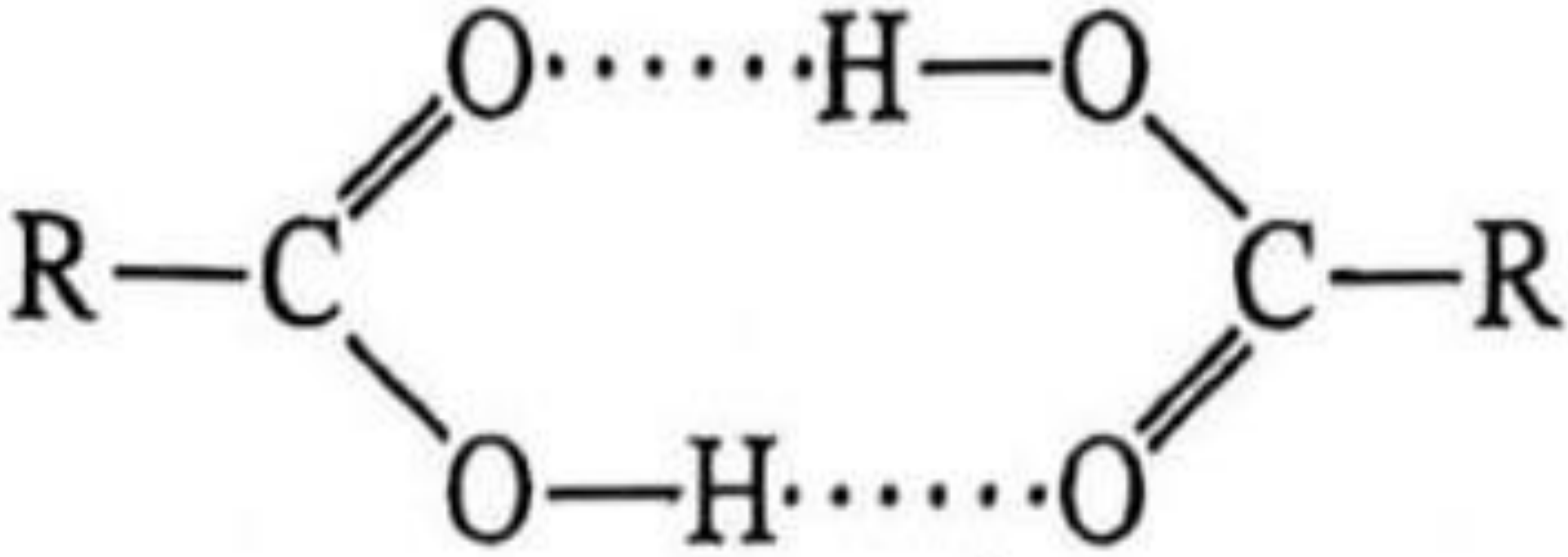
يتسبب استبدال مجموعة الكيل لكيتون اليفاتي مشبع بذرة مغايرة (x) في ازاحة امتصاص الكاربونيل . ويعتمد اتجاة الازاحة على سيادة تاثير الحث او تاثير الرزونانس فتاثير الحث يخفض طول الاصرة C=O ويزيد ثابت قوتها وتردد امتصاصها . اما تاثير الرزونانس فيزيد طول الاصرة C=O ويخفظ تردد امتصاصها .




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




Methyl salicylate
1680 $cm^{-1}$



1710 $cm^{-1}$

# Carbonyl compounds مركبات الكاربونيل

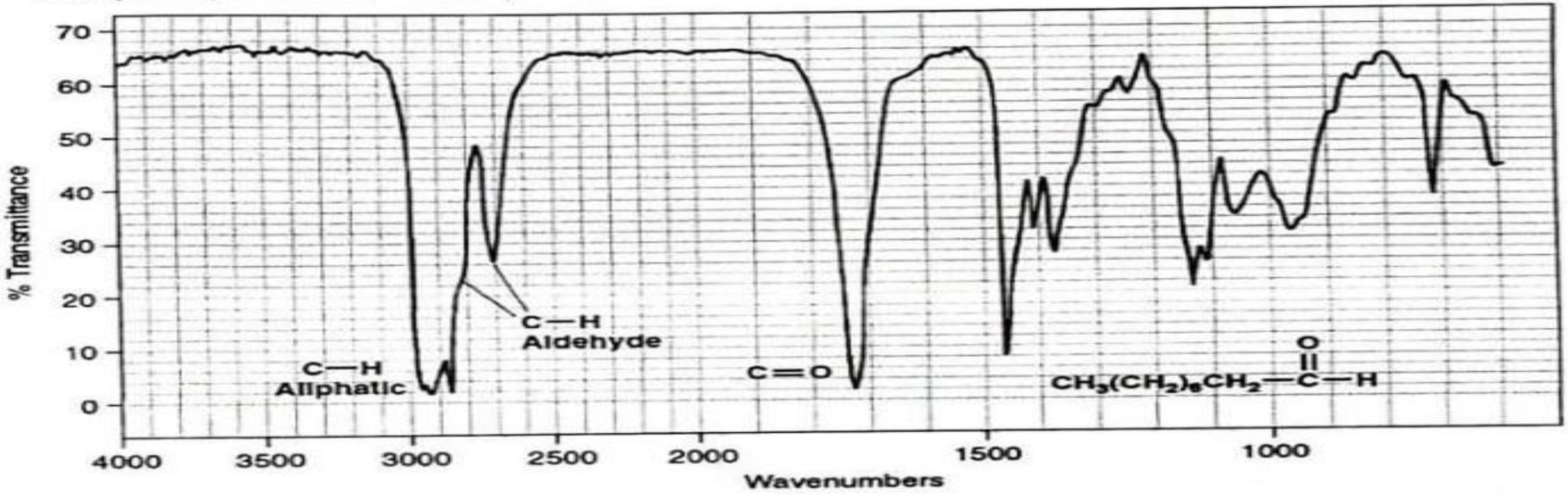
← $cm^{-1}$ →

| 1810 | 1800 | 1760 | 1735 | 1725 | 1715 | 1710 | 1690 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Anhydride (band 1) | Acid chloride | Anhydride (band 2) | Ester | Aldehyde | Ketone | Carboxylic acid | Amide |

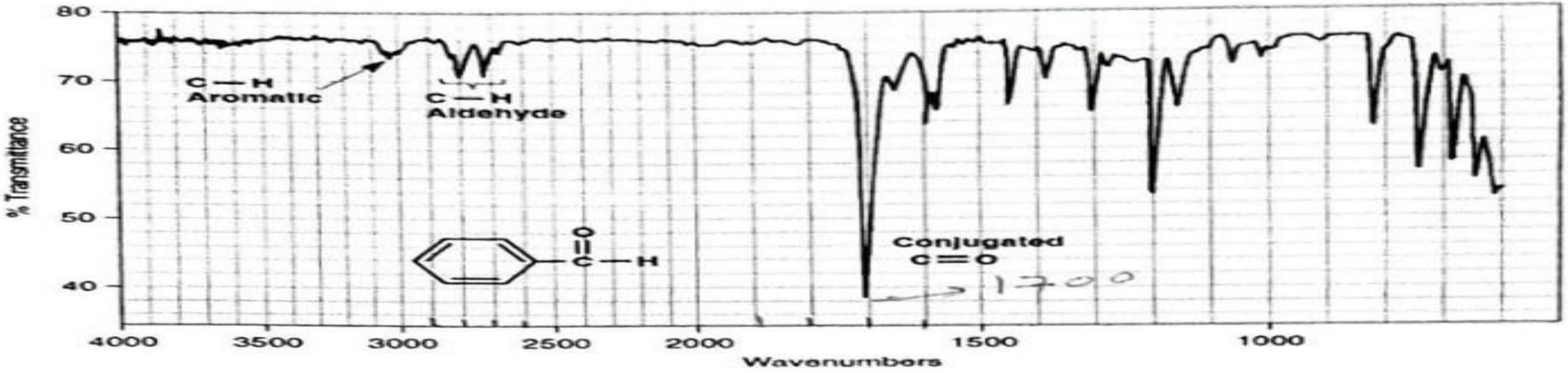
## Aldehydes الالديهايدات

C=O stretch 1725 $cm^{-1}$

C-H (CHO) stretch two peaks at 2750 $cm^{-1}$ and 2850 $cm^{-1}$



عند وجود اقتران لمجموعة الكاربونيل مع نظام اواصر مزدوجة . سوف تزاح حزمة الامتصاص الى يمين الطيف.

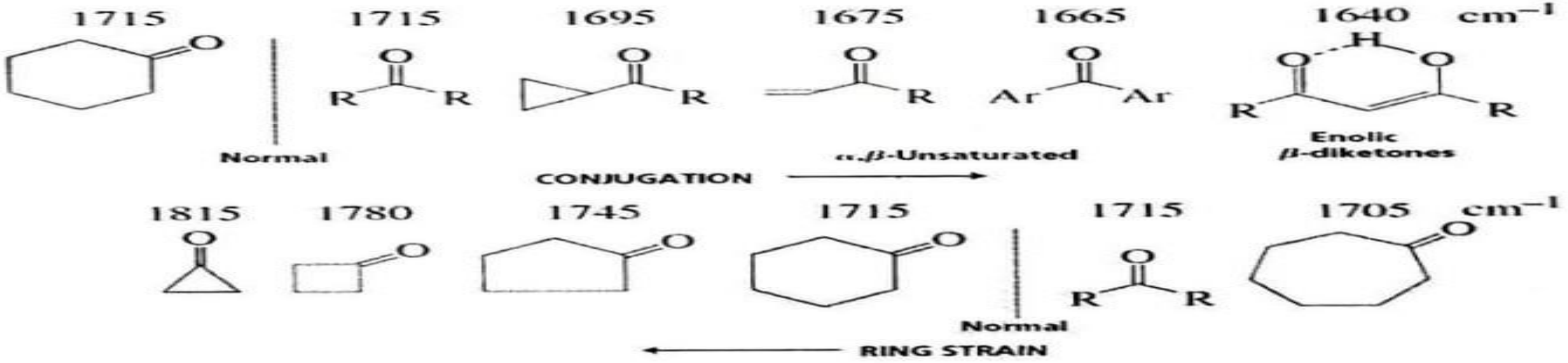



## Ketones الكيتونات

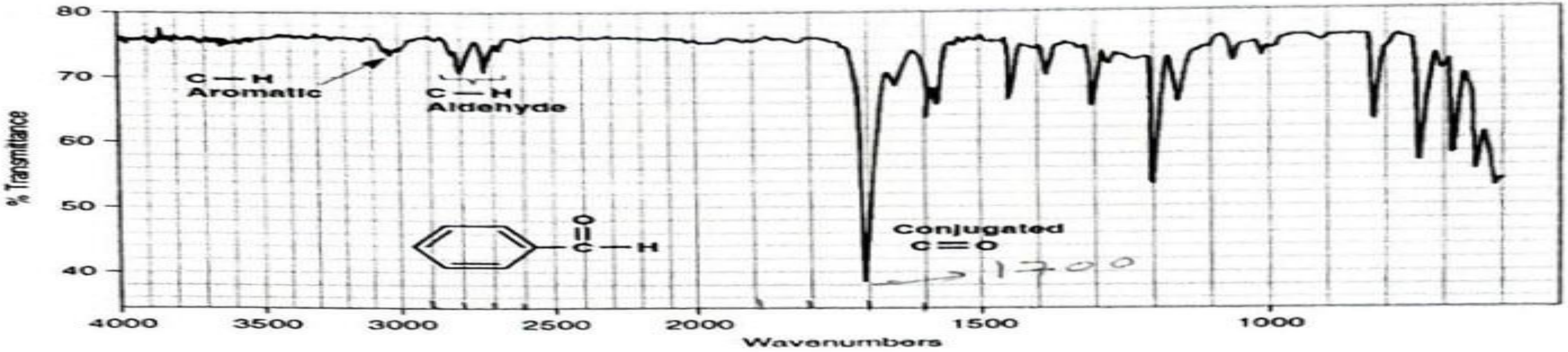
C=O stretch 1715 $cm^{-1}$

**الاقتران يزيح الحزمة الى يمين الطيف. اما في حالة الحلقات المتوترة Strained rings فان الحزمة تزاح الى يسار الطيف**

**كما موضح ادناه:**



عند وجود اقتران لمجموعة الكاربونيل مع نظام اواصر مزدوجة . سوف تزاح حزمة الامتصاص الى يمين الطيف.

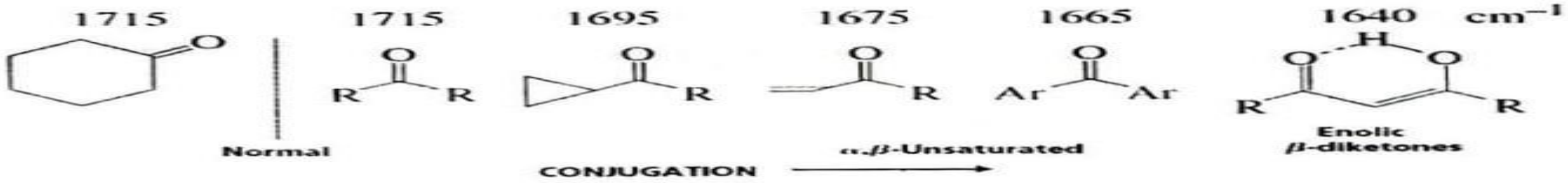


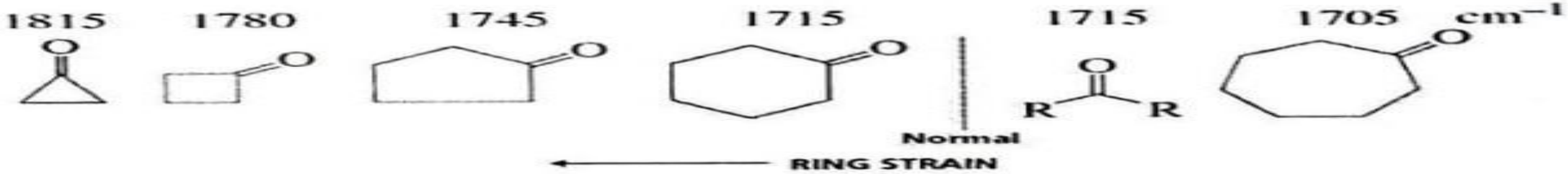

## Ketones الكيتونات

C=O stretch 1715 $cm^{-1}$

الاقتران يزيح الحزمة الى يمين الطيف. اما في حالة الحلقات المتوترة Strained rings فان الحزمة تزاح الى يسار الطيف

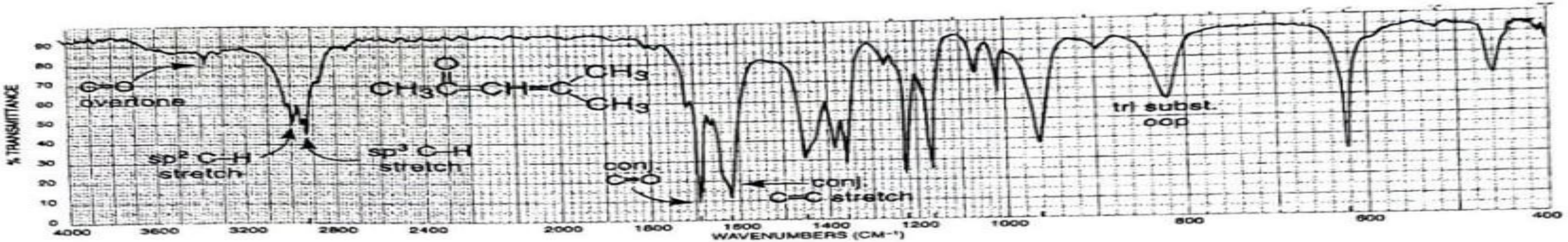
كما موضح ادناه:

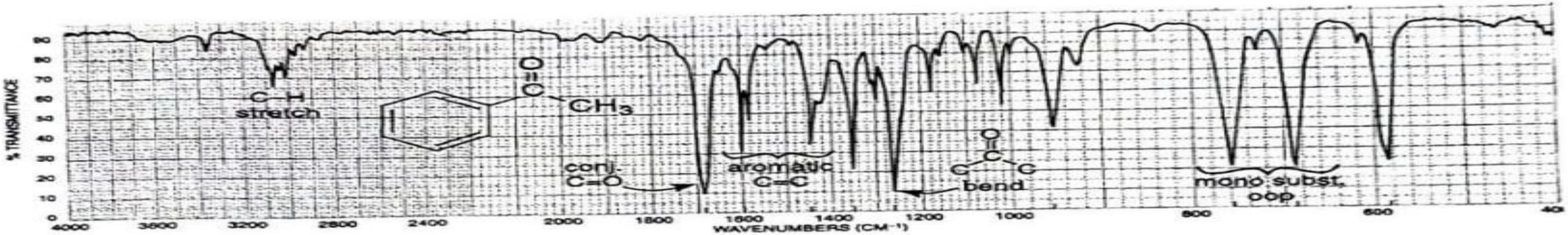


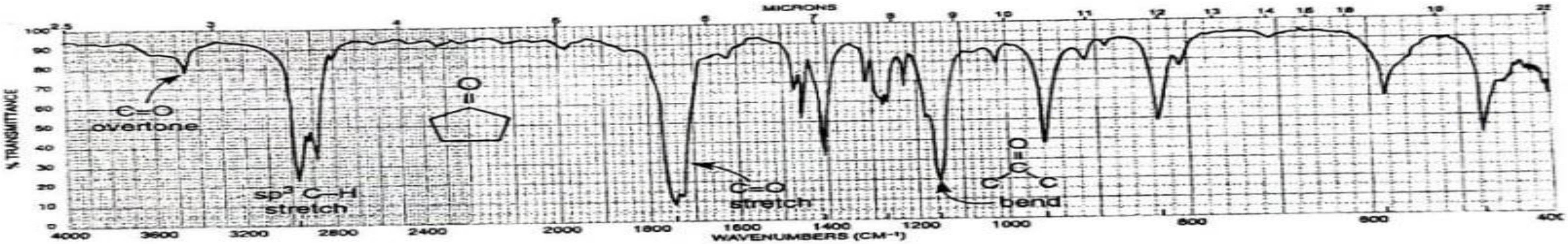



الانحناء يظهر بشدة متوسطة بمدى $1300-1100\ cm^{-1}$

وكما موضح بالأشكال التالية لطيف الاشعة ما تحت الحمراء

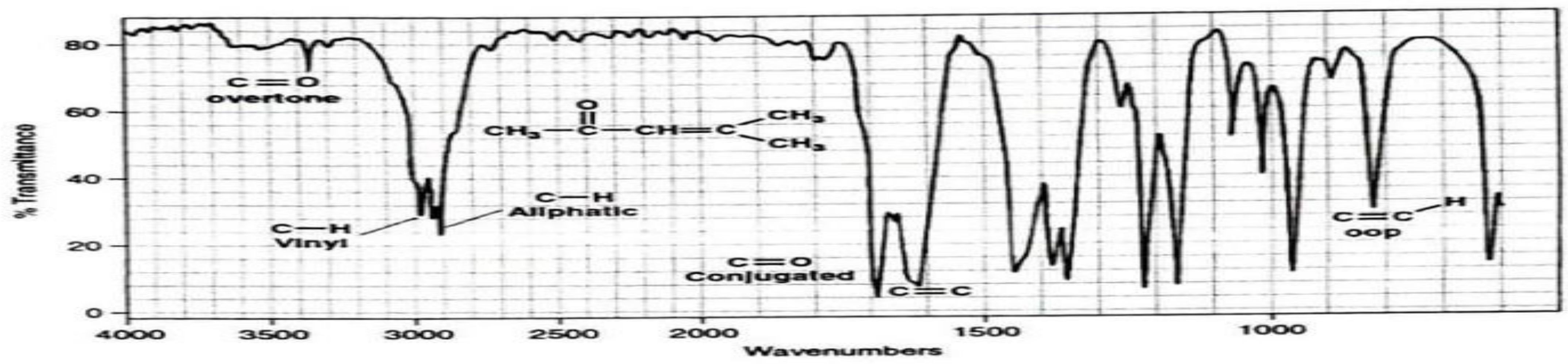


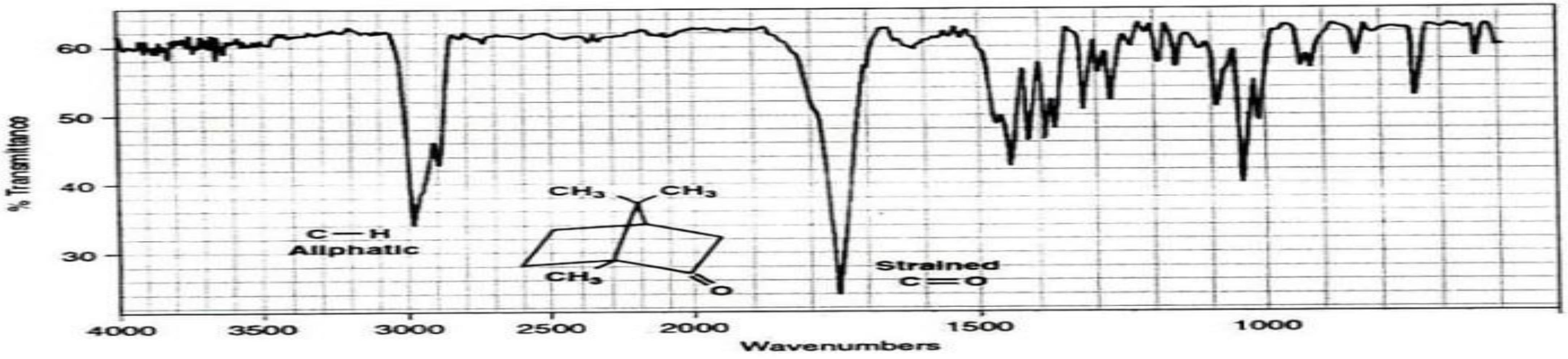




ان اهتزاز المط C=O بوجود التعاقب للكيتونات يكون قيمها كما هو موضح ادناه

# طيف الاشعه تحت الحمراء
# الحوامض الكاربوكسيلية




## Carboxylic acid الحوامض الكاربوكسيلية

O-H stretch very broad 3300- 2500 $cm^{-1}$

C=O stretch broad 1730-1700 $cm^{-1}$

الاقتران يزيح الحزمة الى يمين الطيف.

C-O stretch 1320 – 1210 $cm^{-1}$

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

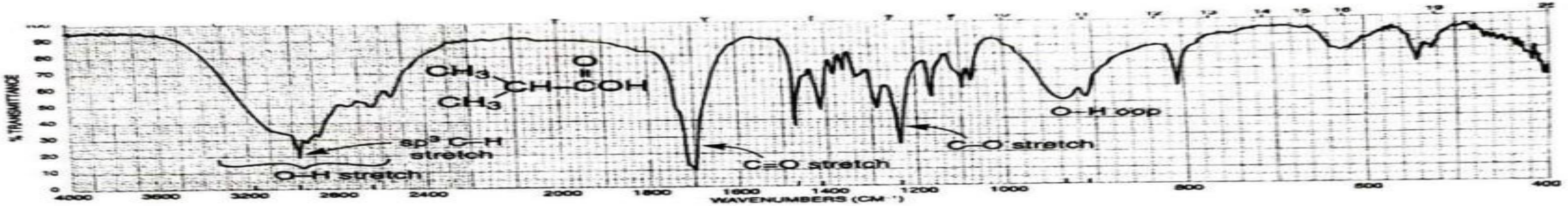
الحزم المتوقعة للحامض الكاربوكسيلي

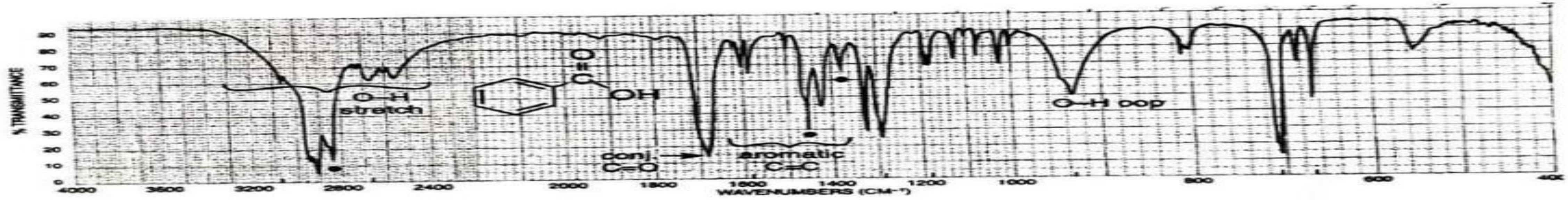
O-H تكن جدا عريضة اهتزاز المط بحدود $2400\text{-}3400\ cm^{-1}$

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

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

كما في الامثلة التالية :



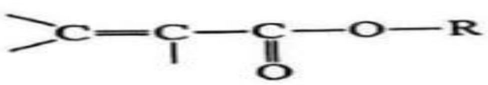

## الاسترات Esters

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

الحزم المتوقعة للاسترات . ان مجموعة الكاربونيل في الاسترات C=O يقل ترددها عند الاقتران (التعاقب) مع الاصرة المزدوجة C=C او مع مجموعة الفنيل

يستجيب تردد كاربونيل الاستر الى التغيرات البينية بجوار مجموعة الكاربونيل وبنفس استجابتها للكيتونات وكما يلي توضيح لامتصاصات الطيفية وتاثير البينة المجاورة للكاربونيل.

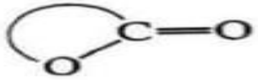
تقع حزمة امتصاص C=O للاسترات الاليفاتية المشبعة عند $1735\text{-}1750\ cm^{-1}$



تقع حزمة حزمة امتصاص C=O للاسترات الفا, بيتا غير المشبعة عند1715-1745 وامتصاص الاصرة المزدوجة (C=C) 1640-1625 $cm^{-1}$

تعاقب مجموعة الكاربونيل C=O مع الفنيل : امتصاص C=O المشبعة عند1715-1740 و المتصاص 1600- 1450 $cm^{-1}$ يعود للحلقة

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

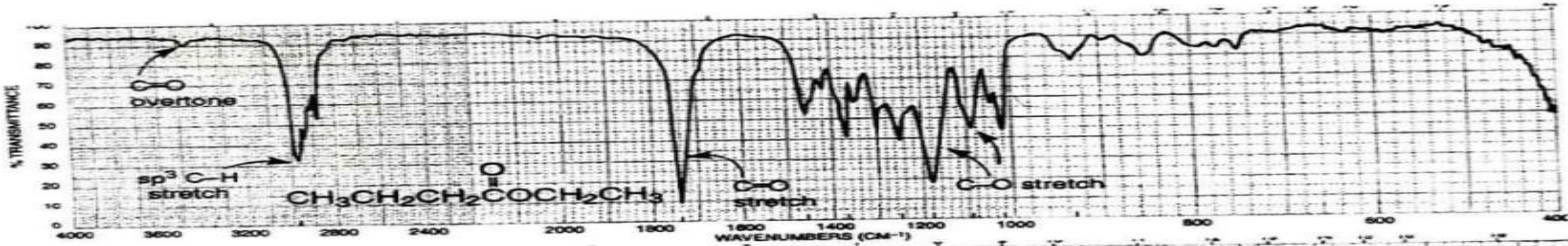


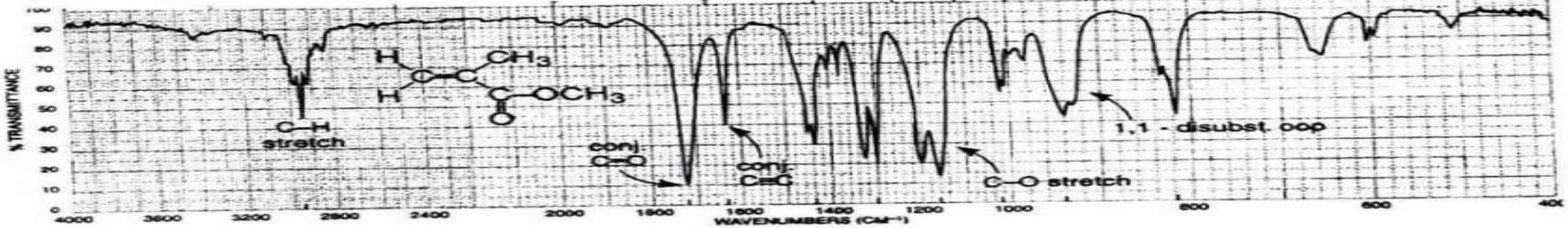
في الاسترات الحلقية يزداد تردد الامتصاص C=O مع تقليل حجم الحلقة

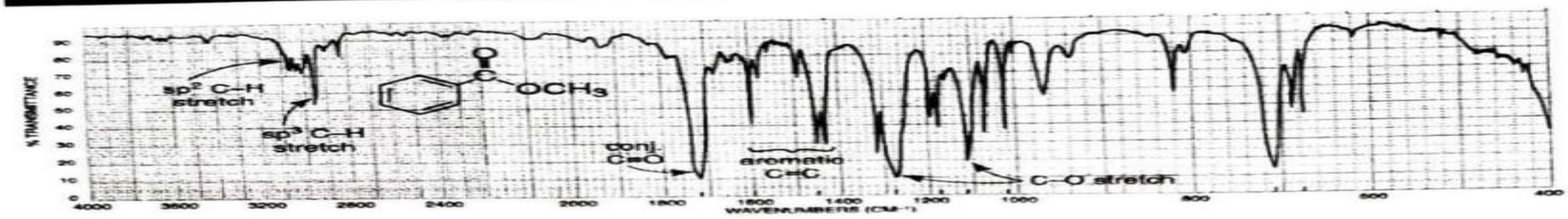
C–O

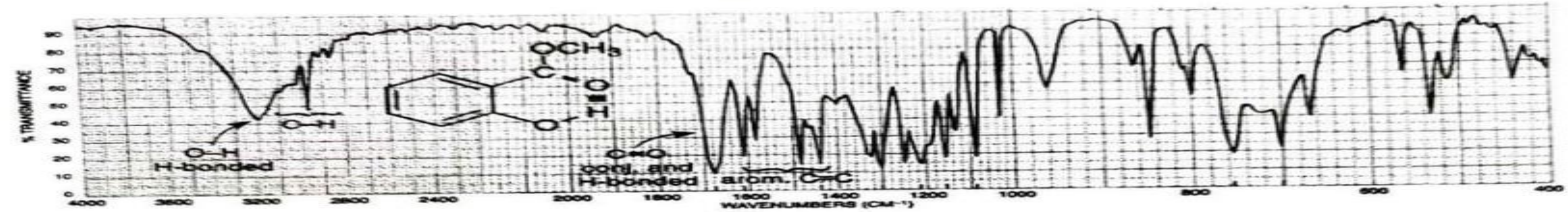
المط يكون لاثنين او اكثر من الحزم العريضة مقارنة بالبقية وتحدث بالمدى 1300- 1000 $cm^{-1}$

التالي امثلة لاطياف لمركبات استرية

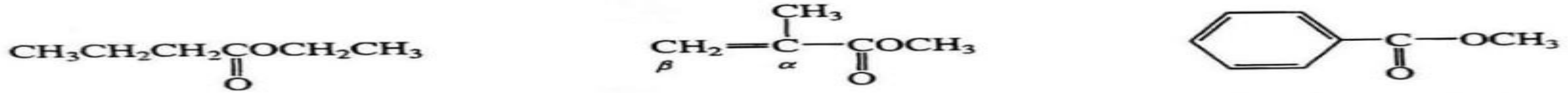





ان تاثير التعاقب على الاهتزاز المطي لمجموعة الكاربونيل الاسترية موضحة بالامثلة التالية :

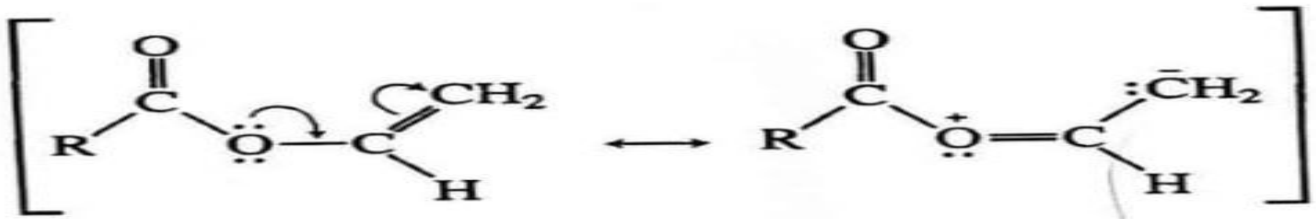



Ethyl butyrate $1738\ cm^{-1}$

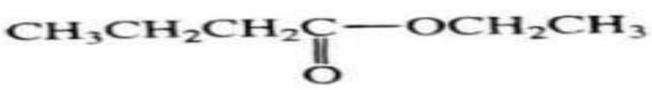
Methyl methacrylate $1725\ cm^{-1}$

Methyl benzoate $1724\ cm^{-1}$

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

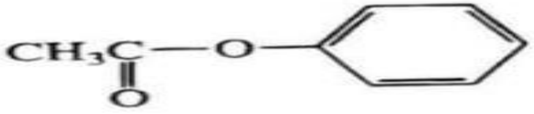



ان C=O يظهر امتصاص عند $1762cm^{-1}$ ويقل بمقدار $25\ cm^{-1}$ من الاستر الاصلي عند ارتباطها مع اصرة مزدوجة C=C او مجموعة اريل مجاورة للاوكسجين وكما يلي



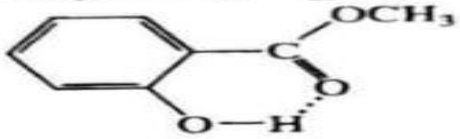
**Ethyl butyrate**
1738 $cm^{-1}$

**Vinyl acetate**
1762 $cm^{-1}$



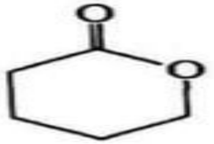
**Phenyl acetate**
1765 $cm^{-1}$

ان تاثير التاصر الهيدروجيني عندما يكون ظمني او بيني intramolecular(internal) hydrogen bomding يؤدي الى تقليل التردد لمجموعة الكاربونيل كما موضح لطيف المثيل سلسليت

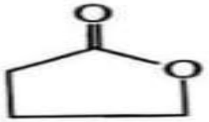


**Methyl salicylate**
1680 $cm^{-1}$

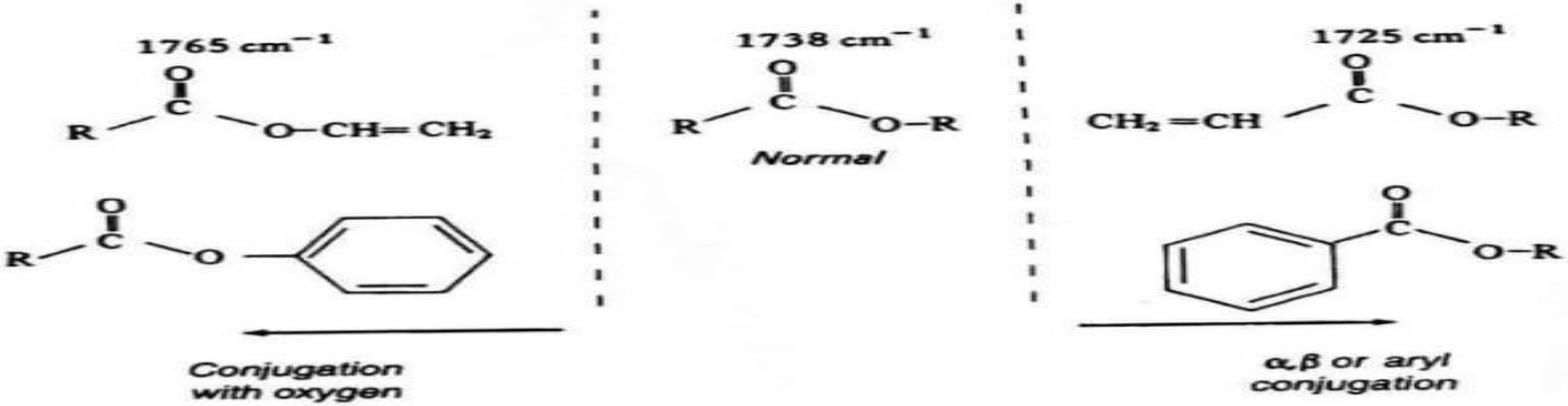
كذلك الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة الكاربونيل يؤدي زيادة التردد عند تقليل حجم الحلقة . فالحلقة السداسية للاستر يكون امتصاص مجموعة الكاربونيل مشابها لاستر غير الحلقي ويكون بحدود $1735 cm^{-1}$ . ولكن بسبب زيادة الشد الزاوي فيكون الاستر الخماسي الحلقة يكون امتصاص الكاربونيل يزيد بمقدار $35\ cm^{-1}$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



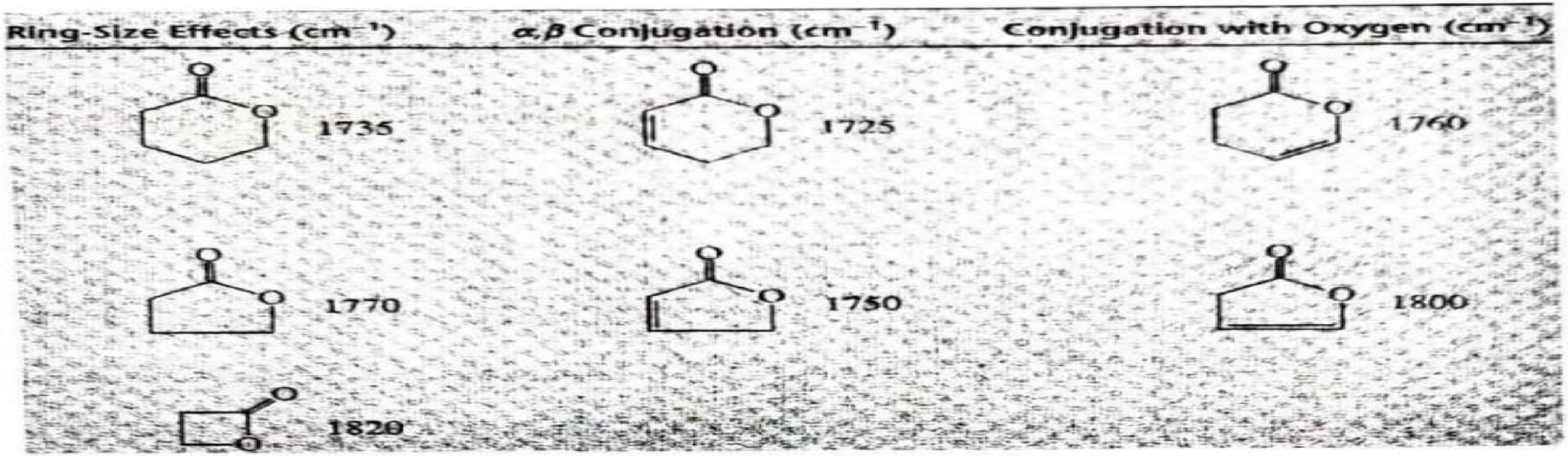
**δ-Valerolactone**
1735 $cm^{-1}$



**γ-Butyrolactone**
1770 $cm^{-1}$




والجدول التالي يبين تاثير حجم الحلقة وتاثير التعاقب مع الاوكسيجين وتاثيرβα غير المشبعة في امتصاصات C=O واللاكتونات



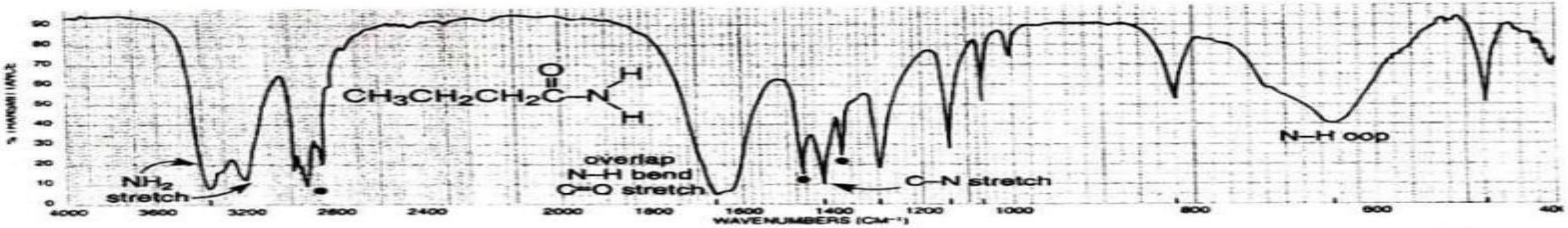

## الاميدات Amides

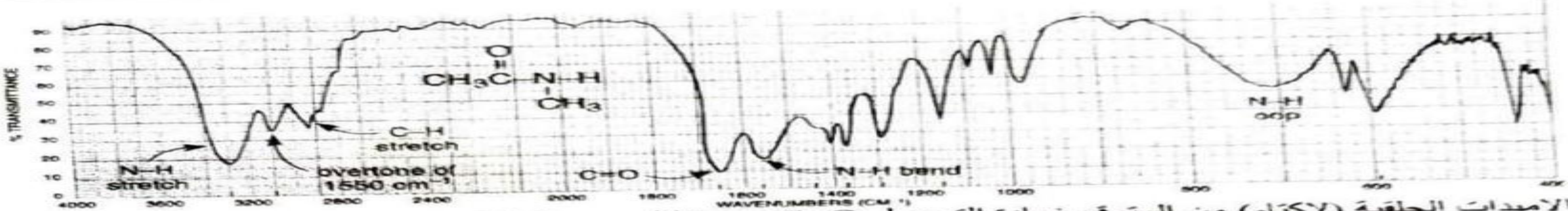
الاميدات تظهر حزمة امتصاص قوية لمجموعة الكاربونيل C=O في المدى $1680\text{-}1630 cm^{-1}$
وتكون الامتصاصات المتوقعة كما مبين ادناة

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

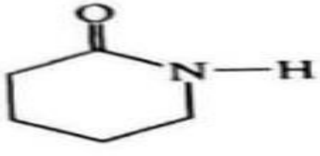
N−H المط للاميدات الاولية $NH_2$- يعطي حزمتين قريبة من $3350\&3180\ cm^{-1}$ . الاميدات الثانوية تعطي حزمة امتصاص بحدود $3300\ cm^{-1}$

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



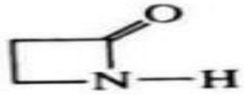



ان الاميدات الحلقية (لاكتام) من المتوقع زيادة التردد ل C=O مع تقليل حجم الحلقة وكما موضح في ادناه



~1660 $cm^{-1}$

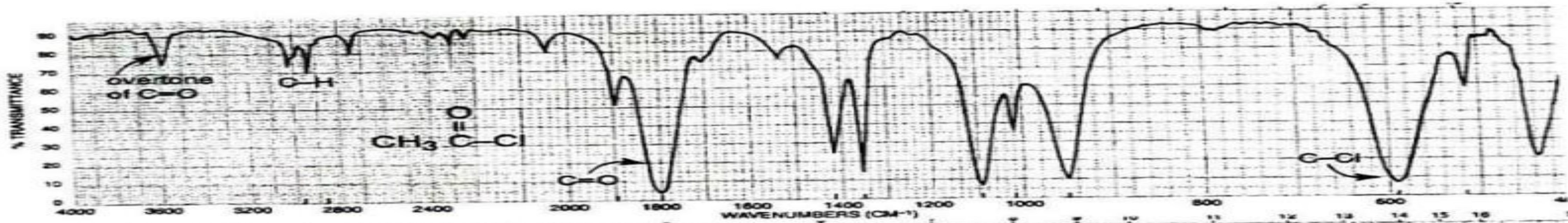
~1705 $cm^{-1}$

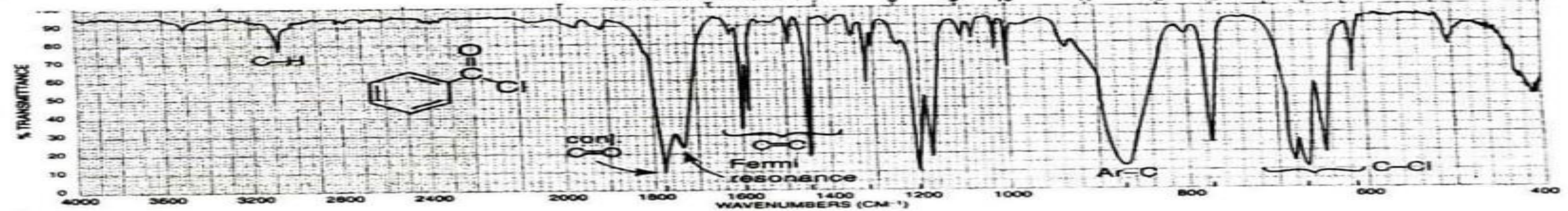


~1745 $cm^{-1}$

## هاليدات الحوامض Acids Halides

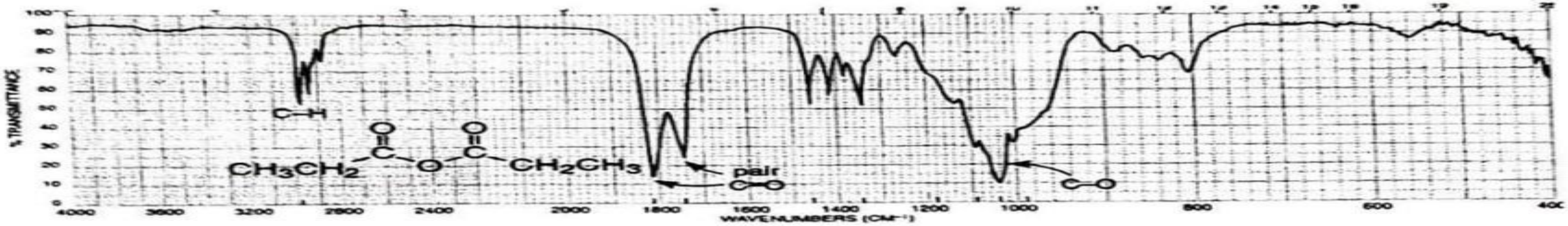
ان اهتزاز المط لمجموعة الكاربونيل C=O لهاليدات الحوامض غير المتبادلة يظهر امتصاص شديد عند 1810-1775 $cm^{-1}$ . اما هاليدات الحوامض المتعاقبة بتردد اوطا مثل كلوريدات الحوامض المتعاقبة يكون التردد من 1780-1760 $cm^{-1}$ . وان اهتزاز المط ل C-Cl يكون بالمدى 730-550 $cm^{-1}$
والاشكال التالية توضح طيف كلوريد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



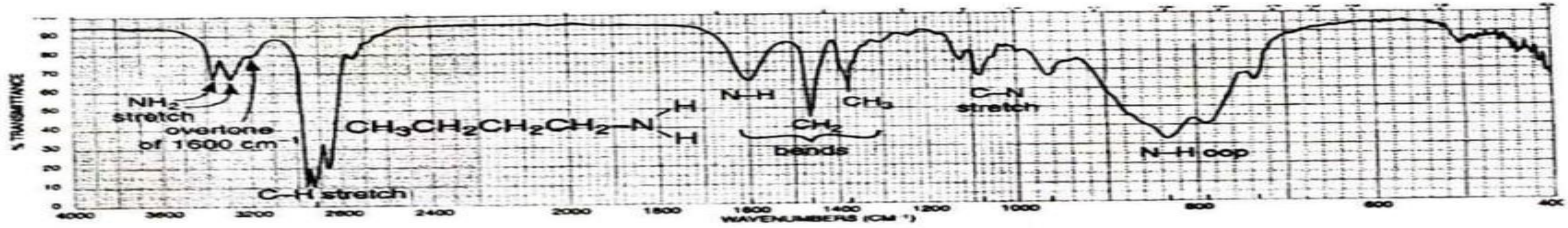
## انهيدريدات  الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acid Anhydrides

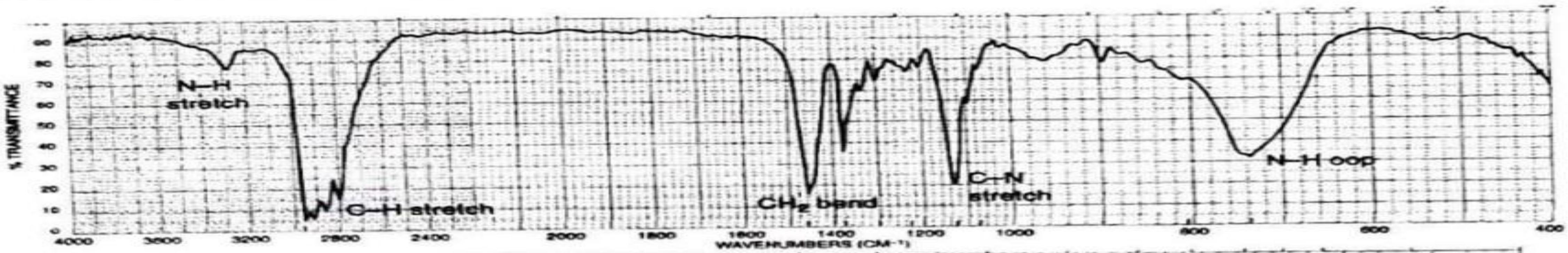
تظهر الانهيدريدات حزمتي مط في منطقة الكاربونيل لمجموعة C=O تنشا الحزمتان عن حركتي مط C=O المتناظرة وغير المتناظرة. للانهيدريدات المشبعة غير الحلقية يكون ظهور حزمتي المط الاتي $1830-1800 \& 1775-1740cm^{-1}$ . وان التعاقب يغير الامتصاص الى تقليل التردد ويعزى النقصان في تردد الامتصاص الى الرزونانس . كذلك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

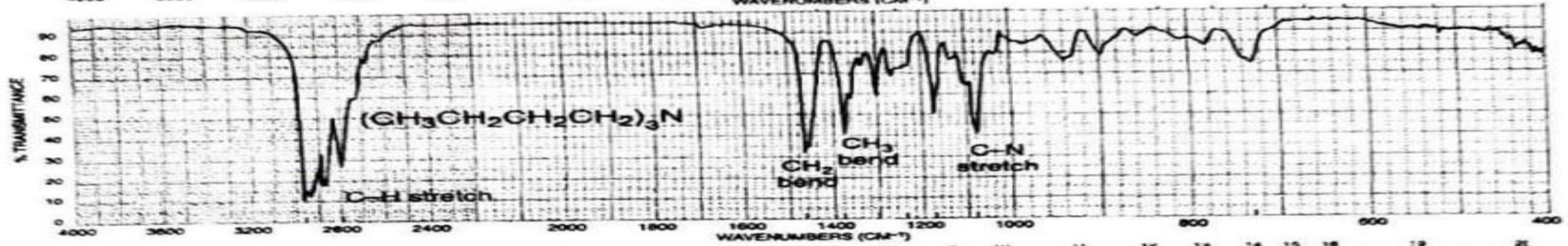


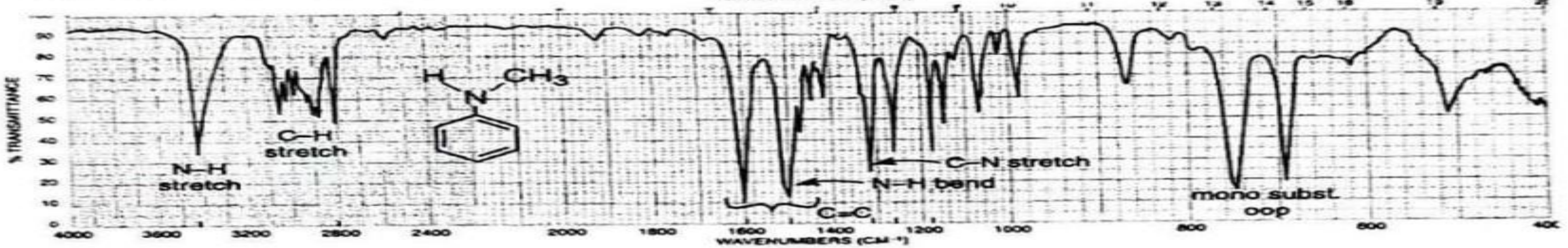

## Amines الامينات

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





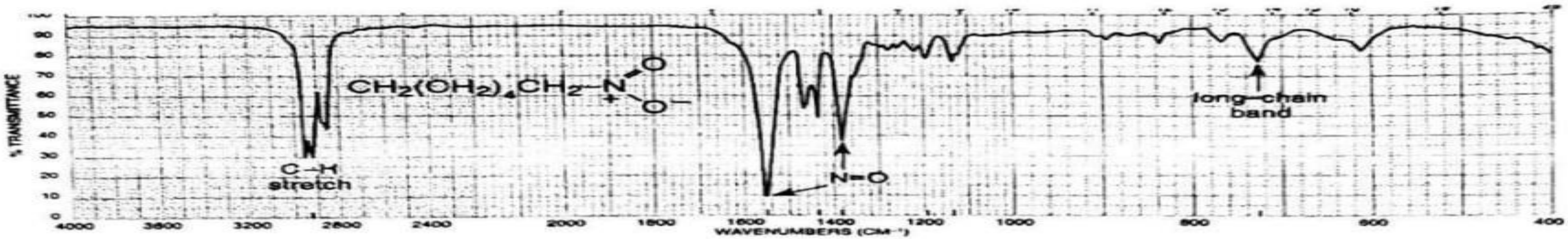




مركبات النترو , النترات , النتريتات , اليزوسيانات والايمينات
يمكن تلخيصها بالاتى

## 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 R—C≡N**

—C≡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 R—N=C=O**

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

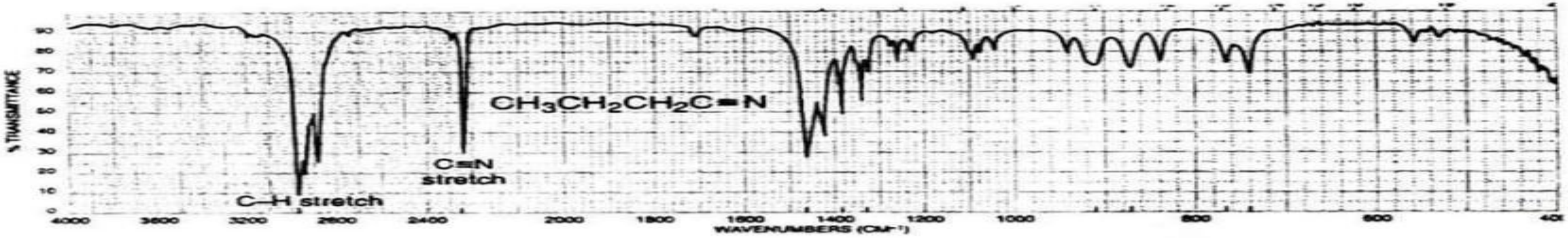
**Example:** benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

**ISOTHIOCYANATES R—N=C=S**

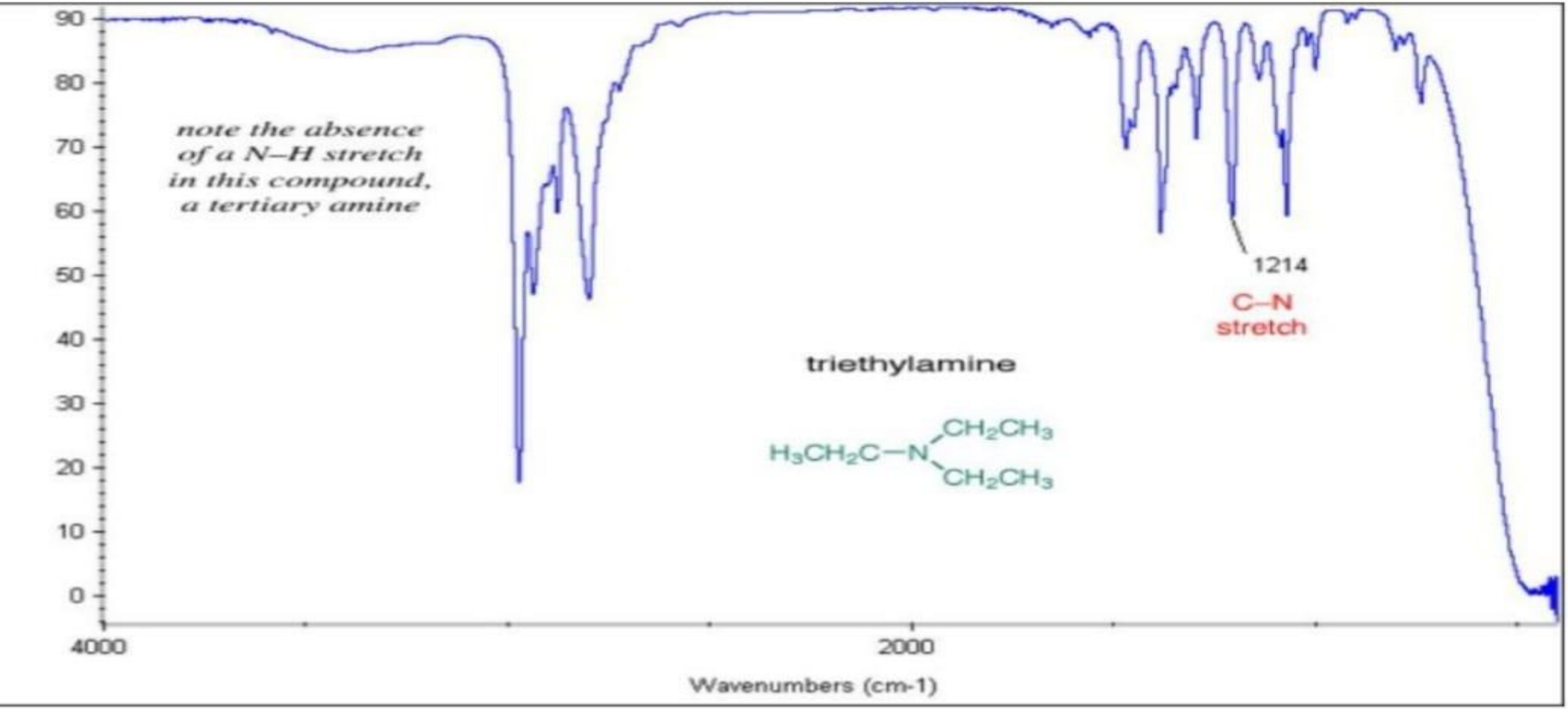
—N=C=S Stretch in an isothiocyanate gives one or two broad, intense absorptions centering near 2125 $cm^{-1}$.

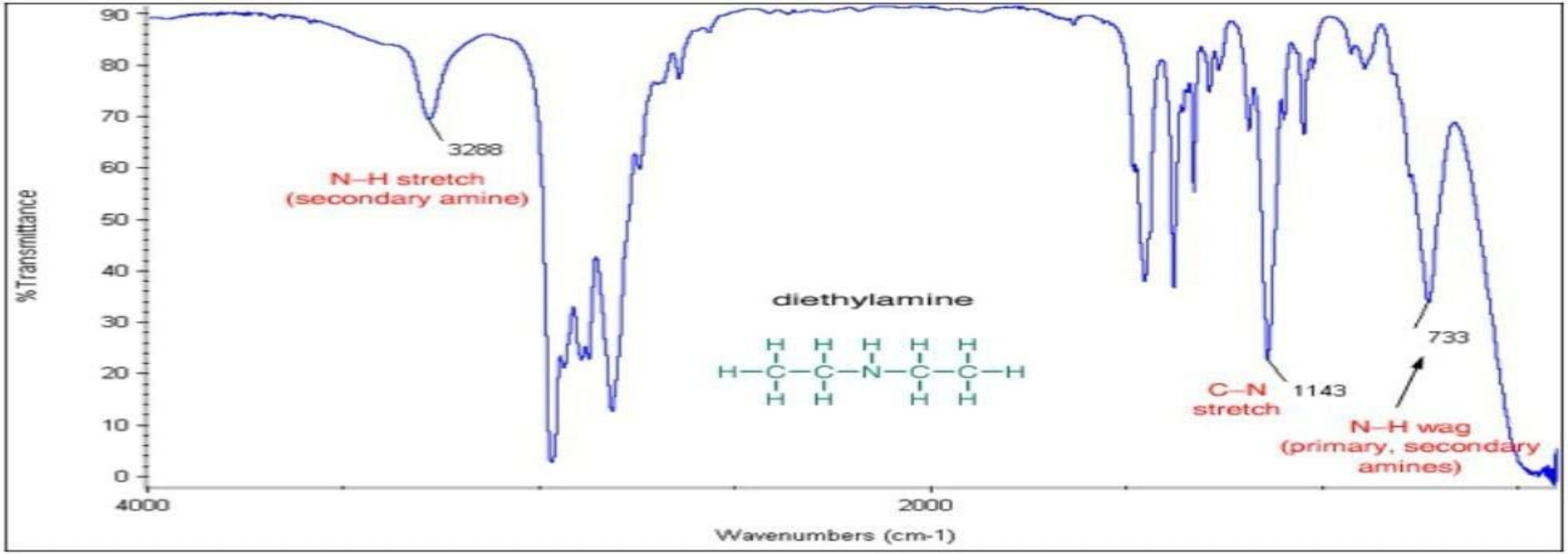
**IMINES $R_2C$=N—R**

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



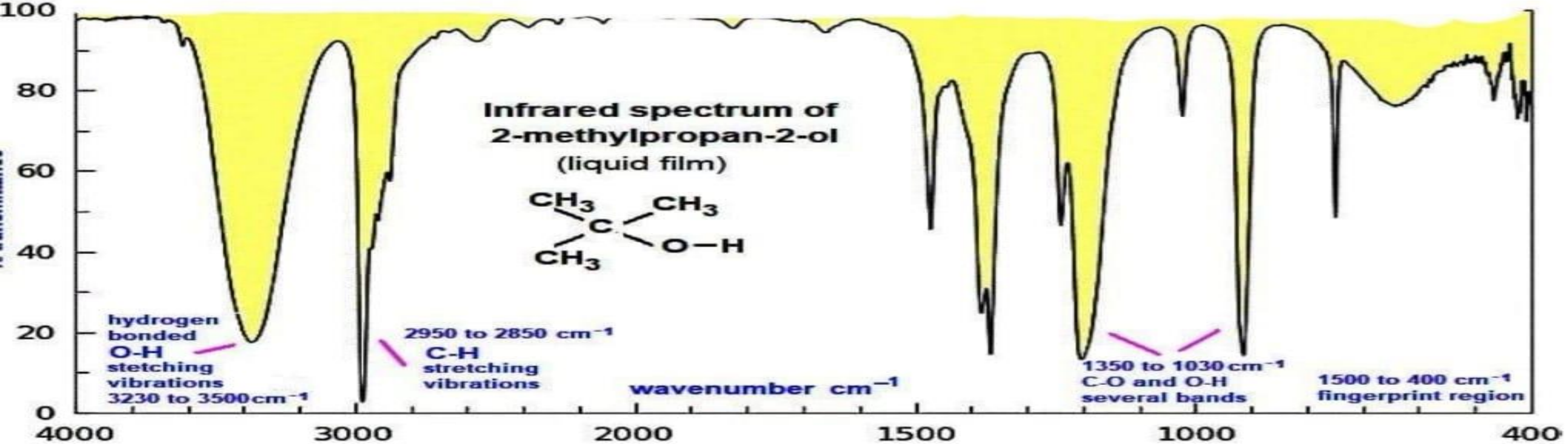
# شرح بعض من نماذج اطياف الاشعه تحت الحمراء


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
note the absence
of a N–H stretch
in this compound,
a tertiary amine
1214
C–N
stretch
triethylamine
H3CH2C—N
CH2CH3
CH2CH3
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)

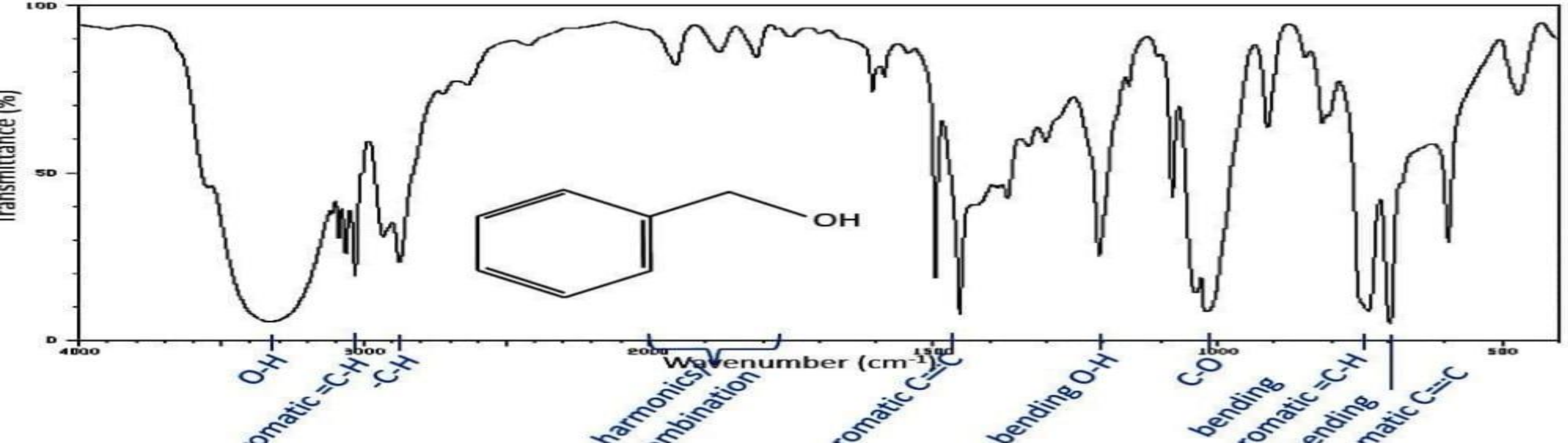



وفي حالة الأمين الثالثي نلاحظ طيف IR للمركب Triethyl amine عـدم ظهـور أي قمـة لـ ( N-H) ولا تردد انحناء ارتجاجي لها لعدم وجود هذه الآصرة أصلا . لاكن ظهور تردد مط

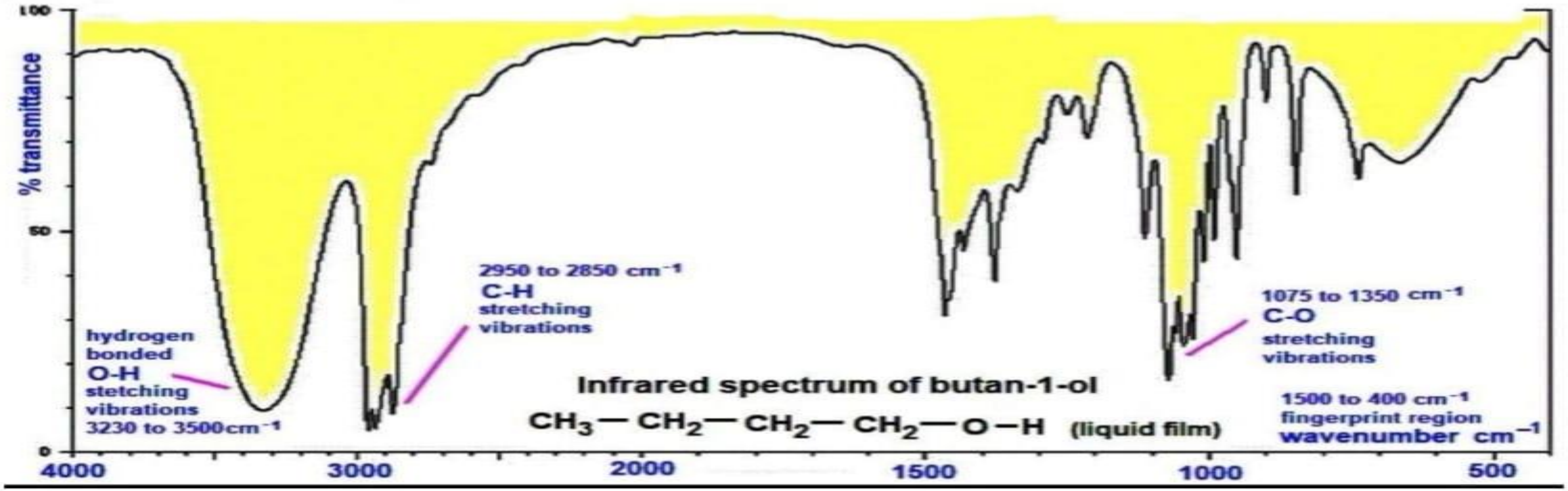
(C –N ) عند( 1214 Cm$^{-1}$ ).



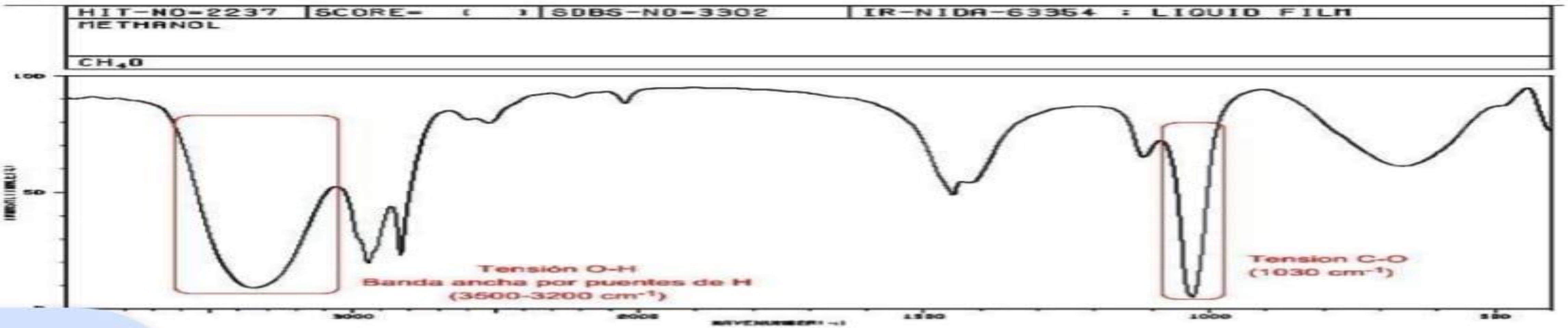
Infrared spectrum of
2-methylpropan-2-ol
(liquid film)
CH3 CH3 C O—H CH3
100
80
60
40
20
0
4000
3000
2000
1500
1000
400
hydrogen bonded
O-H
stetching vibrations
3230 to 3500cm-1
2950 to 2850 cm-1
C-H
stretching vibrations
wavenumber cm-1
1350 to 1030 cm-1
C-O and O-H
several bands
1500 to 400 cm-1
fingerprint region

OH
Transmittance (%)
Wavenumber (cm-1)
O-H
-C-H
bending O-H
C-O
bending

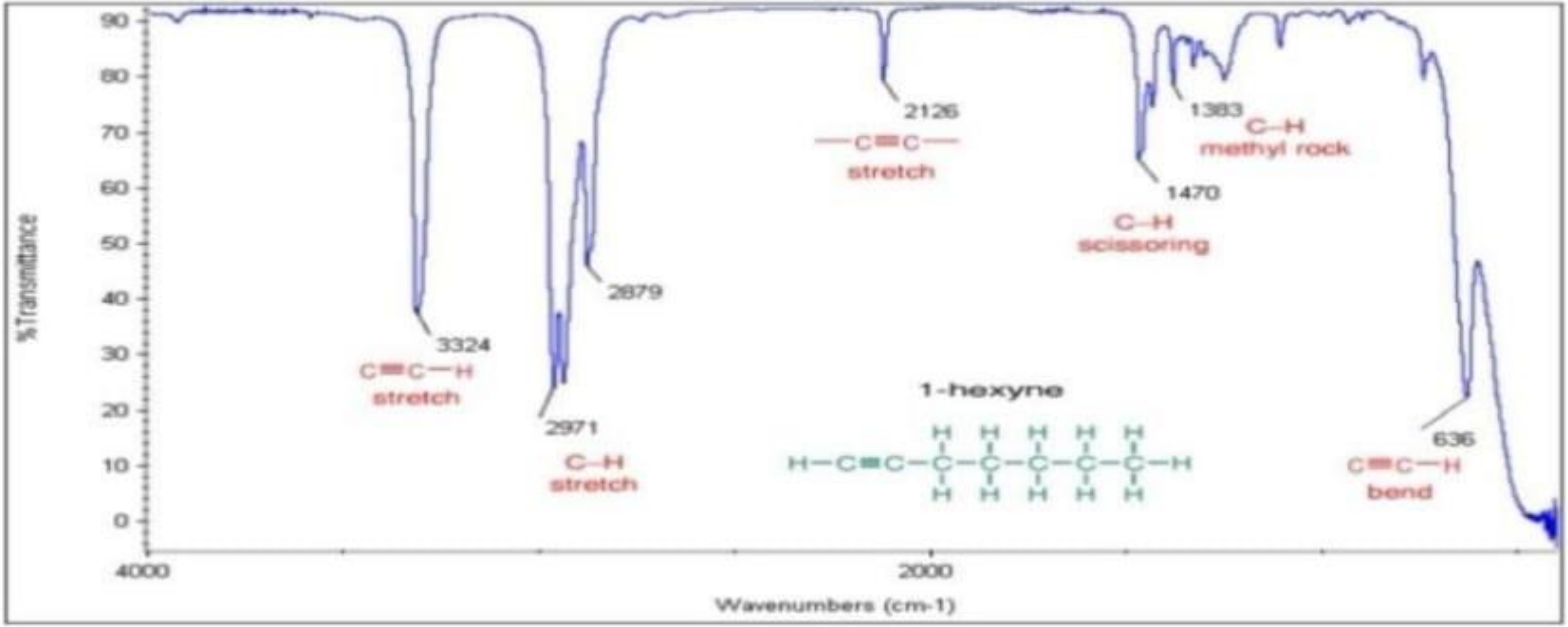


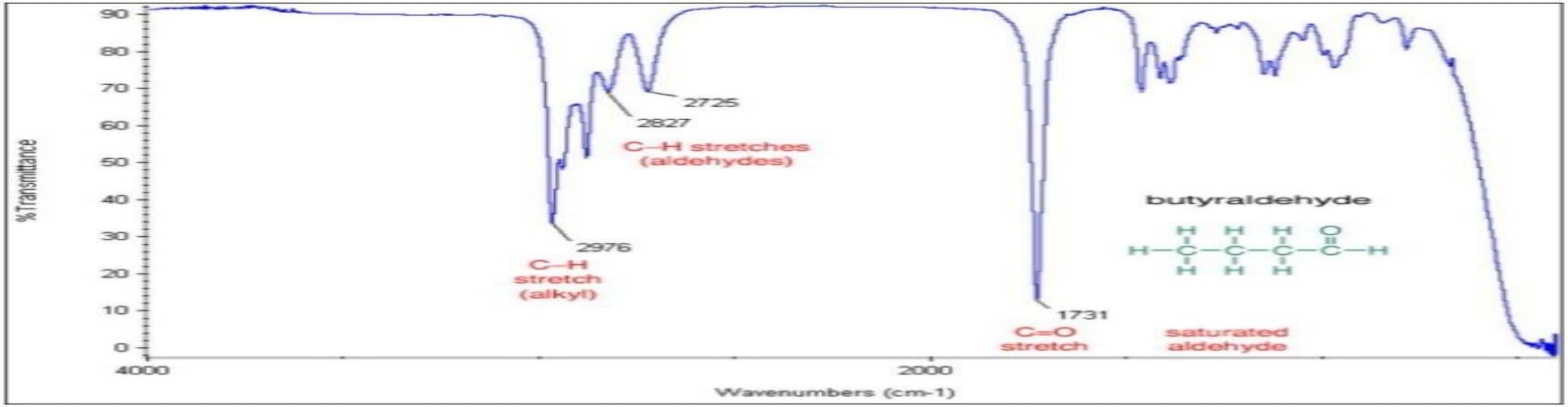
100
50
0
% transmittance
hydrogen bonded O-H stetching vibrations 3230 to 3500cm⁻¹
2950 to 2850 cm⁻¹ C-H stretching vibrations
1075 to 1350 cm⁻¹ C-O stretching vibrations
Infrared spectrum of butan-1-ol
CH3 — CH2 — CH2 — CH2 — O — H (liquid film)
1500 to 400 cm⁻¹ fingerprint region
wavenumber cm⁻¹
4000
3000
2000
1500
1000
500

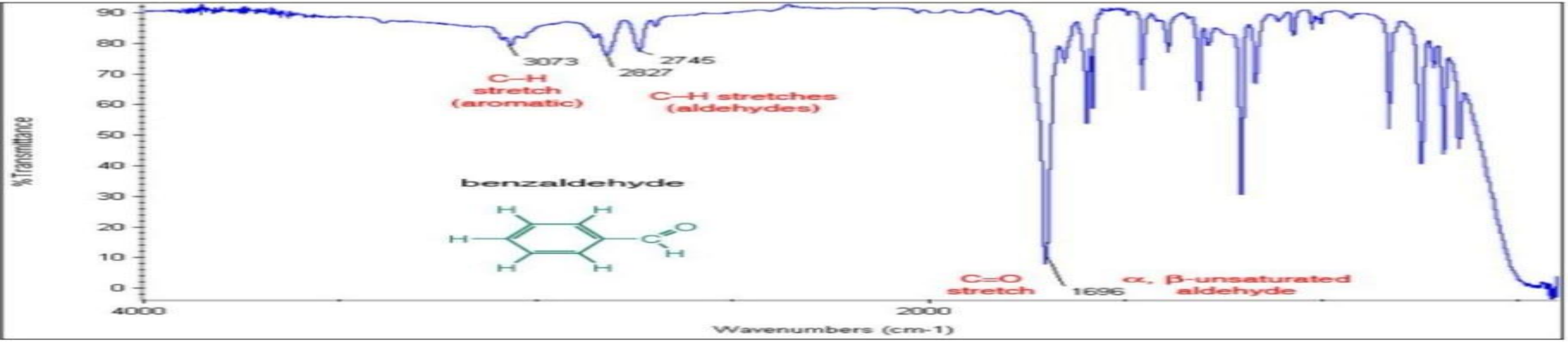
HIT-NO=2237
SCORE= ( )
SDBS-NO=3302
IR-NIDA-63354 : LIQUID FILM
METHANOL
CH4O
50
Tensión O-H
Banda ancha por puentes de H
(3500-3200 cm⁻¹)
Tension C-O
(1030 cm⁻¹)
3000
1500
1000
500

انحناء (≡C–H) المقابل عند ( 636 Cm-1 ) .

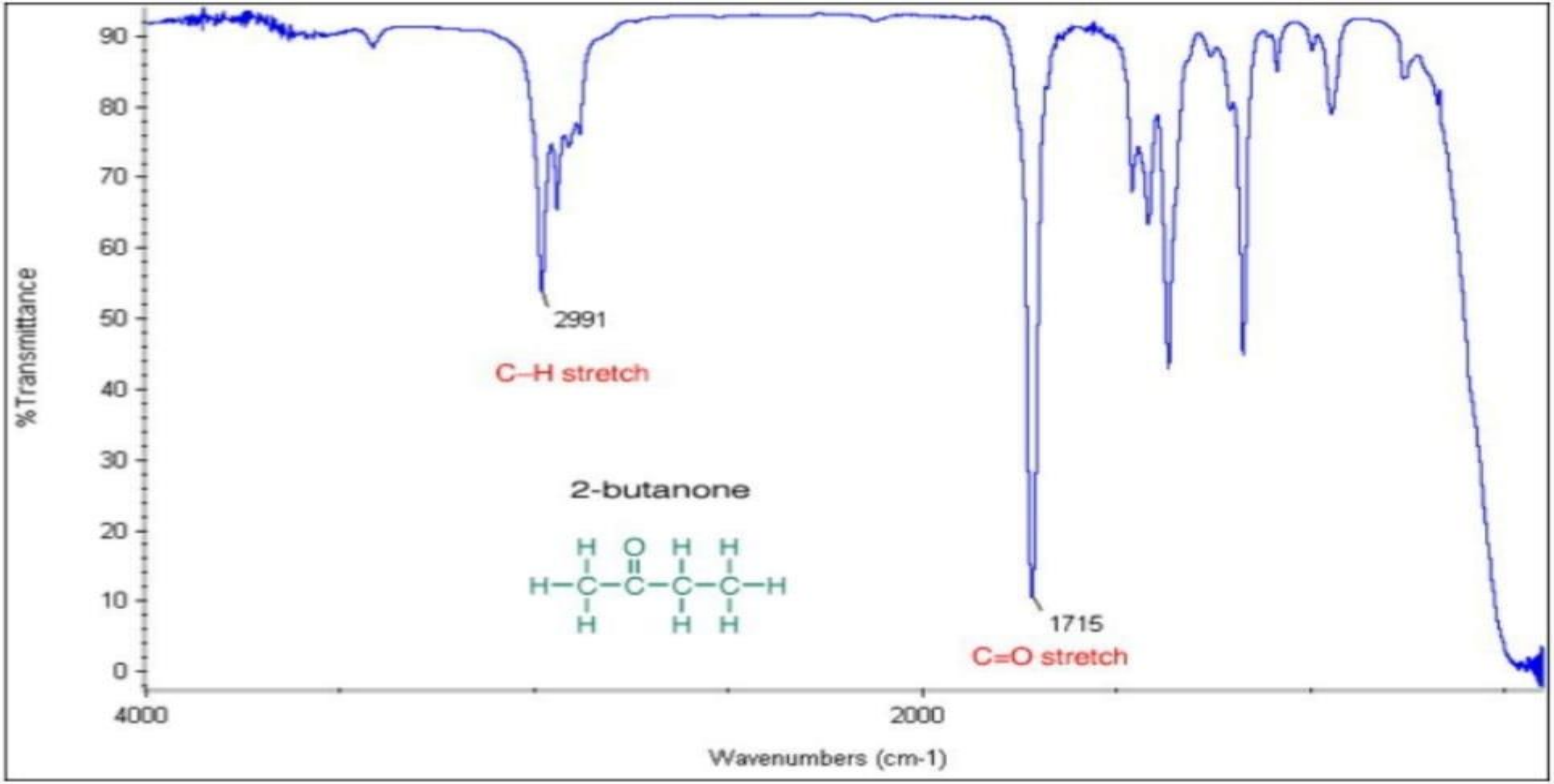




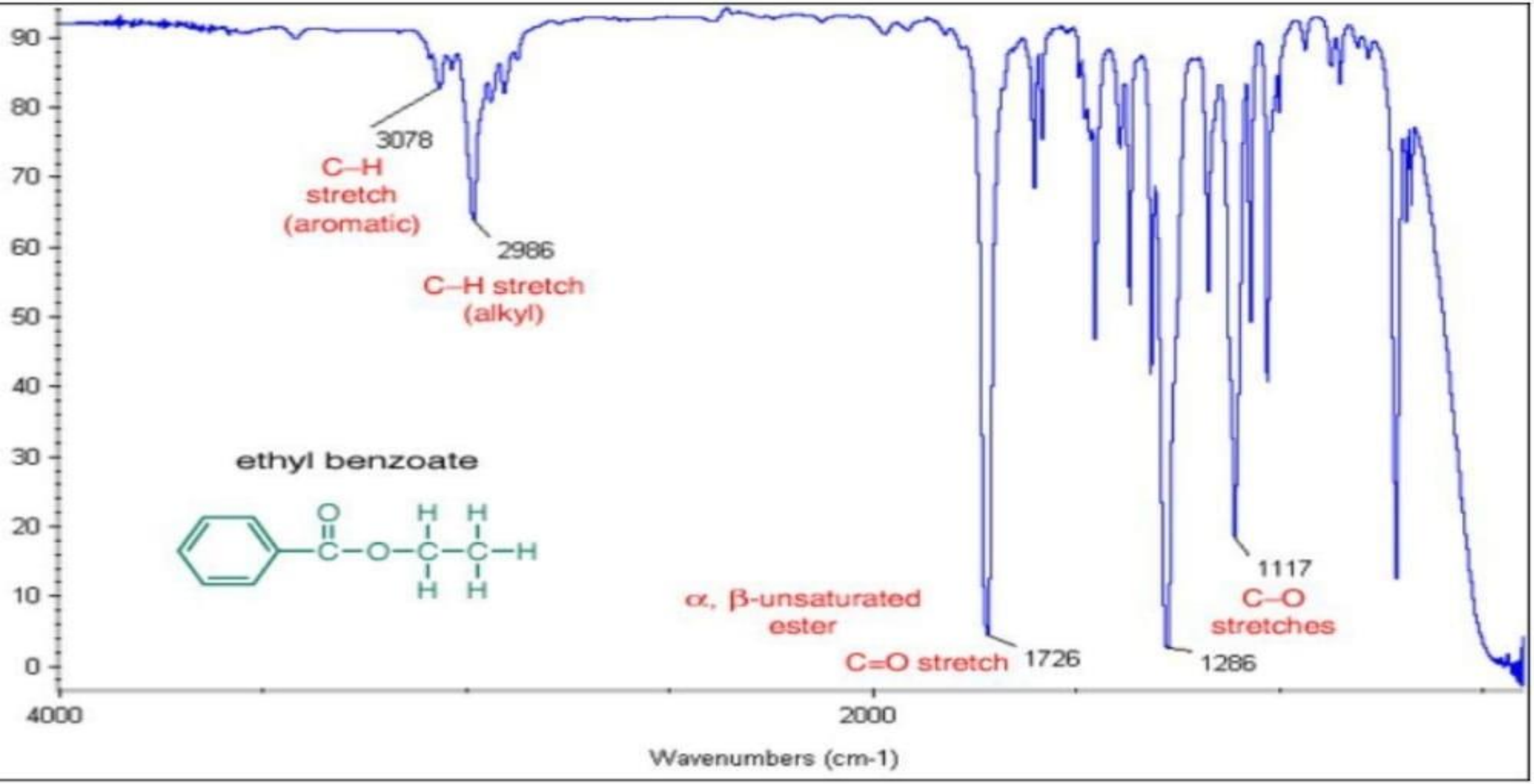
%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
2725
2827
C–H stretches
(aldehydes)
2976
C–H
stretch
(alkyl)
1731
C=O
stretch
saturated
aldehyde
butyraldehyde

%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3073
2827
2745
C–H
stretch
(aromatic)
C–H stretches
(aldehydes)
benzaldehyde
C=O
stretch
1696
α, β-unsaturated
aldehyde



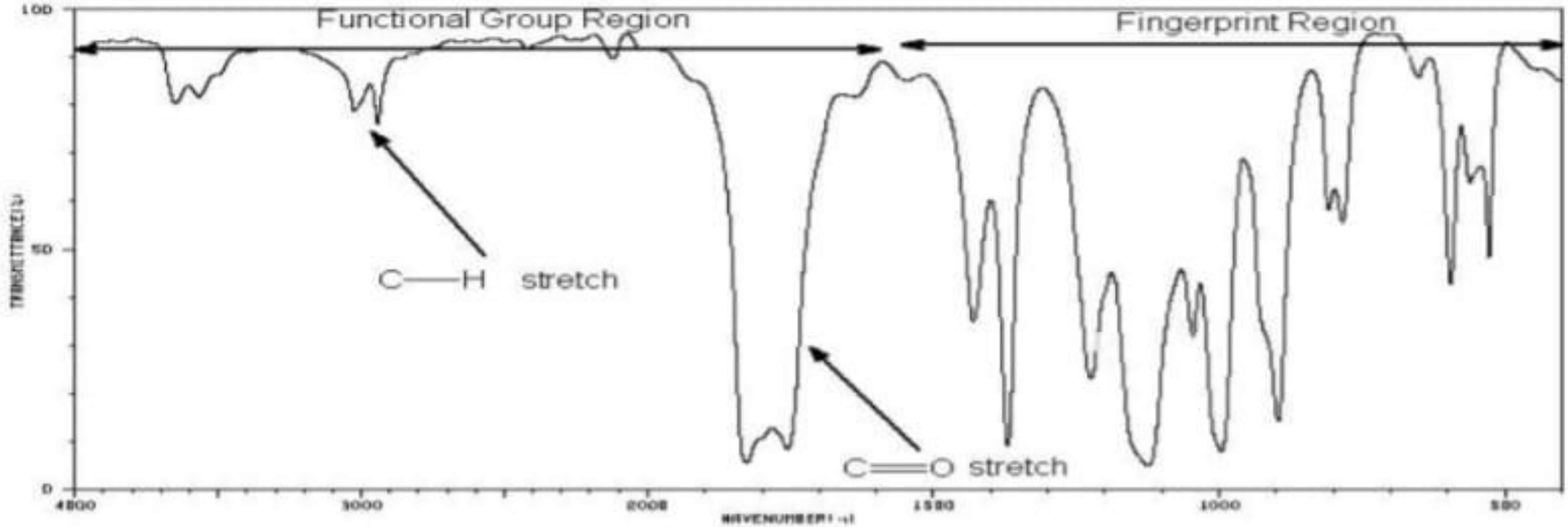
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%Transmittance
2991
C–H stretch
2-butanone
H O H H
H–C–C–C–C–H
H H H
1715
C=O stretch
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
3078
C–H
stretch
(aromatic)
2986
C–H stretch
(alkyl)
ethyl benzoate
α, β-unsaturated
ester
C=O stretch
1726
1286
1117
C–O
stretches
4000
2000
Wavenumbers (cm-1)

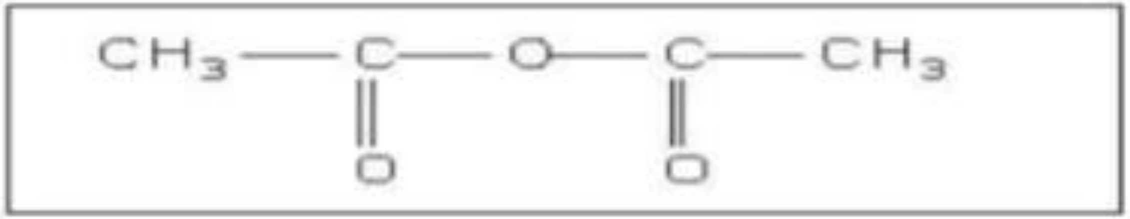
| HIT-NO=1277 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=1034 | IR-NIDA-05414 : LIQUID FILM |
|---|---|---|---|

ACETIC ANHYDRIDE

$C_4H_6O_3$




| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3660 | 77 | 1647 | 81 | 997 | 7 | 563 | 62 |
| 3567 | 79 | 1542 | 81 | 897 | 13 | 543 | 64 |
| 3025 | 77 | 1430 | 55 | 809 | 55 | 529 | 46 |
| 2942 | 72 | 1370 | 8 | 799 | 60 | | |
| 2119 | 86 | 1226 | 22 | 784 | 53 | | |
| 1827 | 5 | 1124 | 4 | 651 | 61 | | |
| 1766 | 8 | 1046 | 30 | 696 | 41 | | |

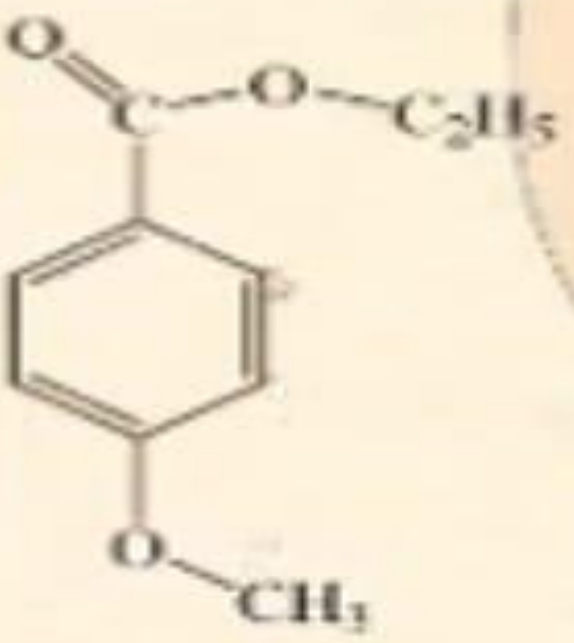


# نماذج اسئلة وحلول لطيف الاشعه تحت الحمراء

مركب مجهول صيغته الجزيئية $C_{10}H_{12}O_3$ يعطي طيف الـ IR له الحزم الاساسية التالية :

(3060 ، 2975 ، 2860 ، 1745 ، 1603 ، 1580 ، 1520 ، 1490 ، 1410 ، 1375 ، 1200 ، 1056 ، 890 ، 766 ) سم$^{-1}$

**اكتب ثلاث صيغ تركيبية محتملة ثم ميز حزم كل من الـ IR ثم شخص المركب المجهول ؟**




نطبق قانون التشبع CnH2n+2

عدد ذرات الكاربون 10 + CH2 + CH2 + CH2

13 * 2 + 2 = 28 عدد بروتونات المشبع

28 – 18 = 10 نقسم على 2 فنحصل على 5 اواصر مزدوجة

3060 عند تمط CH اروماتي

2860 - 2975 عند تمط CH اليفاتي

1745 مط C=O للاستر

1490 ، 1520 ، 1580 ، 1603 اهتزازات هيكلية

1200 مط C-O للفينولات او المركبات الاروماتية

1200 – 1056 مط C-O-C للفينولات او المركبات الاروماتية

766 – 890 ثني C-H اروماتي

مثال 2: مركب يتملك الصيغة الجزيئية C3H8O وقد اعطى طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب الحزم التالية:

أ. حزمة امتصاص عند التردد ( 3320) سم -1

ب. حزمتي امتصاص عند التردد ( 2950، 2820) سم -1

ج. حزمتي امتصاص عند التردد ( 1380، 1460) سم -1

د. حزمة امتصاص عند التردد (1050) سم -1

| |
|---|
| $CH_3CH_2CH_2OH$ |

.................................................................................................

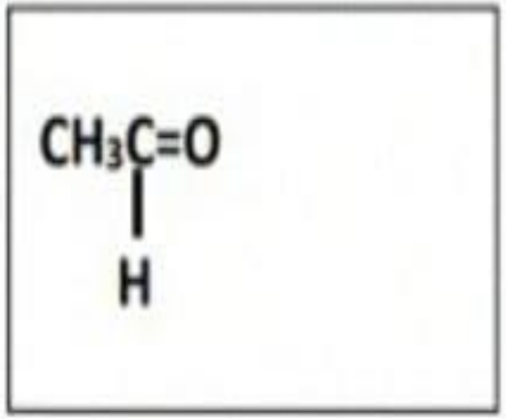
مثال 3 : مركب يتملك الصيغة الجزيئية $C_2H_4O$ وقد اعطى طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب الحزم التالية:

أ. حزمة امتصاص عند التردد ( 2720) سم -1

ب. حزمتي امتصاص عند التردد ( 2920، 2861) سم -1

ج. حزمة امتصاص عند التردد ( 1380) سم -1

د. حزمة امتصاص عند التردد (1730) سم -1



مثال 1 : المركب يمتلك الصيغة الجزيئية C6H13N وقد اعطى المركب حزم الامتصاص التالية :

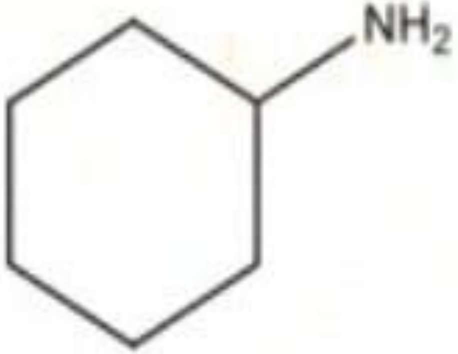
أ. حزمتين عند التردد ( 3400، 3500) سم -1

ب. حزمة عند ( 1590) سم -1

ج. حزمة عند ( 1360) سم -1

د. حزمتين عند ( 2860، 2900) سم -1

هـ . حزمة عند (1456) سم -1




cyclohexylamine

مركب مجهول صيغته الجزيئية $C_{10}H_{12}O_3$ يعطي طيف الـ IR له الحزم الاساسية التالية :

(3060 ، 2975 ، 2860 ، 1745 ، 1603 ، 1580 ، 1520 ، 1490 ، 1410 ، 1375 ، 1200 ، 1056 ، 890 ، 766 ) سم$^{-1}$

**اكتب ثلاث صيغ تركيبية محتملة ثم ميز حزم كل من الـ IR ثم شخص المركب المجهول ؟**

نطبق قانون التشبع CnH2n+2

عدد ذرات الكاربون 10 + CH2 + CH2 + CH2

13 * 2 + 2 = 28 عدد بروتونات التشبع

28 – 18 = 10 نقسم على 2 فنحصل على 5 أواصر مزدوجة

3060 متمدد لمط CH أروماتي

2860 - 2975 متمدد لمط CH الفاتي

1745 مط C=O للاستر

1490 ، 1520 ، 1580 ، 1603 اهتزازات هيكلية

1200 مط C-O للفينولات او المركبات الاروماتية

1200 – 1056 مط C-O-C للفينولات او المركبات الاروماتية

766 – 890 ثني C-H اروماتي

ميز بين كل من المركبات التالية باستخدام طيف الـ IR :

- الاسيتوفينون والاسيتالديهايد .
- السايكلوهكسان والسايكلوهكسين .
- الاثلين والبريدين .
- الكلايكول وحامض الكلايكوليك .
- الماليك والمالونيك .
- البنزويك و بنزوات الاثيل.

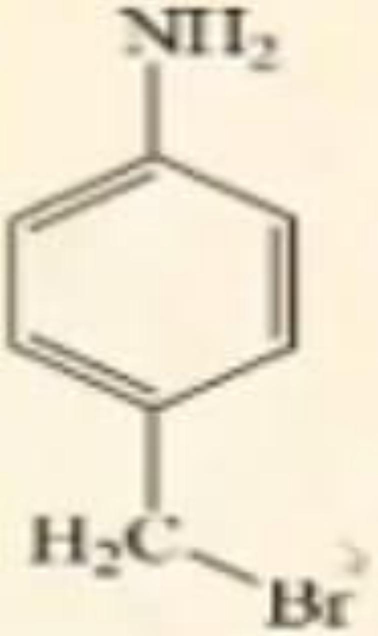
باستخدام الكشوفات المختبرية ميز المركبات التالية عن بعضها ثم اذكر المجاميع الذوبانية لكل منها :

- البروبانال و 2-بيوتانون .
- الاسيتوفينون والسايكلوهكسانون .
- كلورو بنزين و برومو بنزين .
- حامض البكريك وحامض البنزويك .
- الانسول والاسيدين .
- الاسيتوفينون والبنزوفينون .
- الفا نايو حامض الخليك و حامض الخليك .
- الاثلين والبنزايل امين .

مركب مجهول صيغته الجزيئية $C_7H_8NBr$ يعطي طيف IR له الحزم التالية :

(3400 ، 3300 ، 3090 ، 2960 ، 2850 ، 1600 ، 1560 ، 1510 ، 1480 ، 1410 ، 1370 ، 850 ، 670 ) سم

اكتب ثلاث صيغ تركيبية محتملة ثم ميز حزم كل من الـ IR ثم شخص المركب المجهول ؟




نطبق قانون التشبع CnH2n+2

عدد ذرات الكاربون 7 + CH + H

8 * 2 + 2 = 18 عدد بروتونات المشبع

18 - 10 = 10 تقسم على 2 فنحصل على 4 أواصر مزدوجة

3400 - 3300 مشدد لمط NH

3090 حلقية لمط CH اروماتي

2850 - 2960 عائدة لمط CH الفاتي

1480 ، 1510 ، 1560 ، 1600 اهتزازات هيكلية

1370 - 1410 ثني CH الفاتي

670 - 850 ثني C-H اروماتي

مركب مجهول صيغته الجزيئية $C_6H_{10}O_3$ يعطي طيف الـ IR له الحزم الاساسية التالية :

( 2975 ، 2860 ، 1830 ، 1785 ، 1410 ، 1375 ، 1200 ، 1050 ) سم$^{-1}$

اكتب ثلاث صيغ تركيبية محتملة ثم ميز حزم كل من الـ IR ثم شخص المركب المجهول ؟

نطبق قانون التشبع CnH2n+2

عدد ذرات الكاربون 6 + CH2 + CH2 + CH2

9 * 2 + 2 = 20 عدد بروتونات التشبع

20 - 16 = 4 نقسم على 2 فنحصل على 2 اواصر مزدوجة

2860 - 2975 مشتدة لمط CH الثاني

1830 - 1785 مط C=O الانهيدريد

# محاضرة طيف الرنين النووي المغناطيسي

اعداد

الاستاذ المساعد الدكتورة

امنة الياس احمد

والدكتور

عمر عبدالله صالح

## الاستبدال بالديتيريوم $D_2O$

ان الديتيريوم له القابلية على استبدال البروتونات القابلة للاستبدال في مجاميع OH، NH، SH وذلك حسب المعادلة الاتية

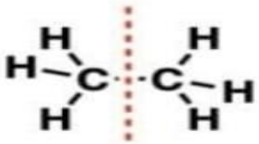
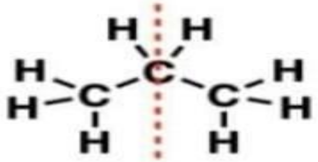
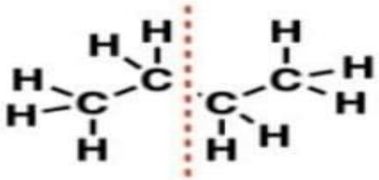
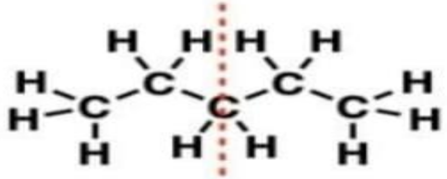
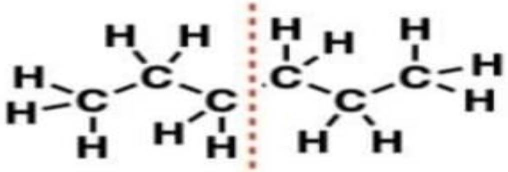
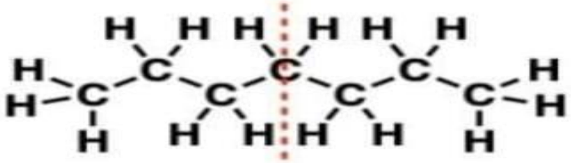
$$RO\text{-}H + D_2O \rightleftharpoons RO\text{-}D + D\text{-}O\text{-}H$$

وهكذا فان المركبات التي تحتوي على هذه المجاميع فان الحزمة العائدة لهذا النوع من البوتونات تختفي وتظهر حزمة جديدة عائدة لـ HOD عند 5ppm. وتستخدم هذه التقنية لمعرفة وجود مجموعة OH في المركب حيث يتم اجراءها بسهولة عن طريق القياس اولا بدون الديتيريوم ومن ثم تضاف قطرة من الديتيريوم مع الرج ثم نجري القياس مرة اخرى.

### البروتونات المكافئة وغير المكافئة:QUIVALENT AND NONEQUIVALENT PROTONS

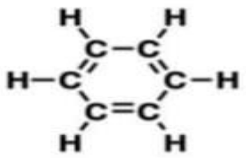
إن تحديد البروتونات المكافئة وغير المكافئة في مركب عضوي هو في الواقع أمر ضروري للغاية، على الأقل لسببين. أولاً، نظرًا لأن البروتونات المكافئة كيميائيًا هي مكافئة للازاحة الكيميائي، وثانيًا، لم يتم ملاحظة انقسام الدوران المغزلي للبروتونات المكافئة كيميائيًا. تسمى البروتونات الموجودة في المجالات الجزيئية المتطابقة في المركب مكافئة مغناطيسيًا. إذا كانت البروتونات متكافئة مغناطيسيًا، فإن لها نفس الازاحة الكيميائية، فإن امتصاصها يحدث في نفس الموقع في طيف NMR بشكل عام، البروتونات المتكافئة مغناطيسيًا هي أيضًا متكافئة كيميائيًا.

إن فحص بنية الجزيء لمعرفة عدد أنواع الهيدروجين الموجودة لا يختلف كثيرًا عن تصنيف الهيدروجين إلى أولي وثانوي وثالثي. جميع ذرات الهيدروجين الأربعة لـ $CH_4$ متكافئة نظرًا لأن جميع مسافات الروابط وزوايا الروابط متساوية وجميع ذرات الهيدروجين الأربعة موجودة في بيئات متطابقة. هذه ينطبق على الإيثان والبروبان $CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_3$. كما في الامثلة التالية

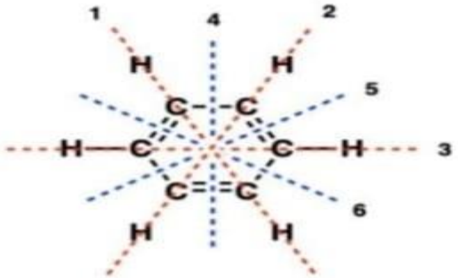
| | | |
|---|---|---|
| ethane |  | 1 |
| propane |  | 2 |
| butane |  | 2 |
| pentane |  | 3 |
| hexane |  | 3 |
| heptane |  | 4 |

*benzene*

**six protons, one signal**

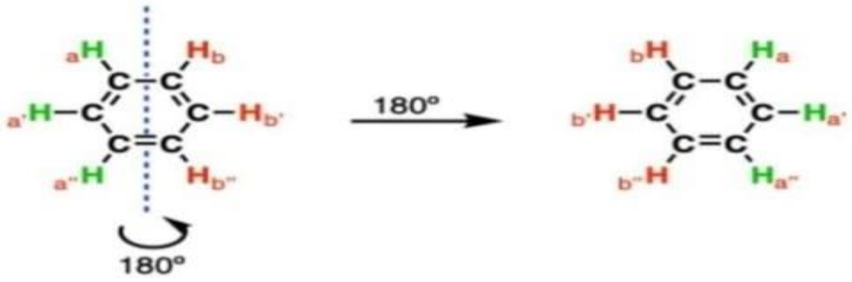


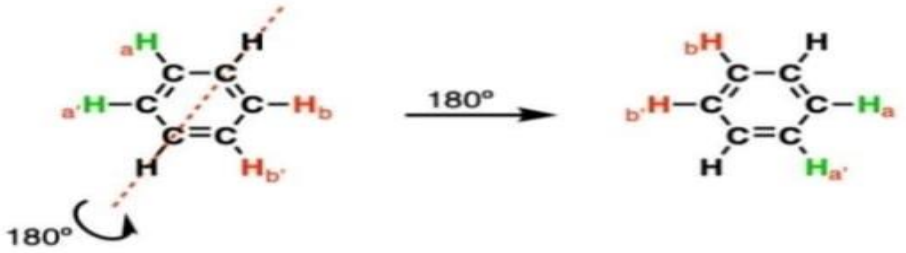
*six protons*

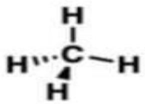



*six planes of symmetry*

**Rotating 180°:**

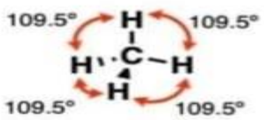


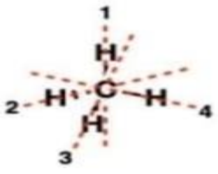



*methane*

**four protons, one signal**

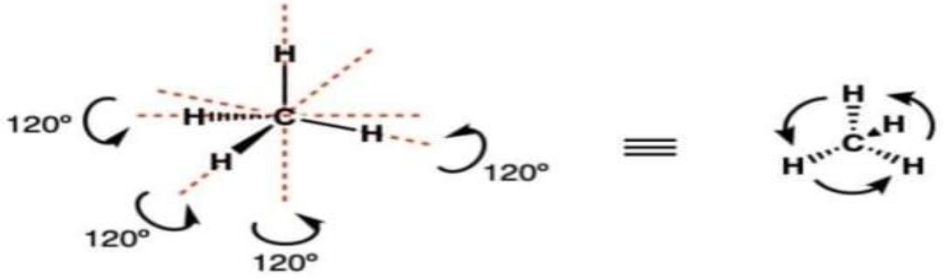


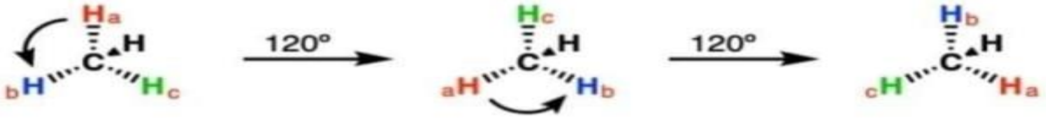

*tetrahedral*



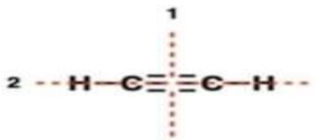

*four planes of symmetry*

**Rotating 120°:**

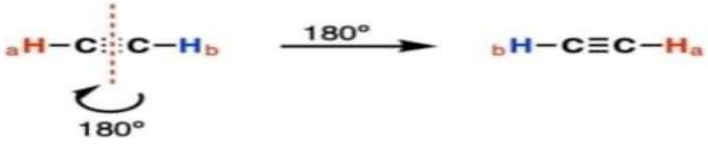


*acetylene*

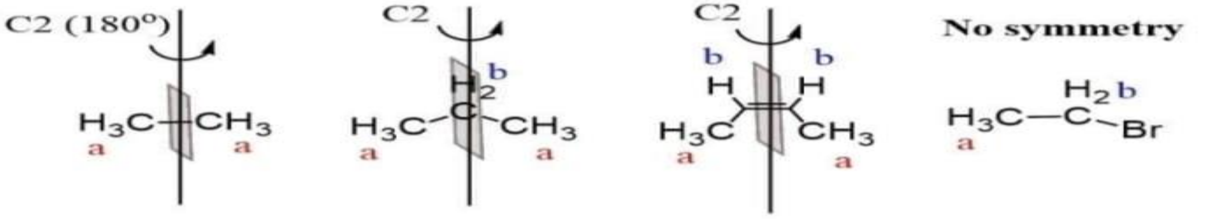



*two protons,*
*two planes of symmetry*

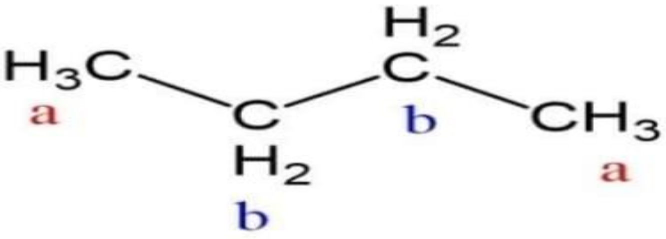



*after a 180° flip, protons are equivalent*

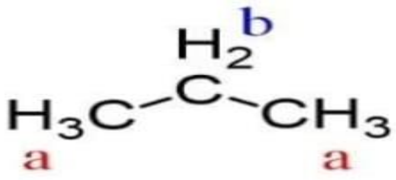
**Symmetry element - equivalent protons, ne signal.**
**No symmetry element - not equivalent protons, different signals.**




| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 protons but only 1 type **1 signal** | 8 protons but 2 types **2 signals** | 8 protons but 2 types **2 signals** | 5 protons but 2 types **2 signals** |




**2 NMR signals**



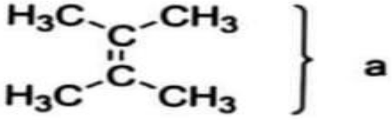

**2 NMR signals**

Protons a are different from protons b

Each type gives one NMR signal

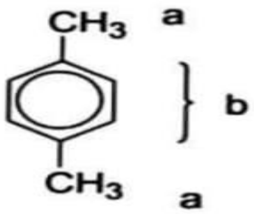
**splitting pattern?**

a 12 H singlet




a 12 H singlet

a 6 H singlet

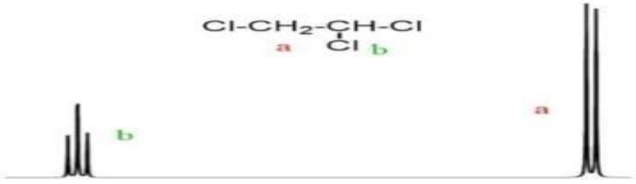



a 6 H singlet
b 4 H singlet

**تعدد الحركة المغزلية في التحليل الطيفي بالرنين النوري المغناطيسي:**

غالباً ما يكون الاقتران المغزلي أهم المواضيع التي يجب على الكيميائي إتقانها. وهو مصطلح يصف التفاعلات المغناطيسية النشطة ( بالرنين النووي المغناطيسي) المتجاورة غير المتكافئة كيميائياً. قد يكون لإشارات الرنين النووي المغناطيسي عدد مختلف من الانقسامات ( القمم) وهذا ما يسمى تقسيم الاشارة أو التعددية أن انقسام الاشارات يظهر فقط في البروتونات غير المتكافئة ولا يظهر في البروتونات التي تكون متكافئة كيميائياً. فتنشأ القمم المتعددة لإن المجال المغناطيسي الذي تتعرض له بروتونات مجموعة واحدة يتأثر بترتيبات دوران البروتونات في المجموعة المجاورة.

فعلى سبيل المثال إذا نظرنا إلى طيف ($CHCl_2$ $CH_2Cl$) أن الإشارة التي تعود إلى البروتون ($CHCl_2$) تظهر ثلاثية بينما الاشارة التي تعود الى ($CH_2Cl$) تظهر ثنائية كما في الطيف.



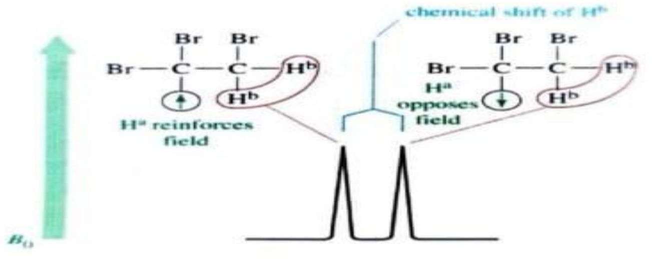

The two NMR signals originate from two sets of nonequivalent protons. The two **$H_a$ protons split the signal of Hb into a triplet**, while the **$H_b$ proton splits the $H_a$** signal into a **doublet** according to the **n+1 rule**.

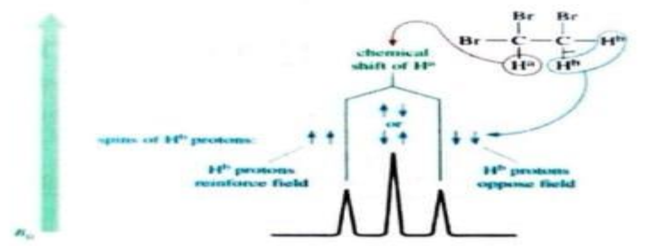
ولهذا يبدو ان عدد البروتونات التي تظهر في الحزمة لا تعتمد على البروتونات الموجودة في المجموعة بل على عدد البروتونات الموجودة في المجموعة المجاورة.

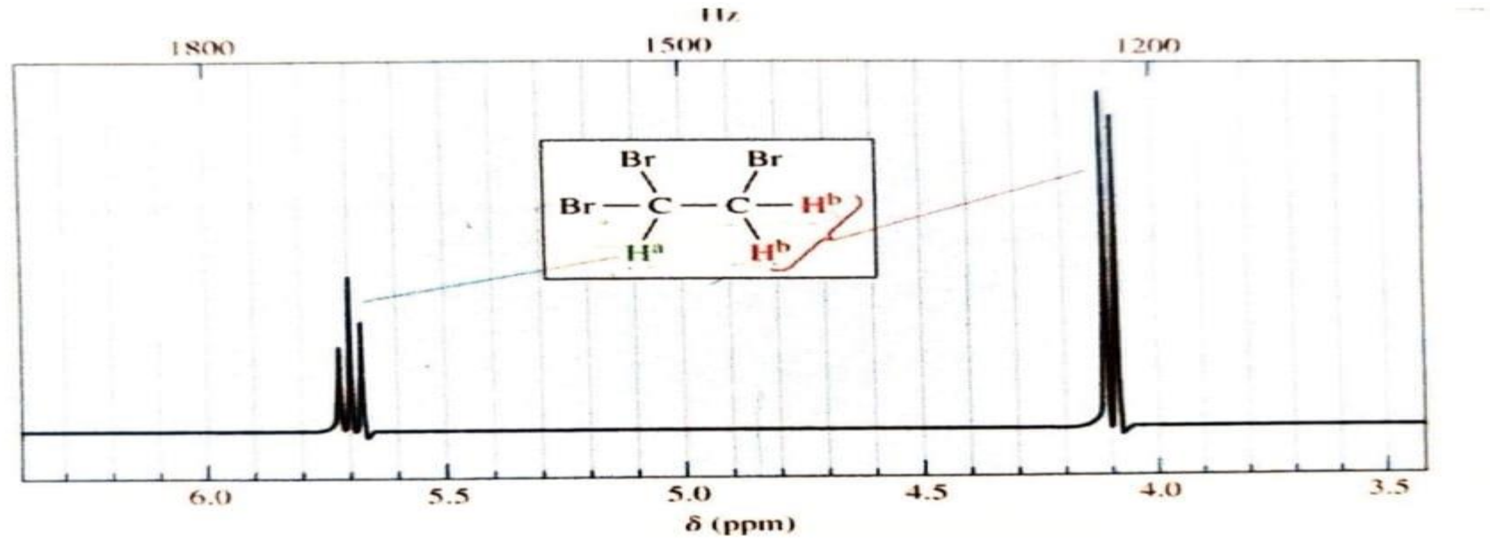
قاعدة عامة للانقسامات للبروتونات (أنماط الاقتران) غير متكافئة كيميائياً = مجموعة البروتونات المجاورة مضافة لهُ واحد $n + 1$

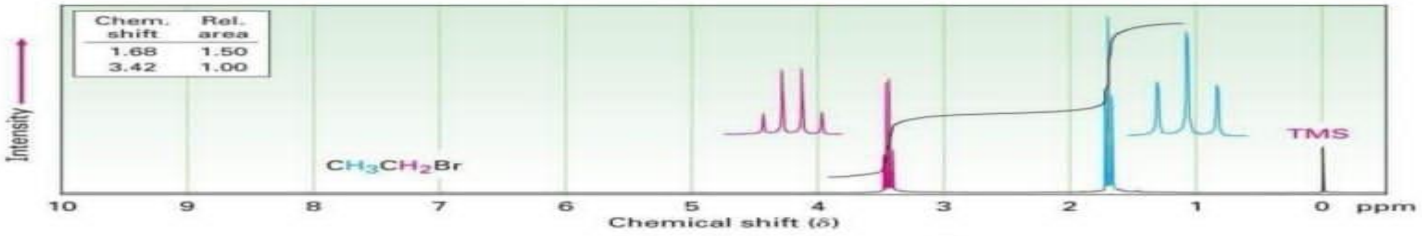
عدد البروتونات على ذرة الكاربون المجاورة = $n$

ومن الجدير بالذكر ان الشدة النسبية للإشارة تعتمد على عدد البروتونات الموجودة في المجموعة العائدة لها فقط (تكامل الأشارات). أن هذا التأثير المتبادل لايحدث من خلال الفراغ بـــل يحدث من خـــلال الأواصر التي تربط بين البروتونات حيث تلعب الكترونـــات الاصرة دوراً مهماً فـــي عمليـــة نقل هذا التـــأثير من البروتون (Ha) بالازدواج مع الاصرة ($C—H_{(a)}$) ومن ثم ($C—C$) وبعدها ($C—H_{(b)}$) فيصل التأثير من خلال الأواصر، لذا فان الازدواج يعتمد بشكل أساسي على عدد الأواصر ويظهر هذا التأثير عندما يكون عدد الأواصر ثلاثة أو أقل ويتلاشى عندما تزداد الاواصر.

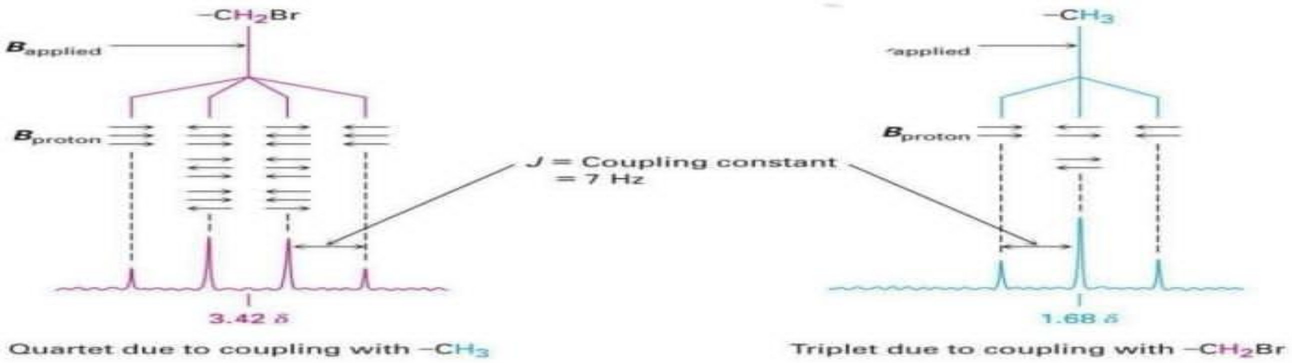






Chem. shift
Rel. area
1.68
1.50
3.42
1.00
Intensity
CH3CH2Br
TMS
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm
Chemical shift (δ)

–CH2Br
Bapplied
Bproton
J = Coupling constant
= 7 Hz
3.42 δ
Quartet due to coupling with –CH3
–CH3
Bproton
1.68 δ
Triplet due to coupling with –CH2Br

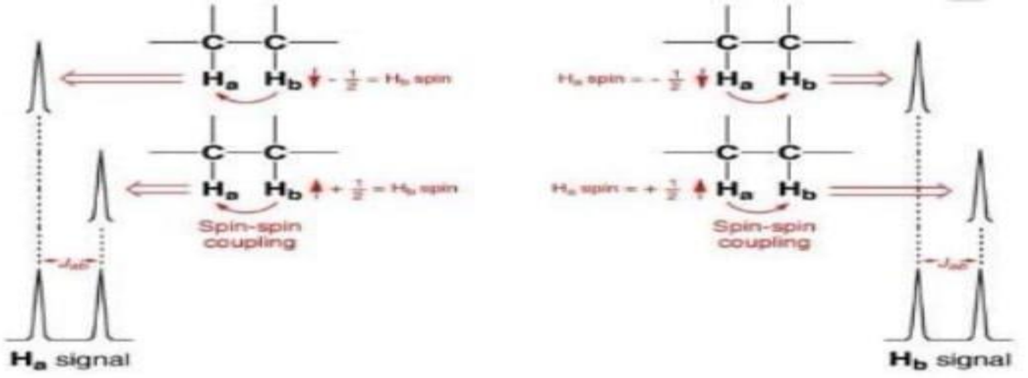
أنماط الانشطارات :

**١- الحزمة المفردة singlet .**

يظهر البروتون الذي ليس بجواره بروتونات غير مكافئة له مغناطيسيا حزمة واحدة تدعى بالحزمة المنفردة singlet .

**٢- الحزمة المزدوجة doublet .**

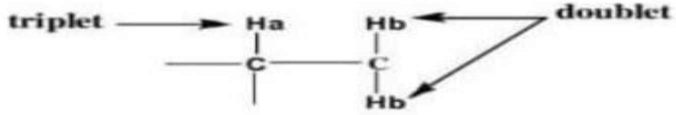
يعطي البروتون الذي يجاوره بروتون واحد غير مكافئ له حزمة مزدوجة doublet، في طيف $^{1}$HNMR تقدر قيمة δ لكل بروتون عند مركز الحزمة المزدوجة لأن المساحات النسبية تحت كل الحزم المزدوجة في هذه الحالة ( 1:1 ) عاكسة الحقيقة أن الحزمة المزدوجة تنشأ من امتصاص بروتون واحد .تدعى المسافة بين القمتين في الحزمة المزدوجة بثابت الازدواج ( J ) ويتغير مع بيئة البروتونات .تقدر قيمة J بالهرتز Hz لذلك يستخدم المقياس في أعلى طيف $^{1}$HNMR المقدر بالهرتز لحساب J وقيمة J لزوج من البروتونات المتجاورة وغير المتكافئة على ذرتي كاربون تدور بحرية هي 7Hz .




**٣- الحزمة الثلاثية Triplet .**

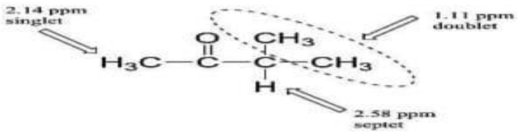
عندما يكون بروتون ما ( Ha ) مجاور إلى بروتونين متكافئين تظهر قمة الامتصاص في طيف $^{1}$HNMR كحزمة ثلاثية Triplet حسب القاعدة ( n+1 ) أي :-

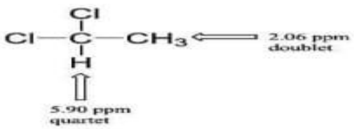
( Ha) n+1= 2(Hb ) +1=3(t)
( Hb) n+1=1(Ha ) +1=2(d)

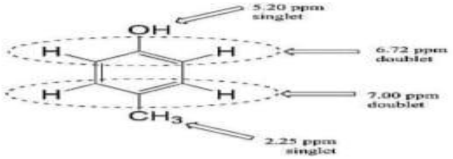


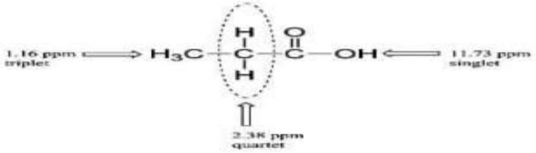

اما حزمة **Hb** فتظهر ثنائية **Doublet**

فيما يلي بعض الأمثلة الإضافية على نمط الانقسام لبعض الجزيئات العضوية البسيطة نسبيًا



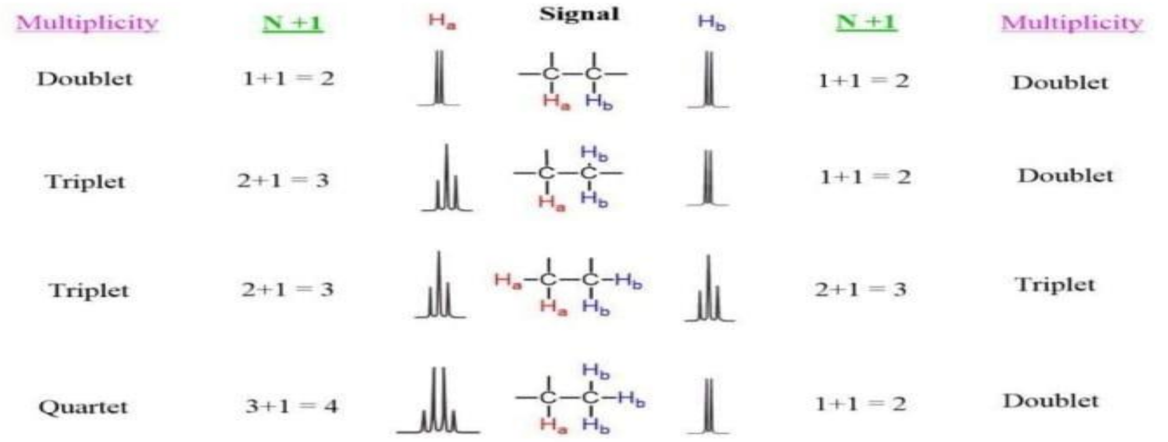




واستنادا الى ما سبق ان الحزم المنشطرة تسمى بالشكل الاتي

### Summary of Signal Splitting Patterns in $^1$H NMR Spectroscopy

The pattern is that n protons split the signal into n+1 peaks, which is known as the **n+1 rule**.

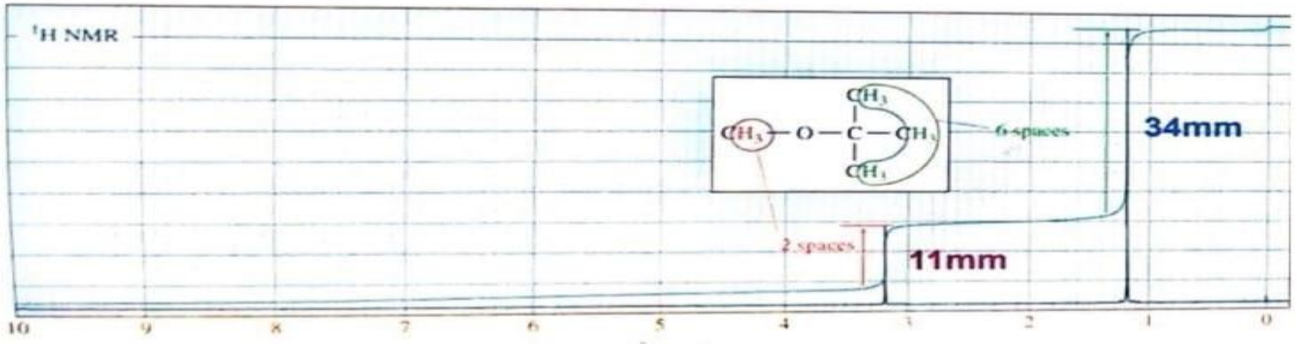


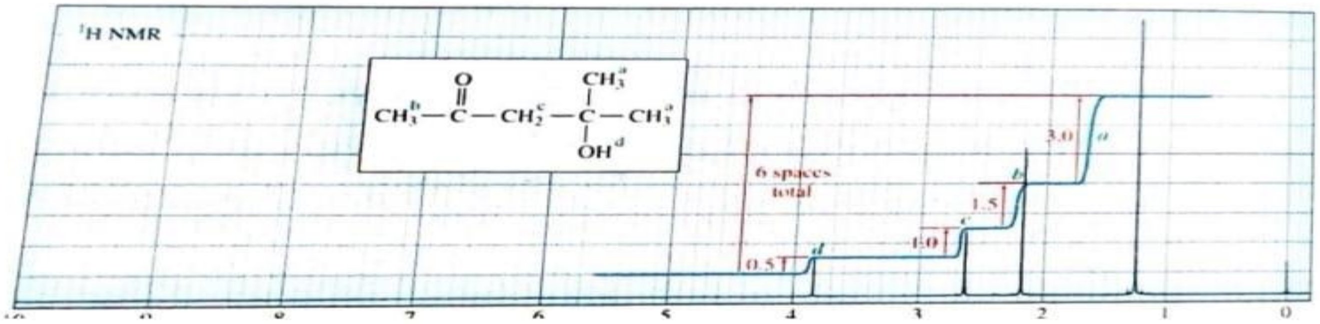
**التكامل(شدة الامتصاص) :**

إن شدة الامتصاص لأي حزمة تتناسب طردياً مع عدد البروتونات العائدة إلى ذلك الامتصاص وتقاس المساحة الكترونياً ثم تطابق على الطيف على إنها منحنى التكامل. وتعطى نسبة إرتفاعات الإزدواج في المنحني نسبة عدد البروتونات المختلفة التي تتضمنها كل إشارة. إن هذه تكون نسبية وليست مطلقة فقد تظهر الأرقام

3:2:1 أو 6:5:4 أو 12:8:4

لذا فهي المساحة المحصورة تحت الحزمة مقاسة بالـ $cm^2$. كما في الامثلة ادناه



## ثابت الإزدواج (J) Coupling Constant:

إن عملية الإزدواج لا تظهر فى البروتونات المتكافئة مغناطيسياً مثال ذلك البروتونات الموجودة على مجموعة $CH_3$ لأن هذه البروتونات لها نفس التردد ويكون لها نفس ثابت الإزدواج مع البروتونات التي في المجموعات المتجاورة. وهذه الثلاثة بروتونات في المجموعة $C - CH_3$ لها حرية الدوران حول الاصرة أما في حالة البروتونات الغير متكافئة مغناطيسياً يحدث لها إزدواج بقيم مختلفة مع بروتون معين من المجموعة الأخرى.

يعرف ثابت الاقتران بانه المسافة بين القمم المتعددة ويقاس بالهيرتز Hz ولا يعتمد على قوة المجال المغناطيسي والانقسامات التي لها نفس ثوابت الاقتران تاتي من مجموعات متجاورة من البروتونات التي تقسم بعضها البعض.