

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

مهم جدا اعطاء فكرة عن تركيب المادة حيث تكون الجزيئية في حالة اهتزاز و الاواصر تمتط و تتقلص و تتحني بالنسبة الى بعضها البعض و عندما تمتص الاشعة ما تحت الحمراء فان الاهتزاز يحدث تغير نتيجة لامتصاص الاشعة التي تكون تحت الضوء الاحمر

*يعبر عن الطيف اما بطول الموجة او بالتردد

*طول الموجة يعبر عنها بالميكرو $10^4 \mu$ ، 10^{-4}cm

*التردد يعبر عنه بالعدد الموجي $\bar{\nu}$ cm^{-1} بدلا من وحدات التردد Hz

تقسم منطقة الاشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق

1_ القريبة Near IR مداها $12000-4000 \text{cm}^{-1}$

2_ المتوسطة med. IR مداها $4000-200 \text{cm}^{-1}$

3_ البعيدة For IR مداها $200-10 \text{cm}^{-1}$

طيف الاشعة تحت الحمراء يساعد على معرفة نوع المجاميع حيث كل المجاميع تمتص نوع من الاشعة ذات التردد معين فمثلا

-OH في الكحول تمتص في $3600-3200 \text{cm}^{-1}$ ، $6=0$ في الكيتون 1715

1450CH_3 , $2250 \text{C}\equiv\text{N}$, 1715cm^{-1}

ان حزم الامتصاص هذه تتغير عن موقعها بوجود الرابطة الهيدروجينية ان طيف الاشعة ماتحت الاحمر تكون بطول موجي

اعلى من الضوء المرئي الذي يتراوح $400-800 \text{nm}$ و اقصر من المايكرويف التي لها طول موجي اكبر من 1mm

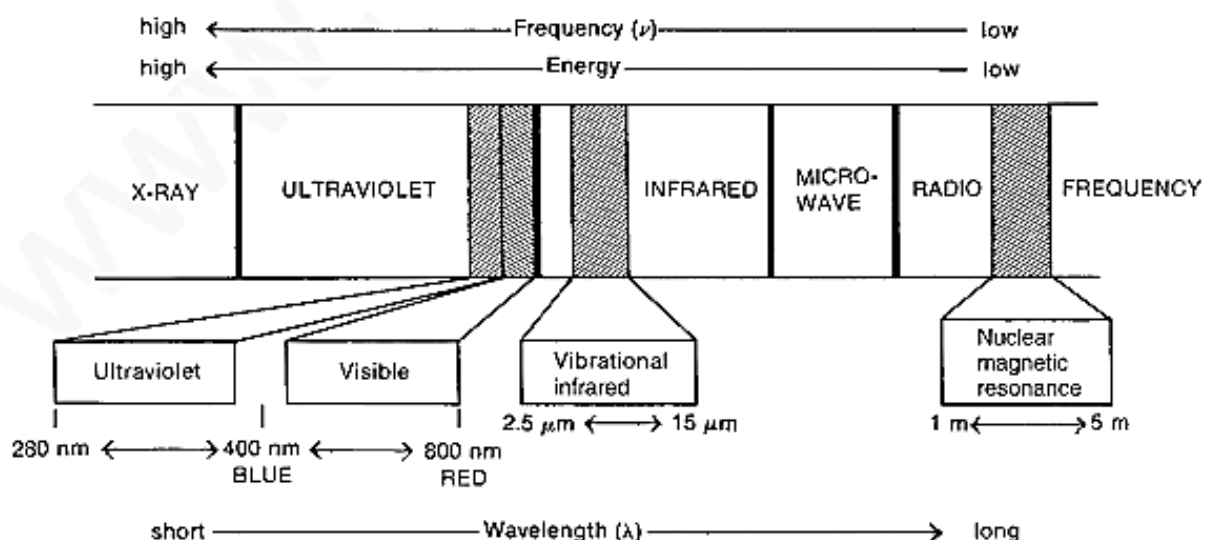


FIGURE 2.1 A portion of the electromagnetic spectrum showing the relationship of the vibrational infrared to other types of radiation.

نظرية طيف الأشعة تحت الحمراء

عندما تمتص الجزيئات العضوية اشعة تحت الحمراء فانها تثار الى مستوى طاقة اعلى مما هي عليه و ان مقدار التغير الحاصل في الطاقة يكون 2TOLOKED و ان امتصاص هذا المقدار من الطاقة يطابق تردد الاهتزاز للمط و الحني و ان الطاقة الممتصة تزيد من حركة الجزيئات الاهتزازية و حركة الاواصر و من الجدير بالذكر ان ليس كل الاواصر في الجزيئية تمتص الاشعة ولكن فقط الاواصر التي تكون لها عزم ثنائي القطب فمثلا H_2 , Cl_2 هذه لا تمتص حتى تنتقل الطاقة يجب ان يتساوى التغير في ثنائي القطب الكهربائي للاصرة مع تردد الاشعة الاصررة يجب ان تبدي ثنائي القطب الكهربائي الذي يتغير بنفس تردد الاشعة تحت الحمراء المسلط حتى تنتقل الطاقة فالتغير في ثنائي القطب للاصرة عندما يزدوج Couple مع تغير المجال الكهرومغناطيسي للاشعة القادمة و لهذا فان الاواصر المتناظرة و التي تكون معوضه في مجاميع

متناظرة لا تمتص الاشعة مثال $\text{C}\equiv\text{C}$ alkynes , $\text{C}=\text{C}$ symmetric Alkene



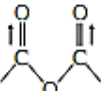
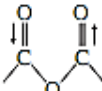




لكل نوع من الاواصر تردد اهتزاز خاص به و الجزيئات المختلفة تكون لها طيف مختلف من اطيف IR يمكن القول بان طيف IR اشبه بطمغة الاصبع عند البشر لذا اذا تطابق طيف IR لمادتين فانهم مادة واحدة و من اهمية هذا الطيف انه يعطينا

التركيب لجزيئة فلكل نوع من الاواصر منطقة معينة او تردد معين في مجال طيف IR فمثلا في حدود $3000 \pm 150 \text{cm}^{-1}$ تعود الى الاصرة H-C وفي حدود $1700 \pm 100 \text{cm}^{-1}$ تعود الى مجموعة C=O و لذلك وضع جدول بين مختلف المجاميع و تردد كل واحدة منها و على ضوء هذا الجدول معرفة المواد المجهولة و ان الجدول يمثل تردد الامتطاط و الانحناء

هناك نوعان من الاهتزازات

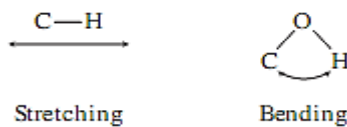
١_ اهتزاز متناظر

٢_ اهتزاز غير متناظر مثلا CH_3 , $-\text{CH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ و الانهريد فمثلا مجموعة CH_3 يكون لها اهتزاز امتطاطي غير متناظر بحدود 2962cm^{-1} و المتناظر بحدود 2872cm^{-1}

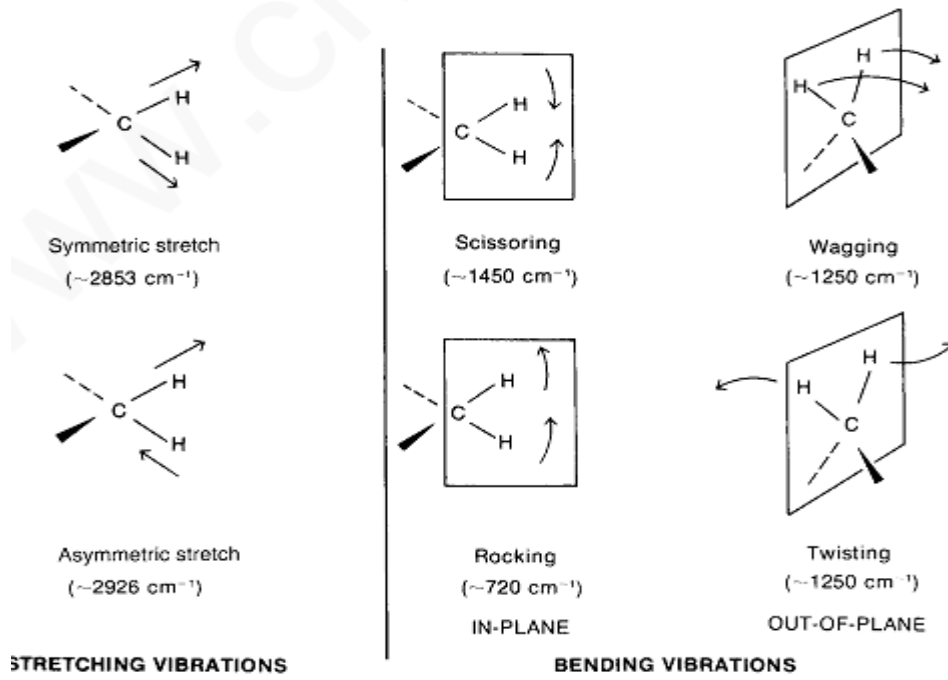
| | Symmetric Stretch | Asymmetric Stretch |
|-----------|---|---|
| Methyl |  ~2872 cm^{-1} |  ~2962 cm^{-1} |
| Anhydride |  ~1760 cm^{-1} |  ~1800 cm^{-1} |
| Amino |  ~3300 cm^{-1} |  ~3400 cm^{-1} |
| Nitro |  ~1350 cm^{-1} |  ~1550 cm^{-1} |

انواع الاهتزاز الانحناء

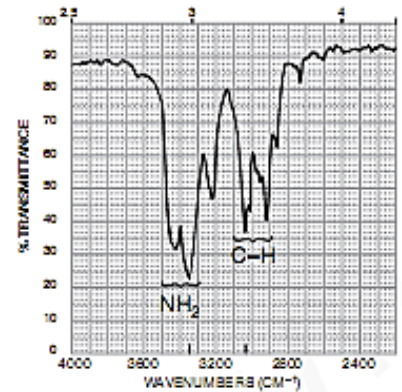
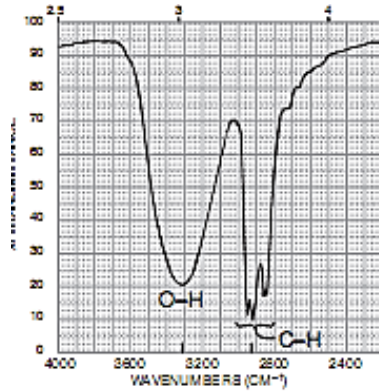
ابسط انواع الحركة الاهتزازية الجزيئية و التي تعطي طيف IR هما المط و الانحناء



ولتأخذ مجموعة المثليين و انواع اهتزازات هذه المجموعة حيث نلاحظ ان اهتزاز المط الغير متناظر يظهر في تردد عالي اعلى من اهتزاز المط المتناظر و اعلى من اهتزاز الانحناء



* ان قم الامتصاص لا تبدو حادة و لكنها تبدو عريضة بعض الشيء و السبب يعود الى تدخل ترددات الدوران مع ترددات الاهتزاز (المط و الانحناء) كما يلاحظ ادناه



* ان موقع الحزم التقريبي يمكن الحصول عليه حسابيا من المعادلة المشتقة من قانون هوك و هي

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1, m_2 تمثل الكتل الذرية

K = ثابت قوة الاصرة

$\bar{\nu}$ = التردد مقاس بوحدة cm^{-1}

تكون قيمة K للاواصر المفردة تقريبا $5 \times 10^{10} \text{ DIN/LCM}$ و الاواصر الثنائية $10 \times 10^5 \text{ DIN/LCM}$ و الاواصر الثلاثية $15 \times 10^{10} \text{ din/lcm}$ و ان القيم الحسابية و العملية تكون مختلفة قليلا بسبب التهجين الذرات و الرنين الثابت K يتغير من اصرة الى اخرى فاللاصرة الثلاثية يكون ثلاث مرات اكبر من المفردة و مرتين اكبر من الثنائية و الجدير بالذكر ان الاصرة الثلاثية لها K اعلى من المفردة و الثانوية ترددها اعلى من المفردة ان الاواصر التي تربط الذرات الثقيلة يكون لها μ كبير و يجب قانون هوك يكون لها تردد واطيء اما الاواصر التي ترتبط مع ذرات خفيفة فانها تهتز في تردد اعلى لان μ تكون صغيرة (حسب معادلة)

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

من خلال العلاقة الرياضية اعلاة يمكن توضيح زيادة m بزيادة كتلة الذرات المرتبطة مع ذرة الكربون و علية نقصان التردد الاهتزازي

| | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| C-H | C-C | C-O | C-Cl | C-Br | C-I |
| 3000 cm^{-1} | 1200 cm^{-1} | 1100 cm^{-1} | 750 cm^{-1} | 600 cm^{-1} | 500 cm^{-1} |
| $\xrightarrow{\text{Increasing } \mu}$ | | | | | |

*ان الاواصر الثلاثية تكون اقوى من المفردة و المزدوجة لنفس الذرات ولذلك لها تردد اهتزازي عالي

| | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| C≡C | C=C | C-C |
| 2150 cm^{-1} | 1650 cm^{-1} | 1200 cm^{-1} |
| $\xleftarrow{\text{Increasing } K}$ | | |

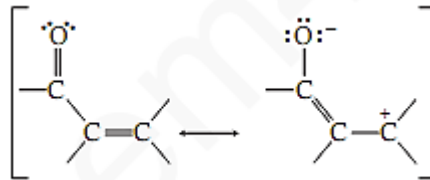
*التهجين يؤثر على ثبات القوة K و الاصرة تكون قوتها حسب الشكل $sp^3 > sp^2 > sp$ و الترددات التالية توضح ذلك

| | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| sp | sp^2 | sp^3 |
| ≡C-H | =C-H | -C-H |
| 3300 cm^{-1} | 3100 cm^{-1} | 2900 cm^{-1} |

كذلك الحركات الانحنائية تكون اسهل من حركات الامتطاط و علية فان ثابت القوة K يكون لها اصغر

| | |
|------------------------|------------------------|
| C-H stretching | C-H bending |
| -3000 cm^{-1} | -1340 cm^{-1} |

(* الرنين كذلك يؤثر على قوة و طول الاصرة و بتالي فان قيم K تتغير فمثلا الكيتون يمتلك $\text{C}=\text{O}$ لها تردد اهتزاز مط عند 1715 cm^{-1} و لكن عندما تتصل باصرة ثنائية فان تردد $\text{C}=\text{O}$ و يعطيها صفة الاصرة المفردة اكثر من صفة الاصرة المزدوجة اي تقل قوة الاصرة و يقل قيمة K و عندها يقل $\bar{\nu}$



(* مثال

Calculate of stretch frequencies for different type og bonds

امثلة لحساب تردد الامتطاط المختلف الاواصر

| | | |
|---|---|---|
| <p>C=C bond:</p> $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ $K = 10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ $\mu = \frac{M_C \cdot M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$ $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$ $\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$ | <p>C-H bond:</p> $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ $K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ $\mu = \frac{M_C \cdot M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0.923$ $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$ $\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$ | <p>C-D bond:</p> $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ $K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ $\mu = \frac{M_C \cdot M_D}{M_C + M_D} = \frac{(12)(2)}{12 + 2} = 1.71$ $\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculated)}$ $\bar{\nu} = 2206 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$ |
|---|---|---|

تحليل طيف IR

لتحليل طيف ال IR يجب التركيز على وجود او عدم وجود المجاميع الفعالة المهمة مثل NO_2 , $C\equiv N$, $C\equiv C$, $C=C$, $C-O$, $N-H$, $O-H$, $C=O$ والتي تعطي قمم تؤكد بشكل واضح تركيب المادة

فيما يلي اهم الاشياء التي يجب النظر اليها

- * اذا كانت مجموعة الكربونيل موجودة $C=O$ فانها تعطي قمة قوية (s) (Strong) و متوسطة الشدة ما بين 1810 cm^{-1} _ 1640 cm^{-1}
- ١ _ الالديهيد و تكون بين 1720 cm^{-1} _ 1740 cm^{-1} و كذلك يجب ملاحظة مط الاصرة $C-H$ للالديهيد حيث تظهر بشكل قمتان متجاورتان في 2800 CM^{-1} , 2900CM^{-1}
- ٢ _ او تعود الى الكيتون وتكون القيمة ($C=O$) 1700CM^{-1} , 1725 CM^{-1} وهي قوية (S)
- ٣ _ او تعود الى الحامض الكربوكسيلي 1700 CM^{-1} , 1730CM^{-1} وكذلك وجود قيمة $O-H$ في الحامض و هي عريضة و قوية بين 2400CM^{-1} _ 3400CM^{-1}
- ٤ _ او تعود الى الاستر في 1700 CM^{-1} _ 1730CM^{-1} و كذلك وجود قيمة $O-H$ في الحامض و هي عريضة و قوية بين 2400 CM^{-1} _ 3400CM^{-1}
- ٥ _ او تعود الى الامايد فنلاحظ وجود قيمة $C=O$ في 1640CM^{-1} _ 1670 CM^{-1}
- ٦ _ اما الانهدرايد فيعطي زوج من القمم و احدة في 1760CM^{-1} و الثانية في 1810 CM^{-1} وهما للمط المتناظر و غير المتناظر

ملاحظات مهم

- ١ . اذا كانت $C=O$ غير موجودة يحتمل وجود ١_كحول ٢_فينول ٣_ايثر فان الكحول يعطي قمة عريضة و قوية لمجموعة -OH و كذلك الفينول بين 3200cm^{-1} _ 3650cm^{-1} وكذلك نلاحظ مط الاصرة $C-O$ 1050 cm^{-1} _ 1000 cm^{-1}
- ٢ . اما اذا كان المركب ايثر نشاهد مط للاصرة $C-O$ ما بين 1000cm^{-1} _ 1300cm^{-1}
- ٣ . اما الامين فيجب ملاحظة قمة NH بين 3100cm^{-1} _ 3500CM^{-1} و هي قمة متوسطة الشدة و كذلك بالنسبة للامايد
- ٤ . اذا كانت الاصرة المزدوجة $C=C$ موجودة في المركب فانها تعطي قمة ضعيفة الى متوسطة الشدة و كذلك للامايد
- ٥ . اذا كانت الاصرة المزدوجة $C=C$ موجودة في المركب فانها تعطي قمة ضعيفة الى متوسطة بين 1650cm^{-1} _ 1660cm^{-1} ولزيادة في التاكيد ننظر الى $C-H$ فتكون في المركب الاروماتية الى يسار الطيف 3000cm^{-1} اما الاليفاتية فتظهر الى يمين هذه القيمة اي التردد (اقل)
- ٦ . اذا كانت هناك $C\equiv C$ في مركبا ما تظهر قمة ضعيفة الى متوسط ما بين 2100cm^{-1} _ 2250cm^{-1} اما مجموعة $C\equiv N$ لها قمة ضعيفة عند 2230cm^{-1} _ 2240cm^{-1}
- ٧ . عند وجود مجموعة NO_2 فانها تعطي زوج من القمم عند 1350cm^{-1} و 1550 CM^{-1} وهما قويتان متجاورتان

دراسة بعض الامثلة على اطياف الجزيئات للIR

الجدول يوضح ترددات الاهتزاز المط والأنحاء في المجاميع الوظيفية

TABLE 2.3
A SIMPLIFIED CORRELATION CHART

| Type of Vibration | | Frequency (cm ⁻¹) | Intensity | Page Reference | |
|-------------------|--|--|-----------|----------------|------------------------------|
| C-H | Alkanes (stretch) | 3000-2850 | s | 31 | |
| | -CH ₃ (bend) | 1450 and 1375 | m | | |
| | -CH ₂ - (bend) | 1465 | m | | |
| | Alkenes | (stretch) | 3100-3000 | m | 33 |
| | | (out-of-plane bend) | 1000-650 | s | |
| | Aromatics | (stretch) | 3150-3050 | s | 43 |
| | | (out-of-plane bend) | 900-690 | s | |
| | Alkyne | (stretch) | ca. 3300 | s | 35 |
| | Aldehyde | | 2900-2800 | w | 56 |
| | | | 2800-2700 | w | |
| C-C | Alkane | Not interpretatively useful | | | |
| C=C | Alkene | 1680-1600 | m-w | 33 | |
| | Aromatic | 1600 and 1475 | m-w | 43 | |
| C≡C | Alkyne | 2250-2100 | m-w | 35 | |
| C=O | Aldehyde | 1740-1720 | s | 56 | |
| | Ketone | 1725-1705 | s | 58 | |
| | Carboxylic acid | 1725-1700 | s | 62 | |
| | Ester | 1750-1730 | s | 64 | |
| | Amide | 1680-1630 | s | 70 | |
| | Anhydride | 1810 and 1760 | s | 73 | |
| | Acid chloride | 1800 | s | 72 | |
| | C-O | Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides | 1300-1000 | s | 47, 50, 62, 64, and 73 |
| O-H | Alcohols, phenols | | | | |
| | Free | 3650-3600 | m | 47 | |
| | H-bonded | 3400-3200 | m | 47 | |
| | Carboxylic acids | 3400-2400 | m | 62 | |
| N-H | Primary and secondary amines and amides | | | | |
| | (stretch) | 3500-3100 | m | 74 | |
| | (bend) | 1640-1550 | m-s | 74 | |
| C-N | Amines | 1350-1000 | m-s | 74 | |
| C=N | Imines and oximes | 1690-1640 | w-s | 77 | |
| C≡N | Nitriles | 2260-2240 | m | 77 | |
| X=C=Y | Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates | 2270-1940 | m-s | 77 | |
| N=O | Nitro (R-NO ₂) | 1550 and 1350 | s | 79 | |
| S-H | Mercaptans | 2550 | w | 81 | |
| S=O | Sulfoxides | 1050 | s | 81 | |
| | Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides | 1375-1300 and 1350-1140 | s | 82 | |
| C-X | Fluoride | 1400-1000 | s | 85 | |
| | Chloride | 785-540 | s | 85 | |
| | Bromide, iodide | < 667 | s | 85 | |

Alkanes

* الألكانات

في الشكل 2.7 نلاحظ طيف IR للديكان Deccane حيث نلاحظ من اليسار قمة قوية (s) وعريضة بالقرب من 3000cm^{-1} تعوط الى مط الاصرة C-H الالفاتية C-H aliphatic و في اليمين نلاحظ اهتزاز الانحناء من نوع المقص scissoring لمجموعة CH_2 و في موقع 1465cm^{-1} و هي متوسطة الشدة (m) و الى يمين هذه المجموعة نلاحظ قمة اهتزاز الانحناء (bend) لمجموعة CH_3 في موقع 1375cm^{-1} و هو انحناء متناسق او غير متناسق فيكون مندمج مع قمة CH_2 و هي كذلك متوسطة الشدة (m)

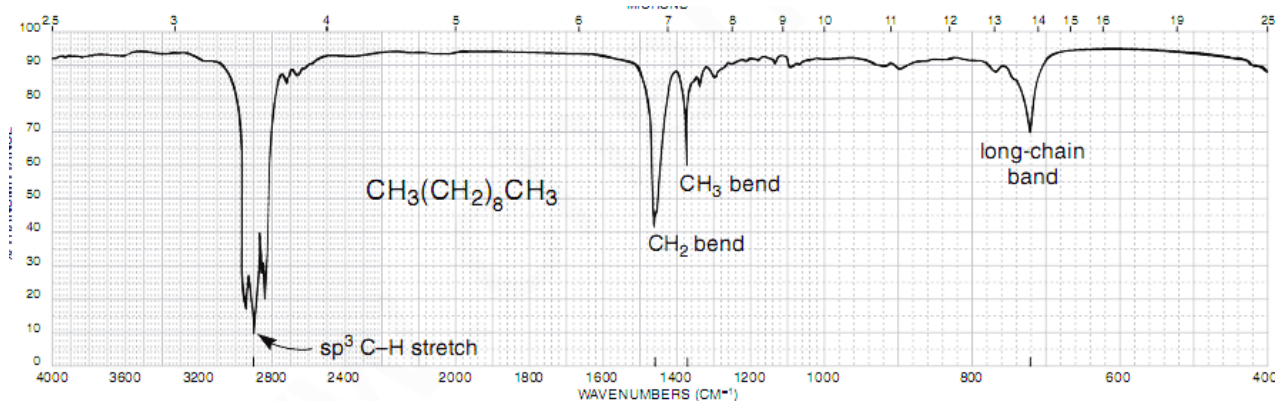


FIGURE 2.7 The infrared spectrum of decane (neat liquid, KBr plates).

Alkenes

* الألكينات

SPECTRAL ANALYSIS BOX

ALKENES

- =C-H Stretch for sp^2 C-H occurs at values greater than 3000 cm^{-1} ($3095\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$).
- =C-H Out-of-plane (oop) bending occurs in the range $1000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$.

These bands can be used to determine the degree of substitution on the double bond (see discussion).

- C=C Stretch occurs at $1660\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$; conjugation moves C=C stretch to lower frequencies and increases the intensity. Symmetrically substituted bonds (e.g., 2,3-dimethyl-2-butene) do not absorb in the infrared (no dipole change). Symmetrically disubstituted (*trans*) double bonds are often vanishingly weak in absorption; *cis* are stronger.

Examples: 1-hexene (Fig. 2.10), cyclohexene (Fig. 2.11), *cis*-2-pentene (Fig. 2.12), and *trans*-2-pentene (Fig. 2.13).

نلاحظ في الشكل طيف IR لمركب 1-Hexene حزم متعدده وهي اهتزازات المط للاصرة $\text{C-H} = (sp^2)$ و تقع الى اليسار 3000cm^{-1} يضاف لها ايضا C-H ذات التهجين sp^3 عنده 2820cm^{-1} نلاحظ الى يمين هذه المجموعة من القمم قمة متوسطة الى ضعيفة (m-w) في موقع 1600cm^{-1} - 1610cm^{-1} نطلق عليها (C=C) اليفاتية و نلاحظ الى يمين القمم قمتا اهتزاز اهتزاز الانحناء خارج المستوى لل ((OOP = OUT OF plane bending), في موقع 910cm^{-1} و 990cm^{-1} و اخيرا قمتا اهتزاز ملاحظة يتغير موقع الاصرة C=C عند

الارتباط مع مجموعة تحدث مايسمى بالرنين او تعاقب conjugation مثل مجموعة $C=O$ او وجود حلقة اروماتية مثل ماموجود في الستايرين و البيوتادين حيث يعطي قمة و احدة

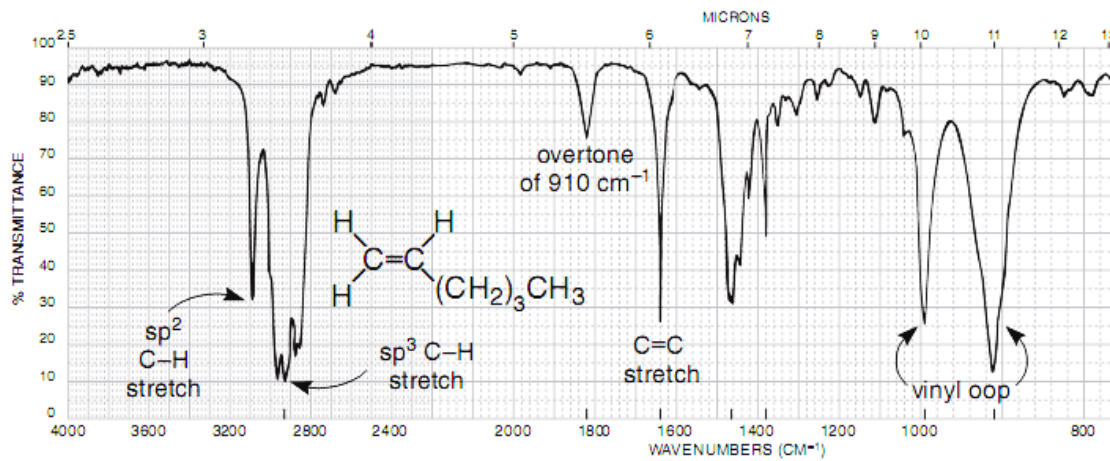


FIGURE 2.10 The infrared spectrum of 1-hexene (neat liquid, KBr plates).

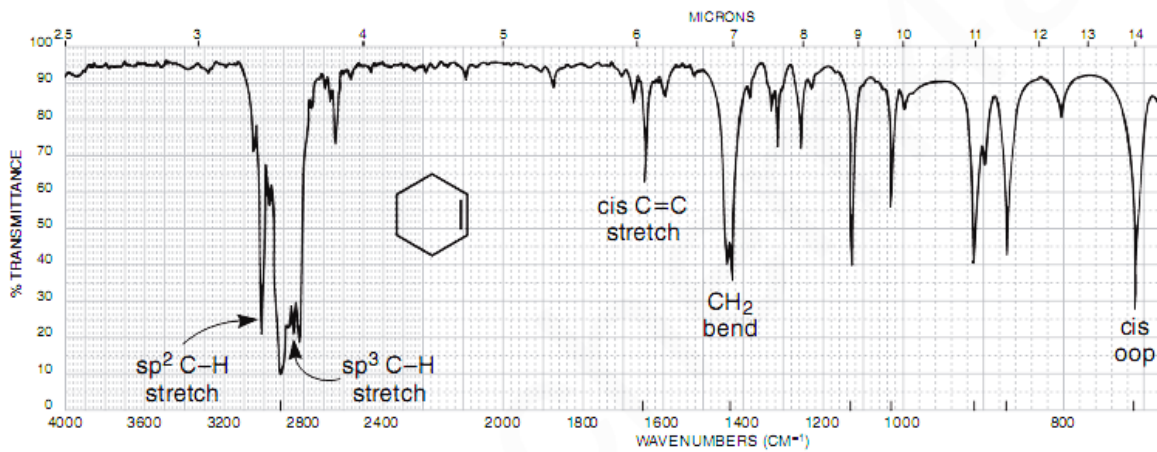


FIGURE 2.11 The infrared spectrum of cyclohexene (neat liquid, KBr plates).

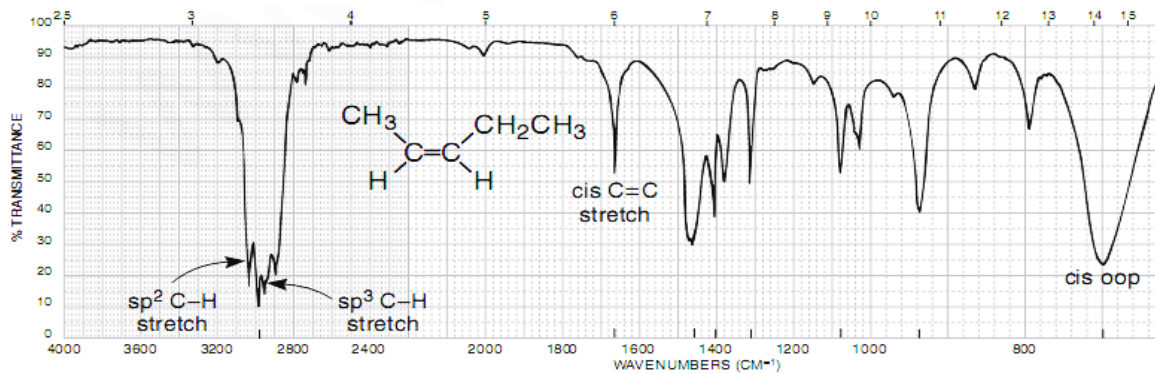


FIGURE 2.12 The infrared spectrum of *cis*-2-pentene (neat liquid, KBr plates).

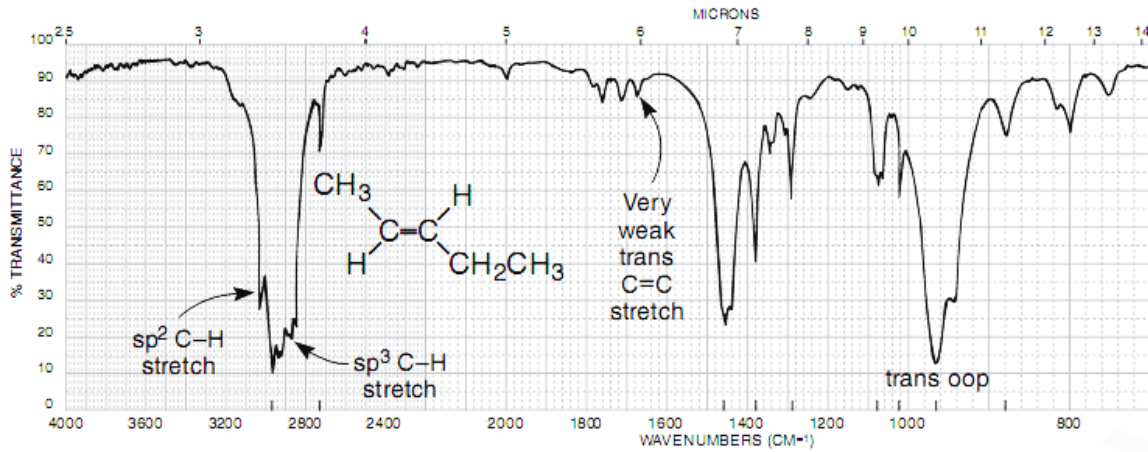


FIGURE 2.13 The infrared spectrum of *trans*-2-pentene (neat liquid, KBr plates)

Alkynes

*الإلكينات

SPECTRAL ANALYSIS BOX

ALKYNES

- $\equiv\text{C}-\text{H}$ Stretch for *sp* C-H usually occurs near 3300 cm^{-1} .
- $\text{C}\equiv\text{C}$ Stretch occurs near 2150 cm^{-1} ; conjugation moves stretch to lower frequency. Disubstituted or symmetrically substituted triple bonds give either no absorption or weak absorption.

Examples: 1-octyne (Fig. 2.14) and 4-octyne (Fig. 2.15).

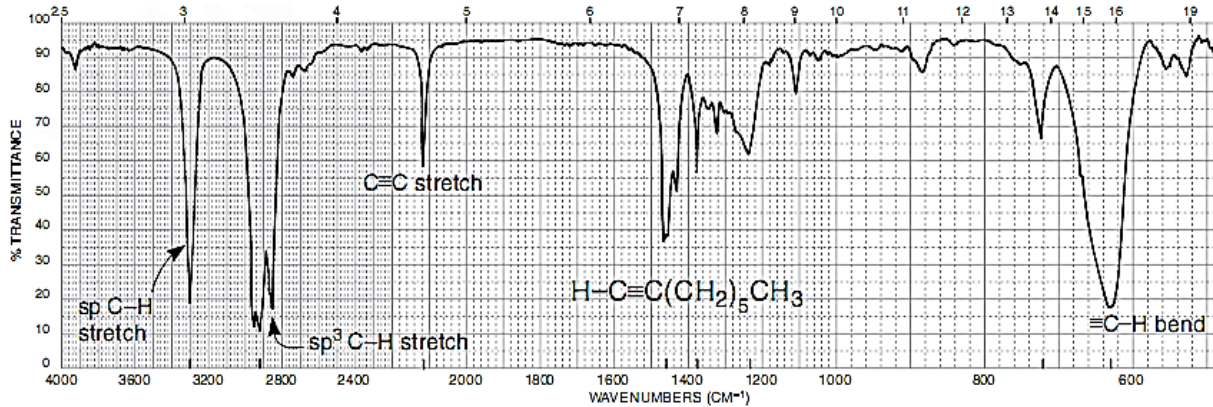


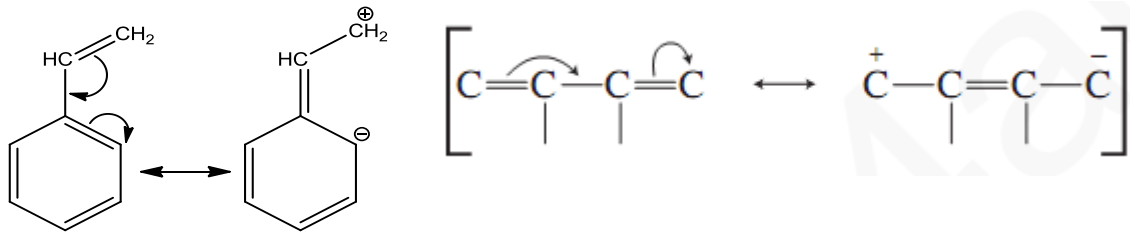
FIGURE 2.14 The infrared spectrum of 1-octyne (neat liquid, KBr plates).

نلاحظ في الشكل 2.14 طيف IR لمركب $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 1-Octyne واهم ما نلاحظ في الشكل هو قمة اهتزاز المط للأصرو $\equiv\text{C}-\text{H}$ (*Sp*) في موضع 3200 cm^{-1} ونلاحظ وكذلك قمة اهتزاز المط للأصرة الثلاثية $\text{C}\equiv\text{C}$ بالقرب من 2150 cm^{-1} وهي صغيرة الى متوسطة الشدة

العوامل المؤثرة على اهتزازات المط للأصرة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ بالتركيب

١- تأثير التعاقب Conjugation effect

كما نلاحظ في السطائر فان موقع $\text{C}=\text{C}$ يكون 1630 cm^{-1} اقل من القيمة الاساس التي هي بين 1666 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} وكذلك ظهور قمة اهتزاز مط واحدة في البيوتادين السبب يعود في ذلك الى التعاقب



٢_ تأثير حجم الحلقة Ring size effect

يتأثر التردد للأصرة المزدوجة الداخلية في المركبات الحلقية بتغير حجم الحلقة كما يلاحظ في المركبات الآتية حيث نلاحظ نقصان التردد بنقصان الزاوية الداخلية للحلقة حتى يصل إلى أقل قيمة في البيوتين الحلقي ثم تزداد عندما تقل الزاوية إلى 60° كما في البروبان الحلقي

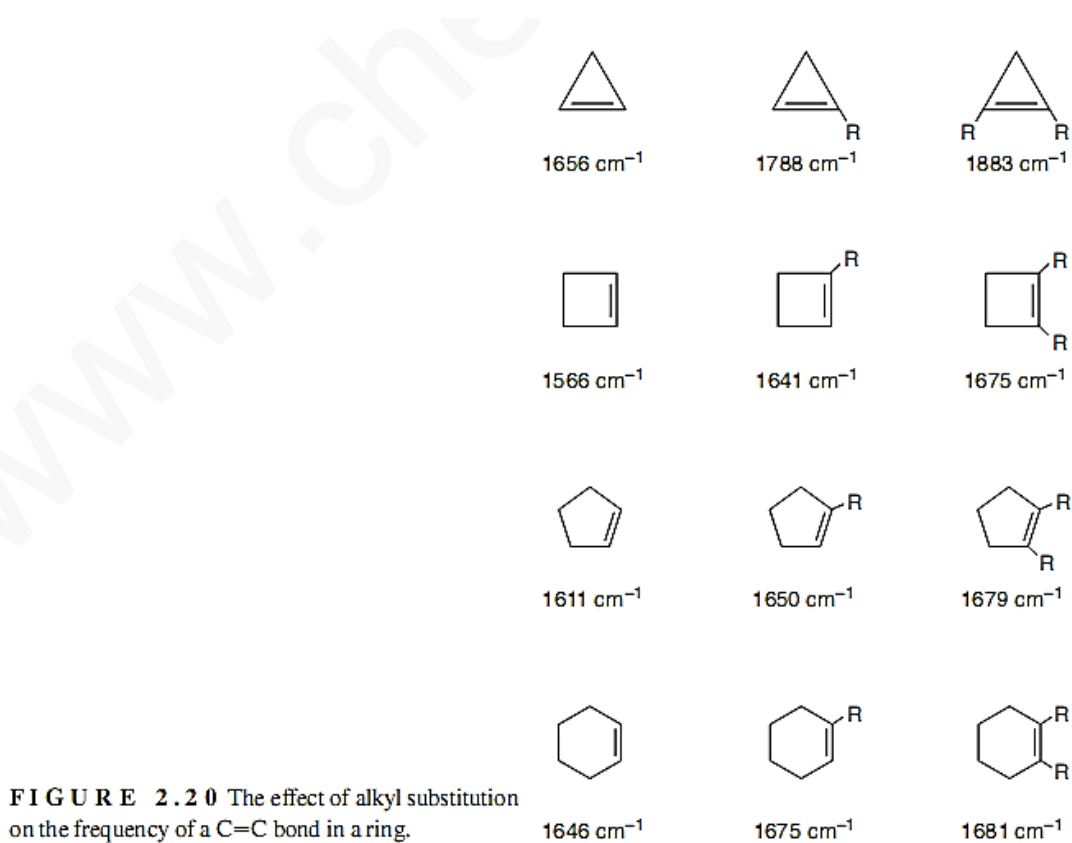
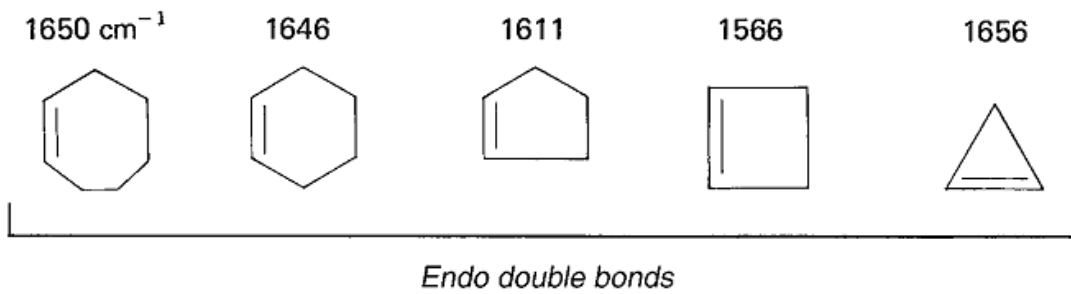
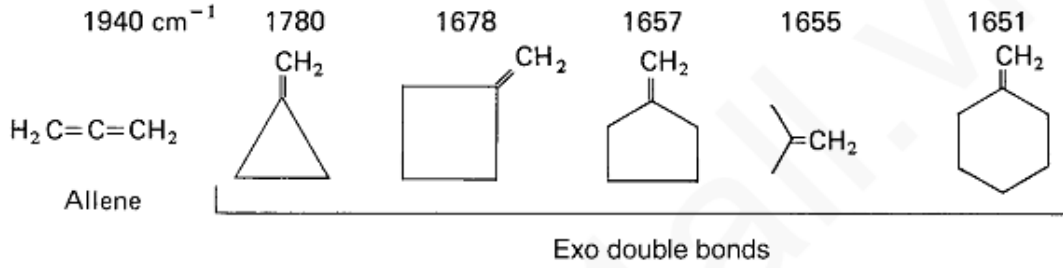


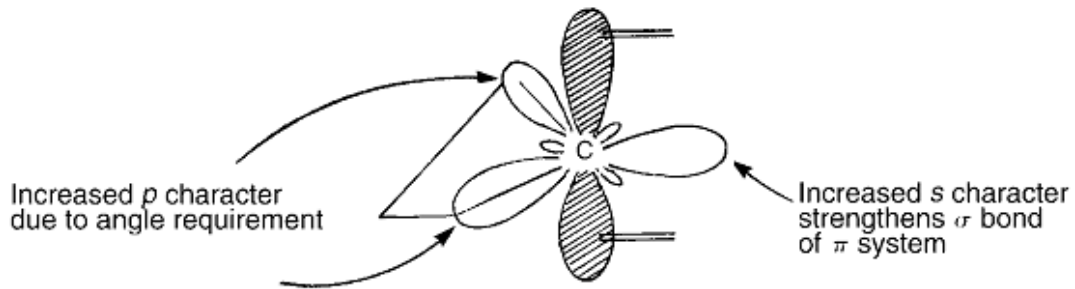
FIGURE 2.20 The effect of alkyl substitution on the frequency of a C=C bond in a ring.

ان سبب زيادة تردد الاصرة C=C في البروبين الحلقي هو حدوث عملية ازدواج لاهتزاز المط للأصرة الثنائية مع اهتزازات المط للأصرة المفردة C-C وكذلك يحدث عندما تكون الزاوية أكثر من 90°

* الاصرة المزدوجة خارج الحلقة تؤدي زيادة التردد مع نقصان حجم الحلقة



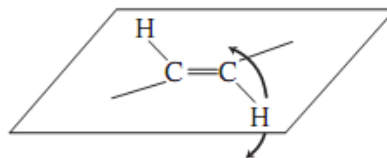
الأصرة للمزدوجة تتألف من أصرة مفردة من نوع σ و أخرى من نوع π



فتصبح الأصرة المفردة المتكونة من هذا المدار Sp^2 محتوية على صفة S أكثر من السابق ويؤدي هذا الى إعطاء قوة إضافية للأصرة المفردة وعندها تزداد قيمة K ثابت قوة الأصرة وعنده يزداد التردد

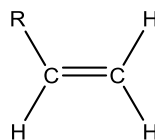
الاهتزازات الانحناء للأصرة C-H في الألكينات

عندما تمتص الأصرة C-H اشعة تحت الحمراء فانها تهتز انحنائيا داخل و خارج المستوى داخل المستوى يعود الى اهتزاز المقص scissoring ويظهر في حدود 1415cm^{-1} متوسطة (*) ولكن عند تحليل للألكين من الأصرة C-H خارج المستوى و التي تكون عند 650cm^{-1} و عالية من الطيف او من عدد القيم و مواقعها نستطيع معرفة H اذا كان الألكين معوض ام لا (*)



C—H out-of-plane bending

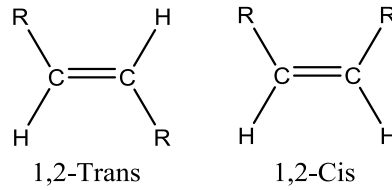
(*) الأصرة المزدوجة الحادية التعويض



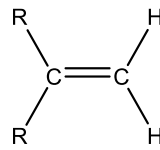
تعطي طيف على شكل زوج من الحزم قوية و احدة قرب 990cm^{-1} و الثانية عند 910cm^{-1}

(* الهئية الفراغية Trans 9 Cis

الهئية الفاراغية cis تعطي قمة قوية عند 700cm^{-1} تعطي قمة قوية عند 700cm^{-1} بينما Trans الذي يعتبر غير متناسق بصورة اكثر من Cis فيعطي قيمة عند 970cm^{-1} و هذه مهمة في معرفة cis و trans

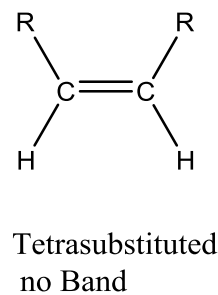
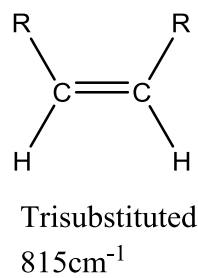
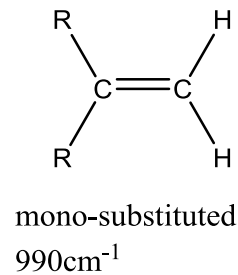
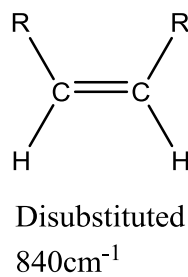
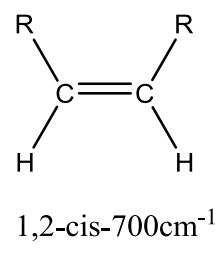
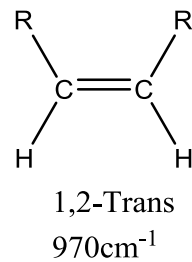


(* الاصرة الثنائية التعويض تعطي حزمة واحدة قوية بالقرب من 890cm^{-1}



(* اما الاصرة الثنائية ثلاثية التعويض يكون لها حزمة واحدة متوسطة الشدة عند 815cm^{-1} امارباعية التعويض فلاتعطي اي حزمة لعدم وجود ذرات الهيدروجين

و عليه الاشكال التالية تلخص ما ذكر انفا



Aromatic Rings

الحلقات الأروماتية

SPECTRAL ANALYSIS BOX

AROMATIC RINGS

- =C-H Stretch for sp^2 C-H occurs at values greater than 3000 cm^{-1} ($3050\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$).
- =C-H Out-of-plane (oop) bending occurs at $900\text{--}690\text{ cm}^{-1}$. These bands can be used with great utility to assign the ring substitution pattern (see discussion).
- C=C Ring stretch absorptions often occur in pairs at 1600 cm^{-1} and 1475 cm^{-1} .

Overtone/combination bands appear between 2000 and 1667 cm^{-1} . These *weak* absorptions can be used to assign the ring substitution pattern (see discussion).

Examples: toluene (Fig. 2.23), *ortho*-diethylbenzene (Fig. 2.24), *meta*-diethylbenzene (Fig. 2.25), *para*-diethylbenzene (Fig. 2.26), and styrene (Fig. 2.27).

أن من أهم الأمور التي تظهر في طيف حلقة البنزين أو احد مشتقاته حيث أن الحلقة الاروماتية تمتلك ثلاث حزم مميز تعود الى اهتزازات المط لكل من =C-H, C=C, =C-H والتالية

1- التعويض الاحادي يلاحظ من طيف التلوين ظهور حزمتين قويتان عنده 750 cm^{-1} والآخرى عنده 690 cm^{-1} ولكن عندما يكون التعويض احدي الهالوجين تظهر حزمة واحدة عنده 690 cm^{-1}

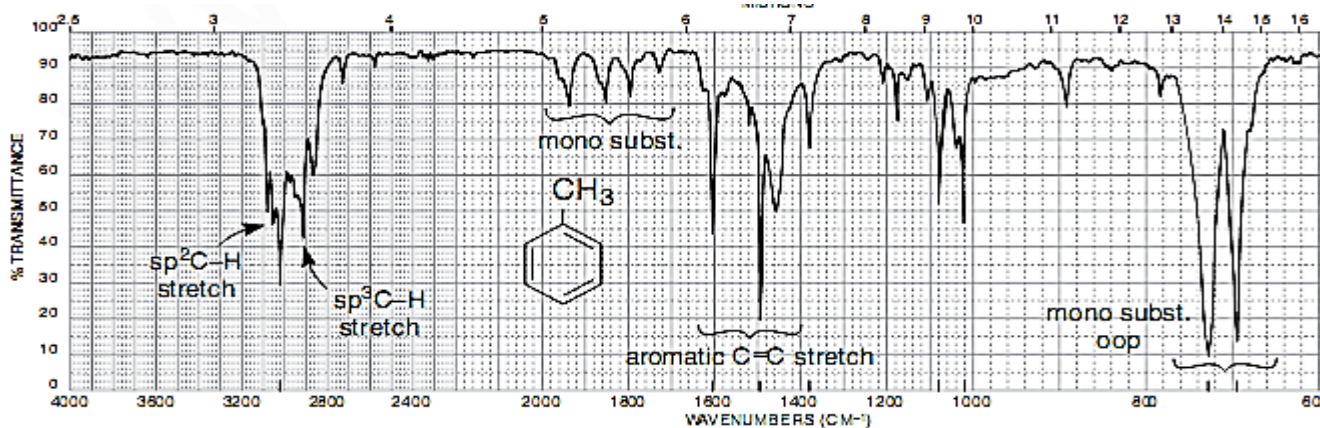


FIGURE 2.23 The infrared spectrum of toluene (neat liquid, KBr plates).

2- التعويض أورثو كما في مركب أورثو-ثنائي اثيل بنزين يمكن تميزه من خلال حزمة أحادية قوية في موقع 750 cm^{-1}

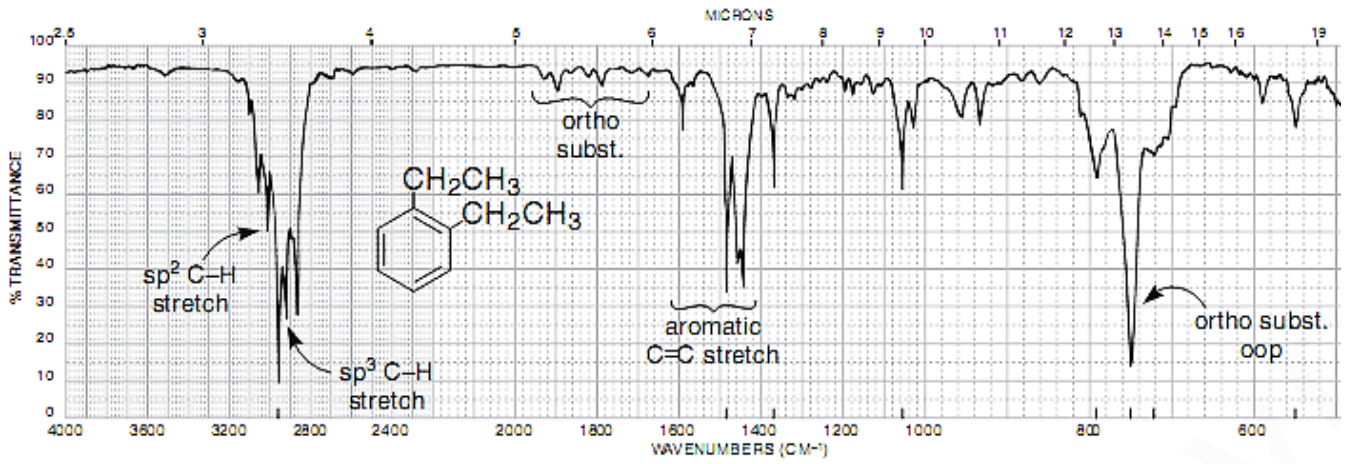


FIGURE 2.24 The infrared spectrum of *ortho*-diethylbenzene (neat liquid, KBr plates).

3- التعويض ميتا للمركب ميتا-ثنائي اثيل بنزين هذا الايزومر له ثلاثزم مختلفة الشده قوية عنده 690cm^{-1} وكذلك متوسطة القوة في موقع 780cm^{-1} أما الاخيرة فهي ضعيفة في تردد 880cm^{-1}

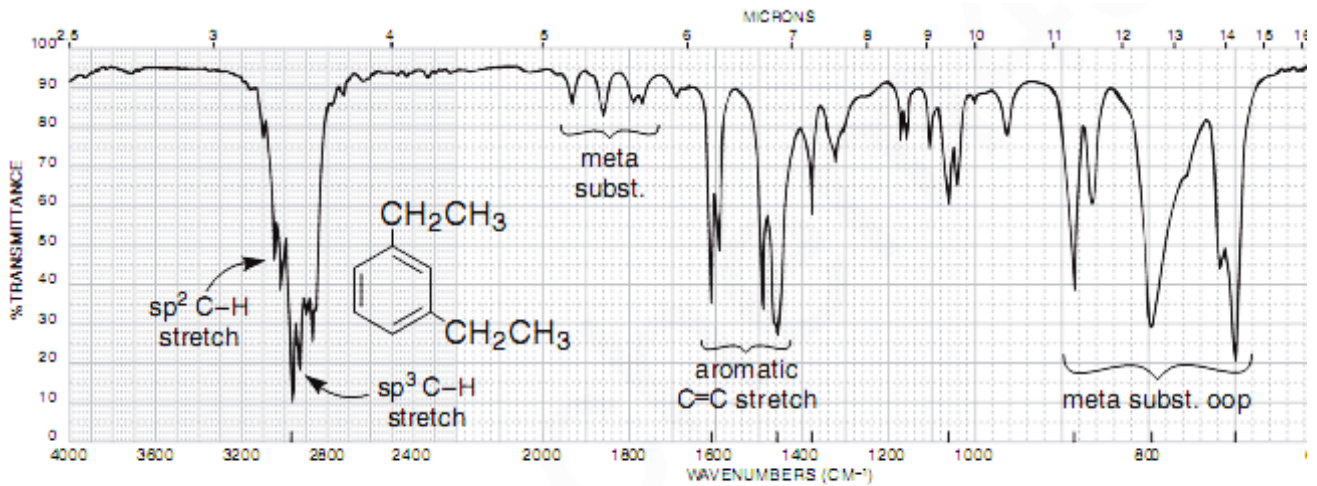


FIGURE 2.25 The infrared spectrum of *meta*-diethylbenzene (neat liquid, KBr plates)

4- يتميز الايزومر بارا-ثنائي المثيل بنزين بسهولة وذلك عن طريق ظهور حزمة قوية عنده 850cm^{-1}

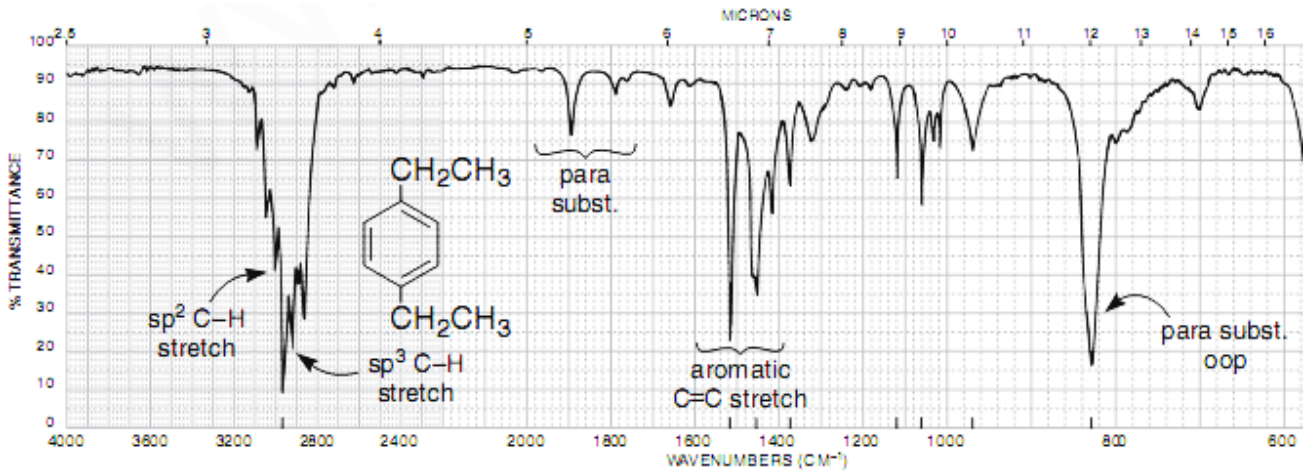


FIGURE 2.26 The infrared spectrum of *para*-diethylbenzene (neat liquid, KBr plates).

من جدير بالذكر في مركب الستايرين الذي يمتلك نوعين من الاواصر المزدوجة وهما الاصرة المزدوجة الاروماتية والاخر الايفاتية حيث ان الاصرة المزدوجة الالفاتية تكون ذات تردد اعلى من نظيرتها الاروماتية

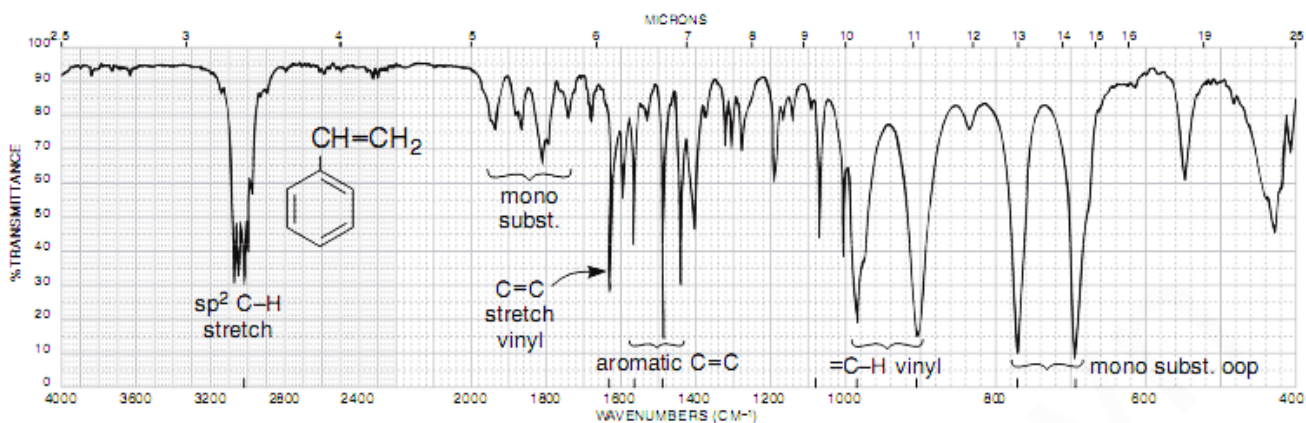


FIGURE 2.27 The infrared spectrum of styrene (neat liquid, KBr plates).

ALCOHOLS AND PHENOLS

الكحولات و الفينولات

SPECTRAL ANALYSIS BOX

ALCOHOLS AND PHENOLS

O—H The free O—H stretch is a *sharp* peak at $3650\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. This band appears in combination with the hydrogen-bonded O—H peak when the alcohol is dissolved in a solvent (see discussion).

The hydrogen-bonded O—H band is a *broad* peak at $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. This band is usually the only one present in an alcohol that has not been dissolved in a solvent (neat liquid). When the alcohol is dissolved in a solvent, the free O—H and hydrogen-bonded O—H bands are present together, with the relatively weak free O—H on the left (see discussion).

C—O—H Bending appears as a broad and weak peak at $1440\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, often obscured by the CH_3 bendings.

C—O Stretching vibration usually occurs in the range $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. This band can be used to assign a primary, secondary, or tertiary structure to an alcohol (see discussion).

Examples: The hydrogen-bonded O—H stretch is present in the pure liquid (neat) samples of 1-hexanol (Fig. 2.29), 2-butanol (Fig. 2.30), and *para*-cresol (Fig. 2.31).

يلاحظ من طيف الكحولات مط الاصرة O-H التي غير متحدة مع بعضها باواصر هيدروجينية (free O-H) حيث تعطي قمة $3650\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ وهذه الحزمة تلاحظ فقط في المحلول المخفف اما مط الاصرة O-H المرتبطة باواصر هيدروجينية فانها تعطي قمة عريضة الى اليمين في $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ وفي بعض الاحيان تتداخل مع مط الاصرة C-H الالفاتية يلاحظ كذلك في طيف الكحولات مط الاصرة C-O و يظهر بحدود $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ وهذه الحزم تستخدم لتمييز بين الكحولات الاولية والثانوية و الثالثية نلاحظ في طيف الكحولات 1-hexanol في الشكل 2.29 حيث نلاحظ و بوضوح عزمة O-H المتاصرة غير الحرة على اليسار و حزمة C-O في اليمين نلاحظ كذلك في طيف المركب Para-cresol في الشكل 2.31

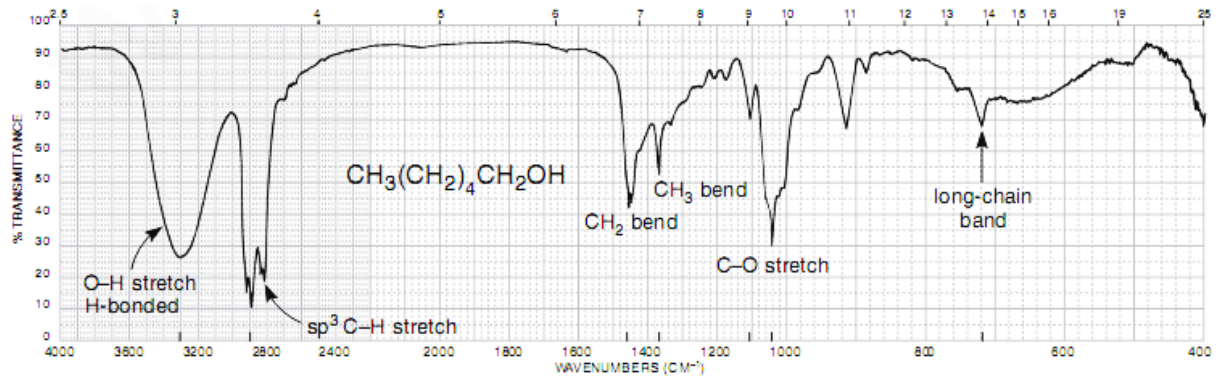


FIGURE 2.29 The infrared spectrum of 1-hexanol (neat liquid, KBr plates).

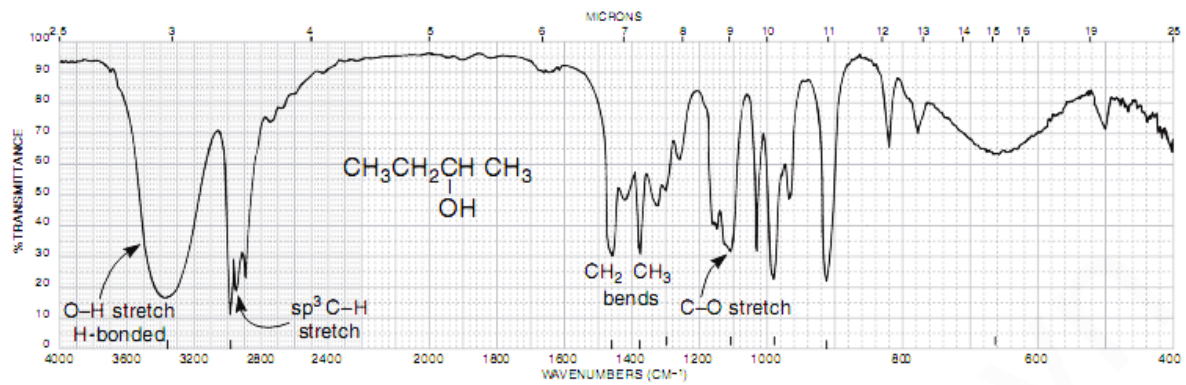


FIGURE 2.30 The infrared spectrum of 2-butanol (neat liquid, KBr plates).

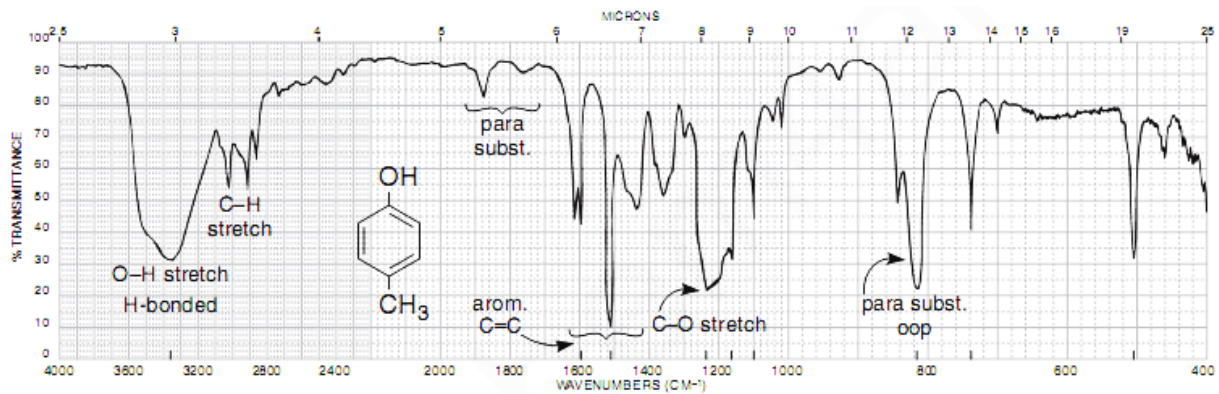


FIGURE 2.31 The infrared spectrum of *para*-cresol (neat liquid, KBr plates).

٨. من الملاحظات الطيفية العملية عندما تكون حزمة الهيدروكسيل الكحولية حرة غير مكونه للافصره الهيدروجينية في حالات التخفيف العالي تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء بشكل حاده ضعيفة وليس عريضة وهذا يمكن ملاحظته في الشكل التالي

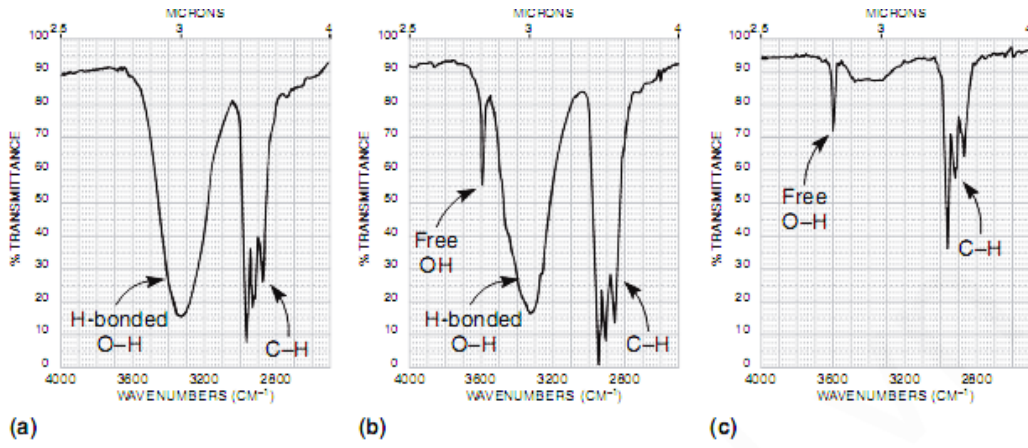
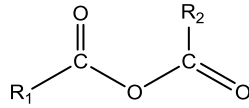


FIGURE 2.32 The O–H stretch region. (a) Hydrogen-bonded O–H only (neat liquid). (b) Free and hydrogen-bonded O–H (dilute solution). (c) Free and hydrogen-bonded O–H (very dilute solution).

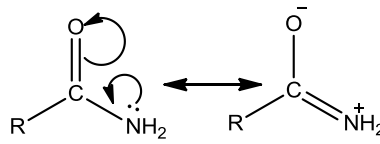
ايضا اهتزاز مط الاصرة -OH بحدود 3300cm^{-1} وما يميز الفينول عن الكحولات هو اهتزاز الاصر المزدوجة C=C الاروماتية وكذلك اهتزاز الاصرة C-O التي تكون بتردد عالي اعلى من C-O للكحولات و السبب يعود الرنين الالكتروني على الاوكسجين مع الحلقة و الذي يكسب الاصرة C-O صفة الاصرة المزدوجة اكثر من صفة الاصرة المفردة وبالتالي يزداد K و بالاخير يزداد γ التردد

مركبات الكربونيل

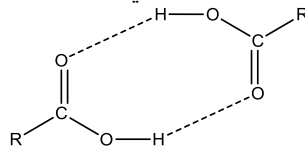
مجموعة الكربونيل موجودة في الالديهيد ، الكيتونات ، الاسترات ، الاميدات ، كلوريد الحامض و الالديهيدرات وهي تمتص بقوة في حدود ($1850\text{--}1650\text{cm}^{-1}$) بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب و ان سبب اختلاف مواقع الكربونيل يعود الى تأثير الحث الساحب و الى تأثير الرنين حيث التأثير الاول يزيد التردد حيث يكسب الاصرة اكثر قوة و هذا ما يلاحظ في مركبات الانهيدرات يكون التردد الموجي لل C=O عالي جدا



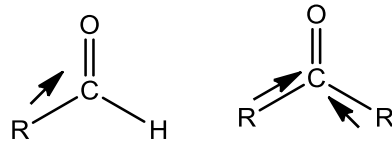
حيث يلاحظ ان الكربونيل تقع بالجوار او كسجين ذات السالبية الكهربائية العالية اما في الامايد فان تردد C=O يكون واطىء بسبب لان الزوج الالكتروني الحر على ذرة النتروجين يدخل برنين مع مجموعة الكربونيل و هذا ما يضيف صفة الاصرة المفردة لمجموعة الكربونيل



كلوريد الحوامض ايضا من مركبات الكربونيل الذي يمتلك الصيغة —C(=O)—Cl ان ذرة Cl مجموعة ساحبة للالكترونات و هذا ما يجعل من الاصرة C=O قوية و تزداد من التردد و مما يلاحظ ان كلوريدات الحامض يكون فيها تردد C=O اعلى من الاستر الحوامض الكربوكسيلية فتكون موجودة بشكل منفرد في المحاليل المخففة و تظهر C=O في 1760cm^{-1} و لكن في المحاليل المركزة او عندما تستعمل حامض خالص بين اقراص (KBr) فان الحوامض تتجمع بشكل زوجي بفعل الاصرة الهيدروجينية التي تضعف الاصرة C=O وتقلل من قيمة K وبالتالي ينخفض التردد

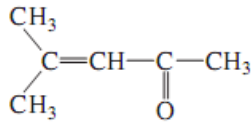
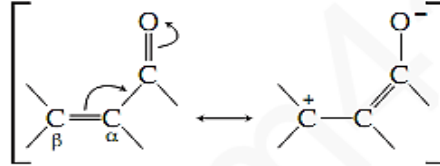


الكيتونات تظهر في تردد أقل من الانهيدرات بسبب تأثير المجاميع الدافعة للالكترونات وهذا التأثير يضعف من قوة الاصرة C=O فيعطيه تردد أقل الكيتون يمتلك مجموعتين دافعة R الالديهيدرات اعلى تردد من الكيتون لان الالديهيد يمتلك مجموعة دافعة R واحدة

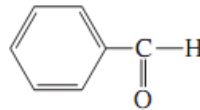


العوامل المؤثرة على اهتزاز المط لمجموعة الكاربونيل (C=O)

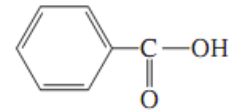
١. - تأثير التعاقب التعاقب من العوامل التي تعمل على تقليل تردد مجموعة الكاربونيل حسب كل صنف من المركبات



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



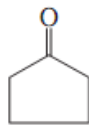
Aryl-substituted aldehyde
1725 \rightarrow 1700 cm^{-1}



Aryl-substituted acid
1710 \rightarrow 1680 cm^{-1}

٢. تأثير حجم الحلقة

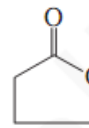
كلما قل حجم الحلقة زاد تردد C=O



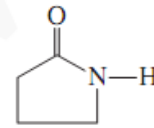
Cyclic ketone
1715 \rightarrow 1745 cm^{-1}



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



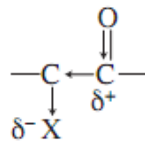
Cyclic ester
(lactone)
1735 \rightarrow 1770 cm^{-1}



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

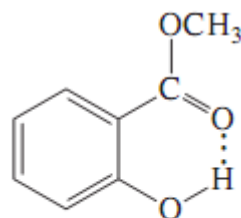
٣. التعويض في ذرة الكربون α

تعويض الهالوجينات في ذرة الكربون α يؤدي الى سحب الكثافة الالكترونية و جعل الاصرة C=O صغيرة اي عملية شد الاصرة C=O و بالتالي يزداد التردد C=O



٤-تأثير الاصرة الهيدروجينية

ان الاصرة الهيدروجينية تؤدي الى استطالة C=O وبالتالي نقصان قمة K و من ثم يقل y التردد



Methyl salicylate
 1680 cm^{-1}

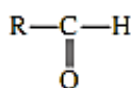
Aldehydes1-

1- الالدهايد

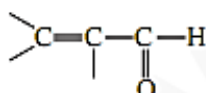
SPECTRAL ANALYSIS BOX

ALDEHYDES

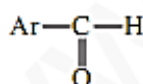
C=O



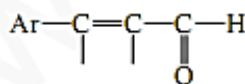
C=O stretch appears in the range $1740\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ for normal aliphatic aldehydes.



Conjugation of C=O with α,β C=C; $1700\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ for C=O and 1640 cm^{-1} for C=C.



Conjugation of C=O with phenyl; $1700\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ for C=O and $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ for ring.

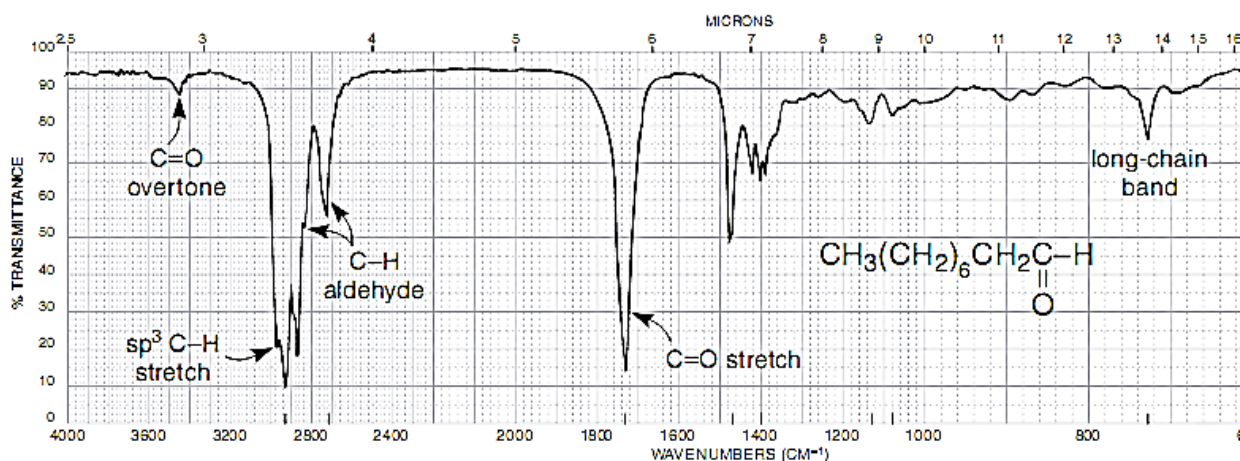


Longer conjugated system; 1680 cm^{-1} for C=O.

C-H

Stretch, aldehyde hydrogen (-CHO), consists of a pair of *weak* bands, one at $2860\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ and the other at $2760\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. It is easier to see the band at the lower frequency because it is not obscured by the usual C-H bands from the alkyl chain. The higher-frequency aldehyde C-H stretch is often buried in the aliphatic C-H bands.

Examples: nonanal (Fig. 2.36), crotonaldehyde (Fig. 2.37), and benzaldehyde (Fig. 2.38).

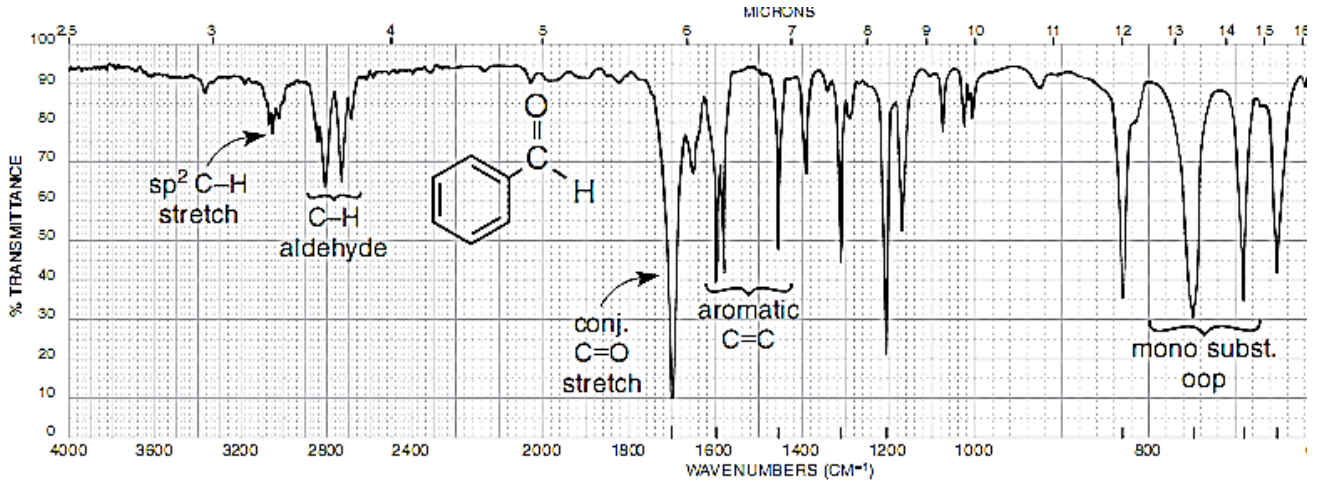


طيف نونال Nonanal من اليمين حزمتمين تعود الى مط الاصرة C-H ($2800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$) الالدهايدية و تكون الى يمين

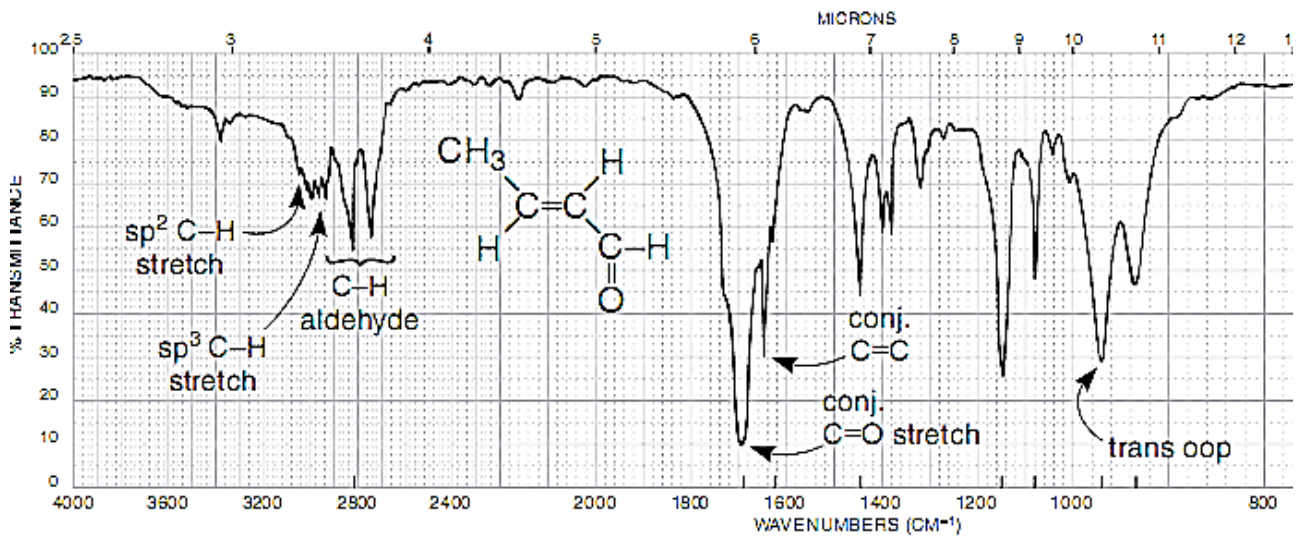
الاصرة C-H (3000cm^{-1}) الاليفاتية ثم يلاحظ ايضا مط الاصرة المزدوجة في الكاربونيل C=O القوي في 1725cm^{-1} و هذه أن ظهور احزمتين في الطيف بين $2800-2700\text{cm}^{-1}$ تعود الى C-H الالدهايد مهمة في التميز بين الكيتون الالدهايد حيث لاتظهر في الكيتون

مثال/ اخر طيف البنزالدهايد الذي يظهر فيه الى اليمين C-H الاروماتية ثم C-H الالدهايدية ثم حزمة C=O وبعدها مط الاصرة المزدوجة للحلقة C=C و كذلك مط الانحاء =CH الاروماتية خارج المستوي

طيف البنزالدهايد



طيف الأخر يعود الى كروتون الالدهايد

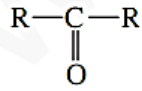


Ketones

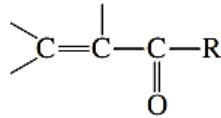
٢_ الكيتونات

SPECTRAL ANALYSIS BOX

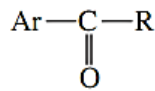
KETONES



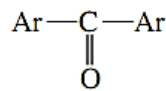
C=O stretch appears in the range 1720–1708 cm^{-1} for normal aliphatic ketones.



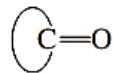
Conjugation of C=O with α,β C=C; 1700–1675 cm^{-1} for C=O and 1644–1617 cm^{-1} for C=C.



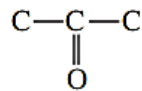
Conjugation of C=O with phenyl; 1700–1680 cm^{-1} for C=O and 1600–1450 cm^{-1} for ring.



Conjugation with two aromatic rings; 1670–1600 cm^{-1} for C=O.

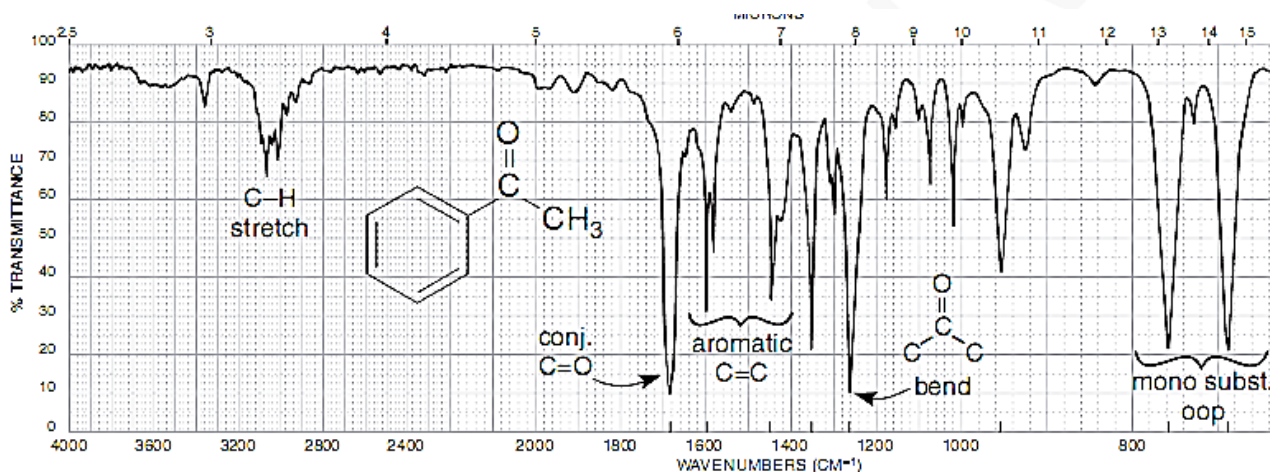


Cyclic ketones; C=O frequency increases with decreasing ring size.



Bending appears as a medium-intensity peak in the range 1300–1100 cm^{-1} .

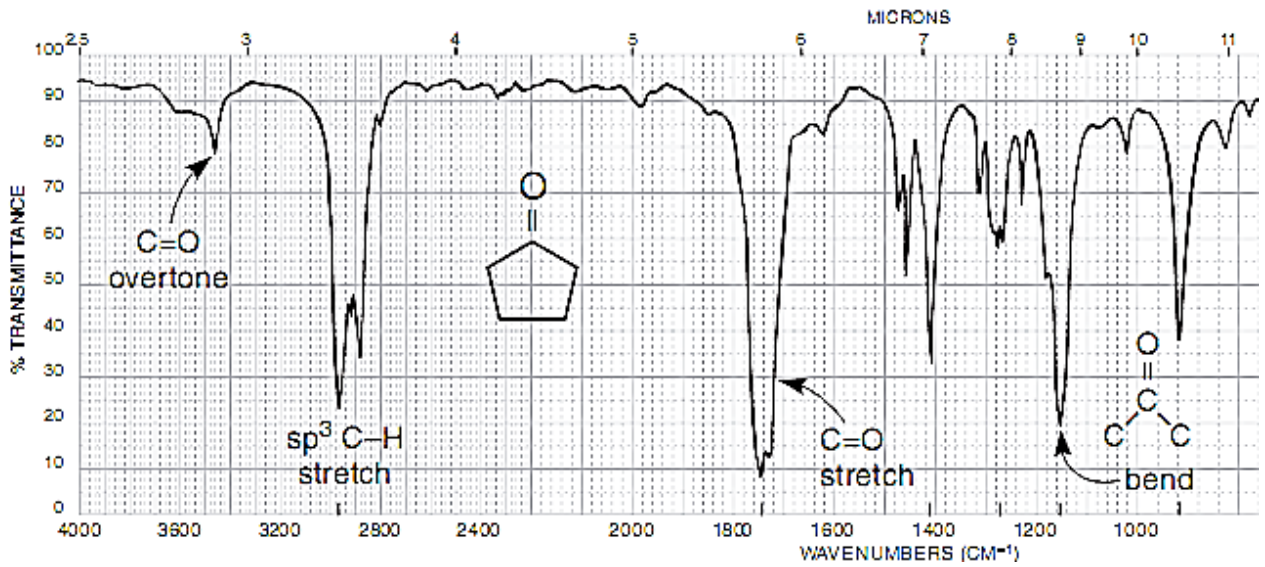
Examples: 3-methyl-2-butanone (Fig. 2.4), mesityl oxide (Fig. 2.39), acetophenone (Fig. 2.40), cyclopentanone (Fig. 2.41), and 2,4-pentanedione (Fig. 2.42).



نلاحظ من الشكل طيف الاستيفينون في اليمين C-H الاروماتية و ان تردد C=O 1685cm^{-1} ويشاهد بانها اقل من C=O الكيتونية الاعيادية 1715 والسبب هو حلقة البنزين كما نشاهد ايضا الى اليمين هذه القمة مط الاصرة C=C الاروماتية و اخيرا قمنا اهتزاز الانحناء خارج مستوى C-H = الاروماتية OOP

*مثال/السايكلوبنتانون Cyclopentanone نلاحظ ان C=O اعلى من 1715 بسبب قوة الاصرة C=O نتيجة الشد الحلقة الخماسية حيث تظهر في موقع 1745cm^{-1} كذلك لا يوجد رنين مع C=O وهي عريضة بين 1730cm^{-1} to 1700cm^{-1} اذا

كانت $C=O$ مرتبطة مع مجموعة لها القدرة على تكوين ظاهرة التعاقب فان التردد ينخفض بها كما نلاحظ في طيف حامض البنزوك حيث يكون موقع $C=O$ اقل من 1700cm^{-1}

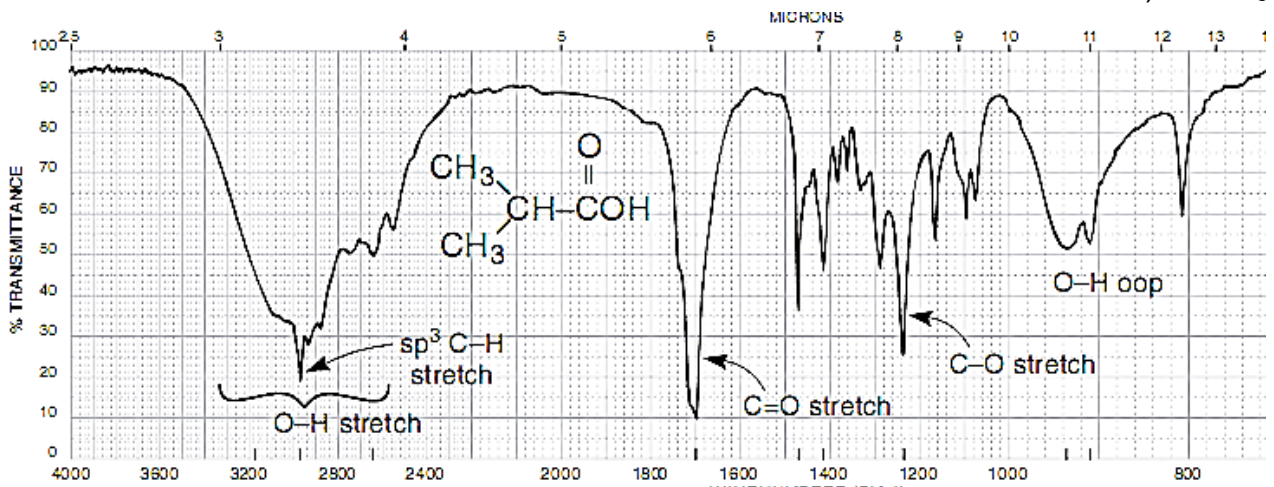


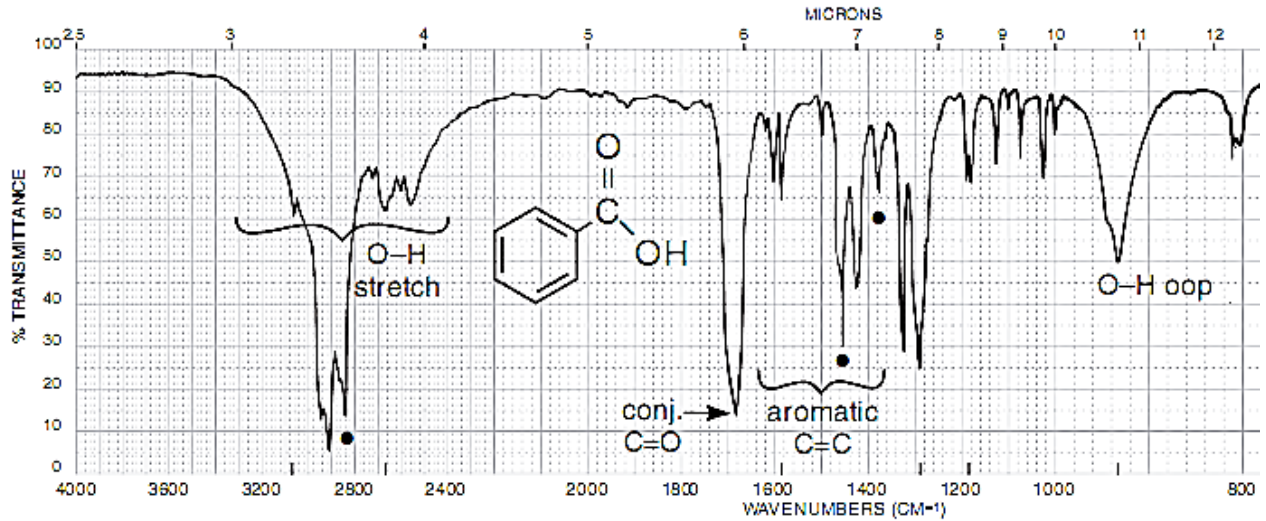
Carboxylic Acids

٤- الحوامض الكربوكسيلية

| SPECTRAL ANALYSIS BOX | |
|--|--|
| CARBOXYLIC ACIDS | |
| O-H | Stretch, usually <i>very broad</i> (strongly H-bonded), occurs at $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ and often overlaps the C-H absorptions. |
| C=O | Stretch, broad, occurs at $1730\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Conjugation moves the absorption to a lower frequency. |
| C-O | Stretch occurs in the range $1320\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, medium intensity. |
| Examples: isobutyric acid (Fig. 2.45) and benzoic acid (Fig. 2.46). | |

الحوامض الكربوكسيلية يمكن تمييزها من خلال مجموعتين يمكن مشاهدة اهتزاز كلا منها في مطياف الاشعة تحت الحمراء وهما $C=O$, $-OH$





نلاحظ من الطيفين اعلاه لمركبين حامض البنزويك و حامض ايزوبيوتاريك حزمة عريضة جدا تعود الى اهتزاز مط مجموعة الهيدروكسي -OH عند تردد $3400-2400\text{cm}^{-1}$ من الملاحظ ايضا اهتزاز مط مجموعة الكربونيل لكن هناك اختلاف بين المركبين والسبب يعود حصول ظاهرة التعاقب (بين الكربونيل وحلقة البنزين) في حامض البنزويك دون غيره حيث ان تردد مجموعة $\text{C}=\text{O}$ 1690cm^{-1} اما في طيف الايزوبيوتاريك الكربونيل تظهر بحدود 1710cm^{-1}

Esters

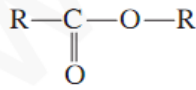
هـ_الاسترات

اهتزازات المط للاصرة $\text{C}=\text{O}$ للاسترات تظهر في $1750-1735$ في الاستر الاعتيادي و لكن عندما تعاني مجموعة $\text{C}=\text{O}$ تعاقب مع الاصرة المزدوجة فان ترددها يقل كما يلاحظ في المركب ادناه

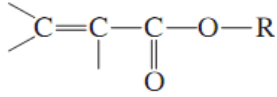
SPECTRAL ANALYSIS BOX

ESTERS

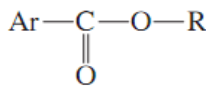
C=O



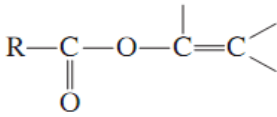
C=O stretch appears in the range $1750-1735 \text{ cm}^{-1}$ for normal aliphatic esters.



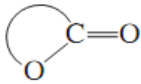
Conjugation of C=O with α, β C=C; $1740-1715 \text{ cm}^{-1}$ for C=O and $1640-1625 \text{ cm}^{-1}$ for C=C (two bands for some C=C, *cis* and *trans*, p. 54).



Conjugation of C=O with phenyl; $1740-1715 \text{ cm}^{-1}$ for C=O and $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$ for ring.



Conjugation of a single-bonded oxygen atom with C=C or phenyl; $1765-1762 \text{ cm}^{-1}$ for C=O.

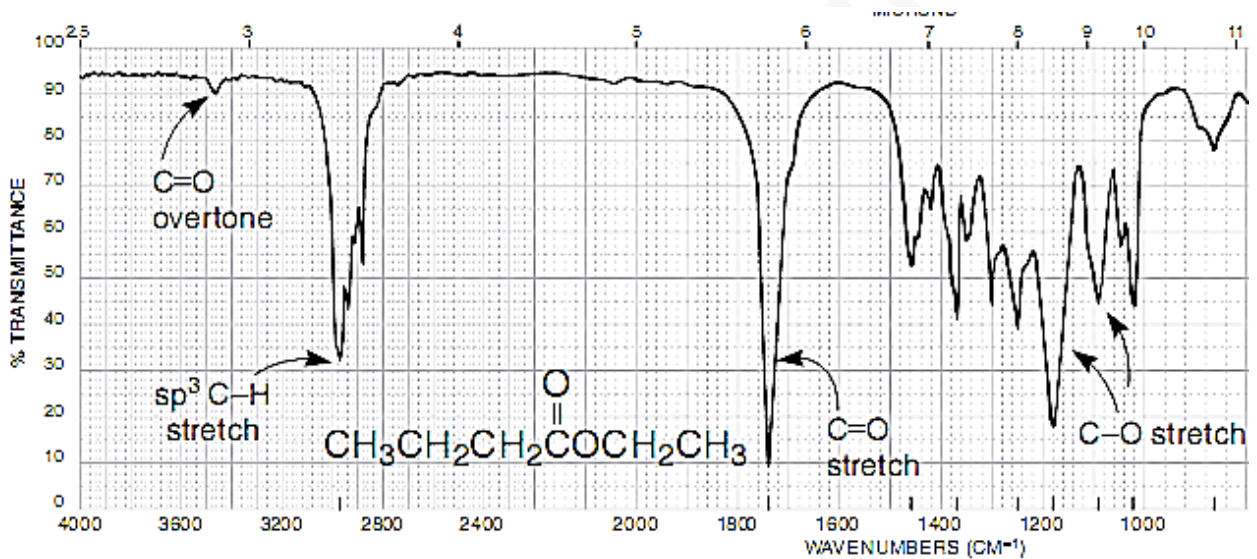


Cyclic esters (lactones); C=O frequency increases with decreasing ring size.

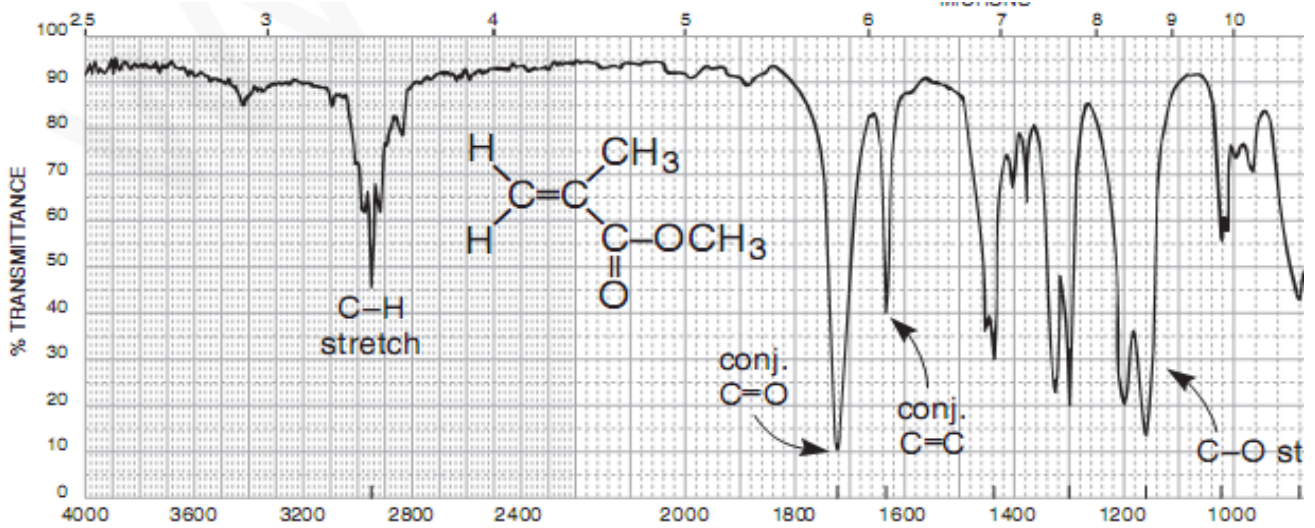
C-O

Stretch in two or more bands, one stronger and broader than the other, occurs in the range $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$.

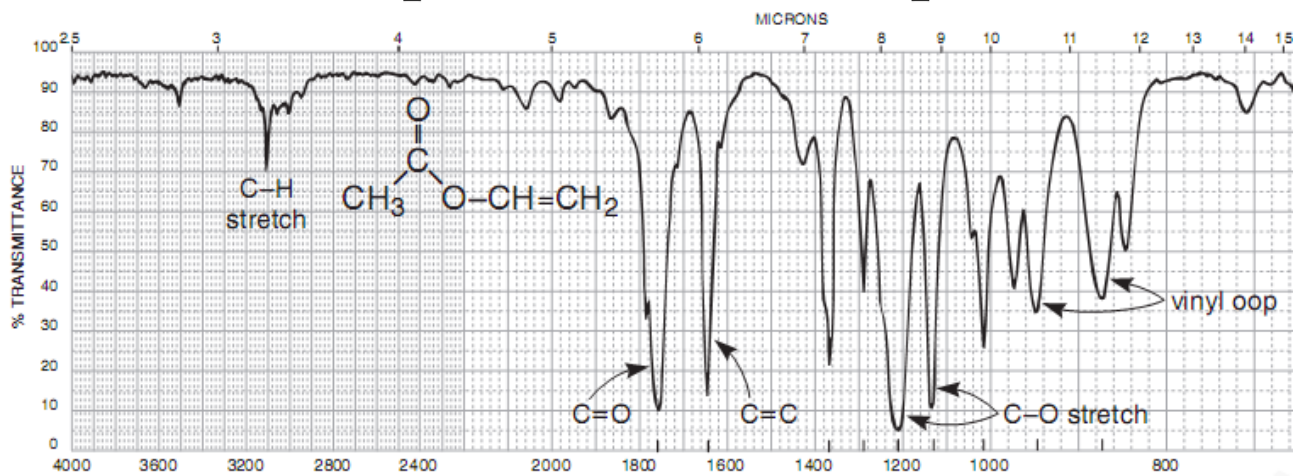
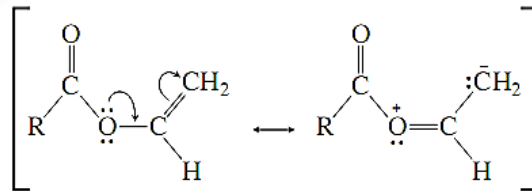
Examples: ethyl butyrate (Fig. 2.47), methyl methacrylate (Fig. 2.48), vinyl acetate (Fig. 2.49), methyl benzoate (Fig. 2.50), and methyl salicylate (Fig. 2.51).



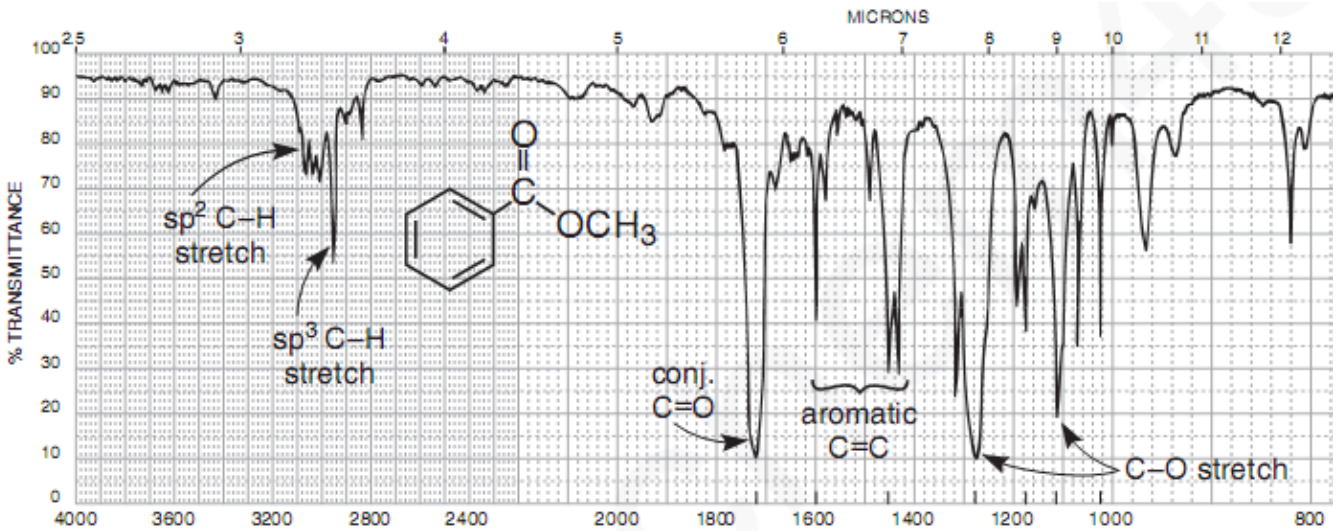
عموما الاسترات تميز بحزمتين يمكن من خلالهما التشخيص وهما كلا من تردد C=O في $1750-1735 \text{ cm}^{-1}$ والحزمة الاخرى تعود الى اهتزاز مجموعة ذات C-O-C ذات التردد $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ وهذا ماتم ملاحظته في الطيف اعلاه التعويض في الموقع α, β يلعب دورا كبير في انخفاض تردد مجموعة الكربونيل وهذا كما مبين في الطيف ادناه حيث ان تردد الكربونيل اصبح 1725 cm^{-1} والتغير الملحوظ عن الاستر الطبيعي يعود الى تعويض الاصرة المزدوجة في موقع يحصل فيه التعاقب مع الكربونيل حيث وجد عمليان بأن التغير في مجموعة الكربونيل للاستر عند التعويض α, β يكون النقصان بمقدار $15-25 \text{ cm}^{-1}$ لتردد الكربونيل



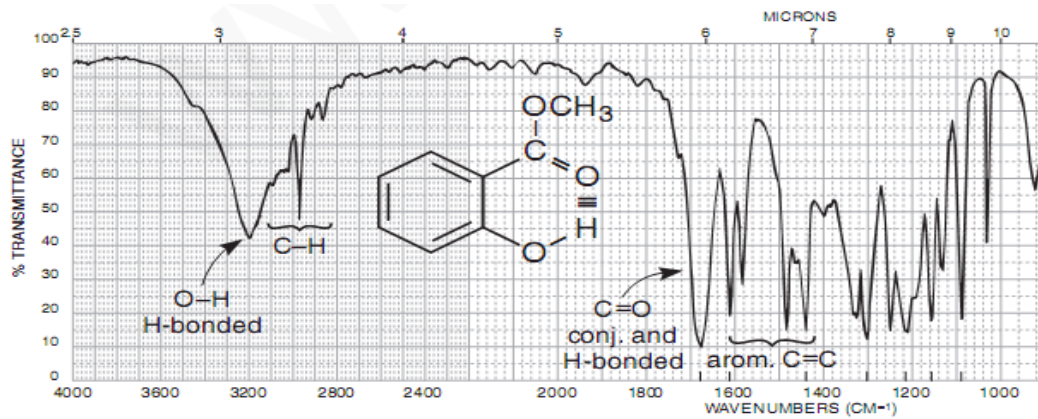
يلاحظ من الطيف أدناه ان تردد الكاربونيل يزداد بمقدار +18 (1768cm^{-1}) من التردد الطبيعي للاستر وهذا التغير يعود الى عدم حصول التعاقب مع الكاربونيل لكنه حدث مع الزوج الالكتروني الحر على الاوكسجن مع الاصرة المزدوجة وعنده حالة الرنين اصبحت فيه الاوكسجين يحمل شحنة موجبة مما يجعله مجموعة ساحبة قوية والتي تعمل على زيادة تردد الكاربونيل



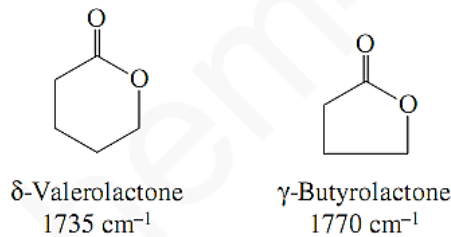
كما ان طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب ميثيل- بنزويت 1724cm^{-1} وهذا الانخفاض ليس بالغريب لان حلقة البنزين تدخل برنين مع الكاربونيل وهذا يسبب اراحة منخفضة لتردد الكاربونيل كما هو موضح في الطيف أدناه



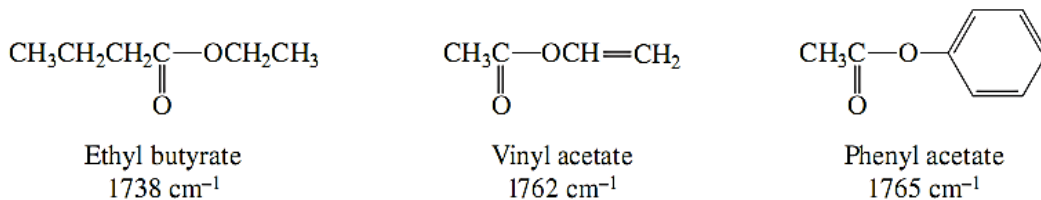
للأصرة الهيدروجينية الضمنية تأثير ملموس كما يشاهد في طيف ال IR لمركب مثيل سلسليت حيث اظهر مجموعة الكربونيل أنخفاض كبير جدا في بتردد 1680cm^{-1} . عند تكون الاصرة الهيدروجينية مع الكربونيل تكون هناك احتمالية تكون اصة مفردة بين اوكسجين الكربونيل وبالتالي تنخفض قيمة ثابت تردد الاصرة K وعلية ينخفض التردد حسب قانون هوك

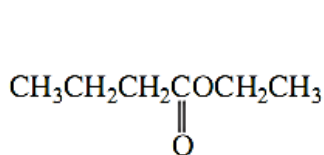


* اما في ما يخص الاسترات الحلقية فان اهتزاز مجموعة C=O يزداد بنقصان حجم الحلقة كما يشاهد في المركبات ادناه

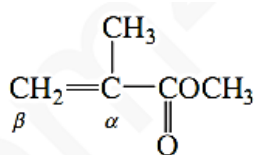


ماهو سبب الاختلاف في تردد المركبات التالية ؟

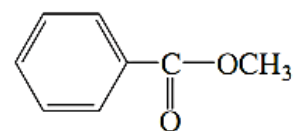




Ethyl butyrate
1738 cm^{-1}

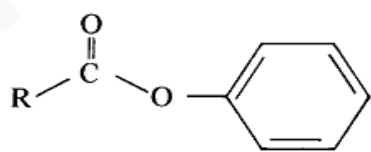
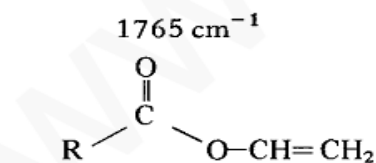


Methyl methacrylate
1725 cm^{-1}

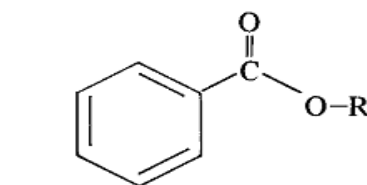
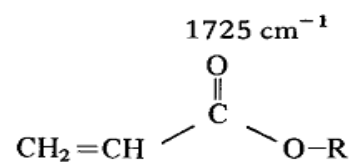
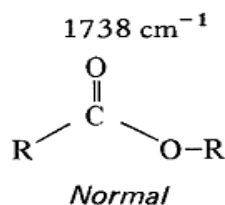


Methyl benzoate
1724 cm^{-1}

يلخص تأثير التعاقب على تردد الكربونيل في الاسترات في المخطط التالي



Conjugation
with oxygen

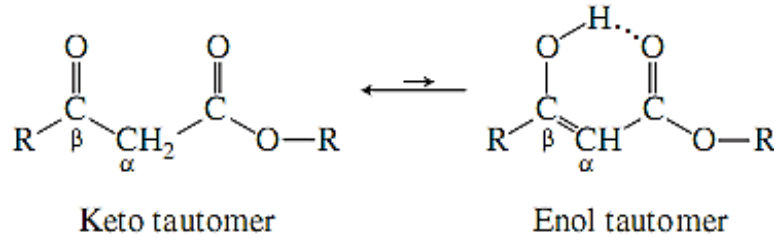


α,β or aryl
conjugation

TABLE 2.8
EFFECTS OF RING SIZE, α,β UNSATURATION, AND CONJUGATION WITH OXYGEN
ON THE C=O VIBRATIONS IN LACTONES

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

يمكن ان تتكون الاصرة الهيدروجينية الضمنية في حالة تدعى الحالة التوتمرية ويكون لها نفس تاثير الاصرة الهيدروجينية العاديه على تردد الكربونيل



Amides

٦_ الاميدات

SPECTRAL ANALYSIS BOX

AMIDES

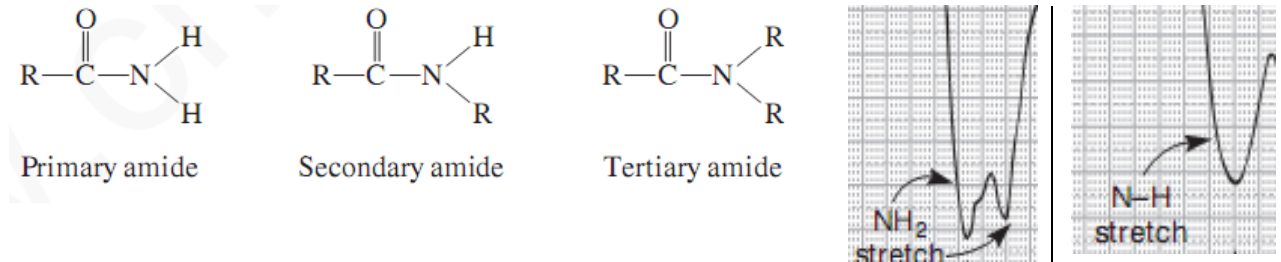
C=O Stretch occurs at approximately $1680 - 1630 \text{ cm}^{-1}$.

N-H Stretch in primary amides ($-\text{NH}_2$) gives two bands near 3350 and 3180 cm^{-1} .
Secondary amides have one band ($-\text{NH}$) at about 3300 cm^{-1} .

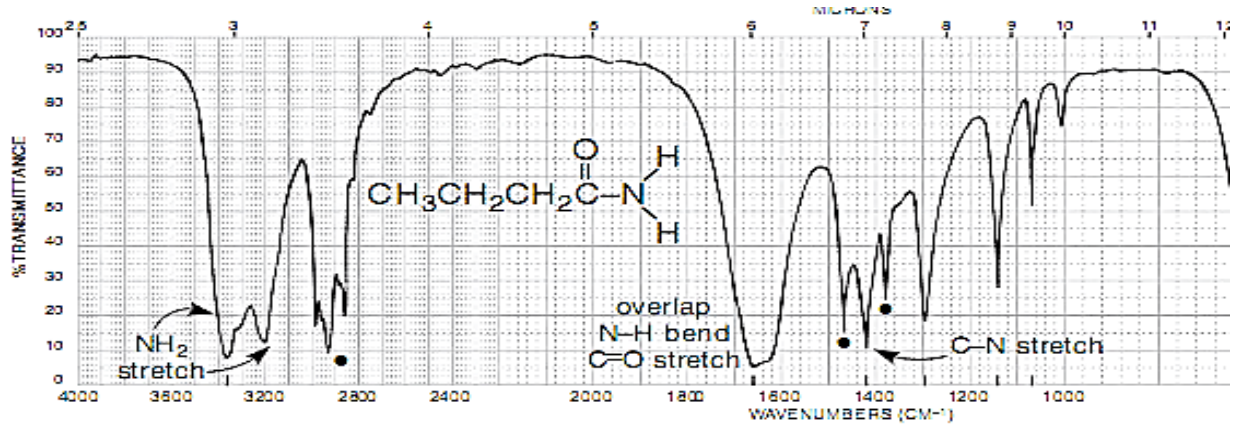
N-H Bending occurs around $1640 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ for primary and secondary amides.

Examples: propionamide (Fig. 2.53) and *N*-methylacetamide (Fig. 2.54).

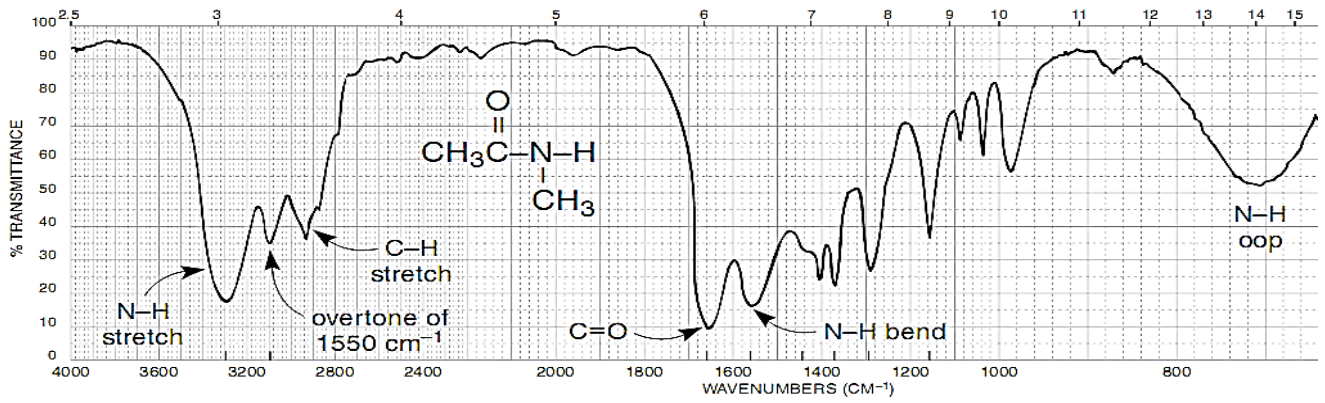
يظهر طيف IR للاميدات مط الاصرة C=O في حدود 1680cm^{-1} to 1630cm^{-1} وكذلك قمة امتصاص الاصرة N-H للاولي و الثانوي في 3500 to 3100cm^{-1} ويجب ملاحظة ان الاميد الاولي يعطي حزمتين لمجموعة NH_2 في نفس المنطقة وفي ما يخص الاميد الثانوي فإنه يعطي حزمة واحدة تعود الى اهتزاز N-H $3500-3200\text{cm}^{-1}$ اما اهتزاز الانحاء (N-H) يكون في 1640 to 1550 cm^{-1} في حين الاميد الثالثي لا يعطي اي حزمة في منطقة 3500cm^{-1} ويمكن مشاهدة اهتزاز المجاميع المذكورة اعلا في الاشكال التالية



١_ الشكل يمثل طيف بروبيون اميد الذي يكون فيه مجموعة NH_2 -الاولية و التي تعطي حزمتين في 3500_3200cm^{-1} ويلاحظ ايضا اهتزاز C=O يتداخل مع اهتزاز الانحاء لل 1650_1610cm^{-1} N_H



٢_ اما طيف IR لمركب *N*-Methylacetamide الذي هو عبارة عن اميد ثانوي حيث يضر في الطيف حزمة قوية واحدة عند 3200cm^{-1} التي تعود الى اهتزاز المط لمجموعة (N_H) اذا ظهرت حزمتين هذا يعني الاميد اولي اما اذا كانت حزمة واحدة فان الاميد ثانوي في حين الاميد الثالثي لا يظهر اهتزاز لمجموعة N_H نهائيا



Amines

٧_ الامينات

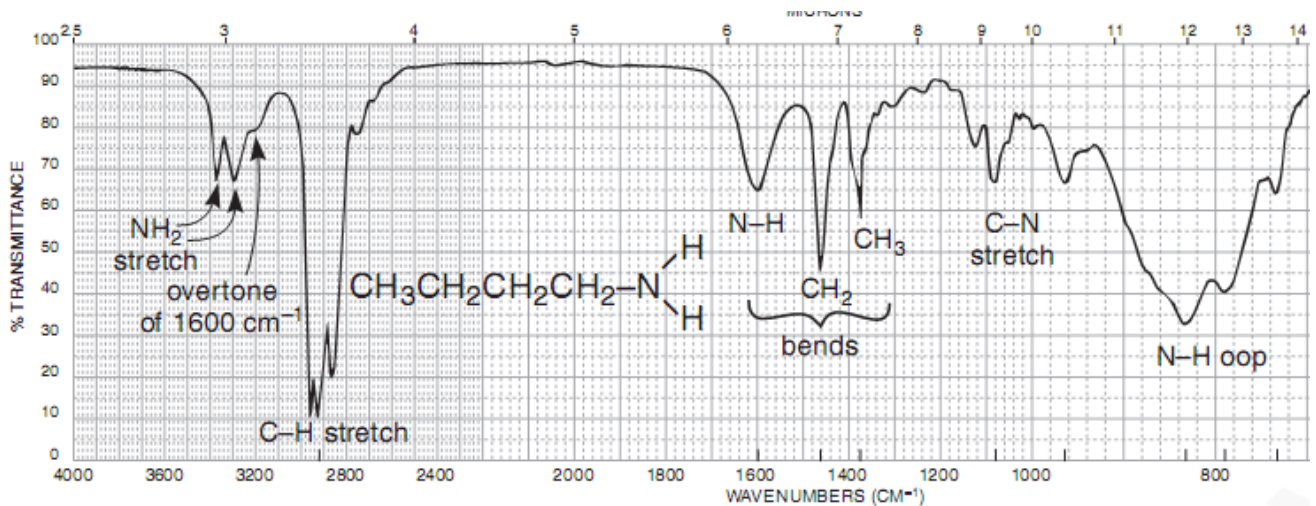
SPECTRAL ANALYSIS BOX

AMINES

- N-H Stretch occurs in the range $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Primary amines have two bands. Secondary amines have one band: a vanishingly weak one for aliphatic compounds and a stronger one for aromatic secondary amines. Tertiary amines have no N-H stretch.
- N-H Bend in primary amines results in a broad band in the range $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$. Secondary amines absorb near 1500 cm^{-1} .
- N-H Out-of-plane bending absorption can sometimes be observed near 800 cm^{-1} .
- C-N Stretch occurs in the range $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

Examples: butylamine (Fig. 2.58), dibutylamine (Fig. 2.59), tributylamine (Fig. 2.60), and *N*-methylaniline (Fig. 2.61).

ان اهم ما يميز الامينات في تقنية IR هو اهتزاز NH_2 من $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ويكون بشكل حزمتين اما اذا كان الامين ثانوي فيظهر اهتزاز حزمة واحدة بنفس منطقة الاهتزاز



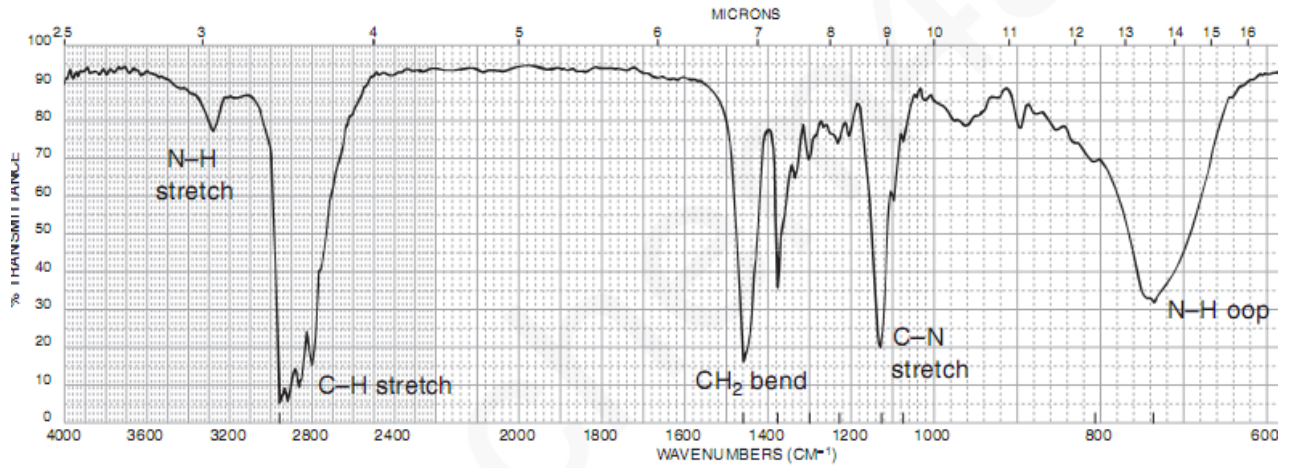
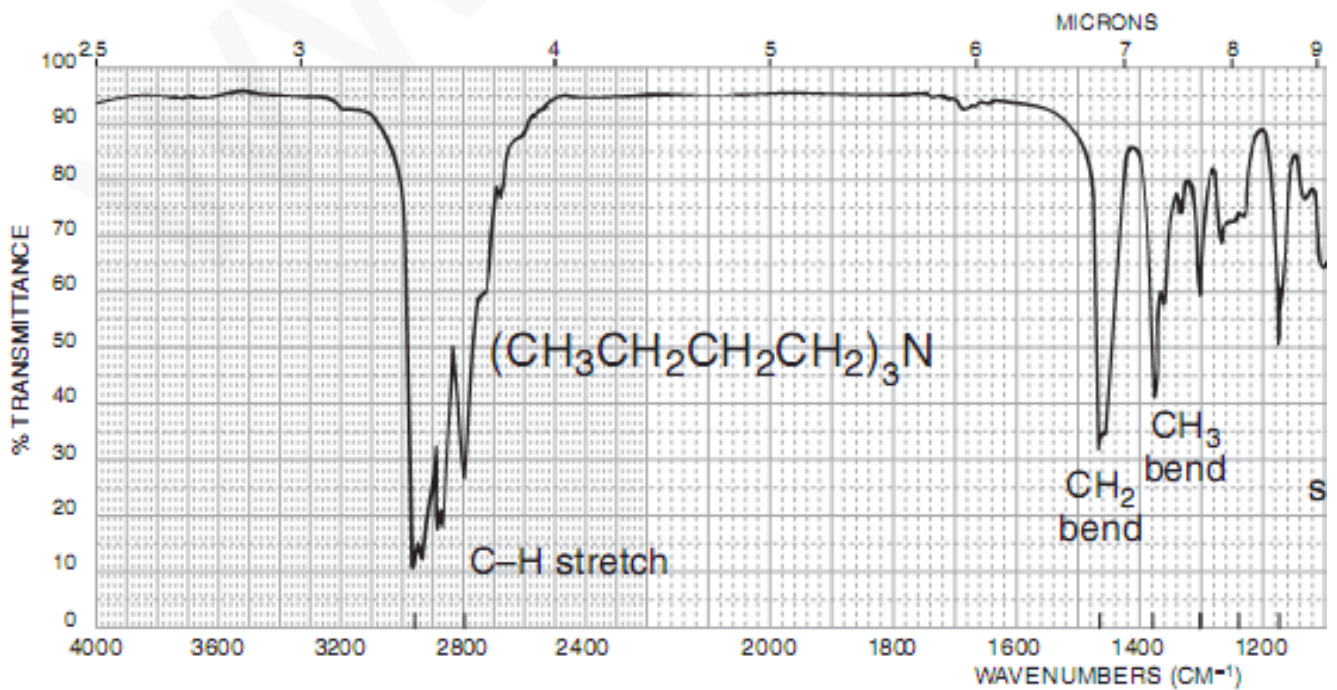
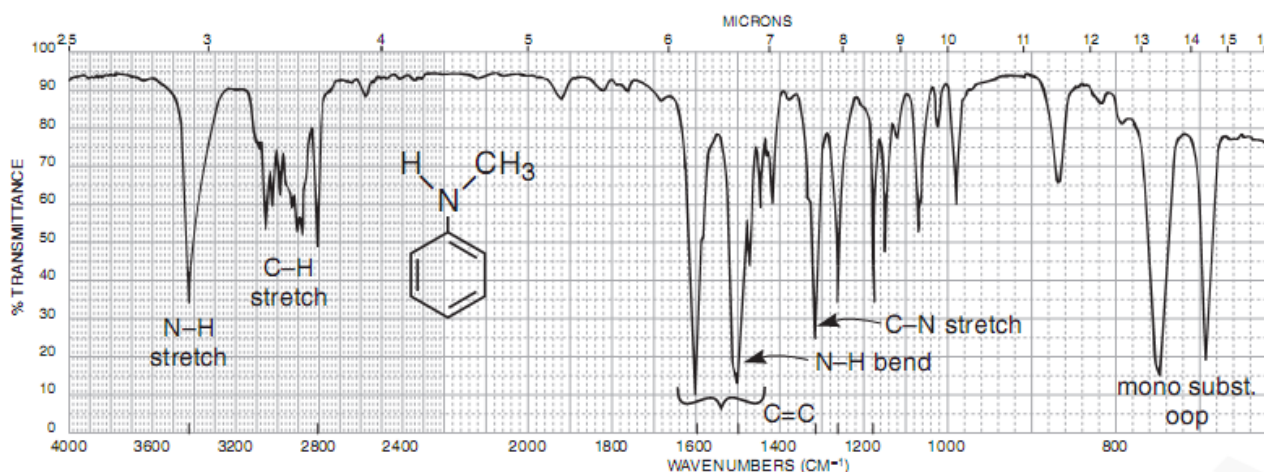


FIGURE 2.59 The infrared spectrum of dibutylamine (neat liquid, KBr plates).

ان اهم الحزم التي تشاهد في المثالين هما (NH₂, NH) حيث يمكن التفريق بين المركبين من خلال اشكال الحزم حيث تكون حزمة واحد تعود الى المركب dibutyl amin ألا ان المركب butyl amine يظهر حزمتين بحدود 3500-3200cm⁻¹ ولكن الامين الثالثي لايعطي هكذا بيانات لانه لايملك N-H,NH₂ وهذا تمام في المثال التالي tributyl amine





Anhydrides

٨- الأنهريدات

أن أهم ما يميز الأنهريدات في طيف الأشعة تحت الحمراء هو اهتزاز مجموعة الكربونيل حيث يظهر حزمتين الأولى $1830-1800\text{cm}^{-1}$ والأخرى $1775-1740\text{cm}^{-1}$

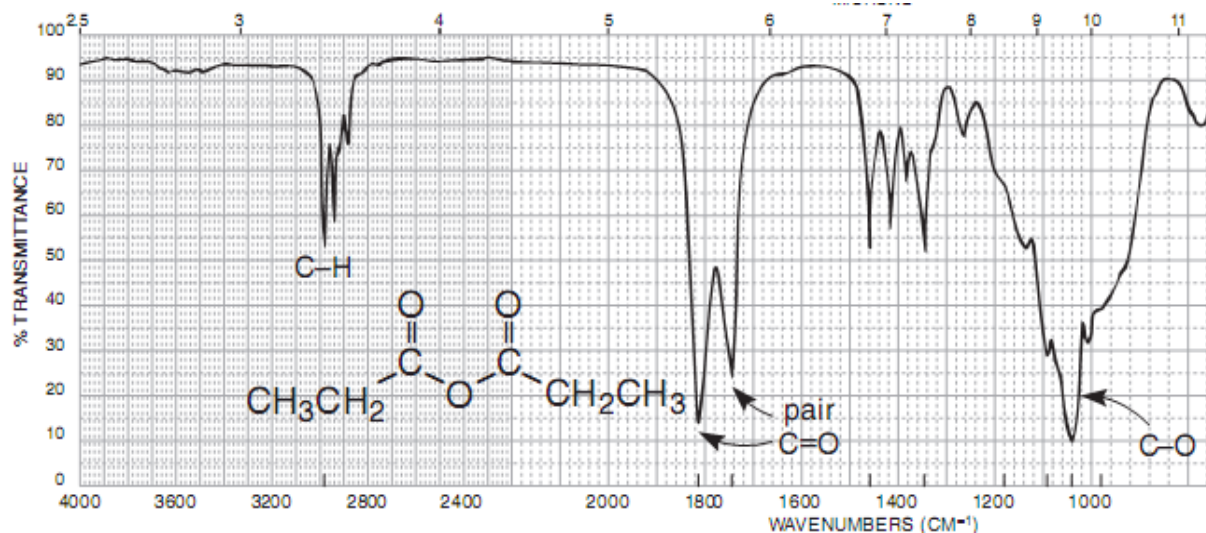
SPECTRAL ANALYSIS BOX

ANHYDRIDES

C=O Stretch always has two bands, $1830-1800\text{cm}^{-1}$ and $1775-1740\text{cm}^{-1}$, with variable relative intensity. Conjugation moves the absorption to a lower frequency. Ring strain (cyclic anhydrides) moves the absorptions to a higher frequency.

C-O Stretch (multiple bands) occurs in the range $1300-900\text{cm}^{-1}$.

Example: propionic anhydride (Fig. 2.57).



Acid chloride

٩- كلوريدات الحامض

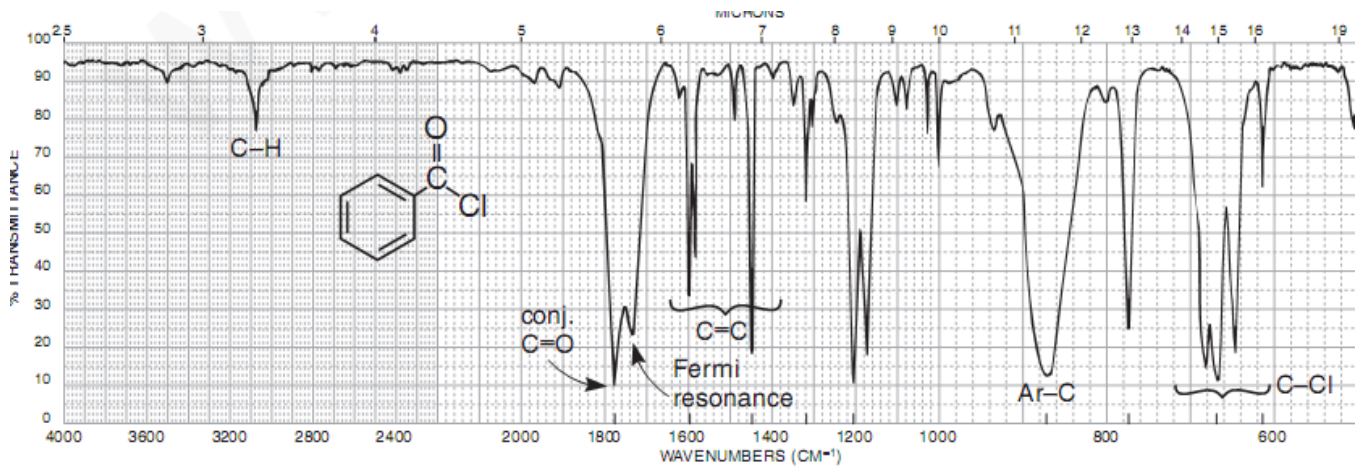
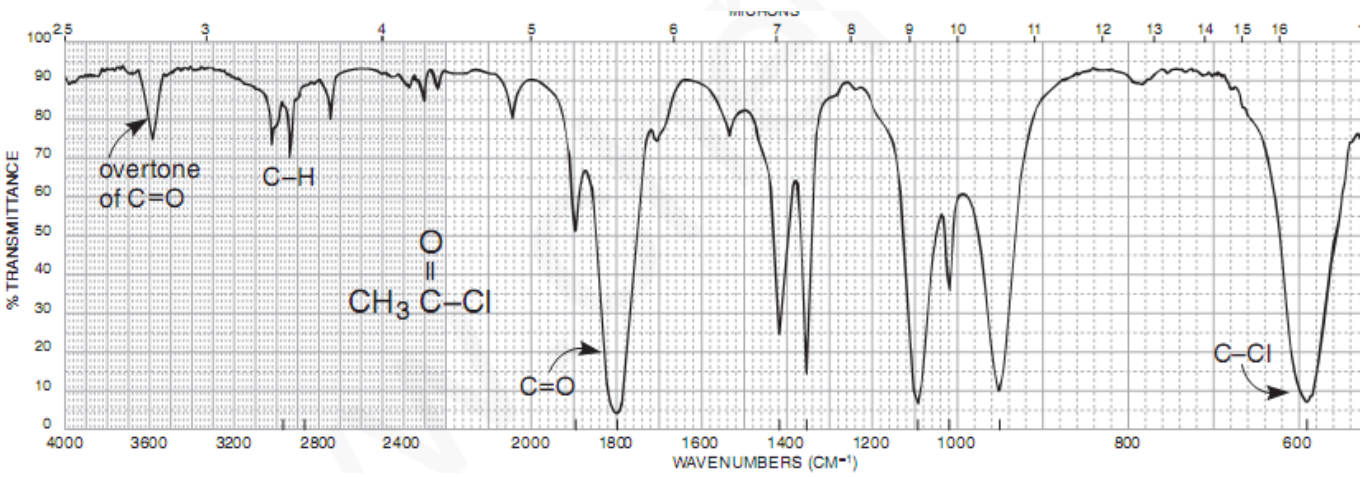
SPECTRAL ANALYSIS BOX

ACID CHLORIDES

C=O Stretch occurs in the range $1810\text{--}1775\text{ cm}^{-1}$ in unconjugated chlorides. Conjugation lowers the frequency to $1780\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$.

C-Cl Stretch occurs in the range $730\text{--}550\text{ cm}^{-1}$.

Examples: acetyl chloride (Fig. 2.55) and benzoyl chloride (Fig. 2.56).



جرت العادة في الحديث عن مجموعة الكربونيل وكيف يتغير موقعها تبعاً إلى صنف المركب حيث تظهر في الكلوريدات في ترددات عالية جداً تصل 1800 cm^{-1}

١٠ - نتريلات، أيزوسيانات، أيزوثايبوسيانات، أمين، NITRILES, ISOCYANATES, ISOTHIOCYANATES, AND IMINE

نتريلات، أيزوسيانات، أيزوثايبوسيانات هذه المجموعة من المجاميع الفعالة التي يظهر لها اهتزاز بحدود $2270\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ أما مركبات الأيمين $\text{C}=\text{N}$ ذات تهجين Sp^2 والمشابهة إلى تهجين $\text{C}=\text{C}$ ومما يلاحظ وبذلك فإن الأيمين له تردد بحدود $1690\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$

SPECTRAL ANALYSIS BOX

NITRILES $R-C\equiv N$

$-C\equiv N$ 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} .

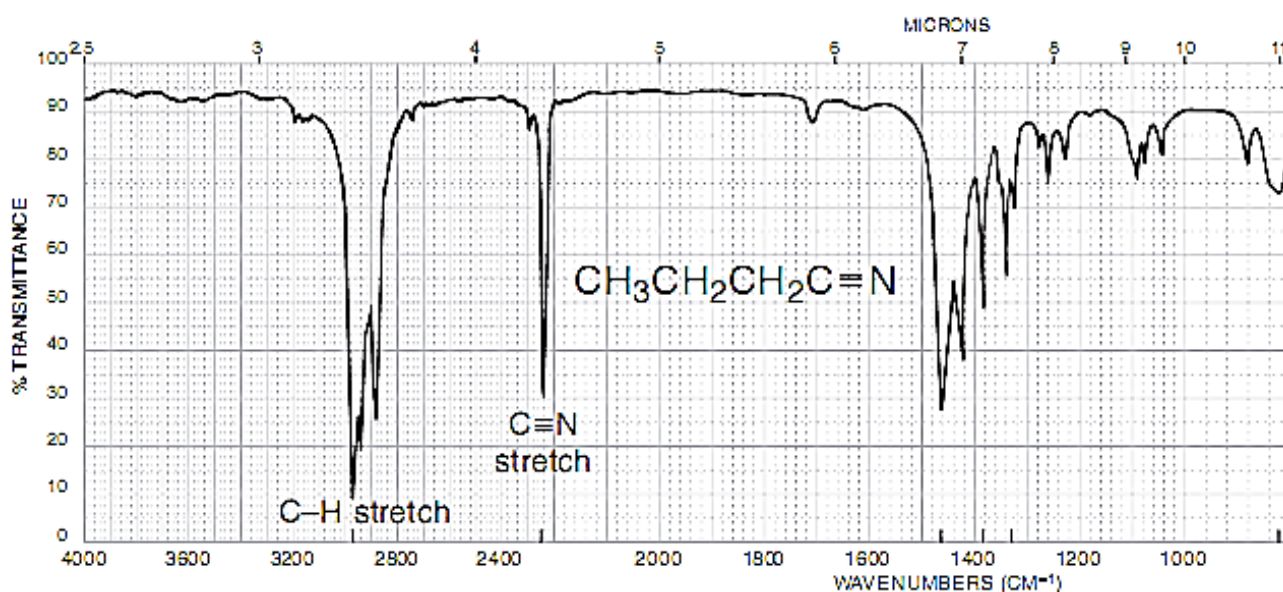
Example: benzyl isocyanate (Fig. 2.64).

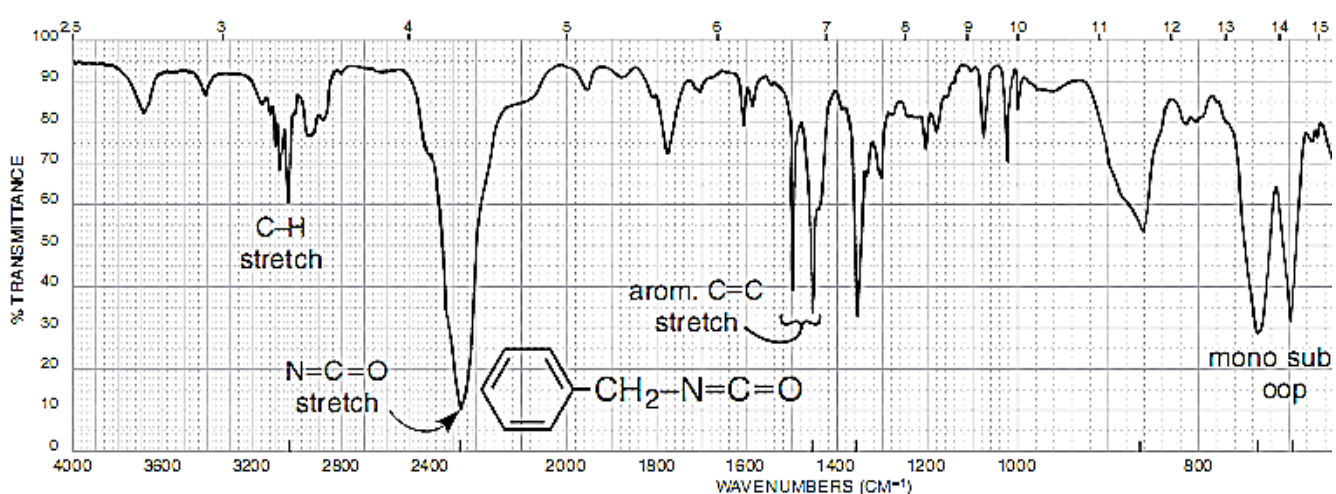
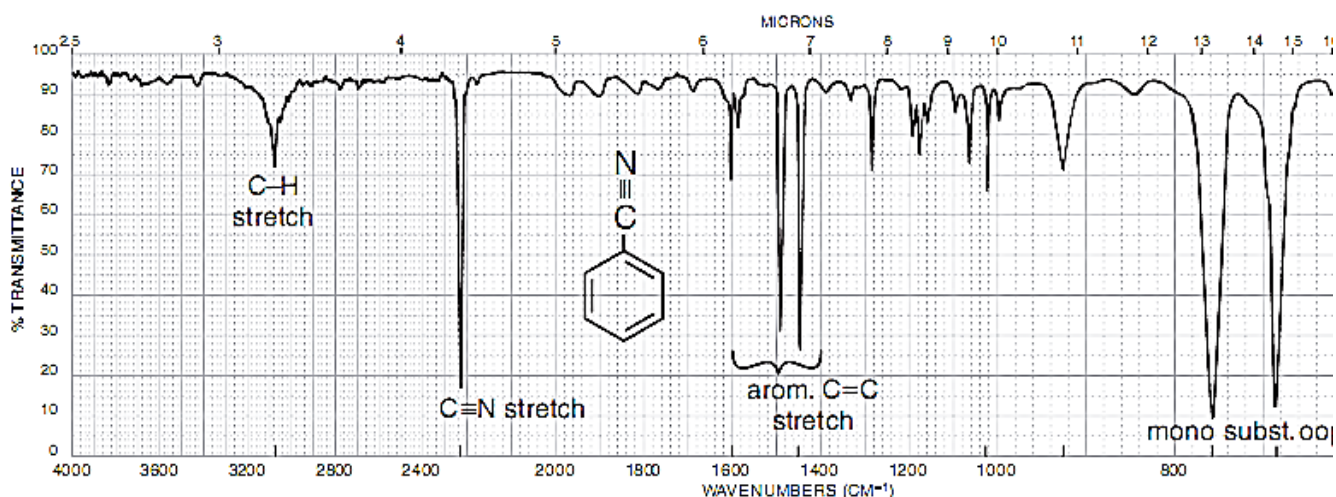
ISOTHIOCYANATES $R-N=C=S$

$-N=C=S$ 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 $1690-1640\text{ cm}^{-1}$.





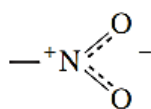
Nitro Compounds

١١- مركبات النايترو

مجموعة النايترو تظهر حزميتين قوييتين واضحتين الحزمة الاولى تعود الى الاهتزاز المتناظر للنايترو وتكون بتردد 1550-1490cm⁻¹ ما الاهتزاز الغير متناظر للمجموعه نفسها 1355-1315cm⁻¹

SPECTRAL ANALYSIS BOX

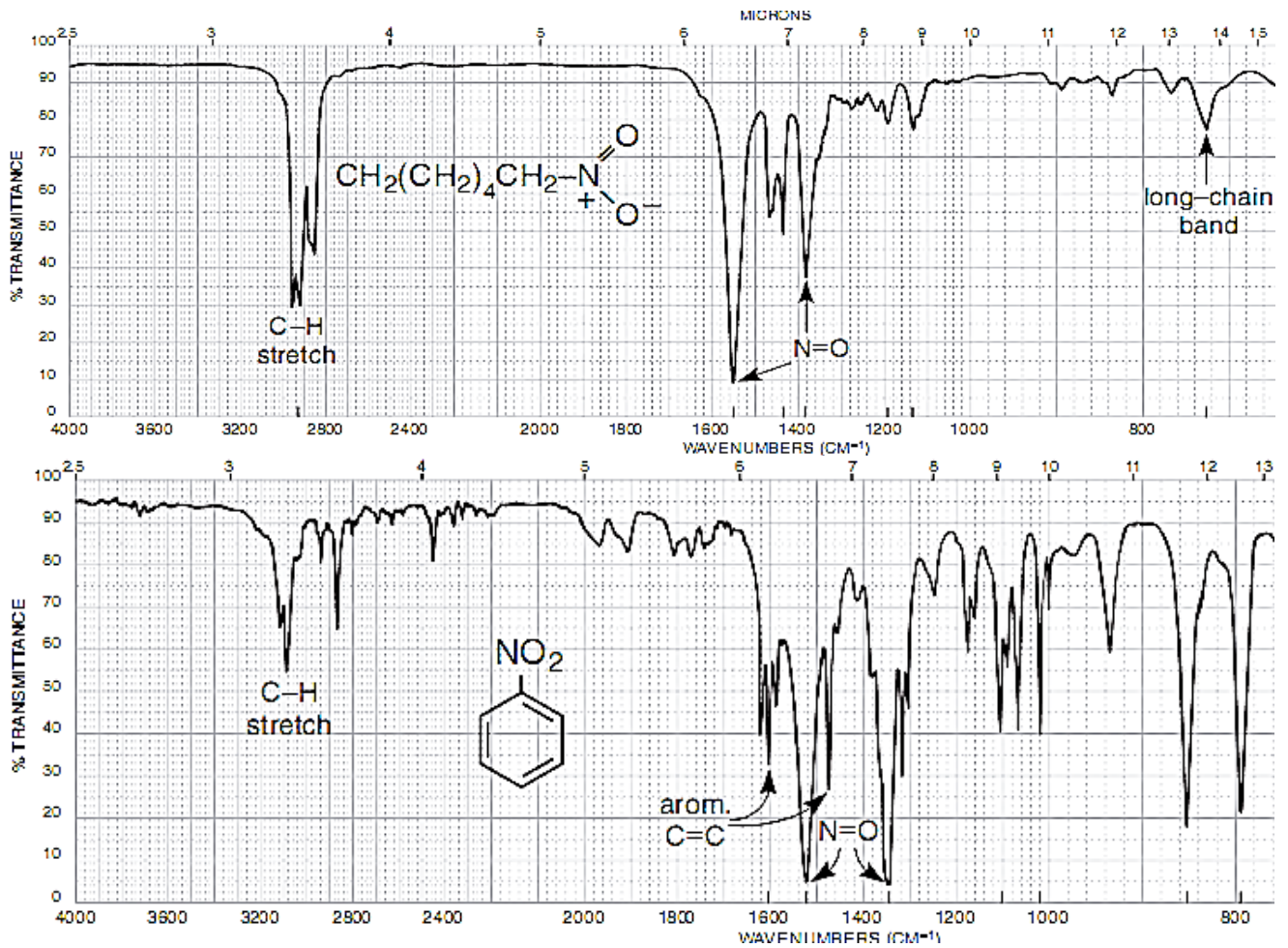
NITRO COMPOUNDS



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

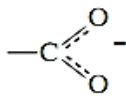
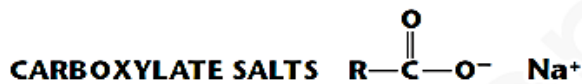
Aromatic nitro compounds (conjugated): asymmetric stretch (strong), 1550–1490 cm⁻¹; symmetric stretch (strong), 1355–1315 cm⁻¹.

Examples: 1-nitrohexane (Fig. 2.65) and nitrobenzene (Fig. 2.66).



١٢ أملاح الحوامض الكاروكسيلية ، الأمينات و الأحماض الأمينية CARBOXYLATE SALTS, AMINE SALTS, AND AMINO ACIDS

SPECTRAL ANALYSIS BOX



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

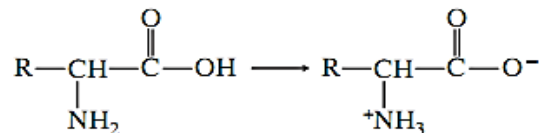
Frequency of $\text{C}=\text{O}$ absorption is lowered from the value found for the parent carboxylic acid because of resonance (more single-bond character).



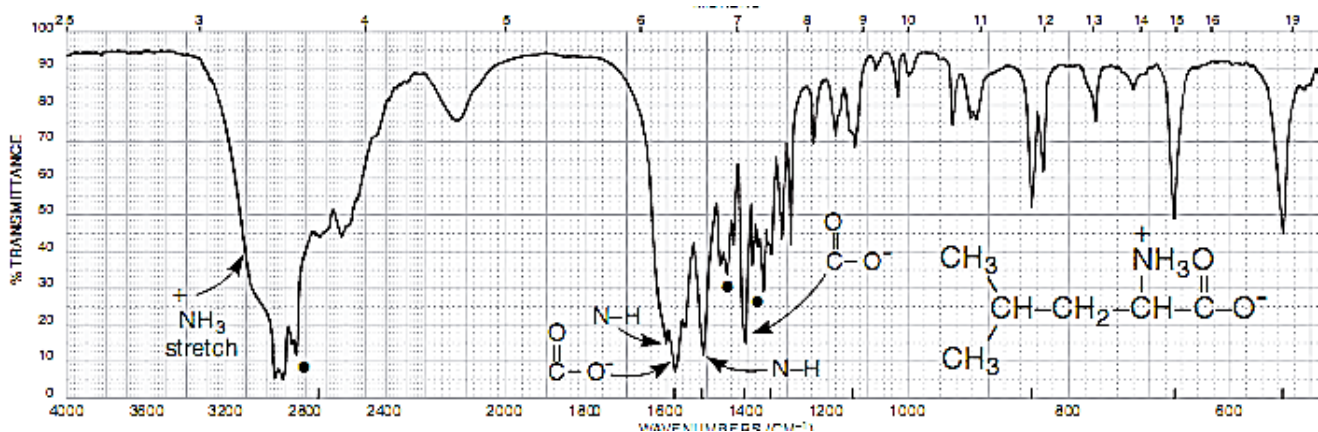
N—H Stretch (broad) occurs at $3300\text{--}2600 \text{ cm}^{-1}$. The ammonium ion absorbs to the left in this range, while the tertiary amine salt absorbs to the right. Primary and secondary amine salts absorb in the middle of the range, $3100\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$. A broad band often appears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



Sulfur Compounds

١٣ مركبات الكبريت

SPECTRAL ANALYSIS BOX

MERCAPTANS (THIOLS) 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).

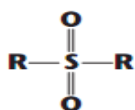
SULFIDES R-S-R

Little useful information is obtained from the infrared spectrum.

SULFOXIDES R-S(=O)-R

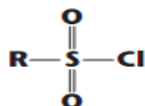
S=O Stretch, one strong band, occurs near 1050 cm^{-1} .

SULFONES



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

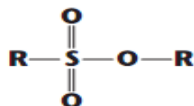
SULFONYL CHLORIDES



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 $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$.

Example: methyl *p*-toluenesulfonate (Fig. 2.70).

**SULFONAMIDES
(Solid State)**

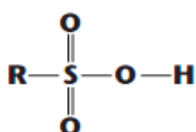


S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1325 cm^{-1} , symmetric stretch (strong) at 1140 cm^{-1} .

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

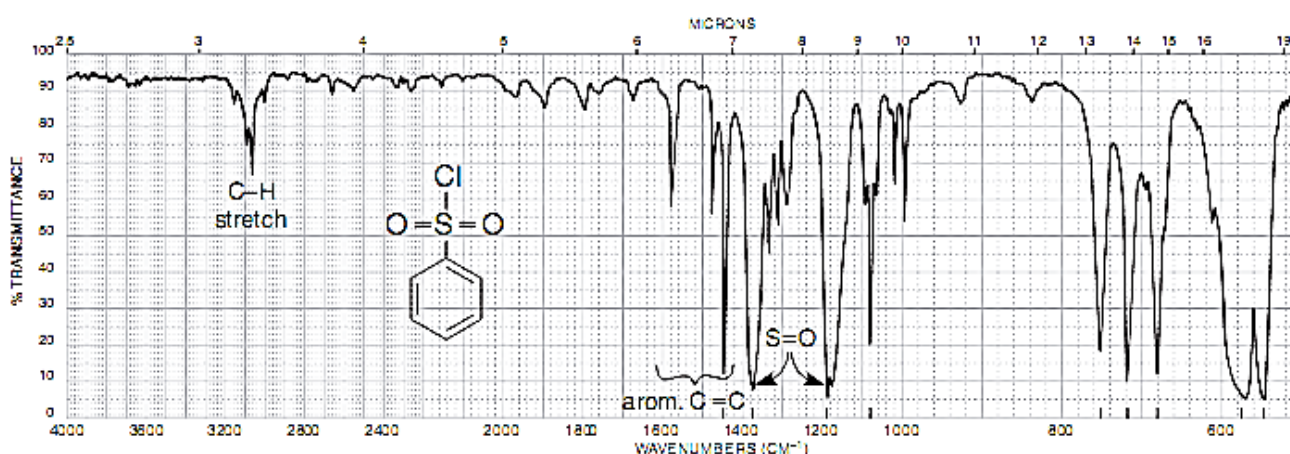
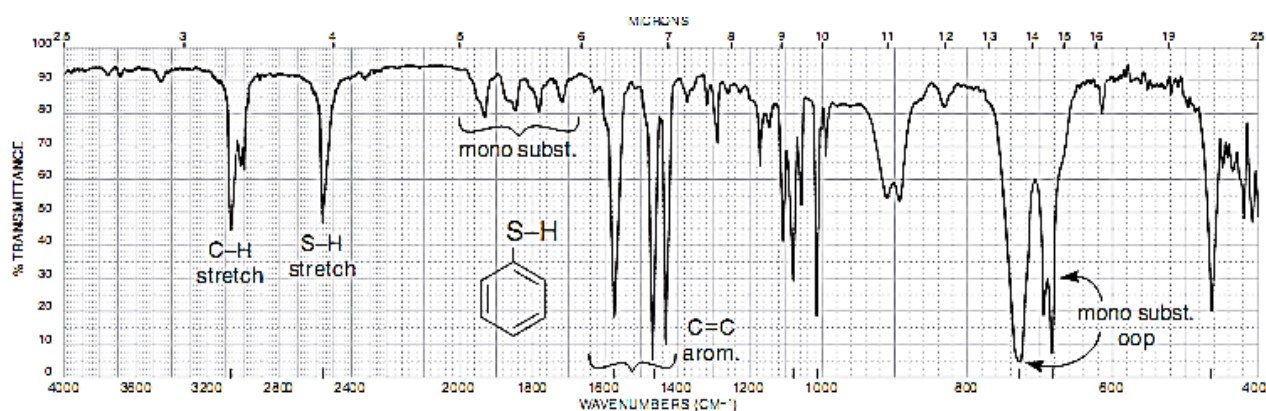
Example: benzenesulfonamide (Fig. 2.71).

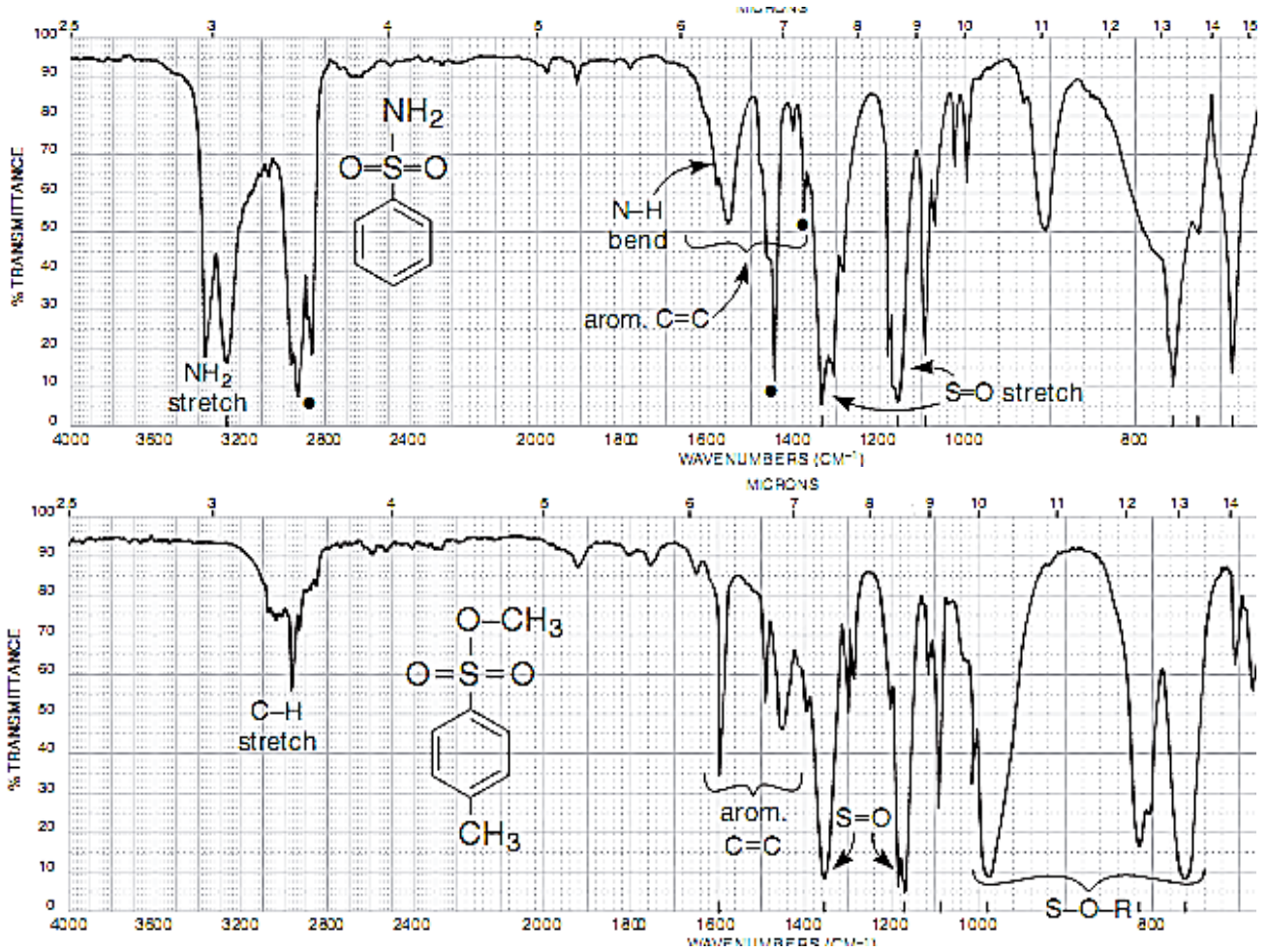
**SULFONIC ACIDS
(Anhydrous)**



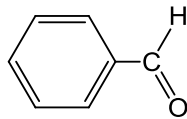
S=O Asymmetric stretch (strong) occurs at 1350 cm^{-1} , symmetric stretch (strong) at 1150 cm^{-1} .

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



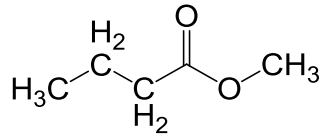


س١/ لدينا مركب C_7H_6O اظهر القيم التالية عند الفحص في تقنية IR $1700CM^{-1}$, $1500CM^{-1}$, $3050CM^{-1}$, $2700CM^{-1}$ ماهو التركيب الكيميائي للمركب المجهول ؟
ج/ عدد ذرات H قريبة من C نستنتج ان المركب اروماتي وجود $1700CM^{-1}$ تدل على وجود $1500CM^{-1}$ تدل على C=C الاروماتي وجود 3050 تدل على C-H اروماتي وجود $2700CM^{-1}$ تدل على C-H الالدهيدية المركب المجهول ❖



س٢/ استنتج التركيب الكيميائي للمركب المجهول الذي يعطي الامتصاصات التالية في 1720 , 1400 , 1200 , $1100 CM^{-1}$ IR: المركب صيغة $C_5H_{10}O_2$
ج/ بما ان الفارق كبير بين H وC كبير اذ ان المركب اليقاتي اذ ان المركب O_2 اما ان يكون المركب استر او حامض كربوكسيلي وبما انه طيف IR لا يظهر الحزمة 3400_2500cm^{-1} غير موجوده اذ ان هو ليس حامض كربوكسيلي و انما استر $1400 cm^{-1}$ تدل على وجود الكان

1200 cm^{-1} تدل على وجود C-O للاستير
 1100 cm^{-1} تدل على وجود C-O-C
 1720 cm^{-1} تدل على وجود C=O
اذن المركب المجهول هو



س٣/مركب كيميائي له صيغة $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$ اظهر القمم التالية $1730, 660, 840, 1570, 1200\text{ cm}^{-1}$ (حزمة عريضة) IR:3100 اوجد التركيب الكيميائي للمركب المجهول؟

ج/ بما أنه يوجد O_2 و بما أنه توجد حزمة عريضة عند 3100 اذن المركب حامض كربوكسيلي

1730 cm^{-1} تدل على C=O

3100 cm^{-1} تدل على O-H الحامض

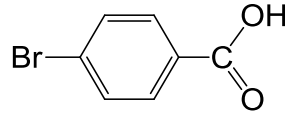
600 cm^{-1} تدل على C-Br

840 cm^{-1} تعويض Para_ على الحلقة

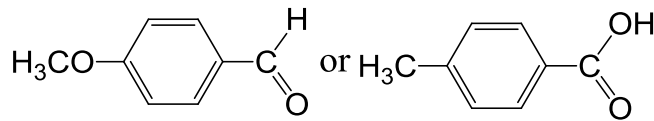
1570 cm^{-1} تدل على C=C الاروماتية

1200 cm^{-1} تدل على C-O الحامض الكربوكسيلي

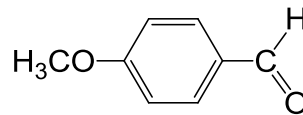
❖ المركب المجهول هو



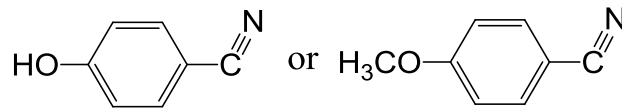
س٤/مركب مجهول يوضح طيف IR الحزم التالية $3070, 1705, 1600, 1550, 1250, 334, 2700\text{ cm}^{-1}$ هل التركيب للمركب المجهول هو



ج/ بما أنه الطيف اظهر حزمة عند 2700 cm^{-1} هذا يدل على C-H الالديهيدات وكذلك المركب لم يظهر تردد الO-H

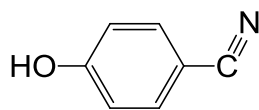


س٥/مركب مجهول صيغته $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ يوضح طيف IR الحزم التالية $3550(\text{Broad}), 3050, 2960, 2216, 1600, 1350, 850, 1050, 1240\text{ cm}^{-1}$ هل المركب هو

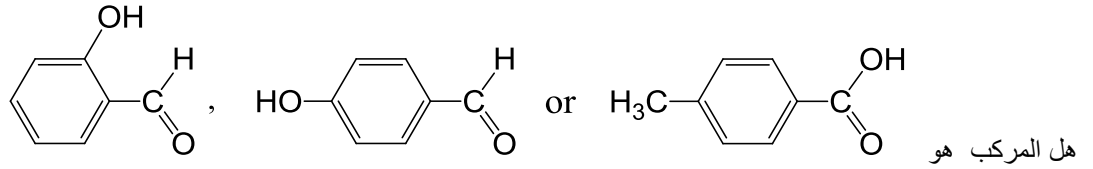


ج/ بما أنه ظهرت حزمه عند 3520 هذا يدل على وجود OH-

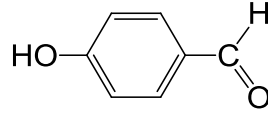
❖ المركب هو



س٦/مركب مجهول يوضح طيف IR الحزم التالية $3440, 2800, 2700, 1700, 1550, 1110, 840\text{ cm}^{-1}$

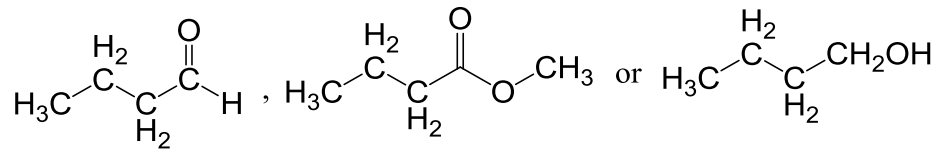


ج/ بما انة الطيف اظهر حزميتين 2700 , 2800 اذان المركب هو الديهايد و بمانة ظهرت حزمة عند 3440cm^{-1} اذان توجد OH بالاضافة الى 840cm^{-1} هذا يعني التعويض Para



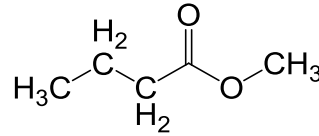
س/٧. مركب مجهول اظهر طيف IR الحزم التالية $1740, 2910, 1400, 1225\text{cm}^{-1}$

هل المركب هو

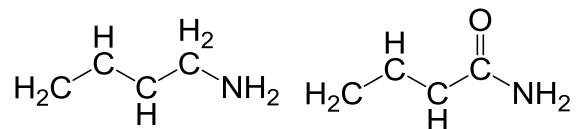


ج/

2910cm^{-1} تعود الى C-H الاليفاتي
 1400cm^{-1} تدل على مجموعة CH_3 الطرفية او الالكات
 1740cm^{-1} تعود الى C=O الاستر
 1225cm^{-1} تدل على C-O الاستر
❖ المركب هو



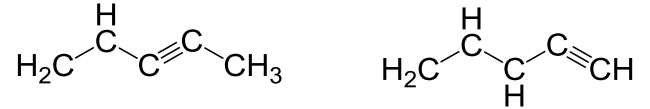
س/٨ كيف تميز بين زوج من المركبات التالية باستخدام IR



ج/

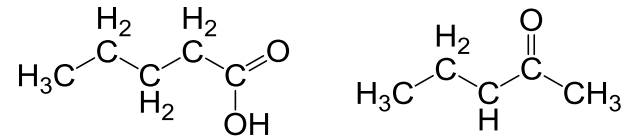
| | |
|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>طيف المركب لا يظهر فيه تردد اهتزاز مجموعة الكربونيل C=O</p> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \quad \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>طيف المركب يظهر فيه تردد اهتزاز مجموعة الكربونيل 1690cm⁻¹ C=O</p> |
|---|---|

(٢)



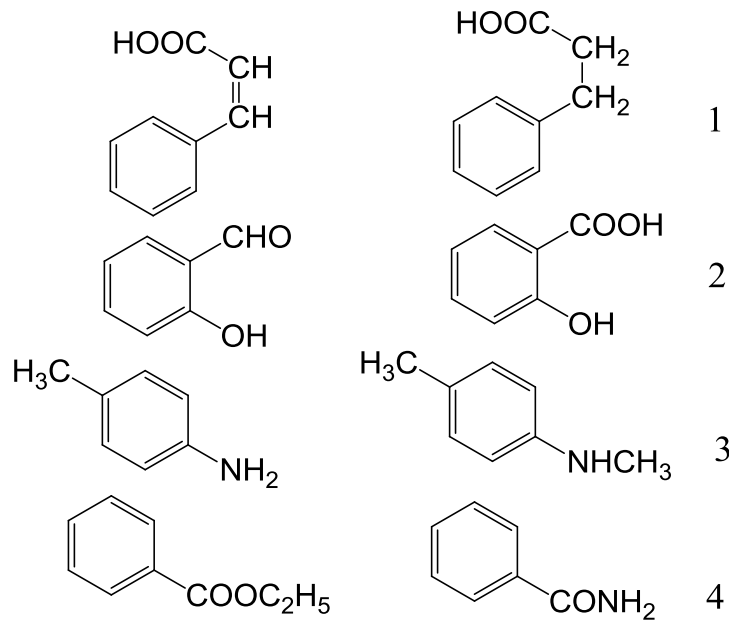
| | |
|--|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>لا يوجد</p> | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>من خلال ظهور حزمة تعود الى اهتزاز $\equiv\text{C}-\text{H}$ عنده 3300cm⁻¹</p> |
|--|---|

(٣)



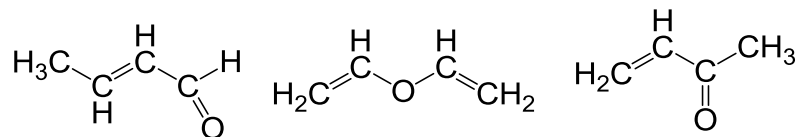
| | |
|--|--|
| $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>C=O تردد مجموعة الكربونيل 1735_1750 $\gamma_{\text{(OH)}}$ 3500_3400cm⁻¹ $\gamma_{\text{(C-O)}}$ 1200_1270cm⁻¹</p> | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2 \quad \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>C=O تردد مجموعة الكربونيل 1705_1725 (لا يوجد OH حزمة $\gamma_{\text{(OH)}}$ (لا يوجد حزمة $\gamma_{\text{(C-O)}}$</p> |
|--|--|

س٩ / كيف تميز بين زوج من المركبات



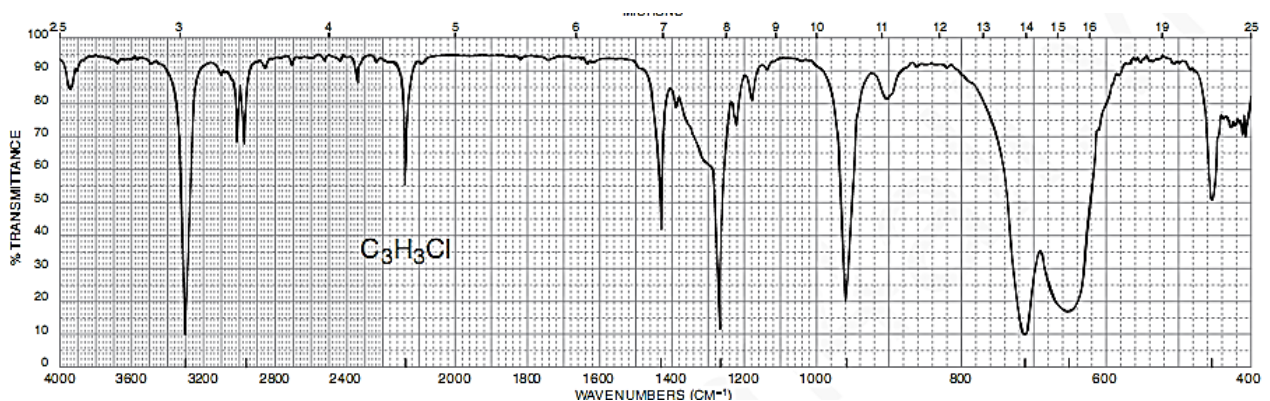
س١٠ / مركب مجهول صيغته الجزيئية C_4H_6O له حزم امتصاص قوية في طيف الأشعة تحت الحمراء 1685cm^{-1} , 1600cm^{-1}

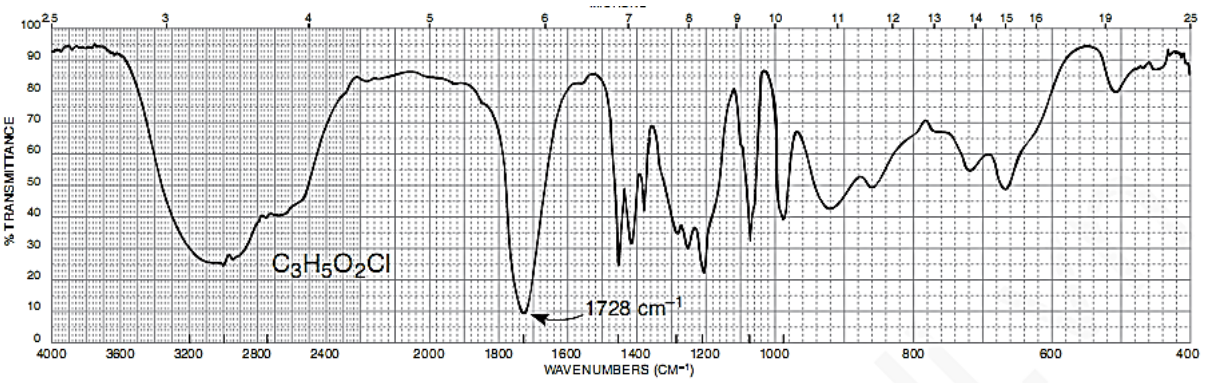
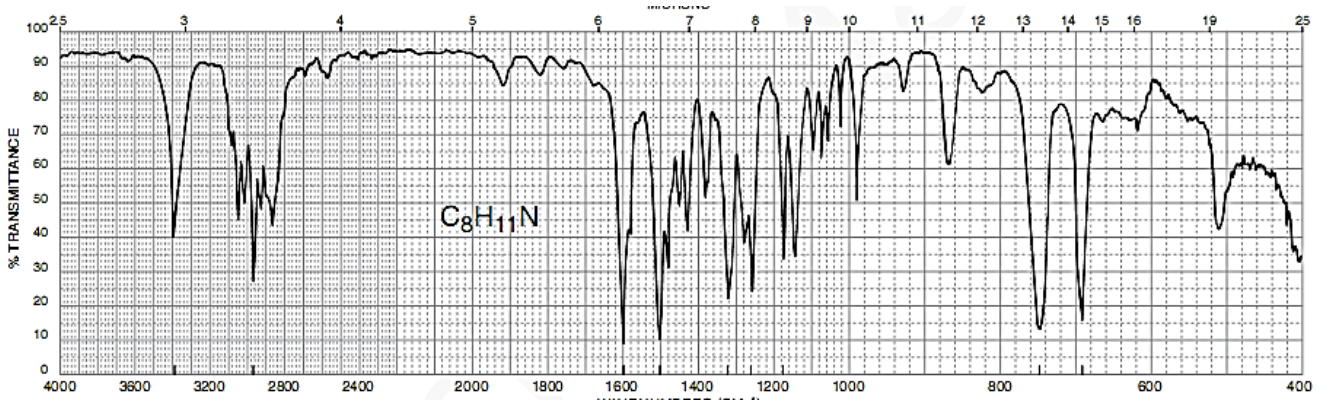
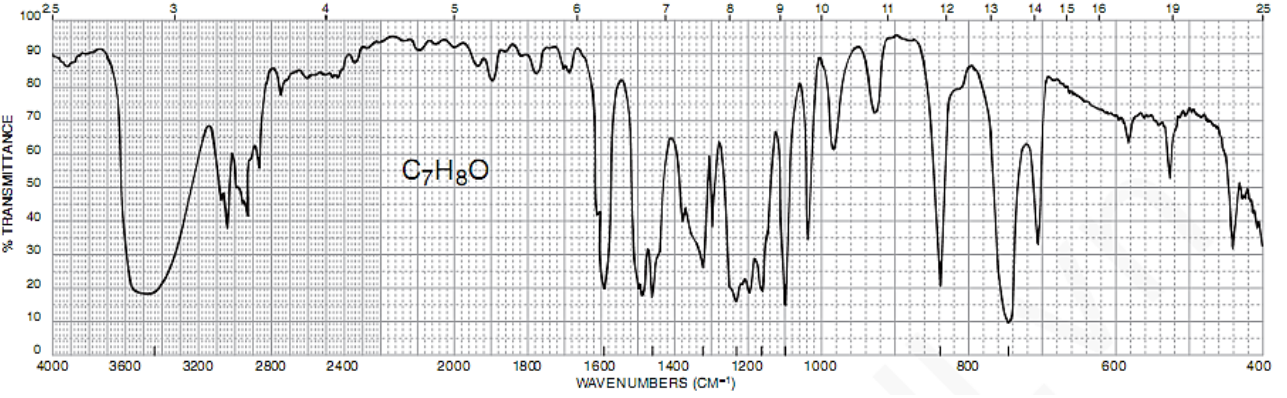
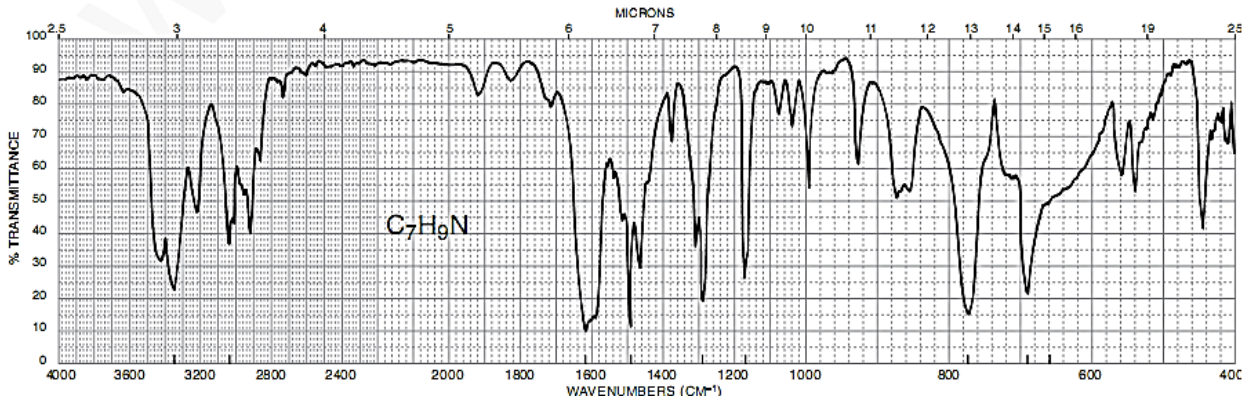
هل المركب المجهول هو



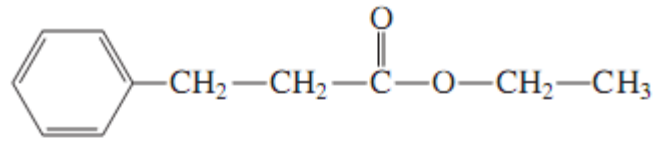
H.W

1-In each of the following parts, a molecular formula is given. Deduce the structure that is consistent with the infrared spectrum. There may be more than one possible answer

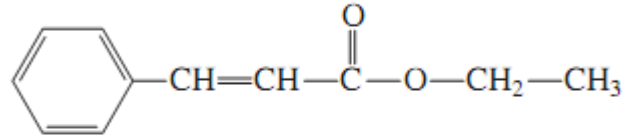




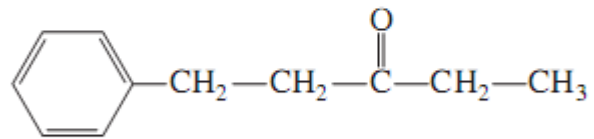
2- In each part, choose the structure that best fits the infrared spectrum shown



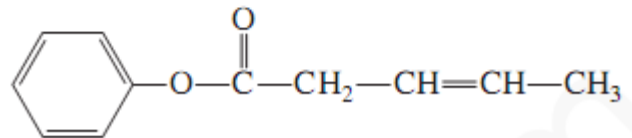
A



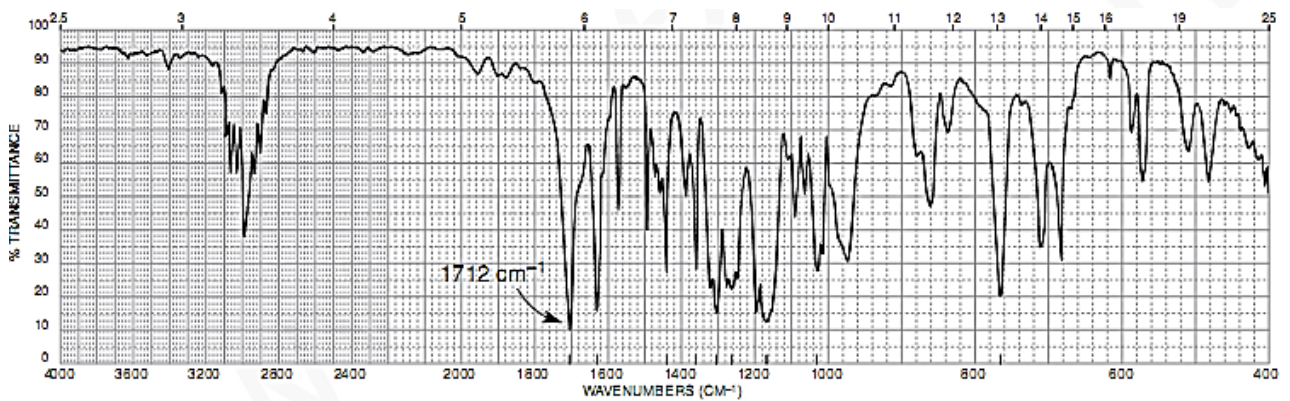
B



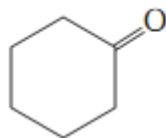
C



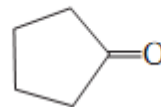
D



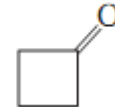
*(b)



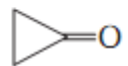
A



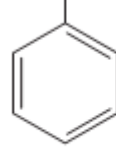
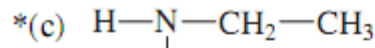
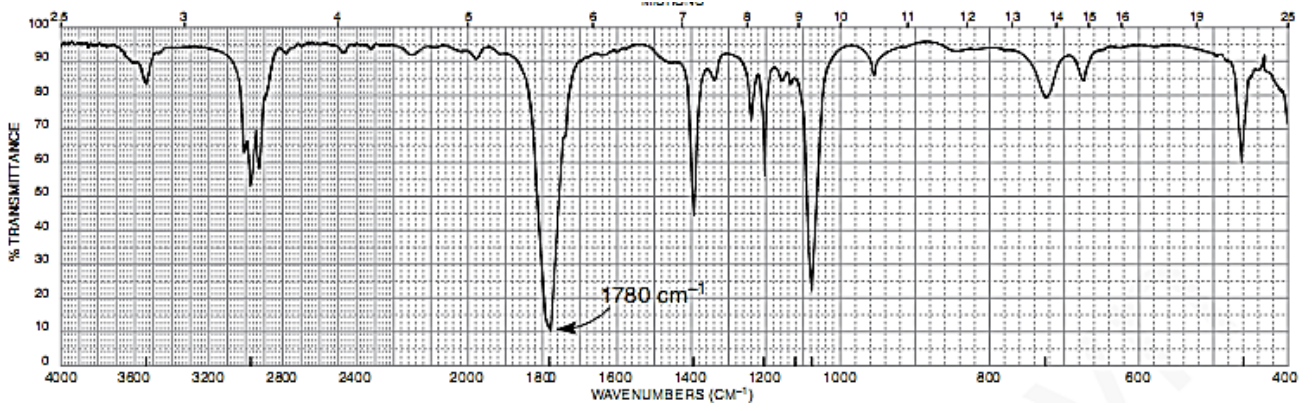
B



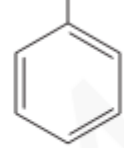
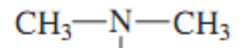
C



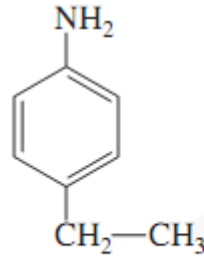
D



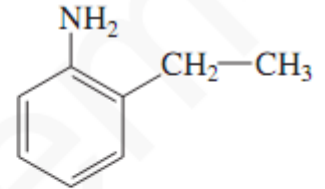
A



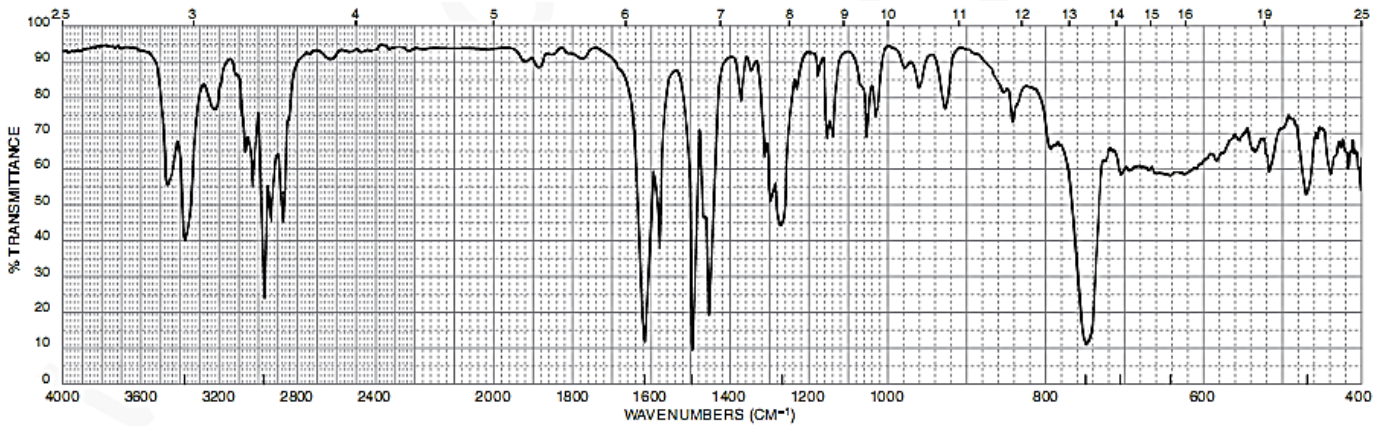
B



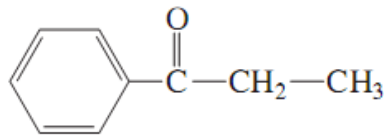
C



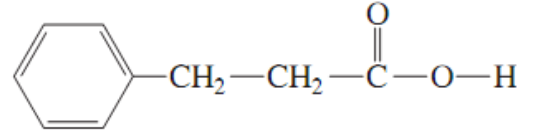
D



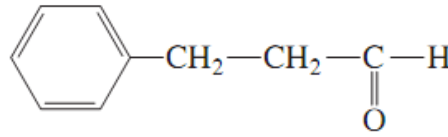
*(d)



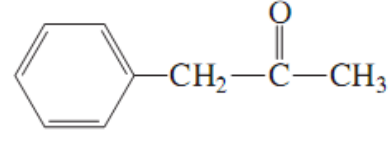
A



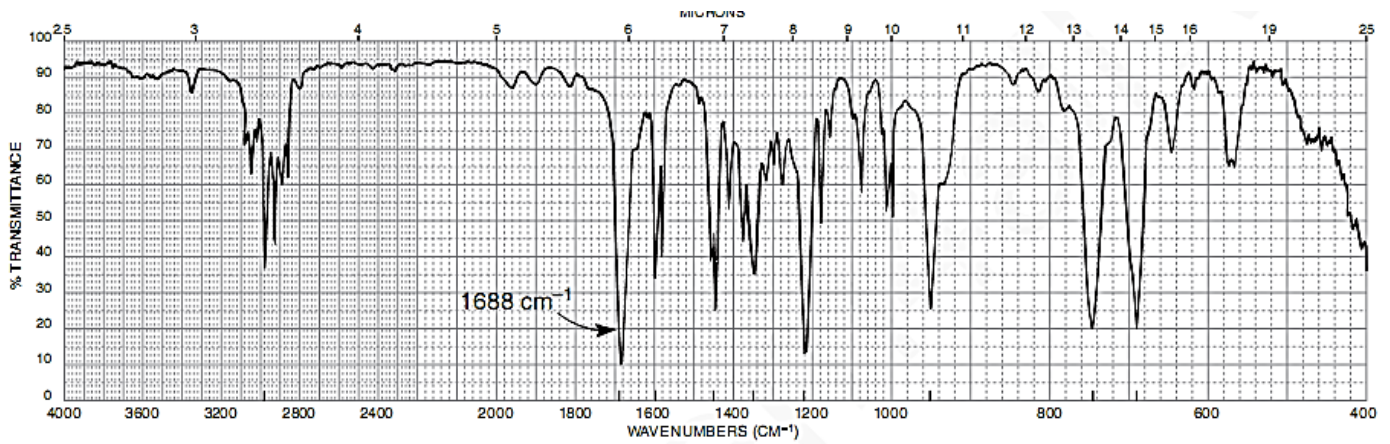
B



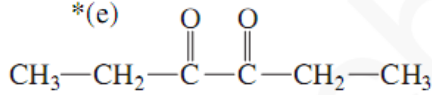
C



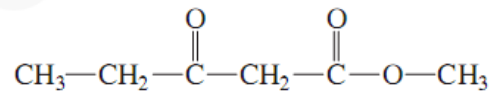
D



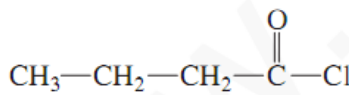
*(e)



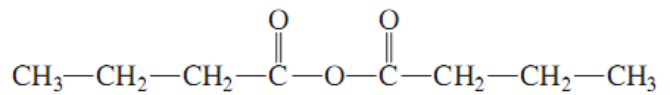
A



B



C



D

