جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (1)

مطيافية الاشعة فوق البنفسجية

أعـداد

أ.د. سلوى عبد الستار جبار

s.abd@tu.edu.iq

تشخيص المركبات العضوية بواسطة طيف الاشعة فوق البنفسجية

Identification of Organic Compounds by Ultra Violet Spectroscopy (UV)

محاضرة رقم ١: **Lecture No. 1**

اهم الاجهزة الطيفية المستخدمة في تشخيص المركبات العضوية

١- طيف الاشعة فوق البنفسجية :Ultra Violet Spectroscopy

٢- طيف الاشعة تحت الحمراء :Infra-Red Spectroscopy

3-طيف الرنين النووي المغناطيسي :Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

4- طيف الكتلة :Mass Spectroscopy

طيف الاشعة فوق البنفسجية :Ultra Violet Spectroscopy

المقدمة : Introduction

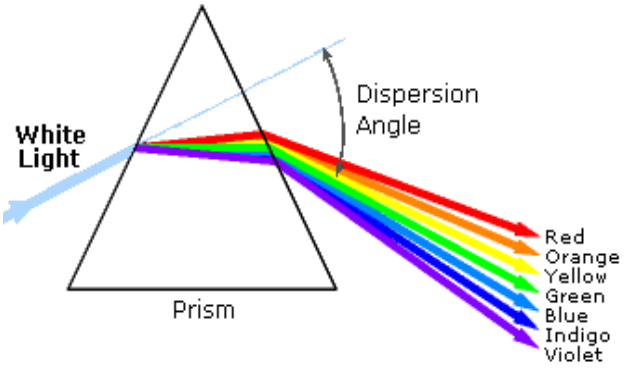
الاشعة فوق البنفسجية هي ذلك الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الممتد بين (٤٠٠ -١٠٠) والتي تقع بين اطول موجة للاشعة السينية واقصر موجة للضوء المرئي.

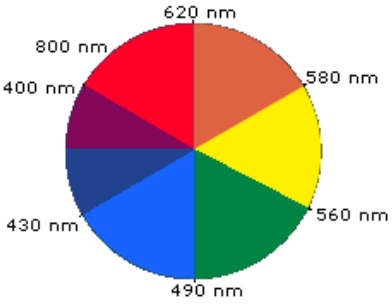
جاءت تسمية الاشعة فوق البنفسجية من الأصل اللاتيني لكلمتي (ultra) وتعني فوق و (violet) وتعني اللون ذو الطول الموجي الأقصر في الطيف المرئي وهو البنفسجي. سميت بفوق البنفسجية لأن طول موجة اللون البنفسجي هو الأقصر بين ألوان الطيف المرئي.

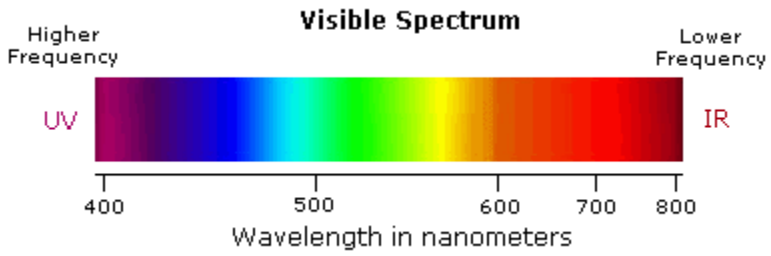
اكتشفت الاشعة فوق البنفسجية في العام **1801** من قبل العالم **Johann W. Ritter** جوهان دبليو ريتر بواسطة تجربة عملية قام فيها باستخدام موشور لتحليل ضوء الشمس إلى ألوانه الأساسية وتعريض كل لون على عينة من الكلوريد ولاحظ ان الضوء الأحمر يحدث تأثيرا طفيفا للكلوريد ولكن الضوء ذو اللون البنفسجي سبب في اسمرار لون الكلوريد. وبمجرد تعريض الكلوريد إلى المنطقة بعد اللون البنفسجي احترقت عينة الكلوريد تماماً، وهذا اثبات على وجود طيف كهرومغناطيسي غير مرئي بعد اللون البنفسجي أطلق عليه الأشعة فوق البنفسجية ultraviolet أو UV light .

UV-Vis spectroscopy

Electronic absorption spectroscopy







- **Violet:** 400 - 420 nm
- **Indigo:** 420 - 440 nm
- **Blue:** 440 - 490 nm
- **Green:** 490 - 570 nm
- **Yellow:** 570 - 585 nm
- **Orange:** 585 - 620 nm
- **Red:** 620 - 780 nm

في ذلك الوقت كان هناك العديد من العلماء بمن فيهم ريتر توصلوا إلى أن الطيف الكهرومغناطيسي يتألف من ثلاث مجالات :

(١) نطاق مولد للحرارة (الأشعة تحت الحمراء)

(٢) نطاق الرؤية (الضوء المرئي)

(٣) نطاق الاشعة فوق البنفسجية

البنية الرئيسية للمجالات المختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي لم تكن مفهومة أو معروفة حتى عام 1842 م ، بعد أن أثمرت جهود كل من ماكدونيا ميللوني - أليكساندر إدموند بيكويريل وآخرون معهم وخلال تلك الفترة كانت الأشعة فوق البنفسجية تدعى أيضاً بـــالأشعة الأكتينيكية.

والأشعة فوق البنفسجية تجاور الأشعة البنفسجية من الطيف المرئي كماذكرنا سابقا حيث يكون طول الموجة 400 أنجستروم ، ثم يأخذ بالتناقص كلما ازدادت شدة هذه الأشعة حتى يصل طول الموجة إلى 200 أنجستروم وهي أشعة غير مرئية بحيث لا يمكن للإنسان رؤيتها بالعين العادية الا في حدود ضيقة إذ يمكن للشباب ذوي البصر السليم أن يروا الأشعة التي يزيد طول موجتها على 3130 أنجستروم في حين ترى كثير من الحشرات (النحل ، النمل والفراشات) وبعض الطيور هذه الأشعة بيسر ، وتعطي هذه الأشعة اللون الصحراوي (البرونزي) للجلد الذي يتميز به رواد الشواطئ ، والأشعة فوق البنفسجية طاقتها عالية وترددها عال يتراوح بين 1610-1510 هيرتز.

في ثمانينيات القرن التاسع عشر ادرك العالم البريطاني هارتلي ان الشكل ثلاثي الذرات للأوكسجين والمعروف بالاوزون O_3 له بالضبط خصائص امتصاص الضوء ذي الاطوال الموجية التي لا تصل الى الارض بتاتاً إذ استنتج ان الاوزون الموجود في طبقات الجو العليا هو المركب الذي يحول دون وصول الاشعة فوق البنفسجية الاقصر طولا من 290 nm والعالية الطاقة الي سطح الارض وهذا معناه أن الاشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس الينا وفيرة وغزيرة فقط بالاطوال الموجية القريبة من 290 nm (النانو متر يساوي واحد بالبليون من المتر او ان المتر اكبر من هذه الوحدة بمقدار الف مليون مرة) ، أما الاشعة فوق البنفسجية ذات الاطوال الموجية الاقصر من 290 nm فانها لا تصل الينا مطلقا لحسن الحظ ففي وصولها هلاك الحياة علي سطح الارض . اما العين البشرية فانها ترى الامواج التي تتراوح اطوالها بين 400 nm(اللون البنفسجي) و 760 nm(اللون الأحمر). تتفاوت خطورة الأشعة فوق البنفسجية حسب اختلاف أطوالها الموجية

والفائدة من طيف الاشعة فوق البنفسجية هي

تزويدنا بمعلومات عن وجود او غياب المجاميع الوظيفية الغير مشبعة

* Provide information about presence and absence of unsaturated functional groups

تعين التركيز وخاصة في الكروماتوغرافيا

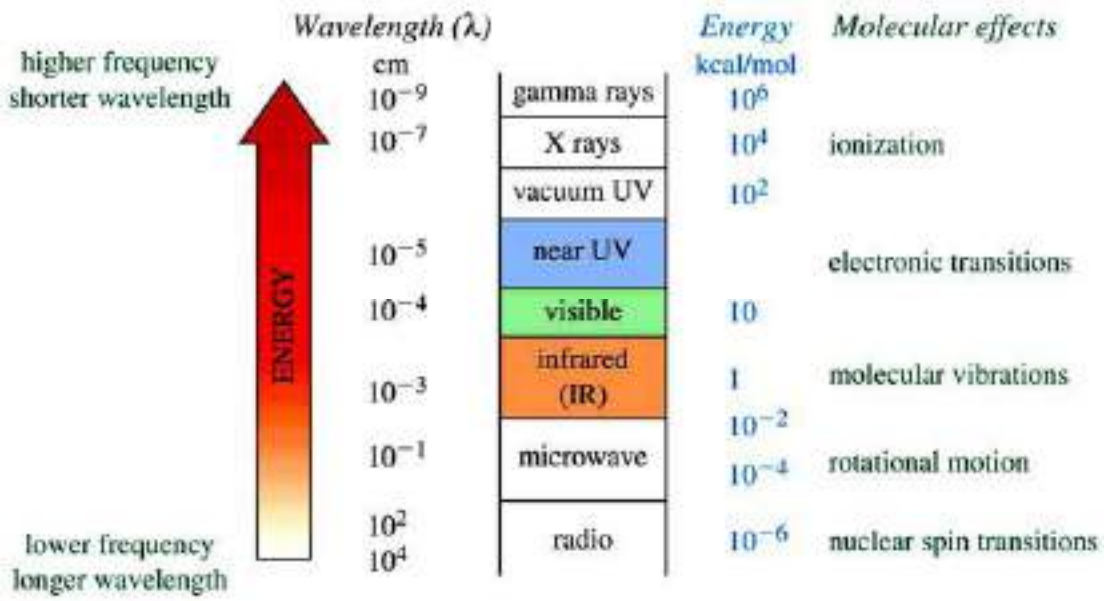
* Determination of concentration, especially in chromatography

مكونات الطيف الكهرومغناطيسي: Electromagnetic Spectrum

الاشعة الكهرومغناطيسية او الطيف الكهرومغناطيسي يتكون من اشعة كاما والاشعة السينية والاشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي والاشعة فوق البنفسجية والاشعة تحت الحمراء واشعة المايكرويف والراديو.

جميع مكونات الاشعة لها اطوال موجية تتراوح بين جزء من الانكستروم الى موجات الراديو بالامتاروحتى الكيلومترات وجميعها لها نفس السرعة وهي سرعة الضوء وجميعها ترددها يقاس بالهيرتز

(شكل يوضح كل مكونات الاشعاع الكهرومغناطيسي)



اقسام الأشعة فوق البنفسجية:

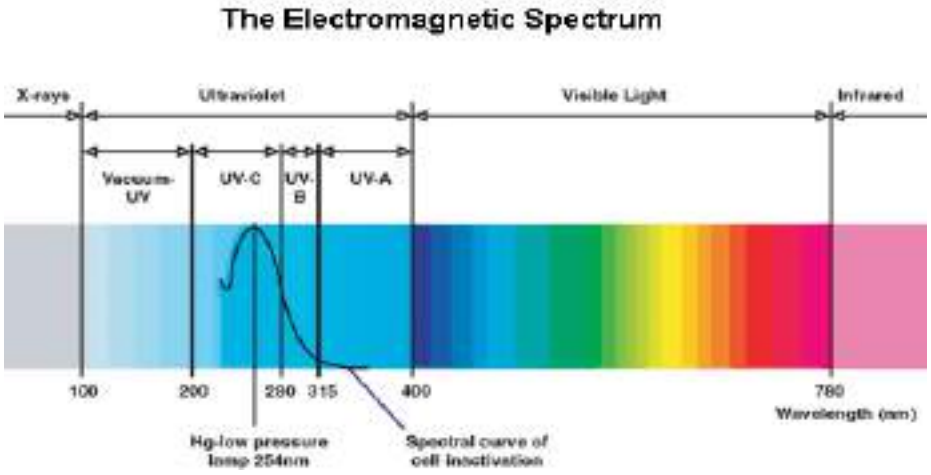
1- الأشعة فوق البنفسجية القريبة Near Ultraviolet وهي القريبة من الطيف المرئي ذات المدى الطويل (A) ويتراوح طولها الموجي بين (400 nm – 320) ، وهي قريبة من الطيف المرئي ، تتخلل الجلد أكثر من القسم الثاني (B) وبالتالي تعمل على تدمير بعض الخلايا مما يؤدى إلى الإصابة فيما بعد بسرطان الجلد .

2- الأشعة فوق البنفسجيةالمتوسطة Medium Ultraviolet وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة ذات المدى المتوسط (B) ويتراوح طولها الموجي بين (320 nm–٢٤٠) ، فهي تسبب الإصابة بسرطان الجلد وخاصة لمن لهم تاريخ في الإصابة بضربات الشمس أو التعرض الزائد عن الحد للأشعة فوق البنفسجية.

3 - الأشعة فوق البنفسجية البعيدة Far Ultraviolet وهي الأقرب إلى أشعة اكس والتي لها اكبر طاقة ذات المدى القصير(C) ويتراوح طولها الموجي بين (200- 240nm) ، وهي ذات طاقة عالية جدا وقريبة من الأشعة السينية (X-ray) وهذا النوع من الأشعة يسبب أذى كبيرا للكائنات الحية بمختلف أنظمتها وهي أخطرها على الإطلاق وتضر بالحياة على سطح الأرض لكنها لا تنفذ إليها بفضل طبقة الأوزون ولذلك فهي لا تهدد الحياة.

٤- الاشعة فوق البنفسجية الفراغية Vacuum UV والممتد بين (٢٠٠-١٠٠

سميت بهذه التسمية لأن الهواء العادي يعتم الموجات ذات الطول الموجي الأقل من **200nm** ، وذلك بسبب شدة امتصاص الأوكسجين الموجود بالهواء لهذا الطول من الموجات. أما النيتروجين النقي يكون شفاف للموجات مابين (**150 -200nm**). وهذه الطريقة مهمة صناعيا لأن عمليات التصنيع لأشباه الموصلات تستخدم ترددات ذات طول موجي أقل من **200nm** . اما الضوء المرئي فيقع بين (٨٠٠-٤٠٠)



مصادر الأشعة فوق البنفسجية :

١- الشمس : تعتبر الشمس المصدر الرئيسي للأشعة فوق البنفسجية ، حيث تحتوي على كميات هائلة من هذه الموجات.

٢- البرق والنجوم

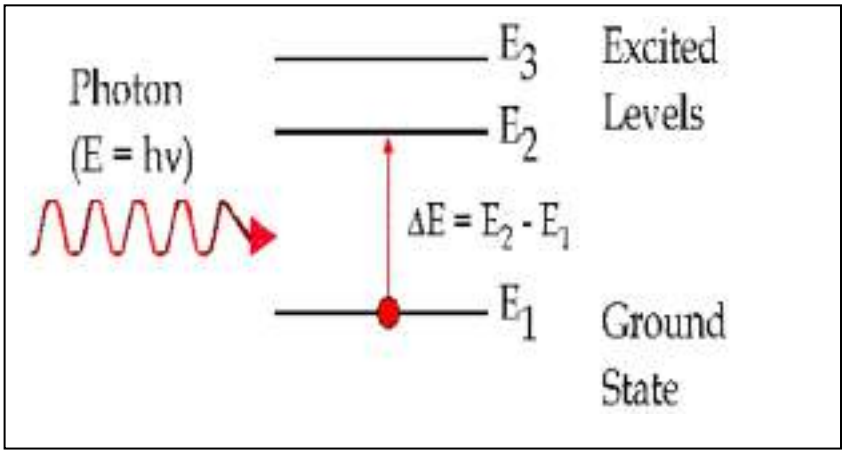
٣ - مصابيح بخار الزئبق التي تستخدم في علاج بعض الأمراض الجلدية والكساح

ان مطيافية الاشعة فوق البنفسجية مفيدة في تحديد تراكيب الجزيئات العضوية.ويمكن الحصول على اطياف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات العضوية بواسطة امرار ضوء ذو طول موجي معين (ضوء احادي الطول الموجي) خلال محلول مخفف لتلك المادة المحضرة في مذيب لايمتص الضوء في ذلك الطول الموجي مثل (الماء،الايثانول،والهكسان).

ان الاطوال الموجية للاشعة فوق البنفسجية اقصر كثيراً من الاطوال الموجية للاشعة تحت الحمراء والوحدة المستخدمة لوصف هذه الامواج هي النانوميتر(**nanometer**).

$1nm = 10^{-7}$ cm

كل الاشعاع الساقط على مادة ما يكون مكمم وبالتالي فقط الاشعة التي تستطيع اثارة جزيء ما عن طريق كمية الاشعاع الذي ممكن ان يعطيه الفوتون الساقط والتي تقدر hν وعندما يثار الالكترون من مستوى للطاقة واطئ الى مستوى للطاقة عالي فأن محصلة الطاقة اللازمة لاثارة الالكترون ممكن ان تكون الفرق بين مستوى الطاقتين حيث نلاحظ مقدار الطاقة الممتصة من قبل مركب ما يتناسب عكسيا مع الطول الموجي للاشعاع .



وحسب العلاقة التالية:-

$E = h\nu = hc / \lambda$

$E \alpha 1/\lambda$

حيث ان:-

E = الطاقة الممتصة بوحدات أرك (**erg**)

h = ثابت بلانك 6.6×10^{-27} **erg.sec**

v = التردد بالهيرتز **Hz**

c = سرعة الضوء 3×10^{10}**cm/sec**

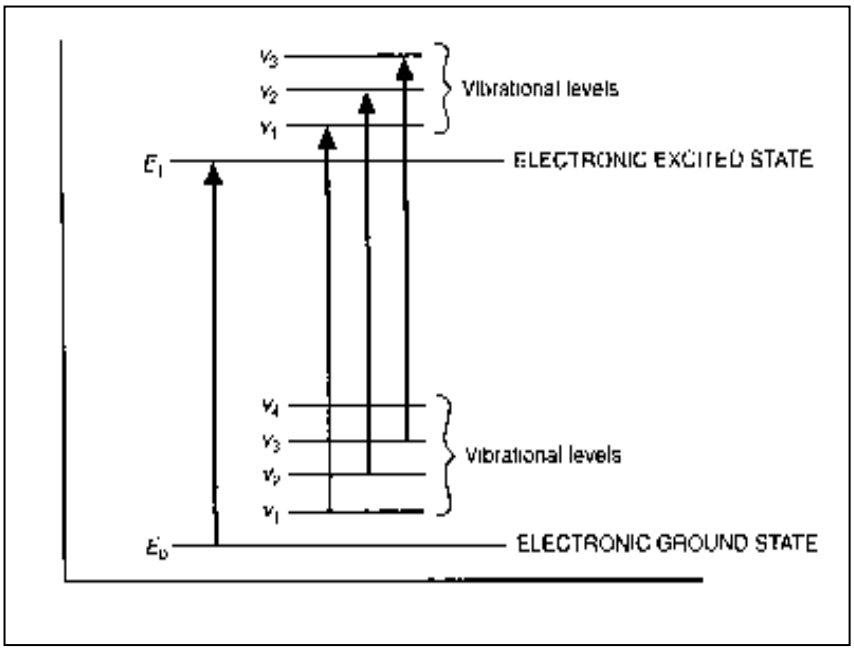
λ = الطول الموجي بالسنتمتر .

للاشعة فوق البنفسجية والمرئية طاقات اعلى من الاشعة تحت الحمراء والتي تكون اشعتها منخفضة الطاقة ويؤدي امتصاص الجزيئة للاشعة تحت الحمراء الى زيادة اهتزاز الاواصر التساهمية وتحتاج الانتقالات الجزيئية من حالة الاساس الى حالة الاهتزاز المثارة الى حوالي (**2-15 kcal/mol**).

بينما تؤدي الانتقالات الالكترونية للاشعة فوق البنفسجية والمرئية من اوربيتالات في مستوى طاقة اساس اي واطئة الى اوربيتالات ذات طاقة اعلى في الحالة المثارة حيث تحتاج هذه الانتقالات الى حوالي (**300 -40 kcal/mol**) هذه الطاقة الممتصة تفقدها الجزيئة على شكل حرارة او ضوء او في التفاعلات الكيمياوية (كالتحولات الايزومرية ،او تفاعلات الجذور الحرة).

يعتمد الطول الموجي للاشعة فوق الينفسجية الممتصة على سهولة الانتقالات الالكترونية. فالجزيئات التي تحتاج الى طاقة اكثر للانتقالات الالكترونية تمتص في الاطوال الموجية الاقصر،اما الجزيئات التي تحتاج الى طاقة اقل فتمتص في الاطوال الموجية الاطول .

بما ان امتصاص الجزيئة للطاقة مكمى نتوقع ان يلاحظ الامتصاص في الانتقالات الالكترونية في اطوال موجية متميزة كطيف من خطوط وقمم حادة، وهذه ليست الحقيقة حيث يتكون طيف (**UV**) من حزم امتصاص عريضة على مدى واسع من الاطوال الموجية والسبب في الامتصاصات العريضة هو ان مستويات الطاقة لحالة الاساس والحالة المثارة في الجزيئة تنقسم الى مستويات ثانوية دورانية واهتزازية ويمكن ان تحدث الانتقالات الالكترونية من أي من المستويات الثانوية لحالة الاساس الى أي من المستويات الثانوية للحالة المثارة كما مبين :

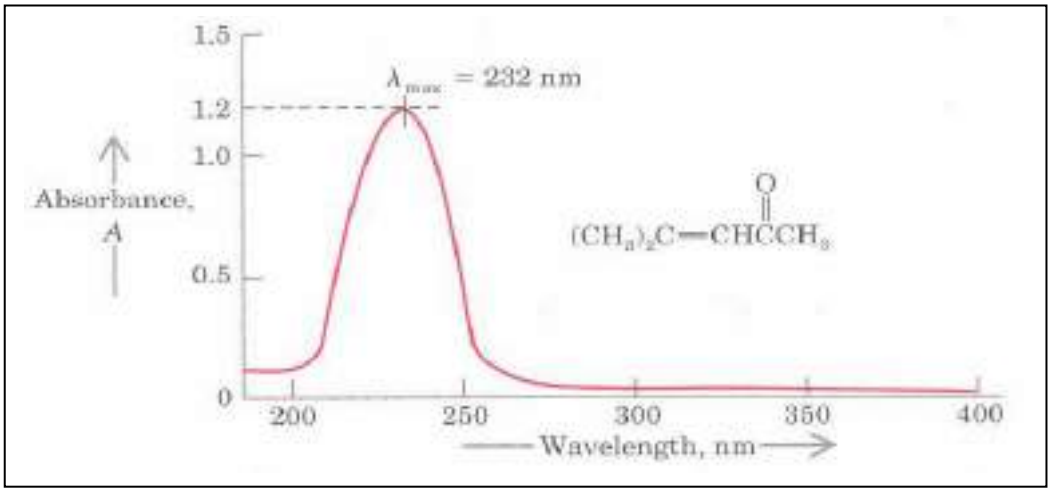


$$E_{Totl} = E_{vib} + E_{Rot} + E_{ele}$$

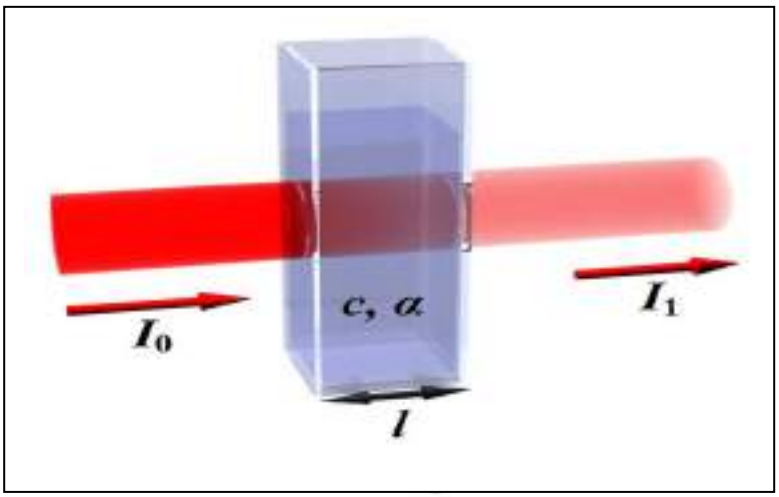
اهتزازية دورانية الكترونية

في طيف **UV** الذي يهمنا هو (E_{ele}) الالكترونية لذا تهمل E_{rot} الدورانية و E_{vip} الاهتزازية.

وبما ان الانتقالات تختلف قليلا في الطاقة فأن الاطوال الموجية للامتصاصات تختلف قليلا ايضا وتؤدي الى الحزمة العريضة الملحوضة كما نلاحظ في طيف المركب التالي :-



يقرر طول موجة الامتصاص عادة كأقصى امتصاص(λ_{max}) وهو طول موجة الامتصاص في اعلى نقطة في المنحني . ويقرر امتصاص الطاقة كأمتصاصية (**absorbance**) وليس النفاذية (**transmittance**) كما في طيف (**IR**)ونحصل على الامتصاصية من قانون بير لامبرت:-



where A = absorbance

I_0 = intensity of the reference beam

I = intensity of the sample beam

حيث ان:-

A = الامتصاصية.

I_o = شدة الاشعاع الساقط على النموذج (المرجع)

I = شدة الشعاع الخارج من النموذج (النموذج)

ويقرر امتصاص الطاقة كامتصاص مولاري (**molar absorbtivity**) وأحيانا تسمى بمعامل الاطفاء المولاري بدلا من (**A**) الامتصاص الحقيقي.

Log I_o / I = ε.*l*.c

$$A = \epsilon\, cl \quad \text{where} \quad \epsilon = \text{molar absorptivity}$$
$$A = \text{absorbance}$$
$$c = \text{concentration, in } M$$
$$l = \text{cell length, in cm}$$

ε = **ابسيلون** (Epsilon **)**

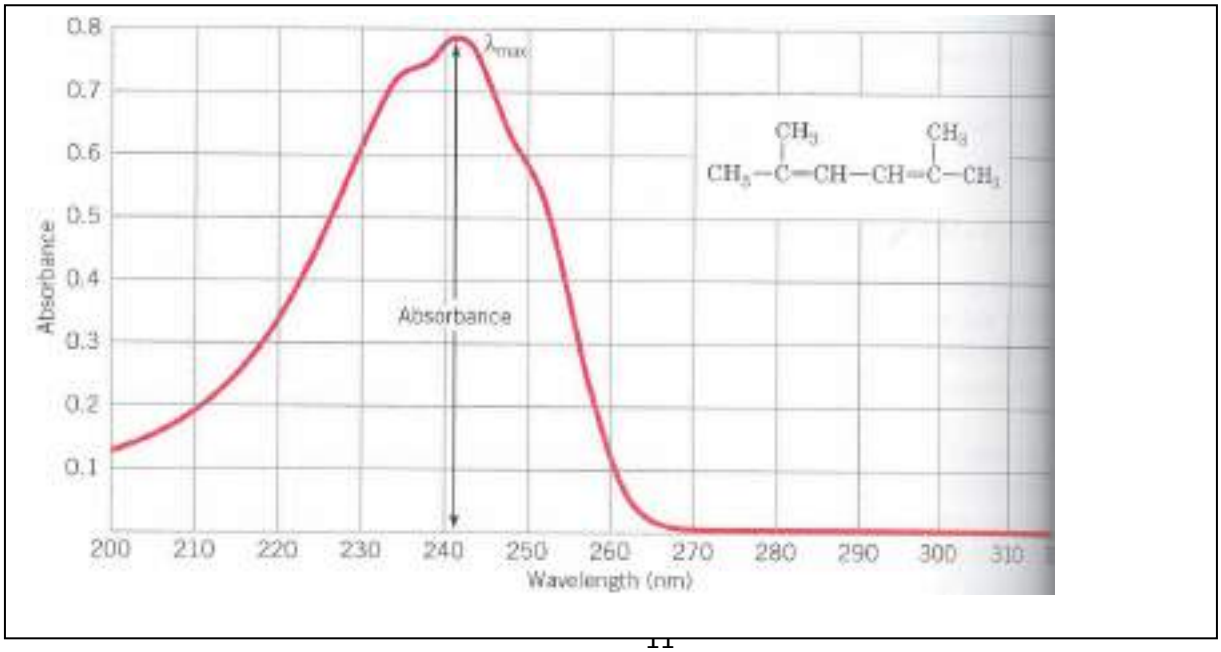
حيث ان :-

ε = الامتصاص المولاري **molar absorptivity (L mol^{-1} cm^{-1})**

l = طول الخلية (**cm**) **length of sample cell (cm)**

C= التركيز المولاري (***M***) **sample concentration in mole/liter**

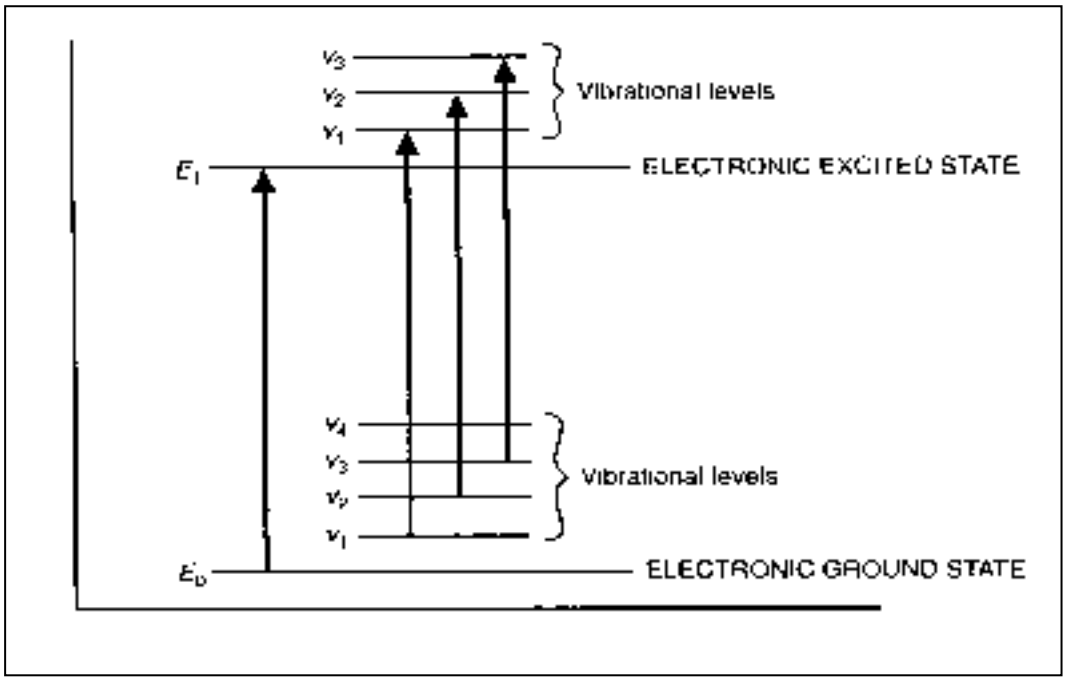
يزداد امتصاص المركب في طول موجي معين مع عدد الجزيئات التي تعاني الانتقال ولهذا يعتمد الامتصاص على **التركيب الالكتروني للمركب** وأيضا على **تركيز العينة** **وطول خلية العينة** ؛وغالبا ما يرسم طيف الاشعة فوق البنفسجية مبينا (**ε** او **logε**) بدلا من (**A**) كأحداثي صادي ، أن قيم (**logε**)مفيدة بصورة خاصة عندما تكون قيم (**ε**) كبيرة جداً.



عندما تمتص الجزيئات العضوية الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح بين **(190 - 400nm)** فأنها تنتقل من مستوى طاقة واطئ (مستقر) الى مستوى طاقة عالي (مثار) وان الشعاع الكهرومغناطيسي الممتص من قبل الذرات او الجزيئات له طاقة مساوية للفرق بين هذه المستويات.

$$E_{excited} = \Delta E = E_1 - E_o$$

حيث أن E_o حالة الطاقة الاساس ، E_1 حالة الطاقة المثارة .



وان الفرق بين مستويات الطاقة لمعظم الجزيئات يتراوح بين (150-30)كيلو سعرة/ مول .

$$\Delta E = h\nu(\text{photon}) = h(c/\lambda) = hc\tilde{\nu} = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$$

LUMO α Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO α Highest Occupied Molecular Orbital

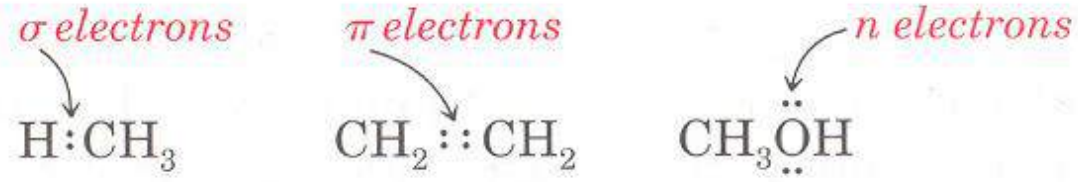
تكون الالكترونات في الحالة المستقرة اما في مدارات جزيئية تآصرية (**bonding**) من نوع سكما(**σ**) وهي تكون اقل طاقة او مدارات جزيئية تآصرية (**bonding**) من نوع باي (**π**) وهي اعلى طاقة من سكما (**σ**) او تكون على شكل زوج من الالكترونات غير المشاركة في مدارات عالية الطاقة تسمى مدارات (**n**) اللاتآصرية (**non- bonding**) .

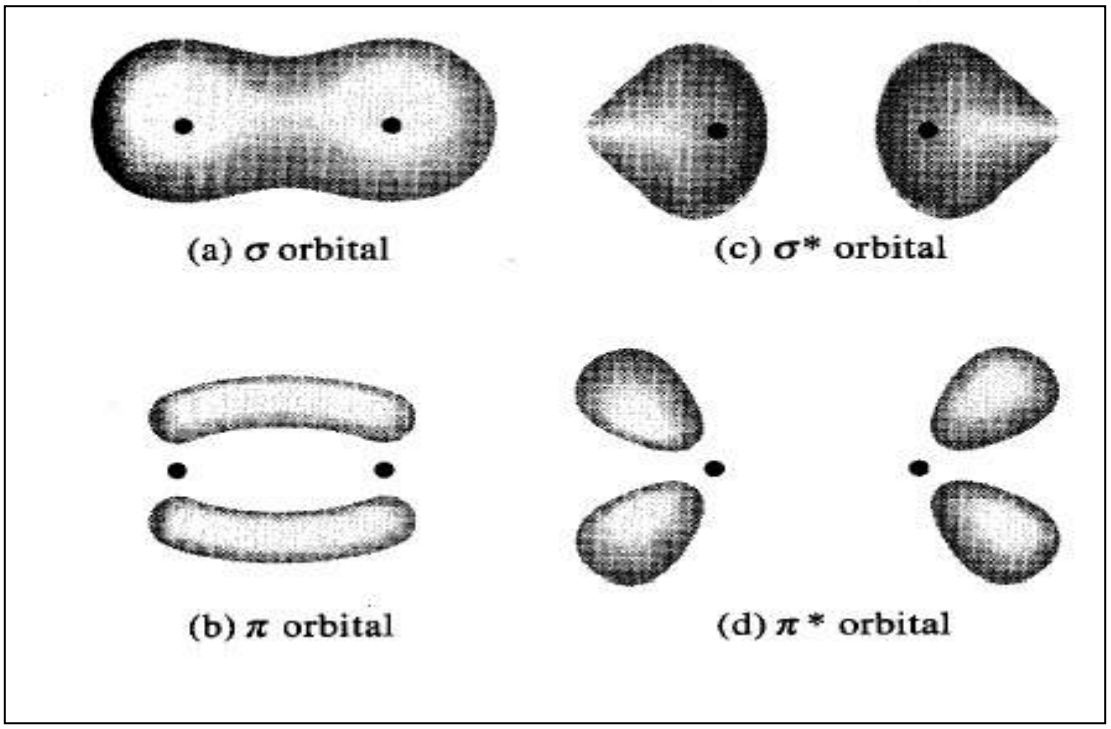
اما المدارات ضد التآصر وهي اعلى طاقة من جميع المدارات فهي غير مشغولة وتسمى

anti-bonding orbital's

وهذه تكون على نوعين (**π* and σ***) .

شكل يبين الكترونات (σ ، π ، n)





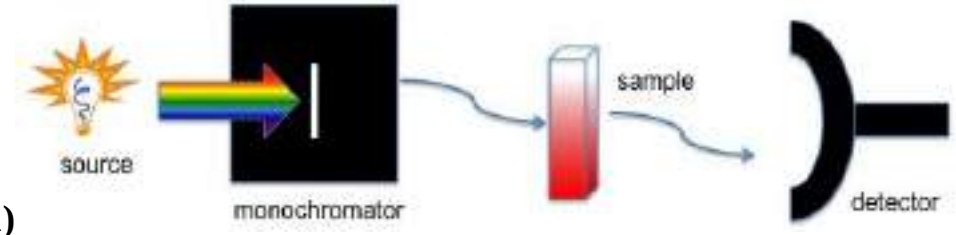
مطياف الاشعة فوق البنفسجية **UV- Spectrometer**

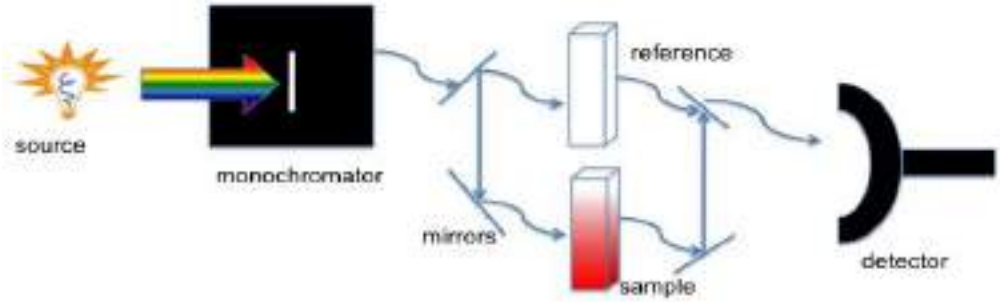
يمتلك مطياف الاشعة فوق البنفسجية نفس التصميم الاساس لمطياف (**IR**) حيث يتكون من مصدر مستمر للضوء المرئي (**light source**) يعطي ضوء يحتوي على كل الاطوال الموجية ، يسقط الضوء على موشور (**prism**) فيتشتت الى الاطوال الموجية المكونة له فعندما تمر هذه الاطوال الموجية خلال خلية تحتوي على عينة من الذرات او الجزيئات فأن الضوء المار لن يبقى مستمراً ،أذ ان جزء من الموجات الضوئية يمكن ان تتداخل وتمتص من قبل الذرات او الجزيئات في الخلية، هذه الاطوال الموجية المفقودة يمكن الكشف عنها من خلال السماح للضوء الذي أخترق خلية العينة من السقوط على مكشاف ويتم تسجيل الطيف وهذه احدى صور المطيافية الامتصاصية **absorption spectroscopy** وهناك نوعين من اجهزة طيف **uv** هي :

1) Single beam spectrometer.

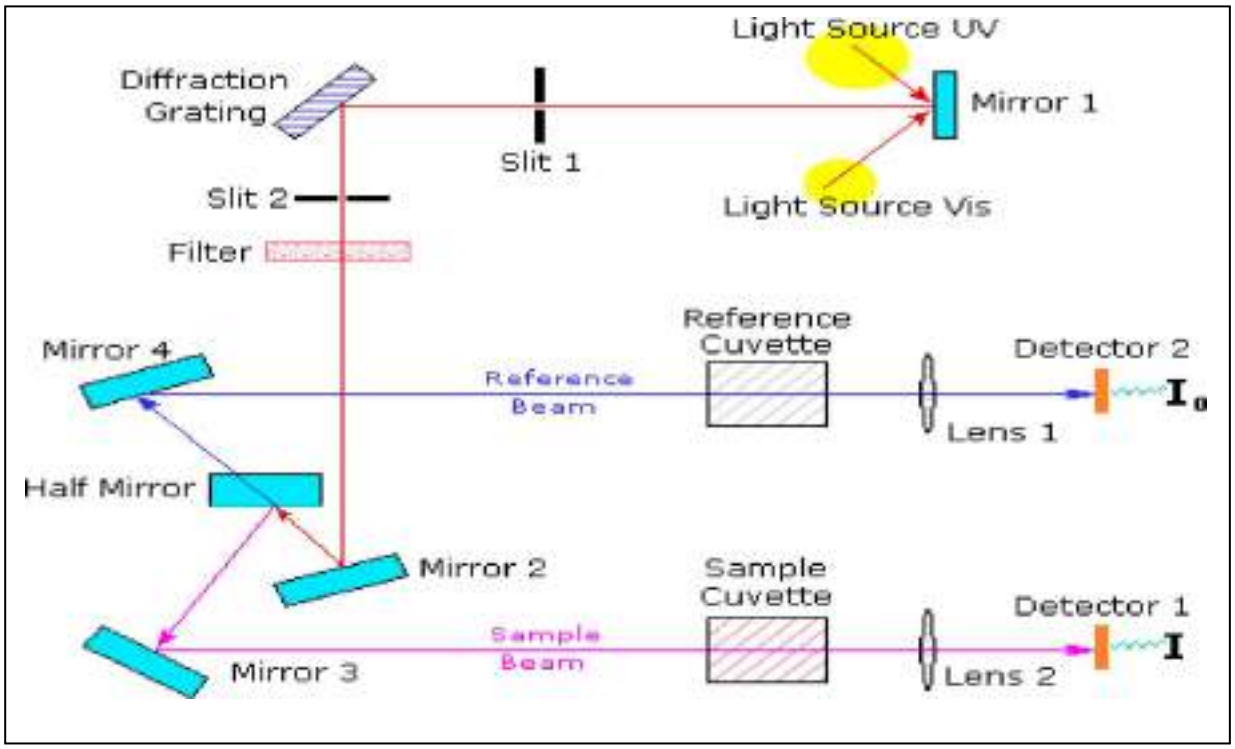
2) Double beam spectrometer.

1)





مخطط لجهاز UV :



One beam, the sample beam (coloured magenta), passes through a small transparent container (cuvette) containing a solution of the compound being studied in a transparent solvent. The other beam, the reference (coloured blue), passes through an identical cuvette containing only the solvent. The intensities of these light beams are then measured by electronic detectors and compared. The intensity of the reference beam, which should have suffered little or no light absorption, is defined as I0. The intensity of the sample beam is defined as I. Over a short period of time, the spectrometer automatically scans all the component wavelengths in the manner described. The ultraviolet (UV) region scanned is normally from 200 to 400 nm, and the visible portion is from 400 to 800 nm.