

المحاضرة الأولى

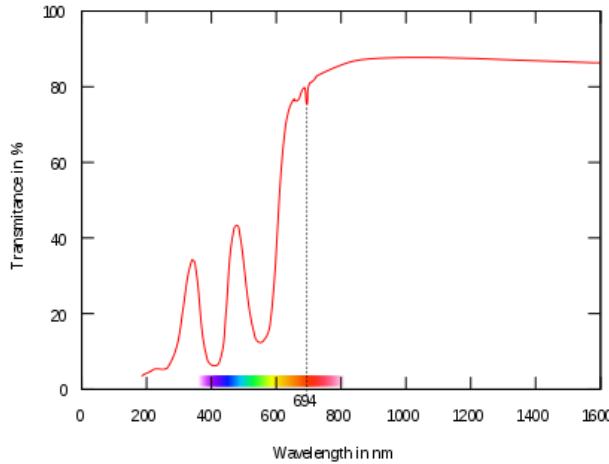
الطيف:

عبارة عن موجات كهرومغناطيسية متمثلة في موجات الضوء التي تتكون من ألوان الطيف السبعة: الأحمر والبرتقالي والأصفر والأخضر النيلي والأزرق والبنفسجي، لكل من هذه الموجات طول موجي معين يختلف عن الآخر وسرعة هذه الموجات هي نفس سرعة الموجات الكهرومغناطيسية وتساوي 300000 كم/ثانية وتنتشر هذه الموجات في خطوط مستقيمة ويمكن أن تسير في الفراغ وفي أي وسط شفاف أو شبه شفاف.

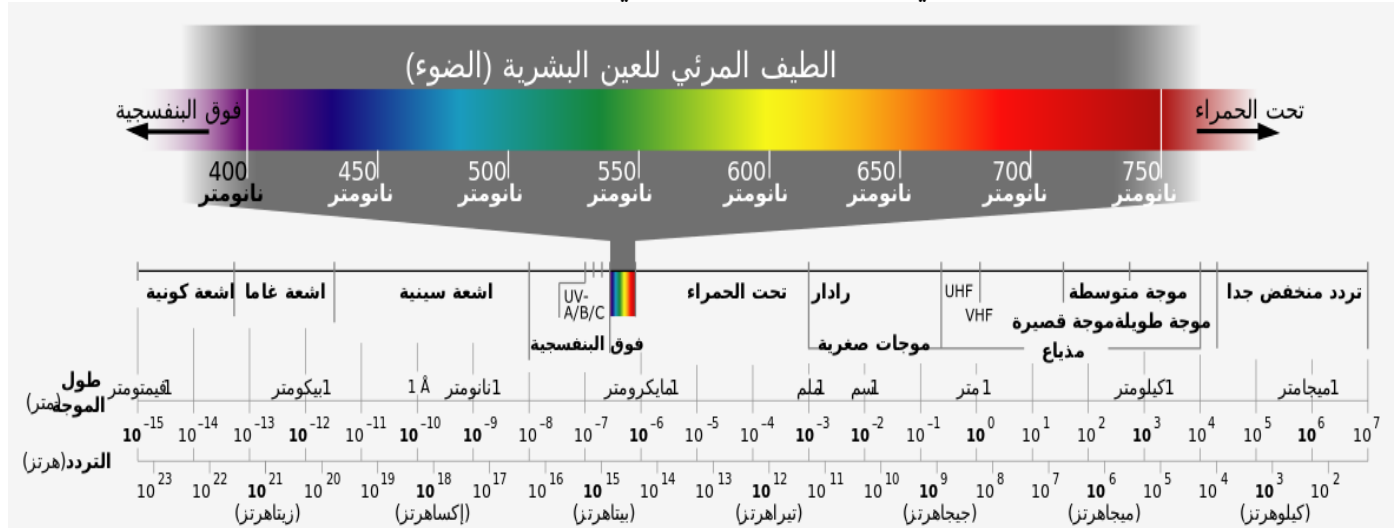
UV - Visible Spectroscopy

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

المطيافية الإلكترونية هي نوع من أنواع الدراسات الطيفية والتي يتم إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، ولقد سميت بمطيافية فوق البنفسجية والمرئية لأن إمتصاص الأشعة يحصل في هاتين المنطقتين ويؤدي إلى إثارة الكروونات الجزيئة التي تمتص تلك الأشعة.



تعود الترجمة الحرفية لكلمة الأشعة فوق البنفسجية إلى الأصل اللاتيني (Ultra Violet) وهي اشعة ذات موجة كهرومغناطيسية غير مرئية بطول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية.



توجد في أشعة الشمس وكما هي أشعة مؤينة تعمل على فصل الإلكترونات عن ذراتها (فقد تسبب تفاعلا كيميائيا، وتجعل العديد من المواد متوهجة أو مفسفرة) ويظهر تأثير الأشعة فوق البنفسجية على جسم الكائن الحي مسببة حالات من ضربة شمس، ولكن طيف تلك الأشعة لها تأثيرات أخرى قد تكون مفيدة أو مضررة لصحة الكائن الحي اعتمادا على الفترة الزمنية للتعرض للأشعة وكميتها.

2- اكتشاف الأشعة فوق البنفسجية

كان العمل على املاح الفضة من الاسباب الرئيسية المباشرة لاكتشاف الأشعة فوق البنفسجية حيث وجد بأن أملاح الفضة تصبح داكنة أكثر بعد تعرضها لضوء الشمس. حيث لاحظ الفيزيائي الألماني جون فيلهلم رايتير عام 1801 م وجود أشعة غير مرئية، طول موجتها أقصر من اللون البنفسجي والتي تكون موجودة في نهاية الطيف المرئي والتي عند تعرض ورق الفضة المشبع بالكلوريد تسبب في زيادة اسوداد لونه بسبب تفاعلها الكيميائي لذلك اطلق عليها اسم "الأشعة"

المؤكسدة" ولتمييزها عن "الأشعة الحارة" التي هي بالطرف الآخر من الطيف ثم أطلق عليها اسم "الأشعة الكيمائية" بعد فترة صغيرة وبقي هذا الاسم حتى القرن التاسع عشر بعد ذلك تغيرت التسمية إلى الأشعة فوق البنفسجية.

3- موجات الأشعة فوق البنفسجية

تقسم الأشعة فوق البنفسجية إلى عدة موجات متداخلة مع بعضها البعض كما بالجدول وفق معيار ايزو:

اسم الموجة	الرمز	طول الموجة	شحنة فوتون لكل الطاقة كمية
أشعة فوق بنفسجية الضوء الأسود أو طويلة	UVA	400 nm - 320 nm	3.10-3.94 eV
الموجة القريبة	NUV	400 nm - 300 nm	3.10-4.13 eV
الموجة المتوسطة	UVB	320 nm - 280 nm	3.94-4.43 eV
الوسطية	MUV	300 nm - 200 nm	4.13-6.20 eV
الموجة القصيرة	UVC	280 nm - 100 nm	4.43-12.4 eV
الموجة البعيدة	FUV	200 nm - 122 nm	6.20-10.2 eV
Vacuum فراغية	VUV	200 nm - 10 nm	6.20-124 eV.
Extreme قصوى	EUV	121 nm - 10 nm	10.2-124 eV

4- الموجة الفراغية

تبدأ من الطول الموجي 200 نانومتر فما دون، سميت بهذه التسمية لأن هذه الموجات تتعتم عند وجود الهواء الجوي، والسبب ان الأوكسجين الموجود بالهواء يمتص الطول الموجي تحت 200 نانومتر. أما النيتروجين النقي فيكون شفاف للموجات ما بين 200 - 150 نانومتر. يستفاد من هذه الخاصية صناعيا لأن عمليات التصنيع لأشباه الموصلات تستخدم ترددات ذات طول موجي أقل من 200 نانومتر. وبالعامل في مكان خالي من الأوكسجين، فإن المعدات قد تتحطم لذلك يضخ النيتروجين لمعادلة الضغط.

5- الموجة الخارجية

وهي الموجات فوق بنفسجية الفعالة بسبب التفاعل مع المادة حيث تؤثر على الإلكترونات في المدار الخارجي والمدار الداخلي وبشكل الاتي : الموجات التي لها طول اكثر من 30 نانومتر تتفاعل كيميائيا مع الإلكترونات المتعادلة أو المتكافئة لتلك المادة الموجودة بالمدار الخارجي، بينما الموجات التي أقصر من ذلك تتفاعل مع الإلكترونات التي بالمدار الداخلي ومع النواة أيضا.

نهاية الطول الطيفي للأشعة فوق بنفسجية العظمى EUV/XUV يحدد بواسطة الخط الطيفي المرتفع للهيليوم (He^+) عند الطول 30 نانومتر وهذه التكنولوجيا تستخدم بالتلسكوبات في حالات التصوير الشمسي وهي موجودة بصورايخ الرصد الشمسي. وأيضا الطباعة على الرقائق السليكونية.

6- المصادر الطبيعية للأشعة فوق البنفسجية

تنبعث الأشعة فوق بنفسجية من الشمس. ان 99% من الإشعاع الذي يصل الى سطح الأرض يكون من الحزمة الطويلة ولكن المتوسطة والقصيرة لا تصل الى سطح الارض بسبب امتصاص اوزون طبقة الجو العليا لها والتي تكون لها المسؤولية المباشرة لتكوين طبقة الاوزون.

الزجاج الطبيعي يكون شفاف جزئيا للموجة الطويلة فوق البنفسجية ولكنه معتم للموجات الأقصر ويستطيع زجاج النوافذ العادي تمرير حوالي 90% من الضوء ذو الطول الموجي فوق 350 نانومتر، لكنه يمنع حوالي 90% من الضوء الذي أقل من 300 نانومتر

7- الاثارة الالكترونية

ينشأ طيف الامتصاص لعنصر ما عندما يمر شعاع الضوء الأبيض خلال ذلك العنصر أو بخار العنصر فينتج طيف ذو خطوط سوداء عند ترددات محددة ومميزة للعنصر، وطيف الامتصاص هو عكس طيف الانبعاث الذري.

ينشأ الطيف عموما عندما تثار ذرات عنصر ما بفعل الحرارة مثلا، مما يجعل إلكترونات الذرة تترك مداراتها المنخفضة ذات المستوي المنخفض وتنتقل إلى مستوي طاقة أعلى. لكن الإلكترون لا يستطيع أن يبقى طويلا في هذه الحالة المثارة، فسرعان ما يقفز من المدار العالي الطاقة إلى مدار منخفض الطاقة ويصحب ذلك أن الإلكترون يشع طاقة على هيئة شعاع ضوء ذي تردد محدد (فوتون) وبحسب قفزة الإلكترون من المدار الرابع مثلا إلى المدار الثاني في الذرة، أو من المدار الثالث إلى المدار الثاني فكل قفزة من تلك القفزات تتميز بشعاع ضوء ذي تردد محدد. وتشكل مجموع تلك الإشعاعات

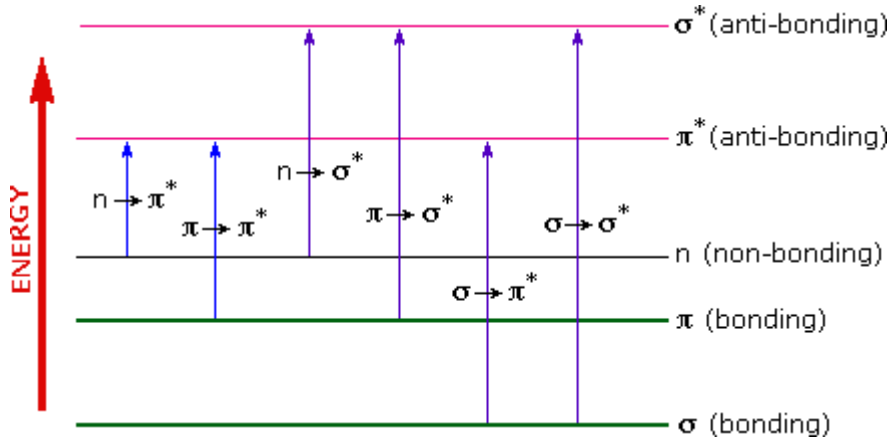
والتي تظهر في الطيف على هيئة خطوط، وهي تعتبر بصمة مميزة يمكن بها معرفة العنصر المنتج لها، إذ أن لكل عنصر طيفه المميز وبالتالي بصمته المميزة. في حالة طيف الامتصاص عندما ندع شعاع ضوء أبيض يتخلل بخار عنصر، يحدث أن ذرات العنصر تمتص بصفة مميزة تلك الترددات المميزة لها، ويظهر الطيف الناتج فاقدًا لخطوط تلك الترددات، فتبدوا كخطوط سوداء ومن هذه يمكننا التعرف على العنصر المتسبب في هذا الامتصاص.

تحدث الاثارة الإلكترونية بالشكل التالي وكما هو معروف: تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة إنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (Ground state) إلى مستوى طاقة أعلى (Excited state) وهذا مايدعى بالإثارة الإلكترونية (الانتقال الإلكتروني). ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية .

تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة $E = h \cdot \nu$ هذا ويوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون، اوالكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة σ وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لا تمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة، والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة . وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة σ ورابطة π وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة مثل البنزين وهيكساتترايين.

النوع الثالث من الإلكترونات هي التي لاتتشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بالإلكترونات غير المشاركة n (nonbonding) (المزدوجات الإلكترونية) كما في المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأوكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة طاقتها اعلى من الطاقة اللازمة للاثارة والخالصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أوكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور (Chromophore).

8- مخطط الانتقالات الإلكترونية



9- الانتقالات الإلكترونية

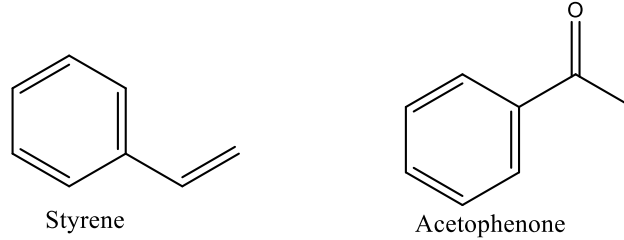
الانتقالات الإلكترونية في منطقة الاشعة المرئية والفوق البنفسجية هي ستة انتقالات:

- 1- $\sigma \leftarrow \sigma^*$
- 2- $\sigma \leftarrow n$
- 3- $\pi \leftarrow \pi^*$
- 4- $\pi \leftarrow n$
- 5- $\sigma \leftarrow \pi$
- 6- $\pi \leftarrow \sigma$

حيث يكون اخر انتقالين هما انتقالان نظريان وغير معروفان عمليا اما بقية الانتقالات فيمكن ايجادها عمليا .

10 - كيفية تشخيص الانتقالات الإلكترونية من معرفة شكل المركب

- 1- كل المركبات تعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma^*$ مثلا الألكانات والالكينات وكل المركبات العضوية الأخرى.
- 2- المركب الذي يحتوي على ذرة غريبة Hetero atom مثل الأوكسجين أو النايتروجين أو الكبريت أو الهالوجينات يعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma^*$ و $n \leftarrow \sigma^*$ مثلا الكحولات الأمينات هاليدات الألكيل وغيرها.
- 3- المركب الذي يحتوي على على اصرة π سوى ان كانت مزدوجة أو ثلاثية يعطي انتقال $\sigma \leftarrow \sigma^*$ و $\pi \leftarrow \pi^*$ مثلا الألكينات أو الألكاينات أو الحوامض الكربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكربونيل وغيرها ويطلق عليه **K- Band** ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص المجاميع المتبادلة ذات الروابط المشبعة مع أخرى غير مشبعة conjugated π - system مثل مركب Butadiene وكذلك يظهر الانتقال الأليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ في الجزيئات الأروماتية المعوض عليها مجاميع كروموفورية مثال مركب Styrene & Acetophenone يسمى هذا الامتصاص **B- Band (Benzenoid)**



- يحتوي البنزين على ثلاث مدارات من النوع π ويحتوي كل منها اثنين من الأليكترونات، ويحتوي البنزين أيضا على ثلاث مدارات من النوع π^* غير مشغولة بالأليكترونات، ولذلك تحدث ثلاثة امتصاصات في حلقة البنزين نتيجة للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ للأواصر $C=C-C=C-C=C$ بحيث يظهر البنزين طيف عريض للامتصاص broad absorption band يحتوي على قمم متعددة multiple peaks في المنطقة القريبة في UV بين طول موجي (nm) 270-230 وكما يلي:
- a- الامتصاص الأول في البنزين يكون ذو كثافة مرتفعة 184 nm، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز B
 - b- الامتصاص الثاني عند 204 nm، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E_2
 - c- الامتصاص الثالث فيظهر عند 256 nm، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E_1
- 4- اي مركب يحتوي على على اصرة π وذرة غريبة مثل الأوكسجين أو النايتروجين أو الكبريت أو الهالوجينات يعطي الانتقالات التالية:



مثل الحوامض الكربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكربونيل وغيرها والانتقال الأليكتروني $n \rightarrow \pi^*$ ويطلق عليه R Bands ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص مجاميع كيميائية غير مشبعة توجد في الجزيء مثل مجاميع النيترو O-N=O ومجاميع الكربونيل C=O والأثيلين C=C وهي ما يطلق عليها المجاميع الكروموفورية.

من مخطط الانتقالات الأليكترونية نجد ان ترتيب الانتقالات الأليكترونية من حيث الطاقة تنازلي هي:



وبما ان العلاقة بين الطاقة والطول الموجي هي علاقة عكسية $E = h c / \lambda$ وعليه يكون الترتيب الانتقالات الكرونية اعتمادا على الطول الموجي تصاعديا هو:

**11- علاقة الطاقة بالطول الموجي والتردد**

بالعودة للعلاقة السابقة $E = h c / \lambda$ ولتفسير الرموز:

$$E = \text{الطاقة}$$

$$h = \text{ثابت بلانك} (6.6 \times 10^{-34} \text{ j})$$

$$C = \text{سرعة الضوء} (2.98 \times 10^{10} \text{ cm}) \text{ او } (2.98 \times 10^8 \text{ m})$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي (nm)}$$

وهناك علاقة تربط بين الطاقة energy والتردد frequency (v)

$$E = h * v$$

اما علاقة الطول الموجي بالتردد

$$v = C / \lambda$$

ملاحظة : يجب الانتباه ان الطول الموجي بوحدة نانو متر وسرعة الضوء بوحدة سنتيمتر او المتر لذلك عملية توحيد الوحدات مهمة للحصول على نتائج صحيحة ودقيقة

1 نانو متر = 10^{-7} سنتيمتر

1 نانو متر = 10^{-9} متر

مثال : ايهما اعلى طاقة اشعاع A ذو الطول الموجي $3 * 10^{-3}$ نانو متر او اشعاع B ذو الطول $3 * 10^{-9}$ نانو متر ولماذا ؟ احسب تردد اشعاع A ؟

الحل:

بما ان الاشعاع B هو الاقصر طول موجي والمعروف ان العلاقة عكسية بين الطول الموجي والطاقة:

$$E \propto 1/\lambda$$

عليه يكون الاشعاع B هو الاعلى طاقة.

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا:

$$E = h * C / \lambda$$

$$1- E_A = 6.6 * 10^{-34} * 3 * 10^{10} / (3 * 10^{-3} * 10^{-7})$$

$$E_A = 6.6 * 10^{-14} \text{ j.}$$

$$2- E_B = 6.6 * 10^{-34} * 3 * 10^{10} / (3 * 10^{-9} * 10^{-7})$$

$$E_B = 6.6 * 10^{-8} \text{ j.}$$

وعليه تكون طاقة الاشعاع B الاعلى

لحساب التردد للاشعاع A: بداية نحول النانومتر الى سنتيمتر بالضرب في 10^{-7}

$$v_A = C / \lambda$$

$$v_A = 3 * 10^{10} / (3 * 10^{-3} * 10^{-7})$$

$$v_A = 1 * 10^{20} \text{ Hz}$$

12- مناطق الاشعة فوق البنفسجية

1.12- المنطقة المفرغة للأشعة فوق البنفسجية Vacuum UV

وتقع في المدى 10-200 نانوميتر، تسمى الاشعة فوق بنفسجية ما تحت 200 نانومتر بالفراغية لأن الهواء يمتصها بقوة، وقد اكتشفها الفيزيائي الألماني فيكتور شومان عام 1893 وفي حالة قياس الامتصاص على طول موجة أقل من 200 نانوميتر أى في منطقة ال- Vacuum UV فاننا نحتاج الى أجهزة خاصة هي أجهزة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة والتي تعمل تحت تفريغ للمسار الضوئي للأشعة حيث تمتص مكونات الهواء الأشعة في هذه المنطقة (لذلك يجب التخلص من الهواء وجزئياته التي تمتص الأشعة في هذا النطاق) لان بقائها يسبب تداخل مع قياسات المركب المطلوب معرفته.

2. 12- المنطقة فوق البنفسجية القريبة Near or quartz UV

وتقع بين 200 - 380 نانوميتر، وهذه هي المنطقة التي يحدث فيها الامتصاص للمركبات العضوية والحيوية، ولذلك فان أجهزة الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية تعمل فقط في المدى بين 200 - 380 نانوميتر. ويطلق على هذه المنطقة quartz UV لأن الأشعة في هذه المنطقة تستطيع النفاذ من خلال الكوارتز دون أدنى امتصاص.

13- المذيب ودوره في القياسات في مطياف الأشعة فوق البنفسجية:

يلعب المذيب دور مهم في قياسات UV لان جميع العينات التي يتم قياسها يجب ان تكون سائلة وغير مضبية (محلول شفاف) لان وجود الحبيبات يسبب تشتت الاشعاع المار بالمحلول لمعرفة تفاصيل اكثر تقسم المذيبات الى:

1- المذيبات القطبية polar solvent : مثل الماء والايثانول 95% و 4,1-دايوكسان

2- المذيبات غير القطبية non polar solvent : مثل الهكسان وسايلكوهكسان (الهكسان الحلقي) والكلوروفورم

14 - اختيار المذيب المناسب

يفضل استخدام المذيبات الشفافة العالية النفاذية Transparent Solvent أي مذيبات لا تمتص الضوء عند طول الموجة المستخدم لقياس مركب معين كما هو الحال في خلية القياس التي يجب أن تكون شفافة أيضا.

ومن المعروف أن بعض المذيبات تمتص الأشعة فوق البنفسجية وقد يكون هناك مذيب معين له امتصاص عند نفس طول الموجة المستخدمة في قياس العينة المراد قياسها ، ومن المذيبات التي يفضل استخدامها عند قياس امتصاص العينات في مجال الأشعة فوق البنفسجية مذيب الايثانول والهكسان والماء.

من الشائع استخدام الكحول النقي بنقاوة (Ethanol 95%) فما أعلى كمذيب للعينات المطلوب تحليلها بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية واستخدام الكحول الأقل النقاوة قد يحتوي على بقايا من البنزين الذي يمكن ان يمتص في نطاق UV لاحتوائه على اواصر مزدوجة.

يمكن استخدام الهكسان الحلقي أو أي مذيب هيدروكربوني آخر أقل قطبية من الكحولات عند دراسة التراكيب الدقيقة للمواد الغذائية، ويرجع ذلك الى عدم تداخل هذه المذيبات مع الجزيئات العضوية أو الحيوية المطلوب تحليلها.

15- تأثير قطبية المذيب القطبي على الانتقالات الالكترونية والطول الموجي

تلعب قطبية المذيب دور مهم في التأثير على الانتقالات الالكترونية التي تحتوي على اوريبتالات π^* والتي هي :

1- الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ الموجودة في المركبات التي تمتلك اواصر مزدوجة او ثلاثية ومشتقاتها ومركبات الكربونيل وغيرها من المركبات التي تحتوي على اصرة π .

يزداد الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذلك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحالة المثيجة **Exited State** اكثر قطبية من الحالة المستقرة **Ground State** لذلك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المثيجة لذلك تقل طاقة الحالة المثيجة وتقل طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي (ازاحة حمراء **Red Shift**).

2- الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ الموجودة في الحوامض الكربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكربونيل وغيرها من المركبات التي تحتوي على ذرة غريبة واصرة π

يقبل الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذلك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحالة المستقرة **Ground State** اكثر قطبية من الحالة المثيجة **Exited State** لذلك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المستقرة لذلك تقل طاقة الحالة المستقرة وتزداد طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي . (ازاحة زرقاء **Blue Shift**)

16 - قانون لامبرت Lambert's law

وضع العالم لامبرت قانون ينص على عند مرور شعاع ضوئي ذو طول موجة واحد **monochromatic light** خلال وسط ما فان شدة الضوء تتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد سمك المادة أو المحلول (طول ممر الشعاع) الذي يمر فيه الضوء. وعلى ذلك تتناسب الكثافة الضوئية أو الامتصاص طرديا مع سمك محلول المادة. ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$\log I_0 / I = \epsilon l$$

حيث:

I_0 شدة الضوء الساقط، I شدة الضوء النافذ، l سمك المحلول أو المسافة التي يمر خلالها الضوء

ϵ ثابت التناسب ويسمى معامل الاظلام النوعي **Specific Extinction Coefficient**

$$O.D. = A = \log I_0 / I = \epsilon l$$

إن I/I_0 تمثل شدة الضوء النافذ منسوبا لشدة الضوء الساقط على عينة سمكها l سم ويطلق عليها بالنفاذية **Transmittance (T)**، بينما مقلوب هذه النسبة I_0/I يطلق عليه بالامتصاصية **Absorbance (A)** أو الكثافة الضوئية **Optical Density (O.D.)** لأن الامتصاص يمثل اللوغاريتم السالب للنفاذية ويعبر عنها بما يلي:

$$A = - \log T = \log I_0 / I$$

17 - قانون بير Beer's law

أوضح Beer ان العلاقة بين الامتصاص وتركيز المحلول هي علاقة تناسب طردي بحيث كلما زاد تركيز المادة داخل الخلية زاد الامتصاص، ونص القانون هو أن شدة الضوء عند طول موجي معين والمار في محلول ما سوف يتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد تركيز المادة في المحلول.

يعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$I_0 / I = 10^{-\epsilon c}$$

حيث أن c عبارة عن تركيز المحلول بوحدة مول / لتر وبالتالي يمكن التعبير عن القانون بما يلي:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon \times c$$

18 - قانون بير-لامبرت Lambert - Beer's law

ينص القانون على ان امتصاص المادة للضوء يعتمد على تركيز المادة المار خلالها الضوء **c** وسماك الخلية او المسافة التي يقطعها الضوء خلال المحلول **l** او **b** ومعامل الامتصاص المولي او الامتصاصية المولارية **ε** أو **a**.
وبجمع قانوني Lambert و Beer يصبح التعبير الرياضي له:

$$I_0/I = 10^{-abc}$$

$$A = \log I_0/I = abc$$

مثال:

محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري ϵ يساوي 3200 لتر/مول. سم عند طول موجي 525 نانوميتر.
احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه 3.4×10^{-4} مولاري باستخدام خلية سمكها 1 سم

الحل:

$$A = abc$$

$$A = 3200 \text{ L/mole} \times 1 \text{ cm} \times 3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$= 1.09$$

$$A = -\log T = -\log I/I_0$$

$$\log T = 2 - A$$

$$\log T = 2 - 1.09$$

$$\log T = 0.91$$

$$T = 8.1$$

19 - قوانين اخرى ترتبط بقانون بير - لامبرت

ايجاد تركيز مادة فعالة في دواء معين او تركيز مادة في نموذج ما حيث نستخدم قانون المولارية

$$M = (Wt. \times 1000) / (M. wt. \times VmL)$$

M = المولارية او التركيز المولاري

Wt = وزن المادة المراد قياسها

$M. wt.$ = الوزن الجزيئي

$Volume$ = الحجم المستخدم

حيث يمثل M هنا التركيز في قانون بير - لامبرت

مثال:

احسب وزن المادة الفعالة في قرص الدواء لحبة الاسبرين المذاب في 20 مل من الماء المقطر والمقاس في جهاز الاشعة فوق البنفسجية الذي اعطاء امتصاص مقداره 0.54 عند طول موجي 284 نانو متر والامتصاصية المولارية له 360 لتر . مول⁻¹ . سم⁻¹ . كان طول الخلية 1 سم علما ان الوزن الجزيئي للاسبرين 180 غم \مول.

الحل:

$$A = abc$$

$$0.54 = 3600 \times c \times 1$$

$$c = 0.0015 \text{ mole/L}$$

$$M = (Wt. \times 1000) / (M. wt. \times VmL)$$

$$0.0015 = (Wt. \times 1000) / (180 \times 20)$$

$$Wt. = 180 \times 20 \times 0.0015 / 1000$$

$$Wt. = 0.0054 \text{ gm}$$

لايجاد الوزن الجزيئي للمركب في قياسات الاشعة فوق البنفسجية نستخدم القانون الاتي:

$$M. wt. = 10 \epsilon / \epsilon_{1cm}^{1\%}$$

مثال:

في محلول الايثانول اذيب *p*-amino salicylic acid وتم قياسه بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 310 nm وكان الامتصاص 0.8 وطول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 16000 احسب:
1- تركيز *p*-amino salicylic acid في المحلول؟

2- الوزن الجزيئي لل p-amino salicylic acid اذا علمت ان $\epsilon_{1\text{cm}}^{1\%}$ تساوي 1046
الحل :

$$1- A = abc$$

$$0.8 = 16000 \times b \times c$$

$$c = 0.00005 \text{ mol/L}$$

$$2- Mwt = 10 \epsilon / \epsilon_{1\text{cm}}^{1\%}$$

$$Mwt = 10 \times 16000 / 1046$$

$$Mwt = 152.96 \text{ gm/mol}$$

أمّا لحساب امتصاص محلول يتكون من مركبين نجمع امتصاص المركبين:

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2$$

$$A_t = (abc)_1 + (abc)_2$$

مثال:

محلول الايثانول يحتوي على p-amino salicylic acid (pasa) ذو الامتصاصية المولارية 16000 و تركيز 0.00005 M ومركب phthalic acid ذو لامتصاصية المولارية 360 و تركيز 0.0004 M احسب :
1- امتصاص المحلول عندما يكون طول الخلية 1 cm ؟

2- الوزن الجزيئي لمركب phthalic acid (ph.a) اذا علمت ان $\epsilon_{1\text{cm}}^{1\%}$ تساوي 37.92 ؟

الحل:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{pasa}} + A_{\text{ph.a}}$$

$$A_t = (abc)_{\text{pasa}} + (abc)_{\text{ph.a}}$$

$$A_t = (16000 \times 0.00005 \times 1) + (360 \times 0.0004 \times 1)$$

$$A_t = 1.05$$

$$M.wt. = 10 \epsilon / \epsilon_{1\text{cm}}^{1\%}$$

$$M.wt. = 10 \times 360 / 37.92$$

$$M.wt. = 166 \text{ gm/mol}$$

المحاضرة الثانية

20- التقدير الكمي باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

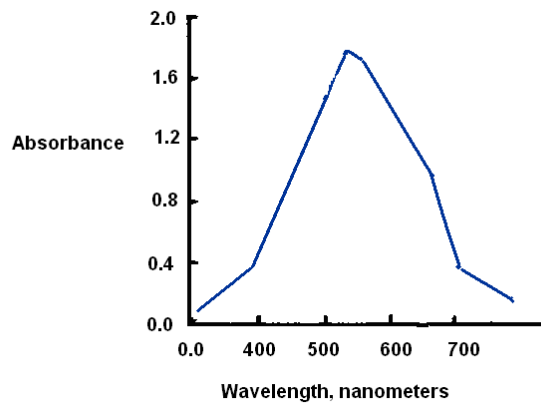
لديك عينة مجهولة التركيز من محلول برمنكنات البوتاسيوم، كيف يمكنك قياس تركيز هذه العينة عمليا؟ في البداية تتطلب وجود مادة قياسية أو مانطلق عليها standard material وعليه من الضروري أن يكون لدينا مركب برمنكنات البوتاسيوم في صورة نقية وذلك لتحضير سلسلة من التراكيز القياسية standard solutions، ويتم مقارنة التركيز المجهول من برمنجنات البوتاسيوم مع سلسلة التراكيز المختلفة والتي تم تحضيرها من نفس المادة وهي برمنكنات البوتاسيوم في صورتها النقية.

ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1- يتم تحضير سلسلة من التراكيز المختلفة من برمنكنات البوتاسيوم على النحو التالي:

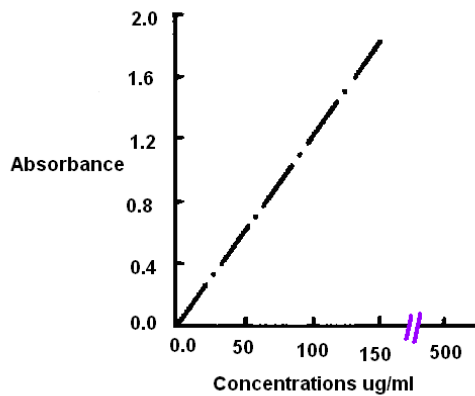
5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/ml

2- يتم اختيار تركيز من بين هذه التراكيز لتحديد أعلى امتصاص بواسطة مطياف الأشعة المرئية، أي يتم عمل مسح scanning لهذا التركيز على أطوال موجية مختلفة لتحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ثم نرسم العلاقة بين الأطوال الموجية التي تم عليها القياس والامتصاص المقابل لكل طول موجي (شكل 1).



شكل (1): منحنى العلاقة بين طول الموجة والامتصاص

3- بعد تحديد طول الموجة المناسب للقياس، يتم تثبيت طول الموجة بواسطة زر الجهاز، ثم يتم قياس سلسلة التركيزات المختلفة لبرمنكنات البوتاسيوم عند هذا الطول الموجي ويسجل الامتصاص المقابل لكل تركيز، ثم نرسم العلاقة بين التركيزات المختلفة والامتصاص المقابل لكل تركيز وتسمى هذه العلاقة C-D curve (شكل 2)، ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية linear range بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايدا مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جدا وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتا لا يتبع الزيادة في التركيز، وبالتالي يجب العمل بين هذين التركيزين بحيث تزداد استجابة الامتصاص خطيا مع زيادة التركيز، كذلك يمكن حساب ميل الخط المستقيم الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص في المدى الخطي وهذا الميل عبارة عن ثابت الامتصاص النوعي K في قانون لامبرت - بير.



شكل (2): منحنى العلاقة بين التركيز والامتصاص

ويتم حساب قيمة ϵ بقسمة الفرق بين نقطتين امتصاص (المحور الصادي Y) على الفرق بين نقطتين تركيز المقابلة لهما (المحور السيني X).

$$\epsilon = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

4. يتم قياس الامتصاص للعينة المجهولة التركيز من برمنكات البوتاسيوم ، وتسجيل قيمة هذا الامتصاص والذي يرمز له بالرمز A في قانون لامبرت - بير.

5. يتم التعويض في قانون لامبرت - بير مع العلم بأن سمك خلية القياس ثابتة وهي نفس الأنبوب الذي نقيس فيه العينة والتركيزات القياسية وعلى ذلك يكون تركيز العينة المجهولة على النحو التالي:

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/ml}) = \text{Absorbance/specific extinction coefficient } (E)$$

21 - مكونات الجهاز

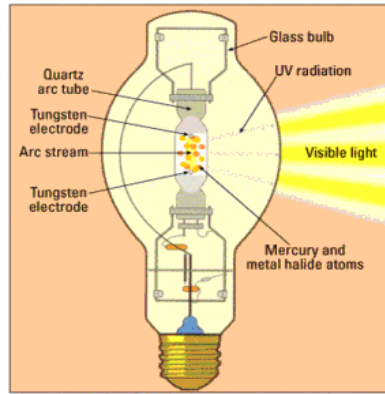
يتكون الجهاز من وحدات أساسية تختلف باختلاف نوع المطياف ، وهذه الوحدات هي:-

- 1- مصدر الأشعة
- 2- موحد اللون
- 3- خلايا وضع العينات
- 4- وحدة قياس طاقة الأشعة (المجسات)
- 5- مسجل البيانات

21-2 مصدر الأشعة Source of radiation

يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنكستن تستخدم لمبة التنكستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن (شكل 3) من فتيل من التنكستن في أنبوبة زجاجية .

تستخدم لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350 - 800nm) اما مصدر الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200 - 350 nm) هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (D22- lamp) وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . في الأجهزة المتقدمة يوضع مرشح ضوئي ماص للحرارة بين المصدر الضوئي والعينة ، لامتصاص الأشعة تحت الحمراء حيث يلاحظ أن جزءاً كبيراً من هذه الأشعة ينتج في المنطقة تحت الحمراء أو القريبة near IR .



شكل (3) لمبة التنجستن

20 . 2 - موحّدات اللون Monochromators

في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي يستخدم ما يسمى بالمحزّز اما في الاجهزة القديمة يستخدم الموشور الزجاجي ووظيفة المحزّز أنه يقوم بعزل اطول موجية غير مرغوب بها والسماح لطول موجي محدد بالمرور والذي يحدث عنده أعلى امتصاص 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 اللون ومن ثم يقوم موحد اللون بعملية إنعكاس للأشعة الساقطة عليه موجهاً إياها إلى مرشح يقوم هذا مرشح بإختيار الحزمة لمناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشف.

اما الأجهزة التي تستخدم أساسا في أغراض التحليل الكمي في المنطقة المرئية ، نستخدم المرشحات الضوئية Filters (شكل 4) حيث يسمح بمرور حزمة تحتوي على مدى صغير من الأطوال الموجية التي يجرى عليها التقدير، بينما لا يسمح بمرور بقية الأشعة.

ومن المميزات الناتجة عن استخدام نطاق ضيق من الطيف ما يلي:

1. تعطي قدرة تمييز Resolution عالية للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة.
2. تعطي قمم حادة Sharp سهولة التحديد مما يزيد من حساسية الجهاز.



شكل (4): المرشحات الضوئية Light filters

21 - 3 - خلايا وضع العينات Sample containers

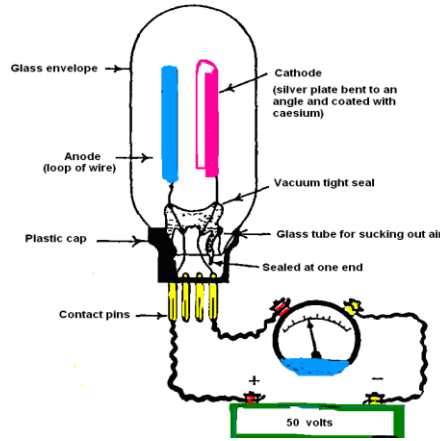
هنا يفضل الخلايا المصنوعة من الكوارتز على حساب الخلايا المصنوعة من الزجاج والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV بينما خلايا الكوارتز لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم والخلايا هنا هي أنابيب صغيرة حجمها (13 x 100 mm) تسمى cuvette أو خلية القياس، ثم توضع الخلية في الجهاز، مع وضع cuvette أخرى تحتوي على مادة blank (هو جميع المواد المضافة الى المادة المراد قياسها عدا المادة المراد قياسها) ضبط عملية القياس بحيث يكون الامتصاص راجع الى المادة المراد قياسها فقط دون تداخل المذيب أو أي مواد أخرى موجودة مع المادة المقاسة.



شكل (5) خلايا القياس

21 - 4 - وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors

هو مقياس يستخدم لقياس كمية الضوء الخارج من خلية العينة فإذا كانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم. أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص، ويقوم الكشاف بتوليد اشارات اليكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين. وتستخدم الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photo cell في قياس الأشعة في المنطقة المرئية، لأن حساسية هذا النوع من الخلايا تكون في المنطقة 350 – 750 nm ، كما أن درجة استجابة هذا النوع من الخلايا ليست كبيرة ، مما يصعب تكبير التيار الناتج عنها . ولذلك يستخدم هذا النوع من الخلايا في أجهزة القياس الضوئي photometer التي تستخدم مرشح filter والتي يجرى فيه الامتصاص في المنطقة المرئية ، وطاقة الأشعة التي تصل الى الخلية في وجود المرشحات تكون كبيرة حيث تحتوي الأشعة على عدد كبير نسبيا من الأطوال الموجية وتقاس بواسطة الكلفانوميتر (شكل 6).



شكل (6): الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photocell

21-5 - مسجل البيانات Recorder

في حالة التقديرات الكمية والتي يجرى فيها التحليل على طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية يقرأ مباشرة من لوحة تسجيل meter والقراءة تحدد بموضع المؤشر على التدريج في لوحة التسجيل أو تكون القراءة رقمية Digital على شاشة (شكل 7).



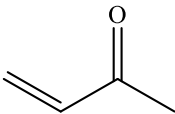
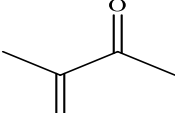
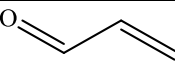
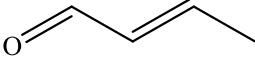
شكل (7): وحدة تسجيل رقمية Recorder (meter)

جدول (1): طيف الامتصاص لبعض مجاميع الكروموفور الشائعة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية

Chromophore	Compound types	Example
Alkene	$RCH=CHR$	Ethylene
Alkyne	$R-C\equiv C-R$	2-octyne
Ketone	$R_2 - C=O$	Acetone
Aldehyde	$R-COH$	Acetaldehyde
Carboxyl	$R-COOH$	acetic acid
Amido	$R-C(O)-NH_2$	Acetamide
Nitro	RNO_2	Nitro methane
Nitrate	$R-ONO_2$	n-butyl nitrate
Nitroso	$R-N=O$	Nitroso butane
Nitrile	$-C\equiv N$	Cynide
Sulfoxide	$-S=O$	DMSO
Sulfone	$O=S=O$	SO_2
Azo	$R-N=N-R$	Azo methane

جدول (2): طيف امتصاص الكيتونات والألدهيدات المتبادلة مع روابط زوجية وفردية

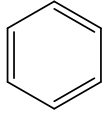
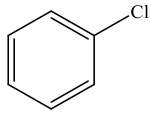
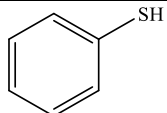
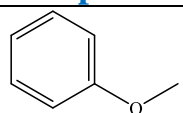
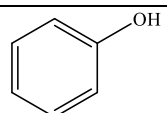
Absorption data for conjugated ketones and aldehydes.

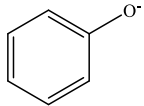
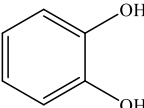
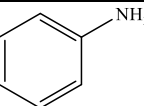
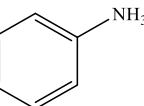
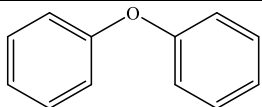
Compound	K-band λ_{\max} (nm)	R-band λ_{\max} (nm)
 Methyl vinyl ketone	212.5	320
 Methyl isopropenyl ketone	218	315
 Acrolein	210	315
 Crotonaldehyde	214	329 341 352

ويؤدي تعويض مجاميع أوكسوكرومية على حلقة البنزين الى انحراف طيف امتصاص البنزين كما هو موضح بجدول (3).

جدول (3) تأثير الاستبدالات بمجاميع أوكسوكرومية على طيف امتصاص البنزين

Effect of auxochromic substitution on the spectrum of benzene.






Compound	E ₂ -band λ_{\max} (nm)	B-band λ_{\max} (nm)
 Benzene	204	256
 Chlorobenzene	210	265
 Thiophenol	236	269
 Anisole	217	269
 Phenol	210.5	270

 Phenolate anion	235	287
 o-Catechol	214	276
 Aniline	230	280
 Anilinium cation	203	254
 Diphenyl ether	255	272 278

ويوضح جدول (4) طيف امتصاص بعض الحلقات الخماسية المتجانسة مثل السايكلوبنتاديين وغير المتجانسة مثل الفيوران والبيروول والثيوفين والبيرازول.

جدول (4) طيف امتصاص الحلقات الخماسية الغير متجانسة

Absorption data for some 5-membered heteroaromatics

Compound	Band I λ_{\max}	Band II λ_{\max} (nm)	Solvent
 Cyclopentadiene	200	238.5	Hexane
 Furan	200	252	Cyclohexane
 Pyrrole	209	240	Hexane
 Thiophene	231	269.5	Hexane
 Pyrazole	214	-	Ethanol

22 - الكروموفور Chromophore

اي مجموعة لها القدرة على امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي والتي يجب ان تحتوي على اصرة π (اصرة مزدوجة او ثلاثية) والتي تسبب زيادة في الطول الموجي مثل , $C=C$, $N=O$, NO_2 , $C=O$

23 - الاوكسوكروم Auxochrome

اي مجموعة مشبعة (لاحتوي على اصرة π) ولا تمتص في مجال الاشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكروموفور تزيد من الطول الموجي لذلك تسمى ايضا بالمجموعة المطورة للون مثل (OH , Cl , SH , NH_2).

24 - الازاحة الحمراء Red shift

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اعلى نتيجة تعويض مجموعة او تأثير المذيب

25 - الازاحة الزرقاء Blue shift

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اقصر نتيجة تعويض مجموعة او تأثير المذيب

26 - تأثير زيادة شدة اللون Hyper chromic effect

هو زيادة في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تأثير المذيب

27 - تأثير نقصان شدة اللون Hypo chromic effect

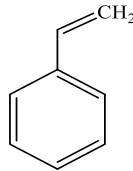
هو نقصان في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تأثير المذيب

28 - تأثير تعويض المجاميع على حلقة البنزين على زيادة او نقصان الطول الموجي

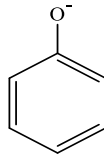
يظهر تأثير المجاميع على الطول الموجي بشكل واضح بحيث يسبب زيادة او نقصان في الطول الموجي حسب نوع المجموعة المعوضة

28-1 - تعويض احادي على الحلقة Mono substitution**28-1-1 - اواصر مزدوجة Double bonds**

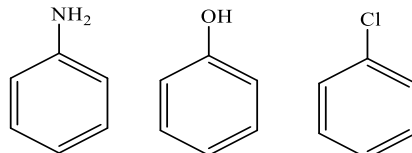
تعمل الاواصر المزدوجة على زيادة الطول الموجي وذلك لان ارتباط الاصرة المزدوجة بشكل مباشر بالحلقة يسبب زيادة في التعاقب (تعاقب الاواصر المزدوجة) وهذا يزيد من عدد الاشكال الرنينية مما يقلل طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي وكلما ازداد عدد الاواصر المزدوجة كلما زاد التعاقب , ازداد الرنين , قلت طاقة الانتقال الالكتروني كلما زاد الطول الموجي

**28-1-2 - الشحنة السالبة Negative charge**

عندما تتصل الشحنة السالبة بالحلقة الاروماتية تسبب زيادة في الطول الموجي نتيجة دفع الالكترونات الشحنة السالبة باتجاه الحلقة وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية منما يزيد من الرنين , ونقل الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي.

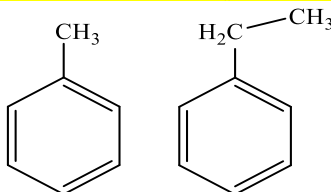
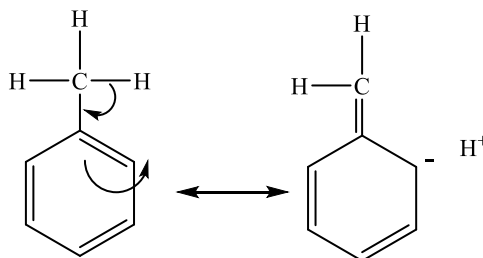
**28-1-3 - مجموعة حاملة الزوج الالكتروني Auxochrome**

المجاميع التي تمتلك ذرة اوكسجين , نايتروجين , كبريت او هالوجين تمتلك زوج الكتروني غير مشارك (**Nonbonding electron**) وهذه المجاميع عندما تتصل بالحلقة الاروماتية تسبب زيادة بالطول الموجي نتيجة دفع الالكترونات باتجاه الحلقة وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية مما يزيد من الرنين , ونقل الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي ولكن تأثير هذه المجاميع اقل من تأثير الشحنة السالبة لان حرية حركة الالكترونات في الشحنة السالبة اكبر بكثير من الزوج الالكتروني غير المشارك.

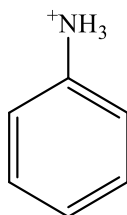


28-1-4 - مجموعة الألكيل Alkyl group

يسبب تعويض مجموعة الألكيل على الحلقة زيادة بالطول الموجي لان مجاميع الألكيل تمتلك نوع من التأثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب (**Hyper conjugation**) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الألكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي.

**28-1-5 - الأشكال الرنينية لظاهرة فوق التعاقب****28-1-6 - شحنة موجبة positive charge**

يسبب تعويض مجموعة تحمل شحنة موجبة على الحلقة نقصان بالطول الموجي لان وجود الشحنة الموجبة سوف يجعل الجزيئة تفقد التعاقب وهذا يسبب زيادة في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي.

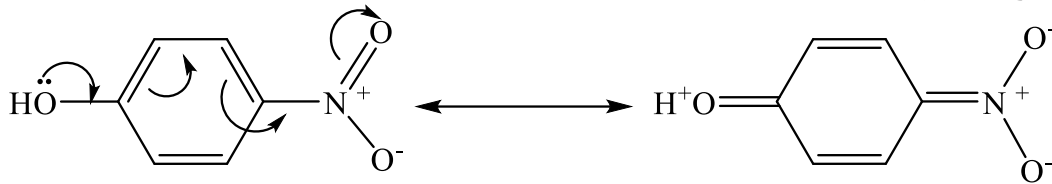


المحاضرة الثالثة

2.28 - تعويض مجموعتين Di substitution

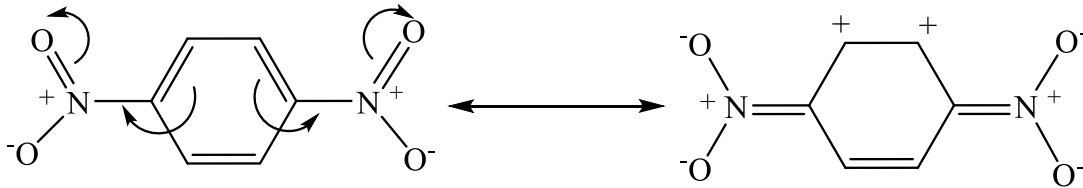
2.28 1. - مجموعة دافعة للإلكترونات Electron donating group واخرى ساحبة للإلكترونات Electron with drawing group

إن التعويض بمجموعة دافعة للإلكترونات والتي تدعى بـ Electron donating group واخرى ساحبة للإلكترونات والتي تدعى بـ Electron with drawing group بالموقع بارا اكثر تأثيرا من الموقع ميتا والاخير اكثر تأثيراً من الأورثو بحيث يكون المركب الذي يحتوي مجموعتين بالموقع بارا بالنسبة لإحدهما للأخرى اعلى طول موجي من الموقع ميتا والميتا اعلى من الأورثو ويعزى السبب في ذلك الى ان المجموعتين بالموقع بارا اكثر خطية من الموقع ميتا او الأورثو وهذا يسبب زيادة وسهولة بالرنين بين المجموعة الدافعة للإلكترونات والمجموعة الساحبة للإلكترونات من خلال الحلقة الأروماتية وهذا يسبب زيادة بالكثافة الإلكترونية ويقل الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي كما موضح بالرسم.



2.28 2 - تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للإلكترونات

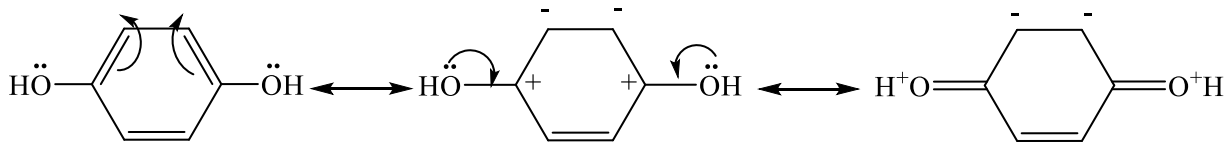
تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للإلكترونات Electron with drawing group بالموقع بارا او الموقع ميتا او الموقع اورثو وكما في المثال التالي:



يعطي طول موجي اقل (طاقة اعلى) من تعويض مجموعة دافعة للإلكترونات Electron donating group واخرى ساحبة للإلكترونات Electron with drawing group بأي موقع كما في (2.28-1) ويعزى السبب في ذلك الى ان هنالك رنين بين المجموعة الدافعة للإلكترونات والمجموعة الساحبة للإلكترونات من خلال الحلقة الأروماتية وهذا يسبب زيادة وسهولة بالرنين بين المجموعة الدافعة للإلكترونات والمجموعة الساحبة للإلكترونات من خلال الحلقة الأروماتية وهذا يسبب زيادة بالكثافة الإلكترونية مما يقلل الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي على العكس من وجود مجموعتين كلاهما ساحبة كل واحدة تسحب بجهة معاكسة للأخرى وبالتالي نحتاج زيادة في الطاقة للانتقال الإلكتروني فيقل الطول الموجي.

2.28 3 - تعويض مجموعتين كلاهما دافعة للإلكترونات

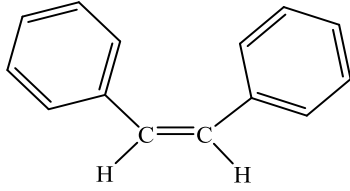
تعويض مجموعتين كلاهما دافعة للإلكترونات Electron donating group بالموقع بارا او الموقع ميتا او الموقع اورثو وكما في المثال التالي:



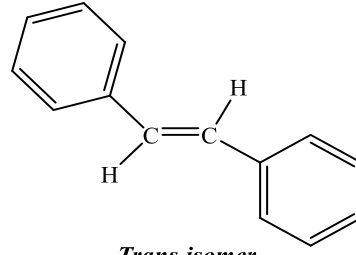
يعطي طول موجي اقل (طاقة اعلى) من تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للإلكترونات Electron with drawing group بأي موقع ويعزى السبب في ذلك الى ان المجموعتين الساحبة تمتلك اواصر مزدوجة تسبب زيادة بالتعاقب وهذا يسبب زيادة بالرنين مما يقلل الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي.

29 - تأثير الكيمياء الفراغية في اطياف الاشعة فوق البنفسجية

يظهر تأثير الكيمياء الفراغية على اطياف الاشعة فوق البنفسجية حيث يسبب زيادة او نقصان في الطول الموجي ومن افضل الامثلة هو مركب 1,2-diphenylethene الذي يتكون من حلقتين بنزين واصرة مزدوجة حيث يتواجد على شكل ازومرين هما سيز (Cis) والترانس (Trans) كما في الاشكال:



Cis isomer
1,2-diphenylethene

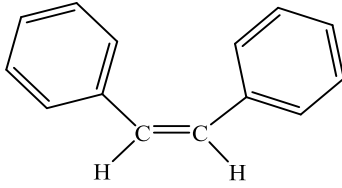


Trans isomer
1,2-diphenylethene

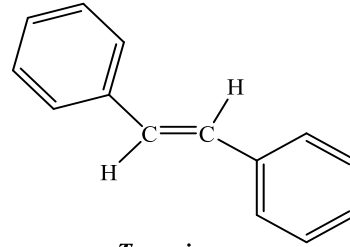
حيث يكون الأيزومر **Cis** أقل طول موجي من الأيزومر **Trans** ويعزى السبب إلى أن الأيزومر **Cis** أكثر إعاقة فراغية وأقل استواء وأقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني مسبباً نقصان بالطول الموجي.

30 - المركبات التي تمتلك أكثر من حلقة بنزين

من الأمثلة عليها المثال السابق (1,2-diphenylethene) بنوعيه السس والترانس:

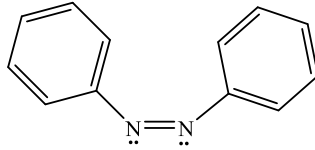


Cis isomer
1,2-diphenylethene

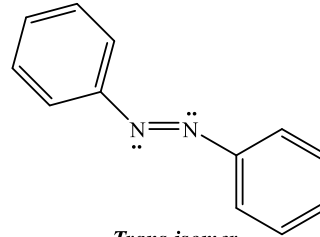


Trans isomer
1,2-diphenylethene

كذلك مركب ثنائي أزو بنزين أو ما يسمى (1,2-diphenyldiazene) بنوعيه السس والترانس:



Cis isomer
1,2-diphenyldiazene



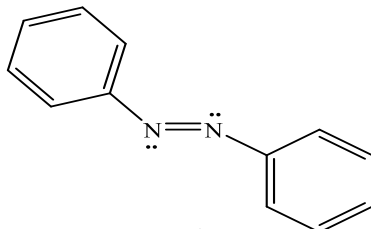
Trans isomer
1,2-diphenyldiazene

31 - مقارنة بين 1,2-diphenylethene مع مركب 1,2-diphenyldiazene

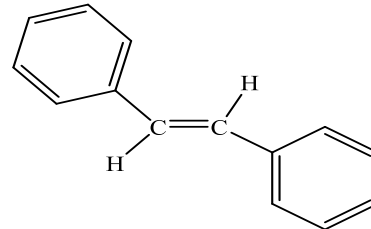
عند المقارنة بين المركب 1,2-diphenylethene مع المركب 1,2-diphenyldiazene نجد أن المركب 1,2-diphenyldiazene أعلى طول موجي من مركب 1,2-diphenylethene سواء عند المقارنة بين الأيزومر **Cis-1,2-diphenylethene** مع الأيزومر **Cis-1,2-diphenyldiazene** أو عند المقارنة بين الأيزومر **Trans-1,2-diphenylethene** مع الأيزومر **Trans-1,2-diphenyldiazene** ويعزى السبب في ذلك إلى وجود الزوج الإلكتروني غير المشارك unshared pair of electrons على ذرة النايتروجين الذي يعمل على زيادة الكثافة الإلكترونية وبالتالي زيادة قابلية المركب على الرنين منما يقل الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني لذلك يزداد الطول الموجي.

32 - مقارنة بين الأيزومر Cis-1,2-diphenylethene مع الأيزومر Cis-1,2-diphenyldiazene

الأيزومر **Trans-1,2-diphenyldiazene** هو الأعلى طول موجي بين المركبات الأربعة (السس والترانس) والسبب هو عند المقارنة مع الأيزومر **Trans-1,2-diphenylethene** سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الإلكتروني غير المشارك في مركب **Trans-1,2-diphenyldiazene** على ذرتي النايتروجين.



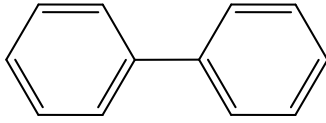
Trans isomer
1,2-diphenyldiazene



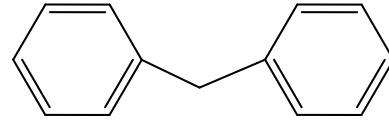
Trans isomer
1,2-diphenylethene

33 - مركبات باي فنيل Biphenyl compounds

تظهر مركبات باي فنيل biphenyl اطوال موجية اعلى من مركبات ثنائي فنيل ميثان diphenyl methane ويعزى السبب في ذلك الى انقطاع التعاقب في النوع الثاني من المركبات (ثنائي فنيل ميثان) بسبب وجود مجموعة المثلين

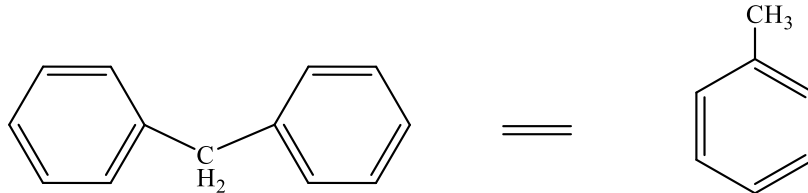


Biphenyl



Diphenyl methane

لذلك يعطي مركب diphenyl methane طول موجي يشابه التولوين toluene بسبب انقطاع التعاقب بين حلقتي الفينيل

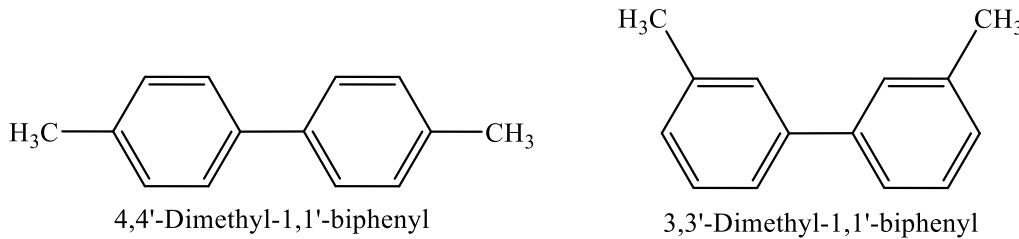


Diphenyl methane

Toluene

34 - تعويض مجاميع الكيل على مركب باي فنيل

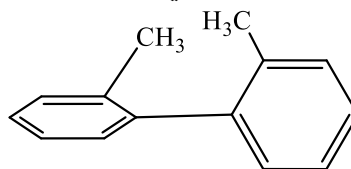
ان تعويض مجموعة الكيل او مجموعتين بالموقع 4-, 4- او الموقع ميتا 3-, 3- يزيد الطول الموجي بسبب ظاهرة فوق التعاقب (الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل والاصرة باي في الحلقة) التي تزيد من الكثافة الالكترونية في الحلقة الاروماتية ويسبب ذلك نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي.



4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl

3,3'-Dimethyl-1,1'-biphenyl

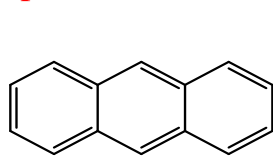
ولكن عند تعويض مجموعتين بالموقع 2-, 2- ليصبح المركب (2,2'-dimethyl biphenyl) سوف تقلل من الطول الموجي والسبب في ذلك ان وجود مجاميع الالكيل سوف تسبب اعاقبة فراغية كبيرة منما يجبر الجزيئة على الدوران للتخلص من الاعاقبة الفراغية لذلك سوف تجعل حلقتي الفينيل احدهما عمودية على الاخرى وهذا التأثير يعمل على انقطاع التعاقب الامر الذي يزيد من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي



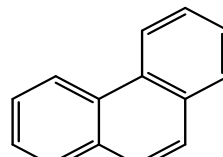
2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenyl

35 - المركبات السلسلة الحلقية الملتحمة

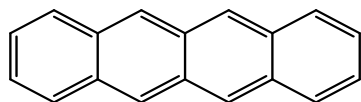
يطلق عليها مركبات سلسلة الاسين acine series من الامثلة عليها مركب الفينانثرين phenanthrine ومركب الانثراسين Anthracine ومركب التتراسين Tetracine ومركب البنثاسين pentacine الموضحة:



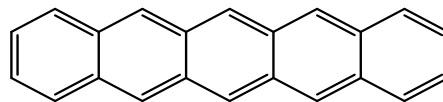
Anthracene



Phenanthrene



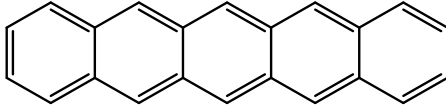
Tetracene



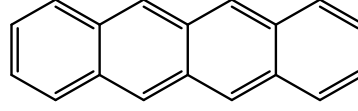
Pentacene

حيث لوحظ كلما زاد عدد الحلقات الأروماتية الملتحمة كلما زاد الطول الموجي إلى أن يصل إلى المنطقة المرئية والملونة لذلك تكون هذه المركبات على الغالب ملونة.

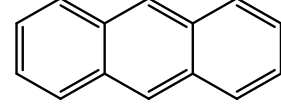
وعليه يكون مركب **Pentacene** أعلى طول موجي من **Tetracene** والآخر أعلى من مركب **Anthracene** بسبب زيادة عدد الحلقات وهذا بدوره يسبب زيادة بالكثافة الإلكترونية التي تزيد من التعاقب والرنين الذي يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني.



Pentacene

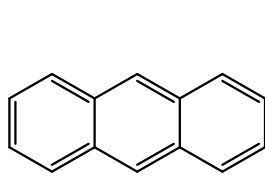


Tetracene

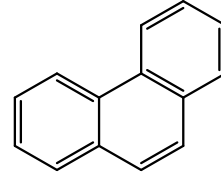


Anthracene

ولكن عند المقارنة بين مركب الأنثراسين **Ananthracene** ومركب **الفينانثرين Phenanthrine** نجد أن مركب الأنثراسين أعلى طول موجي ويعزى السبب في ذلك إلى أن مركب الأنثراسين أكثر خطية من مركب الفينانثرين الذي تكون فيه الحلقات بوضع زاوي الأمر الذي يقلل من التعاقب ويزيد من طاقة الانتقال الإلكتروني لذلك يقل الطول الموجي فيه



Anthracene



Phenanthrene

المحاضرة الرابعة

العوامل التي تؤثر على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية

1- التعاقب the effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المتعاقبة وتؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها ويؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية الممتلئة الى المدارات الجزيئية غير الممتلئة والشكل يوضح طول سلسلة البولين Dimethyl polyenes $CH_3(CH=CH)_nCH_3$ حيث n تأخذ 3, 4, 5, 6 وان c تكون فية $n=5$.

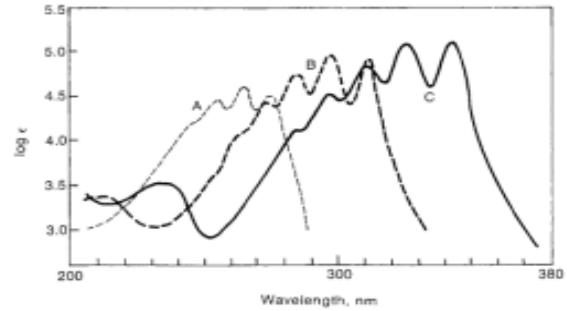
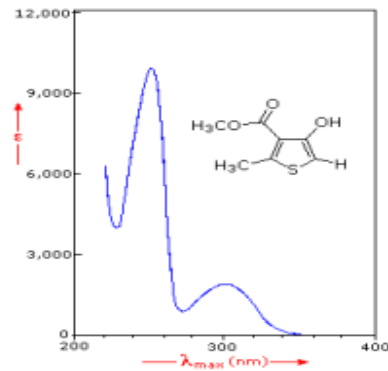
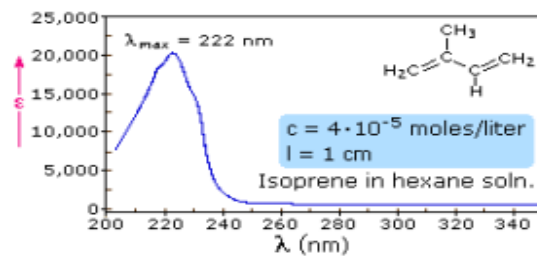
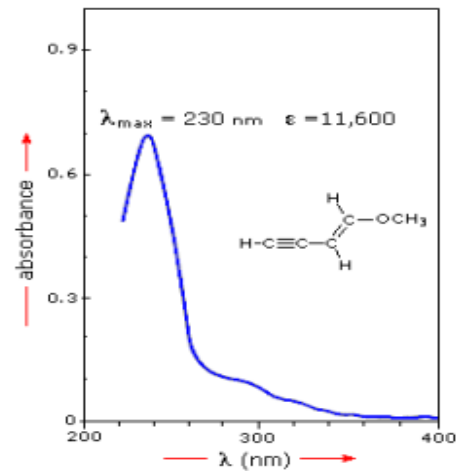
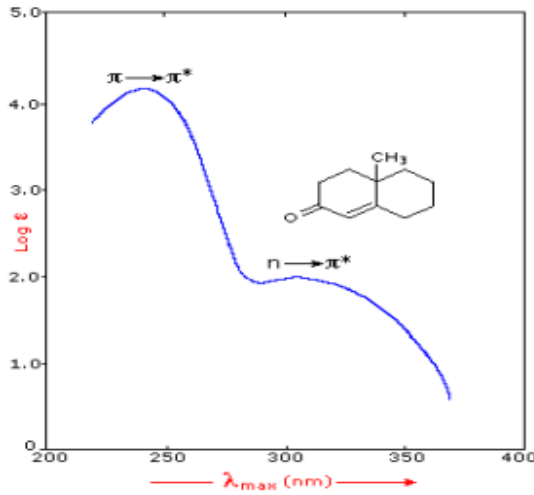


FIGURE 7.10 $CH_3-(CH=CH)_n-CH_3$ Ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a) $n=3$; (b) $n=4$; (c) $n=5$. (From Naylor, P., and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1955: 3042.)

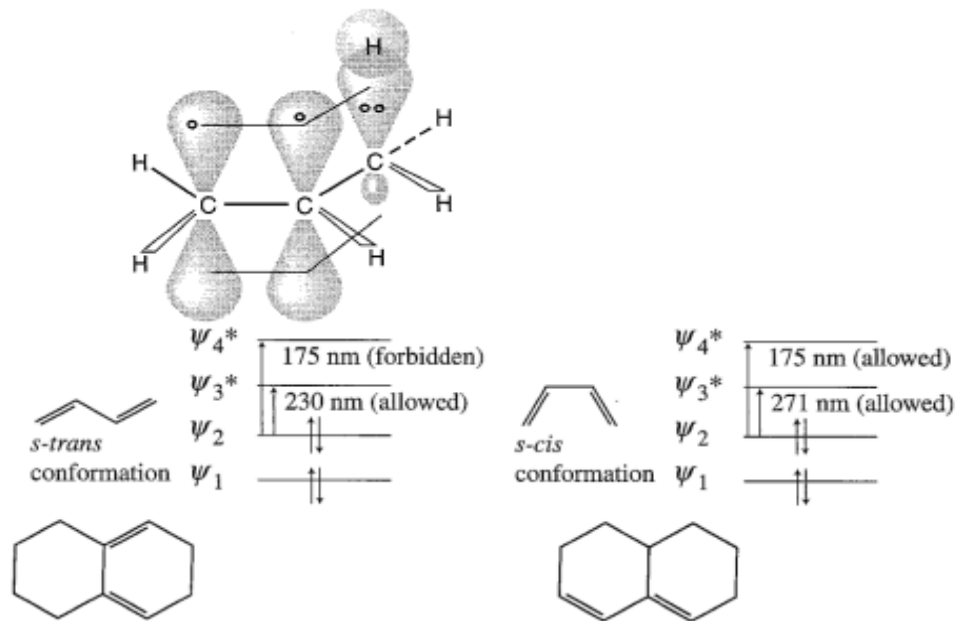
	λ_{max} (nm)	ϵ
Alkenes		
Ethylene	175	15000
1,3- Butadiene	217	21000
1,3,5- Hexatriene	258	35000
β -Carotene (11 double bonds)	465	125000
Ketones		
Acetone		
$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
$n \rightarrow \pi^*$	280	12
3-Buten-2-one		
$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7100
$n \rightarrow \pi^*$	320	27

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.



ب- تأثير الاعاقة الفراغية على الطيف

هناك وضعيتان للبيوتاديين وضعية السيز cis ووضعية الترانس trans وان وضعية الترانس تكون مدارات π جميعها في مستوي واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات π بشكل افضل من وضعية السيز التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات overlap قلة طاقة الانتقال بين $\pi - \pi^*$ لذلك فان وضعية الترانس تعطي انتقال في طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية السيز اي اراحة نحو الاحمر. ووضعية الترانس تكون المدارات في مستوي واحد.



Homoannular diene (cisoid or *s-cis*)
 Less intense, $\epsilon = 5,000-15,000$
 λ longer (273 nm)

Heteroannular diene (transoid or *s-trans*)
 More intense, $\epsilon = 12,000-28,000$
 λ shorter (234 nm)

ج- تأثير المذيب

ان اختيار المذيب في طيف الأشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ومن امثلة المذيبات كما في الجدول التالي

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

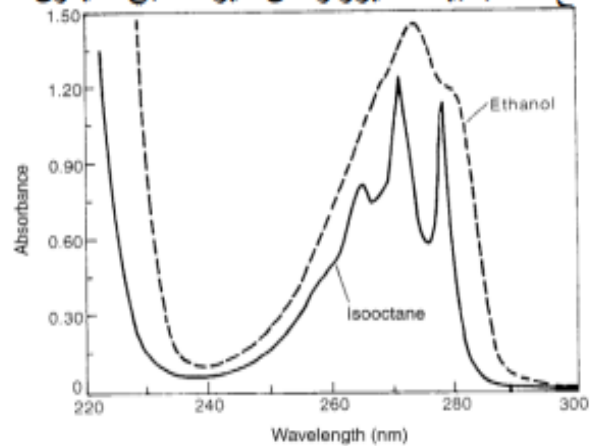
كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من $n-\pi^*$ في الاسيتون

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

Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون (n) ويسبب استقرار الحالة المثيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 246,5 بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لا يكون رابطة هيدروجينية مع (n) لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279 اي طاقة اقل للانتقال .

نلاحظ من الشكل التالي تأثير المذيب على نوعية الطيف حيث ان الايثانول مذيب قطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب بينما الايزواوكتان غير القطبي لا يكون اصرة هيدروجينية فيكون طيف واضح كما موضح في ادناه .



: Ultraviolet spectra of phenol in ethanol and in isooctane. (From Cog)

36- الانظمة المستخدمة في حساب الاطوال الموجية نظرياً:**36 - 1 - نظام الداينين Diene او متعدد الاصرة المزدوجة polyene:**

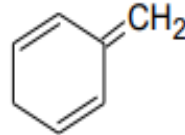
يوجد نوعين من الانظمة في مركبات الداينين:

- زوج من الاواصر المزدوجة في نفس الحلقة Homo تعطي امتصاص اساس مقداره 253 nm.
- زوج من الاواصر المزدوجة في حلقتين مختلفتين Hetero تعطي امتصاص اساس 214 nm.
- كل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية double bond conjugation على النظام يضاف 30 nm الى الامتصاص الاساس
- كل اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic double bond يضاف 5nm الى الامتصاص الاساس.
- كل تفرع Alkyl او بقايا حلقة ring residue يضاف 5 nm الى الامتصاص الاساس

استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكيب (قاعدة وودوارد-فيرز للداينات)

THE WOODWARD-FIESER RULES FOR DIENES

لقد تم وضع قواعد عامة تنتج حساب λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عنده الداينين في نظام الداينات المتعاقب $C=C-C=C$ ان الداينين 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 كربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5 nm اما اذا كان نظام الداينين ضمن حلقة ال 3,1-سايكلو هكسادايين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36 nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذه القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل

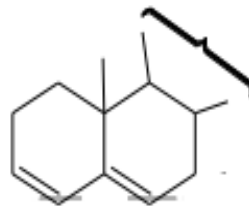


وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها 5 nm وتكون الازاحة 10 nm اذا كانت الازاحة الخارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيص قواعد امتصاص الداينين ذلك بالجدول التالي

Base value for heteroannular diene	$\lambda_{max} = 214 \text{ nm}$
Base value for homoannular diene	$\lambda_{max} = 253 \text{ nm}$
Increments for	
Double bond extending conjugation	+30
Alkyl substituent or ring residue	+5
Exocyclic double bond	+5
Polar groupings : OCOCH_3	+0
OCH_3	+6
SCH_3	+30
Cl, Br	+5
N(R)_2	+60
Solvent correction	+0
$\lambda_{calc} = \text{Total}$	

وبسبب الانتقال الالكتروني $\pi-\pi$ وهذه لا تتأثر بطبيعة المذيب . ان القواعد المدرجة في الجدول اعلاه تصح بصورة جيدة في حالة الانظمة ذات الاواصر المزدوجة الاربعة او اقل . ولا تصح من الانظمة ذات الخمسة او اصر او اكثر . وتتضح قيمة هذه القواعد في الدراسات التركيبية للنواتج الطبيعية في الامثلة التالية

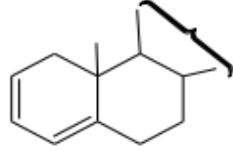
Cholesta-3,5-diene



Heteroannular Diene

Cal. λ_{max} 214 (base)
 +15(3 ring residues, 1,2,3)
 +5 (1 exocyclic C=C)
 λ_{max} calc.= 234 nm
 Obs. λ_{max} = 235 nm

Homoannular Diene



Cal. λ_{max} 253(base)
 +15(3 ring residues, 1,2,3)
 +5 (1 exocyclic C=C)
 λ_{max} calc.= 273 nm
 Obs. λ_{max} = 275 nm

اما اذا احتوى متعدد الاين polyene على اكثر من اربعة اواصر مزدوجة عندئذ تستعمل قواعد فيرز -كون Fieser- Kuhn حيث يتم حساب λ_{max} كما في المعادلة التالية

$$\lambda_{max} = 114 + 5M + n(48 - 1.7n) - 16.5 R_{endo} - 10R_{exo}$$

حيث n = عدد الاواصر المزدوجة المقترنة.

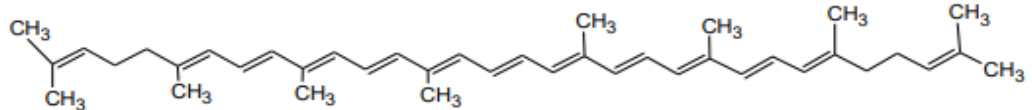
M = عدد مجاميع الاكليل وشبيهات الاكليل.

R_{endo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة مقترنة في نفس الحلقة

لنظام مقترن endocyclic

R_{exo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة خارجية الى الحلقة exocyclic

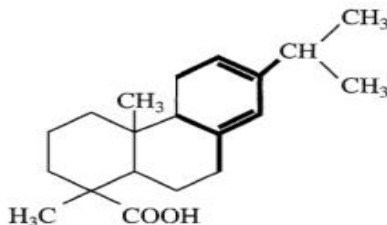
يمكن تطبيق المعادلات اعلاه على اللايكوبين lycopene كما يلي:



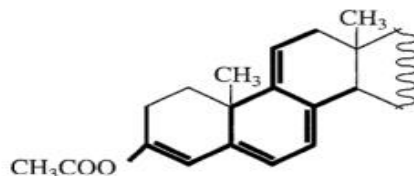
بما ان احدى اصرة مزدوجة داخلية من مجموع ثلاثة عشر اصرة مزدوجة في اللايكوبين هي مقترنة فان $n = 11$ هضف الى ذلك بما ان هناك ثمانية مجاميع معوضة على نظام متعدد الاواصر المزدوجة , فان $M = 8$ واخيرا بما انه لا توجد أنظمة حلقيه , فلا توجد اواصر داخل الحلقة endocyclic او خارجية exocyclic الى هذه الحلقة في هذا النظام المقترن وان

$$R_{exo} = R_{endo} = 0 \text{ وعلية}$$

$$\lambda_{max} \text{ calc.} = 114 + 5(8) + 11[48 - 1.7(11)] - 0 - 0 = 476 \text{ nm}$$



Cisoid:	253 nm
Alkyl substituent:	5
Ring residues: $3 \times 5 =$	15
Exocyclic double bond:	5
	<hr/>
	278 nm
Observed:	275 nm

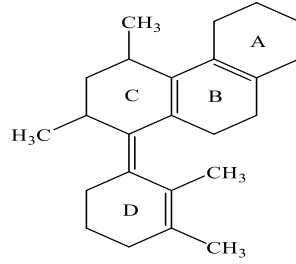


Cisoid:	253 nm
Ring residues: $5 \times 5 =$	25
Double-bond-extending conjugation: $2 \times 30 =$	60
Exocyclic double bond: $3 \times 5 =$	15
$\text{CH}_3\text{COO}-$:	0
	<hr/>
	353 nm
Observed:	355 nm

ملحوظة مهمة: المجاميع المعوضة تؤخذ فقط على اطراف الاواصر المزدوجة المتعاقبة

امثلة أخرى:

1- ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



Homo diene = 253

Conjugated Double bond $2 \times 30 = 60$

Exocyclic:

C → D 5

D → C 5

Alkyl or ring residue $10 \times 5 = 50$ التفرع (على جوانب الاواصر المزدوجة) وبقايا الحلقة:

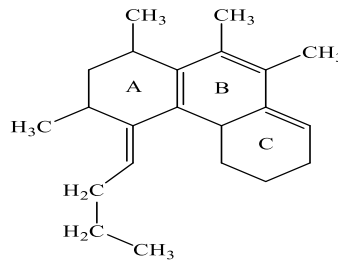
المجموع = λ_{max} 373 nm

الاتصاف الاساس:

اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية:

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة:

2- جد الطول الموجي للمركب التالي:



Homo diene = 253

Conjugated Double bond $2 \times 30 = 60$

Exocyclic

C → B 5

Alkyl or ring residue $8 \times 5 = 40$ التفرع (على جوانب الاواصر المزدوجة) وبقايا الحلقة:

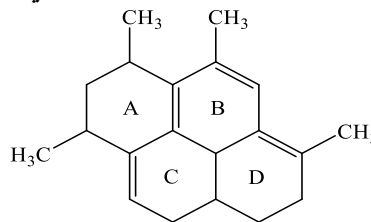
المجموع = λ_{max} 358nm

الاتصاف الاساس

اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية:

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة:

3- احسب الطول الموجي الذي سيظهر لديك عند فحص المركب التالي:



Homo diene = 253

Conjugated Double bond $2 \times 30 = 60$

Exocyclic

A → C 5

B → C 5

C → A 5

D → B 5

Alkyl or ring residue $8 \times 5 = 40$ التفرع (على جوانب الاواصر المزدوجة) وبقايا الحلقة:

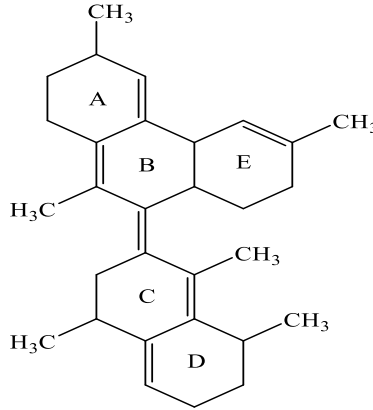
المجموع = λ_{max} 373nm

الاتصاف الاساس

اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية:

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة:

4- احسب الطول الموجي الذي سيظهر لديك عند فحص المركب التالي:



Hetero diene = 214

Conjugated Double bond $3 \times 30 = 90$

Exocyclic

A → B 5

B → A 5

B → C 5

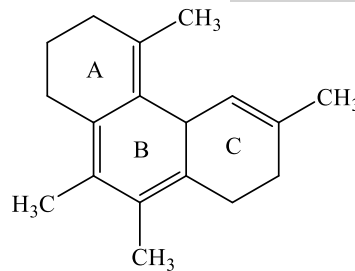
C → B 5

C → D 5

D → C 5

Alkyl or ring residue $10 \times 5 = 50$ وبقايا الحلقة التفرع (على جوانب الاواصر المزدوجة) = المجموع

$\lambda_{max} = 384 \text{ nm}$



Homo diene 253

Conjugated Double bond 30

Exocyclic

A → B 5

B → A 5

B → C 5

Alkyl or ring residue $8 \times 5 = 40$ وبقايا الحلقة التفرع (على جوانب الاواصر المزدوجة) = المجموع

$\lambda_{max} = 338 \text{ nm}$

36- 2 - نظام $\alpha - \beta$ كاربونيل غير مشبع $\alpha - \beta$ unsaturated carbonyl

195 nm	Acid or Ester	1- حامض او استر
202 nm	Five member ring	2- كيتون خماسي الحلقة
207 nm	Aldehyde	3- الديهايد
215 nm	Six member ring	4- كيتون سداسي الحلقة

ويتم الحساب على مراحل:

- 1- أصرتين مزدوجتين (2 ألكين) في نفس الحلقة Homo يضاف 39 nm .
- 2- كل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية Double bond conjugation على النظام يضاف 30 nm الى الامتصاص الاساس.
- 3- كل اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic double bond يضاف 5nm الى الامتصاص الاساس.
- 4- كل تفرع Alkyl او بقايا حلقة Ring residue يضاف رقم الى الامتصاص الاساس حسب الموقع ونوع المجموعة وكما يأتي:

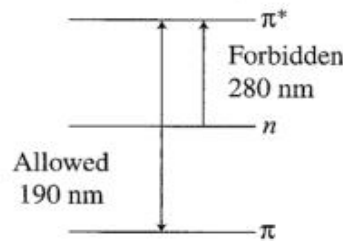
Group	α	β	γ
Alkyl or Ring Residue	10	12	18
OH	35	30	50
Oac	6	6	6
Ome	35	30	17
Cl	15	12	0
Br	25	30	0
NR2	95	95	95

حامل اللون الكاربونيلي Carbonyl Chromophore

الكيتونات والالديهايدات المشبعة

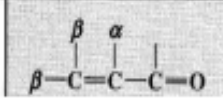
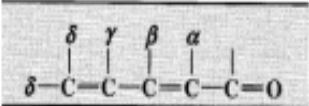
مركبات الكاربونيل : الاينول

هناك انتقالين لمركبات الكاربونيل في منطقة UV وهما

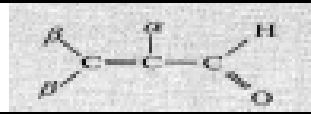
 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition and the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ transition.في الجدول التالي قيم امتصاص انتقالات $n - \pi^*$ لعدة مركبات كاربونيل بسيطة

	λ_{max}	ϵ_{max}	solvent
CH ₃ CHO	293 nm	12	Hexane
CH ₃ COCH ₃	279	15	Hexane
CH ₃ COCl	235	53	Hexane
CH ₃ CONH ₂	214	-	Water
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	204	60	Water
CH ₃ COOH	204	41	Ethanol

قواعد وودوارد للاينون Woodward's Rules for Enones
 ان قواعد امتصاص للاينون وثنائي الاينون (الفا , بيتا - كاربونيلات غير مشبعة للكيتونات) يمكن تلخيصها بالجدول التالي

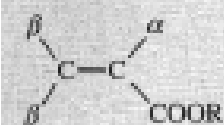
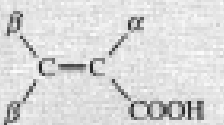
Enone	Dienone
	
Base values:	
Six- membered ring or acyclic parent enone	215 nm
Five- membered ring parent enone	202
Acyclic dienone	245
Increments for	
Double -bond -extending conjugation	30
Alkyl group or ring residue	α - 10
	β - 12
	γ - and higher 18
Polar groupings	
-OH	α - 35
	β - 30
	γ - 50
- OCOCH ₃	α , β , γ , 6
- OCH ₃	α - 35
	β - 30
	γ - 17
	δ 31
- Cl	α - 15
	β - 12
-Br	α - 25
	β - 30
- NR ₂	β - 95
Exocyclic double bond	5
Homocyclic diene component	39

ان أطوال الأديهايدات الفا , بيتا- غير المشبعة بالجدول التالي مشابهة لأطوال الكيتونات الفا بيتا غير المشبعة

	
Parent (unsubstituted)	208 nm
With α or β alkyl groups	220 nm
With α , β or β , β alkyl groups	230 nm
With α , β , β alkyl groups	242 nm

الحوامض الكربوكسيلية والاسترات غير المشبعة

ان قم امتصاص الحوامض الكربوكسيلية غير المشبعة واستراتها كما موضح في الجدول أدناه


		
With α or β alkyl groups		208 nm
With α , β or β , β alkyl groups		217
With α , β , β alkyl groups		225
Exocyclic α , β double bond		+5
Endocyclic α , β double bond in 5 or 7 membered ring		+5

البنزين كحامل للون Benzene Chromophore

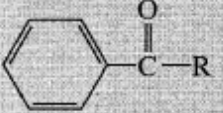
يظهر البنزين ثلاث حزم امتصاص وهي (184, 204, 256 nm) ويعطي تعريض مجاميع الألكول على حلقة البنزين ازاحة نحو الأحمر وتعزى الازاحة نحو الأحمر الى فرط الاقتران التي بواسطتها تشترك الكترونات سكما لاصرة C-H الكول في رنين مع الحلقة .

ان تعويض مجاميع مشبعة تحتوي الكترونات غير متاصرة (مجاميع مطورة للون) على حلقة البنزين (OH, NH₂, etc.) يزيح نحو أطوال موجية أطول غالبا مع زيادة شدة الحزمة بسبب اقتران $n-\pi$. ان تحول الفول الى الأنايون المقابل يؤدي الى ازاحة حمراء بسبب الألكترونات غير المتاصرة في الأنايون متاحة للتداخل مع نظام الألكترون باي للحلقة.

ان الارتباط المباشر لمجموعة غير مشبعة (حاملة للون) بحلقة البنزين يسبب ازاحة قوية نحو الأحمر . الجدول التالي يمثل حساب الحزمة الرئيسية لمركبات البنزين وتأثير المجاميع المعوضة المطورة على طيف البنزين

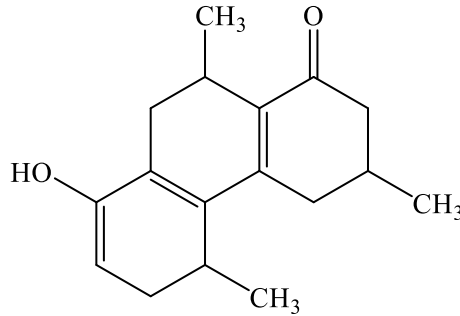
Substituent	Primary λ_{max} (nm)	Secondary λ_{max} (nm)
	203.5	254
Electron-releasing substituents -CH ₃	206.5	261
Electron-releasing substituents Cl	209.5	263.5
Electron-releasing substituents -Br	210	261
Electron-releasing substituents -OH	210.5	270
Electron-releasing substituents -OCH ₃	217	269
Electron-releasing substituents NH ₂	230	280
Electron-withdrawing substituents -CN	224	271
Electron-withdrawing substituents -COOH	230	273
Electron-withdrawing substituents -COCH ₃	245.5	
Electron-withdrawing substituents -CHO	249.5	
Electron-withdrawing substituents -NO ₂	268.5	

اما المركبات من مشتقات البنزويل فيكون حساب القاعدة حسب الجدول التالي

Parent chromophore:	
	
R = alkyl or ring residue	246 nm
R = H	250
R = OH or OAlkyl	230
Increment for each substituent	
- Alkyl or ring residue	O,m 3
	P 10
-OH , -OCH3 , OAlkyl	O,m 7
	P 25
- Cl	O,m 0
	P 10
-Br	O,m 2
	P 15
-NH ₂	O,m 13
	P 58
-NHCOCH ₃	O,m 20
	P 45
-NHCH ₃	P 73
-N(CH ₃) ₂	O,m 20
	P 85

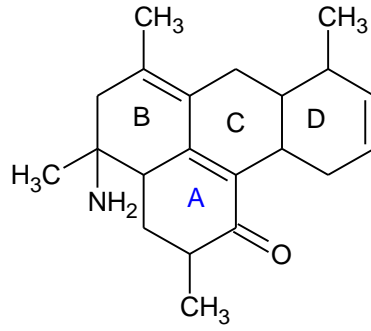
امثلة:

1- احسب الطول الموجي للمركب التالي:



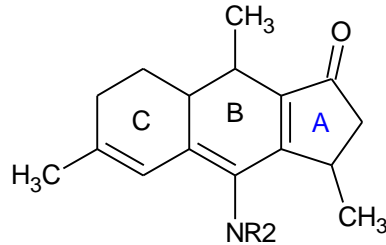
six m. ring ketone	215	كيتون سداسي الحلقة
D. b. conj.	2 × 30	أصرة مزدوجة متعاقبة
Homo d. b.	39	أصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة
لا يوجد	Exocyclic	أصرة عمودية على الحلقة
		التعويضات
α ring residue	10	α بقايا حلقة
β ring residue	12	β بقايا حلقة
γ (تفرعات مثل CH ₃ أو CH ₂ أو CH أو C)	3 × 18	γ أو أعلى بقايا حلقة
OH γ	50	OH أو أعلى
λ max	422 nm	المجموع =

2- احسب الطول الموجي للمركب التالي:



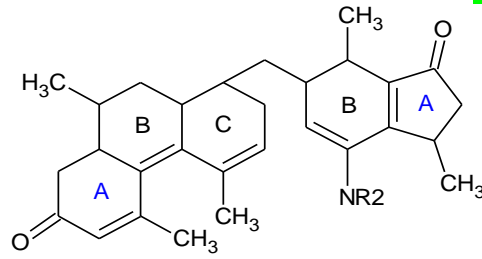
Six m. ring ketone	= 215	كيتون سداسي الحلقة
D. b. conj.	1 × 30	اصرة مزدوجة اضافية
Homo d. b.	0	اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة: لا يوجد
Exocyclic		اصرة عمودية على الحلقة
A → B	5	
B → C	5	
C → B	5	
α ring residue	10	التعويضات
β ring residue	12	α بقايا حلقة
γ and higher ring residue	3 × 18	β بقايا حلقة
λ max	331 nm	γ او اعلى بقايا حلقة
		= المجموع

3- احسب الطول الموجي للمركب التالي:

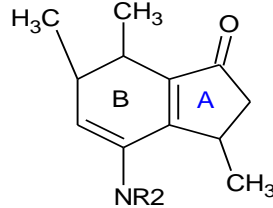


Five m. ring ketone	202	كيتون خماسي الحلقة
D. b. conj.	2 × 30	اصرة مزدوجة اضافية
Homo d. b.	39	اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة
Exocyclic		اصرة عمودية على الحلقة
B → C	5	
α ring residue	10	التعويضات
β ring residue	12	α بقايا حلقة
and higher ring residue	2 × 18	β بقايا حلقة
γ Alkyl	18	γ او اعلى بقايا حلقة
γ NR2	95	γ الكيل
λ max	477 nm	NR2 γ
		= المجموع

4- احسب الطول الموجي للمركب التالي: ملحوظة للدكتور راسم: اذا لدينا مجموعتي كاربونيل: نجعل الطولين الموجبين لكليهما بعد عمليات الحساب



ملاحظة : هنا يحتوي المركب على نوعين من الانظمة
1- النظام الاول:



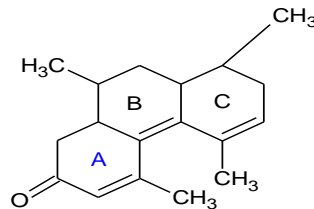
Five m. ring ketone 202
D. b. conj. 1 × 30
Homo d. b. 39
Exocyclic

كيتون خماسي الحلقة
اصرة مزدوجة اضافية
اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة
اصرة عمودية على الحلقة: لا يوجد التعويضات

α ring residue 10
 β ring residue 12
and higher ring residue 1 × 18
 γ NR2 95
 λ max 406 nm

α بقايا حلقة
 β بقايا حلقة
 γ او اعلى بقايا حلقة
NR2 γ
المجموع =

النظام الثاني :



six m. ring ketone 215
d. b. conj. 2 × 30
Homo d. b. 0
Exocyclic
B → A 5
B → C 5

كيتون سداسي الحلقة
اصرة مزدوجة اضافية
اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة لا يوجد اصرة عمودية على الحلقة

β Alkyl 12
 γ and higher ring residue 3 × 18
 γ Alkyl 18

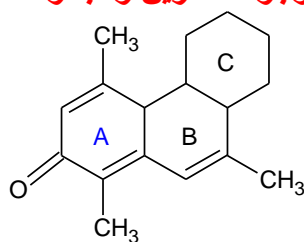
التعويضات
 β الكيل
 γ او اعلى بقايا حلقة
 γ الكيل

λ max 369 nm = المجموع

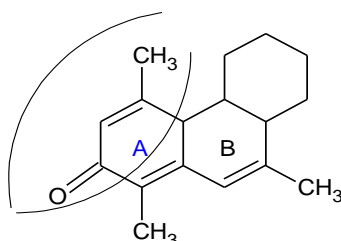
حسب الملحوظة اعلاه للدكتور راسم: نجعل الطولين الموجبين: $775\text{nm} = 369 + 406$

ملحوظة :

في المثال التالي يؤخذ الطول الموجي الاعلى لوجود مسارين ومجموعة كاربونيل واحدة:



ملاحظة : هنا يحتوي المركب على نوعين من الانظمة النظام الاول :

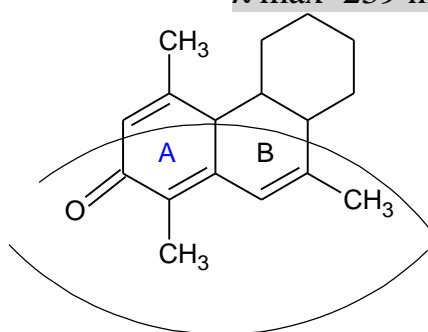


six m. ring ketone 215
D. b. conj . لا يوجد
Homo d. b. لا يوجد
Exocyclic لا يوجد

كيتون سداسي الحلقة
اصرة مزدوجة اضافية
اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة
اصرة عمودية على الحلقة
التعويضات

β Alkyl 2×12
 λ_{max} 239 nm

β الكيل
المجموع =



six m. ring ketone 215
d. b. conj . 30
Homo d. b. لا يوجد
Exocyclic
A \rightarrow B 5

كيتون سداسي
اصرة مزدوجة اضافية
اصرتين مزدوجتين في نفس الحلقة
اصرة عمودية على الحلقة

التعويضات

α Alkyl 10
 β ring residue 12
and higher ring residuey 2×18

α الكيل
 β بقايا حلقة

γ او اعلى بقايا حلقة

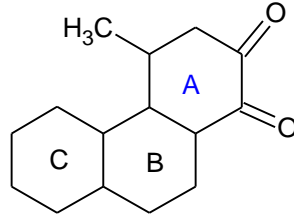
λ_{max} 306 nm اذا الطول الموجي للمركب اعلاه هو 306nm وليس 239nm

المجموع =

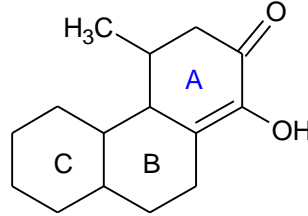
ملاحظة :

في المثال اعلاه يؤخذ الطول الموجي الاعلى

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



ان الشكل الحقيقي لهذا المركب هو



six m. ring ketone 215

D. b. conj. لا يوجد

Homo d. b. لا يوجد

Exocyclic

A → B 5

 α OH 35 β ring residue 2 × 12 λ max 279 nm

كيتون سداسي الحلقة

اصرة مزدوجة اضافية

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة

اصرة عمودية على الحلقة

الاتعويضات

OH α β بقايا حلقة

المجموع =

36 - 3 - نظام الكربونيل الاروماتي Aromatic carbonyl

246 nm

250 nm

230 nm

1- الكيتون الاروماتي

2- الالديهيد الاروماتي

3- الحامض او الاستر الاروماتي

ملحوظة مهمة: هنا لا يوجد:

1- اصرة مزدوجة اضافية في النظام

2- اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة

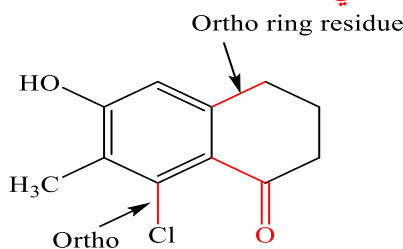
3- اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة

لكن الاضافات الاخرى موجودة لكن حسب الموقع وكما في الجدول ادناه:

Group	Ortho	meta	Para
Alkyl or ring residue	3	3	10
OH or OR	7	7	25
NH ₂	13	13	58
NR ₂	20	20	85
NHAc	20	20	45
Cl	0	0	10
Br	2	2	15

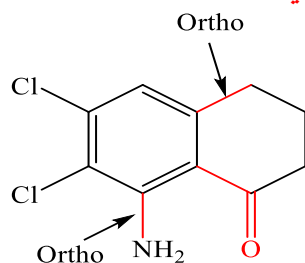
أمثلة :

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



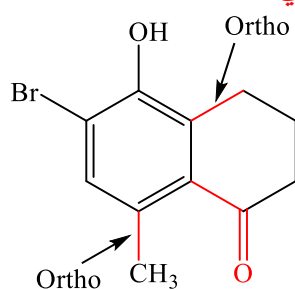
Aromatic ketone	246	كيتون اروماتي
ortho ring residue	3	اورثو بقايا حلقة
ortho Cl	0	اورثو Cl
meta alkyl	3	ميثا الكيل
para OH	25	بارا OH
λ max 277 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



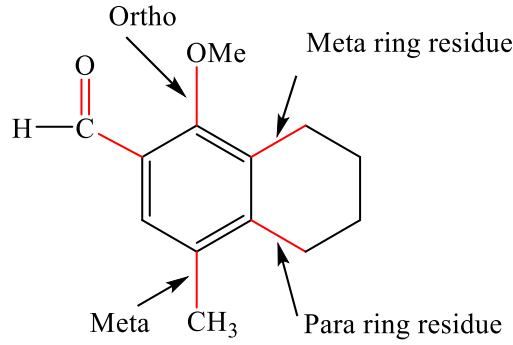
Aromatic ketone	246	كيتون اروماتي
ortho ring residue	3	اورثو بقايا حلقة
ortho NH ₂	13	اورثو NH ₂
meta Cl	0	ميثا Cl
para Cl	10	بارا Cl
λ max 272 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



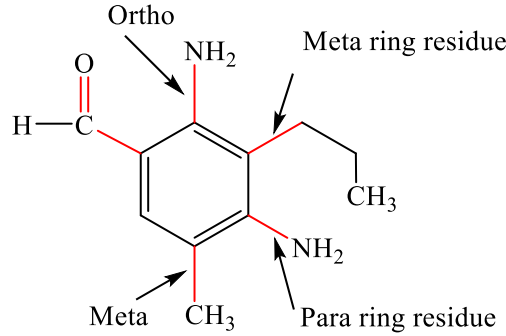
Aromatic ketone	246	كيتون اروماتي
ortho ring residue	3	اورثو بقايا حلقة
ortho alkyl	3	اورثو الكيل
meta OH	7	ميثا OH
para Br	15	بارا Br
λ max 274 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



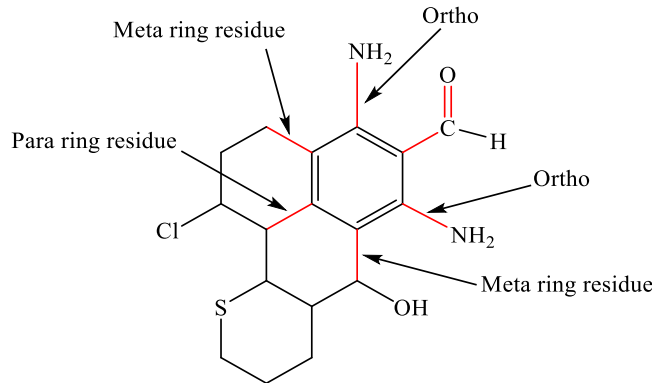
Aromatic aldehyde	250	الديهيد اروماتي
ortho ring residue	3	ميتا بقايا حلقة
para ring residue	10	بارا بقايا حلقة
ortho alkyl	3	ميتا الكيل
ortho OMe	7	اورثو OMe
λ max 273 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:



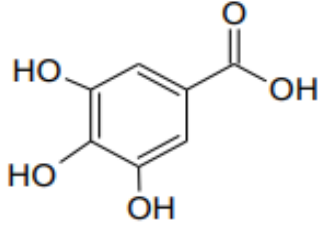
Aromatic aldehyde	250	الديهيد اروماتي
meta alkyl	2 × 3	ميتا الكيل
para NH2	58	بارا NH2
Ortho NH2	13	اورثو NH2
λ max 327 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركب التالي:

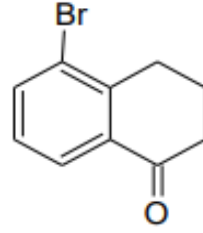


Aromatic aldehyde	250	الديهيد اروماتي
meta ring residue	2 × 3	ميتا بقايا حلقة
para ring residue	10	بارا بقايا حلقة
Ortho NH ₂	2 × 13	اورثو NH ₂
λ max 292 nm		= المجموع

سؤال: ما هو الطول الموجي للمركبين التاليين:



Parent chromophore	230nm
m- OH 2*7 =	14
P- OH	25
<hr/>	
	269 nm
Observed :	270 nm



Parent chromophore	246 nm
o- Ring residue:	3
m- Br :	2
<hr/>	
	251nm
Observed :	253 nm

ملحوظة: في المثال المحتوي على البروم اعلاه: حلقة البنزين المعوضة تحتوي على البروم عن الموقع ميتا بالنسبة للكربونيل الذي يعتبر هو التعويض الأساس والتعويض او ما يدعى بقايا الحلقة عند الموقع أورثو

تطبيقات اسئلة شاملة وحلولها

سؤال الاول :-

عدد الانتقالات الالكترونية في المنطقة الاشعة فوق البنفسجية والمرئية مع الامثلة ثم رتبها تصاعديا حسب الطاقة ؟
الحل :

CH ₄	* σ ← σ	-1
CH ₃ OH	* σ ← n	-2
CH ₃ - CH = CH ₂	* π ← π	-3
CH ₃ - C=O CH ₃	* π ← n	-4

سؤال الرابع :-

عدد الانتقالات الالكترونية في المنطقة الاشعة فوق البنفسجية والمرئية مع الامثلة ثم رتبها تنازليا حسب حسب الطول الموجي ؟

الحل :

cyclohexane C ₆ H ₁₂	* σ ← σ	-1
CH ₃ CH ₂ NH ₂	* σ ← n	-2
CH ₂ =CH - CH = CH ₂	* π ← π	-3
CH ₃ - C=OO CH ₃	* π ← n	-4

$$* \sigma \leftarrow \sigma > * \sigma \leftarrow n > * \pi \leftarrow \pi > * \pi \leftarrow n$$

سؤال الخامس :-

قارن بين ازواج المركبات الاتية باستخدام ال U.V

Chloro methane and nitro benzene

الحل :

يعطي مركب nitro benzene الانتقالات الالكترونية الاتية

* σ ← σ	-1
* σ ← n	-2
* π ← π	-3
* π ← n	-4

بينما يعطي مركب Chloro methane الانتقالات الالكترونية الاتية

* σ ← σ	-1
* σ ← n	-2

Acetone and ethanol

الحل :

يعطي مركب Ethanol الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \sigma \leftarrow n \quad -2$$

بينما يعطي مركب Acetone الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \sigma \leftarrow n \quad -2$$

$$* \pi \leftarrow \pi \quad -3$$

$$* \pi \leftarrow n \quad -4$$

1-propene

and

propane

الحل :

يعطي مركب Propane الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

بينما يعطي مركب 1-propene الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \pi \leftarrow \pi \quad -2$$

Cyclobutadiene

and

Cyclobutadiol

الحل :

يعطي مركب Cyclobutadiol الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \sigma \leftarrow n \quad -2$$

بينما يعطي مركب Cyclobutadiene الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \pi \leftarrow \pi \quad -2$$

Phenol

and

benzene

الحل :

يعطي مركب Benzene الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \pi \leftarrow \pi \quad -2$$

بينما يعطي مركب Phenol الانتقالات الالكترونية الاتية

$$* \sigma \leftarrow \sigma \quad -1$$

$$* \sigma \leftarrow n - 2$$

$$* \pi \leftarrow \pi - 3$$

$$* \pi \leftarrow n - 4$$

سؤال السادس :-

ايهما يمتلك طول موجي اعلى اشعة المايكرويف ذو التردد $2 * 10^{12}$ Hz ام الاشعة تحت الحمراء ذو التردد $2 * 10^{15}$ Hz ولماذا ؟ احسب طاقة الاشعة تحت الحمراء ؟

الحل:

بما ان اشعة المايكرويف هي الاقصر تردد والمعروف ان العلاقة عكسية بين الطول الموجي والتردد

$$v \propto 1/\lambda$$

عليه تكون الاشعة المايكرويف هي الاعلى طول موجي

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا :

$$v = c/\lambda$$

$$\lambda_{MW} = 3 * 10^{10} / 2 * 10^{12}$$

$$\lambda_{MW} = 1.5 * 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\lambda_{IR} = 3 * 10^{10} / 2 * 10^{15}$$

$$\lambda_{IR} = 1.5 * 10^{-5} \text{ cm}$$

وعليه يكون الطول الموجي للاشعة المايكرويف هو الاعلى
لحساب التردد للاشعة تحت الحمراء

$$E_{IR} = h v$$

$$E_{IR} = 6.6 * 10^{-34} * 2 * 10^{12}$$

$$E_{IR} = 13.2 * 10^{-22} \text{ Jul.}$$

السؤال السابع

ايهما يمتلك طاقة اعلى اشعة السينية ذو التردد $2 * 10^{12}$ Hz ام الاشعة فوق البنفسجية ذو التردد $2 * 10^{10}$ Hz ولماذا ؟ احسب الطول الموجي للاشعة السينية ؟

الحل:

بما ان الاشعة السينية هي الاعلى تردد والمعروف ان العلاقة طردية بين التردد والطاقة

$$E \propto v$$

عليه تكون الاشعة السينية هي الاعلى طاقة

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا :

$$E = h \cdot \nu$$

$$E_1 = 6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 2 \cdot 10^{12}$$

$$E_1 = 13.2 \cdot 10^{-22} \text{ Jul.}$$

$$E_2 = 6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 2 \cdot 10^{10}$$

$$E_2 = 13.2 \cdot 10^{-24} \text{ Jul.}$$

وعليه تكون طاقة الاشعة السينية هي الاعلى
لحساب الطول الموجي

$$\lambda = c / \nu$$

$$\lambda = 3 \cdot 10^{10} / 2 \cdot 10^{12}$$

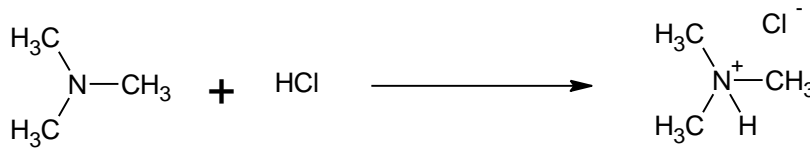
$$\lambda = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

السؤال الثامن

الامين الثالثي في المحيط الحامضي لا يعطي انتقال $n \rightarrow \sigma^*$ وضح السبب ؟

الحل :

لايعطي الامين الثالثي انتقال $n \rightarrow \sigma^*$ لان الامين الثالثي هو قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الامين الثالثي لايمتلك زوج الالكتروني غير المشارك على النايتروجين non bonding electrons لذلك يختفي انتقال $n \rightarrow \sigma^*$

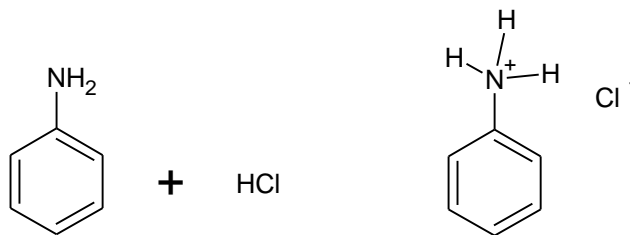


السؤال التاسع :-

في المحيط الحامضي الامينات تعطي طول موجي اقصر (ازاحة زرقاء) من المحيط المتعادل؟ وضح السبب؟

الحل :

تعطي الامينات طول موجي اقصر في المحيط الحامضي لان الامينات هي قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الامينات ذو شحنة موجبة التي تسبب فقدان الامينات التعاقب مسببا نقصان في عملية الرنين وعليه تزداد طاقة الانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجية لذلك تظهر ازاحة زرقاء



السؤال العاشر :-

عند اضافة حامض الهيدروكلوليك HCl الى الانيلين aniline يتغير طيف الاشعة فوق البنفسجية ؟ وضح السبب ؟

الحل :

يعطي الانيلين طول موجي اقصر في المحيط الحامضي لذلك يحدث تغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية له لان الانيلين هي قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الانيلين ذو شحنة موجبة التي تسبب فقدان الانيلين التعاقب مسببا نقصان في عملية الرنين وعليه تزداد طاقة الانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي لذلك تظهر ازاحة زرقاء

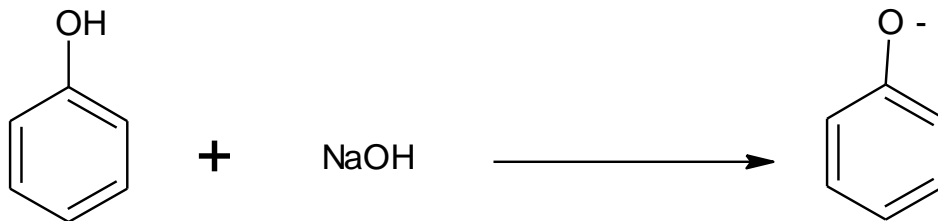


السؤال الحادي عشر :-

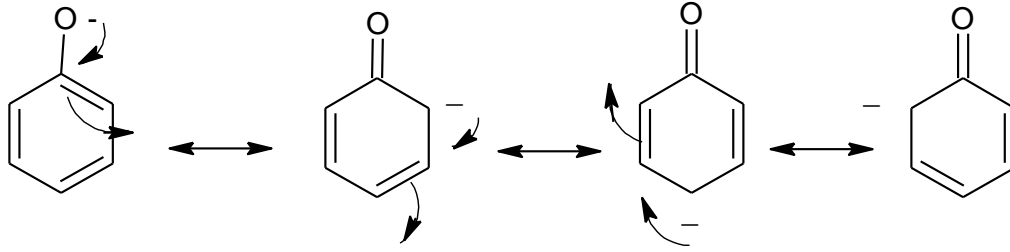
في المحيط القاعدي تعطي الفينولات (الفينول ومشتقاته) طول موجي اطول اعلى (ازاحة حمراء Red shift) مما لو كان في محيط متعادل ؟ وضح السبب ؟

الحل :

يعطي الفينول طول موجي اعلى في المحيط القاعدي لذلك يحدث تغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية له ولان الفينول هو ذو خواص حامضية يتفاعل مع القاعدة مكون اين الفينوكسيد السالب وبالتالي يصبح الفينول ذو شحنة سالبة التي تكون اكثر تاثيرا من الزوج الالكتروني الموجود سابقا في مجموعة OH واكثر حرية بالحركة مسببة زيادة التعاقب مع الحلقة الاروماتية مسببا زيادة في عملية الرنين وعليه تقل طاقة الانتقال الالكتروني ويزداد الطول الموجي لذلك تظهر ازاحة حمراء



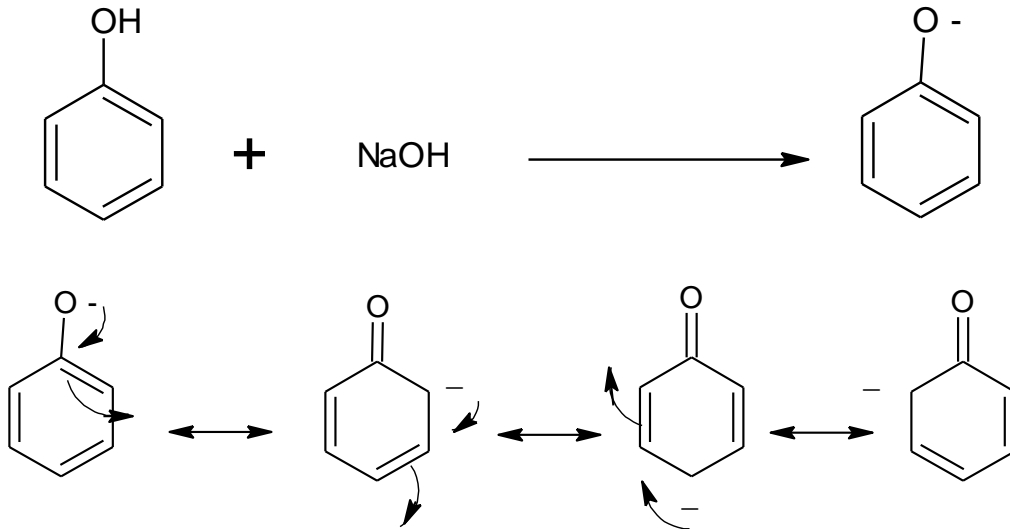
الحالات الرنينية

**السؤال الثاني عشر :-**

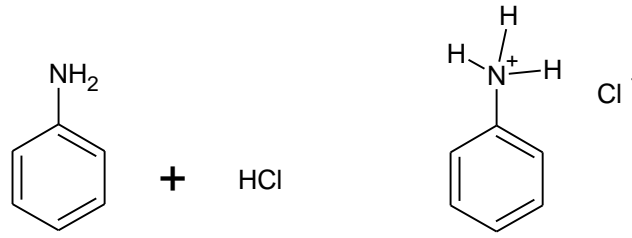
كيف يمكنك التمييز بين الفينول والانيلين باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية؟

الحل :-

للمتمييز بين الفينول و الانيلين باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يتم عن طريق اخذ طيف لكل من الفينول والانيلين في المحيط المتعادل كلا على حدة , ثم نضيف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الفينول وليس الانيلين لان مركب الفينول ذو خواص حامضية له القابلية على التفاعل مع القاعدة القوية مكون اين الفينوكسيد السالب الذي تعمل فيه الشحنة السالبة على زيادة خاصية التعاقب ومن ثم زيادة الرنين الذي يسبب نقصان طاقة الانتقال الالكتروني وزيادة الطول الموجي لذلك يتغير الطيف



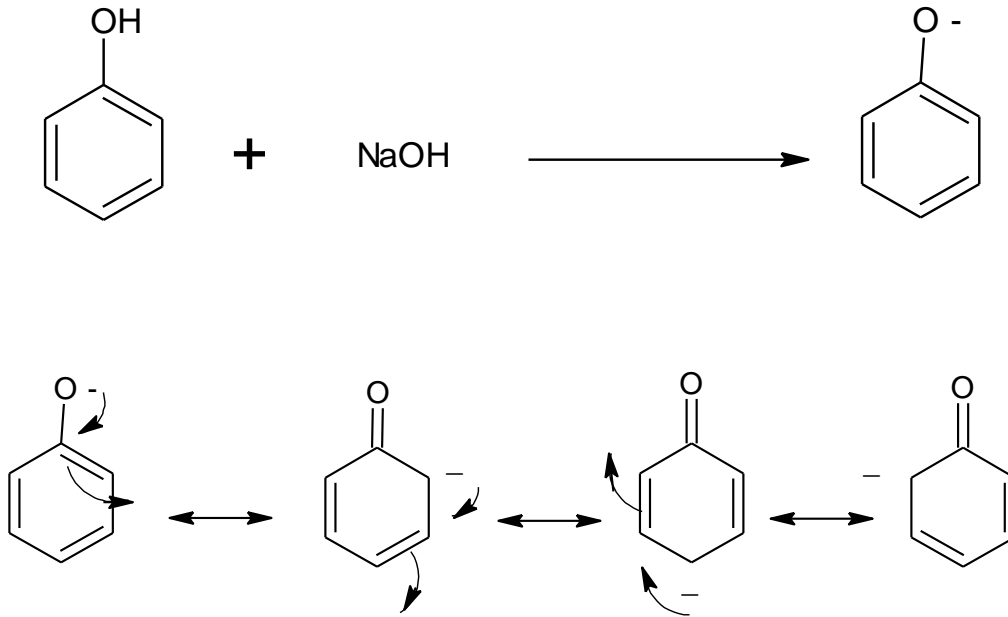
بينما لايتفاعل الانيلين مع القاعدة القوية لانه ذو خواص قاعدية او نضيف حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك (HCl) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الانيلين وليس الفينول لان مركب الانيلين ذو خواص قاعدية له القابلية على التفاعل مع الحامض القوي مكون اين ملح الانيلينيوم الموجب الذي تعمل فيه الشحنة الموجبة على فقدان خاصية التعاقب ومن ثم نقصان الرنين الذي يسبب زيادة طاقة الانتقال الالكتروني ونقصان الطول الموجي لذلك يتغير الطيف

**السؤال الثالث عشر :-**

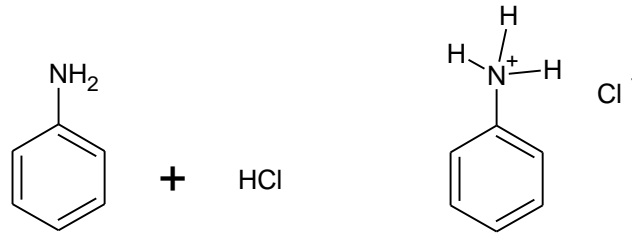
لديك نموذج مجهول من مشتقات البنزين benzene derivatives قد يكون فينول phenol او انيلين aniline كيف يمكنك التمييز بينهما ؟

الحل :-

للتمييز بين الفينول و الانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يتم عن طريق اخذ طيف لكل من الفينول والانيلين في المحيط المتعادل كلا على حدة , ثم نضيف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الفينول وليس الانيلين لان مركب الفينول ذو خواص حامضية له القابلية على التفاعل مع القاعدة القوية مكون اين الفينوكسيد السالب الذي تعمل فيه الشحنة السالبة على زيادة خاصية التعاقب ومن ثم زيادة الرنين الذي يسبب نقصان طاقة الانتقال الالكتروني وزيادة الطول الموجي لذلك يتغير الطيف

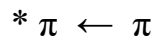
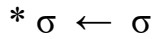


بينما لايتفاعل الانيلين مع القاعدة القوية لانه ذو خواص قاعدية او نضيف حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك (HCl) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الانيلين وليس الفينول لان مركب الانيلين ذو خواص قاعدية له القابلية على التفاعل مع الحامض القوي مكون اين ملح الانيلينيوم الموجب الذي تعمل فيه الشحنة الموجبة على فقدان خاصية التعاقب ومن ثم نقصان الرنين الذي يسبب زيادة طاقة الانتقال الالكتروني ونقصان الطول الموجي لذلك يتغير الطيف

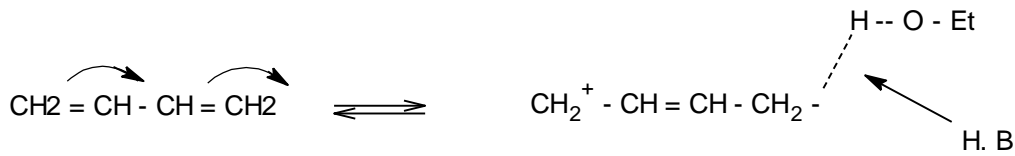
**السؤال الرابع عشر :-**

مركب 1,3- البيوتاديين 1,3-butadiene يظهر طول موجي اعلى (ازاحة حمراء) عند زيادة قطبية المذيب
الحل :-

المعروف ان مركب 1,3 - بيوتاديين يعطي نوعين من الانتقالات الالكترونية هما :



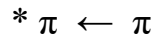
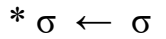
وبما ان الانتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ فقط هو الذي يتاثر بقطبية المذيب لذلك فان الطول الموجي سوف يزداد مع زيادة قطبية المذيب والسبب ان زيادة قطبية المذيب تسبب تكوين تاصر هيدروجيني بين المذيب والحالة المثيجة وكلما زادت قطبية المذيب زادت قوة الاصرة الهيدروجينية منما يقلل من طاقة الحالة المثيجة ويقلل من طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي

**السؤال الخامس عشر :-**

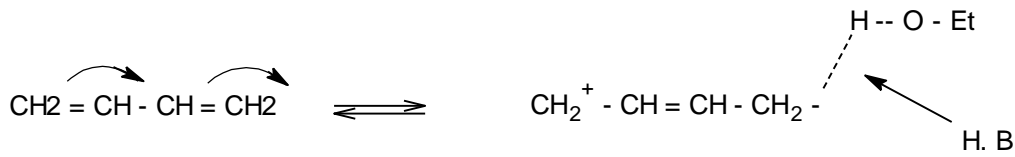
مركب - البيوتاديين 1,3-butadiene في مذيب الهكسان hexane يعطي طول موجي 210 nm هل سيزداد الطول موجي ام يقل عند تغير المذيب الى الايثانول ethanol ؟

الحل :-

سوف يزداد الطول الموجي ويعزى السبب الى ان تغير المذيب من الهكسان (المذيب غير القطبي) الى الايثانول (المذيب القطبي) والمعروف ان مركب 1,3 - البيوتاديين يعطي نوعين من الانتقالات الالكترونية هما:



وبما ان الانتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ فقط هو الذي يتاثر بقطبية المذيب لذلك فان الطول الموجي سوف يزداد مع زيادة قطبية المذيب والسبب ان زيادة قطبية المذيب تسبب تكوين تاصر هيدروجيني بين المذيب والحالة المثيجة وكلما زادت قطبية المذيب زادت قوة الاصرة الهيدروجينية منما يقلل من طاقة الحالة المثيجة ويقلل من طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي



السؤال السادس عشر :-

في محلول الايثانول 250 ml اذبيت قرص من السكرين وتم القياس بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 310 nm وكان الامتصاص 0.45 وطول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 12500 احسب:

- 1- تركيز السكرين في المحلول؟
- 2- الوزن الجزيئي للسكرين اذا علمت ان $\epsilon_{1cm}^{1\%}$ تساوي 874؟
- 3- وزن المادة الفعالة الموجودة في ذلك القرص؟

الحل :-

-1

$$A = abc$$

$$0.45 = 12500 \times c \times 1$$

$$c = 0.000036 \text{ mol / L}$$

-2

$$Mwt = 10 \epsilon / \epsilon_{1cm}^{1\%}$$

$$Mwt = 10 \times 12500 / 874$$

$$Mwt = 143.05 \text{ gm / mol}$$

-3

$$M = Wt \times 1000 / Mwt \times V$$

$$0.000036 = Wt \times 1000 / 143.05 \times 250$$

$$Wt = 143.05 \times 250 \times 0.000036 / 1000$$

$$Wt = 0.00128 \text{ gm}$$

السؤال السابع عشر :-

في محلول الايثانول 250 ml اذيب قرص من الاسبرين وزنه 0.26 gm ثم اخذ 1 ml من المحلول وخفف الى 500 ml وتم قياسه بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 284 nm وكان طول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 670 والوزن الجزيئي 180

احسب :

1- الامتصاص في المحلول؟

الحل :-

-1

$$A = abc$$

$$A = 670 \times b \times c$$

ولحساب التركيز المستخدم للقياس بالمطياف نستخدم قانون المولارية

$$M = Wt \times 1000 / V$$

$$M = 0.26 \times 1000 / 250$$

$$M = 0.0057 \text{ M}$$

ولان المحلول تم تخفيفه فان التركيز هو

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$0.0057 \times 1 = C_2 \times 500$$

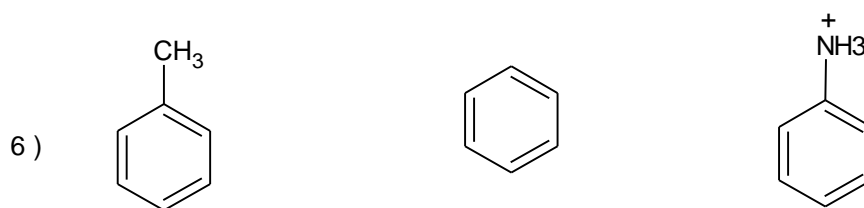
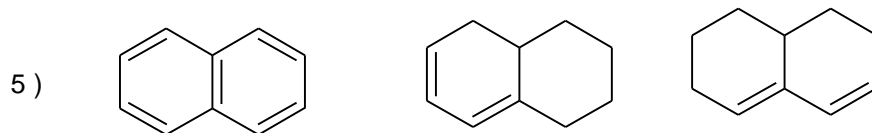
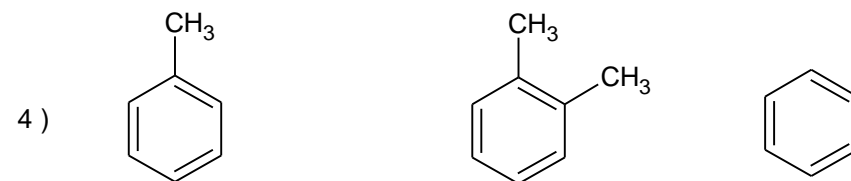
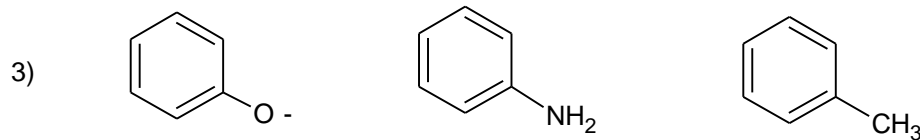
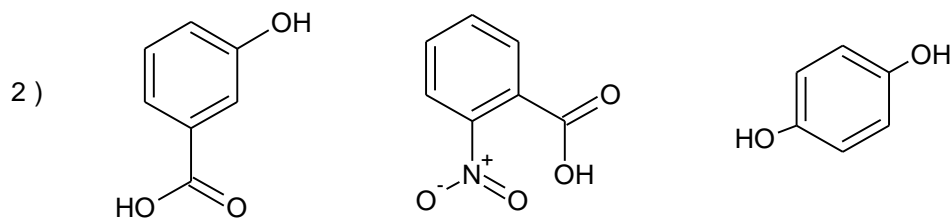
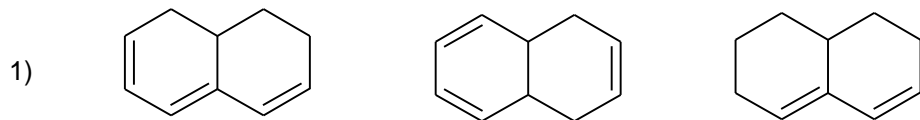
$$C_2 = 0.000011 \text{ M}$$

$$A = 670 \times 0.000011 \times 1$$

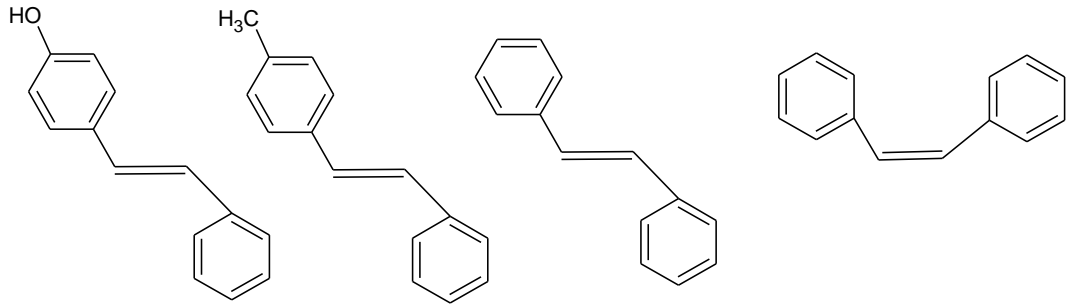
$$A = 0.00774$$

السؤال الثامن عشر :-

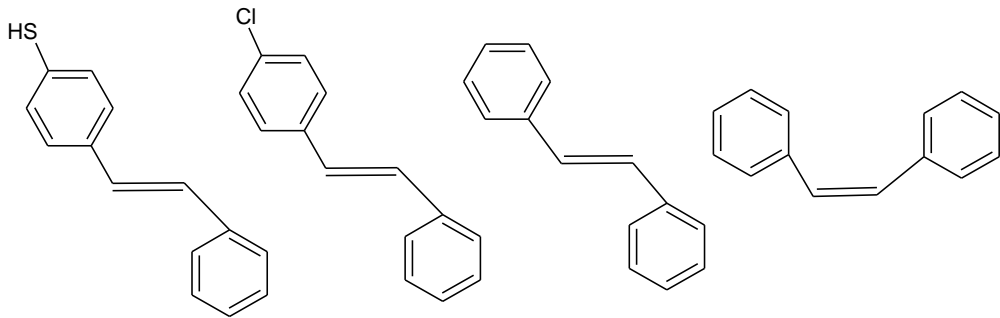
رتب المركبات الآتية حسب الطول الموجي تصاعديا ثم بين السبب ؟



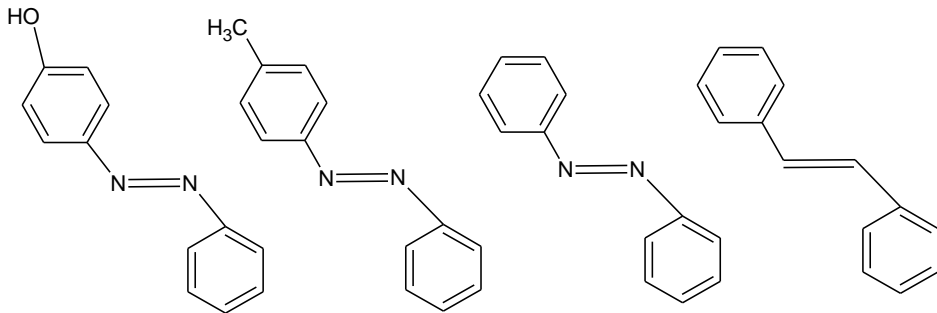
7)



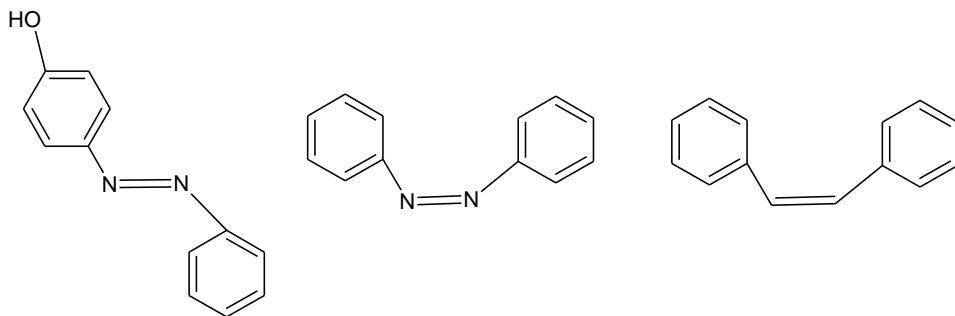
8)

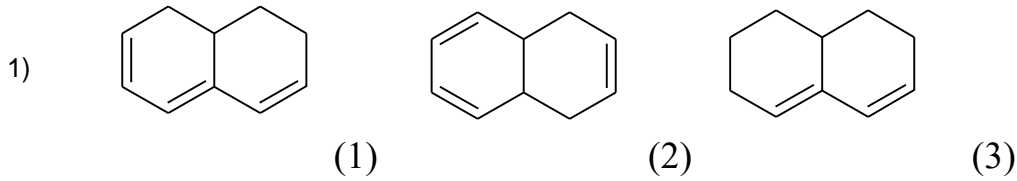


9)

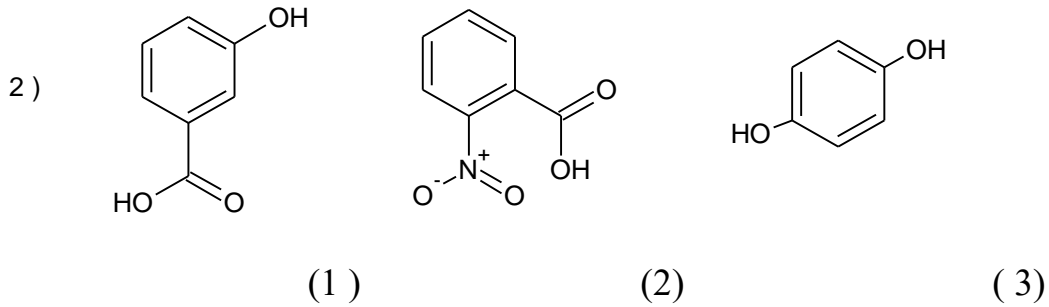


10)

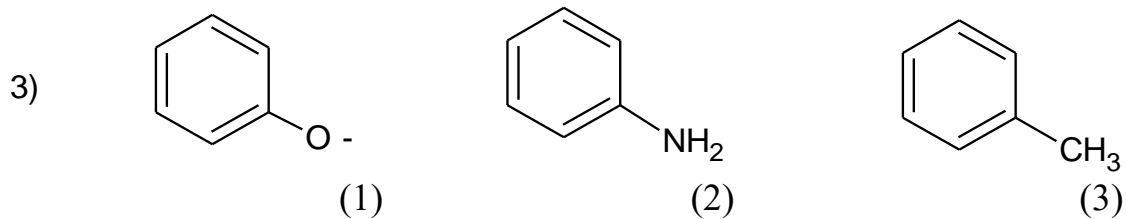




يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك ثلاث اواصر مزدوجة متعاقبة بينما يمتلك المركب الثاني اصرتين فقط وعليه كلما زاد عدد الاواصر المتعاقبة زاد طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الثالث لان الاواصر المزدوجة موجودة في نفس الحلقة بينما المركب الثالث تكون الاواصر في حلقتين مختلفة والاواصر التي تكون في نفس الحلقة يكون الرنين اسهل منما في حلقتين مختلفة منما يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي.

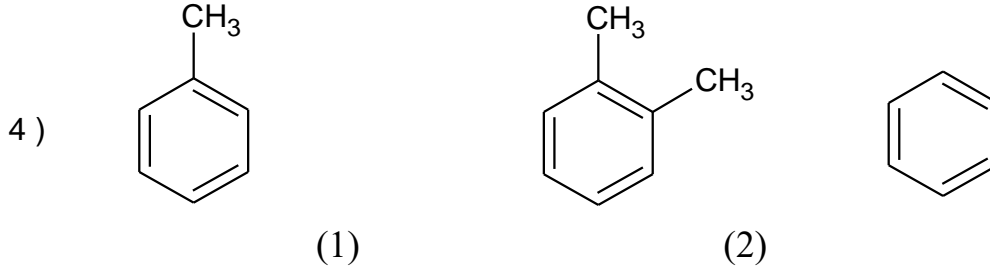


يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعتين ادهما دافعة والاخرى ساحبة بينما يمتلك المركب الثاني مجموعتين كلاهما ساحبة فقط وعليه يكون المركب الاول ذو رنين عالي بسبب كون احد المجاميع تدفع الالكترونات والاخرى تسحب الالكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه يحتوي على مجموعتين كلاهما ساحبة والموجودة في نفس الحلقة والمعروف ان المجاميع الساحبة تمتلك اواصر مزدوجة كروموفور كما في الشكل رقم (2) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعتين كلاهما دافعة تمتلك ازواج الكترونية فقط اوكسوكروم وزيادة التعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث .

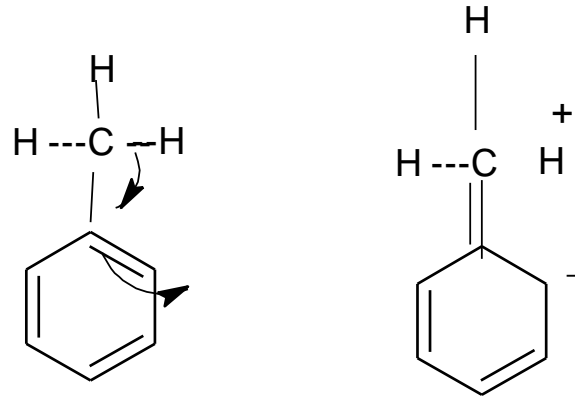


يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعة ذو شحنة سالبة بينما يمتلك المركب الثاني مجموعة تمتلك زوج الكتروني اوكسوكروم وعليه يكون المركب الاول ذو رنين عالي بسبب كون الشحنة السالبة اكثر تأثيرا من الزوج الالكتروني بسبب زيادة في حرية الحركة لالكترونات الشحنة السالبة وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

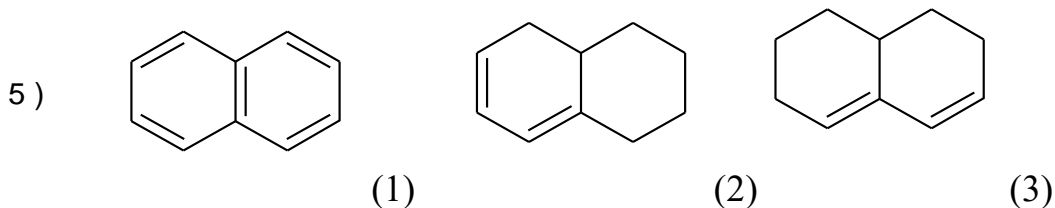
المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك او كسوكروم كما في الشكل رقم (2) مما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعة الكيل لا تمتلك ازواج الكترونية وزيادة التعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث



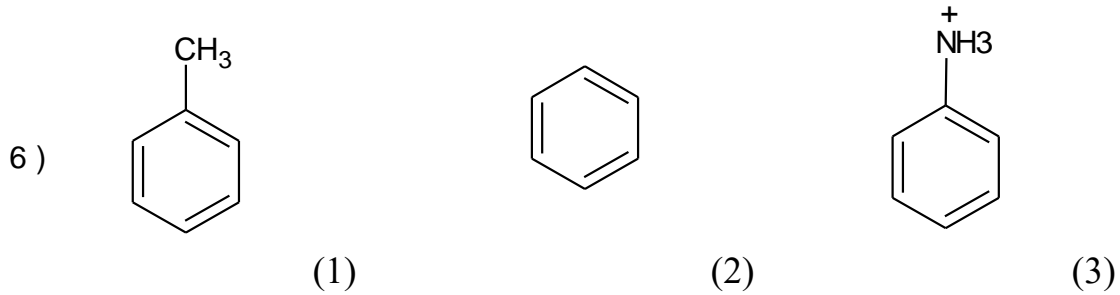
يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعتي الكيل بالموقع اورثو مما يجعل المجموعتين معاوقة فراغية كبيرة وهذا يدفع المجموعتين خارج مستوي الحلقة الاروماتية لذلك يقلل من تاثير ظاهرة فوق التعاقب (بين الاصرة سكما والاصرة باي للحلقة الاروماتية) التي تظهرها مجاميع الالكيل لذلك يظهر المركب الاول ذو المجموعة الواحدة تاثير في ظاهرة فوق التعاقب اكبر على الحلقة وعليه يكون المركب الاول ذو رنين عالي بسبب هذه الظاهرة بسبب زيادة في حرية الحركة للكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب الاشكال الرنينية لظاهرة فوق التعاقب



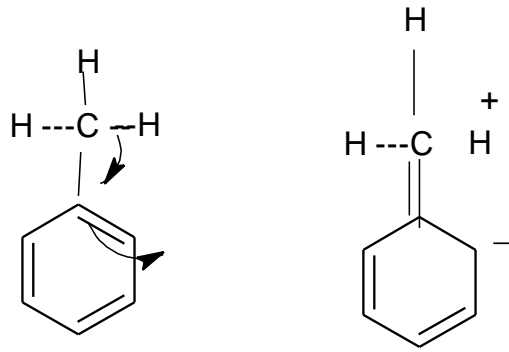
المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان المركب الثاني يمتلك مجموعتي الكيل بالموقع اورثو مما يجعل المجموعتين معاوقة فراغية وهذا يدفع المجموعتين خارج مستوي الحلقة الاروماتية لذلك يقلل من تاثير ظاهرة فوق التعاقب (بين الاصرة سكما والاصرة باي للحلقة الاروماتية) التي تظهرها مجاميع الالكيل في هذه الظاهرة اي يقلل من تاثيرها لكنها لازالت موجودة بينما المركب الثالث لا يمتلك هذا التأثير لانه لا يمتلك اي مجموعة وعليه يكون المركب الثاني ذو رنين عالي بسبب هذه الظاهرة رغم ضعفها وهذا بسبب زيادة في حرية الحركة للكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب



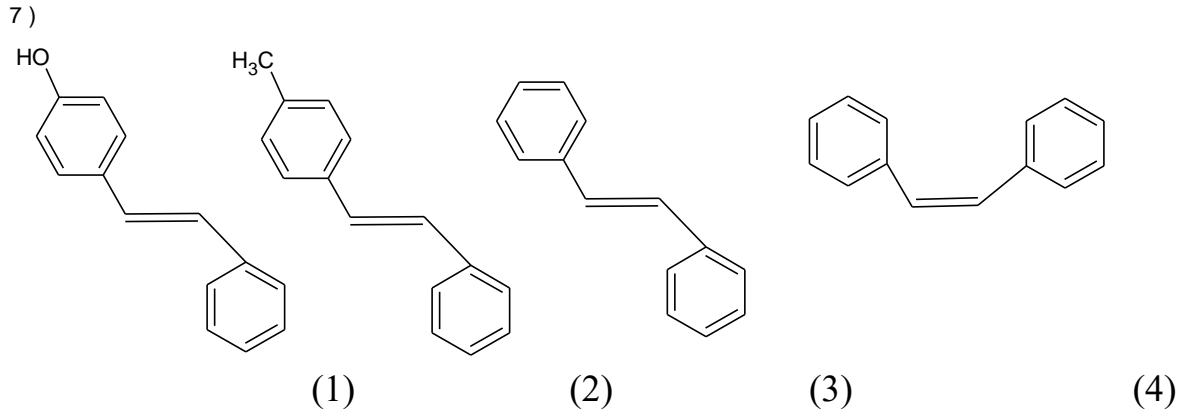
يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك اواصر مزدوجة متعاقبة اكثر بينما يمتلك المركب الثاني اصرتين فقط وعليه كلما زاد عدد الاواصر المتعاقبة زاد طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الثالث لان الاواصر المزدوجة موجودة في نفس الحلقة بينما المركب الثالث تكون الاواصر في حلقتين مختلفتين والواصر التي تكون في نفس الحلقة يكون الرنين اسهل منما في حلقتين مختلفة منما يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي.



يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التأثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب (Hyper conjugation) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثاني الذي لا يمتلك اي مجموعة

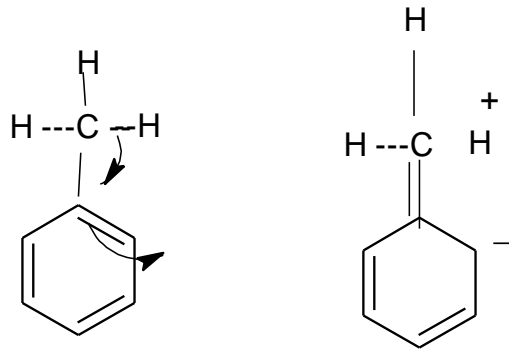


المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان تعويض مجموعة تحمل شحنة موجبة على الحلقة في المركب الثالث يسبب نقصان بالطول الموجي لان وجود الشحنة الموجبة سوف يجعل الجزيئة تفقد التعاقب وهذا يسبب زيادة في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي.

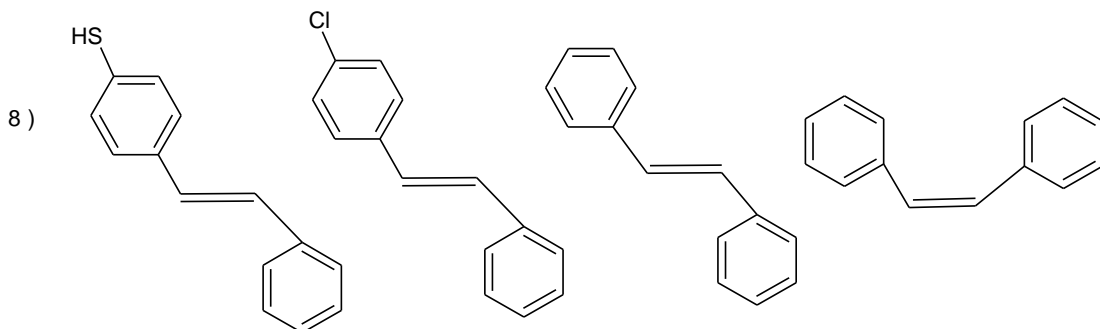


المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك او كسوكروم كما في الشكل رقم (1) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني يمتلك مجموعة الكيل لا تمتلك ازواج الكترونية وزيادة التعاقب في المركب الاول يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التأثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب (Hyper conjugation) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثالث الذي لا يمتلك اي مجموعة



يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع ويعزى السبب الى ان المركب الثالث هو من نوع ترانس بينما المركب الرابع من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقاة فراغية واكل استواء واكل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي



(1)

(2)

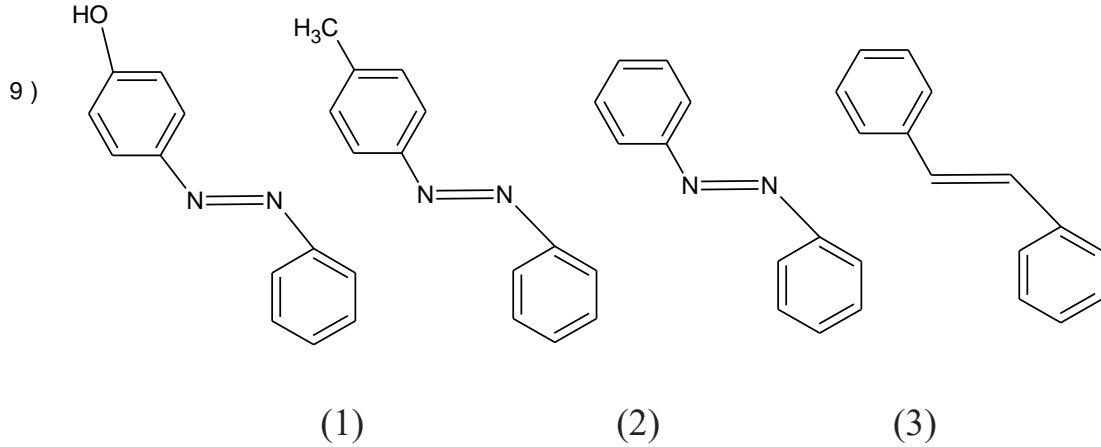
(3)

(4)

المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني مع العلم كلاهما يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم لكن مجموعة الثايول SH تكون ذو سالبية كهربائية اقل من الكلور لذلك تكون الالكترونات الغيرمشاركة على مجموعة الكبريت تكون اكثر حرية واكثر رنينين وهذا النوع من الرنينين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثاني الذي يمتلك مجموعة الكلور ذو السالبية العالية

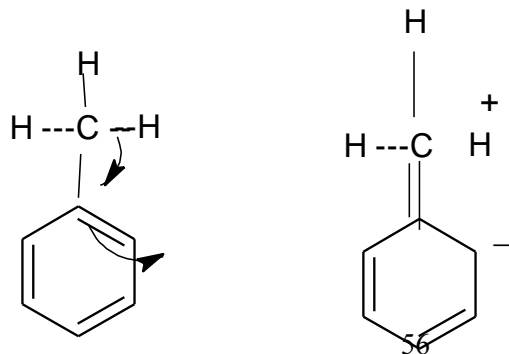
المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الكلور كما في المركب رقم (2) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث لا يمتلك اي مجموعة اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث

يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع ويعزى السبب الى ان المركب الثالث هو من نوع ترانس بينما المركب الرابع من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقه فراغية واكل استواء واكل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني مسبا نقصان بالطول الموجي

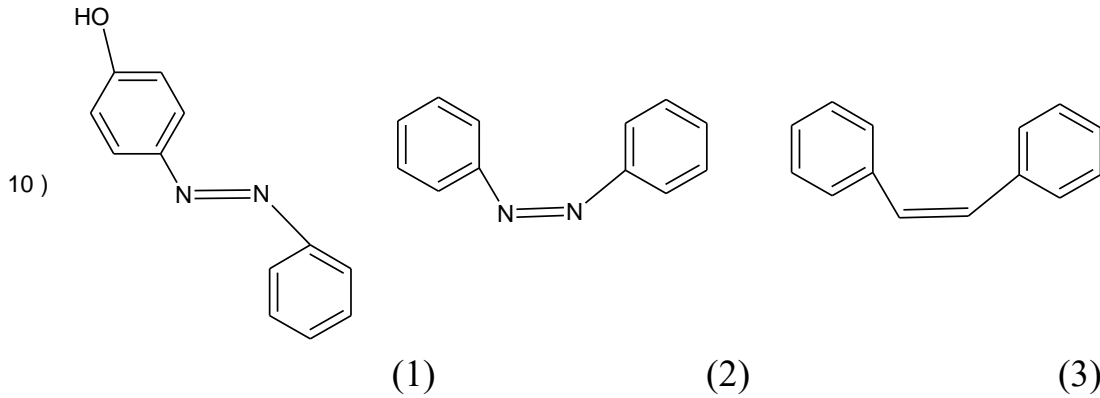


المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الاوكسجين كما في المركب رقم (1) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعة الكيل اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الاول يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الاول على حساب المركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التأثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب (Hyper conjugation) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنينين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثالث الذي لا يمتلك اي مجموعة



يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع على الرغم من ان كلاهما من نوع ترانس مع ذلك يبقى مركب trans iso benzene الاعلى طول موجي والسبب هو عند المقارنة مع مركب trans Stilbine سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الالكتروني غير المشارك في مركب trans iso benzene على ذرتي النايتروجين ولانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرتي النايتروجين كما في الشكل رقم (3) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني لايمتلك ذرة نايتروجين انما ذرة كاربون اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثالث يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثالث على حساب المركب الرابع.



المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الاوكسجين كما في المركب رقم (1) وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الاول بالاضافة الى انه من نوع ترانس بينما المركب الثاني من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيز اقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقه فراغية وقل استواء وقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي للمركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث على الرغم من ان كلاهما من نوع سيز مع ذلك يبقى مركب cis iso benzene الاعلى طول موجي والسبب هو عند المقارنة مع مركب cis Stilbine سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الالكتروني غير المشارك في مركب cis iso benzene على ذرتي النايتروجين ولانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرتي النايتروجين كما في الشكل رقم (2) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني لايمتلك ذرة نايتروجين انما ذرة كاربون اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث

