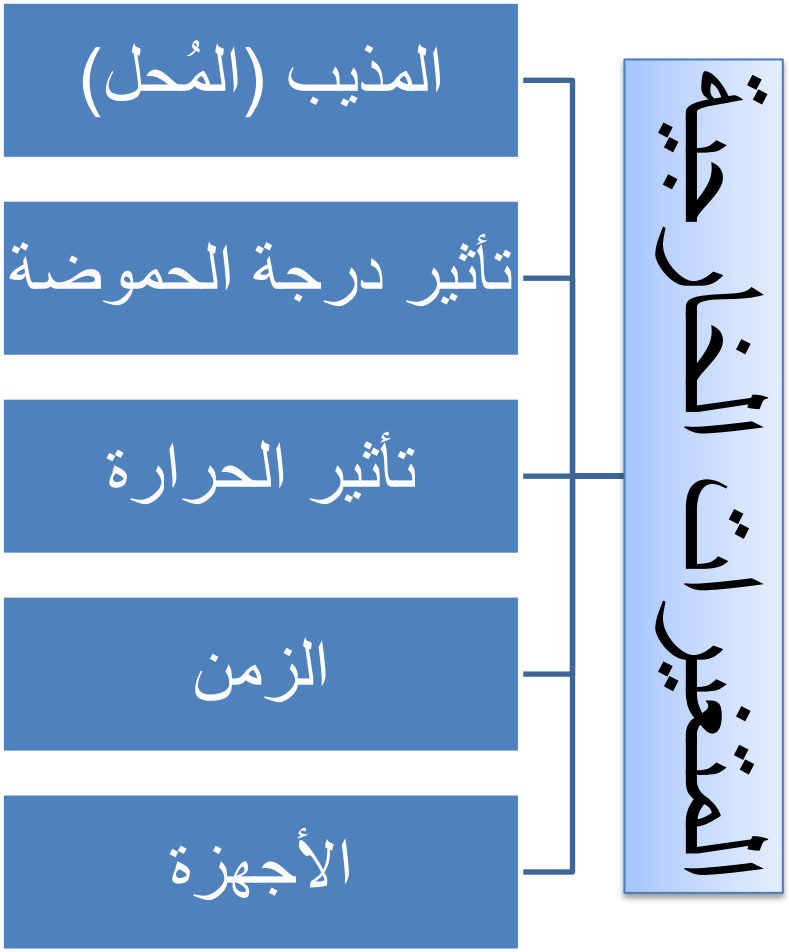
الصيدلة الفيزيائية

ص. نور يوسف آغا

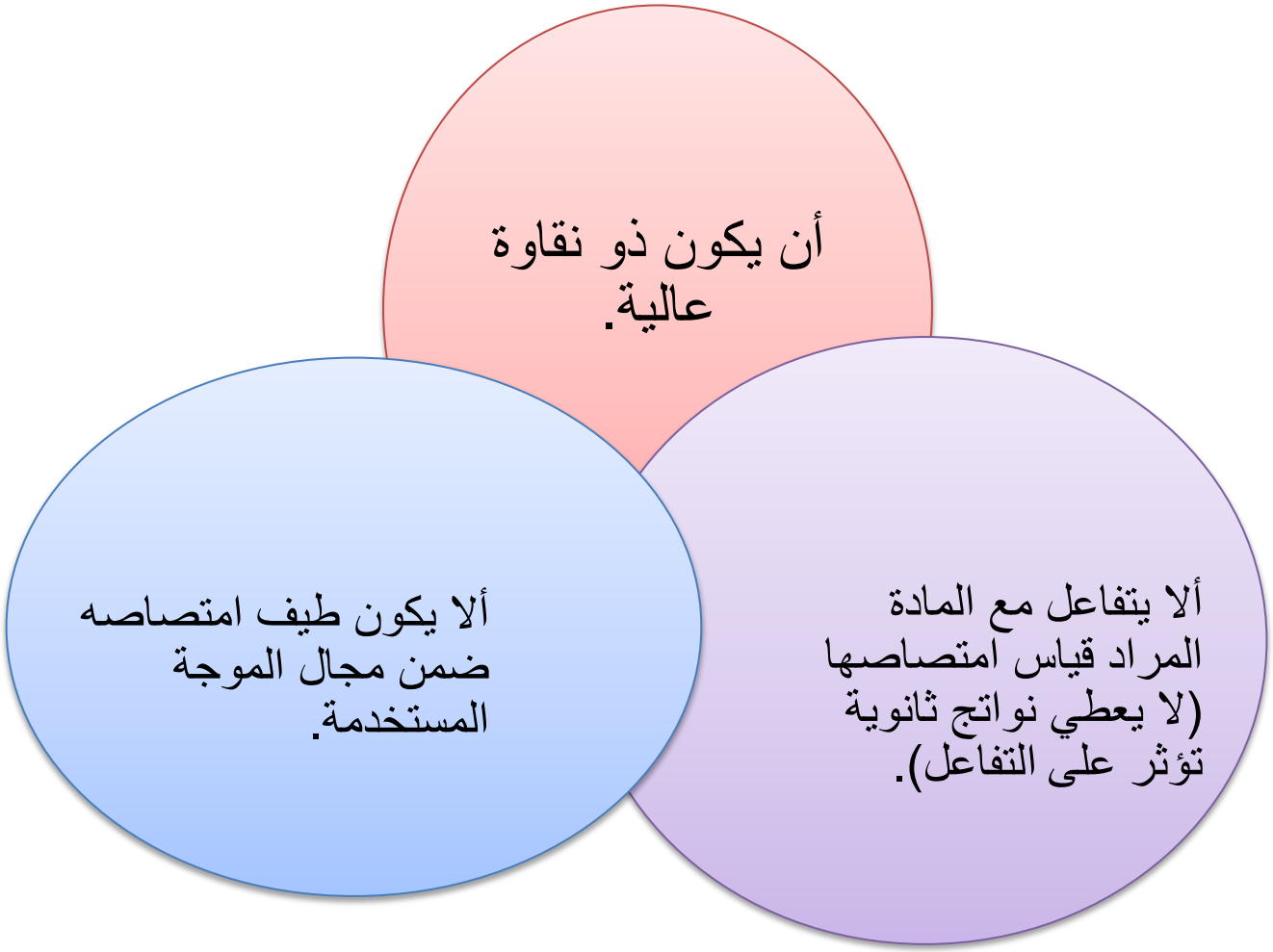
العوامل المؤثرة على طيف الامتصاص



المحل

- **يجب الانتباه إلى اختيار المُحل (المذيب) المستخدم لحل المادة الدوائية، حيث تتغير طول الموجة الممتصة بنوع المحل المستخدم.**

من الشروط الواجب توافرها في المحل المستخدم



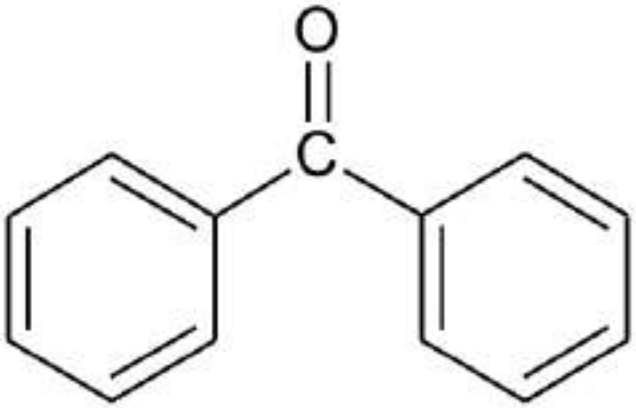
- **يجب استخدام نفس المحل الموجود في المراجع للمواد الدوائية لأنه إذا تم تغيير المحل سوف يتغير الطيف.**
- مثال على ذلك:

<u>طيف مادة البينزوفينول</u>

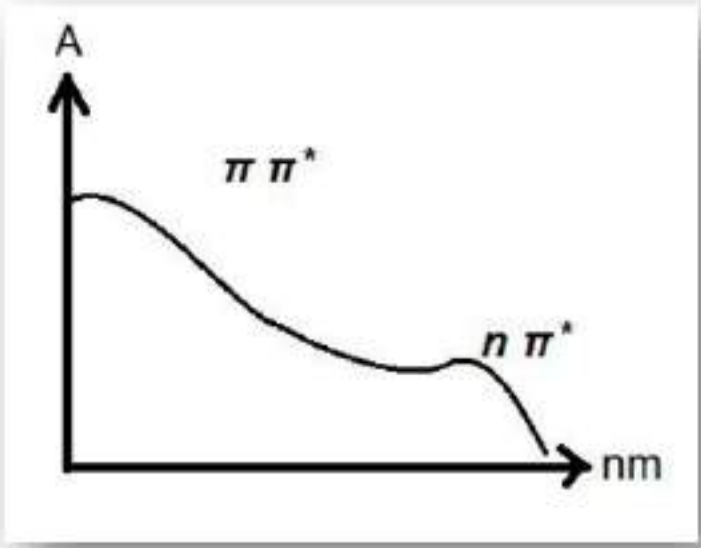
أنواع التنقلات التي يبديها هذا المركب علماً بأن مركب البنزوفينول يتم امتصاصه ضمن مجال الUV؟

1.($\pi-\pi^*$)لأنه يملك روابط ثنائية.

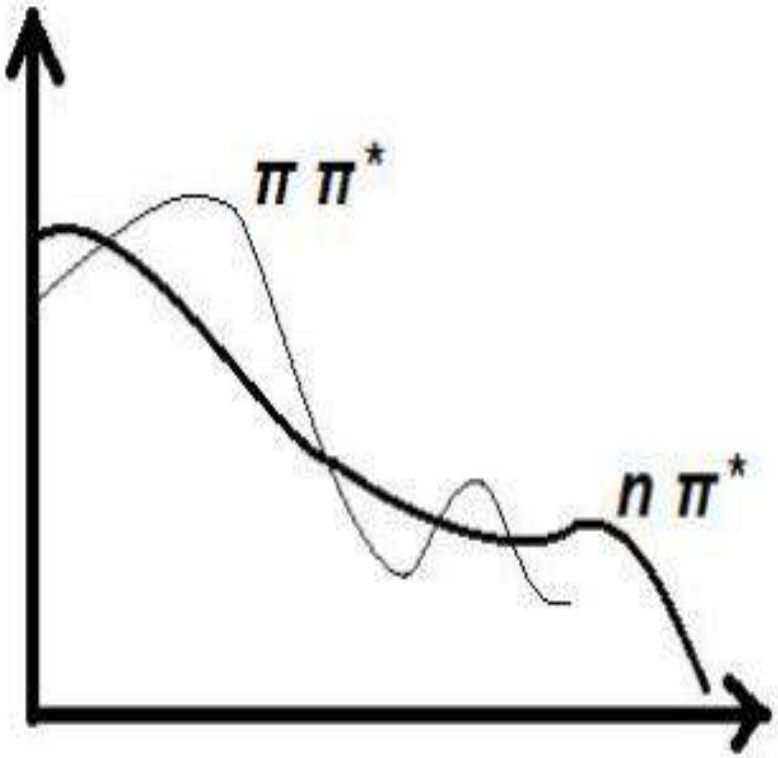
2.($n-\pi^*$)لأنه يوجد eحرة بجانبها رابطة مضاعفة.



البنزوفينول



المحل المستخدم هنا هو السيكلوهكسان (الهكسان الحلقي) وهو محل غير قطبي.
ولو استبدلنا المحل السابق بمحل آخر ميتانول (قطبي) فسوف يظهر لنا طيف امتصاص للمادة نفسها



- **البنزوفينول بهذا الشكل**
- ويصبح:
- تنقل(π -π*) باتجاه أطوال الأمواج الأعلى (طاقة أخفض.)
- تنقل(π -n*) باتجاه أطوال الأمواج الأقصر (طاقة أعلى).

التفسير

- **تنقل (n-π^*):** الإلكترونات الحرة الموجودة على ذرة الأوكسجين ترتبط مع المحل القطبي مما يجعل انتقالها أصعب وبالتالي يحتاج لطاقة أعلى ⟷ طول موجة أقل مما يجعل التنقل (n-π^*) يسير باتجاه أطوال الأمواج الأخفض.
- **تنقل(π -π^*):** عندما انتقلت الإلكترونات من π إلى π^*، فإن π المهيج هو الذي يرتبط بالمحل القطبي وارتباطه به يؤدي إلى التقليل من مستوى المدار π -π^* وبالتالي أصبح الانتقال ←بحاجة إلى طاقة أقل ← طول موجة أعلى.

الخلاصة

- **تغيّر قطبية المحل يؤدي إلى تغير أطوال الأمواج وبالتالي لا يمكن مقارنة طيف مادة ناتجة عن محل غير قطبي مع طيف المادة نفسها ناتجة عن محل قطبي.**
- أي أنه يجب استخدام نفس المحل لأن قطبية المحل تؤثر على طول موجة الامتصاص الأعظمي

تأثير درجة ال pH

- الصفة التي يؤثر عليها ال pHهي التشرد.
- بعض المحلات عندما **تتشرد يصبح لديها إلكترونات حرة، وبالعكس يوجد محلات فيها إلكترونات حرة عندما يأتيها شحنة موجبة تربطها فتقوم بإلغاء الإلكترونات الحرة**
- أي تتغير قدرة المركب على إعطاء أو اكتساب إلكترونات
- تؤثر درجة ال pHفي القدرة المعطية أو المكتسبة للإلكترونات لبعض الوظائف (تشرد المادة) وبالتالي يؤثر على الامتصاص من خلال تأثيره على نوع التنقل وبالتالي يغير من طول الموجة.

مركب الفينول

- طول موجة امتصاص الفينول الأعظمي nm270بالحالة العادية، وفي الوسط القلوي تتشكل شاردة الفينات وتصبح طول موجة الامتصاص الأعظمي nm286،وذلك بسبب تغير التنقل وبالتالي تغير طول الموجة

- مركب الفينول

عندما نضعه في في الوسط القلوي يتشرد فيصبح لديه زوج إلكتروني حر وهذا يؤدي إلى زيادة
طول موجة الامتصاص الأعظمي (أي يحتاج طاقة أقل.)

تأثير درجة الحرارة

- تؤثر درجة الحرارة على طيف الامتصاص بشكل كبير ويظهر ذلك جلياً في حالات الاشتقاق (تفاعل مادة مع كاشف حتى تصبح ملونة.)
- بعض الكواشف يمكن أن تحتاج لدرجة عالية وبالتالي يكون التفاعل سريع واللون غامق.
- لذلك يُفضّل في المخبر قراءة السلسلة العيارية والمجهول بنفس درجة الحرارة.

الزمن

- وخاصة في حالات الاشتقاق لأن التفاعل حتى يتطور يحتاج إلى وقت لذلك يجب تحضير السلسلة العيارية والمجهول بنفس الوقت وبالتالي سيكونان التفاعلين حينها بنفس السرعة وعندما نقرأ الامتصاص يكون بنفس النسبة لكل من السلسلة والمجهول
- **ملاحظة:**

إذا كانت المادة يلي عم قيسها شفافة ليس من الضروري أن يكون للزمن دور، أما إذا كان يوجد اشتقاق هذا يعني أننا أجرينا تفاعل حتى يصبح لدينا لون فهذا الزمن يؤثر على التفاعل

الأجهزة

- يفضّل قراءة السلسلة والمجهول على نفس الجهاز لأن اختلاف الجهاز قد يعطي اختلاف النتائج

تطبيقات قانون لامبير بيير

- **قياس تركيز المجهول بالطريقة العيانية المباشرة:**

نشكل سلسلة عيارية ونقارن المجهول بها ونأخذ أقرب أنابيب السلسلة لوناً إلى أنبوب المجهول (درجته أعلى من درجة لون المجهول) ونمدده حتى يتطابق اللونان ونستفيد من تركيز المعلوم في حساب تركيز المجهول (طريقة مستخدمة جدا في معامل التغذية عندما تكون الدقة العالية غير مطلوبة).

- **<u>قياس تركيز المجهول باستخدام جهاز لون دوبسوك:</u>**

نغير فيه (سماكة السائل أو المحلول) حتى نحصل على الساحة المجهرية مضاءة فيصبح:

- امتصاص المجهول= امتصاص المعلوم أي $\varepsilon . L_1 . C_1 = \varepsilon . L_2 . C_2$
- تتعلق بطبيعة المادة والمادة نفسها، فتصبح العلاقة

$$L_1 . C_1 = L_2 . C_2$$

قيم L_1 وL_2 معلومتان من الجهاز، نحسب تركيز المجهول من العلاقة: $\frac{C1}{C2} = \frac{L2}{L1}$.

مقياس الطيف الضوئي
SPECTROPHOTOMETER

1. **المنبع الضوئى:**

في المجال المرئي: مصابيح سلك التنغستين أو مصباح هالوجيني.

في مجال فوق البنفسجية: مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم.

2. **مستفرد اللون:**

يعطي ضوء وحيد اللون، قد يكون شبكات معدنية أو مراشح معدنية أو مواشير.

3. **المحافد:**

في المجال المرئي: وعاء مصنوع من البلاستيك أو الزجاج.

في مجال فوق البنفسجية:أوعية مصنوعة من الكوارتز او السيليكا المصهورة لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية UV.

- 4.**مستقبل الإشارة (متحريات:)**
- هو خلية كهرضوئية تقيس الضوء النافذ وتحوله إلى قراءة وتُعطينا إياها على المؤشر.
- بعدأن تمتص المادة جزء من الضوء وينفذ جزء آخر يمر عبر خلية كهرضوئية تحول الضوء الى تيار كهربائي، وفي النهاية يظهر لدينا على الشاشة قراءة مقدار الامتصاص أو النفاذ.

الفرق بين
Spectrophotometerوجهاز Photometer

	Photometer	Spectrophotometer
مستفرد اللون	مرشحة وتكون المراشح ذات ألوان عديدة (أخضر، أحمر..) تستخدم المرشحة حسب طول الموجة المرغوب	شبكة معدنية أو موشور
يقيس في	المجال المرئي فقط	المجال المرئي وفوق البنفسجي

تطبيقات قياس الامتصاص الضوئي في الصيدلة

- **التحاليل الكمية:**

تعتبر من الطرق الواسعة والمهمة لطرق القياس الطيفية في مجال ال UVو–المرئي حيث لا يخلو أي مخبر من جهاز Spectrophotometer.

- نستطيع أن نعرف من خلالها هوية المادة.

- **التحاليل الكيفية:**

يمكن أن تفيدنا في معرفة هوية المادة، وذلك في حالة تطبيقات أطياف الامتصاص في مجال الـ UV و المرئي،إلا أن هذه التطبيقات قليلة جداً لأنها ليست نوعية، فهي تعطي انطباع عام عن المركب لكنها لا تفيد في معرفة بنيته،

طرق حساب التركيز

- في حال عامل الانطفاء معلوم مرجعيا يتم استخدام الطريقة المباشرة التي تعتمد على قراءة الامتصاص على الجهاز ثم حساب التركيز مباشرة من قانون لامبير-بيير:

$$A = \varepsilon . L . C$$

- في حال كان **عامل الانطفاء مجهول** نقوم بعمل سلسلة عيارية تحوي نفس مادة المجهول بتراكيز مختلفة، ثم نقرأ الامتصاص على الجهاز ونرسم الخط البياني الذي يمثل علاقة الامتصاص بالتراكيز (ويجب أن يبدأ الخط البياني من الصفر لأنه عندما لا يوجد تركيز للمادة المدروسة لايوجد امتصاص لأن العلاقة خطية) ومن ثم نستطيع معرفة تركيز المجهول من خلال الخط البياني وهذه الطريقة تعتبر من الطرق الأكثر شيوعاً في الدراسات ومخابر الأبحاث

- بوجود مادة عيارية معلومة التركيز وهي الطريقة المتبعة بمخابر التحليل:

حيث يؤخذ عياري واحد موضوع ضمن علبة نحصل عليها من الشركات المصنعة ثم نطبق القانون:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

- امتصاص المادة العياري وهو معلوم بالنسبة لنا.

A2:امتصاص المادة المجهول وهنا عينات الغلوكوز التي قسناها بالجهاز.

C1:تركيز المادة العيارية وهي معلومة ايضا بالنسبة لنا.

C2:تركيز المادة المجهول وهو الذي نريد ان نحصل عليه.

للتوضيح

عياري $A_1 = \varepsilon_1 . L_1 . C_1$

مجهول $A_2 = \varepsilon_2 . L_2 . C_2$

- ε عياري $= \varepsilon$ مجهول (نفس التفاعل ونفس الشروط)
- $L_1 = L_2$ (نفس المحافد).

تطبيق

- امتصاص عينة غلوكوز عند مريض A2=0.86وامتصاص العياري A1=0.43تركيزه .C1= 100mg\Dl