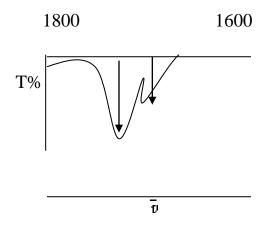


نلاحظ تردد مط الاصرة (C=O) في البنز الديهايد اقل ($\overline{\iota}$) بسبب ارتباطها بالأصرة المفردة وكذلك نلاحظ أن قمة امتصاص (C=O) قريبة نوعا ما من قمة امتصاص (C=O) وللتمييز بينهما نلاحظ أن قمة (C=O) تكون قوية وذات شدة عالية مقارنة بامتصاص (C=O) التي يكون اقل وكالاتي : C=O C=O



Ketones: الكيتونات

من مركبات الكاربونيل الأخرى هي الكيتونات التي تكون أما متجانسة مثل الأسيتون والبنزوفينون (والبنزوفينون (PhCOCH $_3$) أو غير متجانسة مثل فنيل مثيل كيتون (CH_3COCH_3) مجموعة الكاربونيل (C=0) تمتلك تردد مط في الكيتونات الاليفاتية عند (C=0) ويختلف موقعها تبعا للمجاميع المجاورة لها كالاتي:

وعند اقتران مجموعة الكاربونيل بآصرة مزدوجة أو مجاميع الفنيل مثل ألفا ، بيتا - غير مشبعة فان هـذه الحزمـــــة تزاح نــحو عدد موجــي اقـــل (- 1666-1685 Cm) .والجدول التالي يظهر (-) الاصرة (-) المرتبطة بمجاميع ساحبة وواهبة وتأثيرها على موقعها

بصورة عامة يعطي طيف الكيتون القمم التالية التي تميزه:

The spectrum of ketone is shown below:

C=O stretch:

aliphatic ketones 1715 Cm⁻¹

 α , β -unsaturated ketones 1685-1666 Cm^{-1}

أن الكيتون يكون بشكلين هما keto form وهو الأكثر استقرار والثاني enol form وهو الأقل استقرارا كما في مثال الأسيتون C_3H_6O التالي :

أن التوازن بين حالتي الأسيتون يعطي طيف يظهر فيه أواصر الشكلين المتوازنين مع الأخذ بنظر الاعتبار حالة الاستقرار للشكل الكيتوني وهي المعول عليها في تشخيص المركبات الكيتونية وكمايلي:

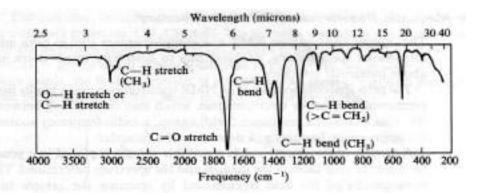
Acetone, (CH₃)₂C=0

Acetone exists in dynamic equilibrium with its tautomer, the enol, the latter being present in only small proportions.

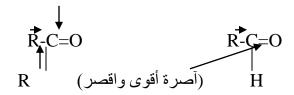
$$CH_3$$
— CH = CH — OH \longrightarrow CH_3

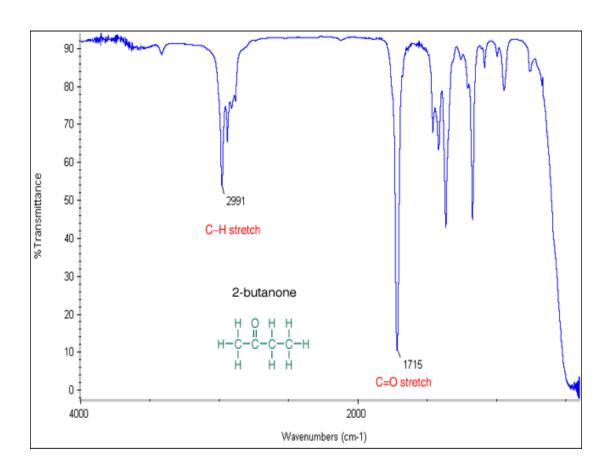
This phenomenon gives rise to infra-red absorptions for both isomers.

3410 cm ⁻¹	Could be either O—H stretching or C—H stretching of H—C=C
3000 cm ⁻¹	C—H stretching (CH ₃)—shifted owing to adjacent C=O group
1720 cm ⁻¹	C=O stretching of aliphatic ketone
1420 cm ⁻¹	C—H deformation—displaced owing to adjacent C=O groups
1360 cm ⁻¹	C-H bending (CH ₃ adjacent to C=O group)
1220 cm ⁻¹ 1095 cm ⁻¹ 900 cm ⁻¹	Probably C-H bending of >C=CH ₂ , which is present in small amounts

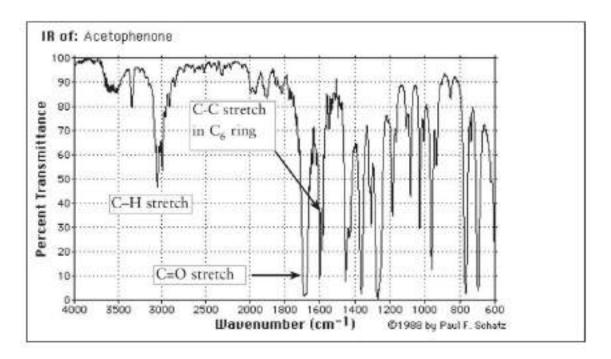


مثال : يظهر butanone -2 الترددات التالية في طيف IR علما انه من الكيتونات الاليفاتية المشبعة، تردد مط مجموعة الكاربونيل عند (C-H) وكذلك تردد مط مجموعة الكاربونيل عند (T) أليفاتي (T) وكذلك تردد مط مجموعة الكاربونيل عند (T) أن الكيتونات تظهر (T) اقل من الالديهايدات بسبب تأثير الحث الواهب لمجموعتي T0 وهذا التأثير يضعف من قوة الأصرة (T0) فيعطي (T0) اقل . (T1) أصرة اضعف وأطول)





أما في حالة الكيتونات الاروماتية أو الغير متجانسة تظهر إضافة إلى ترددات مط (C=O) ويصبح والأصرة (C=C , C-H aromatic) الاليفاتي ترددات الحلقة الاروماتية (C=C , C-H aromatic) ويصبح الطيف أكثر تعقيدا من الكيتون الاليفاتي كما موضح في طيف acetophenone الطيف أكثر تعقيدا من الكيتون الاليفاتي كما موضح في طيف C_8H_8O التالي:-



في طيف الاسيتوفينون نلاحظ تردد مط الآصرة (C-H) اليفاتية لمجموعة المثيل تقع في أقل من $3000 \, \mathrm{Cm^{-1}}$ وكذلك لاحظ نقصان تردد مجموعة الكاربونيل عما هي عليه في حالة الكيتون الاليفاتي بسبب وجود الحلقة الاروماتية التي تدخل في حالة التعاقب مع مجموعة الكاربونيل والتي يجعلها آصرة مفردة إضافة إلى ظهور تردد مط الأصرة المزدوجة للحلقة (C-C) عند C-C عند C-C .

الحوامض الكاربوكسيلية: Carboxylic Acids

الحوامض الكاربوكسيلية تظهر تردد مط مجموعة هيدروكسيل الحامض (O-H) في طيف IR كقمة قوية وواسعة إضافة إلى حزمة تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O) وهذا مايميزها عن باقي مركبات الكاربونيل. مجموعة هيدروكسيل الحامض تظهر بشكل واسع جدا في منطقة تردد مط (C-H) تردد (C-H) تردد (C-H) كمدى تمركز وهذا التردد مشابه إلى تردد مط مجموعة (C-H) لكل من المركبات الاليفاتية والاروماتية وهذا يعني ممكن تداخل تردد مط (C-H) مع (C-H) أليفاتي أو اروماتي أما مجموعة الكاربونيل للحامض الكاربوكسيلي فتظهر عند تردد مط (C-H) الموقع المضبوط لتردد مجموعة الكاربونيل يعتمد على الحامض أن كان مشبع أم غير مشبع ، أن سبب أعطاء الأصرة (C-H) كاربوكسيلية طيفا مختلفا في المظهر عن طيف (C-H) الكحولي يعزى إلى أن الحوامض الكاربوكسيلية تكون أواصر في المظهر عن طيف (C-H) الكحولي يعزى إلى أن الحوامض الكاربوكسيلية تكون أواصر (C-H) وبالتالى تضعف الأصرة

و تقلل قيمة k و تؤدي إلى نقصان في (\overline{v}) حسب قانون هوك: - (C=O)

 $\overline{\nu} = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$

هنا ممكن ملاحظة تردد مط مجموعة (C-O) التي تظهر بين (C-O) التي تظهر بين (C-O) هنا ممكن ملاحظة تردد انحناء (C-O) عند المنطقة المحصورة بين (C-O) عند المنطقة المحصورة بين (C-O) و

The spectrum of carboxylic acids are shown below.

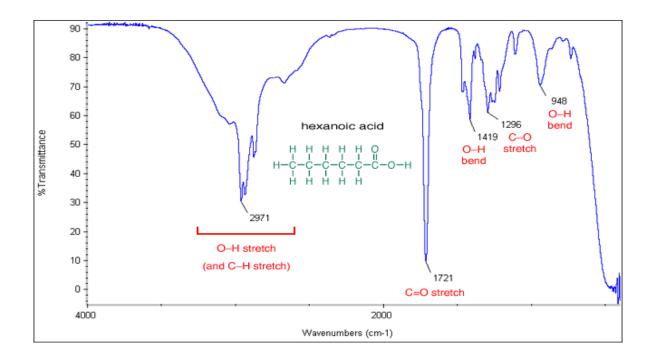
O-H stretch from 3300-2500 Cm⁻¹

C=O stretch from 1760-1690 Cm⁻¹

C-O stretch from 1320-1210 Cm⁻¹

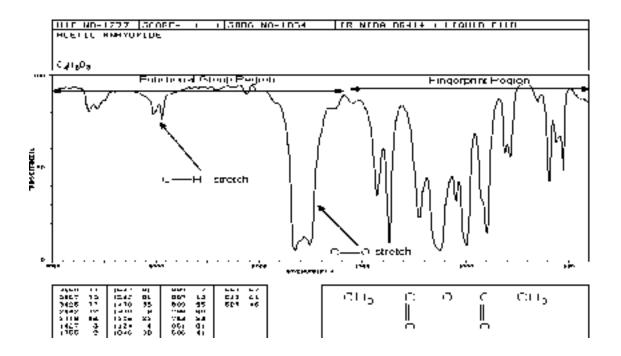
O-H bend from 1440-1395 and 950-910 Cm⁻¹

مثال : نلاحظ من طيف IR لحامض الهيكسانويك تردد مط (OH) متداخلة مع تردد مط (IR مثال : نلاحظ من طيف IR لحامض الهيكسانويك تردد مط ($2500 - 3300 \; \text{Cm}^{-1}$) عند ($2500 - 3300 \; \text{Cm}^{-1}$)



أما في حالة acetic anhydride فان طيف IR له يظهر تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O) المتناظر والغير متناظر عند $(\overline{\imath})$ أعلى مما للحوامض الكاربوكسيلية كالآتي .

Acetic Anhydride - Infra Red Spectrum



الاسترات: Esters

تظهر الاسترات الاليفاتية في طيف IR تردد مط (C=O) بين (C=O) بين (C=O) المن IR تردد مط الاسترات (C=O) بين (C=O) بين (C=O) بين المنطقة بين (C=O) بين المنطقة بين (C=O) بين طيف تردد مط الأصرة (C=O) بقمتين أو أكثر في المنطقة بين (C=O) من طيف IR وهناك عدة عوامل تؤثر على موقع تردد مط مجموعة الكاربونيل منها:

. methylmethaacryla يزيح القمة إلى اليمين كما في مركب ${\bf R}$ يزيح القمة الى اليمين كما في مركب

$$CH_3$$
1720Cm⁻¹ CH_2 =C-COOCH₃

2- التعاقب مع (O) في R^- يزيح الامتصاص نحو اليسار.

3- الشد الناتج من الحلقة يزيح القمة نحو اليسار كما في طيف المركب

The spectrum of esters are shown below.

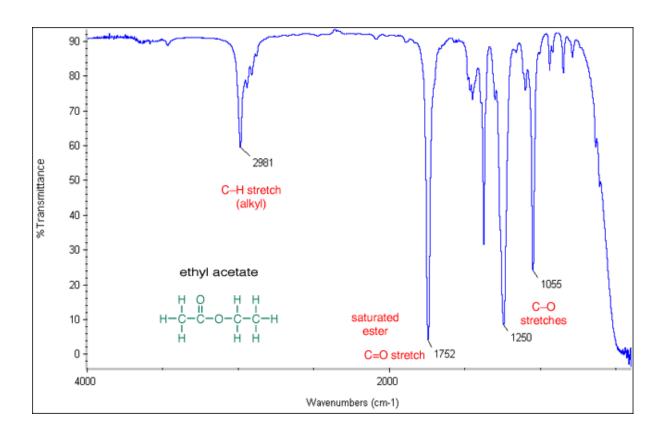
C=O stretch

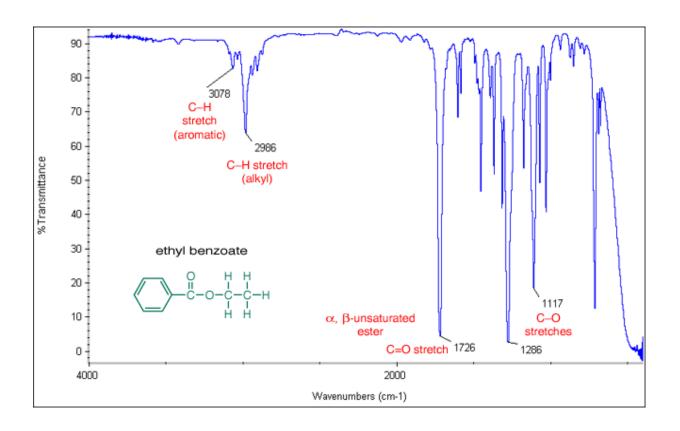
aliphatic from 1750-1735 Cm⁻¹

α, β-unsaturated from 1730-1715 Cm⁻¹

C-O stretch from 1300-1000 Cm⁻¹

مثال : نلاحظ طيف IR لـ (ethyl acetate) وهو استر أليفاتي ، تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O) عند (C=O) عند (C=O) عند (C=O) مقارنة بالمركب (C=O) عند (C=O)





Amines : الأمينات

الأمينات تمتلك المجموعة الفعالة (NH_2) بصورة عامة تردد مط (N-H) للأمينات الأمينات تمتلك المجموعة الفعالة (N-H) بشكل قمة ضعيفة وحادة (علما في هذه المنطقة primary amine من طيف IR يظهر تردد مط (N-H) الكحولي) بالنسبة للامين الأولي symmetric N-H) تظهر قمتين في هذه المنطقة أحداها للملط المتماثل (N-H) تظهر قمتين في هذه المنطقة أحداها للملط المتماثل (N-H) وهو الأعلى عدد موجي .

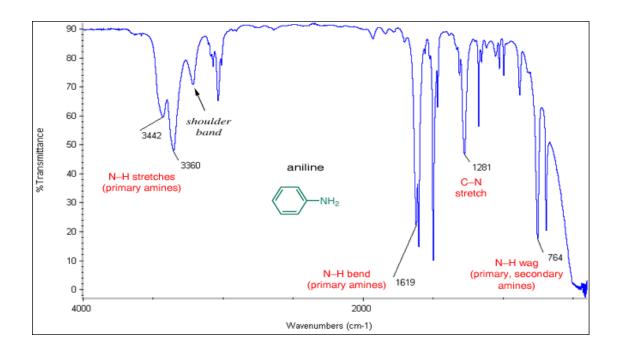


3000 - عند (R_2NH) secondary amine يظهر قمة ضعيفة واحدة فقط عند (R_2NH) secondary amine يسبب وجود آصرة واحدة (N-H) وفي حالة الأمين الثالثي 3300 Cm^{-1}) بسبب وجود آصرة واحدة (N-H) وفي حالة الأمين الثالث (R_3N)).

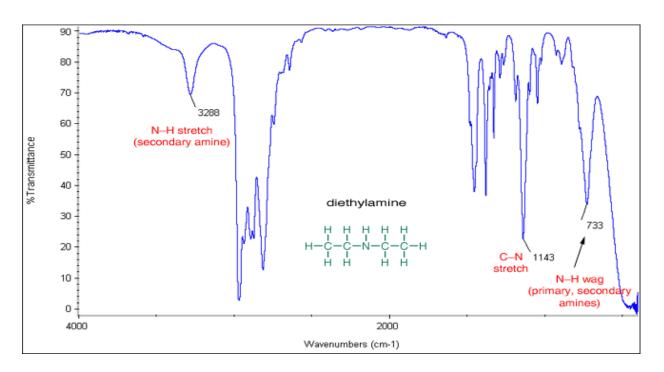
The spectrum of amines are shown below.

- N–H stretch 3400-3250 Cm⁻¹
 - 1° amine: two bands from 3400-3300 and 3330-3250 Cm⁻¹
 - 2° amine: one band from 3350-3310 Cm⁻¹
 - 3° amine: no bands in this region
- N–H bend (primary amines only) from 1650-1580 Cm⁻¹
- C–N stretch (aromatic amines) from 1335-1250 Cm⁻¹
- C-N stretch (aliphatic amines) from 1250–1020 Cm⁻¹
- N-H wag (primary and secondary amines only) from 910-665Cm⁻¹

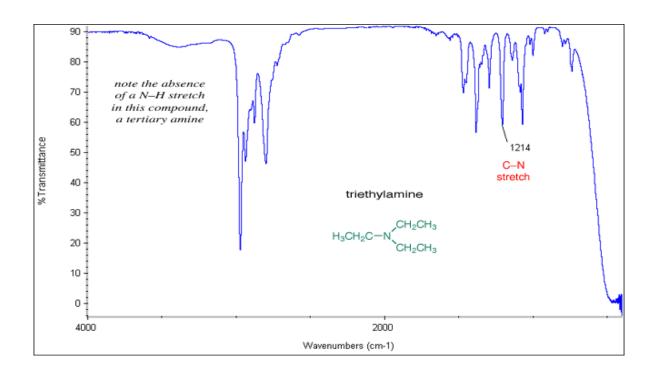
مثال : فيمايلي طيف IR للانيلين ($PhNH_2$) وهو امين اروماتي أولي الذي اظهر التالي : قمتين تعودان لترددي المط المتماثل والغير متماثل لـ (N-H) عند (N-H) عند (N-H) ونلاحظ قمة كتف على يمين هذين الترددين التي هي كنتيجة لنغمة توافقية (N-H) لانحناء الاصرة (N-H). نلاحظ ظهور تردد مط (N-H) عند (N-H)



أما في حالة ملاحظة طيف IR لـ (diethyl amine) كمثال للامين الثانـوي يظــهر تردد مــط (N-H 3288 Cm^{-1}) عند (N-H 3489 Cm^{-1}) عند (N-H 3499 Cm^{-1})



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



مجاميع النايترو: Nitro Groups

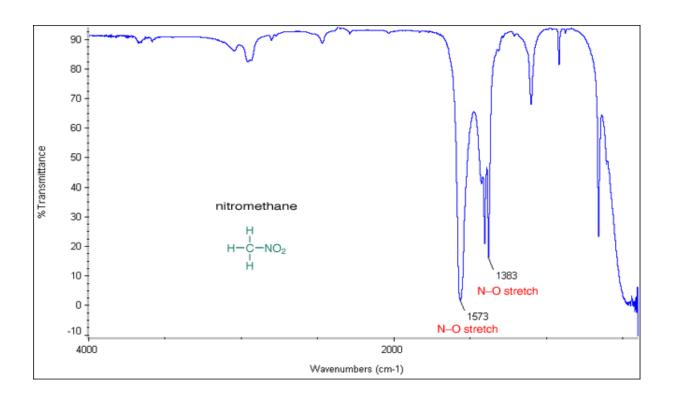
تردد الآصرة (N-O) يميز هذه المركبات حسب عوائلها حيث أن تردد مط (N-O) يميز هذه المركبات (nitro alkanes) تظهر قرب (N-O) هذه للمط غير المتماثل أما المط المركبات (N-O) نفي حالة ارتباط مجموعة النايترو بحلقة اروماتية فان تردد المتماثل فيظهر عند (N-O) يقل أي يـعطي (wave numbers) اقل ويظهر عند (N-O) يقل أي يـعطي (N-O) .

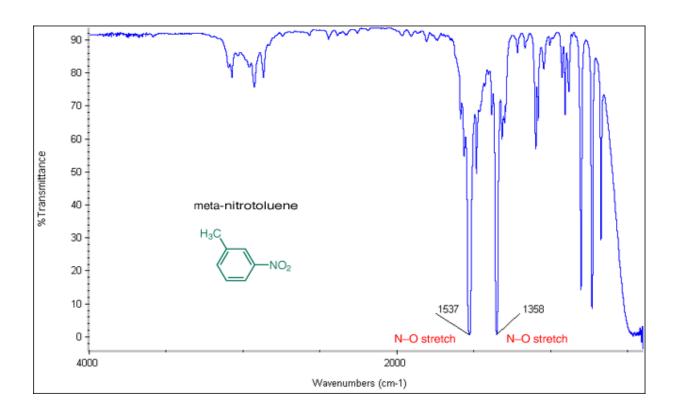
The spectrum of amines are shown below.

N-O asymmetric stretch from 1550-1475 Cm⁻¹

N-O symmetric stretch from 1360-1290 Cm⁻¹

مثال : عند مقارنة طيفي IR للمركبين (nitro methane and m -nitro toluene) نلاحظ 1383 and 1573)عند (N-O) عند (nitro methane) التالي : في طيف IR لـ (nitro methane) نلاحظ تردد مط (m-nitro toluene) بينما في حالة (m-nitro toluene) تظهر يمين الترددين السابقين أي بعدد موجي اقل .





هاليدات الالكيل: Alkyl Halides

هاليدات الألكيل مركبات تمتلك الاصرة (C-X) حيث إن (C-X) عيل هاليدات الألكيل مركبات تمتلك الاصرة (C-X) حيث إن (C-X) يظهر وعادة يأخذ البروم اوالكلور في الكيمياء العضوية . عمومسا تردد الأصرة (C-X) يظهر بالمنطقة (C-X) عند (C-X) يظهر بعدد موجي اقل عند (C-X) عند (C-X)

The spectrum of alkyl halides are shown below.

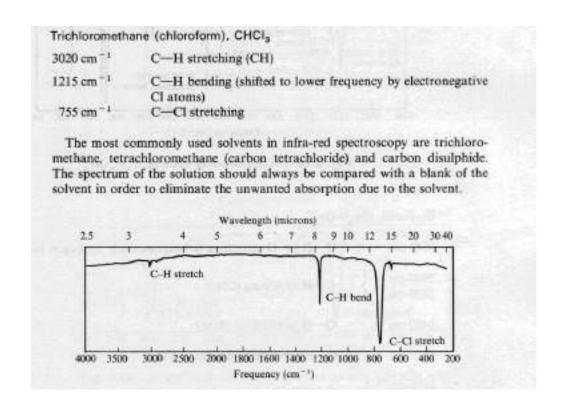
C-H wag (-CH₂X) from 1300-1150 Cm⁻¹

C-X stretches (general) from 850-515 Cm⁻¹

C-Cl stretch 850-550 Cm⁻¹

C-Br stretch 690-515 Cm⁻¹

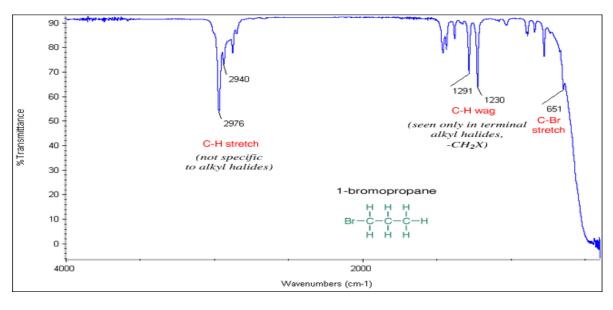
مثال : الحظ طيف الكلور وفورم CHCl3 الذي يستعمل كمذيب بشكل واسع في طيف IR :

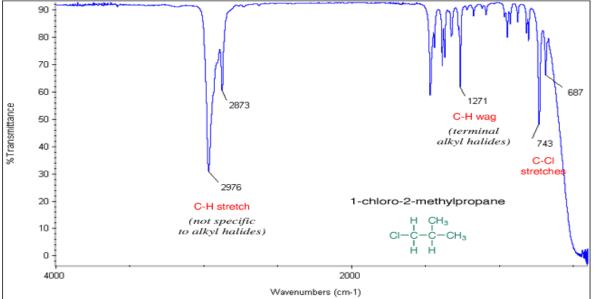


مثال : نلاحظ من طيف IR للمركبين التاليين

(1-bromo propane and 1-chloro-2-methyl propane)

تردد مط الاصرتين (C-Br or C-Cl) في المنطقة ($^{-1}$ 850Cm) وكذلك تردد انحناء ارتجاجي لهما عند ($^{-1}$ 1300Cm) ينلاحظ أيضا تردد ($^{-1}$ 1230 Cm) عند ($^{-1}$ 1291Cm) .

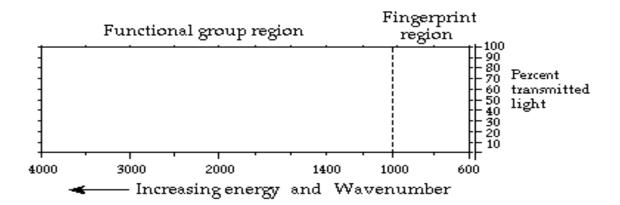




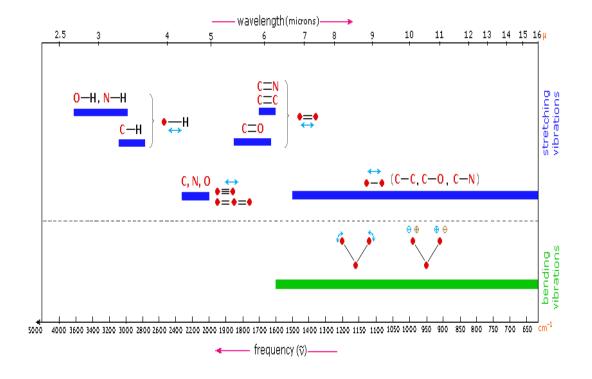
موقع تردد المط والانحناء للمجاميع على طيف IR

موقع ترددات المط لمختلف المجاميع تظهر في المنطقة المحصورة بين $^{-1}$ 1000Cm إلى موقع ترددات المط لمختلف المجاميع تظهر في المنطقة المجاميع الفعالة ، وهي مهمة بصورة خاصة لتشخيص مختلف المجاميع الفعالة .أما المنطقة الواقعة إلى يمين التردد $^{-1}$ 1000Cm غالبا ماتكون معقدة لأنها تحتوي على امتصاصات ناتجة عن أشكال المط والانحناء ، ففي هذه المنطقة لايمكن ربط أو تنسيب احد المجاميع الفعالة بصورة دقيقة ولكن لكل مركب عضوي امتصاص

متميز خاص به في هذه المنطقة لذلك يدعى هذا الجزء من الطيف بمنطقة بصمة الأصبع . print region



ومن ملاحظة الرسم التالي نلاحظ المواقع النسبية للمجاميع الفعالة في منطقة المجاميع (Fingerprint region) والتي تعتمد (Fingerprint region) ومنطقة بصمة الأصبع (غير المركب العضوي .



يمكن لحزمة الأشعة ماتحت الحمراء في الطيف أن تصنف حسب شدتها كما ذكر سابقا : ضعيفة (s) Strong (s) متوسطة (m) Medium (m) قوية (s) وهناك حزمة ضعيفة متداخلة مع حزمة قوية تسمى كــتف (sh) وهذه الاصطلاحات نسبية.

أن أهمية طيف IR تكمن في انه يعطينا تركيب الجزيئة فلكل نوع من الأواصر له منطقة معينة أو تردد معين في مجال طيف IR ، فمثلا في حدود أكثر من 3000 أي في حدود μ (3.33) تعود إلى تردد مط الأصرة (3.33) وفي حدود 3.33) وفي حدود 3.33) تعود إلى تردد مط مجاميع الكاربونيل (3.30) . لذلك وضع جدول يبين مختلف المجاميع وتردد كل واحدة منها حتى نستطيع على ضوء هذا الجدول معرفة المواد والمركبات المجهولة وان الجدول يمثل تردد المط والانحناء وشدة الامتصاص لكل مجموعة وكالاتي :-

Table of Characteristic IR Absorptions.

frequency, cm-1	Bond	functional group
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O-H stretch, H-bonded	alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	primary, secondary amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	-C(triple bond)C-H: C-H stretch	alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	Aromatics
3100-3000 (m)	=C-H stretch	Alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	Alkanes
2830–2695 (m)	H-C=O: C-H stretch	Aldehydes
2260–2210 (v)	C(triple bond)N stretch	Nitriles
2260–2100 (w)	-C(triple bond)C- stretch	Alkynes
1760–1665 (s	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	alpha,beta-unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1665 (s)	C=O stretch	alpha,beta-unsaturated aldehydes, ketones
1680–1640 (m)	-C=C- stretch	Alkenes
1650–1580 (m)	N-H bend	primary amines
1600–1585 (m)	C-C stretch (in-ring)	Aromatics
1,550, 1,475,()	N–O asymmetric stretch	nitro compounds
1550–1475 (s)		
1500–14/5 (s) 1500–1400 (m)	C–C stretch (in–ring)	Aromatics

1370–1350 (m)	C-H rock	Alkanes
1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch	nitro compounds
1335–1250 (s)	C–N stretch	aromatic amines
1320–1000 (s)	C-O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300–1150 (m)	C-H wag (-CH ₂ X)	alkyl halides
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH2X)	alkyl halides
1250–1020 (m)	C–N stretch	aliphatic amines
1000–650 (s)	=C-H bend	Alkenes
950–910 (m)	O-H bend	carboxylic acids
910–665 (s, b)	N–H wag	primary, secondary amines
900–675 (s)	С–Н "оор"	Aromatics
850–550 (m)	C-Cl stretch	alkyl halides
725–720 (m)	C-H rock	Alkanes
700–610 (b, s)	-C(triple bond)C-H: C-H bend	Alkynes
690–515 (m)	C–Br stretch	alkyl halides

m = medium, w= weak, s= strong, n= narrow, b= broad, sh= sharp

Functional Class	Characteristic Absorptions			
	Sulfur Functions			
S-H thiols	2550-2600 cm ⁻¹ (wk & shp)			
S-OR esters	700-900 (str)			
S-S disulfide	500-540 (wk)			
C=S thiocarbonyl	1050-1200 (str)			
S=O sulfoxide sulfone sulfonic acid sulfonyl chloride sulfate	1030-1060 (str) 1325± 25 (as) & 1140± 20 (s) (both str) 1345 (str) 1365± 5 (as) & 1180± 10 (s) (both str) 1350-1450 (str)			
Phosphorous Functions				

P-H phosphine	2280-2440 cm ⁻¹ (med & shp) 950-1250 (wk) P-H bending
(O=)PO-H phosphonic acid	2550-2700 (med)
P-OR esters	900-1050 (str)
P=O phosphine oxide phosphonate phosphate phosphoramide	1100-1200 (str) 1230-1260 (str) 1100-1200 (str) 1200-1275 (str)
	Silicon Functions
Si-H silane	2100-2360 cm ⁻¹ (str)
Si-OR	1000-1110 (str & brd)
Si-CH ₃	1250± 10 (str & shp)
Oxio	lized Nitrogen Functions
=NOH oxime O-H (stretch) C=N N-O	3550-3600 cm ⁻¹ (str) 1665± 15 945± 15
N-O amine oxide aliphatic aromatic	960± 20 1250± 50
N=O nitroso nitro	1550± 50 (str) 1530± 20 (as) & 1350± 30 (s)

وكذلك الجدول التالي خاص بمنطقة المجاميع ($\sim 1400~{\rm Cm^{-1}}$) موضحا فيه نفس المركبات السابقة مع التركيب والتسمية :

Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups above $1400 \ cm^{-1}$

Functional Group Names	Absorption Ranges Frequency (cm- ⁻¹)	Type of Vibration
Functional Group Names	<u>Frequency</u> (cm-)	<u>Type of Vibration</u>
&		(causing IR absorption)
Example Compounds	[Look for a single	
	absorption in these	
	regions unless	
	stated otherwise.]	

Alkanes: HHZH Methane	3000-2800 (Note: The absorptions can be seen a several distinct peaks in this region.)	C-H Stretch C-H Bend
Alkenes: H H ₃ C C H 1-Propene	3100-3000 1675-1600	=C-H Stretch C=C Stretch
Alkynes: HC≡C−CH₃ Propyne	3300-3200 2200-2100	≡c—H Stretch
Aromatic Rings:	3100-3000 1600-1580 1500-1450	=C-H Stretch C=C Stretch C=C Stretch
Alcohols, Phenols: H C C OH H OH H C C H H H Methanol (Alcohol)	3600-3100 (Note: Phenols MUST have Aromatic Ring Absorptions too.)	H-bonded O-H Stretch (C - O Stretch)
Ketones:	1750-1625	C=O Stretch

Aldehydes:	1750-1625	C=O Stretch
O H ₃ C C H Ethanal	2850-2800	C-H Stretch off C=O
	2750-2700	C-H Stretch off C=O
Carboxylic Acids:	3400-2400 (Note: This peak always covers the	H-bonded O-H Stretch
н	entire region with a VERY BROAD peak.)	C=O Stretch
	1730-1660	
Esters:	1735	C=O Stretch
H ^C O ^{CH} Methyl Formate	(1300-1000)	(C - O Stretch)
Ethers:		
O Diethyl Ether (aka-Ethyl Ether)	(1300-1000)	(C - O Stretch)
Amines: Primary N H Ethylamine	3500-3200 (TWO PEAKS!)	N-H Stretch
Н	1640-1560	N-H Bend
Amines: Secondary N-Methylethylamine	3500-3200 (ONE PEAK!)	N-H Stretch
н	1550-1450	N-H Bend
Nitriles:		
H H-C-C≡N Methanenitrile	2300-2200	C≣N Stretch

Nitro Groups:	1600-1500	N=O Stretch
H ₃ C Note: Poth pools are < 200	1400-1300	N=O Stretch
(Note: Both peaks are < 200 cm ⁻¹ apart.)		
Amides:	2700 2100	
o o	3500-3100	N-H Stretch
H ₃ C ⁻ C ⁺ NH ₂ Methanamide	1670-1600	C=O Stretch
	1640-1550	N-H Bend