الفصل الخامس:
تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين ما فوق البنفسجية والمرئية
The Application of Absorption Measurements in Ultraviolet and Visible Spectroscopy

Dr. Nahla Al-Assaf

❖ تؤلف كل من منطقتي ما فوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis) حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي.

❖ س/ يصارالى دراسة منطقتين ما فوق البنفسجية والمرئية سويا ؟

س/ تصمم الأجهزة التجارية غالبا للعمل ضمن منطقتين ما فوق البنفسجية والمرئية؟

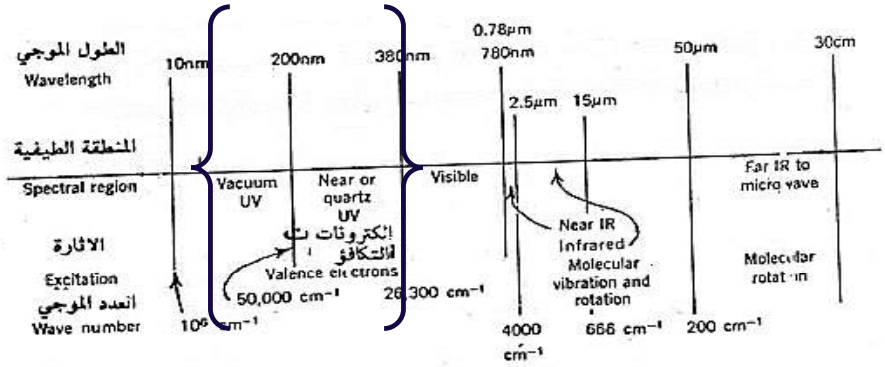
ج / وذلك لأن طاقة اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على اثارة الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات.

❖ غالبا يتم التعبير عن الطول الموجي في هاتين المنطقتين بوحدات النانوميتر (nm) وبوحدات الانكستروم (A°) احيانا.

Dr. Nahla Al-Assaf

1- ما فوق البنفسجية القريبة أو ماتسمى بمنطقة الكوارتز (200- 380nm).

2- ما فوق البنفسجية البعيدة وتسمى احيانا بمنطقة فراغ مافوق البنفسجية (Vacuum UV) (100-200nm).



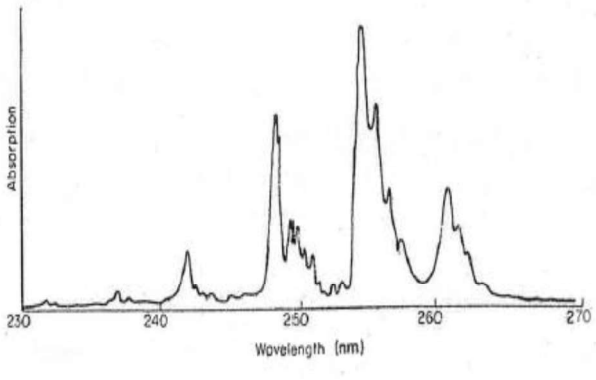
س/ تسمى منطقة ما فوق البنفسجية بين (100-200nm) بالبعيدة أو المفرغة؟

س/ تصنع الأجهزة التجارية الشائعة للعمل في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية القريبة فقط؟

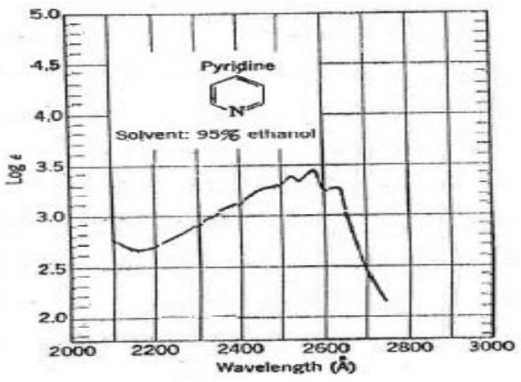
ج/ لأن العمل في منطقة ما فوق البنفسجية البعيدة أو المفرغة بين (100-200nm) يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي (الاوكسجين بالذات) الذي يمتص عند الطول الموجي (200nm) ودون هذا الرقم، وكذلك يتطلب استخدام نوع خاص من السليكا لصنع اوعية الامتصاص وبصريات الجهاز .

Dr. Nahla Al-Assaf

طيف الامتصاص هو رسم للعلاقة بين الطول الموجي (أو التردد) مقابل النقص في الطاقة الاشعاعية ممثلا في الامتصاص A أو النسبة المئوية للنفاذية T% كما مبين في الشكل أدناه، أو يعبر عنه برسم العلاقة بين الطول الموجي ولوغاريتم الامتصاصية المولارية (log ε) أو الامتصاصية المولارية ε كما موضح في الشكل أدناه.



طيف امتصاص التلوين (علاقة الامتصاص بالطول الموجي)



طيف امتصاص البيريدين (علاقة log ε بالطول الموجي)

Dr. Nahla Al-Assaf

الفصائل الماصة لإشعاع ما فوق البنفسجية والمرئية

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

$$M^* \longrightarrow M + \text{حرارة}$$

س/ يعتبر طيف امتصاص منطقتي ما فوق البنفسجية والمرئية وسيلة مهمة لتشخيص المجاميع الفعالة في الجزيئة؟
ج/ إمتصاص اشعاع ما فوق البنفسجية والمرئية يتسبب في إثارة الكترونات التآصر في الجزيئة الماصة للإشعاع قيد الدراسة وبالتالي يمكن ربط الأطوال الموجية لقمم الإمتصاص مع أنواع الأواصر الموجودة في الفصائل قيد الدراسة.

امتصاص الطاقة الإشعاعية في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية من قبل الفصائل العضوية واللاعضوية يعتمد على:
(((((عدد وترتيب الاكترونات الموجودة في الجزيئات أو الأيونات)))))
عند ذلك يحصل ما يسمى بالامتصاص الانتخابي **Selective Absorption** وينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة.

هنالك ثلاثة انواع من الانتقالات الالكترونية :-

1. انتقالات الكترونات δ و π و n.
2. انتقالات الكترونات d و f .
3. انتقال الشحنة في المعقدات.

Dr. Nahla Al-Assaf

الفصائل الحاوية على الكترونات δ و π و n

يمثل هذا النوع كل الجزيئات والايونات العضوية وكذلك العديد من الايونات السالبة اللاعضوية. ان الالكترونات المعنية بالامتصاص هي :-

A. **الالكترونات التي تكون اواصر من نوع سكما** (Sigma)، δ، والتي تكون اواصر من نوع (Pi)، π :-

اوربيتال التآصر الجزيئي δ يمثل حالة الهمود للجزيئية، واثارة الجزيئة تنقل الاوربيتال الجزيئي الى اوربيتال ذي طاقة عالية يعرف بالاوربيتال نقيض (مضاد) التآصر (δ*).

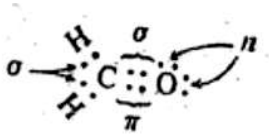
اما بالنسبة لأوربيتال التآصر الجزيئي π، فان اثارة الجزيئة سينقل الاوربيتال الجزيئي الى اوربيتال نقيض التآصر(π*) ذي الطاقة الاعلى وذلك حسب نظرية الاوربيتال الجزيئي فأن كل اوربيتال تآصري يرافقه اوربيتال نقيض التآصر ، كل اوربيتال δ يجب ان يلازمه اوربيتال نقيض التآصر δ* ، وكل اوربيتال π يجب ان يلازمه اوربيتال نقيض التآصر π*

Dr. Nahla Al-Assaf

B. **الالكترونات اللاتآصرية (Non bonding):**

المقصود بها الكترونات التكافؤ التي لا تشارك في التآصر الكيميائي في الجزيئة ويرمز لها (n) ففي الجزيئات العضوية توجد الكترونات (n) في الاوربيتالات الذرية الخارجية للذرات مثل: النتروجين، الاوكسجين، الكبريت، الهالوجينات، الفسفور .. الخ.

ان جزيئة الفرمالديهايد مثال واضح وبسيط للمركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على الكترونات δ و π و n

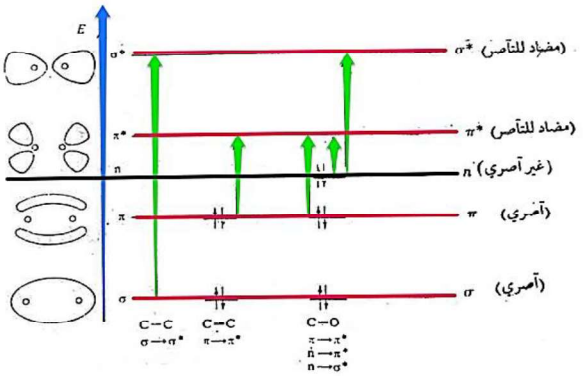


$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$



Dr. Nahla Al-Assaf

انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$

ان هذا النوع من الانتقالات يحتاج الى طاقة كبيرة جدا نسبة الى الانتقالات الاخرى، وهذه الطاقة متوفرة في منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) ولا توفرها اشعة ما فوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة). مثال على ذلك الهدروكاربونات المشبعة التي لاتمتلك ازواج الكترونية (الكترونات n) ولها اواصر سكما فقط مثل الميثان CH_4 الذي يحتوي فقط على اواصر C - H التي تعاني الكتروناتها هذا الانتقال حيث يظهر الميثان اعظم امتصاص عند الطول الموجي (125nm).

س/ يختلف الطول الموجي الذي يمتص عنده الميثان عما للإيثان في منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة؟

س/ اعظم امتصاص للميثان يكون عند الطول الموجي 125nm أما الإيثان فإن اعظم امتصاص له يكون عند الطول الموجي 135nm ؟

ج/ وذلك لأنه في الايثان C_2H_6 تشارك ايضا الكترونات الآصرة C-C في الإثارة ولإن قوة هذه الآصرة أقل من قوة الآصرة C-H في الميثان لذلك فإنها تحتاج الى طاقة أقل (أي طول موجي أطول).

س/ إن الإمتصاصات الناتجة عن إنتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ لن تلاحظ بشكل مطلق في منطقة ما فوق البنفسجية الإعتيادية (القريبة) وتدرس فقط في منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة ؟

ج/ لأن هذا النوع من الانتقالات يحتاج الى طاقة كبيرة جداً لاتوفرها منطقة ما فوق البنفسجية الإعتيادية (القريبة) ولاتوفرها الا منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) فقط.

Dr. Nahla Al-Assaf

انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$

يحدث هذا النوع من الانتقالات في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة أو ذرات لها ازواج غير مشتركة من الالكترونات أي الكترونات لا تآصرية (كل مركب يحتوي على نتروجين أو اوكسجين أو كبريت وغيرها ولا يحتوي على آصرة مزدوجة يحصل فيه هذا الانتقال).

يحتاج هذا النوع من الانتقالات الى طاقة أقل من الطاقة الازمة للانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$، ولهذا يتم هذا الانتقال بامتصاص الاشعاعات التي تتراوح اطوالها الموجية بين (150 -250nm).

تتراوح قيم الإمتصاصية المولارية (ε) التي ترافق هذا النوع من الإمتصاص L/mole.cm(1000-3000).

الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال ناتج عن الاختلاف في نوع الاصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج الالكترونات الحر (n) ، وبدرجة اقل على شكل الجزيئة

دللت الدراسات على انزياح الطول الموجي لهذا النوع من الانتقالات الى الطول الموجي الأقصر عند وجود مذيب قطبي مثل الماء أو الايثانول.

Dr. Nahla Al-Assaf

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$

تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص للمركبات العضوية في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية على هذه الانواع من الاثارة بسبب احتياجها لطاقة قليلة مقارنة بغيرها من الإنتقالات. مثل هذه الطاقة تتوفر في منطقة الطيف التي تتراوح اطوالها الموجية بين (180 – 700nm).

ان هذه الانتقالات تتطلب وجود مجموعة فعالة غير مشبعة لتوفير اوربيتالات π وتسمى مثل هذه المجموعة المهيئة للاثارة بالكروموفور Chromophore: تعرف بأنها اي مجموعة مهيئة غير مشبعة ليست في تبادل مع اية مجموعة اخرى وتظهر امتصاصاً ذا طبيعة مميزة في المنطقة المرئية أو ما فوق البنفسجية .

فاذا ما كان لسلسلة من المركبات الكروموفور نفسه، ولم تكن هناك عوامل تعقيد، فستمتص جميع هذه المركبات بصورة عامة عند نفس الطول الموجي تقريبا وستكون لها الامتصاصية المولارية نفسها تقريبا.

إن مايميز الإنتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ عن $n \rightarrow \pi^*$ هو:

1. أن الإمتصاص المسبب عن $\pi \rightarrow \pi^*$ يحدث عند طول موجي اقصر (طاقة اعلى) وان شدة امتصاصه اكبر وقيم الامتصاصية المولارية المرافقة عالية وتتراوح بين (1000 و 10000) لتر/ مول .سم
2. في حين الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ يحدث عند طول موجي اطول (طاقة اقل) وشدة امتصاصه اقل وقيم الامتصاصية المولارية المرافقة تكون واطئة وتتراوح بين (10 و 100) لتر / مول .سم

Dr. Nahla Al-Assaf

الجدول (2.5) : خصائص الامتصاص لبعض الكروموفورات الشائعه

الكروموفور	مثال	المذيب	الطول الموجي	الامتصاصية المولية	نوع الانتقال
Chromophore	*Example*	*Solvent*	λ_{max}(nm)	ε_{max}	*Type of transition*
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	*n*-Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_4H_{11}C\equiv C-CH_3$	*n*-Heptane	178 196 225	10,000 2000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ — —
Carbonyl	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	*n*-Hexane	186 280	1000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$	*n*-Hexane	180 293	large 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300 665	100 20	— $n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

هذه البيانات تستخدم كدليل تقريبي لتشخيص المجاميع الفعالة لان مواقع الامتصاص تتأثر كذلك بطبيعة المذيب والصيغة التركيبية للمركب. التعيين الدقيق لموقع قمة الامتصاص العظمى يكون صعبا بسبب التأثيرات الاهتزازية المصاحبة والتي تجعل القمم عريضة وليست حادة.

Dr. Nahla Al-Assaf

الطول الموجي للإشعاع الممتص واللازم لإثارة كروموفور معين سيختلف من مركب الى مركب اخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديدة من اهمها:- تأثير المذيب ، تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة ، تأثير وجود مجاميع الاوكزوكروم.

1. تأثير المذيب

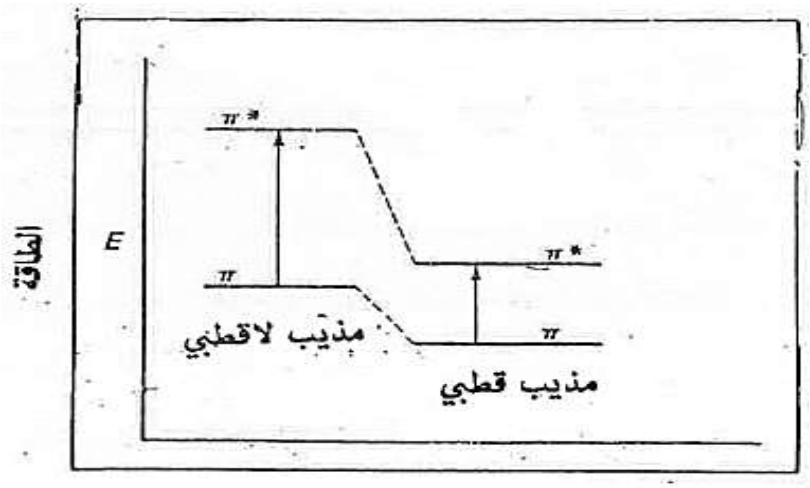
يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة. وتتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في:

- ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص المسبب للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ الى طول موجي اقصر وهذا مايعرف بالانزياح الازرق (Blue Shift) (Hypsochromic).
- عادة وليس دائما يحدث العكس بالنسبة للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث تتسبب الزيادة في قطبية المذيب في انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا يعرف بالانزياح الاحمر (Red Shift) (Bathochromic).

Dr. Nahla Al-Assaf

ويمكن تفسير الانزياح الاحمر على النحو التالي:-

ان الكترونات الاوربيتال π^* عادة تكون اكثر قطبية من الكترونات الاوربيتال π ولذلك فان اذابة جزيئة تحوي اوربيتالات π في مذيب قطبي مثل الكحول، سينتج عنه خفض طاقة مستوى اوربيتال π^* بمقدار اكبر من خفض طاقة π كما موضح في الشكل. وعليه يصبح الفرق الطاقي اقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غيابه (اي يزاح الطول الموجي الى قيمة اكبر).

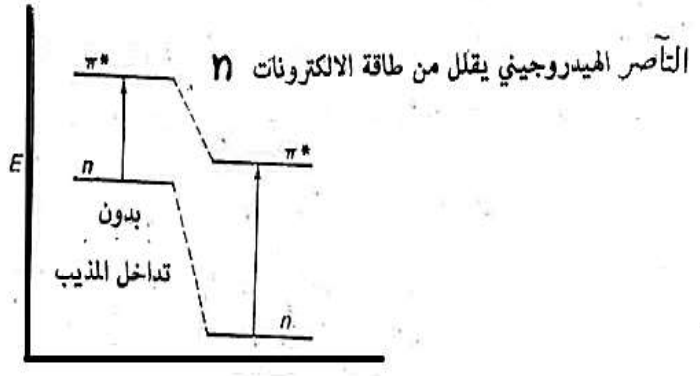


Dr. Nahla Al-Assaf

اما بالنسبة للانزياح الازرق:

من المعروف ان الكترونات n اللاتآصرية لها ميل كبير للتآصر الهيدروجيني يفوق تآصر الكترونات اوربيتالات π مع المذيبات القطبية البروتونية، وعليه فأن طاقة مستوى n تنخفض بمقدار اكبر مما تنخفض طاقة المستوى π^* عند وجود مذيب من هذا النوع وكما يوضحه الشكل.

من هذا الشكل يتضح ان الطاقة التي يتضمنها الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ بغياب المذيب القطبي هي أقل مما في حالة وجود المذيب القطبي (اي ينحرف الطول الموجي الى الاقصر). يلاحظ هذا الانزياح غالبا عند اذابة المادة في الماء أو الكحول ويكون بحدود 30nm أو أكثر بقليل.



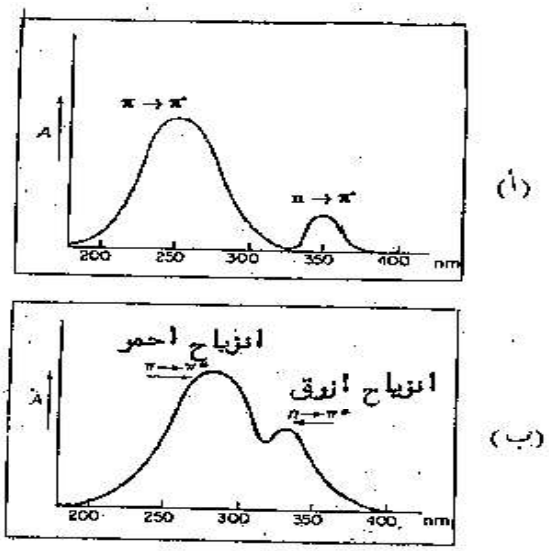
Dr. Nahla Al-Assaf

الجزيئات التي تحتوي على اوربيتالات π والكترونات n ، من الممكن ان تظهر الانزياحين الازرق والاحمر في نفس الوقت عند اذابتها في مذيب قطبي.

طيف الإمتصاص لجزيئة تحصل فيها إنتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ عندما تكون مذابة في:

(أ) مذيب غيرقطبي

(ب) مذيب قطبي



Dr. Nahla Al-Assaf