

المحاضرة العاشرة

المطيافيات المستخدمة في الاصطناع الدوائي

Spectroscopies used in drug synthesis

المطيافيات المستخدمة في الاصطناع الدوائي

❖ مقدمة:

الاصطناع الدوائي هو أحد فروع الكيمياء العضوية ويفيد في تحضير المركبات الطبيعية ذات الفعالية الدوائية بشكل كيميائي كما يستخدم في تحضير مشابهات بنوية لهذه المركبات بغية دراسة علاقة البنية بالتأثير.

يتم تحضير هذه المركبات باستخدام مجموعة من التفاعلات الكيميائية التي ينتج عنها مجموعة من المركبات العضوية الجديدة، لذلك لابد من تحديد بنية هذه المركبات بغية التأكد من هويتها ومعرفة التركيب الكيميائي للمركبات الجديدة منها.

يتم، لتحديد هذه البنية الكيميائية، استخدام مجموعة من الطرق من أهمها المطيافيات الضوئية والتي تشمل بصورة أساسية:

- مطيافية الكتلة Mass Spectrometry.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء InfraRed Spectroscopy (IR).
- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR).

تتميز هذه الطرائق بالصفات التالية:

- دقة النتائج وسرعة الحصول عليها.
- تحتاج كمية قليلة من المادة للتحليل كما يمكن غالباً استرداد هذه العينات.
- طرق نظيفة لا تتطلب تفاعلات كيميائية و لا ينطلق عنها غازات.
- تمكن غالباً من دراسة تطور التفاعل ومعرفة المركبات الوسيطة المتشكلة خلاله دون أي تدخل في سير التفاعل.
- غالية الثمن و حساسة جداً و تتطلب خبرة في التعامل مع الاجهزة و تحليل الأطياف.

❖ الأساس النظري للمطيافيات الضوئية:

تعتبر طاقة الجزيئات طاقة مكممة أي أنها تأخذ قيمة غير مستمرة (متقطعة و محددة) ولا يمكنها أن تتغير إلا على شكل قفزات مفاجئة من قيمة إلى أخرى. كما أن الطاقة الضوئية مكممة بدورها ولا يمكنها أن تتغير إلا كمضاعفات لواحدة الكم والتي تتعلق بتواتر الضوء وبطول موجته: $E = h\nu$, $\nu = C/\lambda$.

لا يحصل، تبعاً لذلك، تبادل في الطاقة (امتصاص) بين الشعاع الضوئي والمادة التي يجتاها إلا إذا توافقت قيمة الطاقة اللازمة للانتقال من مستوي إلى آخر مع كم (طاقة) الشعاع المستخدم، أي أنه لا يمكن تحريض انتقال ما للجزيء من حالة أساسية (مستوي طاقي أدنى) إلى حالة مهيجة (مستوي طاقي أعلى) إلا بواسطة شعاع ذو تواتر محدد.

يعتبر ما سبق المبدأ الأساسي لأطياف الأشعة تحت الحمراء وما فوق البنفسجية والمرئية وترددات الراديو وهو أيضاً المبدأ الأساسي للتفاعلات الكيميائية الضوئية.

يجب الإشارة إلى أن هناك نوعين مختلفين من المطيافيات الضوئية:

مطيافية الاصدار: تعتمد على إثارة الذرات حرارياً أو كهربائياً لنقلها من الحالة الأساسية إلى الحالة المهيجة ذات المستوي الطاقي الأعلى ثم تعود إلى الحالة الأساسية محررة الطاقة الممتصة على شكل إشعاع ضوئي ذو طول موجة محدد مثل حادثتي الفلورة و الفسفرة.

مطيافية الامتصاص: يتم تعريض العينة (الجزيء العضوي) لأشعة كهروطيسية فيمتص جزء منها بتواترات محددة لنقله من الحالة الأساسية إلى الحالة المهيجة، في حين تنفذ الأشعة ذات التواترات الأخرى.

يقوم المطياف بمقارنة الأشعة النافذة مع الأشعة الواردة معطياً ما يسمى طيف الامتصاص، أما الأشعة الممتصة فتتبدد على شكل حرارة. و كمثال عليها مطيافية الأشعة تحت الحمراء وما فوق البنفسجية.

■ مطيافية الكتلة (Mass Spectrometry):

• المبدأ العام:

يتم قذف جزيئات المادة العضوية، بالحالة الغازية، ضمن حجرة مخلاة من الهواء، بالالكترونات بطاقة 70e.v مما يسبب فقد الكترون من جزيئة المادة العضوية متبوعاً بعدة عمليات انشطار مما يؤدي لظهور عدة قطع شاردية أو معتدلة.

يتم تحريك الشوارد الموجبة المتشكلة وإخراجها من غرفة التشرّد بتطبيق حقل مغناطيسي مما يؤدي لنشوء تيار كهربائي تتناسب شدته مع طاقة الشوارد الموجبة والتي تتناسب طردياً مع كتلتها.

طاقة الشوارد $m/z =$ حيث أن m هي كتلة الشاردة و z هي شحنتها.

يتم استخدام مقياس خاص لتسجيل التيار المتشكل والذي يتناسب طردياً مع كتلة الشحنة أي كتلة جزيئة المادة العضوية. نحصل، بذلك، على مخطط يدل فيه موقع القمة على النسبة m/z وبالتالي مرتبط بكتلة المركب، ويدل ارتفاع القمة على العدد النسبي للشوارد المرتبط بالنسبة المئوية للجزيئة في العينة.

• المعلومات التي يقدمها طيف الكتلة:

تعتبر الصيغة الجزيئية المجملّة (Molecular Formula) للمركبات العضوية من أهم المعلومات التي يقدمها طيف الكتلة.

تمتلك كل صيغة جزيئية مجملّة (مجموعة من الذرات المرتبطة) كتلة جزيئية دقيقة مختلفة عن غيرها من الكتل الجزيئية الدقيقة للصيغ الجزيئية الأخرى.

لابد من التمييز بين الكتلة الجزيئية التقريبية والكتلة الجزيئية الدقيقة (Accurate Mass)، فكل عنصر من العناصر الكيميائية يملك كتلة ذرية تقريبية وكتلة ذرية دقيقة (الكتلة الذرية التقريبية للأوكسجين هي ١٦ في حين أن كتلته الذرية الدقيقة تساوي ١٥,٩٩٣)، وبما أن الكتلة الجزيئية لمركب ما هي عبارة عن مجموع الكتل الذرية للذرات المشكلة لجزيء هذا المركب، فإن الكتلة

الجزئية التقريبية لجزيء ما هي مجموع الكتل الذرية التقريبية للذرات المكونة له والكتلة الجزئية الدقيقة لهذا الجزيء هي مجموع الكتل الذرية الدقيقة للذرات المكونة له.

مثال: لدينا المركبين العضويين التاليين: ألدهيد النمل CH_2O و الاثان C_2H_6 ، بحساب الكتلة الجزئية التقريبية نجد أن لهما نفس القيمة (٣٠) و لكن بحساب الكتلة الجزئية الدقيقة نجد أنها 30.0106 لجزيء ألدهيد النمل و 30.046950 لجزيء الاثان. و بالتالي فإن قياس الكتلة الدقيقة باستخدام مطياف الكتلة سوف يمكننا من التمييز بين هاتين الصيغتين.

MSHR (EI or CI) : m/z Calculated mass for $\text{CH}_2\text{O} = 30.0106$, find mass = X.

• بعض القمم المهمة في مطياف الكتلة:

- القمة الأساسية Base Peak: تعطي القيمة ١٠٠% و يتم حساب نسبة القمم الأخرى بناءً عليها.
- قمة الشاردة الجزئية M.
- قمم النظائر Isotope Peaks: $M+1$, $M+2$, $M+3$,
- القمة $M/2$ الناتجة عن الحصول على شاردة ثنائية.

■ مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RMN) :

يعتبر طيف الرنين النووي المغناطيسي واحداً من أهم الطرق المتاحة للوصول إلى تمييز المركبات العضوية وتحليلها ووصف تركيبها البنوي حيث تقدم هذه الطريقة معلومات هامة عن البنية الجزئية وتوزع الذرات في الجزيء.

ملاحظة: يجب الإشارة إلى أن هذا الاختبار يمكن إجراؤه فقط على المركبات التي تحتوي على نويات ذات رقم لف ذاتي أكبر من الصفر.

يفيد مخطط الرنين النووي المغناطيسي في الكيمياء العضوية والاصطناع الدوائي في الأمور التالية:

- تحديد أو تأكيد البنية الجزئية لمركب عضوي.
- تحديد نقاوة العينة.

- إجراء تحليل كمي (معايرة كمية).

• بعض المفاهيم المهمة:

- رقم اللف الذاتي (Spin Quantum Number (I):

تحتوي نواة أي عنصر على مجموعة من البروتونات والنيوترونات تدور حول نفسها باتجاهين محتملين، فإذا كان عدد كل منها زوجياً وكان لكل جزيء يدور في اتجاه معين، جزيء آخر يدور في الاتجاه المعاكس فإن رقم اللف الذاتي لهذا العنصر يكون معدوماً أي $I = 0$. أما إذا كان عدد الجزيئات فردياً فلدنياً حكماً جزيء على الأقل ليس له مقابل يدور في الاتجاه المعاكس وهنا يكون لهذا العنصر رقم لف ذاتي يساوي النصف أي $I = 1/2$ ، مثال على ذلك ^1H , ^{13}C , ^{19}F ... يوجد بعض العناصر التي تحوي نوياتها جزيئين لا يملكان مقابلان يدوران في الاتجاه المعاكس وفي هذه الحالة فإن العنصر يملك رقم لف ذاتي مساوياً الواحد أي $I = 1$ مثل الآزوت ^{14}N .

- اللحظة المغناطيسية النووية (μ):

يمكن اعتبار النوى التي تمتلك رقم لف ذاتي غير معدوم بمثابة قضبان مغناطيسية دوارة تعطي مغناطيسيتها باللحظة المغناطيسية النووية.

يتميز كل بروتون والحالة هذه باللحظة النووية المغناطيسية والتي تتوقف على محيط البروتون المعتبر.

- الثابت γ :

يعرف بأنه ثابت نووي رئيسي يمثل التناسب بين اللحظة النووية المغناطيسية ورقم اللف الذاتي، وكلما ازداد هذا الثابت يزداد تردد الشعاع اللازم تطبيقه:

$$\gamma = 2\pi \cdot \mu / h \cdot I, \nu = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$$

كلما كان الثابت γ أكبر كلما كان توتر الشعاع اللازم لإحداث الرنين أكبر.

تحتاج دراسة البروتون، على سبيل المثال، إلى شعاع بتردد أكبر بأربع أضعاف من تردد الشعاع اللازم لدراسة الكربون ١٣ لأن قيمة الثابت γ للبروتون أكبر بأربع مرات من قيمته للكربون ١٣.

• مبدأ الرنين النووي المغناطيسي:

عند تعريض مركب عضوي يحوي على ذرات تملك نوى ذات رقم لف ذاتي غير معدوم، لحقل مغناطيسي خارجي فإن هذه النوى الموجودة بشكل عشوائي سوف تصطف باتجاهات محددة. عدد هذه الاتجاهات يعطى بالعلاقة $2I+1$.

يكون، بالتالي، من أجل النوى التي تملك $I = 1/2$ يكون لدينا اتجاهان محتملان ومختلفان في الطاقة.

تحتاج هذه النوى، من أجل الانتقال من اتجاه إلى آخر، إلى طاقة محددة يتم الحصول عليها بتطبيق شعاع بتردد معين.

يعطى تردد الشعاع اللازم بالعلاقة: $\nu = \mu \cdot B_0 / h \cdot I$.

ν تردد الشعاع اللازم، μ اللحظة المغناطيسية النووية، B_0 قوة الحقل المغناطيسي المطبق، h ثابت بلانك، I رقم اللف الذاتي.

تضطرب، بالتالي، طاقة النوى نتيجة لاجتماع الحقل المغناطيسي الخارجي مع الشعاع عالي التردد (تردد الراديو من مرتبة الميغاهيرتز) وعندما تتساوى الطاقة المسلطة على نواة مع الفرق في الطاقة بين مستويي الطاقة لاتجاهي اللف الذاتي المحتملين يتم الوصول إلى حالة تعرف بالرنين ويحدث عندها امتصاص الطاقة والانتقال بين حالتي اللف الذاتي.

يتم الكشف عن امتصاص الطاقة ثم انبعائها المصاحب للانتقال بين اتجاهي اللف الذاتي بواسطة مستقبل لترددات الراديو الذي يقوم بتسجيلها على شكل قمة في طيف الرنين النووي المغناطيسي.

تعتبر الطاقة اللازمة للانتقال بين اتجاهات اللف الذاتي المحتملة مميزة لنوع النواة و على الرغم من ذلك فإن طيف الرنين النووي المغناطيسي كان ليصبح عديم الفائدة لو أنه يعطي قمة واحدة لجميع الذرات المتشابهة في الجزيء العضوي. تأتي قيمة التحليل باستخدام الرنين النووي المغناطيسي من أن المجال المغناطيسي الذي تخضع له النواة فعلاً هو محصلة المجال المغناطيسي المطبق خارجياً B_0 و مجموعة المجالات المغناطيسية الصغيرة المحرصة عن

طريق الحث بفعل الكثرونات الجملة المحيطة بالنواة **b** والتي تكون في عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي ومتناسبة معه.

تكون كل نواة، بتعبير آخر، خاضعة لمجال مغناطيسي فعلي هو عبارة عن المحصلة النهائية للمجال المغناطيسي الخارجي والمجالات العديدة الحثية والصغيرة للذرات المجاورة في الجزيء والتي تحجب النواة عن المجال المغناطيسي الخارجي.

نتيجة لظاهرة الحجب فلا بد من زيادة المجال المغناطيسي الخارجي الذي تتعرض له النواة بغية الحصول على طاقة كافية للوصول إلى الرنين عند تردد ثابت.

• الانزياح الكيميائي (δ):

هو الموضع في طيف الرنين النووي المغناطيسي الذي يحدث فيه الرنين من أجل نواة ما في بيئة جزيئية معينة ويسجل هذا الانزياح عادة بالنسبة إلى إشارة طنين قياسية.

يستخدم في طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون، في المركبات العضوية، إشارة رنين مجموعات الميثيل في رباعي ميثيل السيلان (TMS) $(CH_3)_4Si$ كمرجع والتي تأخذ القيمة صفر.

تستخدم واحدة التواتر بالهرتز لتسجيل قيم الانزياح الكيميائي ولكن لتجنب تغير قيم الانزياح باستخدام أجهزة تستخدم تواترات مختلفة، اصطلح على استخدام قيم الانزياح الكيميائي بوحدة أجزاء المليون ppm والتي تعبر عن قسمة موضع الامتصاص (هرتز) على تردد الشعاع المستخدم في الجهاز (ميغاهرتز).

يجب، بغية الدقة في المعلومات ووحدة المعايير، إجراء المطابقة Calibration وذلك باستخدام قمم معروفة الموقع مسبقاً وغالباً ما تكون القمم العائدة للمحل المستخدم لتحضير العينة.

• تحليل القمة في طيف الرنين النووي المغناطيسي:

- إجراء و تحليل طيف البروتون ^1H :

يتم تحضير العينة لإجراء اختبار الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستخدام كمية قليلة من المادة العضوية المراد تحديد هويتها (٣-٥ملغ).

توضع في كمية مناسبة من محل مناسب ضمن أنبوب خاص ثم توضع في جهاز حيث يتم تعريضها لشعاع بتردد ٣٠٠ ميغا هرتز (يمكن استخدام أجهزة ذات ترددات أعلى للحصول على تفريق أفضل للقمم إذا لزم الأمر) كما يتم تطبيق حقل مغناطيسي متزايد حتى الوصول لحالة الرنين وبالتالي تسجيل الطاقة الممتصة بواسطة مستقبل خاص وإخراجها بشكل مخطط يحوي مجموعة من القمم يدعى طيف البروتون.

يجب أن يتمتع المحل المستخدم بالموصفات التالية:

- لا يحتوي بروتونات.

- خامل كيميائياً.

- درجة غليانه منخفضة.

- رخيص الثمن.

أكثر المحلات استخداماً هو CDCl_3 الذي يحوي كمية قليلة من CHCl_3 تعطي قمة في الموقع 7.26ppm.

يعطي حساب مساحة القمة في طيف البروتون فكرة عن العدد النسبي للبروتونات المكونة لها وذلك بمقارنتها بمساحة قمة ناتجة عن عدد معروف من البروتونات وتسمى هذه العملية التكامل Integration.

يعطي عدد القمم الفرعية لقمة ما فكرة عن عدد البروتونات الموجودة على الذرات المرتبطة مباشرة بالذرة الحاملة للبروتونات المشكلة لهذه القمة.

تنشأ هذه القمم الفرعية عن الفعل المتبادل بين اللووف النووية للبروتونات المجاورة والذي يتم بواسطة الالكترونات الرابطة.

يجور هذا الفعل تحويراً ضئلاً موقع المستويات الطاقية وذلك كونه ضعيف جداً.

يقاس هذا الفعل المتبادل بثابت التزاوج J و يقود إلى تضاعف قمم الطنين.

- إجراء و تحليل طيف الكربون ^{13}C :

يتم تحضير العينة لإجراء اختبار الرنين النووي المغناطيسي للكربون بنفس طريقة تحضير العينة لإختبار الرنين النووي المغناطيسي للبروتون مع ملاحظة أننا بحاجة إلى كمية أكبر من المادة العضوية المراد تحليلها (٣٠-٥٠ ملغ) ويعود ذلك إلى أن نسبة الكربون ١٣ لا تتجاوز ١% من الكربون الموجود في العينة.

ملاحظة: تردد الشعاع المطبق في اختبار الكربون يعادل ربع ذلك المطبق في اختبار البروتون و ذلك لأن نسبة الثابت γ للكربون إلى الثابت γ للبروتون تساوي الربع.

يوجد عدة أنواع من اختبارات الرنين النووي المغناطيسي للكربون من أهمها اختبار DEPT الذي يعطي فكرة عن درجة تبادل الكربون حيث تظهر القمم العائدة لذرات الكربون CH_3 و CH في الاتجاه الموجب (باتجاه الأعلى) في حين تظهر قمم ذرات الكربون CH_2 في الاتجاه السالب (باتجاه الأسفل) أما ذرات الكربون الرباعية فلا تظهر لها أي قمة.

■ مطياف الأشعة تحت الحمراء Infra Red Spectroscopy

:(IR)

تعتبر مطيافية ما تحت الأحمر من أهم المطيافيات المستخدمة في تحديد الزمر الوظيفية للمركبات العضوية.

تدعى هذه المطيافية أيضاً بمطيافية الاهتزاز لأنها قادرة على إحداث انتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيء دون أن تحدث تغيرات في مستويات الطاقة الالكترونية للجزيء والتي تتطلب طاقة أكبر من الطاقة الممتصة من الأشعة تحت الحمراء.

قبل البدء بدراسة هذه المطيافية لابد لنا من أخذ فكرة عن الاهتزازات الجزيئية و أنماطها.

• الاهتزازات الجزيئية:

ينتج توزيع الذرات في الجزيئة عن توازن بين قوى الجذب بين النوى والالكترونات من جهة وبين قوى التنافر بين النوى مع بعضها البعض والالكترونات مع بعضها البعض من جهة أخرى.

يكون بالتالي الرابط بين الذرات غير مستقر ويمكن تمثيل الذرات في الجزيء بكرات ذات كتل مختلفة مرتبطة مع بعضها البعض بنوابض مختلفة القوة هي الروابط الكيميائية.

نجد، مما سبق، أن الرابط بين الذرات يملك اهتزازاً يسمى الاهتزاز الجزيئي ويعتمد هذا الاهتزاز في الحالة الطبيعية على كتلة الذرات و طول الرابط بينها.

تهتز الذرات في الجزيء بشكل دائم وتتم هذه الحركات الاهتزازية الداخلية مهما كانت درجة الحرارة (حتى في درجة الصفر المطلق)، ومن جراء هذه الاهتزازات تتغير أطوال الروابط الكيميائية بين الذرات وزوايا التكافؤ بشكل دوري بالمقارنة مع قيمها الوسطية في حال التوازن.

• المبدأ العام لمطيافية ما تحت الأحمر:

يمكن تضخيم الاهتزازات الجزيئية الموجودة في الحالة الطبيعية في جزيء ما وذلك بتطبيق شعاع كهرومغناطيسي بتردد مناسب مما يؤدي إلى انتقال لجزء من طاقة الشعاع إلى الرابط. يمتلك كل نمط من الروابط ثوابت قوة مميزة تتعلق بطبيعة الرابطة فإذا تم تعريض هذه الروابط المهتزة للأشعة تحت الحمراء سيتم امتصاص جزء من الأشعة بترددات معينة ومتناسبة مع طبيعة الرابط مما يؤدي إلى ازدياد سعة الاهتزاز وارتفاع الطاقة الكلية للجزيء وعندما يعود الجزيء إلى حالته الأساسية يصدر الطاقة الممتصة على شكل حرارة.

نحصل بقياس الطاقة الممتصة (النقص في طاقة الشعاع) على حزمة الامتصاص الموافقة لهذا الرابط وبالتالي على طيف الأشعة تحت الحمراء.

تمتص الجزيئات العضوية عموماً في مجال الأشعة تحت الحمراء المحصور بين (٢,٥ - ١٤,٥) ميكرومتر الموافق للعدد الموجي (٦٥٠ - ٤٠٠٠) سم^{-١}. يؤدي هذا الامتصاص إلى إثارة الجزيء وحدث تغيرات في طاقته الاهتزازية يمكن تصنيفها في نمطين أساسيين:

- اهتزاز الاستطالة (التكافؤ) Stretching Vibration:

يعود إلى تغيرات في طول الروابط أي أن التغير يحدث على طول محور الرابط بين الذرتين مؤدياً إلى زيادة أو نقصان المسافة بين الذرتين.

تقابل، بشكل عام، طاقات اهتزازات الاستطالة للجزيئات العضوية الأشعة تحت الحمراء ذات العدد الموجي الذي يتراوح بين (١٢٠٠ - ٤٠٠٠) سم⁻¹ ويعتبر هذا الجزء من طيف الأشعة تحت الحمراء كاف بوجه خاص للكشف عن وجود المجموعات الوظيفية الأساسية في المركبات العضوية.

يشار، غالباً، إلى هذه المنطقة على أنها منطقة المجموعات الوظيفية وذلك لأن معظم المجموعات الوظيفية ذات الأهمية في المركبات العضوية تملك عصابات امتصاص مميزة لا تتغير أماكنها نسبياً في هذا المجال من طيف الأشعة تحت الحمراء.

يعتبر، بالتالي، وجود قمة امتصاص عائدة لمجموعة معينة في منطقة المجموعات الوظيفية لطيف الأشعة تحت الحمراء دليلاً أكيداً على وجود هذه المجموعة الوظيفية في العينة وبالمثل فإن عدم وجود قمة امتصاص في جزء معين من منطقة المجموعات الوظيفية يعني عموماً أن تلك المجموعة الوظيفية غير موجودة في العينة.

- اهتزازات الانحناء Bending Vibration:

يتضمن تغير في زوايا الروابط مع الحفاظ على طول الرابطة كما تسمى عموماً اهتزازات التشوه وهي تتطلب طاقة أقل من اهتزازات الاستطالة لذلك تتم في الأطوال الموجية الأكبر والمقابلة للعدد الموجي المحصور بين (٦٧٥ - ١٦٠٠) سم⁻¹ و تكون هذه الاهتزازات مميزة تماماً لمركب بعينه لذلك يشار عادة لهذا الجزء من طيف الأشعة تحت الحمراء بمنطقة بصمة الاصبع وهي ذات فائدة كبيرة في تحديد هوية المركب.

تعتمد كثافة حزمة الامتصاص الناتجة على أمرين أساسيين هما: قطبية الرابط و عدد الروابط المسؤولة عن عملية الامتصاص في الجزيء.

تعطي، هكذا، الروابط بين الهيدروجين والكربون من جهة والأوكسجين والأزوت من جهة أخرى امتصاصاً قوياً للأشعة تحت الحمراء بسبب قطبية هذه الروابط.

نجد، بالمقابل، عدم وجود أي امتصاص في حالة الروابط الثنائية أو الثلاثية بين ذرات متماثلة والتي تحمل متبادلات متناظرة.

تسمى هذه الروابط بالروابط غير الفعالة تجاه الأشعة تحت الحمراء Infrared inactive. تؤثر التغيرات البنيوية القريبة من مركز الامتصاص على طاقة الامتصاص وتؤدي إلى تغير في موقع عصابة الامتصاص. ترتبط هذه التغيرات بقواعد محددة وقيمها العددية تعطي معلومات قيمة عن تركيب البنية المجاورة للمجموعات الوظيفية.

مثال:

الامتصاص الأعظمي للرابطة C-H يكون بحدود ٣٠٠٠ سم⁻¹ فإذا كان الكربون من نمط التهجين sp³ فإن الامتصاص الأعظمي يكون أقل بقليل من ٣٠٠٠ سم⁻¹، أما في حال كان الكربون من نمط التهجين sp² فإن الامتصاص الأعظمي يكون أكثر بقليل من ٣٠٠٠ سم⁻¹، و يكون هذا الأمتصاص بحدود ٣٢٥٠ سم⁻¹ في حال كان الكربون من نمط التهجين sp.

ملاحظة: تمكن دقة وثبات هذه القيم من القيام بتحديد البنية الكيميائية للمركبات غير المعروفة في العينة.

• الخطوات العامة لتحليل طيف الأشعة تحت الحمراء:

- ١- الحصول على طيف جيد وواضح قدر الإمكان.
- ٢- تحديد فيما إذا كان المركب عطرياً أم أليفاتياً: و يتم ذلك من ملاحظة أنه في طيف الأشعة تحت الحمراء العائد لمركب عطري تكون القمم في منطقة بصمة الإصبع حادة وكثيفة في حين أنها تكون عريضة وأقل كثافة في الطيف العائد لمركب أليفاتي.
- ٣- يجب ملاحظة أي عصابات امتصاص عائدة للمحل أو لمادة الخليط.
- ٤- تحديد نمط التهجين في الرابطة C-H.
- ٥- البحث عن روابط المجموعات الوظيفية المميزة مثل مجموعة الكربونيل و مجموعة الهيدروكسيل والمجموعة الأمينية والتي تتواجد في منطقة المجموعات الوظيفية.