

الباب الخامس

التحليل النوعي

Qualitative analysis

خصائص ترددات المجموعة

Characteristic group frequencies

يبين طيف الامتصاص الأشعة تحت الحمراء أو طيف معامل الانكسار لبعض المركبات العضوية وحزم الامتصاص المصاحبة مع وحدة التركيب خلال الجزيء .

مثال: مجموعة (-CH₂-) في البرافينات كما في CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃ يأخذ اهتزازا مشابه لما هو موجود في المركبات الأخرى الكبيرة والتي لها أو يوجد بها مجموعة مثيلين كجزء من التركيب الجزيئي. كما هو مشار إليه في الباب الأول والثاني، هذا الظهور الثابت للحزمة إنما يعود إلي جزء من تركيب خاص ليعطي إشارة، وهذه الإشارة تعتبر خاصية لترددات المجموعة وعلي أساس تلك الترددات للكيمياء امتلاك التعليق علي الإعداد الكبيرة للذرة المهتزة المعينة، تظهر حزم امتصاص. وتدخل علاقة جديدة في العديد من الحالات بتطبيق المعادلة (15-2) وعلاقة قانون هوك لتردد الاهتزاز لزوج من الذرات وفي مثل تلك الحسابات يجب إيجاد ثابت القوي من معلومات فيزيائية أخرى أو علاقة تجريبية مشتقة من تلك المعلومات والكيميائي الحديث يمكنه إيجاد معلومات التركيب لعدة سنين مضت والأمثلة العديدة لهذا التقريب موجودة في آخر الكتاب للعديد من المركبات العضوية الشائعة

يلخص شكل (1-5) بعض العلاقات البسيطة عن المجموعات الوظيفية. والحزم الضوئية التي لها تردد عال عند المنطقة الواقعة الامتصاصية $5000-1000\text{Cm}^{-1}$ ناتجة عن التمدد واهتزاز الرباط لمجموعة يمكن أن تكون وحدة ثنائية الذرية، بمعنى $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ الخ.

لاحظ أيضا بتناقص كتل الذرات يزداد التردد (قارن التمدد بين $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$) في الشكل (1-5) لاحظ أيضا تغير ثابت القوي الذي يشير

إلى عدد الأربطة المتصلة بالأزواج الذرية لاحظ نفس التأثير ما بين C-C, الأزواج الذرية للاهتزاز إنما هو يعكس فقط كتل الذرات وثابت القوي للرباط بين الذرات وجود خط واضح حاد لكل الامتصاصات المماثلة. وعلي أي حال وحدة الاهتزازات يمكن أن تتأثر من تركيبه خارجية متصلة لكلا الذرات. هذا التركيب يعكس فقط كتل الذرات وثابت القوة للرباط بين الذرات.

وظهور خط واضح لكل الامتصاصات المماثلة كما أن وحدة الاهتزاز يمكن أن تتأثر من تركيبه خارجية خلال منطقة ضيقة نسبياً للطيف.

وظهور حزمة عند ترددات طفيفة في المنطقة 1450 وحتى 625Cm^{-1} ستعطي اهتزازات للجزء لكل إلى وحدات عديدة الذرية، وبالتالي هذه الحزم تعتبر خاضعة لجزئ خاص والمنطقة من 1430Cm^{-1} وحتى 830Cm^{-1} تشير تماما وكأنها بصمة للمنطقة.

وفي فحص الأنظمة العضوية، عناصر الجزئ الخاضعة يمكن تقسيمها بواسطة قدرتها لانتقال ميكانيكي أي، تحدث إزاحة، استبدال..... الخ، أو بواسطة وجود مجموعات لها دلالة وظيفية أي مجاميع هيدروكسيل، كيتونات..... الخ. والمجموعات تعطي ترددات مماثلة. مجموعة $\text{C}=\text{O}$ يجب أن تظهر بالتقريب نفس المنطقة للطيف.

ولهذا أي طيف أشعة تحت الحمراء لأي جزئ عضوي يجب التوقع ليعطي معلومات موجبة وسالبة تشير لتركيب الجزئ فقد تشتق المعلومات الموجبة من خصائص الحزمة الضوئية الظاهرة في الطيف، والسالبة فهي تستبعد وحدة الجزئ غير الموجود، وهذا بسبب الافتقار للحزمة الضوئية التي تؤول إلى المجموعة الدالة في منطقة الطيف الخاصة.

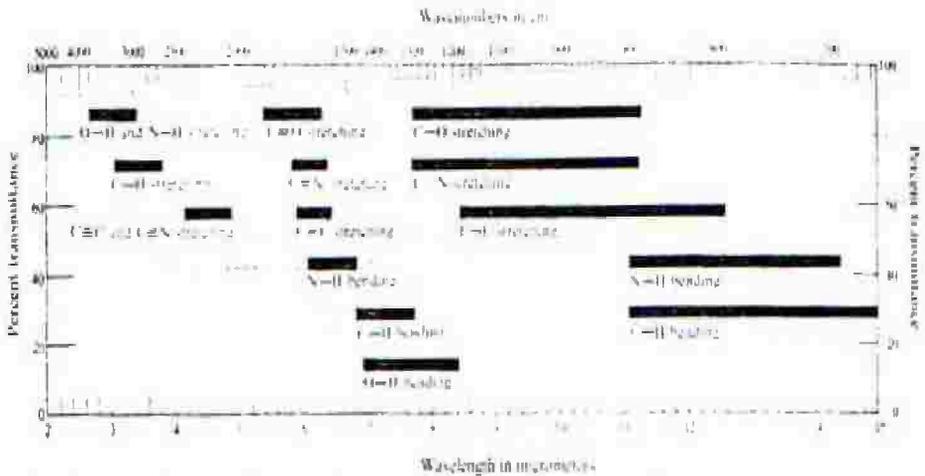


Fig. 5.1 Simple correlations of group vibrations to regions of infrared absorptions.

من المعلوم كل الجزيئات العضوية تحتوي علي مجموعة شد (C-H) في المجاميع المشبعة (البرافينات) أو مجموعة أيضا (C-H) في المجاميع غير المشبعة (الاوليفينات) ومن خلال معلومية خصوصية الامتصاص فإنها تكون مهمة جدا. وعموما عملية التفسير إنما تعتمد علي عدة خصائص منها الوضع، الكثافة عدد الأحزمة الجديدة الظاهرة في مجاميع الطيف، إضافة إلي المادة C-H الموجودة. وعموما فإن عملية التفسير في الأشعة ليست سهلة أو بسيطة. ولكن التأكيد تحت أساسيات فإنها تبين للكيميائي الحصول علي معلومات وتعتبر بعد ذلك قاعدة للتفسيرات لتوضيح تركيبه الجزيء.

توزيع حزم الامتصاص في يطف الأشعة تحت الحمراء: الفحص المبدي

Distribution of adsorption bonds is an infrared spectrum; preliminary examination

غالبا السؤال لخبير الطيف هو: كيف يمكن التوصل في زمن قصير لعملية التفسير والإجابة تختلف كثيرا ويظهر السؤال لجزء من الحقيقة انه لديه عدد كبير تم فحصه لطيف عديد من المركبات العضوية المختلفة ومن الأشكال الكلية للطيف (بمعني الوضع، العدد، الكثافة الضوئية للحزم) فتكون السرعة لمعرفة مواقع موضع الجزيئات والذرات

في المناطق المختلفة تحت الفحص شكل (2-5) يبين الفرق في كل الأشكال لامتناص الطيف من الجزئي الذي له تركيب يتضمن C-H والمقارنة لجزئ تام مابين من جزئ غير مشبع C-H كما في الهبتان والبنزين علي التوالي.

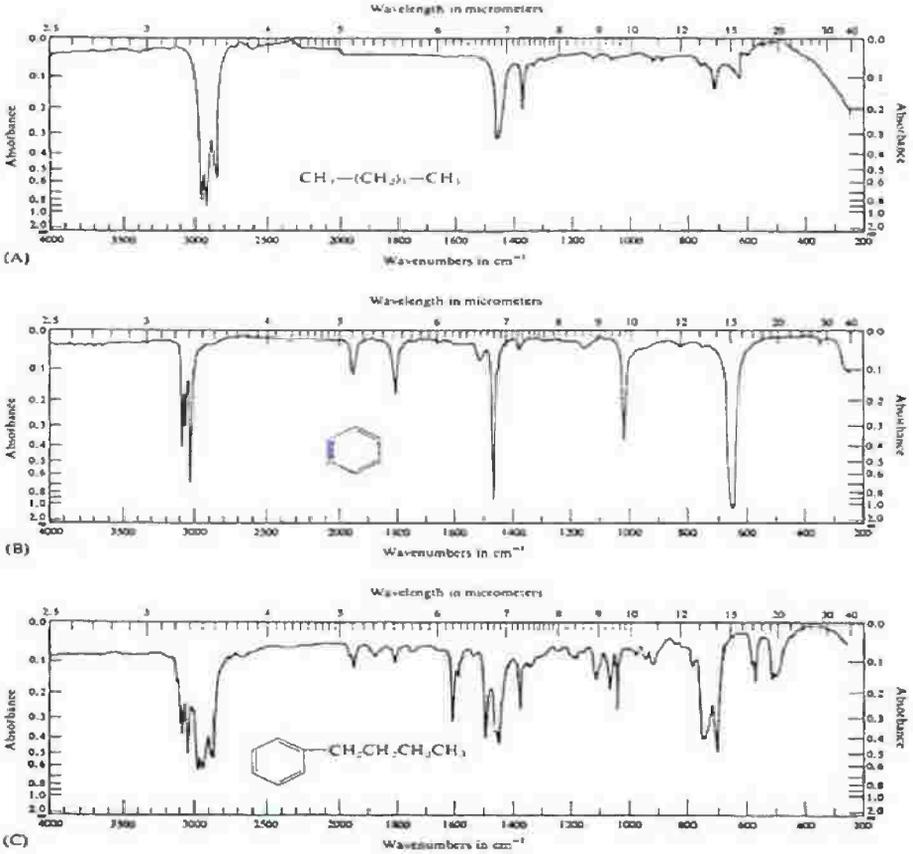


Fig. 5.2 Spectral differences between (A) saturated C—H-containing molecules, (B) unsaturated C—H-containing moieties, and (C) mixed saturated and unsaturated functional groups. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

بالنسبة للمجموعات المهمة يكون التعاقب الكلي للحزم لكل وحدة جزئ. ففي المواد البرافينات (alkane) كمثال بواسطة الفحص للهبتان كل امتصاص عال الكثافة يعتبر مسلط في نصف عدد الموجه العالي للطيف عكسيا المواد العطرية كمثال في طيف البنزين فانه يأخذ معظم الامتصاص لحزم الطيف في منطقة عدد موجي لطيف منخفض وبالطبع عدد الحزم والمواضع لكل مادة آخذة ساحة واسعة

شكل (5-5) يتضمن هذه العلاقة تخطيطيا ويدل أيضا نوع التوزيع لشدة الحزم المتوقعة للمادتين الموجودتان لنفس الجزئي (N- نيونيل بنزين أو مشابه أو مماثل للمادة).

وفي الفصل السابق: تمت مناقشة بعض العوامل التي تقدر عدد وشدة الحزم الممتصة خلال الجزئي، تشمل كتلة الذرة، ثابت قوة الأربطة بين الذرات والتماثلية للجزئي وتأثير التركيب غير المترابط علي الاهتزاز تحدد هذه المؤثرات بوضوح التفاعلات البينية للجزئي العدد والكثافة النسبية لحزم الامتصاص الواحدة الأداء الناجمة للانفراد، الجزئي المعزول هذا الجزئي طيف الأشعة تحت الاختبار يكون نادرا إذا تلاقي في أي وقت. تأثير خارجي حقيقي فعال لكل من موضع حزم الامتصاص والكثافة كلها مؤثرات للحالة الفيزيائية للمادة الخاضعة والتجمع الداخلي مثل الرابطة الايدروجينية، الإماهه، لها تأثيرا علي عملية إزاحة وتغير في كثافة الحزمة. ولهذا فان الطريقة المستخدمة لتعيين الطيف الخاص يجب أن يكون في الذاكرة، والجزء غير المعلوم، هنا الطيف لتلك المجاميع يتم مقارنتها مع المادة المعلومه طيف الامتصاص .

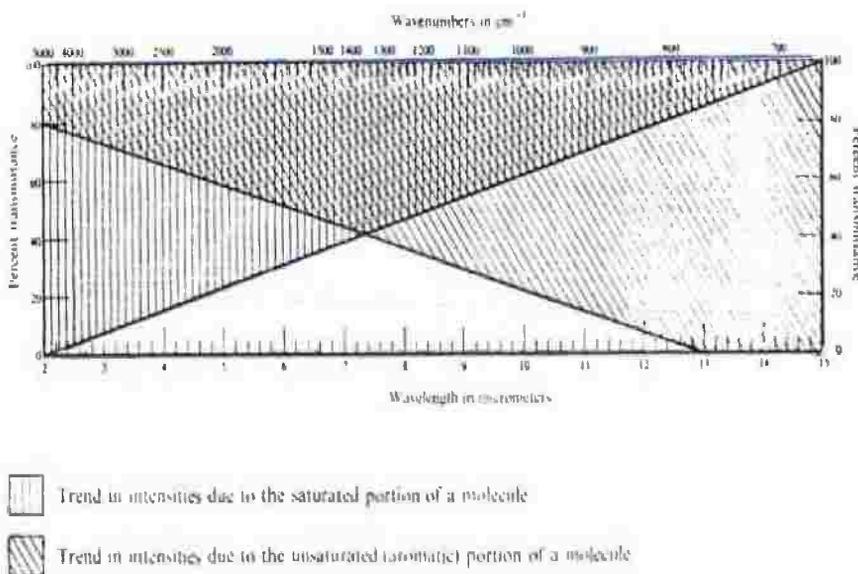


Fig. 5.3 Correlations of saturated and unsaturated group absorptions to band intensities in the 5000 to 625 cm^{-1} region (2 to 16 μm).

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء (1) المواد المشبعة وغير المشبعة

Interpretation of infrared spectra (1): Saturated and unsaturated substrates

هذا الجزء سوف يتناول خصائص امتصاص أشعة الطيف الهامة للمجموعات الشائعة الموزعة نظاميا في المواد العضوية والقارئ يجب أن يلاحظ خصوصية التردد للحزم الحادثة الناجمة عن تلك المجموعات .
أولا: الالكانات والالكانات الحلقية (البرافينات والبرافينات الحلقية) يمكن تقسيم طيف الاهتزاز إلى جزئين تنشأ تلك الأحزمة من اهتزازات الروابط الهيدروجينية -الكربونية كل تلك الأربطة داخله في حركة الشكل الهيكلية للكربون من حيث حالة مجموعات الميثيل والمثيلين والتي يمكن اعتبارها كتلة واحدة.

اهتزاز امتداد رابطة كربون - هيدروجين :

C-H stretching vibrations

كل المركبات العضوية لها حزمة ضوئية تقع في المدى ما بين 3100 وحتى 2750Cm-1 تقريبا وهذا يعود إلى الرباط المشدود بين (C-H) انظر الشكل (4-5) .

عند استخدام جهاز شدة الضوء النسبي - لخلية كلوريد الصوديوم يلاحظ وجود اثنين حزمة ضوئية أو ثلاثة في تلك المنطقة لمركبات هيدروكربونية مشبعة وعند تحليل عال لأجهزة عالية الدقة يلاحظ وجود أربع حزم لتلك المنطقة كما هو ملاحظ في الشكل (4-5) - الشكل الدائري، والذي يظهر اهتزازات مجموعة الميثيل أو الميثيلين للجزء تحت ظروف عالية فكل المجموعتين أي الميثيل أو الميثيلين فبواسطة الرنين ينشقا إلى جزأين كما هو مبين في الشكل (5-5) وسوف نلاحظ أن كل مجموعة خاضعة لها تغير اهتزازي متمائل وغير متمائل لثلاثة أو أربع مجاميع ذرية ومواضع تلك الأحزمة ثابتة ولا يأخذ أي زاوية تشويش أو اضطراب (وهذا يعني) إنما يعود إلى حجم الحلقة أو

أي تفاعلات أخرى. والاهتزاز غير المتماثل لمجموعة الميثيلين (-CH₂-) في البروبان الحلقي كمثال، حدوث إزاحة إلى 3050 cm⁻¹ ناتج عن انقباض الزاوية .

C-H bending vibrations اهتزاز رابطة (C-H)

التشويه واهتزاز وتر مجموعة C-H يمكن أن تنقسم كما هي في شكل (5-6) .

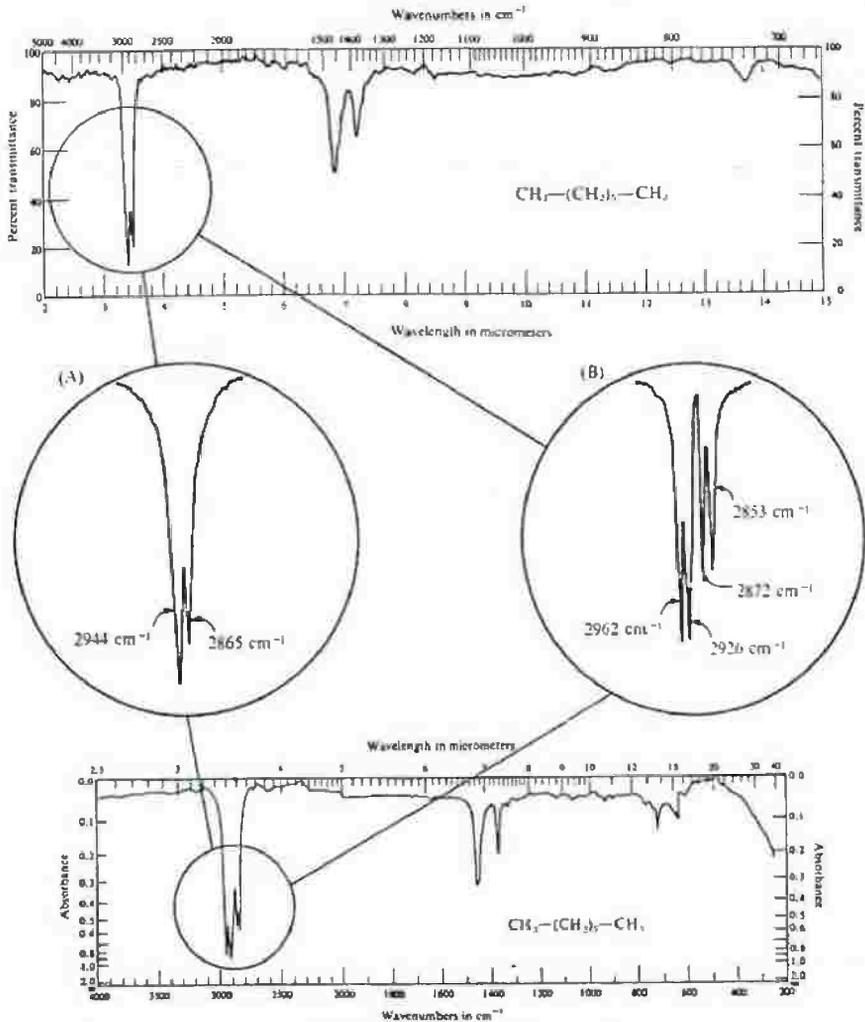
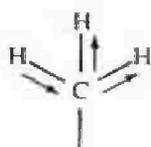
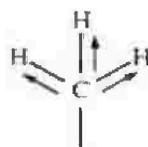


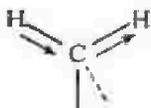
Fig. 5.4 Spectrum of heptane. C—H stretching vibrations as resolved using (A) sodium chloride optics and (B) lithium fluoride optics or a grating. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)



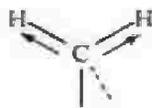
Asymmetric methyl stretching
vibration: 2962 cm^{-1} , $3.38\text{ }\mu\text{m}$



Symmetric methyl stretching
vibration: 2872 cm^{-1} , $3.48\text{ }\mu\text{m}$

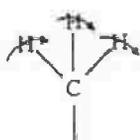


Asymmetric methylene stretching
vibration: 2926 cm^{-1} , $3.42\text{ }\mu\text{m}$

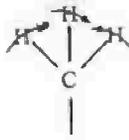


Symmetric methylene stretching
vibration: 2853 cm^{-1} , $3.50\text{ }\mu\text{m}$

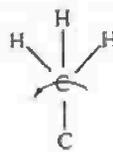
Fig. 5.5 Methyl and methylene group stretching vibrations.



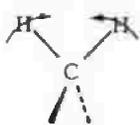
Asymmetric methyl bending
vibration: 1460 cm^{-1} , $6.85\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with methylene
scissoring)



Symmetric methyl bending
vibration: 1379 cm^{-1} , $7.25\text{ }\mu\text{m}$



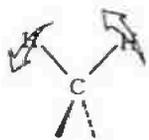
Methyl rocking deformation
 $1141\text{--}1132\text{ cm}^{-1}$, $8.76\text{--}8.83\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with C—C str.)



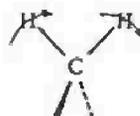
Methylene scissoring deformation
 1468 cm^{-1} , $6.81\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with asymmetric
methyl bending)



Methylene wagging deformation
 $1306\text{--}1303\text{ cm}^{-1}$, $7.65\text{--}7.67\text{ }\mu\text{m}$
(weak absorption)



Methylene twisting deformation
(overlapped with methylene
wagging)



Methylene rocking deformation
 720 cm^{-1} , $13.89\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 5.6 Methyl and methylene group deformations (bending vibrations).

يمكن لمجموعة الميثيل (-CH_3) يمكن أن نتحمل لاهتزازيين من التشويه، واحد متماثل والآخر غير متماثل، وبالنسبة لمجموعة الميثيلين - CH_2 - يمكن أن تتحمل الأربع أنواع من التحركات مع الاحتفاظ للمجموعات الجانبية وبالفحص لطيف الالكان شكل (4-5) يلاحظ ثلاثة حزم لهم كثافة ذات معني.

بناءً إلى التقارب لاهتزاز مجموعة الميثيلين المفصولة واهتزاز رباط مجموعة الميثيل اللا متماثلة، حيث يلاحظ فقط حزمة مفردة في المدى ما بين 1460 وحتى 1467Cm^{-1} وفي الشكل (7-5) شكل هذه الحزمة مخصصه لنوعين للجزيئات، منظر (A) هو نموذج البرافينات بينما الشكل B- هو مجموعة البرافينات الحلقية البسيطة لا يمتلك بديل ميثيل وفي الحالة الأخيرة اهتزاز رباط الميثيل اللا متماثلة غير موجود ولهذا تكون الحزمة حادة جدا وضيقة عن الموجودة والمشابهة في طيف البرافينات العادية.

كما توجد حزمة صغيرة عند 1378Cm^{-1} وهي تعود إلى اهتزاز رابطة مجموعة الميثيل المتماثلة وكما هو ملاحظ من شكل (7-5) ومنظر الفصين لهذه المنطقة فقط أنظمة لنموذج برافينات لهم خاصية تلك الحزمة وسوف يظهر فقط في طيف البرافين الحلقي لو ناتج الحلقة واحدة أو أكثر لمجموعات ميثيل مستبدلة، فوجود مجموعة الميثيل تؤكد بواسطة فحص الامتصاص في هذه المنطقة، وعندما يوجد لاثنين أو ثلاثة مجاميع علي ذرة كربون واحدة، فالحزمة عند 378Cm^{-1} تتشق إلى ترددتين بواسطة الرنين. هذه الظاهرة عموما تشير وكأنها لمجموعة ايزوبروبايل أو رباعي بيونان مشقوقة وفي العديد من الحالات تلك المشقوقات الخاصة تكون لتشخيص لوجود ثنائي ميثيل أو مجموعات متعلقة. فوجد حزمة عند 1170Cm^{-1} مقعده أو مفلطحة عند 1145Cm^{-1} - تشير إلى نظام مجموعة ايزوبروبايل ووجود حزمة عند

255Cm^{-1} مرتبطة بالمنطقة 1210Cm^{-1} لتدل علي مجموعات رباعي بيوناييل ويحدث الكربون الرباعي مجموعتين ميثيل ولها امتصاص عند 1145Cm^{-1} وخاصة هذه الامتصاصات تتغير في حدوث مركب مجموعة ميثيل قريبة لأي ذرة كربون أو مجموعة كربونيل هذا ما هو متوقع في الشكل (5-8) والمتعلق لهذه المنطقة يتلخص في الجدول (5-1).

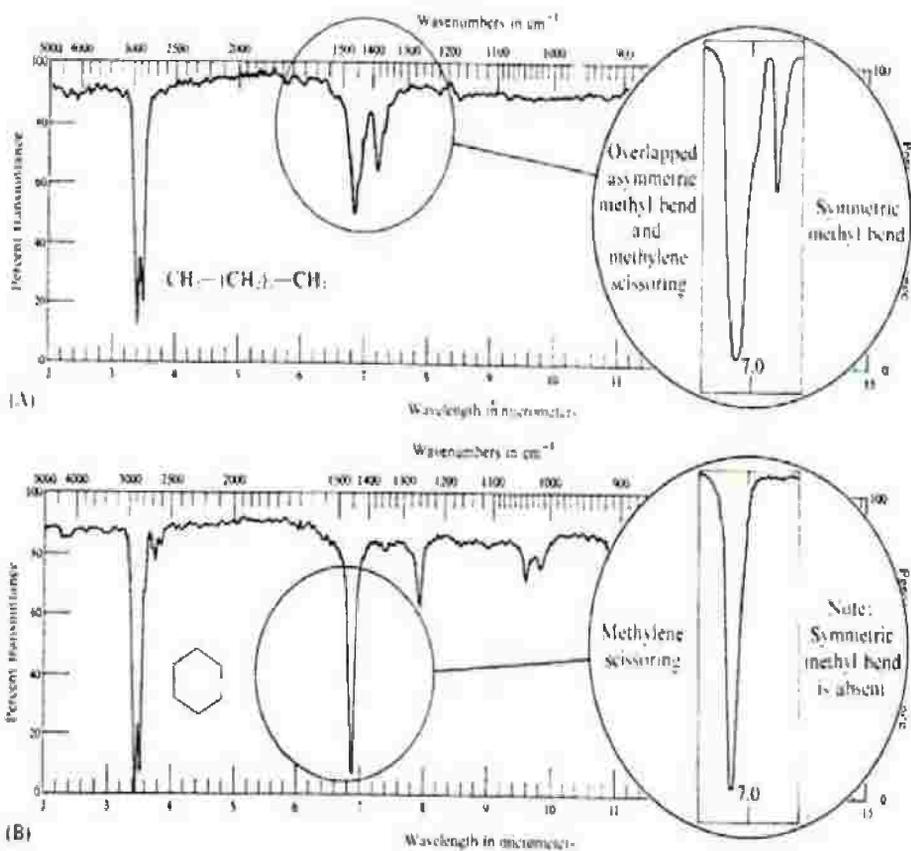


Fig. 5.7 Examples of the spectral changes in the 1538 to 1333 cm⁻¹ region (6.5 to 7.5 μm) for alkanes and cycloalkanes (C—H bendings).

في الشكل (5-4) ظهور طيف لأربع حزم في المنطقة 725Cm^{-1} و 720Cm^{-1} (ضعيفة) يميز هذا الاهتزاز لأربع مجموعات ميثيلين علي الأقل $(\text{CH}_2)_4$ في الاشتراك ونعين الاهتزازات الميثيلين حيث مجموعتين

أو ثلاثة لمجموعة الميثيلين يكونوا في وحدة وتتراوح الاهتزازات إلي ترددات عالية، 743Cm^{-1} إلي 734Cm^{-1} ، 790Cm^{-1} إلي 770Cm^{-1} علي الترتيب نوجد امتصاصات أخرى ضعيفة جدا عن المشروح سابقا في هذا الجزء القادم وتكون مجموعة الميثيلين متأرجحة ملتوية أو شبه اهتزازية عائدة إلي هيئة الرباط والشد للمجموعة (C-C) هذه الاهتزازات تعطي عموما من عالي إلي امتصاص ضعيف الاستثناء الوحيد لتلك الظاهرة في حالة البرافينات الحلقية والجزئيات القطبية بينما كثافة الحزمة تزداد بوضوح .

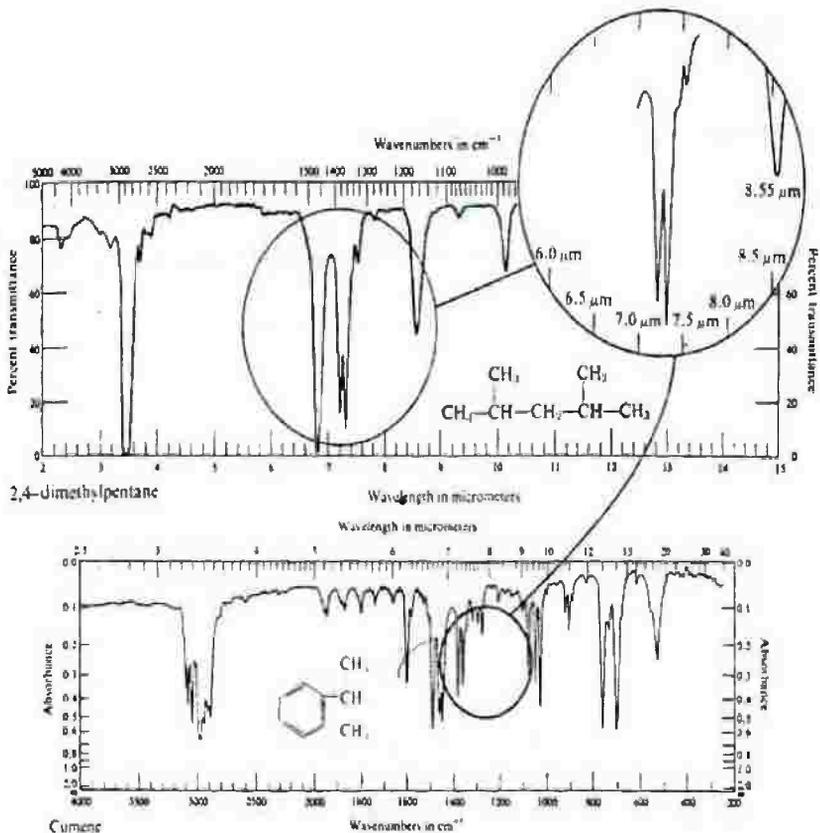
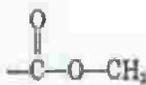
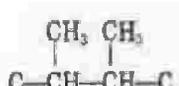


Fig. 5.8 Spectrum of 2,4-dimethylpentane, and cumene examples of the spectral changes due to geminal disubstitution. The exploded portion of the spectrum shows the "isopropyl split" of the 1379 cm^{-1} ($7.25\text{ }\mu\text{m}$) symmetric methyl bending and the confirming band at 1170 cm^{-1} ($8.55\text{ }\mu\text{m}$). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Table 5.1. Summary of the Characteristic Absorptions Due to Alkane Linkages

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| —CH ₃ | 2962 ± 10 (s)* | 3.38 | C—H stretching—doublet asymmetric and symmetric mode, independent of size of molecule |
| | 2872 ± 10 (s) | 3.48 | |
| | 1450 ± 20 (m)* | 6.89 | Asymmetric C—H deformation |
| | 1380—1370 (s) | 7.25—7.30 | Symmetric C—H deformation; higher frequency if on C=C |
| —CH ₂ — | 2926 ± 5 (s) | 3.42 | Asymmetric vibration of H atom |
| | 2853 ± 5 (s) | 3.50 | Symmetric vibration of H atom; independent of size of molecule |
| | 1465 ± 15 (m) | 6.83 | C—H bending; sharp |
| | 1350—1150 | 7.41—8.69 | C—H twisting |
| | 1100—700 | 9.09—14.28 | C—H rocking; intense |
| C—H | 2890 ± 10 (w)* | 3.46 | C—H stretching |
| —C(CH ₃) ₂ | 1397 (m) | 7.16 | Doublet—C—H deformation |
| | 1370 (s) | 7.30 | |
| | 1250 | 8.00 | C—C skeletal vibrations |
| | 1208 ± 6 | 8.28 | C—C skeletal vibrations |
| —CH(CH ₃) ₂ | 1385 (s) | 7.22 | Doublet—C—H deformation; equal intensity |
| | 1370 (s) | 7.30 | |
| | 1170 | 8.55 | Skeletal vibrations; |
| | 1145 | 8.73 | C—C stretch and C—C—H bending |
|  | 1442—1435 | 6.94—6.97 | Similar to the 1380 cm^{-1} for —C—CH ₃ |
| —CH ₂ —CO (6-ring) | 1440—1415 | 6.95—7.07 | |
| —CH ₂ —CO (5-ring) | 1411—1404 | 7.08—7.12 | |
| —(CH ₂) _x — | 740—720 | 13.51—13.89 | x = 4; C—C vibration, singlet in liquid; doublet in solid; (may actually be due to CH ₂ deformation) |
|  | 1140—1110 | 8.77—9.01 | C—C skeletal vibration |

* (s) = strong intensity; (m) = medium intensity; (w) = weak intensity.

المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة يلاحظ وجود تغير واضح في الطيف تحت الحمراء عندما يقارن بطيف الالكانات، هذا التغير عموما يلزمه امتصاصا ناتج عن الاهتزاز للروابط $C(H) =$ في النظام وهذا يلزم وحدة الاهتزاز $(C = C)$ شكل (5-9) يعطي نموذج الطيف للالكينات في هذا المنظر المتلازم يمكن للقارئ أن يري المنطقة المعنية بخصوص هذا الغرض .

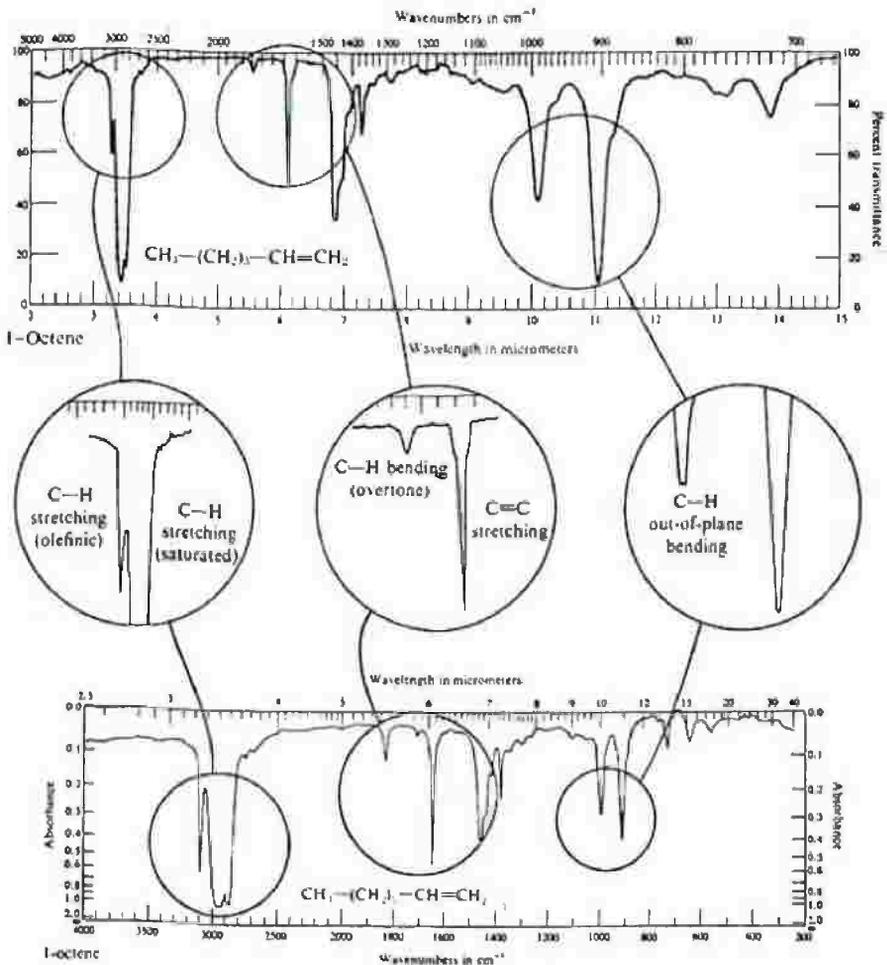


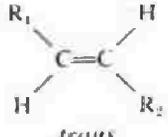
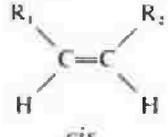
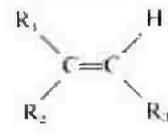
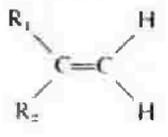
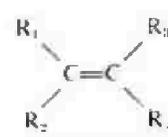
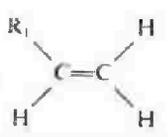
Fig. 5.9 Spectrum of a typical terminal olefin and an enlarged view of the regions of particular importance in interpretation. The spectrum is of octene-1 (thin liquid film). (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

اهتزاز الرابطة المزدوجة لذرتي كربون

C=C double bond stretching vibrations

حدوث قمة اهتزاز الرابطة الثنائية المنفصلة في المنطقة من 1620Cm^{-1} إلى 1680Cm^{-1} والمركبات الحائزة لرابطة مزدوجة طرفية مثل $(R_1R_2C = CH_2)$ - مجموعة الكيل، يكون الامتصاص في المنطقة $1648-1658\text{Cm}^{-1}$ ويبين جدول (2-5) مواضع الاهتزاز الممتد (C=C) لدالة الاستبدال الموجودة والشكل الهندسي النسبي للنظام.

Table 5.2. Carbon-Carbon Double-Bond Stretching Bands of Alkenes

| | | | | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1. |  <p style="text-align: center;"><i>trans</i></p> | $1678-1668\text{ cm}^{-1}$ $(5.96-5.99\mu\text{m})$ | 4. |  <p style="text-align: center;"><i>cis</i></p> | $1662-1652\text{ cm}^{-1}$ $(6.02-6.05\mu\text{m})$ |
| 2. |  | $1675-1665\text{ cm}^{-1}$ $(5.97-6.01\mu\text{m})$ | |  | $1658-1648\text{ cm}^{-1}$ $(6.03-6.07\mu\text{m})$ |
| 3. |  | $1675-1665\text{ cm}^{-1}$ $(5.97-6.01\mu\text{m})$ | 6. |  | $1648-1638\text{ cm}^{-1}$ $(6.07-6.11\mu\text{m})$ |

إضافة من المتوقع أن كثافة امتصاص C=C سوف تقل كوحدة ثنائية الرابطة تتحرك من موضع نهائي تجاه مركز سلسلة الجزيء وعلي العموم يعطي امتداد الاهتزاز لحزمة ضعيفة في هذه المنطقة.

ففي حالة المركبات الاليفاتية (المفتوحة السلسلة) وفي الأنظمة المقترنة البسيطة، توجد حزمة قوية واحدة بتردد منخفض عند المنطقة 25Cm^{-1} عن الحزمة عديمة الاتزان وعندما توجد الرابطة المزدوجة للحلقة العطرية في الامتصاص يقع في المنطقة 1625Cm^{-1} انظر

الشكل (5-10) وقارنه بالشكل (5-9) حيث وجود إزاحة مماثلة لرابطة ثنائية للامتصاص وعندما تكون الرابطة مقترنة بمجموعة كربونيل أو عناصر عدة روابط متماثلة. وبالتالي توجد علاقة مع زيادة الكثافة للامتصاص الاوليفيني عندما يقارن بكثافة لأحزمة امتصاص غير مقترنة.

اهتزاز امتداد (C-H) (توتر) C-H stretching vibration

مثلا هو في حالات الاهتزاز لمجموعة الميثيلين المشبعة، فان مجموعة الميثيلين =C= تأخذ اهتزازا متماثلا وغير متماثل كما هو مبين في الشكل (5-11) حيث الاهتزاز المتماثل عند المنطقة 2975Cm^{-1} ويكون متداخلا مع امتصاصات المجموعة (C-H) في المركبات المشبعة وتظهر عند ترددات عالية 3080Cm^{-1} عن الالكانات المشبعة.

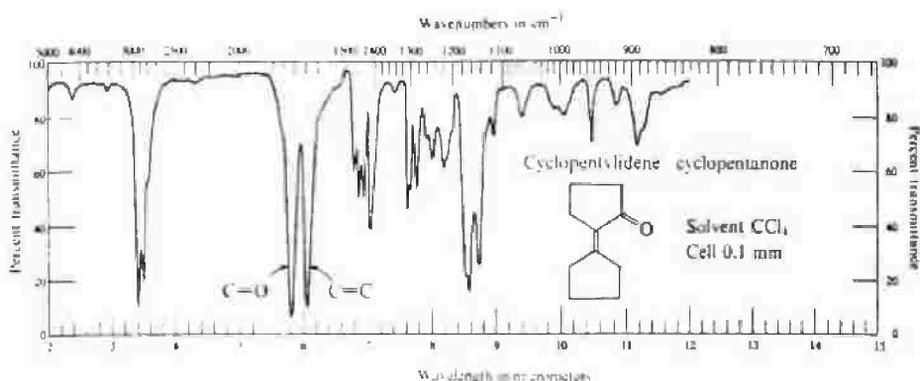
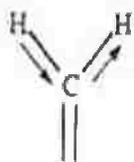
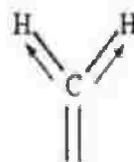


Fig. 5.10 Effect of conjugation on the intensity of the C=C stretching band. Contrast the intensity of the C=C stretching band with that shown in Fig. 5.9, using the saturated C-H band as a reference for the comparison.

وظهور هذه الرابطة عادة تشير لمجموعة اوليفينية للمجموعة (C-H) أو عطرية وأيضا التردد الممتص الممتد (C-H) عند 3020Cm^{-1} ، وتمتص بوضوح عند منطقة اعلي من الامتصاصات للبرافينات وبالتالي معلومة الاهتزازات عادة لأغراض التفاسير، انظر الشكل (5-12) والمصاحب للشكل المكبر.



Asymmetric methylene stretching vibration; $3090\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$, $3.24\text{--}3.26\text{ }\mu\text{m}$



Symmetric methylene stretching vibration; $2985\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$, $3.35\text{--}3.37\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with the asymmetric methyl and methylene absorptions of saturated groups)

Fig. 5.11 Olefinic methylene stretching vibrations.

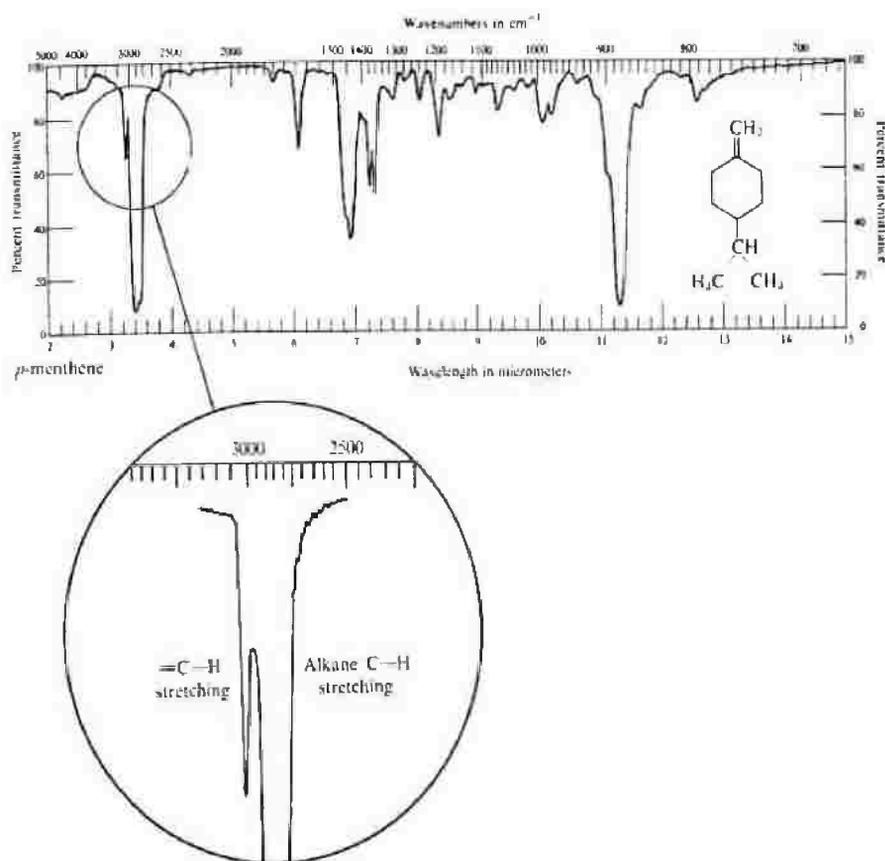


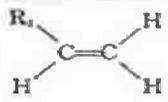
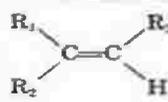
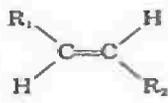
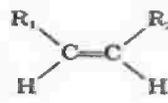
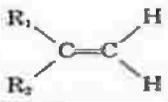
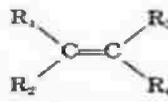
Fig. 5.12 Typical olefinic spectrum indicating the separation of alkane and alkene C—H stretching absorptions.

C-H bonding vibrations

اهتزاز رابطة C-H

الرابطة الهامة أو الأكثر أهمية في طيف جزئ المحتوى علي المجموعة C(H) هي اهتزاز الرابطة خارج السطح. هذه الاهتزازات تعطي ارتفاع لقمة مميزة في المنطقة 1000cm^{-1} إلي 800cm^{-1} (10- 12.5 μm) كما هو مبين في الجدول (3-5) ولو تم استبدال مجموعة فاينيل (vinyl) للنوع R-CH=CH_2 فإنها تكتسب امتصاص رابطة حادة خارج السطح (out-of plane) بالقرب من 985cm^{-1} وحتى 910cm^{-1} ولو تم استبدال مثل في 3.4- ثنائي كلورو - 1 - بيوتان أدي إلي إزاحة الحزمة علي نحو متصل معا وتزيد المدى أكثر عن ما هو عليه (طفيف) ولو تم استبدال كما هو مبين (C=C-OR) فيكون شكل الحزمة والوضع سيتم تغييرها كلية والاستبدالات مثل الهالوجين أو الكيل يلاحظ ليس لها تأثيرا علي الوضع للامتصاص أو مجموعة الكربونيل ولو أن الاستبدال لمجموعة نيتريل أو مجموعة كربونيل فيكون اهتزاز الرباط خارج السطح يزاح من وضعه المعتاد في الهيدروكربونات المتماثلة من 9100cm^{-1} إلي 880cm^{-1} هذه الإزاحة ليست كاملة مطلقا لمركبات الكربونيل ومن هنا العدد لقنطره حلقتي التيرينيات يكتسب إزاحة حزمة مماثلة لمجاميع اكو حلقة ميثيلين exocyclic methylene مثال مثل تلك الإزاحة. ينظر في شكل (5-13) لمركب ميثيل ميثا اكرلات methyl methacrylate .

Table 5.3. Out-of-Plane Carbon-Hydrogen Bending Bands of Alkenes

| | | | | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1. |  | 995-985 cm^{-1} (10.05-10.15 μm) 910-905 cm^{-1} (10.99-11.05 μm) | 4. |  | 840-790 cm^{-1} (11.90-12.66 μm) |
| 2. |  | 980-965 cm^{-1} (10.20-10.36 μm) | 5. |  | ~ 690 cm^{-1} (14.49 μm) ambiguous in certain cases |
| 3. |  | 895-885 cm^{-1} (11.17-11.3 μm) | 6. |  | No C-H deformation |

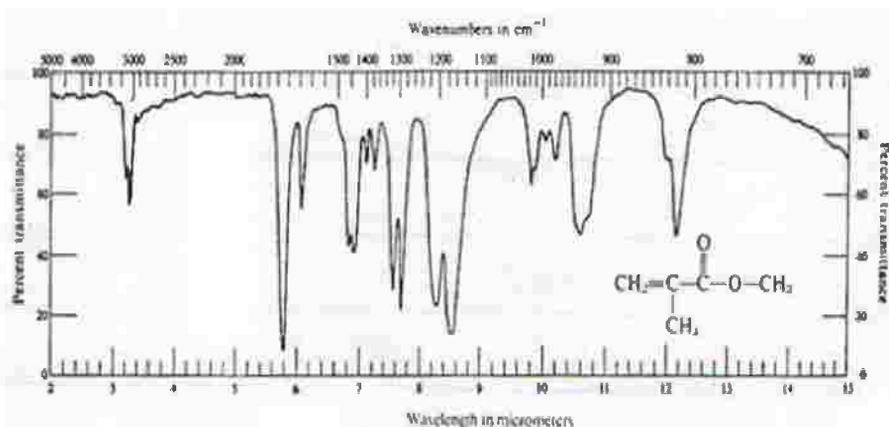


Fig. 5.13 Spectrum of methylmethacrylate. This is a typical example of the effect of conjugation on the position of the out-of-plane C-H bending vibration.

في التركيب $R-CH=CH-R$ حيث R, R أو كلاهما عبارة عن مجموعة الكيل. كما في نظيرما وراء 1- كلورو - 2- بنتين. حيث تظهر الامتصاصية لمجموعة C-H = عند نفس التردد كما هو ملاحظ في نظيرما وراء (ترانس) 2- بنتين 972Cm^{-1} (10.29 μm) - ولو أن مجموعة الهالوجين متصلة، فيكون اتصالها مباشرة بذره الكربون لرابطة الاوليفين، وتزاح الحزمة إلى 920Cm^{-1} (10.87 μm) لتظهر علي هيئة مكسله (كتف)(Shoulder) علي جانب حزمة الامتصاص المعتادة بتردد منخفض

توجد خصائص أو صفات أخرى لحزمتين لرابطة الاوليفين ففي المنطقة من 1400Cm^{-1} وحتى 1280Cm^{-1} (7.25 to 7.81 μm) امتصاص في سطح الشكل المتعذر (C-H) أو اهتزاز الرباط بكثافة متوسطة وفي العديد من الحالات حزمة توفقيه إضافية (overtone) نلاحظ في المنطقة من 1850Cm^{-1} إلى 1750Cm^{-1} .

خصائص ترددات اهتزازية لعدد للاكسينات الشائعة انظر الجدول (5-3) وكذلك الجدول (5-5) .

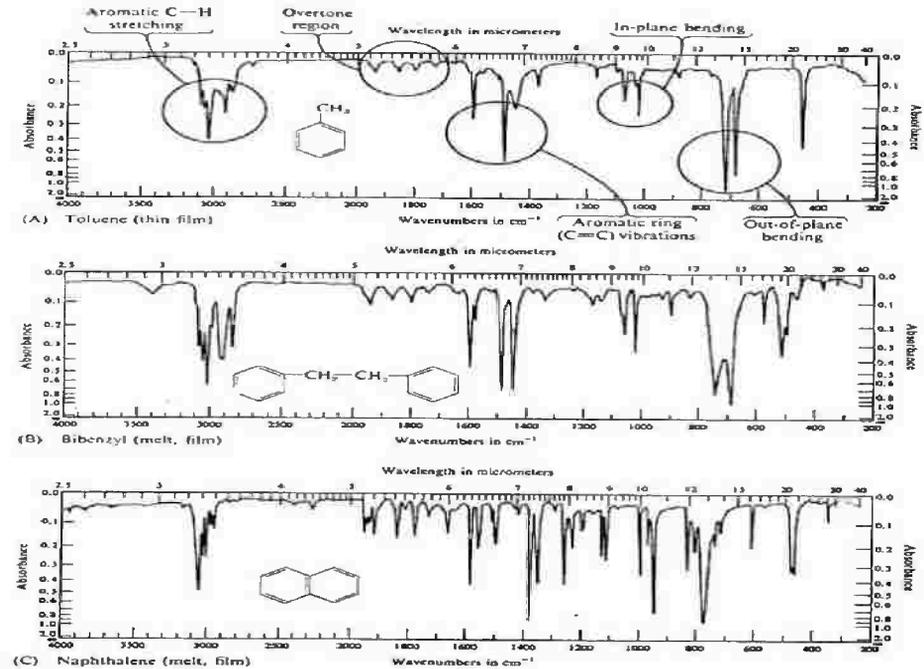
Table 5.4. Summary of Typical Vibrational Frequencies of a Number of Common Alkenes

| <i>Molecule</i> | $\nu_{\text{C-H}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$ | $\delta_{\text{C-H}}$ (<i>in-plane</i>) | $\delta'_{\text{C-H}}$ (<i>out-</i> <i>of-plane</i>) | <i>Overtone</i> <i>of δ'</i> |
|----------------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| A. Monosubstituted Alkenes | | | | | |
| Propylene | 3082 3013 | 1646 | 1417 | 996, 919 | 1831 |
| 1-Butene | 3087 | 1645 | 1420 | 992, 911 | 1832 |
| 1-Pentene | 3075 | 1647 | 1420 | 992, 915 | 1835 |
| 1-Hexene | 3083 | 1642 | 1416 | 994, 909 | 1820 |
| 1-Heptene | 3082 | 1645 | 1400 | 995, 910 | 1825 |
| 3,3-dimethyl- butene | 3094 3000 | 1646 | 1416 | 1000, 911 | 1827 |
| B. <i>cis</i> Disubstituted Alkenes | | | | | |
| 2-Butene | 3029 2987 | 1662 | 1406 | 675 | |
| 2-Pentene | 3018 2972 | 1657 | 1407 | 692 | |
| 2-Hexene | 3012 | 1654 | 1407 | 693 | |
| 3-Hexene | 3016 | 1653 | 1408 | 715 | |
| C. <i>trans</i> Disubstituted Alkenes | | | | | |
| 2-Butene | 3021 | ... | 1302 | 962 | |
| 2-Pentene | 3029 | ... | 1296 | 965 | |
| 2-Hexene | 3027 | 1668 | 1300 | 965 | |
| 3-Hexene | 3030 | ... | 1289 | 965 | |
| D. Asymmetrically Substituted Alkenes | | | | | |
| Isobutene | 3086 2987 | 1662 | 1420 | 887 | 1790 |
| 2-Methyl- 1-butene | 3092 | 1652 | 1416 | 890 | 1788 |
| 2-Methyl- 1-pentene | 3079 2969 | 1652 | 1414 | 890 | 1787 |
| 2-Methyl- 1-heptene | 3076 | 1654 | 1415 | 888 | 1790 |

Table 5.5 Summary of the Characteristic Absorptions Due to Alkene (C=C) Linkages

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| C=C (nonconj.) | 1670-1615 | 5.99-6.19 | C=C stretching; intensity quite variable |
| C=C (conj.) | 1600-1590 | 6.25-6.29 | C=C stretching; intensity enhanced |
| -C=CH ₂ (vinyl) | 3080 ± 10 (m) | 3.25 | C-H stretching-doublet asymmetric and symmetric |
| | 2995 ± 10 (m) | 3.35 | |
| -CH=CH- (trans) | 3040-3010 (m) | 3.29-3.32 | C-H stretching |
| | 965 ± 5 (s) | 10.36 | C-H out-of-plane deformation |
| | 1300 ± 5 | 7.69 | C-H in-plane deformation; intensity variable |
| RR'C=CH ₂ | 880-898 (s) | 11.36-11.14 | C-H rocking; strong characteristic |
| $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ | 965-975 (s) | 10.36-10.26 | C-H rocking; strong characteristic |
| | 1325-1275 (m) | 7.55-7.85 | C-H bending, medium |
| | 1600-1650 | 6.25-6.06 | C=C stretching, may be absent |
| $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | 675-729 | 14.81-13.72 | C-H rocking; not too dependable |
| | 840-800 | 11.90-12.50 | C-H deformation |
| RCH=CR'R'' | 1670 | 5.99 | C=C stretching |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \end{array}$ | 988 | 10.12 | C-H rocking |
| (trans-trans) | | | |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | 982 | 10.18 | C-H rocking |
| | 948 | 10.55 | |
| | 1020 | 9.80 | |
| (trans-cis) | | | |
| CH ₂ (CH=CH) _n CH ₂ | | | |
| n = 3 | 1615 | 6.19 | C=C stretching; strong |
| n = 4 | 1592 | 6.28 | |
| n = 5 | 1570 | 6.37 | |
| n = 6 | 1561 | 6.41 | |
| Cyclopentene | 697 | 14.35 | C-H out-of-plane bending or wagging |
| Cyclohexene | 667-625 | 14.99-16.00 | Same as above |

من حيث أن حلقة البنزين هي الحلقة البسيطة التركيب وبالتالي سيتم شرحها أولاً للعلاقة بين أنظمة البرافينات والاوليفينات المعالجة في القسم السابق من هذا الباب يلاحظ أن البنزين يعطي امتصاصات لمناطق مختلفة عن تلك المركبات الأحادية الرابطة للمركبات المفتوحة السلسلة، وحتى مماثل لطيف المركبات الثنائية الرابطة المفتوحة كما في الأليفينات توجد خمسة مناطق للامتصاص يمكن أن يكونوا متعلقين لأشكال الاهتزازات للنظام الحلقي. شكل (14-5) يمثل استبدال حلقة البنزين مثل تلك المناطق المختلفة الامتصاص تصف كل نقطة صفة وحيدة لكل شكل من حيث أن الكيميائي يحصل علي معلومات التركيب قبل المفوض لتلك العمومية ومهما يكن اعتبار شكل الاهتزاز للحلقة العطرية (البنزين) سوف تساعد القارئ التفرقة العلامات الموضوعية لكل الأحزمة العطرية المختلفة الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيئات الأكثر تعقيداً.



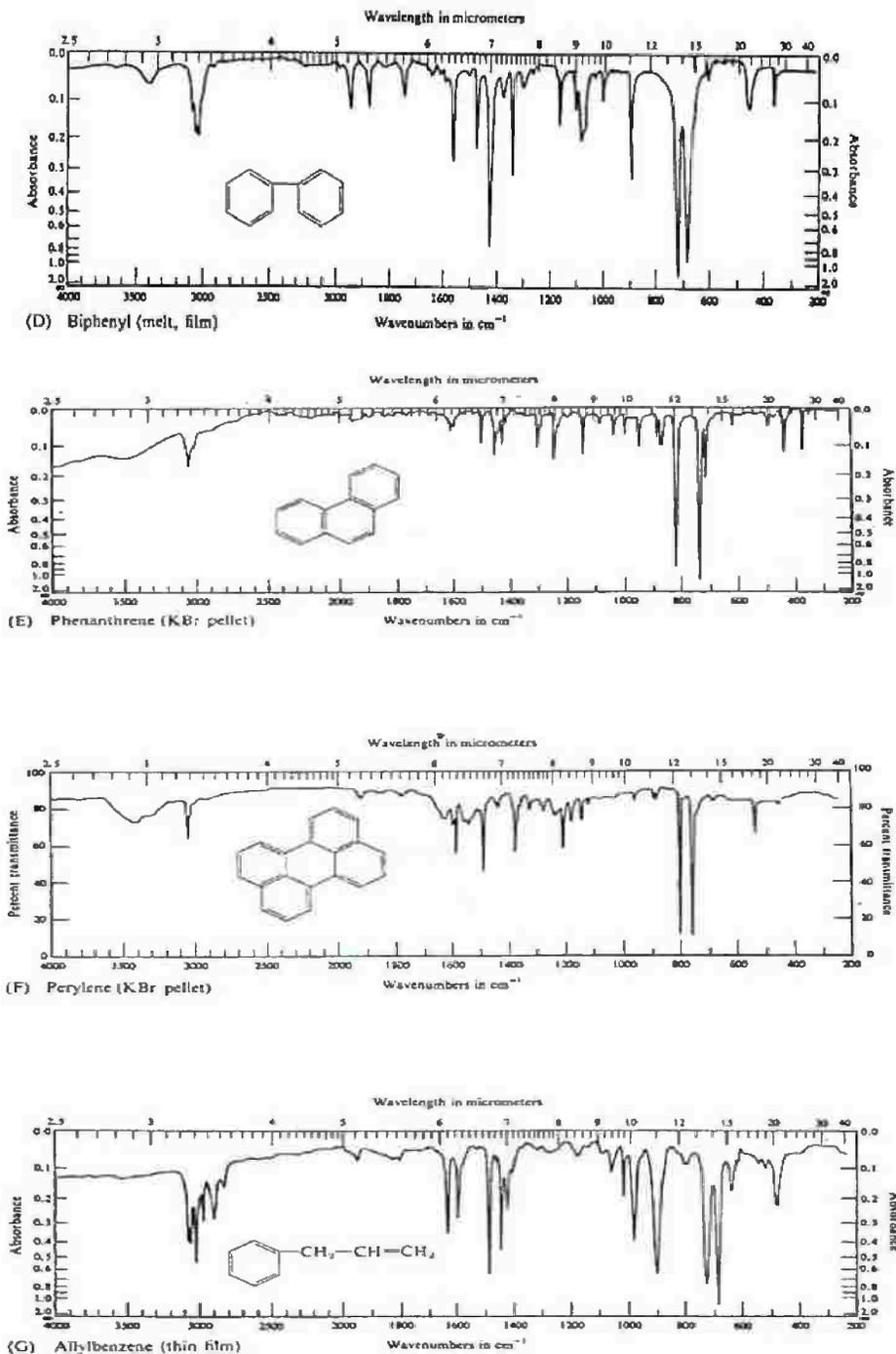


Fig. 5.14 Characteristic regions of absorption of aromatic ring systems and typical aromatic spectra. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

أشكال الاهتزازات الأساسية للبنزين

Fundamental vibrational modes of benzene

من الشرح لعدد من الاهتزازات في الفصل الثاني يمكن أن نجد البنزين يحتوي علي 12 ذرة ليتضمن $(3n-6)$ أو 30 اهتزازة أساسية ولا يعني أن الاهتزازات الأساسية كلها تغير في العزم الثنائي الكهربائي الملازم لها .

ولهذا حدوث امتصاص طيف تحت الحمراء مميز عوامل متماثلة خلال الجزيء تختزل بشكل واضح العدد لاهتزازات الأشعة تحت الحمراء النشطة .

ومن هذا المخطط في الشكل (15-5) في جزيء البنزين نجد أن ثلاثة مستويات للتماثل خلال ذرة الكربون مخطط (A) وثلاثة مستويات بين ذرات الكربون مخطط (B) ومستوي وحيد خلال كل الذرات للنظام مخطط (C) ونقطة تماثل مخطط (D) وبسبب هذه الدرجة العالية التماثلية .

فعدد الاهتزازات الأساسية يكون لهم نفس الطاقة الأساسية (انظر الجزء 2) لهذه التسوية (degenerate) لذا فان عدد الاهتزازات الممكنة (30) سوف يختزل إلي 20 من الترددات الممكنة. شكل (5-16) الذي يدل علي تلك الترددات الهامة وأيضا نلاحظ من الشكل (5-16) عدد الاهتزازات التي ليس لها تغير في ثابت العزل الكهربائي الثنائي القطبية داخل في الاهتزاز .

ولذلك فان الاهتزازات العشرين مازالت إلي حد بعيد يتم اختزالها في عدد لا بأس به كلما كان للأشعة تحت الحمراء نشاط أو تأثير.

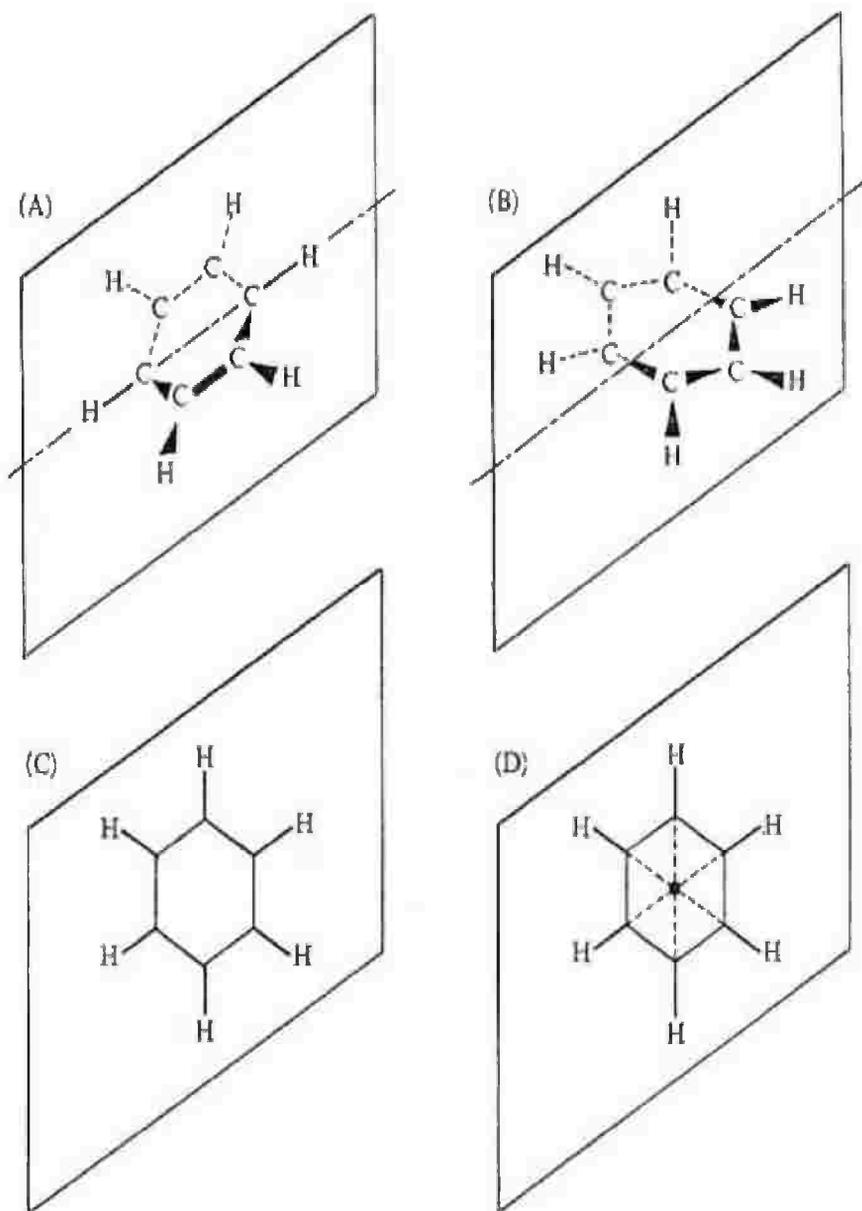


Fig. 5.15 Symmetry of the benzene molecule. (A) One of three planes of symmetry through the carbon atoms of benzene. (B) One of three planes of symmetry through the bonds of benzene (between the carbon atoms). (C) A single plane of symmetry; all 12 atoms lie in the same plane. (D) A point of symmetry; all carbon atoms are equidistant from the point.

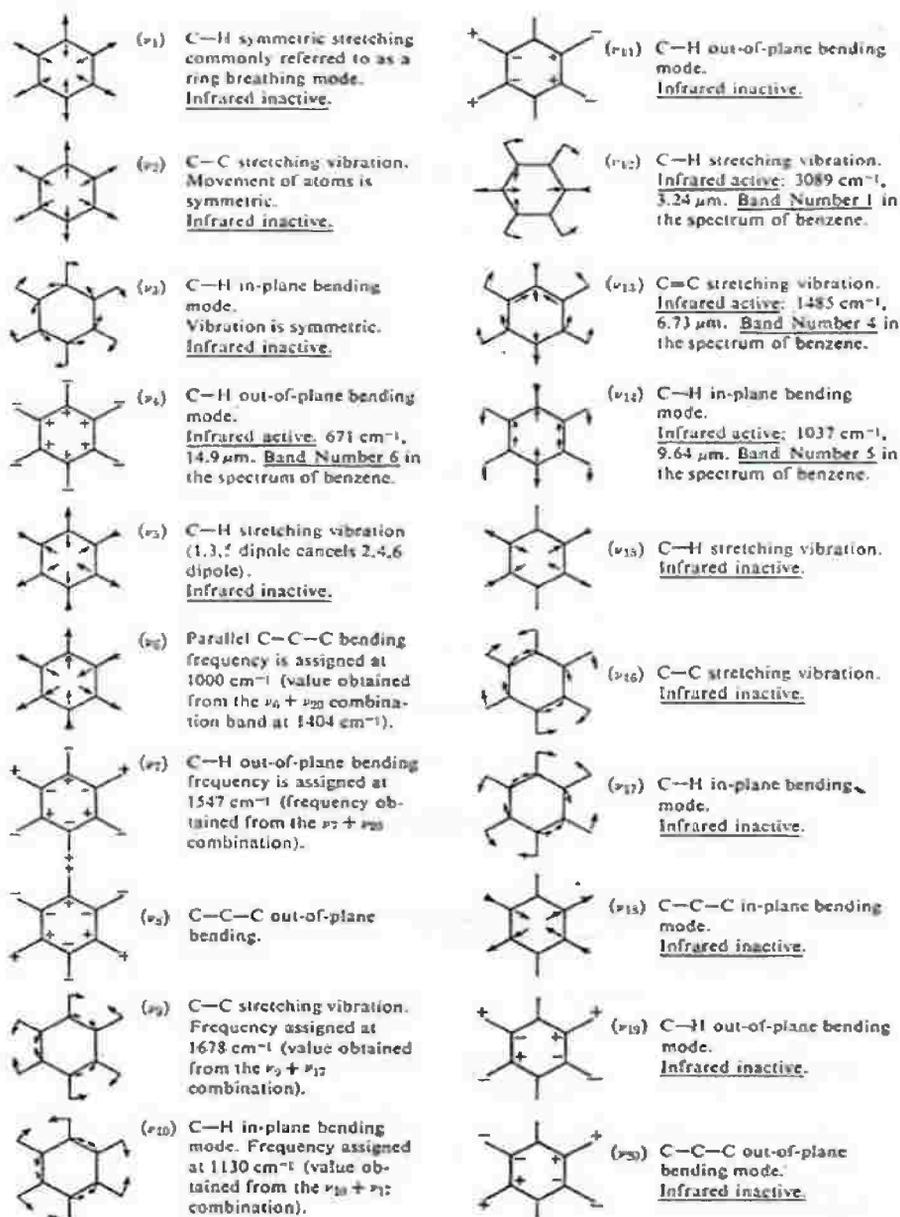


Fig. 5.16 Fundamental vibrations of benzene. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

Bands labeled 2 and 3 are not fundamental vibrations of benzene; rather these bands are combination bands. Band 2 is the combination of $\nu_{21} + \nu_{19}$; both are Raman active vibrations. Band 3 is the combination of $\nu_{18} + \nu_{19}$, also both Raman active vibrations.

اهتزاز امتداد مجموعة (C-H) العطرية: (توتر)

Aromatic (C-H) stretching vibrations

تميز تركيبة المركبات العطرية بوجود رابطة (C-H) اهتزازية ممتدة في المنطقة 3030Cm^{-1} مع اهتزاز حلقة (C=C) في المنطقة 1650Cm^{-1} وحتى 1450Cm^{-1} ونلاحظ أن اهتزاز C-H العطرية تحدث ثلاث أحزمة قريبة للتردد (3.3um) عادة الاستبدالات الأحادية العطرية تري ثلاثية عند اعلي تفرقه فصل ولكن كلما حدث أكثر من استبدال مجاميع علي الحلقة تصبح الأحزمة اقل تميزا. فمع منشور من كلوريد الصوديوم تظهر الأحزمة كحزم منفردة مكررة مع تفلطح أو تفلطح ضعيف علي حزمة C-H المشبعة لو وجدت هذه الاهتزازات الممتد يبين إضافة توافقيه (Overtone) في المنطقة من 8000Cm^{-1} وحتى 5000Cm^{-1} . شكل (5-17) والمنظر المفصص للمنطقة 3333 وحتى 2500Cm^{-1} تظهر نموذج حزمة امتصاص (C-H) العطرية للطولوين (3-4 um)

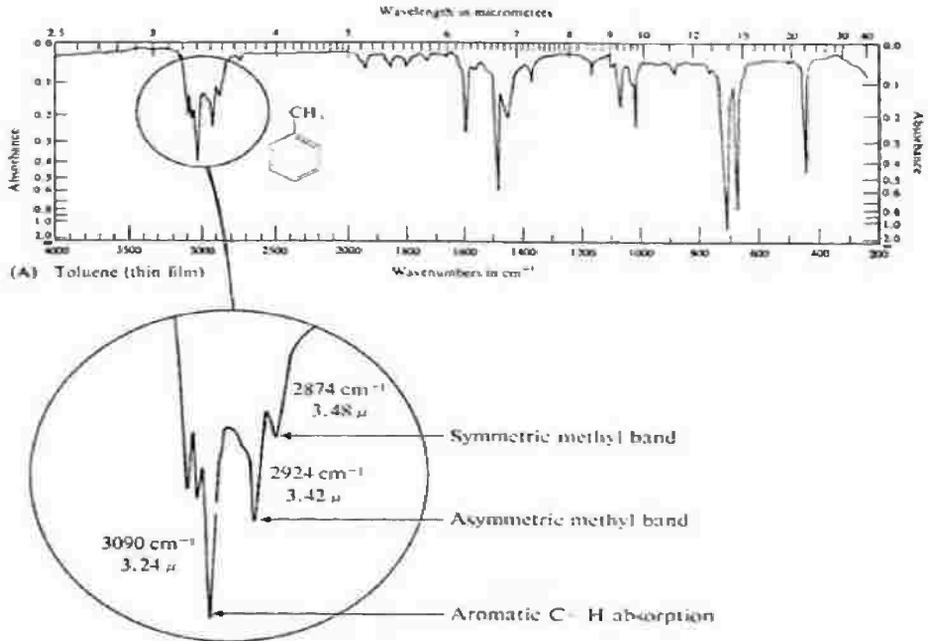


Fig. 5.17 Aromatic C—H absorption contrasted with the aliphatic methyl absorption in the 3 to 4 μ region. In this spectrum of toluene (thin film), note the displacement of the aromatic C—H stretching vibration band to higher frequencies (shorter wavelength).

اهتزاز رابطة (C-H) العطرية :

Aromatic (C-H) bending vibrations

كما رأينا في الشكل (5-16) يوجد نوعان إعادة تكوين للمجموعة (C-H) (أو المشوه) لأنظمة حلقة البنزين العطرية اعني رابطة اهتزازية خارج المستوي out of plans والتي تظهر ادني 900cm^{-1} وفي المستوي تظهر في المنطقة بين 1275cm^{-1} و 960cm^{-1} لمثل تلك الاهتزازات للأربطة خارج المستوي هي الأكثر أهمية لتقييم عدد من الاستبدالات علي نواه البنزين شكل (5-18) عموما تلك الامتصاصات في الحقيقة الأحزمة القوية في الطيف التي تعود إلي امتصاص C-H هذه الأحزمة تشمل المجموعات الوظيفية القطبية وعموما جدول (5-6) يتضمن امتصاصات تؤدي إلي اهتزازات ربط خارج المستوي لمشتقات النيترو يؤدي لزيادة امتصاص في الخارج لمستوي الرباط تقريبا 300cm^{-1} معتمدا على منطقة طول الموجه .

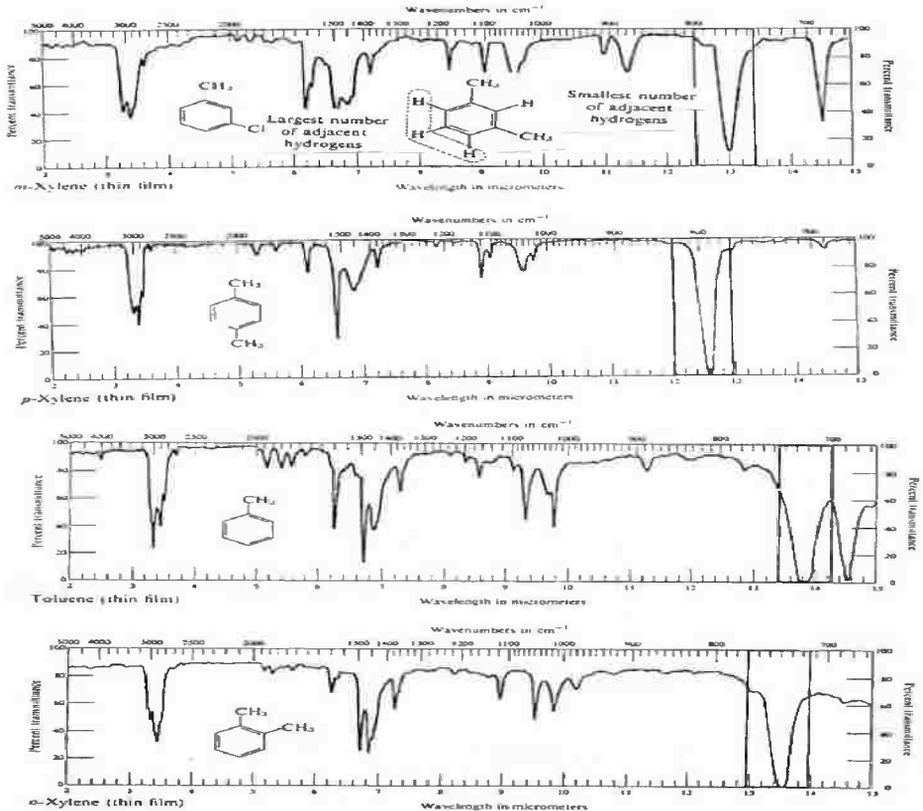


Fig. 5.18 Correlation of the out-of-plane bending bands to the number of adjacent hydrogens in substituted benzenes.

ومن المناسب لوصف الوضع للرابطة C-H خارج نطاق المستوي لحزم الربط لأجزاء عدد من الذرات الأيدروجين المتجاورة علي حلقة الفينيل ووضع الحزمة المتواجدة في هذا الشكل للحلقات المتكافئة مثل النفثالين، فينا نثراسين، والأنظمة الحلقية غير المتجانسة مثل البيريدين والكينولين. وأيضا تظهر حزم الرباط في المستوي طبقا لعدد ذرات الأيدروجين علي حلقة الفينيل، عموما هذه الملاحظات ضعيفة، فالرابطة C-C، C-O وكذلك أي رابطة أحادية أخرى يلاحظ لها حزم امتصاصية جدول (5-7).

Table 5.6. Summary of C—H Out-of-Plane Bending Bands in the Spectrum of Substituted Benzenes

| <i>Phenyl Substitution</i> | <i>Frequency (cm⁻¹)</i> | <i>Wavelength (μm)</i> |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Benzene | 671 | 14.90 |
| Monosubstitution | 770-730 | 12.99-13.70 |
| | 710-690 | 14.08-14.49 |
| Disubstitution | 1,2 | 770-735 |
| | 1,3 | 810-750 |
| | | 710-690 |
| | 1,4 | 833-810 |
| Trisubstitution | 1,2,3 | 780-760 |
| | | 745-705 |
| | 1,2,4 | 825-805 |
| | | 885-870 |
| | 1,3,5 | 865-810 |
| | | 730-675 |
| Tetrasubstitution | 1,2,3,4 | 810-800 |
| | 1,2,3,5 | 850-840 |
| | 1,2,4,5 | 870-855 |
| | Pentasubstituted | 870 |
| | | 11.49 |

Table 5.7 Correlation of C—H Out-of-Plane Bending to the Number of Adjacent Hydrogens on the Aromatic Ring

| <i>Number of Adjacent Hydrogen Atoms</i> | <i>Frequency (cm⁻¹)</i> | <i>Wavelength (μm)</i> |
|------------------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 5* | 770-730 | 12.99-13.70 |
| 4 | 770-735 | 12.99-13.61 |
| 3 | 810-750 | 12.35-13.33 |
| 2 | 860-800 | 11.63-12.50 |
| 1 | 900-860 | 11.11-11.63 |

*An additional band also appears between 745 and 690 cm⁻¹ in monosubstituted cases, 1,3-disubstituted cases, and 1,2,3-trisubstituted cases.

اهتزازات الرابطة الحلقية

Aromatic ring vibration: (C=C vibration)

كما ذكرنا سابقا أن حزم الرابطة الأحادية والثنائية بين (C-C) أو (C = C) لحلقة البنزين وعلي نحو متصل مع تمدد رابطة C-H وحزم الربط هي الحزم الأكثر استخداما لتوثيق وجود وعدم وجود الانوية الحلقية. واهتزاز الحلقة إنما يعود إلي نظام الرابطة المزدوجة المقترنة وتظهر عادة في المنطقة 1600Cm⁻¹ وحتى 1500Cm⁻¹ (6.07 μm , 6067um) والحزمة الميثالية 158.Cm⁻¹ (6.33 μm) وعادة موجودة ومقترنة مع المجموعات غير المشبعة أيضا اقترانات تعطي نشأ للحزم عند 1450 Cm-1 لحدوث تداخل بواسطة مجموعة -CH₂ - وحزمة ميثيل غير متماثلة .

النفمة التوافقية (الإضافية) والحزم الاتحادية :

Overtone and combination bands

يعرض الشكل (19-5) والشكل المخصص (المكبر) في نفس المكان امتصاص ضعيف في المدى من 2000Cm-1 وحتى 1607Cm-1 وبزيادة سمك العينة أو تضخيم المقياس التدريجي هذه الحزمة الضعيفة الممتصة يمكن استخدامها لتعيين وثبوت استبدالات الحلقة (انظر

الرابطة C-H) - حزمة رباط خارج المستوي وبالنسبة لمجموعات أخرى مثل مجموعة الكربونيل أو مجموعات وظيفية أخرى مثل نيتروبنزين. انظر الشكل (5-20) الذي يوضح مثالين لحالتين من حيث اهتزازات متداخلة غامضة عند المنطقة 2000Cm^{-1} وحتى 1667Cm^{-1} . وفي مثل تلك الحالات التفسيرات في هذه المنطقة ليست ممكن ومبهمة والعلاقات التخطيطية المرتبة في الشكل (5-21) يستخدم لفرض التفسير. وخصائص تردد المجموعات للسلسلة المشبعة، غير المشبعة، الحلقة المشبعة يمكن وصفهم في الشكل (5-22).

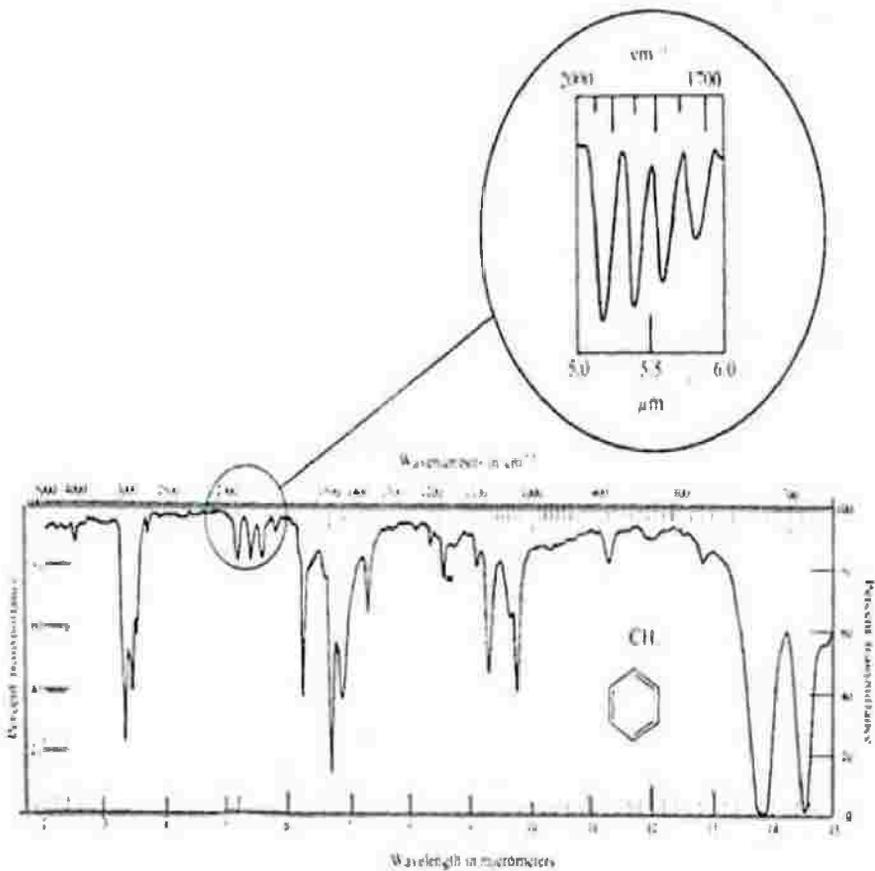


Fig. 5.19 Typical monosubstitution band pattern in the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to $6\ \mu\text{m}$). In the normal spectrum these absorptions are very weak. The enlarged view indicates these absorptions when a sample of increased thickness is examined to develop spectral detail in this region.

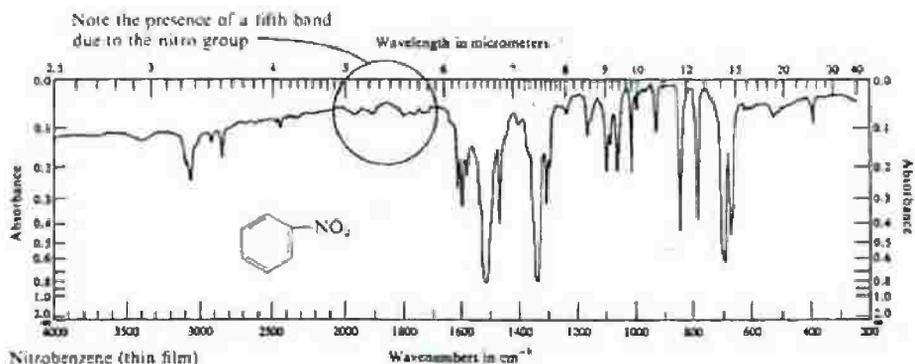
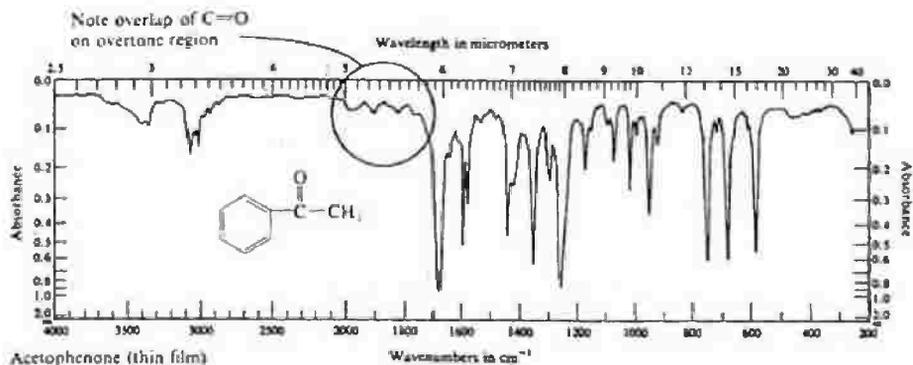


Fig. 5.20 Typical examples of functional group absorptions that interfere with the use of the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to $6 \mu\text{m}$) for interpretive purposes. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

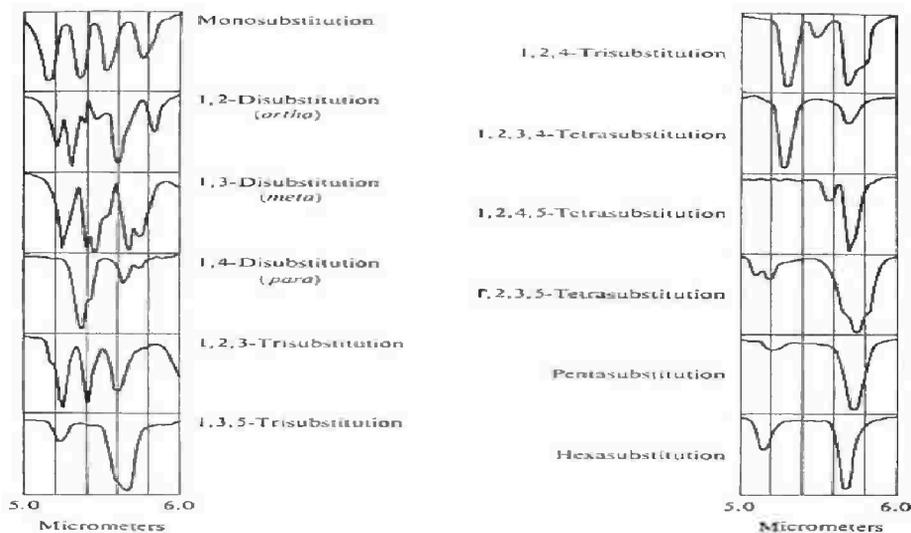


Fig. 5.21 Spectra-structure correlations of benzene ring substitutions in the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to $6 \mu\text{m}$).

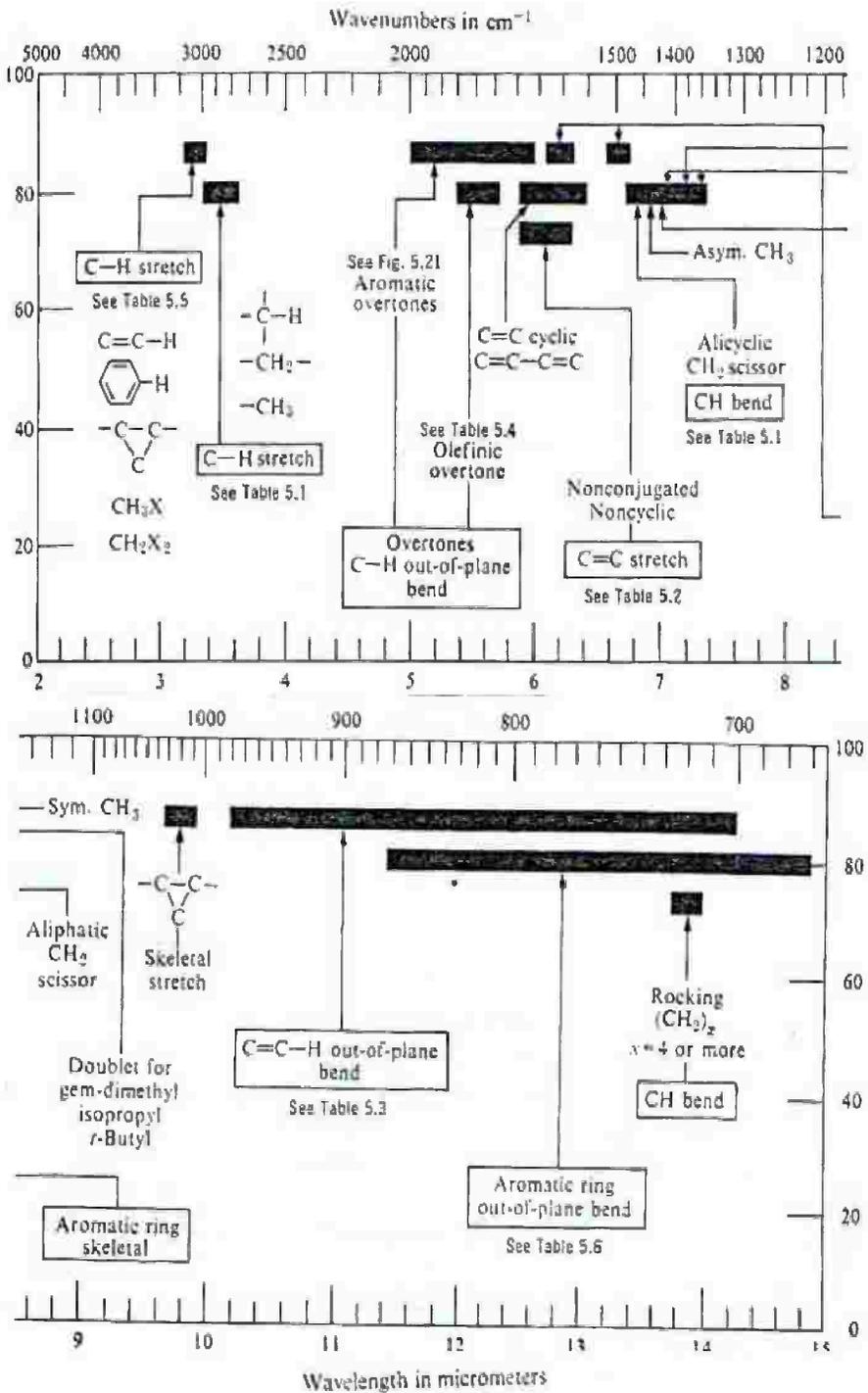


Fig. 5.22 Summary of characteristic alkane, alkene, and aromatic absorption bands.

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء: جزء (11) المجموعات الوظيفية الشائعة

Interpretation of infrared spectra: Part (II) common function group

الرابطة الثلاثية ومجموعات الروابط العديدة المتجمعة (التراكمية):

ظهور الامتصاص في المنطقة من 2500 وحتى 2000cm^{-1} ناشئة من

الاهتزازات الممتدة لمجموعات الرابطة الثلاثية مثل مجموعة البنزول $\text{C}\equiv\text{C}$

ورابطة الكين $\text{C}\equiv\text{C}$ والمجموعات التي بها روابط ثنائية متراكمة

مثل تلك المجموعات $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ومجموعة ايزوسيانات $\text{N}=\text{C}=\text{O}$

هذه المنطقة هي أيضا منطقة امتصاص مجموعة ثاني أكسيد الكربون

وفي أجهزة الشعاع المزدوج، ربما تظهر حزمة صغيرة (حوض أو امتصاص

سالب) كحاصل لثاني أكسيد الكربون عند المنطقة 2350cm^{-1}

عندما يكون طريق العينة وطريق المرجع ليس التعويض موافقا والجدول

(5-8) يضم اثنا عشر نوعا وملاحظة خاصة يجب أن تعطي أكثر شيوعا

لتناسب المجاميع الوظيفية .

Table 5.8 Summary of Characteristic Absorptions of Triple-bonded and Cumulative Multiple-bonded Groups

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Acetylenes | | | |
| $\text{—C}\equiv\text{C—}$ | 2250–2150 | 4.44–4.65 | $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching (absent in symmetrical cases) |
| $\text{H—C}\equiv\text{C—R}$ | 2140–2100 | 4.67–4.76 | $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching (medium) |
| $\text{R}_1\text{—C}\equiv\text{C—R}_2$ | 2260–2190 | 4.42–4.57 | $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching (very weak or absent) |
| $\text{R—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{CH}$ | Near 2040 Near 2200 | 4.90 4.55 | $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching (doublet) |
| $\equiv\text{C—H}$ | 3310–3200 | 3.02–3.12 | CH stretching (sharp, characteristic and of medium intensity) |
| | 700–600 | 14.29–16.67 | CH bending |
| Nitriles | | | |
| $\text{R—C}\equiv\text{N}$ (saturated) | 2260–2240 | 4.42–4.46 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| $\text{R—CH=CHCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (aliphatic, nonconjugated) | 2260–2240 | 4.42–4.46 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| $\text{R—CH=CH—C}\equiv\text{N}$ (aliphatic, conjugated) | 2230–2220 | 4.48–4.50 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| $\text{R—C}\equiv\text{N}$ (aromatic) | 2240–2200 | 4.46–4.50 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| $\text{N}\equiv\text{C—CH}_2\text{CH=CH—C}\equiv\text{N}$ | 2260–2240 | 4.42–4.46 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| | 2230–2220 | 4.48–4.50 | $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| Diazonium Salts | | | |
| R—N_2^+ | 2280–2240 | 4.39–4.46 | $\text{N}\equiv\text{N}$ stretching (moderately strong) |
| Isonitriles | | | |
| $\text{R—N}\equiv\text{C}$ | 2200–2100 | 4.55–4.76 | $\text{N}\equiv\text{C}$ stretching (moderately strong) |
| Azides | | | |
| $\text{CH}_3\text{—N}_3$ | Near 2143 | 4.67 | N_3 asymmetric stretching, strong |
| | Near 1295 | 7.72 | N_3 symmetric stretching, weak |

Table 5.8 – Cont.

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|
| R—N ₃ | 2169–2080 | 4.61–4.81 | N ₃ asymmetric stretching, strong |
| | 1343–1177 | 7.45–8.49 | N ₃ symmetric stretching, strong |
| Allenes C=C=C | 2200–1950 | 4.55–5.13 | C=C stretching, strong; sometimes observed as doublet |
| —CH=C=CH ₂ | Near 1970 | 5.08 | Two C=C stretching frequencies due to coupling |
| | Near 850 | 11.76 | C—H deformation, terminal allene only |
| C=C=CHCONH ₂ | Near 1950 | 5.12 | C=C stretching; doublet due to coupling |
| | Near 1930 | 5.18 | |
| Isocyanates CH ₃ —NCO | 2232–2230 | 4.48 | Asymmetric stretching of NCO(N≡C—O), strong |
| | 1412–1377 | 7.08–7.26 | Symmetric stretching of NCO, weak |
| R—NCO (aliphatic or aromatic) | 2275–2263 | 4.39–4.42 | Asymmetric stretching of NCO, strong |
| | 1390–1350 | 7.19–7.41 | Symmetric stretching of NCO, strong |
| Thiocyanate R—S—C≡N (aliphatic) | Near 2140 | 4.90 | C≡N stretching, strong |
| R—S—C≡N (aromatic) | 2175–2160 | 4.60–4.63 | C≡N stretching, strong |
| Isothiocyanate R—N=C=S (aliphatic) | 2140–1990 | 4.67–5.26 | —N=C—S stretching, strong |
| R—N=C=S (aromatic) | 2130–2040 | 4.70–4.90 | —N=C—S stretching, strong |
| Carbodiimide —N=C=N— (aliphatic) | 2140–2130 | 4.67–4.69 | N=C=N stretching, strong |
| —N=C=N— (aromatic) | Near 2145 | 4.66 | Stretching vibration 2145-cm ⁻¹ band |
| | Near 2115 | 4.73 | Stronger than 2115-cm ⁻¹ band |
| Ketene C=C=O | Near 2150 | 4.65 | Stretching vibration |
| | Near 1120 | 8.93 | |
| Ketenimine C=C=N | Near 2000 | 5.00 | Stretching vibration |

The Alkynes

الالكينات: الايثينات (الرابعة الثلاثة)

طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المجموعة في المدى 2222cm^{-1} ومفيدة للتفسير. ومن هنا لا يمتلك الايثينات تردد نشط ممتد تحت الحمراء وهذا بسبب تناسقه وبالتالي لا يحدث ظهور في هذه المنطقة وبالمثل أيضا الاستبدال المتماثل الثنائي يلاحظ لا توجد حزمة ضوئية في هذا المدى وفي معظم الايثينات اللاتماثلية نجد أن الحزمة الممتصة ضعيفة جدا وكلما حدث استبدال أكثر علي ذرة الكربون يلاحظ انخفاض في كثافة الامتصاص ولكن العكس لو تم استبدال أحادي

سيؤدي إلي زيادة في كثافة الامتصاص ما بين 2140cm^{-1} to 2100cm^{-1} في المنطقة (4.67 to 4.76 μm) وبالنسبة للاستبدال اللامتماثلة الثاني يكتسب حزمة عند 2260cm^{-1} ، 2190cm^{-1} ويحدث امتصاص منخفض لو تم استبدال مجاميع كبيرة الوزن الجزيئي مثل مجموعة الفينيل بدلا من الالكيل كذلك يمكن ملاحظة ذلك مع المجاميع المتفرعة لمجاميع الالكيل. وشكل اهتزازة مجموعة $\text{H}-\text{C}\equiv$ $\text{C}-\text{H}$ حزمة امتصاص لتردد عال عند نهاية منطقة (C-H) ما بين 3320cm^{-1} to 3200cm^{-1} في (3.02 μm to 3.12 μm) وعلي القارئ المقارنة لتلك القراءة بالقراءة لمجموعة $\text{C}=\text{H}$ انظر الشكل (5-5) الرابطة الاهتزازية لمجموعة $\text{C}-\text{H}$ \equiv تعطي امتصاص في مدي 700cm^{-1} حتى 600cm^{-1} للمنطقة (16.67 μm to 14.29 μm) شكل (5-23) والذي يدل علي نموذج الامتصاص للاستييلينات في الحالة السائلة .

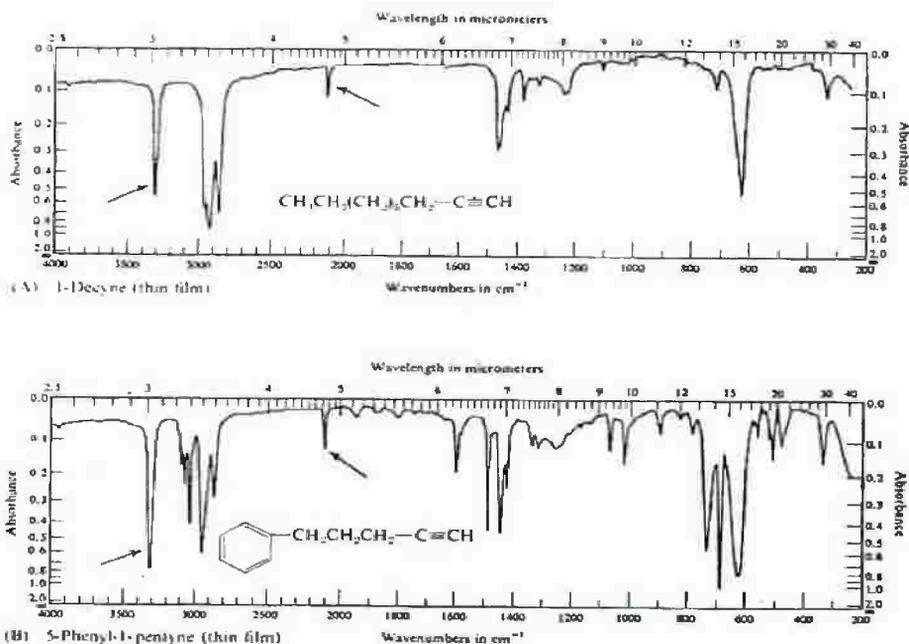


Fig. 5.23 Spectrum of acetylenic compounds (alkynes). Particular note should be made of the positions of the $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching vibration and the weakly absorbing or nonabsorbing $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibrations (indicated on the spectrum by the arrows). (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

مجموعة النتريل والايزونتريل والمجموعات المماثلة

The nitrile, isonitrile and similar groups

تكتسب مجموعة النتريل الأحادية الجزئية امتصاص قرب المنطقة 2245Cm^{-1} وعندما تقترن برابطة غير مشبعة لنواه حلقيه، تحدث إزاحة لتردد منخفض من 2230 إلى 2210Cm^{-1} ($4.48\text{um} - 4.534\text{um}$) وبالتالي تزداد شدة أو كثافة حزمة الامتصاص أي أن عملية الاقتران تحدث انخفاضاً قدرة 30Cm^{-1} للشكل المماثل قبل الاقتران شكل (5-24) الذي يوضح الفرق بين الحالتين.

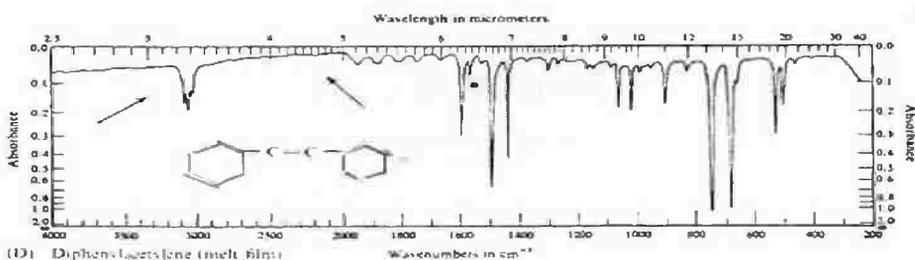
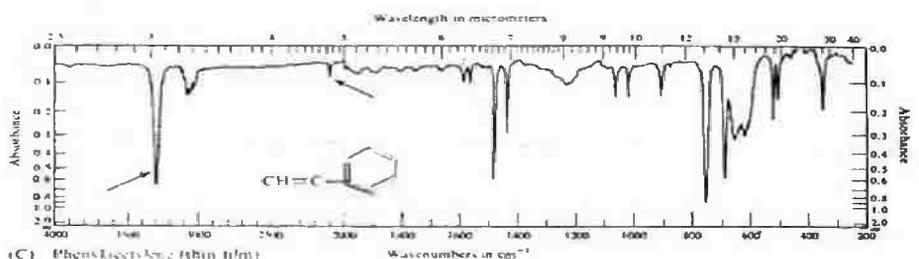


Fig. 5.23 (contd.).

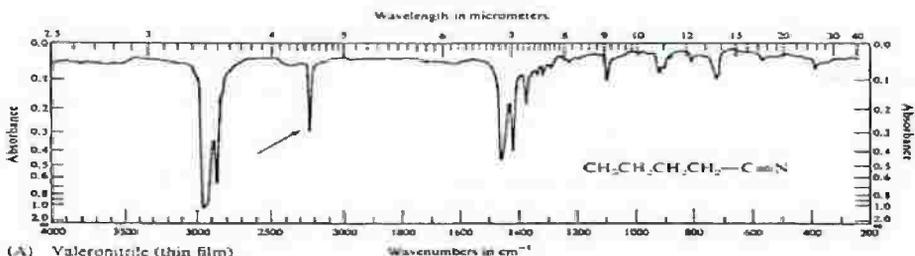


Fig. 5.24 Spectrum of a conjugated and nonconjugated (saturated) nitrile. Contrast the positions of $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching absorption as indicated by the arrows. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

تكتسب أيضا مجموعة الازايد (azide) حزمة امتصاص في المنطقة 2160Cm^{-1} وحتى 2120Cm^{-1} (4.63, 4.72 um) وهذا يعود إلي الاهتزاز المشدود المتناسق لمجموعة ($\text{N} \equiv \text{N}$) ولحزمة متناسقة في المدى 134Cm^{-1} وحتى 1180Cm^{-1} ولا يتأثر التردد للاهتزاز المتماثل الممتد بواسطة تغير الوسط .

الآلين والمجموعات الثنائية الرابطة المتراكمة

Allenes and other cumulative derble- bond systems
تظهر وحدة الشد الاهتزازية لمجموعة ($\text{C} = \text{C} = \text{C}$) معتمدة علي المجاميع المستبدلة في الحالة المفردة 2200Cm^{-1} وحتى 1950Cm^{-1} ومثلا RCH-C-CH_2 تمتص 1970Cm^{-1} لتعود إلي الاهتزاز المزدوج لوحدة الرابطين بالإضافة إلي وجود في نهاية المجموعة امتصاص لرابطة ميثيلين قوية عند المنطقة 850Cm^{-1} ($11076\mu\text{m}$) هذا الامتصاص قوي الكثافة عند 1970Cm^{-1} وعندما تستبدل مجموعة كربوكسيل مثلا، استر، اميد ستتزوج مع نظام الآلين واهتزاز الرابطة الثنائية الشد ستتشق إلي جزئين .

كمثال:

$$\begin{array}{c} P \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$$

تمتلك رابطة مجموعة ($\text{C}=\text{C}$) عند 1953Cm^{-1} و 1931Cm^{-1} لشقين علي الترتيب .

isocyanate

الايروسيانات

تمتلك مجموعة ايزوسيانات امتصاص واحد كثيف في طيف الأشعة تحت الحمراء واهتزاز المجموعة اللا متماثلة ($\text{N} \equiv \text{C}-\text{O}$) الممتدة تنشئ حزمة امتصاص عالية الكثافة في المدى من 2275 إلي 2230Cm^{-1} ووضع هذا الامتصاص نسبيا لا يتأثر بالاقتران

(conjugation) ومعظم المركبات المفتوحة السلسلة أو الحلقة الايزوميرية (المتجاذبة) لها منطقة امتصاص 2270cm^{-1} وحتى 1412cm^{-1} 2263cm^{-1} كما أن ايزوسيانات المتماثل المشدود عند 1350cm^{-1} وحتى 1350cm^{-1} وهذه الحزمة قليلة الأهمية حيث إنها تتداخل مع الامتصاصات الاليفاتيه لنفس المنطقة والشكل (5-25) يلخص بعض الامتصاصات لمركب الايزوسيانات والجدول (5-8) يلخص بعض من تلك الامتصاصات للثيووالايزوثيوسيانات .

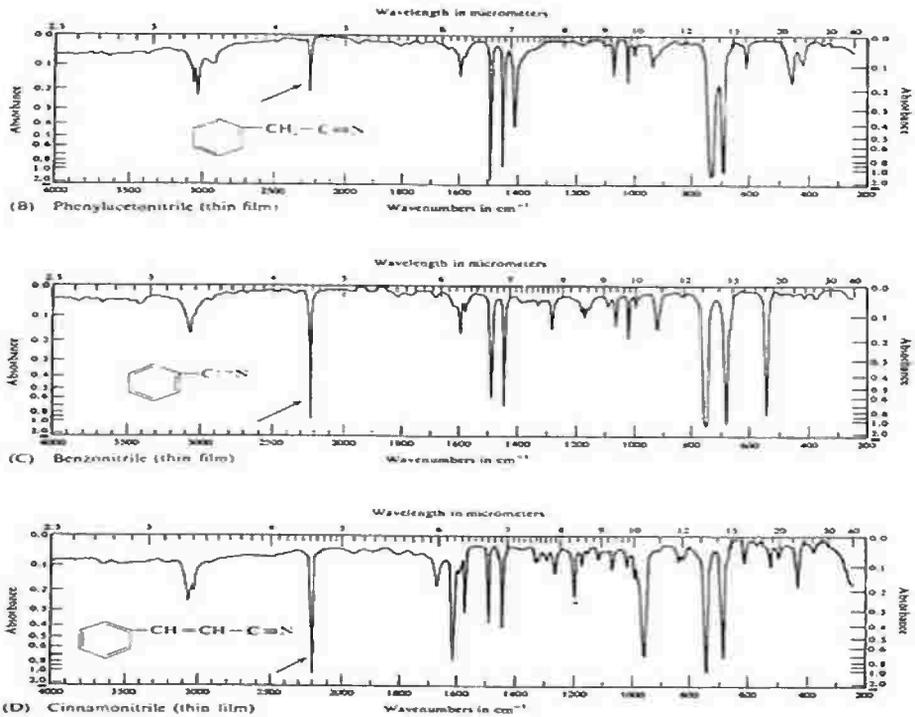


Fig. 5.24 (contd.).

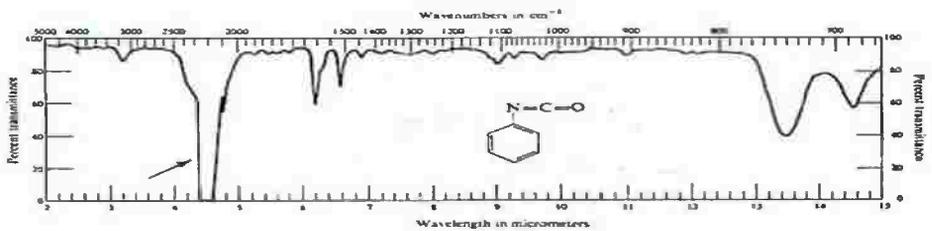


Fig. 5.25 Spectrum of phenyl isocyanate (thin film). Note the high intensity of the $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretching absorption (arrow) when contrasted with the aromatic $\text{C}-\text{H}$ out-of-plane bending bands at 746cm^{-1} and 685cm^{-1} (13.4 and $14.6\ \mu\text{m}$, respectively).

Alcohols and phenols

الكحولات والفينولات

الامتصاص لمجموعة الهيدروكسيلات عند ثلاث مناطق شكل (-5) 26) كما هو ملاحظ، تلك الاهتزازات ربما تعود إلي اهتزاز مشدود (ممتد) O-H، واهتزاز الرابطة O-H أو التشوية deformation .

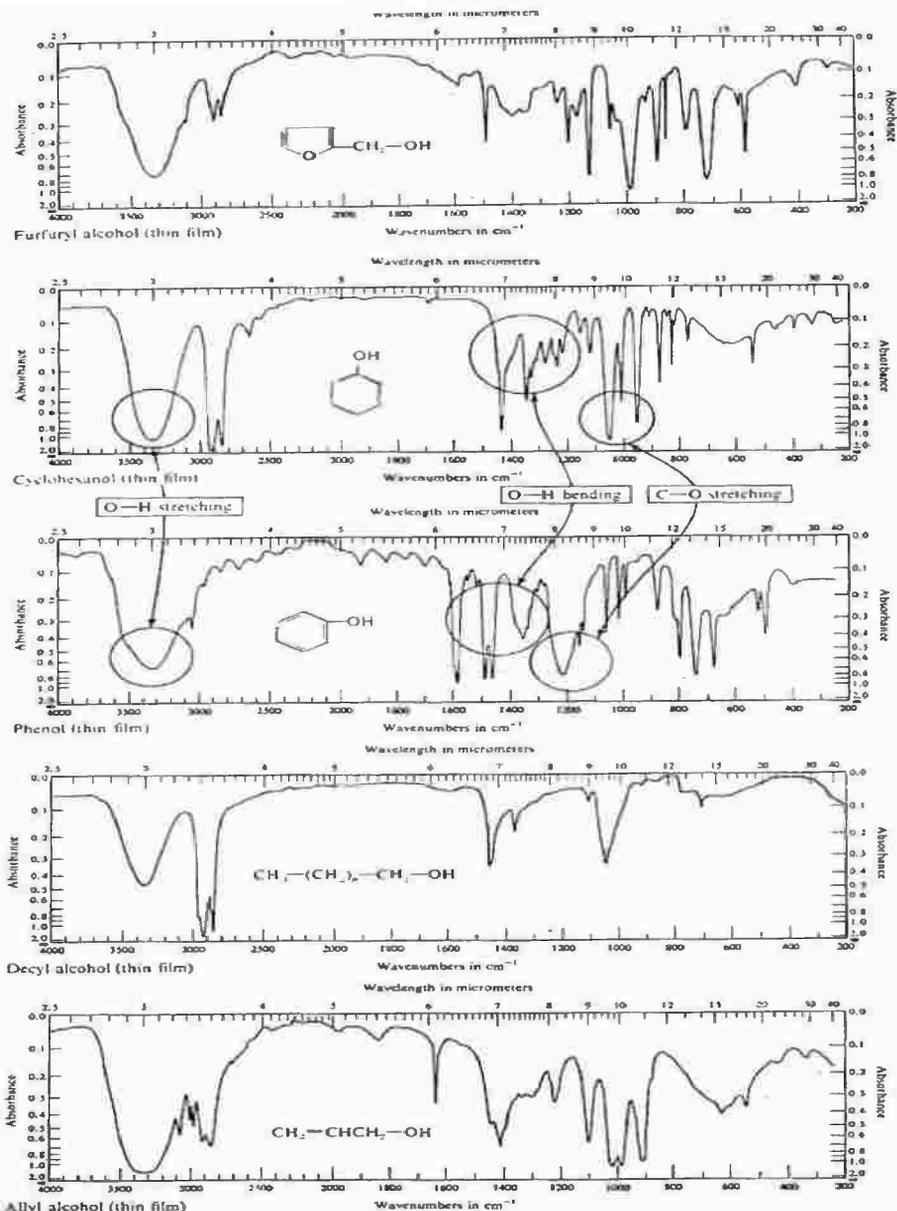


Fig. 5.26 Typical absorptions of the alcohol and phenol functional groups. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

اهتزاز O-H المتوتر (المشدود)
 هذه المجموعة ربما تظهر في المدى 3640 وحتى 3610Cm^{-1} والمعطيات التي تم الحصول عليها إنما هي قياسات لمواضع الحزم في المحاليل المخففة للكحولات أو الفينولات في رابع كلوريد الكربون ووجود الامتصاص عند ادنى حدود التردد 3610Cm^{-1} لمجموعة الهيدروكسيل المنفصلة الحرة صعبه وامتصاص عناصر الرباط للإيدروجين ضعيفة بين 3600Cm^{-1} ، 3500Cm^{-1} ومجموعة الهيدروكسيل الأولية تمتص عند تردد عال عند 3640Cm^{-1} ثنائية عند 3630Cm^{-1} وثلاثية 3620Cm^{-1} وأنظمة الفينولات عند 3610Cm^{-1} ، وتأثير رابطة الهيدروجين يمكن أن نراها في طيف السائل النقي ك نموذج للكحول (26-5) وتزاح الحزمة عند عدد موجي منخفض (طول موجي طويل).

Table 5.9. Variations in the Position of the C—O Stretching Vibration Due to Structural Changes*

| | Approximate Position | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| | (cm^{-1}) | (μm) |
| Primary Alcohols | | |
| $\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{Y}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{Z} \end{array}$ | where: | |
| | $\text{X, Y, Z, X', Y', and Z'} = \text{H}$ $\text{X} = \text{alkyl, and Y and Z} = \text{H}$ $\text{X and Y} = \text{alkyl, and Z} = \text{H}$ $\text{X, Y, and Z} = \text{alkyl}$ $\text{X} = \text{unsaturation (vinyl or aryl), and Y and Z} = \text{H}$ | ~ 1065 1050 1035 1020 1015 |
| Secondary Alcohols | | |
| $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \quad \text{X}' \\ \quad \quad \\ \text{Y}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{Y}'' \\ \quad \quad \\ \text{Z} \quad \text{Z}' \end{array}$ | where: | |
| | $\text{X, Y, Z, X', Y', and Z'} = \text{H}$ $\text{X} = \text{alkyl,}$ each additional alkyl $\text{X and X}' = \text{ring}$ $\text{X} = \text{unsaturation}$ $\text{X and X}' = \text{unsaturation}$ | 1100 1085 -15 1050 1070 1010 |
| Tertiary Alcohols | | |
| $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \quad \text{X}'' \\ \quad \quad \\ \text{Y}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Y}''' \\ \quad \quad \\ \text{Z} \quad \text{Z}' \quad \text{Z}'' \\ \text{X}'-\text{C}-\text{Z}' \\ \\ \text{Y}' \end{array}$ | where: | |
| | $\text{X, Y, Z, X', Y', Z', X'', Y''},$ and $\text{Z}'' = \text{H}$ $\text{X} = \text{alkyl}$ $\text{X and X}' = \text{alkyl,}$ each additional alkyl $\text{X} = \text{unsaturation}$ $\text{X and X}' = \text{unsaturation}$ $\text{X, X}', \text{ and X}'' = \text{unsaturation}$ | ~ 1150 1135 1120 -15 1120 1060 1010 |

انظر الجداول (5-9)، (10-5) كلا النوعين للرباط يعطيان انبعاث امتصاصي لنفس المنطقة 3600Cm^{-1} وحتى 3200Cm^{-1} وكما هو متوقع التفاعلات الداخلية لعناصر أربطة الأيدروجين معتمدة علي التركيز ومن ناحية أخرى (في الجانب الآخر Cis) النباتان الحلقي 1, 2، ثنائي أول (diol) يظهر امتصاص الهيدروكسيل الحر عند 3633Cm^{-1} في وسط رباعي كلوريد الكربون عند مستوى تركيز اقل من 0005 مول / لتر شكل (27-5)

Table 5.10 Summary of the Characteristic Absorptions Due to the C—O—H Functional Group in Alcohols and Phenols

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks | |
|------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Primary alcohols* | Near 3640 | 2.75 | O—H stretching vibration (sharp and weak) | |
| | Near 1050 | 9.52 | C—O stretching vibration (broad and strong) | |
| | 1350–1260 | 7.41–7.93 | O—H bending vibration (broad and medium intensity) | |
| Secondary alcohols* | Near 3630 | 2.75 | O—H stretching vibration (sharp and weak) | |
| | Near 1100 | 9.09 | C—O stretching vibration (broad and strong) | |
| | 1350–1260 | 7.41–7.93 | O—H bending vibration (broad and medium intensity) | |
| Tertiary alcohols* | Near 3620 | 2.76 | O—H stretching vibration (sharp and weak) | |
| | Near 1150 | 8.69 | C—O stretching vibration (broad and strong) | |
| | 1410–1310 | 7.09–7.63 | O—H bending vibration (broad and medium intensity) | |
| Phenols* | Near 3610 | 2.77 | O—H stretching vibration (weak and sharp) | |
| | Near 1230 | 8.13 | C—O stretching vibration (broad and strong) | |
| | 1410–1310 | 7.09–7.63 | O—H bending vibration (broad and medium intensity) | |
| Hydrogen-bonded system | 1. Intermolecular hydrogen bonding Dimers | 3600–3500 | 2.78–2.86 | O—H stretching vibration weak and sharp, overlapped by polymeric hydrogen-bonded O—H |
| | | Polymers | 3400–3200 | 2.94–3.13 |
| | With other functional groups | 3600–3500 | 2.78–2.86 | O—H hydrogen bonding to ethers, ketones, amines, and other polar solvents that absorb in this region. |
| | | 2. Intramolecular hydrogen bonding Polyhydroxylic materials | 3600–3500 | 2.78–2.86 |
| | —OH with other functional groups | 3200–2500 | 2.86–4.00 | Broad, diffuse band often not easily distinguished; typical of enol systems such as acetoacetic esters, and amides |
| | π-hydrogen bonding | 3600–3500 | 2.78–2.86 | Interaction of π-systems such as olefins with hydroxyl proton; useful for structural information |

*Summary is based on typical spectral data obtained from compounds in dilute nonpolar solvent (CCl₄ or CHCl₃).

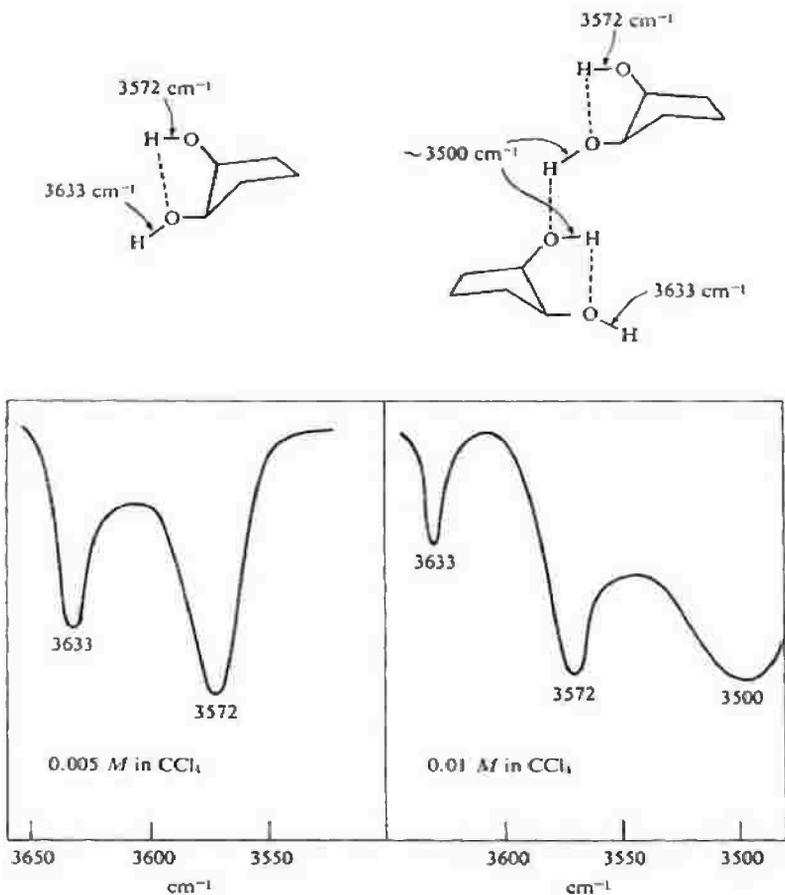


Fig. 5.27 Effect of hydrogen bonding on the O—H stretching vibration in *cis*-cyclopentane-1,2-diol.

ومعدل الكثافة لهذين الامتصاصيين ثابت مادام التركيز ثابت إلي مستوي بدء حدوث التفاعل الداخلي، وعند حدوث تفاعل داخلي يحدث فقط ضعف لمجموعة OH ثم تظهر حزمة جديدة في المنطقة 3500Cm^{-1} نفس العلاقة يمكن أن تكون موجودة (هذه الظاهرة) مع مجاميع الكربونيل أو النيترو وفي مثل تلك الحالات حدوث تغيرات متوازية في كلا المجموعتين لحدوث مناطق توتر من 3500Cm^{-1} إلي 2500Cm^{-1} . في حالة الفينولات يمكن حدوث إعاقة بعض من مجاميع الاستبدال في موضع الاورنو ويظهر ببساطة كحزمة أحادية أو ثنائية الجزيئية وفي

هذه الحالة كما هو مبين في الشكل (5-28) للطيف والعديد من نفس تلك النماذج يمكن ملاحظتها في الشكل (5-29) وقياسات تردد الهيدروكسيل بنوجول (Alujol).

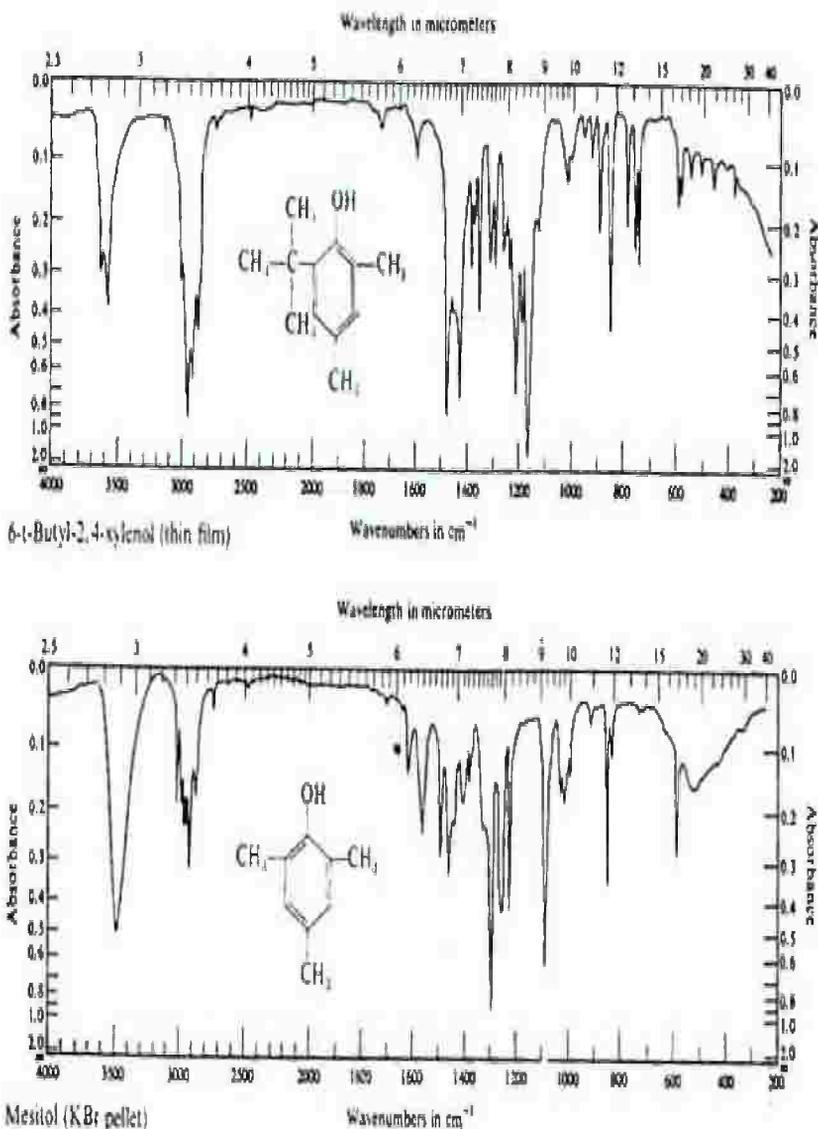


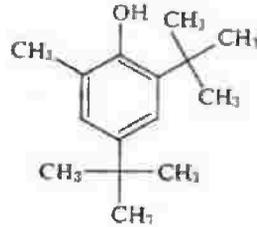
Fig. 5.28 Steric hindrance to hydrogen bonding as exemplified in the spectrum of 6-t-butyl-2,4-dimethylphenol (compare with spectrum of mesitol). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

2-*t*-butyl-4-methylphenol



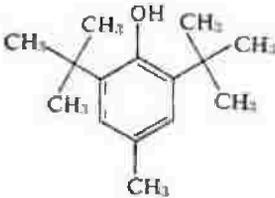
$\nu_{\text{O-H}}$ 3380 cm^{-1} , 2.96 μm

2,4-di-*t*-butyl-6-methylphenol



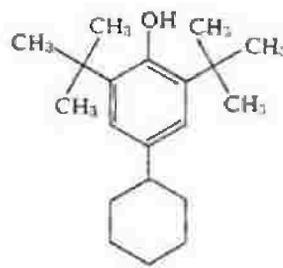
$\nu_{\text{O-H}}$ 3570 cm^{-1} , 2.80 μm
(shoulder at 3462 cm^{-1} , 2.89 μm)

2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol



$\nu_{\text{O-H}}$ 3510 cm^{-1} , 2.85 μm

2,6-di-*t*-butyl-4-cyclohexylphenol



$\nu_{\text{O-H}}$ 3530 cm^{-1} , 2.83 μm

Fig. 5.29 Typical O—H stretching absorption bands in hindered phenolics. All values were measured in Nujol.

اهتزاز (C-O) المشدودة (المتوترة) C-O stretching vibrations
الاهتزاز المشدود لنظام C-O في الكحولات والفينولات يعطي انبعاث لحزم امتصاص في المنطقة 1200 إلى 1000 cm^{-1} للطيف ويبين الجدول (5-9) التغيير في الوضع للمجموعة مع تغيير التركيب المتاخم لذرة الكربون للجزء، ومجموعة الهيدروكسيل في أنظمة الحلقة مثل "ديكالول" وبعض التيربينات، الاستيرويدات "sterpens & steroids" وبعض المنتجات الطبيعية الاخرى يمكن أن تحدد لعلاقة توضع علي أساس الوضع لاهتزاز C-O الممتدة مثال في الشكل (5-30)

يبين اختلاف في التركيب الهندسي والاتجاهات لمجموعة C-3 هيدروكسيل في مركب استيروديدات تحوز ترانس اتصال حلقة A/B ولنا أن :

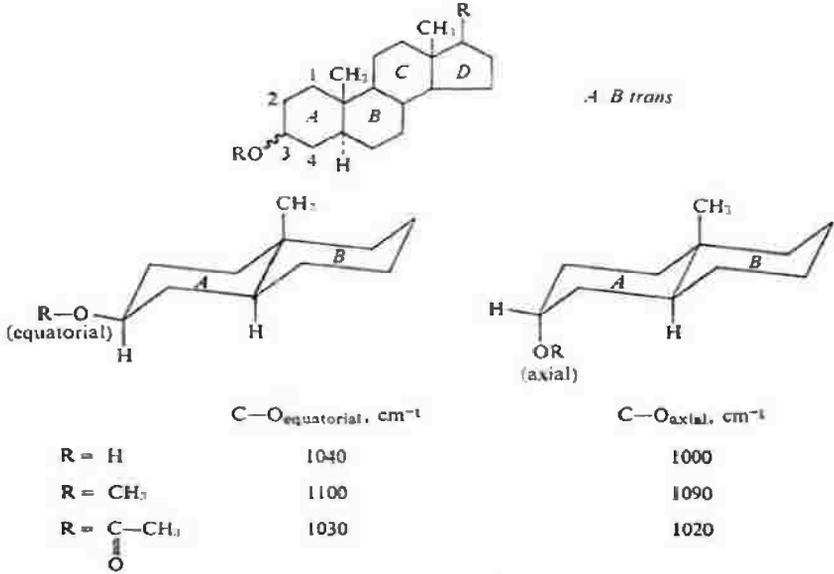


Fig. 5.30 Example of the change in band position with different configurations.

استوائية (C-O) اهتزاز الامتصاص عند تردد عال عن ما هو في المجموعة المحورية وهذا يمكن افتراضه إلي أن يعود الاهتزاز في استوائية الحلقة الذي يتطلب طاقة أكثر عن الاهتزازات العمودية عن الحلقة الدورانية (المحورية) هذا الاختلاف ليس محدد في الكحولات .

اهتزاز رابطة الهيدروكسيل Hydroxyl bending vibrations

تحدث الاهتزازات المشوشة والمصاحبة لمجموعة الهيدروكسيل حزمتين منفصلتين للامتصاص بمعنى رابطة في مستوي الربط وأخري خارج مستوي الربط ففي الكحولات نجد أن رابطة الأيدروجين لها رابطة اهتزازية خارج المستوي مفلطحة وقريبة من المنطقة 650Cm⁻¹ (15.38 um) وموقع هذه الحزمة متغير متعمدة علي كثافة رباط الأيدروجين ففي المحاليل المخففة لا يلاحظ امتصاص خارج المستوي في

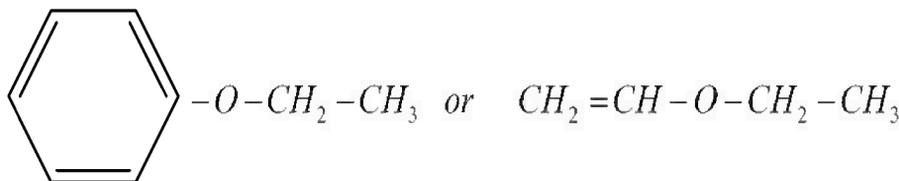
المدى من 5000 وحتى 650 Cm^{-1} (2- 16 μm) ويعطي التشويه امتداد حزمة مفلطحة في مستوي السطح في المدى 1500 وحتى 1300 Cm^{-1} هذه الحزمة مفلطحة الشكل ومنتشرة في الكحولات النقية وفي المحاليل المركزة بالإضافة كونها ضعيفة إلا إنها تستبدل بواسطة منطقة حادة ضيقة عند ادني تردد 1250 Cm^{-1} ، $8.0 \mu\text{m}$ ، ويضم الجدول (5-10) خصائص الامتصاص للكحولات ومجاميع دوال الفينولات .

الايثيرات وعلاقة المجموعات الوظيفية

Ethers and related functional groups

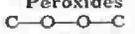
كتلة ذرة الأكسوجين وكثافة الرابطة C-O مشابهة تماما لنظام كربون - كربون وليس من المتوقع علي أي حال التشابه التام القريب في وضع الرباط بين شد (C-C) وامتصاص C-O من رباط الايثير حيث التغير في ثنائي القطبية يعتبر اكبر لاهتزاز C-O والكثافة لحزمة امتصاص الايثير أيضا واسعة وتبعاً لعناصر الجزىء عملية تقييم وصلة الايثير الموجودة وغير الموجودة من طيف الامتصاص تحت الحمراء شاقة ومضنيه فأى جزئ يحتوي علي وصلة C-O (الكحولات، الايثيرات، الأحماض) تؤدي لتفسير لرابطة الايثير وغير مؤكدة علي الأصح.

تكتسب الايثيرات المشبعة مثل ثنائي بيوتيل ايثير. شكل (5-31) خاصية حزمة امتصاصية عند منطقة لكثافة عالية قرب 1127 Cm^{-1} هذه الحزمة تؤدي إلي اهتزازة مشدودة لا متماثلة للمجموعة C-O-C وعند حدوث اقترانات مع روابط اوليفينييه أو مجموعة عطرية (حلقية) فان تلك الحزمة تزاح من 1275 إلي 1200 Cm^{-1} وكما هو متوقع في حالة فينيل ايثير vinyl ether تزداد كثافة الرابطة المزدوجة بناء علي شد التردد فبالنسبة للايثيرات المتماثلة مثل ن- ثنائي بيوتيل ايثير حيث لا يحدث شد اهتزازي وهذا يعود إلي التماثليه وفي حالة الايثيرات غير المشبعة مثل :



وهذا الاهتزاز يحدث في المدى 1075Cm^{-1} إلى 1020Cm^{-1} ولغرض الفحص (التشخيص)، مجموعة $\text{O}-\text{CH}_3$ في المواد الليفاتية والعطرية تعتبر مهمة خصوصا وهذا يعود إلي ظهورها في العديد من المواد فمثلا مجموعة $-\text{CH}_3$ تظهر في المنطقة من 2850Cm^{-1} وحتى 2815Cm^{-1} تجد أيضا حزم أخرى لمجموعة الايثيرات في الجدول (5-11).

Table 5.11. Characteristic Absorptions Due to Ethers and Related Functional Groups

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ethers | | | |
| Aliphatic | 1150-1070 | 8.69-9.35 | C—O—C asymmetric stretching vibration, intense |
| Aromatic and vinyl | 1275-1200 | 7.85-8.33 | C—O—C asymmetric stretching vibration, intense (C=C of vinyl also increased in intensity) |
| | 1075-1020 | 9.30-9.80 | Symmetric stretching vibration (weaker than asymmetric band) |
| $\text{O}-\text{CH}_3$ | 2850-2815 | 3.51-3.55 | CH_3 symmetrical stretching vibration (asymmetric band is overlapped with saturated C—H vibrations); 2850- cm^{-1} region characteristic of aromatic —O— CH_3 and 2830- to 2815- cm^{-1} region characteristic of aliphatic —O— CH_3 group |
|  (epoxides) | 3040-3000 | 3.99-3.33 | C—H stretching of the methine group shifted to 3040 cm^{-1} in strained rings |
| | 3050 | 3.28 | CH_2 stretching vibration of terminal epoxide |
| | 1250 | 8.00 | Symmetrical-ring breathing mode (frequently referred to as the 8 μm band) |
| | 950-810 | 10.53-12.35 | Asymmetric ring bending mode (referred to as the 11 μm band) |
| | 840-750 | 11.90-13.33 | Called the 12 μm band, due to the C—H vibration |
| Acetals and Ketals | | | |
| | 1190-1160 | 8.40-8.62 | C—O—C—O—C characteristic absorption |
| | 1195-1125 | 8.37-8.89 | C—O—C—O—C characteristic absorption |
| | 1098-1063 | 9.11-9.41 | C—O—C—O—C characteristic absorption |
| | 1055-1035 | 9.48-9.66 | C—O—C—O—C characteristic absorption |
| | 1116-1103 | 8.96-9.02 | Characteristic of acetals only |
| Peroxides  | | | |
| Aliphatic | 890-820 | 11.24-12.19 | Both aliphatic and aromatic absorption are very weak and difficult to assign with certainty |
| Aromatic | Near 1000 | | |

Acetals and ketals

الاسيتالات والكيالات

تتقسم مجاميع الالدهيدات والكيونات الاثيرات الامتصاصية إلى

ثلاثة مجاميع متفرعة عند المناطق .

1- 1190 to 1160 Cm^{-1} (8.4 to 8.62 μm)

2- 1195 to 1165 Cm^{-1} (8.37 to 8.89 μm)

3- 1198 to 1063 Cm^{-1} (9.11 to 9.41 μm)

ينشق تردد الايثير العادي إلى ثلاثة أحزمة، وهذا يعود إلى هيئة

الاهتزاز تشابه اهتزاز الشد C-O اللاتماثلية كما في الهيئة الآتية :

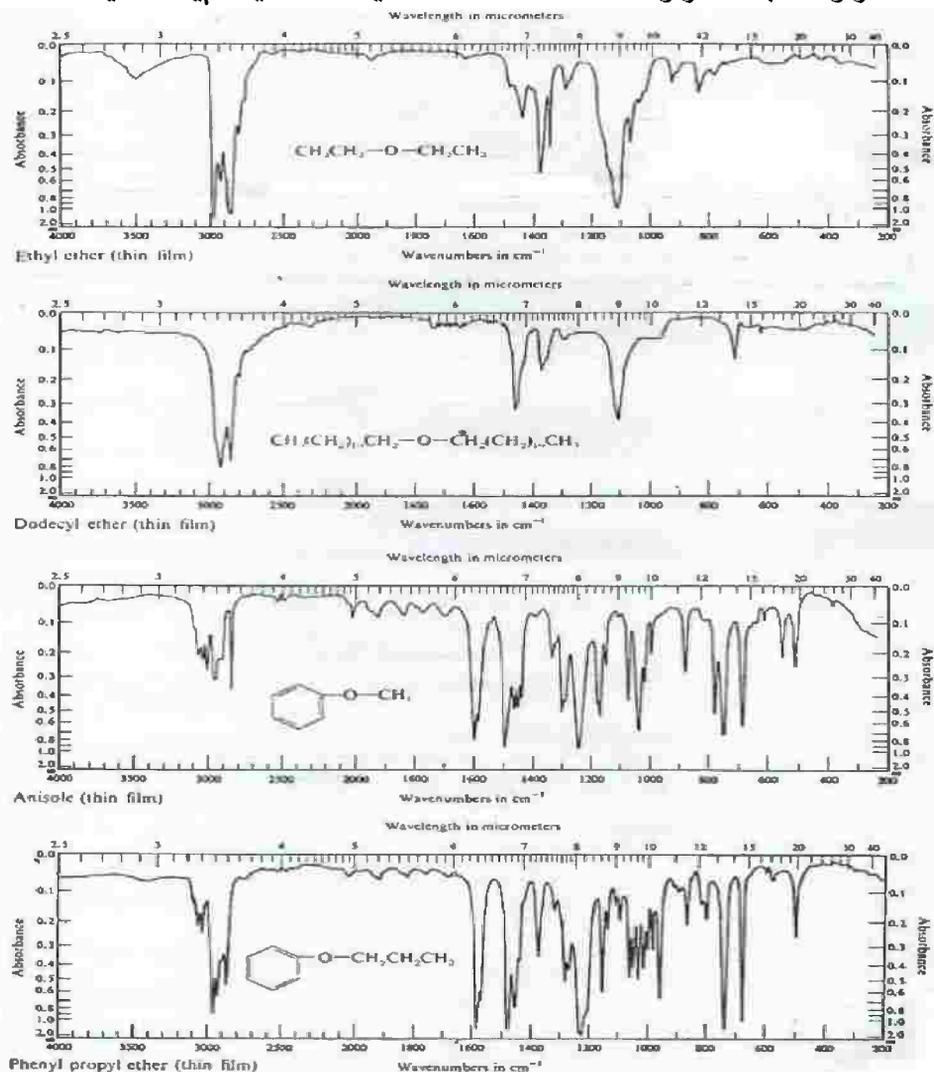


Fig. 5.31 Typical symmetrical ethers epoxide and peroxide spectra. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

الاهتزاز الثاني. من حيث أن كل ذرات الأكسوجين مشدودة في السطح ناتجة حزمة امتصاص كثيفة للثلاثة والحزمة الرابعة سوف تكون في بعض الأحيان في المنطقة ما بين 1055cm^{-1} وحتى 1035cm^{-1} والتي ربنا تشير إلي اهتزاز متمائل

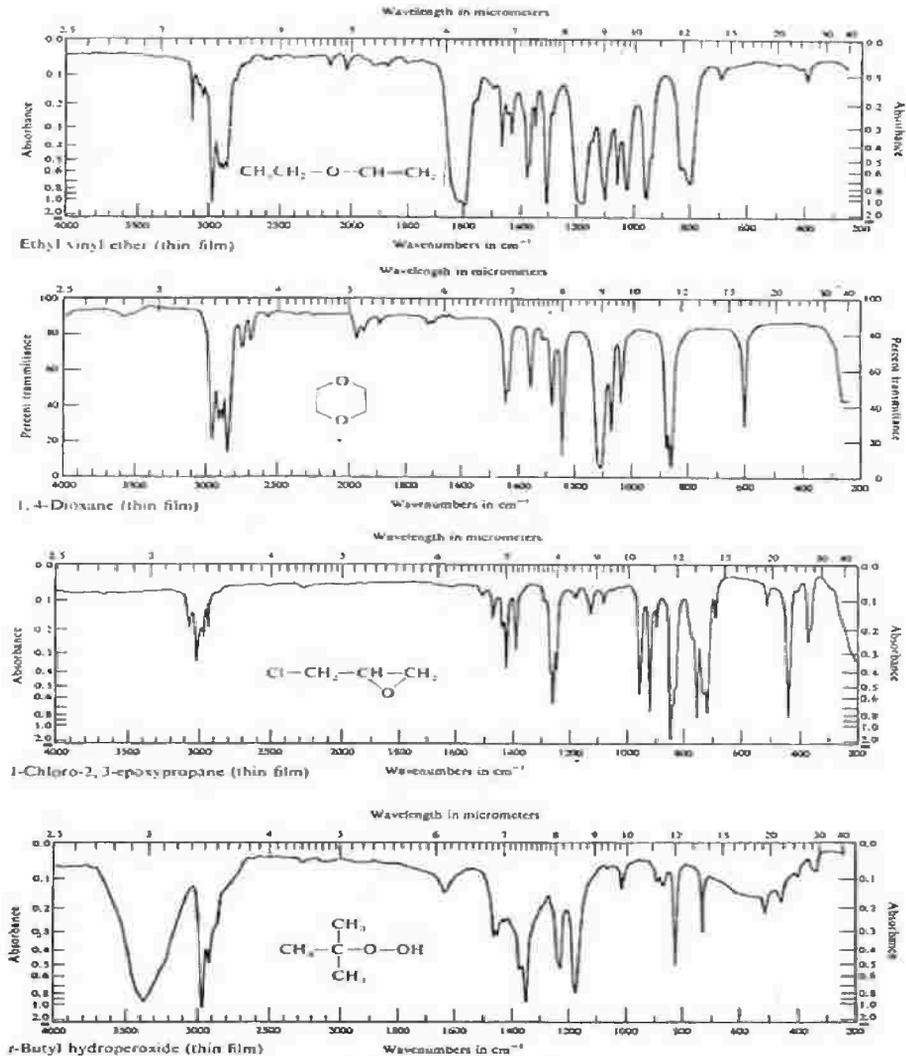
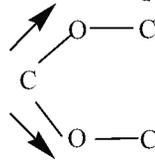


Fig. 5.31 (contd.).

وبالإضافة للحزم المذكورة لكل من الدهيد والكيونات توجد
 حزمة مميزة لطيف الالدهيد في المنطقة 1103Cm^{-1} إلى 1116Cm^{-1} هذه
 الحزمة .

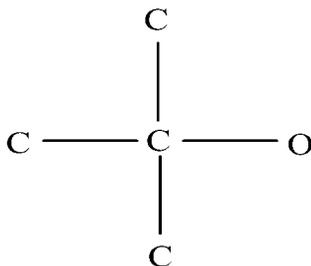
إنما تعود إلى امتصاص C-H المشوهة من المجموعة المجاورة C-O
 وتؤخذ هذه الحزمة للتفرقة بين الالدهيد والكيونات .

Peroxide

فوق الأكسيد

صفات التردد لفوق الأكسيد (O-O) ليست قوية ولا نستطيع تعيينها
 بأي تأكيد يأخذ امتصاص رباعي هيدر فوق الاوكسيد وثلاثي
 هيدروفوق الأكسيد قويا في المدى 920Cm^{-1} وحتى 830Cm^{-1}
 (12.05 وحتى 10.87)

هذه الحزمة تشير إلى المجموعة O-O للتردد المشدود ولكن الدراسة
 الأخيرة أشارت إلى الحزمة تلك أنها تأخذ الإشارة لمجموعة تردد الهيكل.



ومنطقة التردد الإجمالية حيث ربما احدهم يتوقع النوع (O-O)
 حزمة مشدودة لتلاحظ في المنطقة من 1000 وحتى 830Cm^{-1} جدول
 (5-11)

يبين باختصار صفات وظيفة مجموعة الايثير وعلاقة عناصر الجزىء
 قارن بين الجدول (5-10) والجدول (5-11)

الأمينات والاييمينات والأملاح الامونيومية

Amines, imines and ammonium salts

الأمينات لها رابطة N-H مثل أي مواد كيميائية وهي توازي مثلما سبق سرحه مع مجموعة الهيدروكسيل وأيضا المجموعات $-NH_2$ ، - NH_3 كوحدة اهتزاز للمجموعة $-CH_2$ ، $-CH_3$ - علي التوالي. والفروق في الكتل والاستقطابية بين النتروجين وكلا من الكربون والأكسوجين إنما يعكس خاصية القاعدة النتروجينية ولكن من الممكن إيجاد علاقات مشابهة أو مماثلة .

N-H bending vibrations

اهتزاز رابطة N-H

كما هو ملاحظ في الشكل (32-5) ظهور امتصاص في المدى $1640Cm^{-1}$ وحتى $1560Cm^{-1}$ والثانية مفلطحة، وامتصاص منتشر في المدى $900Cm^{-1}$ وحتى $650cm^{-1}$ نشأة هاتين الحزمتين من تشويه N-H فالحزمة عند المنطقة $1600Cm^{-1}$ تقابل المجموعة $-CH_2$ - انظر الشكل (6-5).

وتشير إلي اهتزاز في سطح الرباط وموضعها ثابتة تماما في كل من الأمينات الاليفاتية والعطرية ووجود الحزمة المفلطحة تدل علي المجموعة الأحادية واهتزاز الرابطة للمجموعة N-H للأمينات الثانوية في المنطقة $1580Cm^{-1}$ وحتى $1490Cm^{-1}$ وأكثر بعدا لتستخدم للأغراض التفسيرية وفي معظم الحالات من الصعب الكشف عنها .

ومن هنا تكون ضعيفة الامتصاص عند توحيد مجموعة فينايل Phenyl ويحدث تداخل بامتصاص العطري أو غالبا تختفي الحزمة أو تكون غامضة .

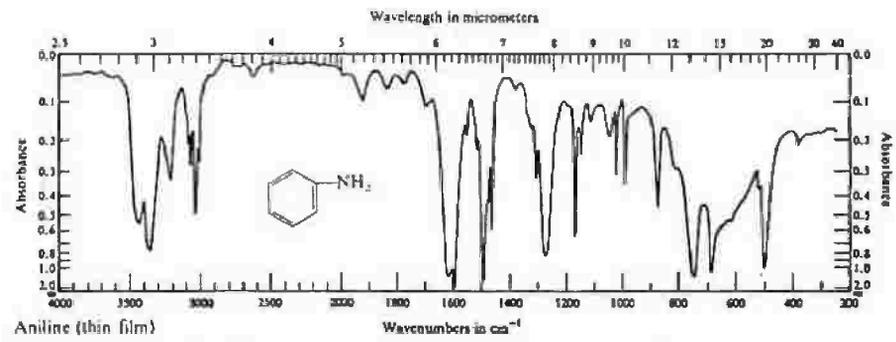
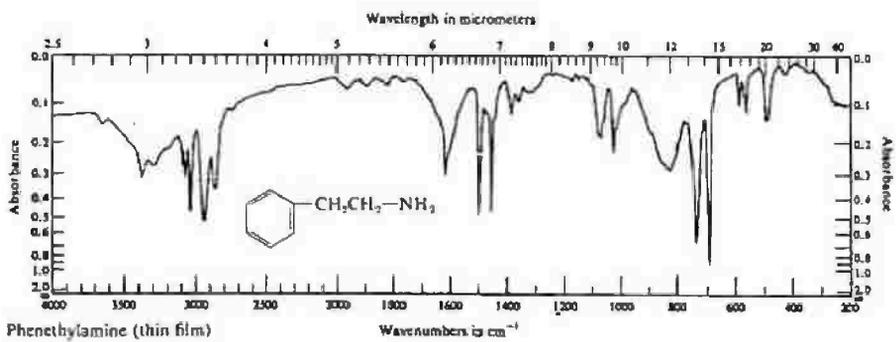
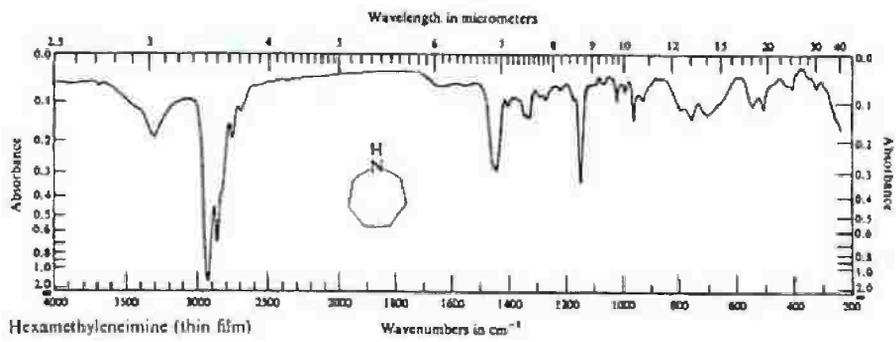
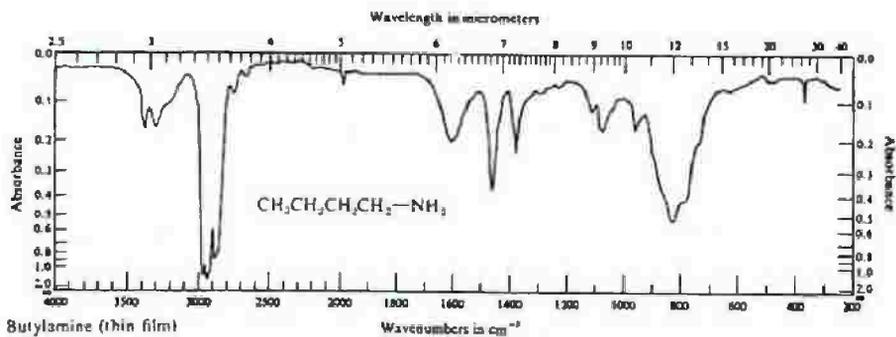


Fig. 5.32 Spectra typical of 1°, 2° and 3° amines. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

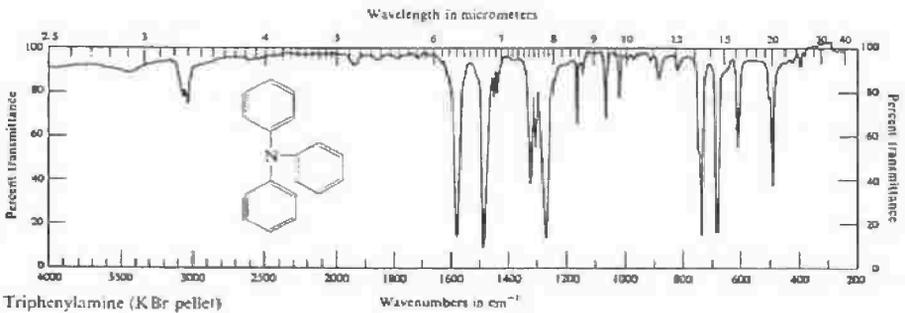
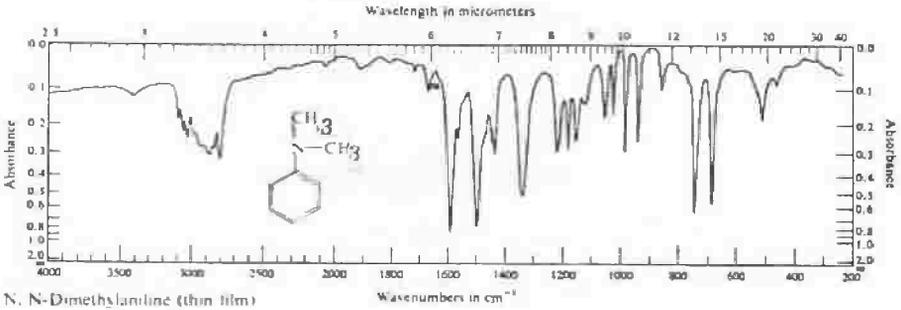
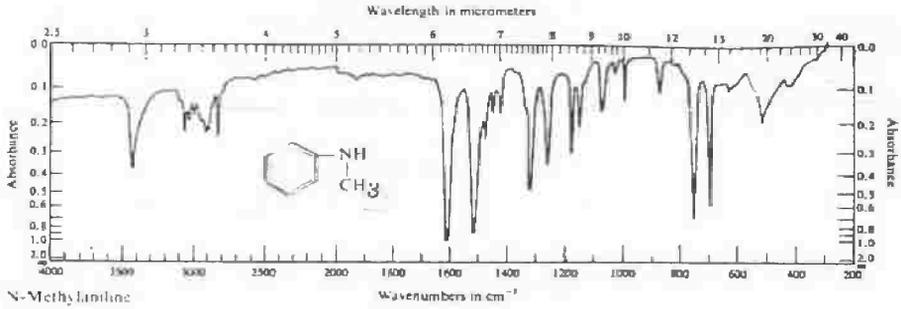


Fig. 5.32 (contd.).

(C-N) stretching vibrations اهتزازاتوتر مجموعة (C-N)

كما في الكحولات: حيث يلاحظ التشابه بين (C-N) تماما لتوتر اهتزاز مجموعة (C-C) وهذا يعود إلى الاستقطابية وتوترها معلوم ومؤكد ففي حالة الاستبدالات الأليفاتية حيث يكون الامتصاص عند المنطقة ما بين 1230Cm^{-1} وحتى 1030Cm^{-1} ويكون مزدوجا في الأمينات الرباعية وهذا يعود إلى الاهتزازات التماثلية واللاتماثلية وأما في حالة الرابطة العطرية تظهر حزميتين أحدهما عالية التردد وهذه تعود إلى الزوج الإلكتروني للنتروجين وازدواجيته مع الحلقة كجزء أيضا للرابطة

– المزدوجة ومميز للرابطة C-N في المدى 1300Cm^{-1} وحتى 1250Cm^{-1} وحزمة أخرى ذات تردد منخفض عند المدى 1280Cm^{-1} وحتى 1180Cm^{-1} وهذا عائد إلى توتر الرابطة C-N انظر الجدول (5-12).

Table 5.12 Characteristic Absorption Bands Found in Amines and Imines

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Amines | | | |
| —NH ₂ (nonhydrogen-bonded) | 3550-3420 | 2.82-2.92 | N—H asymmetric stretching, weak |
| | 3450-3320 | 2.90-3.01 | N—H symmetric stretching, weak |
| | 1640-1560 900-650 | 6.10-6.41 11.11-15.38 | In-plane bending, strong Out-of-plane bending, broad diffuse band |
| —NH (nonhydrogen-bonded) | 3450-3310 | 2.90-3.02 | N—H stretching, weak |
| | 1580-1490 | 6.33-6.71 | N—H bending, weak, sometimes undetected because of overlap with aromatic ring bands |
| —NH and —NH ₂ (hydrogen-bonded) Intermolecular | 3300-3000 | 3.03-3.33 | N—H stretching, stronger than the nonbonded vibration; sometimes quite complex (appears as more than a single band) |
| | Intramolecular | 3500-3200 | 2.86-3.13 |
| C—N (saturated carbon) | | | |
| C—NH ₂ | 1230-1030 | 8.13-9.71 | C—N stretching (a doublet in tertiary amines) |
| C—N—C | 1150-1100 | 8.70-9.09 | C—N stretching |
| C—N (unsaturated carbon; vinyl or phenyl) | 1360-1250 | 7.38-8.00 | A doublet due to double bond character of the C—N bond when conjugated |
| | 1280-1180 | 7.81-8.48 | |
| CH ₂ —N | 1370-1310 | 7.30-7.64 | |
| Imines | | | |
| R—C=N—H | 3400-3300 | 2.94-3.33 | N—H stretching, weak |
| | 1590-1500 | 6.29-6.67 | N—H bending |
| R—C=N— (aliphatic) | Near 1670 | 5.99 | C=N stretching |
| R—C=N— (aromatic) | Near 1640 | 6.10 | C=N stretching |
| R—C=N— (extended conj.) | Near 1618 | 6.18 | C=N stretching |

Ammonium salts

أملاح الأمونيوم

توجد أربع أملاح لأملاح الامونيوم وهي R_2NH_2 ، RNH_3 ، R_3NH ، R_4N تعطي إعلان علاقة ربط طيفي لتستخدم لتعيين الأمين. وكما هو مبين من المناقشة أن خصائص الأمينات الأحادية والثنائية والثلاثية تعتبر صعبة علي الأساس للطيف المفرد للأمين بسبب الامتصاصات الضعيفة لنوع الأمين المستقل أو لغياب حزم مميزة ولهذا فإننا نستخدم في أنظمة النتروجين نظام إلي وسائل كيميائية بسيطة لتحويل أولا مجموعة الأمين إلي ملح أمين (عادة حمض الهيدروكلوريك الجاف في مذيب خامل لتحويل الأمين إلي أمين هيدروكلوريد) انظر جدول (5-13) من الملاحظ أن حزمة الملح إنما تؤدي إلي تداخل منطقة حزمة توتر (C-H) مجموعة الأمين الأولي بينما يعطي الأمين الرباعي حزمة مميزة بوضوح منفصلة عن امتصاص C-H والأمين الثانوي من ناحية أخرى يبدأ أو ينخفض وبالتالي يعرف عن الأولي بالامتصاص في المنطقة $1600Cm^{-1}$ وحتى $1500Cm^{-1}$ جدول (5-13) يلاحظ مجموعة الامونيوم يمكن التعرف عليها بظهور حزمة طيف $2000Cm^{-1}$ والتي لا تظهر مع مجموعة أملاح الامونيوم الرباعية. شكل (5-33)

Table 5.13. Characteristic Absorption Bands Found in Ammonium Compounds

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ammonium Ion NH ₄ ⁺ | 3300-3030 1430-1390 | 3.03-3.30 7.00-7.20 | NH ₄ ⁺ stretching vibrations NH ₄ ⁺ bending vibrations |
| Amine Salts —NH ₂ ⁺ | Near 3000 | 3.33 | NH ₂ ⁺ asymmetric and NH ₂ ⁺ symmetric stretching as a broad band overlapping C—H stretching bands |
| | Near 2500 | 4.00 | Overtones (sometimes absent) |
| | Near 2000 | 5.00 | Overtones (sometimes absent) |
| | 1600-1575 | 6.25-6.35 | NH ₂ ⁺ asymmetric bending |
| | Near 1500 | 6.67 | NH ₂ ⁺ symmetric bending (analogous to CH ₂ bendings) |
| —NH ₂ ⁺ | 2700-2250 | 3.70-4.44 | Broad, stretching band (usually a group of bands) |
| | Near 2000 | 5.00 | Overtone, usually absent |
| | 1600-1575 | 6.25-6.35 | NH ₂ ⁺ scissoring (analogous to CH ₂ scissoring) |
| —NH | 2700-2250 | 3.70-4.44 | N—H stretching plus overtone and combination bands; clearly distinguishable from C—H vibrations |
| N | — | — | No characteristic bands |
| Imine Salts —C=N—H | 2500-2300 | 4.00-4.34 | N—H stretching; overtones and combinations; a group of broad, sharp bands |
| | 2200-1800 | 4.55-5.56 | One or more medium intensity bands; clearly distinguishes imine salts from amine salts |
| | Near 1680 | 5.95 | C=N stretching vibration |

Carbonyl compounds

مركبات الكربونيل

قدر من الدراسات ركزت حول طيف مركبات الكربونيل وهذا بسبب أن تلك المجموعة لها مجموعات استبدالية للكيميائيين منها الالدهيد الكربوكسيل، كيتونات، استرات، لاكتون، لاكتام، اميد واللامائيات وأيضا مواد أخرى غير الكربونيل كلها تمتص في المنطقة 1905Cm^{-1} وحتى 1550Cm^{-1} ومن هنا توجد عوامل مختلفة لها تأثير علي موضع الامتصاص لمجموعة الكربونيل تمت دراستها وكثير من الأبحاث دونت للتفسير وباختصار تلك العوامل دونت لتساعد القارئ لفهم علاقة الطيف بالتركيب ومن هنا ليس من الممكن وضع تلك المقترحات الممكنة وللقارئ له أن يلم من المراجع متى استدعت الحاجة إليها، والعوامل التي لها تأثير لإزاحة الحزمة .

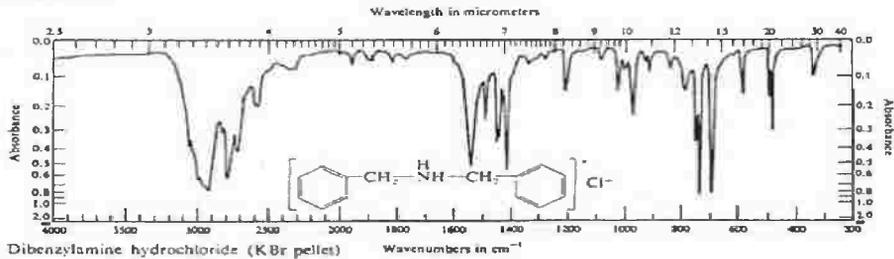
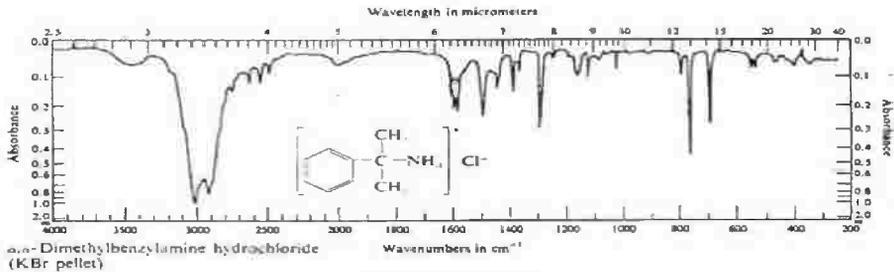
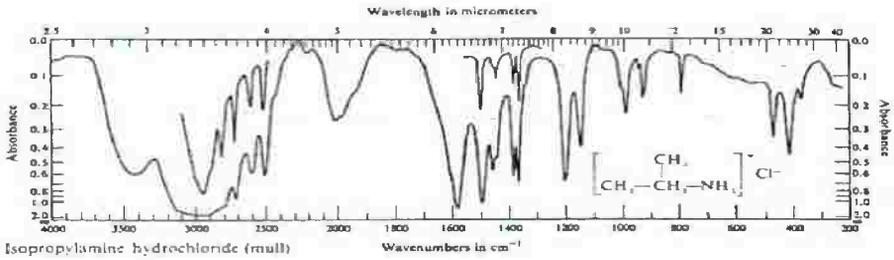


Fig. 5.33 Typical ammonium salt spectrum. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

كما أشير في الفصل الرابع لعدد من المؤثرات يمكن أخذها عند تحضير المركبات لدراسة الطيف والعوامل هي:

1- عوامل خارجية

2- عوامل داخلية منها:

أ- استبدالات الكترونية وموانع طبيعية

ب- الروابط الهيدروجينية

ج- الاهتزاز المزدوج

أولاً: العوامل الخارجية:

توتر حزمة الكربونيل ليست كافية لأحداث تغيير في الحالة الفيزيائية مثل مجموعة الهيدروكسيل، ولكن هي بالتأكيد أكثر تأثيراً عن معظم المجموعات الأخرى.

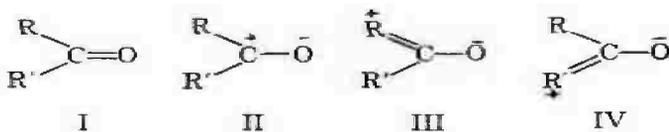
وعموماً أعظم تردد سجل ولوحظ في الحالة البخارية وفي الحالة السائلة في المذيبات اللاقطبية المخففة مثل رابع كلوريد الميثان أو ثاني كبريتيد الكربون وأعطت أعلى قيمة لتردد الحزمة ولكن مازالت أقل عن الحالة البخارية وفي المذيبات القطبية، فالمركبات قابلة لبعثرة سحابة π الالكترونية (معنى الأنظمة المقترنة) تشير إلى عمل إزاحة مناسبة في حزمة الكربونيل. ظاهرياً لا توجد جيدة بين ثابت العزل الكهربائي للمذيب وتوتر تردد الكربونيل هذا المفهوم لو اعتبرنا أن أي تفاعل يعتمد أيضاً على حجم المذاب وجزيئات المذيب وأيضاً على عدة عوامل أخرى.

ثانياً: العوامل الداخلية :

كهربية وطبيعة كوابح الاستبدال :

يمكن أخذ ثلاث عوامل كمؤثرات لتردد مجموعة الكربونيل وهي التوزيع الالكتروني له وبالقرب لمجموعة الكربونيل: اقترانه بأربطة متعددة وتشويه منع لزوايا الأربطة حقيقة مثل تلك الانحرافات تعتبر

حقيقية ومؤكدة ومن هنا فأى تبعثر زاوي يتبعه بالضرورة تغير في التوزيع الالكتروني في منطقة مجموعة الكربونيل ومن الصعب بمكان التقييم لقيمة تلك العوامل وفي هذه الدراسة سوف نتعرف كتقريب وصفي لتوضيح بعض مفهوم المؤثر المتوقع علي توتر تردد الكربونيل. ففي جزئية التركيبية العضوية الموجودة أسفل فثابت القوة أو التوزيع الالكتروني لمجموعة الكربونيل يمكن أن نأخذ لتلك التراكيب البسيطة .



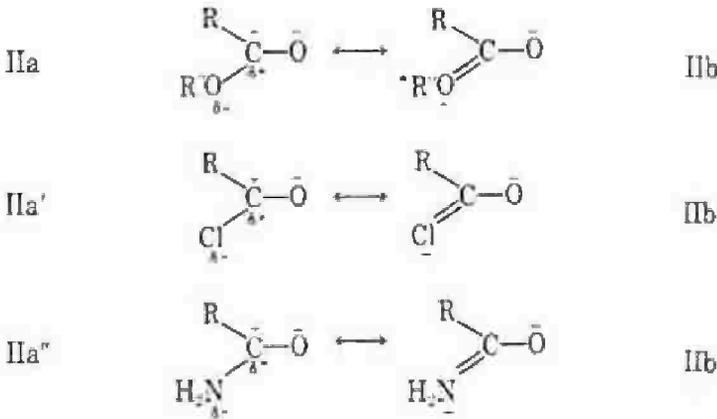
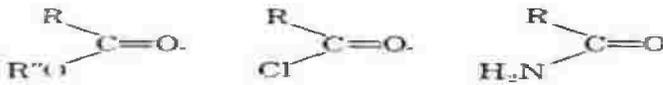
الترددية :

والواقع التركيبي الحقيقي لأي واحد وحتى أربعة سوف تعتمد علي قابلية المجموعة R, R' لتجاذب أو تنافر الالكترونات فلو أن الإسهام للمركب II هو الأكثر عن III ، IV فيكون وضع مجموعة الكربونيل عند اعلي عدد موجي لنظام الكربونيل من طيف (I) هو التركيب المساهم للتوزيع الالكتروني في نظام رباط $C=O$ ، ومن ناحية أخرى لو التركيبية III ، IV هو العامل المهم في توزيع الالكترونات خلال مجموعة الكربونيل ووضع الحزمة يجب أن تزاح إلي ادني تردد ، كنتاج لزيادة الرابطة الأحادية لنظام رابطة $C=O$ وكتقريب أولي هذا التقريب (عندما التراكيب من واحد وحتى IV يمكن تقييمه وصفيا من بيانات أخرى) يستخدم في علاقة مبدئية تقريبا من بيانات أخرى. ولعظم المقارنات يختار ابسط المركبات وهو ثنائي الكيل كيتون ليبين التركيب الأول. (ثنائي ايثيل ايثير) .



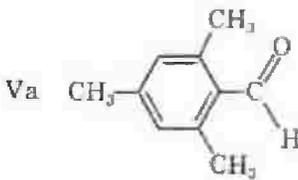
الذي يكتسب كثافة توتر حزمة لمجموعة الكربونيل عند 1715Cm^{-1} ، مشابه لمعظم الكيتونات الأخر. ثنائية الكيل وباستخدام هذا التردد كمقياس أو كمرجع ، فمن الممكن استنتاج وصفي لمجموعة استبدال آخري في مجموعة الكربونيل موضوعة علي الإسهام المتوقع النسبي للتركيب من II وحتى IV مثال كمجاميع استر ، حمض كلوريد ، وأميد علي التوالي جميعهم لهم مجموعة R' مستبدلة علي مجاميع مختلفة في السالبة الكهربائية ففي حالة الاسترأي زيادة موجبة الشحنة علي ذرة الكربون تؤدي إلي إزاحة تردد توتر مجموعة الكربونيل إلي اعلي قيمة (يملك التركيب IIa مساهمة ذات معني في التوزيع الالكتروني في مجموعة الكربونيل) والتأثير المعاكس المساهمة العظمي من التركيبة IIb ، متوقعه لتكون صغيرة في الاستر ، بالمثل التشابه ، التركيب IIa⁻ لحمض الكلوريد. سوف يكون اكبر عامل في التوزيع الالكتروني لمجموعة الكربونيل عن التركيب IIb⁻ حقيقة ، مجموعات الكربونيل عموما تتبع مجموعات الكربونيل هذه العلاقة الارتباطية وصفا وعموما مجموعة الاستر وجد لها امتصاصا في المنطقة 1736Cm^{-1} (5.76um).

بينما حمض الكلوريد يظهر في المنطقة 1810Cm^{-1} ، 5.53um . بالمقارنة تكتسب مجموعة الاميدو تكتسب تأثيرا معاكسا عائدا إلي الزيادة في القاعدية لذرة النتروجين ويتوقع التركيب IIb^{''} لان يأخذ تأثيرا معلوما علي تردد الكربونيل وفي هذه الحالة ، حيث يكون التأثير إلي ادني تردد عن هو الملاحظ لثاني الكيل كيتون. وفي الاميدات الاليفاتية البسيطة يكون امتصاص الكربونيل بالقرب من 1680Cm^{-1} (5.95um) طبقا مع هذا للصور الوصفية وعلي القارئ أن يتوخي الحذر من هذا التقريب.

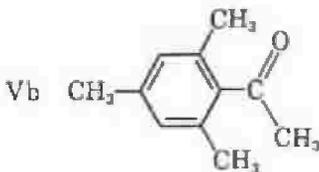


ويلاحظ أن امتصاص مجموعة الكربونيل في الكيتونات البسيطة الأليفاتية عند 1715cm^{-1} وكما ذكر سابقا أن الروابط الثنائية المتزنة تمتص تردد بحوالي 350cm^{-1} كذلك المجموعات العطرية (بنزين) أيضا لها تأثيرا ولكن لأدنى درجة عن الرابطة المقترنة ففي حالة الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ المقترنة تعزز لتعطي البدء لحزمتين قويتين عند 1667cm^{-1} واحدة تعود إلي مجموعة الكربونيل اقل من 1667cm^{-1} والثانية اقل كثافة من 1667cm^{-1} .

مثال :



$\text{C}=\text{O}$ frequency = 1680 cm^{-1} ($5.95\mu\text{m}$)



$\text{C}=\text{O}$ frequency = 1700 cm^{-1} ($5.88\mu\text{m}$)

ملاحظ من (V_a) وجود تأثيرا بسيطا لمجموعة الالدهيد، $-V_b$ هنا التأثير محدود وهذا يعني أن V_a ، إمكانية التداخل ممكنة في V_a وليست ممكنة في V_b إذا مجموعة الكربونيل لا تقع في المستوي لمجموعة حلقة البنزين .

جدول (5-14) يبين إزاحة مجموعة الكربونيل لأعلي قيمة. الاستخدام لهذه الارتباطات مهمة للكيميائي .

Table 5.14. Effect of Ring Size on the Position of the Carbonyl Stretching Vibration in Ketones, Lactones, and Lactams*

| Ring Size | Carbonyl Stretching Vibration | | | | | |
|-----------|-------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | Ketones | | Lactones | | Amides | |
| | (cm^{-1}) | (μm) | (cm^{-1}) | (μm) | (cm^{-1}) | (μm) |
| 4 | 1780 | 5.62 | 1818 | 5.50 | 1745 | 5.73 |
| 5 | 1745 | 5.73 | 1770 | 5.65 | 1700 | 5.88 |
| 6 | 1715 | 5.83 | 1735 | 5.76 | 1677 | 5.96 |
| 7 | 1705 | 5.87 | 1727 | 5.79 | 1675 | 5.97 |

*Values given are approximate only; variations due to α -substituents are averaged to obtain a value for the effect of the ring.

وفي حالة الكيتون الحلقي α - هالو. وضع ذرة الهالوجين المجاورة لمجموعة الكربون لها اثر علي امتصاص مجموعة الكربونيل ومن المتوقع تأثير المنافسة الكهربائية، وهو أن وجود مجموعة α - الهالوجين تزيح امتصاص مجموعة الكربونيل إلي تردد عال مثلا تمتص مجموعة الكيتون عند 1715Cm^{-1} ($5.83\mu\text{m}$)، بينما في حالة أحادي كلوروكيتون عند 1724Cm^{-1} ($5.8\mu\text{m}$). ويكون تأثير مجموعة الهالوجينات تتبع الترتيب التالي: $I > Br > Cl > F$ انظر الشكل (5-34) وعموما قيمة التأثير متعلقة. أيضا للشكل الهندسي للهالوجين مع الاحتفاظ لمجموعة الكربونيل .

ويلاحظ وضع ذرة الهالوجين المحوري لمجموعة الكربونيل أدت فقط إلى إزاحة طفيفة بحوالي 200Cm^{-1} في قيمة الإزاحة .

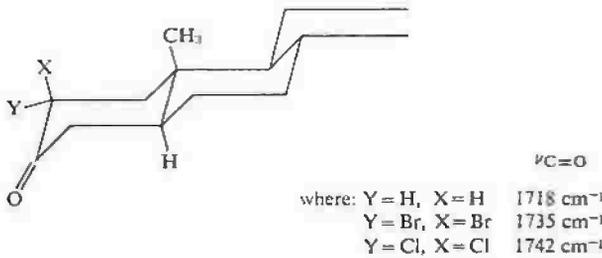
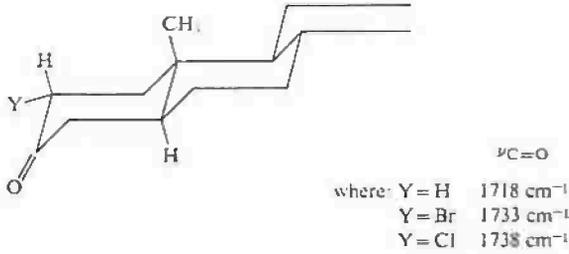


Fig. 5.34 Effect of α -halogen substitution on the position of the carbonyl stretching absorption band.

2- رابطة الأيدروجين Hydrogen bonding: عندما تكون مجموعة الكربونيل رابطة هيدروجينية مع مواد هيدروكسيك فان توتر امتصاص الكربونيل ينتقل إلى تردد ادني يميل تجمع الهيدروجين مع مجموعة الكربونيل إلى النقص لخصائص الرابطة الثائية لمجموعة الكربونيل



ولربما أحسن مثال لهذه الظاهرة يمكن رسمها لرابطة الأيدروجين في مجموعة الكربوكسيل حيث تظهر في المنطقة 1760Cm^{-1} لمعظم الأحماض الاليفاتيه (المفتوحة السلسلة) ولكن في الحالة السائلة تكتسب معظم الأحماض امتصاصا قويا عند 1700Cm^{-1} وهذا يعود إلى الازدواجية الجزيئية للحمض شكل (5-35).

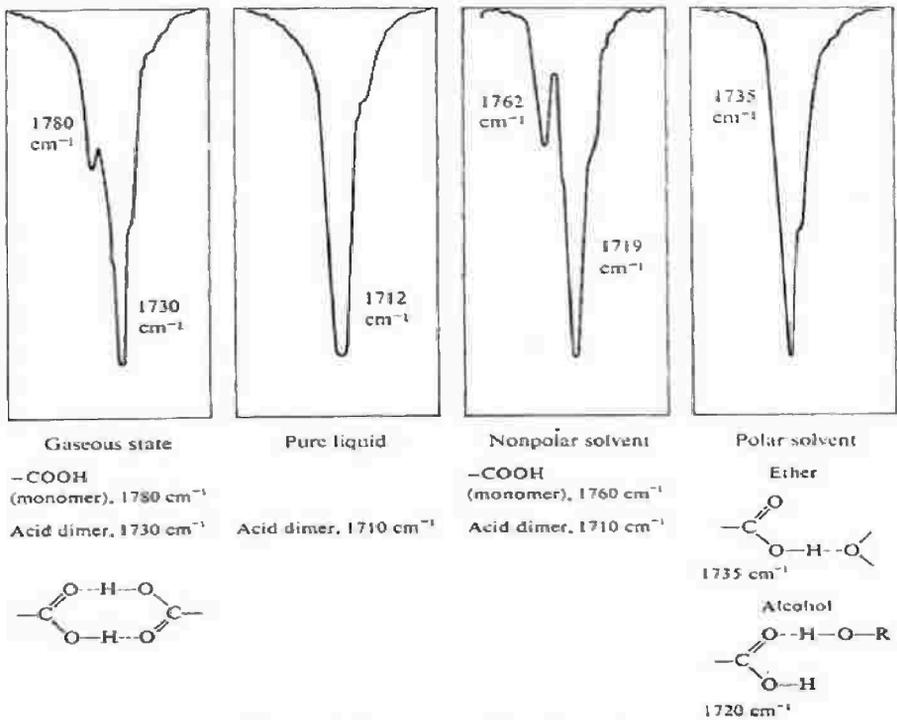
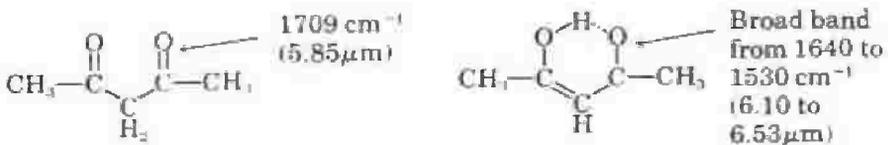


Fig. 5.35 Changes in the position of carbonyl stretching absorption as a function of the state of the sample exemplified by propionic acid.

بالإضافة توجد حزمة امتصاصية مفلطحة في المنطقة 920 cm^{-1} (10.87 μm) خاصة لرابطة هيدروجينية ثنائية الجزيئية هذه الحزمة تعود إلى اهتزاز رابطة خارج مستوي العناصر الثنائية الجزيئية الكحولية (الانولة) Enolization تكتسب المركبات β -ثنائي كيتون، β - كيتو حمض، β - كيتو اميد تغير مشابهة لتردد الكربونيل، مؤدية لرابطة هيدروجينية داخلية



وتعود حزمة الكثافة العالية إلى مجموعة الاينول وبسهولة تعمل علي مخلبيه مقترنة كوحدة، بالرغم ربما تحدث لأكثر من عنصر جزيئي،

والاتزان بين الكيتو اينول مثل هذا النظام يمكن دراسته في المنطقة تحت الحمراء.

3- المزدوج الاهتزازي Vibrational coupling يمكن أن تحدث عملية الذبذبة لوحدة اشتقاق واحدة لمركبتين احدهما اعلي والثانية ادني في التردد الشائع مثل هذه الذبذبة تعرف بالمزدوج الاهتزاز فلو أن الذبذبة متشابهة ولكن ليس لها تردد مثلا كالنتاج عن تأثير الاستبدال عند α - ذرة كربون فعلمية التردد تتطلب عادة فصل بواسطة مسافة واسعة مثل تلك الازدواجية الشائعة فوق أكسيد أسيل الأحماض اللا مائية. انظر الشكل (5-36) والجدول (5-15) والمناقشات التالية ترينا العديد من الأمثلة لمثل هذا الموضوع .

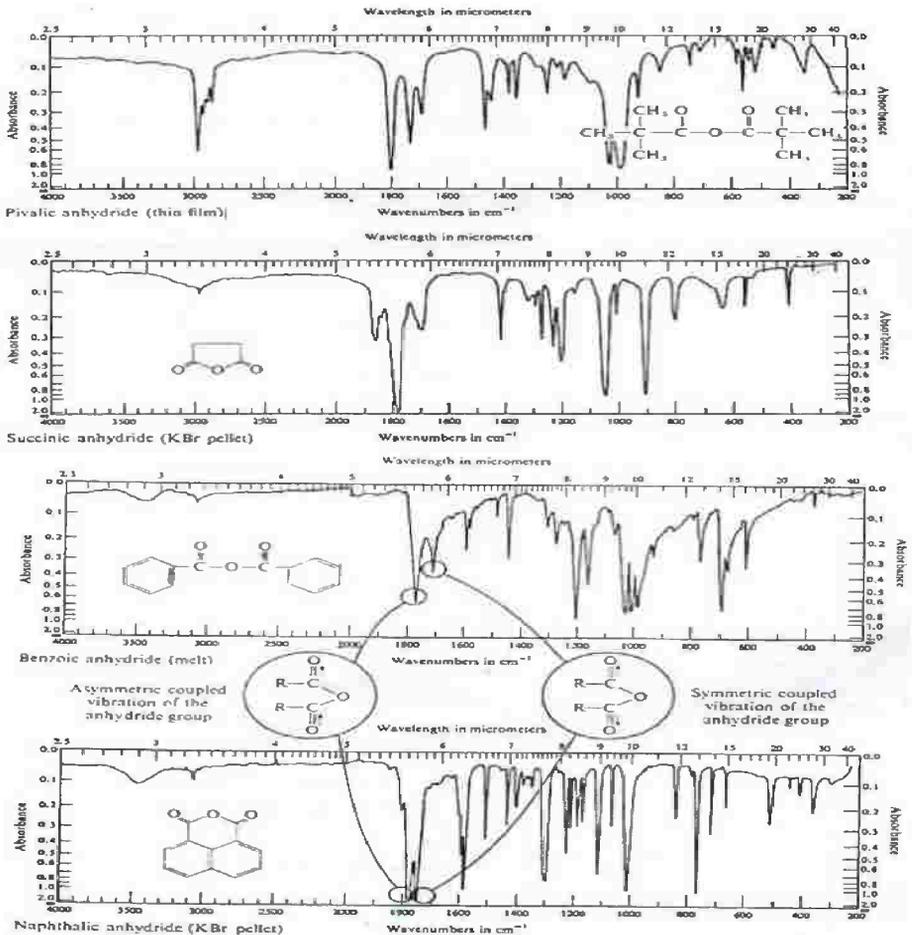


Fig. 5.36 Vibrational coupling in anhydrides (note acid-impurity, band in carbonyl region, 1700 cm^{-1}). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Table 5.15. Summary of the Absorption Characteristics of Carbonyl-containing Compounds

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Standard ν_{c=O} | | | |
| Anhydrides $\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array} \right)$ | 1830-1810 | 5.46-5.53 | Asymmetric stretching, C=O (symmetric at 1770-1750 cm ⁻¹) |
| Peroxides $\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \end{array} \right)$ | 1820-1780 | 5.49-5.62 | Asymmetric stretching, C=O (symmetric at 1796-1769 cm ⁻¹) |
| Acid Halides $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array} \right)$ | 1810-1790 | 5.53-5.59 | C=O stretching |
| Acids $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array} \right)$ | 1770-1750 | 5.65-5.71 | Monomeric stretching, C=O |
| Esters $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array} \right)$ | 1745-1725 | 5.73-5.80 | C=O stretching |
| Aldehydes $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array} \right)$ | 1735-1715 | 5.76-5.83 | C=O stretching |
| Ketones $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right)$ | 1720-1710 | 5.81-5.85 | C=O stretching |
| Amides $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right)$ | 1700-1680 | 5.88-5.95 | C=O stretching "amide I band" |
| Anhydrides | | | |
| <i>Linear</i> | | | |
| $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ (Aliphatic) | 1830-1810 | 5.46-5.53 | C=O asymmetric stretching (strong) |
| | 1770-1750 | 5.65-5.71 | C=O symmetric stretching (weaker than asymmetric stretching band) |
| $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ (Vinyl or aromatic) | 1795-1775 | 5.57-5.63 | C=O asymmetric stretching (strong) |
| | 1735-1715 | 5.76-5.83 | C=O symmetric stretching (weaker than asymmetric stretching band) |
| Cyclic | | | |
| 6-membered ring | 1810-1790 | 5.53-5.59 | C=O asymmetric stretching (weaker than symmetric stretching band) |
| | 1760-1740 | 5.68-5.75 | C=O symmetric stretching (strong) |
| 5-membered ring | 1875-1855 | 5.33-5.39 | C=O asymmetric stretching (weaker than symmetric stretching band) |
| | 1795-1775 | 5.57-5.63 | C=O symmetric stretching (strong) |

Table 5.15 — Cont.

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Other cases</i> | | | |
| Maleic anhydride | 1850 | 5.41 | C=O asymmetric stretching (weaker than 1790-cm ⁻¹ symmetric stretch) |
| | 1790 | 5.59 | |
| Phthalic anhydride | 1850 | 5.41 | C=O asymmetric stretching (weaker than 1770-cm ⁻¹ symmetric stretch) |
| | 1770 | 5.65 | |
| Peroxides | | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$ | 1820–1811 | 5.49–5.52 | C=O asymmetric stretching (strong) |
| | 1796–1784 | 5.57–5.61 | C=O symmetric stretching (weaker than asymmetric stretching band) |
| $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \text{(aromatic)} \end{array}$ | 1805–1780 | 5.54–5.62 | C=O asymmetric stretching (strong) |
| | 1794–1769 | 5.57–5.65 | C=O symmetric stretching (weaker than asymmetric stretching band) |
| Acid Halides | | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$ | 1810–1790 | 5.53–5.59 | C=O stretching |
| | | | O C—F shifted to higher frequencies: O C—Br/I shifted to lower frequencies |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{(aromatic or unsaturated)} \end{array}$ | 1780–1750 | 5.62–5.71 | C=O stretching (strong) |
| Acids | | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$ | 1765–1750 | 5.67–5.71 | C=O stretching of nonhydrogen-bonded species (variable in intensity in solution, depending on concentration) |
| | 1720–1710 | 5.81–5.85 | C=O stretching of acid dimer (most commonly observed band) |
| | 3000–2500 | 3.33–4.00 | Broad, complex band structure of O—H stretching and combination bands (characteristic) |
| | Near 3550 | 2.82 | O—H stretching monomer bands due to coupling of in-plane bending of O—H and C—O stretching of the dimer (CH ₂ bendings overlap 1420-cm ⁻¹ band) |
| | Near 1420 | 7.04 | |
| | Near 1250 | 8.00 | |
| | 900–860 | 11.15–11.65 | Broad, medium intensity band; O—H out-of-plane bending of acid dimer (characteristic) |
| α-halogen substituent | Shift of +10–20 | Approx. 0.05 | Values for α-bromo and α-chloro (α-fluoro about +50 cm ⁻¹) |

Table 5.15 - Cont.

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{(aromatic)} \end{array}$ | 1730-1710 | 5.78-5.85 | C=O stretching of the monomeric species C=O stretching in the acid dimer |
| | 1700-1680 | 5.88-5.95 | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \text{(acid salts)} \end{array}$ | 1610-1550 | 6.21-6.45 | Asymmetric stretching of CO ₂ ⁻ group (strong) |
| Esters $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \\ \text{(R and R' aliphatic)} \end{array}$ | Near 1400 | 7.14 | Symmetric stretching of CO ₂ ⁻ group (strong) |
| | 1735 | 5.76 | C=O stretching (strong) |
| | 1275-1185 | 7.85-8.44 | C-O-C asymmetric stretch |
| | 1160-1050 | 8.62-8.70 | C-O-C symmetric stretch (both are strong bands, the higher frequency band is usually more intense than the C=O stretching band; position is usually indicative of ester type) |
| Ester Types | | | |
| (C-O-C) | | | |
| (a) Formates | Near 1185 | 8.44 | |
| | Near 1160 | 8.62 | |
| (b) Acetates | Near 1245 | 8.03 | |
| | 665-635 | 15.04-15.75 | |
| | 615-580 | 16.26-17.24 | |
| (c) Propionates | 1275 | 7.84 | |
| | 1200-1190 | 8.33-8.40 | |
| | 1080 | 8.47 | |
| | 1020 | 9.80 | |
| | 810 | 12.35 | |
| (d) <i>n</i> -Butyrates | 1255 | 7.97 | |
| | 1190 | 8.40 | |
| | 1100 | 9.09 | |
| (e) Isobutyrate | 1260 | 7.93 | |
| | 1200 | 8.33 | |
| | 1160 | 8.62 | |
| | 1080 | 9.26 | |
| (f) Isovalerates | 1195 | 8.37 | |
| | 1285-1265 | 7.78-7.90 | |
| <i>n</i> -halogen substituent | Shift of 10-40 | Approx. 0.1-0.15 | Shift depends on electronegativity of the halogen and stereochemistry |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{(where R is vinyl or aromatic)} \end{array}$ | 1725-1715 | 5.80-5.83 | C=O stretching (shifted by conjugation) |
| | 1300-1250 | 7.69-8.00 | C-O-C asymmetric stretching |
| | 1200-1050 | 8.33-9.52 | C-O-C symmetric stretching |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{(where R' is vinyl or aromatic)} \end{array}$ | 1765-1755 | 5.67-5.70 | C=O stretching (strong) |
| | 1690-1650 | 5.92-6.06 | C=C stretching in vinyl cases (enhanced intensity) |
| | Near 1210 | 8.26 | C-O-C asymmetric stretching (very strong) |

Table 5.15—Cont.

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{(where R and R}' \text{ are aromatic)} \\ \text{Benzoates (C}-\text{O}-\text{C)} \end{array}$ | 1735 | 5.76 | C=O stretching vibration |
| | 1310–1240 | 7.64–8.06 | Asymmetric and symmetric C—O—C stretching |
| | 1150–1080 | 8.70–9.26 | |
| Cyclic (cf. Table 5.14) | | | |
| 6-membered ring | 1735 | 5.76 | C=O stretching vibration (shifts with conjugation with C=O or ester O—C as in aliphatic cases) |
| 5-membered ring | 1770 | 5.65 | C=O stretching (shifts with conjugation to 1785 cm ⁻¹ and split, 1755 band is present; conjugation with ester O—C shifts C=O stretching to 1680 cm ⁻¹) |
| Phthalates | 1780–1760 | 5.62–5.68 | C=O stretching, 1780 cm ⁻¹ in nonpolar solvents; 1760 cm ⁻¹ in polar solvents |
| | 1130–1110 | 8.85–9.01 | Asymmetric and symmetric C—O—C stretching. (strong) |
| | 1075–1065 | 9.30–9.39 | |
| Aldehydes | | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$ | 1725–1715 | 5.80–5.83 | C=O stretching. (strong) |
| | 2820 | 3.55 | C—H stretching (overlapped with other C—H stretching bands) |
| | 2720 | 3.67 | C—H stretching characteristic (used to distinguish aldehyde from ketone) |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \text{(aromatic)} \end{array}$ | Near 1700 | 5.88 | C=O stretching (shifting due to conjugation with aromatic ring) |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \text{(}\alpha, \beta\text{-unsaturated)} \end{array}$ | Near 1685 | 5.94 | C=O stretching (shifted by conjugation; extended conjugation shifts the band to 1675 cm ⁻¹) |
| Ketones | | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$ | 1720–1710 | 5.81–5.85 | C=O stretching (nonpolar solvent; shifts lower in polar media) |
| | Near 1100 | 9.09 | C—C—C bending and C—C stretching of |
| | | | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \end{array} \text{ linkage}$ |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \text{ (where R}' \text{ is aromatic)} \end{array}$ | Near 1690 | 5.93 | C=O stretching (shifted by conjugation) |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \text{ (where R and R}' \text{ are aromatic)} \\ \text{Conjugation} \\ \alpha, \beta\text{-unsaturation:} \\ \left(\text{—CH=CH—C—} \right) \end{array}$ | Near 1675 | 5.97 | C=O stretching vibration |
| | 1650–1600 | 6.06–6.25 | C=C stretching (enhanced intensity) |

Table 5.15 - Cont.

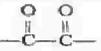
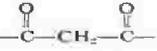
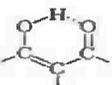
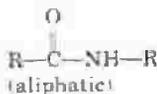
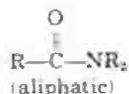
| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extended or crossed: $\text{---CH=CH---CH=CH---C(=O)---}$ or $\text{---CH=CH---C(=O)---CH=CH---}$ Cyclopropyl:  | Near 1685 | 6.01 | C=O stretching vibration |
| α-halogen substituent | Shifts - 0 to 25 | Approx. 0.05 | Depends on electronegativity and stereochemistry |
| Two halogens (αα or αα') | Shifts - 0 to 45 | Approx. 0.1 | |
| R-C(=O)-R (cyclic; cf. Table 5.14) | | | |
| 4-membered ring | 1780 | 5.62 | All bands shift approximately 20 cm ⁻¹ (0.05 μm) on conjugation. |
| 5-membered ring | 1745 | 5.73 | |
| 6-membered ring | 1715 | 5.83 | |
| 7-membered ring or larger | 1705 | 5.87 | |
| Diketones  | 1720-1705 | 5.81-5.87 | C=O stretching vibration |
|  | 1720-1705 | 5.81-5.87 | C=O stretching vibration |
| | 1640-1540 | 6.00-6.49 | Conjugated chelate |
| | | |  |
| Amides R-C(=O)-NH ₂ (aliphatic) | 1690-1650 | 5.92-6.06 | The "amide I" band C=O stretching (1690 cm ⁻¹ free, and 1650 cm ⁻¹ when hydrogen-bonded) |
| | 3550-3420 | 2.82-2.92 | Asymmetric N-H stretching |
| Conjugation: (Vinyl and aromatic) | Shifts + 15 | Approx. 0.05 | |
| $\left(\text{R-C(=O)-N-CH=CH---} \right)$ or ---CH=CH-C(=O)-N< | | | |
| α-halogen substituent | Shifts + 5 to + 50 | Approx. 0.1 | Depending on electronegativity and stereochemistry |
| R-C(=O)-NH-R (cyclic; cf. Table 5.14) | | | |
| 4-membered ring | 1745 | 5.73 | All bands shift approx. 15 cm ⁻¹ (0.05 μm) on conjugation (no amide II band present in 4- to 9-membered lactams) |
| 5-membered ring | 1700 | 5.88 | |
| 6-membered ring | 1677 | 5.96 | |
| 7-membered ring | 1675 | 5.97 | |

Table 5.15—Cont.

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| | 3450-3320 | 2.90-3.01 | Symmetric N—H stretching |
| | (3200-3050) | (3.12-3.28) | Hydrogen-bonded N—H |
| | 1640-1600 | 6.10-6.25 | The "amide II" band. NH ₂ bending |
| | 1420-1405 | 7.04-7.12 | The "amide III" band. C—N stretching |
|  (aliphatic) | 1680-1640 | 5.95-6.10 | The "amide I" band. C=O stretching |
| | Near 3440 (Near 3300) | 2.91 (3.03) | N—H stretching Hydrogen-bonded N—H stretching |
| | 1570-1530 | 6.37-6.54 | The "amide II" band |
| | 1300-1260 | 7.69-7.94 | The "amide III" band |
|  (aliphatic) | Near 1650 | 6.06 | The "amide I" band: since no N—H is present amide II and III bands are absent |

Aldehydes and ketones

الالدهيدات والكيونات

يلاحظ أن هذين الشكلين يحملان مجموعة واحدة (مماثلة) لمجموعة الكربونيل بالرغم أن عملية الاهتزازات في الالدهيد أكبر بمقدار 10Cm^{-1} عن الكيتون علما بان مجموعة الكربونيل لا تتخذ كمصدر للفرقة بين النوعين ولكي نفرق بين هذين النوعين فانه يجب فحص توتر منطقة التمدد للرابطة C-H الازدواجية عند نهاية التردد والمنخفضة لمنطقة التمدد للرابطة C-H وعموما تميز المجموعة الالدهيدية بالقيمة 2720Cm^{-1} - 2820 والحزمة عند المنطقة $3.67\mu\text{m}$ - 2720Cm^{-1} حادة ومنفصلة تماما عن الامتصاصات الاخرى C-H هذه الحزمة يمكن أن تكون جيدة للتعرف عن مجموعة الدهيد من الكيتونات انظر الشكل (37-5) الذي يبين الفرق بين طيفي الكيتون والالدهيد البسيط .

وعموا تأثير التقارن علي وضع الكربونيل الذي يمكن مشاهدته بوضوح في الشكل (5-38) لاحظ طيف المركبات بروبيو فينون، بنزيل، بنزالدهيد، مع السلسلة المفتوحة (الاليفاتيه) الأمثلة في الشكل (5-37) حيث أن التردد اقل في التردد وكما هو مفسر في الشكل (5-39) وفي الشكل (5-40) الإزاحة الامتصاصية للمجموعة الكربونية مع زيادة حجم الحلقة.

كما أن جدول (5-15) يعطي ترددات المجموعات الالدهيديه الكيتونيه .

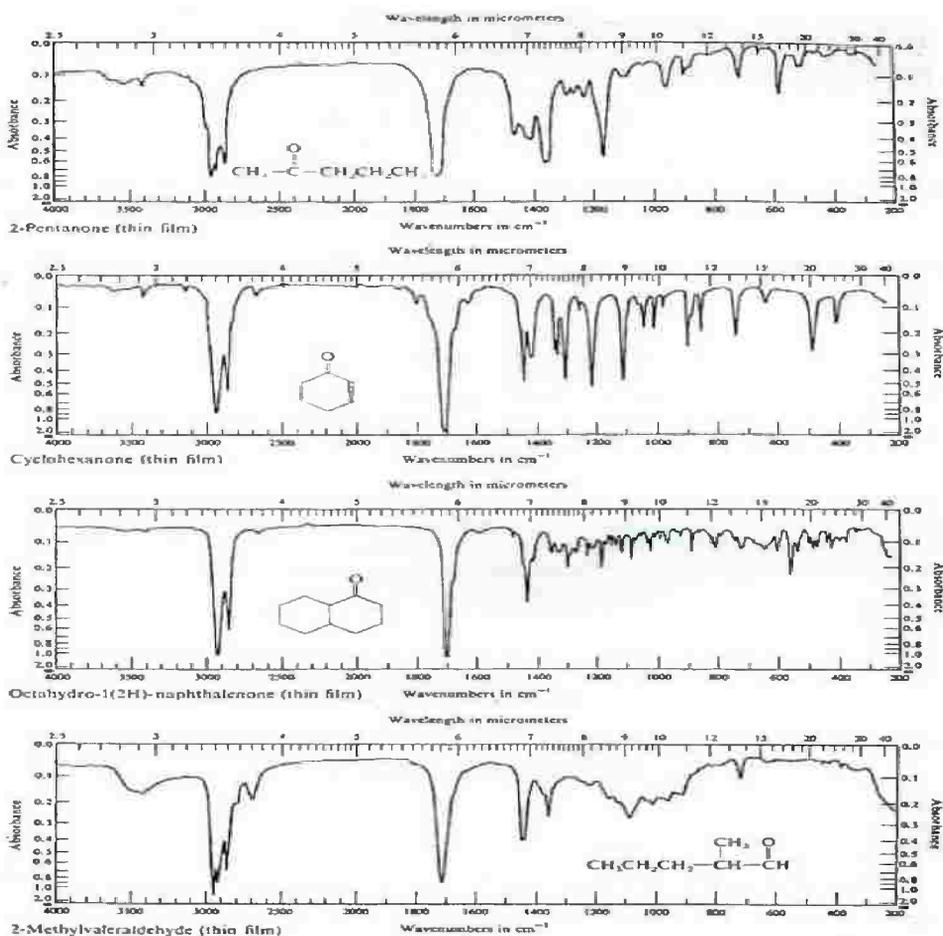


Fig. 5.37 Typical aldehyde and ketone spectra. Compare the aldehydes with the ketones and note the difference in the 3333 to 2500 cm^{-1} region (3 to 4 μm). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

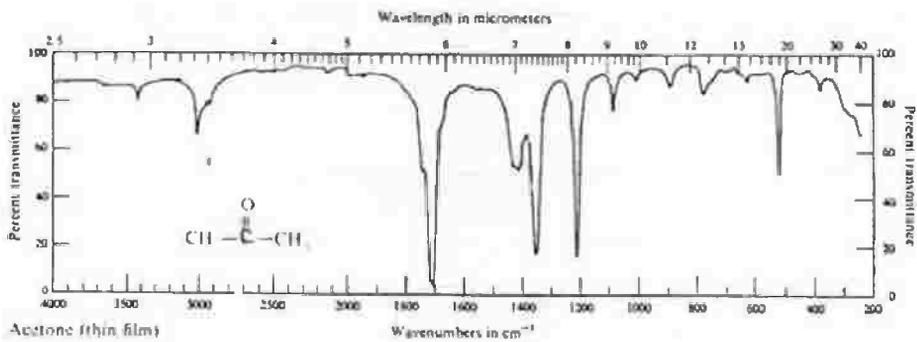
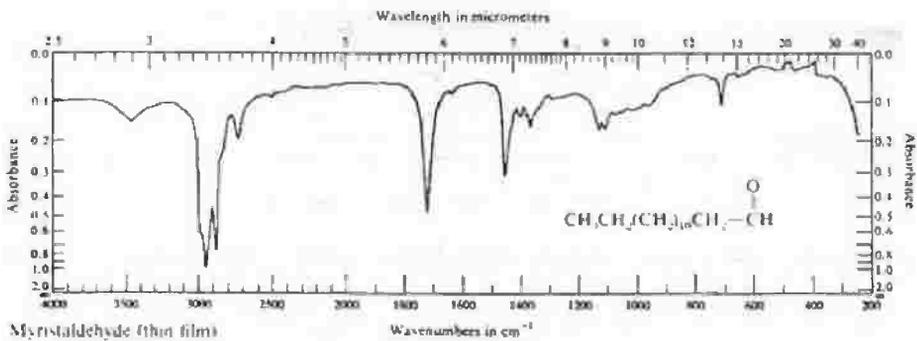


Fig. 5.37 (contd.).

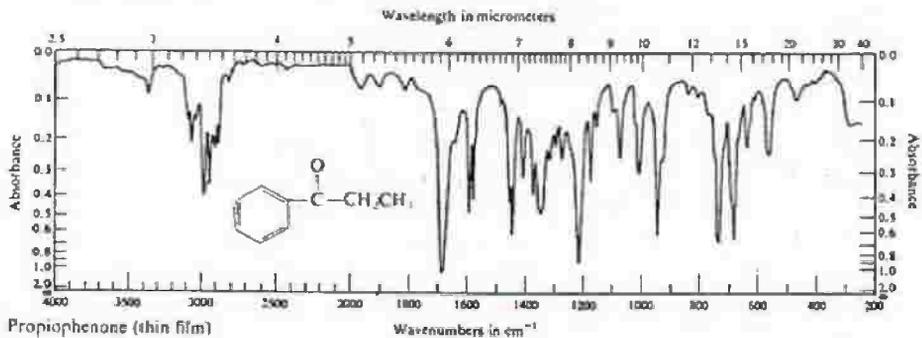
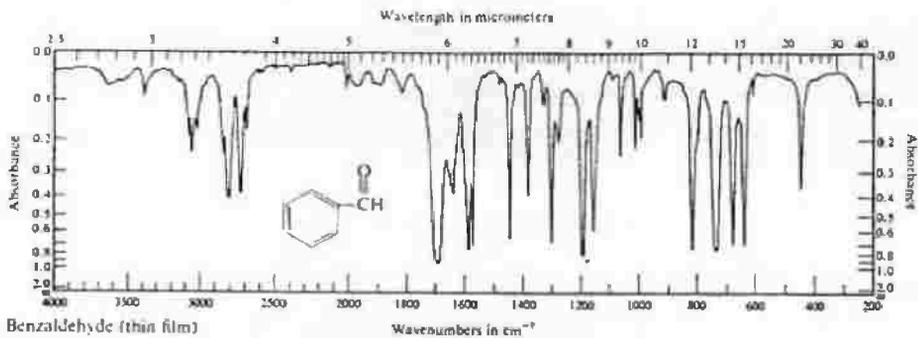


Fig. 5.38 Typical spectra of aromatic or unsaturated ketones and aldehydes. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

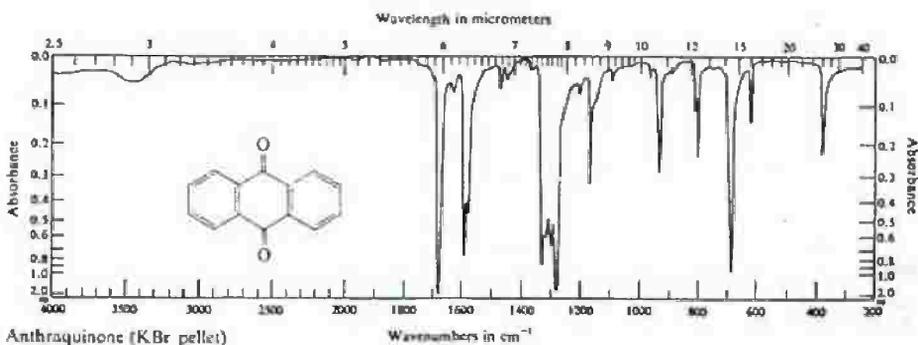
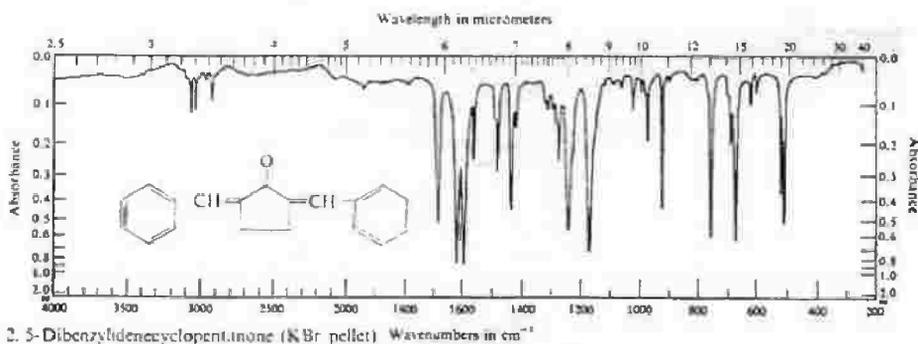
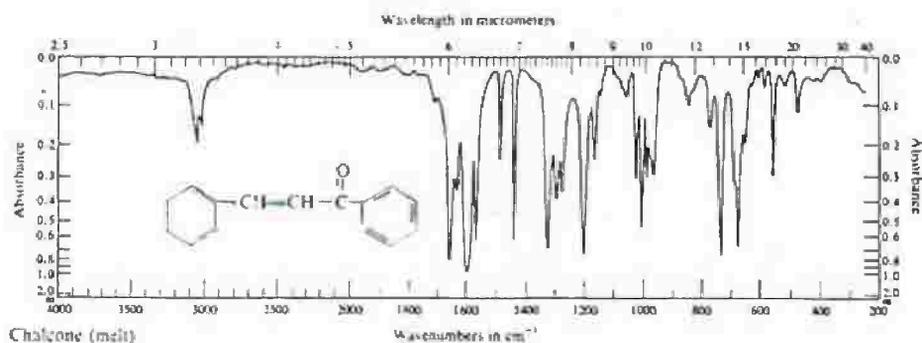
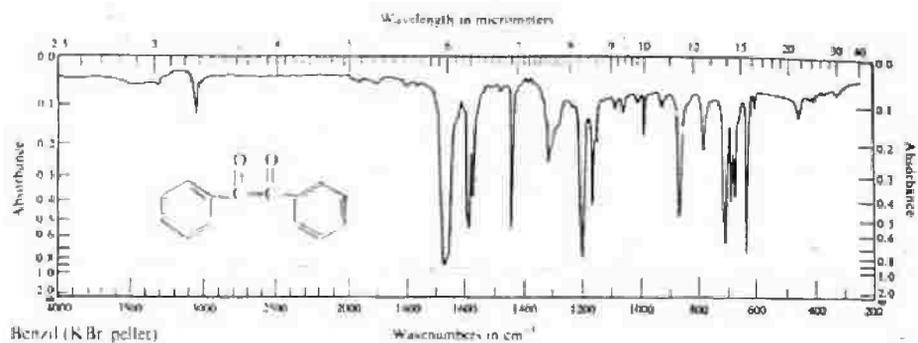


Fig. 5.38 (contd.).

الأحماض الكربوكسيلية والأملاح الكربوكسيلية

Corboxylic acid, and carboxylic salts

بعض المعطيات المبعثرة تم تسجيلها للأحماض الأحادية الجزئية ولكن معظم الأبحاث المنتشرة المسجلة للطيف كلها لعناصر ثنائية جزيئية الحمض، واهتزاز مجموعة O-H لحمض أحادي الجزئية تمتص بالقرب من 3595Cm^{-1} ($2.78\mu\text{m}$) والشكل الثنائي الجزيئي علي أي حال تكتسب توترا مفلطحا في المدى من 3000Cm^{-1} وحتى 2500Cm^{-1} . هذه الحزمة عادة تتطابق جزئيا لمنطقة توتر المجموعة C-H وتكون نموذج لأحماض الكربوكسيل وتوتر كربونيل أحادي الجزئية يري أيضا عند توترات عالية عن الثنائي الجزئية من 1760Cm^{-1} وحتى 1710Cm^{-1} ومن $5.68\mu\text{m}$ وحتى $5.85\mu\text{m}$ علي الترتيب إضافة إلي هذين الملاحظتين والتي من السهل تفسيرها تعود إلي مجموعة حمض الكربوكسيل لحزمة مفلطحة عند 920Cm^{-1} ($10.87\mu\text{m}$) ميبينه لمجموعة (OH) خارج رباط مستوي الازدواجية المضافة لتفسر تركيب الحمض ويبين الشكل (41 - 5) بشكل مبسط طيف الحمض العطري والاليفاتي قارن تلك المنحنيات مع المركبات الاخري المحتوية لمجموعة الكربونيل .

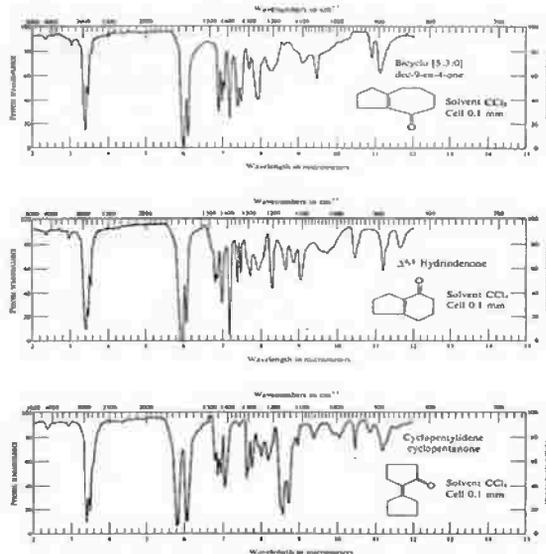


Fig. 3.39 Effect of conjugation on the position of carbonyl absorption and on the intensity of the olefinic stretching.

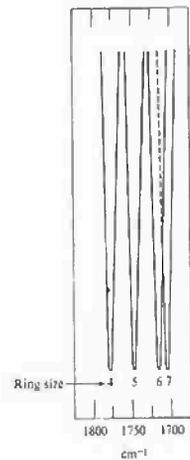


Fig. 3.40 Effect of ring size on the position of carbonyl absorption.

ومع أملاح مجموعة الكربوكسيل نجدتها مختلفة تماما ، كما هو متوقع من توتر اهتزاز مجموعة الكربوكسيلات (-CO_2) وموازية لتلك المجموعة في اهتزازات الذرات الأخرى الثلاثة انظر مجموعة الميثيلين أو مجموعة الامينو شكل (5-42) : يبين طيف الكربوكسيلات .

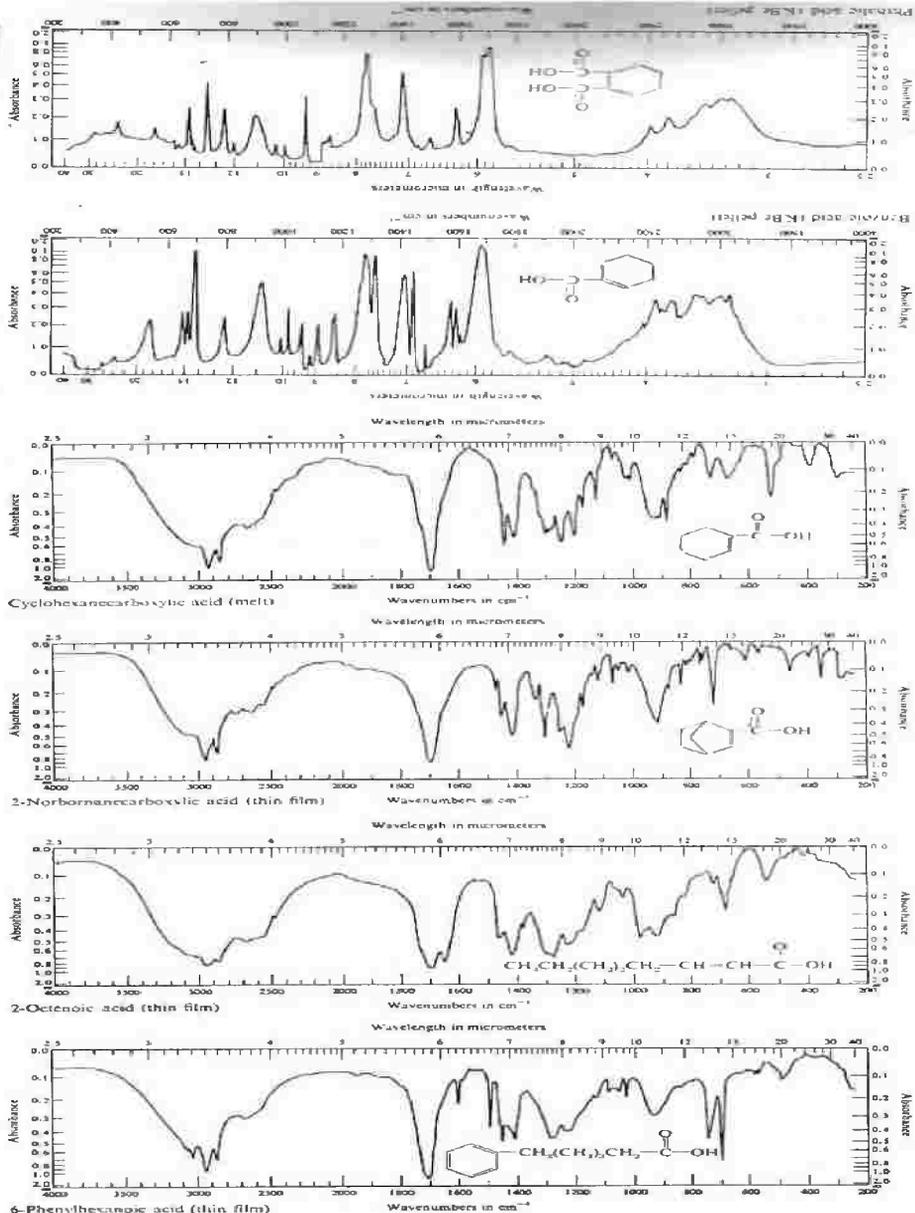


Fig. 5.41 Typical spectra of carboxylic acids. Note the position of the carbonyl stretching band as a function of structure. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مع تمثيل مرسوم للاهتزازات التماثلية واللا تماثلية التي تعود إلى مجموعة الكربوكسيلات .

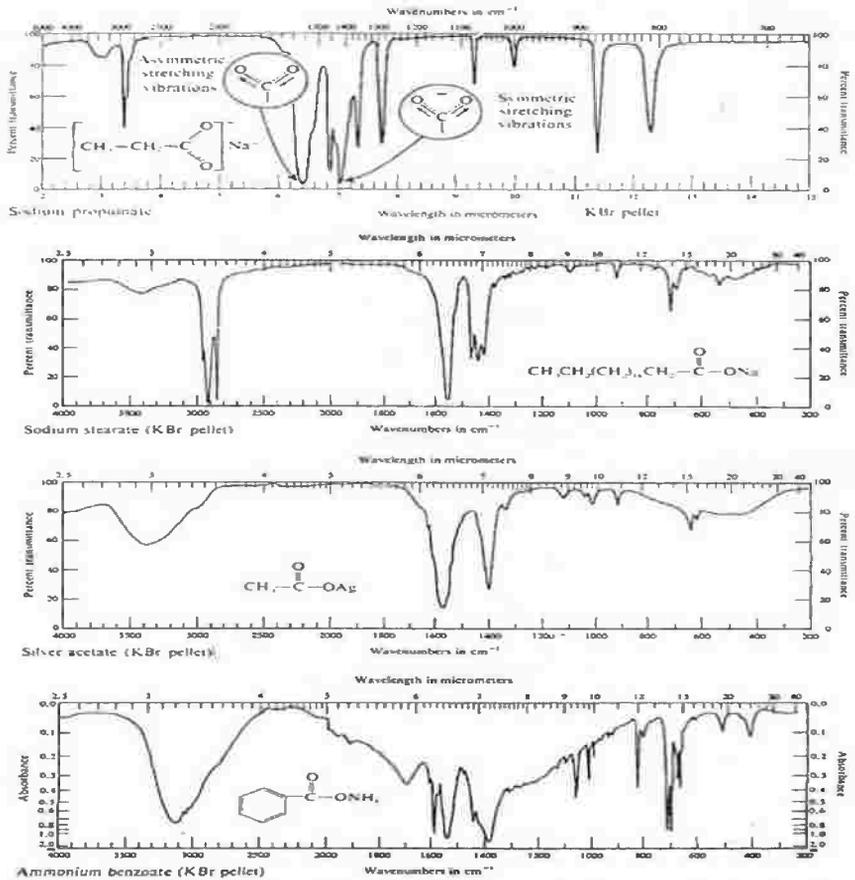


Fig. 5.42 Spectra typical of the carboxylate group. Shown are the asymmetric and symmetric absorptions of the $\text{R}-\text{CO}_2^-$ species. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Esters

الاسترات

طيف الاسترات غالباً غير مفهوم، بالدراسة الميدانية مثل ذلك لمجموعة الكيتونات وعلي القارئ أن يقارن بعناية الطيف في الشكل (5-43) والأشكال (5-37) ، (5-39) . وعلي العموم امتصاص مجموعة كربونيل الاستر عالية التردد عنها في مجموعة الكيتونات هذا الامتصاص وجد بالقرب من 1733 cm^{-1} ، وخصائص الاهتزاز لمجموعة الاستر موجودة عند 1050 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} .

يظهر امتصاصين في هذه المنطقة فويتا الاهتزاز المتماثل واللامتماثل للمجموعة C-O-C لمجموعة الاستر (مجموعة الاثير)، ويعتمد تأثير المجموعات غير المشبعة علي وضع المجموعة المشبعة واتصالها بالكربونيل ففي حالة الفينيل أو الالفينك غير المشبعة مع مجموعة الكربونيل (-CH=CH-C(=O)-) حيث تزاح حزمة الكربونيل إلي تردد منخفض 1720Cm^{-1}

وعلي كل ففي غير المقترن لمركب استر من نوع فايتيل علي النحو (-CH=CH-O-C(=O)-) مثل الاسترات العطرية حيث يحدث توتر إلي أعلى والى تردد أعلى قرب 1760Cm^{-1} علاقات أخرى .

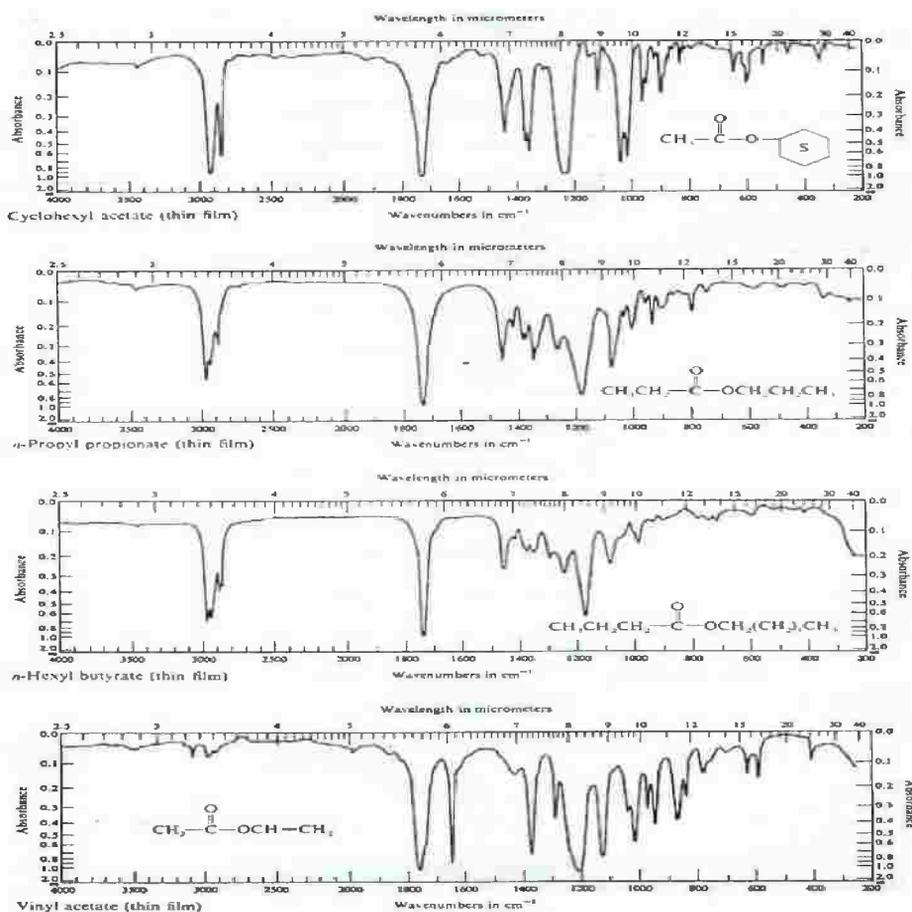
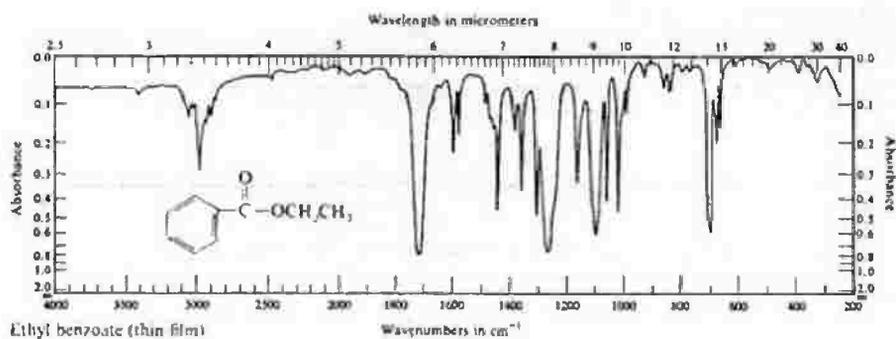
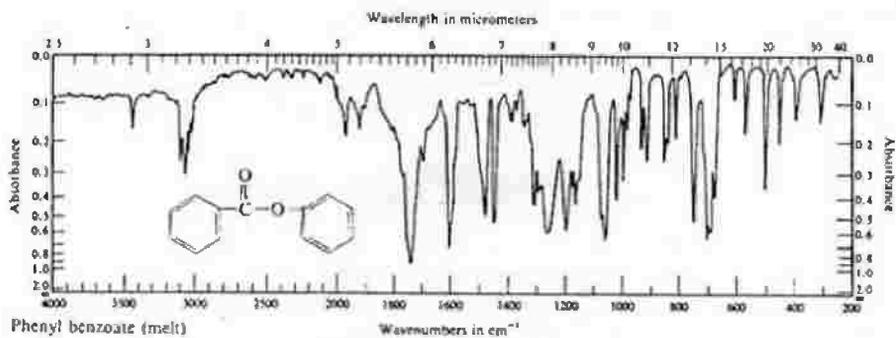


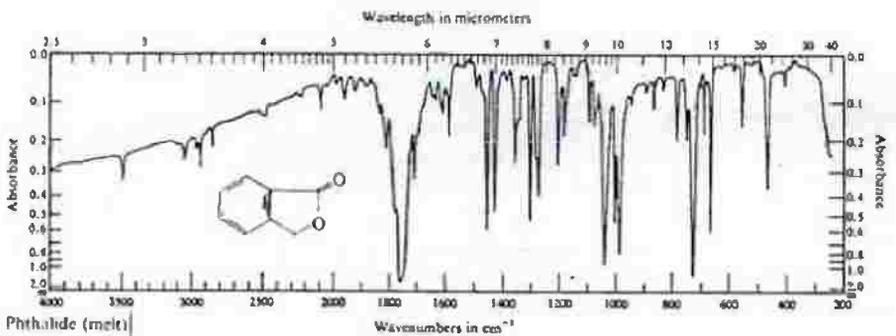
Fig. 5.43 Typical spectra of esters. Note the position of the carbonyl stretching band as a function of structure. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)



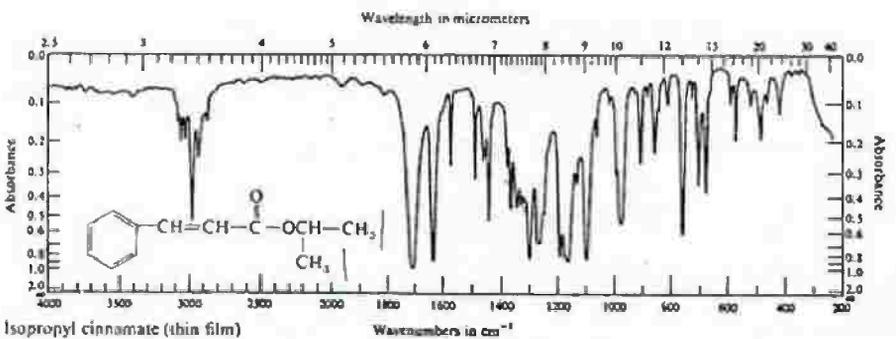
Ethyl benzoate (thin film)



Phenyl benzoate (melt)



Phthalide (melt)



Isopropyl cinnamate (thin film)

Fig. 5.43 (contd.).

في الجداول (5-14) (5-15) والشكل (5-43) يشرح نماذج مختلفة للمقارنة مع طيف كربونيل آخر .

هاليد اسيل وارويل (البنزويل) Acyl and aroyl halides

يحدث استبدال ذرة الهالوجين لذرة الكربونيل - إزاحة تردد توتر لمجموعة الكربونيل في وضع 1800cm^{-1} وعند وجود عدم تشبع تعتبر الإزاحة غير واضحة تماما فالامتصاص يتضح من المدى 1750cm^{-1} وحتى 1780cm^{-1} كما تكتسب هاليدات الارويل امتصاص في منطقة الكربونيل حزمة ترددات عالية تعود إلي مجموعة $\text{C}=\text{O}$ بينما ادني امتصاص لتردد ادني إنما يعود إلي تفاعل لمجموعة الحلقة العطرية مع الرباط الثنائي (كربون - أكسوجين) شكل (5-44) الذي يبين طيف هاليدات الحمض للأنظمة العطرية والاليفاتية .

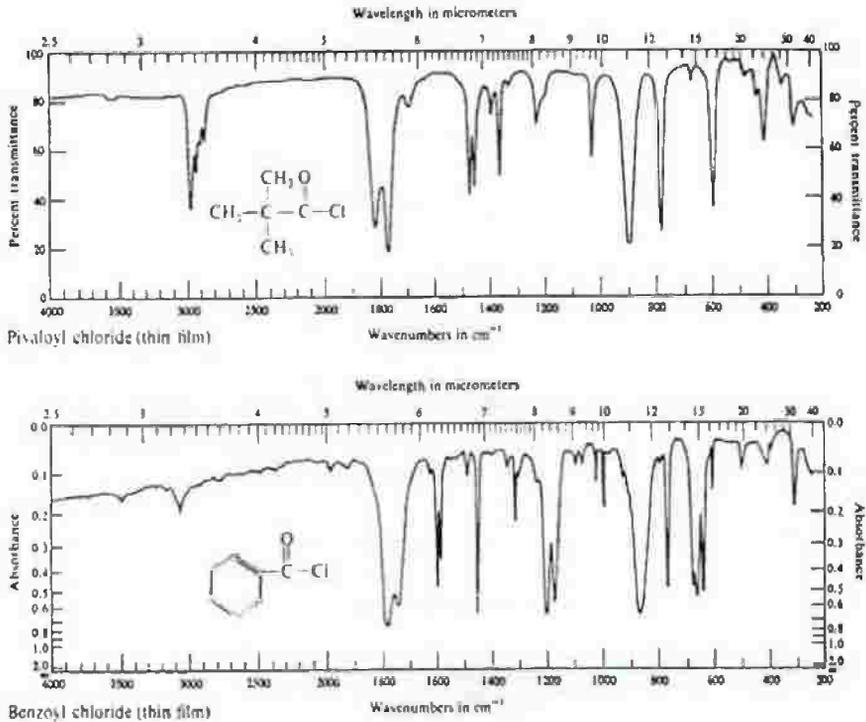


Fig. 5.44 Typical spectra of acid chlorides. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

طيف الاميد ببساطة مرتبطب لمجموعة الكربونيل مع مجموعة الاميد والتقنية المستخدمة لدراسة تردد (N-H) لمجموعة الامينو الحرة . وكذلك أيضا تطبق علي وصلة الامينو فزي المحاليل المركزة أو الاتصالات تكتسب الاميدات نموذج امتصاص رباط هيدروجين في المدى 3050Cm^{-1} وحتى 3200Cm^{-1} ما توجد عدة حزم لمجموعة الاميد الأولى في المحاليل المخففة للمذيبات اللا قطبيه مثل الكلورفورم . يلاحظ حزمتين (N-H) الحرة عند 3500Cm^{-1} ($2.86\mu\text{m}$) ، 3410Cm^{-1} ($2094\mu\text{m}$) .

واثنين لحزم أخرى وهما من خصائص مجموعة الامينو وحزمة تعود إلي اهتزاز مجموعة الكربونيل - اميد في المدى 1690Cm^{-1} وحتى 1650Cm^{-1} ($6.06\mu\text{m}$ - $6.92\mu\text{m}$) .

وتشويه أو ملتوي لمجموعة (N-H) عند 1640Cm^{-1} وحتى 1600Cm^{-1} علي التوالي وامتداد اهتزاز مجموعة الكربونيل تشير إلي الحزمة I الاميد وفي الأنظمة رباط - الأيدروجين هذا الامتصاص عادة يكون قريب 1690Cm^{-1} .

بينما امتصاص الأيدروجين عند 1650Cm^{-1} ومجموعة N-H المشوهة تشير لاهتزاز الاميد II فمع رباط الأيدروجين يلاحظ الاهتزاز قريب 1640Cm^{-1} ، الاميد الحر II امتصاصه يظهر (لا رابطة هيدروجينية) قرب 1600Cm^{-1} وفي المحاليل المركزة كل الحزم الأربع تظهر باستمرار . وهذا يعود إلي وجود كل العناصر الحرة والملازمة عند الامتصاص مثل هذا الوضع يؤول لتعقيد تفسير الطيف وعادة الدراسة في كلا المحاليل المخففة والأصلاب (مثل KBr) دائما يسهل عملية التفسير.

وفي الاميدات الثنائية امتداد حزمة (N-H) مفردة وتظهر عند 3440Cm^{-1} ($2.01\mu\text{m}$) في المحاليل المخففة والرابطة الايدروجينية تظهر حزمها عند 3320Cm^{-1} ومن الصعب التحقق من هذا الفحص لتوتر الحزمة (N-H) المصاحبة أي من الاثنين ما هو أحادي أو ثنائي الاميد كربونيل اميد (I) مشابه الامتصاص لأמיד الثانوي للاميد الأولي ويمتص عند $1680\text{Cm}^{-1} - 1650\text{Cm}^{-1}$.

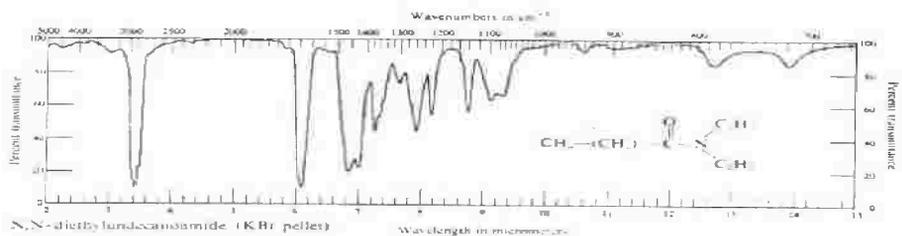
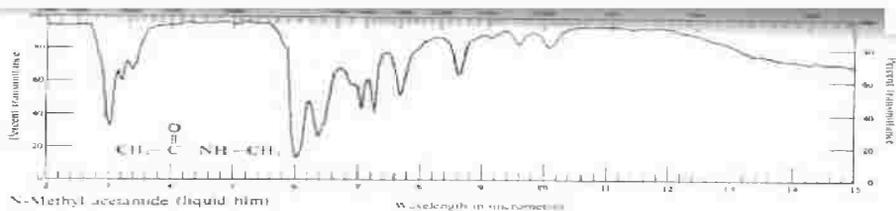
واهتزاز الاميد II يظهر في المدى $1650\text{Cm}^{-1} - 1300\text{Cm}^{-1}$ وتشير مثل الاميد (III) حيث يلاحظ فقط الثلاثية قرب 1650Cm^{-1} حيث لا توجد مجموعة (NH).

الشكل (4-45) يبين طيف الاميدات الثلاثة (المنظر المكبر) لمجموعة N-H ويفسر حزم امتصاص N-H في المحاليل المخففة للاميدات الأولية والثانوية .

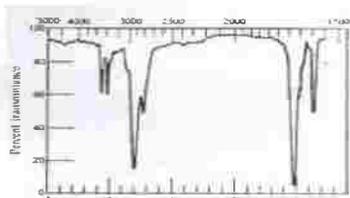
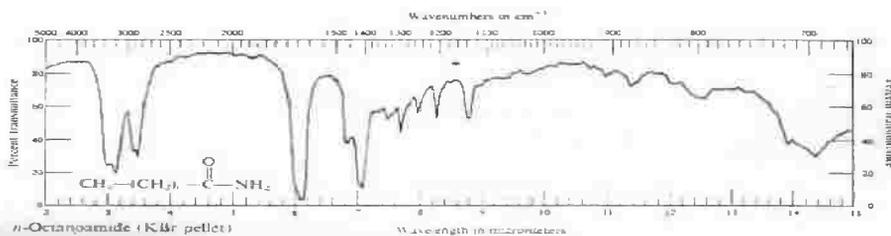
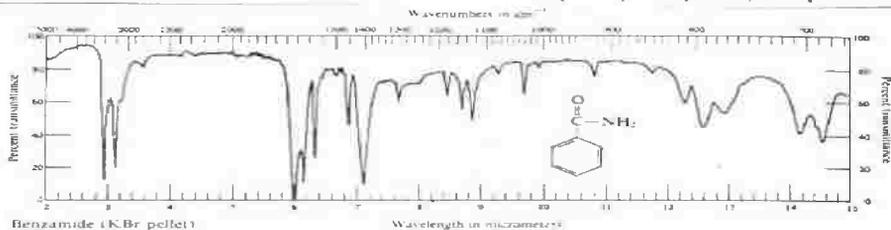
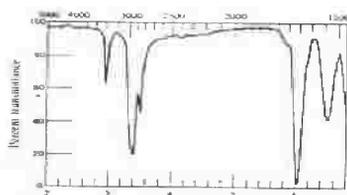
جدول (5-14) يبين إزاحة توتر تردد مجموعة كربونيل - اميد للاميدات الحلقية.

خصائص الاميدات الحلقية كما هو ملاحظ أن الحلقات تمتلك اقل عن تسعة أركان، وحزمة الاميد (II) غير موجودة هذا مفسر في الشكل (5-46).

وجداول (5-15) يلخص اهتزازات خصائص الاميد ويشير إلي التأثيرات للمجموعة غير المشبعة المقترنة علي موضع حزمة الكربونيل .



Spectrum of the secondary amide group ($R-C(=O)-NH-R'$) in dilute $CHCl_3$ solution. Note the clearly defined N—H stretching band and the amide I band. Also, the position of the amide II band is clearly different from the primary amide absorption.



Spectrum of the primary amide group ($R-C(=O)-NH_2$) in dilute $CHCl_3$ solution. Note the clarity of the asymmetric and symmetric N—H stretching bands and the amide I and II bands.

Fig. 5.45 Spectral characteristics of amides.

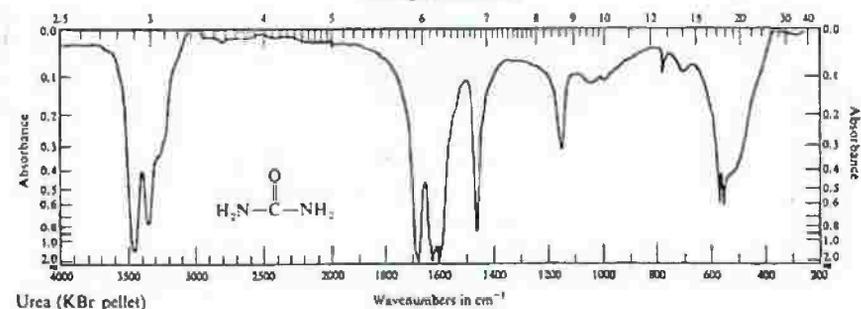
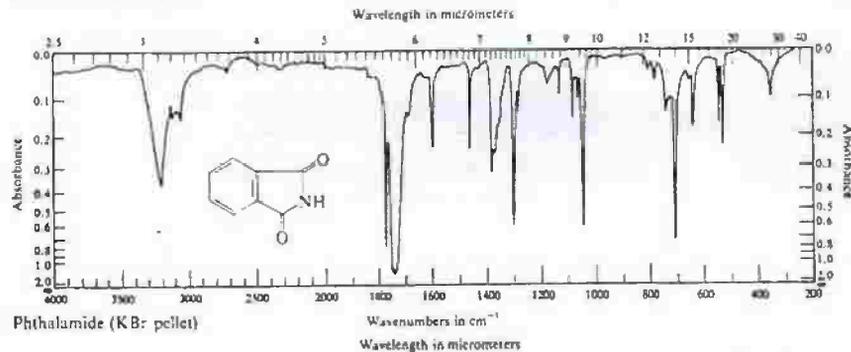
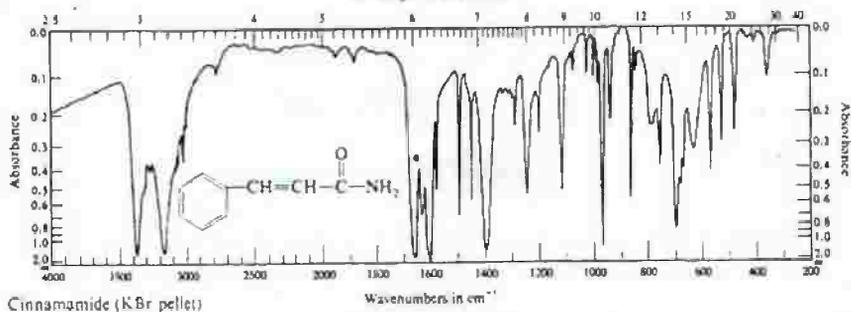
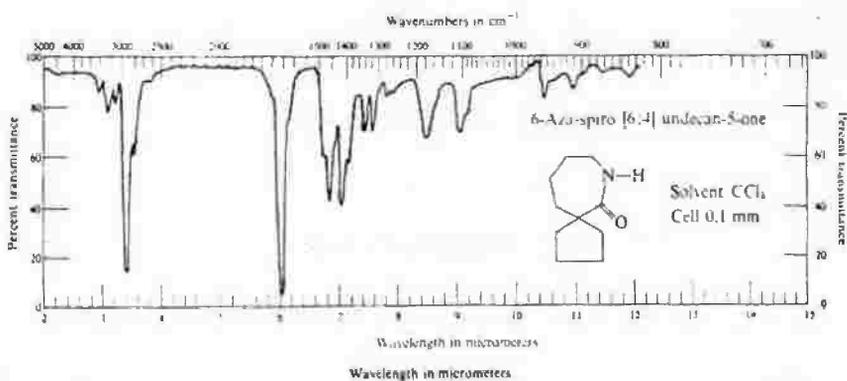


Fig. 5.46 Spectrum of a lactam (cyclic amide), an unsaturated amide, an imide, and urea amide II vibration normally characteristic of secondary amides. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

فوق الاكسيدات واللامائيات Anhydrides and peroxides

اللامائيات: تنشق اللامائيات إلي حزمتين بسبب الاهتزازات الازدواجية لمجموعة الكربونيل هذه الحزم تمتص في المدى من 1860 وحتى 1800Cm^{-1} وفي المدى 1800 وحتى 1750Cm^{-1} وعادة تفصل الحزم بحوالي 600Cm^{-1} وتأثير المجموعة غير المشبعة المقترنة كما في أنظمة الكربونيل الاخرى حيث تترافق حزم الاندريد إلي ترددات منخفضة (طول موجي طويل) وتمتص حزمة التردد المنخفضة في منطقة الاستروالكيتون وتتغير كثافة الحزمة النسبية معتمدا علي أي من الاندريد الحلقي أو الاليفاتي كما في الشكل (47-5) ففي الاندريد الخطي تصبح حزمة التردد العالية أكثر كثافة عن الامتصاص الانى والعكس بالنسبة للحلقي.

وتبين اللامائيات أيضا إزاحة لترددات عالية قوية لحزمة امتصاص C-O-C وفي السلسلة الاليفاتية موضوعة في المدى 1175Cm^{-1} وحتى 1045Cm^{-1} وفي المواد الحلقيية من حيث وجود مجموعة الكربونيل كجزء أو ركن أساسي من الحلقة فالتأثير للحلقة يؤدي إلي إزاحة لأعلي تردد لمجموعة C=O في الامتصاصية.

يكتسب فوق الأكسيد المتماثل ثنائي الأسيل (الحلقي أو الاليفاتي) حزمة مزدوجة من ازدواج الاهتزازية لتردد اهتزاز الكربونيل هذه الأنظمة مشابهة تماما لحزمة الاندريد المزدوجة وتؤخذ شد الحزمة المزدوجة للتفرقة بين الاندريد وفوق الأكسيد وفي الاندريد الاليفاتي حزمة التردد العالية حادة واقوي عن التردد الادني هذا الوضع هو العكس في ثنائي أسيل فوق الأكسيد ويكتسب ثنائي أسيل فوق الأكسيد اللاماتماثل نفس الحزم الازدواجية ولكن وضع حزم الامتصاص تقريبا عالية بقدر بسيط عند طول موجي بسيط.

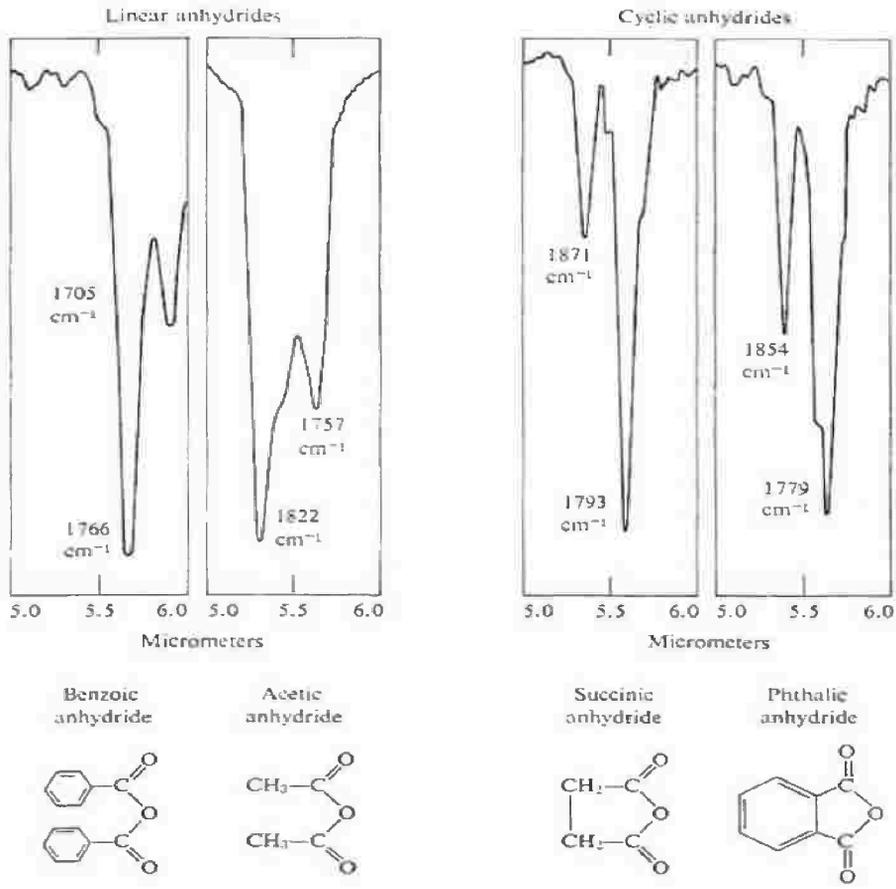


Fig. 5.47 Intensity relationship between coupled carbonyl vibrations in linear and cyclic anhydrides.

نيترو، نيتروزو، علاقة أنظمة N-O

Nitro, nitroso and related N-O systems

تتميز مركبات النيترو لمجموعة NO_2 بحزمة طيف تحت الأشعة الحمراء حزمة توتر لا تماثليه بين 1615 وحتى 1540cm^{-1} وأيضا بحزمة توتر تماثليه بين 1390cm^{-1} وحتى 1320cm^{-1} وابطس المركبات النتروجينية مع البرافينات CH_3NO_2 ولدراسة الشكل C- NO_2 والتي جمعت في الجدول (5-16).

Table 5.16. C-NO₂ Group fundamental vibration Assignments in Nitromethane

| <i>Vibration</i> | <i>Frequency (cm⁻¹)</i> | <i>Wavelength (μm)</i> |
|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| NO ₂ asymmetric stretching | 1570 | 6.37 |
| NO ₂ Symmetric stretching | 1380 | 7.25 |
| C-N stretching | 918 | 10.89 |
| NO ₂ in- plane bending | 656 | 15,24 |
| NO ₂ out- of- plane bending | 615 | 16.26 |
| CNO bending | 480 | 20.83 |

وفي المركبات المعقدة فان حزمة التوتر (C-N) لا تلاحظ بسبب وجود حزمة تراكيب ذات كثافة في هذه المنطقة وانشقاق حزمة المجموعة NO₂ - كنتائج لتفاعلات الاهتزاز وتلاحظ في المركبات الأكثر تعقيدا (نيترو برفاينات) وتحدث أيضا مع مجموعة الميثيل المتصلة لمجموعة نيترو ويمكن لمجموعة النيترو حدوث إزاحة في خصائص لمجموعة أخرى متصلة بذرة الكربون ذاتها. كما في α - نيترو برفاين وكلا من توتر مجموعة الكربونيل وتوتر حزمة مجموعة يزاها إلي اعلي. وتكتسب مجموعة نيترو برفاين الثانية الازدواجية حزمة توترية (امتداد) لا تماثلية بين 1500Cm^{-1} ، 1505Cm^{-1} وحزمة تماثليه أخرى عند 1360 وحتى 1335Cm^{-1} ووجود هذا التردد لتلك الحزم إنما تعود إلي طبيعة الاستبدالات الموجودة علي ذرة الكربون الاوليفينية ففي مركبات النيترو اوليفين يكون توتر مجموعة NO₂ - حزمة توتر مماثله الكثافة كمجموعة NO₂ - اللاتماثليه ولكن في حالة البرفاينات تكون ربع حالة الاليفينات في الكثافة ولا يوجد إشارة محددة لتوتر C- N في مجموعة النيترو اوليفين.

وفي المركبات العطرية تظهر حزمة التوتر لمجموعة NO₂ - في المدى 1548Cm^{-1} وحتى 1508Cm^{-1} (اللاتماثليه) وحزمة التوتر التماثلية في المدى من 1356Cm^{-1} وحتى 1340Cm^{-1} وتردد حزمة الامتصاص المتوترة للمجموعة C-N في المركبات العطرية ليست معلومة. شكل (48-5) الذي يفسر خصائص الطيف لكلا من الأليفاتى والعطري. كما يبين

الجدول (5-17) الكثافة النسبية لترددات المجاميع التماثلية والـ
تماثليه .

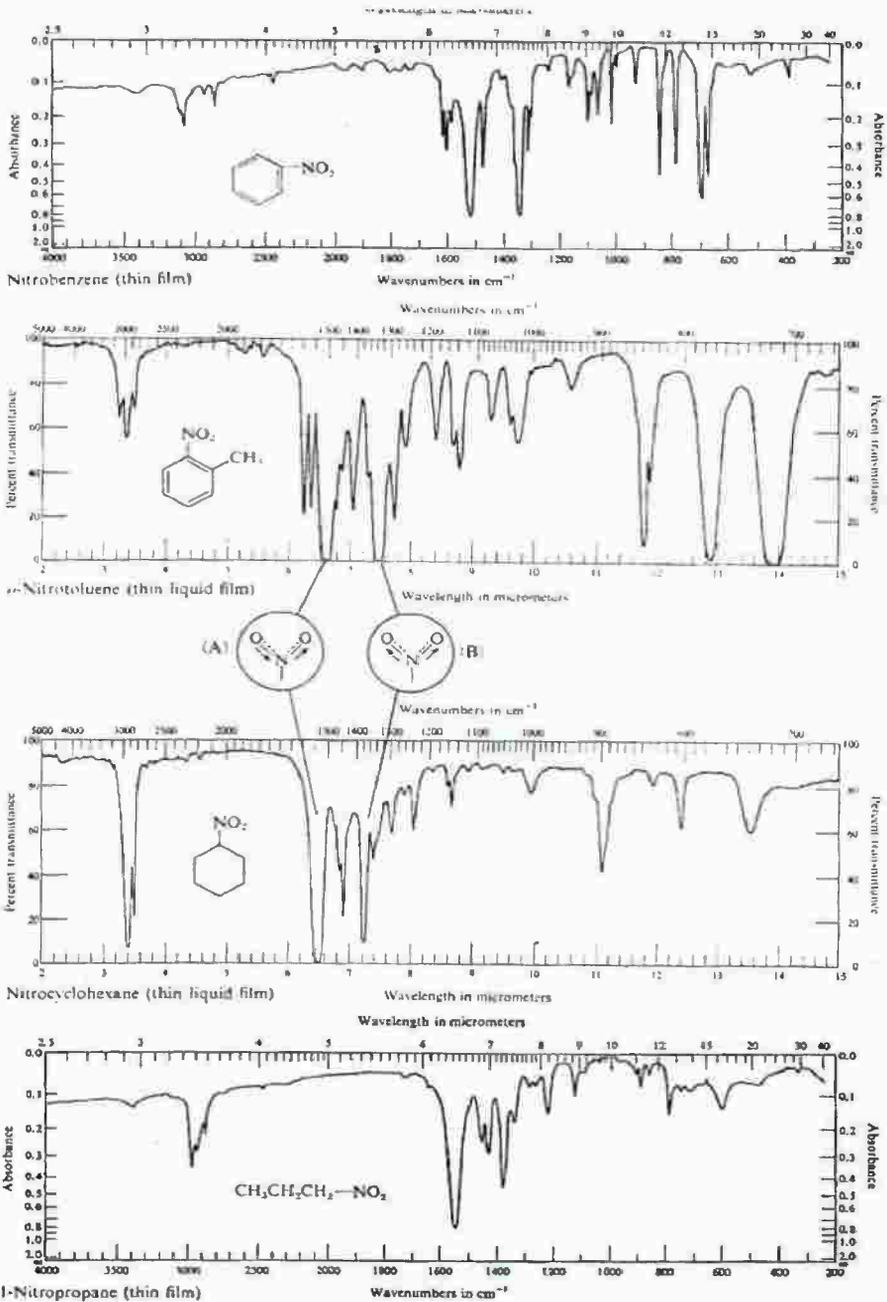


Fig. 5.48 Typical spectra of nitro compounds. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Table 5.17. Consistency of the Positions of Absorption of the Asymmetric and Symmetric—NO₂ Stretching Vibrations

| Compound | Asymmetric Stretching* Vibration | | Symmetric Stretching† Vibration | |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) |
| Nitromethane | 1570 | 6.37 | 1380 | 7.25 |
| Nitroethane | 1558 | 6.42 | 1368 | 7.31 |
| 2-Nitropropane | 1553 | 6.44 | 1361 | 7.35 |
| 1-Nitropentane | 1553 | 6.44 | 1383 | 7.23 |
| 1-Nitrocyclohexane | 1553 | 6.44 | 1361 | 7.35 |
| 2-Nitroethanol | 1555 | 6.43 | 1370 | 7.30 |
| 1,2-Dinitrobutane | 1567 | 6.38 | 1383 | 7.23 |
| 6-Nitrocamphene | 1527 | 6.55 | 1361 | 7.35 |
| Nitrobenzene | 1529 | 6.54 | 1353 | 7.39 |
| <i>m</i> -Dinitrobenzene | 1548 | 6.46 | 1353 | 7.39 |
| <i>p</i> -Chloronitrobenzene | 1527 | 6.55 | 1350 | 7.41 |
| <i>p</i> -Nitrophenol | 1524 | 6.56 | 1346 | 7.43 |
| <i>p</i> -Nitroaniline | 1508 | 6.63 | 1340 | 7.46 |
| <i>p</i> -Nitrobenzoylchloride | 1536 | 6.51 | 1351 | 7.40 |
| <i>p</i> -Nitrotoluene | 1524 | 6.56 | 1341 | 7.40 |
| <i>m</i> -Nitrotoluene | 1531 | 6.53 | 1355 | 7.38 |
| <i>m</i> -Nitrobenzaldehyde | 1541 | 6.49 | 1357 | 7.37 |

*Position is affected by electrical environment.

†Position is affected by the ability to conjugate with unsaturation (i.e., planarity).

بدراسة طيف المركبات النيترو تحت الأشعة تحت الحمراء تبين المعلومات التالية:

- 1- سعة الإلكترون - المانح للمركب المتصل بمجموعة النيترو (طول موجي لحزمة توتر لا تماثليه لمجموعة -NO₂)
- 2- وجود استبدالات سالبة علي α - ذرة الكربون أو علي نفس النظام غير المشبع، كما لتلك المتصلة لمجموعة النترو (فرق بين الطول الموجي لمجموعة -NO₂ التماثلية واللا تماثليه)

- 3- المدى للاقتران لمجموعة النترو مع البناء المتصل (كثافة نسبيه للتردد المتوتر لمجموعة النترو التماثلية واللا تماثليه) .
- 4- وجود بناء له اثنين أو أكثر لمجموعات ميثيل أو نيترو أو كلاهما علي نفس ذرة الكربون (حدوث انشقاق للحزمة 1370Cm^{-1}) .
- 5- وجود مجموعة سالبة متصلة لمجموعة المثيلين $\text{-CH}_2\text{-}$ (تحدث إزاحة للحزمة 1450Cm^{-1} إلي 1430Cm^{-1}) .

مركبات النيتروز والاكزيمات

Nitrose compound, and oximes

تكتسب مجموعة C-N=O حزمة تردد قوية في المنطقة من 1600Cm^{-1} وحتى 1500Cm^{-1} وهذه المجموعة تتأثر بوجود المجاميع الاستبدالية كما هو في مجموعة الكربونيل.

مثال: تكتسب نيتروز المركبات العطرية حزمة 1500Cm^{-1} بينما المركبات والاليفاتية الرباعية تمتص بالقرب من 1550Cm^{-1} .

وفي مركبات الكربون حيث يوجد إيدروجين علي الكربون مثل CH-N=O وفي هذه الحالة تكون تلك المجموعة متهيأه لعمل متساو لجزئ آخر (ايزو) - اوكسيم - Oxime علي النحو C=N-OH هذا الانقلاب الداخلي من السهل الكشف عنه حيث وجود لون ظاهر وواضح وشكلها عبارة عن مواد بلورية بيضاء .

وفي هذه الحالة تكتسب حزمة ضوئية (O-H) في المدى 3650Cm^{-1} وحتى 3500Cm^{-1} .

وتظهر تلك الحزمة عند ادني تردد ومجموعة C=N تتأثر بحجم الحلقة المتصلة بها ويكون الامتصاص للمجموعة N-O عند 960Cm^{-1} ويوضح الشكل (49-5) طيف مركز (اكسيم) - Oxime

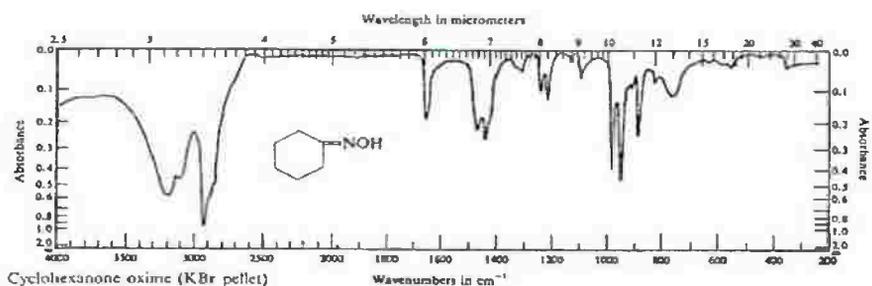
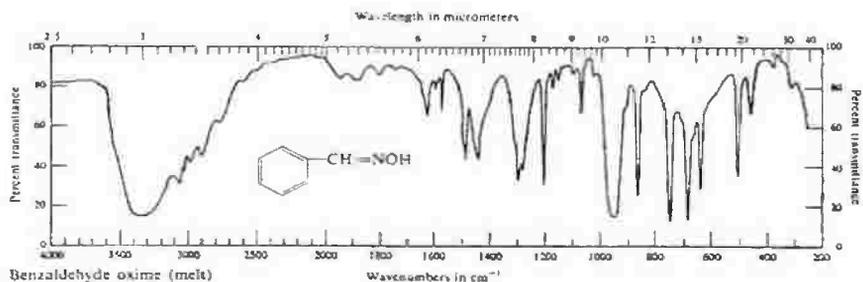


Fig. 5.49 Spectrum of typical oximes, an imine, a nitroso compound, and an *n*-oxide.
(Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

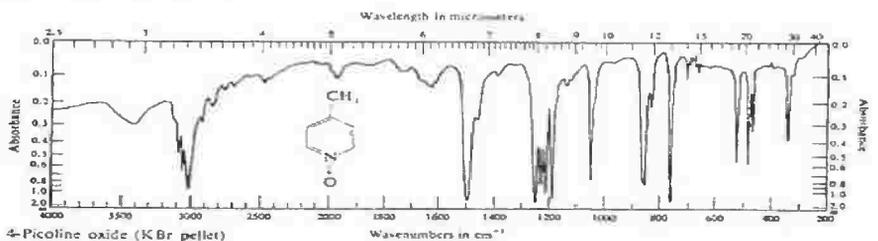
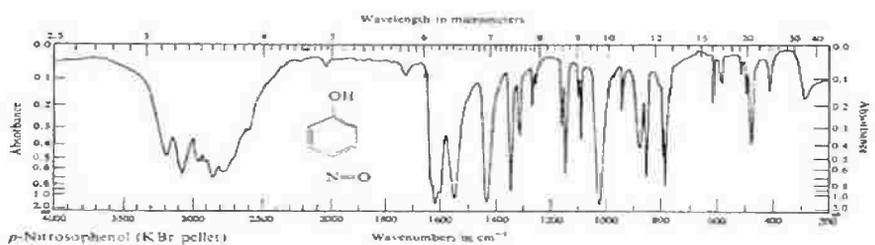
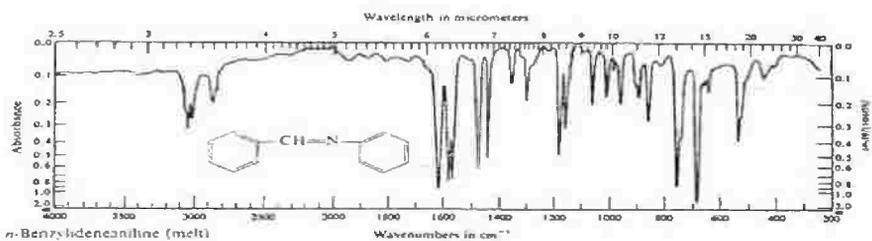


Fig. 5.49 (contd.).

تكتسب مجموعة استر- نترات R-O-NO₂ حزمة امتصاص قوية عند 1640Cm⁻¹ (6.1um) والتي تعود إلي اهتزاز مجموعة NO₂ اللاتماثلية والتماثلية والحزمة المفلطحة والضعيفة بالقرب من 855Cm⁻¹ وهي تعود إلي توتر N-O والحزمة للكثافة المتوسطة بالقرب من 690Cm⁻¹ وهي تعود إلي اهتزاز الرباط للمجموعة NO₂ قطبية مركبات النترات وهذا بسبب شدة حزمة نترات- استر.

جدول (5-18) يعطي علاقة لمركبات النيترو وعلاقة تركيبها

Table 5.18. Summary of the Characteristic Absorptions of Nitro, Nitroso, and Related N—O Systems

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|----------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C—NO ₂ (nitro) aliphatic | 1615–1540 | 6.19–6.49 | Asymmetric —NO ₂ stretching vibration (very strong) |
| | 1390–1320 | 7.20–7.58 | Symmetric —NO ₂ stretching vibration (very strong) |
| olefinic | 1500–1505 | 6.67–6.65 | Asymmetric stretching vibration (intense) |
| | 1360–1335 | 7.36–7.49 | Symmetric stretching vibration (intense) |
| aromatic | 1548–1508 | 6.46–6.63 | Asymmetric stretching vibration (intense) |
| | 1356–1340 | 7.37–7.46 | Symmetric stretching vibration |
| | Near 870 | 11.49 | C—N stretching vibration (difficult to assign in aromatic nitro compounds) |
| C—N=O (nitroso) | 1600–1500 | 6.25–6.67 | Shifts similar to those observed for carbonyl compounds |
| C=N—OH (oxime) | 3650–3500 | 2.74–2.86 | O—H stretching vibration (at lower frequencies when hydrogen bonded) |
| | 1685–1650 | 5.94–6.06 | C=N stretching vibration weak unless conjugated; position influenced by ring strain (cf. Table 5.14 for similar C=O shifts) |
| 960–930 | 10.42–10.75 | N—O stretching vibration | |
| N → O (N-oxide) Aliphatic N → O | 970–950 | 10.31–10.53 | N—O stretching vibration (intense) |
| Aromatic N → O (Pyridine N-oxides) | 1300–1200 | 7.69–8.33 | N—O stretching vibration intense shifting due to conjugation (N=O); hydrogen bonding shifts band to lower frequencies (10–20 cm ⁻¹) |
| R—O—NO ₂ (nitrate esters) | 1640–1620 | 6.10–6.17 | Asymmetric —NO ₂ stretching vibration (intense) |
| | 1300–1250 | 7.69–8.00 | Symmetric —NO ₂ stretching vibration (intense) |
| | 870–855 | 11.49–11.70 | N—O stretching vibration |
| | Near 690 | 14.49 | NO ₂ bending vibration |

مركبات تحتوي هالوجينات

Halogen – containing compounds

اهتزازات رابطة C-F

الوجود لوجود ذرة منفردة للفلورين في الجزئي طبيعيا يعطي نتائج لحزمة امتصاص كثيفة في المدى 1100Cm^{-1} وحتى 1020Cm^{-1} ومع وجود استبدالات أكثر من الفلورين هذا التردد يحدث انشقاق إلي حزمتين وهذا يعود إلي الاهتزازات اللا تماثليه والتماثلية وفي المركبات الأكثر تعقيدا والتي تأخذ أو تمتلك نسبة من الفلورين تؤدي إلي حدوث امتصاص كثيف فوق المنطقة 1400 وحتى 1050Cm^{-1} وبالنسبة للمركبات الممتلئة أكثر من الفلورين وفي هذه الحالة الطيف يصبح أكثر تعقيدا وليعطي سلسلة من الحزم الكثيفة في المنطقة 1366Cm^{-1} وحتى 1090Cm^{-1} .

اهتزازات C-Cl

تحدث عند المنطقة (697Cm^{-1} وحتى 745Cm^{-1}) وبالنسبة لمركب يحتوي أكثر فانه تحدث حزم امتصاص تماثليه ولا تماثلية ومع حدوث تفاعلات مع مجموعة أخرى جانبية حدثت إزاحة في منطقة امتصاص 840Cm^{-1} ولو حدث استبدال أكثر من الكلورين تظهر حزمة اشد كثافة في المنطقة 1510Cm^{-1} وحتى 1480Cm^{-1} والتي تعرف بنغمة توافقية إضافية أوليه .

اهتزاز C-I, C-Br

وهذه تظهر في المدى من 600Cm^{-1} وحتى 500Cm^{-1} وهذه المنطقة تزاح إلي اعلي بوجود أكثر من ذلك ولربما وجد حزمتين امتصاص (C-Br) وبالنسبة C-I فيكون الامتصاص في المنطقة من $200-500\text{Cm}^{-1}$ جدول (5-19) يلخص القيم مفصله لمجموعة الهالوجينات وللقارئ أن يستزيد من الشكل (5-50) والذي يبين معظم المجاميع للدوال الاهتزازية .

Table 5.19. Summary of Characteristic Carbon-Halogen Absorptions

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| C—F | 1250-960 | 8.00-10.42 | Stretching vibration |
| —CF ₂ and CF ₃ | 1350-1200 | 7.41-8.33 | Asymmetric stretching vibration |
| | 1200-1080 | 8.33-9.26 | Symmetric stretching vibration |
| $\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{F} \end{array}$ | 1230-1100 | 8.13-9.09 | Stretching vibration |
| $\begin{array}{c} \\ \\ -\text{C}-\text{F} \end{array}$ | 1120-1010 | 8.93-9.90 | Stretching vibration |
| C—Cl | 830-500 | 12.04-20.0 | Stretching vibration |
| $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Cl}_2 \\ \end{array}$ | 1510-1480 | 6.62-6.76 | Overtone of stretching vibration |
| | 845-795 | 11.83-12.58 | Asymmetric stretching vibration |
| C—Br [*] | 620 | 16.13 | Symmetric stretching vibration |
| C—I [*] | 667-290 | 14.99-34.5 | Stretching vibration |
| | 500-200 | 20.2-50.0 | Stretching vibration |

*The reader should note that C—Br and C—I fundamental stretching absorptions are not usually observed in the 5000 to 625 cm⁻¹ region (2 to 16 μm) of the infrared spectrum.

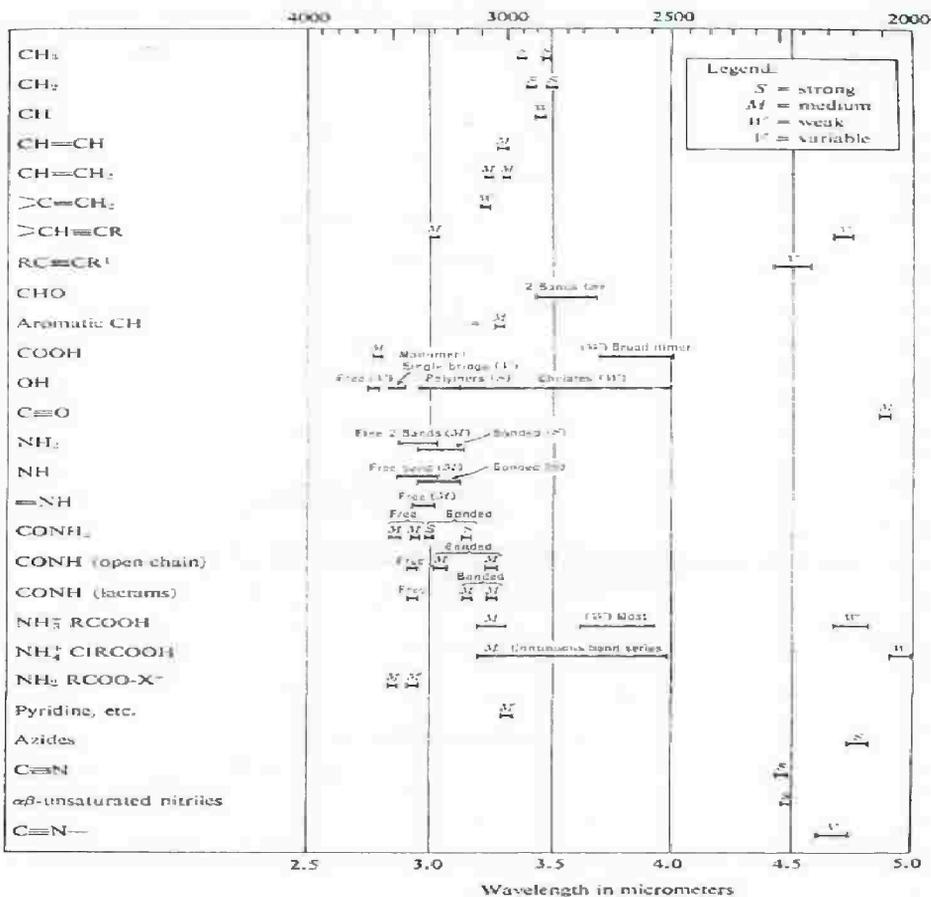


Fig. 5.50(A) Summary of the characteristic absorption bands in the 4000 to 2000 cm⁻¹ region (2.5 to 5 μm) due to the more common functional groups.

مركبات عضوية تحتوي ذرة عامة غير متجانسة

Miscellaneous heteroatom- containing organic compounds

عدد لا بأس به من المركبات التي تحتوي علي ذرات مخالفة لذرة الكربون، هيدروجين، اكسوجين، نيتروجين، وهالوجينات، هذه المواد تاخذ طريقها في الازدياد مع الوقت وعلاقة الأشعة تحت الحمراء لنواتج التفاعلات والمركبات المعينة مطلوب الكشف عنها ومن تلك المركبات .

1- مركبات عضوية - سيليكون

Organic – silicon compound

Si- C vibrations

اهتزازات سيلكون كربون

هذه الرابطة تمتص في المنطقة من 890 وحتى 690Cm^{-1} والوضع التام لاهتزاز Si-C يعتمد علي طبيعة خصوصية استبدال الكربون وحزم امتصاص بعض المجموعات مثل الميثيل، الايثيل، فاينيل، فينيل المرتبطة بالسيليكون لوحظ ثباتها في مواجهتها في طيف الأشعة تحت الحمراء ومجموعة الميثيل المتصلة بالسيليكون تكتسب ثلاثة حزم امتصاصية وهي 2939Cm^{-1} ، 1421Cm^{-1} ، 1263Cm^{-1} وهذا يؤدي إلي توتر اهتزاز (C-H) واهتزاز الرباط (C-H) واهتزاز تأرجح مجموعة (CH_2) علي التوالي ويعتمد التردد لحزمة التوتر للمجموعة (Si-C) في مجموعة مركب الميثيل علي عدد مجموعات الميثيل المرتبطة لذرة السيليكون.

مثال: امتصاص (Si-C) لمجموعة $(\text{CH}_5)_2$ Si بالقرب من 800Cm^{-1} بينما في حالة مجموعة $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ظهور حزمتين بناء إلي اهتزازات Si-C عند 844Cm^{-1} و 756Cm^{-1} وتكتسب مجموعة Si- C_2H_5 حزمة رباط CH_3 لا تماثليه عند 1462Cm^{-1} وأحزمة رباط CH_2 عند 1412Cm^{-1} وحزمة رباط تماثلية عند 1377Cm^{-1} ورابطة تشويه لمجموعة CH_2 -Si عند 1238Cm^{-1} وحزمة توتر C-C عند 1012Cm^{-1} ويظهر امتصاص Si-ph عند 1429Cm^{-1} ، 1126Cm^{-1} والحزمة عند 1126Cm^{-1} تنشق إلي ازدواجية عند مجموعتي الفينيل تكون متصلة علي نفس ذرة السيليكون.

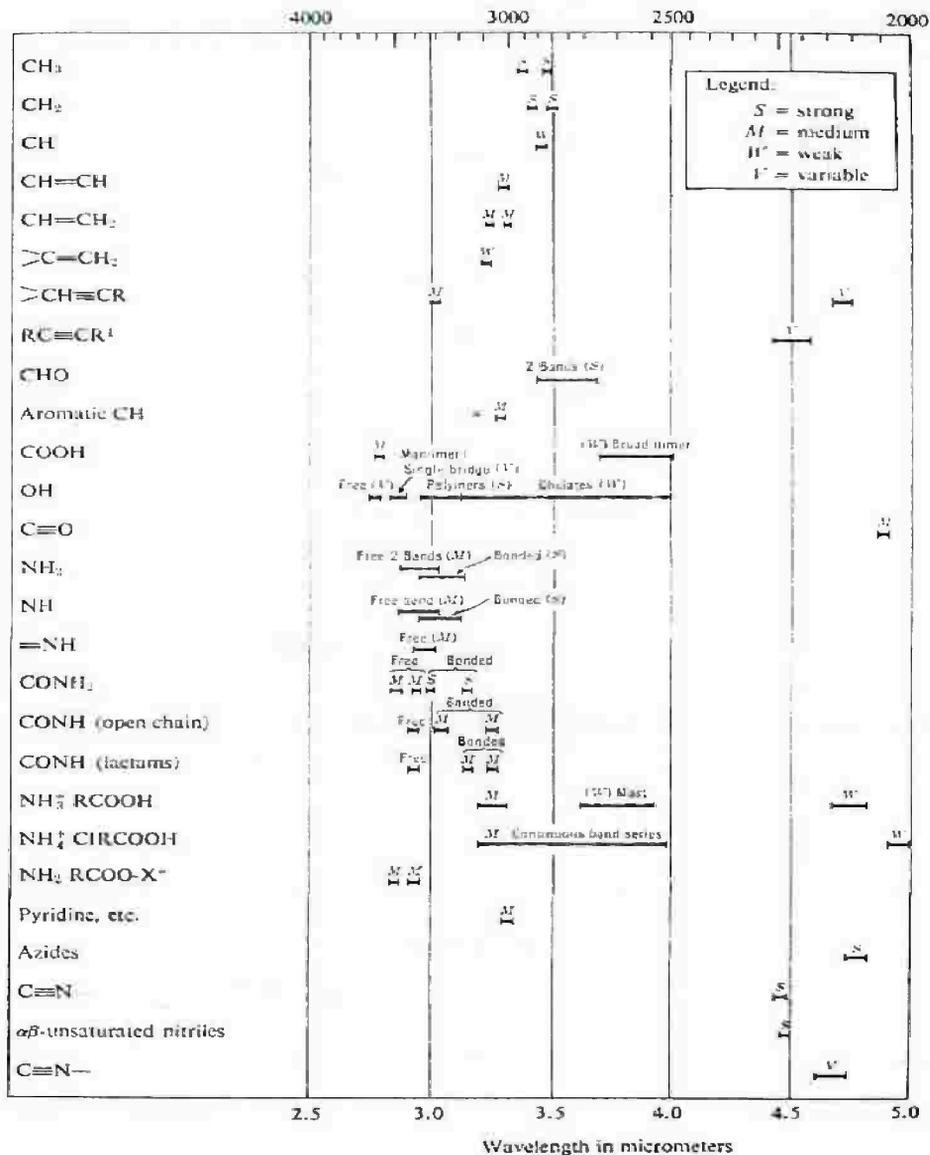


Fig. 5.50(A) Summary of the characteristic absorption bands in the 4000 to 2000 cm⁻¹ region (2.5 to 5 μm) due to the more common functional groups.

Si-O vibration

Si-O اهتزاز

هذا النوع $(R_2SiO)_n$ يعطي حزمة امتصاص كثيفة في المدى 1100cm^{-1} وحتى 1000cm^{-1} ففي الثلاثي $(R_2SiO)_3$ أو الرباعي $(R_2SiO)_4$ أو أكثر من ذلك $(R_2SiO)_n$ فالحزمة الامتصاصية في

المنطقة 1075Cm^{-1} - 1055Cm^{-1} وثنائي سيلوكسان disiloxane $(\text{R}_2\text{SiO})_2\text{O}$ ، تكتسب تلك المجموعة Si امتصاصا عند 1050Cm^{-1} وبالنسبة للمركبات العديدة الخطية تكتسب اثنين من الاهتزازات عند 1080Cm^{-1} ، 1020Cm^{-1} وعموما في كل الحالات الامتصاصات مفلطحة الشكل وعندما Si-O متصلة لذرة كربون علي النحو Si-O-CH₃ فالمجموعة Si-O تمتص عند 1090Cm^{-1} وبدلا من CH₅ إلي C₂H₅ - المتصلة فان المجموعة تمتص عند 1090Cm^{-1} ولكن الحزمة مفصصة إلي اثنين (مزدوجة).

Si-H vibration

اهتزاز Si-H

هذه المجموعة تظهر عند 2200Cm^{-1} وحادة الامتصاص قارن الطيف في الشكل (5-51) مع المواد الاخرى الممتصة عند 2500Cm^{-1} ويعتمد الامتصاص تماما علي طبيعة ونوع المستبدلات الاخرى علي ذرة السليكون وتقع عند 860Cm^{-1} .

Table 5.20. Typical Absorption Characteristics of Organo-Silicon Compounds

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| SiH | 2230-2150 | 4.48-4.65 | Stretching vibration |
| | 890-880 | 11.24-11.63 | Bending vibration |
| SiOH | 3390-3200 | 2.95-3.13 | OH stretching vibration |
| | 870-820 | 11.49-12.20 | OH bending vibration |
| Si-O | 1110-1000 | 9.01-10.00 | Si-O stretching vibration |
| Si-O-Si (disiloxanes) | 1053 | 9.50 | (very intense, broad) |
| Si-O-Si (linear) | 1080 | 9.26 | Si-O stretching vibration |
| Si-O-Si (cyclic trimer) | 1025 | 9.76 | (very intense, broad) |
| | 1020 | 9.80 | Si-O stretching vibration |
| Si-O-Si (cyclic tetramer) | 1082 | 9.24 | Si-O stretching vibration |
| Si-OCH ₃ | 1090-1050 | 9.15-9.52 | Si-O stretching vibration |
| Si-OC ₂ H ₅ | 1090 | 9.18 | Intense doublet; if Si-O-Si is present, this doublet is overlapped |
| | 1085 | 9.22 | |
| Si-C | 890-690 | 11.24-14.49 | Si-C stretching |
| Si-CH ₃ | 1260 | 7.93 | CH ₃ rocking mode (sharp and intense) |
| Si(CH ₃) ₂ | 793 | 12.60 | Si-C stretching |
| | 1260 | 7.93 | CH ₃ rocking mode (intense, broad, and characteristic) |
| Si(CH ₃) ₃ | 820-600 | 12.21-12.50 | Si-C stretching |
| | 1260 | 7.93 | CH ₃ rocking vibration |
| | 840 | 11.90 | Characteristic of the Si(CH ₃) ₃ grouping |
| | 755 | 13.25 | |
| Si-C ₂ H ₅ | 1632 | 6.13 | C=C stretching vibration |
| | 1428 | 7.00 | C-C ring stretching vibration (sharp, intense) |
| | 1125 | 8.89 | Intense band, which appears as doublet for Si(C ₂ H ₅) ₂ |



Fig. 5.51 Spectrum of n-octyl silane.

Si-OH vibration

اهتزاز Si-OH

منطقة الامتصاص قريبة مثلما لوحظ سابقا في مجموعة الكحولات والفينولات ووسيلة التعرف لتلك المجاميع هو فحص حزمة التشويش لمجموعة (O-H) deformation حيث يتم ظهورها قريب من 1056Cm^{-1} بينما Si-OH تمتص عند 870Cm^{-1} ($11.49\mu\text{m}$) وعند 820Cm^{-1} ($12.19\mu\text{m}$) جدول (5-20) الذي يبين خصائص مجموعة السيليكون

Organic- sulfur compounds المركبات الكبريتية العضوية

تحتوي تلك المركبات علي مجموعة (S-H) وامتصاصها ضعيف في الوسط للمدى 2550Cm^{-1} - 2600Cm^{-1} (3.85 to $3.9 \mu\text{m}$) وبالتالي هذه المجموعة لا تزاح لنفس المدى مثلما حزمة توتر الهيدروكسيل وبفحص طيف الحالة السائلة في المحاليل المخففة يلاحظ وجود إزاحة صغيرة فقط إنما تعود إلي عملية التجميع الحادث في المحاليل لذا هذا الامتصاص الضعيف لتلك المجموعة لا يكتشف في الخلايا الدقيقة جدا

C-S vibration (C-S)

اهتزاز

تظهر هذه المجموعة في منطقة الطيف عند 700Cm^{-1} وحتى 590Cm^{-1} للمنطقة $14.28\mu\text{m}$ وحتى $16.96\mu\text{m}$ ووضع هذه المجموعة إنما يعتمد طبيعة واستبدالات ذرتي الكبريت والكربون وبالتالي فان وصلة الامتصاص ضعيفة ومجموعة ذرة الكربون الاخرى تكتسب شبة اهتزازات في هذه المنطقة وعندما تقترن رابطة C-S بوصلات غير مشبعة مثل الفانيليل والفيثيل فالامتصاص عند 590Cm^{-1} ($16.95\mu\text{m}$) والحزمة لا تلاحظ في الطيف العادي ويلاحظ امتصاص مجموعة C-Cl عند نفس المنطقة لامتصاص C-S ومع ارتباط مجموعة الفينيل لذرة الكبريت الامتصاص عند 700Cm^{-1} ويلاحظ مجموعة ثيو ايثير C-S-

C كما ذكر سابقا مع مجموعة C-O-C حيث الامتصاص في المدى 695Cm^{-1} وحتى 655Cm^{-1}

وأما مجموعة ثيو كربونيل يكون الامتصاص في المدى 1200Cm^{-1} إلى 1020Cm^{-1} ففي الجزيئات التي تحمل مجموعة C=S ومتصلة لذرة نتروجين thiamine فان تردد الامتصاص يلاحظ عند ترددات عالية في المدى 1405Cm^{-1} وحتى 1290Cm^{-1} وعندما يتصل الكلور مباشرة بذرة الكربون فان الامتصاص يزاح إلى 1225Cm^{-1} - 1235Cm^{-1}

S-O vibration

اهتزاز S-O

تمتص هذه المجموعة في المدى 1080Cm^{-1} وحتى 1000Cm^{-1} هذه المجموعة شديدة الكثافة ونسبيا شديدة الموقع وتمتص مجموعة السلفوكسيد في المحلول بين 1040Cm^{-1} وحتى 1050Cm^{-1} وفي الحالة الصلبة يلاحظ إزاحة طفيفة عن الموقع.

ومجموعة SO₂ - السلفون كجزء من تركيبه جزئ هذه المجموعة تأخذ ثلاث واحداث اهتزازية حرة لتكتسب اهتزاز تماثلي ولا تماثلي وهذه الامتصاصات تظهر في المدى 1340Cm^{-1} وحتى 1300Cm^{-1} وفي المدى 1160 وحتى 1135Cm^{-1} وفي المنطقة (8.62um وحتى 8.81um) علي الترتيب كما وجد أن عملية التقارن ليس لها تأثيرا علي الوضع.

كلوريد السلفون SO₂-Cl - يلاحظ اتصال مباشر لذرة الكلوريد لمجموعة SO₂ وأيضا سلفوناميد SO₂NH₂ - يلاحظ NH₂ متصلة مباشرة بالأكسيد SO₂ - وكلا المجموعتين اكتسبا اهتزازات تماثليه ولا تماثلية والامتصاص، والامتصاص للاهتزاز اللا تماثلي في المدى 1385Cm^{-1} وحتى 1340Cm^{-1} بينما الامتصاص التماثلي في المدى 1185Cm^{-1} وحتى 1160Cm^{-1} وفي حمض السلفونيك وصلة S=O والحاملة خصائص رابطة مؤيده إلى وحدة تركيب SO₃H - حيث

حدوث ثلاث مناطق امتصاص لتلك المجموعة وهم 1080cm^{-1} ، 1250cm^{-1} حتى 1000cm^{-1} والمدى من 700cm^{-1} وحتى 610cm^{-1} والثلاثة لهم كثافة عالية هذه الامتصاصات غالباً تنشق إلى عدد مطابق لفراغ الحزم. انظر الجدول (21-5) يعطي ملخص امتصاصات المركبات الكبريتية العضوية.

Table 5.21. Characteristic Absorption Bands Due to the More Common Sulfur-Containing Linkages

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| —S—H | | | S—H stretching vibration |
| Alkyl —SH | 2600–2550 | 3.85–3.92 | S—H stretching vibration |
| Aryl —SH | 2560–2550 | 3.91–3.92 | S—H stretching vibration |
| —C—S | 700–590 | 14.28–16.95 | C—S stretching vibration (extremely weak) |
| $\text{CH}_3\text{—S—}$ | 700–685 | 14.28–1460 | C—S stretching vibration |
| $\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—}$ | 695–655 | 14.39–15.27 | C—S—C stretching vibration |
| >CH—S— | 630–600 | 15.87–16.67 | C—S stretching vibration |
| Phenyl —S— or C=C—S— | Near 590 | 16.95 | CH— stretching vibration (increased intensity due to conjugation) |
| C=S | 1200–1050 | 8.33–9.52 | C=S stretching (strong) shifts similar to C=O (Table 5.15) |
| Cl—C—S | 1235–1225 | 8.10–8.16 | C—S stretching |
| >N—C—S | 1405–1290 | 7.12–7.75 | Analogous to "amide I" band (Table 5.15) |
| S—O | 900–700 | 11.11–14.28 | S—O stretching vibration (intense) |
| S=O | 1080–1000 | 9.26–10.00 | S=O stretching vibration (intense) |
| —SO ₂ | 1340–1300 | 7.46–7.69 | Asymmetric stretching vibration (intense) |
| | 1160–1135 | 8.62–8.81 | Symmetric stretching vibration (intense) |
| Common Types | | | |
| R—S—O (sulfoxide) | 1060–1040 | 9.43–9.62 | Shifts to lower cm^{-1} values when conjugated or hydrogen-bonded ($10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) |
| RSO_2R (sulfone) | 1340–1300 | 7.46–7.69 | Asymmetric stretching |
| | 1160–1135 | 8.62–8.81 | Symmetric stretching |
| $\text{RSO}_2\text{—N}$ (sulfonamide) | 1370–1330 | 7.30–7.52 | Asymmetric stretching |
| | 1180–1160 | 8.47–8.62 | Symmetric stretching |
| $\text{R—SO}_2\text{—Cl}$ (sulfonylchlorides) | 1385–1340 | 7.22–7.46 | Asymmetric stretching |
| | 1185–1160 | 8.44–8.62 | Symmetric stretching |
| $\text{R—SO}_2\text{—OH}$ (sulfonic acids) | 1250–1160 | 8.00–8.62 | Asymmetric stretching |
| | 1080–1000 | 9.26–10.00 | Symmetric stretching |
| | 700–610 | 14.28–16.39 | S—O stretching |
| $\text{R—SO}_2\text{—OR}$ (sulfonates) | 1420–1330 | 7.04–7.52 | Asymmetric stretching |
| | 1200–1145 | 8.33–8.73 | Symmetric stretching |

Oregano- phosphorus compounds المركبات العضوية الفوسفورية

من المعلوم بان ذرة الفوسفور أثقل من ذرة الأيدروجين وفي المركبات المحتوية علي المجموعة p-H فان عملية ترددات الأربطة غالبا لا تعتمد علي المتبقي للجزئي وانها تظهر في المدى 2325Cm^{-1} وحتى 2425Cm^{-1} وفي المدى 1250Cm^{-1} و 950Cm^{-1} والمركبات التي تحتوي علي وحدة عضوية مثل R-P-H يلاحظ حدوث حزمة واحدة في P-H وحركة الوصل P-H في الجزئي تظهر ضعيفة جدا

P-O vibration

اهتزاز P-O

يوجد نوعان من الاهتزازات للمجموعة P=O علي النحو P=O أو P^+-O^- حيث R أما اكيل أو اربل واهتزاز امتداد لمجموعة P=O تمتص كحزمة قوية في المدى 1315Cm^{-1} وحتى 1180Cm^{-1} ومن المهم أن نلاحظ انه وبسبب حجم ذرة الفوسفور وحزمة الامتصاص من مؤثر P=O تبين إنها لا تعتمد علي نوع المركب وعلي حجم المجموعة المستبدلة ومن الواضح أن العامل الوحيد المؤثر علي وضع امتصاص P=O هو عدد الاستبدالات السالبة الكهربائية كما يلاحظ استثناء حمضي الفوسفوريك والفوسفينيك من هذا التعميم

وفي هذين النوعين من الحمض حزمة تؤثر P=O وحزمة تؤثر OH- ستراوح إلي ادني تردد كنتاج لرابطة الأيدروجين وأيضا كلا الحزمتين (O-H) (P=O) لهما امتصاص مفلطح جدا والمجموعة P=S المشابهة الامتصاصية تظهر في المدى 800Cm^{-1} وحتى 650Cm^{-1} كحزمة امتصاص ضعيفة. وامتصاص P-O-R تعتبر كثيفة ومفلطحة الحزمة بين 1100Cm^{-1} وحتى 960Cm^{-1} ، حيث R- مجموعة ميثيل وامتصاص P-O-C قوية وحادة الحزمة عند 1050Cm^{-1} بالإضافة الضعف الثاني ولكن حادة ويظهر مقصاصة قرب 1190Cm^{-1} وخصائص امتصاص مجموعة الميثيل التماثلية عند 1379Cm^{-1}

والمجموعات الكيل العليا تمتص في المنطقة 1050Cm^{-1} وعادة تمتلك كثافة ثانية متوسطة في 1190Cm^{-1} في حالة الاستبدال الكربون - العطري (P-O-phenyl) و P-O-C عند امتصاص ادني في المنطقة 950 والي 875Cm^{-1}

hydroxyl vibration

اهتزاز الهيدروكسيل

يتوقع اهتزاز مجموعة الهيدروكسيل في المركبات الفوسفورية قرب 3000Cm^{-1} والرابطة الايدروجينية لتلك الأنظمة POH عند 2600Cm^{-1} وهي حزمة قوية ومفلطحة توجد حزمة وحيدة للاهتزاز (POH) لا يتعرف عليها مع التأكيد بسبب تأثير رباط الأيدروجين ومهما يكن حزمة مفلطحة تؤكد امتصاص المجموعة OH وتظهر عند 1050Cm^{-1} ومعظم المركبات الفسفورية لها امتصاص قوي وعموما اهتزازات الأربطة تعتبر قليلة القيمة في تفسير الطيف. انظر جدول (5-22)

Table 5.22. Summary of Characteristic Absorptions Attributed to Organo-Phosphorus Compounds

| Functional Group | Frequency (cm^{-1}) | Wavelength (μm) | Remarks |
|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P—H | 2425–2325 | 4.12–4.30 | P—H stretching vibration (sharp, medium intensity) |
| P=O | 1250–950 | 8.00–10.53 | P—H bending (very weak) P=O stretching vibration (strong; position affected by the number of electronegative substituents) |
| | 1315–1160 | 7.60–8.49 | |
| P=S | 800–650 | 12.50–15.38 | P=S stretching vibration (weak absorption) |
| P—O—C | 1100–950 | 9.00–10.53 | Where C = CH_3 , strong sharp band at 1050 cm^{-1} ($9.52\mu\text{m}$); a sharp weak band near 1190 cm^{-1} ($8.40\mu\text{m}$) also present due to P—O stretching (higher alkyls absorb similarly) Where C = phenyl, a strong band is present in the $950\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ ($10.53\text{ to }11.42\mu\text{m}$) region |
| P—OH | Near 2600 | 3.85 | Hydrogen-bonded —OH stretching (strong, very broad absorption) O—H bending |
| | Near 1050 | 9.52 | |

المركبات العضوية المعدنية

Organe- metallic compounds

تم فحص طيف الامتصاص لعدد المركبات المعدنية cyclopentadienyl كما أن جزئ فيروسين $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ وكذلك استبدالاته تمت دراستهم

وربما احدهم يشتمل أن أنواع (C₅H₅) - معدن للمركبات تأخذ تلك الترددات الاشارية امتصاص توتر (C-H) الطبيعية قرب 3075Cm⁻¹ حزمة متوسطة الكثافة تعود إلي امتصاص المجموعة (C-C) عند 1430Cm⁻¹ حزمة أخري قوية عند 1110Cm⁻¹ علي الترتيب تعود إلي شكل حلقة عطرية لحظية وشكل رباط (C-H) وامتصاص قوي قرب 825Cm⁻¹ تشير إلي (C-H) اهتزاز خارج للسطح (المستوي) والمركب السابق المعدني يكتسب لسلسلة لثلاثة أو أكثر لحزم ضعيفة جدا في المدى 1750Cm⁻¹ وحتى 1610Cm⁻¹ وتوصف هذه المجاميع الحزميه (بامتصاصات أو موجات إضافية توافقية) overtone لا يوجد امتصاص محقق لتتابع وصلة (رابطة) كربون - معدن، خصائص ملفته للنظر للمركب السابق وهو أن حزمة الامتصاص عند 1110Cm⁻¹، 1005Cm⁻¹ غائبة هذه ليست الحالة ففي طيف تركيب أحادي الاستبدال فيروسين حيث أن تلك الحزمة مازالت موجودة فولتين Fulvene- معدن بنزين، والمركبات التي لها صلة تأخذ خصائص امتصاص مماثله.

درست مركبات الكربونيل المعدنية بشموليه مثل تلك المركبات تأخذ حزم امتصاص شديدة الكثافة في المدى 2050Cm⁻¹ وحتى 1750Cm⁻¹ هذه الحزم إنما تعود إلي خاصية المعدن المرتبط بمجموعة الكربون خصائص مجاميع الكربونيل المنتظرة لها خصائص امتصاص قوية قرب 1800Cm⁻¹

وبالنسبة للمركبات سيانو - معدن وجد لها نفس العلاقات وتعود الامتصاصات الترددية إلي المجموعة الطرفية $C \equiv N$ ومجموعة $C \equiv N$ القنطرية فالأولي عند 2065Cm⁻¹ والأخيرة عند 2130Cm⁻¹

انظر الجدول (23-5) يلخص الترددات العامة لعدة مركبات عضوية

معدنية

Table 5.23. Characteristic Absorptions of Several Organo-Metallic Systems

| Functional Group | Frequency (cm ⁻¹) | Wavelength (μm) | Remarks |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|
| (C ₂ H ₅) ₂ -metal compounds | 3075 | 3.25 | C—H stretching mode |
| | 1750-1615 | 5.71-6.19 | 3-6 very weak bands; overtone of ring rotational mode |
| | 1430 | 6.99 | C—C vibration |
| | 1110* | 9.01* | Asymmetric ring breathing mode (sharp and intense) |
| | 1005* | 9.95* | C—H bending vibration (sharp and intense) |
| | 825 | 12.12 | Probably CH out-of-plane mode (very strong and broad) |
| Metallic-carbonyl compounds | 2050-1750 | 4.88-5.71 | CO vibrations |
| | 2050-1875 | 4.88-5.33 | Terminal CO modes |
| | 1875-1750 | 5.33-5.71 | Bridge CO vibrations |
| Metallic-cyano compounds | 2065 | 4.84 | Terminal C≡N stretching mode |
| | 2130 | 4.70 | Bridge C≡N stretching mode |

*Absent in disubstituted systems.

خصائص المركبات غير العضوية وطيف الأشعة تحت الحمراء

علاقات في المدى 5000Cm⁻¹ وحتى 650Cm⁻¹ انظر الشكل (5-5) علاقات لطيف كبريتات الصوديوم حيث يتبين وجود حزمتان للامتصاص في المدى 1130Cm⁻¹ وحتى 1080Cm⁻¹ وحزمة اقل كثافة تمتص في المدى 680Cm⁻¹ وحتى 610Cm⁻¹. انظر الشكل (5-52) كذلك بالنسبة لنترات البوتاسيوم حيث تظهر منطقة امتصاص قوية في المدى 1380Cm⁻¹ وحتى 1350Cm⁻¹ وتكون حادة واقل كثافة في المنطقة لحزمة 840Cm⁻¹ - 815Cm⁻¹ هذه الحزم تبين إنها مستقلة علي نوع الكانيون (الشق القاعدي) وبالمقارنة للشكل (5-22) وهو نترات

الخصائص نلاحظ إزاحة طفيفة تعود إلى مجموعة النترات (بمعنى أن KNO_3 تكتسب حزمة عند 1380cm^{-1} و 824cm^{-1}) بينما نترات الخصائص عند 1373cm^{-1} و 836cm^{-1}

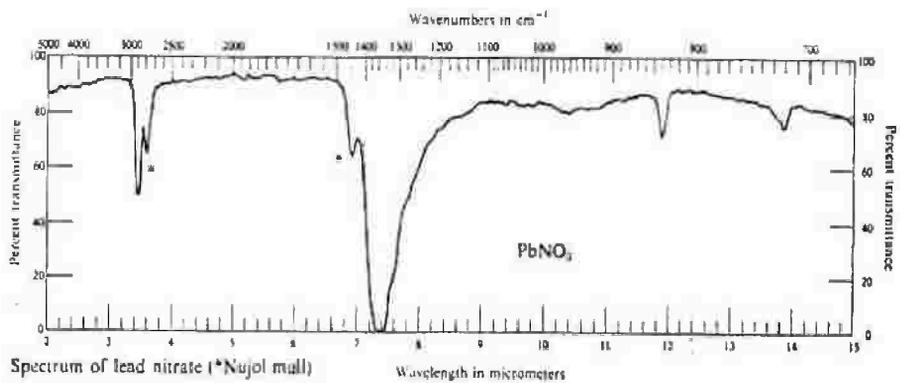
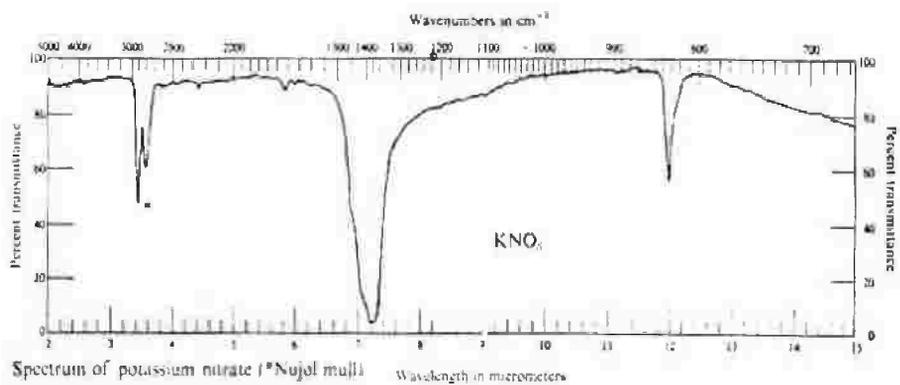
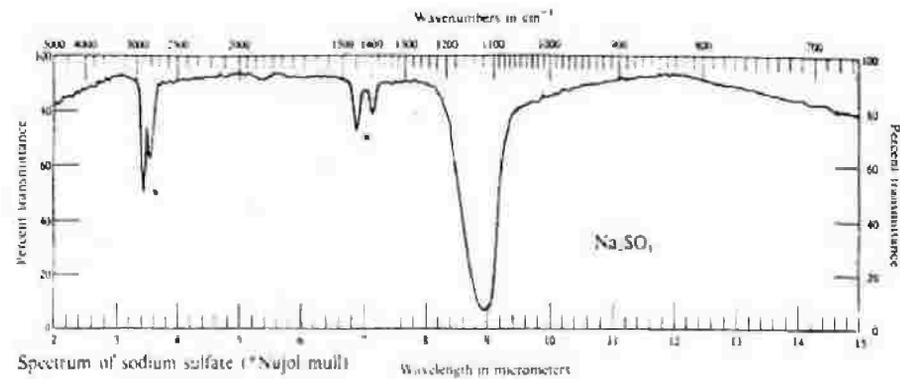


Fig. 5.52 Typical spectra of inorganic anions.

ولا توجد علاقات لخصوصية الكاتيون لوضع تلك الامتصاصات ممكنه وأيضاً من الواضح أن وجود ملاحظة لإزاحة فوجود اختلاف في نصف القطر والشحنات ربما يتوقع لخلق كهربية مختلفة لمعظم العناصر وبعض الأشياء الأخرى (الشحنة الموجبة، أحداث شكل بلوري مختلف عن الآخر) في عدة مواقع توجد علاقات جيدة لوضع حزمة الامتصاص الايونية ووجود الكاتيون الموجود، مثل تلك العلاقات تعتبر محققه للحزمة عند 909Cm^{-1} وحتى 833Cm^{-1} في الكربونات اللامائية وكما هو متوقع زيادة كتلة الكاتيون تؤدي إلى إزاحة الحزمة إلى ادنى تردد (طول موجي طويل) وهذه الارتباطات يمكن توضيحها في الشكل (5-53) الاهتزازات في طيف اللا عضوية.

يبين الشكل (5-54) عينه من سيانيد الصوديوم كما فحصت في Nujol فالمنطقة المرمزه بالسهم (منطقة الامتصاصات) التي تعود إلى Nujol وهذه الاسهم لا تشير إلى حزم امتصاص ايون السيانيد والطفيف الادنى لسيانيد الصوديوم هو كربونات الصديوم. انظر الشكل (5-54) كما جاء وما هو جاء معملياً في الأبحاث ليعطي ما إذا كانت عوامل خارجية لها تأثيراً أم لا. مثل هيدره الماء وغيره من الشوائب الأخرى .

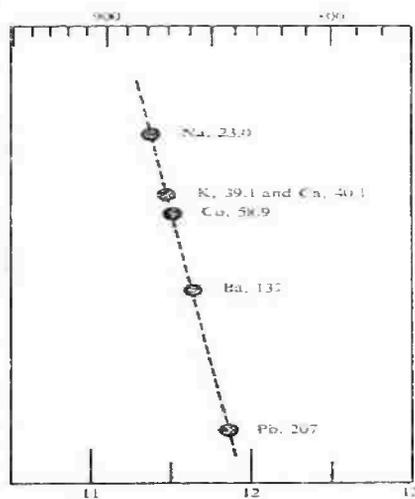
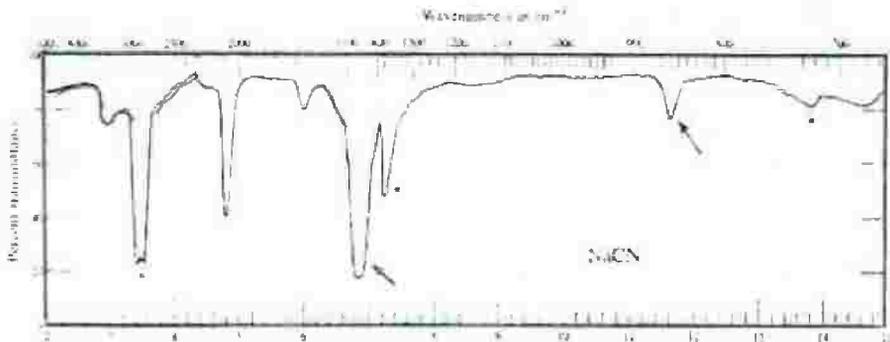
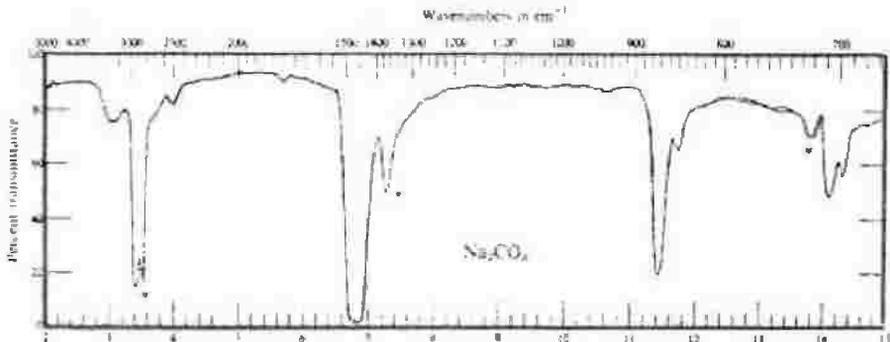


Fig. 5.53 Effect of the mass of the cation on the position of absorption in carbonates in the 909 to 833 cm^{-1} region (11 to $12\ \mu\text{m}$).



Spectrum of pure sodium cyanide (NaCN) (Nujol mull)



Spectrum of sodium carbonate (Na₂CO₃) (Nujol mull)

Fig. 5.54 Example of the effect of impurities on the recorded spectrum of inorganic materials.

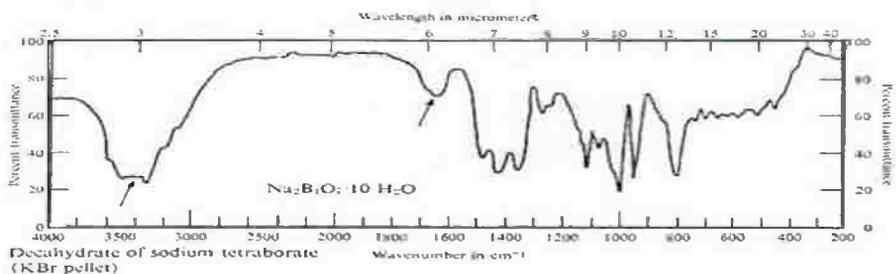
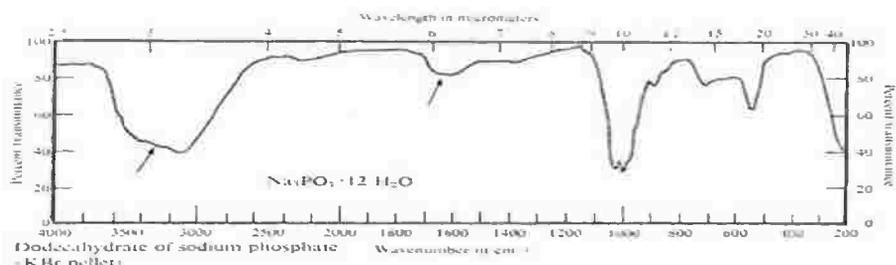


Fig. 5.55 Effect of water on the spectra of inorganic materials. Note that only the water bands are shown by the arrows. Other effects on the absorption bands of the polyatomic ion are not indicated.

حزم الماء كثيرا ما تكرر وتظهر في مركبات غير عضوية شكل (5-55) يمثل الطيف المماثل والذي يبين وجود الماء وفي كل طيف تعود الحزم الامتصاصية للماء المرمز كمرجع مناسب كما أن عديد من المواد اللا عضوية ليس لها طيف امتصاص في المدى 5000Cm^{-1} وحتى 625Cm^{-1} (هيدروكسيد النيكل، أكسيد الحديدك، ومن الممكن فحص الامتصاص الوحيد لطيفهم ولحزم الماء والهيدروكسيد وكذلك كبريتيد الزئبق).

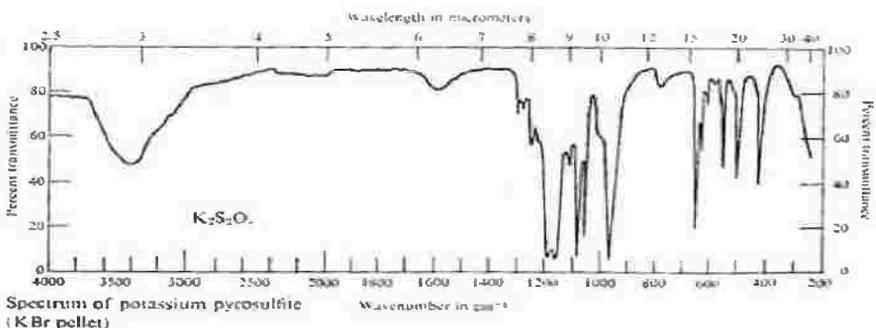
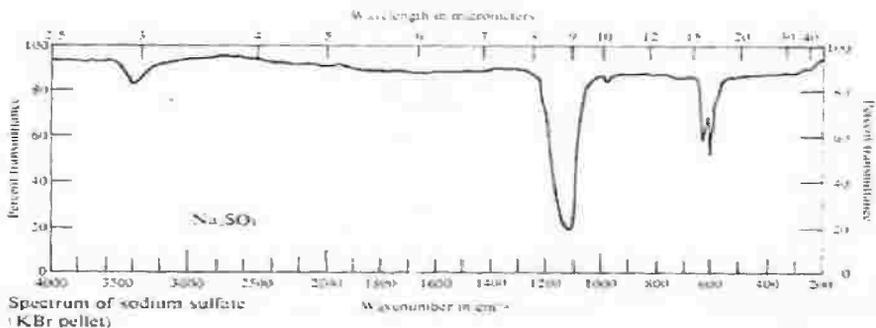
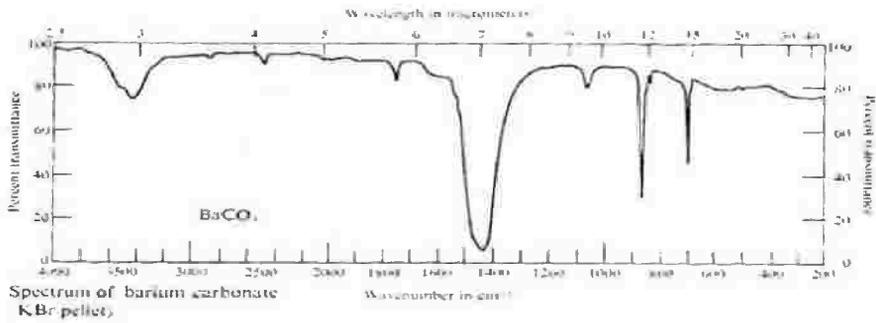


Fig. 5.56 Typical spectra of inorganic substances over the 4000 to 250 cm^{-1} region.

علاقات المواد اللا عضوية مع طيف الأشعة تحت الحمراء البعيدة باستخدام أداه قياس شدة الضوء باستخدام بروميد السيزيوم أو نظام لمرشح مناسب.

من الممكن تفسير الامتصاص إلي ما وراء 625Cm^{-1} ولإعطاء مزيد من خصائص حزم الايونات اللا عضوية بالأدوات المتاحة الحالية فمن الممكن أن نفحص طيف المواد لمناطق ابعده من ذلك خارج هذا النطاق كما عند المنطقة 400Cm^{-1} .

ولمثل هذا الوضع يمكن استخدام نيوجول (Nujol) كعامل لوقف عينه التسخين ولكن كلوريد الصوديوم يمكن استخدامه بواسطة مواد بلوريه شفافة في هذه المنطقة مثل بروميد السيزيوم أو مواد ضوئية شبيهة بأطوال موجية طويلة قاطعة شكل (5-56) نماذج لخطوط طيف من المواد اللا عضوية في المنطقة الوسطية من 4000Cm^{-1} وحتى 250Cm^{-1} .

والشكل (5-57) يبين خصائص التردد المحققة لايونات لا عضوية عديدة الذرية في المدى من 3600Cm^{-1} وحتى 3000Cm^{-1}

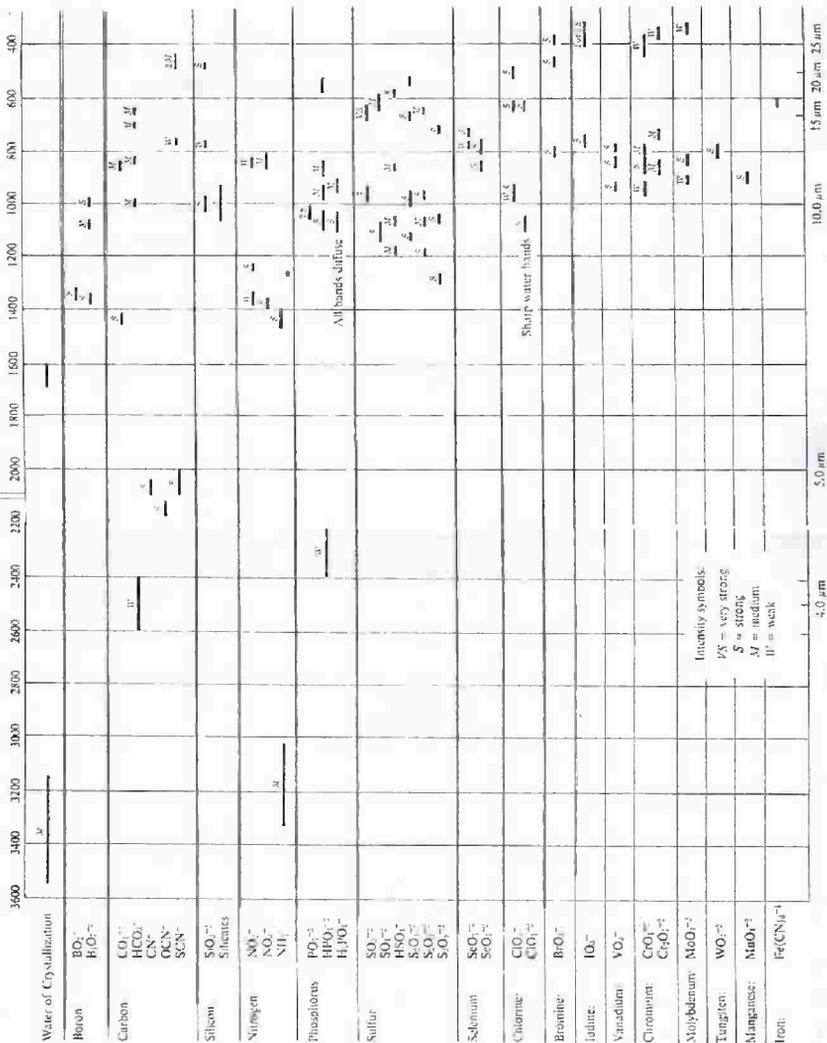


Fig. 5.57 Summary of characteristic absorption bands of inorganic materials in the 4000 to 400 cm^{-1} region.

SUGGESTED READING

- 1- L.J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules. Wiley. New York, 1958.
- 2- W. BRUGEL, An introduction to infrared spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
- 3- A. D. CROSS, introduction to practical infrared spectroscopy. Butterworth, London, 1960.
- 4- K. NAKANISHI, infrared absorption spectroscopy – practical, Holden- Day san Francisco, 1962.
- 5- R.N. JONES and C. Sandorfy in techniques of organic chemistry, Vol. IX, ed. W. West. Interscience, New York. 1956

