طيف الامتصاص في المجال تحت الأحمرInfra Red Spectrum

يعد طيف الامتصاص في المجال تحت الأحمر, من الدراسات الهامة التي تقدم معلومات دقيقة حول بنية عدد كبير من المركبات. فلهذا الطيف أهمية خاصة من أجل تعيين هوية الكثير من المواد في المجال الصيدلاني.

يتناسب هذا الطيف مع الإشعاعات الكهرطيسية التي تلي المجال المرئي ومن أجل الحصول على هذا الطيف, تكون طاقة التحريض ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع طيف المرئي وفوق البنفسجي, وغير كافية لحدوث الانتقالات الالكترونية , و إن الحزم الامتصاصية التي تظهر في هذا المجال, تظهر نتيجة التغيرات الطارئة على الحركات الاهتزازية المشكلة للجزيئة وكذلك على الحركة الدورانية.

- تكون الأطوال الموجية في مجال المرئي وال UV من مرتبة النانومترات بينما تكون في ال IR من مرتبة الميكرومترات لأن الأطوال الموجية في مجال تحت الأحمر أعلى من سابقاتها في المجال المرئي وفوق البنفسجي. لذا يقاس في مطيافية تحت الأحمر العدد الموجي بدلاً من الطول الموجي.

- العدد الموجي Wavenumberيمثل عدد الأمواج في واحدة الطول ويقاس بعدد الأمواج لكل سنتيميتر cm^{-1}
- تقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسة:
- الأشعة تحت الحمراء القريبة Near Infra red (NIR) وتتراوح بين 4000-12500 cm^{-1}
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid IR وتتراوح بين 200-4000 cm^{-1}
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR (FIR) وتتراوح بين 10-200 cm^{-1}

- إن طيف الامتصاص للطاقة الدورانية يظهر في منطقة تحت الأحمر البعيدة , وهو عبارة عن طيف مميز غير أن الحصول عليه يكون صعباً (يفيد في تعيين المسافة بين الروابط)

أما طيف الامتصاص للطاقة الاهتزازية فهو يظهر في المجال القريب والمتوسط لتحت الأحمر في المجال 200-5000 cm^{-1}. أما الحزم الامتصاصية التي تظهر ضمن المنطقة 675 – 1250 cm^{-1} , فهي بشكل عام ترتبط بتغيرات معقدة للطاقة الاهتزازية والدورانية للجزيئة المدروسة, وهي تعطي حزم امتصاصية خاصة بكل مركب, حتى أنه يطلق عليها منطقة (بصمة الإصبع) .

- إن الجزيئات القادرة على إعطاء طيف في هذا المجال هي تلك التي يحدث ضمنها عزم كهربائي ثنائي القطب وهذا لدى الجزيئات غير المتناظرة والجزيئات غير المتماثلة التي يكون فيها مركز الشحنات الموجبة والسالبة متمايزاً أو التي تسبب فيها الاهتزازة الحاصلة حالة عدم تناظر. أما الجزيئات التي تحتوي على ذرات متماثلة فإنها غير قادرة على الامتصاص في مجال الأشعة تحت الأحمر ومنها جزيئات Cl_2, N_2,O_2, H_2
- إن الجزيئات المختلفة بكتلتها وقوة روابطها, توافق ترددات اهتزاز مختلفة

وبالتالي حزم امتصاص مختلفة ومميزة لكل جزئ موزعة على سلم الطيف في المجال تحت الأحمر

- إن الجزيئات ثنائية الذرة غير المتماثلة تعطي عادة حزمة طيفية واحدة, بينما الجزيئات عديدة الذرات يمكن أن تعطي عدة حزم طيفية.

- **الاهتزازات الطبيعية:**

- يمكن عد الجزيئة وحدة مؤلفة من ذرات تهتز الواحدة منها بالنسبة للأخرى وكأنها مجموعة من الكتل المتصلة ببعضها بوساطة نوابض. وإن حركات الاهتزاز الناتجة ليست عشوائية. ويطلق عليها عادة اسم (الاهتزازات الطبيعية) وهي تتميز بعدة صفات أهمها أن عددها يكون محدوداً نسبياً ويحسب اعتماداً على مفهوم درجات الحرية.

- **درجات الحرية:**

- تملك الذرة 3 درجات حرية تحدد موقعها بالنسبة للأبعاد الثلاثة للفراغ. في حالة جزيئة تتألف من n ذرة, يكون لها 3 n درجة حرية.

تكون درجات الحرية مؤلفة بالواقع من مجموع 3 أنواع من الحركات:

- الحركة الانتقالية لمركز ثقل الجزيئة التي تكون وفق الجهات الثلاث للفراغ إذن هناك 3 درجات حرية انتقالية.
- الحركة الدورانية للجزيئة حول المحاور الثلاثة المتعامدة والمارة بمركز ثقل الجزيئة وهنا يجب تمييز حالتين: حالة الجزيئات الخطية وغير الخطية.
- فالجزيئات الخطية لايكون لها سوى محورين للدوران لأن الجزيئة تكون ممتدة على طول المحور الثالث وبالتالي دورانه حوله لايؤدي إلى تغيير في الاتجاه. فيكون لهذه الجزيئات درجتا حرية دورانية فقط
- يبقى إذن للحركة الاهتزازية للجزيئة:

بالنسبة للجزيئات الخطية $3n-5$ مثلاً CO_2 $(3^{x}3)- 5 = 4$

بالنسبة للجزيئات اللاخطية $3n - 6$ مثلاً H_2O $(3 \times 3) - 6 = 3$

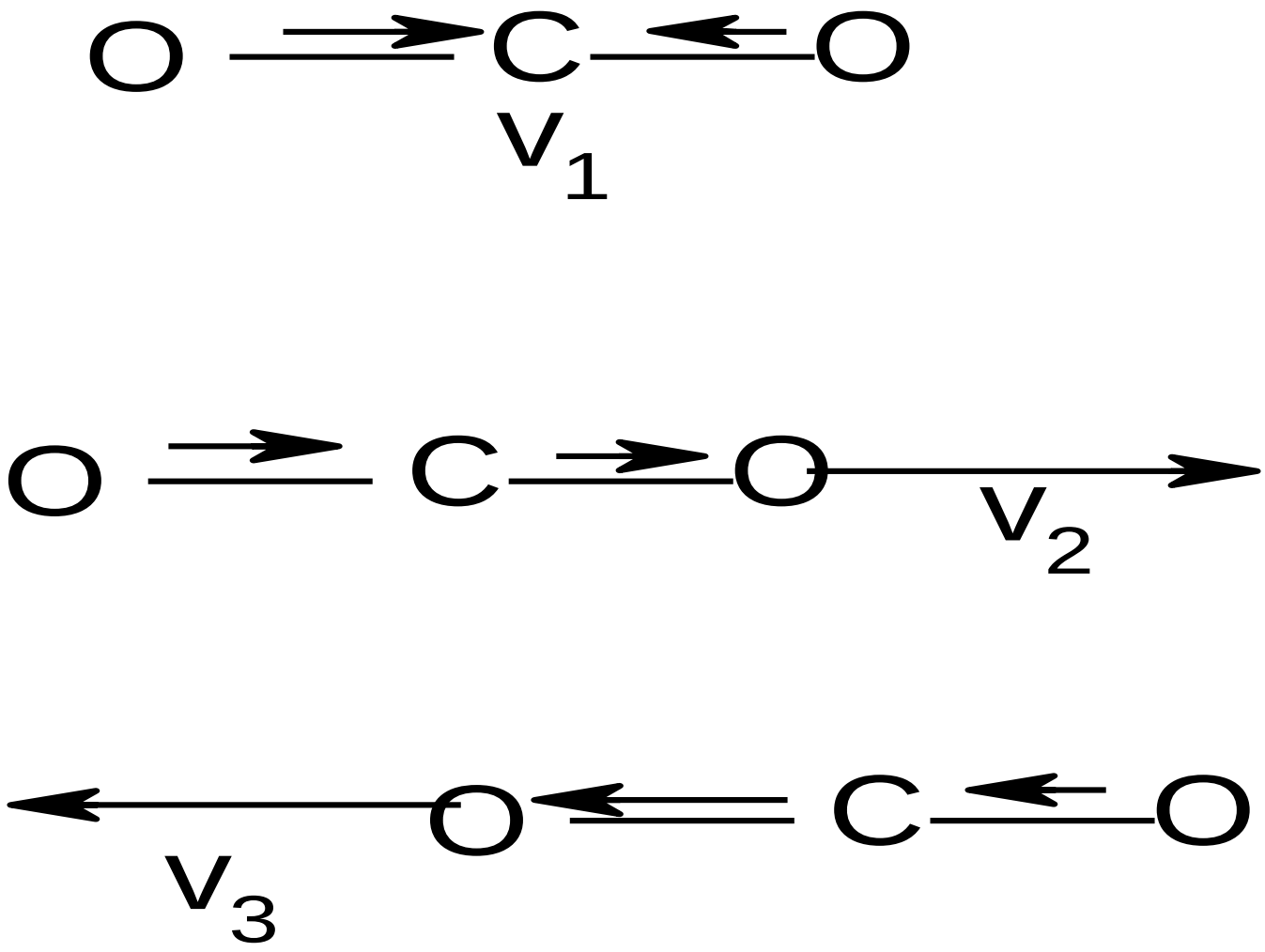
إن درجات الحرية في الواقع تحدد لنا عدد الاهتزازات النظرية الممكنة التي تعطيها الجزيئة المدروسة. لكن هذه الاهتزازات أو بعضها يمكن أن تكون متناظرة مع مركز تناظر الجزيئة وبالتالي تكون غير فعالة في مجال تحت الأحمر, وطبعاً الفعالة منها هي تلك التي تكون غير متناظرة مع أحد عناصر تناظر الجزيئة على الأقل إن لم يكن كلها. من جهة أخرى كي نستطيع كشف هذه الاهتزازات يجب أن تكون شدتها كافية وتقع ضمن المجال المدروس.

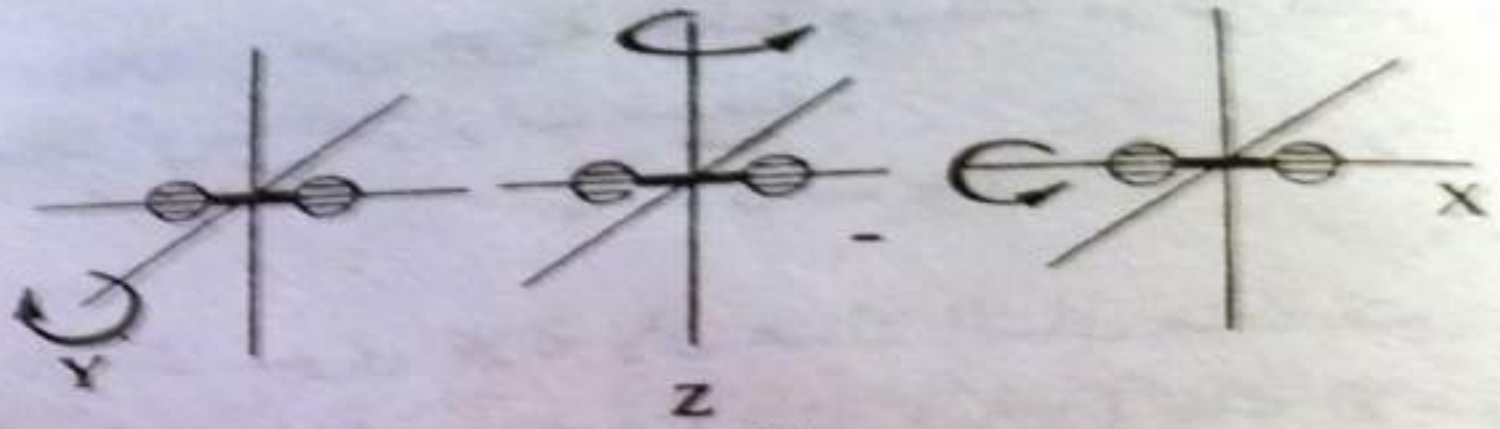
لنأخذ مثلاً حالة الجزيئة CO_2 هي جزيئة خطية تملك مركز تناظر من تطبيق العلاقة المناسبة نجد أن هناك أربعة اهتزازات طبيعية

$$3n - 5 = 4$$

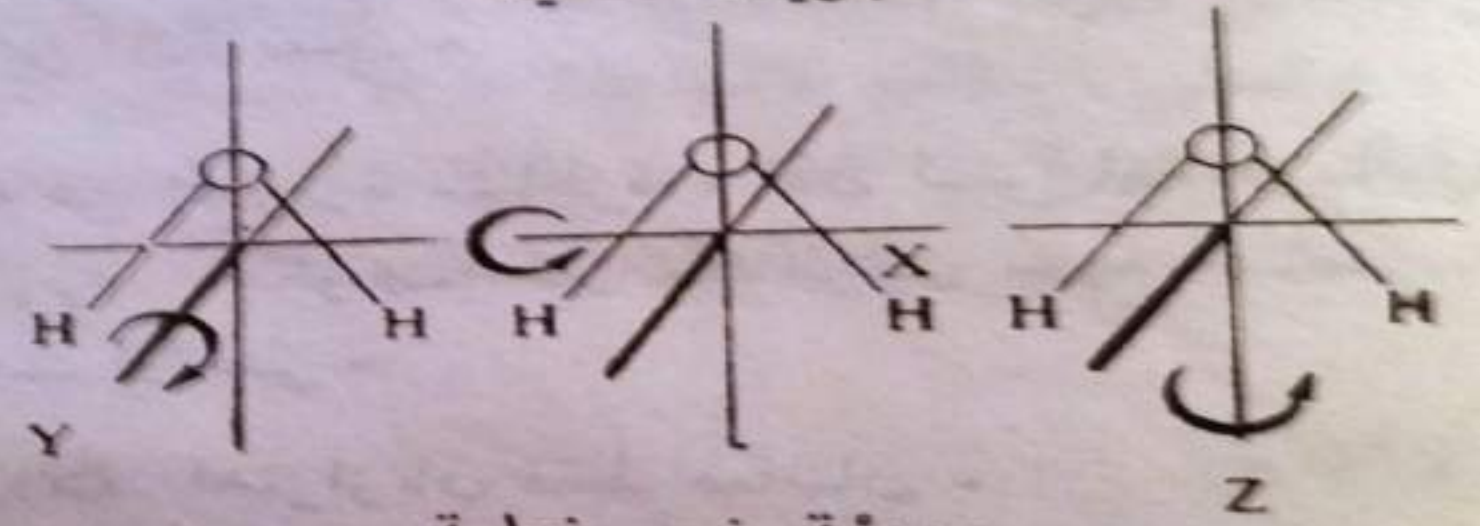
ولكن نلاحظ أن هناك اثنتان متطابقتان (أي أن لهما التردد نفسه فتبدوان كاهتزازة واحدة

من الشكل يتضح أن ν_1 عبارة عن اهتزازة متناظرة إذن ليس لها حزمة في تحت الأحمر. أما الاهتزازتان ν_2 , ν_3 فكونهما غير متناظرتين مع عناصر تناظر الجزيئة فهما فعالتان في مجال تحت الأحمر . وهكذا فل CO_2 اهتزازتان فقط فعالتان.


O
C
O
v_1
O
C
O
v_2
O
C
O
v_3



جزيئة خطية



جزيئة غير خطية

موقع الحزم الامتصاصية:

هناك عاملان يحددان مكان توضع الحزم على سلم الطيف حيث نحسب عن طريقهما طاقة الاهتزاز. هذان العاملان هما:

آ- ثابتة القوة K المتعلقة بالرباط الكائن بين الذرات المهتزة.

ب- الكتلة المختزلة μ لمجموع الذرات الداخلة في تركيب الجزيئة.

مثلاً: بالنسبة لجزيئة مكونة من ذرتين كتلتهما m_1 ,m_2 يكون لدينا:

$$E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

حيث:

E الطاقة

h ثابتة بلانك وتساوي 6.62×10^{-34} جول.ثا.جزئ$^{-1}$

وهكذا فالجزيئات المختلفة بكتلها وبقوة رباط ذراتها تعطي اهتزازات ذات تردد مختلف وتعطي بالتالي حزماً امتصاصية خاصة بها متوزعة على سلم الطيف في مجال تحت الأحمر. وتعطى النتائج عادة بدلالة الامتصاص الذي يمثل محور العينات, وعدد الموجات مقدراً ب cm^{-1} على محور السينات السفلي وطول الموجة على محور السينات العلوي مقدراً عادة بالميكرون

ملاحظة : الميكرون = 10^{-3}مم = 10^{-6} م

أنماط الاهتزازات:

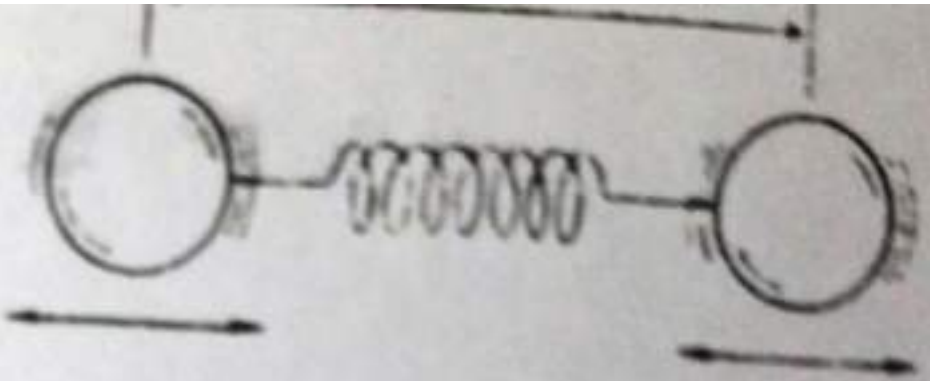
يمكن تمييز نوعين من الاهتزازات:

1- اهتزازات الامتطاط أو التكافؤ stretching vibrations

2- اهتزازات الانحناء أو الانحراف bending vibrations

1- اهتزازات الامتطاط: تهتز الذرات في هذا النوع بالنسبة لبعضها البعض على طول خط الامتطاط أو التكافؤ وكأنها تتقارب وتتباعد عن بعضها دون أن تغير من زاوية التكافؤ وكأنها متصلة ببعضها البعض بوساطة نابض. وهذه الاهتزازات لاتتأثر بمحيط الذرات ويمكن أن تكون متناظرة أو غير متناظرة.

تعطي هذا النوع من الاهتزازات أربع أنواع رئيسة من الروابط



الشكل رقم (٤٠)

يوضح اهتزازات الامتطاط

symétrique

asymétrique

تعطي هذا النوع من الاهتزازات أربع أنواع رئيسة من الروابط

أ- روابط هيدروجينية بسيطة: يمكن أن تكون كربون- هيدروجين C- H أو آزوت -هيدروجين N – H أو أوكسجين –هيدروجين O – H.

ب- روابط غير هيدروجينية بسيطة مثل:

C-C C- O

ج- روابط مضاعفة: تخص بشكل أساسي الوظائف التالية:

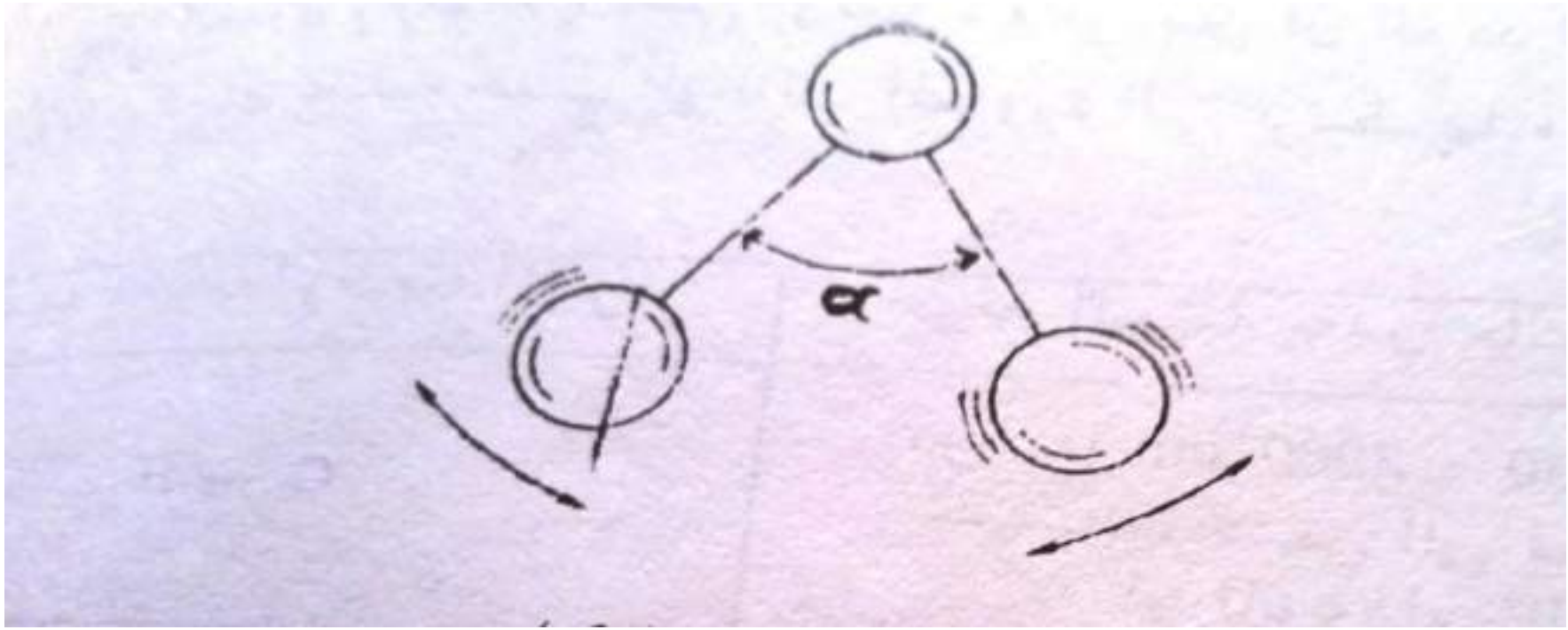
C=C C=O C=S C=N

د- روابط ثلاثية: مثل

C≡N C≡ C

2- اهتزازات الانحناء Bending Vibrations

تهتز الذرات في هذا النوع من الاهتزازات بشكل عمودي على محور الترابط. حيث تنتقل الذرات بشكل متناوب مسببة تغيراً في زاوية الترابط. هذا النوع يكون أكثر تأثراً بالمحيط من النوع الأول

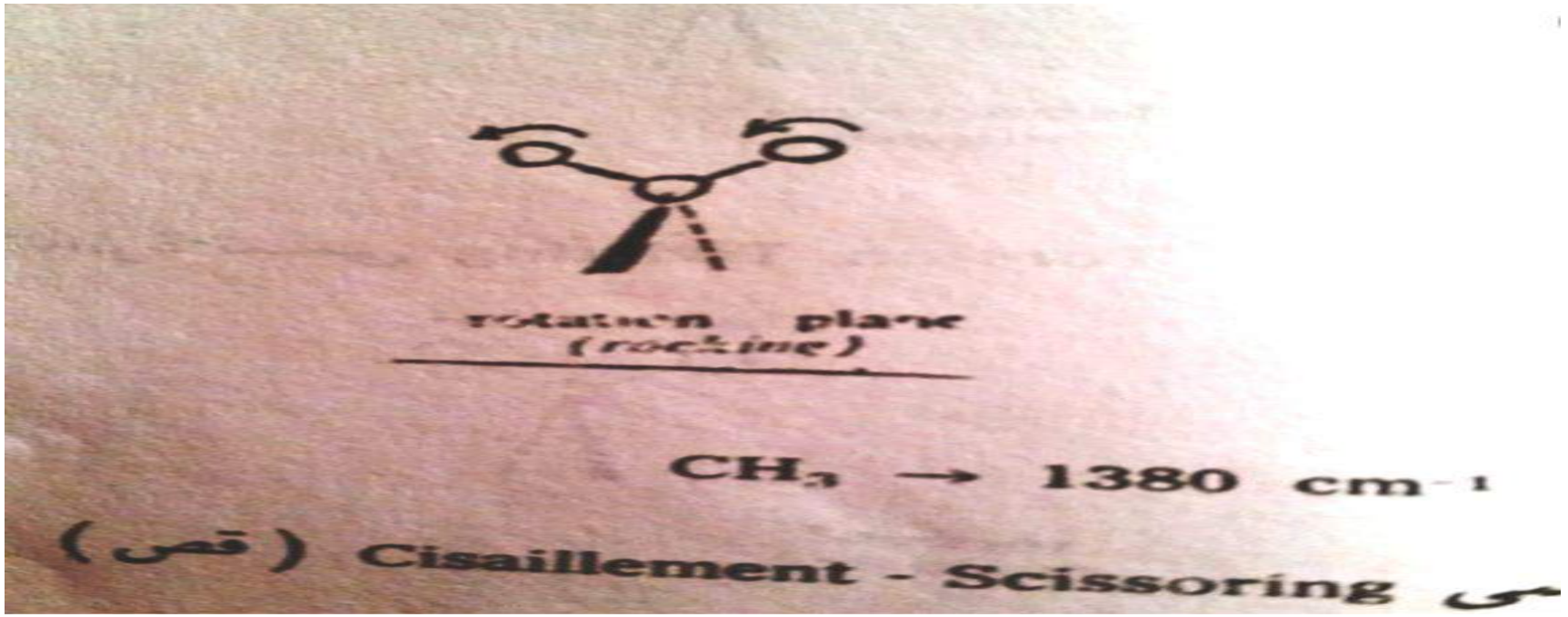


هذه الاهتزازات يمكن أن تكون في المستوي نفسه الذي يوجد فيه الرباط أو خارج المستوي (عمودياً عليه) ويمكن أن تكون متناظرة أو غير متناظرة.

يبين الجدول التالي عدد من الوظائف التي تعطي اهتزازات الانحناء

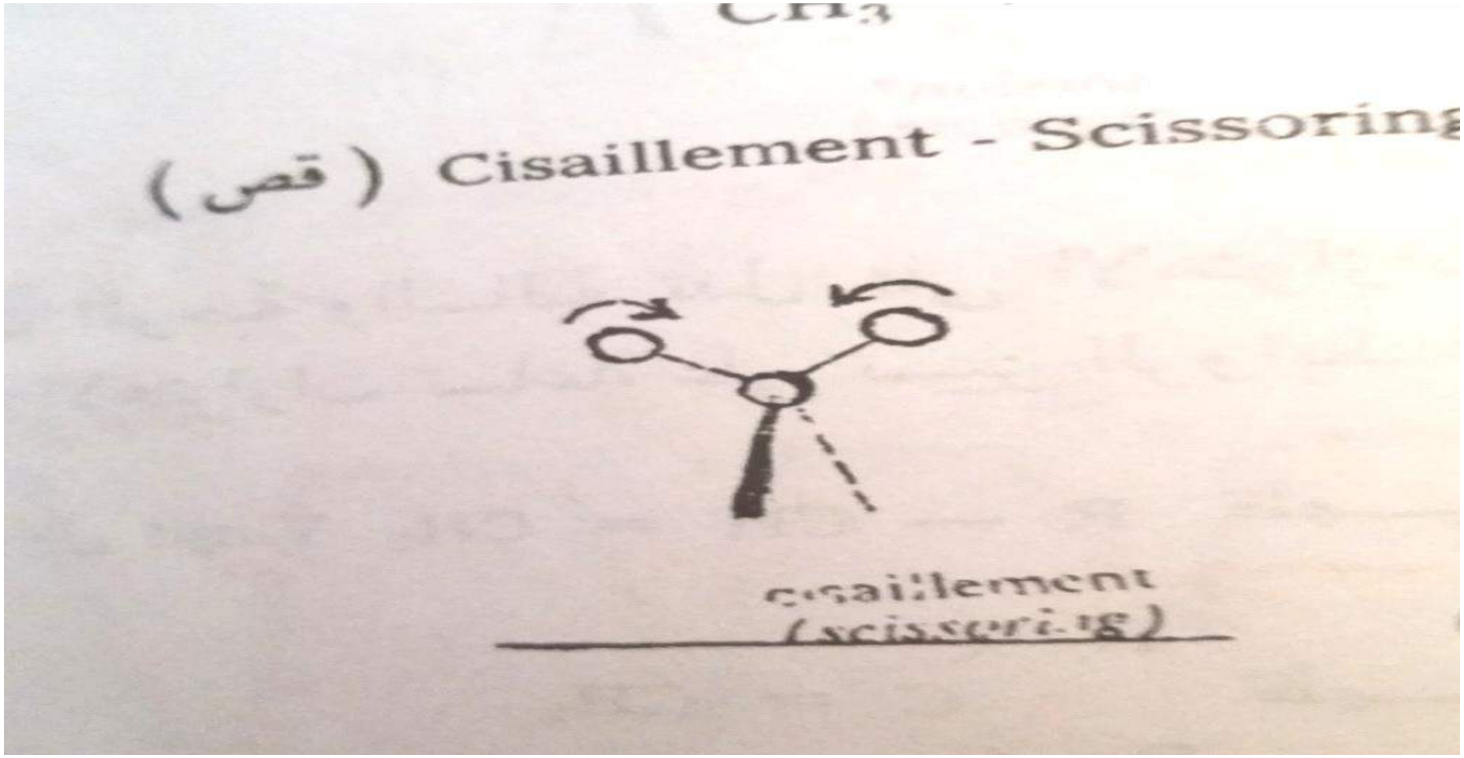
طبيعة المجموعة الوظيفية	موقع الحزمة الامتصاصية سم$^{-1}$
$\diagdown$ C= CH_2 $\diagup$	890 cm^{-1}
—CH = CH_2	990 , 910
— CH = CH— (cis)	690
— CH = CH— (trans)	965
— CH = C — |	بين 790 - 840

- إن الاهتزازات التي تعود إلى اهتزازات الانحناء تأخذ أشكالاً متعددة يمكن ذكرها وتمثيلها على الشكل التالي:
- عندما تكون في المستوي نفسه تكون غير متناظرة تسمى Rocking (هزاز)



- مثلاً: $CH_3 \longrightarrow 1380\ cm^{-1}$

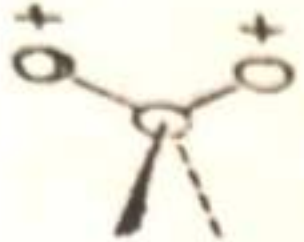
أو متناظرة تسمى (اهتزازات القص) Scissoring



$CH_3 \longrightarrow 1460\ cm^{-1}$

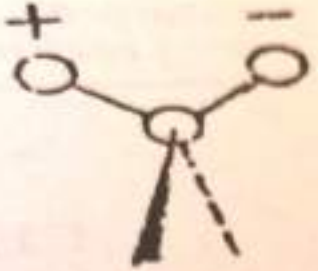
- كما يمكن أن تكون خارج المستوى وتكون كذلك متناظرة Wagging أو غير متناظرة (اهتزازات الفتل) Twisting

Balancement - Wagging متناظرة تسمى



balancement*
(wagging)

أو غير متناظرة تسمى **Torsion Twisting** (فتل)

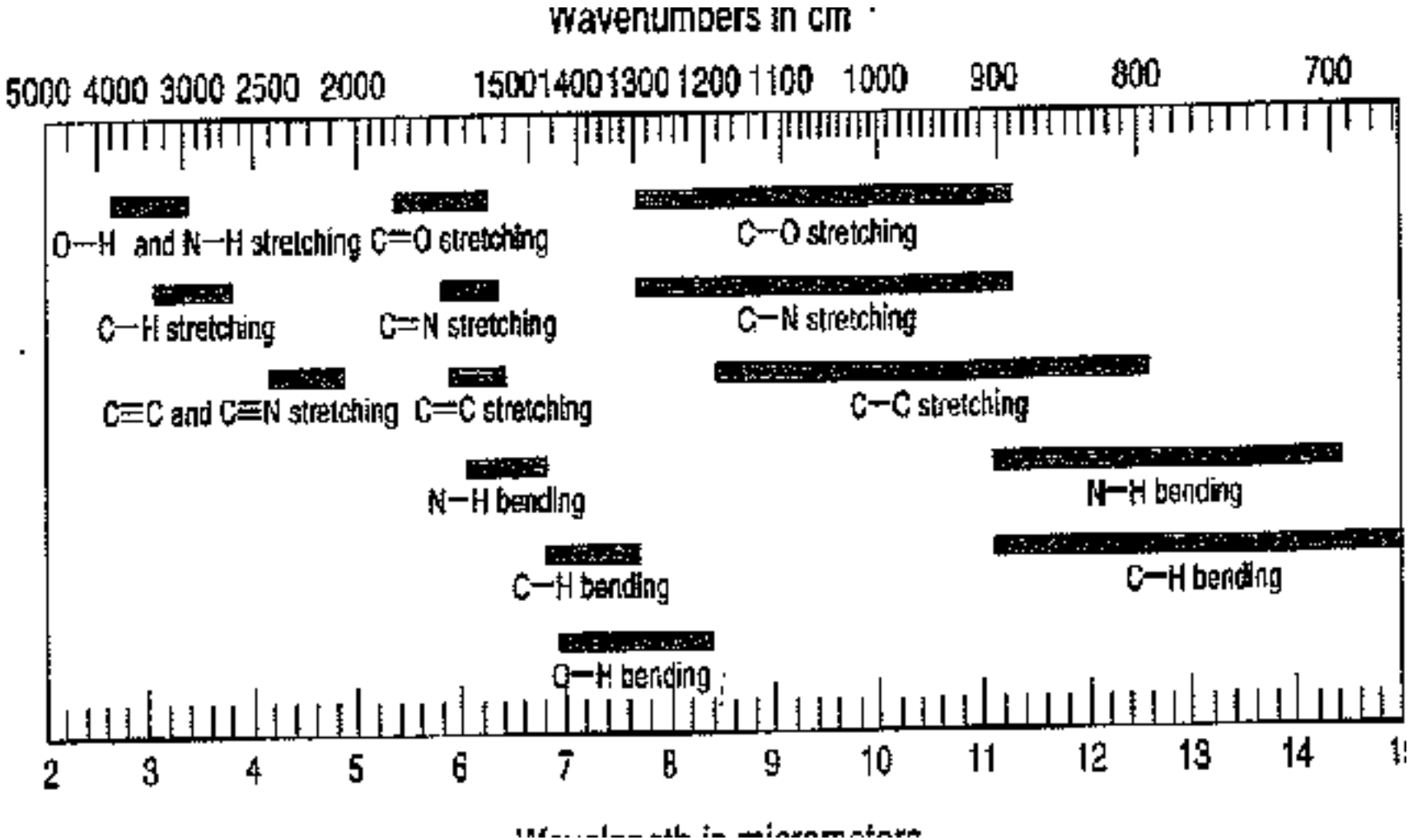


torsion*
(twisting)

هناك جداول خاصة تعطي تردد كل نوع من أنواع الاهتزازات التي ذكرت بالنسبة للوظائف القادرة على إعطاء طيف في مجال تحت الأحمر يمكن الرجوع إليها عند تفسير الأطياف الناتجة.

عدد الموجات cm^{-1}	المجموعة الوظيفية	عدد الموجات cm^{-1}	المجموعة الوظيفية
1660	C = N	3400	NH
1650	C = C	3600	OH حرة
2250	C = N	3200- 3500	OH مرتبطة
2120	C = C	3000	CH
1100	C - N	1710	C = O
1120	C - O	1650	C = S

Types of Molecular Vibrations in IR Spectroscopy.mp4


Wavenumbers in cm⁻¹
5000 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700
O—H and N—H stretching
C—H stretching
C≡C and C≡N stretching
C=O stretching
C=N stretching
C=C stretching
N—H bending
C—H bending
O—H bending
C—O stretching
C—N stretching
C—C stretching
N—H bending
C—H bending
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Wavelength in micrometers

عند تحليل طيف ما يجب الأخذ بعين الاعتبار, أن كل جذر من الجذور الوظائفية المذكورة في الجدول والذي يعطي حزمة امتصاصية في منطقة ما, يمكن أن يكون مرتبطاً بمجموعة وظائفية معينة والتي تظهر بفروقات بسيطة أحياناً وبشدة متفاوتة. مثلاً الجذر C = O يمكن أن يكون ألدهيد أو خلون أو حمض عضوي أو إستر يمكن أن نحدد ذلك عن طريق مناقشة الطيف الحاصل في كل المناطق:

نبحث في منطقة ظهور C - H فإذا كان هناك لدينا امتصاص نقول إن هناك ألدهيد وإذا لم يكن كذلك نبحث عن رباط O – H فإذا كان هناك حزمة امتصاصية يكون عبارة عن حمض و هكذا إلى أن نحلل كل الحزم الامتصاصية الناتجة حتى الوصول إلى تحديد هوية الوظيفة تماماً.

من أكثر العصابات التي تتم مناقشتها في طيف ال IR تلك الناتجة عن المركبات الإيتيلينية فمن الاهتزازات المميزة للروابط الإيتيلينية.

مثلاً: $R\text{-}CH=CH_2$ تظهر بين $995\text{-}990\ cm^{-1}$

$R_2 – C = CH_2$ تظهر بين $880 – 865\ cm^{-1}$

$cis\ R\text{-}\ CH = CH\ \text{-}\ R`$ $750 – 700\ cm^{-1}$

$trans$ $765\ cm^{-1}$

إن المجموعة الوظيفية القادرة على إعطاء عدة أشكال للاهتزازات, تظهر لها عدة حزم امتصاصية في مناطق متمايزة على سلم الطيف (متناسبة في موقعها مع كمية الطاقة الممتصة).

- إن اهتزازات الامتطاط تحتاج إلى الطاقة الأكبر لذلك تظهر عند التردد الأعلى . تأتي بعدها اهتزازات الانحناء في المستوي ثم تلك خارج المستوي.

حالة الحلقات العطرية:

يصعب تحديد أصل الاهتزازات التي تعطيها هذه الحلقات, ويمكن أن نجد في هذه الحالات:

- اهتزازات امتطاط تعطيها C – H نحو 3030 cm^{-1}
- اهتزازات خاصة بهيكل الحلقة نحو 1500- 1600 cm^{-1} (في المستوي).
- اهتزازات انحناء خارج المستوي. البنزن يعطيها نحو 900 cm^{-1}

بشكل عام فإن موقعها يتوقف على عدد الاستبدلات الحاصلة وموضعها على النواة العطرية:

- عندما يكون هناك 5 ذرات هيدروجين حرة متجاورة, أي من أجل استبدال واحد يظهر الامتصاص بحدود 740 cm^{-1}, 690 cm^{-1}

- هناك 4 ذرات هيدروجين حرة متجاورة, أي أن هناك استبدلان بموضع أورتو تظهر حزم امتصاصية نحو 760 – 770 cm^{-1}.
- عندما توجد 3 ذرات هيدروجين متجاورة أي وجود استبدالين بموقع ميتا نجد امتصاصاً نحو 800 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , 690 cm^{-1}
- وأخيراً عندما يكون هناك ذرتان هيدروجين متجاورتان, أي بوجود استبدالين بموقع بارا يظهر الامتصاص نحو 830 cm^{-1} .

و هكذا نجد أنه يمكن بتحليل طيف تحت الأحمر أن نحدد موقع الاستبدال على النواة العطرية.

أجهزة القياس:

تتألف هذه الأجهزة من الأجزاء الرئيسة التالية:

- منبع لأشعة مستمرة: يستعمل مصباح يحوي سلكاً يحمى إلى التوهج ويتألف من:

أ- أكاسيد مقاومة, بشكل خاص يستعمل أكسيد السيريوم: مصباح نرنست

ب- كربون السيليسيوم أو مصباح غلوبار

- مستفرد لون: لاختيار الشعاع ذي التردد المرغوب ويستعمل عادة

-موشور مصنوع من ملح يكون شفافاً في مجال تحت الحمراء مثل كلوريد الصوديوم .

- مجموعة شبكات عاكسة للشعاع الوارد وهي تتميز بقدرة كبيرة على تبديد الضوء.

- المكشاف: تعتمد المكشافات في مجال تحت الأحمرعلى قياس تأثيرات درجة الحرارة وغالباً ماتستخدم مزدوجات حرارية وهي تتألف من لحم ناقلين للحرارة مختلفين تحت الفراغ

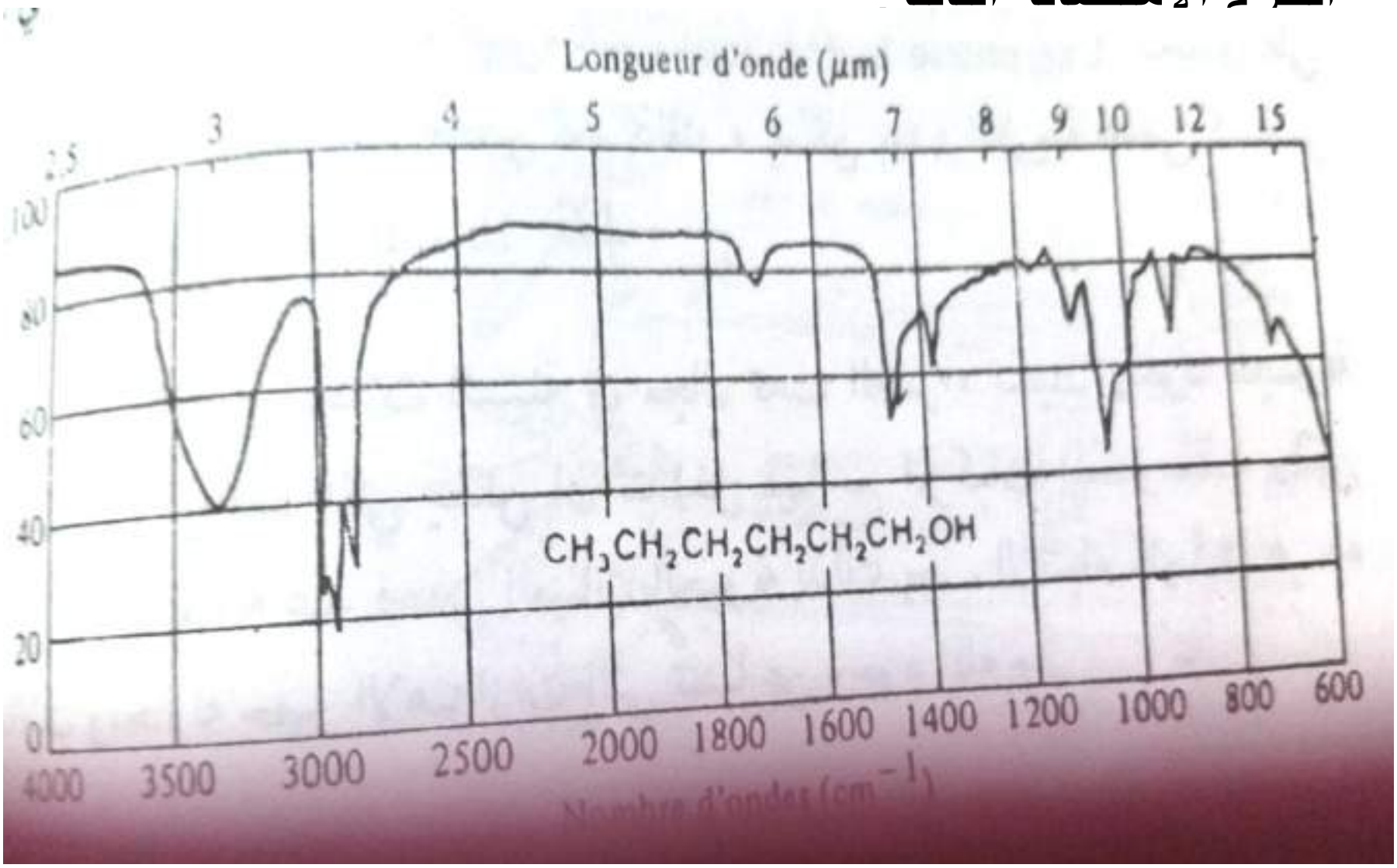
تطبيقات مطيافية تحت الأحمر

- ـ التحليل النوعي : يعد طيف ال IR بقممه العديدة بطاقة شخصية للمركب المدروس, حيث تسمح هذه القمم بتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في هذا المركب ويمكن الاستفادة من الجدول التالي في تحديد أماكن توضع القمم الموافقة لبعض المجموعات الوظيفية

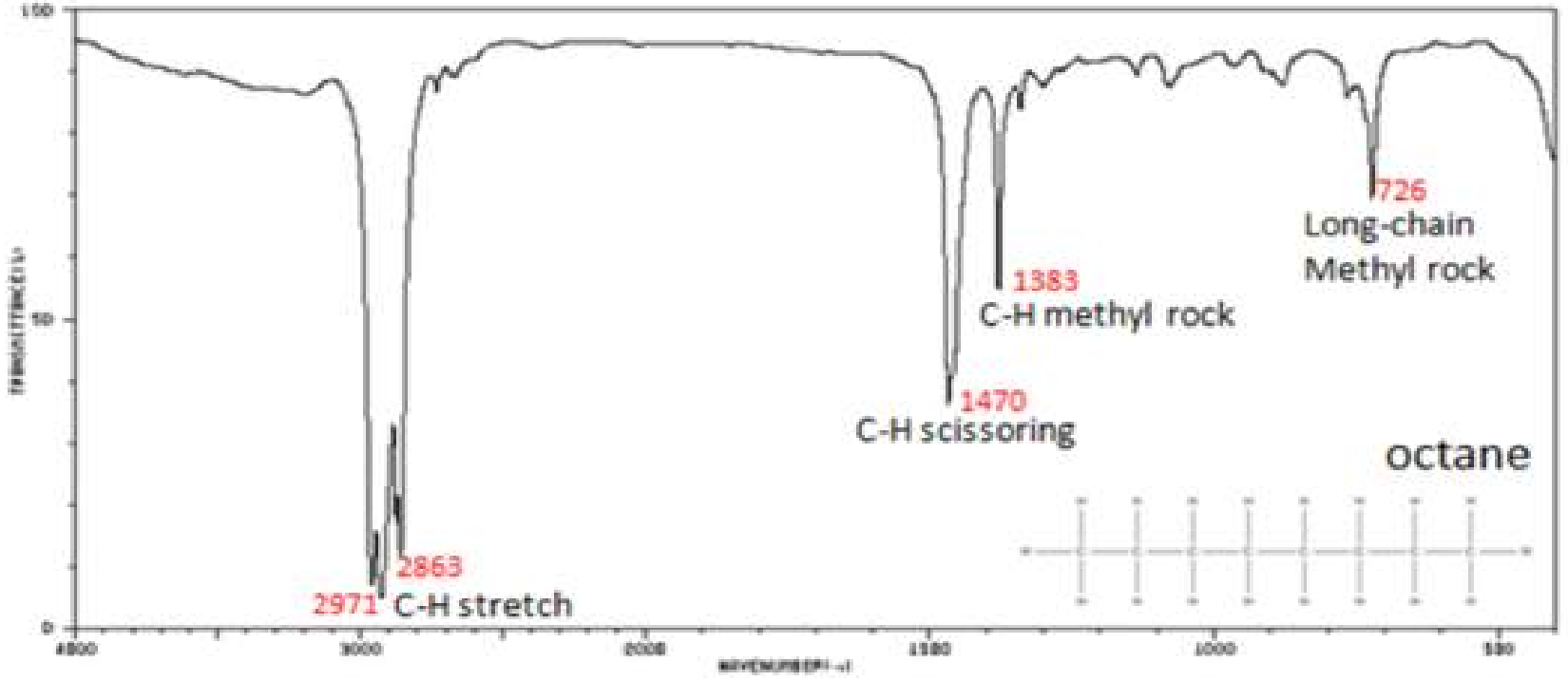
العدد الموجي لبعض المجموعات الوظيفية

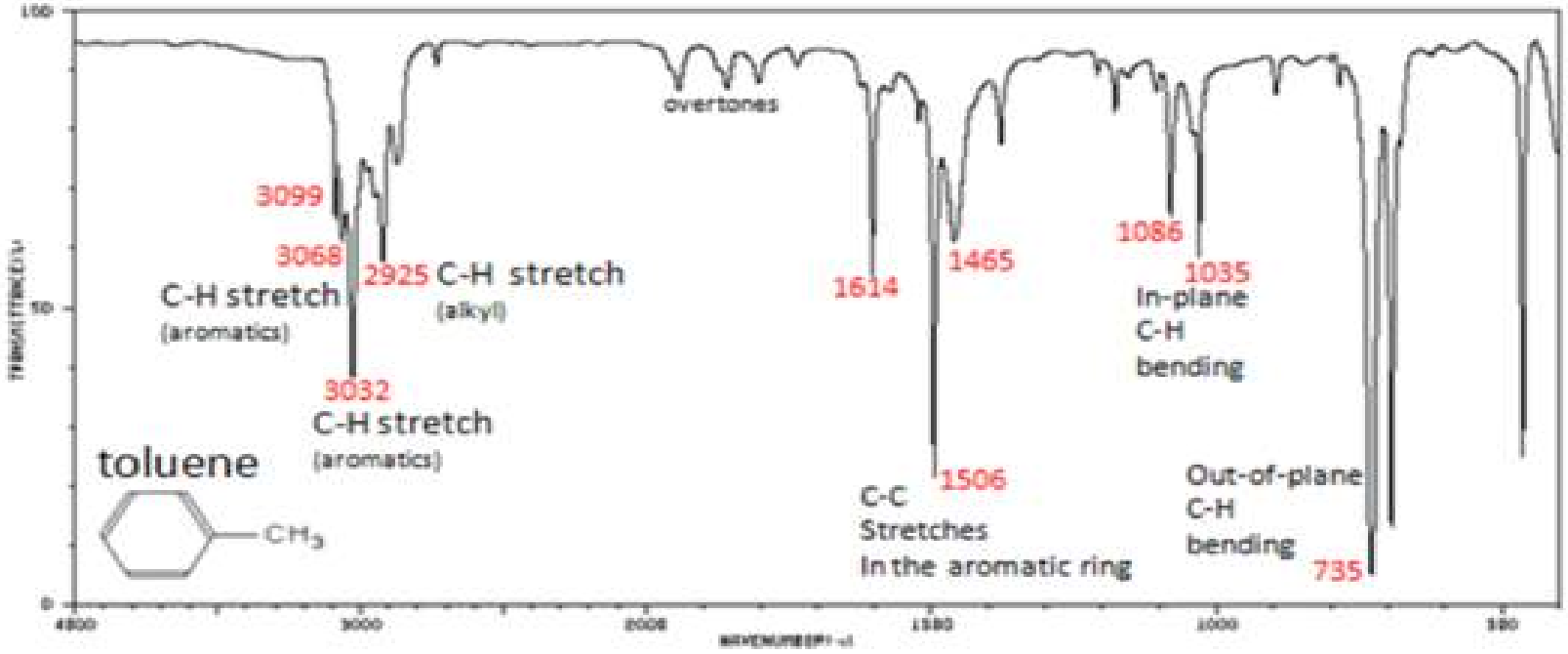
	Functional group	Wavenumber cm^{-1}
O - H	Aliphatic and aromatic	3000-3600
NH_2	Also secondary and tertiary	3100-3600
C- H	aromatic	3000-3150
C -H	aliphatic	2850-3000
C≡N	Nitril	2200-2400
COOR	Ester	1700-1750
COOH	Carboxylic acid	1670-1740
C=O	Aldehydes and Ketones	1660-1740
$CONH_2$	Amides	1670-1720
C=C-	Alkene	1610-1670
Ø – O-R	Aromatic	1180-1300
R-O-R	Aliphatic	1060-1160

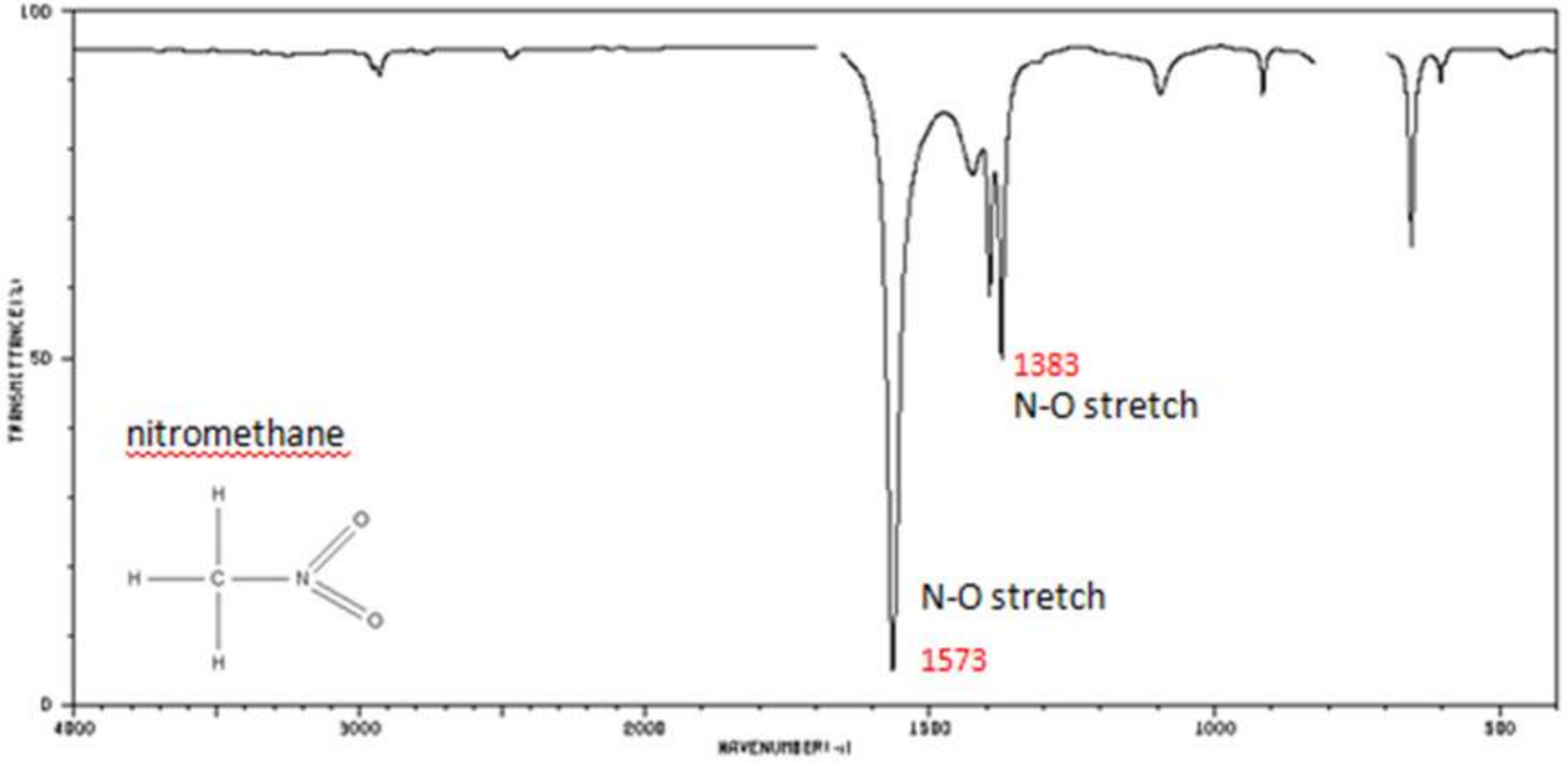
يظهر الشكل التالي طيف تحت الأحمر للهكزانول ويمكن أن نوضح فيه الحزم الامتصاصية التالية:



- الحزمة 3330 cm^{-1} ناجمة عن OH مرتبطة
- الحزم 2860, 2930, 2960 cm^{-1} ناجمة عن CH متناظرة وغير متناظرة للمجموعة CH_2 أو CH_3
- هذه الدراسة الألية توجه نحوجزيئة مشبعة غير عطرية تحوي مجموعة هيدروكسيل
- تؤكد الحزمة 1460 cm^{-1} وجود المجموعة CH_2 أو CH_3 وتعود الحزمة 1375 cm^{-1} إلى اهتزازة انحناء متناظرة للمجموعة CH_3
- يسمح مجموع هذه الدراسة باقتراح صيغة مركب غولي غير حلقي


726
Long-chain
Methyl rock
1383
C-H methyl rock
1470
C-H scissoring
octane
2863
2971
C-H stretch


overtones
3099
3068
2925
C-H stretch
(alkyl)
C-H stretch
(aromatics)
3032
C-H stretch
(aromatics)
toluene
CH3
1614
1465
1506
C-C
Stretches
In the aromatic ring
1086
1035
In-plane
C-H
bending
Out-of-plane
C-H
bending
735


100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
nitromethane
H
H
C
N
O
O
H
1383
N-O stretch
N-O stretch
1573

- Alkyl halides are compounds that have a C–X bond, where X is a halogen: bromine, chlorine, fluorene, or iodine.
- C–H wag (-CH_2X) from 1300-1150 cm^{-1}
- C–X stretches (general) from 850-515 cm^{-1}
  - C–Cl stretch 850-550 cm^{-1}
  - C–Br stretch 690-515 cm^{-1}
- The spectrum of 1-chloro-2-methylpropane are shown below.