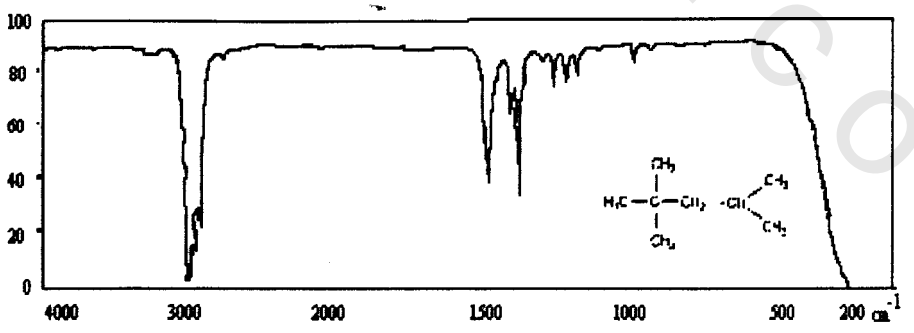
الباب الخامس

التطبيقات
Applications

1:5 المركبات العضوية Organic Compounds

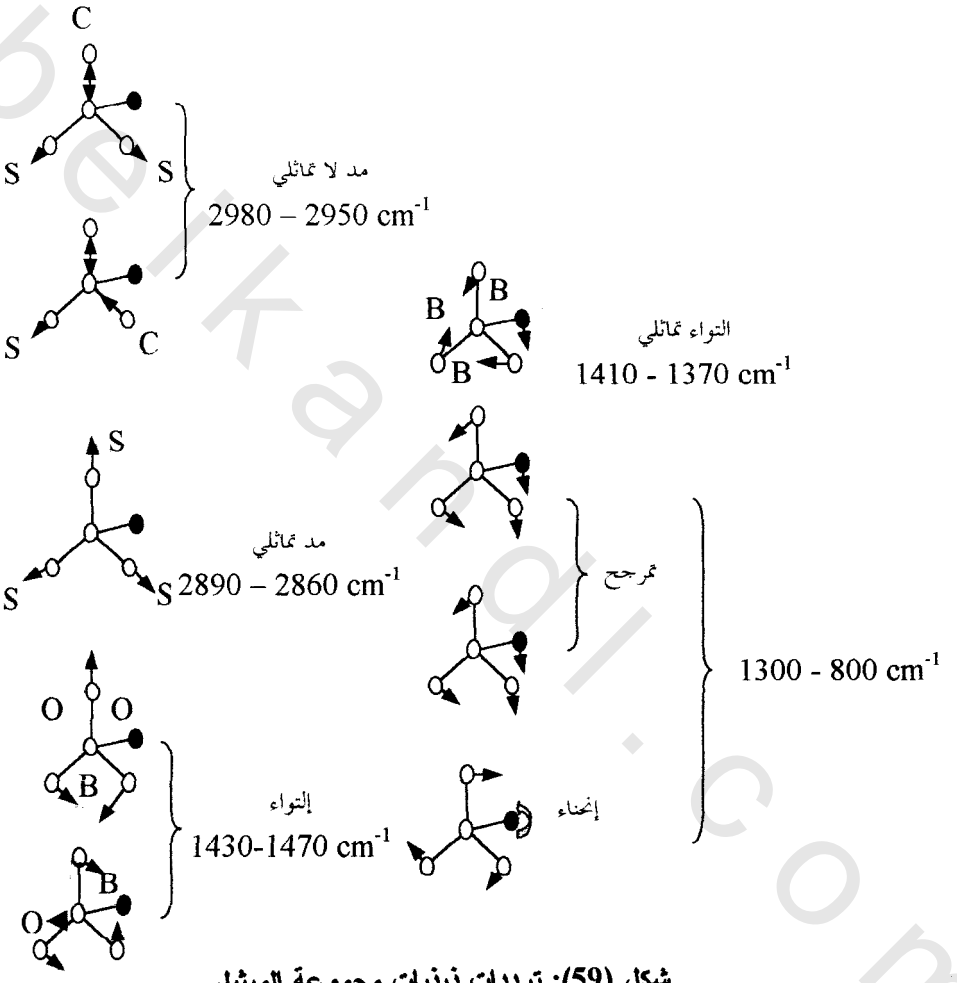
1- الكانات Alkanes

أهم الترددات التي تستخدم للتعرف على وجود هذه المركبات هي ترددات ذبذبات المد C – H. كما ذكرنا سابقاً هذه الترددات تقع قبل $3000\ cm^{-1}$ وتكون شدة إمتصاص الأشرطة التابعة لها متوسطة. أما ترددات ذبذبات المد C-C فليس لها أهمية كبيرة في التعرف على هذه المركبات، لأن شدة إمتصاص أشرطتها تكون ضعيفة ومتداخلة مع غيرها من ترددات مجموعات C– C الأخرى. وأنسب مثال على هذه المركبات هو 2.2.4-trimethylpentane حيث يحتوى على مجموعات الميثيل (methyl) والميثيلين (methylene) والميثين (methine) شكل (58).



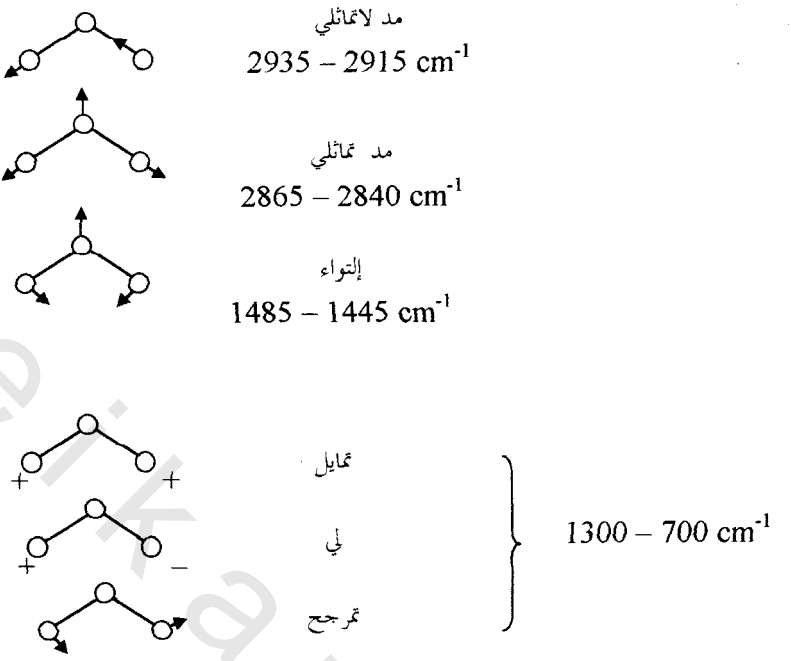
شكل (58): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمادة.
2,2,4 Trimethyl Pentane.

شكل (59) يوضح الذبذبات المتوقعة لمجموعة الميثيل. الحرفs بالشكل يعني المـــد والحرفc يعني الانحناء، ويرمز لضيق الزاوية H-C-H في حالة الإنحناء بالحرف B بينمـــا يرمز لإتساع الزاوية بالحرفO، وعدم وجود أحرف يعني عدم وجود أي تغير.



شكل (59): ترددات ذبذبات مجموعة الميثيل.

ويمكن تمثيل ذبذبات مجموعة الميثيلين كما في شكل (60). تدل العلامات + و – بالشكل على الحركة أعلى وأسفل مستوى الصفحة على التوالي. ويبيـــن الجـــدول (1) تـــرددات أشـــرطة إمتصاص مركبات الكاتات.



شكل(60): ترددات ذبذبات مجموعة الميثيلين.

جدول(1): ترددات أشرطة إمتصاص مركبات الكاتات.

الصنف	التردد
المد اللاتماثلي للمثيل	2980 - 2950 cm^{-1}
المد اللاتماثلي للميثيلين	2935 - 2915 cm^{-1}
المد التماثلي للمثيل	2890 - 2860 cm^{-1}
المد التماثلي للميثيلين	2865 - 2840 cm^{-1}
الإلتواء C-H للمجموعة CH_2	1485 - 1445 cm^{-1}
الإلتواء التماثلي C-H للمجموعة CH_3	1410 - 1370 cm^{-1}
الإلتواء اللاتماثلي C-H للمجموعة CH_3	1470 - 1430 cm^{-1}
التمايل و التمرجح $(CH_2)_n$ مع $n>4$	725 cm^{-1}

ودائماً تظهر ترددات الإلتواء (deformation) في المنطقة من $1400\ cm^{-1}$ إلـي $1500\ cm^{-1}$. ويلاحظ أن مجموعة الميثيل يظهر لها شريطان للتماثل واللاتماثل بينما يظـهر لمجموعة المثيلين تردد واحد لا تماثلي.

2- الكينات Alkenes

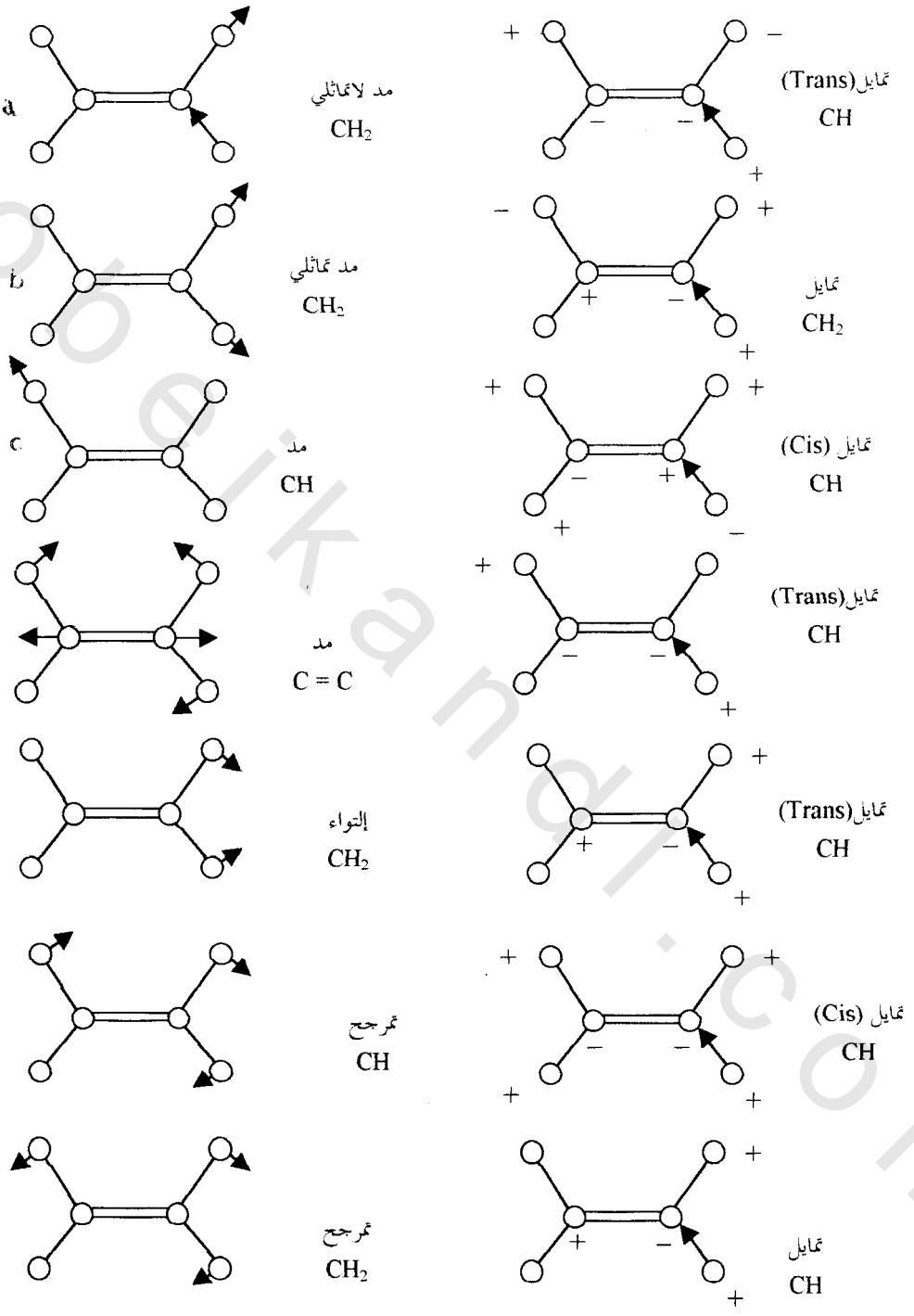
هذه المركبات تحتوى على C = C وفي معظمها ترتبـط ذرة هيدروجيـن بالرابطـة المزدوجة. يوجد لهذه المجموعة ثلاثة أنواع من الذبذبات كافية لإعطاء المعلومـات اللازمـة عنها، وهي كالآتي:

ا . تردد المد C = C-H، وهذه مجموعة غير مشبعة وعلى ذلك فهي تمتص "كما ذكرنـا سابقاً" بعد $3000\ cm^{-1}$.

ب. تردد الإنحناء خارج المستوى C = C - H تظـهر فـي المنطقـة مـن $630\ cm^{-1}$ إلى$995cm^{-1}$ يوضح شكل (61) أنواع الذبذبات لهذه المركبات. ويمكن أحياناً فصل ترددات المد الثلاث C-H باستخدام أجهزة ذات قوة تحليل عالية وهذه هي الذبذباتa , b,عبالشكل.

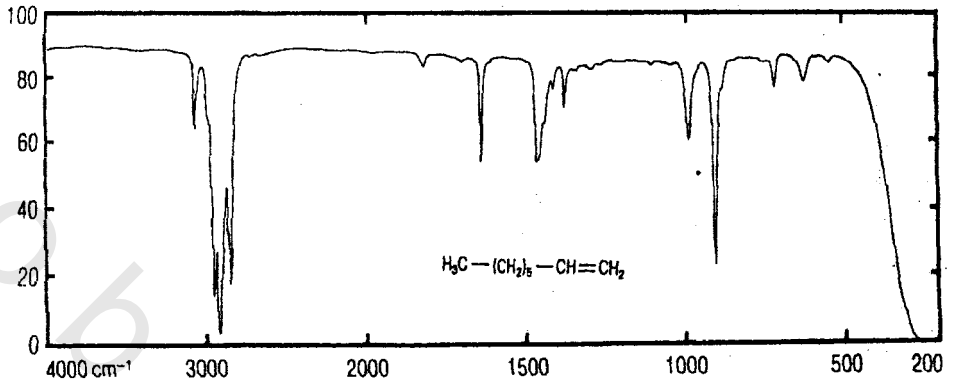
ذبذبة المد اللاتماثلي للمجموعة Vinyl = CH2 في طيـف oct-1-ene شـكل(62) يظهر لها شريطاً واضحاً تماماً عند $3070\ cm^{-1}$. ويوجد فقط شريط ضعيف جدا لذبذبة المد C - H عند $3050\ cm^{-1}$ وكذلك لذبذبة المد التماثلي CH_2 عند $3010\ cm^{-1}$. وتظهر هذه الأشرطة الضعيفة علي هيئة أكتاف للأشرطة القوية لذبذبات CH_3 وCH_2 المشـبعة التي تظـهـر قبل $3000\ cm^{-1}$. تردد المد C = C في المركبات Vinyl, Cis Alkene and Vinylidene يوجد بالقرب من $1640\ cm^{-1}$ كشريط واضح تماماً ومتوسط الشـدة. في أطياف Symmetrical trans or tetra substituted alkenes، لا يظهر تـردد المد C = C حيث لا يحدث تغير في عزم ثنائي القطب أي أن هذا التردد غير نشط للأشـعة تحت الحمراء (Infrared Inactive).

ج. المجموعة الثالثة من الذبذبات تنشأ نتيجة لذبذبة الإلتواء خـارج المسـتوى C=C-H وينشأ عن هذه الذبذبات عادة إمتصاص قوى.



شكل (61): ذبذبات الرابطه المزدوجة.

obeikandl.com



شكل (62): طيف Oct-1-ene.

ويوضح الجدول التالي ترددات أهم أشرطة الإمتصاص التي تستخدم للتعرف على هذه المواد.

التصنيف	التردد cm^{-1}
ذبذبة المد =C – H	3100 - 3000 cm^{-1}
ذبذبة المد C = C	1680 - 1600 cm^{-1}
ذبذبة الإلتواء فى المستوى C-H	1460 - 1400 cm^{-1}
ذبذبة إلالتواء العمودى على المستوى C-H	1000 - 600 cm^{-1}

3- الكاينات Alkynes

هذه المركبات تحتوى على مجموعة C≡ C وغيرها و تميزها أشـــرطة إمتصـــاص ذبذبات المد C-H والإنحناء C-H والمد C≡ C كما هو موضح فى الجدول التالي.

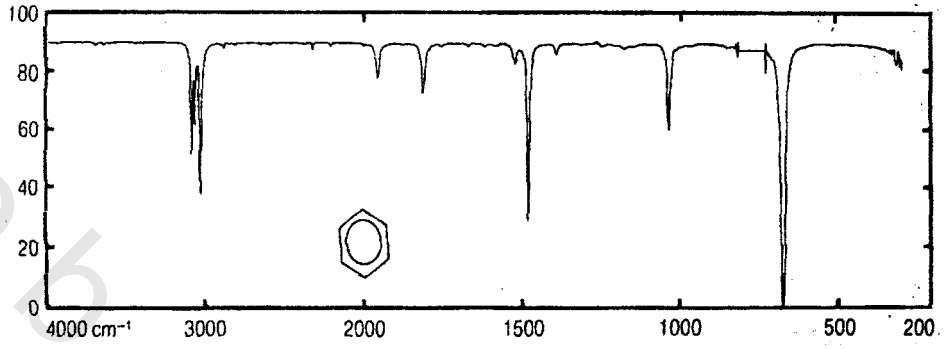
التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد المد C ≡ H	3320 - 3220 cm^{-1}
تردد المد C ≡ C ضعيف	2300 - 2100 cm^{-1}
ذبذبة الانحناء C - H	700 - 600 cm^{-1}

4- المركبات العطرية Aromatic Compounds

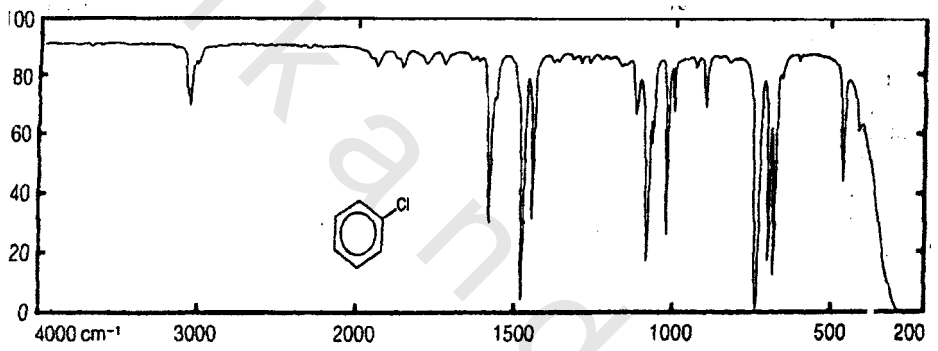
يمكن التعرف على وجود حلقة البنزين في الجزيء من أشرطة الإمتصاص الموضحة بالجدول التالي.

التصنيف	التردد υ cm^{-1}
ذبذبة المد C - H	3100 - 3000 cm^{-1}
مضاعفات وتراكبات الذبذبات	2000 - 1650 cm^{-1} (weak)
المد الحلقى C = C	1600 - 1550 cm^{-1}
المد الحلقى C = C	1500 - 1450 cm^{-1}
الإنحناء داخل المستوىC - H، ضعيف	1300 - 1000 cm^{-1}
الإنحناء خارج المستوى، قوى	900 - 600 cm^{-1}

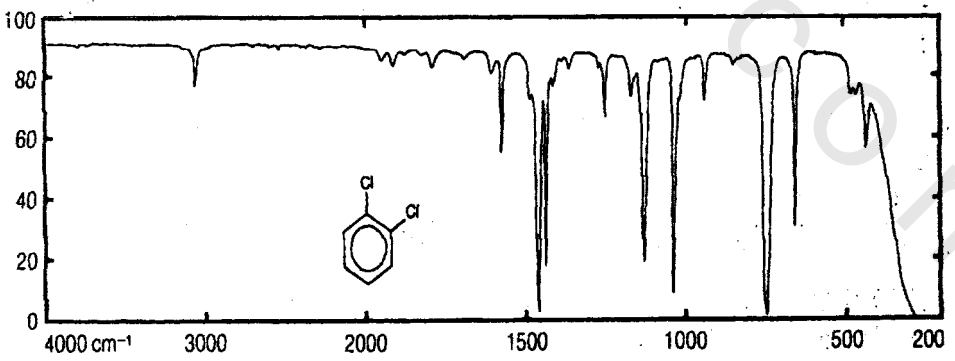
وقد بينا سابقاً أن ترددات المد C-H توجد بعد 3000 cm^{-1} ويستدل من ذلك على وجود عدم التشبع تماما مثل ما ذكرنا في حالة Alkenes. أما ذبذبات الإلتواء C-H فتنقسم إلي نوعين. النوع الأول ذبذبات داخل المستوى، وتوجد في المنطقة من 1000cm^{-1} إلى 1300 cm^{-1} وأشرطة إمتصاصها تكون غالبا ضعيفة الشدة وغير ذي فائدة كبيرة في عملية التفسير أو التصنيف كما في شكل (63). النوع الثاني ذبذبات خارج المستوى، وتوجد في المنطقة من 600 cm^{-1} إلى 900 cm^{-1} ويتبعها أشرطة قوية الإمتصاص ولها أهمية كبيرة في التعرف على هذه المركبات وخصوصاً في حالة الإحلال في حلقة البنزين التي تحتوى على مجموعة ذرية في أوضاع مختلفة -أي البنزين (benzenes) أحادي (mono) و ثنائي (di) و ثلاثي (tri) الإحلال- أشكال (65،64)، فيمكن من معرفة أماكن إمتصاص هذه الأشرطة التعرف على عدد وموضع الإحلال بحلقة البنزين وشكل (66) يوضح ذلك.



شكل (63) : طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين.

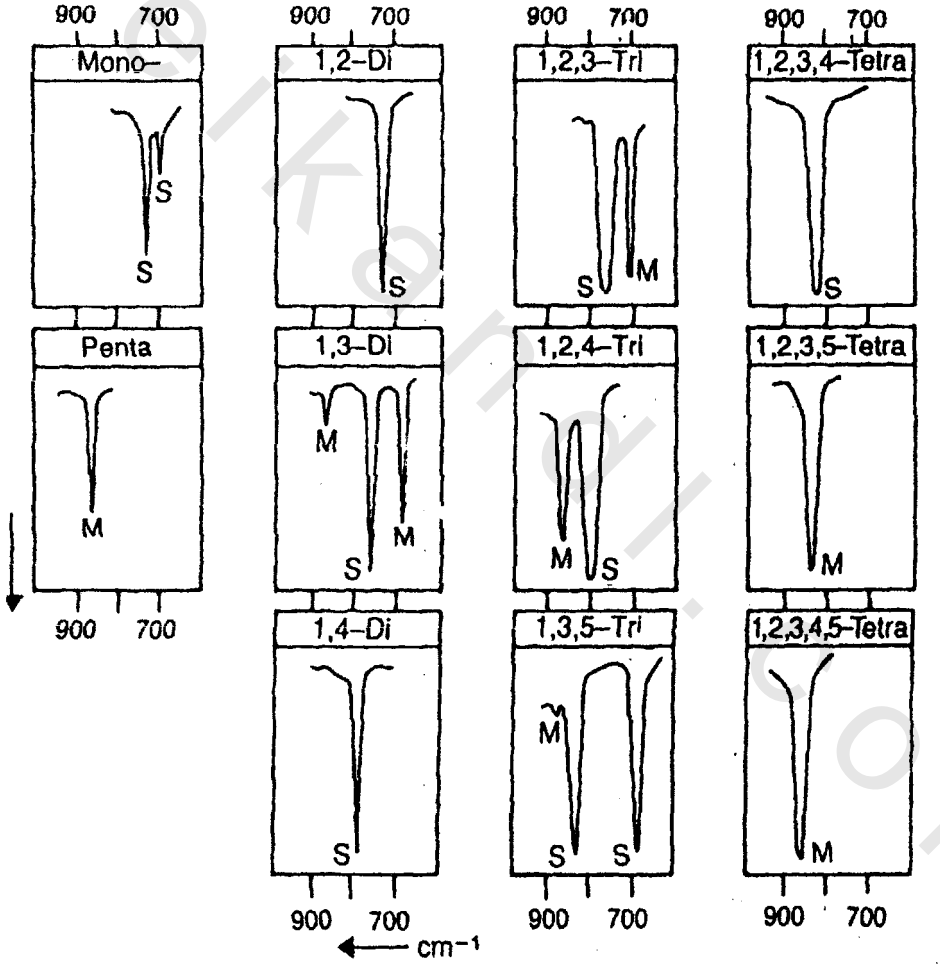


شكل (64) :طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين أحادى الكلور.



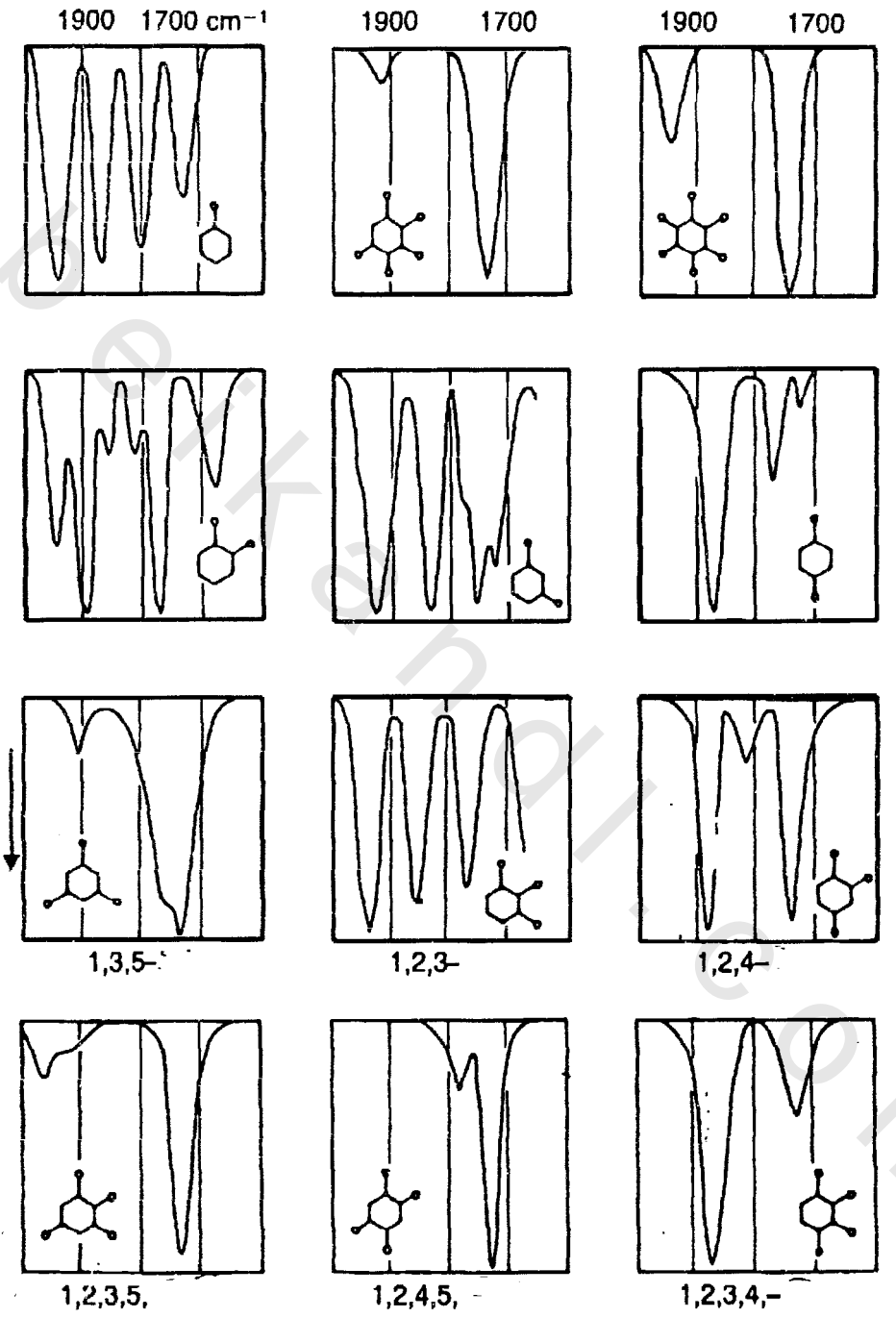
شكل (65): يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزينثنائي الكلور.

وتوجد منطقة أخرى تتميز بها المركبات العطرية وتستخدم أيضاً لتوضيح نوع الإحلال في حلقة البنزين. تقع هذه المنطقة بين $1650cm^{-1}$ و $2000\ cm^{-1}$. وهذه الأشرطة ناتجة عن ترددات مضاعفات (overtones) ومتراكبات (combination) الذبذبات وهي دائماً ضعيفة الشدة ويلزم للإستفادة منها زيادة تركيز المادة لكي يزيد الإمتصاص كما في شكل (67).



S: تعنى قوى، m: تعنى متوسط الشدة.

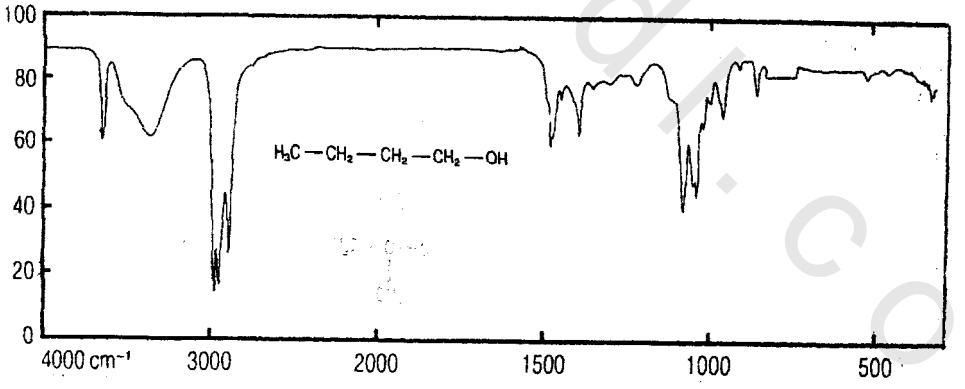
شكل (66): نماذج الأشرطة المميزة لعدد و موضع الإحلال في حلقة البنزين.



شكل (67): النماذج المميزة الأشرطة مضاعفات ومتراكبات الذبذبات في مشتقات البنزين.

5- الكحولات – الفينولات – الإيثرات Alcohols, Phenols and Ethers

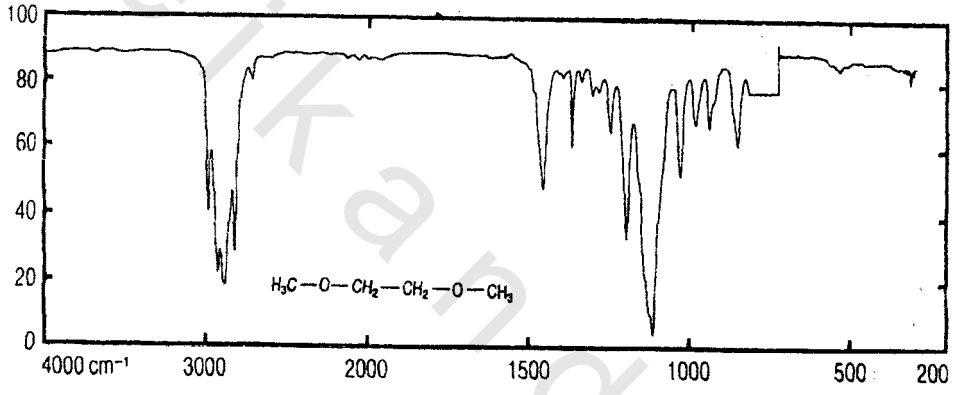
يميز الكحولات والفينولات مجموعة C-OH بينما يميز الإيثرات مجموعة C-O-C. يظهر لمثل هذه المركبات تردد مد C-O ويكون ذلك في المنطقة من $1300\ cm^{-1}$ إلى $1000\ cm^{-1}$، وهذه هي المنطقة التي يقال عنها منطقة البصمة والتي تتداخل فيها ترددات مجموعات متنوعة. لكن لأن إمتصاص تردد هذه المجموعات يظهر قوياً في هذه المنطقة فيمكن إستخدامه لتمييز هذه المركبات. علاوة على ذلك تحتوى الكحولات والفينولات على تردد المد O-H وترددات الإنحناء C-O-H ويظهر تردد المد O-H بين $2500\ cm^{-1}$ و3650 cm-1. ويعتمد ذلك على قوة الترابط الهيدروجيني. وتختلف شدة الإمتصاص حسب اختلاف التركيز، وتردد المد لهذه المجموعة مهم جداً في إعطاء معلومات قيمة عن كنية هذه المركبات. أما ترددات الإنحناء C-O-H فتظهر في منطقة البصمة وليست ذات قيمة كبيرة في تحديد نوع هذه المركبات.شكل (68) يوضح طيف n-Butanol وشكل (69) يوضح طيف dimethoxy 1.2-ethane.



شكل (68): طيف n-Butanol.

قوة الترابط الهيدروجيني تلعب دوراً هاماً في تحديد موضع واتساع وشدة شريط مجموعة الهيدروكسيل OH، حيث أن قوة الرابطة يزيد من اتساع شدة شريط الإمتصاص ويزيح التردد إلى الجهة الأقل. ويوضح الجدول التالي ترددات C-OH للكحولات والفينول.

المركب	التردد υcm^{-1}
الكحول الأولي R - CH_2 -OH	1050 - 1040 cm^{-1}
الكحول الثانوي R - CH - OH	1110 - 1100 cm^{-1}
الكحول الثالوثي R -C - OH	1160 - 1200 cm^{-1}
الفينول	1230 - 1200 cm^{-1}



شكل(69): طيف 1.2-dimethoxy ethane.

يوضح الجدول التالي تردد ذبذبة O - H فى الكحولات و الفينول.

OH حره	3650 - 3590 cm^{-1}
OH المترابط	3600 - 2500 cm^{-1}
الترابط الهيدروجيني داخل الجزيئات	3200 - 2500 cm^{-1}
ماء التبلور [حالة الجوامد]	3600 – 3100 cm^{-1}
بالإضافة إلى شريط الإنحناء	1640 cm^{-1}
الإنحناء O -H	1410 - 1260 cm^{-1}

ويستخدم تردد ذبذبة المد O-H لإختبار وقياس قوة الترابط الهيدروجيني. ونذكر بأنه كلما زادت قوة الترابط زاد طول الرابطة وقل التردد وإتسع عرض الشريط وزادت شدته.

6- مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

توجد للمركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل إمتصاص قوي في المنطقة بين $1500\ cm^{-1}$ و $1900\ cm^{-1}$ وهو أقوى إمتصاص في هذه المنطقة وذلك يساعد دائما على تمييز هذه المجموعة بسهولة ودقة. و يوضح الجدول التالي ترددات مجموعة الكربونيل في المركبات المختلفة، كما توضح الأشكال (70-73) أطياف بعض المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل.

إسم المجموعة	إسم المركب	التردد cm^{-1}
الديهايد	أليفاتي	1740 - 1720 cm^{-1}
	أروماتي (عطري)	1710 - 1680 cm^{-1}
الكيتونات	دايلكايل Dialkyl	1725 - 1700 cm^{-1}
	مقترن Conjugated	1700 - 1670 cm^{-1}
	مزدوج الإقتران double conjugated	1680 - 1640 cm^{-1}
حمض الكربوكسيل	وحيد الجزيء monomer	1800 - 1740 cm^{-1}
	ثنائي الجزيء dimer	1720 - 1670 cm^{-1}
استرات	مشبعة	1750 - 1725 cm^{-1}
	مقترنة	1735 - 1715 cm^{-1}
أميدوبوريا		1695 - 1630 cm^{-1}
لاكتونات		1795 - 1715 cm^{-1}
الكربونات	carbonate	1850 - 1740 cm^{-1}
الكربومات	carbomates	1740 - 1685 cm^{-1}
حمض الكلوريد		1810 - 1735 cm^{-1}
أنهيدريدات		1870 - 1745 cm^{-1}

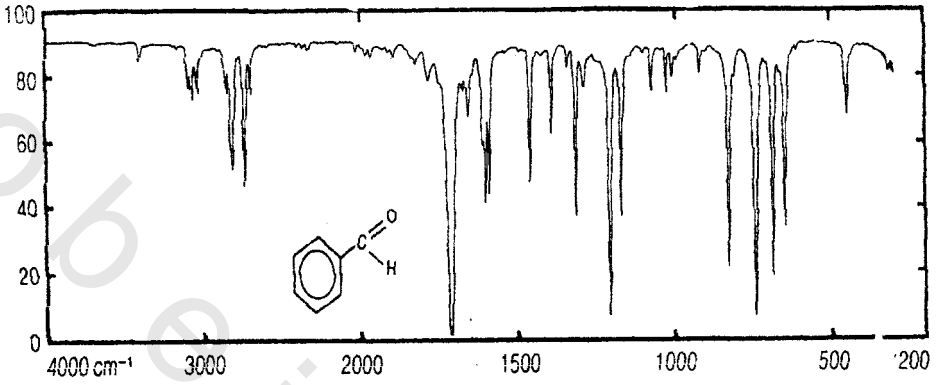
يعتمد موضع شريط ذبذبة المد C = O على الترابط الهيدروجيني وعلى الاقتران (Conjugation)، والأشرطة الغالبة في طيف إمتصاص الكربوكسيل والتي تحتوى على المجموعة COOH ملخصة بالجدول التالي.

نوع الذبذبة	التردد cm^{-1}
ذبذبة المد C = O	1715 - 1680 cm^{-1}
ذبذبة المد O - H	3500 - 2500 cm^{-1}
ذبذبة المد C - O	1300 - 1200 cm^{-1}
ذبذبة الإنحناء داخل المستوى C-O-H	1400 cm^{-1}
ذبذبة الإنحناء خارج المستوى C-O-H	900 cm^{-1}

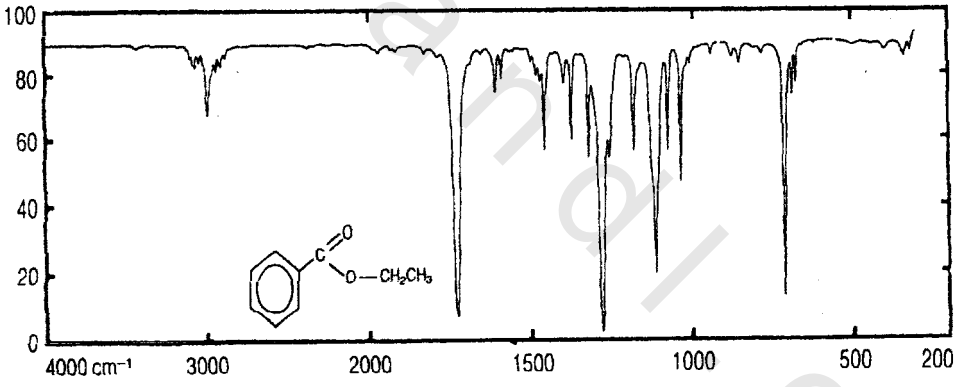
والرابطتان C-O و C=O في الإسترات التي تحتوي على المجموعة -CO-O-C- هما أكثر الروابط قطبية لذلك يظهر لهما أقوى أشرطة إمتصاص في طيف الإسترات وترددات هذه الروابط موضحة فيما يلي:

ذبذبة المد	التردد cm^{-1}
C = O	1750 - 1710 cm^{-1}
C - O [قوى]	1400 - 1000 cm^{-1}

ويمكن بسهوله تمييز أحماض الأنهايدرايد التي تحتوي على -CO-O-C-CO- عن باقي المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل لأن تردد C = O يظهر مزدوج في المنطقة من 1730 cm^{-1} الي 1850 cm^{-1}. وبمقارنة شدة إمتصاص أشرطة مجموعة الكربونيل في المركبات المختلفة نلاحظ أن شدة إمتصاص الأحماض أقوى من شدة إمتصاص الإسترات، و شدة إمتصاص الإسترات أقوى من شدة إمتصاص الكيتونات و الألديهايدات، وإمتصاص الأميد يشبه من ناحية الشدة عادةً إمتصاص الكيتونات إلا أنه عرضه لتغيرات كثيرة.



شكل (70): طيف Benzaldehyde.



شكل (71): طيف Ethyl Benzoate.

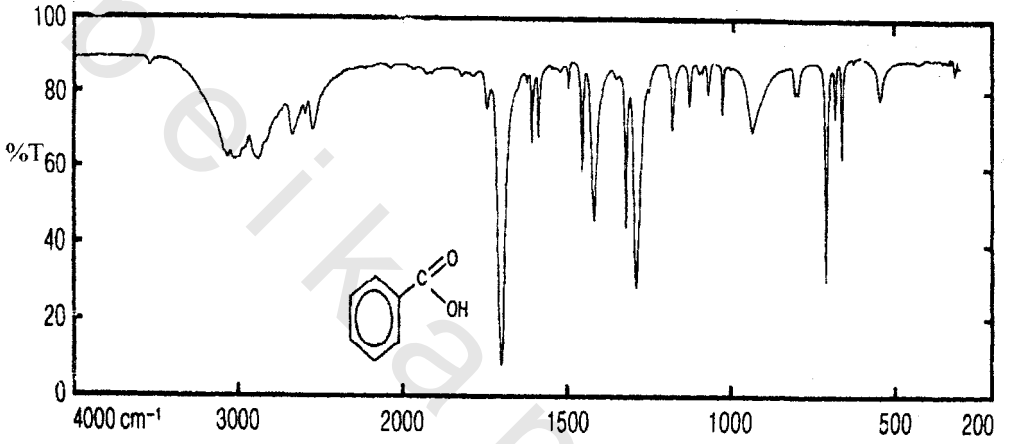
وبترتيب وضع أشرط إمتصاص هذه المجموعة نستنتج المعلومات التالية:

ا. كلما كانت السالبية الكهربائية للمجموعةX في النظام R-CO-X عالية كلما كان التردد أعلى.

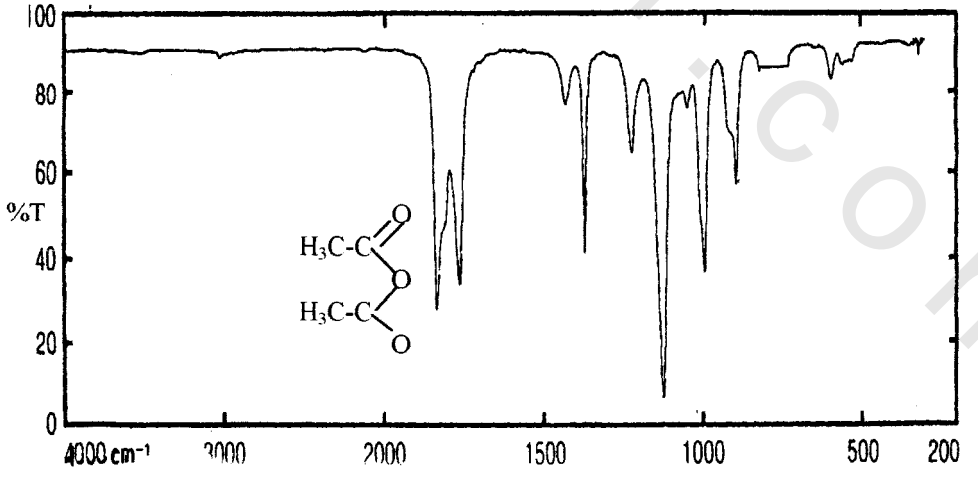
ب. عدم التشبع (α B -unsaturation) يسبب نقص قيمة التردد بحوالي من $15\ cm^{-1}$ إلى $40\ cm^{-1}$ باستثناء حالة الأميد حيث يحدث إزاحة ضئيلة إلى التردد الأعلى.

ج. الإنفعال الحلقي (Ring Strain) في مركبات السيكليك أو الحلقية (Cyclic) يسبب إزاحة كبيرة نسبياً إلى التردد الأعلى.

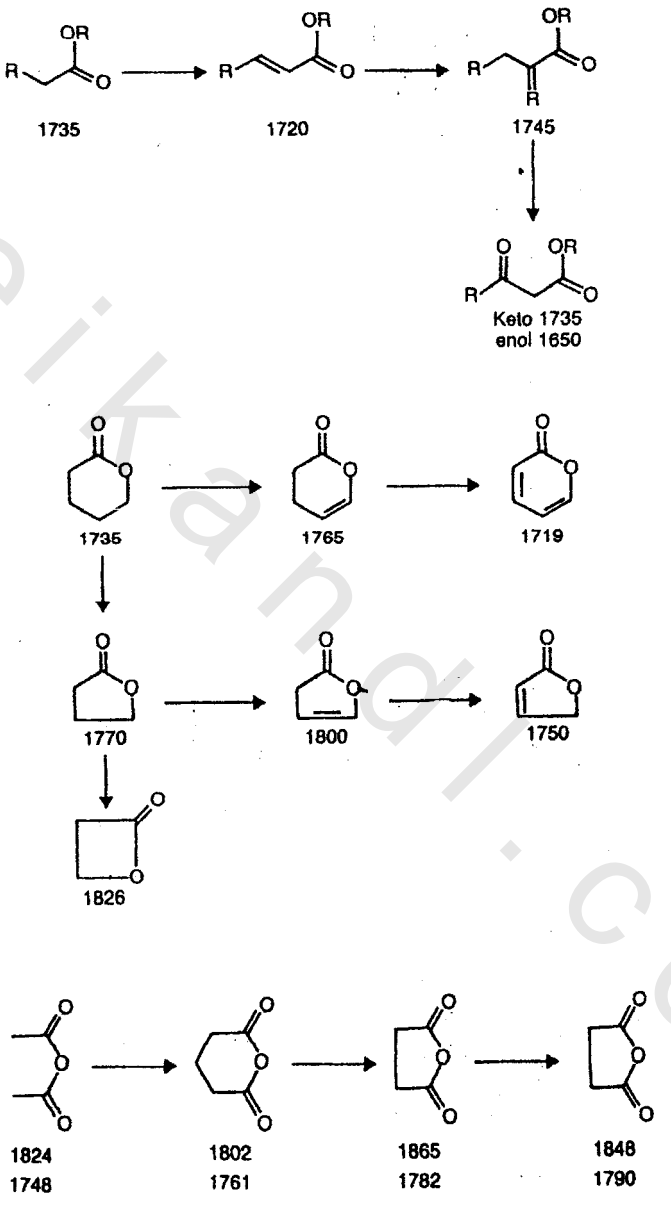
الشكلان (72 و73) يبينان طيف كل من Benzoic Acid وAcetic Anhydride على الترتيب. كما يبين شكل(74) ترددات مجموعة الكربونيل في بعض المركبات المحتويـــة عليها.



شكل (72): طيف Benzoic Acid.



شكل (73): طيف Acetic Anhydride.



شكل (74): ترددات مجموعة الكربونيل في بعض المركبات.

7- الأمينات Amines

تصنف هذه المركبات إلي؛ أولية وهي تحتوي علي NH_2 وثانوية وتحتوي على NH وثالوثيه وتحتوي على N غير مرتبطة بالهيدروجين. وعلاوة على ترددات الـــهيدركربونات، يمكن أن تظهر للأمينات أشرطة إمتصاص تابعة لترددات المد والإنحناء N-H كما هو موضـح في الجدول التالي:

تردد المد N - H يظهر شريط مزدوج في حالة NH_2 ويظهر شريط واحد في حالة NH ولا تظهر أشرطة في حالة N	3490 - 3180 cm^{-1}
تردد الإنحناء N – H	1650 - 1580 cm^{-1}

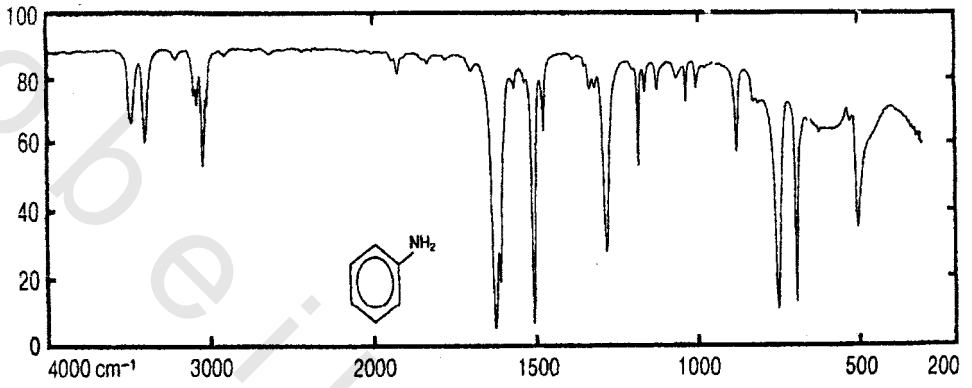
8- مركبات أخرى تحتوي على النيتروجين Other Compounds Containing Nitrogen

يبين الجدول التالي أهم ترددات مركبات الأميدات (-CO-NH-) ومركبـــات النيــترو (-C-NO_2-) والنايترايل (-C ≡ N)

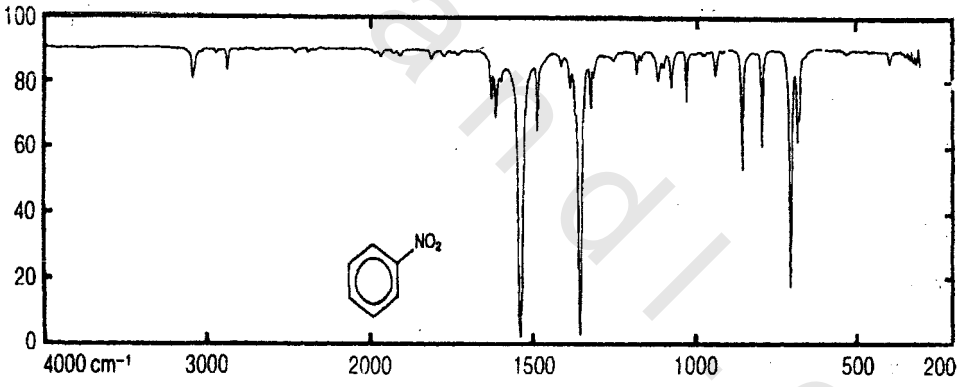
المركبات	التردد cm^{-1}
مركبات الأميدات (Amide compounds)	
تردد المد C = O تردد المد N - H	1700 - 1640 cm^{-1} 3500 - 3100 cm^{-1}
مركبات النيترو (Nitro compounds)	
تردد المد N = O تردد المد N - O	1570 - 1450 cm^{-1} 1370 - 1300 cm^{-1}
مركبات النيترايل (Nitrile compounds)	
تردد المد C ≡ N	2250 cm^{-1} متوسط الشدة

obeikandi.com

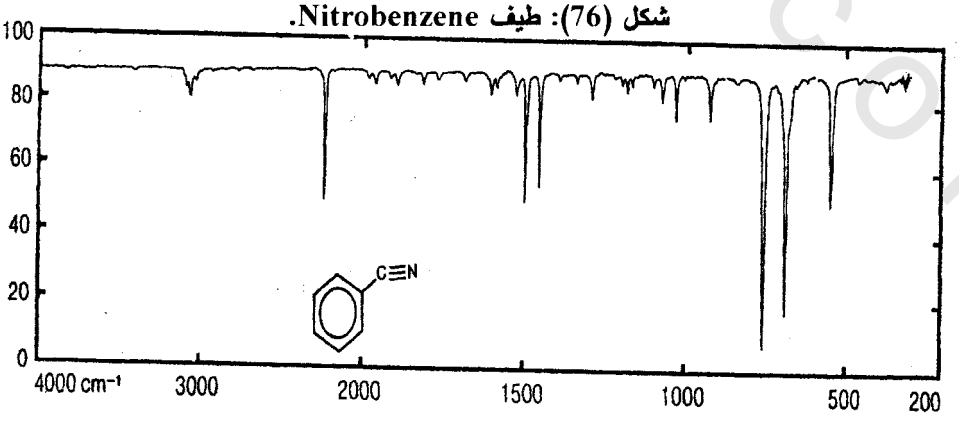
تبين الأشكال من (75-77) أطياف بعض المركبات المحتوية على النيتروجين.



شكل (75): طيف Aniline.



شكل (76): طيف Nitrobenzene.



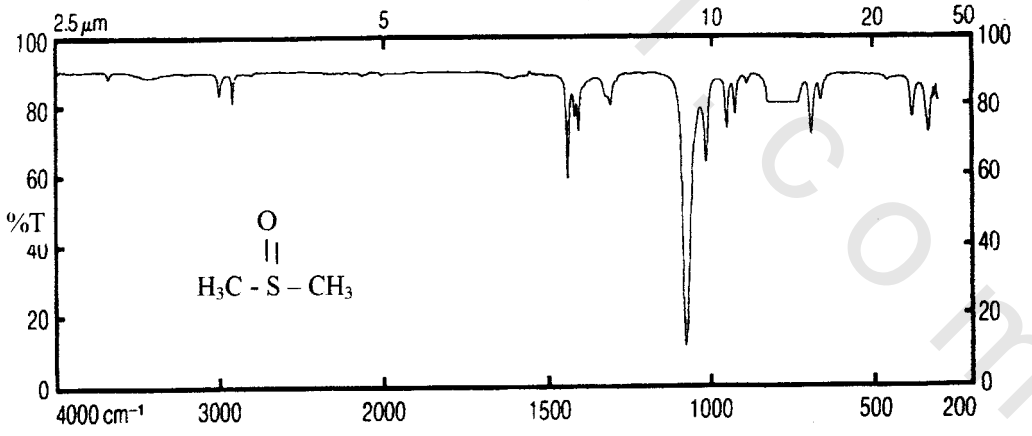
شكل (77): طيف Benzonitrile.

9- المركبات المحتوية على ذرة الكبريت Sulphur Containing Compounds

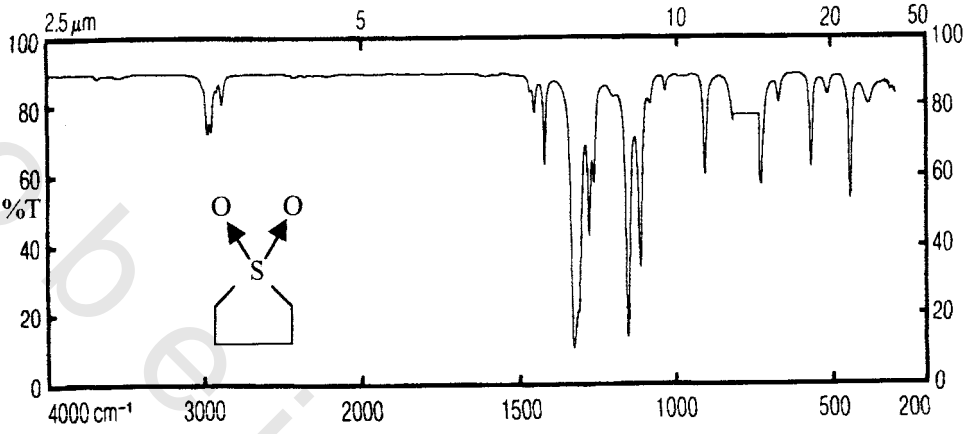
أهم وأقوى إمتصاص يظهر في المركبات التي تحتوي على الكبريت يرجع لوجود مجموعة S = O وذلك لأن امتصاص S - H يكون دائماً ضعيفاً ويصعب مشاهدته. ويوضح الجدول التالي هذه الإمتصاصات.

المركب	نوع التردد	التردد cm^{-1}
أكاسيد الكبريت Sulphoxides	تردد مد S = O	1100 - 1000 cm^{-1}
Sulphones	تردد مد S = O	1160 - 1120 cm^{-1}
sulphonamide and Sulphonicacids	تردد مد S = O	1350-1300cm^{-1}
Sulphonyl chlorides	تردد مد S = O	1210 - 1150 cm^{-1}
	تردد مد S = O	1410 - 1330 cm^{-1}
	تردد S - H	2600 - 2550 cm^{-1}

يوضح الشكلان(78 و79) طيف كل من Dimethyl Sulphoxide وSulpholane.



شكل (78): طيف Dimethyl Sulphoxide.



شكل (79): طيف Sulpholane.

10- المركبات المحتوية على الهالوجينات Halogen Containing Compounds

أطياف المركبات المحتوية على الهالوجينات يظهر فيها شريط امتصاص قوي ناتج عن تردد المد لذبذبة الكربون-هالوجين (carbon-halogen) ولكن هذا الشريط يظهر عند ترددات منخفضة في نفس منطقة تردد الإنحناء C - H لحلقة البنزين، ويصعب في كثير من الأحيان التعرف عليه. وتعتمد قيمة التردد على كتلة ذرة الهالوجين، فكلما زادت الكتلة قلت قيمة التردد. وامتصاصات C-I و C-B تظهر دائماً خارج حدود الترددات المتاحة. ويوضح الجدول التالي تصنيف هذه الإمتصاصات.

التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد المد C - F	1400 - 1000 cm^{-1}
تردد المد C - Cl (أليفات)	800 - 600 cm^{-1}
تردد المد C -Cl (العطرية)	500 - 400 cm^{-1}
ذبذبة المد C - B	750 - 500 cm^{-1}
ذبذبة المد C - I	500 cm^{-1}

2:5 المركبات البيولوجية Biological compounds

نجحت طرق القياس في منطقة الأشعة تحت الحمراء في دراسة الجزيئات البيولوجية والتعرف على تركيبها وحل كثير من المشاكل. وتعتبر البروتينات والدهون من أهم المركبات البيولوجية. لذلك نلخص فيما يلي الخصائص الطيفية لهذه المركبات.

1- البروتين Protein

تعتبر مجموعة CONH الوحدة البنائية المشتركة في جميع جزيئات البروتينات. تشبه أشرطة الإمتصاص المميزة لمجموعة الأميد في البروتينات أشرطة إمتصاص الأميد الثانوي (Secondary amide) لذا يطلق عليها أشرطة إمتصاص الأميد. ويميز مجموعة الأميد تسعة أشرطة امتصاص وهي؛ أميد A، أميد B، ومن أميد I الي VII. وترددات هذه الأشرطة موضحة بالجدول التالي.

الرمز	التردد cm^{-1}	التصنيف
A	3300 cm^{-1}	تردد المد N - H
B	3100 cm^{-1}	تردد المد N - H
I	1653 cm^{-1}	80% تردد C = O, 10 % ترددC-N 10 % تردد إنحناء N - H
II	1567 cm^{-1}	60 % تردد الإنحاء N -H 40 % تردد المد C - N
III	1299 cm^{-1}	30 % تردد مد C - N 30 % تردد إنحناء N - H 10 % تردد مد C = O 10 % تردد إنحناء O = C - N 20 % مجموعات أخرى
IV	762 cm^{-1}	40 % تردد إنحناء O = C - N 60 % مجموعات أخرى
V	725 cm^{-1}	تردد الإنحناء N - H
VI	600 cm^{-1}	تردد الإنحناء C = O
VII	200 cm^{-1}	تردد اللي C - N

من أهم أشرطة امتصاص التركيب الثانوي للبروتينات (Secondary Structure) شريط أميد I والذي يظهر بين $1600\ cm^{-1}$ و $1700\ cm^{-1}$. وتردد هذا الشريط يتأثر تأثرا كبيرا بالروابط الهيدروجينية التي تشمل مجموعات N-H و C=O ويمكن تحديد ذلك من التركيب الثانوي المعدل للبروتين. من المعروف أن البروتين له عدة أشكال مختلفة البنية (Different conformations)، وينتج عن ذلك أن شريط امتصاص الأميد يتكون من مجموعة من الأشرطة التركيبية المتراكبة والتي تمثل الأنواع المختلفة من التركيبات الثانوية، مثل التركيب الحلزوني أو ألواحB المطوية المتوازية وغير المتوازية والتركيبات غير المنسقة أو المرتبة.

2-الدهون Lipids

يوضح الجدول التالي أهم أشرطة الدهون.

التصنيف	التردد cm^{-1}
تردد المد = C - H	$3010\ cm^{-1}$
تردد المد اللاتماثلي CH_3	$2958\ cm^{-1}$
تردد المد اللاتماثلي CH_2	$2920\ cm^{-1}$
تردد المد C = O	$1730\ cm^{-1}$
تردد الإنحناء $(CH_3)_3N$	$1485\ cm^{-1}$
تردد اللي CH_2	$1473, 1472, 1468, 1463\ cm^{-1}$
تردد الإنحناء الاتماثلي CH_3	$1460\ cm^{-1}$
تردد إنحناء تماثلي $(CH_3)_3N$	$1405\ cm^{-1}$
تردد إنحاء تماثلي CH_3	$1378\ cm^{-1}$
تردد التمايل CH_2	$1400 - 1200\ cm^{-1}$
تردد المد اللاتماثلي PO_2	$1228\ cm^{-1}$
تردد مد تماثلي C -O - C O	$1170\ cm^{-1}$
تردد تمايل تماثلي PO_2	$1085\ cm^{-1}$
تردد تمايل CO - O -C	$1070\ cm^{-1}$
تردد مد C - O - P	$1047\ cm^{-1}$
تردد مد الاتماثلي $(CH_3)_3N$	$972\ cm^{-1}$
تردد مد لاتماثلي P - O	$820\ cm^{-1}$
تردد التمرجح CH_2	$730, 720, 718\ cm^{-1}$

3:5 البلمرات Polymers

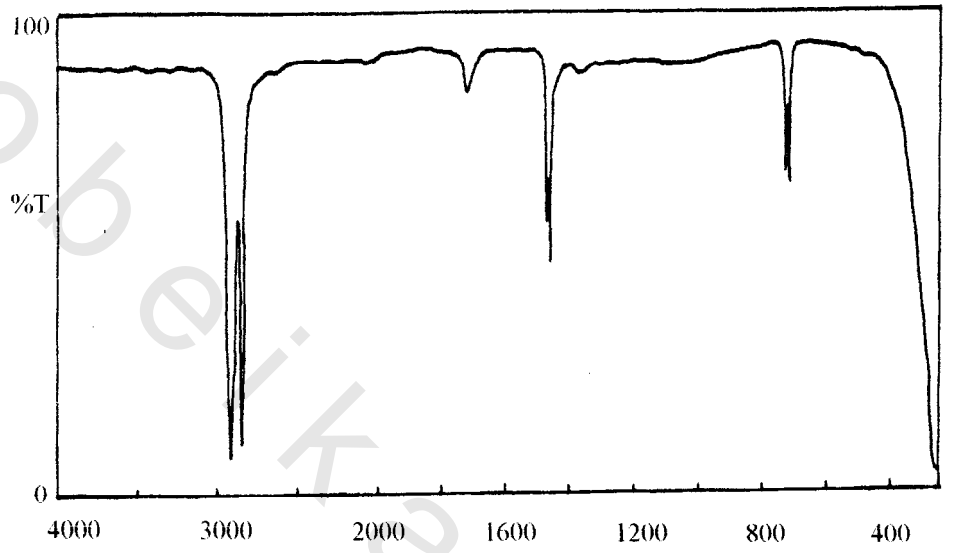
أثبتت الطرق الطيفية في منطقة الأشعة تحت الحمراء أنها من أهم الوسائل الحديثة التي تستخدم بكفاءة عالية في دراسة تركيب البلمرات والتفاعلات التي تتم بينها. وبسبب تنوع طرق التحليل أصبح من السهل تمييز الأنواع المختلفة من البلمرات بسرعة ودقة وسهولة. بالإضافة الي سهولة التعرف على تركيب البلمرات يمكن كذلك الحصول على معلومات قيمة عن الآتي؛

1- التركيب الفراغي
2- الإضافات
3- درجة التحلل
4- درجة التبلور
5- طول السلسة والتفرع والمجموعات الطرفية
6- التوجهية
7- التأكسد
8- خليط البلمرات

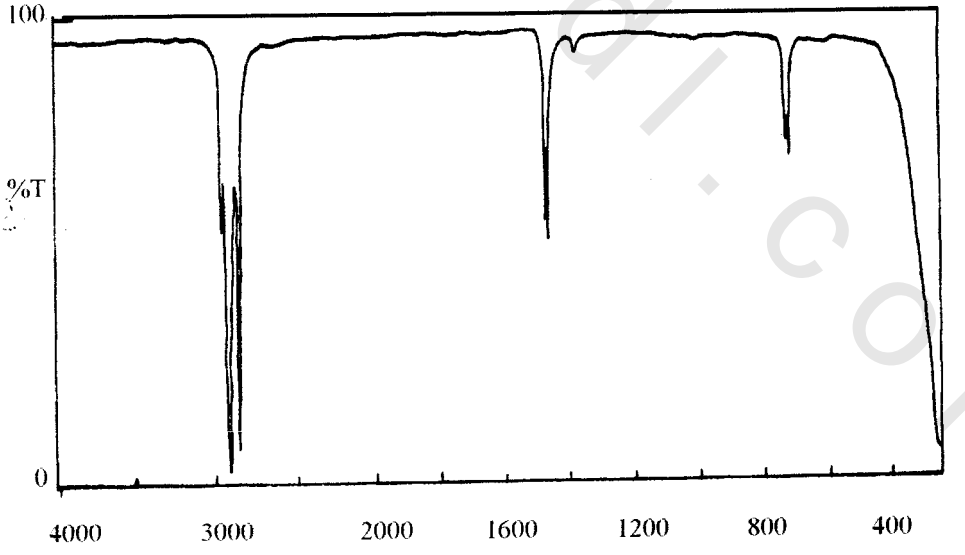
1- بلمرات الهيدروكاربون Hydrocarbon Polymers

ا. الأليفات Aliphatic Hydrocarbons

يظهر في أطياف امتصاص هذه البلمرات أشرطة امتصاص عند $2900\ cm^{-1}$ و $1450\ cm^{-1}$ تابعة لتردد المد C-H وترددات الإلتواء للمجموعتين CH_2 و CH_3 على التوالي. في البولي ايثيلين (Polyethylene) وفي البرافين (Parafin) ينقسم الشريط الأخير الى زوج من الأشرطة وقد أعزى ذلك لتأثير التبلور. وبعد $1250\ cm^{-1}$ تظهر أشرطة امتصاص الإنحناء الهيكلية (Skeletal vibration)، وتظهر أشرطة انحناء الهيكلية (-CH_2-) عند التردد من $720\ cm^{-1}$ الي $730\ cm^{-1}$، وتعتمد شدة إمتصاص هذه الأشرطة على درجة التبلور. ويمثل شكل (80) طيف إمتصاص Polyethylene كما يمثل شكل (81) طيف Parafin.



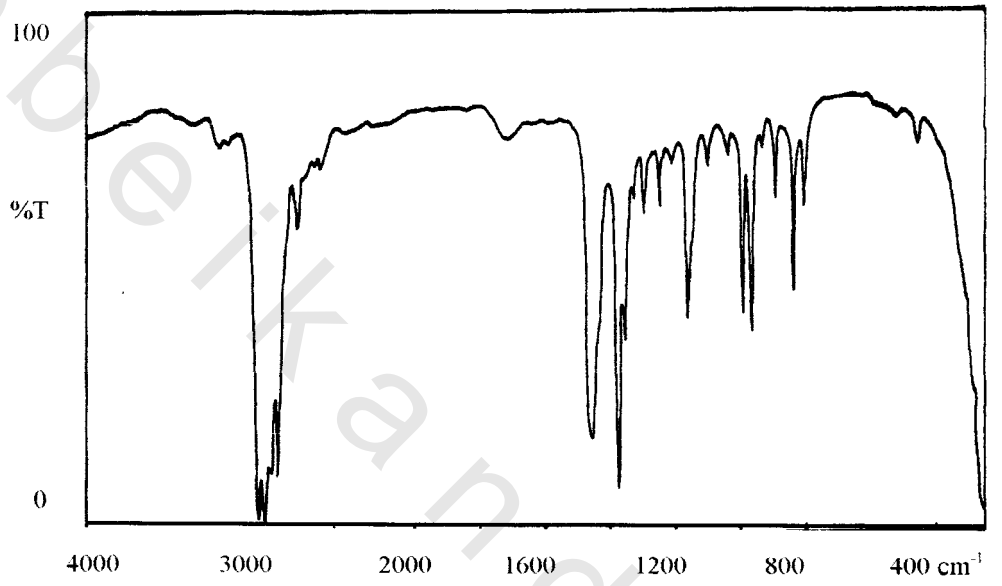
شکل (80): طیف Polyethylene.



شکل (81): طیف Parafin.

obeikandl.com

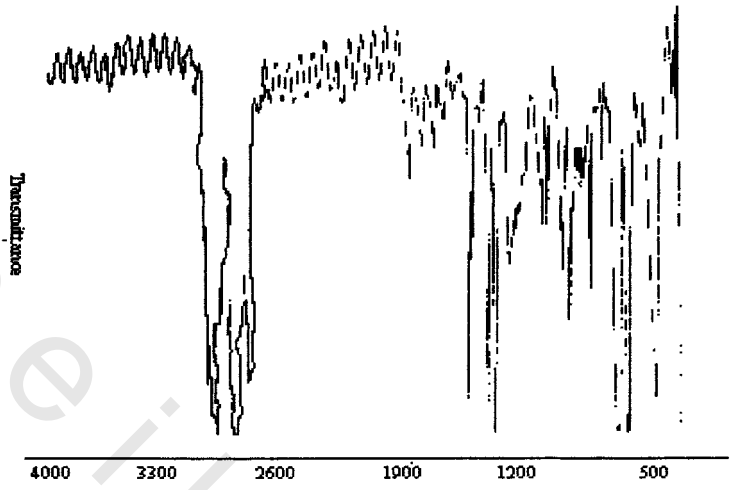
يمثل الشكل (82) طيف البولي بروبيلين Polypropylene.



الشكل (82): طيف البولي بروبيلين Polypropylene.

ب. الهيدروكاربونات العطرية Aromatic Hydrocarbons

يعتبر طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للبولي ستيرين مثال لأطياف إمتصاص هذه البلمرات، ولإحتواء هذا البلمر على ذرة الكربون غير المشبعة –وبناء على ما ذكرناه سابقا– نتوقع وجود أشرطة امتصاص ذبذبات المد C-H عند ترددات أعلى من $3000\ cm^{-1}$. وترددات المد لمجموعات الروابط المزدوجة C=C تقع حول الـتردد $1600\ cm^{-1}$. ويؤكد الإحلال الأحادي وجود شريطي إمتصاص عند الـترددات $760\ cm^{-1}$ و $700\ cm^{-1}$ تابعة لذبذبات الالتواء C-H، كما في الشكل (83). ويتأكد وجود الإحلال الأحادي كذلك بوجود مجموعة الأشرطة ضعيفة الامتصاص في المنطقة من $1600\ cm^{-1}$ الي $2000\ cm^{-1}$.



شكل (83): طيف Polystyrene.

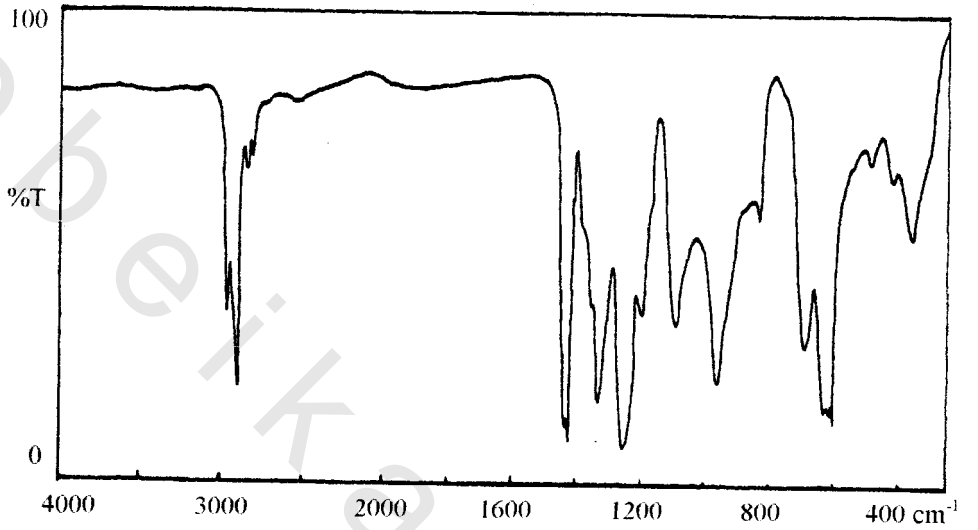
يمكن تمييز أنواع التركيبات المختلفة من البولي ستيرين من حيث كونه atactic أوisotactic كلآتي؛ في حالة التركيب الأول تظهر عدة أشرطة عند (Shoulders) $670\ cm^{-1}$ و$620\ cm^{-1}$ و$565\ cm^{-1}$، بينما التركيب الأخير لا يظهر له امتصاص في المنطقة من$500\ cm^{-1}$ الي $550\ cm^{-1}$ ولا عند $670\ cm^{-1}$.

يمكن إستخدام التداخلات التي تظهر في المنطقة من $3200\ cm^{-1}$ الـي $4000\ cm^{-1}$ ومن $2000\ cm^{-1}$ الي $2700\ cm^{-1}$ في قياس سمك أفلام العينات المستخدمة في القياس.

2- الهيدروكربونات المشبعة والمحتوية على الهالوجينات
Saturated Halogenated Hydrocarbons

يمثل هذه البلمرات التفلون (Teflon) والبولي فينيل كلورايد (Polyvinyl chloride). يظهر للتفلون شريط قوى في المنطقة من $1100\ cm^{-1}$ الي $1200\ cm^{-1}$ تابع لذبذبات المد C- F - والأشرطة بعد $650\ cm^{-1}$ تنشأ عن ذبذبات الإلتواء C-F. في طيف إمتصاص البولي فنيل كلورايد تظهر ثلاثة أشرطة في المنطقة من$600\ cm^{-1}$ الي $700\ cm^{-1}$، وكلها تابعة لذبذبات المد C-Cl. وتظهر أشرطة واضحة ناتجة عن ذبذبات

الإنحناء C-H في المجموعة CHCl عند 1255 cm^{-1} و 1335 cm^{-1}. ويوضح هذا الشـــكل (84).



شكل (84): طيف Polyvinyl Chloride.

3- اسيتات البولي فينيل Polyvinyl Acetate

يظهر شريط إمتصاص قوي في طيف هذا البلمر عند 1738 cm^{-1} تابع لذبذبة المـــد C = O في الإسترات المشبعة، كما يظهر شريط قوي الامتصاص ايضا عند 1240 cm^{-1} وهذا يميز ذبذبة المد C-O في الاسيتات، أما ذبذبة الانحناء لمجموعة الأسيتات فتمتـــص عنـــد 605 cm^{-1}.

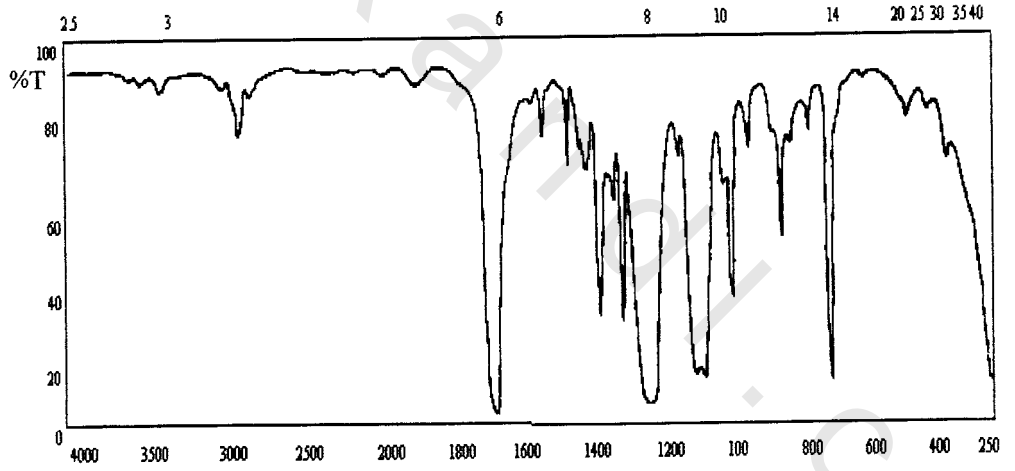
4- البولى فينيل الكحول Poly(vinyl alcohol) PVA

بفحص طيف إمتصاص هذا البلمر نلاحظ الآتي؛ أولاً: شريط قوي في المنطقـــة مـــن 3200 cm^{-1} إلى 3400 cm^{-1} ناتج عن تردد ذبذبة المد O-H. ثانيا: شريط أو إثنيـــن فـــي المنطقة من 2900 cm^{-1} الي 2950cm^{-1}، بسبب ذبذبات المد C-H الأليفاتية، علاوة علـــى

شريطين عند $1090\ cm^{-1}$ و $1330\ cm^{-1}$ ويتبع الإمتصاص الأول ذبذبة المد C-O في الكحول الثانوي أما الشريط الثاني يتبع ذبذبة الإلتواء O-H.

5- البولى استرات Polyesters

تتميز أطياف إمتصاص هذه المجموعة من البلمرات -مثل البولى إيثيلين ميثاكريلات (poly [ethylene methacrylate])، والبولى إثيلين تريفثلات (poly [ethylene terepthalate])- بوجود إمتصاص قوي بالقرب من الترددات $1720\ cm^{-1}$ ناتج عن ذبذبة المد لمجموعة الكربونيل المشبعة للأسترات C=O، ويوضح هذا الشكل (85).



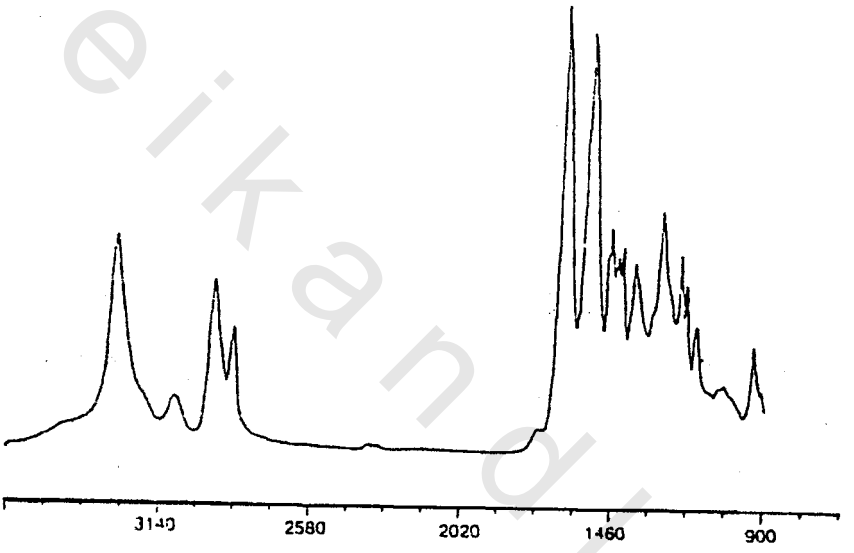
شكل (85): طيف Poly [ethylene terepthalate].

6- البولى كاربونات Poly (carbonates)

في طيف إمتصاص هذه البلمرات يظهر شريطان يميزان هذه المواد بسهولة، أولهما شريط الامتصاص التابع لذبذبة المد لمجموعة C=O والذي يظهر عند تردد $1770\ cm^{-1}$ والثاني شريط تابع لذبذبة المد C-O بالقرب من $1230\ cm^{-1}$.

7- البولى أميدات Poly (amides)

من أهم أشرطة إمتصاص البولي أميد شريط مجموعة الكربونيل لذبذبة المـــد C=O والذي يظهر بالقرب من 1640 cm^{-1}، بالإضافة الى شريط عند 1540 cm^{-1} وينشأ عن خليـــط من تردد ذبذبة الإنحناء N-H وذبذبة المد C-N. والشكل (86) يوضح هذه الأشرطة.



شكل (86): طيف Nylon 6.6.

8- السليولوز Cellulose

تتميز أطياف المواد السيليـــولوزية بظهور أشرطة امتصاص قـــوية فـــي المنطقـــة من 1000 cm^{-1} الى 1300 cm^{-1} وذلك نـــتيـــجة امتصاص ذبذبـــات الالتواء O–H والمد C–O. ويظهر شريط امتصاص ذبذبة المد لمجموعة الهيدروكسيل بالقرب مـن 3500 cm^{-1}. وتستخدم النسبة بين شدتي امتصاص الشـــريـــطـــين عنـــد 1430 cm^{-1} و 900 cm^{-1} لقياس درجة تبلور السيليولوز، حيث تزداد شدة امتصاص الشريط الأول مع زيـــادة التبلـــور بينما تزداد شدة امتصاص الشريط الثاني مع زيادة الكمية غير المتبلورة.

4:5 المركبات غير العضوية Inorganic Compounds

1- مركبات البورون Boron Compounds

تتميز المركبات التي تحتوي على الإرتباط B-O بشريط امتصاص قوى لذبذبة المد B-O في المدى من $1380\ cm^{-1}$ الي $1310\ cm^{-1}$. أطياف أحماض البرونك والبوريك Bronic acid & Boric acid تحتوى على شريط امتصاص في المنطقة من $3200\ cm^{-1}$ إلي $3300\ cm^{-1}$ ناتج عن امتصاص مجموعات OH. وتظهر في أطياف البورازين والأمينوبورين Borazines & Amino Borane أشرطة إمتصاص في المدى من $1465\ cm^{-1}$ الي $1330\ cm^{-1}$ ناتجة عن ذبذبة المد B-N، حيث أن هذه المركبات تحتوى على مجموعة B-N. وينشأ عن مجموعات BH و BH_2 أشرطة امتصاص لذبذبة المد B–H في المنطقة من $2640\ cm^{-1}$ الي $2350\ cm^{-1}$. يظهر امتصاص BH_2 دائما مزدوج نتيجة للذبذبتين التماثلية واللاتماثلية. ويظهر للمجموعةBH_2 كذلك شريط امتصاص لذبذبة الإلتواءB–H في المنطقة من $1105\ cm^{-1}$ الي $1140\ cm^{-1}$ وذبذبة تمايل عند $920\ cm^{-1}$ - $975\ cm^{-1}$. وتظهر سلسلة من الأشرطة في المنطقة من $2220\ cm^{-1}$ الي $1540\ cm^{-1}$ ناتجة عن الترابط B.....H.....B. يوضح الجدول التالي أشرطة امتصاص مركبات البورون.

أشرطة امتصاص مركبات البورون.

التصنيف		التردد cm^{-1}
ذبذبة مد	B - O - H	3200-3300
ذبذبة مد	B - H	2350-2640
التسلسل	B - H - B	1540-2220
ذبذبة المد	B - N	1330-1465
ذبذبة المد	B - O	1310-1380
ذبذبة الإلتواء	B - H	1140-1205
ذبذبة التمايل	B - H	920-975

2- مركبات الفوسفور Phosphorus Compounds

الأشرطة المميزة لامتصاص مركبات الفوسفور مبينة بالجدول التالي. يلاحظ من الجدول أن ذبذبة المد P-H تظهر شريط امتصاص في المنطقة من $2275\ cm^{-1}$ الي $2440\ cm^{-1}$ وهذا الشريط متوسط الشدة. ويظهر شريط آخر متوسط الشدة أيضاً في المنطقة من $1090\ cm^{-1}$ الي $1080\ cm^{-1}$ ناتج عن ذبذبة إلتواء للمجموعة PH_2 أما ذبذبة التمايل لهذه المجموعة فيظهر عند $840cm^{-1}$-$810cm^{-1}$. ينشأ عن الرابطة P = O امتصاص قوى لذبذبة المد في المدى من $1020\ cm^{-1}$ إلى $1140\ cm^{-1}$، كما أن الأحماض العضوية الفوسفورية تظهر شريط امتصاص قوى تابع لذبذبة المد P-OH عند $910\ cm^{-1}$-$1040cm^{-1}$ والمركبات التي تحتوى على مجموعة p-O-p يظهر لها شريط امتصاص قوى لذبذبة المد P-O-P عند $870\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$.

ترددات أشرطة امتصاص مركبات الفوسفور.

التصنيف		التردد cm^{-1}
ذبذبة المد	p - OH	2700, 2500, 2300 - 2100, 1040 - 910
ذبذبة المد	p - O - CH_3	2960, 1460, 1190 - 1170
ذبذبة مد	p - H	2440 - 2275
ذبذبة مد	p - C_6H_5	1450 - 1425, 1130 - 1090, 1010 - 900
ذبذبة مد	p = O	1300 - 1140
ذبذبة مد	p - CH_3	1310 - 1280, 960 - 800
ذبذبة مد	p - O - C_6H_5	1240 - 1160, 995 - 800
ذبذبة مد	p - N	1110 - 930
ذبذبة تمايل	pH_2	1090 - 1080
ذبذبة مد	p - O - C	1050 - 970
ذبذبة مد	p - O =p	1000 - 870
ذبذبة مد	p - F	890 - 720
ذبذبة تمايل	pH_2	840 - 810
ذبذبة مد	p = S	750 - 580
ذبذبة مد	p - Cl	580 - 440

3- مركبات السيليكون Silicon Compounds

الجدول التالي يوضح ترددات أشرطة الامتصاص المميزة لمركبات السيليكون. ويلاحظ من الجدول أن أشرطة ذبذبات المد Si-OH و Si-H تظهر في المدى $3200\ cm^{-1}$ - $3700\ cm^{-1}$ و $2100\ cm^{-1}$ - $2250\ cm^{-1}$ على التوالي. ويظهر شريط ذبذبة الإلتواء Si-H في المنطقة $800\ cm^{-1}$ - $950\ cm^{-1}$ في حين أن شريط امتصاص ذبذبة الإلتواء $Si-CH_3$ يظهر قوى في المدى من $1280\ cm^{-1}$ إلى $1255\ cm^{-1}$. وينشأ عن المجموعة Si-O-R شريط امتصاص قوى، على الأقل، عند $1000\ cm^{-1}$ - $1110\ cm^{-1}$، ناتج عن ذبذبة المد اللاتماثلي Si-O-C. كما يظهر شريط امتصاص لذبذبة المد Si-O في المجموعة $Si - O - C_6H_5$ عند $920\ cm^{-1}$ - $970\ cm^{-1}$. وباقي الامتصاصات الهامة موضحة بالجدول التالي.

أشرطة امتصاص مركبات السيليكون.

التصنيف		التردد cm^{-1}
ذبذبة مد	Si - oH	$3700\ cm^{-1}$ - $3200\ cm^{-1}$
ذبذبة مد	Si - H	$2250\ cm^{-1}$ - $2100\ cm^{-1}$
ذبذبة إلتواء تماثلي	$Si - CH_3$	$1280\ cm^{-1}$ - $1255\ cm^{-1}$
ذبذبة مد	$Si - CH_2 - R$	$1250\ cm^{-1}$ - $1200\ cm^{-1}$
	$Si - C_6H_5$	$1150\ cm^{-1}$
ذبذبة مد لا تماثلي	Si - O - si	$1110\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$
ذبذبة مد لا تماثليي	Si - O - R	$1110\ cm^{-1}$ - $1000\ cm^{-1}$
	$Si - O - C_6H_5$	$970\ cm^{-1}$- $920\ cm^{-1}$
ذبذبة إنحناء	Si - H	$950\ cm^{-1}$ - $800\ cm^{-1}$
ذبذبة مد	Si - C	$860\ cm^{-1}$ - $700\ cm^{-1}$

5.5 المعادن Minerals

تعتمد ملامح الأطياف المميزة للمعادن على نوع الروابط بين ذراتها. وتنقسم المعادن حسب نوع هذه الروابط إلى أربعة أقسام:

1- معادن ذات روابط فلزية، مثل Cu، Au مثل هذه المعادن لا تمتلك أشرطة امتصاص تذبذبية أساسية.

2- المعادن الأيونية التي تتكون من أيون موجب وأخر سالب مثل NaCl وهذه المعادن لا تمتلك وحدة جزيئية تذبذبية منفصلة لكن يظهر لها امتصاص عريض وضعيف عند تردد أقل من $300cm^{-1}$ ناتج عن تذبذب الشبكة Lattice Vibration. وتستخدم هذه المواد في صناعة المناشير و النوافذ المستخدمة في أجهزة أطياف الأشعة تحت الحمراء.

3- المعادن التي تتكون من الأيونات السالبة متعددة الذرات وذات الروابط التساهمية مثل CO_3^{2-}، SO_4^{2-}، وهذه المعادن يظهر لها أشرطة امتصاص قوية في المدى من $300cm^{-1}$ إلى 1500 ناشئة عن التذبذبات الداخلية المصاحبة لحركة هذه المجموعات.

4- المعادن التي يكون فيها النظام الذرى الكامل Entire Atomic Array مترابط في ثلاث أبعاد بروابط تساهمية كما في الجزيئات الضخمة مثل الكوارتز Quartz، ويظهر لهذه المعادن أطياف امتصاص معقدة.

نلخص فيمايلي الخواص الطيفية المميزة لبعض المعادن الجيولوجية الهامة.

1- العناصر الخام Native elements

العناصر ذات الروابط الفلزية مثل الذهب و الفضة و النحاس و الحديد والبلاتين وأنصاف الفلزات مثل القصدير، البز موت، والأنتمون لا يظهر لها أشرطة امتصاص تذبذبية في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولكن يظهر للعناصر غير الفلزية أو اللافلزية مثل الكبريت والكربون أشرطة امتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء بسبب الرابطة التساهمية في تركيبها. و الكبريت ذو المستطيل القائم Orthorhombic Sulphur الموجود في الطبيعة يتميز بأشرطة امتصاص بسبب ذبذبات الجزيء S_8 الحلقي Cyclic في تركيبه عند الترددات $465\ cm^{-1}$ و197 و186 علاوة على أشرطة ضعيفة عند الترددات cm^{-1} 435 و214 و 154.

الماس Diamond

يظهر لهذه المادة الكربونية أشرطة امتصاص الأشعة تحت الحمـــراء فـــي المنـــاطق بالقرب من $2\,000\ cm^{-1}$ – $1000\ cm^{-1}$ – $1250\ cm^{-1}$.

الجرافيت Graphite

وهو صورة أخرى من صور الكربون ولا يظهر له أشرطة امتصاص واضحـــة فـــي منطقة الأشعة تحت الحمراء ولكن يظهر له أشرطة في طيف رامان Raman.

الكبريتيد Sulphides

يظهر لمعادن هذه المجموعة ذات الروابط التساهمية أشرطة امتصــــاص قويـــة فـــي منطقة الأشعة تحت الحمراء عند ترددات أقل من $450cm^{-1}$ ولأن هذه المجموعة لها أشـــكال تركيبية متعددة للمركب الواحد، وكل شكل من هذه الأشكال يتميز بطيف امتصاص يختلف عن طيف امتصاص الأشكال الأخرى فإن هذا يساعد على تمييزهـــا بســـهوله. فمثـــلا البـــايرايت [cubic]pyrite FeS_2 يمكـــن تميـــيز امتصاصــــه مـــن طيـــف امتصــــاص المــــاركزايت [Orthorhombic].

الأكاسيد والأكاسيد المائية Oxides and Hydroxides

يظهر للأكاسيد أشرطة امتصاص فقط في المنطقة الوسطى عند الترددات أقـــل مـــن $800\ cm^{-1}$ وفى المنطقة البعيدة (Far IR)، بسبب تردد ذبذبة المدM-O، وذبذبة الشبكة.

يظهر في طيف الكوراندوم($\alpha-AL_2O_3$ Corundum أربعة أشرطة امتصاص في المنطقة من $560\ cm^{-1}$ الي $790\ cm^{-1}$ تعطي شريطا واحدا عريضا بالإضافـــة إلـــي بعـــض أشرطة امتصاص ضعيفة عند الترددات $375\ cm^{-1}$ و$450\ cm^{-1}$ و$490\ cm^{-1}$ و$520\ cm^{-1}$. بينما يظهر في طيف ($\gamma-AL_2O_3$ γ-Alumna كذلك شريط عريض جدا يتكون من مزدوج عريض عند $750\ cm^{-1}$ و$825\ cm^{-1}$ وأخر عند $580\ cm^{-1}$ و $660\ cm^{-1}$ وأكاسيد الحديد مثل الهيماتيت (Fe_2O_3) Hematite تمتص عند الـــترددات $560cm^{-1}$ و$530cm^{-1}$ و$470cm^{-1}$ و$310\ cm^{-1}$ بينما المــــاجنيتيت(Fe_2O_4) Magnetite يمتـــص عـــند الـــترددات $575cm^{-1}$

obeikandl.com

و cm^{-1} 410. يمتص $Ca(0H)_2$ عند الترددات cm^{-1} 3640 و cm^{-1} 1600 و cm^{-1} 1430 و cm^{-1} 870 و cm^{-1} 650.

الكربونات Carbonate Minerals

تنشأ أشرطة الامتصاص الأساسية في أطياف معادن الكربونات نتيجة للذبذبات الأساسية الداخلية لأيونات الكربونات. وعادة تظهر هذه الأشرطة بعد cm^{-1} 600 علاوة على الشريط التابع لذبذبة الشبكة ويظهر عند ترددات أقل من cm^{-1} 300.

الأشرطة الثلاثة الأساسية المميزة للكربونات هي:

ذبذبة المد اللا تماثلية CO_3 تظهر في المدى cm^{-1} 1410 الي cm^{-1} 1450 .

ذبذبة التواء خارج المستوى CO_3 تظهر في المدى من cm^{-1} 850 الي cm^{-1} 880.

ذبذبة التواء في المستوى CO_3 تظهر في المدى من cm^{-1} 680 الي cm^{-1} 720.

معادن الفوسفات والكبريتات Phosphate and Sulfate Minerals

تعطى أيونات الفوسفات أربعة ترددات تذبذبية حول cm^{-1} 1082 و cm^{-1} 980 و cm^{-1} 515 و cm^{-1} 363 وقد وجد أن أيونات PO_4^{3-} يظهر لها شريط امتصاص في المنطقة من cm^{-1} 1100 الي cm^{-1} 1000.

يظهر لأيونات الكبريتات شريط إمتصاص قوى في المدى من cm^{-1} 1080 الي cm^{-1} 1130 وشريط امتصاص ضعيف في المدى من cm^{-1} 610 الي cm^{-1} 680 .

معادن السيليكات Silicate Minerals

تمتص معظم معادن السليكات رباعية الأوجه Tetra hedra في المنطقة من cm^{-1} 800 الي cm^{-1} 1200 نتيجة لذبذبات المد للرابطة Si-O. وقد وجد أن ذبذبة المد لأشرطة Si-O تقل كلما قلت النسبة Si /O مول، كما يقل التردد أيضا كلما قلت كمية

SiO_2 في تركيب السيليكات، والنقص في تردد ذبذبة Si-O والذي يعنى نقص الطاقة يدل كذلك على نقص درجة بلمرة السيليكات رباعية الأوجه. و إحلال الأيونات الموجبة Cations في مركبات السليكات يقلل من تردد ذبذبة Si-O.

obeikandl.com