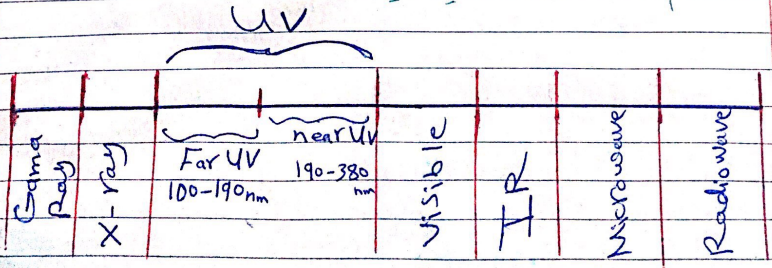
المحاضرة الاولى :- تطبيقات الاطياف د. فاضل

علم الاطياف (الطيفية) هو علم يتضمن دراسة لتأثيرات التبادلة للمركبات الذرات أو الجزيئات (يعني تفاعل الضوء عادة) وعلى اعتبار الضوء أو الاشعاع الكهرومغناطيسي موجياً أو جسيمياً. كان لتفسير بعض خواص الفيزيائية للضوء بالرجوع الى خصائص الموجية للضوء بينما تفسر الخواص الاخرى بدلالة الطبيعة الجسيمية للضوء أي ان للضوء طبيعة مزدوجة. ويعتبر هذا العلم طريقة مهمة لتشخيص الجواد ودراسة التراكيب الجزيئية والذرية.

* انواع الاشعاعات وتأثيراتها

Gamma ray	تؤثر على التحولات النووية
X-ray	الكترونات داخلية تكسير الاواصر
UV - visible	انتقالات الكترونات التكافؤ
IR	انتقالات اهتزازية ودورانية
Micro wave	انتقالات دورانية
Radio wave	طيف الاشعاع . NMR (طيف رنين نووي المغناطيسي)

* مناطق اشعة الكهرومغناطيسية



مدى المنطقة المرئية (Visible) 380 - 780 nm

مدى المنطقة فوق البنفسجية UV 190 - 380 nm

مدى UV - visible 190 - 780 nm

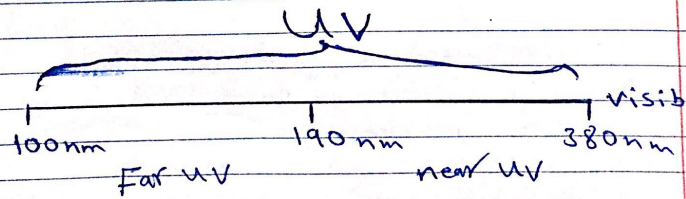
* حيث تقع اشعة UV ما بين المنطقة المرئية والمنطقة الاشعة السينية

X-ray | UV | visible

تقسم المنطقة فوق البنفسجية UV الى :-

① المنطقة فوق البنفسجية القريبة اي قريبة من المنطقة المرئية والطول الموجي لها يكون محصور ما بين (190 - 380 nm.) / near UV

② المنطقة فوق البنفسجية البعيدة اي بعيدة من المنطقة المرئية والطول الموجي لها يكون محصور ما بين (100 - 190 nm) / Far UV

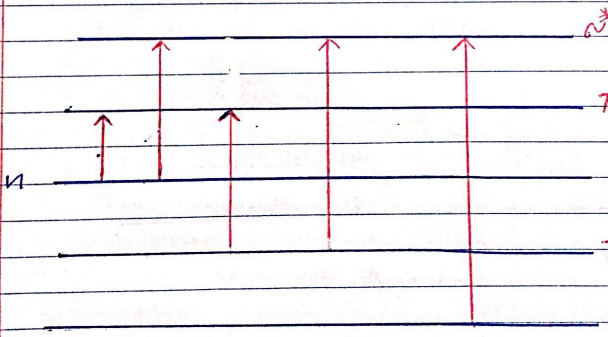


ملاحظة

① عند دراسة اشعة UV وخاصة (Far UV) يجب استخدام أجهزة مفرغة من الهواء وذلك لان جزيئات بخار الماء H_2O ، N_2 ، O_2 تمتص اشعة UV وتؤدي اي مدى تداخلات في الطيف أي تحدث انتقالات الكترونية غير مرغوب فيها الخاصة بـ (N_2 ، CO_2) (H_2O ، O_2) . اي تتداخل هذه الاطيات غير المرغوب بها مع طيف امتصاص المادة المراد قياسها .

② الطاقة اللازمة لحدوث امتصاص لإشعاع في منطقة UV تكون اعلى قيمتها تكون بحدود (100 Kcal/mole) مقارنة بالطاقة اللازمة لامتصاص الاشعاع في منطقة تحت الحمراء (5 Kcal/mole) ولذا فان هذه الطاقة تحدث تغيرات الكترونية اضافة الى التغيرات الاهتزازية والدورانية .

③ ان اشعة X لها طاقة عالية وتكون كافية لكسر الاواصر في المركب بينما (Radio wave) تكون لها طاقة واطئة جداً وتكون كافية فقط لاحداث انتقالات الكترونية أو دورية اي تعطي طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR)



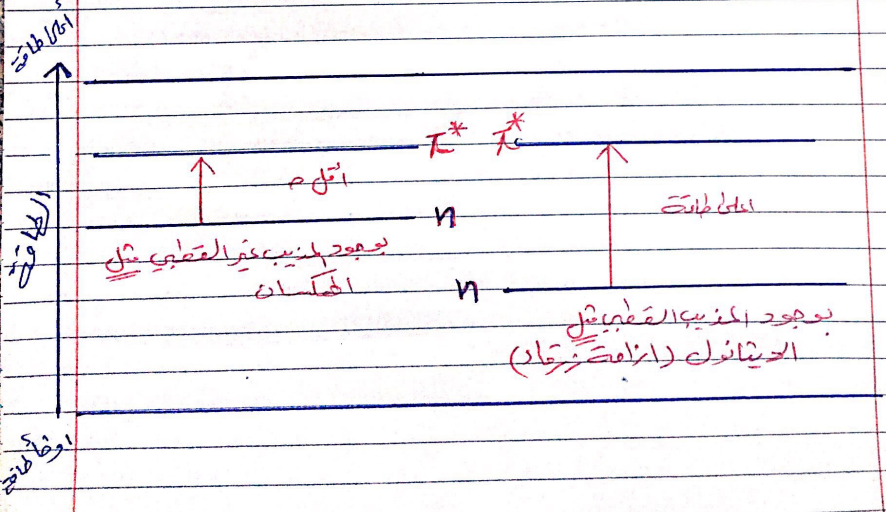
انتقال $\sigma^* \leftarrow \sigma$ اعلى طاقة
انتقال $\pi^* \leftarrow n$ اقل طاقة

الانتقالات $n \rightarrow \pi^*$ تحدث في المركبات التي تحتوي آزاوج مزدوجة أو الكترونات غير تآصرية وتكون ذات طاقة واطئة وطول موجي عالي مثل مركبات الكاربونيل .

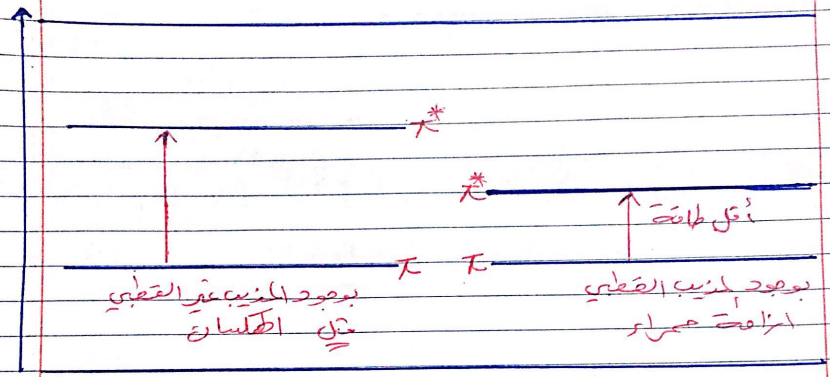
الانتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ تحدث في المركبات المشبعة وتكون ذات طاقة عالية جداً وطول موجي قصير لذا لا تمتص في منطقة UV واغا تمتص في منطقة X-ray (طاقة عالية جداً وطول موجي قصير جداً) مثل مركبات الهيدروكاربونات المشبعة .

تأثير تغير المذيب على الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
Effect change Solvent on $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$

انتقال $n \rightarrow \pi^*$ تحدث ازاحة زرقاء عند تغير المذيب من الهكسان (لاقطبي) الى الايثانول (قطبي) اي زيادة قطبية المذيب حيث يؤدي ذلك الى خفض طاقة الاوربتال n اكثر من π^* كونه اعلى قطبية فتزداد الطاقة وقل الطول الموجي .



انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ تحدث ازاحة حمراء عند تغيير المذيب من هكسان (لاقطبي) الى الايثانول (قطبي) اي زيادة قطبية المذيب حيث يؤدي ذلك الى خفض طاقة الاوربتال π^* اكثر من π كونه اعلى قطبية فتقل الطاقة ويزداد الطول الموجي .



مثال / حصول ازاحة زرقاء عند تغيير المذيب من هكسان الى ايثانول للاسيتون .

$\lambda = 279\,nm$ (Hexan) $\lambda = 265\,nm$ (Ethanol)

بسبب ذلك تظهر الآصرة الهيدروجينية بين الايثانول والكاربونيل فتؤدي الى خفض طاقة اوربتال n اكثر من π^* فتزداد الطاقة ويقل الطول الموجي

المحاضرة الثانية :-

حاملات اللون Chromophore

تمتص المجاميع الفعالة التي تمتص اشعاع UV ، visible عندما تتأثر مع مجموعة مشبعة غير ممتصة للاشعاع ولا تحمل الكترونات تكافؤية. بحاملات اللون. تشمل مجاميع (NO_2 ، N=N ، C=O ، C=S) وتتحمل تلك المجاميع مع مجاميع لا تمتص الاشعاع مثل تركيبات الشبعة C-C .

معاونات اللون Auxochrom

هي المجاميع الفعالة التي تحتوي على الكترونات غير تآصرية وتبدي امتصاص شديد بمنطقة (UV - visible) عندما ترتبط مع حاملات اللون فتؤدي الى زيادة الطول الموجي واشدة وتشمل (Cl ، SH ، NH ، OH ، ---)

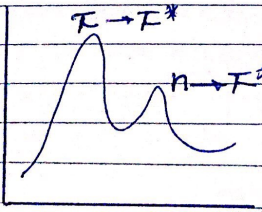
مثال البنزين له قمة امتصاص 254 nm
بينما النفثول له قمة امتصاص 270 nm

* مميزات الانتقال $n \rightarrow \pi^*$

١- تظهر في المركبات الحاوية على ازواج مزدوجة والكترونات غير تآصرية
٢- تكون ذات طاقة واطئة وطول موجي عالي .
٣- تكون أقل شدة لانها انتقالات غير مسموحة (ليس بنفس نوع التماثل)
٤- تحدث ازاحة زرقاء عند تغير المذيب من هكسان الى الايثانول .

* مميزات انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$

١- تظهر في المركبات الحاوية على ازواج مزدوجة فقط .
٢- تكون ذات طاقة عالية وطول موجي قصير
٣- تكون اعلى شدة لانها انتقالات مسموحة (انتقال بنفس نوع التماثل)
٤- تحدث ازاحة حمراء عند تغيير المذيب من هكسان الى الايثانول .



Types of shift أنواع الإزاحة

① Red Shift الإزاحة الحمراء
وتعني إزاحة حزمة الامتصاص من الموقع القياسي بأتجاه الطول الموجي الأعلى بسبب التعويض وتأثير المذيب وتسمى ايضاً Bathochromic shift

② Blue Shift الإزاحة الزرقاء
وتعني إزاحة حزمة الامتصاص بأتجاه الطول الموجي الأقل وتسمى ايضاً Hypsochromic shift

③ Hyperchromic shift
تعني زيادة في شدة الامتصاص

④ Hypochromic shift
تعني نقصان في شدة الامتصاص

* العوامل المؤثرة على موقع حزم الامتصاص في طيف UV

① التعاقب Conjugation
اي وجود اواصر مزدوجة متبادلة حيث تؤدي الى احداث ازاحة حمراء بسبب تقارب مستويات الطاقة مما يؤدي الى نقصان الطاقة وزيادة الطول الموجي.

$CH_2=CH_2$ (175 nm)

$CH_2=CH-CH=CH_2$ (217 nm)
1,3-butadiene

$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ (285 nm)
1,3,5-Hexatriene

⑤ العامل الفراغي (إعاقة الفراغية) Steric effect :

Cis

١- اكثر اعاقة فراغية
٢- طاقة اعلى
٣- طول موجي قليل 283 nm
٤- ليس بمستوي واحد
٥- شدة الإمتصاص أقل
٦- ازاحة زرقاء

Trans

١- أقل اعاقة فراغية
٢- طاقة أقل
٣- طول موجي كبير 295 nm
٤- بمستوي واحد
٥- شدة الإمتصاص اعلى
٦- ازاحة حمراء

* العامل المؤثرة على الانتقالات $\pi \to \pi^*$ ، $n \to \pi^*$.

* انتقال $n \to \pi^*$

① قطبية المذيب / تعمل ازاحة زرقاء بزيادة القطبية وازاحة حمراء بنقصان أو تقليل القطبية .

② نوع المجاميع /

ⓐ المجاميع الساحبة تقلل قطبية المذيب وتعمل ازاحة حمراء

ⓑ المجاميع المدفعة تزيد قطبية المذيب وتعمل ازاحة زرقاء .

* انتقال $\pi \to \pi^*$

① قطبية المذيب / تعمل ازاحة حمراء بزيادة القطبية وازاحة زرقاء بنقصان أو تقليل القطبية .

② التعاقب / زيادة التعاقب تعمل ازاحة حمراء .

③ الاعاقة /

ⓐ Cis تعمل ازاحة زرقاء

ⓑ Trans تعمل ازاحة حمراء

مواصفات المذيب الجيد

① ان لا يمتص اشعة UV في نفس مكان امتصاص المادة المراد قياسها ويفضل المذيب ان لا يحتوي على آواصر مزدوجة مقارنة.

② يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكوّن اواصر هيدروجينية مع المادة المذابة (المادة المراد قياسها) لكي يكون الطيف اكثر وضوحاً.