

التشخيص العضوي الطيفي

م.م. عبدالله زيد الحياتي



2021-2020

المحاضرة الاولى

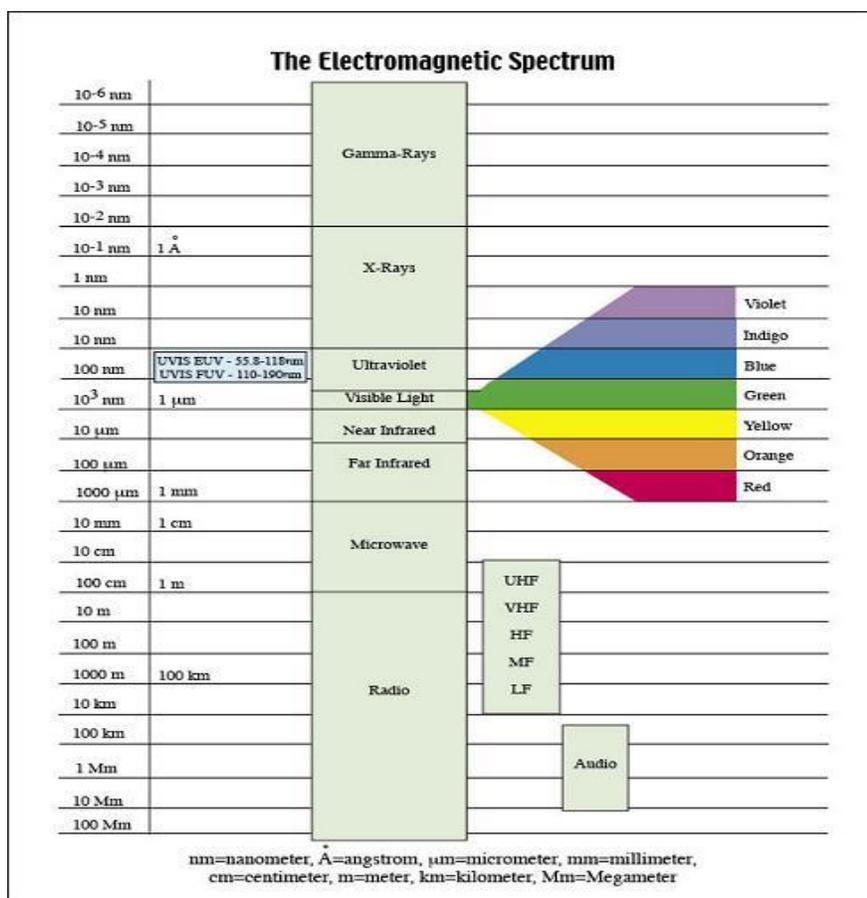
مدخل لأطياف المركبات العضوية

ماذا نعني بدراسة الطيف؟

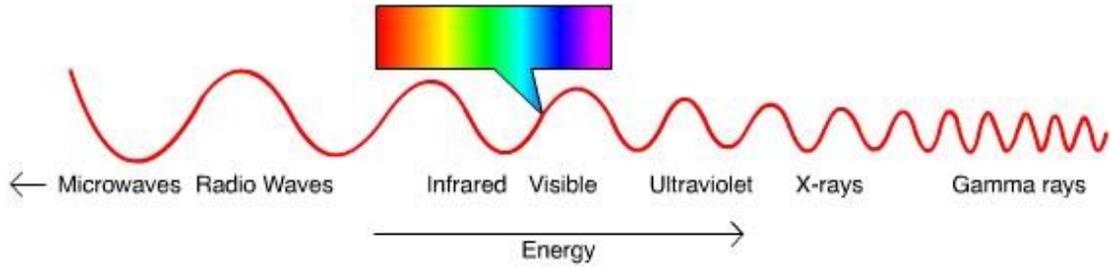
دراسته تعني دراسة التداخلات بين الطاقة الأشعاعية والمادة والتغيرات التي سوف تحدث للجزئ عند تعرضه للأشعة

ماهو الطيف؟ الطيف هو مدى كل الإشعاع الكهرومغناطيسي المحتمل ولذلك يسمى في كثير من المراجع والمصادر " بالطيف الكهرومغناطيسي " أو " طيف الأشعاع الكهرومغناطيسي " إذاً فإن الطيف هو عبارة عن التمثيل العام للأمواج الكهرومغناطيسية.

××الطيف الكهرومغناطيسي××
Electromagnetic Spectrum



رسم (1)



بحسب نظريات الكم فإن الأشعة الكهرومغناطيسية تنتقل في جسيمات مثل حزم من الطاقة اسموها بـ (الفوتونات) أما حسب النظرية الموجية فتُعرف الأشعة الكهرومغناطيسية بأنها الطاقة الإشعاعية التي تنتقل في الفراغ على هيئة موجات.

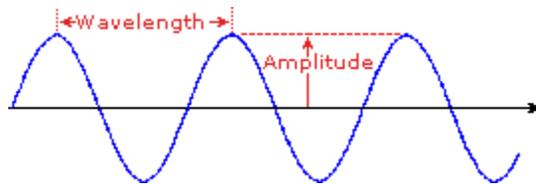
ولدراسة الطيف بالنسبة للمركبات العضوية سنعتبر أن الطيف (الضوء) هو فوتونات تيسير في الفضاء على هيئة موجات.

ويتكون الطيف الكهرومغناطيسي انظر الرسم 1:

- 1-الأشعة الكونية Cosmic rays
- 2-أشعة جاما Camma_ray
- 3-أشعة أكس (السينية) X_ray
- 4-الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet ray
- 5-الأشعة المرئية Visible rays
- 6-الأشعة تحت الحمراء Infrared rays
- 7-أشعة الميكروويف Microwaves
- 8-أشعة الراديو Radio

وقبل أن ندرس تأثير كل منها على جزيئاتنا لابد من التعرف أولاً على خصائصها العامة وأوصافها حتى يتسنى لنا التحدث بمنهجية عن التأثيرات الفيزيائية نتيجة تعرض المادة للطيف وسنبداً بمجموعة تعريفات بسيطة:

- طول الموجة: (Wavelength λ) هو أصغر جزء متكرر مكون للموجات وطوله يساوي المسافة بين قمتين متتابعتين أو قاعين متتابعين وله وحدات الطول وهي عديدة منها:
الأنجستروم ، المليميكرون (النانومتر)، الميكرون ، المليمتر ، السنتيمتر (انظر الرسم (2))



الرسم (2)

التردد: Frequency هو عبارة عن عدد الدورات الكاملة التي يصنعها الفوتون أثناء سيره في الثانية الواحدة ووحدات التردد هي (دورة/ثانية) ويقال لها الهيرتز Hz نسبة للعالم الألماني Heinrich Rudolf Hertz.

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

حيث c تساوي سرعة الضوء. ويمكن حساب سرعة الموجة وهي طول الموجة \times ترددها.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

والطاقة المصاحبة لشعاع الضوء يمكن حسابها من العلاقة:

حيث h هو ثابت بلانك.

ومن ملاحظتنا على هذه الخصائص الفيزيائية أن الطاقة الضوئية تتناسب طرئاً مع التردد وعكسياً مع طول الموجة أي أن الأشعة التي لها أطوال موجات قصيرة لها طاقة عالية والعكس صحيح.

إن المركبات العضوية تستطيع امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية لمختلف الأطوال الموجية والعلاقة بين أطوال الموجات والطاقة عكسية ولذلك بالرجوع للرسم (1) نلاحظ أن: فوتون الأشعة فوق البنفسجية سيكون له طاقة أعلى من فوتون الأشعة المرئية وذلك ببساطة هو أن طول موجة فوتون الأشعة فوق البنفسجية أقصر من فوتون الأشعة المرئية.

امتصاص الضوء:

عند مرور حزمة من الشعاع الكهرومغناطيسي من خلال مادة مركب فإن هذا الشعاع قد يمتص أو يبعث وذلك اعتماداً على:

1/ تردد الشعاع.

2/ البنية التركيبية لجزيئات المادة.

ونتيجة لامتصاص الضوء فإن جزيئات المادة سوف تكتسب مقدراً من الطاقة وهذه مانسبها بـ (الطاقة الداخلية) وهي الطاقة التي تكتسبها جزيئات مادة معينة عن تعرضها للأشعاع وهي عبارة عن مجموع الطاقة الألكترونية والأهتزازية والدورانية.

الطاقة الداخلية E = الألكترونية E + الدورانية E + الأهتزازية

أقسام الأطياف حسب الأشعة المستخدمة

1-أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (أطياف الأمتصاص الألكترونية).

2-أطياف الأشعة تحت الحمراء.

3-أطياف الرنين النووي المغناطيسي.

4-أطياف الكتلة.

ولابد لنا الآن من التعرف على القياسات المحسوبة لكل طيف:

1- تقاس الأشعة الكونية والأشعة السينية بوحدات الأنجستروم.

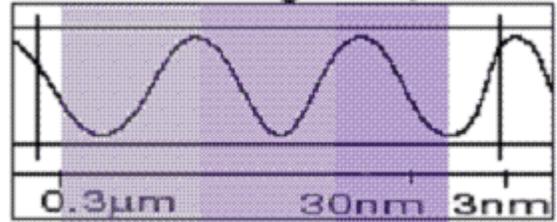
2- تقاس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بالمليميكرون أو النانومتر.

3- تقاس الأشعة تحت الحمراء غالباً بوحدات العدد الموجي (مقلوب طول الموجة) .

انواع الأطياف وتأثيره على المركبات العضوية

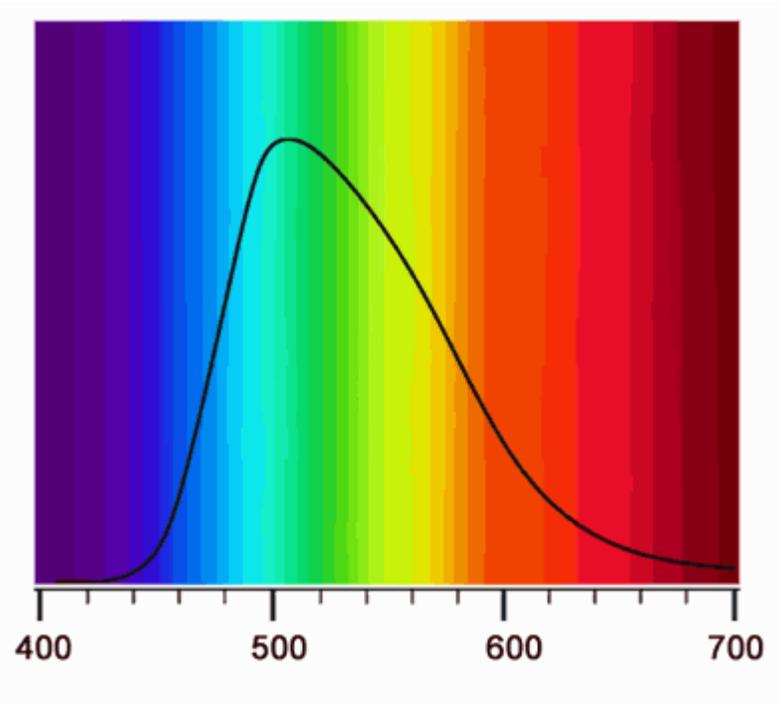
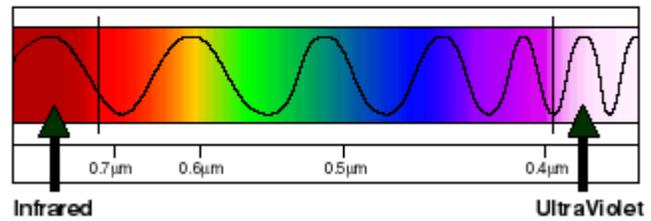
أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

Ultra Violet Region
of the Electromagnetic Spectrum



Near UV Far UV Extreme UV

Visible Light Region
of the Electromagnetic Spectrum



في الواقع إن استخدام أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية محدودة وذلك لأن كمية المعلومات الناتجة عنها لاتفيد الدارس كثيراً في تفسير الطيف وقد يتبادر للبعض بالسؤال حول ماهية أهميتها ! حيث إن دمج المعلومات الناتجة عنها مع معلومات امتصاصات الأطياف الأخرى ستعطي وبوضوح منظوراً جميلاً للدارس ليفهم ويستكشف في مركباته العضوية.

تتراوح موجات هذه الأشعة من (800-10) نانومتر بشكل عام حيث تحتل الأشعة فوق البنفسجية المهمة طول موجة حوالي (400-200) نانومتر بينما يقع مجال الأشعة المرئية ما بين طول موجة تقدر من (800-400) نانومتر وأما بالنسبة للمنطقة الواقعة بين (200-10) نانومتر فتسمى بمنطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة وهي منطقة غير مهمة في دراسة تركيب الجزيئات العضوية.

وكما ذكرنا سابقاً فإن طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أقصر من أطوال الموجات تحت الحمراء وبالتالي سوف تحتاج لطاقة أعلى لأثارها تتطلب حوالي 40-300 كيلو كالوري ليحدث الانتقال من حالة السكون إلى حالة الأثارة أي ترقية الألكترونات من مدارات أقل في الطاقة (الساكنة) إلى مدارات أعلى في الطاقة (مثارّة). إذاً فإن طول موجة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تعتمد على الطاقة اللازمة لأثارة الكترولونات.

التأثير على المركبات العضوية

عندما نسلط الأشعة فوق بنفسجية أو المرئية على الجزيئات العضوية ستحدث لدينا تغيرات في الطاقة الكامنة فيها تنتقل الجزيئات من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة نتيجة لترقية الألكترونات بسبب اكتسابها طاقة عالية من الضوء سبب حدوث اضطراب للألكترونات بتردد معين نتيجة لأمتصاص الطاقة من قبل جزيئات المادة العضوية.
" أن كمية الطاقة الممتصة تتناسب عكسياً مع طول موجة الشعاع."

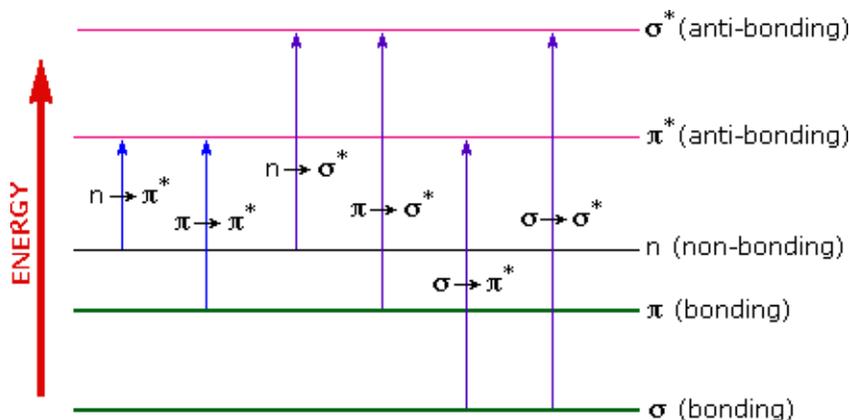
أنواع الأنتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الأنتقالات الألكترونية) وسنقول أنها تشمل ترقية الألكترونات من أحد المدارات الساكنة

$$(\sigma, \pi, n)$$

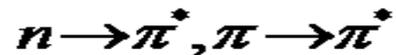
إلى أحد المدارات المثارة..

$$(\sigma^*, \pi^*)$$



الرسم..(3)

نلاحظ من الرسم أن هناك 6 احتمالات للانتقالات الألكترونية. ولكن المهم منها هما 2 فقط لأن الأثرات الألكترونية التي تهمنها هي التي لا تؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



أما الأثرات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من 200 نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

إن أهم الانتقالات الألكترونية بين هذه المستويات هي :-

↑ Increasing energy ↓	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	In alkanes
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
	$\pi \rightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
	$n \rightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
	$n \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

إن اختيار المذيب في طيف الأشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب أن لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له أواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ومن أمثلة المذيبات كما في الجدول التالي

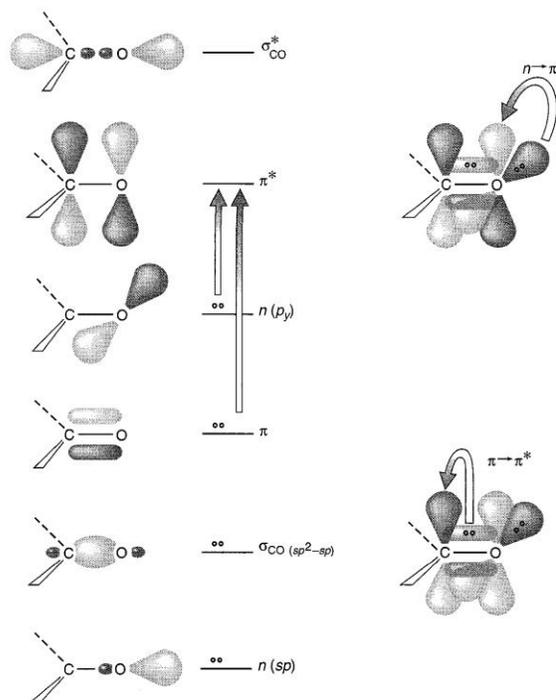
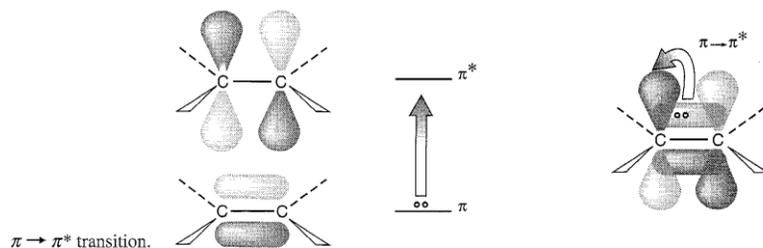
Acetonitrile	190nm	n-Hexane	201nm
Chloroform	240	Methanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4Dioxane	215	Water	190
95% Ethanol	205	Trimethyl phosphate	210

كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي إلى ظهور طيف غير واضح أو غير دقيق والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من $n-\pi^*$ في الأستون

Solvent shifts on the $n \rightarrow \pi^*$ Transition of Acetone

Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

المركبات الغير مشبعة فإن الانتقالات الألكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاص يتغير بالمجاميع المتصلة فالالكين يمتص بحدود 175nm و الألكاين في 170nm ومركبات الكاربونيل في 188nm كما في الأشكال التالية :-



ان المجاميع المعوضة تعطي اربعة انواع من التأثير في تغيير موقع الامتصاص وشدة وكما يلي :-

- 1- Bathochromic shift (red shift) – a shift to lower energy or lower wavelength.
- 2- Hypsochromic shift (blue shift) – a shift to high energy or shorter wavelength.
- 3- Hyperchromic effect – an increase in intensity.
- 4- Hypochromic effect – a decrease in intensity.

وعند هذه النقطة هناك تعريف بعض المصطلحات المستعملة في مناقشة الاطياف الالكترونية .

حامل اللون (CHROMOPHORE) مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص الالكتروني (مثل $C=C$, $C=O$, NO_2).

مجموعة مطورة للون (AUXOCHROME) مجموعة مشبعة لها الكترونات غير تاصرية , اذا ارتبطت بمجموعة حاملة للون غيرت الطول الموجي وشدة الامتصاص (مثل NH_2 , OH , Cl) (هو أي مجموعة مشبعة لا تمتص في مجال الأشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكرموفور تتغير طول الموجة التي يحدث عندها الأمتصاص كما تتغير شدة الأمتصاص مثل $(OH, -Cl)$)

إزاحة نحو الأحمر (BATHOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو الطول الموجي اطول نتيجة التعويض او تأثير المذيب .

إزاحة نحو الأزرق (HYPSOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو طول موجي أقصر نتيجة التعويض أو تأثير المذيب.

HYPERCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص.

HYPOCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه نقصان شدة الامتصاص .

الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبعض الكروموفورات :-

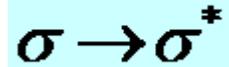
Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ϵ	Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ϵ
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R-C≡C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

الامتصاصات المميزة للمركبات العضوية

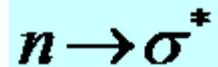
CHARACTERISTIC ABSORPTION OF ORGANIC COMPOUND

أولاً : المركبات العضوية المشبعة

هي المركبات التي تحتوي على روابط من النوع سيجما مثل الميثان والإيثان والبروبان. وفي هذه المركبات لا يحدث إلا نوع واحد من الانتقالات وهو..



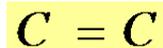
ولما كان هذا الانتقال يتطلب مقدراً كبيراً من الطاقة فإن هذا النوع من المركبات يقع امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة أي عند أطوال موجات أقل من 200 نانومتر أما إذا احتوت هذه المركبات المشبعة على ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين أو النيتروجين والتي لها إلكترونات حرة مثل الأثيرات أو الكحولات فإن ذلك يؤدي لحدوث انتقال من نوع



والتي أيضاً تحتاج لطاقة عالية تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة ونظراً لعدم قدرة أجهزة هذا الطيف على قياس هذه المنطقة سأقول وبكل أسف أنه وبالنسبة لهذه المركبات المشبعة فإن أطيف الأشعة المرئية والفوق بنفسجية ليست مميزة للكشف عن وجودها.

ولأنها لا تقراً من قبل الجهاز استخدمت هذا المواد كيميائيات عضوية للمواد الأخرى حيث تقوم بإذابتها ولكنها لا تتداخل معها في الطيف ويمكننا اعتبارها ميزة لها.

[ثانياً : المركبات العضوية الغير مشبعة (الألكينات)



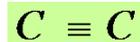
- هي المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة أو ثنائية أو عديدة وهذه المركبات تتميز بقدرتها على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مثل الأثيلينات) الألكينات) ويزداد امتصاص وطول موجة هذه المركبات عند:
- 1- وجود مجاميع استبدال على ذرتي كربون الرابطة المضاعفة.
 - 2- وجود مجاميع قاعدية مثل مجموعة الهيدروكسيل والأمين على الرابطة المضاعفة حيث أن مقدار الأزاحة هنا سيزداد ناحية أطوال موجات أعلى نتيجة لاحتلال الطنين.
 - 3- وجود روابط زوجية خارج الحلقة في الألكينات الحلقية حيث تسبب توتراً في المركب ما يؤدي إلى ازاحة الأمتصاص نحو أطوال موجات أعلى وذلك نتيجة لنقص الطاقة اللازمة لأحداث الانتقال الإلكتروني فبعد استقرار المركب ستسهل اثارته.
 - 4- تعدد الروابط المزدوجة المتبادلة متناوبة وسنجد بالتجارب أنه كلما زاد عدد الروابط المتبادلة كلما انزاحت حزم الأمتصاص عند أطوال موجات أعلى مع زيادة في شدة الأمتصاص والسبب في ذلك يعود باعتقادي إلى مدارات باي في كل رابطة بسبب الطنين.
 - 5- وجود تأثير فوق الأقران والذي يحدث عندما تكون مجموعة الميثيل في حالة متبادلة مع الرابطة حيث يصبح تأثيرها مشابهاً لتأثير الطنين تقريباً.
 - 6- تعدد وجود الرابطة المضاعفة المنفصلة نتيجة للانفصال وعدم التبادل فإن تأثير مجموعة منها هو تأثير واحدة فقط على الطول الموجي حيث أن زيادتها لا يؤثر على انزياح أطوال الموجات بل يقتصر تأثيرها في زيادة شدة امتصاص المركب.

ولمعرفة أماكن حزم الأمتصاص للدايينات ذات الروابط المتناوبة المفتوحة منها أو الحلقية لا بد من معرفة القواعد التي وضعها العالم وود وارد wood ward عام 1941م ثم طورها فيزرر وسكوت وآخرون لتجاربه على الدايينات والترابينات وقد قاموا بتصنيفها إلى نوعين:

- 1- المركبات التي تحتوي على رابطتين مضاعفتين في نفس الحلقة وتسمى Homo annular ring
- 2- المركبات التي تحتوي على رابطتين في حلقتين مختلفتين وتسمى Hetero annular ring

وهذه القواعد تخصصية وعامة معاً وسأورد لكم فيها موضوعاً متنوعاً مع العديد العديد من الأمثلة وبما أننا في المدخل الآن فسأوردنا في موضوع مستقل بإذن الله.

ثالثاً : الألكينات (الأستيلينات):



من المعلوم أن الرابطة الثلاثية تتكون بين ذرتي الكربون من رابطة سيجما ورابطتين من النوع باي وبناء عليه فإن الانتقالات الإلكترونية التي نتوقعها ستكون من نوع



ونلاحظ أن امتصاص هذه المركبات يحدث عند طول موجي أقل من الأثيلينات وذلك يعود لقوة الرابطة الثلاثية مما يلزم طاقة عالية جداً ليحدث فيها الانتقال الإلكتروني وقد وجد بالتجارب العملية أن الأستيلين يمتص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي يبلغ 175 نانومتر بينما الأثيلين يمتص عند طول موجي يساوي 180 نانومتر فما هو السبب برأيكم

رابعاً : مركبات الكربونيل:

ويتم فيها جميع الانتقالات الألكترونية من النوع وأهم نوعين من الحالات الانتقالية للمركبات من هذا النوع هما :

1- الحالة الانتقالية والتي ينتقل منها الكترون الزوج الألكتروني الحر إلى مدار باي غير المستقر.



2- الحالة الانتقالية والتي ينتقل فيها الأكترون من مدار باي الرابط إلى مدار باي غير المستقر.



وتتميز المركبات الكربونيلية بوجود حزميتين امتصاص تخص كلا النوعين السابقين وأطوال الموجات التي تقع عندها هذه الحزم تتغير تبعاً لتغير المركب العضوي وتتأثر بنوع المذيب المستعمل من حيث قطبيته وهذا باب آخر سأتكلم عن لاحقاً بالتفصيل.

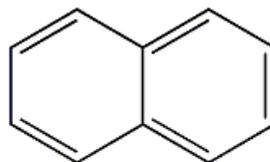
خامساً :المركبات الأروماتية

إن طيف الأمتصاص للمركبات الأروماتية والبنزين يعتبر معقداً نسبياً وهذا التعقيد ناشئ من وجود عدة طبقات مثارة منخفضة الطاقة نتيجة للأستقرار الناتج من حدوث الرنين في حلقة البنزين.

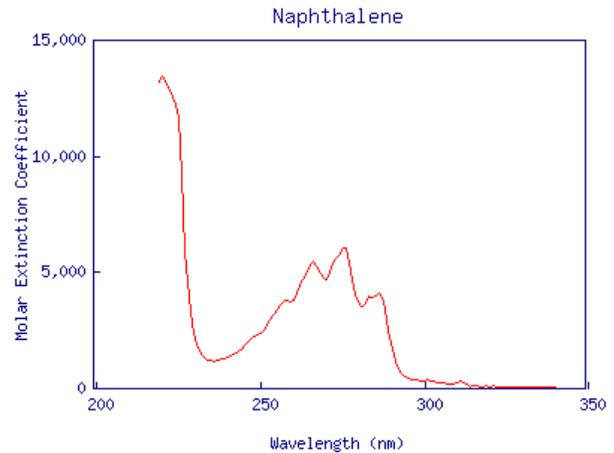
وللبنزين 3 مناطق امتصاص وهي كالتالي:

1- امتصاص قوي عند أطوال موجات 184 نانومتر وعند 204 نانومتر بكثافة عالية وتسمى مناطق الأمتصاص الأولية (الأولى والثانية).

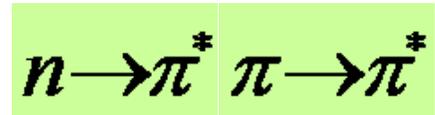
2- امتصاص ضعيف إلى متوسط يتراوح بين أطوال موجات 230_270 نانومتر وتسمى مناطق الأمتصاص الثانوية. وتعتبر أقوى منطقة امتصاص عند طول 255 نانومتر هي القيمة المميزة للبنزين وتسمى هذه المنطقة λ_{max} ومن المهم معرفة أن اضافة مذيبات أو مجاميع استبدال بالنسبة لحلقة البنزين يغير λ_{max} من لمركبات البنزين فالاستبدال على حلقة البنزين يؤدي إلى ازاحة أطوال الموجات نحو طول موجة أعلى مع زيادة في شدة الأمتصاص.. أما بالنسبة للهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات..



فإن حزم الأمتصاص الأولية والثانوية في الطيف تنزاح إلى طول موجات أكبر ومن الملاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات الهيدروكربونية عديدة النواة تمتلك أشكال مميزة ذات تركيب دقيق ومحدد.



سادساً : المركبات الحلقية الغير متجانسة هي المركبات التي تحتوي على انتقالات الكترونية من نوع..



وتعتمد درجة ازاحة الامتصاص فيها على ثلاث عوامل:

- 1- نوع الذرة الغير متجانسة.
 - 2- موضع الذرة الغير متجانسة.
 - 3- وجود مجموعات استبدال ساحبة أو مانحة للألكترونات.
- وللحديث عن كل من هذه الأبواب الستة بشكل مرضي فإننا سنحتاج لأكثر من موضوع وذلك لعمقها واختلافها تبعاً للتأثيرات المحيطة وتأثيرها في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقبل الدخول في الطيف الجديد لابد من معرفتنا لكيفية تحضير العينات لأجراء التجارب بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية:
- 1- إذا كانت المادة غاز فإنها توضع في أنابيب مفرغة.
 - 2- إذا كانت المادة سائلة فإنها توضع كطبقة رقيقة بين لوحين من كلوريد الصوديوم.
 - 3- إذا كانت المادة صلبة يمكن تحضيرها في صورة محلول بواسطة مذيب مناسب أو على صورة كبسولة مع بروميد البوتاسيوم على درجة مرتفعة من النقاوة.

تقسم منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاث مناطق ترجع الى طاقة الاشعة وهذه المناطق تعرف: الأشعة فوق البنفسجية القريبة near ultraviolet وهي القريبة من الطيف المرئي . الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة extreme ultraviolet وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة far ultraviolet وهي الاقرب الى اشعة اكس والتي لها اكبر طاقة