**- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV - Visible Spectroscopy**

 المطيافية الإلكترونية هي نوع من أنواع الدراسات الطيفية والتي فيها يتم إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بمطيافية فوق البنفسجية والمرئية لأن إمتصاص الأشعة يحصل في هاتين المنطقتين ويؤدي إلى إثارة الكترونات الجزيئة التي تمتص تلك الأشعة .



تعود الترجمة الحرفية لكلمة الأشعة فوق البنفسجية إلى الأصل اللاتيني (Ultra Violet). وبما أن الأشعة فوق بنفسجية هي أقصر من البنفسجية إلا أنها غير مرئية, وهي [موجة كهرومغناطيسية](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D9%88%D8%AC%D8%A9_%D9%83%D9%87%D8%B1%D9%88%D9%85%D8%BA%D9%86%D8%A7%D8%B7%D9%8A%D8%B3%D9%8A%D8%A9) ذات [طول موجي](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D9%88%D9%84_%D8%A7%D9%84%D9%85%D9%88%D8%AC%D8%A9) أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من [الأشعة السينية](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9_%D8%B3%D9%8A%D9%86%D9%8A%D8%A9)



 وتنبعث الاشعة فوق البنفسجية بواسطة [التقوس الكهربائي](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D9%82%D9%88%D8%B3_%D9%83%D9%87%D8%B1%D8%A8%D8%A7%D8%A6%D9%8A) أو [الضوء الأسود](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A7%D9%84%D8%B6%D9%88%D8%A1_%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B3%D9%88%D8%AF). وتوجد في أشعة الشمس وكما هي [أشعة مؤينة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9_%D9%85%D8%A4%D9%8A%D9%86%D8%A9) تعمل على فصل [إلكترونات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A5%D9%84%D9%83%D8%AA%D8%B1%D9%88%D9%86) عن [ذراتها](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B0%D8%B1%D8%A9)) فقد تسبب تفاعلا كيميائيا، وتجعل العديد من المواد متوهجة أو [مفسفرة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D9%84%D9%88%D8%B1%D9%8A%D8%A9) ) ويظهر تأثير الأشعة فوق البنفسجية على جسم الكائن الحي مسببة حالات من ضربة شمس، ولكن طيف تلك الأشعة لها تأثيرات أخرى قد تكون مفيدة أو مضرة لصحة الكائن الحي اعتمادا على الفترة الزمنية للتعرض للاشعة وكميتها .

**2- اكتشاف الاشعة فوق البنفسجية**

كان العمل على املاح الفضة من الاسباب الرئيسية المباشرة لاكتشاف الأشعة فوق البنفسجية حيث وجد بأن [أملاح الفضة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D8%B6%D8%A9) تصبح داكنة أكثر بعد تعرّضها لضوء الشمس. حيث لاحظ [الفيزيائي](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D9%8A%D8%B2%D9%8A%D8%A7%D8%A1) [الألماني](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D9%84%D9%85%D8%A7%D9%86%D9%8A%D8%A7) [جون فيلهلم رايتر](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AC%D9%88%D9%86_%D9%81%D9%8A%D9%84%D9%87%D9%84%D9%85_%D8%B1%D8%A7%D9%8A%D8%AA%D8%B1) ( Johann Wilhelm Ritter) عام 1801 وجود أشعة غير مرئية، طول موجتها أقصر من اللون البنفسجي والتي تكون موجودة في نهاية الطيف المرئي والتي عند تعرض ورق الفضة المشبع [بالكلوريد](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%83%D9%84%D9%88%D8%B1%D9%8A%D8%AF) تسبب في زيادة اسوداد لونه بسبب تفاعلها الكيميائي لذلك اطلق عليها اسم"الأشعة المؤكسدة"  ولتمييزها عن "الأشعة  الحارة" التي هي بالطرف الآخر من الطيف ثم اطلق عليها اسم "الاشعة الكيميائية" بعد بفترة صغيرة وبقي هذا الاسم حتى [القرن التاسع عشر](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%82%D8%B1%D9%86_19). بعد ذلك تغيرت التسمية الى الأشعة فوق البنفسجية [والأشعة تحت الحمراء](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D8%B4%D8%B9%D8%A9_%D8%AA%D8%AD%D8%AA_%D8%A7%D9%84%D8%AD%D9%85%D8%B1%D8%A7%D8%A1) على التوالي.

3- **موجات الاشعة فوق البنفسجية**

تقسم الاشعة فوق البنفسجية إلى عدة موجات متداخلة مع بعضها البعض كما بالجدول وفق معيار ايزو

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **اسم الموجة** | **الرمز** | [**طول الموجة**](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D9%88%D9%84_%D8%A7%D9%84%D9%85%D9%88%D8%AC%D8%A9) | **كمية**[**الطاقة**](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D8%A7%D9%82%D8%A9)**لكل**[**شحنة فوتون**](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D9%88%D8%AA%D9%88%D9%86) |
| **أشعة فوق بنفسجية طويلة أو**[**الضوء الأسود**](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A7%D9%84%D8%B6%D9%88%D8%A1_%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B3%D9%88%D8%AF) | **UVA** | **400 nm – 320 nm** | **3.10–3.94**[**eV**](https://ar.wikipedia.org/wiki/EV) |
| **الموجة القريبة** | **NUV** | **400 nm – 300 nm .** | **3.10–4.13 eV** |
| **الموجة المتوسطة** | **UVB** | **320 nm – 280 nm** | **3.94–4.43 eV** |
| **الوسطية**  | **MUV** | **300 nm –200 nm** | **4.13–6.20 eV** |
| **الموجة القصيرة** | **UVC** | **280 nm –100  nm** | **4.43–12.4 eV** |
| **الموجة البعيدة**  | **FUV** | **200 nm –122  nm** | **6.20–10.2 eV** |
| **فراغية Vacuum** | **VUV** | **200 nm - 10  nm.** | **6.20–124 eV.** |
| **قصوى Extreme** | **EUV** | **121 nm –10nm** | **10.2–124 eV** |

**4- الموجة الفراغية**

تبدأ من الطول الموجي 200 نانومترفما دون , سميت بهذه التسمية لأن هذه  الموجات تتعتم عند وجود الهواء الجوي, والبسبب ان [الأوكسجين](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D9%83%D8%B3%D8%AC%D9%8A%D9%86) الموجود بالهواء يمتص الطول الموجي تحت200 نانومتر . أما [النيتروجين](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%86%D9%8A%D8%AA%D8%B1%D9%88%D8%AC%D9%8A%D9%86) النقي فيكون شفاف للموجات ما بين 150- 200 نانومتر. يستفاد من هذة الخاصية صناعيا لأن عمليات التصنيع [لأشباه الموصلات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B4%D8%A8%D9%87_%D9%85%D9%88%D8%B5%D9%84) تستخدم [ترددات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D8%B1%D8%AF%D8%AF) ذات طول موجي أقل من 200 نانومتر. وبالعمل في مكان خالي من الأوكسجين، فإن المعدات قد تتحطم لذلك يضخ النايتروجين لمعادلة الضغط.

 5- **الموجة الخارجية**

وهي الموجات فوق بنفسجية الفعالة بسبب التفاعل مع [المادة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D8%A7%D8%AF%D8%A9) حيث تؤثر على الالكترونات في المدار الخارجي والمدار الداخلي وبشكل الاتي : الموجات التي لها طول اكثر من 30 نانومتر تتفاعل كيميائيا مع [الإلكترونات المتعادلة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A5%D9%84%D9%83%D8%AA%D8%B1%D9%88%D9%86_%D8%AA%D9%83%D8%A7%D9%81%D8%A4) أو المتكافئة لتلك [المادة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D8%A7%D8%AF%D8%A9)  الموجودة بالمدار الخارجي, بينما الموجات التي أقصر من ذلك تتفاعل مع [الإلكترونات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A5%D9%84%D9%83%D8%AA%D8%B1%D9%88%D9%86) التي بالمدار الداخلي ومع [النواة](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%86%D9%88%D8%A7%D8%A9_%28%D8%AA%D9%88%D8%B6%D9%8A%D8%AD%29) أيضا. نهاية الطول الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية العظمى EUV/XUV يحدد بواسطة الخط الطيفي المرتفع [للهيليوم](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%87%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%88%D9%85) (He+) عند الطول 30 نانومتر.وهذه [التكنولوجيا](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D9%82%D9%86%D9%8A%D8%A9) تستخدم [بالتلسكوبات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D9%82%D8%B1%D8%A7%D8%A8) في حالات [التصويرالشمسي](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B4%D9%85%D8%B3) وهي موجودة بصواريخ الرصد الشمسي. وأيضا الطباعة على الرقائق [السليكونية](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B3%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%83%D9%88%D9%86)

**6- المصادر الطبيعية**

تنبعث الأشعة فوق بنفسجية من [الشمس](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B4%D9%85%D8%B3) 99% من الإشعاع الذي يصل الى سطح [الأرض](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D8%B1%D8%B6) يكون من الحزمة الطويلة ولكن المتوسطة والقصيرة لا تصل الى سطح الارض , بسبب امتصاص [آوزون](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D9%88%D8%B2%D9%88%D9%86%D9%88%D8%B3%D9%81%D9%8A%D8%B1) [طبقة الجو العليا](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%BA%D9%84%D8%A7%D9%81_%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%B1%D8%B6_%D8%A7%D9%84%D8%AC%D9%88%D9%8A) لها,  والتي تكون لها المسؤولية المباشرة لتكوين طبقة [الآوزون](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A3%D9%88%D8%B2%D9%88%D9%86%D9%88%D8%B3%D9%81%D9%8A%D8%B1)

[الزجاج](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B2%D8%AC%D8%A7%D8%AC) الطبيعي يكون [شفاف](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B4%D9%81%D8%A7%D9%81%D9%8A%D8%A9_%28%D8%A8%D8%B5%D8%B1%D9%8A%D8%A7%D8%AA%29) جزئيا للموجة الطويلة فوق البنفسجية ولكنه [معتم](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A7%D9%85%D8%AA%D8%B5%D8%A7%D8%B5_%28%D8%A5%D8%B4%D8%B9%D8%A7%D8%B9_%D9%83%D9%87%D8%B1%D9%88%D9%85%D8%BA%D9%86%D8%A7%D8%B7%D9%8A%D8%B3%D9%8A%29) للموجات الأقصر ويستطيع زجاج [النوافذ](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%86%D8%A7%D9%81%D8%B0%D8%A9) العادي تمرير حوالي90% من [الضوء](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B6%D9%88%D8%A1) ذو الطول الموجي فوق 350 نانومتر, لكنه يمنع حوالي 90% من [الضوء](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B6%D9%88%D8%A1) الذي أقل من 300 نانومتر

**7- الاثارة الالكترونية**

ينشأ طيف الامتصاص لعنصر ما عندما يمر شعاع الضوء الأبيض خلال ذلك [العنصر](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B9%D9%86%D8%B5%D8%B1) أو [بخار](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A8%D8%AE%D8%A7%D8%B1) العنصر فينتج [طيف](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D9%8A%D9%81)  ذو خطوط سوداء عند [ترددات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D8%B1%D8%AF%D8%AF) محددة ومميزة [للعنصر](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B9%D9%86%D8%B5%D8%B1_%D9%83%D9%8A%D9%85%D9%8A%D8%A7%D8%A6%D9%8A). وطيف الامتصاص هو عكس [طيف الانيعاث الذري](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D9%8A%D9%81_%D8%A5%D8%B5%D8%AF%D8%A7%D8%B1_%D8%B0%D8%B1%D9%8A). ينشأ الطيف عموما عندما تثار [ذرات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B0%D8%B1%D8%A9) عنصر ما بفعل الحرارة مثلا ، مما يجعل [إلكترونات](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A5%D9%84%D9%83%D8%AA%D8%B1%D9%88%D9%86) الذرة تترك مداراتها المنخفضة ذات المستوي المنخفض وتنتقل إلى مستوي طاقة أعلى. لكن الإلكترون لا يستطيع  أن يبقى طويلا في هذه الحالة المثارة، فسرعان ما يقفز من المدار العالي الطاقة إلى مدار منخفض الطاقة ويصحب ذلك أن الإلكترون يشع طاقة على هيئة شعاع ضوء ذي تردد محدد ) [فوتون](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%81%D9%88%D8%AA%D9%88%D9%86)( وبحسب قفزة الإلكترون من المدار الرابع مثلا إلى المدار الثاني في الذرة، أو من المدار الثالث إلى المدار الثاني فكل قفزة من تلك القفزات تتميز بشعاع ضوء ذي تردد محدد. وتشكل مجموع تلك الإشعاعات والتي تظهر في الطيف على هيئة خطوط، وهي تعتبر بصمة مميزة يمكن بها معرفة العنصر المصدر لها، إذ أن لكل عنصر طيفه المميز وبالتالى بصمته المميزة. وفي حالة طيف الامتصاص، فعندما ندع شعاع [ضوء](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B6%D9%88%D8%A1) أبيض يتخلل بخار [عنصر](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B9%D9%86%D8%B5%D8%B1)، يحدث أن ذرات العنصر تمتص بصفة مميزة تلك الترددات المميزة لها، ويظهر الطيف الناتج فاقدا لخطوط تلك الترددات، فتبدوا كخطوط سوداء. ومن هذه يمكننا التعرف على العنصر المتسبب في هذا الامتصاص.

 وعلية تحدث الاثارة الالكترونية بالشكل التالي كما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة . فإذا إمتصت الجزيئات طاقة معينة إنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى ( ground state ) إلىمستوى طاقة أعلى ( excited state ) وهذا مايدعى بالإثارة الإلكترونية (الانتقال الالكتروني). ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية . وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة *E* = h.υ هذا ويوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون ، اوالكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة σ وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لاتمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة . والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة . وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة σ ورابطة π وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة مثل البنزين وهيكساتترايين .
 والنوع الثالث من الإلكترونات هي التي لاتشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بإلكترونات غير المشاركة (nonbonding ) n .كما في المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة طاقتها اعلى من الطاقة اللازمة للاثارة
والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور ( chromophore ) .

**8- مخطط الانتقالات الالكترونية**
 ****

**9- الانتقالات الالكترونية**الانتفالات الالكترونية في منطقة الاشعة المرئية والفوق البنفسجية هي ستة انتقالات والانتقالات هي

1. **σ ← σ \***
2. **n ← σ \***
3. **π ← π \***
4. **n ← π \***
5. **π ← σ \***
6. **σ ← π \***

حيث يكون اخر انتقالين هما انتقالان نظرية وغير معروفة عمليا اما بقية الانتقالات فيمكن ايجادهاعمليا .

**10 - كيفية تشخيص الانتقالات الالكترونية من معرفة شكل المركب**

1. كل المركبات تعطي انتقال σ ← σ \* مثلا الالكانات والالكينات وكل المركبات العضوية الاخرى
2. المركب الذي يحتوي على ذرة غريبة Hetero atom مثل الاوكسجين او النايتروجين اوالكبريت او الهالجينات يعطي انتقال σ ← σ \* و n ←σ \* مثلا الكحولات الامينات هاليدات الالكيل وغيرها
3. المركب الذي يحتوي على على اصرة π سوى ان كانت مزدوجة او ثلاثية يعطي انتقال σ ← σ \* و **π ← π \*** مثلا الالكينات او الالكاينات او الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها ويطلق عليه K- Band ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص المجاميع المتبادلة ذات الروابط المشبعة مع أخري غير مشبعة conjugated π - system مثل مركب butadiene وكذلك يظهر الانتقال الأليكتروني π → π\*  في الجزيئات الأروماتية المعوض عليها مجاميع كروموفورية مثال مركب styrene & acetophenone يسمى هذا الامتصاص B- Band (Benzenoid)

يحتوي البنزين على ثلاث مدارات من النوع π ويحتوي كل منها اثنين من الألكترونات ، ويحتوي البنزين أيضا على ثلاث مدارات من النوع π\* غير مشغولة بالألكترونات ، ولذلك تحدث ثلاثة امتصاصات في حلقة البنزين نتيجة للانتقالات π → π\*  C= C- C= C- بحيث يظهرالبنزين طيف عريض للامتصاص broad absorption band يحتوي على قمم متعددة multiple peaks في المنطقة القريبة في UV بين طول موجي 270- 230 (nm)

1. الامتصاص الأول في البنزين يكون ذو كثافة مرتفعة nm 184 ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز B
2. الامتصاص الثاني عندnm 204 ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E2
3. الامتصاص الثالث فيظهر عندnm 256 ، ويرمز لهذا الامتصاص بالرمز E1
4. اي مركب يحتوي على على اصرة π وذرة غريبة مثل الاوكسجين او النايتروجين اوالكبريت او الهالجينات يعطي الانتقالات

 σ ← σ \* , n ← σ \* , π → π\*  , n → π\*

مثل الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها و الانتقال الأليكتروني n → π\*  ويطلق عليه R Bandsويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص مجاميع كيميائية غير مشبعة توجد في الجزيء مثل مجاميع النيترو O-N=O ومجاميع الكربونيل C=O والاثيلين C=C وهي مايطلق عليها المجاميع الكروموفورية

ومن مخطط الانتقالات الالكترونية نجد ان ترتيب الانتقالات الالكترونية من حيث الطاقة تنازلي هي

σ ← σ \* ˂ n ←σ \* ˂ π ← π \* ˂ n ← π \*

وبما ان العلاقة بين الطاقة والطول الموجي هي علاقة عكسية λ*E* = h c / *وعليه يكون الترتيب الانتقالات الكترونية اعتمادا على الطول الموجي تصاعديا هو*

σ ← σ \* ˃ n ←σ \* ˃ π ← π \* ˃ n ← π \*

**11- علاقة الطاقة بالطول الموجي والتردد**

وبالعودة للعلاقة السابقة λ*E* = h c / ولتفسير الرموز

 = *E* الطاقة

h = ثابت بلانك (6.6 \*10 -34 j)

C = سرعة الضوء ( cm 2.98 \*10 10 ) او (cm 2.98 \*10 8)

λ = الطول الموجي (nm )

**وهنالك علاقة تربط بين الطاقة energy والتردد frequency (v )**

 *E* = h . v

**اما علاقة الطول الموجي بالتردد**

 λ V = C \

**ملاحظة : يجب الانتباه ان الطول الموجي بوحدة نانو متر وسرعة الضوء بوحدة سنتيمتر او المتر لذلك عملية توحيد الوحدات مهمة للحصول على نتائج صحيحة ودقيقة**

 1 نانو متر = 10 -7 سنتيمتر

1 نانو متر = 10 -9 متر

**مثال : ايهما اعلى طاقة اشعاع Aذو الطول الموجي 3\*10 -3 نانو متر او اشعاع B ذو الطول 3\*10 -9 نانو متر ولماذا ؟ احسب تردد اشعاع A ؟**

**الحل:**

بما ان الاشعاع B هو الاقصر طول موجي والمعروف ان العلاقة عكسية بين الطول الموجي والطاقة

 λ Eα

عليه يكون الاشعاع B هو الاعلى طاقة

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا :

 E = hc/ λ

1. EA = 6.6 \* 10 -34 \* 3\*10 10 / 3\*10 -3 \* 10 -7

EA = 6.6 \* 10 -14 jul.

1. EB = 6.6 \* 10 -34 \* 3\*10 10 / 3\*10 -9 \* 10 -7

EB = 6.6 \* 10 -8 jul.

وعليه تكون طاقة الاشعاع B الاعلى

لحساب التردد للاشعاع A

νA = c / λ

νA = \* 3\*10 10 / 3\*10 -3 \* 10 -7

νA = 1 \* 10 20 Hz

**12- مناطق الاشعة فوق البنفسجية**

**1.12- المنطقة المفرغة للأشعة فوق البنفسجية Vacuum uv**

وتقع في المدى 10- 200 نانوميتر ، تسمى الاشعة فوق بنفسجية ماتحت 200 نانومتر بالفراغية لأن الهواء يمتصها بقوة، وقد اكتشفها الفيزيائي الألماني فيكتور شومان عام 1893 وفي حالة قياس الامتصاص على طول موجة أقل من 200 نانوميتر أى في منطقة الـ vacuum uv ، فاننا نحتاج الى أجهزة خاصة هي أجهزة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة والتي تعمل تحت تفريغ للمسار الضوئي للأشعة حيث تمتص مكونات الهواء الأشعة في هذه المنطقة ( ولذلك يجب التخلص من الهواء وجزيئاته التي تمتص الأشعة في هذا النطاق). لان بقائها يسبب تداخل مع قياسات المركب المطلوب معرفته

**12. 2 - المنطقة الفوق بنفسجية القريبة Near or quartz uv**

وتقع بين 200 - 380 نانوميتر ، وهذه هي المنطقة التي يحدث فيها الامتصاص للمركبات العضوية والحيوية ، ولذلك فان أجهزة الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية تعمل فقط في المدى بين 200 - 380 نانوميتر.

## ويطلق على هذه المنطقة quartz uv لأن الأشعة في هذه المنطقة تستطيع النفاذ من خلال الكوارتز دون أدنى امتصاص

**13- المذيب ودوره في القياسات في مطياف الأشعة فوق البنفسجية :**

يلعب المذيب دور مهم في قياسات U. V لان جميع العينات التي يتم قياسها يجب ان تكون سائلة وغير مضببه (محلول شفاف ) لان وجود الحبيبات يسبب تشتت الاشعاع المار بالمحلول لمعرفة تفاصيل اكثرتقسم المذيبات الى

1. المذيبات القطبية polar solvent : مثل الماء والايثانول 95% ودايكسان
2. المذيبات الغير قطبية non polar solvent : مثل الهكسان وسايكلوهكسان (الهكسان الحلقي) والكلوروفورم

**14 - اختيار المذيب المناسب**

يفضل استخدام المذيبات الشفافة العالية النفاذية transparent solvent أي مذيبات لا تمتص الضوء عند طول الموجة المستخدم لقياس مركب معين كما هو الحال في خلية القياس التي يجب أن تكون شفافة أيضا.

ومن المعروف أن بعض المذيبات تمتص الأشعة فوق البنفسجية وقد يكون هناك مذيب معين له امتصاص عند نفس طول الموجة المستخدمة في قياس العينة المراد قياسها ، ومن المذيبات التي يفضل استخدامها عند قياس امتصاص العينات في مجال الأشعة فوق البنفسجية مذيب الايثانول والهكسان والماء.

ومن الشائع استخدام الكحول النقي ( ethanol 95% ) كمذيب للعينات المطلوب تحليلها بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية واستخدام الكحول الأقل النقاوة قد يحتوي على بقايا من البنزين الذي ممكن ان يمتص في نطاق UV لاحتواءه على اواصر مزدوجة

ويمكن استخدام الهكسان الحلقي أو أي مذيب هيدروكربوني آخر أقل قطبية من الكحولات عند دراسة التراكيب الدقيقة للمواد الغذائية ، ويرجع ذلك الى عدم تداخل هذه المذيبات مع الجزيئات العضوية أو الحيوية المطلوب تحليلها.

**15 - تاثيرقطبية المذيب القطبي على الانتقالات الالكترونية والطول الموجي :**

تلعب قطبية المذيب دور مهم في التاثير على الانتقالات الالكترونية التي تحتوي على اوربيتالات π \* والتي هي :

1. الانتقال π → π  الموجودة في المركبات التي تمتلك اواصر مزدوجة او ثلاثية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها المركبات التي تحتوي على اصرة π

يزداد الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذالك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحالة المتهبجة Exited state اكثر قطبية من الحالة المستقرة ground state لذالك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المتهيجة لذلك تقل طاقة الحالة المتهيجة وتقل طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي . (ازاحة حمراء red shift)

1. الانتقال n → π\* الموجودة في الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكاربونيل وغيرها المركبات التي تحتوي على ذرة غريبة واصرة π

يقل الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال مع زيادة قطبية المذيب ويفسر ذالك على اساس ان هذا النوع من الانتقال يكون في المركبات التي تكون فيها الحلة المستقرة ground state اكثر قطبية من الحالة المتهبجة لذالك فان المذيب القطبي سوف يكون اواصر مع الحالة المستقرة لذلك تقل طاقة الحالة المستقرة وتزداد طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي . (ازاحة زرقاء blue shift)

**16 - قانون لامبرت law Lambert,s**

أوضح العالم لامبرت Lambert العلاقة بين كثافة لون المحلول ، وسمك المحلول الذي يمر خلاله الشعاع. أي العلاقة بين الامتصاص ، والمسافة التي يقطعها الشعاع.

وينص القانون على أن عند مرور شعاع ضوئي ذو طول موجة واحد monochromatic light خلال وسط ما فان شدة الضوء تتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد سمك المادة أو المحلول ( طو ل ممر الشعاع) الذي يمر فيه الضوء. وعلى ذلك تتناسب الكثافة الضوئية أو الامتصاص طرديا مع سمك محلول المادة.

ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

log I0 / I = ɛ l

حيث:

I0  شدة الضوء الساقط

 I شدة الضوء النافذ

l سمك المحلول أو المسافة التي يمر خلالها الضوء

ɛ ثابت التناسب ويسمى معامل الاظلام النوعي specific extinction coefficient

O.D. = A = log I0 / I = ɛ l

I/I0 تمثل شدة الضوء النافذ منسوبا لشدة الضوء الساقط على عينة سمكها l ويطلق عليها بالنفاذية Transmitancy (T) ، بينما مقلوب هذه النسبة I0 / I يطلق عليه بالامتصاصية Absorbance (A) أو الكثافة الضوئية optical density (O.D.) لأن الامتصاص يمثل اللوغاريتم السالب للنفاذية ويعبر عنها بما يلي:

A = - log T = log I/T = I0/I

**17 - قانون بير Beer's law**

أوضح Beer العلاقة بين الامتصاص وتركيز المحلول علاقة تناسب طردي بحيث كلما زاد تركيز المادة داخل الخلية زاد الامتصاص، ونص القانون هو أن شدة الضوء عند طول موجي معين والمار في محلول ما سوف يتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد تركيز المادة في المحلول.

ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

I0 / I = 10 -ɛc

حيث أن:

 C عبارة عن تركيز المحلول مول / لتر

A = log I0/I = ɛ × c

**18 - قانون بير-لامبرت Beer's law Lambert -**

ينص القانون على امتصاص المادة للضوء يعتمد على تركيز المادة المار خلالها الضوء c وطول الخلية المستخدمة ، اوالمسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة *ℓ*. ويمكن لمعامل الامتصاص بدوره أن يكون حاصل ضرب [الامتصاصية](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A7%D9%85%D8%AA%D8%B5%D8%A7%D8%B5%D9%8A%D8%A9_%D9%85%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%A9) [المولية](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%A7%D9%85%D8%AA%D8%B5%D8%A7%D8%B5%D9%8A%D8%A9_%D9%85%D9%88%D9%84%D9%8A%D8%A9)  *ε* ، [والتركيز](https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D8%B1%D9%83%D9%8A%D8%B2) *c* للمواد الماصة للضوء وطول الخلية

وبجمع قانوني Lambert و Beer يصبح التعبير الرياضي له

**I0/I = 10 -abc**

 **A = log I0/I = abc**

وهنا ثابت الامتصاص النوعي يتوقف على طبيعة المادة ، وعلى الطول الموجي للأشعة الممتصة ، وناتج ضرب ثابت الامتصاص - السابق ذكره - في الوزن الجزيئي للمادة يسمى بثابت الامتصاص المولاري (معامل الامتصاص المولاري) molar absorbtivity ويرمز له بالرمز ε ويستخدم عند التقدير لمادة ما تركيزها معبرا عنه بالجزيئي molar ووحداته تكون لتر . مول -1. سم-1

**A = abc**

**A = log10 I0 / I = abc**

مثال 1:

احسب معامل الامتصاص النوعي (k) ومعامل الامتصاص المولاري εللمنجنيز في محلول برمنجنات البوتاسيوم تركيزه 0.01 g / 100 ml اذا كانت قيمة الامتصاص تساوي 0.434 باستخدام خلية قياس سمكها 1.5 cm عند طول موجي 550 نانوميتر.

الحل:

تركيز المحلول بالجرام / لتر = 0.01/ 100 x 1000

 = 0.01 غرام / لتر

A = abc

معامل الامتصاص النوعي = 0.434 / 0.1 x 1.5

 = 2.89 لتر . غم-1. سم-1

التركيز المولاري للمحلول = 0.1/ 54.9

 = 1.8 x 10-3 molar

معامل الامتصاص المولاري a = A / bc

 = 0.434 / 1.8 x 10-3 x 1.5

 = 159 لتر . مول-1 . سم-1

مثال 2:

محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري ε يساوي 3200 لتر/ مول. سم عند طول موجي 525 نانوميتر.

احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه 3.4 x 10-4 مولار باستخدام خلية سمكها 1 سم

الحل:

 A = abc

الامتصاصية (A) =x 1 3.4 x 10-4 3200 x

 = 1.09

A = - log T = - log I / I0

Log T % = 2 – Absorbance

 Log T % = 2 – 1.09

 Log T % = 0.91

T = 8.1

**19- قوانين اخرى ترتبط بقانون بير – لامبرت**

1. ايجاد تركيز مادةفعالة في دواء معيين اوتركيز مادة في نموذج ما حيث نستخدم قانون المولارية

 M = Wt × 1000 / Mwt × Vol

M= المولارية او التركيز الولاري

Wt= وزن المادة المراد قياسها

Mwt= الوزن الجزيئي

Vol= الحجم المستخدم

حيث يمثل M هنا التركيز في قانون بير – لامبرت

مثال:

 احسب وزن المادة الفعالة في قرص الدواء لحبة الاسبرين المذاب في 20 مل الماء المقطروالمقاس في جهاز الاشعة الفوق البنفسجية الذي اعطاء امتصاص مقداره 0.54 عند طول موجي 284 نانو متر والامتصاصية المولارية له 360 لتر . مول-1 . سم-1 كان طول الخلية 1سم علما ان الوزن الجزيئي للاسبرين 180غم \مول

الحل :

 A = abc

 x b 3600 x c = 0.54

 0.0015 mol\L = c

 M = Wt × 1000 / Mwt × V

0.0015 = Wt × 1000 / 180 × 20

Wt = 180 × 20 × 0.0015 / 1000

Wt = 0.0054 gm

1. ايجاد الوزن الجزيئي للمركب في قياسات الاشعة فوق البنفسجية

لايجاد الوزن الجزيئي نستخدم القانون الاتي

Mwt = 10 ɛ / ɛ1cm 1%

**مثال :**

في محلول الايثانول اذيب p-amino salicylic acid (pasa) وتم قياسه بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 310 nm وكان الامتصاص 0.8 وطول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 16000احسب :

1- تركيز p-amino salicylic acid في المحلول

2- الوزن الجزيئي لل p-amino salicylic acid اذا علمت ان ɛ1cm 1% تساوي 1046

الحل :

 A = abc

 x c 16000 x b = 0.8

c = 0.00005 mol/L

1. Mwt = 10 ɛ / ɛ1cm 1%

Mwt = 10 × 16000 / 1046

Mwt = 152.96 gm /mol

1. لحساب امتصاص محلول يتكون من مركبين نجمع امتصاص المركبين

A total = A1 + A2

At = (abc) 1 + (abc )2

مثال :

محلول الايثانول يحتوي على p-amino salicylic acid (pasa) ذو الامتصاصية المولارية 16000و تركيز 0.00005 M ومركب phthalic acid ذو لامتصاصية المولارية 360 و تركيز 0.0004 M احسب :

1. امتصاص المحلول عندما يكون طول الخلية 1 cm
2. الوزن الجزيئي لمركب phthalic acid (ph.a) اذا علمت ان ɛ1cm 1% تساوي 37.92

الحل :

A total = Apasa + Aph.a

At = (abc) pasa + (abc )ph. A

At = ( 16000 × 0.00005 × 1) + ( 630 × 0.0004 × 1)

At = 1.05

1. Mwt = 10 ɛ / ɛ1cm 1%

Mwt = 10 × 360 / 37.92

Mwt = 166 gm /mol

**20- التقدير الكمي باستخدام مطياف الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية :**

لديك عينة مجهولة التركيز من محلول برمنكنات البوتاسيوم ، كيف يمكنك قياس تركيز هذه العينةعمليا ؟

في البداية تتطلب وجود مادة قياسية أو مانطلق عليها standard material وعليه من الضروري أن يكون لدينا مركب برمنكنات البوتاسيوم في صورة نقية وذلك لتحضير سلسلة من التراكيز القياسية standard solutions ، ويتم مقارنة التركيز المجهول من برمنجنات البوتاسيوم مع سلسلة التراكيز المختلفة والتي تم تحضيرها من نفس المادة وهي برمنجنات البوتاسيوم في صورتها النقية.

ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1- يتم تحضير سلسلة من التراكيز المختلفة من برمنكنات البوتاسيوم على النحو التالي 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000 μg/ml

2- يتم اختيار تركيز من بين هذه التراكيز لتحديد أعلى امتصاص بواسطة مطياف الأشعة المرئية ، أي يتم عمل مسح scanning لهذا التركيز على أطوال موجية مختلفة لتحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ثم نرسم العلاقة بين الأطوال الموجية التي تم عليها القياس والامتصاص المقابل لكل طول موجي (شكل 1).

****

**شكل (1): منحنى العلاقة بين طول الموجة والامتصاص**

1. بعد تحديد طول الموجة المناسب للقياس ، يتم تثبيت طول الموجة بواسطة زر الجهاز ، ثم يتم قياس سلسلة التركيزات المختلفة لبرمنكنات البوتاسيوم عند هذا الطول الموجي ويسجيل الامتصاص المقابل لكل تركيز ، ثم نرسم العلاقة بين التراكيز المختلفة والامتصاص المقابل لكل تركيز وتسمى هذه العلاقة C-D curve (شكل 2)، ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية linear range بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايدا مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جدا وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتا لايتبع الزيادة في التركيز ، وبالتالي يجب العمل بين هذين التركيزين بحيث تزداد استجابة الامتصاص خطيا مع زيادة التركيز ، كذلك يمكن حساب ميل الخط المستقيم الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص في المدى الخطي وهذا الميل عبارة عن ثابت الامتصاص النوعي K في قانون لامبرت – بير.

**شكل (2): منحنى العلاقة بين التركيز والامتصاص**

ويتم حساب قيمة ɛ بقسمة الفرق بين نقطتين امتصاص (المحور الصاديY ) على الفرق بين نقطتين تركيز المقابلة لهما (المحور السيني X).

**ɛ = Y2 – Y1 / X2 – X1**

4. يتم قياس الامتصاص للعينة المجهولة التركيز من برمنكنات البوتاسيوم ، وتسجيل قيمة هذا الامتصاص والذي يرمز له بالرمز A في قانون لامبرت – بير.

5. يتم التعويض في قانون لامبرت – بير مع العلم بأن سمك خلية القياس ثابتة وهي نفس الأنبوب الذي نقيس فيه العينة والتركيزات القياسية وعلى ذلك يكون تركيز العينة المجهولة على النحو التالي:

Concentration (μg/ml) = Absorbance/specific extinction coefficient (*E*)

**21 - مكونات الجهاز**

يتكون الحهازمن وحدات أساسية تختلف باختلاف نوع المطياف ، وهذه الوحدات هي:-

1. مصـدر الأشعة
2. موحـد اللون
3. خلايا وضع العينات
4. وحدة قياس طاقة الأشعة المجسات
5. مسجـلالبيـانات

**21-2مصدر الأشعة Source of radiation**

 يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنكستن تستخدم لمبة التنكستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن (شكل 3) من فتيل من التنكستن في أنبوبة زجاجية .

 تستخدم لقياس الأشعة المرئية ( Visible ) في المدى ( 350 – 800 nm) اما مصدر الاشعة فوق البنفسجية في المدى ( 200 -350 nm ) هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم( D22- lamp ) وهي لمبة لايفضل مشاهدتها بالعين  المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . في الأجهزة المتقدمة يوضع مرشح ضوئي ماص للحرارة بين المصدر الضوئي والعينة ، لامتصاص الأشعة تحت الحمراء حيث يلاحظ أن جزءا كبيرا من هذه الأشعة ينتج في المنطقة تحت الحمراء أو القريبة near IR .



شكل (3) لمبة التنجستن

**20 . 2 - موحدات اللون Monochromators**

في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي يستخدم ما يسمى بالمحزز اما في الاجهزة القديمة يستخدم الموشور الزجاجي ووظيفة المحزز أنه يقوم بعزل الاطول الموجية والسماح لطول الموجيمحدد بالمرور والذي حدث عنده أعلى إمتصاصة فعندما يسلط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجة للموحد طول الموجة حزم كثير من الضوء يقوم Monochromator بعملية إستقبال الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد اللون ومن ثم يقوم موحد اللون بعملية إنعكاس للأشعة الساقطه عليه موجهاً إياها إلى مرشح يقوم هذا مرشح بإختيار الحزمة لمناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرأة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف .

اما أجهزة التي تستخدم أساسا في أغراض التحليل الكمي في المنطقة المرئية ، نستخدم المرشحات الضوئية Filters (شكل 4) حيث يسمح بمرور حزمة تحتوي على مدى صغير من الأطوال الموجية التي يجرى عليها التقدير ، بينما لا يسمح بمرور بقية الأشعة ،

ومن المميزات الناتجة عن استخدام نطاق ضيق من الطيف ما يلي:

1. تعطي قدرة تمييز resolution عالية للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة.

2. تعطي قمم حادة sharp سهلة التحديد مما يزيد من حساسية الجهاز.



**شكل (4): المرشحات الضوئية Light filters**

**21 - 3 - خلايا وضع العينات Sample containers**

هنا يفضل الخلايا المصنوعة من الكوارتزعلى حساب الخلايا المصنوعة من الزجاج والكوارتز أفضل لأن الخلية  المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV بينما خلايا الكوارتزلايكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم والخلايا هنا هي أنابيب صغيرة حجمها (13 x 100 mm) تسمى cuvette أو خلية القياس ، ثم توضع الخلية في الجهاز ، مع وضع cuvette أخرى تحتوي على مادة blanck (هو جميع المواد المضافة المادة المراد قياسها عدا المادة المراد قياسها ) لضبط عملية القياس بحيث يكون الامتصاص راجع الى المادة المراد قياسها فقط دون تداخل المذيب أو أي مواد أخرى موجودة مع المادة المقاسة.

****شكل (5 ) خلايا القياس

**21 - 4 - وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors**

هو مقياس يستخدم ليقيس كمية الضوء الخارج من خلية العينة فإذا كانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لانحصل إلا على خط مستقيم . |أما أذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص، ويقوم الكشاف بتولد اشارات أليكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين. وتستخدم الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photo cellفي قياس الأشعة في المنطقة المرئية ، لأن حساسية هذا النوع من الخلايا تكون في المنطقة 350 – 750 nm ، كما أن درجة استجابة هذا النوع من الخلايا ليست كبيرة ، مما يصعب تكبير التيار الناتج عنها . ولذلك يستخدم هذا النوع من الخلايا في أجهزة القياس الضوئي photometer التي تستخدم مرشح filter والتي يجري فيه الامتصاص في المنطقة المرئية ، وطاقة الأشعة التي تصل الى الخلية في وجود المرشحات تكون كبيرة حيث تحتوي الأشعة على عدد كبير نسبيا من الأطوال الموجية وتقاس بواسطة الجلفانوميتر (شكل 6 ).



شكل ( 6 ): الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photocell

**21 -5 - مسجل البيانات Recorder**

في حالة التقديرات الكمية والتي يجرى فيها التحليل على طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية يقرأ مباشرة من لوحة تسجيل meter والقراءة تحدد بموضع المؤشر على التدريج في لوحة التسجيل أو تكون القراءة رقمية Digital على شاشة (شكل 7).



شكل (7): وحدة تسجيل رقمية Recorder (meter)

**جدول (1): طيف الامتصاص لبعض مجاميع الكروموفور الشائعة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Chromophore** | **Compound types** | **Example** |
| **Alkene** | **RCH=CHR** | **Ethylene** |
| **Alkyne** | **R-C≡C-R** | **2-octyne** |
| **Ketone** | **R2 - C=O** | **Acetone** |
| **Aldehyde** | **R-COH** | **Acetaldehyde** |
| **Carboxyl** | **R-COOH** | **acetic acid** |
| **Amido** | **R-C(O)-NH2** | **Acetamide** |
| **Nitro** | **RNO2** | **Nitromethane** |
| **Nitrate** | **R-ONO2** | **n-butyl nitrate** |
| **Nitroso** | **R-N=O** | **Nitroso butane** |
| **Ntrile** | **-C≡N** |  |
| **Sulfoxide** | **-S=O** |  |
| **Sulfone** | **O=S=O** |  |
| **Azo** | **R-N=N-R** | **Azomethane** |

**جدول (2): طيف امتصاص الكيتونات والألدهيدات المتبادلة مع روابط زوجية وفردية**

**Absorption data for conjugated ketones and aldehydes.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Compound** | **K-band****λmax (nm)** | **R-band****λmax (nm)** |
| **Methyl vinyl ketone** | **212.5** | **320** |
| **Methyl isopropenyl ketone** | **218** | **315** |
| **Acrolein** | **210** | **315** |
| **Crotonaldehyde** | **214** | **329****341****352** |

**ويؤدي تعويض مجاميع أوكسوكرومية على حلقة البنزين الى انحراف طيف امتصاص البنزين كما هو موضح بجدول (3).**

**جدول (3) تأثير الاستبدالات بمجاميع أوكسوكرومية على طيف امتصاص البنزين**

**Effect of auxochromic substitution on the spectrum of benzene.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Compound** | **E2-band****λmax (nm)** | **B-band****λmax (nm)** |
| **Benzene** | **204** | **256** |
| **Chlorobenzene** | **210** | **265** |
| **Thiophenol** | **236** | **269** |
| **Anisole** | **217** | **269** |
| **Phenol** | **210.5** | **270** |
| **Phenolate anion** | **235** | **287** |
| ***o*-Catechol** | **214** | **276** |
| ***o*-Catecholate anione** | **236.5** | **292** |
| **Aniline** | **230** | **280** |
| **Anilinium cation** | **203** | **254** |
| **Diphenyl ether** | **255** | **272****278** |

**ويوضح جدول (4) طيف امتصاص بعض الحلقات الخماسية الغير متجانسة مثل سيكلوبنتادايين و الفيوران والبيرول والثيوفين والبيرازول.**

**جدول (4) طيف امتصاص الحلقات الخماسية الغير متجانسة**

**Absorption data for some 5-membered heteroaromatics**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Compound** | **Band I****λmax**  | **Band II****λmax (nm)** | **Solvent** |
| **Cyclopentadiene** | **200** | **238.5** | **Hexane** |
| **Furan** | **200** | **252** | **Cyclohexane** |
| **Pyrrole** | **209** | **240** | **Hexane** |
| **Thiophene** | **231** | **269.5** | **Hexane**  |
| **Pyrazole** | **214** | **-** | **Ethanol** |

**22 - الكروموفور Chromophore**

اي مجموعة لها القدرة على امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي والتي يجب ان تحتوي على اصرة π (اصرة مزدوجة او ثلاثية ) والتي تسبب زيادة في الطول الموجي مثل C=O , N=O .NO2, C=C ,

**23 - الاوكسوكروم Auxochrome**

اي مجموعة مشبعة (لاتحتوي على اصرة π ) ولا تمتص في مجال الاشعة الفوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكروموفور تزيد من الطول الموجي لذلك تسمى ايضا بالمجموعة المطورة للون مثل ( OH , Cl, SH , NH2 ).

**24 - الازاحة الحمراء Red shift**

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اعلى نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

**25 - الازاحة الزرقاء Blue shift**

هو ازاحة الامتصاص نحو اطوال موجية اقصر نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

**26 - تاثير زيادة شدة اللون Hyper chromic effect**

هو زبادة في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

**27 - تاثيرنقصان شدة اللون Hypo chromic effect**

هو نقصان في شدة الامتصاص نتيجة تعويض مجموعة او تاثير المذيب

**28 - تاثير تعويض المجاميع على حلقة البنزين على زيادة او نقصان الطول الموجي**

يظهر تاثير المجاميع على الطول الموجي بشكل واضح بحيث يسبب زيادة او نقصان في الطول الموجي حسب نوع المجموعة المعوضة

**28- 1 - تعويض احادي على الحلقة Mono substitution**

**28-1 -1- اواصر مزدوجة Double bonds**

تعمل الاواصر المزدوجة على زيادة الطول الموجي وذلك لان ارتباط الاصرة المزدوجة بشكل مباشر بالحلقة يسبب زيادة في التعاقب (تعاقب الاواصر المزدوجة ) وهذا يزيد من عدد الاشكال الرنينية مما يقلل طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي وكلما ازداد عدد الاواصرالمزدوجة كلما زاد التعاقب , ازداد الرنين , قلت طاقة الانتقال الالكتروني كلما زاد الطول الموجي

 

**28- 1 -2 - الشحنة السالبة Negative charge**

عندما تتصل الشحنة السالبة بالحلقة الاروماتية تسبب زيادة في الطول الموجي نتيجة دفع الكترونات الشحنة السالبة باتجاة الحلقة وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية منما يزيد من الرنين , وتقل الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي.

 

**28- 1 -3 - مجموعة حاملة زوج اللكترونيAuxochrome**

المجاميع التي تمتلك ذرة اوكسجين , نايتروجين , كبريت او هالوجين تمتلك زوج الكتروني غير مشارك (Nonbonding electron) وهذه المجاميع عندما تتصل بالحلقة الاروماتية تسبب زيادة بالطول الموجي نتيجة دفع الاكترونات باتجاة الحلقة وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية مما يزيد من الرنين , وتقل الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي ولكن تاثير هذه المجاميع اقل من تاثير الشحنة السالبة لان حرية حركة الالكترونات في الشحنة السالبة اكبر بكثير من الزوج الالكتروني غير المشارك.



**28- 1 - 4 - مجموعة الالكيل ِAlkyl group**

يسبب تعويض مجموعة الالكيل على الحلقة زيادة بالطول الموجي لان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التاثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب ( Hyper conjugation ) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي



**28- 1 -5 - الاشكال الرنينية لظاهرة فوق التعاقب**



**28-1 - 6 - شحنة موجبة positive charge**

يسبب تعويض مجموعة تحمل شحنة موجبة على الحلقة نقصان بالطول الموجي لان وجود الشحنة الموجبة سوف يجعل الجزيئة تفقد التعاقب وهذا يسبب زبادة في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي.



**28. 2 - تعويض مجموعتين Di substitution**

**28 . 2 .1 - مجموعة دافعة للالكترونات Electron donating group واخرى ساحبة للالكترونات Electron with drawing group**

 تعويض مجموعة دافعة للالكترونات Electron donating group واخرى ساحبة للالكترونات Electron with drawing group بالموقع بارا اكثر تاثيرا من الموقع ميتا والاخير اكثر من الاورثوبحيث يكون المركب الذي يحتوي مجموعتين بالموقع بارا اعلى طول موجي من الموقع ميتا والميتا اعلى من الاورثو ويعزى السبب في ذلك الى ان المجموعتين بالموقع بارا اكثر خطية من الموقع ميتا او الاورثو وهذا يسبب زيادة وسهولة بالرنين بين المجموعة الدافعة للالكترونات والمجموعة الساحبة للالكترونات من خلال الحلقة الاروماتية وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية مما , ويقلل الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي كما موضح بالرسم.



**28- 2 - 2 - تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للالكترونات**

تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للالكترونات Electron with drawing group بالموقع بارا اوالموقع ميتا اوالموقع اورثو يعطي طول موجي اقل من تعويض مجموعة دافعة للالكترونات Electron donating group واخرى ساحبة للالكترونات Electron with drawing group باي موقع ويعزى السبب في ذلك الى ان المجموعتين الدافعة والساحبة رنين بين المجموعة الدافعة للالكترونات والمجموعة الساحبة للالكترونات من خلال الحلقة الاروماتية على العكس من وجود مجموعتين كلاهما ساحبة وهذا يسبب زيادة وسهولة بالرنين بين المجموعة الدافعة للالكترونات والمجموعة الساحبة للالكترونات من خلال الحلقة الاروماتية وهذا يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية منما يقلل الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي كما موضح بالرسم السابق

**28- 2 - 3 - تعويض مجموعتين كلاهما دافعة للالكترونات**

تعويض مجموعتين كلاهما دافعة للالكترونات Electron donating group بالموقع بارا اوالموقع ميتا اوالموقع اورثو يعطي طول موجي اقل من تعويض مجموعتين كلاهما ساحبة للالكترونات Electron with drawing group باي موقع ويعزى السبب في ذلك الى ان المجموعتين الساحبة تمتلك اواصر مزدوجة تسبب زيادة بالتعاقب وهذا يسبب زيادة بالرنين مما يقلل الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا زيادة بالطول الموجي .

**29 - تاثير الكيمياء الفراغية في اطياف الاشعة الفوق البنفسجية**

يظهر تاثير الكيمياء الفراغية على اطياف الاشعة الفوق البنفسجية حيث يسبب زيادة او نقصان في الطول الموجي ومن افضل الامثلة هو مركب Stilbine الذي يتكون من حلقتين بنزين واصرة مزدوجة حيث يتواجد على شكل ازومرين هما سيز Cis)) والترانس ( trans ) كما في الاشكال



حيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقة فراغية واقل استواء واقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي

**30 - المركبات التي تمتلك اكثر من حلقة بنزين**

من الامثلة على المركبات التي تمتلك اكثر من حلقة بنزين واحدة هو المثال السابق الذكر ( مركب الاستلبين Stilbine compound )



وكذلك مركب ثنائي ازو بنزين



**31 - مقارنة بين** **Stilbine مع مركب Azo benzene**

عند المقارنة بين مركب Stilbine مع مركب azo benzene نجد ان مركب الازو بنزين اعلى طول موجي من مركب الاستيلبين سوى عند مقارنة cis stilbine مع cis azo benzene او trans Stilbine مع trans azo benzene ويعزى السبب في ذلك الى وجود الزوج الالكتروني غير المشارك unshared pair of electrons على ذرة النايتروجين الذي يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية وبالتالي زيادة قابلية المركب على الرنين منما يقلل الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي

 Cis Stilbine Cis iso benzene Trans Stilbine Trans iso benzene

مع ذلك يبقى مركب trans azo benzene الاعلى طول موجي بين المركبات الاربعة والسبب هو عند المقارنة مع مركب trans Stilbine سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الالكتروني غير المشارك في مركب trans azo benzene على ذرتي النايتروجين



**32 - مقارنة مع مركبات cis azo benzene or cis Stilbine**

اما المقارنة مع مركبات cis iso benzene or cis Stilbine من خلال الكيمياء الفراغية والزوج الالكتورني مع مركب cis Stilbine اما مع مركب cis iso benzene من خلال الكيمياء الفراغية السابقة الذكر

 cis Stilbine cis iso benzene Trans iso benzene

**33 - مركبات باي فنيل Biphenyl compounds**

تظهر مركبات باي فنيل biphenyl اطوال موجية اعلى من مركبات ثنائي فنيل ميثان diphenyl methane ويعزى السبب في ذلك الى انقطاع التعاقب في النوع الثاني من المركبات ( ثنائي فنيل ميثان ) بسبب وجود مجموعة المثلين



 diphenyl methaneBiphenyl

لذلك يعطي مركب diphenyl methane طول موجي يشابه التولوين toluene بسبب انقطاع التعاقب بين حلقتي الفنيل



**34 - تعويض مجاميع الكيل على مركب باي فنيل**

ان تعويض مجموعة الكيل او مجموعتين بالموقع 4, 4- او الموقع ميتا 3, 3- يزيد الطول الموجي بسبب ظاهرة فوق التعاقب (الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل والاصرة باي في الحلقة ) التي تزيد من الكثافة الالكترونية في الحلقة الاروماتية ويسبب ذلك نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي.



 ولكن عند تعويض مجموعتين بالموقع 2, 2- ليصبح المركب ( 2,2- -dimethyl biphenyl) سوف تقلل من الطول الموجي والسبب في ذلك ان وجود مجاميع الالكيل سوف تسبب اعاقة فراغية كبيرة منما يجبر الجزيئة على الدوران للتخلص من الاعاقة الفراغية لذلك سوف تجعل حلقتي الفنيل احدهما عمودية على الاخرى وهذا التاثير يعمل على انقطاع التعاقب الامر الذي يزيد من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي

 

**35 - المركبات السلسلة الحلقية الملتحمة**

يطلق عليها مركبات سلسلة الاسين acine series من الامثلة عليها مركب الفينانثرين phenanthrine ومركب الانثراسين anathracine ومركب نفثاسين naphthacine ومركب بنتاسين pentacine الموضحة :



 Phenanthrine



 Anathracine



Naphthacine



Pentacine

حيث لوحظ كلما زاد عدد الحلقات الاروماتية الملتحمة كلما زاد الطول الموجي الى ان يصل الى المنطقة المرئية والملونة لذلك تكو ن هذه المركبات على الغالب ملونة

وعليه يكون مركب pentacine اعلى طول موجي من naphthacine والاخير اعلى من مركب anathracine بسبب زيادة عدد الحلقات وهذا بدوره يسبب زيادة بالكثافة الالكترونية التي تزيد من التعاقب والرنين الذي يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني



ولكن عند المقارنة بين مركب الانثراسين anathracine ومركب الفينانثرين Phenanthrine نجد ان مركب النثراسين اعلى طول موجي ويعزى السبب في ذلك الى ان مركب الانثراسين اكثر خطية من مركب الفينانثرين الذي تكون فيه الحلقات بوضع زاوي الامر الذي يقلل من التعاقب ويزيد من طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي فيه



**36- الانظمة المستخدمة في حساب الاطوال الموجية نظريا :**

**36 - 1 - نظام الداين او متعدد الاصرة المزدوجةDiene or polyene :**

يوجد نوعين من الانظمة في الداين

1. زوج من الاواصر المزدوجة في نفس الحلقة Homo تعطي امتصاص اساس 253 nm
2. زوج من الاواصر المزدوجة في حلقتين مختلفتين Hetero تعطي امتصاص اساس 214 nm

ويتم الحساب على مراحل

1. كل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية double bond conjugation على النظام يضاف 30 nm الى الامتصاص الاساس
2. كل اصرة عمودية على الحلقة exocyclic double bond يضاف 5nm الى الامتصاص الاساس
3. كل تفرع Alkyl او بقايا حلقة ring residue يضاف 5 nm الى الامتصاص الاساس
4. كل كلور Cl او بروم Br يضاف 6nm الى الامتصاص الاساس

**امثلة :**

 

الامتصاص الاساس 253 Homo diene

اصرة مزدوجة اضافية 2× 30 D. b conj.

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 C→ D

 5 D→ C

التفرع و بقايا الحلقة 10 × 5 Alkyl or ring residue

 المجموع = 373 nm max λ

 

الامتصاص الاساس 253 Homo diene

اصرة مزدوجة اضافية 2× 30 D. b conj.

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 C→ B

التفرع و بقايا الحلقة 8 × 5 Alkyl or ring recidue

 المجموع = 358nm max λ

 

ب الامتصاص الاساس 253 Homo diene

اصرة مزدوجة اضافية 2× 30 D. b conj.

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A→ D

 5 C → A

 5 D→ B

التفرع و بقايا الحلقة 8 × 5 Alkyl or ring residue

 المجموع = 368nm max λ

  الامتصاص الاساس 214 Homo diene

اصرة مزدوجة اضافية 3× 30 D. b conj.

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A→ B

 5 B→ A

 5 B→ C

 5 C→ B

 5 C → D

 5 D → C

التفرع و بقايا الحلقة 10 × 5 Alkyl or ring residue

 المجموع = 384 nm max λ

#

 ا ب الامتصاص الاساس 253 Homo diene

اصرة مزدوجة اضافية 30 D. b conj

اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A→ B

 5 B→ A

 5 B → C

التفرع و بقايا الحلقة 8 × 5 Alkyl or ring residue

 المجموع = 338nm max λ

**36- 2 - نظام α – β كاربونيل غير مشبع α – β unsaturated carbonyl**

1. كيتون سداسي الحلقة six member ring 215 nm
2. كيتون خماسي الحلقة five member ring 2o2 nm
3. الديهايد aldehyde 207 nm
4. حامض او استر acid or ester 195 nm

ويتم الحساب على مراحل

1. زوج من الاواصر المزدوجة في نفس الحلقة Homo يضاف 39 nm
2. كل اصرة مزدوجة متعاقبة اضافية double bond conjugation على النظام يضاف 30 nm الى الامتصاص الاساس
3. كل اصرة عمودية على الحلقة exocyclic double bond يضاف 5nm الى الامتصاص الاساس
4. كل تفرع Alkyl او بقايا حلقة ring residue يضاف رقم الى الامتصاص الاساس حسب الموقع ونوع المجموعة وكما ياتي:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  and higherγ | β | α |  Group المجموعة |
| 18 | 12 | 10 | Alkyl or ring residue |
| 50 | 30 | 35 | OH |
| 6 | 6 | 6 | Oac |
| 17 | 30 | 35 | Ome |
| 0 | 12 | 15 | Cl |
| 0 | 30 | 25 | Br |
| 95 | 95 | 95 | NR2 |

امثلة :

1.

 

كيتون سداسي الحلقة 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 2 × 30 D. b. conj.

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة 39 Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic لايوجد

التعويضات

α بقايا حلقة 10 α ring residue

β بقايا حلقة 12 β ring residue

γ او اعلى بقايا حلقة 3 × 18 and higher ring residueγ

OH γ او اعلى 50 and higher OH γ

 المجموع = 422 nm max λ

 

سمرار البشر

كيتون سداسي الحلقة 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 1 × 30 D. b. conj .

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة لايوجد 0 Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A → B

 5 B → C

التعويضات

α بقايا حلقة 10 α ring residue

β بقايا حلقة 12 β ring residue

γ او اعلى بقايا حلقة 2 × 18 and higher ring residueγ

 γ الكيل 18 Alkyl γ

المجموع = 331 nm max λ

 

كيتون خماسي الحلقة 202 Five m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 2 × 30 D. b. conj.

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة 39 Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 B → C

التعويضات

α بقايا حلقة 10 α ring residue

β بقايا حلقة 12 β ring residue

γ او اعلى بقايا حلقة 2 × 18 and higher ring residueγ

 γ الكيل 18 Alkyl γ

γ NR2 95 NR2 γ

المجموع = 477 nm max λ

#  ة

ملاحظة : هنل يحتوي المركب على نوعين من الانظمة

1. النظام الاول



كيتون خماسي حلقةا 202 Five m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 1 × 30 D. b. conj.

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة 39 Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة لايوجد Exocyclic

التعويضات

α بقايا حلقة 10 α ring residue

β بقايا حلقة 12 β ring residue

γ او اعلى بقايا حلقة 1 × 18 and higher ring residueγ

γ NR2 95 NR2 γ

المجموع = 406 nm max λ

النظام الثاني :



كيتون سداسي الحلقة 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 2 × 30 d. b. conj .

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة لايوجد 0 Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 B → A

 5 B → C

التعويضات

β الكيل 12 β Alkyl

γ او اعلى بقايا حلقة 3 × 18 and higher ring residueγ

 γ الكيل 18 Alkyl γ

المجموع = 369 nm max λ

**ملاحظة :**

 **في المثال اعلاه يؤخذ الطول الموجي الاعلى**



**ملاحظة : هنل يحتوي المركب على نوعين من الانظمة**

**النظام الاول :**



كيتون سداسي الحلقة 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية لايوجد D. b. conj .

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة لايوجد Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة لايوجد Exocyclic

 التعويضات

β الكيل 12 2 × β Alkyl

المجموع = 239 nm max λ



كيتون سداسي 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية 30 d. b. conj .

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة لايوجد Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A → B

التعويضات

α الكيل 10 α Alkyl

β بقايا حلقة 12 β ring residue

γ او اعلى بقايا حلقة 2 × 18 and higher ring residueγ

المجموع = 306 nm max λ

**ملاحظة :**

 **في المثال اعلاه يؤخذ الطول الموجي الاعلى**

 

ان الشكل الحقيقي لهذا المركب هو

 

كيتون سداسي الحلقة 215 six m. ring ketone

اصرة مزدوجة اضافية لايوجد D. b. conj.

اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة لايوجد Homo d. b.

اصرة عمودية على الحلقة Exocyclic

 5 A → B

الاتعويضات

α OH 35 α OH

β بقايا حلقة 12 2 × β ring residue

المجموع = 279 nm max λ

1. **- 3 - نظام الكاربونيل الاروماتي** **Aromatic carbonyl**
2. الكيتون الاروماتي 246 nm
3. الديهايد الاروماتي 250 nm
4. الحامض او الاستر الاروماتي 230 nm

ملاحظة مهمة : هنا لا يوجد

1. اصرة مزدوجة اضافية في النظام
2. اصرتين مزدوجة في نفس الحلقة
3. اصرة مزدوجة عمودية على الحلقة

 لكن الاضافات الاخرى موجودة لكن حسب الموقع وكما في الجدول ادناه

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Para | meta | Ortho | Group المجموعة |
| 10 | 3 | 3 | Alkyl or ring residue |
| 25 | 7 | 7 | OH or OR |
| 58 | 13 | 13 | NH2 |
| 85 | 20 | 20 | NR2 |
| 45 | 20 | 20 | NHAc |
| 10 | 0 | 0 | Cl |
| 15 | 2 | 2 | Br |

**امثلة :**

 

كيتون اروماتي 246 ketone Aromatic

اورثو Cl 0 ortho Cl

اورثو بقايا حلقة 3 ortho ring residue

ميتا الكيل 3 meta alkyl

بارا OH 25 para OH

المجموع = 277 nm max λ

 

كيتون اروماتي 246 ketone Aromatic

اورثو NH2 13 ortho NH2

اورثو بقايا حلقة 3 ortho ring residue

ميتا Cl 0 meta Cl

بارا Cl 10 para Cl

المجموع = 272 nm max λ

 

كيتون اروماتي 246 ketone Aromatic

اورثو بقايا حلقة 3 ortho ring residue

اورثو الكيل 3 ortho alkyl

ميتا OH 7 meta OH

بارا Br 15 para Br

المجموع = 274 nm max λ

 

الديهايد اروماتي 250 aldehyde Aromatic

ميتا بقايا حلقة 3 ortho ring residue

ميتا الكيل 3 ortho alkyl

بارا بقايا حلقة 10 para ring residue

اورثو OMe 7 ortho OMe

المجموع = 273 nm max λ

 

الديهايد اروماتي 250 aldehyde Aromatic

ميتا الكيل 3 2 × meta alkyl

بارا NH2 58 para NH2

اورثو NH2 13 Ortho NH2

المجموع = 327 nm max λ

 

الديهايد اروماتي 250 aldehyde Aromatic

ميتا بقايا حلقة 3 2 × meta ring residue

بارا بقايا حلقة 10 para ring residue

اورثو NH2 13 2 × Ortho NH2

المجموع = 292 nm max λ -

 **37 - الاشعة فوق البنفسجية ... فؤائدها واضرارها**

توجد الأشعة فوق البنفسجية في أشعة الشمس وحيث أنها أشعة مؤينة فقد تسبب تفاعلا كيميائيا، وقد ادرك الانسان تأثير الأشعة فوق البنفسجية على الجسم سواء التأثيرات الايجابية أو السلبية لذلك سوف نستعرض بعضها.

**فؤائد الأشعة فوق البنفسجية 37 -1 -**

**37 -1 - 1 – فيتامين د**

الأثر الإيجابي الرئيس من التعرض للموجة المتوسطة مساعدته على إنتاج فيتامين " د" بالجلد. تدل المؤشرات أن هناك عشرات الآلاف من الذين يموتون بالسرطان سنويا في الولايات المتحدة بسبب نقص فيتامين " د" بالجسم. ويسبب هذا النقص أيضا مرض لين العظام والذي يؤدي الى تقوس الساقين عند الاطفال وتأخر بزوغ الاسنان الى غير ذلك من الاعراض المتعلقة بضعف الهيكل العظمي عند الطفل( هشاشة) , وعند البالغين قد يتسبب بضعف العظام وسهولة كسرها خاصة عند من هم اكثر عرضة لنقص ذلك الفيتامين كما في حالات النساء بعد سن 45.

مصدر هذا الفيتامين يكون عن طريق الأغذية أو التعرض للشمس لفترات محددة.

الخيار الاول هو المفضل ولو عن طريق تناول فيتامين " د" في قالبه الدوائي وتجنب التعرض الطويل لاشعة الشمس خوفا من زيادة فرص الإصابة بسرطان الجلد بسبب الأشعة الفوق بنفسجية

زيادة التعرض للموجات المتوسطة من تللك الاشعة قد يسبب ضررا مباشرا للحمض النووي وحروق بالجلد. في حين أن التعرض لفترات قصيرة للموجة المتوسطة وبكميات حزمية محدودة - والتي تختلف حسب لون البشرة - تقلل من مستوى التأثير الضار على الحمض النووي. فالجسم يتعرف عليها ويصلح الخلل بها. وبالتالي يزداد إنتاج الصبغة السوداء مما يؤدي إلى تلون الجلد باللون الأسمر والذي قد تطول مدته. الاسمرار يحدث لمدة تصل إلى يومين بعد التعرض للإشعاع، وتبقى لمدة أطول عند التعرض للموجات فوق البنفسجية الطويلة

تستخدم الاشعة فوق البنفسجية في علاج بعض حالات الأمراض الجلدية مثل الصدفية والبهاق

## 38 - فؤائد اخرى للأشعة فوق البنفسجية

## تستخدم الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من مصابيح خاصة في تعقيم أدوات الجراحة حيث أن الأشعة فوق البنفسجية تقتل البكتيريا والفيروسات.

## تستخدم الأشعة فوق البنفسجية في صناعة الدوائر الإلكترونية الرقيقة.

## استخدم العلماء الأشعة فوق البنفسجية في دراسة مستويات الطاقة للذرات المختلفة ، كما يمكن لعلماء الفلك من تحديد المسافات بين المجرات والنجوم من خلال رصد طيف الأشعة فوق البنفسجية المنبعثة منها ، كذلك يدرس العلماء من خلال مصابيح خاصة تأثير الأشعة فوق البنفسجية على المواد حتي نتأكد من صمودها تحت أشعة الشمس قبل استخدامها في الصناعات المختلفة.

**39 - الاضرار**

**39 -1 - التاثيرعلى الجلد**

التعرض لفترات طويلة للشمس وأشعتها فوق البنفسجية المتوسطة قد يتسبب في ظهور بعض أشكال سرطان الجلد وتأثيرات صحية خطيرة ومزمنة بالجلد والعين والجهاز المناعي للجسم.



**- التاثير على العين**

الاشعاع يسبب خطورة للعين عند التعرض لها, لذا فالأفضل استعمال النظارات الشمسية والمحمية ضد تلك الاشعة لتغطية العين بالكامل للأشخاص الذين قد يتعرضون للإشعاع الفوق بنفسجي, خاصة الموجة القصيرة UVC .. ويكون متسلقي الجبال ومن يسكن المرتفعات أكثر عرضة للأشعة الفوق بنفسجية من الأشخاص العاديين وذلك بسبب ضعف الغلاف الجوي عند تلك المرتفعات الذي يمتص قسم من تلك الإشعاعات. النظارات الزجاجية العادية تعطي حماية بسيطة بينما تعطي العدسات البلاستيك حماية أقوى من الزجاجية, والسبب أن الزجاج له خاصية تمرير الموجات الطويلة UVA بينما البلاستيك خاصية المرور للعدسات اقل. عموما للعدسات خاصية الحماية من الاشعاع ولكن حتى تلك الحماية لا يمكنها المنع التام للأشعة الفوق بنفسجية عن العين. وحين اختيار النظارات الشمسية يجب التأكد انها واقية من الاشعة فوق البنفسجية وغير منفذة لها اذ ان استخدام النظارات غير الواقية قد يحمل خطرا مضاعفا مقارنة بعدم استعمال أي نظارات حيث أن عتامة عدسات النظارات يُمكّن ان يحمي بؤبؤي العين من التوسع مؤديا للاشعة بالنفاذية الى داخل العين بشكل اكبر.

**- تطبيقات اسئلة شاملة وحلولها**

**سؤال الاول :-**

عدد الانتقالات الالكترونية في المنطقة الاشعة فوق البنفسجة والمرئية مع الامثلة ثم رتبها تصاعديا حسب الطاقة ؟

**الحل :**

1. σ ← σ \* CH4
2. n ← σ \* CH3 OH
3. π ← π \* CH3 – CH = CH2
4. n ← π \* CH3 – C=O CH3

**سؤال الرابع :-**

عدد الانتقالات الالكترونية في المنطقة الاشعة فوق البنفسجة والمرئية مع الامثلة ثم رتبها تنازليا حسب حسب الطول الموجي ؟

**الحل :**

1. σ ← σ \* cyclohexane C6H12
2. n ← σ \* CH2 NH2 CH3
3. π ← π \* CH– CH = CH2 =CH2
4. n ← π \* CH3 – C=OO CH3

n ← π \* < π ← π \* < n ← σ \* < σ ← σ \*

**سؤال الخامس : -**

قارن بين ازواج المركبات الاتية باستخدام ال U.V

Chloro methane and nitro benzene

**الحل :**

 يعطي مركب nitro benzene الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*
3. π ← π \*
4. n ← π \*

بينما يعطي مركب Chloro methane الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*

Acetone and ethanol

**الحل :**

 يعطي مركب Ethanol الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*

بينما يعطي مركب Acetone الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*
3. π ← π \*
4. n ← π \*

1-propene and propane

**الحل :**

 يعطي مركب Propane الانتقالات الالكترونية الاتية

1- σ ← σ \*

بينما يعطي مركب 1-propene الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. π ← π \*

Cyclobutadiene and Cyclobutadiol

**الحل :**

 يعطي مركب Cyclobutadiol الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*

بينما يعطي مركب Cyclobutadiene الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. π ← π \*

Phenol and benzene

**الحل :**

 يعطي مركب Benzene الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. π ← π \*

بينما يعطي مركب Phenol الانتقالات الالكترونية الاتية

1. σ ← σ \*
2. n ← σ \*
3. π ← π \*
4. n ← π \*

**سؤال السادس : -**

ايهما يمتلك طول موجي اعلى اشعة المايكرويف ذو التردد 2\* 10 12 Hz ام الاشعة تحت الحمراء ذو التردد 2\* 10 15 Hz ولماذا ؟ احسب طاقة الاشعة تحت الحمراء ؟

**الحل:**

بما ان اشعة المايكرويف هي الاقصر تردد والمعروف ان العلاقة عكسية بين الطول الموجي والتردد

 1/ λ ν α

عليه تكون الاشعة المايكرويف هي الاعلى طول موجي

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا :

 ν = c/ λ

λMW = 3\*10 10 / 2\*10 12

λMW = 1. 5 \* 10 -2 cm

λ IR = 3\*10 10 / 2\*10 15

λ IR = 1.5 \* 10 -5 cm

وعليه يكون الطول الموجي للاشعة المايكرويف هو الاعلى

لحساب التردد للاشعة تحت الحمراء

EIR = h ν

EIR = 6.6 \* 10 -34 \* 2 \* 10 12

EIR = 13.2 \* 10 -22 Jul.

**السؤال السابع**

ايهما يمتلك طاقة اعلى اشعة االسينية ذو التردد 2\* 10 12 Hz ام الاشعة فوق البنفسجية ذو التردد 2\* 10 10 Hz ولماذا ؟ احسب الطول الموجي للاشعة السينية ؟

**الحل:**

بما ان الاشعة السينية هي الاعلى تردد والمعروف ان العلاقة طردية بين التردد والطاقة

 ν Eα

عليه تكون الاشعة السينية هي الاعلى طاقة

او يمكن ان يحل السؤال رياضيا :

E = h\*ν

E1  = 6.6 \* 10 -34 \* 2\*10 12

E1 = 13.2 \* 10 -22  Jul.

E2  = 6.6 \* 10 -34 \* 2\*10 10

E2 = 13.2 \* 10 -24  Jul.

وعليه تكون طاقة الاشعة السينية هي الاعلى

لحساب الطول الموجي

λ = c / ν

λ = 3\*10 10 / 2\*10 12

λ = 1.5 \* 10 -2 cm

**السؤال الثامن**

الامين الثالثي في المحيط الحامضي لا يعطي انتقال n→ σ \* و ضح السبب ؟

**الحل :**

لايعطي الامين الثالثي انتقال n→ σ \* لان الامين الثالثي هو قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الامين الثالثي لايمتلك زوج الالكتروني غير المشارك على النايتروجين non bonding electrons لذلك يختفي انتقال n→ σ \*



**السؤال التاسع : -**

في المحيط الحامضي الامينات تعطي طول موجي اقصر ( ازاحة زرقاء ) من المحيط المتعادل ؟ وضح السبب؟

**الحل :**

تعطي الامينات طول موجي اقصر في المحيط الحامضي لان الامينات هي قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الامينات ذو شحنة موجبة التي تسبب فقدان الامينات التعاقب مسببا نقصان في عملية الرنين وعليه تزداد طاقة الانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجية لذلك تظهر ازاحة زرقاء



**السؤال العاشر :-**

عند اضافة حامض الهيدروكلوليك HCl الى الانيلين aniline يتغير طيف الاشعة فوق البنفسجية ؟ وضح السبب ؟

**الحل :**

يعطي الانيلين طول موجي اقصر في المحيط الحامضي لذلك يحدث تغير في طيف الاشعة فوق البنفسجبة له لان الانيلين هي قاعدة لويس تتفاعل مع بروتون الحامض عن طريق الزوج الالكتروني مكون ملح الامونيوم الرابعي وعليه يختفي الزوج الالكتروني وبالتالي يصبح الانيلين ذو شحنة موجبة التي تسبب فقدان الانيلين التعاقب مسببا نقصان في عملية الرنين وعليه تزداد طاقة الانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي لذلك تظهر ازاحة زرقاء



**السؤال الحادي عشر :-**

في المحيط القاعدي تعطي الفينولات ( الفينول ومشتقاته ) طول موجي اطول اعلى ( ازاحة حمراء Red shift) مما لو كان في محيط متعادل ؟ وضح السبب ؟

**الحل :**

يعطي الفينول طول موجي اعلى في المحيط القاعدي لذلك يحدث تغير في طيف الاشعة فوق البنفسجبة له ولان الفينول هو ذو خواص حامضية يتفاعل مع القاعدة مكون اين الفينوكسيد السالب وبالتالي يصبح الفينول ذو شحنة سالبة التي تكون اكثر تاثيرا من الزوج الالكتروني الموجود سابقا في مجموعة OH واكثر حرية بالحركة مسببة زيادة التعاقب مع الحلقة الاروماتية مسببا زيادة في عملية الرنين وعليه تقل طاقة الانتقال الالكتروني ويزداد الطول الموجي لذلك تظهر ازاحة حمراء



**الحالات الرنينية**



**السؤال الثاني عشر : -**

كيف يمكنك التمييز بين الفينول والانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ؟

**الحل : -**

للتمييز بين الفينول و الانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يتم عن طريق اخذ طيف لكل من الفينول والانيلين في المحيط المتعادل كلا على حدة , ثم نضيف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH)) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الفينول وليس الانيلين لان مركب الفينول ذو خواص حامضية له القابلية على التفاعل مع القاعدة القوية مكون اين الفينوكسيد السالب الذي تعمل فيه الشحنة السالبة على زيادة خاصية التعاقب ومن ثم زيادة الرنيين الذي يسبب نقصان طاقة الانتقال الالكتروني وزيادة الطول الموجي لذلك يتغير الطيف





بينما لايتفاعل الانيلين مع القاعدة القوية لانه ذو خواص قاعدية

او نضيف حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك HCl)) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الانيلين وليس الفينول لان مركب الانيلين ذو خواص قاعدية له القابلية على التفاعل مع الحامض القوي مكون اين ملح الانيلينيوم الموجب الذي تعمل فيه الشحنة الموجبة على فقدان خاصية التعاقب ومن ثم نقصان الرنيين الذي يسبب زيادة طاقة الانتقال الالكتروني ونقصان الطول الموجي لذلك يتغير الطيف



**السؤال الثالث عشر :-**

لديك نموذج مجهول من مشتقات البنزين benzene derivatives قد يكون فينول phenol او انيلين aniline كيف يمكنك التميز بينهما ؟

**الحل : -**

للتمييز بين الفينول و الانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يتم عن طريق اخذ طيف لكل من الفينول والانيلين في المحيط المتعادل كلا على حدة , ثم نضيف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH)) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الفينول وليس الانيلين لان مركب الفينول ذو خواص حامضية له القابلية على التفاعل مع القاعدة القوية مكون اين الفينوكسيد السالب الذي تعمل فيه الشحنة السالبة على زيادة خاصية التعاقب ومن ثم زيادة الرنيين الذي يسبب نقصان طاقة الانتقال الالكتروني وزيادة الطول الموجي لذلك يتغير الطيف





بينما لايتفاعل الانيلين مع القاعدة القوية لانه ذو خواص قاعدية

او نضيف حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك HCl)) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الانيلين وليس الفينول لان مركب الانيلين ذو خواص قاعدية له القابلية على التفاعل مع الحامض القوي مكون اين ملح الانيلينيوم الموجب الذي تعمل فيه الشحنة الموجبة على فقدان خاصية التعاقب ومن ثم نقصان الرنيين الذي يسبب زيادة طاقة الانتقال الالكتروني ونقصان الطول الموجي لذلك يتغير الطيف



**السؤال الرابع عشر :-**

 مركب1,3- البيوتاداين 1,3-butadiene يظهر طول موجي اعلى (ازاحة حمراء ) عند زيادة قطبية المذيب

**الحل :-**

المعروف ان مركب 1,3 – بيوتاداين يعطي نوعين من الانتقالات الالكترونية هما :

σ ← σ \*

π ← π \*

وبما ان الانتقال π ← π \* فقط هو الذي يتاثر بقطبية المذيب لذلك فان الطول الموجي سوف يزداد مع زيادة قطبية المذيب والسبب ان زبادة قطبية المذيب تسبب تكوين تاصر هيدروجيني بين المذيب والحالة المتهيجة وكلما زادت قطبية المذيب زادت قوة الاصرة الهيدروجينية منما يقلل من طاقة الحالة المتهيجة ويقلل من طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي



**السؤال الخامس عشر :-**

مركب - البيوتاداين 1,3-butadiene في مذيب الهكسانhexane يعطي طول موجي 210 nm هل سيزداد الطول موجي ام يقل عند تغير المذيب الى الايثانول ethanol ؟

 **الحل : -**

سوف يزداد الطول الموجي ويعزى السبب الى ان تغير المذيب من الهكسان ( المذيب غير القطبي ) الى الايثانول ( المذيب القطبي ) والمعروف ان مركب 1,3 - البيوتاداين 1,3-butadiene يعطي نوعين من الانتقالات الالكترونية هما :

σ ← σ \*

π ← π \*

وبما ان الانتقال π ← π \* فقط هو الذي يتاثر بقطبية المذيب لذلك فان الطول الموجي سوف يزداد مع زيادة قطبية المذيب والسبب ان زبادة قطبية المذيب تسبب تكوين تاصر هيدروجيني بين المذيب والحالة المتهيجة وكلما زادت قطبية المذيب زادت قوة الاصرة الهيدروجينية منما يقلل من طاقة الحالة المتهيجة ويقلل من طاقة الانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي



**السؤال السادس عشر : -**

في محلول الايثانول250 ml اذيبت قرص من السكرين وتم القياس بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 310 nm وكان الامتصاص 0.45 وطول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 12500

احسب :

1- تركيز السكرين في المحلول ؟

2- الوزن الجزيئي للسكرين اذا علمت ان ɛ1cm 1% تساوي 874 ؟

1. وزن المادة الفعالة الموجودة في ذلك القرص ؟

**الحل :-**

 A = abc

 x 1 12500 x c = 0.45

c = 0.000036 mol / L

1. Mwt = 10 ɛ / ɛ1cm 1%

Mwt = 10 × 12500 / 874

Mwt = 143.05 gm /mol

 M = Wt × 1000 / Mwt × V

0.000036 = Wt × 1000 / 143.05 × 250

Wt = 143.05 × 250 × 0.000036 / 1000

Wt = 0.00128 gm

**السؤال السابع عشر :-**

في محلول الايثانول250 ml اذيب قرص من الاسبرين وزنه 0.26 gm ثم اخذ 1 ml من المحلول وخفف الى 500 ml وتم قياسه بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 284 nm وكان طول الخلية 1 cm والامتصاصية المولارية 670 والوزن الجزيئي 180

احسب :

1- الامتصاص في المحلول ؟

**الحل :-**

1.

A = abc

A = 670 × b × c

 ولحساب التركيز المستخدم للقياس بالمطياف نستخدم قانون المولارية M = Wt × 1000 / MWt × V

M = 0.26 × 1000 / 180 × 250

M = 0.0057 M

ولان المحلول تم تخفيفه فان التركيز هو

C1V1 = C2V2

0.0057 × 1 = C2 × 500

C2 = 0.000011 M

A = 670 × 0,000011 × 1

A = 0.00774

**السؤال الثامن عشر : –**

رتب المركبات الاتية حسب الطول الموجي تصاعديا ثم بين السبب ؟





**الحل : -**



 (3) (2) (1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك ثلاث اواصر مزدوجة متعاقبة بينما يمتلك المركب الثاني اصرتين فقط وعليه كلما زاد عدد الاواصر المتعاقبة زاد طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنيين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان الاواصر المزدوجة موجودة في نفس الحلقة بينما المركب الثالث تكون الاواصر في حلقتين مختلفة والاواص التي تكون في نفس الحلقة يكون الرنيين اسهل منما في حلقتين مختلفة منما يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي.



 (3 ) (2) ( 1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعتين احدهما دافعة والاخرى ساحبة بينما يمتلك المركب الثاني مجموعتين كلاهما ساحبة فقط وعليه يكون المركب الاول ذو رنيين عالي بسبب كون احد المجاميع تدفع الالكترونات والاخرى تسحب الالكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنيين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه يحتوي على مجموعتين كلاهما ساحبة والموجودة في نفس الحلقة والمعروف ان المجاميع الساحبة تمتلك اواصر مزدوجة كروموفوركما في الشكل رقم ( 2 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعتين كلاهما دافعة تمتلك ازواج الكترونية فقط اوكسوكروم وزيادة التعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث .



 (3) (2) (1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعة ذو شحنة سالبة بينما يمتلك المركب الثاني مجموعة تمتلك زوج الكتروني اوكسوكروم وعليه يكون المركب الاول ذو رنيين عالي بسبب كون الشحنة السالبة اكثر تاثيرا من الزوج الالكتروني بسبب زيادة في حرية الحركة لالكترونات الشحنة السالبة وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنيين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه بمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم كما في الشكل رقم ( 2 ) مما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعة الكيل لا تمتلك ازواج الكترونية وزيادة التعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث



 (3) (2) (1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعتي الكيل بالموقع اورثو مما يجعل المجموعتين معاقة فراغية كبيرة وهذا يدفع المجموعتين خارج مستوي الحلقة الاروماتية لذلك يقلل من تاثير ظاهرة فوق التعاقب (بين الاصرة سكما والاصرة باي للحلقة الاروماتية) التي تظهرها مجاميع الالكيل لذلك يظهر المركب الاول ذو المجموعة الواحدة تاثير في ظاهرة فوق التعاقب اكبرعلى الحلقة وعليه يكون المركب الاول ذو رنيين عالي بسبب هذه الظاهرة بسبب زيادة في حرية الحركة لالكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنيين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

 الاشكال الرنينية لظاهرة فوق التعاقب

 

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان المركب الثاني يمتلك مجموعتي الكيل بالموقع اورثو مما يجعل المجموعتين معاقة فراغية وهذا يدفع المجموعتين خارج مستوي الحلقة الاروماتية لذلك يقلل من تاثير ظاهرة فوق التعاقب (بين الاصرة سكما والاصرة باي للحلقة الاروماتية) التي تظهرها مجاميع الالكيل في هذه الظاهرة اي يقلل من تاثيرها لكنها لازالت موجودة بينما المركب الثالث لايمتلك هذا التاثير لانه لايمتلك اي مجموعة وعليه يكون المركب الثاني ذو رنيين عالي بسبب هذه الظاهرة رغم ضعفها وهذا بسبب زيادة في حرية الحركة لالكترونات وهذا يسبب زيادة في طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب



 (3) (2) (1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك اواصر مزدوجة متعاقبة اكثر بينما يمتلك المركب الثاني اصرتين فقط وعليه كلما زاد عدد الاواصر المتعاقبة زاد طول النظام المتعاقب كلما زاد الرنيين قل طاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وزاد الطول الموجي للمركب

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان الاواصر المزدوجة موجودة في نفس الحلقة بينما المركب الثالث تكون الاواصر في حلقتين مختلفة والاواصر التي تكون في نفس الحلقة يكون الرنيين اسهل منما في حلقتين مختلفة منما يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي.



 (3) (2) (1)

يكون المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني ويعزى السبب الى ان المركب الاول يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التاثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب ( Hyper conjugation ) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنيين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثاني الذي لايمتلك اي مجموعة

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لان تعويض مجموعة تحمل شحنة موجبة على الحلقة في المركب الثالث يسبب نقصان بالطول الموجي لان وجود الشحنة الموجبة سوف يجعل الجزيئة تفقد التعاقب وهذا يسبب زيادة في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يقل الطول الموجي.



 (4) (3) (2) (1)

المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم كما في الشكل رقم ( 1 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني يمتلك مجموعة الكيل لا تمتلك ازواج الكترونية وزيادة التعاقب في المركب الاول يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التاثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب ( Hyper conjugation ) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنيين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثالث الذي لايمتلك اي مجموعة

يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع ويعزى السبب الى ان المركب الثالث هو من نوع ترانس بينما المركب الرابع من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقة فراغية واقل استواء واقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي



 **(4) (3) (2) (1)**

المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني مع العلم كلاهما يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم لكن مجموعة الثايول SH تكون ذو سالبية كهربائية اقل من الكلور لذلك تكون الالكترونات الغيرمشاركة على مجموعة الكبريت تكون اكثر حرية واكثر رنيين وهذا النوع من الرنيين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثاني الذي يمتلك مجموعة الكلورذو السالبية العالية

المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الكلوركما في المركب رقم ( 2 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث لايمتلك اي مجموعة اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث

يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع ويعزى السبب الى ان المركب الثالث هو من نوع ترانس بينما المركب الرابع من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقة فراغية واقل استواء واقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي



 (4) (3) (2) (1)

المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الاوكسجين كما في المركب رقم (1 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثالث يمتلك مجموعة الكيل اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الاول يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الاول على حساب المركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث ويعزى السبب الى ان المركب الثاني يمتلك مجموعة الالكيل على الحلقة ولان مجاميع الالكيل تمتلك نوع من التاثير يسمى ظاهرة فوق التعاقب ( Hyper conjugation ) هي حالة من حالات الرنين بين الاصرة سكما لمجموعة الالكيل مع الاصرة باي للحلقة الاروماتية وهذا النوع من الرنيين يسبب نقصان في الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني لذلك يزداد الطول الموجي على حساب المركب الثالث الذي لايمتلك اي مجموعة

يكون المركب الثالث اعلى طول موجي من المركب الرابع على الرغم من ان كلاهما من نوع ترانس مع ذلك يبقى مركب trans iso benzene الاعلى طول موجي والسبب هو عند المقارنة مع مركب trans Stilbine سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الالكتروني غير المشارك في مركب trans iso benzene على ذرتي النايتروجين ولانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرتي النايتروجين كما في الشكل رقم (3 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني لايمتلك ذرة نايتروجين انما ذرة كاربون اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثالث يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثالث على حساب المركب الرابع.



 (3) (2) (1)

المركب الاول اعلى طول موجي من المركب الثاني لانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرة الاوكسجين كما في المركب رقم ( 1 ) وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الاول بالاضافة الى انه من نوع ترانس بينما المركب الثاني من نوع سيز وحيث يكون الايزومر سيزاقل طول موجي من الايزومر ترانس ويعزى السبب الى ان الايزومر سيز اكثر اعاقة فراغية واقل استواء واقل رنين وهذا يسبب زيادة الطاقة اللا زمة للانتقال الالكتروني مسببا نقصان بالطول الموجي للمركب الثاني

يكون المركب الثاني اعلى طول موجي من المركب الثالث على الرغم من ان كلاهما من نوع سيز مع ذلك يبقى مركب cis iso benzene الاعلى طول موجي والسبب هو عند المقارنة مع مركب cis Stilbine سوف تتم المقارنة من خلال وجود الزوج الالكتروني غير المشارك في مركب cis iso benzene على ذرتي النايتروجين ولانه يمتلك زوج الكتروني غير مشارك اوكسوكروم على ذرتي النايتروجين كما في الشكل رقم ( 2 ) منما يزيد التعاقب بينما المركب الثاني لايمتلك ذرة نايتروجين انما ذرة كاربون اي لا تمتلك ازواج الكترونية وهذا يسبب زيادة بالتعاقب في المركب الثاني يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني وبالتالي يزداد الطول الموجي للمركب الثاني على حساب المركب الثالث