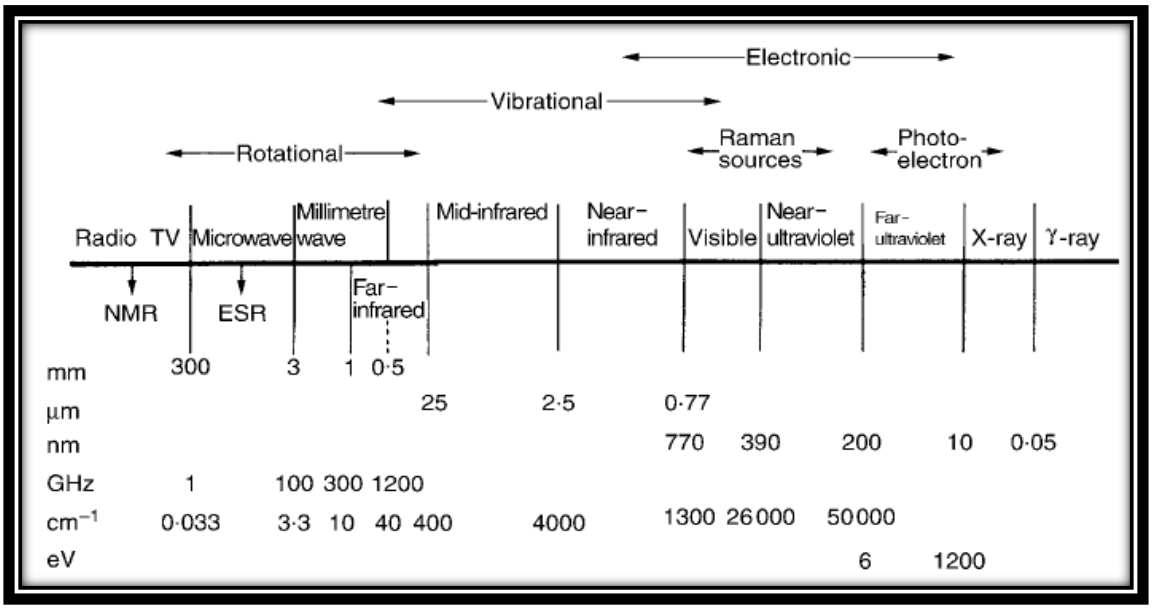
تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين فوق البنفسجية و المرئية:

تشغل كل من منطقتي UV وVis حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي، وبسبب كون طاقات اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على اثارة الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات لذلك تتم دراسة المنطقتين سوية تحت اسم فوق البنفسجية والمرئي. كما ان الاجهزة التجارية تصمم غالبا للعمل ضمن هاتين المنطقتين.

توجد منطقتين متميزتين للـUV الاولى فوق البنفسجية القريبة او تسمى منطقة الكوارتز وهي ما بين (200 – 380 nm) والثانية فوق البنفسجية البعيدة وهي ما بين (10 – 200 nm) وتسمى بمنطقة فراغ فوق البنفسجية، وقد سميت بهذا الاسم لان العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي (والاوكسجين بالذات الذي يمتص عند الطول الموجي 200 nm) وبسبب ذلك يتم استخدام انوع خاص من السليكا لصنع اوعية الامتصاص للجهاز المستخدم في هذه المنطقة.



الفصائل الماصة للإشعاع :

تتضمن عملية امتصاص الفصائل (M) لإشعاع فوق البنفسجية والمرئية اثارتها الى حاله الكترونيه جديده (M^*) يعقبها بزمن قصير جدا عودتها الى حالة الهمود بإحدى عمليات الاسترخاء المعروفة كتحويل طاقة الاثارة الى حراره او انبعاث اشعاعات تفلور او تفسفر :

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

$$M^* \longrightarrow M + \text{حراره}$$

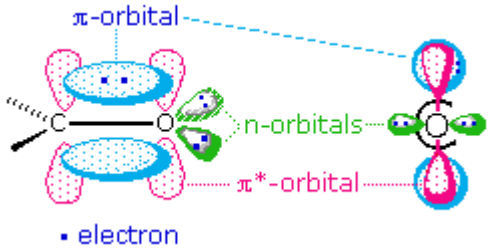
ويؤدي هذا الامتصاص الى اثارة الكترونات التآصر في الجزيئة الماصة للإشعاع. وبربط الاطول الموجية مع انواع الاواصر الموجودة في الفصائل قيد الدراسة مما يجعل من طيف الامتصاص وسيله لتشخيص المجاميع الفعالة فيها.

يعتمد امتصاص UV – Vis من قبل المواد العضوية و اللاعضوية على عدد وترتيب الالكترونات الموجودة فيها (جزيئات او ايونات) حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي ينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة.

انواع الانتقالات الالكترونية :

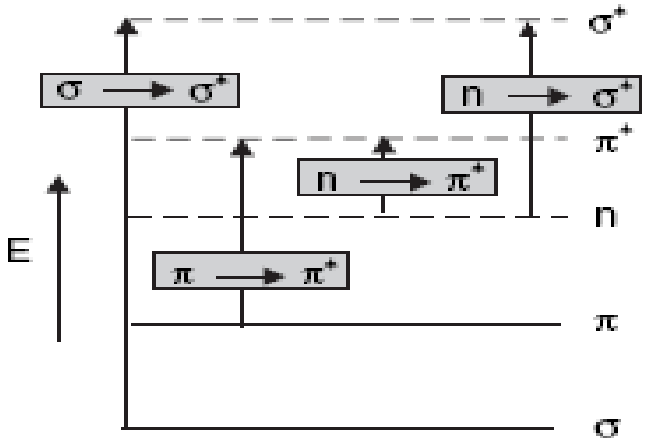
١- انتقال الكترونات σ ، π ، n :

ان جزيئة الفورمالديهايد التي يمكن تمثيلها على النحو التالي مثال يوضح المركبات العضوية التي



تحتوي على الكترونات **n ، σ ,π** .

ان طاقات الاوربتالات لتآصر الجزيئة المذكورة لها طاقات مختلفة لذلك فأنها تختلف في الطاقة اللازمة لأثارتها الى نقيض التآصر والشكل التالي يوضح ذلك مع توضيح الانتقالات ***σ → σ**** ، ***n → σ**** ، ***π → π**** ، ***n → π**** :



أ- **انتقالات $\sigma \longrightarrow \sigma^*$:**

يتضح من المخطط ان الطاقة اللازمة لهذا الانتقال كبيره جدا ولا توفرها اشعة فوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة) بل تحتاج الى UV المفرغة. وكمثال على المركبات لتي تحدث فيها هذه الانتقالات هي الهيدروكربونات المشبعة فالميثان يحتوي على أواصر(C-H) يعاني هذا الانتقال ويظهر اعظم امتصاص عند طول موجي 125 nm اما الايثان فيتطلب طاقه اقل ويتم في طول موجي 135 nm وسبب الاختلاف هو وجود الاواصر (C-C) التي تكون اقل قوه من (C-H) فتحتاج طاقه اقل.

ب- انتقالات $n \longrightarrow \sigma^*$:

يحدث في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذره او ذرات لها ازواج غير مشتركه من الالكترونات (الالكترونات الاتآصرية). يحتاج هذا النوع الى طاقه اقل من انتقالات($\sigma \longrightarrow \sigma^*$) كما موضح في الشكل. ولهذا يمكن ان يتم بامتصاص الاشعاعات ذات اطوال موجيه تتراوح (250 – 150 nm).

ج- **انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$:**

تعتمد معظم التطبيقات في منطقتي UV – Vis على هذا النوع من الاثارة وذلك بسبب احتياجها الى طاقه قليله ومثل هذه الطاقة تتوفر في منطقة الطيف ما بين (700 nm – 180). ومن الواضح ان كلا الانتقالين يتطلب وجود مجموعه فعاله غير مشبعة لتوفير اوربتالات π وتسمى مثل هذه المجموعة المهيئة لمثل هذه الأثارة بالكروموفورم ***Chromophore***. وتعرف اية مجموعه مهيئة غير مشبعة ليست في تبادل مع اية مجموعه اخرى بانها كروموفورم اذا ما اظهرت ذا طبيعة مميزه في المنطقة المرئية او فوق البنفسجية.

ان ما يميز انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ عن $n \rightarrow \pi^*$ هو ان الامتصاص المسبب لـ $\pi \rightarrow \pi^*$ يحدث عند طول موجي اقصر (طاقه اعلى) من الطول الموجي ل $n \rightarrow \pi^*$ كما ان شدة امتصاصه اكبر. وبهذا تكون قيم الامتصاصية المولارية المرافقة لـ $\pi \rightarrow \pi^*$ عالية تتراوح ما بين 1000 الى 10000 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ بينما تكون هذه القيم واطئة للانتقال $n \rightarrow \pi^*$ تتراوح ما بين 10 الى 100 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$.

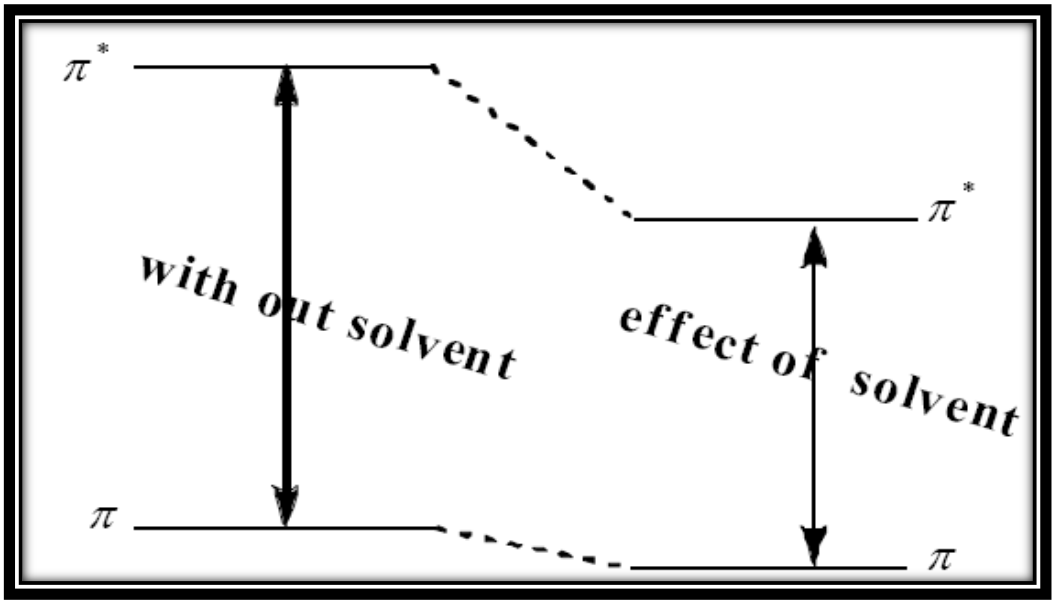
ان مواضع الامتصاص تتاثر بطبيعة المذيب والصيغة التركيبية للمركب. اضافة الى ان التعين الدقيق لموقع قمة الامتصاص العظمى يكون صعبا بسبب التأثيرات الاهتزازية المصاحبة التي تجعل القيم عريضة وليس حادة.

*** يختلف الطول الموجي للإشعاع الممتص اللازم لأثارة كروموفورم معين من مركب الى آخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديده اهمها :

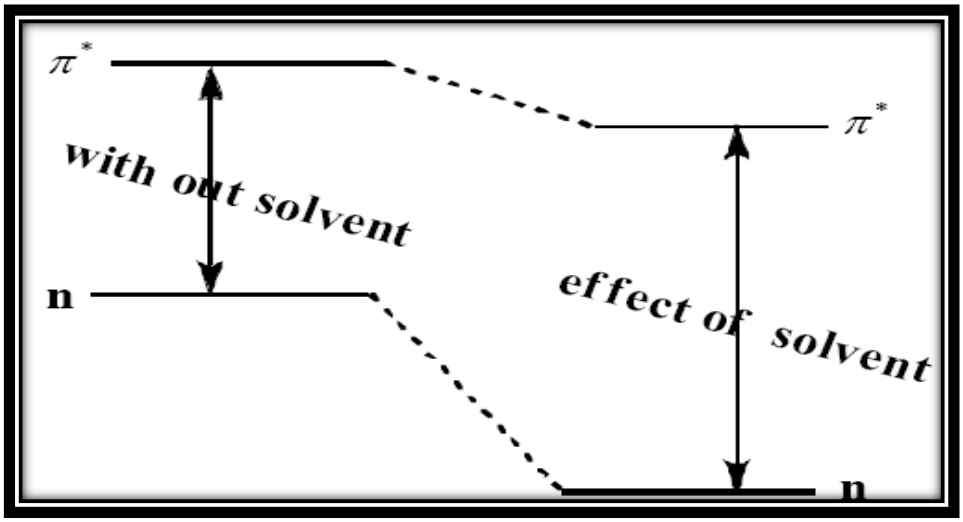
أ- تأثير المذيب Solvent Effect :

يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة وان زيادة قطبية المذيب تؤدي الى ازاحة الطول الموجي المسبب لانتقالات π* ← *n* الى طول موجي اقصر وهذا ما يطلق عليه **بالانزياح الازرق** في حين يحدث العكس مع انتقالات ***π**** ← ***π*** حيث تسبب زيادة قطبية المذيب الى ازاحة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يعرف **بالانزياح الاحمر** وفيما يلي توضيح ذلك:

الانزياح الاحمر، تكون الكترونات اوربتالات **π*** عادة اكثر قطبيه من الكترونات اوربتال **π** ولذلك عند اذابة الجزيئة في مذيب قطبي (الكحول مثلا) سينتج عنه زيادة استقرار الكترونات اوربتالات **π*** عما هي في اوربتالات **π** الذي ينتج عنه خفض طاقة مستوى اوربتال **π*** بمقدار اكبر من خفض طاقة اوربتال **π** وعليه يصبح الفرق الطاقي اقل بوجود المذيب القطبي (اي يزاح الى طول موجي اطول) وكما في الشكل :



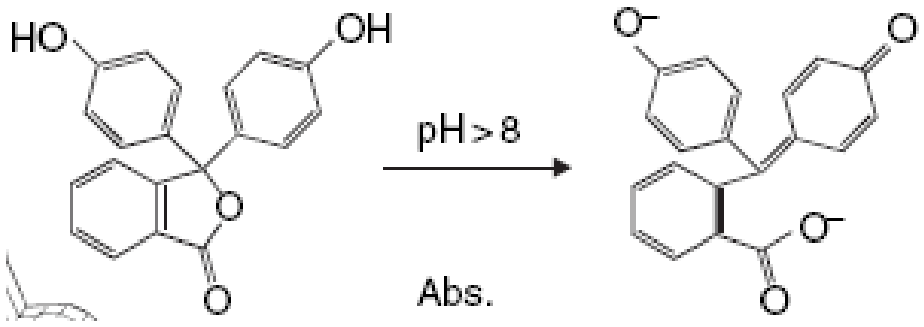
اما الانزياح الازرق ، فان الكترونات (n) اللاتآصرية لها ميل كبير للتآصر الهيدروجيني يفوق تاصر الكترونات اوربتالات **π** مع المذيبات القطبية وعليه تزداد استقرارية الكترونات (n) أكثر من اوربتالات **π*** وعليه فان طاقة مستوى (n) تنخفض بمقدار اكبر من اوربتالات **π*** عند وجود المذيب القطبي وعليه يصبح الفرق الطاقي كبير (أي ينحرف الى طول موجي اقصر) وكما في الشكل التالي:



ب- تاثير وجود مجاميع كروموفوريه متقارنه Effect of Conjugation of Chromophores :

يقصد بعملية الاقتران هنا وجود اواصر مزدوجه متناوبه مع اخرى منفرده كما في التركيب التالي (**C=C-C=O**) وتسبب عملية التقارن في انتشار شحنة **π** الاكترونيه على طول الجزيئه وبذلك تنخفض طاقة الاوربتال نقيض التاصر **π*** ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص المسبب لانتقال ***π → π**** الى طول موجي اطول (انزياح احمر) ولقد وجد ان فعل تاثير وجود مجموعتين كروموفوريتين متقارنتين على الطول الموجي هو فعل جمعي عادتا .

والفينولنفثالين يبين امتداد التقارن على ازاحة الطول الموجي نحو الاطول في الوسط الحامضي حيث لايمتد التقارن خارج الحلاقات (ماعدى التي تكون في تقارن مع مجموعة الكاربونيل) يمتص الفينولنفثالين بطول موجي قصير يقع في منطقة ال UV وهو عديم اللون اما في الوسط القاعدي فان احدى حلقاته تتحول الى تركيب الكينون الذي ينتج عنه امتداد التقارن بحيث يشمل ذرة الكاربون المركزيه والحلقتين الاخرتين او بتعبير اخر يكون كل الايون السالب كروموفورم حامل اللون الوردي في الوسط القاعدي كما مضح ادناه :



عديم اللون وردي