



كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

اسم المحاضرة الحادية عشر باللغة العربية : مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

اسم المحاضرة الحادية عشر باللغة الإنكليزية : Ultra-Violet Spectroscopy

## المحاضرة الحادية عشر

## الفصل الثالث

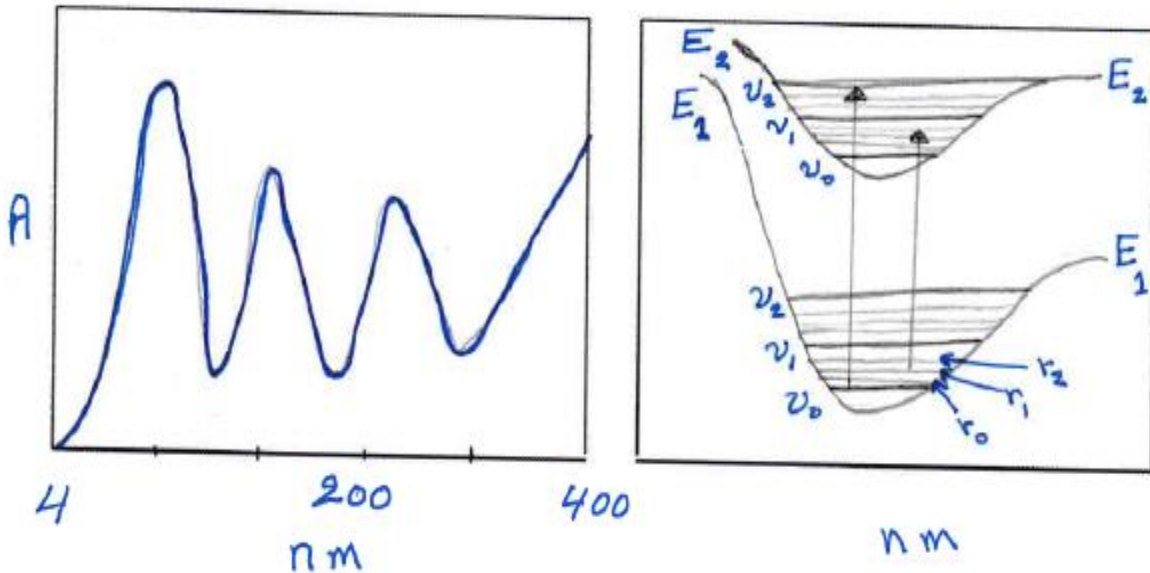
## مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

## ( Ultra-Violet Spectroscopy ) ( UV )

## مقدمة :

تمتد الأشعة فوق البنفسجية في الطيف الكهرومغناطيسي بين  $4000 - 40 \text{ A}^0$  او  $(400 - 4) \text{ nm}$  ويمكن تقسيم هذه الأشعة إلى الأشعة فوق البنفسجية القريبة وتقع بين  $(4000-2000) \text{ A}^0$  والبعيدة بين  $(2000-40) \text{ A}^0$  , وعند دراسة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة يجب استخدام أجهزة مفرغة من الهواء وذلك لأن الهواء يمتص الأشعة فوق البنفسجية في هذه المنطقة نظراً لاحتوائه على الرطوبة وكذلك حدوث بعض الانتقالات الإلكترونية في الأوكسجين والنيتروجين وثنائي أوكسيد الكربون ولهذا تعرف هذه المنطقة بالمنطقة المفرغة , وكذلك يمكن للزجاج الاعتيادي امتصاص الأشعة فوق البنفسجية الأقل من  $(3000) \text{ A}^0$  لذلك يجب استخدام زجاج الكوارتز في هذه المنطقة .

إن شكل الحزمة في طيف (u.v) تمتاز بأنها حزمة عريضة والسبب يعود الى أن هذه الأشعة تؤثر على الانتقالات الإلكترونية بين المستويات الطاقة وكذلك فإن هذه الانتقالات الإلكترونية مقترنة دائماً بعدد كبير من الانتقالات الدورانية والتذبذبية ايضاً والتي تحتاج هذه الى طاقة أقل من الإلكترونية لذلك سوف تظهر حزمة (u.v) عريضة وكما هو موضح في الشكل التالي :-



## الفوائد والاستنتاجات من استخدام طيف ( u.v ) في تشخيص المركبات العضوية :

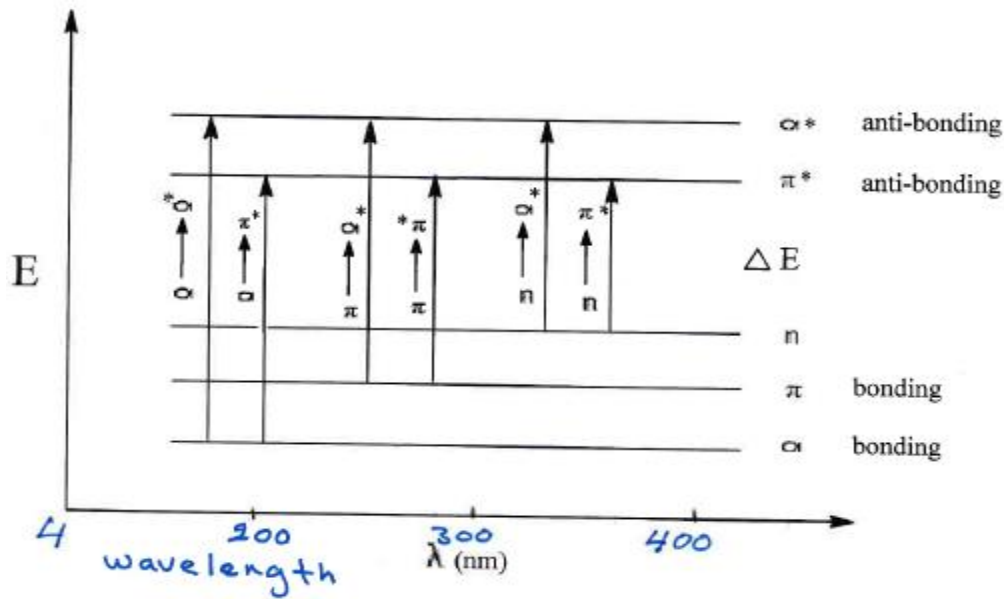
يفيد طيف u.v في تشخيص المركب العضوي المجهول من خلال التعرف على نوعية الأواصر التي تربط بين ذرات الجزيئة وهي (  $\sigma$  ,  $\pi$  ,  $n$  ) وكذلك اواصر ( C - C ) الاحادية والثنائية والثلاثية وعلى وجود المجاميع الحاملة للون مجاميع الكروموفور مثل ( C=C , C=O , N=N ) وعلى مجاميع الاوكسوكروم مثل ( OH , NH , X ) ومواقعها في جزيئة المركب العضوي . أو احتواء المركب على ذرات غير متجانسة أو وجود حالة التبادل في مجاميع الكروموفور .

ان استخدام اطياف الاشعة فوق البنفسجية محدودة وذلك لان كمية المعلومات التي تعطيها هذه الاطياف لا تفيد كثيرا" في تشخيص المركبات العضوية .

## ميكانيكية امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية :

عندما تتعرض الجزيئة العضوية الى طاقة كافية لنقل الجزيئة من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة فسوف تمتص الالكترونات في هذه الجزيئة الطاقة مسببة انتقال الالكترونات من الاوربيبتالات المتأصرة الى الاوربيبتالات ضدية التآصر والمتمثلة بالانتقالات الالكترونية الموضحة ادناه . يؤدي ذلك الى رفع الالكترون من مدار أو مستوى طاقي مملوء واطى الطاقة الى مستوى فارغ عالي الطاقة , ومقدار هذه الطاقة  $\Delta E$  متوفر في الأشعة فوق البنفسجية . وعند عودة الجزيئة من حالتها المثارة الى الحالة المستقرة فسوف تفقد هذه الطاقة الممتصة لتعطي حزمة امتصاص موقع هذه الحزمة وشكلها يعتمد على طبيعة ونوع المجموعة ( الالكترونات ) الممتصة لهذه الطاقة .

ويمكن توضيح الانتقالات الالكترونية المحتملة بالجزيئة العضوية بالشكل التالي :



الانتقالات الالكترونية (  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ) تحتاج الى طاقة عالية و (  $\pi \rightarrow \pi^*$  ) تحتاج الى طاقة أقل أما (  $n \rightarrow \pi^*$  ) فأنها تحتاج الى أقل طاقة في الأشعة فوق البنفسجية .

## مصطلحات مهمة في طيف ( u.v ) :

الكروموفور : هي المجاميع الفعالة الحاملة للون والحاوية على أوامر غير مشبعة والتي تمتص الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية مثل ( C=C , C=O , N=N ) .

الوكسوكروم : وهي المجاميع التي لا تمتص هذه الأشعة وان وجودها بالجزيئة يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول ويزيد من شدة الامتصاص مثل ( NH<sub>2</sub> , OH , الهالوجينات ) .

## أجزاء الجهاز :

يتكون الجهاز من ثلاثة أقسام رئيسية هي :

- 1- مصدر الأشعة .
- 2- محلل الحزمة الشعاعية .
- 3- أجهزة الكشف القياسي .



## تأثير الاوكسوكروم على موقع حزمة الاشعة فوق البنفسجية :

ان مجاميع الاوكسوكروم هي ( OH , NH<sub>2</sub> , الهالوجينات .... وغيرها ) وان وجود هذه المجاميع في الجزيئة يسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول , حيث ان هذه المجاميع تحتوي على الالكترونات غير المتاصرة (n) والتي يمكن ان تثار هذه الالكترونات الى مستوى طاقي ( $\sigma^*$ ) وان الطاقة اللازمة للاتارة من ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) اقل من الطاقة اللازمة للاتارة من ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) . فمثلاً عند مقارنة امتصاص المركبات الهيدروكاربونية المشبعة كالايثان و البروبان والهكسان وغيرها في طيف ( u.v ) والتي تحصل فيه اثاره ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) فقط عند ( 200 - 4 ) nm تمتص الكحولات في المنطقة ( 175 - 170 ) nm وذلك بسبب حصول امتصاص ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) التي تحتاج الى طاقة اقل من اثاره ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) بسبب اضافة مجموعة ( OH ) على المركب الهيدروكاربوني المشبع , وفي الامينات المشبعة من ( 200 - 190 ) nm وفي الكلوريدات المشبعة من ( 210 - 200 ) nm .

يُظهر الاثلين ( CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> ) حزمة امتصاص تعود الى الانتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) عند ( 175 ) nm وعند استبدال احد بروتونات الاثلين بمجاميع اوكسوكروم مثل ( NH<sub>2</sub> ) فانها تسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول ( ازاحة نحو الاحمر ) حيث انها تزاح الى ( 250 ) nm بسبب حصول اثاره ( $n \rightarrow \pi^*$ ) التي تحتاج الى طاقة اقل لاثارتها وهذه الاثاره سببها مجموعة ( NH<sub>2</sub> ) . وعند اتصال مجموعة الكيل واحدة تزاح الى حوالي ( 214 ) nm حيث يشارك المزدوج الالكتروني (n) بين مجاميع الالكيل من خلال ظاهرة فوق التعاقب على ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول .

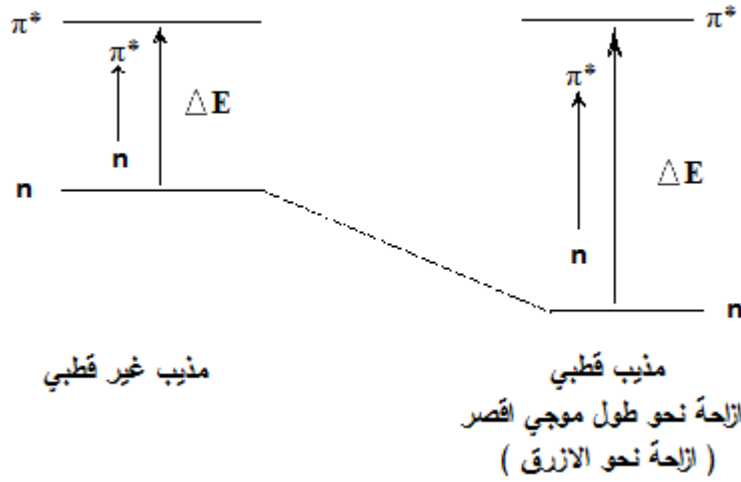
وتعتمد ازاحة الامتصاص نحو الطول الموجي الاطول على سهولة اثاره الكترونات (n) . اما اذا ازدادت استقراريه الكترونات (n) في جزيئة المركب العضوي من خلال التاصر الهيدروجيني مثلاً" فهذا يسبب صعوبة اثاره الكترونات ( n ) فان الامتصاص يزاح الى طول موجي اقصر ( ازاحة نحو الازرق ) ويحصل هذا عندما تقاس هذه الاطياف لهذه المواد في مذيبات لها القابلية على التاصر الهيدروجيني .

## تأثير التاصر الهيدروجيني على موقع الحزمة في طيف الاشعة فوق البنفسجية :

ان ارتباط جزيئات المذيب مع جزيئات المذاب بالتاصر الهيدروجيني له تأثير كبير على الخواص الطيفية للمذاب , فعند اذابة المركب الكاربونيلي في الماء مثلاً فسوف تتكون اواصر هيدروجينية بين المذيب و الكترونات (n) في المركب العضوي و بالتالي ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر (ازاحة نحو الازرق) والسبب يعود الى زيادة استقرارية الكترونات ( n ) من خلال التاصر الهيدروجيني في حالة المذيب القطبي والذي يسبب زيادة الطاقة اللازمة لاثارة الكترونات ( n ) ,

فمثلاً يحدث انتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ) للأسييتون المذاب في الهكسان (مذيب غير قطبي) عند  $(279) \text{ nm}$  بينما يحدث الامتصاص للأسييتون المذاب في الماء (مذيب قطبي) عند  $(264) \text{ nm}$  اي ان الطاقة اللازمة لحدوث انتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ) عند اذابة الاسيتون في الماء تكون اعلى اي طول موجي اقل بسبب التاثير الهيدروجيني بين المذاب والمذيب. والمخطط التالي يوضح تاثير التاثير الهيدروجيني على حزمة امتصاص ( $n \rightarrow \pi^*$ ):

### 1- انتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ):



من ناحية اخرى تؤدي انتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) في المركبات الكربونيلية الى تكوين شكل ثنائي القطب في الحالة المثارة ( $C^+-O^-$ ) وهذه الحالة لها القابلية على التاثير الهيدروجيني مع المذيبات القطبية والتي تسبب زيادة اسقرارية الحالة المثارة وبالتالي خفض طاقة الاثارة لـ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) والنتيجة حدوث الامتصاص في طول موجي اطول (ازاحة نحو الاحمر) طاقة اقل , ولا يمكن حصول ذلك في المذيبات غير القطبية . والمخطط التالي يوضح تاثير التاثير الهيدروجيني على حزمة امتصاص ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ):

### 2- انتقال ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ):

