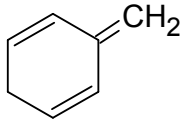
**(المحاضرة الثالثة والرابعة)**

**استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكيب (قاعدة وودوارد-فيرز للداينات )**

**THE WOODWARD-FIESER RULES FOR DIENES**

لقد تم وضع قواعد عامة تنتج حساب $\lambda_{max}$ لبعض الانظمة المتعاقبة . لقد وضع العالم وودوارد وفيرز قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي يمتص عندة الدايين في نظام الداينات المتعاقب -C=C C=C ان الدايين غير المعوض، البيوتادايين الذي لة $\lambda_{max}$ =217 nm سيستعمل على انة النظام الاساسي parent systemان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي بمقدار 30nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب يزيد من قيمة $\lambda_{max}$ بمقدار 5nmاما اذا كان نظام الدايين ضمن حلقة ال٣,١ –سايكلوهكساديين ستزداد قيمة $\lambda_{max}$ بمقدار 36nm وفيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج الازاحة الحمراء للحزم . ان هذة القواعد غير مناسبة للانظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل




وان خلق اصرة مزدوجة خارجية EXOCYCLI يسبب ازاحة اضافية نحو الاحمر مقدارها ٥ نانوميتر وتكون الازاحة ١٠ نانوميتر اذا كانت الاصرة المزدوجة خارجية بالنسبة لحلقتين ويمكن تلخيصقواعد امتصاص الدايين ذلك بالجدول التالي

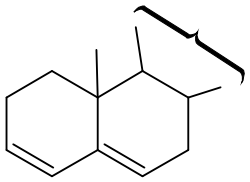
| | |
|---|---|
| Base value for heteroannular diene | $\lambda_{max}$ = 214nm |
| Base value for homoannular diene | $\lambda_{max}$ =253nm |
| Increments for | |
| Doubl bond extending conjugation | +30 |
| Alkyl substituent or ring residue | +5 |
| Exocyclic double bond | +5 |
| Polar groupings : $OCOCH_3$ | +0 |
| $OCH_3$ | +6 |
| $SCH_3$ | +30 |
| Cl, Br | +5 |
| $N(R)_2$ | +60 |
| Solvent correction | +0 |
| $\lambda_{calc}$ = Total | |

وبسبب الانتقال الالكتروني$\pi$ –$\pi$ وهذه لا تتاثر بطبيعة المذيب . ان القواعد المدرجة في الجدول اعلاه تصح بصورة جيدة في حالة الانظمة ذات الاواصر المزدوجة الاربعة او اقل . ولا تصح من الانظمة ذات الخمسة اواصر او اكثر.

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

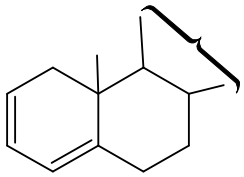
Cholesta-3,5-diene

Heteroannular Diene



Cal. $\lambda_{max}$ 214 (base)
+15(3 ring residues, 1,2,3)
+5 (1 exocyclic C=C)
$\lambda_{max}$ calc.= 234 nm
Obs. $\lambda_{max}$ = 235 nm

Homoannular Diene



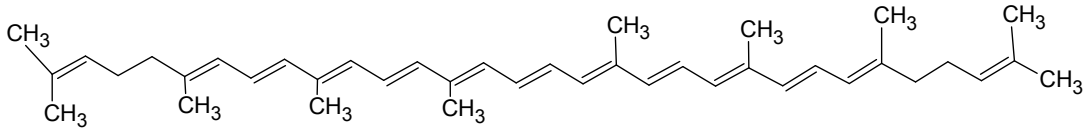
Cal. $\lambda_{max}$ 2 53(base)
+15(3 ring residues, 1,2,3)
+5 (1 exocyclic C=C)
$\lambda_{max}$ calc.= 273 nm
Obs. $\lambda_{max}$ = 275 nm

اما اذا احتوى متعدد الاين polyeneعلى اكثر من اربعة اواصر مزدوجة عندئذ تستعمل قواعد فيرز –كون Fieser- Kuhn حيث يتم حساب $\lambda_{max}$ كما في المعادلة التالية

$$\lambda_{max}=114 + 5M + n(48 – 1.7n) – 16.5\ R_{endo} – 10R_{exo}$$

حيث n = عدد الاواصر المزدوجة المقترنة.
M = عدد مجاميع الالكيل وشبيهات الالكيل.
$R_{endo}$ = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة مقترنة في نفس الحلقة لنظام مقترن endocyclic
$R_{exo}$ = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة خارجية الى الحلقة exocyclic

يمكن تطبيق المعادلات اعلاة على اللايكوبين lycopene كما يلي:

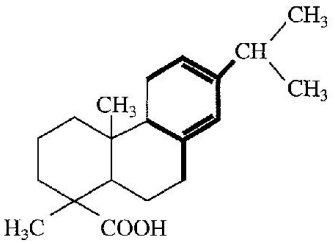


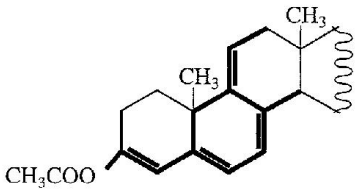
بما ان احدى عشر اصرة مزدوجة داخلية من مجموع ثلاثة عشر اصرة مزدوجة في اللايكوبين هي مقترنة
فان n= ١١ هضف الى ذلك بما ان هناك ثمانية مجاميع معوضة على نظام متعدد الاواصر المزدوجة ،
فان M = ٨ واخيرا بما انة لا توجد انظمة حلقية ، فلا توجد اواصر داخل الحلقة endocyclic او
خارجية exocyclic الى هذه الحلقة في هذا النظام المقترن وان
$R_{endo} = R_{exo} = 0$ وعلية

$$\lambda_{max} \text{ calc.} = 114 + 5(8) + 11[48 - 1.7(11)] - 0 - 0$$
$$= 476 \text{ nm}$$



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







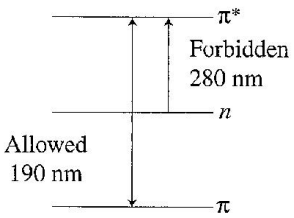
| | |
|---|---|
| Cisoid: | 253 nm |
| Ring residues: 5 × 5 = | 25 |
| Double-bond-extending conjugation: 2 × 30 = | 60 |
| Exocyclic double bond: 3 × 5 = | 15 |
| $CH_3COO$—: | 0 |
| | 353 nm |
| Observed: | 355 nm |

## حامل اللون الكاربونيلي Carbonyl Chromophore

الكيتونات والالديهايدات المشبعة

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

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




في الجدول التالي قيم امتصاص انتقالات $\pi^* - n$ لعة مركبات كاربونيل بسيطة

| | $\lambda_{max}$ | $\epsilon_{max}$ | solvent |
|---|---|---|---|
| $CH_3CHO$ | 293 nm | 12 | Hexane |
| $CH_3COCH_3$ | 279 | 15 | Hexane |
| $CH_3COCl$ | 235 | 53 | Hexane |
| $CH_3CONH_2$ | 214 | - | Water |
| $CH_3COOCH_2CH_3$ | 204 | 60 | Water |
| $CH_3COOH$ | 204 | 41 | Ethanol |

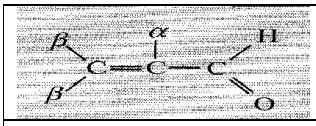
قواعد وودوارد للاينون Woodward's Rules for Enones

ان قواعد امتصاص للاينون وثنائي الاينون (الفا ، بيتا – كاربونبلات غير مشبعة للكيتونات ) يمكن تلخيصها بالجدول التالي

| Enone | Dienone |
|---|---|
| Base values: | |
| Six- membered ring or acyclic parent enone | 215 nm |
| Five- membered ring parent enone | 202 |
| Acyclic dienone | 245 |
| Increments for | |
| Double –bond –extending conjugation | 30 |
| Alkyl group or ring residue | α- 10 |
| | β - 12 |
| | γ - and higher 18 |
| Polar groupings | |
| -OH | α- 35 |
| | β - 30 |
| | γ - 50 |

| | |
|---|---|
| - $OCOCH_3$ | α , β , γ , 6 |
| - $OCH_3$ | α- 35 |
| | β - 30 |
| | γ - 17 |
| | δ 31 |
| - Cl | α- 15 |
| | β - 12 |
| -Br | α- 25 |
| | β - 30 |
| - $NR_2$ | β - 95 |
| Exocyclic double bond | 5 |
| Homocyclic diene component | 39 |

ان اطياف الالديهايدات الفا ، بيتا- غير المشبعة بالجدول التالي مشابهة لاطياف الكيتونات الفا بيتا غير المشبعة



| | |
|---|---|
| Parent (unsubstituted ) | 208 nm |
| With α or β alkyl groups | 220 nm |
| With α , β or β ,β alkyl groups | 230 nm |
| With α, β ,β alkyl groups | 242 nm |

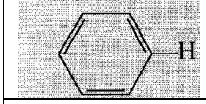
**الحوامض الكاربوكسيلية والاسترات غير المشبعة**

ان قمم امتصاص الحوامض الكاربوكسيلية غير المشبعة واستراتها كما موضح في الجدول أدناه

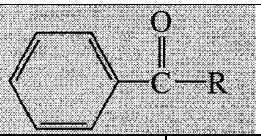
| | |
|---|---|
| With α or β alkyl groups | 208 nm |
| With α , β or β ,β alkyl groups | 217 |
| With α, β ,β alkyl groups | 225 |
| Exocyclic α , β double bond | +5 |
| Endocyclic α , β double bond in 5 or 7 membered ring | +5 |

**البنزين كحامل للون Benzene Chromophore**

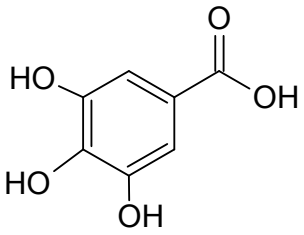
يظهر البنزين ثلاث حزم امتصاص وهي (184, 204, 256 nm) ويعطي تعويض مجاميع الالكيل على حلقة البنزين ازاحة نحو الاحمر وتعزى الازاحة نحو الاحمر الى فرط الاقتران التي بواسطتة تشترك الكترونات سكما لاصرة C-H الكيل في رنين مع الحلقة .
ان تعويض مجامبع مشبعة تحتوي الكترونات غير متاصرة (مجاميع مطورة للون ) على حلقة البنزين ( $OH, NH_2$, etc.) يزيح نحو اطوال موجية اطول غالبا مع زيادة شدة الحزمة بسبب اقتران $n-\pi$ . ان تحول الفينول الى الانايون المقابل يؤدي الى ازاحة حمراء بسبب الالكترونات غير المتاصرة في الانايون متاحة للتداخل مع نظام الالكترون باي للحلقة.
ان الارتباط المباشر لمجموعة غير مشبعة (حاملة للون )بحلقة البنزين يسبب ازاحة قوية نحو الاحمر .
الجدول التالي يمثل حساب الحزمة الرئيسية لمركبات البنزين وتاثير المجاميع المعوضة المطورة على طيف البنزين

| Substituent  | Primary $\lambda_{max}$ (nm) 203.5 | Secondary $\lambda_{max}$ (nm) 254 |
|---|---|---|
| Electron-releasing substituents $-CH_3$ | 206.5 | 261 |
| Electron-releasing substituents Cl | 209.5 | 263.5 |
| Electron-releasing substituents -Br | 210 | 261 |
| Electron-releasing substituents -OH | 210.5 | 270 |
| Electron-releasing substituents $-OCH_3$ | 217 | 269 |
| Electron-releasing substituents $NH_2$ | 230 | 280 |
| Electron-withdrawing substituents -CN | 224 | 271 |
| Electron-withdrawing substituents -COOH | 230 | 273 |
| Electron-withdrawing substituents $-COCH_3$ | 245.5 | |
| Electron-withdrawing substituents -CHO | 249.5 | |
| Electron-withdrawing substituents $-NO_2$ | 268.5 | |

اما المركبات من مشتقات البنزويل فيكون حساب القاعدة حسب الجدول التالي

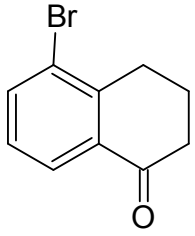
| Parent chromophore:  | |
|---|---|
| R = alkyl or ring residue | 246 nm |
| R = H | 250 |

| | |
|---|---|
| R = OH or OAlkyl | 230 |
| Increment for each substituent | |
| - Alkyl or ring residue | *O,m* 3 |
| | *P* 10 |
| -OH , -OCH3 , OAlkyl | *O,m* 7 |
| | *P* 25 |
| - Cl | *O,m* 0 |
| | *P* 10 |
| -Br | *O,m* 2 |
| | *P* 15 |
| $-NH_2$ | *O,m* 13 |
| | *P* 58 |
| $-NHCOCH_3$ | *O,m* 20 |
| | *P 45* |
| $-NHCH_3$ | *P 73* |
| $-N(CH_3)_2$ | *O,m 20* |
| | *P 85* |



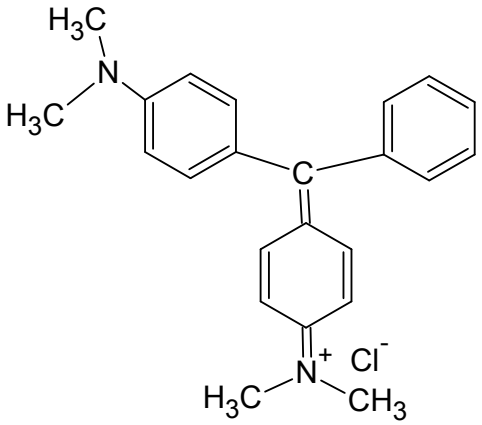

Parent chromophore 230nm
m- OH 2*7 = 14
P- OH 25

269 nm
Observed : 270 nm

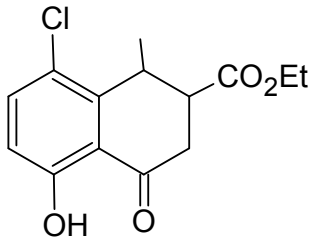



Parent chromophore 246 nm
o- Ring residue: 3
m- Br : 2

251nm
Observed : 253 nm




Malachite green (a triphenylmethane dye) $\lambda_{max}$ = 617 nm.



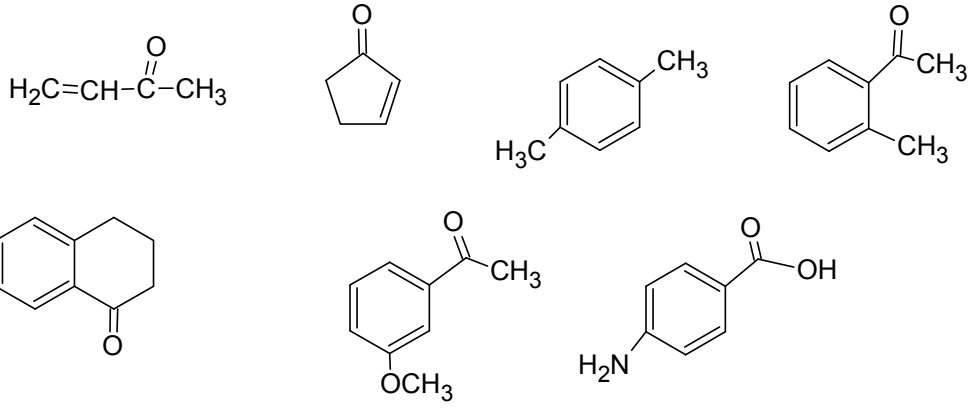

Calc.: $\lambda_{max}$ = 246 + 3(o-ring residue) + 7(o-OH)
= 256 nm
Obs.: $\lambda_{max}$ = 257 nm

## أسئلة للحل

س١ / ان $\lambda_{max}$ للاثيلين تظهر بحدود 185nm بينما تظهر $\lambda_{max}$ ل ٣,١ – بيوتادايين في 217nm باستعمال مستوي الطاقة وضح سبب امتصاص البيوتادايين في طول موجي اطول .

س٢/ يمتلك المركب بيتا – كاروتين احدى عشر اصرة مزدوجة متعاقبة ويوضح طيف الامتصاص بان الضوء يمتص في المنطقة المرئية او الملونة ، وضح ذلك .

س٣/ احسب $\lambda_{max}$ لكل من المركبات التالية:




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