

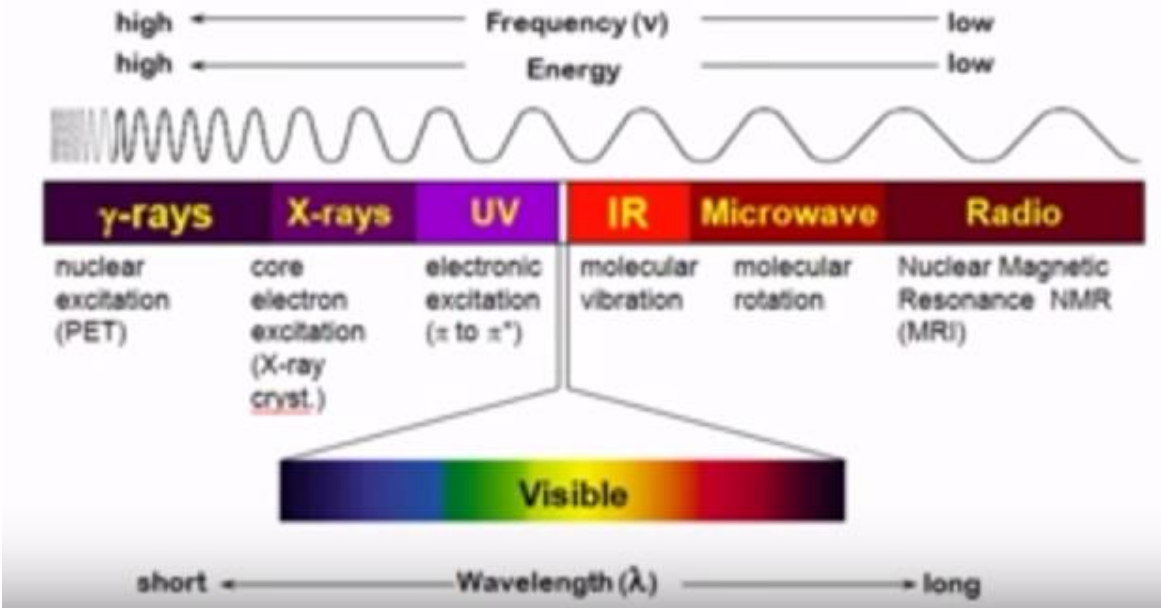
تحليل آلي
المحاضرة الخامسة
د. طلة الملي



تعريف الطيف

وهو العلاقة ما بين شدة الأشعة الممتصة (أو شدة الأشعة الصادرة) من المادة مع طول الموجة وهو خاص بكل مادة.

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



نوع الأشعة	مجال طول الموجة
أشعة غاما	أقل من 0.01 نانومتر
أشعة X	0.01-10 نانومتر
فوق البنفسجية البعيدة	10-200 نانومتر
فوق البنفسجية القريبة	200-380 نانومتر
الأشعة المرئية	380-780 نانومتر
الأشعة تحت الحمراء	0.78-4 ميكرومتر
أشعة الميكروويف	0.04-3 سم
أشعة الراديو	أكبر من 3 سم

وجرت العادة أن تستخدم وحدة الأنغستروم عند التعامل مع الأشعة السينية، والنانومتر عند التعامل مع الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وأما الميكرومتر فتستخدم للأشعة تحت الحمراء.

Types of Energy Transitions in Each Region of the Electromagnetic Spectrum

REGION	ENERGY TRANSITIONS
X-ray	Bond-breaking
UV/Visible	Electronic
Infrared	Vibrational
Microwave	Rotational
Radio Frequency (NMR)	Nuclear and Electronic Spin

التحليل الطيفي في المجال المرئي وما فوق البنفسجي ultraviolet and visible spectra

إن التحليل الطيفي في المجال المرئي وما فوق البنفسجي مفيد جداً في التحاليل الكمية والكيفية ويساعد في تحديد الصيغ العضوية، وهذا النوع من التحاليل يتناسب مع نظرية التنقلات الإلكترونية ويمكننا من:

- 1- أن نكون قادرين على تحديد نوع الزمرة الكيميائية العاصة للضوء التي تسمى مولد اللون الموجودة في الجزيئات وكذلك نوع مولد اللون الذي يحقق التنقل الأدنى .
- 2- القدرة على التنبؤ بشكل تقريبي بطول الموجة التي تتناسب مع مختلف أنواع التنقلات .
- 3- فهم سبب ازدياد طول موجة الامتصاص الأعظمي بحالة الأنظمة الترافقية
- 4- القدرة على فهم تأثير نوع المحل على التنقل $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$.
- 5- القدرة على حساب الامتصاصية المولية انطلاقاً من قانون لامبير-بير.

لا توجد الذرات في الطبيعة لوحدها وهي تسعى دائماً للاستقرار وذلك عن طريق تشكيل المثمن الإلكتروني وتشكيل الجزيئات (معددا ذرة الهيدروجين التي تحقق استقرارها بوجود إلكترونين فقط وليس 8 على مدارها السطحي).

ولكن عندما تتشكل الرابطة المشتركة في الجزيئة فإن ذلك يترافق مع نقصان في طاقة الجملة وإذا لم يتحقق ذلك فلن تتشكل الرابطة الكيميائية ☹️

وهناك نظريتان لتفسير الانخفاض في طاقة الجملة عند تشكيل الرابطة المشتركة:

1- نظرية رابطة التكافؤ ونظرية المدارات الجزيئية والنظرية.

2- نظرية المدارات الجزيئية والانتعالات الإلكترونية.

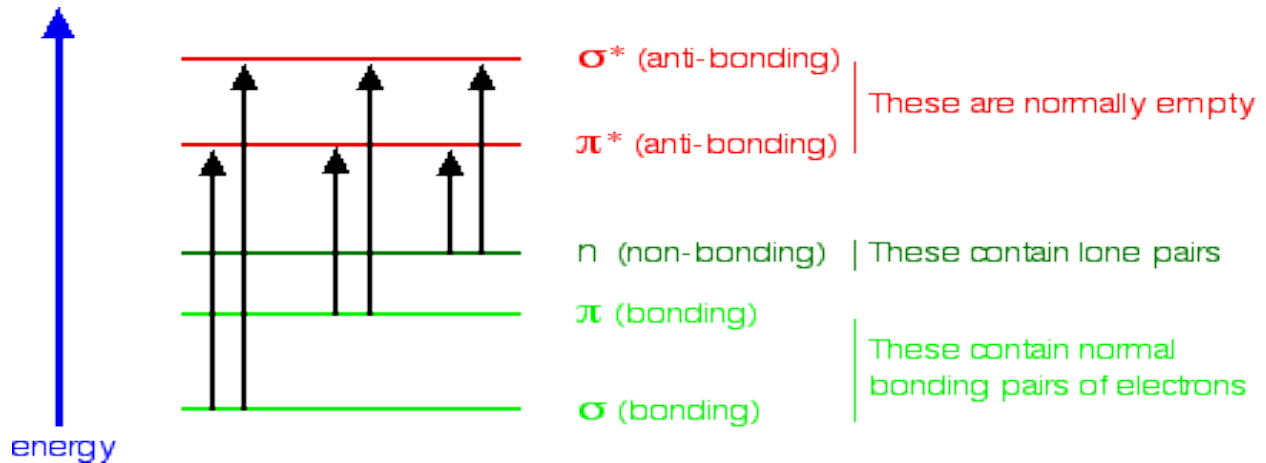
وما يهمنا في هذا البحث هو النظرية الثانية والتي تفسر تشكل الجزيء على النحو التالي:

▲ عندما تقترب الذرتان من بعضهما يبدأ محطاهما بالتداخل والتراكب ويزداد هذا التداخل بازدياد اقترابهما حتى حد معين حيث يتحد هذان المحطان الذريان متحولان إلى محطين جزيئيين.

وتتركز الغمامة الإلكترونية لأحدهما بين النواتين وتحقق بذلك ربط الذرتين وهذا ما يدعى بالمحط الإلكتروني ويرمز له بالرمز σ سيغما.

▲ بينما تنعدم الكثافة الإلكترونية بين النواتين في المحط الثاني وهذا ما يسمى بالمحط ضد الرابط ويرمز له بالرمز σ^* .

تختلف طاقة المحطات (المدارات) الجزيئية عن طاقات المحطات الذرية الأصلية إذ أن بعضها يكون أخفض طاقة وبعضها الآخر أعلى طاقة.



ومن ثم عندما تتشكل رابطة كيميائية يصبح لدينا ثلاثة أنواع للمدارات الخارجية للجزيء كما يلي:

1- المدارات المرتبطة Bonding Orbital:

وتكون فيها الإلكترونات أقرب إلى نوى الذرات عما كانت عليه قبل الارتباط وتكون طاقتها أخفض من طاقة المحطات الذرية الأصلية (Sigma & pi)

2- المدارات المضادة للارتباط antibonding Orbital:

وتكون فيها الإلكترونات أبعد عن النويات للذرات مما كانت عليه قبل الارتباط ولذلك فإن طاقتها عالية .

3- المدارات غير الرابطة أو اللرابطة non-bonding Orbital:

وتشغلها الإلكترونات الخارجية التي يرمز لها بالرمز n وهي إلكترونات حرة وتكون طاقة هذه المدارات مختلفة عن المدارات السابقة. وهكذا نجد أن أكثر أنواع الروابط شيوعاً هما:

7. (الروابط التساهمية) (التشاركية) (الأحادية) ويطلق عليها اسم سيغما ويرمز لها بالرمز σ :

وهي رابطة قوية جداً (وتزداد قوة هذه الرابطة كلما كان التداخل أعظماً) وتوجد في المركبات العضوية المشبعة وهي رابطة أحادية وتنتج عن تداخل مدارين من S (ذو الشكل الكروي) أو مدار S و مدار P_z (ذو الشكل المغزلي) أو مدارين من P_z .
وتتميز هذه الرابطة بتناظرها المحوري الدوراني أي أن محور التناظر فيها ينطبق على محور الرابطة.

2. الرابطة باي π تتكون نتيجة تداخل P_x أو P_y الذري وهي رابطة مضاعفة أو ثلاثية .

وتتشكل هذه الرابطة نتيجة التراكب الجانبي للغمامات الإلكترونية عندما لا تستطيع أن تحقق مثل التراكب المحوري للرابطة σ .

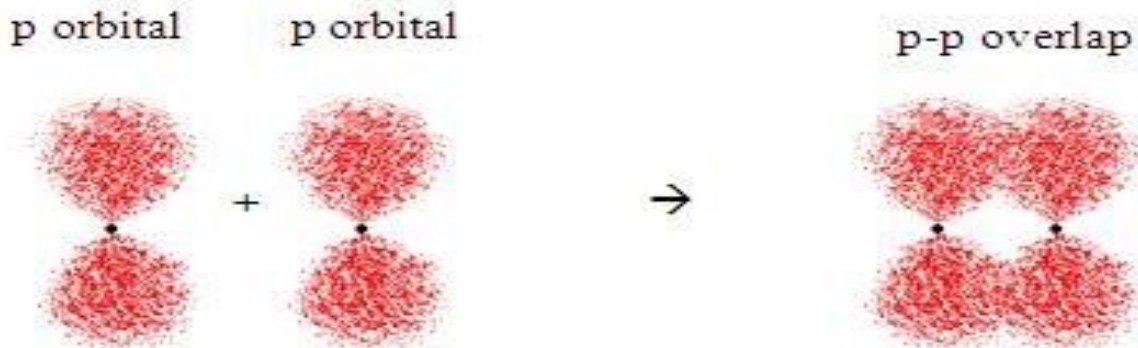
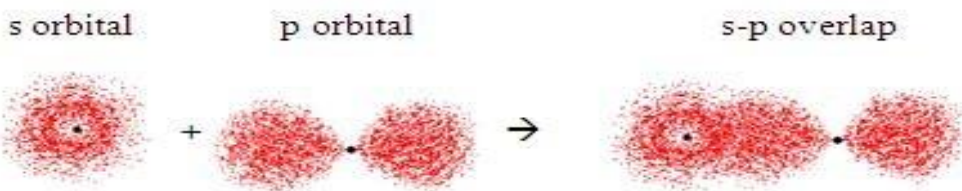
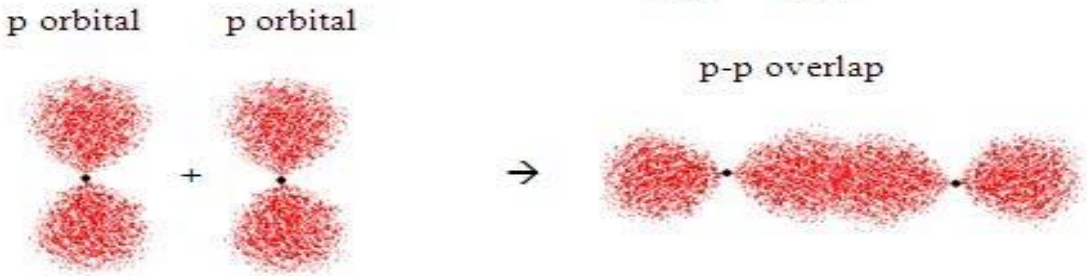
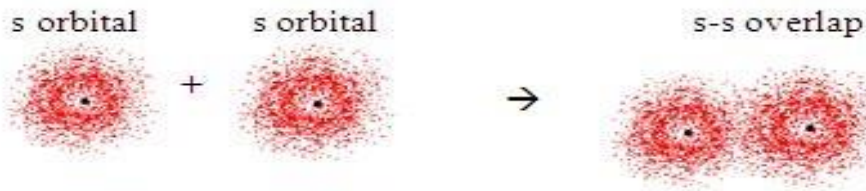
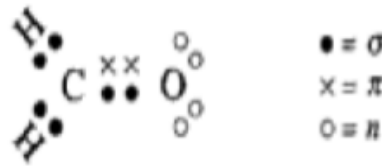
مثال: أنواع المدارات الجزيئية في الفورم ألدهيد

إن ذرة الأوكسجين تحوي على سطحها 6 إلكترونات وحتى تحقق المئمن الإلكتروني يجب أن

تشكل رابطة مزدوجة (سيجما وباي) مع ذرة الكربون (الأربعة إلكترونات تدور مرة حول الكربون ومرة حول الأوكسجين) وبذلك تحقق الذرتان C و O المثلث الإلكتروني.

ولكن الكربون يرتبط أيضاً مع الهيدروجين برابطة سيجما.

أما الإلكترونات الباقية عند الأوكسجين ليس لديها مدار ترتبط به لذلك تدعى n وهي تدور في الفضاء المحيط بالنواة.



أنواع التنقلات الإلكترونية:

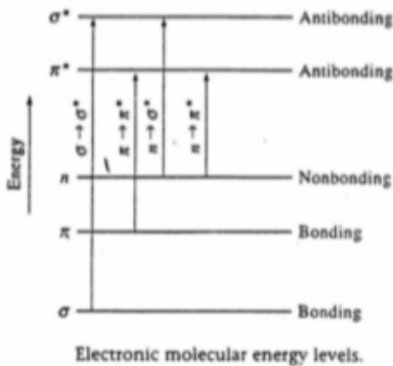
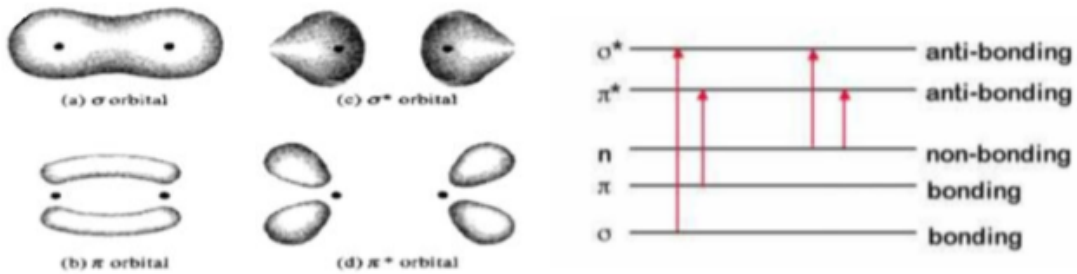
معظم المركبات الدوائية التي تعاير بالطرق الطيفية هي مركبات عضوية تكون مداراتها المرتبطة وغير المرتبطة مملوءة بالإلكترونات أما المدارات المضادة للارتباط فهي غالباً فارغة وتكون بحالة إثارة.

لذلك فإن الجزيئات التي تثار سوف تنتقل فيها الإلكترونات لهذه المدارات، وعندما يحدث تنقل للإلكترونات يشار للمدار المثار بالرمز (*) أي نجمة.

عندما تتعرض الرابطة سيغما لطاقة عالية فإنها تنتقل لحالة الإثارة وبالتالي تنتقل إلكترونات هذه الرابطة للمدار المضاد للارتباط الخاص بها والذي يرمز له بالرمز σ^* وهذا ما يسمى بالتنقل $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

أما بالنسبة للإلكترونات n الموجودة على المدار الغير مرتبط فليس لها مضاد للارتباط خاص بها فعند إثارتها فإنها تنتقل إلى المدار المضاد للارتباط الأقرب إليها فإما أن يكون σ^* أو π^* .

والأشكال التالية توضح كل ما ذكر أعلاه :



والشكل يوضح لنا مجمل التنقلات الممكنة مع ترتيب للطاقة اللازمة لكل تنقل وكذلك طول الموجة، وهي مرتبة حسب ازدياد الطاقة اللازمة لكل تنقل أي بشكل معاكس لطول الموجة.

حيث أن: $E_{\sigma\sigma^*} > E_{n\sigma^*} > E_{\pi\pi^*} > E_{n\pi^*}$

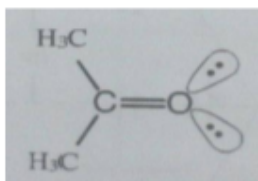
$\lambda_{\sigma\sigma^*} < \lambda_{n\sigma^*} < \lambda_{\pi\pi^*} < \lambda_{n\pi^*}$

فالرابطه π أضعف من الرابطه σ فيكون التنقل من المدار σ إلى المدار σ^* يحتاج طاقة أكبر من الطاقة اللازمة لحدوث التنقل من المدار π إلى المدار π^* .

مثال 1 التنقلات التي تحدث في جزيئة الايتيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:

إن جزيئة الايتيلين تحوي رابطه مضاعفة فعند تحريض الجزيئة لطاقة كافية بتعريضها للإشعاع الكهرومغناطيسي سيتم حدوث التنقل $\pi\pi^*$ وبما أن كل من ذرتي الكربون مرتبطة بذرتي هيدروجين فعند التحريض سيتم حدوث انتقال من نوع $\sigma\sigma^*$ عن كل رابطه مشتركة أحادية C_-H فنحصل على أربعة تنقلات من النوع $\sigma\sigma^*$.

مثال 2 التنقلات الإلكترونية التي تحدث في جزيء الأسيتون CH_3COCH_3 :



نلاحظ في جزيئة الأسيتون وجود رابطه مضاعفة بين ذرة الأوكسجين والكربون فعند التحريض سيتم حدوث الانتقال $\pi\pi^*$ وتحوي ذرة الأوكسجين في الجزيء على إلكترونات حرة غير مرتبطة متوضعة ضمن المدار غير المرتبط فعند التحريض وبما أنها قريبة لرابطه من النمط $\sigma\sigma^*$ لوجود روابط مشتركة أحادية.

أي أن طيف الأسيتون يملك طول موجة امتصاص أعظمي عند التنقل $\pi\pi^*$ وطول موجة امتصاص أعظمي أخرى عند التنقل $n\pi^*$.

☛ وسبب أن طول موجة الامتصاص عند $n\pi^*$ أكبر لأنها احتاجت طاقة أقل والعلاقة بين طول الموجة والطاقة عكسية.

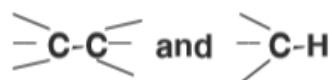
☛ أما بالنسبة للامتصاص فكون الطاقة كبيرة فالامتصاص يكون كبير (فالعلاقة طردية بين الطاقة والامتصاص).

مولدات (حاملات) اللون :

وهي الزمر الوظيفية المسؤولة عن امتصاص الطاقة (الضوء) في المادة الدوائية والتي تحوي على مجموعات وظيفية حاوية على الالكترونات σ أو π أو n :

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

هنا يجب أن يحتوي الجزيء على إلكترونات في المدار سيغما أي تكون الروابط مشبعة وهي خالية من الذرات التي تملك زوجاً الكترونياً، ومثال هذه المجموعات :



ونظراً لأن هذه التنقلات تحتاج لطاقة عالية، فهي تحتاج لأطوال أمواج أقل من 150 nm لذلك لا نلاحظ بالعمل اليومي هذا التنقل في مجال المرئي وفوق البنفسجي.

إن المركبات التي تبدي هذا التنقل لا يمكن إجراء تحاليل لها ضمن الطيف المرئي وفوق البنفسجي لأننا نحتاج لشعاع كهرومغناطيسي طول موجته أقل من 150 نانومتر وحتى يومنا هذا لم يتمكن العلماء من تصنيع مصباح ضوئي يعطي أشعة UV دائمة تحت 200 نانومتر. **باستثناء vacum UV region**

أما الجهاز التجاري الذي نقوم بالعمل عليه في مجال ما فوق البنفسجي فهو يعطي أشعة بطول موجة أكبر من 200 نانومتر، والأجهزة التي تعطي طول موجة أقل من ذلك (إذا أمكن تصنيعها) تعمل لساعات قليلة ومكلفة جداً 😞

وهنا يتبادر لذهننا سؤال:

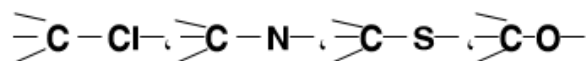
كيف استطعنا معرفة أن بعض المركبات تمتص الأشعة بأطوال أمواج تحت 200 nm؟

يوجد في بعض مراكز البحوث مصادر تعطي أطوال أمواج أقل من 200 nm ولكن عمرها قصير جداً لا يتجاوز الساعة أو الساعتان وكما ذكرنا مكلفة جداً!

وحتى لمبة الـ UV التي تعمل لـ 600 ساعة غالية الثمن فيصل سعرها إلى \$800.

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

وهي تلك الجزيئات التي تحتوي على المجموعات التي تملك زوج الكتروني في المدارات غير المرتبطة والتي عندما تتهيج تنتقل للمدار المضاد للارتباط (σ^*) وهي غالباً ما تكون مركبات عضوية مشبعة حاوية على S,O,N أو هالوجين (أي حاوية على إلكترونات غير مرتبطة)، ومثال ذلك:



وعادة تحتاج لأطوال أمواج ما بين 150-260 nm.

وفي حالة المركبات التي تبدي هذا التنقل يمكن أن يتم تحليلها ضمن مجال الطيف فوق البنفسجي ويمكن ألا يكون من الممكن ذلك حسب طول موجة الشعاع اللازم لتحريض التنقل.

(المجموعات الوظيفية) (التي تسبب التنقل $\pi\pi^*$):

وهنا فإن الجزيئات تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثية (أي روابط غير مشبعة) مثال:



سؤال: ما هو نوع التنقل الإلكتروني الذي يحدث في جزيء حلقي البنزين (C₅H₈) لديه تعرضه للأشعة فوق البنفسجية والثرئية؟

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

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

ويلخص لنا الجدول التالي التنقلات الإلكترونية في المدارات الجزيئية π, σ, n

نوع التنقل	مجال طول الموجة نم	أمثلة
	<150	C-H, C-C
	150-260	CH ₃ Cl, CH ₃ OH
	180-500	C=N, C=O, C=C
$n\pi^*$	225-600	N=O, N=N, C=N, C=O

☺ إذا في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتعامل مع التنقلات الإلكترونية .

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

الميتانول، الماء، ميثيل كلورايد، CH₂-NH₂:

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

أغلب المركبات الدوائية التي تحوي رابطة مضاعفة يحدث فيها التنقل * $\pi\pi$ و * $n\pi$ ومن الأمثلة على هذه المركبات:

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

مثال: ماهي المجموعة الحاملة للون Chromophore التي تعطي أقل طاقة ممتدة في كل مما يلي:

a.



B. CH₃OH

← المركب الأول سيكلو البنتن يحدث فيه التنقل * $\pi\pi$ لوجود الرابطة المضاعفة.

← المركب الثاني الميتانول يحدث فيه التنقل * $n\sigma$.

وبالتالي المركب الذي يعطي أقل طاقة ممكنة حسب الترتيب الطاقوي:

هو السيكلو بنتن. $E_{\sigma\sigma} * > E_{n\sigma} * > E_{\pi\pi} * > E_{n\pi} *$

مثال 2: في الحالة التالية:

المركب	طول موجة الامتصاص الأعظمي
CH ₃ Cl	172 nm
CH ₃ I	258 nm
CH ₃ Br	204 nm

هذه المركبات الثلاثة تحوي الرابطة σ وجميعها تقوم بالتفاعل $n\sigma^*$ ومع ذلك فإذا قمنا بمسح طيفي لها فنلاحظ بأن طول موجة الامتصاص الأعظمي لمركبات مختلفة فما سبب ذلك؟

يعود ذلك إلى قرب أو بعد الإلكترونات السطحية عن النواة فكلما بعدت الإلكترونات السطحية يصبح هناك سهولة في تأينها (أي سهولة في التخلي عنها) وكلما اقتربت من النواة يصبح هناك صعوبة في التخلي عنها.

وإذا رأينا الترتيب الإلكتروني للذرات في المركبات السابقة نجد:

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

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

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

فالذرات جميعها تحوي بمدارها السطحي سبعة إلكترونات ولكن الإلكترونات السطحية في ذرة الكلور قريبة من النواة أكثر من ذرة البروم واليود.

أي أن الكثافة الإلكترونية بين النواة والمدار السطحي في ذرة الكلور صغيرة ← وبالتالي الطاقة اللازمة للتخلي عنها كبيرة ← فطول موجتها صغير 172 nm .

على عكس ذرة اليود فالكثافة الإلكترونية فيها كبيرة جداً ← وهذه الكثافة تحف كثيراً من عملية جذب النواة للإلكترون السطحي ← وبالتالي فالطاقة اللازمة للتخلي عنها صغيرة ← فطول موجتها كبير 258 nm .

إذاً: سبب الاختلاف في طول الموجة هو أن الكثافة الإلكترونية electroneogativity لكل هالوجين مختلفة.

لذلك ذكرنا أننا في مجال الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية نتعامل مع التنقلات الإلكترونية أي نتعامل مع التنقلات التي تتم على حساب إلكترونات التكافؤ.

طيف الامتصاص:

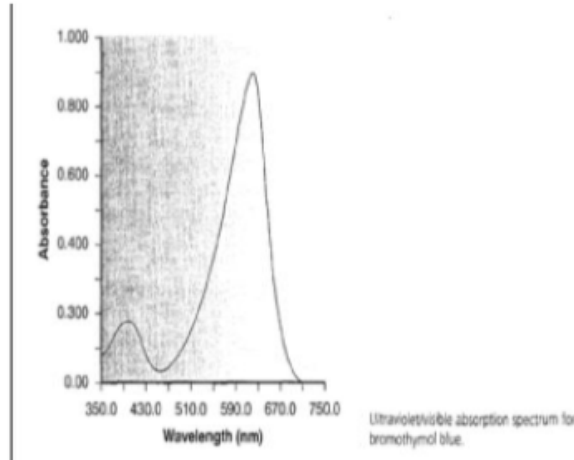
إذا أخذنا على محور السينات طول الموجة وعلى محور العينات الامتصاص وقمنا بعمل مسح طيفي للمادة فنحصل على شكل معين وهذا ما نسميه بالطيف.

فهو ذلك المنحني الذي يربط قيمة امتصاص العينة للإشعاع الكهرومغناطيسي مقابل طول الموجة.

المسح الطيفي للمادة:

معناه أن نمرر الإشعاع المحدد (المرئي وفوق البنفسجي والذي مجاله (200-780 nm) على كامل محلول المادة الدوائية ونشاهد كل طول موجة كيف يتفاعل مع المادة الدوائية وكيف تكون ردة فعل المحلول (امتصاص الإشعاع أو نفاذه).

وبالمسح الطيفي لأزرق بروم التيمول في المجال المرئي وفوق البنفسجي يكون طيف الامتصاص كما في الشكل:



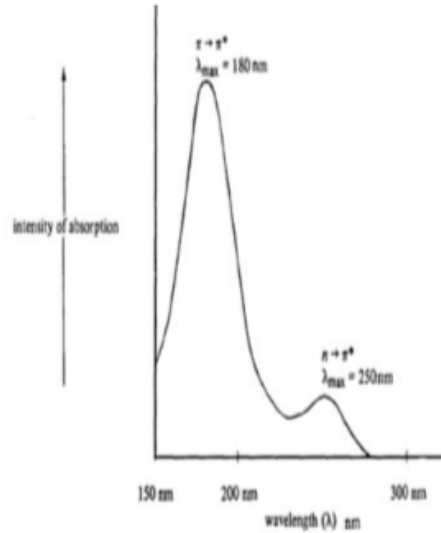
وكما ذكرنا سابقاً فإن طيف الامتصاص هو بمثابة هوية المادة ولا يمكن لأي مادة أن يتطابق طيفها في مجال الـ UV مع طيف مادة أخرى لذلك نجد في كثير من الأحيان أن دساتير الأدوية تتطلب طيف المادة لتتأكد إذا كانت نفسها أم لا.

إذا لاحظنا التنقل * $\pi\pi$ نجد أن الطاقة اللازمة لإحداث هذا التنقل كبيرة جداً فالامتصاص الذي يحدث عند هذا التنقل يكون أكبر بـ 10-100 ضعف من الامتصاص الذي يحدث عند التنقل * $n\pi$. وهذه نقطة مهمة جداً وخاصة أثناء معايرة المواد الفعالة في الأشكال الصيدلانية أو حتى في الأغذية (كمعايرة فيتامين E في مستحضر صيدلاني أو غذائي)

لذلك إذا أردنا أن نطور طريقة تحليلية لأي مادة فيفضل دائماً أن نعمل على التنقل * $\pi\pi$ لأن شدة الامتصاص فيه عالية وبالتالي تزداد حساسية الطريقة لـ 100 مرة (أي من الممكن أن نعاير 100 ميكروغرام أو 10 ميكروغرام في التنقل * $\pi\pi$ في حين أقل ما يمكن معايرته في التنقل * $n\pi$ هو 1 ملغ).

طول موجة الامتصاص الأعظمي:

أي عند طول هذه الموجة يمتص حامل اللون الموجود في المادة الدوائية أعلى كمية ممكنة من الضوء، وبالتالي ينعكس ذلك على إعطاء قمة وهذه القمة تسمى قمة الامتصاص الأعظمي وطول الموجة الذي يتناسب مع رأس القمة يسمى طول موجة الامتصاص الأعظمي كما في الشكل:



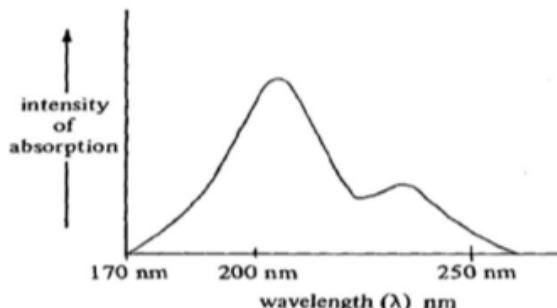
أي أن كل موجة امتصاص أعظمي تعود لتنقل إلكتروني حدث أثناء تسليط الشعاع على المادة.

مثال: حدد أطوال الأمواج الأعظمية في الطيف أدناه:

علينا إنزال خط عمودي من رأس القمة وتحديد نقطة تقاطعه مع محور السينات ، فيكون عندنا

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

قمتان هما:



$$\lambda_{max1} = 205\text{nm}$$

$$\lambda_{max2} = 235\text{nm}$$

وإذا افترضنا أن طول الموجتان السابقتان

إحدهما تعود للتنقل $\pi\pi^*$ و الأخرى تعود للتنقل

$n\pi^*$ فما طول الموجة العائد لكل منهما؟

حسب ترتيب أطوال أمواج التنقلات نجد أن طول الموجة الأصغر 205 nm يعود للتنقل $\pi\pi^*$ أما

طول الموجة الأكبر 235 nm فيعود للتنقل $n\pi^*$.

كما أنه لا بد من الإشارة إلى أنه في أنظمة الترافق (التبادل)

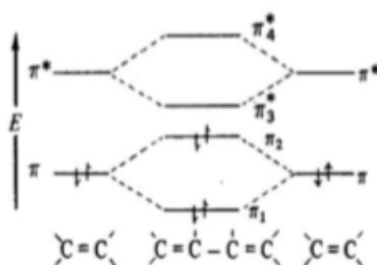
Conjugated System مثل :



فإنه يحدث تداخل للمدارات π و π^* مما يؤدي إلى تكوين مدارات جديدة مؤدية إلى أن يصبح

المدار π أقرب للمدار π^* مقارنة بالوضع العادي قبل التبادل وهذا يعني أن طاقة الانتقال لـ $n\pi^*$

تصبح أقل مما كانت عليه قبل التبادل.



ولكن ماذا نغيرنا معرفاً هذه التغيرات الإلكترونية؟

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

👉 فإذا كانت التغيرات فيه من النمط $\sigma\sigma^*$ فلا نستطيع معايرتها ضوئياً لأن هذه التغيرات 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 التغيرات من نمط $\pi\pi^*$ أو $n\sigma^*$ فنقوم بعمل مسح طيفي للمركب وإذا كان الامتصاص فوق 200nm نستطيع تطوير طريقة تحليلية للمركب أما إذا كان الامتصاص تحت الـ 200nm فيصعب علينا التطوير.

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

وطرائق التحليل الطيفي في مجال الـ UV غير مكلفة ولا تحتاج لخبرة عالية حتى نعمل بها على عكس الطرق الأخرى لذلك نحن بحاجة لتطويرها.

وهناك أربع مصطلحات تصادفنا في دستور الأدوية وهي:

Bathochromic effect

ويدعى أيضاً انزياح نحو الأحمر، أي زيادة في طول موجة الامتصاص الأعظمي ويكون ناتجاً عن تأثير ترافقي أو مذيب أو ما شابه ذلك.

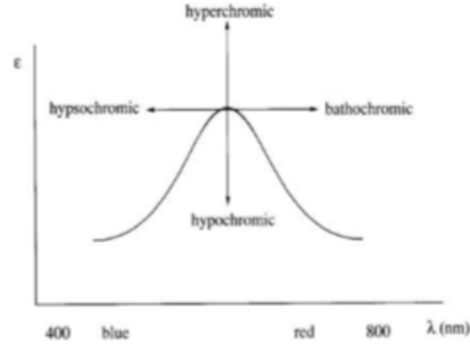
وقد ترد أحياناً كلمة Shift بدلاً من effect ومعناها يبقى نفسه انزياح.

Hypsochromic effect

ويدعى أيضاً انزياح نحو الأزرق، ويعني نقصان في طول الموجة الامتصاص الأعظمي.

Hyperchromic effect زيادة الامتصاص.

Hypochromic effect: نقصان الامتصاص.



المذيبات المستخدمة في التحليل الطيفي:

من أهم الشروط الواجب توافرها في المذيبات المستخدمة في تحضير المحاليل:

- أن لا تمتص في المجال الطيفي الذي تقاس عنده العينة: وهو من أهم الشروط لأنه إذا كان المذيب يمتص عند طول موجة التي يمتص عندها العينة فإن هذا سيسبب تأزر وبالتالي سيؤدي لسوء امتصاص.
- تستخدم المذيبات الهيدروكربونية المشبعة في المجال فوق البنفسجي.
- يستخدم الماء مذيباً للمواد العضوية في المجال المرئي.

العوامل التي تؤثر في الطيف:

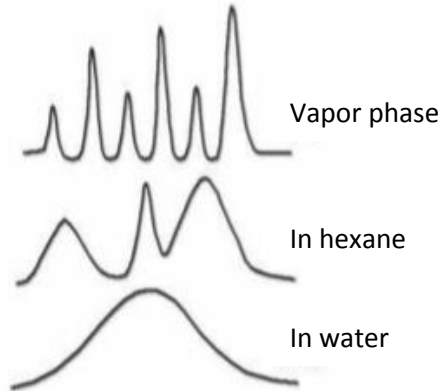
1. نوع المحل (المذيب) المستخدم.

2. درجة البهاء (PH).

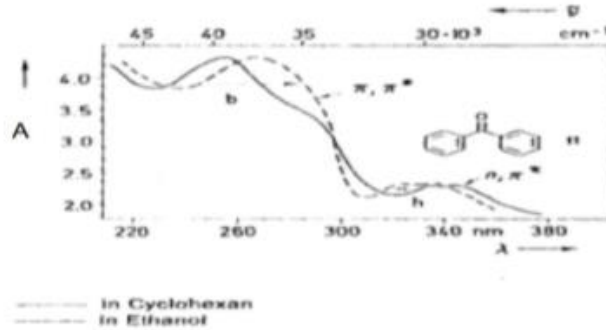
أولاً: تأثير نوع المذيب:

بالنسبة للمذيب فعندما يفرض علينا دستور الأدوية أو الأغذية أو طرائق التحليل العالمية حل المادة في محل معين فعلياً ألا نقوم بتغيير هذا المحل وإذا اضطررنا لتغيير هذا المحل علينا أن نقوم بعمل مسح طيفي جديد حتى نرى التغيير الحاصل في طول الموجة.

وتوضح لنا الصورة تأثير تغيير المحل على طيف المادة:



مثال: طلب منا دستور الأدوية حل البنزوفينون بالسيكلوهكزان ولنفرض أنه لسبب من الأسباب لم نستطع حله بالسيكلوهكزان فقمنا باستبداله بالإيثانول فما التغير الحاصل في طيف الامتصاص؟



عند المسح الطيفي للمادة بعد حلها بالسيكلوهكزان ظهر الخط المتصل الموضح بالشكل ونلاحظ أنه لدينا طولاً موجياً امتصاصاً أعظمياً عند التناقل $\pi\pi^*$ أما عند حل المادة في الإيثانول وهو محل أكثر قطبية يظهر الخط المنقط في الشكل والذي حدث هو التالي:

← في طول الموجة الأعظمية الأولى 250 nm قام الإيثانول بعمل Bathochromic effect فأصبحت 270 nm وبالتالي إذا قمنا بقياس الامتصاص عند طول الموجة 250 nm فلن تظهر النتائج دقيقة.

← أما عند طول الموجة الثانية 360 nm نجد أنها تراجعت تقريباً لحد 310nm أي نقص طول الموجة الامتصاص الأعظمي أي حدث Hypsochromic effect.

كلما زادت قطبية المحل، أدى إلى انزياح في طول موجة الامتصاص الأعظمي نحو الموجات الأقصر بحالة التنقل $n\pi^*$ وكلما أدى إلى انزياح في طول الموجة نحو الموجات الأطول بحالة التنقل $\pi\pi^*$.

ولكن ما يفسر ذلك حدث؟

سبب تراجع طول الموجة عند التنقل $n\pi^*$:

في هذا التنقل لدينا إلكترونات حرة غير مرتبطة n وهذه الإلكترونات طاقتها E_0 .

وعندما نحلها بمحل غير قطبي (كالسيكلوهكزان) لا يكون لهذا المحل أي تأثير عليها.

ولكن عندما نحلها بمحل قطبي (إيتانول) يرتبط هذا المحل مع الإلكترونات غير المرتبطة non bonding electron ونتيجة هذا الارتباط فالطاقة اللازمة للتنقل للمستوى القديوي الأول (المهيج) - أي لفك هذه الروابط- هي أكبر من الطاقة الاعتيادية وبما أننا نحتاج لطاقة أكبر فطول الموجة يصبح أصغر.

سبب ترايد طول الموجة عند التنقل $\pi\pi^*$:

فهنا لا نملك إلكترونات غير مرتبطة وبالتالي فالطاقة تكون بحالة الاستقرار $ground\ state$ أي لا تتأثر نهائياً ولكن التأثير يحصل عندما يتم الانتقال للمستوى E_1 (بحالة التهيج) فوجود المحل القطبي والمركب بحالة التهيج يؤدي لارتباط محل مع الإلكترونات وبالتالي الطاقة اللازمة للعودة تصبح أخف وطول الموجة أكبر.

وهذه النظريات تبقى قيد الدراسة ☺

ثانياً: تأثير درجة الـ PH :

تؤثر درجة الـ PH في القدرة المعطية أو المكتسبة للإلكترونات لبعض الوظائف الموجودة ضمن المركب ويقدم دستور الأدوية درجة محددة للباهاء يجب الالتزام بها للحصول على نتائج صحيحة، وسنأخذ مثلاً على ذلك حالة الفينول Phenol.

يعطي الفينول بالحالة العادية موجة امتصاص أعظمي عند الموجة $270\ nm$ فإذا ما أصبح الوسط قلوياً فسوف تتشكل الفينات وتصبح موجة الامتصاص $286\ nm$.

وكذلك الأمر بالنسبة للمركبات الأمينية العطرية حيث تنتقل موجة امتصاص أقصر بحالة الوسط الحمضي.

إذاً طول موجة الامتصاص الأعظمي تنخفض في حال أصبح الوسط حمضياً مقارنة بالحالة العادية، أما في حالة الوسط القلوي فموجة الامتصاص الأعظمي تزداد مقارنة مع الحالة العادية.

التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية:

× تعد هذه الطرائق في هذا المجال من أكثر الطرائق استخداماً، فهناك عشرات آلاف الطرائق التحليلية التي تستخدم اعتماداً على هذه التقنية، ولذلك فإنها تعد من أكثر الطرائق التحليلية شيوعاً.

× حساسيتها تعد عالية نوعاً ما، حيث أن حد الكشف لهذه الطرائق يتراوح ما بين 10^{-6} - 10^{-4} مول. فإذا فرضنا أننا نريد تحليل مادة كالغلوكوز حيث أن وزن المول الواحد منها يعادل 180 ملغ فاحسب حد الكشف الأدنى نقسم $\frac{180}{10000}$ فيكون الناتج 0.0180 غ أي 1.8 ملغ وهو الحد الأدنى للكشف في مجال الـ UV والـ Visible بالنسبة للغلوكوز.

وبما أن وزن معظم الأشكال الصيدلانية يقع ضمن المجال 1-100 غ فيمكن استخدام طيف المرئي وفوق البنفسجي لتحليلها.

× صحة هذه الطرائق Accuracy تتراوح ما بين 1-5% أي أنه عندما نقوم بإعادة التحليل أكثر من مرة فإننا سنحصل على النتيجة نفسها بمعدل $\pm (1-5\%)$.

وصحة الطريقة التحليلية تشمل أيضاً الدقة، المصدقية، الخطية والعتانة.

× تعد هذه الطرائق سهلة وغير مكلفة.

× الانتقائية لهذه الطرق ليست جيدة ☹ لذلك إذا كان لدينا مزيج من أكثر من مادة دوائية فعالة ونريد حساب تركيز كل منها فلا ينصح عادة باستخدام طرائق التحليل الطيفي وإنما يفضل استخدام طرق لاستخلاص كل مادة على حدى (كجهاز الـ HPLC).

ما المقصود بانتقائية الطريقة التحليلية؟

تعني أنه إذا كانت المادة موجودة ضمن مزيج من المواد فيفترض ألا تتأثر الطريقة التحليلية لها بوجود المواد الأخرى.

نجد في دستور الأدوية الأمريكي في الـ Chapter 1125 فصلاً يدعى Validation of analysis methods وهو يشرح لنا كيف نتأكد من طريقة التحليل سواء كانت صحيحة أم خاطئة.