

تجارب في التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء

Infra-red Spectroscopy

المقدمة:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (انتقال إلكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء. ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

- أ - طول الروابط الكيميائية.
- ب - الزوايا بين هذه الروابط.

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

- أ. نوع الذرات.
- ب. طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

لذا فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الامتصاص، ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية) بالتحليل النوعي، وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء إحدى الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية، ولكن للتعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليها إلا بمساعدة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy، وطيف الأشعة فوق البنفسجية، وطيف الرنين المغناطيسي N.M.R.

تتقاس أطيايف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطيايف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها بالعدد الموجي cm^{-1} عند دراسة الأشعة تحت الحمراء.

مناطق الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة من 14 ألف - 20 عدد موجي (cm^{-1}) ويُقسم إلى ثلاث

مناطق كما في الجدول رقم (5).

جدول رقم (5) يوضح مناطق الاشعه تحت الحمراء

14000 – 4000	4000 - 650	650 – 20	العدد الموجي cm^{-1}
0.73 – 2.5	2.5 – 15	15– 500	الطول الموجي μm

وتعتبر المنطقة الوسطى (4000 - 650) هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

أنواع الحركات الاهتزازية:

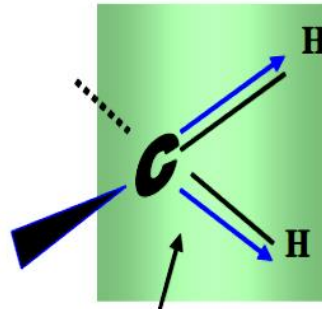
يمكن تقسيم الاهتزازات الى نوعين:

(أ) اهتزازات الشد **stretching vibrations** :

ويشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة كما في الشكل رقم (28)

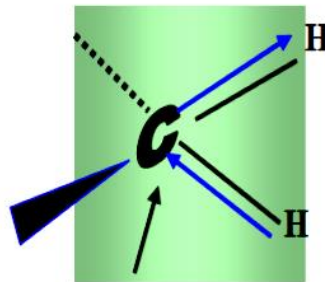
وتشمل:

- إهتزازات الشد المتناظرة.



$\approx 2853 \text{ cm}^{-1}$

- إهتزازات الشد غير المتناظرة:

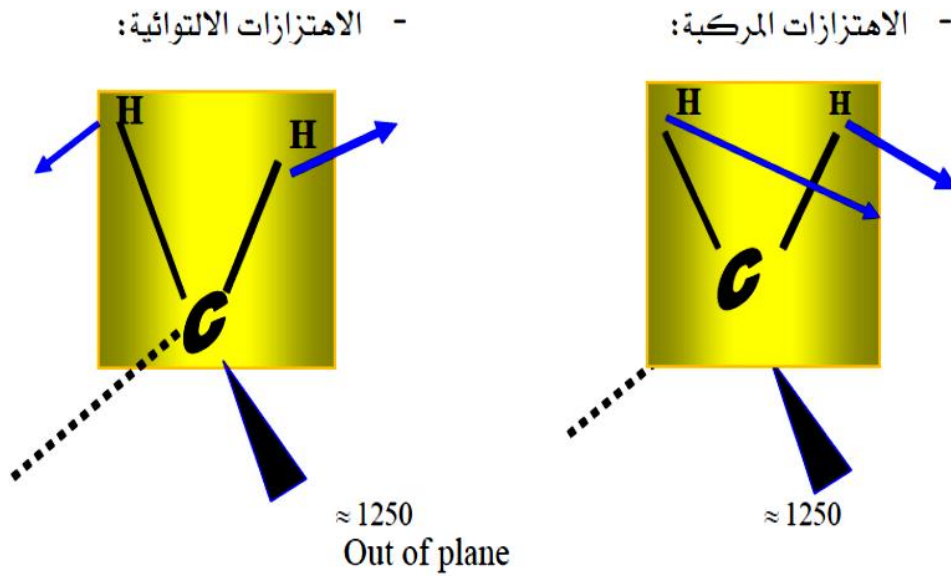
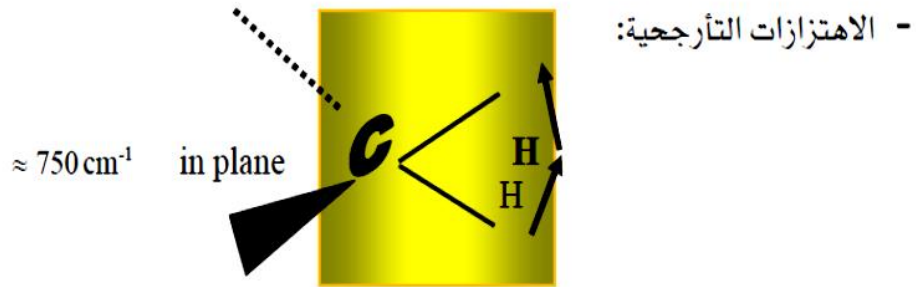
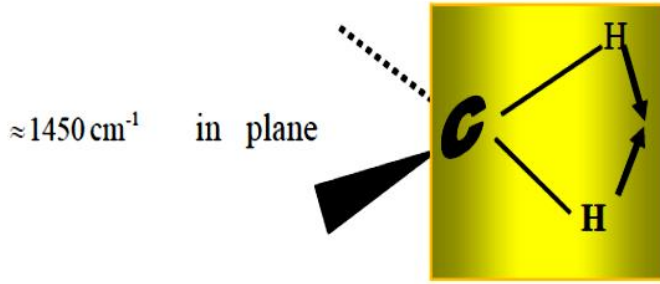


$\approx 2926 \text{ cm}^{-1}$

شكل رقم (28) يوضح اهتزازات الشد المتناظرة والغير متناظرة

(ب) اهتزازات الشني:

ويشمل هذا التغيير الدوري في الزاوية بين رابطتين كما في الشكل رقم (29) وتشمل:
- الاهتزازات المقصية:

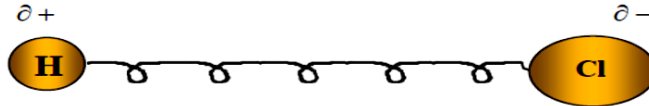
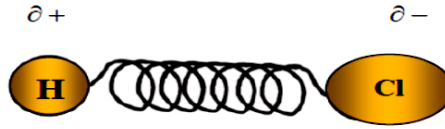
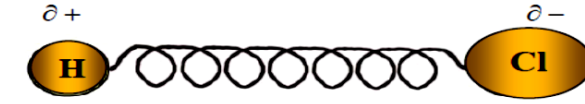


شكل رقم (29) يوضح اهتزازات الشتى المختلفه

• يجب ملاحظة أن الطاقة اللازمة للشد أعلى من الطاقة اللازمة للثني.

شدة حزم الأشعة تحت الحمراء:

لنأخذ مثلاً جزيء HCl والذي ويمكن تمثيله بكترتين مرتبطين بسلك حلزوني.

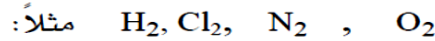


شدة التردد يعتمد على:

1. نوع الروابط بين الذرات المكونة للجزيء.
2. وزن الذرات المتضمنة في الجزيء.

ويجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساوية لتردد الأشعة الساقطة. كما وأن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون هنالك تغير في قطبية الجزيء عند تغير طول الرابطة.

الجزيئات التالية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء (أي أنها غير نشطة في هذا المجال) وهي:



أما في حالة HCl : نجد أن الجزيء يشبه قطعة مغناطيسية صغيرة جداً، لذا يعتبر نشط في هذا المجال وهذا هو الحال لجميع المركبات التي تمتص في هذا المجال.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

الجدول رقم (6) يوضح المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والنتيجة عن اهتزازات الشد.

جدول رقم (6)

4000 (cm-1)	2500	2000	1800	1650	1550	650
O - H C - H	C ≡ C C ≡ N	روابط قليلة جداً	C = O	C = N	C - Cl C - O	
N - H	X = C = Y (C, O, N, S)			C = C N = O	C - N C - C	

المنطقة 700 - 1500 تسمى منطقة البصمة finger print في هذه المنطقة فإن أي تغيير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي إلى تغيير واضح في عدد ومواقع الامتصاص لذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

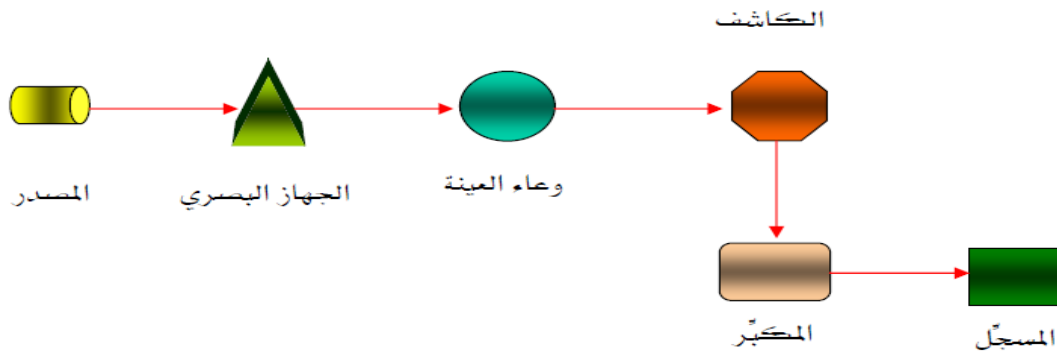
مثال ذلك: إن اهتزاز الشد الخاصة بالرابطة O - H يعطي امتصاص عند 3650. 3584 فظهور امتصاص آخر عند 1500 - 1000 والخاصة بـ C - O يوضح أن مجموعة O - H تحت الاختبار توجد إما في كحول أو فينول.

ويحتاج الكيميائي بعد تحليل المادة في مجال الأشعة تحت الحمراء الرجوع للجدول رقم (7) للتعرف على المجاميع الوظيفية عن طريق دراسة مواقع الامتصاص للروابط الأساسية.

جدول (٢): يوضح مواقع حزم الامتصاص للمجموعات الوظيفية.

مواقع الامتصاص كعدد موجي cm^{-1}	نوع الرابطة
<p>٢٨٥٠ - ٣٠٠٠ ٣٠٠٠ - ٣١٠٠ ٣٠٥٠ - ٣١٥٠ ٣٣٠٠</p> <p>{ ٢٨٠٠ - ٢٩٠٠ ٢٧٠٠ - ٢٨٠٠ }</p>	<p>C - H ألكانات ألكينات (شد) المركبات الاروماتيه (شد) ألكينات</p> <p>الدهيد</p>
<p>١٦٠٠ - ١٦٨٠ ١٤٧٥ و ١٦٠٠</p>	<p>C = C ألكينات مركبات أروماتيه</p>
<p>٢١٠٠ - ٢٢٥٠</p>	<p>C ≡ C ألكينات</p>
<p>١٧٢٠ - ١٧٤٠ ١٧٠٥ - ١٧٢٥ ١٧٠٠ - ١٧٢٥ ١٧٣٠ - ١٧٥٠ ١٦٤٠ - ١٦٧٠ ١٦٧٠ و ١٨١٠ ١٨٠٠</p>	<p>C = O ألدهيد كيتون أحماض كربوكسيلية أستر أميد أنهيدريد كلوريد الحمض</p>
<p>١٠٠٠ - ١٣٠٠</p>	<p>C - O كحولات ، أثيرات أسترات ، أحماض كربوكسليه وأنهيدريدات</p>
<p>٣٦٠٠ - ٣٦٥٠ ٣٢٠٠ - ٣٥٠٠ ٢٤٠٠ - ٣٤٠٠</p>	<p>O - H كحولات . فنيولات حرة مرتبط برابطة هيدروجينية أحماض كربوكسيلية</p>
<p>٣٠٠ - ٣٥٠٠</p>	<p>N - H الأمينات الأولية والثانوية والاميدات</p>
<p>١٠٠٠ - ٣٥٠</p>	<p>C - N أمينات</p>
<p>١٦٤٠ - ١٦٩٠</p>	<p>C = N اكرزيمات إمينات</p>
<p>٢٢٤٠ - ٢٢٦٠</p>	<p>C ≡ N نتريلات</p>
<p>١٣٥٠ - ١٥٥٠</p>	
<p>١٠٠٠ - ١٤٠٠ ٦٠٠ - ٨٠٠ أقل من ٦٦٧</p>	<p>N = O نايترؤ C-X -X' فلوريد - كلوريد - بروميد ويوديد</p>

مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء :-



شكل يوضح مكونات الأشعة تحت الحمراء

الشكل اعلاه يوضح مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء

المصدر:

هنالك أنواع عديدة منها ، مصباح نيرنست المتوهج ومصباح جلوبير المتوهج. فمثلا : مصباح نيرنست ، عبارة عن خليط أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة والتي تسخن كهربائيا الى درجة حرارة تصل الى حوالي 1800°C . عند هذه الدرجة المرتفعة يبعث هذا المصدر أشعة تحت الحمراء.

الجهاز البصري وخلايا العينة: بما أن الزجاج يمتص في هذا المجال لذا لا يمكن استخدامه ، وعليه فإن النوافذ الضوئية وخلية العينة والمنشور يجب أن تصنع من مادة بلورية كأصباح الهاليدات. الجدول رقم(١) يوضح عدداً من المواد التي تنفذ الأشعة تحت الحمراء:

المادة	مجال أطول الموجات النافذة (μm)
السليكا	0.16 ___ 4
فلوريد الليثيوم	0.13 ___ 9
فلوريد الكالسيوم	0.13 ___ 12
كلوريد الصوديوم	0.2 ___ 25
بروميد البوتاسيوم	0.25 ___ 40
جدول(١): جدول يوضح بعض المواد التي تنفذ الأشعة تحت الحمراء	

وبما أن عدداً من المواد أعلاه تذوب في الماء لذا يجب أن تكون أجزاء الجهاز المصنوعة من هذه المواد محمية بصورة كاملة من الرطوبة الخارجية. ومن الواضح أنه لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات، لهذا ينبغي أن تحفظ هذه الخلايا في مجفف في حالة عدم استعمالها.

المقدر (الكاشف):

أكثر الكواشف استعمالاً في جهاز الأشعة تحت الحمراء هي:

- مقياس الطاقة الحرارية
- المقاوم الحراري.
- المزدوج الحراري
- كشاف جولي.

كاشف المزدوج الحراري:

يصنع هذا من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند طرفيهما ، فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة (تسمى نقطة الاتصال الحارة) من نقطة الاتصال الأخرى (تسمى نقطة الاتصال الباردة) فإنه سيحدث فرق جهد بسيط بين نقطتي الاتصال. وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تُعزل نقطة الاتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الاتصال الحارة للأشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها. فرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الاتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعة الساقطة على نقطة الاتصال الحارة.

تجهيز العينات:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطرق مناسبة.

1. عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الأشعة.

2. عينة صلبة:

أ- طريقة المحلول:

تتم إذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب أن يكون شفافاً لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الأجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة الكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف وأكثر المذيبات استخداماً هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.

ب- طريق المعلق:

في هذه الطريقة يُسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

ج- طريقة أقراص KBr:

تسحق كمية من المادة (1 - 2 ملجم) مع مادة KBr (100 - 400 ملجم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في مسار الأشعة.

3. عينة غازية:

يستخدم لهذا خلايا خاصة محكمة السد على هيئة أنبوب زجاجي مزودة بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم أو بروميد الصوديوم.

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

فكرة التجربة:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية، حيث يتم التعرف على هذه المجموعات من خلال مواقعها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي إعطاء صورة تقريبية لبنية المركب المراد الكشف عنه.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- حمض البنزويك (صلب).
- بروميد البوتاسيوم.
- أسيتون.

الأدوات المستخدمة:

- حامل العينة الصلبة.
- المطحن.
- ملعقة صغيرة.

خطوات العمل:

أولاً: إعداد العينة:

- 1 - وزن 0.001 g من حمض البنزويك.
- 2 - وزن 0.1 g من بروميد البوتاسيوم.
- 3 - اخلط الوزنين في المطحن، ثم اطحن لمدة عشر دقائق في القاع بشكل دائري.
- 4 - انقل الخليط إلى القلعة المخصصة للكبس ووزعه على السطح بشكل متساوٍ، ثم ضعه في المكبس.
- 5 - شغل الكمبرسور لمدة عشر دقائق لسحب الغازات والرطوبة.
- 6 - اقل الصمام الجانبي واكبس بالعصا إلى 1000 kg لمدة ربع ساعة.
- 7 - نزل الضغط ببطء إلى الصفر.
- 8 - اقل الجهاز، ثم أخرج القرص برفق باستخدام ملعقة صغيرة.
- 9 - ضع القرص في حامل العينة الصلبة.

ثانياً: التعرف على المجموعات الوظيفية:

- 1 - ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة بالجهاز.
- 2 - ضع الحامل المعدني للعينة الصلبة في مسار الأشعة.
- 3 - من خلال جدول مواقع المجموعات الوظيفية تعرف على المجموعات الوظيفية للعينة، ومن ثم تعرف على بنية المركب.

النتائج:

في كراسة المتدرب قم بما يلي:

- حدّد مواقع المجموعات الوظيفية لحمض البنزويك في الجدول المرفق.
- تعرّف على بنية المركب.

اجب عن الاسئلة التالية :-

س^١ / اذكر امثلة لجزيئات تمتص في مجال الاشعة تحت الحمراء واخرى لا تمتص مع ذكر السبب؟

س^٢ / اهتزاز الثني في مجال الاشعة تحت الحمراء يشمل

أ-المسافة بين الذرات على طول محور الاصرة ب- الزاوية بين اصرتين

س^٣ / اين تقع منطقة البصمة في طيف الاشعة تحت الحمراء

س^٤ / هل تصلح طريقة المعلق لتحضير النماذج الصلبة في منطقة الاشعة تحت الحمراء ، عدد الطرق التي تصلح لذلك مع شرح موجز

س^٥ / العوامل المؤثرة في شدة القمة في طيف الاشعة تحت الحمراء