



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : اطياف ذرية

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. باسل

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

2025

11

الطيف الكهرومغناطيسي

أقسام الشعاع الكهرومغناطيسي :

يقسم الشعاع الكهرومغناطيسي الى اى سبعة مناطق حسب تزايد طول الموجة كما في الشكل :

| λ (nm) | 0.01 | 10 | 200 | 380 | 780 | | | |
|----------------|---------------|-------|--------|---------|---------|----|------------|------------|
| | γ -ray | x-ray | far-uv | near-uv | visible | IR | micro-wave | radio-wave |

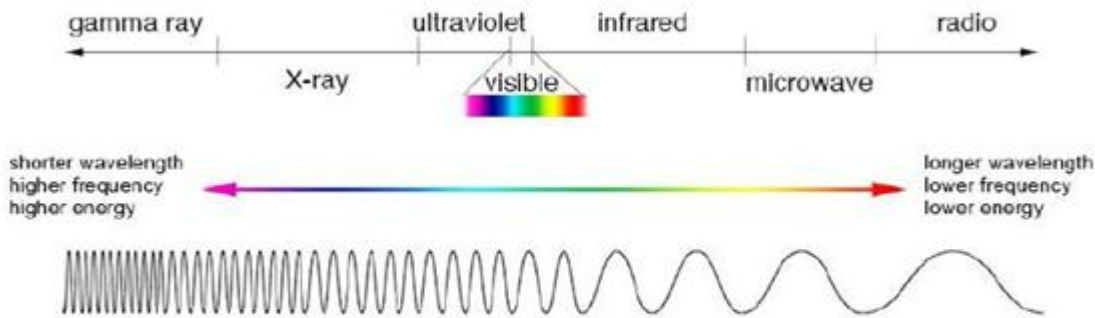
1. أشعة غاما : هي أشعة ضارة جداً أطوال أمواجها أقل من 0.01nm تسبب انتقالات على مستوى النواة فهي تدرس في مقررات الكيمياء النووية
2. الأشعة السينية (X-ray) : هي أشعة ضارة جداً ذات طاقة عالية وطول موجة قصير (0.01 إلى 10 nm) مما يسمح لها باختراق جلد الانسان دون القدرة على اختراق العظام لذلك تستخدم في التصوير الشعاعي .
تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات الداخلية (الالكترونات الموجودة بين النواة والكترونات التكافؤ السطحية)
3. الأشعة فوق البنفسجية (U.V) : تمتد هذه الأشعة وفق مجال (10 - 380nm) تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات السطحية(التكافؤ) وتقسّم الى مجالين رئيسيين :
a. الأشعة فوق البنفسجية البعيدة : تتراوح طول موجتها (10 الى 200nm)
b. الأشعة فوق البنفسجية القريبة : تتراوح طول موجتها (200 الى 380nm) وهي الأكثر استخداما في التحاليل الطبية
4. الأشعة المرئية (Visible) : وهي أشعة الضوء المرئي والذي نتمكن من رؤيته بالعين المجردة يتراوح طول موجتها (380 حتى 780 nm) تسبب انتقالات على مستوى الكترونات التكافؤ (السطحية) مثل uv يبدأ مجال الضوء المرئي بالبنفسجي وينتهي باللون الأحمر كما نشاهده من تحلل الضوء المرئي الى ألوان الطيف في مؤشر نيكلول .

| Wavelength of Absorbance Maximum (nm) | Color Absorbed | Color Remaining |
|---------------------------------------|----------------|-----------------|
| 380-420 | Violet | Green-yellow |
| 420-440 | Violet-blue | Yellow |
| 440-470 | Blue | Orange |
| 470-500 | Blue-green | Red |
| 500-520 | Green | Purple |
| 520-550 | Yellow-green | Violet |
| 550-580 | Yellow | Violet-blue |
| 580-620 | Orange | Blue |
| 620-680 | Red | Blue-green |
| 680-780 | Purple | Green |

مثال : لدينا محلول أزرق اللون أردنا حساب طول موجة الامتصاص الأعظمي فإننا نتوقع أنها ستكون ضمن مجال اللون البرتقالي الذي يعتبر اللون المتمم للون الأزرق (580-620nm) بعبارة أخرى اللون الذي تم امتصاصه هو البرتقالي لكن الضوء الذي بقي دون أن يُمتص وظاهر للعين المجردة هو اللون الأزرق .

5. **الأشعة تحت الحمراء (IR) :** تدعى بالأشعة الساخنة تقع بعد اللون الأحمر وهي غير مرئية تملك طاقة حرارية تتراوح طول موجتها (0.78 الى 400 ميكرو متر) ذات طاقة منخفضة وطول موجة طويل غير قادرة على نقل الالكترونات من سوية لأخرى ولكنها تجهل الالكترونات تهتز بعدة حركات . ومن معرفة نوع الاهتزاز نتمكن من معرفة الزمرة الوظيفية للمركب الكيميائي (بصمة الأصبع) لكل مركب بصمة خاصة به
6. **أشعة الميكرويف :** هي أشعة ذات أطوال موجية كبيرة حيث يتراوح طول موجتها (0.04 الى 3 سم) وتسبب هذه الأشعة دوران جزيئي ودوران مغزلي وتمتلك طاقة حرارية لذلك تستخدم في تسخين الطعام
7. **الأشعة الراديوية :** تتمتع بأطوال موجية أكبر من 3 سم وتسبب تغيرات في الدوران المغزلي لنواة الذرة وتستخدم في نقل أصوات الراديو .

ونرى فيما يلي صورة للأمواج كل أشعة:

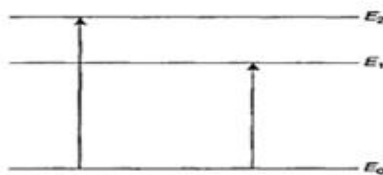


نلاحظ أن الأمواج الراديوية طويلة جداً، وبالتالي هي مسؤولة عن عملية الدوران (لف ذاتي) حول النواة كما ذكرنا سابقاً.
بينما نلاحظ أن أشعة Gamma قصيرة جداً لذلك تؤثر على مستوى النواة.

مما سبق نصل لنتيجة:

أن الذرات تكون بحالتها المستقرة غير المثارة (Ground State) قبل أن يصلها الإشعاع الكهرومغناطيسي، وعندها يُرمز لجزيء المادة بـ M (اختصاراً لـ Matter أو Molecule).
وعندما تمتص الطاقة وتصبح بحالة مهيجة (مثارة) أي Excited State يُرمز لجزيء المادة بـ M'.

→ فالمادة عندما تكون بحالتها المستقرة فإنها تكون في مستوى الطاقة الدنيا E_0 أي المستوى الاستقراري Ground State Level، وعندما تمتص الطاقة فإن الكتروناتها قد تنتقل لمستوى طاقة أعلى وتصبح الذرة بحالة تهيج Excited Atom ولهذا يمكننا أن نمثل مستوى الطاقة للذرة كما يلي:



Simplified energy level diagram showing absorption of a photon.

حيث E_0 = مستوى الطاقة المستقر

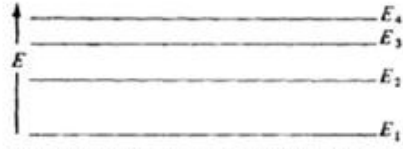
E_1 = مستوى التهيج الأول

E_2 = مستوى التهيج الثاني

مثال: في مخطط الطاقة التالي، ما هو أخفض مستوى للطاقة ؟

الجواب: أخفض مستوى للطاقة هو E_1 .

Below is an energy diagram which represents the four lowest energy levels of an atom:



If an atom is in its lowest energy state, which level represents the energy of the atom?

ولتوضيح هذه الفكرة يمكننا أن نسأل بعض الأسئلة:

● ماذا يحدث لطاقة الذرة عندما تثار من E_1 إلى E_2 وإلى E_3 وهكذا....؟

✓ ستزداد طاقتها حتماً، حيث تزداد الطاقة حين الانتقال لمستوى الطاقة أعلى.

● ماذا يجب أن يحصل للذرة قبل أن تثار من المستوى E_1 إلى E_2 إلى E_3 وهكذا....؟

✓ يجب أن تمتص الضوء (الطاقة) وهذه الطاقة تحصل عليها من حزمة الفوتونات الموجودة في الشعاع الضوئي.

● ما هي كمية الطاقة اللازمة لإثارة الذرة من المستوى الأول E_1 إلى المستوى الثاني E_2 للطاقة؟

✓ هي فرق الطاقة بين المستويين الطاقين $\Delta E = E_2 - E_1$ (الحد الأدنى من الطاقة حتى يؤثر في الذرة).

● لماذا يكون لكل ذرة امتصاص خاص بها، ولا يمكن لأي ذرة أخرى أن تأخذ نفس الامتصاص؟

✓ إن ΔE تمثل الحد الأدنى للطاقة اللازمة للانتقال إلى مستويات طاقة أعلى وهذه الكمية تكون خاصة بكل ذرة أو جزيئة حسب طبيعتها وطبيعة الروابط التي تحتويها ووزنها الجزيئي ومستويات الطاقة الخاصة بها ومن هنا نقول إن كل ذرة تمتص طول موجة معينة من أجل الانتقال (أو التحريض).

● ما هي العوامل التي تحدد طول موجة الضوء الممتصة في الطيف من قبل المادة؟

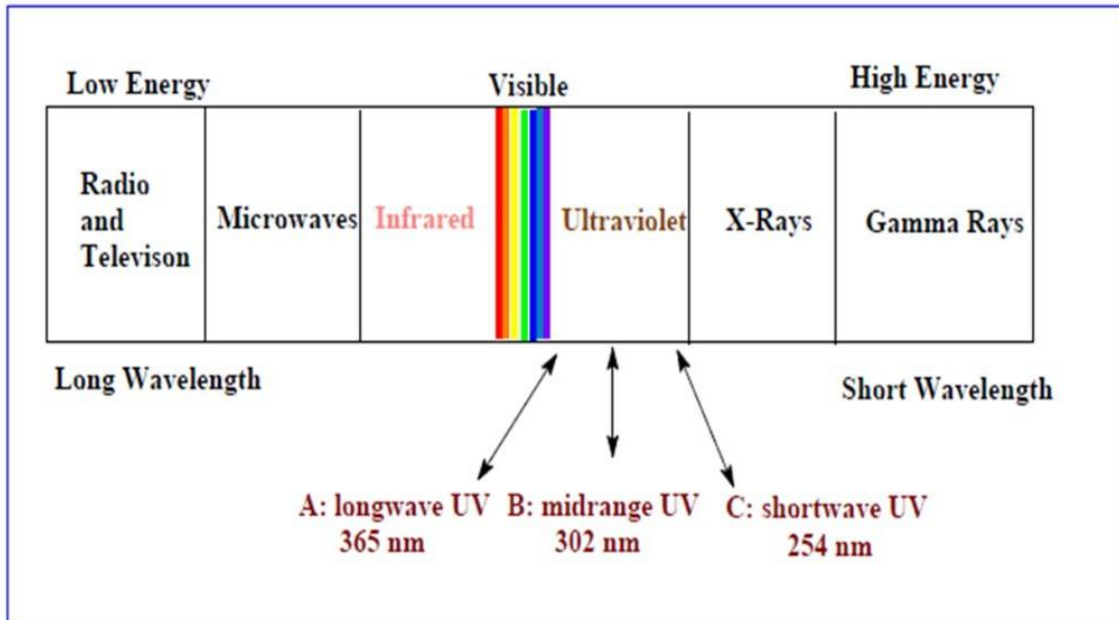
✓ هي مجموعة من العوامل التي لها علاقة بطبيعة الجزيء، عدد الذرات، وشكل المركب الذي تم استخدامه لذلك يكون لكل ذرة أو جزيئة طيفاً خاصاً بها.

نصل لنتيجة أن الطاقة الممتصة ΔE هي الفرق بين مستويي الطاقة (الذات حصل بينهما التنقل الإلكتروني ويسمى عادة بكمون الإثارة Excitation Potential والواقع أن الذرة أو الجزيء عندما يصبح بحالة تهيج وعدم استقرار فسرعان ما يفقد الطاقة التي امتصها على شكل إشعاع (فوتونات) مؤدياً لعودة الإلكترونات إلى سويتها الأساسية مطلقاً الطاقة التي امتصتها على هيئة إصدار أو انبعاث، هذه الطاقة المنبعثة تساوي ΔE .

Ultraviolet spectroscopy (UV)



sunburns.



يعتبر التحليل الطيفي في المجال المرئي وما فوق البنفسجي مفيداً جداً في التحاليل الكمية والكيفية والبنائية، حيث يساعد في تحديد الصيغ العضوية، ويتناسب هذا النوع من التحاليل مع نظرية التنقلات الإلكترونية (Electronic Transitions).

ويتوجب علينا فهم الأمور التالية:

1. أن نكون قادرين على تحديد نوع الزمرة الكيميائية الماصة للضوء والتي تسمى بمولد اللون (Chromophore) الموجودة في جزيئة المادة الدوائية وكذلك نوع الكروموفير الذي يحقق التنقل الأدنى بالطاقة.
2. القدرة على التنبؤ بشكل تقريبي بطول الموجة التي تتناسب مع مختلف أنواع التنقلات، والتنبؤ بطول موجة الامتصاص الأعظمى.
3. القدرة على فهم وتفسير سبب ازدياد طول موجة الامتصاص الأعظمي بحالة الأنظمة المترافقة Conjugated System (التناوب بين الرابطة الأحادية والرابطة المضاعفة).
4. القدرة على فهم تأثير نوع المجل على التنقل $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$.
5. القدرة على حساب الامتصاصية المولية العظمى ϵ_{max} للمادة الدوائية انطلاقاً من قانون لامبير-بيير.

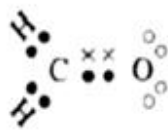
- ✦ نعلم أنه لا يُسمح للذرة في الطبيعة أن تبقى حرة نهائياً . فهي دائماً ما تسعى للحصول على الاستقرار ؛ حيث تكون نشطة جداً وقادرة على الدخول في أي تفاعل كيميائي، في حين نجد أن الجزيء مستقر.
- ✦ ولكي تصل أي ذرة لحالة الاستقرار يجب أن تكمل المثلث الإلكتروني (أي ثمان إلكترونات سطحية)، ماعدا الهيدروجين الذي يستقر بإلكترونين فقط.

تفسير تشكل الجزيء:

- ✦ عندما تقترب الذرتان من بعضهما تبدأ مداراتها الذرية بالتداخل والتراكب ويزداد هذا التداخل بازدياد اقترابهما إلى حد معين، حيث يتحد هذان المداران الذريان متحولان إلى مدارين جزيئيين.
- ✦ وعندما تتداخل المدارات الذرية لتكوين مدارات جزيئية تقل طاقتها.
- ✦ وعندما يتداخل مدار ذري لإحدى الذرات مع مدار ذري تابع لذرة أخرى ينتج لدينا مداران جزيئيان:

مثال: أنواع المدارات الجزيئية في الفورم ألدهيد CHO:

● تحوي ذرة الأوكسجين على سطحها 6 إلكترونات وينقصها إلكترونين حتى تحقق المثلث الإلكتروني لذلك تقوم بتشكيل رابطة مزدوجة (π) مع ذرة الكربون حتى تصل إلى حالة الاستقرار.



● في حين يمتلك الكربون 4 إلكترونات سطحية فيشكل رابطة مزدوجة مع الأوكسجين، ويرتبط أيضاً مع ذرتي هيدروجين برابطة أحادية (σ). وبذلك يكون قد أتم المثلث الإلكتروني.

● لكن نلاحظ أن الإلكترونات الباقية عند الأوكسجين ليس لديها مدار ترتبط به لذلك تدعى بالإلكترونات غير المرتبطة n.

1. أحدهما يسمى المدار الجزيئي الرابطة Molecular Bonding Orbital وفيه تكون الإلكترونات أقرب إلى نوى الذرات عما كانت عليه قبل الارتباط.

2. والثاني يسمى المدار المضاد للارتباط Anti-Bonding Orbital وفيه تكون الإلكترونات أبعد عن نوى الذرات مما كانت عليه قبل الارتباط ولذلك فإن طاقتها تكون عالية.

أي عندما تتشكل رابطة كيميائية يصبح لدينا ثلاثة أنواع للمدارات الخارجية للجزء كما يلي:

1- المدارات المرتبطة Bonding Orbital:

وفيها تكون الإلكترونات أقرب إلى نوى الذرات عما كانت عليه قبل الارتباط وتكون طاقتها أخفض من طاقة المدارات الذرية الأصلية.

2- المدارات المضادة للارتباط Anti-Bonding Orbital:

وفيها تكون الإلكترونات أبعد عن نوى الذرات مما كانت عليه قبل الارتباط ولذلك فإن طاقتها عالية.

3- المدارات غير الرابطة أو اللارابطة Non-Bonding Orbital:

وتشغلها الإلكترونات الخارجية التي يرمز لها بالرمز "n" وهي إلكترونات حرة وتكون طاقة هذه المدارات مختلفة عن المدارات السابقة.

الروابط التساهمية الأحادية σ هي روابط قوية جداً تنتج عن تداخل مدارين S أو مدار S ومدار P_z أو مدارين P_z .

الرابطة π هي رابطة مضاعفة أو ثلاثية وتتشكل نتيجة تداخل P_x أو P_y .

أنواع التنقلات الإلكترونية

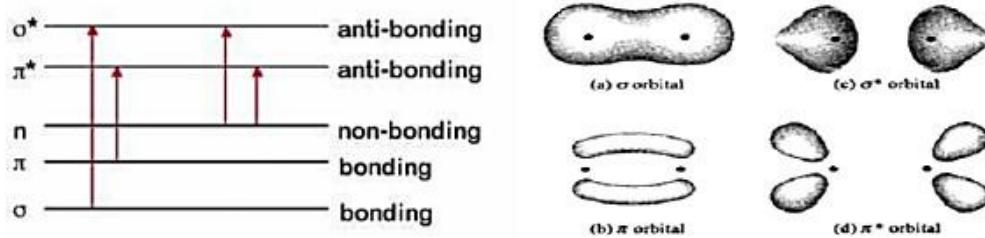
● معظم المركبات الدوائية والتي تعابر بالطرائق الطيفية مركبات عضوية تكون المدارات المرتبطة وغير المرتبطة فيها مليئة بالإلكترونات أما المدارات المضادة للارتباط فهي غالباً ما تكون فارغة وتكون بحالة إثارة.

● لذلك تنتقل الإلكترونات في الجزيئات المثارة إلى المدارات المضادة للارتباط، وعندما يحدث هذا التنقل يشار للمدار المثار بالرمز (*).

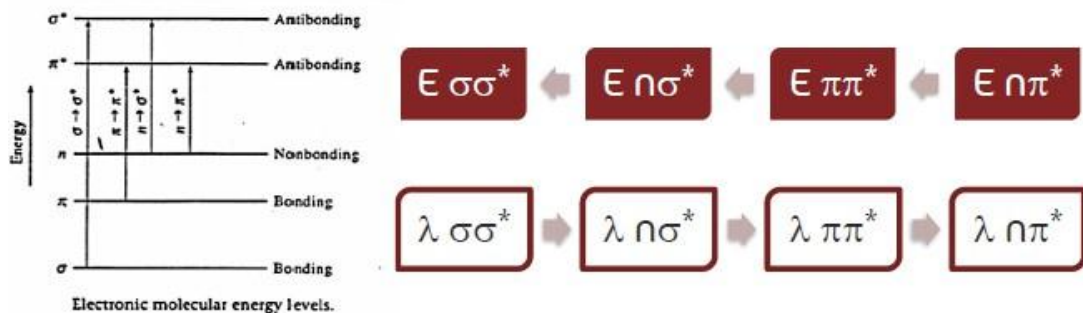
● فعندما تتعرض الرابطة سيغما لإشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة عالية فإنها تنتقل لحالة الإثارة (تتهيج) وبالتالي تنتقل إلكترونات هذه الرابطة من المدار المأهول (σ) ذو الطاقة الأدنى إلى المدار المضاد للارتباط الخاص بها (غير المأهول) والذي يرمز له بالرمز σ^* ذو الطاقة الأعلى وهذا ما يسمى بالتنقل $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ونرمز له بـ $\sigma\sigma^*$.

● وكذلك الأمر بالنسبة للرابطة باي ... حيث ينتج تنقل $\pi\pi^*$ أي تم الانتقال من المدار المأهول (π) إلى المدار غير المأهول (π^*).

● وكما نعلم فإن الإلكترونات n (غير المرتبطة) الموجودة على المدار الغير مرتبط لا تملك مدار مضاد للارتباط وبالتالي عند إثارتها تنتقل إلى المدار المضاد للارتباط الأقرب إليها فإما أن يكون σ^* أو π^* .



يوضح هذا الشكل مجمل التنقلات الممكنة مع ترتيب للطاقة اللازمة لكل تنقل:



أي أن الأعلى طاقة بين التنقلات هو $\sigma\sigma^*$ وهو صاحب أقصر طول موجة. أما الأعلى طول موجة بين التنقلات فيكون الأقل طاقة ألا وهو $n\pi^*$

الرابطة π أضعف من الرابطة σ فمن الطبيعي أن يحتاج التنقل من المدار σ إلى المدار σ^* طاقة أكبر من تلك اللازمة لحدوث التنقل من المدار π إلى المدار π^*

مثال 1: ما هي التقلات التي تحدث في جزيئة الايتلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ عند تعرضها

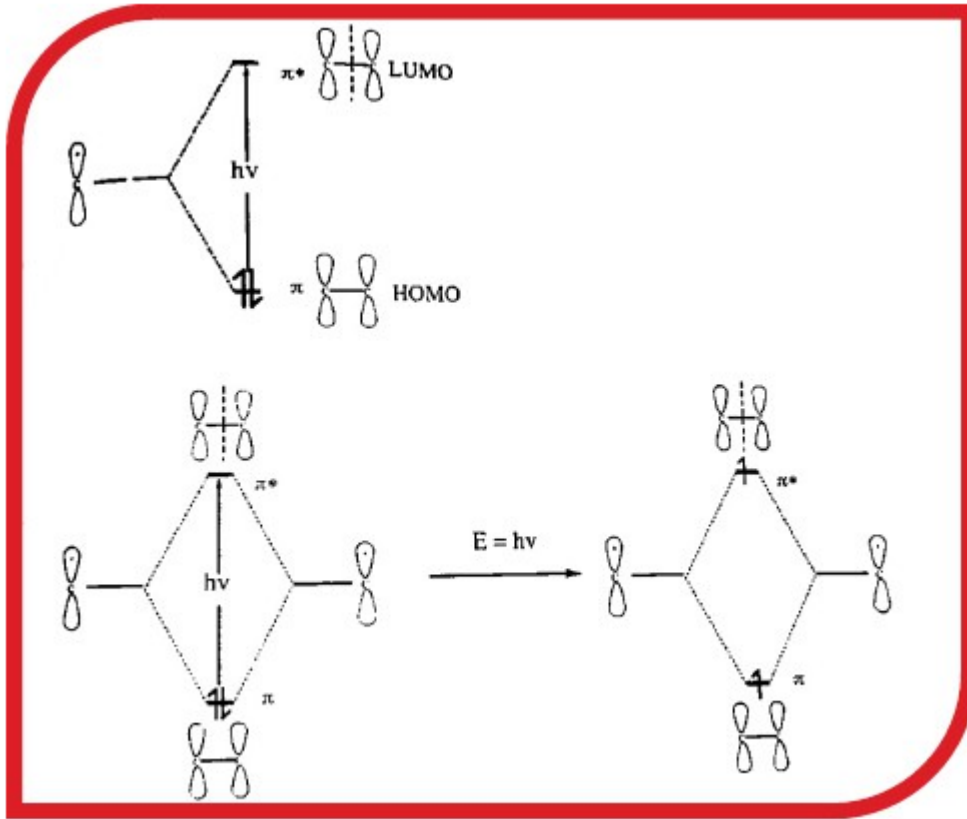
للإشعاع الكهرومغناطيسي؟

تحتوي جزيئة الإيتلين على رابطة مضاعفة وبالتالي عند تعريض الجزيئة لإشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة كافية سيحدث التنقل الإلكتروني $\pi\pi^*$ وأثناء حدوث هذا التنقل تكون المادة قد امتصت أكبر كمية ممكنة من الطاقة والتي تعبر عن طول موجة امتصاص أعظمي λ_{max} .

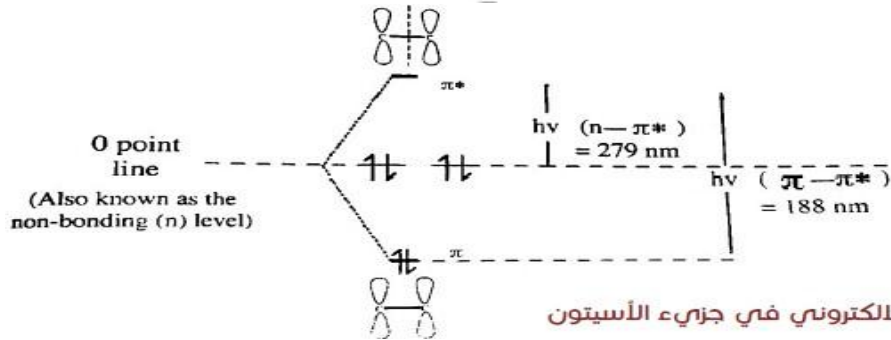
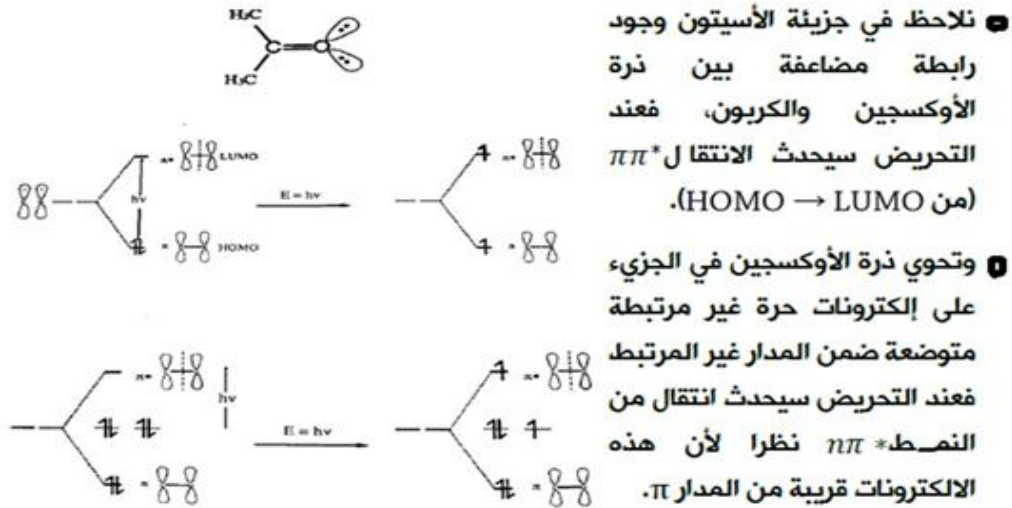
LUMO اختصار لـ Lowest Unoccupied Molecular Orbital وتعني مدار غير مشبع بالإلكترونات (مدار فارغ).

HOMO اختصار لـ Highest Occupied Molecular Orbital وتعني مدار مشبع بالإلكترونات.

دائما نرمز للإشعاع الكهرومغناطيسي الوارد بـ $E=h\nu$.



مثال 2: ماهي التقلات الإلكترونية التي تحدث في جزيء الأسيتون CH_3COCH_3 ؟



● نلاحظ أن طيف الأسيتون يرينا التقلين $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$ ، ونلاحظ أن التنقل $\pi\pi^*$ جرى عند طول موجة امتصاص أعظمي 188nm، في حين أن التنقل $n\pi^*$ جرى عند طول موجة امتصاص أعظمي 279nm وذلك لأن التنقل $\pi\pi^*$ يتطلب طاقة أكثر من التنقل $n\pi^*$.

لم نذكر التقلات $\sigma\sigma^*$ في الأمثلة السابقة نظراً للطاقة العالية التي تتطلبها، وبالتالي لا نستخدم هذا النوع من التقلات في المعايير الضوئية.

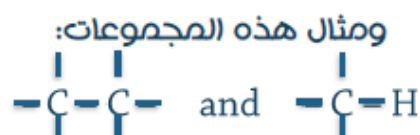
مولدات (حاملات) اللون Chromophores

✳ هي الزمر الكيميائية الوظيفية المسؤولة عن امتصاص الطاقة (الضوء) في المادة الدوائية والتي تحتوي على إلكترونات في المدارات σ أو π أو n :

1. المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل ($\sigma\sigma^*$):

✳ وهنا يجب أن يحتوي الجزيء على إلكترونات في المدار سيغما أي تكون الروابط مشبعة أحادية وخالية من الذرات التي تملك مزدوجاً إلكترونياً حراً.

✳ ونظراً لأن هذه التقلات تحتاج لطاقة عالية جداً فهي تحتاج لأطوال أمواج قليلة جداً أقل من 150 nm، لذلك لا يلاحظ هذا التنقل ضمن المجال المرئي وفوق البنفسجي.



2. المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل ($n\sigma^*$):

❖ وهي الجزيئات التي تحتوي على المجموعات التي تملك مزدوجاً إلكترونياً في المدارات غير المرتبطة والتي عندما تتهيح تنتقل للمدار المضاد للارتباط، (غير المأهول) (σ^*) وهي غالباً ما تكون مركبات عضوية مشبعة حاوية على N أو O أو S أو هالوجين (هي عبارة عن روابط σ أحادية ولكن أحد أطرافها مرتبط بذرات حاوية على إلكترونات غير مرتبطة).

❖ وتكون الطاقة التي تلزمها أقل من الطاقة التي تلزم للتنقل $\sigma\sigma^*$ حيث تحتاج لأطوال أمواج ما بين 150-260 nm.

ومثال ذلك:



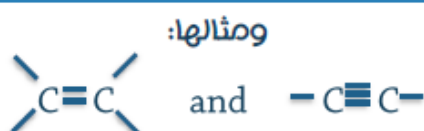
إذا كان هناك مركب دوائي لديه تنقل $n\sigma^*$ ، فإننا لا نستطيع الجزم بأنه يمكننا معايرته بمجال UV إلا بعد أن نقوم بالتجريب، فإذا كانت طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أعلى من 200 nm، فيمكننا تطوير طريقة لمعايرته ضمن مجال UV، أما إذا كان طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أقل من 200 nm فلا نستطيع القيام بذلك.

أمثلة عن المركبات التي يحدث فيها التنقل $n\sigma^*$:

| Examples | λ_{max} nm | ϵ_{max} |
|----------------------------------|--------------------|------------------|
| H ₂ O ماء | 167 | 1480 |
| CH ₃ OH ميثانول | 184 | 150 |
| CH ₃ Cl ميثيل كلورايد | 215 | 140 |
| CH ₂ NH ₂ | 227 | 600 |

3. المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل $\pi\pi^*$:

وهنا تحتوي الجزيئات على روابط ثنائية أو ثلاثية (روابط غير مشبعة).
وتكون طاقتها أقل من $\sigma\sigma^*$ و $n\sigma^*$ حيث تحتاج إلى أطوال أمواج تتراوح بين 180-500nm.



4. المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل $n\pi^*$:

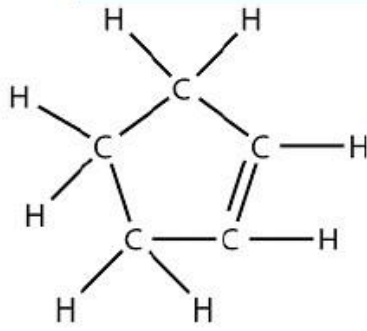
* وهي الجزيئات التي تحتوي على مجموعات تمتلك مزدوجاً إلكترونياً في المدارات غير المرتبطة والتي عندما تنتهج تنتقل للمدار المضاد للارتباط (غير المأهول) π^* وهي غالباً تكون مركبات عضوية غير مشبعة (ذات رابطة ثنائية) وحاوية على N أو O أو S أو هالوجين (أي هي عبارة عن روابط π مضاعفة ولكن أحد أطرافها مرتبط بذرات حاوية على إلكترونات غير مرتبطة).

* وتكون طاقتها الأقل بين الانتقالات الأربعة حيث تحتاج إلى أطوال أمواج تتراوح بين 225-600nm.

أمثلة عن المركبات التي تحوي رابطة مضاعفة ويحدث فيها التنقل $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$:

| Examples | λ_{max} nm | ϵ_{max} |
|------------------|--------------------|------------------|
| Alkenes | 177 | 13000 |
| R-C=C-C=C-R | 217 | 21000 |
| Alkynes | 178 | 10000 |
| Carbonyls | 186 | 1000 |
| Carboxylic acids | 204 | 41 |
| Nitro | 280 | 100 |
| Aromatic | 204 | 7900 |

تطبيق 1:



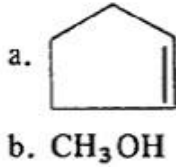
✳ ما هو نوع التنقل الإلكتروني الذي يحدث في جزيء الـ Cyclopentene (C_5H_8) لدى تعرضه للأشعة فوق البنفسجية والمرئية؟

✳ وما نوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل؟

✳ التنقلات الإلكترونية الممكنة هي $\sigma\sigma^*$ لوجود الروابط الأحادية و $\pi\pi^*$ لوجود الرابطة المضاعفة.

✳ ونوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل هي $\pi\pi^*$.

تطبيق 2:



✳ ماهي المجموعة الحاملة للون Chromophore التي تعطي أقل طاقة ممكنة في كل مما يلي:

نلاحظ أن:

← المركب الأول (a) سايكلوبنتن يحدث فيه التنقل $\pi\pi^*$ لوجود الرابطة المضاعفة.

← المركب الثاني (b) الميثانول يحدث فيه التنقل $n\sigma^*$ لوجود رابطة أحادية مشبعة حاوية على أحد طرفيها ذرة أكسجين والتي تملك مزدوج الكتروني غير مرتبط.

✳ وبالتالي المركب الذي يعطي أقل طاقة ممكنة حسب الترتيب الطاقوي:

← هو السايكلوبنتن $E \sigma\sigma^* > E n\sigma^* > \pi\pi^* E > E n\pi^*$

تطبيق 3:

تحتوي هذه المركبات الثلاثة الرابطة σ وجميعها تقوم بالتنقل $n\sigma^*$ (رابطة مشبعة أحادية حاوية على هالوجينات) ولكننا نلاحظ عندما نقوم بمسح طيفي لها بأن طول موجة الامتصاص الأعظمي لهذه المركبات مختلفة فما سبب ذلك؟

| المركب | طول موجة الامتصاص الأعظمي |
|----------|---------------------------|
| CH_3Cl | 172 nm |
| CH_3I | 258 nm |
| CH_3Br | 204 nm |

سبب الاختلاف في طول الموجة هو الاختلاف بالكثافة الإلكترونية
ElectroNegativity لكل هالوجين

✧ فإذا رأينا الترتيب الإلكتروني للذرات في المركبات السابقة نجد أن:

$I_{53} : 2-8-18-18-7$

لديها خمس مدارات
حول النواة

$Br_{35} : 2-8-18-7$

لديها أربعة مدارات
حول النواة

$Cl_{17} : 2-8-7$

لديها ثلاث مدارات
حول النواة

✧ فجميع هذه الذرات تمتلك سبعة إلكترونات بمدارها السطحي، ولكن تكون الإلكترونات السطحية في ذرة الكلور قريبة من النواة أكثر من ذرة البروم واليود ←
تتمتع الإلكترونات السطحية في ذرة الكلور بقوة جذب كبيرة من قبل النواة ← نحتاج إلى طاقة أعلى لكي تنتقل.

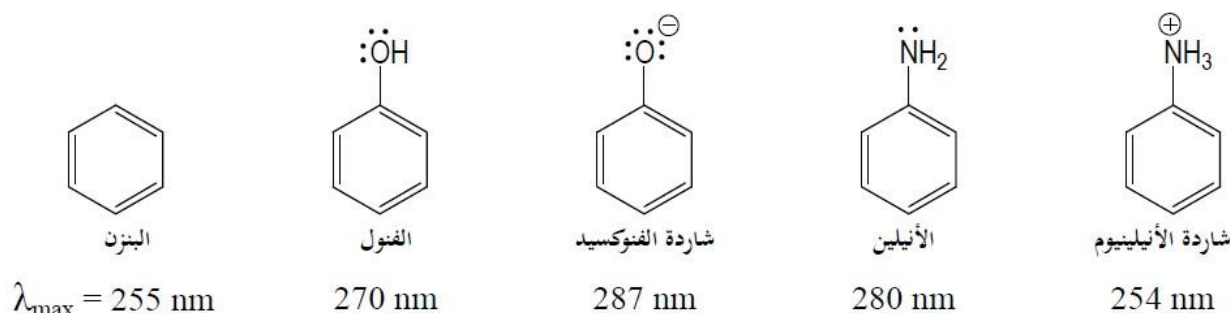
خلاصة التنقلات (الإلكترونات) في المدارات (الجزئية) π, n, σ :

| أمثلة | مجال طول الموجة nm | نوع التنقل |
|---|--------------------|------------------|
| C-C , C-H | أصغر من >150 | $\sigma\sigma^*$ |
| CH ₃ OH , CH ₃ Cl | 150-260 | $n\sigma^*$ |
| C=C , C=O , C=N | 180-500 | $\pi\pi^*$ |
| C=O , C=N , N=N , N=O | 225-600 | $n\pi^*$ |

✧ إذاً في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتعامل مع التنقلات الإلكترونية.

يتغير موضع وشدة عصابة امتصاص الكروموفور إذا ارتبط به متبادل (زمرة) لا يمتص الأشعة ذات الأطوال الأعلى من 200 nm، ولكنها إذا اتصلت بكروموفور ما تسبب إزاحة عصابة الامتصاص وتغير من شدتها. تدعى مثل هذه المتبادلات بالأكسوكرومات Auxochrome. ومن أمثلتها: زمر الألكيل (CH₃-, CH₃CH₂-, ... etc.)، والألكوكسي -RO،

والهالوجينات -X، وزمرة الأمين -NH₂، والهيدروكسيل -OH، والتيول -HS. فعلى سبيل المثال: تكون الشائبة الإلكترونية الحرة على الأكسجين والنازوت متاحة للتأثر مع غمامة الإلكترونات π في حلقة البنزن، حيث يزيد مثل هذا التأثير قيمة λ_{max} . ونلاحظ في الأمثلة التالية أن شاردة الأنيلينيوم لا تملك أوكسوكروماً لذا فإن قيمة λ_{max} لها مماثلة لتلك في البنزن.



المجموعة المولدة للون: هي المجموعة المسؤولة عن امتصاص الضوء والتي يحدث بها التنقل الإلكتروني.

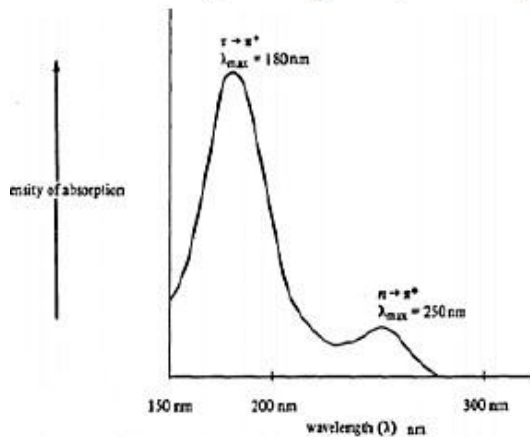
طيف الامتصاص Absorbance Spectrum

طيف الامتصاص هو المنحني البياني الذي يربط قيمة امتصاص العينة للإشعاع الكهرومغناطيسي بطول الموجة.
حيث نأخذ طول الموجة على محور السينات والامتصاص على محور العيّنات.

ويجب أن نعلم بأن هذا الطيف خاص بكل مادة دوائية فلا يوجد طيف يشابه طيفاً آخر لأي مادة كانت.

مثال 1:

بالمسح الطيفي لمادة ما في المجال المرئي وفوق البنفسجي كان طيف الامتصاص على الشكل التالي:



عند طول موجة الامتصاص الأعظمي يمتص حامل اللون الموجود في المادة الدوائية أعلى كمية ممكنة من الضوء مما يؤدي إلى إعطاء قمة وهذه القمة تسمى قمة الامتصاص الأعظمي.

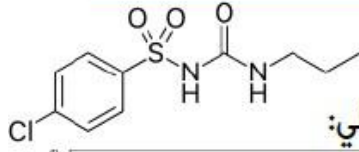
وكل موجة امتصاص أعظمي تعود لتنقل إلكتروني حدث أثناء تسليط الإشعاع على المادة.

ونلاحظ في هذا المخطط قمتين هما:

$$\pi\pi^* \text{ عائدة للتنقل } \lambda_{\max 1} = 180 \text{ nm} \odot$$

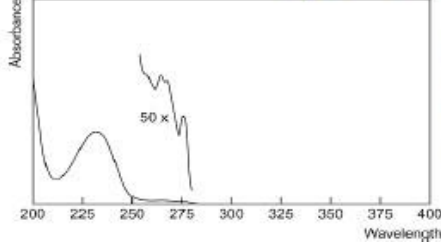
$$n\pi^* \text{ عائدة للتنقل } \lambda_{\max 2} = 250 \text{ nm} \odot$$

مثال 2:



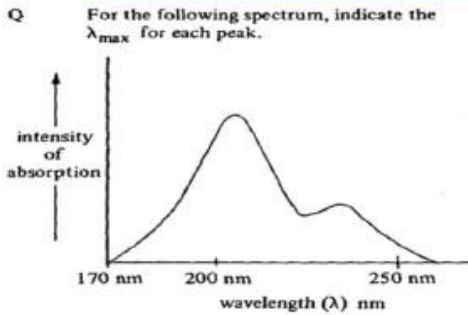
❖ مركب كلور بروباميد من مشتقات سلفونيل يوريا.

❖ يكون طيف امتصاصه (بشرط عدم تداخل السواغات) كما يلي:



❖ بما أنه يمتلك طول موجة امتصاص أعظمي أكبر من 200nm فيمكن معايرته بمجال الأشعة فوق البنفسجية وهي الطريقة الدسورية التي نستخدمها في معايرة هذه المادة.

مثال 3: حدّد أطوال الأمواج الأعظمية في الطيف أدناه:



❖ نقوم بإنزال خط عمودي من رأس القمة وتحديد نقطة تقاطعه مع محور السينات ، فيكون عندنا قمتان أي امتصاصين أعظميين وهما:

$$\lambda_{max1} = 205 \text{ nm} , \quad \lambda_{max2} = 235 \text{ nm}$$

❖ نفترض أن طول الموجتان السابقتان أحدهما

يعود للتنقل $\pi\pi^*$ و الآخر يعود للتنقل $n\pi^*$ فنستنتج ما يلي:

❖ يكون طول الموجة الأصغر 205 nm عائد للتنقل $\pi\pi^*$ حسب ترتيب أطوال

أمواج التنقلات، أما طول الموجة الأكبر 235 nm فإنه يعود للتنقل $n\pi^*$.

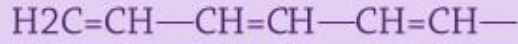
❖ ونلاحظ أن قيمة الامتصاص التي يعطيها التنقل $\pi\pi^*$ عالية جداً بالمقارنة مع التي يعطيها التنقل $n\pi^*$.

❖ لذلك فإن قيمة الامتصاص الخاصة بالتنقل $\pi\pi^*$ غالباً ما تكون أعلى من التنقل $n\pi^*$ ب 10 إلى 100 مرة.

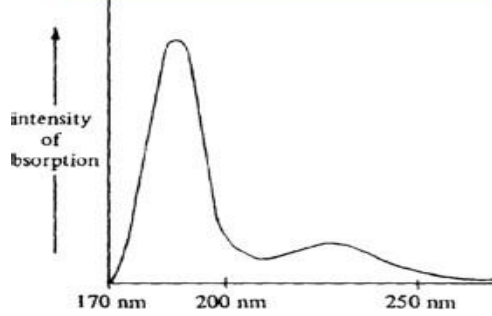
❖ فعندما نقوم بتطوير طريقة تحليلية لمعايرة مادة ما فإننا نفضل بالغالب الاعتماد على التنقلات $\pi\pi^*$ حيث أنها تكسبنا حساسية أكبر ب 100 مرة من التنقلات $n\pi^*$ مما يسمح لنا بمعايرة كميات وتراكيز صغيرة جداً.

في أنظمة الترافق Conjugated Systems

(تناوب الروابط المضاعفة والاحادية) مثل:



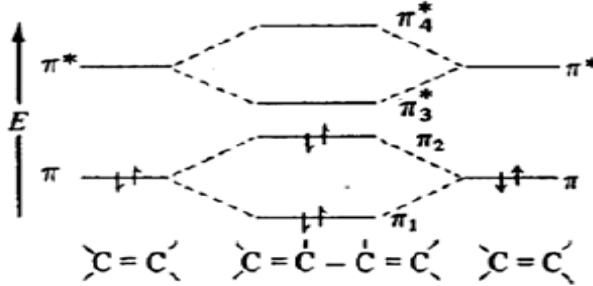
مثال آخر: حدد القمة (التابعة لكل من التنقلين $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$ على الشكل):



★ نلاحظ القمة ذات الامتصاص الأعلى هي ذات التنقل $\pi\pi^*$ ، لأنها الأقل طول موجة وبالتالي تكون الأعلى طاقة من الأخرى.

★ أما القمة الثانية تكون تابعة للتنقل $n\pi^*$ ، حيث أن طول موجتها أعلى و بالتالي فإن طاقتها أقل.

✿ فإنه يحدث تداخل للمدارات π و π^* مما يؤدي إلى تكوين مدارات جديدة، بحيث يصبح المدار π أقرب للمدار π^* مقارنة بالوضع العادي قبل الترافق وهذا يعني أن طاقة الانتقال $\pi\pi^*$ تصبح أقل مما كانت عليه قبل الترافق وبالتالي يمكن أن نتجه باتجاه أطوال الأمواج الأعلى .



(الخلاصة: إذا ماذا تفيدنا معرفة هذه التنقلات الإلكترونية؟)

عند تطوير طريقة تحليلية لمادة دوائية أو غذائية ننظر للخواص الكيميائية للمركب:

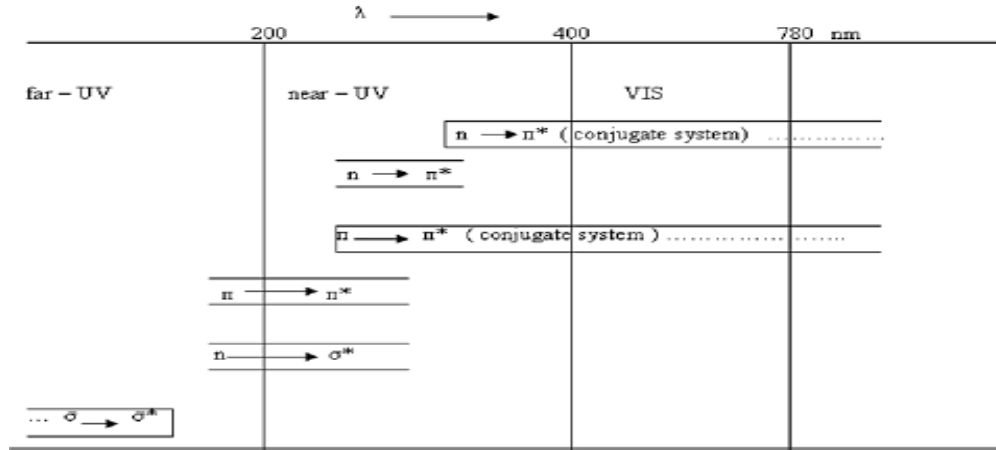
👉 فإذا كانت التنقلات فيه من النمط $\sigma\sigma^*$ فلا نستطيع معايرتها ضوئياً لأن هذه التنقلات تحتاج لجهاز يعطي طول موجة أشعة تحت الـ 200 نانومتر والأجهزة التي تعطي طول الموجة هذه غير موجودة وإذا وجدت فهي مكلفة جداً.

👉 أما إذا كانت التنقلات من نمط $\pi\pi^*$ أو $n\sigma^*$ فنقوم بعمل مسح طيفي للمركب وإذا كان الامتصاص فوق 200 nm نستطيع تطوير طريقة تحليلية للمركب أما إذا كان الامتصاص تحت الـ 200 nm فيصعب علينا التطوير.

👉 أما إذا كانت التنقلات من نمط $\pi\pi^*$ ولدينا نظام ترافقي فهنا نستطيع تطوير طريقة تحليلية مباشرة لهذه المادة الدوائية.

👉 $n\pi^*$ دائماً موجودة في مجال UV القريبة أو المرئي Visible وكلما أصبح هناك نظام ترافقي Conjugate System كلما دخلنا أكثر في مجال Visible.

مخطط يبين مناطق امتصاص مختلف التخللات الإلكترونية :



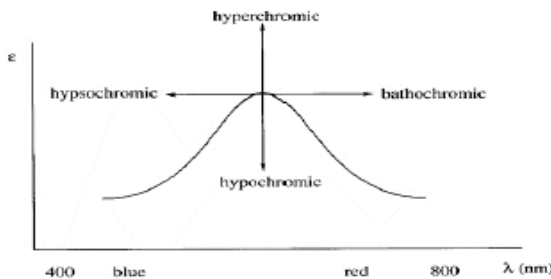
كيفية عمل مسح طيفي (Scan) لمركب دوائي

نضع العينة المرادة في Covet ونضغط على خيار (Scan) في الجهاز بعد تحديد مجال معين (مثلاً من 200–380 nm)، وعند إعطائه الأمر فيبدأ برسم خط بياني يربط بين طول الموجة والامتصاص، وهذا يدلنا على أن الإشعاع الكهرومغناطيسي يمر على كامل المادة، و يستمر هذا الخط بالرسم حتى يُعطي فجأة قمة هي قمة الامتصاص الأعظمي، و في حال لم يعطي قمة فهذا يعني أن المركب لا يمتص الضوء ضمن المجال المحدد على الجهاز.

1. Bathochromic Effect (Shift):

ويدعى أيضاً انزياح نحو الأحمر (Red Shift)، أي زيادة في طول موجة الامتصاص الأعظمي (Shift to Longer)، وبالتالي نحو طاقة أقل (Lower Energy) ويكون ناتجاً عن تأثير ترافقي أو مذيبي أو ما شابه ذلك.

2. Hypsochromic Effect:



ويدعى أيضاً انزياح نحو الأزرق (Shift to Blue)، ويعني نقصان في طول الموجة الامتصاص الأعظمي، وبالتالي باتجاه طاقة أعلى.

3. Hyperchromic Effect: زيادة بكثافة الامتصاص.

4. Hypochromic Effect: نقصان بكثافة الامتصاص.

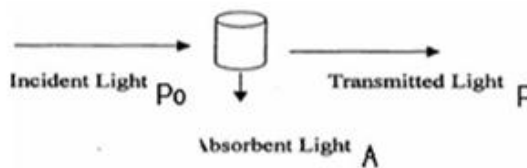
- إذا زادت شدة الامتصاص نتيجة لارتباط الأوكسوكروم بالكروموفور فإننا ندعو مثل هذا التغير بالتأثير الهيروكرومي
Hyperochromic effect.
- إذا نقصت شدة الامتصاص نتيجة لارتباط الأوكسوكروم بالكروموفور فإننا ندعو مثل هذا التغير بالتأثير الهيبوكرومي
Hypochromic effect.

التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية

- تعد طرائق التحليل الطيفي الكمي في المجال المرئي وفوق البنفسجي من أكثر الطرائق استخداماً، فهناك عشرات آلاف الطرق التحليلية التي تستخدم اعتماداً على هذه التقنية، ولابد لكل مخبر التحاليل أن يمتلك مقياس للطيف الضوئي.
- تعد حساسيتها عالية نوعاً ما، حيث أن حد الكشف لهذه الطرائق يتراوح ما بين 10^{-4} - 10^{-6} مول.
- إذا أردنا فرضاً تحليل مادة كالفلوكوز حيث أن وزن المول الواحد منها يعادل 180 g فلحساب حد الكشف الأدنى نقسم $\frac{180}{10000}$ فيكون الناتج 0.0180 g ، أي ما يعادل 1.8 mg ، وهو الحد الأدنى للكشف في مجال الـ UV والـ Visible بالنسبة للفلوكوز.
- صحة هذه الطرائق Accuracy تتراوح ما بين 1-5% أي أنه عندما نقوم بإعادة التحليل أكثر من مرة فإننا سنحصل على النتيجة نفسها بمعدل $\pm (1-5\%)$.
- تعد هذه الطرائق سهلة وغير مكلفة مقارنة مع غيرها من الطرائق (مثلاً HPLC).
- انتقائية هذه الطرق ليست جيدة بسبب التداخلات الكثيرة في الامتصاص والتي تحدث مع السواغات.

قانون لامبير-بيير Lambert & Beer's Law

- من المعروف أنه عندما نجعل الضوء يجتاز محلولاً لمادة دوائية ذات صفات ضوئية فإنها ستمتص جزءاً من الضوء الوارد إليها (الضوء الساقط) مما يؤدي لحدوث تنقلات إلكترونية فيها في حين يبقى الجزء الآخر من الضوء دون أن يمتص وينفذ من المادة (الضوء النافذ) كما الشكل الجانبي، حيث:



$I_0 = P_0$ وهو الضوء الساقط أو الوارد (الطاقة الساقطة).

Incident Light (Radiation) or Incident Intensity

$I = P$ وهو الضوء النافذ أو الطاقة النافذة.

Transmitted Light (Radiation) or Transmitted Intensity

- وللمعرفة الكمية الممتصة من الضوء الوارد نقوم بحساب قيمة الامتصاص (A) Absorption فمن المنطق أن تكون مساوية لناتج طرح الشعاع النافذ من الشعاع الوارد حسب العلاقة:

$$A = P_0 - P = I_0 - I$$

- لكن كان من شبه المستحيل قياس هذه القيمة رياضياً بشكل مباشر، مما جعل العلماء يلجؤون للقيمة T أي النفاذ التي اعتبرت أنها تساوي النسبة ما بين P و P₀ :

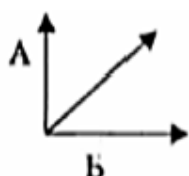
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{الضوء النافذ}}{\text{الضوء الوارد}}$$

- لكن كان من شبه المستحيل قياس هذه القيمة رياضياً بشكل مباشر، مما جعل العلماء يلجؤون للقيمة T أي النفاذ التي اعتبرت أنها تساوي النسبة ما بين P و P₀ :

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{الضوء النافذ}}{\text{الضوء الوارد}}$$

9 من قياس قيمة الامتصاص:

- A. قام العالم لامبيير بتثبيت تركيز محلول المادة C، وتغيير سماكة الخلية وبدأ بقياس الامتصاص فوجد أن قيمة الامتصاص تتزايد بزيادة سماكة الخلية.



أي أن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية

$$A \propto b$$

- B. من ناحية ثانية قام العالم أوغست بيير بتثبيت سماكة الخلية وتغيير التركيز تدريجياً (سلسلة عيارية)، فوجد أنه كلما زاد التركيز ازداد الامتصاص إلى حد معين، أي أن العلاقة بينهما طردية:



$$A \propto C$$

نلاحظ وجود عامل مشترك بين القانونين وهو الامتصاص لذلك جُمع قانونا

لامبيير وبيير بعلاقة واحدة فيما بعد فحصلنا على العلاقة:

$$A \propto b \propto C$$

- ولا بد للثابت من أن يتوافق مع التركيز حيث نجد له ثلاثة أنواع:

1. الامتصاصية المئوية Specific Absorbance A (1%, 1 cm):

- وهي الامتصاص الذي نحصل عليه عند حل 1 غ من المادة الدوائية في 100 مل من المحل ويتم قياسها بمحفظ عرضه 1 سم عند طول موجة معينة.
- ويكتب قانون لامبيير بيير بالشكل التالي:

$$A = A(1\%, 1 \text{ cm}) \times c \times b$$

وهنا يكون التركيز معبراً عنه بالطريقة المئوية g/100ml

2. الامتصاص الجزيئي A:

- وهو الامتصاص الذي نحصل عليه عند حل 1 غ من المادة في 1 ل من المحل ويتم قياسه بمحدف عرضه 1 سم عند طول موجة محددة.
- ويعطى القانون بالعلاقة:

$$A = a \times c \times b$$

$$a = \frac{A(1\%, 1 \text{ cm})}{10} \text{ حيث أن}$$

ويعطى التركيز بالوحدة g/l

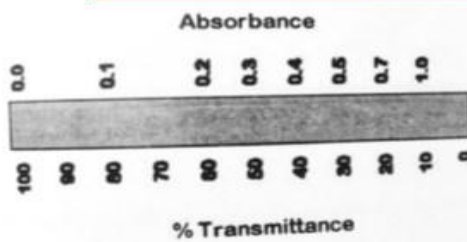
3. الامتصاصية المولية ε:

- وهو الامتصاص الذي نحصل عليه عند حل 1 مول من المادة في 1 ل من المحل ويتم قياسه بمحدف عرضه 1 سم عند طول موجة محددة.
- ويعطى القانون بالعلاقة:

$$A = \epsilon C b$$

فيعطى التركيز هنا دوماً بالوحدة مول/ل.

العلاقة ما بين الامتصاص والنفاذ



يوضح الشكل العلاقة ما بين الامتصاص والنفاذ:

- بشكل عام عندما يكون النفاذ 100% يكون الامتصاص صفراً .
- عندما يكون النفاذ 0% فإن أعلى امتصاص يمكن الحصول عليه هو 2 وذلك من خلال العلاقة:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = \log \frac{P}{P_0} = \log P - \log P_0$$

- ولكي يتم تحويل العلاقة إلى مساواة نقوم بإدخال ثابت:
الامتصاص = ثابت × التركيز × عرض المحدف

$$A = \epsilon c b$$

| ε | b | A | C |
|--------|------------|----------|---------|
| الثابت | عرض الخلية | الامتصاص | التركيز |

تم تحديد عرض الخلية وفقاً لخصائص الأدوية بـ 1 cm لذلك نتعامل مع هذا العرض في جميع المعايير الضوئية ما لم يذكر الدستور خلاف ذلك.

- دائما يكون الشعاع الوارد $P=100\%$ ، في حين أن النفاذ يختلف بحسب الامتصاص.

$$A = \log 100 - \log 0 \Leftarrow$$

- ونعلم أن $(\log 100 = 2)$ و $(\log 0 = -\infty)$ ، ولكن منطقيا وبما أن مضمون $(\log 0)$ يعبر عن النفاذ فيمكننا تجاهله تجاوزاً.
- وبالتالي فإن أعلى قيمة للامتصاص والتي تخضع لعلاقة لامبيير ببيير تساوي 2 وأقل قيمة للامتصاص تساوي الصفر.
- مما سبق نستنتج أنه في حال كان لدينا النفاذ وأردنا حساب الامتصاص من خلاله فيمكن حسابه من خلال العلاقة:

$$A = \log \frac{P}{P_0} = \log \frac{100}{\text{(النسبة المئوية للنفاذ)}} = -\log T$$