طيف اشعة المنطقة المرئية وفوق البنفسجية Uv-Visible Region

يشمل الطيف في هذه المنطقتين التغيرات الالكترونية التي تحدث في الجزيئة وتكون الطاقة المصاحبة عالية بحدود $8000cm^{-1}$ اي مئات الكيلوجول/مول وتكون حدودها حوالي:

$14000\ cm^{-1}$ للضوء الاحمر

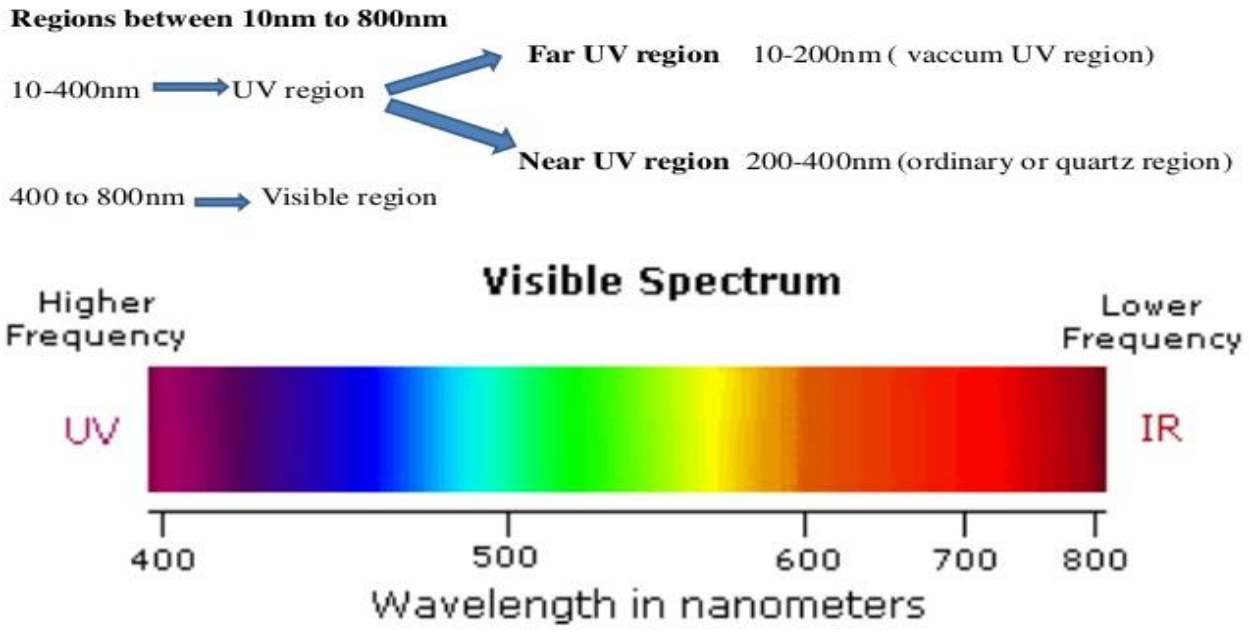
$21000\ cm^{-1}$ للضوء الأزرق

$50000\ cm^{-1}$ للمنطقة فوق البنفسجية

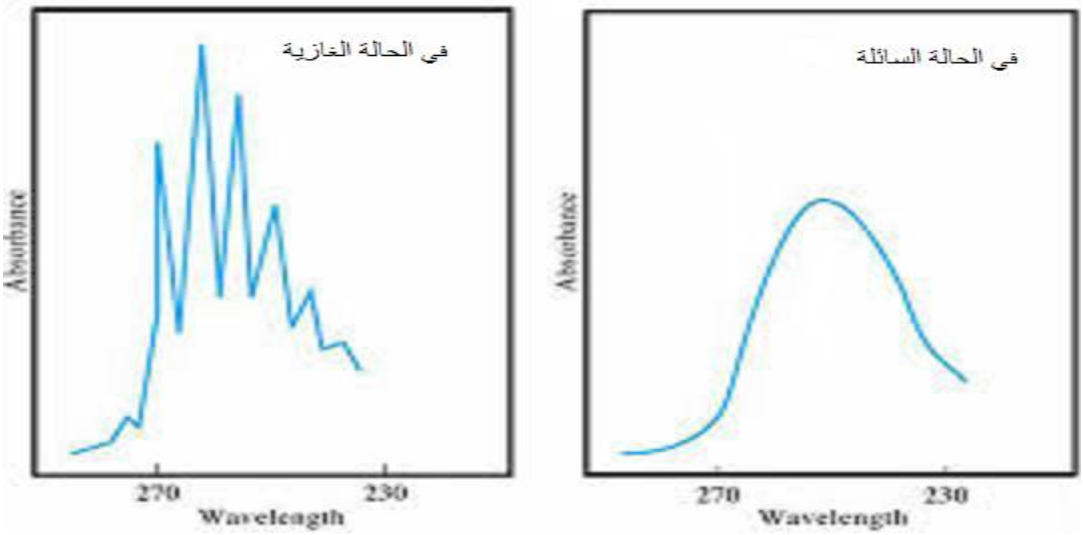
وهذه الطاقة كبيرة جدا كافية لأحداث تغيير كيمياوي كبير اي يؤدي الى الانتقال من حالة السكون الى حالة الاثارة.

جميع الجزيئات تعطي طيفا الكترونيا بدون استثناء وذلك لان التغير في التوزيع الالكتروني يؤدي دائما الى تغيير في عزم ثنائي القطب حيث يؤدي الى انفصال الشحنات.

ويكون الانتقال الالكتروني اكثر بـ 10^3 مرة من الانتقال الاهتزازي و 10^6 مرة من الانتقال الدوراني. اي اننا نتعامل مع مدارات أو أوربيتالات ذات طاقة عالية جدا.



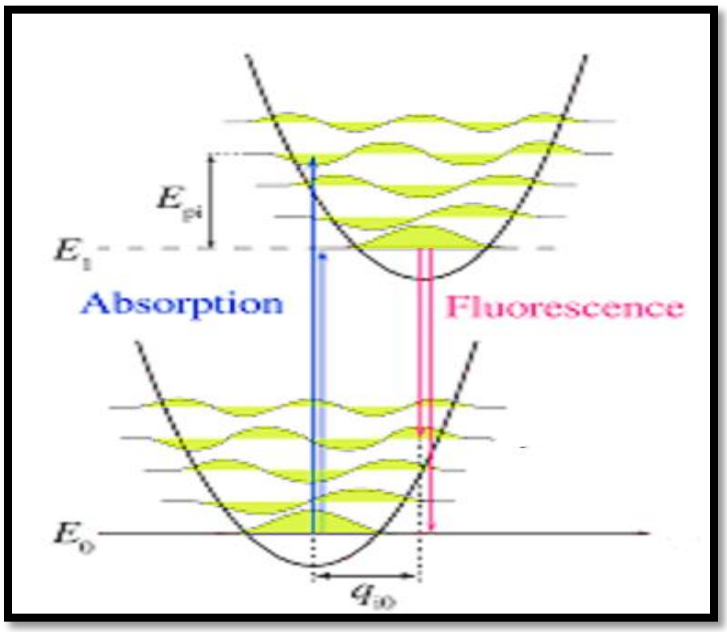
ويصحب الانتقال الألكتروني انتقالات اهتزازية ودورانية في الوقت نفسه. وبالامكان تحليل التركيب الاهتزازي والدوراني اذا كان طيف النموذج في الحالة الغازية ولكن في الحالة السائلة والصلبة تندمج هذه الخطوط الطيفية سوية مكونة حزمة واحدة ذات قمة واسعة لا يمكن تمييز الخطوط الطيفية خلالها.



اذن مجموع الطاقة الممتصة من قبل الجزيئة تساوي

$$E_{tot.} = E_{electronic} + E_{vibration} + E_{rotation}$$

ويمكن تصوير الانتقال الالكتروني بالمخطط:



ان المدارات الجزيئية تتكون من الاوربتالات الذرية حسب ميكانيك الكم حيث تتكون هذه المدارات من الاتحاد الخطي للمدارات الذرية والتي يرمز لها بالرمز Ψ وتكون هذه المدارات اتحادية Bonding واخرى تدعى ضد اتحادية Anti bonding

Ψ_u مدار جزيئي

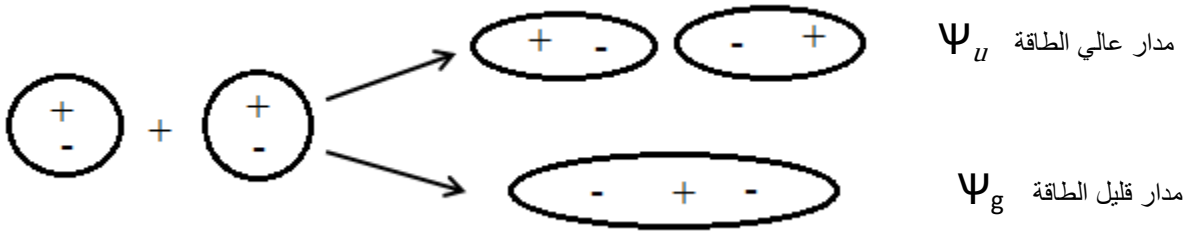
Ψ_a —— ——Ψ_b مدار ذري

Ψ_g مدار جزيئي

حيث يمثل كل من Ψ_a و Ψ_b مدار ذري و Ψ_g و Ψ_u المدار الجزيئي.

Ψ_g يمثل الاوربتال الجزيئي في حالة السكون، Ψ_u في حالة الاثارة.

نأخذ الان مدار s



Ψ_u مدار عالي الطاقة

Ψ_g مدار قليل الطاقة

هنا Ψ_g تسمى هنا المدار الاتحادي bonding orbital

Ψ_u تسمى المدار ضد الاتحادي Antibonding orbital

في مدار s تكون الكثافات الالكترونية متمركزة على محور النويات.

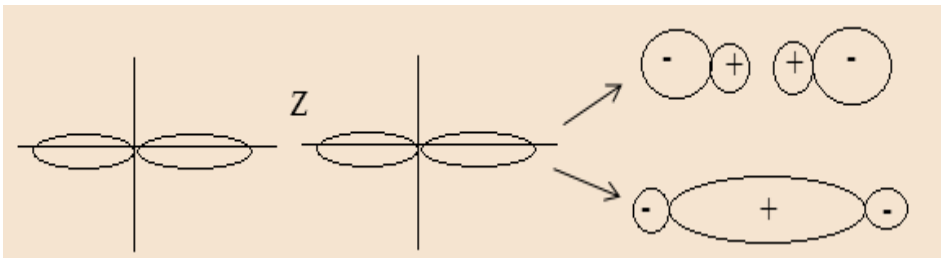
التحام اي مدار تكون الكثافة فيه متمركزة على محور النويات سوف نعطيه الرمز σ.

وتكون في هذه الحالة bonding σ وهو قليل الطاقة والعالي anti bonding σ*

اذن كل المدارات الجزيئية المتكونة من مدارات ذرية وتكون الكثافة الالكترونية متمركزة على محور النويات تسمى σ.

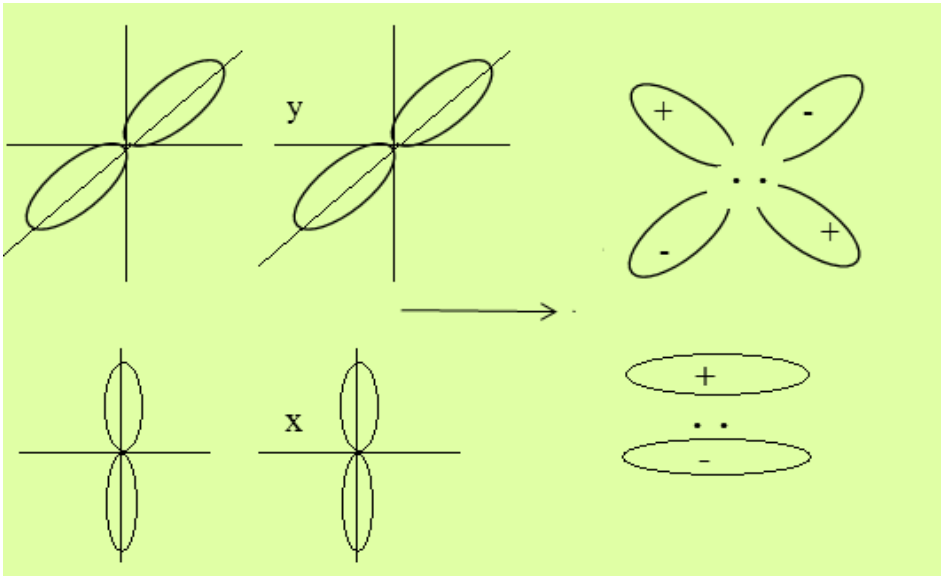
اما مدارات P (P_z, P_y, P_x)

Pz الوحيد الذي يضطجع على محور النويات اي يكون شبيه بـ s . اما الاوربتالان y, x فتكون غير مضطجعة على محور النويات.



$\Psi_u \quad \sigma_z^*$

$\Psi_g \quad \sigma_z$



$\Psi_u \quad \pi_{px,py}^*$

$\Psi_g \quad \pi_{px,py}$

بالنتيجة نستنتج:

كل مدار جزيئي من نوع σ المرافق له *σ .

كل مدار جزيئي من نوع π المرافق له * π

اي انه في حالة الاثارة يكون الانتقال من σ ⟵ *σ

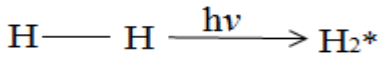
او من π ⟵ * π

ولا يمكن ان يكون الانتقال من π الى σ أو بالعكس مطلقا.

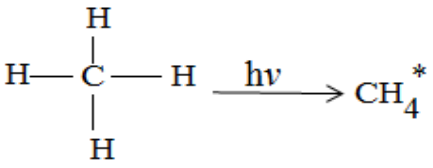
اذن يوجد انتقالان الان هي:

(1) $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ (2) $\pi \longrightarrow \pi^*$

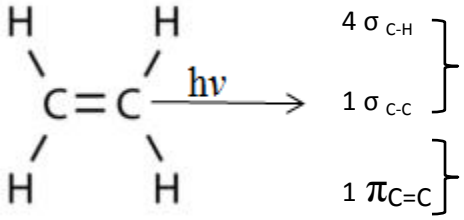
ابسط مثال:



$\sigma \longrightarrow \sigma^*$

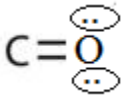


, $4\,\sigma_{C-H}$, $\sigma \longrightarrow \sigma^*$



الان بقي لدينا الالكترونات غير المتاصرة non bonding electrons

وهذه الكترونات جزيئية ذرية الاصل n-electrons



$1\sigma \rightarrow \sigma^*_{C-O}$, $1\pi \rightarrow \pi^*_{C-O}$, n-electrons $\nearrow \pi^*$ $\searrow \sigma^*$

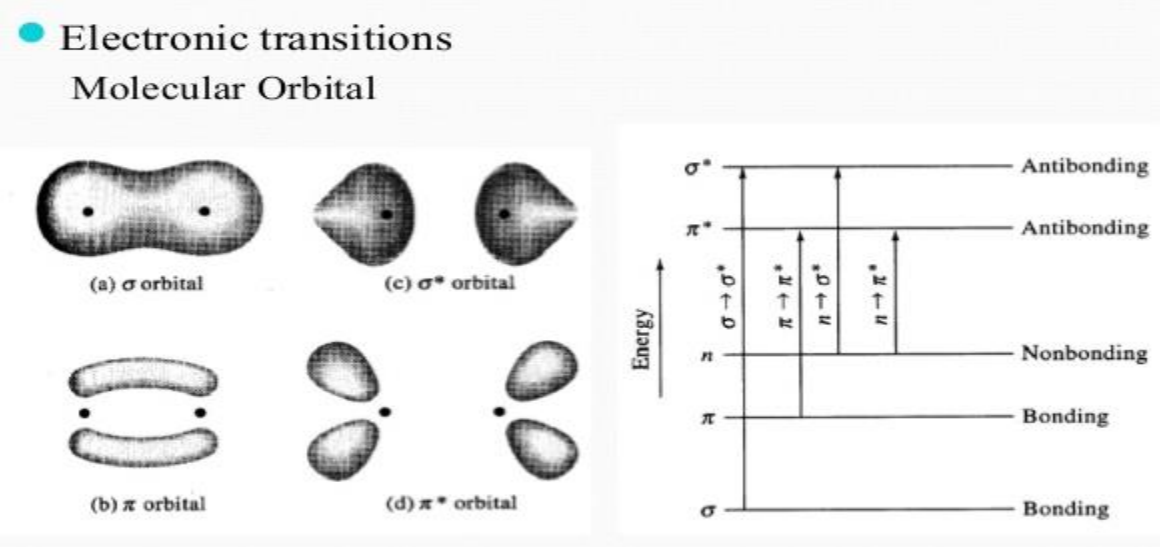
اذن الانتقالات هي اربعة فقط مرتبة حسب زيادة الطاقة:-

1- $n \longrightarrow \pi^*$

2- $\pi \longrightarrow \pi^*$

3- $n \longrightarrow \sigma^*$

4- $\sigma \longrightarrow \sigma^*$



عند تسليط ضوء على المادة يحدث الانتقال $\pi \rightarrow \pi *$ اولا .

اذا حدث الانتقال بدون تغير في البرم أو مع تغير في البرم ، بتطبيق قاعدة 2S+1 فنحصل على حالة الجزيئة :

عدم تغير البرم $S= ½+ ½ = 1 \rightarrow$ (T) (Triplet) 2S+1= 2+1=3

تغير في البرم $S= ½ - ½ =0 \rightarrow$ (S) (Singlet) 2S+1= 2x 0 +1=1

المنطقة التي نشتغل عليها في

منطقة الاشعة فوق البنفسجية المفرغة Vacuum U.v	منطقة الاشعة فوق البنفسجية القريبة Near U.v	منطقة الاشعة المرئية visible
$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	
$n \rightarrow \sigma^*$		
$n \rightarrow \pi^*$		
5nm-200nm	200nm-380nm	380nm-800nm

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$ تحدث كلها الفراغية.

$\pi \rightarrow \pi^*$ اغلبها في الفراغية وقسم في الـ U.v واحيانا يمتد الى المرئية.

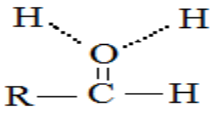
$n \rightarrow \pi^*$ تحدث في جميع المناطق

الفرق بين الانتقالان $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

1) $n \rightarrow \pi^*$ كل الانتقالات غير مسموح بها (لانها تُصاحب بتغيير في البرم) اي Triplet

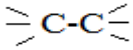
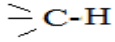
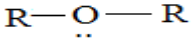
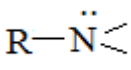
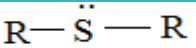
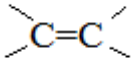
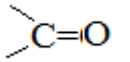
$\pi \rightarrow \pi^*$ توجد مسموح بها وتوجد غير مسموح بها اعتمادا على قيمة معامل الامتصاصية ε وتكون Triplet , Singlet

2) نضيف الى المحلول حامض في هذه الحالة سوف يلغي انتقال $n \rightarrow \pi^*$ لان الـ H^+ يضاف الى e^- غير المتاصرة ويلغي هذا الانتقال.



لذلك تظهر قبل اضافة الحامض حزمتين في الطيف وعند اضافة الحامض تظهر حزمة واحدة لذا فأن الحزمة الملغية تعود الى الانتقال $n \rightarrow \pi^*$.

الجدول التالي يوضح الطول الموجي الاعظم للأنتقالات الخاصة ببعض المجاميع:

group	Transition	λ_{max} (nm)
	σ→ σ*	~150
		
	n→ σ*	~185
	n→ σ*	~195
	n→ σ*	~195
	$\pi \rightarrow \pi^*$	~190
	n→ σ*	~190
	$n \rightarrow \pi^*$	~300

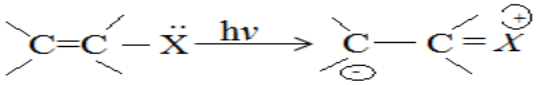
وهذه مواقع الامتصاصات تتأثر بعوامل عديدة بحيث تؤدي هذه العوامل الى ازاحة الطيف بأتجاه معين فأذا أزيح الى طول موجي اعلى تسمى ازاحة حمراء Red Shift واذا كانت الازاحة الى طول موجي اقل يسمى ازاحة زرقاء Blue shift.

ومن اهم العوامل التي تؤثر على الطيف هي:

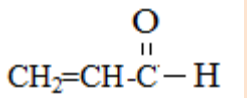
1- تأثير المعوضات

ويكون تأثيرها كبير مما يسبب الازاحة الزرقاء أو الحمراء وتعتمد على نوع المجموعة المعوضة وتأثيرها على التركيب الجزيئي.

عند اضافة Hetroatom تحتوي على n-electrons بجوار الاصرة المزدوجة يؤدي الى ازاحة حمراء مثل:-



وهذا معناه ان الحالة المثارة ذات قطبية اعلى من حالة السكون لذلك تكون الازاحة حمراء بصورة عامة. ومثال ذلك:

$CH_2=CH_2$	**171 nm (ε=1550)**
$CH_2=CH-O-CH_3$	**190 nm (ε=1000)**
$CH_2=CH-CH=CH_2$	**217 nm (ε=1000)**
	**218 nm (ε=1800)**
$CH_2=CH-CH_2-\ddot{N}-C_4H_9$	**219 nm (ε=2500)**

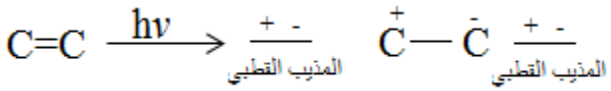
2- التعاقب : عند اضافة مركز غير مشبع بالقرب من مركز غير مشبع اخر سوف يحدث التعاقب فتزداد احتمالية عدم التمركز(delocalization) على مركز واحد مما يسهل عملية الامتصاص اي يزاح الامتصاص $\pi \rightarrow \pi^*$ ازاحة حمراء.

3- تأثير المذيب:

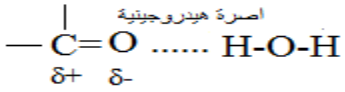
يوثر المذيب تأثيرا مباشرا على طاقة الامتصاص وذلك بسبب قطبية المجموعة الممتصة للضوء. فأذا كانت قطبية المجموعة الممتصة للضوء في حالة الاثارة (اي بعد الامتصاص)اعلى منها قبل امتصاص الضوء. فأن حالة الأثارة تكون اكثر استقرارا في

المذيبات القطبية بسبب تداخل جزيئة المذيب القطبي معها وهو يؤدي الى أزاحة الامتصاص ازاحة حمراء.

فمثلا الاصرة المزدوجة تصبح الاصرة اكثر قطبية بعد امتصاص الضوء مما يؤدي الى استقرارها في المذيبات القطبية وعندئذ يزاح الامتصاص ازاحة حمراء.



وعلى النقيض فأن الامتصاص $n \rightarrow \sigma *$, $n \rightarrow \pi *$ يزاحان ازاحة زرقاء في المذيبات القطبية. فمثلا C=O غير المثارة تكون اصرة هيدروجينية مع المذيبات القطبية مثل الماء والكحولات وعند ذلك لا يتم الانتقال الا عند الحصول على طاقة اضافية لفك الاصرة الهيدروجينية ونتيجة لذلك. يزاح الامتصاص ازاحة زرقاء.



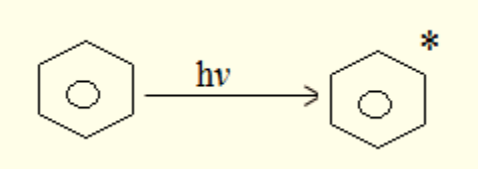
والجدول التالي يبين تأثير قطبية المذيب على موقع امتصاص $n \rightarrow \pi *$ لجزيئة الاسيتون:-

المذيب	ثابت العزل الكهربائي للمذيب	λ_{max} (nm)
الهكسان	1.90	**279**
الكلوروفورم	4.72	**277**
الكحول الاثيلي	24.33	**272**
الكحول المثيلي	32.62	**270**
الماء	78.54	**264.5**

وبالامكان حساب قيمة طاقة الاصرة الهيدروجينية التقريبية من فرق الازاحة بين المذيب الاعلى والاقل قطبية اذ يساوي هذا الفرق مقدار الطاقة الاضافية اللازمة لتحطيم الاصرة الهيدروجينية وتصعيد الجزيئة للحالة المثارة. فمثلا الامتصاص في الماء تساوي 264.5 نانوميتر وتساوي 527.2 كيلوجول/مول. وفي الهكسان تساوي 279 نانوميتر وتساوي 500.3 كيلوجول/مول والفرق هو 20.9 كيلوجول/مول وهذا المقدار يماثل بصورة جيدة مقدار طاقة الاصرة الهيدروجينية المحسوبة بطرق اخرى. وبصورة عامة نستطيع القول بأن المذيبات القطبية تزيح الامتصاصين $n \rightarrow \sigma *$, $n \rightarrow \pi *$ ازاحة زرقاء والامتصاص $\pi \rightarrow \pi *$ ازاحة حمراء ويعتمد مقدار الازاحة على قطبية المذيب فكلما أزدادت القطبية كلما ازداد مقدار الازاحة.

أطياف المركبات الاروماتية

ابسط المركبات الاروماتية هي جزيئة البنزين وتوجد فيه ثلاث اواصر مزدوجة وحالة التعاقب



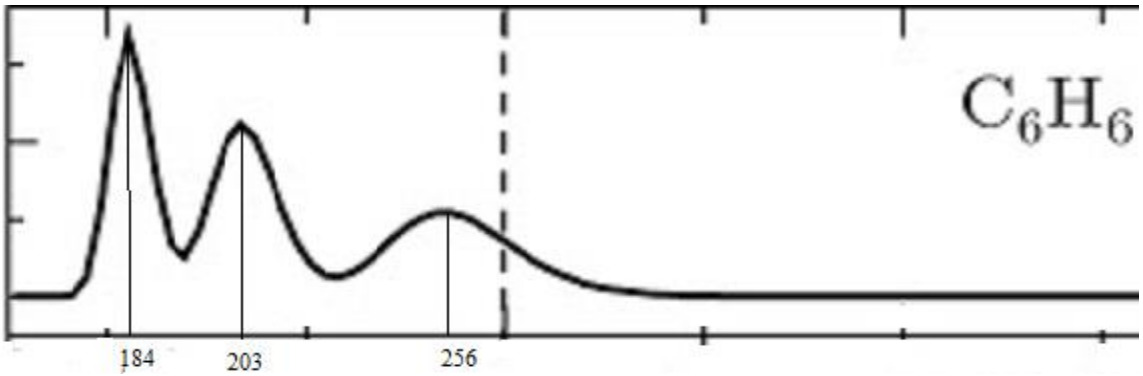
وتكون للبنزين ثلاث امتصاصات وكلها $\pi \rightarrow \pi^*$ وهي :-

1- 184 nm (4700) allowed transition

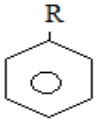
2- 203 nm (740) forbidden transition بسبب التناظر

3- 230-270 nm (256) (23) forbidden transition بسبب التناظر

ويكون شكل الطيف



عند تعويض مجموعة واحدة : اي مجموعة معوضة على حلقة البنزين سواء كانت دافعة او



ساحبة للالكترونات دائما تزيح طيف البنزين ازاحة حمراء مثل

R	λ nm	$\varepsilon(m^2mol^{-1})$	λ nm	$\varepsilon(m^2mol^{-1})$
H	203	740	256	23
CN ساحبة	224	1300	271	100
NH_2 دافعة	230	860	280	43
$-N^+H_3$	203	750	256	16

CH_3	207	700	261	23

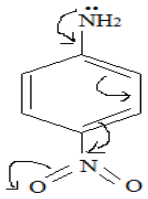
وجود الحامض يعدم تأثير المجموعة على الحلقة بأشغال الالكترونات الغير مشغولة :

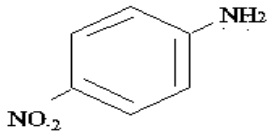
1- اذا عوضنا مجموعة تحتوي على الكترونات غير مشغولة تشترك هذه الالكترونات مع الكترونات الحلقة مما يزيد عدم الموقعية لذلك تحدث ازاحة حمراء.

2- في حالى التولوين يعزى الى التأثير الرنيني المتبادل بين مجموعة المثيل والحلقة مما يزيد من استقرار الجزيئة وتحدث الازاحة الحمراء.

عند تعويض مجموعتين أو أكثر :

هناك حالتين: (الحالة الاولى) عندما تكون احدى المجموعتين واهبة والاخرى ساحبة للالكترونات اي ان المجموعتين متممة بعضهما لبعض الكترونيا ويكونان في موقع البارا على الحلقة فيحدث ازاحة حمراء واضحة بالمقارنة مع تأثير كل مجموعة بصورة منفصلة على الطيف. وذلك بسبب زيادة التعاقب من المجموعة الواهبة الى المجموعة الساحبة للالكترونات وعلى طول حلقة البنزين. وخير مثال p-nitro aniline.





λ_{max}= 375nm

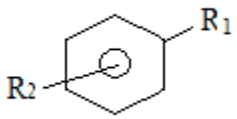
ε = 16000

λ_{max}= 260nm

ε = 13000

ويدعى هذا الانتقال الالكتروني بأنتقال الشحنة charge transfer وتدعى الحزمة الناتجة بحزمة انتقال الشحنة . وأما الظاهرة فتدعى بالتأثير الرنيني المتبادل.

الحالة الثانية: عندما تكون المجموعتان بموقع الاورثو او الميتا من بعضهما . او في موقع البارا من بعضهما ولكن احدهما غير متممة للثانية الكترونيا. فيكون الطيف في هذه الحالة متماثل بصورة قريبة جدا لطيف المركب المتمثل بوجود أحدى المجموعتين بصورة منفصلة على الحلقة.

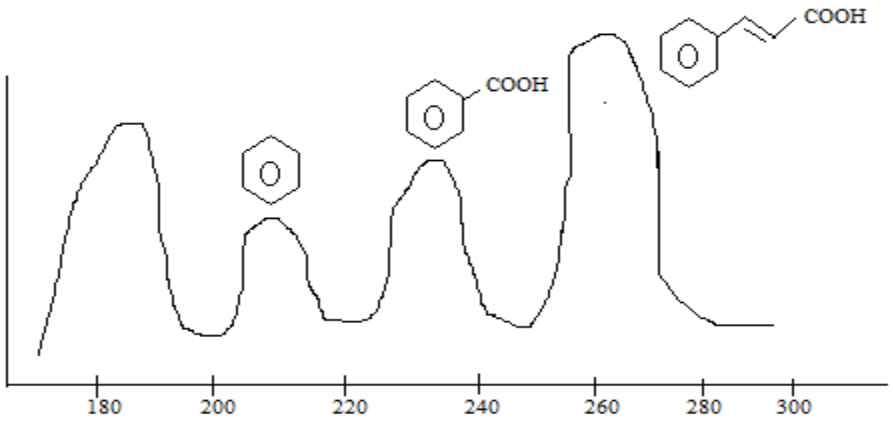


وكما في الجدول التالي:

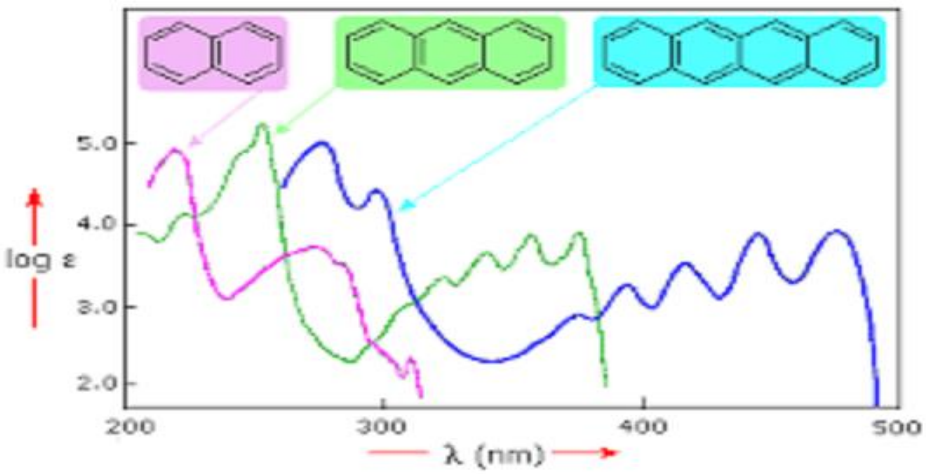
R_1	R_2	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε
H	H	203	740	256	**23**
NO_2	H	268	780	----	----
NH_2	H	230	860	280	**143**
NO_2	p(NO_2)	260	1300	----	----
NO_2	p(NH_2)	229	500	375	**1600**

اذا كانت المجموعة المعوضة على حلقة البنزين تشكل نظاما متعاقبا فالأزاحة في الطيف تكون حمراء تزداد مع زيادة طول النظام المتعاقب.

مثلا البنزين وحامض البنزويك وحامض السينامیك.



وكذلك نظهر في الانظمة الاروماتية متعددة الحلقات مثل النفثالين والانثراسين.....الخ وقد تصل الازاحة الحمراء بالطيف في بعض الحالات الى المنطقة المرئية. ويعزو سبب الازاحة الى الروزنانس.



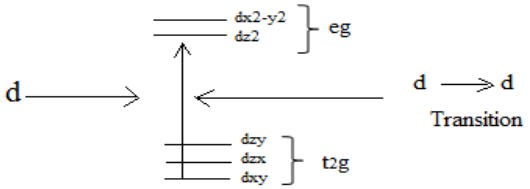
أطياف المركبات اللاعضوية

تنحصر اهمية اطياف المركبات اللاعضوية في المنطقة البنفسجية وفوق المرئية في اطياف العناصر الانتقالية ذات المدار d الممتلئ جزئيا واللانثانات والاكتينات ذات المدار f الممتلئ جزئيا.

وتتميز أطياف هذه المركبات ومعقداتها بحزم امتصاص في المنطقة المرئية والفوق بنفسجية وتكون شدتها واطئة.

نلاحظ ان معقدات هذه العناصر ملونة فمثلا النحاس Cu معقداته زرقاء والكروم Cr خضراء شديدة والكوبلت Co وردية والنيكل Ni خضراء. ويعتقد ان سبب ظهور الالوان هو نتيجة الانتقال d الى d حيث يكون الانتقال داخل مدارات d الخمسة.

المدارات الخمسة لـ d تكون متكافئة بالطاقة عند عدم وجود مؤثرات خارجية وعند حصول تأثير خارجي يحصل انشطار لأوربيتال d وسبب الالوان هو الانتقال الالكترونات من d الى d اخر مشطور.



ويسمى هذا الانتقال في الكيمياء اللاعضوية $t_2g \rightarrow eg$

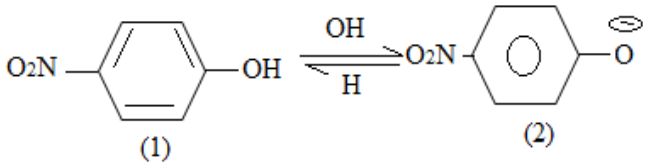
وفي ميكانيك الكم $dxy, dyz, dzy \rightarrow dx^2\text{-}y^2, dz^2$

تطبيقات اطياف المنطقة المرئية والفوق بنفسجية

1- اهم تطبيقات اطياف الـ UV هو الكيمياء الضوئية

2- تعيين ثابت التفكك للحوامض والقواعد الضعيفة Determination of dissociation constants of weak acids and bases

فمثلا يمكن تعيين ثابت تفكك مادة البارانايتروفينول p-nitro phenol

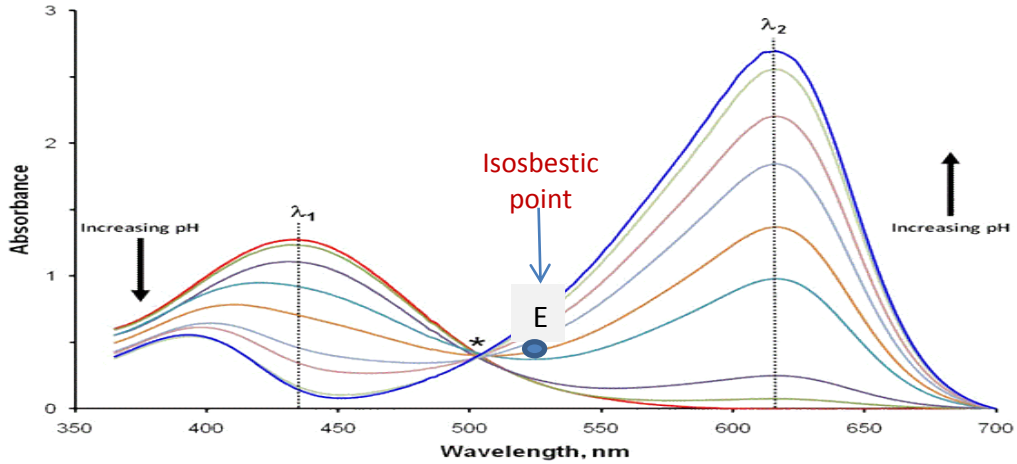


اي ان هذا المركب يمتص في منطقة في حالة وجوده في الوسط القاعدي تختلف عن منطقة امتصاصه في وسط حامضي. فالمركب رقم 1 يكون هو السائد تماما في حالة الحامض القوي اما المركب 2 فيكون هو السائد تماما في حالة القاعدة القوية.

كلما تزيد القاعدية يزداد تركيز 2 ويقل تركيز 1.

كلما تزيد الحامضية يزداد تركيز 1 ويقل تركيز 2.

فيكون الطيف كما يلي:



وكل الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة تسلك هذا السلوك ويمكن استخراج ثابت التفكك من المعادلة التالية:

$$PK_a = PH + \log\frac{\epsilon - \epsilon_B}{\epsilon_A - \epsilon} + \frac{0.5\ (I)^{1/2}}{1 + 1.25(I)^{1/2}}$$

PK_a ثابت التفكك المراد حسابه

PH درجة حامضية المحلول

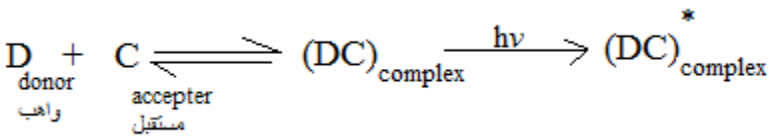
ϵ ثابت الامتصاص عند نقطة تقاطع الاطياف (isosbestic point)

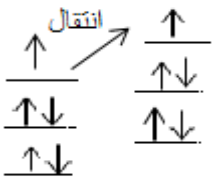
ϵ_A ثابت الامتصاص في المحاليل الحامضية

ϵ_B ثابت الامتصاص في المحاليل القاعدية

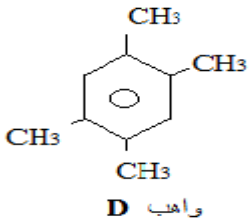
I القوة الايونية للـ Buffer

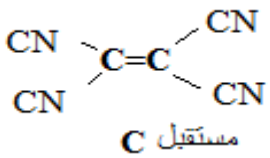
3- حساب ثوابت التوازن للمعقدات الجزيئية والتاصرات الهيدروجينية





ويسمى هذا انتقال شحنة بين جزيئتين مختلفتين اي intermolecular





D يجب ان يعطي الالكترونات.

C وهي ذات كثافة اكترونية عالية يكون محب للـ e^-

كل مركب عضوي يحتوي على سالبية كهربائية يكون مستقبل (C) وعند وجود مركب يحتوي على زيادة من الالكترونات مثل hetroatom يجعله مركب واهب (D).

يقاس طيف المستقبل لوحده ثم يقاس طيف الواهب لوحده. ثم يقاس طيف الاثنين معا ويكون:

$$\frac{[C]l}{OD} = \frac{1}{K_e\,\epsilon_e} \times \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\epsilon_e}$$

حيث $[C]$ تركيز المستقبل ، $[D]$ تركيز الواهب

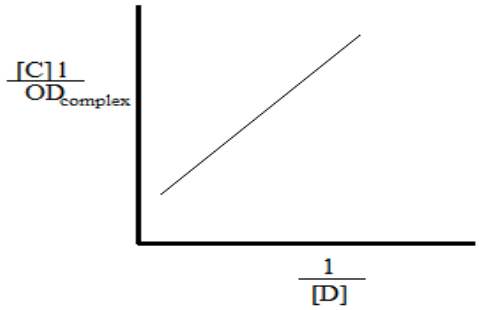
l طول مسار الضوء

OD امتصاصية المعقد

K_e ثابت التوازن المراد حسابه

ϵ_e ثابت الامتصاص المولاري للمعقد

نثبت تركيز $[C]$ ونعمل سلسلة من التراكيز لـ $[D]$ ونرسم رسم بياني:



نستخرج قيمة التقاطع intercept وتساوي $\frac{1}{\epsilon_e}$ ونعوض قيمة ϵ_e في معادلة الميل لنحصل على قيمة K_e

$$slope = \frac{1}{K_e\,\epsilon_e}$$

4- قياس ثابت سرعة التفاعل:

ويتم حسابه بثبيت الجهاز على λ_{max} ونرسم منحني الانحلال بأخذ الامتصاصية في أوقات مختلفة ونطبق قوانين سرعة التفاعل.

A P

بشرط ان يكون طيف P مختلف عن طيف A

عندما يسير التفاعل تقل امتصاصية A وتزيد امتصاصية P الى ان يختفي طيف A ويبقى طيف P فقط.

ينظم تركيز A ويقاس الطيف مع الوقت (ويمكن كل خمس دقائق) ويرسم منحني الانحلال:

وقد يأخذ طيف P مع الوقت ويسمى المنحني الناتج منحني النمو

ثم تطبق معادلات سرعة التفاعل.

بالنسبة للدرجة الاولى $-lnOD_t = k_t - lnOD_0$

ومن الميل نحصل على k.

بالنسبة للدرجة الثانية : يجب ان يكون ε و l معلومين

$$\frac{1}{OD_t} = \frac{k_2 t}{\epsilon\, l} + \frac{1}{D_0}$$

$$slope = \frac{k_2}{\epsilon\, l} \quad , \quad intercept = \frac{1}{D_0}$$

من حل هاتين المعادلتين نحصل على k_2.