كلية : التربية للعلوم الصرفة

القسم او الفرع : الكيمياء

المرحلة : الرابعة

أستاذ المادة : أ.م.د. نبيل ياسين جمعة الهيتي

اسم المادة باللغة العربية : التشخيص العضوي

اسم المادة باللغة الإنكليزية : Organic Identification

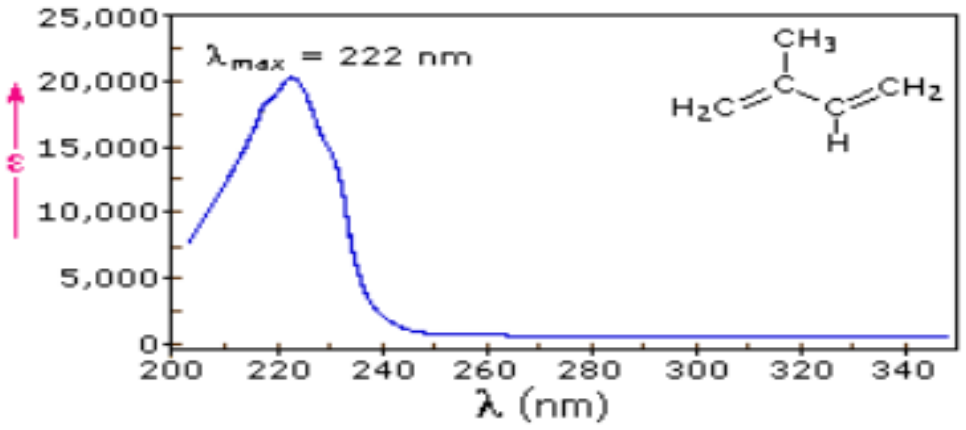
اسم المحاضرة الثانية عشر باللغة العربية : تأثير التعاقب على موقع حزمة الأشعة فوق البنفسجية

اسم المحاضرة الثانية عشر باللغة الإنكليزية : Effect conjugation on Ultra-Violet band

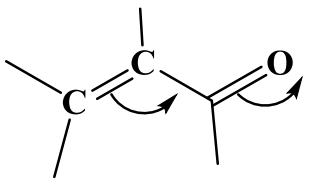
المحاضرة الثانية عشر

تأثير التعاقب على موقع حزمة الأشعة فوق البنفسجية :

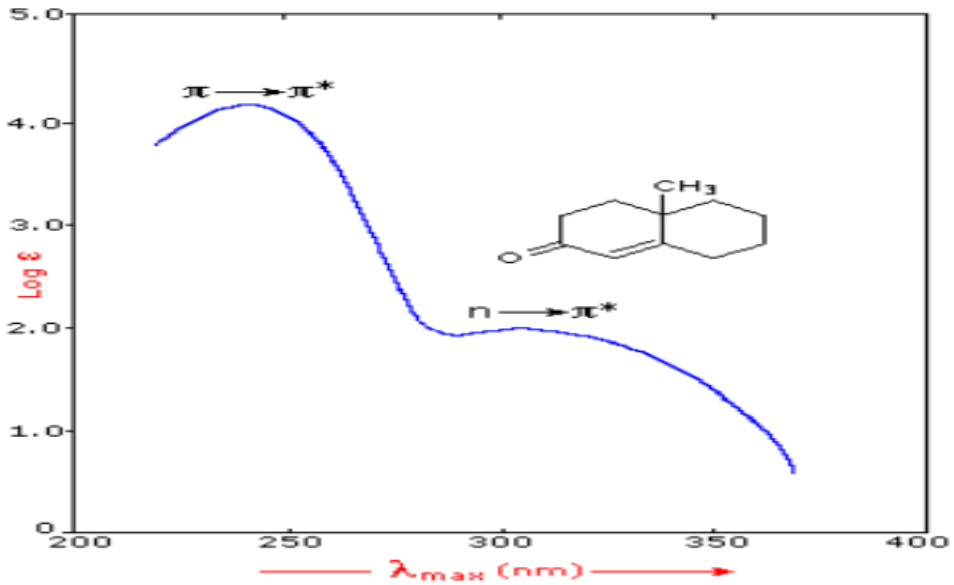
يسبب التعاقب أزاحة الامتصاص لحزمة (u.v) نحو طول موجي أطول (ازاحة نحو الأحمر) فمثلاً يحدث الأمتصاص ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الأثلين ($CH_2=CH_2$) عند (175) nm وعند احتواء الالكين على كروموفورين ولكنهما مفصولين بثلاث اواصر أي غير متعاقب فأن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) يحدث في نفس الموقع اعلاه تقريباً , وعندما تكون الاصرتين المزدوجتين متعاقبتين فأن الامتصاص يحدث في طول موجي اطول وهذا له فائدة كبيرة في طيف (u.v) لتشخيص المركبات العضوية فمثلاً تكون الطاقة اللازمة لأثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) لـ (3,1- بيوتادايين) اقل من الطاقة اللازمة للأثارة في الاثلين وذلك لان التعاقب يقلل الطاقة اللازمة للاثارة للألكترونات . ففي البيوتادايين يحدث الانتقال عند (220 nm) , ويمتص (5,3,1- هكساترايين) عند (256 nm) بينما يمتص (α- كاروتين) الحاوي على عشرة اواصر مزدوجة متعاقبة في المنطقة المرئية عند (445 nm) اي يزداد الامتصاص بحوالي (40 nm) لكل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية . والمثال التالي يوضح تاثير ظاهرة التعاقب على حزمة امتصاص (u.v) مقارنة بالاثلين :



وقد يكون التعاقب ليس فقط مع كروموفورين متشابهين وأنما مع كروموفورين مختلفين مثل (C=C) متعاقبة مع (C=O) :-

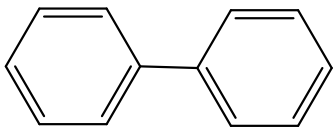


حيث ان الكروموفور (C=C) المعزول يمتص ($\pi \longrightarrow \pi^*$) عند (175 nm), بينما (C=O) المعزول يمتص ($\pi \longrightarrow \pi^*$) عند(170 nm) وحزمة ($n \longrightarrow \pi^*$) عند حوالي (290 nm) . بينما عندما يكونان متعاقبين فأن الانتقال من ($\pi \rightarrow \pi^*$) يحصل عند طاقة اقل بحدود (218 nm) ويحدث أنتقال ($n \longrightarrow \pi^*$) بحدود (320 nm) . وكما موضح في المثال التالي :

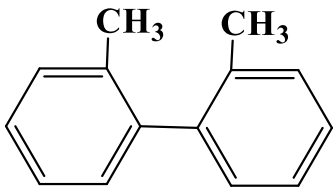


تأثير الإعاقة الفراغية على موقع الحزمة في طيف الأشعة فوق البنفسجية :

يؤثر الرنين على قيم الامتصاص حيث أنه يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول , ولكي يحصل الرنين يجب ان تكون الجزيئة بشكل مستوي ولهذا فان اي عامل فراغي يجعل الجزيئة بشكل غير مستوي أو يقلل هذه الصفة سوف يقلل الرنين وبالتالي يؤثر على قيم الامتصاص ويمكن توضيح ذلك في المثال التالي :-



1,1'-biphenyl
(1)



2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl
(2)

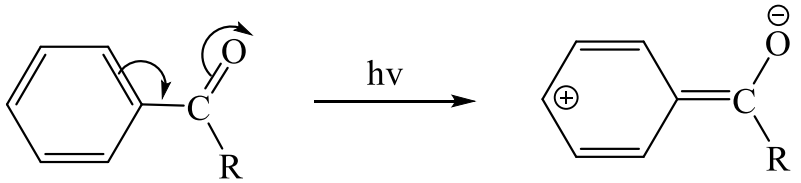
حيث أن المركب (1) يمتلك رنين أكثر من المركب (2) والسبب هو أن مجموعتي المثيل في المركب (2) تسبب تداخلات فراغية تؤدي الى فتل الاصرة الاحادية بين الحلقتين الاروماتية وبالتالي تفقد الحلقتان صفة الاستواء وهذا يقلل الرنين مقارنة مع الحلقتين في المركب (1) التي تكونان بشكل مستوي واكثر رنين والذي يسبب ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول ولهذا يعطي المركب (1) حزمة عريضة قوية عند (245 nm) بينما يمتص المركب (2) عند (222 nm) والتي تعود الى أثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

البنزين ومشتقاته :

يعتبر البنزين هو أبسط الجزيئات أو المركبات الاروماتية ويحتوي البنزين على الكترونات (π) والتي تسبب الاثارة ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث يعطي البنزين حزمة قوية عند (202 nm) والتي تعرف بالحزمة الاولية , وحزمة ضعيفة عند (255 nm) وتعرف بالحزمة الثانوية , وعند تعويض مجاميع الاوكسوكروم على حلقة البنزين مثل (OH , NH_2) والحاوية على الكترونات (n) فان هذه الالكترونات تسبب ازاحة حزم الامتصاص الاولية والثانوية للبنزين نحو طول موجي اطول .

فمثلاً الفينول يعطي أمتصاص الحزمة الاولية عند (210 nm) والحزمة الثانوية عند (270 nm) ويعطي الانلين الاولية عند (230 nm) والثانوية (280 nm) .

كذلك فان وجود مجاميع كروموفورية معوضة على حلقة البنزين يزيح الامتصاص نحو طول موجي اطول بسبب ظاهرة التعاقب وكما موضح :



حيث تعطي أمتصاصات ($\pi \rightarrow \pi^*$) و ($n \rightarrow \pi^*$) فمثلاً :

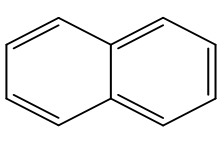
البنزالديهايد يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولية عند (244 nm) والثانوية عند (280 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (328 nm) .

البنزوفينون يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولية عند (252 nm) والثانوية عند (280 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (330 nm) .

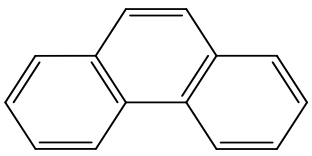
الاسيتوفينون يعطي ($\pi \rightarrow \pi^*$) الاولية عند (238 nm) والثانوية عند (278 nm) و ($n \rightarrow \pi^*$) عند (320 nm) .

وكذلك تمتص المركبات الاروماتية متعددة الحلقات في اطوال موجية اطول وهذا يعود الى التعاقب باواصر(π) بسبب وجود الحلقات الاروماتية المتعددة فمثلاً :

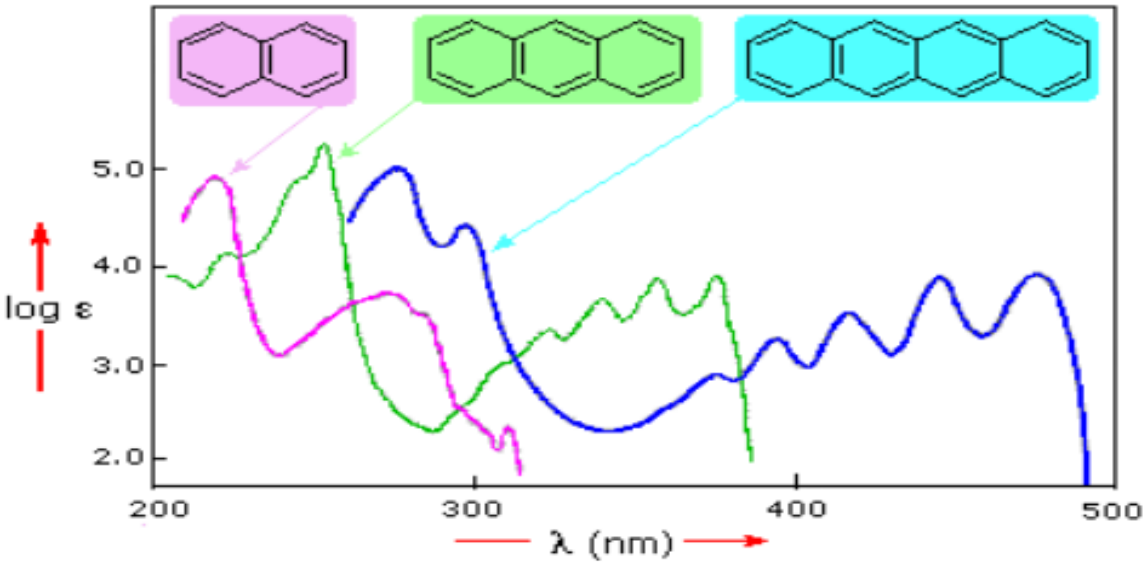
النفثالين يعطي الحزمة الاولية (القوية) عند (275 nm) والحزمة الثانوية (الضعيفة) عند (314 nm) , والفينانثرين الاولية عند (295 nm) والثانوية عند (330 nm) .



naphthalene



phenanthrene



تفسيـــــر الأطيـــــاف :

يعتمد طيف الامتصاص (u.v) على التركيب الالكتروني والتركيب الفراغي للجزيئة وظاهرة التعاقب التي قد تحصل في المركب ومن الامتصاصات المتوقعة في المركبات العضوية :

1- المركبات الحاوية على الكترونات (σ) فقط :

وتشمل المركبات الهيدروكاربونية المشبعة الحاوية على الكترونات (σ) وأن الطاقة اللازمة لأثارة(σ → σ*) متوفرة في شعاع فوق البنفسجية البعيدة أي بحدود (200 nm - 4) كما في الايثان , البروبان , الهكسان , السايكلوبنتان ..... وغيرها .

2- المركبات المشبعة والحاوية على الكترونات (n) غير المتآصرة :

أن الطاقة اللازمة لأثارة (n → σ *) تحتاج الى أقل من طاقة اثارة (σ ⟶ σ *) وتكون بحدود (170-270 nm) وكما في الكحولات , الايثرات , الكبريتيدات , الثايولات , الأمينات والهاليدات .

3- المركبات الحاوية على الكترونات (π , n) :

والتي تحصل فيها انتقالات (n ⟶ π*) و (π ⟶ π*) وتحتاج إلى طاقة تكون بحدود (270 - 350 nm) وامثلة ذلك الكيتونات والالديهايدات والحوامض الكاربوكسيلة والاميدات .

4- أن الطاقة اللازمة لأثارة (π→ π*) الأثيلينية المعزولة تحتاج الى شعاع فوق البنفسجية البعيدة أي دون (200 nm) , وان حصول ظاهرة التعاقب مع كروموفورات اخرى يزيح الامتصاص (ازاحة حمراء) وكلما يزداد التعاقب يزداد الأزاحة نحو الطول الموجي الأطول حتى تمتص بعضها في المنطقة المرئية اي فوق (400 nm) حيث يكون من المحتمل احتواء المركب على سلسلة طويلة متعاقبة أو كروموفور أروماتي متعدد الحلقات .

يجب أن لا نتوقع من طيف الأشعة فوق البنفسجية (u.v) ان يعطي الصيغة التركيبية الكاملة للمركب العضوي ولكن يجب أن نحاول الحصول على أكبر كمية من المعلومات حول التركيب .