

الباب السابع

المنطقة تحت الحمراء - القريبة

The near- infrared region

obeikandi.com

مقدمة :

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

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

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

Instrumentation

استخدام الآلات

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

تتجسّتين. تجمع طاقة الشعاع من المنبع بواسطة مرآة M_1 ، M_2 التي تركّز الإشعاع خلال المرجع وخلية العينة علي التوالي. وتقاد الأشعة تؤخذ إلي حجرة أحادي اللون من خلال مروحة دواره.

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

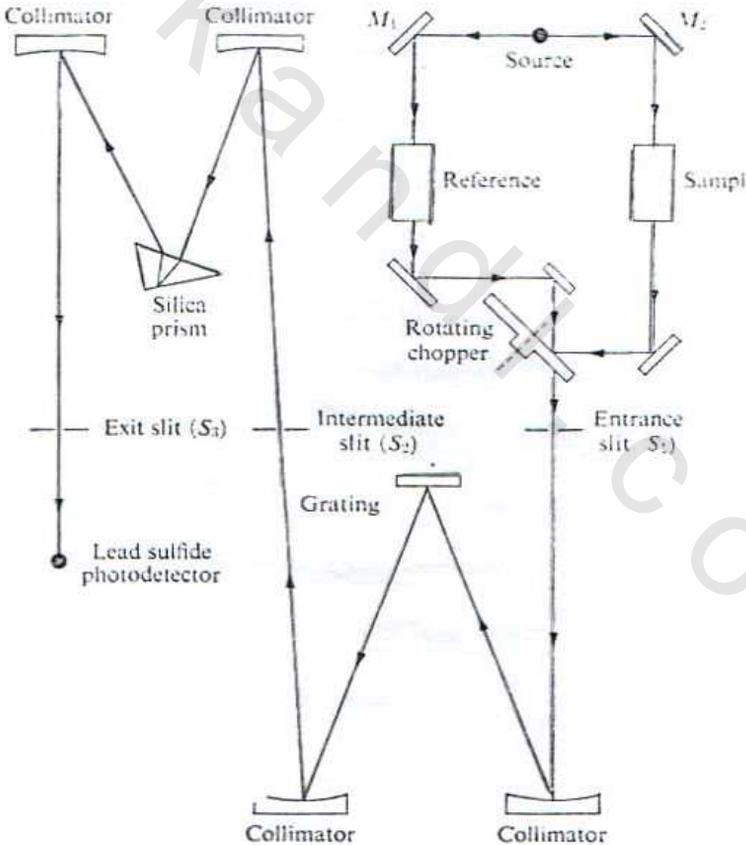


Fig. 7.1 Typical optical path of a prism-grating spectrophotometer utilized in the examination of the near-infrared region.

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

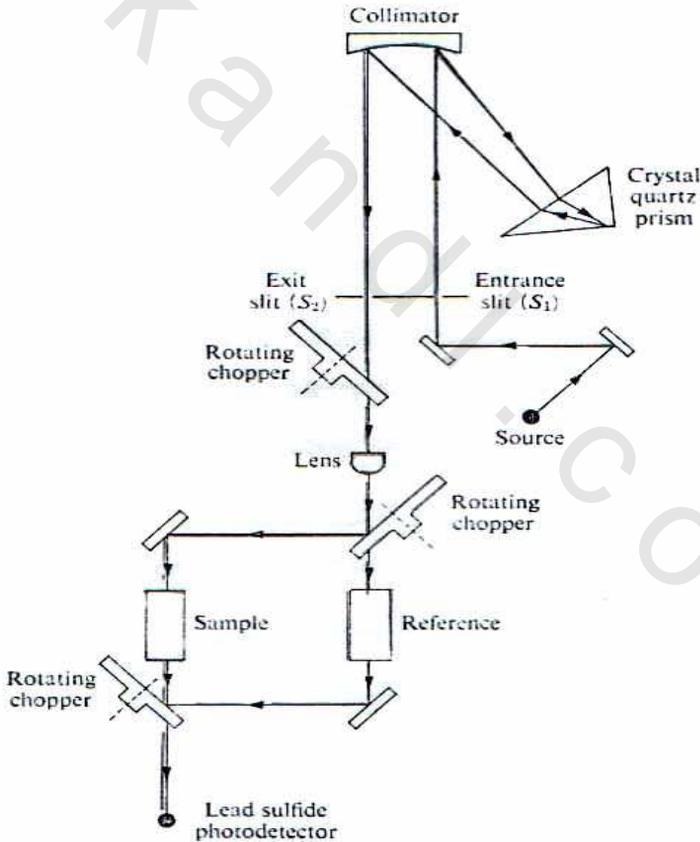


Fig. 7.2 Typical optical path of a prism spectrophotometer for use in the near-infrared region.

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

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

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

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

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

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

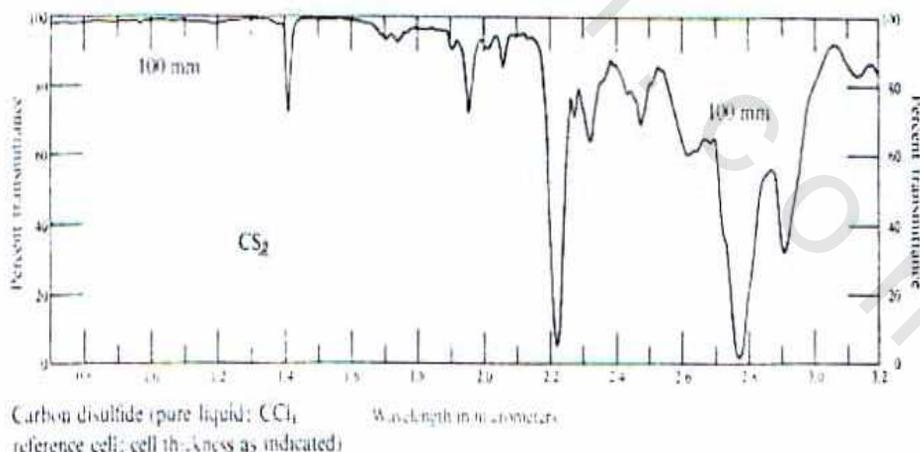


Fig. 7.3 Near-infrared spectrum of carbon disulfide. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

علاقة التركيب - الطيف في منطقة تحت الحمراء - القريبة :

Spectra- structure correlations in the near - infrared region

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

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

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

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

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

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

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

C-H absorptions

امتصاص C-H

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

مجموعة C-H الميثيلين الطرفية :

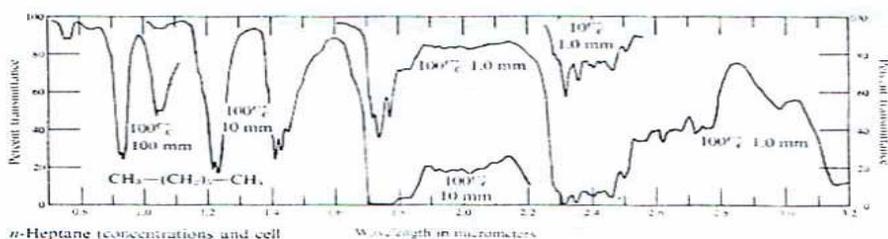
Terminal methylene C-H absorption

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

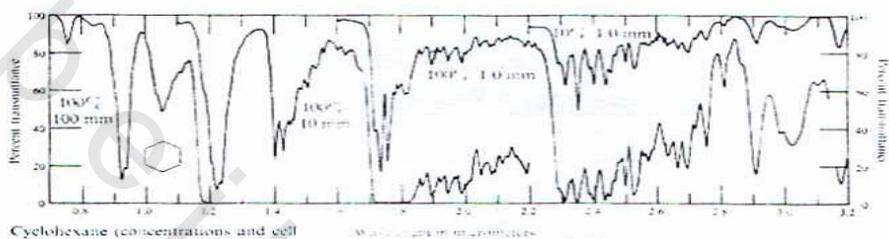
وللغرض الوصفي تجز المنطقة 6250Cm^{-1} بعض المعطيات المستخدمة متضمنة طبيعة الاستبدالات مع مجموعة فينايل تمتص هي مجموعة فينايل اثير $CH=CH-O$ عند اقصر طول موجي ($1,615\text{ um}$) بينما مجموعة كيتو B - المستبدلة تمتص اعلي بقدر طفيف عند المنطقة 1.620um .

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

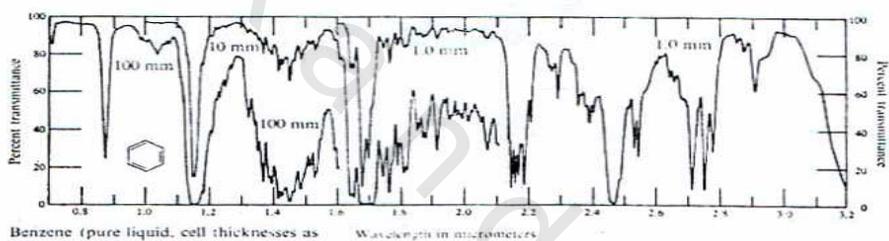
ومن المهم أن نلاحظ امتصاصات لمركبات مماثله عند المنطقة 1.6um وبسبب ذلك علاقات جيدة يمكن أن تضع للعينة ولأجل ذلك لا توجد قيم قياسية في المتناول.



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

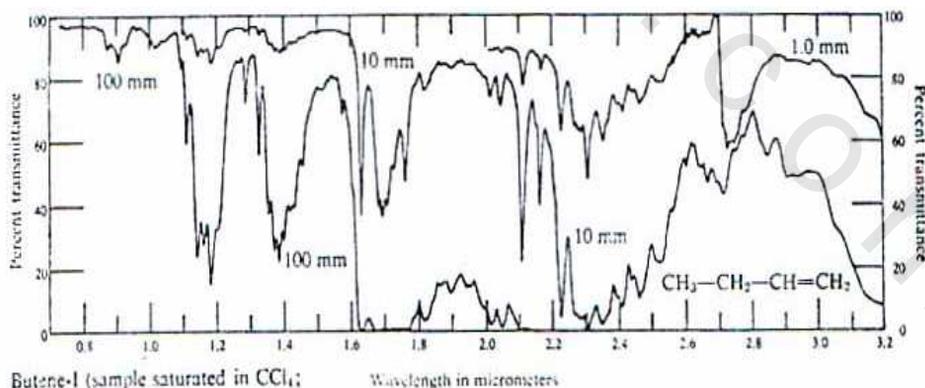


Cyclohexane (concentrations and cell thicknesses as indicated; CCl_4 compensating reference cell)



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

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



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

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

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

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

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

المجموعات غير المشبعة (التجارات)

Cis versus trans- unsaturated group

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

امتصاص C-H الالدهيديك Aldehydic -C-H absorptions

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

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

امتصاص الايبوكسيد والبروبيل الحلقي C-H

Epoxide and cyclopropyl C-H absorptions

شكل (6-7) يبين الصورة الطيفية لمركب ايبى كلوروهيدرين، قارن هذا الطيف مع مركب البيوتين - شكل (5-7)، حيث يلاحظ إنها متماثلا الامتصاص للحزم عند 1.6um ، 2.20um ويكونا مميزا لمجموعة الايبوكسيدية الطرفية. بالرغم وجودها في منطقة مماثلة الامتصاص تعود إلي الاليفات الطرفية (السلسلة)، وهذه الامتصاصات تعتبر أكثر كثافة وأيضا اقل تعقيدا عن الاوليفينات المقابلة. لوحظت حزمة مماثلة تنحرف إلي المنطقة 1.64um ، 2.24um في البروبان الحلقي. تتاتي معلومات من منطقة تحت الحمراء القريبة وعلي نحو متصل بطيف تحت الحمراء للحصول علي صورة تامة للتركيبية تحت الفحص .

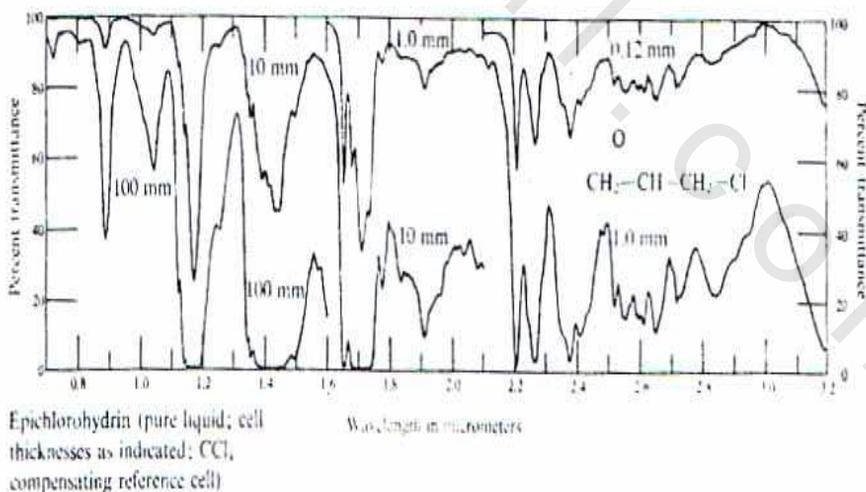


Fig. 7.6 Near-infrared spectrum of epichlorohydrin, a typical epoxide-containing compound. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

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

والازدواجية في أول منطقة إضافية لهذين الامتصاصيين بين 1.45um، 1.55um وحزمة وحيدة عند 1.0um مقارنة بالأمين الثنائي الذي له ثلاث حزم مفردة في نفس المنطقة. والمجموعة الثلاثية ليس لها منطقة امتصاص، وبالتالي لا توجد حزمة قوية تحت الحمراء - القريبة. وهذا بسبب مجموعة الأمين. وبالتالي هذا الامتصاص بوضوح يمكن التعرف عليه لتلك المجموعات.

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

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

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

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

Amides

الاميد

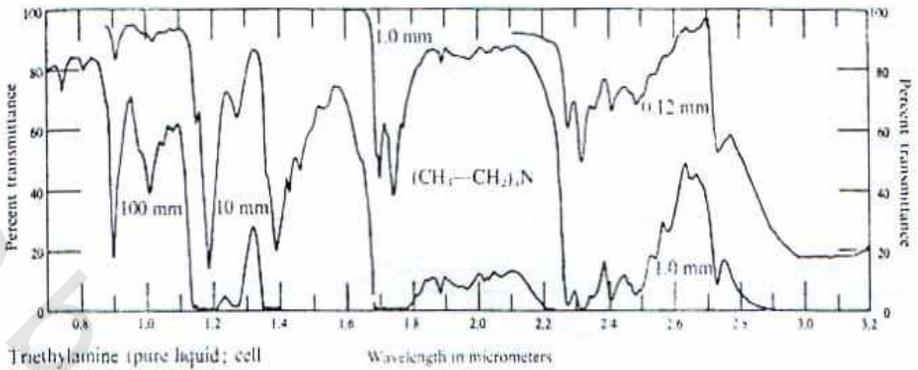
طيف الاميد مماثل أو مواز لطيف الأمين، بالرغم من وجود تغيرات بسيطة في الظهور الإجمالي في حزمة امتصاص N-H وكما هو متوقع إسهامات من الاميد والأمين لتلك المجموعات يمكن اعتبارها فيما بعد الطيف .

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

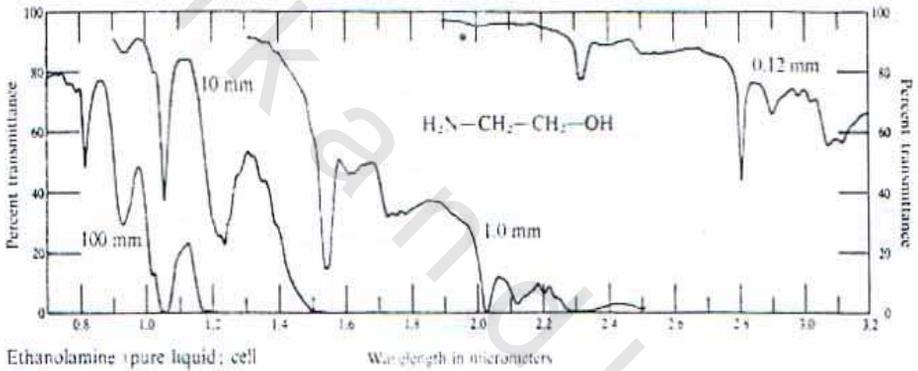


بدراسات لتأثير المذيب علي خصائص حزم رابطة الأيدروجين مثل نظام رباط هيدروكسيل - امينو هيدروجين ونظام وحدة رباط - هيدروجين امينو - امينو، والتي تأخذ أهمية قيمة في دراسات الكيمياء الفراغية للتركيب.

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



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



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

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

O-H absorptions

O-H امتصاص

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

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

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

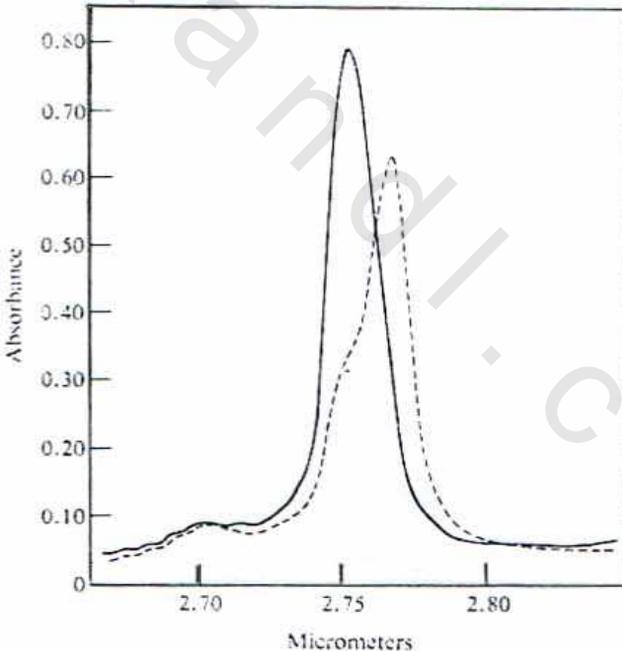


Fig. 7.8 Near-infrared spectra of *n*-octanol and benzyl alcohol in the 2.7 to 2.8 μm region. The spectra were recorded in a 1-cm cell. The solid line shows the spectrum of *n*-octanol in carbon tetrachloride solution at a concentration of 0.0013 *M*. The dashed line represents the spectrum of benzyl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

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

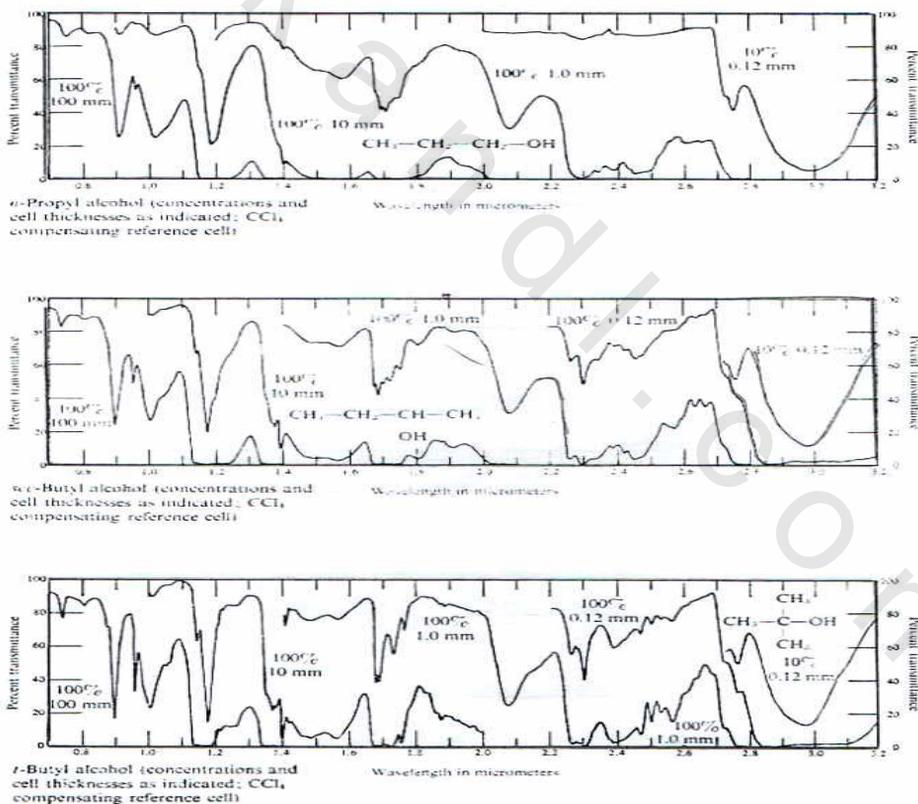


Fig. 7.9 Comparison of typical near-infrared spectra of alcohols at concentration levels of 10% to pure liquid samples. Contrast these with the very dilute spectra in the 2.7 to 2.9 μm region shown in Figs. 7.8 and 7.10. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

phenols

الفينولات

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

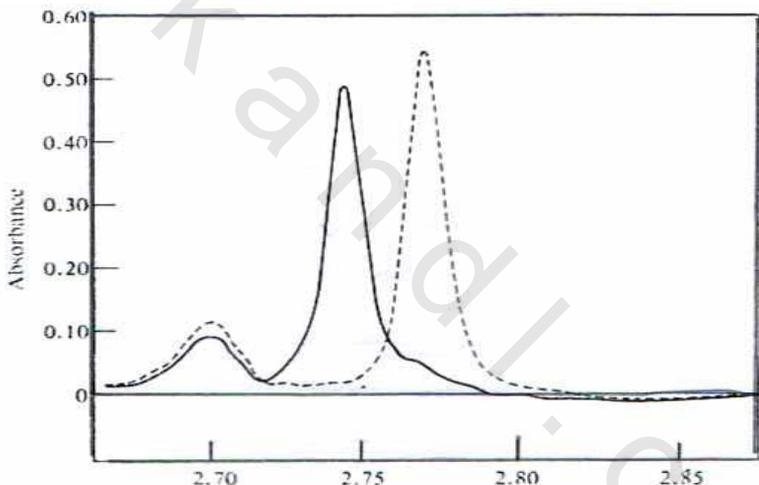


Fig. 7.10 Near-infrared spectra of hindered versus non-hindered alcohols. The spectra were recorded in a 10-cm cell in dilute (0.00026 M) carbon tetrachloride solution. The solid line is the spectrum of 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, whereas the dashed line is the spectrum of 4-methylphenol. Contrast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

Carboxylic acids

الأحماض الكربوكسيلية

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

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

مجموعة الكربونيل Carbonyl groups

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

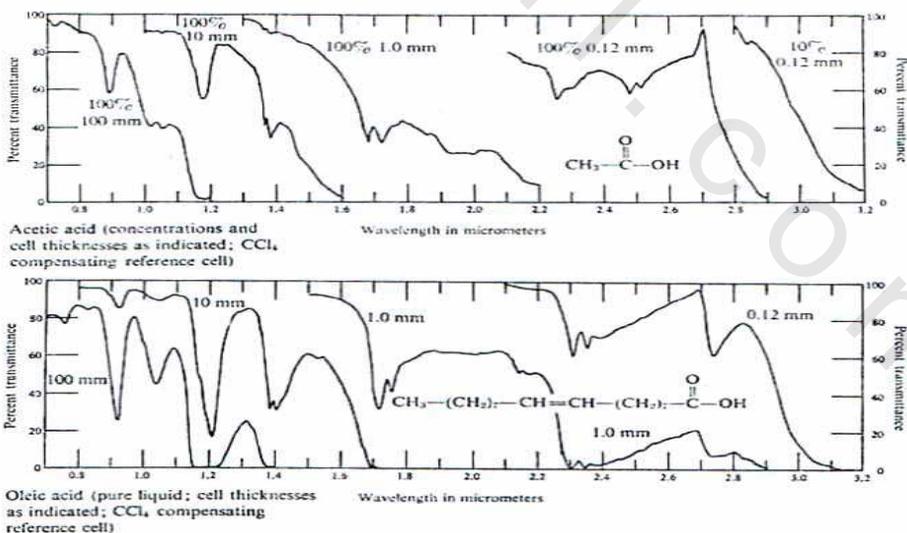
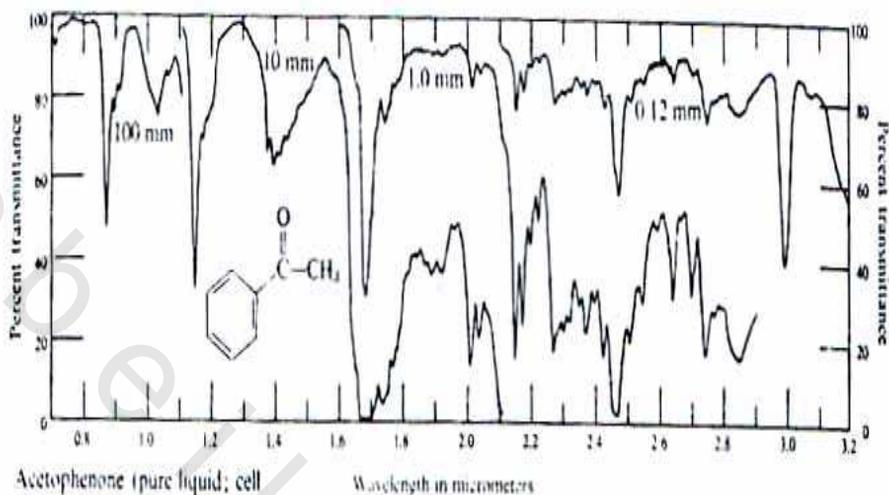
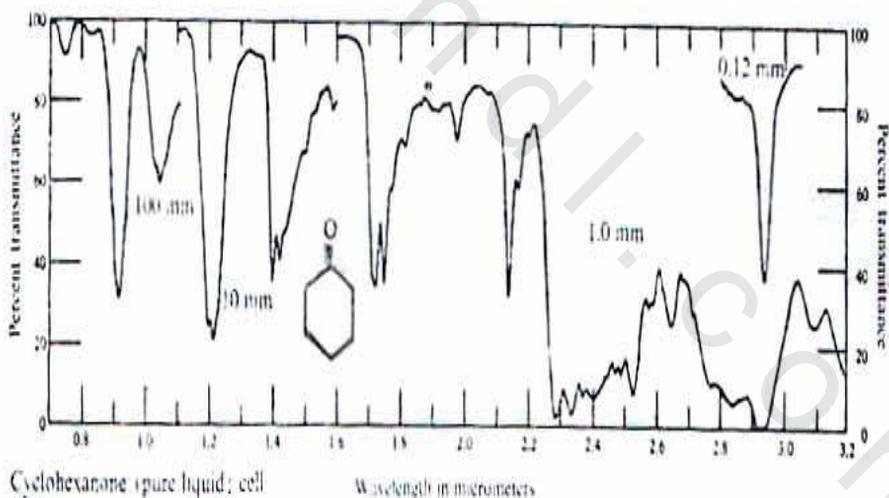


Fig. 7.11 Near-infrared spectral characteristics of carboxylic acids. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)



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



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

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

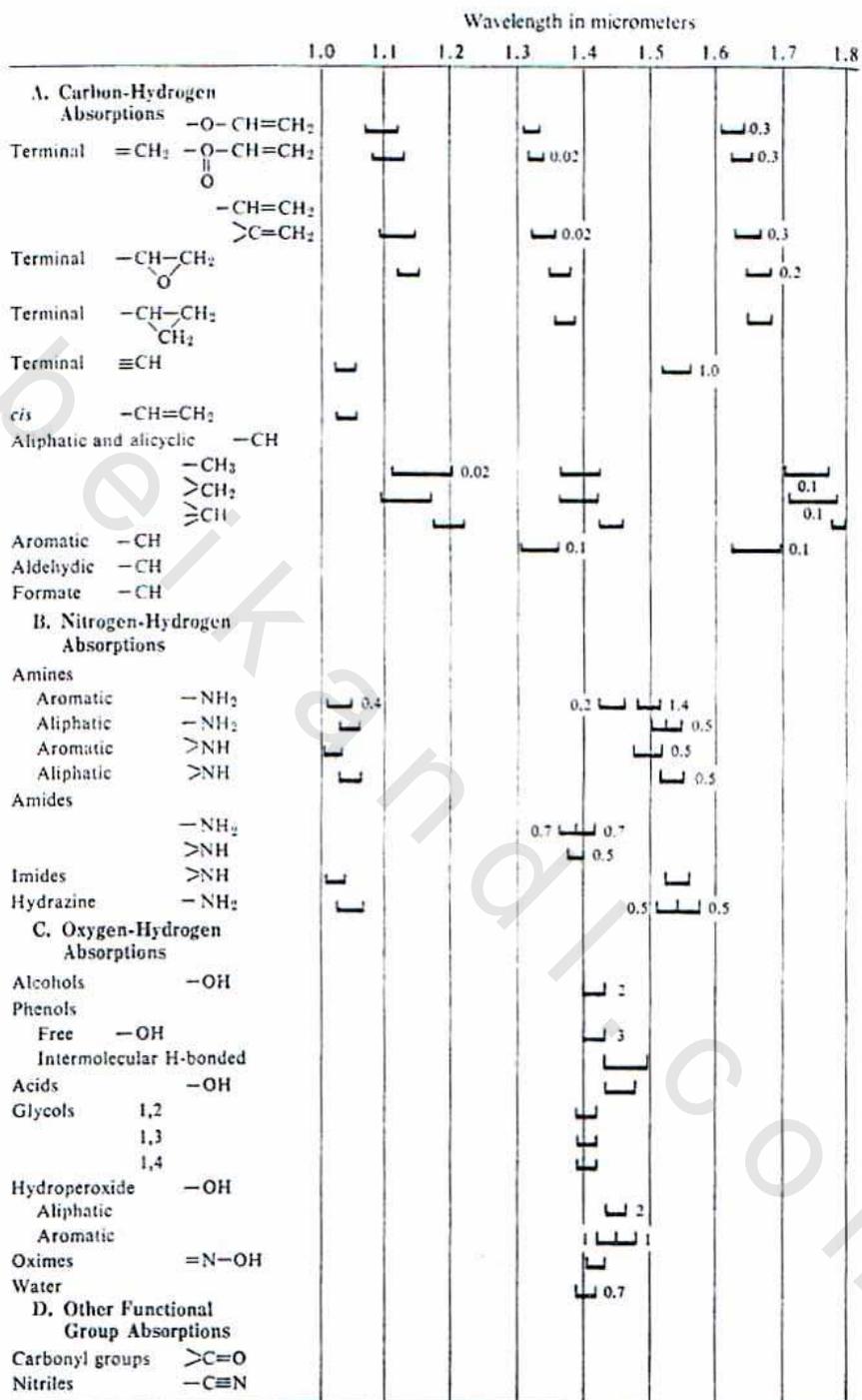
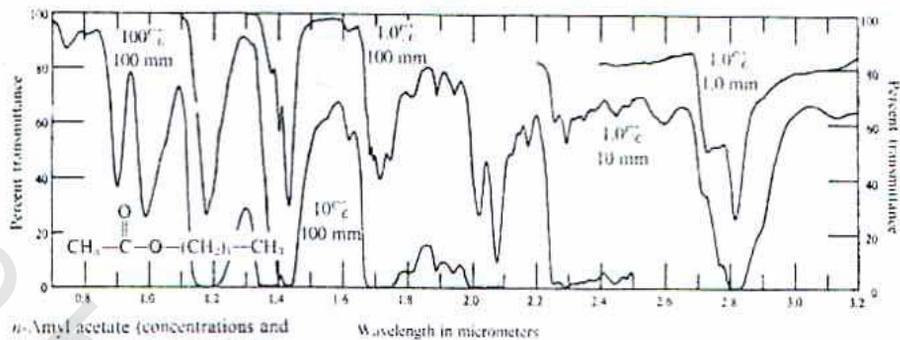
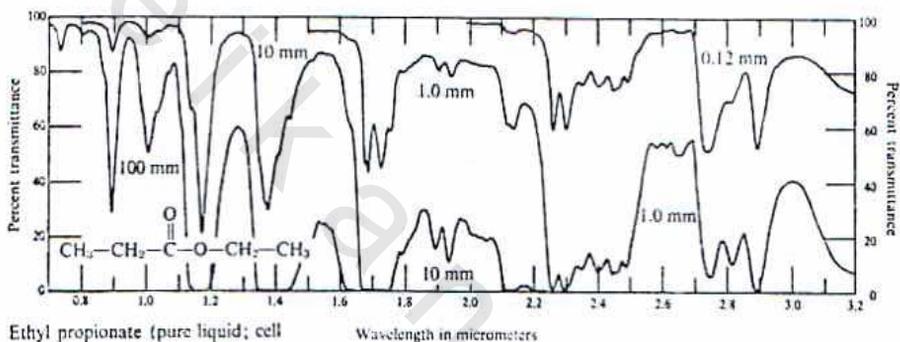


Fig. 7.13 Summary of functional group correlations in the near-infrared region. Data expressed as position in microns and intensity in molar absorptivity.



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



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

Fig. 7.14 Typical near-infrared spectra of esters. Note the first overtone of the carbonyl stretching vibration in the 2.7 to 2.9 μm region. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

SUGGESTED READING

1. W. KAYE, *Spectrochim. Acta*, **6** (1954), 257.
2. W. KAYE, *Spectrochim. Acta*, **7** (1955), 181.
3. O. H. WHEELER, *Chem. Revs.*, **59** (1959), 629.
4. L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York, 1958.
5. R. N. JONES AND C. SANDORFY in *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. IX, ed. W. West. Interscience, New York, 1956.

