

تفسير أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra Interpretation

1.3 ترددات المجموعة Group Frequencies

ترددات المجموعة يقصد بها ترددات الذبذبات المرتبطة بمجموعة صغيرة من الذرات داخل الجزيء. معظم ترددات الجزيء تنتسب لمجموعات صغيرة جداً من الذرات داخل الجزيء. ترددات أي مجموعة ذرية تميزها عن غيرها بغض النظر عن موضعها في الجزيء. تستخدم ترددات المجموعات الذرية في تحديد صنف ونوع المركب بالإضافة إلى التعرف على مكونات المخاليط. تنقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى إلى أربع مناطق ويمكن تحديد طبيعة ترددات المجموعة من المنطقة التي تقع فيها.

2:3 ترددات ذبذبات المد الهيدروجينية X- H stretching Region

تصنف جميع الذبذبات الأساسية التي تظهر بعد العدد الموجي 2500 cm^{-1} إلى حد كبير من التأكد " إلى الرابطة بين ذرة الهيدروجين وأي ذرة أخرى. تعتبر ذرة الهيدروجين أخف الذرات إذا تتذبذب بأقصى قوة ولا يرجع ذلك إلى صغر كتلتها فقط بل وأيضاً لتكافؤها الأحادي.

O - H Stretching Vibration ذبذبة المد O-H

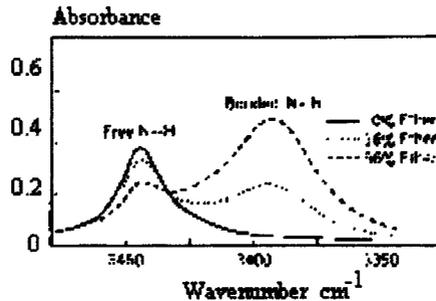
تظهر هذه الذبذبة في المنطقة بين 3000 cm^{-1} و 3700 cm^{-1} مع بعض الاستثناءات. ومجموعة OH الحرة، أي مجموعة الهيدروكسيل التي لا تتضمن ترابط هيدروجيني، تظهر في المنطقة 3500 cm^{-1} إلى 3700 cm^{-1} وأشربة هذه المجموعة

تتميز بضيق عرضها على عكس مجموعة الهيدروكسيل ذات الرابطة الهيدروجينية القوية التي تتميز بأشرطة امتصاص عريضة وقوية في المنطقة 3100 cm^{-1} إلى 3500 cm^{-1} . كلما زادت قوة الرابطة الهيدروجينية كلما قل العدد الموجي وزاد عرض وشدة شريط الامتصاص. هنا يلعب تخفيف المحاليل بالمذيبات العضوية دوراً كبيراً، فكلما حدث تفكك في الرابطة الهيدروجينية كلما زادت إزاحة شريط الامتصاص إلى العدد الموجي الأعلى وقل عرض الشريط وأصبح حاداً. الرابطة الهيدروجينية تقلل العدد الموجي وتزيد من شدة شريط الامتصاص وتزيد من عرض الشريط. ومن معرفة تردد مجموعة الهيدروكسيل يمكن حساب شدة الرابطة الهيدروجينية للجزيء. وتغير العدد الموجي بسبب استخدام المذيبات العضوية يعطى فكرة عن تأثير الوسط مما يساعد على معرفة التركيب الكيميائي للجزيء في المحلول.

N-H Stretching Vibration

ذبذبة المد N-H

تظهر أشرطة امتصاص هذه المجموعة في منطقة مجموعة الهيدروكسيل حيث أنها تحتوى على ذرة الهيدروجين ذات الكتلة الذرية الخفيفة والتكافؤ الأحادي بالإضافة إلى أن كتلة ذرة النيتروجين تقترب من كتلة ذرة الأكسجين. شريط امتصاص ذبذبة المد N-H يكون عادة أضيّق من شريط ذبذبة المد لمجموعة O-H وهذا يساعد على التفريق بينهما (شكل 46). عند وجود الشريطين معاً يطمس شريط O-H شريط N-H، وهنا يجب الرجوع إلى منطقة ذبذبات الانحناء لمجموعة N-H في المنطقة من 1650 cm^{-1} إلى 1490 cm^{-1} مما يساعد على التأكد من وجود أو عدم وجود هذه المجموعة. المركبات التي تحتوى على مجموعة NH_2 يظهر لها غالباً شريطاً امتصاص بينما يظهر للأمين الثانوي Secondary amines شريط امتصاص واحد حاد.



شكل (46): تأثير تركيز المحلول على تردد المجموعة N-H.

تظهر أشرطة امتصاص هذه المجموعة عند الترددات بين 2700 و 3300 cm^{-1} ويظهر للمجاميع CH_2 و CH_3 شريطان أو ثلاثة أشرطة امتصاص في المنطقة من 2850 cm^{-1} إلى 950 cm^{-1} . ولكل من هاتين المجموعتين ترددات مد تماثلية ولا تماثلية. نستطيع أن نشير إلى قاعدة هامة تساعد على تصنيف ذبذبات C-H وهي:

1. تظهر أشرطة امتصاص C-H بعد 3000 cm^{-1} إذا كانت C-H غير مشبعة، أي أن تكون ذرة الهيدروجين متصلة بذرة كربون في حلقة عطرية، أو في الأليفينات Olefine أو الأستيلين Acetylene.
2. تظهر أشرطة امتصاص C-H قبل 3000 cm^{-1} إذا كانت C-H مشبعة، مثل مركبات الأليفات Aliphatic Compounds، أي أن تكون ذرة الكربون ذات روابط أحادية مع الذرات الأخرى. عند ظهور أشرطة امتصاص فوق 3000 cm^{-1} وأقل من 3000 cm^{-1} فإن ذلك يدل على وجود C-H مشبعة وأخرى غير مشبعة.

التأثير الإلكتروني للمجاميع المجاورة يمكن أن يؤثر على ترددات أشرطة امتصاص هذه المنطقة. فمثلا تردد المد C-H في مجموعة الألدهايد ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$) في الغالب يتجزأ إلى ترددين عند 2850 cm^{-1} و 2750 cm^{-1} . بالإضافة إلى ذلك، إذا كانت الرابطة الأحادية C-H مجاورة لرابطة ثنائية أو حلقة عطرية Aromatic ring فإن تردد المد C-H يزداد ويمتص في المنطقة من 3100 cm^{-1} إلى 3000 cm^{-1} . هذا مهم جداً في تعيين أشرطة امتصاص مركبات الأليفات، ويجب استخدام ذلك بعناية حيث أنه في العديد من المركبات التي تحتوي على عدد صغير من الهيدروجين العطري Aromatic Hydrogen وعلى الكثير من الرابطة C-H الأليفاتية Aliphatic C-H bonds قد تظهر أشرطة المنطقة بعد 3000 cm^{-1} على صورة كتف فقط للأشرطة القوية الخاصة بامتصاص مجاميع الأليفات أو من الممكن أن لا يكون لها وجود حيث تطمسها الأشرطة القوية. الهيدروجين المتصل بالكربون المحمل بالكلور يمتص بعد 3000 cm^{-1} وهذا يؤدي بالطبع إلى بعض الالتباس Confusion. على أية حال وجود الحلقات العطرية يمكن التحقق منه بالبحث عن أشرطة امتصاص هذه المجموعات في المناطق الأخرى.

3:3 منطقة الرابطة الثلاثية Triple Bond Region

ذكرنا فيما سبق أنه كلما زاد عدد الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة زاد ثابت القوة وزاد تبعاً لذلك ترددذبذبة هذه المجموعة، معنى ذلك أن أعلى الترددات تنشأ عن تذبذبات المجموعات ذات الروابط الثلاثية باستثناء تردداتذبذبات المجموعات الذرية التي تشمل ذرة الهيدروجين أي X-H بسبب صغر كتلتها الذرية وتكافؤها الأحادي. ونعلم أيضاً أن ثابت القوة في حالةذبذبة المد أكبر منه في حالةذبذبة الاتحناء وهذا هو السبب في ظهور أشطرة امتصاصذبذبات المد عند ترددات أعلى من ترددات أشطرة امتصاصذبذبات الاتحناء لنفس المجموعة المهتزة.

تظهر أشطرة امتصاصذبذبات المد للروابط الثلاثية ($C \equiv X$) في المنطقة من 2000cm^{-1} إلى 2500cm^{-1} وتظهر أشطرة امتصاصذبذبات المد للمجموعة $C \equiv N$ بين 2200cm^{-1} و 2300cm^{-1} .

تمتص مجموعة $C \equiv C$ في المنطقة من 2050cm^{-1} إلى 2300cm^{-1} . يمكن التمييز بين أشطرة امتصاص المجموعتين السابقتين حيث أن شريط امتصاص المجموعة الأولى يكون متوسط الشدة بينما يظهر شريط امتصاص المجموعة الثانية ضعيف الشدة. يرجع ذلك لأن المجموعة ($C \equiv N$) لديها ثنائي قطب قوى ينشأ عنه تغير كبير في عزم ثنائي القطب عندما يتغير طول الرابطة. أما في حالة مجموعة ($C \equiv C$) يكون التغير في عزم ثنائي القطب صغيراً إلا إذا كانت هذه المجموعة متصلة بمجموعة قطبية. يمكن ظهور أشطرة امتصاص أخرى غير السابق ذكرها في هذه المنطقة تنتمي للمجموعة X - H عندما تكون كتلة ذرة X كبيرة مثل السيليكون أو الفسفور.

4:3 الرابطة المزدوجة Double Bond

تردداتذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الثنائية ($C = X$) توجد في المنطقة من 1500cm^{-1} إلى 2000cm^{-1} .



تظهر أشطرة امتصاص المد للمجموعة $C = O$ في المدى بين 1640cm^{-1} و 1830cm^{-1} ، ويمكن تمييز أشطرة هذه المجموعة بسهولة لأنها تتميز بامتصاص قوى في

هذه المنطقة، كما أن ترددات ذبذباتها تعتمد على نوع المجموعات الذرية المتصلة بذرة الكربون. وعليه يمكن تمييز ترددات ذبذبات الاسترات Esters والكيتونات Ketones والألدهايد... الخ. فمثلا تظهر أشرطة امتصاص الكربونيل استر في المدى بين 1710cm^{-1} و 1750cm^{-1} ، والأحماض في المدى من 1660cm^{-1} إلى 1730cm^{-1} ، والكيتونات والألدهايد في المدى من 1645cm^{-1} إلى 1740cm^{-1} ، والأميد من 1630cm^{-1} إلى 1710cm^{-1} .

C = C

تمتص ترددات المد لهذه المجموعة في المنطقة من 1575cm^{-1} إلى 1700cm^{-1} . فمعظم الأليفينات Olifins، $C = C$'s، توجد بين 1625cm^{-1} و 1680cm^{-1} عندما لا تكون مقترنة Non-Conjugated وتخفض هذه الترددات بمقدار 30cm^{-1} عندما تكون مقترنة Conjugated. ويلاحظ أحيانا اختفاء امتصاص هذه المجموعة أو ظهور امتصاص ضعيف وذلك بسبب الخواص التماثلية أو عزم ثنائي القطب.

امتصاص المجموعة $C = C$ في المركبات العطرية توجد في المدى من 1550cm^{-1} إلى 1650cm^{-1} .

يلاحظ ظهور سلسلة من الأشرطة الضعيفة في المنطقة من 2000cm^{-1} إلى 1650cm^{-1} ناتجة عن امتصاص ترددات مضاعفات الذبذبات الأساسية لمركبات مشتقات البنزين (overtones).

C = N

توجد ترددات ذبذبات المد للمجموعة ($C = N$) في المدى من 1580cm^{-1} و 1700cm^{-1} . المركبات غير المقترنة Non - Conjugated التي تحتوي على التركيب $R-CH=N-R$ تمتص في المدى من 1665cm^{-1} إلى 1675cm^{-1} . مركبات Imines $\text{C} = \text{NH}$ تعطى عادة امتصاصا بين متوسط و قوى الشدة في المدى من 1690cm^{-1}

و 1630cm^{-1} بينما تعطى مركبات Imines التي تحتوي المجموعات $C = N-$

امتصاصا بين 1600cm^{-1} و 1670cm^{-1} . وعموماً تصنيف أشرطة امتصاص مجموعة $C = N$ ليس من السهل كما أن شدة أشرطة الامتصاص تتغير من قوى إلى ضعيف.

5:3 الرابطة الأحادية [Finger Print Region] Single Bond Region

1-ترددات ذبذبات المد

C - O

تقع ترددات هذه المجموعة في المدى من 900 cm^{-1} إلى 1300 cm^{-1} .

C - N

يوجد تردد هذه المجموعة في نفس المدى السابق للمجموعة C-O .

C - C

نشاهد أشرطة امتصاص هذه المجموعة في مدى الترددات بين 800 cm^{-1} إلى

1200 cm^{-1} .

يلاحظ أن المدى التي تقع فيه ترددات ذبذبات المد للروابط الأحادية أوسع بكثير من المدى الذي تشاهد فيه ترددات ذبذبات المد للروابط الثلاثية. ومن المعروف أن قوة الترابط بين الذرات في الرابطة الثلاثية تساوي مرة ونصف قوة الترابط في الرابطة الثنائية وتساوي ثلاثة أمثال قوة الترابط في الرابطة الأحادية. هذا يؤدي إلى أن طول الرابطة الثلاثية يكون أصغر من طول الرابطة الثنائية الذي يكون بدوره أصغر من طول الرابطة الأحادية معنى ذلك أن تأثير المجموعة المجاورة القريبة من هذه الروابط يكون ضعيفاً أو متوسطاً أو قوياً على ترددات الروابط الثلاثية والثنائية والأحادية على التوالي. على هذا الأساس تكون منطقة ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الأحادية أوسع من منطقة ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الثنائية التي تكون بالتالي أوسع من منطقة ترددات ذبذبات مجموعات الروابط الثلاثية.

2 - ترددات ذبذبة الانحناء للروابط الأحادية

N - H

نشاهد ترددات هذه المجموعة بين 1650 cm^{-1} و 1490 cm^{-1} . ظهور شريط

امتصاص بالقرب من 1490 cm^{-1} يدل مباشرة على وجود مجموعة -NH- للمركب غير

المعروف في مركبات Imine أو Secondary amine أو Non Substituted amide.

C - H

توجد ترددات ذبذبات الإتحاء لهذه المجموعة في المدى من 1300 cm^{-1} إلى 1475 cm^{-1} . وجود أو عدم وجود مجموعات CH_2 أو CH_3 يدل عليه وجود أو عدم وجود شريط امتصاص عند حوالي 1460 cm^{-1} . بالمثل وجود أو عدم وجود CH_3 - C يستدل عليه من وجود أو عدم وجود شريط امتصاص بالقرب من 1375 cm^{-1} .

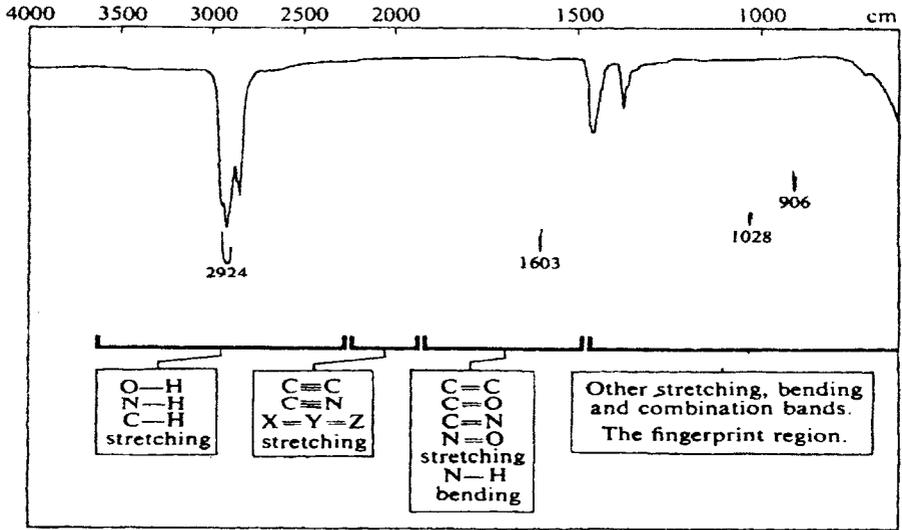
O - H

توجد ترددات ذبذبات الإتحاء لهذه المجموعة في المنطقة 1200 cm^{-1} إلى 1450 cm^{-1} وبمجرد مشاهدة ترددات ذبذبات المد لمجموعة الهيدروكسيل عند حوالي 3300 cm^{-1} فإن التعرف على وجود ترددات ذبذبات الإتحاء لهذه المجموعة وترددات ذبذبات المد للمجموعتين C-C، C-O يساعد على معرفة نوع الكحول الموجود.

الكحول الأولي	Primary Alcohol	يتمص بالقرب من 1040 cm^{-1}
الكحول الثانوي	Secondary Alcohol	يتمص بالقرب من 1110 cm^{-1}
الكحول الثالثي	Tertiary Alcohol	يتمص بالقرب من 1160 cm^{-1}
الكحولات العطرية	Aromatic Alcohols	تمتص بالقرب من 1230 cm^{-1}

ترددات التمرجج Rocking Frequencies

تشاهد ترددات التمرجج لمجموعة C - H في المنطقة من 600 cm^{-1} إلى 900 cm^{-1} بينما تظهر ترددات التمايل للمجموعة C - H في المنطقة من 700 cm^{-1} إلى 900 cm^{-1} . ومن أهم ترددات التمرجج التي تظهر في هذه المنطقة تردد المجموعة C - H الذي يشاهد بالقرب من 725 cm^{-1} فهو ذو أهمية كبيرة في الاستدلال عن وجود CH_2 - وهذا الامتصاص ينشأ عن وجود سلسلة مفتوحة متجاورة تتكون من عدد أربعة أو أكثر من مجموعة الميثيل CH_3 . وشكل (47) يبين مناطق ترددات المجموعات الوظيفية الهامة.



شكل(47): مناطق ترددات المجموعات الوظيفية الهامة.

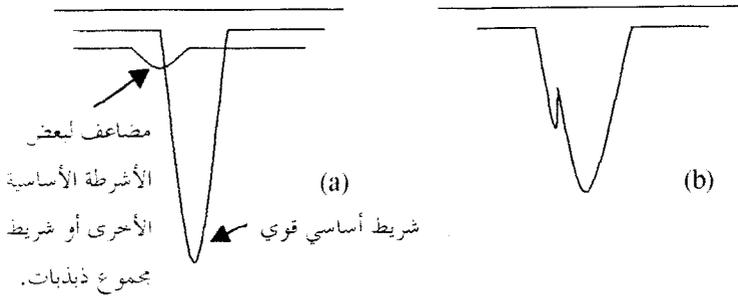
6:3 مضاعفات ومتراكبات الترددات Overtones and Combinations

سبق أن بينا أنه ينشأ عن اللا توافق ظهور أشرطة إمتصاص غير الأشرطة الناتجة عن الذبذبات الأساسية وذلك بسبب تضاعف تردد إحدى الذبذبات أو لتركيب تردد ذبذبة مع تردد أخرى $[2\nu_1]$ أو $[\nu_1 + \nu_2]$ وشدة إمتصاص هذه الأشرطة تكون دائماً أضعف من شدة الأشرطة الأساسية الأصلية.

رنين فيرمي : Fermi Resonance

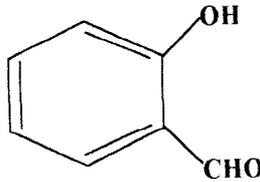
بالرغم من أن أشرطة مضاعفات ومجموع متراكبات الترددات تظهر أحيانا ضعيفة جداً إلا أنها في بعض الأحيان لأخرى تظهر قوية مقارنة بالأشرطة الأساسية ضعيفة الشدة. هذا يحدث بسبب ظاهرة تسمى رنين فيرمي Fermi resonance. والظاهرة تحدث عندما

عندما يتساوى تقريبا تردد المضاعف أو المتراكبات مع تردد ذبذبة أساسية أخرى. يكون رنين فيرمي أقوى ما يمكن عندما تتساوى الترددات تماماً شكل (48).



شكل (48): (a) حالة رنين فيرمي، (b) نتيجة رنين فيرمي.

في هذه الحالة يلاحظ شريطين متساويي الشدة وقريبين من بعضهما وعلى جانبي تردد الرنين ويطلق على هذين الشريطين مزدوج فيرمي. يوجد مثال على رنين فيرمي في طيف ساليسيل الدهايد Salicyl aldehyde. في هذا المركب لا يوجد غير رابطة C-H واحدة غير عطرية (أروماتية) في مجموعة CHO.



في المنطقة التي يظهر فيها شريط لذبذبة مد هذه الرابطة يظهر شريطان متساويي الشدة تقريبا عند 2732 cm^{-1} و 2833 cm^{-1} يفسر ذلك على أساس رنين فيرمي بين تردد المد C-H للمجموعة CHO - ومضاعف ذبذبة الإحناء C-H عند 1390 cm^{-1} أي $2 \times 1390 = 2780 \text{ cm}^{-1}$ ، ومثال آخر على ذلك رابع كلوريد الكربون الذي له أربع ترددات أساسية توجد ثلاثة منها عند 217، 313، 459 أما التردد الرابع يتوقع وجوده في المنطقة $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$. يظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء في هذه المنطقة مزدوج متساويي الشدة تقريبا عند 762 cm^{-1} ، 791 cm^{-1} . والسبب في ذلك رنين فيرمي بين تردد الذبذبة الأساسية الرابعة و $459 + 313 = 772 \text{ cm}^{-1}$.

7:3 العوامل التي تؤثر على تردد إهتزازات الجزيء Factors Affecting Vibrational Modes

نعلم أن تردد إهتزازات ذرتين أو مجموعة صغيرة من الذرات يعتمد أساساً على شدة الرابطة بين الذرات أي على ثابت القوة وكتلة الذرات وتوزيعها في الفراغ ولكن توجد بعض العوامل الأخرى التي تؤثر على تردد الإهتزازات ويمكن تقسيم هذه العوامل إلى نوعين هما:

- العوامل الخارجية (External Factors): هي التي ترتبط بالظروف الخارجية وتشمل: تغيير حالة المادة من صلبة إلى سائلة أو غازية أو العكس، تغيير التركيب البلوري (أو تعدد الشكل البلوري لمركب كيميائي واحد)، ووجود أو عدم وجود رابطة هيدروجينية ثم تأثير المذيبات.

- عوامل داخلية (Internal Factors): هي التي تؤثر على الرابطة بين الذرات وتشمل التغيير في موضع أو كتلة الذرات، الازدواج الميكانيكي بين إهتزازة وأخرى، والتأثير الفراغي والتأثير الكهربائي.

1- العوامل الخارجية

تغير الحالة Change of Phase

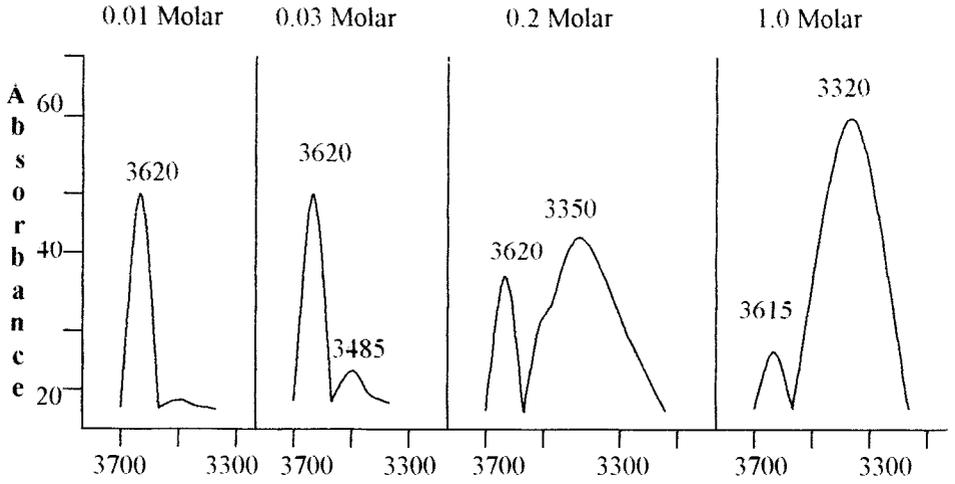
يتغير تردد المجموعة المهتزة تبعاً لحالة المادة، وذلك لأن الجزيئات في الحالة الغازية توجد على مسافات بعيدة عن بعضها مما يجعل القوى المتبادلة بينها عند أقل قيمة لها. لكن في السوائل والمحاليل يتأثر الجزيء بالجزيئات المتشابهة المحيطة به وبجزيئات المذيب وهذا يؤثر على تردد المجموعات المهتزة سواء كان خلال التجمع الجزيئي أو ثابت العزل للوسط. مثال على ذلك يظهر شريط إمتصاص إهتزازة المد لمجموعة الكربونيل للأستون في الحالة الغازية عند التردد 1742 cm^{-1} بينما يظهر عند 1718 cm^{-1} في الحالة السائلة. ويتغير تردد المجموعة المهتزة كذلك تغيراً صغيراً (معدداً في حالة وجود ترابط هيدروجيني) في حالة تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة وذلك لزيادة القوى المتبادلة بين الجزيئات. قد يتغير

شكل الطيف بتغير بنيه المادة من الحالة البلورية إلى الحالة الأمورفية فيمكن بسبب هذا التحول أن تظهر أو تختفي بعض أشربة الإمتصاص. وإذا تعددت الأشكال البلورية للمركب الواحد ظهر لكل شكل من هذه الأشكال البلورية طيف إمتصاص مميز له، مثال على ذلك يختلف طيف إمتصاص $CaCO_3$ إذا وجد على صورة calcite عنه إذا وجد على صورة aragonite وكذلك الأشكال البلورية المختلفة لثاني أكسيد السيليكون يظهر لها أطياف إمتصاص للأشعة تحت الحمراء مختلفة.

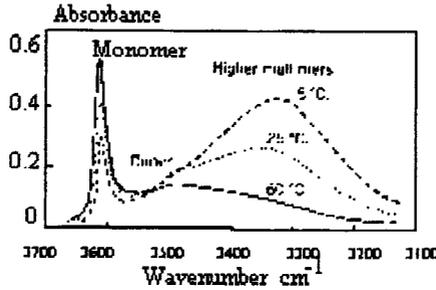
الترابط الهيدروجيني X-HO Hydrogen Bonding

يعتبر طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء من أهم الطرق المستخدمة في قياس الترابط الهيدروجيني سواء كان داخل أو بين الجزيئات. وجود الترابط الهيدروجيني وخصوصاً في الجزيئات O - H ، N - H يحدث تغيراً واضحاً في تردد وشدة إمتصاص واتساع شريط إمتصاص هذه المجموعات فالترابط يقلل من قيمة التردد ويزيد من شدة واتساع شريط الإمتصاص. تستخدم قيمة الإزاحة في التردد $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ لقياس ثابت القوة للرابطة الهيدروجينية. وينشأ عن الرابطة الهيدروجينية لمجموعة الهيدروكسيل O-H أكبر إزاحة في تردد المد فبينما يوجد شريط المد للمجموعة OH الحرة عند $3600\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$ وهو شريط حاد، يوجد شريط المد للمجموعة المترابطة عند $2500\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$. يفسر ذلك على أساس أن وجود الترابط الهيدروجيني يزيد من طول الرابطة O-H الأصلية مما يقلل من ثابت القوة وقيمة التردد. ومما يذكر أن تردد إحناء هذه المجموعات يكون أقل تأثراً بوجود الترابط الهيدروجيني الذي يزيد من قيمة تردد الإحناء.

بصرف النظر عن تأثير المذيبات فإن تركيز المحاليل وأيضاً درجة حرارتها يؤثران على شدة الرابطة الهيدروجينية للمركبات، فكلما قل التركيز قلت فرصة أي جزيئين على التصادم وتقل بذلك درجة الرابطة الهيدروجينية مع زيادة تخفيف المحلول. الشكل (49) يبين تأثير التركيز على الترابط الهيدروجيني. وزيادة درجة الحرارة يعني أن طاقة كل جزيء تزداد وعندئذ يمكن أن تنكسر قوى الترابط الضعيفة وهذا يؤدي إلى تقليل درجة الترابط الهيدروجيني وإزاحة تردد المجموعة التي تحتوي على رابطة هيدروجينية إلى قيمة أعلى (شكل 50).

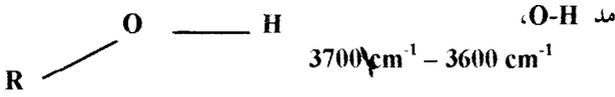
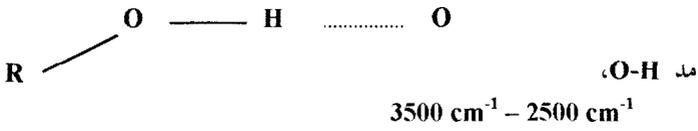


شكل (49): تأثير التركيز على أشرطة إمتصاص مجموعة OH.

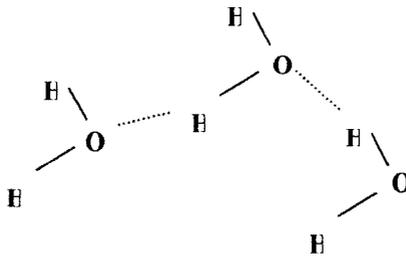


شكل (50): تأثير الحرارة على أشرطة إمتصاص مجموعة OH.

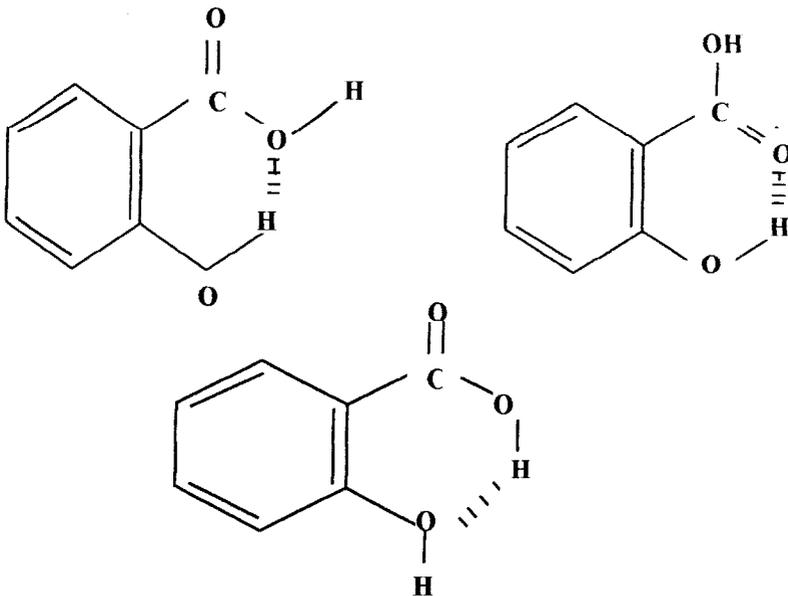
يعرف الترابط الهيدروجيني بأنه التجاذب الذي يوجد بين ذرة ذات سالبية كهربائية عالية تحمل زوج إلكترونات غير مرتبط مثل [النتروجين N والأكسجين O والفلور F] وذرة الهيدروجين التي تكون مرتبطة أيضاً بذرة صغيرة لها سالبية كهربائية عالية شكل (51). والشكل (52) يوضح الترابط بين جزيئات الماء وهذا يمثل الترابط بين الجزيئات.



شكل (51): الترابط الهيدروجيني.



شكل (52): الترابط بين جزيئات الماء.
 Intermolecular hydrogen bonding



شكل (53): الترابط داخل الجزيء
 Intramolecular hydrogen bonding.

يمكن كذلك تكون رابطة هيدروجينية بين OH , COOH داخل نفس الجزيء وهذا يعرف بالترابط داخل الجزيء Intramolecular ويمكن تمثيله كما بالشكل (53).
 كثير من المذيبات يكون رابطة هيدروجينية مع المذيب. ويلزم لتكوين رابطة هيدروجينية وجود مجموعة مانحة للبروتونات وأخرى مانحة للإلكترونات.

تأثير المذيبات Solvent Effects

من الأفضل أن تسجل جميع أطراف المواد في الحالة الغازية عند ضغط منخفض حيث يكون التأثير المتبادل بين الجزيئات عند أدنى قيمة له. أما في حالة المواد المذابة فيجب أن تسجل الأطراف في مذيبات غير قطبية وبتركيز مخفف. لكن من الناحية العملية، نظراً لعدم ذوبان المادة في مذيبات لا قطبية، نحتاج أحياناً إلى مذيبات قطبية. نجد أنه كلما زاد تركيز المادة وزادت قطبية المذيب زاد التفاعل المتبادل بين المذيب و المذاب. ويكون هذا التفاعل عادة ضعيفاً إلا إذا شمل وجود ترابط هيدروجيني. عادة يقل تردد اهتزازات المد بينما يزيد تردد إهتزازات الإنحاء لنفس المجموعة المهتزة في المحاليل إذا قورنت بمثيلتها في الحالة الغازية. إزاحة التردد نتيجة لتغير المذيبات يتبعه عادة تغير في شدة الامتصاص بسبب تغير نسبة الأيزومرات Isomers. مثال على ذلك الأيزومرات ألد و رانية كما في الرسم.



من الممكن ربط الإزاحة في التردد بثابت العزل أو معامل انكسار الوسط وقد وضع كرك وود Kirk Wood أول علاقة بين الإزاحة في التردد وثابت عزل المذيب وهذه العلاقة هي:

$$\frac{\nu'_D - \nu'_S}{\nu'_D} = \frac{K(D-1)}{2D+1} \quad (3.1)$$

حيث ν_s, ν_o تمثلان تردد البخار والسائل على التوالي، D و K ثابت العزل للمذيب وثابت التناسب على التوالي.

توجد ثلاث أنواع من المذيبات ينشأ عنها بعض المشاكل عند استخدامها بالنسبة لتكوين ترابط الهيدروجيني وهذه هي:

1- المركبات التي تحتوي على مجموعات مائعة للهيدروجين مثل الهالوجينات

التي تحتوي على عدد كافي من الهالوجين لتنشيط لهيدروجين الموجود ويمثل ذلك الكلوروفورم.

2- المركبات التي تحتوي على زوج إلكترونات غير مرتبطة مثل الأثير، الألديهيدات و الأمينات amines.

3- المركبات التي تحتوي على الماء أو الكحوليات.

من أهم المذيبات التي ليس لها الخصائص السابقة رابع كلوريد الكربون CCl_4 وكبريتيد الكربون CS_2 . وبالرغم من أنهما يحتويان على Cl و S فإن تأثيرهما على تكوين رابطة هيدروجينية ضعيف.

2- العوامل الداخلية

تأثير كتلة الذرة Mass Effect

إحلال عنصر مكان آخر في أي مجموعة كيميائية وظيفية يغير تردد هذه المجموعة. هذا التغيير ليس فقط بسبب كتلة العنصر بل أيضاً بسبب خاصيته الكهربائية، ومن الصعب فصل تأثير كل منهم فمثلاً إحلال ذرة ما في المجموعة C-H محل أخرى لا يغير فقط في قيمة الكتلة بل من المحتمل أن يتسبب في وجود ازدواج ميكانيكي بين الإهتزازات مما يتسبب عنه إزاحة في التردد أكبر مما هو متوقع من تأثير التغيير في الكتلة فقط.

يساعد تأثير الكتلة في تصنيف أشرطة الإمتصاص لمجموعاتها الجزيئية وذلك باستخدام النظائر، فمثلاً عندما يحل الديوتيريوم محل الهيدروجين يقل تردد المد X-H. فقد وجد أن تردد X-D يظهر عند قيمة أقل من تردد المد X-H بسبب ثقل كتلة الديوتيريوم عن كتلة الهيدروجين ويحدد ذلك العلاقة التالية:

$$\frac{v'(X-D)}{v'(X-H)} = \sqrt{\frac{2+2M_X}{2+M_X}} \quad (3.2)$$

حيث M_X تساوى الوزن الذرى للذرة X . عندما تكون $X = \text{كربون}$ ، نيتروجين أو أكسجين تكون $(1,86)^{1/2}$ ، $(1,87)^{1/2}$ ، $(1,89)^{1/2}$ على الترتيب. يمكن أيضاً إحلال الستريتيوم محل الهيدروجين لنفس الغرض.

Bond Angle Effect

تأثير زاوية الرابطة

عندما تتغير زوايا الرابطة الطبيعية للمجموعات حول ذرة كربون نتيجة لتأثيرها بحلقة أو بانفعال فراغي للجزيئات Steric Strain يتغير تبعاً لذلك ترددات الإهتزاز نتيجة للتغير الحادث في طول الرابطة. فمثلاً تظهر ترددات المد $C-H$ في الكانات Alkanes في المدى 2850 cm^{-1} إلى 2965 cm^{-1} بينما تظهر ترددات المد $C-H$ في السيكلوبروبان Cyclopropane بالقرب من 3030 cm^{-1} . تفسير ذلك هو أن إنفعال الحلقة Ring Strain يقل قيمة الزوايا، رباعية الجوانب، الطبيعية حول ذرة الكربون المشبعة، ويزداد جزء المدار P للرابطة $C-C$ ومن ثم زادت الخاصية S للروابط $C-H$ ، أي أن الروابط قلت وزادت قوتها، وبالتالي زاد التردد وهذه الزيادة أزاحت تردد المد $C-H$ إلى 3030 cm^{-1} .

إذا فحصنا أطراف الكيتونات نجد أن أعلى تردد للمجموعة $C=O$ تظهر في طيف السيكلوبيوتانونات Strained Cyclobutanones الواقع عليها إنفعال والسبب في ذلك إنفعال الرابطة الزاوية Bond - Angular Strain، فزاوية الرابطة $C-CO-C$ تقل عن الزاوية الطبيعية 120° مما يؤدي الي زيادة الصفة S في الرابطة $C=O$ ، وبناء عليه تقصر الرابطة وتزداد قوتها وبالتالي يزداد تردد المجموعة $C=O$.

Electrical Effect

التأثير الكهربائي

أي تغير في التوزيع الإلكتروني للرابطة يؤثر على ثابت القوة وبالتالي يغير من تردد الإهتزازة. يتأثر هذا التوزيع الإلكتروني للرابطة بالسالبية الكهربائية للمجموعات المجاورة في الجزيء سواء كانت هذه المجموعات مانحة أو جاذبة للشحنات، ويتغير تبعاً لذلك موضع وشدة

شريط الإمتصاص. فمثلا قابلية الأوكسجين في مجموعة الكربونيل لجذب إلكترونات $C=O$ يضعف ثابت القوة $C=O$ ويقلل تردد هذه المجموعة، وأي مجموعة تترافح الأوكسجين في الإلكترونات وينتج عنها زيادة ثابت القوة سوف تزيد قيمة تردد المجموعة $C=O$. مثال على ذلك، يظهر تردد المد للمجموعة $C=O$ في الكيتونات Ketones عند 1700cm^{-1} بينما يظهر هذا التردد في أطيف الكلوريدات الحمضية Acid Chlorids عند 1800cm^{-1} . يمكن ذكر مثال آخر للمقارنة بين تردد $C=O$ في كل من الكيتونات والأميد حيث يظهر شريط هذه المجموعة في طيف المركب الأول عند 1700cm^{-1} وفي طيف المركب الثاني عند 1650cm^{-1} . معلوم أن النتروجين له سالبية كهربائية Electro-negativity أعلى من الكربون وعليه يقل تردد الأميد عندما يجذب الأوكسجين إلكترونات ويمنح النتروجين إلكترونات يؤدي هذا الى ضعف رابطة $C=O$ وتقوى الرابطة $C-N$.

8:3 طريقة عامة لتفسير طيف الأشعة تحت الحمراء

General Procedure for Infrared Spectra Interpretation

قبل أن نتطرق للتحليل الوصفي لطيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء يجب أن نذكر حقيقة أساسية وهامة وهي أنه لا توجد مادتان تمتصان الأشعة تحت الحمراء عند نفس الترددات وبنفس الشدة، ولكن يميز كل مادة طيف إمتصاص وحيد تنفرد به ويكون بمثابة بصمة تميزها عن غيرها من المواد تماما كبصمة الإنسان.

نبدأ طريقة التفسير بتقسيم منطقة طيف إمتصاص المادة في المدى من 400cm^{-1} إلى 5000cm^{-1} إلى منطقتين. المنطقة الأولى من 1330cm^{-1} إلى 5000cm^{-1} والثانية من 400cm^{-1} إلى 1330cm^{-1} . وجاء هذا التقسيم على أساس أن معظم أشرطة إمتصاص المجموعات الوظيفية المميزة تظهر في المنطقة الأولى. أما المنطقة الثانية (منطقة البصمة) فتحتوي على معظم الإمتصاصات الفريدة المحددة لأي مادة. ثم نركز أولاً على المنطقة الأولى، ونأخذ في الإعتبار أقوى الأشرطة. فمثلا إذا وجدنا أن أقوى الأشرطة يقع عند العدد الموجي 1740cm^{-1} وأكثر الإحتمالات لهذا الشريط أنه ينتمي لمجموعة أستركربونيل نواصل النظر في إتجاه تناقص العدد الموجي لنبحث عن أشرطة أخرى. ويفرض ظهور شريط ذو شدة إمتصاص متوسطة عند العدد الموجي 725cm^{-1} ، على أساس أن المادة سائلة، فيكون الإحتمال أن المادة المجهولة تحتوي على إستر ألفي مشبع يحتوي على سلسلة مفتوحة من أربعة

مجموعات مثيلين متجاورة أو أكثر. ثم نقارن بعد ذلك طيف المادة التي نفحصها (الغير معروفة) مع الطيف المعروف للإستيرات. نفحص بعد ذلك شريط الإمتصاص الأقل شدة في المنطقة الأولى أيضاً. وبفرض وجود شريط عند 1667 cm^{-1} ، هذا يعني احتمال وجود أميدكربونيل. ونواصل البحث عن وجود أو عدم وجود أشطرة ذات شدة إمتصاص في إتجاه تناقص الطول الموجي في المنطقة من 1150 cm^{-1} إلى 1600 cm^{-1} لكي يمكن تحديد ما إذا كان هذا الأמיד أولي (Primary) أو ثانوي (Secondary). وبنفس الطريقة نفحص جميع الأشطرة القوية ثم أشطرة الإمتصاص ذات الشدة المتوسطة في المنطقة الأولى، بعد ذلك نصنف هذه الأشطرة حسب المجموعات الكيميائية. وفي هذه المرحلة لا نأخذ في الإعتبار أشطرة الإمتصاص ضعيفة الشدة.

في تصنيف أشطرة الإمتصاص في المنطقة الأولى أو الثانية على السواء توجد أكثر من مجموعة كيميائية من الممكن أن تكون السبب في ظهور شريط ما. بفرض ظهور شريط إمتصاص قوي عند 1695 cm^{-1} ، هذا الشريط يمكن أن يكون نتيجة حمض الكربوكسيل أو الأدهايد العطري أو الأليفي، أو الكيتون العطري أو الأليفي، أو نتيجة للأמיד. ويجب التفريق بين هذه الإحتمالات بالبحث عن أشطرة الإمتصاص الأخرى المميزة لهذه المجموعات.

يأتي بعد ذلك التركيز على تحديد وجود أو عدم وجود نذبذبات C-H. ذكرنا فيما سبق أن نذبذبة المد C-H تقع في المدى بين 2700 cm^{-1} و 3200 cm^{-1} . وظهور شريط الإمتصاص بعد 3000 cm^{-1} يدل على أن ذرة الكربون غير مشبعة أو وجود الهالوجينات العالية. وعدم تشبع ذرة الكربون يعني أن ذرة الهيدروجين تتصل بذرة كربون في الأوليفينات أو العطريات أو الأستيليات.

في حالة ظهور هذا الشريط قبل 3000 cm^{-1} يدل هذا على تشبع ذرة الكربون وهذا يعني إتصال روابط الكربون الأربعة بأربعة ذرات أخرى. وظهور أشطرة إمتصاص قبل وبعد 3000 cm^{-1} يدل ذلك على وجود ذرات كربون مشبعة وغير مشبعة. ويجب ألا نتوقع أنه في استطاعتنا تصنيف جميع الأشطرة.

الخطوة التالية بعد ملاحظة وجود شريط نذبذبة المد C-H هي البحث عن وجود شريط إمتصاص أقل شدة عند الطول الموجي 1460 cm^{-1} ، وجود هذا الشريط يدل على احتمال وجود مجموعات الميثيل أو المثيلين. ومن الممكن معرفة الكثير عن طبيعة C-H من وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص عند الطول الموجي 1375 cm^{-1} . وظهور شريط بالقرب من هذا العدد الموجي يدل على وجود C-CH_3 . وظهور شريط إمتصاص ضعيف عند العدد الموجي

1350 cm^{-1} يدل على وجود C-H المشبعة والتي تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة متصلة بذرة الكربون. ولا توجد أشرطة ذات أهمية في المدى من 1370 cm^{-1} الى 1400 cm^{-1} . ثم نبحث عن وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص ذي شدة متوسطة عند 725 cm^{-1} . وجود شريط أو شريط مزدوج بالقرب من هذا العدد الموجي يدل على وجود سلسلة مفتوحة من أربعة مجموعات متجاورة من الميثيلين أو أكثر. ويكون الشريط مزدوج في حالة تسجيل طيف المادة في الحالة الصلبة، ويكون شريط مفرد في حالة تسجيل الطيف في الحالة السائلة أو في المحلول.

الخطوة التالية في التقسيم -مازلنا في المنطقة الأولى- هو تحديد الرتبة العامة للمركب العضوي إذا أمكن. و يدل وجود أو عدم وجود شريط إمتصاص متوسط الشدة بالقرب من 1500 cm^{-1} الى 1600 cm^{-1} على وجود أو عدم وجود المركبات العطرية. و يدل وجود إمتصاص متوسط الشدة في المدى من 1610 cm^{-1} الى 1650 cm^{-1} على وجود الأوليفين. لابد أن نتذكر أن عدم وجود شريط إمتصاص في هذه المنطقة لا ينفي وجود الأوليفين. ففي حالة وجود $C = C$ في مركز تركيب تماثلي لا يظهر أي إمتصاص في هذه المنطقة.

ظهور شريط إمتصاص ضعيف عند 2210 cm^{-1} أو شريطين متوسطي القوة عند 3250 cm^{-1} و 2115 cm^{-1} قد يدل على وجود مشتقات الأستيلين، لكن غياب هذه الأشرطة لا ينفي وجود مشتقات الأستيلين لنفس السبب الذي ذكرناه سابقاً في حالة الأوليفين.