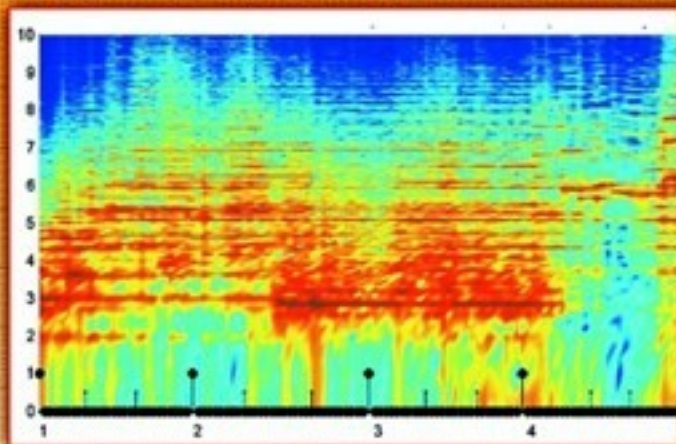


التحليل الطيفي

باستخدام الأشعة تحت الحمراء



الدكتور

عبد العليم سليمان أبو المجد



الأكاديمية الحديثة
للكتاب الجامعي

المقدمة

الحمد لله رب العالمين وصلاة وسلاماً علي خير الخلق أجمعين، وبعد فإن اهتمامي في هذا العمل هو تأهيل طالب الكيمياء للتحصيل مع الخلفيات الأساسية الأولية بجزء ولو بسيط لاستخدام جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء في العمل اليومي المعملية ومعرفة استنباط إيجاد الدوال ومعرفتها في المركب المحضر، ومع الخبرة التدريسية في مجال الكيمياء جعلتني أتقدم بهذا الكتاب بغيه المشاركة العلمية للترجمة إلي اللغة العربية تسهيلاً وتيسيراً لطلاب الكيمياء والسنوات التدريسية وللدراسات العليا.

وهذا الكتاب يتيح الفرصة ليس فقط لقسم الكيمياء، ولكن لقسم الكيمياء الحيوية والتحليلية وغير العضوية والعضوية وقسم النبات والحيوان والفيزياء والهندسة والطب والصيدلة والأسنان والزراعة، وهناك العديد وحتى في مصانع الأدوية، والتعدين والكثير والكثير من المجالات العلمية. كل هذه الأقسام تحتاج بشدة معرفة وتحليل المركبات التخليقية المحضرة معملياً.

كما أن هذا الكتاب يضم بين دفتيه عشرة أبواب كلها تدور حول معرفة المركبات المختلفة والدوال الوظيفية في المركب. وبعض المركبات غير العضوية ومن تلك المجاميع المرادة مجموعات الهيدروكسيل، الاستر، الكينونات، الالدهيدات، الأمينات والايمنثيات والأمين بأقسامها، الكحولات بأقسامها، الكبريت. وكل تلك المجاميع بما فيها الأليفاتية والعطرية، ولا يفوتنا الروابط سواء الأحادية والثنائية والثلاثية، السيانيد، الايزوسيانيد. المركبات الحلقية العطرية وغير المتجانسة. كل هذه المركبات فقط للحصر. ولكن يحتوي الكتاب أيضا علي الجداول للطول الموجي والعدد الموجي لكل مجموعة سواء مما ذكر مسبقا.

وكذلك الألكانات والأوليفينات وغيره وغيره من المركبات
المحضرة.

كذلك لا يفوتنا في هذا الكتاب أنه يضم خمسين مسألة تحتاج
للحل بجميع الأشكال الخاصة بها لتلك المركبات غير المعلومة، كذلك
ربما يحتاج الأمر إلي بعض إضافة الصيغ البنائية أو التفاعلات لنواتج
مجهولة. كل تلك المركبات إضافة إلي ذاكرة القارئ.

أضف إلي هذا النوع أيضا يوجد ثلاثين مركبا بنماذج مختلفة
محلولة بالأشكال كنوع من زيادة الإدراك للمركبات المختلفة
وبجماعيها والدوال الوظيفية الدالة لها.

ويضم هذا الكتاب هدفين مهمين أحدها العلاقة بين الطول الموجي
والعدد الموجي علي صورة جداول للإتاحة للقارئ الصورة المقابلة للطول
الموجي من علي الجهاز وكيفيه الاشتقاق.

كما أن القارئ يري أيضا إيجاد طريقة حسابية لإيجاد قيمة التردد
للأربطة المختلفة بناء علي حسابات بسيطة استخدام قانون هوك في
الباب الثاني. حتى يلم القارئ بالمعلومة وبالسرعة التي يريدها.

أخيرا. أدعو الله سبحانه أن أكون قد أهديت إلي المكتبة العربية
هذا الكتاب بهدف المشاركة الفاعلة للتيسير إلي طلابنا الأعزاء لكي
ينهلوا من المعرفة والعلم.

والله ولي ذلك والقادر عليه

وهو ولي التوفيق ، ، ،

المؤلف

قياس شدة الضوء النسبية

بالأشعة تحت الحمراء

The Infrared spectrophotometer

أصبح التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء وسيلة من احدي الوسائل لتعيين ماهية التركيب للمركبات العضوية وتطبيقات هذا العلم علي الأنظمة العضوية في منطقتي التحاليل النوعية (الكيفي) أو التقديرية (الكمي). والتحليل الأول اتخذ اعلي تطبيقا إلي حد بعيد عن هذا المجال في الكيمياء العضوية. كما أن معظم الباحثين عموما استخدموا هذه الطريقة المحددة لفحص المواد غير المعلومة التركيب أما وتلك المادة في حالة خام أو في حالة نقيه، وللمجموعات الدالة (أو الوظيفية)، أو تركيبات أخرى.

وتأخذ أجهزة أشعة تحت الحمراء في وقتنا الحالي فائدة عالية في الكيمياء، وهي تعتبر اقل تكلفة في معظم المعامل لإجراء التحاليل وهي للكيميائي جزء هام في عمليات الفحص في معامله اليومية.

والتطبيقات المحتملة للأشعة تحت الحمراء غير محدودة والكيميائي يود أن يصل للهدف بأقل زمن والي المعطيات والبيانات المطلوبة، ويكون علي يقين بالبيانات من تقنيه مناسبة، وعلي يقين أيضا بعده حقائق لمعالجة الأمور بالتفصيل.

ويستخدم الكيميائي العضوي علي العموم الأشعة تحت الحمراء لتقدير المجموعات الموجودة الدالة في مخاليط التفاعل.

مثال: استره حمض فينيل اسيتيك مع الكحول (بطريقة معملية بسيطة قياسية وذلك بأخذ كمية من الحمض في وجود كمية كبيرة من الكحول في حمام مائي في وجود كمية ضئيلة من حمض معدني) عند درجة غليان الكحول (ايثانول)، وفي هذه الحالة وبإجراء الفحص باستخدام الأشعة تحت الحمراء لوحظ وجود حزمه ضوئية مبينه فقط للاسترات المتكون وأما المواد الخام فهي غير موجودة. وبعد إجراء الفحص والشرح نجد أن المنتج النهائي هو ايثيل فينيل اسيتات (استر). ويمكن اخذ الشكل التالي (1 : 1) لعملية تحلل ثلاثي ميثيل اسيتو نتريل لمعرفة المواد الابتدائية والنواتج الخام للأشكال (A, B)

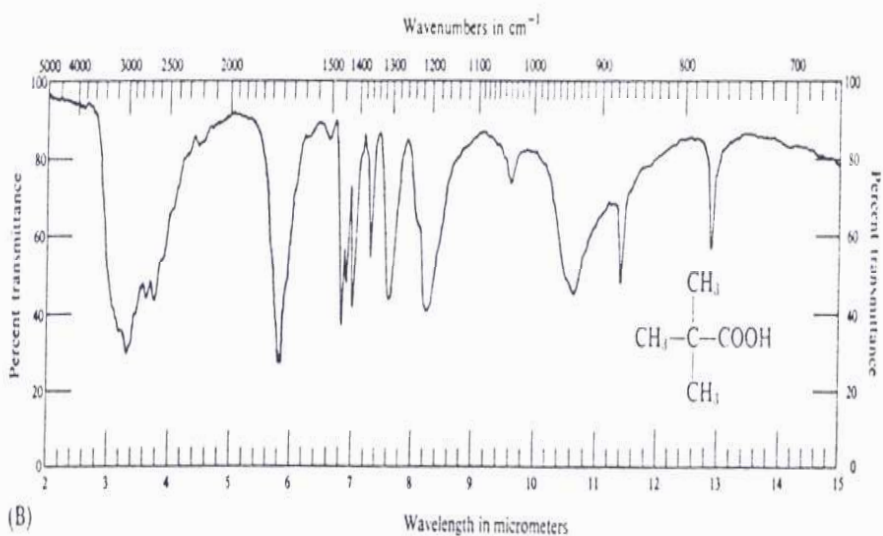
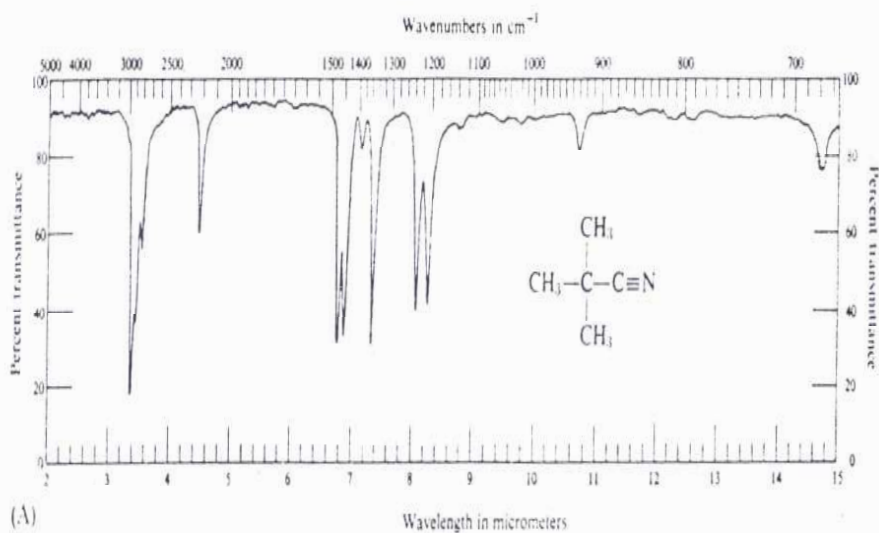


Fig. 1.1 Typical spectral data obtained in the routine examination of the course of an organic reaction. (A) The spectrum of trimethylacetone nitrile (pivalonitrile), the starting material before attempted hydrolysis. (B) The spectrum of trimethylacetic acid (pivalic acid), the reaction product obtained after the treatment of trimethylacetone nitrile (A) with hot mineral acid.

يلاحظ للمادة (A) في الشكل 1 : 1 أن طيف ثلاثي ميثيل اسيتو نتريل وطيف (B) وبين ناتج التحلل للاستر . وكذلك تبين للكيميائي وجود وعدم وجود المجموعة الدالة

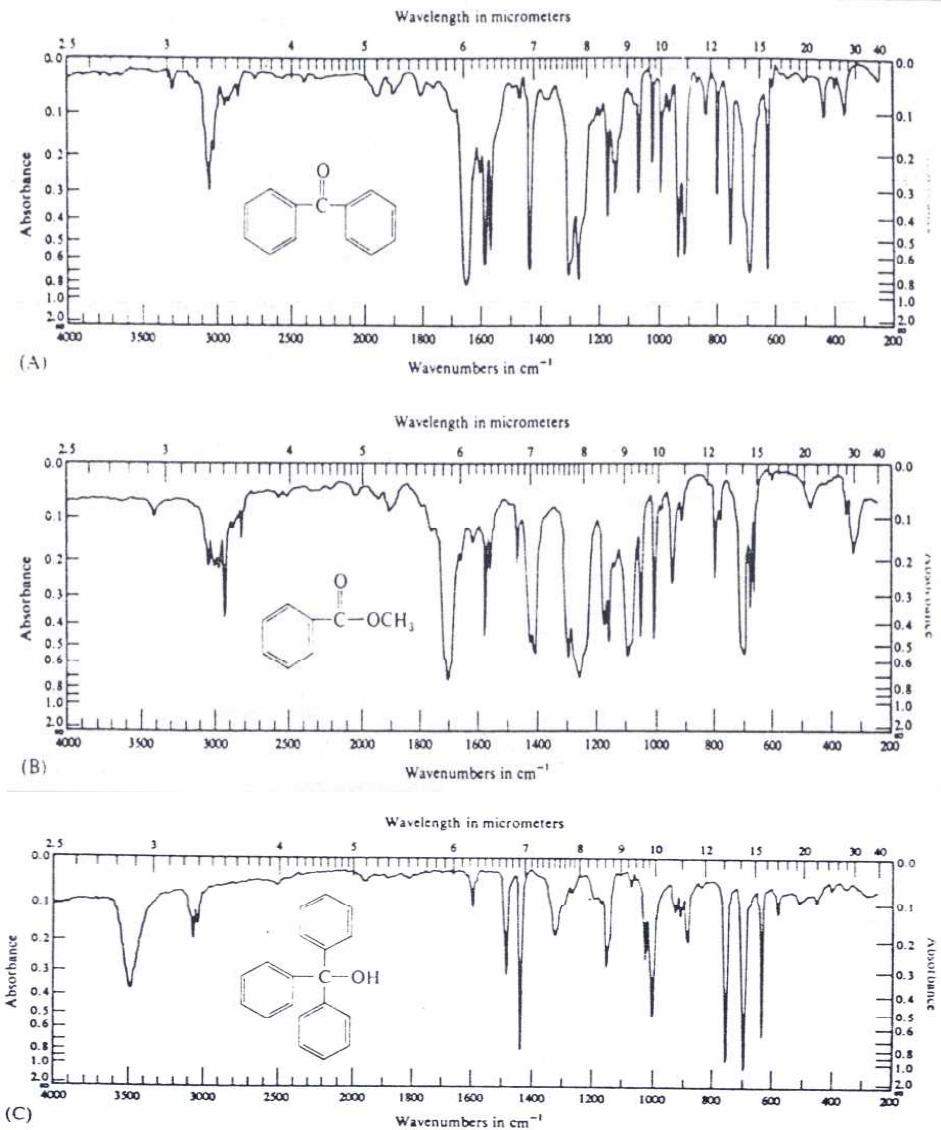


Fig. 1.2 Typical spectral data obtained in the routine examination of organic reactions. (A) The spectrum of benzophenone. (B) The spectrum of methyl benzoate. (C) The spectrum of triphenylcarbinol. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

والشكل (1:2) يكون أكثر فائدة لطيف الأشعة تحت الحمراء للتقييم السريع لنواتج تفاعلات كل المجموعات الفعالة (الوظيفية) ومماثلة الناتج الموجود الجائز من حيث إما بنزوفينون (طيف A) أو ميثيل بنزوات (طيف B) عندما يتم معالجته مع كمية فائضة من بروميد فينيل مغنسيوم وفي وجود إيثير جاف ليعطي ناتج عال لمركب ثلاثي فينيل كربينول (طيف C) الذي يتم الحصول عليه بعد فصل ناتج التفاعل الخام.

والحقيقة هي أن كلا التفاعلين يعطيا نفس الحاصل المبين من الفحص للمركب (A) وحتى (C).

ولو حدثت إضافة إلي بنزوات ميثيل طيف (A) يتم الحصول عليه من الناتج المتوقع، وبالفحص للطيف (C) فانه لا يشير لأي حزمه للبنزوفينون (طيف A) مشيرا إلي أن التفاعل الوسيطى المنتج في تكوين البنزفينون، هو الأكثر نشاطيه عن بنزوات ميثيل.

وبالتالي فان ناتج التفاعل هو ثلاثي فينيل كربينول في كلا التفاعلين.

هذه بعض الاقتراحات في تلك التقنية للكشف عن المجموعات الفعالة الموجودة، وبمعنى آخر يكون الكشف عنها غير ممكن باستخدام مجموعات اختبار كيميائية.

منطقة الأشعة تحت الحمراء The infrared region

يعتبر طيف الكهربية المغناطيسية المساعد لكل كيميائي. فالمنطقة الأولية تدلنا لمعلومات مفادها أن المنطقة تتكون من عدة طاقات متوجهه لأطوال موجية عالية طفيفة عن تلك المتلازمة للضوء المرئي شكل (3:1)، والذي يتضمن شكل وثيق الصلة للطيف الكهرومغناطيسي، مشتملا منطقة أشعة (X)، فوق البنفسجية والمنطقة المرئية وكذلك المنطقة تحت الحمراء وتشمل دراسة الطاقة تحت الحمراء وتفاعلاتها مع الأشياء مجال واسع جدا .

والأطوال الموجية في هذه المنطقة تتطلب تقنيات معملية للتطبيق والقياس.

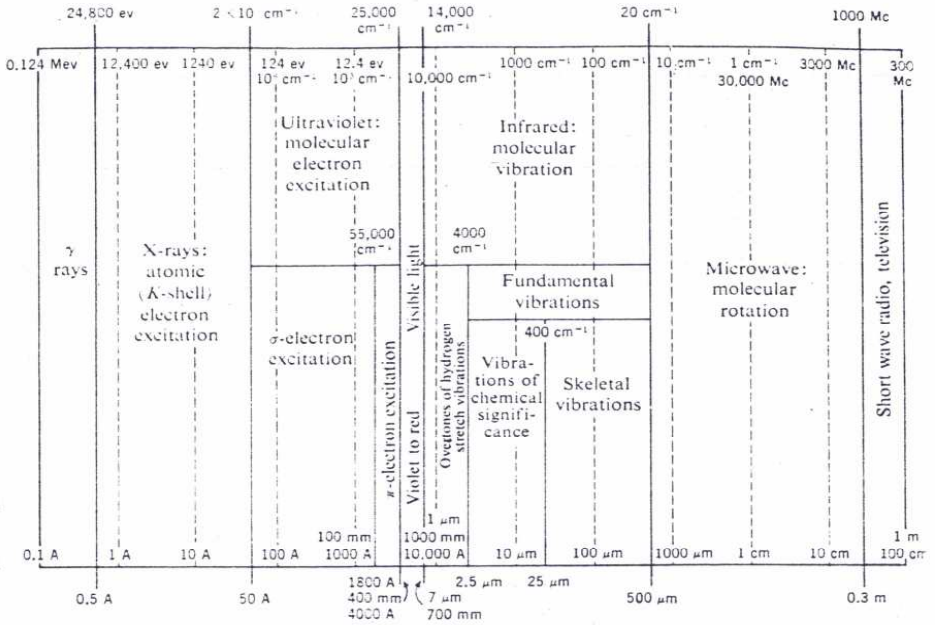


Fig. 1.3 The electromagnetic spectrum.

فوحدة الطول الموجي (λ) المبينة في الشكل (3: 1) بالانجستروم A والميكروميتر (μm). والتعريف للطول الموجه هو بالميكروميتر، الذي يمكن أخذه في وحدة المسافة مثل سنتيمتر أو الانجستروم حيث واحد طول موجي هو المسافة بين عقدتين للموجه وان واحد ميكروميتر (μm) مساويا 10^{-4} سم أو 10.000 انجستروم (A) بالنسبة لكل الأطوال الموجية، ووحدة التردد (ν) التردد - الدورة الموجه لكل ثانية، ويمكن استخدامها أيضا لتمييز الإشعاع. والسرعة هي سرعة الضوء C وتساوي $3 \times 10^{10} \text{ Cm/Sec}$ ، تتخذ لكل الأطوال الموجية، والتردد يتغير

$$\nu = \frac{C}{\lambda}$$

انعكاسيا مع الطول الموجي مع الملائمة لتلك الوحدات وعلاقتها بالعرض الطيفي، أن الأطوال الموجية الطويلة تمتلك ترددات قليلة. وعمليا يستخدم العدد الموجي (عدد الموجات لكل سنتيمتر) أكثر من التردد الفعلي، وكلاهما يعتمد علي الطاقة (التردد وعدد الموجه) (E) طبقا

لأساس معادلة بلانك وهي $E=hc/\lambda, E=h\nu$ ، حيث h ثابت بلانك $6.6239 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{Sec}^{-1}$ والتردد والعدد الموجي هما متعلقان للطول الموجي انظر الشكل (4 - 1)

والوحدة المألوفة للعدد الموجي هي معكوس (مقلوب) سنتيمتر Cm^{-1} وفي جزئية تلك الوحدة فان العدد الموجي هو مقلوب الطول الموجي (λ) ، عندما نعبر عنها بالسنتيمتر.

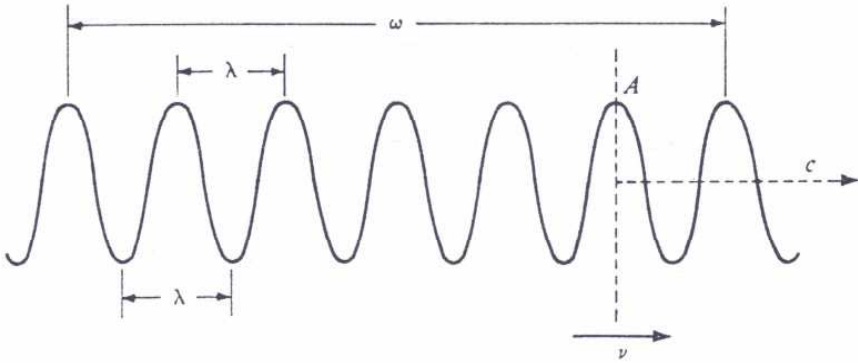


Fig. 1.4 The relationship of wavenumber and frequency to wavelength where: λ = wavelength; ν = number of waves passing point A per second; ω = number of waves per centimeter (wavenumber); c = velocity of light.

والتذيلة (1) تبين العدد الموجي والطول الموجي مبتداء من (2) وحتى $20 \mu\text{m}$ ($5000 \text{ to } 500 \text{ Cm}^{-2}$) ويمكن اخذ العدد الموجي كوحدة للطاقة إذا أن كل 1 Cm^{-1} يقابله $1.9855 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{molec}^{-1}$ أو $11.959 \times 10^7 \text{ ergmol}^{-1}$ أو تحول لطاقة مقدارها :

$$2.858 \text{ call / mole } 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{mole}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad w = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

وبناءً علي أساس التقنية العملية والتطبيق ، فكل منطقة تحت الحمراء يمكن تقسيمها انظر الجدول (1 - 1)

Table 1.1. Common Subdivisions of the Infrared Region

Region	Frequency Range (cm^{-1})	Wavelength Range (μm)
Near-infrared (overtone)	13,300-4000	0.75-2.5
Fundamental rotation-vibration	4,000-400	2.5-25
Far-infrared (skeletal vibration)	400-20	25-500

وتعالج المنطقة ما بين 5000 to 400Cm^{-1} كل المناطق الثلاث
 (2to $25\mu\text{m}$) بالتفصيل الشامل. ومن هنا نجد دراسة متأنية جيدة انظر
 الشكل (5- 1) الذي يبين عقدتين لعرض طيف في جزئية الطول
 الموجي أو تدرج التردد المستخدم كإحداثي لخط سيني

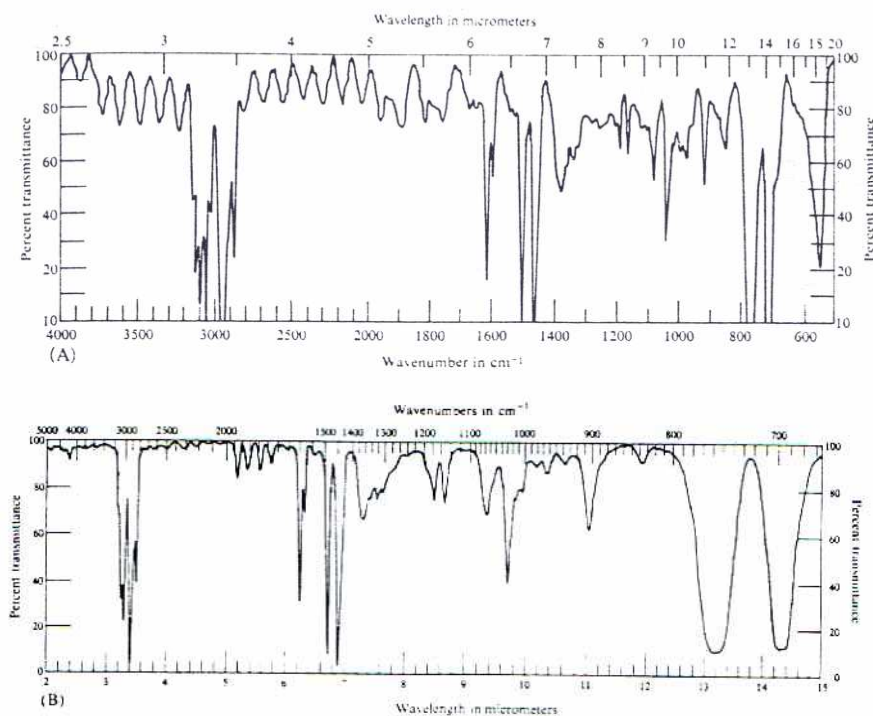


Fig. 1.5 Typical presentation of spectral data in terms of linear wavenumber scale and linear wavelength scale. (The spectrum is of polystyrene, and the reader should note the differences in appearance of the bands caused by each form of presentation.) (A) Linear in wavenumber measured in cm^{-1} . (B) Linear in wavelength measured in microns.

قبل الدخول في الاعتبار النظرية لطيف الأشعة تحت الحمراء، من الأفضل أن نصف أمورا بسيطة كلما أمكن وهي عن كيفية حدوث الطيف وما هي العوامل الأساسية العامة لطيف الأشعة تحت الحمراء المؤدية إلى معلومية التركيب.

ومن المعلوم انه كلما ارتفعت درجة حرارة المادة فإنها تبدأ في تشيع أشعة لها طاقة، وكمية الإشعاع المنبعث من المادة يعطي منحنى كدالة للطول الموجي أو التردد معتمداً على كمية الحرارة الممتصة بواسطة المادة وعلى إشعاعها.

فلو إننا رسمنا عملية الإشعاع المنبعث (التوهج) مقابل الطول الموجي، انظر الشكل (6 - 1) كخطوط متقطعة تم الحصول عليها. فلو أخذنا أبخره الأسيتون إلى طريق الإشعاع، فالمنحنى يظهر وكأنه خط واضح ثقيل مبينا تغير متخلف الصفات. لاحظ حزم الإشعاع التي تم إزاحتها من طيف انبعاث المواد الساخنة والاستنتاج هو أن الأسيتون امتص طاقة محددة من الإشعاع المعرض، بالأحرى ذات ترددات خاصة أو أطوال موجية خاصة.

وباستبدال مواد مختلفة عضوية في الإشعاع، فمن الممكن يلاحظ وجود أطوال موجية محددة ومتعلقة بتغير المركز أو الجزئ الماص هنا، ويكون ناتج المنحنى يمكن توضيحه من واحد لآخر، بوجود أو عدم وجود حزم خاصة، ونلاحظ مواد عديدة مختلفة أعطت تقريبا منحنى الامتصاص الواحد، والامتصاصات المحددة الموجودة هي مقياس لتركيز تلك المواد في المخلوط.

وهذا يعني أيضا أن منحنى الامتصاص للمركبات هو المقابل لمجموع المواد المستقلة في المركبات.

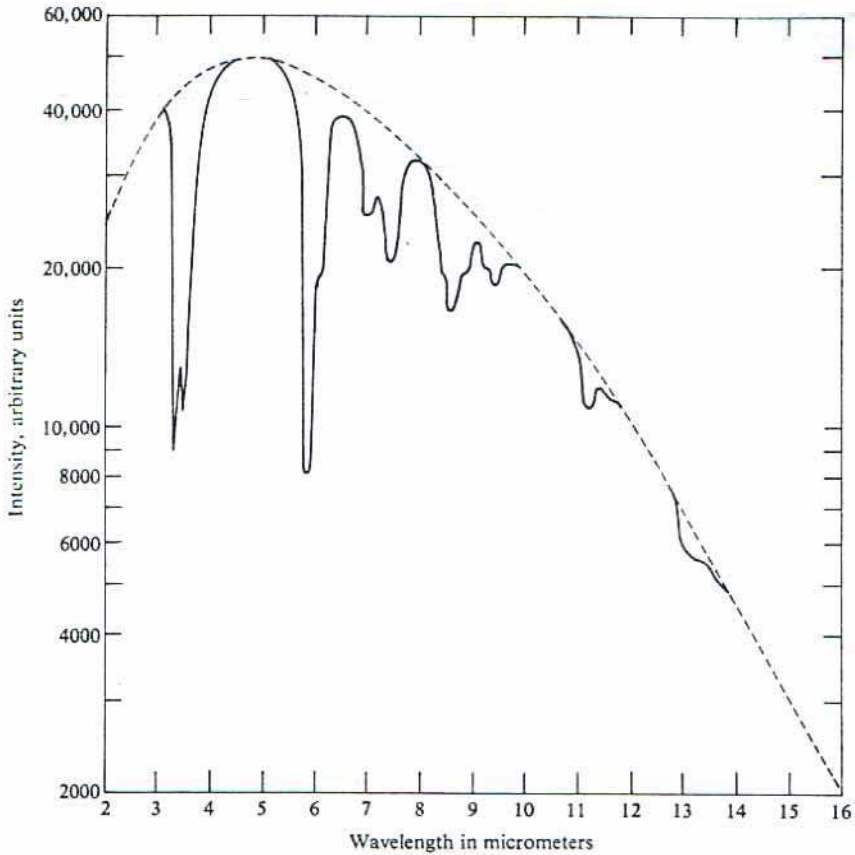


Fig. 1.6 Diagrammatic illustration of emitted infrared radiation as a function of wavelength and sample absorption. Solid line; the absorption of infrared energy by acetone; Dashed line; the infrared energy emitted by the source at elevated temperature.

هذه الحقائق توضح أساس منطقي، وهو أن الكيميائي اعتمد علي استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء في تعيين بيانات التركيب، وباختصار:

- 1- تكتسب المواد العضوية ترددات لمجموعات خاصة في المنطقة تحت الحمراء.
- 2- طيف الامتصاص لأي مادة عموماً ما هو إلا يعتبر مميز خاص لتلك المادة فقط.
- 3- طيف الامتصاص لمخاليط يعتبر إضافة ضوئية overtone بمعنى مجموع الطيف المتجزأ لتلك المكونات.

4- تعتبر كثافة حزمة الامتصاص مبينه لتركيز تلك المادة الماصة للأشعة الساقطة.

تلك الملاحظات يمكن أن نصف أجزاء تركيب الجزئ وتلك الأربطة التي تربط الجزئ ببعضه وكتل المكونات تعتبر أيضا لها علاقة للمركب والذي يقابله احد الترددات الاهتزازية من الشعاع الساقط، وهذه الحزم الممتصة في طيف الأشعة تحت الحمراء يقابلها ترددات اهتزازية للجزئ المحدد. تلك الترددات الملاحظة إنما تعتمد أيضا علي العلاقات الداخلية الخاصة للذرات في وحدة الجزئ. ومن الواضح أن طيف الأشعة تحت الحمراء، عبارة عن قياس مباشر للفروق في التركيب الجزئي الذي يعين تركيب الجزئ من المواد الاخرى.

Nomenclature

التعاريف

الامتصاص A: (ليست الكثافة الضوئية، الممتصة، الانطفاء)

لوغاريتم الأساس 10 لمقلوب النفاذية (Transmittance) $A = \log_{10} \frac{1}{T}$

حزم الامتصاص: المنطقة الخاصة بالامتصاص الطيفي من حيث أن

الامتصاص يمر خلال قيمة عظمي.

طيف الامتصاص: عبارة عن رسم الامتصاص أو أي دالة للامتصاص

مقابل الطول الموجي أو أي دالة للطول الموجي

المتصية: (a) (ليست k ولا قائمة الماصية، الانطفاء النوعي، المص

النوعي، معامل المص)، هو مقسوم الامتصاص علي حاصل تركيز المواد

(بالجرام لكل لتر) وطول طريق العينة بالسم، ويؤخذ القانون $A = \frac{A}{bc}$

المتصية: عبارة عن حاصل المتصية (a) والوزن الجزيئي للمادة

(مولار) تحليل الطول الموجي، التردد: هو أي طول موجي أو تردد عند أي

قياس ممتص موجود لفحص تعيين مكونات العينة.

الانجستروم: (A) (ليس A°) وحدة طول مساوية للمقدار واحد علي

المقدار (6438,4696) للطول الموجي أو الخط الأحمر لعنصر Cd

وللأغراض العملية، ليعتبر مساويا للمقدار 10^{-8} cm

الخلفية القياسية: عبارة عن الامتصاص الحاصل بواسطة شئ قياسي ومعلوم غير تلك المادة الواقعة تحت الاختبار والتي بها تتم المقارنة

خط الأساسي (خط القاعدة): عبارة عن خط مرسوم لشدة سقوط الإشعاع علي العينة عند أي تردد أو طول موجي .

قانون بيير (ويعرف بقانون بيير - لامبرت) هو يتناسب الامتصاص العينة المتجانسة المتضمنة مواد الامتصاص ويتناسب تناسباً طردياً لتركيز المادة الماصة .

التركيز: (C) كمية المادة في كمية وحدة العينة ويعبر عنها بالجرام أو بالمول لكل لتر .

التردد: عدد الدورات لكل ثانية أو لكل وحدة زمنية .

الأشعة تحت الحمراء: هي المنطقة لطيف الكهرومغناطيسي الواقعة في المدى ما بين 0.75 to 300 um .

المتر المصغر (um) وحدة طول = 10^{-6} متر وليست ميكرون .

النانو متر (n.m) وحدة طول مساوية لالف ميكرون متر (ليست مليميكرون mu) وغالبا ليست مساوية 10 انجستروم بالضبط .

الطاقة الإشعاعية (المتوهجة) عبارة عن طاقة متقلبة كموجات كهرومغناطيسية .

طول طريق العينة (b) ليست (L) أو (d) طول العينة في الخلي أو المسافة ما بين جداري الخلية من الدخل .

موضع الطيف: عبارة عن الطول الموجي المؤثر أو العدد الموجي أو الشعاع الأساسي الأحادي للطاقة الإشعاعية .

مرسمه الطيف (Spectrograph) أداة متضمنة فتحات (شقوق طولية) بأداة تشتت بواحد أو أكثر، والتي نقيس عندها أطول موجيه معينه أو ترددات خلال مدي الطيف أو بواسطة المسح علي المدى والكمية المبينة عبارة عن وظيفة أو دالة لقوة الإشعاع .

مقياس الطيف: هو فرع للعلوم الفيزيائية يعالج قياسات الطيف أداءه
قياس شدة الطيف: مقياس الطيف يلحقه أجهزة، تردد الوظيفة النسبية
لقوة الإشعاع

العينة القياسية: العينة ذات التركيبة المحددة كيميائياً وفيزيائياً
وتتخذ كمرجع

النافذية T. هي النسبة لقوة الإشعاع النافذ عن العينة إلى قوة الشعاع
الساقط من المنبع على العينة .

فوق البنفسجية: منطقة الطيف الكهرومغناطيسي وهي تقريبا في
المدى من 10 وحتى 380 nm هي جزئية بدون ادنى كفاءة وعادة تشير
للمنطقة 200- 380 nm .

المرئية: تناسب طاقة الإشعاع في الطيف الكهرومغناطيسي للمدى
المرئي للنظر العادي وهي تقريبا في المدى (380 70 789 nm) .

الطول الموجي: المسافة المقاسة على طول خط التوالد بين نقطتين في
الفراغ على مماس المماس ووحداتها A ، nm ، um .

العدد الموجي: عدد الموجات لكل وحدة طول ووحداتها عبارة عم
مقلوب سم (cm^{-1}) وفي تلك الجزئية لتلك الوحدة هي مقلوب الطول
الموجي بينما الأخير بالسم في الفراغ .

Suggested Reading

- 1- R.P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 2- W.J.Potts, Jr., Chemical infrared spectroscopy, Vol. 1, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 3- R.N. Jones and C.Sandorfy in Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Ed. W. West. Interscience, New York, 1956
- 4- R.C. Gore and E.S. Waight indetermination of Organic structures by physical methods, eds. E. A. Braude and F.C.Nachod, Academic, New York, 1955

الباب الثاني

الاعتبارات النظرية

Theoretical Considerations

يمكن تقسيم الطيف الجزيئي إلى ثلاث أقسام وهم دورانية rotational ، اهتزازية Vibration ، والكترونية electronic وطيف الدوران ناتج عن امتصاصات الفوتونات بواسطة الجزيئات (وحدة كم ضوئي). مع التحويل التام لطاقة الفوتونات إلى طاقة لدوران الجزيئي. وطيف الاهتزاز يتم حدوثه عندما الامتصاص للطاقة الإشعاعية تحدث تغيرات في الطاقة الاهتزازية للجزيئي.

والضوء (الفوتونات) يقابله انتقال بين مستويين لتلك الطاقة إذا الطيف الاهتزازي عبارة عن طيف محدد وليس مستمر والفرق في الطيف الاهتزازي اكبر مئات المرات عن الطاقة الدورانية. فمنه تلاحظ التغير في الطيف الدوراني وهو نسبيا صغير. وهما يمتلكا تأثيرا كبيرا لحزمة الاهتزاز- الدوران.

ويمكن للجزيئي امتصاص فوتونات بطاقة مساوية بالضبط للفرق بين مستويين لطاقة الاهتزاز، وبالتالي الحصول علي طيف اهتزازي وبالتقريب، يمكن أن يكون الجزيئي مشابه للكرة والزنبك.

حيث الكرة تمثل النواة والزنبك يمثل الرابطة الكيميائية وهذا النظام يكون الاهتزاز تبعا لاتساع حدود المتراكب، وطيف الامتصاص الملائم للمركب هو المتوقع لمعظم المركبات، وهذا بسبب أن الجزيئي الذي يحتوي لعدد (n) من الذرات يمتلك (6- 3n) من الاهتزازات - طبيعي. (5-3n) لجزيئات خطية. فالتردد الأساسي المميز هو لكل الاهتزازات العادية.

وتأتي الكمية (6- 3n) من المثال التالي، لكي نصف وصفا تاما سريان أو حركة النواة للجزيئي، يجب وجود ثلاث محاور لكل نواه X, y. Z - كارتيزيان إذا بالنسبة لجزيئي له عدد (n) من الذرات يتطلب 3/7 من المحاور وهنا نقول أن الجزيئي يمتلك 3n درجة من الحرية، لاحظ هي كل درجات الاهتزاز وثلاثة من تلك الانتقالات للجزيئي

كوحدة متماسكة، وهذا ربما يصف تماما باستخدام المحاور الثلاث لمركز الكتلة.

وبالمثل دوران الجزىء غير الخطي يتصف تماما بثلاث محاور كمثال زاويتان تصفان التوجه للخط الثابت في الجزئي مع الإشارة إلي نظام الأحداث الثابت في الفراغ، والزاوية الثالثة تصف الدوران حول هذا الخط والمتبقي من درجات الحرية (6-3n) يجب أن تصف حركة النواة النسبية مع بعضها وكأنه ثابت في الفراغ وهذا يعني أن المتبقي يصف التحرك الاهتزازي، وبالنسبة للجزئي الخطي توجد اهتزازات أساسية $2n-6$ (واحد من أن مواضع الاتزان لكل الانوية جميعهم علي نفس الخط المستقيم) وهذا يؤدي حقيقة أن زاويتين فقط المطلوبان لوصف الدوران، وهذا يعود إلي أن الدوران حول محور الجزىء لا يأخذ أي شكل.

كما يجب توقع ملاحظة لهذا العدد من الحزم الضوئية في الطيف، فلربما يزداد العدد والتي لا تكون أساسية، اعني مجموعة لنغمات متحدة، نغمات متداخلة، نغمات إضافية مختلفة. فالنغمات المتحدة عبارة عن مجموعة لاثنين أو أكثر لترددات مختلفة مثل V_1 , V_2 (بمعني اهتزاز لفوتون نشط من (1) إلي (2) وباستمرار) والنغمات المتداخلة عبارة عن مضاعفة التردد القادم مثل (2v) - لأول تضاعف، $3v$ (لثاني تضاعف) الخ - والنغمة الفرق عبارة عن الفرق بين ترددين مثل v_1 إلي v_2 والجزىء في هذا الحالة من حالات الاهتزاز ويمتص طاقة إشعاع إضافية كافية (v₂) ليرتفع لحالة أخرى اهتزازية لدرجات الإثارة (v₁)

كما أن بعض الترددات الاهتزازية ممنوعة في طيف الأشعة تحت الحمراء وذلك بواسطة قواعد الانتقاء (الاختيار). هذه القواعد الاختيارية غالبا ما تكون محصورة لجزئيات شديدة التماثلية والمتطلبات العامة لنشاطية الأشعة تحت الحمراء للاهتزاز هو أن الاهتزاز يجب أن يحدث

تغير دوري في العزم الكهربائي. وان لم يتم مثل هذا التغير فان الاهتزاز يعتبر ممنوعا في الأشعة تحت الحمراء وبالطبع مازال الجزىء يستطيع حمل الاهتزاز للخارج ولكنه غير نشط بناءا علي امتصاص الأشعة تحت الحمراء وبالتالي لا يظهر الجزىء في منطقة الأشعة تحت الحمراء. وتشرح عملية قاعدة الاختيار، فلنأخذ جزىء متماثل المركز (تشبه نقطة علي الخط المستقيم المرسوم من موضع الاتزان) لأي ذرة للجزىء لتلك النقطة، ثم بعد ذلك تمد لمسافة متساوية وراء ذلك، لتقابل موضع الاتزان للذرة المماثلة ايثيلين، ثاني أكسيد الكربون، البنزين، 1، 2 ثنائي برومو ايثلين وكلهم لهم مراكز مماثلة. كما هو مبين في الشكل (1، 2) فمثلا مركب 1، 2 ثنائي برومو ايثلين، حيث تشير الحلقات مواضع الاتزان الذرات من خلال احد الأسطح لكل اهتزاز، وخلال السطح الأخرى فإن الإزاحة تعتبر مخالفة له في الاتجاه.

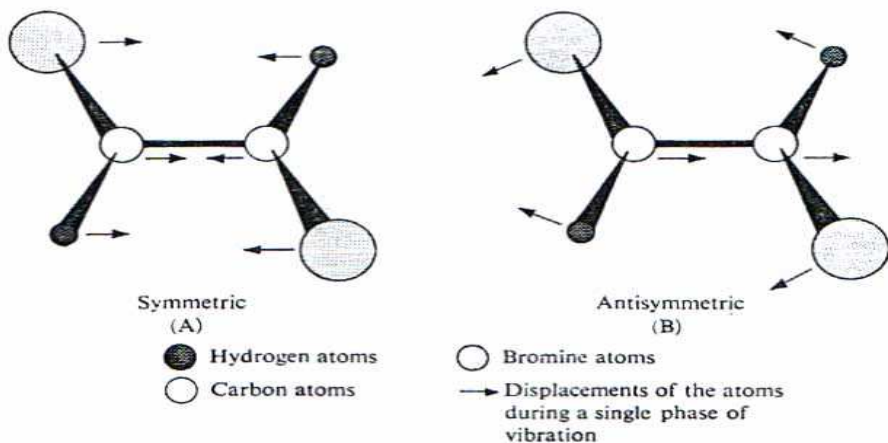


Fig. 2.1 Symmetric and antisymmetric vibrations of *trans*-1,2-dibromoethylene.

ودائما الاهتزازات الرئيسية أما أن تكون متماثلة أو لا متماثلة لمركز التماثل. وتلك الاهتزازات المتماثلة لمركز التماثل هي واحدة لأي متجه ازاحي لكل ذرة أخرى. عندما تعكس عند مركز التماثل مطابقا مع المتجه لذرة المرآة المقابلة شكل (1A.2). وبالنسبة للاهتزاز غير

التمائل كل متجه إزاحة عندما ينعكس سيكون عند مركز التماثل سالب لمتجه الإزاحة الكلية للذرة المرآة. هذا الاهتزاز التماثل لمركز التماثل لا يستطيع أحداث تغيير في العزم الكهربى، وحينئذ العزم الكهربى بصفر للتركيب المتزن، وسيظل ثابت وبقيمة عنصر خلال حركة الاهتزاز. من هنا الإزاحة بواسطة ذرة واحدة سيكون متوازن بواسطة إزاحة لتضاد شكل (1A, 2) مثل تلك الاهتزازات سوف يحدث تغيير في العزم الكهربى، والعزم بصفر عند حالة الاتزان ولكن بالتأكيد ليست بصفر عند اهتزازات أخرى شديدة ويكون مسموحا في الأشعة تحت الحمراء

فأى ذرة لأي جزيء تعتبر ثابتة التارجح حول مواضع مترنة لها. والسعة لتلك الاهتزازات محصورة ما بين (10^{-9} - 10^{-10}) سم وتردداتها عالية (10^{13} , 10^{14} cps) - دورة لكل ثانية. وتلك الترددات لها نفس الرتبة (الدرجة) لقيمة الأشعة تحت الحمراء. وبعض العلاقات المباشرة والمتوقعة موجودة بين حركة الذرات خلال الجزيئات وتأثيراتها على الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها، وحقيقة، تلك الاهتزازات للجزيئات يصاحبها تغير للعزم الثنائى الكهربى (وبالتالى تعرف بالاهتزازات النشطة تحت الحمراء) قد يمتص خلال الرنين الكلى أو جزء للإشعاع الساقط بشرط أن الترددات للأخير ملازمة تماما مع تلك الاهتزازات الداخلية للجزيء.

فلو عينه لجزيء مفرد النوع شععت بسلسلة متعاقبة لحزم أحادية الشعاع لأشعة تحت الحمراء، وتم رسم نسبة الشعاع المار كدالة أما للطول الموجي أو التردد حينئذ يفسر الرسم بناء على جزئية مميزة للحركة الداخلية للجزيء. بالرغم مبدئيا نفتكر أن حركة الذرة ظاهريا صغيرة جدا وربما تراها بالتفصيل بأنها مجموع لعدد من الذبذبات البسيطة لكل تلك الاهتزازات البسيطة التى تشير إلى سلوك عادى للاهتزاز وأي جزيء غير خطى لذرات عددها (n) تمتلك النسبة (3n-6) بينما الخطى يأخذ $3n-5$.

فالاhtزاز الحركي الطبيعي يعرف علي انه اهتزاز حركي وان مركز الجزيء لا يتحرك وان جميع الذرات تحركها تردد علي السطح فيما عدا حالات التصادم الطاقوي (بمعني اهتزاز لاثنين لها نفس الطاقة وفي هذه الحالة تعرف بالطاقة المتفسخة أو المتلاشية degenerate). وأي حركة طبيعية مستقلة عن الآخرين بحيث أي واحد لا تؤثر حركته علي الآخر، ومن هنا فمن الممكن لكي تحدث الاهتزازات باستمرار فان كل اهتزازة تعيد ترددها الخاص بها مرة أخرى إلي حالتها الأولى.

ولنأخذ جزيء البنزين كنموذج C_6H_6 وهو مركب بأوزان بنسبة معدل 12: 1 لكل من الكربون والأيدروجين علي الترتيب هذه الأوزان ممسكة بشكل مناسب بواسطة زنبرك ونفترض الآن أن زنبرك الكربون - هيدروجين شد ببساطة بواسطة تحرك الست أزواج للأوزان إلي حد الهيدروجينات تحرك اثنا عشرة ضعفا بقدر ما من موضع الاتزان مثل الكربون ولو تركت الأوزان للتحرك للخلف فيكون التحرك علي طول رابطة الاتصال. هذا التحرك المشدود سيكون مشابه للنموذج $(-3n)$ 6) لجزيء البنزين أو 30

وبقياس الترددات بالأشعة تحت الحمراء الممتصة، حيث إنها تعين تلك الترددات الميكانيكية لتلك الجزيئات.

الجزيء - كدوار متماسك Molecule as rigid rotator

أبسط نموذج للجزيء الدوار يمكن توضيحه باعتبار ذرتين - بكتل m_1, m_2 - مربوطتان عند مسافة r ثابتة لحبل ثابت واحد الكتل يترك والآخر مربوط. وهذا الشكل بحيث أن المسافة لا تتغير بينهما آيا كانت عملية الدوران .

وفي عملية الدوران الكلاسيكية (التقليدية) تكون طاقة الدوران E للجسم يتم إيجادها من العلاقة -الجسم مربوط .

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad 2- 1$$

حيث (ω) - السرعة الزاوية للدوران، I - عزم القصور الذاتي للنظام حول محور الدوران، كما أن السرعة الزاوية متعلقة بعدد الدورانات لكل ثانية (V_{rot}) إذا العلاقة المرتبطة بالتردد هي

$$\omega = 2\pi V_{rot} \quad 2-2$$

ويتم إيجاد القصور الذاتي بالعلاقة $I = \sum m_i r_i^2$ والعزم الزاوي للنظام بالعلاقة $P = I\omega$

وتعتمد طاقة الدوران علي عزم القصور الذاتي، للنموذج المشدود الدوار إذا:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad 2-3$$

حيث :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_2 \quad \& \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_1$$

r_1, r_2 هما المسافة للكتل من m_1, m_2 من مركز الثقل (r) = المسافة الكلية بين الكتلتين، وبالاستبدال

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad 2-4$$

وإذا أخذنا (u) - التي تعرف بالكتلة المختزلة، ومن هنا فإنه يمكن اتخاذ الدوران لكتلة مفردة حول نقطة عند مسافة ثابتة (r) من محور الدوران - ويعرف هذا النظام بالجسم الدوار البسيط .

وطبقا للديناميكا الكهربائية التقليدية (الكلاسيكية) أي حركة تبادلية داخلية لجزئ تؤدي إلي إشعاع ضوئي فقط لو حدث تغير عزم زاوي ملازم. ويمكن أن يأتي هذا بواسطة نقاط دوران الكتلة الحاملة شحنه أو التي تلازم العزم الزاوي في الاتجاه العمودي لنقطة كتلة الدوران، ويطبق النظام الأخير لكل الجزيئات ثنائية الذرة تلك المراكز لشحنات موجبة أو سالبة منفصلين، وهذا يعني مثل تلك الجزيئات لهم عزم زاوي دائم حيث يقعا في محور متبادل بين الانوية، وخلال الدوران

حدوث تردد V_{rot} لضوء ليخرج علي هيئة إشعاع وبالنسبة لجزئيات تحتوي ذرتين متشابهتين لا يوجد عزم كهربي ولا حدوث لخروج ضوء إشعاعي، هذا يعني فقط لو حدث عزم ثنائي كهربي دائم يحدث امتصاص لترددات أشعة تحت الحمراء وحدث دوران للنظام وحدث دوران أكثر. وتبعاً للنظرية التقليدية فتكون عملية الامتصاص أو الانبعاث لطيف لدوران مستمر والتردد $V_{rot} -$ له أن يأخذ أي قيمة.

وتبعاً لنظرية الكم: عملية الانبعاث للضوء الكمي يمكن أن تتم بناء علي عملية الانتقال للدوران من مستوي اعلي إلي مستوي ادني، بينما الامتصاص للكم، يحدث انتقال من ادني إلي اعلي، ويكون عدد الكم الممتص أو المنبعث هو:

$$V = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} \quad 2-6$$

حيث E', E'' هما طاقتا الدوار سواء من اعلي إلي ادني أو العكس

Harmonic Oscillator

المذبذب التناسقي

أبسط الفروض الممكنة حول شكل اهتزاز الجزيئات الثنائية الذرية هو أن كل ذرة تتحرك أما نحو أو تبعد عن الذرة الاخرى في الحركة التناسقية البسيطة، وهذا يعني أن الإزاحة من موضع الاتزان تعتبر دالة جيب زاوية مع الزمن (\sin)، وبسهولة يمكن اختزال حركة الذرتين لاهتزاز تناسقي (متآلف) لنقطة كتلة مفردة حول موضع الاتزان إلي نموذج لمذبذب تناسقي. وفي الميكانيكية الكلاسيكية (التقليدية): يعرف المذبذب التناسقي كتلة m ، بقوه F مؤثره تتناسب للمسافة x من موضع الاتزان وتوجه ناحية موضع الاتزان. والقوة = الكتلة \times العجلة أي:

$$F = kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad 2-7$$

$-k$ ثابت التنااسب - أو ثابت القوه. والحل هو تفاضل المعادلة

$$\chi = \chi_o \text{Sin} (2\pi v_{osc} t + \phi) \quad 2- 8$$

كما يمكن تعيين تردد الاهتزاز V_{osc} بالعلاقة

$$v_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 2- 9$$

والسعة الاهتزازية X_0 ، ϕ ثابت السطح يعتمد علي العوامل الابتدائية (الحالة الابتدائية)

وتعتبر القوة اشتقاق سالب الإشارة لطاقة الوضع V وتتبع لتلك $F = -kX$ للمذبذب المتناسق، ويوجد فرق :

$$v = \frac{1}{2} kX^2 = 2 \pi^2 m v_{osc} X^2 \quad 2- 10$$

ويمكن تعيين أيضا المذبذب المتناسق كنظام الذي له طاقة وضع تتناسب مع مربع المسافة من موضع اتزانه

والقوة المختزلة المؤثرة بواسطة الذرتين علي بعضها البعض عندما كل منهما يتحركان من موضع الاتزان لها، وتتغير لتغير المسافة البينية بين الانوية. ولو فرضنا ضبط هذه العلاقة، بمعني ذرات الجزىء تؤدي اهتزازات متناسقة، عندما يتركا مسافة ازاحية من موضع الاتزان فبالنسبة لأول ذرة ذات كتلة (m_1) أي أن:

$$m_1 \frac{d^2}{d\tau^2} r_1 = k(r - r_e) \quad 2- 11$$

وبالنسبة للذرة الثانية

$$m_2 \frac{d^2}{d\tau^2} r_2 = k(r - r_e) \quad 2- 12$$

حيث r_1, r_2 مسافة الذرتين من مركز الثقل، $r - r_e$ المسافة بينهما، r_e مسافة الاتزان وبالاستبدال من المعادلة (3- 2) سوف نحصل علي تجميع للمعادلتين علي النحو :

$$\left(\frac{m_2 m_1}{m_2 + m_1} \right) \frac{d^2 r}{dt^2} = k(r - r_e) \quad 2- 13$$

وبإدخال الكتلة المختزلة U والاستبدال عن قيمة (r) ، تحت ظروف مختلفة بالعلاقة $(r-r_e)$ ، حيث r_e - ثابتة المسافة، إذا:

$$U \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = k(r-r_e) \quad 2- 14$$

ومن هنا نجد أن الاهتزازات للذرتين في الجزيء تم اختزالها إلي اهتزاز لنقطة كتلة مفردة بواسطة الكتلة المختزلة (U) ، والسعة لها مساوية لتغير المسافة البينية في الجزيء، وترتبط المعادلة (2-9) بالمعادلة (2-14) ليعطيا المعادلة التقليدية للتردد الاهتزازي للجزيئي للعلاقة (2-15):

$$v_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{U}} \quad 2- 15$$

فلو أن الجزيئي له عزم ثنائي القطبية في موضع الاتزان، ففي هذه الحالة فإن الجزيئي يحتوي لذرات مختلفة. هذا العزم الثنائي القطبي إذا معتمد علي المسافة الخطية البينية، وسيتغير العزم بتغير التردد للاهتزاز الحركي، وبناءا علي أساس الديناميكا الكهربية الكلاسيكية (التقليدية)، سيؤدي إلي انبعاث ضوئي لتردد v_{osc} . وهذا يعني أن المذبذب سيظل ثابت الاهتزاز مع امتصاص ضوء بتردد v_{osc} .

والنظرية الكمية، حيث الانبعاث للإشعاع سيؤدي إلي تغير المذبذب من مكان أعلي إلي ادني حالاته، وعندما يأخذ امتصاص لإشعاع ستكون عملية انعكاسية، ويكون العدد الموجي للضوء الممتص يأخذ العلاقة الآتية:

$$v = \frac{E(v')}{hc} - \frac{E(v'')}{hc} = G(v') - G(v'') \quad 2- 16$$

حيث أن كلا من v' ، v'' - عدد الكم الاهتزازي للحالات الاعلي والادني، ولكي نعين الانتقالات الخاصة التي تحدث. لنأخذ عناصر المنشأ وهي R_x^{nm}, R_y^{nm} ، للعزم القطبي. فالنسبة للمذبذب عناصره بصفر ما عدا عندما يكون العزم الثنائي القطبي دائم التغير عن

الصفير، ويكون v', v'' مختلفا الوحدة. ومن هنا يمكن القول أن قاعدة الاختيار لعدد الكم الاهتزازي للمذبذب التناسقي هي :

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1 \quad 2- 17$$

حينئذ :

$$v = G(v+1)G(v) = \omega \quad 2- 18$$

وهذا يعني أن النظرية الكمية (وكأنها كلاسيكية) والتردد للضوء المشع مساويا لتردد $v_{osc} = C_w$ للمذبذب. وبالنسبة لجزئ يتكون من ذرتين متماثلتين مثل H_2, N_2, O_2, Cl_2 ... هنا يكون العزم الثنائي القطبي بصفر، وبالتالي لا يحدث انتقال بين مستويات مختلفة الاهتزاز، ولا يحدث انبعاث لأشعة تحت الحمراء أو امتصاص، ولو الناتج النظري الموجود لطيف الدوار المتماسك (الصلد) والمذبذب المتناسق قورن مع طيف الامتصاص الملاحظ، سيتم وضع التفسيرات التالية:

- 1- طيف منطقة تحت الحمراء - البعيد. ستكون سلسلة متساوية ومتكافئة الخطوط تقريبا، ويكون طيف دوران، ويدور الجزئ حول محور عمود علي خط واصل النواة بواسطة المركز للكتلة. ويأخذ شكل الجسم الدوار الصلد (المتماسك)، وينتقل ليعطي بين المستويات الدورانية ارتفاعا للطيف.
- 2- طيف منطقة تحت الحمراء القريبة، حيث يتكون أساسا لخط مفرد شديد الكثافة، ويكون طيف اهتزازي، والنواة تقريبا حاملة اهتزازات متألفة علي محور النواة البيني (الداخلي)

طبيعة الاهتزازات المتعامدة (العادية) Nature of normal vibrations

من الواضح يمتلك الجزئ العديد الذرات عده مستويات طاقة اهتزازية، وبالتالي تظهر الاهتزازات النشطة في التحليل الطيفي والترددات الاهتزازية للحزم الأساسية مساوية للاهتزازات المتعامدة التقليدية (الكلاسيكية) للجزئي للمقدار $(3n-6)$ ، وعمليا يعتبر الوضع معقد، حقيقة ليست كل الترددات نشطة لتحدث اهتزازات ويتم

شرح أو تفسير تلك الاهتزازات بناءً علي مرجعية لجزئ آخر معلوم ثلاثي التماثل YX_2 ، انظر الشكل (2-2) بالمحاور x, y, q حيث X - المسافة النسبية من المحور التماسقي للذرة Y مع الاحتفاظ لمركز الكتلة للذرة - X ، q المسافة النسبية للذرتين X علي طول خط الاتصال (الرابط) بينهما. وبأخذ المسافات Q_1, Q_2, Q_3 في الاتجاهات كمحاور ثلاثية حيث $(3n-6)$ تصبح الآن مساوية 3:

$$Q_1 = a_1 y = b_1 q, \quad q_2 = q_2 y - b_2 q, \quad Q_3 = CX$$

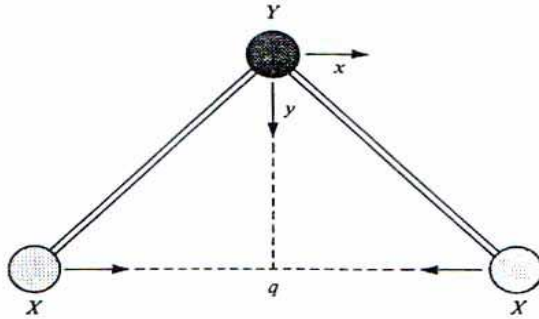


Fig. 2.2 The nature of the normal vibrations of a polyatomic molecule as illustrated by the symmetrical triangular molecule YX_2 .

ويدل هذا علي أن أول اهتزازين عموديين لهما الاهتزاز V_1 ، V_2 ولا توجد إزاحة للذرة Y في اتجاه (X) وعلي أي حال توجد إزاحات q, y ولكن اهتزاز واحد عمودي، وتكون الإزاحة (q) في الاتجاه المعاكس الأخر، والاهتزاز الثالث العمودي للتردد V_3 يميز بواسطة الإزاحة للذرة (Y) في الاتجاه (X) ولا يوجد ناتج لإزاحة في الاتجاه (q) وبالتالي تظل الذرة (X) عند مسافة ثابتة بعيدة عن تحركهم انظر الشكل (2-3) الذي يمثل تلك التحركات .

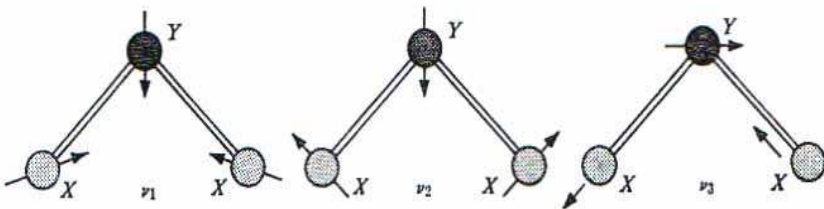


Fig. 2.3 Isolated vibrations of the YX_2 molecule.

ومجموع الحركات الاهتزازية مثلا للجزيئي SO_2 - (YX_2) معقدة ومهما يكن لتلك التعقيدات يمكن المعالجة كمكافئ لوضع يطابق أنواع التذبذبات الثلاث انظر الشكل (2-3). وكل اهتزاز عمودية، تتحرك الانوية الثلاث علي السطح في اتجاه الأسهم، علي الرغم أن الثلاث ساعات اهتزازية ربما تختلف للانوية الثلاثة.

طريقة المجال النهائي Method of extreme field

يمكن تعيين الاهتزازات العمودية بتطبيق طريقة المجال النهائي وتعتمد خاصية الاهتزاز العام أساسا علي الصفة التامة للقوة العاملة (المؤثرة) بين تلك الانوية التي تعين طاقة الوضع للجزيئي بواسطة فرض مجال نهائي للجزيئي المتراكب. وتفسر الطريقة بناء علي جزئ آخر ثلاثي متماثل كمرجع ولنفترض أن القوة المؤثرة بين ذرتين X اكبر من تلك الموجودة بين الذرتين X, Y . ومن الواضح أن نوع الاهتزازات الثلاثة يمكن وصفهم في الشكل (2-4A).

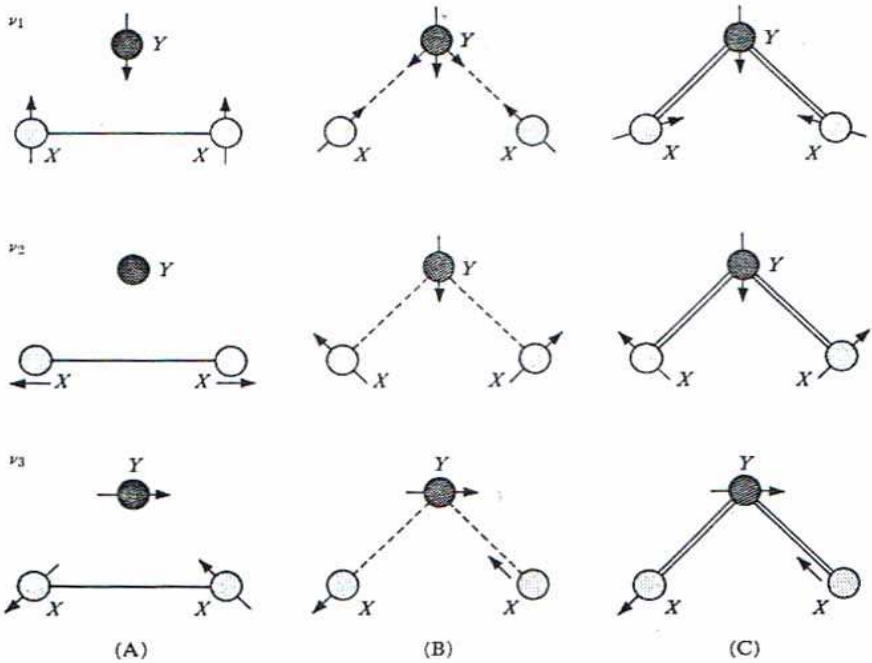


Fig. 2.4 Development of the normal vibrations of the YX_2 molecule; the extreme models.

في الحالة الأولى V_1 - يكون النظام كقضيب متماسك X_2 ، وتهتز الذرة Y نسبياً للذرتين X ، الحالة الثانية V_2 - حيث الذرة Y - ثابتة والذرتين X تهتزان مع الاحتفاظ لبعد كل منهما عن الآخر، وفي الحالة الثالثة V_3 - المسافة بين الذرتين لقضيب متماسك ويحدث تأرجح حول مركز الثقل، بينما الذرة Y تهتز على الناحية اليمين للمحور المتماثل وعلى سطح الجزيء.

والنوع الثاني. حيث الذرة Y مرتبطة مع كل من الذرة X ، وحالة النظام واحد وكأنه مكون من XY انظر الشكل (2-4B) وفي هذه الحالة اهتزاز كل من X ، Y تجاه بعضهما والحالة الثانية V_2 - تتأرجح XY حول مركز الثقل لهما والشكل (2-4C) نجد أن كل ذرة تتذبذب نسبياً للذرة Y وكان احدهم يتذبذب للآخر. والآخر بعيداً في تحركه والشكل (2-4C) يبين الحالات الوسطية بين الحالتين النهائيين والنتائج نجده متماثل مع الاهتزازات العمودية انظر الشكل (2-3).

تقسيم الاهتزازات العمودية (العادية)

Classification of normal vibrations

اقترحت عدة طرق لتقسيم الأشكال وتتضمن احد تلك التقسيمات للجزيئات على اعتماد محور التماثل على اتجاه تغير العزم الشائى الكهربى للجزيئى الذى يلازم الاهتزاز، وهذه التقسيمات تعطي معلومات عن التردد هل نشط أو غير نشط لاهتزاز طيف الأشعة تحت الحمراء للجزيء، وتغير العزم الشائى القطبى إما في اتجاه مواز أو عمودي لمحور التماثل ؟

ولفرض تطابق الأنواع المختلفة للاهتزازات، فقد اقترح ميك Mecke الرمز V المستخدم، وشكل الاهتزازات المتوترة (الملتوية) بالرمز δ وهيئة الاهتزازات (6-3n) لجزيئى يحتوي عدد (n) من الذرات، (n-1) تكافؤ الاهتزازات (2n-5) هي الاهتزازات المشوهة (الملتوية) وتستلزم

الاهتزازات (V) حركة في الاتجاه لرابطة التكافؤ، بينما الاهتزازات δ ترافق بحركة علي الزاوية اليمين لتلك الرابطة ويرمز للاهتزازات العمودية والمتوازية بالرموز σ , π علي التوالي، $(\pi) - \nu$ اهتزاز مشدود متوازي (σ) اهتزاز مشوه عمودي، وبالإشارة للجزء YX_2 فحركة الذرة X في الاهتزاز للتردد V_1, V_2 في اتجاه الرباط $X-Y$ وتشير وكأنها اهتزازات تكافؤ - فالسابق يكون موازيا والأخير يكون عموديا $(\pi), \nu(\sigma)$ علي الترتيب، V_2 - الاهتزازية حيث الذرة X تهتز علي الجانب الأيمن للرابطة $X-Y$ إذا يكون الشكل العام كما هو ملاحظ يتكون من يربط للجزئي ككل.

معطيه كشكل مشدود وفيما بعد يكون موازيا وربما يرمز بالرمز $\delta (\pi)$. لاحظ زوايا جزئ YX_2 والتي يمكن تجميعهم علي النحو:

رموز	ν_1	ν_2	ν_3
اصطلاحية			
رموز ميك	$\nu (\pi)$	$\delta (\pi)$	$\nu (\sigma)$

تقسيمات آخري قد تكون مناسبة للاهتزازات، وهي عندما يمتلك الجزئ مركز تماثل فلو أن الجزئ لا يغير أي صفة متماثلة للجزئ، فبالتالي هو اهتزاز تماثل، ولو الاهتزاز هو انحراف أو انعكاس للجزئ في أي سطح تماثل ونتج عنه تغيير في الإشارة للإزاحة حينئذ يعرف بأنه لا تماثل، وفي بعض الأحيان الاهتزاز المتماثل مضاد التماثل بالاحتفاظ لعملية واحدة. وبالنسبة للاهتزاز التام التماثل، فلا يوجد تغيير مع الاحتفاظ لكل عناصر تماثل النظام. ولو الجزئ كما ذكر سابقا له مركز تماثل فالعزم الشائي القطبي بصفر والاهتزاز في هذه الحالة لا يحدث أي تغيير في العزم الشائي القطبي، ويكون غير نشط في طيف الأشعة تحت الحمراء.

والطرق المستخدمة لتقسيم الاهتزازات النظامية باستخدام نتائج نظرية المجموعات تعتبر قيمة وهامة للجزيئات المترابطة نسبيا، ولنستخدم الرموز A, B لتمثيل الاهتزازات اللا متلاشية **non degenerate** ففي الشكل (A) المتماثل.

وهذا يعني أن إشارتهم لا تتغير بالدوران بالمقدار $2\pi/n$ حول المحور الأساسي n - طيه أو لفه (n- Fold) بينما في الشكل B لا تماثل لهذه العملية.

رموز عديدة تعطي القيمة للرمز (n) لكل حالة كمثال $A_1, A_2, B_1, B_2, \dots$ etc منحلة الضعف تبين بواسطة الحرف (E). ثلاث أضعاف اهتزازات تبين بواسطة الحرف F منحلته. ولو أن الجزيء متماثل المركز فالحروف g, u تستخدم كعلاقة رمزية لتبين أن الاهتزازات متماثلة ولا تماثلة علي التوالي مع الاحتفاظ للغير عند مركز التماثل، وفي بعض الأحيان تستخدم النخبة الأولى للاهتزاز المتماثل علي انحراف في السطح العمودي لمحور الأساس، والنخبة الثابتة الاهتزاز لعملية لا تماثليه.

والأشكال العادية الاهتزاز لبعض الجزيئات البسيطة كما هو واضح في الشكل (5-2) فالدوائر النقط تعني أن الحركة موحدة الخواص (بمعني أنها ليست في اتجاه واحد في سطح الدائرة) والنشاطية واللا نشاطية للصفات الخاصة للاهتزاز ملاحظة في كل حالة.

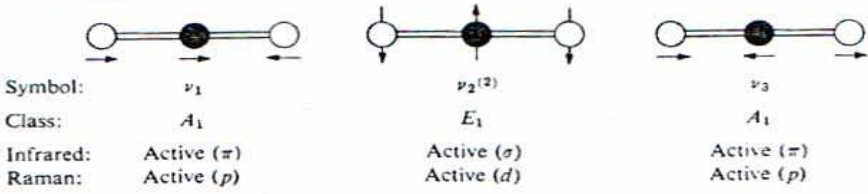
وأما الحروف p, d- تبين خطوط رامن الاستقطابيه واللا استقطابيه علي الترتيب

والسؤال ينشأ علي هذه النقطة الذي يتضمن الإمكانية للحسابات الرياضية للهيئة العادية للاهتزاز في المسألة.

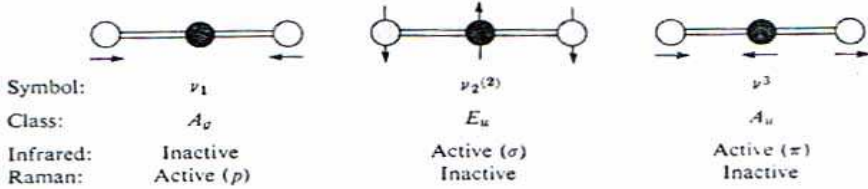
والتركيب الصحيح للجزيئي هو ذلك التردد المحسوب والذي يقابل تلك الظاهرة في التجربة العملية لخطوط الطيف.

اهتزازات منحلة الضعف :

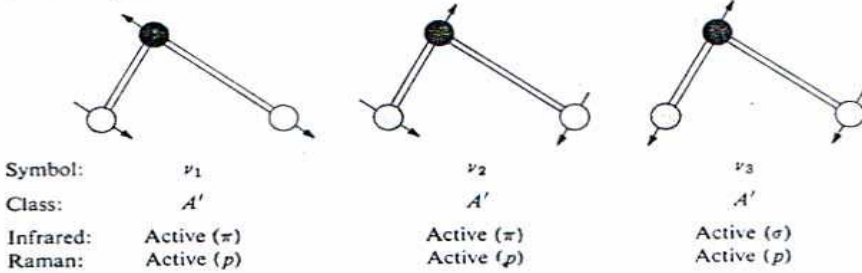
XYZ Linear



YX₂ Linear



XYZ Angular



YX₂ Angular

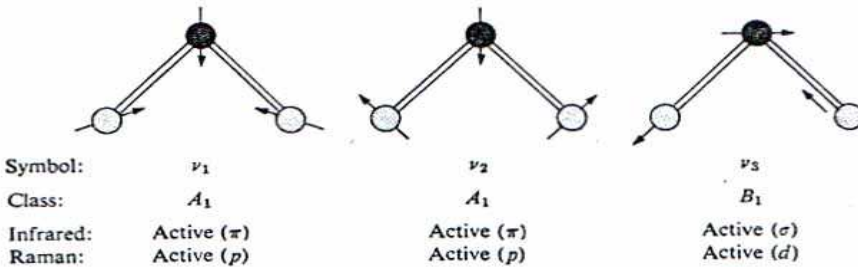
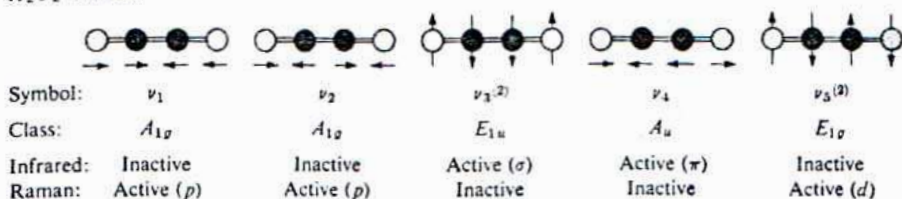
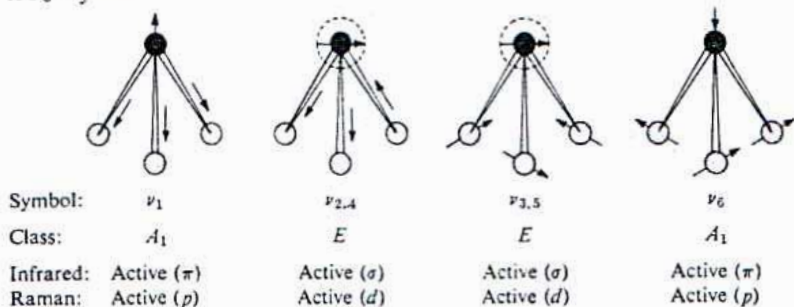


Fig. 2.5 Normal modes of vibrations of some simple molecules.

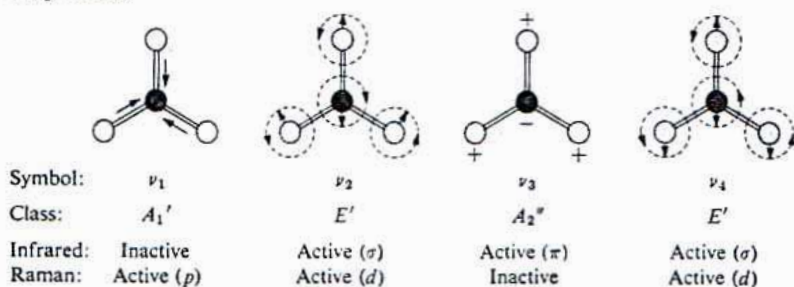
X_2Y_2 Linear



XY_3 Pyramidal



YX_3 Planar



YX_4 Tetrahedral

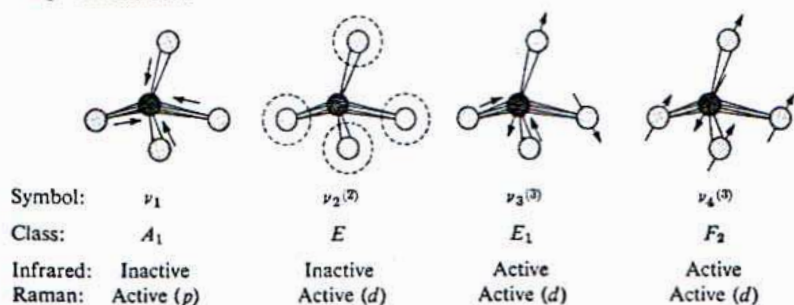


Fig. 2.5 (contd.).

مثال: جزئ الماء يتضمن ثلاث جزيئات لثلاث درجات متساوية - البنزين يتضمن 12 ذرة ومتناسق لأربع درجات متساوية - وتردد هذا الجزئي الموجود مطابق للقيم العملية فلو أن الجزئي تحطم بواسطة الاستبدال كما هو في اورتو - كلوروفينول فإنه يتطلب معالجة عنيفة في الحل لثلاث وثلاثين درجة متساوية. وطرق أخرى مطلوبة لربط خصائص الطيف الملاحظ لتركيبي الجزئي ونجاح هذا الاتجاه قد يتحقق بواسطة التقريب العملي.

ولكي نتفهم الأساس لمثل تلك الطريقة التجريبية فإنه يمكن الإشارة مرة أخرى لمناقشة نموذج الميكانيكية الجزيئية. ولنعتبر نموذج يحتوي فقط لرابطة واحدة مثل C-H، ولنأخذ جزئ الكلوروفورم ChCl_3 فلو تم شد زنبركي C-H ثم تراخي فأوزان الكربون والأيدروجين تهتز بسرعة وبخصائص تردديه معينه وأما وزنه الكلور من ناحية أخرى تعتبر كبيرة بالقدر الذي لا يجعلها تتبع هذا الاهتزاز، تلك هي حقيقة وعلي الأقل لأول تقريب .

والتردد الملاحظ ما هو إلا للرابطة C-H ولكتلتي تلك الذرتين، وعمليا هما مستقلين لاسترخاء الجزئي.

تؤدي تلك الملاحظات إلي المقدمة المنطقية وهو التصريح علي أن القوي الذرية بين ذرة الكربون وذرة الأيدروجين هما دالة لتلك الذرات فقط ووجود الرابطة C-H في الجزئي تؤدي علي الأقل اثنين من الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء، وهما مستقلين لهذا التصور المنطقي.

وسيكون الامتصاص حول 2900Cm^{-1} لعدد مائة من الجزيئات تحتوي (C-H) stretching- وأخري حول 1450Cm^{-1} . ربما نجد تأكيدات إضافية وذلك بدراسة طيف الامتصاص للجزيئات من الاستبدال لذره الأيدروجين بذره الديوتيريوم (اثنين) والمعالجة الرياضية

تبين أن تردد C-O يمكن إيجادها بالمعادلة $v_{C-D} \sqrt{2} = v_{C-H}$ وسيكون التردد عند المنطقة 2100 Cm^{-1} لهذا الرباط .

Suggested Reading

- 1- R. P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962, Chaps. 4, 7, and 10.
- 2- W. J. Potts, Jr. Chemical infrared spectroscopy, Volume 1, Techniques. Wiley, New York, 1963, chaps. 2 and 8.
- 3- G. Herzberg, infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand, Princeton, new Jersey, 1945
- 4- A. J. Sonnessa, introduction to molecular spectroscopy, Reinhold, New York, 1966.

الباب الثالث

جهاز قياس الطيف النسبي

للأشعة تحت الحمراء

The infrared spectrophotometer

تحتوي الأدوات المستخدمة في الكشف لأشعة تحت الحمراء نفس الأساسيات الضوئية لتلك المستخدمة في أجهزة الطيف فوق البنفسجية والمرئية. هذه وسائل خاصة موجودة في بيانات منطقة تحت الحمراء والمناقشة المختصرة لجهاز الأشعة تحت الحمراء سوف تسعد الكيميائي مع المبادئ الأساسية لتصميم الأدوات كما في معظم الأدوات الشائعة والمتاحة. فكما في الأشكال الأخرى لأجهزة الطيف، فالأدوات المستخدمة في منطقة الأشعة تحت الحمراء - فالمكونات الميكانيكية والكهربائية هي مصممة لتحويل تغيرات الطاقة الصغيرة جدا الناشئة عن امتصاص عينه إلى مسجل طيف.

الخصائص الضوئية (البصرية) لجهاز الطيف النموذجي :

Optical characteristics of the typical spectrophotometer

ثلاث مكونات رئيسية لكل أجهزة الطيف الحديثة وهي منبع للأشعة تحت الحمراء والتي تزود لضوء متوهج ساقط علي العينة تحت الدراسة، أحادي التشتت monochromatic الذي يشتت الطاقة إلي عدة ترددات بواسطة ثقب متعاقبة، لتختار حزمة ضيقة التردد للفحص بواسطة المكشاف والمكون الأخير الذي يحول طاقة حزمة التردد إلي إشارة كهربائية والتي تضخم بقدر كاف للتسجيل، هذا المكون التخطيطي كما في الشكل (3-1)

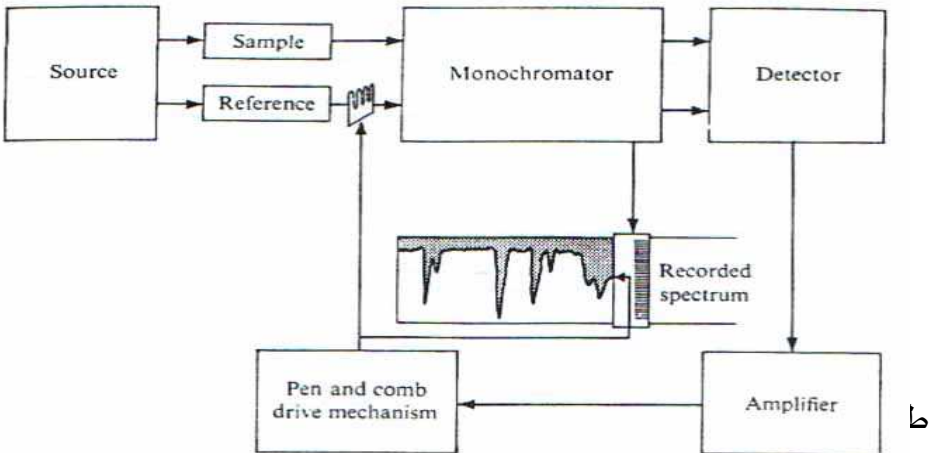


Fig. 3.1 Components of a typical double-beam infrared spectrophotometer.

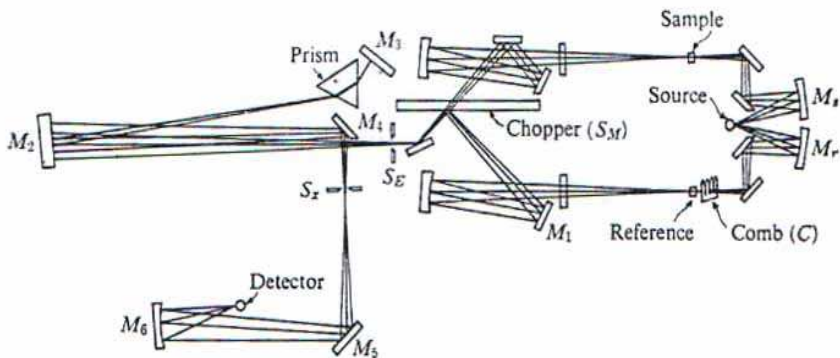


Fig. 3.2 Typical optical path of an optical null, double-beam infrared spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

الطريقة: تعكس المرايا M_S , M_R الأشعة تحت الحمراء للمنبع لتعطي شعاعين متماثلين يسלטان مباشرة علي خلية العينة و خلية المرجع علي الترتيب (M_S - Sample, M_R - Reference) والخارج من خلال كل خلية سيسلط إلي مرآة قاطعة (S_M) - Chopper بعد عدة مناشير أخرى بزوايا مختلفة، هذه المرآة دوارة تمدد طاقة إشعاعية من العينة إلي قاطع داخلي غير منفذ S_E ، والطاقة الإشعاعية النافذة من الخلية المرجعية تسلط بمرآة أخرى M_1 بعد مرور الشعاع قبلها من خلال عدة مناشير أخرى، يسقط الشعاع المنعكس من المرآة M_1 إلي النصف المؤخر (للخلف) للمرآة الدوارة S_M وعموما عمل هذا النظام هو تسليط شعاع سريع ومتعاقب، تجميع الأشعة وتعكسها إلي منشور أو بالتناوب إلي حاجز شبكي، يمر الإشعاع من المنشور (P) - Prism الذي ينعكس من المرآة M_3 ، M_3 معلقة علي قاعدة متحركة، حيث تدور لتكيف الإشعاعات المختلفة للأشعة المنتشرة لتعيدها مرة أخرى من خلال المنشور P. وكأنها ترد مرة أخرى الأشعة الساقطة عليها إلي مرآة أخرى M_2 مرآة (Littrow) لتعكس الشعاع إلي M_4 ، حيث تمرر الأشعة المعكوسة من M_4 لتمر خلال منفذ ضيق S_1^1 - ليخرج الشعاع

إلى M_5 ومن M_5 إلى المرآة M_6 ثم إلى المكشاف ليكون بعد ذلك ذات تردد خاص.

Sources of infrared radiation مصادر الأشعة تحت الحمراء

يوجد مصدران للأشعة تحت الحمراء يمكن اتخاذهما للدراسة، هذه المواد أما أن تكون مواد عاكسة مقاومة للحرارة (التوهج الحراري) أو ملف سلك نيكروم (نيكل - كروم) nichrome - وهو حساس للتوهج، ومن هذا المصدر يتم إشعاع بأطوال موجيه موزعه دالة لحرارة المادة. انظر الشكل (1-6) وأيضا مماثل للمنحني الجسم الأسود المشع الشكل (3-3).

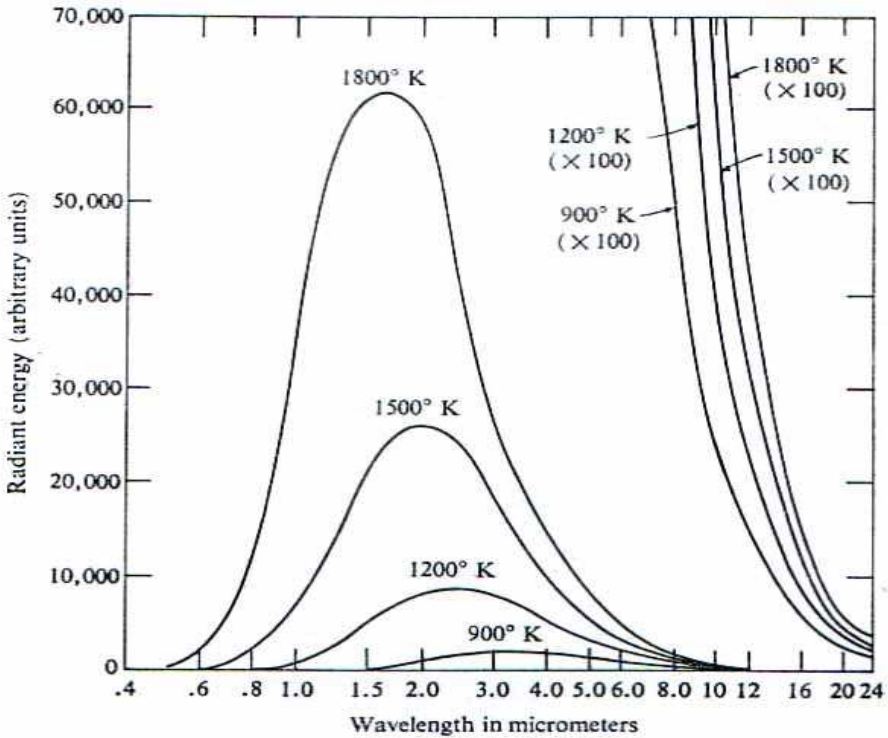


Fig. 3.3 Radiant energy emitted as a function of wavelength for a black-body radiator at several temperatures.

وكما هو ملاحظ وضع كمية الإشعاع متعمدة علي الحرارة وتوهج المادة وكمية الطاقة الإشعاعية تتردد بسرعة كدالة للطول الموجي علي

كل جانب لأقصى وضع لهذه الطاقة وطبقا لقانون استيفان - بولتزمان Stefan-Boltzmann أن كمية الإشعاع تتغير مع درجة الحرارة للأس أربعة، وبالتالي ينشئ هذا المتبع مسألتين رئيسيتين :

أولاً: التغير في الكثافة مع الطول الموجي أو التردد الذي يجب أن يلاءم القادم لكي يأخذ بيان لطيف خط مستقيم.
ثانياً: الاستجابة العالية للمادة الحرارة المنبع التي يجب التحكم فيها بعناية .

وبالنسبة لمواد المنبع المقاومة للصهر، وهج نيرنست و جلوبر هما المواد المستخدمة تجارياً (Nernst- Globber) وعموما وهج نيرنست و جلوبر عبارة عن أنبوب مفرع لأكاسيد الزركونيوم واليتيريوم الذي يمكن أن يستحث حتى 1750°C - وعلي الجانب الآخر قضيب - جلوبر يسخن كهربياً للبيده من كريد السيلكون - حيث يعمل عند درجات حرارة ما بين 750°C و 1200°C وبالنسبة لوهج نيرنست وهو المفضل عن الأول حيث يعمل عند درجات حرارة عالية ولا يحدث اختزال خلال الفترة الزمنية له (أكاسيد الزركونيوم واليتيريوم) .

وفي المنطقة القريبة للأشعة تحت الحمراء عند المنطقة 4000Cm^{-1} ، حيث تقع المشكلة من اللبنة من نوع مادة التتجستين في أجهزة الطيف المرئية لتعطي أشعة مستمرة حتى فوق 3333cm^{-1} و اقل من ذلك التردد يكون ليس له تأثيراً وهذا بسبب الأشعة المنبعثة من غلافه زجاج اللبنة، وتعتبر تلك اللبنة هي المناسبة والمستخدمه حتى 5000Cm^{-1} .

Optical materials

المواد البصرية

الإلحاح المهم هنا في ضرورة المواد العاكسة، المنفذة، المشتتة، لأشعة تحت الحمراء من المنبع وحتى المكشاف أخيراً لكي نحصل عن التفاعل الداخلي للمادة تحت الدراسة وباختيار ترددات أو أطوال موجية للطاقة الإشعاعية تحت الحمراء، ومن غير الملائم أن معظم المواد لا تمتلك

الصفات المطلوبة لتحقيق الغرض (القريبة لمدي تلك المنطقة) ومهما يكن مثل تلك المواد البصرية الكوارتز الطبيعي أو المصنع المستخدم في الأشعة فوق البنفسجية لنفاذ الأشعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة حتى 3300Cm^{-1} ، شكل (3-4) .

والشكل يلخص خصائص الامتصاص لعدد من المواد الشائعة مقابل الطول الموجي لها ، ومن الشكل التخطيطي أن المنطقة العمومية تحت الحمراء في المنطقة من المدي 660Cm^{-1} وحتى 4000Cm^{-1} ، احدهما هو المستخدم الجيد ومن الصعب أن يعطي معلومات غير دقيقة ، مثل تلك المواد ، مواد بلورية ايونيه- تساهميه شبكية مثل NaCl ، KBr ، AgCl وبرومو ايوديد الثاليوم.

ووجهت صعوبات أخرى عندما اخذ الباحثين بفحص خصائص تشتت هذه المواد شكل (3-5) هذه المواد لها خصائص جيدة النفاذية جيدة التشتت عند جزئية معينة محدودة لمنطقة الطيف ولذا أجهزة الطيف تمتلك مناشير لا تحقق انحلالا عاليا حتى عند اعلي منطقة للتشتت لكل مادة في أدوات المنشور. لمثل هذا العديد من الأدوات المصنعة تستخدم مناشير تمتلك تغيرات داخلية لإيجاد اعلي انحلال في المنطقة المنتقاة للطيف .

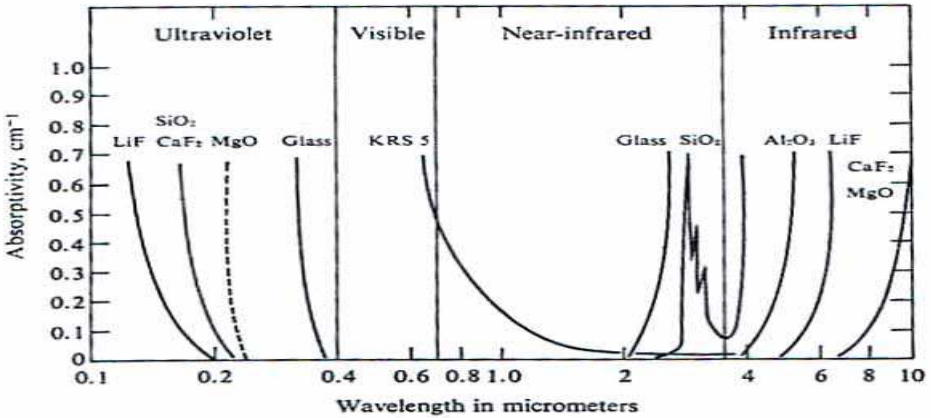


Fig. 3.4 Absorption of electromagnetic radiation as a function of wavelength for a number of optical materials.

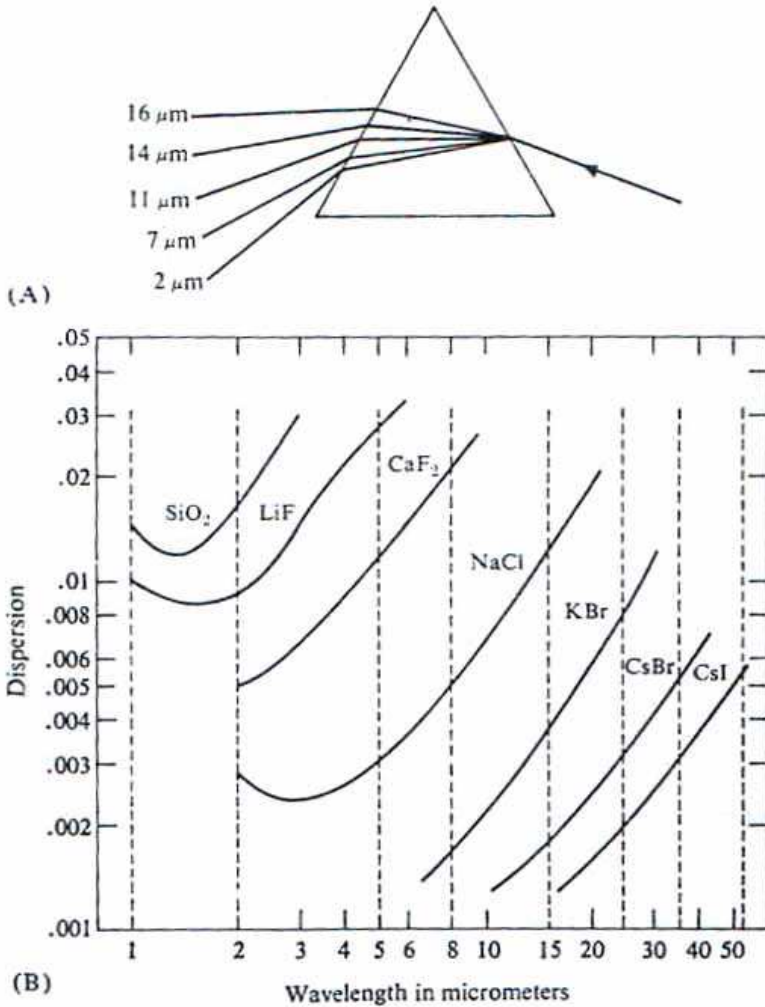


Fig. 3.5 Dispersion of infrared radiation as a function of wavelength for a number of common optical materials used in the various ranges of the infrared region. (A) Dispersion of infrared radiation by a prism. (B) Dispersion of common prism materials.

Detection system

أنظمة الكشف

يوجد ثلاث مكشافات مستخدمة في جهاز الطيف للأشعة تحت

الحمراء وفي المتناول تجاريا كالتالي :

1- مقياس الطاقة الإشعاعية الحرارية bolomtus

2- Thermocouple المزدوجة الحرارية

3- Golay خلية هوائية

وكل السوائل مبنية علي تأثير الناتج الحراري عندما تلاحظ الأشعة تحت الحمراء من الشعاع الساقط والمكشاف حينئذ مهياً لأي تردد، ومناسب لأي ناتج، وعموما يجب أن يمتلك منطقة صغيرة حساسة، ادني سعة حرارية، ثابت زمني سريع، عال الحساسية الحرارية، ادني مستوي صوت وكذلك لا انتقائية امتصاصية لكل الترددية لأشعة تحت الحمراء.

ومقياس الطاقة الحرارية مقاوم حساس للحرارة بوضوح انظر الشكل (3-6) عبارة عن شريحتين من معدن نبيل أو مواد مقاومة للحرارة تتضمن جزء معدني نشط لوحدة الكشف. هذه المعادن مرتبطة أو متصلة بإحكام بأحد الرقائق المعدنية واقية من الشعاع الساقط. هذا يسمح احد الجوانب لهذا المزدوج المعدني لان يكون مرجعياً أو معوض للقدرة علي المقاومة .

تؤلف هذه العناصر من ذراعين لدائرة لقنطرة ويستون مترنة. فكلماً يمتص الحساس لأشعة الطيف الساقطة تصبح القنطرة غير متزنة، هذه الإشارة القادمة تكبر ثم تقاس، مقدار تزويد الطاقة لمكشاف هذا النوع اقل من 10^{-10} وات وتكشف من جانب آخر الضوضاء الملازمة والمصاحبة لنظام الدائرة الالكترونية .

لنفس الخصائص وللحصول لأفضل مدي استجابة للإشارة وهو مكشاف الحرارة المزدوج انظر شكل (3-7) شريحة معدن حامل سوداء متصلة أو ملحومة باثنين من مواد حرارية كهربية. واللون الأسود لتحسين امتصاص الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها. هذه الوحدة موضوعة في صندوق مفرغ لتقليل كمية الحرارة المفقودة، ولها شباك منفذ للأشعة تحت الحمراء وهي شريحة رقيقة من بروميد البوتاسيوم لسماح مرور الأشعة إلي المعدن الرقيق (رقائق المعدن) .

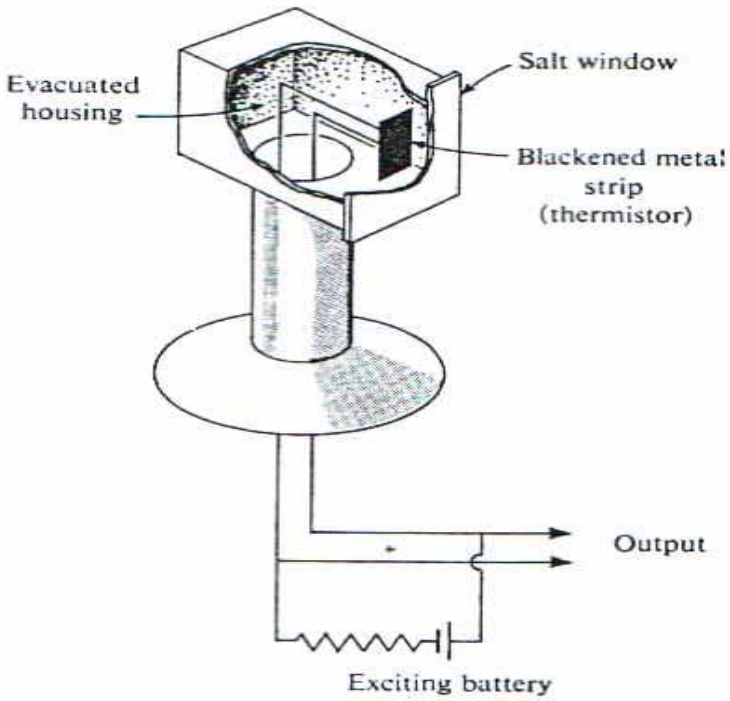


Fig. 3.6 Typical construction features of a bolometer detector.

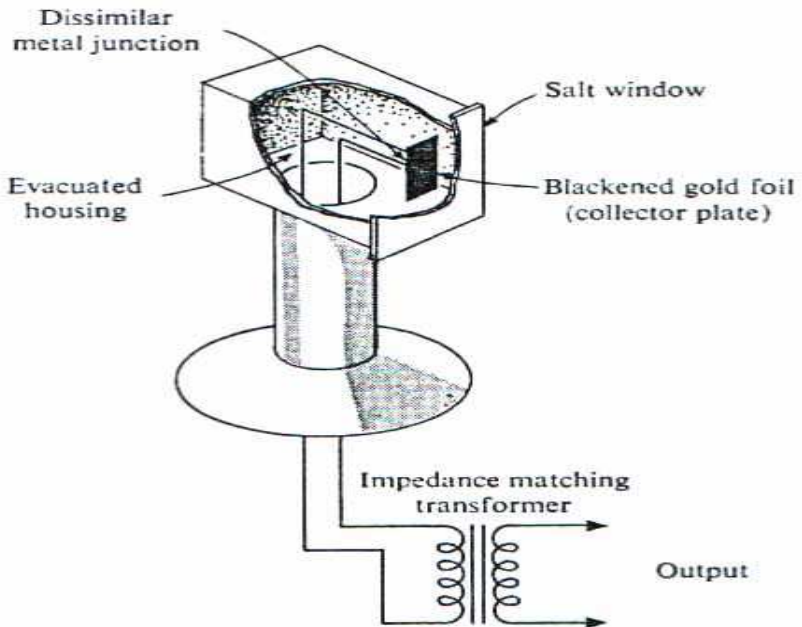


Fig. 3.7 Typical construction features of a thermocouple detector.

والشكل التفصيلي وأنظمة المكشاف الحساسة المستخدمة تجارياً (مصدر مزود بطاقة تقريباً 10^{-11} وات) وهو خلية Golay - جولاي، انظر الشكل (3-8) المستخدم لتمدد الغاز كوسيلة حساسة كلما يمتص طاقة إشعاعية فإنه يتمدد إلي حجرة الهواء المضغوط ليحل محل القابل للتكيف مظهر الغشاء، ويحدث الضوء الساقط المتركز علي سطح المرآة للغشاء صورة لشبكة ذات خطوط أفقيه لتلك الشبكة، وعند توافق الصورة والشبكة ستكون كثافة الضوء المنتقل إلي الخلية في أقصى صورة لها، وكلما يتمدد الغشاء تستبدل الصورة وتقل نفاذيه الضوء، وبدقة يمكن قياس أي إزاحة حتى 10^{-9} ، وهذا النوع من المكشاف هو أعلى مكشاف حساس.

المنشور والحاجز الشبكي

وبوضوح من المناقشة القادمة، وظيفة المنشور لهامة أو الحاجز الشبكي خلال أو داخل الأحادي الإشعاع monochromatic. وإجراء التشتت للإشعاع من المنشور علي مؤشر الانكسار، تتغير مع تغير التردد للإشعاع. وباختيار مادة منشور مناسبة ستؤدي إلي تحسين تحليل الطيف المراد الحصول عليه لمنطقة الطيف المختارة، جدول (3-1) يعطي ملخص لأطوال الموجات المستخدمة، ومدى التردد لبعض المواد الأكثر شيوعاً. مع ملاحظة لأقصى كفاءة وادنى تردد

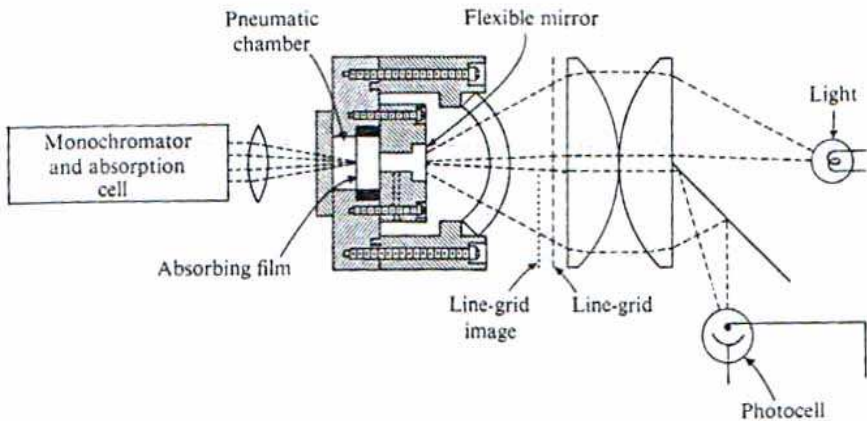


Fig. 3.8 Schematic diagram of a Golay detector.

ومن دراسة الجدول (3-1) نلاحظ أن أساس دوران الاهتزاز يقع في المنطقة من 4000Cm^{-1} وحتى 650Cm^{-1} ، كما أن منشور كلوريد الصوديوم هو الأكثر شيوعاً واستخداماً.

جدول (3-1) مدى أقصى عمل مواد المنشير

<i>Material</i>	<i>Frequency Range (cm⁻¹)</i>	<i>Wavelength Range (μm)</i>
NaCl	5000- 650	2- 15.4
KBr	1100- 385	9- 26
LiF	4000- 1700	2.5 – 5.9
CaF ₂	4200- 1300	2.4- 7.7
CsBr	1100- 385	9- 26
CsI	1000-200	10- 50
Glass	Above 3500	Below 2.9
Quartz	Above 2860	Below 3.5

وعند الاستخدام لتلك المادة، التغيرات الداخلية للمنشور لا تكن ضرورية للمنطقة من حيث أن معظم المركبات العضوية تمتلك عدد أكبر لحزم الامتصاص، ولنا أن نلاحظ بصريات كلوريد الصوديوم تستخدم لتقييم كل التردد المسجل وقيم الطول الموجي للشكل الاهتزازي لمعظم مجموعات الدالة للمركبات العضوية.

ومع استخدام كلوريد الليثيوم أو الكالسيوم وذلك للمجموعات (O-H)، (N-H)، (C-H) في المدى 400Cm^{-1} وحتى 2500Cm^{-1} ، KBr لتحليل C-Br أو CsX. انظر الأشكال (3-9)

كما أن من أكثر المواد الشائعة والمستخدم في الشكل العضوي للمواد المستخدمة كمناشير وقلها تكلفة والمتاحة تجارياً، هو الخط الشبكي لدراسات IR انظر الشكل (3-10) وهي تعكس IR بتنفيذ للرتب Cm^{-1} n تبعاً للتقدم n، 2n، 3n، Cm^{-1} nn، حيث n الرتبة الأولى للانعكاس، 2n- الرتبة الثانية للانعكاس وهكذا....

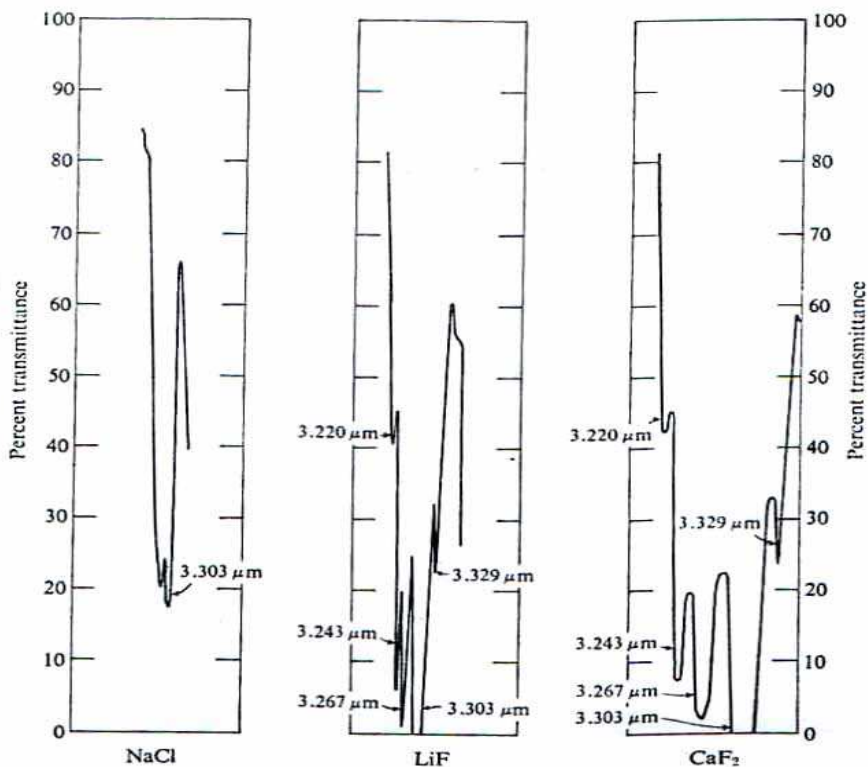
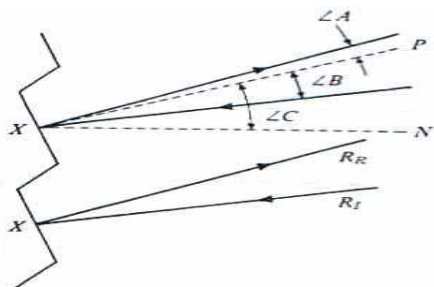


Fig. 3.9 Resolution of the aromatic carbon-hydrogen stretching bands by various prism materials. The sample, polystyrene, was examined as a thin film.



First-order diffraction of infrared radiation by a grating, where: $\angle A$ is the angle between a perpendicular to the surface groove and the diffracted ray; $\angle B$ is the angle between the normal line (perpendicular to the unblazed surface) and the incident ray; $\angle C$ is the blaze angle. When $\angle A = \angle B$, the intensity of the diffracted ray will be at a maximum (maximum grating efficiency).

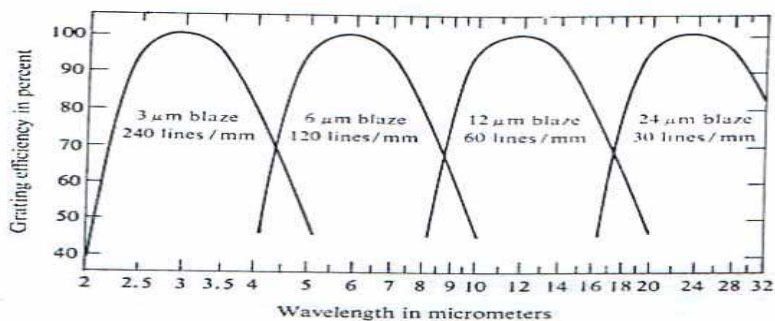


Fig. 3.10 Dispersion of infrared radiation by a diffraction grating.

وعملها تهمل الرتبة غير المطلوبة باستخدام منشور معلوم أو بمرشح ضوئي شكل (3-11) ويتم اختيار الشبكة كبديل لمرآة ليترو Littrow وفي شكل (3-12) يبين مسار الضوء لأداء الحاجز الشبكي النقي .

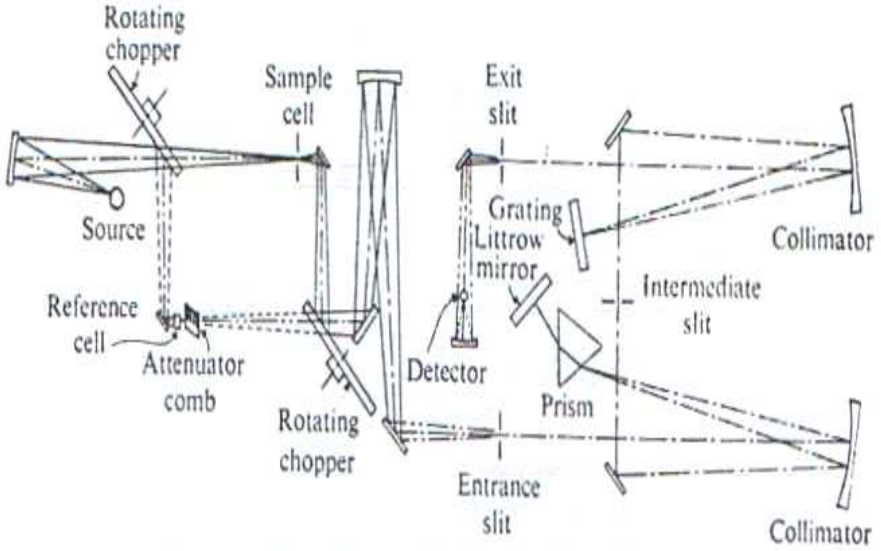


Fig. 3.11 Typical optical path of a prism-grating spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

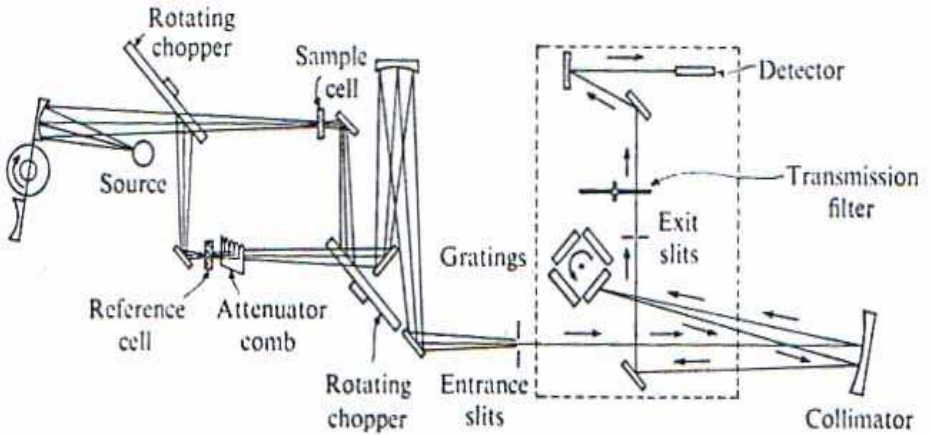


Fig. 3.12 Typical optical path of a grating spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

Slit function

وظيفة القاطع الطولي

من الدراسات السابقة يمكن للقارئ أن يستنتج أقصى عمل للقاطع يمكن الحصول عليه هو شق طولي ضيق جدا، وحيث الشعاع الضيق هو الأكثر كفاءة. ويمكن أخذه بواسطة المنشور، وكلما كان الشق الطولي الخارج أكثر دقة سيكون أكثر مدي لتردد صغير جدا من الطيف المنتشر المسلم به إلي المكشاف، وبالتالي حدوث اعلي إمكانية تحليل جيدة شكل (3-12).

Resolution

التحليل

كما ذكر سابقا: يعبر عن التحليل وهو قابليه جهاز قياس شدة الضوء النسبية ليصنف الأطوال الموجية الطيفية القريبة (المتجاورة) أو الترددات، وهي علي العموم مرتبطة بقاطع عريض (بمعني تحليل عال لمنطقة طيف ضيقة النطاق). فلو اعتبرنا طول موجي خاص أو تردد في الطيف، ونطاق شق الطيف يزداد خطيا مع أي زيادة في النطاق الفيزيائي للقاطع الخارجي. من هنا فان طاقة الإشعاع الواصلة المكشاف تتناسب مع مربع نطاق القد الفيزيائي، وللوصول لمستوي صوتي ثابت لتسجيل الطيف تكون سرعة استجابة نظام القلم قليلة ولكي نسجل طيف بدقة مناسبة (بمعني أن حركة القلم تظهر النفاذية الحقيقية للعينة) ومن الضروري إعطاء فترة طويلة من الزمن لمسح الطيف شكل (3-13).

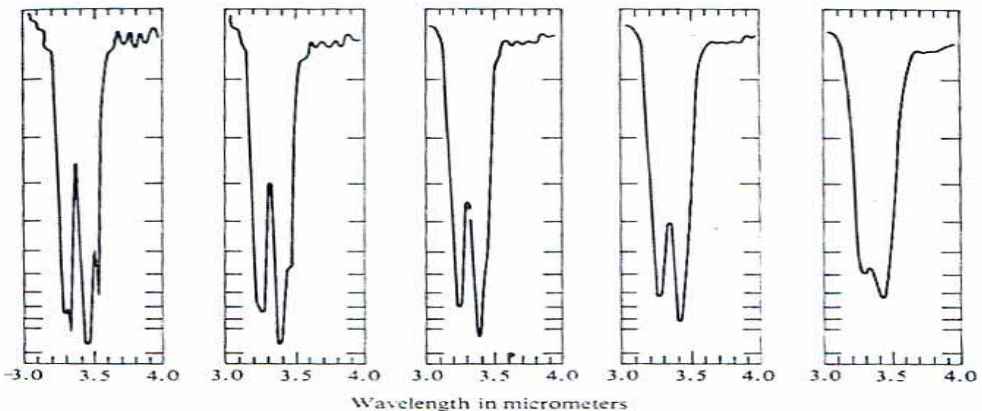


Fig. 3.13 Change in the positions and intensities of recorded absorption bands as a function of physical slit width. The region shown is the C—H stretching region of polystyrene, examined as a thin film. The spectra were recorded at comparable pen response times and constant scanning speed.

وتتناسب الإشارة لعدة متغيرات وتشمل :

- 1- كفاءة النفاذية للمواد البصرية .
- 2- مربع نطاق القد الفيزيائي (الشق) .
- 3- طاقة المنبع عند الطول الموجي المطلوب .
- 4- الانتشار للمنشور أو الشبكة .

جميع المتغيرات الاخرى ثابتة مع تصميم الجهاز والاختيار من 1 وحتى

4 معتمدة علي توضيح من الكيميائي علي أساس الاحتياج المطلوب في المسائل .

مثلاً: النطاق الطولي للقد الفيزيائي رقم (2) ، عموماً يمكن أن

يتغير ويمكن أن يثبت بواسطة الكيميائي (المستخدم) ، (3) والخاصة بالإشعاع الذي يمكن التحكم علي نطاق ضيق بواسطة الكيميائي.

Suggested reading

- 1- W. J. Potts, Chemical Infrared Spectroscopy, Vol. 1, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 2- Synthetic Optical Crystals (revised). The Harshaw Chemical Company, Cleveland, Ohio, 1955.
- 3- J. Strong, " Resolving Power Limitations of Grating and Prism Spectro-photometers," J. Opt, Soc, Am.,39 (1949), 320
- 4- V. Williams, " Infrared instrumentation and techniques, " Rev. Sci. instr.,19 (1947), 135.
- 5- J. Strong. Concepts of Classical Optics. Freeman. San Francisco, Calif., 1958.
- 6- N. L. Alpert in IR, Theory and practice of infrared spectroscopy, by H. A. Szymanski. Plenum Press, New York, 199\64.
- 7- R. P. Bauman , Absorption spectroscope. Wiley, New York, 1962.
- 8- W.BRUGEL, An Introduction to Infrared Spectroscopy. Wiley, New York, 1962.



الباب الرابع

تقنيات الأشعة تحت الحمراء

Infrared techniques

تمتص معظم المركبات العضوية في منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء والمطلوب من خلال المعلومات لطرق شائعة المستخدمة للحصول علي خصائص امتصاصية المادة الخاضعة للتحليل.

من بين المركبات التي لا تمتص عند كل المناطق المرئية وفوق البنفسجية والتي تعتبر مركبات شائعة مثل المذيبات وهو عدد لا بأس به. ونظرا هذه ليست الحالة في منطقة أشعة تحت الحمراء، لذا يجب استنباط طرق لمواجهة الفقد في المعلومات المعتادة التي تلاقي في فحص المواد في المحلول وخصوصا مع الأصلاب. والطرق المستخدمة للتغلب علي هذا النقص يمكن تلخيصه كما يلي: مركبات يمكن أن تدرس في أكثر من مذيب، لأخذ أفضل امتصاص لكل مذيب مستخدم. كما تدرس مواد أخرى بدون مذيبات مثل السوائل، مساحيق، الأفلام، البلورات المفردة، وأخيرا مساحيق يتم طحنها في الزيوت المعدنية أو سوائل ثقيلة الكثافة أو هاليدات غير عضوية (بروميد البوتاسيوم) ويتم ضغطها علي هيئة قرص شفاف، عينات أخرى يمكن ضغطها علي أو امتصاصها علي أفلام مثل عديد ايثلين، الأصلاب غير المتبلره amorphous لتعطي شريحة رقيقة السمك طبقات (رقائق) أو ترسيبات يمكن دراستها بواسطة الانعكاس مفضلا ذلك عن النفاذية. مواد يمكن دراستها بعد تحليلها من ناتج التحلل. كذلك عينات يمكن تكثيفها عند درجات حرارة منخفضة من سطح غازي علي شبك شفاف.

Solid samples

العينات الصلبة

لكي يتم إجراء فحص المواد الصلبة في منطقة الأشعة تحت الحمراء يجب ترقيقها، أو تصهر أو تسخن إلي سائل. وتنتشر أو تنتشر في قرص لهايد غير عضوي، أو يسحق ويرش علي سطح دايم ثم يدرس بتقنيه معامل الانكسار أو بإذابته في عدة مذيبات والفحص للمواد المسحقه

غالباً تسبب تشتت للأشعة تحت الحمراء الساقطة، وأما المواد غير الصلبة (اللدنة) غير متبلره يمكن أن ترسب كفيلم من المحلول المنصهر، وعادة لها جزء انكسار مفقود.

تقنية الخلطة (تقنية تدفئه الخلطة) Mulling techniques

وجدت معظم المواد العضوية، الزيت المعدني المكرر (Nujol) يعتبر كسوائل مناسبة لتثبيت العينات المسحوقة العالقة. الزيت المعدني عبارة عن مخلوط لهيدروكربونات مشبعة طويلة السلسلة، لها أربع مناطق امتصاصية تتراوح ما بين 5000Cm^{-1} وحتى 650Cm^{-1} كما هو مبين في الشكل (4-1)، والطيف لمجموعة (C-H) عند 2550cm^{-1} - 3000cm^{-1} ، وشكل الرباط. عند 1468Cm^{-1} ، 1379Cm^{-1} ، وظهور رابطة مفلطحة ضعيفة الاهتزاز متأرجحة لمجموعة $-\text{CH}_2-$ عند 720Cm^{-1} ، واهتزازات أخرى غير مرئية وهذه نسبياً امتصاصات ضعيفة وعدم كفاءة معلق الزيت المعدني (نيوجول) يظهر للقارئ مباشرة وليس من الممكن فحص اهتزازات (C-H) الأليفاتية في العينة بسبب الامتصاص في الوسط المعلق وبالنسبة للمواد العطرية (الحلقية) مثل تلك الأوساط هي المستخدمة بشدة للمجموعات الدالة وعندما يتطلب الأمر بالتحليل لمجموعة C-H تستبدل الهيدروكربونات الهالوجينية لنيوجول كوسط عالق وعادة يستخدم سداسي كلورو بيوتادايين كمواد بالتأوب.

والطريقة العامة الأكثر شيوعاً المستخدمة والتي يتم فيها أولاً طحن العينة إلى مسحوق ناعم أما بالاستخدام بين أسطح زجاجية أو مطحنه من العقيق agate mortar مستخدماً مقبض هون Pestle أو مستخدماً أدوات ميكانيكية للسحق يضاف بعض نقاط لعامل معلق، وبالطحن بين أقراص من كلوريد الصوديوم على هيئة شطيرة Sandwiched حيث تضغط الأقراص مع بعضها للحصول على فيلم رقيق (يحذر وجود هواء)، ثم يوضع القرص في حامل لخلية مناسبة مخصصة ثم تجري

عملية المسح الطيفي، وفي بعض الأحيان تستخدم أذابه الصلب في مذيب طيار ثم بالطحن لعينه الصلب المترسبة، هذه الطريقة في بعض الأحيان تختزل المجهود المطلوب لطحن العينة، والطريقة الثانية في عمليات الطحن نسبيا للمواد اللامتبلره مثل البوليمرات يستخدم الثلج الجاف ولهذا فان حجم صغير كاف يمكن استخدامه وفي معظم الأحيان تلك المواد سهلة الكسر عند درجات حرارة منخفضة عموما كل الطرق ليس لها تحسن أو تقدميه وهذا بسبب أن تلك العينات يمكن أن تمتص رطوبة خلال عملية الطحن.

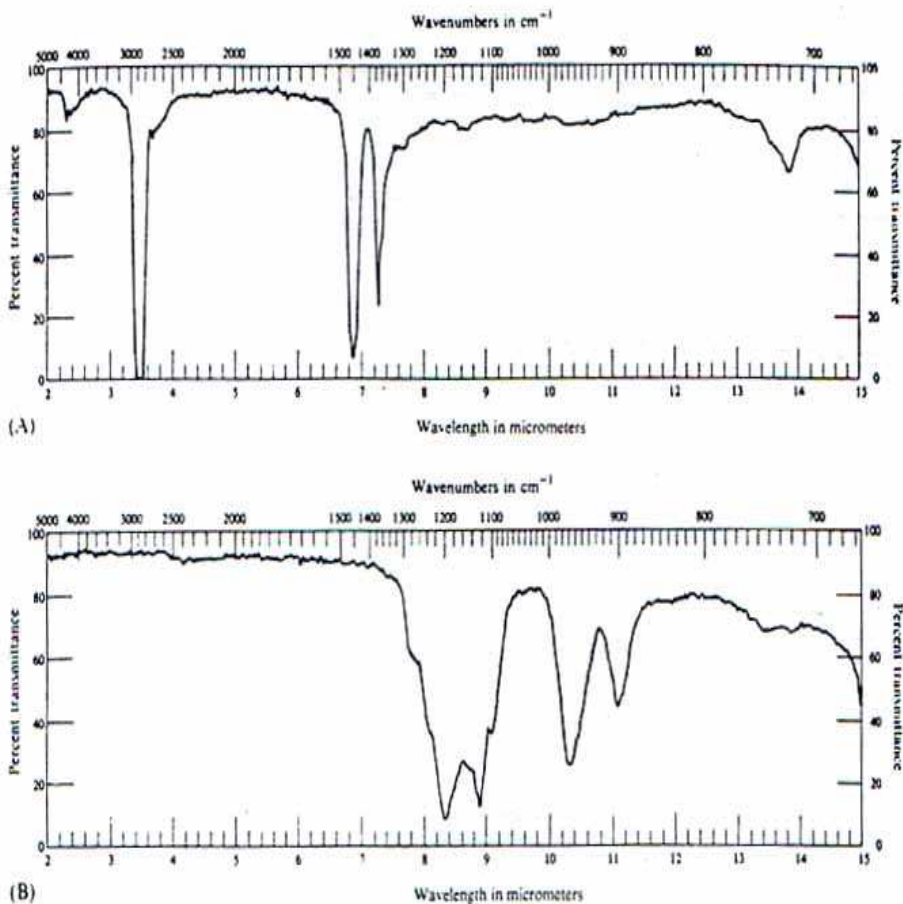


Fig. 4.1 Spectra of (A) Nujol and (B) Fluorolube, the common suspending agents used in mull preparation.

فعملية طحن العينة الضعيف، سوف يؤدي إلي تشتت واسع شامل في منطقة طول الموجه الصغير وهذا يؤدي إلي إخفاق للباحث لاختزال حجم العينة للجسيمات المطلوبة خلال عملية الطحن.

طريقة كرة بروميد البوتاسيوم KBr pellet methods

الطريقة العامة والمستخدمه التابعة هي عبارة عن طحن العينة علي هيئة مسحوق مضافا إليها ملح بروميد البوتاسيوم، ثم الطحن المستمر حتى الوصول لإزالة الهواء.

ثم يضغط المخلوط لعمل قرص شفاف وذلك بتطبيق ضغط ما بين 8 وحتى 20 طن لكل سم²، يلاحظ أن القرص شفاف بشكل صاف انظر الشكل (2-4).

حيث تؤخذ العينة المخلوطة والمطحونة ونضعه في حلقة مجوفة قطرها نصف بوصه انظر الشكل (3-4).

ويتم الضغط علي العينة لمدة دقيقتين علي الأقل عن الضغط المطلوب، ثم توضع مباشرة في الجهاز منعا لتعرضها للتلوث أو تشربها لبخار الهواء ولمنع عملية الترطب يجب الحفاظ علي القرص ووضعها في مجفف أو عبوه ملحومة مفرغة الهواء لحين الاستخدام وإجراء الفحص عليها.

وهذه الطريقة تأخذ أفضلية علي التقنيات الاخرى، ألا إنها لها عدم أفضلية خطيرة يجب أن تؤخذ في الاعتبار من الممكن تغير المواد المستخدمة بمعنى يجب أخذ الأمور الآتية:

النفاذية العالية خلال مدي إجراء عملية الفحص، الاستخدام في عدم وجود رطوبة، أن تكون الماء عالية الثباتية.

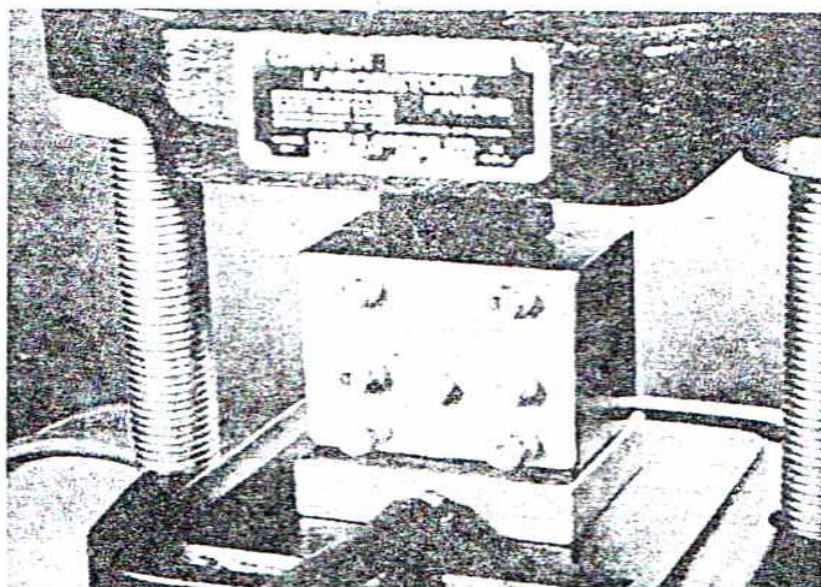
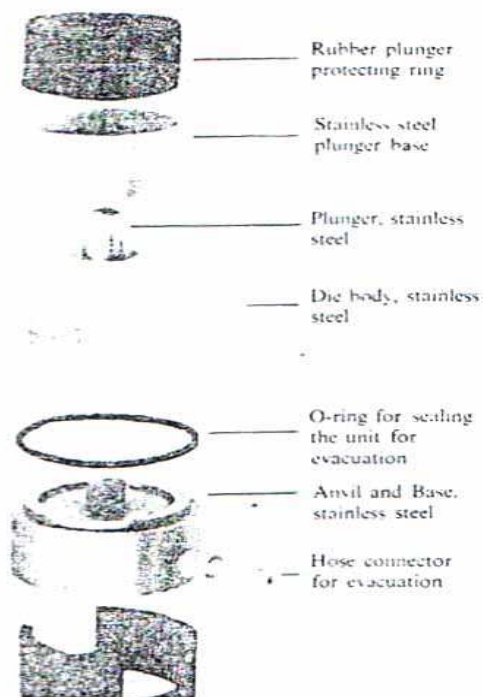


Fig. 4.2 Typical units for forming potassium bromide pellets. (A) Component parts of a $\frac{1}{4}$ -in. circular die. (B) Rectangular pellet die in press being evacuated prior to application of pressure. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

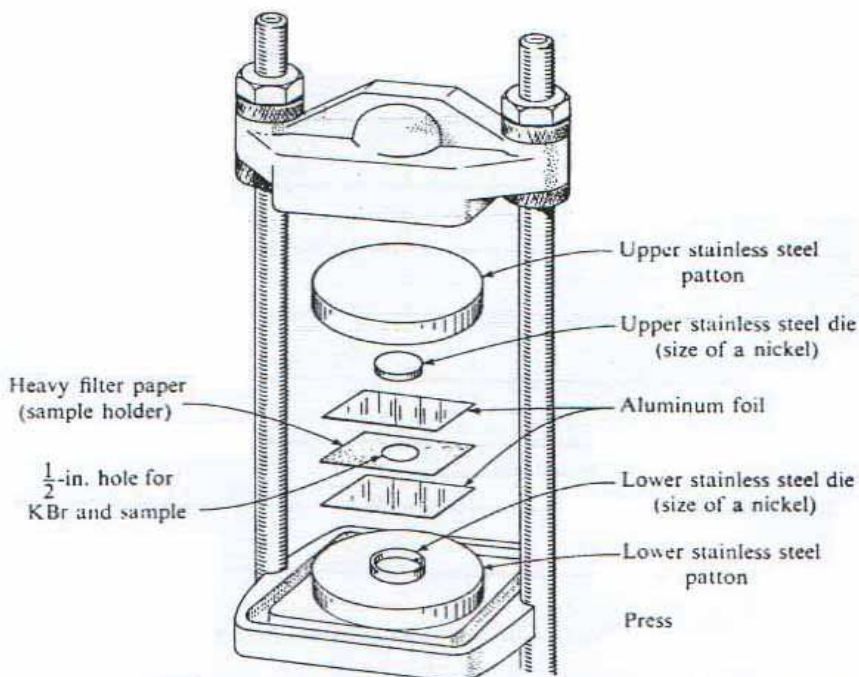


Fig. 4.3 Filter paper "sandwich" technique for forming potassium bromide pellets.
(Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

وعدم الأفضلية أيضا لهذه الطريقة هي أن بروميد البوتاسيوم شديد التميؤ ومن الصعب التحضير لأقراص خالية من الأبخرة أو الرطوبة الملوثة هذه المعالجة الوصفية في التحاليل لطيف OH أو N-H تعتبر صعبه التحليل في جو من الرطوبة .

Special pelleting methods طرق أقراص خاصة

بالإضافة لوسيلة بروميد البوتاسيوم كمادة صلبة كقالب حامل، يمكن خلط التالفون مع العينة الدقيقة (المسحوقة) هذا النوع من الأقراص يعطي طيف جيد وله أفضلية علي بروميد البوتاسيوم ولا يحتمل لوجود امتصاص أبخره من الجو، وفي نفس الطريق يمكن اخذ رغوه عديد الاستايرين الأقل كثافة كحامل أيضا لأغراض الطيف، حيث تشكل الرغوة لحجم القرص المتكون، وأيضا مسحوق الايثيلين، والذي يستخدم كفيلم في التحاليل الطيفية.

الانصهار والفيلم

Melt, and films

لو أن العينة المستخدمة المراد فحصها صلبة، منخفضة الانصهار، ففي أحوال كثيرة من الممكن تسخين قرصين نقيان من كلوريد الصوديوم في فرن وتحضير العينة المنصهرة بين الألواح، وعمليا من الأفضل تسخين الألواح علي وسادة من مادة الاسبستوس لمنعها من التلف ومعظم المواد المنخفضة الانصهار لا تتبلور سريعا بين ألواح الملح ثم بعد ذلك فحصها كمنصهر حقيقي أفضل الأطياف يتم الحصول عليها هو السماح للعينة بالبرودة والتبلور بين الألواح الملحية

المساحيق والمعلقات

Dispersions and powders

لو أمكن الوصول لحجم الجسيمات لمسحوق يمكن اختزاله إلي أقل من 2um ومن الأفضل عادة الوصول إلي طيف مناسب بواسطة اخذ المادة الترابية علي سطح قرص من كلوريد الصوديوم ويمكن للمسحوق أن يعلق في المذيب وذلك بتقنيه المستحلبات علي النحو التالي: تعلق المادة الدقيقة الحجم في المذيب بإضافة وسط عامل مستحلب حوالي 1% وعموما كلا الطريقتين غير شائعتين؟

تقنية الانكسار

Reflectance technique

نظام نموذج معامل الانكسار انظر المخطط في الشكل (4-4)، يعكس السطح الضوء الساقط عليه للعينة منفصلا ذلك عن النفاذية خلال العينة، لكي نحصل لقياسات انعكاسية حقيقية .
فمع العينة في الشكل (4-5) من الممكن أما الحصول علي انكسار أو نفاذيه للطيف معتمدا علي العينة. تقريبا (0,1 بوصة) لسماك العينة العضوية .

وعموما غير منفذه وتعطي طيف معامل انكسار حقيقي وعلي كل فيلم رفيع جدا علي السطح العاكس يحدث نفاذيه للطيف شكل (4-6)

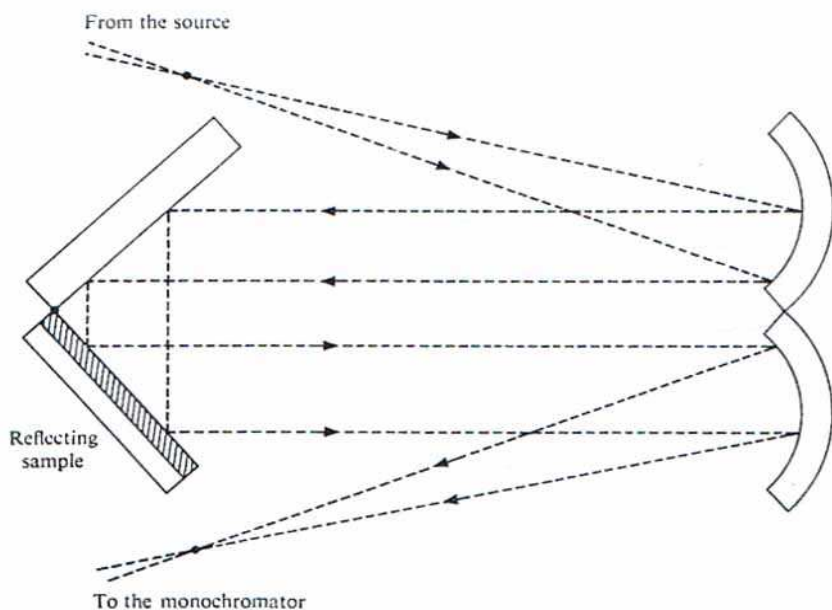


Fig. 4.4 Typical system employed in obtaining infrared reflectance data. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

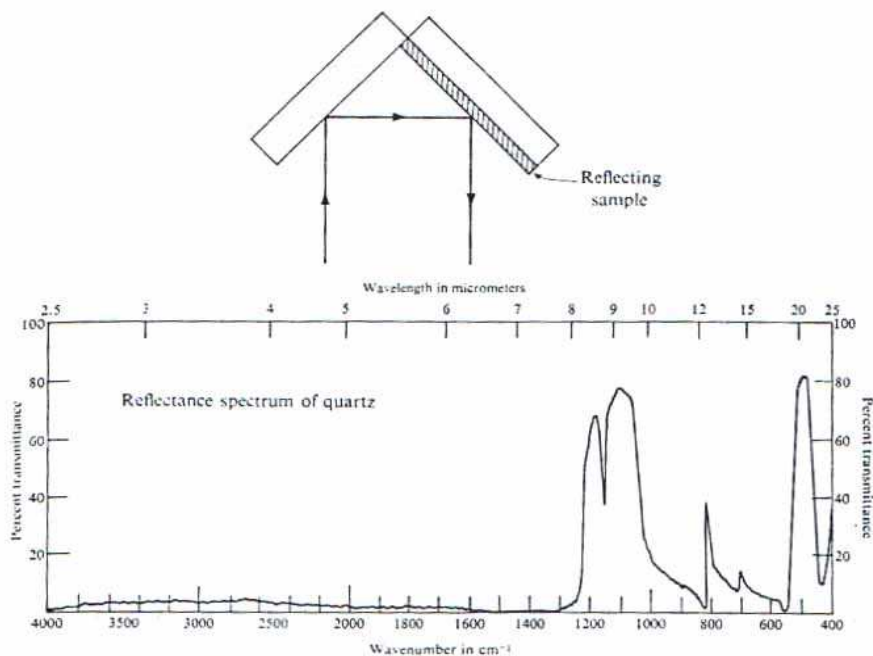


Fig. 4.5 Optical path of the radiant beam in a reflectance unit to produce a reflectance spectrum from the surface of a sample. Note that the spectrum shown is the inverse of the normal transmission curve. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

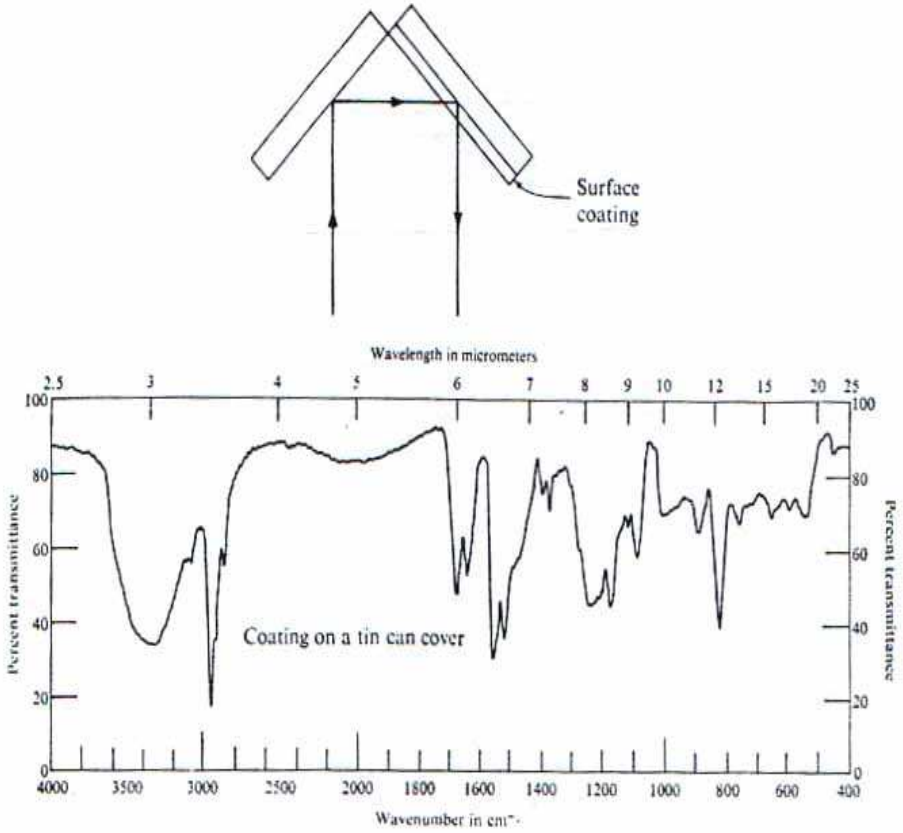


Fig. 4.6 Optical path of the radiant beam in a reflectance unit to produce a transmission spectrum from a thin film sample. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

وللحصول علي قياسات نفاذيه صعبة جدا وهذا أما بسبب امتصاص العينة بشده أو بسبب تغليف العينة المهمة لسطح عديم النفاذية. وفي هذه الحالة طيف الانعكاس ربما يشترط المعلومة المطلوبة للعينة، وبالرغم من الممكن حساب موضع الامتصاص من قياسات طيف الانعكاس (التشتت) وهذه عادة صعبة جدا.

ولتطبيقات عديدة طيف الانعكاس يحتاج كل البيانات المطلوبة لتعيين أو توصيف بالمقارنة لطيف لمادة مثيله معلومة البيانات معلومة زاوية الانكسار أو الانحراف انظر الشكل (4-7).

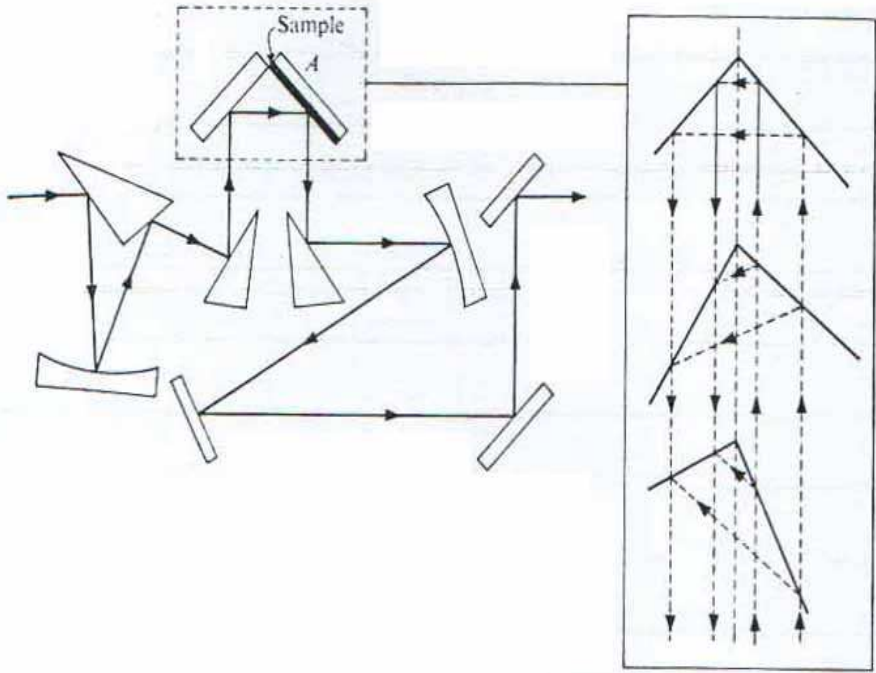


Fig. 4.7 Schematic diagram of a variable-angle reflectance unit. As the reflecting surface is rotated, it can be seen that the incoming and outgoing beams are always parallel to each other and are separated by the same distance no matter what incident angle is chosen. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

انعكاس لأشعة الطيف بواسطة سلسلة من المرايا، مرآتين عموديتين الزوايا ثم يعكس إلى قطاع أحادي الضوء أو اللون monochromatic، بحيث تعليقه تلك المرايا يمكن أن تلف خلال أي زاوية ما بين 15, 80 درجة بدون تأثير طريق الشعاع الخارج انظر الشكل (4-7) والعمل الكلي للوحدة بسيط، توضع العينة في الماسك (المرآة استبدال A)، يختار معامل الانكسار، يتم عمل ماسح الطيف شكل (4-8) يظهر طبقتين للعينة الأساسي البراقة المجوفة، تؤخذ احدهما عند 45 درجة والشفافية عند 60 درجة. في هذه المنحنيات لاحظ أن زاوية الطيف ما هي إلا معكوس طيف النفاذية المعتاد وان الزاوية عند الطيف المسجل يتغير بوضوح لمعامل كثافة حزم الانكسار.

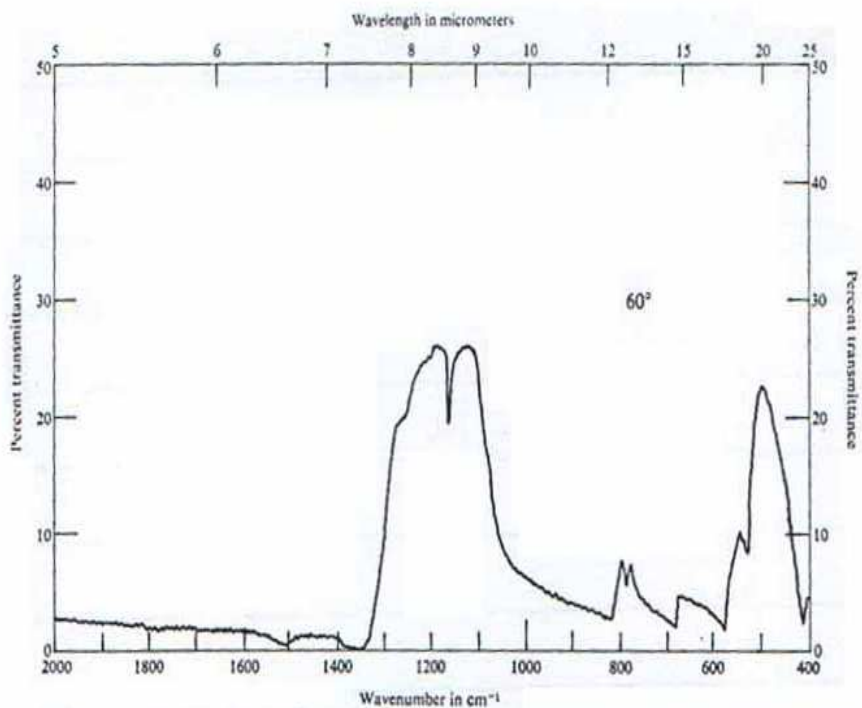
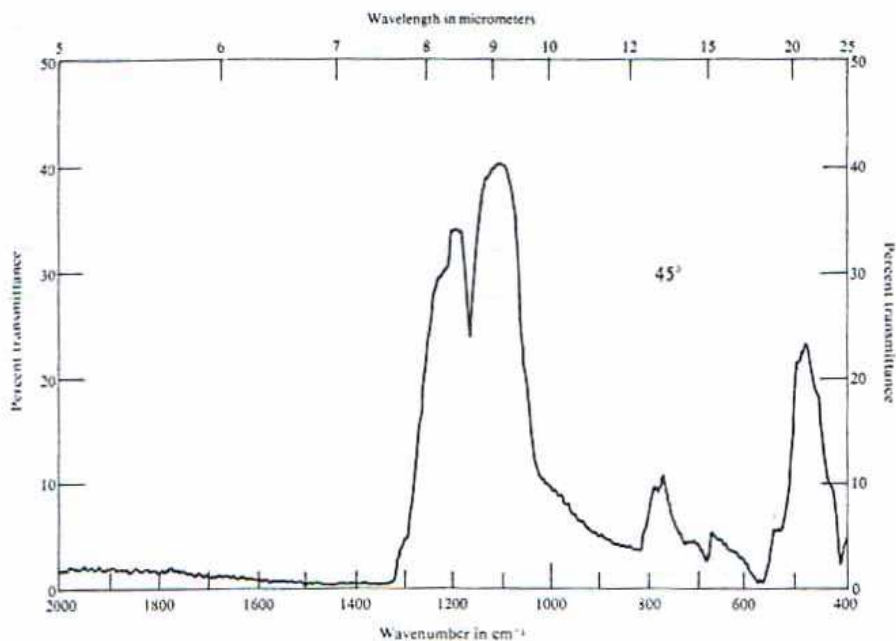


Fig. 4.8 Two reflectance spectra of a geode sample showing typical spectral variations as a function of the angle of reflectance. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

إجمالي الانكسارات المرققة A Heunted total reflectance

الطريقة المستخدمة لفحص العينة بواسطة تقنيه الانعكاس المرقق والتي تعتبر أكثر حساسية عن تقنيه الانكسار المذكورة في الجزء السالف، وهو الآن أصبح متاحا لفحص العينات التقليدية. ويمكن أن نري عندما تمر أشعة الضوء إلي المنشور، قيم انعكاسية مرة أخرى من الناحية الاخرى الخلفية حيث يتم هروب جزء من الطاقة المنعكس الإجمالي ثم بعد ذلك يعاد إلي المنشور كما في الشكل (4-9) وتوضع العينة في منطقة قريبة جدا من السطح العاكس وبالتالي فإن الطاقة الهاربة باستمرار من المنشور يمكن أن تمتص اختياريا وهي بالضبط مماثلة مثل الامتصاص بواسطة العينة في نموذج الطيف النافذ. وطيف الامتصاص في هذا الشكل يأخذ أفضليه هامة بعض الشيء لتلك الاعتبارات وهي أولا: كثافة الحزمة مكافئة وتكون مفلوحة بسيطة (حوالي 5um أو أقل) النفاذ في العينة، ثانيا معتمدة على سمك العينة.

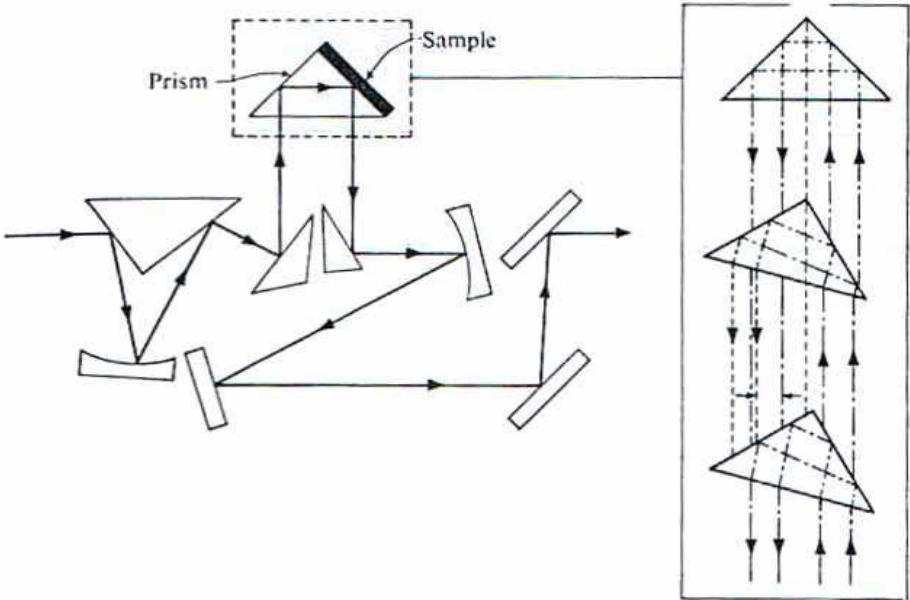


Fig. 4.9 Optical path for a typical attenuated total reflectance unit. Note the similarities between this figure and Fig. 4.7. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

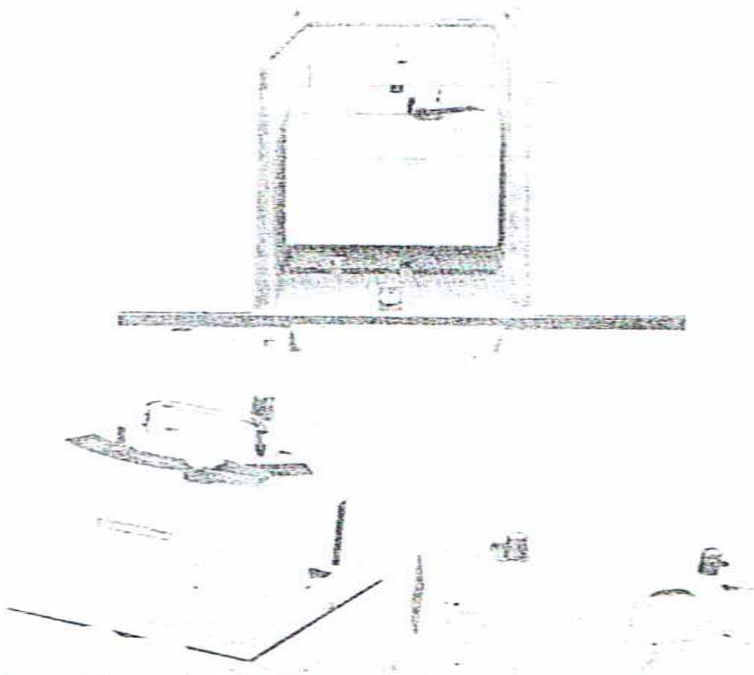


Fig. 4.10 Attenuated total reflectance and variable-angle reflectance unit. (A) ATR unit mounted in the sample compartment of the instrument. (B) The dial for determining and setting the reflectance angle can be seen at the top of the assembly at the left. In the middle is the mirror-sample assembly used for variable-angle reflectance studies. At the right is the prism-sample assembly for ATR studies. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

ملاحظات طفيفة يمكن حصولها وهو أن هذه التقنية محددة بإحكام ودقيقة الطريق لمسافة الخلية (اقل). وتستخدم هذه التقنية في فحص العينة الصلبة تحت الحمراء ولكن ليست بالضرورة مقيده أو محصورة، نموذج لأنظمة عديدة يمكن أن تستخدم للحصول علي طيف إجمالي انكسارات مرفقة مثل النظام للشكل (4-10) تعتمد دالة التراكم علي معامل الانكسار (n) ، θ - زاوية الإشعاع الساقط ومعامل الامتصاص k ومعامل الامتصاص للامتصاصية يمكن تقديمه من العلاقة:

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda}$$

حالياً: يطبق هذا النظام (ATR) جزئياً .

Pyrolyzate examination

الفحص بالتحليل الحراري

توجد عدة حدود خطرة لوصف عديد العينة مثل عديد الجزيئات العضوية بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. كما تحول الحالة الفيزيائية للمادة العضوية العديدة الجزيئية عملية التحضير المناسبة، كما وصف سابقا الأفلام المطروحة، الانصهار، التشكيل، التسخين، طريقة التكوير تعتبر مستحيلة في مثل تلك الظروف، حيث أن مثل تلك المواد لا تتصهر مثلا، عديمة الطرق، لا تطحن. ولمثل تلك العينات يتم فحصها بطريقة التحليل الحراري للمنتج.

فعندما تسخن المادة في الأساس وتحطم يتم حدوث عدة خصائص للنتائج وينسب محددة، ولو تم جمع هذا الناتج وعين بواسطة الأشعة تحت الحمراء بشرط التحكم بدقة في إجراء التحليل الحراري حيث من المعلوم فبعد عملية التحطيم يتم تغير في الوضع والكثافة كذلك التركيب لوحدة عديد الجزيئات وهذا سوف يؤدي إلي شبه اختلاف في الطيف للأشعة.

ومن المهم وبالرغم من أننا نستطيع أن نتوقع الحصول علي طيف ضعيف بناء علي تعقيدات ناتج المخلوط الحراري، وعدم توضيح طيف ثابت، وبناء علي ناتج الأوزان الجزيئية المختلفة العالية ولكن يجب أن نأخذ في الاعتبار المقارنة بين العديد من المواد الاخرى الثابتة الطيف وهذه الطريقة هي المستخدمة بأفضلية لفحص تلك العينات التي لا يمكن الحصول عليها بواسطة أخرى.

Liquid simples

العينات السائلة

المواد السائلة: السوائل، ومحاليل الأصلاب، السوائل، الغازات ربما تشمل العديد لعدد كبير للعينات الخاضعة للفحص نوعا ما لطيف تحت الأشعة الحمراء فيكشف عن السوائل النقية بدون الأخذ في الاعتبار لمذبيات وهذا لتجنب تفاعلات امتصاص المذيب ولكي نفحص السائل

الحر لتفاعلات الجزىء الداخلية (البينية) فيكون المحلول للينة المأخوذ مذيب لا قطبي للمواد الهيدروكسيلية وعديدة الجزيئات الوظيفية وبالنسبة للسوائل النقية حيث يؤخذ فيلم رفيع بين ألواح من كلوريد الصوديوم كما هو متبع في تقنيه التدفئة (mull). ومن المناسب للحصول على طيف جيد لتلك المجاميع ففي العديد من الحالات يعاد فحص الطيف على نفس العينة مرة أخرى، سواء مرة بالتخفيف للينة أو بالتركيز حتى الحصول على شكل مناسب ثم يقارن كل شكل مستقل عن الآخر وأيهما يكون الأنسب في إجراء الفحص.

Solution spectra

طيف المحاليل

في طيف المحاليل المخففة في وجود المذيبات اللا قطبية تزال معظم التفاعلات الداخلية الجزيئية. ومهما يكن في بعض التفاعلات الداخلية ربما تكون موجودة، كما في الرباط الايدروجيني أو في الأحماض الكربوكسيلية، حيث يتضاعف شكل الجزىء الناتج عن الرابطة الايدروجينية، وعليه لا بد من إزالة مثل تلك العقبات. ففي حالة المواد التي لا تذوب في المذيبات اللا قطبية، من الأفضل إيجاد مذيبات قطبية، وفي بعض الأحيان تؤخذ عدة عينات (مذيبات) مختلفة بنسب مختلفة لإجراء الفحص تمثل لتلك العينات الطيفية.

ويوجد جدول (1-4) يبين تلخيص لمعظم المذيبات المختلفة . وتوضح الأشكال (13, 12, 11, 4) طيف الكلورفورم ورباعي كلوريد الكربون وثاني كبريتيد الكربون، شكل (11, 4) ويعتبر أفضل المذيبات بينما الكلورفورم التجاري على نسبة شوائب (ايتانول مثلاً) وعليه يجب إزالة الشوائب. وتتم بإجراء إمرار المذيب على الومينا نشطة (ووجود عموما الايتانول مثبت للمذيب) والكلورفورم النقي يتم تخزينه بعد ذلك لمدة أسبوع قبل الكشف عن الفوسجين كمادة شائبة .

ف عند اخذ هذا المذيب للكشف عن امتصاص مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل فإننا نتذكر أن الكلوروفورم مذيب قطبي نسبيا .

وبالتالي ربما يؤدي إلي تجميع بعض المذيبات الأخرى القطبية وبالتالي ربما يؤدي في بعض الأحيان لبعض الإزاحات النسبية الحزميه لترددات منخفضة كما هو موجود في مذيب CS_2 .

وأما رابع كلوريد الكربون شكل (4-12) يلاحظ طيف جيد في المدى من $4000Cm^{-1}$ وحتى $1600Cm^{-1}$ - وعلي العموم المجموعة القطبية الدالة مثل مجموعة الكربونيل تكتسب ترددات عالية في الامتصاص في هذا المذيب.

و شكل (4-13) يبين ثاني كبريتيد الكربون ويؤخذ في المنطقة الأدنى ترددا. إذا المعلومات عموما ليست في المتناول من المذيبات الهالوجينية مثل $(CCl_4, CHCl_3)$ ونستطيع الحصول عليها من محاليل كبريتيد الكربون، وعموما هذا المذيب سام جدا، مادة حارقة. وبالتالي يجب التحفظ عليه عند عملية التعامل والعمل به.

Table 4.1. Common Solvent Absorptions

The listed regions indicate those regions of the spectrum where solvent absorptions are significantly strong, preventing the examination of other absorptions occurring in the same region. Only those solvents of general interest and common usage are recorded here. This table is divided into three sections for convenient examination: 4000- to 2000-cm⁻¹ region (2.5 to 5μm); 2000- to 1000-cm⁻¹ region (5 to 10μm); 1000- to 650-cm⁻¹ region (10 to 15.4μm). The choice of these regions will be clear after the reader becomes familiar with the characteristic bands absorbing in each of the regions (Chap. 5).

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption	
		Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)
4000- to 2000-cm⁻¹ region			
Acetone	0.1	3100-2900	3.23-3.45
Acetonitrile	0.1	3700-3500	2.70-2.86
		2350-2250	4.25-4.44
Benzene	0.1	3100-3000	3.23-3.33
Bromoform	1.0	3100-2900	3.23-3.45
	0.2	3100-3000	3.23-3.33
Carbon disulfide	1.0	2340-2100	4.27-4.76
	0.1	2200-2140	4.54-4.67
Carbon tetrachloride	1.0-0.1	none	none
Chloroform	1.0	3090-2980	3.24-3.35
		2440-2380	4.10-4.20
Cyclohexane	0.1	3020-3000	3.31-3.33
	0.1	3000-2850	3.33-3.51
Diethyl ether	0.1	3000-2650	3.33-3.77
Dimethyl formamide	0.1	3000-2700	3.33-3.70
Dioxane	0.1	3700-2600	2.70-3.85
Isopropyl alcohol	0.1	3600-3200	2.78-3.12
Methanol	0.1	4000-2800	2.50-3.57
Methyl acetate	0.1	3000-2800	3.33-3.57
Methyl cyclopentane	0.1	3000-2800	3.33-3.57
Nitromethane	0.1	3100-2800	3.23-3.57
Pyridine	0.1	3500-3000	2.86-3.33
Tetrachloroethylene	1.0-0.1	none	none
Tetrahydrofuran	0.2	3050-2630	3.28-3.80
Water	0.01	3650-2930	2.74-3.41
2000- to 1000-cm⁻¹ region			
Acetone	0.1	1800-1170	5.55-8.55
		1100-1080	9.09-9.26
Acetonitrile	0.1	1500-1350	6.66-7.41
		1060-1030	9.43-9.71
Benzene	0.1	1820-1800	5.49-5.55
		1490-1450	6.71-6.89
		1050-1020	9.52-9.80
Bromoform	1.0	1350-1280	7.41-7.81
		1220-1070	8.20-9.35
		1190-1000	8.40-10.00
Carbon disulfide	1.0	1640-1385	6.10-7.22
	0.1	1595-1460	6.27-6.85

Table 4.1 - Cont.

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption		
		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μm)	
Carbon tetrachloride	1.0	1610-1500	6.21-6.63	
		1270-1200	7.87-8.33	
		1020-1000	9.80-10.00	
	0.1	none	none	
Chloroform	1.0	1555-1410	6.43-7.09	
		1290-1155	7.75-8.66	
		1240-1200	8.06-8.33	
Cyclohexane	0.1	1480-1430	6.75-6.99	
		1500-1010	6.66-9.90	
Diethyl ether	0.1	1780-1020	5.62-9.80	
Dimethyl formamide	0.1	1750-1700	5.71-5.88	
Dioxane	0.1	1480-1030	6.75-9.71	
Isopropyl alcohol	0.1	1540-1090	6.49-9.17	
		1500-1370	6.66-7.30	
Methanol	0.1	1150-1000	8.69-10.00	
		1800-1700	5.55-5.88	
Methyl acetate	0.1	1480-1360	6.75-7.35	
		1300-1200	7.69-8.33	
		1080-1000	9.26-10.00	
Methyl cyclopentane	0.1	1480-1440	6.75-6.94	
		1390-1350	7.19-7.41	
		1770-1070	5.65-9.35	
Nitromethane	0.1	1620-1420	6.17-7.04	
Pyridine	0.1	1230-1000	8.13-10.00	
		1370-1340	7.30-7.46	
		1180-1090	8.47-9.17	
Tetrachloroethylene	1.0	1015-1000	9.85-10.00	
		1500-1425	6.66-7.02	
		1375-1000	7.27-10.00	
Tetrahydrofuran	0.2	1750-1580	5.71-6.33	
Water	0.01			
1000- to 650-cm^{-1} region				
Acetone	0.1	910-830	10.99-12.05	
Acetonitrile	0.1	930-910	10.75-10.99	
Benzene	0.1	680-650	14.70-15.38	
Bromoform	1.0	880-860	11.36-11.63	
		760-650	13.16-15.38	
		710-650	14.08-15.38	
Carbon disulfide	1.0	875-845	11.43-11.83	
		0.1	none	none
		1000-960	10.00-10.42	
Carbon tetrachloride	1.0	860-650	11.63-15.38	
		820-720	12.19-13.89	
		940-910	10.64-10.99	
Chloroform	1.0	860-650	11.63-15.38	
		0.1	805-650	12.42-15.38

Table 4.1 – Cont.

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption	
		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μm)
Cyclohexane	0.1	910–850	10.99–11.76
Diethyl ether	0.1	850–830	11.76–12.05
Dimethyl formamide	0.1	870–860	11.49–11.63
		680–650	14.70–15.38
Dioxane	0.1	910–830	10.99–12.05
Isopropyl alcohol	0.1	990–960	10.10–10.42
		830–650	12.05–15.38
Methanol	0.1	1000–970	10.00–10.31
		700–650	14.29–15.38
Methyl acetate	0.1	1000–960	10.00–10.42
		840–650	11.90–15.38
Methyl cyclopentane	0.1	980–960	10.20–10.42
Nitromethane	0.1	925–910	10.81–10.99
		690–650	14.49–15.38
Pyridine	0.1	1000–980	10.00–10.20
		780–650	12.82–15.38
Tetrachloroethylene	1.0	1000–650	10.00–15.38
	0.1	935–875	10.69–11.43
		820–745	12.19–13.42
Tetrahydrofuran	0.2	1000–810	10.00–12.34
		775–742	12.90–13.48
Water	0.01	930–650	10.75–15.38

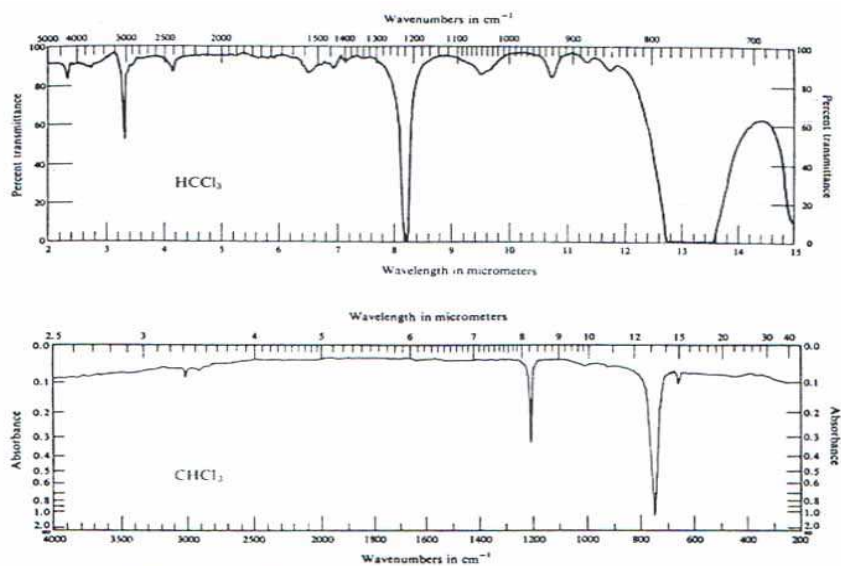


Fig. 4.11 Spectrum of chloroform (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

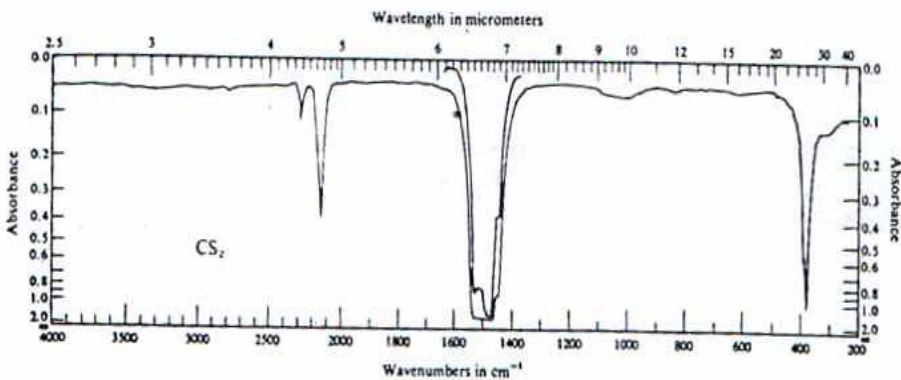
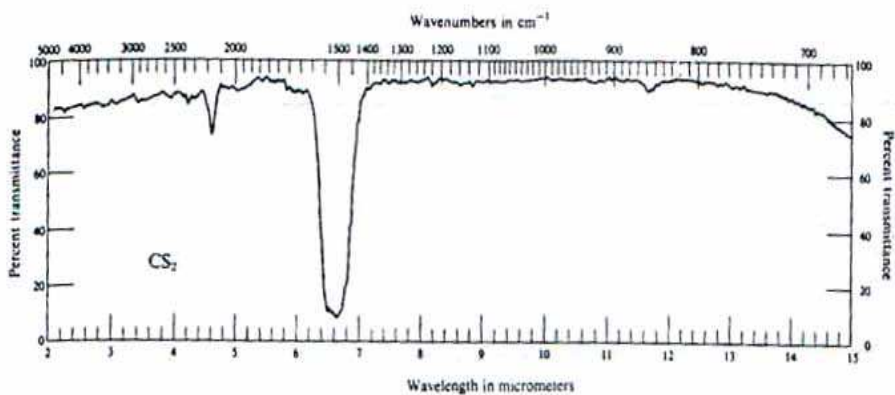


Fig. 4.13 Spectrum of carbon disulfide (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

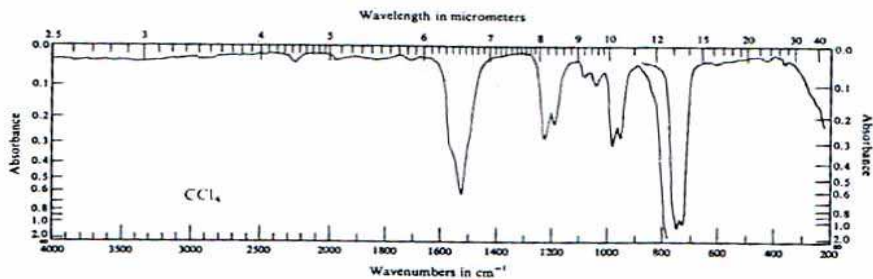
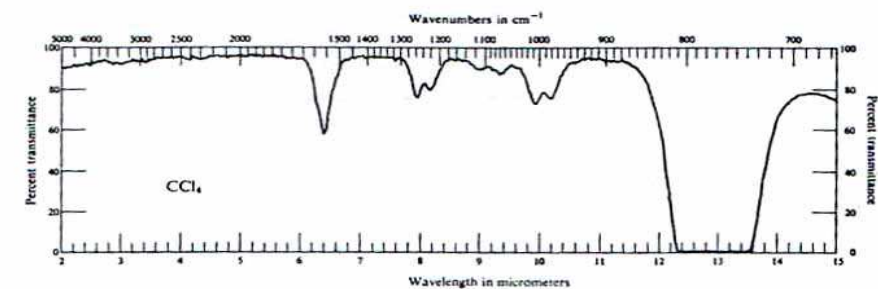


Fig. 4.12 Spectrum of carbon tetrachloride (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

تعويض الشعاع المرجعي Reference beam compensation

كما نوقش سابقا: أحد الأفضلية لأجهزة الطيف المزدوجة الشعاع هو إزالة أحزمة الامتصاص الجوي.

وعلى نفس الطريق بعض الأجهزة الثنائية الطيف لها المقدرة أن تزيل أحزمة الامتصاص الناتجة عن المذيب.

مثال: الأحزمة الموجودة في رابع كلوريد الكربون شكل (11-4) الأحزمة الامتصاصية عند 1010, 1070, 1117, 1220, 1563 وأخيرا 980Cm^{-1} .

يمكن إزالتها وذلك بوضع خلية في طريق الشعاع لجهات الطيف تحتوي على رابع كلوريد الكربون .

وأما الامتصاص عند الحزم 813, 735Cm^{-1} لا يمكن إزالتها ولو تم فحص طيفي عند تلك الترددات لا يحدث امتصاص عندها ولا يلاحظ والسبب يعود إلي تقنيه أداء الجهاز وحركة القلم للجهاز غير نشطة .

الخلايا السائلة، الأنواع والتركيب

liquid cells, construction and types

مثل هذا النوع من الخلايا في المتداول تجاريا ولأنواع مختلفة في الشكل والنوع والطول، وعموما يوجد نوعان يمكن استخدامها وهما الخلايا المانعة للتسرب أو المتحركة (الحررة) .

أولاً: الخلايا المانعة للتسرب (الملحومة) بسدادة محكمة **Sealed cells**

هذا النوع من الخلايا المحكمة الطول والتي تتراوح ما بين 0.001 وحتى 4mm وهذه الأنواع متاحة.

ومثل تلك الأنواع المحكمة الفراغ بملغم رصاص فاصل تتطلب محافظة عالية القدرة .

ولهذا عندما يفسد ملح الشباك أو تتعري أو تنتهي مدة صلاحيتها في الأجهزة العملية تستخدم الخلية "الملحومة" متى يعين طيف المحلول .

وفي هذه الحالة يستخدم زوج من الخلايا للسائل الخاضع والثانية التي تحتوي علي المحلول المرجعي لجهاز الطيف. شكل (4-14) والذي يبين أجزاء المكونات للخلايا المحكمة السداد .

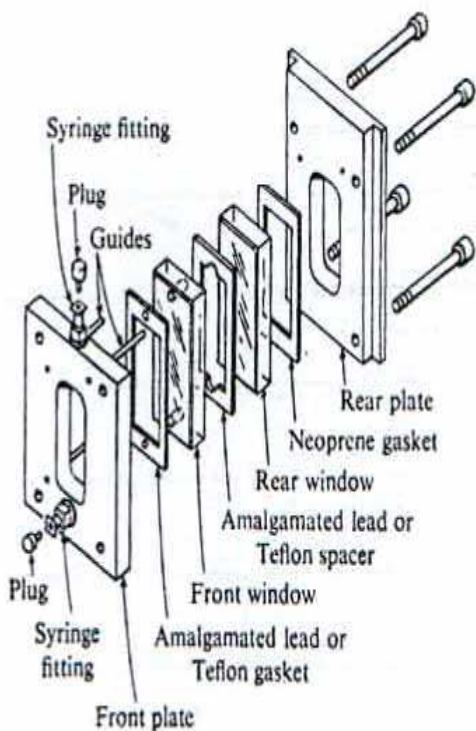
والأنواع المختلفة من الخلايا المستخدمة في أجهزة الطيف هي:

- 1- خلايا متحركة Demountable cells
- 2- خلايا متغيره المسافة variablele path cells شكل (4-15)
- 3- خلايا مكبره وفوق الميكرو micro and ultra micro cells شكل (4-16)
- 4- الخلايا المجوفة cavity cells شكل (4-17)

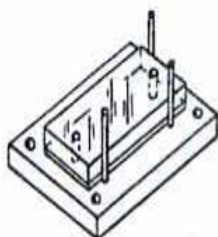
خلايا السائل: العناية وطريقة المعالجة

liquid cells& handling and care

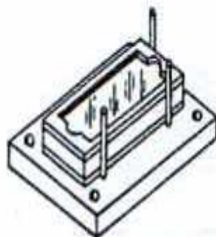
في بعض الأحيان تترسب المواد من المحلول، أو في حالة المذابات العالية الغليان حدوث ترسيبات علي شباك الخلية ناتج عن تبخير المذيب، وبالتالي يجب المحافظة عليها النظافة بعناية فائقة للخلية، ويمكن بعض الشئ يلاحظ أن عملية النظافة ليست بالقدر الكافي أو تزال كاملا. الرطوبة من المذيبات العامة المستخدمة في التحليل تحت الأشعة الحمراء. ولذا عادة الخلايا تظهر بعض التشويشات بعد عدة عينات وضعت في الخلية لإجراء المسح.



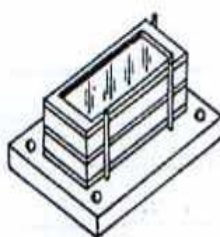
Step 1



Step 2



Step 3



Step 4

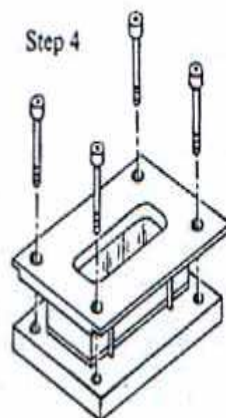


Fig. 4.14 Component parts and assembly of a typical sealed cell unit. Step 1: With the front plate inverted, place the gasket and the front window in position. Step 2: Select a spacer of proper thickness and place it on the front window (be sure the filling holes are not obstructed). Step 3: Install the rear window and the gasket as shown. Step 4: Install the rear plate and press it into position. Complete the cell assembly by tightening the retainer screws firmly and evenly. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

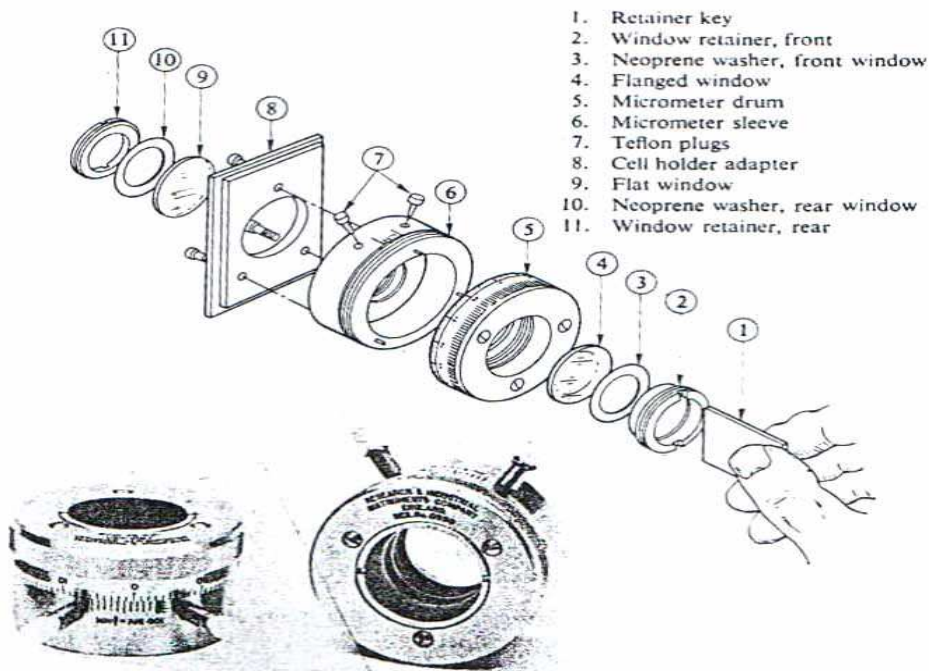


Fig. 4.15 Typical variable path cell. Such units provide a wide range of path lengths in a single cell. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

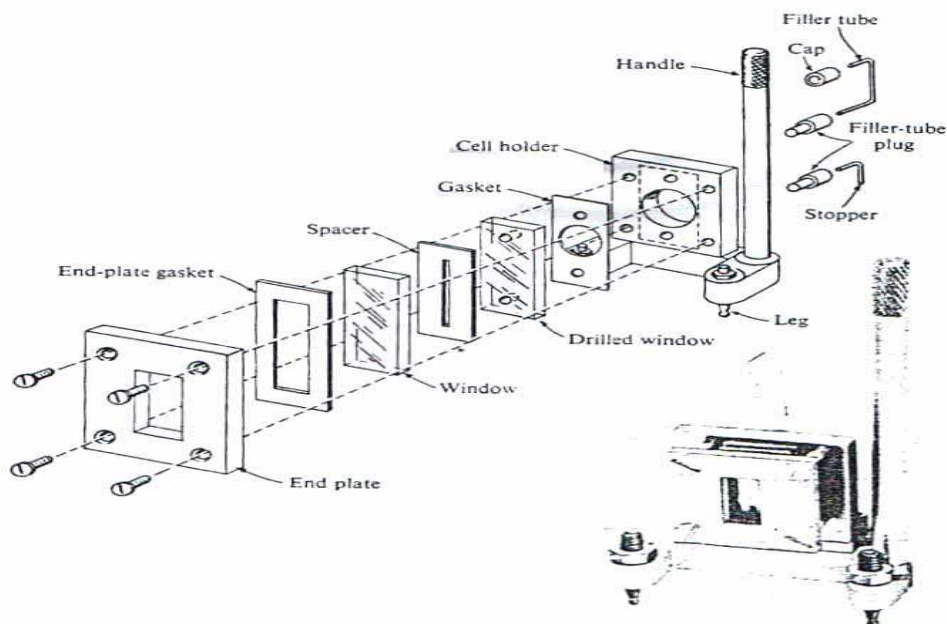


Fig. 4.16 Typical microcell unit for examining small amounts of sample. The liquid cell has a usable area of $1 \times 7\frac{1}{2}$ mm, and it is filled by capillary action. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

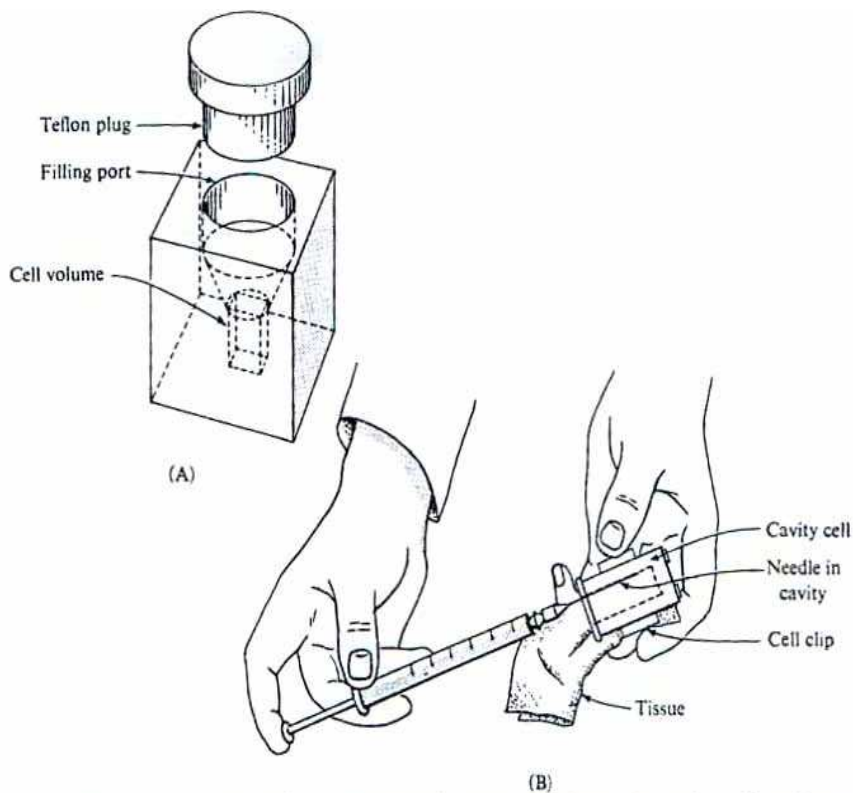


Fig. 4.17 A cavity cell for microsamples. Part (A) shows the cavity cell, and part (B) illustrates the technique for cleaning it.

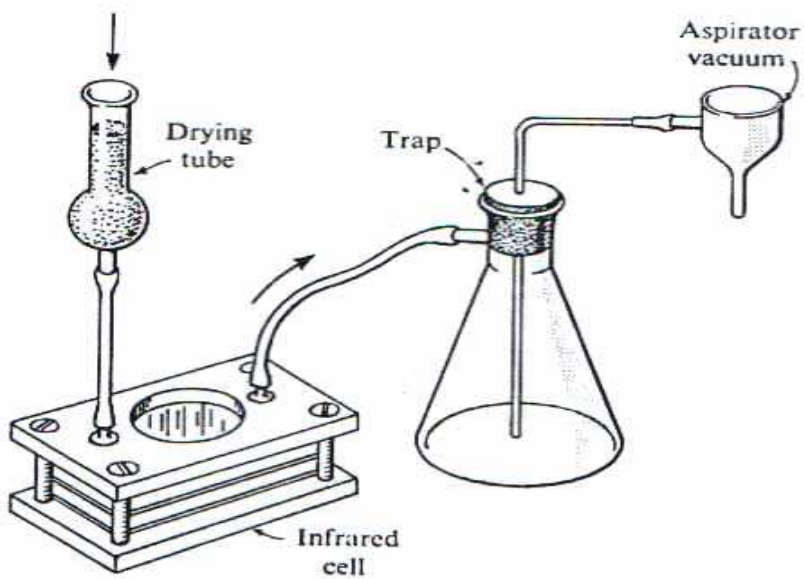


Fig. 4.18 Technique for removing solvent and drying infrared cells.

عملياً: من المفروض بعد كل إجراء عملية قياسية للطيّف يجب أن تتم عملية النظافة للخلية، لإزالة المذيبيات بواسطة إجراء تفرّغ هوائى باستخدام انظر الشكل (4-18)

خلايا السائل: قياس طول الطريق

باستخدام التداخل الإضافى بسبب التغير فى قائمة الانكسار لشبّاك كلوريد الصوديوم والفرّغ الهوائى بين الشبّاك والخلية المحكمة السدادة، يمكن لنا تعيين طول الطريق. شكل (4-19) الذى يبين حدود التداخل الإضافى (أو الشراريب) (fringes) لثلاث خلايا سائل فارغة، ويتم الحصول على التداخل الإضافى (الشراريب) بواسطة تسجيل الطيف للخلايا الفارغة مقابل الهواء، وسمك الخلية له علاقة بعدد الشراريب (الأهداب) - التداخل الإضافى المعينة بين أي طولين موجيين بالعلاقة الآتية:

$$b = \frac{n}{2} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \quad 4-1$$

b - سمك الخلية بالميكرومتر n - عدد الأهداب λ_2, λ_1 & λ_2, λ_1

الطول الموجي ومثل تلك العلاقة تستخدم لحساب الأهداب :

وفى جزئية التردد تصبح العلاقة (4-1)

$$b^* = \frac{n^*}{2(v_1 - v_2)} \quad 4-2$$

حيث (b) ، (n) هي نفس الترددات v_1 ، v_2 يبين كلا الهديين المأخوذين والقيم الأكثر دقة لطول طريق الخلية يمكن تعيينها بواسطة عدد القمم والأحواض على التوالى (الحواف والبطون) ويرسم العلاقة لتلك الإعداد على المحور الصادي والعدد الموجي على المحور السيني تعطي خط مستقيم بميل قدره $4b$ ، $-b$ بالسنتيمتر.

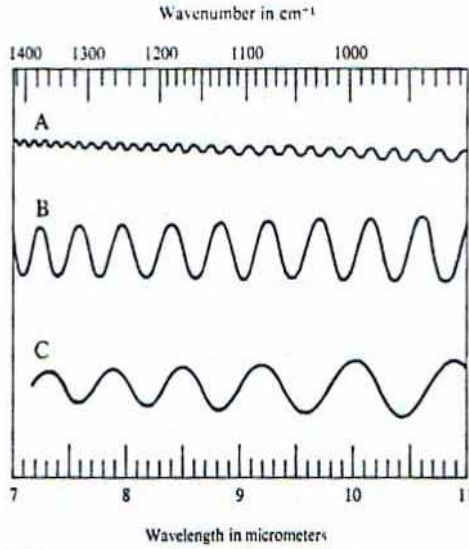


Fig. 4.19 Typical fringe patterns obtained by scanning the spectrum of the empty cell.

نماذج حسابية

احسب طول الطريق بالسنتيمتر من الأهداب من الطيف A شكل (4-19) مستخدماً العلاقة (4-1) اختار الأهداب بين λ_2, λ_1 في الشكل (4-20) يلاحظ أن $n = 16$ وبالتالي:

$$b = \frac{16(8.05) \times 10.8}{2(10.8 - 8.05)} = 252.9 \mu n$$

$$= 0.253 \text{ mm}$$

احسب طول الطريق بالمليمتر من الأهداب المبينة في الطيف β في الشكل (4-19) في المعادلة (4-20) اختار الأهداب ما بين ν_2, ν_1 ولذا $940 \text{ cm}^{-1}, 1430 \text{ cm}^{-1}$ علي التوالي ($n = 9$) شكل (4-21) ولذا

$$b = \frac{9 \times 1}{2(1430 - 940)} = 0.0092 \text{ cm}$$

$$= 0.092 \text{ mm}$$

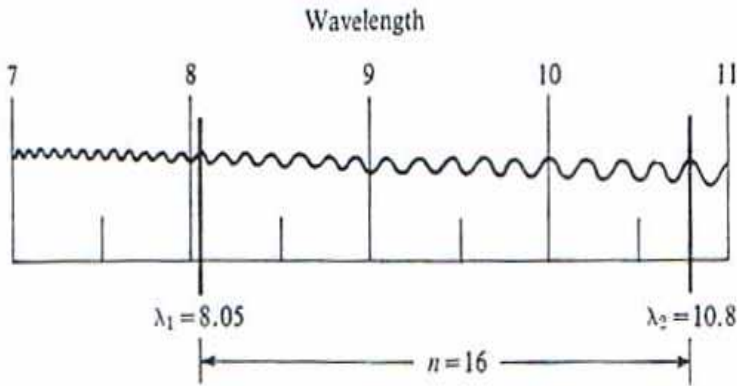


Fig. 4.20 Typical fringes used in the calculation of path length (from Fig. 4.19, spectrum A).

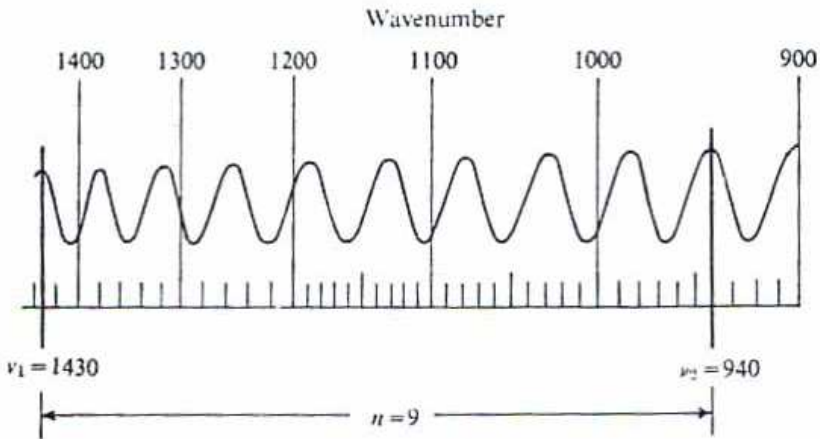


Fig. 4.21 Typical fringes used in the calculation of path length (from Fig. 4.19, spectrum B).

احسب باستخدام بيانات الأهداب الشكل (c) – (4-19) سمك الخلية بواسطة أعداد القمم والأحواض (الحواف والبطون) ثم ارسم ذلك مقابل الترددات علي التوالي:

كما هو مبين في شكل (4-22) لرسم القمم والأحواض مقابل الترددات لها، حيث قيمة الميل $b = 4 = 0.0217$ ولهذا فان طول الطريق مساويا 0.0054 mn

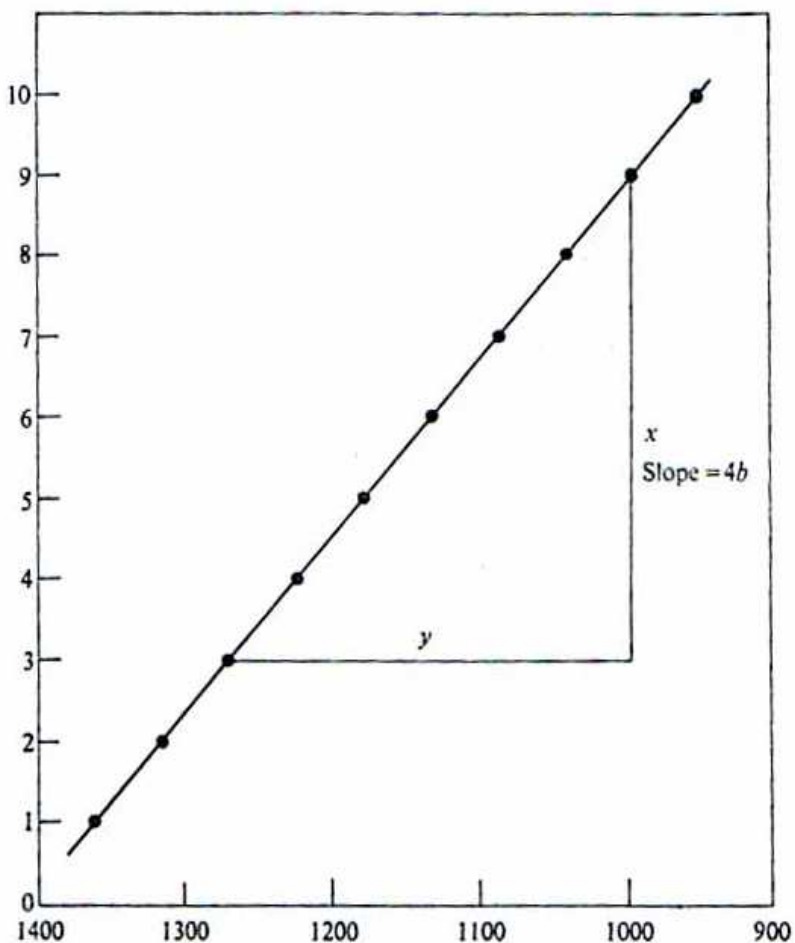
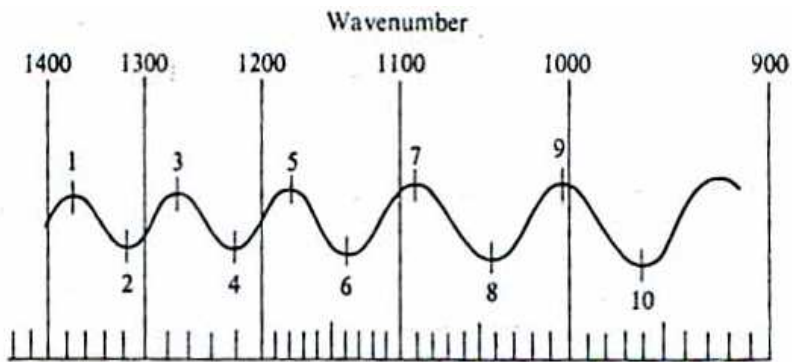


Fig. 4.22 Peak and trough method for determining path length (from Fig. 4.19, spectrum C).

تحديد الخلية المجوفة

Calibrating cavity cells

حيث أن السطح الداخلي للخلية المجوفة ليس لامعا ولا سطح، وبالتالي لا تحدث أهداب متداخلة، ومن هنا طريقة الأهداب لتحديد سمك الخلية لا نستطيع استخدامها والطريقة المناسبة المستخدمة هو عمل لاستخدام مواد معلومة الحزم الامتصاصية وعادة البنزين هو المفضل حيث يمتلك عدد لا بأس به من الحزم الضوئية المختلفة الامتصاص .

مثال: بالنسبة لخلية لها سمك يقع في المدى 0.1 وحتى 0.5 mm والحزمة المأخوذة 850Cm-1 الأفضل في الاستخدام وجد التعيين التجريبي لكل 0.1 mm للسمك تعطي امتصاصا 0.22 وحده .

تقريبات أخرى يمكن إضافتها وهو اخذ عينات معلومة التركيز ذات امتصاص معلوم وبقياس وحساب النسبة لتلك المواد مع المواد الأخرى غير المعلومة وهذه العملية تستخدم لإزالة سمك الخلية ووضع اعتبار لتلك الحسابات .

التشقيق

Cleaving

لو أن شبك الهاليد مصنوع من قرص عريض فمن الضروري شق القرص (القضيب) إلى قطع متساوية لسمك مناسب ومن الصعب شق شبك رقيق من قرص عريض، ولهذا يقسم القرص بعناية إلى أجزاء (ذو سمك) قطع صغيرة متعاقبة. مثال قرص 100mm، يشق إلى قسمين 50mm وكل 50mm يقسم إلى أقسام أخرى مناصفة حتى الوصول إلى أجزاء مناسبة أخرى. انظر الطريقة المستخدمة لشق القرص وذلك بواسطة استخدام موس ذو شفرة حادة لامعه أو بسكين انظر الشكل 4.23، كما هو ملاحظ يمرر بالموس حول القرص عدة مرات حتى ينفلق إلى قطعة صغيرة وهكذا.

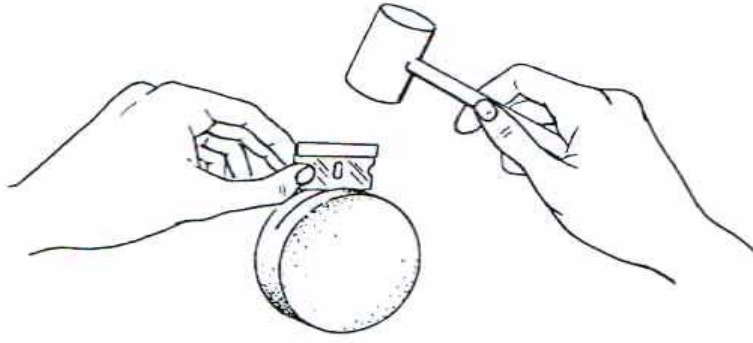


Fig. 4.23 Cleaving a sodium chloride plate.

Grinding

الطحن

تجري عملية الطحن المفضلة بواسطة ورقة خشنة مقاس 200 أو ورقة رمل مبللة أو جافة، وربما يزال الملح المعلق في تجويف سطح الورقة وذلك بواسطة الغسيل البسيط، وبالتالي يمكن إعادة الورقة مرة أخرى للاستخدام وعملية الطحن تتم طولياً وليست في الشكل الدائري، ويمكن استخدام ورقة أخرى أكثر نعومة وعموماً تلك الأوراق ذات نسب معينه وبالمقاس والنعومة تصل إلي مقاس 600 .

Rough polishing

عملية التلميع

تتم عملية التلميع أو التنظيف باستخدام لوح فضه silver sheets لو تمت عملية التلميع لأسطح كلوريد الصوديوم فلا بد من استخدام لوح مبلل من الفضة وتتم عملية التلميع بطريقة لحركة دائرية. ومع بروميد البوتاسيوم، تتم نفس الطريقة ولكن بدون بلل اللوح الفضة، ويمكن أخذ مذيب البروبانول بدلاً من الماء .

Finishing

الصقل

يزاح الملح من لوح الفضة ويلمع، باستخدام أداة ضرب طوليه علي جزء لبينه الملف للصقل وتكرر عدة مرات بالغسيل. وبعد صقل احد الجوانب للوح، تجري العملية علي الناحية الاخرى للسطح (اللوح)

Gaseous samples

العينات الغازية

يختلف طيف تحت الحمراء للحالة الغازية عن الحالة السائلة أو الحالة الصلبة والفرق انظر الشكل (4-24).

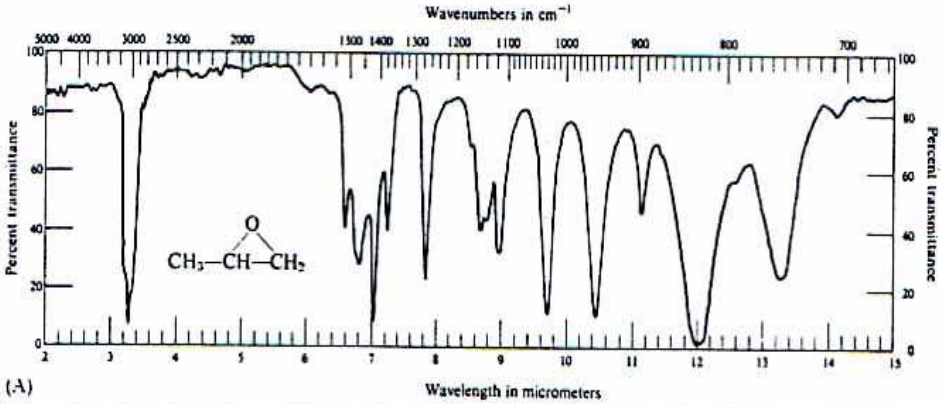


Fig. 4.24 Spectrum obtained from a liquid sample compared with that obtained from a sample in the gaseous state. The spectrum of propylene oxide as a thin liquid film is shown in spectrum A.

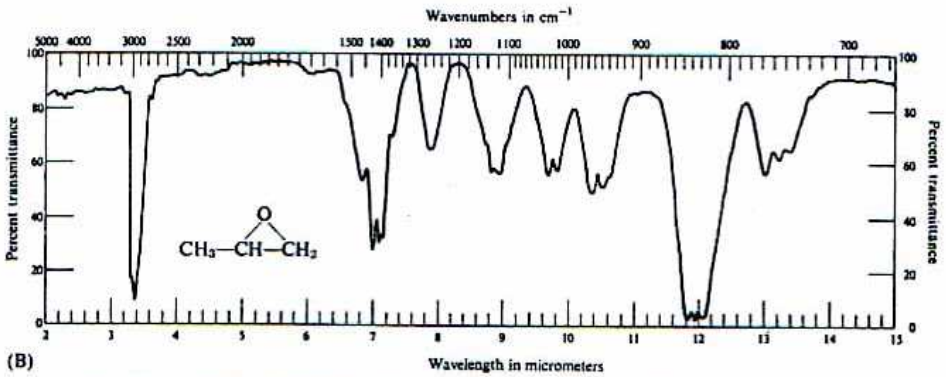


Fig. 4.24—cont. Spectrum obtained from a liquid sample compared with that obtained from a sample in the gaseous state. Spectrum B depicts propylene oxide as a gas.

حيث الشكل (n) - يمثل فيلم سائل أكسيد بروبيلين، بينما طيف (B) - نفس المركب في الحالة البخارية. والفرق إنما يعود إلي أن الجزيئات في الحالة البخارية تتحرك بحرية (تدور)، بينما الحركة في الحالة السائلة صغيرة عن الحالة الأولى كما أن الشكل (4-25) يظهر الحالة لكل من الامونيا والميثان كحالات غازية.

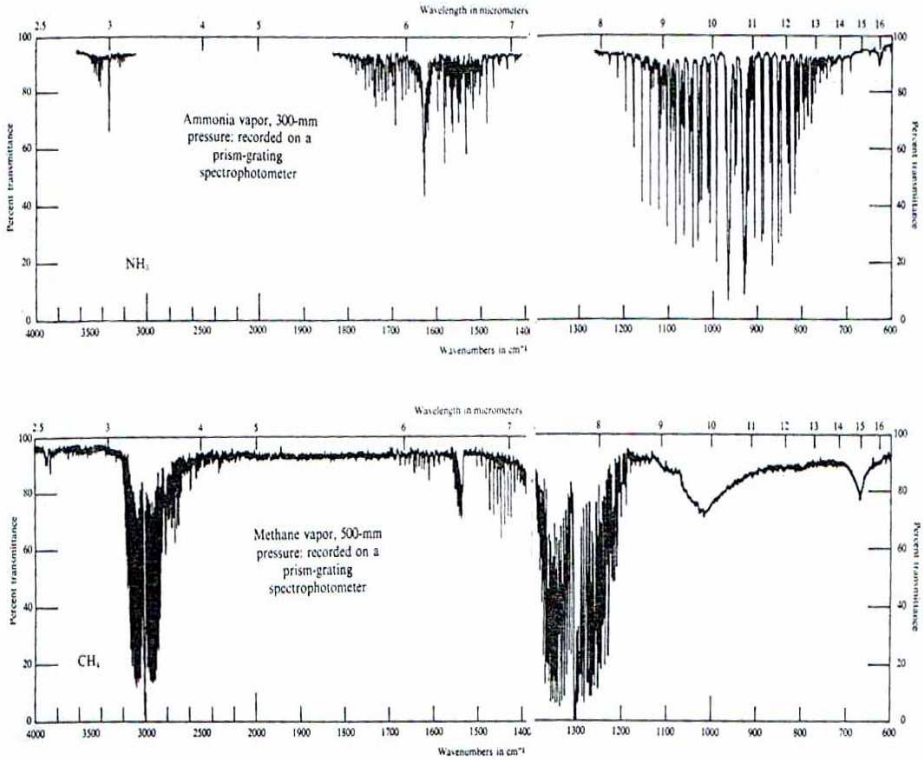


Fig. 4.25 Typical spectra of gaseous samples.

وعموما لا نحتاج معمليا طيف الحالة الغازية إلا انه ربما يحدث لمثل تلك العينة لمركبات ضئيلة جدا في المركبات العضوية.

Gas sampling technique

تقنيات عينه الغاز

تقنيات عديدة خاصة يجب اتخاذها بحذر لوزن كمية من غاز في الظروف العامة ويمكن إجراء مثل التقنيات ببساطة، وهو أن كمية الغاز المعلومة تؤخذ من المستودع متخذاً محكم الضغط - الحجم (منظّم). تملأ أولاً الخلية بالغاز أولاً وتتفرغ ثم تملأ مرة أخرى بالغاز. وفي عديد من الحالات عينه الغاز تؤخذ مباشرة من مستودع الغاز. وعلي العموم لإيجاد طيف عينة عند ضغط منخفض أو مخاليط لغازات من حيث كميات لشوائب غازية يتم تعيينها وفي تلك التقنية تؤخذ خلية ذات طريق - طويل.

الخلايا الغازية أنواعها وتركيبها

Gas cells: construction and type

شكل (4-26) يبين نموذج لهذه الأنواع من الخلايا. في هذا النوع من الخلايا محدودة الطول والأبعاد. والشكل (4-27). خلايا يمكن استخدامها معمليا:

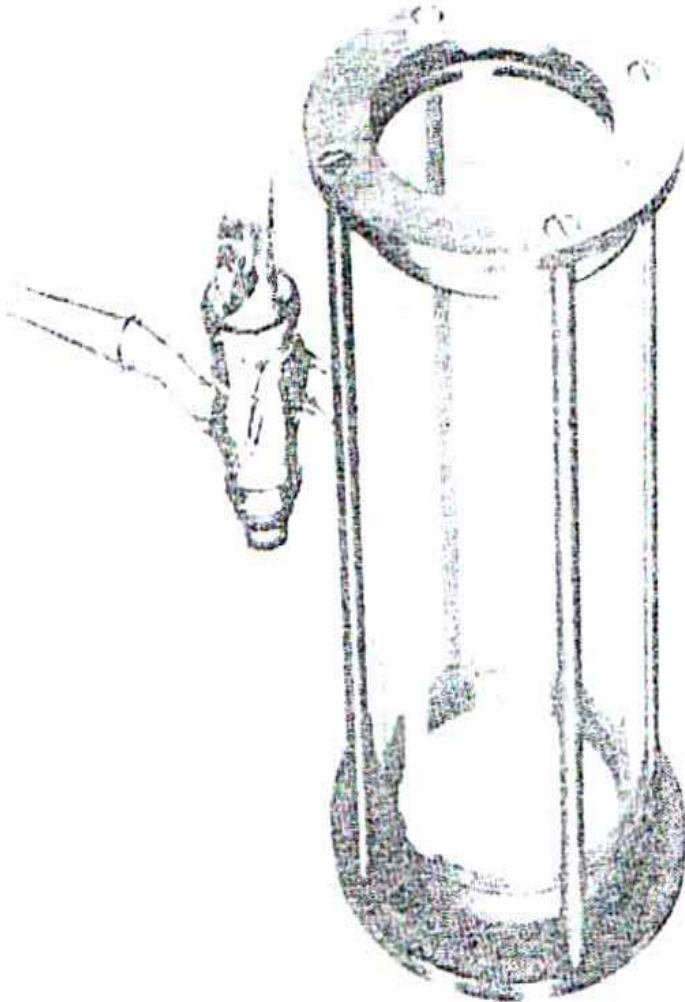
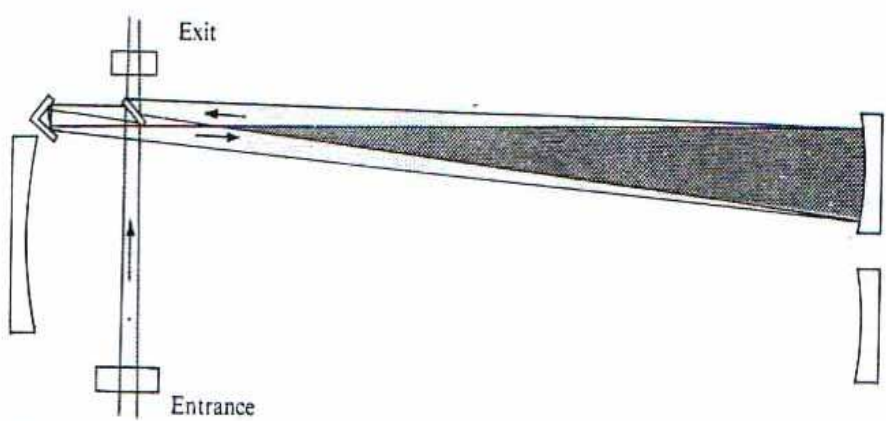


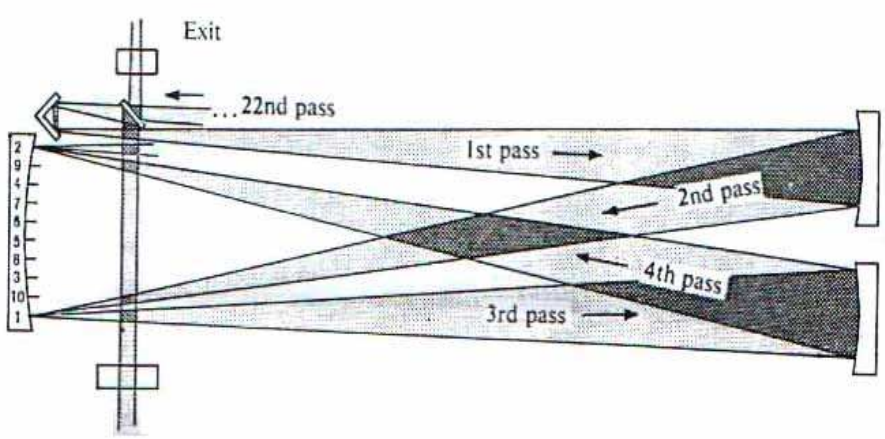
Fig. 4.26 Typical cell for examining gaseous samples. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)



(A) 10-cm path (plane mirror retracted)



(B) 1-m path



Entrance

(C)10- m path showing first four passes and foci of remaining traversals on single mirror

Fig 4.27 Schematic diagram for a multipass gas cell. Note that the beam is passed either directly through the cell (A) or it is reflected by the mirror system two or more times the length of the cell. Which is perpendicular to the normal traverse of the radiant beam. (Courtesy Bachman Instruments. Inc.)

SUGGESTED READING

- 1- W. J. Potts, JR., Chemical infrared spectroscopy, Vol. I, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 2- R.P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 3- W. BRUGEL. An introduction to infrared spectroscopy, Wiley, New York. 1962.
- 4- A. D. CROSS, introduction to practical infrared spectroscopy, Butters worth, London (1961).
- 5- J. FAHRENFORT, " Attenuated total reflection – A New principle for production of Useful infrared reflection spectra of organic compounds." Spectrochim acta , 17 (1961), 698



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 تماماً 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 C=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.

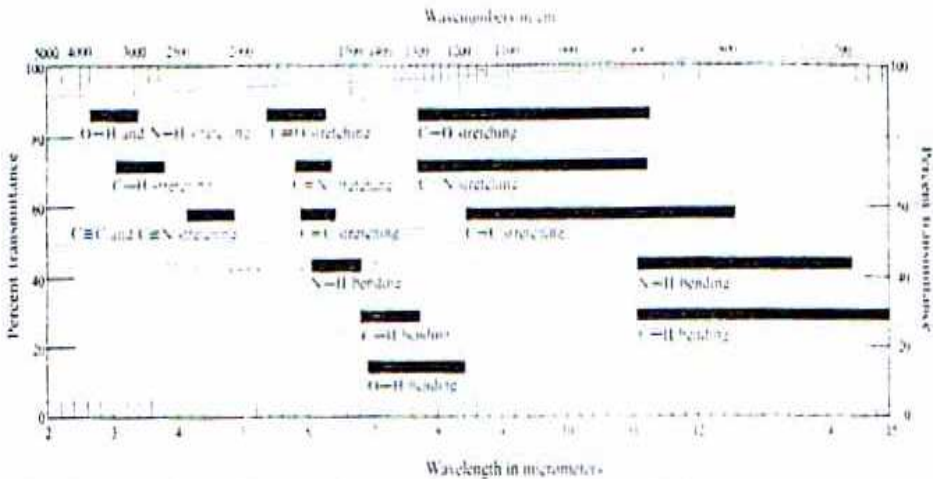


Fig. 5.1 Simple correlations of group vibrations to regions of infrared absorptions.

من المعلوم كل الجزيئات العضوية تحتوي علي مجموعة شد (C-H) في المجاميع المشبعة (البرافينات) أو مجموعة أيضا (C-H) في المجاميع غير المشبعة (الأوليفينات) 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 المبدئي

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 لامتصاص الطيف من الجزئي الذي له تركيب يتضمن C-H والمقارنة لجزئ تام مبین من جزئ غير مشبع C-H كما في الهبتان والبنزين علي التوالي.

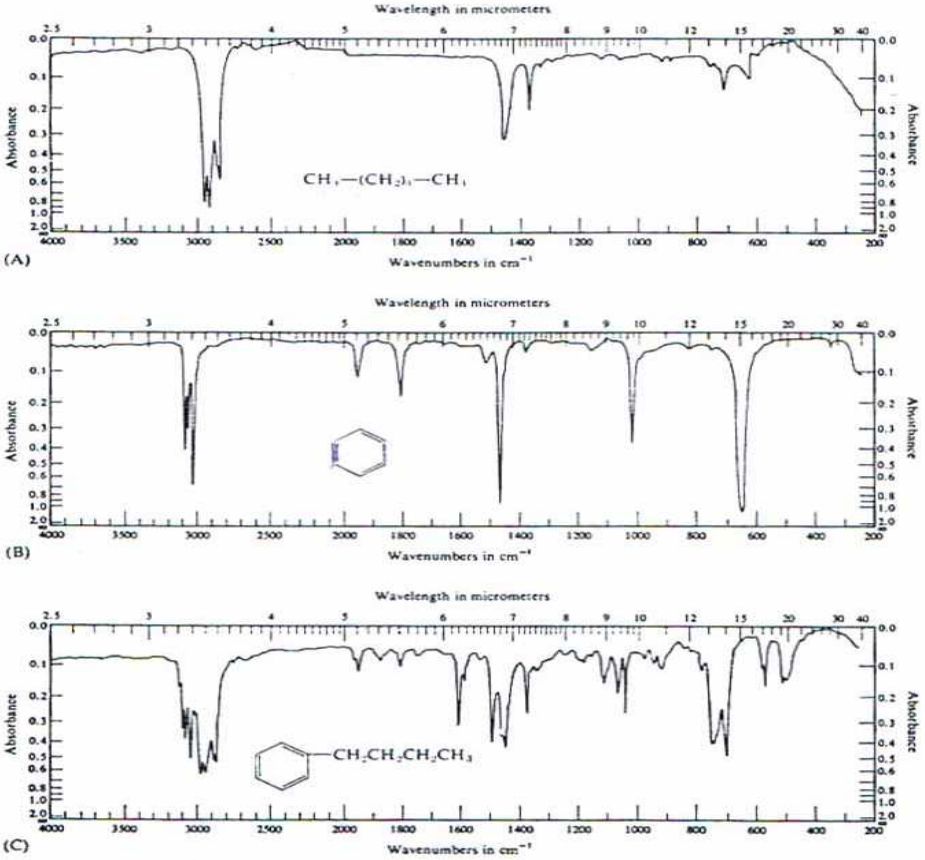


Fig. 5.2 Spectral differences between (A) saturated C—H-containing molecules, (B) unsaturated C—H-containing moieties, and (C) mixed saturated and unsaturated functional groups. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

بالنسبة للمجموعات المهمة يكون التعاقب الكلي للحزم لكل وحدة جزئ. ففي المواد البرافينات (alkane) كمثال بواسطة الفحص للهبتان كل امتصاص عال الكثافة يعتبر مسطاً 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 .

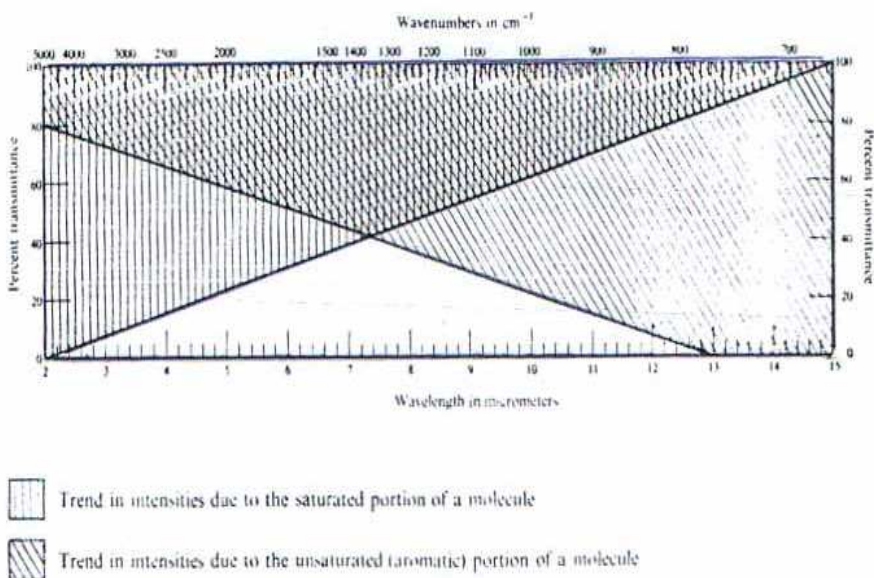


Fig. 5.3 Correlations of saturated and unsaturated group absorptions to band intensities in the 5000 to 625 cm^{-1} region (2 to 16 μm).

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 تتشأ تلك الأحزمة من اهتزازات الروابط الهيدروجينية -الكربونية كل تلك الأربطة داخله في حركة الشكل الهيكلي 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) ولسوف 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) .

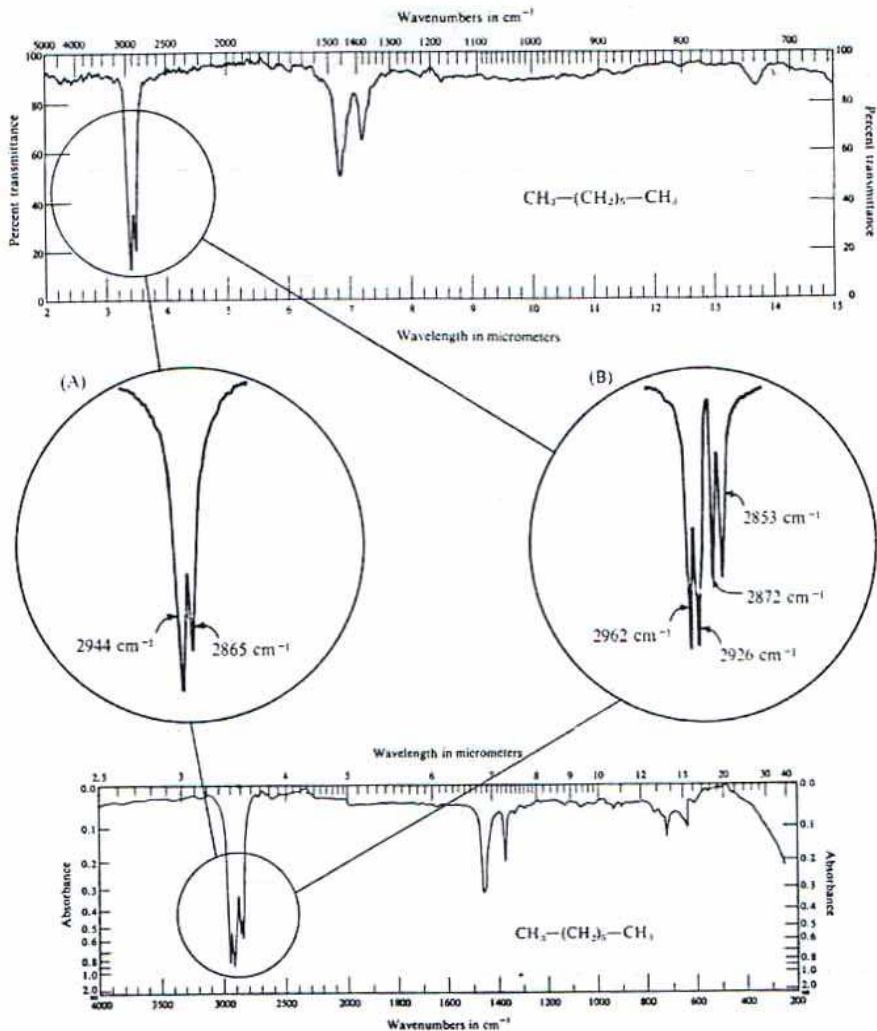
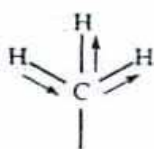
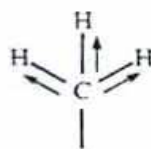


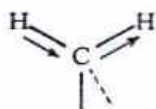
Fig. 5.4 Spectrum of heptane. C—H stretching vibrations as resolved using (A) sodium chloride optics and (B) lithium fluoride optics or a grating. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)



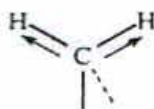
Asymmetric methyl stretching
vibration: 2962 cm^{-1} , $3.38\text{ }\mu\text{m}$



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

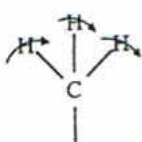


Asymmetric methylene stretching
vibration: 2926 cm^{-1} , $3.42\text{ }\mu\text{m}$

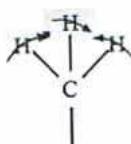


Symmetric methylene stretching
vibration: 2853 cm^{-1} , $3.50\text{ }\mu\text{m}$

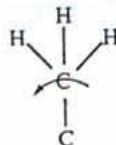
Fig. 5.5 Methyl and methylene group stretching vibrations.



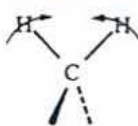
Asymmetric methyl bending
vibration: 1460 cm^{-1} , $6.85\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with methylene
scissoring)



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.)



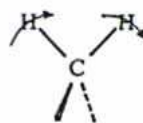
Methylene scissoring deformation
 1468 cm^{-1} , $6.81\text{ }\mu\text{m}$
(overlapped with asymmetric
methyl bending)



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} تتشقق إلى تردددين 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).

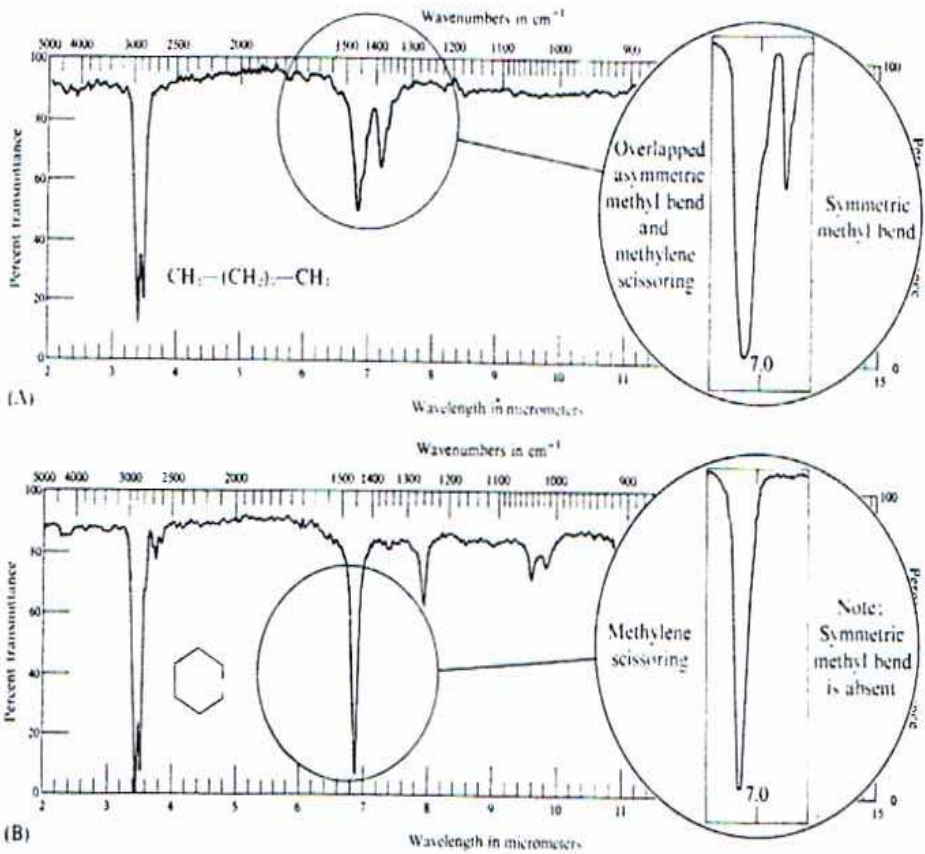


Fig. 5.7 Examples of the spectral changes in the 1538 to 1333 cm^{-1} region (6.5 to 7.5 μm) for alkanes and cycloalkanes (C—H bendings).

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 .

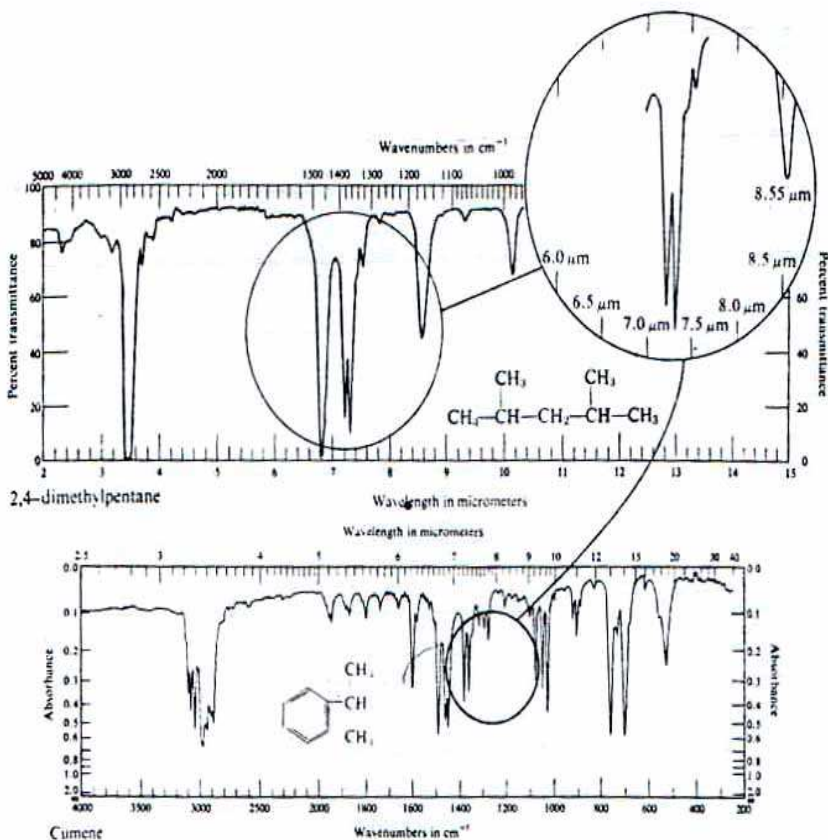
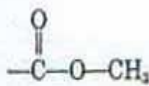
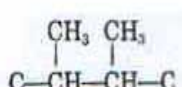


Fig. 5.8 Spectrum of 2,4-dimethylpentane, and cumene examples of the spectral changes due to geminal disubstitution. The exploded portion of the spectrum shows the "isopropyl split" of the 1379cm^{-1} ($7.25\ \mu\text{m}$) symmetric methyl bending and the confirming band at 1170cm^{-1} ($8.55\ \mu\text{m}$). (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) ₃	1397 (m)	7.16 7.30	Doublet—C—H deformation
	1370 (s)		
	1250	8.00	C—C skeletal vibrations
	1208 ± 6	8.28	C—C skeletal vibrations
—CH(CH ₃) ₂	1385 (s)	7.22 7.30	Doublet—C—H deformation; equal intensity
	1370 (s)		
	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 يلازمه امتصاصا ناتج عن الاهتزاز للروابط $C(H) = C$ في النظام وهذا يلازم وحدة الاهتزاز $(C = C)$ شكل (5-9) يعطي نموذج الطيف للالكينات في هذا المنظر المتلازم يمكن للقارئ أن يري المنطقة المعنية بخصوص هذا الغرض .

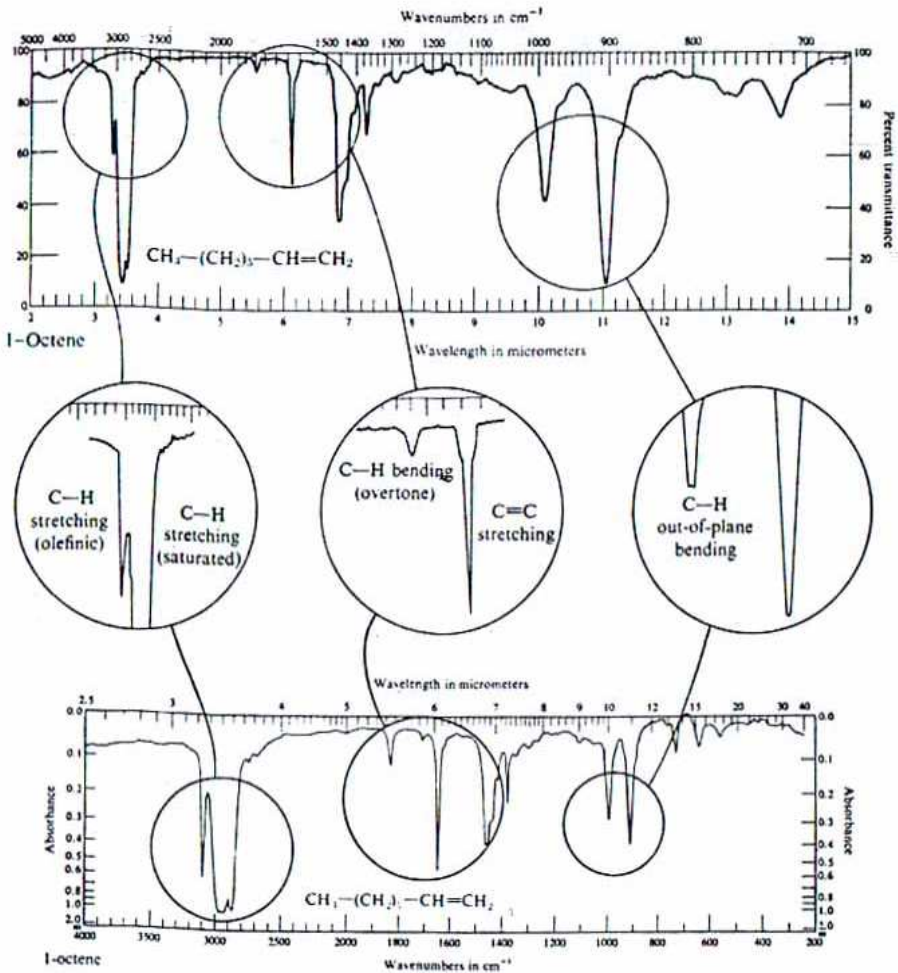


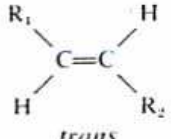
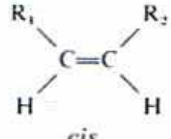
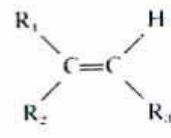
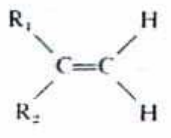
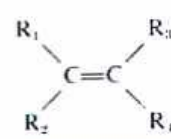
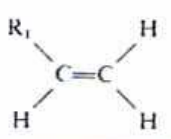
Fig. 5.9 Spectrum of a typical terminal olefin and an enlarged view of the regions of particular importance in interpretation. The spectrum is of octene-1 (thin liquid film). (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

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 لأزمة 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 تماثلا وغير تماثل كما هو مبين في الشكل (5-11) حيث الاهتزاز التماثل عند المنطقة 2975Cm^{-1} ويكون متداخلا مع امتصاصات المجموعة (C-H) في المركبات المشبعة وتظهر عند ترددات عالية 3080Cm^{-1} عن الالكانات المشبعة.

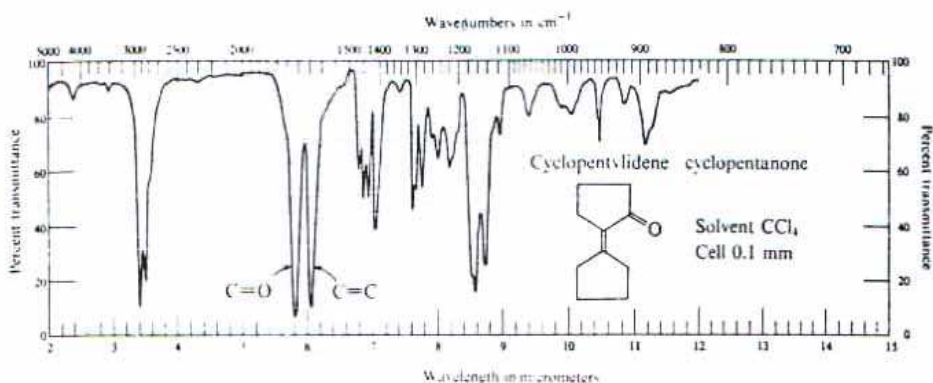
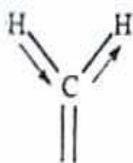
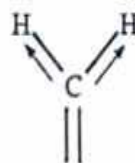


Fig. 5.10 Effect of conjugation on the intensity of the C=C stretching band. Contrast the intensity of the C=C stretching band with that shown in Fig. 5.9, using the saturated C—H band as a reference for the comparison.

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.

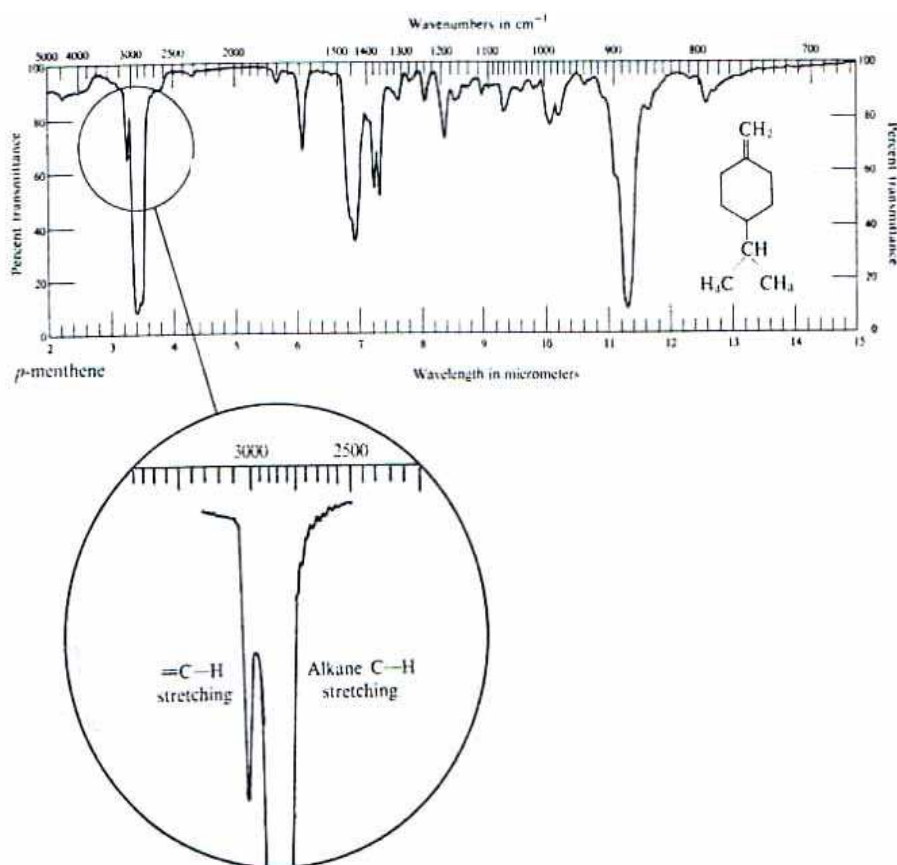


Fig. 5.12 Typical olefinic spectrum indicating the separation of alkane and alkene C—H stretching absorptions.

C-H bonding vibrations

C-H اهتزازرابطة

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 لمثل 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.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$995\text{--}985\text{ cm}^{-1}$ (10.05–10.15 μm) $910\text{--}905\text{ cm}^{-1}$ (10.99–11.05 μm)	4.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$840\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ (11.90–12.66 μm)
2.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{R}_2 \end{array}$	$980\text{--}965\text{ cm}^{-1}$ (10.20–10.36 μm)	5.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\sim 690\text{ cm}^{-1}$ (14.49 μm) ambiguous in certain cases
3.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	$895\text{--}885\text{ cm}^{-1}$ (11.17–11.3 μm)	6.	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{R}_4 \end{array}$	No C—H deformation

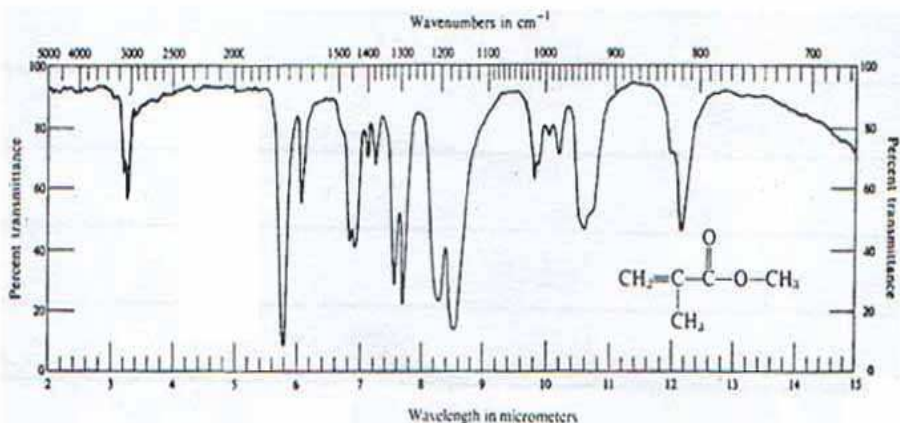


Fig. 5.13 Spectrum of methylmethacrylate. This is a typical example of the effect of conjugation on the position of the out-of-plane C—H bending vibration.

في التركيب $R-CH=CH-R'$ 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 um) - ولو أن مجموعة الهالوجين متصلة، فيكون اتصالها مباشرة بذره الكربون لرابطة الاوليفين، وتزاح الحزمة إلى 920Cm^{-1} (10.87 um) لتظهر على هيئة مكسله (كتف)(Shoulder) على 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 um) 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) .

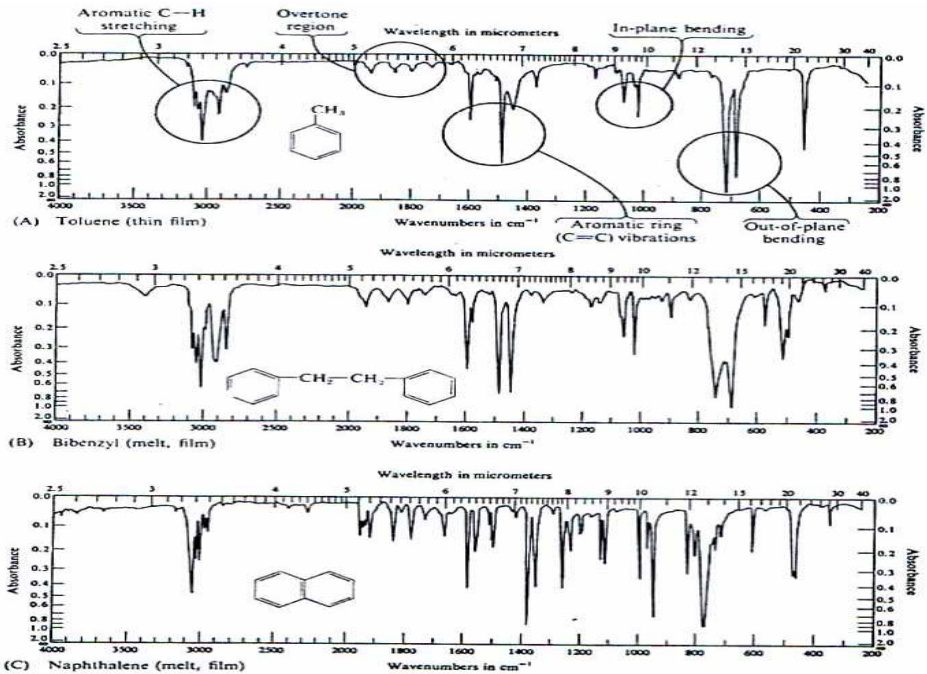
Table 5.4. Summary of Typical Vibrational Frequencies of a Number of Common Alkenes

<i>Molecule</i>	ν_{CH}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	δ_{CH} (<i>in-plane</i>)	δ'_{CH} (<i>out-of-plane</i>)	<i>Overtone 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
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad / \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{R} \end{array}$	988	10.12	C-H rocking
(trans-trans)			
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \quad \quad \text{R} \\ \quad \quad / \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	982	10.18	C-H rocking
	948	10.55	
	1020	9.80	
(trans-cis)			
CH ₃ (CH=CH) _n CH ₃			
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 على 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.



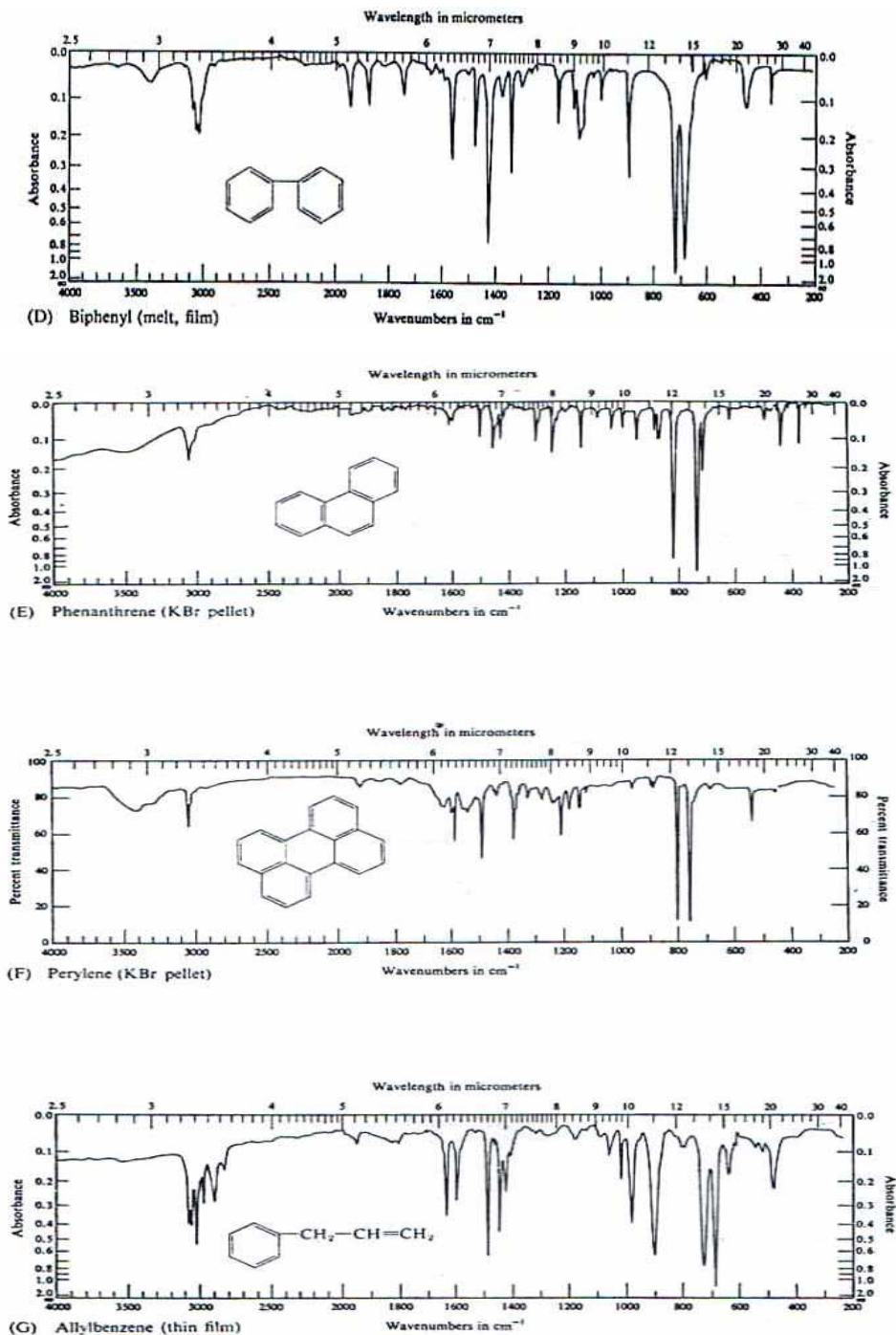


Fig. 5.14 Characteristic regions of absorption of aromatic ring systems and typical aromatic spectra. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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 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.

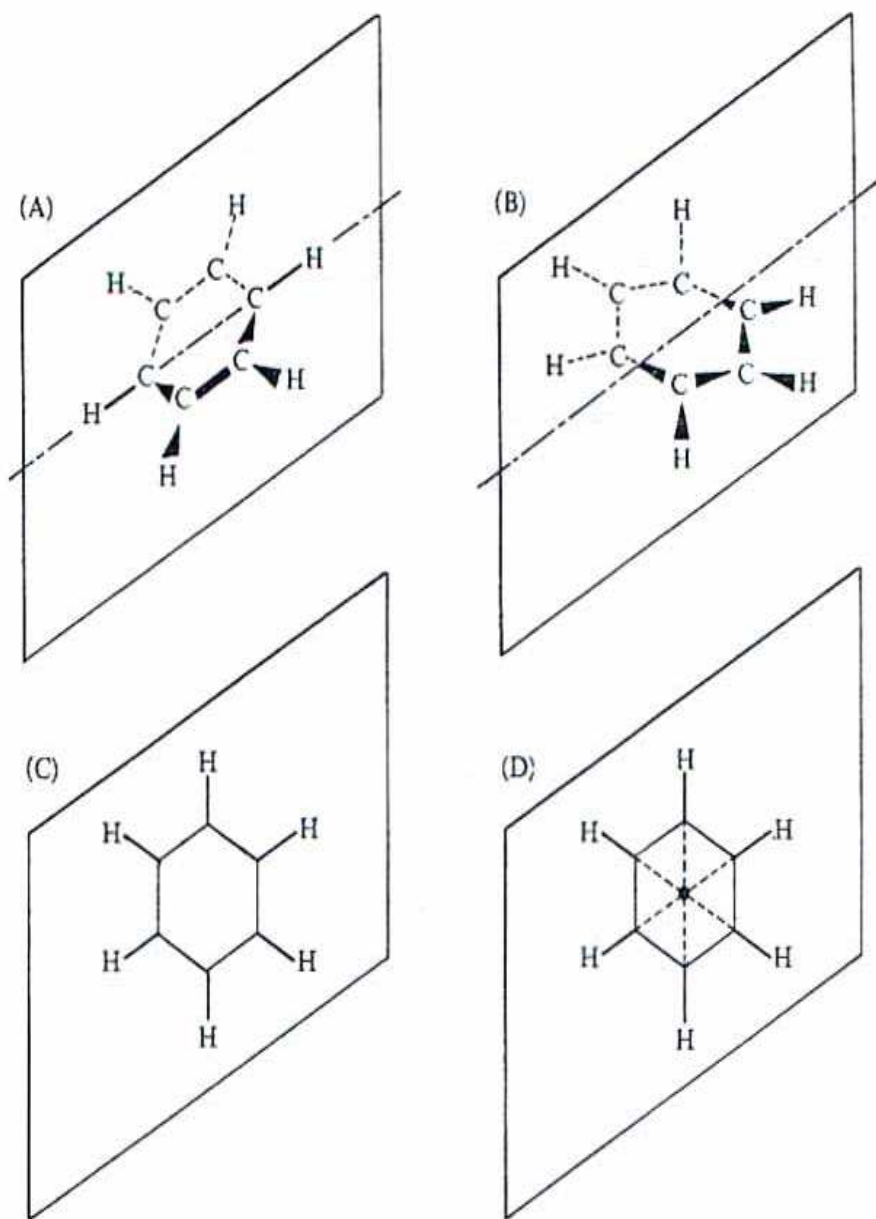


Fig. 5.15 Symmetry of the benzene molecule. (A) One of three planes of symmetry through the carbon atoms of benzene. (B) One of three planes of symmetry through the bonds of benzene (between the carbon atoms). (C) A single plane of symmetry; all 12 atoms lie in the same plane. (D) A point of symmetry;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

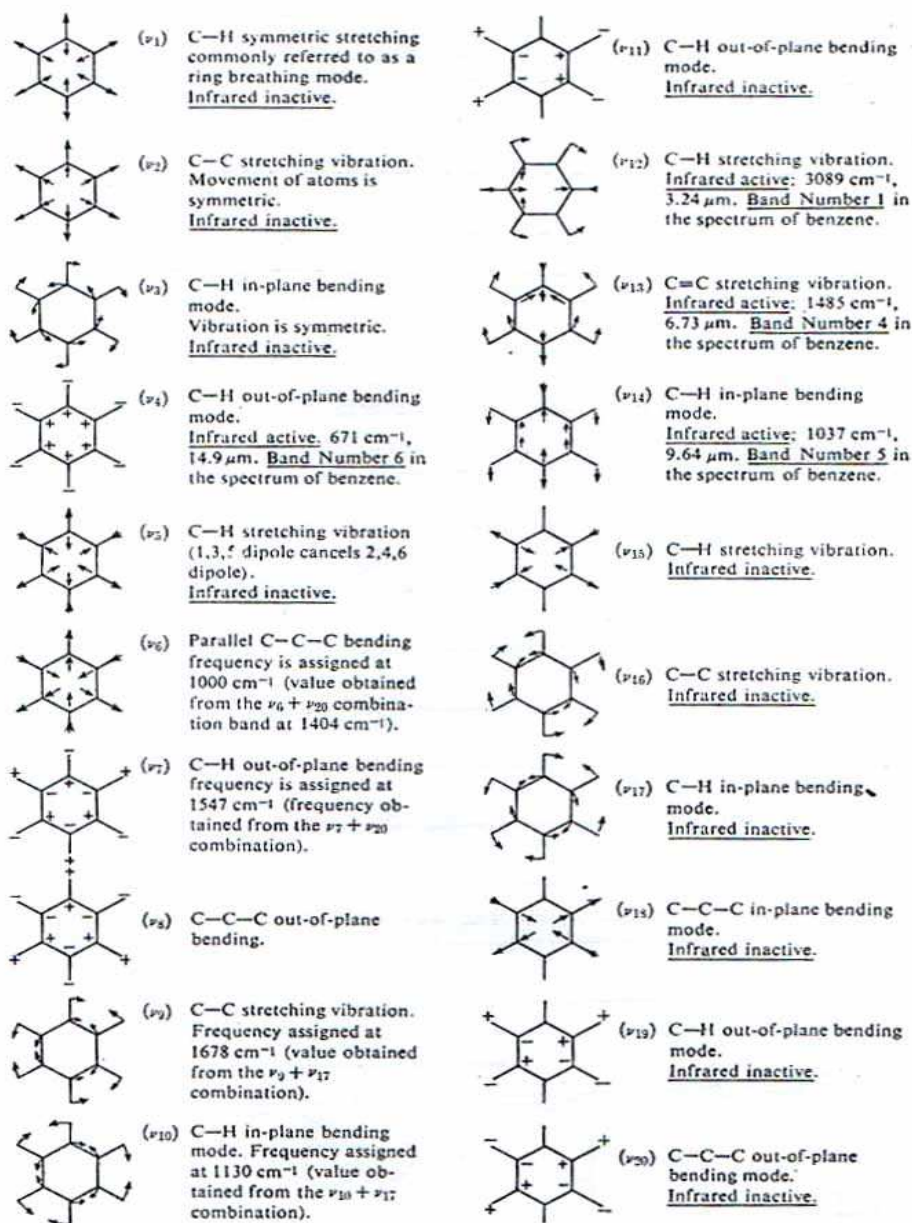


Fig. 5.16 Fundamental vibrations of benzene. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Bands labeled 2 and 3 are not fundamental vibrations of benzene; rather these bands are combination bands. Band 2 is the combination of $\nu_{11} + \nu_{19}$; 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 ($3.3\mu\text{m}$) 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 توافقية (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 ($3-4\text{um}$)

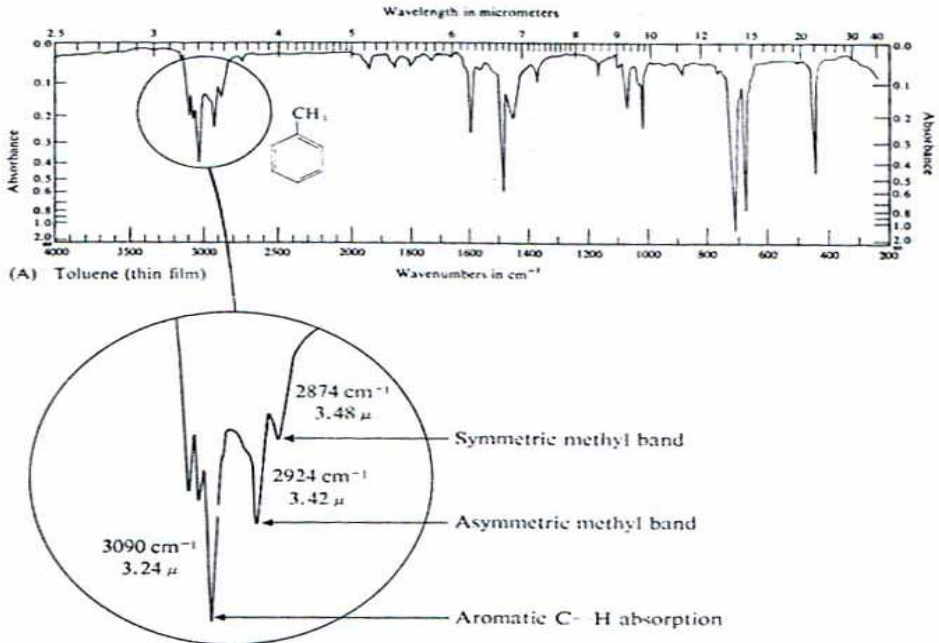


Fig. 5.17 Aromatic C—H absorption contrasted with the aliphatic methyl absorption in the 3 to 4 μ region. In this spectrum of toluene (thin film), note the displacement of the aromatic C—H stretching vibration band to higher frequencies (shorter wavelength).

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 للرابطة 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 .

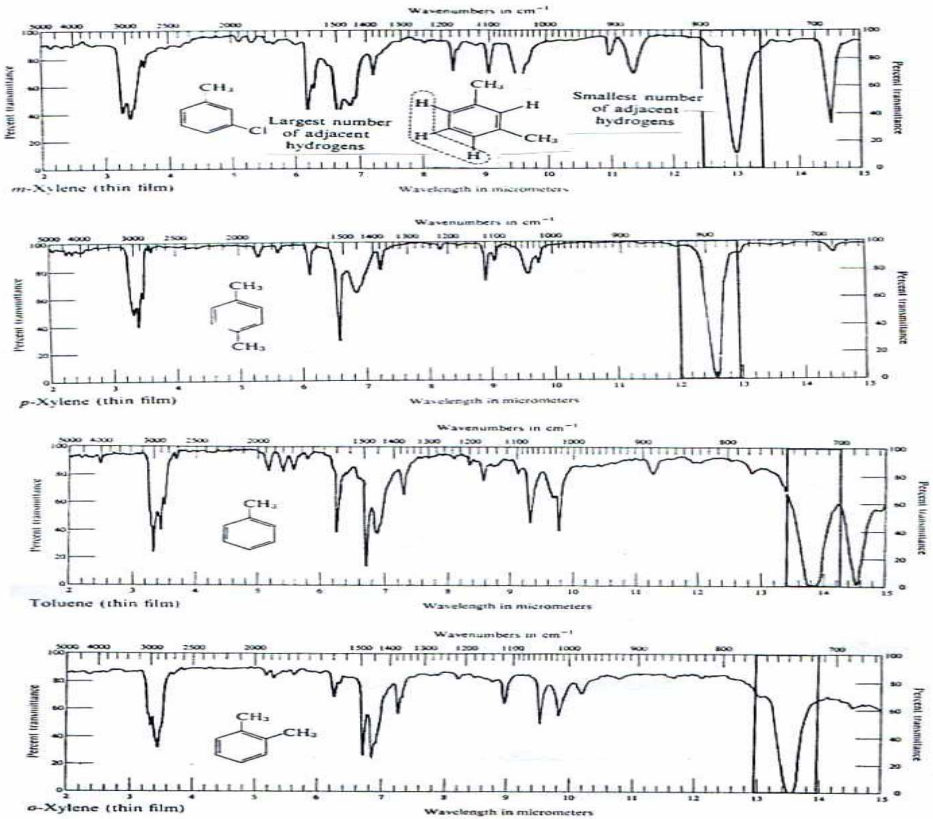


Fig. 5.18 Correlation of the out-of-plane bending bands to the number of adjacent hydrogens in substituted benzenes.

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*	13.70-14.82
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 (6.25 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).

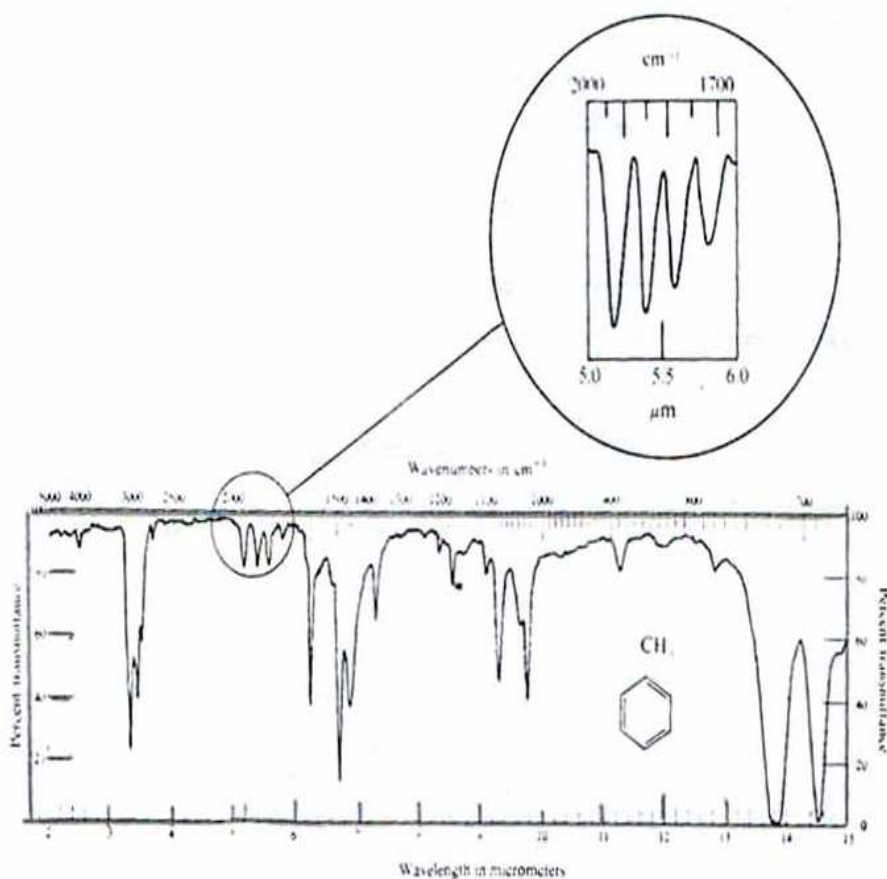


Fig. 5.19 Typical monosubstitution band pattern in the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to $6\text{ }\mu\text{m}$). In the normal spectrum these absorptions are very weak. The enlarged view indicates these absorptions when a sample of increased thickness is examined to develop spectral detail in this region.

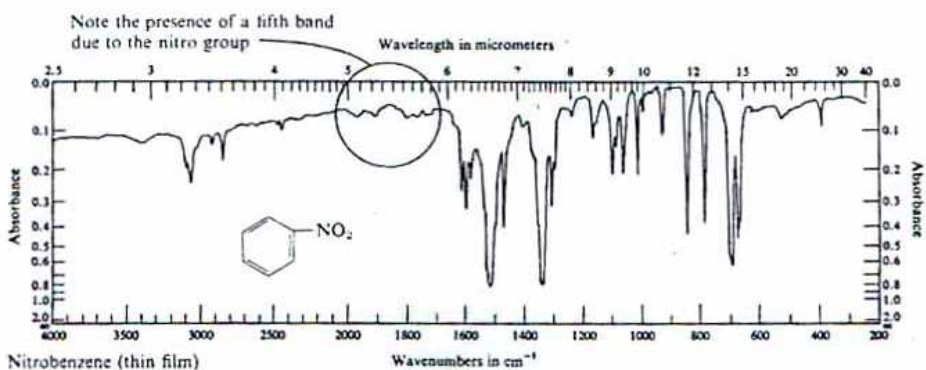
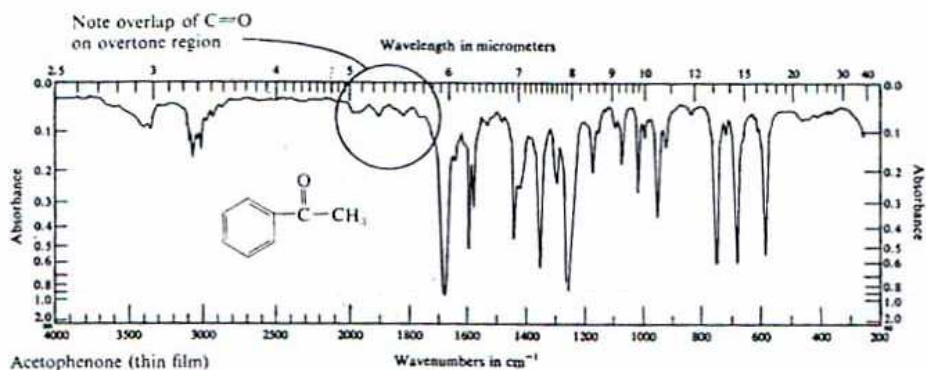


Fig. 5.20 Typical examples of functional group absorptions that interfere with the use of the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to 6 μm) for interpretive purposes. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

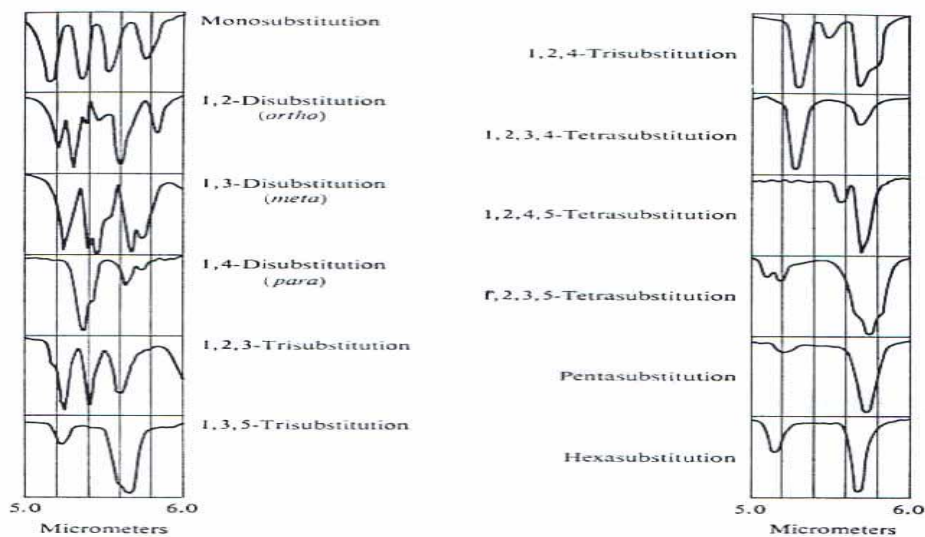


Fig. 5.21 Spectra-structure correlations of benzene ring substitutions in the 2000 to 1667 cm^{-1} region (5 to 6 μm).

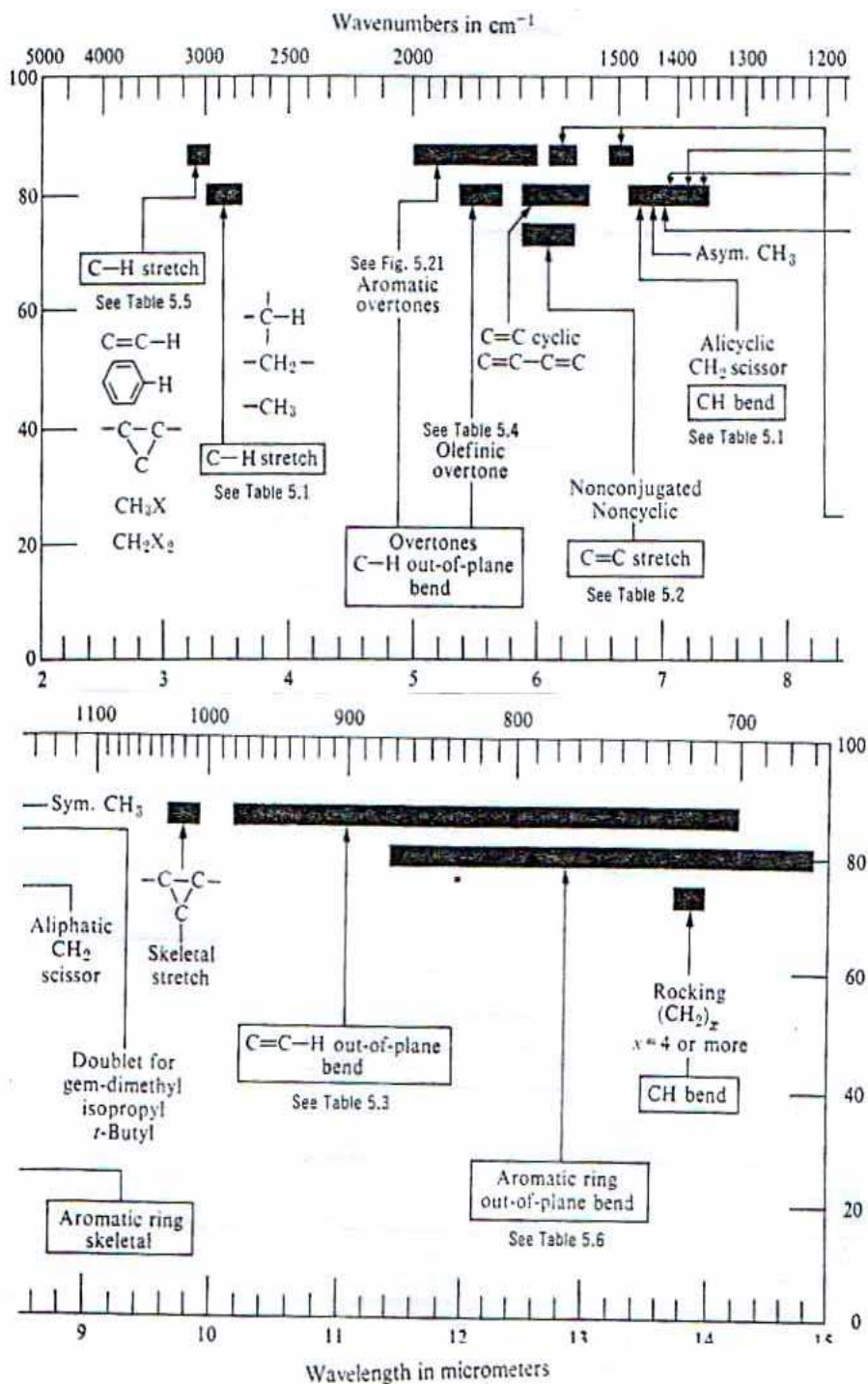


Fig. 5.22 Summary of characteristic alkane, alkene, and aromatic absorption bands.

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	4.90	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching (doublet)
	Near 2200	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 (الكينات: الايثينات (الرابعة الثلاثية))

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 um) 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 $\text{H-C}\equiv$ C-H حزمة امتصاص لتردد عال عند نهاية منطقة (C-H) ما بين 3320Cm^{-1} to 3200Cm^{-1} في (3.02 um to 3.12 um) وعلي القارئ المقارنة لتلك القراءة بالقراءة لمجموعة C-H انظر الشكل (5-22). الرابطة الاهتزازية لمجموعة C-H \equiv تعطي امتصاص في مدي 700Cm^{-1} حتى 600Cm^{-1} للمنطقة 16.67 um to 14.29 um شكل (5-23) والذي يدل علي نموذج الامتصاص للاسيتيلينات في الحالة السائلة .

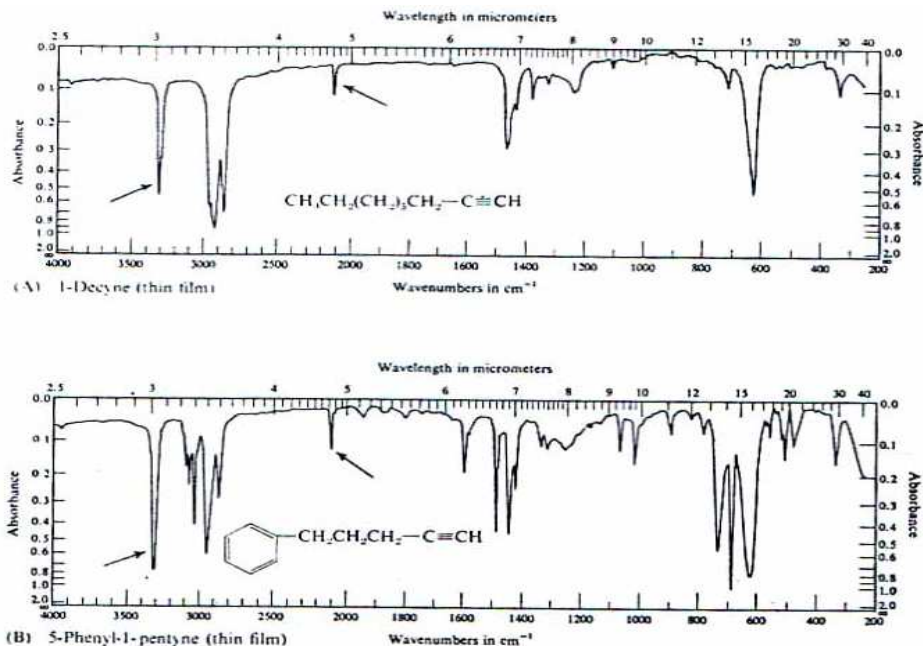


Fig. 5.23 Spectrum of acetylenic compounds (alkynes). Particular note should be made of the positions of the $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching vibration and the weakly absorbing or nonabsorbing $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibrations (indicated on the spectrum by the arrows). (Courtesy of Sadtler 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 μm – 4.534 μm) وبالتالي تزداد شدة أو كثافة حزمة الامتصاص أي أن عملية الاقتران تحدث انخفاضا قدرة 30Cm^{-1} للشكل المماثل قبل الاقتران شكل (5-24) الذي يوضح الفرق بين الحالتين.

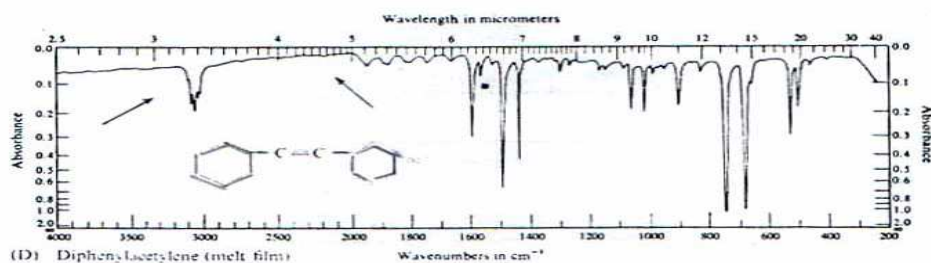
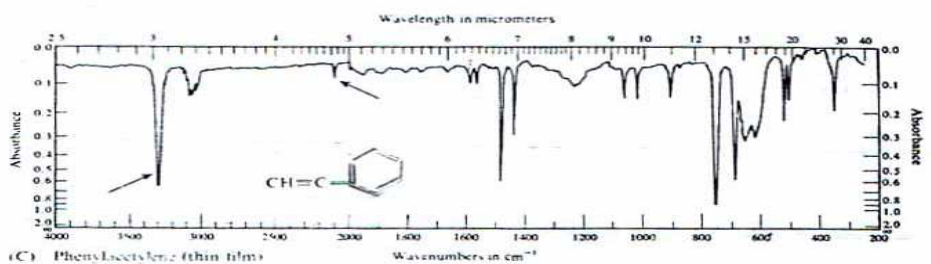


Fig. 5.23 (contd.).

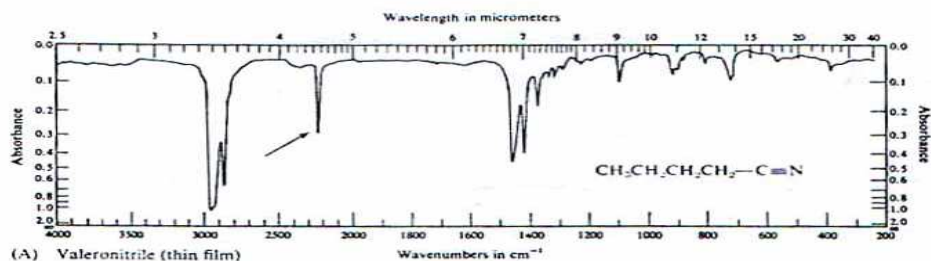


Fig. 5.24 Spectrum of a conjugated and nonconjugated (saturated) nitrile. Contrast the positions of $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching absorption as indicated by the arrows. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

تكتسب أيضا مجموعة الازايد (azide) حزمة امتصاص في المنطقة 2160Cm^{-1} وحتى 2120Cm^{-1} (4.63, 4.72 μm) 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 ($\text{N} = \text{C} = \text{O} = (\text{N}^+ \equiv \text{C} - \text{O}^-)$) 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} كما أن ايزوسيانات المتماثل المشدود عند 2263cm^{-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 .

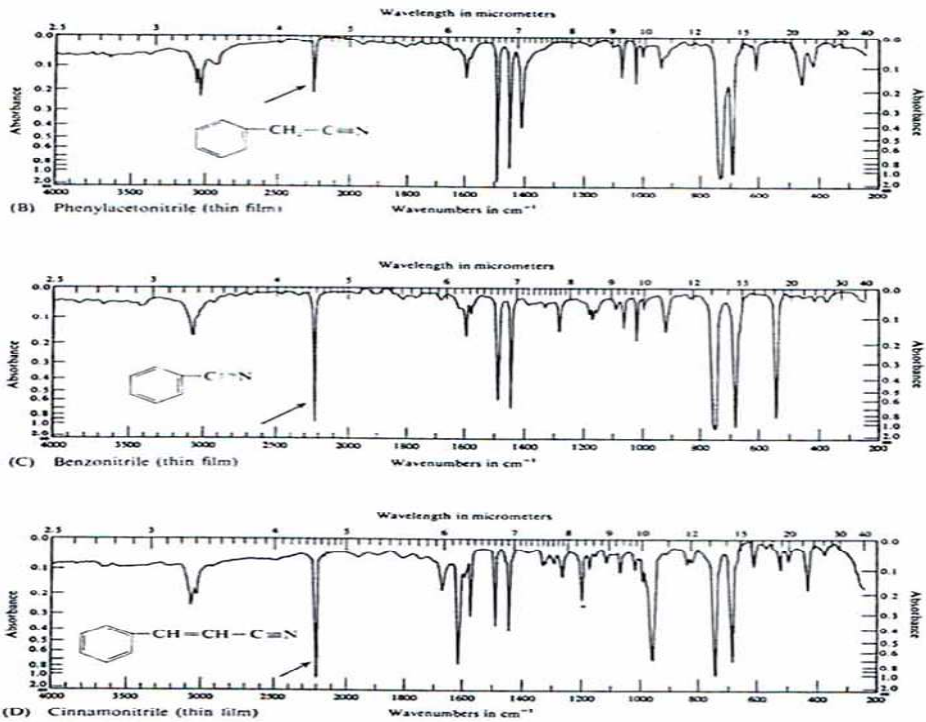


Fig. 5.24 (contd.).

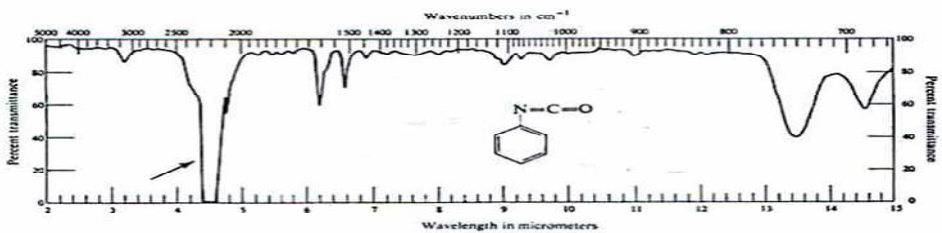


Fig. 5.25 Spectrum of phenyl isocyanate (thin film). Note the high intensity of the $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretching absorption (arrow) when contrasted with the aromatic $\text{C}-\text{H}$ out-of-plane bending bands at 746cm^{-1} and 685cm^{-1} (13.4 and $14.6\ \mu\text{m}$, respectively).

Alcohols and phenols

الكحولات والفينولات

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

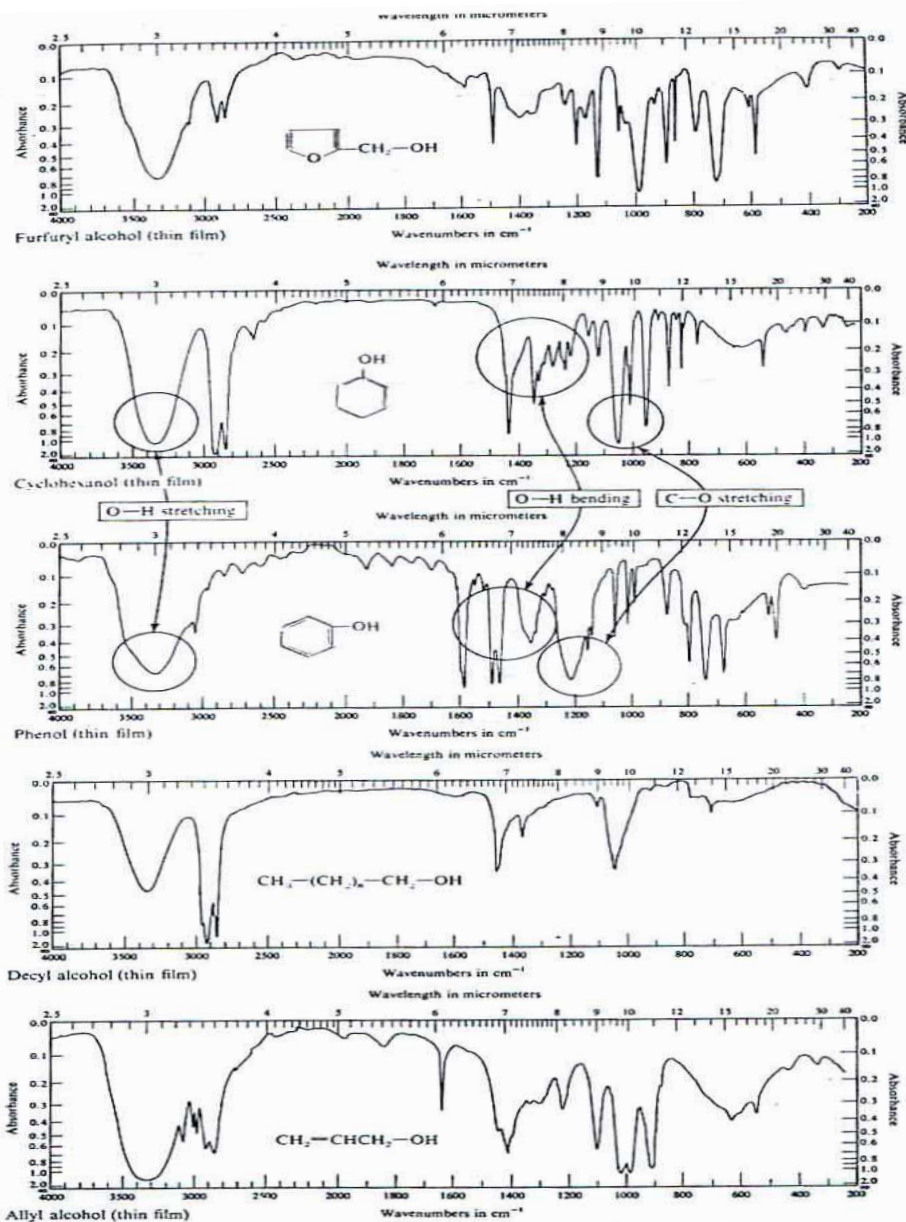


Fig. 5.26 Typical absorptions of the alcohol and phenol functional groups. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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 (5-26) 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: X, Y, and Z = H X = alkyl, and Y and Z = H X and Y = alkyl, and Z = H X, Y, and Z = alkyl X = unsaturation (vinyl or aryl), and Y and Z = H	~ 1065 1050 1035 1020 1015 ~ 9.39 9.52 9.66 9.80 9.85
Secondary Alcohols		
$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \quad \text{X}' \\ \quad \quad \\ \text{Y}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{Y}'' \\ \quad \quad \\ \text{Z} \quad \quad \text{Z}' \end{array}$	where: X, Y, Z, X', Y', and Z' = H X = alkyl; each additional alkyl X and X' = ring X = unsaturation X and X' = unsaturation	1100 1085 -15 1050 1070 1010 ~ 9.09 9.22 -0.13 9.52 9.35 9.90
Tertiary Alcohols		
$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \quad \text{X}'' \\ \quad \quad \\ \text{Y}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Y}''' \\ \quad \quad \\ \text{Z} \quad \quad \text{Z}' \\ \text{X}'-\text{C}-\text{Z}'' \\ \\ \text{Y}'' \end{array}$	where: X, Y, Z, X', Y', Z', X'', Y'', and Z'' = H X = alkyl X and X' = alkyl; each additional alkyl X = unsaturation X and X' = unsaturation X, X', and X'' = unsaturation	~ 1150 1135 1120 -15 1120 1060 1010 ~ 8.69 8.81 8.93 -0.13 8.93 9.43 9.90

انظر الجداول (5-9)، (5-10) 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	A strong, broad absorption with solids and pure liquids the only band observed; N—H free and hydrogen-bonded also appear in this region (Table 5.12). The carbonyl overtone (very weak absorption) also absorbs in this region
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	Sharp absorption position, dependent upon the H—O bond distance; critical distance for such bonding appears to be ~ 3.3Å
—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).

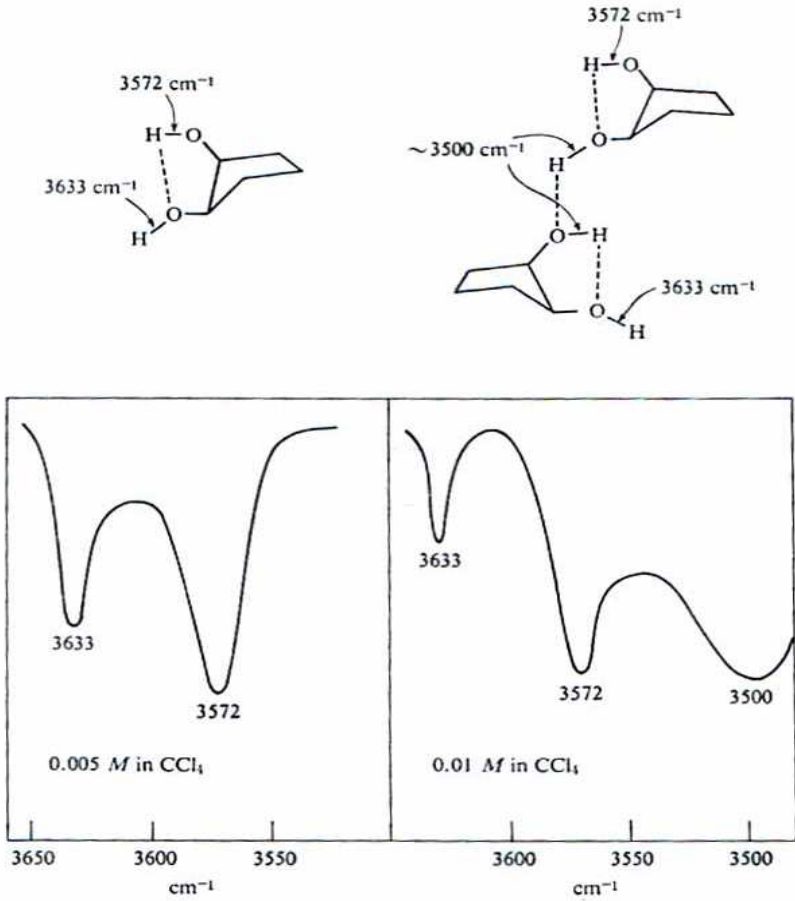


Fig. 5.27 Effect of hydrogen bonding on the O—H stretching vibration in *cis*-cyclopentane-1,2-diol.

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) .

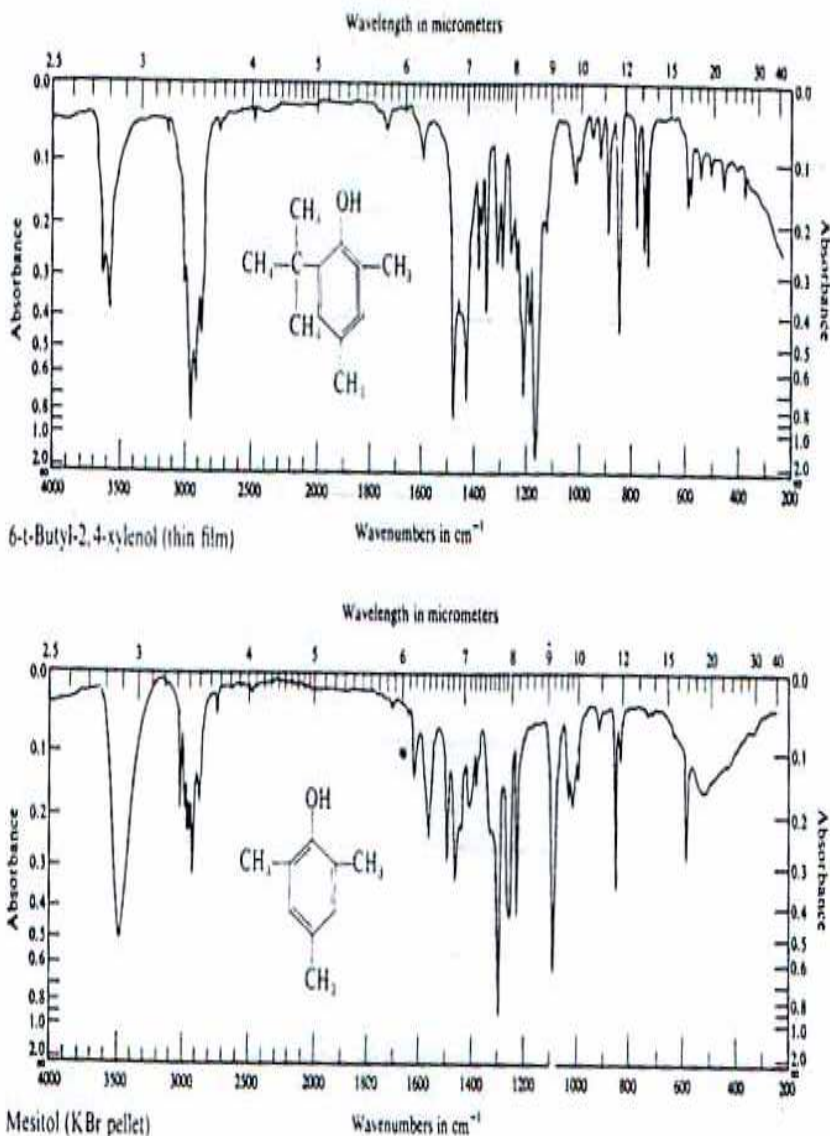
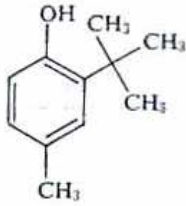


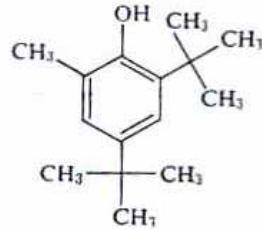
Fig. 5.28 Steric hindrance to hydrogen bonding as exemplified in the spectrum of 6-*t*-butyl-2,4-dimethylphenol (compare with spectrum of mesitol). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

2-*t*-butyl-4-methylphenol



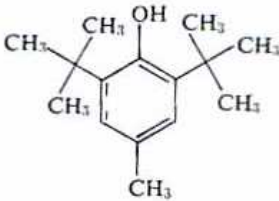
$\nu_{\text{O-H}}$ 3380 cm^{-1} , 2.96 μm

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



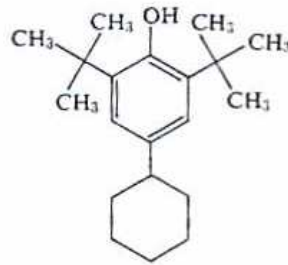
$\nu_{\text{O-H}}$ 3570 cm^{-1} , 2.80 μm
(shoulder at 3462 cm^{-1} , 2.89 μm)

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 المتأخم لذرة الكربون للجزء، ومجموعة الهيدروكسيل في أنظمة الحلقة مثل "ديكالول" وبعض التيربينات، الاستيرويدات "sterpens & steroids" وبعض المنتجات الطبيعية الأخرى 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 :

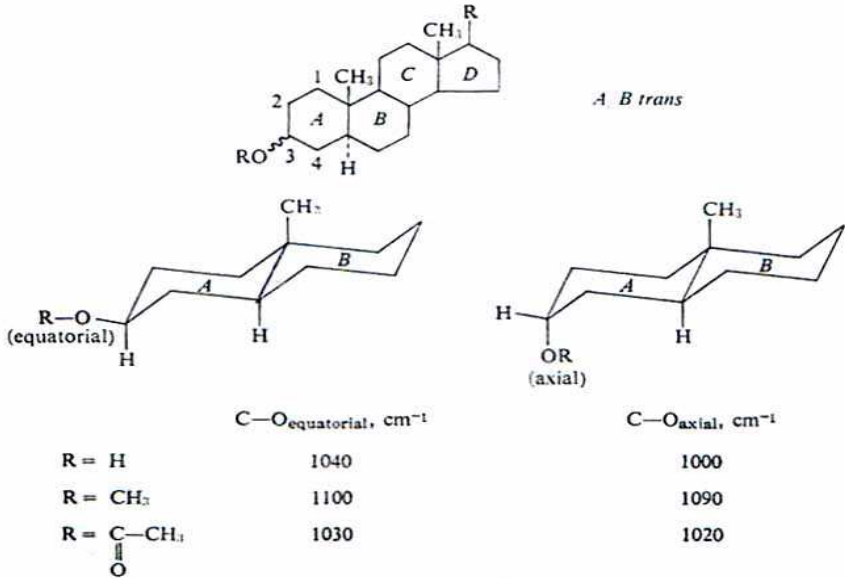


Fig. 5.30 Example of the change in band position with different configurations.

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 حزميتين 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

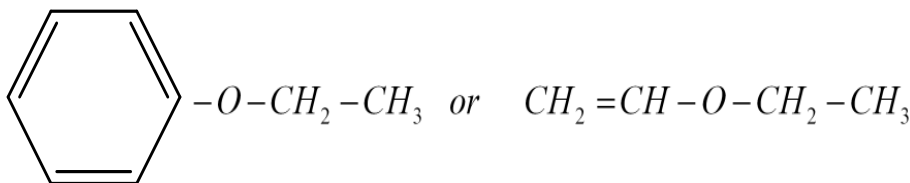
المدى من 5000 وحتى 650 Cm^{-1} (2- 16 μm) ويعطي التشويه امتداد حزمة مفلطحة في مستوي السطح في المدى 1500 وحتى 1300 Cm^{-1} هذه الحزمة مفلطحة الشكل ومنتشرة في الكحولات النقية وفي المحاليل المركزة بالإضافة كونها ضعيفة إلا إنها تستبدل بواسطة منطقة حادة ضيقة عند ادني تردد 1250 Cm^{-1} ، $8.0 \mu\text{m}$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

الايثيرات وعلاقة المجموعات الوظيفية

Ethers and related functional groups


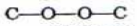
كتلة ذرة الأكسوجين وكثافة الرابطة C-O مشابهة تماما لنظام كربون - كربون وليس من المتوقع علي أي حال التشابه التام القريب في وضع الرباط بين شد (C-C) وامتصاص C-O من رباط الايثير حيث التغير في ثنائي القطبية يعتبر اكبر لاهتزاز C-O والكثافة لحزمة امتصاص الايثير أيضا واسعة وتبعاً لعناصر الجزىء عملية تقييم وصلة 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 اهتزازه مشدودة لا تماثلة للمجموعة C-O-C وعند حدوث اقترانات مع روابط اوليفينييه أو مجموعة عطرية (حلقيه) 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 $O-CH_3$ في المواد الاليفاتية والعطرية تعتبر مهمة خصوصا وهذا يعود إلي ظهورها في العديد من المواد فمثلا مجموعة $-CH_3$ تظهر في المنطقة من 2850Cm^{-1} وحتى 2815Cm^{-1} تجد أيضا حزم أخرى لمجموعة الاثيرات 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)
O—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 <i>only</i>
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

الاستاتلات والكيئات

تتقسم مجاميع الالدهيدات والكيئونات الايثيرات 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 اللاتماثليه كما في الهيئة الآتية :

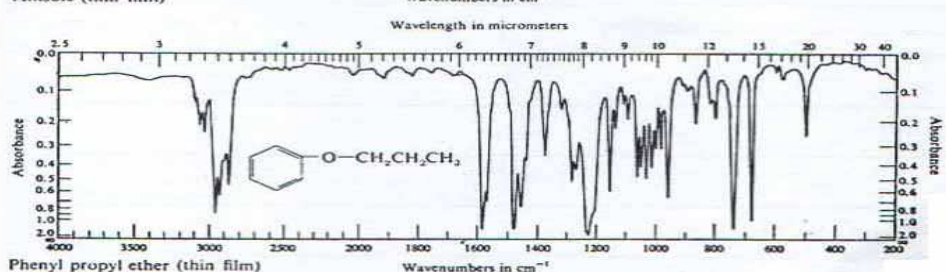
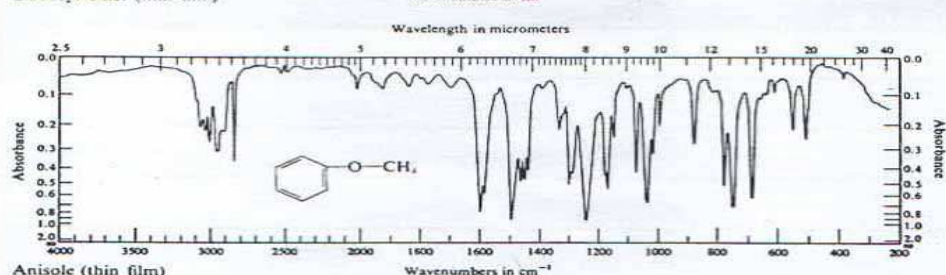
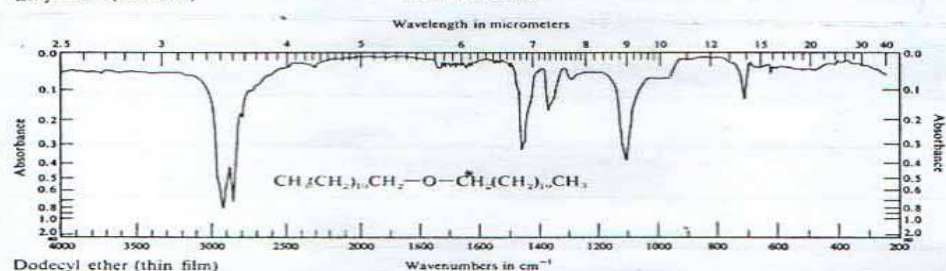
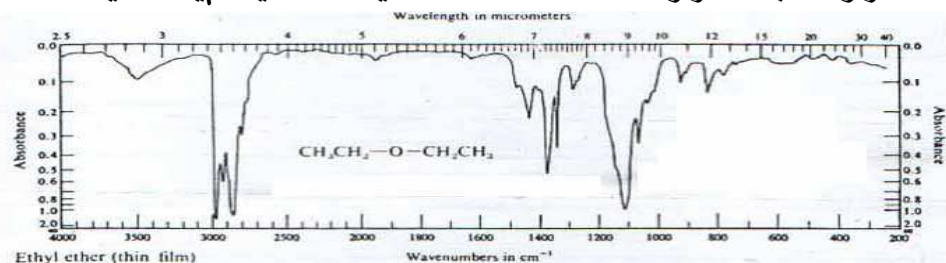


Fig. 5.31 Typical symmetrical ethers epoxide and peroxide spectra. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

الاهتزاز الثاني. من حيث أن كل ذرات الأوكسوجين 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

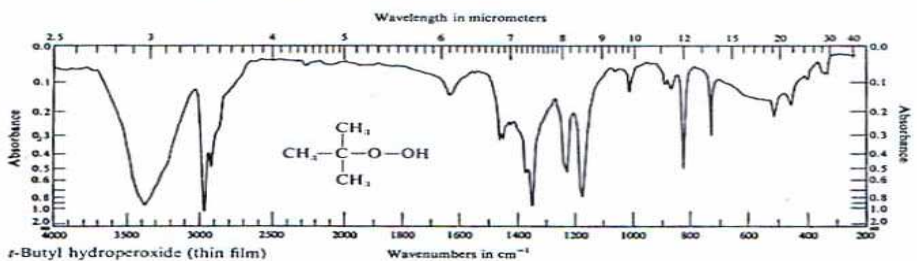
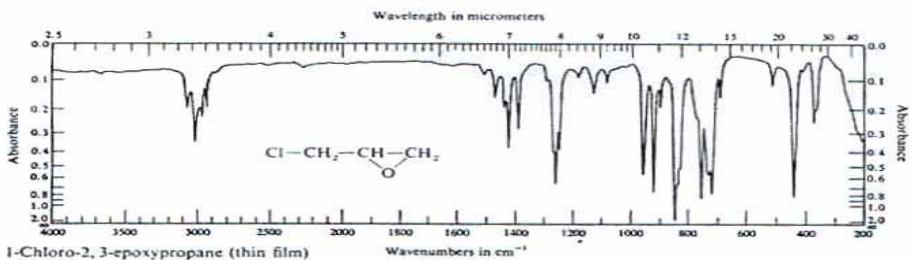
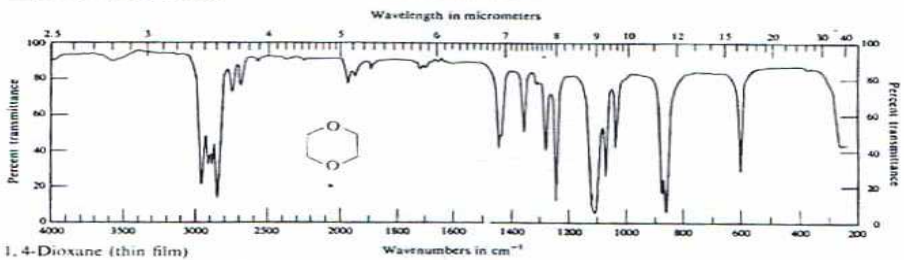
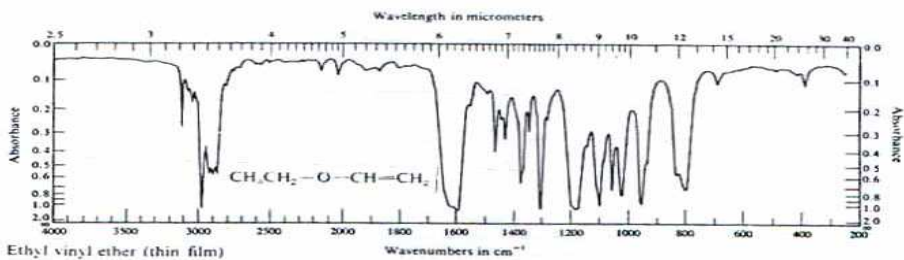
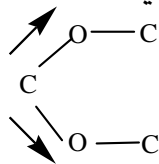


Fig. 5.31 (contd.).

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

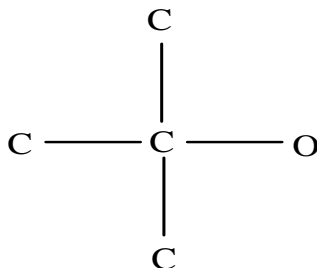
إنما تعود إلى امتصاص **C-H** المشوهة من المجموعة المجاورة **C-O**
 وتؤخذ هذه الحزمة للتفرقة بين الالدهيد والكيونوات .

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 وظيفية مجموعة الايثير وعلاقة عناصر الجزىء
 قارن بين الجدول (5-10) والجدول (5-11)

الأمينات والاييمينات والاملاح 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 (5-6).

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 .

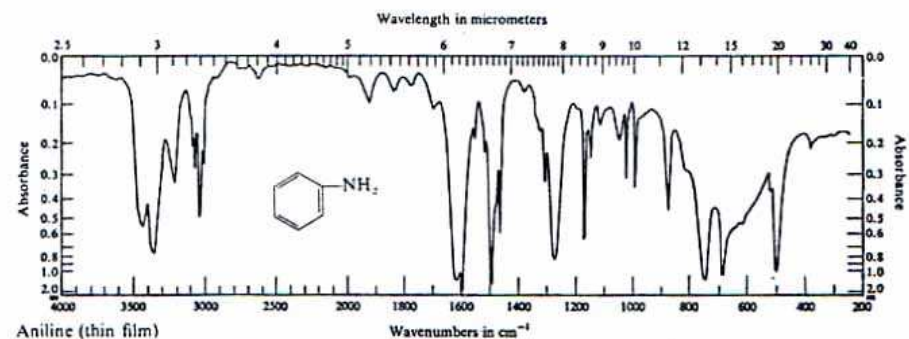
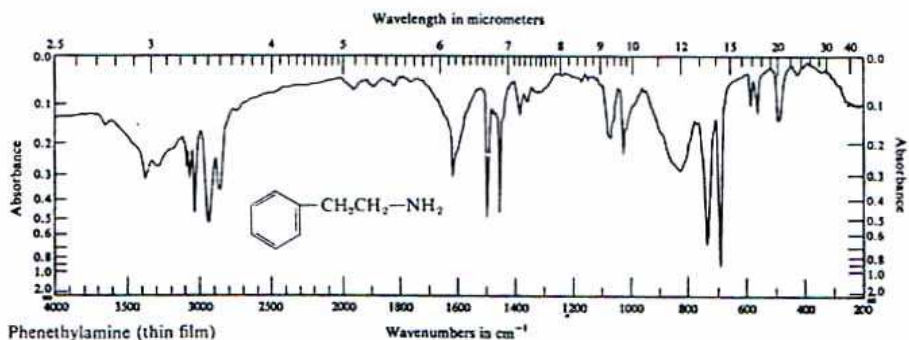
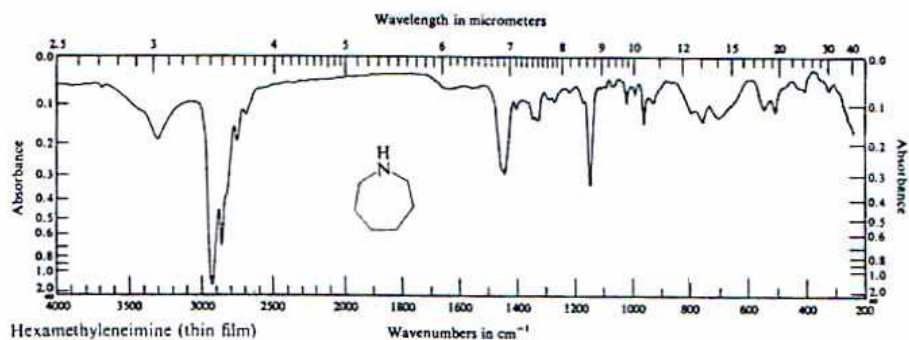
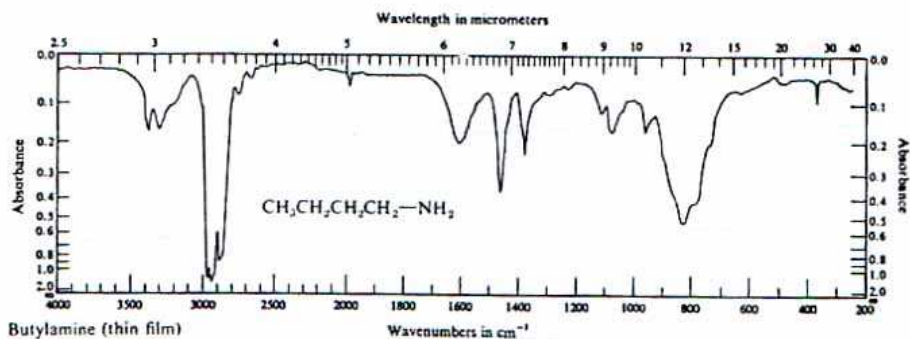


Fig. 5.32 Spectra typical of 1°, 2° and 3° amines. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

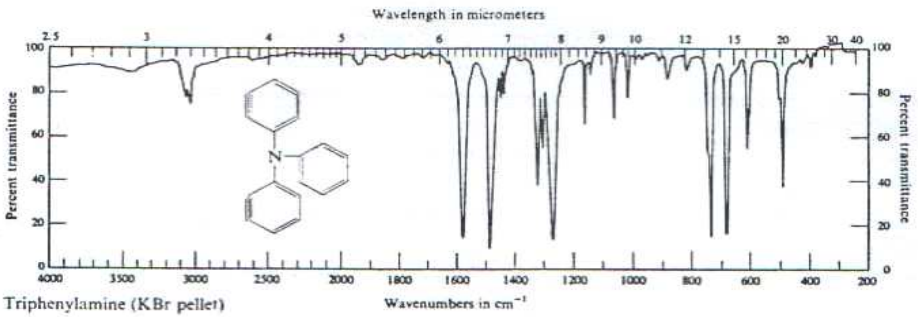
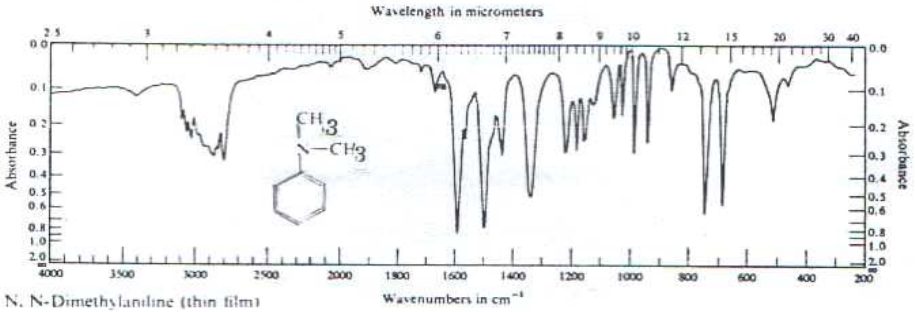
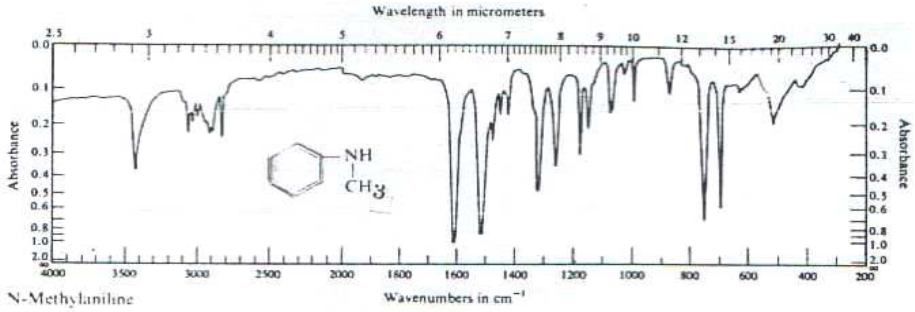


Fig. 5.32 (contd.).

(C-N) stretching vibrations اهتزاز توتر 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 حزمين 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

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 للامين 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 $\overset{+}{N}H_4$	3300-3030 1430-1390	3.03-3.30 7.00-7.20	$\overset{+}{N}H_4$ stretching vibrations $\overset{+}{N}H_4$ bending vibrations
Amine Salts — $\overset{+}{N}H_3$	Near 3000 Near 2500 Near 2000 1600-1575 Near 1500	3.33 4.00 5.00 6.25-6.35 6.67	$\overset{+}{N}H_3$ asymmetric and $\overset{+}{N}H_3$ symmetric stretching as a broad band overlapping C—H stretching bands Overtones (sometimes absent) Overtones (sometimes absent) $\overset{+}{N}H_3$ asymmetric bending $\overset{+}{N}H_3$ symmetric bending (analogous to CH_3 bendings)
— $\overset{+}{N}H_2$	2700-2250 Near 2000 1600-1575	3.70-4.44 5.00 6.25-6.35	Broad, stretching band (usually a group of bands) Overtone, usually absent $\overset{+}{N}H_2$ scissoring (analogous to CH_2 scissoring)
— $\overset{+}{N}H$	2700-2250	3.70-4.44	N—H stretching plus overtone and combination bands; clearly distinguishable from C—H vibrations
$\overset{+}{N}$	—	—	No characteristic bands
Imine Salts —C= $\overset{+}{N}$ -H	2500-2300 2200-1800 Near 1680	4.00-4.34 4.55-5.56 5.95	N—H stretching; overtones and combinations; a group of broad, sharp bands One or more medium intensity bands; clearly distinguishes imine salts from amine salts C= $\overset{+}{N}$ 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 .

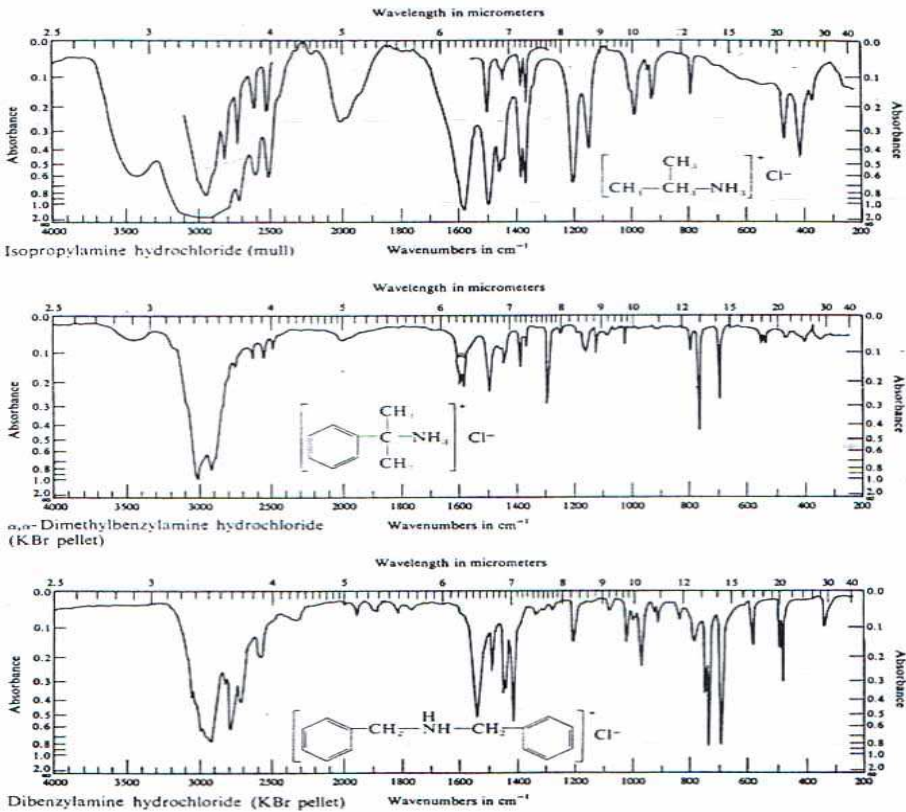


Fig. 5.33 Typical ammonium salt spectrum. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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

أولا: العوامل الخارجية:

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

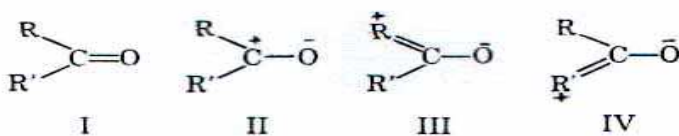
وعموما أعظم تردد سجل ولوحظ في الحالة البخارية وفي الحالة السائلة في المذيبات اللاقطبية المخففة مثل رابع كلوريد الميثان أو ثاني كبريتيد الكربون وأعطت اعلي قيمة لتردد الحزمة ولكن مازالت اقل عن الحالة البخارية وفي المذيبات القطبية، فالمركبات قابلة لبعثرة سحابة π الالكترونية (معني الأنظمة المقترنة) تشير إلي عمل إزاحة مناسبة في حزمة الكربونيل. ظاهريا لا توجد جيدة بين ثابت العزل الكهربائي للمذيب وتوتر تردد الكربونيل هذا المفهوم لو اعتبرنا أن أي تفاعل يعتمد أيضا علي حجم المذاب وجزيئات المذيب وأيضا علي عدة عوامل أخرى.

ثانياً: العوامل الداخلية :

كهربية وطبيعة كوابح الاستبدال :

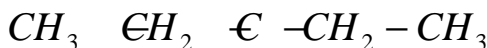
يمكن اخذ ثلاث عوامل كمؤثرات لتردد مجموعة الكربونيل وهي التوزيع الالكتروني له وبالقرب لمجموعة الكربونيل: اقترانه بأربطة متعددة وتشويه منع لزوايا الأربطة حقيقة مثل تلك الانحرافات تعتبر

حقيقية ومؤكدة ومن هنا فأي 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 .



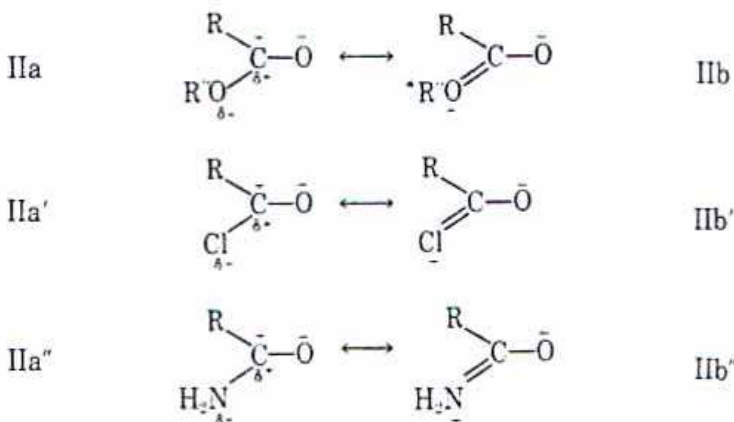
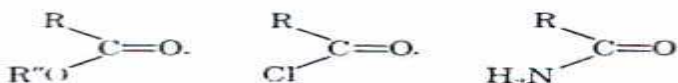
الترددية :

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) .



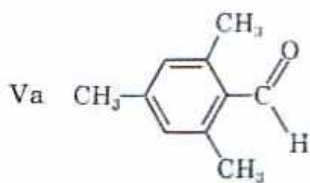
الذي يكتسب كثافة توتر حزمة لمجموعة الكربونيل عند 1715Cm^{-1} ، مشابه لمعظم الكيتونات الأخر. ثنائية الكيل وباستخدام هذا التردد كمقياس أو كمرجع ، فمن الممكن استنتاج وصفي لمجموعة استبدال آخري في مجموعة الكربونيل موضوعة علي الإسهام المتوقع النسبي للتركيب من II وحتى IV مثال كمجاميع استر، حمض كلوريد ، وأميد 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) ¹ طبقا مع هذا للصور الوصفية وعلي القارئ أن يتوخي الحذر من هذا التقريب.

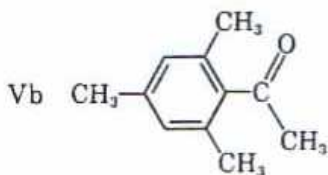


ويلاحظ أن امتصاص مجموعة الكربونيل في الكيتونات البسيطة الأليفاتية عند 1715cm^{-1} وكما ذكر سابقا أن الروابط الثنائية المتزنة تمتص تردد بحوالي 350cm^{-1} كذلك المجموعات العطرية (بنزين) أيضا لها تأثيرا ولكن لأدنى درجة عن الرابطة المقترنة ففي حالة الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ المقترنة تعزز لتعطي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

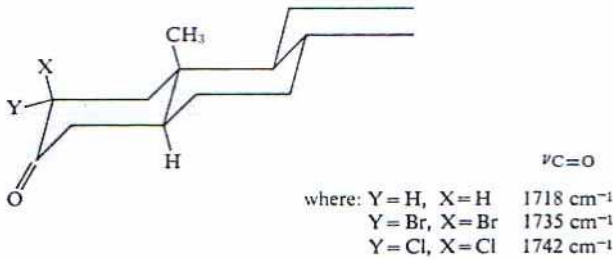
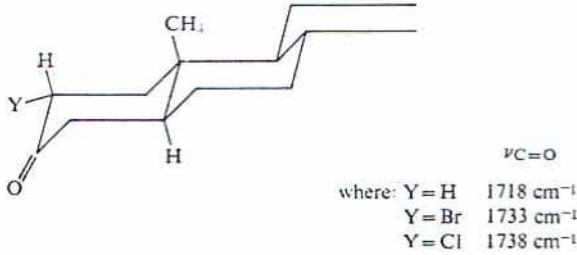


Fig. 5.34 Effect of α -halogen substitution on the position of the carbonyl stretching absorption band.

2- رابطة الأيدروجين Hydrogen bonding: عندما تكون مجموعة

الكربونيل رابطة هيدروجينية مع مواد هيدروكسيك فان توتر امتصاص الكربون 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 (35-5).

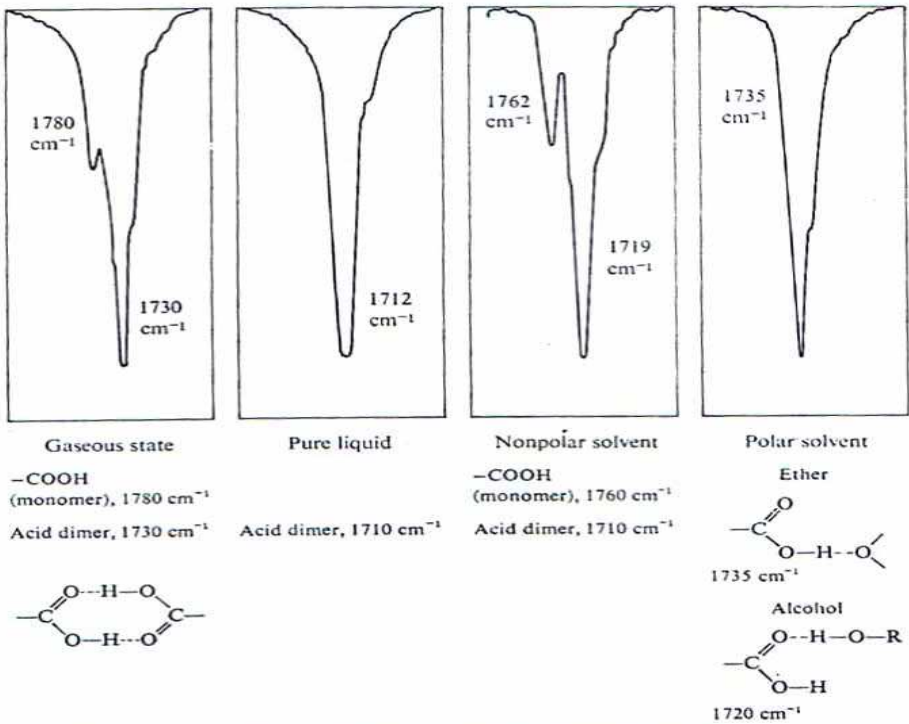
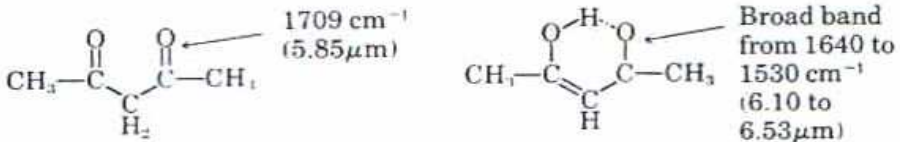


Fig. 5.35 Changes in the position of carbonyl stretching absorption as a function of the state of the sample exemplified by propionic acid.

بالإضافة توجد حزمة امتصاصية مفلطحة في المنطقة 920cm^{-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- المزوج الاهتزازي **Vibrational coupling** يمكن أن تحدث

عملية الذبذبة لوحدة اشتقاق واحدة لمركبتين احدهما اعلي والثانية ادني في التردد الشائع مثل هذه الذبذبة تعرف بالمزوج 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 .

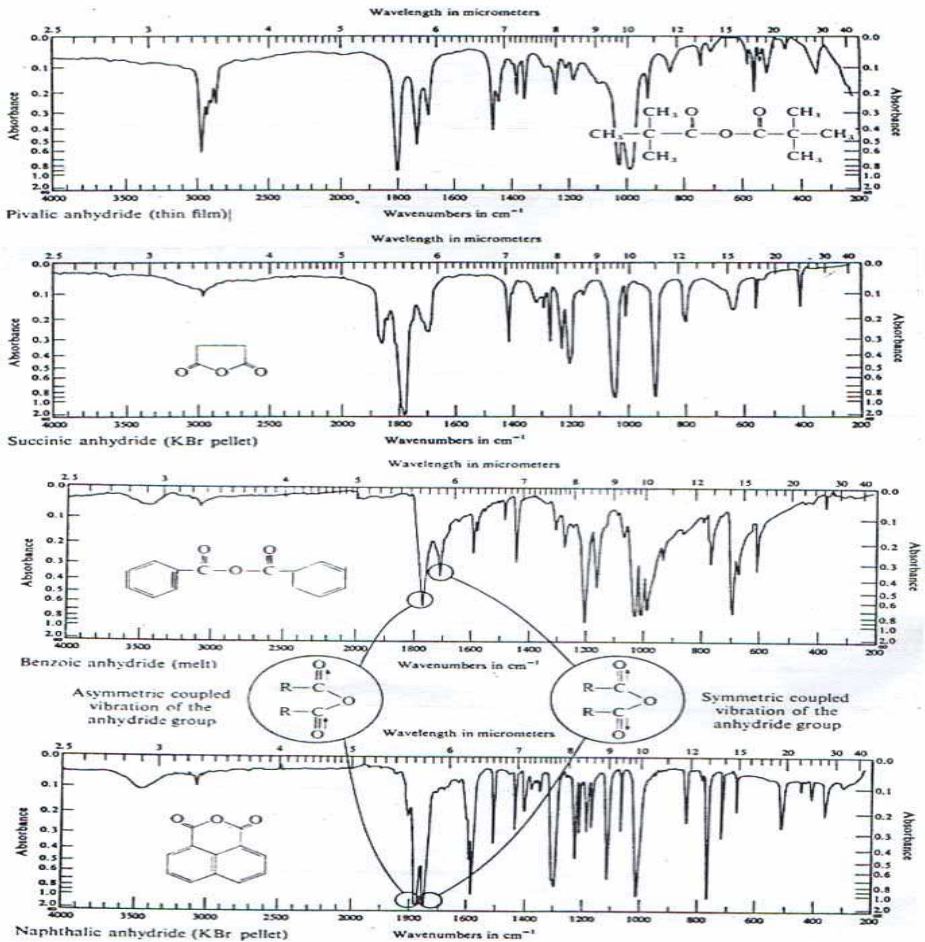


Fig. 5.36 Vibrational coupling in anhydrides (note acid-impurity, band in carbonyl region, 1700 cm^{-1}). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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

Functional Group	Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)	Remarks
Standard $\nu_{C=O}$			
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)
$\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ (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)
<i>Cyclic</i>			
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			
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$	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)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \text{(aromatic)} \end{array}$	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			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$	1810-1790	5.53-5.59	C=O stretching O C-F shifted to higher frequencies; O C-Br(I) shifted to lower frequencies
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{(aromatic or unsaturated)} \end{array}$	1780-1750	5.62-5.71	C=O stretching (strong)
Acids			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$	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
	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 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \\ \text{(R and R}' \text{ aliphatic)} \end{array}$	Near 1400	7.14	Symmetric stretching of CO ₂ ⁻ group (strong)
	1735	5.76	C=O stretching (strong) C—O—C asymmetric stretch 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)
	1275-1185	7.85-8.44	
	1160-1050	8.62-8.70	
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
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{(where R}' \text{ is vinyl or aromatic)} \end{array}$	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
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \text{(where R and R}' \text{ are aromatic)} \end{array}$	1735	5.76	C=O stretching vibration
Benzoates (C—O—C)	1310–1240 1150–1080	7.64–8.06 8.70–9.26	Asymmetric and symmetric C—O—C stretching
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 cm^{-1} band is present; conjugation with ester O—C shifts C=O stretching to 1880 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 1075–1065	8.85–9.01 9.30–9.39	Asymmetric and symmetric C—O—C stretching, (strong)
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)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \text{(\alpha, \beta-unsaturated)} \end{array}$	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 (non-polar solvent; shifts lower in polar media)
	Near 1100	9.09	C—C—C bending and C—C stretching of
			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ 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)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \text{ (where R and R}' \text{ are aromatic)} \end{array}$	Near 1665	6.01	C=O stretching (shifted by conjugation)
Conjugation			
α, β -unsaturation:	Near 1675	5.97	C=O stretching vibration
$\left(-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right)$	1650–1600	6.06–6.25	C=C stretching (enhanced intensity)

Table 5.15—Cont.

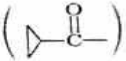
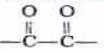

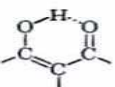
Functional Group	Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)	Remarks
Extended or crossed: $\text{—CH=CH—CH=CH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ or $\text{—CH=CH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH—}$ Cyclopropyl: 	Near 1665	6.01	C=O stretching vibration
α-halogen substituent	Shifts - 0 to 25	Approx. 0.05	Depends on electronegativity and stereochemistry
Two halogens (αα or αα')	Shifts - 0 to 45	Approx. 0.1	
$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}$ (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 $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$ (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	
$\left(\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—CH=CH—} \right.$ or $\left. \text{—CH=CH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N} \right)$			
α-halogen substituent	Shifts + 5 to + 50	Approx. 0.1	Depending on electronegativity and stereochemistry
$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—R}$ (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
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$	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
	1680-1640	5.95-6.10	The "amide I" band, C=O stretching
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}_2 \\ \text{(aliphatic)} \end{array}$	Near 3440	2.91	N—H stretching
	(Near 3300)	(3.03)	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
	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 التمديد للرابطة C-H الازدواجية عند نهاية التردد والمنخفضة لمنطقة التمديد 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 .

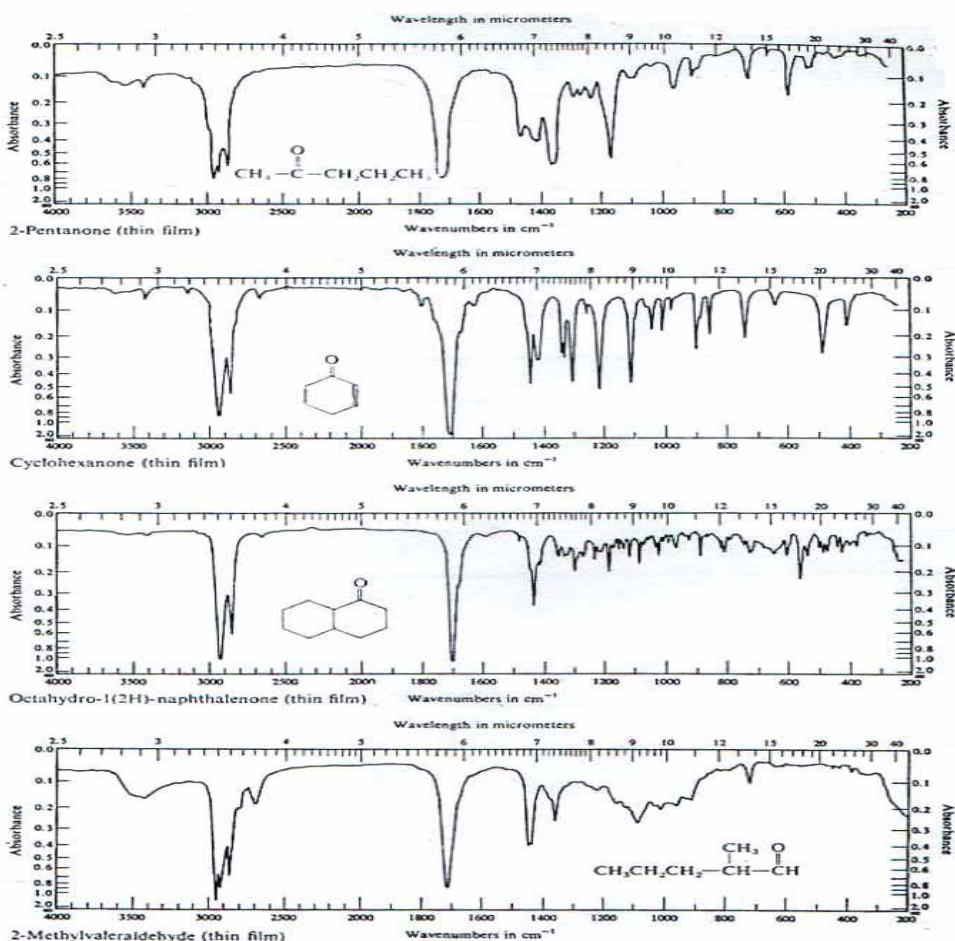


Fig. 5.37 Typical aldehyde and ketone spectra. Compare the aldehydes with the ketones and note the difference in the 3333 to 2500 cm⁻¹ region (3 to 4 μm). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

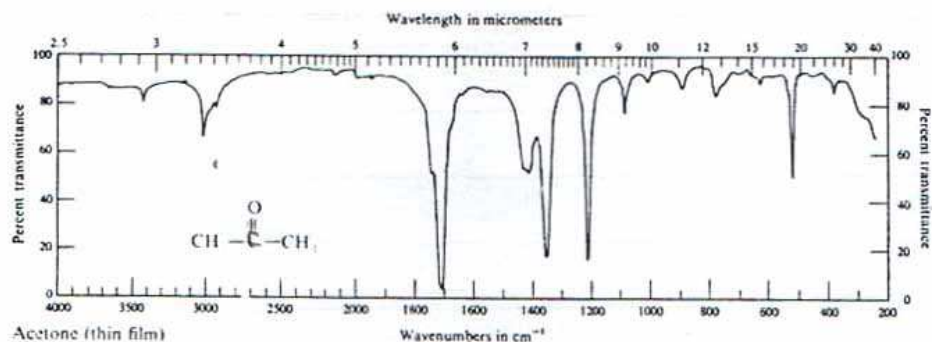
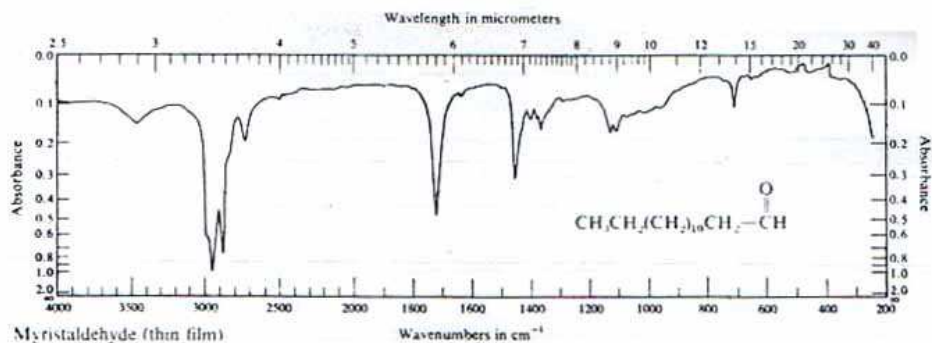


Fig. 5.37 (contd.).

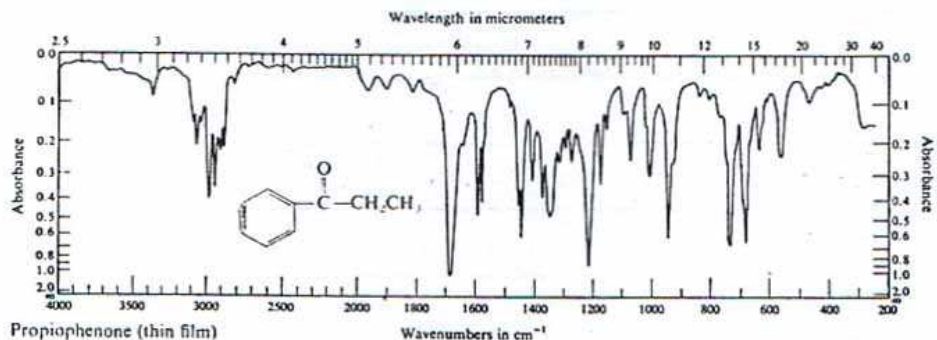
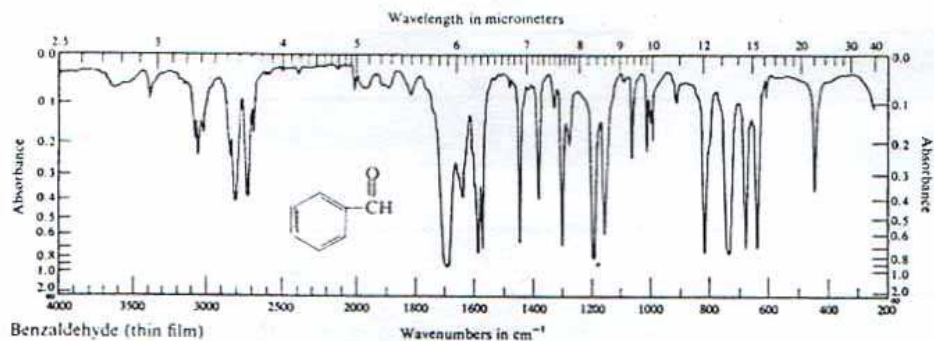


Fig. 5.38 Typical spectra of aromatic or unsaturated ketones and aldehydes. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

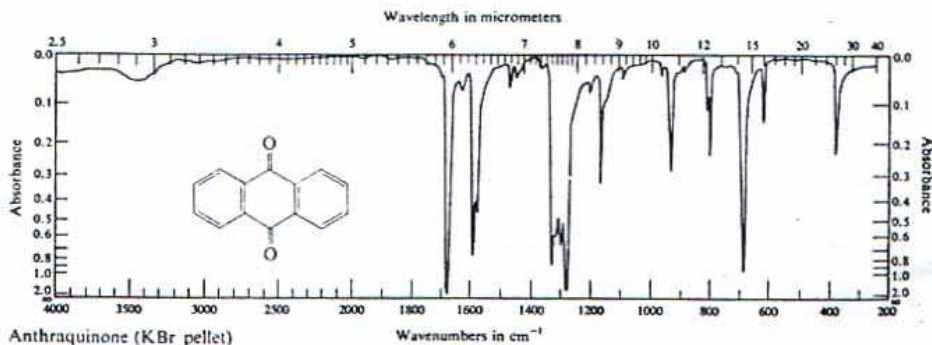
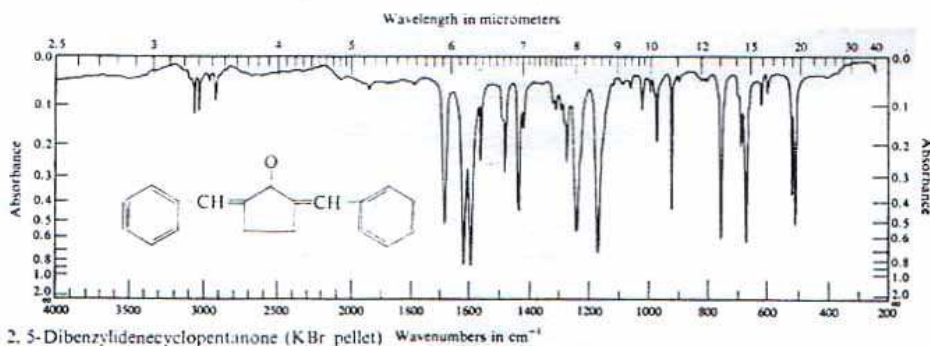
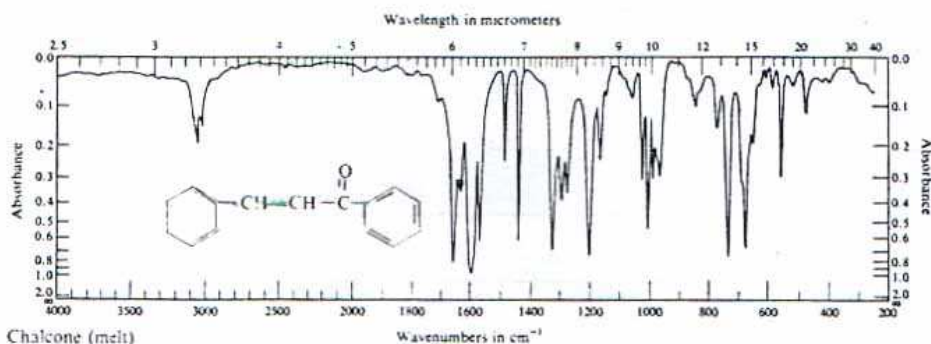
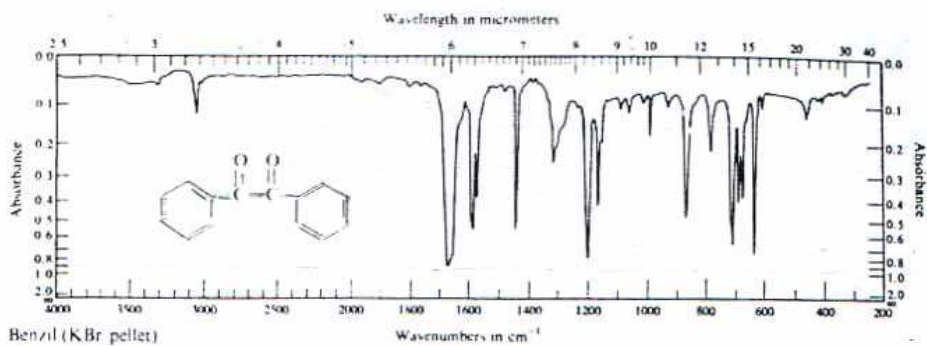


Fig. 5.38 (contd.).

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 جزئية الحمض، واهتزاز مجموعة O-H لحمض أحادي الجزئية تمتص بالقرب من 3595Cm^{-1} ($2.78\mu\text{m}$) والشكل الثنائي الجزئي 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 .

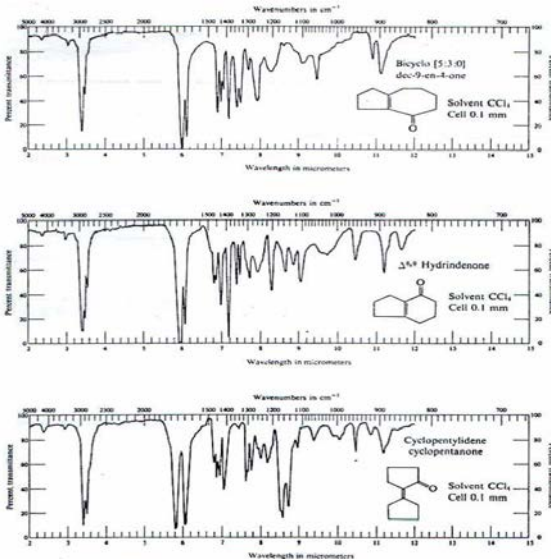


Fig. 5.39 Effect of conjugation on the position of carbonyl absorption and on the intensity of the olefinic stretching.

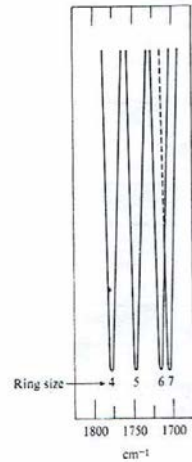


Fig. 5.40 Effect of ring size on the position of carbonyl absorption.

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): بين طيف الكربوكسيلات .

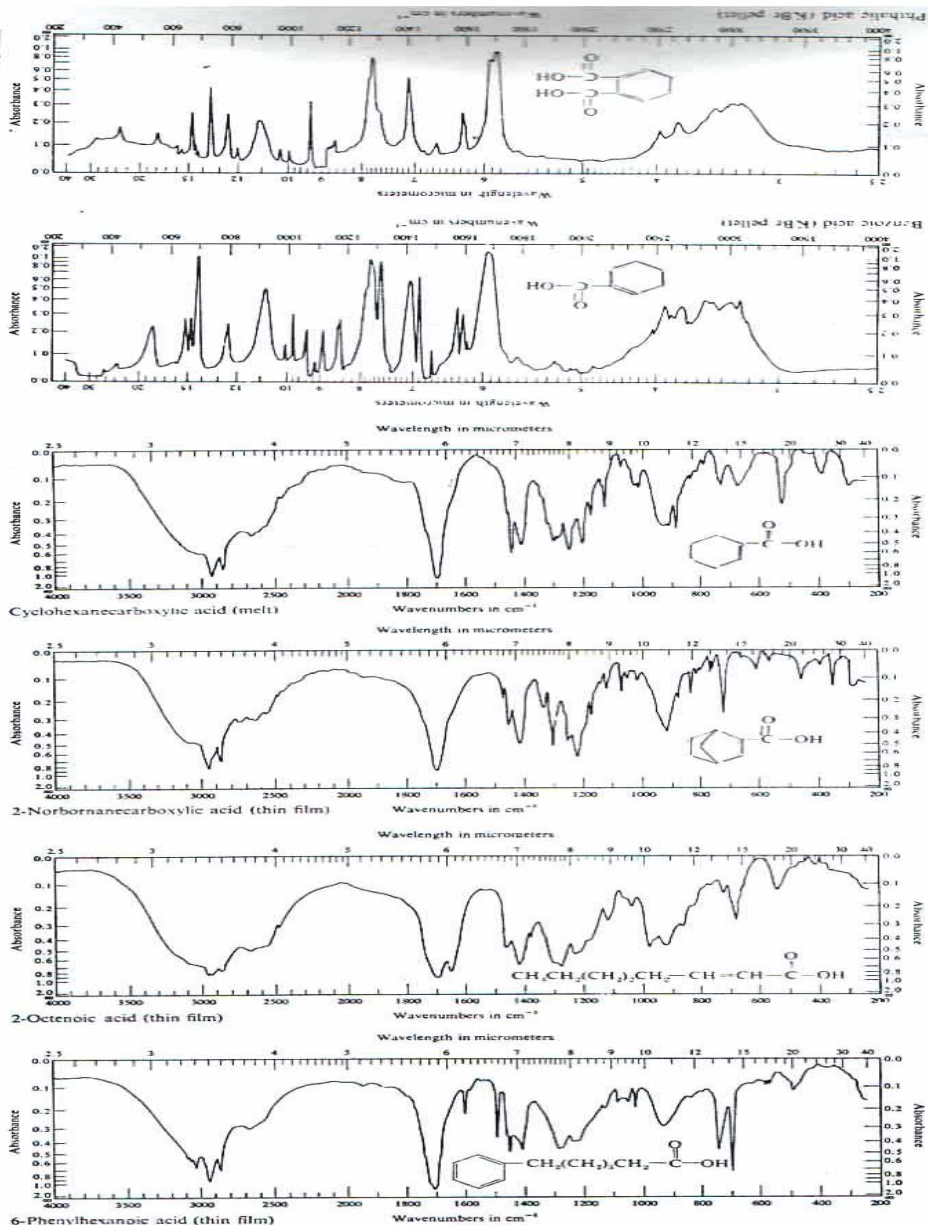


Fig. 5.41 Typical spectra of carboxylic acids. Note the position of the carbonyl stretching band as a function of structure. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories).

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

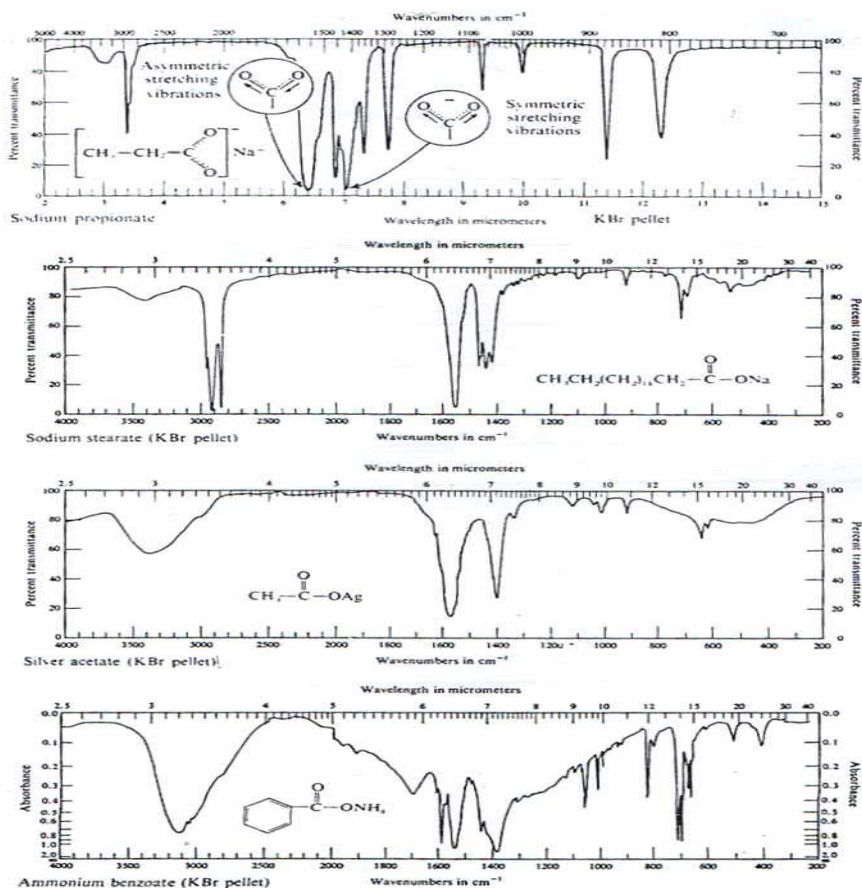


Fig. 5.42 Spectra typical of the carboxylate group. Shown are the asymmetric and symmetric absorptions of the $\text{R}-\text{CO}_2^-$ species. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

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 1733cm^{-1} ، وخصائص الاهتزاز لمجموعة الاستر موجودة عند 1050cm^{-1} - 1300cm^{-1} .

يظهر امتصاصين في هذه المنطقة فويتا الاهتزاز المتماثل واللا متماثل للمجموعة C-O-C لمجموعة الاستر (مجموعة الايثير)، 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 فايثيل علي النحو (-CH=CH-O-C(=O)-) مثل الاسترات العطرية حيث يحدث توتر إلي اعلى والى تردد اعلى قرب 1760cm^{-1} علاقات أخرى .

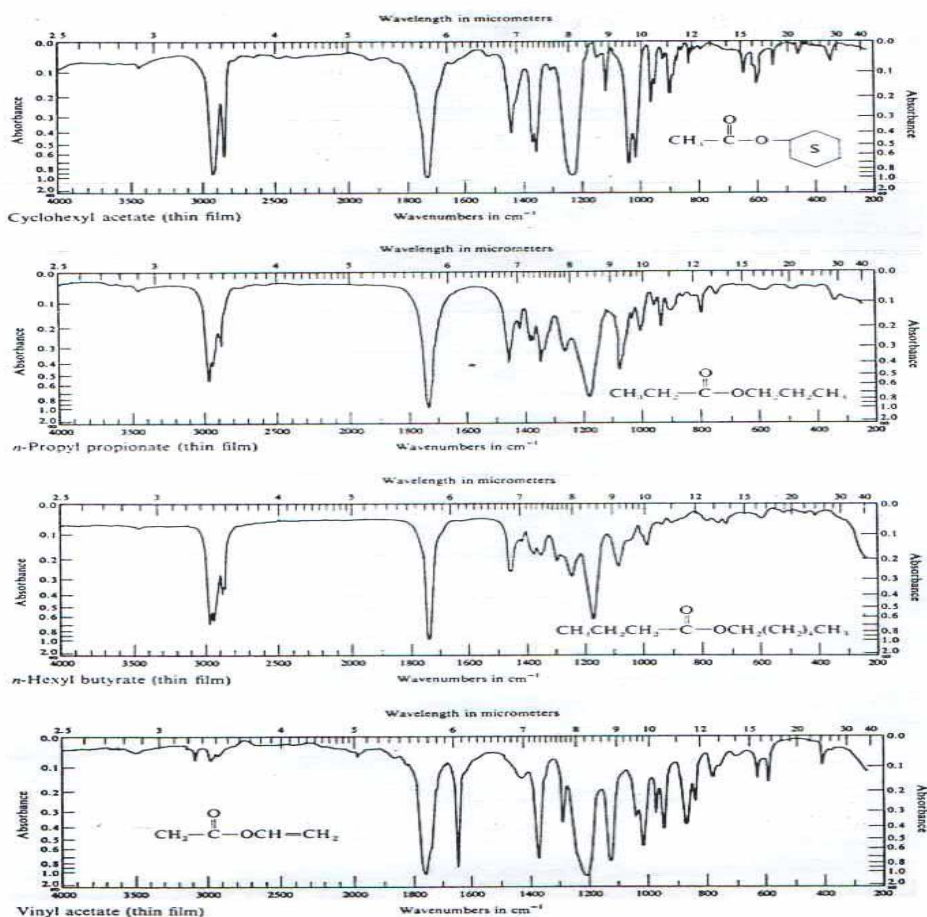


Fig. 5.43 Typical spectra of esters. Note the position of the carbonyl stretching band as a function of structure. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

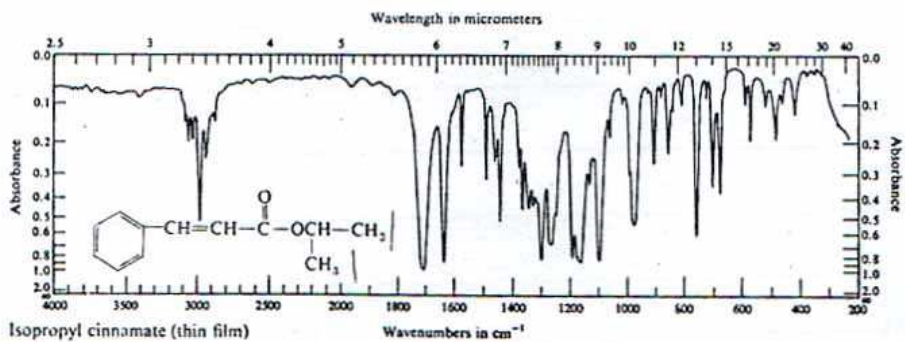
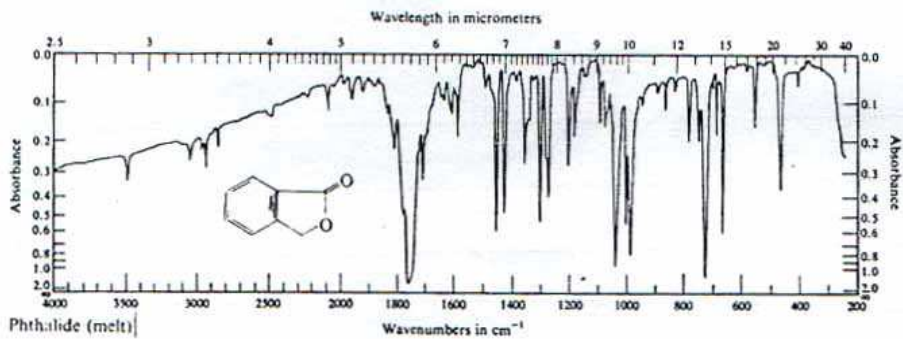
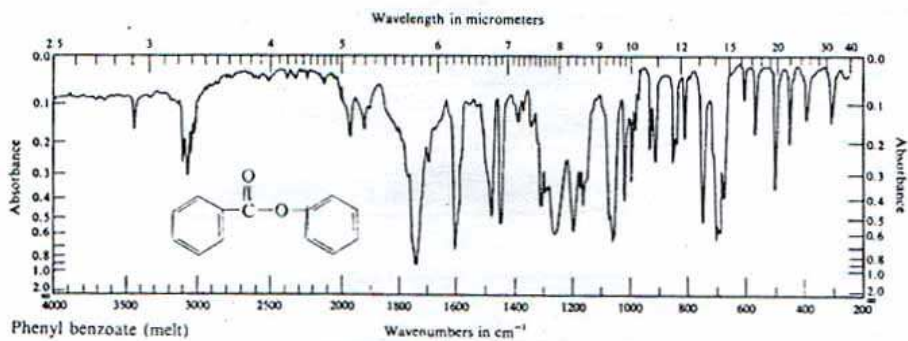
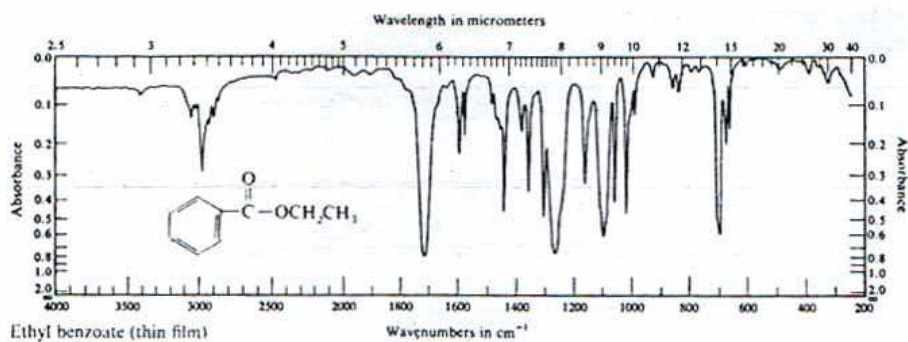


Fig. 5.43 (contd.)

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 بين طيف هاليدات الحمض للأنظمة العطرية والاليفاتية .

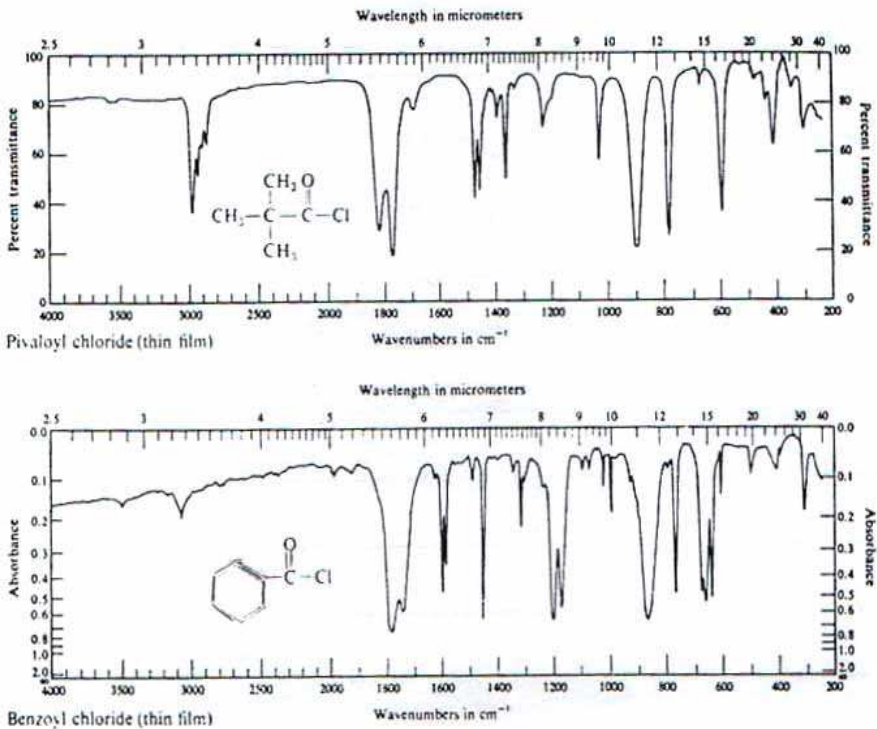


Fig. 5.44 Typical spectra of acid chlorides. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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 اللاقطيه 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 $1680\text{Cm}^{-1} - 1650\text{Cm}^{-1}$.

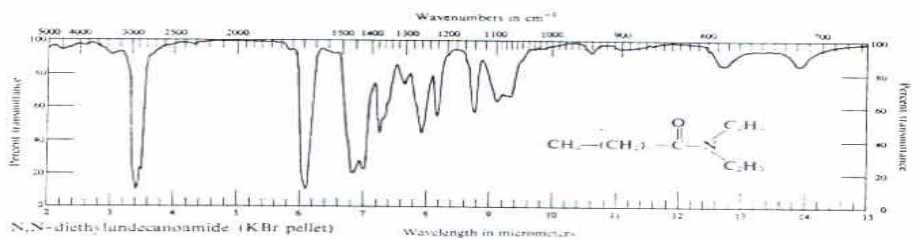
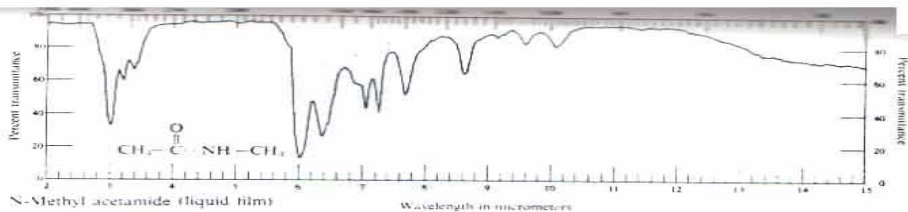
واهتزاز الاميد II يظهر في المدى $1650\text{Cm}^{-1} - 1300\text{Cm}^{-1}$ وتشير مثل الاميد (III) حيث يلاحظ فقط الثلاثية قرب 1650Cm^{-1} حيث لا توجد مجموعة (NH).

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.

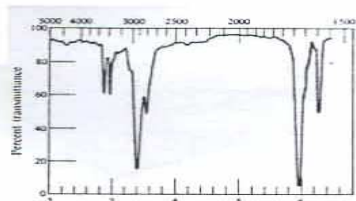
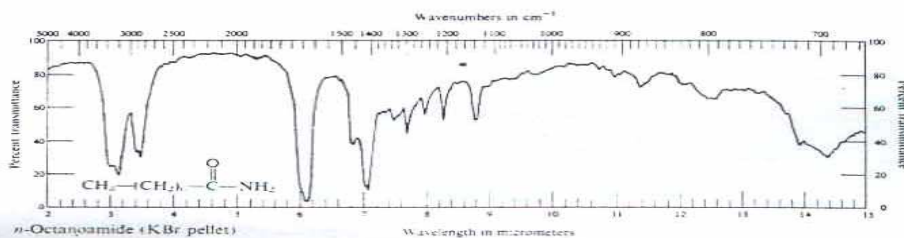
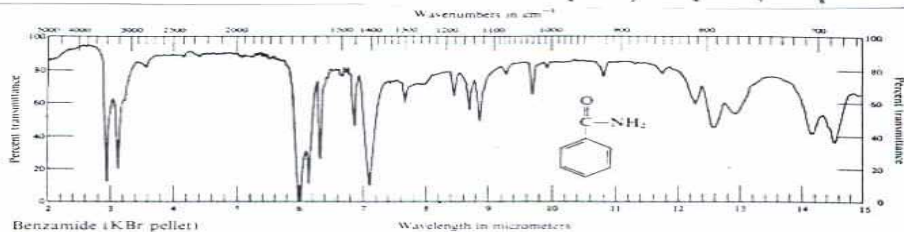
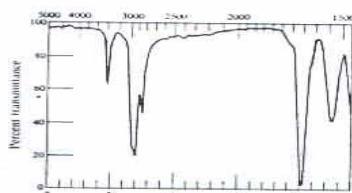
خصائص الاميدات الحلقية كما هو ملاحظ أن الحلقات تمتلك اقل عن تسعة أركان، وحزمة الاميد (II) غير موجودة هذا مفسر في الشكل (5-46).

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 $CHCl_3$ solu-

tion. 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.

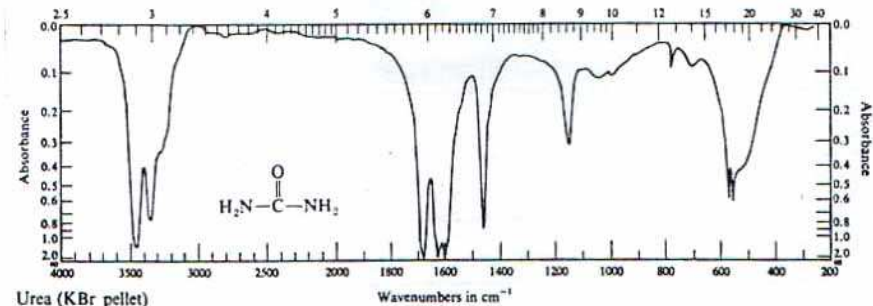
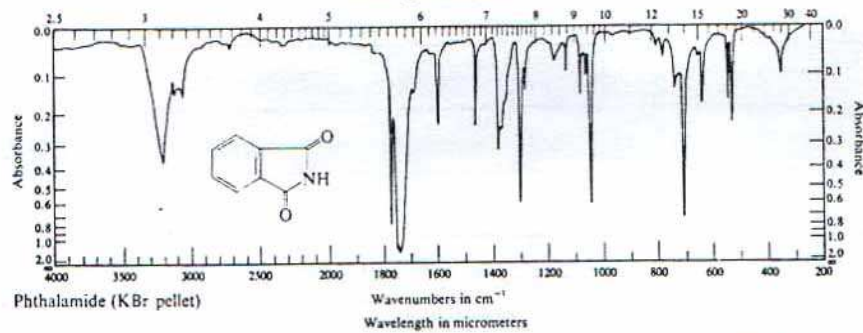
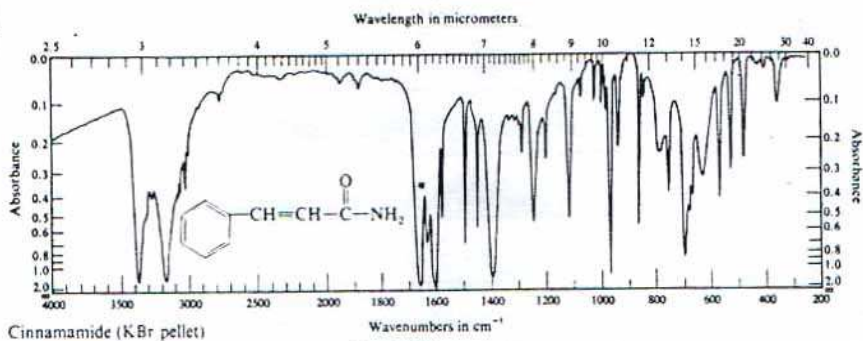
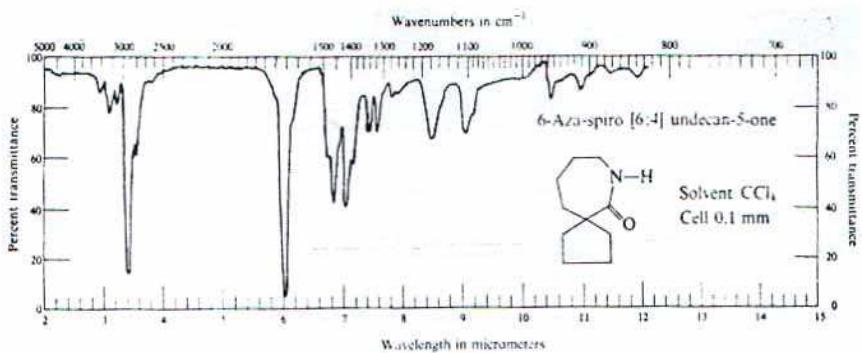


Fig. 5.46 Spectrum of a lactam (cyclic amide), an unsaturated amide, an imide, and urea amide II vibration normally characteristic of secondary amides. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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 الانبي 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 للترققة 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.

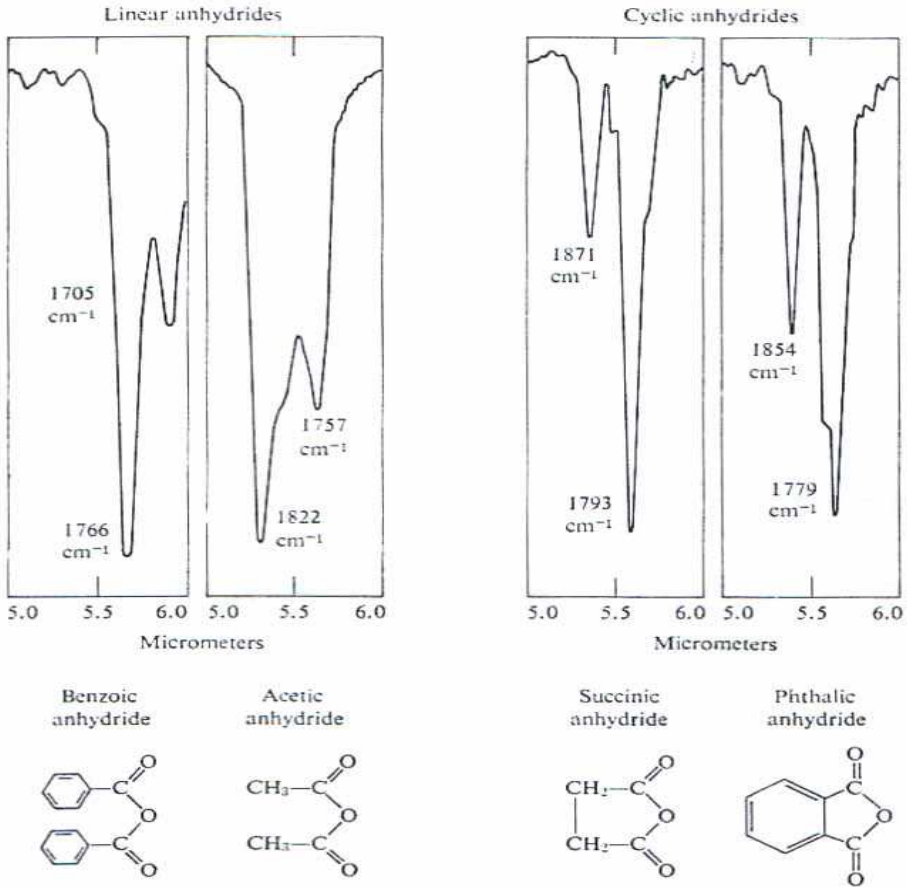


Fig. 5.47 Intensity relationship between coupled carbonyl vibrations in linear and cyclic anhydrides.

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 برفينات) 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 برفين وكلا من توتر مجموعة الكربونيل وتوتر حزمة مجموعة يزاها إلي اعلي. وتكتسب مجموعة نيترو برفين الثنائية الازدواجية حزمة توترية (امتداد) لا تماثلية بين 1500Cm^{-1} ، 1505Cm^{-1} وحزمة تماثلية أخرى عند 1360 وحتى 1335Cm^{-1} ووجود هذا التردد لتلك الحزم إنما تعود إلي طبيعة الاستبدالات الموجودة علي ذرة الكربون الاوليفينية فزي مركبات النيترو اوليفين يكون توتر مجموعة NO₂ - حزمة توتر مماثله الكثافة كمجموعة NO₂ - الل تماثليه ولكن في حالة البرافينات 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} (اللا تماثليه) 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 واللا تماثلية .

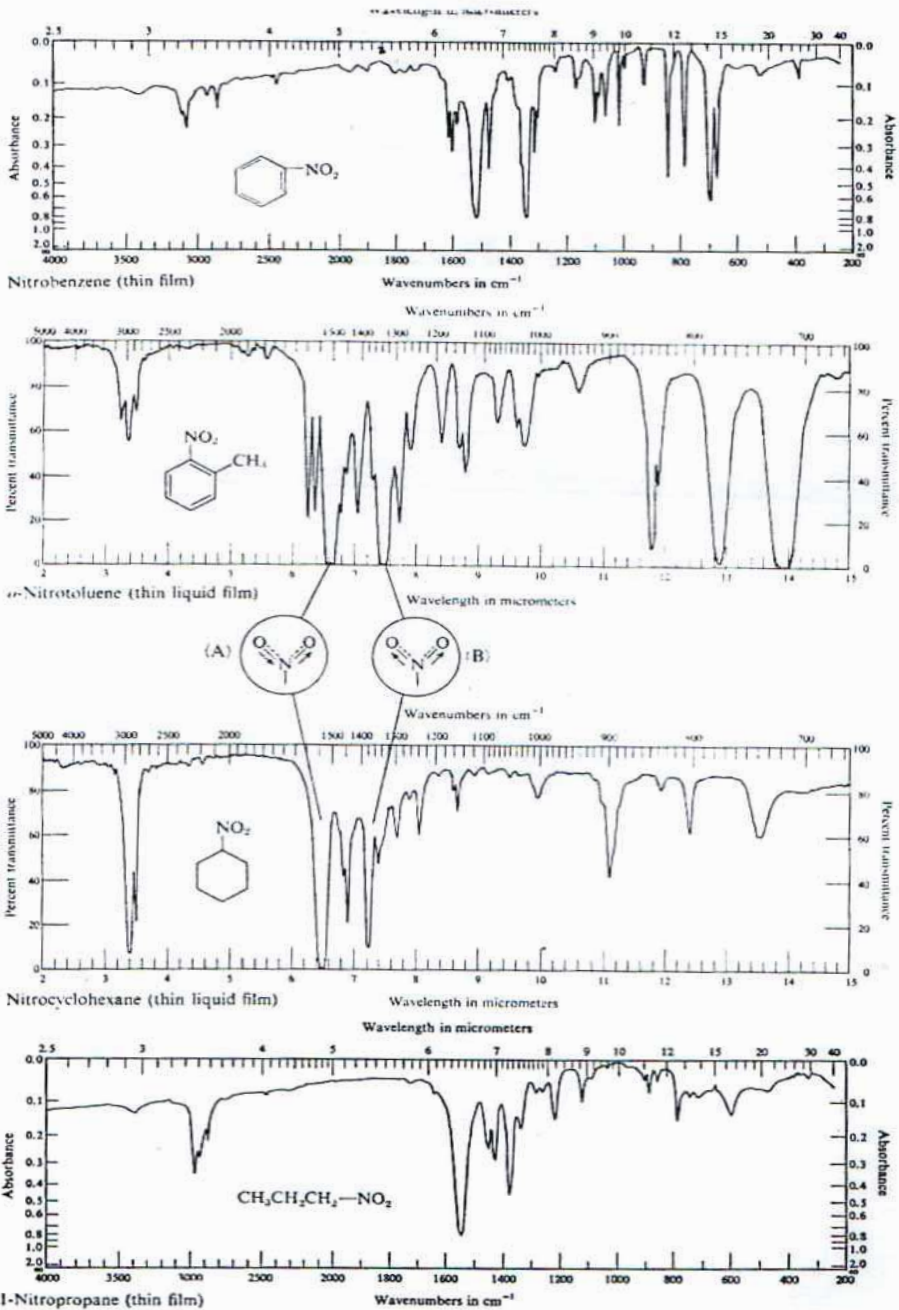


Fig. 5.48 Typical spectra of nitro compounds. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

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

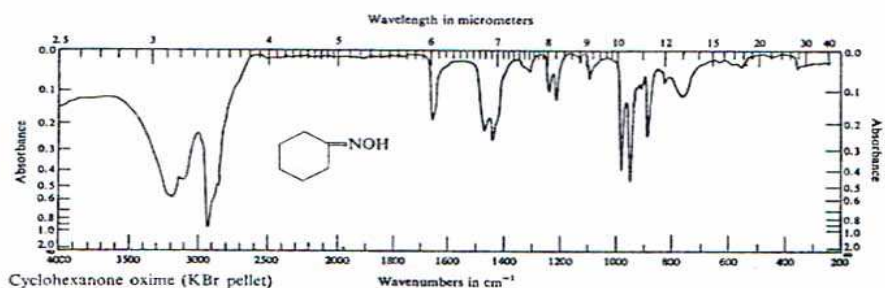
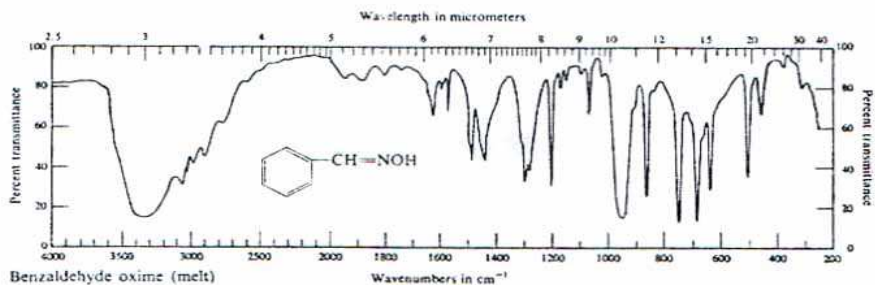


Fig. 5.49 Spectrum of typical oximes, an imine, a nitroso compound, and an *n*-oxide.
(Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

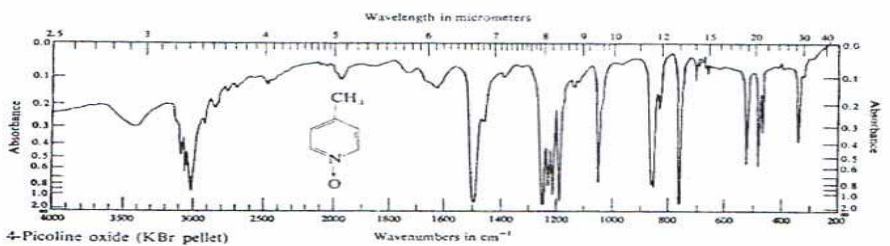
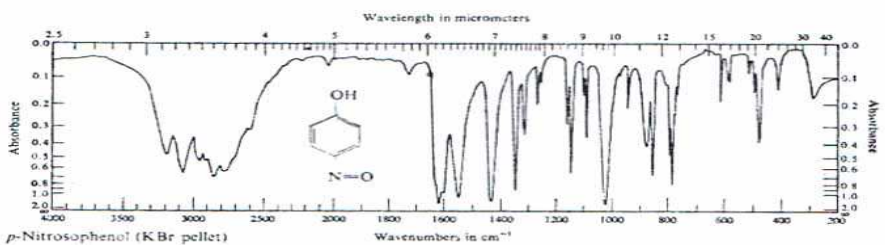
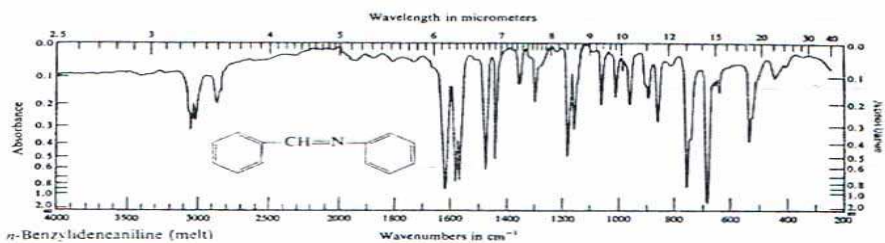


Fig. 5.49 (contd.).

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 vibration 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 آخري 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 vibration 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
	1510-1480	6.62-6.76	Overtone of stretching vibration
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Cl}_2 \\ \end{array}$	845-795	11.83-12.58	Asymmetric stretching vibration
	620	16.13	Symmetric stretching vibration
C—Br*	667-290	14.99-34.5	Stretching vibration
C—I*	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.

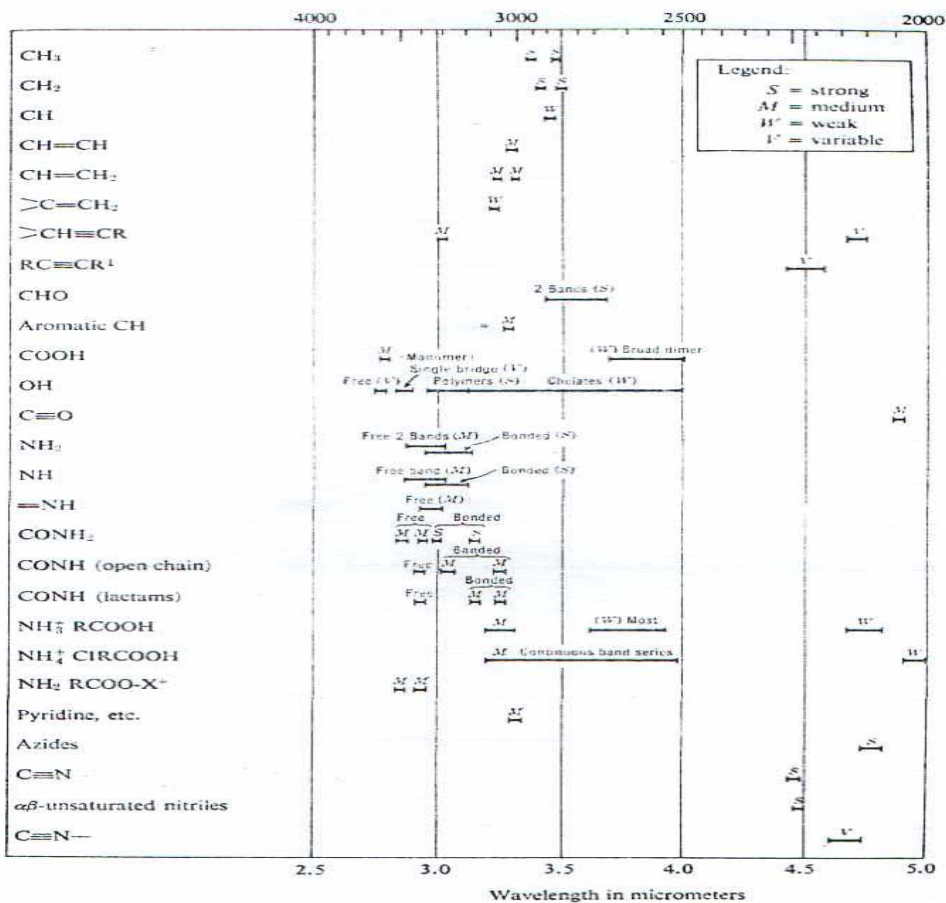


Fig. 5.50(A) Summary of the characteristic absorption bands in the 4000 to 2000 cm⁻¹ region (2.5 to 5 μm) due to the more common functional groups.

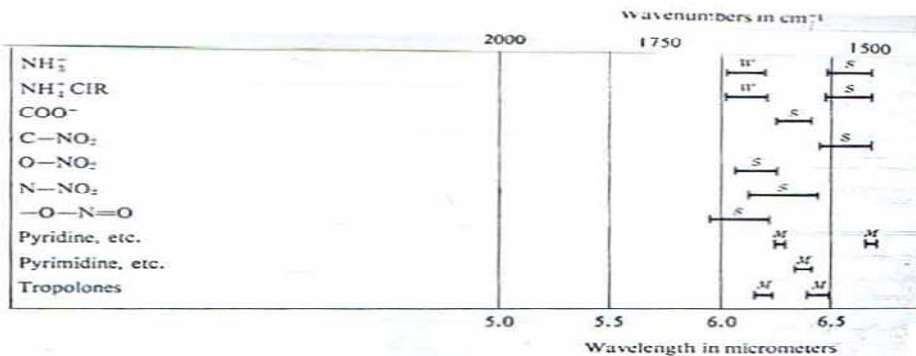


Fig. 5.50(B) (contd.).

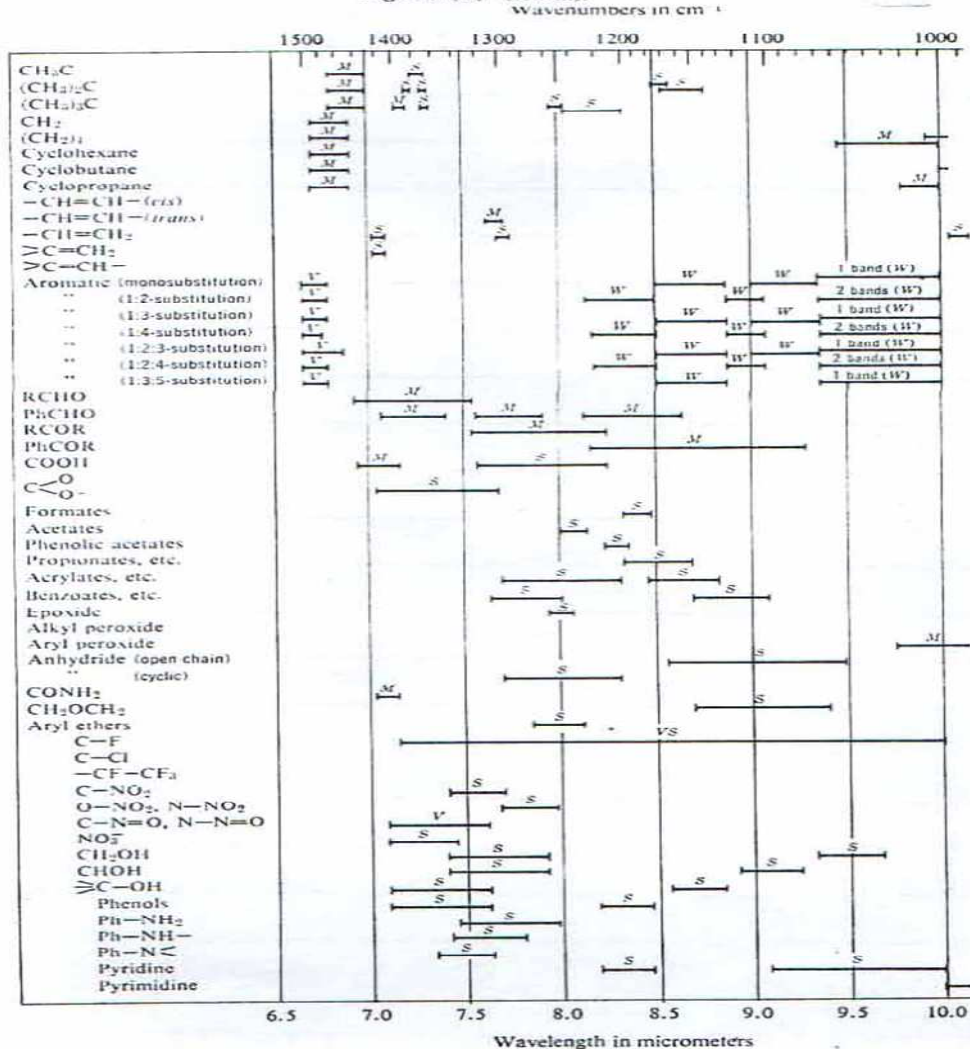


Fig. 5.50(C) Summary of the characteristic absorption bands in the 1500 to 625 cm^{-1} region (6.7 to 16 μm) due to the more common functional groups.

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 (CH₂) 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 (CH₃)₂ Si بالقرب من 800Cm^{-1} بينما في حالة مجموعة Si (CH₃)₃ ظهور حزمتين بناء إلي اهتزازات Si-C عند 844Cm^{-1} و 756Cm^{-1} وتكتسب مجموعة Si- C₂H₅ حزمة رباط CH₃ لا تماثليه عند 1462Cm^{-1} وأحزمة رباط CH₂ عند 1412Cm^{-1} وحزمة رباط تماثلية عند 1377Cm^{-1} ورابطة تشويه لمجموعة CH₂-Si عند 1238Cm^{-1} وحزمة توتر C-C عند 1012Cm^{-1} ويظهر امتصاص Si-ph عند 1429Cm^{-1} ، 1126Cm^{-1} والحزمة عند 1126Cm^{-1} تتشقق إلي ازدواجية عند مجموعتي الفينيل تكون متصلة علي نفس ذرة السيليكون.

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- CH_3 فالمجموعة Si-O تمتص عند 1090Cm^{-1} وبدلا من CH_5 إلي C_2H_5 - 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
	890-860	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 of approx. equal intensity
Si-O-Si (cyclic trimer)	1025	9.76	Si-O stretching vibration
Si-O-Si (cyclic tetramer)	1020	9.80	Si-O stretching vibration
Si-OCH ₃	1082	9.24	Si-O stretching vibration
Si-OC ₂ H ₅	1090-1050	9.18-9.52	Si-O stretching vibration
	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	794	12.60	Si-C stretching
	1260	7.93	CH ₃ rocking mode (intense, broad, and characteristic)
Si(CH ₃) ₃	820-800	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
Si-C ₆ H ₅	755	13.25	C=C stretching vibration
	1632	6.13	C-C ring stretching vibration (sharp, intense)
	1428	7.00	Intense band, which appears as doublet for Si(C ₆ H ₅) ₂
	1125	8.89	

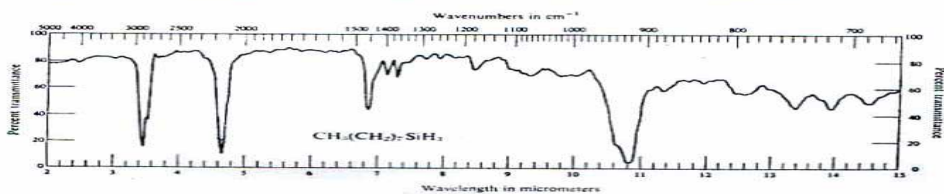


Fig. 5.51 Spectrum of n-octyl silane.

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 الفانيل 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 غالبا تتشقق إلي 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)
$\text{CH}_2\text{—S—}$	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 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 (P=O) (O-H) 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)
	1315–1180	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 - to 875-cm^{-1} (10.53 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 ₃ H ₃)-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

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

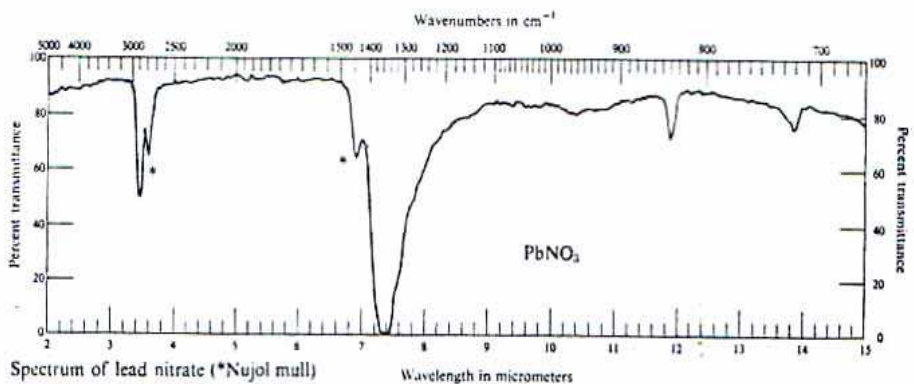
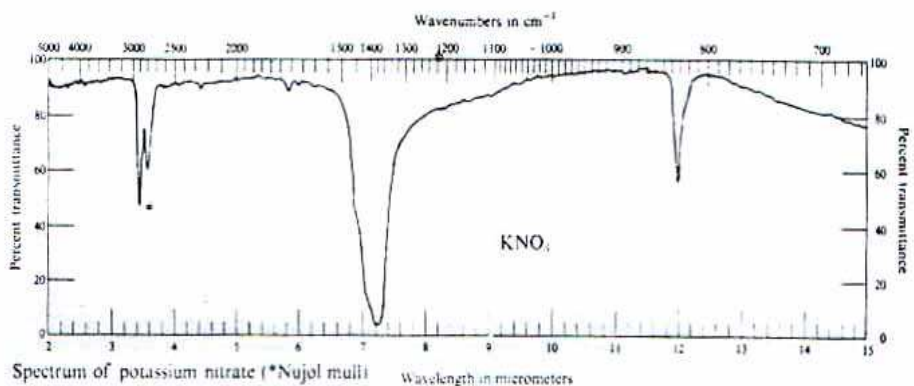
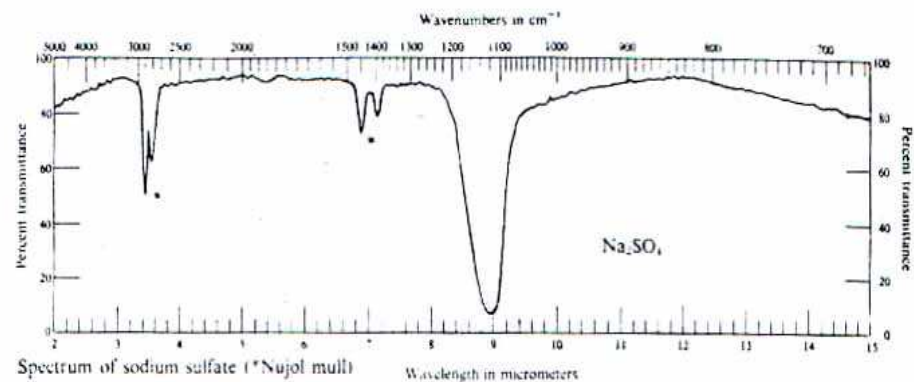


Fig. 5.52 Typical spectra of inorganic anions.

ولا توجد علاقات لخصوصية الكاتيون لوضع تلك الامتصاصات ممكنه وأيضا من الواضح أن وجود ملاحظة لإزاحة فوجود اختلاف في نصف القطر والشحنات ربما يتوقع لخلق كهربية مختلفة لمعظم العناصر وبعض الأشياء الاخرى (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 معمليا في الأبحاث ليعطي ما إذا كانت عوامل خارجية لها تأثيرا أم لا. مثل هيدره الماء وغيره من الشوائب الاخرى .

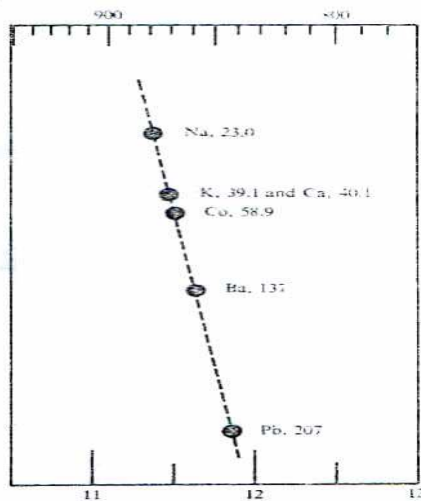
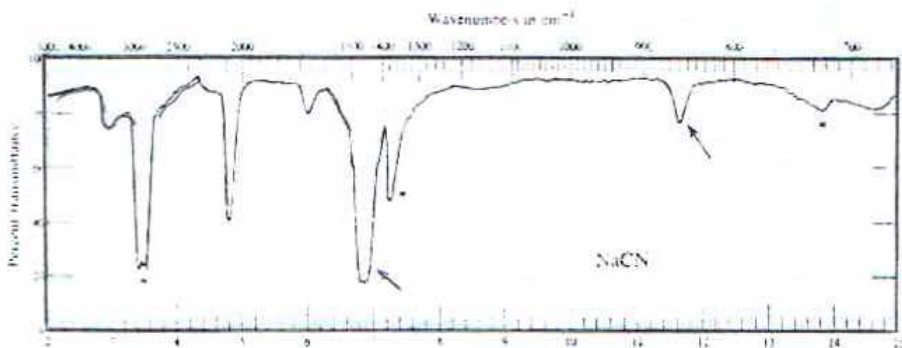
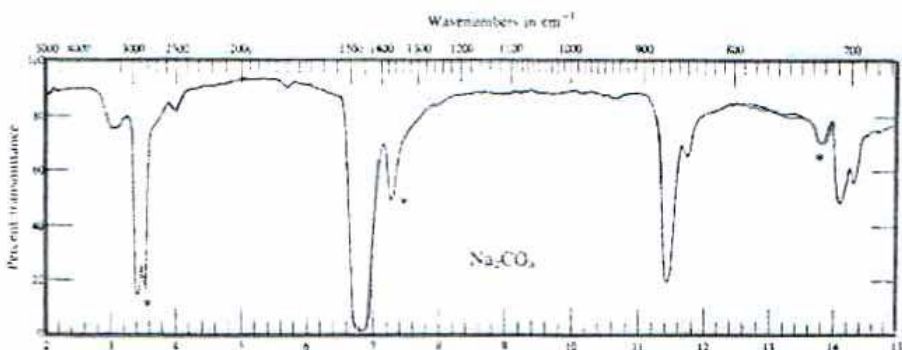


Fig. 5.53 Effect of the mass of the cation on the position of absorption in carbonates in the 909 to 833 cm^{-1} region (11 to 12 μm).



Spectrum of impure sodium cyanide (*Nujol mull) Wavelength in micrometers.



Spectrum of sodium carbonate (*Nujol mull) Wavelength in micrometers.

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

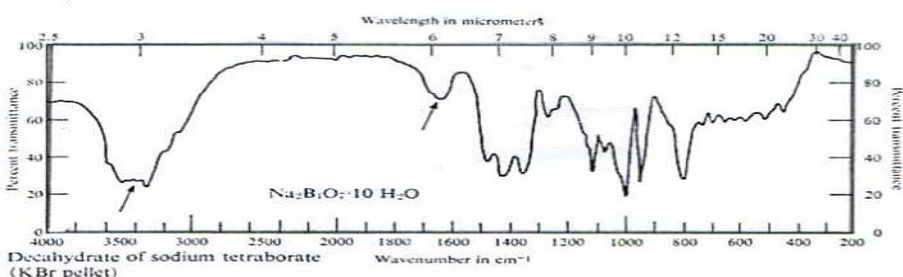
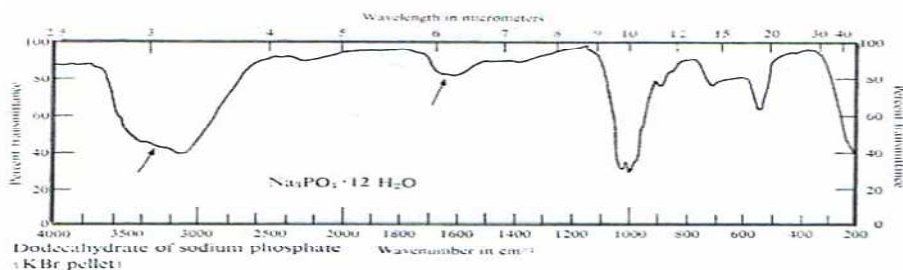


Fig. 5.55 Effect of water on the spectra of inorganic materials. Note that only the water bands are shown by the arrows. Other effects on the absorption bands of the polyatomic ion are not indicated.

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) .

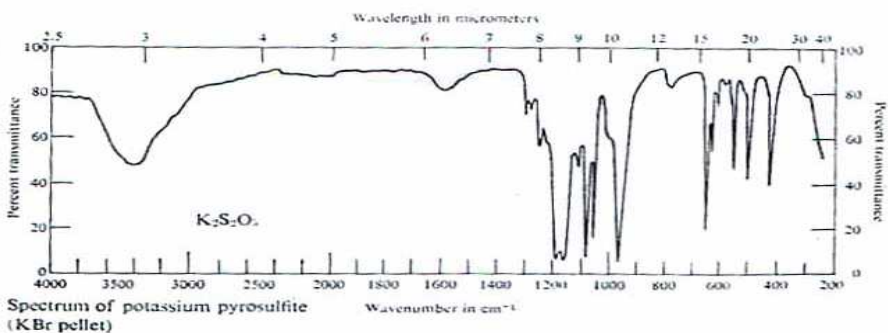
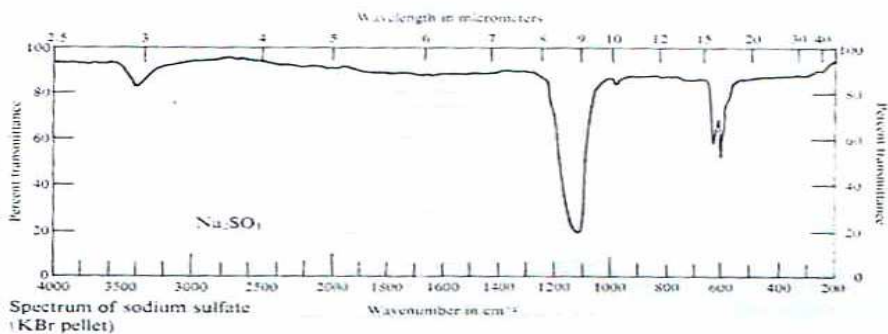
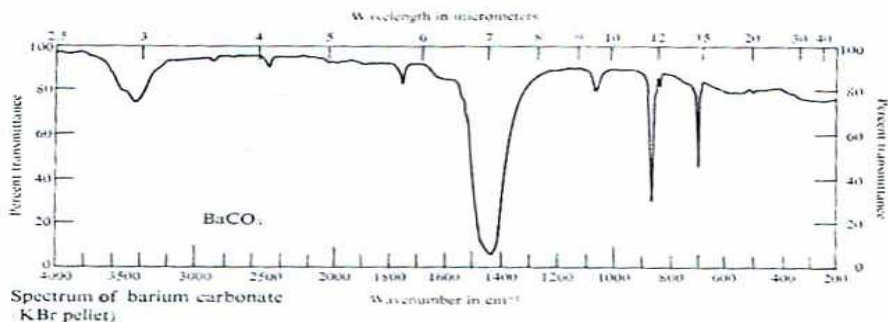


Fig. 5.56 Typical spectra of inorganic substances over the 4000 to 250 cm⁻¹ region.

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}

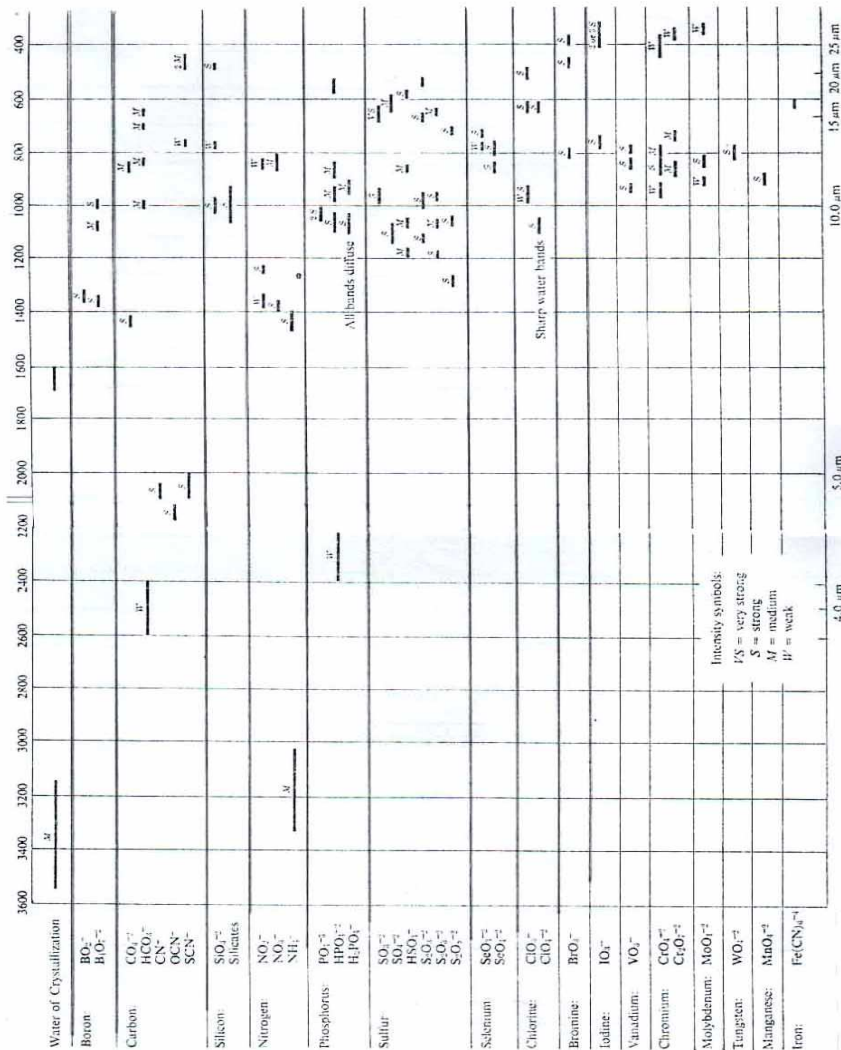


Fig. 5.57 Summary of characteristic absorption bands of inorganic materials in the 5000 to 300 cm^{-1} region.

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



الباب السادس

التحليل التقديرية

Qualitative analysis

مقدمة :

في الوقت الحاضر أصبحت الأشعة تحت الحمراء أكثر شيوعاً للكيميائي لتحليل النوعي التقليدي للمجاميع الوظيفية، والاستخدام لمنطقة التحاليل الطيفية التقديرية للمخاليط يجب أن تخضع للفحص، وفي كثير من الحالات لقياسات الطيف يمكن إجراؤها سريعاً، وهذا مثل كثير من الأدوات الأخرى المستخدمة في التحليل مثل جهاز فوق البنفسجية المرئية ومتطلبات تحليل مخاليط المركبات ووجود توحيد لحزمة الامتصاص أو خصوصية لكل مكون وليس تداخل مع مكونات أخرى في العينة الكلية. وعموماً تحاليل المواد الغازية والسائلة والصلبة يمكن تطبيقها أو تؤدي بواسطة الأشعة تحت الحمراء وفي هذا الباب سوف نتعرض لطرق الفحص للمحاليل.

باختصار التقدير الكمي لمكون خاص في مخلوط سيصاحبه مقارنة لكثافة حزمة الامتصاص لنفس الحزمة تحت الحمراء من المكون النقي تحت نفس الظروف للتركيز المعلوم إذا فلو أن الحزمة المقاسة ليست متوافقة أو واقعة مع المكون الآخر للمخلوط فالتركيز لكل مكون في المخلوط يتم قياسه منفرداً، ثم قيم التحاليل التقديرية المطلوبة تعالج بقدر الإمكان. بالنسبة للمخلوط من حيث الامتصاص للمكون الأقل مساهمة بسيطة لحزمة المكون المعين. كمثال فلو أن الكيميائي أراد معرفة ضرورية بين محتوى العينة %42 للمكون (A) أو %45 فتكون المساهمة للمكون الثاني تعتبر صغيرة.

العلاقة بين الأشعة تحت الحمراء الواصل للمكشاف - قانون بير-لامبرت :

The relationship between infrared radiation reaching the detector and sample concentration: the beer-lambert law

تسجل كل طرق المطيافية نسبة شدة الضوء الواصلة للمكشاف أو نسبة النفاذية للإشعاع الساقط خلال العينة والعلاقة بين الإشعاع النافذ

من العينة (الواصل للمكشاف) وتركيز العينة (المكون) في الوسط ضروريا قبل عملية التحليل هذه العلاقة عموما معلومة بقانون بير- لامبرت (والتي تعرف بقانون بير) وفي بعض الأحيان تعرف بقانون بير- بوجوير.

فلو أن شعاعا ساقطا واحدا فقط خلال خلية كما هو مبين في الشكل (1-6) فإن I تبين كمية الإشعاع المار (النافذ) خلال مساحة لخلية 1 سم² لكل ثانية، ولو تعتبر جزء صغير مميز لمجموع الخلية db، النقص في الكمية النافذة خلال db سوف تتناسب إلى كمية الإشعاع لكل ثانية لكل سم² (I) المتبادلة للامتصاص إلى عدد الجزيئات الخاضعة لامتناس الإشعاع في كمية السنتمترات المربعة إذا عدد الجزيئات للامتصاص تتناسب مع تركيز الجزيئات الماصة (C) والتي (db)، -dl الأشعة الممتصة، يجب أن تساوي حاصل التركيز (C)، - dl الطول. وكمية الإشعاع لكل سم²، I في شكل المعادلة يمكن أن تلخص بالعلاقة .

$$-dl = a'Cl, db \quad 6-1$$

(a') - عامل التناسب، هذه القيمة تعتمد على الجزيء الماص عند تردد معلوم وبالطبع الوحدات المستخدمة للتعبير عن C، b) والمعني الفيزيائي (a') يجب أن يكون واضحا للقارئ لذا مع ثبات (C، b) والمنحني المسجل سيسجل التغير لهذا المعامل مع الطول الموجي.

وبإجراء تكامل المعادلة (1-6) لإيجاد النقص الكلي لكثافة الإشعاع الساقط تصبح المعادلة :

$$\int_0^1 \frac{dl}{I} = - \int a' C db = -a' C \int_0^b db$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -a'cb \quad 6-2$$

or

$$\log \frac{I}{I_0} = -abc$$

6-3

حيث الامتصاصية (a') تعين بالمقدار a'/\log_{10} ونعبر عن علاقة بير- لامبرت عادة بالعلاقة (6-4) ففي هذه المعادلة I - تبين الطاقة تحت الأشعة الحمراء المتقلة بالمول، I_0 ، الطاقة الكلية للشعاع الساقط، ولهذا جزئية I/I_0 تبين النفاذية النسبية للمواد الماصة وبالتالي يمكن التعبير عن علاقة بيير- لامبرت بالعلاقة الآتية:

$$\log T = -abc \quad \text{or} \quad \log \frac{1}{T} = abc$$

حيث T - نسبة النفاذية

ومن الملاحظ أن تركيز المواد ليست متعلقة في السلوك الخطي أو نسبة النفاذية .

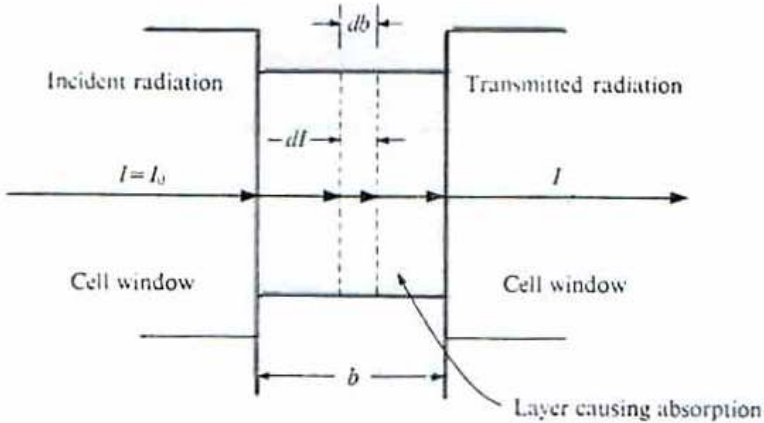


Fig. 6.1 Decrease in radiant energy as a result of absorption.

حقيقة الكيمائي لا يستخدم المعادلة (6-3) للحسابات التحليلية مفضلا المعادلة البسيطة لإيجاد الكمية المتعلقة خطيا للتركيز هذه الكمية تعرف بالامتزاز (A) وتكتب علي النحو

$$A = \log \frac{I}{I_0} = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

وتكون معادلة لامبرت علي النحو:

$$A = abc$$

6- 4

وتعرف (A) - الامتصاصية: بأنها الكمية المقاسة مباشرة من الجهاز باستخدام تدرج الامتصاص مفضلا ذلك عن تدرج النفاذية كما في الشكل (2)

الانحراف عن علاقة بيير - لامبرت :

Deviation from the beer- lambert relations

عندما يتم رسم الامتصاصية (A) مقابل التركيز (C) ليعطي خط مستقيم وبالتالي نستطيع انه يتبع قانون بيير - لامبرت، ولكن يوجد العديد من المركبات لا تعطي الخط المستقيم وفي مثل تلك الحالات "عمل المنحني" يستخدم لتصحيح أو لتدقيق انحراف التركيز. شكل (6-3) الذي يبين ثلاث منحنيات لأمثله بناء علي تبادل تفاعلات داخلية بين تلك المركبات وهذا يعني إنها ليست ميثالية وهذا التفاعل الناتج من رباط إيدروجين، تكوين زوج ايون، اماهه، تكسير أو تفاعلات أخرى كيميائية.

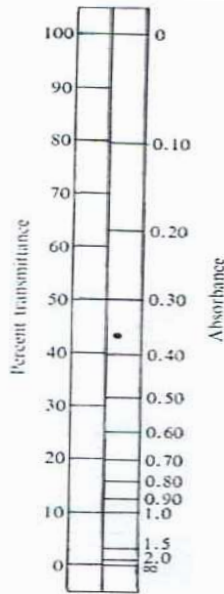


Fig. 6.2 Comparison of absorbance and transmission scales.

وعموما يظهر الانحراف عندما تكون التراكيز عالية عن ما هو متوقع وفي بعض الأحيان ويمكن أن يأتي الانحراف من الأدوات المستخدمة أو الأجهزة أو خليه الامتصاص، والمفروض تأثير تلك الأدوات يمكن التعويض عنها بواسطة التوصيلات الصحيحة، ضبط الأجهزة، الصيانة الدورية، ففي حالة التفاعلات الكيميائية والفيزيائية لو العينة مخلوط - مذيب لنظام لا يستطيع الانتشار وهذا بسبب مثلة الإذابة، يجب عمل منحني يركب فوق الجزء اللا خطي للمنحني ففي حالة (A). شكل (3-6) أو لحزمة التحديد وخط غالبا المدى في الحالات B, C, وبالتالي معادلة بيير-لامبرت يمكن أن تطور أو تحور ليشمل الامتصاص المضاف A_x

$$A = A_x + abc$$

6-5

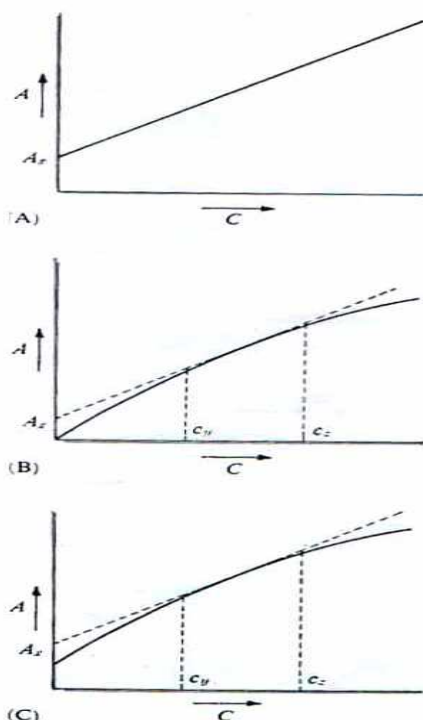


Fig. 6.3 Examples of absorbance versus concentration curves that do not strictly follow the Beer-Lambert relationship over a wide range (non-ideal behavior). (A) Compound follows the Beer-Lambert relationship plus background absorption; $A = A_x + abc$. (B) Compound exhibits nonlinear behavior. The equation in (A) is followed only over a limited range (c_1 to c_2). (C) Combination of (A) and (B). The equation of (A) is followed only over a limited range (c_1 to c_2).

The working curve

منحني التجربة

يوضح الشكل (4-6) منحني العمل لتحليل نموذجي حيث علاقة بيير- لامبرت لا تتبع أي تحليل لمكون المفردة، ويمكن قياس مباشرة المكون المفرد من وضع حزمة ضوء (الطيف) الوحيد، ومثل هذا التحليل التقليدي هذه الطريقة لها أفضلية محدودة جدا علي طريقة الحسابات المباشرة الموضوعه علي قانون بيير- لامبرت، ومن الواضح من هذه الطريقة من حيث أن منحني العمل يكون مركب بشكل متقارب من القياسات العملية في المحلول، وبالتالي من المتوقع أن تكون هذه الطريقة صحيحة ولا حل الطالب المثال القادم الذي يمكن تناوله للحصول لبعض الأمور لكيفية عمل بسيط لتحليل مكون وحيد، وذلك بأخذ سلسلة من محلول الهكسانون الحلقي في الهكسان الحلقي ليعطي امتصاص كدالة للتركيز انظر الجدول (1-6)، من هذه البيانات التي وضحت في الشكل (4-6) يستخدم هذا المنحني في تحليل لسلسلة من العينات الناتجة من أكسدة الهكسانول الحلقي إلي الهكسانون في وجود برمنجنات البوتاسيوم. من هنا يكون الامتصاص المتبقي للكحول غير المتفاعل ليس له تأثير. وهذا يبرهن أن التحليل يقيد سريعا.

Table 6.1. Typical Set of Standards Used in Preparing a Working Curve for a Single Component Analysis (Analysis of Cyclohexanone in Cyclohexane)

Concentration (g/l)	Absorbance* (1715 cm ⁻¹ band)
5	0.190
10	0.244
15	0.293
20	0.345
25	0.390
30	0.444
35	0.487
40	0.532
45	0.562
50	0.585

*Cell-path length 0.096 mm.

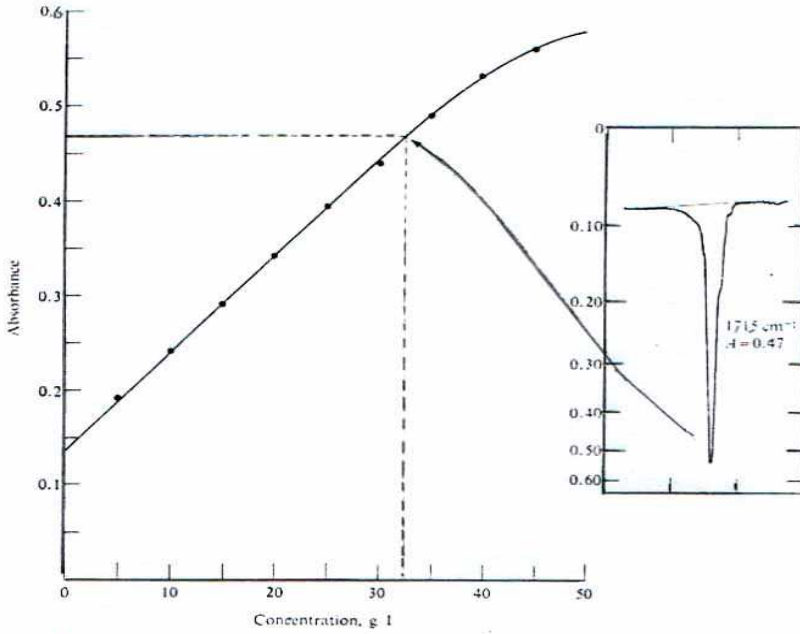


Fig. 6.4 Construction of a typical working curve for the analysis of cyclohexanone in cyclohexane solution. The dashed lines indicate concentration versus absorbance for an unknown mixture exemplified in the inserted spectrum.

Measurement of the absorbance قياس الامتصاص

بطريقة آلية: تستخدم طريقتان لتعيين ارتفاعات القمة وصفياً.

أولاً: وهو استخدام ماسح المطياف إما بأشعة مفردة أو أشعة مزدوجة

وقياس حزمة الامتصاص وذلك بطريقة خط الأساس.

الثانية: وهي مماثلة لتقنيه مطوعة في منطقة فوق البنفسجية-

المرئية، حيث يقاس امتصاص العينة بالمذيب عند طول موجي ثابت ثم

تملا الخلية بعد ذلك بالمذيب فقط وتقاس الامتصاصية بطريقة داخل

خلية- خارج خلية. وكلاهما يستخدم لإيجاد الامتصاص A وعلي

الكيميائي أن يكون ملماً بالطريقتين للحصول علي قيم الامتصاص

والجزء القادم سوف يتناول مجرد طريقة الخط - الأساس معالجة أكثر

تفصيلاً يمكن الحصول عليها وذلك بأخذ عدة عينات مرجعيه في آخر

الجزء من هذا الباب.

أ- طريقة الخط الأساس :

هذه الطريقة ببساطة تتكون من رسم تخميني ليبين الخط الأساسي لحزمة الامتصاص كما في الشكل (5-6) فكما هو مبين من الشكل خط الأساس يمكن رسمه بعده طرق والاختيار يعتمد علي خصائص الامتصاص للمكونات الاخرى في المخروط وخط الاختيار المرسوم يفسر بالاعتبارات الآتية:

1- لو لم توجد مواد متداخلة (خط 10) شكل (5-6) فالافتراض إذا هو أن المذيب أعطي هذا الخط في غياب المذاب.

2- وفي وجود تداخل للمواد يمكن رسم نقطة مفردة (خطوط 2,3) شكل (5-6) معتمدا علي إما التداخل يكون علي جانب طول موجي اعلي أو منخفض للحزمة المقاسة.

3- ولو أن حزمة التداخل متوافقة تماما للحزمة المحللة ولكن تأثيرها ثابت علي مدي التحليل خط 4 الشكل (5-6) المطابق وفي كل الحالات خط الأساس المرسوم المختار علي أساس العلاقة المستخرجة لنقطة أو عدة نقاط من حيث خط الأساس المتوافق من بين الطيف المقارن لأي خط طيف.

ولإحاطة المتقدمة وهي أن الخلية التي ليست متعلقة للحزمة تحت الاختبار تقلل بقدر الإمكان، ومثل ظروف ميثالية ضرورية تكون الحسابات العددية بسيطة الفهم وسريعة وسهلة المنال.

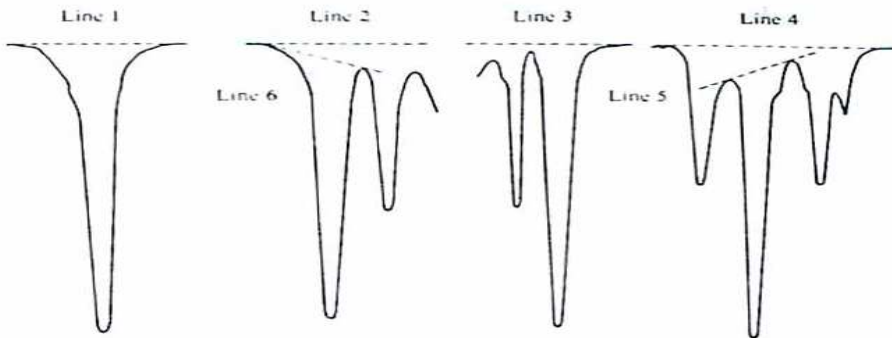


Fig. 6.5 Examples of possible "base-line" constructions.

Typical analysis

تحاليل نموذجية

الأمثلة الآتية سوف تشرح الطريقة المستخدمة بالتفصيل لمعظم أي تحاليل، وبالرغم أن طريقة التقدير سوف تتغير تبعاً لتعقيد المخلوط للتحليل. شكل (6-6) الذي يشرح الطيف لمنطقة محددة لمخلوط غير معلوم أوريو-زيلين، ميتا-زيلين، وبارا-زيلين، الحزمة عند 741Cm^{-1} ، ميتا-زيلين، الحزمة عند 768Cm^{-1} ولبارا-زيلين الحزمة عند 795Cm^{-1} ، كل مكون فحص في محلول الهكسان الحلقي لأي امتصاص عند الثلاث ترددات المختلفة المستخدمة، لتعيين التركيز لكل مكون في المخلوط. ويضم جدول (6-2) الامتصاصية لكل من المكونات الثلاثة عند الترددات الثلاثية كما عينوا في المحاليل النقية في الهكسان الحلقي. بالإضافة الامتصاص عند كل تردد للمخلوط المجهول أيضاً تم تدوينه.

Table 6.2. Typical Set of Data for the Analysis of *o*-Xylene, *m*-Xylene, and *p*-Xylene in Cyclohexane Solution

Frequency (cm^{-1})	Absorptivity* \times Cell Length			Absorbance of Unknown Mixture
	<i>p</i> -xylene	<i>m</i> -xylene	<i>o</i> -xylene	
795	1.506	0.048	0.000	0.145
768	0.025	1.440	0.000	0.173
741	0.032	0.033	2.405	0.441

*The absorptivities at the specified frequencies for each component were determined from the Beer-Lambert relationship, $A = abc$; the absorbance A was measured in a cell of known path length (0.1 mm) for each component at a known concentration. For example: For *p*-xylene (0.992 gram in 100 ml of cyclohexane), an absorbance of 1.45 was obtained, using a 0.1-mm cell. Therefore,

$$1.45 = a[9.92 \text{ g/l}(0.01 \text{ cm})]$$

$$a = 14.62$$

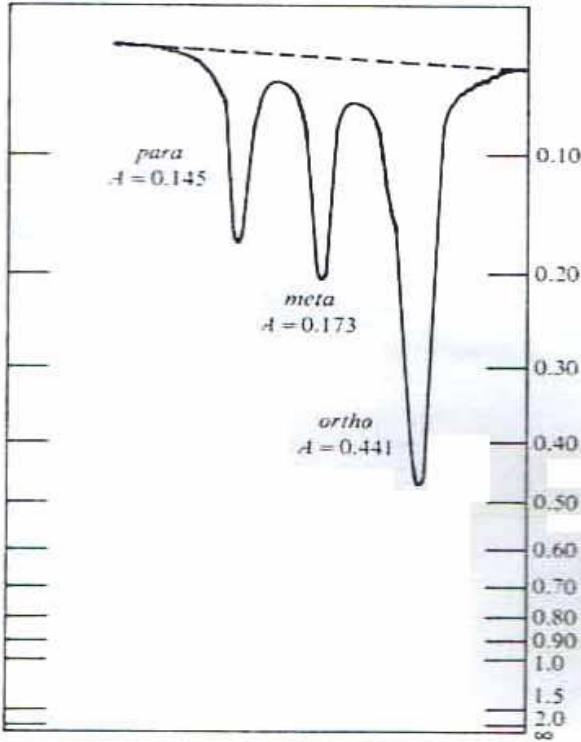


Fig. 6.6 Absorbance data for an unknown mixture of *o*-, *m*-, and *p*-xylene.

فيما بعد ذلك امتصاصات المخلوط المجهول هو امتصاصات إضافة لكل مكون عند التردد الخاص، كما يمكن تكوين ثلاث معادلات متتالية علي النحو التالي:

$$A_{795} = 1.506C_p + 0.000C_o = 0.145 \quad 6-6$$

$$A_{765} = 0.025C_p + 1.440C_o + 0.000C_0 = 0.173 \quad 6-7$$

$$A_{741} = 0.032C_p + 0.033C_m + 2.405C_0 = 0.441 \quad 6-8$$

والمعادلتين (6-7) لا يحتويا لمساهمات الأرتو- زيلين، وبالتالي الامتصاص عند كل من 795cm^{-1} ، 768cm^{-1} بصفر، والحل لتلك المعادلات يتطلب حسابات بسيطة جدا وبضرب المعادلة (6-6) في 30

$$\text{لتعطي: } 45.180C_p + 1.440C_m + 0.000C_0 = 4.350$$

ب طرح المعادلة (6-7): $(0.025C_p + 1.440C_m + 0.000C_0 = 0.173)$

لنتج :

$$45.155 C_p = 4.277$$

$$C_p = 0.095 \text{ g/l}$$

بالطرح المعادلة (6-7) قيمة التركيز للبارازيلين (0.095) ثم بالحل

$$C_m = 0.118 \text{ g/l}$$

وقيمتا C_m, C_p في المعادلة (6-8) لإيجاد قيمة C_o

$$C_o = 0.180 \text{ g/l}$$

(التراكيز/ بالتحضير للمخلوط هو 0.096, 0.118, 0.182 جرام/

لتر) وبأخذ الجدول (6-2) يمكن للقارئ أن يقرأ كل طول موجي.

والامتصاص لأحد المكونات اعلي بقدر كاف عن الآخر، وفي كل

الحسابات المباشرة للحالات وعموما يمكن أن تؤخذ للمقارنة والحل

المباشر لكل مكون كما يلي:

$$A_{795} = 1.506 C_p = 0.145 \quad 6-9$$

$$C_p = 0.096 \text{ g/l}$$

$$A_{768} = 1.440 C_m = 0.175 \quad 6-10$$

$$C_m = 0.120 \text{ g/l}$$

$$A_{741} = 2.405 C_o = 0.441$$

$$C_o = 0.180 \text{ g/l}$$

بالنظر إلي تلك القراءات إلي ما يتم تقديره من الحل للمعادلات

المستمرة لا نجد فرقا يذكر والامتصاص يمكن تقديره بقسمه

المسافات المقاسة والقيمة الدقيقة لتلك القيم ربما لا تتعدي عن ± 0.005

عن القيم المقدره.

دقة التحليل لطيف الأشعة تحت الحمراء

Accuracy of infrared analysis

كما هو مبين في الباب الثالث أن طريقة الأشعة تحت الحمراء لم

تكن متوقعة لتعطي نتائج دقيقة، والسبب في هذا، مفترضا أن كل

التجارب الاخرى خاطئة وثانوية، متضمنة وقوعها في جهاز المطياف، والقياسات المطيافية لطاقة أشعة تحت الحمراء بتركيز مواد يتناسب للامتصاص، ولكي نعين دقة مطياف تحت الحمراء يجب أن نعرف ما هي النقطة علي تدرج النفاذية التي يتم عندها التقدير، مثل التغير البسيط في الامتصاصية التي تعطي اكبر قدر ممكن من الامتصاصية علي مساحة الرسم. شكل (6-7) يبين التغير في النفاذية الناتجة بتغير نسبة 1% في الامتصاص كدالة للامتصاص.

ويشير المنحني أقصى قيمة امتصاص 0.43 ونسبة نفاذيه لقيمة 37%

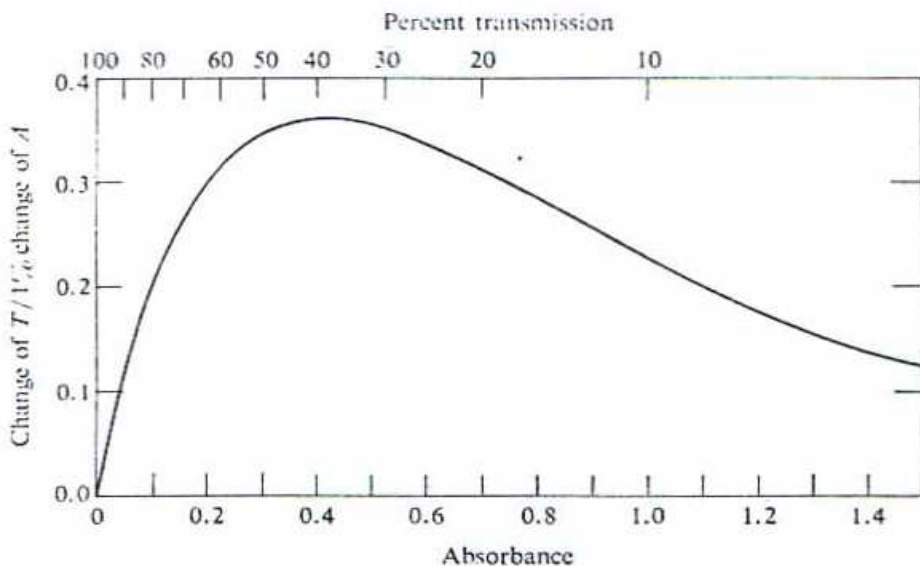


Fig. 6.7 Change in transmission produced by a 1% change in absorbance as a function of absorbance.

استخدام قانون بيير - لامبرت لحساب طول السير (المسافة) :

Use of the Beer-Lambert law in measuring path length

في الباب الرابع: قياسات طول - مسافة الخلية سوف تتخذ في التقدير لتلك الخلايا. مثال سائل - خلية مجهولة السمك يمكن أن تملأ مذيباً أو بمحلول لمركب معلوم الامتصاصية (a)، وعليه يتم مباشرة قياسها. وطول الخلية (b) يمكن إيجاده مباشرة

$$b = \frac{A}{aC}$$

6- 12

وبتقنيه مماثلة يمكن إيجاد قياس سمك العينات للأصلا ب مثل

أقراص بروميد البوتاسيوم

استخدام المعيار الداخلي: الطريقة النسبية

Use of internal standards: the ratio method

قياس لنسبة كثافة بين قمتين لنفس الطيف لإزالة قيمة الكثافة، ولاستخدام نسب الامتصاص أفضل الأمثلة كما يلي: ولإيجاد قيمة مناسبة لغرض المقارنة يتم تطويع بعض الماد القياسية معلومة التركيز، وفي علاقة بيير- لامبرت يمكن التعرف علي الامتصاص المجهول كما

$$A_1 = a_1 b_1 c_1 \quad \text{يلي:}$$

وامتصاص بنفس الشكل للعيارية الداخلي يمكن التعبير عنه كما

$$A_2 = a_2 b_1 c_2 \quad \text{يلي:}$$

ثم بعد ذلك نضع المعيار في الفيلم أو القرص المعلوم الكمية وبالتالي

النسبة للامتصاصيين هـ

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_1 c_2}$$

6- 13

والمعادلة (6-13) قيم كلا من a_2, a_1 امتصاصية للمكون المجهول والمعيار الداخلي علي الترتيب يجب معرفته. وقيمة التركيز (C_2) للمعيار الداخلي معلوم التركيز من التحضير b_2 - طول المسافة قياسية ومعلومة ثابتة وبالتالي جميع الرموز معلومة ما عدا (C_1) التي يجب حسابها. إذا المعادلة (6-13) يمكن التعبير عنها ببساطة كما يلي:

$$A_1 / A_2 = K C_1$$

6- 14

وبرسم منحني النسبية A_1 / A_2 مقابل التراكيز المختلفة للمادة التي يمكن تحليلها C_1 - المجهولة يمكن إيجادها بالرجوع إلي منحني الشكل .

شروط يجب توافرها في المادة المعيارية الداخلية:

- 1- يجب أن يكون لها اقل قمم ممكنة لتقليل التداخل
- 2- ثابتة مقابل الحرارة وعديمة الحساسية للرطوبة
- 3- متاحة الحصول عليها في شكل نقي
- 4- يجب الوصول إليها في اقل حجم ممكن
- 5- تعطي قرص شفاف بعد الطحن والضغط عليها

SUGGESTED READING

- 1- R. P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 2- W. J. Potts, JR., chemical infrared spectroscopy, Vol. 1., Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 3- Recommended practices for general Techniques of infrared Quantitative analysis, " Am. Soc. Testing materials, Proc., 1959.
- 4- W. Brugel, An introduction to infrared spectroscopy. Wiley , New York, 1962.
- 5- K.G. Flynn and D. R. Nenortas, J. Org. Chem., 28 (1963), 3527.
- 6- W. J. Bailey and R. B. fox, J. org. Chem., 28 (1963), 531



الباب السابع

المنطقة تحت الحمراء - القريبة

The near- infrared region

مقدمة :

أصبح الكيميائي الآن الأكثر اهتماماً بالمنطقة الامتصاصية ما بين (13.300Cm^{-1}) وحتى (4000Cm^{-1}) ، الدراسة في هذه المنطقة بالتأكيد ليست فريدة أو جديدة وعموما التطبيق لهذه المنطقة للتحاليل التقليدية الوصفية والنوعية كانت ممنوعة حتى تلك السنوات الحديثة وهذا يعود إلي الافتقار للأدوات المناسبة، وفي الحقيقة كثير من الأعمال المتقدمة أجريت مستخدمة الطرق الفوتوغرافية الضوئية لكشف الامتصاص الأشعة القريبة تحت الحمراء. وخلال هذه الدراسة لقد كان معلوما وواضحا أن هذه المنطقة الضوئية بها مفتاح حل العديد من المشاكل المطلوب فحصها بالتفصيل.

ففي عام 1954 أجهزة الضوء التجارية كانت مؤهلة لفحص هذه المنطقة بطول موجي مرضي وبقياسات كثافية مناسبة جديدة. هذه الأجهزة تتضمن أحادية الإشعاع monochromoters والتي تخضع مناشير كوارتز أو حاجز شبكي لانتشار ضروري لطاقة الإشعاع المتوهج من المنبع .

وعموما الإشعاع المنتقل يكشف عنه بواسطة مكشاف من كبريتيد الرصاص، مثل هذه الأجهزة سهلت للكيميائي الفحص من القرب من هذه المنطقة تحت الحمراء بسرعة وبكفاءة، وفي بعض الأحيان هذه الأجهزة يمكن أن تعمل مسح فوق البنفسجية والمناطق المرئية للطيف مثلما المنطقة القريبة تحت الحمراء.

Instrumentation

استخدام الآلات

يوجد نوعان في الأساس من الأدوات المتاحة، الأول: يستخدم منشور من السيليكا مزدوجة بها 600 خط لكل مليمتر حاجز مشيد في نظام وحيد الضوء - المزدوج. يشرح شكل (1-7) مسار ضوء نموذجي لتركيبة منشور - حاجز شبكي. والمنبع عبارة عن لمبة لشريط فتيل -

تتجسّتين. تجمع طاقة الشعاع من المنبع بواسطة مرآة M_1 ، التي تركّز الإشعاع خلال المرجع وخلية العينة علي التوالي. وتقاد الأشعة تؤخذ إلي حجرة أحادي اللون من خلال مروحة دواره.

انظر الشكل (7-1): تمر الطاقة الإشعاعية المتبادلة خلال مدخل شريحة S_1 ويشتمت بواسطة الحاجز وبعد المرور خلال الشريحة الوسطية S_1 يقسم الشعاع علاوة علي ذلك بأطوال موجية منفصلة بواسطة منشور سيليكاً أحادي الكرومات الثاني. بعد ذلك تمر الحزمة الرفيعة خارج قطاع أحادي الكرومات خلال S_3 الخارجية، وبعد ذلك تركّز الأشعة خلال خلية التوصيل الضوئية لكبريتيد الرصاص تكبير الإشارة الواصلة للخلية وتوصل كما هو معمول للأجهزة الضوئية.

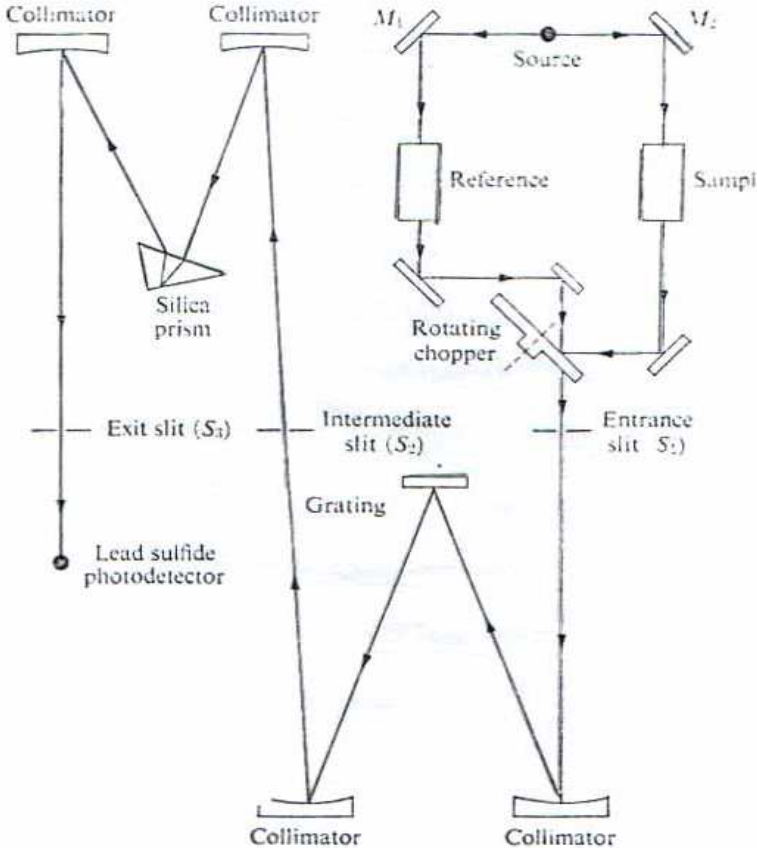


Fig. 7.1 Typical optical path of a prism-grating spectrophotometer utilized in the examination of the near-infrared region.

والنوع الثاني من الأنظمة انظر الشكل (7-2) هذا الضوء المنظم المرئي يختلف عن النظام المألوف المعتاد المستخدم في المنطقة تحت الحمراء النظامية. ولكن هي غالباً مماثلة للأنظمة الضوئية التقليدية المستخدمة في الطيف المأخوذ في مناطق فوق البنفسجية والمرئية حيث تمر الطاقة الإشعاعية من المنبع مباشرة إلى أحادي اللون خلال مدخل الشريط S_1 ، ثم يشتت الضوء خلال منشور كوارتز (مرمر) - بلوري ثم يمر خارج القطاع الأحادي الضوء أي خارج الشريط S_2 مرة أخرى تمر أشعة أحادي الضوء خلال مرآة دواره وبعد ذلك يركز على العينة والخلية المرجعية والشعاع خلال الخلايا يصطدم بالمكشاف كبريتيد الرصاص يضخم ويقسم وتسجيله مثلما سبق من الشرح .

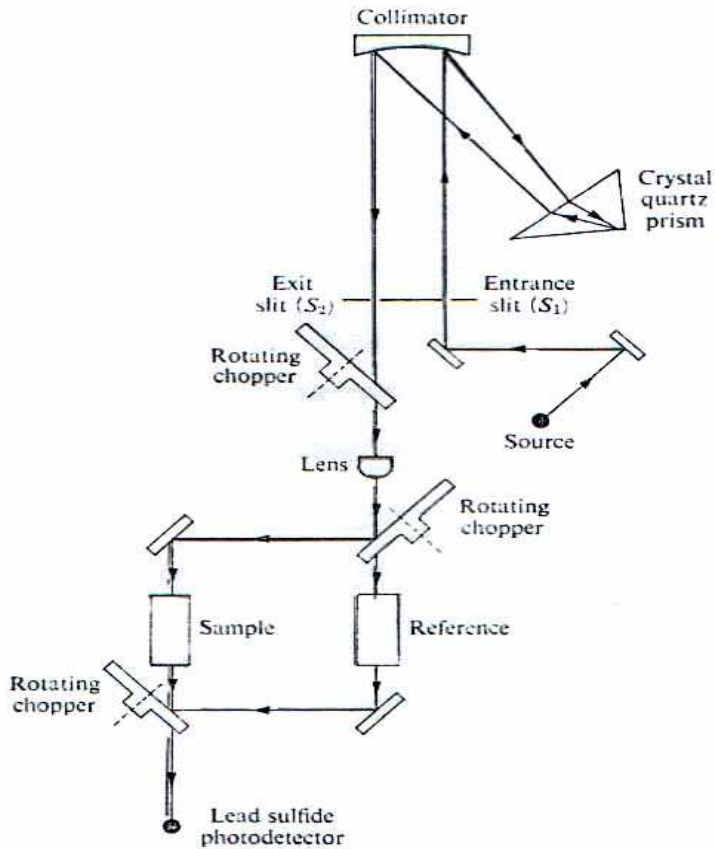


Fig. 7.2 Typical optical path of a prism spectrophotometer for use in the near-infrared region.

تتطلب منطقة تحت الحمراء - القريبة محاولة لأقل ما يمكن من التحاليل عن المتطلبية في المناطق تحت الحمراء المعتاد، عموماً تستخدم الخلايا طريق طویل المسافة والمشكلة في إيجاد طول المسافة بسيط جداً ويتم تركيبها من سيليكاً من زجاج مع الكوارتز أو شبك سيليكاً (ذات سمك 2.4 μm) وخلايا منطقة تحت الحمراء القريبة تستخدم أكثر عن تلك المستخدمة في الأشعة تحت الحمراء، لا تتأثر بالماء، سهولة تنظيفها.

المذيبات المستخدمة لفحص المركبات في المنطقة من 0.75 وحتى 3.0 μm مثل المستخدمة في المنطقة تحت الحمراء باستثناء فقط يجب أن يذكر تلك المذيبات التي لها C-H، O-H أو N-H ربما تكون مناسبة في دراسات محددة في المنطقة من 2 وحتى 16 μm في منطقة تحت الحمراء القريبة. يجب استخدامها بسيطاً، وهذا بسبب الامتصاص لتلك المجموعات التي تؤدي إلى غموض كثيراً للمعلومات المطلوبة في الطيف للعينة المجهولة الخاصة.

وأفضل المذيبات المستخدمة هو رابع كلوريد الكربون، وهو يفضل لدراسة رباط الهيدروكسيل والامينو هيدروجين. جدول (1-7) يبين بعض المذيبات الشائعة والمستخدمة يعتبر كلوريد الميثيلين من المذيبات الممتازة للمركبات الحلقية (العطرية) البسيطة ويمكن استخدامه بأفضليه للدراسات في المنطقة 2.7 وحتى 2.9 μm وكذلك يستخدم أدنى من 2.3 μm مع استثناءات ضئيلة وعندما الطريق أكثر من 2cm المستخدم ثاني كبريتيد الكربون هو الآن الشائع كمذيب ممتاز في منطقة تحت الحمراء. انظر الشكل (3-7) طيف ثاني كبريتيد الكربون.

Table 7.1. Common Solvents* Used for Near-Infrared Spectrophotometry

Solvent	Maximum Thickness		Regions of Solvent Absorption	
	(cm)	(μm)	(μm)	(cm^{-1})
Carbon tetrachloride	10		None	
Carbon disulfide	10		2.21-2.25	4525-4444
		1	None	
Chloroform	10		1.39-1.44	7194-6944
			1.65-1.73	6061-5780
			1.82-1.90	5495-5263
			2.05-2.11	4878-4739
			2.22-3.00	4505-3333
		1	1.68-1.71	5952-5848
		2.32-2.40	4310-4167	
		2.65-3.00	3774-3333	
Methylene chloride	10		1.15-1.18	8696-8475
			1.37-1.45	7299-6897
			1.63-3.00	6135-3333
	1		1.66-1.74	6024-5747
			2.30-2.41	4348-4149
			2.49-2.72	4016-3676
Dioxane	1		2.90-3.00	3448-3333
			1.70-1.85	5882-5405
			2.20-3.00	4545-3333

*Other solvents such as heptane, benzene, di-n-butylether, and acetonitrile are useful in limited regions below $2.2\mu\text{m}$ in thicknesses from 1 to 10 cm.

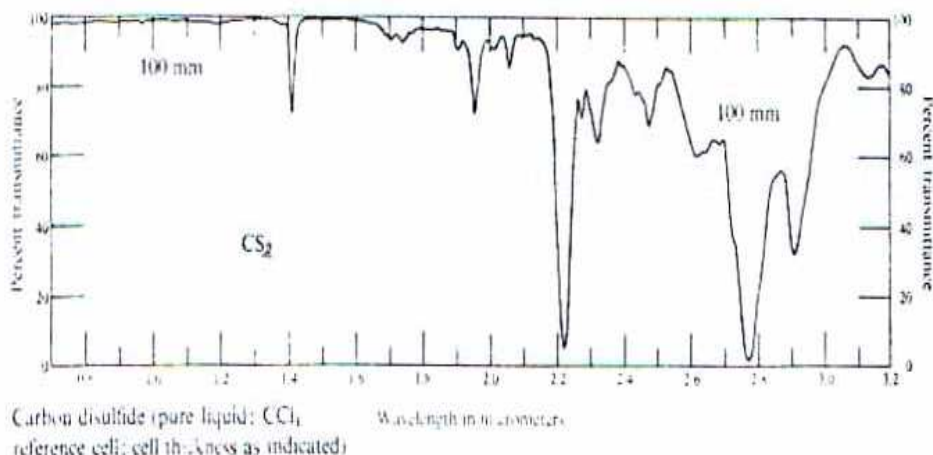


Fig. 7.3 Near-infrared spectrum of carbon disulfide. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

علاقة التركيب - الطيف في منطقة تحت الحمراء - القريبة :

Spectra- structure correlations in the near - infrared region

تقدم منطقة تحت الحمراء - القريبة جهودا عديدة وفريدة لكسب معلومات تركيبية .

فمن المعلوم من المناقشات السابقة للتحاليل الوصفية أن الامتصاصات الظاهرة في المنطقة الأقل من 3333Cm^{-1} تتضمن اهتزازات توتر الأيدروجين محتويا وصلات أو تركيبات لاهتزازات توتر مع أشكال أخرى لاهتزاز الجزىء.

ولو أن تلك الاهتزازات هي اهتزازات فقط فعلي العموم يتكون طيف منطقة تحت الحمراء القريبة امتصاصات متناغمة لعدد من الامتصاصات الأساسية في المنطقة من 3.5 وحتى 6.0um .

طيف تحت الحمراء القريبة النقاط تلك النوعية وكأنها بصمة الأصبع، فهذه المنطقة تستخدم بكثرة في الكشف وبالتالي تعيين المجموعات الدالة التي تحتوي ذرات إيدروجين فريدة.

شكل (7-21) يوضح طيف تحت الحمراء القريب لمركب (هيبتان) الهكسان الحلقي، المركبات العطرية (بنزين) لاحظ بالأخص المناطق المختلفة بين النوعين امتصاص C-H العطرية مرة أخرى عند ترددات عالية (طول موجي قصير) عن المركبات المفتوحة (السلسلة) C-H ذرات هيدروجين فريدة.

مثل تلك الأنظمة من الهكسان الحلقي، الأيبوكسيد الحلقي الأليفات الطرفية الكحولات يمكن التعرف عليها من خصائص الطيف في منطقة تحت الحمراء القريبة.

من هنا التجميع لعدد كبير لطيف تحت الحمراء القريبة لا تجيز الاحتياج في الحصول علي معلومات تركيبه ومعظم التأكيدات موضوعة علي ازدواجية أوضاع الحزم مع كثافة المعطيات.

C-H absorptions

امتصاص C-H

كل الاهتزازات الأساسية C-H مع استثناء اهتزاز $C-H$ الكين عند طول موجي حوالي 3333Cm^{-1} , $3.0\ \mu\text{m}$ اقوي هذه الحزم المتجمعة والتي تظهر في المنطقة من 5000Cm^{-1} وحتى 4000Cm^{-1} ، 9090Cm^{-1} وحتى 8333Cm^{-1} .

مجموعة C-H الميثيلين الطرفية :

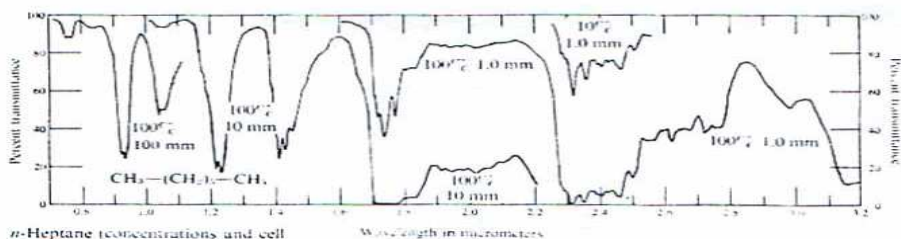
Terminal methylene C-H absorption

قارن الامتصاص في الشكل (7-5) والشكل (7-4) للمجموعة العطرية C-H لاحظ أكثر من اثنين من الأحزمة تستخدم في طيف الشكل (7-5) عند $(2.1\ \mu\text{m})$ ، 4700Cm^{-1} وعند 6250Cm^{-1} $(1.6\ \mu\text{m})$.

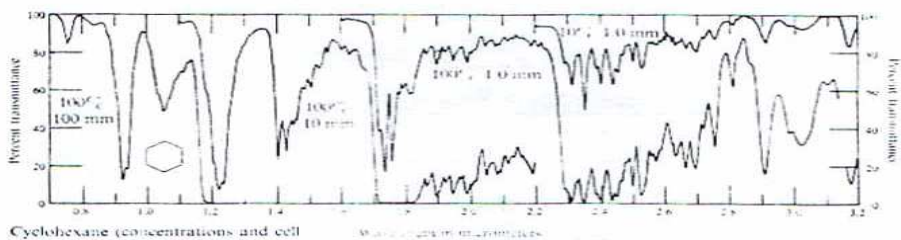
وللغرض الوصفي تجز المنطقة 6250Cm^{-1} بعض المعطيات المستخدمة متضمنة طبيعة الاستبدالات مع مجموعة فينايل تمتص هي مجموعة فينايل اثير $\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ عند اقصر طول موجي $(1,615\ \mu\text{m})$ بينما مجموعة كيتو B - المستبدلة تمتص اعلي بقدر طفيف عند المنطقة $1.620\ \mu\text{m}$.

وبالنسبة للهيدروكربونات غير المشبعة شكل (7-5) مازالت تمتص اعلي عند المنطقة 1.630Cm^{-1} .

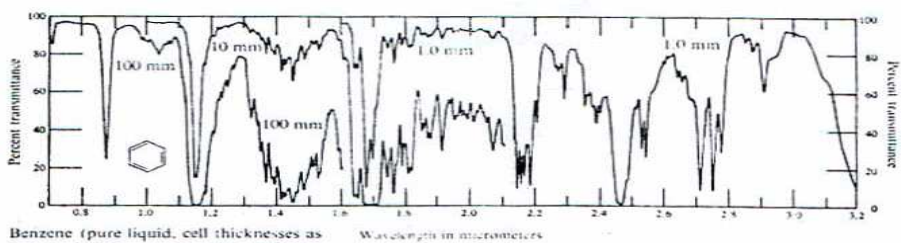
ومن المهم أن نلاحظ امتصاصات لمركبات مماثله عند المنطقة $1.6\ \mu\text{m}$ وبسبب ذلك علاقات جيدة يمكن أن تضع للعينة ولأجل ذلك لا توجد قيم قياسية في المتناول.



n-Heptane (concentrations and cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)

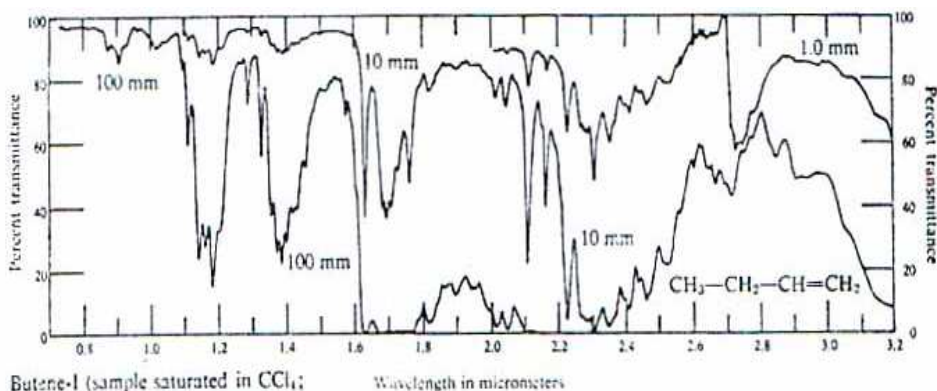


Cyclohexane (concentrations and cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)



Benzene (pure liquid, cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)

Fig. 7.4 Typical near-infrared spectra of alkene, cycloalkane, and aromatic systems common to most organic spectra in this region. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)



Butene-1 (sample saturated in CCl_4 ; CCl_4 compensating reference cell; cell thicknesses as indicated)

Fig. 7.5 Near-infrared spectrum of butene-1, a typical terminal olefin. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

بأخذ مركب له تركيبه قريبة. المجموعات (CH₂=CH-) والمجموعة (CH₂=CH=) يمتصان في المنطقة تحت الحمراء القريبة بين المنطقة (2.0 وحتى 16um) والمطلوب بيانات علي مجموعة C-H الاليفاتية خارج مستوي امتصاص الرباط. وهذا يعتبر مثالا جيدا للاستخدام لكل الأنواع الازدواجية للحصول علي معلومات تركيبية.

مجموعة الاستيلين $\equiv C-H$ Methyne1 $\equiv C-H$ groups

تمتص تلك المجموعة في المنطقة 3.0um، الحزمة عند 3.0um والنغمة الفوقية التوافقية (overtone) عند 1.53um - حادة ومميزة، برغم امتصاص مجموعة الامينو في المنطقة من 3 وحتى 1.5um. إلا انه يمكن التعرف عليها من المركبات الثلاثية الرباط علي أساس الفرق في الامتصاص، وعموما مجموعة (C-H) الاستيلين المرافقة لها امتصاص مولاري تقريبا مزدوج لتداخل امتصاص N-H

المجموعات غير المشبعة (التجارات)

Cis versus trans- unsaturated group

مشكلة هذا النوع من المجموعات غير المشبعة (HC = CH-) متمسكة بشدة في المنطقة دون الحمراء القريبة. والمائل الايسوميري ليس له حزمة قوية متوترة في هذه المنطقة ولكن الجانب من (Cis) له ثلاث مناطق علي الأقل 2.91um، 2.14um، 1.18um للمركبات غير المشبعة اللا متزاوجه Conjugated، من بين هذه الأحزمة 2.14um هو المأخوذ لكل من الفحص النوعي والمقداري والقارئ لا يلاحظ أن في الجزئ عدد من الروابط الطرفية (Cis أو trans) وكلاهما في منطقة تحت الحمراء - القريبة لمنطقة العينة.

امتصاص C-H الالدهيديك Aldehydic -C-H absorptions

تختلف الالدهيدات عن الكيتونات بحزمة واحدة في المنطقة تحت الحمراء وتستخدم حزمة للبرهنة التأكيدية وبها يمكن التعرف علي

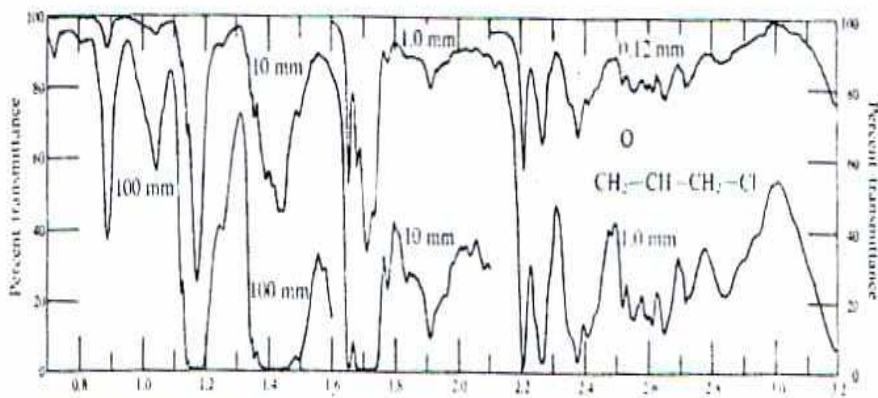
المجموعة عند 2.1um وحتى 2.2um هذه الحزمة تنشأ من الارتباط لمجموعة اهتزازات C-H المتوترة ومجموعة C=O أيضا، وتكون موضحة عن الاهتزازات الاخرى (C-H) السلسلة المفتوحة (والإليفاتية)

امتصاص الايبوكسيد والبروبيل الحلقي C-H

Epoxide and cyclopropyl C-H absorptions

شكل (6-7) يبين الصورة الطيفية لمركب ايبى كلوروهيدرين، قارن هذا الطيف مع مركب البيوتين - شكل (5-7)، حيث يلاحظ إنها متماثلا الامتصاص للحزم عند 1.6um ، 2.20um ويكونا مميزا لمجموعة الايبوكسيدية الطرفية. بالرغم وجودها في منطقة مماثلة الامتصاص تعود إلي الاليفتات الطرفية (السلسلة)، وهذه الامتصاصات تعتبر أكثر كثافة وأيضاً اقل تعقيدا عن الاولييفينات المقابلة.

لوحظت حزمة مماثلة تنحرف إلي المنطقة 1.64um ، 2.24um في البروبان الحلقي. تتاتي معلومات من منطقة تحت الحمراء القريبة وعلي نحو متصل بطيف تحت الحمراء للحصول علي صورة تامة للتركيبية تحت الفحص .



Epichlorohydrin (pure liquid; cell thicknesses as indicated; CCl₄ compensating reference cell)

Fig. 7.6 Near-infrared spectrum of epichlorohydrin, a typical epoxide-containing compound. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

الأمينات (Amines): أجريت العديد من الأبحاث متضمنة مبدئياً الامتصاصات N-H الأساسية وكذا التوافق الفوقي (over-tone)، كما أن طيف المجموعة الأحادية والثنائية والثلاثية الأمين مختلفة تماماً ولربما طريقة واضحة للتعرف على الثلاث أمينات المختلفة في المحاليل المخففة فمن هنا N-H لها منطقتي حزم أساسية بين 2.85um، 3.05um.

والازدواجية في أول منطقة إضافية لهذين الامتصاصيين بين 1.45um، 1.55um وحزمة وحيدة عند 1.0um مقارنة بالأمين الثنائي الذي له ثلاث حزم مفردة في نفس المنطقة.

والمجموعة الثلاثية ليس لها منطقة امتصاص، وبالتالي لا توجد حزمة قوية تحت الحمراء - القريبة. وهذا بسبب مجموعة الأمين. وبالتالي هذا الامتصاص بوضوح يمكن التعرف عليه لتلك المجموعات.

وغالبا من السهل تقدير مجموعة الأمينو المتصلة للالكيل والاريل (والإليفاتية والعطرية) على أساس بيانات الطيف 2. um وحتى 1.6um المتتالية .

وعموما الأمينات الحلقية لها كثافة امتصاصية عالية تقريبا بنسبة 20 إضافة لذلك الأمينات الأولية وحدها تعطي نشأة لحزمة عند 2.0um هذا الحزمة غير موجودة في الأمينات الثنائية والثلاثية، وهذا يعود إلى ارتباط الحزم بشكل الاهتزاز المتوتر.

وفي أول منطقة إضافية حزمي الأمينات الأولية إنما تعود إلى التوتر الإضافي في المتماثل واللامتماثل لمجموعة NH₂ - مهمة بعض الشيء والامتصاص المتماثل أكثر بست مرات كثافة عن اللامتماثل، وفي

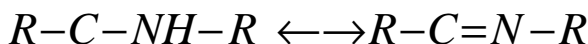
حالة استبدال الاثيلين فوضع الحزم تكون متعلقة للطبيعة الالكترونية وعلاقة وضع المجموعات علي حلقة الاثيلين. انظر الشكل (7-7)

Amides

الاميد

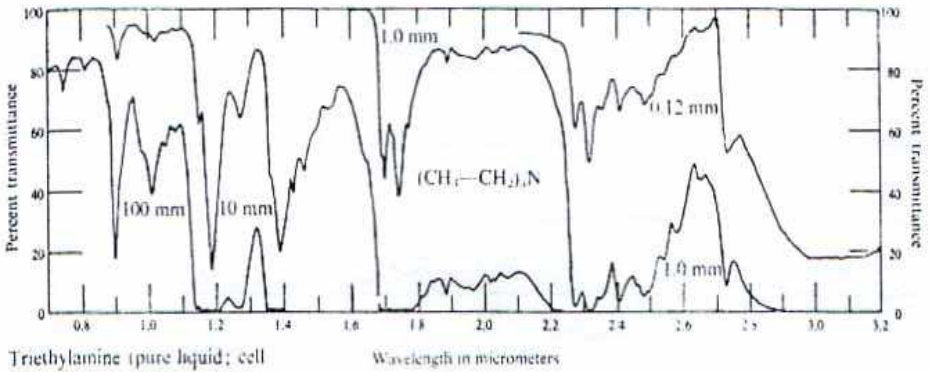
طيف الاميد مماثل أو مواز لطيف الأمين، بالرغم من وجود تغيرات بسيطة في الظهور الإجمالي في حزمة امتصاص N-H وكما هو متوقع إسهامات من الاميد والأمين لتلك المجموعات يمكن اعتبارها فيما بعد الطيف .

بالإضافة الاميدات الثانوية يمكن وجودها في حالتها (Cis وال trans) كل تلك العوامل أدت إلي إضافة متراكبة لامتصاصات N-H خلال منطقة تحت الحمراء القريبة.

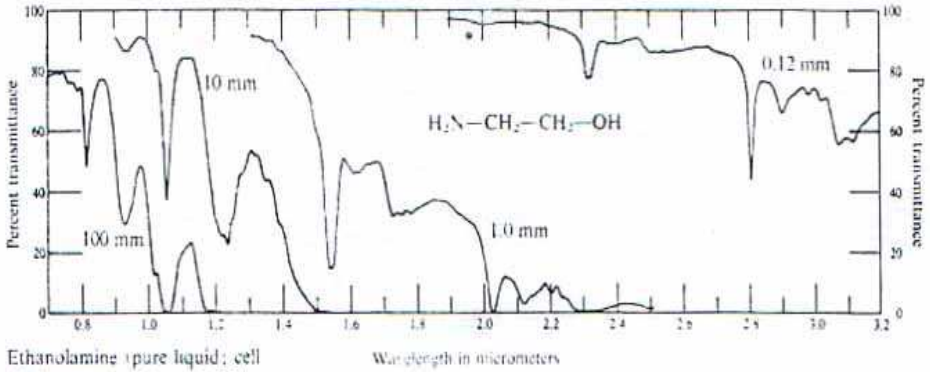


بدراسات لتأثير المذيب علي خصائص حزم رابطة الأيدروجين مثل نظام رباط هيدروكسيل - امينو هيدروجين ونظام وحدة رباط - هيدروجين امينو - امينو، والتي تأخذ أهمية قيمة في دراسات الكيمياء الفراغية للتركيب.

وبالتأكيد الكيميائي العضوي للان لم يستخدم هذه المنطقة لكل المدى فالمعلومات التركيبية التي تم الحصول عليها في المركبات الشبيهة قلوية والبيبتيديات (Alkaloids&peptides) والمركبات الطبيعية الاخرى .



Triethylamine (pure liquid; cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)



Ethanolamine (pure liquid; cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)

Fig. 7.7 Near-infrared spectra of a tertiary amine and a primary hydroxy-amine. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

O-H absorptions

O-H امتصاص

الكحولات (alcohol): نعود مرة أخرى ونقول أن المنطقة من واحد وحتى $3.0 \mu\text{m}$ تعطي الأساس لخصائص اهتزاز توتر O-H كما لو كانت نغمتها فوقية والدراسة لرباط الأيدروجين أكثر سهولة عند استخدام أجهزة الطيف تحت الحمراء - القريبة بالاحري عند الأجهزة العادية. تأثيرات تركيز الخلية من السهل تغييرها و حدوث إضافات أو تحسين أكثر سهولة.

وهذه ليست الحالة في دراسات المنطقة من 20um وحتى 16.0um بالخصوص أن المنطقة تقدم وعدا للفحص للتفاعلات الجزيئية لمجموعة الهيدروكسيل مع المجموعات الاخرى الوظيفية من خلال نفس الجزيء بمعنى عملية تجميع لرباط هيدروجيني داخلي.

وكما هو ملاحظ في الكحولات الأولية والثائية والثلاثية إنها تزاح في الطول الموجي ببعض الكحولات الأولية والاليفاتية $\text{-CH}_2\text{-OH}$ نجد أن الامتصاص المتوتر يظهر في المنطقة 2.75um ويظهر الثانوي عند 2.76um والثلاثي عند 2.766um في مذيب مخفف من رابع كلوريد الكربون. انظر الجدول (7-10) وكما أن الشكل (7-8) يشير إلي طيف n-اوكتانول وكحول البنزيل في رابع كلوريد الكربون المخفف.

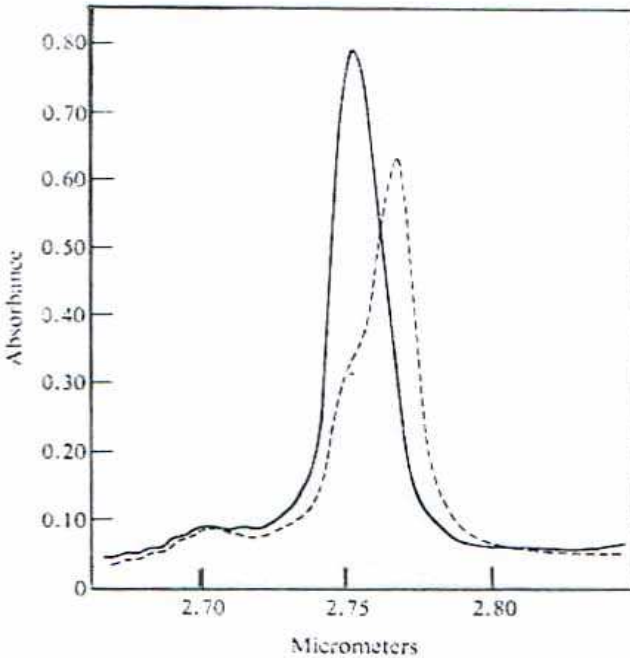


Fig. 7.8 Near-infrared spectra of *n*-octanol and benzyl alcohol in the 2.7 to 2.8 μm region. The spectra were recorded in a 1-cm cell. The solid line shows the spectrum of *n*-octanol in carbon tetrachloride solution at a concentration of 0.0013 *M*. The dashed line represents the spectrum of benzyl alcohol in carbon tetrachloride at a concentration of 0.0012 *M*. Contrast the spectra in this region with those of the pure liquids and the 10% solutions for similar alcohols in Fig. 7.9.

كما يظهر طيف البنزيل الكحول ليأخذ وضع مفلطح متوقع للكحول الأولي عند $2.75\mu\text{m}$ ، وعلي أي حال أقصى امتصاص عند $2.766\mu\text{m}$ ، ومثل هذا الطيف يعتبر نموذج لغير المشبع والكحولات المعطرية، بينما مجموعة الهيدروكسيل في وضع لتفاعل مع π - الكترون للنظام غير المشبع مثل هذه التجمعات تمتد إلي بروتونات أخرى مستقبلية مثل رابطة الاسيتلين وحلقة البروبان الحلقي، وتأكيدا لمثل هذا التأثير تم الحصول عليه من تغيرات في استبدالات حلقة البنزيل الكحول مثال: مجموعة بارانيترو تقلل كثافة الكترون الحلقة ولهذا أقصى منطقة $2.766\mu\text{m}$ تقلص الكثافة وتصبح $2.75\mu\text{m}$ مفلطحة السائدة. انظر الشكل (7-9) يوضح الأمثلة للكحولات الثلاثة .

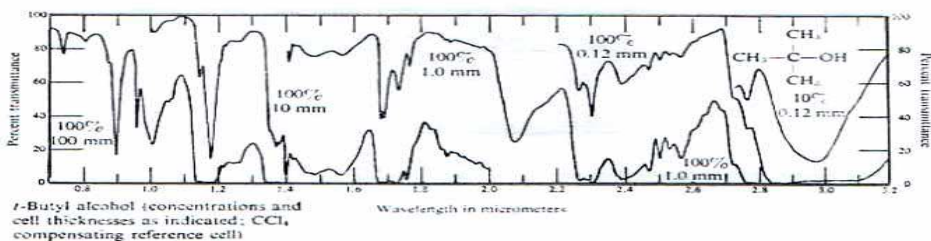
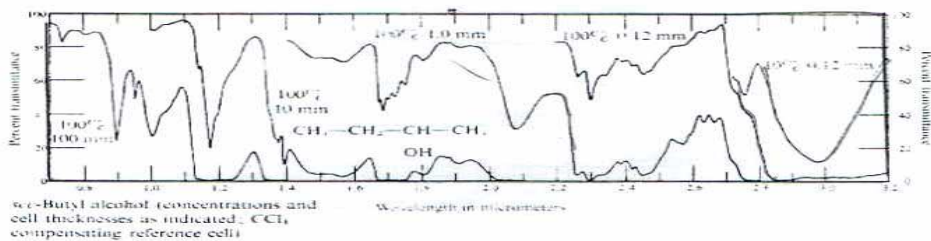
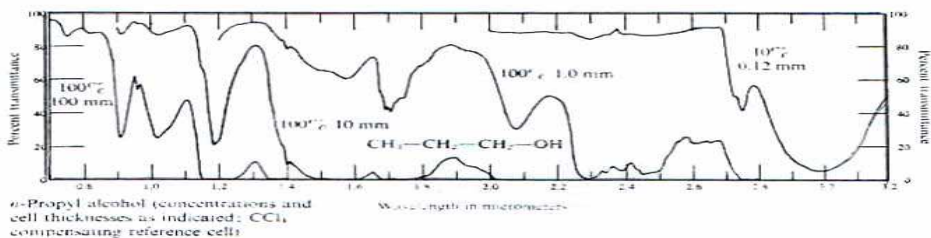


Fig. 7.9 Comparison of typical near-infrared spectra of alcohols at concentration levels of 10% to pure liquid samples. Contrast these with the very dilute spectra in the 2.7 to 2.9 μm region shown in Figs. 7.8 and 7.10. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

phenols

الفينولات

شكل (10-7) يكشف الأوضاع للكحولات اللا اعاقية، 4-ميثيل فينول مع الفينول غير ظاهر، 2، 6 ثنائي - رباعي - بيوتيل - 4-ميثيل فينول مثل هذه المجموعات الاعاقية ظاهرة تماما في هذا الطيف. فمجموعات الهالوجين المستبدلة، الامينو، الايثير، ألاليل، الهيدروكسيل، بنزيل ومجموعات الفينيل كل تلك المجاميع تحدث تغير في الحزم الضوئية وأول امتصاص توافقي فوقي في هذه المنطقة. وفرق التردد بين حزمة الامتصاص الحرة وحزمة تفاعل الرباط الجزيئي تعتبر صفة مهمة لتلك المجموعة الداخلة. مثل تلك البيانات تستخدم بكثرة للبرهنة لدراسة التراكيب.

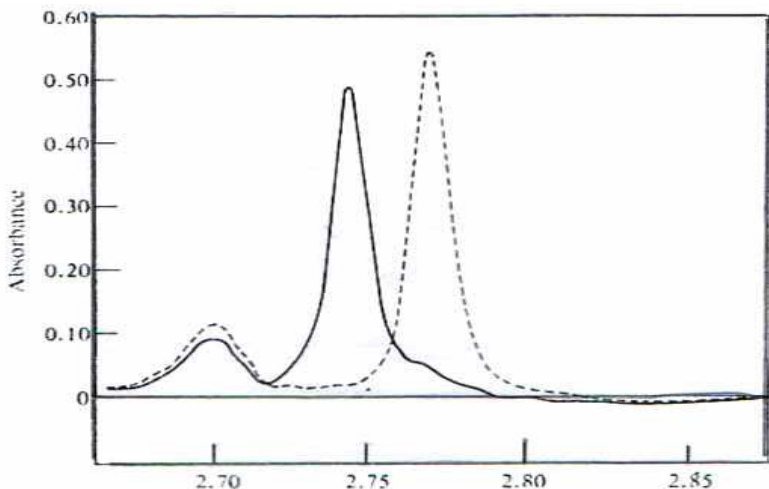


Fig. 7.10 Near-infrared spectra of hindered versus non-hindered alcohols. The spectra were recorded in a 10-cm cell in dilute (0.00026 M) carbon tetrachloride solution. The solid line is the spectrum of 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, whereas the dashed line is the spectrum of 4-methylphenol. Contrast these spectra with those in Figs. 7.8 and 7.9.

Carboxylic acids

الأحماض الكربوكسيلية

شكل (11-7) يشرح طيف الامتصاص لحمض الاسيتيك وحمض الاوليك في مناطق ثلاثة وعموما تظهر عده حزم في المنطقة 2.7um وحتى 3.0 um معتمدة علي عدة أمور منها حالة التجميع للحمض بسبب

الاتزان ما بين أحادي الجزئي وثنائي الجزئي في الأحماض الكربوكسيلية، وغالبا في المحاليل المخففة ومنطقة الهيدروكسيل تعتبر قيمة لتأكيد عناصر الحمض الموجودة أو غير الموجودة في العينة المجهولة في المحاليل المخففة حزمة أحادية الجزئي غالبا تظهر تقريبا عند المنطقة $1.8\mu\text{m}$ ، $2.1\mu\text{m}$ ، $2.8\mu\text{m}$ كنتاج للتوتر الأساسي، حزمة الربط وأول توتر O-H توافق فوقي علي الترتيب .

مجموعة الكربونيل Carbonyl groups

تبين الأشكال من (7.12 وحتى 7.14) المنطقة تحت الحمراء القريبة لعدة مركبات محتوية لمجاميع كربونيل. فأول إضافة فوقيه (توافق) (overtone) لمجموعة الكربونيل عند $2.8\mu\text{m}$ وحتى $3.0\mu\text{m}$ هذه الكثافة الضوئية يمكن أن تقلل مجموعة الهيدروكسيل أو مجموعة الامينو كما أننا نلاحظ في امتصاصية الاستر تمتص عند طول موجي قصير عن مجموعة الكيتون المفتوحة، والتي مازالت قصيرة في الطول الموجي عن السلسلة المقترنة الرابطة الثنائية والكتيونات الحلقية. هذه العلاقة موازية للمنطقة ما بين $5.5\mu\text{m}$ وحتى $6.1\mu\text{m}$.

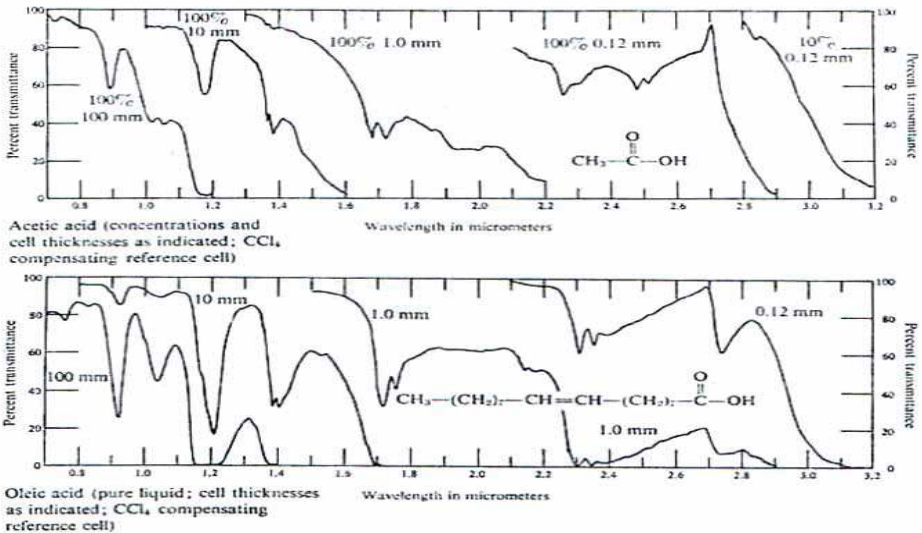
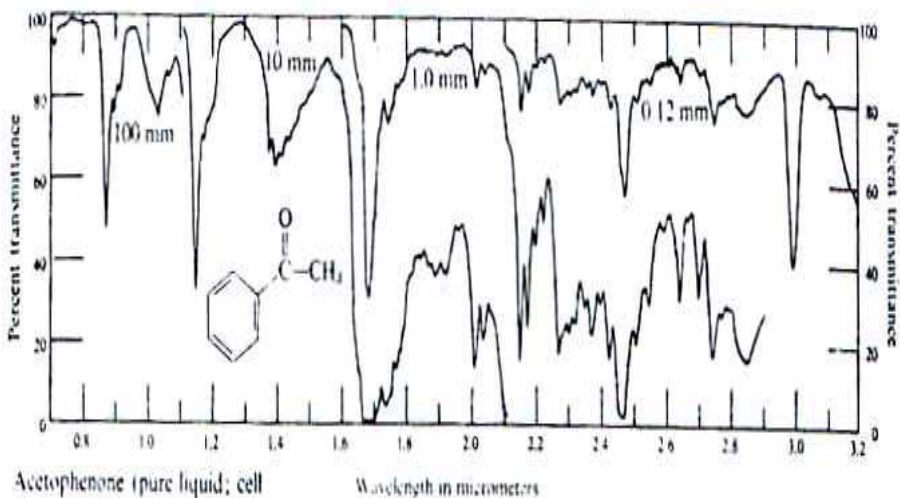
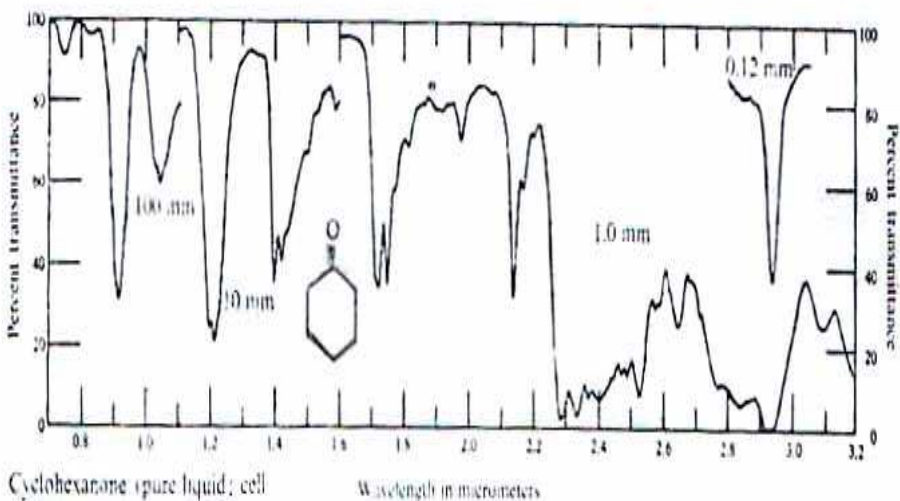


Fig. 7.11 Near-infrared spectral characteristics of carboxylic acids. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)



Acetophenone (pure liquid; cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)



Cyclohexanone (pure liquid; cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)

Fig. 7.12 Typical near-infrared spectra of ketones. Note the first overtone of the carbonyl stretching vibration at 2.9 to 3.0 μm . (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

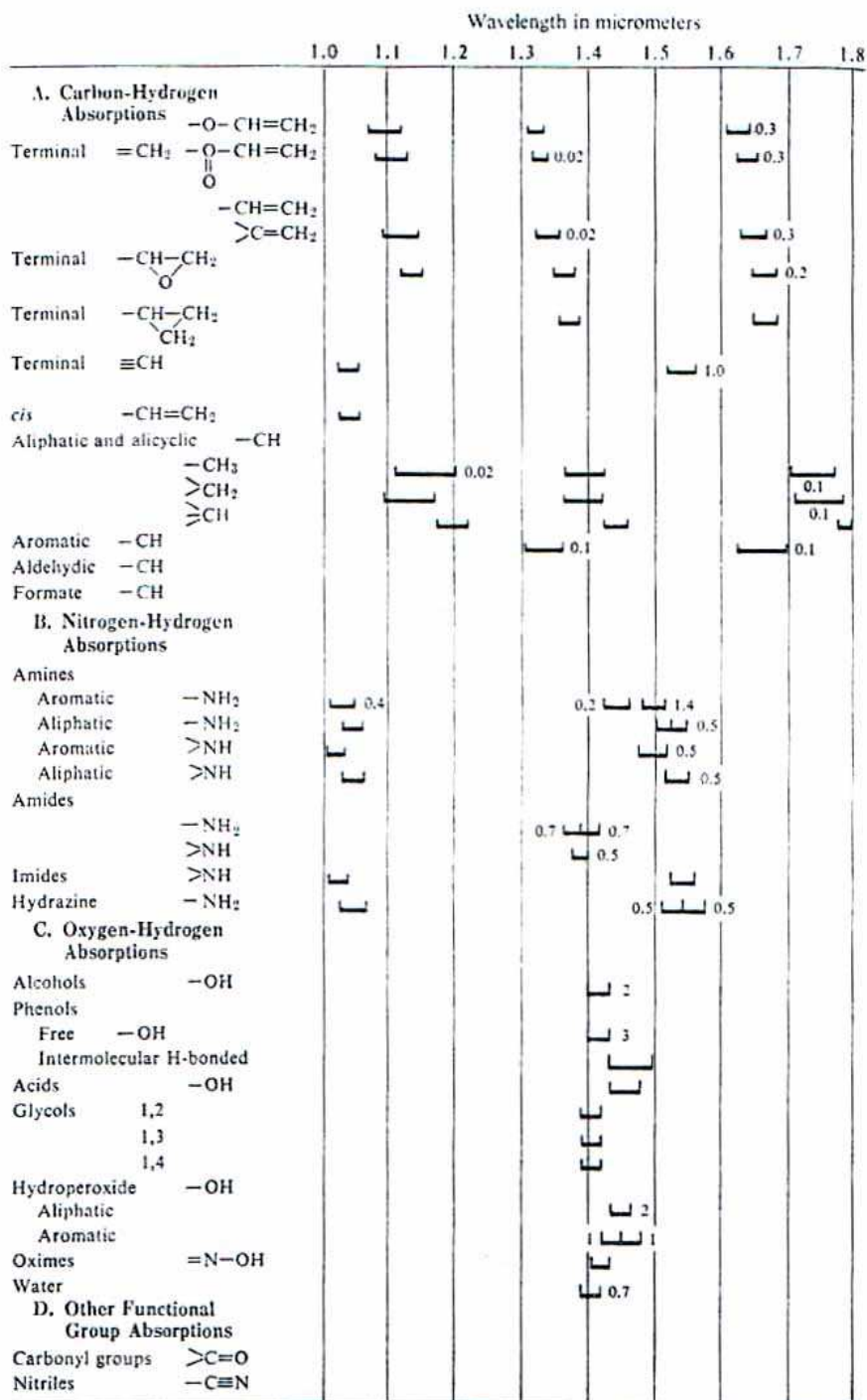


Fig. 7.13 Summary of functional group correlations in the near-infrared region. Data expressed as position in microns and intensity in molar absorptivity.

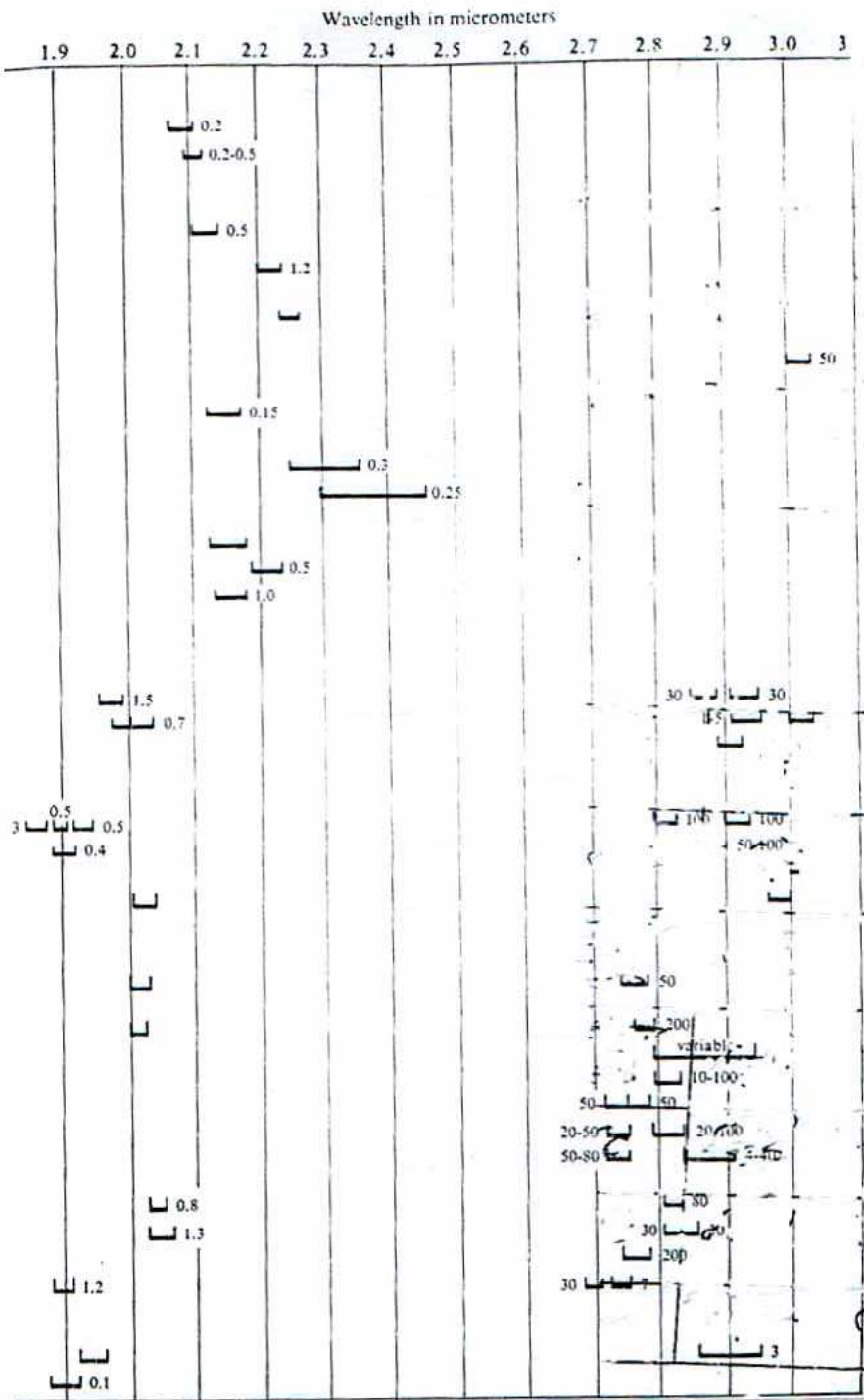


Fig. 7.13 (contd.).

الباب الثامن

طيف الأشعة تحت الحمراء

لعديد الجزيئات والراتنجات

**Infrared spectra
of polymers and resins**

تقنية عديدة الجزئيات Polymer sampling technique

الطريقة المستخدمة والمسلم بها لدراسات عديدة الجزئيات هي تقنية الأفلام والأغشية، والطريقة المباشرة هو توزيع عجينة مذيب العديد الجزئيء علي سطح كلوريد الصوديوم، ثم بعد ذلك يتم التبخير. وتتم عادة عملية التبخير بواسطة مبخر أو عند درجات حرارة منخفضة في جو خامل وذلك لمنع عملية التكسير، ولإنتاج الأفلام لإعطاء نتيجة جيدة يمكن إجراؤها بعناية وذلك بانتشار العجينة بواسطة ورقة عشب وعموما عملية إجراء مثل تلك الأفلام إنما تعتمد أساسا علي شكل وهيئة عديد الجزئي فمثلا عديد الجزئي الايثيلين يمكن تحضيره من تسخين العينة وضغطه وفي كل الحالات يجب الحذر والأخذ بعدة تمرينات وذلك لمنع السخونة المفرطة التي تؤدي إلي الأكسدة أو التكسير للعينة. وبالنسبة لراتجات الفينول فورمالدهيد، تقنية الفيلم لتحضير العينة هي المستخدمة لفحصها بواسطة الأشعة تحت الحمراء. وفي حالات عديدة حدوث تداخل ناتج من سمك الفيلم وبالتالي يعطي امتصاص صعب التفسير مثل هذا الوضع في الشكل (1-8) خصوصا خلال منطقة المجموعة الوظيفية في المنطقة 5000 حتى 1429Cm^{-1} .

Solutions

المحاليل

تقنية هذا النوع قليلة التطبيق لعديد الجزئيات، وهذا يعود إلي قلة الذوبانية لمعظم تلك المواد في المذيبات اللا قطبية أو شحيحة الذوبانية وأفضل الطرق لتقنية المحاليل هو تحديد التركيز، والقابلية لإهمال تغيرات الطيف الناشئ من التبلور والقابلية لحماية النظام من الأكسدة ومثلما ذكرنا سابقا، ربما تكون عدم الأفضلية أكثر ندرة وبين تفاعلات تأثير المذيب الداخلية مثل رباط الأيدروجين وإمكانية التفاعل بين عديد الجزئيء والمذيب (أو شوائب المذيب مثل فوق الأكسيدات وهيدرو فوق الأكسيد) الذي يؤدي إلي انحراف لطيف الأشعة لنقطة قد تؤدي إلي طيف تم الحصول عليه بواسطة تقنيات أخرى تكون متعذرة.

Mulls and pellets

التكور والتسخين (الخاطئة)

الطرق المستخدمة الشائعة لتحضير العينة الصلبة للفحص تحت الأشعة الحمراء وهي الأقراص (التكور) والتسخين. وكل تقنيه يجب أخذها بعناية منعا من التحليل للعينة. وعلى الكيميائي يجب أن يعرف طيف الأشعة المسجل ليس هو أصل عديد الجزىء أو الراتج.

Pyrolysis

التحلل الحراري

التحكم الحراري للعينات لإعطاء صفات الانحلال تمت دراستها كما أن العديد من المواد ليست مؤهلة لتحليلها بالأشعة تحت الحمراء بواسطة تقنيات المعلومة. وبسبب الخاصية الفيزيائية، التحلل الحراري لمثل تلك المواد ربما يحدث لها تغيير في الشكل البنائي بعد التبريد. وعموما ناتج التقطير الجاف لتلك المواد المعقدة تجيز التسجيل للطيف المتولد والخاص للمادة الأصلية. يمكن تمثيل حالتين في الشكل (2-8) لمركب نايلون 66 وعديد جزئ ساران (Saran).

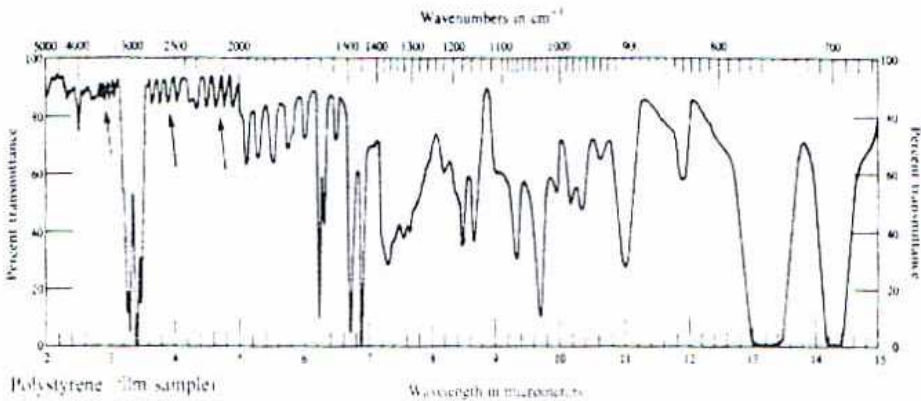


Fig. 8.1 Spectrum of polystyrene showing typical fringe patterns (arrows) obtained from thin film samples.

Attenuated total reflectance إجمالي معامل الانكسار المرقق

الاستخدام لإجمالي معامل الانكسار المرقق (ATR) تمت دراسته مسبقا. هذه الطريقة لها قيمة في فحص المواد العديدة الجزىء الحادية لمجموعة أمين حيث يمكن أن ترسب العينة على سطح لا انعكاسي

يلقي في قالب أو يصنع كفيلم لسمك ليس شفاف لضوء الأشعة تحت الحمراء لجهاز الطيف. شكل (8-3) يقارن طيف ATR للنايلون بما يقابله بطيف من ترسيب فيلم من محلول علي سطح ملح.

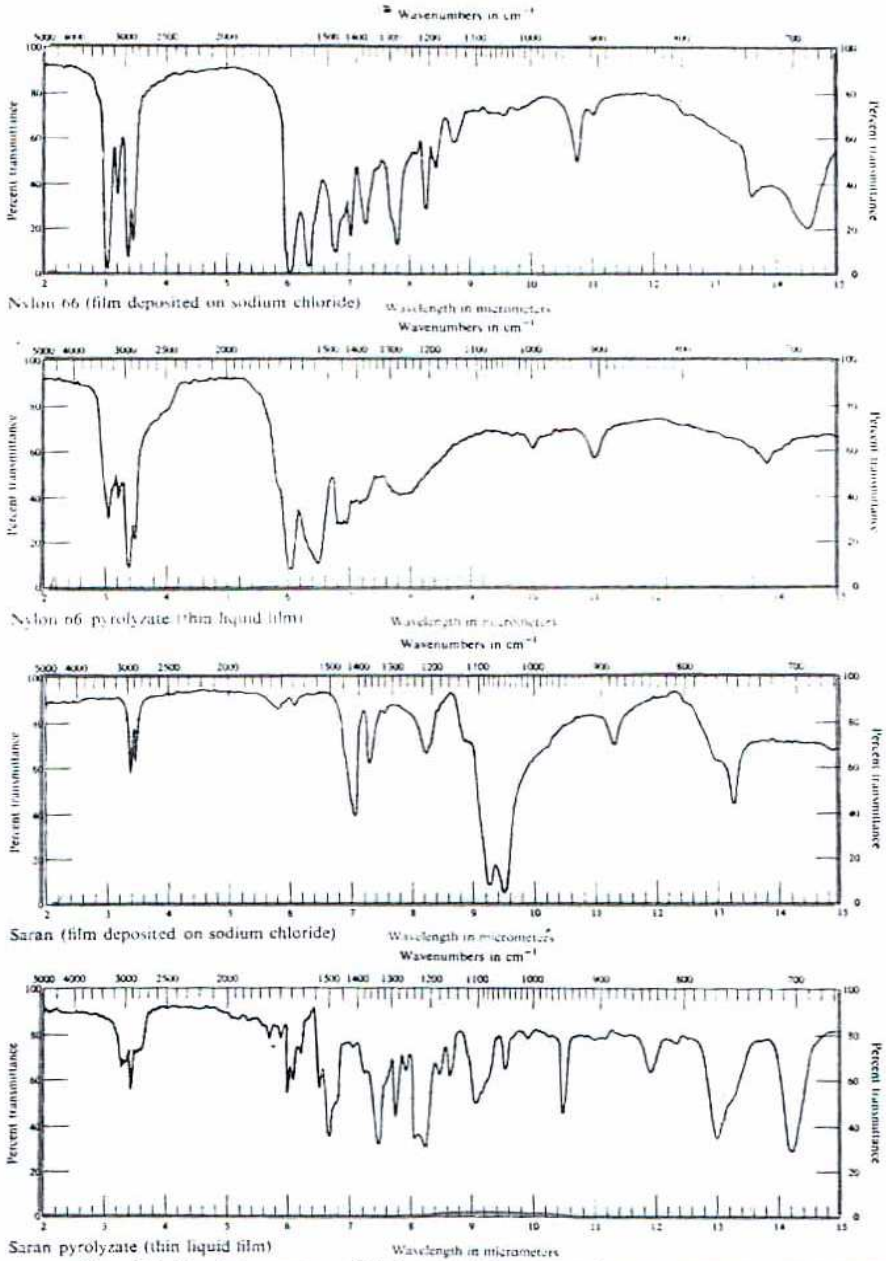
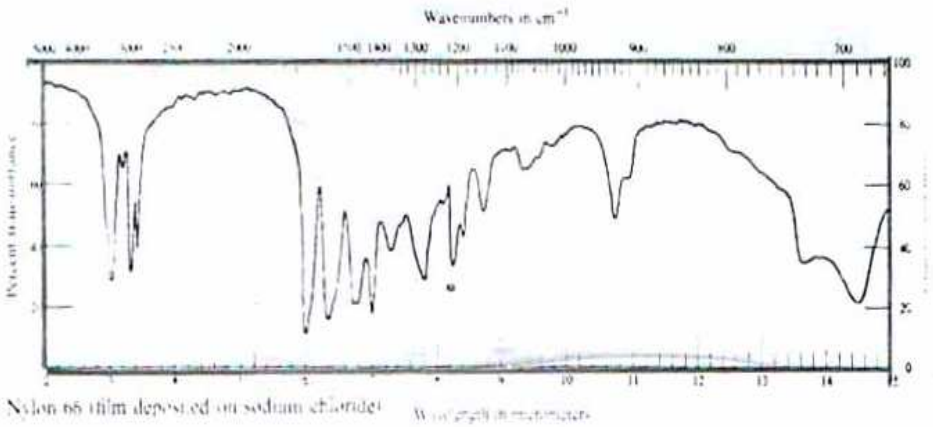
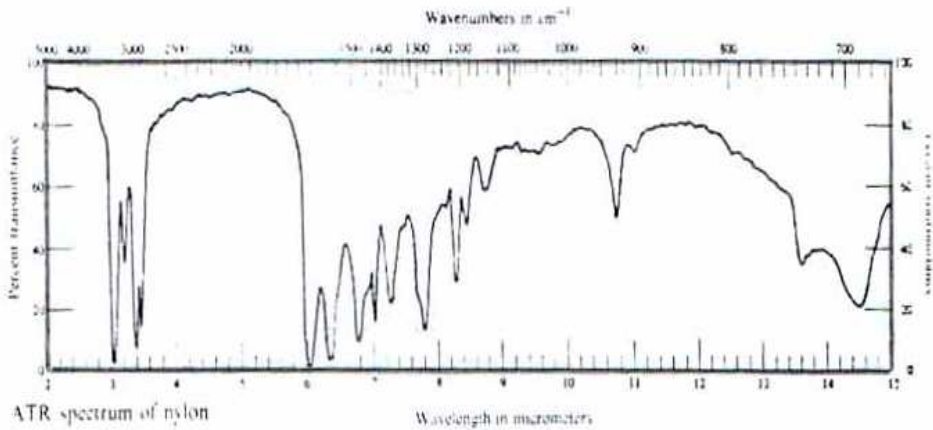


Fig. 8.2 Typical spectra of Nylon and Saran polyolizates contrasted with their respective polymer spectra.



Nylon 66 film deposited on sodium chloride



ATR spectrum of nylon

Wavelength in micrometers

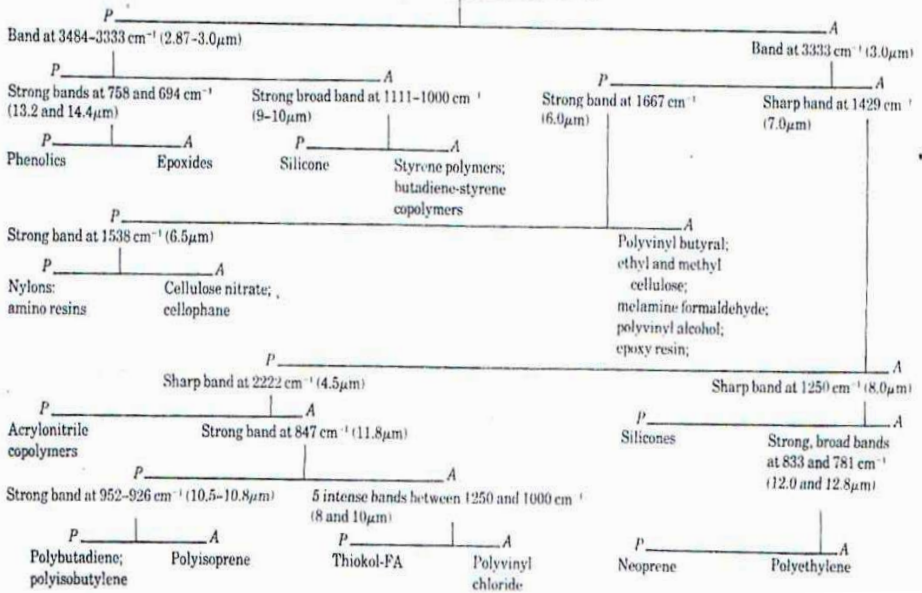
Fig. 8.3 ATR spectrum of Nylon contrasted with the spectrum of Nylon obtained from a film sample.

التحليل الكيفي لعديد الجزئ

الشكل (8-4) يبين تخطيطاً منظماً لعينات مجهولة الطيف، مثل هذا الجدول يسمح أو يعين الكيميائي لتعيين عديد الجزئي أو يقسم عديد الجزئي حسب نوع المقارنة مع المواد المعلومة الطيف. وشكل (8-5) يشرح الأمثلة النموذجية للطيف. شكل (8-6) يبين الطيف لعديد جزئي مختلط مع طيف لعديد متجانس. ويلاحظ القارئ مبدئياً التقييم للمجموعات الفعالة في كل حالة.

Spectrum of Unknown:

No Band at 1740 cm^{-1} ($5.75\mu\text{m}$)
 Aromatic Bands at $1605, 1587, 1493\text{ cm}^{-1}$, etc.



Carbonyl Band at 1740 cm^{-1} ($5.75\mu\text{m}$)
 Aromatic Bands at $1605, 1587, 1493\text{ cm}^{-1}$, etc.

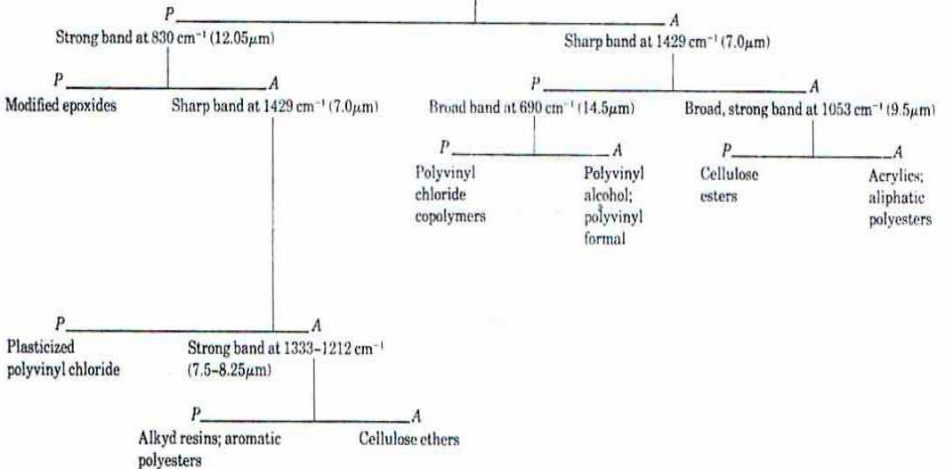


Fig. 8.4 A systematic scheme for the identification of polymers from their infrared spectra. A = band absent; P = band present.

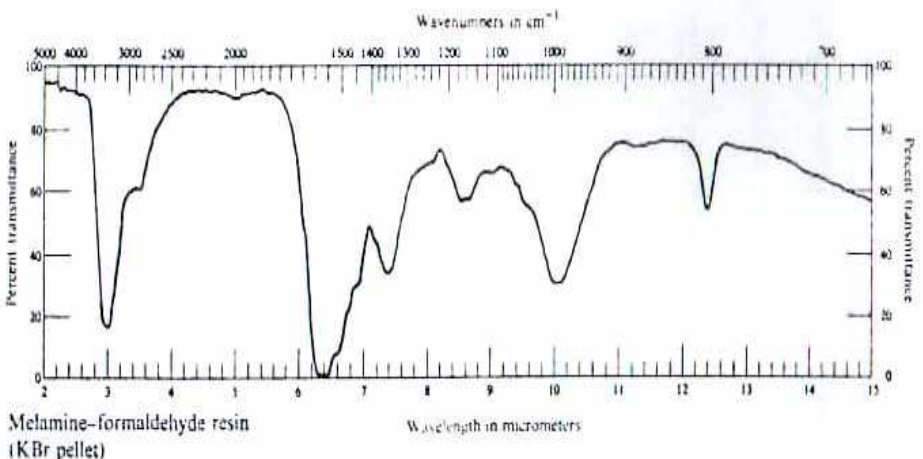
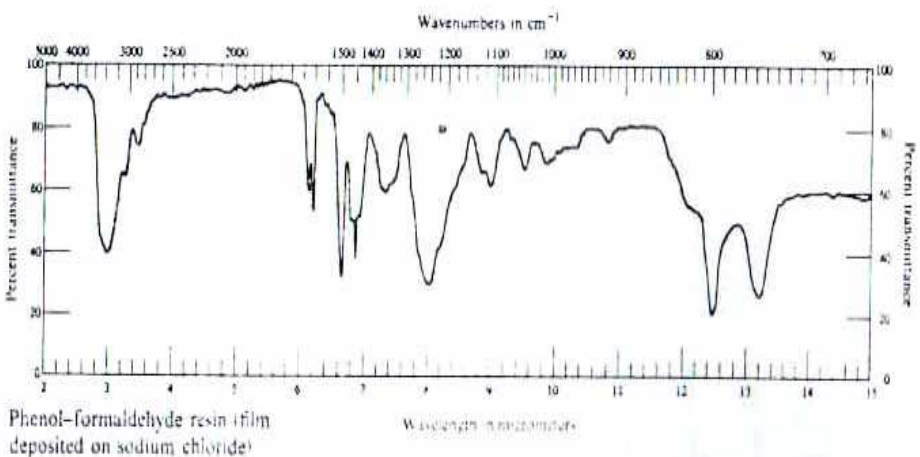
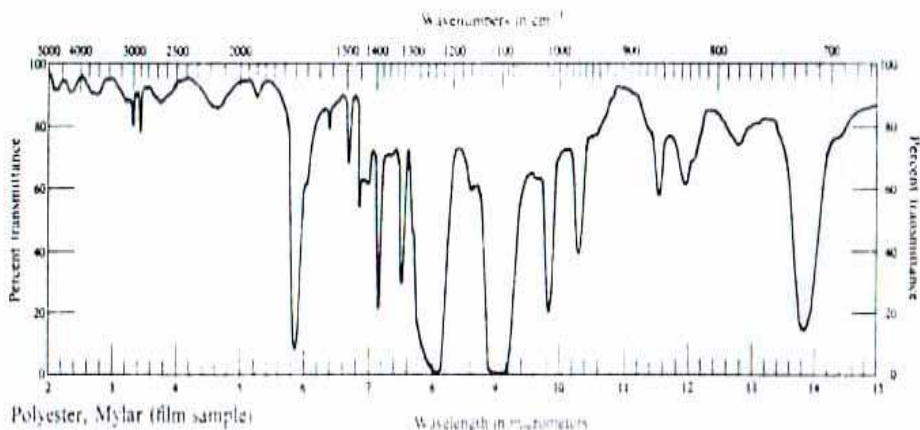


Fig. 8.5 (contd.).

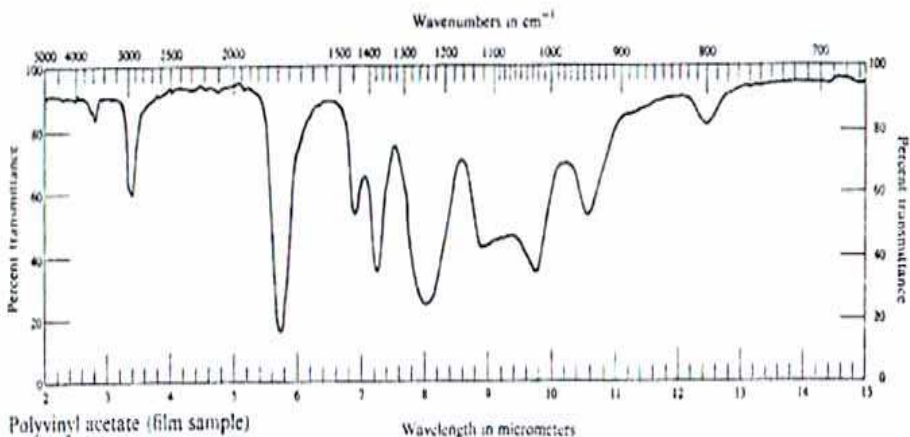
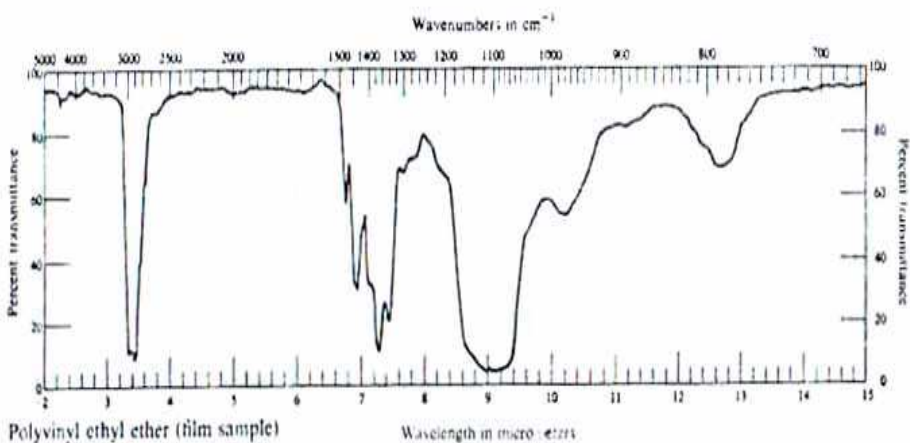
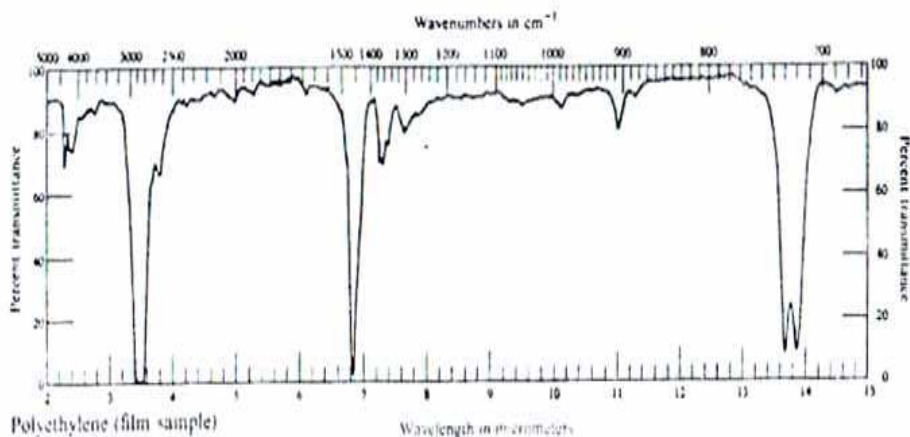


Fig. 8.5 Representative spectra of polymers and resins. For other examples see Figs. 8.1, 8.2, 8.6, 8.7, and 8.9.

Table 8.1. Literature References to the Infrared Spectra of Polymers
(See the numbered list at the end of this chapter.)

<i>Polymer</i>	<i>Lit. Reference</i>
Acrylonitrile	(6)
Acrylonitrile-butadiene copolymer	(6) (13) (19) (117) (119) (126) (136) (137) (170)
Acrylonitrile-butadiene-phenolic resin	(6)
Acrylonitrile-vinyl chloride copolymer	(3) (6) (20)
Aldehydes	(95) (96) (100)
Aklyd resins	(135) (149) (152) (160) (163)
Amides	(3) (5) (6) (14) (35) (41) (48) (68) (85) (99) (104) (129) (190)
Benzylcellulose	(3)
Butadiene	(43) (50) (60) (130) (138) (151)
Butadiene-styrene copolymer	(4) (6) (19) (129) (136) (138) (139) (151) (159) (161) (168) (176)
Cellulose	(3) (30) (45) (58) (98) (110) (111) (112) (125) (154)
Cellulose acetate	(3) (5) (30) (56) (131) (154) (162)
Cellulose acetate-butyrate	(3) (30)
Cellulose butyrate-stearate	(3)
Cellulose caprate	(3)
Cellulose nitrate	(3) (17) (18) (104) (111) (154)
Cellulose triacetate	(111)
Chloroprene	(6) (19) (44) (89) (118) (136) (145) (149) (158) (91) (121)
Chlorosulfonate ethylene	(3) (6) (82)
Epoxy resins	(2) (3) (6) (39) (40) (66) (86) (87) (88) (122) (123) (124) (153) (173) (174) (179)
Ethylcellulose	(3) (19) (131)
Ethylene	(3) (12) (14) (42) (46) (48) (56) (61) (62) (63) (64) (65) (78) (97) (101) (105) (108) (109) (113) (114) (115) (128) (141) (146) (148) (156) (155) (172)
Ethylene glycol	(80) (81)
<i>p</i> -Fluorostyrene	(71)
Ethylenē terephthalate	(5) (6) (36) (39) (51)
Glyceryl phthalate	(125) (126)
Hydroxyethylcellulose	(30)
Isobutylene	(19) (72) (128) (129)

Table 8.1 - Cont.

<i>Polymer</i>	<i>Lit. Reference</i>
Isobutene-isoprene copolymer	(6) (13) (19) (44) (136)
Melamine-formaldehyde resin	(6)
Methylacrylate	(129)
Methacrylonitrile	(22)
Methylmethacrylate	(3) (22) (104) (129) (131) (161)
<i>m</i> -Methylstyrene	(31)
Peptides	(8) (11) (15) (26) (27) (28) (29) (57)
Phenol-formaldehyde resin	(2) (3) (6) (9) (10) (104) (106) (137) (171)
Phenylbutadiene	(103)
Propylene	(5) (84) (102)
Propylene glycols	(143)
Rubber (natural)	(6) (13) (19) (37) (41) (67) (83) (107) (116) (117) (118) (119) (125) (126) (129) (131) (132) (149)
Rubber (synthetic)	(19) (107) (139) (170)
Silicones	(3) (6) (7) (74) (75) (120) (133) (140) (150) (155)
Styrene	(3) (56) (69) (104) (125) (129) (167) (189)
Sulfides	(19) (136)
Tetrafluoroethylene	(3) (5) (90)
Tetrafluoroethylene-trifluorochloroethylene copolymer	(59)
Trifluorochloroethylene	(3) (6) (70)
Urea-formaldehyde resin	(3) (6) (23)
Urethanes	(5) (147)
Vinyl acetate	(3) (14) (21) (41) (56) (125) (129)
Vinyl acetate-vinyl chloride copolymer	(5) (111) (129) (131) (178)
Vinyl alcohol	(3) (14) (21) (29) (41) (48) (52) (79) (129)
Vinyl chloride	(3) (14) (38) (41) (48) (54) (55) (56) (92) (93) (94) (118) (129) (142) (157)
Vinyl chloride-vinylidene chloride copolymer	(6) (33) (76) (92) (129) (164)
Vinyl ethers	(34)
Vinyl formal	(6) (21)
Vinyl fluoride	(16)
Vinyl nitrate	(77)

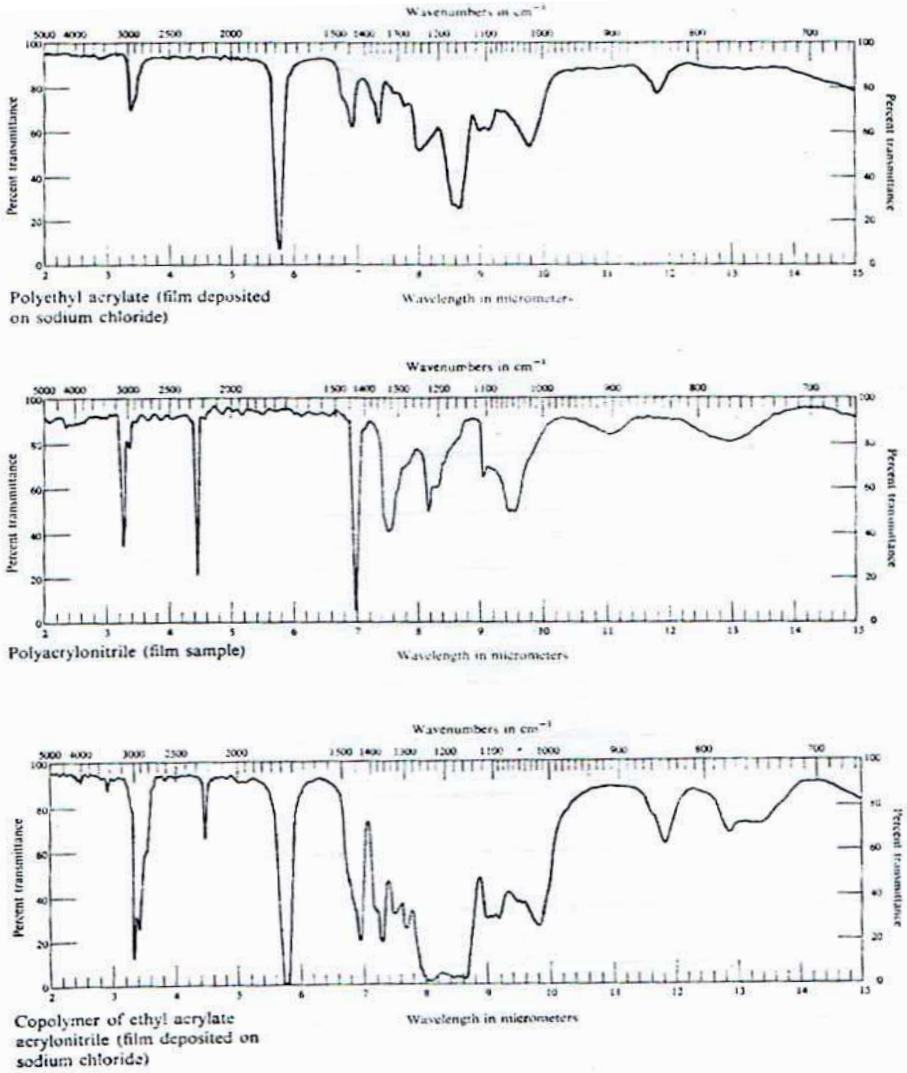


Fig. 8.6 Typical copolymer contrasted with the corresponding homopolymers.

التحليل الكمي لعديد الجزئي

بناء على المناقشات السابقة. من الممكن فحص عدة مجموعات دالة كميًا لعديد الجزئي، كما في عديد السيليكون الذي يحتوي على استبدالات ميثيل وفينيل في السلسلة. ونسبه الميثيل إلى الفينيل تكون مميزة للعديد من تلك المجموعات. انظر الشكل (7-8) الذي يبين طيف مثل تلك الأنواع على شكل فيلم للنوعين ويمكن أيضًا إيجاد النسبة

بينهما حيث كانت 1266cm^{-1} إلى 1441cm^{-1} ويمكن الوصول إلى منحنى مدرج من إيجاد النسبة لعينه معلومة. انظر الشكل (8-8).

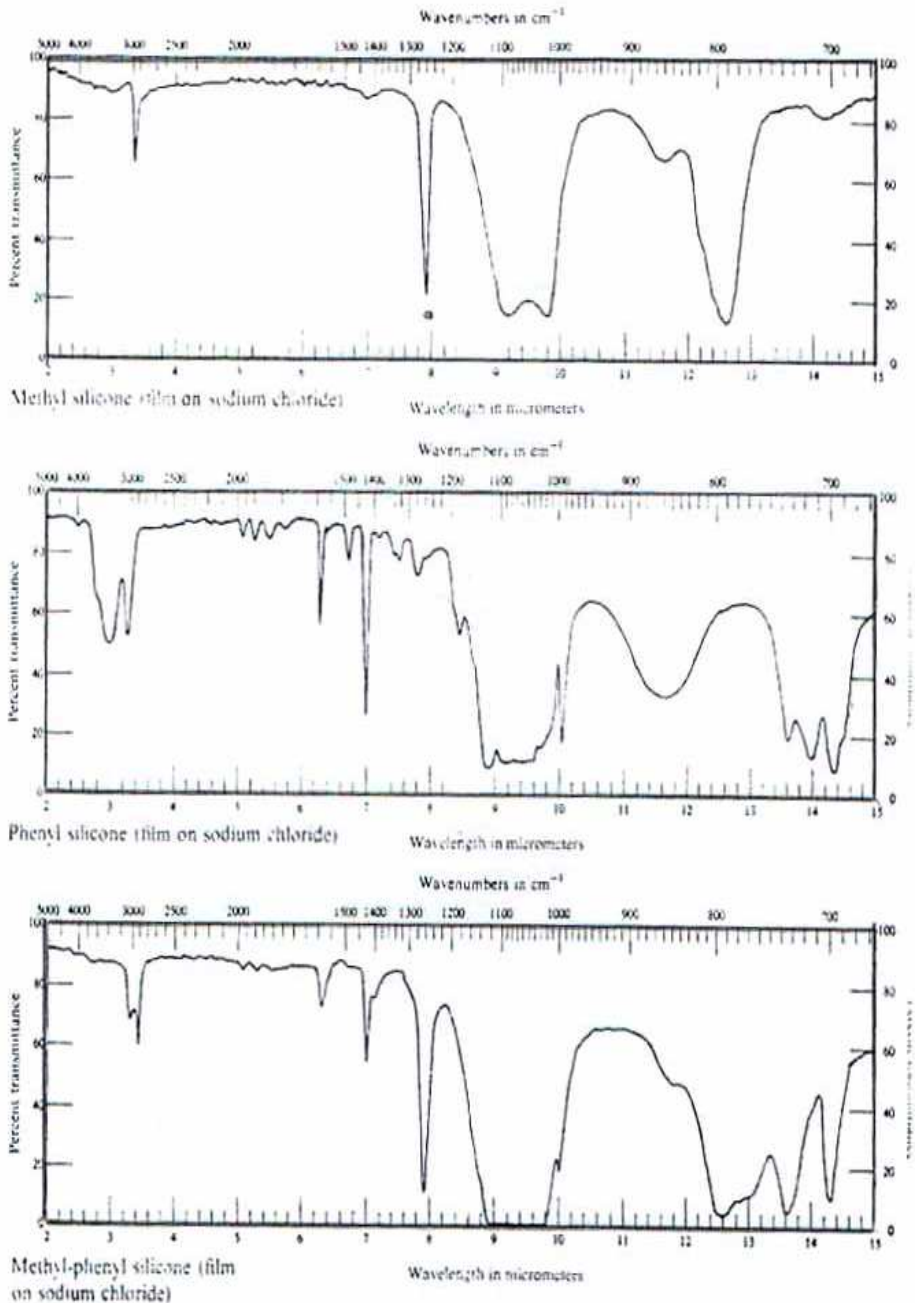


Fig. 8.7 Spectra of typical silicone polymers.

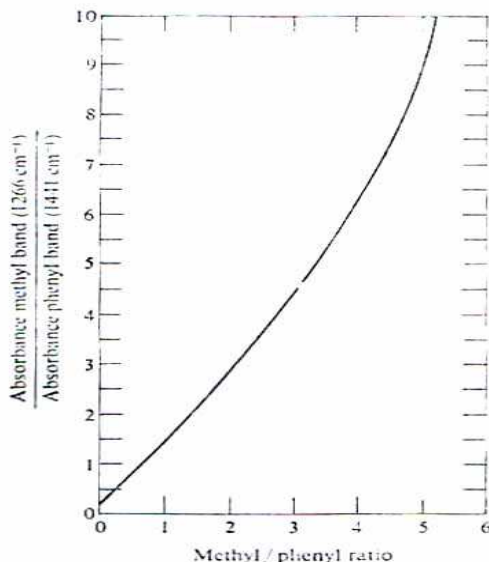


Fig. 8.8 Calibration curve for the determination of the methyl-to-phenyl ratio in silicone polymers (cf. Fig. 8.7).

وفي معظم الأحيان اتخاذ قانون بير لإيجاد كمية العناصر الفعالة في العديد الجزئي. ومن الممكن إيجاد متوسط الوزن الجزيئي للراتج من امتصاص الحزمة. شكل (8-9) يبين طيف لنوع ايبوكسي. انظر الشكل (8-10) والحزمة عند 830Cm^{-1} ، 1205Cm^{-1} ربما تعود إلي مجموعة ايبوكسيد Epoxide عند نهاية السلسلة ويأخذ الحزمة المرجعية عند 1610Cm^{-1} ونسبة الامتصاص عند 830Cm^{-1} ، 1205Cm^{-1} يمكن إيجاد المقارنة .

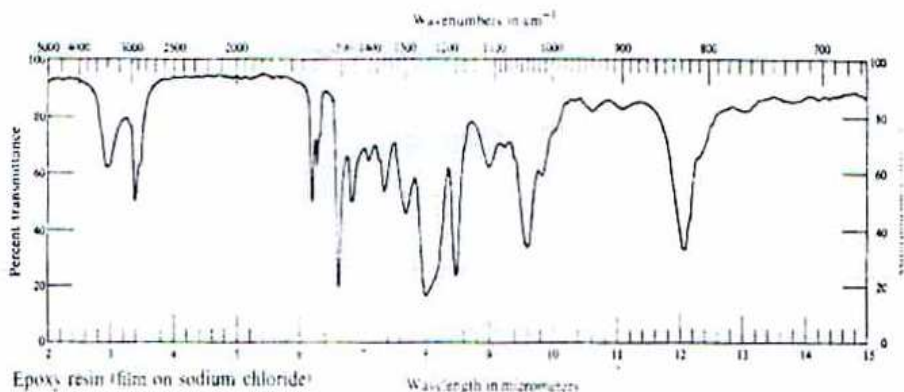
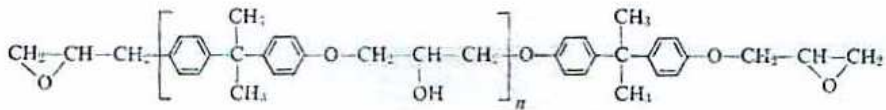


Fig. 8.9 Typical spectrum of an epoxy resin.



$n =$ repeat unit

Fig. 8.10 Structural repeat unit for the epoxy resin in Fig. 8.9.

Polymerization

التبلمر

التطبيق علي القياسات النوعية عموما في أنظمة عديد الجزىء يمكن تقييمها جيدا. مثل فقد لمجموعة الايبوكسيد الطرفية يمكن إتباعها طيفيا لإيجاد المعدل لعملية التبلمر. وهذا يعتبر في حد ذاته دراسة حركية. وجدول (8-2) يعطي ملخص تطبيقي باستخدام طيف تحت الحمراء.

Table 8.2. Literature References to Quantitative Infrared Methods for Polymers

(See the numbered list at the end of this chapter.)

Polymer	Lit. Reference
Acrylonitrile-butadiene copolymer	(170)
Acrylonitrile-butadiene-methylisopropenyl ketone terpolymer	(175)
Acrylonitrile-styrene copolymer	(167)
Alkyd resins	(135) (149) (152) (160) (163)
Butadiene-methylmethacrylate copolymer	(169)
Butadiene-styrene copolymer	(139) (151) (159) (161) (168) (176)
Butadiene	(138)
Cellulose	(154)
Cellulose acetate	(162)
Cellulose plastics	(166)
Chloroprene	(145) (158)
Esters	(153) (173) (174) (179)
Ethylene	(141) (146) (148) (156) (165) (172)
Ethylene-propylene copolymer	(180)
Isoprene	(139) (170)
Methylmethacrylate	(161)
Methylmethacrylate-vinyl acetate copolymer	(144)
Phenolic resin	(137) (171)
Propylene glycols	(143)
Rubber (natural and synthetic)	(136) (145) (149) (177)
Silicone	(140) (150) (155)
Urethane	(147)
Vinyl acetate-vinyl chloride copolymer	(178)
Vinyl chloride	(142) (157)
Vinyl chloride-vinylidene chloride	(164)

SUGGESTED READING

- 1- **W. J. POTTS**, "The use of infrared spectroscopy in the characterization of polymer structure, " *ASTM Special Tech. Publ.* 247 (1958), 225- 241.
- 2- **O. D. SHREVE**, "Infrared, Ultraviolet and Raman spectroscopy, " *Anal. Chem.*, 24 (1952), 1692.



الباب التاسع

تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء

Interpreted Infrared spectra

في هذا الباب سنستعرض ثلاثين طيفا في هذا الباب لركبات مختلفة :

Hexane

1- الهكسان

شكل (9-1) يعطي مثالا لسلسلة خطية كربونية مشبعة وان الحزمة الضوئية الشديدة الكثافة في المنطقة 3305Cm^{-1} وحتى 2817Cm^{-1} لمجموعة $-\text{CH}_2-$ امتصاص حزمة الميثيلين المتماثلة عند 1375Cm^{-1} والتالية في طيف الامتصاص ولا يوجد برهنة لأي مجموعة أخرى في المنطقة 3500Cm^{-1} وحتى 1400Cm^{-1} متوقعة غير الملاحظ قبل ذلك والامتصاص عند 725Cm^{-1} ربما يعتبر خاصة لسلسلة كربون - كربون في الهيدروكربونات الخطية المحتوية لمجموعة من الميثيلين.

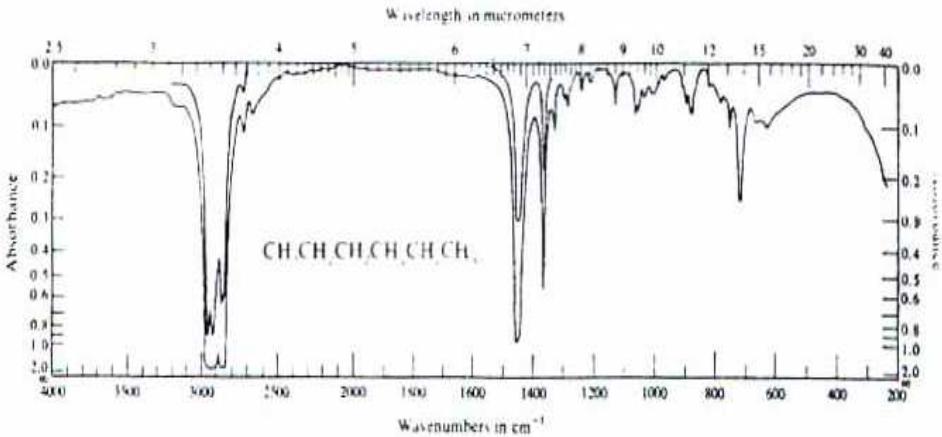


Fig. 9.1 *n*-hexane, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Cyclohexane

2- الهكسان الحلقي

الشكل (9-2) يوضح طيف الهيدروكربونات المشبعة المفتوحة والمحقق يلاحظ حزمة مجموعة الميثيلين المتماثلة وغير المتماثلة المتوترة غير الموجودة علي طول رباط الميثيل المتماثلة عند 1375Cm^{-1} امتصاص حزمة الرباط للميثيلين عند 1446Cm^{-1} كما هو ملاحظ حادة عن مثلها الامتصاصية في طيف الهكسان. قارن مع شكل (9-1): الحزم عند 900 و 850Cm^{-1} خاصة بالحلقة للهكسان.

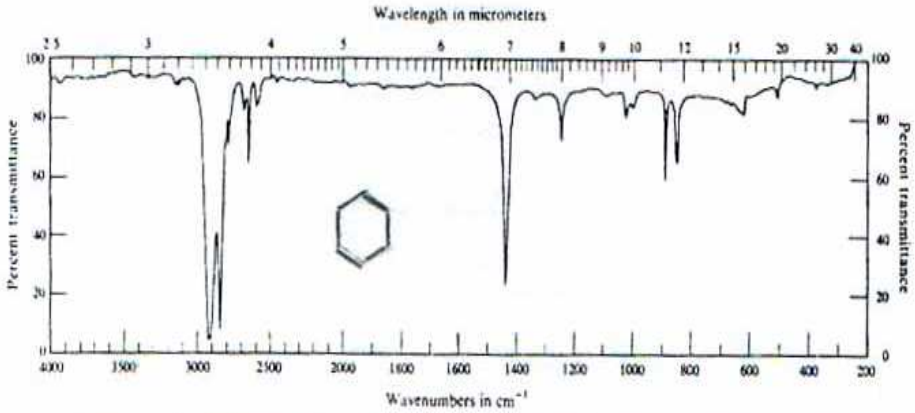


Fig. 9.2 Cyclohexane, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Elcosane

3- الكوسان

هو مركب يحتوي علي عشرين ذرة كربون - اليفاتي مشبع. بالملاحظة من الشكل (9-1) نلاحظ حزمة في المدى 1350cm^{-1} وحتى 1470cm^{-1} مبينه مجموعة الميثيلين، وهذا مؤكد بكثافة المنطقة 70cm^{-1} نسبيا لتلك المناطق 1350cm^{-1} ، 1470cm^{-1} كما تبين الكثافة أن التفرعات غير موجودة علي طول خط السلسلة الهيدروكربونية عموما هذا المركب له نقطة انصهار منخفضة.

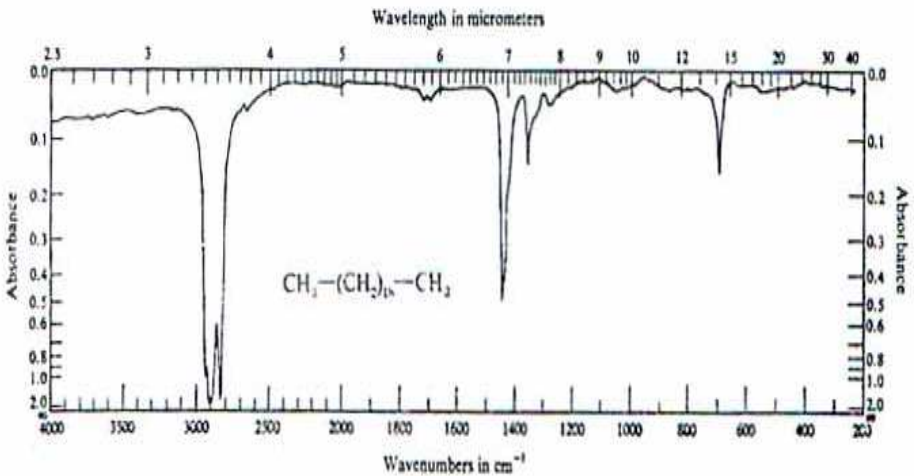


Fig. 9.3 Eicosane, melt in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Vinyl cyclohexane

4- فاينيل هكسان حلقي

الكثافة الامتصاصية في الطيف للحزمة عند 2930cm^{-1} وحتى 2855cm^{-1} ، حيث المركب وجدت له حزمة امتصاص لمجموعة الميثيلين عند 1442cm^{-1} - حادة. ولا يلاحظ امتصاص لحزمة ميثيل غير مماثلة عند المنطقة 1380cm^{-1} مشيرا لمجموعة الاكيل الحلقية. علي أي حال توجد حزمة تعود إلي مجموعة الفاينيل واضحة في الطيف للشكل (4-9) يلاحظ امتصاص عند المنطقة 3055cm^{-1} تدل علي الرابطة المزدوجة كربون- كربون، وحزمة عند 1410cm^{-1} لرابطة كربون - هيدروجين، ورابطة أخرى لنفس الرابطة السابقة خارج المستوي عند المنطقة 980cm^{-1} ، 905cm^{-1} . كما يلاحظ عدة امتصاصات أخرى من 2000cm^{-1} وحتى 1667cm^{-1} وتسجيل طيف آخر سميك عند 1825cm^{-1} وتكون مزدوجة للطيف الأول للكربون - هيدروجين خارج المستوي.

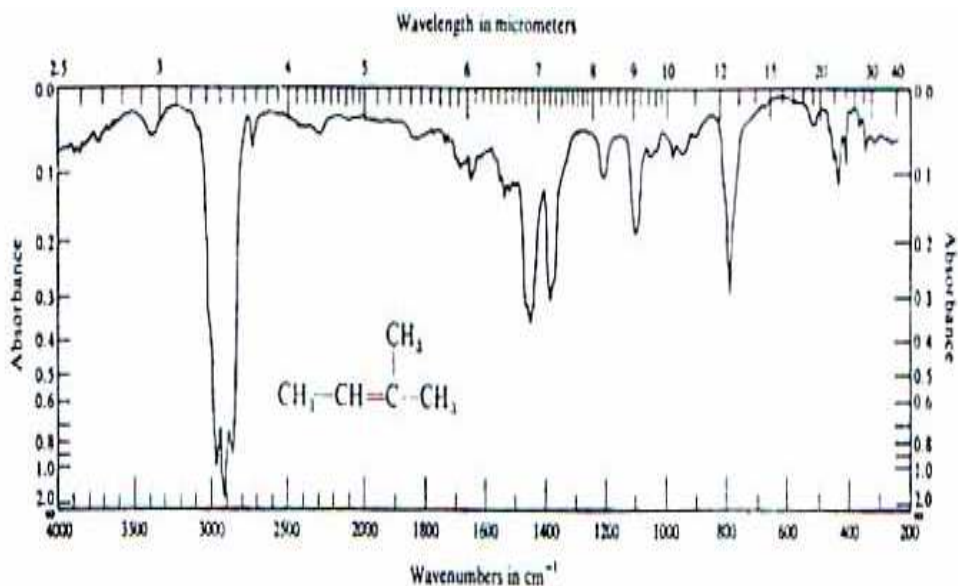


Fig. 9.5 2-methyl-2-butene, vapor in a gas cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

2- methyl -2- butene **ميثيل -2- بيوتين**

طيف هذا المركب كما هو واضح من الشكل (9-5) المأخوذ من عينه غازية. ويختلف المركب في الخصائص الطيفية من الشكل (9-1) إلى (9-3) وجود حزمة عند المنطقة 2975Cm^{-1} وهي أكثر الحزم كثافة وعند 2875Cm^{-1} وتركيبه حزمة رباط ميثيلين وميثيل عند 1380Cm^{-1} ، 1500Cm^{-1}

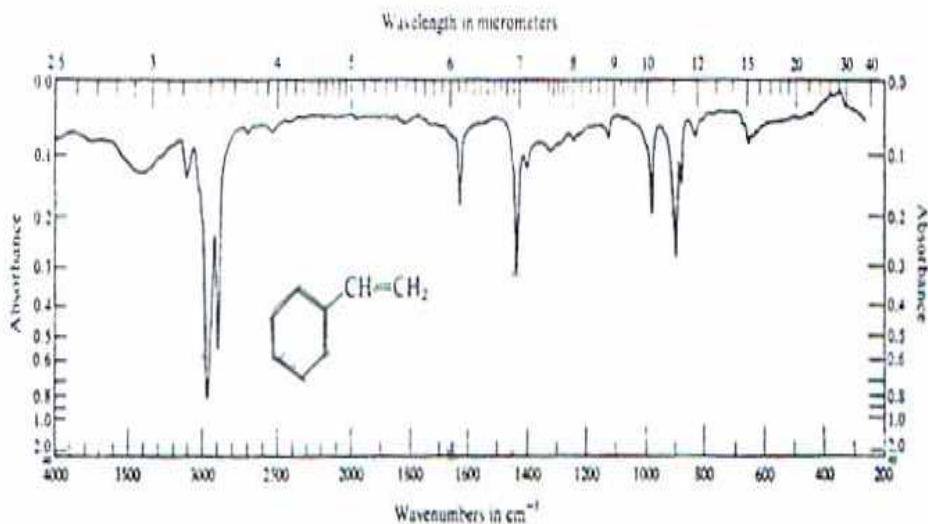


Fig. 9.4 Vinylcyclohexane, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

m-xylene **ميثا-زيلين**

طبيعة مجموعات الالكيل يمكن أن تشتق في المنطقة من 2950 وحتى 2850Cm^{-1} حيث إنها تتعلق لمجموعة كربون - هيدروجين الحلقية عند 2850Cm^{-1} حزمة ضوئية عند 1470Cm^{-1} ، 1375Cm^{-1} مرتبطة بمجموعة الميثيل أو سلسلة قصيرة جدا لمجموعة الكيل حزمة امتصاص رئيسية عند المنطقة 770Cm^{-1} مع الحزم في المنطقة 2000Cm^{-1} وحتى 1167Cm^{-1} التي تبين استبدالات موضع الميثا. شكل (9-6) .

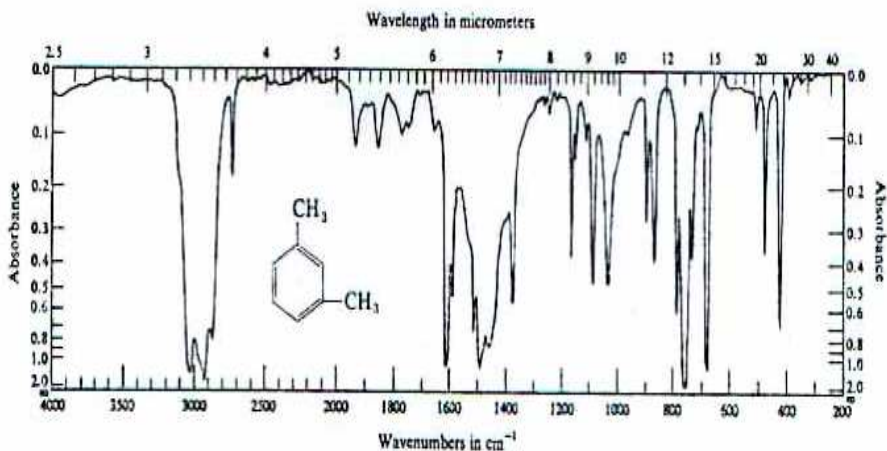


Fig. 9.6 *m*-xylene, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Cumene

-7 كيومين

الطيف المنظور في الشكل (7-9) يبين امتصاص لمخلوط المركبات والاليفاتية والحلقية كما هو معين بالفحص للحزم متمركزة عند المنطقة 3000Cm^{-1} عدم وجود امتصاص في منطقة الهيدروكسيل، الامينو والكربونيل بجانب الافتقار لأي حزمة أخرى قوية أو مميزة تؤكد المهمة العامة لمجموعة الكيل بنزين.

تظهر امتصاص الحلقة العطرية الهيدروجينية عند 3075Cm^{-1} ، 3045Cm^{-1} 3020Cm^{-1} وتظهر حزمة امتصاص كربون - كربون عند 1600Cm^{-1} ، 1490Cm^{-1} في مستوي رباط الهيدروجين بينه عند 1100Cm^{-1} ، 1000Cm^{-1} ومزدوجة عند 760Cm^{-1} ، 700Cm^{-1} ، والتي ربما تعود إلي مجموعة كربون - هيدروجين خارج السطح، علاوة علي ذلك، نموذج الاستبدال الأحادي عند المنطقة 833Cm^{-1} وحتى 625Cm^{-1} . ويؤكد التفسير بواسطة النموذج الميثالي للاستبدال الأحادي عند المنطقة 2000Cm^{-1} وحتى 1667Cm^{-1} .

، وتفسير مجموعة الالكيل من الازدواجية عند 1380Cm^{-1} ،
 1365Cm^{-1} والتي تخص مجموعة الايزوبروبانول. وعموما عملية
 التفسير لهذا المركب إنما تحتاج إلي فحوص أخرى مثل البيانات
 الفيزيائية التي تحقق تلك المادة.

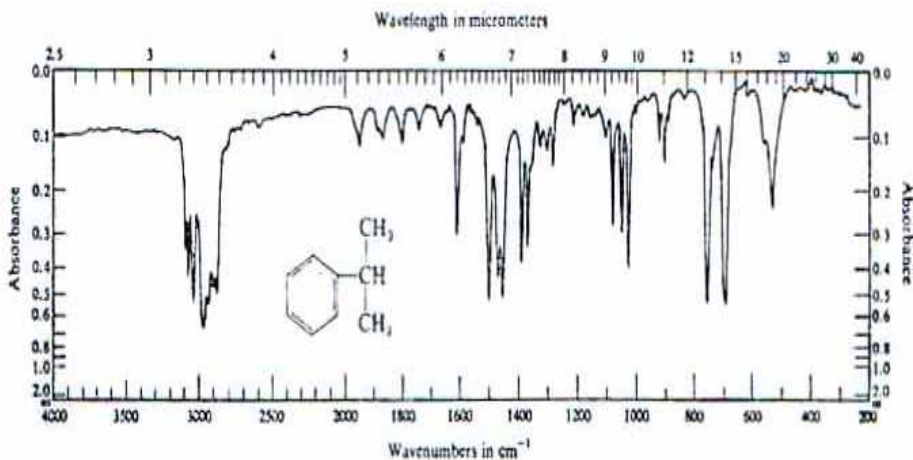


Fig. 9.7 Cumene, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

t- Butylbenzene

8- رباعي - بيوتيل بنزين

ملاحظة مماثلة بين (9-7) (9-8) حيث الفرق يظهر الطيف في جزئية
 السلسلة والفرق الواضح المهم هو في الكثافة 2959Cm^{-1} امتصاصية
 مماثلة في مجموعة الميثيل وامتصاص عند 1268Cm^{-1} ، 1205Cm^{-1} ،
 لتعيين المركب المذكور.

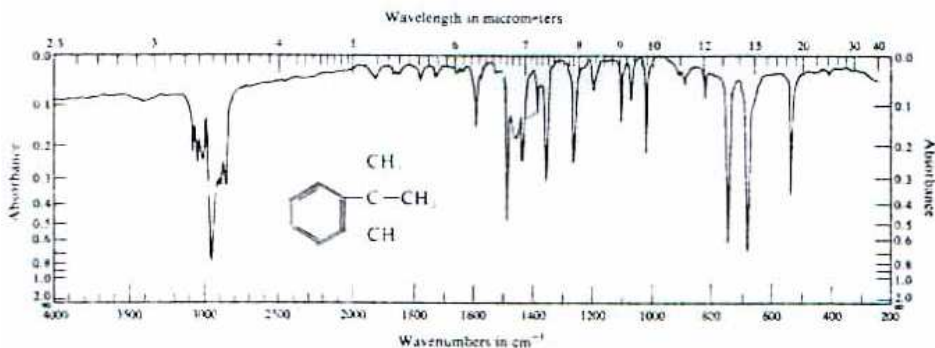


Fig. 9.8 t-butylbenzene, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

P- cymene

9- بارا - سايمين

البساطة في الطيف المخلوط لكلا من المجموعات العضوية والاليفاتية وعدم وجود مجموعات دالة هي الملاحظة الابتدائية المهمة المطلوبة في الفحص لطيف الشكل (9-9) حزمة ضوئية كثيفة قوية عند 815Cm^{-1} مقترحا تركيبه لاستبدال بارا - عطرية. هذه الملاحظة يبين بواسطة حزمة رباط فريدة خارج السطح بين 1667Cm^{-1} ، 1429Cm^{-1} والنموذج الخاص بين 1380Cm^{-1} ، 1360Cm^{-1}

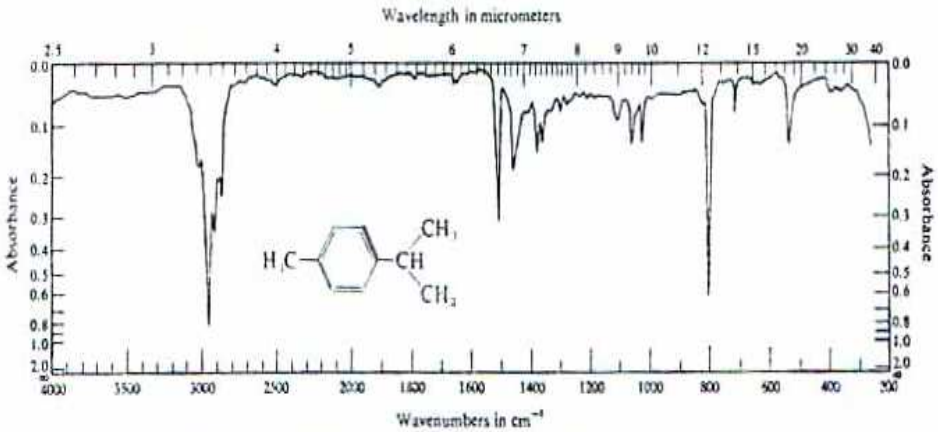


Fig. 9.9 *p*-cymene, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Phenyl acetylene

10- فينيل اسيتيلين

يلاحظ وجود كثافة ضوئية لحزمة عند 3275Cm^{-1} لرباط كربون - هيدروجين المتوترة مقترحا وجود رباط ثلاثي لمجموعة $\text{C}\equiv\text{C}$ حاصرة هيدروجين واحدة مستبدلة هذه المجموعة يظهر إنها لا تحتوي علي مجموعة أكسجين - هيدروجين، و نترجين - هيدروجين والتقدير يحدد بوجود حزمة ضعيفة عند 2100Cm^{-1} ($4.76\mu\text{m}$) ويبين الامتصاص عدم وجود امتصاص الكان (مشبع) ويوضح بشدة حزمة عطرية عند 3050Cm^{-1} ، 1485Cm^{-1} ، 1445Cm^{-1} والحزمة النموذجية عند 760Cm^{-1} ، 695Cm^{-1} مبرهنا لاستبدال أحادي الحلقة

للبنزين وكثافة حزمة بين 2000cm^{-1} ، 1667cm^{-1} تعتبر طفيفة تماما لتؤكد الاستبدال الأحادي.

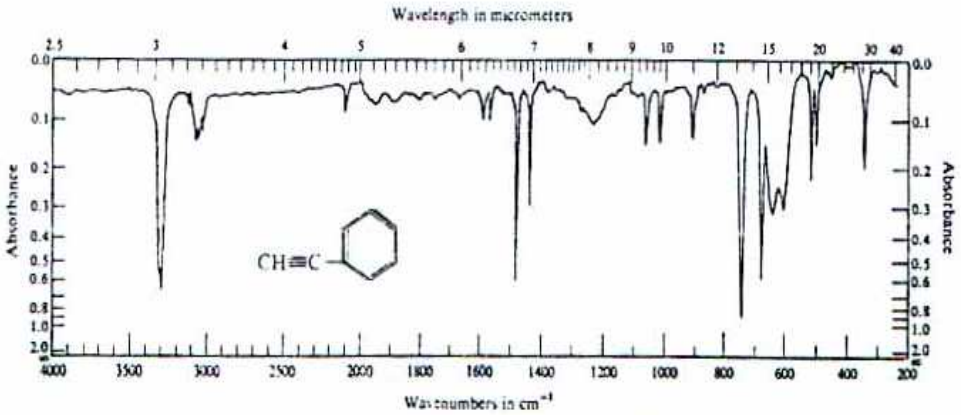


Fig. 9.10 Phenylacetylene, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Benzonitrile

11 - بنزونتريل

شكل (11-9): يبين ظهور حزمة عند 2225cm^{-1} لمجموعة النتريل وهي المجموعة الوحيدة لحلقة البنزين. عندما ترتبط لمجموعة البنائية وتقع بين 2260cm^{-1} ، 2240cm^{-1} وموضع الامتصاص عند 758cm^{-1} ، 687

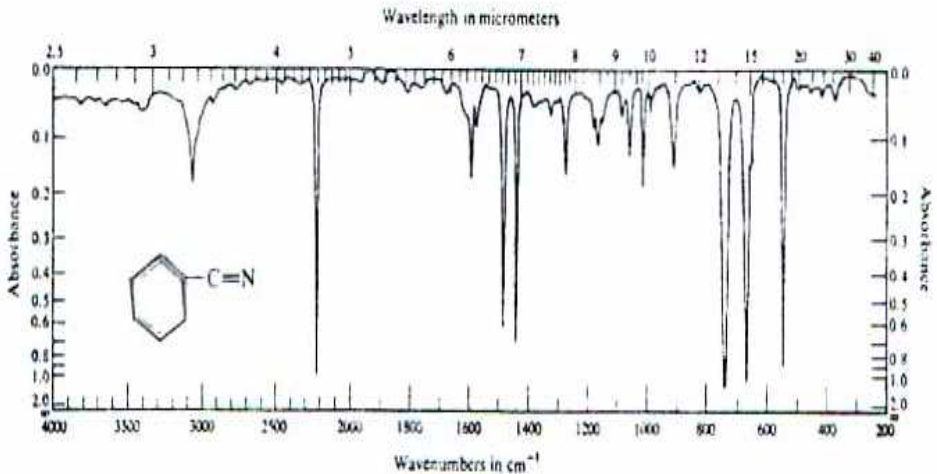


Fig. 9.11 Benzonitrile, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Phenol

12 - فينول

انظر الشكل (12-9): يوضع حزمتين أساسيتين للطيف عند 3333Cm^{-1} ، 1220Cm^{-1} مبينه مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة للحلقة العطرية والتآلف لحزم عند 1660Cm^{-1} ، 1500Cm^{-1} مع تلك الحزم عند 2000Cm^{-1} ، 1667Cm^{-1} ومع الحزم بين 776، 680Cm^{-1} لتدل علي الاستبدال الأحادي لحلقة البنزين، وعادة الحزمة المتوترة لمجموعة C-H العطرية ضعيفة الامتصاص وغالبا غامضة بواسطة حزمة توتر مفلطحة لهيدروكسيل في المنطقة 3300Cm^{-1}

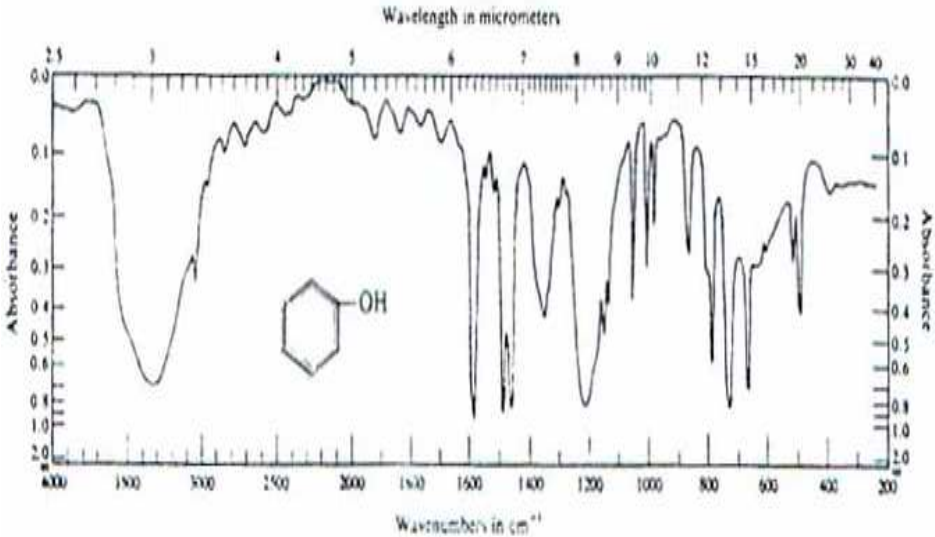


Fig. 9.12 Phenol, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

n- butylalcohol

13 - ن - نيونيل الكحول

شكل (13-9) يبين حزمة مفلطحة عند 3350Cm^{-1} مبينه لمجموعة الكحول أو أمين ويوضح الطيف مجموعة اليفاتية ولا توجد مجموعة عطرية كذلك توجد أحزمة بين 1250Cm^{-1} ، 1000Cm^{-1} لحزمة توتر كربون - أكسوجين نموذجية للكحول.

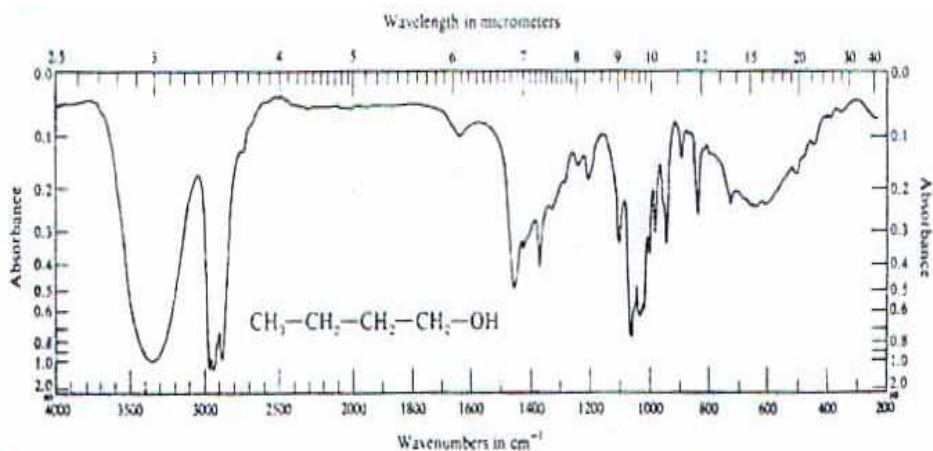


Fig. 9.13 *n*-butyl alcohol, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

t. Butanal

14 - رباعي - بيونيل

شكل (14-9): وجود مجموعتان من الحزم عند 3333cm^{-1} ، 1205cm^{-1} مبينه المجموعة الفعالة للكحول، كذلك لا يدل علي وجود مجموعة عطرية حزمة مؤكدة عند 2940cm^{-1} - جزء اليقاتي، امتصاص عند المنطقة 1464cm^{-1} وامتصاص حاد عند 1390cm^{-1} ، 1370cm^{-1} مبينه لوجود مجموعة ميثيل موضحة إمكانية رباعي - بيوتيل أو استبدال لمجموعة ثنائية الميثيل.

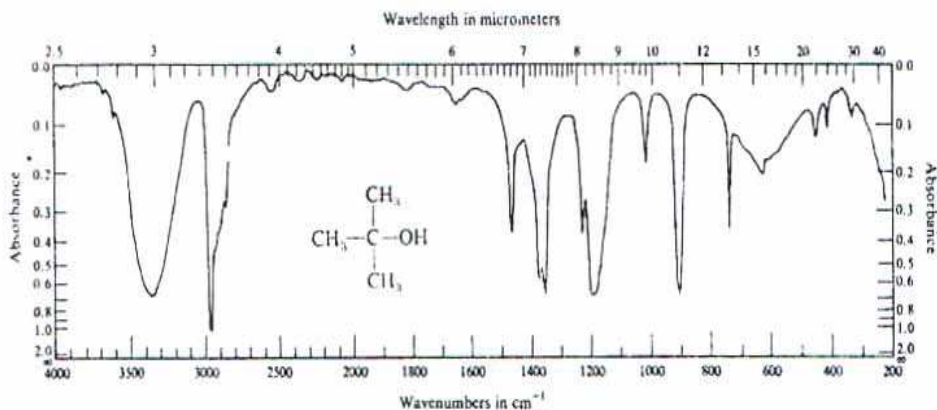


Fig. 9.14 *t*-butyl alcohol, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Benzhydrol

15 - بنزهيدرول

شكل (15-9) يشير لامتماص عند 3380Cm^{-1} للهيدروكسيل و 1030Cm^{-1} ولامتماص الوحيد للاستبدال هذا يلاحظ جيدا في الحزمة النموذجية بين 2000Cm^{-1} ، 1667Cm^{-1} معا في كثافة حزمة في منطقة اقل تردد في الطيف وبمقارنة المركب مع الفينول يبين الفروق الواضحة والتدقيق التام للطيف المقترح، ربما توجد كمية من الاستبدالات والاليفاتية صغيرة والمبينة لحزمة امتصاصية ضعيفة عند 2885Cm^{-1} والموضحة لامتماص كربون - هيدروجين.

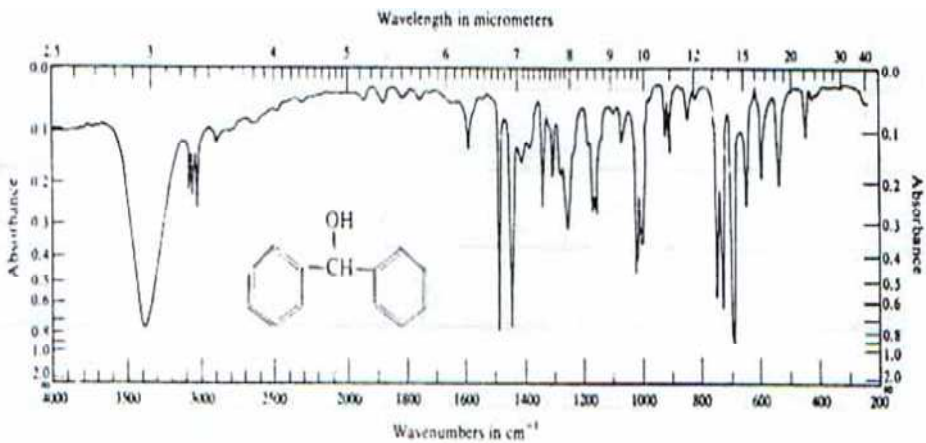


Fig. 9.15 Benzhydrol, melt in capillary cell. (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

n- Butylether

16 - ن - بيوتيل اثير

انظر الشكل (16-9): يلاحظ وجود مادة اليفاتية لحزمة توتر قوية جدا لمجموعة C-H في المنطقة 2899Cm^{-1} ، 2817Cm^{-1} والامتصاص عند المنطقة 1468Cm^{-1} إشارة إلي مجموعة ميثيلين وعند 1380Cm^{-1} خاصة لوضع تلك المجموعة لحزمة الميثيلين المتوترة اللا تماثليه وعلي القارئ أن يقارن العلاقة النسبية للكثافة لحزمة الميثيل مع مجموعة الميثيلين التي تعطي قدرا معقولا للسلسلة القصيرة المرتبطة لذرة الأكسوجين وان الحزمة المبينة عند 7.25Cm^{-1} الوحيدة لتثبت وجود

مجموعة ثنائية ميثيل. كذلك الشكل المبين يوضح عدم وجود مجموعة هيدروكسيل أو أي مجموعة كربونيل أي أن الموجود هو مجموعة اثير فقط وهذا ما تم توضيحه عند الحزمة 1110Cm^{-1} كذلك حزمة توتر بين كربون - هيدروجين عند 2817Cm^{-1} مقترحة اتصال مجموعة الميثيلين لذرة أكسوجين.

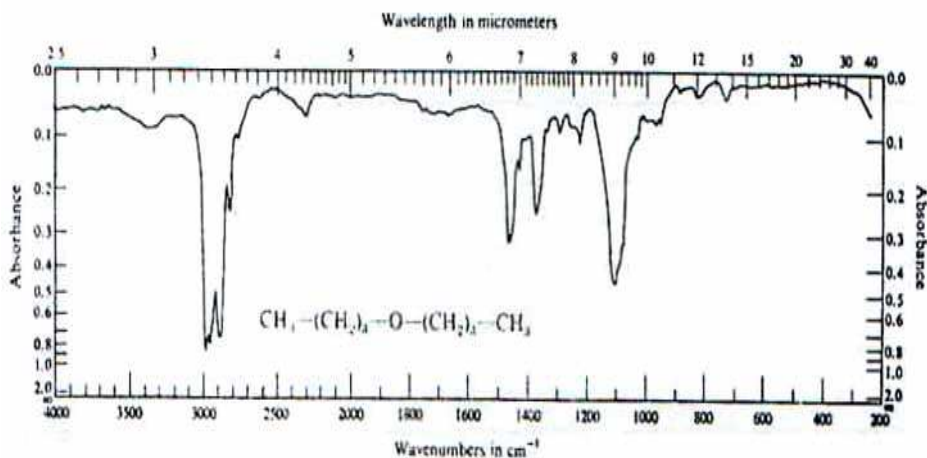


Fig. 9.16 *n*-butyl ether, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research)

n- Butylamine

17- ن - بيوتيل أمين

وجود الحزم الضوئية عند المنطقة 3370Cm^{-1} ، 3280Cm^{-1} تدلان علي وجود مجموعة أمين أو كحول، والحزمة عند المنطقة 1600Cm^{-1} وعدم وجود امتصاص قوي عند 1250Cm^{-1} وحتى 1000Cm^{-1} نموذج لمركب هيدروكسيل غير نشط لمادة محتوية لمجموعة أمين. ووجود المجموعة العضوية عند 1600Cm^{-1} تدل علي وجود N-H (اهتزازية في مستوي السطح) وإضافة حزمة مفلطحة وأخري منتشرة عند 840Cm^{-1} تدل علي وجود مجموعة N-H خارج سطح الرباط لشكل مجموعة أحادية الأمين (-NH_2) وإجراء الدراسة في مذيب لا عضوي مخفف يعطي حزمة عند 3550Cm^{-1} مضاعفة 3422Cm^{-1} علي التوالي فالأولي تعني شكل غير متماثل والأقل تردد لشكل متماثل. انظر الشكل (9-17)

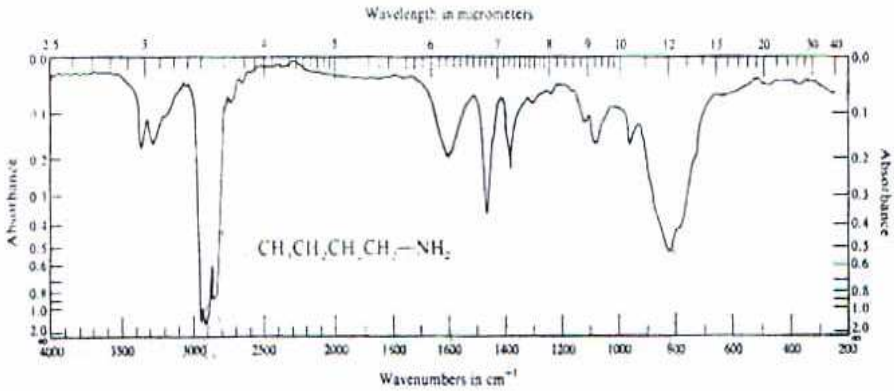


Fig. 9.17 *n*-butylamine, pure liquid in CsBr cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

4- methyl piperidine

ميثيل بيريدين -4 -18

الكثافة الامتصاصية في الطيف والمبينة في الشكل (9-18) والظاهرة عند 2900Cm^{-1} لندل علي نموذج معقد كثير الأجزاء خاص لمركب اليقاتي ويبرهن علي وجود حلقة بنزين (عطرية) والامتصاص عند 3270Cm^{-1} متصلة مع حزمة مفلطحة كثيفة عند 750Cm^{-1} ، لتوضح الوجود لمجموعة الأمين مفضلة علي مجموعة الهيدروكسيل. والطيف يعتبر نموذجيا لمجموعة امينية ثانوية عندما يسجل الطيف لعينه في محلول مخفف. ووجود حزمة عند 1380Cm^{-1} أيضا تشير إلي وجود مجموعة ميثيل .

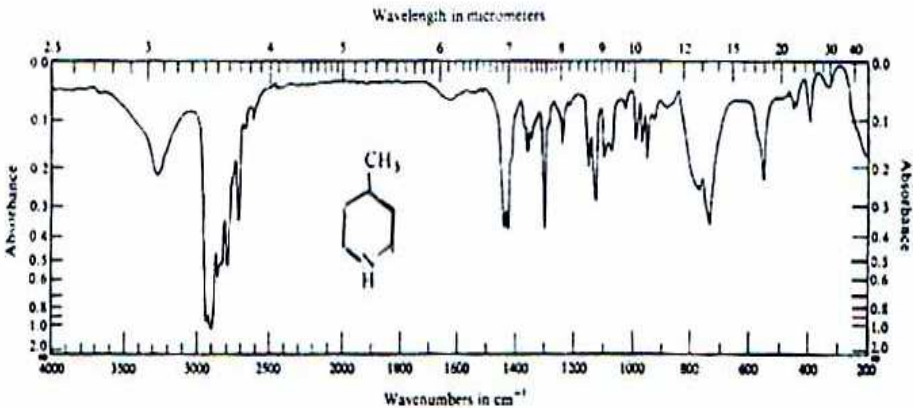


Fig. 9.18 4-methylpiperidine, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Cylohexanone

19- الهكسانون الحلقي

من الملاحظ أن الامتصاص الطيفي لوجود الكربونيل للحزمة عند 2925Cm^{-1} ، 2850Cm^{-1} وعدم وجود حزمة عند 1000Cm^{-1} في وجود منطقة اقل ترددا عند 833Cm^{-1} وحتى 667Cm^{-1} هي الحزمة الأكثر كثافة لطيف المركبات العطرية لتدل علي طيف مجموعة الكربونيل ذات السلسلة المفتوحة. طبيعة مجموعة الكربونيل تعتبر موضحة تفسيريا بالمقارنة لكثافة المنطقة 1710Cm^{-1} مع الحزمة في المنطقة 1250Cm^{-1} وحتى 1110Cm^{-1} والكثافة العالية عند 1710Cm^{-1} مقارنة لهؤلاء في المنطقة 1250Cm^{-1} وحتى 1710Cm^{-1} ما هي إلا نموذج لمجموعة الدهيد أو كيتون.

ومجموعة الالدهيد لا نستطيع تأكيدها وهذا يعود إلي عدم وجود خاصية امتصاص C-H في المنطقة العالية التردد بين 2850Cm^{-1} وحتى 2750Cm^{-1} ومن المناسب أن يعين التركيب للكينونات - السلسلة والليفاتية.

وعدم وجود مجموعة ميثيل امتصاصية عند 1380Cm^{-1} يكون الاقتراح أن هذا المركب حلقي. ومن الدراسات السابقة تدل علي أن المركب سداسي الحلقة.

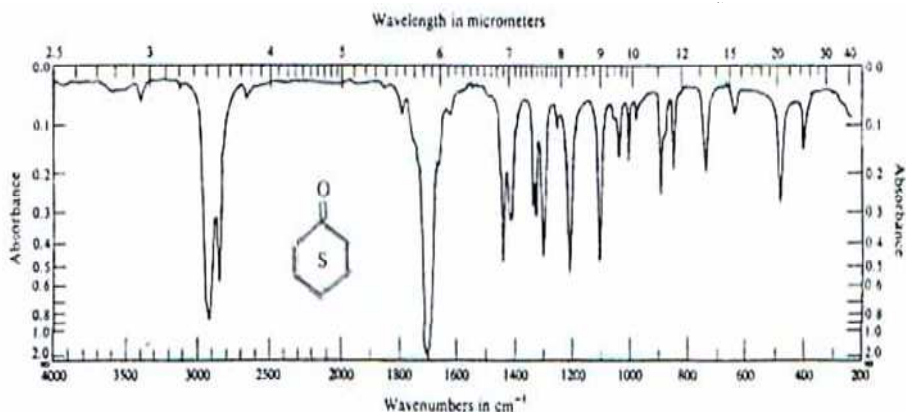


Fig. 9.19 Cyclohexanone, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

وجود حزمة كثيفة عند 1715cm^{-1} تدل علي وجود مجموعة كربونيل وبمقارنة الكثافة الضوئية عند المنطقة 1715cm^{-1} مع منطقة كثافية تعود إلي C-O الاهتزازية عند المنطقة 1250 وحتى 1105cm^{-1} ، نلاحظ أن الحزمة عند 1715cm^{-1} تعتبر الأكثر كثافة هذه العلاقات تدل علي أن مجموعة الالدهيد أو الكيتون ولو أن هذا هو العكس فان الاستر هو السائد وتؤكد مجموعة الالدهيد C-H ظهورها عند 2750cm^{-1} ووجود حلقة عطرية ناتجة عند ظهور اهتزاز ضعيف لمجموعة C-H عند 3150cm^{-1} وحزمة ثنائية حادة عند 1600cm^{-1} ووجود حزمة قوية في المدى 775cm^{-1} وحتى 660cm^{-1} فالحزمة الأخيرة وكذلك الموجودين في المدى من 2000cm^{-1} وحتى 1667cm^{-1} لتدل علي أن الحلقة العطرية أحادية الاستبدال والمعلومات كتل توهج علي عدم وجود طيف لمجموعات البنائية موضحة تركيبه البنزالدهيد.

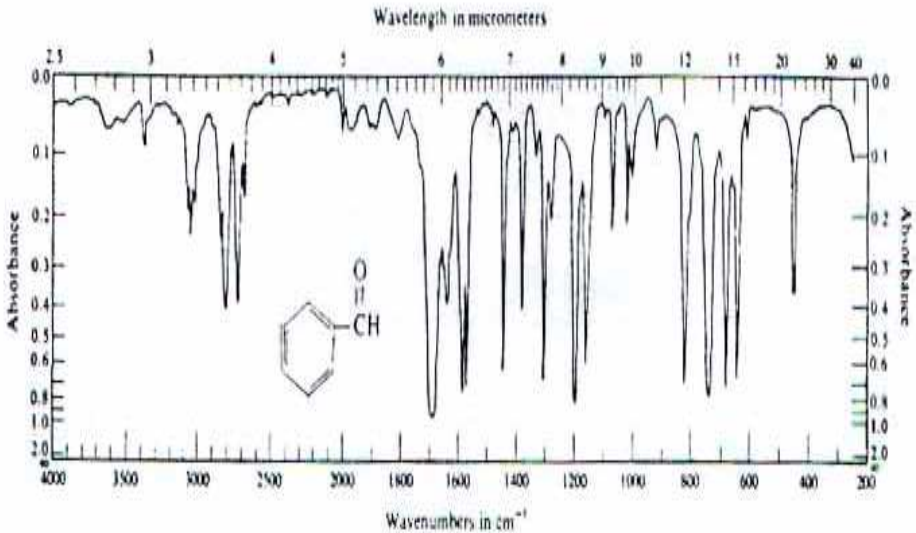


Fig. 9.20 Benzaldehyde, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Benzophenone

21- بنزوفينون

وحدد حزمة قوية في الطيف عند 1660Cm^{-1} ، 1277Cm^{-1} تدل علي وجود مجموعة كيتون. وعدم وجود حزمتين تدلان علي وجود استر ويلاحظ وجود حزمة ضعيفة ولكن حادة عند 3300Cm^{-1} تدل علي وجود مجموعة توتر اهتزازية لكربونيل فوقية توافقية (over tone) عند 1660Cm^{-1} والحزمة عند 1277Cm^{-1} تدل علي مجموعة C-H رباط شكلي لمجموعة الكربونيل ولنا أن نلاحظ عدم وجود مجموعة مفتوحة لسلسلة وهذا الفحص للحزمة العطرية في المنطقة 833 وحتى 625Cm^{-1} لتدل على أن الاستبدال أحادي للمركب العطري.

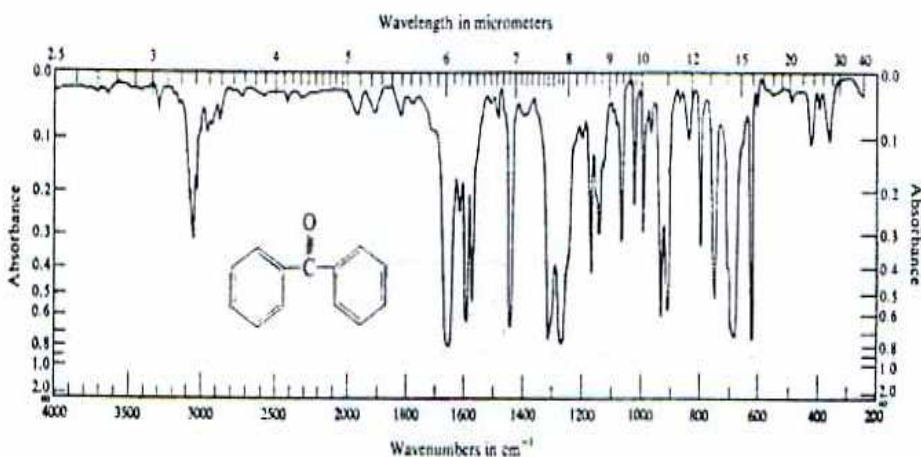


Fig. 9.21 Benzophenone, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Decundioic acid

22- ثنائي حمض عشرة كربون

الشكل (22-9) يبين طيف الامتصاص لثنائي حمض عشرة ذرات كربون البنائي. وهذا يعتبر مثالا لمجموعة الكربوكسيل حيث يلاحظ حزمة اهتزازية لرابطة هيدروجينية لمجموعة كربوكسيل عند منطقة C-H متوترة عند 3333Cm^{-1} وحتى 2500Cm^{-1} ومجموعة حادة امتصاصية عند 1681Cm^{-1} لوجود مجموعة كربونيل متخذة حزمة

تدل علي الشكل C-O عند 1282Cm^{-1} ، 1190Cm^{-1} وظهور حزمة عند 925Cm^{-1} تدل علي وجود حمض ثنائي الجزئي مبرهنا علي المجموعة الحمضية الوظيفية والغياب لمجموعة ميثيل عند 1380Cm^{-1} تدل علي لا لوجود مجموعات ميثيل. مقترحه أما سلسلة حلقيه البنائية مرتبطة بمجموعة كربوكسيل أو ثنائية الحمض.

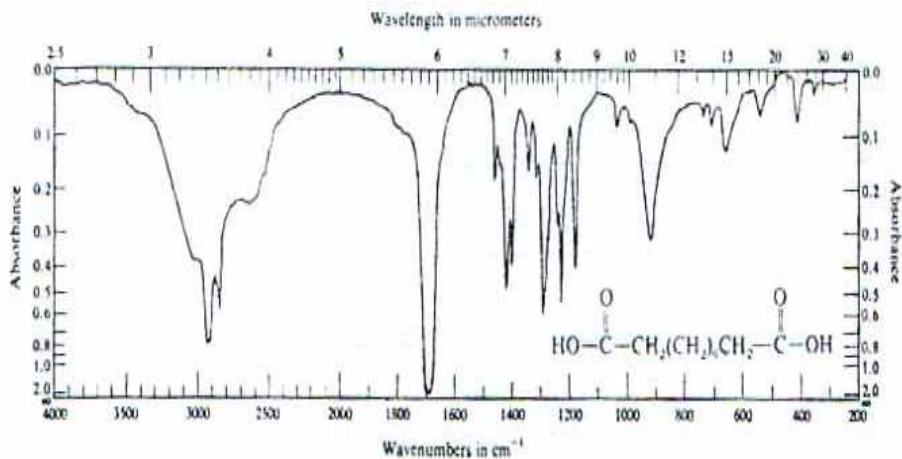


Fig. 9.22 Decanedioic acid, KBr pellet. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Benzoic acid

23- حمض البنزويك

يلاحظ مفلحة تقريبا عند 3333Cm^{-1} وحتى 2400Cm^{-1} مرتبطة مع حزمة كربونيل عند 1695Cm^{-1} مبينه لحمض الكربوكسيل مجموعة مؤكسدة بمنطقة امتصاص قوية لمجموعة C-O عند 1290Cm^{-1} وحزمة عند 930Cm^{-1} تدل علي أن الحمض ثنائي الجزئي. شكل (9-1) تدل علي أن التركيبية العضوية العطرية متضمنة استبدال أحادي يعود إلي وجود منطقة امتصاص ثنائيته عند 1600Cm^{-1} وأخري عند 7100Cm^{-1} وعلي القارئ يلاحظ من الحزم من 2000Cm^{-1} وحتى 1667Cm^{-1} تدل علي خاصية الاستبدال للحلقة العطرية ليست ممكنة في هذه الحالة التي تعود إلي وجود مجموعة الكربونيل.

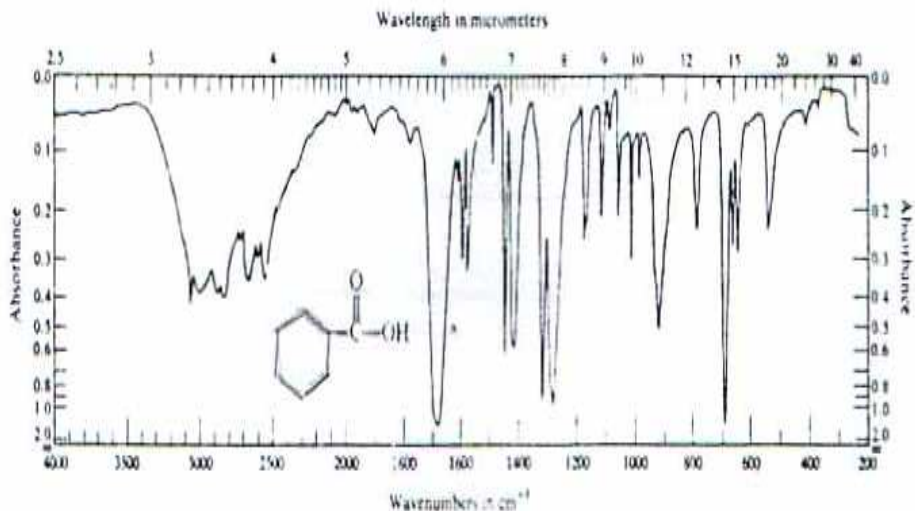


Fig. 9.23 Benzoic acid, KBr pellet. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Phenyl acetate

24- فينيل استيات (استر)

شكل (24-9) وجود حزمة ذات كثافة مفلحة تدل علي وجود الكربونيل عند 1770Cm^{-1} وحزمة قوية الكثافة عند 1200Cm^{-1} تدل علي رابطة C-O-C والوضع عند 1770Cm^{-1} ليست خاصة لمجموعة الكيل استر ولكن تدل علي الاتصال لذرة الكربون للأكسوجين (الاستر).

والمنطقة عند 3333Cm^{-1} تدل علي مجموعة C-H وبين 2500Cm^{-1} والامتصاص الضعيف يدل علي وجود مجموعة الميثيل، مفضلا ذلك عن وجود سلسلة الكيل التي تعود لوضع الامتصاص عند 1425Cm^{-1} والحزمة العطرية في المنطقة من 1500Cm^{-1} وحتى 1600Cm^{-1} الواضحة تماما. وأما الحزمة عند 7000Cm^{-1} وحتى 750Cm^{-1} علي التوالي تدل علي الاستبدال الأحادي. وعلي القارئ أن يلاحظ ليس من الممكن استخدام المنطقة ما بين 2000Cm^{-1} وحتى 1667Cm^{-1} ليؤكد هذا التفسير الناتج من التداخل لمجموعة الكربونيل في هذه المنطقة.

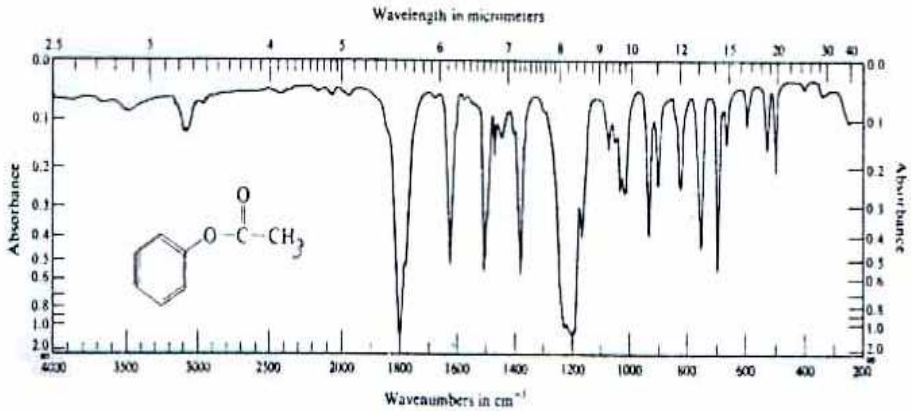


Fig. 9.24 Phenyl acetate, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

n- butyl acetate

25- ن - بيوتيل اسياتات

يلاحظ من الشكل (9-25) بوضوح لمادة اليفاتيه بها مجموعة كربون تحت الفحص في المنطقة 3000cm^{-1} وحتى 2800cm^{-1} والمنطقة من 2000cm^{-1} وحتى 1667cm^{-1} ووجود شديدة الكثافة مفلطحة عند 1225cm^{-1} مشيره الي امتصاص المجموعة (C-O-C) للاسترو والمجموعة C=O عند 1735 هي أيضا مطابقة لدالة مجموعة الاسترو وجود حزمة ضعيفة عند 635cm^{-1} وحتى 620cm^{-1} لتؤكد وضع C-O-C المؤكسدة لمجموعة الاسياتات.

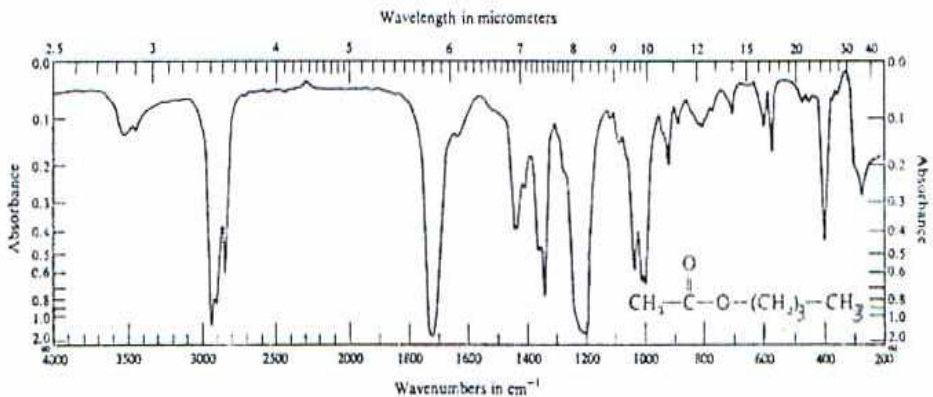


Fig. 9.25 n-butyl acetate, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Propionamide

26- برويوناميد

شكل (26-9) صعب تفسير بصورة سهلة. حزمة متماثلة مفلطحة علي نحو مطابق في المنطقة 3350cm^{-1} مرتبطة مع كثافة امتصاص مفلطحة في المنطقة عند 1625cm^{-1} تدل علي مجموعة الاميد ويحتوي الشكل علي سلسلة لحزم لكثافة تقل في المدى من 1667cm^{-1} وحتى 1000cm^{-1} والتي تدل مباشرة علي مجموعة الاميد. لا برهنه علي وجود مجموعة عطرية. ومن هذه البيانات تدل صراحة علي المركب اميد اليقاتي أحادية (الاميد).

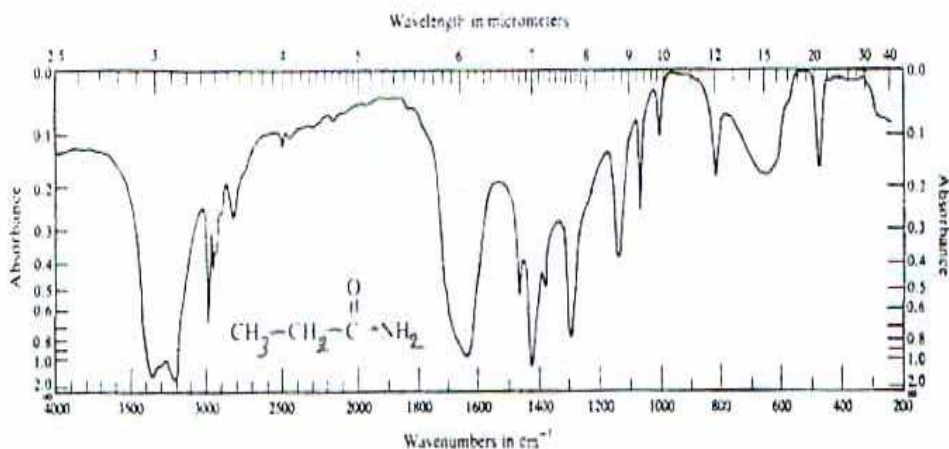


Fig. 9.26 Propionamide, melt (crystallized in cell). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Benzoic anhydride

27- البنزويك الالامائي

يلاحظ من الشكل (27-9) حزمة كربونيل مزدوجة في نهاية التردد العالي لمنطقة الكربونيل عند كثافة 1766cm^{-1} ، وضعيفة امتصاص عند 1705cm^{-1} دلالة علي (الاندريد) الالامائي. وبناء علي الكثافة النسبية للحزمة عند 1766cm^{-1} مع الاحتفاظ للحزمة عند 1705cm^{-1} من الممكن تلخيص أن المجموعة خطية كذلك تتذكر أن الطيف المتبقي يدل علي وجود مركب من النوع العطري.

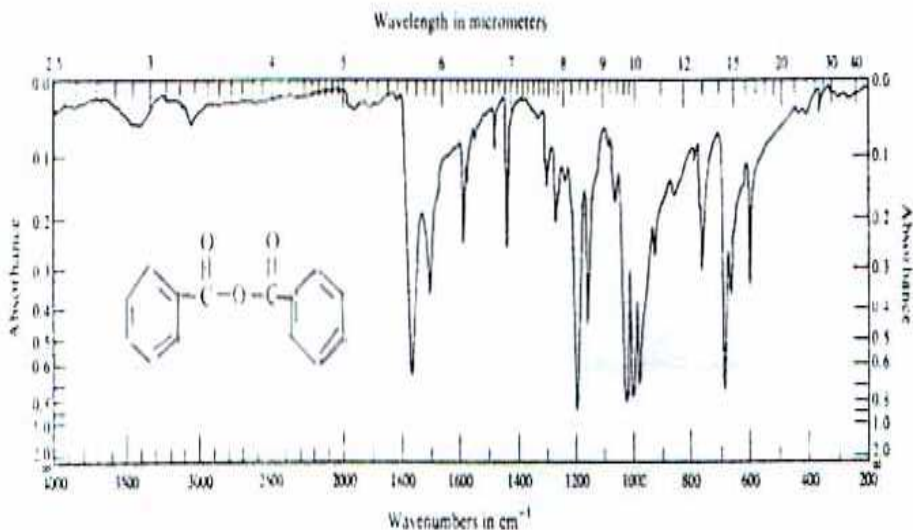


Fig. 9.27 Benzoic anhydride, melt in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

P-nitrotoluene

28- بارا - نيتروتوبوين

في هذا الشكل (28-9) ملاحظة اللطيف المعقد القوي المطلح عند المنطقة 1510cm^{-1} وحتى 1340cm^{-1} وأيضا الأخير يلاحظ انه متعدد التعقيد الذي يدل على وجود مجموعة نيترو، هذه الحزمة تدل على التماثلية وعدم التماثلية لمجموعة النيترو. ويمثل اللطيف لمركب عطري للدراسة عند المنطقة 33335cm^{-1} وحتى 2500cm^{-1} ويدل أيضا على مركب اليقاتي .

بمعنى أن الحزمة عند 3065cm^{-1} لمجموعة C-H عضوية عطرية وعند 2910cm^{-1} تدل على الشكل الاليقاتي C-H، والجزء العطري للجزء يؤكد بظهور حزمة عند 1600cm^{-1} وتركيبه متعدد الامتصاص في المدى من 900cm^{-1} وحتى 600cm^{-1} . ومن الواضح جيدا وجود ثلاث حزم في المدى من 2000cm^{-1} وحتى 1667cm^{-1} تدل على استبدال للوضع بارا.

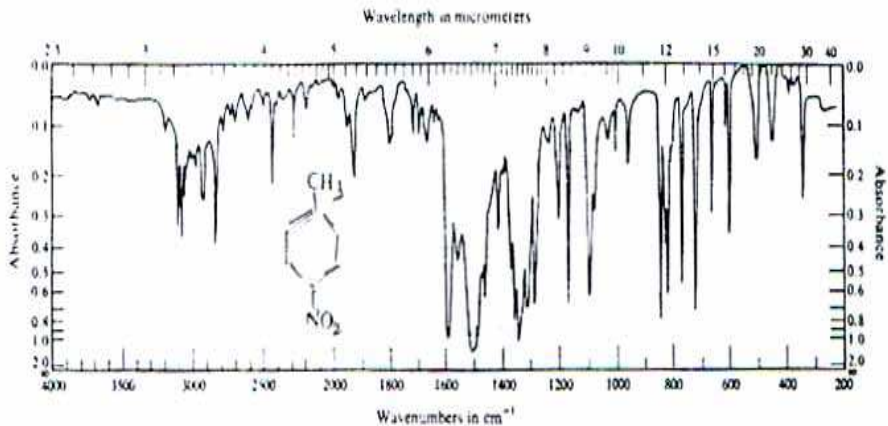


Fig. 9.28 *p*-nitrotoluene, melt in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

Chloroform

29- الكلوروفورم

يلاحظ وجود حزمة عند 770cm^{-1} تدل علي وجود مجموعة C-Cl وعند 1330cm^{-1} تدل علي إضافة توافقيه فوقيه (over tone) لمجموعة C-Cl وهى الأكثر صفه لهذا المركب. شكل (9-29)

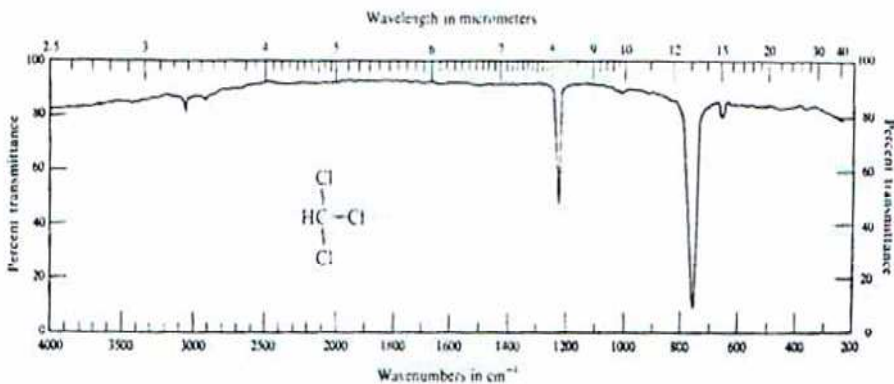


Fig. 9.29 Chloroform, pure liquid in capillary cell. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

diphenylsulphone

30- ثنائي فينيل سلفون

وجود حزمة عند المنطقة 1310cm^{-1} تطابق مجموعة C-O-C وظهور حزمة إضافية فوقية عند 1155cm^{-1} مع الحزمة 1310cm^{-1} تؤكد مجموعة SO_2 والامتصاص العطري في المدى 625cm^{-1}

الباب العاشر

مسائل للتفسير

لطيف الأشعة تحت الحمراء

Problems in the interpretation
of infrared spectra

في هذا الباب سنتعرض لعدة مركبات عضوية ممثلة في الصيغة الجزيئية وشكل الطيف لها والمطلوب هو التعرف علي المركب والمجموعات الدالة في المركب .

مثال (1)

عينه لفيلم المركب (A) له الطيف في الشكل (10-1) وتبين من التحليل العنصري أن الكربون بنسبة %89.94 والأيدروجين %10.06 ومن هذه البيانات يتبين كيف يمكن اقتراح المركب.

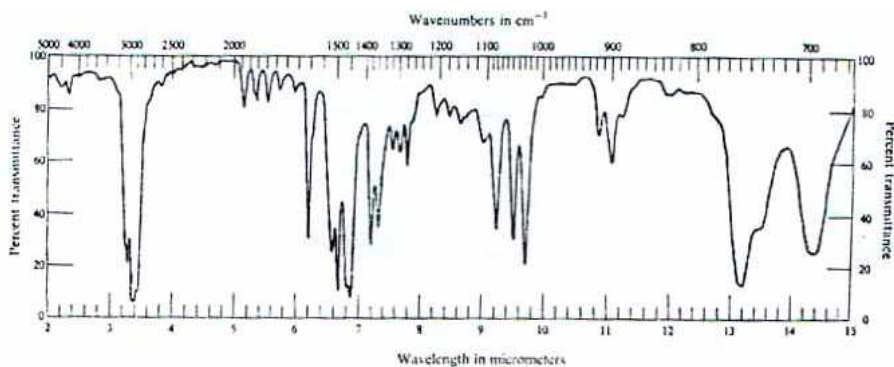


Fig. 10.1 Thin liquid film.

مثال (2)

مركب (B) وجدت له الصيغة التجريبية C_8H_{14} ووزن الجزيئي 110.2 انظر الشكل (10-2) يبين كيف يمكن اشتقاق المركب (B)

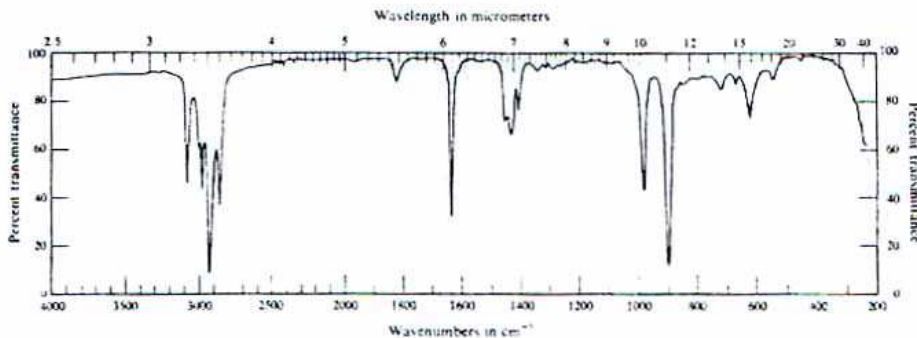


Fig. 10.2 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (3)

مركبان لهما الوزن الجزيئي 180.25 (C.D). والشكل (10.3A) طفيف للمركب (C) والذي له درجة غليان 145° - 144° بينما الشكل (10.3B) للعينة (D) بدرجة انصهار 125° - 124° في فرص بروميد بوتاسيوم- من الشكلين (A, B) كيف يمكن اقتراح المركبين (C, D) وبإجراء عملية هيدرجه لها (C_1D) مبدئياً امتصا واحد مكافئ إيدروجين ليكون المركب (E) له وزن جزيئي 182.27 بتركيبه بنائيه $C_{14}H_{14}$ ودرجة انصهار 50-51 وكان طيف المركب (E) في الشكل (10.3E) بين كيف اشتقاق (E).

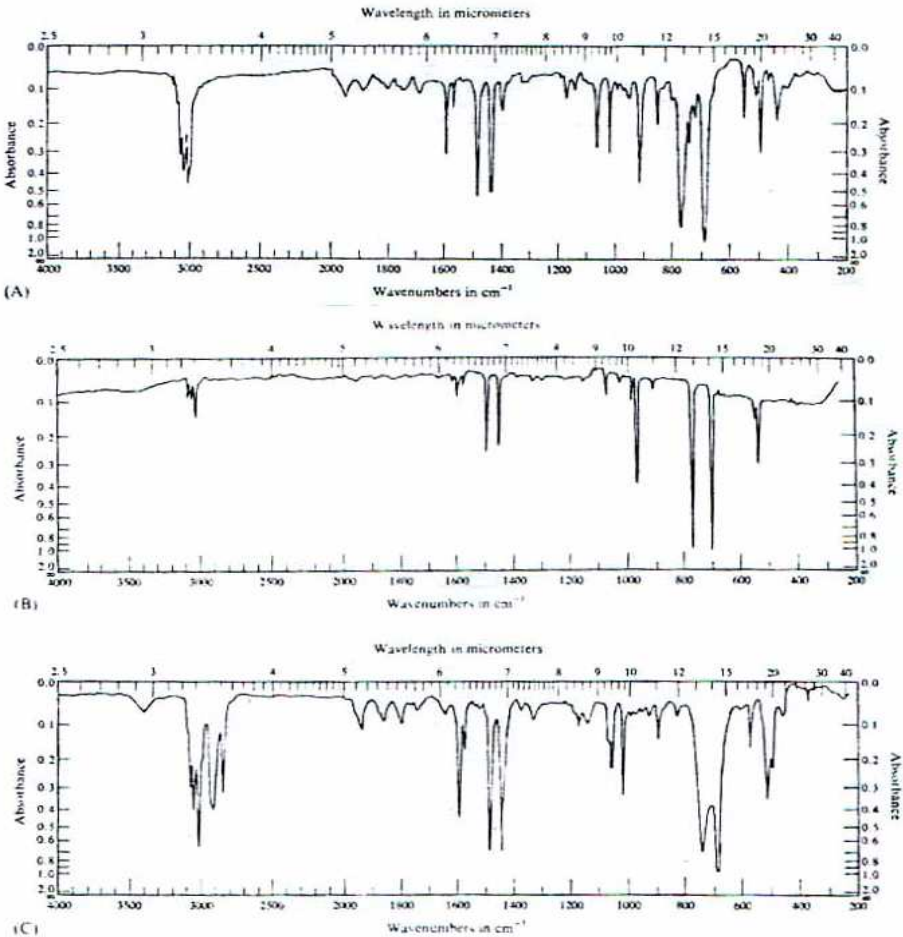


Fig. 10.3 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (4)

هذه المركبات الآتية نواتج مجهود لتفاعل في معملك بناء علي الشكل بين أيهما المركب المحتمل لنتائج التفاعل .

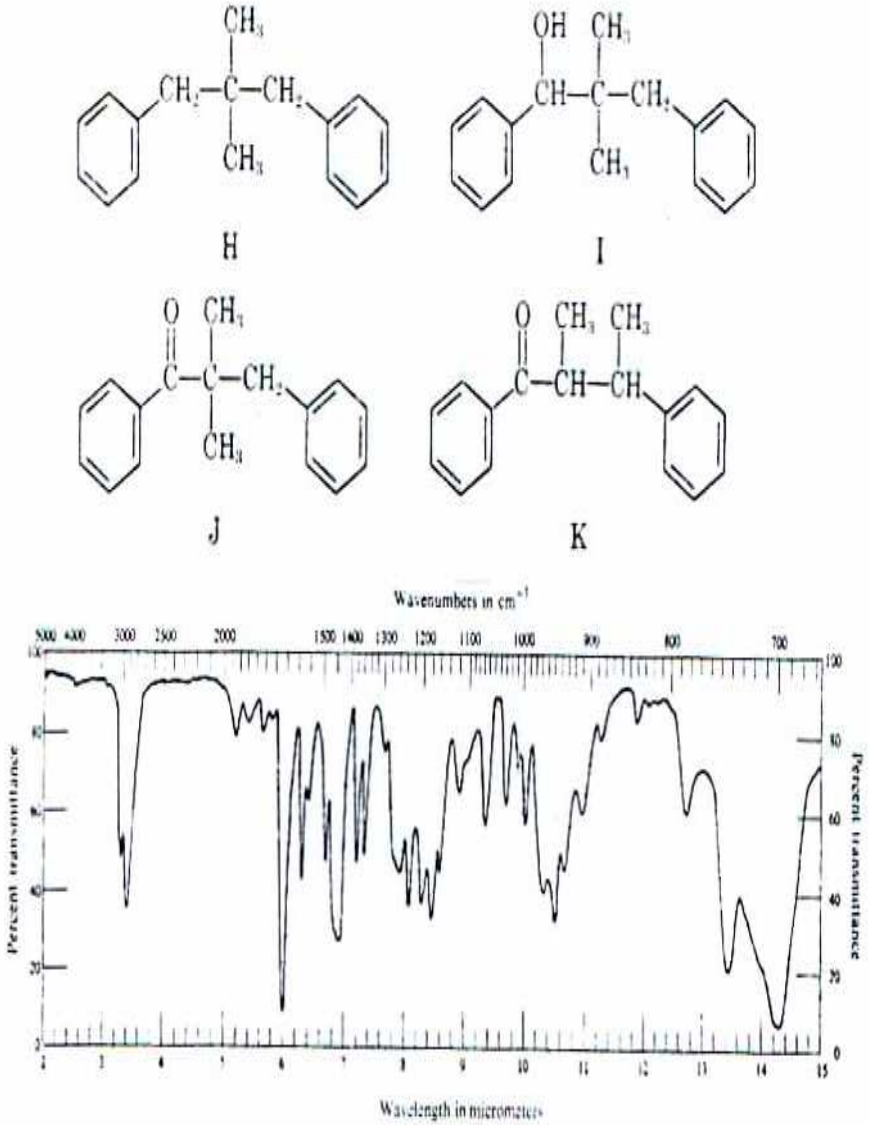


Fig. 10.4 Thin liquid film.

مثال (5)

شكل (5.A) يبين طيف المركب F- وزن جزيئي 106.17 (صيغه بنائية C_8H_{10}) انظر الشكل 5B ماذا يكون التركيب المحتمل للمركبات F أو G؟

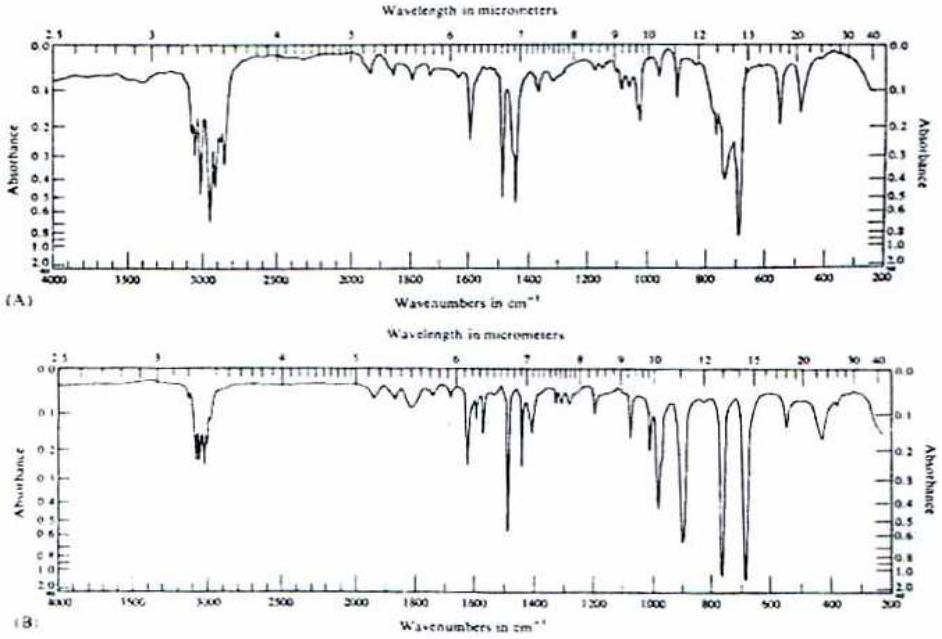


Fig. 10.5. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (6)

مركب (L) له الصيغة البنائية $C_{12}H_8N_2O_4$ صلب - له درجة انصهار ($234^\circ - 35^\circ$) وجد له الشكل (6) - الطيفي. يبين اقتراحك لهذا المركب.

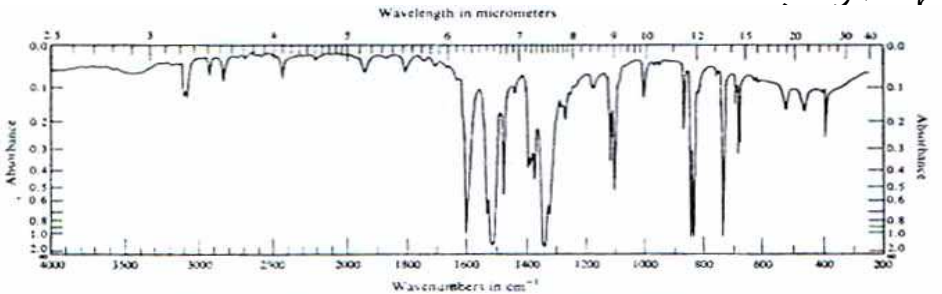


Fig. 10.6 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (7)

مركب (M) له الشكل الطيفي (7) - وزنه الجزيئي (108) - صيغته
بنائية C_7H_8O - بناءا علي تلك المعلومات ما هو تركيب هذا المركب؟

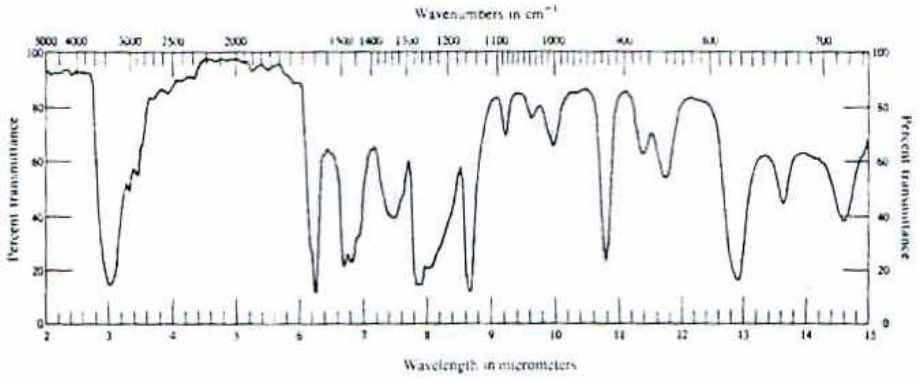


Fig. 10.7 Thin liquid film.

مثال (8)

مركبان لهما الوزن الجزيئي علي التوالي 111, 162 (N, O) مركب
(N) يحتوي علي ست ذرات كربون واحدة أكسوجين، بينما المركب (O)
يحتوي نفس عدد ذرات الكربون وواحدة ذرة بروم. بين المركبين من
الشكلين (8B, 8A)

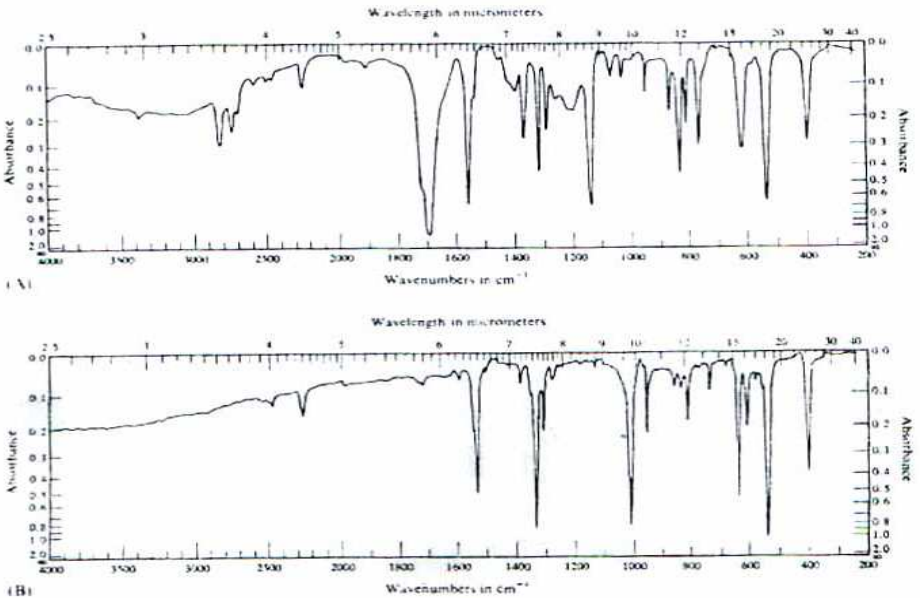


Fig. 10.8 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

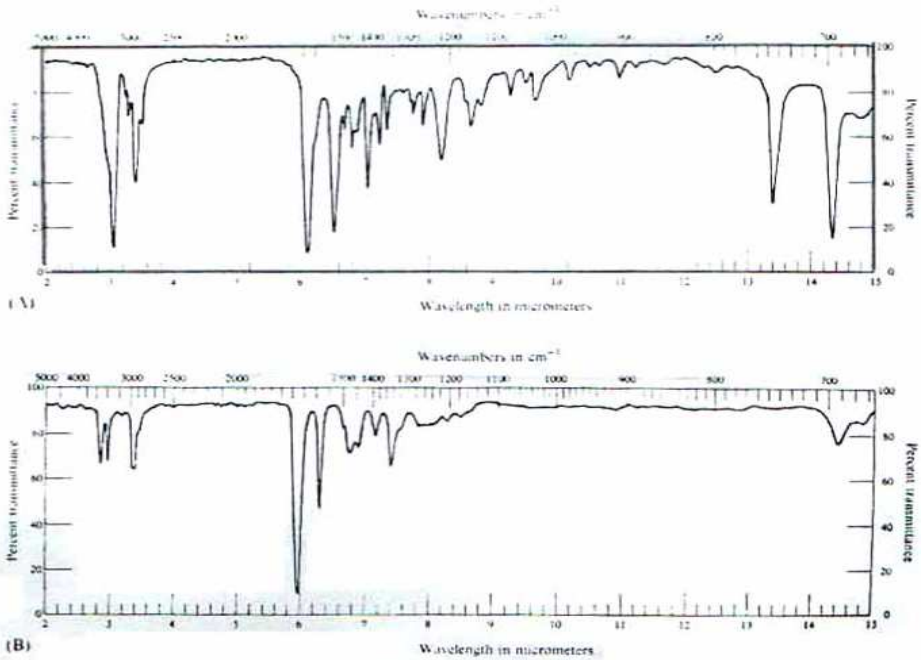
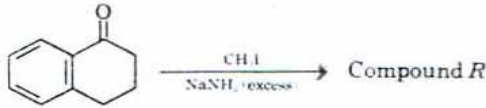


Fig. 10.10 (A) KBr pellet. (B) CHCl_3 solution (0.1-mm cell).

مثال (11)

شكل (11) بناء علي الطيف: اقترح تركيبه هذا المركب لمادة غير مؤيدته أو غير مقيدته علي سطح من كلوريد الصوديوم. وهذه المادة لا تذوب في كلا مخلوط التفاعل ومذيب استخلاص خلال احد المحاولات لعمليات التحضير.

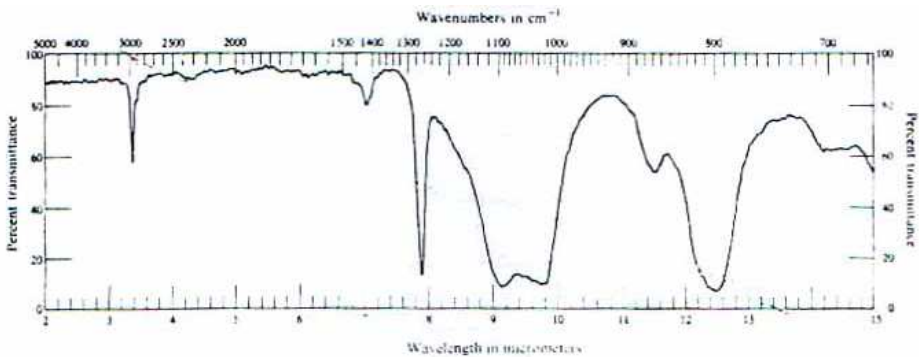


Fig. 10.11 Thin liquid film.

مثال (12)

شكل (12) يعطي طيف لمركب (S) فصل كنتاج نهائي لتفاعل من خطوتين لمادة ابتدائية 6- نيتروكامفين نيتروكامفين 6- ما ناتج المركب النهائي؟

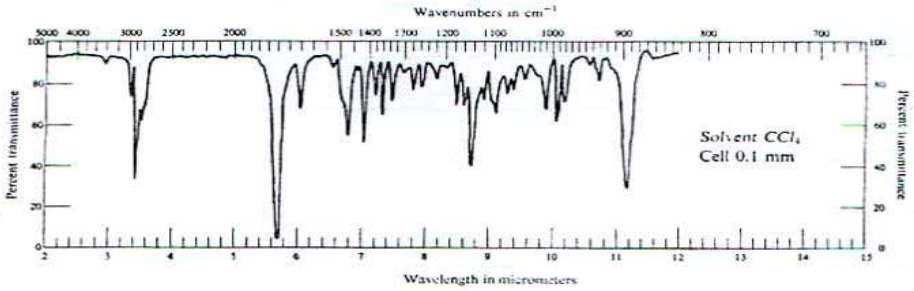


Fig. 10.12 CCl_4 solution (0.1-mm cell).

مثال (13)

مركبان (T)، (V) لهما الصيغة $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ، $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ علي الترتيب. شكل (13A) T-، شكل (13B) V- كلا المركبين حضرا بنفس الطريقة واحدة ولهما نفس التركيبية الوظيفة. اقترح ما هذين المركبين؟

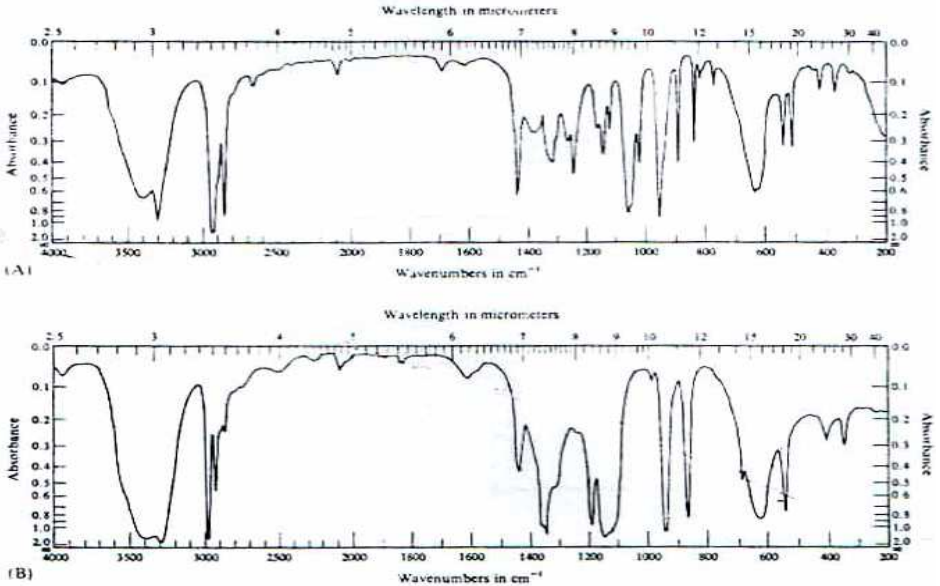


Fig. 10.13 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (14)

مركبان (V, W) متماثلان المواد لها الصيغة $C_6H_{14}O$. شكل (14.A) يوضح المركب (V)، والشكل (14.B) يوضح المركب (W) الطيفي لها كلا المركبين فحصا باستخدام خلية شعرية اشتق طبيعة المجاميع الدالة في المركبين V، W من الحزم العامة في الشكل (14) واقترح التركيبية لهما.

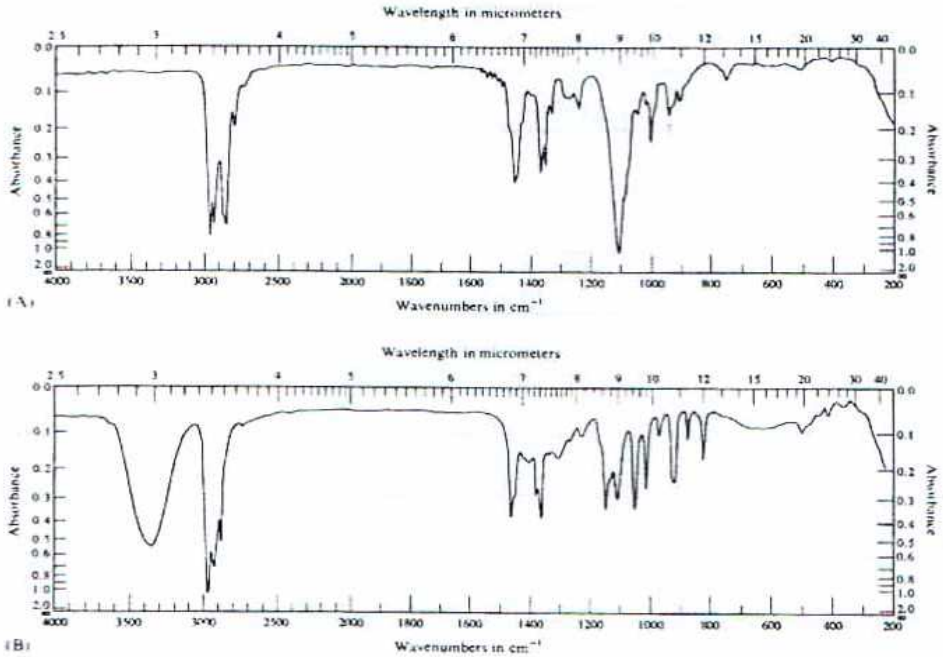


Fig. 10.14 (Courtesy of Sadler Research Laboratories.)

مثال (15)

حضر مركب (X) - C_8H_7N من مادة مفصولة كنتاج تفاعل في المعمل بمعالجة للمادة C_8H_9NO بخامس كلوريد الفوسفور في البنزين. المركب (X) له درجة غليان ($35^\circ - 233^\circ$) وأعطى الشكل الطيفي (15A) اقترح المركب (X) - التركيب والمواد التي حضرت منه. والشكل (15B) حصل عليه بالمثل من المركب C_8H_6ClN بين المكان للهالوجين بالمقارنة مع الدالة الاخرى في المركب X؟

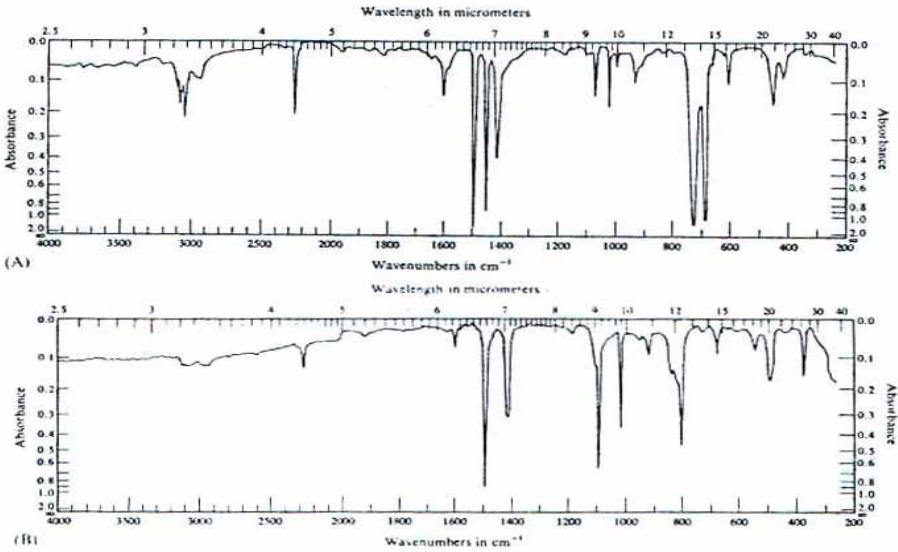


Fig. 10.15 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (16)

(M) سائل نقي لمركب (Z) له صيغة C_7H_8O متجازي مع مركب (16) مسألة رقم (7) اقترح المركب (Z) بناء علي طيف الشكل (16)

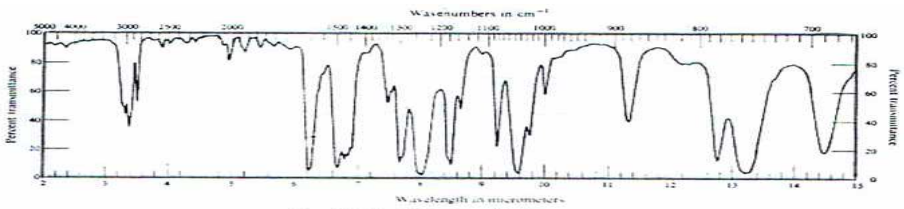


Fig. 10.16 Thin liquid film.

مثال (17)

شكل (17) يبين المركب (AA) - له الصيغة $C_{11}H_{13}OC1$. اقترح تركيبه هذا المركب من بيانات الشكل.

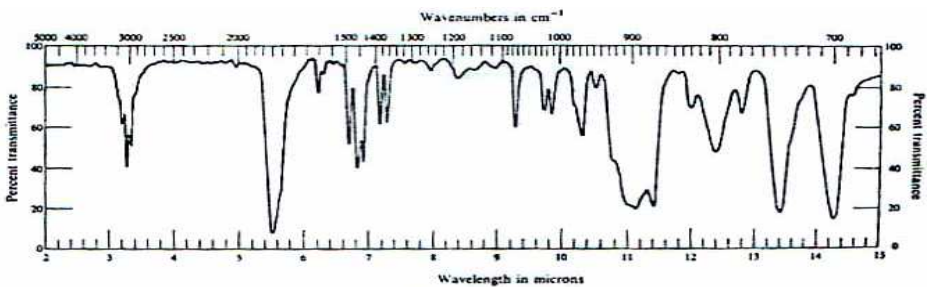


Fig. 10.17 Thin liquid film.

مثال (18)

مركب له الصيغة (C_8H_6) وكان الطيف في الشكل (18A) عولج بمركب كبريتات الزئبق في حمض الكبريتيك ليعطي المركب (C_8H_8O) شكل (18B) ما هو الشكل التركيبي للمركب A, B؟

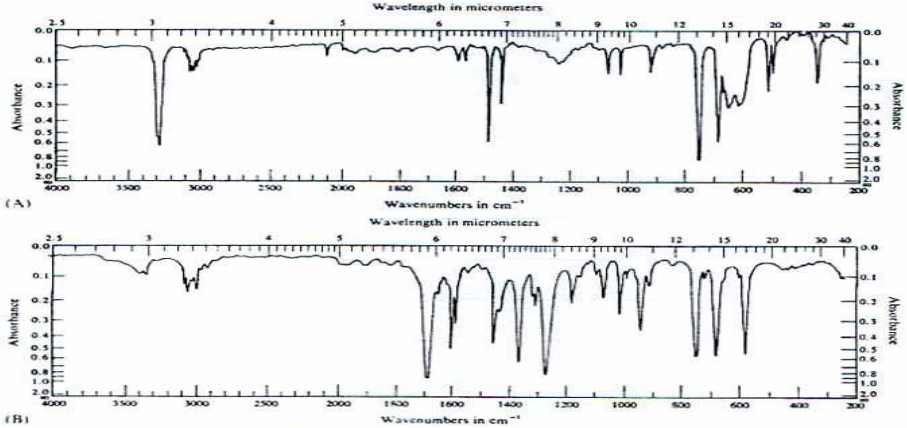


Fig. 10.18 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (19)

مركب (A) له الصيغة $C_{13}H_{16}O_2$ تفاعل مع فينيل كلوريد المغنسيوم في ايثيرلا مائي، ليكون المركب B- بالصيغة $C_{19}H_{16}O$ والمركب A سجل باستخدام فيلم - والأخر B في KBr أعطيا الطيف للشكل A، والشكل B علي التوالي. ماذا تقول حول طيف والذالة للمركب A, B.

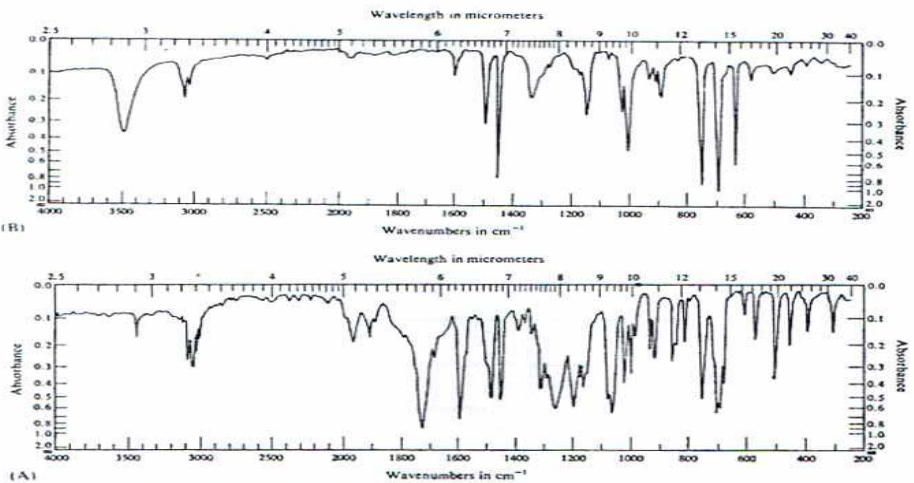


Fig. 10.19 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (20)

مركب (A) له وزن جزيئي 162 هذا المركب تفاعل في وسط قلوي ساخن ليعطي مركب صلب $C_8H_8O_2$ وكحول ميثيلي. والمركب وجد له درجة انصهار منخفضة. انظر الشكل (20). ما هو تركيبه هذا المركب؟

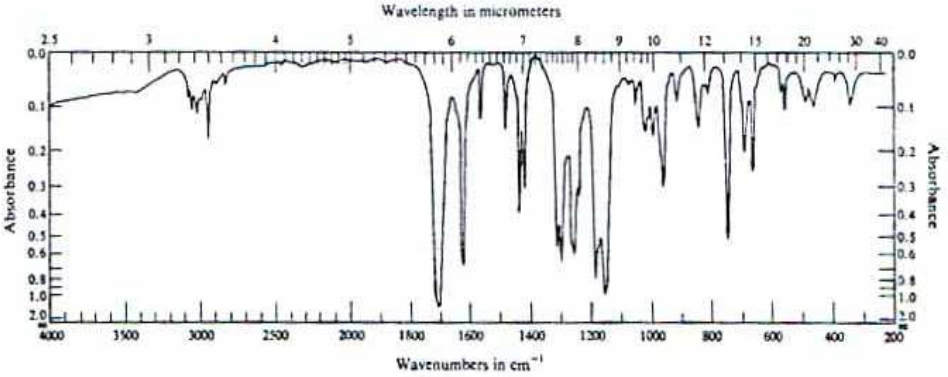


Fig. 10.20 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (21)

مركب للمركب (19) - عولج مع ثنائي فينيل كادميوم ليعطي المركب B - البنية $C_{13}H_{10}O$ - وعندما عولج المركب (B) مع فينيل مغنسيوم بروميد أعطي مركب (C) ليعطي الشكل الطيفي (19B) وطيف المركب (B) (21) يبين كيف نستطيع تركيب (B)

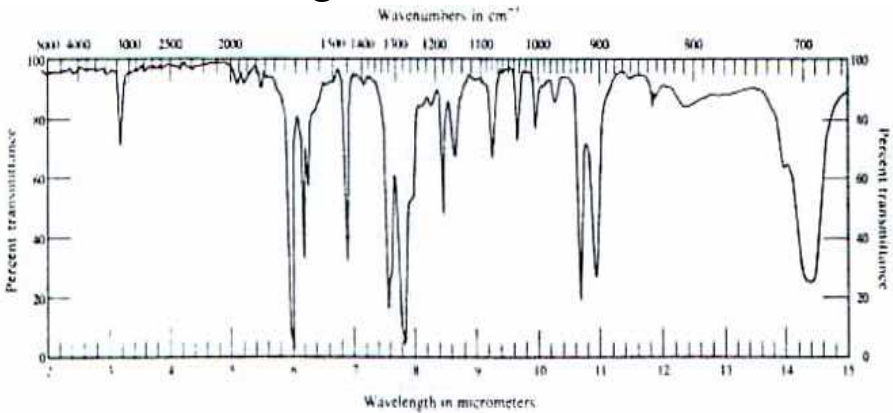


Fig. 10.21 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (22)

مركب (A) - علي هيئة مادة صلبة - درجة انصهار 23°C -
ومركب (B) - سائل أعطي الطيف في الشكل (22) وتحليل المركب
(A) وجد انه يأخذ الشكل البنائي $C_8H_{10}O_2$ والمركب (A) وجد انه
لا يذوب في القواعد. فما هو شكل التركيب للمركب (A)

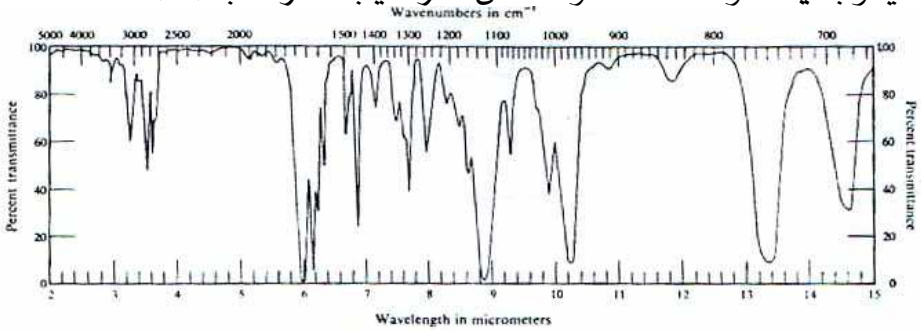


Fig. 10.25 Thin liquid film.

مثال (23)

شكل (23A- 23B) أعطيا طيف نموذجي لمركبين مماثلين وطيف
المركب (C) - $C_4H_6O_2$ تبين في الشكل 23A والمركب (D) له
التركيب $C_6H_{10}O_2$ للشكل 23B. ما هي الدالة لكلا المادتين
وكيف يمكن التفريق بينهما في التركيب البنائي؟

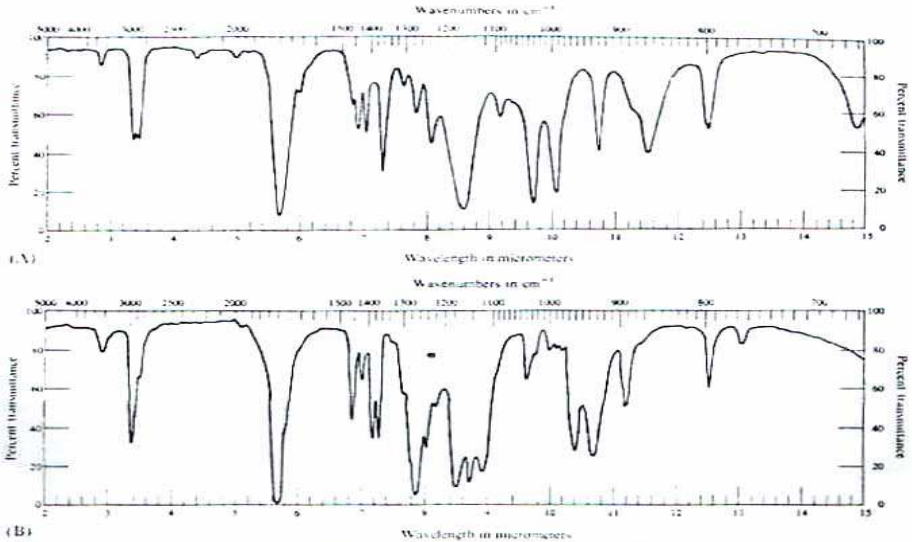


Fig. 10.23 (A) Thin liquid film. (B) Thin liquid film.

مثال (24)

مركب (A) - صلب - C_8H_5NO طحن لدرجة السحق ثم علي هيئة قرص مع بروميد البوتاسيوم. شكل (24) أعطي الشكل الطيفي. فما هو المركب (A) الموضوع علي أساسه التركيبة الطيفية.

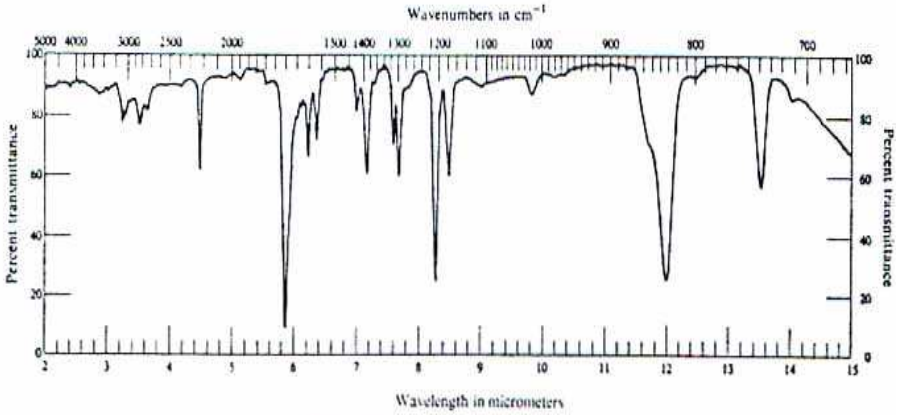


Fig. 10.24 KBr pellet.

مثال (25)

مركب C_9H_8O . فصل من السكر الطبيعي كنتاج ثانوي كتركيب بسيط آخر. اجري تحضيره علي خطوة واحدة من مواد متاحة هذا المركب أرسل إليك لفحصه بجهاز IR هل يمكن تحقيق هذا المركب بناء علي الشكل (25)

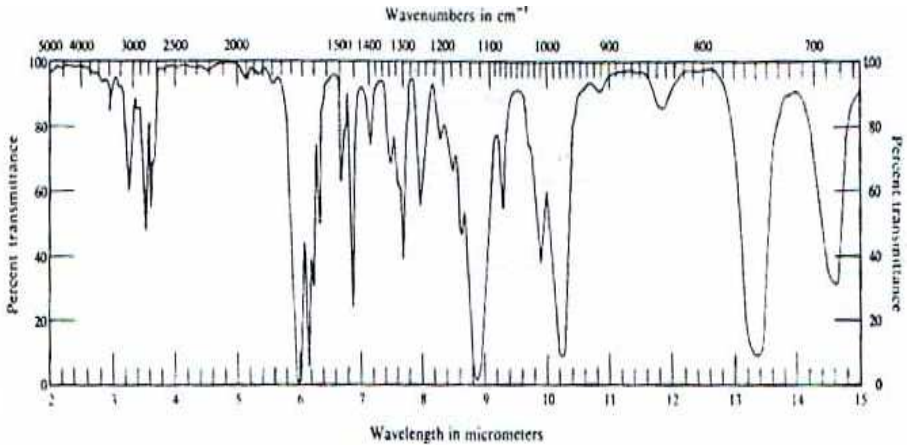


Fig. 10.25 Thin liquid film.

مثال (26)

مركب اروماتي (حلقي) عديد الجزئي غير متجانس الحلقة، ثابت فجأة الحرارة حتى 400° في جو لأكسجين نقي. ناتج فأكسد التكتيف ومنها كان المركب (A) المفصول. وجد أن هذا المركب له وزن جزيئي 147.1 - ليعطي تركيبه بنائيه (صيغه) $C_8H_5NO_2$. أعطي الشكل (26) الطيفي. فما هو تركيبه هذا المركب؟

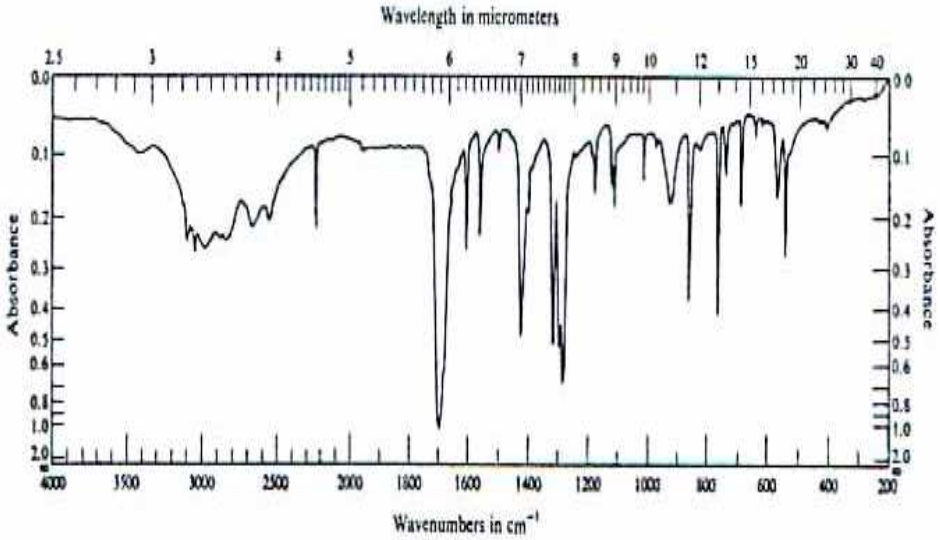


Fig. 10.26 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (27)

حمض كربوكسيلي انظر المعادلة. عولج مع حمض عديد الفوسفوريك وأزيد الصوديوم Sad. Azide فأعطي أمين علي كل. وليس هو ناتج التفاعل الأساسي. في الحقيقة المركب الأصلي أعطي طيف في الشكل (27) هو المركب المفصول كمركب قاعدي. حيث يحتوي المركب فقط علي كربون وهيدروجين ونتروجين - درجة غليان 198° ← 200° من هذا التحليل. ما هو المركب المقترح لهذا المركب؟

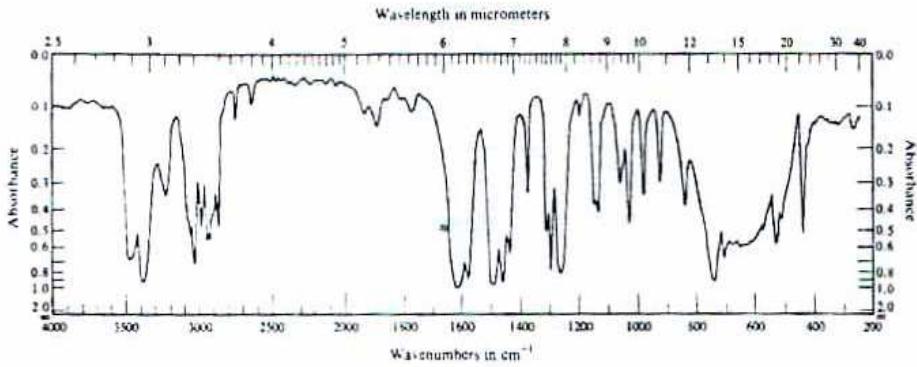
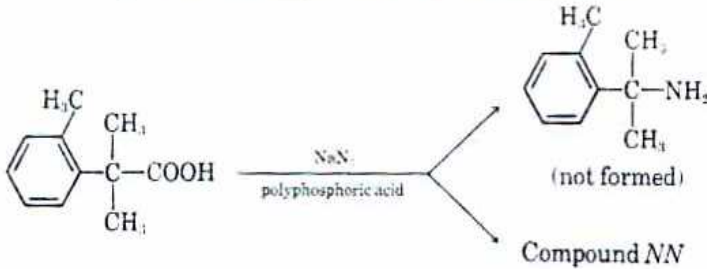


Fig. 10.27 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)



مثال (28)

أجريت عينه من عديد جزئى علي هيئة فيلم وجففت في الهواء. وبالتسخين حتى 125° . تم الحصول علي مادة طياره كانت غير متوقعة. جمع المركب (A) واخذ علي هيئة سائل - فيلم ثم درس طيفيا. أعطى الشكل (28) وبعد التحليل العنصر كان له وزن جزيئي 88 وكانت نسبة العناصر إلي بعضها (4 : 2 : 1) O:C:H علي الترتيب. فما هو شكل هذا المركب؟

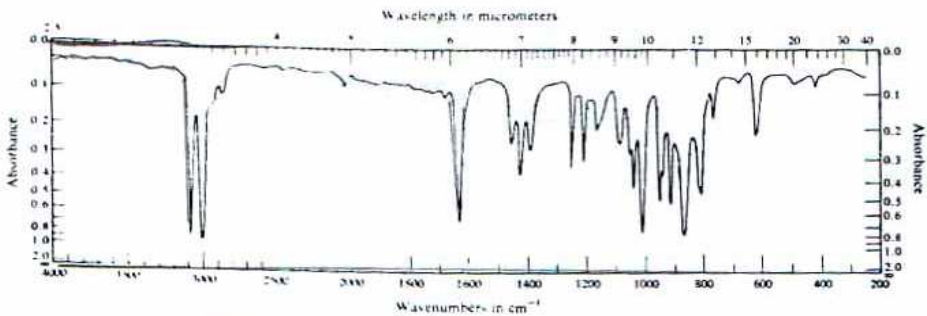


Fig. 10.30 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (29)

مركب في المعادلة التالية عولج بواسطة نحاس - ساخن علي هيئة بخار في مرور غاز خامل. تكون عدة مركبات ولكن المركب (PP) هو المتكور الأكثر وكان الصيغة البنائية $C_8H_{12}O_2$ - انظر الشكل (29) - فما هو تركيبه المركب (PP)

مثال (30)

استر في المعادلة الأخيرة التالية عوج مع حمض، ليعطي المركب QQ - وزن جزيئي 188 يحتوي علي كربون وهيدروجين. المركب QQ أيضا كون مع معالجة حمض ساخن للكيتوكزيم. من المركب QQ أعطي الشكل الطيفي (30). بين كيف يمكن تقييم تركيبه QQ؟

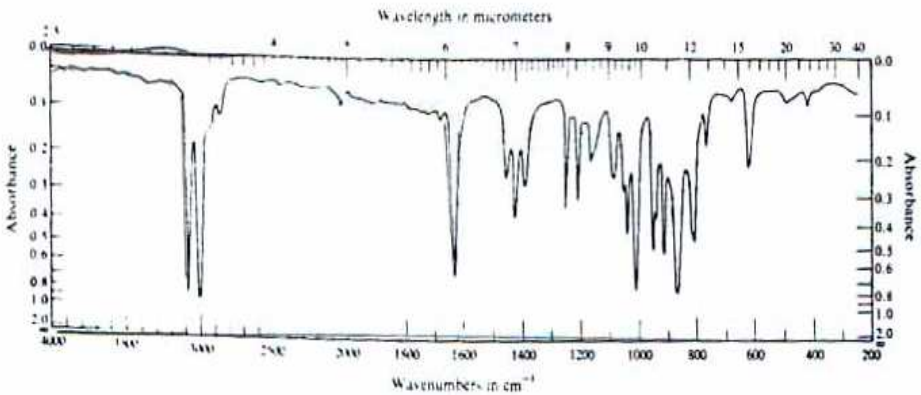


Fig. 10.30 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (31)

وصل إلي معملك عينه لمركب (A) مبدئياً أعطي النتائج التالية: وزن جزيئي 204.2، درجة انصهار $162.5 - 163^\circ$. صيغته بنائية $C_{12}H_{12}O_3$. أعطى الطيف في الشكل (31). فما هو تركيبه هذه العينة؟

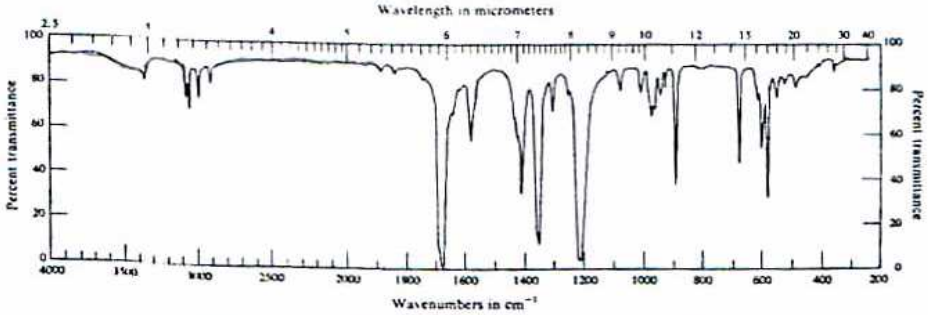


Fig. 10.31 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (32)

مركب أعطي الشكل للمركبات الآتية فيما بعد. وأعطى الشكل الطيفي (32) فما هو المركب المقترح من بين تلك المركبات؟

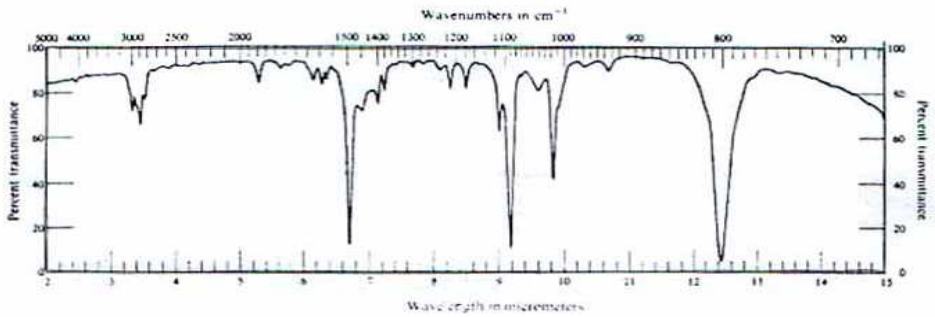
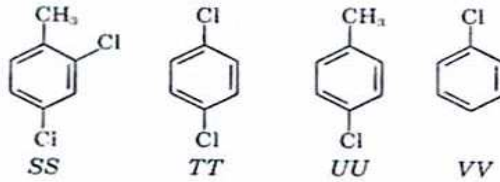


Fig. 10.32 Thin liquid film.

مثال (33)

عولج مركب (A) - 2, 2, 4 ثلاثي ميثيل -3- بنتينال. - 2, 2, 4 - بنتينال. مع نترات فضة في قاعدة ثم تبعه تحميض trimethyl-3- pentenal

لمخلوط التفاعل أعطي المركب (B) ليعطي الصيغة $C_8H_{14}O_2$ - شكل (33A) و المركب (B) تفاعل أولا مع كلوريد اكاليل ثم تبعه مع الامونيا ليعطي الناتج (C) - صيغه بنائية $(C_8H_{15}NO)$ - ثم فحص طيفيا في الكلوروفورم ليعطي الشكل (33B).

بمعالجة المركب (C) مع بارا تولوين سلفونيك كلوريد في البيريدين ليعطي المركب (D) للشكل الطيفي (33C) والمركب (D) أيضا حضر من المعالجة للاوكزيم (Oxime) للمركب (E) مع بارا -تولوين سلفونيك كلوريد في البيريدين. ومهما يكن، العناصر الثانية وجدت في مخلوط ناتج التفاعل الخام بواسطة الشكل الطيفي (33D)

1- فما هو التركيب الموجود للمركبات B, C, D ؟

2- ما هو تركيبه الشوائب في الشكل (33)؟

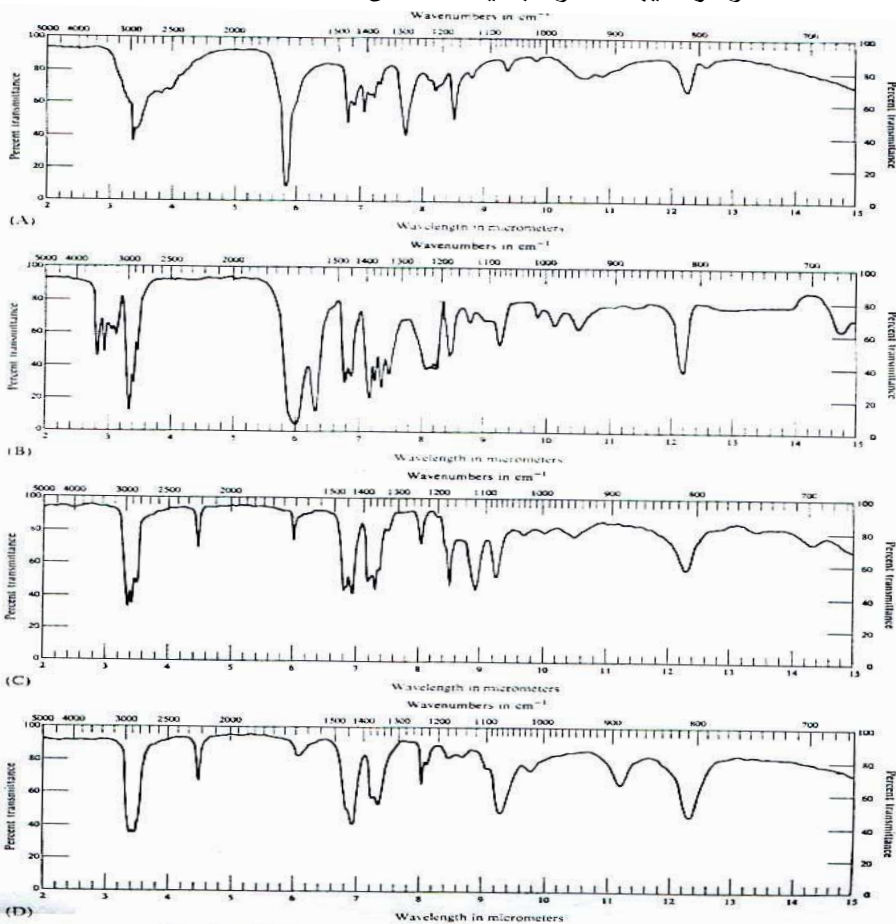


Fig. 10.33 (A) Thin liquid film. (B) $CHCl_3$ solution. (C) Thin liquid film. (D) Thin liquid film.

مثال (34)

مركب (A) عولج كمحلول بنزين مع كمية صغيرة ثنائي بنزويل فوق الأوكسيد ويفصل الناتج. المادة B هي الناتج. اقترح تركيبه كلا من A, B, من الطيف 34, 34A.

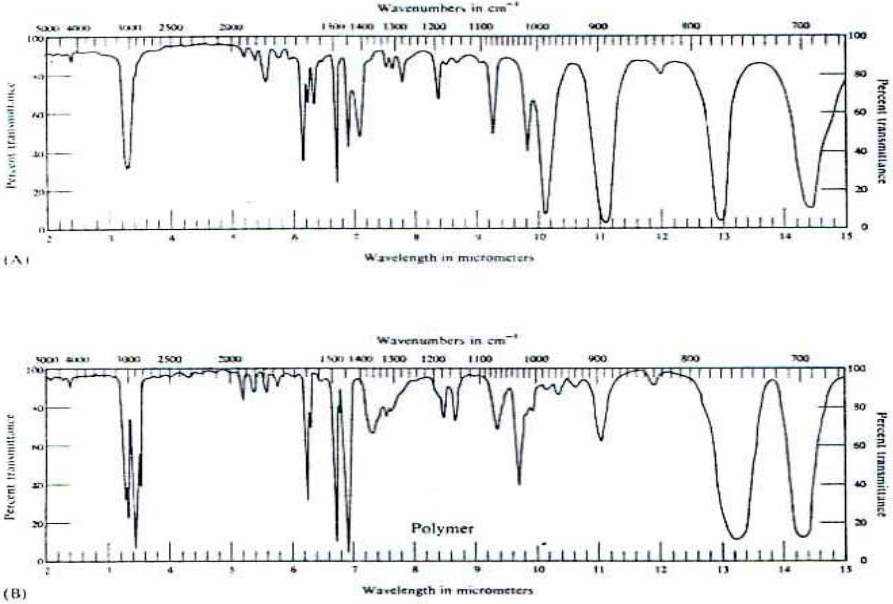


Fig. 10.34 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (35)

مركب (A) بالأوكسدة القوية مع برمنجنات الساخنة أعطي حمض بنزويل المركب (A) أعطي صيغته $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ له درجة غليان 114° إلى 118° وأعطي الشكل 35- الطيفي لعينه فيلم. فما هو تركيبه هذا المركب.

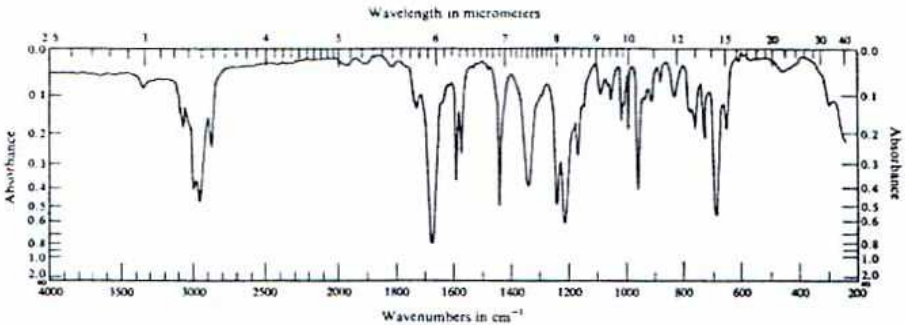


Fig. 10.35 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (36)

ماده لها احد المركبات الثلاثة الآتية D' , E' , F' . وكانت تلك المواد موضوعه في بوتقات ووقعت تلك الرموز عندما كنت تحاول الوصول عليها بالفحص. وبعد محاولات عدة تمكنت الوصول إلي إجراء هذا الفحص الطيفي وأعطي الشكل (36). يبين كيف يمكن التحقيق للمركب وتركيبه من الشكل؟

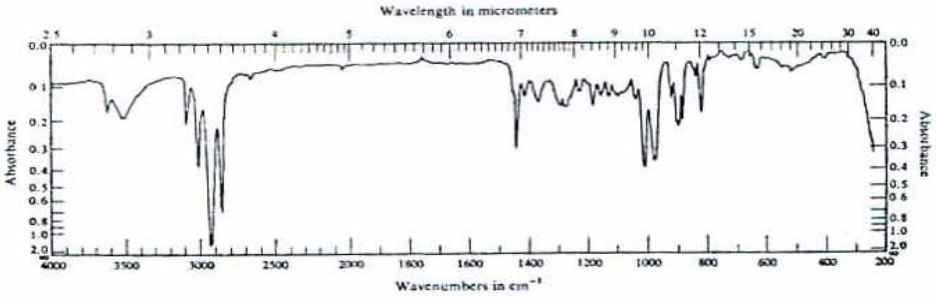
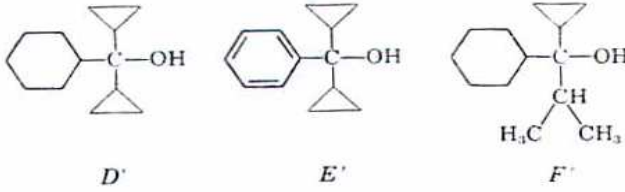


Fig. 10.36 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (37)

مركب (A) - له صيغته بنائية $C_6H_{16}O$ وأجريت عليه عمليات الفحص الطيفي - فيلم ليعطي الشكل (37). يبين الدالة الوظيفية الموجودة في هذا المركب.

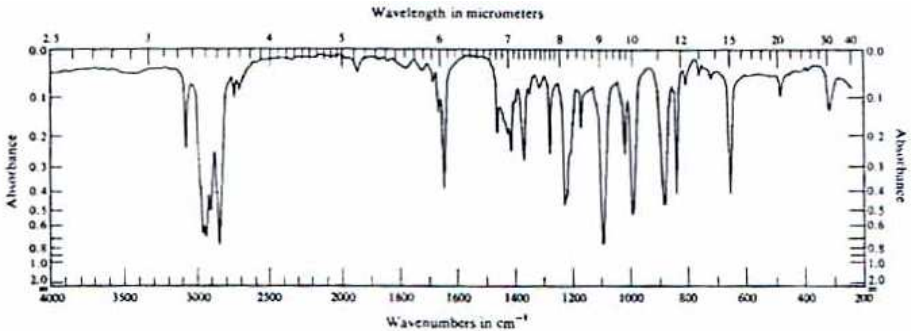


Fig. 10.37 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (38)

مادة (A) لها الشكل الطيفي (38). جمعت من تحليل الكروماتوجراف في الغازي لسلسلة مركبات عضوية ذات وزن جزيئي منخفض محتويه مجموعات نيترو فينوليكي فقط هيدروكسيلييه. اقترح تركيبه هذا المركب (A)

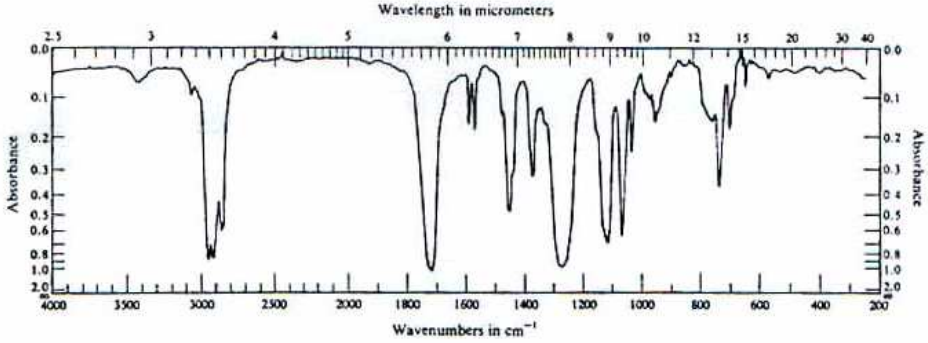


Fig. 10.38 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (39)

مركب (A). فصل من تحليل اوزوني Ozonolysis للمركب الآتي بيانه. ثم عمل لنتاج التحليل الاوزوني في الشكل المعتاد أعطي المركب (A) فما هو تركيبه هذا المركب الموجود بالشكل (39) - الطيفي

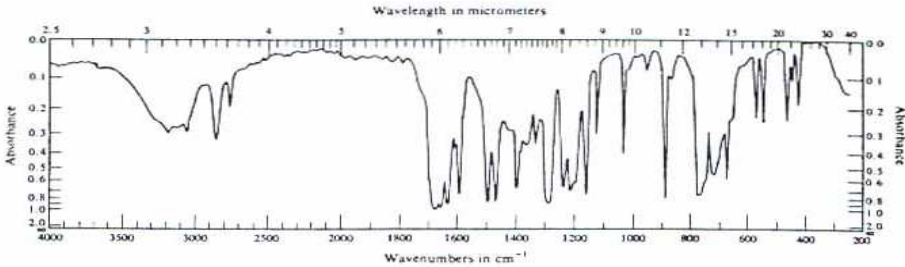
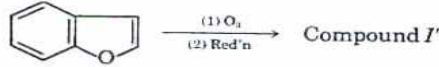


Fig. 10.39 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (40)

أكسده عالية أجريت علي اسيتا فيثالين ليعطي المركب (A) - صيفه C₁₂H₆O. هذا المركب يتحكم عند 275°. وفي بروميد البوتاسيوم تم فحصه طيفيا ليعطي الشكل (40)

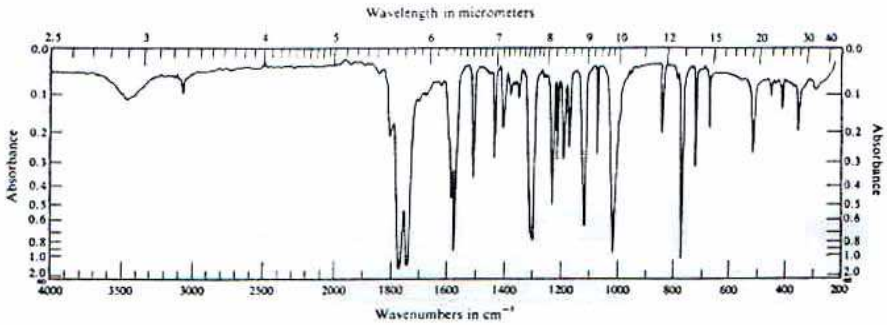


Fig. 10.40 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (41)

مركبان K, L فصلا من تفاعل لأكزيم انظر التفاعل مع حمض
 عديد فوسفوريك مركب (K) أعطي طيف في الشكل 41A (L) في
 الشكل 41B. فما هو تركيبه كلا منهما.

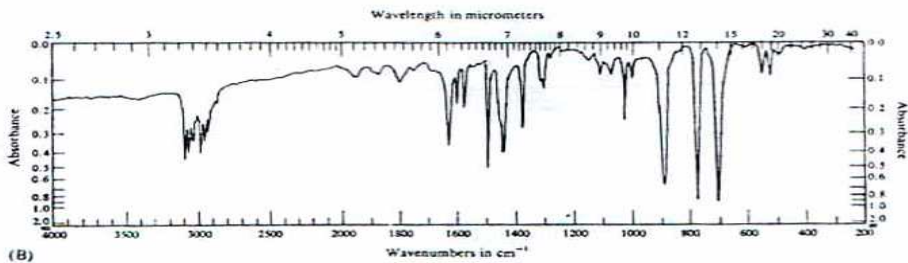
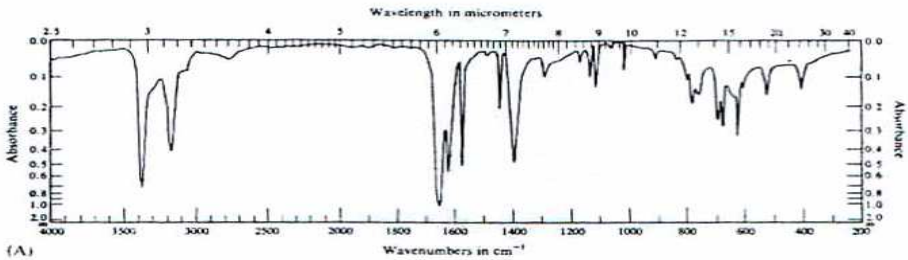


Fig. 10.41 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (42)

مركبان A, B متجانزان لهما وزن جزيئي 137 كلاهما سوائل ولها الطيف في الشكل (42) - (A, B) يبين كيف يمكن اقتراح الشكلين.

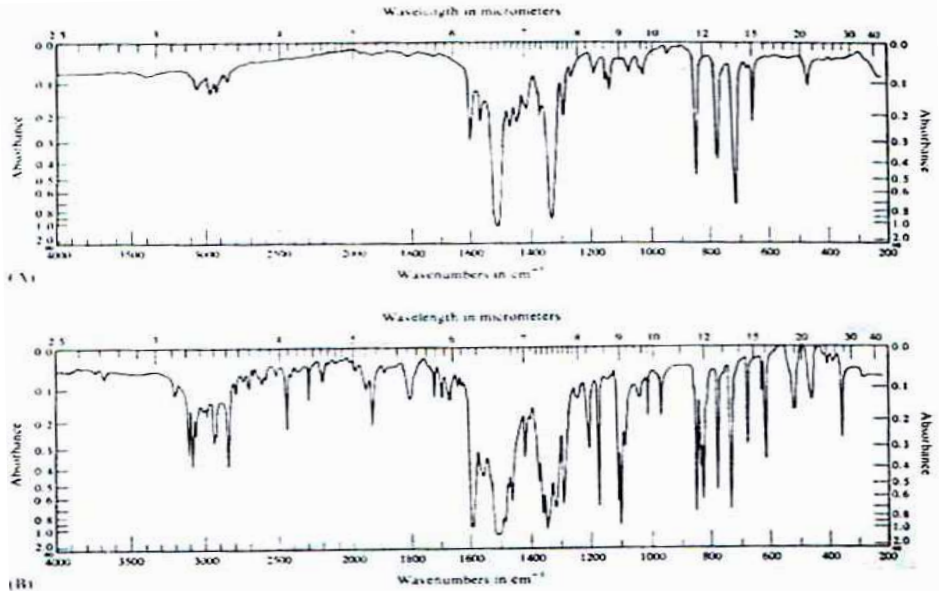


Fig. 10.42 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (43)

مركب (A) - له صيغته بنائية C_8H_7ClO . له الشكل الطيفي (43) من خليه - فيلم سائل. ما تركيبه هذا المركب؟

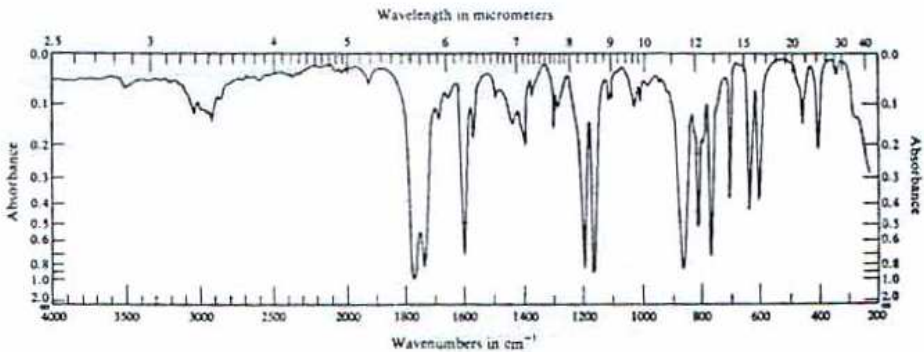


Fig. 10.43 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (44)

فصل مركب (A) على خطوتين كما هو مبين بالمعادلة الآتية. شكل (44) يعطي الشكل الطيفي له، مركب صلب - له درجة انصهار 57° ← 58° بين كيف يمكن تعيين تركيب هذا المركب؟

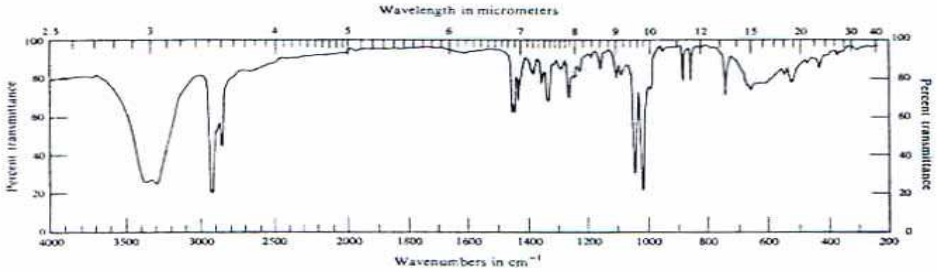
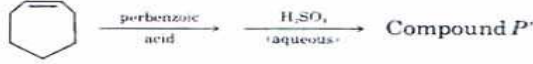


Fig. 10.44 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (45)

مركبان (A, B) يحتويان على ثلاثة عشرة ذرة كربون، وواحدة نتروجين وواحدة أكسجين. ولكن مختلفان فقط في عدد ذرات الكربون المركب (A) له وزن جزيئي 197.2 بينما (B) له وزن جزيئي 203.3 لها الشكل الطيفي (A, B) بين كيف يمكن تعيين التركيب لكل منها؟

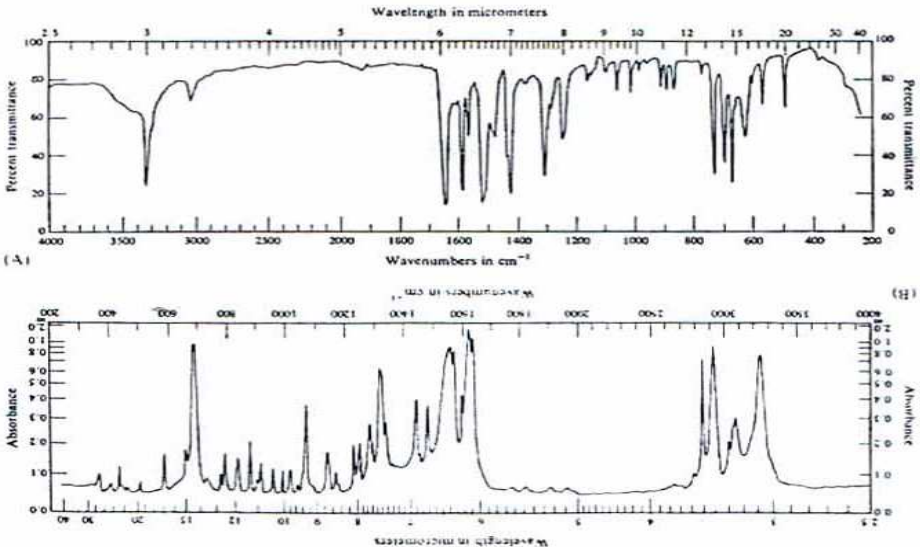


Fig. 10.45 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (46)

مركب (A) له الصيغة البنائية $C_8H_{14}O_3$ والشكل (46) - IR

يتكسر إلى سائل متطاير. فما هو تركيبه هذا المركب؟

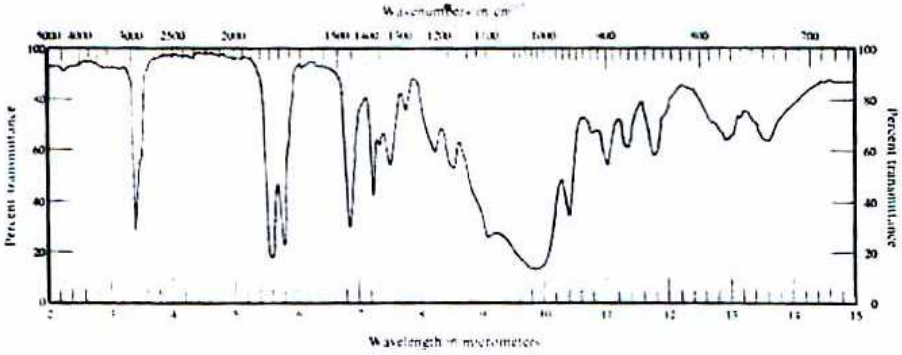


Fig. 10.46 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (47)

مادة عديدة الجزئي فحصت كفيلم علي سطح كلوريد الفضة

أعطت الشكل (47) للطيف بين اقتراحك لتركيبه هذا المركب.

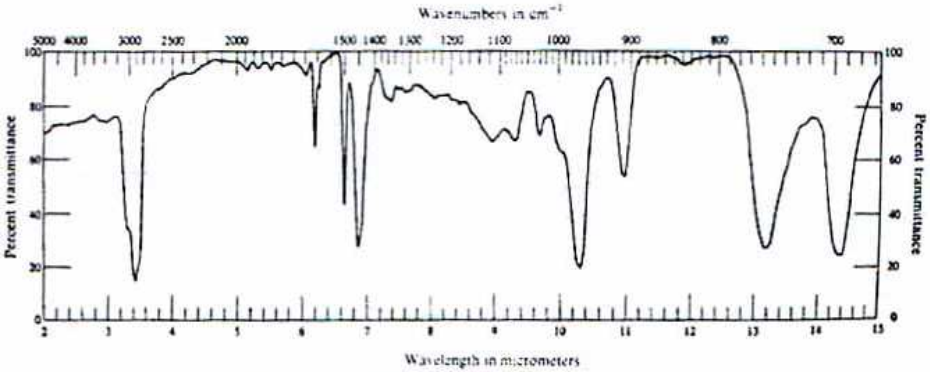


Fig. 10.47 Film deposited from solution.

مثال (48)

مركب له الصيغة البنائية $C_7H_{11}NO$. وجد ليتفاعل مع حامض

كلوريد الفوسفور في ايثير ليعطي اسيتو نيتريل خماسي الحلقي انظر

التفاعل. اختزل للمركب (A) أعطي أمين بالصيغة $C_7H_{13}N$ وأعطي

الشكل الطيفي (48) ما هو المحتمل للمركب والمركب $C_7H_{13}N$ ؟

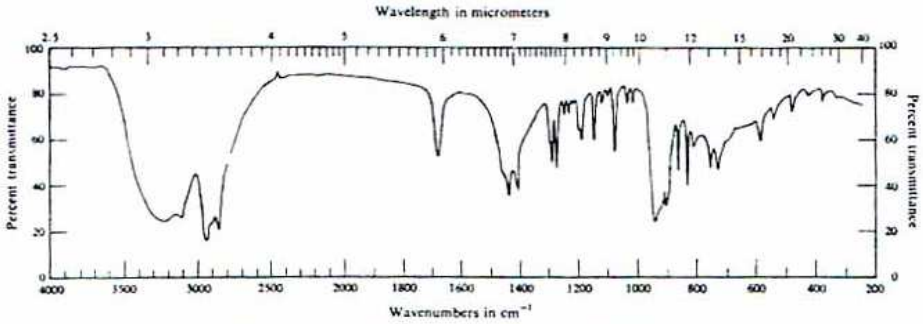
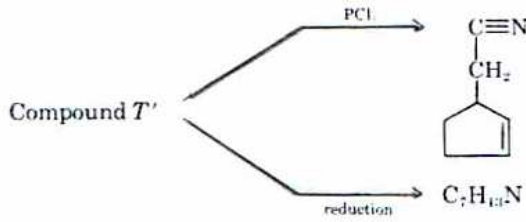


Fig. 10.48 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (49)

مركب (A) له الصيغة البنائية $C_9H_7NO_4$ هذا المركب اختزل حفزيا تحت ضغط ليمتص 5 مكافئ أيدروجين. ولقد اختزل في وجود حديد وحمض ليعطي الصيغة البنائية $C_9H_9NO_2$ وكان له الشكل الطيفي باستخدام بروميد البوتاسيوم (49) فما هو تركيبه هذا المركب بناء على تلك البيانات؟

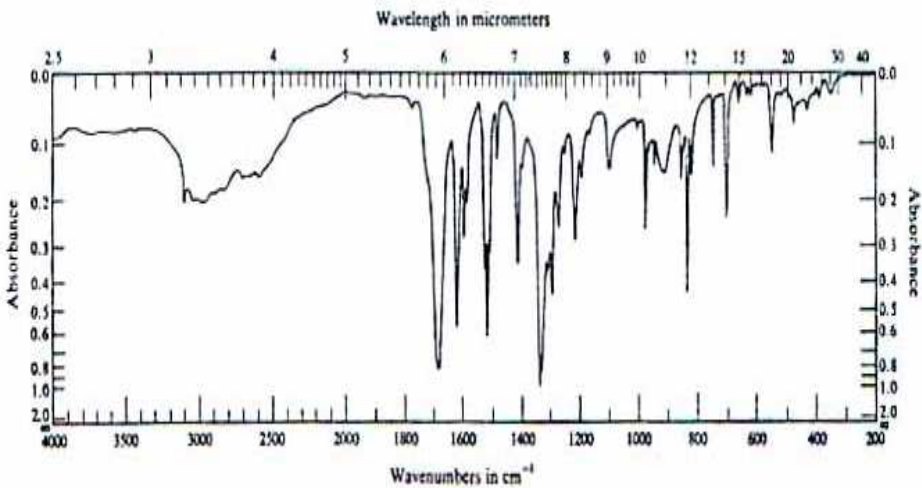


Fig. 10.49 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

مثال (50)

الشكل (50) تم الحصول عليه من المركبات المتوقعة لأي منهم (W, X, Y) والطييف الثاني في الشكل (50B) انظر التفاعل من هذه البيانات التي أعطيت، ما هو التركيب المتوقع للمركبات لها طيف موجود في الشكل (50A)، ؟(B)،

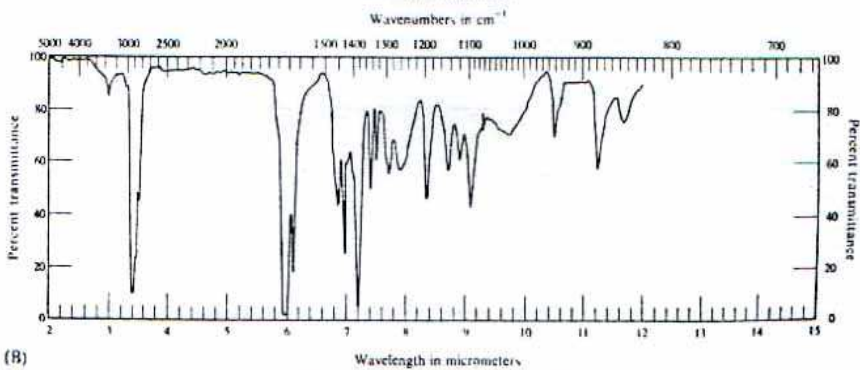
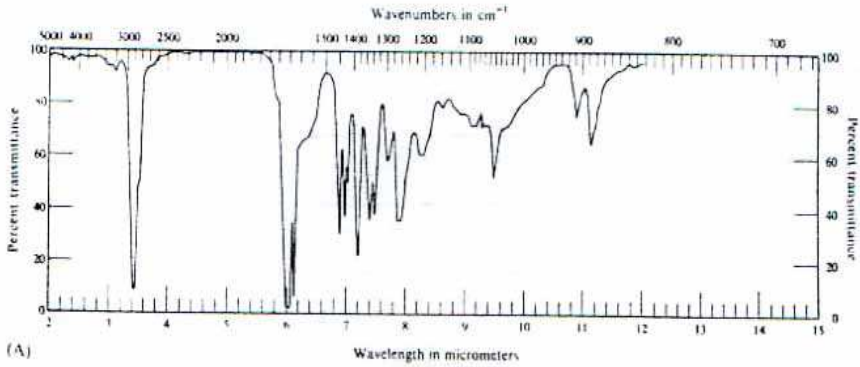
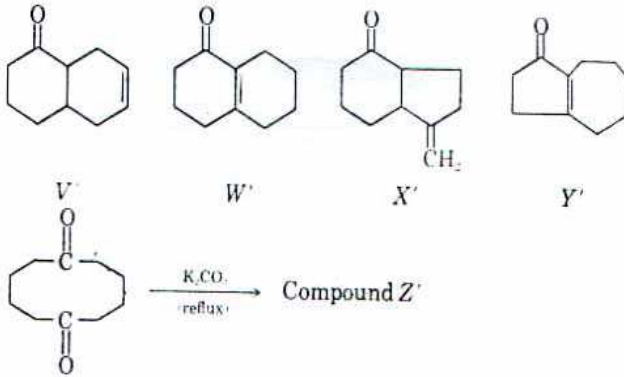


Fig. 10.50 (Courtesy of Sadtler Research Laboratories.)

جداول التحويل الطول الموجي - العدد الموجي

العلاقة

$$\frac{1}{\text{العدد الموجي (Cm}^{-1}\text{)}} = \text{الطول الموجي}$$

والجدول القادم يعطي مقلوب التركيبة للمراجع السهل من 2 وحتى 19.9um أو في 2um واكبر 19.9um ، القيمة يمكن الحصول عليه بالعلاقة البسيطة الآتية :

$$1.0\text{um} = 10.000\text{Cm}^{-1}$$

$$20.\text{um} = 500 \text{Cm}^{-1}$$

$$20.\text{um} = 10000 \times \frac{1}{500} \text{ وهذا يعني أن :}$$

Wavenumber (cm⁻¹)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.0	5000	4975	4950	4926	4902	4878	4854	4831	4808	4785
2.1	4762	4739	4717	4695	4673	4651	4630	4608	4587	4566
2.2	4545	4525	4505	4484	4464	4444	4425	4405	4386	4367
2.3	4348	4329	4310	4292	4274	4255	4237	4219	4202	4184
2.4	4167	4149	4132	4115	4098	4082	4065	4049	4032	4016
2.5	4000	3984	3968	3953	3937	3922	3906	3891	3876	3861
2.6	3846	3831	3817	3802	3788	3774	3759	3745	3731	3717
2.7	3704	3690	3676	3663	3650	3636	3623	3610	3597	3584
2.8	3571	3559	3546	3534	3521	3509	3497	3484	3472	3460
2.9	3448	3436	3425	3413	3401	3390	3378	3367	3356	3344
3.0	3333	3322	3311	3300	3289	3279	3268	3257	3247	3236
3.1	3226	3215	3205	3195	3185	3175	3165	3155	3145	3135
3.2	3125	3115	3106	3096	3086	3077	3067	3058	3049	3040
3.3	3030	3021	3012	3003	2994	2985	2976	2967	2959	2950
3.4	2941	2933	2924	2915	2907	2899	2890	2882	2874	2865
3.5	2857	2849	2841	2833	2825	2817	2809	2801	2793	2786
3.6	2778	2770	2762	2755	2747	2740	2732	2725	2717	2710
3.7	2703	2695	2688	2681	2674	2667	2660	2653	2646	2639
3.8	2632	2625	2618	2611	2604	2597	2591	2584	2577	2571
3.9	2564	2558	2551	2545	2538	2532	2525	2519	2513	2506
4.0	2500	2494	2488	2481	2475	2469	2463	2457	2451	2445
4.1	2439	2433	2427	2421	2415	2410	2404	2398	2392	2387
4.2	2381	2375	2370	2364	2358	2353	2347	2342	2336	2331
4.3	2326	2320	2315	2309	2304	2299	2294	2288	2283	2278
4.4	2273	2268	2262	2257	2252	2247	2242	2237	2232	2227
4.5	2222	2217	2212	2208	2203	2198	2193	2188	2183	2179
4.6	2174	2169	2165	2160	2155	2151	2146	2141	2137	2132
4.7	2128	2123	2119	2114	2110	2105	2101	2096	2092	2088
4.8	2083	2079	2075	2070	2066	2062	2058	2053	2049	2045
4.9	2041	2037	2033	2028	2024	2020	2016	2012	2008	2004
5.0	2000	1996	1992	1988	1984	1980	1976	1972	1969	1965
5.1	1961	1957	1953	1949	1946	1942	1938	1934	1931	1927
5.2	1923	1919	1916	1912	1908	1905	1901	1898	1894	1890
5.3	1887	1883	1880	1876	1873	1869	1866	1862	1859	1855
5.4	1852	1848	1845	1842	1838	1835	1832	1828	1825	1821

		Wavenumber (cm ⁻¹)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.5		1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1789
5.6		1786	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
5.7		1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
5.8		1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
5.9		1695	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669
6.0		1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
6.1		1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
6.2		1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
6.3		1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
6.4		1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
6.5		1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
6.6		1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
6.7		1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
6.8		1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
6.9		1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
7.0		1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
7.1		1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
7.2		1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
7.3		1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
7.4		1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
7.5		1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
7.6		1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
7.7		1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
7.8		1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
7.9		1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252
8.0		1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1238	1236
8.1		1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
8.2		1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
8.3		1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
8.4		1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
8.5		1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
8.6		1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
8.7		1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
8.8		1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
8.9		1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
9.0		1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
9.1		1099	1098	1096	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
9.2		1087	1086	1085	1083	1082	1081	1080	1079	1078	1076
9.3		1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
9.4		1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
9.5		1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
9.6		1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
9.7		1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
9.8		1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
9.9		1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001
10.0		1000.0	999.0	998.0	997.0	996.0	995.0	994.0	993.0	992.1	991.1
10.1		990.1	989.1	988.1	987.2	986.2	985.2	984.3	983.3	982.3	981.4
10.2		980.4	979.4	978.5	977.5	976.6	975.6	974.7	973.7	972.8	971.8
10.3		970.9	969.9	969.0	968.1	967.1	966.2	965.3	964.3	963.4	962.5
10.4		961.5	960.6	959.7	958.8	957.9	956.9	956.0	955.1	954.2	953.3

	Wavenumber (cm ⁻¹)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.5	1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1789
5.6	1786	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
5.7	1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
5.8	1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
5.9	1695	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669
6.0	1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
6.1	1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
6.2	1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
6.3	1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
6.4	1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
6.5	1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
6.6	1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
6.7	1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
6.8	1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
6.9	1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
7.0	1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
7.1	1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
7.2	1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
7.3	1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
7.4	1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
7.5	1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
7.6	1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
7.7	1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
7.8	1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
7.9	1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252
8.0	1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1238	1236
8.1	1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
8.2	1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
8.3	1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
8.4	1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
8.5	1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
8.6	1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
8.7	1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
8.8	1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
8.9	1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
9.0	1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
9.1	1099	1098	1096	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
9.2	1087	1086	1085	1083	1082	1081	1080	1079	1078	1076
9.3	1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
9.4	1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
9.5	1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
9.6	1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
9.7	1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
9.8	1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
9.9	1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001
10.0	1000.0	999.0	998.0	997.0	996.0	995.0	994.0	993.0	992.1	991.1
10.1	990.1	989.1	988.1	987.2	986.2	985.2	984.3	983.3	982.3	981.4
10.2	980.4	979.4	978.5	977.5	976.6	975.6	974.7	973.7	972.8	971.8
10.3	970.9	969.9	969.0	968.1	967.1	966.2	965.3	964.3	963.4	962.5
10.4	961.5	960.6	959.7	958.8	957.9	956.9	956.0	955.1	954.2	953.3

		Wavenumber (cm ⁻¹)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wavelength (μm)	16.0	625.0	624.6	624.2	623.8	623.4	623.1	622.7	622.3	621.9	621.5
	16.1	621.1	620.7	620.3	620.0	619.6	619.2	618.8	618.4	618.0	617.7
	16.2	617.3	616.9	616.5	616.1	615.8	615.4	615.0	614.6	614.3	613.9
	16.3	613.5	613.1	612.7	612.4	612.0	611.6	611.2	610.9	610.5	610.1
	16.4	609.8	609.4	609.0	608.6	608.3	607.9	607.5	607.2	606.8	606.4
	16.5	606.1	605.7	605.3	605.0	604.6	604.2	603.9	603.5	603.1	602.8
	16.6	602.4	602.0	601.7	601.3	601.0	600.6	600.2	599.9	599.5	599.2
	16.7	598.8	598.4	598.1	597.7	597.4	597.0	596.7	596.3	595.9	595.6
	16.8	595.2	594.9	594.5	594.2	593.8	593.5	593.1	592.8	592.4	592.1
	16.9	591.7	591.4	591.0	590.7	590.3	590.0	589.6	589.3	588.9	588.6
Wavelength (μm)	17.0	588.2	587.9	587.5	587.2	586.9	586.5	586.2	585.8	585.5	585.1
	17.1	584.8	584.5	584.1	583.8	583.4	583.1	582.8	582.4	582.1	581.7
	17.2	581.4	581.1	580.7	580.4	580.0	579.7	579.4	579.0	578.7	578.4
	17.3	578.0	577.7	577.4	577.0	576.7	576.4	576.0	575.7	575.4	575.0
	17.4	574.7	574.4	574.1	573.7	573.4	573.1	572.7	572.4	572.1	571.8
	17.5	571.4	571.1	570.8	570.5	570.1	569.8	569.5	569.2	568.8	568.5
	17.6	568.2	567.9	567.5	567.2	566.9	566.6	566.3	565.9	565.6	565.3
	17.7	565.0	564.7	564.3	564.0	563.7	563.4	563.1	562.7	562.4	562.1
	17.8	561.8	561.5	561.2	560.9	560.5	560.2	559.9	559.6	559.3	559.0
	17.9	558.7	558.3	558.0	557.7	557.4	557.1	556.8	556.5	556.2	555.9
Wavelength (μm)	18.0	555.6	555.2	554.9	554.6	554.3	554.0	553.7	553.4	553.1	552.8
	18.1	552.5	552.2	551.9	551.6	551.3	551.0	550.7	550.4	550.1	549.8
	18.2	549.5	549.1	548.8	548.5	548.2	547.9	547.6	547.3	547.0	546.7
	18.3	546.4	546.1	545.9	545.6	545.3	545.0	544.7	544.4	544.1	543.8
	18.4	543.5	543.2	542.9	542.6	542.3	542.0	541.7	541.4	541.1	540.8
	18.5	540.5	540.2	540.0	539.7	539.4	539.1	538.8	538.5	538.2	537.9
	18.6	537.6	537.3	537.1	536.8	536.5	536.2	535.9	535.6	535.3	535.0
	18.7	534.8	534.5	534.2	533.9	533.6	533.3	533.0	532.8	532.5	532.2
	18.8	531.9	531.6	531.3	531.1	530.8	530.5	530.2	529.9	529.7	529.4
	18.9	529.1	528.8	528.5	528.3	528.0	527.7	527.4	527.1	526.9	526.6
Wavelength (μm)	19.0	526.3	526.0	525.8	525.5	525.2	524.9	524.7	524.4	524.1	523.8
	19.1	523.6	523.3	523.0	522.7	522.5	522.2	521.9	521.6	521.4	521.1
	19.2	520.8	520.6	520.3	520.0	519.8	519.5	519.2	518.9	518.7	518.4
	19.3	518.1	517.9	517.6	517.3	517.1	516.8	516.5	516.3	516.0	515.7
	19.4	515.5	515.2	514.9	514.7	514.4	514.1	513.9	513.6	513.3	513.1
	19.5	512.8	512.6	512.3	512.0	511.8	511.5	511.2	511.0	510.7	510.5
	19.6	510.2	509.9	509.7	509.4	509.2	508.9	508.6	508.4	508.1	507.9
	19.7	507.6	507.4	507.1	506.8	506.6	506.3	506.1	505.8	505.6	505.3
	19.8	505.1	504.8	504.5	504.3	504.0	503.8	503.5	503.3	503.0	502.8
	19.9	502.5	502.3	502.0	501.8	501.5	501.3	501.0	500.8	500.5	500.3
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

SUGGESTED READING

- 1- R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 2(1934), 128.
- 2- W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14 (1934), 305.
- 3- G. HERZBERG, *Spectra of diatomic Molecules*. D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1950, PP. 455-459.



طريقة بسيطة لحساب وضع الحزمة المتوترة المترددة بناء على قانون هوك

Simplified method of calculating bond position, for stretching frequencies, based on hooke's, law.

من المعادلة (9) في الباب الثاني تحور للتعبير عن ν التردد في العدد الموجي (Cm^{-1}) μ . كتلة مختزلة لزوج الذرات (المحسوبة من وزن جرام ذري)، K- ثابت القوي بالوحدات 10^{-3} دايين / سم، ويمكن إعادة كتابة المعادلة على النحو :

$$\nu_{\text{Cm}^{-1}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{U}} \quad - 1$$

وبأخذ المعادلة (1) يمكن لنا توقع الموضع للموضع للامتصاص لعدد المجموعات الدالة من هذه الحسابات يستطيع القارئ ملاحظة الكتل للنظام المحققة ولكن ثابت القوي المستخدم يشق تجريبيا بنسبه صحيحة حتى $\pm 5\%$

مثال (1)

احسب المواضع المتوقعة لرباط كلا من C-H ، C-D - في CHCl_3 ، CDCl_3 يمكن حساب كتلة C-H من المعادلة (5) في الباب الثاني :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12.00 \times 1.0}{12.00 + 1.0} = 0.923$$

بنفس الشكل لحساب (C-D)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12.00 \times 2.0}{12.00 + 2} = 1.71$$

ثابت القوي لمركب C-H للاهتزاز المتوتر حوالي 5×10^5 دايين / سم

بالاستبدال للقيم μ ، والتردد للرابطة C-H ، C-D يمكن تعيينها من المعادلة (1) فبالنسبة C-H .

$$v_{C-H} = 1307 \sqrt{\frac{5}{0.923}} = 3042 \text{ Cm}^{-1}$$

وبالنسبة للرباط C-D

$$v_{C-D} = 1307 \sqrt{\frac{5}{1.71}} = 2235 \text{ Cm}^{-1}$$

والأوضاع الملاحظة للامتصاص للتردد C-H في الكلوروفورم، C-D على النحو 2915 Cm^{-1} ، 2256 Cm^{-1} علي الترتيب

مثال (2)

احسب مواضع الامتصاص C = O ، P=S ، والكتل المختزلة لتلك الدوال علي الترتيب 6.86 ، 15.75 علما بان ثابت القوي للدالة C=O 12×10^5 داين/سم ، P=S هي 5×10^5 داين/سم.

$$v_{C=O} = 1307 \sqrt{\frac{12.0}{6.86}} = 1725 \text{ Cm}^{-1}$$

$$v_{P=S} = 1307 \sqrt{\frac{5.0}{15.75}} = 750 \text{ Cm}^{-1}$$

عادة بالنسبة C= O الامتصاص وجد عند 1725 Cm^{-1} وحتى 1680 Cm^{-1} وبالنسبة P=S وجد الامتصاص 750 Cm^{-1} وحتى 600 Cm^{-1}

مثال (3)

احسب موضع الامتصاص H-Cl مستخدما قاعدة Badger. علما بان ثابت القوي للمركب H-Cl (1-5) الكتلة المختزلة 0.073 باستخدام المعادلة (1)

$$v_{H=C} = 1307 \sqrt{\frac{5.1}{0.973}} = 2993 \text{ Cm}^{-1}$$

ولوحظ من التحاليل IR. إنها تقع في المنطقة 2886 Cm^{-1} ، وكما هو ملاحظ الاتفاق في النتائج الحسابية والعملية.

