

## الاهتزاز الاستطالي لمركب رباعي كلور الكربون في وسط كحولي

إيمان العوا<sup>(1)</sup> و فواز سيوف<sup>(2)</sup>

تاريخ الإيداع 2013/11/26

قبل للنشر في 2014/04/07

### الملخص

قيست في هذه الدراسة أطيف رامان لمحاليل مكونة من رباعي كلور الكربون والميتانول، ومن ثم حُللت الخطوط الطيفية لاهتزازات الاستطالة الخاصة برباعي كلور الكربون باستخدام برنامج Peak-Fit. وجدنا أنه يوجد اختلاف واضح في طريقة استجابة كل من اهتزازات الاستطالة المتناظرة  $n_1$  واهتزازات الاستطالة غير المتناظرة  $n_3$  لتغير التركيب البنوي للبيئة المحيطة والنتائج من إضافة جزيئات الميتانول المستقطبة، فقد بيّنت النتائج التي حصلنا عليها وجود اختلافات في كل من اتجاه انزياح الخطوط الطيفية وكذلك التأثيرات الحاصلة على عرض الخط الطيفي، فضلاً عن ذلك لاحظنا وجود تشابه في تابعة شدة الخطوط الطيفية لتركيز الميتانول لكلا نمطي الاهتزاز مع وجود حيود كبير عن الخطية في العلاقة بين الشدة والتركيز.

الكلمات المفتاحية: رامان، رباعي كلور الكربون، الميتانول، اهتزازات الاستطالة.

(1) طالبة ماجستير، (2) أستاذ، المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته، جامعة دمشق، سورية.

## The Stretched Vibrations of Carbon Tetrachloride in Alcoholic Environment

I. Alawa<sup>(1)</sup> and F. Saiouf<sup>(2)</sup>

Received 26/11/2013

Accepted 07/04/2014

### ABSTRACT

Raman spectra of Carbon Tetrachloride in Methanol solutions were measured. Spectral lines  $\nu_1$  (symmetric stretch vibrations),  $\nu_3$  (asymmetric stretch vibrations) of Carbon Tetrachloride were analyzed. The Raman spectra were fitted using Peak-Fit software applying a sum of Gaussian and Lorentzian components. Results indicate that, there is a clear difference in the behavior of peak position and width of the two type of vibrations with varying the structural composition of the surrounding environment due to varying of the methanol concentration. On the other hand we found that a similarity in the dependence of the intensity of spectral lines on the concentration of methanol, with a high degree of non-linearity.

**Keywords:** Raman, Carbon Tetrachloride, Methanol, Stretched vibrations.

---

<sup>(1)</sup>Master Student, <sup>(2)</sup>Prof., Higher Institute for Laser Research and Application (HLRA), Damascus University, Syria

## مقدمة

يعدُّ  $CCl_4$  محلاً غير قطبي، إذ إنه لا يبدي عزمًا ثنائي قطب دائماً، إن هذه الخاصية مهمة جداً في الدراسات الطيفية عندما يستخدم رباعي كلور الكربون  $CCL_4$  كمحل لبعض المواد القطبية مثل الميثانول والأستون [1-3] إذ يمكن دراسة التفاعلات بين جزيئات المادة المنحلة دون وجود تأثير قوي لجزيئات رباعي كلور الكربون التي تقوم بدور المحل.

حازت دراسة الخصائص الطيفية للمزيج ميثانول/ رباعي كلور الكربون على اهتمام العديد من المجموعات البحثية [1-7]، وكان الاهتمام ينصب على وضع تصور للبنية المكروية للمزيج والتغيرات التي تطرأ عليها نتيجة تغير التركيز. في مزيج الميثانول مع رباعي كلور الكربون حيث ترتبط جزيئات الميثانول مع بعضها بروابط هيدروجينية مشكلة سلاسل متفرعة في مجال التراكيز المرتفعة وحلقات مغلقة في مجال التراكيز المنخفضة [8]. يتزايد التأثير المتبادل بين جزيئات الميثانول وجزيئات  $CCl_4$  وصولاً إلى مفعول حجز المحل عند التراكيز العالية للميثانول حيث تحتجز جزيئات رباعي كلور الكربون في بئر كموني سببه جزيئات الميثانول. تشير بعض الدراسات إلى أن الوصول إلى مفعول حجز المحل قد يترافق مع تشكل روابط من النمط HO-Cl إلا أنه لا يوجد دليل بنيوي على حصول ذلك [8].

نهتم في هذه الدراسة بمقارنة التأثيرات الطيفية في اهتزازات الاستطالة المتناظرة وغير المتناظرة نتيجة إضافة جزيئات الميثانول، إن نتائج هذا البحث سوف تغني المعلومات المتوفرة عن التأثيرات المتبادلة بين الميثانول ورباعي كلور الكربون، خصوصاً أن مجمل الدراسات التي اهتمت بتقصي التركيب البنوي لهذا المزيج من خلال دراسة أطياف رامان لم تأخذ بالحسبان أطياف رباعي كلور الكربون، وإنما اهتمت فقط بأطياف الميثانول كونها المادة ذات الفاعلية الكيميائية في المزيج المدروس.

## الإجراءات العملية

حُضرت محاليل من مادتي  $CCl_4$  و  $CH_3OH$  بتركيز مختلفة لمادة الميثانول راوحت من 0 إلى 1 (v/v). أخذت أطياف رامان في درجة حرارة الغرفة باستخدام مطياف رامان نوع (Nicolet-6700/NXR-Raman) مزود بمنبع ليزر He-Ne وله قدرة فصل  $4cm^{-1}$ . وجرى تحليل ومواءمة الأطياف التي تم الحصول عليها باستخدام برنامج Peak-Fit باعتماد شكل اللقمة عبارة عن مزيج توزعي لورنتس (Lorentz) وغاوس (Gaussian).

## النتائج و المناقشة

يوضح الشكل التالي نموذجاً للأطياف التي حصلنا عليها وهو يخص العينة المحضرة عند التركيز  $C=0$  (v/v) بالميتانول.

نلاحظ أن الطيف يحتوي على:

القيمة  $\nu_1$  اهتزازات الاستطالة المتناظرة عند  $459\text{cm}^{-1}$  (Symmetric Stretch).

القيمة  $\nu_2$  اهتزازات التشوه المتناظرة عند  $218\text{cm}^{-1}$  (Scissoring Vibration).

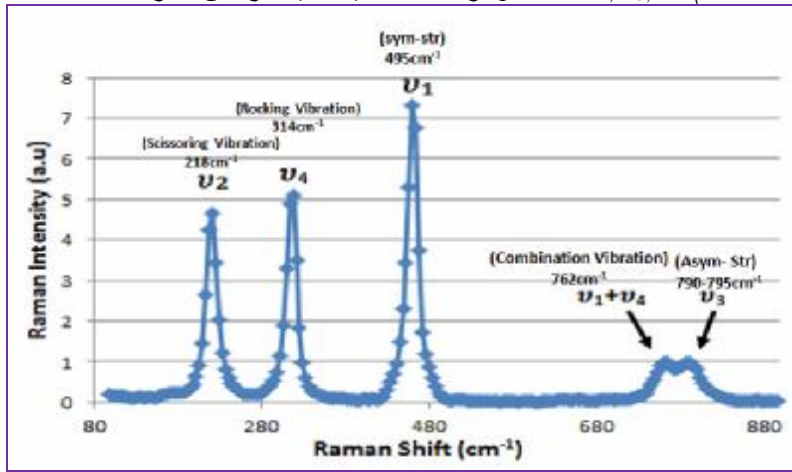
القيمة  $\nu_3$  اهتزازات الاستطالة غير المتناظرة عند  $790-795\text{cm}^{-1}$  (Asymmetric Stretch).

القيمة  $\nu_4$  اهتزازات التشوه غير المتناظرة عند  $314\text{cm}^{-1}$  (Rocking Vibration).

القيمة  $\nu_{1+4}$  عند  $762\text{cm}^{-1}$  (Combination Vibration) التي تمثل تراكب التواترين

$\nu_1$  و  $\nu_4$ .

إذ تمثل القمم  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  التواترات الأساسية لطيف رامان للمركب  $\text{CCl}_4$ .



الشكل (1) طيف رامان للعينة المحضرة عند التركيز  $C=0$  (v/v) للميتانول.

يحتوي الطيف على العديد من القمم الثانوية ضعيفة الشدة التي لن تتعرض لها لأنها سوف تتداخل مع القمم الخاصة بالميتانول.

حللت القمتان  $\nu_1$  و  $\nu_3$  باستخدام برنامج Peak-Fit، وجرت المواعمة باستخدام مزيج من شكلي توزع غوص (Gaus) ولورنتس (Lorentz).

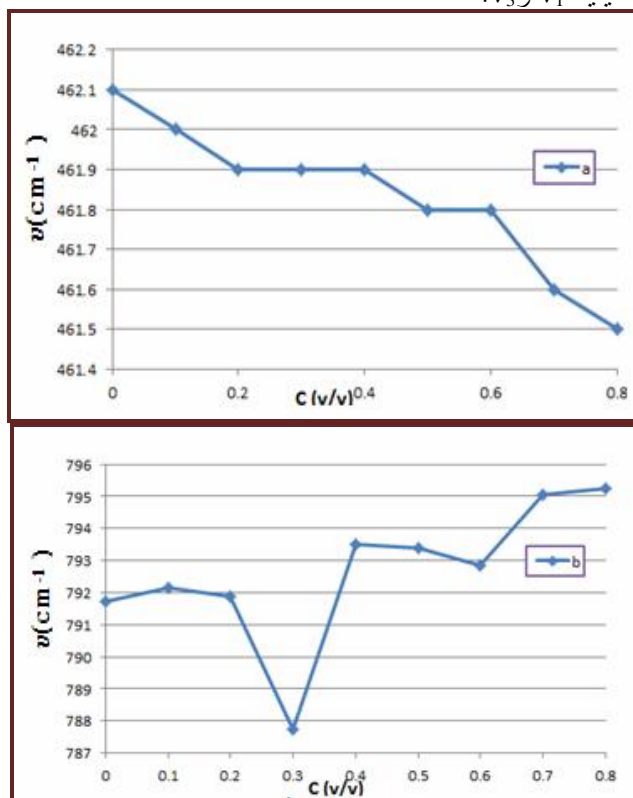
يحتوي الجدول (1) على المميزات الطيفية للقممتين  $\nu_1$  و  $\nu_3$  (الموقع والشدة والعرض الطيفي) من أجل التراكيز المستخدمة جميعها.

الجدول (1)

القيمة $\nu_3$			القيمة $\nu_1$			تركيز الميثانول (v/v)
الشدة (Intensity) I(a.u)	العرض الطيفي (Bandwidth) $\omega(\text{cm}^{-1})$	الموقع (Location) $\nu(\text{cm}^{-1})$	الشدة (Intensity) I(a.u)	العرض الطيفي (Bandwidth) $\omega(\text{cm}^{-1})$	الموقع (Location) $\nu(\text{cm}^{-1})$	
38.931	31.735	791.734	163.344	15.372	462.100	0
37.494	30.772	792.145	149.859	15.322	462.050	0.1
33.890	31.261	791.894	131.765	15.290	461.901	0.2
5.622	30.46	787.739	38.083	15.300	461.900	0.3
8.481	29.224	793.516	34.838	15.400	461.920	0.4
6.992	29.823	793.373	37.519	15.453	461.800	0.5
8.741	26.380	792.846	38.914	15.494	461.810	0.6
5.001	26.869	795.045	28.795	15.742	461.603	0.7
3.195	28.051	795.255	13.904	16.214	461.504	0.8

يوضح الشكل (2) المنحنيات البيانية لتغيرات الموقع بدلالة تركيز الميثانول للخطوط الطيفية  $\nu_1$  و  $\nu_3$ .

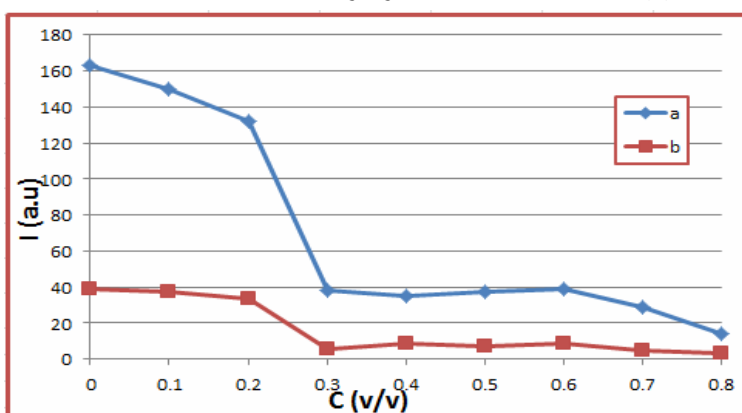
الشكل (2)  
تحولات الموقع بدلالة تركيز الميثانول  
 $n_1$  الخط الطيفي  
 $n_2$  الخط الطيفي



بالنسبة إلى اهتزازات الاستطالة المتناظرة (المنحنى a) نلاحظ أن زيادة التركيز تؤدي إلى حدوث انزياح باتجاه الأعداد الموجية المنخفضة، ويظهر هذا السلوك بشكل واضح ابتداءً من التركيز  $C=0.4(v/v)$ ، ويزداد معدل التغير من أجل التراكيز المرتفعة؛ مما يشير إلى تعرض الرابطة C-Cl إلى قوى جاذبة يزداد تأثيرها مع ازدياد تركيز الميثانول.

بالنسبة إلى روابط الاهتزاز غير المتناظرة (المنحنى b) نلاحظ وجود نمطين من التحولات، فمن أجل التراكيز المنخفضة (أقل من  $C=0.3v/v$ ) يحدث انزياح للخط الطيفي باتجاه الأعداد الموجية المنخفضة. مع الاستمرار في زيادة تركيز الميثانول تتغير جهة الانزياح لتصبح باتجاه الأعداد الموجية المرتفعة. يدل هذا السلوك على ارتباط جهة الانزياح بالتركيب البنوي، ففي مجال التراكيز المنخفضة تكون البنى الحلقية لجزيئات الميثانول هي السائدة؛ مما يؤدي إلى نشوء توزع محدد لجزيئات رباعي كلور الكربون يتوافق مع هذه البنى، وعند زيادة التركيز فوق حد معين يزداد حجم الحلقات وتتحول إلى سلاسل متفرعة تفرس بدورها توزعا فراغيا جديدا لجزيئات رباعي كلور الكربون نتيجة تغير التركيب البنوي للبيئة المحيطة بالرابطة C-Cl.

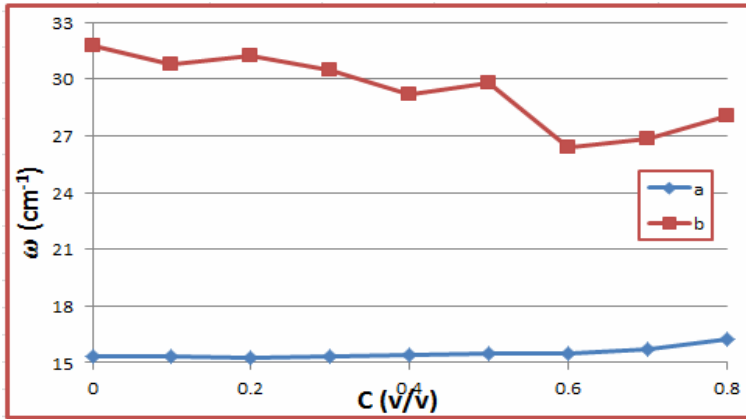
يبين الشكل (3) تحولات الشدة بدلالة التركيز للخطين الطيفيين  $v_1$  و  $v_3$ .



الشكل (3) تحولات الشدة بدلالة تركيز الميثانول: (a) الخط الطيفي  $n_1$  (b) الخط الطيفي  $n_3$

نلاحظ تشابهاً في السلوك لكلا المنحنيين، إذ تسعى الشدة للتناقص مع ازدياد تركيز الميثانول، كما نلاحظ حدوث انخفاض حاد في الشدة عند الانتقال للتركيز  $(C=0.3 v/v)$ . بالنظر إلى المنحنيات في الشكل (3) يتضح أنه لا توجد خطية في العلاقة بين الشدة والتركيز. ويمكن إرجاع ذلك إلى التأثيرات المتبادلة بين جزيئات رباعي كلور الكربون وجزيئات الميثانول التي تؤثر في احتمالية حدوث الانتقالات الطاقية التي تظهر على شكل انخفاض في شدة الخط الطيفي يضاف إلى انخفاض الشدة الناتج عن تناقص تركيز جزيئات رباعي كلور الكربون.

يبين الشكل (4) تحولات العرض الطيفي بدلالة تركيز الميثانول للخطين الطيفيين  $\nu_3$  و  $\nu_1$ .



الشكل (4) المنحنيات البيانية لتحولات عرض الخط الطيفي بدلالة التركيز لـ:  
(a) الخط الطيفي  $\nu_1$  (b) الخط الطيفي  $\nu_3$ .

نلاحظ عدم وجود أي تغير مهم في عرض الخط الطيفي لكلا الخطين؛ وذلك في مجال التراكيز المنخفضة والمتوسطة. أما عند الانتقال إلى التراكيز المرتفعة فتحدث تغيرات طفيفة إذ يزداد العرض الطيفي للخط  $\nu_1$  ويتناقص العرض الطيفي للخط  $\nu_3$  مما يدل على أن علاقة عرض الخط الطيفي مع التركيز تتعلق بطبيعة اهتزاز الرابطة الكيميائية.

### الخاتمة

شمل هذا البحث نتائج تحليل أطياف رامان لاهتزازات الاستطالة المتناظرة وغير المتناظرة للروابط C-Cl في مركب رباعي كلور الكربون الممزوج بنسب مختلفة مع مركب الميثانول. دلت النتائج التي حصلنا عليها على أن طبيعة القوى المؤثرة في اهتزازات الاستطالة المتناظرة لا تتأثر بتركيز الميثانول ولا بتغير تشكيلاته البنوية بعكس اهتزازات الاستطالة غير المتناظرة التي دلت الدراسة على ارتباط نوع القوى المؤثرة فيها بتركيز الميثانول. فضلاً عن ذلك بينت الدراسة تماثل تأثير تغير التركيب البنوي للمحلول في منحنيات الشدة لكلا نمطي الاهتزاز مع وجود درجة عالية من اللاخطية في العلاقة بين شدة الخط الطيفي والتركيز. فضلاً عما سبق رُصدت تأثيرات متعاكسة للتراكيز المرتفعة للميثانول في عرض الخط الطيفي لنمطي الاهتزاز.

### شكر وتقدير

نتوجه بالشكر للدكتور عبد الوهاب علاف في هيئة الطاقة الذرية لمساعدته في تسجيل الأطياف، وللدكتور كمال كايد في المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته على مساعدته في تحليل الأطياف.

## REFERENCES

- [1]Giorgini, M. Musso, M. and Torii, H., 2005. Concentration-dependent frequency shifts and Raman spectroscopic noncoincidence effect of the C=O stretching mode in dipolar mixtures of acetone/dimethy sulfoxide, *Journal of Physical Chemistry*, A.109, pp.5846-5854.
- [2]Levinger, N. Davis, P. and Fayer, M., 2001. The Raman non-Coincidence Effect of the S=O Stretching Mode of Liquid DMSO in CCl<sub>4</sub>, *Journal of Chemical Physics*, A.115, pp.20-22.
- [3]Costa, N. Saija, F. Muna`o, G. and Caccamo, C., 2007. Molecular Dynamics of Methanol and Carbon Tetrachloride Mixtures, *Proceedings of the Symposium Grid Open Days at the University of Palermo*, ISBN: 978-88-95892-00-9, 141p.
- [4] Musso, M. Torii, H. Ottaviani, P. Asenbaum, A. and Giorgini, M., 2002. The Raman non-Coincidence Effect of the S=O Stretching Mode of Liquid DMSO in CCl<sub>4</sub>, *J.Phys. Chem*, A.106, pp.10152.
- [5] Gomti Devi, Th. Kumar, K., 2005. Anisotropy Shift and Raman Bandwidth Studies in Carbonyl Containing Molecule o-chlorobenz aldehyde: Role of repulsive forces, *Spectrochimica Acta*, A.62, pp.972–979.
- [6] Kayed, k. Alawa, I. Saiof, F., 2013. The Combination of the Frequencies  $\nu_1$  and  $\nu_4$  in Raman Spectra of CCl<sub>4</sub>, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.5, No.5, pp 2672-2677.
- [7] Kayed, K., 2014. Influence of Dilution with Methanol on Fermi's Resonance in CCl<sub>4</sub> Vibrational Spectra, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.6, No.1, pp 521-526.
- [8] Marcus, Y., 1977. *Introduction to Liquid State Chemistry*, Wiley New York, 357p.