جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (3)

حاملات اللون والعوامل المؤثرة على مواقع الحزم

أعـداد

أ.د. سلوى عبد الستار جبار

s.abd@tu.edu.iq

الكروموفور Chromophores او حاملات اللون

٨٠٠-٢٠٠- وهي مجاميع كيمياوية عضوية غير مشبعة فعالة لها القابلية على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية بين ٨٠٠nm

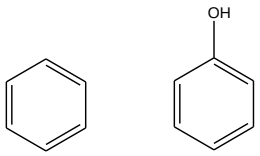
مثل C=C , N=N, C=O

وقد عرف عن بعض المواد الكيمياوية بانها تظهر ملونة بسبب احتوائها على الكروموفور

الاوكسوكروم Auxochrome

وهي مجاميع عضوية فعالة ليس لها القابلية على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية التي التي يزيد طولها على ٢٠٠ ولكنها ترتبط بالكروموفوروتسبب في ازاحة الامتصاص الى اطوال موجية اطول

مثل OH, NH_2, X, OCH_3



Benzene Phenol

λ_{max} =254nm λ_{max} =270nm

الازاحة الباثوكرومية Bathochromic shift او الازاحة نحو الاحمر

وهي ازاحة حزمة امتصاص الكروموفور الى طول موجي اطول نتيجة التعويض او تاثير المذيب

الازاحة الهايبسوكرومية Hypsochromic shift او الازاحة نحو الازرق

وهي ازاحة حزمة امتصاص الكروموفور الى طول موجي اقصر نتيجة التعويض او تاثير المذيب

تاثير الهايبوكروميك Hypochromic effect

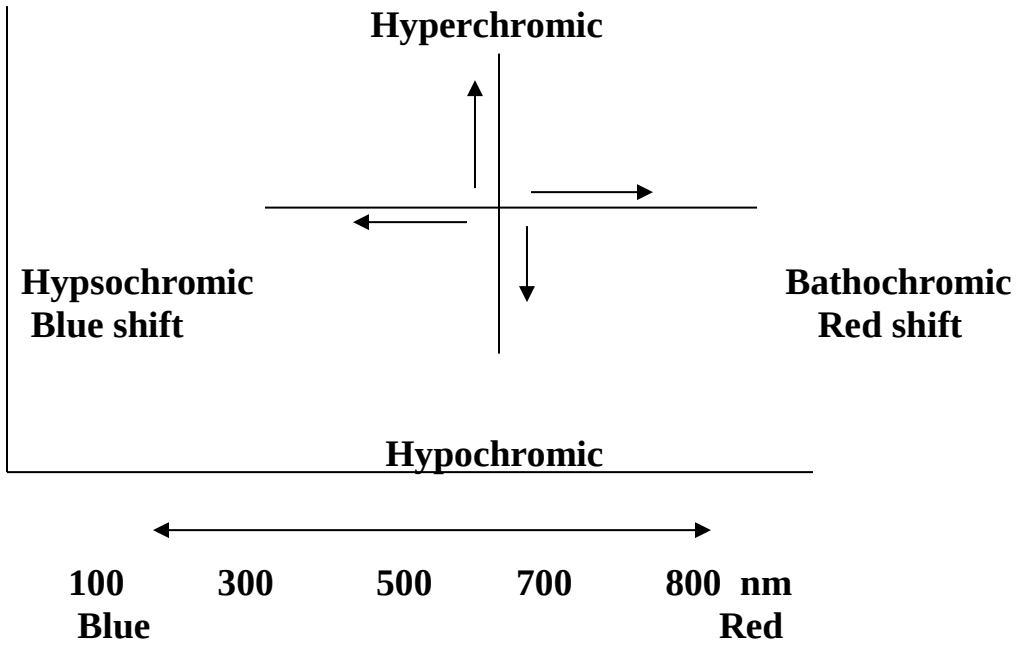
وهو تاثير يؤدي الى نقصان شدة الامتصاص

Decrease in absorption intensity

تاثير الهايبركروميك Hyperchromic effect

وهو تاثير يؤدي الى زيادة شدة الامتصاص

Increase in absorption intensity



Lecture No. 4 **محاضرة رقم 4**

العوامل المؤثرة على مواقع حزم الامتصاص في طيف الاشعة فوق البنفسجية (UV)

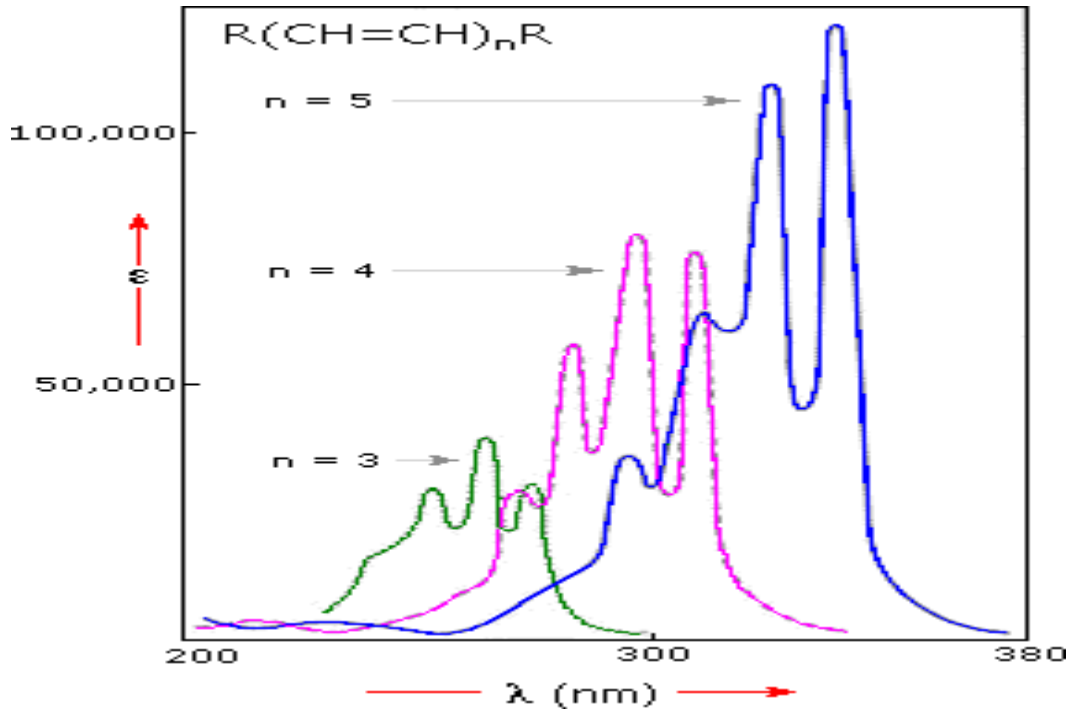
١-التعاقب The effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء (λ عالية)هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقبة (شرط متعاقبة وغير معزولة) والتي تؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها وهذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للأنتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملؤة الى المدارات الجزيئية الغير مملؤة (الفارغة).ومن ثم يؤدي الى زيادة طول الموجة للشعاع الممتص كم هو موضح بالمركبات ادناه.

$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$
Ethylene	1,3-Butadiene	1,3,5-Hexatriene
λ_{max} 171nm	217nm	258nm
ϵ_{max} 16.000	21.000	35.000

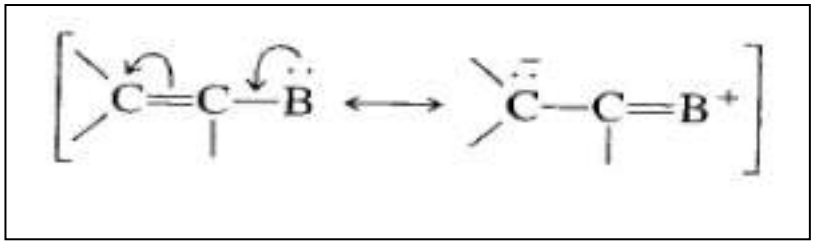
والشكل التالي ايضا يوضح تأثير زيادة طول السلسلة

$H_3C(CH=CH)_n CH_3$ حيث n تأخذ 3,4,5.

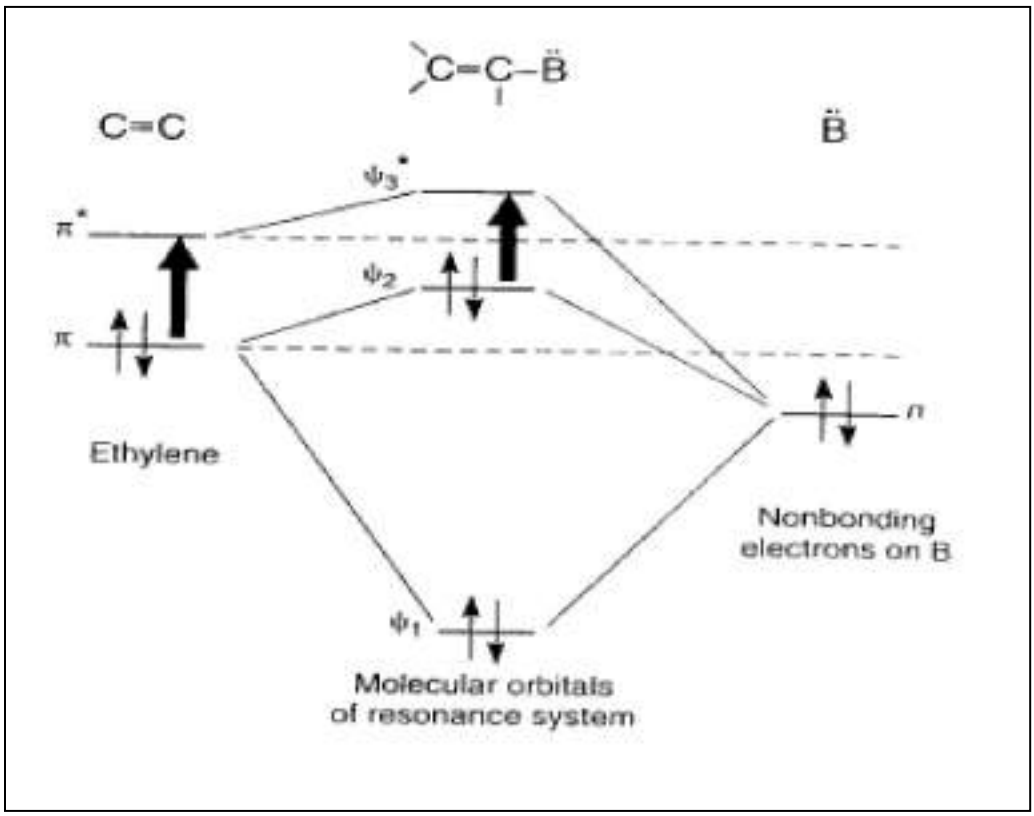


ان زيادة طول السلسلة غير المشبعة يؤدي الى زيادة شدة الامتصاص.

وكذلك وجود مجاميع مطورة اللون مثل OH، Cl تدعى الاوكسوكرومات (Ouxochrome) تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر أي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشاركة والتي تسبب استطالة السلسلة المتعاقبة .

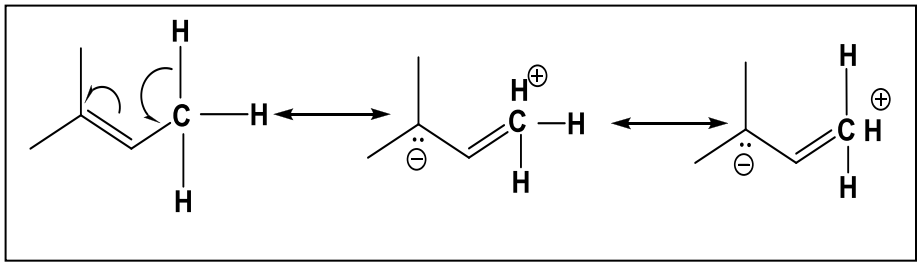


أي تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب (π)وبالتالي تؤدي الى استطالة النظام كما في الشكل التالي للاثيلين وذرة (O)الحاوية على زوج الالكترونات غير المشارك والشكل يوضح التأثيرات بين نضام π في الاثيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات).



ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التآصري (ψ_2)الى مدار جزيئي لا تآصري (ψ_3^*) تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار (ψ_1)الى مدار (ψ_2^*) في الاثيلين لوحده.

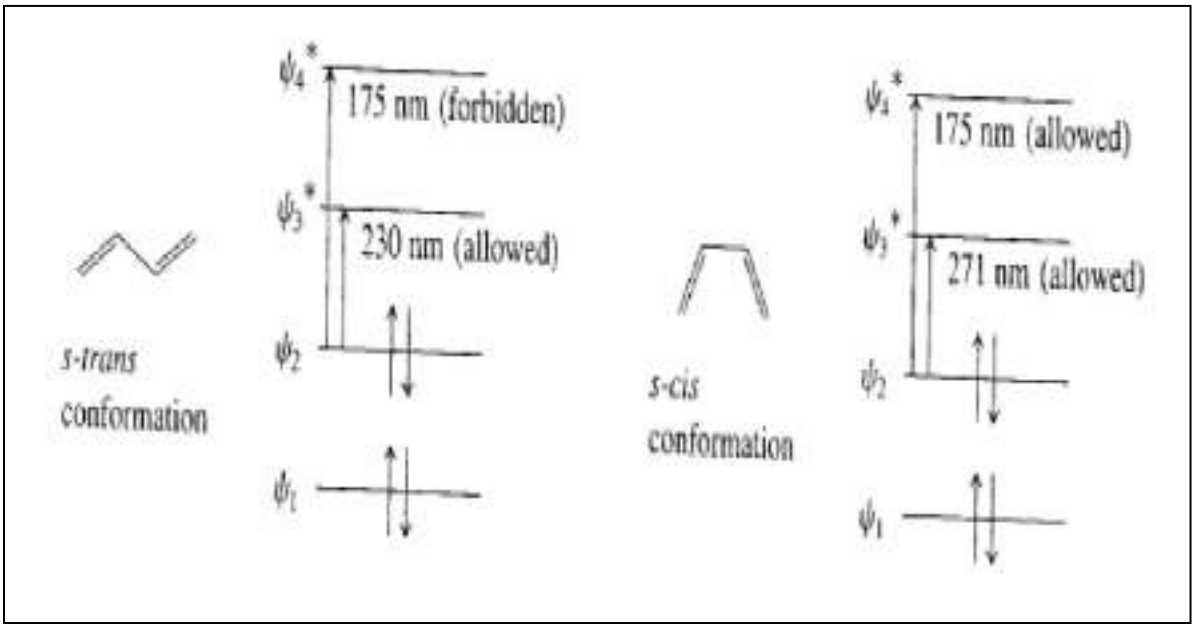
كذلك مجموعة المثيل(CH_3) تسبب ازاحة الى طول موجة اطول أي ازاحة حمراء (طاقة اقل)ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشارك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة (C-H) في مجموعة المثيل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى بتأثير فوق التعاقب. Hyper conjugation



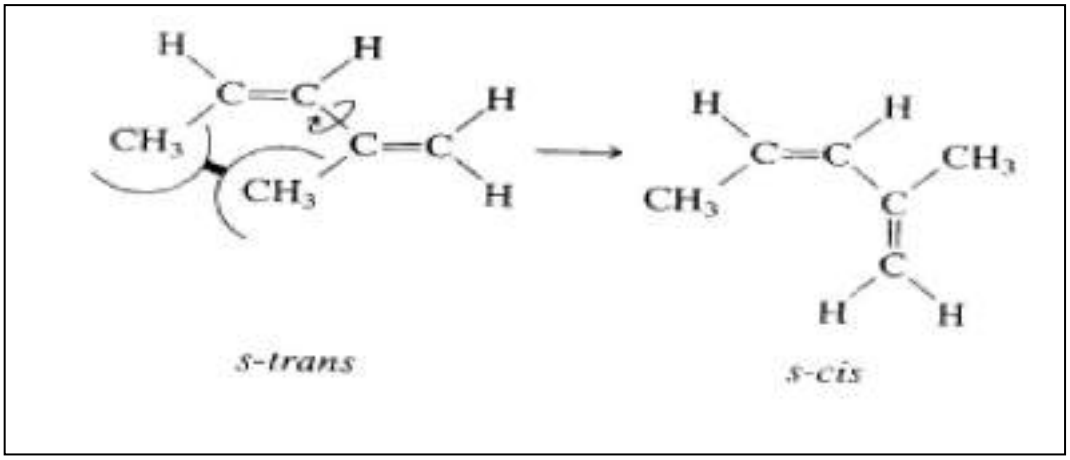
وبالتالي زيادة في طول النضام المتعاقب وزيادة في نظام $\boldsymbol{\pi}$.

٢-الاعاقة الفراغية .

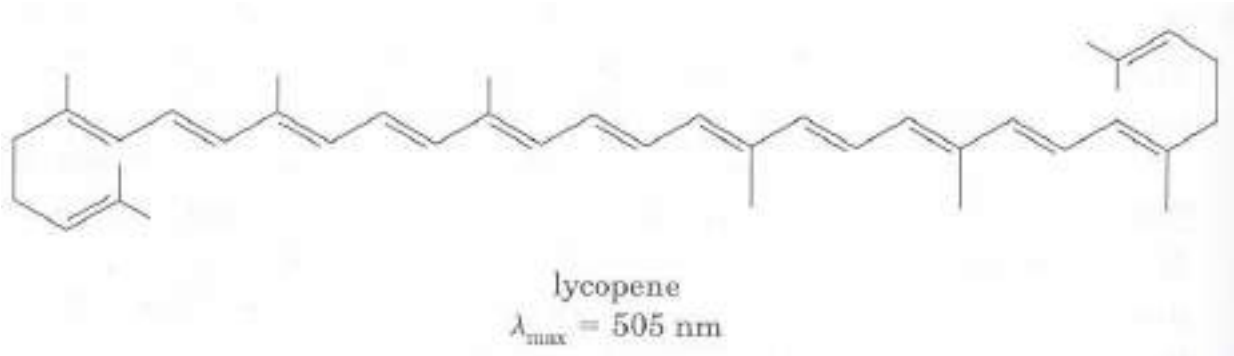
هناك وضعيتان للبيوتادابين وضعية السيز **Cis** ووضعية الترانس **trans** .



في وضعية الترانس تكون مدارات π جميعها في مستوى واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات π بشكل افضل فيما في وضعية **Cis** .وكلما زادت عملية التداخل قلة طاقة الانتقال. أي وضعية **Trans** تعطي انتقال في طول موجي طويل
وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية **Cis** التي تكون غير مستوية وبها اعاقة فراغية.



ان الزيادة في التبادل للنضام المتعاقب يزيح الامتصاص الى اطوال موجية تصل الى المنطقة المرئية من الطيف فالمركب المحتوي على تبادل كافٍ يكون ملوناً مثال ذلك اللايكوبين (**Lycopene**)المركب المسؤول عن اللون الاحمر في الطماطة والذي يحتوي على احدى عشرة اصرة مزدوجة متبادلة.



والجدول التالي يبين قيم الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ لسلسلة من الالديهيدات المتبادلة ويبين الجدول ايضاً بأن موقع الامتصاص يزاح الى اطوال موجية اطول كلما ازداد التبادل وبصورة عامة تكون الزيادة حوالي **30nm** لكل آصرة مزدوجة متبادلة في سلسلة البوليئين :

Ultraviolet absorption for some unsaturated aldehydes

Structure	λ_{max}, nm
$CH_3CH{=}CHCHO$	217
$CH_3(CH{=}CH)_2CHO$	270
$CH_3(CH{=}CH)_3CHO$	312
$CH_3(CH{=}CH)_4CHO$	343
$CH_3(CH{=}CH)_5CHO$	370

(شكل يوضح فرق الطاقة والانتقالات الالكترونية وتأثير التعاقب لمركبات الكاربونيل)