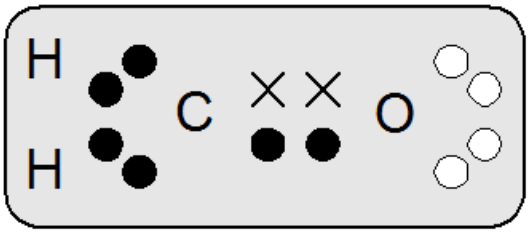
الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra :

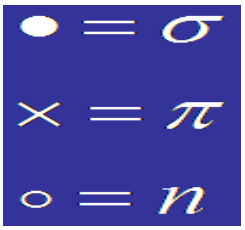
الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الإمتصاص (الإمتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة . ويهمنا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الإمتصاص أكبر مايمكن ويرمز لها بالرمز λmax وكذلك معامل الإمتصاص المولاري ε عند هذه الموجة . وترتبط شدة الإمتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية :

$$A = \varepsilon c l$$

وتعرف هذه المعادلة أحياناً بإسم قانون لامبرت- بير ومنها يتضح أن شدة الإمتصاص للمركب (أو إمتصاصية المركب) تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L) ، وأن معامل الإمتصاص المولاري لمركب ما يساوي شدة الإمتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه(1 mol / L) وموضوع في خلية طولها 1cm .

ويعتبر كلاً من λmax و ε من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي إستعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للإمتصاص بدلالة التركيز عند قمة الإمتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص (Chromophore) .





1- انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$:
الطاقه لمثل الانتقال كبيره جدا نسبيا , ويمكن الحصول عليها من الاشعه الفوق بنفسجيه المفرغه (البعيده) (10-200nm).
المركبات الهيدروكاربونيه المشبعه تعاني مثل هذ الانتقال لان ليس لها الاكترونات من نوع n مثل الميثان (125nm) والايثان (135 nm) هنا الطاقه اقل بسبب وجود صرة C --- C والتي هي اقل من C----- H .

2- انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$:
يحدث في المركبات العضويه المشبعه (الحاويه على الاكترونات n) وذات مدى (150 – 250 nm).
حيث ان الطول الموجي يعتمد على نوع الاصره التي ترتبط مع الذره الحاويه على الاكترونات n وعلى شكل الجزيئه وكذالك تأثير المذيب .

3- انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$
تكونا بمدى طاقه (700 nm – 180). وان كلا الانتقالين بتطلب وجود مجموعه فعاله غير مشبعه لتوحيد اوربيتالات باي , وتسمى مثل المجموعه بالكرموفور chromophore والتي تعرف على انها (أي مجموعه مهيئه غير مشبعه وليست في تبادل (conjugate) مع ايه مجموعه اخرى اذا ما اظهرت امتصاصا ذو طبيعه مميزه في المنطقتين المرئيه والفوق بنفسجيه). والجدول التالي بعض من امثلة هذه المجاميع الكروموفوريه والتي تعتبر كدليل تقريبي لتشخيص هذه المجاميع الفعاله وذلك لتاثرها بطبيعة المذيب والصيغه التركيبيه للمركب والتأثيرات الاهتزازيه المصاحبه والتي تجعل القمم عريضه وليست حاده .

والجدول التالي لبعض من امثلة المجاميع الكروموفوريه

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_2CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
$R_2C=CR_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	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

ومن الامثلة على الانتقالات من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ هي الكيتونات المشبعة والألدهيدات:
هذه المركبات تبدي طيف امتصاص منخفض الكثافة $n \rightarrow \pi^*$ **(λ_{max} = 285 nm)** وذلك بسبب ذرة الأكسيجين الموجودة في الرابطة الكربونيلية ، كما أنها تعطي امتصاص أيضا بسبب رابطة باي $\pi \rightarrow \pi^*$ عند طول موجة **(λ_{max} = 188 nm)**

ويمكن شرح كل من الامتصاصين بالمعادلات التالية:

$$R_2\text{-}C{=}O{:} + h\nu \quad (\pi \rightarrow \pi^*) \rightarrow \quad R_2\,C.\dot{}\,.O^{\cdot}\,:$$

$$R_2\text{-}C{=}O{:} + h\nu \quad (n \rightarrow \pi^*) \rightarrow \quad R_2\,C{=}\,{\cdot}O\,{\cdot}:$$

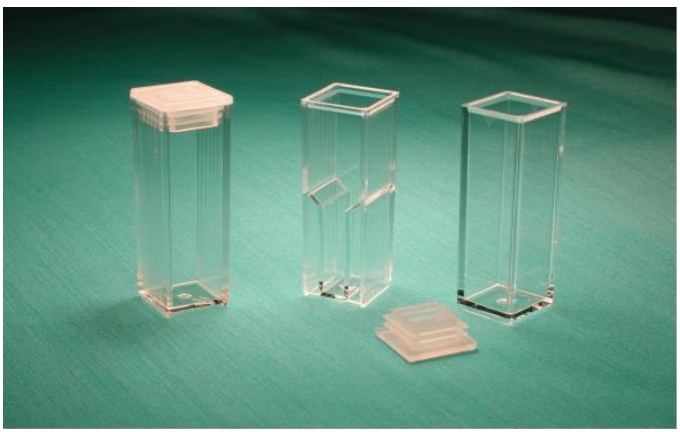
أما المركبات التي تبدي طيف امتصاص $n \rightarrow \sigma^*$ مثل مركب كلوريد الميثايل حيث أن هذا المركب يحتوي فقط على روابط سجما ، ويحتوي من ناحية أخرى على ذرة كلور والتي تحمل 3 أزواج من الأليكترونات الغير مشتركة في تكوين الاواصر والتي تسمي non bonding electrons ، وعندما يمتص كلوريد الميثايل الأشعة فوق بنفسجية تظهر قمة امتصاص عظمى عند طول موجة تضاهي **(λ_{max} = 173 nm)**.

مكونات جهاز UV- Visible الأساسية :

1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشاف 5-الشاشة (Monitor) :
المصادر الضوئيه :وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنجستن (- lamp Tungsten) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (800 – 350) .
والمصدر الضوئي الثاني هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم(- lamp D2) وهي لمبة لايفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (350 -200) .

خلية العينة Sample Cell :

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل إستخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لايكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم.

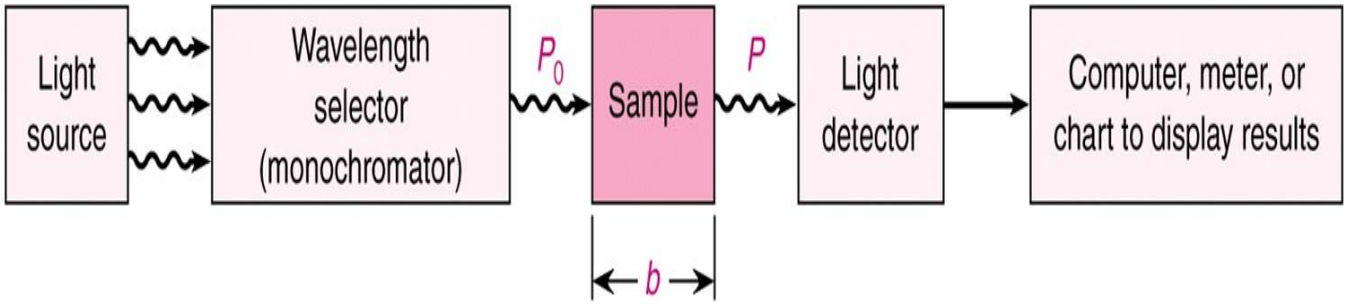


موحد طول الموجة(Monochromator) :

وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز ووظيفتة أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى إمتصاصة فعندما يسلط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجة للموحد طول الموجة حزم كثير من الضوء يقوم Monochromator بعملية إستقبال الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد طول الموجة ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية إنعكاس للأشعة الساقطه عليه موجهاً إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر بإختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرأة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف .

الكشاف(Detector) :

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ماإذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث



إمتصاص وبالتالي لانحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي إمتصاص . |أما أذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص .

المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية :

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب إستخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب . والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بإمتصاصية ضعيفة جداً أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب . ومن أمثلة هذه المركبات الإيثانول ،الإيثرات،السايكلوهكسان ،والكلوروفورم

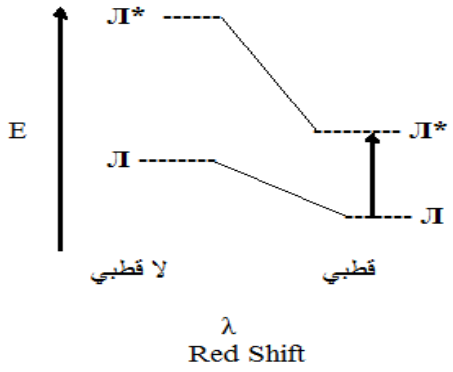
Common solvents with their cut-off limits

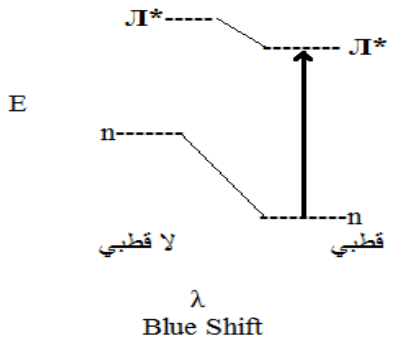
Solvent	Cut-off wavelength (nm).
Acetonitrile	190
Water	191
Cyclohexane	195
Hexane	201
Methanol	203
ethanol	304 %95
dioxane	215
Ether	215

Dichloromethane	**220**
Chloroform	**237**
Carbon tetrachloride	**257**
Benzene	**280**

العوامل والتأثيرات المؤثره على الطول الموجي لاثارة كروموفور معين :

1- تأثير المذيب Solvent effect : ان لايمتص اشعة Uv في نفس المنطقة التي يمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس به اواصر مزدوجة متعاقبه حتى يكون شفاف نحو الاشعة .هنا للمذيب تأثير من حيث وجوده بمذيب قطبي على انحرافه نحول طول موجي اطول ويسمى بالازاحة الحمراء Red Shift او اقل ويسمى بالازاحة الزرقاء Blue Shift بسبب نقصان بطاقه $\pi^* \rightarrow \pi$ في الحاله الاولى وزياده بطاقة $n \rightarrow \pi^*$ بالحاله الثانيه . كما مبين بالمخطط ادناه





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

حيث يفضل المذيب الغير قطبي حتى لايكون رابطة هيدروجينيه مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون اصرة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح .. فالمذيب القطبي يكون اصرة هيدروجينيه مع الحالة المستقرة ويؤدي الى زيادة الطاقة اللازمه للانتقال الالكتروني من $n \rightarrow \pi^*$ حيث يزاح الى طول موجي اقصر اي طاقة عالية وقد يكون تأصر مع الحالة الانتقالية المتيهيجة ولجعلها اكثر استقرار او اقل طاقة مما يزيح الامتصاص الى طول موجي اكبر فالانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ يكون بطاقة اقل اي يزاح الانتقال الى طول موجي اطول.كما يوضح في الجدول التالي الذي يوضح أثير المذيب على نوع الانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ في الاسيتون.

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

Solvent	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

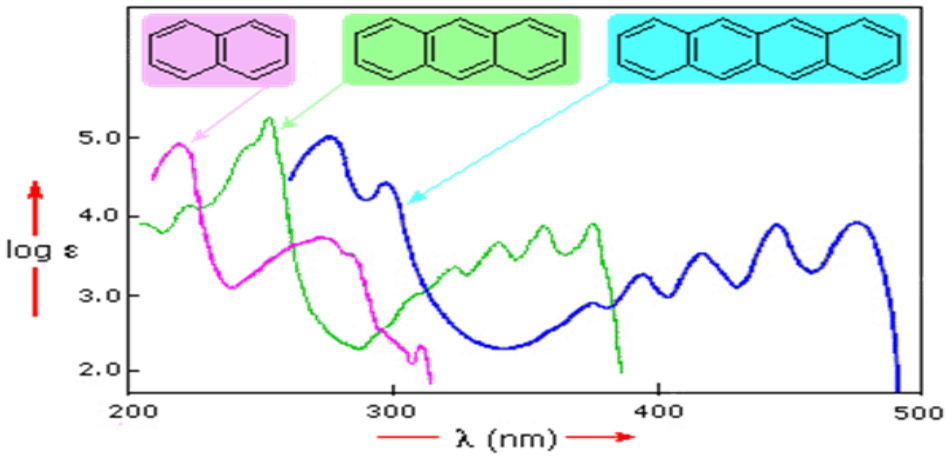
نلاحظ من الجدول ان الماء وهو مذيب قطبي فهو يكون تأصر هيدروجيني مع زوج الالترونات على ذرة الاوكسجين (O) في الاسيتون (n) وبسبب استقرار الحالة المتيهيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 264.5 nm بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لايكون تاصر هيدروجيني مع (n) لذلك يكون هو الافضل حيث الطول الموجي 279nm اي طاقة اقل للانتقال .

جدول يوضح اهم المذيبات المستخدمه

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

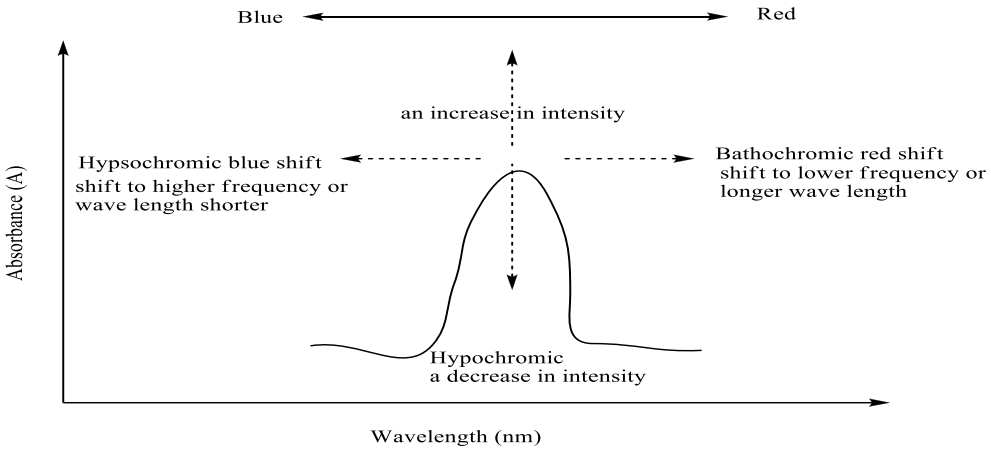
2- وجود مجاميع كروموفوريه متبادلة :

المقصود بعملية التقارن (Conjugation process) هو وجود اواصر مفرده ومزدوجه بصوره متناوبة كما في المركب التالي
CH2 = CH – CH = O
وهذا يؤدي الي انتشار شحنة الكترونات باي على طول الجزيئه مما يسبب خفض بطاقة *Л وبالتالي في طاقة
$\pi \rightarrow \pi^*$ مما يؤدي الى امتصاص المركب في طول موجي اكبر أي انزياح احمر و الذي يكون بمقدار بين(15 nm , 45) مقارنة بالكروموفور غير المتبادل.



3- وجود مجاميع الاوكزوكروم (Auxochrome) :
الاوكزوكروم هي مجموعه فعاله لا تظهر من تلقاء نفسها امتصاصا في منطقة UV (التي تزيد عن 200 nm) الا في الجزيئه بجانب كرموفوريه . ويكون انزياحا احمر ومن امثلة هذه المجاميع الهيدروكسيل او الامين وبعض الهلوجينات والتي لها زوج واحد على الاقل من الالكترونات للدخول برنين (resanose) مع الاكترونات باي للكرموفور .
4- تأثير الاعاقة الفراغية ..الترانس تعطي طول موجي اعلى وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى (ازاحة حمراء).

مخطط يوضح طيف الاشعة الفوق البنفسجية وأهم التغيرات التي تحدث بسبب تغير المذيب والمعوضات

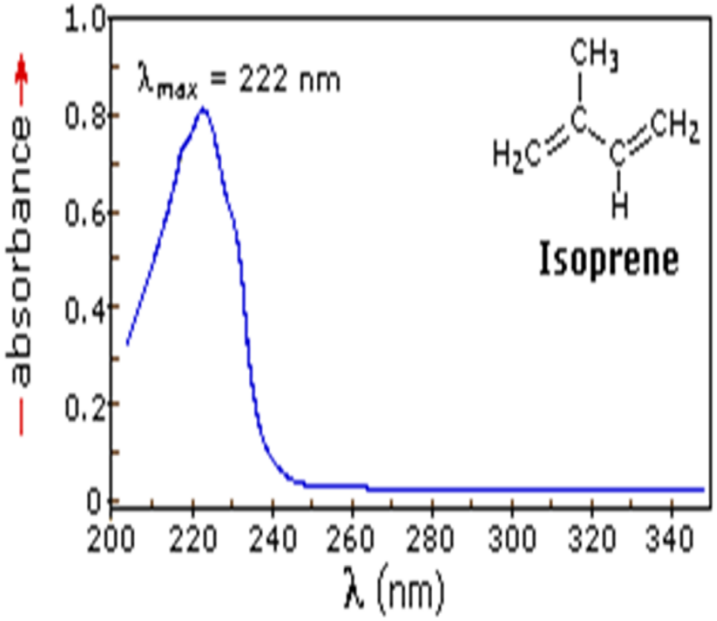


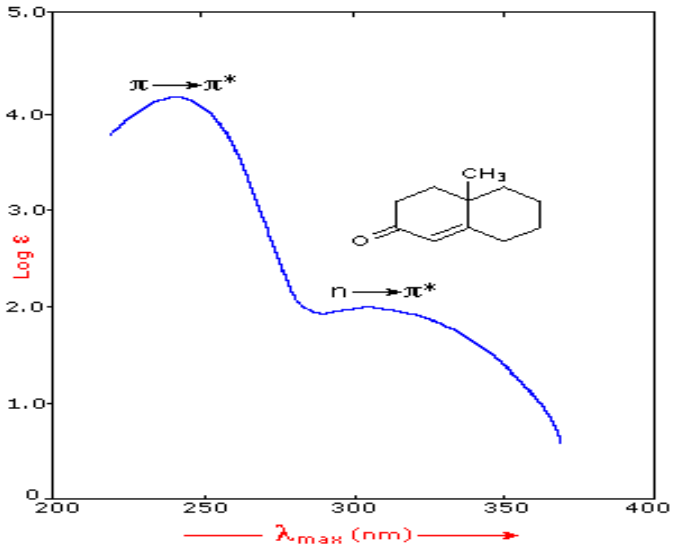
التجربــة

التراكيز المستخدمه ($1*10^{-3}$, $1*10^{-4}$, $1*10^{-5}$)

1= دراسة الانتقال من نوع $\pi^* \rightarrow$ n ودراسة تأثير المذيب (القطبي , والغير قطبي) على الانتقال في الاسيتون بالمذيب الهكسان ومن ثم في مذيب قطبي (الايثانول)
2= دراسة الانتقال من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$
الزايلين في المذيبات (هكسان ... الايثانول)
3= دراسة تأثير التعاقب .....مركب الكركمين في الايثانول

امثله


absorbance
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
λmax = 222 nm
CH3
H2C
C
C
CH2
H
Isoprene
200 220 240 260 280 300 320 340
λ (nm)


5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
Log ε
π → π*
n → π*
CH3
O
200 250 300 350 400
λmax (nm)