

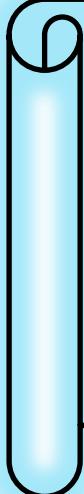
كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : اطیاف ذرية

المحاضرة : الخامسة/نظري / د. باسل

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z Facebook Group

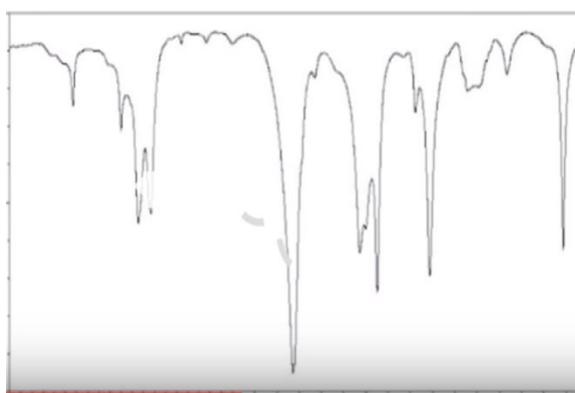
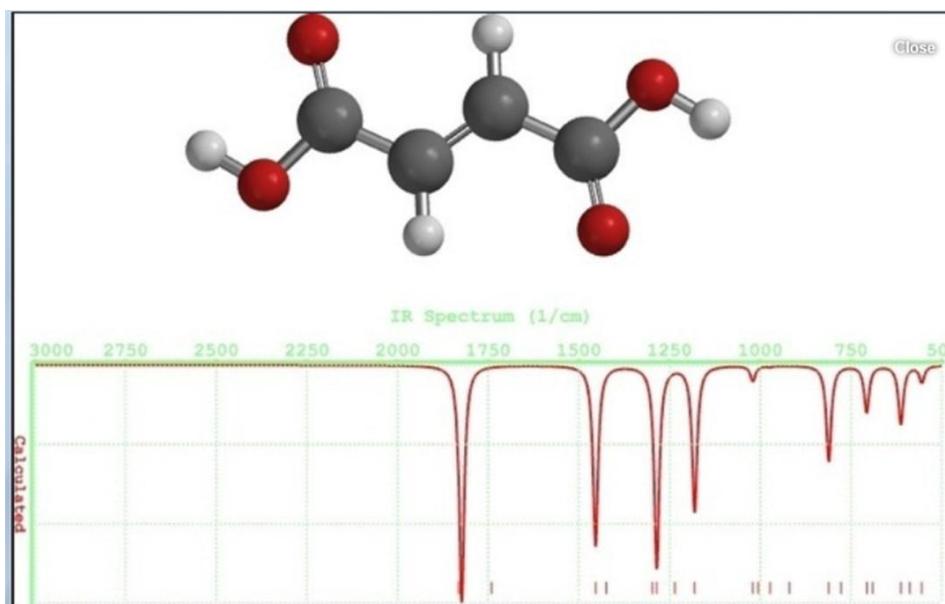
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectroscopy

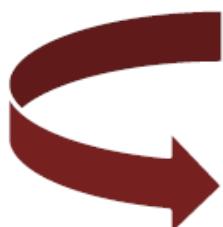


القياسات الطيفية باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectroscopy

- القياسات الطيفية (المطیافية) Spectroscopy تعتمد على التفاعل ما بين جزيئات أو ذرات المادة والإشعاع الكهرومغناطيسي EMR (Electromagnetic Radiation).
- الإشعاع الكهرومغناطيسي يمتد ابتداءً من الأشعة الكونية Cosmic Ray ذات الطاقة العالية جداً جداً، تليها أشعة غاما والتي تمتلك طاقة عالية أيضاً، ثم أشعة X والتي تؤدي إلى تأين المادة بسبب طاقتها العالية، ثم الأشعة فوق البنفسجية بمجاليها القريب والبعيد، ثم الأشعة المرئية والتي تمتد من (380 nm → 780 nm) تقريباً، ثم الأشعة تحت الحمراء والتي تمتد من (0.78 μm → 1000 μm) ميكرومتر، ثم الأشعة الميكروية، وأخيراً الأشعة الراديوية والتي قد يصل طول أمواجه إلى عدة كيلومترات.

ونعلم بأنه عندما تتعرض المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي فإنها تخضع لعدة احتمالات بحسب طاقة هذا الإشعاع:



فإما أن تخضع للانتقال الإلكتروني كما هو الحال عند تعريضها للإشعاع ضمن المجال UV/Vis، حيث تنتقل الإلكترونات السطحية من مداراتها الأساسية Ground State إلى المدار المجاور لها (إلى الحالة المثارة Excited state) نتيجة امتصاص هذه الأمواج وتحصل على طيف للأمتصاص Absorption Spectrum.



وإما أن تخضع للانتقال اهتزازي Vibrational transition عندما تتعرض للأشعة IR ذات الطاقة الأقل من لاـ UV/Vis.



وإما أن تخضع للانتقال دواراني Rotation وذلك باستخدام لاـ NMR في مجال الأمواج الراديوية.

- ويعتبر قياس الامتصاص ضمن مجال لاـ IR من أفضل الطرق المتوفرة لـ تحديد البنية الجزيئية للمادة، وتحديد ذاتية المواد المختلفة.
- ولكنها لا تعتبر حاسمة في تحديد البنية الجزيئية للمادة، وإنما يجب أن تتكامل المعلومات التي نحصل عليها من خلال لاـ IR مع المعلومات التي نحصل عليها من كل من لاـ MS والذي يفيد بتحديد الصيغة الإجمالية للمادة والوزن الجزيئي للمادة، ولاـ NMR والذي يفيد بتحديد البنية الفراغية للمادة.

- عادة ما يعبر عن ν بطول الموجة λ والتي تقدر بالميكرن، أو يعبر عنه بواسطة التواتر المعتمد على العدد الموجي V (مقلوب طول الموجة) والذي يقدر ب cm^{-1} .
- وغالباً ما نستخدم العدد الموجي عند الحديث عن IR حيث:

$$V' = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

- لكننا نعلم بأن: $1\text{cm} = 10^4 \mu\text{m}$ ومنه

$$10^{-4}\text{cm} = 1\mu\text{m} \quad \text{منستنتج}$$

- وبالتالي وباعتبار أن أطوال الأمواج ضمن مجال IR تكون مقدرة بالميكرومتر فيمكن حساب العدد الموجي من العلاقة:

$$V_{(\text{cm}^{-1})} = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m}) \times 10^{-4}} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$

مثال: بفرض لدينا شعاع كهرومغناطيسي بطول موجة $5 \mu\text{m}$
فاحسب العدد الموجي الخاص بهذا الشعاع:

$$\begin{aligned} \lambda &= 5\mu\text{m} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ \rightarrow V' &= \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1}{5 \times 10^{-4}} = \frac{10^4}{5} = 2000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

يتناصف العدد الموجي عكساً مع طول الموجة،
وطرداً مع التواتر وطرداً مع الطاقة.

تصنيف طيف الأشعة تحت الحمراء

ينقسم طيف الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق رئيسية:

منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة :Near IR Region

أي ما يقابل $12800 \rightarrow 4000 \text{ cm}^{-1}$ من العدد الموجي	التي تمتد ب المجال طول موجة ميكرومتر $0.78 \rightarrow 2.5$
--	---

منطقة الأشعة تحت الحمراء الأساسية أو المتوسطة :Mid (Fundamental) IR Region

أي ما يقابل $4000 \rightarrow 200 \text{ cm}^{-1}$ من العدد الموجي	التي تمتد ب المجال طول موجة ميكرومتر $2.5 \rightarrow 50$
--	---

منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR region

أي ما يقابل $200 \rightarrow 10 \text{ cm}^{-1}$ من العدد الموجي	والتي تمتد ب المجال طول موجة ميكرومتر $50 \rightarrow 1000$
--	---

- نلاحظ أنَّ معظم الأجهزة المتوفرة تجاريًّا تعطي مجال طول موجة $15 \mu\text{m} \rightarrow 2.5 \text{ cm}^{-1}$ فقط أي ما يعادل $667 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 4000$ من العدد الموجي وبالتالي تكون منطقة الأشعة تحت الحمراء الأساسية هي المستخدمة في القياسات ضمن أجهزة IR.
- وتشتمل منطقة IR الأساسية للحصول على معلومات كمية وكيفية حول المجموعات الوظيفية والبنية الجزيئية للمادة، حيث يمكن للمجموعات الوظيفية أن تهتز عند أعداد موجية معينة مما يدل على وجودها.
- وتسمى المنطقة التي تتراوح ضمن مجال العدد الموجي $1500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 4000$ بمنطقة تشخيص المجموعات الوظيفية (منطقة تواتر المجموعات).

Group Frequency Region

حيث يمكن ضمن هذا المجال معرفة المجموعات الوظيفية التابعة لكل قمة من القمم

- بينما تسمى المنطقة التي تتراوح ضمن مجال العدد الموجي $1500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 667 \text{ cm}^{-1}$ بمنطقة البصمات Fingerprint وهي خاصة بكل مركب حيث لا يمكن أن يتتشابه مركبان لهما بنية كيميائية مختلفة بنفس طيف IR ضمن هذه المنطقة ما عدا المتصاوغات الضوئية Optical isomers، والبوليميرات عالية الوزن الجزيئي حيث لا يمكن تمييزها بواسطة الأجهزة المتوفرة.

ملاحظات :

1. يمكن استخدام طيف IR في حالات نادرة جداً من أجل التحليل الكمي، حيث ينطبق قانون لامبير بير ضمن هذا المجال نظراً لأننا نقوم بقياس الامتصاص.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

2. تعتبر حساسية التحليل الكمي ضمن طيف IR أقل من حساسية UV/Vis نظراً لأن طاقة إشعاع IR أقل، حيث يجب أن يكون تركيز العينات أكبر من 1% لكي نتمكن من قياسها ضمن هذا المجال (أي أن العينات التي يكون تركيزها أقل من 1% لا يمكن فحصها ضمن مجال IR).

3. أكد متذكرين أن حساسية القياسات ضمن IR تصل إلى 10^{-6} g وسنجد لاحقاً أن الحساسية ضمن مقياس التألق قد تصل إلى أقل من 10^{-9} g .

نظرية امتصاص الأشعة تحت الحمراء Theory of IR Absorption

- لكي يتمكن أي مركب من امتصاص الأشعة تحت الحمراء لابد له من امتلاك عزم ثالبي القطب dipole moment (أي تفاوت في قطبية الذرات).

نعلم بأن كل ذرة تختلف عن الأخرى بمقدار الكهرسلبية، وبالتالي عندما ترتبط ذرتان مختلفتان برابطة تشاركية Covalent Bond يتولد بينهما عزم ثنائي القطب نتيجة اختلاف الكهرسلبية بين هاتين الذرتين، وكلما كان الفرق في الكهرسلبية أكبر كلما كان العزم ثنائي القطب كبيراً.

ويمكن حساب العزم ثنائي القطب من العلاقة:

$$\mu = q \times r$$

μ	q	R
العزم ثنائي القطب	كمية الشحنة الكهربائية	المسافة بين كل من القطبين السالب والموجب في الجزيء

- وبالتالي فلا يمكن للذرات الأحادية مثل الهيليوم He من إبداء أي امتصاص لأشعة تحت الحمراء ولا يمكن للذرات القطبية المتجانسة مثل: O₂, H₂, N₂ من امتصاص الأشعة تحت الحمراء نظراً لأنها لا تمتلك عزماً ثنائياً للقطب.

1) أن تمتلك أشعة IR كمية كافية من الطاقة لإحداث انتقال اهتزازي ضمن الجزيء.

نقول عن المادة

بأنها

تمتص

الأشعة

تحت

الحرماء إذا

تحقق لدينا

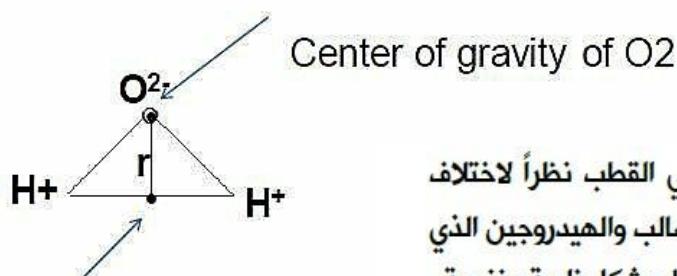
الشيطان

التاليان:

2) أن يسبب هذا الانتقال الاهتزازي تغييراً في العزم ثنائي القطب للمركب: وعند هذه الحالة نقول بأن هناك تأثير Interaction بين المادة وشعاع IR ونسمى الاهتزاز الأساسي للجزيء Fundamental Vibration باهتزاز الأشعة تحت الحمراء الفعال IR Active Vibration كما هو الحال في جزيء الماء وجزيء HCl.

إن لم يحصل تغير في العزم ثنائي القطب ضمن المركب: فنقول بأنه لا يحصل امتصاص لأشعة IR ويسمى الاهتزاز الحاصل بالاهتزاز غير الفعال Inactive Vibration كما هو الحال في: الأوكسجين (O-O) أو الهيدروجين (H-H) أو النيتروجين (N-N).

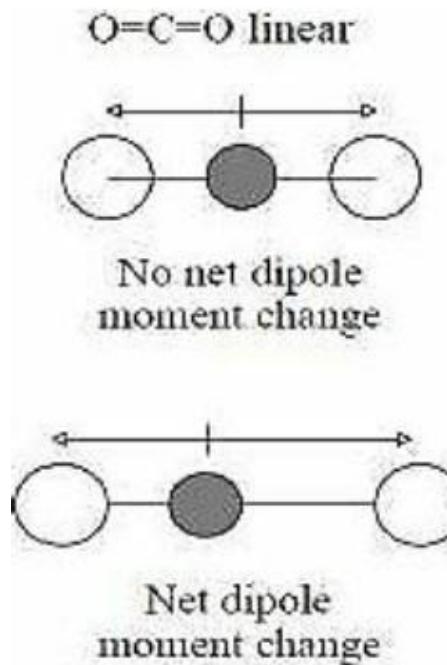
مثال (١):



Center of gravity of H₂

- إذا أمعنا النظر في جزيء الماء نلاحظ امتلاكه لعزم ثنائي القطب نظراً لاختلاف الكهرسلبية الشديد بين الأوكسجين الذي يمثل القطب السالب والهيدروجين الذي يمثل القطب الموجب، فضلاً عن التوضع الفراغي لجزيء الماء بشكل زاوية منفرجة.
- وعندما يتعرض جزيء الماء لأشعة IR فإنه يخضع لاهتزازات تؤدي إلى تغير في المسافة بين القطبين $r \leftarrow$ وبالتالي إلى تغير في العزم ثنائي القطب. \leftarrow وبالتالي نقول أن الماء قد امتص أشعة IR.

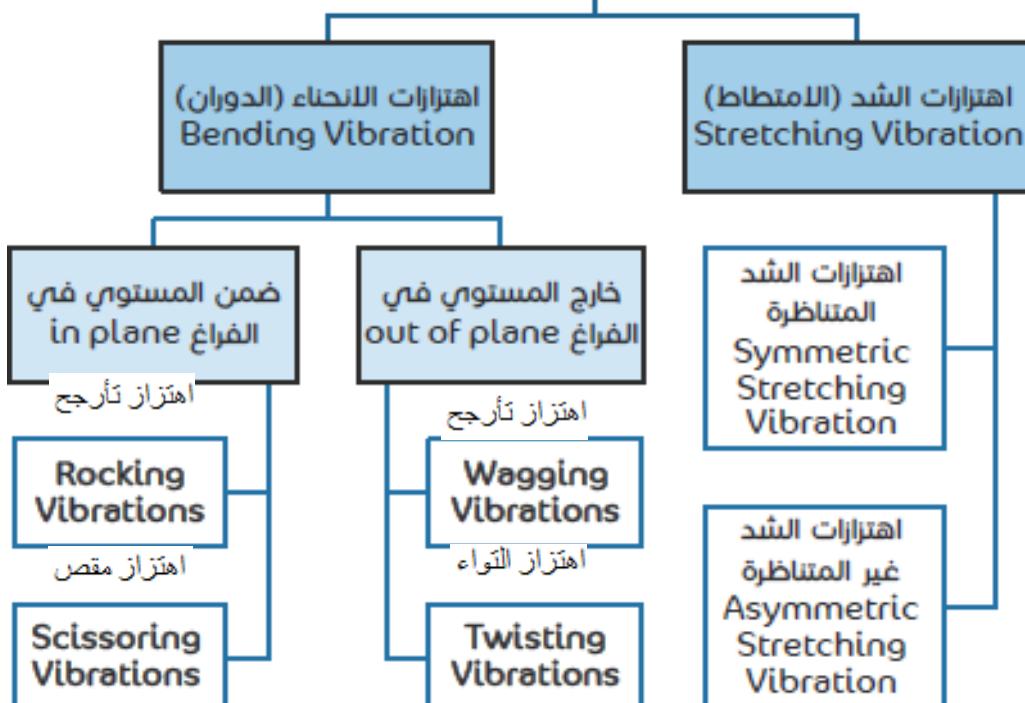
مثال (2):



- نلاحظ بأن جزيء CO₂ عبارة عن جزيء خطى متاجنس، وتكون محصلة العزم ثنائى القطب فيه مساوية للصفر.
- وعندما يتعرض لأشعة IR نلاحظ تغيراً في طول الروابط: بحيث تصبح إحداها أطول من الأخرى ← مما يؤدي لتغيير العزم ثنائى القطب ← وبالتالي نقول بأن الماده قد امتصت أشعة IR وأن الاهتزازات الناتجة هي اهتزازات فعالة IR Active Vibration.

الأنواع المتعددة للاهتزازات

تقسم الحركات الإهتزازية الفعالة للأشعة تحت الحمراء في الجزيء إلى 6 اهتزازات منطوية تحت قسمين رئيسيين هما:



ولكي تتمتع مجموعة وظيفية ما بكل نوعي الاهتزازات السابقة (شد وانحناء) فيجب أن تحتوي على ثلاثة ذرات أو أكثر اثنان منها متماثلان.

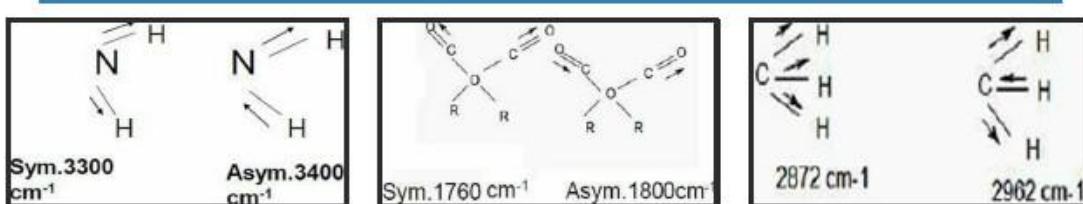
أولاً: اهتزازات الشد (الامتطاط)

- ويلاحظ في هذا النوع من الاهتزازات بأن الاهتزاز يتم على شكل تغير في طول الرابطة ضمن الجزيء (إما زيادة أو نقصان) ويطلب هذا النوع من الاهتزازات طاقة أكبر من اهتزازات الانحناء حيث نشاهد هذه الاهتزازات ضمن المجال $\rightarrow 4000$ 1250 cm^{-1} ويتم تقسيم هذه الاهتزازات إلى نوعين:



دائماً ما تحتاج اهتزازات الشد غير المتناظرة لطاقة أكبر بقليل من اهتزازات الشد المتناظرة (عدد موجي أكبر)

أمثلة عن اهتزازات الشد:



مجموعة الأمين
الأولي $-\text{NH}_2$

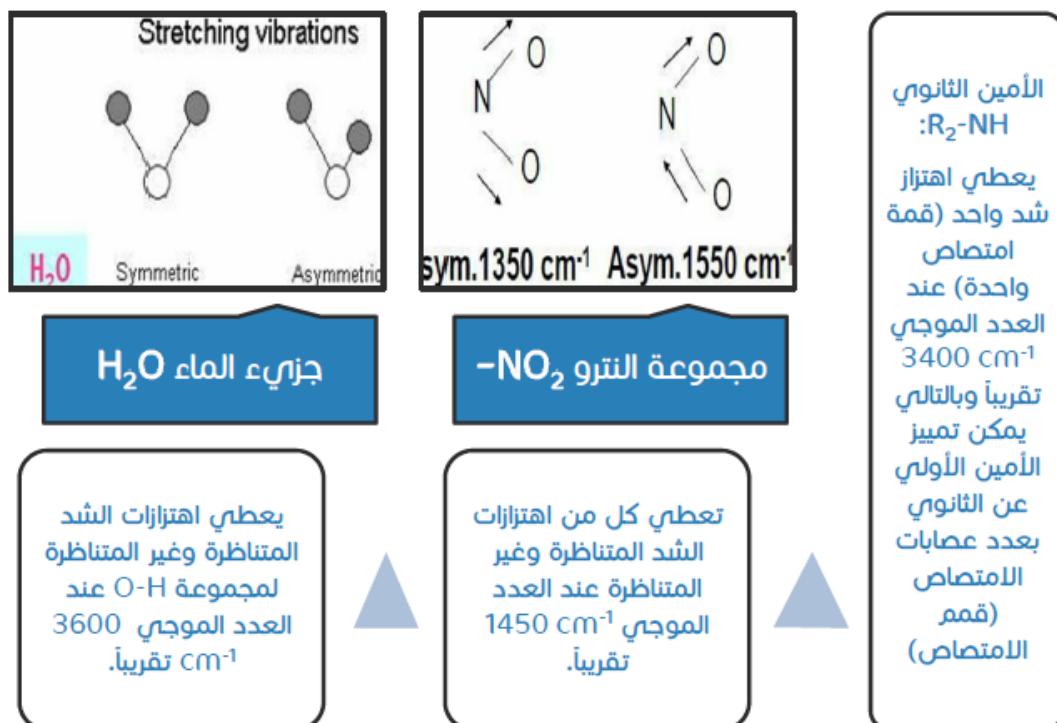
ونلاحظ بأنها تهتز بكل من اهتزازي الشد المتناظر وغير المتناظر عند العدد الموجي 3400 cm^{-1} تقريباً

Anhydride

نلاحظ احتواء هذه الجزيئة على الوظائف الكيتونية والتي تعطي اهتزازات شد متناظرة وغير متناظرة عند العدد الموجي 1750 cm^{-1} تقريباً

مجموعة الميثيل
 $-\text{CH}_3$

والتي تعطي كل من اهتزازات الشد المتناظرة وغير المتناظرة عند العدد الموجي 3000 cm^{-1} تقريباً



نقول بأن اهتزازات الشد الخاصة بالرابط H-C تكون تقريباً عند العدد الموجي 3000 cm⁻¹ مع التأكيد على أن اهتزازات الشد غير المتناظرة تكون عند عدد موجي أكبر من اهتزازات الشد المتناظرة.

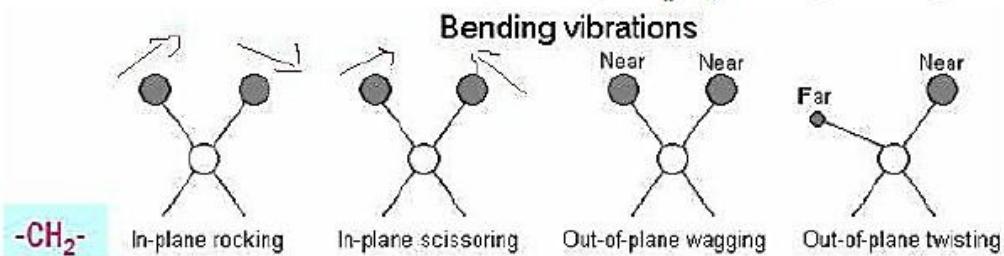
اهتزازات الشد غير متناظرة تتطلب عدداً موجياً أكبر من المتناظرة.

تدعى جميع الاهتزازات السابقة بالاهتزازات الأساسية

Fundamental IR vibration

ثانياً: اهتزازات الانحناء (الدوران)

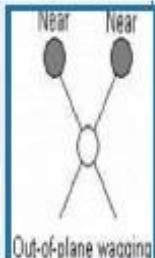
ويتمثل هذا النوع من الاهتزازات بتغيير في زاوية الرابطة، ويطلب هذا النوع من الاهتزازات طاقة أقل من الطاقة اللازمة لإجراء اهتزازات الشد، حيث تتم اهتزازات الانحناء عند العدد الموجي $1400 \rightarrow 667 \text{ cm}^{-1}$ (أي أنها تتم ضمن منطقة البصمات) وتقسم هذه الاهتزازات إلى أربعة أنواع يقع اثنان منها ضمن المستوى في الفراغ (in plane) ويعقب إثنان خارج المستوى في الفراغ (out of plane):



Out of Plane

Wagging vibrations :

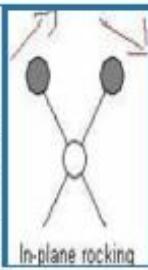
وفي هذا النوع تهتز الرابطتان بنفس الاتجاه ولكن خارج المستوى في الفراغ



In Plane

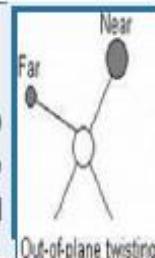
Rocking vibrations :

في هذا النوع من الاهتزازات تهتز الرابطتان بنفس الاتجاه ضمن نفس المستوى في الفراغ



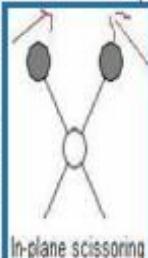
Twisting vibrations :

وفي هذا النوع تهتز الرابطتان بجهتين متعاكستان ولكن خارج المستوى في الفراغ



Scissoring vibrations :

وفي هذا النوع من الاهتزازات تهتز الرابطتان بجهتين متعاكستان ضمن المستوى في الفراغ



العدد النظري للاهتزازات الأساسية

Theoretical number of fundamental vibrations

- يمكن التنبؤ نظرياً بعدد الاهتزازات الأساسية التي تخضع لها أي مجموعة وظيفية وذلك بالاعتماد على بنيتها الفراغية.

حيث نلاحظ إحدى الحالتين التاليتين:

في حال كان الجزيء خطياً (لا يمتلك زوايا بين روابطه) مثل CO_2

فنجد أنه يمتلك ثلاثة درجات حرية للحركة الانتقالية

ودرجتي حرية للحركة الدورانية (ضمن المستويات x,y,z)

يكون عدد الاهتزازات النظرية لجزيء خططي يحوي على 6 ذرة هو:
 $3n-5$

حيث أن العدد 5 يعبر عن عدد درجات الحرية التي يتمتع بها المركب، وفي حالة CO_2 نجد أنه يبدي 4 اهتزازات نظرياً.

في حال كان الجزيء غير خططي مثل الماء H_2O

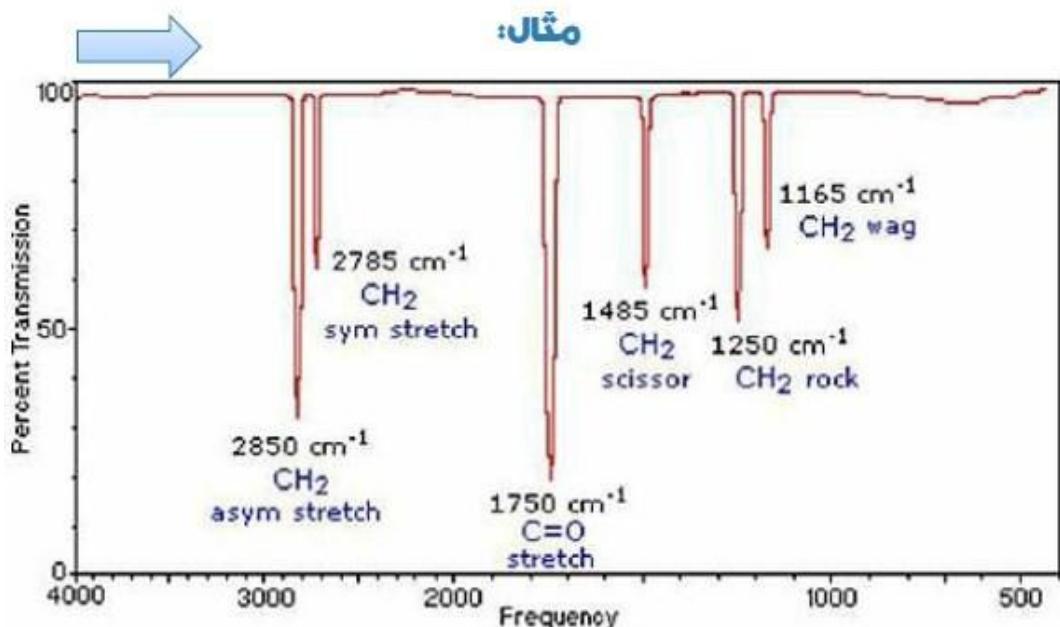
فنجد بأنه يمتلك ثلاثة درجات حرية للحركة الانتقالية في الفراغ (ضمن المستويات x,y,z)

وثلاث درجات حرية للحركة الدورانية

يكون عدد الاهتزازات النظرية لجزيء غير خططي يحوي على 6 ذرة هو:
 $3n-6$

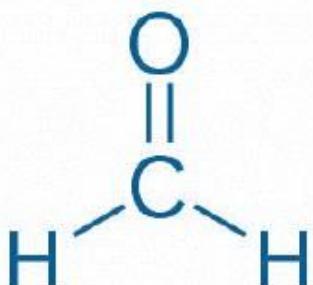
حيث أن العدد 6 يعبر عن عدد درجات الحرية التي يتمتع بها المركب، وفي حالة الماء نجد أنه يبدي 3 اهتزازات أساسية.

أما في حالة HCl فنجد أنه يبدي اهتزازاً واحداً فقط هو اهتزاز شد.



يعبر الشكل التالي عن:

طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للفورم الدهي في حالته الغازية.



حيث نلاحظ أن الفورم الدهي مركب غير خطى.

← يكون عدد الاهتزازات النظرية الخاصة به هو:

$$.3n-6 = (3 \times 4) - 6 = 6 \text{ Vibration}$$

وهو ما نشاهد ضمن هذا الطيف.

- فإذا بدأنا بقراءة هذا الطيف من اليسار إلى اليمين نجد بأن أول قمة هي قمة اهتزاز الشد غير المتناظر للمجموعة $\text{C}-\text{H}$.
- تليها قمة اهتزاز الشد المتناظر عند حوالي 3000 cm^{-1} تقريباً.
- ثم نشاهد قمة اهتزاز الشد الخاصة بالوظيفة الألديهيّة $\text{C}=\text{O}$ عند حوالي 1750 cm^{-1} تقريباً، ونلاحظ بأنها قمة حادة قوية (قريبة من محور السينات).
- ثم نشاهد 3 اهتزازات انحناء ضمن منطقة البصمات.

ملاحظات:

يعبر محور السينات ضمن الطيف عن التواتر والذي يعبر عنه: إما بالعدد الموجي أو بطول الموجة، في حين يعبر محور العينات عن النفاد المئوي.

نلاحظ بأن طيف IR مقلوب لأننا نقوم بقياس النسبة المئوية للنفاذ، على عكس UV/Vis والذي قمنا فيه بقياس الامتصاص.

نلاحظ بأن اهتزازات الانحناء تمت ضمن منطقة البصمات، ويعتبر تفسير هذه الاهتزازات صعباً جداً لذلك نلجأ دائماً إلى تفسير اهتزازات الشد ضمن منطقة المجموعات لمعرفة المجموعات الوظيفية التي لدينا.

يمكن الاستفادة من منطقة البصمات في التحليل الكيفي، وذلك بالمقارنة مع طيف لمادة عيارية أو بالاعتماد على المكتبة الإلكترونية الملحوظة بالجهاز.

نلاحظ بأن اهتزازات الشد الخاصة بالمجموعة CH في المركبات العطرية تعطي عصابات امتصاص متوسطة إلى ضعيفة، في حين تكون اهتزازات الانحناء التابعة للمجموعة C-H في المركبات العطرية ذات عصابات امتصاص قوية وخاصة اهتزازات الانحناء الواقعة خارج المستوى.

فحص طيف الأشعة تحت الحمراء

- يعرف الجهاز الذي يقيس طيف IR بمقاييس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer، والذي يقوم بقياس الامتصاص مقابل طول الموجة λ أو العدد الموجي V ، ولكنه يمثل عملياً العلاقة النسبية المئوية للنفاذ $T\%$ مقابل طول الموجة أو العدد الموجي.
- ويسمى الطيف الناتج بطيف IR للمركب IR Spectrum of the Compound.

يفيد الطيف بتحديد:

Intensity of the Peak
شدة الامتصاص فيما إذا كانت عصابة الامتصاص قوية (s)
أو متوسطة (m)
أو ضعيفة (w)

شكل القمة
Shape of the Peak
حادية أو عريضة

موقع الامتصاص
Position
(تحديد العدد الموجي المقابل للاهتزاز الفعال)

- وتعرف شدة امتصاص العصابات Intensity of Absorption Bound بأنها:

قياس احتمالية اهتزاز الجزيء وذلك اعتماداً على مدى تغير العزم ثانوي القطب.

- تم اللجوء إلى وصف قمم الامتصاص (عصابات الامتصاص) بكونها قوية أو متوسطة أو ضعيفة بدلاً من الاعتماد على قيمة ثابتة الامتصاص المولية (كما هو الحال في IR UV/Vis) لعدة أسباب هي كالتالي:

- تكون شدة الامتصاص بالاهتزاز بالـ IR أقل بمرتين إلى ثلاثة مرات من الامتصاص بالانتقالات الإلكترونية باستخدام الـ UV/Vis.
- تكون طاقة شعاع الـ IR منخفضة مقارنة مع شعاع الـ UV/Vis.
- تتأثر شدة الامتصاص بمقاييس الطيف الضوئي بالـ IR باختلاف عرض الشقوق Slits بين الأجهزة المختلفة وبالتالي فإن قيمة ϵ ستختلف من جهاز إلى آخر، حيث أنها تختلف باختلاف عرض عصابة الامتصاص (قمة الامتصاص) وعرض شقوق الجهاز.
- وجد بعض العلماء عندما حسبوا قيمة ثابتة الامتصاص المولية ϵ لبعض المركبات بأنها صغيرة جداً لا تتجاوز الـ 1000 فضلاً عن تغيرها من جهاز لأخر فلا يمكن الاستفادة منها في التحاليل الكيفية أو الكمية على عكس ثابتة الامتصاص المولية ضمن UV/Vis والتي قد تصل إلى عشرات الآلاف مما يكسبها حساسية عالية جداً.

- $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$ وجد بأن الامتصاصية المولية ϵ التابعة لاهتزاز الشد الخاص بالمجموعة $-C = C-$ ضمن المركب التالي، لا تتجاوز القيمة (5).
 - كما أن الروابط ($C = N$ ، $C - C$ ، $C - H$) لم تكن أفضل حالاً حيث وجد بأن عصابات الامتصاص الخاصة بها ضعيفة.
 - أما المجموعات عالية القطبية مثل ($Si - O$ ، $C - Cl$ ، $C - F$ ، $C = O$) التي تميل لإعطاء عصابات امتصاص ذات شدة عالية، فكانت الامتصاصية المولية ϵ تتراوح ضمن المجال (1000 → 100) أي قليلة جداً.
- وبالتالي وبناء على ما سبق فإننا نعتقد على كل من موضع وشكل وشدة القمة لكي نتمكن من تحديد المجموعة الوظيفية الخاصة بهذه القمة.**

مثال 2

- كالمثال السابق نجد أن المجموعتين الأمينية والهيدروكسيلية تمتلكان نفس توادر الامتصاص (الموضع) ⇔ نجأ إلى شكل وشدة القمة.
- حيث أن مجموعة الهيدروكسيل OH تبدى قمة امتصاص واحدة ذات شدة عالية وشكل عريض عند العدد الموجي cm^{-1} 3200 → 3650 في حين أن الأمين الأولي NH_2 يبدى قمتين امتصاص حادتين وذات شدة منخفضة عند العدد الموجي cm^{-1} 3300 → 3500. أما الأمين الثاني $N - H$ فإنه يبدى قمة امتصاص واحدة حادة ذات شدة منخفضة عند العدد الموجي $.3500 \rightarrow 3300 \text{ cm}^{-1}$.

مثال 1

- نجد أن المجموعة الكيتونية $C = O$ تبدى قمة امتصاص عند العدد الموجي cm^{-1} 1630 → 1750، ولكن نجد من الممكن أن يختلط الأمر علينا مع المجموعة $C = C$ ، والتي تبدى قمة الامتصاص تبعاتها عند عدد موجي cm^{-1} 1680 → 1620 (يعني نفس المكان تقريباً).
- لذلك نلجأ في هذه الحالة إلى شكل وشدة القمة، حيث نجد أن الوظيفة الكيتونية تمتلك قمة امتصاص قوية وحادة ومميزة، في حين أن المجموعة ($C = C$) تتمتع بقمة امتصاص ذات شدة ضعيفة.

نلاحظ من الأمثلة السابقة بأننا استخدمنا مجالاً للعدد الموجي وذلك لأن مكان الاهتزاز يتأثر باختلاف العوامل المحيطة سواء درجة الحرارة أو المجموعات المجاورة والتي تسبب زيادة أو نقصان في العدد الموجي للاهتزاز.

العوامل التي تؤثر على تواتر الامتصاص (اهتزاز الروابط) Factors Influencing Absorption Frequency

1. كتل الذرات المعتصلة : Mass of Attached Atoms

يتناقص العدد الموجي بزيادة الكتل الذرية (علاقة عكسية) حيث نلاحظ هذا من خلال الأمثلة التالية:

العدد الموجي	الوزن الذري	المجموعة
3000 cm^{-1}	$1 + 12$	C - H
1200 cm^{-1}	$12 + 12$	C - C
1100 cm^{-1}	$16 + 12$	C - O
750 cm^{-1}	$35.5 + 12$	C - Cl
600 cm^{-1}	$80 + 12$	C - Br
500 cm^{-1}	$127 + 12$	C - I

2. قوة الرابطة الكيميائية : Strength of Chemical Bond

يزداد العدد الموجي بزيادة قوة الرابطة (علاقة طردية) كما نلاحظ من الجدول التالي:

العدد الموجي	قوة الرابطة	المجموعة
1200 cm^{-1}	رابطة σ قوية	$C - C$
1650 cm^{-1}	رابطة σ قوية + رابطة π ضعيفة	$C = C$
2150 cm^{-1}	رابطة σ قوية + 2 رابطة π ضعيفة	$C \equiv C$

3. الحالة الفيزيائية للمادة:

نلاحظ بأن تغير الحالة الفيزيائية للمادة يؤثر على عرض أو حدة عصابات الامتصاص (القمم) على الشكل التالي:



إذا كانت المادة في الحالة الغازية:
نلاحظ هنا حرية حركة كبيرة بكل من الدوران والاهتزاز وذلك بسبب ابعاد جزيئات الغاز عن بعضها البعض وبالتالي لا يحدث تداخل كبير بين الجزيئات المتجاورة مما يؤدي إلى ظهور عصابة امتصاص (قمم) عريضة بشكل أكبر من الحالة السائلة.

إذا كانت المادة في الحالة السائلة:
فبالناظر بهذه الحالة بأن جزيئات المادة تكون قريبة من بعضها البعض بشكل أكبر من الحالة الغازية ولكنها تحافظ على حرية حركتها الاهتزازية والدورانية ولكن بشكل أقل من الحالة الغازية مما يؤدي إلى ظهور عصابة امتصاص ضيقة نسبياً.
وتكون الحالة السائلة هي المفضلة في القياسات نظراً لسهولة تفسير الأطيف الناتجة عن المواد ضمن هذه الحالة.

إذا كانت المادة في الحالة الصلبة:
نلاحظ ضمن هذه الحالة تماسك جزيئات المادة مع بعضها بشكل كبير مما يحد بشكل كبير من الحركة الاهتزازية والدورانية
وتشتمل أطيف المواد الصلبة في تحديد بنية المواد الجديدة وفي التحليل الكيفي للمواد القديمة، ولكننا نلاحظ حالتين للمواد الصلبة:

في حال كان الجزيء خشنأً Rigid
(بالغالب ذو وزن جزيئي مرتفع)

تظهر العصابة بشكل أكثر حدة، بسبب:

عدم مقدرة الجزيء على التحرك بحركة دورانية (أو يتمتع بحركة دورانية صغيرة جداً)

Flexible في حال كان الجزيء مرنة
(بالغالب ذو وزن جزيئي منخفض)

فتظهر عصابة الامتصاص بشكل حاد نسبياً

حيث تكون حركته قريبة من حركة الجزيئات في الحالة السائلة.

4. تأثير درجة الحرارة:

ويكون تأثيرها بسيطاً على حدة وعرض عصابة الامتصاص، حيث أن تأثيرها يختلف باختلاف حالة المادة فنميز ثلاثة حالات:

في الحالة الصلبة:

- فإن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى نقصان حدة عصابة الامتصاص وتخفيف درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حدة عصابة الامتصاص بسبب نقصان اهتزاز الجزيئات.

في الحالة السائلة:

- فإن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حدة عصابة الامتصاص نظراً لزيادة التداخل بين الجزيئات (عكس الحالة الغازية).

في الحالة الغازية:

- فإن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة عرض عصابة الامتصاص وذلك بسبب ابعاد جزيئات المادة عن بعضها البعض (نقصان التدخلات) وزيادة اهتزاز الجزيئات.

5. تأثير زاوية الرابطة :Ring Strain Effect

و سندرس تأثير تغير زاوية الرابطة على اهتزازات الشد التابعة لكل من المجموعتين



Hydrocarbon	Bond Angle	$C = C$ st-vib	C-H st-Vib
Cyclohexene	120	1646 cm ⁻¹	3017 cm ⁻¹
Cyclopentene	110	1611 cm ⁻¹	3045 cm ⁻¹
Cyclobutene	94	1520 cm ⁻¹	3070 cm ⁻¹

نلاحظ من الجدول السابق بأنه:

يتناقص اهتزاز الشد الخاص بالرابطة $C = C$ بتناقص الزاوية (علاقة طردية).

يزداد اهتزاز الشد الخاص بالرابطة C-H بتناقص الزاوية (علاقة عكسية).

ملاحظة: كلما قلت الزاوية ضمن الجزيء يزداد الضغط ضمهن strain .
عبارة أخرى يتناقص اهتزاز الشد الخاص بالرابطة $C = C$ بزيادة ال strain
ويزداد اهتزاز الشد الخاص بالرابطة H - C بزيادة ال strain

6. التداخل الاهتزازي (Interaction)

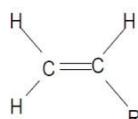
ويتجلى هذا النوع من التداخلات ضمن شكلين أساسيين:

تداخل بين اهتزازات الشد:

- حيث نلاحظ حدوث تداخل قوي بين اهتزازات الشد عندما توجد ذرة مشتركة بين رابطتي الاهتزاز:
- فعلى سبيل المثال: يحدث تداخل بين اهتزاز الشد الخاص بالرابطة C-OH وبين اهتزاز الشد الخاص بالرابطة C-NH وذلك ضمن المركب HO - C - NH.
- ملاحظة: لا يحدث هذا النوع من التداخل بين المجموعات التي يفصل بينها رابطتين أو أكثر.

تداخل بين اهتزاز الشد واهتزاز الانحناء:

- فعلى سبيل المثال نلاحظ ضمن الجزيء أدناه حدوث هذا النوع من التداخلات:
- حيث يحدث تداخل بين اهتزاز الشد الخاص بالرابطة $(C = C)$ وذلك بنسبة %60، وبين اهتزاز الانحناء الخاص بروابط ال (C-H) وذلك بنسبة %40 مما يؤدي إلى حدوث انزياح موجب بالتوازي (نحو عدد موجي أكبر).



7. التأثيرات الكهربائية :Electrical Effects

تعتمد قيمة العدد الموجي على التأثيرات الكهربائية

والتي تجلی بنوعين رئيسيين:

الطنين :Resonance

الترافق Conjugation
(تناوب الروابط المضاعفة والأحادية):

هو ظاهرة ميكانيكية كواントومية تجلی بانتقال الإلكترونات ضمن المجموعة من الذرة المانحة للإلكترونات إلى الذرة الساحبة للإلكترونات، بحيث تحمل إحدى الذرتين شحنة موجبة جزئية بينما تحمل الأخرى شحنة سالبة جزئية (وبالتالي تزداد القطبية وتزداد شدة تواتر الامتصاص) وذلك بهدف تخفيض طاقة الجملة واستقرار البنية الجزيئية بهذا الشكل.

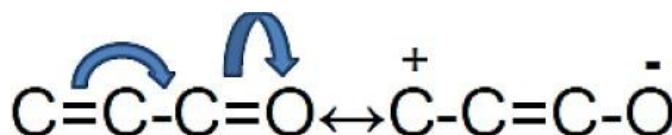
فبالعودة إلى مثال الترافق لكل من $C = C = O$ و $C = C = O$ بالإضافة إلى الترافق، حيث تقوم ذرة O بسحب الإلكترونات باتجاهها بحيث تحمل شحنة سالبة جزئية في حين يحمل الكربون شحنة موجبة جزئية.

وبالتالي نلاحظ ازدياد القطبية ضمن هذا المركب وبالتالي ستزداد فاعلية الامتصاص وبالتالي ستزداد شدته فضلاً عن تأثير الترافق بإيقاف التواتر.

حيث تنتقل بعض الإلكترونات الرابطة المضاعفة π في الجملة المترافقية إلى الرابطة الأحادية المجاورة، مما يؤدي إلى تناقص تواتر الشد الخاص بالرابطة المضاعفة $C = C$ بمقدار $cm^{-1} \rightarrow 20$ (ازياح نحو تواتر أقل) وارتفاع تواتر الشد الخاص بالرابطة الأحادية $C-C$ (ازياح نحو تواتر أكبر) نظراً لزيادة الإلكترونات ضمن هذه الرابطة.

وتكون قمم الامتصاص الناتجة عن النظام الترافقي مشوهة ومتسلقة Splitting (مثل الشوكة).

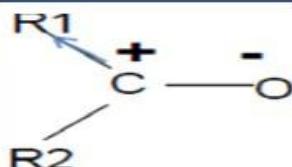
ويمكن أن يحصل ترافق (اقتران) بين مجموعات مثل: $C = C = O$ و $C = C = O$ مما يؤدي لازياح امتصاص كل الرابطتين باتجاه أعداد موجية أقل (نقصان تواتر الامتصاص).



شرح تأثير الطنين على العدد الموجي (من حيث الزيادة أو النقصان):

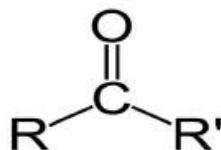
لتكون لدينا الوظيفة الكيتونية والتي يمكن أن نشاهد فيها ثلاثة حالات:

في حال كان أحد الجذرين مجموعه ساحبة للإلكترونات:



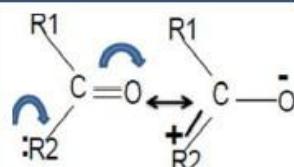
فعمدها يتوقع بأن يزداد العدد الموجي الخاص بالاهتزاز التابع للمجموعة $C = O$ وذلك بسبب تشكل $C^+ - O^-$ والتي تتمتع بكهرباء ساكنة عالية مما يؤدي إلى زيادة قيمة ثابت القوة للرابطة (K). وهذا ما نجده عملياً حيث نلاحظ الحالات التالية:

في حال عدم ارتباط هذه الوظيفة بمجموعة ساحبة أو مجموعه مانحة للإلكترونات (الحالة الطبيعية):

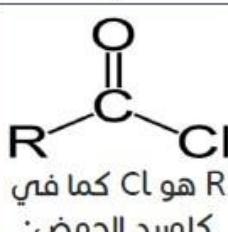


فلاحظ بأنه يتوقع أن يكون العدد الموجي الخاص باهتزاز الشد التابع للمجموعة O عند $C = 1700 \text{ cm}^{-1}$ وهذا ما نجده عملياً حيث تظهر قمة اهتزاز $C = O$ في مركب الأسيتون عند العدد الموجي 1705 cm^{-1} أما في ثانوي إتيل الكيتون فإنها تظهر عند العدد الموجي 1715 cm^{-1}

في حال كان أحد الجذرين R مجموعه مانحة للإلكترونات:

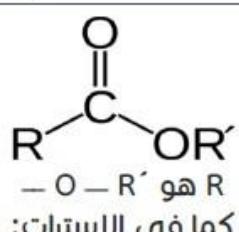


فعمدها يتوقع بأن يتناقص العدد الموجي الخاص بالاهتزاز التابع للمجموعة $C = O$ وذلك بسبب تشكل $C - O^+$. وهذا ما نجده عملياً حيث نلاحظ الحالات التالية:



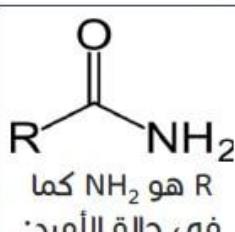
كما في Cl هو R كلوريد الحمض:

فعمدها تظهر قمة اهتزاز المجموعة $O=C$ عند العدد الموجي 1800 cm^{-1} أي عند عدد موجي أكبر من الحالة الطبيعية.



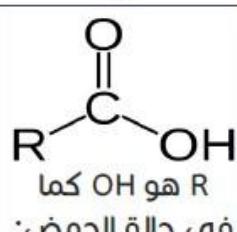
ـ $O - R'$ هو R كما في الإسترات:

فعمدها تظهر قمة اهتزاز المجموعة $O=C$ عند العدد الموجي 1735 cm^{-1} أي عند عدد موجي أكبر من الحالة الطبيعية.



كما NH_2 هو R في حالة الأميد:

فعمدها تظهر قمة اهتزاز المجموعة $C = O$ عند العدد الموجي 1670 cm^{-1} أي عند عدد موجي أقل من الحالة الطبيعية.



كما OH هو R في حالة الحمض:

فعمدها تظهر قمة اهتزاز المجموعة $O=C$ عند العدد الموجي 1650 cm^{-1} أي عند عدد موجي أقل من الحالة الطبيعية.

تساهم المجموعات المانحة للإلكترونات في الطنين نقصان العدد الموجي

تساهم المجموعات الساحبة للإلكترونات في الطنين زيادة العدد الموجي

يساهم الترافق نقصان العدد الموجي للرابطة المضاعفة وزيادة العدد الموجي للرابطة الأحادية

مقياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء

IR Spectrophotometers

هو الجهاز المستخدم لإجراء القياسات ضمن هذا المجال من الأمواج الكهرومغناطيسية

ويقسم إلى نوعين رئيسيين:

أجهزة IR التقليدية

(أجهزة التشتت)

Dispersive Instruments

والتي تعتمد على الموشور أو شبكة الانبعاث
كموحد لطول الموجة.

أجهزة IR المعتمدة على تحويل فوريير

Fourier Transform

Infrared Spectrometer

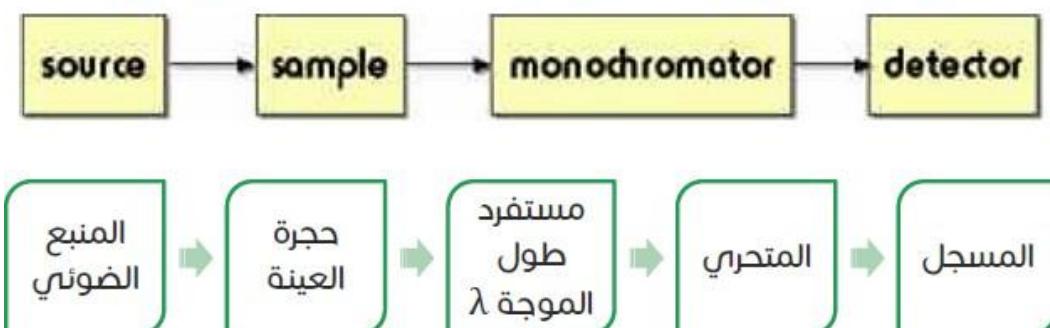
والتي تعتمد على معادلة رياضية

للحصول على الطيف بدلاً من استخدام
موحد طول الموجة (لا يحتوي هذا النوع
من الأجهزة على مستفرد لطول الموجة)
وهي المستخدمة حالياً.

أولاً: مقياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء باستخدام التشتت

Dispersive Instruments

ويتكون هذا الجهاز من الأقسام الموضحة ضمن المخطط العام التالي:



- حيث نلاحظ بأنه يتكون من نفس أقسام جهاز UV/Vis ولكن يختلف عنه بمكان مستفرد طول الموجة، والذي يتوضع بعد حجرة العينة ضمن جهاز IR نظراً لأن طاقة IR أقل من طاقة UV/Vis .

- تكون جميع أجهزة IR المستخدمة من النمط المضاعف الحزمة Double Beam وذلك بسبب التداخلات الكثيرة ضمن هذه الأجهزة، حيث يقوم بطرح الطيف الخاص بالشاهد من طيف العينة لمنع التداخل وبالتالي يقدر النفذ المئوي في أجهزة IR

$$T\% = \frac{I_{sample}}{I_{reference}} \times 100$$

من العلاقة:

I_{sample}

$I_{reference}$

هو الشعاع النافذ من العينة

هو الشعاع النافذ من الشاهد

أقسام الجهاز :

1. المنبع الضوئي :Source of Radiant Energy

- إما عن طريق التسخين الكهربائي للدرجة ($1000 \rightarrow 1600^{\circ}\text{C}$) لوشانع نرنست Nernst Filament. والتي تكون من مادة رابطة Binder Zr تربط أكاسيد الثوريوم Th والسيريوم Ce والزركونيوم
- أو عن طريق تسخين الـ Globar Rod الذي يتكون من كربيد السيليكون بدرجة حرارة ($1000 \rightarrow 1800^{\circ}\text{C}$)

يتولى
الأشعة
تحت
الحمراء:

2. حجرة العينة (الخلايا Cuvettes):

ويتم صنعها إما من بروميد البوتاسيوم KBr أو من كلوريد الصوديوم NaCl ، ونقوم باختيار أحد هذه الأنواع الثلاثة بشكل متواافق مع تركيب موحد "مستفرد" طول الموجة (نفس التركيب).

3. مستفرد طول الموجة Selector Monochromator :

ويوجد منه نوعان:

شبكة الانعراج:

الأول:

والتي تصنع من معدن وتعتمد على انعكاس الأشعة ضمن الأحاديد المشكّلة لهذه الشبكة (وهي الأفضل كمودع لطول الموجة)

مشعور يعتمد على انكسار الأشعة:

الثاني:

ويكون مصنوعاً إما من NaCl والذي يعتبر مناسباً للاستخدام في مجال الأشعة تحت الحمراء الأساسية IR Fundamental أو يُصنع من LiF والذي يكون مناسباً للأشعة تحت الحمراء القريبة IR Near أو يُصنع من KBr والتي يُعتبر مناسباً للأشعة تحت الحمراء البعيدة IR Far.

وتتجلى وظيفة موحد طول الموجة بقياس الأشعة الصادرة.

4. المتربي Detector:

- يُستخدم لقياس طاقة الإشعاع الصادر عن العينة ويختلف عن متحريات الـ UV/Vis بسبب طاقة الـ IR الصغيرة والتي لا تكون كافية لتحرير الإلكترونات.
- أهم أنواع المترeries المستخدمة في هذا الجهاز والتي تعتمد على مزدوجات حرارية:

Golay detector 9 Thermocouple detector

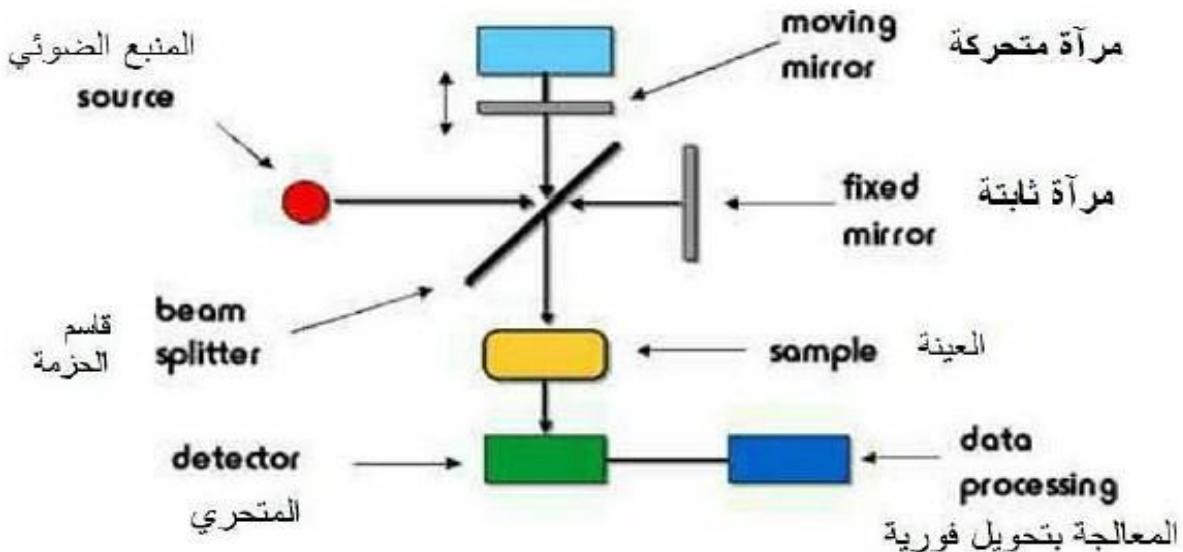
5. المسجل Recorder : لتسجيل النتائج

ملاحظات:

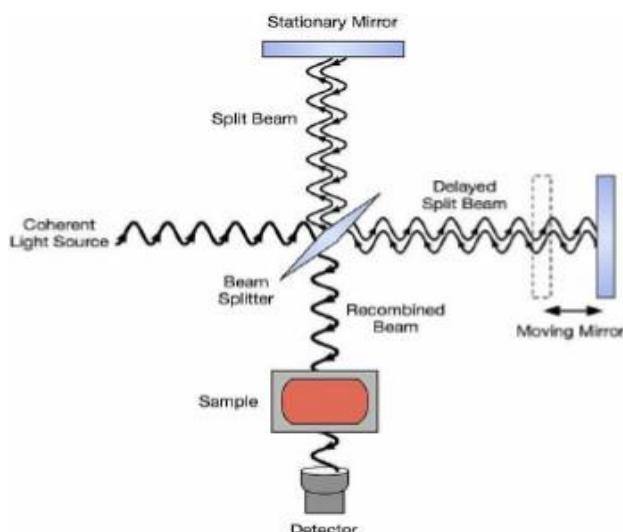
- باعتبار أن كل من حجرة العينة والمواشير المستخدمة في أجهزة الـ IR التقليدية عبارة عن أملاح منحلة فلا يجوز استخدام سوائل مائية ضمن هذه الأجهزة، حيث كانت تستخدم سابقاً فقط للعينات الصلبة أما حالياً تم تطوير أجهزة تتعامل مع جميع حالات المادة.
- عادة ما تخلط العينة الصلبة مع ملح كلوريد الصوديوم NaCl وتضغط لتشكل مضغوطة مناسبة لكي توضع ضمن الجهاز.
- يتميز جهاز الـ IR بعدم تخريبه للمادة المدروسة (أي أنه يمكننا استعادة المادة بعد إجراء التحليل كما هي) على عكس جهاز الـ MS والذي يعتمد على تأين المواد.

ثانياً: مقياس الطيف تحت الأحمر ذو تحويل فوريير Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

ويتكون هذا الجهاز من الأقسام الموضحة ضمن المخطط التالي:

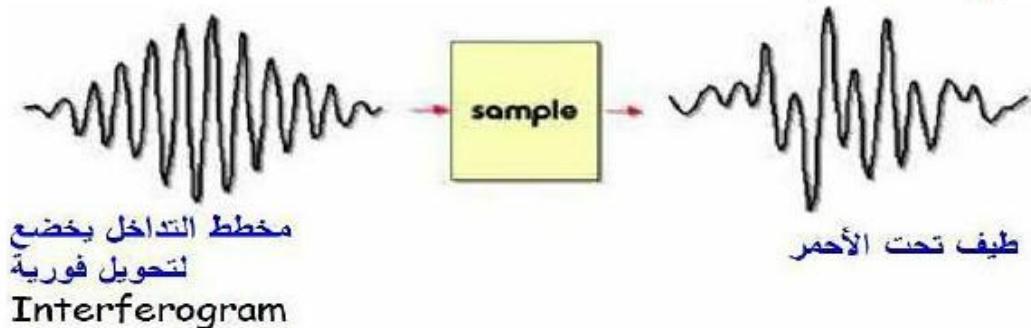


نلاحظ عدم وجود مستفرد للون ضمن هذا الجهاز وإنما تم استبداله بمحضاس للتداخل وذلك من أجل الحصول على الطيف الأحمر التقليدي.
يتم تحويل المخطط الناتج عن هذا الجهاز إلى مخطط IR تقليدي باستخدام معادلة رياضية وفق تحويل فورييرا.



- ويقوم مبدأ هذا الجهاز ذو المقاييس الداخلي Interferometer على تقسيم حزمة الإشعاع الوارد من منبع IR إلى حزمتين تسيران ضمن مسارين مختلفين وذلك بواسطة قاسم الحزمة Beam Splitter وتذهب إحدى هاتين الحزمتين باتجاه مرآة ثابتة في حين تذهب الأخرى باتجاه مرآة متحركة ذات حركة منتظمة مع الزمن.
- وتنعكس هاتان الحزمتان عن المرآتين بحيث تنزاح إحداهما بعض الشيء عن الأخرى وذلك بسبب المرآة المتحركة ثم تتحدد هاتين الحزمتين مما يؤدي إلى إعطاء نمط تداخل لجميع أطوال الموجة ضمن الحزمة وذلك قبل المرور من خلال العينة. ← تتمكن العينة من خلال هذه العملية من أن ترى جميع أطوال الموجة بشكل آني.
- ويتغير نموذج التداخل للإشعاع بتغير الزمن وذلك بسبب تغير حركة المرآة المتحركة بشكل مستمر بسرعة خطية.

- ويدعى الطيف الناتج عن امتصاص العينة لهذا الإشعاع المتدخل بمخطط التداخل (أي شدة الامتصاص كتابع لفرق المسار بين الحزمتين) ويتم تحويل هذا المخطط إلى مخطط IR التقليدي (شدة الامتصاص بدلاًلة التواتر أو العدد الموجي) وذلك باستخدام علاقة رياضية تعرف باسم تحويل فوريير وذلك بواسطة الحاسوب.



- ويتميز IR FTIR بأنه يمكن العينة من رؤية جميع الأطوال الموجية في جميع الأوقات
 - ⇒ زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج (زيادة الإشارة الناتجة وتقليل الضجيج الناتج)
 - ⇒ يمكن الحصول على طيف خلال عدة ثوانٍ ذو حساسية عالية تكافي حساسية الطيف الذي تعطيه شبكة الانتعاج (أكثر سرعة وحساسية من الطريقة التقليدية).

التطبيقات الطيفية للأشعة تحت الحمراء

يمكن الاستفادة من طيف الأشعة تحت الحمراء في كل من:

1. تحديد البنية الجزيئية للمواد: Structure Determination

- عندما نقرأ طيف IR فإننا نبدأ بقراءته من اليسار إلى اليمين ونقوم بفحص الحزم الأقوى Strongest Bonds ، تليها الحزم المتوسطة والضعيفة والتي تعود إلى المجموعات الوظيفية وذلك من منطقة المجموعات من المنطقة الأساسية في طيف IR ($4000 \rightarrow 1300 \text{ cm}^{-1}$) ، وتميز هذه المنطقة بإظهارها لاهتزازات الشد الخاصة بالمجموعات الوظيفية دون تأثيرها ببقية الجزيء، فيكفي أن تظهر قمة ضمن هذه المنطقة لكي نتأكد من وجود مجموعة وظيفية ما.
- أما منطقة البصمات ($1300 \rightarrow 400 \text{ cm}^{-1}$) فلا يستفاد منها غالباً في تشخيص المجموعات الوظيفية، حيث تكون الاهتزازات ضمن هذه المنطقة خاصة بالجزيء ككل.

نلاحظ عملياً أن:

المنطقة من الطيف ضمن المجال ($2500 \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1}$) تكون مميزة لاهتزازات الشد الخاصة بالروابط الثنائية والثلاثية

المنطقة من الطيف ضمن المجال ($4000 \rightarrow 2500 \text{ cm}^{-1}$) تكون مميزة لاهتزازات الشد الخاصة بالروابط الحاملة لذرات الهيدروجين H مثل: (C-H)

وتكون المنطقة من الطيف الواقعة ضمن المجال ($1600 \rightarrow 1300 \text{ cm}^{-1}$) مميزة لاهتزازات الانحناء الخاصة بالروابط الحاملة للهيدروجين مثل: (C-H)

وبشكل عام يمكن مقارنة حزم الامتصاص مع أطيفات معلومة لمعرفة المجموعات الوظيفية التي لدينا

2. التحليل الكيفي Qualitative Analysis

- حيث يفيد طيف IR في تحديد ذاتية المواد المجهولة الهوية وذلك بالمقارنة مع طيف مادة معلومة أو بالاعتماد على المكتبة الإلكترونية، فلا يوجد أي مادتين في تمتق IR بنفس التواتر وبنفس الدرجة.

أو بعبارة أخرى يكون طيف IR بصمة الإصبع للمادة Finger Print

- ويتميز مقياس IR في التحليل الكيفي بأن كل المواد العضوية تكون قادرة على امتصاص IR ، كما أن كل المواد اللاعضوية والحاوية على ذرات متعددة وأيونات تكون قادرة على امتصاص IR بسبب وجود الروابط المشتركة.
- كما يتميز مقياس IR بكونه غير مخرب للمادة Non Destructive فضلاً عن كونه طريقة بسيطة وسريعة وتتطلب مقادير ضئيلة من المادة.

3. التحليل الكمي : Quantitative Analysis

نادرًا ما يستخدم مقياس IR في التحليل الكمي وذلك لعدة أسباب:

1) الانحراف عن قانون بير (الامتصاص يتناسب طرداً مع التركيز) وذلك بسبب قمم الامتصاص الحادة التي نحصل عليها فضلاً عن اضطرارنا لاستخدام شقوق عريضة نسبياً ضمن الأجهزة Wide slits بسبب الطاقة المنخفضة لشعاع IR.

2) وجود العديد من الأشعة المبعثرة والتألهة Scattered and Stray Lights ضمن هذا المقياس، وخاصة عند التراكيز العالية والتي تحد من خطية قانون بير.

3) عدم التأكد من ضبط نسبة النفاد المئوية على القيمة 0% حيث أن الأجهزة الحديثة تضبط الخطأ بحدود 1%

4) عدم التأكد من ضبط النسبة المئوية للنفاد أيضاً على القيمة 100% بدقة، وذلك بسبب استخدام خلايا رقيقة جداً وبسبب تغير طول مسارها

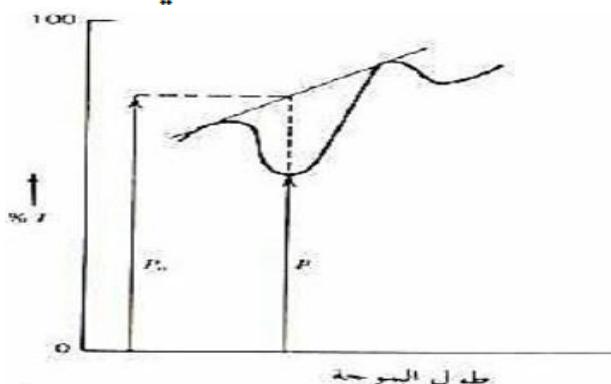
وبالرغم من جميع هذه المساوئ إلا أنه يمكن استخدام هذه الطريقة التحليلية في التحليل الكمي وذلك من خلال الاعتماد على طريقة خط القاعدة في التحليل الكمي لكل من العينات والمواد العيارية Base Line Method:

- حيث نقوم باختيار قمة واضحة بعيدة عن معظم القمم الأخرى، مع الانتباه إلى أن القمة مقلوبة لأننا نقيس النسبة المئوية للنفاد بدلاًلة العدد الموجي ثم نقوم برسم خط مستقيم عند أساس هذه القمة (كما في الشكل أدناه) وبعدها نقوم بإسقاط رأس القمة على محور السينات لمعرفة شدة الشعاع النافذ P ونقوم بتنصيف خط القاعدة ونسقطه على محور السينات لمعرفة شدة الشعاع الوارد P_0 .

- ثم نقوم بحساب الامتصاص العائد لكل السلسلة العيارية و المجهول من العلاقة:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

- ونقوم برسم الخط البياني المعبر عن الامتصاص بدلاًلة التركيز (يجب أن يكون خطًا مستقيماً يمر من المبدأ).
- ونسقط امتصاص المجهول على هذا الخط البياني فنتمكن من معرفة تركيزه.



أهم المجموعات ومواضع امتصاصها ضمن الطيف:

<i>Functional Group</i>	<i>Characteristic Absorption(s) (cm⁻¹)</i>		
Alkyl C-H Stretch	2950 - 2850 (m or s)		
Alkenyl C-H Stretch Alkenyl C=C Stretch	3100 - 3010 (m) 1680 - 1620 (v)		
Alkynyl C-H Stretch Alkynyl C≡C Stretch	~3300 (s) 2260 - 2100 (v)		
Aromatic C-H Stretch Aromatic C-H Bending Aromatic C=C Bending	~3030 (v) 860 - 680 (s) 1700 - 1500 (m,m)		
Alcohol/Phenol O-H Stretch	3550 - 3200 (broad, s)		
Carboxylic Acid O-H Stretch	3000 - 2500 (broad, v)		
Amine N-H Stretch	3500 - 3300 (m)		
Nitrile C≡N Stretch	2260 - 2220 (m)		
Aldehyde C=O Stretch Ketone C=O Stretch Ester C=O Stretch Carboxylic Acid C=O Stretch Amide C=O Stretch	1740 - 1690 (s) 1750 - 1680 (s) 1750 - 1735 (s) 1780 - 1710 (s) 1690 - 1630 (s)		
Amide N-H Stretch	3700 - 3500 (m)		
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050-1300	Strong
NO ₂	Nitro compounds	1500-1570	Strong
		1300-1370	Strong

ملاحظات

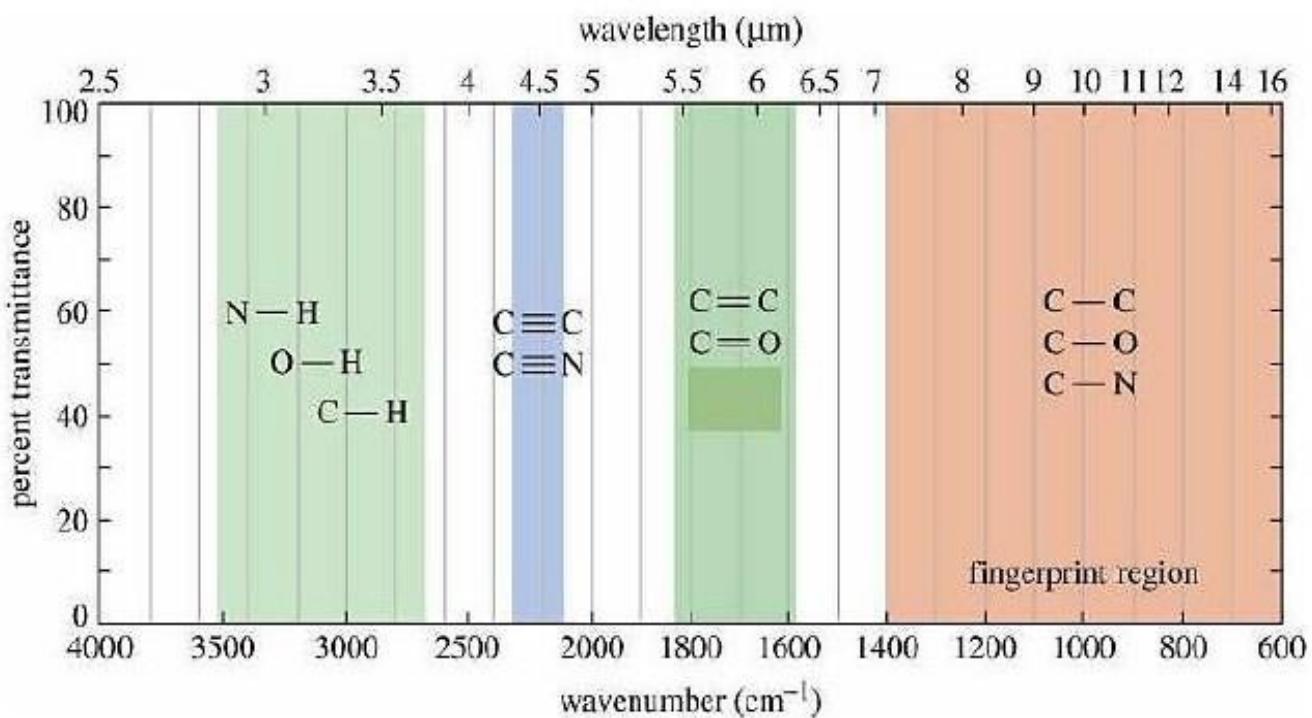
1. نلاحظ بأن مجموعة الـ C-H تمتلك أشعة IR عند العدد الموجي 3000 cm⁻¹ تقريباً، وتظهر القمة العائدة لاهتزاز الشد غير المتناظر عند عدد موجي أكبر من القمة العائدة لاهتزاز الشد المتناظر، كما نلاحظ تراوح شدة القمم العائدة لهذه المجموعة من القوية إلى المتوسطة.

2. نلاحظ بأن مجموعة الـ O-H تبدي قمة اهتزاز عريضة عند العدد الموجي 3500 cm⁻¹ تقريباً.

3. نلاحظ بأن المجموعة N-H تبدي قمة امتصاص حادة متوسطة الشدة عند العدد الموجي 3400 cm⁻¹ تقريباً، ونتذكر بأن الأمين الأولي يعطي قمتين أما الثانوي يعطي قمة واحدة فقط.

4. نلاحظ بأن المجموعة $C \equiv C$ تبدي قمم امتصاص متنوعة الشدة عند العدد الموجي $cm^{-1} 1650$ تقريباً.
5. نلاحظ بأن المجموعة $C \equiv C$ تبدي قمم امتصاص متنوعة الشدة عند العدد الموجي $cm^{-1} 2150$ تقريباً.
6. نلاحظ بأن المجموعة $C-N$ تبدي قمة امتصاص قوية الشدة ضمن منطقة البصمات عند الموجي $cm^{-1} 1250$ تقريباً.
7. نلاحظ بأن المجموعة N تبدي قمة امتصاص قوية عند العدد الموجي $cm^{-1} 2250$ تقريباً.
8. نلاحظ بأن المجموعة $C-O$ تبدي قمة امتصاص قوية واضحة ضمن منطقة البصمات عند العدد الموجي $cm^{-1} 1150$ تقريباً.
9. نلاحظ بأن المجموعة O تبدي قمة امتصاص قوية عند العدد الموجي $cm^{-1} 1700$ تقريباً.
10. نلاحظ بأن المجموعة NO_2 تبدي قمتين امتصاص قويتين عند العدد الموجي $cm^{-1} 1300$ تقريباً.

ويمكن تلخيص الأعداد الموجية لأهم المجموعات على طيف IR:



ويمكن تلخيص الأعداد الموجية لأهم المجموعات من خلال الجدول التالي:

العدد الموجي cm^{-1}	المجموعة
3500	O - H
3400	N - H
3000	C - H
2250	$C \equiv N$
2150	$C \equiv C$
1700	$C = O$
1650	$C = C$
1300	NO_2
1250	C - N
1100	C - O
1050	C - C

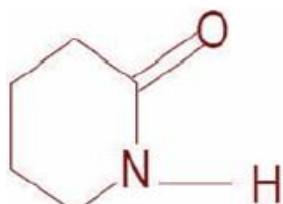
دراسة أطیاف بعض المركبات:

في أي منطقة طيفية يتوقع لهذا المركب أن يمتص (IR)؟

1

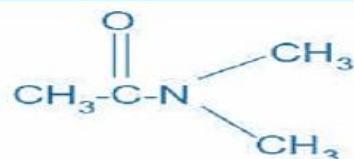
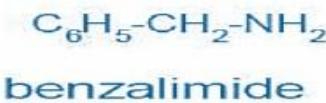
نلاحظ بأن هذا المركب من الممكن أن يبدي الاهتزازات التالية:

- اهتزاز شد خاص بالمجموعة N-H عند حوالي 3500 cm^{-1} .
- اهتزاز شد خاص بالمجموعة C-H عند حوالي 3000 cm^{-1} .
- اهتزاز شد خاص بالمجموعة C = O عند حوالي 1700 cm^{-1} .
- اهتزاز انحناء خاص بالمجموعة C-H عند حوالي 1400 cm^{-1} .



قارن بين طيفي (IR) للمركبين التاليين:

2



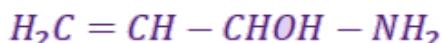
dimethylacetamide

- نلاحظ بأن الـ Dimethylacetamide يبدي عصابة امتصاص للمجموعة $C = O$ عند حوالي 1650 cm^{-1} ، ولا يبدي عصابة امتصاص خاصة باهتزاز الشد للمجموعة N-H نظراً لعدم امتلاكه لها.
- كما تكون عصابة الامتصاص الخاصة باهتزاز الشد للمجموعة C - H قوية نظراً لأنه مركب أليفاتي (خطي).

- في حين أن Benzylamide يبدي عصابتي امتصاص خاصتين بجموعة الأمين الأولى NH_2 عند حوالي 3400 cm^{-1} ، ولا يبدي عصابة الامتصاص الخاصة بالوظيفة الكيتونية نظراً لعدم امتلاكه لها.
- كما تكون عصابة الامتصاص الخاصة باهتزاز الشد للمجموعة C-H ضعيفة نظراً لاحتوائه على حلقة عطرية.

قم بتحديد امتصاصات IR الخاصة بالمركب التالي:

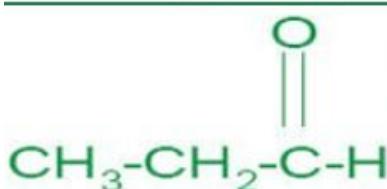
3



- نلاحظ بأنه يبدي قمة امتصاص قوية وعريضة عند حوالي 3400 cm^{-1} عائدة لاهتزاز الشد الخاص بجموعة OH .
- كما أنه يبدي قمة امتصاص ضعيفتين وحادتين عند حوالي 3400 cm^{-1} عائدة لاهتزاز الشد المتناظر وغير المتناظر الخاص بالمجموعة NH_2 .
- كما أنه يبدي قمة امتصاص عائدة لاهتزاز الشد الخاص بالمجموعة C-H عند حوالي 3000 cm^{-1} .
- ويبدي قمة امتصاص عائدة لاهتزاز الشد الخاص بالمجموعة C=C عند حوالي 1650 cm^{-1} .

قم بتحديد امتصاصات IR الخاصة بالمركب التالي:

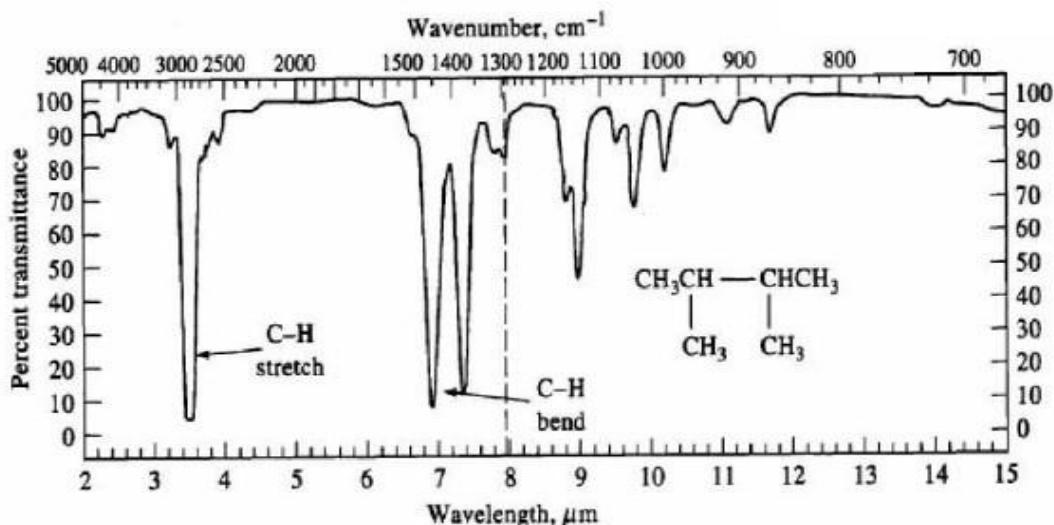
4



- نلاحظ بأنه يبدي قمم امتصاص عائدة لاهتزازات الشد الخاصة بالمجموعة C-H عند حوالي 3000 cm^{-1} .
- كما أنه يبدي قمة امتصاص عائدة لاهتزاز الشد الخاص بالوظيفة الألدهيدية C=O عند حوالي 1700 cm^{-1} .
- كما أنه يبدي اهتزاز الانحناء الخاص بالمجموعة C-H (لكل من CH_3 و CH_2) عند حوالي $1475 \rightarrow 1300 \text{ cm}^{-1}$.

وعادة ما تكون قمة C-H bending مزدوجة بشكل يشبه الشوكة المزدوجة و تكون واضحة جداً

5



- نلاحظ بأنه تم عرض هذا الطيف باستخدام كل من طول الموجة والعدد الموجي.

ونلاحظ فيه الاهتزازات التالية:

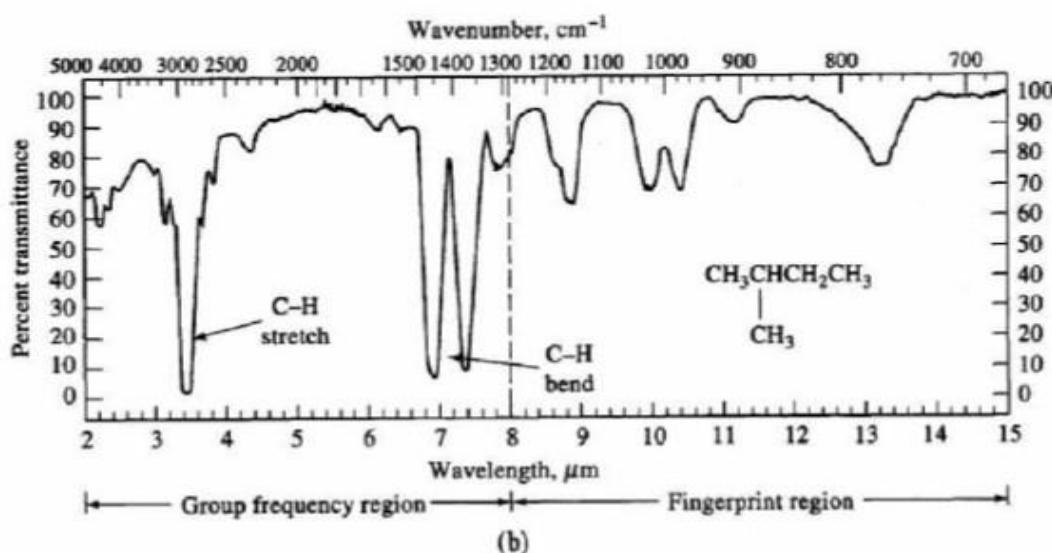
$$\text{C} - \text{H Stretch } (V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1})$$

- ونلاحظ بأنها قمة قوية مما يدل على أنها عائدية إلى مركب أليفاتي.

$$\text{C} - \text{H bend } (\lambda \simeq 1400 \text{ cm}^{-1})$$

ونلاحظ بأن الشوكة الثنائية واضحة ضمن هذا الطيف.
ونظراً لعدم احتواء هذا المركب على أي اهتزازات أخرى فإن هذا الطيف يدل على أنه مركب هيدروكربوني مشبع الروابط.

6



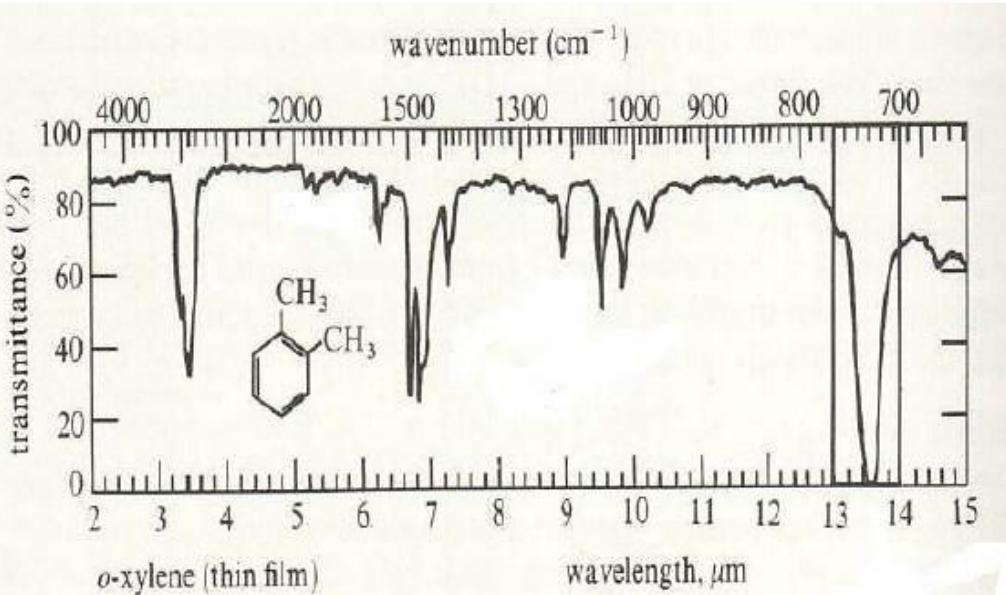
(b)

- نلاحظ من هذا الطيف :

$$\text{C} - \text{H Stretch } (V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{C} - \text{H bend } (V' \simeq 1400 \text{ cm}^{-1})$$

- ونلاحظ بأنه شبه متطابق مع الطيف السابق في منطقة المجموعات مما يدل على أنه مركب هيدروكربوني مشبع.
- ولكن بالرغم من اختلاف CH_2 فقط عن صيغة المركب السابق إلا أننا نلاحظ الاختلاف الشديد ضمن منطقة البصمات.



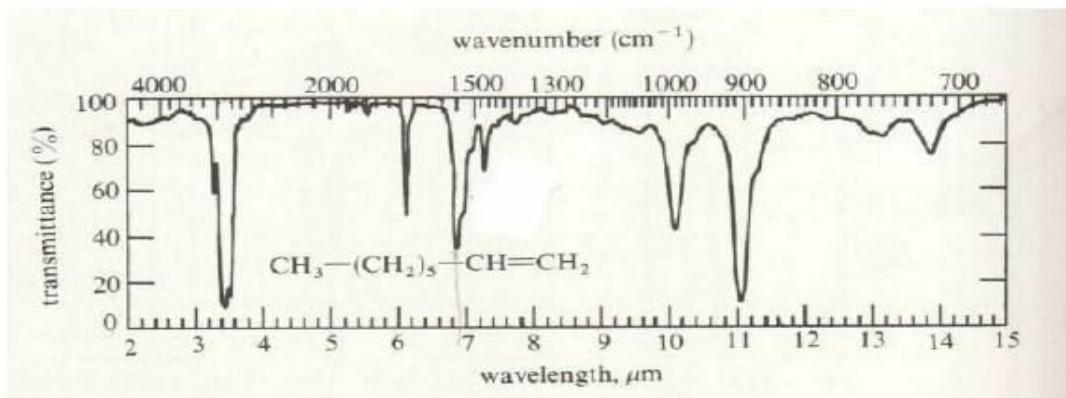
- نلاحظ ضمن هذا الطيف الاهتزازات التالية:

$$C - H \text{ Stretch } (V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1})$$

- ولكن نلاحظ بأن شدة هذه القمة تكون متوسطة ضمن هذا الطيف مما يدل على وجود حلقة عطرية.
- كما نلاحظ وجود قمم ضعيفة كثيرة ضمن المنطقة من الطيف بين 2000 → 1600 cm⁻¹ بدلًا من ظهور قمة الاهتزاز $C = C$ الواضحة.

ما يدل أيضًا على وجود حلقة عطرية وتسمى هذه القمم بمصطلح Overtone

- ولا ننسى :



- نلاحظ ضمن هذا الطيف: $C - H \text{ Stretch } (V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1})$

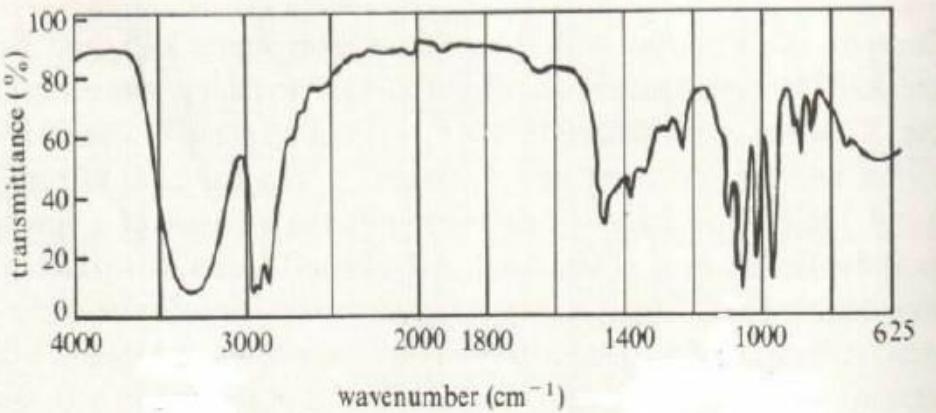
- ونلاحظ بأنها قوية مما يدل على أن هذا المركب أليفاتي.

$$C = C \text{ Stretch } (V' \simeq 1650 \text{ cm}^{-1})$$

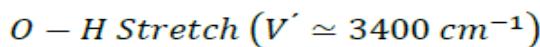
- هذه القمة عائدة لاهتزاز ال $C = C$ وليس لاهتزاز ال $O = O$ نظرًا لأنها ذات شدة ضعيفة.

$$C - H \text{ bend } (V' \simeq 1500 \text{ cm}^{-1})$$

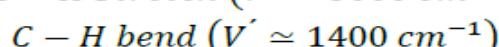
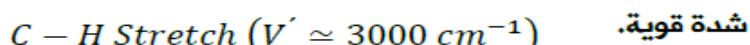
9



- نلاحظ من هذا الطيف:

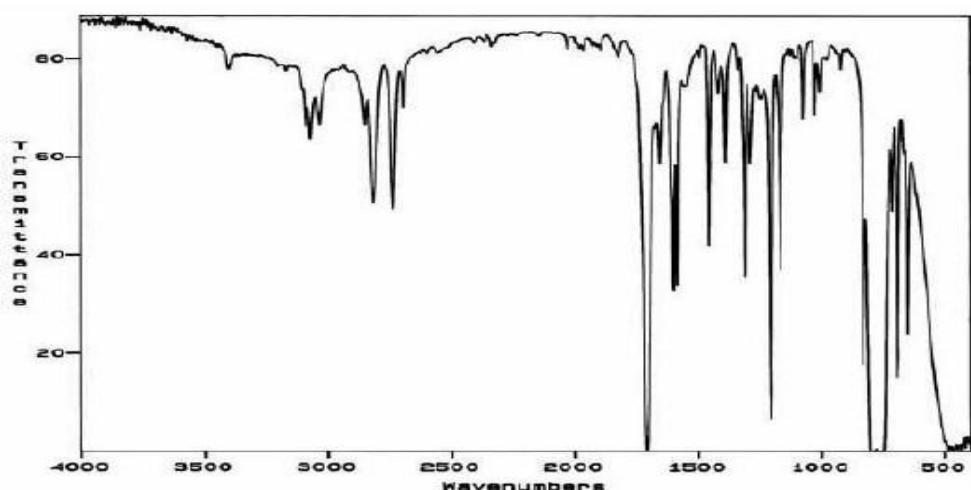


- وقلنا بأن هذا الاهتزاز عائد لوظيفة OH وليس NH نظراً لأن القمة عريضة ذات



ملاحظة: عندما تجد قمة عائدة لوظيفة OH فعندما تشك بوجود:
حمض كربوكسيلي أو غول أو فينول.

10



- نلاحظ ضمن هذا الطيف: $C - H \text{ Stretch } (V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1})$
 - ونلاحظ بأنها ذات شدة ضعيفة ومتفرعة جداً مما يدل على وجود حلقة عطرية
- $$C = O \text{ Stretch } (V' \simeq 1750 \text{ cm}^{-1})$$
- هذه القمة عائدة لاهتزاز $O = C = C$ وليس $C = C$ نظراً لأنها ذات شدة قوية جداً بشكل مميز.
- $$\text{Overtone } (V' \simeq 2000 \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1})$$

وجود القمم الصغيرة جداً ضمن هذا المجال (Overtone) دليل على وجود حلقة عطرية

- البنzen يتميز بوجود حلقة عطرية ذات استقرار عالي، لذلك يحتوي طيفه قمم مميزة جداً في منطقة $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$.
- اهتزازات $\text{C}-\text{H}$ العطرية تظهر عند قيم أعلى من $\text{C}-\text{H}$ الألكيلية ($3100 - 2900$).

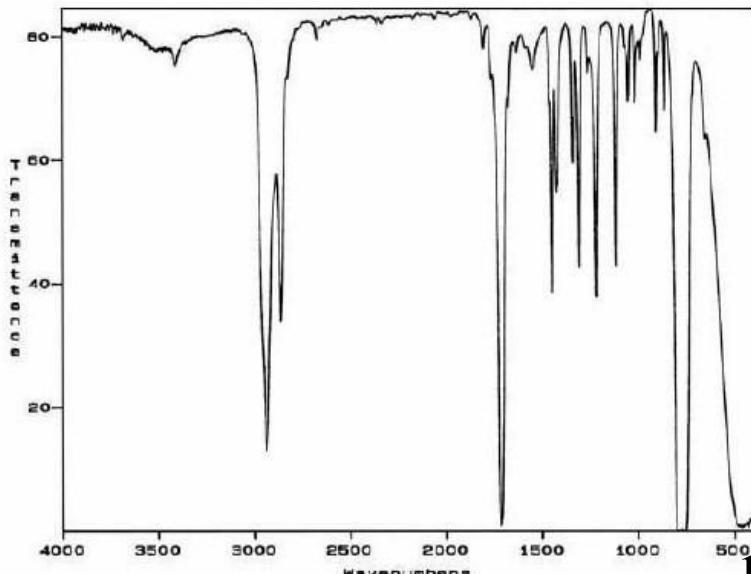
- ونلاحظ ضمن هذا الطيف:

$C - H$ Stretch ($V' \simeq 3000 \text{ cm}^{-1}$)

- ونلاحظ بأنها ذات شدة قوية مما يدل على أن هذا المركب أليفاتي.

- كما نلاحظ وجود كل من قمتين اهتزاز الشد المتناظر وغير المتناظر.

$C = O$ Stretch ($V' \simeq 1700 \text{ cm}^{-1}$)



12

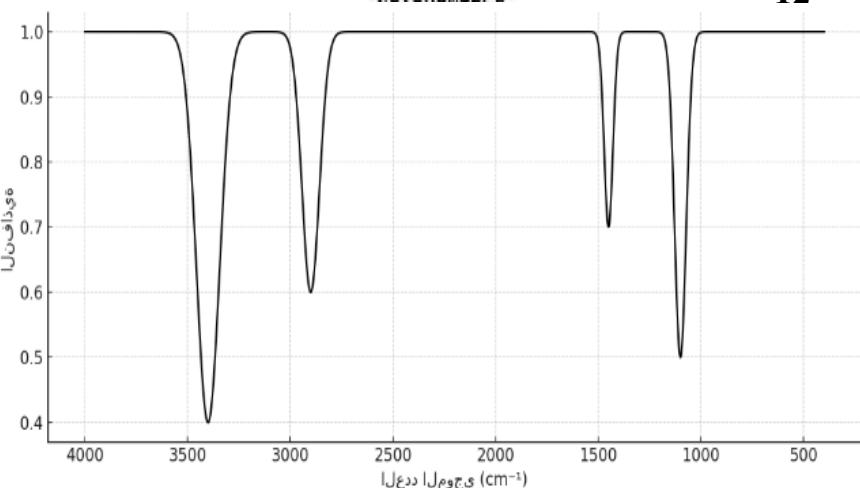
جـ الطيف القمم المميزة التالية للإيثانول IR

O-H 3400 cm^{-1} : رابطة كحولية.

C-H 2900 cm^{-1} : روابط ألكان.

C-H 1450 cm^{-1} :

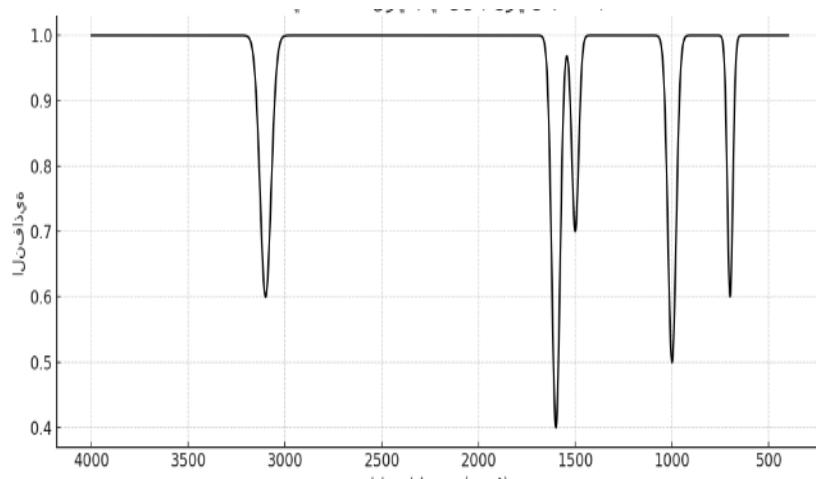
C-O 1100 cm^{-1} : رابطة كحولية.



13

تفسير قمم طيف IR للبنزن:

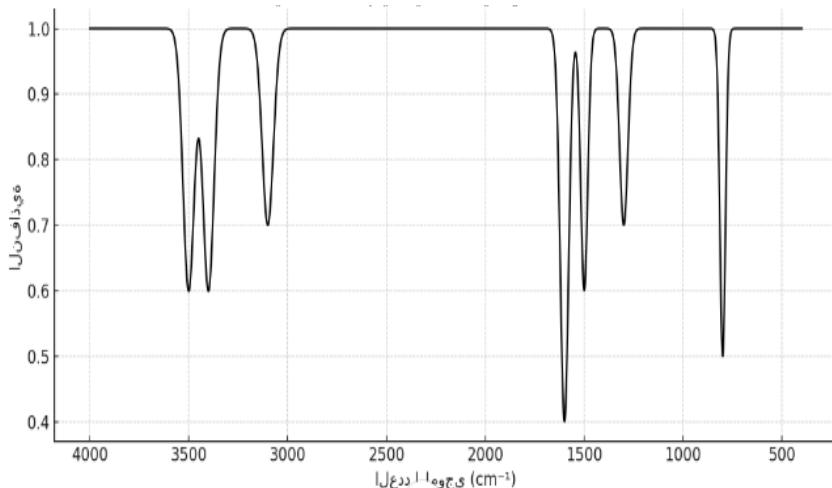
العدد الموجي (cm^{-1})	نوع الاهتزاز	التفسير
~3100	C-H Stretching (عطرية)	اهتزاز روابط في الحلقة العطرية C-H
~1600	C=C Stretching (عطرية)	اهتزاز مزدوج لرابط داخل الحلقة C=C
~1500	C=C Bending (عطرية)	لثاء داخل الحلقة العطرية
~1000	Out-of-plane C-H bending	اهتزاز خارج مستوى الحلقة C-H
~700	Ring deformation	اهتزازات مميزة لبيكيل الحلقة البنزنية



ملاحظات :

- البنزن يتميز بوجود حلقة عطرية ذات استقرار عالي، لذلك يحتوي طيفه قمم مميزة جداً في منطقة 1500 - 1600 cm^{-1} .
- اهتزازات C-H العطرية تظهر عند قيم أعلى من C-H الألكيلية (3100 - 2900 - 1450 cm^{-1}).

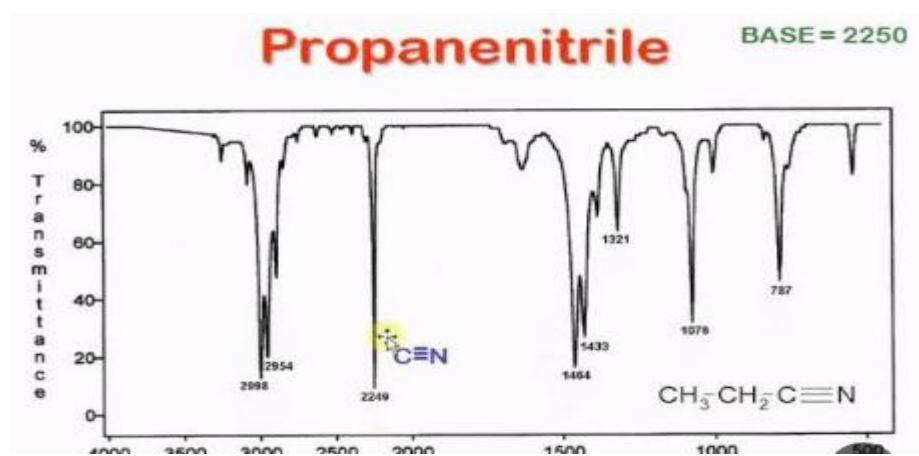
14



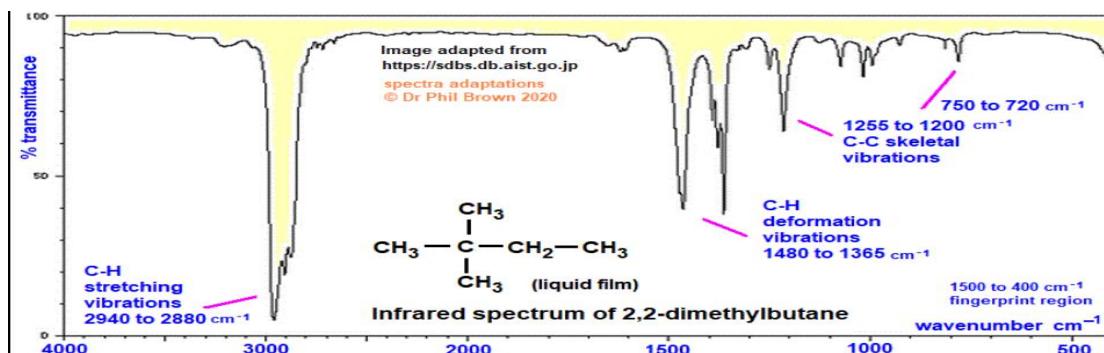
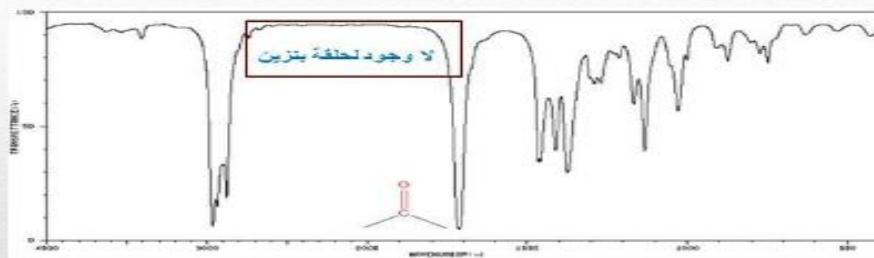
طيف الأشعة تحت الحمراء التقريري لمركب الأتيلين($C_6H_5NH_2$) ، وهو مركب عطري يحتوي على مجموعة أمين ($-NH_2$) مرتبطة بحلقة بنزن

العدد الموجي (cm^{-1})	نوع الاهتزاز	التفسير
~3500–3400	N–H Stretching	قمة مزدوجة مميزة لمجموعة الأمين $-NH_2$
~3100	C–H Aromatic Stretching	اهتزاز روابط C–H في الحلقة العطرية
~1600–1500	C=C Stretching (Aromatic Ring)	اهتزازات داخل حلقة البنزن
~1300	C–N Stretching	اهتزاز الرابطة بين الكربون والنيتروجين والحلقة العطرية
~800	Out-of-plane C–H bending	اثناء خارج مستوى حلقة البنزن

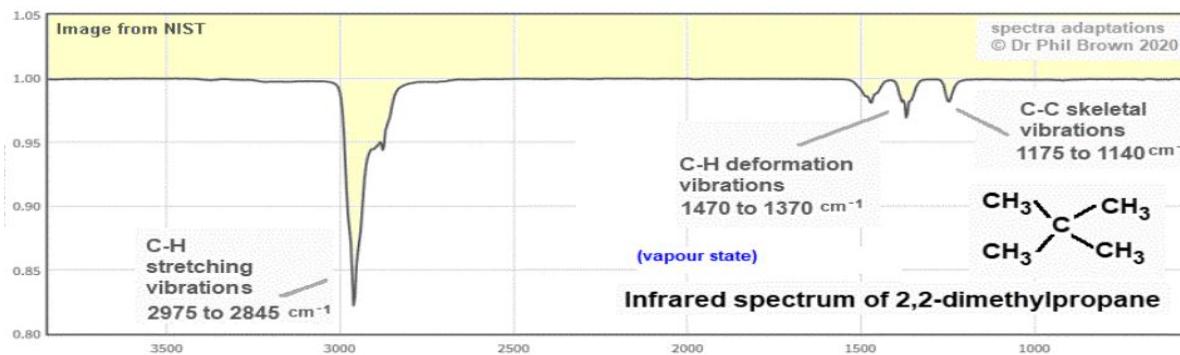
15



العدد الموجي(cm^{-1})	نوع الاهتزاز	التفسير
2250	C≡N stretching	ذروة حادة وقوية نسبياً، مميزة لمجموعة النتريل.
3000	C–H stretching	ذروات ناتجة عن روابط C–H في CH_3 و CH_2 .
1450	Bending of CH_3 , CH_2	ذروات انحناء لرابطة C–H.



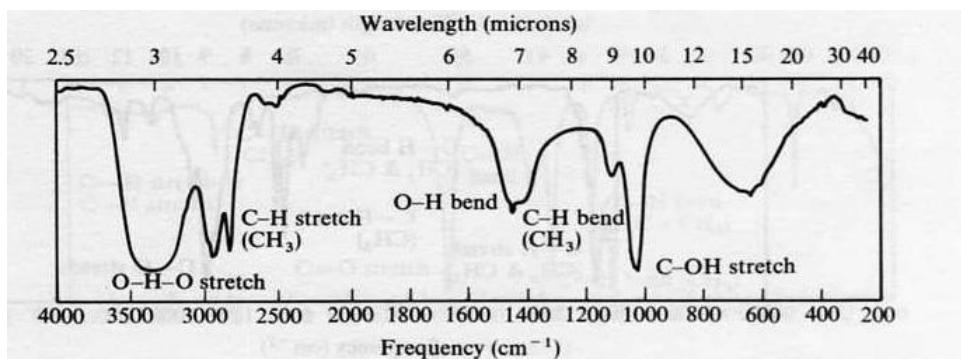
- طيف IR لمركب Neopentane
- منطقة الامتصاص الرئيسية : تتراوح بين 2850 و 2960 سـ⁻¹، وتعود إلى اهتزازات تمدد روابط C-H في الألكانات.
 - منطقة الانحناء : تظهر عند حوالي 1460 سـ⁻¹، وتنزعى إلى اهتزازات الانحناء لـ C-H.
 - منطقة البصمة : تتراوح بين 600 و 1500 سـ⁻¹، وتميز بأنماط امتصاص فريدة تُستخدم لتحديد المركب بدقة.



- 2-ثنائي ميثيل البروبان هو ألكان مشبع (هيدروكربون) يحتوي على روابط C-H و C-C فقط.
- لا يحتوي على مجموعات وظيفية قطبية مثل OH أو C=O ، لذلك طيف IR فيه يظهر فقط اهتزازات الروابط C-H و C-C.

العدد الموجي (cm⁻¹)	نوع الاهتزاز	السبب
2850-2960	تمدد C-H	روابط C-H في مجموعات الميثل
1375 ، 1460	انحناء C-H	اهتزازات انحناء في مجموعات الميثل
600-1400	(Fingerprint)	اهتزازات معقدة لروابط C-H و C-C

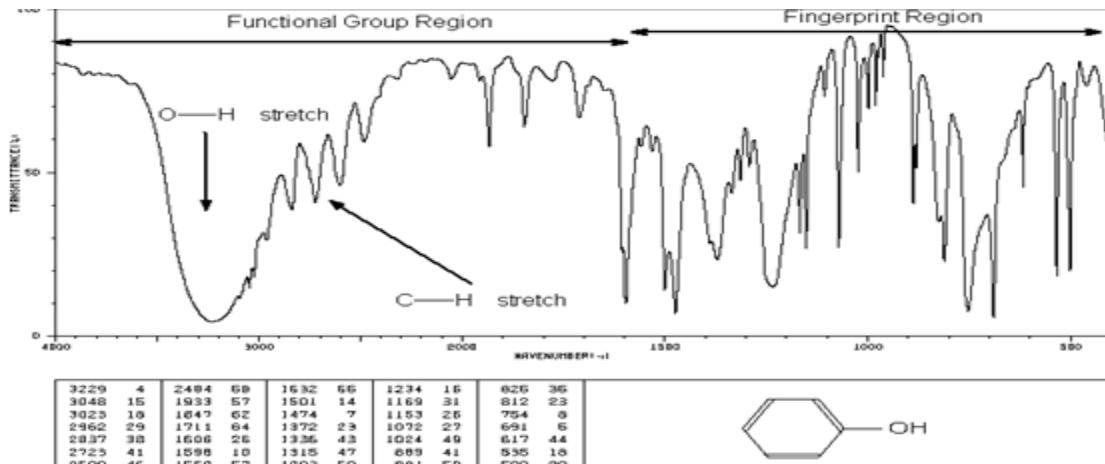
19 الكحولات



في طيف ir للأيتانول $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

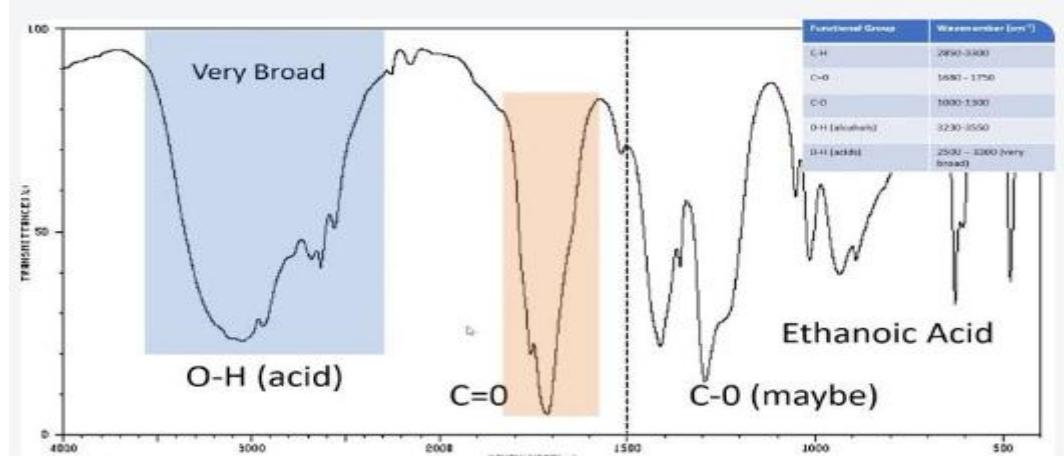
العدد الموجي (cm^{-1})	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية
3200–3600	امتطاط O-H	مجموعة الهيدروكسيل (OH)
2850–2960	امتطاط C-H	في الألكانات روابط C-H
~1400–1470	انحناء C-H	متوسطة الشدة انتثناء C-H
1050–1150	امتطاط C-O	رابطة كربون-أوكسجين

20 الفينولات



العدد الموجي (cm^{-1})	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية	ملاحظات
3200–3600	O-H Stretch	(OH) مجموعة الهيدروكسيل	حزمة عريضة بسبب الروابط الهيدروجينية - أقل عرضًا من الكحول.
3000–3100	C-H Stretch (أروماتي)	C-H Stretch (أروماتي) روابط في حلقة البنزين	حزم ضعيفة إلى متوسطة الحدة.
1500–1600	C=C Stretch (أروماتي)	حلقة البنزين	حزم مزدوجة مميزة لحلقة العطرية
690–900	الانحناء (خارج المستوى) C-H	على حلقة البنزين	حزم هامة لتحديد نمط الاستبدال على الحلقة
1000–1300	C-O Stretch	رابطة كربون-أوكسجين	حزمة قوية نسبياً في هذا المجال.

21 الحمض الكربوكسيلي :



(cm ⁻¹) العدد الموجي	نوع الاهتزاز	المجموعة الوظيفية
3000	O-H Stretch	في مجموعة الكربوكسيل-O-H حزمة عريضة ناتجة عن اهتزاز الرابطة
1720	C=O Stretch	قمة حادة وقوية تمثل اهتزاز رابطة الكربونيل.(C=O)
1320-1210	C-O Stretch	قمة تعود لاهتزاز رابطة C-O في مجموعة الكربوكسيل.
3000-2800	C-H Stretch	قم تمثل اهتزازات روابط C-H في مجموعة الميثيل.