الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

الأشـــعة الكهرومغناطيسية مثل الضوء المرئي، الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، وأشعة X ، والراديو والرادار وهذه لها أطوال موجية تتراوح بين جزء من الانكســـتروم Angstrom الى موجات الراديو بالأمتار وحتى الكيلومتر كلها لها نفس السرعة $3X10^{10}$ CM/sec وهي سرعة الضوء وترددها (هيرتز)

هيرتز Frequence in cycle/ sec

$$\upsilon_{Hz} = \frac{C\ (cm\ /\ sec)}{\lambda\ (cm\ )}$$

λ = wave length in CM, C = velocity , $3x10^{10}$ CM/sec سرعة الضوء

التردد يتناسب عكسيا مع طول الموجة

عـــندما يمـــر الشعاع خلال المادة فاما يمتص من قبلها او ينفذ وهذا يعتمد اما على تركيـــب المـــادة أو على التردد ، وان هذا الاشعاع عبارة عن طاقة فالجزيئة عندما تمـــتص هـــذا الشعاع فانها تمتص طاقة والطاقة الممتصة تتناسب طرديا مع التردد وعكسيا مع طول الموجة

$\Delta E = h\upsilon$
Where ΔE = gain in energy, in ergs
h = Planck's constant , 6.5×10^{-27} erg – sec
υ = frequency, in cycles/ sec (Hz)

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

طيف الاشعة تحت الحمراء The Infrared Spectrum

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

والتردد يعبر عنه بالعدد الموجي $\bar{\nu}$ (CM^{-1}) معكوس السم بدل cycle/sec أي بدل التردد (Hz) ν والعدد الموجي هو $\frac{1}{\lambda\, cm}$ ($\nu^{-} cm^{-1}$)

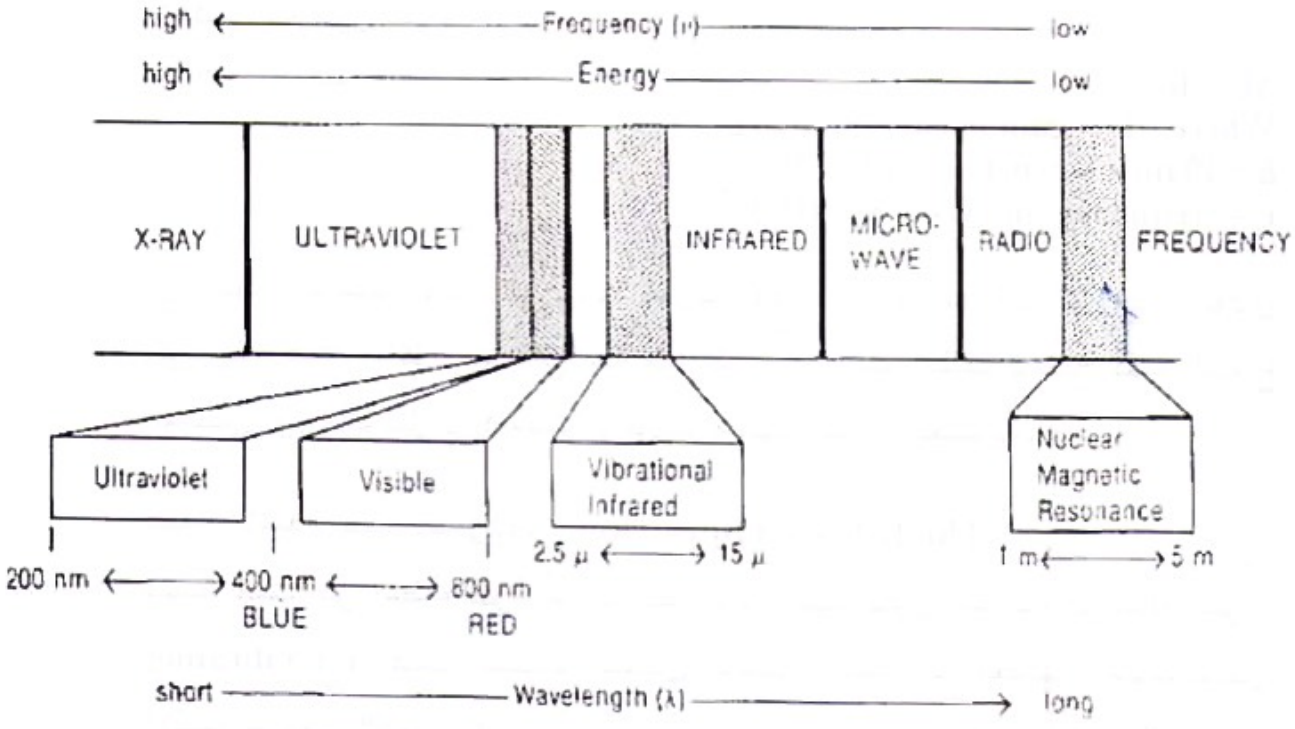
طـيف الاشعة ما تحت الحمراء يساعد على معرفة نوع المجاميع حيث كل مجموعة تمـتص نـوع مـن الاشـعاع ذات تـردد معين فمثلا OH- في الكحول تمتص في $3600m^{-1} - 3200\ cm^{-1}$

C=O في الكيتون في $1710cm^{-1}$, C≡N في $2250cm^{-1}$, CH_3 في 1450 , $1375\ cm^{-1}\ cm^{-1}$. ان حـزم الامتصـاص هذه تتغير عن موقعها بوجود مجاميع سـاحبة او بوجود شد في الجزيئة ، ووجود الرابطة الهيدروجينية . ان طيف الاشعة ما تحت الحمراء او منطقتها تكون بطول موجة اعلى من الضوء المرئي الذي يتراوح بيـن 40 nm to 800 nm (nm = nanometer) واقصر من المايكروويف التي لها طول موجي اكبر من 1 mm أي يكون طول الموجة لها بين 2.5 to 15 μ مايكرون

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

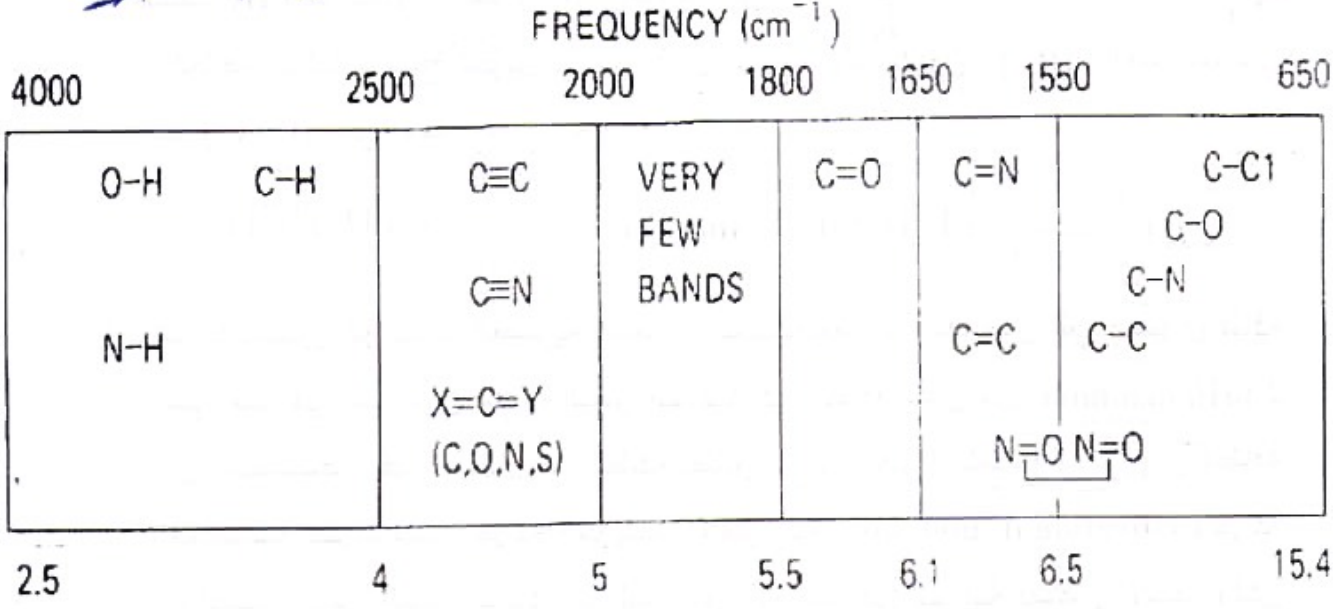
وفي الجزء العملي يستعمل المايكرون كوحدة

الشـكل التالـي يوضح موقع الاشعة ما تحت الحمراء IR بالنسبة الى بقية الاشعاع (X –ray, UV , الضوء المرئي ، واشعة المايكروويف واشعة الراديو، والرادار.



Relationship of the Vibrational infrared to other Types of Radiation.

الجدول فقط لاهتزاز المط



مناطق تقريبية لمختلف انواع الاواصر المعروفة وهي تعود فقط لاهتزاز المط

(Stretching Vibration)

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

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

Types of Energy Transitions in Each Region of the Electromagnetic Spectrum

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

اتفــق علماء الكيمياء على استعمال العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ بدل التردد لها في التعبير عن طيف IR وهو يساوي مقلوب طول الموجة أي $\frac{1}{\lambda}$

والعلاقة التالية توضح تحويل كل من طول الموجة بالمايكرون (μ) والعدد الموجي بـــ (CM^{-1}) الى الاخر.

$$cm^{-1} = \frac{1}{(\mu)} x10.000 \quad \text{and} \quad \mu = \frac{1}{cm^{-1}} x\,10.000$$

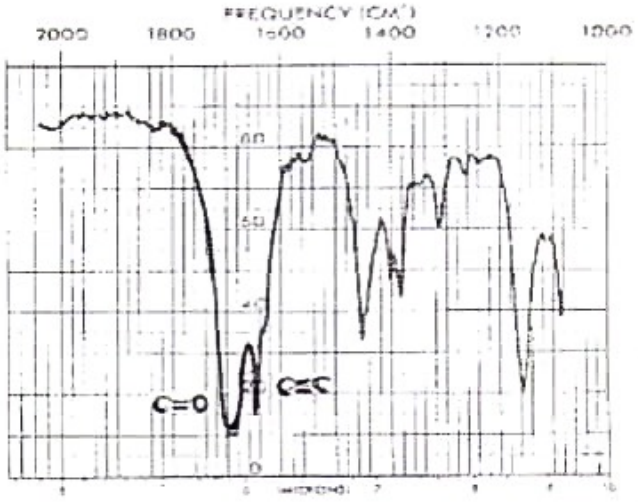
عندما تمتص الجزيئات العضوية اشعة ما تحت الحمراء فانها تثار الى مستوى طاقة اعلى مما هي عليه وان مقدار التغير الحاصل في الطاقة يكون من 2 to10 kca/mole وان امتصـــاص هذا المقدار من الطاقة يطابق تردد الاهتزاز للمط والحني وان الطاقة الممتصـــة تـــزيد مـــن حركة الجزيئات الاهتزازية vibrational motions وحركة الاواصـــر. ومن الجدير بالذكر انه ليس كل الاواصر في الجزيئة تمتص الاشعة ولكن فقـــط الاواصر التي لها عزم ثنائي القطب dipole moment فمثلا Cl_2 , H_2 هذه لا تمـــتص . حـــتى تنـــتقل الطاقة يجب ان يتساوى التغيير في ثنائي القطب الكهربائي للاصرة مع تردد الاشعة. الاصرة يجب ان تبدي ثنائي القطب الكهربائي والذي يتغير بنفس تردد الاشعة ما تحت الحمراء المسلط حتى تنتقل الطاقة فالتغير في ثنائي القطب الكهربائـــي للاصرة عندها يزدوج couple مع تغير المجال الكهرومغناطيسي للاشعة القادمـــة . لهـــذا فان الاواصر المتناظرة Symmetric bonds والتي تكون معوضة بمجامـــيع متناظرة لا تمتص الاشعة. مثل $c{=}c$ Symmetric Alkene و $c \equiv c$alkynes لكـــل نوع من الاواصر له تردد اهتزاز خاص به والجزيئات المختلفة تكون لها طيف IR مخـــتلف ولا توجد مركبات مختلفة لها نفس الطيف. يمكن القول بان طيف IR اشـــبه بطمغة الاصبع عند البشر Finger Print For Humans لذا اذا تطابق طيف IR لمادتين فانهم مادة واحدة، ومن اهمية هذا الطيف انه يعطينا تركيب الجزيئة فلكل نوع من الاواصر له منطقة معينة او تردد معين في مجال طيف IR، فمثلا في حدود $3000 \pm 150\ cm^{-1}$ (أي 3.33µ) تعـــود الـــى الاصـــرة C-H وفـــي حـــدود $1700 \pm 100\ cm^{-1}$ (5.9µ) تعـــود الى مجموعة c = o (carbonyl) ولذلك وضع جدول يبيـــن مخـــتلف المجاميع وتردد كل واحدة منها حتى نستطيع على ضوء هذا الجدول معرفة المواد المجهولة وان الجدول يمثل تردد الامتطاط والانحناء وشدة الامتصاص لكل مجموعة.

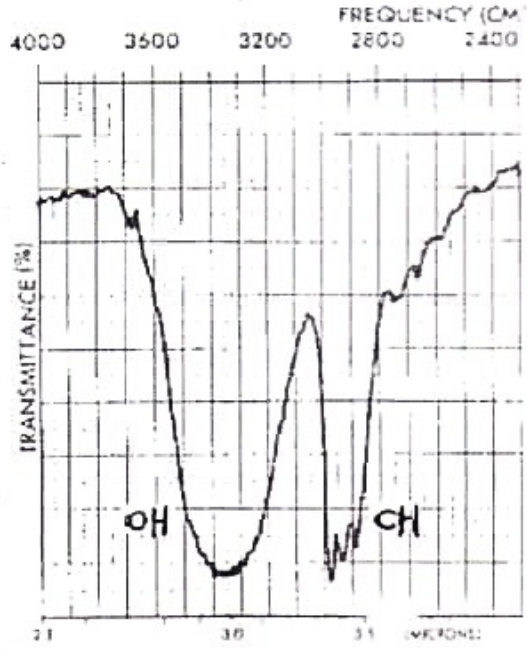
TABLE 2-3 A Simplified Correlation Chart

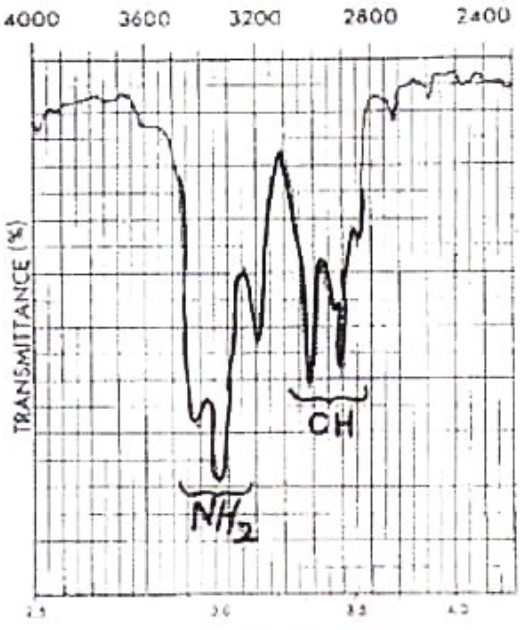
	Type of Vibration		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μ)	Intensity
C–H	Alkanes	(stretch)	3000–2850	3.33–3.51	s
	$-CH_3$	(bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m
	$-CH_2-$	(bend)	1465	6.83	m
	Alkenes	(stretch)	3100–3000	3.23–3.33	m
		(out-of-plane bend)	1000–650	10.0–15.3	s
	Aromatics	(stretch)	3150–3050	3.17–3.28	s
		(out-of-plane bend)	900–690	11.1–14.5	s
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s
	Aldehyde		2900–2800	3.45–3.57	w
			2800–2700	3.57–3.70	w
C–C	Alkane	not interpretatively useful			
C=C	Alkene		1680–1600	5.95–6.25	m–w
	Aromatic		1600 and 1475	6.25 and 6.78	m–w
C≡C	Alkyne		2250–2100	4.44–4.76	m–w
C=O	Aldehyde		1740–1720	5.75–5.81	s
	Ketone		1725–1705	5.80–5.87	s
	Carboxylic Acid		1725–1700	5.80–5.88	s
	Ester		1750–1730	5.71–5.78	s
	Amide		1670–1640	6.00–6.10	s
	Anhydride		1810 and 1760	5.52 and 5.68	s
	Acid Chloride		1800	5.56	s
C–O	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides		1300–1000	7.69–10.0	s
O–H	Alcohols, Phenols				
	Free		3650–3600	2.74–2.78	m
	H–Bonded		3500–3200	2.86–3.13	m
	Carboxylic Acids		3400–2400	2.94–4.17	m
N–H	Primary and Secondary Amines and Amides	(stretch)	3500–3100	2.86–3.23	m
		(bend)	1640–1550	6.10–6.45	m–s
C–N	Amines		1350–1000	7.4–10.0	m–s
C=N	Imines and Oximes		1690–1640	5.92–6.10	w–s
C≡N	Nitriles		2260–2240	4.42–4.46	m
X=C=Y	Allenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates		2270–1950	4.40–5.13	m–s
N=O	Nitro ($R-NO_2$)		1550 and 1350	6.45 and 7.40	s
S–H	Mercaptans		2550	3.92	w
S=O	Sulfoxides		1050	9.52	s
	Sulfones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides		1375–1300 and 1200–1140	7.27–7.69 and 8.33–8.77	s s
C–X	Fluoride		1400–1000	7.14–10.0	s
	Chloride		800–600	12.5–16.7	s
	Bromide, Iodide		<667	>15.0	s

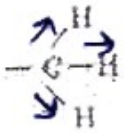
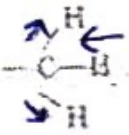
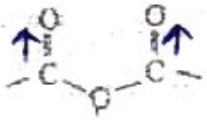
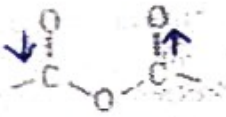
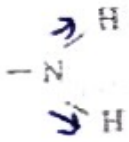
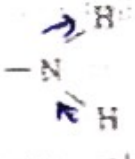
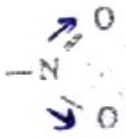
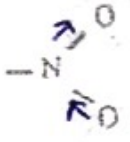
Type of vibration	Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μ)	Intensity
نوع الاهتزاز	التردد	طول الموجة	الشدة

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





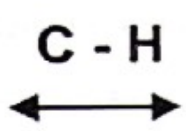


	SYMMETRIC STRETCH	ASYMMETRIC STRETCH
Methyl	 ~2872 cm^{-1}	 ~2962 cm^{-1}
Anhydride	 ~1760 cm^{-1}	 ~1800 cm^{-1}
Amino	 ~3300 cm^{-1}	 ~3400 cm^{-1}
Nitro	 ~1350 cm^{-1}	 ~1550 cm^{-1}

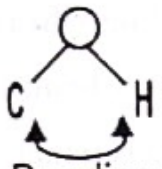
The modes of vibration and bending انواع الاهتزاز والانحناء

ابسط انواع الحركة الاهتزازية للجزيئة والتي تعطي طيف IR هما المط والانحناء

Stretching and bending

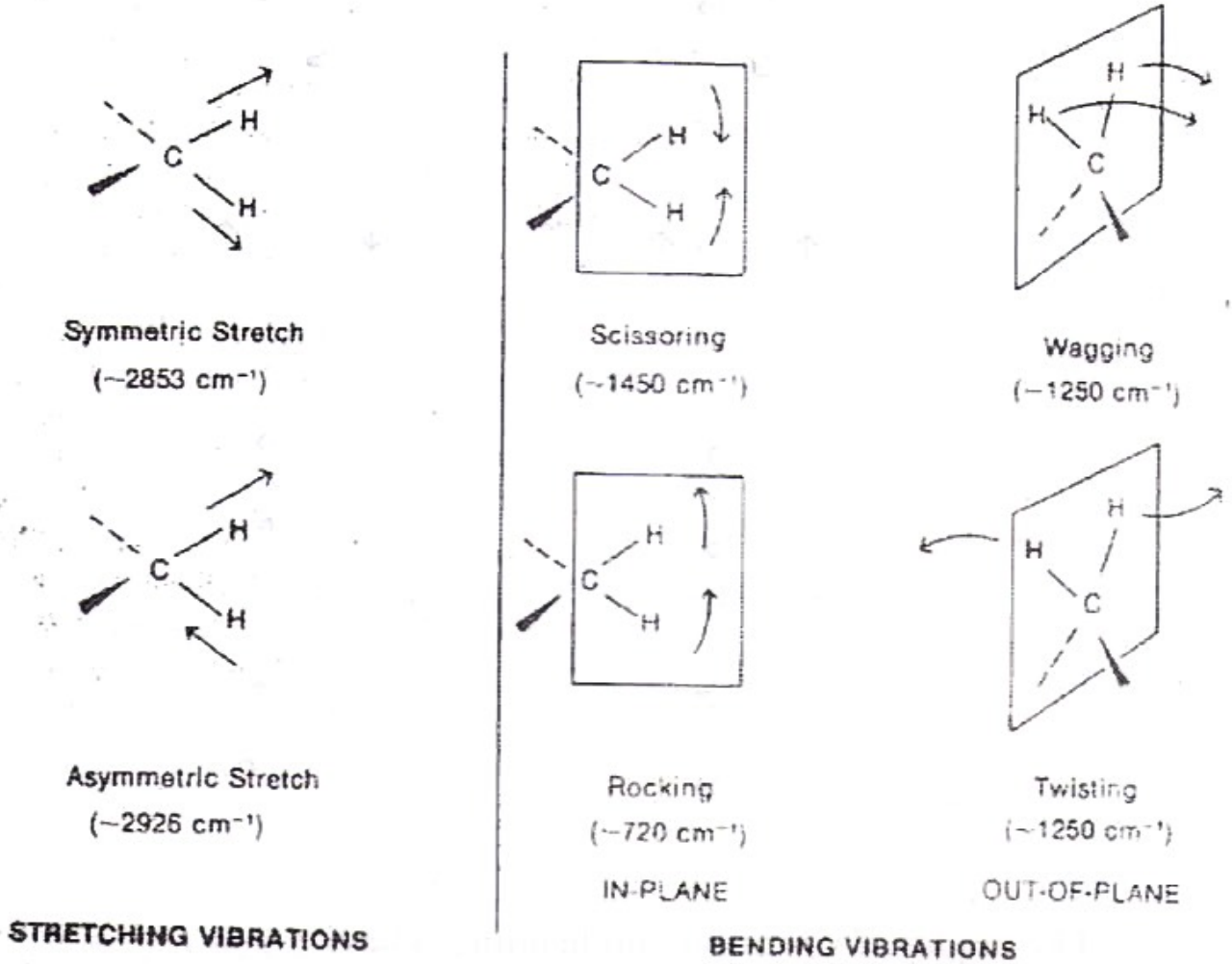


Stretching
مط



Bending
انحناء

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



في تردد عالي (طاقة عالية وطول موجي قصير) اعلى من اهتزاز المط المتناظر symmetric Stretching واعلى من اهتزاز الانحناء bending vibrations ان قمم الامتصاص لا تبدو حادة Sharp ولكن a band is broad عريضة بعض الشئ والسبب يعود الى تداخل ترددات الدوران Rotational frequency او اتحادها مع ترددات المط والانحناء

ان مواقع الحزم التقريبي يمكن الحصول عليه حسابياً من المعادلة التالية المشتقة من قانون هوك وهي

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

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

k = force constant in dyne / CM ثابت قوة الاصرة

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

تكون قيمة K للاواصر المفردة تقريبا $5X10^5$ داين/ سم والاواصر الثنائية $10x10^5$ داين/ سم والاصرة الثلاثية $15x10^5$ داين/سم وان القيم الحسابية والعملية تكون مختلفة قليلا بسبب الرنين، والتهجين. الثابت K يتغير من اصرة الى اخرى فلاصرة الثلاثية يكون ثلاث مرات اكبر من المفردة ومرتين اكبر من الثنائية . والجدير بالملاحظة ان الاصرة الثلاثية لها K اعلى من المفردة والثانوية ويكون ترددها عالي واعلى من الاصرة المفردة التي تكون اضعف من الثلاثية لان K يكون اكبر في الثلاثية. وان الاواصر التي تربط الذرات الثقيلة يكون لها μ = كبير وتهتز في تردد واطئ will vibrate at lower frequencies

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

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

١. ثابت قوة الآصرة K

C-C	C=C	$C \equiv C$
$1200CM^{-1}$	$1650CM^{-1}$	$2150CM^{-1}$

← Increasing K

٢. كتلة الذرات (μ)

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

C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
$3000CM^{-1}$	$1200CM^{-1}$	$1100CM^{-1}$	$800CM^{-1}$	$5500CM^{-1}$	$500CM^{-1}$

→ Increasing μ

٣. التهجين:

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

SP	SP^2	SP^3
≡C-H	=C-H	-C-H
$3300cm^{-1}$	$3100cm^{-1}$	$2900cm^{-1}$

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

CH Stretching	CH bending
~3000CM^{-1}	~1340CM^{-1}

٤. والرنين : كذلك يؤثر على قوة وطول الاصرة وبالتالي على k فالكيتون C=O به تـــردد اهـــتزاز مط عند 1715CM^{-1} ولكن عندما تتصل او ترتبط باصرة ثنائية conjugat with adouble bond فانهـــا تـــتردد في مجال 1675-1680 أي اقل والســـبب لان الرنيـــن يـــؤدي الى استطالة الاصرة C=O ويعطيها صفة الاصرة المفـــردة اكـــثر من صفة الآصرة المزدوجة أي تقل قوة الاصرة ويقل k وعندها يقل $\bar{\upsilon}$

Calculation of Stretching Frequencies for Different Type of Bonds

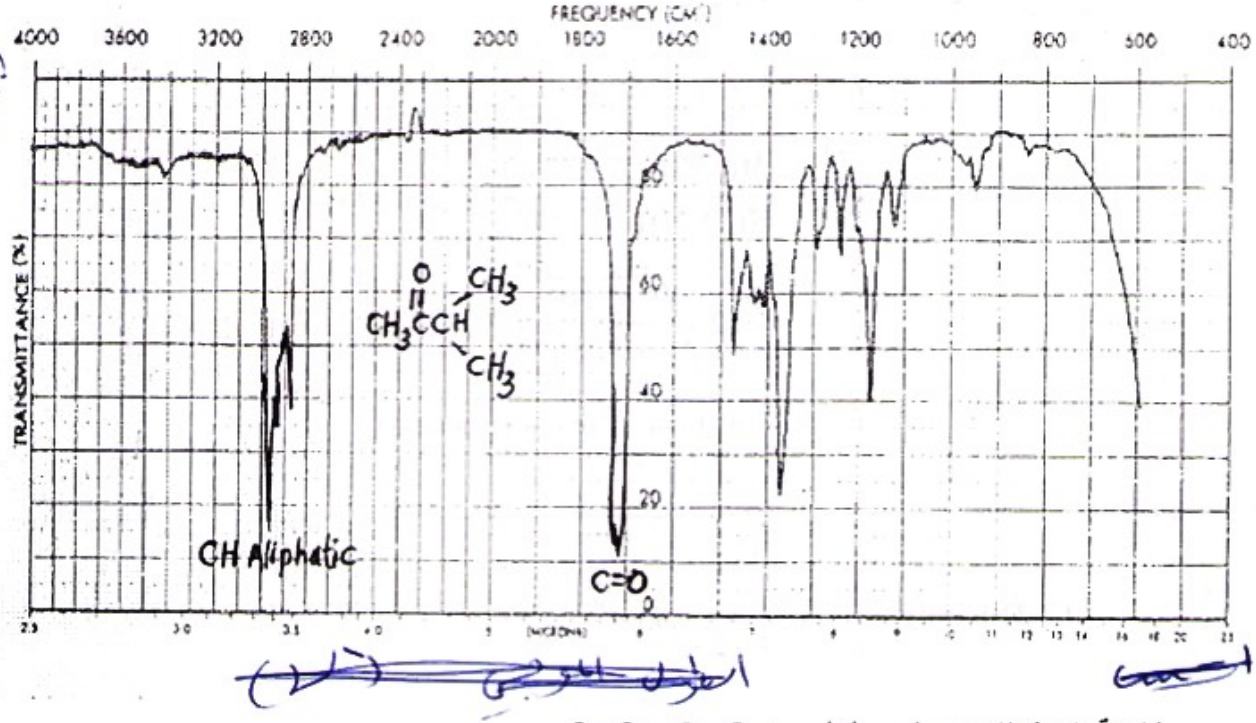
امثلة لحساب تردد الامتطاط لمختلف الاواصر

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

فائدة السبكتروفوتومتر

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

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



مقارنة شدة الامتصاص لكل من C=O , C=C

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

C=C 1680 – 1620CM^{-1} (5.95 – 6.17μ)

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

حيـث حـزمة NH_2 تكـون شـدتها اقـل ومتكونة من حزمتين متجاورتين حادتين Two sharp absorption bands

بينما O-H تعطي حزمة واسعة broad absorption peak

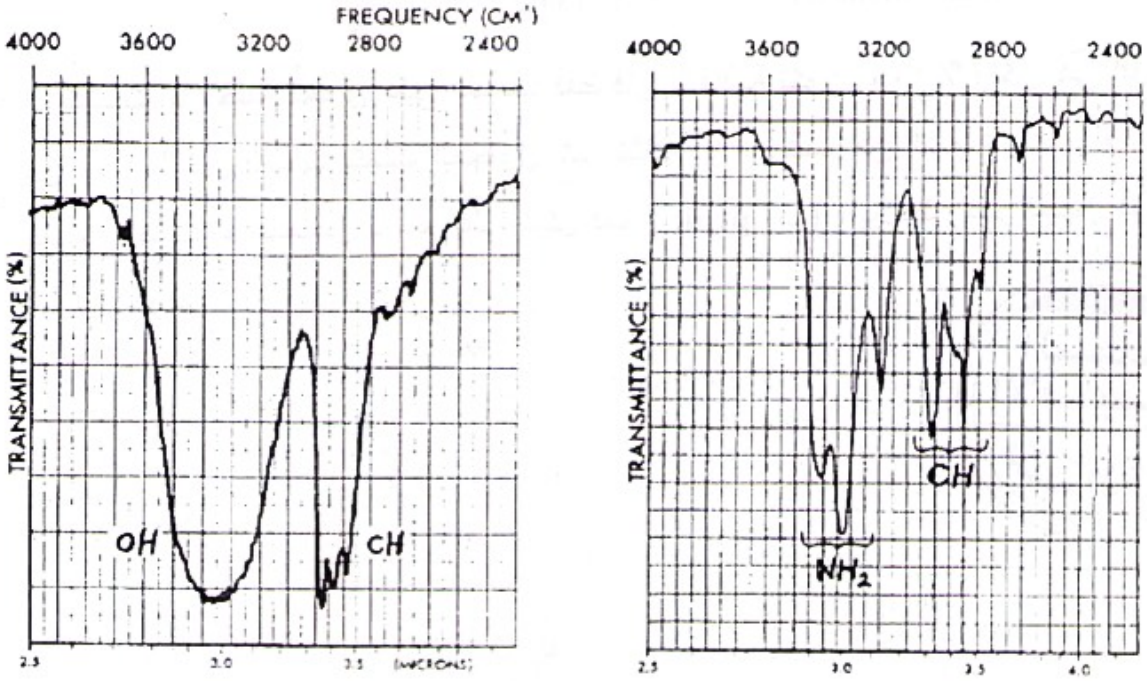


FIGURE 2–5 Comparison of the Shapes of the Absorption Bands for the O–H and N–H Groups

لذلـــك في العملي يجب علينا ان نلاحظ الفروق بين القمم او الحزم من حيث اذا كانت قويـــة weak (w), medium (m) , strong (s) وفـــيما اذا كانـــت حادة sharp او عريضة broad.

جهاز السبكتروفوتومتر : The infrared spectrophotometer

يقوم الجهاز بتوليد اشعة تحت الحمراء بواسطة مصدر او سلك مسخن وتقسم الاشعة الى حزمتين متوازيتين بواسطة مرآتين ، احد الشعاعين يمر في خلية النموذج تحوي علـــى مـــادة مذابة في المذيب والثاني يمر في خلية تحوي فقط المذيب وتسمى خلية المـــرجع. وبعـــد ذلـــك يمـــر الشـــعاعين او تمـــر الحزمتيـــن علـــى موحـــد اللون monochromator وهـــو يتالف من صفيحة دائرية بها شق وتدور بسرعة بواسطة ماطور فتسمح مرة للشعاع المار بالنموذج بالمرور ومرة اخرى للشعاع المار بالمرجع بالمـــرور أي تســـمح بمرور شعاع واحد فقط وهذا الشعاع المار يسقط على موشور يقـــوم بتحليل الشعاع حسب طول الموجة ويسقطها على الكاشف الذي يقوم بتحسس النســـبة بين شدة الشعاع المار بالنموذج وشدة الشعاع المار بالمرجع ويسجل الفرق بيـــنهم علـــى ورقة بيانية في مسجل خاص (recorder) ومن ثم ترسم العلاقة بين

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

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

$$\text{Percent transmittance} = \frac{Is}{Ir} \times 100$$

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

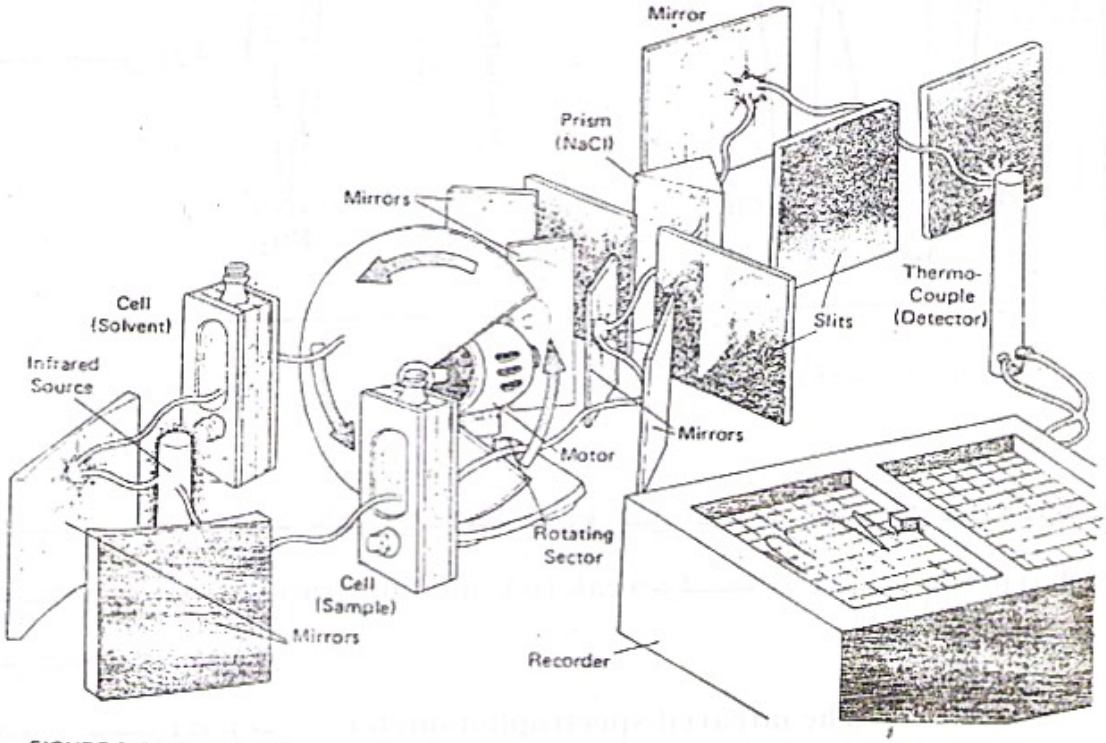


FIGURE 2-6 Schematic Diagram of an Infrared Spectrophotometer

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

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

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

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

Base Values for Absorptions of Bonds

How to Approach the Analysis of Spectrum : تحليل طيف IR

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

- اذا كانت مجموعة الكاربونيل موجودة C=O فانها تعطي قمة قوية (S) Strong ومتوسطة السعة بين $1640\ cm^{-1}$ - $1810\ cm^{-1}$ وهي تعود اما الى الالديهايد وتكون بين $1720\ cm^{-1}$ - $1740cm^{-1}$ وكذلك يجب ملاحظة مط الاصرة C-H حيـث تظهـر بشكل قمتان متجاورتان واحدة في $2800\ cm^{-1}$ - $2900\ cm^{-1}$ والثانـية فـي $2700\ cm^{-1}$ - $2800\ cm^{-1}$ وهمـا (W) ضعيفة او تعود الى الكيتون .

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

او تعود الى الحامض الكاربوكسيلي

وتكـــون القمـــة قوية بين $1700\ cm^{-1}$ - $1725cm^{-1}$ وكذلك ملاحظة وجود قمة O-H في الحامض وهي عريضة وقوية بين $2400\ cm^{-1}$ - $3400\ cm^{-1}$ او تعود الـــى الاستر في $1730\ cm^{-1}$ - $1750cm^{-1}$ وكذلك ملاحظة مط الاصرة C-O في الاستر بين $1000\ cm^{-1}$ - $1300cm^{-1}$

او تعود الى الامايد

فنلاحظ وجود قمة C=O في $1640\ cm^{-1}$ - $1670cm^{-1}$

امـــا الانهيدرايد فيعطي زوج من القمم واحدة في $1760\ cm^{-1}$ والثانية في $1810\ cm^{-1}$ وهما للمط المتناظر وغير المتناظر .

- اذا كانت C=O غير موجودة يحتمل وجود الكحول او الفينول او الايثر فان الكحول يعطي قمة عريضة وقوية لمجموعة OH – وكذلك الفينول بين - $3650\ cm^{-1}$ $3200\ cm^{-1}$ وكذلك نلاحظ مط الاصرة C-O بين $1000\ cm$ - $1300\ cm^{-1}$ واذا كـــان المركب ايثر نشاهد مط الاصرة C-O بين $1000\ cm$ - $1300\ cm^{-1}$ فقط اما الامين فيجب ملاحظة قمة NH بين $3100\ cm^{-1}$ -3500 CM وهي قمة متوسطة الشدة (m) medium وكذلك بالنسبة للامايد .

- اذا كانت الاصرة المزدوجة C=C موجودة

C=C تعطـــي قمـــة ضعيفة الى متوسطة (M-W) بين 1600 - $1680\ cm^{-1}$ CM^{-1} واذا كانت تعود للمركبات الاروماتية فانها تعطي زوج من القمم واحدة في $1475\ cm^{-1}$ والثانـــية $1600\ cm^{-1}$ وهمـــا (M-W) متوســـطة الى ضعيفة وزيـــادة فـــي الـــتاكد نـــنظر الـــى H–C فتكون بالمركبات الاروماتية الى يسار $3000\ cm^{-1}$ اما الالفاتية فتظهر الى يمين هذه القيمة اي تردد اقل

C – H	>	C – H
Aromatic		Aliphatic
3150 CM^{-1}		3100 CM^{-1}

اذا كانـــت C ≡C Triple bond موجـــود تظهـــر قمة ضعيفة الى متوسطة (M–W) بين $2100\ cm^{-1}$ - $2250\ cm^{-1}$

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

اذا كانـــت مجموعة النترو موجودة فانها تعطي زوج من القمم في $1550\ cm^{-1}$ $1350\ cm^{-1}$ وهما قويتان متجاورتان .

Asurve of the important functional groups with examples

دراسة بعض الامثلة على اطياف الجزيئات

الالكانات Alkanes

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

الالكينات Alkenes

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

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

الكاينات Alkynes

نلاحظ في الشكل (3-13) طيف IR للكحول propargyl alco. $HC\equiv C\ CH_2\ OH$ واهم ما نلاحظ قمة اهتزاز المط للاصرة ≡C-H في موقع (3-03 μ) $3300\ cm^{-1}$ وهـــي فـــي موقع اعلى من الاصرة C-H - الالفاتية التـــي تكـــون من نوع SP^3 لان ثابت القوة لها يكون اقل من الاصرة الاستلينية ≡C-H ونلاحـــظ كذلـــك قمة اهتزاز المط للاصرة الثلاثية C≡C بالقرب من $2150\ cm^{-1}$ (4-65 μ) وهي صغيرة الى متوسطة. فيما يلي جدول يوضح مناطق ظهور قمم اهتزازات المط لمختلف الاواصر C-H .

$3300\ cm^{-1}$	3100		3000	2850 2750
3.03 μ	3.22		3.33	3.51 3.64
Acetylenic ≡C–H	Vinyl	=C–H	Aliphatic C–H (See Table 2-6)	Aldehyde –C(=O)–H
	Aromatic	=C–H		
	Cyclopropyl	–C–H		
sp	*sp*²		*sp*³	

← Strain moves absorption to left

← Increasing *s* character moves absorption to left

تاثر اهتزازات المط للاصرة C=C بالتركيب

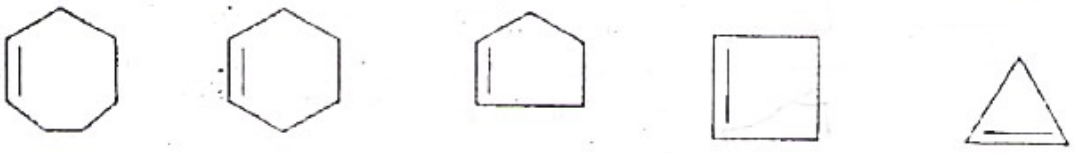
أ.تاثير التعاقب Conjugation effect

كمـــا نلاحظ في الستايرين فان موقع C=C يكون $1630\ CM^{-1}$ اقل من القيمة الاســـاس والتي هي بين $1640\ CM^{-1}$ –1666 . وكذلك ظهرو قمة اهتزاز مط واحدة في البيوتاداين بسبب التعاقب .

ب.تاثير حجم الحلقة Ring Size Effect

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

6.06 μ	6.08	6.21	6.38	6.10
1650 cm^{-1}	1646	1611	1566	1641

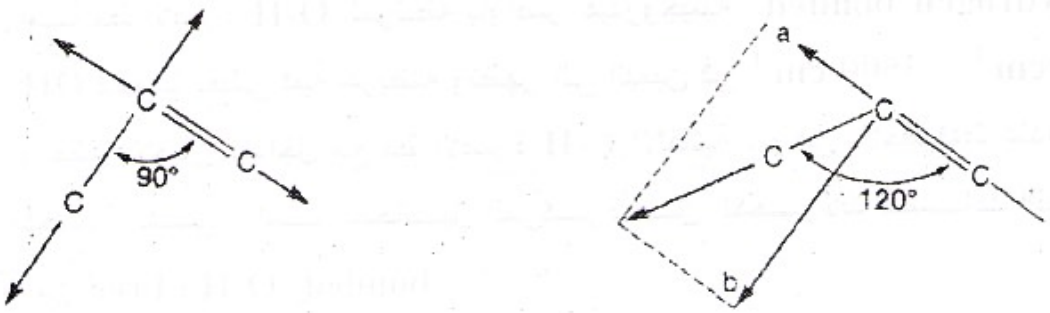


(Endo double bonds (strain moves the peak to the right)

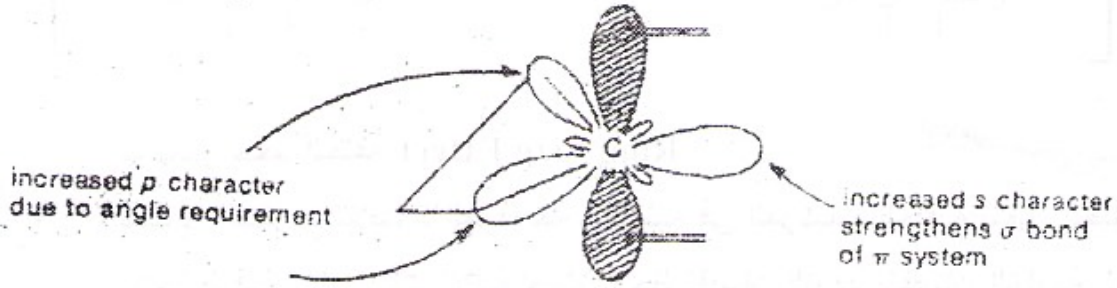
نقصان الزاوية ونقصان التردد

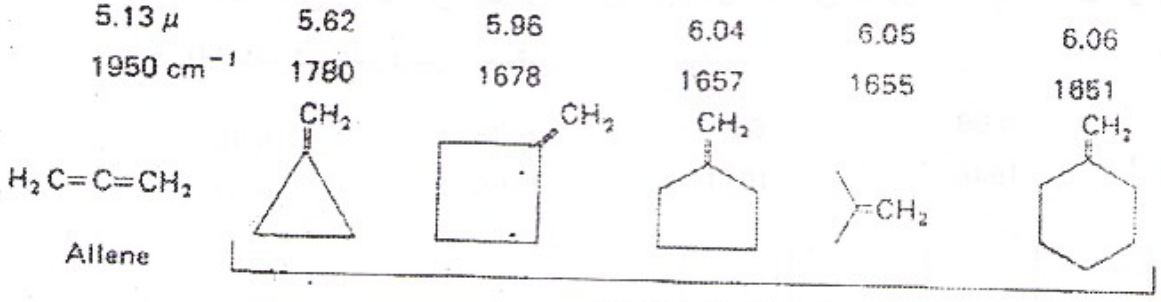
The absorption frequency decreases as the internal angle decreases

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



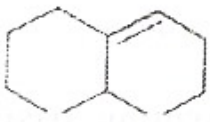
كذلــك يتأثر التردد للآصرة المزدوجة خارج الحلقة يتأثر حجم الحلقة فكلما نقص حجم الحلقة ازداد التردد وذلك بسبب الشد الناتج من صغر الحلقة





(a) Strain moves the peak to the left

(b) Ring fusion moves the absorption to the left



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

الكحولات والفينولات Al cohols and Phenols

يلاحــظ مــن طيف الكحولات مط الاصرة O-H التي تكون غير مرتبطة مع بعضها باواصــر هيدروجينــية Free O-H حيــث تعطــي قمة حادة SARP PEAK في $3650\ cm^{-1}$ - $3600\ cm^{-1}$ وهذه الحزمة تلاحظ فقط في محلول الكحول المخفف .

امــا مط الاصرة O-H المرتبطة باواصر هيدروجينية the hydrogen bonded OH فانهــا تعطي قمة عريضة وتظهر الى اليمين في $3200cm^{-1}$ - $3500\ cm^{-1}$ وبعض الاحيان تتداخل مع مط الاصرة C-H الالفاتية . وهي تلاحظ فقط عندما يكون كحــول نقــي . امــا المحالــيل المركــزة مــن الكحــولات فنشــاهد النوعيــن من Free وO-H bonded .

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

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

نلاحظ كذلك من الشكل (2--27) الكحول 2-Bntanol وكذلك نلاحظ طيف المركب 2-Naphthol من الشكل (2-28) حيث تظهر O-H الحرة في 3600 cm^{-1} .

ان الآصرة الهيدروجينية تضعف الآصرة O-H وتقل قيمة K وتقل قيمة υ لهذا فان O-H المتآصرة تكون اقل من O-H الغير المتآصرة في التردد.

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

3640	, 3630	, 3620	, 3610 CM^{-1}	
1^0	2^0	3^0	الفينول	

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

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

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

النسخة

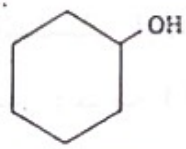
TABLE 2-7 The C–O and O–H Stretching Vibrations in Alcohols and Phenols

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

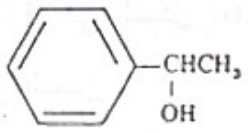
(DECREASE ↓ for C–O Stretch; INCREASE ↓ for O–H Stretch)

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

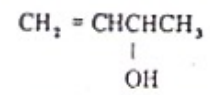
2° examples:



1100 → 1070 cm^{-1}

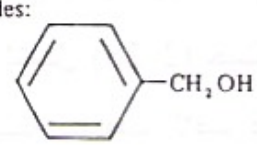


1100 → 1070 cm^{-1}



1100 → 1060 cm^{-1}

1° examples:

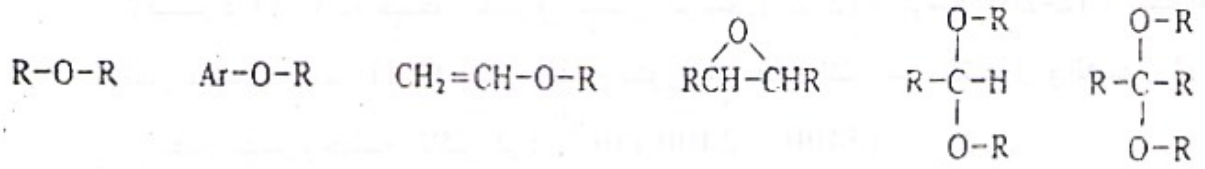


1050 → 1017 cm^{-1}

1050 → 1030 cm^{-1}
(Fig. 2-13)

الايثرات ETHERS

الايـــثرات والمركـــبات التي تعود لها مثل ايبوكسيدات ، اسيتال والكيتال كلها تعطي اهـــتزاز مـــط للاصـــرة C-O-C فـــي حـــدود $1300 - 1000\ cm^{-1}$ اما الكحولات والاسترات كذلك فانها تعطي اهتزاز مط للاصرة C-O في نفس المنطقة تقريبا ولكن نحن نستطيع الجزم بعدم وجودها اذا لم نلاحظ اهتزازات المط للاصرة O-H للكحول C=O للاسترات .



Dialkyl Ethers | *Aryl Ethers* | *Vinyl Ethers* | *Epoxides* | *Acetals* | *Ketals*

حيث نلاحظ من الشكل (2-30) لثنائي بيوتيل ايثر Dibutyl ether قمة امتصاص المط الغير متناسق للاصرة C-O-C $1120\ CM^{-1}$ - (8-93μ) وهي قوية اما قمة الامتصاص للمط المتناسق غير واضحة لانها صغيرة .

وكذلك نلاحظ من الشكل (2-31) طيف IR للايثر Anisole ويبدو اهتزاز المط الغير متناظر C-O-C قرب $1250\ cm^{-1}$ - (8-0 μ) والمتناسق في $1040\ cm^{-1}$.

ان سـبب زيـادة التردد للاصرة C-O-C من 1120 الى 1250 في المثالين هو بسبب الرنين كما يحدث في الايثر فنابل الكايل ايثر Vinylalkyl Ether CH_2= CH - Ö -R حيـث تـزاح القمـة للاصرة C-O نحو CM^{-1} 1220 بسبب زيادة صفة الاصرة المزدوجة على الاصرة المفردة بسبب الرنين .

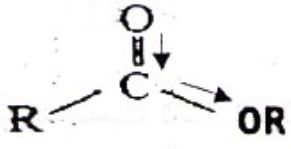
امـا الايبوكسـيدات فانهـا تعطـي ثلاث حزم متوسطة للمتناسق CM^{-1} 1250 ومتوسطة للمط غير المتناسق بين 950 - cm^{-1} 815 وقوية في (850- 750). امـا الاسـيتالات والكيتالات فانها تعطي اربع او ضمن قمم في المناطق 1200 الى 1020 وهي غير واضحة .

مركبات الكاربونيل Carbonyl Compounds

مجموعـة الكاربونـيل موجـودة فـي المركبات الالديهايد ، الكيتون ، الحوامض ، الاسترات ، الاميدات ، كلوريد الحوامض والانهيدريدات

وهـي تمـتص بقوة في حدود (cm^{-1} 1650 - 1850) بسبب التغير الكبير في عزم ثنائي القطب (Dipale moment) .

امـا سـبب اختلاف مواقع C=O فيعود الى تاثير الحث الساحب Electron with drawing effect والى تاثير الرنين Resonance effect حيث التاثير الاول يزيد من التردد حيث يكسب الاصرة C=O اكثر قوة .



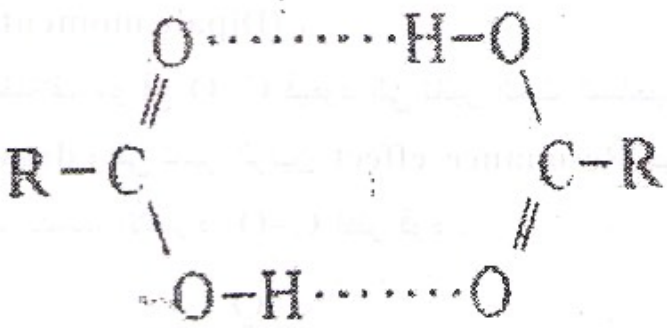
E.W.E Raises C=O Frequency

وهـذا مـا نلاحظه من الجدول التالي: حيث الانهيدريدات تكون الى اليسار في عدد موجي عالي . اما الامايد في اقصى اليمين فان تردد C=O يكون واطئ بسبب كون الاصرة O=C ضعيفة بفعل الرنين وتمتلك صفة الاصرة المفردة .

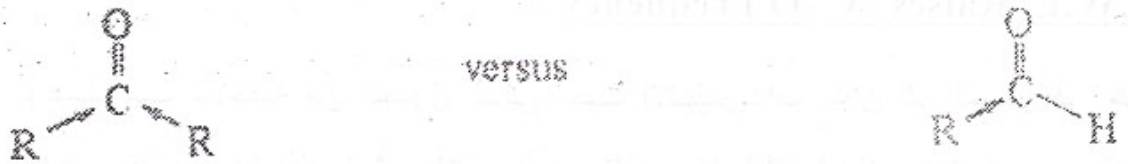
5.52	5.56	5.68	5.76	5.80	5.83	5.85	5.92 μ
1810	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690 cm^{-1}
	ACID CHLORIDE		ESTER		KETONE		AMIDE
ANHYDRIDE (Band 1)		ANHYDRIDE (Band 2)		ALDEHYDE		CARBOXYLIC ACID	

امـــا كلوريـــد الحوامض فان ذرة الكلور ذرة ساحبة للالكترونات فهي تزيد من قوة الاصـــرة C=O التردد وتزيد من υ^- وتجلعه اكثر من الاستر والالهيدرات تكون بها كـــثافة الكرتونـــية او وجـــود عـــدد مـــن ذرات الاوكســـجين المحـــبة للالكترونات Electronegative oxygen atoms

امـــا ســـبب وجود حزمتين C=O في الانهيدريدات فهي المتناسق وغير المتناسق . (اهتزاز المط) اما الحوامض الكاربوكسيلية فتكون موجودة بشكل منفرد في المحاليل المخففـــة وتظهـــر C=O في cm^{-1} - 1760 ولكن في المركزة او عندما نستعمل حـــامض خالص بين اقراص (KBR) pellet فالحوامض تتجمع بشكل زوجي بفعل الاصـــرة الهيدروجينـــية التي تضعف الاصرة C=O وتقلل من قيمة K وبالتالية من قيمة υ^- .



الكيتونات تظهر في υ^- اقل من الالديهيدات بسبب تاثير الحث الواهب لمجموعتين R



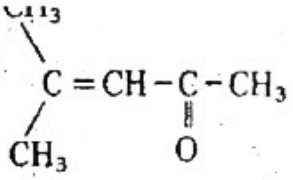
وهذا التاثير يضعف من قوة الاصرة C=O فيعطيها تردد اقل

العواميل التي تؤثر على اهتزاز المط لمجموعة C=O

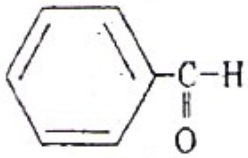
١. تاثير التعاقب Conjugation Effects

الذي يعطي الاصرة C=O صفة الاصرة المفردة ثم نقصان العدد الموجي $\bar{\upsilon}$

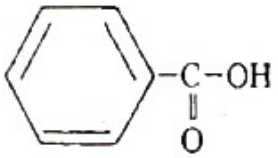
وهذه امثلة اخرى



α,β-Unsaturated Ketone
1715 → 1690 cm⁻¹



Aryl Substituted Aldehyde
1725 → 1700 cm⁻¹



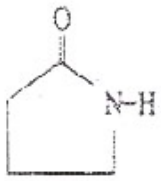
Aryl Substituted Acid
1710 → 1680 cm⁻¹

٢. العامل الاخر هو تاثير حجم الحلقة

Cyclic Ketone
1715 → 1745 cm⁻¹

Cyclic Ketone
1715 → 1780 cm⁻¹

Cyclic Ester
(Lactone)
1735 → 1770 cm⁻¹

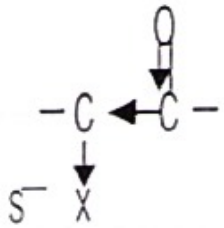


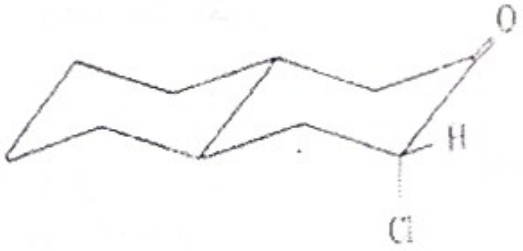
Cyclic Amide
(Lactam)
1690 → 1705 cm⁻¹

تـــم مناقشـــة الموضـــوع مســـبقا كلمـــا نقـــص حجـــم الحلقـــة زاد الـــتردد ($\bar{\upsilon}$)

٣. التعويض في ذرة الكاربون الفا **Alpha-Substitution Effect**

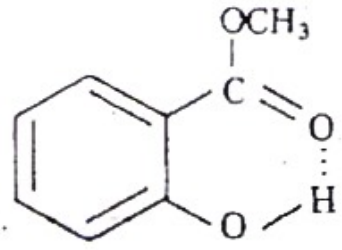
تعويض الهالوجين في ذرة الكاربون الفا يؤدي الى سحب الالكترونات وجعل الاصرة C=O قصيرة اي عملية شد الاصرة C=O فيعطيها υ عالي

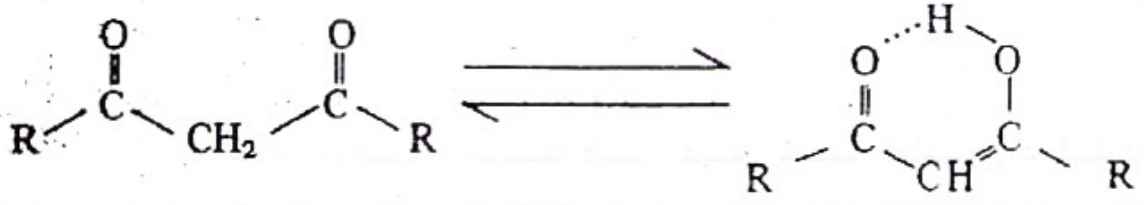




٤. تاثير الاصرة الهيدروجينية

تؤدي الى استطالة C=O وتقليل قيمة K ومن ثم تقليل قيمة υ^-





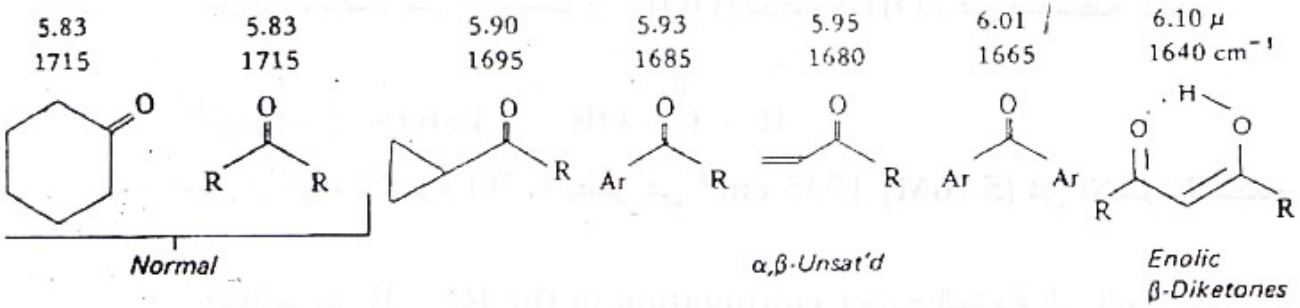
الالديهيدات Aldehydes

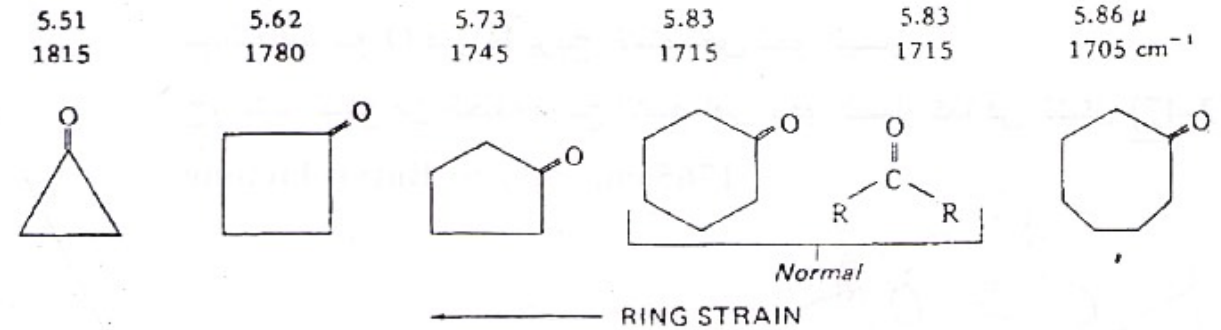
يلاحظ من طيف الالديهايد كما نشاهد في الشكل (2-33) وهو طيف نونانال Nonanal من اليمين حزمتين تعودان الى مط الاصرة (CH Aldehyde) وتكون الى يمين CH الفاتك ثم يلاحظ مط الاصرة C=O القوي في $1720\ cm^{-1}$ وهذه الحزمتين مهمة في التمييز بين الكيتون والالديهايد حيث لا تظهر في الكيتون .

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

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

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





مـــثال اخـــر المركـــب Mesityl Oxide فـــي الشكل (2-36) حيث يبدو من اليسار CH Vinyl و ثم CH Aliphatic ثم C=O في $1680\ cm^{-1}$ اقل من الاعتيادي 1715 بســـبب وجـــود الاصـــرة C=C القريـــبة ثـــم يلاحظ مط الاصرة C=C في $1620\ cm^{-1}$ ثم اهتزاز الانحناء لمجموعة CH_3 من ($1380 - 1360\ cm^{-1}$) .

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

الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic Acids

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

الاسترات Esters ، $R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OR$

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

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

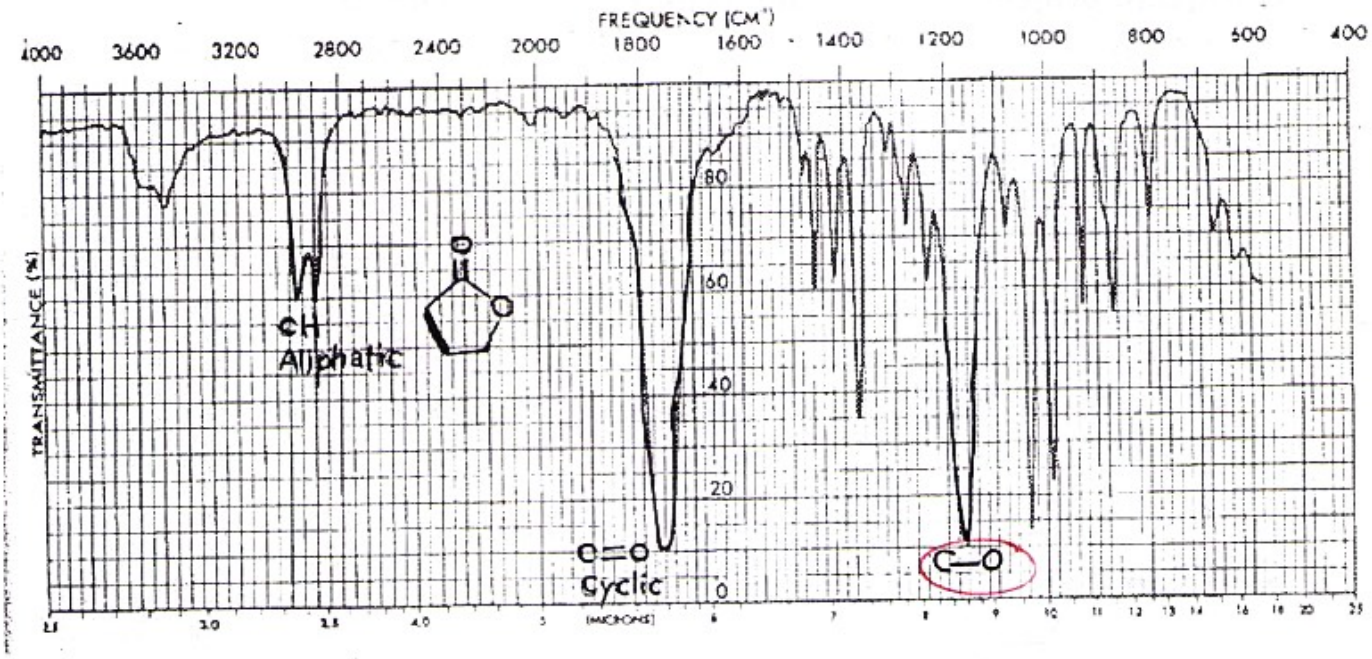
ب. التعاقب مع O في R^- يزيح الامتصاص نحو اليسار .

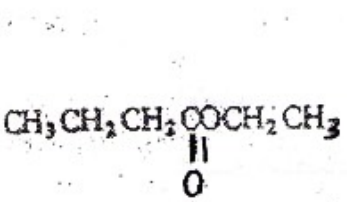
ج. الشد الناتج من الحلقة يزيح الامتصاص نحو اليسار كما في الشكل (2-47) Butyrolactone γ وفي $1765\ cm^{-1}$

مـــط الاصرة C-O يكون حزمتين او اكثر واحدة قوية وعريضة اعرض من الاخرى وفـــي موقـــع (1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}) كمـــا فـــي الاشـــكال

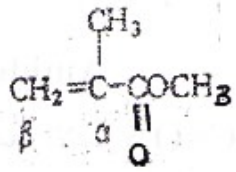
, Ethylbutyrate (2-45) , Vinyl acetate (2-10)
, Methylbenzoate (2-45), Methylmethacrylate (2-44)
γ – Butyrolactone (2-47) , Methylsalicylate (2-46)

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

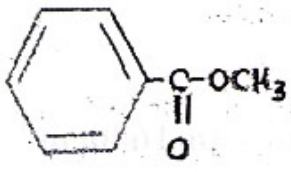




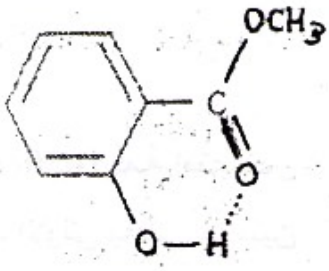
Ethyl Butyrate
1735 cm^{-1}



Methyl Methacrylate
1720 cm^{-1}

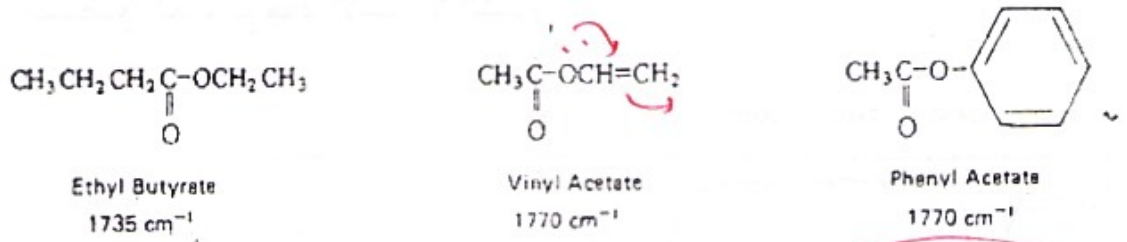


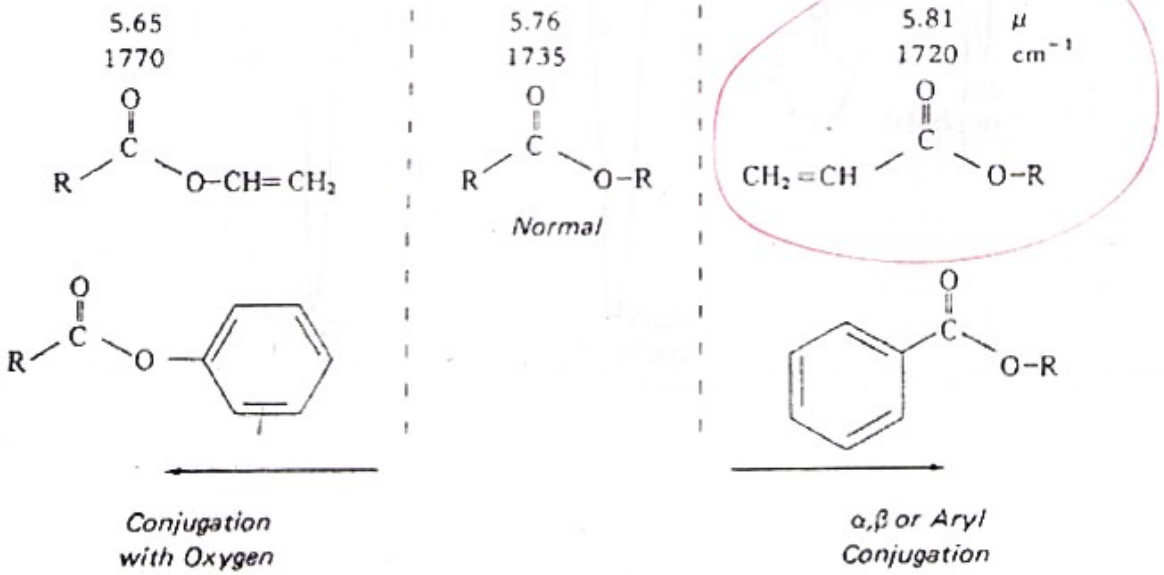
Methyl Benzoate
1720 cm^{-1}



Methyl Salicylate
1680 cm^{-1}

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





الاميد Amides

قمـــة امتصاص مط الاصرة C=O في 1640cm^{-1} - to 1670cm^{-1} قمة امتصاص مط الاصرة N-H للاولي والثانوي في 3100cm^{-1} to 3500 والاولي يعطي حزمتين لـــ ($-NH_2$) فـــي نفـــس المـــنطقة . امـــا اهـــتزاز الانحـــناء لـــ N-H يكون في 1550cm^{-1} to 1640cm^{-1}

HYDROCARBONS: ALKANES, ALKENES, AND ALKYNES

A. ALKANES

Spectrum is usually simple with few peaks.

C–H stretch occurs around 3000 cm^{-1} (3.33 μ)

a) In alkanes (except strained ring compounds) absorption always occurs to the right of 3000 cm^{-1} (3.33 μ)

b) If a compound has vinylic, aromatic, acetylenic, or cyclopropyl hydrogens, the CH absorption is to the left of 3000 cm^{-1} (3.33 μ)

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

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

C–C stretch not interpretatively useful —many peaks

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

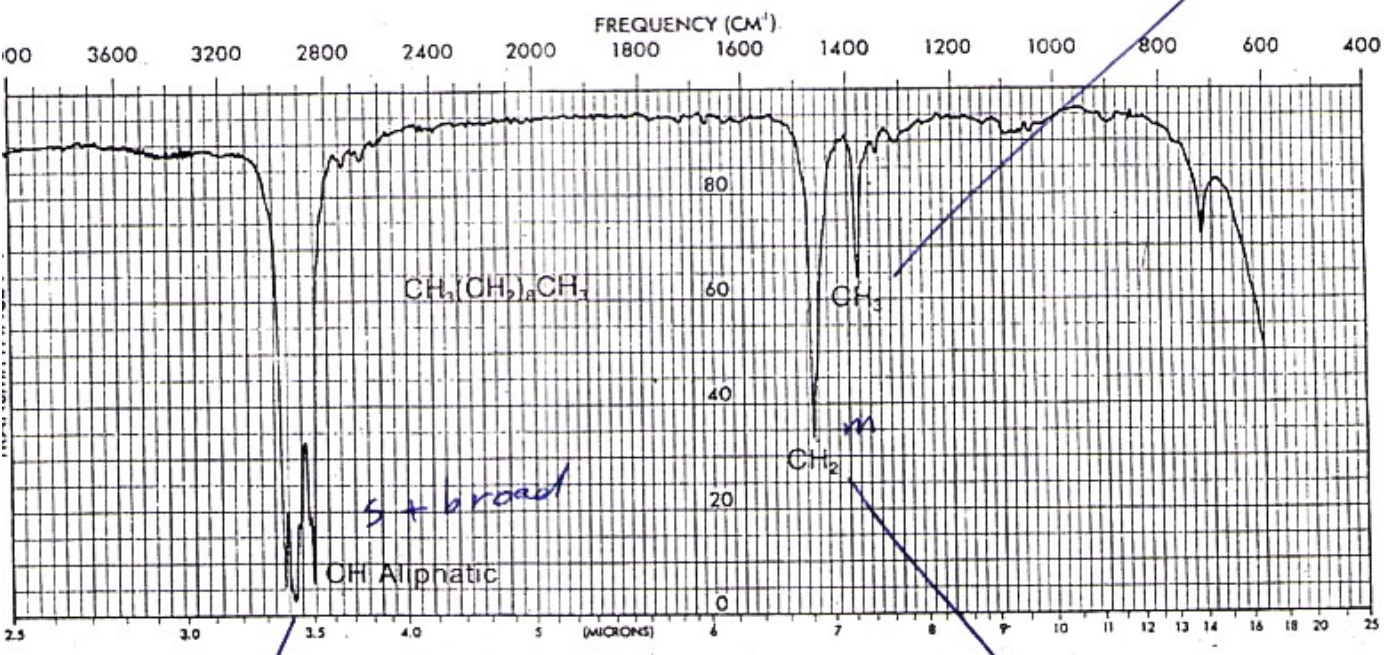


FIGURE 2–7 The Infrared Spectrum of Decane (Neat Liquid, Salt Plates)

مثـــال: البنزامايد Benzamide شكل (2-49) ومط الاصرة C-N في $1400cm^{-1}$ للامايد الاولي

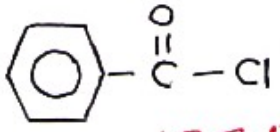
كلوريد الحامض Acid chlorides

1800

$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Cl$

مثـــال: Acetylchloride

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



1770

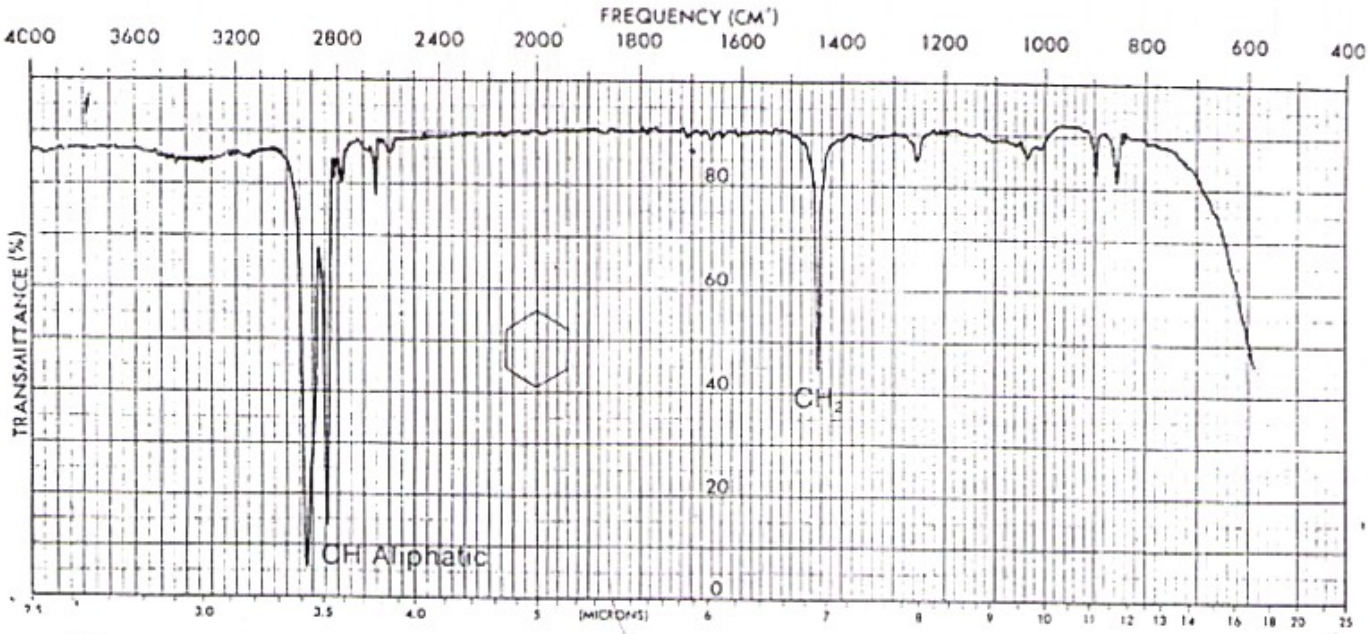


FIGURE 2–8 The Infrared Spectrum of Cyclohexane (Neat Liquid, Salt Plates)

B. ALKENES

=C–H	stretch occurs to the left of 3000 cm^{-1} (3.33 μ)
=C–H	out-of-plane (oop) bending 1000–650 cm^{-1} (10–15 μ)
C=C	stretch 1660–1600 cm^{-1} (6.02–6.25 μ); often weak conjugation moves C=C stretch to the right and increases the intensity.
	Symmetrically substituted bonds (*e.g.*, 2,3-dimethyl-2-butene) do not absorb in the infrared (no dipole change).
	Symmetrically disubstituted (*trans*) double bonds are often vanishingly weak in absorption; *cis* are stronger.

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

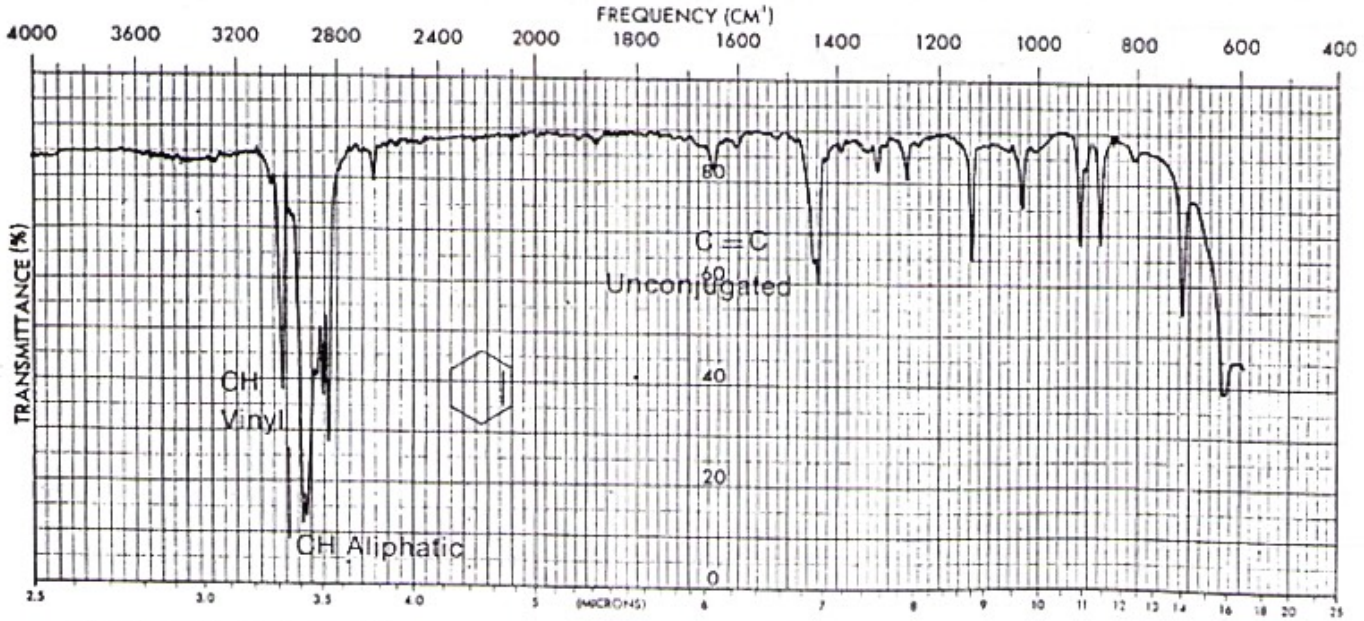


FIGURE 2–9 The Infrared Spectrum of Cyclohexene (Neat Liquid, Salt Plates)

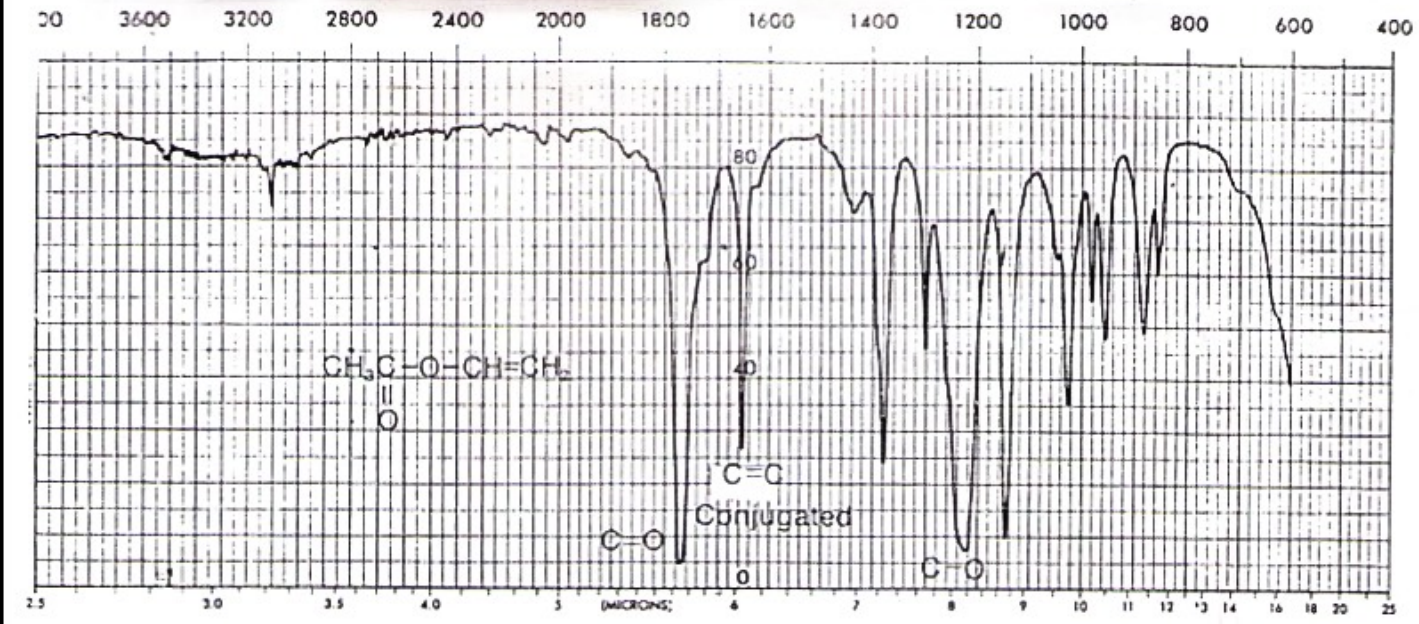


FIGURE 2–10 The Infrared Spectrum of Vinyl Acetate (Neat Liquid, Salt Plates)

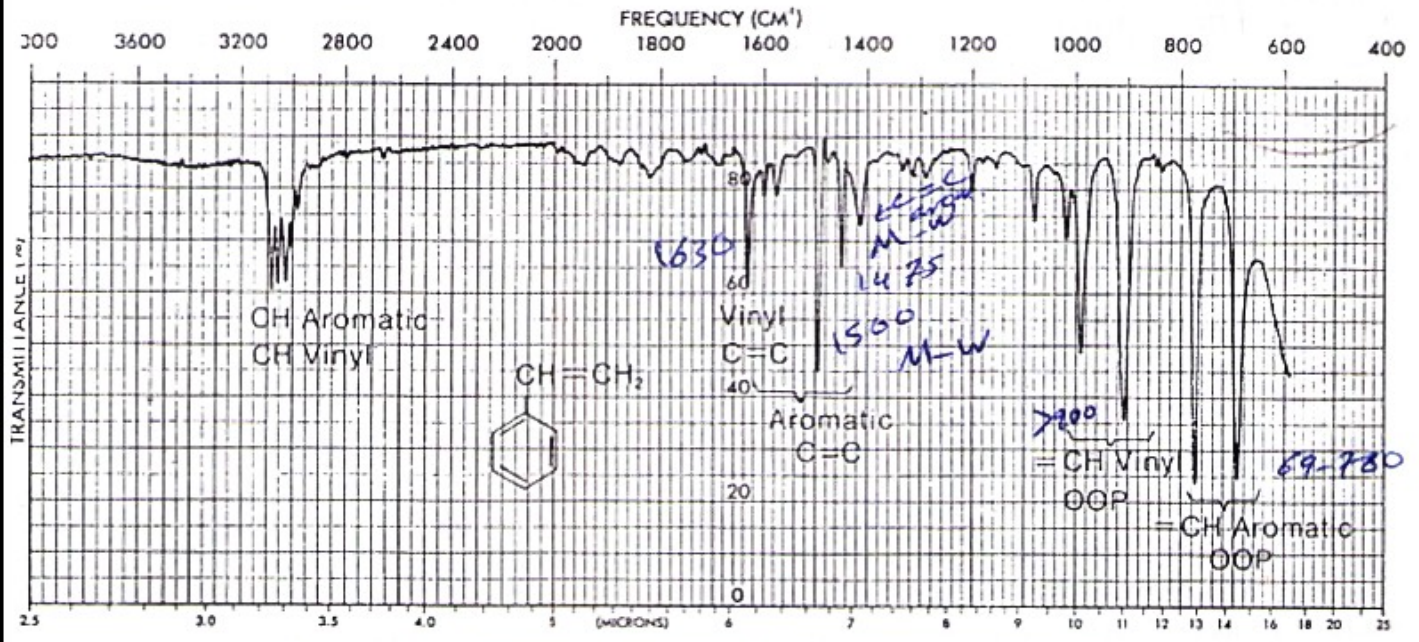


FIGURE 2–11 The Infrared Spectrum of Styrene (Neat Liquid, Salt Plates)

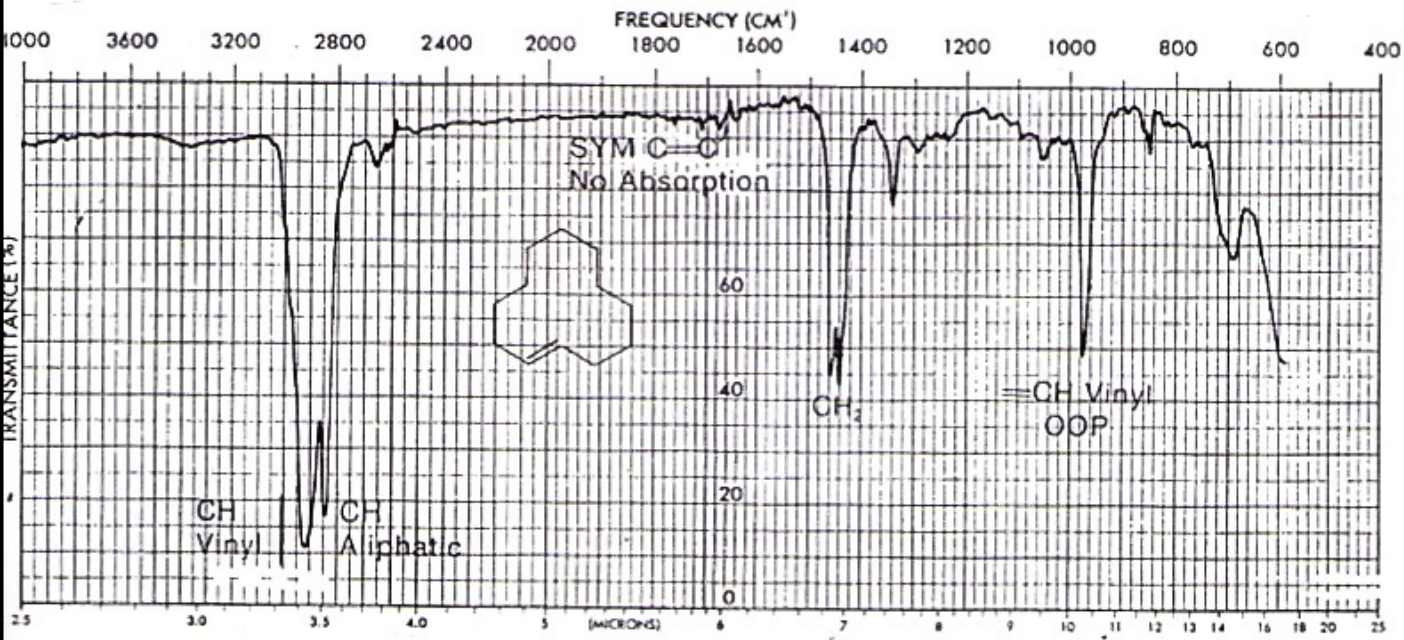


FIGURE 2–12 The Infrared Spectrum of *trans*-Cyclododecene (Neat Liquid, Salt Plates)

C. ALKYNES

≡C–H stretch usually near 3300 cm^{-1} (3.0 μ)

C≡C stretch near 2150 cm^{-1} (4.65 μ); conjugation moves C≡C stretch to the right.

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

Example: Propargyl alcohol (Fig. 2–13)

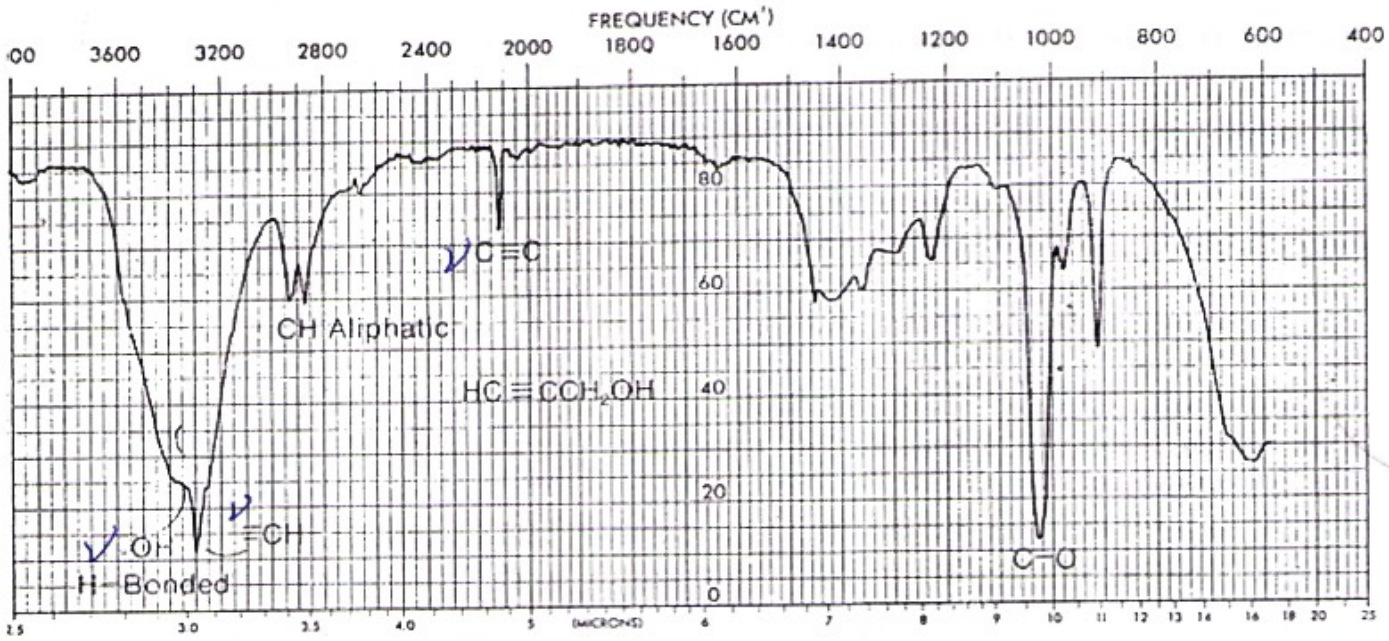


FIGURE 2–13 The Infrared Spectrum of Propargyl Alcohol (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

C–H Stretch Region

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

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

Bond	≡C–H	=C–H	–C–H
Type	sp - 1s	sp^2-1s	sp^3-1s
Length	1.08 Å	1.10 Å	1.12 Å
Strength	121 Kcal	106 Kcal	101 Kcal
IR Freq.	3300 cm^{-1}	~ 3100 cm^{-1}	~ 2900 cm^{-1}

ALCOHOLS AND PHENOLS

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

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

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

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

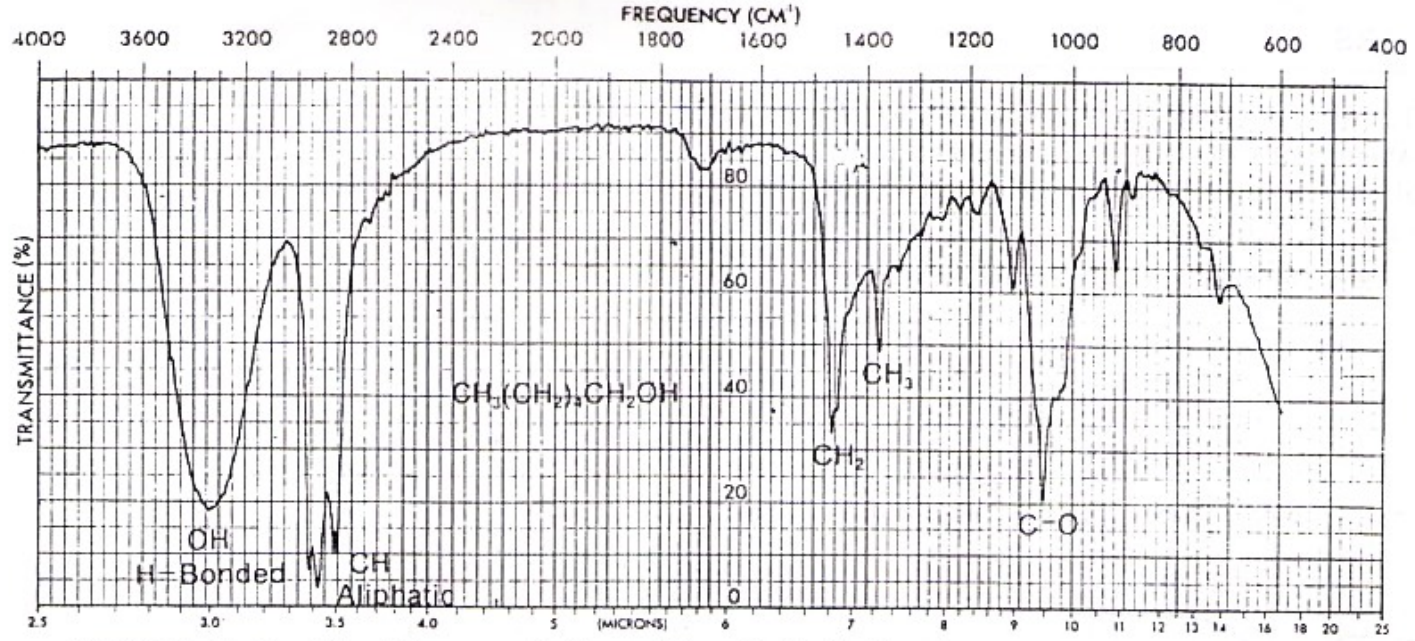


FIGURE 2–26 The Infrared Spectrum of 1–Hexanol (Neat Liquid, Salt Plates)

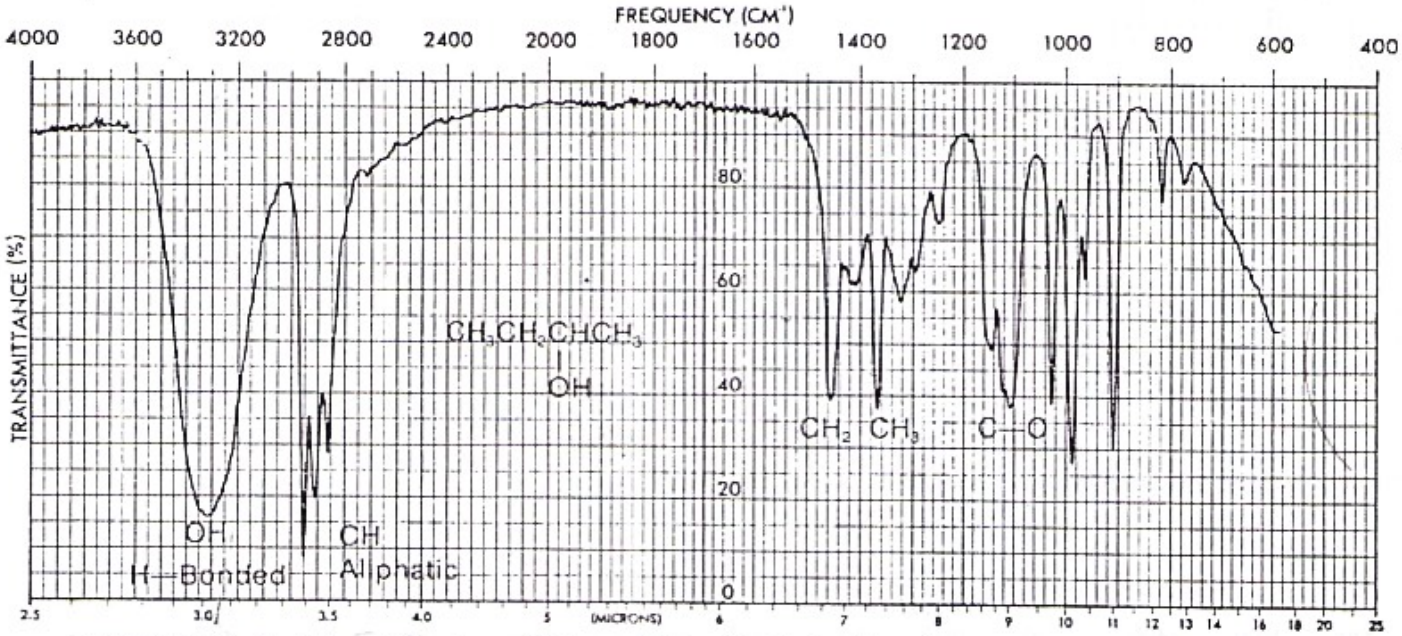


FIGURE 2–27 The Infrared Spectrum of 2-Butanol (Neat Liquid, Salt Plates)

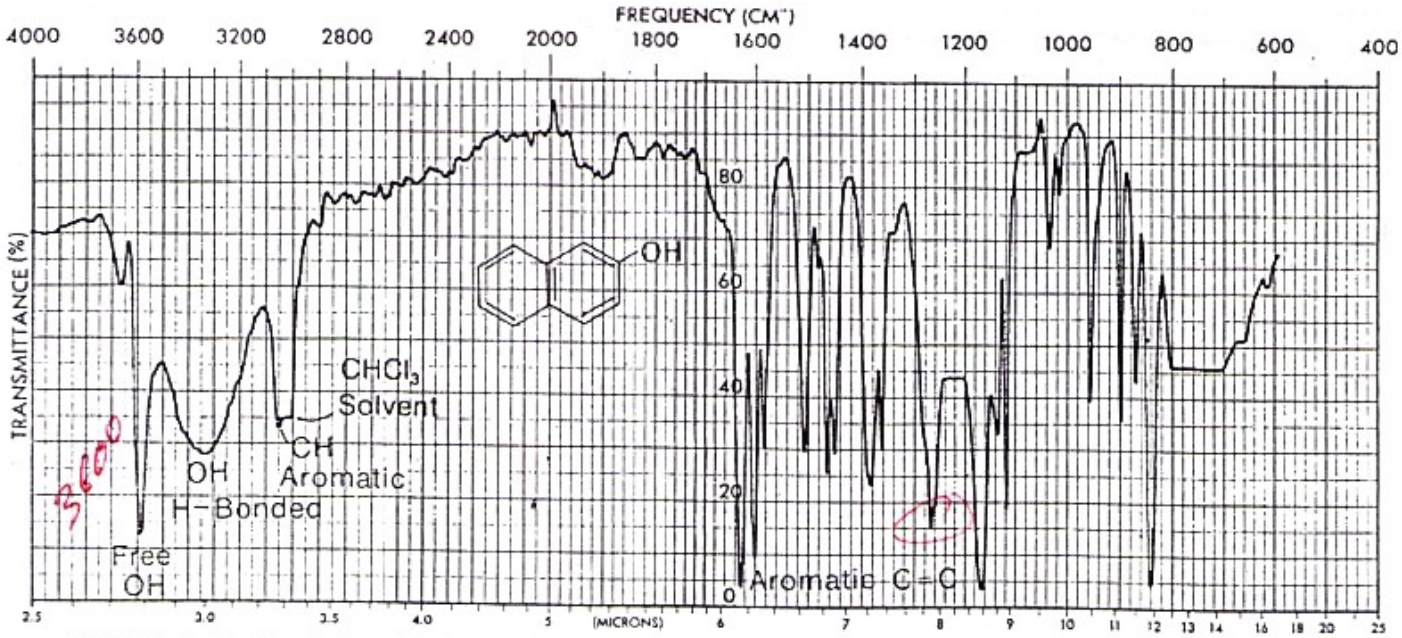


FIGURE 2–28 The Infrared Spectrum of 2-Naphthol Showing Both Free and Hydrogen-Bonded OH ($CHCl_3$ Solution)

ETHERS

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

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

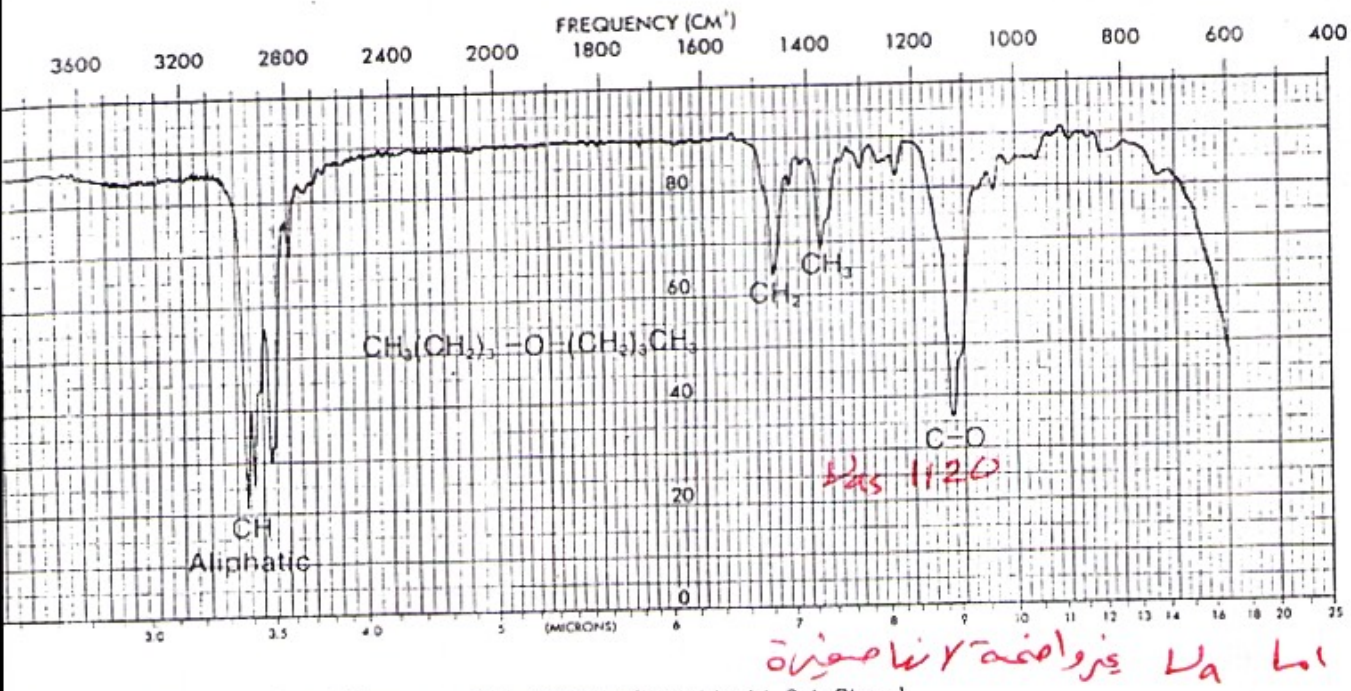


FIGURE 2–30 The Infrared Spectrum of Butyl Ether (Neat Liquid, Salt Plates)

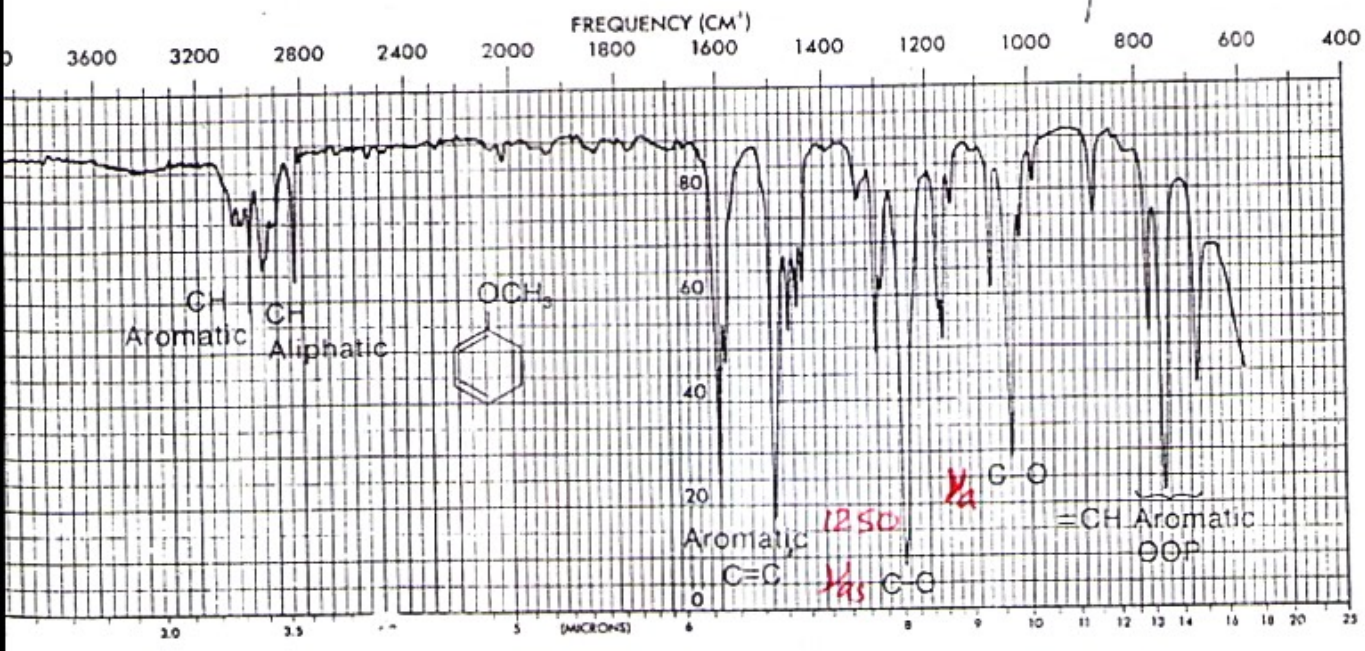


FIGURE 2–31 The Infrared Spectrum of Anisole (Neat Liquid, Salt Plates)

B. ALDEHYDES

C=O stretch at approximately 1725 cm^{-1} (5.80 μ) is normal.

Conjugation moves the absorption to the right.

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

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

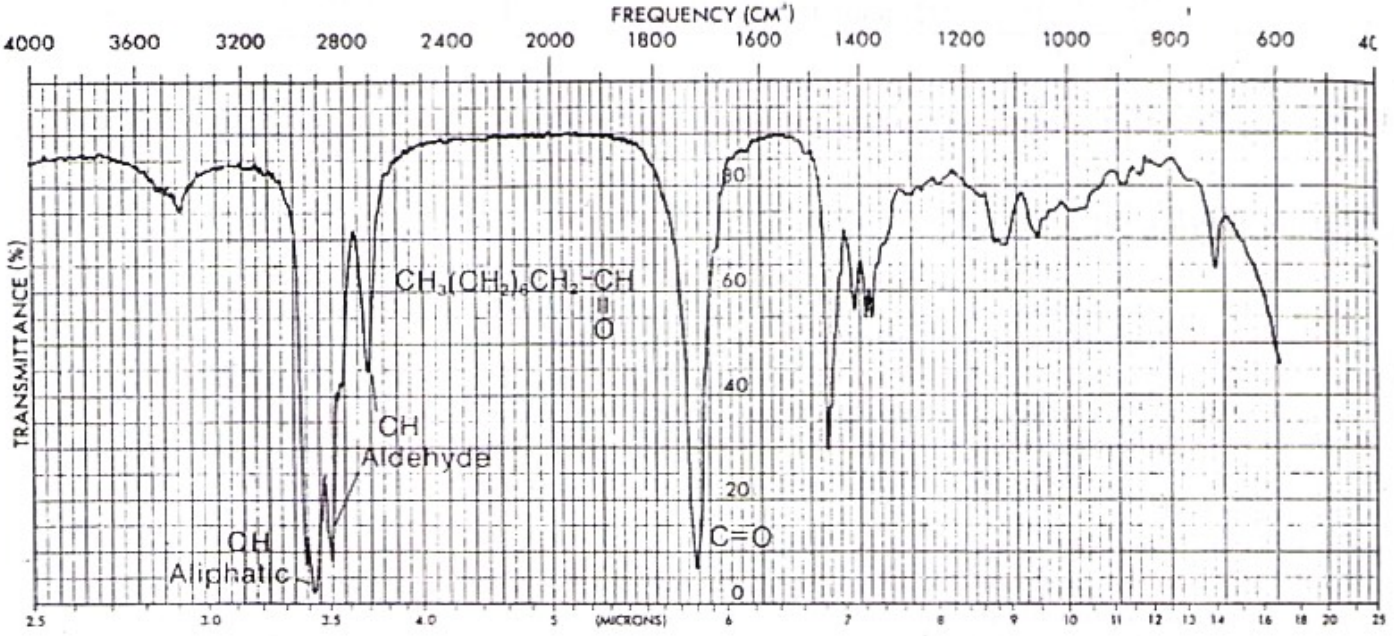


FIGURE 2–33 The Infrared Spectrum of Nonanal (Neat Liquid, Salt Plates)

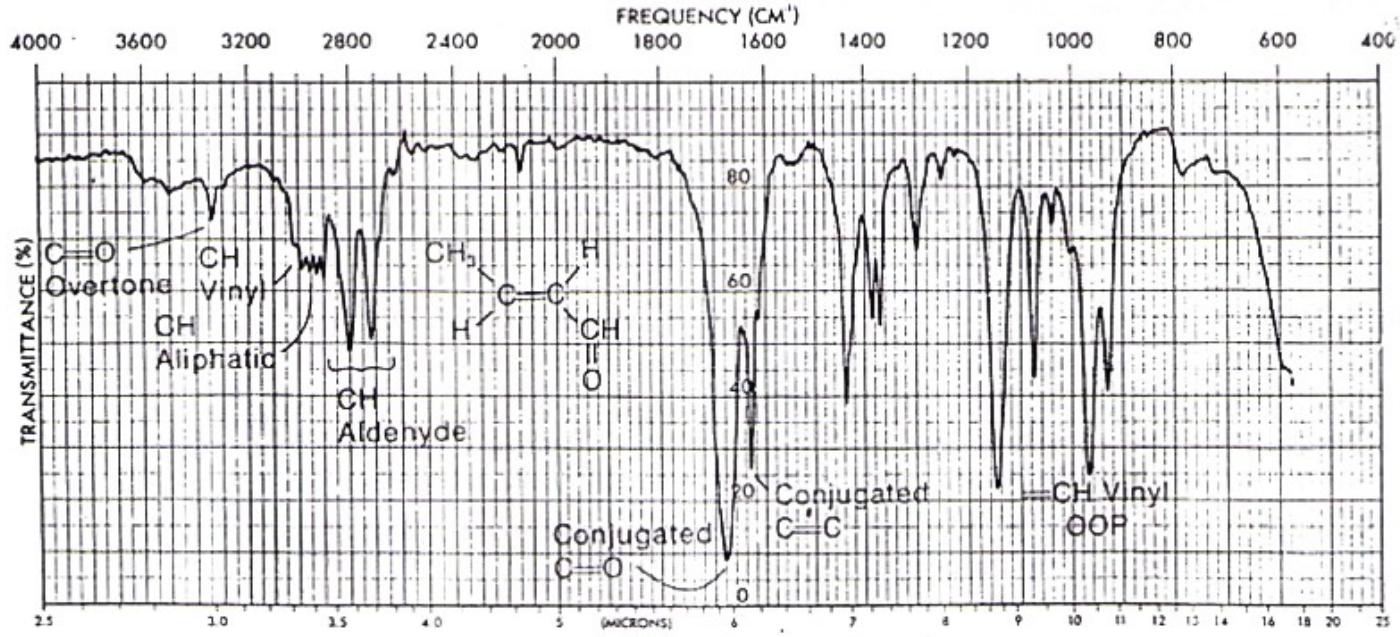


FIGURE 2–34 The Infrared Spectrum of Crotonaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)

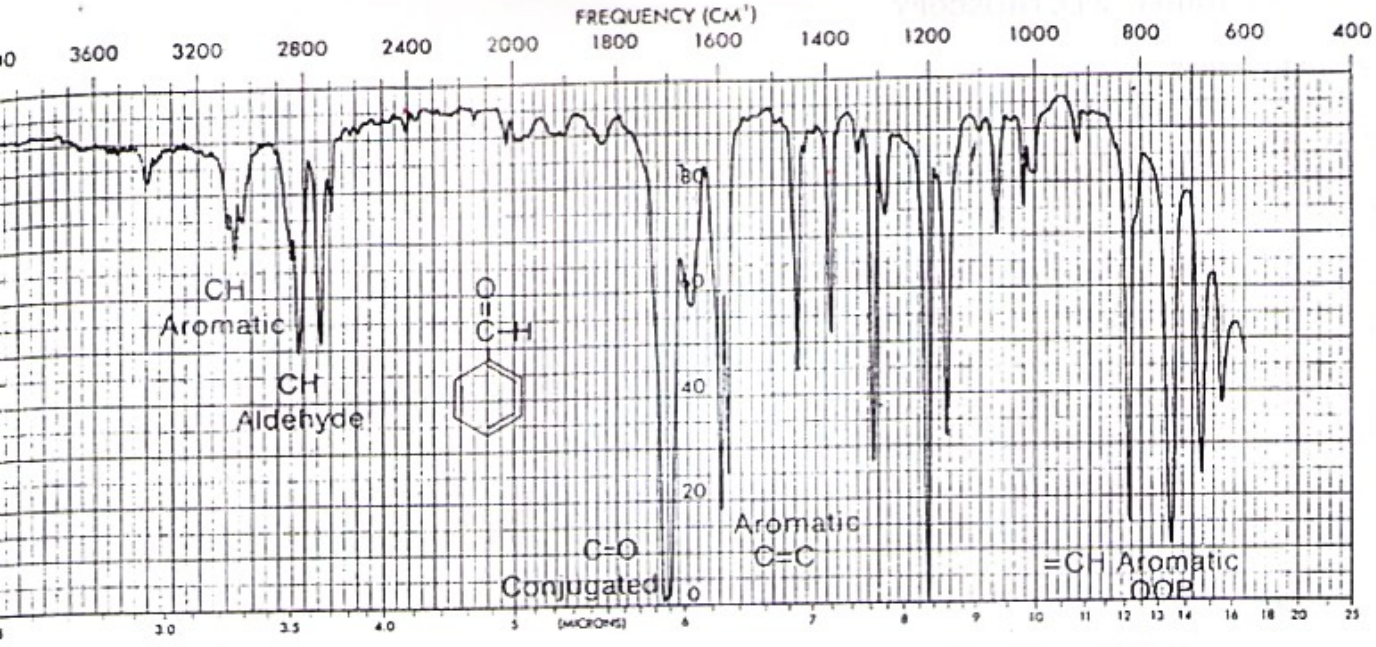


FIGURE 2–35 The Infrared Spectrum of Benzaldehyde (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

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

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

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

C. KETONES

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

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

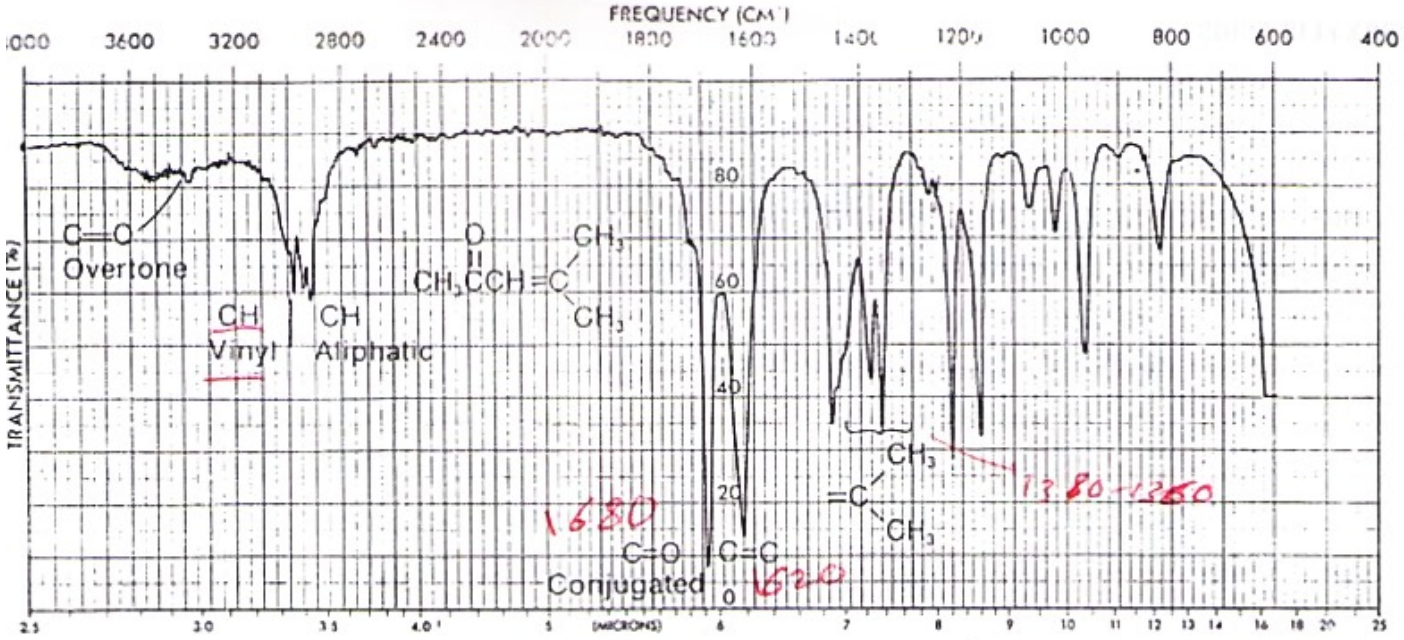


FIGURE 2-36 The Infrared Spectrum of Mesityl Oxide (Neat Liquid, Salt Plates)

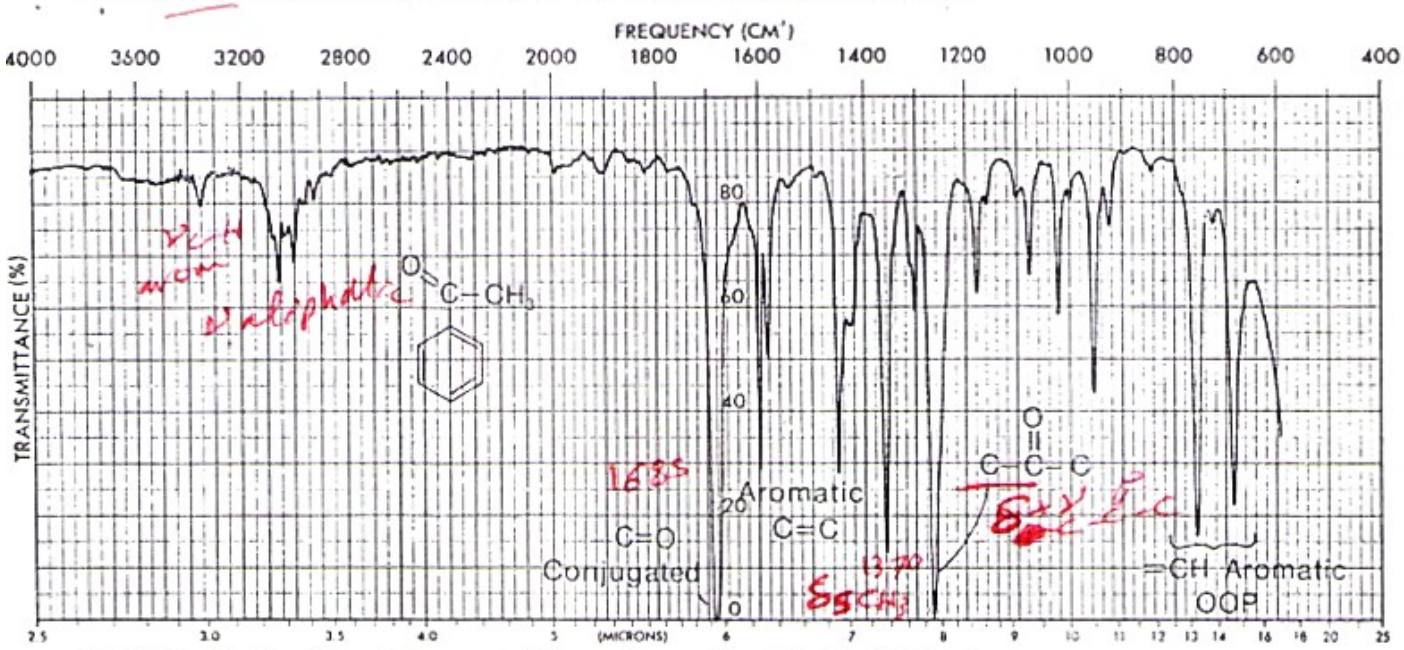


FIGURE 2-37 The Infrared Spectrum of Acetophenone (Neat Liquid, Salt Plates)

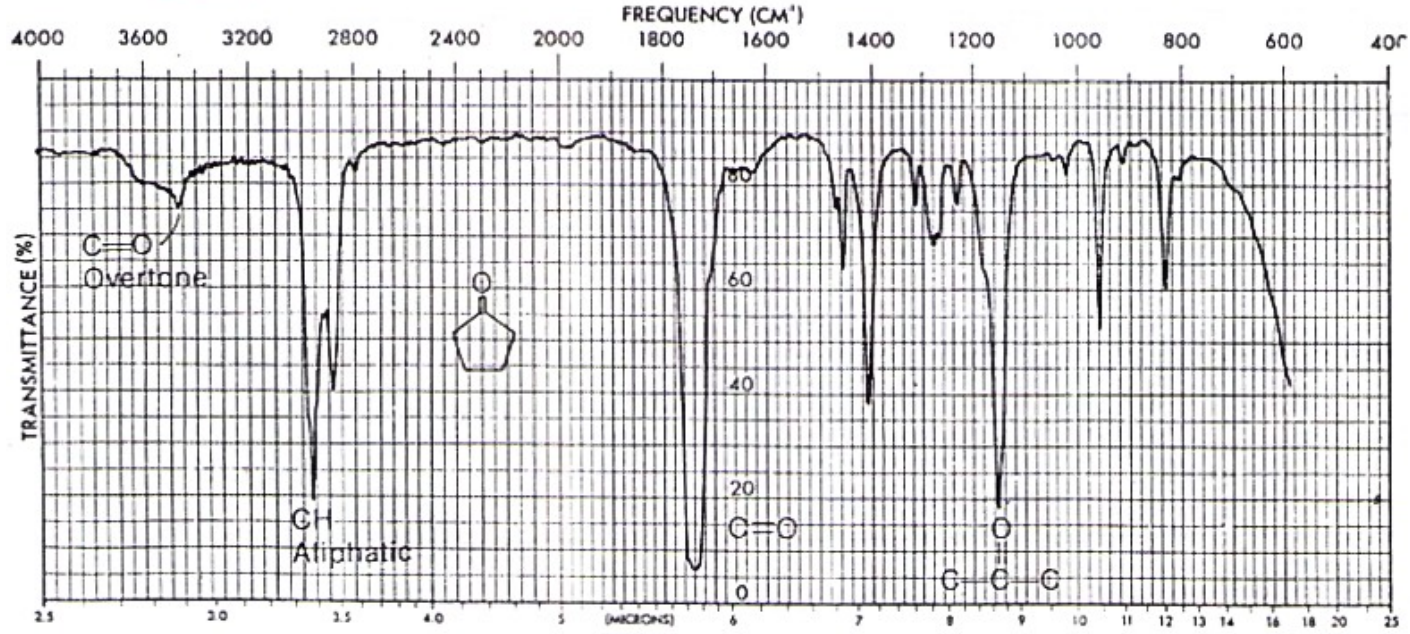


FIGURE 2-38 The Infrared Spectrum of Cyclopentanone (Neat Liquid, Salt Plates)

D. CARBOXYLIC ACIDS

O–H	stretch, usually *very broad* (strongly H-bonded), 3400 to 2400 cm^{-1} (2.94 to 4.17 μ), often interferes with C–H absorptions.
C=O	stretch, broad, 1730 to 1700 cm^{-1} (5.8 to 5.9 μ). Conjugation moves the absorption to the right.
C–O	stretch, in range of 1320 to 1210 cm^{-1} (7.6 to 8.3 μ), medium intensity.

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

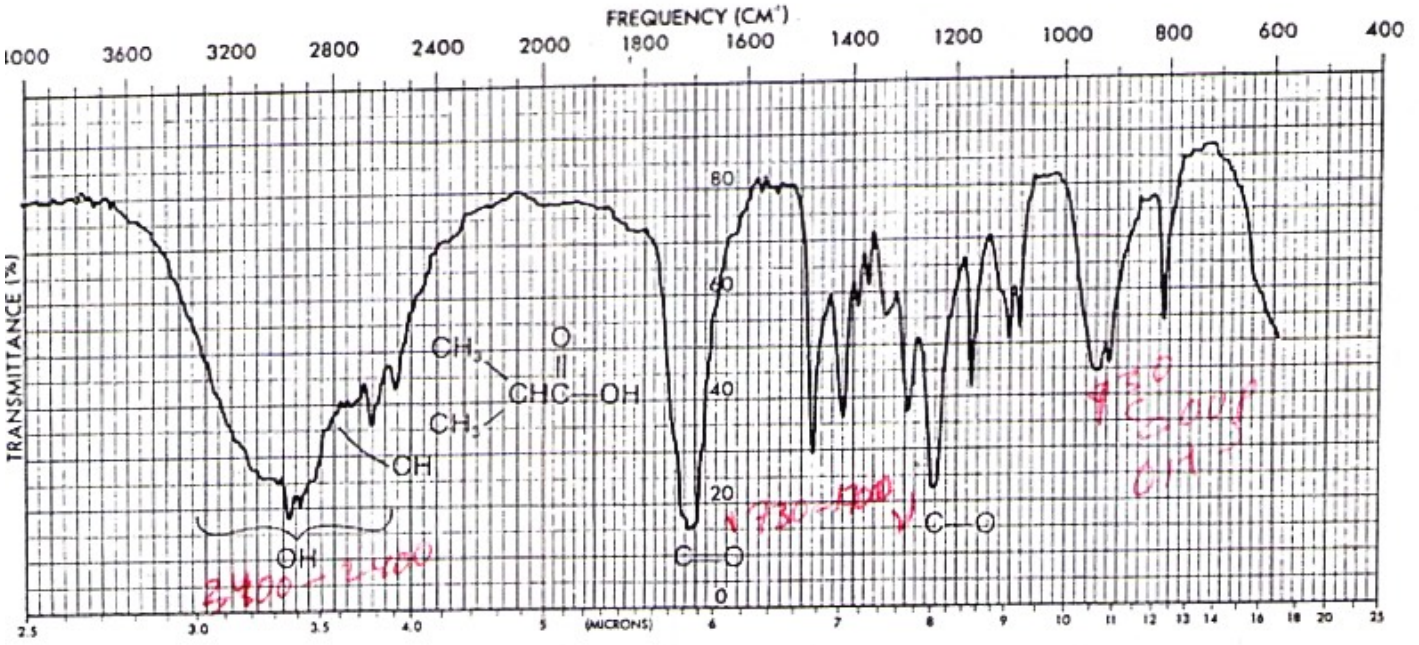


FIGURE 2–41 The Infrared Spectrum of Isobutyric Acid (Neat Liquid, Salt Plates)

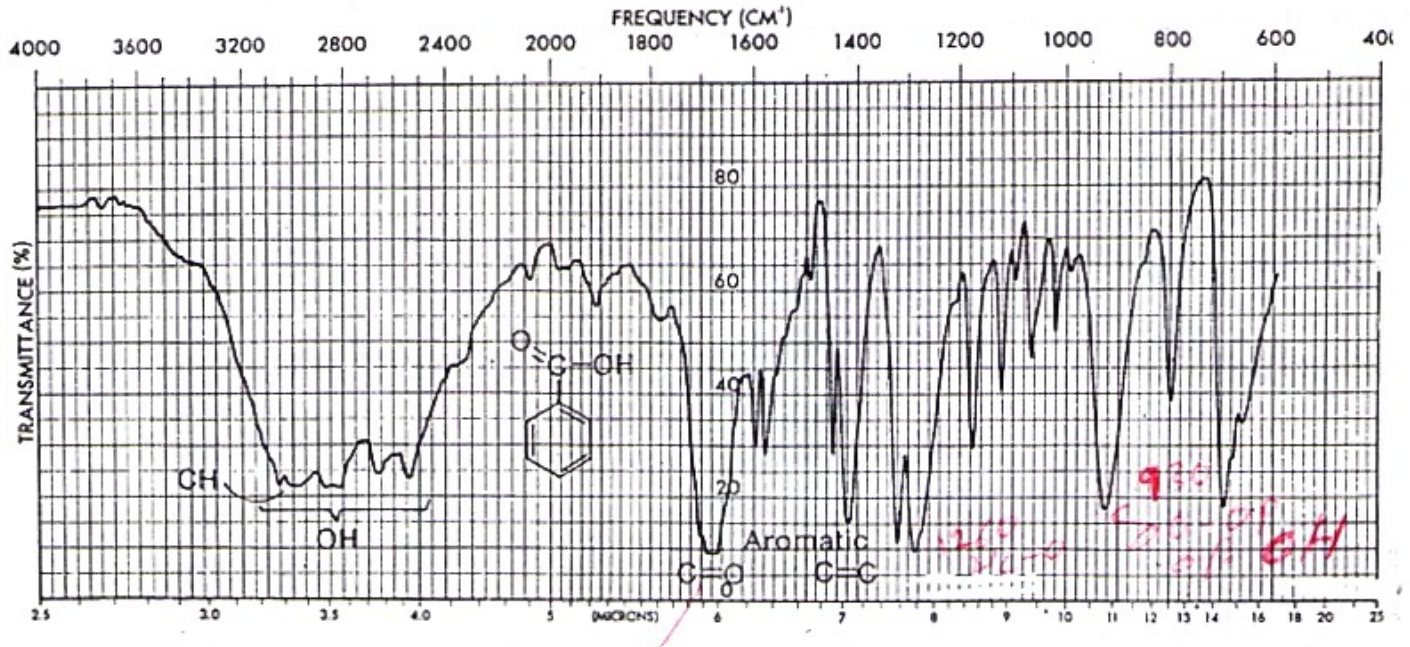


FIGURE 2–42 The Infrared Spectrum of Benzoic Acid (Solid phase, KBr)

DISCUSSION SECTION

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

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

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

E. ESTERS $\left(\begin{matrix} O \\ \| \\ R-C-OR' \end{matrix}\right)$

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

a. Conjugation in the R part moves the absorption to the right.
b. Conjugation with the O in the R′ part moves the absorption to the left.
c. Ring strain (lactones) moves the absorption to the left.

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

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

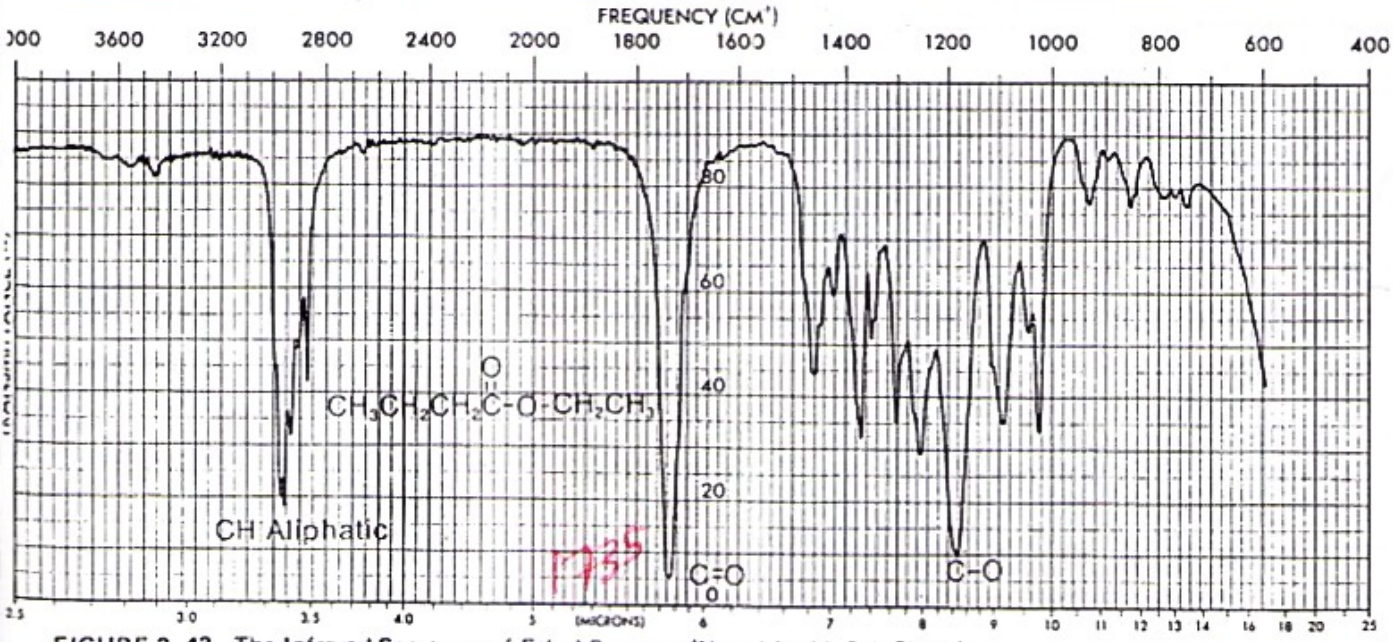


FIGURE 2–43 The Infrared Spectrum of Ethyl Butyrate (Neat Liquid, Salt Plates)

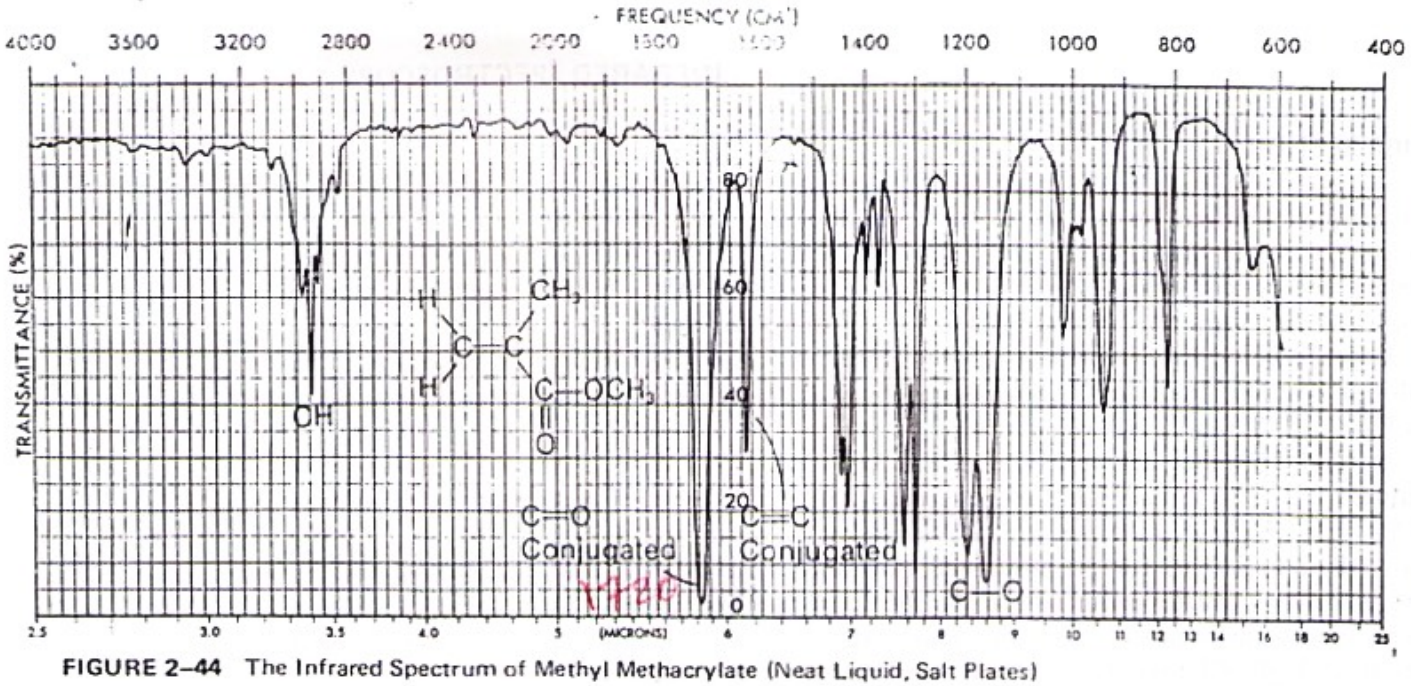


FIGURE 2–44 The Infrared Spectrum of Methyl Methacrylate (Neat Liquid, Salt Plates)

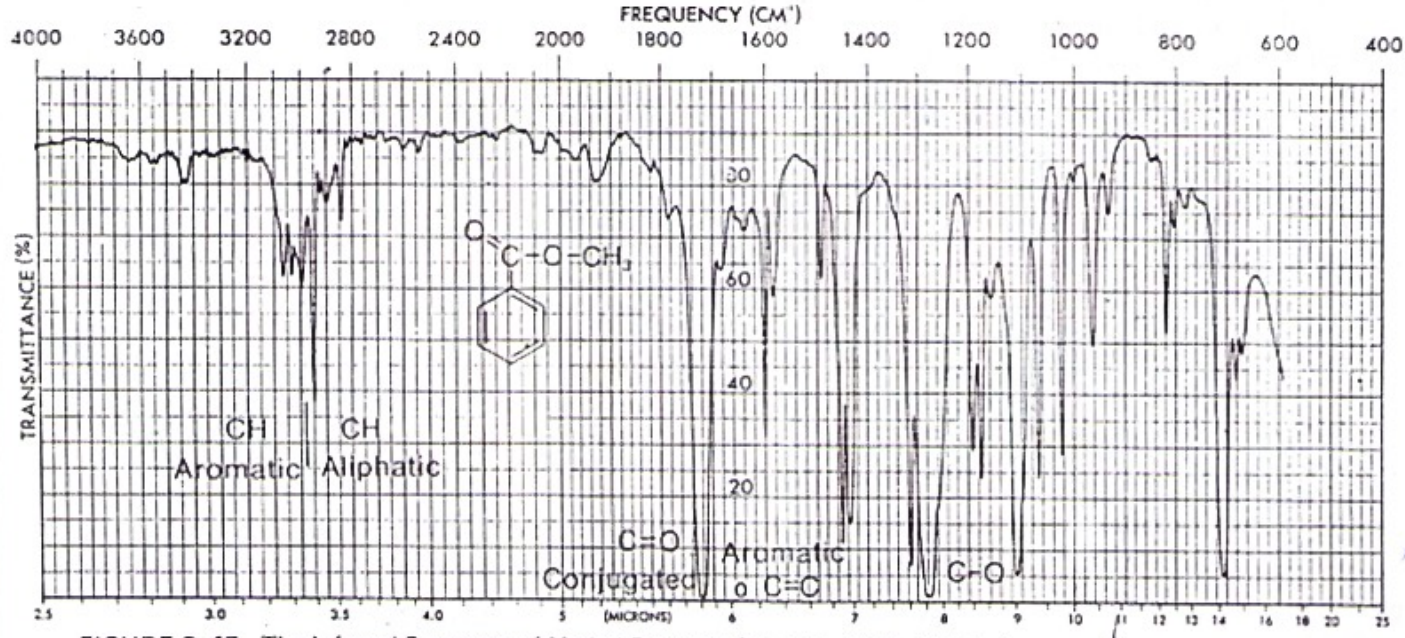


FIGURE 2–45 The Infrared Spectrum of Methyl Benzoate (Neat Liquid, Salt Plates)

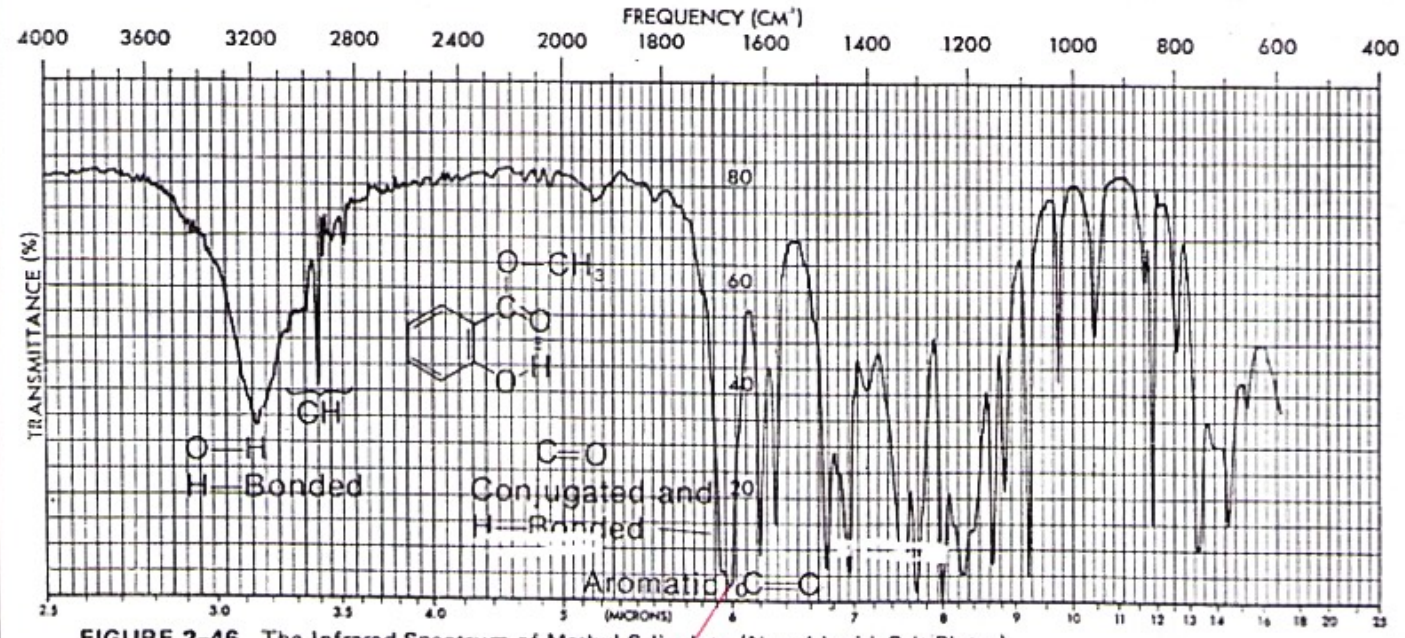


FIGURE 2–46 The Infrared Spectrum of Methyl Salicylate (Neat Liquid, Salt Plates)

F. AMIDES

C=O	stretch is at approximately 1670 to 1640 cm^{-1} (6.0 to 6.1 μ).
N–H	stretch (primary or secondary amides), 3500 and 3100 cm^{-1} (2.86 to 3.23 μ). Primary amides have two bands ($-NH_2$) in this region.
N–H	bending around 1640 to 1550 cm^{-1} (6.10 to 6.45 μ).

Example: Benzamide (Fig. 2-49).

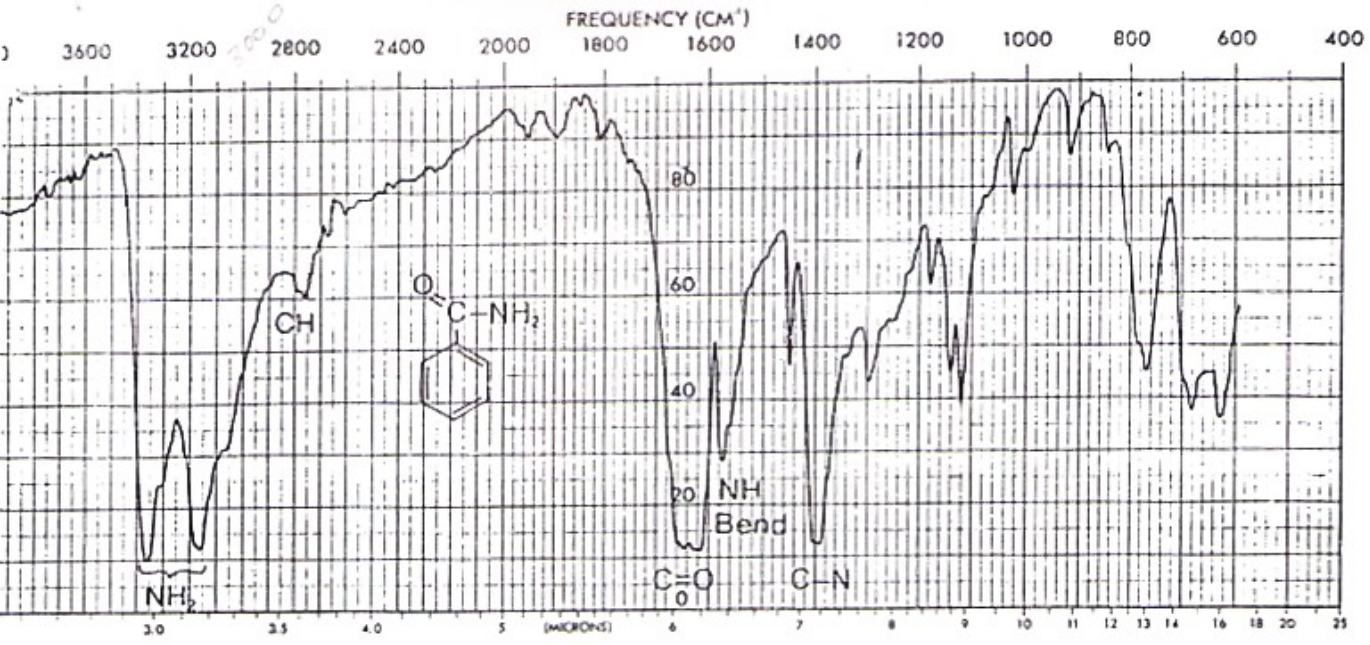
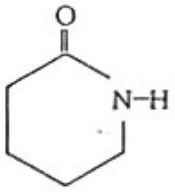


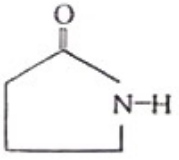
FIGURE 2–49 The Infrared Spectrum of Benzamide (Solid Phase, KBr)

DISCUSSION SECTION

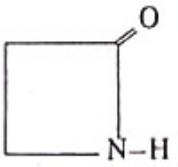
Primary and secondary amides have broad C=O absorptions in the range from 1670 to 1640 cm^{-1} (6.0 to 6.1 μ) when determined in the solid phase (potassium bromide pellet). In very dilute solution, the band appears to the left at about 1690 cm^{-1} (5.92 μ). This effect is similar to that observed for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



~1660 cm^{-1}
(6.02 μ)



~1705 cm^{-1}
(5.87 μ)



~1745 cm^{-1}
(5.73 μ)

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

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

G. ACID CHLORIDES

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

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

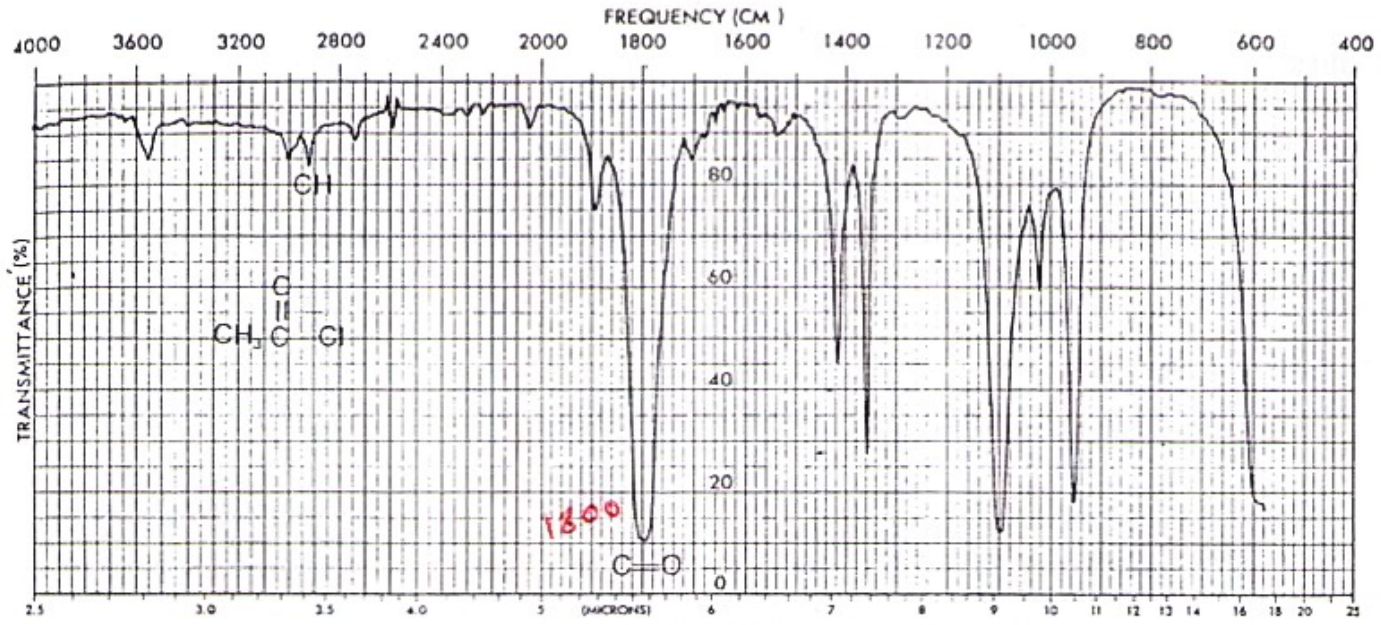


FIGURE 2–50 The Infrared Spectrum of Acetyl Chloride (Neat Liquid, Salt Plates)

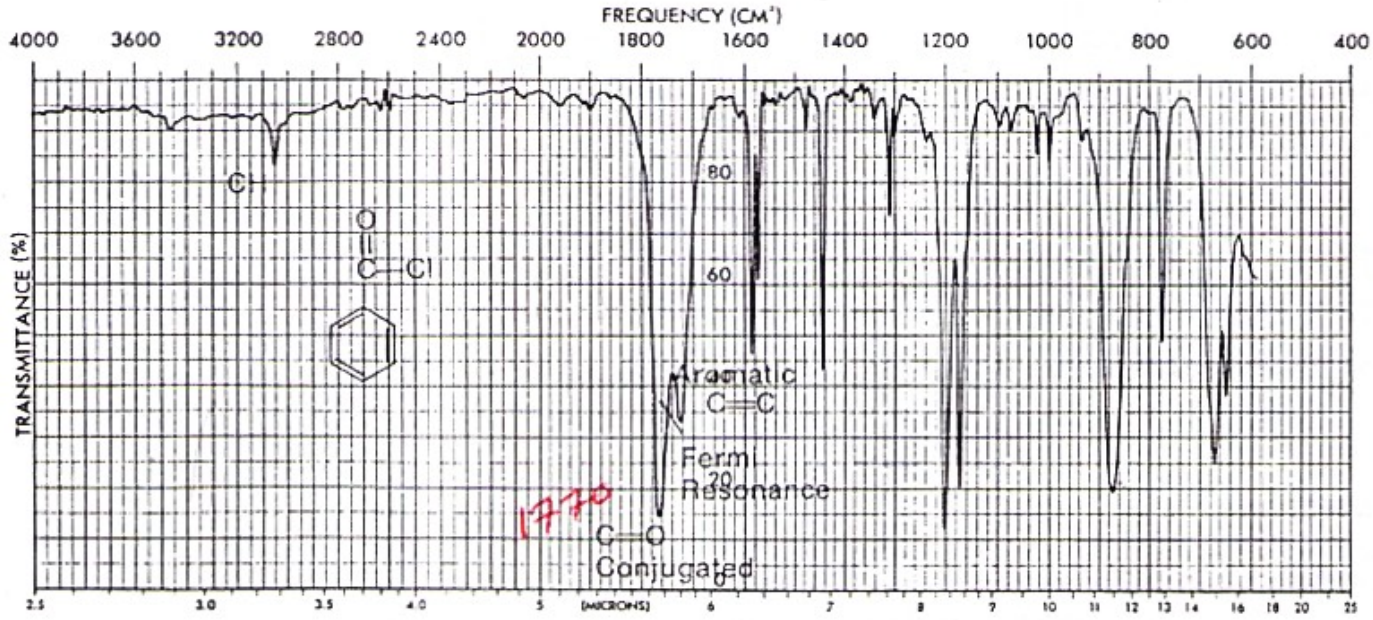


FIGURE 2–51 The Infrared Spectrum of Benzoyl Chloride (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

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

H. ANHYDRIDES

C=O	stretch always has *two* bands, 1830 to 1800 cm^{-1} (5.46 to 5.56 μ) and 1775 to 1740 cm^{-1} (5.63 to 5.75 μ), with variable relative intensity. Unsaturation moves the absorption to the right. Ring strain (cyclic anhydrides) moves the absorptions to the left.
C–O	stretch is at 1300 to 900 cm^{-1} (7.7 to 11.1 μ).

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

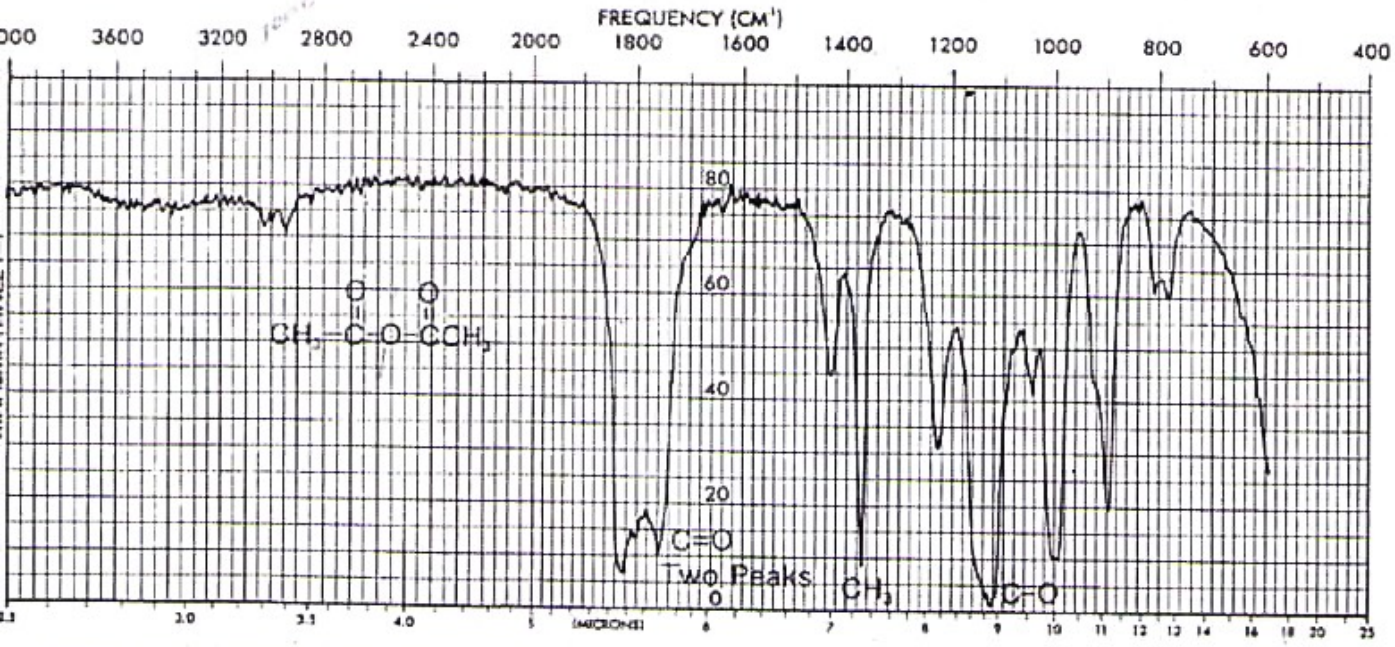


FIGURE 2–52 The Infrared Spectrum of Acetic Anhydride (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

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

AMINES

N–H	stretch occurs in the range from 3500 to 3300 cm^{-1} (2.86 to 3.03 μ). Primary amines have *two* bands. Secondary amines have *one* band; a vanishingly weak one for aliphatic compounds and a stronger band for aromatic secondary amines. Tertiary amines have no N–H stretch.
N–H	bend in primary amines results in a broad band appearing in the range from 1640 to 1560 cm^{-1} (6.1 to 6.4 μ). Secondary amines absorb near 1500 cm^{-1} (6.67 μ).
N–H	out-of-plane bending absorption sometimes can be observed near 800 cm^{-1} (12.5 μ).
C–N	stretch occurs in the range from 1350 to 1000 cm^{-1} (7.4 to 10.0 μ).

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

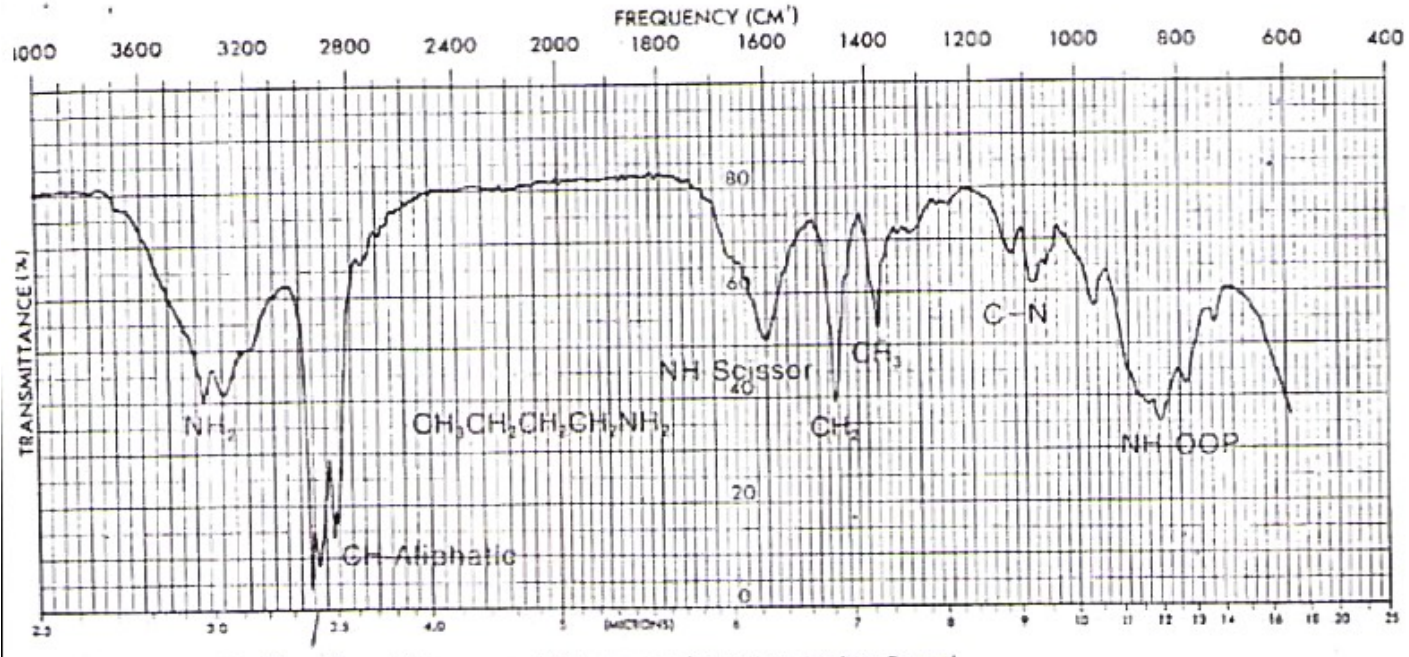


FIGURE 2–53 The Infrared Spectrum of Butylamine (Neat Liquid, Salt Plates)

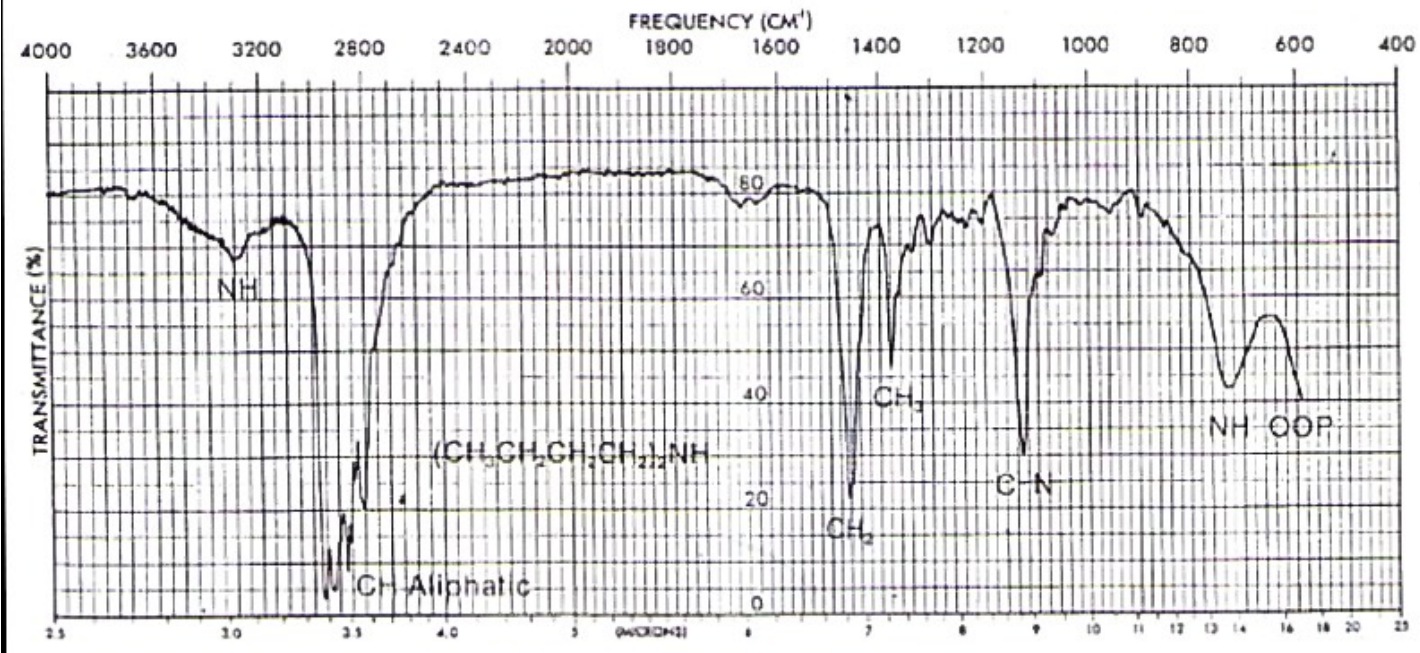


FIGURE 2–54 The Infrared Spectrum of Dibutylamine (Neat Liquid, Salt Plates)

NITRILES, ISOCYANATES AND IMINES

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

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

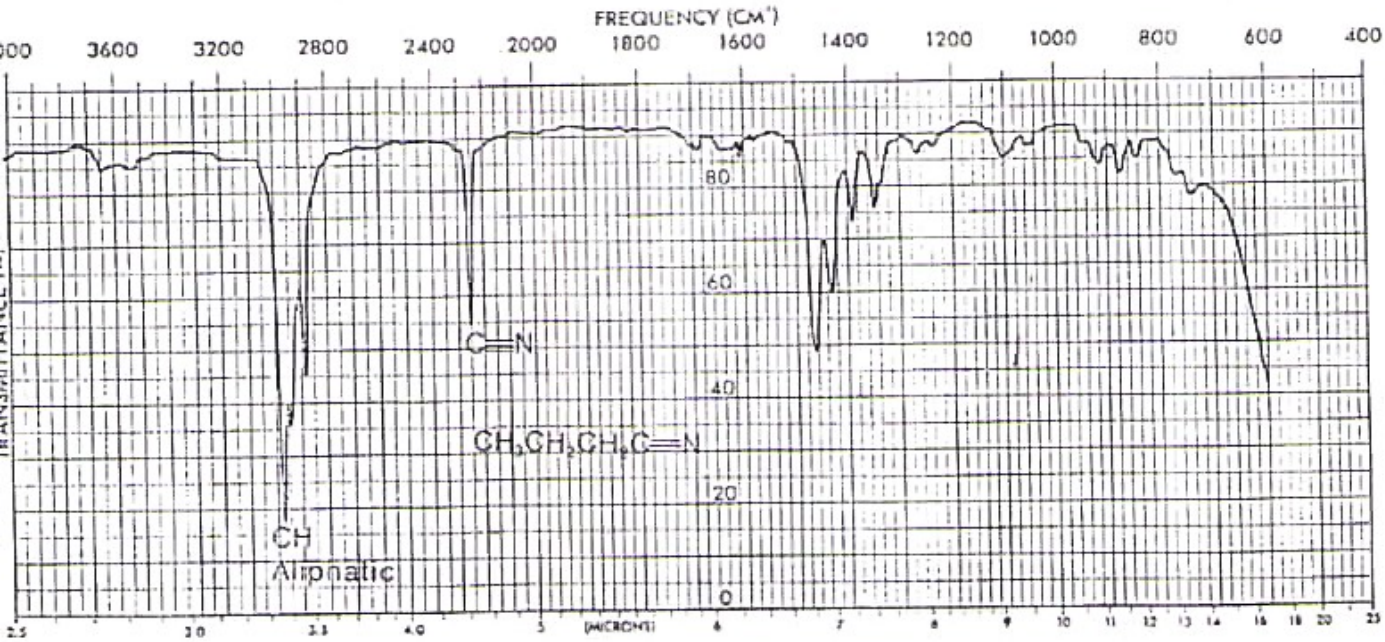


FIGURE 2–57 The Infrared Spectrum of Butyronitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

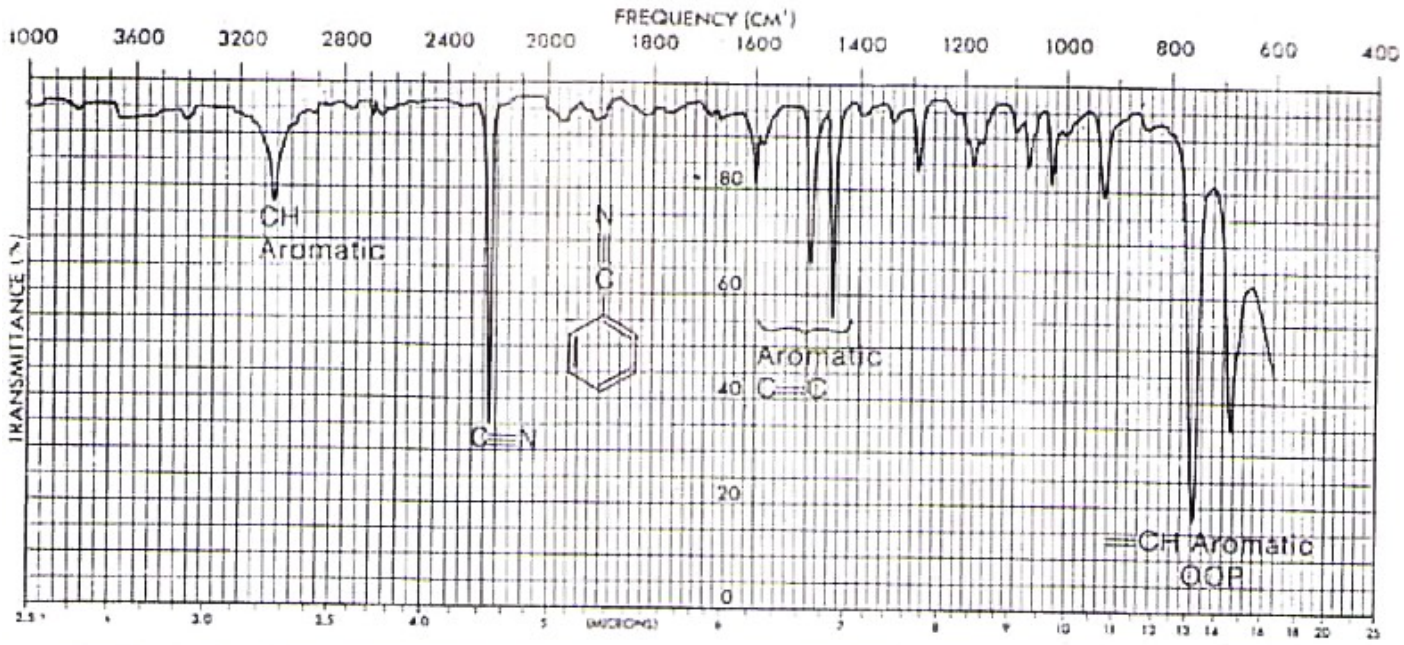


FIGURE 2–58 The Infrared Spectrum of Benzonitrile (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

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

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

NITRO COMPOUNDS

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

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

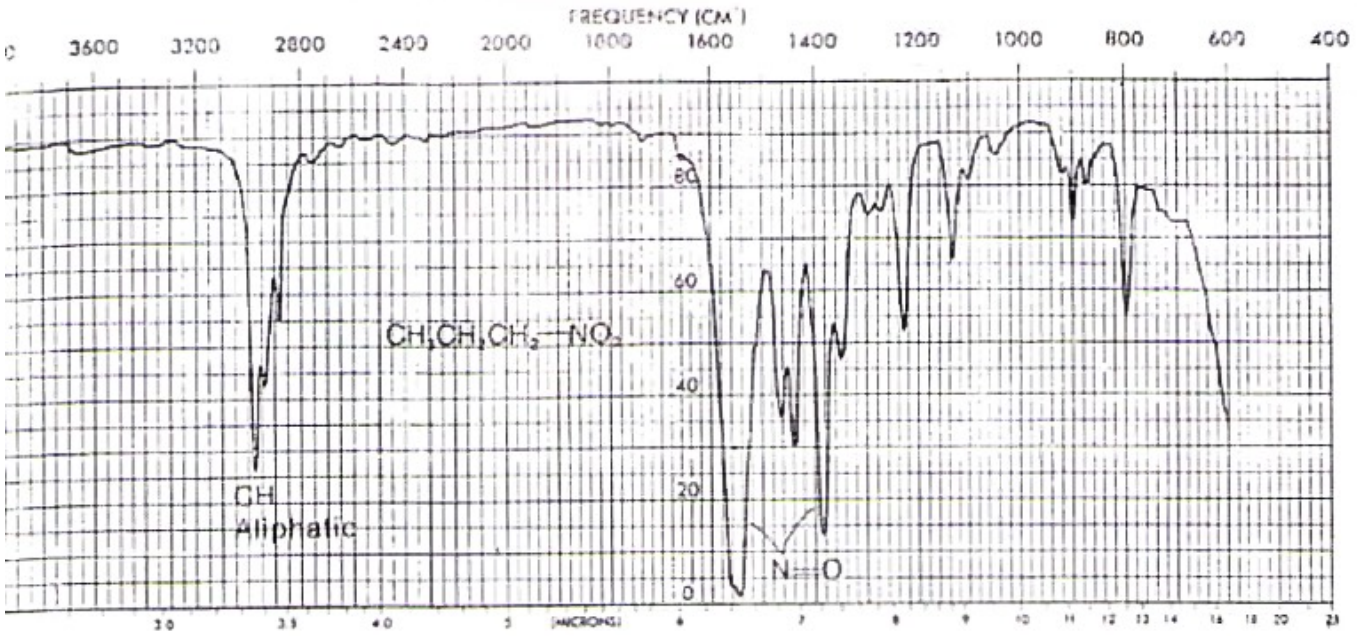


FIGURE 2-59 The Infrared Spectrum of 1-Nitropropane (Neat Liquid, Salt Plates)

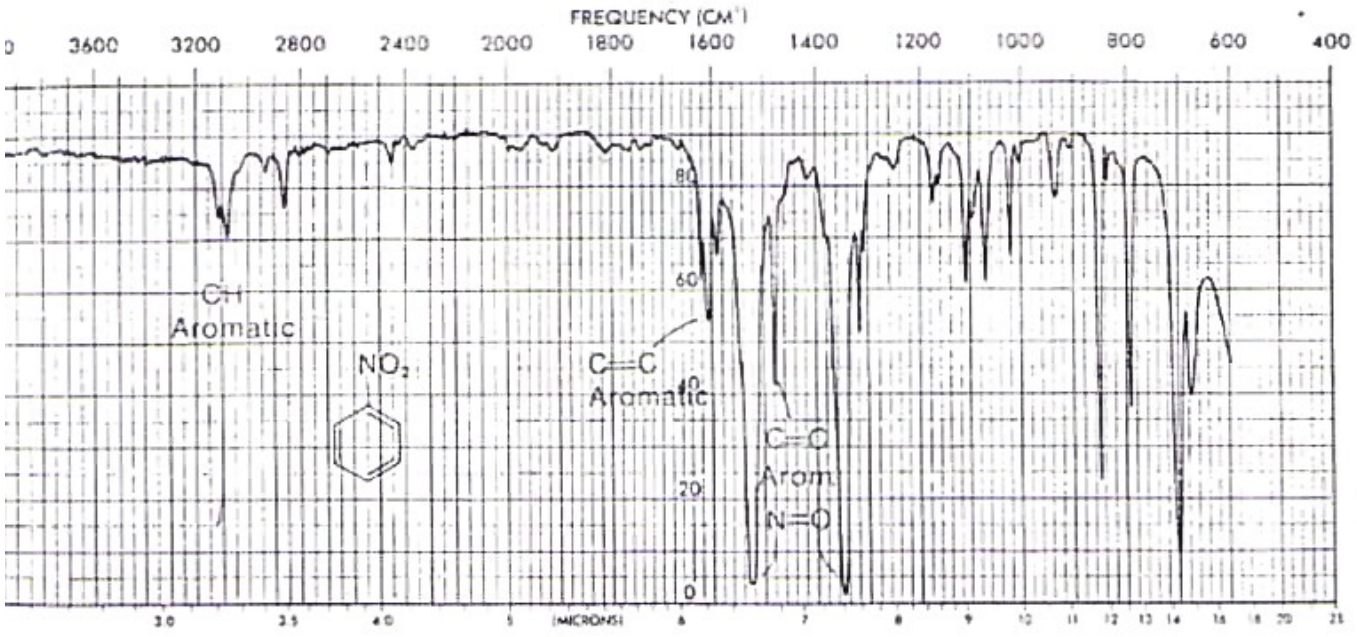
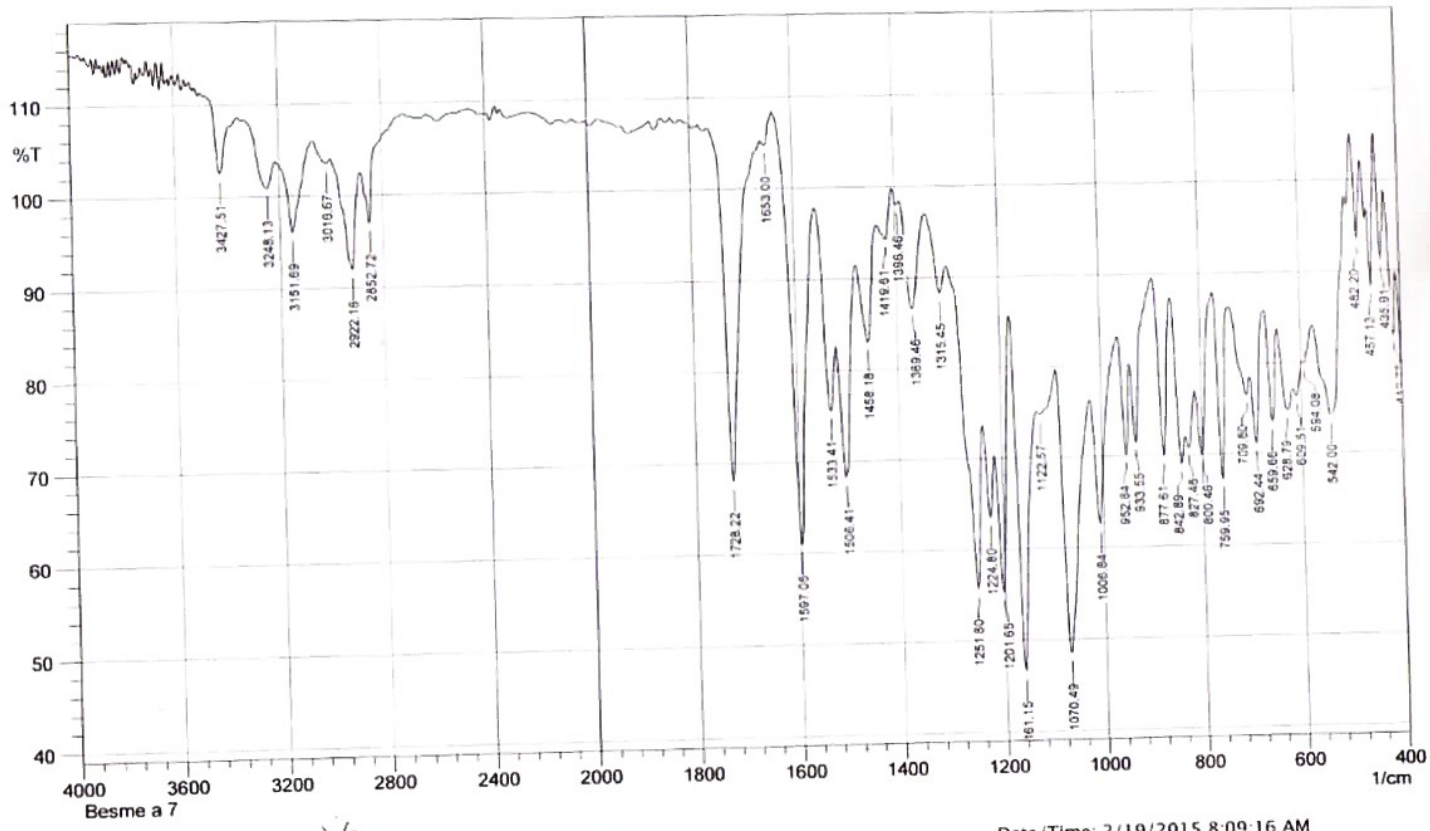


FIGURE 2-60 The Infrared Spectrum of Nitrobenzene (Neat Liquid, Salt Plates)

DISCUSSION SECTION

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

SHIMADZU



Besme a 7

Comment:
Besme a 7

No. of Scans:
Resolution:

Date/Time: 2/19/2015 8:09:16 AM
User: IBN AL-HAITHAM