

تجزیه طیف‌بینی با به کارگیری ناحیه زیر قرمز - نزدیک طیف‌الکترومغناطیسی

آلبرت دبلیو. کرنال

را مطالعه کرده‌اند، درحالی‌که لومن ونورتن (۶) آلکیل‌آمینهای نوع اول، دوم و سوم را مورد بررسی قرار داده‌اند. کلیه آمینها، اولین بالاتن‌کشی N-H را در $1752-1745 \mu\text{m}$ نشان می‌دهند که در آن نوار آریل در طول موج کمی کوتاهتر از نوار آلکیل ظاهر می‌شود. آمینهای نوع اول و دوم این نوار را نشان می‌دهند ولی آمینهای نوع سوم نشان نمی‌دهند. کلیه آلکیل‌آمینها یک نوار ترکیبی در $27023 \mu\text{m}$ نشان می‌دهند، درحالی‌که این نوار برای آریل‌آمینها در $1997 \mu\text{m}$ ظاهر می‌شود. و تسل، روبرسون و کرل (۷) این نوارهای ترکیبی را برای اندازه‌گیری کمی غلظت آنیلین در حضور N-اتیل آنیلین با انحراف استاندارد $\pm 0.1\%$ به کار گرفته‌اند. استیج، استانلی، و مزلی (۸) نوارهای $175 \mu\text{m}$ و $270 \mu\text{m}$ را برای آمینهای نوع اول و نوار $1753 \mu\text{m}$ را برای آمینهای نوع دوم به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای تعیین غلظت آمینها در حضور نیتریلها با خطاهای متوسط 0.1% تا 0.13% به کار گرفته‌اند.

ترکیبات هیدروکسیل

ارتعاش کششی O-H که در $278 \mu\text{m}$ در IR-وسط ظاهر می‌شود، اولین بالاتن را در $174 \mu\text{m}$ برای الکلها، فنولها و آب نشان می‌دهد. برای الکلها و فنولها یک نوار ترکیبی ضعیف در $270 \mu\text{m}$ ظاهر می‌شود، درحالی‌که برای آب این نوار ترکیبی در $179 \mu\text{m}$ قرار دارد. به دلیل این تفاوت، چندین روش برای نظارت آب، الکلها و پلی‌اولها و غیره، در دستور کارهای صنعتی ابداع شده‌است. برای مثال، جونز و براون (۹) نوارهای در $175 \mu\text{m}$ و $271 \mu\text{m}$ پلی‌اولها را جهت نظارت در خط تولید ساخت پلی‌اول-پلی‌اتر به کار برده‌اند. مثلاً، آنان آب موجود در پلی‌اولها را در گستره $1000-500 \text{ ppm}$ اندازه‌گیری کردند. ترلی و پیتراونو (۱۰) نوارهای ترکیبی آب و پلی‌اولها را برای تعیین تعداد هیدروکسیل پلی‌اولها و میزان آب موجود در پلی‌اولها در گستره $0.3-0.1\%$ به کار گرفته‌اند. سیرامانیان و فیشر (۱۱) اولین بالاتن در $1746 \mu\text{m}$ را برای تمیز دادن بین آب‌بند شده و آب‌کپه‌ای در پروتئینها به کار بردند. آب H-بند شده به یک گروه آمینی، جذبی در $1706 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد که نقطه مقابل آب کپه‌ای در $1746 \mu\text{m}$ است.

بخش زیر قرمز-نزدیک طیف‌الکترومغناطیسی، در ناحیه $275-208 \mu\text{m}$ ، بین تابش مرئی و زیر قرمز-وسط، قرار دارد. این ناحیه شامل بالاتن‌های مربوط به نوسانگرهای هماهنگ IR-وسط در ناحیه $6-3 \mu\text{m}$ ، و ترکیبهای ارتعاشات خمشی و کششی IR-وسط است. برای مثال، اولین بالاتن ارتعاش کششی C-H در $335-334 \mu\text{m}$ در IR-وسط، در $177 \mu\text{m}$ در IR-نزدیک برای C-H آلکیل و در $176 \mu\text{m}$ برای C-H آریل ظاهر می‌شود. نوارهای ترکیبی C-H در ناحیه $275-270 \mu\text{m}$ ظاهر می‌شوند. کربونیلها اولین بالاتن نوار $577 \mu\text{m}$ را در $278 \mu\text{m}$ و دومین بالاتن را در $179 \mu\text{m}$ نشان می‌دهند. ترکیبات شامل گروههای هیدروکسیل، اولین بالاتن کششی O-H در $278 \mu\text{m}$ را در $174 \mu\text{m}$ نشان می‌دهند، در حالی‌که گروه N-H بالاتن‌ها را در $174 \mu\text{m}$ برای N-H آریل و $175 \mu\text{m}$ برای N-H آلکیل همراه با نوارهای ترکیبی در ناحیه $270-179 \mu\text{m}$ ظاهر می‌سازند. ویلر (۱ و ۲) مقالات نقد و بررسی جالبی تا سال ۱۹۵۹ نوشته‌است، درحالی‌که گودو و دلکر (۳) جدولی تهیه کرده‌اند که تمام نوارهای بالاتن و ترکیبی C-H، N-H، O-H و ترکیبات کربونیل مختلف شناخته شده تا سال ۱۹۶۰ را نشان می‌دهد.

IR-نزدیک در مطالعهٔ بسپارهای سنگین خیلی کم مورد استفاده قرار گرفته‌است. مطالعات انجام شده در دانشگاه ایالتی پیتسبورگ نشان داده‌است که این تکنیک می‌تواند در نظارت سیستم‌بسپارهای سنگین خیلی مفید باشد. هدف این مقاله بررسی کاربرد IR-نزدیک در ترکیبات ساده (از زمان بررسی ویلر) و نیز در زمینهٔ بسپارهاست.

نمونه‌پردازی در IR-نزدیک در بعضی موارد ساده‌تر از نمونه‌پردازی در IR-وسط است. طیف نمونه‌های بسپارها را می‌توان در سلولهای سیلیسی، به صورت فیلمهایی بین صفحات شیشه‌ای، و در حلالهای کلردار شده مانند کربن تتراکلرید، کربن دی‌سولفید و کلروفرم ثبت کرد.

آمینها

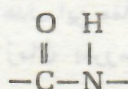
تعدادی از محققین طیفهای پیوند N-H آمینها را بررسی کرده‌اند. و تسل، روبرسون و کرل (۵ و ۴) طیفهای IR-نزدیک آریل آمینها

$1.7 \mu\text{m}$ برای آلکانها ظاهر می شود. هنگامی که هیدروژن به کربن مثلثی با پیوند دوگانه کربن-کربن متصل باشد، اولین بالاتن در طول موجهای کوتاهتر قرار می گیرد. گودو (۱۷) مشاهده کرد که C-H یک پیوند دوگانه انتهایی، اولین بالاتن را در $1.62 \mu\text{m}$ و یک نوار ترکیبی را در $2.1 \mu\text{m}$ می دهد. سیرناشدگی سیس، نوارهایی در $1.62 \mu\text{m}$ و $2.14 \mu\text{m}$ نشان می دهد.

بسیارها

ناحیه IR-وسط به اندازه سایر نواحی طیف الکترومغناطیسی برای مطالعه بسیارها به کار گرفته نشده است. چند محقق سیستمهای واکنشهای مرحله ای رامورد بررسی قرار داده اند. فاستر، رو، و گریسکی (۱۸) بالاتنهای C-H سیستمهای وینیل و پلی آمید را مشاهده کرده اند. گودو و دلکر (۱۹) نوارهای $1.65 \mu\text{m}$ و $2.25 \mu\text{m}$ C-H اپوکسی انتهایی را برای مطالعه رزینهای اپوکسی به کار بردند، در حالی که هیلتون (۲۰) با استفاده از نوارهای ترکیبی در $2.2-2.3 \mu\text{m}$ و میلر و ویلیس (۲۱) با استفاده از اولین بالاتن گروه O-H در $1.42 \mu\text{m}$ ، موجود در سیستمهای بسیاری را اندازه گرفته اند.

ماچند سیستم بسیار را در آزمایشگاههای خود بررسی کرده ایم (۲۲ و ۲۴). ما اسیدهای پلی آمیک اپوکسی، فنول-فرمالدهید، پلی استیرن، پلی استرها، اوره-فرمالدهید، نایلون ۶، پلی اوره تانها، و پلی اتیلن را مورد مطالعه قرار داده ایم. تمام سیستمهای بسیار مورد مطالعه، اولین بالاتن C-H را در ناحیه $1.7-1.6 \mu\text{m}$ نشان دادند. این نوار را می توان به عنوان استاندارد درونی برای اندازه گیری تغییرات در سایر نوارها، بر طبق روش هینکر (۲۵) به کار گرفت. نوارهای ترکیبی C-H آلکیل به صورت سه نوار پررنگ در ناحیه $2.3-2.5 \mu\text{m}$ ظاهر می شوند. بسیارهای با حلقه های آریل، یک نوار دوتایی در $2.13 \mu\text{m}$ و $2.16 \mu\text{m}$ و یک نوار خیلی پررنگ در $2.5 \mu\text{m}$ نشان می دهند. این نوارهای ترکیبی C-H، از سیستمی به سیستم دیگر فرق می کنند (۲۳)، ولی در داخل یک سیستم معین، در حین پروراندن ثابت می مانند (۲۴). اهمیت تکنیک IR- نزدیک، برای فرایندهای پروراندن زیر به اثبات رسیده است. برای مثال، ایمیدار کردن پلی آمیک اسیدها را می توان با مشاهده کاهش دوز نوار تعقیب کرد. نوار N-H در $1.95 \mu\text{m}$ آریل آمینها و نوار پررنگ در $2.3 \mu\text{m}$ که به

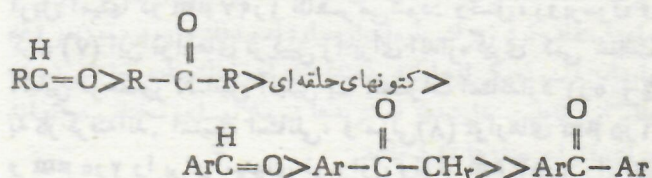


نسبت داده شده است هر دو در اثر بسته شدن حلقه پلی آمیک اسیدها تبدیل به پلی ایمید، ناپدید می شوند (۲۲). سیستمهای اپوکسی دارای اتصال عرضی با فتالیک انیدرید را می توان با تعقیب ناپدید شدن نوار (۲۴) در $2.19 \mu\text{m}$ که به هیدروژن متصل شده به گروه اپوکسی نسبت داده می شود (۱۹)، نظارت کرد. به علاوه، در طی پروراندن سیستم اپوکسی، نوار O-H در $1.42 \mu\text{m}$ و نوار C=O استر در $1.91 \mu\text{m}$ نیز افزایش می یابند. کربن بریت و منون (۲۶) توانستند مقدار وینیل استات را در

یونیون کار باید (۱۲) با استفاده از تفاوت در موقعیتهای نوارهای ترکیبی آب و الکلها در ناحیه $2.1-1.9 \mu\text{m}$ تجزیه گری با فرایند پیوسته برای نظارت حضور آب در الکلها ابداع کرده است، ولانک (۱۳) روشی برای تجزیه آب در توتون با استفاده از نوار ترکیبی آب در $1.94 \mu\text{m}$ گزارش می کند. اوتوانست آب در گستره ۵۰-۱۰٪ را با انحراف استاندارد ۰.۰۶٪ در مقایسه با روش خشک کردن در آون، اندازه گیری کند.

ترکیبات کربونیل

C=O آلدهیدها، کتونها، اسیدها و اترها اولین بالاتن کششی $5.7 \mu\text{m}$ را در $2.71 \mu\text{m}$ IR-وسط، و دومین بالاتن را در $1.97 \mu\text{m}$ IR- نزدیک نشان می دهند. اولین بالاتن در $2.71 \mu\text{m}$ ، به صورت نوازی قوی در تمام سیستمهای بالا ظاهر می شود؛ مع هذا، حضور بالاتن دوم به گروههای متصل به کربونیل بستگی دارد. برای مثال، در تحقیقات انتشار نیافته ای که ما در آزمایشگاه خود انجام داده ایم (۱۴)، دریافته ایم که آلکیل و آریل آلدهیدها، کتونهای آلیفاتیک، و کتونهای حلقه ای دومین بالاتن را نشان می دهند. از طرف دیگر، در آریل کتونها این نوار حضور ندارد. مثلاً، بنزوفنون و ۱-استو نفتون اولین بالاتن را در $2.71 \mu\text{m}$ نشان می دهند ولی بالاتن دوم را ندارند. در مورد آلدهیدها و کتونها، ترتیب زیر را برای شدت دومین بالاتن کربونیل مشاهده کرده ایم:



هولمن و ادمانسون (۱۵) دریافته اند که یک سری از اسیدها و استرهایی که آنها مورد مطالعه قرار دادند، جذب قوی در $2.72 \mu\text{m}$ و $2.83 \mu\text{m}$ داشتند که مربوط به اولین بالاتن C=O و OH کربوکیل می باشند. ولی معلوم شد که شدت دومین بالاتن C=O در ناحیه $1.9 \mu\text{m}$ با طول زنجیر کاهش می یابد. تمام استرها اولین بالاتن $2.71 \mu\text{m}$ را نشان دادند، ولی اسیدها و استرهایی با زنجیر طویل، نوار $1.9 \mu\text{m}$ را نشان ندادند.

پاورز، هارپر و تای (۱۶) دریافته اند که آلدهیدهای آروماتیک دو نوار قوی در $2.21 \mu\text{m}$ و $2.248 \mu\text{m}$ نشان می دهند. آنها این دو را به نوارهای ترکیبی C-H فرمیل نسبت دادند. ما نیز همین دو نوار را برای یک سری از آلدهیدهای آلیفاتیک مشاهده کرده ایم (۱۴). اسید انیدریدهایی که کشش کربونیل را به صورت یک دوتایی در $1.79 \mu\text{m}$ و $1.76 \mu\text{m}$ IR-وسط نشان می دهند، دومین بالاتن در $1.97 \mu\text{m}$ را ندارند. این امر هنگام مطالعه سیستمهای اپوکسی دارای اتصال عرضی با اسید انیدریدها، یک حسن به حساب می آید. پروراندن را می توان با اندازه گیری افزایش نوار $1.97 \mu\text{m}$ مربوط به تشکیل استر، تعقیب کرد.

سیرناشدگی

اولین بالاتن نوار کششی C-H در $3.5 \mu\text{m}$ IR-وسط، در

3. Goddu, R.F. Delker, D.A. *Anal. Chem.* 1960, **32**, 140.
4. Whetsel; Kermit; Roberson, W.E.; Krell, M.W. *Anal. Chem.* 1957, **29**, 1006.
5. _____ 1958, **30**, 1594.
6. Lohman, F.H.; Norteman, W.E. *Anal. Chem.* 1963, **35**, 707.
7. Whetsel; Kermit; Roberson, W.E.; Krell, M.W. *Anal. Chem.* 1960, **32**, 1281.
8. Stage, R.B.; Stanley, J.B.; Moseley, P.B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1972, **49**, 87.
9. Jones; Carl; Brown, J.A. *Adu. Instrument.* 1983, **38**, 429.
10. Turley, P.A.; Pietrantonio, A. *J. Cell. Plastics.* 1984, **20**, 274.
11. Subramanian, S.; Fisher, H.F. *Biopolymers.* 1972, **11**, 1305.
12. Fisher, J.F. *Instrumentation Control in the '80's.* Instrument Soc. of Amer. Jt. Symposim, 1984.
13. Long, T.M. *Anal. Proc (London)* 1983, **20**, 69.
14. Crandall, Elbert W., unpublished results.
15. Holman, R.T.; Edmonson, P.R. *Anal. Chem.* 1956, **28**, 1533.
16. Powers, R.M.; Harper, J.L.; Tai, Han. *Anal. Chem.* 1960, **32**, 1286.
17. Goddu, R.F. *Anal. Chem.* 1957, **29**, 1790.
18. Foster, G.N.; Row, S.B.; Griskey, R.G.J. *Appl. Polym. Sci.* 1964, **8**, 1357.
19. Goddu, R.F.; Delker, D.A. *Anal. Chem.* 1953, **30**, 2013.
20. Hilton, C.L. *Anal. Chem.* 1959, **31**, 1610.
21. Willis, H.A.; Miller, R.G.J. *Spectrochim Acta.* 1959, **14**, 119.
22. Crandall, E.W.; Johnson, E.L.; Smith, C.H.J. *Appl. Polym. Sci.* 1975, **19**, 897.
23. _____; Jagtap, A.N.J. *Appl. Polym. Sci.* 1977, **21**, 449.
24. _____; Mih, Winston. *ACS Symp. Ser.* 1983, **227**, 113-119.
25. Henniker, J.C. *Infrared Spectroscopy of Industrial Polymers;* Academic: London, 1967; p 153.
26. Kirkbright, G.F.; Menon, K.R. *Anal. Chim. Act.* 1982, **136**, 373.
27. Buback, M.Z. *Naturforsch, A.* 1984, **38A**, 399.

يك همبسايرپلی وینیل کلرید-پلی وینیل استات با مشاهده دومین بالاتن $C=O$ استر در $1715 \mu m$ اندازه بگیرند، درحالی که بوباک (۲۷) توانست با استفاده از تفاوت در موقعیت اولین بالاتنهای $C-H$ اتن و پلی اتیلن، پروراندن پلی اتیلن را مشاهده کند.

نتیجه گیری

ارزش ناحیه IR-نزدیک طیف الکترومغناطیسی به عنوان يك وسیله تجزیه ای به اثبات رسیده است، اگرچه این ناحیه به میزان ناحیه IR-وسط به کار گرفته نشده است. ناحیه IR-نزدیک متشکل از نوارهای بالاتن و ترکیبی $C-H$, $N-H$, $O-H$ و $C=O$ است. سودمندی این ناحیه در تجزیه و نظارت و کنشهای آمینها، الکها، فنولها، اسیدها، آلدهیدها، کتونها، و سیستمهای بسپاری ثابت شده است.

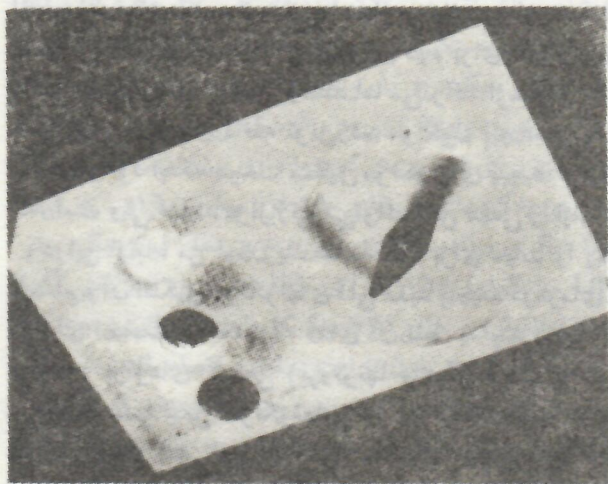
ترجمه عبدالرضا سلاجقه

• Spectroscopic Analysis Using the Near-Infrared Region of the Electromagnetic Spectrum
Elbert W. Crandall
Chemical Education. May 1987

مراجع

1. Wheeler, O.H. *Chem. Rev.* 1959, **59**, 639.
2. _____ *J. Chem. Educ.* 1960, **37**, 234.

مغناطیس آلی



اولین بسپار دارای خواص مغناطیسی به وسیله یکی از سازندگان روسی آن به نام پروفیسور چینی کف از انستیتوی فیزیک شیمی مسکو به موزه علوم لندن اهدا شده است.

روش تهیه يك فرومغناطیس آلی، اولین بار در مجله *Nature* (1987, 326, 370) گزارش شده. معلوم شده است که برخی بسپارهای گوناگون از نظر رسانایی الکتروسیسته و داشتن ابررسانایی مشابه فلزات هستند.

احتمال تهیه يك فرومغناطیس آلی از مدتها پیش معلوم شده است و کوششهای زیادی در این زمینه انجام گرفته است. پروفیسور چینی کف و گروه او مغناطیس خود را بر اساس ستونی از پلی دی استیلن با رادیکالهای پایدار به عنوان گروههای جانبی، بنا کرده اند. این ستون شامل يك رشته متناوب از بیوندهای کربن-کربن یگانه-دوگانه و یگانه-سه گانه است ($-C \equiv C - C = C - C \equiv C -$). این ستون به وسیله گروههای جانبی بی رادیکال نیتروکسیل پایدار می شود. بسپار حاصل مانند يك مغناطیس با دمای کوری حدود $150^\circ C$ رفتار می کند. این دما برای ساختن عقربه قطب نمایی که به موزه علوم اهدا شده است کفایت می کند.

در حال دیرزمانی طول خواهد کشید تا فرومغناطیسهای آلی جای مواد سنتی را بگیرد.

ترجمه ا.ر.

• *Education in Chemistry.* January 1988