

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩

المادة : اطیاف ذرية

المحاضرة : الرابعة/نظري / د . باسل

{{{ مكتبة A to Z }}}
مكتبة A to Z

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

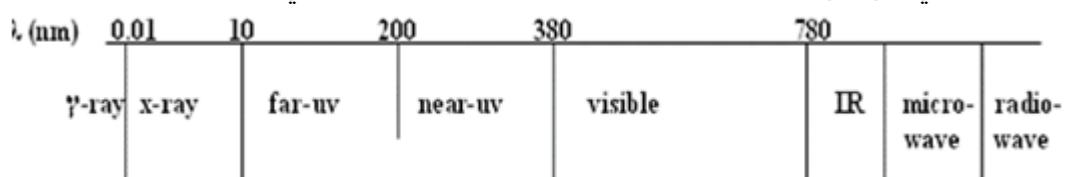


يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة الرابعة

الطيف الكهرومغناطيسي

أقسام الشعاع الكهرومغناطيسي :
يقسم الشعاع الكهرومغناطيسي إلى سبعة مناطق حسب تزايد طول الموجة كما في الشكل :



1. أشعة غاما : هي أشعة ضارة جداً أطوال أمواجها أقل من 0.01 nm تسبب انتقالات على مستوى النواة فهي تدرس في مقررات الكيمياء النووية

2. الأشعة السينية (X-ray) : هي أشعة ضارة ذات طاقة عالية وطول موجة قصير (0.01 nm إلى 10 nm) مما يسمح لها باختراق جلد الإنسان دون القدرة على اختراق العظام لذلك تستخدم في التصوير الشعاعي .
تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات الداخلية (الإلكترونات الموجودة بين النواة والكترونات التكافؤ السطحية)

3. الأشعة فوق البنفسجية (U.V) : تمتد هذه الأشعة وفق مجال (10 nm - 380 nm) تسبب انتقالاً على مستوى الالكترونات السطحية(التكافؤ) وتقسم إلى مجالين رئисيين :

- a. الأشعة فوق البنفسجية البعيدة : تتراوح طول موجتها (10 nm إلى 200 nm)
- b. الأشعة فوق البنفسجية القريبة : تتراوح طول موجتها (200 nm إلى 380 nm) وهي الأكثر استخداماً في التحاليل الطيفية

4. الأشعة المرئية (Visible) : وهي أشعة الضوء المرئي والذي نتمكن من رؤيته بالعين المجردة يتراوح طول موجتها (380 nm حتى 780 nm) تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات التكافؤ (السطحية) مثل UV يبدأ مجال الضوء المرئي بالبنفسجي وينتهي باللون الأحمر كما نشاهده من تحلل الضوء المرئي إلى اللوان الطيف في موشور نيكلو.

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

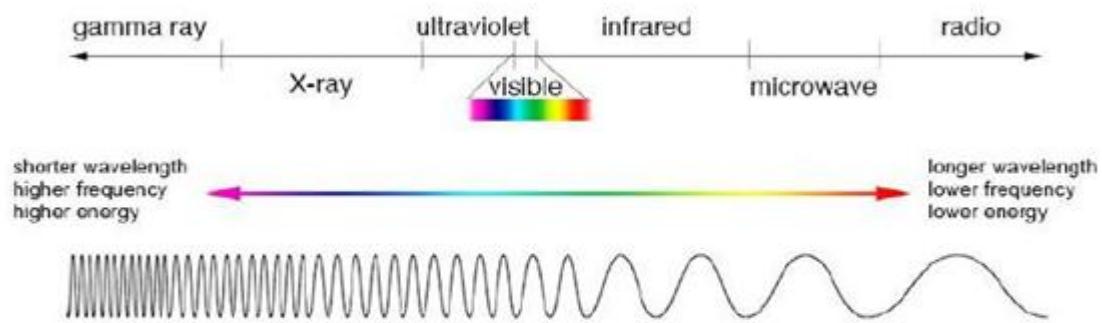
مثال : لدينا محلول أزرق اللون أردنا حساب طول موجة الامتصاص الأعظمي فإننا نتوقع أنها ستكون ضمن مجال اللون البرتقالي الذي يعتبر اللون المتمم للون الأزرق (620 nm - 580 nm) بعبارة أخرى اللون الذي تم امتصاصه هو البرتقالي لكن الضوء الذي بقي دون أن يُمتص وظاهر للعين المجردة هو اللون الأزرق .

5. الأشعة تحت الحمراء (IR) : تدعى بالأشعة الساخنة تقع بعد اللون الأحمر وهي غير مرئية تملك طاقة حرارية تتراوح طول موجتها (0.78 إلى 400 ميكرو متر) ذات طاقة منخفضة وطول موجة طويل غير قادرة على نقل الالكترونات من سوية لأخرى ولكنها تحمل 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 إلى 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 الرadio .

وندى فيما يلي صورة لأموج كل أشعة:



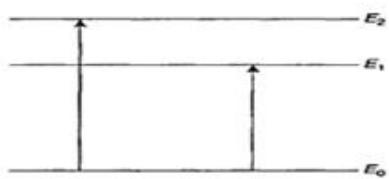
نلاحظ أنَّ الأموج الراديوية طويلة جداً، وبالتالي هي مسؤولة عن عملية الدوران (لف ذاتي) حول النواة كما ذكرنا سابقاً.

بينما نلاحظ أنَّ أشعة Gamma قصيرة جداً لذلك تؤثر على مستوى النواة.

ماذا سبق نصل لنتيجة:

أنَّ الذرات تكون بحالتها المستقرة غير المثاررة (Ground State) قبل أن يصلها الإشعاع الكهرومغناطيسي، وعندها يرمز لجزيء المادة بـ M (اختصاراً لـ Molecule أو M).
وعندما تمتضط الطاقة وتصبح حالة مهيجة (مثاررة) أي Excited State يرمز لجزيء المادة بـ M^+ .

فالمادة عندما تكون بحالتها المستقرة فإنها تكون في مستوى الطاقة الدنيا E_0 أي المستوى الاستقرارى Ground State Level، وعندما تمتضط الطاقة فإن الالكتروناتها 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.

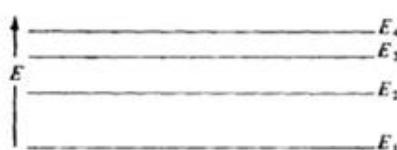
حيث E_0 = مستوى الطاقة المستقر

E_1 = مستوى التهيج الأول

E_2 = مستوى التهيج الثاني

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

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?

الجواب: أخفض مستوى للطاقة هو E1.

ولتوضيح هذه الفكرة يمكننا أن نسأل بعض الأسئلة:

ما إذا يحدث لطاقة الذرة عندما تثار من E1 إلى E2 وهكذا....؟

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

● ماذا يجب أن يحصل للذرة قبل أن تثار من المستوى E1 إلى E3 وهكذا....؟

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

● ما هي كمية الطاقة اللازمة لإثارة الذرة من المستوى الأول E1 إلى المستوى الثاني E2 للطاقة؟

✓ هي فرق الطاقة بين المستويين الطافيين $\Delta E = E2 - E1$ (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 وزنها الجزيئي ومستويات الطاقة الخاصة بها ومن هنا نقول إن كل ذرة تمتضض طول موجة معينة من أجل الانتقال (أو التحرير).

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

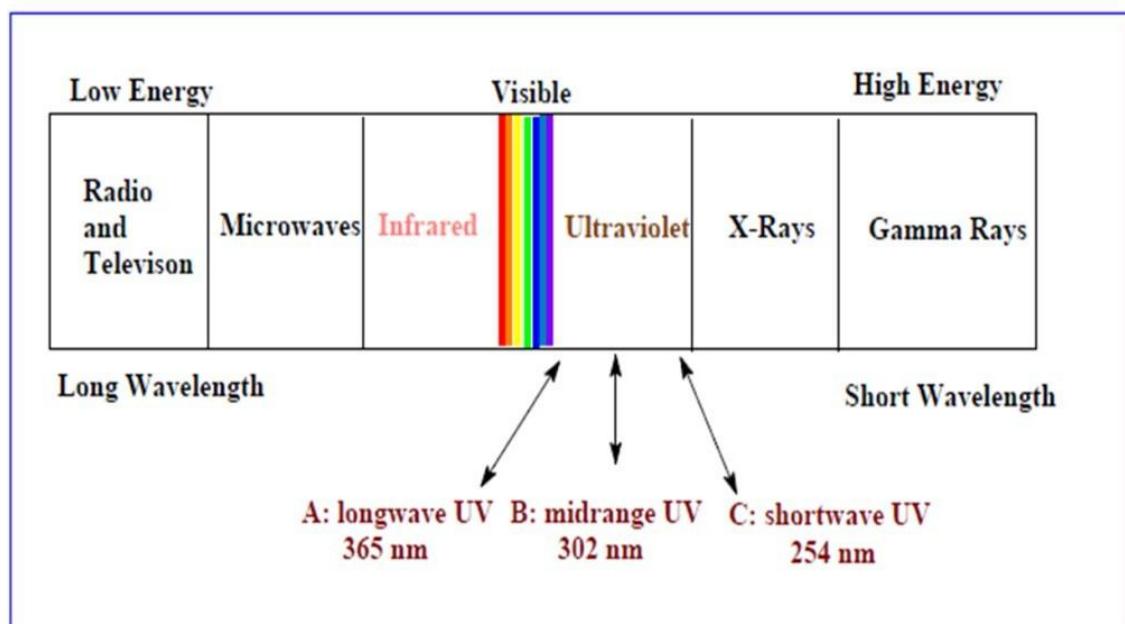
✓ هي مجموعة من العوامل التي لها علاقة بـ طبيعة الجزيء، عدد الذرات، وشكل المركب الذي تم استخدامه لذلك يكون لكل ذرة أو جزيئة طيفاً خاصاً بها.

نصل لنتيجة أن الطاقة الممتصصة ΔE هي الفرق بين مستوى الطاقة للأذان حصل بينهما التنقل الإلكتروني ويسمى عادة بكمون الإثارة Excitation 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 مطلقة 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 والبنيوية، حيث يساعد في تحديد الصيغ العضوية، ويتناسب هذا النوع من التحاليل مع نظرية التنقلات الالكترونية (Electronic Transitions).

ويتوجب علينا فهم الأمور التالية:

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

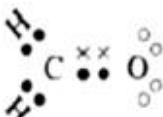
- نعلم أنه لا يسمح للذرة في الطبيعة أن تبقى حرّة نهائياً . فهي دائماً ما تسعى للحصول على الاستقرار ؛ حيث تكون نشطة جداً وقدرة على الدخول في أي تفاعل كيميائي، في حين نجد أن الجزيء مستقر.
- ولكي تصل أي ذرة لحالة الاستقرار يجب أن تكمل المثمن الالكتروني (أي ثمان إلكترونات سطحية)، ماعدا الهيدروجين الذي يستقر بإلكترونيين فقط.

تفسير تشكل الجزيء:

- عندما تقترب الذرتان من بعضهما تبدأ مداراتها الذرية بالتدخل والتراكب ويزداد هذا التداخل بازدياد اقترابهما إلى حد معين، حيث يتحد هذان المداران الذريان متحولان إلى مدارين جزيئيين.
- وعندما تتدخل 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 الدهيد CHO:

- تحوي ذرة الأوكسجين على سطحها 6 إلكترونات وينقصها إلكترونين حتى تتحقق المثمن 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 ذرتين هيدروجين H برابطة أحادية (σ)، وبذلك يكون قد أتم المثمن الإلكتروني.

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

1. أحدهما يسمى المدار الجزيئي الزابط Molecular Bonding Orbital وفيه تكون الإلكترونات أقرب إلى نوى الذرات مما 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 للجزيء كما يلي:

1- المدارات المرتبطة Bonding Orbital:

وفيها تكون الإلكترونات أقرب إلى نوى الذرات مما 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:

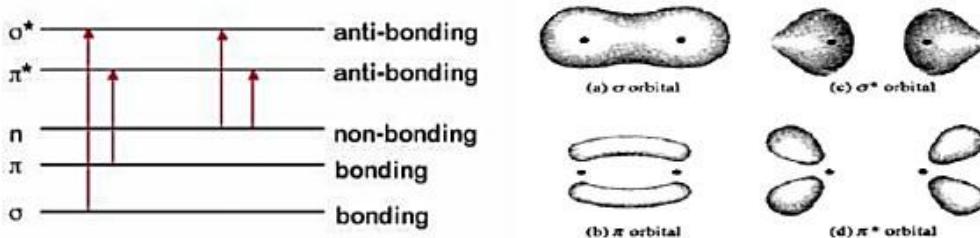
وتشغلها الإلكترونات الخارجية التي يرمز لها بالرمز "n" وهي الإلكترونات حرة وتكون طاقة هذه المدارات مختلفة عن المدارات السابقة.

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

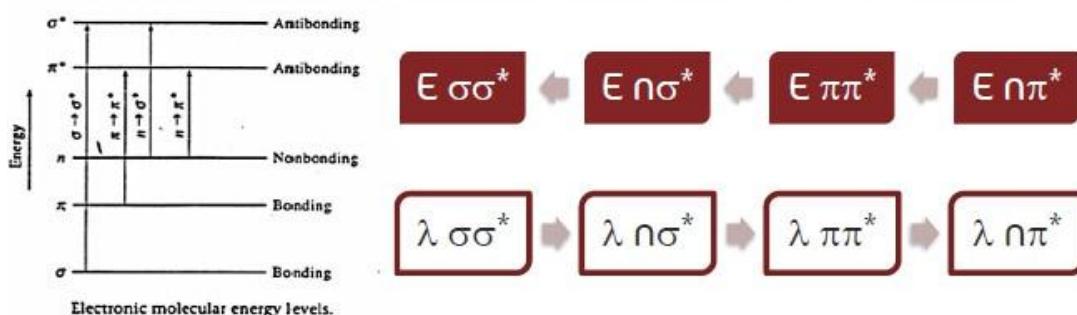
الرابطة π هي رابطة مضاعفة أو ثلاثة وتشكل نتيجة تداخل P_x أو P_y.

أنواع التنقلات الإلكترونية

- معظم المركبات الدوائية والتي تعاير بالطريق 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 سيగما لإشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة عالية فإنها تنتقل لحالة الإثارة (تهيج) وبالتالي تنتقل الإلكترونات 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 π .
- وكذلك الأمر بالنسبة للرابطة باي ... حيث ينتج تنقل^{*} $\pi \rightarrow \pi^*$ أي تم الانتقال من المدار المأهول (π) إلى المدار غير المأهول (π^*).
- وكما نعلم فإن الإلكترونات n (غير المرتبطة) الموجودة على المدار الغير مرتبطة لا تملك مدار مضاد للارتباط وبالتالي عند اثارتها 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 لا 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 التحولات التي تحدث في جزيئة الابتيلن $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ عند تعرّضها

للإشعاع الكهرومغناطيسي؟

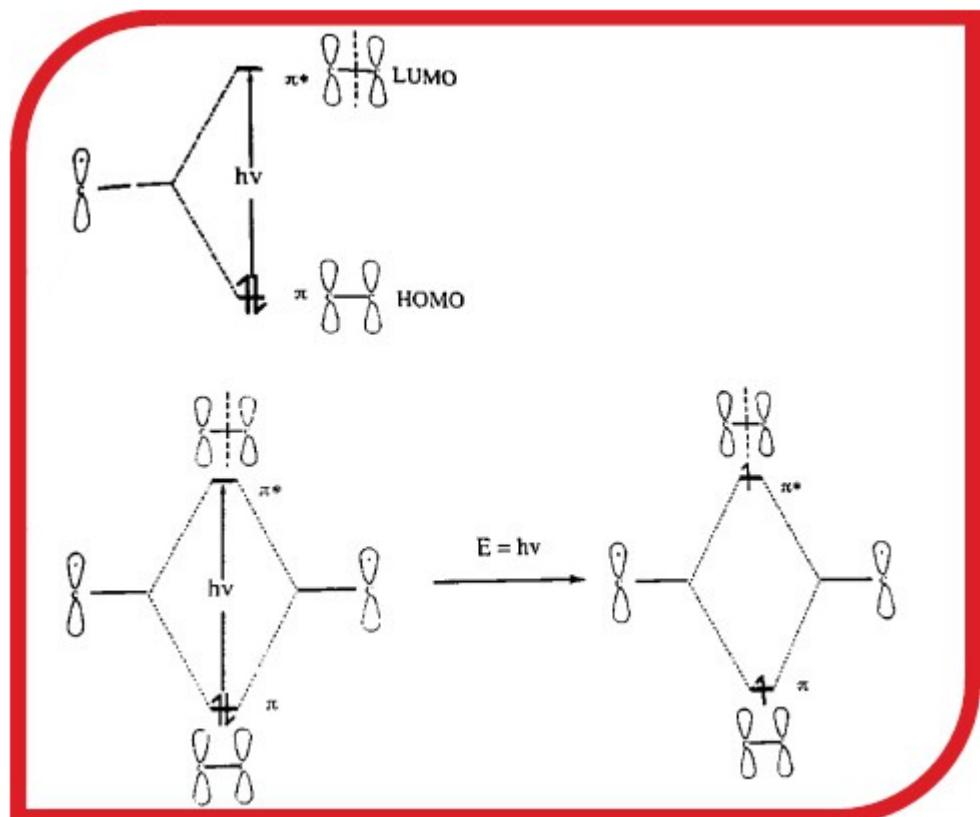
- تحتوي جزيئات الابتيلين على رابطة مضاعفة وبالتالي عند تعرّض الجزيئات لإشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة كافية سيحدث التنقل الإلكتروني $\pi\pi^*$ وأثناء حدوث هذا التنقل تكون المادة قد امتصقت أكبر كمية ممكنة من الطاقة والتي تعبر عن طول

موجة امتصاص أعظمي λ_{\max}

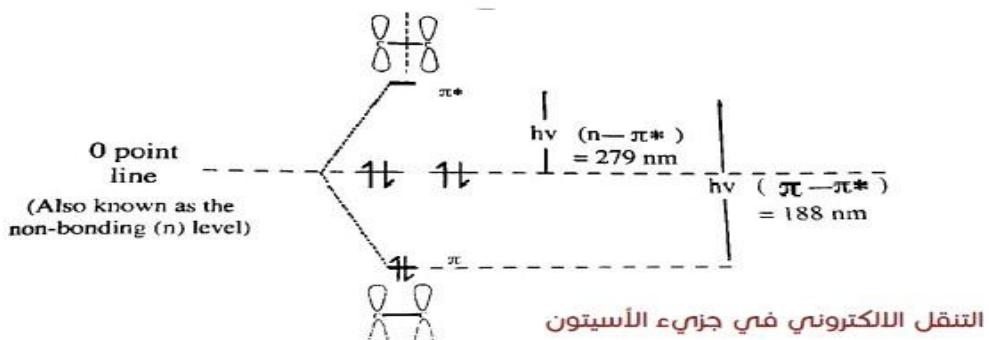
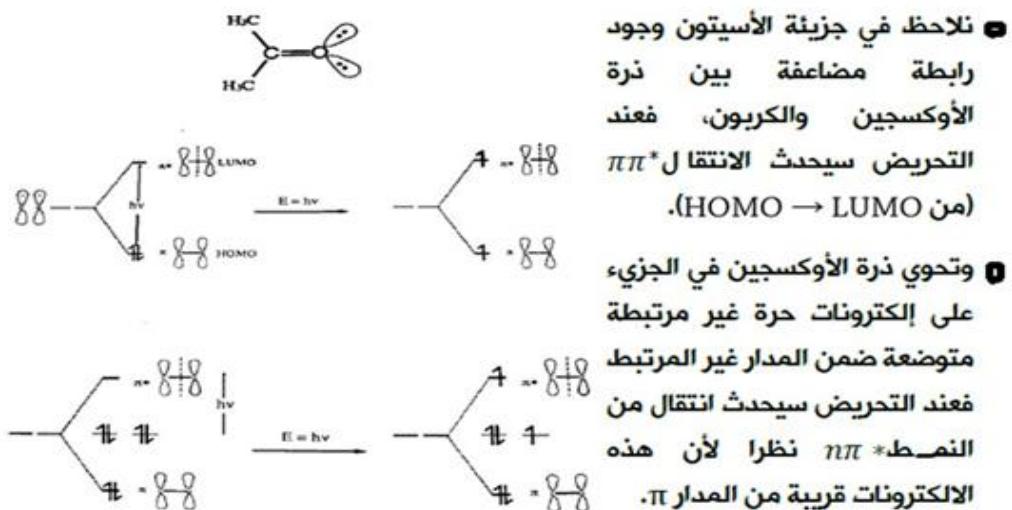
الصيغة اختصار L لـ Lowest Unoccupied Molecular Orbital وتعني مدار غير مشبع بالإلكترونات (مدار فارغ).

الصيغة اختصار H لـ Highest Occupied Molecular Orbital وتعني مدار مشبع بالإلكترونات.

دائماً نرمز للإشعاع الكهرومغناطيسي الوارد بـ $E=HV$.



مثال 2: صاهي التنقلات الالكترونية التي تحدث في جزيء الأسيتون CH3COCH3



نلاحظ أن طيف الأسيتون يرينا التنقلين $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$ ، وتلاحظ 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 التنقلات $\sigma\sigma^*$ في الأمثلة السابقة نظراً للطاقة العالية التي تتطلبها، وبالتالي لا نستخدم هذا النوع من التنقلات في المعايير الضوئية.

مولادات (حاملات) اللون Chromophores

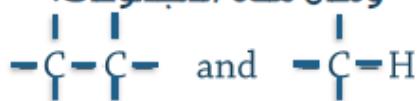
هي الزمر الكيميائية الوظيفية المسؤولة عن امتصاص الطاقة (الضوء) في المادة الدوائية والتي تحتوي على إلكترونات في المدارات σ أو π أو n :

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

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

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

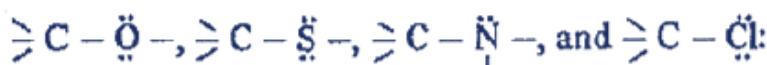
ومثال هذه المجموعات:



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

- هي الجزيئات التي تحتوي على المجموعات التي تملك **مزدوجاً كترونياً في المدارات غير المرتبطة** والتي عندما تهيج 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 أحادية** ولكن أحد أطرافها مرتبطة بذرات حاوية على إلكترونات غير مرتبطة).
- وتكون الطاقة التي تلزمها أقل من الطاقة التي تلزم للتنقل σ^* 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 بالتجربة. فإذا كانت طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أعلى من 200 nm، فيمكننا تطوير طريقة لمعاييرته ضمن مجال UV، أما إذا كان طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أقل من 200 nm فلا نستطيع القيام بذلك.

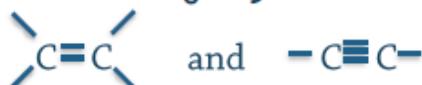
أمثلة عن المركبات التي يحدث فيها التنقل $n\sigma^*$:

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

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

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

ومنها:



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

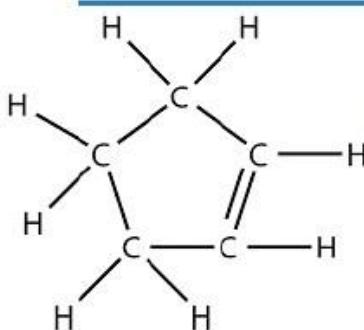
* وهي الجزيئات التي تحتوي على مجموعات تمتلك **مزدوجاً الكترونياً في المدار** π^* **غير المرتبطة** والتي عندما تتميّز تنتقل للمدار المضاد للارتباط (غير المأهول) وهي غالباً تكون مركبات عضوية **غير مشبعة** (ذات رابطة ثنائية) وحاوية على N أو O أو S أو هالوجين (أي هي عبارة عن روابط π مضاعفة ولكن أحد أطرافها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

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

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

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

تطبيق ١:



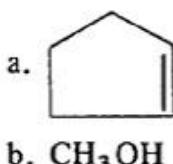
* ما هو نوع التنقل الإلكتروني الذي يحدث في جزيء الـ Cyclopentene (C_5H_8) لدى تعرضه للأشعة فوق البنفسجية والمرئية؟

* وما نوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل؟

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

↳ نوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل هي $\pi\pi^*$.

تطبيق ٢:



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

نلاحظ أنَّ:

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

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

↳ وبالتالي المركب الذي يعطي أقل طاقة ممكنة حسب الترتيب الطيفي:

هو السايكلوبتن $E \sigma\sigma^* > E n\sigma^* > \pi\pi^* E > E n\pi^*$

تطبيق ٣:

تحوي 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 لكل هالوجين ElectroNegativity

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 ثلاثة مدارات
حول النواة

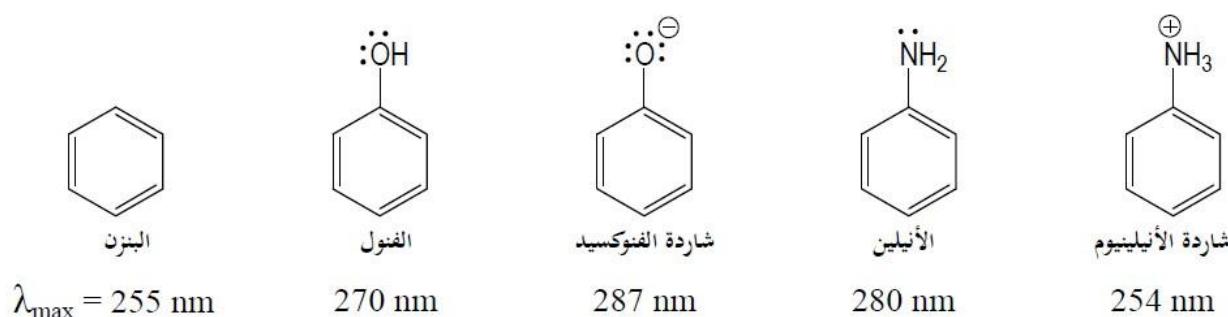
* فجميع هذه الذرات تمتلك سبعة إلكترونات بمدارها السطحي، ولكن تكون الإلكترونات السطحية في ذرة الكلور قريبة من النواة أكثر من ذرة البروم واليود ←
تتمتع الإلكترونات السطحية في ذرة الكلور بقوة جذب كبيرة من قبل النواة ←
تحتاج إلى طاقة أعلى لكي تنتقل.

خلاصة التنقلات الإلكترونية في المدارات الجزيئية σ ، π ، π*

نوع التنقل	مجال طول الموجة nm	أمثلة
$\sigma\sigma^*$	أصغر من < 150	C-C , C-H
$n\sigma^*$	150-260	CH_3OH , CH_3Cl
$\pi\pi^*$	180-500	C=C , C=O , C=N
$\pi\pi^*$	225-600	C=O , C=N , N=N , N=O

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

يتغير موضع وشدة عصابة امتصاص الكروموفور إذا ارتبط به متبادل (زمرة) لا يمتلك الأشعة ذات الأطوال الأعلى من 200 nm، ولكنها إذا اتصلت بکروموفور ما تسبب إزاحة عصابة الامتصاص وتغير من شدتها. تدعى مثل هذه المتبادلات بالأوكسوكرومات Auxochrome. ومن أمثلتها: زمر الألكيل (CH_3- , CH_3CH_2- , ... etc.), والألكوكسي -RO-، والمالونات -X، وزمرة الأمين -NH₂-، والميدروكسيل -HO-، والتيلول -HS-. فعلى سبيل المثال: تكون الثنائية الإلكترونية الحرة على الأكسجين والأزوت متاحة للتاثر مع غمامه الإلكترونات π في حلقة البنزن، حيث يزيد مثل هذا التاثر قيمة λ_{max} . ونلاحظ في الأمثلة التالية أن شاردة الأنيلينيوم لا تملك أوكسوكرومات لها ماثلة تلك في البنزن.



المجموعة المولدة لللون: هي المجموعة المسئولة عن امتصاص الضوء والتي يحدث بها التنقل الإلكتروني.

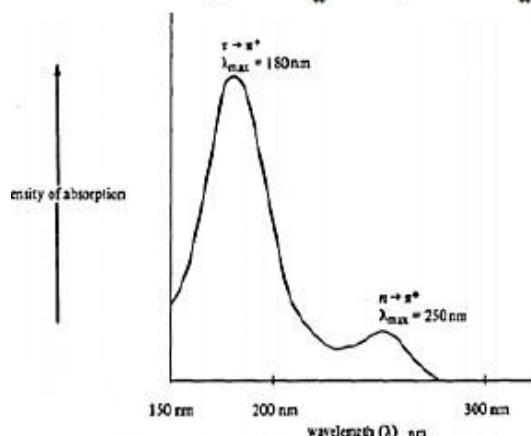
Absorbance Spectrum طيف الامتصاص

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

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

مثال ١:

- 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 تسلیط الشعاع على المادة.

ونلاحظ في هذا المخطط قمتين هما:

$$\pi\pi^* \text{ عائدة للتنقل } \lambda_{max1} = 180 \text{ nm}$$

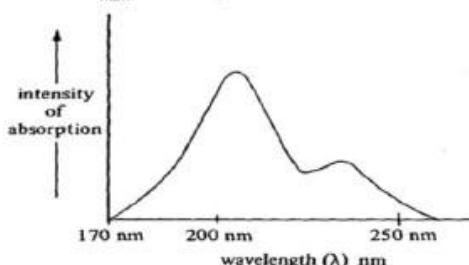
$$n\pi^* \text{ عائدة للتنقل } \lambda_{max2} = 250 \text{ nm}$$

مثال 2:



مثال 3: حدد أطوال الأمواج الأعظمية في الطيف أدناه:

Q For the following spectrum, indicate the λ_{max} for each peak.



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

$$\lambda_{\text{max}1} = 205 \text{ nm} , \quad \lambda_{\text{max}2} = 235 \text{ nm}$$

نفترض أن طولا الموجتان السابقتان أحدهما يعود للانتقال $\pi\pi^*$ والآخر يعود للانتقال $n\pi^*$. فنستنتج ما يلي:

يكون طول الموجة الأصغر 205 nm عائد للانتقال $\pi\pi^*$ حسب ترتيب أطوال أمواج التنقلاط، أما طول الموجة الأكبر 235 nm فإنه يعود للانتقال $n\pi^*$.

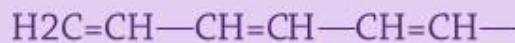
ونلاحظ أن قيمة الامتصاص التي يعطيه التنقلاط $\pi\pi^*$ عالية جداً بالمقارنة مع التي يعطيها التنقلاط $n\pi^*$.

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

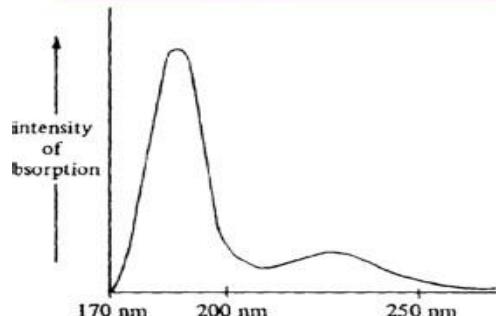
فعندما نقوم بتطوير طريقة تحليلية لمعايرة مادة ما فإننا نفضل بالغالب الاعتماد على التنقلاط $\pi\pi^*$ حيث أنها تكسبنا حساسية أكبر بـ 100 مرة من التنقلاط $n\pi^*$ مما يسمح لنا بمعايرة كميات وترابيز صغيرة جداً.

في أنظمة الترافق

(تناوب الروابط المضاعفة والحادية) مثل:



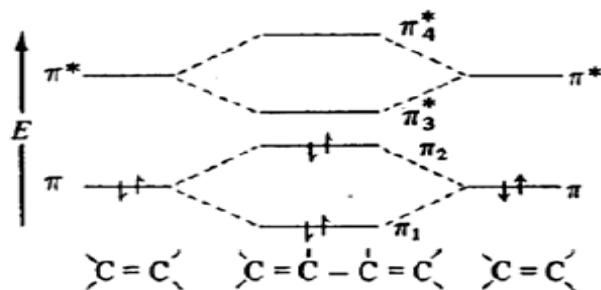
مثال آخر: حدد القمة التابعة لكل من التنقلين $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على الشكل:



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

* أما القمة الثانية تكون تابعة للتنقل $n \rightarrow \pi^*$ ، حيث أن طول موجتها أعلى وبالتالي 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 $n \rightarrow \pi^*$ تصبح أقل مما كانت عليه قبل الترافق وبالتالي يمكن أن تتجه باتجاه أطوال الأمواج الأعلى .



الخلاصة: إذاً ماذا تفیدنا معرفة هذه التنقلات الإلكترونية؟

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

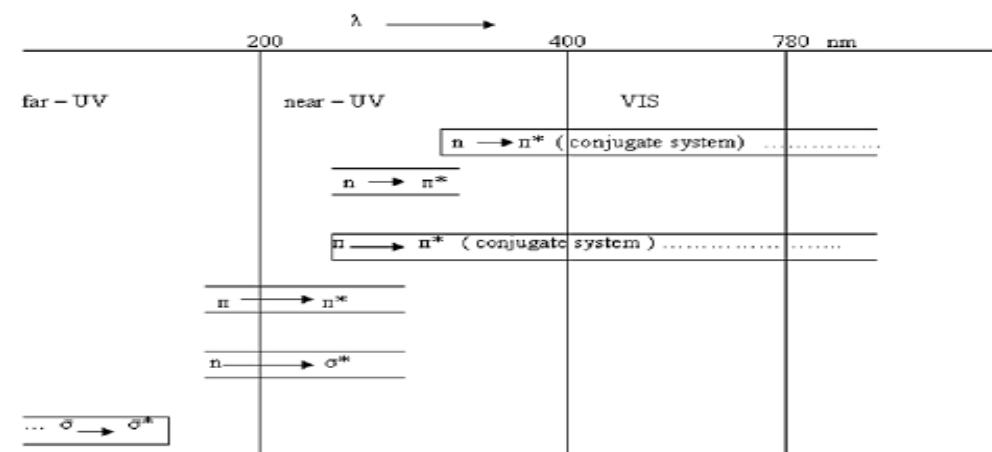
☞ فإذا كانت التنقلات فيه من النمط $\sigma \rightarrow \sigma^*$ فلا نستطيع معايرتها ضوئياً لأن هذه التنقلات تحتاج لجهاز يعطي طول موجة أشعة تحت الماء 200 نانومتر والأجهزة التي تعطي طول الموجة هذه غير موجودة وإذاً فجدها مكلفة جداً.

☞ أما إذا كانت التنقلات من نمط $\pi \rightarrow \pi^*$ أو $n \rightarrow \pi^*$ 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ ولدينا نظام ترافق فهنا نستطيع تطوير طريقة تحليلية مباشرة لهذه المادة الدوائية.

☞ $n \rightarrow \pi^*$ دائمًا موجودة في مجال UV القريب أو المرئي Visible وكلما أصبح هناك نظام ترافق Conjugate System كلما دخلنا أكثر في مجال Visible.

مخطط يبين مناطق امتصاص مختلف التحولات الالكتروذنية :



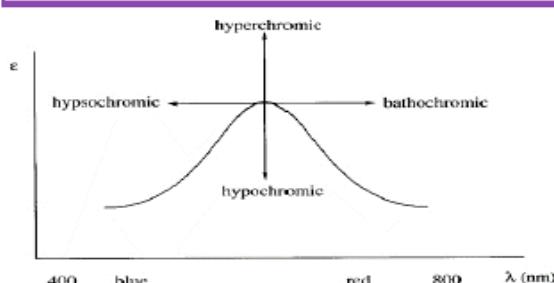
كيفية عمل مسح طيفي (Scan) لمركب دوائي

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

:Bathochromic Effect (Shift) .1

✿ 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 مذيب أو ما شابه ذلك.

:Hypsochromic Effect .2



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

:Hyperchromic Effect .3

:Hypochromic Effect .4

- إذا زادت شدة الامتصاص نتيجة لارتباط الأوكسوكروم بالكروموفور فإننا ندعو مثل هذا التغيير بالتأثير الهيروكرومـi Hyperchromic effect
- إذا نقصت شدة الامتصاص نتيجة لارتباط الأوكسوكروم بالكروموفور فإننا ندعو مثل هذا التغيير بالتأثير الهيبوكرومـi Hypochromic effect

التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية

- تعد طرائق التحليل الطيفي الكمي في المجال المرئي وفوق البنفسجي من أكثر الطرق استخداماً، فهناك عشراتآلاف الطرق التحليلية التي تستخدم اعتماداً على هذه التقنية، ولابد لكل مخبر التحاليل أن تمتلك 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 كالغلوکوز حيث أن وزن المول الواحد منها يعادل g 180 فلحساب حد الكشف الأدنى نقسم $\frac{180}{10000}$ فيكون الناتج g 0.0180 ، أي ما يعادل 1.8 mg، وهو الحد الأدنى للكشف في مجال الدا UV والـVisible بالنسبة للغلوكوز.
- 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 (مثلـi 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 ستستمتص جزءاً من الضوء الوارد إليها



$I = P_0 - I_0$ وهو الضوء الساقط أو الوارد (الطاقة الساقطة).
 Incident Light (Radiation) or Incident Intensity

$I = P - I_0$ وهو الضوء النافذ أو الطاقة النافذة.
 Transmitted Light (Radiation) or Transmitted Intensity

- ولمعرفة الكمية الممتصصة من الضوء الوارد نقوم بحساب قيمة الامتصاص (A) فمن المنطق أن تكون متساوية 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_0 و P :

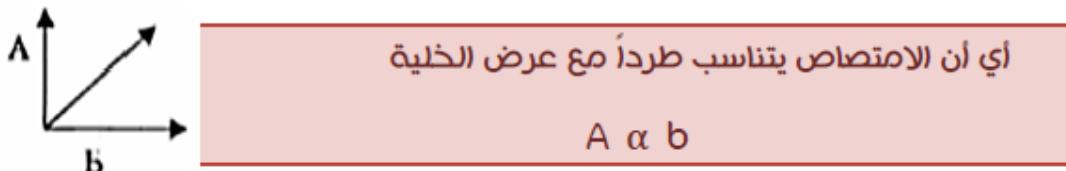
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{الضوء النافذ}}{\text{الضوء الوارد}}$$

- 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_0 و P :

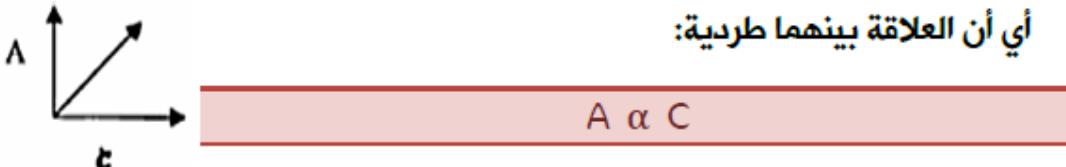
$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{الضوء النافذ}}{\text{الضوء الوارد}}$$

٩ من قياس قيمة الامتصاص:

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



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



نلاحظ وجود عامل مشترك بين القانونين وهو الامتصاص لذلك جُمع قانوناً

لامبير وسبر بعلاقة واحدة فيما بعد فحصلنا على العلاقة:

$$A \propto b \propto C$$

- و لا بد للثابت من أن يتواافق 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 محلول ويتم قياسها بممدد عرضه 1 سم عند طول موجة معينة.

- ويكتب قانون لامبير بير 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 محلول ويتم قياسه بمحفظ عرضه 1 سم عند طول موجة محددة.

• ويعطى القانون بالعلاقة:

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

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

حيث أن ويعطى التركيز بالواحدة g/l

3. الامتصاصية المولية ε:

- وهو الامتصاص الذي نحصل عليه عند حل 1 مول من المادة في 1 ل من محلول ويتم قياسه بمحفظ عرضه 1 سم عند طول موجة محددة.

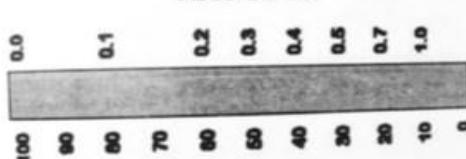
• ويعطى القانون بالعلاقة:

$$A = \epsilon C b$$

فيعطى التركيز هنا دوماً بالواحدة مول/l.

العلاقة ما بين الامتصاص والنفاد

Absorbance



يوضح الشكل العلاقة ما بين الامتصاص والنفاد:

- بشكل عام عندما يكون النفاد 100% يكون الامتصاص صفرأً.

- عندما يكون النفاد 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 المحفظ

$$A = \epsilon c b$$

ε	b	A	C
ثابت	عرض الخلية	الامتصاص	التركيز

تم تحديد عرض الخلية وفقاً لدستير الأدوية ب 1 cm لذلك نتعامل مع هذا العرض في جميع المعايير الضوئية مالم يذكر الدستور خلاف ذلك.

- دائمًا 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 منطقياً وبما أن مضمون $(\log 0)$ يعبر عن النفاذ فيمكننا تجاهله تجاوزاً.

- وبالتالي فإن أعلى قيمة للامتصاص والتي تخضع لعلاقة لا مبیر بیير 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:

$$A = \log \frac{P}{P_o} = \log \frac{100}{النسبة المئوية للنفاذ} = -\log T$$