الجمهورية العربية السورية
جامعة حماة
كلية الصيدلة – السنة الثالثة

المحاضرة الثانية في التحليل الآلي

د. شهامة عدي

1. التحليل الطيفي

تعتمد كافة طرائق التحليل الطيفي على ظاهرة التأثير المتبادل بين الضوء و المادة ممثلة بذراتها (طيوف ذرية) أو جزيئاتها (الطيوف الجزيئية) ويكون هذا التأثير المتبادل في معظم الأحيان فيزيائياً أي أن المادة تحافظ على كافة خصائصها عندما يزول هذا التأثير المطبق عليها.

ويكون لهذا التأثير نوعان:

A. إما امتصاص المادة للإشعاع الكهرطيسي فيكون لدينا

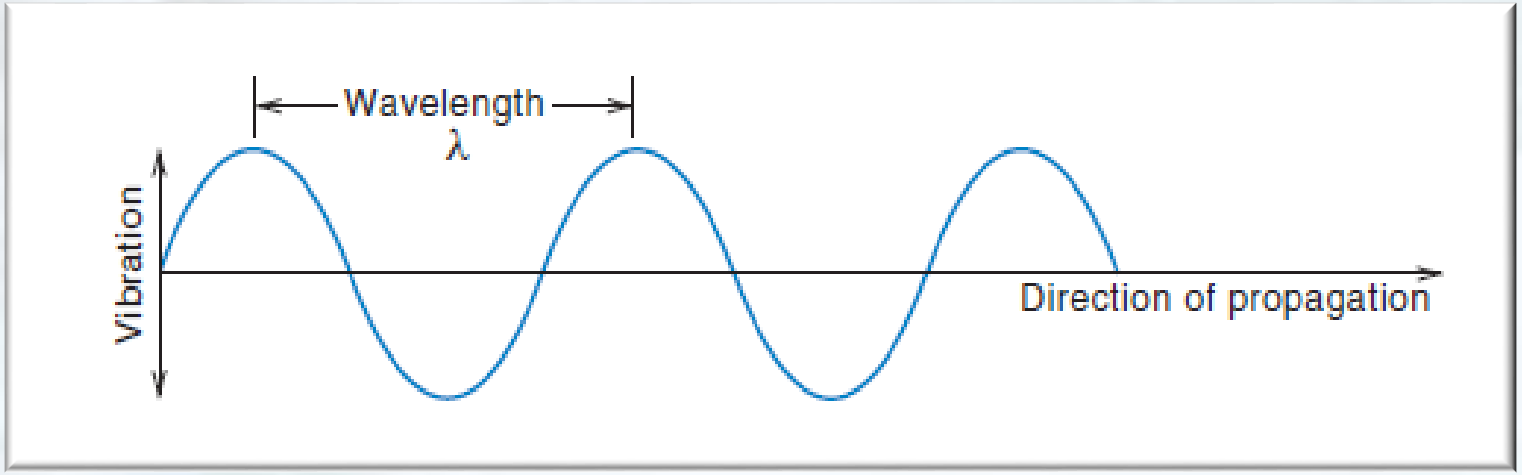
مطيافية الامتصاص

B. أو اصدار المادة للإشعاع الكهرطيسي فيكون لدينا

مطيافية الاصدار.

ما هو الإشعاع الكهرطيسي (الضوء)؟

يمكن أن يمثل الضوء بموجة كهرطيسية. يعبر عن الموجة إما بطول الموجة (λ) wavelength، وهي المسافة التي تقطعها دورة كاملة من قمة موجة واحدة إلى قمة الموجة التالية.



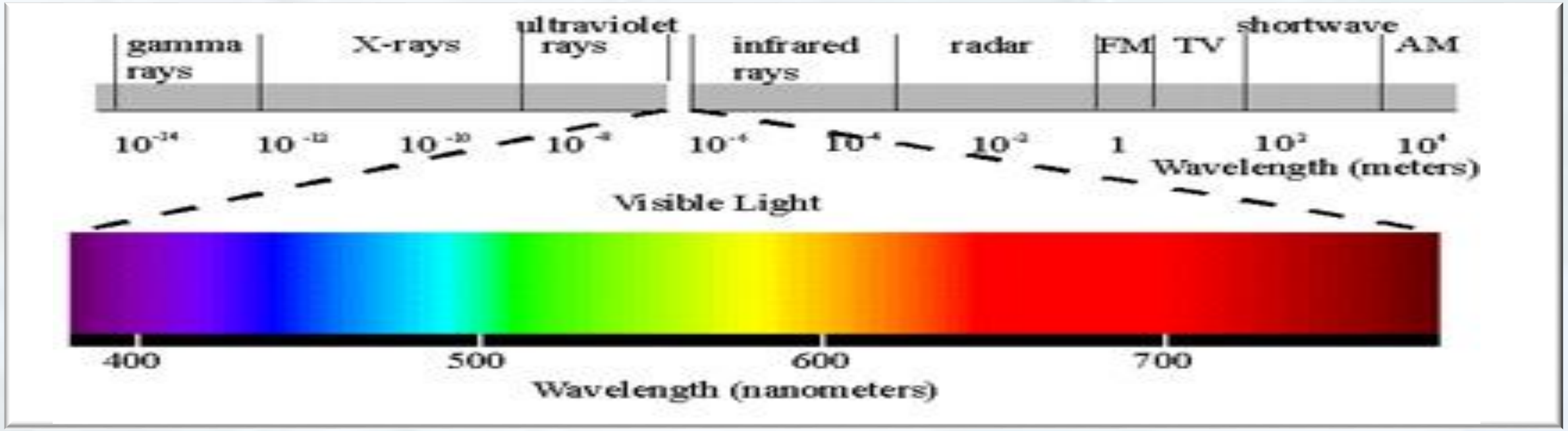
تملك الموجة الكهرطيسية كمية محددة من الطاقة. تدعى طاقة أصغر وحدة من الموجة بالفوتون، وترتبط بالتواتر من خلال العلاقة الآتية:

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

حيث إن E: طاقة الفوتون و h: ثابت بلانك

نجد من هذه العلاقة أن الطاقة تتناسب بشكل عكسي وطول الموجة (أي كلما كان طول موجة الضوء أقصر كانت طاقتها أكبر).

أُصطلح على تسمية الأنواع المختلفة من الأشعة بالطيف الكهرطيسي حيث ينقسم الطيف الكهرطيسي إلى مناطق مختلفة تبعاً لطول الموجة. كما هو موضح بالجدول الآتي:



المنطقة	طول موجة الأشعة λ	طبيعة التأثير المتبادل التي يحدثها الاشعاع في المادة (طبيعة الانتقال)
أشعة غاما	أقل من 0.01nm	انتقال داخل النواة
أشعة x -	0.01 - 10 nm	انتقال الكترونات الطبقة الداخلية
الأشعة ما فوق البنفسجية	10 - 380 nm	انتقال الكترونات التكافؤ
الأشعة المرئية	380 - 780 nm	انتقال الكترونات التكافؤ
الأشعة ما تحت الحمراء	0.78 - 400 µm	انتقالات اهتزازية للروابط في الجزيء
أشعة مايكروويف	0.04 - 3µm	انتقالات دورانية للروابط في الجزيء
أمواج الراديو	أكبر من 3cm	انتقالات دورانية للروابط في الجزيء

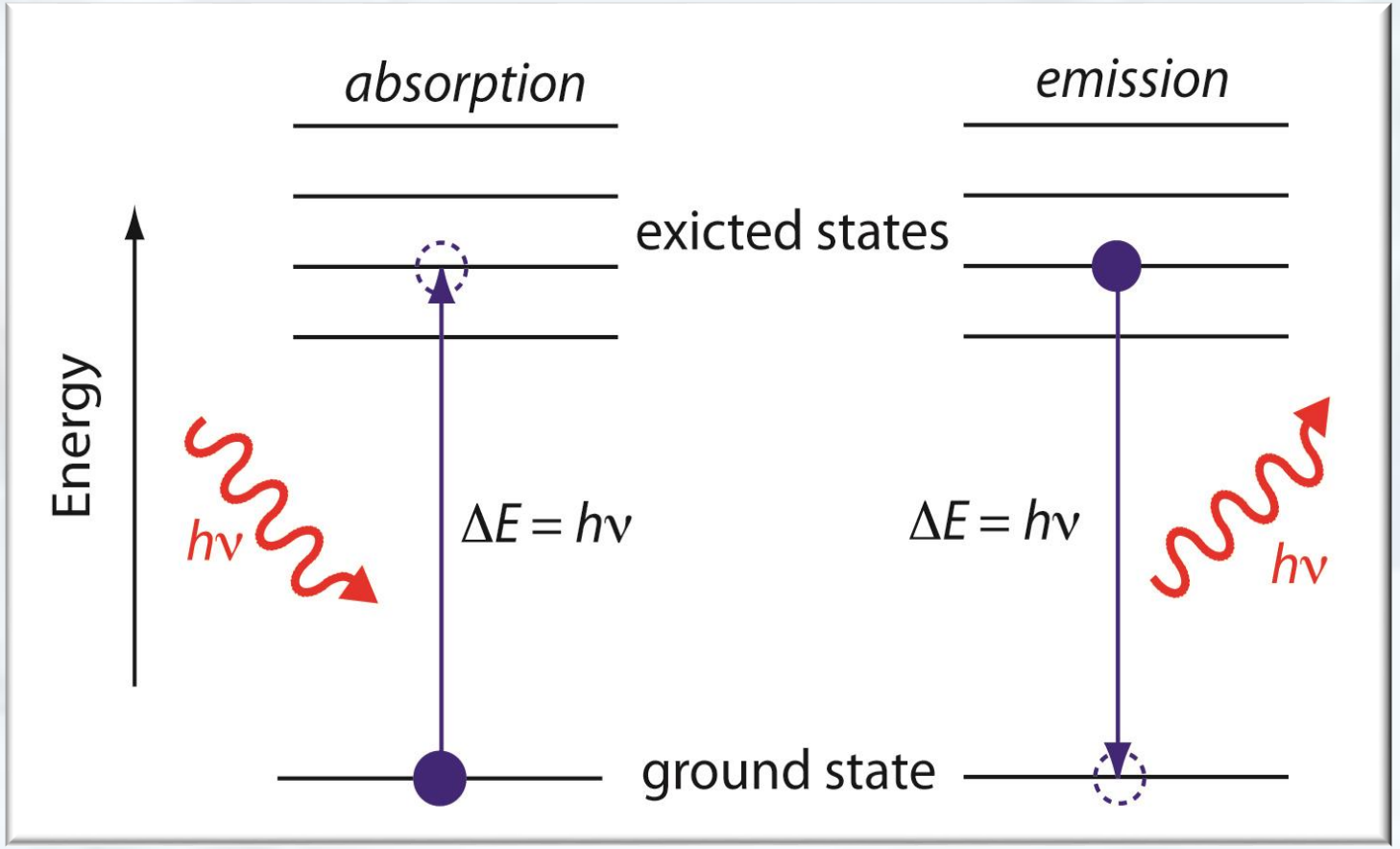
كيف تحدث امتصاص أو إصدار الأشعة بواسطة الذرات أو الجزيئات؟

عند تسليط حزمة من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على المادة (ذرة أو جزيء)، فإن جزء من الطاقة ينتقل إلى الذرة وتصبح الذرة في حالة غير مستقرة

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

أي ينتقل الالكترون من سوية الطاقة المستقرة إلى سوية طاقة أعلى نتيجة اكتساب الطاقة وتسمى هذه العملية بالامتصاص.

أما الحالة العكسية أي ينتقل الالكترون من سوية الإثارة إلى سوية طاقة الاستقرار يصدر طيفها طاقة وتسمى هذه العملية بالإصدار.



وبالتالي يعرف طيف الامتصاص (Absorption Spectrum) للمادة:

هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تمتص عنده المادة الأشعة الساقطة عليها عند أطوال الموجات المختلفة ويختلف طيف الامتصاص حسب نوع المادة وتركيزها. $A= f(\lambda)$

طيف الاصدار (Emission Spectrum) للمادة:

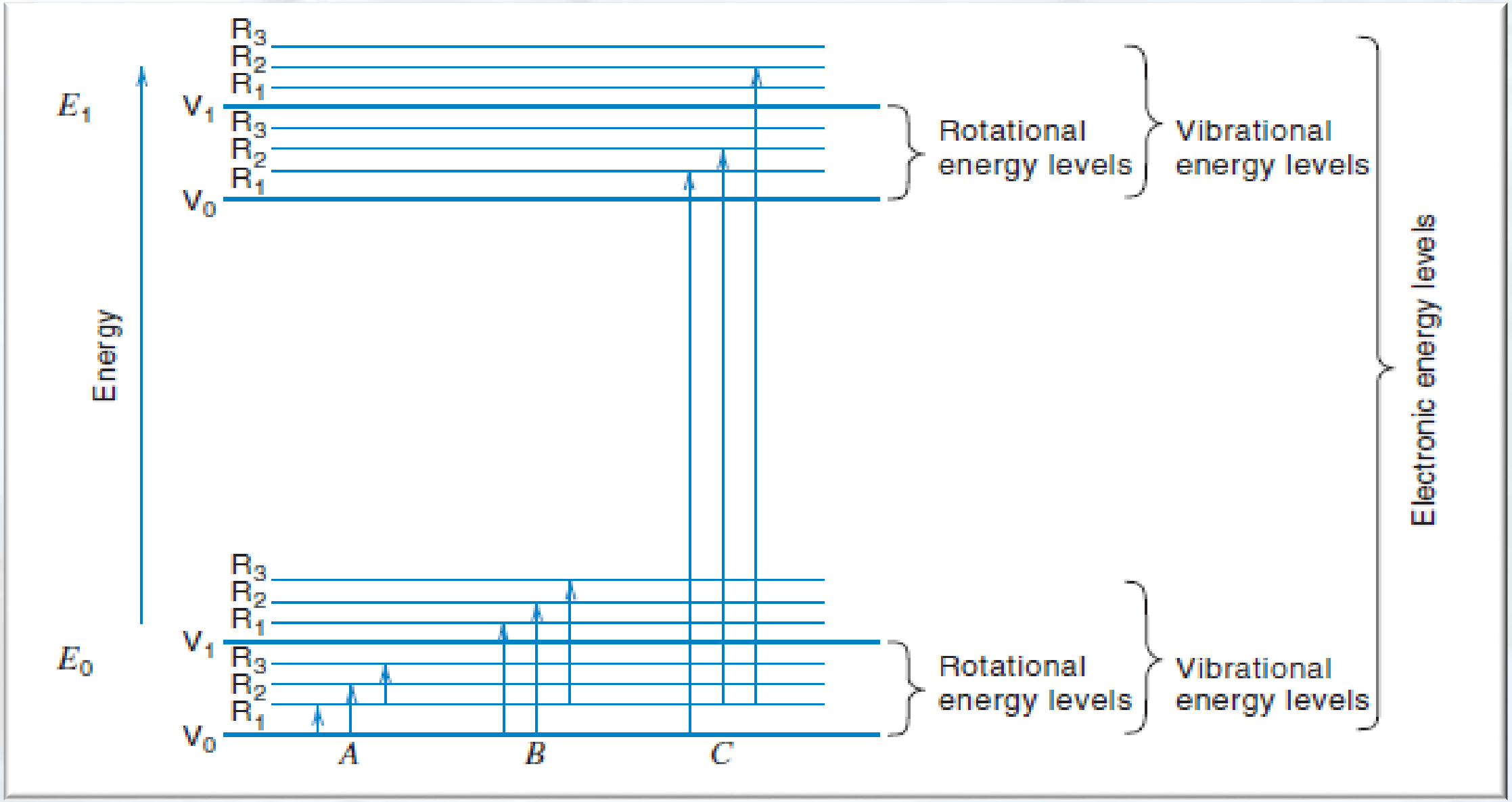
هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تصدر عنده أشعتها ويتعلق بطول الموجة ونوع المادة وتركيزها. $I= f(\lambda)$

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (مطيافية الامتصاص الجزيئي):

طريقة تحليلية طيفية كمية وكيفية تقوم على تسجيل طيف الامتصاص الجزيئي للمادة الفعالة طيفياً ضمن مجال (UV-VIS) وإيجاد العلاقة بين شدته وتركيز المادة الفعالة من خلال قانون بيير لامبرت.

ما هو طيف الامتصاص الجزيئي؟

هي طيوف ناتجة عن انتقالات الكترونية بين السويات الطاقية (نتيجة امتصاص المادة للأشعة أي إثارتها) والتي تكون مصحوبة بانتقالات اهتزازية ودورانية لذلك يكون الطيف الجزيئي على شكل عصابة امتصاص عريضة وكلما كان المركب الكيميائي معقداً كان الطيف أكثر تعقيد.


E_1
E_0
Energy
R_3
R_2
R_1
V_1
V_0
Rotational energy levels
Vibrational energy levels
Electronic energy levels
A
B
C

تصنف الإلكترونات في الجزيء إلى أربعة نماذج مختلفة:

1. إلكترونات الطبقات الداخلية التي لا تدخل في الارتباط. تملك هذه الإلكترونات طاقات تهييج عالية جداً ولا تساهم بالامتصاص في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية.
2. إلكترونات الرابطة الأحادية المشتركة (σ أو إلكترونات سيغما). تملك هذه الإلكترونات أيضاً طاقة تهييج عالية أكثر وبالتالي لا تساهم بامتصاص الشعاع المرئي وفوق البنفسجي (روابط أحادية التكافؤ في الكربوهيدرات المشبعة

.(-CH_2-CH_2-

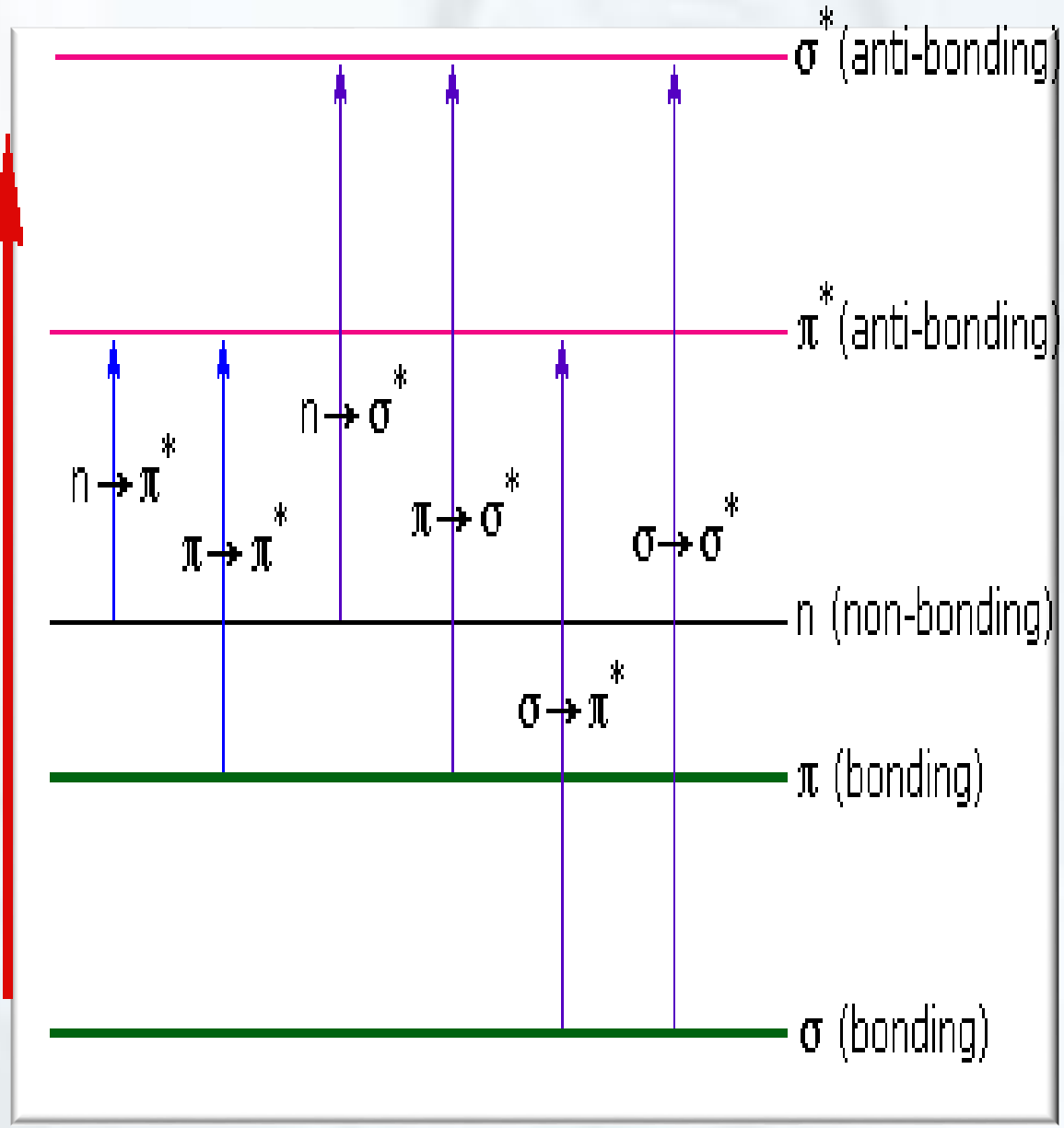
تصنف الإلكترونات في الجزيء إلى أربعة نماذج مختلفة:

3. إلكترونات الطبقة الخارجية المتزاوجة غير المرتبطة (إلكترونات n)، ومثال ذلك الإلكترونات في الآزوت N والأكسجين O، والكبريت S والهالوجينات. هذه الإلكترونات منجذبة بشكل اقل إحكاماً من إلكترونات-σ ويمكن تهييجها بالشعاع المرئي أو فوق البنفجسي.

4. إلكترونات في مدارات π، مثلاً في الروابط الثنائية والثلاثية. وهذه الإلكترونات تهيج بسهولة أكثر من غيرها وهي المسؤولة عن معظم الطيوف الإلكترونية في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية.

الطيوف الإلكترونية والبنية الجزيئية

إن الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية من الطيف هي نتيجة لامتصاص شعاع الطاقة من قبل أنواع خاصة من الروابط والزمر الوظيفية ضمن الجزيء.



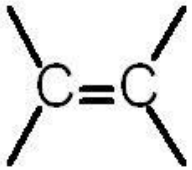
1. الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$: يحتاج لطاقة عالية جداً تقع في المجال UV البعيد أي $\lambda<200nm$. أي في المجال غير الفيد تحليلياً ولهذا المركبات الهيدروكربونية المشبعة والذي يحدث فيها هذا الانتقال لا تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي وبالتالي تستخدم كمذيبات مثل الالكانات المشبعة والحلقية.

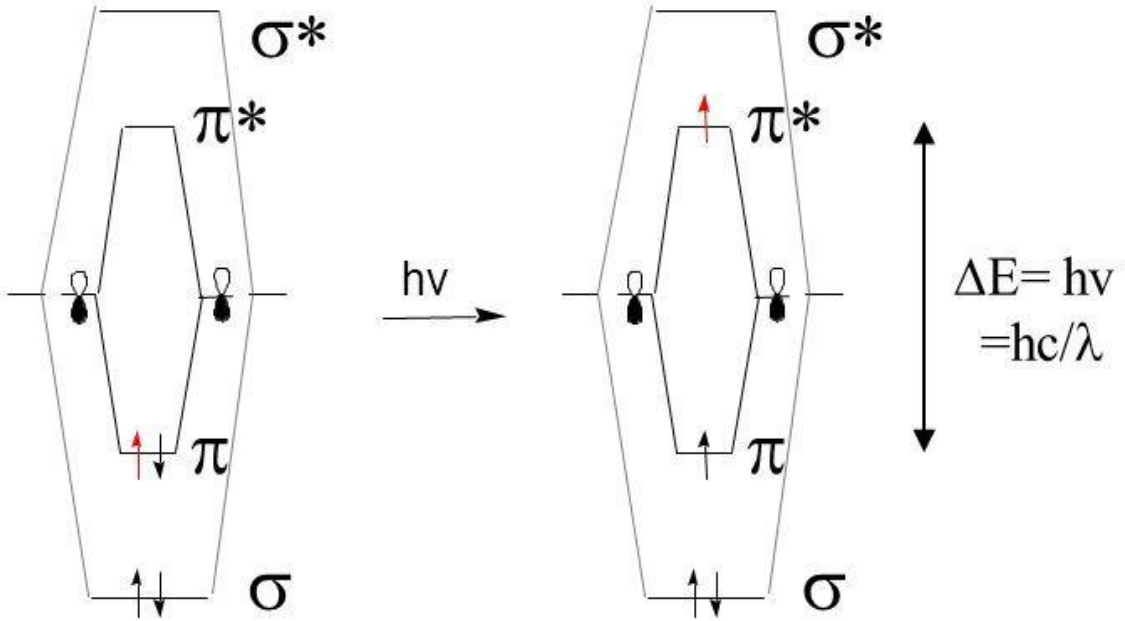
مثال: الميتان $\lambda=120nm$.

2. الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$: يحتاج إلى طاقة في مجال الأشعة البنفسجية البعيد وهو الانتقال الأكثر حدوثاً والذي يولد لنا طيوفاً جزيئية قابلة للاستخدام التحليلي. مثال: الايتلين

UV Spectroscopy: Organic Chromophores

Alkenes





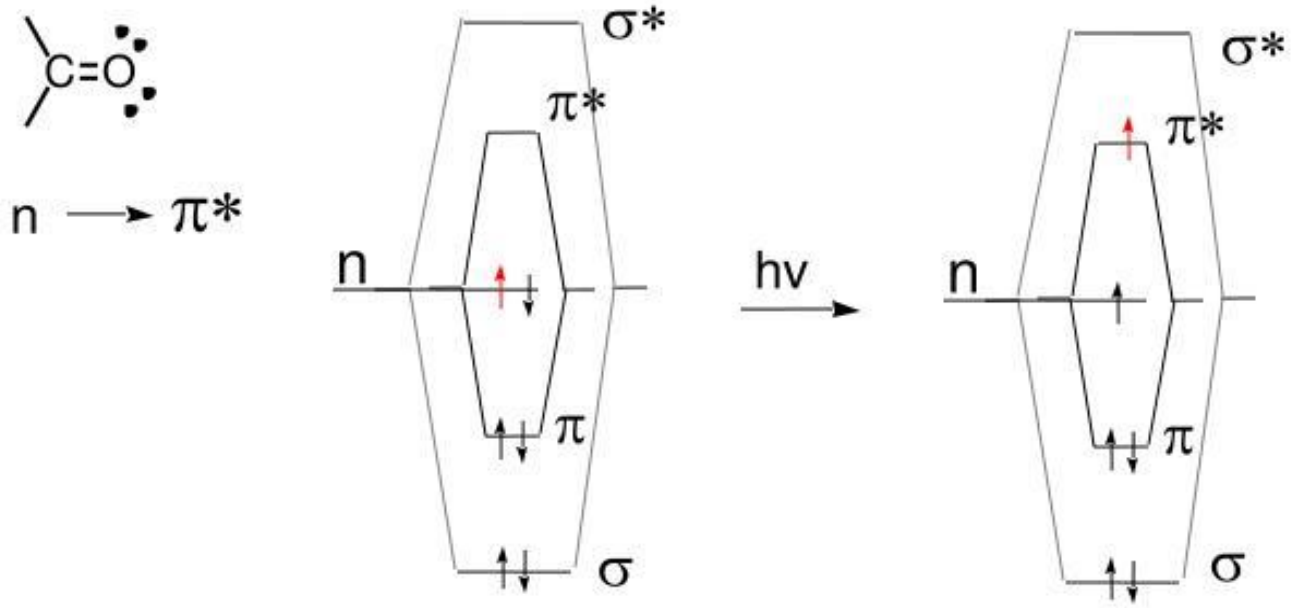
$\pi \longrightarrow \pi^*$

Example: ethylene absorbs at λ_{max} = 165 nm **ε= 10,000** (intense band)

3. الانتِقال $n \rightarrow \pi^*$: بالرغم من أنه لا يحتاج إلى طاقة عالية بسبب قربه إلا أنه انتقال غير مسموح بسبب وقوع المدارين n و π^* في مستويين متعامدين. يتم عند طول موجة $\lambda \leq 280nm$ أي في المجال فوق البفسجي القريب والمرئي وتمتاز بهذا الانتقال مركبات الحاوية على زمر الكربونيل، الكربوكسيل والنتريل.

مثال: الأسيتون

UV Spectroscopy: Organic Chromophores



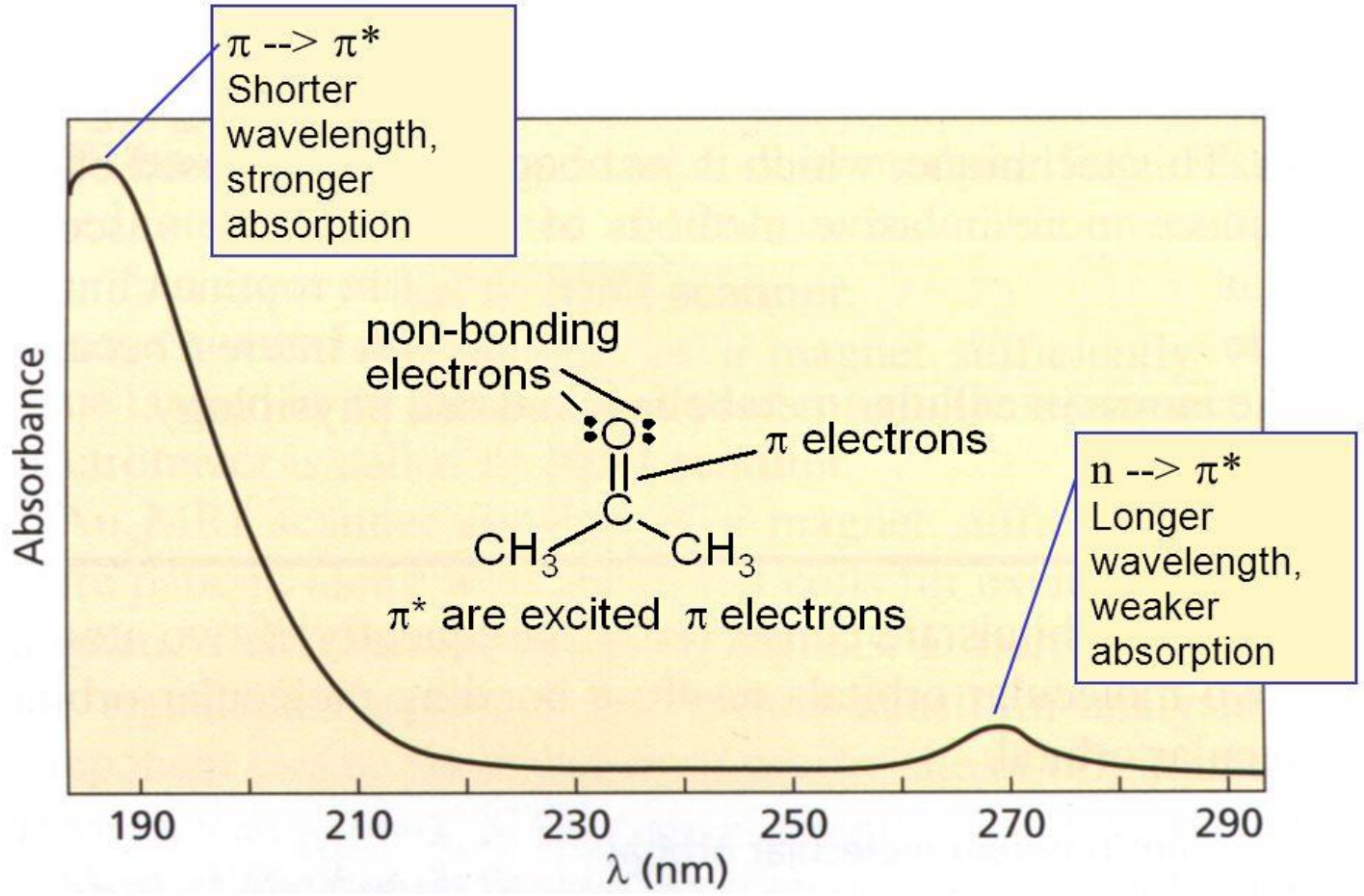
The n–π* transition is at even longer wavelengths (low energy transition) but is not as strong as π–π* transitions. It is said to be **"forbidden."**

Example:

Acetone: $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max} = 188$ nm ; **$\varepsilon = 1860$** **(intense band)**

$n–\pi^*$ $\lambda_{max} = 279$ nm ; **$\varepsilon = 15$**

UV/Vis of Acetone



4. الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$: يحتاج لطاقة عالية نسبياً لذلك يتم عند أطوال الموجية أقل من 200nm وهو مميز للمركبات الايترية والأغوال والأمينات وهالوجينات الألكيل لذلك تستخدم هذه المركبات كمذيبات في هذه المطيافية. مثال: كلور الميتان

حاملات اللون chromophore: يطلق على المجموعة الوظيفية المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء اسم كرموفور أي (هي التي تعطي اللون للمركب بسبب امتصاصها للأشعة المرئية أو ما فوق البنفسجية). وهي المجموعات الحاوية على الكترونات π و n.

عصابات الامتصاص الالكترونية من أجل كروموفورات نموذجية:

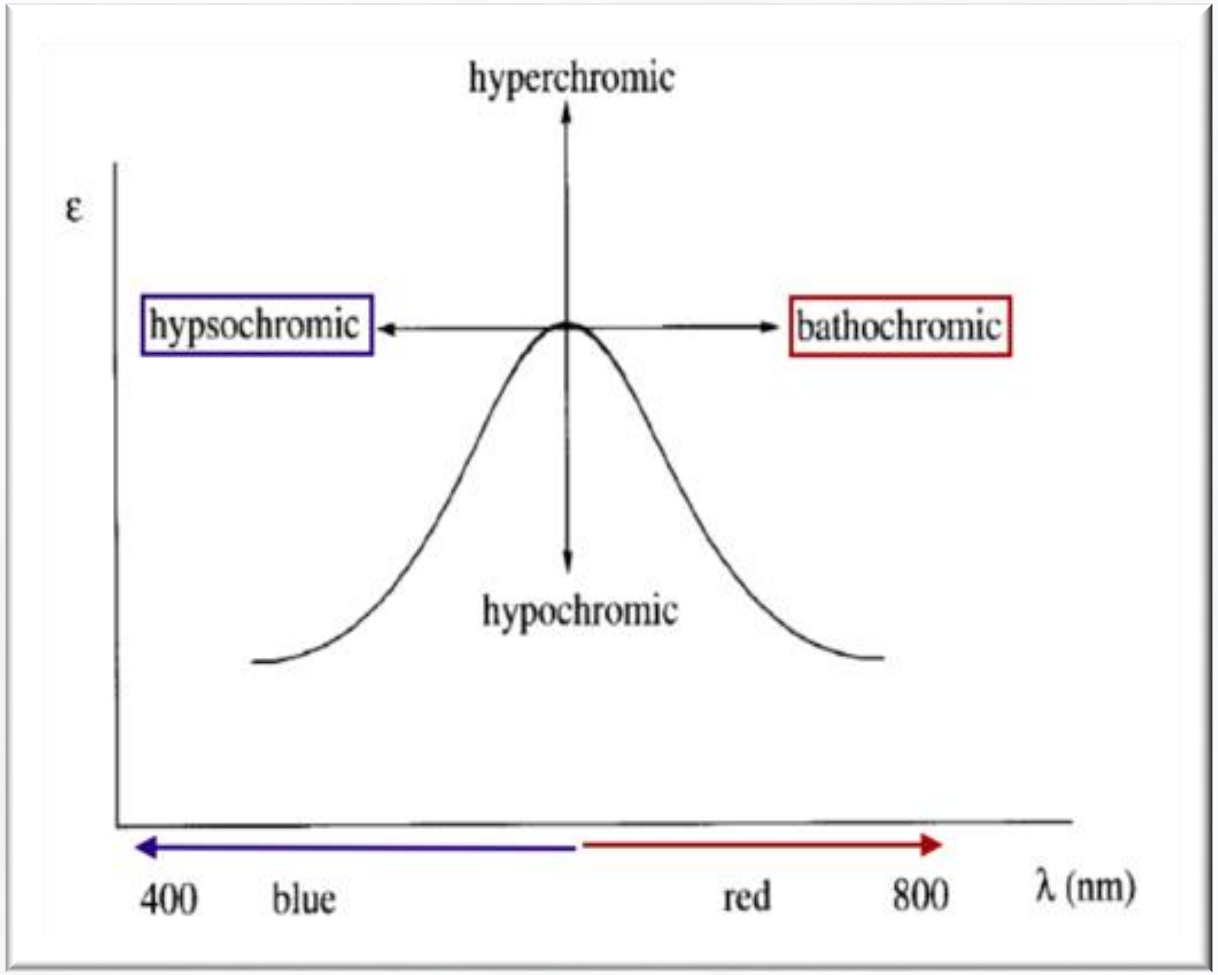
Chromophores: examples

Chromophore	Example	Excitation	λ_{max}, nm	ε	Solvent
C=C	Ethene	Π —> Π*	171	15,000	hexane
C≡C	1-Hexyne	Π —> Π*	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	n —> Π* Π —> Π*	290 180	15 10,000	hexane hexane
N=O	Nitromethane	n —> Π* Π —> Π*	275 200	17 5,000	ethanol ethanol
C-X; X=Br X=I	Methyl bromide Methyl Iodide	n —> σ* n —> σ*	205 255	200 360	hexane hexane

59

الأوكسوكروم (معززات اللون) auxochrome: يطلق اسم مجموعة أوكسوكرومية على مجموعة مشبعة تحتوي ذرة مغايرة ذات ثنائية الكترونية حرة (الكترونات n) مثل مجموعات الهيدروكسي والأمين والهالوجينات. وهي لا تمتص الأشعة في المجال المرئي وما فوق البنفسجي إذا وجدت بمفردها في الجزيء لكنها تزيد من امتصاص حاملات اللون أو تغير من طول موجة الامتصاص.

يؤدي ارتباط مجموعة أوكسوكرومية بكروموفور إلى إزاحة امتصاصات الكروموفور حسب لفعلين التاليين:



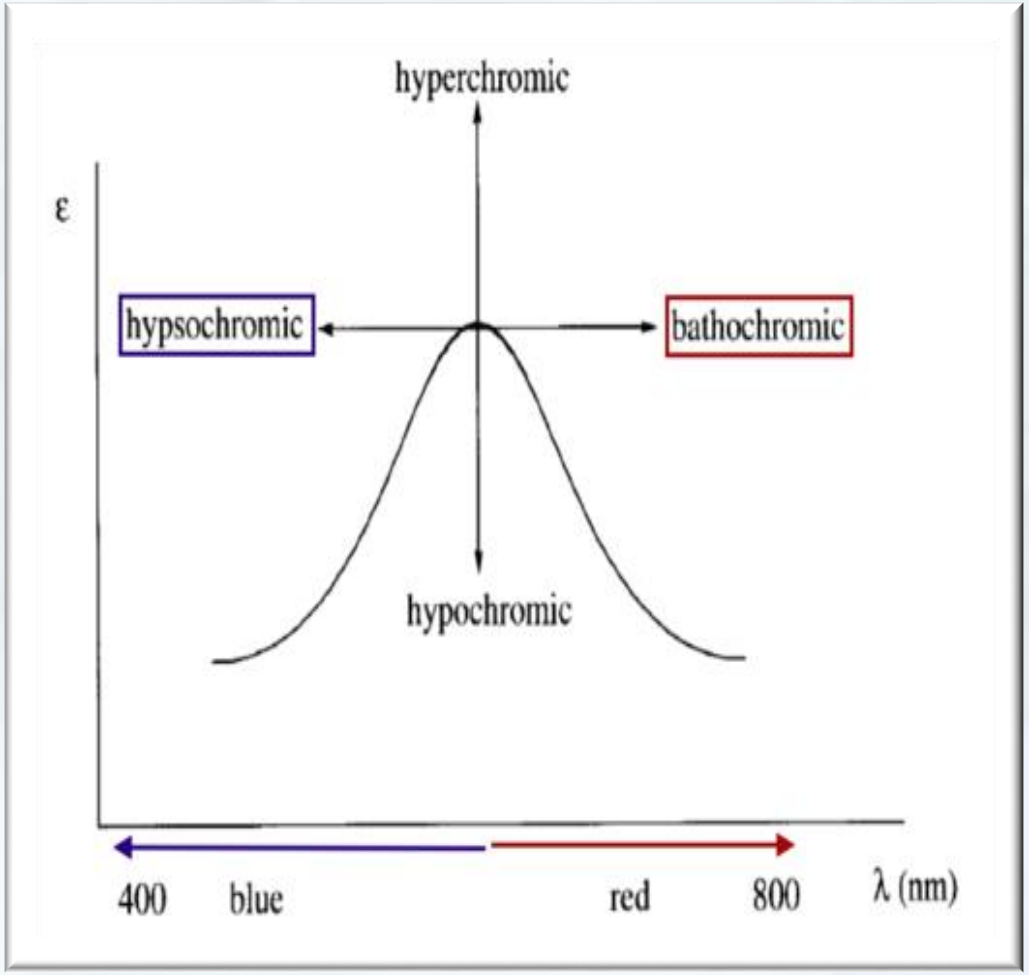
الفعل الباثو كرومي

bathochromic shift هو الفعل الذي يؤدي إلى انزياح العصابة المميزة لحامل اللون نحو الأطوال الموجية الأطول (نحو الأحمر) ويرافقه زيادة في شدة الامتصاص.

يؤدي ارتباط مجموعة أوكسوكرومية بكروموفور إلى إزاحة امتصاصات الكروموفور حسب لفعلين التاليين:

الفعل الهيبثو كرومي
hypsochromic shift

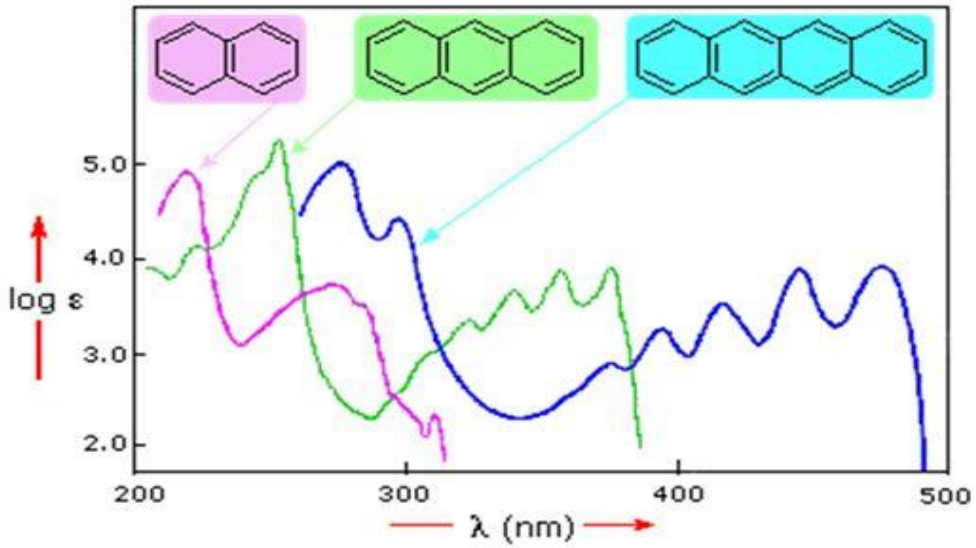
هو الفعل الذي يؤدي إلى انزياح العصابة المميزة لحامل اللون نحو الأطوال الموجية الأقصر (نحو الأزرق) ويرافقه زيادة في شدة الامتصاص.



Changes in Absorption spectrum

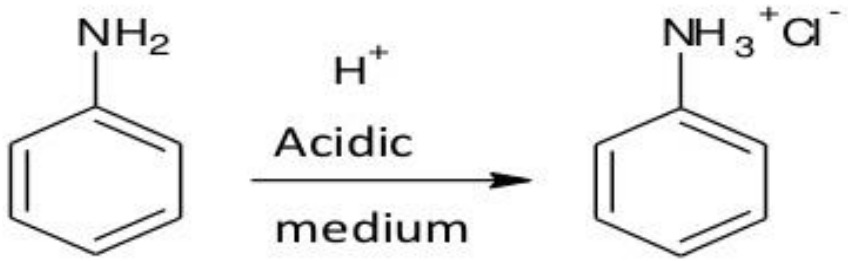
Example 1): effect of conjugation on absorption spectrum

Increase in conjugation, increase absorbance of light to higher λ, bathochromic shift with hyperchromic effect



2 • Hypsochromic Shift (Blue Shift)

- Aniline shows blue shift in acidic medium, it loses conjugation.



Aniline

λ_{max} = 280 nm

λ_{max} = 265 nm