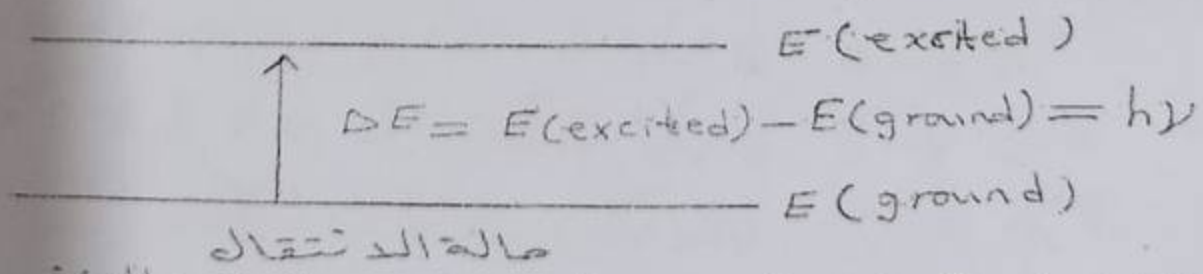
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet Spectrometry

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية مفيدة في تحديد تراكيب الجزيئات العضوية ، ويمكن الحصول على أطياف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات العضوية . بواسطة أمرار ضوء ذو طول موجي معين (ضوء أحادي الطول الموجي) خلال محلول مخفف لتلك المادة المحضرة في مذيب لا يمتص الضوء في ذلك الطول الموجي مثل: الماء ، الأيثانول ، والهكسان . عندما يمر الضوء المستمر (أي الضوء الذي يحتوي على كل الأطوال الموجية في منطقة معينة) خلال محلول مركز نانه يتشتت الى الأطوال الموجية المكونة له ، فعندما تمر هذه الأطوال الموجية المشتتة خلال خلية تحتوي على عينة من الذرات أو الجزيئات فان الضوء المار لن يبقى مستمراً ، إذ ان جزء من الموجات الضوئية يمكن أن تتداخل وتمتص من قبل الذرات أو الجزيئات في الخلية . أن الأطوال الموجية المفقودة يمكن الكشف عنها وذلك بالسماح للضوء الذي أخترق خلية العينة بان يقع على صفائح تصويرية أو أي كاشف آخر . أن هذه الطريقة تسمى بالمطيافية الأمتصاصية absorption spectroscopy والصورة المسجلة تسمى بالطيف Spectrum . أن الخط الطيفي Spectral Line هو الطول الموجي للضوء الذي أمتص من قبل العينة وان الصورة سوف يبدو بها فراغات على شكل خطوط تمثل الضوء الذي أمتص من قبل العينة .

* The nature of electronic excitation

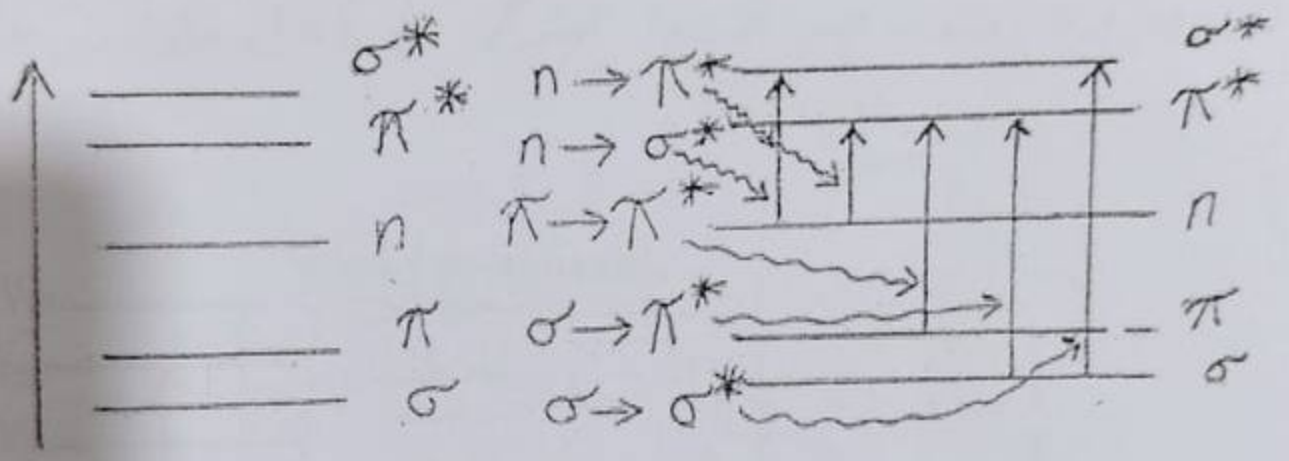
النظرية عندما تمتص الجزيئات العضوية الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح بين 380 nm – 200 nm فانها تنتقل من مستوى طاقة واطئة الى مستوى طاقة عالي (المثار) وان الشعاع الكهرومغناطيسي الممتص من قبل الذرات او الجزيئات له طاقة معادية للفرق بين هذه المستويات



حالة الانتقال

ان الذي يحدث من امتصاص طاقة الأشعة فوق البنفسجية هو عملية انتقالات الكترونية من مستوى طاقة الكترونية واطئة الى مستوى طاقة الكترونية عالية وان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية لمعظم الجزيئات يتراوح بين 30 to 150 Kcal/mole و تكون الالكترونات في الحالة المستقرة اما في

مدارات جزيئية تآصرية من نوع σ وهي تكون اقل طاقة σ او مدارات جزيئية تآصرية من نوع π π orbitals وهي اعلى طاقة من مدارات σ و σ أو تكون على شكل زوج من الالكترونات غير المشاركة في مدارات عالية الطاقة تسمى مدارات n اللاتآصرية n-orbitals أو non-bonding اما المدارات اللاتآصرية وهي اعلى طاقة من جميع المدارات فهي غير مشغولة وتسمى anti-bonding orbitals ويرمز لها بـ (π^* , σ^*)



electronic energy Levels and transition

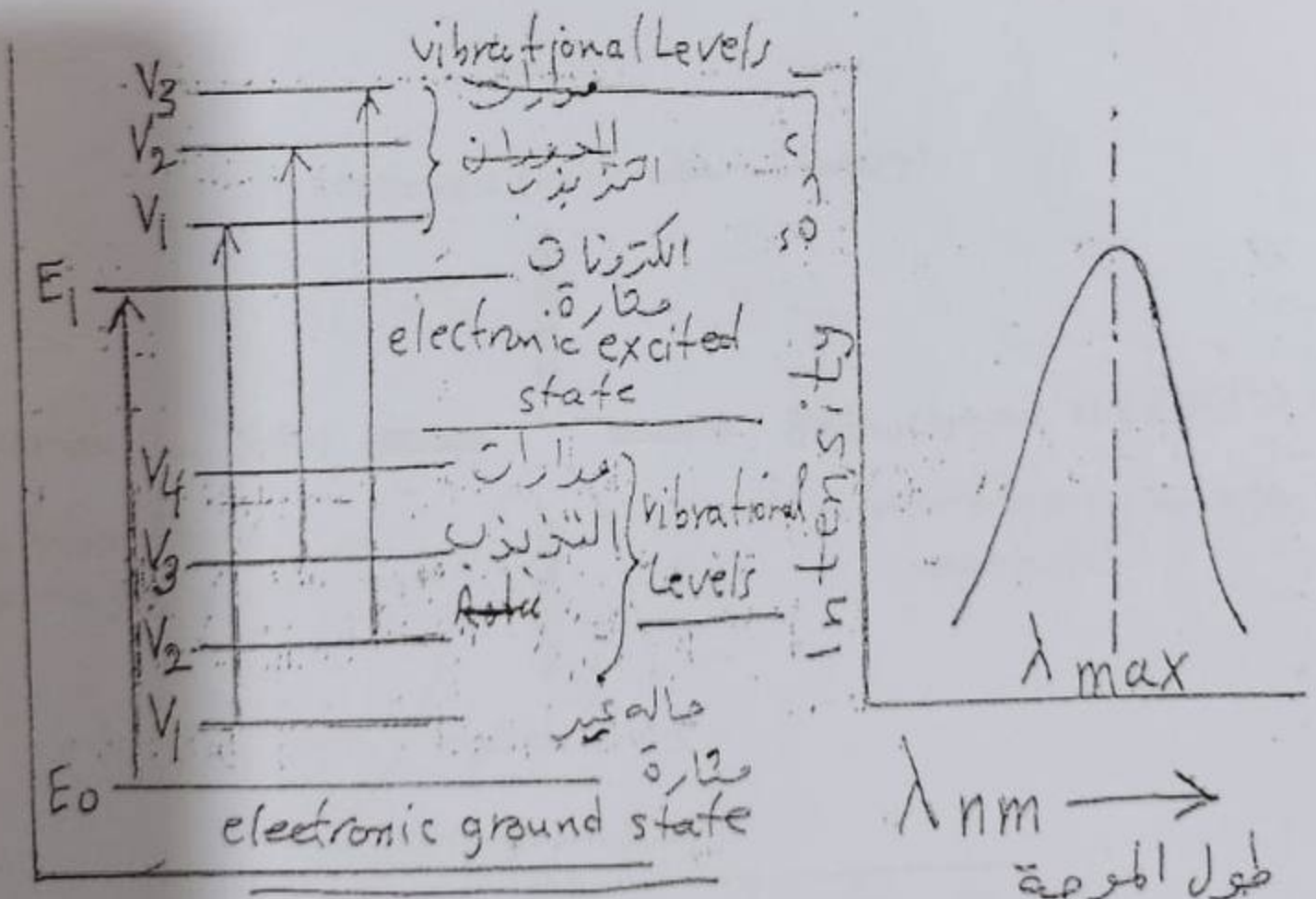
مدارات الطاقة الألكترونية والانتقالات

ان اهم أنتقالات الانتقالات الالكترونية بين هذه المستويات هي

$n \rightarrow \pi^*$	في مركبات الكاربونيل	in carbonyl comp.
$n \rightarrow \sigma^*$	في مركبات تحوي على X O S N	
$\pi \rightarrow \pi^*$	في الالكين ومركبات الكاربونيل	
$\sigma \rightarrow \pi^*$	مركبات الكاربونيل	in carbonyl comp.
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	في الالكانات	in alkanes

Increasing energy زيادة الطاقة

ان طاقة الاشعة الممتصة تسبب انتقالات الكترونية وبالاضافة لذلك تسبب زيادة في طاقة التذبذب وطاقة الدوران وهذه المستويات مقاربة من بعضها البعض اي ان فرق الطاقة سيكون قليل واقل من مستويات الطاقة الالكترونية وتكون متقاربة مع مستويات الطاقة الالكترونية لذلك فان الجزيئة تعاني من هذه الانتقالات الثلاثة اي تذبذبية ودورانية والكترونية وبسبب هذه المجموعة من الانتقالات المتقاربة من بعضها لذلك فان الانتقال يتألف من عدد كبير من خطوط الامتصاص المتقاربة جدا. بحيث يصعب على جهاز السبكترومتر من تحليلها لذلك فانه يعطي قمة واسعة على شكل غلاف -تحوي كل هذه الحزم والذي هو عبارة عن طيف UV ∴ هو عبارة عن حزمة امتصاص قممها تتركز في اعلى طول موجي λ_{max}



يعتمد الامتصاص على تركيز المادة فكلما زاد التركيز زاد الامتصاص وهذا تأثير المادة بالاشعة المسلطة ولذلك وضع قانون بيير رامبرت Beer-Lambert law

يمكن تغيير موقع الامتصاص وشدته وذلك باستبدال ذرة الهيدروجين في الكروموفور بمجموعة اخرى فالمجموعة التي تغير من الطول الموجي وشدة الامتصاص تطلق عليها مجموعة مطورة للون Auxochrome مثل CH_3 ، OH ، OCH_3 ، X ، $-NH_2$

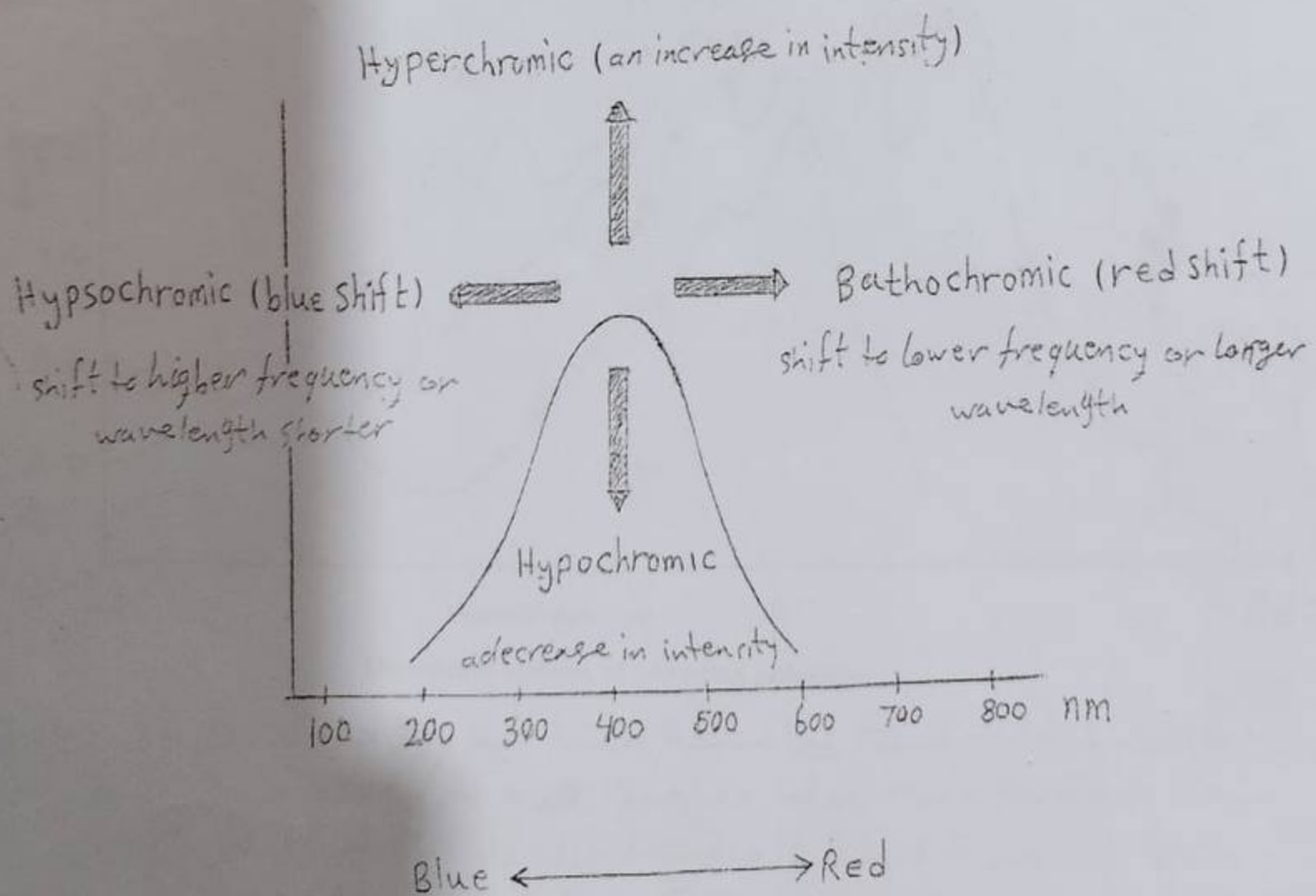
وهناك مجاميع **معروفة** تعطي اربعة انواع من التأثير

١- ازاحة نحو الاحمر Bathochromic Shift اي ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول نتيجة التعويض او تأثير المذيب

٢- ازاحة نحو الازرق Hypsochromic Shift أزاحة الامتصاص **نحو** طول موجي أقصر نتيجة التعويض او تأثير المذيب

٣- تأثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص Hyperchromic effect

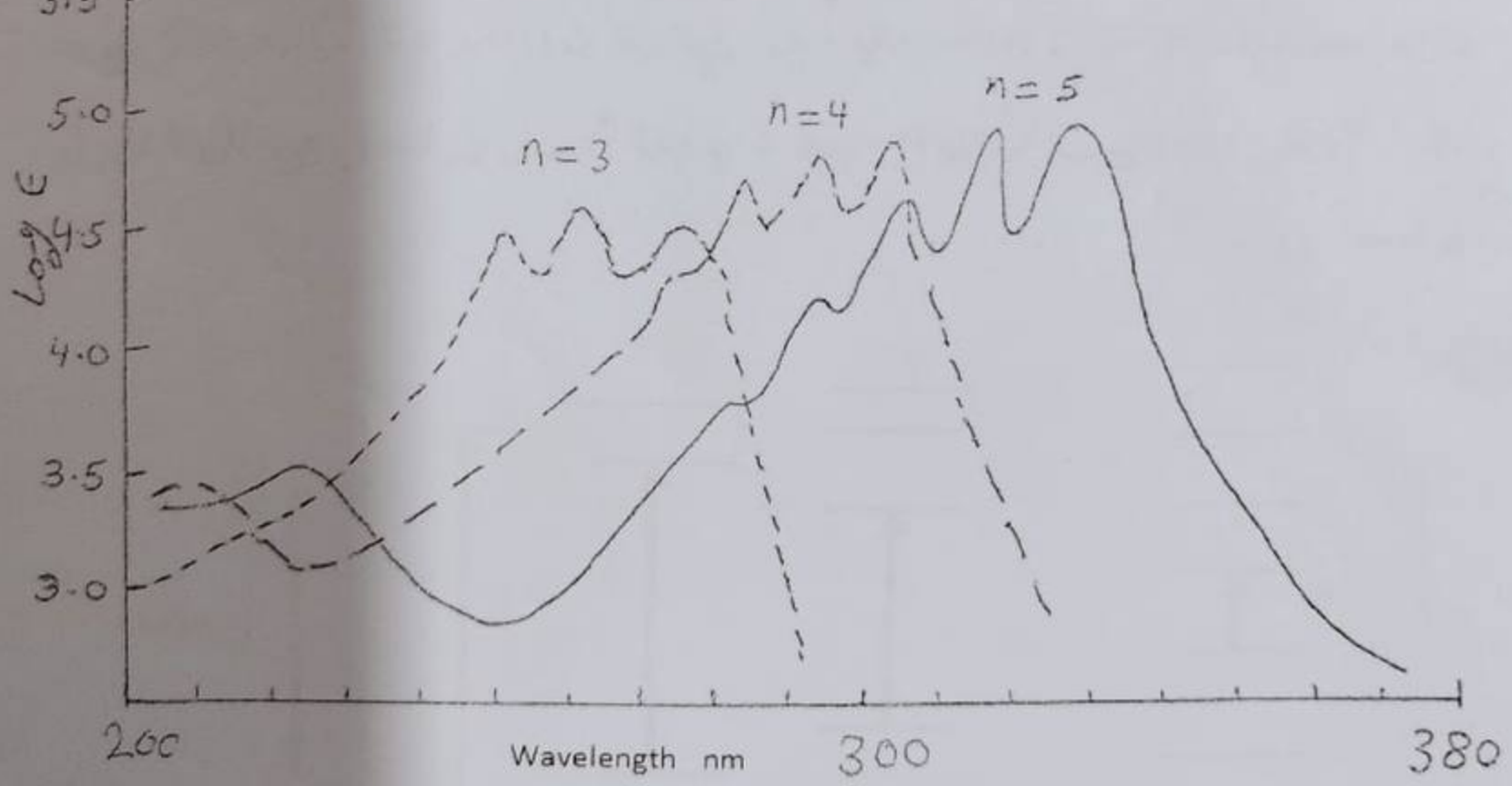
٤- تأثير ينتج عنه نقصان في شدة الامتصاص Hypochromic effect



العوامل المؤثرة على مواقع الحزم في طيف الأشعة فوق البنفسجية

٢- التعاقب The effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استطالة نظام التعاقب أو زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقدة وتؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها ولذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملوءة الى المدارات الجزيئية غير المملوءة (الفارغة) ومن ثم يؤدي الى زيادة طول الموجة للشعاع الممتص. والشكل التالي يوضح تأثير زيادة طول السلسلة في البولين Dimethyl polyenes $CH_3(CH=CH)_nCH_3$ حيث n تأخذ ٢، ٣، ٤، ٥ ونلاحظ من الشكل ان البولين الذي تكون فيه $n = 5$ يعطي الامتصاص في طول موجي أطول أي طاقة أقل



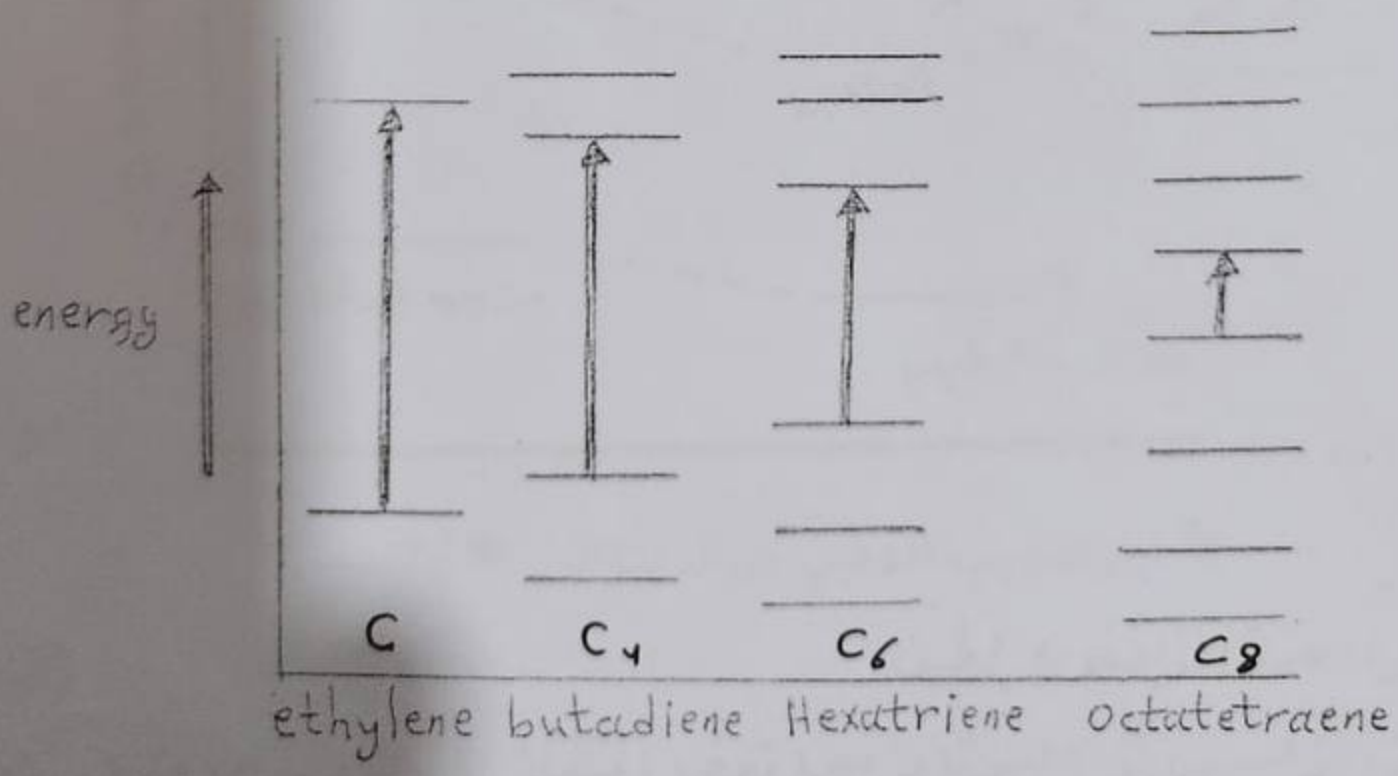
Ultraviolet spectra of Dimethyl polyenes

ان زيادة طول السلسلة في المتعاقبة يؤدي كذلك الى زيادة شدة الامتصاص وسهولة دراسة هذه المركبات وملاحظة طيفها في اجهزة الطيف العادية، والجدول التالي يوضح تأثير التعاقب على الانتقالات الالكترونية لبعض المركبات

The effects of Conjugation on electronic transitition

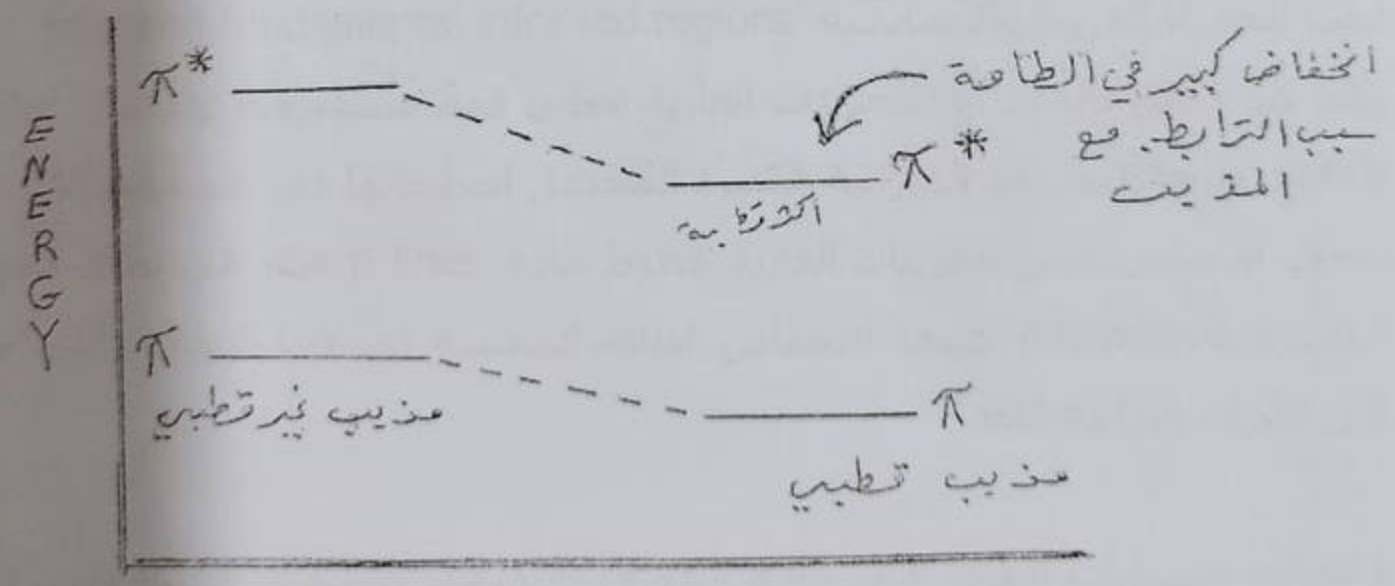
Alkenes	$\lambda max(nm)$	ϵ
Ethylene	175	15,000
1,3-Butadiene	217	21.000
1,3,5-Hexatriene	258	35,000
β-Carotene(11 double bonds)	246	125,000

والشكل التالي يوضح العلاقة بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال الالكتروني أي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين اي من أقصر طول موجي الى أطول طول موجي .



نلاحظ في البولين الاحمر تكون طاقة الانتقال صغيره أي طول موجي طويل أما الاصفرين فان طاقة الانتقال عالية اي تكون الموجة قصيرة كذلك وجود مجاميع وظيفيه للون مثل OH ,Cl (auxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر أي الى طول موجي أطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشاركة والتي تسبب أستطالة سلسلة النظام المتعاقب حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب π

عندما يستعمل مذيب قطبي فانه يكون روابط هيدروجينية مع الحالة المثارة بشكل أكبر من الحالة الغير المثارة (المستقرة) وبهذه الحالة يزاح الانتقال الى طول موجي أكبر اي ازاحة نحو الاحمر اي طاقة اقل كما في مثال



تأثير المذيب القطبي على الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$

ب) تأثير الازاحة الزائية على الطيف

ان وضعية الرانسايز البيوتادايين تقضي انتقال ذو طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اقل من وضعية السس اي ازاحة نحو الاحمر وضح ذلك

Trans

cis