

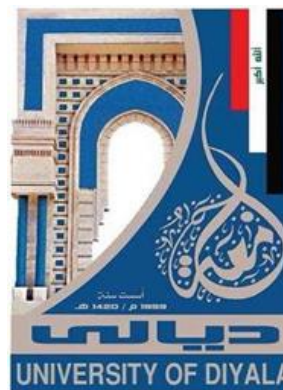


جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء



دراسة مقارنة لأطياف الاشعة تحت الحمراء للمجاميع
الفعالة في المركبات 2-amino-5-(chlorine
substituted phenyl)-1.3.4 thiadiazol : تسمية عدد
منها ومقارنتها مع تلك المحسوبة

بحث مقدم الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدبلوم العالي في علوم الكيمياء
من قبل الطالب

ياس خضير جاسم

بكلوريوس علوم كيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة ديالى ٢٠١٤

اشراف

أ. د غالب ادريس عطية

٢٠٢١ م

١٤٤٣ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ

وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

صدق الله العظيم

المجادلة: ١١

شهادة الإشراف

أشهد أن هذا البحث الموسوم ب ((دراسة مقارنة لأطياف الاشعة تحت الحمراء للمجاميع الفعالة في المركبات ٢- امينو -٥-(فنيل معوض كلورو)- ١,٣,٤- ثايديازول: تسمية عدد منها ومقارنتها مع تلك المحسوبة)) أعد تحت إشرافي في جامعة ديالى ، كلية التربية للعلوم الصرفة وهي جزء من متطلبات لنيل شهادة الدبلوم العالي في علوم في الكيمياء

التوقيع:

إشراف أ. د. غالب ادريس عطية

العنوان: جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية: استاذ دكتور

التاريخ:

إقرار رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية المقدمة من قبل الأستاذ المشرف ارشح هذا البحث الى المناقشة

التوقيع:

إشراف د. مصطفى كطان شنيشل

العنوان: جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ:

اقرار المقوم العلمي

اشهد بأن هذه البحث الموسوم ب ((دراسة مقارنة لأطياف الاشعة تحت الحمراء للمجاميع الفعالة في المركبات ٢- امينو -٥-(فنيل معوض كلورو)- ١,٣,٤- ثايديازول: تسمية عدد منها ومقارنتها مع تلك المحسوبة)) قد قوم علميا من قبلي وهو جزء من متطلبات نيل درجة شهادة الدبلوم في علوم الكيمياء

التوقيع :

الأسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ : / / ٢٠٢١

اقرار المقوم اللغوي

أشهد بأن هذا البحث الموسوم ب ((دراسة مقارنة لأطياف الاشعة تحت الحمراء للمجاميع الفعالة في المركبات ٢- امينو -٥- (فنيل معوض كلورو)- ١,٣,٤- ثايديازول: تسمية عدد منها ومقارنتها مع تلك المحسوبة)) تم مراجعته من الناحية اللغوية وصَحَّح ما ورد فيه من الأخطاء اللغوية والتعبيرية وبذلك اصبح البحث مؤهل للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة اللغة وصحة التعبير.

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ : / / ٢٠٢١

اقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة اننا إطلعنا على البحث الموسوم ب ((دراسة مقارنة لأطياف الاشعة تحت الحمراء للمجاميع الفعالة في المركبات ٢- امينو -٥- (فيل معوض كلورو)- ١,٣,٤- ثايديازول: تسمية عدد منها ومقارنتها مع تلك المحسوبة)) وناقشنا الطالب (ياس خضير جاسم) في محتواه وهو جدير بالقبول للحصول على شهادة الدبلوم العالي في علوم الكيمياء بتقدير (.)

عضوا	رئيسا
التوقيع	التوقيع
الاسم:	الاسم
المرتبة العلمية:	المرتبة العلمية:
العنوان:	العنوان:
التاريخ	التاريخ
عضوا ومشرفا	مصادقة كلية التربية للعلوم الصرفة\قسم الكيمياء
التوقيع	التوقيع
الاسم :	الاسم: غالب ادريس عطية
المرتبة العلمية:	المرتبة العلمية:
العنوان :	العنوان :
التاريخ :	التاريخ :

الإهداء

الى سيد المرسلين وإمام المندزين .. الى من اخرج الله به الناس من الظلمات الى النور سيدنا وسيد الاولين والاخرين محمد

ﷺ

الى قدمي الاولى .. الى من كلله الله بالهيبه والوقار .. الى من علمني العطاء من دون انتظار .. الى من احمى اسمه بكل
افتخار.

أبي العزيز حفظه الله

الى ملاكي في الحياة .. الى معنى الحب ومعنى الحنان .. الى التي رايتي قلبها قبل عينيها .. الى التي احتضنتني وحشاؤها قبل
يديها .. الى من كان وعاءها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي الى دغلا لاجبة..

امي الحبيبة حفظها الله

الى سندي .. الى من عبدوا طريق النجاح من اجملي .. الى من ادى فرحي وحنني بأعينهم .. الى عوني في هذه الدنيا بعد الله..

إخوتي واخواتي اهداكم الله ذخر ابي.

الى نبض قلبي ورفيقة وبلي الابدي حبيبتي زوجتي (ام فاطمة) اهدي لكي كل التقدير والعرفان على مسانمتي للوصول الى هذه المرحلة

والى بناتي العزيزات وشمعة حياتي (فاطمة ونبوب) ...
لى من تقف الكلمات حائرة امام فضلهم ومساعدتهم وساتنتي الاعزاء..

دهري ايكم ثمره جهري وعناني عرفانا مني لجميلكم.

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على اشرف الأنبياء والمرسلين محمد (صلى الله عليه وسلم) الصادق الأمين وعلى اله وصحبه أجمعين

مع انتهائي من وضع اللمساة الأخيرة لهذه البحث لا يسعني إلا أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير وامتناني إلى اساتذتي ومشرفي الأستاذ الدكتور (خالب ادريس عطية) و الأستاذ مساعد الدكتور (مصطفى كطان شنيشل) والأستاذ مساعد دكتور عمار محمد كاظم لكل ما أبدوه من حسن رعاية ومتابعة ورعاية صدر طيلة مدة البحث فلهما مني كل التقدير والامتنان سائلا الله العلي القدير أن يوفقهم لما فيه الخير لخدمة العلم.

ومن الوفاء أن أقدم شكري وامتناني إلى زملائي محمد عبد الله وعباس عبد الأمير لما قدموه لي من المساعدة فلهم مني كل الشكر والامتنان.

وأخيرا أقدم شكري العظيم وتقديري وامتناني إلى عائلتي على دعمهم وتشجيعهم المتواصل لي و

أخص منهم والدتي الحبيبة التي دعائها لي لا ينقطع و أخوتي و زوجتي الذين هم سند في كل

شيء . وأقدم كلمة شكر ومحبة وامتنان إلى كل من شد أزرعي ، وكل من ساندني في عملي واعطاني

القدرة والإصرار في تحقيق هدي حتى لو بكلمة تشجيع واحدة ، ومن فائتي ذكر أسمائهم ، جزاهم

الله خير الجزاء

الخلاصة

جرى اشتقاق المعادلات الرياضية في الحسابات النظرية واستنتجت الاطياف الاهتزازية الخاصة للمجاميع الفعالة للمركبات التي تم تحضيرها . واستخدمنا البرمجيات المتخصصة في حساب الاطياف لتلك المركبات المحضرة . تتطابقت أطياف الـ FTIR للمركبات المحضرة لتلك الاهتزازات الأساسية ، وتلك التي حصلنا عليها حاسوبيا للمركب ((N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin C1,C2)) اثبتت النتائج ان استخدام التقنيات المختلفة وهنا استخدمنا التقنية التقليدية من خلال تطبيق معادلة هوك وقارناها مع الأجهزة الحديثة جهاز الـ FTIR واستخدمنا تقنية GU.V9 استطعنا من خلالها تفسير النتائج التي حصلنا عليها عمليا . كما اثبتت الدراسة لدينا ان تأثير الكتلة يكون فارق كبير من ٣٠ الى ٣٣ للمجموعة الواحدة . كما ان استخدام تقنيات مختلفة في تفسير النتائج لها الأثر الكبير على تحديد وتسمية المركب الناتج جراء التفاعل او معرفة الهيكل للمركب.

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الاول-المقدمه	
1	السكرين	١-١
3	تحضير مشتقات السكرين	١-٢
5	المركبات الحلقية الغير متجانسه	١-٣
5	الثياديازول	١-٤
6	الثياديازوت	١-٤-١
6	تحضير مركبات ١,٣,٤-الثياديازول	١-٤-٢
9	التاكل وحمايه التاكل	١-٥
10	انواع التكل	١-٥-١
11	الحمايه من التاكل	١-٥-٢
12	انواع الثبطات	١-٦
12	المثبطات العضويه	١-٦-١
13	ميكانيكيه التثبيط	١-٧
13	اطياف الاشعه تحت الحمراء	١-٨
26	الجزى المهتز الدائر الثاني في الذره	١-٩
32	طيف الاهتزاز –الدوران لجزى اول اوكسيد الكربون	١-١٠
36	انهيار قاعده التقريب لبورون – او بنهايمر تحت الدوران الاول	١-١١
38	الهتزاز في الجزيئات المتعده الذرات	١-١٢-١
44	تردد التناغم و المركب	١-١٢-٢
46	تأثير الدوران على الالطيف في الجزيئات المتعده الذرات	١-١٣-١
46	الجزيئات الخطيه	١-١٣-٢
48	هدف البحث	١-١٤
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
49	المواد الكيميائيه	٢-١
49	الاجهزه المستخدمه	٢-٢
50	تحضير المركبات	٢-٣
	الفصل الثالث/النتائج والمناقشه	
52	تحضير وتشخيص المركبات	٣-١
54	طريقه حساب الطيف نظريا	٣-٢

قائمة الجداول

التسلسل	العنوان	رقم الصفحة
١-١	بعض البيانات الجزيئية للجزيئات ثنائيي الذره المحدده بواسطه التحليل الطيفي	٢٥
٢-١	جزء من طيف الاشعه تحت الحمراء الاول اكسيد الكربون	٣٣
٣-١	الاعداد الموجه الموجوده والمحسوبه لبعض خطوط الطيف اول اكسيد الكربون	٣٨
١-٢	المواد الكيميائيه المستخدمه والمنشا	٤٩
٢-٢	الخصائص الفيزيئله للمركب C1-C2	٥١
١-٣	يمثل قيم الامتصاص للمركب C1-C2	٥٤
٢-٣	حساب قيم المجاميع الفعاله للمركبين C1C2 نضريا و عمليا	٥٩

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

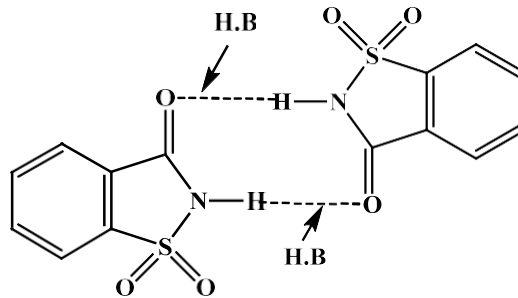
المقدمة

١-١ : السكرين (Saccharin) :

السكرين هو من المركبات الحلقية غير متجانسة يحتوي على جزيئة بنزين الاضافة الى حلقة غير متجانسة تحتوي على ذرات كبريت، نيتروجين، وثلاث ذرات أوكسجين. السكرين متاح تجاريا كملح الصوديوم أو ملح الكالسيوم لأن هذا النوع من الاملاح تكون كبيرة ولها قابلية على الذوبان يمكن أن تكون قابلة للذوبان في الماء أو السكرين الحامضي [١]. وهو مسحوق ابيض بلوري طعمه حلو للغاية، السكرين قابل للذوبان بشدة في الماء. اكتشف باحثون من جامعة جونز هوبكنز في الولايات المتحدة الأمريكية السكرين، وهي مادة شبيهة بالسكر لديها طاقة حرارية لذلك لا تزيد من وزن الجسم وترفع نسبة السكر في الدم [٢].

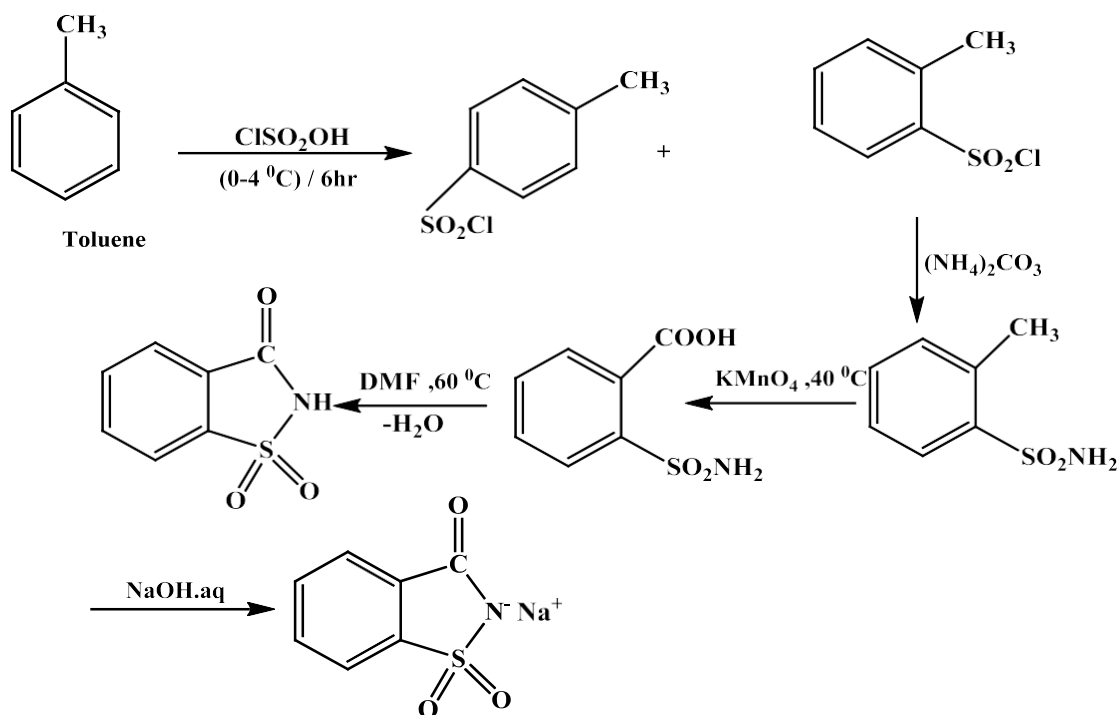
السكرين أكثر حلاوة (٥٥٠) مرة من السكر العادي عندما يكون في حالته النقية والشكل التجاري له أحلى من السكر العادي الذي يضم شوائب (٣٧٥) مرة [٣]. عند التسخين يصبح غير مستقر لكنه لا يتفاعل مع المكونات الغذائية الأخرى. يستخدم لتوفير طعم حلو بدلاً من السكر الطبيعي حيث لا يعطي طاقة أعلى مثل السكرز [٤].

في عام ١٨٧٩، اكتشف البروفيسور (Iararmsen) السكرين أثناء البحث عن مشتقات التولوين [٥]. عند تحليل بلورات السكرين بالأشعة السينية وجد تكون اواصر هيدروجينية [٦،٧] كما هو مبين في الشكل ادناه :



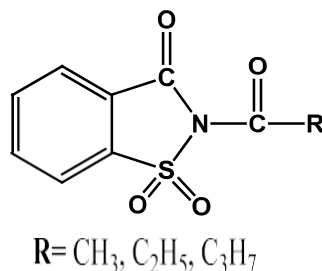
كان هناك عدد من الطرق المتاحة لتحضير السكرين لعدة سنوات وكانت العملية الأكثر شيوعًا هي تلك التي طورتها مومي توليدو، أوهايو في عام ١٩٥٠ [٨] تبدأ هذه الطريقة بحمض الأنثرانيليك (حمض أمينو البنزويك) ، والذي يتم معالجته على التوالي مع حمض النتريك (HNO_3) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2) والكلور والأمونيا

اكتُشفت طريقة (Remse & Fehlbeg) (1968) [٩] في عام ١٩٦٨ التي تعد واحدة من أشهر الطرق لإعداد السكرين تجاريًا على الرغم من تحديد العديد من العمليات لإعداد وتحسين هذا المركب ، فإن الطريقة الكلاسيكية للتحضير عبر (كلورة الكبريتية) من التولوين لم تُستبدل على الرغم من أن الكواشف المستخدمة في هذه العملية باهظة الثمن وعلاوة على ذلك فإن نسبة المنتج منخفضة (٢٦ ٪) ، كما موضح أدناه :



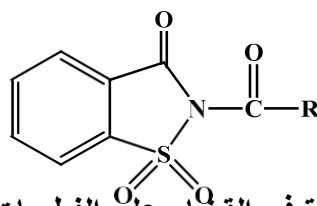
٢-١ : تحضير مشتقات السكرين (Synthesis of Saccharin Derivatives)

يستخدم السكرين أيضًا في تفاعلات أخرى ، بما في ذلك التفاعل المستخدم في تشخيص حامض الكربوكسيل الأحادي ، حيث يتم تحويل حامض الكربوكسيل إلى كلوريد الحامض عند تسخينه مع كلوريد الثيونيل. يُسخّن هذا الكلوريد الحمضي باستخدام السكرين الصوديوم لتشكيل [N-acyl saccharin] [١٠] كما هو موضح أدناه :

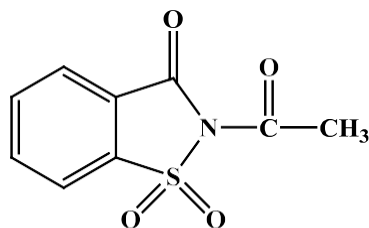


مشتقات N-acyl السكرين [١١] تم تصنيعها باستخدام (كلوريد السكرين الزائف PSCl) التي تفاعلت مع أملاح حمض الكربوكسيل وتكون المركب أدناه :

Re-arrangement



N-اسيتيل السكرين (٢) له استخدامات مفيدة في القضاء على الفطريات [١٢ ، ١٣].



(2) N-acetyl saccharin

تم إعداد N-alkyl السكرين بواسطة إضافة مايكل [١٤] ويتميز بإعطاء منتج جيد في وقت قصير وبتكلفة منخفضة [١٥] كما في المركب أدناه :

O=C1C(=O)N(CCC(=O)OR)C2=CC=CC=C12S(=O)(=O)1

R= Me, s-Bu



CC1=CC=C2C(=C1)S(=O)(=O)N(C2)C[C@H](C)CO

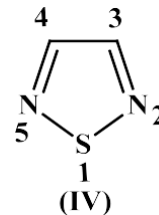
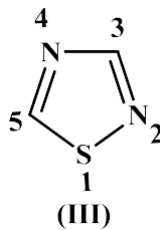
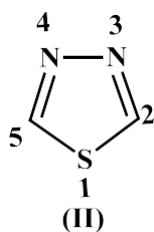
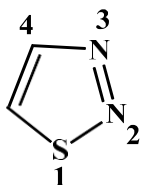
O=C1C(=O)N(CCCCN[C@H]2c3ccccc3Oc4ccccc24)C(=O)c5ccccc15

1-3 : المركبات الحلقية الغير متجانسة :

هذا هو الفرع الأكثر تعقيدا في الكيمياء العضوية. إنه مثير للاهتمام بالقدر نفسه بالنسبة لآثاره النظرية ، وتنوع إجراءاته الاصطناعية ، والأهمية الفسيولوجية والصناعية للمركبات غير المتجانسة [١٩]. المركبات الحلقية غير المتجانسة هي مركبات حلقية يكون فيها واحد أو أكثر من ذرات الحلقة ذرات مغايرة. ذرة مغايرة هي ذرة ما عدا الكربون. يأتي الاسم من الكلمة اليونانية heteros ، التي تعني "مختلفة" مجموعة متنوعة من الذرات ، مثل N و O و S و Se و P و Si و B و As يمكن دمجها في هياكل الحلقة [٢٠].

1-٤ : الثياديازول :

الثياديازول هي مركبات حلقية عطرية مع ثلاث ذرات مغايرة. ذرة واحدة من الكبريت واثنان من ذرات النيتروجين. هناك أربعة isomeric أنواع الثياديازول: 3,2,1- ثياديازول (I) ، ١,٣,٤- ثياديازول (II) ، ١,٢,٤- ثياديازول (III) و ١,٢,٥- ثياديازول (IV) ، كما هو مبين [٢١]



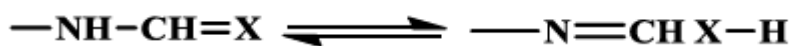
(1,3,4-Thiadiazoles) :

١-٤-١ : ١,٣,٤- الثياديازول

١,٣,٤- ثياديازول ومشتقاته لا تزال تحظى بعناية كبيرة لعدد كبير من الباحثين بسبب أهميتها الصيدلانية والصناعية الكبيرة وان الانتاج الاصطناعي للثياديازول يتفوق على عدد تلك المتعلقة بجميع المجالات الأخرى.

١,٣,٤- ثياديازول تم وصفه لأول مرة في عام ١٨٨٢ بواسطة فيشر وطورها بوش وزملائه بواسطة ظهور أدوية الكبريت وأدى الاكتشاف اللاحق للمركبات الوسيطة إلى تسريع معدل التقدم في هذا المجال بشكل كبير [٢١].

الأيزومر الأكثر ثباتاً من الناحية الحرارية هو ٣,١- (4-ثياديازول) ، ويُحكم في استقراره بشكل عام عن طريق كثافة الإلكترونات في ذرات C_2 و C_5 ، والتي تعتمد إلى حد كبير على البدائل [٢١]. ويُعزز استقرار (١,٣,٤- ثياديازول) بشكل خاص بواسطة بدائل الألكيل والأريل في المواضع (٢ و ٥ الثياديازول) ، مثل جميع المركبات الأخرى التي تحتوي على شق $(NHCH = X)$ ($X = N, O, S$) [٢٢] كما موضح ادناه :



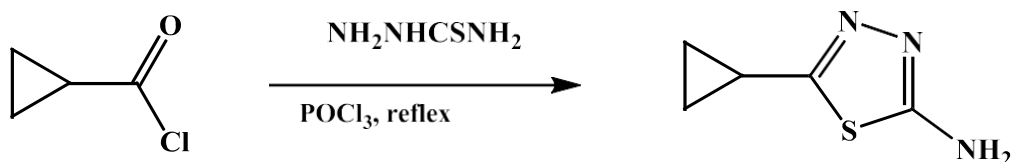
شُخص بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والفلورة التي تحتوي على ٢- أمينو - ٥ - فينيل - ١,٣,٤- ثياديازول في توازن شائك [٢٣] ، كما هو موضح ادناه



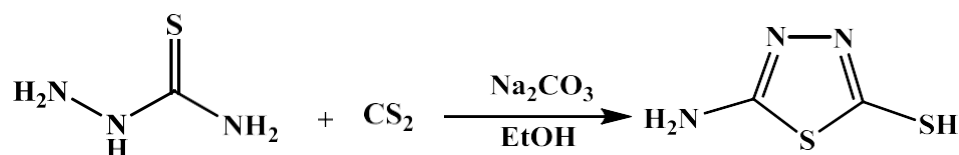
١-٤-٢ : تحضير مركبات ١,٣,٤- الثياديازول

يمكن تحضير ١,٣,٤- الثياديازول بشكل رئيسي من ثيوسميكاربازيد أو هيدرازين بعدة طرق شائعة أو الموجات فوق الصوتية أو الميكروويف باستخدام محفزات مثل $POCl_3$ و HCl و H_2SO_4 وحمض الفوسفوريك. تم نشر العديد من الطرق في تحضير (١,٣,٤- مشتقات الثياديازول) على سبيل المثال :

جرى تحضير (5-cyclopropyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino) من خلال تفاعل ثايوسيمكاربازايد وحامض الكلوريك في وجود $[\text{POCl}_3]$ ، كما هو مبين في المخطط ادناه [٢٤]

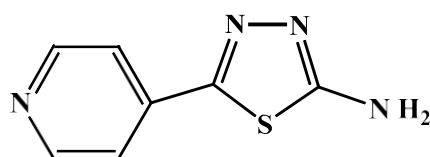


تم تحضير تركيب 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol باستخدام ثايوسيمكاربازايد و ثاني كبريتيد الكربون في الوسط أساسي [٢٥] ، كما هو مبين في المخطط ادناه :

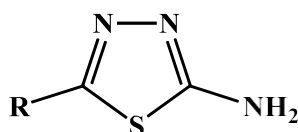


تم تحضير

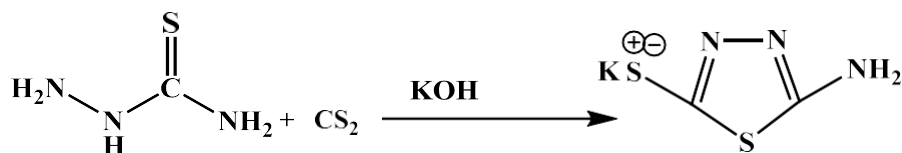
٥ - (بيريدين - ٤ - يل) - ١,٣,٤ - ثيايازول - ٢ - أمينو عن طريق تفاعل ثيوسيانات البوتاسيوم مع هيدرازيد الإيزونيكوتينو في وسط حامضي قوي [٢٦] ، كما ناتج المركب ادناه :



تم تحضير ٢-أمينو- (٥-أريل / ألكيل) -١,٣,٤-ثياديازول من خلال تفاعل ثيوسيمكاربازايد وحامض كربوكسيل [٢٧] ، وكان ناتج المركب ادناه :

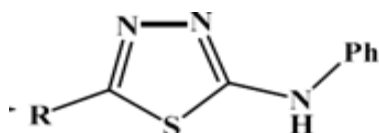


تم تحضير (2-amino-5-mercapto-1.3.4-thiadiazole) من خلال تفاعل مركب من ثايوسيمكاربازايد مع ثاني أكسيد الكربون وهيدروكسيد البوتاسيوم [٢٨] كما هو موضح في المخطط ادناه :



R= aryl , alkyl

حضرتياديازول على القلويات طويلة السلسلة باستخدام H_3PO_4 (عامل التجفيف) [٢٩]. ويكون المركب الناتج ادناه :

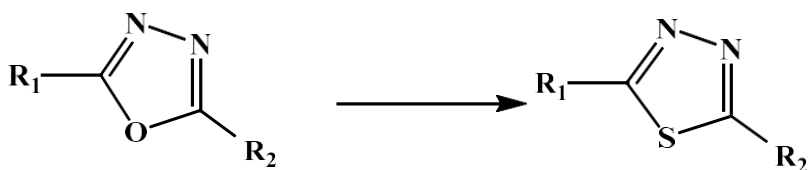


R= CH_3 , C_2H_5 , Ph

جرى تحضير

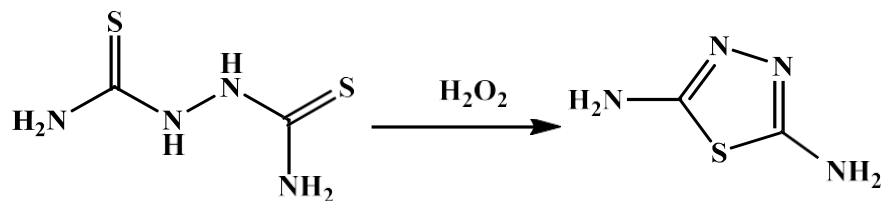
(2,5-diaryl-1.3.4- thiadiazole from 2,5-diaryl-1.3.4-oxadiazole) مع ثيوريا ، مع حرارة لمدة (٣-٤ أيام [٣٠] ، كما هو موضح ادناه :

Reflux

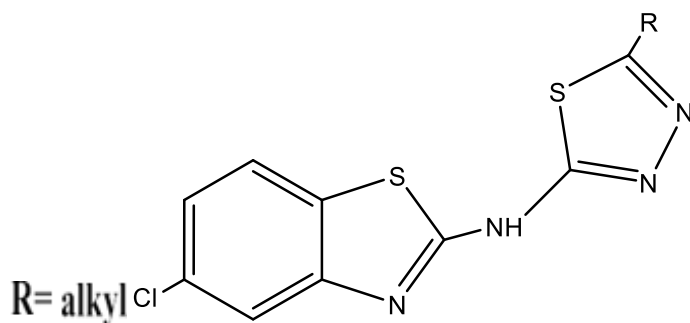


R1= alkyl , R2= CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7

جرى تحضير المركب 2,5-diamino-1.3.4 thiadiazole من تفاعل هيدرازين -١ ، ٢-كاربوثيوميد مع بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) [٣١] ، كما هو موضح في المخطط ادناه :



تم تحضير مركب ٦-كلورو ٢-امينو - بنزوثيازول [٣٢] ، وكان الناتج المركب ادناه.



٥-١ : التآكل وحماية التآكل (Corrosion and corrosion protection) :

التآكل هو تدهور خواص المواد بسبب التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي مع البيئات التآكل المعدني هو أحد المشاكل التي كثيراً ما تواجه في المجتمع الصناعي. وقد دُرِسَ على نطاق واسع منذ الثورة الصناعية في أواخر القرن الثامن عشر [٣٣] دراسات حول منع التآكل قد اجتذب اهتمام الباحثين من مجموعة واسعة من القطاعات الصناعية للصلب في البيئات الحمضية والعمليات الكيميائية والإشكالية التي تنشأ ، التآكل هو مشكلة شائعة للحديد ويؤثر بشكل مباشر على تكلفته وسلامته دراسة تثبيط التآكل هو مجال نشط جداً يتم استخدام العديد من فئات المركبات العضوية على نطاق واسع كمثبطات لتآكل المعادن في البيئات الحمضية تم الإبلاغ عن العديد من الدراسات حول تثبيط التآكل باستخدام مشتقات 1.3.4- ثايدازول كمثبطات تآكل سطح المعدن الوسائل التجريبية مفيدة لشرح آلية التثبيط [٣٤]

١-٥-١ : أنواع التآكل (Types of corrosion)

يمكن تصنيفها بسهولة إلى الأنواع التالية من خلال الأشكال التي توجد بها على الرغم من أن جميع أنواع التآكل المختلفة مترابطة بشكل أو بآخر ، إلا أنها فريدة من نوعها في طبيعتها الخصائص والآليات والتحكم مقاييس هذه الأشكال من التآكل هي كما يأتي :

- ١- التآكل العام : وهو تآكل جميع اجزاء المعدن بنفس المعدل تقريبا.
- ٢- تآكل الشقي او التصدعي:وهو تآكل موضعي شديد يظهر على سطح المعادن ويشغل مواقع اكبر من النقرة الى منطقة متأكلة واسعة تصيب الاجزاء المستترة الواقعة تحت الترسبات او الحشوات ومناطق التماس الواقعة بين مناطق سطح المعدن والمواد اللامعدنية مثل المواد البلاستيكية والمطاطية التي توضع تحت رؤوس البراغي والبراشيم او اللوالب والوصلات المسننة والثقوب.
- ٣- تآليب التآكل:هو يحدث على سطح المواد التي تتلامس مع مياه البحر ومحاليل مختلفة من الاملاح ويمكن ملاحظته على شكل منخفضات بنية او نقاط بني.
- ٤- تآكل الجرثومي أو الميكروبي: هو التآكل الذي يتأثر بوجود أو نشاط الكائنات الحية الدقيقة في الأغشية الحيوية على سطح المواد المسببة للتآكل وتكون هذه المواد إما معدنية او غير معدنية
- ٥- التقصف الهيدروجيني: هو العملية التي تجعل معظم المعادن وبالاخص الحديد الصلب تصبح هشة واكثر قابلية للتكسر بسبب تعرضها للهيدروجين إذ يتم دخول عنصر الهيدروجين بين جزيئات المادة مما يسبب التقصف الهيدروجيني
- ٦- تآكل النقري: وهو يكون شكل التآكل على هيئة نقر أو حفر صغيرة جدا منتشرة على سطح المعدن
- ٧- تآكل الشعيري : يظهر التآكل على شكل شبكة خيطية شعيرية على سطح المعدن المطلي وتحت طبقة الطلاء
- ٨- النزاع الانتقائي: هو تآكل موضعي يتضمن نزع وزوال العنصر الاكثر نشاطاً من مكونات السبيكة.
- ٩- التآكل المعدني الثنائي (التآكل الجلفاني) [٣٥]

١-٥-٢: الحماية من التآكل (Corrosion protection)

من أجل تقليل معدل تآكل المعادن ، تم تطبيق العديد من التقنيات , استخدام المثبطات هو واحد من أكثر الطرق العملية للحماية من التآكل في الوسائط الحمضية ، التي يمكن أن تقلل من التآكل على المواد المعدنية ، ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع: مثبطات الفاعل بالسطح ، والمثبطات العضوية ، والمثبطات غير العضوية. مثبطات الحلقية غير المتجانسة لها العديد من المزايا مثل كفاءة التثبيط العالية السعر المنخفض والإنتاج السهل [٣٦]

يمكن تمييز الطرق الكهروكيميائية وغير الكهروكيميائية لحماية المعادن من التآكل وتشمل الطرق غير الكهروكيميائية أغشية واقية كثيفة تعزل المعدن ضد تأثيرات الوسط ويمكن أن تكون طلاء ، بوليمر ، قار ، مينا ، وما شابه ذلك عام قصور هذه الطلاءات أنه عندما يتضرر ميكانيكيًا ، يفقدون عملهم الوقائي، وينشأ نشاط التآكل المحلي يمكن التحكم في خاصية الاستقطاب (الكاثودية ، الأنودية) من معدن متآكل بواسطة إضافات مختلفة إلى المحلول ، تسمى مثبطات التآكل ، التي تمتاز على المعدن وخفض معدلات التفاعلات الكاثودية و / أو الأنودية تستخدم في المقام الأول لمحاليل الإلكتروليت الحمضية ، وأحيانًا أيضًا للحلول المحايدة المركبات العضوية المختلفة مع -OH ، -SH ، -NH₂ ، -COOH ، وما إلى ذلك ، إذ تستخدم المجموعات الوظيفية كمثبطات وتعمل على تأخير عمليات التآكل الكهروكيميائي الكاثودي و / أو الأنودي [٣٧].

تقليل اسباب التآكل منها:

- ١- الاختيار المناسب لمواد الانشاء والتشيد .
- ٢- التغطية .
- ٣- التصميم الهندسي .
- ٤- الحماية المصعدية والمحيطية (الكاثودية والانودية) باستعمال تيار خارجي مسلط .
- ٥- تعديل الظروف المحيطة .
- ٦- الحماية باستعمال المثبطات .

١-٦: أنواع المثبطات (Inhibitors classifications) :

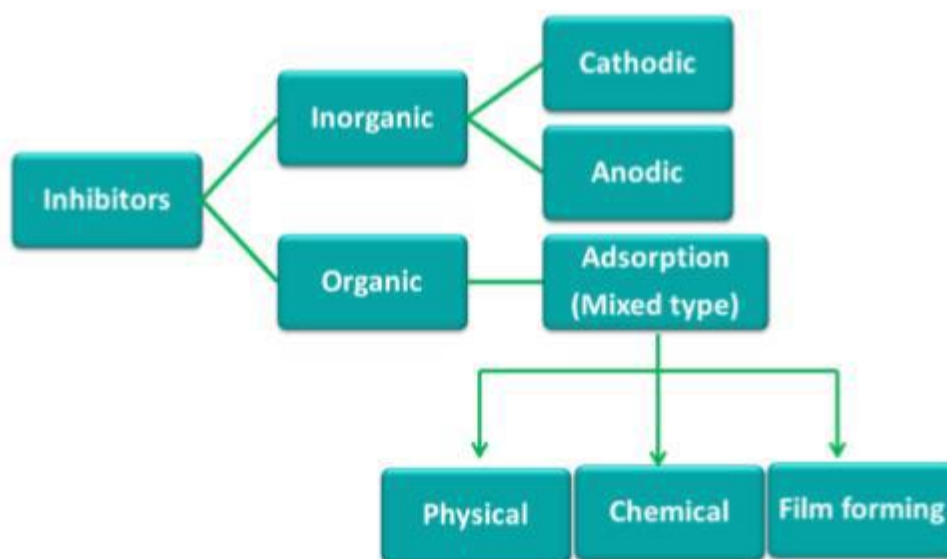
يمكن أن تكون مثبطات التآكل مواد كيميائية إما اصطناعية أو طبيعية ويمكن تصنيفها حسب:

•الطبيعة الكيميائية كالعضوية أو غير العضوية.

•آلية العمل كأنودي أو كاثودي أو مزيج أنودي وكاثودي أو بواسطة عمل الامتزاز .

•كمؤكسدات أو غير مؤكسدة .

بشكل عام ، يكون للمثبطات غير العضوية أفعال كاثودية أو أنودية. تحتوي مثبطات المواد العضوية على كل من الإجراءات الكاثودية والأنودية والحماية بواسطة امتزاز الفيلم كما هو موضح في المخطط (١-١) يوضح التصنيف الشائع لمثبطات التآكل [٣٨]



مخطط (١-١)انواع المثبطات

١-٦-١. المثبطات العضوية (Organic inhibitors) :

هنالك قاعدة عامة هي انه تؤثر المثبطات العضوية على السطح الكامل للمعدن المتآكل عند وجودها بتركيز كاف وتحمي المعدن عن طريق تشكيل طبقة كارهة للماء على سطح المعدن. نظرًا لأن تشكيل الفيلم عبارة عن عملية امتزاز ، فإن درجة الحرارة والضغط في النظام هما عاملان مهمان سيتم امتصاص المثبطات العضوية وفقًا للشحنة الأيونية للمثبط والشحنة الموجودة على السطح. المثبطات الكاتيونية ، مثل الأمينات ، أو مثبطات الأنيونية ، مثل السلفونات ، سيتم امتصاصها بشكل تفضيلي اعتمادًا على ما إذا كان المعدن مشحونًا بشكل سلبي أو إيجابي. قوة رابطة الامتزاز هي العامل المهيمن للمثبطات العضوية القابلة للذوبان لأي مثبط محدد في أي في

حالة وجود الوسط ، يوجد تركيز مثالي ، على سبيل المثال ، يكون تركيز (٠,٠٥ ٪) بنزوات الصوديوم ، أو (٠,٢ ٪) سينامات الصوديوم فعالاً في الماء برقم هيدروجيني ٧,٥ ويحتوي إما على ١٧ جزء في المليون من كلوريد الصوديوم أو (٠,٥ ٪) بالوزن من إيثيل أوكتانول. يمكن التحكم في التآكل الناتج عن أنظمة مياه التبريد من الإيثيلين جلايكول عن طريق استخدام الإيثانولامين كمثبط [٣٩] .

٧-١ : ميكانيكية التثبيط : (Mechanism of Inhibitor)

تؤثر المثبطات على حركية التفاعلات الكهروكيميائية التي تشكل عملية التآكل ، وتثبط مثبطات التآكل على السطح المعدني وبالتالي تغير بنية الطبقة الكهربائية المزدوجة معظم المثبطات الفعالة المستخدمة في الصناعة هي مركبات عضوية تحتوي على الأكسجين والكبريت وذرات النيتروجين مما يؤدي إلى امتزاز المركبات على سطح المعدن [٤٠] إن مثبطات التآكل الخضراء أو الآمنة قابلة للتحلل البيولوجي ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مركبات سامة أخرى.

تتحكم مثبطات التآكل بشكل عام في التآكل عن طريق تشكيل أنواع مختلفة من الأغشية وبعده طرق : عن طريق الامتزاز ، وتشكيل الرواسب الضخمة أو تشكيل طبقة سلبية على السطح المعدني، معظم مثبطات العضوية تؤخر التآكل عن طريق الامتزاز [٤١] . تكشف البيانات الحالية أن معظم المثبطات العضوية تمتاز على السطح المعدني عن طريق إزاحة جزيئات الماء على السطح وتشكيل حاجز حماية مدمج توفر عدم وجود ارتباط (زوج وحيد) و π - الإلكترونات في جزيئات المانع تسهيل نقل الإلكترون من المانع إلى المعدن يمكن إنشاء رابطة تناسقية تتضمن نقل الإلكترونات من المانع إلى السطح المعدني.

٨-١ طيف الأشعة تحت الحمراء (The Infrared - Spectrum) :

هو احد فروع علم الاطيف يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي ويشمل مجموعة من التقنيات واشهرها مطيافية الامتصاص وتستخدم هذه المطيافية في تحديد المجاميع الفعالة في المركبات قيد الدراسة وتعتبر مطيافية الاشعة تحت الحمراء من الطرق الاساسية في دراسة المواد فهي تمكننا من التعرف على بنية المادة من دون التأثير على خصائصها وتعتمد على دراسة الاطيف الممتصة من قبل العينة ويحصر مجالها ما بين (٥٠٠-٧) ملليمتر، جميع انواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحداث اهتزازات مط وانحناء (Stretching and Bending Vibrations) لذا تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط ان تؤدي الى تغيير في عزم القطبي وحدث هذه الاهتزازات يعني ان المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، إذ ينقسم مجال الاشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق.

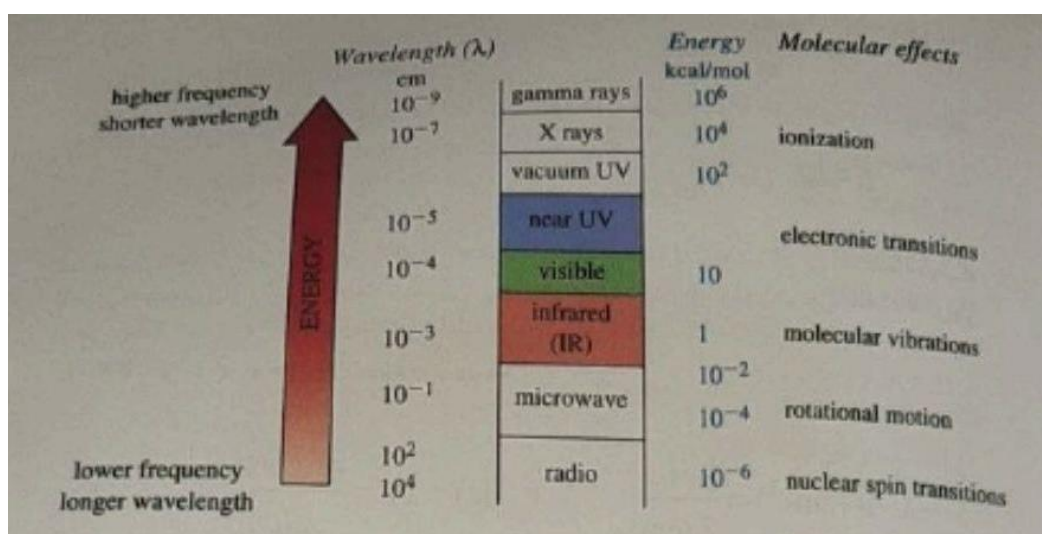
- الأشعة تحت الحمراء القريبة . $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة . $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$

- الأشعة تحت الحمراء البعيدة . $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$

ان اغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى حيث ان هذه المنطقة تحدث فيها اغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [٤٢]

يدرس طيف تحت الحمراء تفاعل الأشعة مع المادة وطيف تحت الحمراء يستخدم الأشعة الكهرومغناطيسية للأطوال الموجية بين (800 nm) وحتى طول موجي (10^6 mm) ويمكن ملاحظة ذلك في المخطط الآتي :

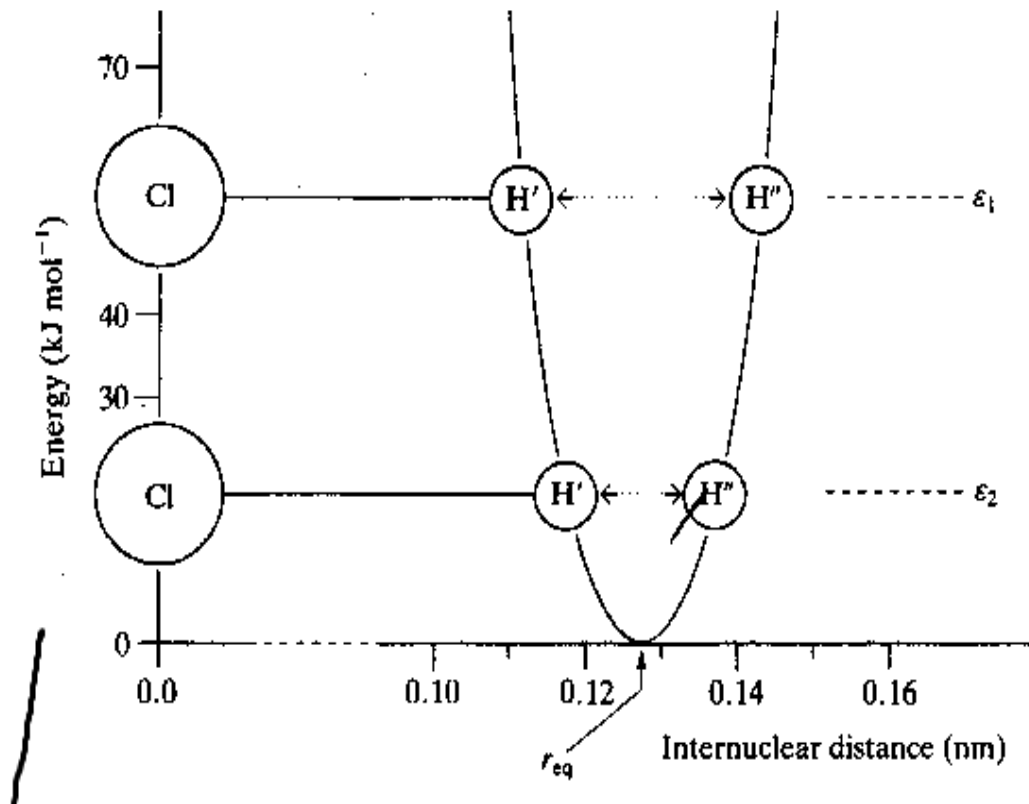


مخطط مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

طيف الأشعة تحت الحمراء هي تعمل في مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية معا وهي تقع بين منطقة المايكرويف (منطقة الموجات الدقيقة) وبين الأشعة المرئية (أي أطول موجة) ويلاحظ يمتد الطول الموجي لمنطقة تحت الحمراء من (750 نانوميتر الى 830) مايكرون وهذا مدى قصير من أطوال هذه المنطقة الموجية. تسمى بالمنطقة الأساسية يتراوح طولها ما بين ($2,5$ الى $15,21$) ، أما منطقة الامواج القصيرة ($2,50$ الى $0,7$) فتسمى بالمنطقة تحت الحمراء القريبة ، أما الأطوال الموجية التي ما بعد $15,41$ من منطقة المايكرويف تسمى بالمنطقة تحت الحمراء البعيدة [٤٣]

عندما ترتبط ذرتان لتكوين مركب تساهمي مستقر مثل (HCl) فيها نقول انهما المادتان ترتبيهما الالكتروني وسوف لانناقش ميكانيكية تكوين الاصرة الكيميائية ولكن سوف ننظر اليها ببساطة في جهة توازي القوى فمن جهة هناك

تنافر بين النواتين الموجبتين وبين الكترونات السالبة (وبعبارة أخرى القيمة الالكترونية المغلفة لكلا الذرتين) ومن جهة أخرى هناك تجاذب بين النواة في احدى الذرتين والاكترونات الذرة التابعة وبالعكس فالذرتان تستقران على مسافة متوسطة بينهما تتوازن فيها تلك القوى وستكون الطاقة الكلية لهذا النظام باوطى ما يمكن ان ضغط الذرتان من بعضهما سيولد قوة تنافر وترتقي بسرعة بينما سحب الذرتين عن بعضهما ستقاوم بواسطة قوة تجاذب وان أي محاولة لتشوية طول الاصرة يتطلب قدر معين من الطاقة وعند رسم الطاقة مقابل المسافة البينية بين الذرتين كما في الشكل (١-١) [٤٢] وبمكان قد ارسينا ذرة الكلور على احد المحاور والان تصور ان لديك



الشكل (١ - ١) طاقة (HCL) عندما يتم ضغط الرابطة او تمديدها

الحلزوني وانها تدفع او تسحب ذرة الهيدروجين نحو او خارج عن ذرة الكلور فالدفع الاعظم او السحب سيؤدي الى ارتفاع الطاقة اكثر وعند حالة تكون الطاقة فيها بأوطأ ما يمكن فان المسافة الفاصلة بينهما تدعى مسافة الاتزان (distance equilibrium) ويرمز لها بـ r_{eq} وبعبارة أخرى بطول الاصرة فان انضغاط او امتطاط الاصرة تعتبر عملية متشابهة لسلوك النابض الحلزوني وانها تطيع قانون هوك (law HOOK) [٤٢] ويمكن كتابتها كما يلي

$$f = -k(r - req) \quad (1)$$

حيث ان F هو قوة الارجاء K هو ثابت القوة r هي المسافة بين النواتين ففي هذه الحالة منحني الطاقة على شكل قطع مكافئ وله الهيئة الرياضية :

$$E = \frac{1}{2} K(r - req)^2 \quad (2)$$

هذا النموذج للجزيء ثنائي الذرة المتذبذب يدعى نموذج المتذبذب التوافقي البسيط (Simple harmonic oscillator model) يمثل نقطة بداية ممتازة لمناقشة طيف الاهتزاز.

الشكل (1.1) يوضح التمثيل البياني للمعادلة (٢) وهي معادلة قطع مكافئ والذي يمثل منحني الطاقة مقابل المسافة بين الذرتين فنجد يصل المنحني الى الصفوف وفيها تتساوى ($r = req$) واي زيادة في الطاقة عنها ممثلا عند ناشئة من استطالة او انضغاط الاصرة والشكل يوضح ايضا اذا احد الذرات لتكن ذرة الكلور (Cl) افترضت على ان تكون ثابتة عند ($r = 0$) من المحور فان الذرة الاخرى ، ذرة الهيدروجين (H) سوف تتذبذب بين (H و H) ففي حالة (HCl) يمكن ان نقول ذلك تقريبا خلال عملية التذبذب فذرة الكلور الثقيلة تبقى مستقرة والذرة الاخف كالهيدروجين سوف تتحرك بينما نقط المسافة بين الذرتين هي المهمة وبالنسبة لاي جزيء ثنائي الذرة فاننا سوف نتصور انفسنا ان نجلس على احد الذرات ونراقب حركة الاخرى (من وجهة نظر الذرة التي نحن عليها المتوقعة عند ($r = 0$) وعليه فان الشكل (١-١) ينطبق على أي جزيء ثنائي الذرة فاذا ازدادت طاقة جزيء (HCl) في الشكل (١-١) الى مقدار ع فالتذبذب يصبح اكثر شدة (يمكن ان نقول ان درجة الانضغاط والاستطالة ستكون اكبر) ولكن تردد الاهتزاز سوف لا تتغير والاصرة المرنة تشبه النابض حيث تمتلك تردد اهتزازي مميز لها ويعتمد على كتلة النظام وثابت القوة ولكن لا يعتمد على مقدار التشوه جراء الانضغاط او الامتطاط وتقليديا من السهولة ايجاد تردد الاهتزاز ليعطى بالعلاقة [٢ ٤]:-

$$\omega_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ Hz} \quad (3)$$

حيث ان μ تمثل الكتلة المختزلة للنظام ولتحويل هذا التردد الى عدد موجي ، وهي الوحدة المألوفة والمستخدم في اطياف الاهتزاز اذن يجب ان نقسم على سرعة الضوء (c) المعطاة بوحدة cm/s لنحصل على

$$\omega_{OSC} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad CM - 1 \quad (4)$$

طاقات الاهتزاز متشابهة لجميع الطاقات الجزيئية الاخرى و تكون مكتملة ايضا و طاقات الاهتزاز المسموحة لكل نظام يمكن ان تحسب من معادلة شرودنكر، وبالنسبة للمتذبذب التوافقي البسيط تعطى بـ

$$E_{U=(v+\frac{1}{2})h\omega_{OSC} \text{ joules}} \quad (5)$$

$$U=(0,1,2,3,4,\dots)$$

حيث ان U يدعى بعدد كم الاهتزاز وبتحويلها الى الوحدات الطيفية سنحصل على :

$$E_U = Eu/hc = (v + \frac{1}{2}) \omega_{OSC} \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

وهي الطاقات المسموحة للمهتز التوافقي البسيط :

$$E_0 = \frac{1}{2} h\omega_{OSC} \text{ joules } (\omega_{osc} \text{ in HZ})$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \omega_{osc} \text{ cm}^{-1} \quad (\omega_{osc} \text{ in cm}^{-1}) \quad (7)$$

وفي الحقيقة ان الجزيء الثنائي الذرة (+) وبشكل عام أي جزيء لا يمكن ان تكون طاقة الاهتزاز له تساوى صفر ، والذرة لا يمكن ان تكون بحالة سكون اطلاقا نسبة الى الذرة الثنائي فالكمية [٤٢]

$$\frac{1}{2} h\omega_{osc.} \text{ joules or } \frac{1}{2} \bar{\omega}_{osc.} \text{ cm}^{-1}$$

ان استنتاج مفهوم طاقة نقطة الصفر (Zero- poin energy) هو الفرق الاساس بين الميكانيك الموجي و الميكانيك التقريبي الكلاسيكي للاهتزازات الجزيئية

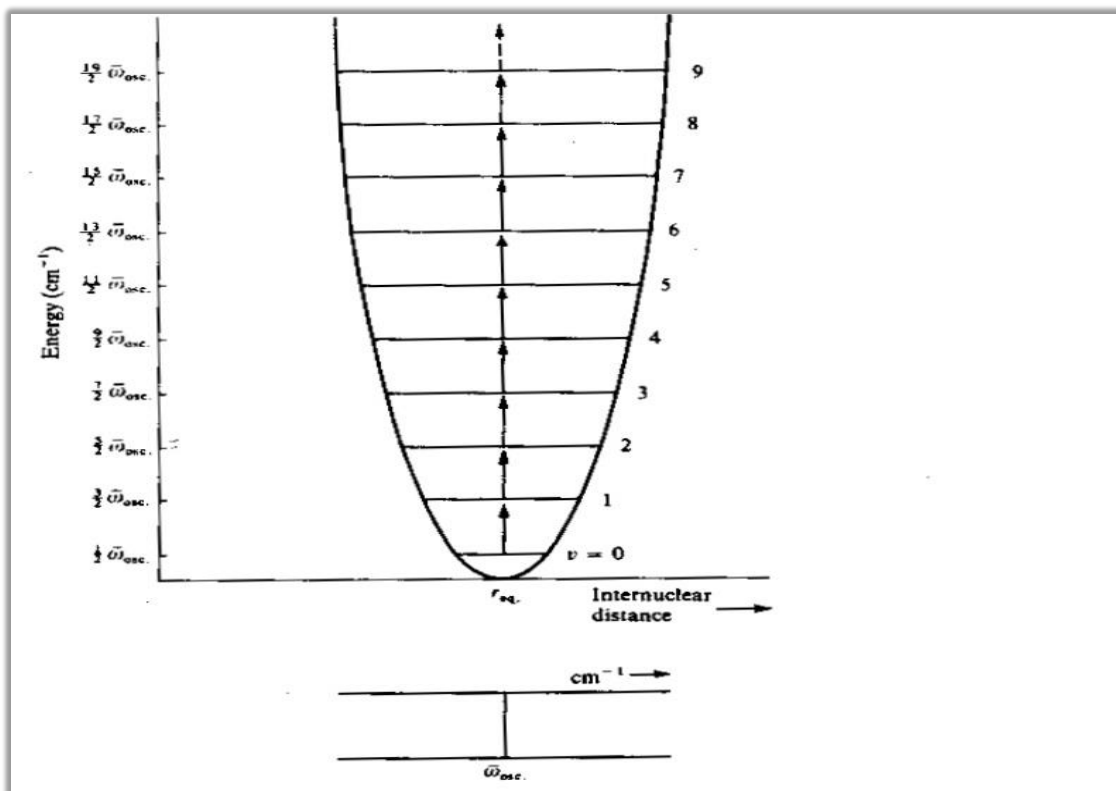
ففي الميكانيك التقليدي لا نجد أي اعتراض من ان الجزيء لا يمتلك طاقة اهتزاز ولكن الميكانيك الموجي يؤكد دائما بانه يجب ان تكون هناك اهتزازات دائمة ولو لحد ادنى من الطاقة والمفهوم الاخر تم التحقق منه عمليا. [٤٢]

كما ان استخدام شرودنكر هنا :

تعطي قانون الاختيار للمهتز التوافقي الذي يمتلك تغيرات اهتزازية لتكون :

$$\Delta U = \pm 1 \quad (8)$$

وبتطبيق قاعدة الاختيار سنحصل على الطيف :



الشكل (١ - ٢) مستويات الطاقة الكهربائية الاهتزازية والانتقالات المسموح بها فيما بينها من اجل جزيء ثنائي الذرة

a. طيف الامتصاص كما في (3.9a) و طيف الانبعاث (3.9b)

$$\varepsilon U + 1 \rightarrow \left(U + 1 + \frac{1}{2} \right) \omega_{osc} - \left(U + \frac{1}{2} \right) \omega_{osc} = \omega_{osc} \text{ CM}^{-1} \quad (9a)$$

$$\varepsilon U \rightarrow U + 1 = \omega_{osc} \text{ CM}^{-1} \quad (9b)$$

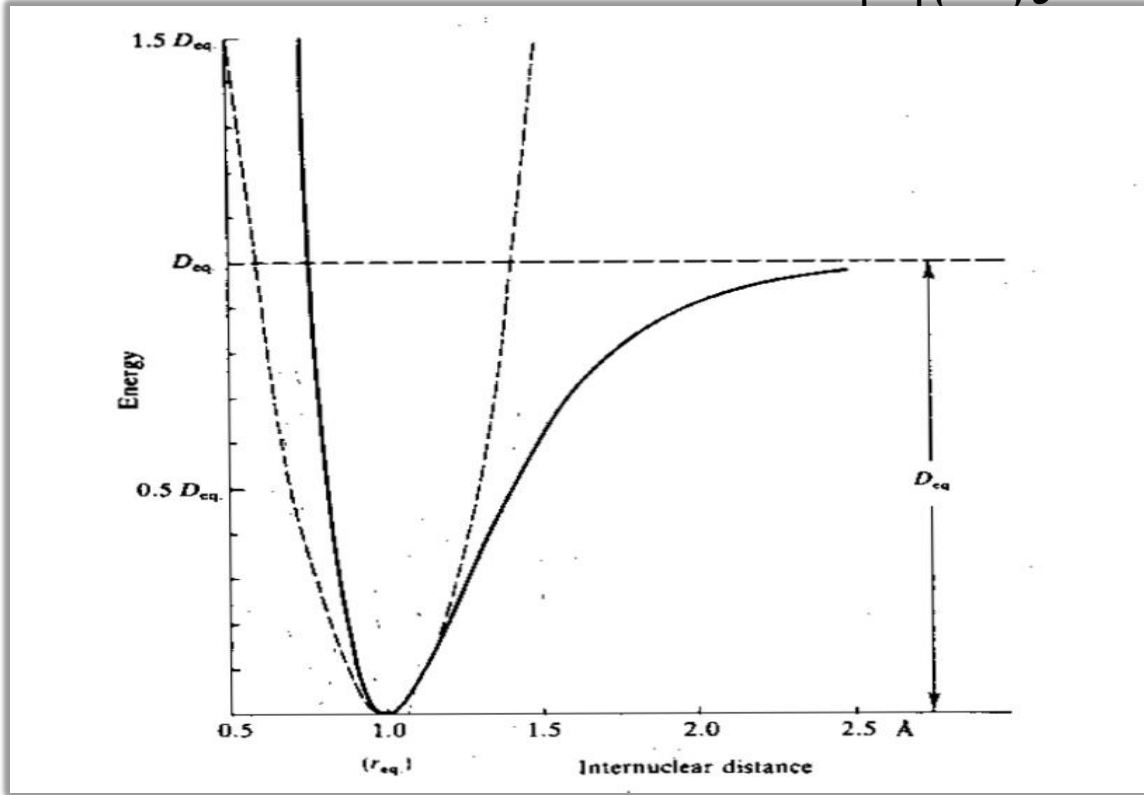
بالنسبة للامتصاص لأي قيمة من قيم عدد الكم v يمكن ان يعطي النتائج البسيطة

وبما ان الفرق بين مستويات الطاقة عبر عنه بوحدة العدد الموجي (cm^{-1}) سيعطي العدد الموجي مباشرة لخط

الطيف الممتص او المنبعث بوحدة العدد الموجي ايضا [٤٢]:

$$\bar{r}_{spectroscopic} = \epsilon = \omega_{osc} \text{ cm}^{-1} \quad (10)$$

الجزء الحقيقي لا يطيع بالضبط الحركة التوافقية البسيطة والاصرة الحقيقية تكون مرنة ايضا ولا تكون متجانسة بحيث تطيع قانون هوك فاذا امتطت الاصرة بين الذرات على سبيل المثال وهناك نقطة يحدد الاشارة اليها وهي ان تلك الاصرة يمكن ان تكسر (أي المركب يتفكك الى ذرات) وعلية بالنسبة لانضغاط او امتطاط بسيطين يمكن اعتبار الاصرة على انها مرنة بشكل مثالي ولمقدار من السعة قدره (١٠ %) بالمائة من طول الاصرة مثلا هنا سنواجه سلوك معقد الشكل (٣-١) [٤٢]



الشكل (٣-١) منحنى مورس طاقة جزيء ثنائية الذرة

الشكل (٣-١) يوضح التغيير الجلي في الشكل منحي الطاقة المحسوب للـجزيئات ثنائية الذرة الاعتيادية مع الخط المثالي (بخط مقطع) للحركة التوافقية البسيطة.

وهناك معادلة وضعية تجريبية وضعت لتطابق المنحنى لأفضل تقريب وقد اشتقت من قبل العالم (P. M. MORES) وتدعى بدالة مورس (MORES FUNCTION) [٤٢]

$$E = Deq[1 - \exp(a(req-r))]^2 \quad (11)$$

إذ أن (a) هو ثابت خاص لكل جزيء، (D_{eq}) هي طاقة التفكك.

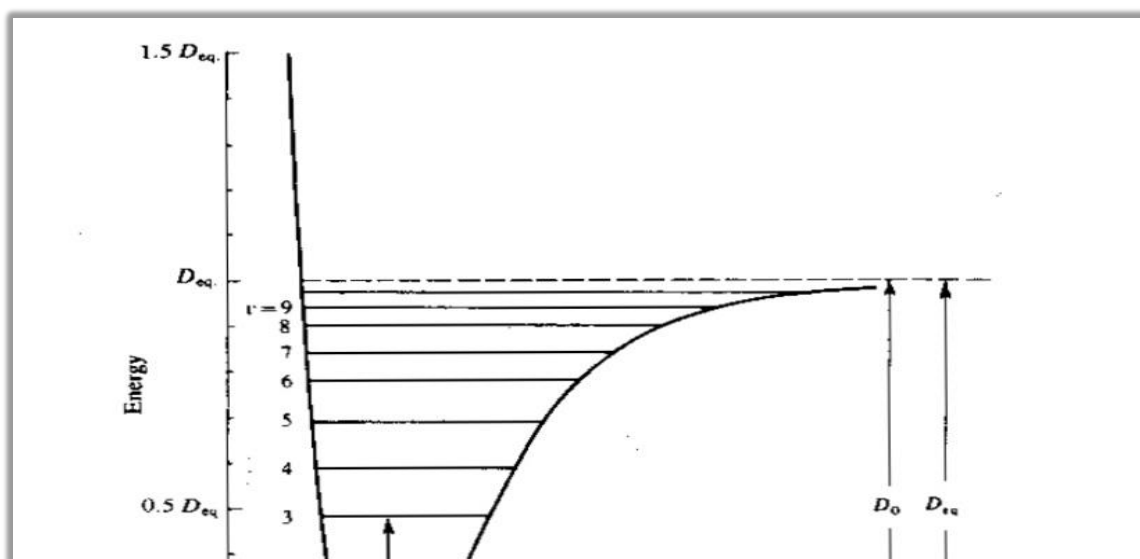
فعند استخدام معادلة (١١) بدلا من معادلة (٢) في معادلة شرودنكر فان نمط توزيع مستويات الطاقة الاهتزازية وجد ليكون [٤٢]:

$$\varepsilon U = \left(U + \frac{1}{2}\right) \omega - \left(U + \frac{1}{2}\right)^2 \omega x_e \text{ cm}^{-1}$$

$$(U = 0, 1, 2, \dots) \quad (12)$$

إذ أن $\tilde{\omega}_e$ هو تردد التذبذب (معبر عنه بوحدة العدد الموجي) والذي نوضحه عن قرب في ادناه وهو ثابت عدم الاتساق المقابل وبالنسبة للاهتزاز الاصره الامتطاطي ويكون دائما صغير وموجب القيمة ولهذا السبب فالمستويات الطاقة سوف تتزاحم وتتقارب من بعضها بزيادة (v) وجزء من مستويات الطاقة تلك موضحة في الشكل (١) - ٤

([٤٢])



الشكل (١ - ٤) مستويات الطاقة الاهتزازية وبعض التحولات بينها للجزيء ثنائي الذرة يخضع لتذبذبات غير متناسقة

ولحساب مستويات الطاقة وبشكل دقيق فنتطلب معادلات مكعبة ومربعة كما وان الحدود المحتوية على $(v + 1/2)$ ذوات ثوابت عدم الاتساق مثل e_y و Z_e

وسوف تتلشى قيمتها بسرعة وتلك الحدود مهمة القيمة فقط عند قيم كبيرة من v وسوف نهملها هنا فاذا اعدنا كتابة المعادلة (١٢) للمتذبذب اللاتوافقي سنحصل على [٤٢]:

$$\varepsilon U = -\omega_e \left(1 - x_e \left(U + \frac{1}{2} \right) \right) \left(U + \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

وبمقاربة ذلك بمستويات الطاقة للمتذبذب التوافقي البسيط في المعادلة (٦) فاننا يمكن كتابة

$$\omega_{osc} = -\omega_e \left(1 - X_e \left(U + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (14)$$

أذن المتذبذب اللا توافقي يسلك سلوك المتذبذب التوافقي ولكن تردد تذبذبي ينخفض بالمراكز بزيادة قيمة (ν) . والان إذا تصورنا حالة الطاقة الافتراضية من جعل $\nu = -1/2$ والتي بها وطبقا للمعادلة (١٣) $\varepsilon = 0$

يكون الجزيء عند نقطة الاتزان وبطاقة اهتزاز تساوي صفر وتردده الاهتزازي يكون

$$\omega_{osc} = \omega_e$$

ω_e على انها تردد التذبذب عند الاتزان (equilibrium oscillation Fred) للنظام المهتز (فرضيا) وهو التردد المتناهي في الصفر للاهتزاز حول نقطة الاتزان وبالنسبة لاي جزيء حقيقي محدد بقيم موجة ومتكاملة من (ν) فان تردد تذبذبه اعطي بالمعادلة (١٤) وعليه فان الحالة الارضية $(\nu = 0)$ ستأخذ التردد

$$\omega_o = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_o = \frac{1}{2} \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e \right) \text{ cm}^{-1}$$

طاقة نقطة الصفر تختلف قليلا من تلك للمتذبذب التوافقي البسيط في المعادلة (٧)

وقواعد الاختبار للمتذبذب اللا توافقي وجدت :

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

هي التي تكون لها خطوط بشدة مناسبة يمكن مشاهدتها عمليا وبالإضافة الى ذلك ان الفواصل بين مستويات الطاقة ستكون كما سنرى في ادناه بقيم حول (10^3 cm^{-1}) بدرجة حرارة الغرفة من ثم يمكن استخدام توزيع بولتزمان في المعادلة (١٢-١) لنجد

$$\frac{NU = 1}{NU = 0} \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}$$

وبعبارة اخرى ان عدد شعبية (آهلية) الجزيئات في المستوى $v=1$ تكون تقريبا 0.01 بالمائة بالنسبة لتلك في الحالة الارضية اذن بتقريب مقبول يمكن اهمال جميع الانتقالات الأخرى [٤٢] التي تصدر من تلك الجزيئات في الحالة $v=1$ فما فوق وسنبقي اهتمامنا في الانتقالات الثلاثة التالية :

١- تكون بشدة عالية

$$\approx \Delta\varepsilon = \varepsilon U = 1 - \varepsilon U = 0$$

$$\begin{aligned} &= \left(1 + \frac{1}{2}\right)^{-\omega e} - Xe \left(1 - \frac{1}{2}\right)^2 {}^{-\omega e} \left(\frac{1}{2} {}^{-\omega e} - (1/2)^2 Xe {}^{-\omega e}\right) \\ &= 2 {}^{-\omega e} (1 - 2xe) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (15a)$$

٢- في الحالة التي فيها :

وتكون شدة خطوط الطيف ضعيفة

$$U=0 \rightarrow U=2, \Delta U = +2$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \left(2 + \frac{1}{2}\right)^{-\omega e} - Xe \left(2 - \frac{1}{2}\right)^2 {}^{-\omega e} - \left(\frac{1}{2} {}^{-\omega e} - \left(\frac{1}{2}\right)^2 Xe {}^{-\omega e}\right) \\ &= 2 {}^{-\omega e} (1 - 3Xe) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (15b)$$

٣- وفي الحالة التي تكون الانتقالات فيها :

$$U=0 \rightarrow U=3, \Delta U = +3$$

$$\Delta\varepsilon = \left(3 + \frac{1}{2}\right)^{-\omega e} - \left(\frac{1}{2} {}^{-\omega e} - \left(\frac{1}{2}\right)^2 Xe {}^{-\omega e}\right)$$

$$= 3^{-}\omega e(1 - uxe) cm^{-1} \quad (15c)$$

الانتقالات الثلاثة تلك موضحة في الشكل (٤-٣) وبتقريب جيد جدا فان الانتقالات الثلاثة تكون لها خطوط طيف قريبة جدا من (ω_2 و ω_3 و ω) اذا اخدنا ($\chi_e = 0.01$) فطيف (HCl) على سبيل المثال يمتلك امتصاص قوي عند ($2886 cm^{-1}$) ويدعى بالامتصاص الاساس (fundamental absorption) بينما امتصاصات الاتزان قرب (ω_2 و ω_3) يدعيان الاوفرتون الاول (first Overtone) والاوفرتون الثاني (second overtone) على التوالي فطيف (HCl) يعطي امتصاص قوي جدا عند ($2886 cm^{-1}$) واخر اضعف عند ($5686 cm^{-1}$) ثالث ضعيف جدا عند ($8347 cm^{-1}$) فاذا رغبتا ايجاد التردد عند الاتزان للجزيء من تلك المعلومات فانه يجب حل اثنان من المعادلات الثلاثة انيا بالعودة للمعادلات (15 a,b,c) [٤٣]

$$^{-}\omega e(1 - 2xe) = 2886 cm^{-1}$$

$$2^{-}\omega e(1 - 3xe) = 5668 cm^{-1}$$

$$3\omega e(1 - 4xe) = 8347 cm^{-1}$$

ان تردد الامتصاص الاساس وتردد الاتزان يختلفان بشكل واضح .
وثابت القوة للأصرة في (H-Cl) يمكن حسابها مباشرة من المعادلة (٢٢) بإدخال قيمة (ω)

$$k = 4\pi^2 \omega e^2 c^2 \mu = 516 Nm^{-1}$$

فعند ادخال الثوابت الاساسية والكتل المختزلة يصبح بالامكان معرفة الكثير من المعلومات عن الجزيئات ثنائية الذرة كما في الجدول (١-١) وذلك عبر استخدام تبعثه الاشعة تحت الحمراء .

الجدول (١, ١) بعض البيانات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة المحددة بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

molecule	Vibration (cm^{-1})	Anharmonicity Constant x_e	Force constant (Nm^{-1})	Internu clear Distance r_{eq} (nm)
HF	4138.5	0.0218	966	0.0927
HCL	2990.6	0.0174	516	0.1274
HBr	2649.7	0.0171	412	0.1414
HI	2309.5	0.0172	314	0.1609
CO	2169.7	0.0061	-1902	0.1131
NO	1904.0	0.0073	1595	0.1151
Cl	384.2	0.0038	238	0.2321

الانتقال من $v=1$ الى $v=2$ وقاعدة الاختبار هي $\Delta v=+1$

بالطبع يكون جدا ضعيف فان :

$$U = 1 \rightarrow U = 2, \Delta U = 1$$

$$\Delta \varepsilon = 2 \frac{1}{2} \omega e - 6 \frac{1}{4} X_e \omega e - \left(\frac{11}{2} \omega e - 2 \frac{1}{4} X_e \omega e \right) = \omega e (1 - 4X_e) cm^{-1} \quad (15d)$$

١, ٩ الجزيء المهتز الدائر الثنائي في الذرة (The Diatomic vibrating Rotor) ان الجزيء ثنائي الذرة الاعتيادي تكون الفواصل بين مستويات الطاقة الدورانية تقع بين ($1-10 \text{ cm}^{-1}$) بينما في هذه الفقرة السابقة وجدنا الفواصل بين مستويات الطاقة الاهتزازية الجزيء HCl فكانت تقريبا 3000 cm^{-1} وبما ان الطاقة لكلا الحركتان مختلفان اختلاف واسع فسيمكن ان نتصور وبشكل تقريبي ان الجزيء والثنائي الذرة ان يعاني من دوران واهتزاز وبشكل مستقل عن الاخر هذه الحالة سوف ندعوها بتقريب بورن او بنها يمر (Born-Oppenheimer) [٤٣]

(راجع المعادلة (٦-١) هي تتضمن الطاقات الالكترونية ويكون من العدل بان نفترض هناك طاقة مركبة ندعوها الطاقة الدورانية-الاهتزازية (rotation-vibrational energy)

وتمثل حاصل جمع الطاقتين كل على حدة :

$$E_{total} = E_{rot} + E_{vib} \text{ (joules)} \quad (16)$$

$$E_{total} = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

وسنشاهد لاحقا ان مثل هذه الحالة ان التقريب هذا لا ينطبق .

وبأخذ التعبير الرياضي ε_{vib} من 12 لنحصل على :

$$BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + HJ^3(J + 1)^3 + (U + \frac{1}{2})^{-}\omega_e - Xe(U + 1/2)^2^{-}\omega_e \quad (17)$$

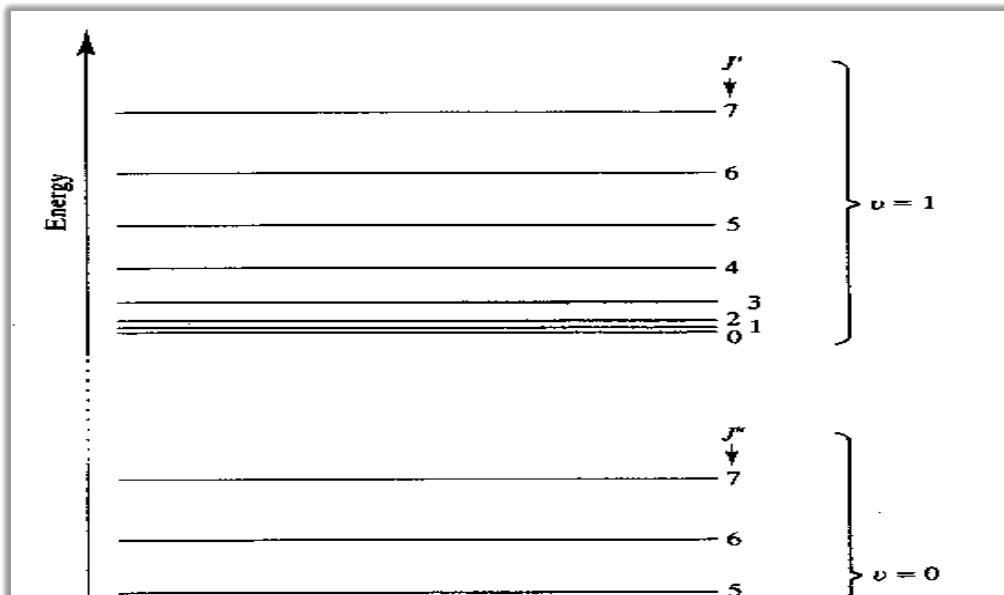
بدا سوف نهمل ثوابت التشوة [٤٢] جراء الدوران D و H ، الخ ومن ثم سنستعيد كتابة المعادلة

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{JU} = BJ(J + 1) + \left(U + \frac{1}{2}\right)^{-}\omega_e - Xe\left(U + \frac{1}{2}\right)^2^{-}\omega_e \quad 18$$

لاحظ : ليس من المنطق اهمال (D) لان ذلك يعني باننا اتخذنا الجزيء علاقة غير مرنة ولا يهتز ايضا ان بقاء D في المعادلة يكون تأثيرها محدود جدا على الطيف.

ان مستويات الطاقة الدورانية رسمت في الشكل (١-٥) لاطواء مستويين اهتزازيين عند ($v=0$ و $v=1$) وهنا ايضا لم تؤخذ المنطقة الفاصلة بين قيم J المتجاورة بمقياس حقيقي أي فقط ($1/1000$) من قيم U .

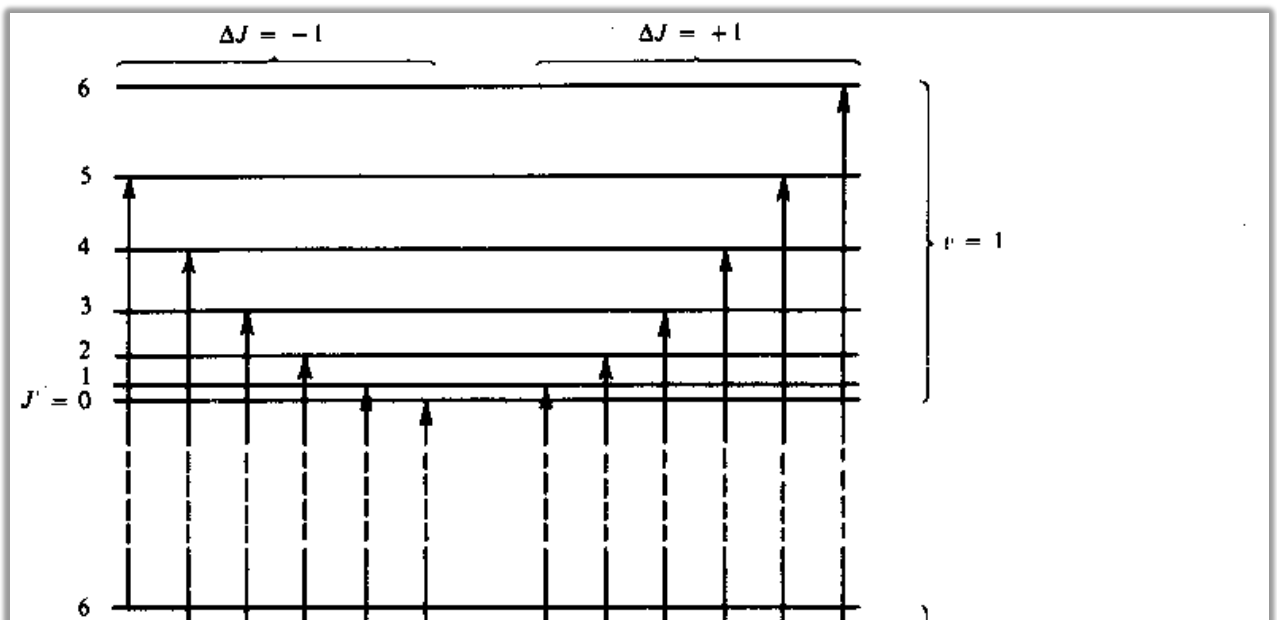
لاحظ ان ثابت الدوران (B) في المعادلة (1.18) قد اؤخذ نفسه لجميع قيم J وجميع قيم (U و بناءا على مبداء بورن-اوبنهايمر) ، فان الفواصل بين مستويين لقيم (J) المعطيات تكون نفسها للحالة ($U=0$ و ($U=1$)



الشكل (١ - ٥) بعض مستويات الطاقة الدورانية للحالتين الاهتزازيتين الأوليين للجزيء ثنائي الذرة وقد اظهرت قوانين الاختيار للحركة المركب هذه تكون هي نفسها في حالة حدوثها منفصلتا و كما يلي:

$$\Delta U = \pm 1, \pm 2, ect \Delta J = \mp 1 \quad (19)$$

و يمكن القول مباشرة يكون لدينا ($\Delta v = 0$) وهنا هذا التردد يعود للانتقالات الدورانية لاحظ هنا بعناية ، ان الجزيء الثنائي الذرة عدا تلك تحت ظروف استثنائية، قد لا تملك ($\Delta J = 0$) و بعبارة اخرى ، ان التغير الاهتزازي سيترافق و بشكل تلقائي بتغير دوراني. في الشكل (٦ . ١) قد رسمنا عدد من مستويات الطاقة و الانتقالات، وقد اوشرت اعداد الكم الدوران لحالة الاهتزاز ($v = 0$ بالرمز J'') و لحالة المستوى الاهتزازي ($v = 1$ بالرمز J'). و كعرف يستخدم الرمز (') للحالة العليا من الطاقة و الرمز ('') للحالة الاوطاء من الطاقة وفي جميع فروع تخصصات الاطياف [٣ ٤].



الشكل (١,٦) بعض مستويات الطاقة الدورانية الاهتزازية لجزيء بعيد، مع الطيف الناجم عنها

متذكرين وكذلك عند العودة الى مستويات الطاقة "J قد امتلأت بمقادير متفاوتة الجزيئات وعلية فالانتقالات التي وضحت ستحدث بشدد (مفردها شدة) مختلفة ايضا. وقد وضع ذلك ايضا في الطيف التخطيطي اسفل الشكل (١,٦) و يمكن الحصول على تعبير تحليلي رياضي للطيف باستخدام قوانين الاختيار في المعادلة (1.19) على مستويات الطاقة في المعادلة (١-١٨) اخذين فقط الانتقال من $(v=0 \rightarrow v=1)$ لنحصل على:

$$\begin{aligned}\Delta E_{J,v} &= E_{J',v=1} - E_{J'',v=0} \\ &= BJ'(J'+1) + \frac{1}{2}\bar{\omega}_e - 2\frac{1}{4}x_e\bar{\omega}_e - \{BJ''(J''+1) + \frac{1}{2}\bar{\omega}_e - \frac{1}{4}x_e\bar{\omega}_e\} \\ &= \bar{\omega}_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1) \quad \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

والاختصار كتبنا $\bar{\omega}_0$ عوضا عن $\bar{\omega}_0(1-2x_e)$

ويجب ان نوكدھا، وقد اخذنا B لتكون هي نفسها في حالتي الاهتزاز العليا والسفلى وقد اخذت كنتيجة لتقريب برون- اوبنهايمر وان الدوران لا يتاثر بالتغيرات الاهتزازية.

ويكون لدينا الان :

$$1 - \Delta J = \mp 1, \text{ that is } \bar{J} = \bar{\bar{J}} + 1 \text{ OR } \bar{J} - \bar{\bar{J}} = +1$$

$$\Delta \epsilon J U = \bar{\omega}_0 + 2B(\bar{\bar{J}} + 1)Cm^{-1}\bar{\bar{J}} = 0,1,2, \quad 20a$$

$$2 - \Delta J = -1 \text{ that is } \bar{\bar{J}} = \bar{J} + 1 \text{ or } \bar{J} - \bar{\bar{J}} = -1$$

$$\Delta \epsilon J U = \bar{\omega}_0 - 2B(\bar{J} + 1)Cm^{-1}\bar{J} = 0,1,2, \quad 20b$$

فالتعبيرين اعلاه توحد كما متعاد تقليديا بالشكل التالي :

$$\Delta \epsilon J U = \bar{U}_{spect} = \bar{\omega}_0 + 2B_m cm^{-1} m = \pm 1, \pm 2 \quad 20c$$

إذ ان m استعيضت بدلا من (J''+1) في المعادلة (3.20a) و (J'+1) في المعادلة (1.20b) وله قيمه مفردة لـ $\Delta J = +1$ قيمة سالبه اذا كانت ($\Delta J = -1$)

لاحظ هنا انه لا يمكن ان تكون (m) من ان تساوي الى الصفر فهذا يعني انما ان قيم J' او J'' تكون J''-1 . و التردد ω_0 لمركز الحزمة (Band center) عاداتا ما يدعى بأصل الحزمة (band origin).

والمعادلة (3.20c) تمثل طيف الاهتزاز الدوران المركب وهي متكونه من خطوط متساوية المسافات بينها

(وبمسافة تساوي 2B) وعلى كل جهة من جهتي الطيف من مركز الحزمة ω_0 وبما ان $m \neq 0$ فان الخط عند ω_0 نفسه سوف لا يظهر. فالخطوط ذات الترددات الاقل من ω_0 تشير الى سالب m - أي ($\Delta J = -1$) وتدعى بالفرع p

(p- branch) بينما الخطوط التي تقع بترددات اعلى من ω_0 هي تلك الخطوط التي تكون فيها قيمة (m) موجبة وتدعى بـ (R- branch) وفي الحقيقة ان الترميز هذا او التسميات هي عشوائية، وستصبح اكثر وضوحا فيما بعد عندما نأخذ حالة تكون قيم ΔJ فيها (صفر) و (± 2) بالاضافة (± 1) فلنتصور هنا وهو متفق مع تماما مع خط السلسلة

الخطوط الناشئه من

Lines arising from $\Delta J = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

ستدعى ب خطوط

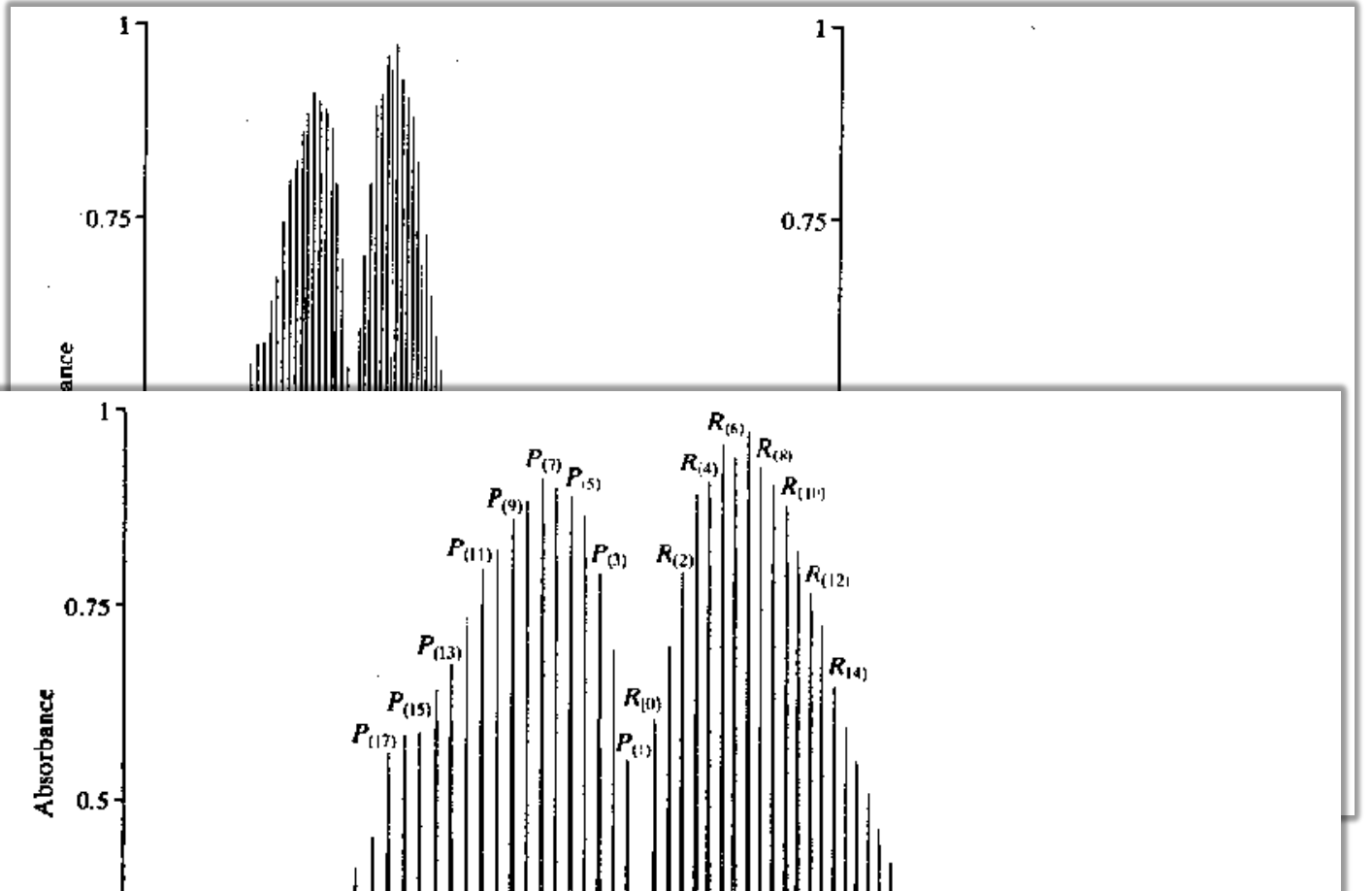
called:

O P Q R S branch

والرمزان P و R لتسمية الفروع لطيف الدوران - الاهتزاز ذوات قيم واطئة لـ $J(J'')$ موضحة على مخطط الطيف التخطيطي في الشكل (1.6) وهذه تسمية تقليدية لمثل هذا الطيف فسيكون من السهل علينا تصور الطيف المتضمن ثابت التشوة جراء الدوران (D) للمعادلة التالية على الطيف :

$$\Delta \varepsilon = \bar{U}_{spect} = \bar{\omega}_0 + 2B - 4Dm^3 \text{ } Cm^{-1} \text{ } m = \pm 1, \pm 2 \quad 21$$

بينما شاهدنا في الفصل السابق ان قيمة B كانت بحدود 10 cm^{-1} او اقل بينما D ستكون بحدود (0.01 cm^{-1}) بالمنة من B ، وبما ان كجهاز طيف اشعة تحت الحمراء الجيد منه يعطي قوة فصل وتمييز بمقدار (0.5 cm^{-1}) سيكون من البديهي تاثير D على الطيف مهمل وغير مشاهد حتى و ان وضع الجهاز على قوة فصل عالية [٤٣] . في حين عامل عدم التوافقية (AnHarmonicity factor) سوف لايمكن اهماله وانه وتأثيراته لا تؤثر على موقع مركز الحزمة فحسب (طالما $(\omega_0 = \omega_e (1-2x_e))$ ولكن بتطبيق قوانين الاختيار المتضمنه $(\Delta v = \pm 2, \pm 3,$ etc) مؤدنيا بان تاخذ حزم الامتصاص للاوفرتون المتضمنه (النغمة التوافقية (Overtone) هينة طيف دوران وهذه موضحة في الشكل (1.7a) . وهو يمثل طيف الامتصاص الاساسي طيف النغمة التوافقية لجزيء ثنائي اوكسيد الكربون . فمن مركز الحزم بلامكان حساب التردد الاتزاني ω_e ومن ثم حساب ثابت عدم التوافقية (x_e) في الفقرة القادمة



الشكل (١-٧b) النطاق الأساسي تحت دقة أعلى يتم تصنيف الخطوط وفقا لقيمها I يتسم الفرع b بالتعقيد بسبب وجود نطاق متمركز عند حوالي 2100 cm^{-1} نظرا لنسبة ١ في المائة من ثاني أكسيد الكربون في العينة. تظهر بعض خطوط الدوران من هذا النطاق بين فرع b الخطوط والبعض الآخر يتداخل مع خط b ويعطيه كثافة

الجدول (١،٢) جزء من طيف الأشعة تحت الحمراء لأول أكسيد الكربون

Line	$\bar{\nu}$	Separation $\Delta\nu$	Line	$\bar{\nu}$	Separation $\Delta\bar{\nu}$
$P_{(1)}$	2139.43	3.88	$R_{(0)}$	2147.08	3.78
$P_{(2)}$	2135.55		$R_{(1)}$	2150.86	
$P_{(3)}$	2131.63	3.92	$R_{(2)}$	2154.59	3.73
$P_{(4)}$	2127.68	3.95	$R_{(3)}$	2158.31	3.72
$P_{(5)}$	2123.70	3.98	$R_{(4)}$	2161.97	3.66

الجدول (1.2) يعطي الاعداد الموجبة المشاهدة للخطوط الخمسة الاولى من كل فرع وسنناقش لاحقا الانخفاض القليل في الفواصل بين خطوط الدوران كلما ازداد العدد الموجبي ؛ وهذا الانخفاض القليل واضح جدا في الجدول وكذلك من النظرة الدقيقة الى جناحي الطيف نفسة وكذلك نجد ان مركز الحزمة يمكن ايجاده من الجدول وكان

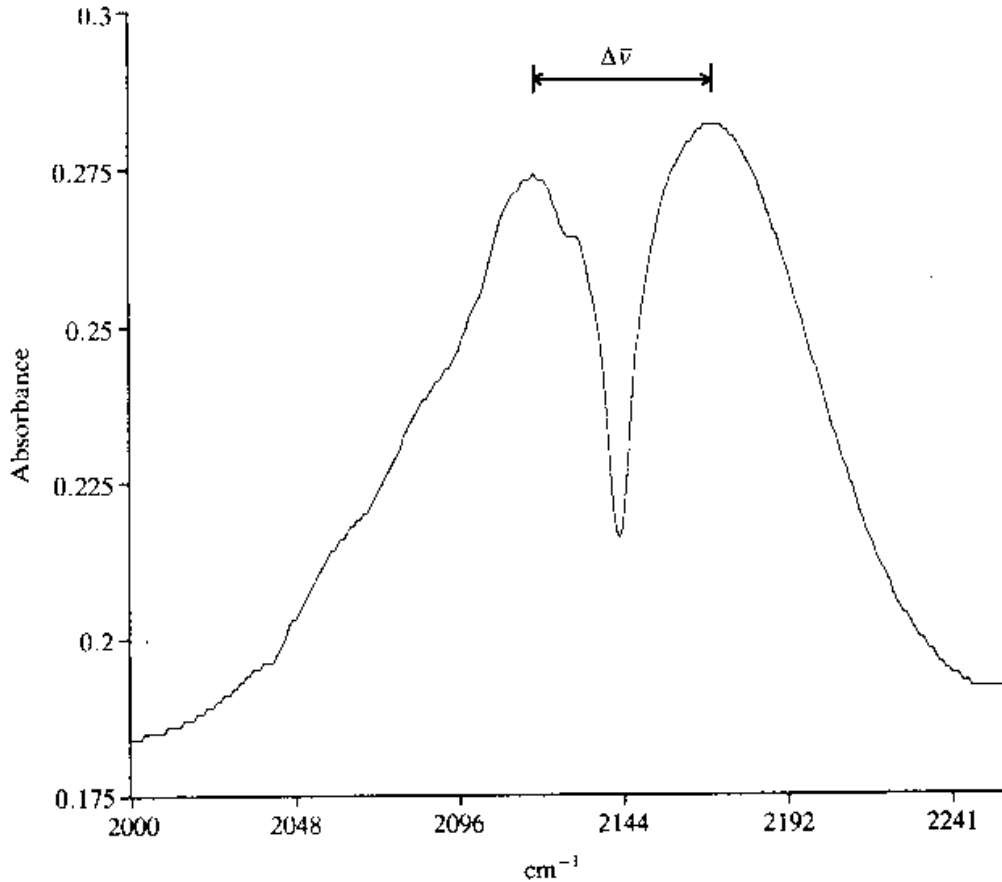
2143 cm^{-1} بينما كان متوسط المسافة الفاصلة بين الخطوط كانت 3.83 cm^{-1} ان هذه القيمة ستعطي B مباشرة [٤٢]

$$2B = 3.83\text{ cm}^{-1} \quad B = 1.915\text{ cm}^{-1}$$

وهذه القيمة جاءت متفقة مع القيمة لـ $B=1.92118 \text{ cm}^{-1}$ التي حسبت عبر دراسات اطياف المايكرويف

راجع الفقرة (2.3.1) اذن حصلنا على قيم جيدة جدا لثابت الدوران ومن ثم سنجد عزم القصور الذاتي ومنه سنحسب طول الاصرة من خلال معلومات اطياف الاشعة تحت الحمراء لوحدها وتريخيا بالطبع ان القيم من تقنيات الاشعة تحت الحمراء تاتي اولا ثم القيم الدقيقة من تقنية المايكرويف تاتي لاحقا .

سيكون من المفيد ان نلاحظ هنا ان المعلومات الدورانية التقريبية يمكن الحصول عليها من طيف الامتصاص حتى وان لم نشاهد الفواصل بين الخطوط الدورانية ففي (الشكل 1.8)



الشكل (١,٨) النطاق الأساسي للشكل ١,٧ b باستبانته منخفضة للغاية . تم فقد كل الهياكل الدقيقة الورانية وشاهد كفاف نموذجي للعلاقات العامة

يمثل طيف غاز اول اوكسيد الكربون وتحت قوة فصل ضعيفة حيث ان التراكيب الدقيقة الناتجة جراء الدوران قد انظمت تحت منحي حزمة الامتصاص الضرفية فمن خلال المعادلة (21) يمكن معرفة اقصى قيمة تردد لاقصى نقطة على طرفي الطيف وهما يمثلان اقصى تعددية بين مستويات الطاقة ومن ثم نجد ان اقصى شدة اللانتقاله تحدث هناك أي عند قيمة J تساوي المقدار $(\frac{1}{2} - \sqrt{kT/2Bhc})$ متذكرين ان $(m = J + 1)$

ثم بالتعويض من العلاقة $(1.20c)$ حيث $(m = \pm \sqrt{kT/2Bhc} + \frac{1}{2})$ [٤٣]

لنحصل على :

$$\bar{\nu}_{\text{max. intensity}} = \bar{\omega}_0 \pm 2B(\sqrt{kT/2Bhc} + \frac{1}{2})$$

إذ ان اشارتا الموجب والسالب يشيران الى الفرع R والفرع P على التوالي وان المسافة الفاصلة بين كلا القيمتين العزميين هي $(\Delta \bar{\nu})$ وستكون :-

$$\Delta \bar{\nu} = 4B(\sqrt{kT/2Bhc} + \frac{1}{2}) = \sqrt{8kTB/hc} + 2B$$

او يمكن القول بما ان ثابت الدوران B يكون صغير مقارنة بـ $\Delta \bar{\nu}$ فاننا يمكن كتابة

$$\Delta \bar{\nu} \approx \sqrt{8kTB/hc} \quad B \approx hc(\Delta \bar{\nu})^2/8kT \quad \text{cm}^{-1}$$

إذ أن C هي سرعة الضوء بوحدة cm^{-1} ففي حالة أول أكسيد الكربون فإن الفاصلة ستكون بحدود 55 cm^{-1} كما في الشكل (1.8) بينما كانت درجة الحرارة التي تم الحصول على الطيف بها 300K وقد حصلنا على B بقيمة 1.8 cm^{-1} وهي قيمة متقفة مع القيم المحصل عليها سابقا ولكن بدقة أقل .

ولقد شاهدنا في الجدول (1.2) أن أصل الحزمة (band origin) عند نقطة وسط بين $(P_{(1)})$ و $(R_{(0)})$ وكانت 2143.26 cm^{-1} والتردد هذا يعتبر التردد الاهتزازي الأساس لجزيء أول أكسيد الكربون إذا أهملنا عامل عدم التوافقية ، وإذا أخذنا عامل عدم التوافقية (x_e) بالحسابات ، وكذلك لدينا تردد حزمة النغمة التوافقية الأول (first overtone) أو أصل تردده هو $(4260.04 \text{ cm}^{-1})$ سنحصل على :

$$\bar{\omega}_e(1 - 2x_e) = \bar{\omega}_0 = 2143.26$$

$$2\bar{\omega}_e(1 - 3x_e) = 4260.04$$

وبحلها سنحصل على :

$$\omega_e = 2169.74 \text{ cm}^{-1}, x_e = 0.0061.$$

١١١ انهيار قاعدة التقريب لبورن – اوبنهايمر : تحاث الدوران أو الاهتزازي – Breakdown of the
Oppenheim Approximation : the interaction of rotations and vibration

لقد ذكرنا انفا ان عمليتا الاهتزاز والدوران يحدثان بصورة مستقلة عن الأخرى . فالجزيء يهتز بحوالي 10^3 مرة خلال عملية دوران واحدة ، في حين هناك دليل أن طول الاصرة (ومن ثم عزم القصور الذاتي والثابت B) يتغير باستمرار في عملية الدوران لمرة واحدة مثلا ، فإذا كان الاهتزاز توافقيا ببسطة فإن معدل طول الاصرة يبقى على ما هو عليه ، طالما طول الاصرة عند الاتزان سوف لا يتغير بتغير الطاقة الاهتزازية وهذه العملية موضحة في الشكل (3.1) بينها ثابت الدوران (B) يعتمد على $(1/r^2)$ وكما موضح في المثال في الفقرة (2.3.4) وأن معدل القيمة لهذه الكمية لا تساوي $(1/r_{eq}^2)$ حيث (r_{eq}) هو اطول عند الاتزان. وأضف الى ذلك أي زيادة في

طاقة الاهتزاز تكون مترافقة بزيادة في السعة ومن ثم قيمة B سوف تعتمد على عدد كم الاهتزاز (v) وفي حالة الاهتزازات اللا توافقية فالوضعية معقدة جدا، والان، فان أي زيادة في طاقة الاهتزاز ستؤدي الى زيادة في معدل طول الاصرة أي ذلك ربما كان دليلا واضحا من الشكل (3.4). فان ثابت الدوران اذن سيختلف اكثر مع زيادة طاقة الاهتزاز وبصورة عامة فمن الجلي عندما يزداد (r_{av}) بزيادة طاقة الاهتزاز سيكون (B) اصغر في الحالة الاهتزازية العليا من تلك الحالة الاهتزازية الادنى. وفي الحقيقة أي معادلة بالصيغة التالية [٤٣]:

$$B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2}) \quad ٢٢$$

ستعطي الى حد تقريبي جيد لقيمة B_v لثابت الدوران في مستوى الاهتزاز (v) بشروط قيمة الاتزان B_e و α وهو ثابت صغير وموجب لكل جزيء.

سنبقي مناقشتنا على التغيير الاهتزازي الاساس أي ان التغيير من $u=0 \rightarrow u=1$ ويمكن ان نأخذ القيم المقابلة لـ B على انها B_0 و B_1 مع ان $B_0 > B_1$ و لهذا الانتقال

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= \varepsilon_{J',v=1} - \varepsilon_{J'',v=0} \\ &= \bar{\omega}_o + B_1 J'(J' + 1) - B_0 J''(J'' + 1) \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

إذ ان

$$\bar{\omega}_o = \bar{\omega}_e(1 - 2x_e).$$

وهنا ستكون لدينا حالتان

$$\begin{aligned} 1. \quad \Delta J &= +1 \quad J' = J'' + 1 \\ \Delta \varepsilon &= \bar{\nu}_R = \bar{\omega}_o + (B_1 + B_0)(J'' + 1) + (B_1 - B_0)(J'' + 1)^2 \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad 23a$$

($J'' = 0, 1, 2, \dots$)

and

$$\begin{aligned} 2. \quad \Delta J &= -1 \quad J'' = J' + 1 \\ \Delta \varepsilon &= \bar{\nu}_P = \bar{\omega}_o - (B_1 + B_0)(J' + 1) + (B_1 - B_0)(J' + 1)^2 \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

($J' = 0, 1, 2, \dots$)

إذ أن $\bar{\nu}_P$ و $\bar{\nu}_R$ تمثل الاعداد الموجبة لخطوط الفرع P و R على التوالي. والمعادلتان اعلاه يمكن توحيدها في التعبير التالي :

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\omega}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad 23c$$

إذ أن القيم الموجبة لـ m ستمثل الفرع R والسالبة لتمثل الفرع P. وشاهدنا ان اهمال التحات الاهتزازي - الدوراني يتطلب جعل $B_1=B_0$ عندما تتكون المعادلة (1.23c) تبسط الى (1.20c)

وبما ان $B_1 < B_0$ فالحد الاخير من المعادلة (2.33c) يكون دائما سالب، بغض النظر عن اشارة (m) وتأثير ذلك على طيف الجزيء ثنائي الذرة ان تتزاحم خطوط الدوران وتتقارب مع بعضها بزيادة (m) على جهة الفرع R من الطيف، بينما خطوط الفرع P من الطيف ستتباعد عن بعضها (سالبا) كلما زادت قيمة (m). و بصورة طبيعية فان B_0 و B_1 يختلفان عن بعضها قليلا والتاثير يلاحظ فقط عند قيم عالية لـ m وهذه هي الحالة بالضبط موضحة في طيف اول اوكسيد الكربون الشكل (1.7b) في الجدول (1.3)

هناك بعض المعلومات لجزيء اول اوكسيد الكربون مع مواقع الخطوط التي حسبت في المعادلة :

$$\bar{\nu}_{\text{spect.}} = 2143.28 + 3.813m - 0.0175m^2 \quad \text{cm}^{-1}$$

من هذه المعادلة نجد ان :

$$B_1 = 1.898 \text{ cm}^{-1} \quad B_0 = 1.915 \text{ cm}^{-1}$$

الجدول (١,٣) الاعداد الموجية المرصودة والمحسوبة لبعض الخطوط في طيف اول أكسيد الكربون

m	J''	$\bar{\nu}_{obs.}$	$\bar{\nu}_{calc.} \dagger$
30	29	2241.64	2241.91
25	24	2227.63	2227.65
20	19	2212.62	2212.54
15	14	2196.66	2196.53
10	9	2179.77	2179.66
5	4	2161.97	2161.90
0	—	(Band centre)	2143.28
-5	5	2123.70	2123.78
-10	10	2103.27	2103.40
-15	15	2082.01	2082.15
-20	20	2059.91	2060.02
-25	25	2037.03	2037.02
-30	30	2013.35	2013.14

$$\alpha = 0.018 \quad B_e = 1.924 \text{ cm}^{-1}$$

ومن ثم باستخدام المعادلة (1.22) سنحصل على :

كما ويمكن حساب طول الاصرة عند الاتزان وطول الاصرة عند الحالتان $u=1$ و $u=0$

راجع الفصل السابق (2.3.1) لنحصل :

$$r_{eq.} = 0.1130 \text{ nm} \quad r_0 = 0.1133 \text{ nm} \quad r_1 = 0.1136 \text{ nm}$$

1.12.1 الاهتزاز في الجزيئات المتعددة الذرات the vibration of polyatomic molecules

تحت هذا العنوان وكما في حالة طيف الدوران للجزيئات ثنائية الذرة سنتعامل مع طيف الدوران النقي للجزيئات المتعددة الذرات وسنجد على الرغم من ازدياد التعقيد هنا الا انه طفيف ومنطقي جدا ويمكن ان يربط ارتباط نظري بسيط ليعطي فهم كافي للاطياف [٤٣] وسناقش :

- ١ - عدد الاهتزازات الاساسية وتمائلها .
- ٢ - احتمالية التناغم (overtone) والحزم المركبة (combination bands) .
- ٣ - تأثير الدوران على الاطياف .

تصور لديك جزيء يتكون من N من الذرات : ويمكن ان نشير الى موقع كل ذرة باخذ المحاور الثلاثة (مثل x, y, z كمحاور كارتيزيه) اذن العدد الكلي لقيم الاحداثيات هو $(3n)$ اذن يمكن القول ان الجزيء يمتلك $(3N)$ من درجات الحرية $(3N \text{ degrees of freedom})$ ربما ان قيمة كل احداثي يمكن ان تحدد بمعزل عن الاحداثيين الاخرين. بينما : عند تثبيت الاحداثيات فان ابعاد الاصرة سوف تثبت وكذلك زوايا الاصرة تثبت للجزيء ولا تتقبل أي عشوائية بعد ذلك والآن بإمكان الجزيء ان يتحرك بحرية في فضاء ثلاثي الابعاد وبشكل كلي وبدون تغيير في شكله ، ولأجراء ان نشير هنا ان مثل هذه الحركة بتأثير موقع مركز ثقله في أي لحظة ولأجراء ذلك يتطلب تحديد قيم الاحداثيات الثلاثة ان الحركة الانتقالية هذه تستخدم ثلاثة من $3N$ من درجات الحرية تاركتا $3N - 3$ وبشكل عام الدوران للجزيء الغير مسقيم يمكن تحليله الى مكونات حول محاور ثلاثة متعامدة (راجع الفقرة 1.1) ولتحديد هذه المحاور يتطلب ثلاث درجات من درجات الحرية وسيحتاج الجزيء اذن الى $(3N-6)$ من درجات الحرية والحركة الوحيدة هنا هي اهتزازية الداخلية ، وعلية فسنجد الجزيء الغير مستقيم المحتوي على N من الذرات سيكون بإمكانه اخذ $(3N-6)$ من الاهتزازات الداخلية [٤٣]

Non-linear: $3N - 6$ fundamental vibrations

24a

واذا كان الجزيء خطي او مستقيم لا يوجد لديه دوران مشاهد حول محور الاصرة اذن فهناك فقط درجتان من درجات الحرية الدورانية مطلوبة تاركتا الجزيء $(3N-5)$ من درجات الحرية الاهتزازي وهناك درجة اخرى من درجات الحرية الجزيء الغير مستقيم :

Linear: $3N - 5$ fundamental vibrations

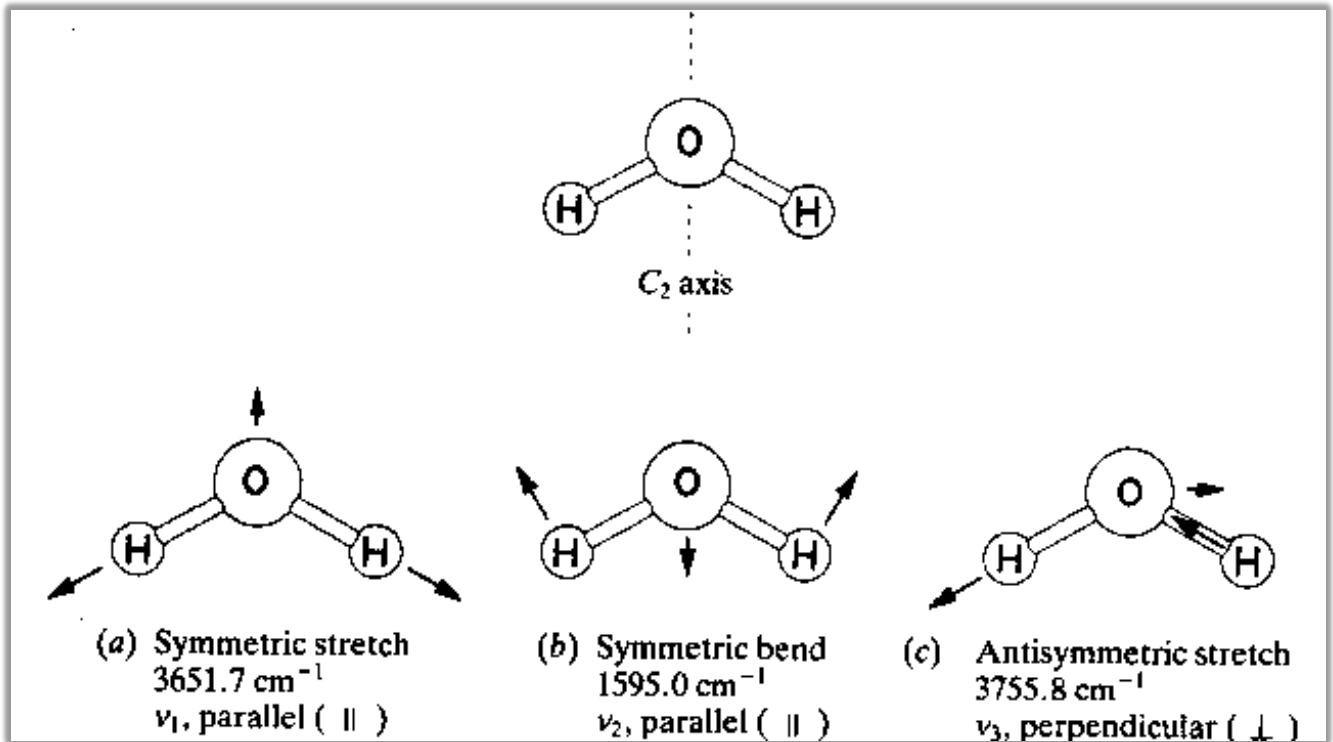
24b

في كلا الحالتان وبما ان الجزيء ذي N من الذرات لديه $(N-1)$ من الاواصر (للجزيئات الغير حلقية) بين ذراته أي لديه $(N-1)$ من الاهتزازات من نوع امتطاط - اصرة (Bond – Stretching motion)

$(2N-5)$ بالنسبة للجزيء الغير خطية او $(2N-4)$ بالنسبة للجزيء المستقيم ————— ن

الحركات الانحنائية (bending motions) ولتناول باختصار بعض الامثلة على تلك القواعد اعلاه .

اولا : لقد شاهدنا ان الجزيء الثنائي (يعتبر خطي مثالي) كما مر انفا وفيه $N=2$ اذن $3N-5=1$ وهذا يعني ان هذا الجزيء يمتلك حركة اهتزازية اساسية واحدة لاحظ بمان القاعدة $(3N-5)$ ولم تقل عن وجود او غياب او شدة اهتزازات overtone الاوفرتون او التناغم ولنتصور الان جزيء الماء H_2O كما في الشكل 1-9



الشكل (١,٩) تناظر جزيء الماء واهتزازاته الأساسية الثلاثة

وهو جزيء ثلاثي الذرة غير مستقيم وكذلك في الشكل هناك $3N-6=3$ من انماط الاهتزاز المسموحة والاسهم المرافقة لكل ذرة توضح اتجاه الحركة خلال نصف اهتزازة وكل حركة وضعت كامتطاط او انحناء تعتمد على طبيعة التغيير من هنية او شكل الجزيء ان الحركات الاهتزازية الثلاثة تشير الى الانماط الطبيعية للاهتزاز وتدعى احيانا الاهتزازات الطبيعية الطبيعية (Normal modes of vibration) للجزيء وبصورة عامة تعرف الاهتزازات الطبيعية وهي الحركة الجزيئية والتي بإمكان جميع الذرات ان تتذبذب بنفس التردد وتمر عبر مواقع الاتزان في ان واحد .

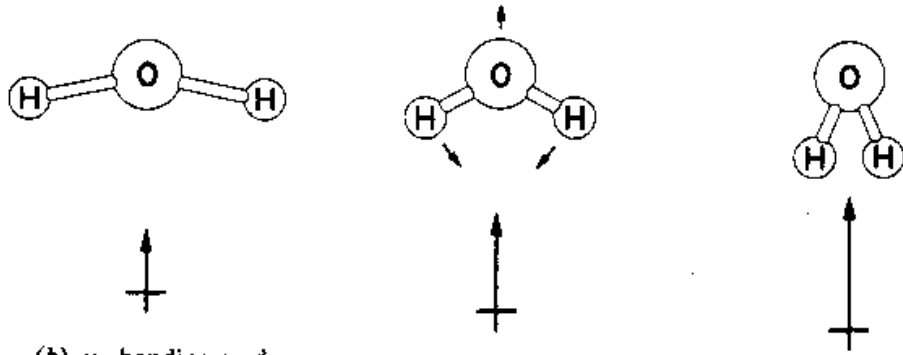
بالإضافة الى ذلك في الشكل (1.9) فقد بينا التماثل و اللاتماثل. وسوف لانتوسع في مسألة التماثل الجزيئي هنا طالما توجد هناك كتب منهجية رائعة متخصصة في هذا الموضوع ولكن يمكن ملاحظة ان جزيء الماء يحتوي على بعض عناصر التماثل وعلى وجه الدقة تصور الخط المنقط في اعلى الشكل (1.9) والذي ينصف الزاوية HOH فاذا ادركنا الجزيء حول ذلك المحور بـ 180° فان شكله النهائي يكون مشابه تماما مع شكله الابتدائي ان هذا المحور يدعى (C_2) طالما يتطلب حركتان لإتمام دورة ويكون الجزيء بهيئة مشابهة تماما لهيئة الاولى C_1

هذا الجزيء بالتحديد يمتلك محور تماثل دوراني واحد فقط او وتقليديا يشار للاهتزاز الجزيئي الى هذا المحور ولنتصور الان الاهتزاز الاول في الشكل (1-9a) فاذا ادركنا الجزيء المهتز بـ 180° فالاهتزاز سوف لا يتغير من ناحية الصفات العامة ، و سندعوه بالاهتزاز المتماثل . و الاهتزاز الانحنائي ν_2 (Bending vibration) ايضا متماثل. بينما دوران الحركة الامتطاطية في الشكل (1-9c)

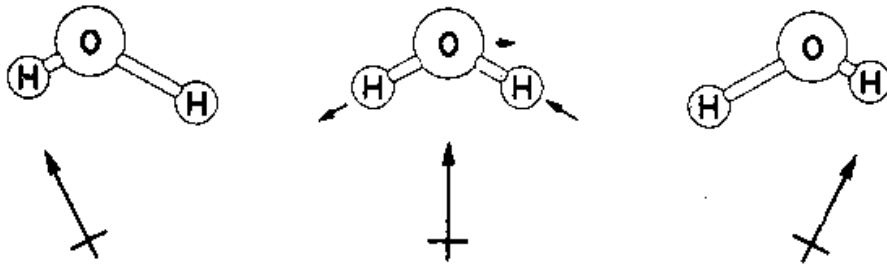
حول المحور C_2 تنتج اهتزاز مضادا للطور (antiphase) مقارنة مع الوضعية الاصلية وعليه فان هذه الحركة ستوصف بنمط الامتطاط اللاتماثل (antisymmetric stretching mode) ولأجل ان تكون الاهتزازات فعالة في مجال الاشعة تحت الحمراء كما ورد انفا فيجب ان يحدث تغير في الثنائية القطبية اثناء الاهتزاز وهذا التغيير يحدث على امتداد خط محور التماثل (أي موازي parallel لة ويرمز بـ ||) او عمودي على خط محور التماثل ويرمز له (عمودي $\perp$ perpendicular) (الشكل 1,10) يوضح طبيعة التغيير في الثنائية القطبية لاهتزازات الماء الثلاثة والرموز المميزة لكل حركة موازي او عمودي لها قد وضحت في الشكل (1.9) وسنشاهد لاحقا ان التمييز هذا مهم جدا عند ما نتصور تأثير الدوران على الطيف.

واخيرا ان الاهتزازات في الشكل (1.9) قد ميزت بالرموز ν_1 , ν_2 , ν_3 و تقليديا يتم تمييز الاهتزازات تنازليا للتردد مع نفس نوع التماثل أي ميزت الاهتزازات المتماثلة لجزيء الماء بـ ν_1 لأعلى تردد متماثل مثالي لـ

(3615.7 cm^{-1}) و ν_2 لأعلى تردد تماثلي لاحق وهو (1595.0 cm^{-1})



(b) ν_2 , bending mode



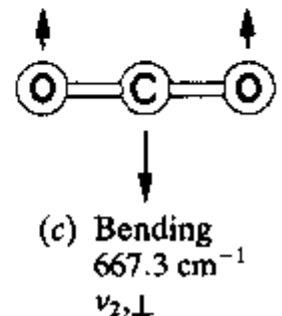
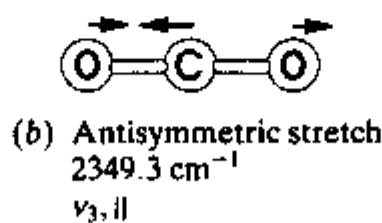
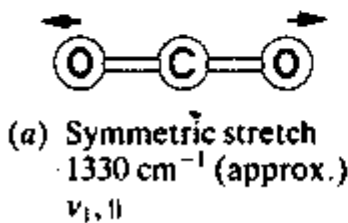
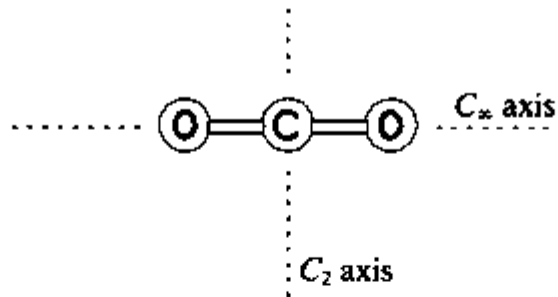
(c) ν_3 , asymmetric stretching mode

الشكل (١٠، ١) التغيير في عزم ثنائي القطب الكهربائي الناتج عن كل اهتزاز لجزيء الماء . يظهر هذا اما على طول (II) او عبر (⊥) محور التناظر

والاهتزاز اللامتماثل عند التردد (3755.8 cm^{-1}) قد ميز بالرمز u_3 .

والمثال الاخر هو لجزيء مستقيم ثلاثي الذرات مثل CO_2 واهتزاته الطبيعية موضحة في (الشكل 1-11) يوجد في هذا الجزيء مجموعتان مختلفتان لمحاور التماثل وهي عدد غير محدد من المحاور الثنائية الحركة نوع (C_2) تمر عبر ذرة الكربون وبصورة عمودية على اتجاه محور الاصرة وكذلك هناك عدد لا محدد من المحاور ($\infty\text{-fold axis}$ ، C_∞) تمر عبر محور الاصرة نفسها وتميز هذه المحاور بـ ($\infty\text{-fold}$)

طالما ان الدوران للجزيء حول محور الاصرة عبر أي زاوية يعطي صورة متماثلة للهيئة الاولى) ان التسميات امتطاط تماثل وغير تماثل يوضحان هما مفهومان واضحان من التسمية الا انه يجب ان نعرف ان الامتطاط التماثلي او هذا سوف لا يكون فعالا في الاشعة تحت الحمراء وان تردد الاهتزاز هذا يمكن ان يشاهد بطرق اخرى شناقشها في الفصل القادم . فبالنسبة للجزيئات الثلاثية الذرة هناك ($3N-5 = 4$) اربع انماط اهتزازية بدلا من الثلاثة الموضحة في الشكل (1.11) بينما لو تصورنا ان U_2 بامعان [٤٣] سنجد انها مؤلفة من



الشكل (١١, ١) التماثل والاهتزازات الأساسية لجزيء ثاني أكسيد الكربون

حركتان اهتزازيتان احدهما في مستوى الورقة كما موضحة و الاخرى وفيها ذرتا الاوكسجين تتحرك انيا داخل وخارج المستوى وكلا الحركتان متماثلتان في كل شيء بمدى الاتجاه فيقال انها منحلة او متضاعفة degenerate

وهنا يجب ان نعتبرها حركتان منفصلتان وغالبا ما تكون بحالة انحلال (degeneracy) لنمط الاهتزاز الانحنائي بان نجد اهتزاز اضافي للجزيء المستقيم مقارنة بالجزيء الغير المستقيم

اذ نجد v_2 لجزيء H_2O في الشكل (1-9b) يحدث بحركة ذرتا الهيدورجين في ان واحد ضمن وخارج مستوى الورقة. ان الحركة هذه لاتعبر اهتزاز بل هي دوران فكلما اقترب الجزيء من ان يصبح خطي فان الدوران هذا سوف ينحل الى اهتزاز ومن ثم فان الجزيء سيفقد درجة الدورانية بتبادله باخرى اهتزازية

1.12.2 تردد التناغم والمركب overtone and combination frequency's

اذا اتيت لنا مشاهدة طيفا جزيء H_2O او CO_2 مباشرة فان الاهتزازات ستبدو معقدة جدا وعلى وجه التحديد كل ذرة سوف لاتسلك تلك الطرق بدقة التي رسمت في الشكلين (1-9) او (1-11) ولكن ستكون حركتها مبدئيا منطقية على جميع تلك الطرق او السبل وبما ان أي اهتزاز محتمل يكون دائما مثار على الاقل بالمقارنه بمستوى طاقة نقطة الصفر فان التطابق هذا يمكن فصله او تمييزه الى مكوناته، فاذا، و على سبيل المثال اختبرنا الجزيئات تحت الضوء الطبيعي وله القابلية بان يثير كل تردد اساسي بالتتابع [٤٣]. فاننا يمكن القول ان ذلك هو مبدا او مفهوم مطيافية الاشعة تحت الحمراء بدلا من طريق التهيج الومضية هذه لدينا تردد الاشعة وان معنى (اختبار او فحص) يعني التحسس في مقدار التغيير في القطبية أي سوف تتوقع طيف الاشعة تحت الحمراء لجزيء مقعد متكون مبدئيا من حزمة امتصاص لكل من (3N-6) للجزيء اللاخطي و (3N-5) للجزيء الخطي من الترددات الاساسية. [٤٤]

ان ذلك بالطبع تبسيط اكثر لحالة استخدم فيها تقريبان (1): الحالة التي افترضنا ان الاهتزاز هو حركة توافقية بسيطة و (2): ان كل اهتزاز يكون مستقل ولا يتاثر بالحركات الاخرى وسوف نشرح الحالة (2) يشيء من التفصيل لاحقا ولنقل حاليا على انها افضل تقريبي مقبول ويحقق شروحنا .

فبعد رفع المحدودية او القيود عن الحركة التوافقية البسيطة، ستظهر لنا ثانيًا احتمالية حدوث رنين التناغم الرتبة الاولى او الثانية عند $3\nu_1$ ، $2\nu_2$ ، $3\nu_2$ الى ... لـ ν_f [٤٣] .

وهو نمط حركة اساسي (fundamental mode) ان شدة الحزم هذه ستخضع بسرعة ٠٠ .بالاضافة الى ان قوانين الاختيار لها تسمح بالحزم المركبة combination band وحزم الفرق deference band ، فالاولى تنشأ من حاصل ترددات اثنتين او اكثر من الترددات الاساس و التناغم ، مثل هذه الحزم المركبة ك $(\nu_1 + 2\nu_2)$ او $(\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_2)$ الخ اي تصبح مسموحة برغم من ان شدتها في الطيف جدا ضعيفة ونفس الشيء فان حزم الفرق (deference band) مثل $(\nu_1 - 2\nu_2)$ و $(\nu_1 - 2\nu_2 - 3\nu_2)$ او $(\nu_1 - 2\nu_2)$ يكون لها شدة امتصاص ولكن غالبا ماتتواجد في الطيف المعقد .

وأحيانا حزم التناغم او الحزم المركبة تصبح شدتها مضاعفة جدا اذ تقوي بعضها البعض بفعل ظاهرة التداخل البناء وتحدث هذه الحالة عندما تكون انماط الاهتزاز لجزيء معين متقاربة جدا من بعضها فتوصف على انها منحلة صدفتنا accidentally degenerate ، لاحظ هنا، نحن لم نشرها الى الاهتزازات المتماثلة ، ومثل هذه الحالة، الحالتان المتماثلتان لـ ν_2 لجزيء CO_2 الشكل (1.11) ولكن هذا الاحتمال جدا نادر لنمطين من الحركة و تكون لهما نفس الطاقة. [٤٤]

وبصورة عامة فان انماط الحركة الاساسية تكون مختلفة جدا على بعضها وان حالة الانحلال التصادفي accidentally degeneracy غالبا ما يحدث بين التردد الاساسي والتناغمي وبعض او المركب ومثل بسيط على ذلك ان نجد في طيف CO_2 ان ν_1 الموصوفة انفا تحدث عند 1330 cm^{-1} وتكون قريبة جدا من تلك المركبة من:

$2\nu_2 = 1334 \text{ cm}^{-1}$ وكما ذكرنا انفا ان كلا الحزمتان غير مشاهدة في الاشعة تحت الحمراء ولكن يمكن مشاهدة كليهما في طيف رامان الذي سنناقشه في الفصل القادم، فان مبداء الرنين ينطق على كلا التقنيتين وقد اظهر ميكانيك الكم ان مثل كلا الحزمتان قد يتداخل مع بعضهما بطريقة فالحزمة الاعلى ترددا ستظهر والحزمة الاوطاء ترددا سوف تضمير او تنخفض شدتها وفي الحقيقة طيف رامان اظهر حزمتان واحدة عند 1285 cm^{-1} والثانية عند 1385 cm^{-1} و ان معدل التردد لهما هو 1330 cm^{-1} .

لاحظ هنا ، ان احدى الحزم ناشئة من النمط الاهتزازي الاساسي (ν_1) الاخر ناشيء من حزمة التناغم (ν_2) ومن تم سنتوقع بشكل طبيعي ان السابقة تكون اكثر شدة من الاخرة وفي الحقيقة وجدا تقريبا بنفس الشدة ، فسنجد ان حزمة التناغم وقد ربحت شدة على حساب الحزمة الاساس ان هذه تعتبر حالة متطرفة اذ غالبا ما تاخذ حزمة التناغم جزء

صغير من الشدة للحزمة الاساس فالحالة هنا كفاي حالة بندولان وقد ربطا بقضيب مشترك فعندما يكون لهما تردد مختلفا تماما عن بعضهما سيتذبذبان باستقلالية تامه على الاخر ، وعندما يكون ترددهما متساوي فانهما سيتبادلان الطاقة بصورة مباشرة. وان التذبذب الذي يعطي لاحدهما سينتقل الى اومن الاخر بينهما، ويقال انهما بحالة رنين او انهما يتراننان (resonate) و يتبادلان الطاقة . وهذه الظاهرة معروفة برنينين فيرمي Fermi resonance فعندما يترانن تردد اساسي مع تردد تناغمي (overtone) [٤٤]

وفي طيف الجزيء المعقد الذي يحتوي على عدة حزم اساسية وحزم تناغمية فسيكون هناك احتمال كبير بحدوث الانحلال التصادفي ومن ثم حدوث ظاهرة رنين فيرمي .

في حين يجب ان نشير هنا انه ليس من الضروري في جميع الحالات التي تحدث فيها مثل هذا النوع من الانحلال تؤدي الى حدوث الرنين. ومن الضروري ايضا ان نعلم التماثل الجزيئي ونوع الاهتزازات الانحلالية. وسوف لانوسع هذ العنوان اكثر من ذلك هنا.

1.13.1 تأثير الدوران على الطيف في الجزيئات المتعددة الذرات :

لقد راينا ، قوانين الاختبار في الفقرة (1.2) للدوران والاهتزاز الانيين للجزيئات ثنائية الذرة هي :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta J \neq 0$$

ان ذلك سيعطي حدوث طيف متالف من سلسلة من الخطوط المتساوية الفواصل تقريبا على كل جهة من نقطة انخفاض مركزية في الطيف وتدعى بمركز الحزمة .

كما ورد انفا . ان الاهتزازات في الجزيئات المعقدة يمكن ان تقسم الى تلك الى تسبب تغيير في الثنائية القطبية لكلا (1) المتوازي او (2) المتعامد على المحور الرئيسي للتماثل الدوراني. والغرض من هذا التمييز والسبب في اعادته هنا، ان قوانين الاختيار للانتقالات الدورانية في الجزيئات المعقدة تعتمد وبشكل غريب على نوع الاهتزاز اذا كان // او $\perp$ والاقل دهشة ، قوانين الاختيار والطاقات تعتمد على شكل الجزيء ايضا . وسنتعامل اولا مع الجزيء الخطي كمثال بسيط ومن ثم يمكن ان نعلق عل انواع الجزيئات الأخرى [٤٤].

1.13.2 الجزيئات الخطية (linear molecules) :

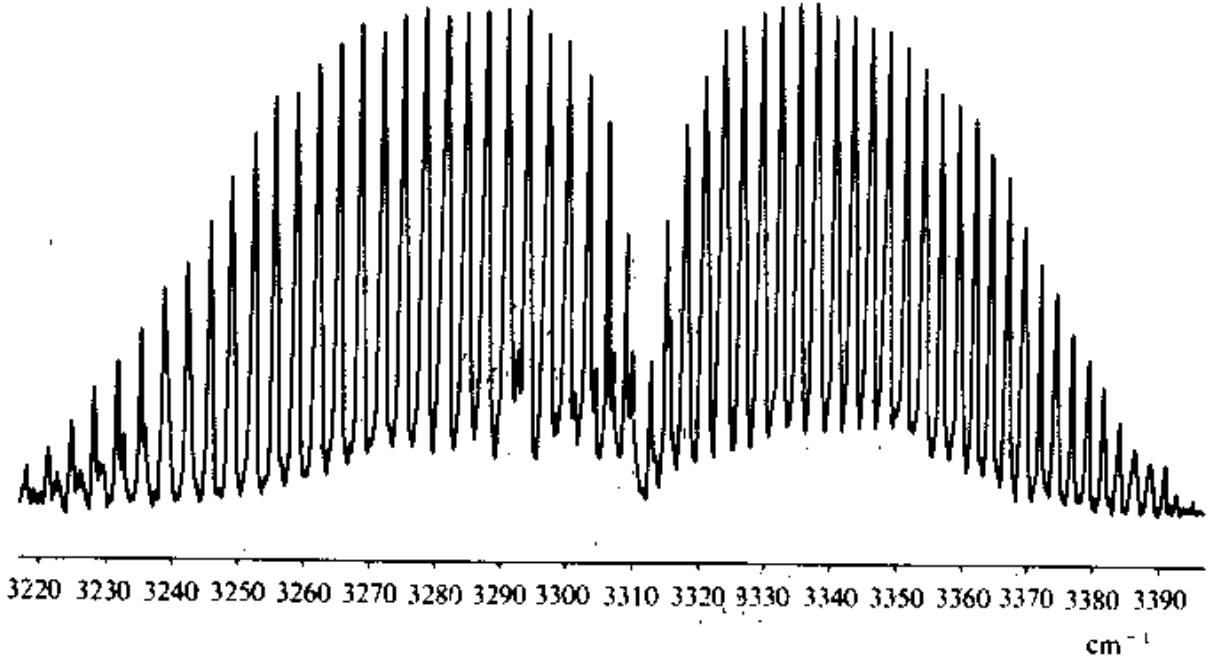
الاهتزازات المتوازية (parallel vibrations):

ان قوانين الاختيار لها تكون مماثلة لتلك في الجزيئات الثنائية الذرة أي انها :

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta v = \pm 1 \quad \text{for simple harmonic motion} \quad \dots\dots a^{25}$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{for anharmonic motion} \quad \dots\dots b^{25}$$

ان ذلك متوقع في الحقيقة طالما ان الجزيئات الثنائية الذرة هي خطية وتعاني فقط اهتزاز متوازي فالطيف اذن سيكون متشابهة في المظهر ومحتويا على الفرع P والفرع R وبخطوط تقريبا متساوية المسافات بينها على كل الجهة من جهتي الطيف ، كما و لا نتوقع حدوث خط عند مركز الحزمة . و الان ، ان عزم القصور الذاتي يكون اكبر بكثير ، وان قيمة B ستكون اصغر بكثير وان خطوط P و R متقاربة جدا كما في الشكل (1.12)



الشكل (١, ١٢) طيف اهتزاز التمدد المتماثل لـ HCN ، والذي يوضح خطوط P و R .

الذي يمثل جزء من طيف ال IR لجزيء HCN وهو جزيء مستقيم وله التركيب $H-C\equiv N$ والحزمة تغطي تردد امتطاط تماثلي عند مركز حوالي 3310 cm^{-1} (وتشير الى نمط اهتزاز ونوع اهتزاز ν_1 لجزيء CO_2 في الشكل 1.11) والفواصل بين الخطوط تكون بحوالي $2.8 - 3.8 \text{ cm}^{-1}$ ويمكن استخدام نفس الخطوات لإيجاد

قيمة تقديرية لـ B من الفواصل بين القمتين (تردد اعلى شدة امتصاص) للمنحني الضرفي للفرعين P و R وسنرى لاحقا ان الجزيء الغير مستقيم سوف لا يعطى طيفا لهذا النوع من شكل الحزمة وعلية عند مشاهدة طيف بهذا النمط يعتبر دليلا على ان ذلك الجزيء خطي او تقريبا خطي . [٤٤]

١٤-١١ : هدف البحث :

- ١ . دراسة تاثير المجاميع الفعالة في المركبات واثرها على الانزياح الأزرق او الانزياح الأحمر .
- ٢ . تحضير -N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)- saccharin C1,C2)).
- ٣ . حساب الترددات للمجاميع الفعالة نظريا فقط للحركة الاهتزازية والتي تقع في مستوى الورقة للحالة الصلبة منها .
- ٤ . توظيف التقنيات الحاسوبية في احتساب الترددات الاهتزازية والأخرى منها للمقارنة وللتشخيص ، وهنا استخدمنا برنامج GU.V.9 .
- ٥ . تحضير المركبات المطلوبة من موادها الأولية وتشخيصها .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

١-٢ : المواد الكيميائية :

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل كانت عالية النقاوة ، كما هو موضح في الجدول (١-٢).

الجدول ١ - ٢ المواد الكيميائية المستخدمة والمنشأ

الرقم	مادة كيميائية	المصدر
1	2-Chloro benzoic acid	B.D.H
2	3-Chloro benzoic acid	B.D.H
3	2-Di bromoethane،1	Mareck
4	4-Phosphoroyl Chloride (POCl ₃)	Alpha
5	Potassium Hydroxide	C.D.H
6	Poly Vinyl Chloride (PVC)	M.O.H
7	Sodium Saccharine	France
8	Tri-N-ethylamine (T.E.A)	M.O.H
9	Thiosemicarbazide	B,D,H
10	Dimethylformamide (DMF)	Merck
11	Tetrahydrofuran (THF)	B.D.H

٢-٢ : الاجهزة المستخدمة :

1- سُجِّلَت أطياف FT-IR على (Shimadzu FT-IR spectrophotometer) في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة ديالى) باستخدام قرص (KBr) .

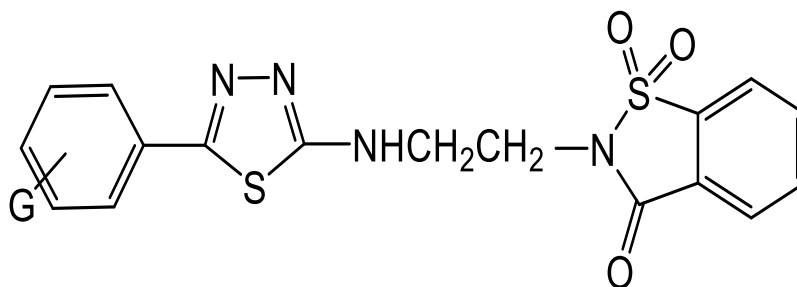
٢ - سجلت نقاط الانصهار بواسطة جهاز الكتروني (stuart smp3) في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة ديالى .

٣ - استخدام برنامج (GU.V.9) .

2- ٣ تحضير المركبات :

N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-

: (C1,C2) saccharin



G= 2-Cl, 3-Cl

أذيب خليط من سكرين الصوديوم (٠,٠٢ مول) و (٠,٠٢ مول) من المركبات (B1,B2) في مذيب DMF (٣٠ مل) ثم صعد المحلول لمدة (٣ ساعة) [٤٥] بعد التبريد تم اضافة (٥٠ مل) من الماء المقطر ثم رشح المحلول ليكون المركبات (C1,C2). الخصائص الفيزيائية للمركبات المحظرة (C1,C2) مبينة في الجدول (٢-٢)

الجدول ٢ - ٢ الخصائص الفيزيائية للمركبات

Comp. No.	G	M.p (°C)	اللون	R _f	Yield %	تسمية المركب
٤ C	o-Cl	٨٤-١٨٠	اصفر	0.47	70	N-(2-[(5-(<i>o</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
٥ C	m-Cl	١٩-٢٠	اصفر	0.45	68	N-(2-[(5-(<i>m</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin

الفصل الثالث

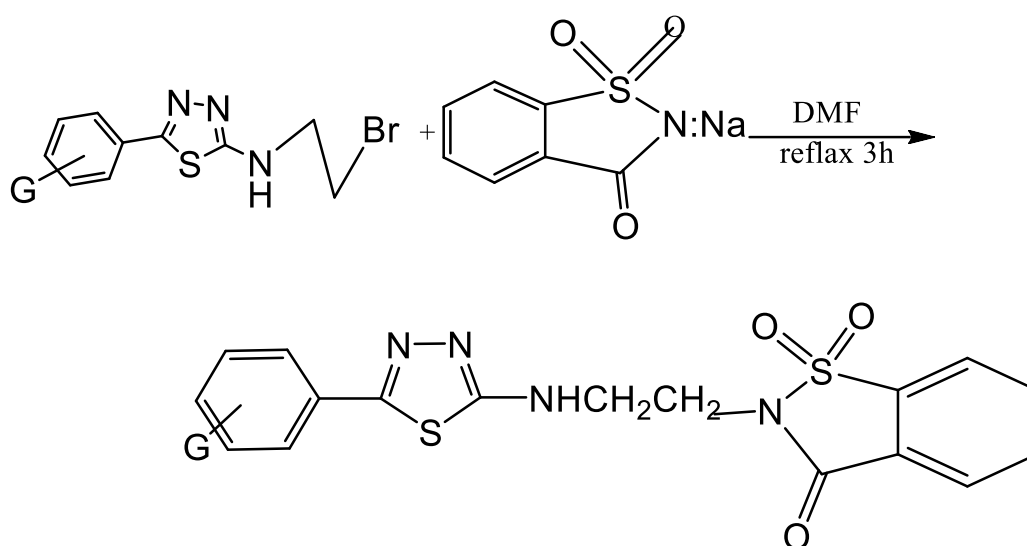
نتائج ومناقشة

Results and Discussion

١-٣ : تحضير وتشخيص المركبات:

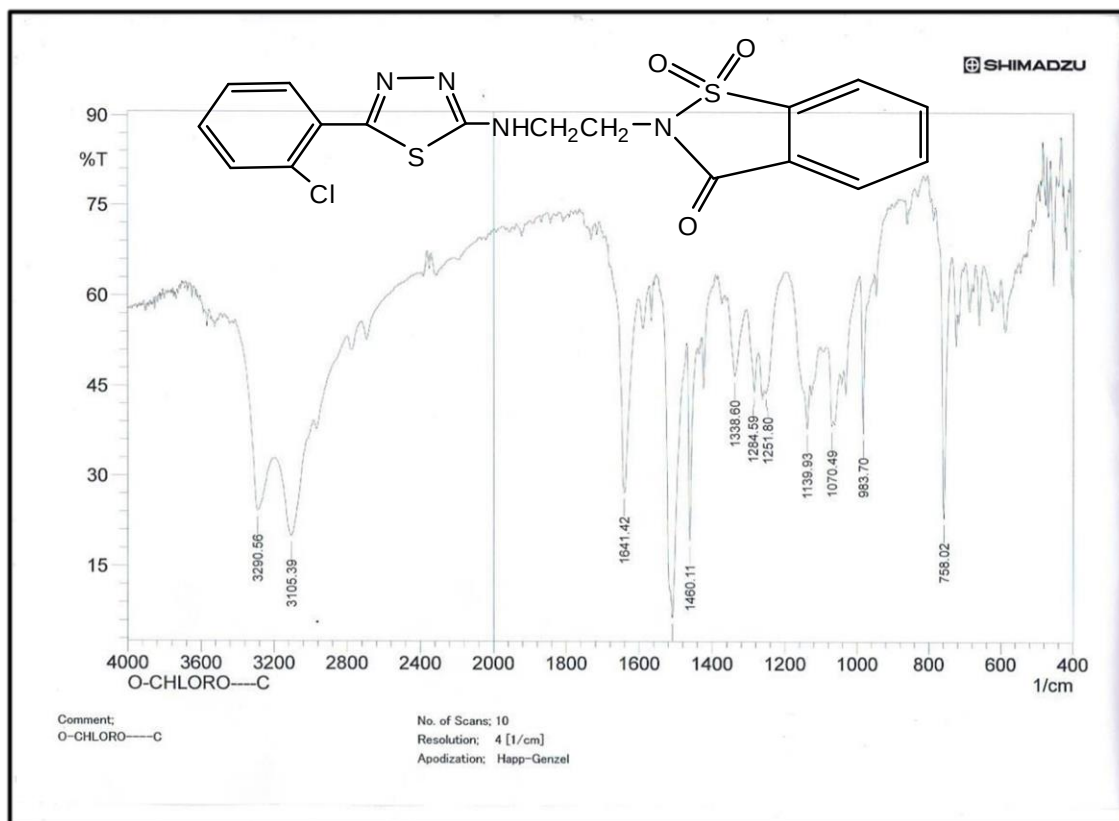
N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
(C2-C1)

حضرت المركبات (C2-C1) من خلال مفاعلة المركبات (B2-B1) مع سكرين الصوديوم وكما يلي:

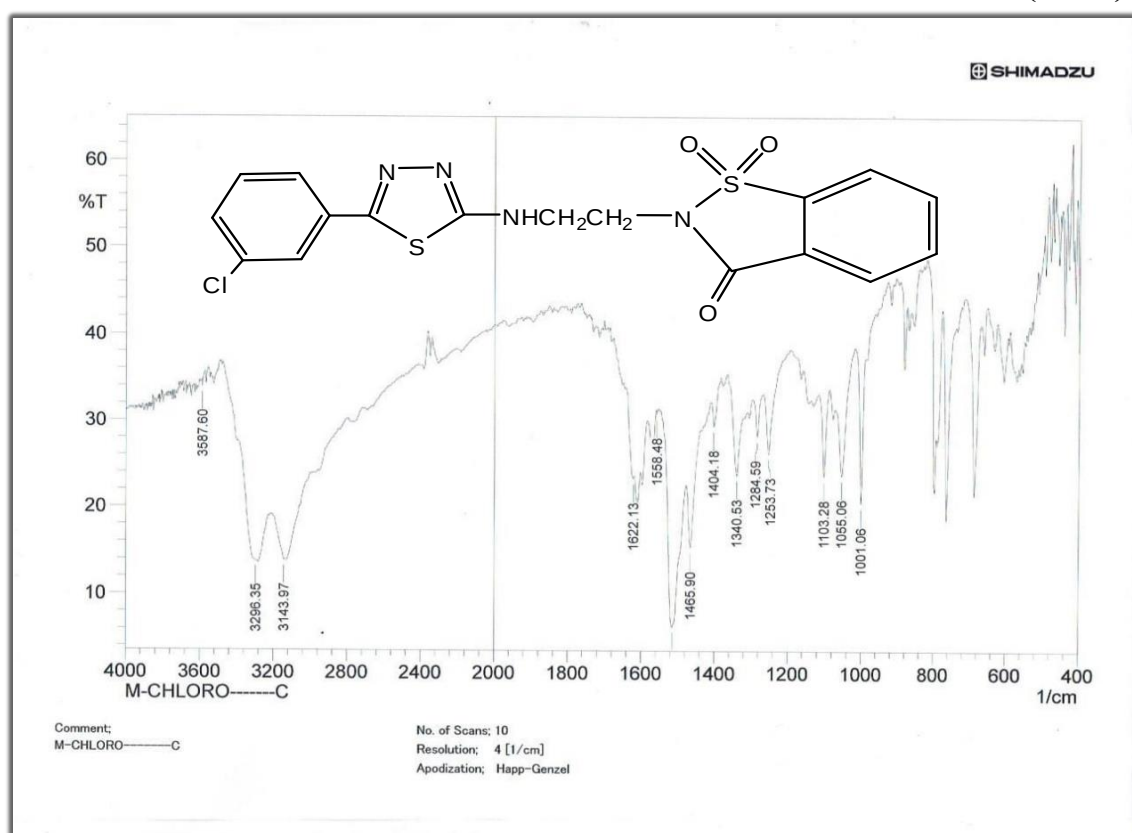


G= 2-Cl, 3-Cl

شُخصت المركبات باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء [FT-IR] من خلال ظهور القمة عند (١٧٢٠-١٧٣٣) cm^{-1} التي تعود الى مجموعة (C=O) لجزيئة السكرين. وهذا دلالة على ارتباط جزيئة السكرين بالمركب. الجدول (١-٣) يمثل قمم الامتصاص للمركبات (C2-C1) باستخدام الاشعة تحت الحمراء. الاشكال (١-٣) الى (٣-٢) تبين اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركب (C2-C1)



الشكل (٣ - ١) طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب C1



الشكل (٣ - ٢) طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب C2

الجدول (١-٣) يمثل قيم الامتصاص للمركبات (C1-C2) باستخدام الاشعة تحت الحمراء

الرمز	N-H	C-H aromatic	C-H aliphatic	C=N	C=O
C1	3425	3105	2935,2841	1627	1732
C2	3282	3109	2953,2872	1618	1732

٢-٣ طريقة حساب الطيف نظرياً :

بناءً على ما تقدم في الفصل الاول يمكن الحصول على التفاصيل الدقيقة والمعلومات التي تخص طاقة الاصرة وثابت قوة الاصرة وتردداتها سواء كانت هيكلية او بسيطة بشكل عام

وبالاستعانة بالصيغة التركيبية للمركبين (C1 و C2) و باستخدام معادلة هوك يمكن حساب اي مجموعة فعالة في طيف الـ IR

وحسب الخطوات التالية :

1. يرسم الجزيء هيكلياً للمركبين C1 و C2 .

2. يتم تحديد المجاميع الفعالة للمركب ثم اجراء الحسابات باستخدام معادلة هوك .

3. تدرج الترددات المحسوبة في الجدول (٣, ٢) .

أ- المجموعة (C-H) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 3032Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 3143Cm^{-1} وكما في الشكل (٣, ٢) وعند مقارنته وجد الفارق 111Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 3100Cm^{-1} كما في الشكل (٣, ٣) وبفارق 32Cm^{-1} عدد موجي .

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(1)}{12 + 1} = 0.923$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} = 3032\text{Cm}^{-1}$$

ب- المجموعة (C=C) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1682Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $10 \times 10^5 \text{dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1641Cm^{-1} وكما في الشكل (٣, ١) وعند مقارنته وجد الفارق 41Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام

البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1610Cm^{-1} كما في الشكل (٣,٣) وبفارق 31Cm^{-1} عدد موجي . وكما موضح في جدول (٣,٢)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 10 \times 10^5 \text{dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} = 1682 \text{ Cm}^{-1}$$

ت- المجموعة (C-C) بأستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1189Cm^{-1} بأستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1139Cm^{-1} وكما في الشكل (٣,١) وعند مقارنته وجد الفارق 50Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1195Cm^{-1} كما في الشكل (٣,٣) وبفارق 6Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٣,٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{M_C + M_C} = \frac{(12)(12)}{12 + 12} = 6$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{6}} = 1189\text{Cm}^{-1}$$

ث- المجموعة (C-N) بأستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1156Cm^{-1} بأستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1133Cm^{-1} وكما في الشكل (٣,١) وعند مقارنته وجد الفارق 23Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1180Cm^{-1} كما في الشكل (٣,٢) وبفارق 24Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٣,٢)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_N}{M_C + M_N} = \frac{(12)(14)}{12 + 14} = 6.46$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{6.46}} = 1156 \text{ Cm}^{-1}$$

ج- المجموعة (C=N) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1620 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1622 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ٢) وعند مقارنته وجد الفارق 2 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1610 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٤) وبفارق 10 Cm^{-1} عدد موجي كما في جدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{(12)(14)}{12 + 14} = 6.46$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6.46}} = 1620 \text{ Cm}^{-1}$$

ح- المجموعة (S=O) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1261 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1284 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ١) وعند مقارنته وجد الفارق 23 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1275 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٤) وبفارق 14 Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 10 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_S M_O}{M_S + M_O} = \frac{(32)(16)}{32 + 16} = 10.66$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{10.66}} = 1261 \text{ Cm}^{-1}$$

خ- المجموعة (C-S) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 986 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 993 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ١) وعند مقارنته وجد الفارق 13 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 950 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٤) وبفارق 36 Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_S}{M_C + M_S} = \frac{(12)(32)}{12 + 32} = 8.72$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{8.72}} = 986 \text{ Cm}^{-1}$$

د- المجموعة (N-H) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 3020 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف الـ IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 3105 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ١) وعند مقارنته وجد الفارق 85 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 3150 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٤) وبفارق 130 Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_N M_H}{M_N + M_H} = \frac{(14)(1)}{14 + 1} = 0.93$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.93}} = 3020 \text{ Cm}^{-1}$$

ذ- المجموعة (N-N) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1101 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1103 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ٢) وعند مقارنته وجد الفارق 2 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1100 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٤) وبفارق 1 Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_N M_N}{M_N + M_N} = \frac{(14)(14)}{14 + 14} = 7$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{7}} = 1101 \text{ Cm}^{-1}$$

ر- المجموعة (C-CL) باستخدام معادلة هوك يمكننا الحصول على تردد 1098 Cm^{-1} باستخدام ثابت قوة الاصرة $5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$ وعند مقارنته مع طيف IR وجد ان طيف الامتصاص للمجموعة ذاتها عند التردد 1055 Cm^{-1} وكما في الشكل (٣، ٢) وعند مقارنته وجد الفارق 43 Cm^{-1} عدد موجي وعند استخدام البرنامج (GU.V.9) ظهر طيف الامتصاص للمجموعة 1080 Cm^{-1} كما في الشكل (٣، ٣) وبفارق 18 Cm^{-1} عدد موجي كما في الجدول (٢، ٣)

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$K = 5 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_{CL}}{M_C + M_{CL}} = \frac{(12)(17)}{12 + 17} = 7.03$$

$$\bar{V} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{7.03}} = 1098 \text{ cm}^{-1}$$

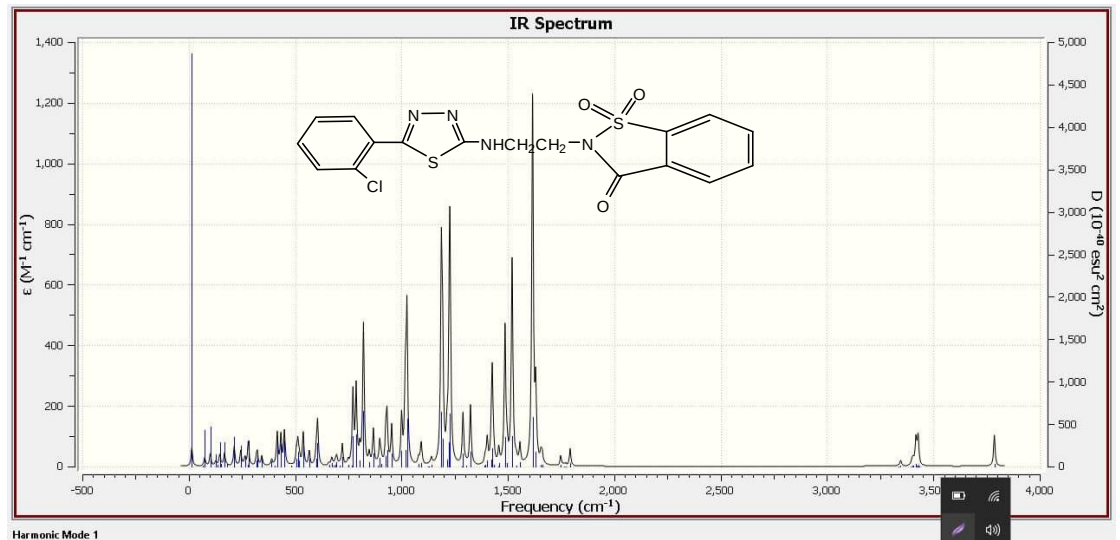
الجدول (٣,٢) حساب قيم المجاميع الفعالة للمركبين C1 وC2 نظريا وعمليا

Function group	Calc cm ⁻¹	Obs cm ⁻¹	GU.V9.Comp cm ⁻¹	Ref cm ⁻¹
N-H	3020	3105	3150	٣٥٠٠-٣١٠٠ [٤٥]
C-C	1189	1139	1195	١٢٠٠ [٤٥] [٤٦]
C=C	1682	1641	1610	١٦٨٠-١٦٠٠ [٤٥]
C-N	1156	1133	1180	١٣٥٠-١٠٠٠ [٤٥]
C=N	1620	1622	1610	١٦٩٠-١٦٤٠ [٤٥]
C-S	986	993	950	١١٠٠-٩٩٠ [٤٥]
N-N	1101	1103	1100	١١٥٠-١٠٥٠ [٤٥]
S=O	1261	1284	1275	١٣٥٠-١٢٥٠ [٤٥]
C-CL	1098	1155	1080	٨٥٠ [٤٥] [٤٦]

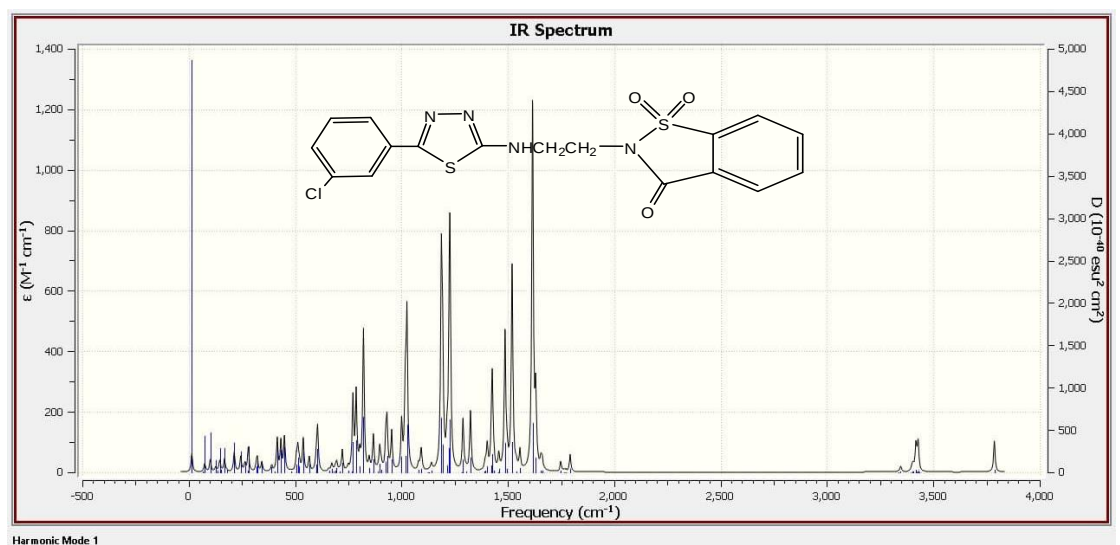
بناءً على ما تقدم من اختلاف الكتل لكل مجموعة لها فارق تردد اهتزازي بسيط وبزيادة (بروتون + نيترون) في الكتلة لأي ذرة وكان الفارق بسيطاً وبتغير ثابت قوة الاصرة وكما اسلفنا ان التداخل مابين الترددات الأساسية والحركية يتطلب مقارنة في التغيير وكذلك اخضاع الجزيء الى الاثارة او تسليط حزمة ضوئية معينة وفي اغلب الأحيان حزمة ليزر مرني او غير مرني ان تسليط الحزمة المرنية من الليزر ستعمل على إزاحة الكترونات الاصرة سواء كان SP² او SP³ او SS وهذه الالكترونات لها تردد يقع ضمن تردد او طاقة مما يؤدي الى الاستقطابية الاصرة وهذا بدوره سوف يغير في هيكلية المركب (تشوه او تماثل) ومن المعلوم ان الاهتزازات المتماثلة سوف لا تكون مبصرة من قبل اجهزت الـ IR.

٣-٣ طريقة حساب الطيف حاسوبياً

باستخدام البرنامج Gaussian تم الحصول على الترددات وبعض الخواص الفيزيائية للمركبين C1 و C2 كما في الشكل (٣,٣) والشكل (٣,٤)



الشكل (٣,٣) طيف IR المحسوب عبر برنامج Gaussian للمركب C1



الشكل (٤,٣) طيف IR المحسوب عبر برنامج Gaussian للمركب C2

٤-٣ : التوصيات :

- ١ . اظهرت النتائج هناك فروقات في الترددات المحسوبة نظريا مع تلك العملية نوصي باستمرار البحث في هذا المجال مع تغيير حالة المادة الى السائلة .
- ٢ . نوصي باستخدام مصادر اشارة خارجية كأن يكون استخدام جهاز ليزر بطول موجي في منطقة الـ UV - الأزرق بمدى (١٠^{-٢} am الى ١٠^{-٥}) لغرض اشارة أواصر الـ amida ، zal مجموعة الـ hiadia ، zal الامينية .
- ٣ . تركيز الامتصاصات الحركية واستخدامها في التحليل تحت تأثير مصدر الاشارة وهنا يجب ان يكون بطاقة من (١٠^٢ - ١٠ kcal/mol) .

المراجع

- [1] Moeker, J., Peat, T. S., Bornaghi, L. F., Vullo, D., Supuran, C. T., & Poulsen, S. A. (2014). "Cyclic secondary sulfonamides: unusually good inhibitors of cancer-related carbonic anhydrase enzymes". *Journal of medicinal chemistry*, 57(8), 3522-3531.
- [2] BaniHani, A., & Tahmassebi, J. F. (2019). "What Is the Cost of Soft Energy Drinks to Our Health and Economy?". In *Sports and Energy Drinks* (pp. 39-63). Woodhead Publishing.
- [3] Rangel, P. E. S. (2019). "Una nueva connotación del riesgo social: La administración como mecanismo tecnocientífico". *Entramado*, 15(1), 24-46.
- [4] Soler, O., & Barreto, J. O. M. (2019). "Community-level pharmaceutical interventions to reduce the risks of polypharmacy in the elderly: overview of systematic reviews and economic evaluations". *Frontiers in pharmacology*, 10, 302.
- [5] Luo, X., Arcot, J., Gill, T., Louie, J. C., & Rangan, A. (2019). "A review of food reformulation of baked products to reduce added sugar intake". *Trends in Food Science*

& Technology.

- [6] Mazen Jalil Habib. (2015). "Preparation of some new derivatives of saccharin". *Journal of Science of Mustansiriya*, 23 (4), 43-58.
- [7] Okaya, Y. (2010). "The crystal structure of saccharin o-sulfobenzoimide, $C_6H_4CO.NH.SO_2$, an artificial sweetening". *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(11), 2257-2263.
- [8] Ager, D. J., Pantaleone, D. P., Henderson, S. A., Katritzky, A. R., Prakash, I., & Walters, D. E. (2014). "Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners". *Angewandte chemie international edition*, 37(13-14), 1802-1817.
- [9] Mansourian, M., Mahnam, K., Rajabi, H. R., Roushani, M., & Doustimotlagh, A. H. (2019). "Exploring the binding mechanism of saccharin and sodium saccharin to promoter of human p53 gene theoretical and experimental methods". *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1- 17.
- [10] Bourne-Branchu, Y., Gosmini, C., & Danoun, G. (2019). "N-Boc-Amides in Cross-Coupling Reactions". *Chemistry—A European Journal*, 25(11), 2663- 2674.
- [11] Hettler, H. (2006). "Veresterungen mit pseudosaccharinchlorid. *Tetrahedron Letters*", 7(34), 4049-4056.
- [12] Micheel, F., & Lorenz, M. (2003). "Peptidsynthesen mit gemischte Anhydriden aus Aminosäuren und Saccharin". *Tetrahedron Letters*, 4(30), 2119-2122.
- [13] Khalafi-Nezhad, A., Zarea, A., Rad, M. S., Mokhtari, B., & Parhami, A. (2015). "Microwave-assisted Michael addition of some pyrimidine and purine nucleobases with α , β -unsaturated esters: A rapid entry into carboacyclic nucleoside synthesis". *Synthesis*, 2005(03), 419-424.
- [14] Zare, A., Hasaninejad, A., Khalafi-Nezhad, A., Zare, A. M., Parhami, A., & Nejabat, G. R. (2017). "A green solventless protocol for Michael addition of phthalimide and saccharin to acrylic acid esters in the presence of zinc oxide as a heterogeneous and reusable catalyst". *Arkivoc*, 2007(1), 58-69.

- [15] Csakai A., Smith C., Davis E., Martinko A., Coulup S. and Yin H., (2014). "Cyclic secondary sulfonamides: unusually good inhibitors of cancer-related carbonic anhydrase enzymes". *J. Med. Chem.*, 58, 2430-2460.
- [16] Aliyenne, A. O., Khiari, J. E., Kraïem, J., Kacem, Y., & Hassine, B. B. (2006). "Efficient access to chiral N-substituted saccharin analogues via the directed ortho-lithiation of 3-N-arylsulfonyloxazolidin-2-ones". *Tetrahedron letters*, 47(36), 6405-6408.
- [17] Nikolaev, V., Hennig, L., Sieler, J., Rodina, L., Schulze, B., & Nikolaev V. (2005). "Cyclic and acyclic sulfonimides in reactions with Rh (II)-ketocarbenoids: a new access to chemoselective O-functionalization of the imidic carbonyl groups". *Organic & biomolecular chemistry*, 3(22), 4108- 4116.
- [18] Cavicchioli, M., Leite, C. Q., Sato, D. N., & Massabni, A. C. (2007). "Synthesis, Characterization and Antimycobacterial Activity of Ag (I)-Aspartame, Ag (I)-Saccharin and Ag (I)-Cyclamate Complexes". *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 340(10), 538-542.
- [19] Joule, J. A., and Mills, K. (2012). "Heterocyclic chemistry at a glance". 2nd ed, John Wiley and Sons. USA, 354-357.
- [20] Mishra, G., Singh, A. K., and Jyoti, K. (2011). "Review article on 1,3,4- thiadiazole derivatives and its pharmacological activities". *International Journal of ChemTech Research*, 3(3), 1380-1393.
- [21] KAUR, G., & SINGH, R. (2014). Thiadiazole analogs as potential pharmacological agents: A brief review. *Int J Pharm Pharm Sci*, 6, 8.
- [22] Granadino-Roldan, J. M., Vukmirović, N., Fernandez-Gomez, M., & Wang, L. W. (2011). "The role of disorder on the electronic structure of conjugated polymers. The case of poly-2, 5-bis (phenylethynyl)-1, 3, 4- thiadiazole". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(32), 14500-14509.
- [23] Hu, Y., Li, C. Y., Wang, X. M., Yang, Y. H., & Zhu, H. L. (2014). "1, 3,4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry". *Chemical reviews*, 114(10), 5572-5610.
- [24] Noolvi, M. N., Patel, H. M., Singh, N., Gadad, A. K., Cameotra, S. S., & Badiger, A. (2011). "Synthesis and anticancer evaluation of novel 2- cyclopropylimidazo [2, 1-b][1, 3, 4]-thiadiazole derivatives". *European journal of medicinal chemistry*, 46(9),

4411-4418.

- [25] Yusuf, M., Khan, R. A., & Ahmed, B. (2008). "Syntheses and anti-depressant activity of 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives". *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(17), 8029-8034.
- [26] Valarmathy, J., Samueljoshua, L., Rathinavel, G., and Senthilkumar, L. (2010). "Synthesis of azetidinonyl substituted 1, 3, 4-thiadiazole-2-yl derivatives as antibacterial activity". *Der Pharma Chemica*, 2(2), 23-26.110
- [27] Samel, A. B., and Pai, N. R. (2010). "Synthesis of novel aryloxy propanoyl thiadiazoles as potential antihypertensive agents". *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(6), 1327-1330.
- [28] Gupta, J. K., Yadav, R. K., Dudhe, R., & Sharma, P. K. (2010). "Recent Advancements in the Synthesis and Pharmacological Evaluation of Substituted 1, 3,4-Thiadiazole Derivatives". *ChemInform*, 41(50), no-no.
- [29] Amir, M., Kumar, A., Ali, I., & Khan, S. A. (2009). "Synthesis of pharmaceutically important 1, 3, 4-thiadiazole and imidazolinone derivatives as antimicrobials".
- [30] Linganna, N., & LokanathaRai, K. M. (1998). "Transformation of 1, 3, 4-oxadiazoles to 1,3,4-thiadiazoles using thiourea". *Synthetic. Communications*.28(24), 4611-4617.
- [31] Kumar, K. A., Kumar, G. V., & Renuka, N. (2013). "Thiadiazoles: molecules of diverse applications—a review". *Int J Chem Tech Res*, 5(1), 239- 248.
- [32] Rabail Ujan ¹, Aamer Saeed ^{2,*}, Pervaiz Ali Channar ², Fayaz Ali Larik ², Qamar Abbas ³, Mohamed F. Alajmi ⁴, Hesham R. El-Seedi ⁵, Mahboob Ali Rind ¹, Mubashir Hassan ⁶, Hussain Raza ⁶ and Sung-Yum Seo ⁶. (2019). Drug- 1,3,4-Thiadiazole Conjugates as Novel Mixed-Type Inhibitors of Acetylcholinesterase: Synthesis, Molecular Docking, Pharmacokinetics, and ADMET Evaluation, *Molecules*, 24, 860.
- [33] Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Hammed, L. A., Al-Amiery, A. A., San, N. H., and Musa, A. Y. (2014). Inhibition of mild steel corrosion in Hydrochloric acid solution by new coumarin. *Materials (Basel)*. 7(6),4335– 4348.
- [34]. Raju, V. B. (2015). An electrochemical study of the inhibiting action of organic compounds on the corrosion behaviour of zinc based alloys.
- [35] . Galai, M., El Gouri, M., Dagdag, O., El Kacimi, Y., Elharfi, A., and

EbnTouhami, M. (2016). New hexa propylene glycol cyclotriphosphazene as efficient organic inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium. *J. Mater. Environ. Sci.* 7(5), 1562–1575.

- [36] . Abd-al-Jabbar, B. A., and Shihab, M . S. (2013). Preparation of some organic compounds contain Hetero-atoms as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media.
- [37] Taghavikish, M., Dutta, N., and Choudhury, N. (2017). Emerging Corrosion Inhibitors for Interfacial Coating. *Coatings.* 7(12), 217.
- [38] .Aziz, A. (2018). CO₂ Corrosion Inhibitor Assessment Using Various Measurement Techniques in oilfield..
- [39] . Peme ,T., Olasunkanmi, L. O., Bahadur, I., Adekunle, A. S., Kabanda, M. M. and Ebenso, E. E. (2015). Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: gravimetric, electrochemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions. *Molecules.* 20,16004-16029.
- [40] Shneshil, M. K., Razaq, W. A. A., Sattar, O. D. A., Mourad, S. H., Mohammed, M. K., & Khurshid, A. N. (2018). “Ultrasonic Synthesis And Antimicrobial activity of some Diazenyl-1,3,4-Thiadizole Derivatives”.*Research Journal of Pharmacy and Technology*,11(3), 1089-1091.
- [41] Zhang, X., Cai, Y., Teng, X., Nan, B., & Xu, S. (2019). “Application of polybenzimidazole as a panchromatic ultraviolet absorber in poly (vinyl chloride) film”. *Construction and Building Materials*, 194, 171-178.
- [42] MOOR
- [43] Fundamentals Of Molecular Specroscopy By C N Banwell .
- [44] Physical Chemistry By p.w Atkins
- [45] Lambert , Joseph B ; (1998), *Organic Structural Spectroscopy* , prentice Hall pp. 309-317 , ISBN 0-13-258690-8 .
- [46] A Simple Computer-Aded THREE –Dimensional Molecular Modeling for the Octan Rule Tinan Kang , Fu-An Kang J .Chem. Educ ., 2011 , 88 (4), p 420 doi : 10.1021/ed1001027 .

Conclusion

The mathematical equations were derived in the theoretical calculations and the special vibrational spectra of the active groups of the prepared compounds were deduced. We used specialized software to calculate the spectra of these prepared compounds. The FTIR spectra of the prepared compounds are identical to those obtained by computer with those obtained by computer for compound N-(2-[(5-(substituted phenyl))-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin C1,C2)) The results proved that the use of different techniques and here we used the traditional technique through the application of Hooke's equation and compared it with modern devices, the FTIR device, and we used the GU.V9 technique through which we were able to interpret the results we obtained in practice. Our study also proved that the effect of mass is a big difference from 30 to 33 for one group. The use of different techniques in interpreting the results has a significant impact on identifying and naming the compound produced as a result of the reaction or knowing the structure of the compound.



Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Education for Pure Sciences
Department of Chemistry



A Comparative study of IR active groups of 2-amino-5-(chlorine substituted phenyl)-1.3.4 thiadiazol Spectra : Assignments of some of them compared with those calcuated
A Thesis

Submitted to the Council of College of Education for Pure
Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Higher Diploma of Science in
Chemistry

By

Yass Khudair jassem

B.Sc. Chemistry, College of Education for Pure Science,
University of Diyala (20١٤)

Supervised by

AsstProf. Dr.

Ghalib Idris Attia

1443 A.H.

2021 A.D.

