

المرحلة الرابعة

التحليل الآلي

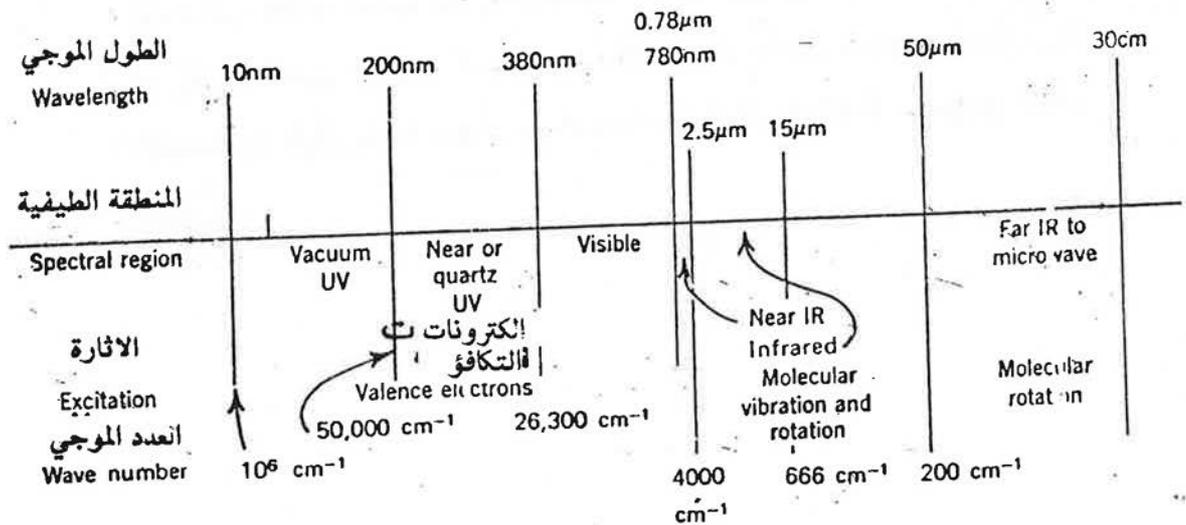
تطبيقات منطقة

UV-vis التشخيصية

5 - تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية.
(1.5) مقدمة :

تؤلف كل من منطقتي مافوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis) حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي. ولأن طاقة اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على اثاره الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات فيصار غالبا الى دراسة المنطقتين سويا تحت اسم منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية، كما ان الاجهزة التجارية المنتجة - هي الاخرى - تصمم غالبا للعمل ضمن هاتين المنطقتين. يتم التعبير عن الطول الموجي في هاتين المنطقتين بوحدات النانومتر (nm) غالبا وبوحدات الانكستروم (Å) احيانا.

يبين الشكل (1.5) وجود منطقتين متميزتين لفوق البنفسجية (أ) مافوق البنفسجية القريبة او ماتسمى بمنطقة الكوارتز (380 الى 200nm) و(ب) مافوق البنفسجية البعيدة (200 الى 100nm) وتسمى احيانا بمنطقة فراغ مافوق

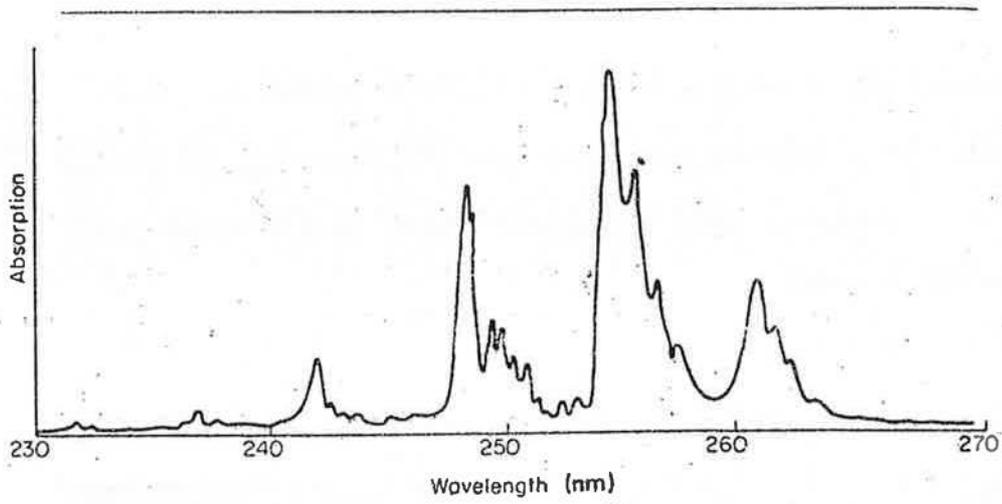


الشكل (1.5) : الطيف الكهرومغناطيسي ومن ضمنه حدود منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية.

البنفسجية. (Vacuum UV)، وقد سميت بهذا الاسم لان العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي (الاوكسجين بالذات) الذي يمتص عند الطول الموجي 200nm ودون هذا الرقم، وبسبب ذلك ولان هذه المنطقة تتطلب ايضا استخدام نوع خاص من السليكا لصنع اوعية الامتصاص وبصريات الجهاز فان الاجهزة التجارية الشائعة تصم للعمل في منطقتي مافوق البنفسجية القريبة والمرئية فقط.

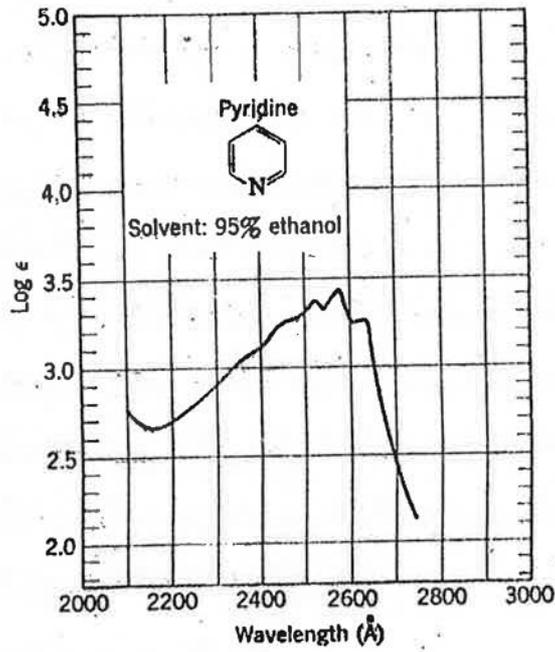
يوجد العديد من التقنيات التحليلية التي يركز عملها على صفة تداخل اشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية مع المادة، التي من ابرزها تقنية الامتصاص الذري والانبعث الذري والقياس الضوئي للهب والانبعث البلازمي، وكذلك الامتصاص الجزيئي والانبعث الجزيئي. (التفلور والفسفرة الجزيئية). سيقترن هذا الفصل على تقنية الامتصاص ضمن هاتين المنطقتين فقط.

يعبر عن نتائج دراسة امتصاص مادة معينة ضمن هاتين المنطقتين باستخدام مطياف ملائم بطرائق عديدة من اكثرها شيوعا طيف الامتصاص والذي هو رسم للعلاقة بين الطول الموجي (او التردد) مقابل النقص في الطاقة الاشعاعية ممثلا في الامتصاص (A) او النسبة المئوية للنفاذية %T كما مبين في الشكل (2.5أ). كما يمكن ان يكون التعبير عن النتائج برسم للعلاقة بين الطول الموجي ولوغاريتم الامتصاصية المولارية ($\log E$) أو مع الامتصاصية المولارية (E) كما موضح في الشكل (2.5ب).



(أ)

أ - للتلوين (علاقة الامتصاص بالطول الموجي)



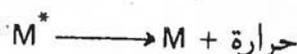
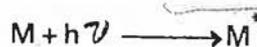
(ب)

ب - للبيريدين (علاقة $\text{log } E$ بالطول الموجي)

الشكل (2.5) : اطياف امتصاص :

(2-5) الفصائل الماصة للاشعاع Absorbing Species

تتضمن عملية امتصاص الفصائل (M) لاشعاع مافوق البنفسجية والمرئية اثارها الى حالة الكترونية جديدة (M*). يعقبها وبزمن قصير جدا عودتها الى حالة الهمود باحدى عمليات الاسترخاء المعروفة، كتحويل طاقة الاثارة الى حرارة:



او انبعاث اشعاعات فسفرة او تفلور او حصول تفاعل كيميائي ضوئي (Photochemical) ويتسبب الامتصاص في اثاره الكترونية التآصر في الجزئية الماصة للاشعاع، وعليه يمكن ربط الاطوال الموجية لقم الامتصاص مع انواع الاواصر الموجودة في الفصائل قيد الدراسة مما يجعل من طيف الامتصاص وسيلة مهمة لتشخيص المجاميع الفعالة فيها.

يعتمد امتصاص الطاقة الاشعاعية في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية من قبل فصائل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الالكترونات الموجودة فيها (جزيئات او ايونات)، حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي (Selective Absorption) ينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة. وبالرغم من ان امتصاص الفصائل العضوية واللاعضوية لاشعاع هاتين المنطقتين يستند على نفس الاسس، غير انه يكون اكثر فائدة لو تطرفنا الى انواع الانتقالات الالكترونية التي يمكن ان تحدث في هذه المركبات، اذا ماتذكرنا وجود مركبات تتكون جزيئاتها من فصائل عضوية ولاعضوية.

يلاحظ ثلاثة انواع من الانتقالات الالكترونية:

(1) انتقالات الكترونات σ و π و n

(2) انتقالات الكترونات d و f

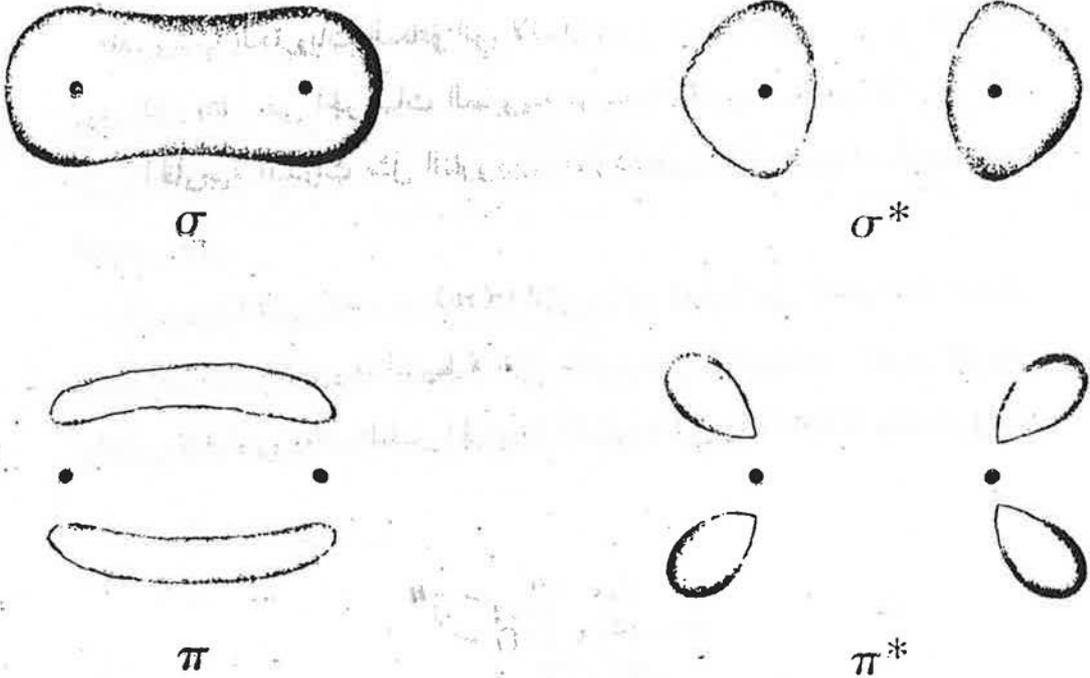
(3) انتقال الشحنة في المعقدات.

(1.2.5) الفصائل الحاوية على الكترونات σ و π و n

يمثل هذا النوع كل الجزيئات والايونات العضوية، وكذلك العديد من الايونات السالبة اللاعضوية. ان الالكترونات المعنية بالامتصاص هي:

(أ) الالكترونات التي تكون اواصر من نوع سكما، σ ، (Sigma) والتي تكون اواصر من نوع باي، π ، (Pi). وتكون أصرة، σ ، التساهمية بين ذرتين نتيجة لتلاحم اوربتالاتهما «رأساً برأس» بشكل يقلل من شدة التنافر بين نواتيها. ويتميز اوربتال التاصر (Bonding) الجزيئي σ الناتج بتناظره حول المحور الذي يربط بين الذرتين، كما انه يمثل حالة الهمود الجزيئية، الا ان اشارة الجزيئة تمثل الاوربتال الجزيئي، σ^* ، الى اوربتال ذي طاقة عالية يعرف بالاوربتال تقيض (مضاد) التاصر (Antibonding) ويرمز له بـ σ^* .

.star)



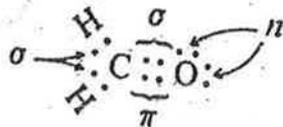
سـ (3-51) : اوربتال جزيئية تآصرية ونقيضة التآصر.

اما أصرة، π ، فتتكون من تلاحم متوازي لاوربتالين من نوع (P) من كل ذرة اعلى واسفل احداثي تأصرهما، وبذلك تتكثف الشحنة الالكترونية على هيئة مستويين متوازيين اعلى واسفل الاحداثي. وفي حالة اشارة هذه الاصرة الى الاوربتال تقيض التأصر (π^*) ذي الطاقة الاعلى تتوزع الشحنة حول نواقي الذرتين اللتين تكونان الاصرة بشكل عقد (Nodals)، لذلك وتبعاً لنظرية الاوربتال الجزيئي فان كل اوربتال σ يجب ان يزامله مقدار تقيض للتأصر هو، π^* ، وكل اوربتال، π ، يجب ان يزامله اوربتال تقيض للتأصر هو، π^* ، ويوضح الشكل (3-5) تصوراً لما يمكن ان تكون عليه اوربتالات جزيئية تأصرية واخرى تقيضة للتأصر، علماً ان النقاط في المراكز تشير الى المراكز النووية للذرات.

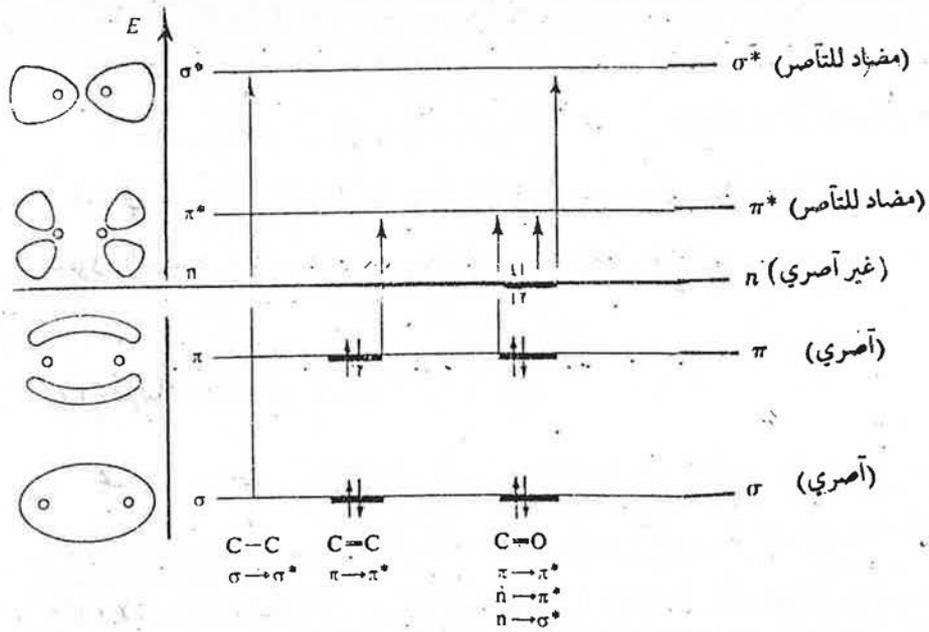
(ب) الالكترونات اللاآصرية (Non bonding)

المقصود بها الالكترونات التكافؤ التي لاتشارك في التأصر الكيميائي في الجزيئة ويرمز لها بـ (n). ففي الجزيئات العضوية توجد الالكترونات n في الاوربتالات الذرية الخارجية للذرات مثل النتروجين، الاوكسجين، الكبريت، الهالوجينات، الفسفور... الخ.

ان جزيئة الفورمالدهايد $HCHO$ التي يمكن تمثيلها على النحو ادناه مقال واضح للمركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على الالكترونات σ و π و n. وتختلف طاقة اوربتالات التأصر الجزيئة المذكورة فيما بينها اختلافاً واضحاً، ولهذا



فإنها تختلف في الطاقة الممتصة اللازمة لنقلها (اثرتها) الى اوربتالات تقيض التآصر. ويمكن تمثيل هذا الاختلاف بالاستعانة بالشكل (4.5) الذي يتضمن مخططا لمستويات الطاقة النسبية للاوربتالات في المركبات العضوية واحتمالات انتقالها التي هي $\sigma \rightarrow \sigma^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$.



الشكل (4.5) : مخطط لمستويات الطاقة النسبية للاوربتالات الجزيئية الالكترونية

(1) انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$

وتتضمن إثارة الكترولون σ المتآصر في الجزيئة الى الاوربتال مضاد التآصر σ^* عند امتصاص الاشعاع المطلوب، وعندئذ توصف الجزيئة بانها في حالة اشارة من نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$. من ملاحظة الشكل (4.5) يتضح ان الطاقة اللازمة لهذا الانتقال كبيرة جدا نسبة الى الانتقالات الاخرى، ولاتوفرها اشعة مافوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة)، بل تحتاج الى طاقة اشعاع منطقة مافوق البنفسجية المفرغة. وكمثال على المركبات التي تعاني انتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ هي الهيدروكربونات المشبعة التي

ليس لها إلكترونات n ولها أوامر σ فقط، فالميثان (CH_4) مثلا، الذي يحتوي على أوامر C-H يعاني هذا الانتقال ويظهر اعظم امتصاص عند الطول الموجي $125nm$. أما الايثان (C_2H_6) فيتطلب طاقة اقل وتكون قمة امتصاصه عند الطول الموجي $135nm$ ، ويفسر اختلافه عن الميثان لمشاركة الكترونات الاصرة C-C في الاثارة ولان قوة هذه الاصرة اقل من قوة الاصرة C-H في الميثان، لذلك فانها تحتاج الى طاقة اقل (λ اكبر).

مما تقدم يتضح ان الامتصاصات الناتجة عن انتقالات $\sigma^* - \sigma$ لن تلاحظ مطلقا في منطقة مافوق البنفسجية الاعتيادية، ويمكن دراستها فقط في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) تحت ظروف استثنائية.

(2) انتقالات $\pi^* - n$

يحدث هذا النوع للمركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة او ذرات لها ازواج غير مشتركة من الالكترونات (الكترونات لاتأصرية). يحتاج هذا النوع من الانتقالات الى طاقة اقل من الطاقة اللازمة للانتقال $\sigma^* - \sigma$ كما يوضحه الشكل السابق، ولهذا يمكن ان يتم بامتصاص الاشعاعات التي تتراوح اطوالها الموجية بين $150-250nm$. وتتراوح قيم الامتصاصية المولارية (E) التي ترافق هذا النوع من الامتصاص بين 100 و3000 لتر. مول $^{-1}$ سم $^{-1}$. ويبين الجدول (1.5) الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص لبعض الانتقالات النموذجية $\pi^* - n$. ولقد تبين ان الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال ناتج عن الاختلاف في نوع الاصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج الالكترونات الحر (n)، وبدرجة اقل على شكل الجزئية. كما ان الدراسات دلت على انزياح الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال الى الاقصر عند وجود مذيب قطبي كالماء او الايثانول.

الجدول (1-5) : بعض الامثلة للامتصاص المسبب عن الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ جميعها في الحالة البخارية

Compound	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	Compound	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}
H ₂ O	167	1480	(CH ₃) ₂ S ^b	229	140
CH ₃ OH	184	150	(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ Cl	173	200	CH ₃ NH ₂	215	600
CH ₃ I	258	365	(CH ₃) ₃ N	227	900

(b) المذيب هو الايثانول

ناتج عن الاختلاف في نوع الأصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج
الالكترونات الحر (n)، وبدرجة أقل على شكل الجزيئة. كما ان الدراسات دلت
على انزياح الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال الى الاقصر عند وجود مذيب
قطبي كالماء او الايثانول.

(3) انتقالات $\pi - \pi^*$ و $\pi^* - \pi$ n

تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص للمركبات العضوية في المنطقتين المرئية
ومافوق البنفسجية على هذه الانواع من الاثارة بسبب احتياجها لطاقة قليلة
مقارنة بما تحتاجه الانتقالات السابقة. ومثل هذه الطاقة تتوفر في منطقة الطيف
التي تتراوح اطوالها الموجية بين (180-700nm). ومن الواضح بأن كلا الانتقالين
يتطلب وجود مجموعة فعالة غير مشبعة لتوفير اوربتالات π وتسمى مثل هذه
المجموعة المهئية لمثل هذه الاثارة بالكروموفور (Chromophore). وتعرف اية
مجموعة مهئية غير مشبعة ليست في تبادل مع اية مجموعة اخرى بانها كروموفور اذا
مأظهرت امتصاصا ذا طبيعة مميزة في المنطقة المرئية او مافوق البنفسجية. واذا
ماكان لسلسلة من المركبات الكروموفور نفسه، ولم تكن هناك عوامل تعقيد،
فستتص جميع هذه المركبات بصورة عامة عند نفس الطول الموجي تقريبا
وستكون لها الامتصاصية المولارية نفسها تقريبا.

ان ما يميز الانتقال $\pi - \pi^*$ عن $n - \pi^*$ هو ان الامتصاص المسبب عن $\pi - \pi^*$ يحدث عند طول موجي اقصر (طاقة اعلى) من الطول الموجي لـ $n - \pi^*$ ، كما ان شدة امتصاصه اكبر. وبهذا تكون قيم الامتصاصية المولارية المرافقة للانتقال $\pi - \pi^*$ عالية وتتراوح بين 1000 و 10000 لتر.مول⁻¹.سم⁻¹، بينما تكون هذه القيم واطئة للانتقال $n - \pi^*$ وتتراوح بين 10 و 100 لتر.مول⁻¹.سم⁻¹.

يدرج الجدول (2-5) امثلة للكروموفورات العضوية الشائعة ومواقع امتصاصها العظمى. تخدم هذه البيانات كدليل تقريبي لتشخيص المجاميع الفعالة لان مواقع

الجدول (2-5) : خصائص الامتصاص لبعض الكروموفورات الشائعة

الكروموفور	مثال	المذيب	الطول الموجي	الامتصاصية المولية	نوع الانتقال
Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	Type of transition
Alkene	<chem>C6H13CH=CH2</chem>	<i>n</i> -Heptane	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	<chem>C5H11C#C-CH3</chem>	<i>n</i> -Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	-
			225	160	-
Carbonyl	<chem>CH3C(=O)CH3</chem>	<i>n</i> -Hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	<chem>CH3CHO</chem>	<i>n</i> -Hexane	180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	<chem>CH3COOH</chem>	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	<chem>CH3CONH2</chem>	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	<chem>CH3N=NCH3</chem>	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	<chem>CH3NO2</chem>	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	<chem>C4H9NO</chem>	Ethyl ether	300	100	-
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	<chem>C2H5ONO2</chem>	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

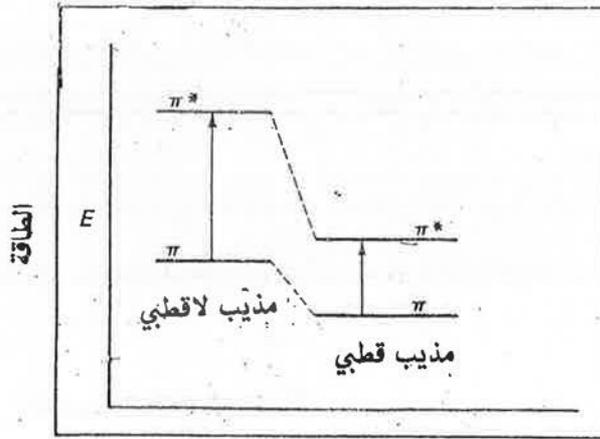
الامتصاص تتأثر كذلك بطبيعة المذيب والصيغة التركيبية للمركب، إضافة الى أن التعيين الدقيق لموقع قمة الامتصاص العظمى يكون صعبا بسبب التأثيرات الاهتزازية المصاحبة التي تجعل القيم عريضة وليست حادة.

يختلف الطول الموجي للاشعاع الممتص اللازم لاثارة كروموفور معين من مركب الى اخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديدة من اهمها:

أ- تأثير المذيب Solvent Effect

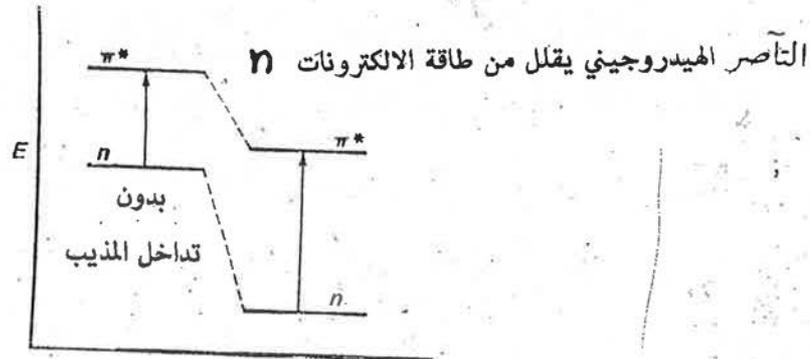
يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة. وتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص المسبب π^* الى طول موجي اقصر. وهذا ما يطلق عليه بالانزياح الازرق (Hypsochromic or Blue Shift)، في حين يحدث العكس عادة، وليس دائما، بالنسبة للانتقال $\pi-\pi^*$ ، حيث تسبب الزيادة في قطبية المذيب انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يعرف بالانزياح الاحمر (Bathochromic or Red Shift) ويمكن تفسير سبب الانزياحين على النحو الاتي:

بالنسبة للانزياح الاحمر، تكون الكترولونات الاوربتال π^* عادة اكثر قطبية من الكترولونات الاوربتال π ، ولذلك فان اذابة جزيئة تحوي اوربتالات π^* في مذيب قطبي (الكحول مثلا) سينتج عنه خفض طاقة مستوى اوربتال π^* بمقدار اكبر من خفض طاقة π كما هو موضح في الشكل (5-5). وعليه يصبح الفرق الطاقي اقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غيابه (اي يزاح الطول الموجي الى قيمة اكبر).



الشكل (5.5) : مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الاحمر

اما في حالة الانزياح الازرق، فانه من المعروف ان الكثرونات n اللاتآصرية لها ميل كبير للتآصر الهيدروجيني يفوق تآصر الكثرونات اوربتالات π . مع المذيبات القطبية البروتونية، وعليه فان طاقة مستوى n تنخفض بمقدار اكبر مما تنخفض طاقة المستوى π^* عند وجود مذيب في هذا النوع وكما يوضحه الشكل (6.5). من هذا الشكل يتضح ان الطاقة التي يتضمنها الانتقال $n-\pi^*$ بغياب المذيب القطبي هي اقل مما في حالة وجود المذيب القطبي (اي ينحرف الطول الموجي الى الاقصر). يلاحظ هذا الانزياح غالبا عند اذابة المادة في الماء او الكحول ويكون محدود بحدود 30nm او اكثر بقليل:



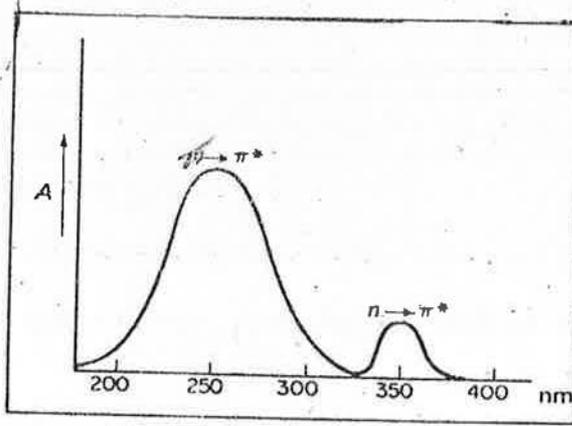
الشكل (6.5) : مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الازرق

يمكن للجزيئات التي تحتوي على اوربتالات π والكترونات n ، من ان تظهر الانزياحين الازرق والاحمر في نفس الوقت عند اذابتها في مذيب قطبي. فالشكل (7-5) يمثل طيف الامتصاص المتوقع لمثل هذه الجزيئة في مذيب لاقطي (أ) وعند اذابتها في مذيب قطبي (ب).

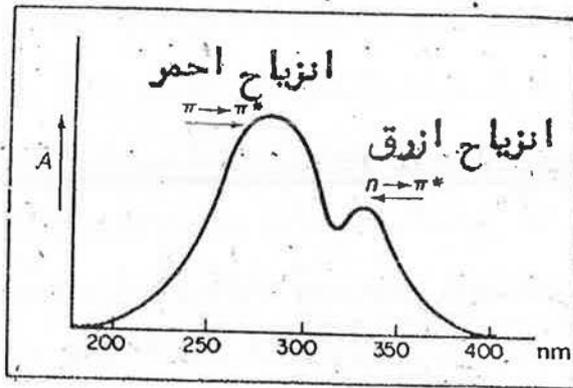
ب - تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة Effect of Conjugation of Chromophores

يقصد بعملية التقارن (Conjugation process) هنا وجود اواصر مزدوجة متناوبة مع اخرى منفردة، مثلا التقارن الحاصل للتركيب التالي $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ وتتسبب عملية التقارن في انتشار شحنة π الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربتال تقيض التاصر π^* ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص المسبب لـ $\pi-\pi^*$ الى طول موجي اطول (انزياح احمر). ولقد وجد ان فعل تأثير وجود مجموعتين كروموفوريتين متقارنتين على الطول الموجي هو فعل جمعي عادة كما تشير اليه بيانات الامتصاص للمركبات الاربعة الاولى الواردة في الجدول (3-5).

وفي جميع الاحوال فان وجود مجاميع كروموفورية متقارنة له تأثير كبير على حزمة امتصاص الانتقال $\pi-\pi^*$ ، اذ تزاح بصورة عامة بمقدار يتراوح بين 15-45nm نحو الطول الموجي الاكبر بالنسبة للكروموفور البسيط غير المتبادل. يؤدي وجود تقارن بين الاصرة المزدوجة لاوكسجين مجاميع الالدهايد او الكيتون او الحوامض الكربوكسيلية والاصرة المزدوجة للاوليفين الى سلوك مماثل، كما وتلاحظ كذلك تأثيرات مشابهة عندما تتقارن مجموعتان من الكربونيل او مجاميع الكربوكسيل الواحدة مع الاخرى. وتزاح كذلك حزمة امتصاص الانتقال $n-\pi^*$ لبعض المجاميع الكروموفورية المتقارنة في الالدهايدات والكيتونات غير المشبعة من نوع $\alpha-\beta$ بمقدار 40nm او اكثر نحو الطول الموجي الاكبر.



نوراني
(أ)

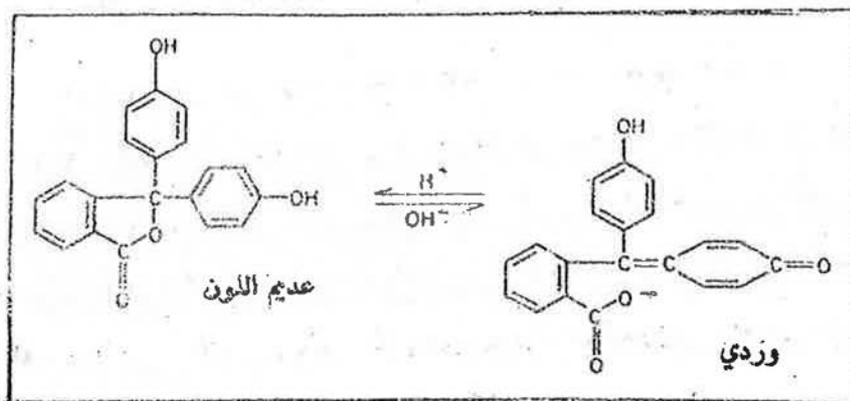


نوراني
(ب)

الشكل (7.5) : طيف الامتصاص لجزيئة تحصل فيها انتقالات $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ (أ) مذابة في

مذيب غير قطبي (ب) مذابة في مذيب قطبي

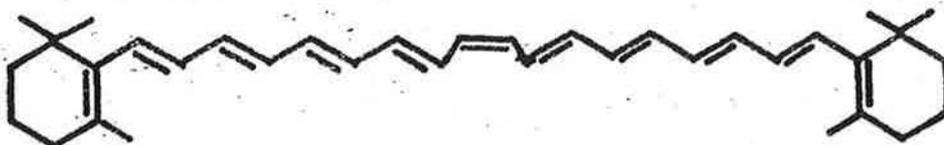
تقدم جزيئة الفينونفتالين مثالا يبين تأثير امتداد التقارن على ازاحة الطول الموجي نحو الاطول. ففي الوسط الحامضي، حيث لا يمتد التقارن خارج الحلقات (ماعدات تلك التي تكون في تقارن مع مجموعة الكربونيل). يمتص الفينونفتالين بطول موجي قصير يقع في منطقة مافوق البنفسجية وهو عديم اللون. اما في الوسط القاعدي فان احدى حلقاته تتحول الى تركيب الكينون الذي ينتج عنه امتداد التقارن (التبادل) بحيث يشمل ذرة الكربون المركزية والحلقتين الاخرتين، او بتعبير اخر يكون كل الايون السالب ككروموفور حامل اللون (الوردي) في الوسط القاعدي. كما يلاحظ تأثير التقارن بوضوح في جزيئة الكاروتين B-



الجدول (3.5): تأثير القتران الجانبي الكروموفورية على الامتصاص

المركب Compound	نوعه Type	الطول الموجي λ_{max} (nm)	الامتصاصية المولية ϵ_{max}
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Olefin	184	~ 10,000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Diolefin (unconjugated)	185	~ 20,000
$H_2C=CHCH=CH_2$	Diolefin (conjugated)	217	~ 21,000
$H_2C=CHCH=CHCH=CH_2$	Triolefin (conjugated)	250	—
$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$	Ketone	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2C(=O)CH_3$	Unsaturated ketone (unconjugated)	278	30
$CH_2=CHC(=O)CH_3$	Unsaturated ketone (conjugated)	324 219	24 3600

(B-Caroten) المحتوية على عدة اواصر مزدوجة متبادلة مما يزيد الامتصاص الى المنطقة المرئية فتبدو ملونة، اذ تمتص بطول موجي اكبر من 400nm:



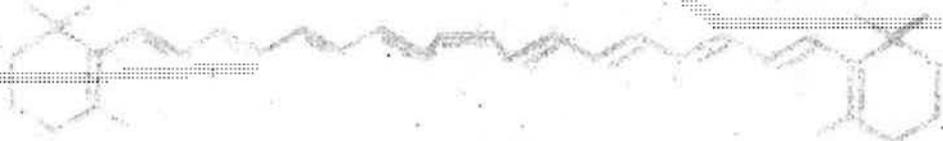
Trans-β-Carotene

ج - تأثير وجود مجاميع الاوكزوكروم Effect of Auxochrome

الايوكزوكروم هو مجموعة فعالة لاتظهر من تلقاء نفسها امتصاصا انتخايبا في منطقة مافوق البنفسجية التي تزيد اطوالها الموجية عن 200nm، الا ان وجودها في الجزئية الى جانب الكروموفور يسبب انزياح قم امتصاص الكروموفور الى اطوال موجية اطول (ازاحة حمراء). ومن المجاميع الاوكزوكرومية الشائعة هي الهيدروكسيل والامين وبعض الهالوجينات والسلفهايدريل، وجميعها تمتلك زوجا واحدا من الالكترونات على الاقل له القابلية على دخول رنين (تأثير متبادل) مع الكترونات π للكروموفور. ويبدو ان هذا التأثير المتبادل بين الكترونات n للاوكزوكروم مع الكترونات π في الكروموفور يعمل على تثبيت حالة π^* وهذا بدوره يقلل من طاقتها مما يزيح الطول الموجي نحو الاطول.

يبين الجدول (4.5) امثلة على تأثير وجود مجاميع اوكزوكرومية على امتصاص كروموفور البنزين وازاحة امتصاصه نحو الطول الموجي الاطول وخصوصا بالنسبة الى حزمة الامتصاص B من حزم امتصاصه. يظهر امتصاص ايون الفينوكسايد $(C_6H_5O^-)$ عند طول موجي اعلى من الفينول بسبب وفرة الالكترونات فيه، في حين ان الامتصاص في حالة ايون الانيليوم يكون مشابها لامتصاص كروموفور البنزين تقريبا بسبب انشغال زوج الالكترونات الموجودة على مجموعة NH_2 بالبروتون في NH_3^+ .

من الضروري الاشارة الى ان فعل وجود الاوكزوكروم بجانب الكروموفور لا يقتصر على الازاحة الحمراء وحسب، وانما يزيد ايضا من شدة امتصاص وهو ما يطلق عليه بـ (Hyperchromic Effect)، وهو بالطبع تقويض نقص شدة الامتصاص (Hypochromic Effect) الذي يمكن ان تسببه مجاميع او ظروف للكروموفور.



الجدول (4-5): امتصاص مركبات اروماتية يبين فضل الاكزوكرومات على قيمة λ

المركب Compound		حزمة الامتصاص E ₂ E ₂ Band		حزمة الامتصاص B B Band	
		$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}
Benzene	C ₆ H ₆	204	7900	256	200
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	207	7000	261	300
m-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	—	—	263	300
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	210	7600	265	240
Phenol	C ₆ H ₅ OH	214	6200	270	1450
Phenolate ion	C ₆ H ₅ O ⁻	235	9400	287	2600
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	230	8600	280	1430
Anilinium ion	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	203	7500	254	160
Thiophenol	C ₆ H ₅ SH	236	10,000	269	700
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	286	9300	312	289
Styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	244	12,000	282	450

ان ماتم استعراضه حول امتصاص الاشعاع من قبل الفصائل المتضمنة لاوربتالات π و n لا يقتصر على المركبات العضوية فقط، وانما تظهر عدد من الايونات اللاعضوية قم امتصاص في المنطقة مافوق البنفسجية ايضا نتيجة للانتقالات $n-\pi^*$ من اكثر الامثلة شيوعا في هذا الصدد امتصاص ايون النترات عند 131nm والكربونات عند 217nm والنتريت عند 280 و 360nm.

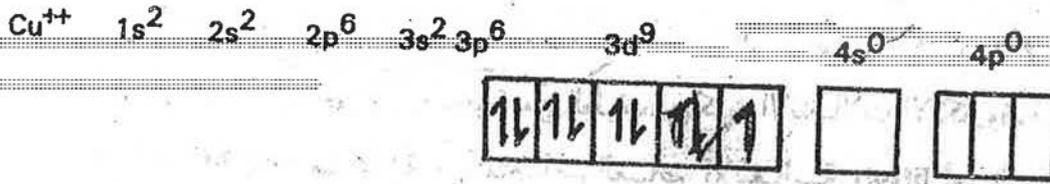
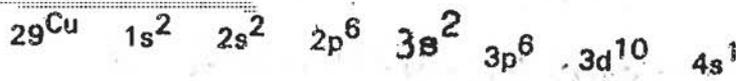
(2.2.5) الفصائل الحاوية على الكترولونات d و f

تمتص معظم ايونات العناصر الانتقالية وعناصر اللانثايد والاكثنايد في المنطقتين المرئية ومافوق البنفسجية من الطيف، وتكون الانتقالات الالكترونية للمدارات 3d و 4d مسؤولة عن امتصاص العناصر الانتقالية و 4f و 5f لعناصر سلاسل اللانثايد والاكثنايد:

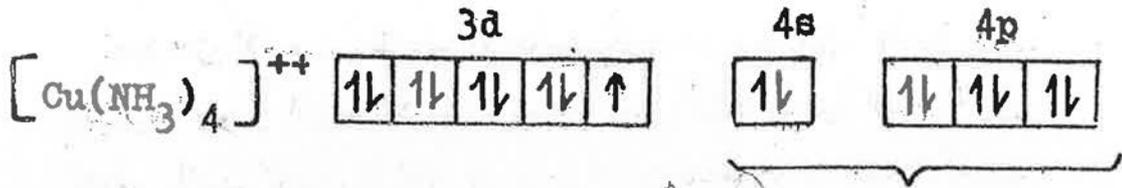
(1) الامتصاص بواسطة ايونات الفلزات لسلسلة العناصر الانتقالية
الاولى والثانية:

تميل جميع ايونات ومعقدات الفلزات الانتقالية في هاتين السلسلتين لامتناس الاشعاع المرئي في احدى حالاتها التأكسدية ان لم يكن في جميع حالاتها التأكسدية. وتتميز هذه العناصر بأن لها خمسة اوربتالات من نوع d مشغولة جزئيا بالالكترونات (3d للسلسلة الاولى و4d للسلسلة الثانية).

يحدث الامتناس الانتقالي لايونات هذه العناصر عندما ينشأ مستوى طاقى غير مشبع يغلفه ويحميه مستوى الكترونى اخر ثابت يتكون عادة عن طريق التعاضد مع ذرات او جزيئات اخرى. لتأخذ النحاس كمثال على هذه العناصر، لا يوجد ايون النحاسيك بالشكل الحر في محلوله المائى ويرمز له بالرمز (Cu^{++}) لان له ميلا كبيرا لتكوين اواصر تعاضدية (Coordinated bonds) مع اى من الجزيئات او الايونات المتواجدة في المحلول ولها ازواج الكترونية غير مشتركة او وحيدة Lone pair electrons (تسلك كقواعد لويس) وتوجد مثل هذه الازواج الالكترونية في كثير من الجزيئات والايونات كالماء، الامونيا، السيانيد، الهالوجينات، ارن النترو، الهيدروكسيل، الثايسيانيد، داي اثيل امين، وغيرها. وكمثال على تكوين المركبات التعاضدية يمكن ان يدرس تكوين مركب النحاس الامونياكى، فالتوزيع الالكترونى لذرة النحاس وايونها هو التالى:

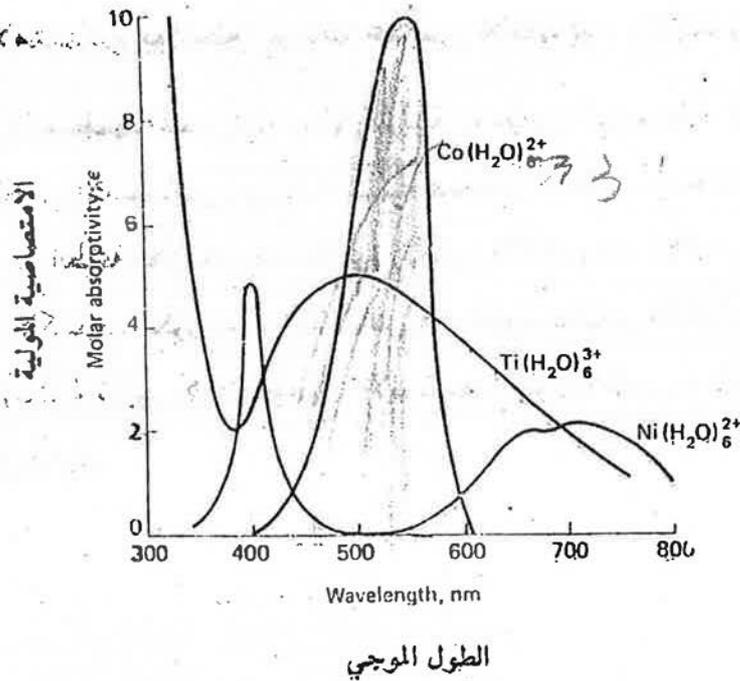


اما عند تكوين اواصر تعاضدية مع اربع من جزيئات الامونيا، فان ترتيب الالكترونات في المركب الجديد يكون كالآتى:



ممنوحة من قبل اربع جزيئات امونيا
(donated by ligands)

مما تقدم يتبين ان لايون النحاس (II) اربعة اوربتالات ثانوية شاغرة احدها
 (4s) وثلاثة بشكل (4p) لها استعداد لتقبل اربع جزيئات تعاضدية (الامونيا)
 وهي على استعداد لان تمنح كل منها لايون النحاسيك زوجا من الالكترونات
 ينتج عنه مستوى طاقة خارجي ثابت يحمي في داخله اوربتال d غير المشبع.
 وفي الحقيقة فان خصائص طيف معقد النحاسيك الامونياكي الناتج تتضمن
 الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة لاوربتالات d.

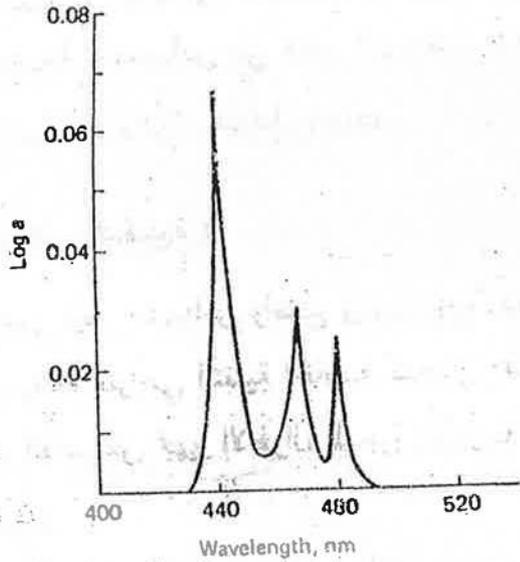


الشكل (8.5) : اطيف الامتصاص لبعض ايونات العناصر الانتقالية

تميز حزم الامتصاص للعناصر الانتقالية بكونها عريضة غالباً (الشكل 8-5) وبثأثرها بعوامل البيئة الكيميائية بصورة كبيرة (مثلاً يتحول اللون الازرق الشاحب لايون النحاسيك المائي الى اللون الازرق الغامق عند اضافة الامونيا اليه). ان ما ينطبق على النحاس ينطبق على معظم العناصر الانتقالية الاخرى. ولتفسير تيريز وجود الالوان لايونات العناصر الانتقالية والتأثير العميق للبيئة الكيميائية على هذه الالوان يمكن الرجوع الى النظريات الخاصة بالموضوع وهي نظرية اصرة التكافؤ (Valance bond theory) ونظرية المجال البلوري (Crystal field theory) في كتب الكيمياء اللاعضوية (التي لايسع المجال هنا للدخول في تفاصيلها) والتي تعطي تفسيراً مقبولاً لطبيعة اطيف العناصر الانتقالية وعلاقة ذلك بشكل المعقد الذي يكونه العنصر الانتقالي فيما اذا كان ثنائي الواجهه (Octahedral) او رباعي (Tetrahedral) او شكل رباعي مسطح (Square planer) ومدى قوة المجال البلوري لليكاند.

(2) الامتصاص بواسطة ايونات عناصر اللانثانيد والاكتنايد :

وهذه معظمها تمتص في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية. ان الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص بواسطة سلسلة عناصر اللانثانيد ناتجة عن اختلاف مستويات الطاقة للالكترونات $4f$ ، بينما تكون الالكترونات $5f$ هي المسؤولة في سلسلة الاكتنايد. تكون حزم الامتصاص في اطيف عناصر اللانثانيد والاكتنايد متميزة وضيقة نسبياً كما يمثله طيف الامتصاص لمحلول كلوريد البراسيديوم في الشكل (9-5).



الشكل (9.5) : طيف الامتصاص لمحلول كلوريد البراسيديوم

(3.2.5) امتصاص فضائل انتقال الشحنة

تظهر العديد من المعقدات اللاعضوية وبعض المعقدات العضوية امتصاصاً مميزاً سببه انتقال الشحنة Charge-Transfere ولكي يظهر المعقد طيف انتقال الشحنة، فإنه من الضروري ان يكون لاحد مكونات المعقد خاصية هبة الالكترونات، وللمكونات الاخرى خاصة تقبلها. وتتضمن عملية امتصاص الاشعة من قبل معقد انتقال الشحنة انتقال (اثارة) الالكترون من المكون الواهب الى اوربتال المكون المتقبل، وعليه فان عملية الاثارة هي بمثابة عملية اكسدة واختزال داخلي وفي هذا تختلف عن الاثارة في الكروموفور العضوي التي تكون فيها اثارة الالكترون ضمن الاوربتال الجزيئي المتكون من ذرتين او اكثر.

من الامثلة الشائعة على معقدات انتقال الشحنة هي معقدات الحديدك مع الثايسيانيت او الفينولك ومعقد اليوديد لجزئته اليود. ففي امتصاص انتقال الشحنة في معقد ثايسيانيت الحديد (III) يؤدي امتصاص الفوتونات الى انتقال

الالكترونون من ايون الثايوسيانيت (SCN⁻) الى الاوربتال المرافق لايون الحديد (III) وتكون حصيلة الامتصاص هي الفصائل المثارة التي تتضمن على الاغلب الحديد (III) وجذر الثايوسيانيت المتعادل (SCN⁻).

(3-5) اهم النواحي التقنية :

للحصول على طيف امتصاص واضح ومفيد في منطقة ما فوق البنفسجية والمرئية، يجب مراعاة النواحي التقنية الخاصة كتحضير المحلول او اختيار المذيب الملائم والمطياف القادر على تجهيز الاطوال الموجية المطلوبة وواعية النماذج (خلايا الامتصاص) الملائمة.

يجب اخذ الاعتبارات الاتية عند اختيار المذيب:

- (1) ان يذيب العينة.
- (2) يسمح بنفاذ الاشعاع الذي يكون من منطقة الطول الموجي المعنية بالدراسة.
- (3) تأثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للاشعاع معروفة (بسبب قطبيته او فعاليتها).

وعموما فان اذابة العينة في مذيب لاقطي مثل الهيدروكربونات المشبعة يمكن من الحصول على التراكيب الدقيقة في طيف الامتصاص ويقتررب الطيف في شكله من طيف المادة في حالتها الغازية، اما اذابة العينة في مذيب قطبي (كالكحول او الماء) فتعمل على ازالة التراكيب الدقيقة من طيف الامتصاص والمتأتية من التأثيرات الاهتزازية.

يدرج الجدول (5-5) : بعض المذيبات الشائعة المستخدمة في منطقتي ما فوق البنفسجية والمرئية والطول الموجي الذي دونه لا يمكن استخدامها بسبب قابليتها

للامتصاص.

الجدول (5-5) : بعض المذيبات الشائعة المستخدمة في دراسة امتصاص مافوق البنفسجية والمرئية

المذيب (تقاوة عالية)	حدود الشفافية nm	المذيب (تقاوة عالية)	حدود الشفافية nm
اسيتون	330	ايتانول 95%	205
بنزين	285	ايترايثيلي	205
رابع كلوريد الكربون	265	ايسوكتان	215
ثاني كبريتيد الكربون	375	ايسوبروبانول	215
كلوروفورم	245	ميثانول	215
هكسان حلقي	215	بريدين	305
ثنائي كلوريد الميثان	235	ماء	200
دايوكسان	225	زايلين	295

(4-5) الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في المنطقة مافوق البنفسجية والمرئية:

للقياسات الطيفية ضمن هاتين المنطقتين استخدامات تحليلية في العديد من المجالات، منها الصناعية والزراعية والطبية والصيدلانية على سبيل المثال لا الحصر. يمكن وضع هذه الاستخدامات تحت صنفين اساسيين من صفوف التحليل هما:

(1-4-5) التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية :

لقد بينا ان المواد التي تمتص اشعاع مافوق البنفسجية والمرئية عادة هي التي لها اوربتالات π (كصنف المركبات الاروماتية او الاوليفينات) او اوربتالات π والكثرونات n (كالمركبات الكربونيلية). ومما يؤسف له فان امتصاصات مركبات الصنف الواحد غالبا ماتكون ضمن مدى متقارب من الاطوال الموجية، كما ان حزم الامتصاص غالبا ماتكون عريضة وقليلة العدد مما يجعل من مطيافية

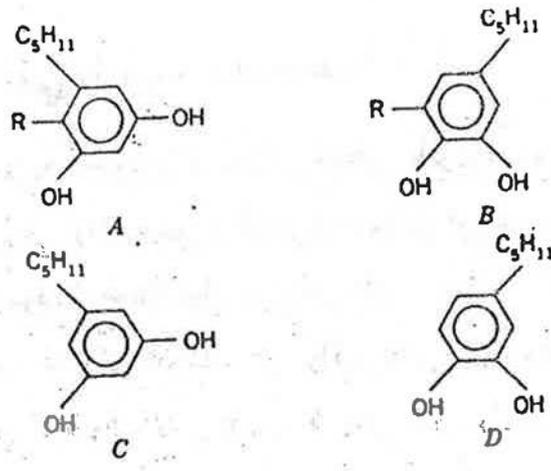
الامتصاص في هاتين المنطقتين قليلة الاهمية لاغراض التشخيص النوعي (الوصفي). وعلى اية حال يمكن الكشف عن وجود بعض الجوامع الفعالة المعنية (الكروموفورات) المتصلة بالمركب بغض النظر عن الهيكل العام للجزيئة او التحقق من بنية الجزيئة في اتباع اكثر من اسلوب:

أ - تتوفر في المكتبات جداول خاصة تحوي قم الامتصاص لكثير من المركبات التي تمتص في المنطقة مافوق البنفسجية والرئية يمكن الرجوع اليها في معرفه ودراسة مركب مجهول لتحديد عائدية قم امتصاصه؛ مثلا تبين حزمة الامتصاص الضعيفة عند الطول الموجي 260nm الى 290nm والتي تتراح نحو الطول الموجي الاقصر مع زيادة قطبية المذيب تشير الى وجود مجموعة الكاربونيل. ولعدد الهائل من المركبات العضوية والأعضوية لايسع مجال هذا الكتاب لتبويبها، وينصح بالرجوع الى المراجع الخاصة بالموضوع لمن

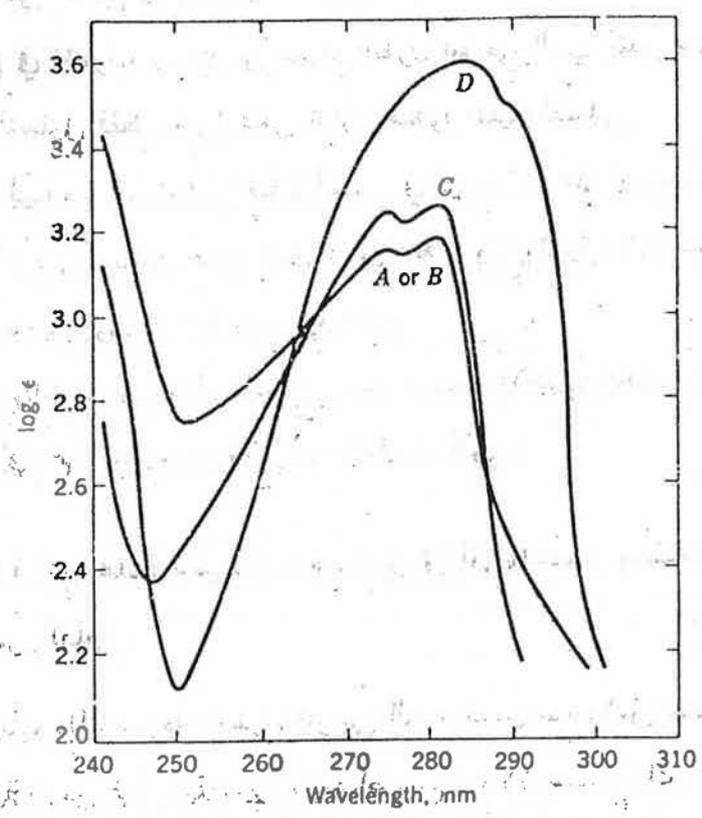
يرغب المزيد من ذلك.

ب - الاستعانة بالمعلومات الطيفية الأخرى واقتارنها مع طيف المادة؛ للتعرف على الجوامع الوظيفية وبنية الجزيئات ومن أهمها معلومات طيف امتصاص

تحت الحمراء والريون النووي المغناطيسي وطيف الكتلة ج - المقارنة المباشرة لطيف امتصاص المركب المجهول بالطيفات مركبات نموذجية معروفة للحصول على بعض المعلومات حول بنية المركب، فمثلا ان التحليلات المختبرية لمركب يدعى الكانابيديول (Cannabidiol) اظهرت ان تركيبه بصيغتين هما A و B كما في ادنياه، واللذين لا يمكن قبول اي



وبعد تعيين اطياف الامتصاص لمركبات نموذجية شبيهة في التركيب (الصيغ C و D) لـ (4-amylnesorcinol) و (5-amylnatecohol) كما في الشكل (10.5) ظهر ان طيف المركب المجهول شبيه للصيغة C الى درجة قريبة، بينما يختلف عن طيف المركب D كلياً، وهذا دليل على ان تركيب المجهول هو الصيغة A وليست الصيغة



الشكل (10.5) : طيف امتصاص المركب كانايندايول بالمقارنة مع طيف الكاتيكول

والروسينول

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد المحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas