كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة الثانية باللغة العربية : مطيافية الاشعة تحت الحمراء

اسم المحاضرة الثانية باللغة الإنكليزية : Infrared spectroscopy

المحاضرة الثانية

الفصل الاول

مطيافية الاشعة تحت الحمراء

(Infrared spectroscopy) (IR)

المقدمة :

ان الغاية الاساسية من استخدام جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء هي تشخيص المركبات العضوية من خلال التعرف على وجود المجاميع الفعالة في المركبات العضوية كمجاميع الهيدروكسيل و الامين و الكاربونيل (OH , NH_2 , C=O , ... و غيرها) . كما يستخدم في التعرف على نوع الاصرة (C-C) الاحادية و الثنائية و الثلاثية , وايضا" التعرف على نوع المركب العضوي اليفاتي ام اروماتي .

ان مدى الاشعة تحت الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح بين (0.78-100 µm) وان الجزء المهم من هذا المدى المستخدم في مطيافية الاشعة تحت الحمراء هو الذي يتراوح بين (2.5-50 µm) والذي يقابله بالعدد الموجي (4000-200 cm^{-1}) .

ميكانيكية امتصاص الاشعة تحت الحمراء :

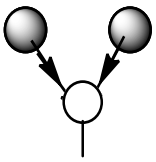
ان الاساس الذي يعتمد عليه ظهور الحزم في طيف (IR) هو انه عند تسليط الاشعة الكهرومغناطيسية في جهاز (IR) على جزيئة المركب العضوي فان الالكترونات المكونة للأواصر سوف تمتص هذه الاشعة و يتولد في الجزيئة مجال مغناطيسي و عند تساوي تردد الاشعة الكهرومغناطيسية (تحت الحمراء) المسلطة على الجزيئة مع تردد المجال الكهربائي الناتج للجزيئة سوف تعطي هذه المجموعة في الجزيئة حزمة امتصاص , موقع هذه الحزمة و شدتها يعتمد على طبيعة و نوع تلك المجموعة او الاصرة الموجودة في تلك الجزيئة .

انواع الاهتزازات في الجزيئة العضوية :

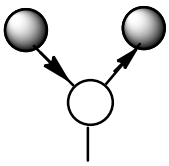
يعتمد تردد حزمة الامتصاص في طيف (IR) على ثابت قوة الاصرة اولاً وعلى الكتل النسبية للذرات المتأصرة ثانياً . ولكي تكون الجزيئة فعالة في طيف (IR) يجب ان يحصل فيها تغير في العزم ثنائي القطب , وهناك عدة انواع من الاهتزازات في الجزيئة العضوية الفعالة في طيف الاشعة تحت الحمراء :

1- الاهتزازات الامتطاطية : (Stretching Vibrations)

وهي على نوعين :



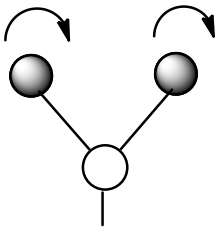
Symmetrical متناظرة



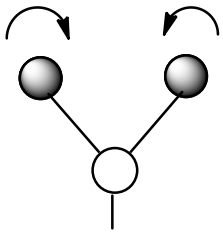
Asymmetrical غير متناظرة

2- الاهتزازات الانحنائية : (Bending Vibrations)

وهي على اربعة انواع :

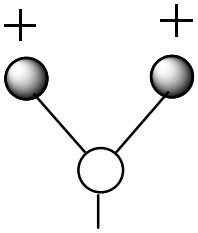


Rocking تأرجحية

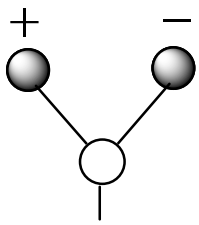


Scissoring مقصيه

(داخل المستوي In-plane deformations)

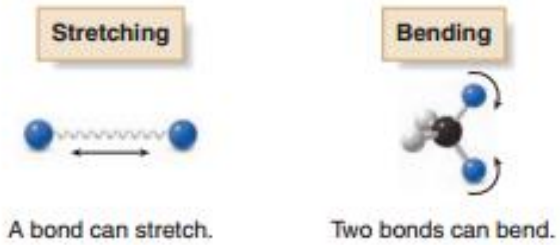


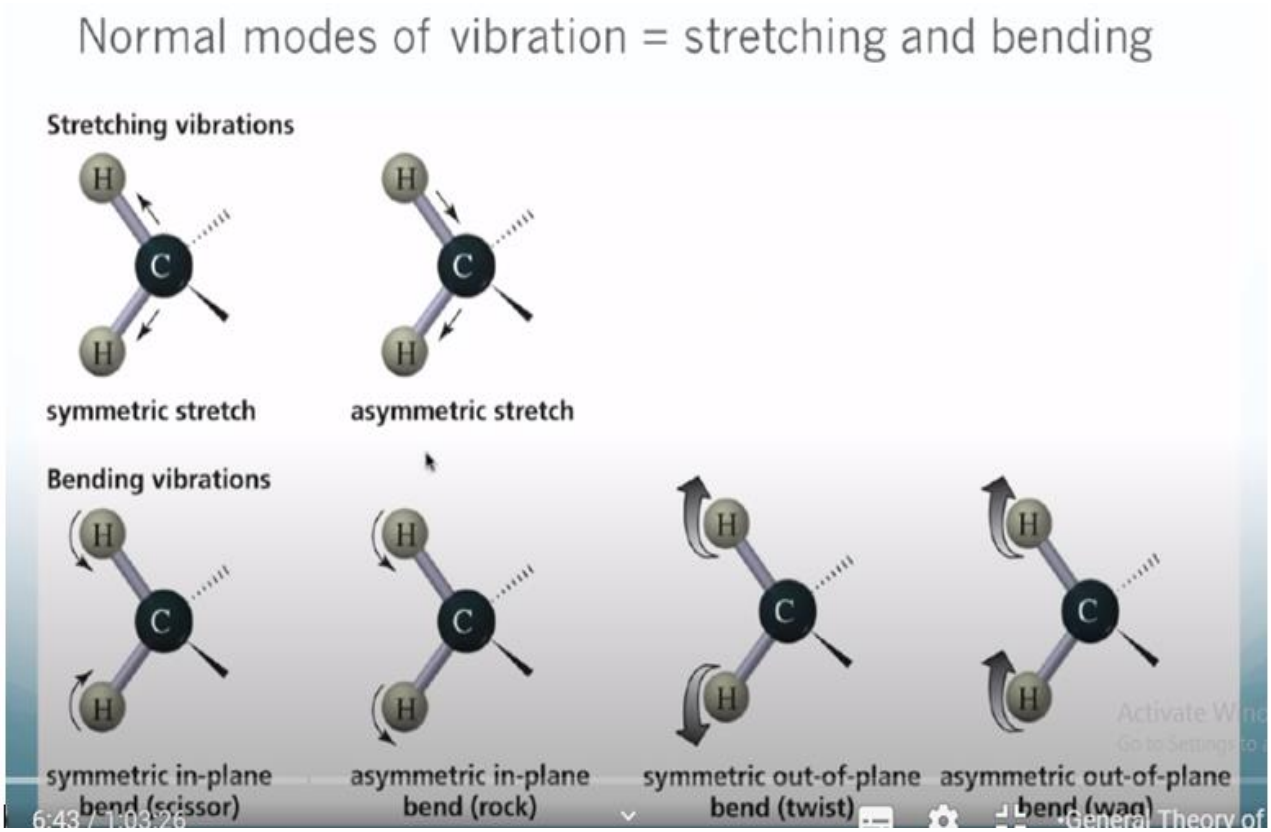
Wagging ارتجاجية



Twisting التوائية

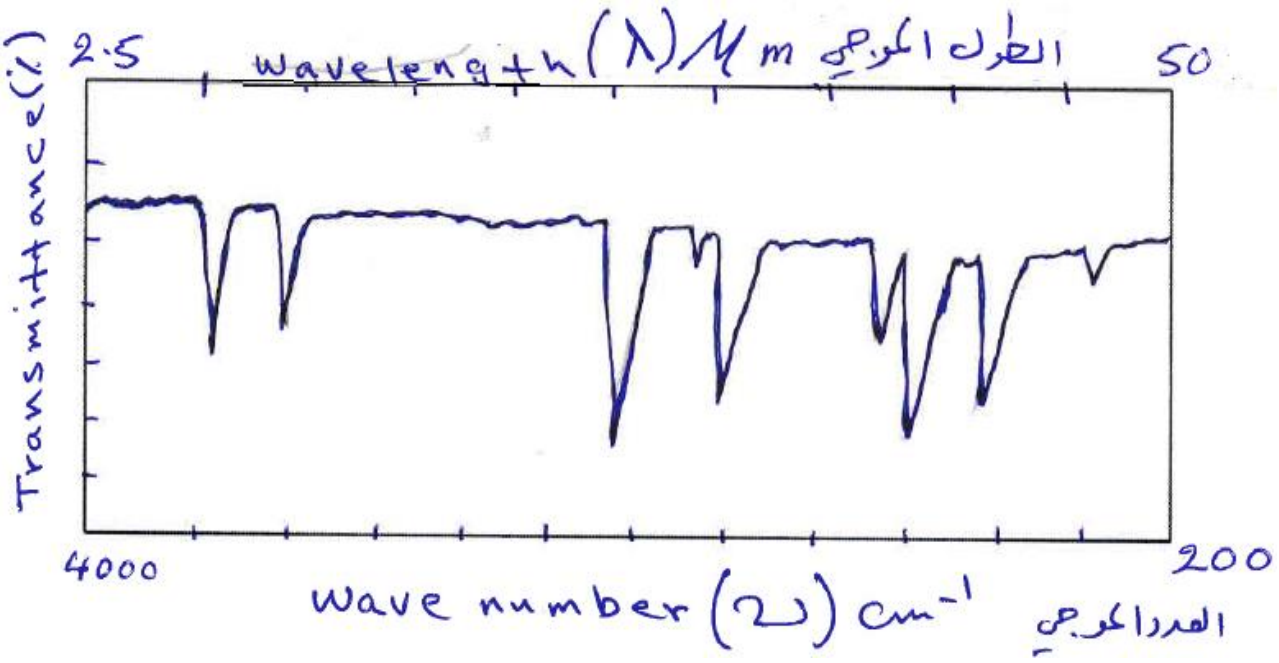
(خارج المستوي out – of plane deformations)





و بشكل عام فان الاهتزازات الامتطاطية تحتاج الى طاقة اعلى من الاهتزازات الانحنائية لنفس المجموعة اي ان حزمة امتصاص المط تظهر بعدد موجي اعلى من حزمة الانحناء لنفس المجموعة.

ان صورة طيف (IR) يمكن تمثيلها بالشكل التالي :



اجزاء الجهاز :

يتكون جهاز طيف (IR) من الاجزاء الرئيسية التالية :

1- مصدر الاشعة .
2- موضع النموذج .
3- الفوتوميتر (الخلية الضوئية)
4- المونوكروميتر
5- الكاشف .
6- المسجل .

تحضير العينة : Sample Preparation

ان المادة العضوية المراد اخذ طيف (IR) لها اما ان تكون بحالة صلبة او سائلة او غازية و يتم تحضير العينة للمادة العضوية بالشكل التالي :-

1- **الحالة الصلبة** : و تتم بطريقتين

أ- عمل عجينة :

ويتم في هذه الطريقة اخذ كمية قليلة جداً من المركب العضوي الصلب النقي والجاف بحدود (2 mg) و يوضع في جفنة خزفية خاصة بالتحليل الطيفي و يسحق سحقاً جيداً . ثم يضاف اليه قطرة واحدة من مادة (النوجل) وهي عبارة عن مزيج من هيدروكاربونات بارافينية و يمزج بشكل جيد ثم يُأخذ هذا المزيج و يوضع بين قرصين من اقراص كلوريد الصوديوم الخاص بالتحاليل الطيفية (IR) و يوضع في خلية خاصة و يُؤخذ طيف (IR) له . ولكن هذه الطريقة غير مفضلة في اغلب الاحيان والسبب هو ان مادة (النوجل) تُظهر حزم امتصاص تعود لمجاميع (C-H, C-C) و هذه الحزم سوف تتداخل مع حزم امتصاص المركب العضوي المراد تشخيصه و بالتالي يصعب التشخيص .

ب-هاليدات الفلزات القلوية :

و يستخدم في هذه الطريقة مادة بروميد البوتاسيوم (KBr) الخاص بالتحاليل الطيفية وذلك بأخذ كمية قليلة جداً من المركب العضوي الصلب (2 mg) ويوضع في جفنة خزفية خاصة ثم يضاف اليها مادة (KBr) بنسبة 1:2 ثم يسحق المزيج سحقاً جيداً و يعمل منه قرص بواسطة مكبس خاص ثم يوضع القرص في خلية خاصة و يؤخذ طيف(IR) له . وهذه الطريقة هي الطريقة المفضلة و ذلك لان جميع حزم الامتصاص التي ستظهر في الطيف تعود الى المركب العضوي , اي ان مادة (KBr) لا تعطي اي حزمة امتصاص .

2- الحالة السائلة :

يتم اخذ طيف (IR) للمركب العضوي السائل و ذلك بأخذ قطرة واحدة من المركب و يوضع بين قرصين من اقراص كلوريد الصوديوم الخاص بالتحاليل الطيفية ثم يوضع في خلية خاصة ثم يؤخذ طيف (IR) له . وجميع الحزم التي سوف تظهر في الطيف تعود الى المركب العضوي لأن اقراص (NaCl) لا يعطي اي حزمة امتصاص في طيف (IR) .

3- **الحالة الغازية :**

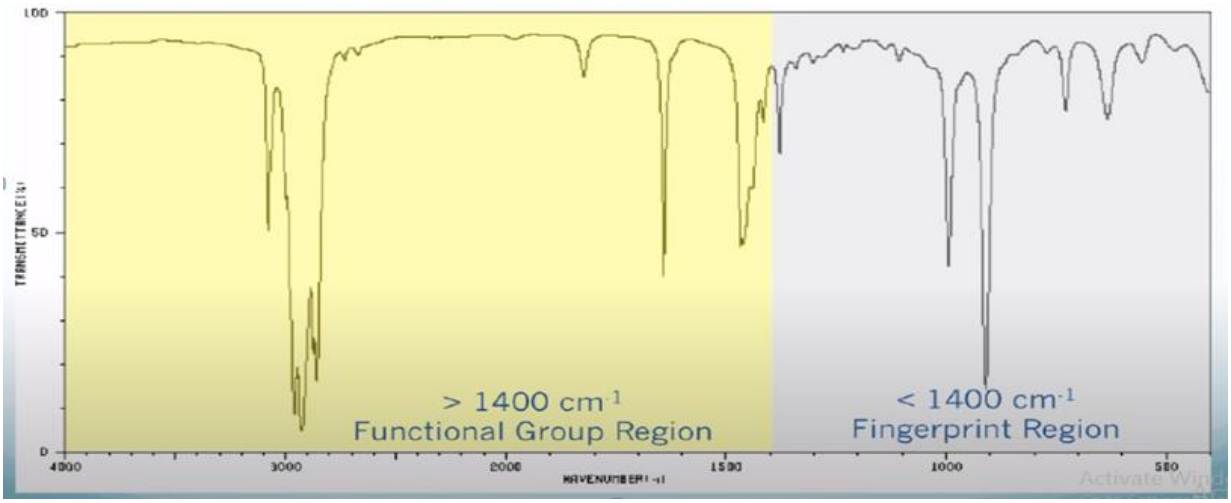
يتم اخذ طيف (IR) للمادة الغازية و ذلك بأخذ عينة في خلية خاصة و توضع في جهاز طيف (IR) ثم يؤخذ الطيف .

(ملاحظات و قواعد مهمة في طيف (IR) والعوامل المؤثرة على مواقع الحزم)

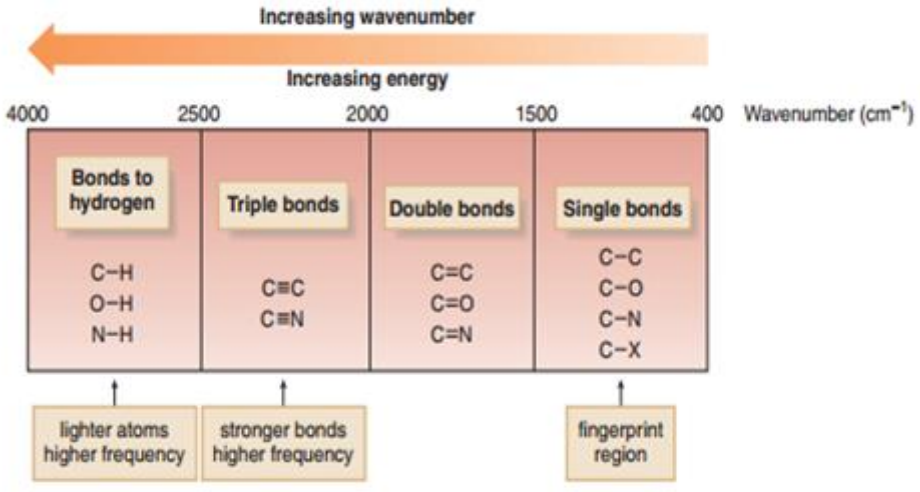
1- يمكن تقسيم طيف (IR) الى منطقتين رئيسيتين هما :

أ- المنطقة المحصورة عند المدى (4000-1400 cm^{-1}) تسمى بمنطقة المجاميع الفعالة (Functional groups) حيث تظهر فيها حزم امتصاص المجاميع الفعالة مثل (الكاربونيل , الامين , الهيدروكسيل .....الخ)

ب- المنطقة الثانية هي المنطقة المحصورة عند المدى (1400-400 cm^{-1}) و تسمى هذه المنطقة بمنطقة طبع الاصابع (Finger print) حيث تظهر في هذه المنطقة حزم امتصاص تختلف من مركب الى اخر ولا يوجد مركبين مختلفين لها نفس حزم الامتصاص في هذه المنطقة لهذا سميت هذه المنطقة بمنطقة طبع الاصابع . والمخطط التالي يوضح مناطق طيف (IR) :



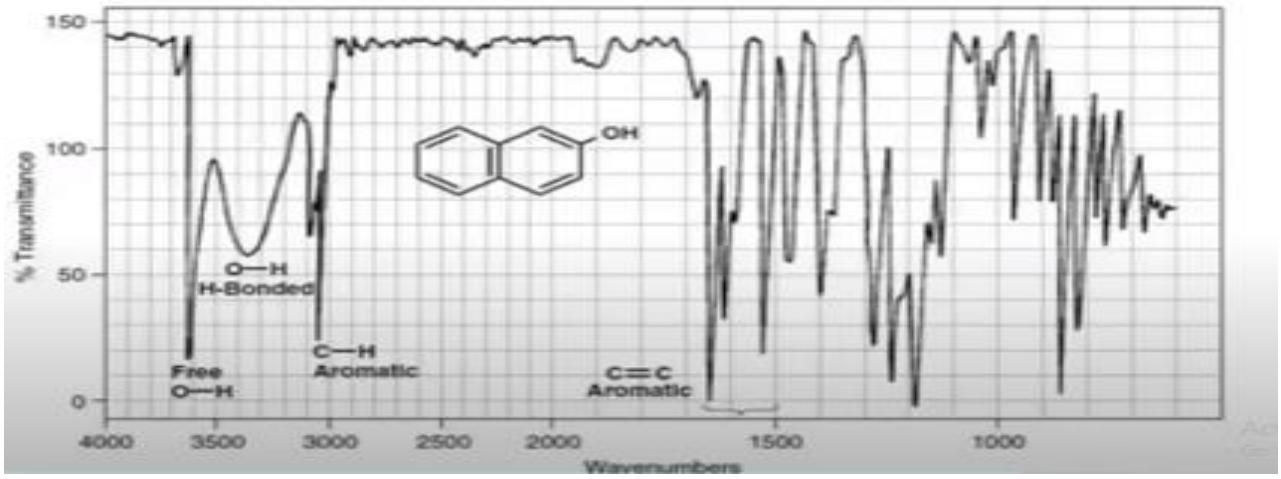
والمخطط التالي يوضح بعض المجاميع الفعالة واماكن ظهورها :



The four regions of the IR spectrum

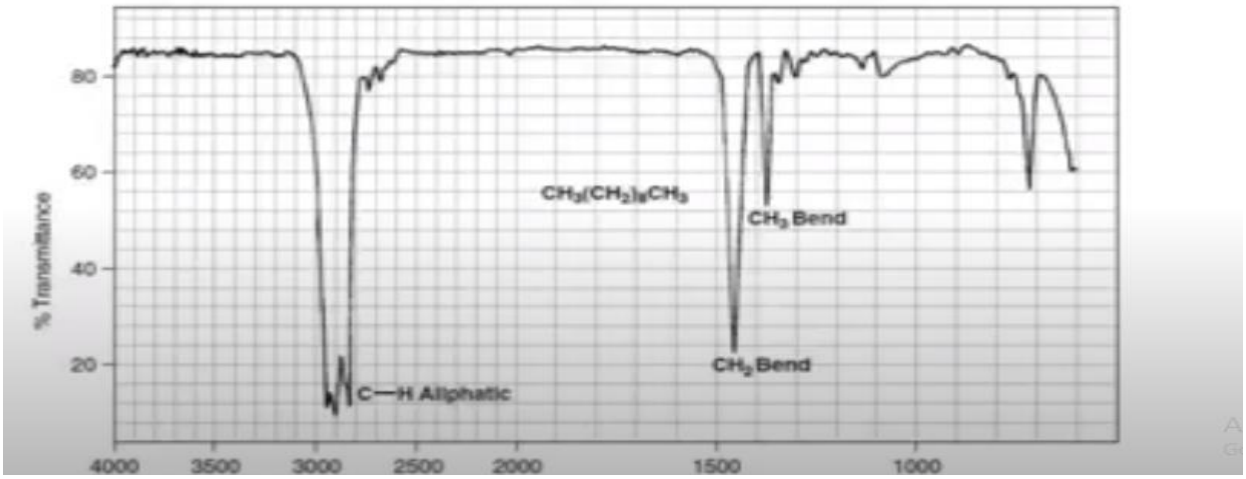
2 – المركبات الاروماتية : Aromatic Compounds

اذا اعطى الطيف حزمة امتصاص فوق ($3000\ cm^{-1}$) اي بحدود ($3100 - 3000\ cm^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C-H) الاروماتية وأعطى ثلاث الى اربعة حزم حادة وقوية عند المدى ($1600-1400\ cm^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C=C) الاروماتية و اعطى ايضاً حزمة امتصاص انحناء لمجموعة (C-H) الاروماتية عند المدى ($900-700\ cm^{-1}$) يدل ذلك على ان المركب اروماتي او يحتوي في تركيبه على حلقة اروماتية . والطيف التالي يوضح حزم الامتصاص للمركب الاروماتي :



3 – المركبات الاليفاتية : Allphatic Compounds

اذا لم يُظهر الطيف جميع الحزم المذكورة في المركب الاروماتي و اعطى حزمة امتصاص دون ($3000\ cm^{-1}$) اي عند المدى ($3000 - 2840\ cm^{-1}$) و التي تعود الى امتصاص مط (C-H) الاليفاتية فذلك يدل على ان المركب العضوي هو مركب اليفاتي . والطيف التالي يوضح حزم الامتصاص لمركب اليفاتي :



ملاحظة : اما اذا اعطى الطيف جميع الحزم المذكورة في النقطة (2 و 3) يدل ذلك على ان المركب العضوي يحتوي على حلقة اروماتية و سلسلة اليفاتية .