



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : أطيف ذرية

المحاضرة : الخامسة/نظري/د. باسل

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

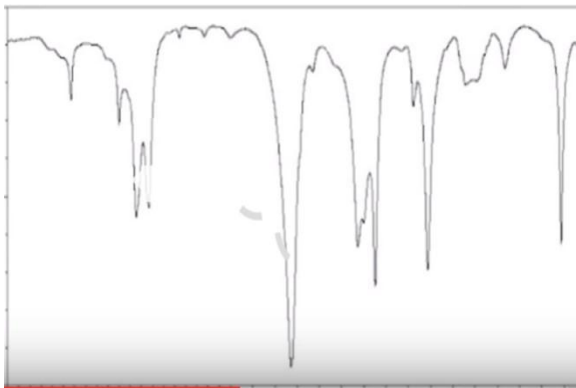
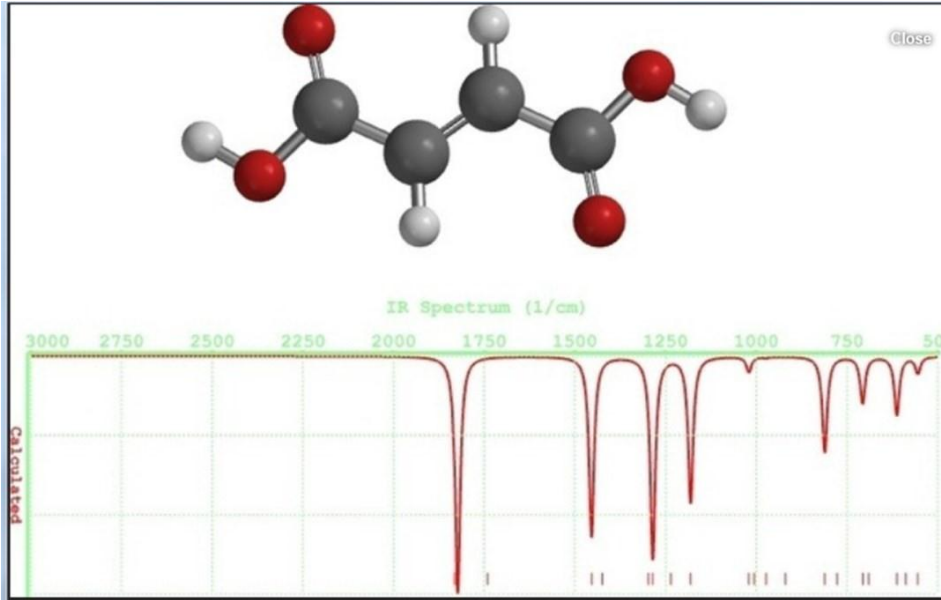
كلية العلوم

18

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 (المطيافية) 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 بمجالها القريب والبعيد، ثم الأشعة المرئية والتي تمتد من (380 → 780 nm تقريباً)، ثم الأشعة تحت الحمراء والتي تمتد من (0.78 → 1000 ميكرومتر)، ثم الأشعة الميكروية، وأخيراً الأشعة الراديوية والتي قد يصل طول أمواجها إلى عدة كيلومترات.

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



- ويعتبر قياس الامتصاص ضمن مجال الـ IR من أفضل الطرائق 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 الـ IR مع المعلومات التي نحصل عليها من كل من الـ MS والذي يفيد بتحديد الصيغة الإجمالية للمادة والوزن الجزيئي للمادة، والـ NMR والذي يفيد بتحديد البنية الفراغية للمادة.

- عادة ما يُعبر عن IR بطول الموجة λ والتي تقدر بالميكرون، أو يعبر عنه بواسطة التواتر المعتمد على العدد الموجي V' (مقلوب طول الموجة) والذي يُقدر 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

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

منستنتج

- وبالتالي وباعتبار أن أطوال الأمواج ضمن مجال IR تكون مقدر 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:

$$\lambda = 5\mu\text{m} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\rightarrow V' = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1}{5 \times 10^{-4}} = \frac{10^4}{5} = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

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

تصنيف طيف الأشعة تحت الحمراء Classification of IR spectrum

ينقسم طيف الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسية:

منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near IR Region:

أي ما يقابل $12800 \rightarrow 4000 \text{ cm}^{-1}$
من العدد الموجي

التي تمتد بمجال 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 بمجال 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 بمجال طول موجة
ميكرومتر $50 \rightarrow 1000$

- نلاحظ أن معظم الأجهزة المتوافرة تجارياً تعطي مجال طول موجة $2.5 \rightarrow 15 \mu m$ فقط أي ما يعادل $4000 \rightarrow 667 \text{ cm}^{-1}$ من العدد الموجي وبالتالي تكون منطقة الأشعة تحت الحمراء الأساسية هي المستخدمة في القياسات ضمن أجهزة IR.
- وتستخدم منطقة الـ 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 $4000 \rightarrow 1500 \text{ cm}^{-1}$ 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 $1500 \rightarrow 667 \text{ cm}^{-1}$ بمنطقة البصمات Fingerprint وهي خاصة بكل مركب حيث لا يمكن أن يتشابه مركبان لهما بنية كيميائية مختلفة بنفس طيف الـ 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 الـ IR في حالات نادرة جداً من أجل التحليل الكمي، حيث ينطبق قانون لامبير بيير ضمن هذا المجال نظراً لأننا نقوم بقياس الامتصاص.

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

2. تعتبر حساسية التحليل الكمي ضمن طيف الـ IR أقل من حساسية UV/Vis نظراً لأن طاقة إشعاع الـ IR أقل، حيث يجب أن يكون تركيز العينات أكبر من 1% لكي نتضمن من قياسها ضمن هذا المجال (أي أن العينات التي يكون تركيزها أقل من 1% لا يمكن فحصها ضمن مجال الـ IR).
3. أكيد متذكرون أن حساسية القياسات ضمن الـ UV/Vis تصل إلى 10^{-6} g ، وسنجد لاحقاً أن الحساسية ضمن مقياس التآلق 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 ثنائي 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

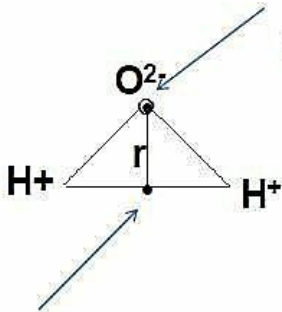
- وبالتالي فلا يمكن للذرات الأحادية مثل الهيليوم He من إبداء أي امتصاص للأشعة تحت الحمراء ولا يمكن للذرات القطبية المتجانسة مثل: O₂، H₂، N₂ من امتصاص الأشعة تحت الحمراء نظراً لأنها لا تمتلك عزمًا ثنائي القطب.

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

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

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

المادة بأنها تمتص الأشعة تحت الحمراء إذا تحقق لدينا الشرطان التاليان:



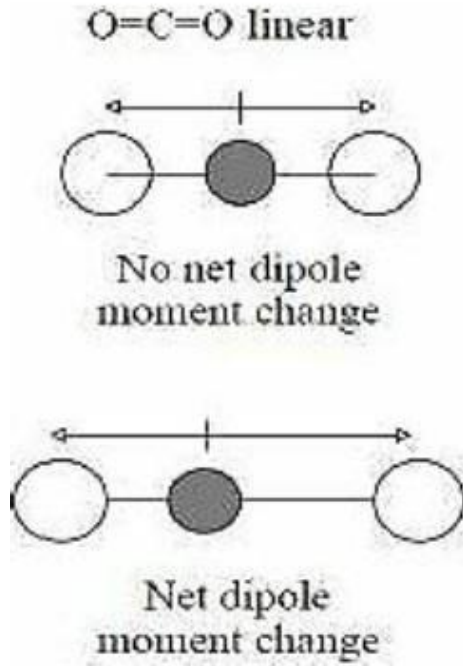
Center of gravity of O₂

Center of gravity of H₂

مثال (1):

- 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 الـ IR فإنه يخضع لاهتزازات تؤدي إلى تغير في المسافة بين القطبين r وبالتالي إلى تغير في العزم ثنائي القطب.
- وبالتالي نقول أن الماء قد امتص أشعة الـ IR.

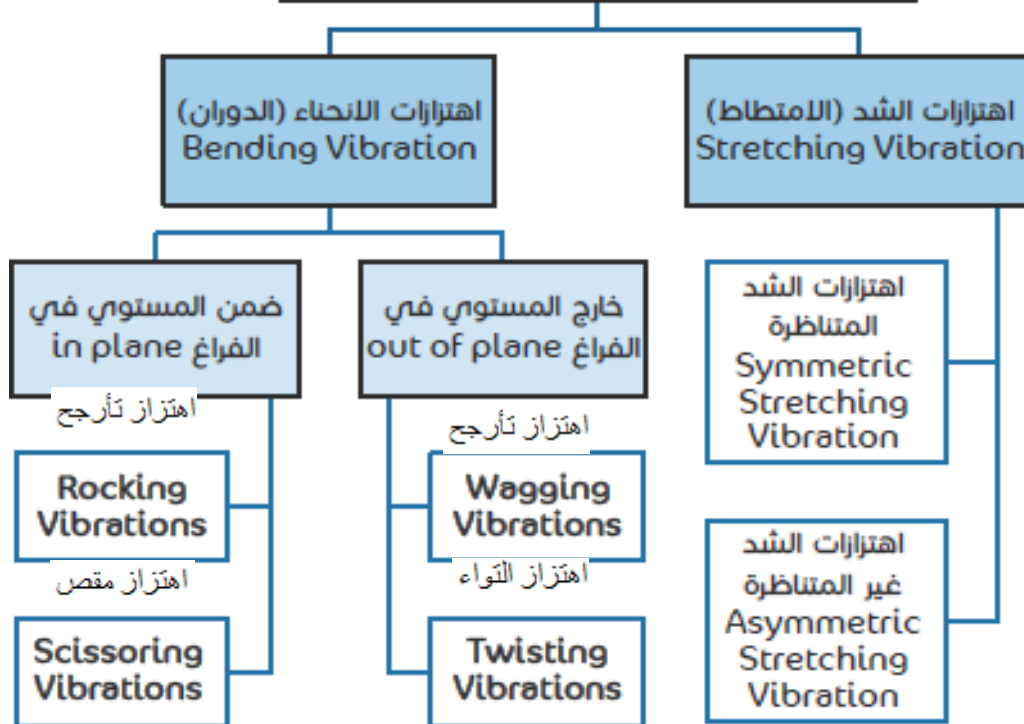
مثال (2):



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

الأوضاع المتعددة للاهتزازات Various Modes of Vibration

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



ولكي تتمتع مجموعة وظيفية ما بكلها نوعي الاهتزازات السابقة (شد وانحناء) فيجب أن تحتوي على ثلاثة ذرات أو أكثر اثنان منهما متماثلتان.

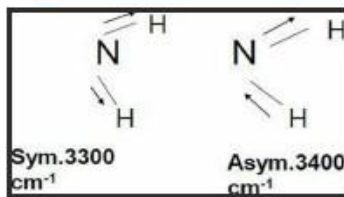
أولاً: اهتزازات الشد (الامتطاط) Stretching Vibrations

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



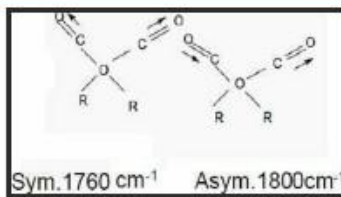
دائماً ما تحتاج اهتزازات الشد غير المتناظرة لطاقة أكبر بقليل من اهتزازات الشد المتناظرة (عدد موجي أكبر)

أمثلة عن اهتزازات الشد:



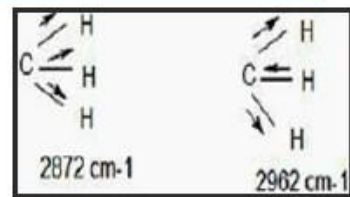
مجموعة الأمين
الأولي -NH_2

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



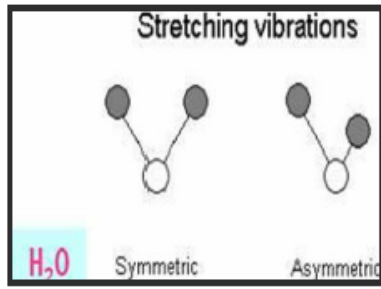
Anhydride II

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



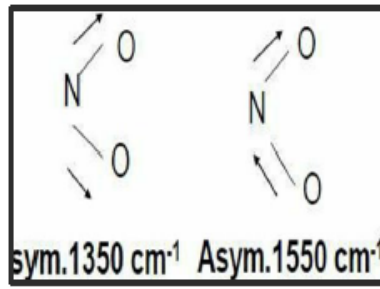
مجموعة الميثيل
 -CH_3

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



جزء الماء H₂O

يعطي اهتزازات الشد المتناظرة وغير المتناظرة لمجموعة O-H عند العدد الموجي 3600 cm⁻¹ تقريباً.



مجموعة النترو -NO₂

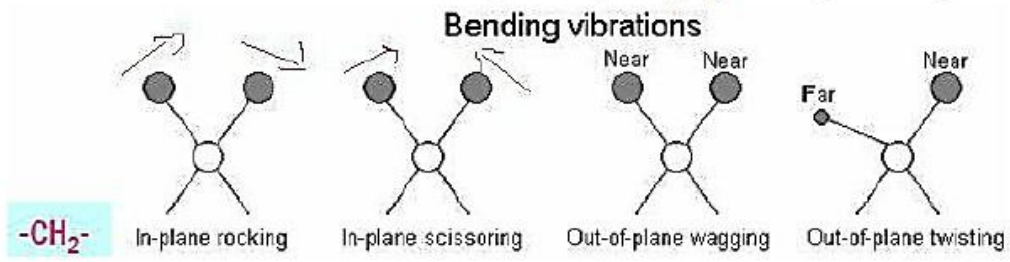
تعطي كل من اهتزازات الشد المتناظرة وغير المتناظرة عند العدد الموجي 1450 cm⁻¹ تقريباً.

الأمين الثانوي
:R₂-NH
يعطي اهتزاز شد واحد (قمة) امتصاص واحدة) عند العدد الموجي 3400 cm⁻¹ تقريباً وبالتالي يمكن تمييز الأمين الأولي عن الثانوي بعدد عصابات الامتصاص (قمم) الامتصاص)

نقول بأن اهتزازات الشد الخاصة بالرابط C-H 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) Bending Vibrations

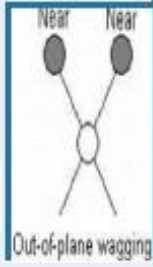
ويتمثل هذا النوع من الاهتزازات بتغير في زاوية الرابطة، ويتطلب هذا النوع من الاهتزازات طاقة أقل من الطاقة اللازمة لإجراء اهتزازات الشد، حيث تتم اهتزازات الانحناء عند العدد الموجي 1400 → 667 cm⁻¹ (أي أنها تتم ضمن منطقة البصمات) وتقسم هذه الاهتزازات إلى أربعة أنواع يقع اثنان منها ضمن المستوي في الفراغ (in plane) ويقع اثنان خارج المستوي في الفراغ (out of plane):



Out of Plane

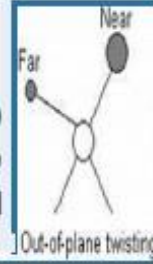
Wagging vibrations :

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



Twisting vibrations :

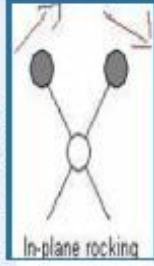
وفي هذا النوع تهتز الرابطتان بجهتين متعاكستين ولكن خارج المستوي في الفراغ



In Plane

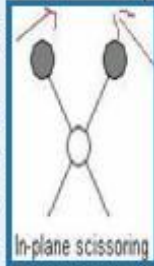
Rocking vibrations :

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



Scissoring vibrations :

وفي هذا النوع من الاهتزازات تهتز الرابطتان بجهتين متعاكستين ضمن المستوي 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 ثلاث درجات حرية للحركة الانتقالية

ودرجتي حرية للحركة الدورانية (ضمن المستويات X و Y فقط)

← يكون عدد الاهتزازات النظرية لجزيء خطي يحوي على n 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 خطي مثل الماء H_2O

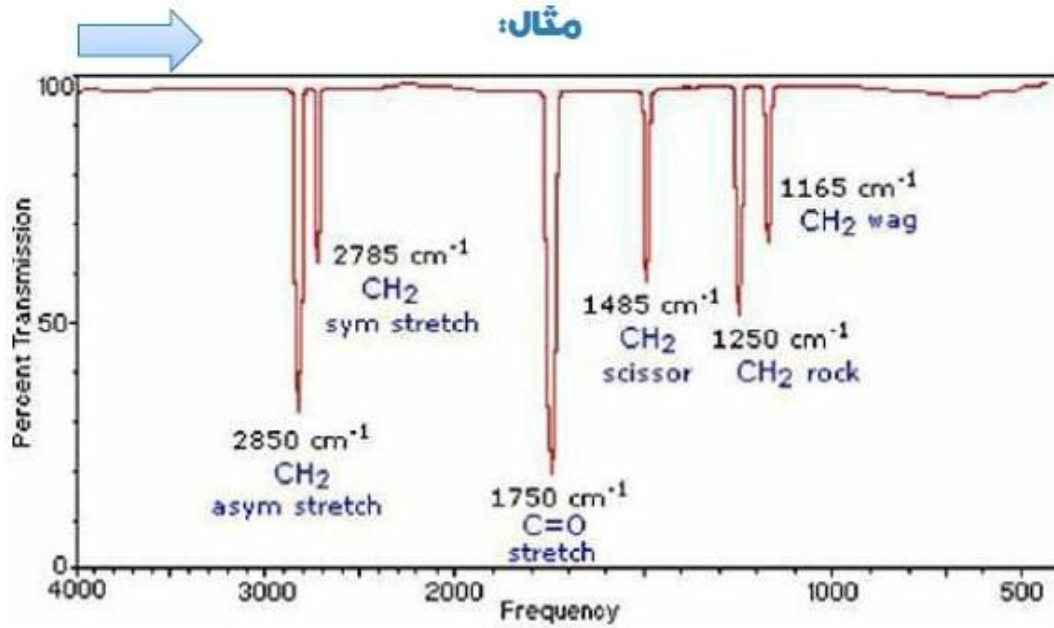
فنجد بأنه يمتلك ثلاث درجات حرية للحركة الانتقالية في الفراغ (ضمن المستويات X, Y, Z)

وثلاث درجات حرية للحركة الدورانية

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

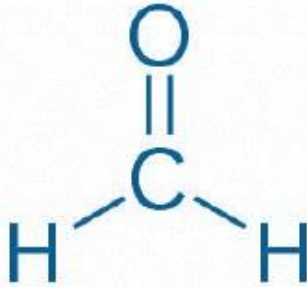
حيث أن العدد 6 يعبر عن عدد درجات الحرية التي يتمتع بها المركب، وفي حالة الماء نجد أنه يبدي 3 اهتزازات أساسية.

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



يعبر الشكل التالي عن:

طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للفورم ألدهيد في حالته الغازية.



حيث نلاحظ أن الفورم ألدهيد مركب غير خطي.

← يكون عدد الاهتزازات النظرية الخاصة به هو:

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

وهو ما نشاهده ضمن هذا الطيف.

- فإذا بدأنا بقراءة هذا الطيف من اليسار إلى اليمين نجد بأن أول قمة هي قمة اهتزاز الشد غير المتناظر للمجموعة C-H.
- تليها قمة اهتزاز الشد المتناظر عند حوالي 3000 cm^{-1} تقريباً.
- ثم نشاهد قمة اهتزاز الشد الخاصة بالوظيفة الألدهيدية $C=O$ 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 النفاذ 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، ويُعتبر تفسير هذه الاهتزازات صعباً جداً لذلك نلجأ دائماً إلى تفسير اهتزازات الشد ضمن منطقة المجموعات لمعرفة المجموعات الوظيفية التي لدينا.

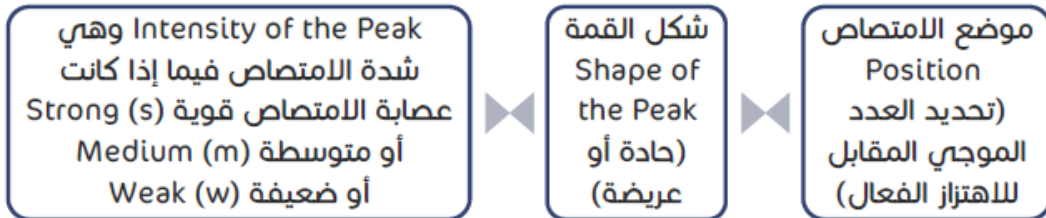
يمكن الاستفادة من منطقة البصمات في التحليل الكيفي، وذلك بالمقارنة مع طيف لمادة عيارية أو بالاعتماد على المكتبة الإلكترونية الملحقة بالجهاز.

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 المستوي.

فحص طيف الأشعة تحت الحمراء Examining the IR Spectrum

- يُعرف الجهاز الذي يقيس طيف IR بمقياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer، والذي يقوم بقياس الامتصاص مقابل طول الموجة λ أو العدد الموجي ν ، ولكنه يُمثل عملياً بعلاقة النسبة المئوية للنفاذ %T مقابل طول الموجة أو العدد الموجي.
- ويسمى الطيف الناتج بطيف IR للمركب IR Spectrum of the Compound.

يفيد الطيف بتحديد:



- وتعرف شدة امتصاص العصابات Intensity of Absorption Band بأنها:

قياس احتمالية اهتزاز الجزيء وذلك اعتماداً على مدى تغير العزم ثنائي 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 UV/Vis) لعدة أسباب هي كالتالي:

1. تكون شدة الامتصاص بالاهتزاز IR أقل بمرتين إلى ثلاث مرات من الامتصاص بالانتقالات الإلكترونية باستخدام الـ UV/Vis.
2. تكون طاقة شعاع الـ IR منخفضة مقارنة مع شعاع الـ UV/Vis.
3. تتأثر شدة الامتصاص بمقياس 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.
4. وجد بعض العلماء عندما حسبوا قيمة ثابتة الامتصاص المولية ϵ لبعض المركبات بأنها صغيرة جداً لا تتجاوز الـ 1000 فضلاً عن تغييرها من جهاز لآخر 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.

• وُجد بأن الامتصاصية المولية ϵ التابعة لاهتزاز $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ الشد الخاص بالمجموعة $\text{C}=\text{C}$ - ضمن المركب التالي، لا تتجاوز القيمة (5).

• كما أن الروابط ($\text{C}=\text{N}$ ، $\text{C}-\text{C}$ ، $\text{C}-\text{H}$) لم تكن أفضل حالاً حيث وُجد بأن عصابات الامتصاص الخاصة بها ضعيفة.

• أما المجموعات عالية القطبية مثل ($\text{Si}-\text{O}$ ، $\text{C}-\text{Cl}$ ، $\text{C}-\text{F}$ ، $\text{C}=\text{O}$) والتي 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 نعلم على كل من موضع وشكل وشدة القمة لكي نتأكد من تحديد المجموعة الوظيفية الخاصة بهذه القمة.

مثال 2

- كالمثال السابق نجد أن المجموعتين الأمينية والهيدروكسيلية تمتلكان نفس تواتر الامتصاص (الموضع) ← نلجأ إلى شكل وشدة القمة.
- حيث أن مجموعة الهيدروكسيل OH تبدي قمة امتصاص واحدة ذات شدة عالية وشكل عريض عند العدد الموجي $3200 \rightarrow 3650 \text{ cm}^{-1}$ ، في حين أن الأمين الأولي NH_2 يبدي قممتي امتصاص حادتين وذات شدة منخفضة عند العدد الموجي $3300 \rightarrow 3500 \text{ cm}^{-1}$ ، أما الأمين الثانوي $\text{N}-\text{H}$ فإنه يبدي قمة امتصاص واحدة حادة ذات شدة منخفضة عند العدد الموجي $3300 \rightarrow 3500 \text{ cm}^{-1}$.

مثال 1

- نجد أن المجموعة الكيتونية $\text{C}=\text{O}$ تبدي قمة امتصاص عند العدد الموجي $1630 \rightarrow 1750 \text{ cm}^{-1}$ ، ولكن نجد من الممكن أن يختلط الأمر علينا مع المجموعة $\text{C}=\text{C}$ ، والتي تبدي قمة الامتصاص تبعوتها عند عدد موجي $1620 \rightarrow 1680 \text{ cm}^{-1}$ (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 ($\text{C}=\text{C}$) تتمتع بقمة امتصاص ذات شدة ضعيفة.

نلاحظ من الأمثلة السابقة أننا 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 المتصلة 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 ابتعاد جزيئات الغاز عن بعضها البعض وبالتالي لا يحدث تداخل كبير بين الجزيئات المتجاورة مما يؤدي إلى ظهور عصابات امتصاص (قمم) عريضة بشكل أكبر من الحالة السائلة.

إذا كانت المادة في الحالة السائلة:
فنلاحظ 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 عصابات امتصاص ضيقة نسبياً.
وتكون الحالة السائلة هي المفضلة في القياسات نظراً لسهولة تفسير الأطياف 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
وتستخدم أطياف المواد الصلبة في تحديد بنية المواد الجديدة وفي التحليل الكيفي للمواد القديمة، ولكننا نلاحظ حالتين للمواد الصلبة:

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

تظهر العصابات بشكل أكثر حدة، بسبب:

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

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

فتظهر عصابات 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 ثلاث 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 ابتعاد جزيئات المادة عن بعضها البعض (نقصان التداخلات) وزيادة اهتزاز الجزيئات.

5. تأثير زاوية الرابطة Ring Strain Effect:

وسندرس تأثير تغير زاوية الرابطة على اهتزازات الشد التابعة لكل من المجموعتين C = C و C - H:

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 ضمنه Strain. بعبارة أخرى يتناقص اهتزاز الشد الخاص بالرابطة C = C بزيادة ال Strain. ويزداد اهتزاز الشد الخاص بالرابطة C - H بزيادة ال Strain.

6. التداخل الاهتزازي (Interaction): Vibrational Coupling

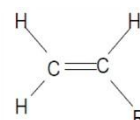
ويتجلى هذا النوع من التداخلات ضمن شكلين أساسيين:

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 بالتواتر (نحو عدد موجي أكبر).



7. التأثيرات الكهربائية Electrical Effects:

تعتمد قيمة العدد الموجي على التأثيرات الكهربائية

والتي تتجلى بنوعين رئيسيين:

الطنين Resonance:

هو ظاهرة ميكانيكية كوانتومية تتجلى 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 $C = C$ و $C = O$ نلاحظ حدوث طنين 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 بإنقاص التواتر.

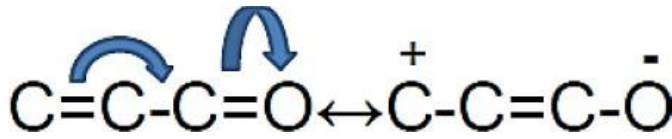
الترافق Conjugation:

(تناوب الروابط المضاعفة والأحادية):

حيث تنتقل بعض إلكترونات الرابطة المضاعفة π في الجملة المترافقة إلى الرابطة الأحادية المجاورة، مما يؤدي إلى تناقص تواتر الشد الخاص بالرابطة المضاعفة $C = C$ بمقدار $20 \rightarrow 40 \text{ cm}^{-1}$ (انزياح نحو تواتر أقل) وازدياد تواتر الشد الخاص بالرابطة الأحادية C-C (انزياح نحو تواتر أكبر) نظراً لزيادة الإلكترونات ضمن هذه الرابطة.

وتكون قمم الامتصاص الناتجة عن النظام الترافقي مشوهة ومتشقة Splitting لتعطي أكثر من رأس (مثل الشوكة).

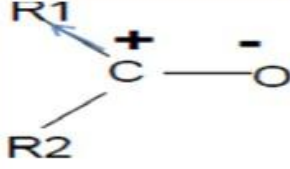
ويمكن أن يحصل ترافق (اقتران) بين مجموعات مثل: $C = O$ و $C = C$ مما يؤدي لانزياح امتصاص كلا الرابطتين باتجاه أعداد موجية أقل (نقصان تواتر الامتصاص).



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

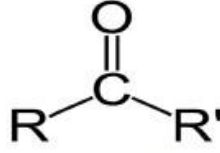
لتكن لدينا الوظيفة الكيتونية والتي يمكن أن نشاهد فيها ثلاثة حالات:

في حال كان أحد
الجذرين مجموعة
ساحبة للإلكترونات:



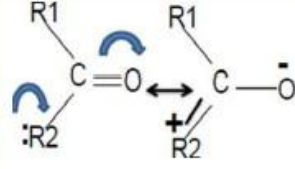
فعندها يتوقع بأن يزداد
العدد الموجي الخاص
بالاهتزاز التابع للمجموعة
 $C=O$ وذلك بسبب
تشكل $C^+ - O^-$ والتي
تتمتع بكهرباء ساكنة عالية
مما يؤدي إلى زيادة قيمة
ثابت القوة للرابطة (K).
وهذا ما نجده عملياً حيث
نلاحظ الحالات التالية:

في حال عدم ارتباط هذه
مجموعة مانحة للإلكترونات
(الحالة الطبيعية):



فنلاحظ بأنه يتوقع أن يكون
العدد الموجي الخاص باهتزاز الشد
التابع للمجموعة $C=O$ عند
حوالي 1700 cm^{-1} وهذا ما
نجده عملياً حيث تظهر قمة اهتزاز
الشد الخاص بالمجموعة $C=O$
في مركب الأسيتون عند العدد
الموجي 1705 cm^{-1} أما في
ثنائي إيثيل الكيتون فإنها تظهر
عند العدد الموجي 1715 cm^{-1}

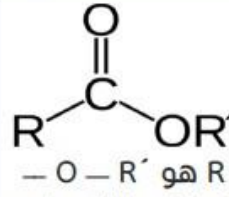
في حال كان أحد
الجذرين R مجموعة
مانحة للإلكترونات:



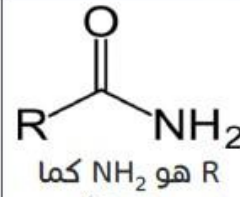
فعندها يتوقع بأن
يتناقص العدد الموجي
الخاص بالاهتزاز التابع
للمجموعة $C=O$ وذلك
بسبب تشكل $C^- - O^-$ ،
وهذا ما نجده عملياً حيث
نلاحظ الحالات التالية:



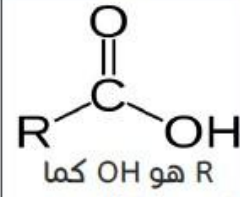
فعندها تظهر قمة
اهتزاز المجموعة $C=O$
عند العدد الموجي
 1800 cm^{-1} أي عند
عدد موجي أكبر من
الحالة الطبيعية.



فعندها تظهر قمة
اهتزاز المجموعة عند
العدد الموجي
 1735 cm^{-1} أي عند
عدد موجي أكبر من
الحالة الطبيعية.



فعندها تظهر قمة
اهتزاز المجموعة
عند العدد
الموجي 1670 cm^{-1}
أي عند عدد موجي
أقل من الحالة الطبيعية



فعندها تظهر قمة
اهتزاز المجموعة عند
العدد الموجي
 1650 cm^{-1} أي عند
عدد موجي أقل من
الحالة الطبيعية

تسبب المجموعات
المانحة للإلكترونات
في الطين نقصان
العدد الموجي

تسبب المجموعات
الساحبة للإلكترونات
في الطين زيادة
العدد الموجي

يسبب 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 ال IR التقليدية
(أجهزة التشتت)
Dispersive
Instruments

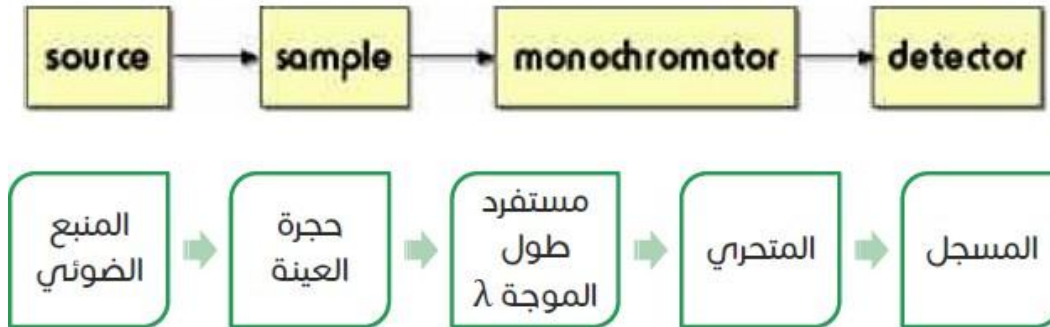
والتي تعتمد على الموشور أو شبكة الانعراج
كموحد لطول الموجة.

أجهزة ال IR المتعمدة على
تحويل فوريير (FTIR)
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 ال UV/Vis ولكن يختلف عنه بمكان
مستفرد طول الموجة، والذي يتوضع بعد حجرة العينة ضمن جهاز ال IR نظراً لأن
طاقة ال IR أقل من طاقة ال UV/Vis .

• تكون جميع أجهزة ال 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 يُقدر النفاذ المئوي في أجهزة ال 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. المصدر الضوئي Source of Radiant Energy:

يتم توليد الأشعة تحت الحمراء:	إما عن طريق التسخين الكهربائي للدرجة (1600 C° → 1000) لوشائع نرنست Nernst Filament. والتي تتكون من مادة رابطة Binder تربط أكاسيد الثوريوم Th والسيريوم Ce والزركونيوم Zr أو عن طريق تسخين الـ Globar Rod الذي يتكون من كربيد السيليكون بدرجة حرارة (1800 C° → 1000)
-------------------------------	---

2. حجرة العينة (الخلايا Cuvettes):

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

3. مستفرد طول الموجة λ Selector Monochromator : ويوجد منه نوعان:

شبكة الانعراج:

الأول:

• والتي تصنع من معدن وتعتمد على انعكاس الأشعة ضمن الأخاديد المشكّلة لهذه الشبكة (وهي الأفضل كمحدد لطول الموجة)

موشور يعتمد على انكسار الأشعة:

الثاني:

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

وتتجلى وظيفة موحد طول الموجة بقياس الأشعة الصادرة.

4. المتحري 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 المتحريات المستخدمة في هذا الجهاز والتي تعتمد على مزدوجات حرارية:

Thermocouple detector و Golay detector.

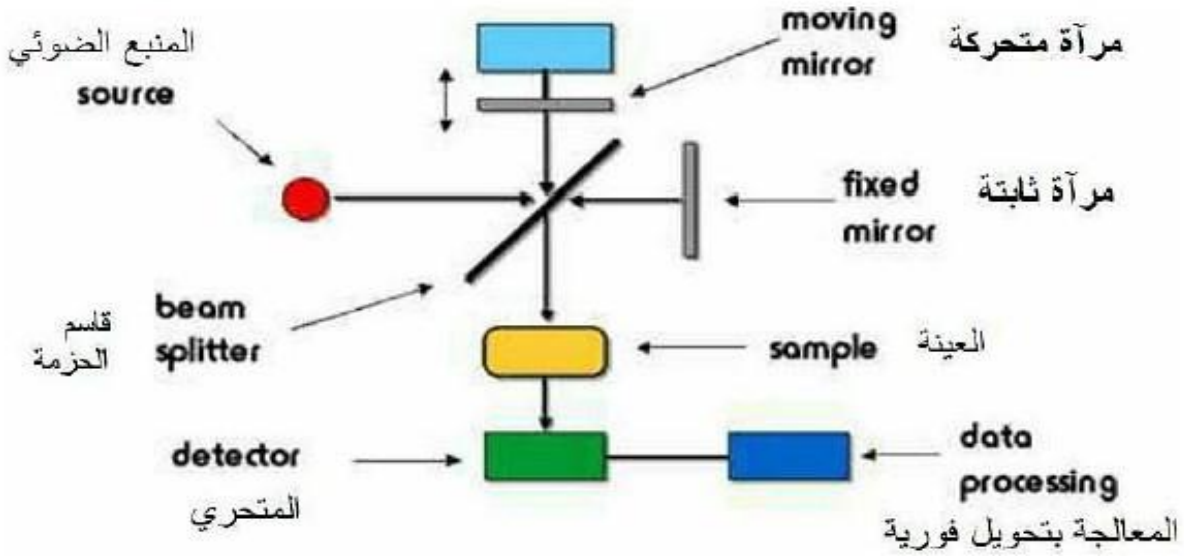
5. المسجل Recorder : لتسجيل النتائج

ملاحظات:

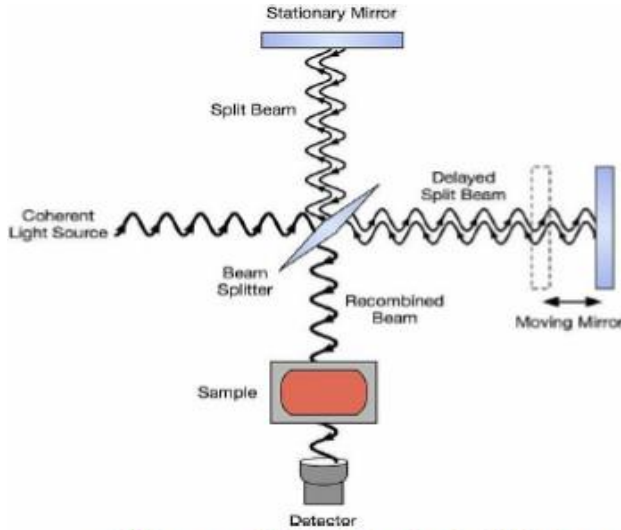
1. باعتبار أن كل من حجرة العينة والمواشير المستخدمة في أجهزة الـ IR التقليدية عبارة عن أملاح منحلّة فلا يجوز استخدام سوائل مائية ضمن هذه الأجهزة، حيث كانت تستخدم سابقاً فقط للعينات الصلبة أما حالياً تم تطوير أجهزة تتعامل مع جميع حالات المادة.
2. عادة ما تُلخَط العينة الصلبة مع ملح كلوريد الصوديوم NaCl وتُضغَط لتشكّل مضغوطة مناسبة لكي توضع ضمن الجهاز.
3. 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:

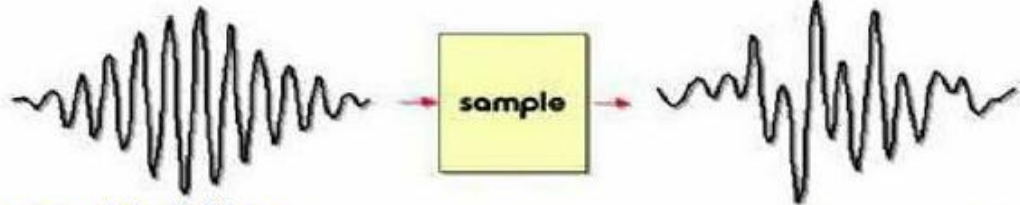


نلاحظ عدم وجود مستفرد للون ضمن هذا الجهاز وإنما تم استبداله بمقياس للتداخل وذلك من أجل الحصول على الطيف الأحمر التقليدي. يتم تحويل المخطط الناتج عن هذا الجهاز إلى مخطط IR تقليدي باستخدام معادلة رياضية وفق تحويل فوريير).



- ويقوم مبدأ هذا الجهاز ذو المقياس الداخلي Interferometer على تقسيم حزمة الإشعاع الوارد من منبع الـ 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 تتحد 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 المتداخل بمخطط التداخل Interferogram (أي شدة الامتصاص كتابع لفرق المسار بين الحزمتين) ويتم تحويل هذا المخطط إلى مخطط الـ IR التقليدي (شدة الامتصاص بدلالة التواتر أو العدد الموجي) وذلك باستخدام علاقة رياضية تعرف باسم تحويل فوريير وذلك بواسطة الحاسب.



مخطط التداخل يخضع
لتحويل فوريير

Interferogram

طيف تحت الأحمر

- ويتميز الـ 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 ثواني وذو حساسية عالية تكافئ حساسية الطيف الذي تعطيه شبكة الانعراج (أكثر سرعة وحساسية من الطريقة التقليدية).

التطبيقات الطيفية للأشعة تحت الحمراء Application of IR Spectrometry

يمكن الاستفادة من طيف الأشعة تحت الحمراء في كل من:

1. تعيين 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 ($4000 \rightarrow 1300 \text{ cm}^{-1}$ ، $2.5 \rightarrow 8 \mu\text{m}$)، وتتميز هذه المنطقة بإظهارها لاهتزازات الشد الخاصة بالمجموعات الوظيفية دون تأثرها ببقية الجزيء، فيكفي أن تظهر قمة ضمن هذه المنطقة لكي نتأكد من وجود مجموعة وظيفية ما.
- أما منطقة البصمات ($1300 \rightarrow 400 \text{ cm}^{-1}$ ، $8 \rightarrow 25 \mu\text{m}$) فلا يُستفاد منها غالباً في تشخيص المجموعات الوظيفية، حيث تكون الاهتزازات ضمن هذه المنطقة خاصة بالجزيء ككل.

نلاحظ عملياً أن:

المنطقة من الطيف ضمن المجال ($2500 \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1}$) فتكون 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 أطيف 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 تمتص IR بنفس التواتر وبنفس الدرجة.

أو بعبارة أخرى يكون طيف IR كبصمة 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. التظليل الكمي Quantitative Analysis:

نادراً ما يُستخدم مقياس IR في التحليل الكمي وذلك لعدة أسباب:

(1) الانحراف عن قانون بيير (الامتصاص يتناسب طردياً 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 والتائهة Scattered and Stray Lights ضمن هذا المقياس، وخاصة عند التراكيز العالية والتي تحد من خطية قانون بيير.

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

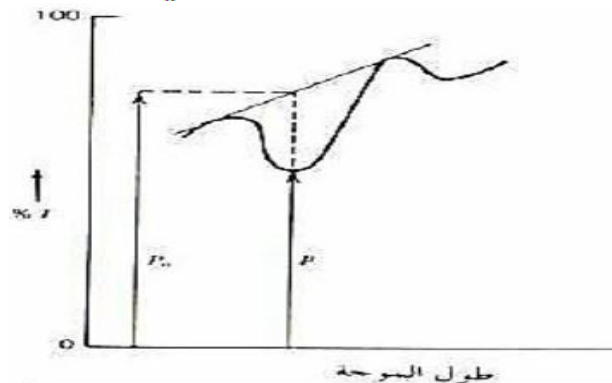
(4) عدم التأكد من ضبط النسبة المئوية للنفاذ أيضاً على القيمة 100% بدقة، وذلك بسبب استخدام خلايا رقيقة جداً وبسبب تغير طول مسارها

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 للنفاذ بدلالة 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 النفاذ P ونقوم بتصنيف خط القاعدة ونسقطه على محور السينات لمعرفة شدة الشعاع الوارد P_0 .
- ثم نقوم بحساب الامتصاص العائد لكل السلسلة العيارية و المجهول من العلاقة:

$$A = \text{Log} \frac{P_0}{P}$$

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



أهم المجموعات مع مواضع امتصاصها ضمن الطيف:

Functional Group	Characteristic Absorption(s) (cm ⁻¹)
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)

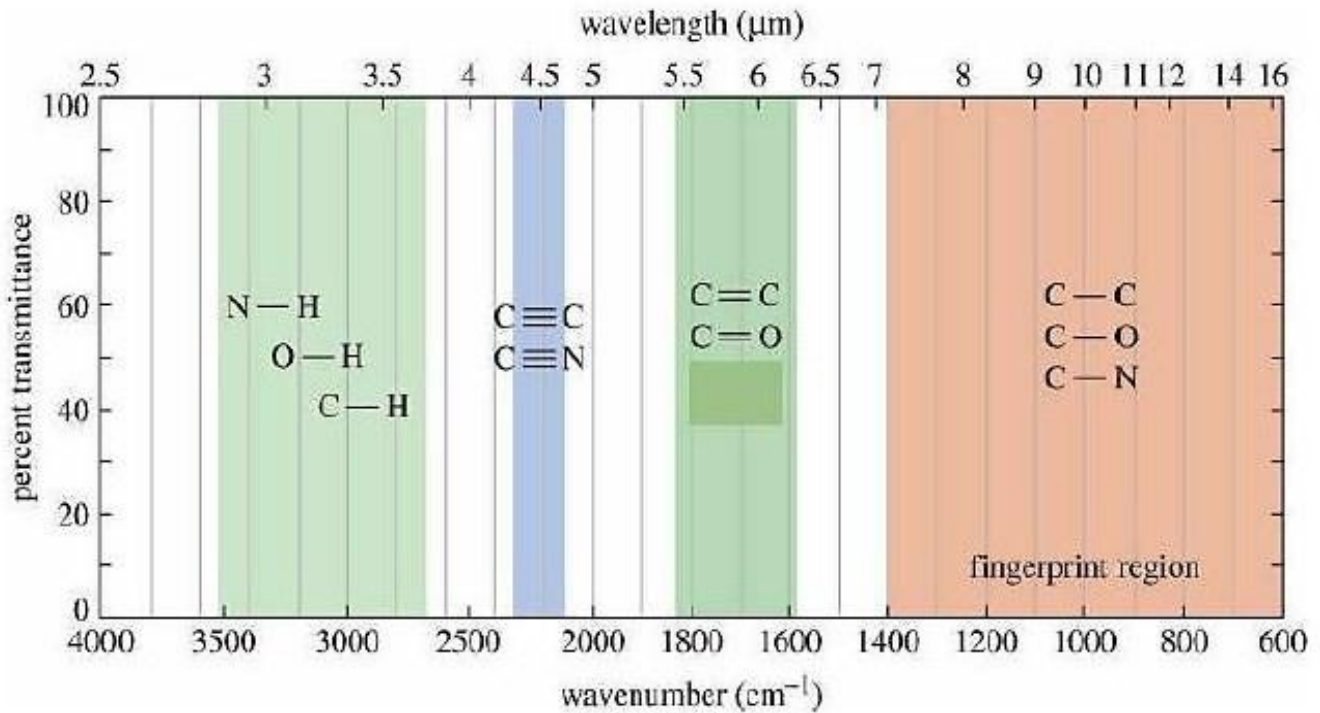
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050-1300	Strong
NO ₂	Nitro compounds	1500-1570	Strong
		1300-1370	Strong

ملاحظات

1. نلاحظ بأن مجموعة الـ C-H تمتص أشعة الـ 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، وتذكر بأن الأمين الأولي يعطي قمتين أما الثانوي يعطي قمة واحدة فقط.

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

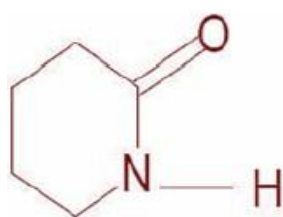
ويمكن تلخيص الأعداد الموجية لأهم المجموعات على طيف IR:



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 أطياف بعض المركبات:



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

نلاحظ، بأن هذا المركب من الممكن أن يبدي الاهتزازات التالية:

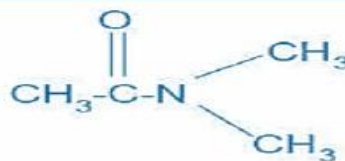
- اهتزاز شد خاص بالمجموعة N-H عند حوالي 3500 cm^{-1} .
- اهتزاز شد خاص بالمجموعة C-H عند حوالي 3000 cm^{-1} .
- اهتزاز شد خاص بالمجموعة $C = O$ عند حوالي 1700 cm^{-1} .
- اهتزاز انحناء خاص بالمجموعة C-H عند حوالي 1400 cm^{-1} .

1

قارن بين طيفي IR للمركبين التاليين:



benzalimide



dimethylacetamide

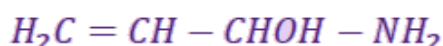
2

- 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 بمجموعة الأمين الأولي 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:

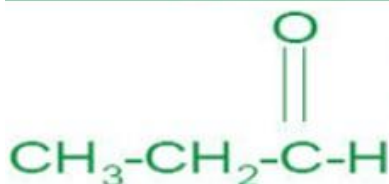
3



- نلاحظ بأنه يبدي قمة امتصاص قوية وعريضة عند حوالي 3400 cm^{-1} عائدة لاهتزاز الشد الخاص بمجموعة ال-OH.
- كما أنه يبدي قمتي 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 $\text{C} = \text{C}$ عند حوالي 1650 cm^{-1} .

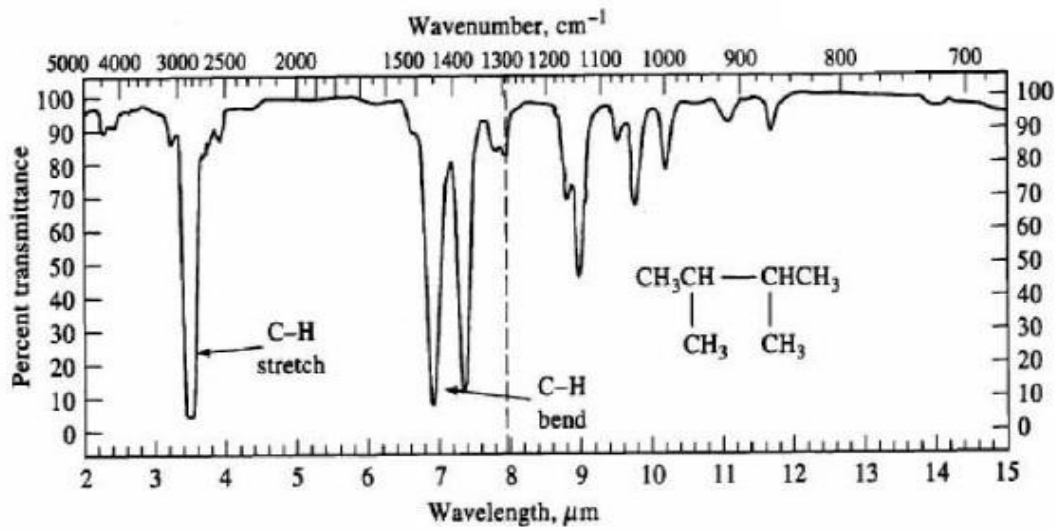
قم بتحديد امتصاصات IR الخاصة بالمركب التالي:

4



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

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



5

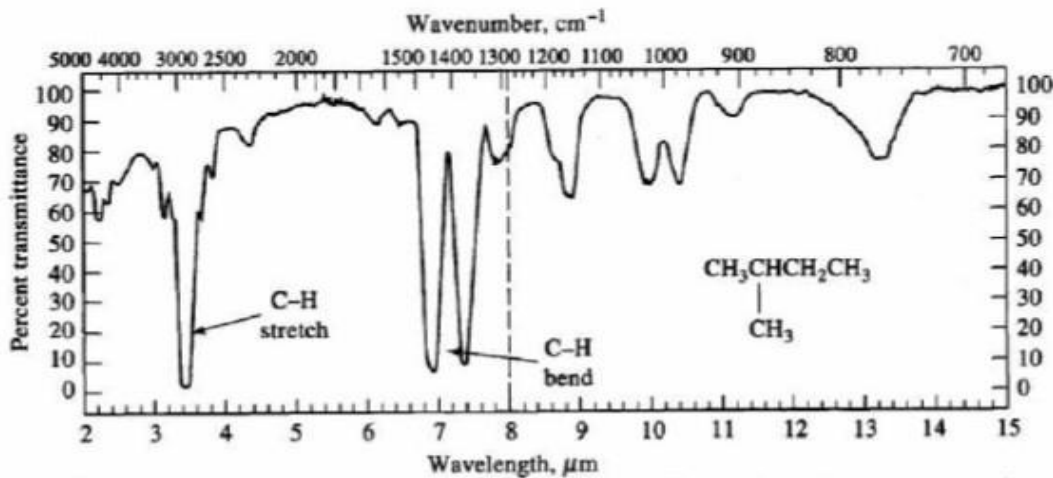
- نلاحظ بأنه تم عرض هذا الطيف باستخدام كل من طول الموجة والعدد الموجي. ونلاحظ فيه الاهتزازات التالية:

$$C - H \text{ Stretch } (\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1})$$

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

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

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



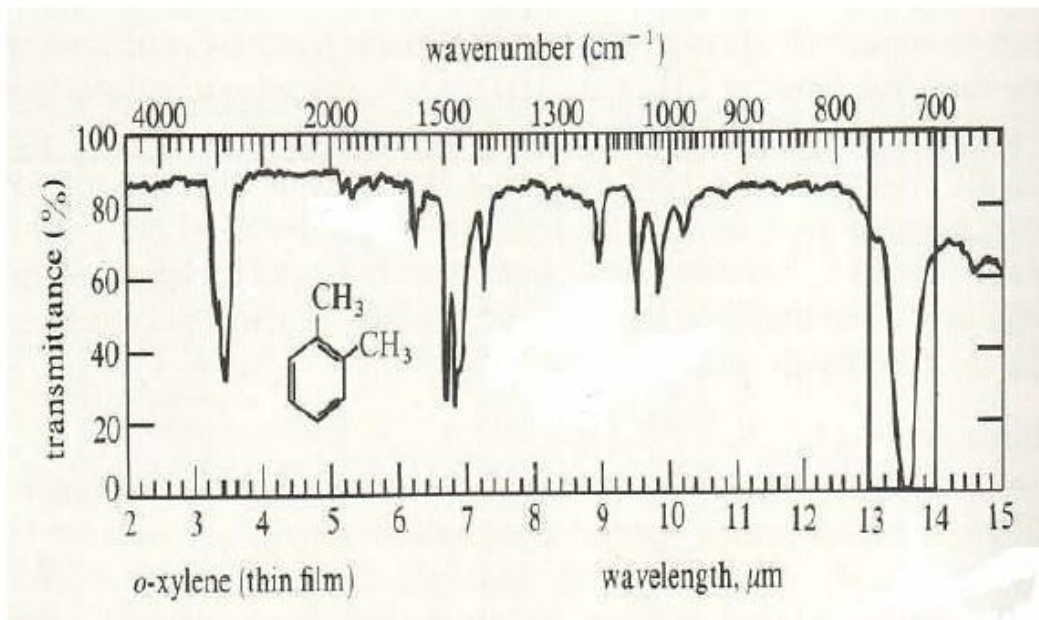
6

- نلاحظ من هذا الطيف :

$$C - H \text{ Stretch } (\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1})$$

$$C - H \text{ bend } (\nu \approx 1400 \text{ cm}^{-1})$$

- 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:

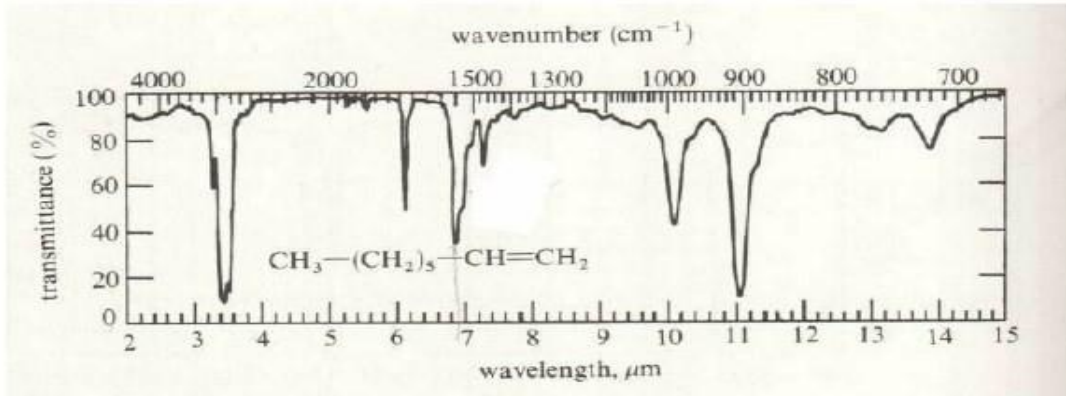
$C - H \text{ Stretch } (V' \approx 3000 \text{ cm}^{-1})$

• 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 $2000 \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1}$ بدلاً من ظهور قمة الاهتزاز $C = C$ الواضحة.

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

• ولا ننسى : $C - H \text{ bend } (V' \approx 1400 \text{ cm}^{-1})$



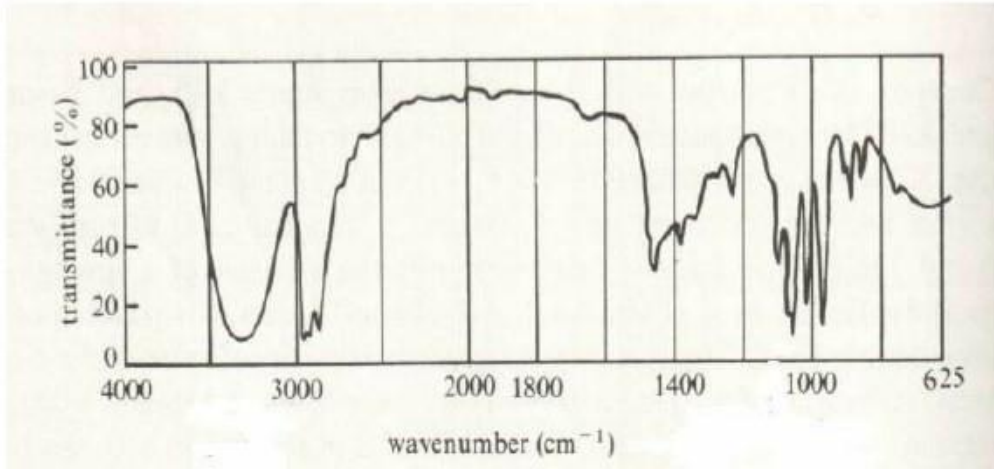
• نلاحظ ضمن هذا الطيف: $C - H \text{ Stretch } (V' \approx 3000 \text{ cm}^{-1})$

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

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

• هذه القمة عائدة لاهتزاز ال $C = C$ وليس لاهتزاز ال $C = O$ نظراً لأنها ذات شدة ضعيفة.

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

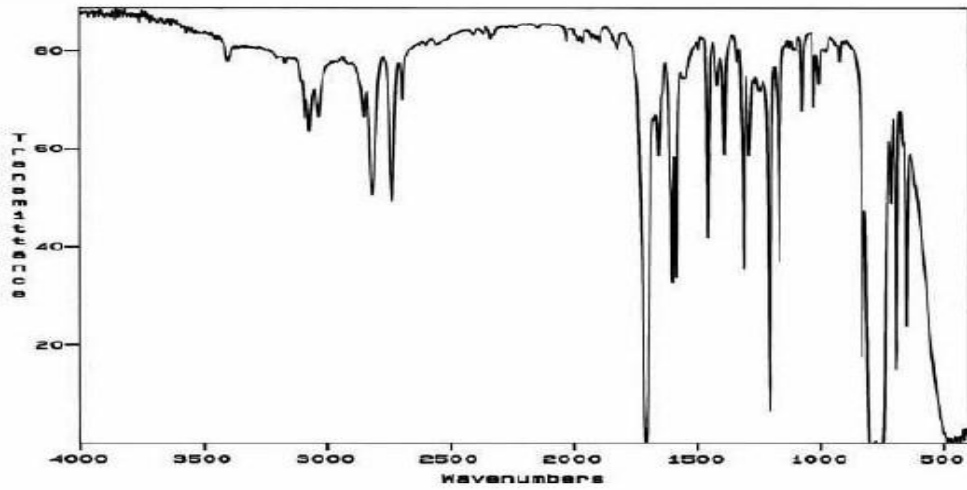


9

• نلاحظ من هذا الطيف:

- $O - H$ Stretch ($\nu \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$)
- وقلنا بأن هذا الاهتزاز عائد لوظيفة الـ OH وليس NH نظراً لأن القمة عريضة وذات شدة قوية.
- $C - H$ Stretch ($\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$)
- $C - H$ bend ($\nu \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$)

ملاحظة: عندما نجد قمة عائدة لوظيفة الـ OH فعندها نشك بوجود: حمض كربوكسيلي أو غول أو فينول.



10

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

$Overtone$ ($\nu \approx 2000 \rightarrow 1600 \text{ cm}^{-1}$)

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

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

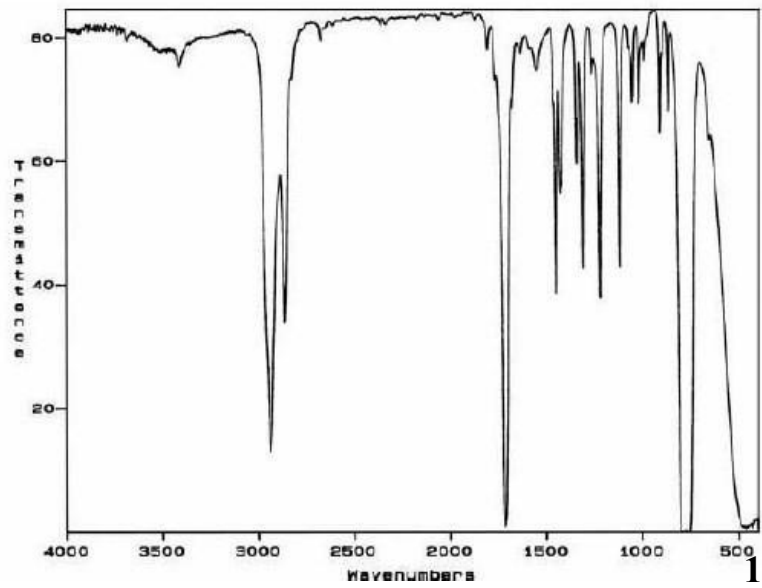
• ونلاحظ ضمن هذا الطيف:

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

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

• كما نلاحظ وجود كل من قمتي اهتزاز الشد المتناظر وغير المتناظر.

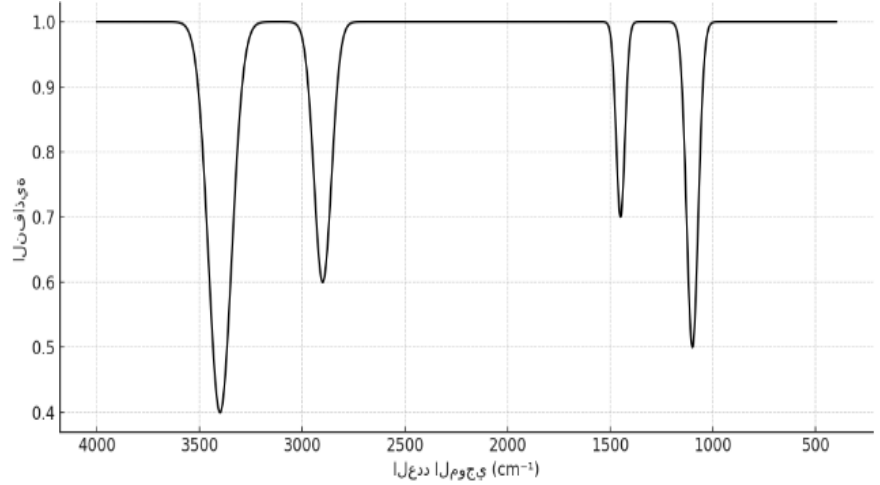
$C=O$ Stretch ($V' \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$)



12

ج الطيف القمم المميزة التالية للإيثانول IR

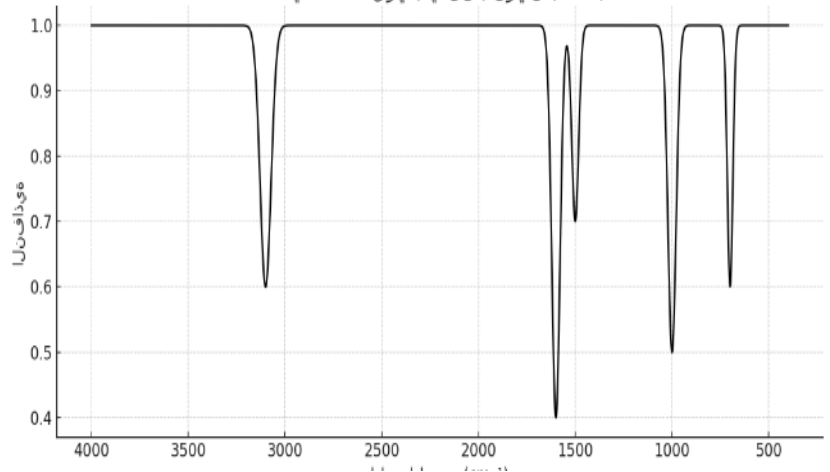
O-H	رابطة كحولية	3400 cm^{-1}
C-H	روابط ألكان	2900 cm^{-1}
C-H		1450 cm^{-1}
C-O	رابطة كحولية	1100 cm^{-1}



13

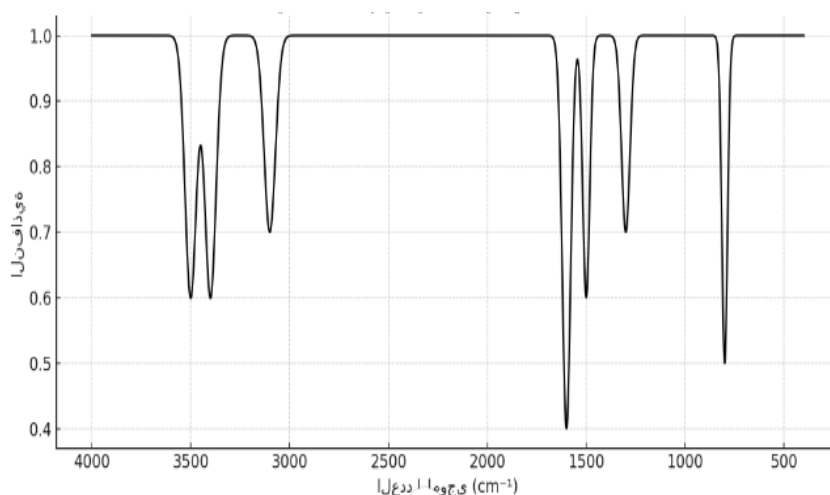
تفسير قمم طيف IR للبنزين:

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



ملاحظات :

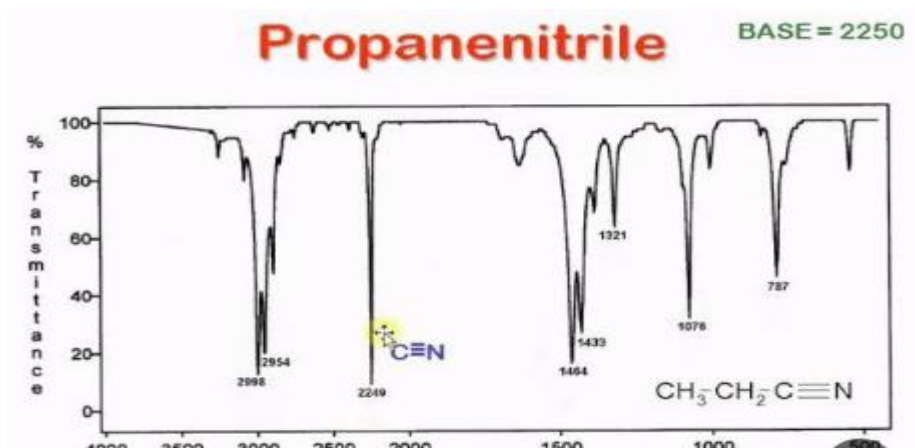
- البنزين يتميز بوجود **حلقة عطرية** ذات استقرار عالي، لذلك يحتوي طيفه قمم مميزة جداً في منطقة $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.
- اهتزازات **C-H العطرية** تظهر عند قيم أعلى من C-H الألكيلية (2900 - 3100)



14

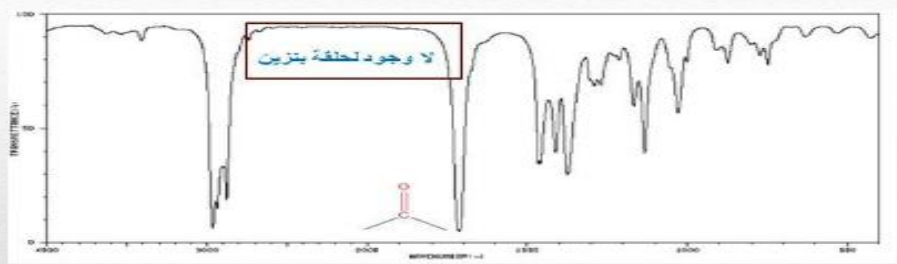
طيف الأشعة تحت الحمراء التقريبي لمركب الأنيلين ($C_6H_5NH_2$) ، وهو مركب عطري يحتوي على مجموعة أمين ($-NH_2$) مرتبطة بحلقة بنزن

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

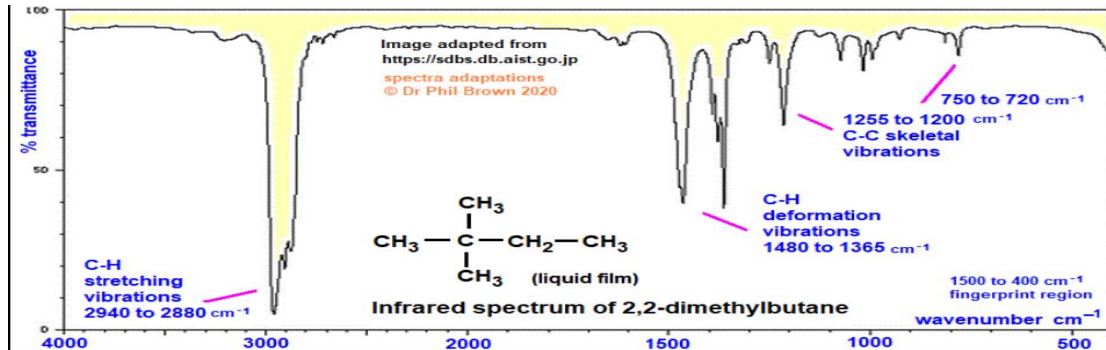


15

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



16

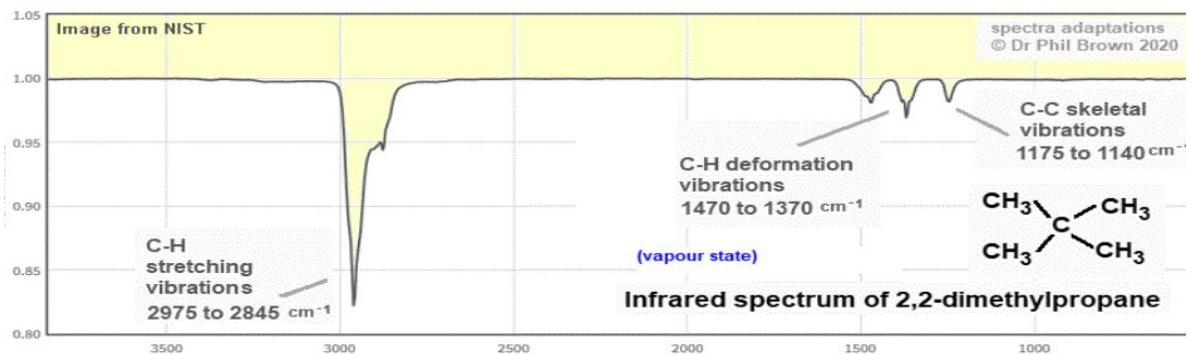


17

طيف IR لمركب Neopentane

- منطقة الامتصاص الرئيسية: تتراوح بين 2850 و 2960 سم⁻¹، وتعود إلى اهتزازات تمدد روابط C-H في الألكانات.
- منطقة الانحناء: تظهر عند حوالي 1460 سم⁻¹، وتُعزى إلى اهتزازات الانحناء لـ C-H.
- منطقة البصمة: تتراوح بين 600 و 1500 سم⁻¹، وتتميز بأنماط امتصاص فريدة تُستخدم لتحديد المركب بدقة.

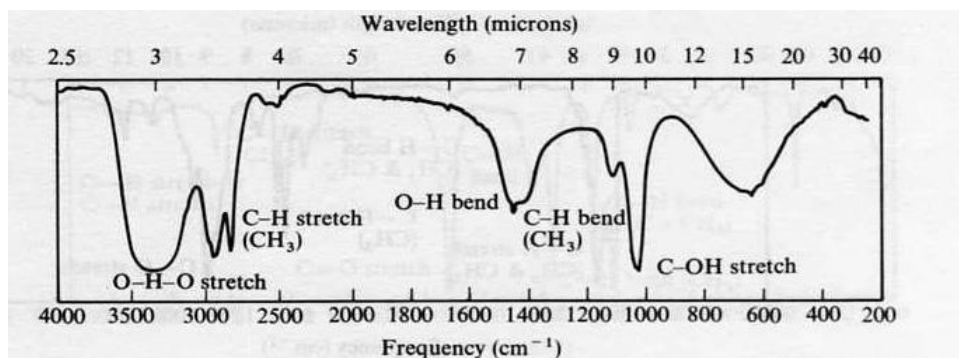
18



- 2,2-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.

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

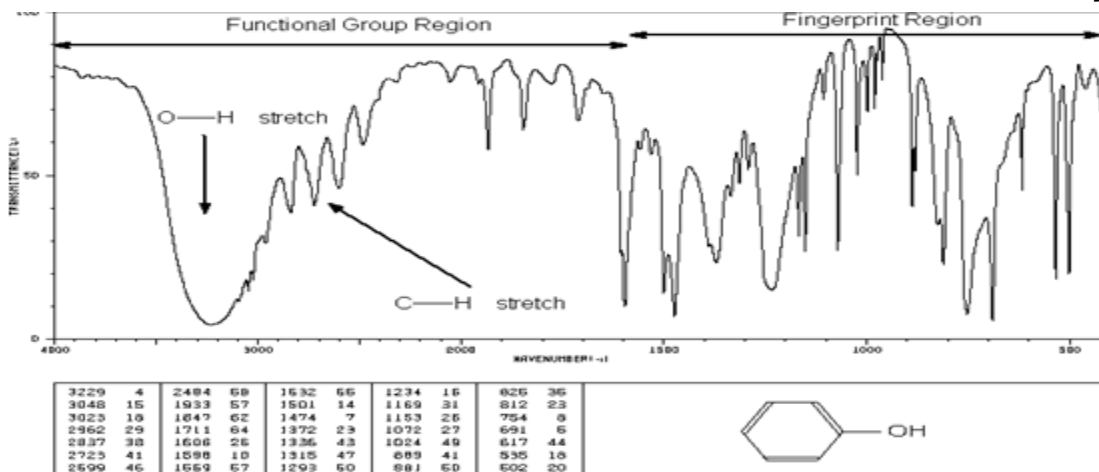
19 الكحولات



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

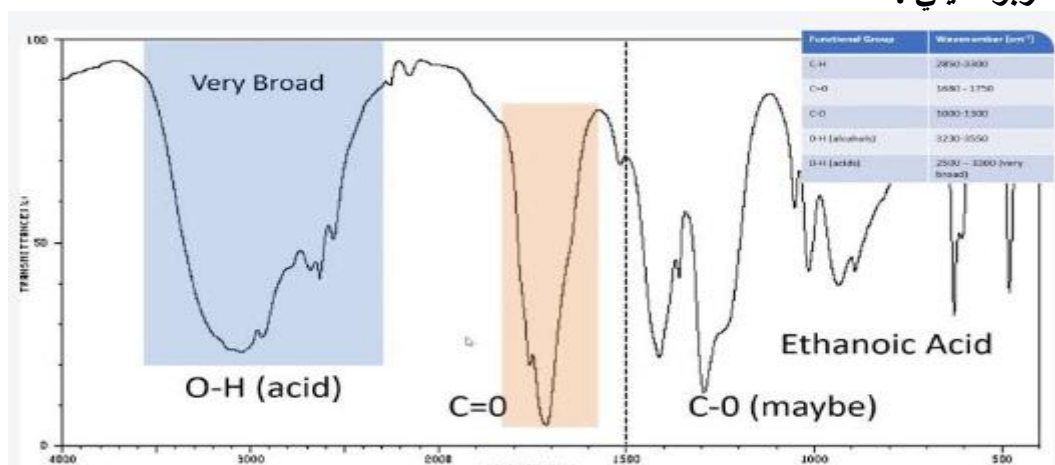
المجموعة الوظيفية	نوع الاهتزاز	العدد الموجي (cm^{-1})
(OH) مجموعة الهيدروكسيل	امتطاط O-H	3200–3600
في الألكانات C-H روابط	امتطاط C-H	2850–2960
متوسطة الشدة C-H انثناء	انحناء C-H	~1400–1470
رابطة كربون-أوكسجين	امتطاط C-O	1050–1150

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)	في حلقة البنزين C-H روابط	حزم ضعيفة إلى متوسطة الحدة.
1500–1600	C=C Stretch (أروماتي)	حلقة البنزين	حزم مزدوجة مميزة للحلقة العطرية.
690–900	C-H الانحناء (خارج المستوى)	على حلقة البنزين	حزم هامة لتحديد نمط الاستبدال على الحلقة.
1000–1300	C-O Stretch	رابطة كربون-أوكسجين	حزمة قوية نسبيًا في هذا المجال.

21 الحمض الكربوكسيلي :



العدد الموجي (cm ⁻¹)	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	قمة تمثل اهتزازات روابط C-H في مجموعة الميثيل.