(1) 2024 / Spectroscopy Infrared radiation / المحاضرة :

الاشعة تحت الحمراء / هي احدى مناطق الاشعاع الكهرومغناطيسي يقع بين المنطقة المرئية (Visible) ومنطقة المايكروويف (Microwave) وتكون ذات طول موجي عالي وطاقة واطئة مقارنة مع اشعة UV . وهذه الاشعة تكون مرارية لا يمكن رؤيتها بالعين ويمكن رؤيتها بالظلام بواسطة اجهزة التصوير .

ملاحظة / نطاق الاشعة تحت الحمراء المفيد للمركبات العضوية يقع بين ($4000-625\ cm^{-1}$)

- مناطق الاشعة تحت الحمراء --

1- الاشعة تحت الحمراء القريبة وهي الأقرب الى الاشعة المرئية الاقرب الى اللون الأحمر وتظهر عند ($0.8-2.5\ \mu m$) [$12000\ cm^{-1} - 4000\ cm^{-1}$] وتستخدم لتحليل فزيج الامينات العطرية وتحديد البروتين والدهون والرطوبة والزيوت

2- الاشعة تحت الحمراء المتوسطة وتظهر عند ($2.5-15\ \mu m$)($4000 - 667\ cm^{-1}$) وهي منطقة الاهتزاز والدوران وتقسم الى

1- منطقة تردد [$4000 - 1500\ cm^{-1}$]

2- منطقة بصمة الاصبع Fingerprint region [$1500 - 667\ cm^{-1}$]

3- الاشعة تحت الحمراء البعيدة وهي الأقرب الى الاشعة المايكروويف وتظهر عند [$15-1000\ \mu m$] [$667 - 10\ cm^{-1}$]

تخص المركبات غير العضوية والعضوية المعدنية

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

(2)

① اشعة IR هي اختصار لكلمة المجاميع الفعالة في الكيزيائية حيث لكل مجموعة لها تردد معين

* طاقة IR واطئة لذا لا تحدث انتقالات الكترونية وانما تحدث أهتزاز في أواصر الجزيئة.

* تمتص الجزيئة طاقة أشعة IR فيؤدي الى حالة أهتزاز (Vibrating) للأواصر تمتط وتتقلص وتنحني بالنسبة الى بعضها.

* الجزيئات التي يصل فيها إهتزاز الأواصر بأمتصاص IR هي الجزيئات التي لها عزم ثنائية القطب dipole moment

مثل C=O و C-H

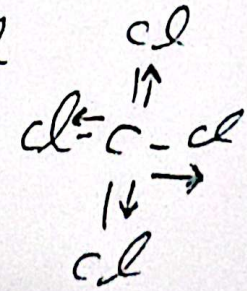
أما التي ليس عزم ثنائية القطب لا يحدث فيها هذا الأهتزاز

O_2 و H_2 و CH_2 و CCl_4

Cl — Cl

عزم كل منها يلغي الآخر

عزم = صفر



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

3/

* الجزيئات التي لا عزم ثنائيا القطب عند تسليط عليها أشعاع IR يحدث أمتصاص للطاقة فتنتقل من مستوى إهتزازي واطئ الى أعلى وعند فقدان الطاقة ترجع الجزيئة الى إهتزازها الاصلي تحدث أنبعاث للضوء الأحمر يُسجله جهاز طيف IR يُسجل الطاقة بشكل ترددات

* كل مجموعة فعالة تمتلك تردد معين خاص بها في طيف IR لذا يتم تحديدها.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

4

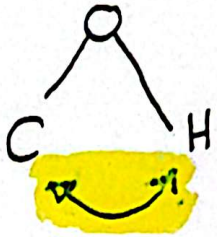
انواع الاهتزاز والانحناء

The modes of vibration and bending

أبسط أنواع الحركة الاهتزازية للجزيئة ورياضيات IR هما الشد والانحناء

شد

Stretching



Bending

انحناء

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

5

1 الإهتزازات الاحتطالية Streching vibration

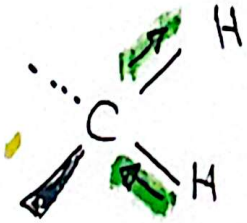
2 إهتزاز متناظر Symmetrical

2 " غير متناظر a.symmetrical

مثل جزيئة methylene

Symmetrical

2853 cm^{-1}

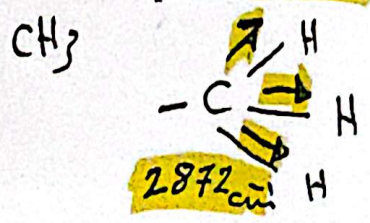


Asymmetrical

2926 cm^{-1}

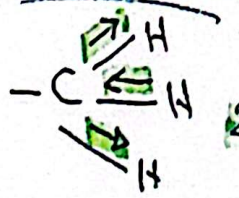
* تردد عالي طاقة عالية وطول موجي قصير عند إهتزاز المط غير المتناظر asymmetrical مقارنة مع symmetrical المتناظر

symmetrical

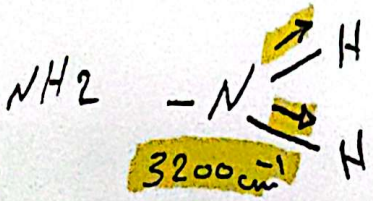


2872 cm^{-1}

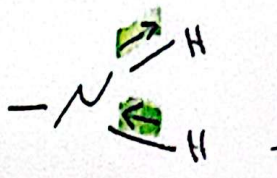
Asymmetrical



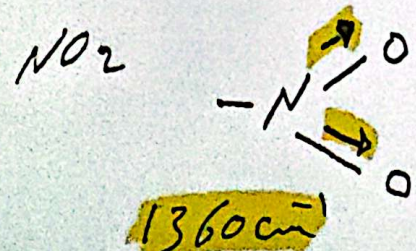
2962 cm^{-1}



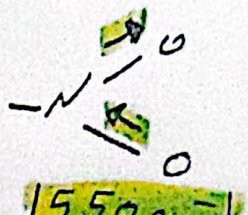
3200 cm^{-1}



3400 cm^{-1}



1360 cm^{-1}

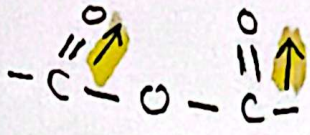


1550 cm^{-1}

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

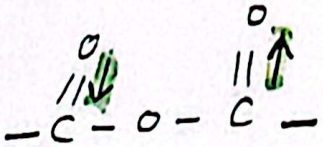
6

Symmetrical



1760 cm^{-1}

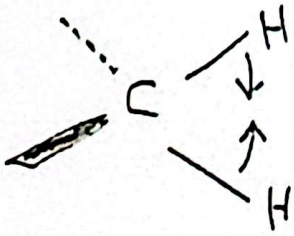
Asymmetrical



1800 cm^{-1}

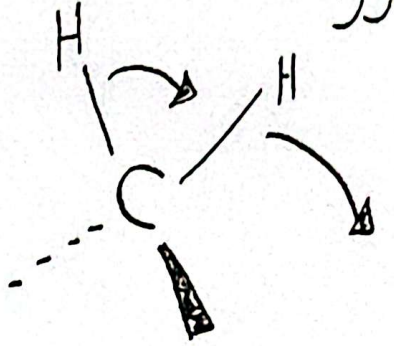
2- اهتزازات انحنائية Bending vibration

a اهتزاز مقصي Scissoring



1450 cm^{-1}

b اهتزاز ارتجاجي wagging

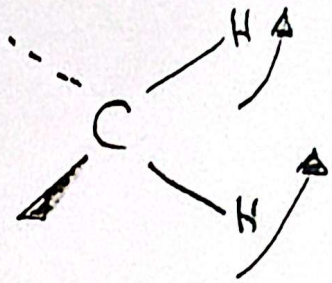


1250 cm^{-1}

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

ج

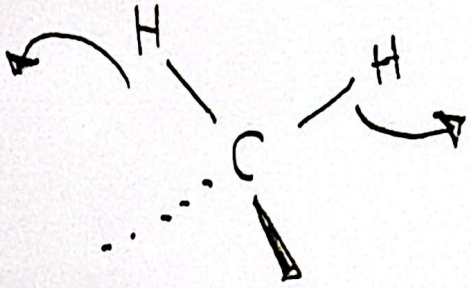
ج إهتزاز تأرجحي Rocking



720 cm^{-1}

in. plane
بنفس المستوى

د إهتزاز التوائي Twisting



1250 cm^{-1}

خارج المستوى
out of Plane

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

8/ لمعرفة مواقع الحزم الطيفية يمكن الحصول عليها حسابياً من المعادلة التالية (قانون هوك)

$$\bar{V} = 4.12\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

M_1, M_2 = atomic weight الاوزان الذرية

K = force constant in dyne/cm ثابت القوة للآصرة

$\bar{V}$ = frequency in cm

قيمة ثابت القوة للاصرة يعتمد على نوع الآصرة.

1- آصرة منفردة كما في $C-H$ و $C-C$ $K = 5 \times 10^5$

2- آصرة مزدوجة مثل $C=C$ و $C=O$ $K = 10 \times 10^5$

3- آصرة ثلاثية مثل $C\equiv C$ ، $C\equiv N$ $K = 15 \times 10^5$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

⑨ أمثلة

$\bar{V} = 4.12\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

1) C-C

$\bar{V} = 4.12\sqrt{\frac{5\times10^5}{6}} = 1190\ cm^{-1} \approx 1200\ cm^{-1}$

$\mu = \frac{12\times12}{12+12} = 6$

2) C=C $\quad \bar{V} = 4.12\sqrt{\frac{10\times10^5}{6}} = 1682\ cm^{-1}$

3) C≡C

$= 2060\ cm^{-1}$ تطبيق القانون

ملاحظة ترددات الأواصر المنفردة أقل من الآواصر المزدوجة والمزدوجة أقل من الثلاثية لان ترددات الاواصر يتناسب طرديا مع K وقيمة K للاواصر المنفردة أقل من الثنائية والثنائية أقل من الثلاثية

$K = 5\times10^5$ منفردة

$K = 10\times10^5$ مزدوجة

$K = 15\times10^5$ ثلاثية

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

10

العوامل المؤثرة على ترددات (المؤثرة إهتزاز الاواصر)

اي ترددات المجاميع الفعالة (مواقع الحزم)

1- كتلة الذرات

حسب قانون هوك $\bar{\nu} = 4.12\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

أذن $\bar{\nu} \propto \frac{1}{\mu}$

وبما أن $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

أذن

$\bar{\nu} \propto \frac{1}{M}$

التردد يتناسب عكسي مع الكتلة

كلما كانت الكتلة كبيرة يقل $\bar{\nu}$ التردد

فمثلاً

$C-H > C-C > C-O > C-Cl > C-Br > C-I$

$3000\ cm^{-1}$ $1200\ cm^{-1}$ $1100\ cm^{-1}$ $850\ cm^{-1}$ $550\ cm^{-1}$ $500\ cm^{-1}$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

(II)

فعندما نطبق قانون هوك على C-O و C-H

نجد أن C-O لها تردد 1100

بينما C-H لها تردد 3000

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{12 \times 1}{12+1} = 0.9$$

C-H

ثابت القوة المتزنة $K = 5 \times 10^5$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.9}} \simeq 3070\ cm^{-1}$$

C-O

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12+16} = 6.85$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{6.85}} \simeq 1117\ cm^{-1}$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

2- قوة الآصرة

كلما تزداد قوة الآصرة يزداد ثابت القوة K

وكلما زاد الثابت القوة K زاد $\bar{\nu}$

حسب معادلة هوك

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\bar{\nu} \propto K$$

وبما أن ثابت K للآصرة المفردة $= 5 \times 10^5$

وللآصرة المزدوجة $= 10 \times 10^5$

وللآصرة الثلاثية $= 15 \times 10^5$

لذا يكون ترتيب الشدات

$$C \equiv C > C = C > C - C$$

$2150_{cm^{-1}}$ $1650_{cm^{-1}}$ $1200_{cm^{-1}}$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

3 تأثير الرنين α-β غير المشبع

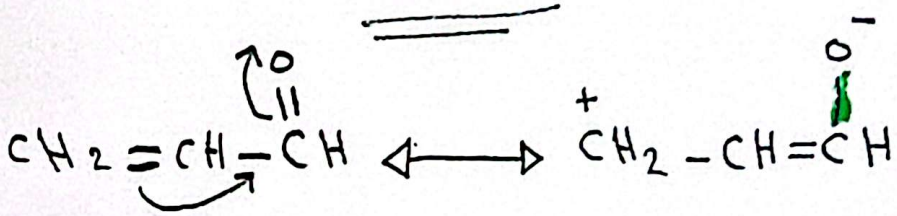
(Resonance effect α-β)

له تأثير على تغيير موقع التردد في طيف IR

والسبب لأنه يعمل على جعل الآصرة المزدوجة تشبه منفردة (أي يعمل الرنين الى أستطالة في طول الآصرة المزدوجة وتصبح ضعيفة.)

وبذلك يقل معامل ثابت حود الآصرة K

وعندما يقل K يقل التردد



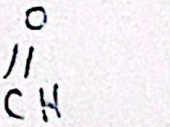
هنا مجموعة التردد الى $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

يصبح $1650-1675\ cm^{-1}$

بسبب الرنين

بينما الطبيعي لـ $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

$1715\ cm^{-1}$ حدود



بدون رنين

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

4- التهجين Hybridization

التهجين يؤثر على ثابتة القوة للأصرة K

وهذا يعتمد على نوع التهجين

$$K > SP > KSP^2 > KSP^3$$

للأصرة الثلاثية — للأصرة الثنائية — للأصرة المنفردة

$$\equiv C-H > =C-H > -\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$$

3300 cm^{-1} — 3100 cm^{-1} — 2900 cm^{-1}

$$\therefore \bar{V}_{SP} > \bar{V}_{SP^2} > \bar{V}_{SP^3}$$

لأنه كلما زاد K زاد التردد

حسب قانون هوك