فصل چهارم
اسپکتروسکوپی مادون قرمز[1] (IR)

انتقال بیـن سطوح انرژی ارتعاشی حالت پایه یـک مولکول ناشی از جذب نور در ناحیـه مادون قرمز می باشد. ناحیه IR در محدوده $۱۰^{۳}$ تا $۱۰^{۵}$ نانومتر واقع شده است. این سطوح ارتعاشی و به تبع آن طیف IR به وسیله حرکات ویژه‌ای مثل کشیده‌شدن پیوند، خم‌شدن پیوند و حرکات پیچیده‌تر گروه‌های عاملی مختلف از قبیل گروه‌های متیل، کربونیل، آمید و غیره تولید می‌شود. ارزش طیف IR بدان خاطر است که مدهای ارتعاشی هر گروه عاملی نسبت به تغییرات در ساختمان شیمیایی، تغییرات بنای‌فضایی و تغییرات محیطی بسیار حساس می‌باشد.

۴-۱. تکنولوژی اسپکتروسکوپی IR:

اسپکتروفتومترهای IR در اصول هیچ تفاوتی با اسپکتروفتومترهای UV-VIS ندارند. منبع تابش ماده‌ای است که تا ۱۵۰۰-۱۸۰۰ K گرم می‌شود. یک تک‌فام ساز جهت انتخاب طول موج به کار می‌رود و آشکارساز به جای یک فوتوسل، یک ترموکوپل است. پیچیدگی اصلی اسپکتروسکوپی IR در این است که نمی‌توان در آن از محلول‌های آبی استفاده کرد زیرا آب یک کروموفور قوی IR محسوب می‌شود و ضریب جذب مولی بزرگی در ناحیه IR دارد و غلظتش هم بالا است (۵۵/۵ M). برای رفع این مشکل از $D_۲O$ و یا مخلوط $D_۲O–H_۲O$ استفاده می‌کنند. کلروفرم نیز بعضی اوقات مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا کلروفرم بسیاری از مولکول‌های قطبی را در خود حل می‌کند ولی تغییرات بنای فضایی القاء شده توسط کلروفرم می‌تواند مشکلات زیادی را ایجاد کند.

معمول‌ترین روش گرفتن طیف IR ماکرومولکول‌ها، تهیه لایه‌های نازک[2] و خشک از آنهاست. این لایه‌های نازک را به وسیله حل‌کردن ماکرومولکول‌ها در یک حلال فرار و سپس قرار دادن محلول در یک ظرف مسطح و تبخیر حلال و به جای ماندن ماکرومولکول‌ها تهیه می‌نمایند. می‌توان در تهیه این لایه‌ها، با روش‌های ویژه‌ای، ماکرومولکول‌ها را طوری مرتب کرد که همگی جهت‌یابی فضایی یکسانی داشته باشند و در این صورت می‌توان این ماکرومولکول‌های جهت‌یافته را با نور پلاریزه مورد مطالعه قرار داد و جهت‌یابی فضایی گروه‌های عاملی خاص نسبت به محور ماکرومولکول را توسط تکنیک

---

[1] Infrared Spectroscopy
[2] Film

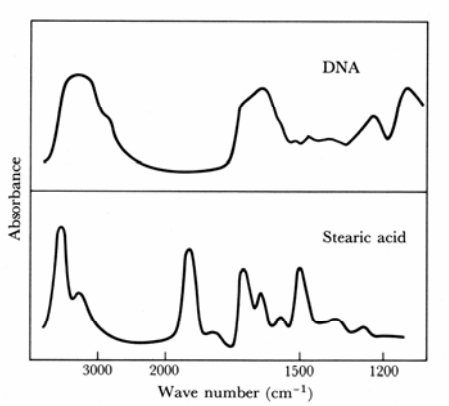
ویژه‌ای به نام پراکندگی چرخش نوری[۳] (ORD) تعیین نمود. باید توجه داشت که ساختمان یک ماکرومولکول در یک لایه نازک خشک با ساختمان همان ماکرومولکول در محلول متفاوت می‌باشد.

۴-۱-۱. اطلاعات بدست آمده از طیف IR:

طیف IR به طور قراردادی بر حسب عدد موجی $(1/\lambda)$ و یا فرکانس (υ) رسم می شود. وقتی که طیف IR بر حسب فرکانس رسم می‌شود، هر بند جذبی به وسیله فرکانس جذب بیشینه (υ_{max})، پهنای بند در نصف ارتفاع بیشینه $(\Delta\upsilon_{1/2})$، جذب در υ_{max} (A_{max}) و شکل بند جذبی مشخص می‌شود. عدد موجی به صورت $1/\lambda = \upsilon/c$ تعریف می‌شود که در آن، c سرعت نور در خلاء می‌باشد. واحد υ و $1/\lambda$ به ترتیب s^{-1} و cm^{-1} است. عدد موجی را غالبا با علامت $\bar{\upsilon}$ و یا K نشان می‌دهند و مزیت آن نسبت به طول موج آن است که رابطه مستقیم با انرژی دارد.

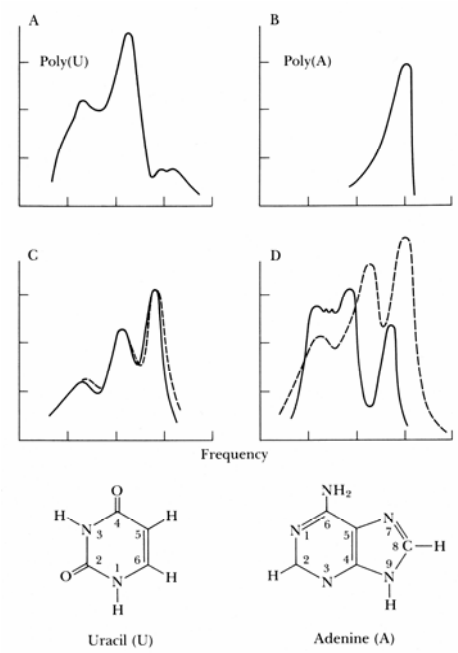
با مطالعات زیادی که بر روی مونومرهای فراوان با ساختمان‌های معلوم صورت گرفته، یکسان بودن گروه‌ها و نوع ارتعاش مربوط به هر بند در یک طیف IR به خوبی شناخته شده است. برای ترکیبات ساده، طیف مادون قرمز از طیف UV–VIS در این نکته متفاوت است که طیف IR معمولا از خطوط نسبتا باریک تشکیل شده است، در حالی که طیف UV–VIS این ترکیبات دارای بندهای پهنی است. چون در ماکرومولکول‌ها هر نوع پیوند در تعداد بسیار زیادی وجود دارد و نیز هر نوع پیوند در کانفیگوراسیون‌های متعدد و متفاوتی قرار دارد، هر بند جذبی به محدوده‌ای جابجا می شودکه بستگی به جایی که پیوند مربوطه در مولکول در آن جا قرار گرفته است، دارد. ازاینرو، تمامی بندها در طیف IR همپوشانی می کنند و بندهای جذبی گسترده و پهن می‌شود. در شکل (۴-۱) طیف مادون قرمز DNA و اسید استئاریک نشان داده شده است.

[۳] Optical Rotatory Dispersion



شکل (۴-۱): طیف مادون قرمز DNA (یک پلی‌مر بیولوژیک) و اسید استئاریک (یک اسید چرب ۱۸ کربنه). به بندهای جذبی پهن در طیف DNA توجه نمایید.

برخی پیوندها در ماکرومولکول‌های بیولوژیک فراوان هستند مثل پیوندهای هیدروژنی که موجب ایجاد جابجایی‌های ویژه‌ای در بندهای جذبی گروه‌های شرکت‌کننده در پیوند هیدروژنی می‌شوند و این جابجایی‌ها در مطالعه ماکرومولکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مثال در این مورد را در شکل (۴-۲) می‌بینید. این طیف‌ها نشان‌دهنده میان‌کنش بین گروه کربونیل یوراسیل و گروه NH_2 آدنین در پلی‌مر دو رشته‌ای poly(A)·poly(U) می‌باشد که درآن رشته‌های poly(A) و poly(U) توسط پیوندهای هیدروژنی تشکیل ساختمان مارپیچ مضاعف داده‌اند:



شکل (۴-۲): طیف‌سنجی مادون قرمز می‌تواند تشکیل پیوندهای هیدروژنی را نشان دهد. در قسمت A، بخش کوچکی از طیف مادون قرمز poly(U) نشان داده شده و بند جذبی اصلی مربوط به گروه C=C است. قسمت B بخشی از طیف poly(A) را نشان می دهد و بند مربوطه متعلق به پیوند C–N است. مونومرهای اسید یوریدیلیک (UMP) و اسید آدنیلیک (AMP) در دمای اتاق نمی‌توانند پیوند هیدروژنی تشکیل دهند و همان طور که در قسمت C نشان داده شده است، طیف مخلوط اکی مولار[۴] UMP و AMP بایستی برابر مجموع طیف‌های آنها باشد. در این قسمت، خط ممتد مربوط به طیف مخلوط اکی مولار AMP و UMP و خط منقطع مربوط به مجموع طیف‌های قسمت‌های A و B است. اما رشته‌های poly(A) و poly(U) می‌توانند با یکدیگر پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. قسمت D طیف اندازه‌گیری شده poly(A)·poly(U) (خط ممتد) را با طیفی که صرفا مجموع طیف های poly(A) و poly(U) است (خط منقطع)، مقایسه کرده است. این داده‌ها به وضوح نشان دهنده ایجاد پیوند هیدروژنی بین رشته های poly(A) و poly(U) است. ساختمان شیمیایی بازهای یوراسیل و آدنین نیز در پایین شکل نشان داده شده است.

[۴] Equimolar