جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (4)

استعمالات مطيافية Uv في تحديد التركيب

أعـداد

أ.د. سلوى عبد الستار جبار

s.abd@tu.edu.iq

Lecture No. 5 **محاضرة رقم 5**

استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية (UV) في تحديد التراكيب

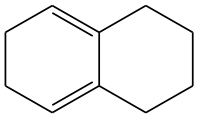
قاعدة وودوارد- فيزر للداييناتThe Fieser-woodward Rules for Dienes

لقد تم وضع قواعد عامة تتيح حساب قيمة λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة.

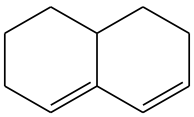
هناك ثلاثة انواع من الداينات هي:

١- دايين غير حلقي مثل $CH_2=CH-CH=CH_2$

٢- دايين حلقي الاصرتان المزدوجتان المتعاقبتان في نفس الحلقة Homoannular diene



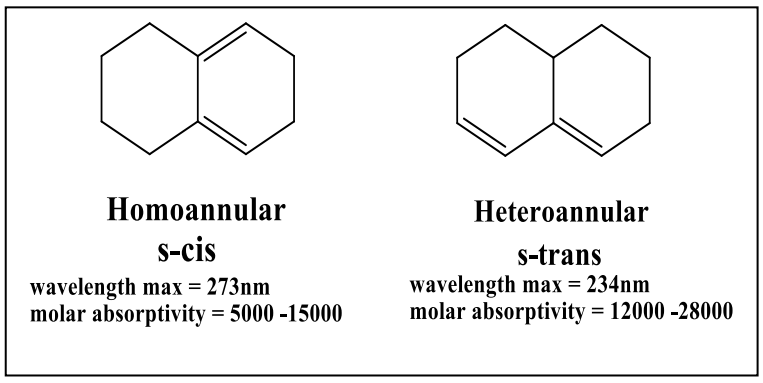
٣- دايين حلقي الاصرتان المزدوجتان المتعاقبتان في حلقتين مختلفتين Hetroannular diene



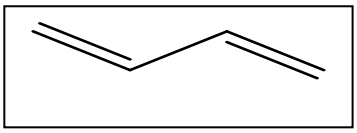
تحدثنا سابقاً عن وضعية **Trans** و**Cis** في الداييناتلذا البيوتاديين وبعض الداييناتالبسيطة المتعاقبة توجد في وضعية شبه ترانس **s-trans** (**transoid**) مستوية والتعويض بمجاميع الكيل يولد ازاحة نحو الاحمر **Bathochromic shifts** وتأثيرزيادة في شدة الامتصاص **Hyperchromic effect**.

فمثلا في : **1,3-dialkyl butadiene** نلاحظ وجود اعاقة فراغية كبيرة بين هذه المجاميع لذلك تدور هذه المجاميع حول الاصرة المفردة لتكون وضعية شبه سيز **s-cis** (**cisoid**) والتي تمتص في طول موجي اعلى ولكن في شدة واطئة تختلف عن وضعية شبه الترانس .

اما في الداييناتالحلقية حيث تكون الاوصر المزدوجة داخل الحلقة تكون بشكلين اما **s-trans** وضعية شبه ترانس **transoid** او **s-cis** وضعية شبه السيز(**cisoid**) وطيف الامتصاص لهم يكون بالشكل التالي :-



وقد وضع العالمين وودوارد وفيزر قاعدة لحساب الطول الموجي (λ_{max}) للمركب المجهول والذي عنده يمتص الدايين .



Hexane

*في نظام الدايينات المتعاقبة :

القواعد:-

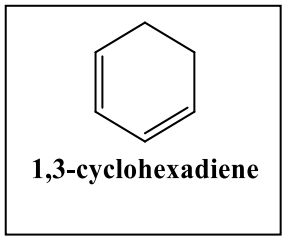
١- الدايين غير المعوض (البيوتادايين)الذي له λ_{max} = **217nm** سيستعمل في الحسابات للدايين المفتوح على انه النظام الاساس **parent system** كقيمة اساس **λmax =214nm**.

214 (standard value for a linear conjugated diene)

٢- كل آصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي λ_{max} بمقدار (**30nm**).

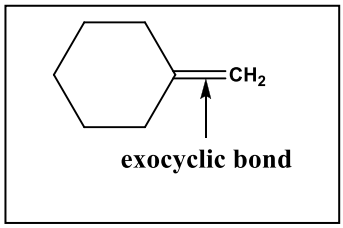
٣- كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب تزيد من قيمة λ_{max} بمقدار (**5nm**) او بقايا الحلقة المتصلة بالنظام المتعاقب بنفس المقدار (**5nm**).

٤- في حالة نظام الدايين ضمن الحلقة مثل **1,3-cyclohexadiene** ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار **36nm** وفعلا سوف نأخذ قيمة الدايين المفتوح **λ=217nm** ويضاف لها **36nm** لتصبح القيمة الاساس **253nm** وهذه تستخدم في حالة الدايين **s-cis**

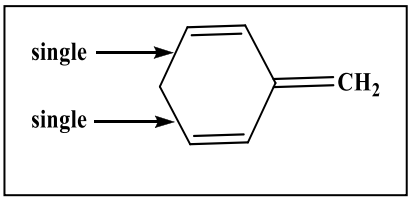


1,3-cyclohexadiene

وكل آصرة مزدوجة تقع خارج الحلقة سواء مكملة لنظام التعاقب ام لا وهي داخل الحلقة تدعى آصرة مزدوجة اكسوسايكلية **exocyclic** ستزيد قيمة λ_{max} بمقدار (**5nm**).ان القيمة المحسوبة بهذه الطريقة تكون بدقة تصل الى **±5nm**



فيما يلي ملخص للقواعد السابقة مع جدول المجاميع التي تسبب الازاحة الحمراء للحزم علما ان هذه القواعد غيرمناسبة للأنظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل :-



Fieser-Woodward Rules

Homoannular	Hetroannular	open chain diene
s-cis	s-trans	s-trans

[1] Parent dienes

Parent heteroannular (s-trans) = 214 nm
open chaine diene (s-trans) = 214nm
Parent homoannular diene (s-cis) = 253 nm
Increments:
Additional conjugated double bond = 30 nm
Each exocyclic double bond = 5 nm

[2] Substituent effects

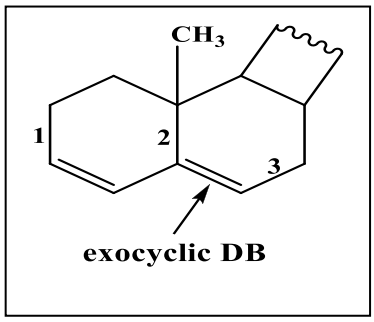
Substituents on the conjugated chain can shift bathochromically.
For example:
Each alkyl substituent or ring residue = 5 nm
-OAcyl = 0 nm
-OR = 6 nm
-NR2 = 60 nm
-SR = 30 nm
-Cl or Br = 5 nm

أمثلة لحساب λ_{max} :

CH_3-CH=C(Br)-CH=CH-CH=CH_2

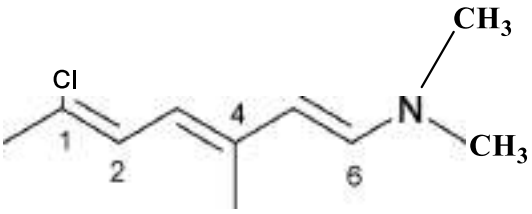
القيمة الاساس للدايين المتعاقب = ٢١٤
اصرة مزدوجة اضافية متعاقبة = ٣٠
مجموعة R المعوضة = ٥
مجموعة Br المعوضة = ٥

254



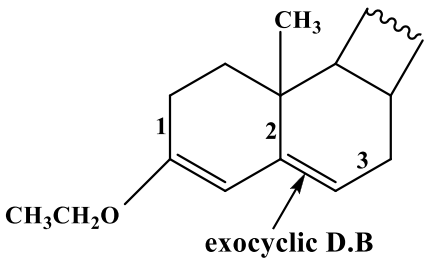
نوع الدايين هو s-trans

Parent hetroannular = 214nm
Ring residues (1,2,3)=5x3=15
Exocyclic double bond (DB)=5
Calculated λ_{max} = 234nm
Observed λ_{max} = 235nm

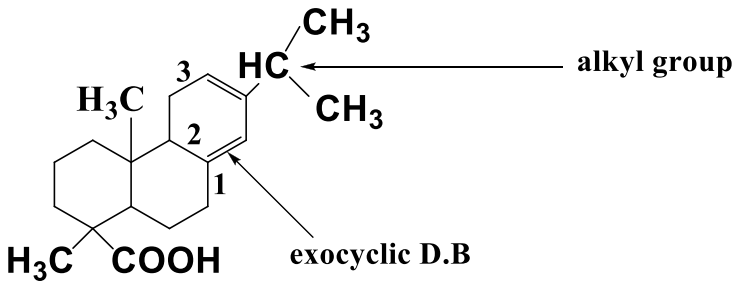


parent open chain diene (s-trans) = 217 nm

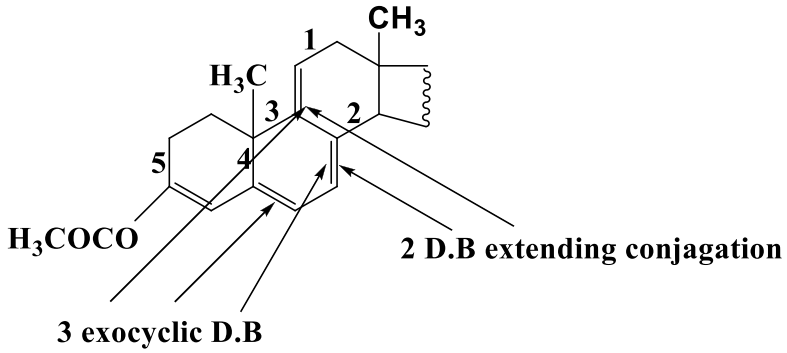
214 (standard value for a linear conjugated diene) + 30 (extended olefin) +10 (alkyl groups at 1 and 4)+ 5 (Cl at 1) + 60 (dialkylamino Group at 6) = 319 nm



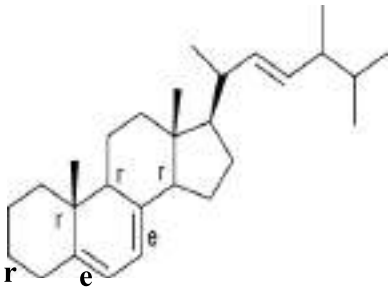
Parent hetroannular = 214nm
ring residues (1,2,3) = 5x3 = 15
exocyclic double bond (D.B) = 5
CH_3CH_2O group = 6
Calculated λ_{max} = 240nm
Observed λ_{max} = 241nm



Parent homoannular = 253nm
ring residues (1,2,3) = 5x3 = 15
exocyclic double bond (D.B) = 5
alkyl group = 5
Calculated λ_{max} = 278nm
Observed λ_{max} = 275nm



Parent homoannular = 253nm
ring residues (1,2,3,4,5) = 5x5 = 25
2 D.B extending conjugation = 2x30 = 60
3 exocyclic double bond (D.B) = 3x5 = 15
-OAcyl group = 0
Calculated λ_{max} = 353nm
Observed λ_{max} = 355nm



e =exocyclic D.B
r = ring residues

Parent homoannular = 253nm
4 ring residues (1,2,3,4,) = 4x5 = 20
2 exocyclic double bond (D.B) = 2x5 = 10
Calculated λ_{max} = 283nm
Observed λ_{max} = 282nm

Lecture No. 6 محاضرة رقم 6

The Fiser-Kuhn Rules For Polyenes . قاعدة فيزر كون للبولينات

قاعدة وودوارد- فيزر تنطبق بشكل جيد على البولين الذي يحتوي من (**1to 4**) اواصر مزدوجة متعاقبة ولكن في النظام الذي يحتوي اكثر من هذا العدد من الاواصر المتعاقبة لاتنطبق القاعدة بصورة جيدة لذا وضع العالمان فيزر و كون قاعدة بسيطة تنطبق بشكل جيد على البولينات مثل ***β*-carotene** و **Lycopene** في الطماطة.

لحساب λ_{max} and ε_{max} نتبع القانونين التاليين :

$\lambda_{max} = 114 + 5M + n(48.0-1.7n) -16 -5R_{endo}-10R_{exo}$.

ε_{max} (hexan)$=1.74\times10^4$n.

حيث:- **M**= عدد مجاميع الالكيل المعوضة.

n = عدد الاواصر المزدوجة المتعاقبة.

R_{endo}= عدد الحلقات التي لها اواصرمزدوجة داخل الحلقة.

R_{exo}= عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة خارج الحلقة.

في المثال اعلاه -**x**:

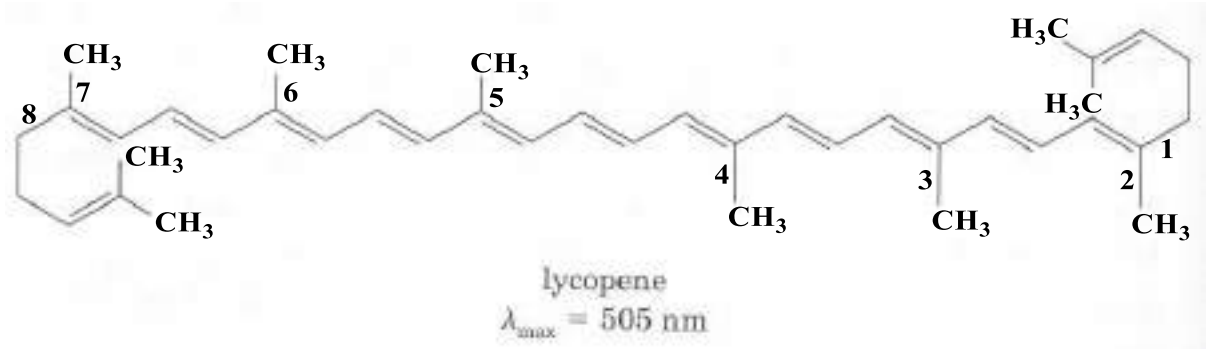
$R_{exo} = 0$, $R_{endo} = 2$, $n = 11$, $M = 10$

$\lambda_{max}=114+(5\times10)+11(48.0-1.7\times11)-(16.5\times2)-(10\times0)$

$\lambda_{max}=453.3$ caculated.

$\varepsilon_{max}=1.74\times10^4\times11=19.1\times10^4$ caculated.

حساب λ_{max} and ε_{max} **للايكوبين :**



lycopene

λ_{max} = 505 nm

Lycopene =13 double bonds (11 conjugated).

Observed**(واقعية)**

λ_{max}=474nm(hexanesolvent) ، $\varepsilon = 18.6\times10^4$

Calculated(**محسوبة**)

$\lambda_{max}=114+(5\times8)+11(48.0 -1.7\times11)-0-0.$

$=476nm.$

$\varepsilon_{max}=1.74\times10^4n$

$=1.74\times10^4\times11$

$\varepsilon_{max}=19.1\times10^4$

نلاحظ من تركيب اللايكوبين هناك **11**اصرة مزدوجة متعاقبة من مجموع **13** اصرة مزدوجة.

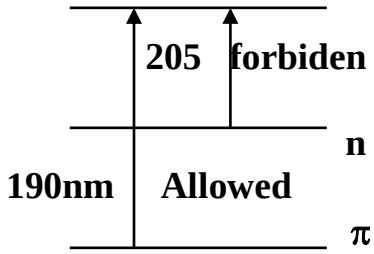
كذلك نلاحظ وجود **8** مجاميع الكيل متصلة بذرات الكاربون ذات الاواصر المزدوجة المتعاقبة .

مركبات الكاربونيل –الانيون Carbonyl compounds - Enones

مركبات الكاربونيل لها نوعين من الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$

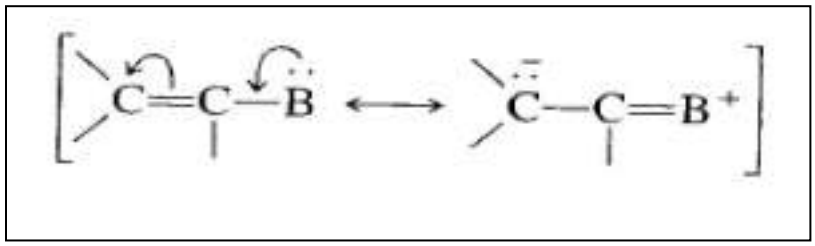
$n \rightarrow \pi^*$ ضعيف او غير مسموح **به (محرم) forbiden**

$\pi \rightarrow \pi^*$ **انتقال مسموح به (Allowed)**

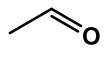
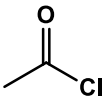
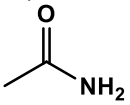
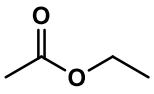
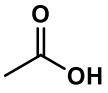


$n \rightarrow \pi^*$ انتقال ضعيف او غير مسموح به(يكون الانتقال غير مسموح به عندما تكون قيمة ε_{max} اقل من 10^4) .

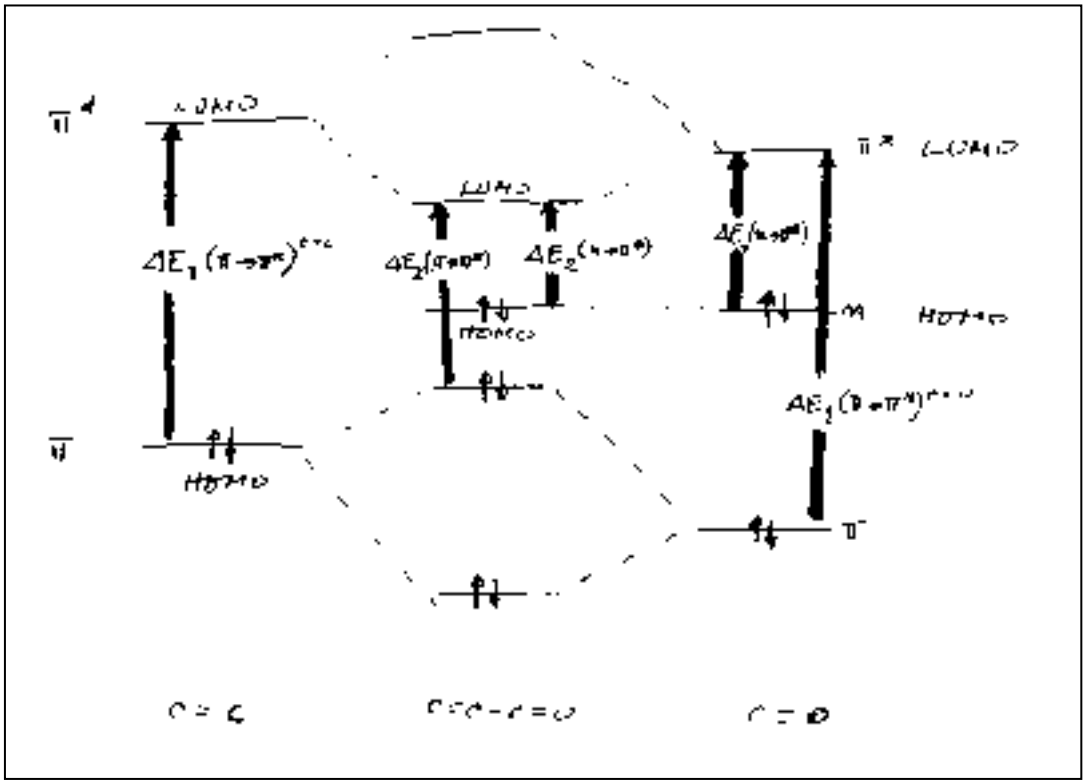
الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ ضعيف وعند تعويض مجموعة الكاربونيل بـ **auxochrome** به زوج من الالكترونات مثل **X-** ، $-NH_2$ ، **OR** ، **OH-**، NR_2 كما في الامايد والحوامض كلوريدات الحوامض فأنهم يعطون ما يسمى تأثير الهيبسوكرومي (**Hypsochromic Effect**) او الازاحة نحو الازرق للأنتقال ($n \rightarrow \pi^*$).وقليل من الازاحة نحو الأحمر للانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وهذه الازاحة يسببها تأثير الرنين الذي يحدث بين زوج الالكترونات مع الآصرة المزدوجة والذي يعطي زيادة في طول النظام المتعاقب.



الجدول التالي يوضح الازاحة نحو الازرق بسبب تعويض المجاميع المطورة للون(الاكسوكروم) في مركبات الكاربونيل (مجموعة الاستيل).

	λ_{max}	ε_{max}	Solvent
 ethanal	293nm	12nm	Hexane
acetone	279	15	Hexane
 acetyl chloride	235	53	Hexane
 acetamide	214	-	Water
 ethyl acetate	204	60	Water
 acetic acid	204	41	Ethanol

اذا كانت مجموعة (**C=O**) موجودة بشكل متعاقب مع اواصر مزدوجة أي نظام متعاقب فأن كلا الانتقالين $\boldsymbol{\pi \rightarrow \pi^*}$ ، $\mathbf{n \rightarrow \pi^*}$ ينحرف نحو طول موجي اطول (أزاحة حمراء) وأن نقص الطاقة في حالة $\boldsymbol{\pi \rightarrow \pi^*}$ سيكون اوضح من $\mathbf{n \rightarrow \pi^*}$ ويكون اقل شدة من $\boldsymbol{\pi \rightarrow \pi^*}$.وأذا زاد طول السلسلة غير المشبعة فأن $\mathbf{n \rightarrow \pi^*}$ يصبح غير واضح او مدفون بين حزم $\boldsymbol{\pi \rightarrow \pi^*}$ الواضحة والقوية.والشكل التالي يوضح مدارات الانيون مقارنة مع مركبات الكاربونيل غير المتأثرة بوجود الآصرة المزدوجة.

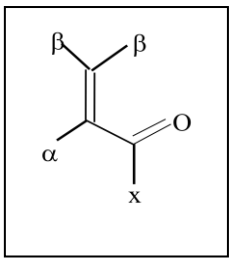


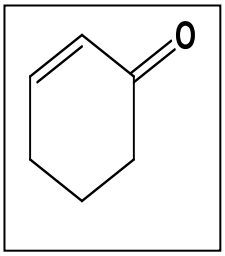
قواعد امتصاص الكيتون من نوع α,β غير المشبع .والالديهايد α,β غير المشبع.

لقد وضع العالم وودوارد قاعدة لحساب λ_{max} للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$.

*القيمة الاساس المعطاة للانيون غير المشبع سداسي الحلقة وغير الحلقي **215nm**

X=H 207
X=R 215
X=OH 193
X=OR 193

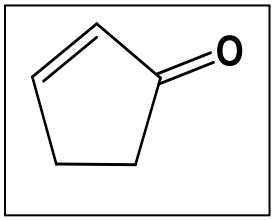




λmax = 215nm

*القيمة الاساس المعطاة للانيون خماسي الحلقة **202nm**.

λmax = 202nm



*القيمة المعطاة لثنائي الانيون غير الحلقي **245nm**.

*القيمة الاساس المعطاة الى الالديهايد غير المشبع **207nm** .

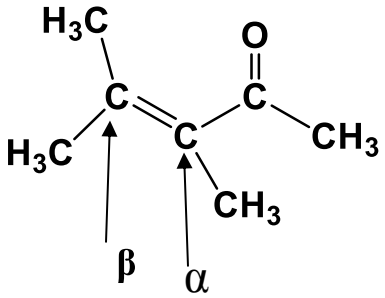
*القيمة الاساس المعطاة الى الحامض غير المشبع **193nm** .

*القيمة الاساس المعطاة الى الاستر غير المشبع **193nm** .

] **تضاف الاضافات الاتية :**

	α	β	γ	δ,+
Extend C=C	**+30**			
Add exocyclic C=C	**+5**			
Homoannular diene	**+39**			
alkyl	**+10**	**+12**	**+18**	**+18**
OH	**+35**	**+30**		**+50**
OAcyl	**+6**	**+6**	**+6**	**+6**
O-alkyl	**+35**	**+30**	**+17**	**+31**
NR_2				
S-alkyl				
Cl/Br	**+15/+25**	**+12/+30**		

امثلة :



القيمة المعطاة للانيون غير المشبع وغير الحلقي 215nm (acyclic enone) **.**

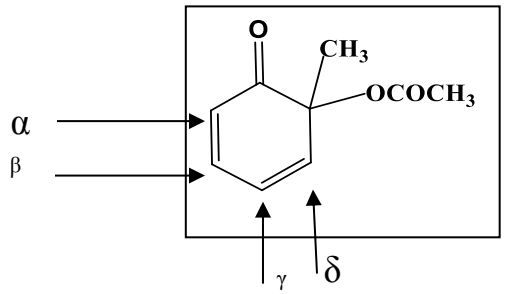
α- CH_3 =10

β- CH_3 = 2 x 12=24

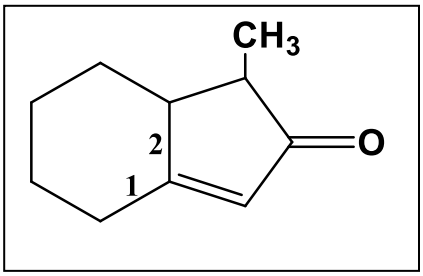
λ_{max}Calculated = 249nm

λ_{max} Observed = 249nm

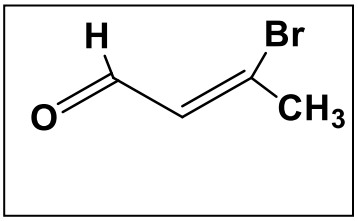
Base value 6-membered enone = 215 nm
D.B extending conjugation = 30 nm
Homocyclic diene = 39nm
δ-ring residue = 18nm
λ_{max} calculated = 302nm
λ_{max} Observed = 300nm

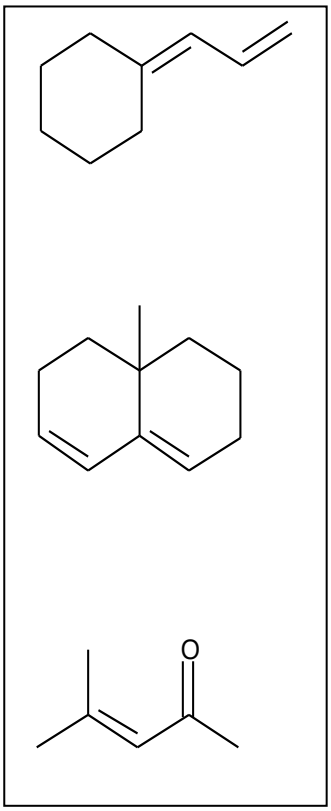


Base value = 202 nm
2βring residues (1,2) = 2x5 = 10
exocyclic double bond (D.B) = 5
Calculated λ_{max} = 231nm
Observed λ_{max} = 226nm



Base value = 207 nm
β- Br = 30
β- methyl = 12
Calculated λ_{max} = 249nm

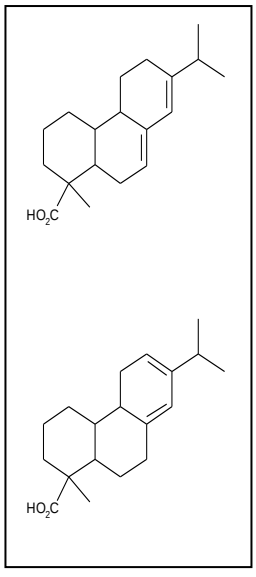




Base value	217 2
x alkyl subst.	10
exo DB	5
total	232
Obs.	237

Base value	214 3
x alkyl subst.	30
exo DB	5
total	234
Obs.	235

Base value	215 2
ß alkyl subst.	24
total	239
Obs.	237



Base value	214
4 x alkyl subst	20
exo DB	5
total	239
Obs.	238

Base value	253
4 x alkyl subst.	20
total	273
Obs.	273