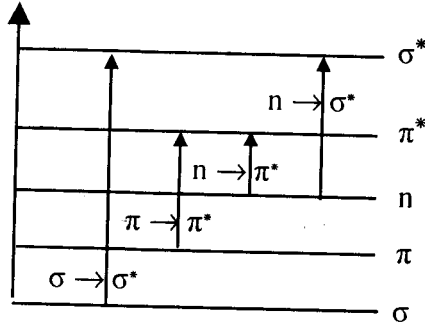


## تطبيقات الأطياف الإلكترونية Applications of Electronic Spectroscopy

### 1:2 امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية Absorption of UV Radiation by Organic Molecules

عندما يمتص الجزيء فوتونا من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه سوف يعاني انتقالا إلى حالة إلكترونية مثارة ويرتفع أحد إلكتروناته إلى مدار ذي طاقة أعلى، وتصنف الانتقالات الإلكترونية في الجزيئات تبعا لأنواع إلكترونات التكافؤ في هذه الجزيئات. وتعرف الإلكترونات ذات الرابطة الأحادية بإلكترونات سجما  $\sigma$ ، أما الإلكترونات ذات الرابطة الثنائية أو الثلاثية تعرف بإلكترونات باى  $\pi$ . بالإضافة إلى إلكترونات  $\sigma$ ، وإلكترونات  $\pi$ ، فإن بعض الذرات المرتبطة في الجزيئات مثل الأكسجين والنتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوي على بعض الإلكترونات في مدار التكافؤ، ولا تدخل في تكوين الروابط، وتسمى الإلكترونات غير المرتبطة أو **Non Bonding Electrons**. وعندما تكون الجزيئات في الحالة الأرضية فإن الإلكترونات تشغل مدار الرابطة. ومدارات  $\sigma$  المشغولة بإلكترونات  $\sigma$  توجد عند أوطأ طاقة، أما مدارات  $\pi$  فتقع عند مستويات طاقة أعلى وتشغلها إلكترونات  $\pi$ . تقع المدارات المحتوية على إلكترونات  $n$  غير المرتبطة عند مستويات طاقة أعلى من طاقة مستويات مدارات  $\pi$ . أما المدارات غير المشغولة والتي يطلق عليها مدارات ضد الترابط  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  فتقع عند مستويات طاقة أعلى من ذلك ويبين الشكل (28) المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.



شكل (28) : المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.

### الكروموفور Chromophore


أي مجموعة وظيفية قادرة على امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من 200 نانومتر إلى 800 نانومتر (المنطقة فوق البنفسجية والمرئية) يطلق عليها كروموفور. ينشأ طيف الأشعة فوق البنفسجية نتيجة انتقال الإلكترونات من مستوى الطاقة الأرضي إلى المستوى المثار عندما يمتص الجزيء الأشعة فوق البنفسجية. وتلعب النواة التي ترتبط بها الإلكترونات دوراً مهماً في تحديد الطول الموجي للأشعة التي يمتصها الجزيء. والنوى تحدد القوة التي ترتبط بها الإلكترونات وهكذا تؤثر على فرق الطاقة بين المستويين الأرضي والمثار. إذا فالطاقة المميزة للانتقال وكذلك الطول الموجي للشعاع الممتص، هي خواص مجموعة من الذرات أكثر منها للإلكترونات نفسها.

مجموعة الذرات التي ينتج عنها هذا الامتصاص يطلق عليها كروموفور. أي أن

الكروموفور هو:

" مجموعة ذرية معزولة Isolated قادرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية {200-800 nm} نانومتر وأي تغير في تركيب هذه المجموعة يصحبه تغير في طاقة وشدة الامتصاص. ويبين الجدول (6) بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية في بعض المركبات البسيطة.

جدول (6): بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية في بعض المركبات البسيطة.



المجموعة	المركب	الطول الموجي نانومتر
>C=C<	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	180
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	255
>C=O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	277
-N=N-	CH <sub>3</sub> -N=N-CH <sub>3</sub>	347
>C=S	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=S	400
-N=O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=O	665

### الأكسوكروم Auxochrome

يتغير مكان وشدة شريط امتصاص الكروموفور إذا ارتبطت به مجموعة إحلال، ومجموعة الإحلال لا تمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أطول من 200 نانومتر، لكنها إذا اتصلت بكروموفور ما تسبب إزاحة شريط امتصاصه ناحية الطول الموجي الأعلى وكذلك تزيد من شدة امتصاصه.

يطلق على هذه المجموعة الأكسوكروم، الأمثلة على ذلك تشمل مجموعات الميثيل Methyl والهيدروكسيل Hydroxyl والكوكسى Alkoxy، والهالوجين Halogenes، والأمين Amines. ونذكر على سبيل المثال البترين الذي يظهر له شريط امتصاص عند 255 نانومتر، ولكن إذا اتصل به أكسوكروم مثل مجموعة الهيدروكسيل OH فإن شدة امتصاص هذا الشريط تزداد وكذلك تزداد  $\lambda_{max}$  ناحية الطول الموجي الأعلى. ويظهر ذلك جليا في طيف امتصاص الفينول الذي يظهر له شريط امتصاص قيمته العظمى عند 270 نانومتر ومعامل امتصاصه  $\epsilon_{max} = 1450$ ، علما بأن معامل امتصاص شريط البترين يساوى  $\epsilon_{max} = 204$  أي أن معامل امتصاص الفينول يزيد سبع مرات عن معامل امتصاص شريط البترين. وبين الجدول (7) تأثير أكسوكروم (مجموعة -NH<sub>2</sub>) على الامتصاص المميز للكروموفور.

جدول (7) : تأثير أكسوكروم -NH<sub>2</sub> على الامتصاص المميز للكروموفور < C=C >.

$\epsilon_{\max} / \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\max} \text{ nm}$	المركب
10 <sup>3</sup>	180	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
10 <sup>4</sup>	220	CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub>
23	255	
143	280	 -NH <sub>2</sub>

توجد أنواع أخرى من مجموعات الإحلال يمكن أن تسبب أحد التغيرات الأربعة التالية:

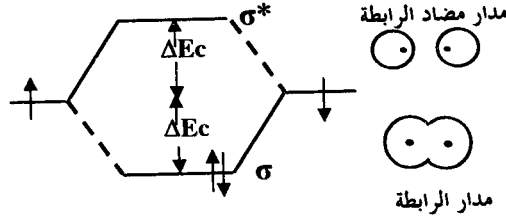
Bathochromic shift Red shift	1- الإزاحة ناحية الطول الموجي الأعلى أو الإزاحة الحمراء
Hypsochromic shift Blueshift	2- الإزاحة إلى الطول الموجي الأقصر أو الإزاحة الزرقاء.
Hyperchromic effect	3- زيادة شدة الامتصاص
Hypochromic effect	4- نقص شدة الامتصاص

## 2:2 الانتقالات الإلكترونية للمركبات العضوية

### Electronic Transitions of Organic Compounds

#### 1- ألكانات Alkanes

الانتقالات الإلكترونية الممكنة في حالة الجزيئات التي تحتوي فقط على روابط أحادية ولا تحتوي على ذرات ذات زوج إلكترونات غير مشترك مثل جزيئات ألكانات Alkanes تكون من النوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . وطاقة هذه الانتقالات عالية إلى درجة أنها تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند الأطوال الموجية القصيرة جدا، إلى حد أنه لا يمكن تسجيلها من الناحية العملية على مطياف الأشعة فوق البنفسجية المتاح. وهذا الانتقال موضح بالشكل (29).



شكل (29) : الانتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .

## 2- مركبات الكحوليات - الإيثر - الأمينات والكبريت

### Alcohols, Ethers, Amines and Sulfur Compounds

الانتقالات للجزيئات المشبعة التي تحتوى على ذرات تحمل زوج إلكترونات غير مشارك تكون من النوع  $n - \sigma^*$  وطاقة هذه الانتقالات عالية أيضا ولكنها تمتص في المدى الذي يمكن تسجيله بواسطة المطياف المستخدم، فمثلا الكحولات والأمينات Alcohols & Amines تمتص في المدى 175 - 200nm بينما تمتص الثيول Thiols والكبريتيدات Sulphides العضوية في المدى 200 - 220nm. وبين الجدول (8) الطول الموجي  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقال  $n - \sigma^*$  لبعض المركبات.

جدول (8) : الطول الموجي  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقال  $n - \sigma^*$  لبعض المركبات.

المذيب	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ nm	المركب
هكسان	200	177	الميثانول
إيثانول	1200	210	داى-ن-بيوتيل سلفيد
		229	
إيثانول	208	204	داى-ن-بيوتيل داى سلفيد
		398	
سيكلوهكسان	126	224	1- هكسان ثيول
هكسان	3950	199	تراى مثيل أمين
إيثر	1600	213	ن-مثيل بيريدين
هكسان	200	173	مثيل كلوريد
هكسان	300	208	ن-بروبيل برومين
هكسان	400	259	ميثيل أيوديد

### 3- ألكينات وألكينات Alkenes and Alkynes

طاقة الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير المشبعة تعتبر عالية أيضا، لكن أماكن الامتصاص تتأثر بمجموعات الإحلال، ألكينات Alkenes تمتص عند حوالي 175 nm وألكينات Alkynes تمتص بالقرب من 170 nm كما تمتص مركبات الكربونيل بالقرب من 188 nm. والانتقال الوحيد الذي يحدث في المدى الأعلى من 200 nm هو الانتقال  $n - \pi^*$  في المركبات غير المشبعة المحتوية على زوج من الإلكترونات غير المشارك. فمثلا يعطى الانتقال  $n - \pi^*$  في الأسيئالدهيد امتصاصا عند 294 nm في حين أن الانتقال  $\pi - \pi^*$  يعطى امتصاصا عند 190 nm. وظهور أشرطة امتصاص ضعيفة في المدى 275 - 295 نانومتر يميز الكيتونات Ketones أو مجموعات الدهايد كربونيل Aldehyde carbonyl ويتأثر الانتقال  $n - \pi^*$  بالمذيبات تأثيرا واضحا، ويعتمد نوع الإزاحة التي تحدثها المذيبات على قطبية الكروموفور وأيضا على القوى الكهروستاتيكية للمذيب. يبين الجدول (9) الطول الموجي  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقال  $\pi - \pi^*$  لبعض المركبات. ويبين الجدول (10) الأطوال الموجية  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقالات  $n - \sigma^*$ ،  $n - \pi^*$ ،  $\pi - \pi^*$  لبعض المركبات.

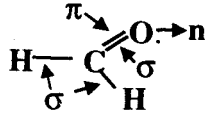
جدول (9) : الطول الموجي  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقال  $\pi - \pi^*$  لبعض المركبات.

المركب	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon_{max}$	المذيب
1، 3 بيوتادين	217	21,000	هكسان
3، 2-داي ميثيل-3، 1 بيوتادين	226	21,400	سيكلوهكسان
1، 3، 5-هكساترايين	253	50,000	ايسواكتان
	263	52,500	
	274		
1، 3 سيكلوهكساداين	256	8,000	هكسان
1، 3 سيكلوبيتادين	239	3,400	هكسان

جدول (10) : الأطوال الموجية  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص  $\epsilon_{max}$  للانتقالات  $n - \sigma^*$  ،  $n - \pi^*$  ،  $\pi - \pi^*$  لبعض المركبات.

$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ nm	المركب
—	160	— C $\equiv$ N النيترييل
6000	180-175	— C $\equiv$ C — الاسيتيلي
	180	— SO <sub>2</sub> — السلفون
1000	185	— O — الإثير
5000	190	— N HO الأكسيم
5000	190	C = N — الأيزيدو
5000	190	— C = C — الإيثيلين
1000	195	— C = O الكيتون
4600	195	— S — ثيوإثير
2800	195	— N H <sub>2</sub> أمين
1400	195	— SH ثيول
5500	195	— S — S — داى سلفيد
امتصاص قوى	205	C = S ثيو كيتون
50	205	— CO OR الإستر
300	208	— Br بروميد
70-50	210-200	— COOH الكاربو كسيل
امتصاص قوى	210	— C HO الألدهيد
1500	210	S $\rightarrow$ O سلفو كسيد
7250	217	— N = N(O) أزو كسي
امتصاص قوى	210	NO <sub>2</sub> نيترو
20000	217	C = C — C = C
10000	220	C = C — C = O
30	315	
7500	220	C = C — C $\equiv$ C
7500	230	
60000	184	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> بنزين
7400	204	
204	255	

مما سبق يتضح أن الجزيئات العضوية التي تحتوى على روابط فردية وزوجية وبعض الذرات مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوى على ثلاثة أنواع من الإلكترونات  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$  ويحدث لهذه الإلكترونات انتقال إلى مدارات ذات طاقة أعلى عندما تمتص طاقة إشعاعية. ويوضح جزيء الفورمالدهايد هذه الأنواع من الإلكترونات كما في الشكل التالي:



كما يبين الشكل (30) أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

شكل المدارات الجزيئية في الحالة الأرضية	نوع الانتقال	نوع الرابطة
	$\sigma^* - \sigma$	$H_3C - H$
	$\pi^* - \pi$	$R_2C = CR_2$
	$n - \pi^*$	$R_2C = O$

شكل (30) : أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

### 3:2 العوامل التي تؤثر على خواص الامتصاص

#### Factors Affecting Absorption Properties

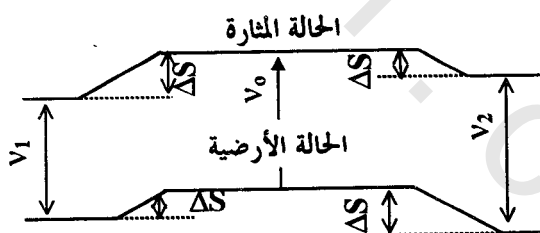
##### 1- تأثير المذيبات

المذيبات غير القطبية لا تكون رابطة هيدروجينية مع المذاب وبالتالي لا تؤثر تقريبا على طيف المذاب، أما في حالة المذيبات القطبية ينشأ عن الرابطة الهيدروجينية تكون مركب معقد Complex من المذيب والمذاب وهذا يغير من شكل الطيف. وهكذا التغير يعتمد على قدرة تأثير المذيب على الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية الذي يمتصه



الجزئي. فالمذيب القطبي يمكن أن يكون رابطة هيدروجينية مع الحالات الأرضية بسهولة أكثر من تكوينه لهذه الرابطة مع الحالات المثارة للجزئيات القطبية وعليه فإن الطاقات الإلكترونية لهذه الجزئيات سوف تزداد بالمذيبات القطبية مما يسبب إزاحة الطول الموجي للانتقالات من النوع  $n - \pi^*$  ناحية الطول الموجي الأقصر. فمثلا، في محلول الهكسان، تظهر  $\lambda_{max}$  للأستون عند 279 nm ( $\epsilon = 15$ )، في حين يظهر هذا الشريط في المحلول المائي عند 264.5 nm (إزاحة زرقاء).

ومن ناحية أخرى يمكن لبعض المذيبات تكوين رابطة هيدروجينية مع الحالات المثارة أقوى من تلك التي تكونها مع الحالات الأرضية المقابلة لها. في هذه الحالة تسبب المذيبات القطبية إزاحة للاتصاص جهة الأطوال الموجية الأعلى حيث تقل طاقة الانتقال الإلكتروني. وهكذا تزاح الانتقالات من النوع  $\pi - \pi^*$  ناحية الطول الموجي الأعلى نتيجة المذيبات القطبية. ويلاحظ دائما أن محاليل الإيثانول تعطى أطوالا موجية أعلى من تلك التي تعطيها محاليل الهكسان. بمعنى آخر توجد إزاحة حمراء صغيرة في حدود من 10 إلى 20 نانومتر عند تغيير الهكسان كمذيب بالإيثانول وبين الشكل (31) تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية. كما يوضح الجدول (11) تأثير بعض المذيبات على الانتقال  $n - \pi^*$  للأستون.



شكل (31) : تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية.

جدول(11): تأثير بعض المذيبات على الانتقال  $n - \pi^*$  للأسيون.

المذيب	$H_2O$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$CHCl_3$	$C_6H_{14}$
$\lambda_{max}$ nm	264.5	270	272	277	279

## 2- تأثير الأوكسوكرومات Effect of Auxochromes

نفرض أن جزيئنا ما يحتوي على أحد الأوكسوكرومات مثل  $- \ddot{O}H$  و  $- \ddot{N}H_2$  أو أحد الهالوجينات، أي أن الجزيء يحتوي على زوج إلكترونات غير مرتبط (حر)، بالإضافة إلى بعض إلكترونات  $\sigma$ . إلكترونات  $n$  التي توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات  $\sigma$  سحما  $\sigma$  يمكن أن تثار إلى مستوى الطاقة  $\sigma^*$  معنى ذلك أن الانتقال  $n - \sigma^*$  يحتاج إلى طاقة أقل من طاقة الانتقال  $\sigma - \sigma^*$ . وكلما زادت طاقة الانتقال زاد التردد وقل الطول الموجي والعكس صحيح، أي أن الانتقال  $n - \sigma^*$  يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للانتقال  $\sigma - \sigma^*$ . والجدول يوضح تأثير نوع الأوكسوكروم على الانتقال  $n - \sigma^*$ .

المركب	الطول الموجي $\lambda_{max}$
الكحولات المشبعة Saturated Alcohols	180-185
الأمينات المشبعة Saturated Amines	190-200
الكلوريدات المشبعة Saturated Chlorides	175-170
البروميدات المشبعة Saturated Bromides	210-200

الانتقال  $n - \sigma^*$  يعتمد على الحالة التي تثار بها إلكترونات  $n$ ، فإذا كانت هذه الإلكترونات مستقرة في الحالة الأرضية بواسطة رابطة هيدروجينية أو بوسيلة أخرى فإن  $\lambda_{max}$  تزداد إلى الطول الموجي الأقصر (إزاحة زرقاء Hypsochromic shifts). تحدث هذه الإزاحة نتيجة تكون رابطة هيدروجينية بين المذيب والمذاب كما بينا من قبل.

كمثال آخر عن تأثير الأكسوكرومات، نعتبر الانتقال الإلكتروني في جزيء مثل  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  هذا الجزيء يحتوي على إلكترونات  $\pi$  وإلكترونات  $\sigma$ ، وإلكترونات  $\pi$  توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات  $\sigma$ ، ومن ثم فإن الانتقال  $\pi - \pi^*$  يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للانتقال  $\sigma - \sigma^*$ . في الأوليفينات البسيطة Simple Olefins مثل إيثيلين Ethylene، برويلين Propylene، 1-أكتين 1-Octene والتي تحتوي على روابط زوجية منعزلة يحدث الانتقال  $\pi - \pi^*$  في مدى الطول الموجي من 170-200 نانومتر، بينما يحدث الانتقال  $n - \sigma^*$  في هذه الجزيئات في منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة فقط.

إذا حل أكسوكروم مناسب محل بروتونات الإيثيلين تحدث إزاحة لامتناص الإيثيلين نحو الطول الموجي الأعلى Bathochrom shift (إزاحة حمراء). يظهر للإيثيلين شريط امتصاص نتيجة الانتقال  $\pi - \pi^*$  أحدهما قوى عند  $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$  وأخر ضعيف عند  $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ، فإذا اتصل أكسوكروم مثل  $\text{N}^{\bullet\bullet}\text{R}_2$  بكاربون الفينيل Vinyl carbon يحدث إزاحة للامتصاص عند  $210 \text{ nm}$  إلى  $250 \text{ nm}$ .

نلاحظ أننا ذكرنا حتى الآن الانتقالات التي تحدث في الجزيئات التي تحتوي على إلكترونات  $\pi$  أو  $\sigma$  وأكسوكروم. في الحقيقة معظم هذه الانتقالات تحدث في منطقة أقل من  $200 \text{ nm}$ ، وقد أشرنا قبل ذلك إلى صعوبة دراسة هذه المنطقة لأنها خارج نطاق الأجهزة المستخدمة بالمعامل حيث أنها المنطقة فوق البنفسجية المفرغة.

دعنا الآن نأخذ كروموفورات تحتوي على  $\text{C} = \text{O}$  أو  $\text{C} = \text{S}$  أو  $\text{C} = \text{N}$ ، واضح أن هذه الكروموفورات تحتوي على إلكترونات  $\pi$  و  $n$  والانتقالات الممكنة في جزيء بسيط يحتوي على إحدى هذه المجموعات هي الانتقالات الخمسة التي ذكرناها من قبل ألا وهي  $\sigma - \sigma^*$ ،  $\sigma - \pi^*$ ،  $n - \sigma^*$ ،  $\pi - \pi^*$ ،  $n - \pi^*$  والانتقال الوحيد الذي يحدث في المنطقة أعلى من  $200 \text{ nm}$  هو الانتقال  $n - \pi^*$  وبشدة ضعيفة.

مثال: يعطى الانتقال  $n - \pi^*$  في الأسيتالدهايد امتصاصا عند  $294 \text{ nm}$ ، بينما يعطى الانتقال  $\pi - \pi^*$  امتصاصا عند  $190 \text{ nm}$ .

### 3 - تأثير تبادل الروابط الزوجية (الاقتران) Effect of Conjugation

زيادة عدد الروابط الزوجية المتبادلة Conjugation في الأنظمة زوجية الروابط يعتبر من أهم الطرق لإزاحة حمراء فكلما كان النظام يحتوي على روابط زوجية أكثر فأكثر كلما قل الفاصل بين مستويات الطاقة الإلكترونية للكروموفور، أكثر فأكثر، وعليه فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل الطاقة اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. زيادة على ذلك فإن الروابط الزوجية المتبادلة تسبب زيادة شدة الامتصاص. ويبين الجدول (12) تأثير الروابط الزوجية المتبادلة. الجدول (12) : تأثير تبادل الروابط الزوجية على الانتقالات الإلكترونية.

$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ nm	المركب
		ألكينات
15000	175	الإيثيلين
21000	217	3,1 بيوتادين
35000	258	5,3,1-هكساترايين
125000	465	$\beta$ -كاروتين (رابطة ثنائية)
		ألكينونات
900	189	أستون $\pi - \pi^*$
12	280	$n - \pi^*$
7100	213	3-بيوتين-2 ون $\pi - \pi^*$
27	320	$n - \pi^*$

الإزاحة الحمراء التي تنشأ عن زيادة عدد الروابط الزوجية في النظام تعني أن زيادة عدد هذه الروابط يقلل الطاقة اللازمة للإثارة الإلكترونية. وهذه الحقيقة يمكن تفسيرها بسهولة باستخدام نظرية المدارات الجزيئية، وطبقاً لهذه النظرية تتحد المدارات الذرية P على كل من ذرات الكربون لتكوين المدارات الجزيئية  $\pi$ .

فمثلاً في حالة الإيثيلين، (رابطة زوجية واحدة) يوجد مداران ذريان  $p$ ،  $\phi_1$ ،  $\phi_2^*$  ويتكون من المدارين  $p$  مداران جزيئيان  $\pi$ ،  $\psi_1$ ،  $\psi_2^*$  على اعتبار الجمع الخطي، يتكون مدار الترابط  $\psi_1$  من جمع الدوال الموجية للمدارين الذريين  $p$ ، ويتكون المدار ضد الترابط  $\psi_2^*$  من طرح هاتين الدالتين الموجيتين. وكما نعلم، فإن طاقة مدار الترابط الجزيئي تكون

أقل من طاقة كل من المدارين p وأن طاقة المدار الجزيئي ضد الترابط تكون أعلى من طاقة كل من طاقة المدارين p وبين ذلك الشكل (32).

نعتبر الآن جزيء 1,3 Butadiene  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  الذي يحتوى على رابطتين زوجيتين متبادلتين، وفيه تكون ذرات الكربون الأربعة في الحالة المهجنة  $sp^2$  لذلك يكون لدى كل ذرة كربون مدار p واحد. وتتحد تلك المدارات الأربعة، لتعطي أربعة مدارات جزيئية. فإذا علمنا أن ذرة الكربون رقم واحد تكافئ ذرة الكربون رقم 4 وذرة الكربون رقم 2 تكافئ الذرة رقم 3 من الممكن استنتاج الدالة الموجية للمدارات الجزيئية الأربعة على النحو التالي:

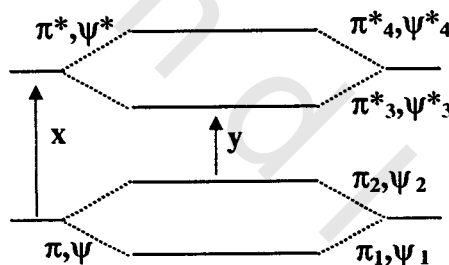
$$\psi_1 = (\phi_1 + \phi_4) + (\phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_2 = (\phi_1 - \phi_4) + (\phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_3 = (\phi_1 + \phi_4) - (\phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_4 = (\phi_1 - \phi_4) - (\phi_2 - \phi_3)$$

حيث  $\psi$  ترمز إلى المدار الجزيئي (MO) و  $\phi$  ترمز إلى المدار الذري (AO).



شكل (32) : مستويات طاقة كروموفور  $\text{C}=\text{C}$  معزل.

وتكون طاقة المدارات الجزيئية المختلفة المثلة بالدوال الموجية  $\psi_1$  و  $\psi_2$  أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة  $\psi_1$  أقل من طاقة  $\psi_2$ . وتكون المدارات الجزيئية المثلة بالدالتين الموجيتين  $\psi_3^*$  و  $\psi_4^*$  أكبر من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة  $\psi_4^*$  أكبر من طاقة  $\psi_3^*$  وتشغل الإلكترونات الأربعة المدارين الجزيئيين المترابطين  $\psi_1$  و  $\psi_2$  أما المدارات ضد الترابط أو غير المترابطة تكون فارغة. الانتقال الإلكتروني  $\pi - \pi^*$  الجزيء 1,3 بيوتادين يتم بإثارة الإلكترون من المستوى  $\psi_2$  إلى

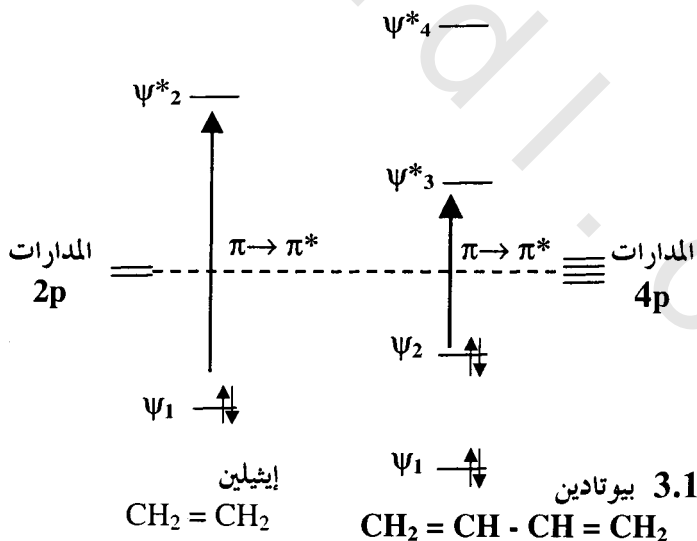
المستوى  $\psi_3^*$ ، وتكون الطاقة اللازمة لهذا الانتقال  $\Delta E_2$  أقل من الطاقة  $\Delta E_1$  اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  في الإيثيلين، أي أن:

$$\Delta E_2 = E\psi_3^* - E\psi_2$$

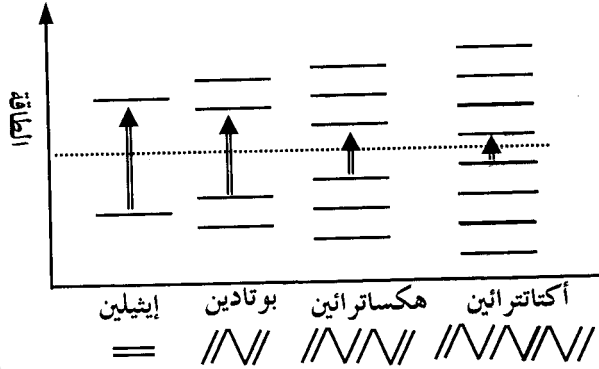
ويوضح ذلك الشكل (33).

هذا يعني أن الانتقال  $\pi - \pi^*$  في نظام الروابط الزوجية المتبادلة مثل البيوتادين Butadiene يحدث عند أطوال موجية أعلى من تلك الأطوال الموجية اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  في حالة الإيثيلين.

هذه النتيجة عامة، فكلما زاد عدد المدارات  $P$  المكونة لنظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما قلت تدريجياً طاقة الانتقال من مدارات الرابطة الجزيئية المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة لأعلى إلي المدارات الجزيئية ضد الرابطة غير المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة الأقل. وهكذا فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. والمركبات عديدة الروابط الزوجية المتبادلة مثل  $H-(CH=CH)_n-H$  تمتص الأشعة بطول موجي أعلى كلما زاد العدد  $n$ ، ويوضح ذلك الشكل (34).

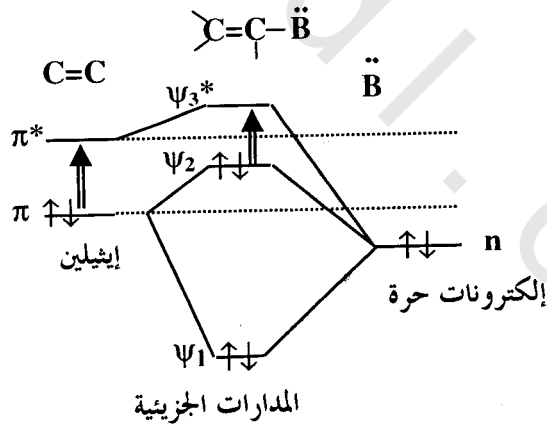


شكل (33) : مقارنة بين مستويات الطاقة  $\pi - \pi^*$  في الإيثيلين و 3.1 بيوتادين.



شكل (34) : الفرق في الطاقة بين المدارين  $\pi - \pi^*$  لسلسلة من البولي نينات.

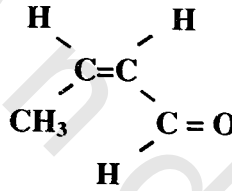
وبطريقة وصفية مشابهة، العديد من الأكسوكرومات تحدث إزاحتها الحمراء عن طريق تمدد نظام الرابطة الزوجية المتبادلة. والأكسوكروم لديه زوج من الإلكترونات الحرة على الذرة المتصلة بالرابطة الزوجية في النظام، وتفاعل الرنين أو (الطنين) بين زوج الإلكترونات الحر والرابطة أو الروابط الزوجية يزيد طول الرابطة الزوجية المتبادلة. ونتيجة لهذا التفاعل تصبح الإلكترونات الحرة جزءا من نظام  $\pi$  في المدارات الجزيئية ويزيد طولها بمقدار إضافي والشكل (35) يوضح ذلك.



شكل (35) : بين تفاعل نظام  $\pi$  والأكسوكروم المتصل بالنظام.

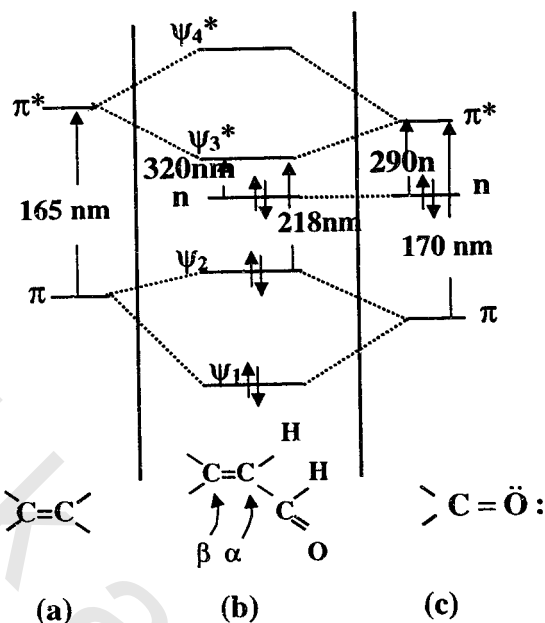
في هذا النظام الجديد، تكون طاقة الانتقال من مستوى الطاقة الأعلى المشغول  $\psi_2$  إلى مدار ضد الرابطة  $\psi_3^*$  دائما أقل من طاقة الانتقال  $\pi - \pi^*$  في حالة النظام بدون تفاعل. ويمكن تفسير هذه النتيجة العامة بنظرية (MO) المدارات الجزيئية.

بطريقة مماثلة يمكن، أن تنتج مجموعة الميثيل إزاحة حمراء. على أي حال مجموعات الميثيل لا يوجد لديها زوج إلكترونات حر، لكن التفاعل يعتقد أنه ينتج عن تراكب مدارات الترابط C-H مع نظام  $\pi$ . هذا النوع من التفاعل يطلق عليه في الغالب Hyperconjugation التزاوج (الاقتران) الزائد ويمكن تمثيله بالتركيب شبه الرنين .Quasi Resonance Structure



ونذكر هنا مثالا آخر على تبادل الروابط الزوجية من مجموعتين مختلفتين. نفرض أن لدينا جزيئا يحتوي على كروموفور أولوفيني (C=C) Olefinic مقترنا بكروموفور مجموعة الكربونيل (C=O) مثل Crotonaldehyde. يمتص الكروموفور المنعزل C = C عند 170 nm و 165 نانومتر نتيجة الانتقال  $\pi - \pi^*$ . و تمتص المجموعة المنعزلة C = O عند 290 nm بسبب الانتقال  $\pi - \pi^*$  مع ظهور امتصاص آخر ضعيف ناتج عن الانتقال  $n - \pi^*$  عند الطول الموجي 290 nm، كما بالشكل (36).





شكل (36) : مستويات الطاقة في حالة تبادل الروابط الزوجية،  
(a) الكروموفور المنعزل C=C، (b) الكروموفور المنعزل C=O، (c) إينون.

عندما يقترن الكروموفوران السابقان كما في Crotonaldehyde أوفى أي نظام (α أو β) كربونيل غير مشبع (an enone) فإننا نحصل على حالة مشابهة إلى حد ما للبيوتادين، وهكذا النظام يحتوي على ثلاث ذرات كربون تهجين  $sp^2$  وذرة أكسجين. كل ذرة من تلك الذرات الأربعة تساهم في النظام  $\pi$  لتعطي في النهاية أربعة مدارات جزيئية  $\psi_1, \psi_2, \psi_3^*, \psi_4^*$  هذه المدارات الأربع في الإينون (Enone) تشابه التي في حالة البيوتادين، ماعدا أنه يوجد في حالة الإينون أزواج إلكترونات  $n$  غير مترابطة في المدار P لذرة الأكسجين. في حالة كروموفور الكربونيل المنعزل يسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية انتقالا لزوج واحد مفرد من إلكترون الأكسجين من مستوى  $n$  إلى مستوى  $\pi^*$  ولكن في حالة الاقتران في الإينون فإن هذا الانتقال يحتاج إلى طاقة أقل لأنه يتم بين المستوى  $n$  إلى المستوى الفارغ  $\psi_3^*$  ويحدث ذلك عند طول موجي أطول أي عند 320 nm للجزيء المذكور أعلاه.

#### 4- تأثير التركيب البنائي والهندسي على أطيف البولي ثين

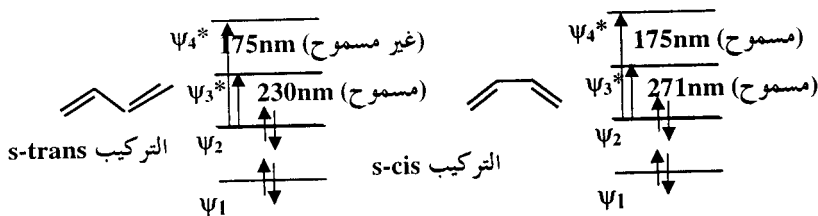
### Effect of Conformation and Geometry on Polyene Spectra

يوجد في البيوتادين انتقالان ممكنان من النوع  $\pi - \pi^*$ ، وهما:  $\psi_2 - \psi_3^*$ ،  $\psi_2 - \psi_4^*$  الانتقال الأول منهما يمكن ملاحظته بسهولة، أما الانتقال الثاني لا يمكن في الغالب ملاحظته لسببين:

1- يقع هذا الانتقال في البيوتادين بالقرب من  $175\text{nm}$ .

2- وهو انتقال غير مسموح في حالة التركيب البنائي ترانس S-Trans Conformation للروابط الزوجية في البيوتادين.

الانتقال عند  $175\text{nm}$  يقع خارج نطاق منطقة القياس المعروفة Lies below the cut-off point، لذا يصعب تسجيله. التركيب ترانس S-Trans يكون ملائما للبيوتادين أكثر من التركيب سز S-Cis، لذلك فإن الشريط عند  $175\text{nm}$  لا يلاحظ. يزاح هذا الشريط إلى أطوال موجية أعلى في البولي ثينات Polyenes ذات السلسلة الطويلة لذا يمكن ملاحظته في الجزئيات التي لديها واحدا أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع سز. تظهر كل البولي ثينات Polyenes من النوع ترانس Trans الانتقال  $\psi_2 - \psi_3^*$  فقط والذي كما أشرنا يتحرك جهة الطول الموجي الأعلى مع زيادة الروابط الزوجية المتبادلة Conjugation. في البولي ثينات التي تمتلك واحدا أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع Cis، فإن الانتقال  $\psi_2 - \psi_4^*$  قد يصبح مسموحا ويعطى ما يسمى بشريط Cis وهذا الشريط Cis band يوجد عند طول موجي أقصر من الانتقال الرئيسي وتكون شدته أضعف بكثير. وهذا الشريط لا يظهر في كل الجزئيات التي لديها روابط زوجية من النوع Cis ويجب الاحتياط عند تصنيف المركبات على هذا الأساس. أي جزيء يحتفظ بمركز تماثل حتى عندما يمتلك العديد من الروابط الزوجية من النوع Cis لا يظهر له شريط Cis، هذا الانتقال غير مسموح في النظام الذي يمتلك مركز تماثل. ويبين الشكل (37) الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان s-cis و s-trans.



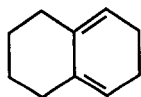
شكل (37) : الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان s-trans و s-cis.

## 4:2 قواعد وود ويرد - فيزر للدايينات

### The Woodward-Fieser Rules for Dienes

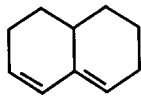
وضعت بعض القواعد لحساب أماكن أشرطة الامتصاص في الداينيات ذات الروابط الزوجية المتبادلة المفتوحة وسداسية الحلقة. تعرف هذه القواعد بقواعد وود ويرد-فيزر Woodward-Fieser والتي وضعها أولاً وود ويرد ثم طورها فيزر ومعاونوه. هذا ويقتضي تطبيق هذه القواعد على الداينيات الحلقية تصنيفها إلى نوعين هما:

1- إذا كان نظام الداينين (الرابطتان الزوجيتان المتبادلتان) في حلقة واحدة يطلق عليه



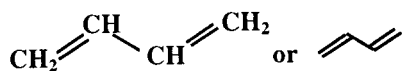
حلقية متجانس Homoannular Diene

2- أما إذا كان نظام الداينين موزعاً على حلقتين مختلفتين يقال عنه حلقية غير متجانس



.Heteroannular Diene

كما نعتبر أيضاً أن وحدة الكروموفور الأساسية 1, 3 بيوتادين تمثل الداينيات غير الحلقية أو المفتوحة Acyclic (or noncyclic) Diene كما في الشكل.

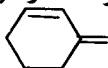


ينبغي عند تطبيق قواعد وود ويرد - فيزر اتباع النقاط التالية.

- 1- نعتبر أن امتصاص الداينينات المفتوحة وكذلك الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين موزعة على حلقيتين مختلفتين عند 214 نانومتر وأن امتصاص الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين في نفس الحلقة عند 253 نانومتر.
- 2- يراعى عند وجود النوع Homoannular والنوع Heteroannular في المركب نفسه أن يكون الطول الموجي بالنسبة للنوع الأول (253 نانومتر) هو الذي يؤخذ بعين الاعتبار.

3- يضاف لكل رابطة زوجية إضافية Extra Double Bond متبادلة مع الرابطتين الزوجيتين مساهمة قدرها 30 نانومتر.

4- يضاف قيمة عددية مقدارها 5 نانومتر عند وجود رابطة زوجية  $C = C$  خارجة



.Exocyclic Double Bond

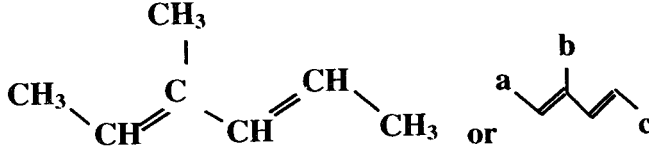
- 5- يضاف لكل مجموعة الكيل Alkyl Group، كمجموعة بديلة، أو بقية حلقة Ring Residue مساهمة مقدارها 5 نانومتر. ولما كان وجود عنصر هالوجيني يؤدي إلى إزاحة أشرطة الامتصاص نحو طول موجي أعلى بمقدار 5 نانومتر لذا يلزم أن يزداد مقدار الإزاحة وفقا للمجاميع البديلة كما يتضح في الجدول (13).

جدول (13): القواعد المستخدمة لحساب أماكن أشرطة الامتصاص الكيفية للداينينات في محلول الكحول.

نانومتر	مركب الداينين
214	أولاً: غير حلقي أو حلقي غير متجانس أو Heteroannular
253	ثانياً: حلقي متجانس Homoannular
	نوع الإحلال على كربون الفينيل (لكل مجموعة) v inyl carbons
لا شيء	يضاف O.acyl (I)
5	يضاف alkyl(-R) (ii)
5	يضاف هالوجين (- Cl, - Br) (iii)
6	يضاف O-alkyl (-OR) (IV)
30	يضاف S-alkyl (-SR) (V)
60	يضاف N-alkyl <sub>2</sub> (-NRR') (VI)
5	يضاف روابط زوجية إضافية ( لكل $C=C$ )
5	يضاف روابط زوجية خارج الحلقة (Exocyclic)

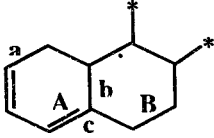
فيما يلي بعض الأمثلة على تطبيق هذه القواعد.

- مركب (I):



تم الإضافات المشار إليها بالجدول كما يلي:

214 nm	القيمة الأساسية للمركب غير الحلقي
15 nm	مجموعات الألكيل أو الميثيل الثلاثة (abc) يضاف $15=5 \times 3$
229 nm	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة
231 nm	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة عمليا



- مركب (II) حلقي متجانس Homo annular

إذا كان نظام الدائنين في حلقة واحدة Homoannular أي حلقي متجانس تتم

الإضافات كما يلي:

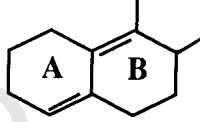
253 nm	بالنسبة للمركب II القيمة الأساسية.
15 nm	بقايا الحلقة (a,b,c) متصلة كلها بنظام الدائنين يضاف $15=5 \times 3$ .
5 nm	الرابطة الزوجية الأوطأ في الحلقة A متصلة ولكن خارج الحلقة B أو (Exocyclic) يضاف 5
273 nm	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة.
275 nm	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة عمليا.



- المركب (III) حلقي غير متجانس

إذا كان النظام حلقيًا غير متجانس تتم الإضافات كما يلي:

214nm	القيمة الأساسية للمركب الثالث.
15nm	بقايا الحلقة (a,b,c) يضاف $15 = 5 \times 3$ .
5 nm	الرابطية الزوجية في A خارجة عن B.
234nm	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة.
235nm	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة عمليا.

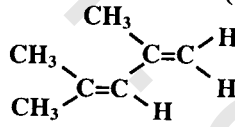
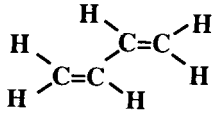


- المركب (IV)

في هذا المركب الرابطتان الزوجيتان خارجتان، لذلك يضاف لكل رابطة 5nm ويضاف أيضا  $25 = 5 \times 5$  نانومتر لبقايا الرابطة.

إذا  $\lambda_{max}$  المحسوبة تساوى  $249 = 25 + 10 + 214$  نانومتر

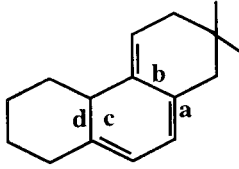
- المركب (V)



214 nm	$\lambda_{max}$ للمركب الأساسي
217 nm	$\lambda_{max}$ الملحوظة عمليا

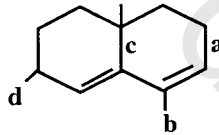
214 nm	$\lambda_{max}$ للمركب الأساسي
15 nm	مجموعات الألكيل $15 = 5 \times 3$
229nm	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة
228nm	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة عمليا

أمثلة تطبيقية



- مثال (1)

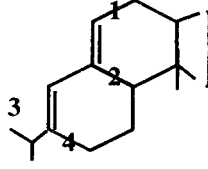
نانومتر	
253	المركب الأساسي
20	بقية حلقة a,b,c,d
15	رابطة زوجية خارجية
30	رابطة زوجية في حالة تبادل
318	القيمة المحسوبة
320	القيمة الملحوظة عمليا



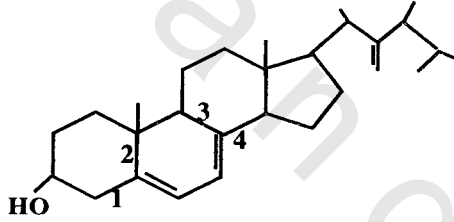
- مثال (2)

نانومتر	
214	المركب الأساسي
5	مجموعة الكيل b
15	بقية حلقة a,b,c
5	رابطة زوجية خارجية
239	القيمة المحسوبة
238	القيمة الملحوظة عمليا

مثال (3)



نانومتر	
214	المركب الأساسي: رابطتان زوجيتان في حلقتين Basic heteroannular diene
1× 5	رابطة زوجية خارجية
4× 5	مجموعات إحلال R
239	الطول الموجي المحسوب $\lambda_{max}$
241	الطول الموجي الملحوظ $\lambda_{max}$ عمليا



مثال (4)

نانومتر	
253	المركب الأساسي: رابطتان زوجيتان في حلقة واحدة Basic homoannular diene
2× 5	رابطة زوجية خارجية
4× 5	مجموعات إحلال R
283	الطول الموجي المحسوب $\lambda_{max}$
282	الطول الموجي الملحوظ $\lambda_{max}$ عمليا

الجدير بالذكر هنا أن وجود شريط امتصاص لمجموعة كروموفور معينة عند الطول الموجي المتوقع قد يقترح وجوده، ولكن لا يؤكد تماما وجود هذا الكروموفور في الجزيء. ومن جهة أخرى، غياب هذا الامتصاص من المنطقة المتوقعة هو دليل قاطع وقوى على عدم وجود الكروموفور.



## 5:2 قواعد فيزر- كوهن للبولي ثينات

### The Fieser - Kuhn Rules for Polyenes

تتحقق قواعد Woodward-Fieser جيدا على مركبات البولي ثينات التي تحتوى على 1 إلى 4 روابط زوجية متبادلة ولكن في الأنظمة التي تكون ذات درجة عالية من الروابط الزوجية المتبادلة تصبح هذه القواعد أقل فعالية. وقد طور Kuhn-Fieser مجموعة من القواعد الحسابية التي تعمل جيدا على أنظمة البولي ثين Polyene Systems مثل التي توجد في Carotenoid Pigments ألوان الكاروتينيل [مثل  $\beta$ -Carotene (الموجودة في الجزر Carrots) و lycopene (موجود في الطماطم Tomatoes)]. وهذه القواعد المبينة في الجدول (13) تساعد على حساب  $\lambda_{max}$ ،  $\zeta_{max}$  هذه الأنظمة.

ومن الجدول (13) يمكن إيجاد القواعد الحسابية للبولي ثينات كما يلي:

$$\lambda_{max} \text{ (في الهكسان)} = 10R_{exo} - 16.5R_{endo} - n(48.0 - 17n) + 5M + 114 =$$

$$\zeta_{max} \text{ (في الهكسان)} = 1.74 \times 10^4 n =$$

حيث M مجموعة الإحلال الكيل

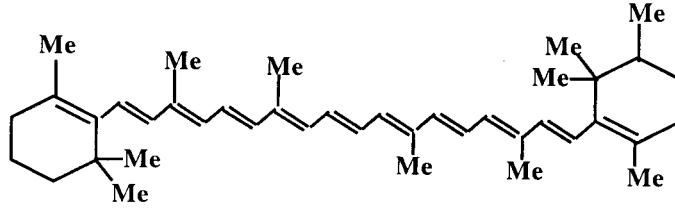
n عدد الروابط الزوجية المتبادلة

Rendo عدد الحلقات بروابط زوجية داخل الحلقة

Rexo عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة

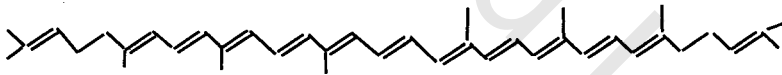
وتطبق هذه القواعد على الأمثلة التالية:

مثال (1): ترانس  $\beta$  كاروتين  $\beta$  Carotene



114 nm	الطول الموجي الأساسي $\lambda_{max}$
	(في الهكسان) $\lambda_{max} = 10Rexo - 16.5Rendo - n(48.0 - 17n) + 5M + 114$
يضاف 50	M عدد مجموعات الإحلال (الكيل) $5 \times 10$
يضاف 322.3	n عدد الروابط الزوجية المتبادلة $11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$
يطرح 33	عدد الحلقات التي بها روابط زوجية داخل الحلقة $2 \times 16.5 [Rendo]$
يطرح 00	عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة $0 \times 10 [Rexo]$
453.30	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة عمليا
452	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة
$19.1 \times 10^4$	قيمة $\epsilon_{max}$ المحسوبة $= 1.74 \times 11 \times 10^4$
$15.2 \times 10^4$	قيمة $\epsilon_{max}$ الملحوظة

مثال (2): ترانس ليكوبين  $\beta$  Lycopene



114nm	$\lambda_{max}$ الطول الموجي الأساسي
يضاف 40nm	$M = 5 \times 8$
يضاف 322.3nm	$n = 11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$ نلاحظ أن (عدد الروابط الزوجية الطرفية غير متبادلة مع الروابط الأخرى)
يطرح 00nm	$Rendo = 0$
يطرح 00nm	$Rexo = 0$
476.3nm	قيمة $\lambda_{max}$ المحسوبة عمليا
474nm	قيمة $\lambda_{max}$ الملحوظة
$19.1 \times 10^4$	قيمة $\epsilon_{max}$ المحسوبة $= 1.74 \times 11 \times 10^4$

يعطي الجدول (14) أماكن قمم الأطوال الموجية لبعض الأمثلة للبوليينات البسيطة ذات الروابط الزوجية المتبادلة.

جدول (14): الأطوال الموجية للبوليينات.

Ph(CH=CH) <sub>n</sub> Ph		Me(CH=CH) <sub>n</sub> Me		
ε	λ <sub>max</sub> nm	ε	λ <sub>max</sub> nm	n
75,000	358	30,000	274.5	3
86,000	384	76,500	310	4
94,000	403	122,000	342	5
113,000	420	146,500	380	6
135,000	435	-	401	7
-	-	-	411	8

في البوليينات ذات السلسلة الطويلة، التحول من التشكيل الترانس إلى التشكيل سيز عند رابطة زوجية واحدة أو أكثر يؤدي إلى تخفيض قيم الطول الموجي وشدة الامتصاص.

## 6:2 البوليينات Poly-Ynes

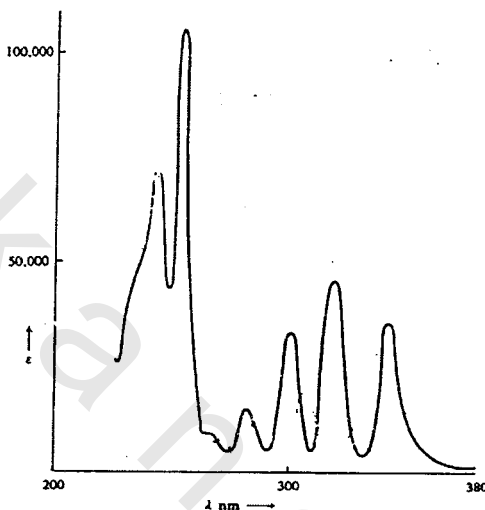
في وجود أكثر من رابطتين ثلاثيتين بين الكربون والكربون في الأستيلينات يكون من شأنه ظهور مجموعتين من أشطرة الطيف المميزة لهذه المركبات عديدة الطول الموجي. فتظهر مجموعة من أشطرة الطيف ذات شدة عالية ( $10^5 \sim \epsilon$ ) في منطقة الطول الموجي 207 إلى 284 نانومتر بالنسبة للمركبات المحتوية على 3 إلى 6 روابط ثلاثية بينما تظهر مجموعة أشطرة طيف أخرى ذات شدة منخفضة ( $200 \sim \epsilon$ ) في منطقة الطول الموجي 306 إلى 394 نانومتر.

يبين الجدول (15) القمم الرئيسية للبوليينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة  $\text{Me}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Me}$ .

يوضح الشكل (38) الطيف المميز للبوليينات Poly-Ynes.

جدول (15): القمم الرئيسية للبولي يينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة  $\text{Me}(\text{C}\equiv\text{C})_n \text{Me}$ .

$\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ nm	$\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ nm	n
160	250	-	-	2
120	306	135,000	207	3
105	354	281,000	234	4
120	394	352,000	260.5	5
-	-	445,000	284	6



شكل (38): الطيف المميز للبولي يينات ( $n=5$ ).

7:2 حساب قمم امتصاص الكربونيل

## Calculating Absorption Maxima of Carbonyl Compounds

أ- مركبات الكربونيل غير المشبعة Unsaturated carbonyl compounds

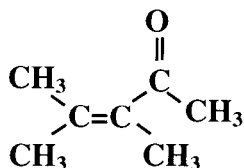
لقد رأينا قبل ذلك أنه في حالة مركبات الكربونيل  $\alpha$ ,  $\beta$  غير المشبعة  $\beta, \alpha$  Unsaturated كما في الكروتونالدهايد Crotonaldehyde يوجد انتقال فقط في المنطقة فوق 200 nm، الانتقال  $n - \pi^*$  عند 320 nm وهو ضعيف، والانتقال  $\pi - \pi^*$  عند 218 nm وهو قوى (تقريباً  $\epsilon_{\text{max}}=18000$ ) وتماثل كما هو الحال في Dienes في الدائيات فإن أشرطة امتصاص هذه المركبات تتراح نتيجة إحلال مجموعة وظيفية محل بروتونات ذرة كربون مجموعة الكربونيل. يساعد الجدول (16) في معرفة امتصاص انتقال  $\pi - \pi^*$  في بعض مركبات الكربونيل.

جدول (16) : قواعد وود ويرد المعدلة لحساب قمم أشربة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية  
لمشتقات الإينون Enone في محلول الإيثانول (Ethanol).

$\beta$ $\alpha$           $\beta-C=C-C=O$		$\delta$ $\gamma$ $\beta$ $\alpha$                   $\delta-C=C-C=C-C=O$
215		الأيون الأم (غير حلقي أو حلقي أكبر من خماسي)
202		حلقي خماسي
207		ألديهيد
30 نانومتر	يضاف	روابط زوجية متبادلة ممتدة Extended conjugation (لكل ene)
" 39	يضاف	مكون حلقي متجانس Homoannular component
" 5	يضاف	رابطة زوجية خارجية
		لاإحلال
" 10	يضاف	$\alpha$ ألكيل
" 12	يضاف	$\beta$
" 50	يضاف	$\gamma$ وأعلى
" 35	يضاف	$\alpha$ هيدروكسيل
" 30	يضاف	$\beta$
" 50	يضاف	$\delta$
" 35	يضاف	$\alpha$ ألكوكسيل
" 30	يضاف	$\beta$
" 17	يضاف	$\gamma$
" 31	يضاف	$\delta$
" 6	يضاف	$\alpha$ ، $\beta$ أو $\delta$ أسيتوكسيل
" 95	يضاف	$\beta$ داي ألكيل أمين
" 15	يضاف	$\alpha$ كلورين
" 12	يضاف	$\beta$
" 85	يضاف	$\beta$ ثايو ألكيل
" 25	يضاف	$\alpha$ برومين
" 30	يضاف	$\beta$

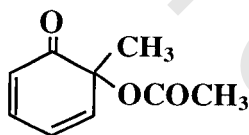
في ما يلي أمثلة على الإينون.

مثال(1):



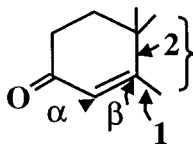
215 nm	إينون غير حلقي
10 nm	$\alpha$ -CH3
$12 \times 2 = 24$ nm	$\beta$ -CH3
249 نانومتر	القيمة المحسوبة $\lambda_{\max}$
249 نانومتر	القيمة الملحوظة $\lambda_{\max}$

مثال(2):



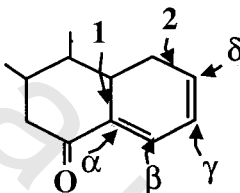
215 nm	حلقي سداسي
30 nm	رابطة زوجية - اقتران ممتد
39 nm	دائنين حلقي متجانس
18 nm	بقية حلقة $\delta$ -
302 nm	الطول الموجي المحسوب
300 nm	الطول الموجي الملحوظ

مثال (3):



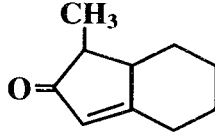
215 nm	المركب الأساسي
2x12 β=24 nm	الإحلالات β
5 nm	حلقي خارجي < C >
244 nm	الطول الموجي المحسوب
241 nm	الطول الموجي الملحوظ

مثال (4):



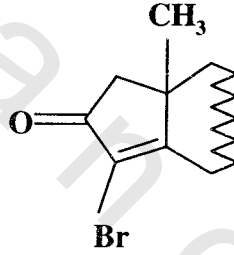
215 nm	المركب الأساسي
30 nm	اقتران ممتد
39 nm	إحلالات خلفي متجانس
10x1=10 nm	إحلالات α
18x1=18 nm	β
312 nm	الطول الموجي المحسوب
314 nm	الطول الموجي الملحوظ

مثال (5):



202 nm	إينون خماسي
24x12x2 nm	بقية حلقة β
5 nm	رابطة زوجية خارجية
231 nm	قيمة λ <sub>max</sub> المحسوبة
226 nm	قيمة λ <sub>max</sub> الملحوظة

مثال (6):



202 nm	إينون خماسي
25 nm	α -Br
12x2=24 nm	بقية حلقة β
5 nm	رابطة زوجية خارجية
256 nm	قيمة λ <sub>max</sub> المحسوبة
251 nm	قيمة λ <sub>max</sub> الملحوظة



تعتمد قيمة  $\lambda_{max}$  للانتقالين  $\pi-\pi^*$ ،  $n-\pi^*$  في مركبات الكربونيل على قطبية المذيب وعلى طبيعة مجموعة الإحلال أو الإحلال على كربونات الكروموفور. في حساب  $\lambda_{max}$  جدول (16) يجب أن نذكر أن الفرق بين القيمة المحسوبة والقيمة المقاسة يكون فقط عند قياس العينات في مذيب غير الإثانول Ethanol. في حالة المذيبات الأخرى تستخدم التصحيحات في الجدول (17).

جدول (17): الإزاحات في الأطوال الموجية لقمم أشربة امتصاص الإينون نتيجة لتغير المذيبات.

- 8	الماء
0	الميثانول
+ 1	الكلوروفورم
+ 5	الديكسان
+ 7	الإيثر
+11	السيكلوهكسان
+ 11	الهكسان

الكروموفور الأساسي الذي يحتوي على  $>C=C<$  (-ene) مقترنا مع  $>C=O$  (-One) كما في  $>C^{\beta}=C^{\alpha}-C=O$  يطلق عليه enone. إذا كانت مجموعة الكربونيل مقترنة برابطتين زوجيتين مثل (-diene)  $C^{\beta}=C^{\alpha}-C=O$  يطلق على المركب Dienones. في حالة المركبات الحلقية Cyclic Compounds تكون روابط الإيثيلين المزدوجة والمقترنة بالكربونيل إما حلقية متجانسة Homoannular أو حلقية غير متجانسة Heteroannular.

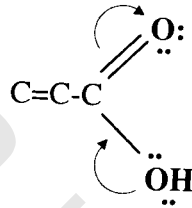
ومركبات الألدهايد  $\alpha$ ،  $\beta$  غير المشبعة Unsaturated  $\beta$ ،  $\alpha$  تتبع في الغالب قواعد الإينون غير أن امتصاصها يزاح بمقدار من 5 - 8 نانومتر جهة الطول الموجي الأقصر عن الأطوال الموجية المقابلة في الكيتونات، ويعطي الجدول (18) القواعد الحسابية لها.

جدول (18) : القواعد الحسابية لمركبات الألدهايد  $\alpha$ ,  $\beta$  غير المشبعة.

208 نانومتر	المركب الأساسي
220 نانومتر	مجموعات $\alpha$ , $\beta$ ألكيل
230 نانومتر	مجموعات $\alpha$ , $\beta$ أو $\beta$ , $\beta$ ألكيل
242 نانومتر	مجموعات $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ ألكيل

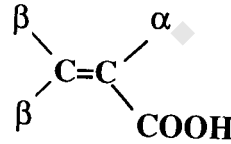
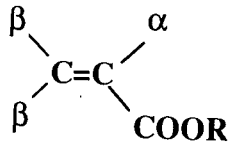
ب- أحماض الكربوكسيل والإسترات Carboxylic acids and esters

في حالة أحماض الكربوكسيل تستخدم القواعد المبينة بالجدول (19) التي بالإضافة إلي الجدول (16) يمكن حساب  $\lambda_{max}$  لها.  $\lambda_{max}$  للأحماض غير المشبعة ( $\alpha, \beta$ ) تكون أقل من قيمتها في حالة الكيتونات Ketones، ويمكن أن يكون سبب هذا هو رنين إلكترونات  $\pi$ , كما هو موضح:



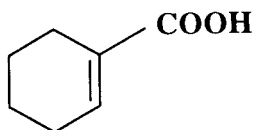
هذا الرنين يقلل قابلية الإلكترون لمجموعة الكربونيل ومن ثم قدرتها على أن تعمل كمستقبل للإلكترونات  $\pi$  في الإيثيلين في الإثارة التي تحتوي على نقل الإلكترونات. حساب القيم المحسوبة والمقاسة يبين مدى أهمية قواعد Nilson's rules.

جدول (19) : قواعد نيلسون Nilson's rules لحساب قمم امتصاص أحماض الكربوكسيل والإستر (ألفا، بيتا) غير المشبعة (في الإيثانول).



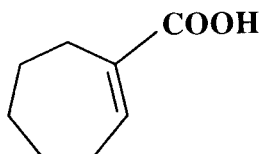
	القيمة الأساسية للأحماض والإسترات
208 nm	(إحلالات ألفا أو بيتا) ألكيل
217 nm	(إحلالات ألفا وبيتا أو $\beta, \beta$ ) ألكيل
225 nm	(إحلالات $\alpha, \beta, \beta$ ) ألكيل
يضاف 5 nm	رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي خارجي
يضاف 5 nm	رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي داخلي في حلقة خماسية أو سباعية

مثال (1):



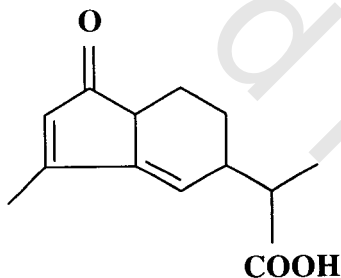
217 nm	ألفا وبيتا دايالكيل
217 nm	الرابطية الزوجية في حلقة سداسية، لا يضاف شيء

مثال (2):



217 nm	إحلال ألفا وبيتا حمض غير مشبع
يضاف 5 nm	الرابطية الزوجية C=O طرفية حلقة سباعية
222 nm	الطول الموجي المحسوب
222 nm	الطول الموجي الملحوظ

مثال (3):



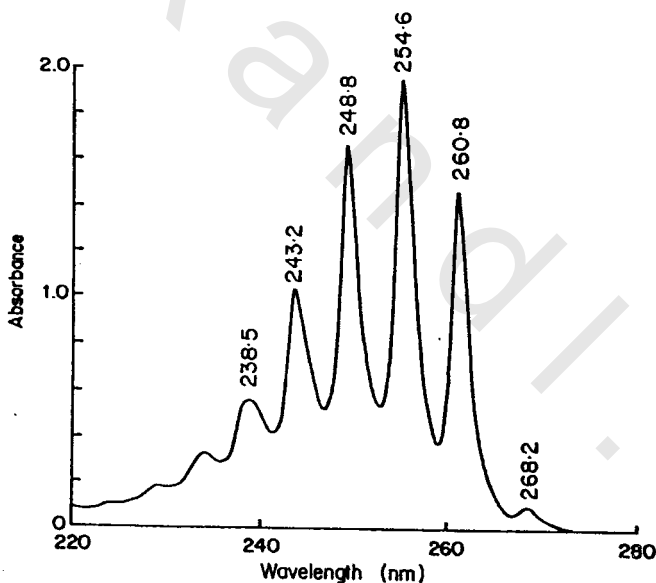
202 nm	المركب الأساسي
12 nm	مجموعة ألكيل $\beta$
36 nm	بقية حلقة $\delta$ ، $\gamma$
5 nm	رابطية زوجية خارجية
30 nm	رابطية زوجية متبادلة
285 nm	القيمة المحسوبة $\lambda_{max}$
281 nm	القيمة الملحوظة $\lambda_{max}$

## 8:2 حساب الأطوال الموجية لأشرطة امتصاص المركبات العطرية

### 1- البترين ومشتقاته أحادية الإحلال

#### Benzene and mono substituted derivatives

يعتبر البترين أبسط المركبات العطرية. ينشأ امتصاص البترين نتيجة انتقال إلكترونات  $\pi$  داخل كروموفور البترين والذي يظهر امتصاص  $\pi - \pi^*$  قوى عند  $184 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 47000$ ) وعند  $202 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 7400$ ) وهذا الامتصاص يسمى الشريط الأولي (Primary band). يظهر للبترين أيضا شريط شدته منخفضة في السيكلوهكسان ( $\epsilon_{\text{max}} = 230$ ) عند  $255 \text{ nm}$  (ويعرف بالشريط الثانوي أو التركيب الدقيق Secondary or Fine structure band)، مع سلسلة من أشرطة التركيب الدقيق بين  $230 - 270 \text{ nm}$ .



الشكل (39) : طيف البترين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي.

ويوضح الشكل (39) طيف البترين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي. إذا استخدم مذيب قطبي أو أدخلت مجموعة وظيفية واحدة على نواة البترين يختفي التركيب الدقيق ويظهر شريط عريض فقط. والإحلال في حلقة البترين يسبب إزاحة

هراء وزيادة في شدة امتصاص الأشربة المختلفة. وعلى أى حال، تأثير الإحلال في حلقة البترين على امتصاصه ليس من السهل اكتشافه. وبين الجدول (20) أشربة الامتصاص.

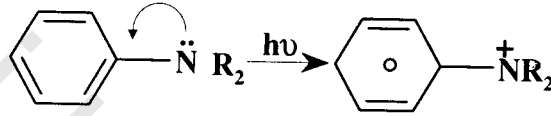
لكي نوضح تأثير الإحلال في حلقة البترين على الطيف فوق البنفسجي دعنا نقسم مجموعات الإحلال إلي أكسوكرومات وكروموفورات أو إلي مجموعات مانحة للإلكترونات وأخرى جاذبة لها.

جدول (20) : امتصاص الأشربة فوق البنفسجية لمشتقات البترين أحادية الإحلال (Ph-R) في الماء أو الكحول (\*) أو الهكسان (±).

المذيب	الطول الموجي للشريط بالنانومتر ومعامل الامتصاص الجزئي				المركب	مجموعة الإحلال
	ε	الشريط الثانوي	ε	الشريط الأولي		
						R
*	204	254	7,400	203.5	بترين	H
±	250	254	8,800	204	بترين	H
Dil.HCL	260	252	7,500	202	أيون الأنيلينيوم	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
*	225	261	7,000	206.5	التولوين	-CH <sub>3</sub>
±	660	258	7,000	207	يود وبترين	-I
*	190	263.5	7,400	209.5	كلوروبترين	-Cl
*	1,450	270	6,200	210.5	فينول	-OH
*	1,480	269	6,400	217	أنيزول	-OCH <sub>3</sub>
*	1,000	271	13,000	224	سيانو بترين	-CN
*	970	273	11,600	230	حمض البترريك	-COOH
*	1,430	280	8,600	230	الأنيلين	-NH <sub>2</sub>
Dil.NaOH	2,700	285	10,500	234	أيون الفينوكسيد	-O
±	700	269	10,000	236	ثيوفينول	-SH
*	-	-	9,800	254.5	أسيتوفينون	-COCH <sub>3</sub>
*	750	282	14,000	248	ستيرين	-CH=CH <sub>2</sub>
*	-	-	11,400	249.5	بترالدهيد	$\begin{matrix} O \\    \\ -C-H \end{matrix}$
*	-	-	7,800	268.5	نيترو بترين	-NO <sub>2</sub>

## 2 - إحلالات الأوكسوكرومات Auxochromes Substituents

مجموعات الإحلالات التي تحمل إلكترونات غير مرتبطة (إلكترونات n) يمكن أن تسبب إزاحة الأشربة الأولية والثانوية. نظرا لأن الإلكترونات غير المرتبطة تستطيع زيادة طول نظام  $\pi$  خلال الرنين. عندما تثار أوكسوكرومات مثل  $\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ ،  $\ddot{\text{O}}\text{H}$  - والتي تحتوي على إلكترونات n بالأشعة فوق البنفسجية فإن أحد هذه الإلكترونات سوف ينتقل إلى نواة الفينيل كما يلي:



وانتقال-الشحنة Charge-Transfer (أو انتقال الإلكترون Electron-Transfer) هذا يؤدي إلى إمكان وجود شريط انتقال - إلكترون جديد في المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

التفاعل بين إلكترونات n في مجموعة الإحلالات والإلكترونات  $\pi$  للحلقة يسبب إزاحة الأشربة الأولية والثانوية (التركيب الدقيق) للبتزين إلى أطوال موجية أعلى. علاوة على ذلك فإن وجود إلكترونات n في هذه المركبات يعطى إمكانية للانتقال  $\pi^* - n$ . إذا أثر إلكترون n إلى  $\pi^*$  فإن الذرة التي سيزاح منها هذا الإلكترون ستصبح ناقصة إلكترونات بينما يكتسب نظام  $\pi$  للحلقة العطرية إلكترونات إضافية. هذا يسبب فصل شحنة من الجزيء، ويمثل، عامة بالرنين المنتظم كما في الشكل السابق.

تغير الرقم الهيدروجيني PH، للمركبات الحمضية أو القاعدية يمكن أن يكون له تأثير واضح على أماكن الأشربة الأولية والثانوية. ويوضح الجدول (21) تأثير تغير PH في المحاليل على أشربة امتصاص مركبات مشتقات البتزين. فمثلا دعنا نعتبر كيف أن الفرق في ترابط إلكترونات n في الأوساط الحمضية والقاعدية يسبب إزاحة في أشربة UV للمركبات مثل الفينول Phenols والأنيلين Aniline... إلخ (جدول 21).

جدول (21) : تأثير الرقم الهيدروجيني على أشربة الامتصاص (تأثير الوسط الحمضي أو القاعدي).

الشريط الثانوي		الشريط الأولي		مجموعة الإحلال
$\epsilon$	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda$ (nm)	
204	254	7,400	203.5	-H
1,450	270	6,200	210.5	-OH
2,600	287	9,400	235	-O <sup>-</sup>
1,430	280	8,600	230	-NH <sub>2</sub>
169	254	7,500	203	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
970	273	11,600	230	-COOH
560	268	8,700	224	-COO <sup>-</sup>

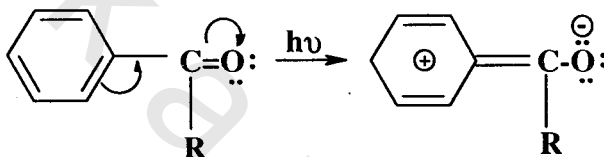
إلكترونات n في أكسجين الفينول تتفاعل مع إلكترونات الحلقة، هذا يسبب إزاحة أشربة الامتصاص. إذا ذهبنا من البترين إلى الفينول، نلاحظ إزاحة في الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلى 210.5 نانومتر (إزاحة 7 نانومتر). ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلى 270 نانومتر (إزاحة 16 نانومتر). على أي حال، في أيون الفينوكسيد Phenoxide (أساس الرابطة الزوجية المتبادلة للفينول) يذاح الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلى 235 نانومتر (إزاحة قدرها 31.5 نانومتر)، ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلى 287 نانومتر (إزاحة قدرها 33 نانومتر). وأيضا تزداد شدة امتصاص الشريط الثانوي. في أيون الفينوكسيد توجد إلكترونات أكثر وهي قادرة على التفاعل مع نظام  $\pi$  العطري أكثر من الفينول.

تتضح حالة عكسية عند مقارنة الأنيلين وأيون الأنيلينيوم Anilinium Ion. يظهر الأنيلين إزاحات مماثلة لإزاحات الفينول. عند الذهاب من البترين إلى الأنيلين يذاح الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلى 230 نانومتر (إزاحة 26.5 نانومتر)، ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلى 280 نانومتر (إزاحة 26 نانومتر). على أي حال، في حالة أيون الأنيلينيوم، لا تلاحظ هذه الإزاحات الكبيرة. في حالة أيون الأنيلينيوم لا يذاح الشريط الأولي أو الثانوي على الإطلاق.

النيتروجين الرباعي في أيون الأنيلينيم ليس لديه أزواج إلكترونات غير مشاركة لتتفاعل مع نظام  $\pi$  في البترين. ونتيجة لذلك يكون طيف أيون الأنيلينيم مشابها دائما لطيف البترين نفسه.

### 3- الإحلال بالكروموفور Chromophore Substituents

تحتوي الكروموفورات على إلكترونات  $\pi$ ، هذا يجعل من الممكن للإلكترونات أن تتفاعل خلال تبادل الروابط الزوجية (الاقتران Conjugation) وينشأ عن هذا التفاعل شريط انتقال إلكترون Electron Transfer ويمكن ملاحظة تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف امتصاص كل منها من الجدول (22).



جدول (22) : تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف الأشعة فوق البنفسجية لكل منهما (المذيب سيكلوهكسان).

شريط $n-\pi^*$		شريط التركيب الدقيق		الشريط الأولى أو شريط $\pi-\pi^*$		المركب
$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	
-	-	204	254	7400	203.5	بترين
17	290	-	-	10,000	180	أستيلدهايد
20	328	1,500	280	15,000	244	بتريلدهايد
19	271	-	-	5000	201	نيتروميثان
125	330	1,000	280	10,000	252	نيتروبتزين
46	320	890	278	13,000	238	أسيروفينون



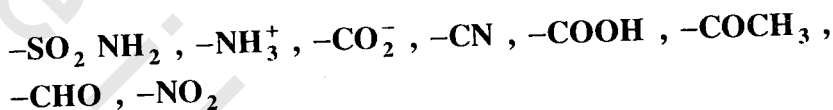
#### 4- مجموعات الإحلال المانحة والجاذبة للإلكترونات

##### Electron Donating and Electron withdrawing Substituents

لتوضيح تأثير الإحلالات ينبغي تقسيم مجموعات الإحلال إلى مجموعات مانحة وأخرى جاذبة للإلكترونات، ويمكن، مثلا، ملاحظة ما يلي من الجدول (20).

1- أي إحلال في حلقة البنزين يسبب، بصرف النظر عن صفته الإلكترونية، إزاحة الشريط الأولى عند 203.5 nm نحو الطول الموجي الأعلى.

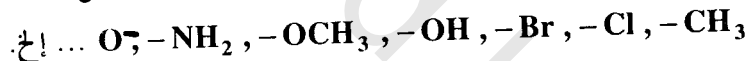
2- مجموعات الإحلال الجاذبة للإلكترونات في الوضع ميتا (metadirecting) مثل:



ليس لها من الناحية العملية أي تأثير على  $\lambda_{\text{max}}$  لشريط التركيب الدقيق 254 nm، إلا إذا كانت المجموعة قادرة أيضا على تبادل الروابط الزوجية Conjugation. والمجموعات القادرة على تبادل الروابط الزوجية مع إلكترونات  $\pi$  للنواة هي:



3- المجموعات المانحة للإلكترونات (Ortho-Para-Directing) مثل:



أو تلك القادرة على تبادل الروابط الزوجية تسبب زيادة في كل من  $\lambda_{\text{max}}$ ،  $\epsilon_{\text{max}}$  لشريط التركيب الدقيق. هذه الزيادة ترتبط مباشرة بالتأثير المانح للإلكترونات مجموعات الإحلال.

#### 5- البنزين ثنائي الإحلال والمركبات العطرية متعددة الحلقة

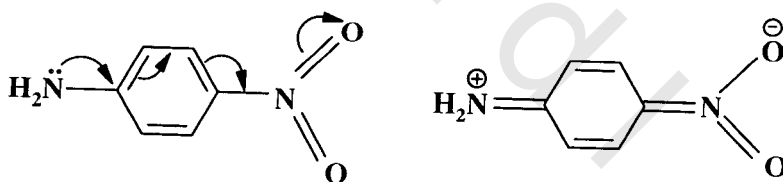
##### Disubstituted Benzene and Polycyclic Aromatic Compounds

في حالة مشتقات البنزين ثنائية الإحلال ينبغي أن نأخذ في الاعتبار تأثير كلتا المجموعتين. ونذكر فيما يلي بعض الأمثلة.

1- نفرض أن المجموعتين في وضع إحلال بارا (Para) بالنسبة لبعضهما وأن إحدى الحالتين التاليتين تتحقق:

أ- المجموعتان من نفس النوع أي كليهما جاذب للإلكترونات أو كليهما مانح للإلكترونات. السلوك الطيفي للبتزين ثنائي الإحلال يكون مماثلاً للسلوك الطيفي للبتزين أحادى الإحلال والمجموعة ذات التأثير الأقوى هي التي تحدد مقدار إزاحة الشريط الأولى، فمثلاً المجموعة  $\text{COOH}$ - الجاذبة للإلكترونات تزيح الشريط الأولى للبتزين (الشريط عند  $203.5 \text{ nm}$ ) بمقدار  $\Delta\lambda_1=26.5$  (إلى  $230 \text{ nm}$  في حمض البتريك) ومجموعة  $\text{NO}_2$ - (مجموعة أخرى جاذبة) تزيح الشريط بمقدار  $\Delta\lambda_1=65 \text{ nm}$  (إلى  $268.5$  في نيتروبتزين) ولكن عندما تكون هاتان المجموعتان المتشابهتان في وضع بارا  $\text{Para}$  بالنسبة لبعضهما في البتزين ثنائي الإحلال فإن الإزاحة تكون ماثلة فقط للإزاحة التي تشاهد في حالة مشتق البتزين أحادى الإحلال ذي الإزاحة الأكبر  $\text{Most displaced}$ . وحمض  $\text{P-nitrobenzoic acid}$  نيتروبتريك  $\text{P}$  يمتص عند  $264 \text{ nm}$  ويمتص  $\text{P-dinitro benzene}$  داي نيتروبتزين عند  $266 \text{ nm}$ .

ب- إذا كانت إحدى مجموعتي الإحلال مانحة والأخرى جاذبة للإلكترونات يكون مقدار الإزاحة في الشريط الأولى أكبر من مجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. والإزاحة الزائدة ناتجة عن تفاعلات الرنين من النوع الموضح بالشكل التالي.



فمثلاً  $\Delta\lambda_1$  للمجموعة  $\text{NO}_2$ - (مجموعة ساحبة) تساوي  $65.0 \text{ nm}$  و  $\Delta\lambda_2$  للمجموعة  $\text{NH}_2$ - (مجموعة مانحة) تساوي  $26.5 \text{ nm}$ ، وبالرغم من أن مجموع الإزاحتين  $\Delta\lambda_1+\Delta\lambda_2=65.0+26.5=91.5 \text{ nm}$  فإن الإزاحة الملحوظة في حالة  $\text{P-disubstituted compound}$  تساوي  $178.0 \text{ nm}$  أي أن الشريط الأولى في  $\text{P-nitroaniline}$  يظهر عند  $203.5+178=381.5 \text{ nm}$ . ويحتوى الجدول (23) على أمثلة عديدة من ذلك النوع من الإزاحة الكبيرة إلى الطول الموجي الأعلى

(إزاحة حمراء). مثل هذه الإزاحة الكبيرة في البترين ذي الإحلال بارا P- substituted benzene يرجع إلى تفاعل الرنين كما هو موضح بالشكل السابق.

جدول (23) : الأطوال الموجية لخلقات البترين ثنائية الإحلال [R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R']

ε	λ <sub>max</sub>	ε	λ <sub>max</sub>	ε	λ <sub>max</sub>	موضع الإحلال	R'	R
		2,630	278	6,000	214	O-	-OH	-OH
		4,000	319	11,000	253	O-	-CHO	-OMe
6,000	405	5,000	275	16,000	229	O-	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>
				2,200	277	m-	-OH	-OH
		2,800	314	8,300	252	m-	-CHO	-OMe
		1,500	373	16,000	235	m-	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>
				44,000	512	m-	-ph	-ph
		2,700	293	5,100	225	p-	-OH	-OH
				14,800	277	p-	-CHO	-OMe
		16,000	375	5,000	229	p-	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>
				25,000	228	p-	-ph	-ph

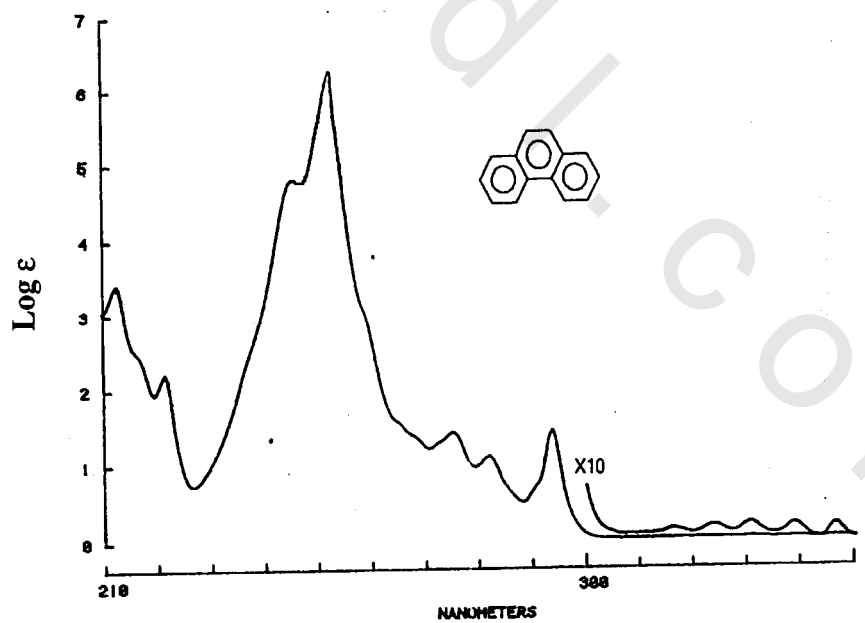
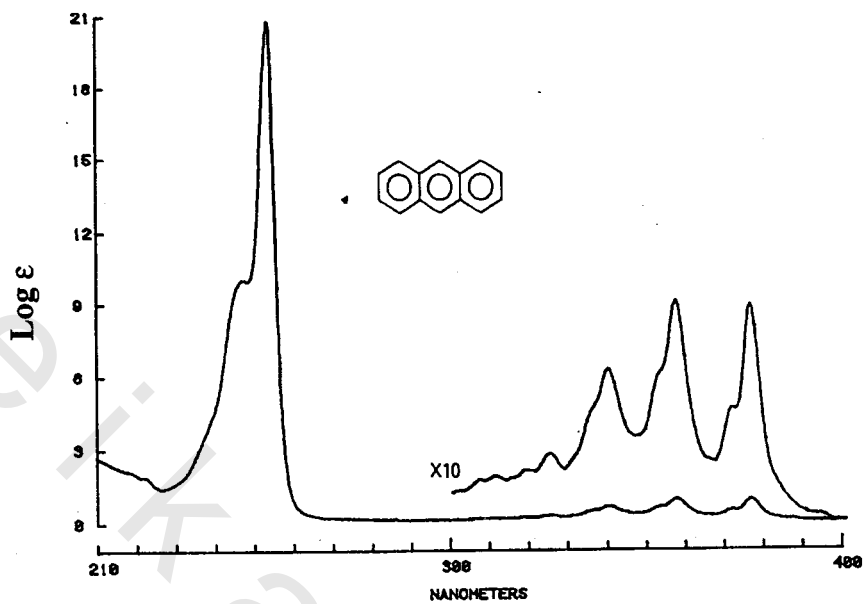
2- نفرض أن مجموعتي الإحلال تكونان إما في الوضع أورثو Ortho أو في الوضع ميتا Meta بالنسبة لبعضهما. في هذه الحالة تكون الإزاحة الملحوظة مساوية تقريبا لمجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. فمثلا  $\Delta\lambda$  لمجموعة -OH فقط تساوي 7 nm ومجموعة -COOH فقط تساوي 26.5 nm وقيمة  $\Delta\lambda$  المحسوبة لحمض الأرتوهيدروكسي ~~اللبتريك~~ Hydroxy Benzoic Acid تساوي  $33.5 \text{ nm} = 7 + 26.5$ . القيم الملحوظة لمركبات الأرتو والميتا هي 33.5 nm و 34 nm على التوالي. ويعطي الجدول (23) العديد من الأمثلة على هذا

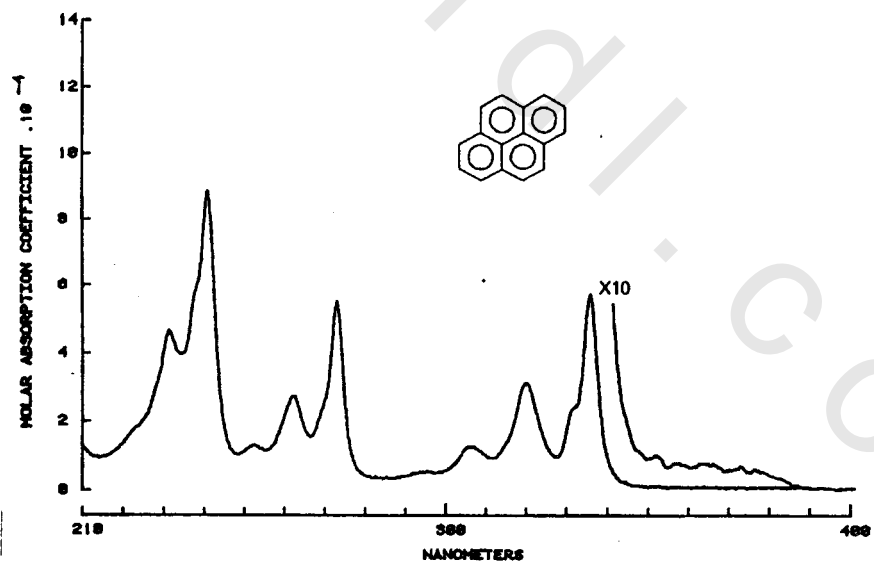
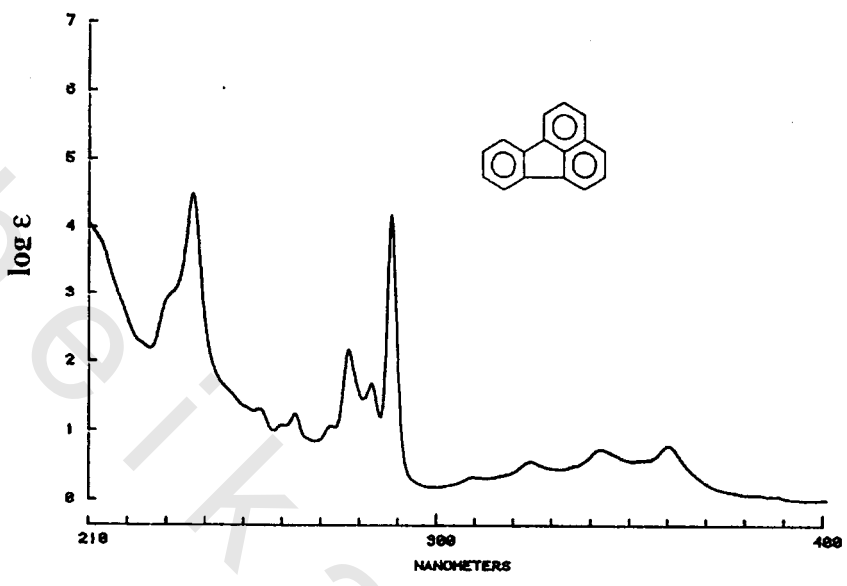
النوع. الانحرافات الصغيرة (أو المعدومة من الناحية العملية)، عن القيم المحسوبة في مركبات الأثر والميتا توضح أنه لا توجد فرصة لتفاعل رنين كما يحدث عادة في حالة المركبات ثنائية الإحلال في الوضع بارا.

في حالة المركبات العطرية عديدة الحلقة Polycyclic لا تحدث الإزاحة للشريط الأولى وفي التركيب الدقيق (الشريط الثانوي) فقط إلى الطول الموجي الأعلى بل تحدث الإزاحة أيضا للشريط شديد الامتصاص عند 184 nm (الشريط الأولى الثاني) والذي يقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة للبتزين إلى منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة. وهذه الإزاحات ترجع إلى تبادل الروابط الزوجية الممتدة والتي تصبح ممكنة عندما توجد حلقات بتزين إضافية. وتكون الإزاحة غير ذي قيمة عندما لا يكون تبادل الروابط الزوجية ممتداً. يعطي الجدول (24) امتصاصات المركبات عديدة الحلقة. ويبين الشكل (40) أمثلة من أطيف هذه المركبات.

جدول (24) : الأطوال الموجية الأساسية في الطيف الإلكتروني للمركبات العطرية الهيدروكربونية.

$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	المركب	
230	254	7400	203.5	47,000	184	Benzene	بتزين
316	314	5600	275	110,000	220	Napthalene	نفتالين
*	*	7.900	375	200,000	252	Anthracene	انثرائين
250	330	13,000	295	50,000	252	Phenanthrene	فيننثرين
630	352	50,000	334	89,000	240	Pyrene	بيرين
630	360	13,000	320	141,000	268	Chrysene	كريسين
*	*	11,000	473	130.000	278	Naphtacene	نفساسين
		12,600	580			Pentacene	بنتاسين

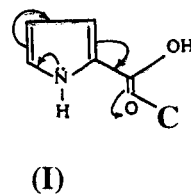
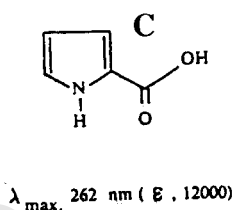
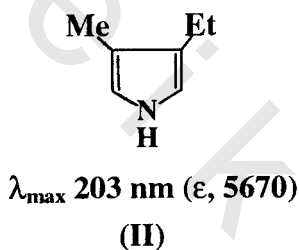




شكل (40) : أطيف بعض المركبات العطرية.

## Hetero Aromatic Compounds

الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير متجانسة الحلقة تحتوى على مزيج من الانتقالات  $\pi - \pi^*$ ،  $n - \pi^*$ ، وطيف هذه المركبات يكون معقدا جدا، وتحليل الانتقالات الناتجة يحتاج إلى معالجات أكثر تقدما والطريقة الشائعة لدراسة مشتقات هذه المركبات هي مقارنة أطياها بطيف الأنظمة غير المتجانسة الأم Parent.



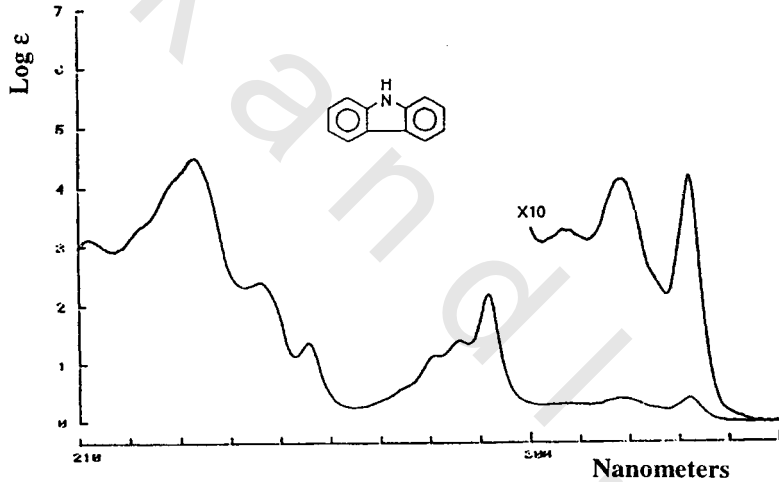
إحلالات الألكيل البسيطة لها تأثيرات ضعيفة على أطيا هذه المركبات، لكن المجموعات القطبية (سواء كانت مانحة أو جاذبة للإلكترون)، من الممكن أن يكون لها تأثيرات قوية تعتمد اعتمادا قويا على أماكن الإحلال بالنسبة للذرة غير المتجانسة. الذرة غير المتجانسة سواء كانت تشبه تلك التي في البيرول Pyrole أو التي في البيريدين Pyridine، تؤدي إلى تأثيرات قوية للإحلال تعتمد على التأثير المانع أو التأثير الجاذب للإلكترون - في مجموعة الإحلال - وعلى نوع الذرة غير المتجانسة وأماكنها بالنسبة لبعضهما. فمثلا أطيا البيرول البسيطة (I) والبيرول مع مجموعة إحلال جاذبة للإلكترون (II) تظهر مختلفة تماما، حيث يمتص الأول عند 203 نانومتر ( $\epsilon = 5670$ ) ويمتص الثاني عند 262 نانومتر ( $\epsilon = 12000$ ). وتعزى هذه الإزاحة الكبيرة إلى أن تبادل الروابط الزوجية الناتجة عن زوج الإلكترونات الحر للنيتروجين، خلال حلقة البيرول، إلى مجموعة الكربونيل يزيد طول الكروموفور ويؤدي إلى امتصاص عند طول موجي أعلى، يوضح الجدول (25) الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة. كما يبين الشكل (41) طيف الكربازول (Carbazole).

جدول (25) : الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة.

المركب	المذيب	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{max}$	$\log \epsilon$
بيرول	E	235	2.7 Sh								
فوران	H	207	3.96								
ثايوفين	H	227	3.82	243	3.58	237	3.82	231	3.85	227	3.82
اندول	H	220	4.42	288	3.61	280	3.75	262	3.80	220	4.42
كربازول	E	234	4.63	293	4.24	257	4.29	244	4.38	234	4.63
بيريدين	H	251	3.30			264	3.17	256	3.28	251	3.30
كينولين	E	226	4.53	301	3.52	281	3.56	230	4.47	226	4.53

H = هيكسان

E = إثنانول



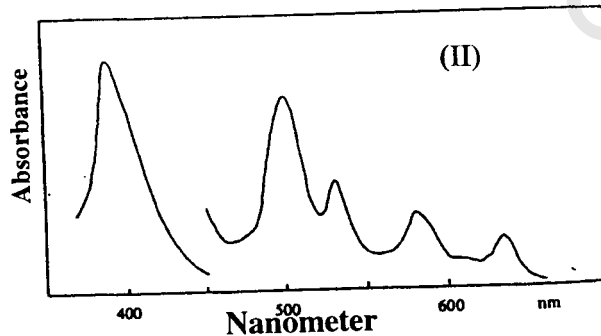
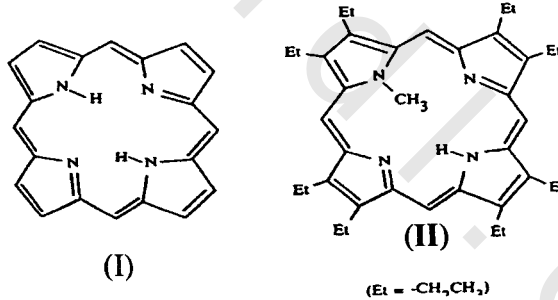
شكل (41) : طيف الكربازول (Carbazole).

إمكانية تكوين الأنظمة المتأرجحة Tautomeric Systems يجب أن يؤخذ أيضا بعين الاعتبار. على سبيل المثال 2-هيدروكسي بيريدين 2-Hydroxy Pyridine والذي يتأرجح Tautomeryse كلية إلى 2-Pyridones مع تغيرات واضحة في الأطياف الإلكترونية.



## 10:2 أطياف البورفيرينات Porphyrins Spectra

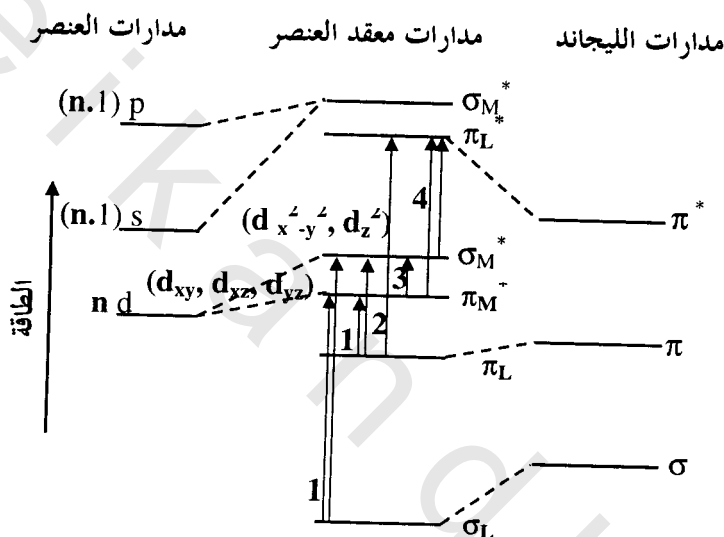
يؤدي تعدد المجاميع الكروموفورية إلى إزاحة الامتصاص إلى طول موجي أعلى، فإن الأطياف الإلكترونية تلعب دوراً مهماً في التعرف على الكثير من المركبات العضوية الطبيعية التي تحتوي مجاميع كروموفورية معقدة لدرجة أنه يمكن تصنيف الكثير من هذه المركبات إلى طوائفها المختلفة وذلك من واقع الأطياف الإلكترونية. على سبيل المثال مركب البورفيرين (I) Porphyrin الذي يعتبر المركب الأم لعدد من المنتجات الطبيعية مثل هيمين الدم وكلوروفيل النبات، يمتص في منطقة الأشعة المرئية (400-700 نانومتر)، ويتكون طيفه من أربع أشربة طيفية تتناقص شدتها من الأشربة الطيفية التي تمتص عند طول موجي أقصر بالاتجاه إلى الشريط الذي يمتص عند طول موجي أطول وهكذا، أي أن الشريط الطيفي الذي يقع عند الطول الموجي أعلى هو الأقل شدة. وبالإضافة إلى هذه الأشربة الطيفية فإنه يظهر في الطيف الإلكتروني لهذا المركب شريط آخر قوى جداً يسمى **Soret Band**. هذه الخصائص الطيفية لمركب بورفيرين هي نفس الخصائص لأطياف مئات المركبات التي تحتوي في بنائها حلقة بورفيرين. ونورد في الشكل (42) طيف مركب البورفيرين 11 مثلاً على الأطياف الإلكترونية لمركبات البورفيرينات.



شكل (42): طيف البورفيرين

## 11:2 أطيف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية Absorption Spectra of Transition - Metal Complexes

أطيف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية مفيدة جدا، ذلك لأن هذه المعقدات تعطي معلومات غزيرة عن الأنظمة البيولوجية. ويمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من الانتقالات المختلفة لمعقدات العناصر الانتقالية كما في الشكل(43).



شكل (43) : مستويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية المختلفة.

1- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة **Localized** على ذرة العنصر المركزية. وهذه تكون انتقالات بين مدارات **d-orbitals** والتي تحتفظ بخصائص عنصرها بالرغم من ترابط العنصر بالليجاند **Ligand**. هذه الانتقالات ليست قوية جدا ( $10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) حيث إنها غير مسموحة بسبب التماثل. تعتمد أماكن هذه الانتقالات في الطيف أولا على نوع الليجاند، لكنها عادة تقع في المنطقة المرئية. يمكن وصفها نظريا بنظرية مجال الليجاند.

2- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة على الليجندات وأخرى تكون في الغالب متمركزة على ذرة العنصر المركزية. وهذه الانتقالات تسمى انتقال الشحنة. ويمكن التمييز بين انتقال الشحنة (ليجاندا ← عنصر). Metal → Legand وعنصر ← ليجاندا Metal → Legand حسب ما إذا كانت الإثارة ترفع إلكترونات من مدار له في الغالب خاصية الليجاندا إلى مدار آخر له في الغالب خاصية العنصر أو العكس. هذه الانتقالات تكون قوية ( $\epsilon \sim 10^4 \text{ M cm}^{-1}$ ) وتقع عادة في منطقة UV لكن في بعض الأحيان تقع في المنطقة المرئية. ونظرية المدارات الجزيئية ضرورية للتفسير النظري لهذه الانتقالات.

3- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة على الليجندات، هذه الانتقالات تشمل المدارات التي تتأثر قليلا فقط بتكوين المعقد. وتسمى انتقالات الليجاندا الداخلية Internal-Legand Transitions أو انتقالات في الليجاندا Intra-Legand Transitions وشدة هذه الانتقالات تخضع لاحتمالات الانتقال، وتقع في الغالب في منطقة UV حيث تختص أحيانا بأشربة انتقال الشحنة القوية.

كل من المدارات الجزيئية المترابطة وغير المترابطة لمعقد يحصل عليها بجمع المدارات في العنصر و الليجاندا التي تمتلك نفس التماثل. المدارات المتاحة للعنصر هي مدارات  $(n+1)s$ ،  $nd$  و  $(n+1)p$  ومدارات الليجاندا المنفردة قد تتحد لتكون مدارات ليجاندا بتماثل متنوع و المدارات التي تمتلك التماثل المناسب يمكن عندئذ أن تتفاعل مع مدارات ذرة العنصر.

## 12:2 أطيف امتصاص معقدات انتقال الشحنة

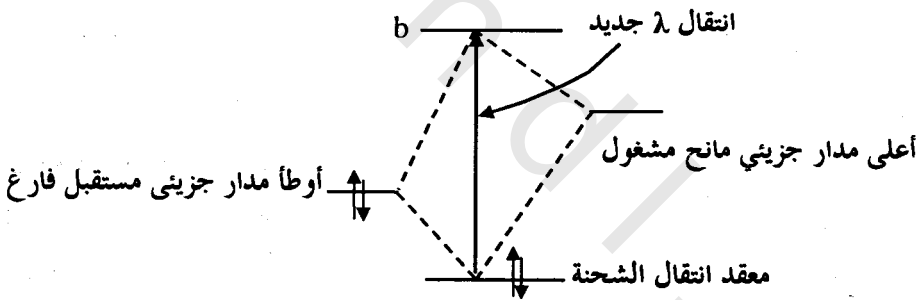
### Absorption Spectra of Charge-Transfer Complexes

محاليل اليود لونها بنفسجي بينما تكون هذه المحاليل في البترين بنية اللون. وعندما يضاف رباعي سيانواثيلين (Tetracyano-Ethylene (TCNE)، غير الملون إلى محلول

الأنيلين في الكلوروفورم (ليس له لون)، يكون الناتج محلولاً ذا لون أزرق غامق. وتفسير هذه الإزاحة في الألوان ينحصر في تكوين معقدات بين أزواج الجزيئات ويؤدي تكوين المعقد إلى تكوين مدارين جزيئيين جديدين، ومن ثم إلى انتقال إلكتروني جديد. وأشهر هذه المعقدات هي بركات Picrates الهيدروكربونات العطرية والإثيرات والأمينات. هذه البركات تكون مستقرة إلى درجة كافية يمكن فصلها كمواد بلورية بالرغم أن بعض البركات تكون مستقرة فقط في المحلول.

ونظراً لأن تكوين هذه المعقدات يشمل انتقال شحنة إلكترونية من جزيء غني بالإلكترونات (Lewis-Base Electron-rich molecule (Donor) إلى جزيء ناقص إلكترونات (Lewis-Acid Acceptor)، فهي تسمى معقدات انتقال الشحنة.

تكوين الترابط بين أزواج الجزيئات تأتي عندما تتراكب مدارات  $\pi$  المشغولة في الجزيئات المانحة مع مدارات الجزيء المستقبل الفارغة. والمداران الجزيئيان الجديدان موضحان بالشكل (44).



شكل (44) : يبين الانتقالات الإلكترونية لمعقدات انتقال الشحنة.

أوطأ مدار طاقة جزيئي للمعقد يكون مشغولاً في الحالة الأرضية والانتقالات من هذا المدار الجزيئي إلى المدار الجزيئي الجديد الأعلى هي المسئولة عن أشرطة الامتصاص المتكونة.

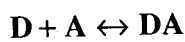
عندما يوضع اليود والبرزين (ومشتقاته المثيلية) مع بعضهما بنسبة 1:1 مول يتكون شريط امتصاص جديد. ويفسر ذلك على أن هذا الشريط ينشأ عن معقد انتقال الشحنة

بين الجزئي المانح (البترين) والجزئي المستقبل (اليود). في حالة البترين - يود،  $\lambda_{max}$  للبتزين 255 nm بينما لليود في الهيكسان قيمة  $\lambda_{max}$  تكون في المنطقة المرئية عند 500 nm. معقد انتقال الشحنة لديه شريط إضافي قوى عند 600 nm لكن ينتهي إلي المنطقة المرئية ويعدل اللون بنفسجي لليود إلي اللون البني. وبصورة عامة فإن الخليط من المركبات المانحة للإلكترونات والمركبات المستقبلية لها في المحلول تظهر شريط امتصاص جديد لا يظهر في محلول أي من المركبين على حدة. ويعزى هذا الشريط إلى المعقد المانح - المستقبل، ويمكن وصف هذا المركب بالتراكيب التالية.



أيوني تساهمي

إن القابلية على تكوين معقد انتقال الشحنة وتغير الطاقة في الانتقال تعتمد على جهد التأين للجزئي المانح D والقابلية الإلكترونية Electron Affinity للجزئي المستقبل A. ويعطى ثابت التفاعل K كالتالي:



$$K = \frac{[DA]}{[D][A]}$$

13:2 الطيف المرئي - اللون في المركبات

## Visible Spectra : Color in Compounds

منطقة الضوء المرئي هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الواقع بين الأطوال الموجية 400nm - 750nm . الموجات الضوئية المحدودة بهذه الأطوال الموجية تظهر ملونة للعين البشرية، عندما يرى أي فرد الضوء المتفرق من منشور أو من تأثير التفريق من قوس قزح يعلم أن أحد نهايتي هذا الطيف المرئي بنفسجية والأخرى حمراء، فالضوء ذو الطول الموجي القريب من 400 nm يكون بنفسجي اللون بينما الضوء في الأطوال الموجية 750 nm يكون أحمر. ويوضح الجدول (26) العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

جدول (26) : يبين العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

لون الضوء الممتص	الطول الموجي للضوء الممتص nm	اللون المنظور
بنفسجي	400	أصفر
أزرق	450	برتقالي
أزرق-أخضر	500	أحمر
أصفر-أخضر	530	أحمر-بنفسجي
أصفر	550	بنفسجي
برتقالي-أحمر	600	أزرق-أخضر
أحمر	700	أخضر

إذا امتصت مادة الضوء المرئي، فإنها تبدو ملونة وإذا لم يحدث ذلك فإنها تبدو بيضاء. المركبات التي تمتص الضوء في المنطقة المرئية من الطيف لا تظهر اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص، لكن توجد علاقة تبين اللون الملحوظ واللون الممتص. عندما نلاحظ الضوء المنبعث من مصدر ضوئي مثل المصباح أو من طيف انبعاث فإننا نلاحظ اللون المقابل للطول الموجي للضوء المنبعث. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءاً بنفسجياً يبعث ضوءاً عند النهاية الأعلى لطاقة الطيف المرئي. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءاً أحمر يبعث ضوءاً عند النهاية الصغرى لطاقة الطيف المرئي.

عندما نرى لون جسم معين أو مادة فإننا لا نرى الجسم أو المادة تبعث ضوءاً ولكن نرى الضوء المنعكس. واللون الذي تراه أعيننا ليس اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص لكن يكون المكمل له. عندما يسقط ضوء أبيض على جسم فإنه يمتص ضوءاً ذا طول موجي معين والباقي من الضوء ينعكس. العين والمخ يسجلان كل الضوء المنعكس كلون مكمل للون الذي امتص. في حالة الأجسام الشفافة أو المحاليل تستقبل العين الضوء النافذ منها. وهنا يمتص ضوء ذو طول موجي معين والضوء الباقي يمر خلال المادة ليصل العين. وكما سبق تسجل العين هذا الضوء النافذ كلون مكمل للضوء الممتص.

## 14:2 بعض الإرشادات لتعيين تركيب المواد غير المعروفة

### Some Guide Lines for the Determination of the Structure of an Organic Unknown

من المعروف أنه لا توجد طريقة تحليلية واحدة يمكن أن تعطينا صورة كاملة عن المركب الكيميائي ولكن كل طريقة تكون مكتملة للطرق الأخرى وتضيف إلى الطرق الأخرى مثل أطيف الأشعة تحت الحمراء الوسطى والقريبة والبعيدة - حيود الأشعة السينية - الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة وأطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية... إلخ. لكننا نحاول الحصول على أقصى معلومات ممكنة بربط خصائص الطيف الإلكتروني بالخصائص المميزة لتركيب الجزيء. الدور الأكثر أهمية لطيف الأشعة فوق البنفسجية هو تمكيننا من تحديد نوع الكروموفور وتقدير مقدار تبادل الروابط الزوجية في الجزيء غير المعروف. ويمكننا على ذلك بالاستعانة بمجموعة من القواعد التي بها يمكن حساب  $\lambda_{max}$ . بعدئذ نبحث عن نموذج Model يحتوى على الكروموفور والذي يعطى طيفا مشابها لطيف الكروموفور المعنى بالدراسة.

يعطي الجدول (27) بعض الإرشادات التي تساعد على التعرف على المركبات غير

المعروفة.

جدول (27) : يعطي بعض الإرشادات للتعرف على نوع المركبات.

ملاحظات	الكروموفورات المتوقعة	الانتقال	$\epsilon_{max}$	الطول الموجي $\lambda_{max}$ نانومتر	
مجموعة $n - \pi^*$ تظهر لمجموعة $C \equiv N$ شريطا ضعيفا في هذه المنطقة $100 > \epsilon$	الكحوليات - الأمينات - الإيثر - النايلون. لا توجد أنظمة تبادل للروابط الزوجية	$n - \sigma^*$	10000-100 ضعيف - متوسط الشدة	شريط واحد أقل من 220	I
	كروموفورات بسيطة ولا توجد روابط زوجية متبادلة. ووجود ذرات نيتروجين أو أكسجين أو كبريت مثل: $C = O, C = N,$ $N = N, -NO_2,$ $-COOR,$ $-COOH,$ $-CONH_2$	$n - \pi^*$	ضعيف 10-100	شريط واحد 250-360 مع عدم وجود امتصاص في المنطقة 250-200	II

ملاحظات	الكروموفورات المتوقعة	الانتقال	$\epsilon_{max}$	الطول الموجي $\lambda_{max}$ نانومتر	
في الروابط الزوجية المتبادلة $\lambda_{max}$ للانتقال (Enones) $\pi - \pi^*$ يزاح إلي أطوال موجية أعلى وتزداد أيضا $\epsilon$ إلي أعلى من 10000	كيتونات بسيطة، أحماض-إسترات، أمينات، روابط زوجية متبادلة والمركبات المحتوية على أنظمة $\pi$ وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة	$n - \pi^*$ $\pi - \pi^*$	ضعيفة 100-1000  قوي 10000	شريطان $\lambda > 300 - a$ $\lambda < 250 - b$	III
كلما زاد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما زاد الطول الموجي	كيتونات $\alpha, \beta$ غير مشبعة دائنين أو بوليئين	$\pi - \pi^*$	10000- 20000	أشرطة قوية $\lambda > 210nm$	IV
أنظمة عطرية. -عندما يوجد النظام العطري يوجد التركيب الدقيق عند الطول الموجي الأعلى (مذيب غير قطبي) -الإحلال على الحلقة العطرية يزيد الامتصاص إلي أعلى من 10000 وخصوصا إذا كان الإحلال يزيد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة -في المواد العطرية متعددة النوى يظهر شريط ثالث بالقرب من 200 نانومتر	أنظمة عطرية	$\pi - \pi$	1000- 10000	شريطان بشدة متوسطة $\lambda > 200nm$	V
-المواد عالية التلوين تحتوي على أنظمة روابط زوجية متبادلة ذات سلسلة طويلة أو كروموفورات عطرية متعددة الحلقة -المركبات غير العضوية يلزم أن تحتوي على الأقل 4 أو 5 كروموفورات ذات روابط زوجية متبادلة لكي تتمتع في المنطقة المرئية.	المركبات البسيطة الأزو، التيرو، التيتروز، $\alpha$ دايكتيون والمركبات متعددة اليود والبروم تكون أيضا ملونة			الامتصاص في المنطقة المرئية	VI