

Ultraviolet -Visible Spectroscopy / المرئية

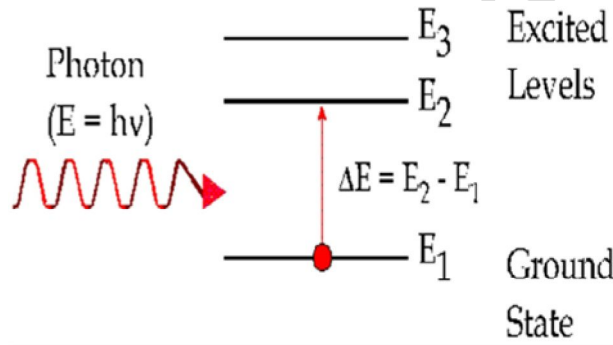
UV-Vis Spectroscopy

مقدمة:

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 لا يمتص 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).

$$1\text{nm} = 10^{-7}\text{Cm}$$

كل الاشعاع الساقط على مادة ما يكون مكتم وبالتالي فقط الاشعة التي تستطيع اثاره جزيء ما عن طريق كمية الاشعاع الذي ممكن ان يعطيه الفوتون الساقط والتي تقدر $h\nu$ وعندما يثار الالكترون من مستوى للطاقة واطى الى مستوى للطاقة عالي فان 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:-

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

$$E \propto 1/\lambda$$

حيث ان:-

$$E = \text{الطاقة الممتصة بوحدة أرك (erg)}$$

$$h = \text{ثابت بلانك } 6.6 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}$$

$$\nu = \text{التردد بالهيرتز Hz}$$

$$c = \text{سرعة الضوء } 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

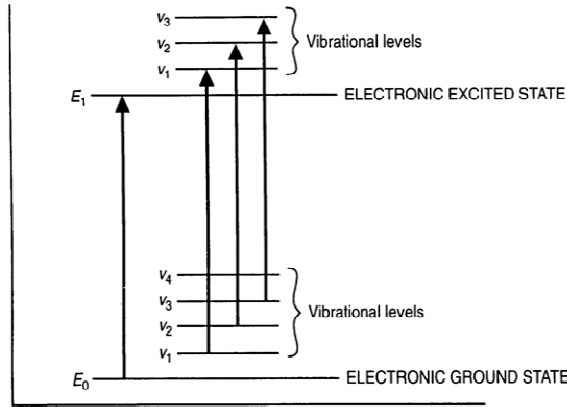
$$\lambda = \text{الطول الموجي بالسنتيمتر .}$$

ان الاشعة تحت الحمراء اشعة 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).

للاشعة فوق البنفسجية والمرئية طاقات اعلى من الاشعة تحت الحمراء وتؤدي الانتقالات الالكترونية من اوربيتالات في مستوى طاقة اساسي واطنة الى اوربيتالات ذات طاقة اعلى في الحالة المثارة حيث تحتاج هذه الانتقالات الى حوالي (300 - 40 kcal/mol) هذه الطاقة الممتصة تفقد الجزيئة على شكل حرارة او ضوء او في التفاعلات الكيميائية (كالتحولات الايزومرية، او تفاعلات الجذور الحرة).

*يعتمد الطول الموجي للاشعة فوق البنفسجية 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 وهذا ما تبينه العلاقة الرياضية السابقة .

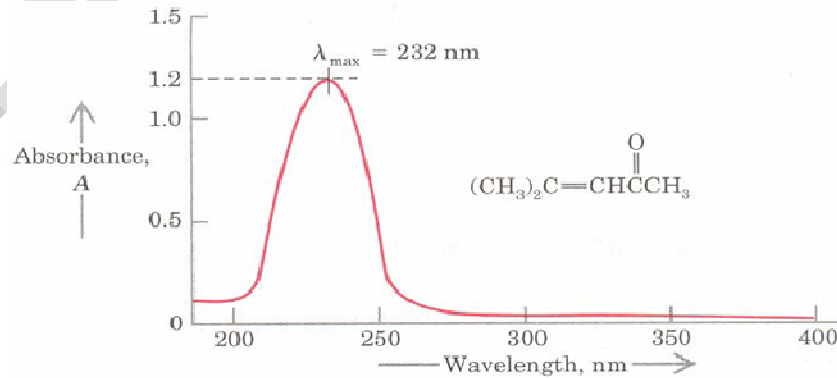
بما ان امتصاص الجزيئة للطاقة مكمى نتوقع ان يلاحظ الامتصاص في الانتقالات الالكترونية في اطوال موجية متميزة كطيف من خطوط وقمم حادة، وهذه ليست الحقيقة حيث يتكون طيف (uv) من حزم امتصاص عريضة على مدى واسع من الاطوال الموجية والسبب في الامتصاصات العريضة هو ان مستويات الطاقة لحالة الاساس والحالة المثارة في 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 :



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

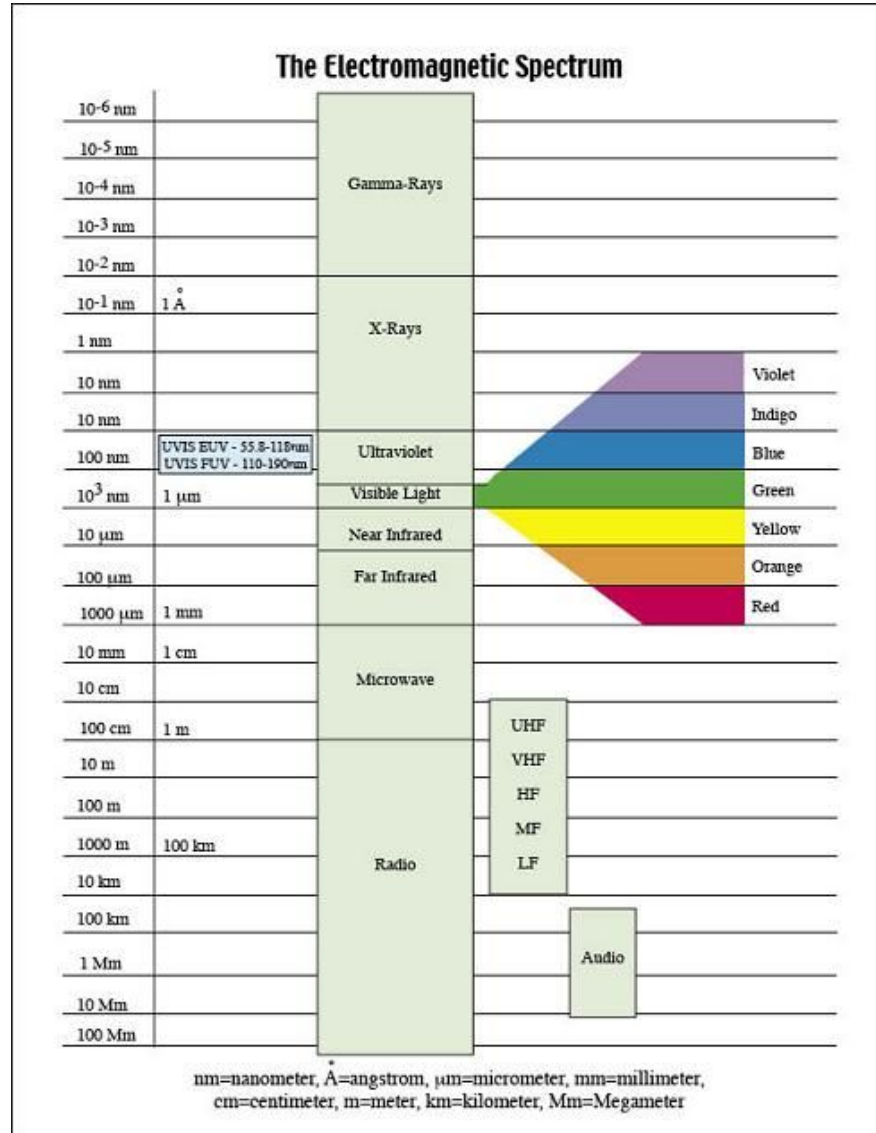
الاهتزازية الدورانية الكترونية

في طيف uv الذي يهمننا هو (E_{ele}) الالكترونية لذا تهمل E_{rot} الدورانية و E_{vib} الاهتزازية. وبما ان الانتقالات تختلف قليلا في الطاقة فأن الاطوال الموجية للامتصاصات تختلف قليلا ايضا وتؤدي الى الحزمة العريضة الملحوظة كما نلاحظ في طيف المركب التالي :-



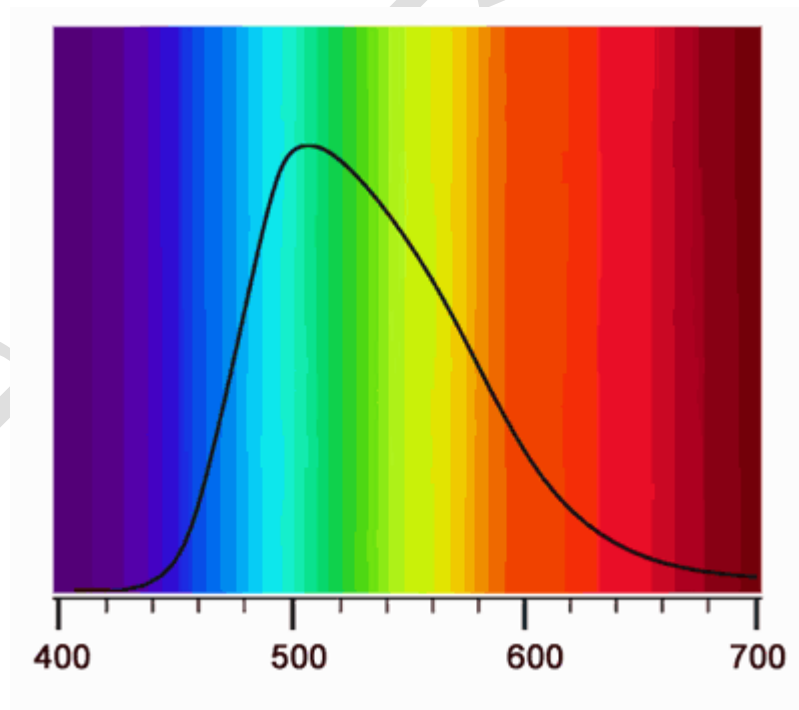
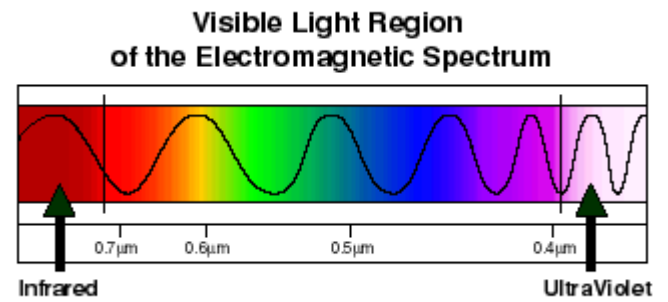
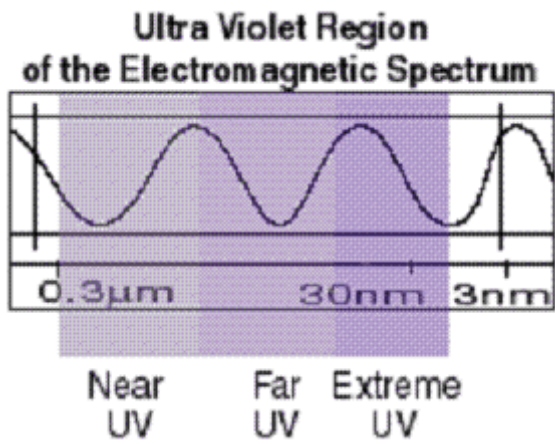
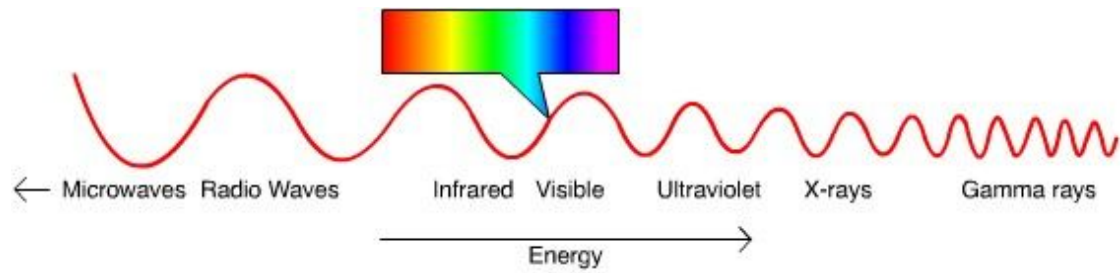
يقرر طول موجة الامتصاص عادة كأقصى امتصاص (λ_{max}) وهو طول موجة الامتصاص في اعلى نقطة في المنحني . ويقرر امتصاص الطاقة كأمتصاصية (absorbance) وليس النفاذية (transmittance) كما في طيف (IR)

الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnetic Spectrum



ويتكون الطيف الكهرومغناطيسي:

- 1-الأشعة الكونية Cosmic rays
- 2-أشعة جاما Camma_ray
- 3-أشعة أكس (السينية) X_ray
- 4-الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet ray
- 5-الأشعة المرئية Visible rays
- 6-الأشعة تحت الحمراء Infrared rays
- 7-أشعة الميكروويف Microwaves
- 8-أشعة الراديو Radio



مطياف الأشعة المرئية /فوق البنفسجية

UV/VIS spectrophotometer

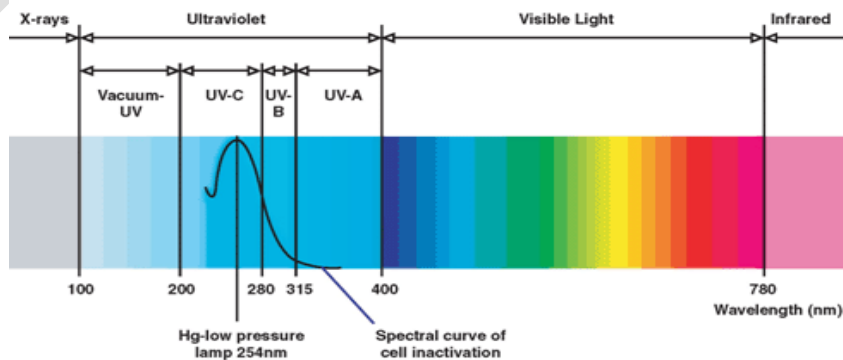
في مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

أقسام الأشعة فوق البنفسجية :

تتفاوت خطورة الأشعة فوق البنفسجية حسب اختلاف أطوالها الموجية وقد تم تقسيم هذه الأشعة إلى ثلاث مناطق :

- 1- الأشعة فوق البنفسجية القريبة **near ultraviolet** وهي القريبة من الطيف المرئي ذات المدى الطويل (A) ويتراوح طولها الموجي بين (320 – 400 nm) ، وهي قريبة من الطيف المرئي ، تتخلل الجلد أكثر من القسم الثاني (B) وبالتالي تعمل على تدمير بعض الخلايا مما يؤدي إلى الإصابة فيما بعد بسرطان الجلد .
- 2 - الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة **far ultraviolet** وهي التي تقع بين المنطقة القريبة والمنطقة البعيدة ذات المدى المتوسط (B) ويتراوح طولها الموجي بين (240 – 320 nm) ، 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 **extreme 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 .

The Electromagnetic Spectrum



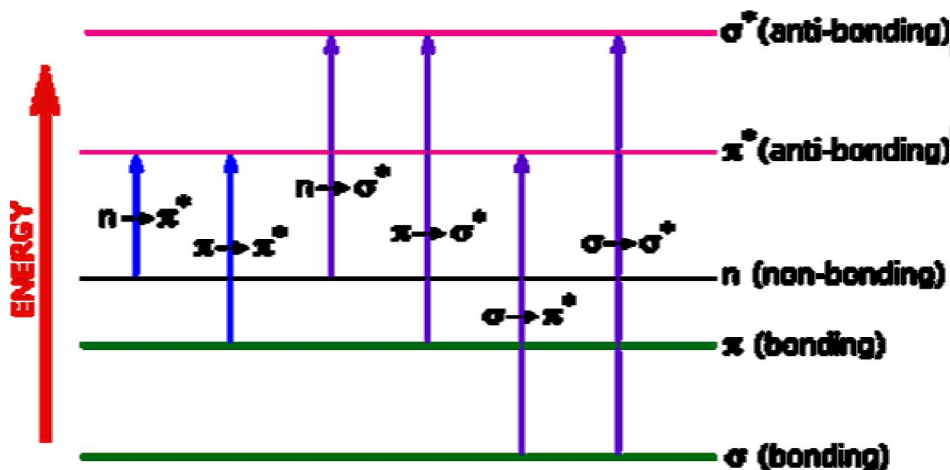
أنواع الانتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الانتقالات الإلكترونية) وسنقول أنها تشمل ترقية الإلكترونات من أحد المدارات الساكنة

$$(\sigma, \pi, n)$$

إلى أحد المدارات المثارة..

$$(\sigma^*, \pi^*)$$



نلاحظ من الرسم أن هناك ٦ احتمالات للانتقالات الإلكترونية. ولكن المهم منها هما ٢ فقط لأن الأثرات الإلكترونية التي تهمنا هي التي لا تؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



أما الأثرات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من ٢٠٠ نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

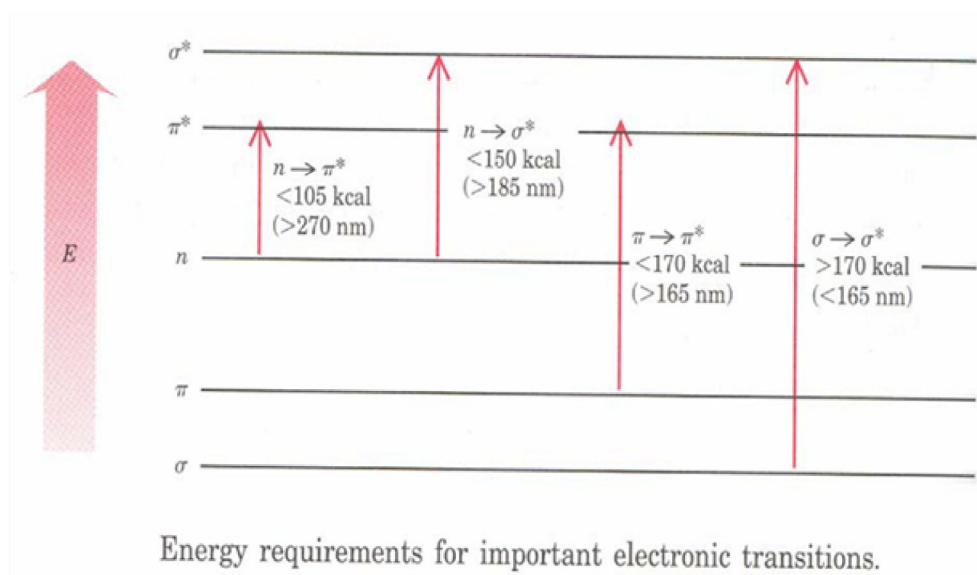
إن أهم الانتقالات الإلكترونية بين هذه المستويات هي :-

Increasing energy ↑	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	In alkanes
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
	$\pi \rightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
	$n \rightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
	$n \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

أهم الانتقالات الالكترونية الاربعة بين هذه المستويات هي :

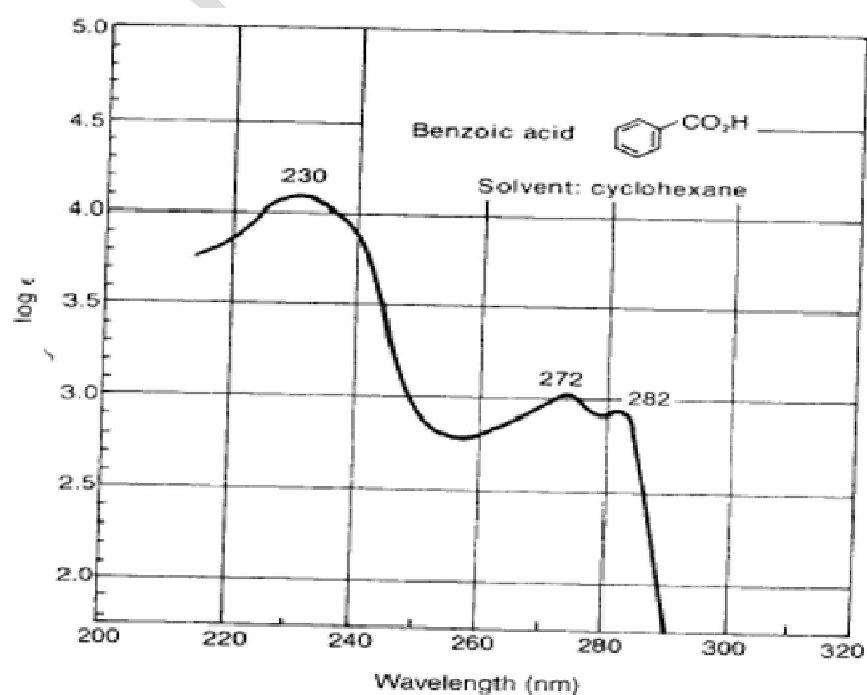
Observe 4 major types of transitions in organics

- 1- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Highest E
- 2- $n \rightarrow \sigma^*$ 2nd highest E
- 3- $n \rightarrow \pi^*$ Lowest E
- 4- $\pi \rightarrow \pi^*$ Also fairly low

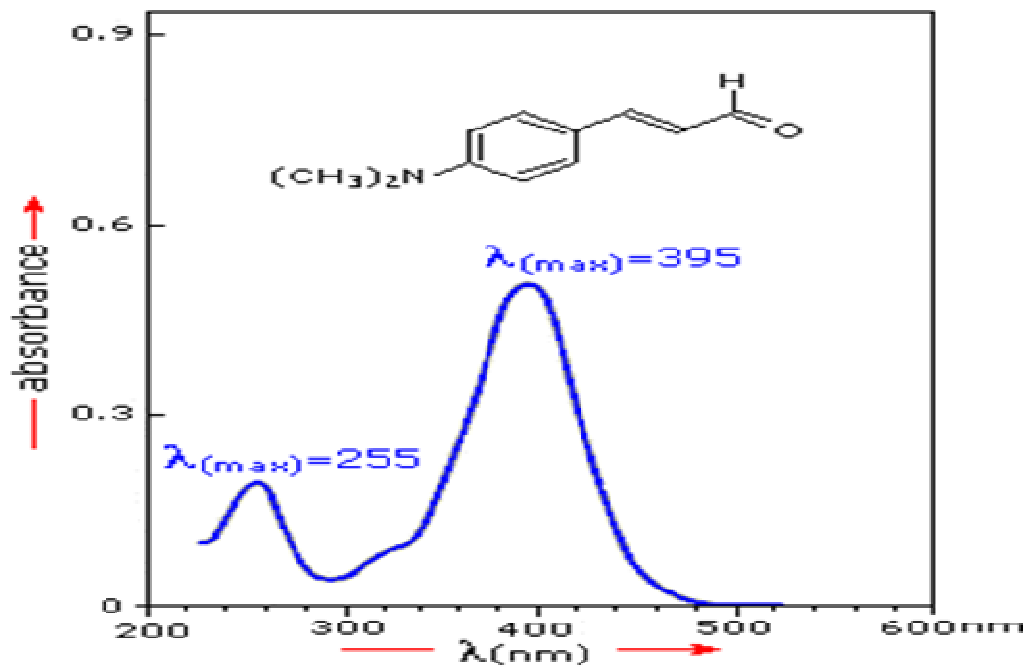


يعبر عن الطيف بشكل جارت يكون فيه (ϵ او $\text{Log } \epsilon$) على المحور الصادي وطول الموجة على المحور السيني. كما موضح في طيف benzoic acid التالي :

λ
230 nm
272 nm
282 nm



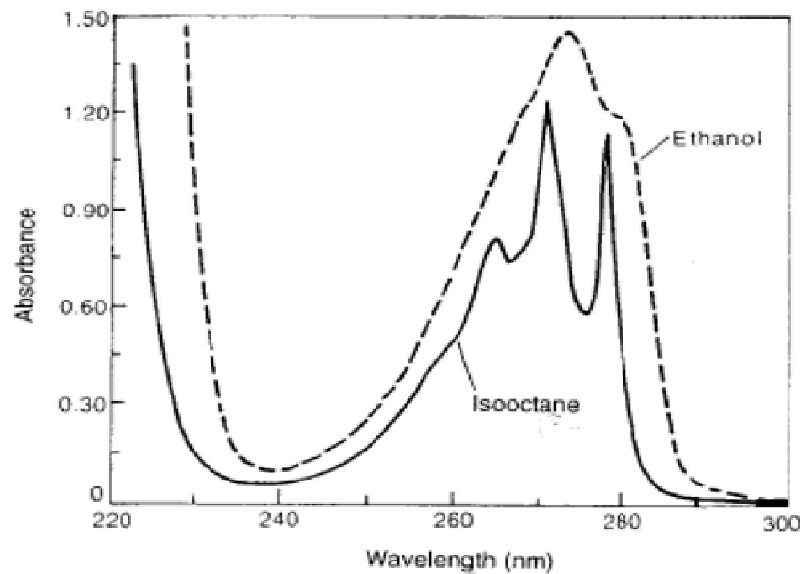
مثال اخر :



تأثير المذيب مهم في طيف UV :

- المذيب الجيد الذي يستخدم في طيف UV يجب ان يمتلك خواص منها :-
١- ان لا يمتص اشعة (UV) في نفس المنطقة التي يمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس به اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو أشعة (UV).
- ٢- يفضل المذيب غير قطبي حتى لا يكون اواصر هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق .

رسم يوضح اختلاف تأثير المذيب على طيف UV بمذيب الايثانول (قطبي) والسايكلو هكسان (غير قطبي) :

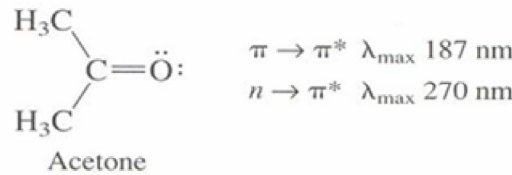


Solvent Effects - Shifts

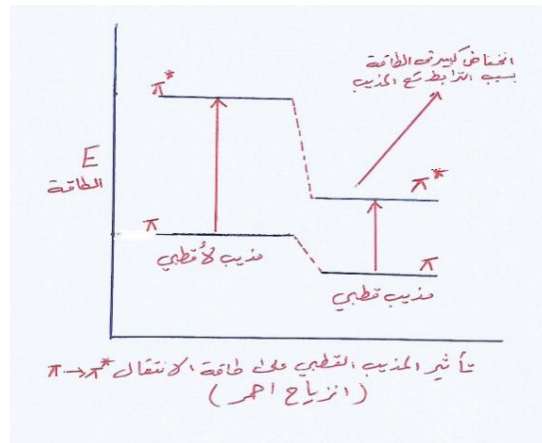
تأثير المذيب

نأخذ الاسيتون CH_3COCH_3 وندرس تأثير المذيب على الطول الموجي الذي تظهر عنده الامتصاصات. فالمذيب يؤثر بشكلين، اما انه يعمل على مذوبة الحالة الانتقالية ويجعلها اكثر استقراراً او انه يذوب الحالة المثارة.

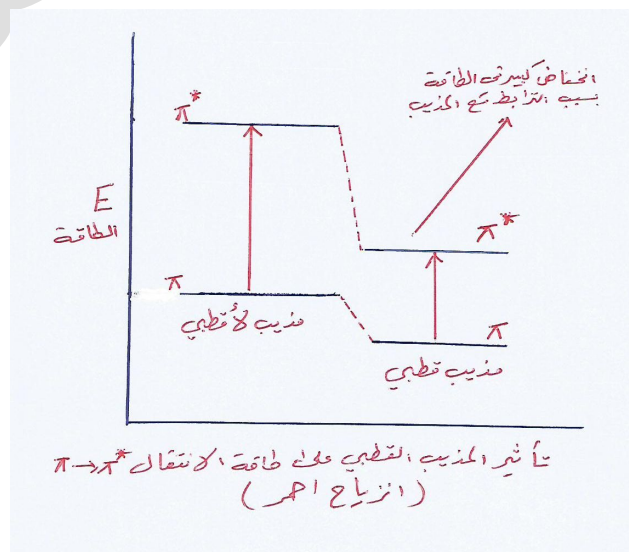
الاسيتون فيه الانتقالين $n \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$



في حالة الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ تكون الحالة المثارة اكثر قطبية من الحالة غير المثارة، وعندما يستعمل مذيب قطبي فإنه يكون روابط هيدروجينية مع الحالة المثارة بشكل اكبر من الحالة الغير المثارة (المستقرة) وبهذه الحالة يزاح الانتقال الى طول موجي اكبر أي ازاحة نحو الاحمر أي طاقة اقل .

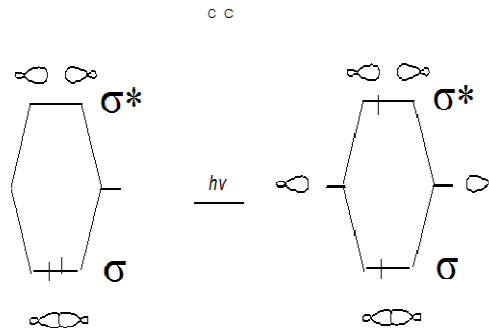


اما في الجزيئات التي تعطي انتقال $n \rightarrow \pi^*$ ونحن بصدد الاسيتون قيد الدرس الذي يعطي هذا الانتقال تكون الحالة المستقرة اكثر قطبية من الحالة المثارة وأن المذيب القطبي يكون أصرة هيدروجينية مع المزدوج الالكتروني الغير مشارك في الحالة المستقرة اكثر مما يكون في الحالة المثارة لذلك فإن الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ يزاح الى طول موجي اقصر أي طاقة اعلى Hypsochromic shift كلما زادت قطبية المذيب كما في مثال الكيتون في الشكل التالي:-

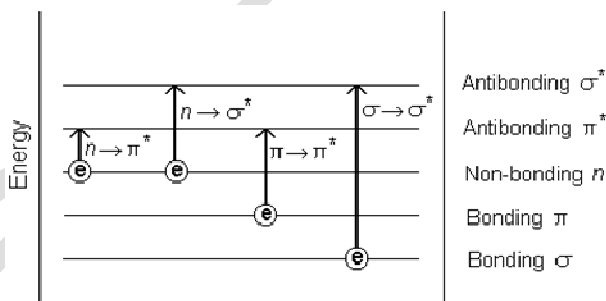


*الكروموفور:- ان الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الالكتروني تعتمد على مجموعة الذرات المرتبطة مع بعضها وعلى قوة الرابطة وتدعى بالكروموفورات او حاملات اللون مثل (C=C)، (C=O)، (NO₂) وأي تغير في تركيب هذه المجموعة يؤدي الى تغير في الطاقة الممتصة وشدة الامتصاص .

فمثلاً الالكانات تمتلك فقط اصرة (C-C) و (C-H) مفردة من نوع سكما والانتقال الالكتروني المتوقع يكون ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) هذا الانتقال ذات طاقة عالية اي طول موجه واطئ . ان اذا تداخل مدارين ذريين يكونان مدارين جزئيين احدهما تأصريسمى (σ) والاخر غير تأصري (σ^*) .



اما في المركبات الحاوية على ذرات تحمل زوج من الالكترونات غير المشاركة فأن نوع الانتقال يكون ($n \rightarrow \sigma^*$) وهو يحتاج الى طاقة عالية مثل الكحول ROH، والامين R-NH₂ حيث يحدث الامتصاص في طول موجي (175-200 nm) ولذلك لايمكن مشاهدة الطيف والشكل التالي يوضح الانتقال ($n \rightarrow \sigma^*$) :



جميع الجزيئات تعطي اطياف الكترونية بسبب الطاقة الكبيرة وتوليد عزم كهربائي ثنائي القطب. ولتحديد نوع الانتقال الالكتروني من خلال تحديد طبيعة الاواصر المتواجدة بالجزيئات .

$\sigma-\sigma^*$ in Ethan

مثال :

$$\lambda_{\max} = 135 \text{ nm} \quad (\text{a high energy transition})$$

أما المركبات الغير مشبعة فأن الانتقالات الالكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاص يتغير كنتيجة للمجاميع المتصلة فالالكين يمتص بحدود 175nm والالكين في 170nm ومركبات الكاربونيك في 188nm .

في (C=C) الالكين (2e) يكونان π ولدينا σ ايضاً أي هناك نوعين من الانتقالات هي:-

1- $\sigma-\sigma^*$

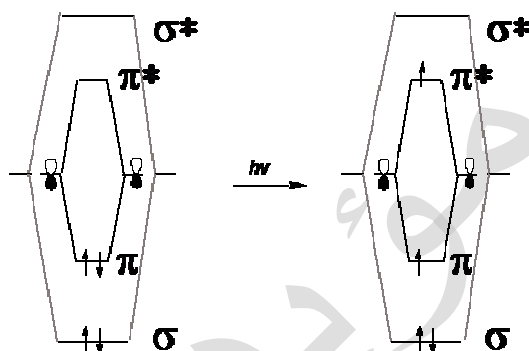
2- $\pi-\pi^*$

$\pi-\pi^*$ in Ethylene C=C

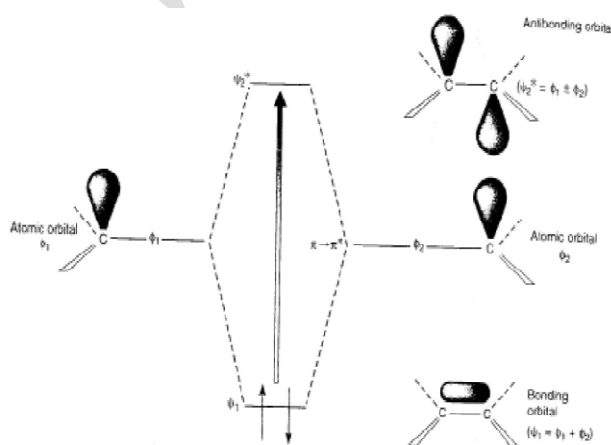
مثال :

ethylene absorbs at longer wavelengths:

$$\lambda_{\max} = 165 \text{ nm} \quad \text{and} \quad \epsilon = 10,000$$

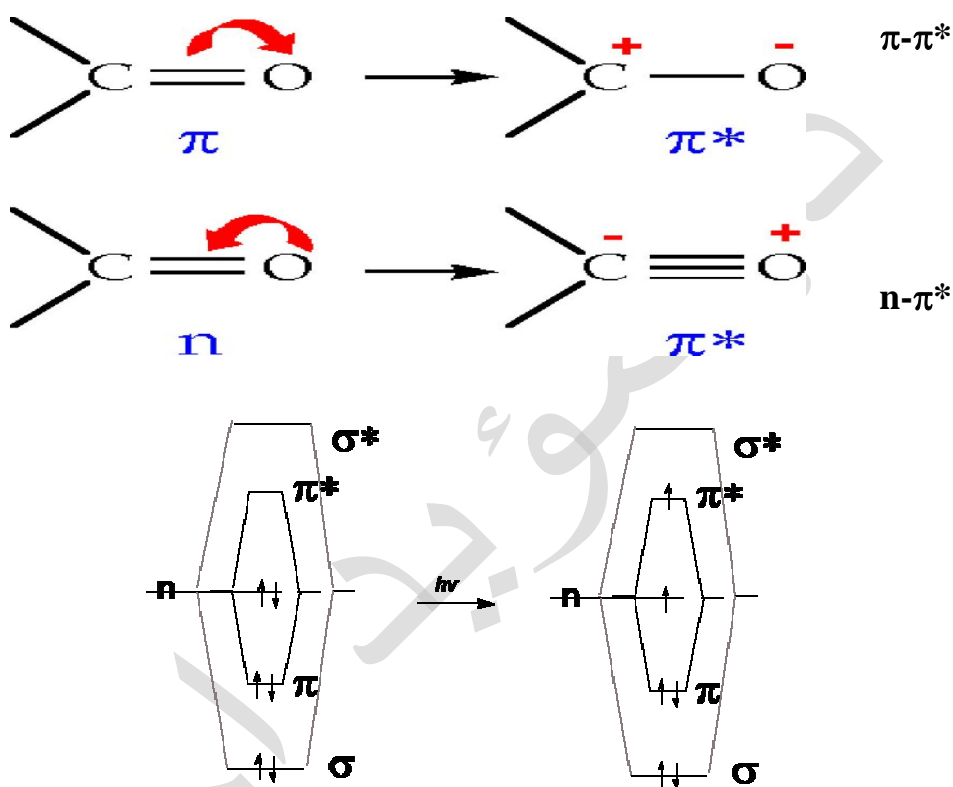


The σ and σ^* Orbitals of Ethylene

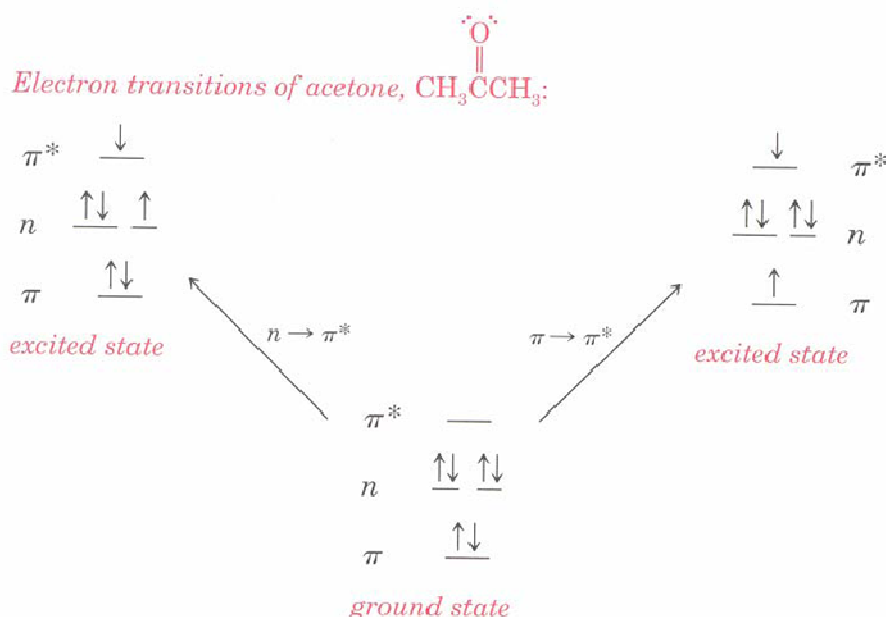


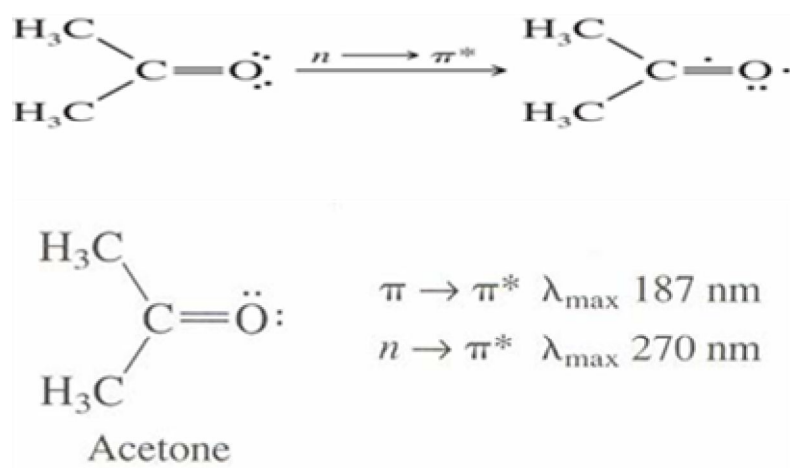
عادة الانتقال الذي يحتاج طاقة اقل هو الذي يتكون اسرع ومن الرجوع الى الشكل الذي يوضح مستويات الطاقة نلاحظ مستويات الطاقة كبيرة في حالة الانتقال $\sigma-\sigma^*$ أي تحتاج الى طاقة كبيرة مقارنة بالانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ الذي يحتاج الى طاقة اقل .

النوع الاخر من الانتقالات كما في مركبات الكربونيل (C=O) التي تتواجد فيها الكترونات ذرية غير مشتركة بالتأصر ومن النظر الى رسم مستويات الطاقة السابق الذكر نلاحظ أن (n) أي هذه الاوربيتالات تتوسط الاوربيتالات ذات الطاقة العالية (π^* and σ^*) والاوربيتالات ذات الطاقة الواطئة (σ and π) أي هي اوطأ من المدارات الجزيئية اللاتأصرة (σ^* and π^*) وأعلى من الاوربيتالات الجزيئية او المدارات الجزيئية المتأصرة (σ and π) ونلاحظ ان لـ (n) مطلق الحرية بالانتقال لوجود (σ^* and π^*) فوقها .



□ مثال جزيئة الاسيتون (CH_3COCH_3) لتحديد الانتقالات فيها كالآتي:-





الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبعض الكروموفورات.

Typical Absorptions of Simple Isolated Chromophores

Class	Transition	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	Class	Transition	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
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 ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=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

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores

Chromophore	Example	Solvent	λ_{max} , nm	ϵ_{max}
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugate alkene	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
			225	160
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Hexane	186	1,000
			280	16
	$CH_3CH=O$	<i>n</i> -Hexane	180	Large
			293	12
	$CH_3C(=O)NH_2$	Water	214	60
Carboxyl	CH_3COOH	Ethanol	204	41
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300	100
			665	20
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	204	7,900
			256	200

يمكن تغيير موقع الامتصاص وشدته وذلك باستبدال ذرة الهيدروجين في الكروموفور بمجموعة اخرى فالمجموعة التي تغير من الطول الموجي وشدة الامتصاص نطلق عليها مجموعة مطورة (مساعدة) للون (Auxochrome) مثل NH_2 , X , OCH_3 , OH , CH_3

Auxochrome : Substituent groups which are not themselves optically active in this energy range, but which do interact with other chromophores to shift both intensity and wavelength. Associated with red is tribution of internal electronic configurations and charge densities.

وهناك مجاميع معوضة تعطي اربعة انواع من التأثير:-

١- ازاحة نحو الاحمر Bathochromic shift اي ازاحة الامتصاص نحو طول (λ) اطول نتيجة التعويض او تأثير المذيب.

٢- ازاحة نحو الازرق Hypsochromic Shift ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر 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.

1. Bathochromic shift (red shift)

- lower energy, longer wavelength
- CONJUGATION.

2. Hypsochromic shift (blue shift)

- higher energy, shorter wavelength.

3. Hyperchromic effect

- increase in intensity

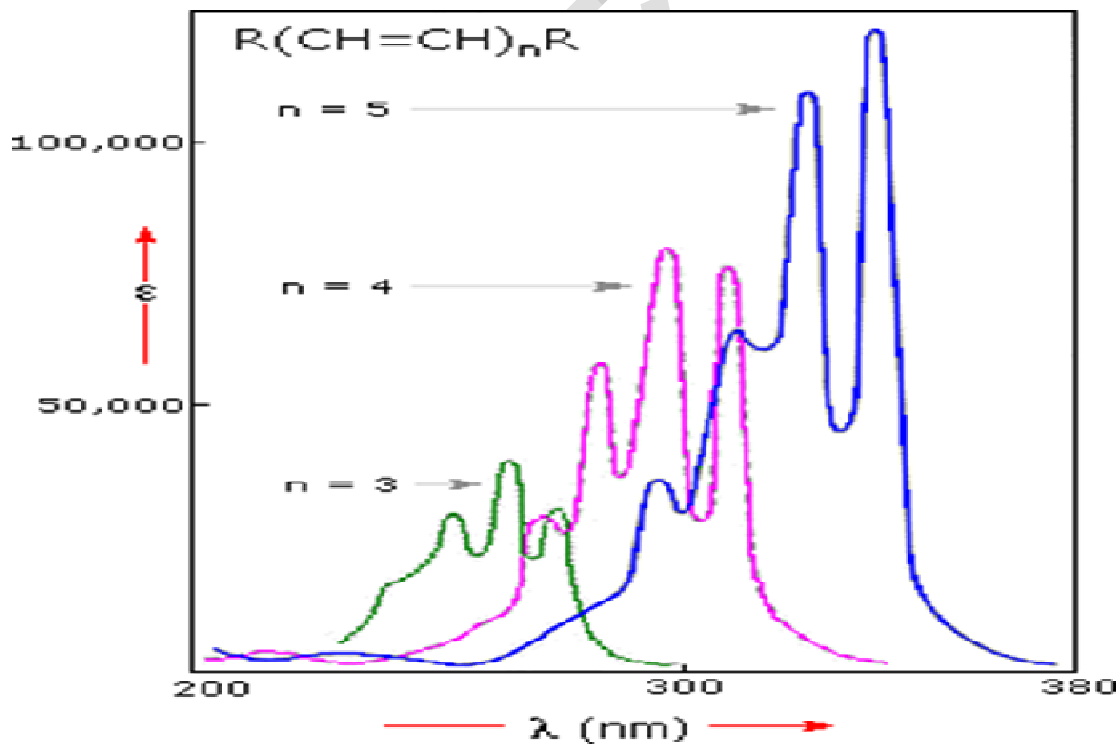
4. Hypochromic effect

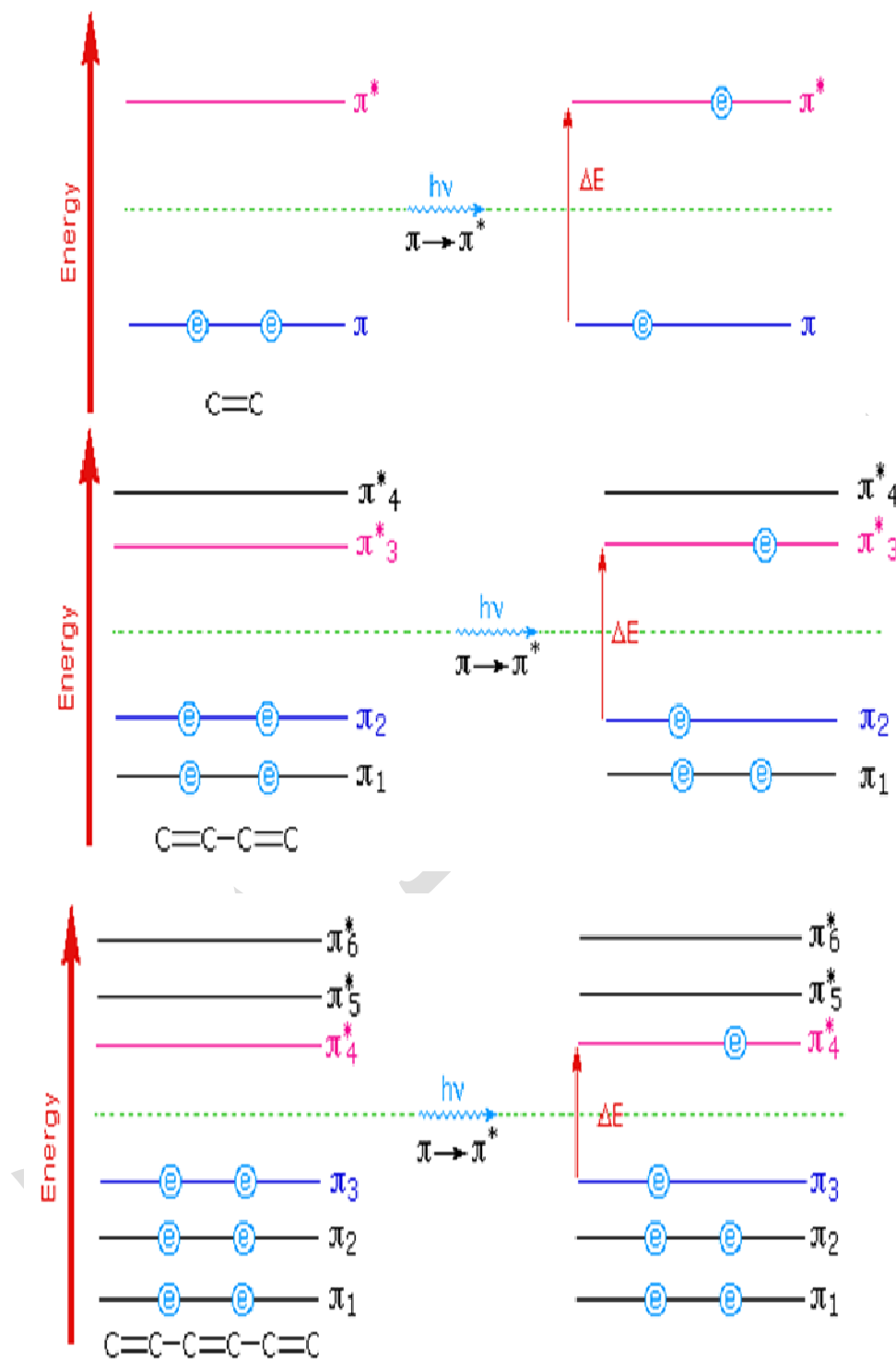
- decrease in intensity

العوامل المؤثرة على مواقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية (uv)

١-التعاقب The effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء (λ عالية) هو استطالة نضام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقبة (شرط متعاقبة وغير معزولة) والتي تؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها وهذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملوءة الى المدارات الجزيئية الغير مملوءة (الفارغة).ومن ثم يؤدي الى زيادة طول الموجة للشعاع الممتص. والشكل التالي يوضح تأثير زيادة طول السلسلة في البولين $H_3C(CH=CH)_n CH_3$ Dimethyl Polegenes حيث n تأخذ 3,4,5.





ان زيادة طول السلسلة غير المشبعة يؤدي الى زيادة شدة الامتصاص.
تأثير التعاقب على الالكينات :

اذن كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قلة طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي اللازم للامتصاص .
نظرياً يمكن توضيح هذا الانتقال كالآتي :-

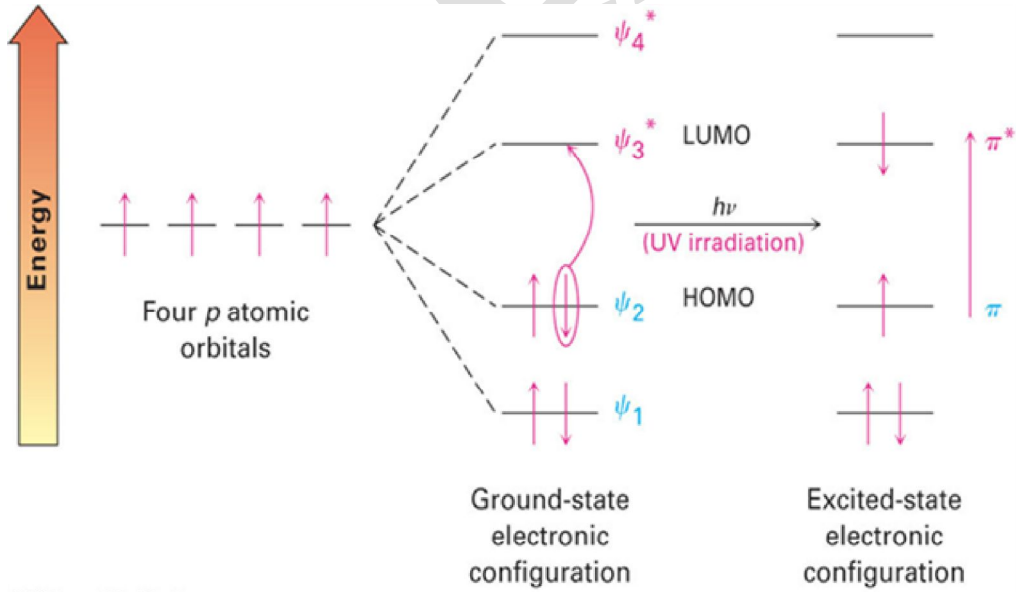
كل مدار ذري من نوع P يتحد مع مدار اخر من نوع P لينتج مدارات جزيئية من نوع (π) .
نأخذ الاثيلين كمثال:- ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

اذن في الاثيلين يوجد زوج من مدارات (P) الذرية مصدرهما ذرتي الكربون (C_1 and C_2) وهما (P_{C_1} , P_{C_2}) ينشأ عن اتحادهما زوج من مدارات π و π^* الجزيئية أو نرمز لهما (ψ_1, ψ_2^*) والاول ψ_1 يسمى المدار الجزيئي التآصري وهو الاقل طاقة والثاني ψ_2^* يسمى المدار اللاتآصري وهو الاعلى طاقة علماً ان ψ_1 اقل طاقة حتى من المدار الذري P كما مبيناً في الرسم اعلاه .



الان لنأخذ 1,3- butadiene

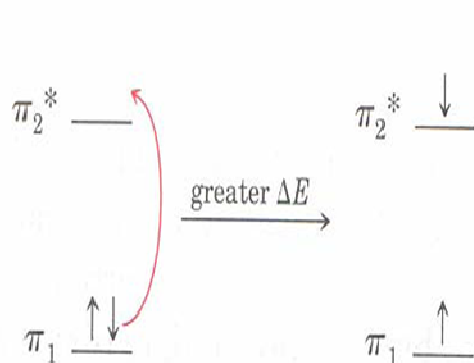
لاحظ يوجد فيه اربعة مدارات ذرية من نوع (P) مصدرها ذرات الكربون الاربعة ينشأ عن اتحادهما اربعة مدارات جزيئية (MO) اثنان منها مدارات جزيئية تآصرية (ψ_1, ψ_2) او (π_1, π_2) ويحتويان على زوج الكتروني لكل منها اما الزوج الباقي من المدارات فتكون لاتآصرية (MO) هي (ψ_3^*, ψ_4^*) أو (π_3^*, π_4^*) وهي ذات طاقة عالية والشكل التالي يوضح الانتقال الالكتروني في البيوتاديين .



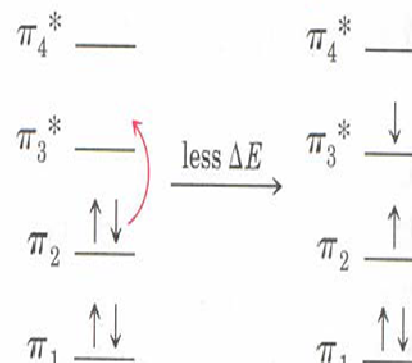
© 2007 Thomson Higher Education

والشكل التالي يوضح الانتقال الالكتروني في البيوتاديين مقارنة مع الاثيلين .

For $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:



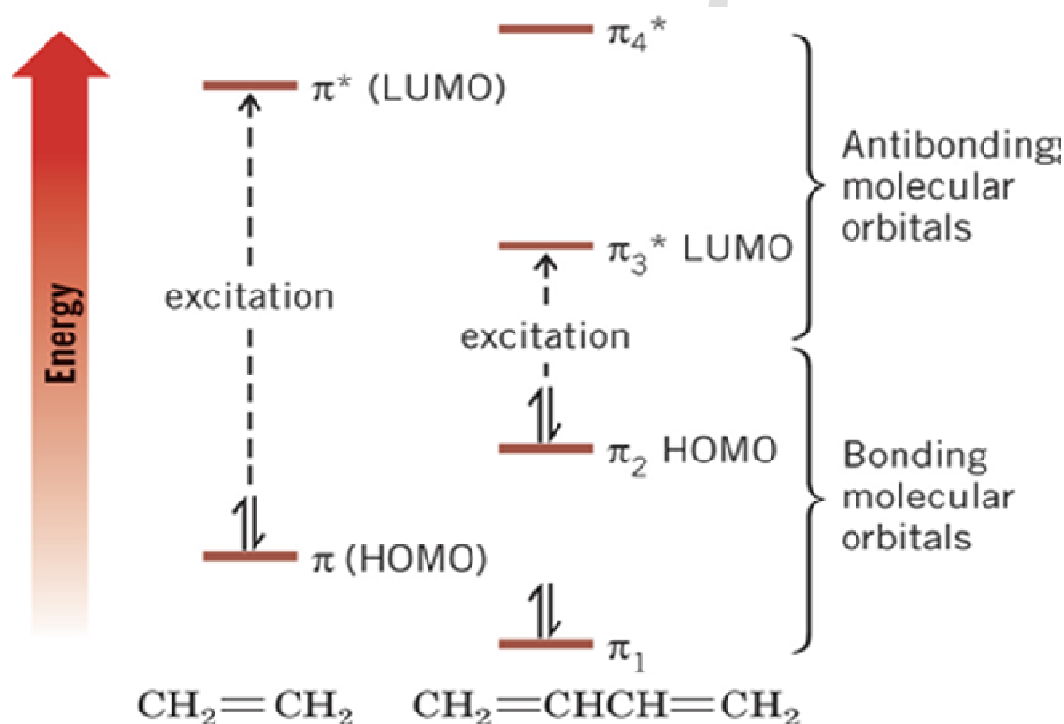
For $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$:



(تأثير التعاقب في المدارات الجزيئية للاثيلين مقارنة مع ١,٣ - بيوتاديين)

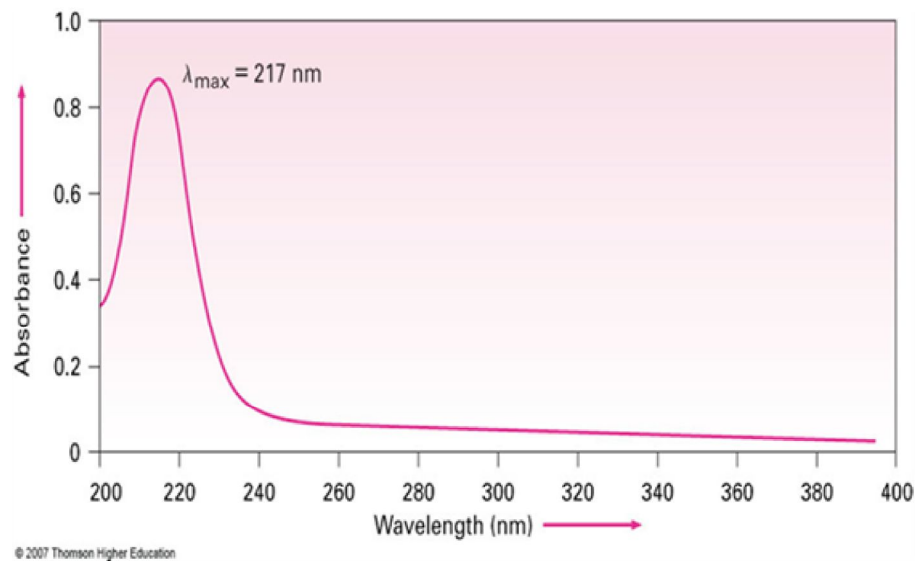
وبصورة اكثر وضوحا للمقارنة بين المدارات الجزيئية في الاثيلين والبيوتاديين :

Ethene has λ_{max} at 171 nm and 1,3-butadiene has λ_{max} at 217 nm

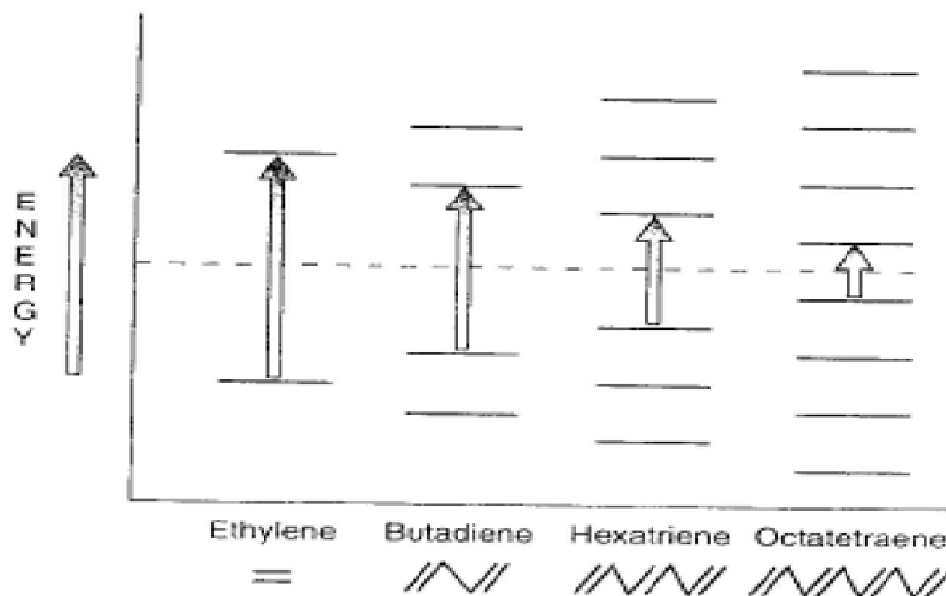


وبسبب الطاقة الاقل التي يحتاجها الانتقال ($\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$) او ($\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$) في البيوتاديين يمتص هذا الداين الاشعة فوق البنفسجية ذات الاطوال الموجية الاطول مما في الاثيلين وكلما اضفنا اواصر مزدوجة متبادلة الى جزيئة ما، تنخفض الطاقة اللازمة للوصول الى الحالة المثارة الاولى. اي كلما اضفنا اصرة مزدوجة كلما زاد عدد مدارات (P).

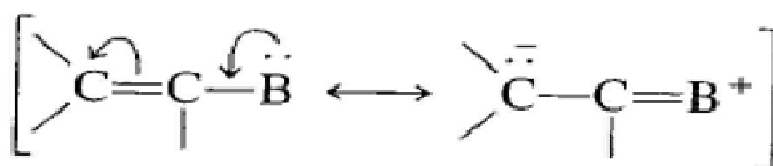
(طيف 1,3-butadiene)



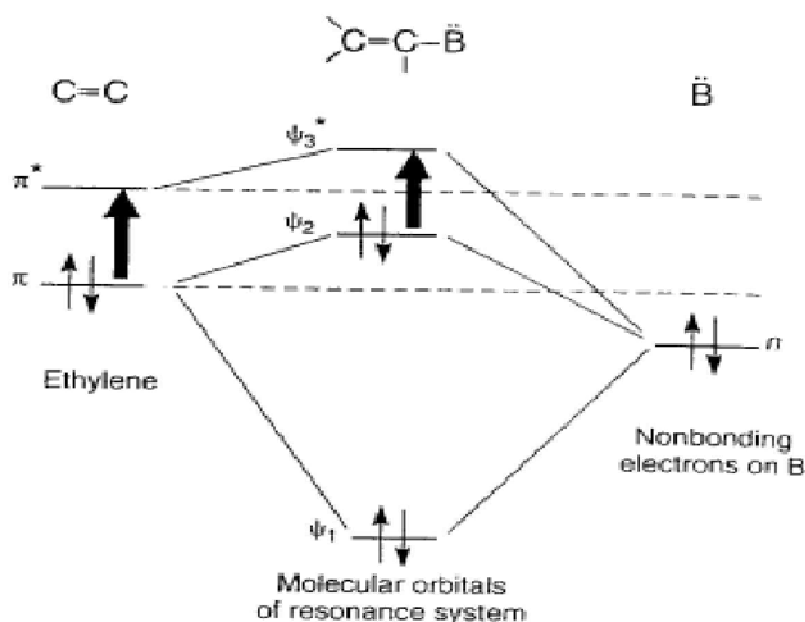
والعلاقة التالية توضح الزيادة في طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال الالكتروني أي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين أي من اقصر (λ) الى اطول (λ) وكالاتي:-



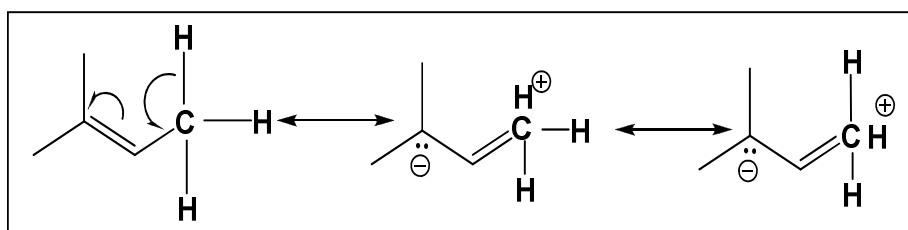
يمثل الشكل اعلاه نقصان الفرق في طاقة الانتقال الالكتروني من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ مع ازدياد عدد الاواصر المتعاقبة (طول السلسلة المتعاقبة) فنلاحظ في الاوكتاتترايين تكون طاقة الانتقال صغيرة أي (λ_{max}) عالية اما في الاثيلين فأن طاقة الانتقال عالية أي تكون (λ_{max}) قصيرة وكذلك وجود مجاميع مطورة اللون مثل OH، Cl تدعى الاوكسوكرومات (Ouxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر أي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشاركة والتي تسبب استطالة السلسلة المتعاقبة.



أي تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب (π) وبالتالي تؤدي الى استطالة النظام كما في الشكل التالي للاتيلين وذرة (O) الحاوية على زوج الالكترونات غير المشارك والشكل يوضح التأثيرات بين نضام π في الاتيلين والمجموعة المطورة اللون (زوج الالكترونات).

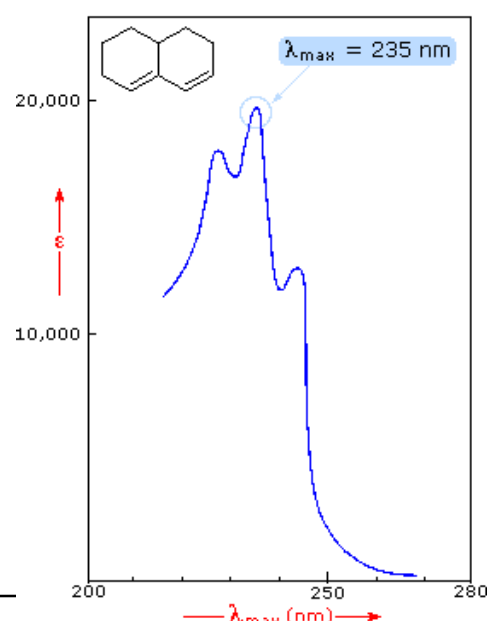
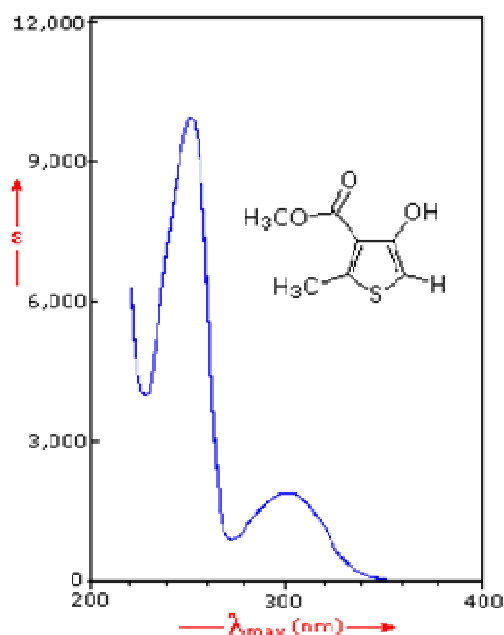
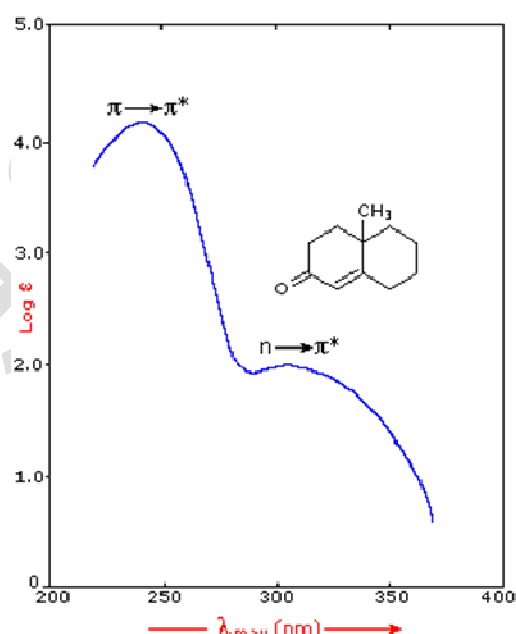
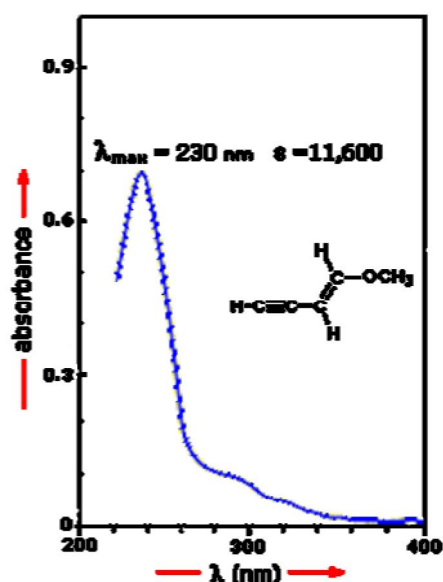
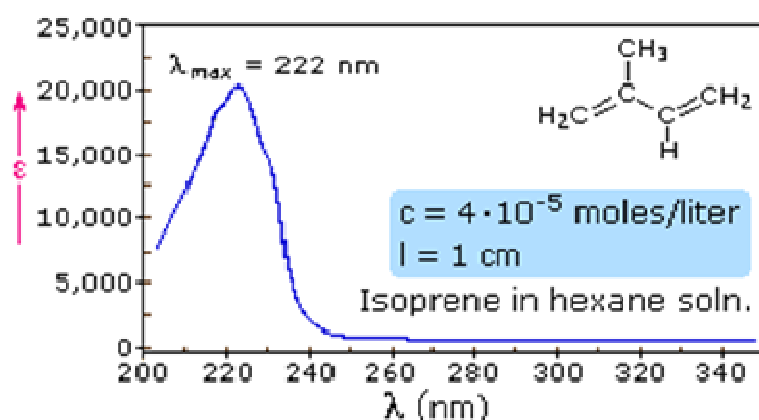


ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التآصري (ψ_2) الى مدار جزيئي لا تآصري (ψ_3^*) تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار (ψ_1) الى مدار (ψ_2^*) في الاتيلين لوحده. كذلك مجموعة المثل (CH₃) تسبب ازاحة الى طول موجة اطول أي ازاحة حمراء (طاقة اقل) ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشارك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة (C-H) في مجموعة المثل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى بتأثير فوق التعاقب. Hyper conjugation



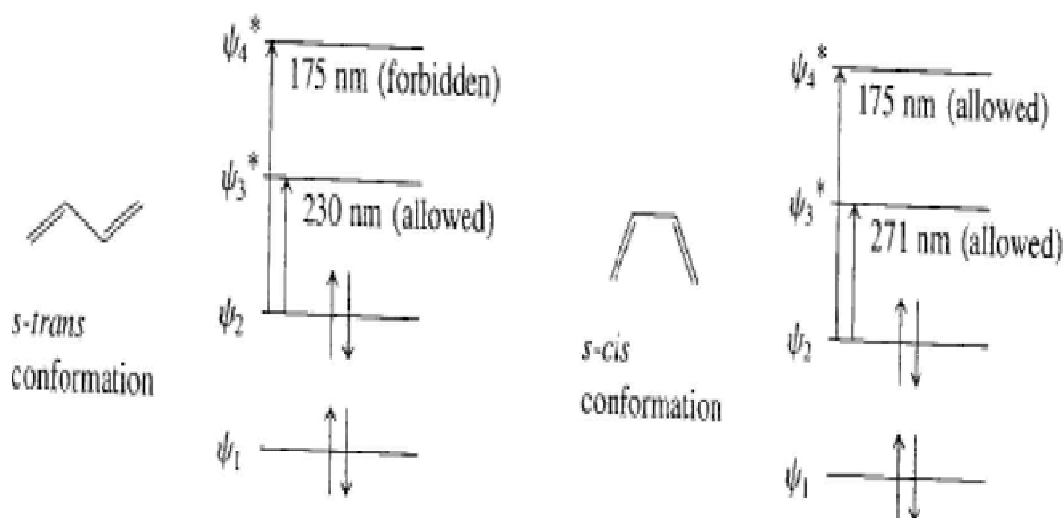
وبالتالي زيادة في طول النضام المتعاقب وزيادة في نظام π .

في هذه الأشكال التوضيحية نلاحظ أن زيادة عملية الإقتران في المركب تؤدي إلى زيادة في الطول الموجي كما أن وجود أو دخول إحدى المجموعات الوظيفية على المركب تؤدي أيضاً إلى زيادة في الطول الموجي.

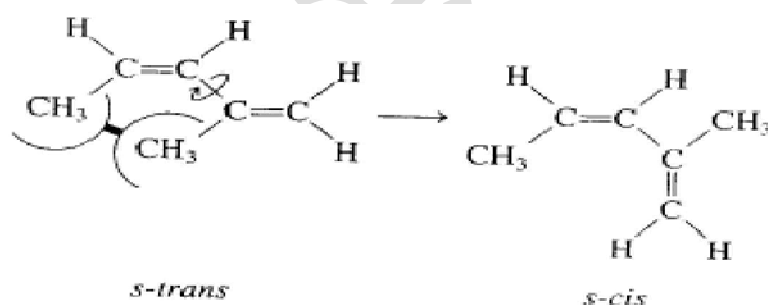


٢-الاعاقة الفراغية .

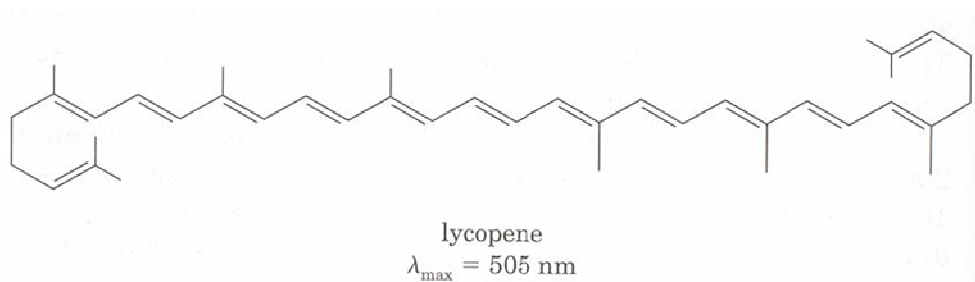
هناك وضعيتان للبيوتاديين وضعية السيز Cis ووضعية الترانس trans .



في وضعية الترانس تكون مدارات π جميعها في مستوى واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات π بشكل افضل فيما في وضعية Cis. وكلما زادت عملية التداخل قلة طاقة الانتقال. أي وضعية Trans تعطي انتقال في طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية Cis التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية.



ان الزيادة في التبادل للنظام المتعاقب يزيج الامتصاص الى اطوال موجية تصل الى المنطقة المرئية من الطيف فالمركب المحتوي على تبادل كافٍ يكون ملوناً مثال ذلك اللايكوبين (Lycopene) المركب المسؤول عن اللون الاحمر في الطماطة والذي يحتوي على احدى عشرة اصرة مزدوجة متبادلة.



والجدول التالي يبين قيم الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ لسلسلة من الالدهيدات المتبادلة ويبين الجدول ايضاً بأن موقع الامتصاص يزاح الى اطوال موجية اطول كلما ازداد التبادل وبصورة عامة تكون الزيادة حوالي 30nm لكل أصرة مزدوجة متبادلة في سلسلة البوليينين :

Ultraviolet absorption for some unsaturated aldehydes

Structure	λ_{\max} , nm
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	217
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	270
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	312
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	370

و عند هذه النقطة هنالك تعريف بعض المصطلحات المستعملة في مناقشة الاطياف الالكترونية .
حامل اللون (CHROMOPHORE) مجموعة غير مشبعة تساهمية مسؤولة عن الامتصاص الالكتروني (مثل $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, NO_2) .

مجموعة مطورة للون (AUXOCHROME) مجموعة مشبعة لها الكترونات غير تاصرية ، اذا ارتبطت بمجموعة حاملة للون غيرت الطول الموجي وشدة الامتصاص (مثل NH_2 , OH , Cl) هو أي مجموعة مشبعة لاتمتص في مجال الأشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكروموفور تتغير طول الموجة التي يحدث عندها الامتصاص كما تتغير شدة الامتصاص مثل $(\text{OH}, -\text{Cl})$

إزاحة نحو الأحمر (BATHOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو الطول الموجي اطول نتيجة التعويض او تأثير المذيب .

إزاحة نحو الأزرق (HYPSOCHROMIC SHIFT) إزاحة الامتصاص نحو طول موجي اقصر نتيجة التعويض او تأثير المذيب.

HYPERCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص.

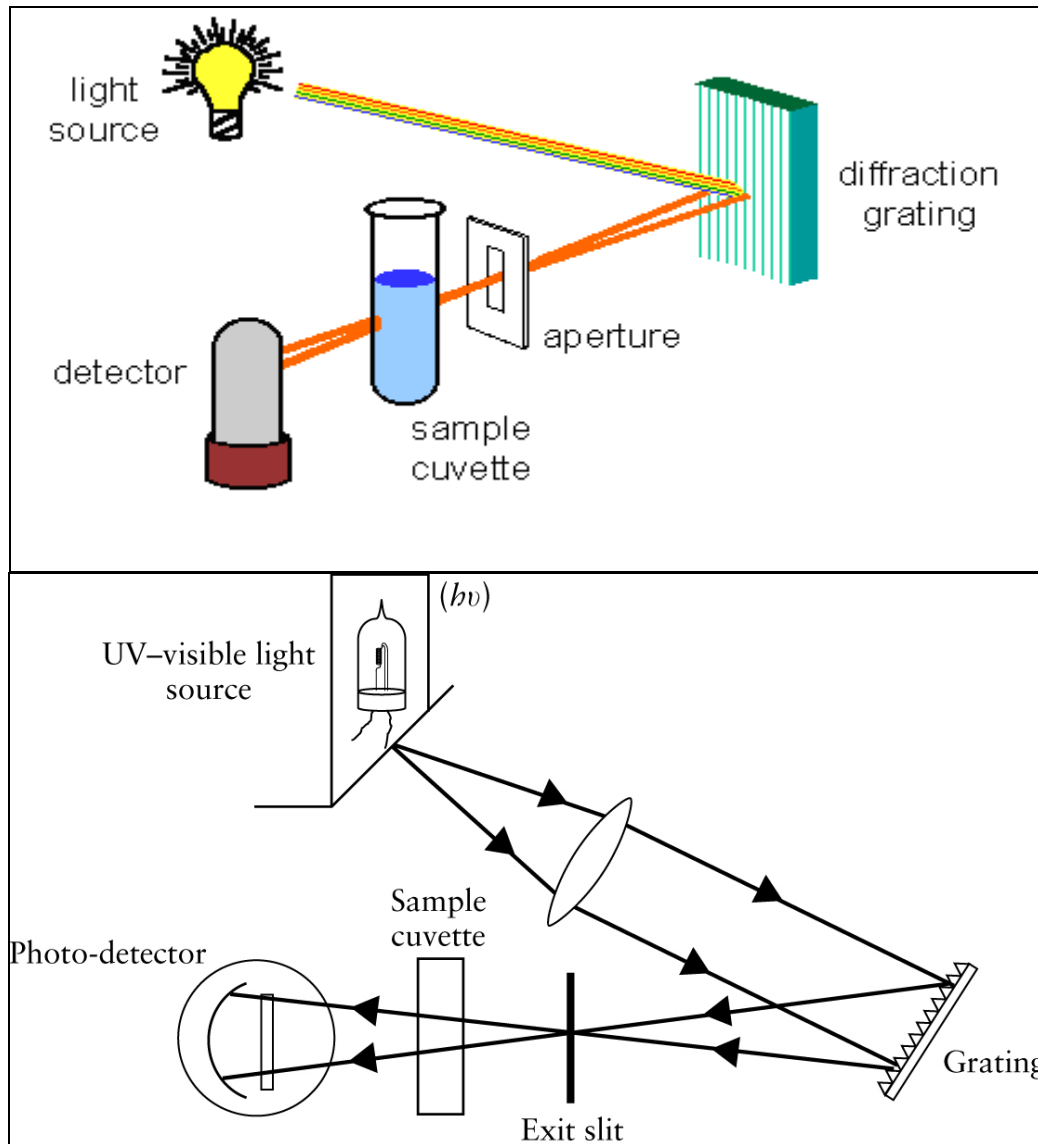
HYPOCHROMIC EFFECT : تأثير ينتج عنه نقصان شدة الامتصاص .

الجدول التالي يوضح الامتصاصات لبعض الكروموفورات :-

Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
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 ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=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

المطياف وحيد الحزمة Single Beam Spectrophotometer

يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من المصدر الضوئي الى وحدة القياس ، ويتم تشغيل الجهاز عادة على طول موجي معين يمكن توجيهه الى العينة بواسطة مفتاح في الجهاز يتصل بالمحزوز لتعديل وضعه الهندسي في المكان المناسب لتوجيه هذا الطول الموجي الى العينة ، وعلى ذلك يستخدم هذا النوع من الأجهزة في التقديرات الكمية.

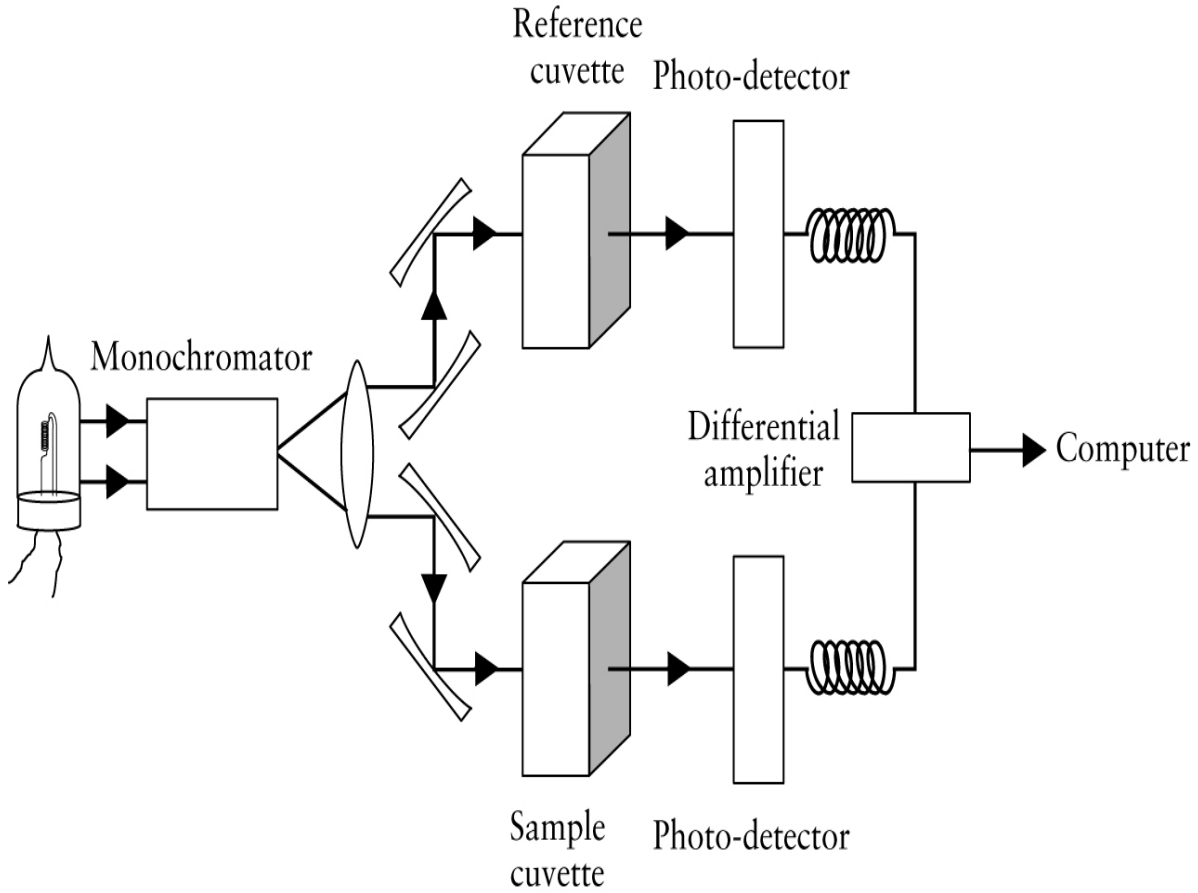


مطياف وحيد الحزمة
Single beam spectrophotometer

المطياف مزدوج الحزمة Double Beam Spectrophotometer

هذه الأجهزة مزودة بمجزيء للأشعة Beam splitter حيث يقوم المجزيء بتقسيم أشعة المصدر الى حزمتين احدهما تمر على العينة والأخرى تمر على المذيب أو العينة المقارنة ، وفي هذا النوع من الأجهزة يمكن تغيير الطول الموجي المستخدم في التقدير بطريقة ذاتية ومستمرة وبذلك يمكن تقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة والحصول على طيف الامتصاص وتسجيله.

وتستخدم هذه الأجهزة في التحليل الوصفي عندما يكون الغرض هو الحصول على طيف الامتصاص لمركب تحت الدراسة.



مطياف مزدوج الحزمة

Double beam spectrophotometer

مكونات جهاز UV- Visible الأساسية:

- ١- المصدر الضوئي ٢- خلية العينة ٣- موحد طول الموجة ٤- الكشف ٥- الشاشة
- المصادر الضوئية: وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنجستن (lamp Tungsten) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350- 800nm)
- والمصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (lamp D2) وهي لمبة لايفض مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200-350 nm)

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 استخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون 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 ووظيفته أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى إمتصاص فعندما يسقط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تنتج 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 الساقطة عليه موجهاً إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر باختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشف .

المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

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

الكشاف: (Detector)

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا 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 امتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص . أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث امتصاص.

تطبيقات الامتصاص الطيفي:

يعتبر التحليل الطيفي للامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية من الطيف أكثر الطرق المستخدمة في التحليل الكمي وإلى حد ما في التحليل الوصفي للكشف عن الجزيئات أو مجموعات كيميائية معينة في المركبات.

ويمكن تقسيم مناطق طيف الامتصاص إلى أربعة مناطق على حسب نوع الانتقال الإلكتروني إلى مايلي:

أولاً: طيف الانتقال الأليكتروني $\pi^* \rightarrow n$ ويطلق عليه R- Bands

ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص مجاميع كيميائية غير مشبعة توجد في الجزيئة مثل مجاميع النيترو $O-N=O$ ومجاميع الكربونيل $C=O$ والاثيلين $C=C$ وهي ما يطلق عليها المجاميع الكروموفورية chromophoric groups

ويتميز هذا الطيف R- Bands بأن الامتصاصية الجزيئية له molar absorptivity ضعيفة جداً ($\epsilon_{max} < 100 \text{ liter/ mole. cm}$)

ثانياً: طيف الانتقال الأليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ ويطلق عليه K- Band

ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص المجاميع المتبادلة الروابط المشبعة مع أخرى غير مشبعة conjugated π - system مثل مركب butadiene $C=C-C=C$ ومركب mesityl oxide وهذا الطيف من الامتصاص يحدث أيضاً في الجزيئات الأروماتية المستبدل عليها مجاميع كروموفورية مثال مركب styrene, benzaldehyde, or acetophenone ويتميز هذا الطيف بأن الامتصاص الجزيئي له (ϵ_{max}) molar absorptivities يكون قوي (أكبر من 10000 liter/mole.cm).

ثالثا: طيف امتصاص الجزيئات الأروماتية ويسمى B- Bands (Benzenoid)

البنزين يظهر طيف عريض للامتصاص broad absorption band يحتوي على multiple

peaks في منطقة near UV بين طول موجي (230 – 270 nm) λ_{max}

يحتوي البنزين على ثلاث مدارات من النوع π ويحتوي كل منها على اثنين من

الأليكترونات ، ويحتوي البنزين أيضا على ثلاث مدارات من النوع π^* غير مشغولة

بالأليكترونات ، ولذلك تحدث ثلاثة امتصاصات في الحلقة العطرية نتيجة للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$

• الامتصاص الأول في البنزين يكون ذو كثافة مرتفعة ($\epsilon_{max} = 6000$) عند nm

184 ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز B

• الامتصاص الثاني ($\epsilon_{max} = 7900$) عند 204 nm ، ويرمز لهذا الامتصاص

بالرمز E_2

• الامتصاص الثالث فيظهر عند ($\epsilon_{max} = 600$) عند 256 nm ، ويرمز لهذا

الامتصاص بالرمز E_1

وعند استبدال chromophoric group على حلقة البنزين فان B-bands تمتص عند طول

موجي أكبر بالمقارنة بحلقة البنزين بدون استبدال أي تؤدي الى سحب حلقة البنزين لامتصاص ناحية

longer λ_{max}

رابعا: طيف امتصاص مجاميع الايثيلين ويطلق عليها E- Bands (Ethylenic) تميز

التركيبات الأروماتية كما هو في حالة B-bands ويمكن تقسم هذا الطيف الى E_1 and E_2

band

عند الاستبدال على حلقة البنزين بمجاميع أوكسوكرومية Auxochromic groups مثل

مجاميع الأمين $-NH_2$ والهيدروكسيل $-OH$ والهالوجينات وهي التي تحتوي على ذرات بها

أليكترونات غير مشتركة في تكوين الروابط lone pair of electrons فمثلا ذرة

الأكسجين تحمل زوجين من الأليكترونات وكذلك النتروجين تحمل زوج واحد من الأليكترونات

والكلور يحمل ثلاثة أزواج من الأليكترونات غير مشتركة في الروابط.

أليكترونات ذرات هذه المجاميع الغير مشتركة في تكوين الروابط تدخل في التآرجح مع حلقة

البنزين π -electron system مما يسهل حدوث انتقال أليكتروني من $\pi \rightarrow \pi^*$ مما يجعل

الحلقة تمتص عند طول موجي أكبر من عدم الاستبدال أي تسبب ما يسمى Red shift of the

E-bands

ويتميز هذا الطيف بأن الامتصاص الجزيئي له (ϵ_{max}) molar absorptivities يتراوح بين 2000 - 14000 liter/mole.cm .

عندما تفصل رابطة فردية بين مجموعتين كروموفورية chromophore مثال المركب - $C=C-C=C-$ فانه يحدث تبادل conjugation بينها حيث تطوف أليكترونات π على أربعة ذرات على الأقل أي تكون الأليكترونات delocalized مسببة انخفاض في طاقة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ وبذلك تزداد شدة الامتصاص ويزداد حدوثه ، وعلى ذلك نجد أن $\pi \rightarrow \pi^*$ يحدث قرب 165 mμ في الاثيلين بينما يحدث قرب 217 nm في حالة مركب 1,3-butadiene وهكذا تتحرك قيمة الامتصاص نحو النطاق المرئي باستطالة الألكين المتبادل فتمتص 1, 3, 5 hexatriene (benzene) - $\pi \rightarrow \pi^*$ بالقرب من 258 nm .
يسهل كشف امتصاص الكربونيل $n \rightarrow \pi^*$ في المدى 290 - 270 nm وتفيد في تحديد الكيتونات والألدهيدات

أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

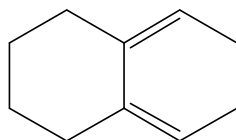
توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث استخدامها:
١- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:
وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب (Test tube) في عملية التحليل والنوع الآخر يستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك باستخدام البلاك أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلاك أو خلية البلاك ويوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها .
في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن لمبة تنجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البنفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم .

٢- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد:
وهي أجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لا داعي لعملية تصفير الجهاز يدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أوتوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلاك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قياسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ما علينا فعله هو أن نقوم باختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التنجستن فقط ونضع خلية البلاك في فتحة الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل . أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار لمبة الديوتيريوم فقط

استعمال اطيفاف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكييب (قاعدة وودوارد-فيزر للدايينات) THE WOODWARD-FIESER RULES FOR DIENES

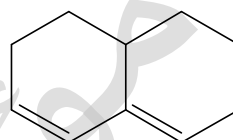
لقد تم وضع قواعد عامة تنتج حساب λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيزر قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عندة الدايين في نظام الدايينات المتعاقب $C=C-C=C$ ان الدايين غير المعوض، البيوتادايين الذي له $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$ سيستعمل على انة النظام الاساسي parent system ان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي بمقدار 30 nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5 nm اما اذا كان نظام الدايين ضمن حلقة ال ١,٣ - سايكلو هكسادايين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار . وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLIC يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها ٥ نانوميتر وتكون الازاحة ١٠ نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيصقواعد امتصاص الدايين ذلك بالجدول التالي

اما في الدايينات الحلقية حيث تكون الاوصر المزدوجة داخل الحلقة تكون بشكلين اما s-trans وضعية شبه ترانس transoid او s-cis وضعية شبه السيز (cisoid) وطيف الامتصاص لهم يكون بالشكل التالي :-



**Homoannular
s-cis**

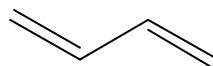
wavelength max = 273nm
molar absorptivity = 5000 -15000



**Heteroannular
s-trans**

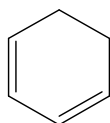
wavelength max = 234nm
molar absorptivity = 12000 -28000

وقد وضع العالمين وودوارد وفيزر قاعدة لحساب الطول الموجي (λ_{max}) للمركب المجهول والذي عنده يمتص الدايين .
*في نظام الدايينات المتعاقبة :



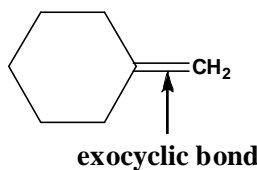
القواعد:-

- ١- الدايين غير المعوض (البيوتادايين) الذي له $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$ سيستعمل في الحسابات للدايين المفتوح على انه النظام الاساس parent system كقيمة اساس $\lambda_{max} = 214 \text{ nm}$ (standard value for a linear conjugated diene)
- ٢- كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي λ_{max} بمقدار (30 nm) .
- ٣- كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب تزيد من قيمة λ_{max} بمقدار (5 nm) او بقايا الحلقة المتصلة بالنظام المتعاقب بنفس المقدار (5 nm) .
- ٤- في حالة نظام الدايين ضمن الحلقة مثل 1,3-cyclohexadiene ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36 nm وفعلًا سوف نأخذ قيمة الدايين المفتوح $\lambda = 217 \text{ nm}$ ويضاف لها 36 nm لتصبح القيمة الاساس 253 nm وهذه تستخدم في حالة الدايين s-cis

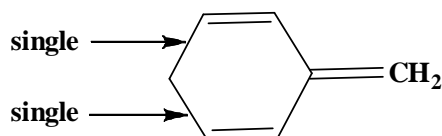


1,3-cyclohexadiene

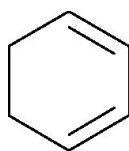
وكل أصرة مزدوجة تقع خارج الحلقة سواء مكملة لنظام التعاقب ام لا وهي داخل الحلقة تدعى أصرة مزدوجة اكسوساىكلية exocyclic ستزيد قيمة λ_{\max} بمقدار (5nm) . ان القيمة المحسوبة بهذه الطريقة تكون بدقة تصل الى $\pm 5\text{nm}$



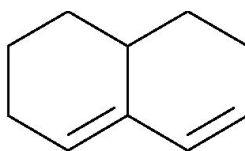
فيما يلي ملخص للقواعد السابقة مع جدول المجاميع التي تسبب الازاحة الحمراء للحزم علما ان هذه القواعد غير مناسبة للأنظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل :-



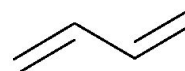
Fieser-Woodward Rules



Homoannular
s-cis



Heteroannular
s-trans



open chain diene
s-trans

[1] Parent dienes

Parent heteroannular (s-trans) = 214 nm

open chaine diene (s-trans) = 214nm

Parent homoannular diene (s-cis) = 253 nm

Increments:

Additional conjugated double bond = 30 nm

Each exocyclic double bond = 5 nm

[2] Substituent effects

Substituents on the conjugated chain can shift bathochromically.

For example:

Each alkyl substituent or ring residue = 5 nm

-OAcyl = 0 nm

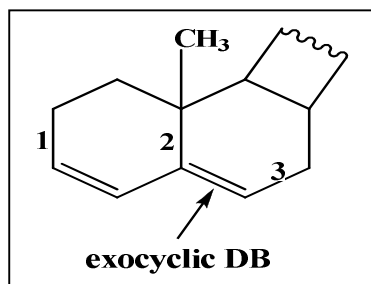
-OR = 6 nm

-NR2 = 60 nm

-SR = 30 nm

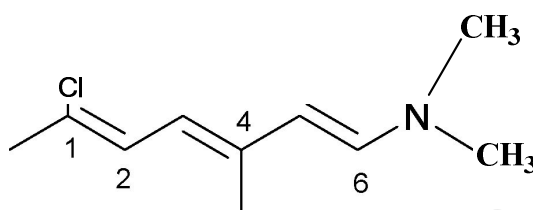
-Cl or Br = 5 nm

أمثلة لحساب λ_{\max} :



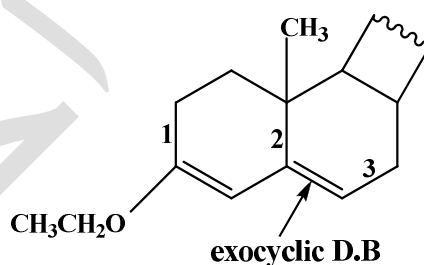
Parent hetroannular = 214nm
Ring residues (1,2,3)=5x3=15
Exocyclic double bond (DB)=5
a c u a t e d λ_{\max} = 234nm
Obse v e d λ_{\max} = 235nm

نوع الداين هو s-trans

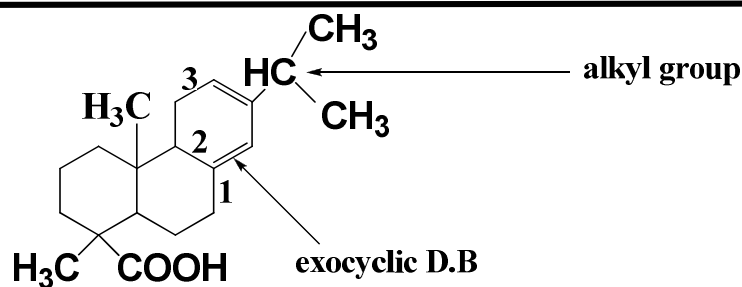


parent open chain diene (s-trans) = 217 nm

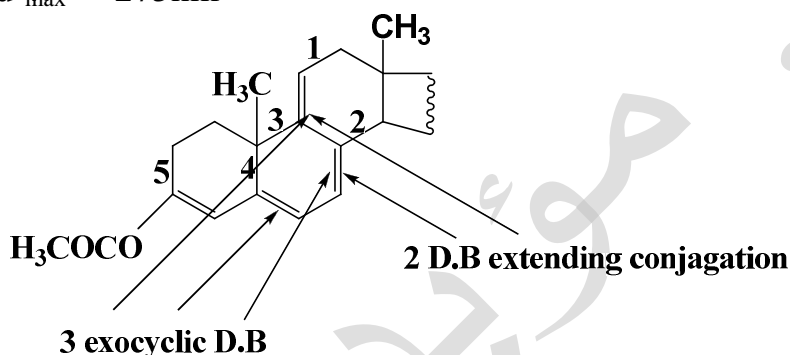
214 (standard value for a linear conjugated diene) + 30 (extended olefin) + 10
(alkyl groups at 1 and 4)+ 5 (Cl at 1) + 60 (dialkylamino Group at 6) = 319 nm



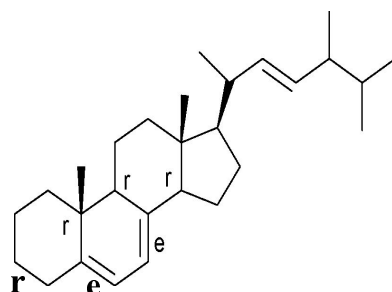
Parent hetroannular = 214nm
ring residues (1,2,3) = 5x3 = 15
exocyclic double bond (D.B) = 5
CH₃CH₂O group = 6
a c u a t e d λ_{\max} = 240nm
Obse v e d λ_{\max} = 241nm



Parent homoannular = 253nm
ring residues (1,2,3) = $5 \times 3 = 15$
exocyclic double bond (D.B) = 5
alkyl group = 5
a c u a t e d $\lambda_{\text{max}} = 278\text{nm}$
Obse v e d $\lambda_{\text{max}} = 275\text{nm}$



Parent homoannular = 253nm
ring residues (1,2,3,4,5) = $5 \times 5 = 25$
2 D.B extending conjugation = $2 \times 30 = 60$
3 exocyclic double bond (D.B) = $3 \times 5 = 15$
-OAcyl group = 0
a c u a t e d $\lambda_{\text{max}} = 353\text{nm}$
Obse v e d $\lambda_{\text{max}} = 355\text{nm}$

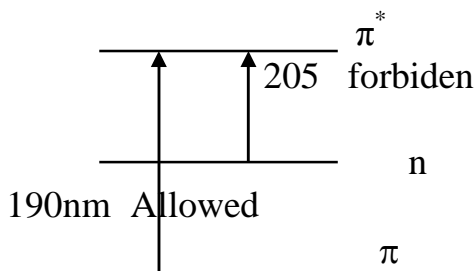


e = exocyclic D.B
r = ring residues

Parent homoannular = 253nm
4 ring residues (1,2,3,4,) = $4 \times 5 = 20$
2 exocyclic double bond (D.B) = $2 \times 5 = 10$
Calcu a t e d $\lambda_{\text{max}} = 283\text{nm}$
Obse v e d $\lambda_{\text{max}} = 282\text{nm}$

مركبات الكربونيل - الانيون Carbonyl compounds - Enones

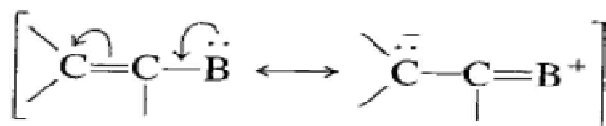
مركبات الكربونيل لها نوعين من الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$ كما ذكر سابقا
ضعيف او غير مسموح $n \rightarrow \pi^*$
به (محرم) forbidden






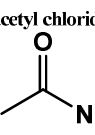
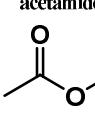
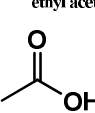
انتقال مسموح (Allowed) $\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$ انتقال ضعيف او غير مسموح به (يكون الانتقال غير مسموح به عندما تكون قيمة ϵ_{\max} اقل من 10^4).

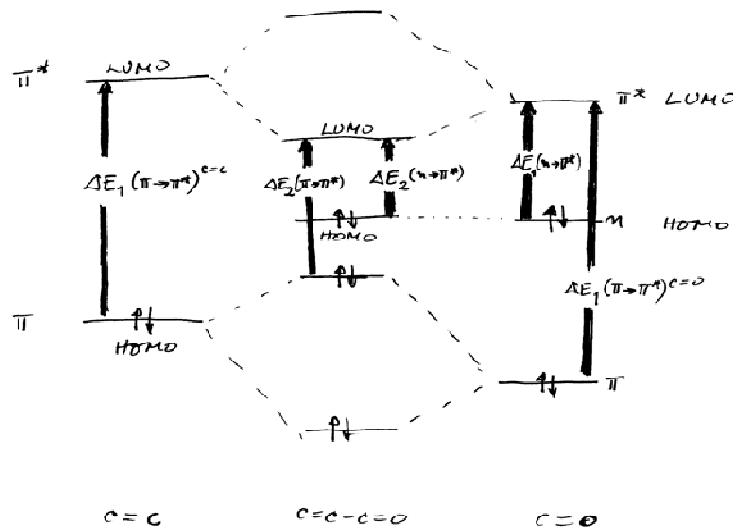
الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ ضعيف وعند تعويض مجموعة الكربونيل بـ auxochrome به زوج من الالكترونات مثل -x ، -NH₂ ، OR ، -OH ، NR₂ كما في الامايد والحوامض كلوريدات الحوامض فإنهم يعطون ما يسمى تأثير الهيبسوكرومي (Hypsochromic Effect) او الازاحة نحو الازرق للانتقال ($n \rightarrow \pi^*$). وقليل من الازاحة نحو الأحمر للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وهذه الازاحة يسببها تأثير الرنين الذي يحدث بين زوج الالكترونات مع الاصرة المزدوجة والذي يعطي زيادة في طول النظام المتعاقب.



الجدول التالي يوضح الازاحة نحو الازرق بسبب تعويض المجاميع المطورة للون (الاكسوكروم) في مركبات الكربونيل (مجموعة الاستيل).

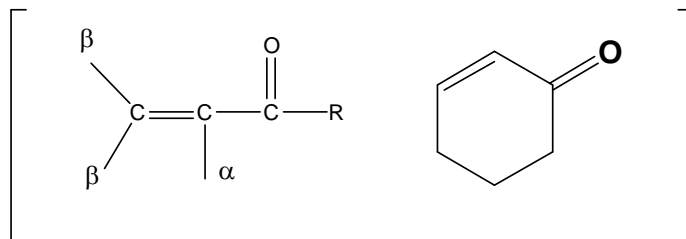
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	Solvent
 ethanal	293nm	12nm	hexane
 acetone	279	15	hexane
 acetyl chloride	235	53	hexane
 acetamide	214	-	water
 ethyl acetate	204	60	water
 acetic acid	204	41	ethanol

اذا كانت مجموعة (C=O) موجودة بشكل متعاقب مع اواصر مزدوجة أي نظام متعاقب فإن كلا الانتقاليين $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$ ينحرف نحو طول موجي اطول (أزاحة حمراء) وأن نقص الطاقة في حالة $\pi \rightarrow \pi^*$ سيكون اوضح من $n \rightarrow \pi^*$ ويكون اقل شدة من $\pi \rightarrow \pi^*$. وإذا زاد طول السلسلة غير المشبعة فإن $n \rightarrow \pi^*$ يصبح غير واضح او مدفون بين حزم $\pi \rightarrow \pi^*$ الواضحة والقوية. والشكل التالي يوضح مدارات الانيون مقارنة مع مركبات الكربونيل غير المتأثرة بوجود الأصرة المزدوجة.



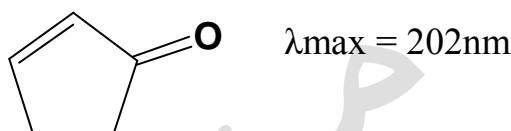
قواعد امتصاص الكيتون من نوع β, α غير المشبع. والالدهايد β, α غير المشبع.
لقد وضع العالم وودوارد قاعدة لحساب λ_{max} للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$.

*القيمة الاساس المعطاة للانيون غير المشبع سداسي الحلقة وغير الحلقي 215nm

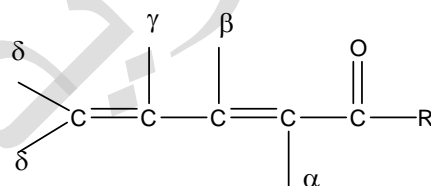


$$\lambda_{max} = 215nm$$

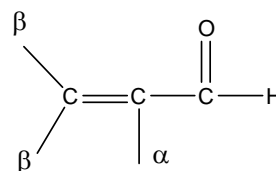
*القيمة الاساس المعطاة للانيون خماسي الحلقة 202nm.



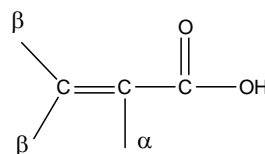
*القيمة المعطاة لثنائي الانيون غير الحلقي 245nm



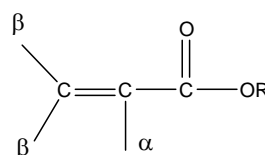
*القيمة الاساس المعطاة الى الالدهايد غير المشبع 207nm .



*القيمة الاساس المعطاة الى الحامض غير المشبع 193nm .



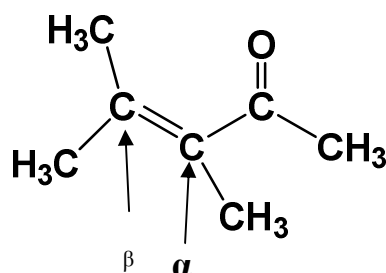
*القيمة الاساس المعطاة الى الاستر غير المشبع 193nm .



تضاف الاضافات الاتية :

	α	β	γ	$\delta, +$
Extnd C=C	+30			
Add exocyclic C=C	+5			
Homoannular diene	+39			
alkyl	+10	+12	+18	+18
OH	+35	+30		+50
OAcyl	+6	+6	+6	+6
O-alkyl	+35	+30	+17	+31
NR ₂				
S-alkyl				
Cl/Br	+15/+25	+12/+30		

امثلة :



القيمة المعطاة للانيون غير المشبع وغير الحلقي 215nm (acyclic enone) .

α - CH_3 = 10

β - CH_3 = 2 x 12 = 24

λ_{max} Calculated = 249nm

λ_{max} Observed = 249nm

Base value 6-membered enone = 215 nm

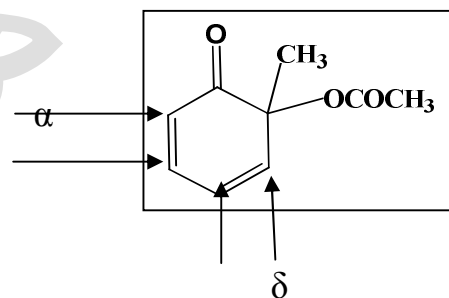
D.B extending conjugation = 30 nm

H m cyc ic diene = 39nm

δ -ring residue = 18nm

λ_{max} calculated = 302nm

λ_{max} Observed = 300nm



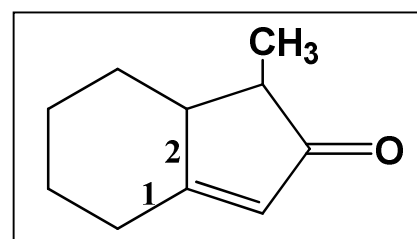
Base value = 202 nm

2 β ing esidues 1,2 = 2x5 = 10

exocyclic double bond (D.B) = 5

a cu ated λ_{max} = 231nm

Obse ved λ_{max} = 226nm

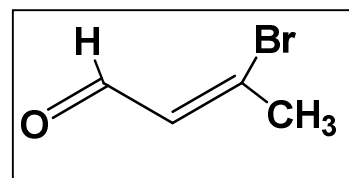


Base value = 207 nm

β - Br = 30

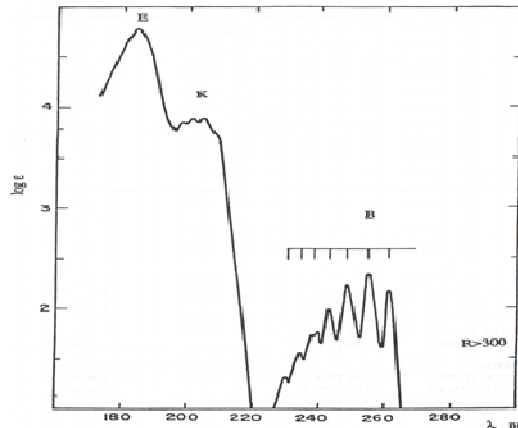
β - methyl = 12

a cu ated λ_{max} = 249nm



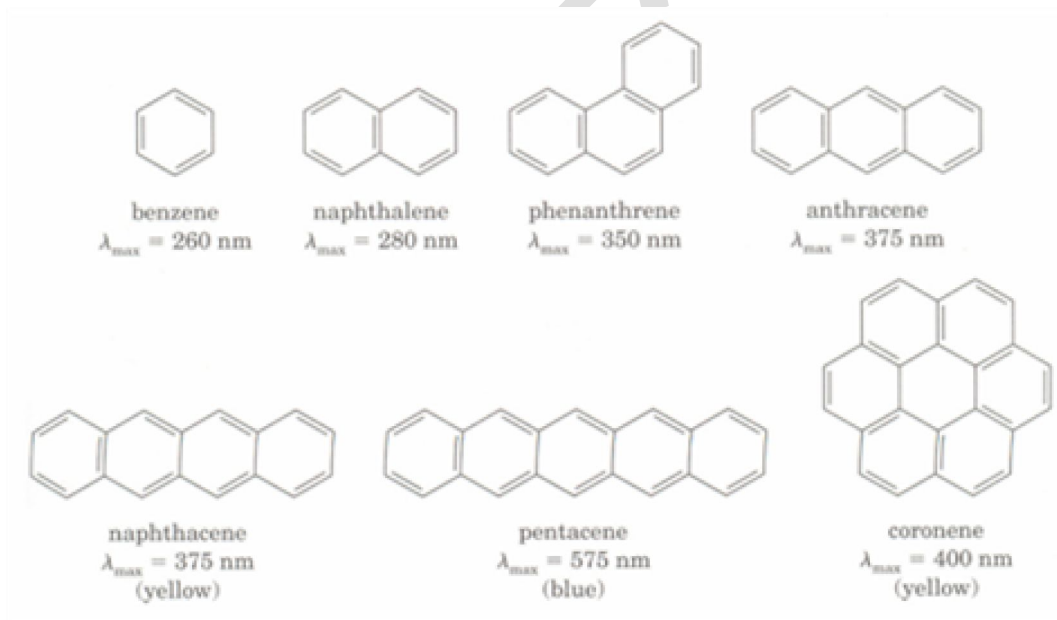
المركبات الاروماتية (البنزين).

يتألف طيف UV للبنزين من ثلاث حزم امتصاص وقسم منها يكون لها تراكيب دقيقة ونوع الانتقال هو ($\pi \rightarrow \pi^*$) والشكل التالي يوضح المدارات الجزيئية للبنزين ومدارات الطاقة والانتقالات الالكترونية الثلاث الى الحالات المثارة وهذه الحزم في 184nm و 202nm و 255nm كذلك نلاحظ رسم الطيف الذي تبدو فيه الامتصاصات وشدها. المدارات الجزيئية وحالات الطاقة في البنزين



طيف UV للبنزين :

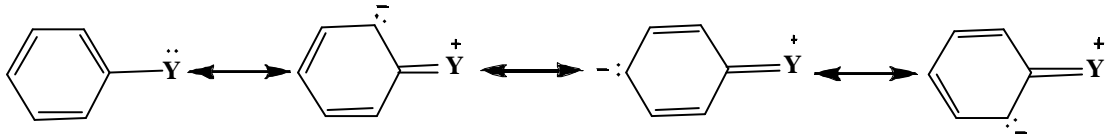
نلاحظ من طيف البنزين :الامتصاص الأول في 184nm له شدة $\epsilon=47000$ انتقال مسموح به في vacuum uv (الاشعة فوق البنفسجية الفراغية) ولكن في متعدد الحلقات يظهر الامتصاص في طول موجي اعلى ويشاهد في الظروف الاعتيادية .



اما الحزمة عند 202 nm تبدو اقل شدة $\epsilon=7400$ وهو انتقال غير مسموح به اما الحزمة الثالثة والتي هي اقل شدة $\epsilon=230$ وتعود الى انتقال الكتروني متمائل وغير مسموح به هذه الحزمة تتسبب بفعل تداخل امتدادات الطاقة الالكترونية مع الاهتزازات ولها خطوط واضحة دقيقة عند 260nm.

*التعويض بمجاميع تحمل الكترونات غير متأصرة (n).

ان التعويض بهذه المجاميع الحاملة للالكترونات (n) تزيح الامتصاص نحو طول موجي اعلى بسبب حدوث عملية الرنين مع الحلقة وأستطالة النظام غير المشبع.

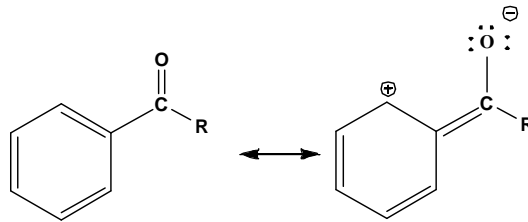


مثال المجاميع الحاملة للالكترونات (Y) النايروجين في مجموعة الامينو NH_2 amino ، والوكسجين في OH hydroxyl ، OCH_3 Methoxy ، والهالوجينات -X halogen وهذه تؤدي الى ازاحة حمراء لانها تسبب استطالة النظام بالتعاقب وكذلك تزيد من احتمال الانتقال الالكتروني من نوع $n \rightarrow \pi^*$. حيث تصبح الذرة Y (الحاملة للالكترونات) ناقصة الكترونيا اما نظام π للحلقة فيصبح به كثافة الكترونية اكثر ويؤدي الى وجود شحنات مختلفة في الجزيئة .

*تغير PH يؤدي الى ازاحة نحو الاحمر مثال ذلك الفرق بين البنزين وايون الفينوكسايد (phenoxide ion).

compound	λ_{nm} (E ₂ band)	ϵ	λ_{nm} (B band)	ϵ
Benzene	203.5	7400	245	204
-OH	210.5	6200	270	1450 (second band)
-O ⁻	235	9400	287	2600

ايون الفينوكسايد يعطي ازاحة اعلى بسبب الرنين بين (O⁻) والحلقة او نظام π الحلقة. والتعويض بمجاميع قابلة لتكوين رنين من خلال مدارات π كذلك لها نفس التأثير ولكن تكون القطبية معكوسة حيث تكون الحلقة موجبة كالاتي:-



كذلك فان التعويض بمجاميع ساحبة او واهبة للالكترونات تعطي زيادة في طول الموجي للحزمة الاولى (E₂) والتعويض بمجاميع ساحبة لا تؤثر على طول الموجة للحزمة الثانية (B) فتزيد من طول الموجة وكذلك الشدة.

compound	λ_{max} (E ₂ band)	ϵ	λ_{max} (B band)	ϵ
Benzene	203.5	7400	245	204
واهبة -NH_2	230	8600	280	1430
ساحبة -NO_2	268.5	7800	-	-

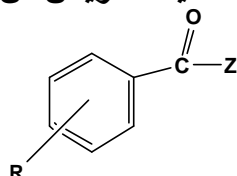
اما التعويض بمجموعتين فالتأثيرات تكون بالشكل التالي:-

1- عند وجود مجموعة ساحبة مثل مجموعة الكربونيل والنايترو ومجموعة واهبة للإلكترونات مثل $-OH$ ، OCH_3 ، $-X$ في الموقع بارا من بعضها البعض تحدث إزاحة حمراء (تأثير باثوكرمومي).

2- عندما توجد مجموعة ساحبة ومجموعة دافعة في الموقع ميتا او أورثو من بعضها البعض لا يختلف طيف هذا المركب الا قليلا عن اطياف المركبات الاحادية التعويض المنفصلة كل على حدة.

3- عندما توجد في مركب اروماتي مجموعتين ساحبتين او واهبة للإلكترونات في المواقع بارا من بعضها البعض فإن طيف هذا المركب لا يختلف الا قليلا عن طيف المركبات احادية التعويض المنفصلة

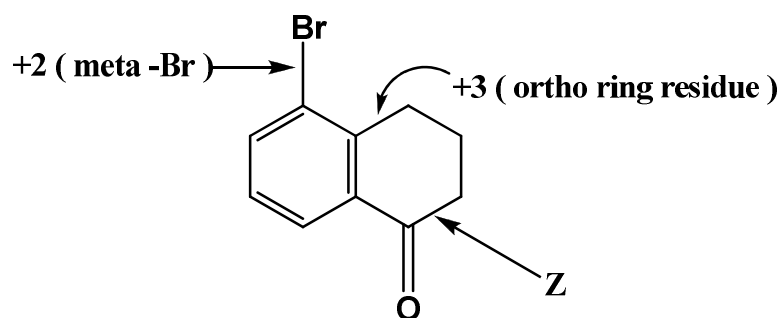
هناك بعض القواعد لتخمين $\lambda_{max}^{Ethanol}$ للمركبات ثنائية التعويض من نوع :



where R = any group
Z = OH, H, OR
R̄ = alkyl group

	الموقع	λ_{max}
Parent chromophore Z= alkyl or ring residue Z= H Z= OH or O-alkyl(OR)		246 250 230
For each substituent		
R = alkyl or ring residue	Ortho and meta para	3 10
R = -OH, - OCH ₃ , - O-alkyl	Ortho and meta para	7 25
R = O	Ortho meta Para	11 20 78
R = Cl	Ortho and meta para	0 10
R = Br	Ortho and meta para	2 15
R = NH ₂	Ortho and meta para	13 58
R = NHCOCH ₃	Ortho and meta para	20 45
R = NHCH ₃	para	73
R = N(CH ₃) ₂	Ortho and meta para	20 58

أمثلة :



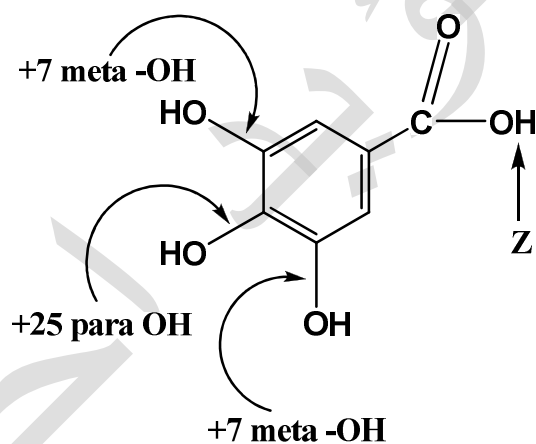
Parent value $\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$

Ortho ring residue = 3

Meta – Br = 2

calculate $\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$

Obs $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$



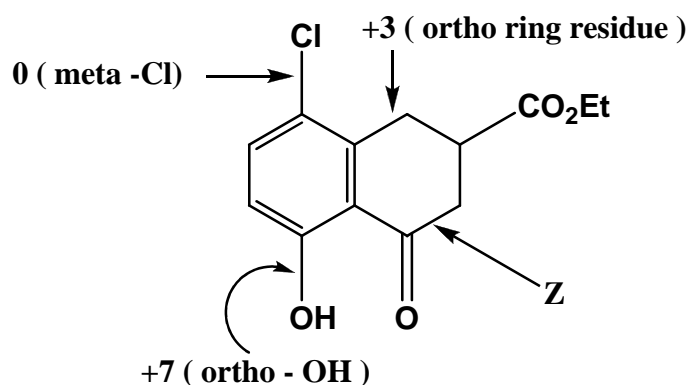
Parent value $\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$

Meta – OH = $2 \times 7 = 14$

para – OH = 25

calculate $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$

Obs $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$



Parent value $\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$

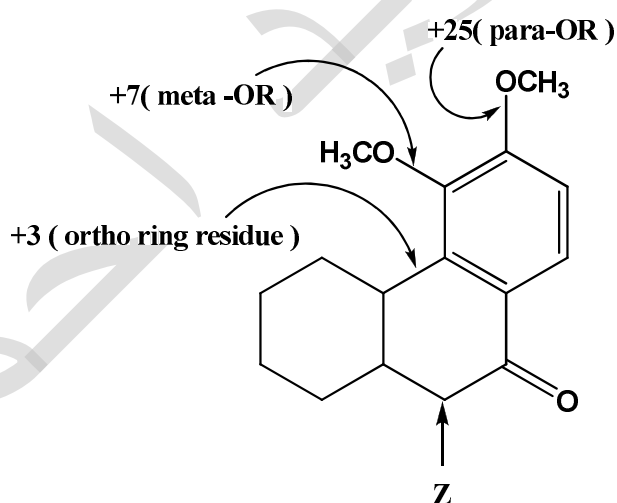
Ortho ring residue = 3

Ortho - OH = 7

Meta - Cl = zero

Calculated $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$

Obs $\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$



Parent value $\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$

Ortho ring residue = 3

para - OR = 25

Meta - OR = 7

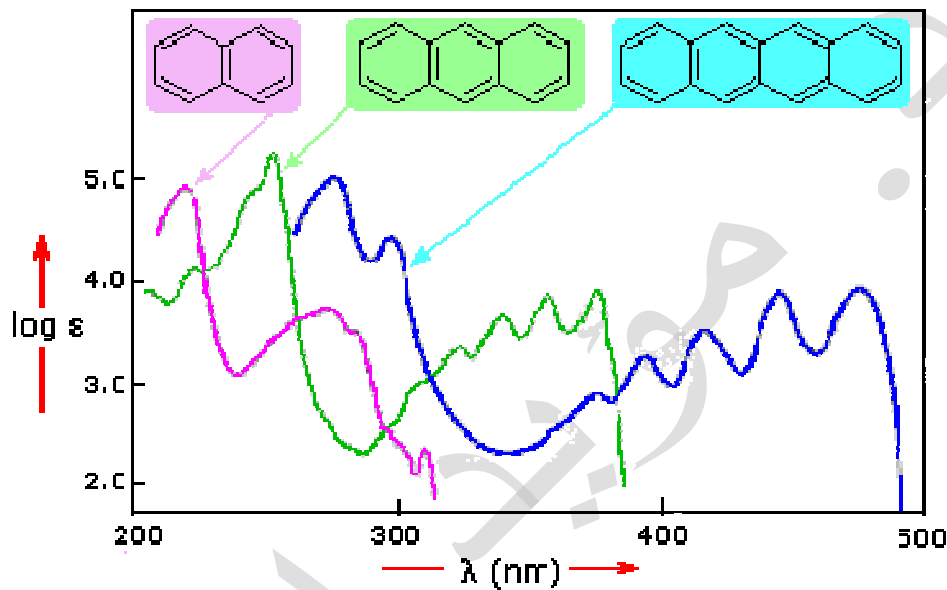
Calculated $\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$

Obs $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$

المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية متعددة الحلقة والمركبات غير المتجانسة

في البنزين تكون حزمة الامتصاص في 184nm ذات شدة عالية وعندما تزداد الحلقات تصبح حلقتين او اكثر فان هذه الحزمة تزاح الى طول موجي اطول وأزاحة نحو الاحمر بسبب استطالة النظام المتعاقب ويمكن مشاهدة ذلك من مقارنة رسم طيف البنزين والنفثالين والانتراسين حيث تزاح القمة من 184nm في البنزين الى 220nm في النفثالين 255nm في الانتراسين 285nm في التتراسين .

أما اذا تم تعويض هذه المركبات المتعددة الحلقة بمجاميع مثل مجموعة الالكيل فان التعرف عليها يكون بمقارنة طيف المركب المعوض مع طيف المركب غير المعوض (الاصل) حيث يكون قريب عليه.



د. مؤيد احمد