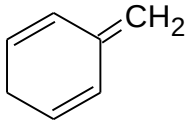
المحاضرة الثالثة

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 λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عندة الدايين في نظام الداينات المتعاقب C=C-C=C ان الدايين غير المعوض, البيوتادايين الذي لة λ_{max} =217 nm سيستعمل على انة النظام الاساسي parent system ان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي بمقدار 30nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5nmاما اذا كان نظام الدايين ضمن حلقة ال3,1 –سايكلو هكسادايين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذة القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل



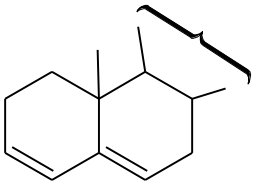
وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها 5 نانوميتر وتكون الازاحة 10 نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيصقواعد امتصاص الدايين ذلك بالجدول التالي

Base value for heteroannular diene	λ_{max} = 214nm
Base value for homoannular diene	λ_{max} =253nm
Increments for	
Doubl 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
λ_{calc} = Total	

وبسبب الانتقال الالكترونيπ –π وهذه لا تتاثر 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 اواصر او اكثر.

وتتضح قيمة هذة القواعد في الدراسات التركيبيه للنواتج الطبيعية في الامثلة التالية

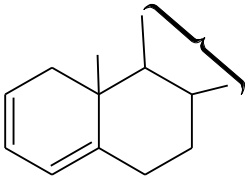
Cholesta-3,5-diene



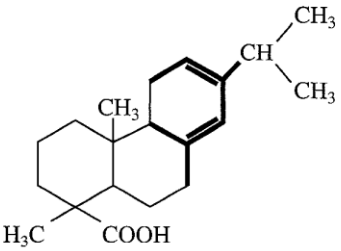
Heteroannular Diene

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

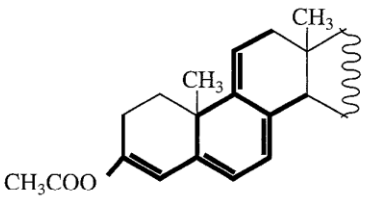
Homoannular Diene



Cal. λ_{max} 2 53(base)
+15(3 ring residues, 1,2,3)
+5 (1 exocyclic C=C)
λ_{max} calc.= 273 nm
Obs. λ_{max} = 275 nm



Cisoid:	253 nm
Alkyl substituent:	5
Ring residues: 3 × 5 =	15
Exocyclic double bond:	5
	278 nm
Observed:	275 nm



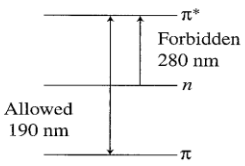
Cisoid:	253 nm
Ring residues: 5 × 5 =	25
Double-bond-extending conjugation: 2 × 30 =	60
Exocyclic double bond: 3 × 5 =	15
CH_3COO—:	0
	353 nm
Observed:	355 nm

حامل اللون الكاربونيلي Carbonyl Chromophore

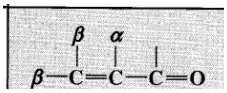
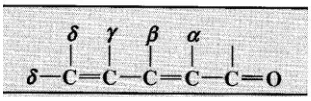
الكيتونات والالديهايدات المشبعة

مركبات الكاربونيل : الاينول
هناك انتقالين لمركبات الكاربونيل في منطقة UV وهما

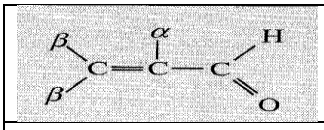
$\pi \rightarrow \pi^*$ transition and the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ transition.



قواعد وودوارد للاينون Woodward's Rules for Enones
ان قواعد امتصاص للاينون وثنائي الاينون (الفا , بيتا – كاربونبلات 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 اطياف الالديهايدات الفا , بيتا- غير المشبعة بالجدول التالي مشابهة لاطياف 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 الكاربوكسيلية والاسترات غير المشبعة

ان قمم امتصاص الحوامض الكاربوكسيلية 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

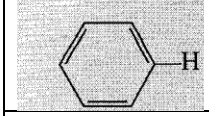
البنزين كحامل للون Benzene Chromophore

يظهر البنزين ثلاث حزم امتصاص وهي (184, 204, 256 nm) ويعطي تعويض مجاميع الالكيل على حلقة البنزين ازاحة نحو الاحمر وتعزى الازاحة نحو الاحمر الى فرط الاقتران التي بواسطتة تشترك الكترونات سكما لاصرة C-H الكيل في رنين مع الحلقة .

ان تعويض مجامبع مشبعة تحتوي الكترونات غير متاصرة (مجاميع مطورة للون) على حلقة البنزين ($OH, NH_2,$ etc.) يزيح نحو اطوال موجية اطول غالبا مع زيادة شدة الحزمة بسبب اقتران π- n . ان تحول الفينول الى الانايون المقابل يؤدي الى ازاحة حمراء بسبب الالكترونات غير المتاصرة في الانايون متاحة للتداخل مع نظام الالكترون باي للحلقة.

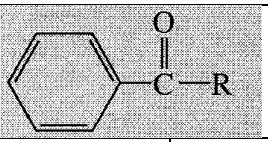
ان الارتباط المباشر لمجموعة غير مشبعة (حاملة للون)بحلقة البنزين يسبب ازاحة قوية نحو الاحمر .

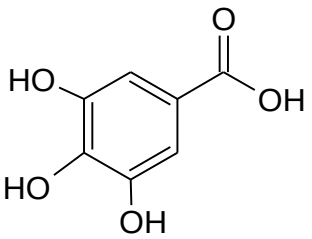
الجدول التالي يمثل حساب الحزمة الرئيسية لمركبات البنزين وتاثير المجاميع المعوضة المطورة على طيف البنزين

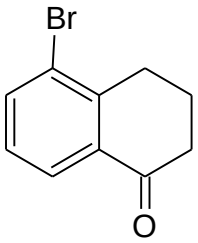
Substituent 	Primary λ_{max} (nm) 203.5	Secondary λ_{max} (nm) 254
Electron-releasing substituents $-CH_3$	206.5	261
Electron-releasing substituents Cl	209.5	263.5

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



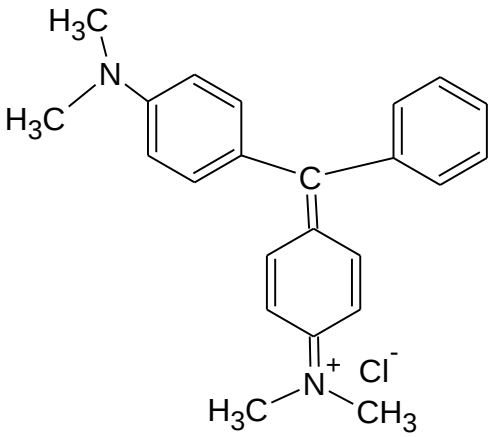


Parent chromophore 230nm
m- OH 2*7 = 14
P- OH 25

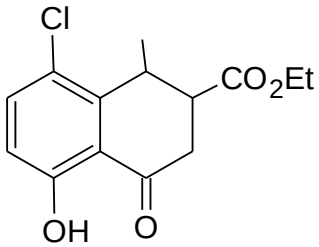
269 nm
Observed : 270 nm

Parent chromophore 246 nm
o- Ring residue: 3
m- Br : 2

251nm
Observed : 253 nm



Malachite green (a triphenylmethane dye) λ_{max} = 617 nm.



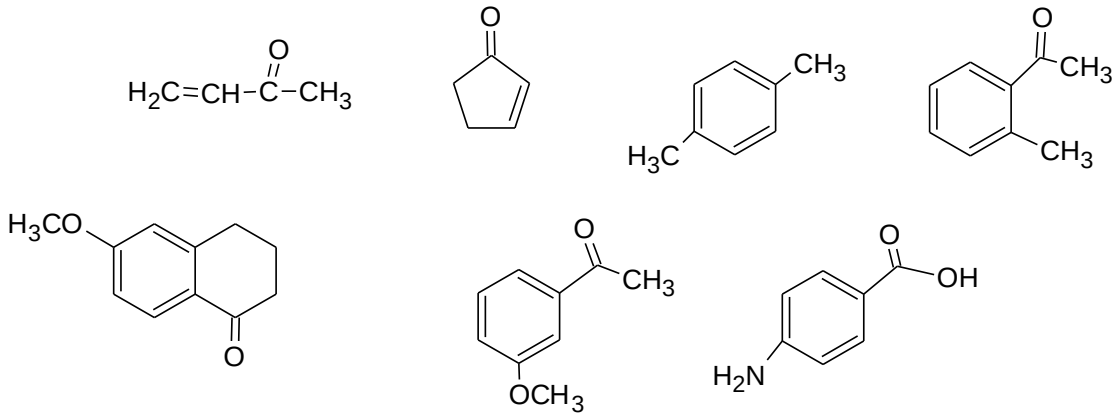
Calc.: λ_{max} = 246 + 3(o-ring residue) + 7(o-OH)
= 256 nm
Obs.: λ_{max} = 257 nm

أسئلة للحل

س1 / ان λ_{max} للاثيلين تظهر بحدود 185nm بينما تظهر λ_{max} ل 3,1 – بيوتادايين في 217nm باستعمال مستوي الطاقة وضح سبب امتصاص البيوتادايين في طول موجي اطول .

س2/ يمتلك المركب بيتا – كاروتين احدى عشر اصرة مزدوجة متعاقبة ويوضح طيف الامتصاص بان الضوء يمتص في المنطقة المرئية او الملونة , وضح ذلك .

س3/ احسب λ_{max} لكل من المركبات التالية:



ملاحظة : هناك امثلة مذكورة في الكتاب المنهجي مطلوبة من قبل الطالب والتي لم تذكر في المحاضرة .