

## المحاضرة الثانية

## مكونات جهاز UV- Visible الأساسية:

1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشاف 5- الشاشة: (Monitor)  
المصادر الضوئية: وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنجستن (lamp Tungsten)  
بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350- 800nm)  
والمصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (lamp D2) وهي لمبة لايفض مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن  
أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها. هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200-350 nm)

## خلية العينة : Sample Cell

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من  
الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل استخدام خلايا مصنوعة من  
الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم وتتراوح أسعار خلايا الكوارتز ما بين 300 – 1000  
ريال حسب جودة الخلية ومدى سمكها.



## موحد طول الموجة: ( Monochromator )

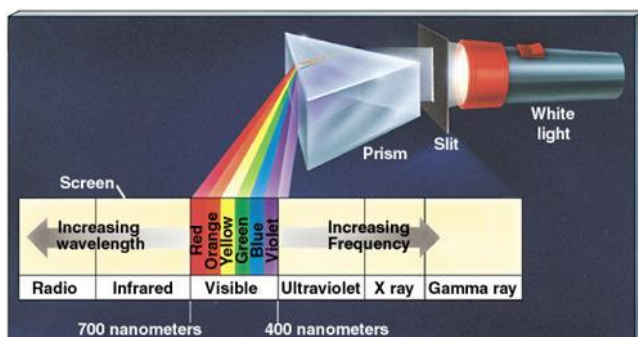
وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل  
الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمرزوز ووظيفته أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى  
إمتصاصاً فعندما يسقط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة  
فوق البنفسجية تنتج للموحد طول الموجة حزم كثير من الضوء يقوم Monochromator بعملية إستقبال الحزمة التي  
تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد طول الموجة ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية إنعكاس للأشعة الساقطة  
عليه موجهاً إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر بإختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة  
عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف .

## المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية:

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

## الكشاف: ( Detector )

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء  
الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينه فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل  
للعينه مساوي لكمية الضوء الخارج من العينه أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط  
مستقيم ليس به أي إمتصاص . أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء  
الداخل للعينه نستدل من ذلك حدوث إمتصاص.



## أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث استخدامها:

1- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:  
وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب ( Test tube ) في عملية التحليل والنوع الآخر يستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك باستخدام البلانك أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلانك أو خلية البلانك ويوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها .  
في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن لمبة تتجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البنفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم.

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

## معالجة النموذج SAMPLE HANDLING

في تحضير المحلول بوزن النموذج بدقة في ورق حجمي ويكمل حتى العلامة. وتؤخذ وجبات لتخفيف الى التركيز المطلوب . ان نظافة الخلية مهمة جدا ولذلك يجب ان تغسل الخلايا عدة مرات بالمذيب وتفحص لغرض الامتصاص بين عمليات التعيين المتعاقبة . وقد يكون تنظيف الخلايا بحامض النتريك الساخن او بمنظف ضروريا لازالة اثار النماذج السابقة.

يتوفر الكثير من المذيبات لاستعمالها في منطقة الاشعة فوق البنفسجية , غير ان المذيبات الثلاثة المألوفة هي السايكلوهكسان والايثانول 95% و 4,1-دايوكسان . ويمكن تخليص السايكلوهكسان من الشوائب الاروماتية والالوفينية بامرارة خلال سليكا جل منشط activated silica gel وجعله شفافا حتى الى 21- نانومتر . ان الايثانول 95% عموما اختيار جيد عندما تكون المذيب المطلوب اكثر قطبية , غير ان الايثانول المطلق يجب تخليصه من البنزين بالتقطير التجزيئي الجيد , او بواسطة كروماتوغرافيا الغاز التحضيرية preparative gas chromatography ان الحد الادنى لشفافية الايثانول هو قرب 210 نانوميتر.

يمكن تنقية 1,4-دايوكسان بتقطيرة من الصوديوم . ويمكن ازالة شائبة البنزين باضافة الميثانول ثم التقطير لرفع الايزوتروب (مزيج ثابت درجة الغليان) البنزين - الميثانول . يجب العناية في اختيار المذيب الذي سيكون خاملا تجاه المذاب . فاطياف الالديهيدات يجب ان لا تتعين في الكحولات .

## العوامل المؤثرة 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  $n$  تاخذ 3, 4, 5, 6, ..... وان  $c$  تكون فية  $n=5$  .

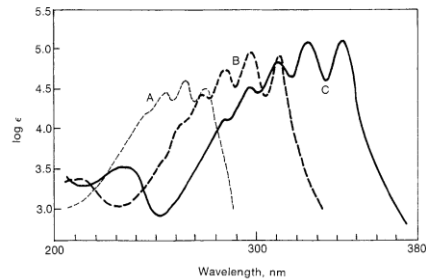
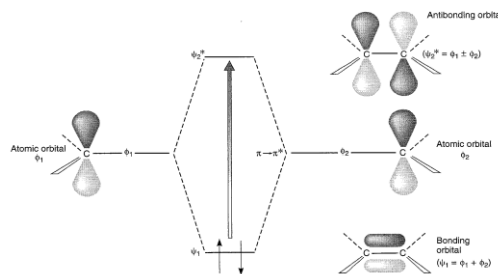


FIGURE 7.10  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$  Ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a)  $n=3$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=5$ . (From Naylor, P., and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1955: 3042.)

	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$
<b>Alkenes</b>		
Ethylene	175	15000
1,3- Butadiene	217	21000
1,3,5- Hexatriene	258	35000
$\beta$ -Carotene (11 double bonds)	465	125000
<b>Ketones</b>		
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

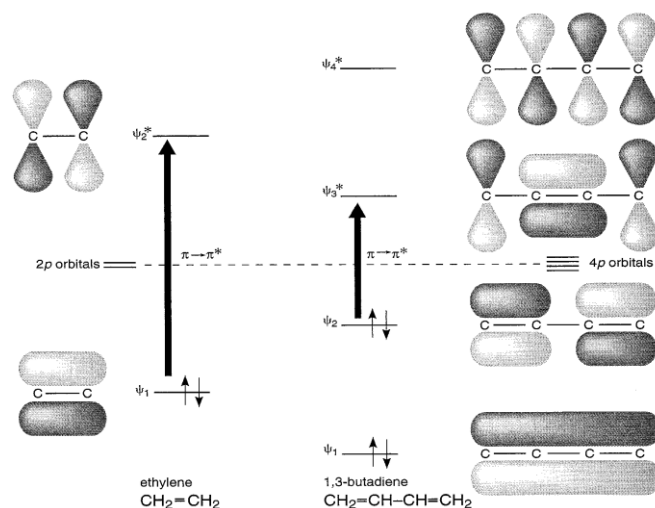
تأثير التعاقب على الالكينات

كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قلة طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي اللازم للامتصاص . وهذا يمكن توضيحه بطريقة نظرية المدارات الجزيئية , كل مدار من P يتحد مع مدار آخر من نوع P لينتج مدارات جزيئية من نوع  $\pi$  . في الاثيلين يوجد زوج من مدارات P الذرية وهما ( $\Phi_2, \Phi_1$ ) ينشأ عن اتحادهما زوج من مدارات  $\pi$  الجزيئية وهما ( $\Psi_2^*$ ,  $\Psi_1$ ) الأول يسمى المدار الجزيئي التاصري والثاني يسمى المدار التاصري  $\Phi_2$  والأول له طاقة اقل من الثاني وحتى اوطا من طاقة المدار الذري P وان مدار ( $\Psi_2^*$ ) له طاقة عالية والشكل التالي يوضح ذلك .

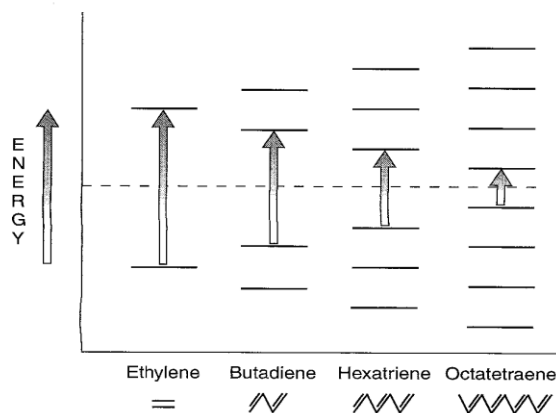


لذلك فان زوج الالكترونات يشغل المدار الاول الجزيئي  $\Psi_1$  وهو المسؤول عن الاصرة الثنائية  $\pi$  وان الانتقال يحدث بين  $\pi - \pi^*$  او  $\Psi_1 - \Psi_2^*$  فعندما نأخذ 1,3 butadiene به اربعة مدارات P ينشأ عن اتحادها اربع مدارات جزيئية ,

اثان منهما مدارات جزيئية تاصرية  $\Psi_1, \Psi_2$  او  $\pi_1, \pi_2$  والاثان كل منهم يحتوي على زوج من الالكترونات اما الزوج الباقي فهما مدارات جزيئية لا تاصرية ذات طاقة عالية  $\Psi_3^*$  و  $\Psi_4^*$  والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الاثيلين للمقارنة , نلاحظ من الشكل  $\Psi_1$  يغطي جميع ذرات الكربون ويحتوي على زوج من الالكترونات والثاني  $\Psi_2$  بة زوج من المدارات تغطي  $C_1, C_2$  والثاني يغطي  $C_3, C_4$  وكذلك يحتوي على زوج من الالكترونات , اما المدار الثالث  $\Psi_3^*$  اللاتاصري فهو خالي من الالكترونات لان لة طاقة عالية , والرابع  $\Psi_4^*$  لة طاقة اعلى من كل المدارات الجزيئية وهو خالي من الالكترونات . نلاحظ الانتقال الالكتروني من المدار التاصري الثاني  $\Psi_2$  الى المدار الثالث  $\Psi_3^*$  اللاتاصري اي  $\pi_2-\pi_3^*$  ونلاحظ طاقة هذا الانتقال تكون اقل من طاقة الانتقال في الاثيلين  $\Psi_1-\Psi_2^*$  .



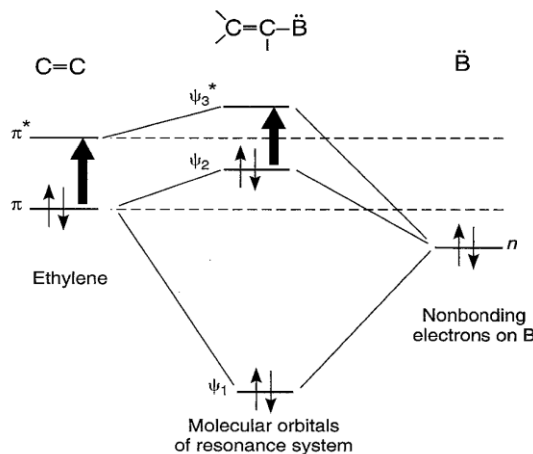
وهكذا كلما زاد عدد مدارات P زادت الاواصر غير المشبعة المتعاقبة والانتقال يكون دائما من المدار الجزيئي التاصري الاعلى الى المدار الجزيئي اللاتاصري الاوطا كما في المثال اعلاه  $\Psi_2-\Psi_3^*$  وهذه الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد التعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي يوضح العلاقة بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال الالكتروني اي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين اي من اقصر طولموجي الى اطول طول موجي



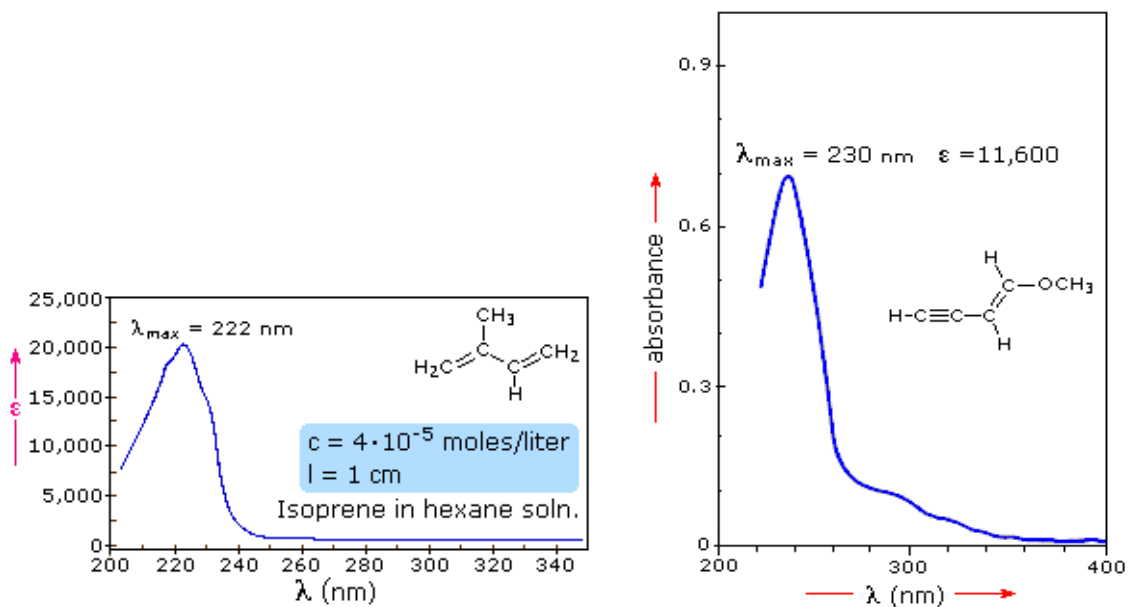
يمثل الشكل أعلاه نقصان الفرق في طاقة الانتقال الالكتروني من  $\pi-\pi^*$  مع زيادة عدد الاواصر المتعاقبة . فنلاحظ في البولين تكون طاقة الانتقال صغيرة اي طول موجي طويل , اما الاثيلين فان طاقة الانتقال عالية اي يكون الطول الموجي قصير . كذلك وجود مجاميع مطورة للون مثل OH, Cl, (auxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي

الى طول موجي اطول و طاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك والتي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اضافة اصرة مزدوجة اظافية كما في الشكل التالي للاتيلين وذرة B الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة والشكل يوضح التأثيرات بين النظام  $\pi$  في الاتيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) .

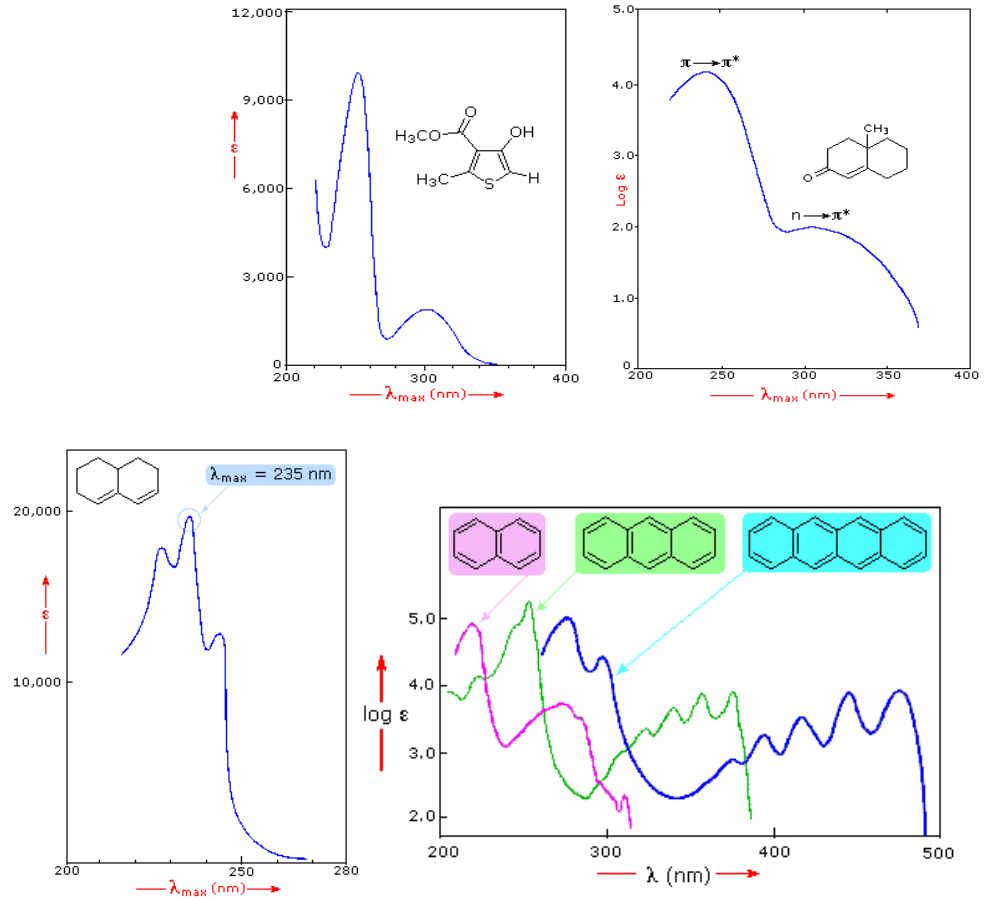
ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التاصري  $\Psi_2$  الى مدار جزيئي لاتاصري  $\Psi_3^*$  تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار  $\Psi_1$  الى مدار  $\Psi_2^*$  في الاتيلين لوحدة . كذلك يحدث مع مجموعة  $\text{CH}_3$  التي تسبب ازاحة في طول الموجة الى اللون الاحمر اي الى طاقة اقل . ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشترك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة C-H في مجموعة المثل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى فوق التعاقب (Hyperconjugation) النتيجة الزيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب اي زيادة نظام  $\pi$



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.

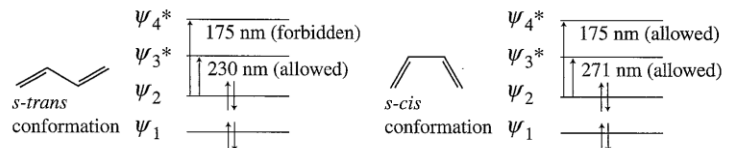
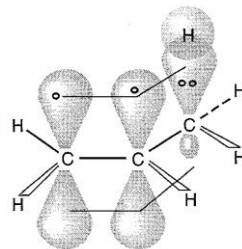


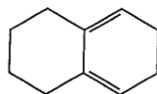




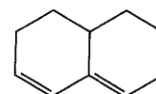
ب- تأثير الاعاقة الفراغية على الطيف

هناك وضعيتان للبيوتاديين وضعية السيز cis ووضعية الترانس trans وان وضعية الترانس تكون مدارات  $\pi$  جميعها في مستوي واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات  $\pi$  بشكل افضل من وضعية السيز cis 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 وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية السيز اي ازاحة نحو الاحمر. ووضعية الترانس تكون المدارات في مستو واحد .





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



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

### ج- تأثير المذيب

ان اختيار المذيب في طيف الاشعة 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

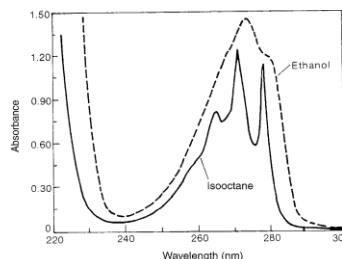
كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من  $n-\pi^*$  في الاسيتون

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

Solvent	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
$\lambda_{max}$	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) وبسبب 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 Cogg)

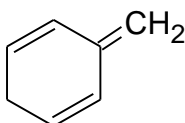


## المحاضرة الثالثة

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  $\lambda_{max}$  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, البيوتاديين 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  $30 \text{ nm}$  وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة  $\lambda_{max}$  بمقدار  $5 \text{ nm}$  اما اذا كان نظام الداينين ضمن حلقة ال 3,1-سايكلو هكساديين سنزداد قيمة  $\lambda_{max}$  بمقدار  $36 \text{ nm}$  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  $5 \text{ nm}$  وتكون الازاحة  $10 \text{ nm}$  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 : $\text{OCOCH}_3$	+0
$\text{OCH}_3$	+6
$\text{SCH}_3$	+30
Cl, Br	+5
$\text{N(R)}_2$	+60
Solvent correction	+0
$\lambda$	calc = 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