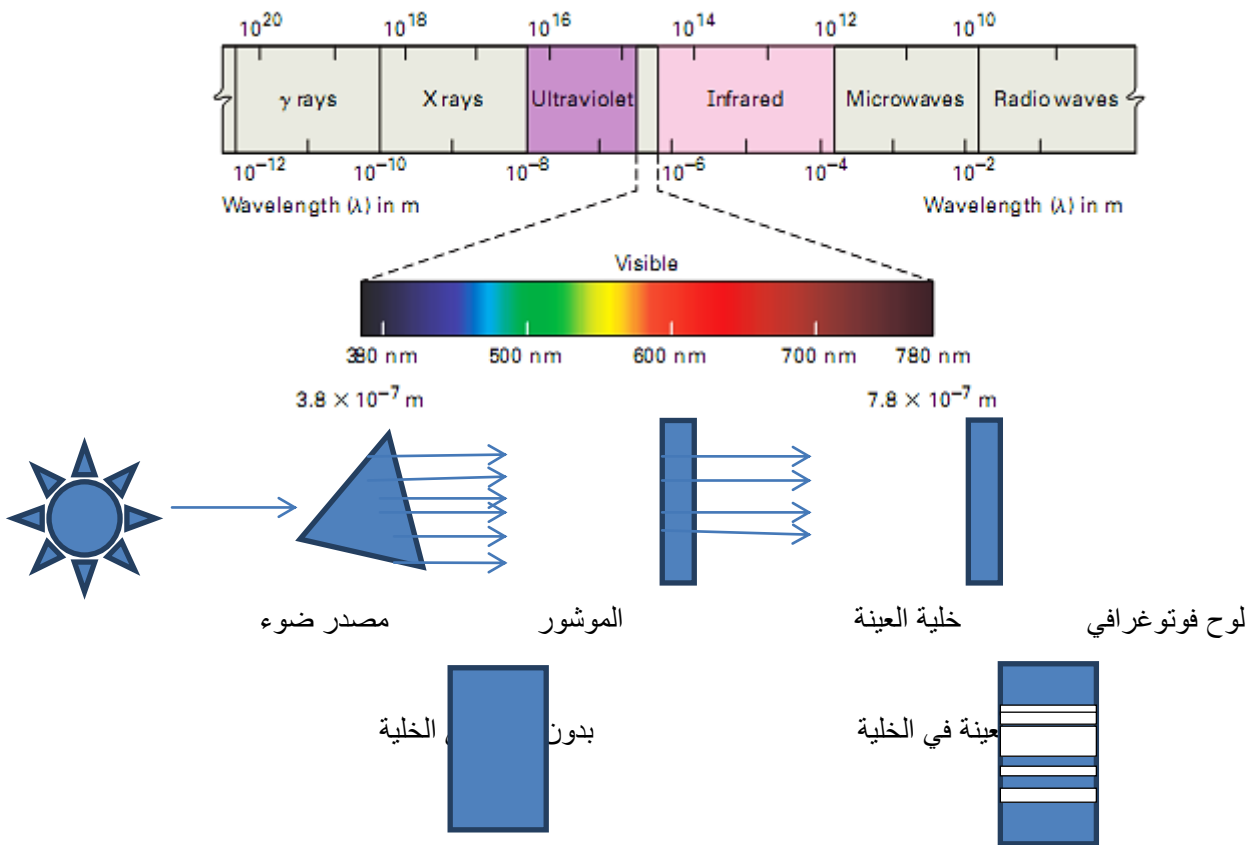


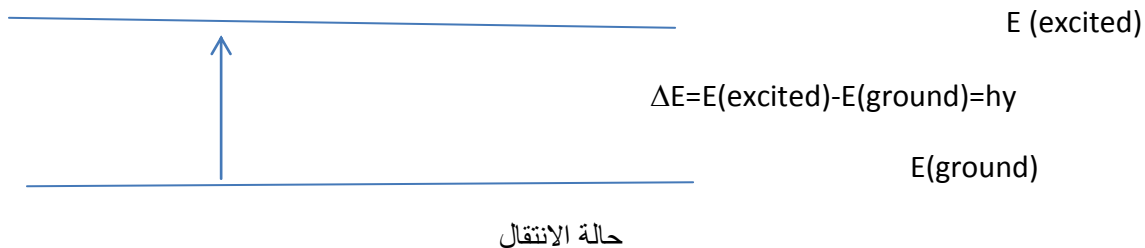
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet spectrometry

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية مفيدة في تحديد تراكيب الجزيئات العضوية، يمكن الحصول على أطيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات العضوية بواسطة امرار ضوء ذو طول موجي معين (ضوء احادي الطول الموجي) خلال محلول مخفف لتلك المادة المحضرة في مذيب ليمتص الضوء في ذلك الطول الموجي مثل الماء، الايثانول، الهكسان، عندما يمر الضوء المستمر (اي الضوء الذي يحتوي على كل الأطوال الموجية في منطقة معينة) خلال مؤشر فانه يتشتت الى الأطوال الموجية المكونة له، فعندما تمر هذه الأطوال الموجية المشتقة خلال خلية تحتوي على عينة من الذرات أو الجزيئات فان الضوء المار لن يبقى مستمرا، اذ ان جزء من الموجات الضوئية يمكن ان تتداخل وتمتص من قبل الذرات او الجزيئات في الخلية ان الطوال الموجية المفقودة يمكن الكشف عنها وذلك بسماع للضوء الذي اخترق خلية العينة بان يقع على صفائح تصويرية او اي كاشف اخر، ان هذه الطريقة تسمى بالمطيافية الامتصاصية absorption spectroscopy والصورة المسجلة تسمى بالطيف spectrum الخط الطيفي spectral line هو الطول الموجي للضوء الذي امتص من قبل العينة وان الصورة سوف يبدو انها فراغات على شكل خطوط تمثل الضوء الممتص من قبل العينة



The nature of electronic excitation

النظرية عندما تمتص الجزيئات العضوية الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح بين 380nm_200nm فانها تنتقل من مستوى طاقة واطىء الى مستوى عالي (المثار) وان الاشعاع الكهرو مغناطيسي الممتص من قبل الذرات او الجزيئات له طاقة مساوية للفرق بين هذه المستويات



ان الذي يحدث من امتصاص طاقة الأشعة فوق البنفسجية هو عملية انتقالات الكترونية من مستوى طاقة الكترونية واطنة ال مستوى طاقة الكترونية عالية وان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية لمعظم الجزيئات يتراوح بين 30 to 150

KCal/mole تكون الالكترونات في حالة مستقرة اما في مدارات جزيئية تاصرية من نوع σ وهي تكون اقل طاقة او مدارات جزيئية تاصرية من نوع π
 π -orbitals وهي اقل طاقة من مدارات σ ام تكون على شكل زوج من الالكترونات غير المشاركة في مدارات عالية الطاقة تسمى مدارات n اللاتاصرية او non-bonding او n-orbitals اما المدارات اللاتاصرية وهي اقل طاقة من جميع المدارات فهي غير مشغولة وتسمى anti-bonding orbitals ويرمز لها ب (σ^* , π^*)

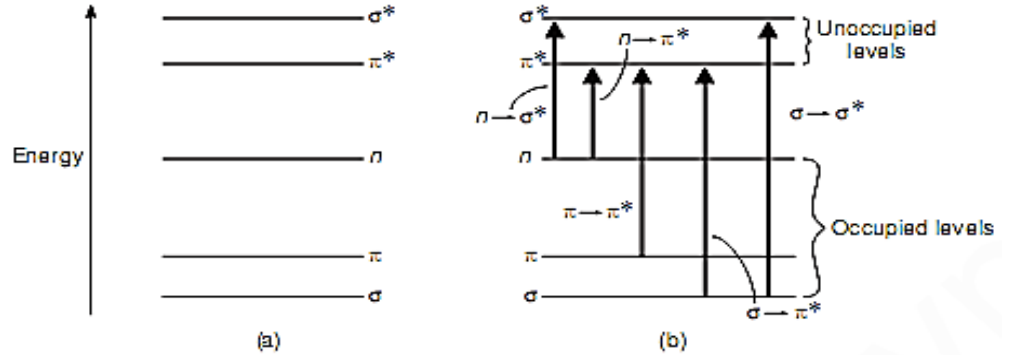


FIGURE 7.2 Electronic energy levels and transitions.

فان اهم احتمالات الانتقالات الالكترونية بين هذس المستويات هي:

$n \rightarrow \pi^*$ في مركبات الكربونيل in carbonyl compound

$n \rightarrow \sigma^*$ في مركبات تحتوي على N,S,O,X

$\pi \rightarrow \pi^*$ في الالكين و مركبات الكربونيل

$\sigma \rightarrow \pi^*$ في مركبات الكربونيل in carbonyl comp

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ في الالكانات in alkanes

طاقة الاشعة الممتصة تسبب انتقالات الكترونية وبالإضافة لذلك تسبب زيادة في طاقة التذبذب و طاقة الدوران وهذه المستويات قريبة من بعضها البعض اي ان فرق الطاقة سيكون قليل واقل من مستويات الطاقة الكترونية وتكون متداخلة مع مستويات الطاقة الالكترونية لذلك فان الجزيئة تعاني من هذه الانتقالات الثلاثة اي تذبذبية ودورانية و الكترونية وبسبب هذه المجموعة من الانتقالات المتقاربة من بعضها لذلك فان الانتقال يتالف من الانتقال المتقاربة جدا بحيث يصعب على جهاز السبكترومتر من تحليلها لذلك فانه يعطي قيمة واسعة على شكل غلاف يحوي كل هذه الحزم والذي هو عبارة عن طيف UV هو عبارة عن حزمة امتصاص قيمتها تتركز في اقل طول موجي هي λ_{max}

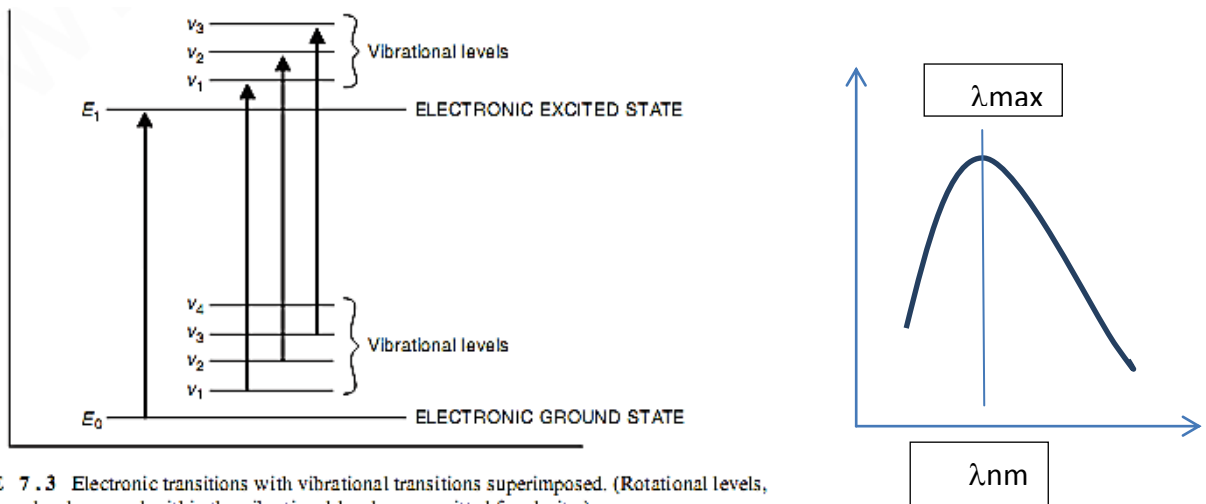


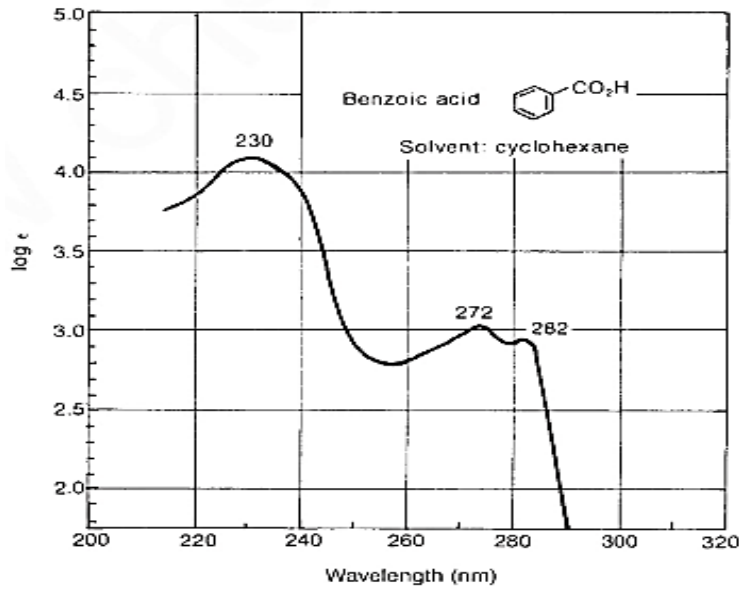
FIGURE 7.3 Electronic transitions with vibrational transitions superimposed. (Rotational levels, which are very closely spaced within the vibrational levels, are omitted for clarity.)

UV Absorption band

Principle of absorption spectroscopy

يعتمد الامتصاص على تركيز المادة فكلما زاد التركيز زاد الامتصاص وعلى تآثر المادة بالاشعة المسلطة فلذلك وضعت قوانين تسمى بير لامبرت (Beer Lambert law) $\log(I/I_0) = \epsilon CL$
 I_0 =intensity of the high incident upon the sample
 I =intensity of the high leaving the sample
 C =molar concentration of solution g/L تركيز المذاب
 L =length of the sample cell (Cm)
 ϵ =molar absorptivity $0-10^6$ ، A =الامتصاصية Absorbance

قيمة ϵ أكثر من 10^4 يعني امتصاصات ذات شدة عالية وأقل من 10^3 يعني امتصاصات ذات شدة واطئة
 ان القانون لايطبق في حالة المواد التي تعاني تغير في تركيبها بالاشعة او اي حالة fluorescent كيف يعبر عن الطيف يمثل بشكل كراف يكون فيه ϵ او $\log \epsilon$ على المحور الصادي وطول الموجه على المحور السيني كما نلاحظ طيف حامض البنزويك



Ultraviolet spectrum of Benzoic acid , solvent cyclohexane

لكن أكثر التعبيرات عن الطيف تكون بذكر λ_{max} على طول موجي وأعلى قمة للامتصاص فمثلا يعبر عن طيف الحامض بالشكل التالي :

أعلى قيمة $\lambda_{max1} = 230\text{nm} \leftarrow \log \epsilon = 4.2$

$\lambda_{max2} = 272\text{nm} = 3.1$

أوطىء قيمة $\lambda_{max3} = 282\text{nm} = 2.9$

تأثير المذيب Solvents

تأثير المذيب اختياري المذيب في طيف UV مهم جدا و من خواص المذيب الجيد

1. ان لايمتص اشعة UV في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس به اواصر مزدوجة متعاقبة

حتى يكون شفاف نحو اشعة UV

ومن امثلة المذيبات

Acetonitrile 190nm

Chloroform 240nm

Cyclohexane 195

1,4-Dioxane 215

95% Ethanol 205

n-Hexane 201nm

methanol 205

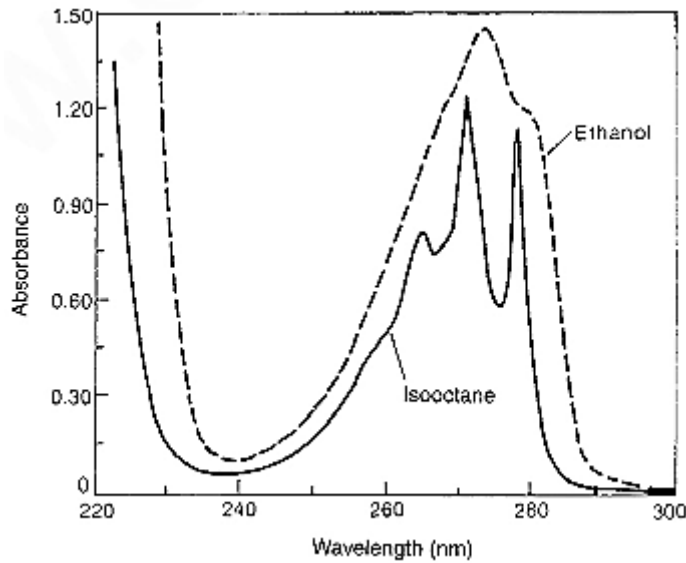
Isooctane 195

Water 190

Trimethyl phosphate

نجد ان الهكسان، 95% Ethanol احسن من بقية المذيبات حيث يكون كل منهم شفاف تجاة UV ويعطي طيف جيد لبقية المذيبات


٢. يفضل المذيب الغير قطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق نلاحظ من الرسم تاثير المذيب على نوعية الطيف



فالمذيب القطبي يكون رابطة هيدروجينية مع الحالة المستقرة ويؤدي الى زيادة الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني من $\pi \rightarrow n$ حيث يزاح الى طول موجي قصير اي طاقة عالية وقد يكون رابطة مع الحالة الانتقالية المتهيجة ويجعلها اكثر استقرار او اقل طاقة مما يزيد الامتصاصية الى طول موجي اكبر فالانتقال من $\pi^* \rightarrow \pi$ يكون بطاقة اقل اي يزاح الامتصاص الى طول موجي اطول والجدول التالي يوضح تاثير المذيب على نوع الانتقال من $\pi^* \rightarrow n$ في الاستون

Solvent	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄
λ_{max} nm	2645	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء وهو مذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة O في الاسيتون n ويسبب استقرار الحالة الغير متهيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيل من الطاقة من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 264.5 nm بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لا يكون رابطة هيدروجينية مع n لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279nm اي الطاقة اقل للانتقال لناخذ مثلا الاستون وندرس تاثير المذيب على الطول الموجي الذي تظهر عنده الامتصاصية فالمذيب يؤثر بشكلين اما-انة يعمل على مذوبة الحالة الانتقالية ويجعلها اكثر استقرارا او-يمدوب الحالة غير المثارة في اغلب الانتقالات الالكترونية من $\pi \rightarrow \pi^*$ تكون الحالة المثارة اكثر قطبية من الحالة غير المثارة و عندما يستعمل مذيب قطبي فانه يكون روابط هيدروجينية مع الحالة المثارة بشكل اكبر من الحالة الغير المثارة (المستقرة) وبهذه الحالة يزاح الانتقال الى طول موجي اكبر اي ازاحة نحو الاحمر اي طاقة اقل كما في المثال الالكين في جزيئة الاثيلين تكون الالكترونات الاصرة المزدوجة موزعة بشكل متساوي بين ذرتي الكاربون والانونية تكون محاطة من قبل الالكترونات وعندما يحدث انتقال الكتروني الى الحالة المثارة π^* فان احدى ذرات الكاربون تصبح خالية من الالكترون

وان هذه الحالة المثارة تكون قطبية  وتكون اواصر هيدروجينية مع المذيب يحوي على ذرة هيدروجين قابلة لتكوين رابطة هيدروجينية او مذيب قطبي اما في الجزيئات التي تعطي انتقال $n \rightarrow \pi^*$ تكون الحالة المستقرة اكثر قطبية من الحالة المثارة وان المذيب القطبي يكون الاصرة هيدروجينية مع المزدوج الالكتروني الغير المشارك في الحالة المستقرة اكثر مما يكون في المثارة لذلك فان الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ يزاح الى طول موجي اقصر اي طاقة اعلى Hypochromic shift كلما زادة قطبية المذيب كما في مثال الكيتون في

WHAT IS ACHROMOPHORE

الكروموفور

الكروموفور ان الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الالكتروني تعتمد على مجموع الذرات المرتبطة مع بعضها على قوة الرابط وتدعى الكروموفورات او حامل اللون مثل C=C, C=O, NO₂ اي تغير في تركيب هذه المجموعة يؤدي الى تغير في الطاقة

الامتصاص وشدة الامتصاص فمثلا الالكانات بها فقط اصرة C-C مفردة والانتقال الالكتروني يكون من نوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$ وهذه الانتقالات ذات طاقة عالية لذلك تمتص الاشعة UV في طول موجي قصير جدا الشكل التالي يوضح الانتقال من $\sigma \rightarrow \sigma^*$

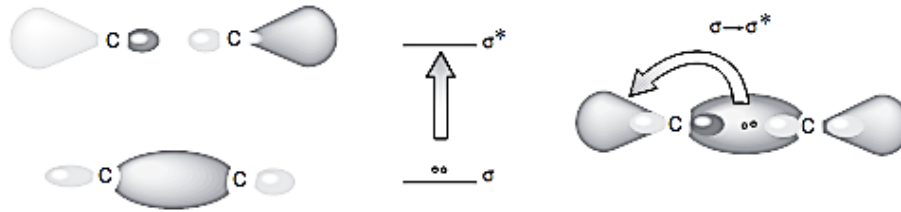


FIGURE 7.6 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition.

اما في المركبات المشبعة الحاوية على ذرات تحمل زوج من الكترونات غير المشاركة فان نوع الانتقال يكون من نوع $n \rightarrow \sigma^*$ وهو يحتاج كذلك الى طاقة عالية مثل الكحول و الامين ، ROH ، $R-NH_2$ حيث يحدث الامتصاص في طول موجي 175nm الى 200nm ولذلك لايمكن مشاهدة الطيف والشكل الثاني يوضح الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ حيث يوضح انتقال الالكترونات غير المتناسره (n) الى المدار الجزيئي اللاتناسري σ^*

Antibonding orbital

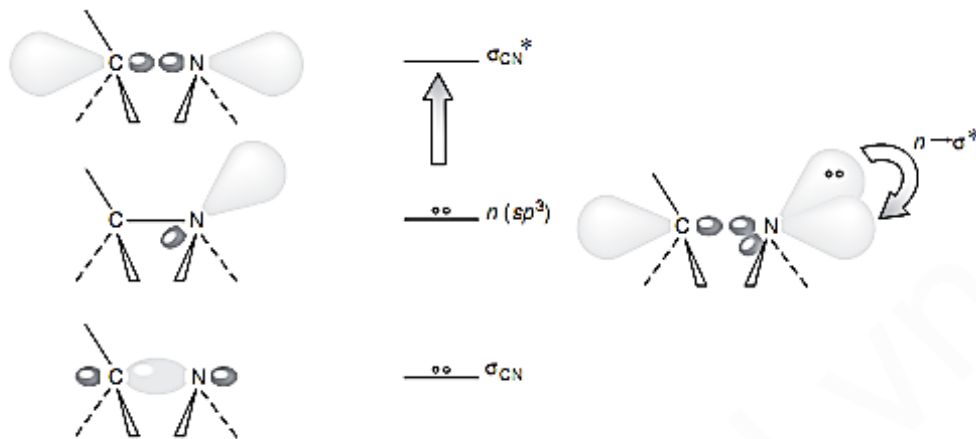


FIGURE 7.7 $n \rightarrow \sigma^*$ transition.

اما المركبات غير المشبعة فان الانتقالات الكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاصات بالمجاميع المتصلة فا الالكين يمتص بحدود 175nm و الالكين في 170nm ومركبات الكاربونيل في 188nm كما في الشكل التالي

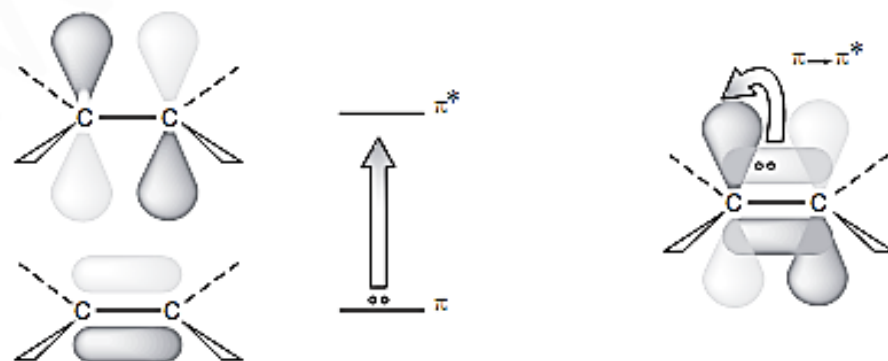
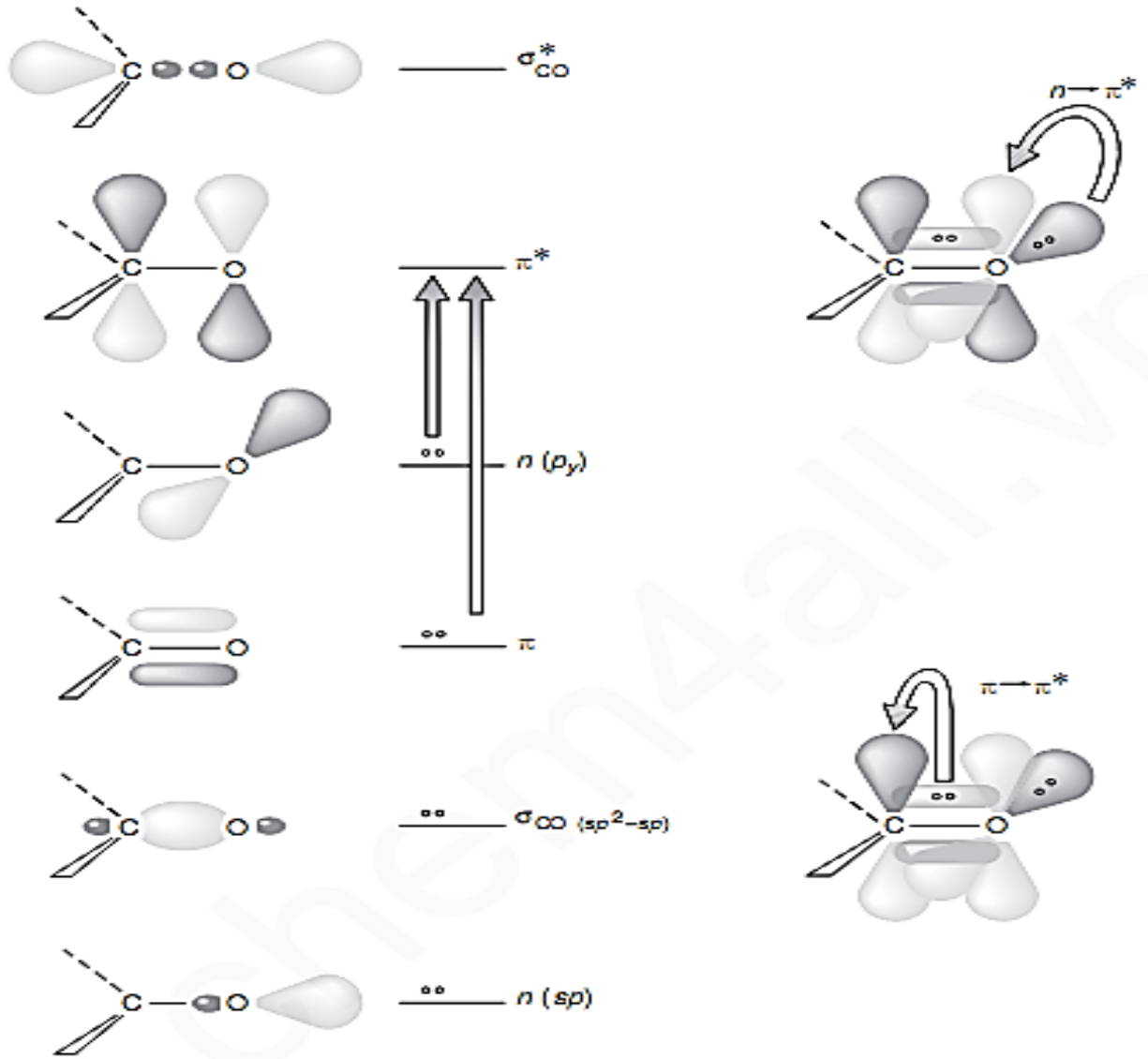


FIGURE 7.8 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

والنوع الاخر من الانتقالات كما في مركبات الكاربونيل حيث هناك نوعين من الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$



E 7.9 Electronic transitions of the carbonyl group.

الجدول التالي يوضح الأمتصاصات بعض الكروموفورات

TABLE 7.3
 TYPICAL ABSORPTIONS OF SIMPLE ISOLATED CHROMOPHORES

Class	Transition	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	Class	Transition	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R-C≡C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

يمكن تغير موقع الامتصاص وشدته وذلك باستبدال ذرة الهيدروجين في الكروموفور بمجموعة اخرى فالمجموعة التي تغير من الطول الموجي وشدته الامتصاص نطلق عليها مجموعة مطورة للون Auxochrome مثل NH₂, XCOCH₃, OH, CH₃

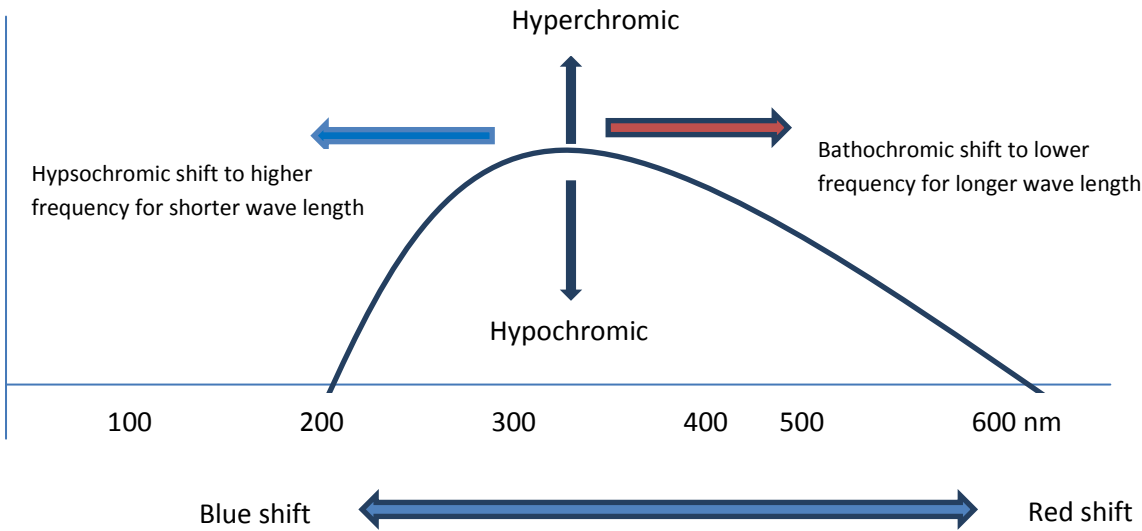
هناك مجاميع معوضة تعطي اربعة انواع من التأثير

١_ ازاح نحو الاحمر bathochromic shift اي ازاحة الامتصاصية نحو طول موجي اطول نتيجة التعويض او تأثير المذيب

٢_ ازاحة نحو الازرق Hypsochromic ازاحة الامتصاصية نحو طول موجي اقصر نتيجة التعويض او تأثير المذيب والنوع الآخر من الانتقال كما في مركبات الكربونيل حيث هناك نوعين من الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ان زيادة طول السلسلة غير المشبعة المتعاقبة يؤدي كذلك الى زيادة شدة الامتصاص وسهولة دراسة هذه المركبات ومشاهدة طيفها في اجهزة الطيف العادية والجدول التالي يوضح تاثير التعاقب على الانتقالات الالكترونية لبعض المركبات

٣_ تأثير ناتج عن زيادة شدة الامتصاص Hyperchromic effect

٤_ تأثير ناتج عن نقصان في شدة الامتصاص Hypochromic effect



العوامل المؤثرة على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية

١- التعاقب The effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استتالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المزدوجة المتعاقبة وتؤدي الى تقارب مستويات الطاقة م بعضها وهذا يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية المملوءة الى المدارات الجزيئية غير المملوءة (الفارغة) ومن ثم يؤدي بالنالى زيادة طول الموجة للشعاع الممتص والشكل التالي يوضح تاثير زيادة طول السلسلة في البولين dimethylpolyenes $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n$ حيث n تأخذ 0,4,3 ونلاحظ من الشكل ان البولين الذي تكون فيه $n=0$ يعطي الامتصاص في طول موجي اطول اي طاقة اقل

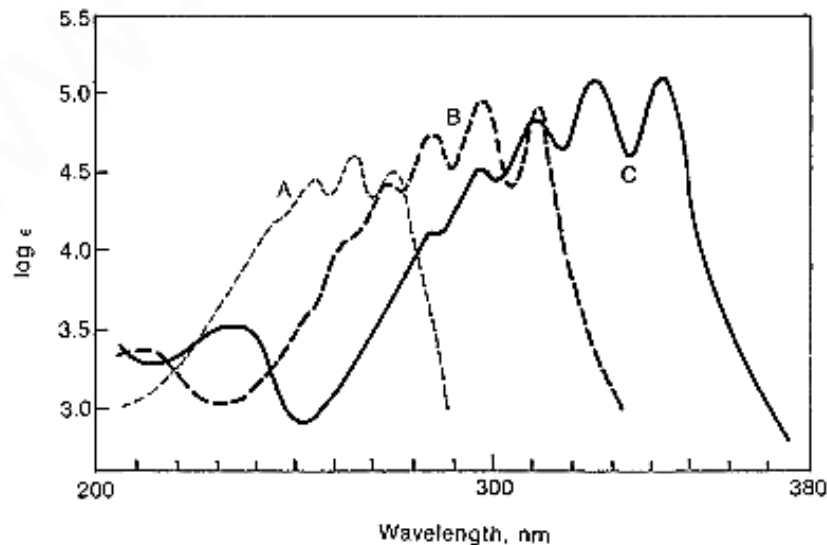


FIGURE 7.10 $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ ultraviolet spectra of dimethylpolyenes. (a) $n = 3$; (b) $n = 4$; (c) $n = 5$. (From Naylor, P., and M. C. Whiting, *Journal of the Chemical Society* (1955): 3042.)

ان زيادة طول السلسلة غير المشبعة المتعاقبة يؤدي كذلك الى زيادة شدة الامتصاص وسهولة دراسة هذه المركبات ومشاهدة طيفها في اجهزة الطيف العادية والجدول التالي يوضح تأثير التعاقب على الانتقالات الالكترونية لبعض المركبات

The effect of conjugation on electronic transition

ALKENES	λ_{max}	ϵ
Ethylene	175	15,000
1,3-butadiene	217	21,000
1,3,5-Hexatriene	258	35,000
β -carotene(11 double bonds)	246	125,000
KETONES		
Acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$ 189	$n \rightarrow \pi^*$ 280
	$n \rightarrow \pi^*$ 280	12,000
3-Butene-2-one	$\pi \rightarrow \pi^*$ 213	7,100
$CH_3 - C - CH = CH_2$	$n \rightarrow \pi^*$ 320	27

تأثير التعاقب على الاكينات

عرفنا انه كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قل طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي للامتصاص وهذا يمكن توضيحه بطريقة نظرية المدارات الجزيئية (MOT) كل مدار من نوع p يتحد مع مدار اخر من نوع p لينتج مدارات جزيئية من نوع π في الاثيلين يوجد زوج من مدارات p الذرية وهي (Φ_2, Φ_1) ينشأ عن اتحادهن زوج من المدارات π الجزيئية وهما Ψ_2 (الاول Ψ_1) يسمى المدار الجزيئي التآصري و الثاني يسمى المدار اللاتآصري Ψ_2^* والاول له طاقة اقل من الثاني وحتى اوطا من طاقة المدار الذري p وان مدار Ψ_2^* له طاقة عالية الشكل التالي يوضح ذلك

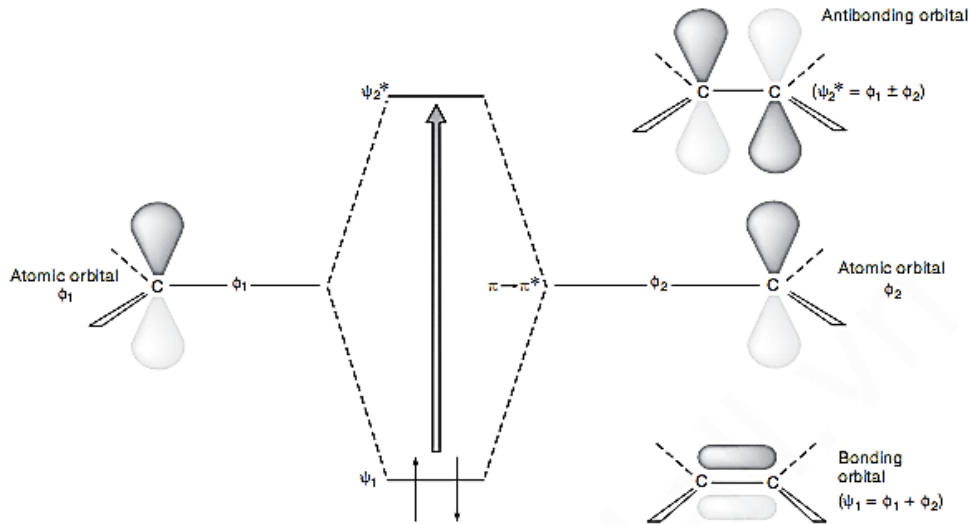


FIGURE 7.11 Formation of the molecular orbitals for ethylene.

لذلك فان زوج الالكترونات يشغل المدار الاول الجزيئي Ψ_1 وهو المسؤول عن الاصرة الثنائية وان الانتقال الالكتروني يحدث بين $\pi \leftarrow \pi^*$ او $\Psi_1 \leftarrow \Psi_2^*$ والان لناخذ 1,3-butadiene به اربعة مدارات p ينشأ عن اتحادها اربع مدارات جزيئية (MOT) اثنان منها مدارات جزيئية تآصرية Ψ_1, Ψ_2 او π_1, π_2 و الاثنان كل منهم يحتوي على زوج من الالكترونات اما الزوج الباقي فهما مدارات جزيئية لاتآصرية ذات طاقة عالية Ψ_3^*, Ψ_4^* والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الاثيلين للمقارنة نلاحظ من الشكل Ψ_1 يغطي جميع ذرات الكربون ويحتوي على زوج من الالكترونات والثاني Ψ_2 به زوج من المدارات تغطي 1, C و 2, C والثاني يغطي 3, C و 4, C وكذلك يحتوي على زوج من الالكترونات امل الدارة الثالث Ψ_3^* الاتآصري فهو خالي من الالكترونات لان له طاقة عالية والرابع Ψ_4^* له طاقة اعلى من كل المدارات الجزيئية وهو خالي من الالكترونات نلاحظ النتقالات الالكترونية من المدارات التآصري الثاني Ψ_2 الى المدارات الثالث Ψ_3^* اللاتآصرية اي $\pi_3^* \rightarrow \pi_4^*$ و نلاحظ طاقة هذا الانتقال اقل من طاقة الانتقال في الاثيلين $\Psi_1 \leftarrow \Psi_2^*$

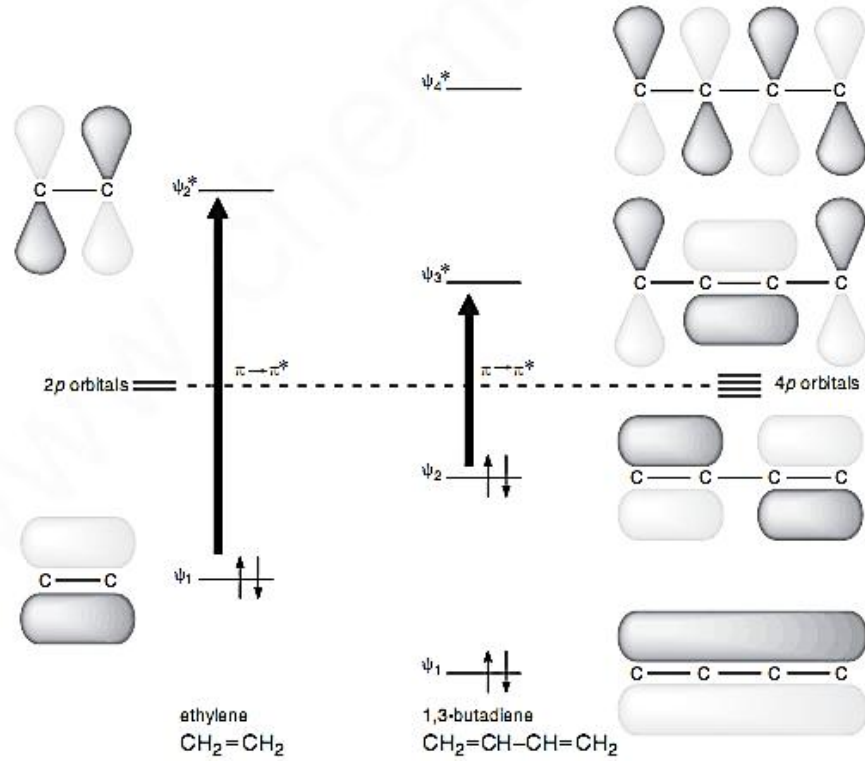
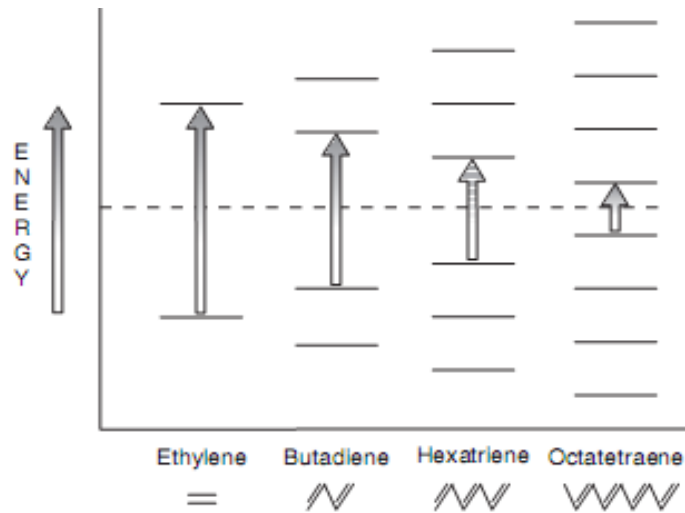
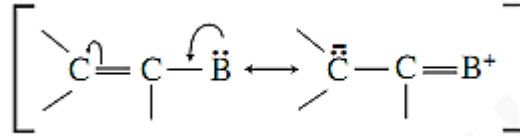


FIGURE 7.12 A comparison of the molecular orbital energy levels and the energy of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in ethylene and 1,3-butadiene.

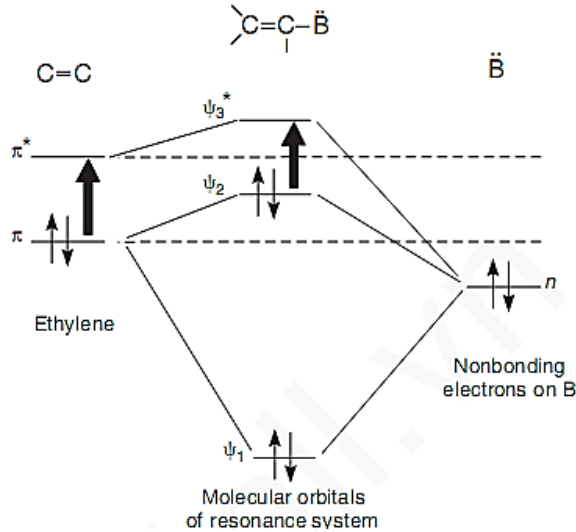
وهكذا كلما زاد عدد المدارات p زادت الاواصر الغير مشبعة المتعاقبة و الانتقال يكون دائما من المدار الجزيئي الاتصاري الاوطا كما في المثال اعلا $\Psi_3^* \leftarrow \Psi_2$ وهذه الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد التعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي وضع العلاقة بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in ethylene and 1,3-butadiene والالكترونوني اي زيادة طول الموجة والازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين من اقصر طول موجي الى اطول طول موجي



يمثل الشكل اعلا A comparison of the $\pi \rightarrow \pi^*$ energy gap in a series of polyenes of increasing chain length المتعاقبة فنلاحظ في اليولين الاخير تكون طاقة الانتقال عالية اي تكون الموجة قصيره كذلك وجود مجاميع وطوره للون مثل HO, CL (Auxochrome) تودي الى ازاحة نحو الاحمر اي الى طول موجي اطول وطاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشاركة والتي تسبب استتالة سلسلة النظام المتعاقبة حيث

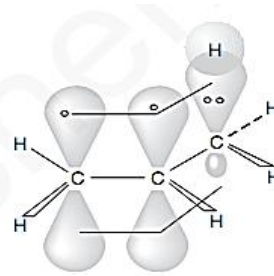


تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب π و تؤدي الى استتالة او اضافة اصرة مزدوجة اضافية كما في الشكل التالي للاتلين وذرة β الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة والشكل يوضح التأثيرات بين النظام π في الاتلين و المجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) π في الاتلين و المجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التاصري Ψ_2



مدار جزيئي لاتاصري Ψ_3^* تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار Ψ_1 الى مدار Ψ_2^* في الاتلين لوحدة وكذلك يحدث مع مجموعة CH3 التي تسبب ازاحة في طول الموجة الى اللون الاحمر اي الى طاقة اقل ان هذه المجموعة لاتحتوي على زوج غير مشارك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكتروني الاصرة C-H في مجموعة المثيل مع الاصرة المزدوجة بما يسمى بتاثير فوق التعاقب

Hyper conjugation

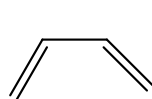


This type of interaction is often called **hyperconjugation**. Its net effect is an extension of the π system.

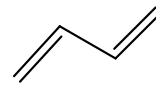
النتيجة زيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب اي زيادة نظام π

2- تاثير الاعاقة الفراغية على الطيف

هناك وضعيتان للبيوتادين وضعية السيز s-cis وضعية الترانس s-trans

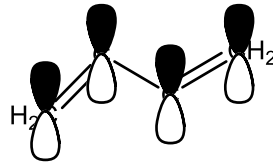


Cis-1,3-Butadien

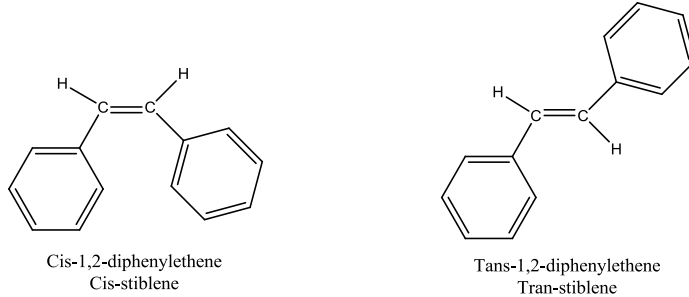


Trans-1,3-Butadien

هذه الاخيره تكون مدارات π جميعها في مستوى trans واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين المدارات π بشكل افضل مما في وضعية السيز التي تكون غير مستوية وبها تعتقة فراغية وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات over lap قلة طاقة الانتقال في طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى فمن وضعية السيز اي ازاحة نحو الاحمر



ان انعدام الوضعية المسطحة في هيئة سيز بفعل الاعاقة الفراغية يؤدي الى شدة واطئة ($\epsilon = 12,300$) وطول موجي اقل ($\lambda_{max} = 283$) مما في هيئة الترانس حيث الشدة تكون اكبر $\epsilon = 27,000$ و $\lambda_{max} = 295$



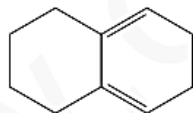
استعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية في تحديد التراكيب

١

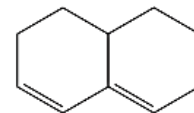
The Woodward _ Fieser Rules for Dienes

قاعدة وودوارد – فيزر للداينات

لقد تم وضع قواعد عامة لتتبع حساب λ_{max} لبعض الانظمة المتعاقبة الداينات المتعاقبة تظهر امتصاص $\epsilon = 20,000$, to (26,000) بين 217 to 245 nm وسببة الانتقال الالكتروني من $\pi \rightarrow \pi^*$ وهذه لاتتأثر بطبيعة المذيب البيوتادين وبعض الداينات البسيطة المتعاقبة توجد في وضعية شبة ترانس s-transoid مستوية والتعرض بمجاميع الكيل يولد ازاحة نحو الاحمر bathochromic shifts وتأثير زيادة في شدة الامتصاص Hyperchromic effect وفي dialkylbutadiene - 1,3 نلاحظ وجود اعاقه فراغية كبيره بين هذه المجاميع لذلك تدور هذه المجاميع حول الاصره المفرده لتكون وضعية شبة سيز cisoid والتي توتمص في طول موجي اعلى ولكن في شدة واطئة تختلف عن وضعية شبة الترانس ، في الداينات الحلقية حيث تكون الاواصر المزدوجة داخل الحلقة بحيث تكون الاواصر المزدوجة داخل الحلقة اما بشكل s-trans وضعية شبة ترانس transoid او وضعية cisoid (cisoid) وطيف الامتصاص لهم يكون بالشكل التالي



Homoannular diene (cisoid or s-cis)
Less intense, $\epsilon = 5,000-15,000$
 λ longer (273 nm)

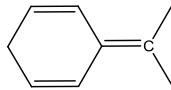


Heteroannular diene (transoid or s-trans)
More intense, $\epsilon = 12,000-28,000$
 λ shorter (234 nm)

وقد وضع العالم وودوارد و فيزر قاعدة لحساب الطول الموجي للمركب المجهول والذي عنده يمتص الداينين. في نظام الداينات المتعاقبة ان الداينين غير المعوض البيوتادين الذي له $\lambda_{max} = 217$ nm على انة النظام الاساس parentsystem ان كل اصرة مزدوجة تضاف الى النظام المتعاقب ستزيد من الطول الموجي λ_{max} بمقدار 30 nm وان كل مجموعة الكيل تتصل بذرة كاربون للنظام المتعاقب تزيد من قيمة λ_{max} بمقدار 5 nm اما اذا كان نظام الداينين ضمن حلقة 3، 4- سايكلو هكساديين ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 36 nm اي يكون بالنسبة لكل اصرة مزدوجة خارج الحلقة (اكسو سايكليية) exocyclic

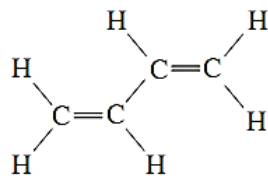
نظام المتعاقب اي اصرة مزدوجة متصلة بالحلقة مثل ستزداد قيمة λ_{max} بمقدار 5 nm ان القيمة المسحوبة بهذه الطريقة تكون بدقة تصل الى ± 5 nm

❖ فيما يلي ملخص لهذه القواعد العامة مع درج المجاميع التي تسبب الازاحة الحمراء للحزم ان هذه القواعد غير مناسبة للأنظمة المتعاقبة المتقاطعة مثل

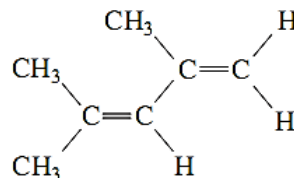


• Empirical Rules for Dienes

Heteroannular	Homoannular	
(transoid)	(cisoid)	القيمة المحددة لنظام الداينين الاساس
$\lambda=214\text{nm}$	$\lambda=253\text{nm}$	الاضافات لكل ماياتي Increments for
30	30	امتداد على هيئة اصرة مزدوجة متبادلة
5	5	لكل مجموعة الكيل معوضة او الحلقة المتبقية
5	5	الخاصية الاكسوسايكلية لاي اصره مزدوجة (اصره خارج الحلقة) exocyclic double bound
		المجاميع القطبية polar grouping
0	0	-OCOCH3
6	6	-OR
5	5	-Cl, Br
60	60	-NH ₂



Transoid: 214 nm
Observed: 217 nm

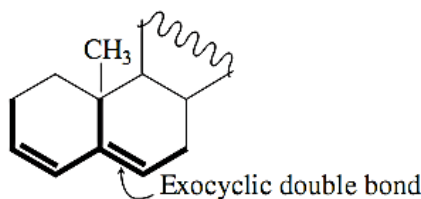


Transoid: 214 nm
Alkyl groups: $3 \times 5 = 15$
 $\frac{15}{229 \text{ nm}}$
Observed: 228 nm

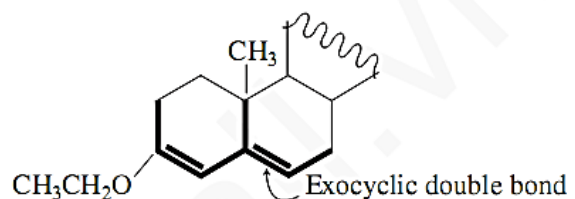
The Fiser _Kuhn Rules for polyenes

١- قاعدة فيزر _ كون للبولينات

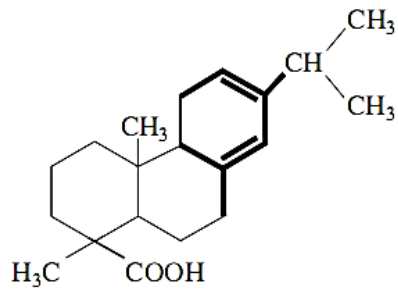
قاعدة وودوارد_ فيزر تنطبق بشكل جيد على البولين الذي يحتوي من ١ الى ٤ اواصر مزدوجة متعاقبة ولكن في النظام الذي يحتوي اكثر من هذه الرقم لاتنطبق بصورة جيدة وقد وضع العالمان فيزر_ كون قاعدة بسيطة تنطبق بشكل جيد على البولينات مثل β _ carotene الذي يوجد في carrots واللايكوبين lycopen في الطماطة



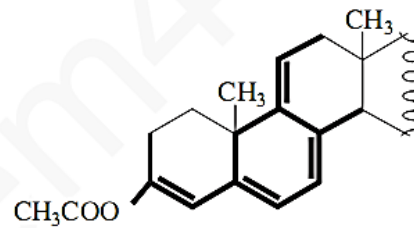
Transoid: 214 nm
Ring residues: $3 \times 5 = 15$
Exocyclic double bond: $\frac{5}{234 \text{ nm}}$
Observed: 235 nm



Transoid: 214 nm
Ring residues: $3 \times 5 = 15$
Exocyclic double bond: 5
-OR: $\frac{6}{240 \text{ nm}}$
Observed: 241 nm



Cisoid:	253 nm
Alkyl substituent:	5
Ring residues: $3 \times 5 =$	15
Exocyclic double bond:	$\frac{5}{278 \text{ nm}}$
Observed:	275 nm

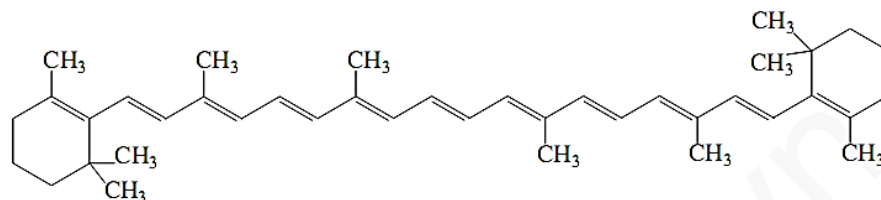


Cisoid:	253 nm
Ring residues: $5 \times 5 =$	25
Double-bond-extending conjugation: $2 \times 30 =$	60
Exocyclic double bond: $3 \times 5 =$	15
$\text{CH}_3\text{COO}-$:	$\frac{0}{353 \text{ nm}}$
Observed:	355 nm

The fiser- Kules Rule for polyenes

٢- قاعدة فيزر- كون للبولينات

قاعدة وودوارد-فيزر تنطبق بشكل جيد على البولين الذي يحتوي من ١-٤ أو اصرمزدوجة متعاقبة ولكن في النظام الذي يحتوي أكثر من هذا الرقم لا تنطبق بصورة جيدة وقد وضع العالمان فيزر- كون قاعدة بسيطة تنطبق بشكل جيد على البولينات مثل β -Carotene الذي يوجد في Carrots واللايكوبين Lycopene في الطماطة



β -Carotene (a carotenoid, which is a class of plant pigments)

$$\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon_{\max(\text{hexane})} = 1.74 \times 10^4 n$$

M = عدد مجاميع الاكليل المعوضة

N = عدد الاواصر المزدوجة المتعاقبة

R_{endo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة داخل الحلقة

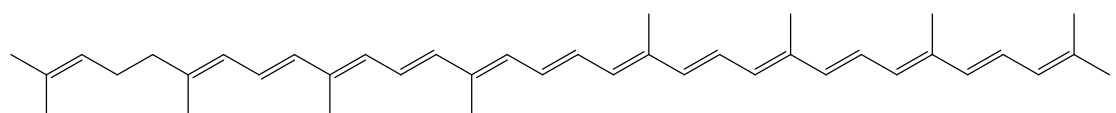
R_{exo} = عدد الحلقات التي لها اواصر مزدوجة خارج الحلقة

في المثال علاة $M=10$, $n=11$, $R_{\text{endo}}=2$, $R_{\text{exo}}=0$

$$\lambda_{\max} = 114 + (5 \times 10) + 11(48.0 - 1.7 \times 11) - (16.5 \times 2) - (16.5 \times 2) - (10 \times 0)$$

$$\lambda_{\max} = 452.3 \text{ calculated}$$

$$\epsilon_{\max} = 1.74 \times 10^4 \times 11 = 19.1 \times 10^4 \text{ calculated}$$



$$\lambda_{\max} = 474 \text{ nm (hexane)} , \epsilon = 18.6 \times 10^4$$

Calculated

$$\lambda_{\max} = 114 + (5 \times 8) + 11(48.0 - 1.7 \times 11) - 0 - 0$$

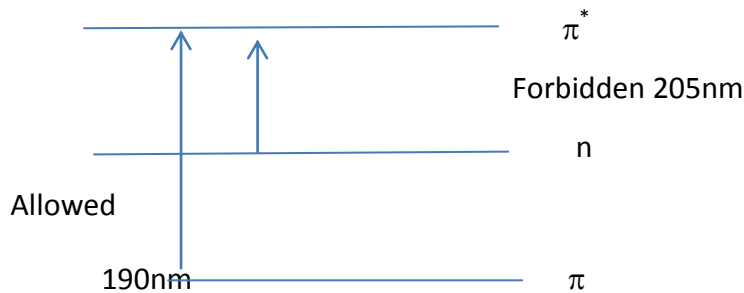
$$\lambda_{\max} = 476 \text{ nm calculated}$$

نلاحظ من تركيب اللايكوبين هناك ١١ اصرة مزدوجة متعاقبة من مجموع ١٣ اصرة مزدوجة كذلك نلاحظ وجود ٨ مجموعات الكيل متصلة بذرات الكربون ذات الاواصر المزدوجة المتعاقبة

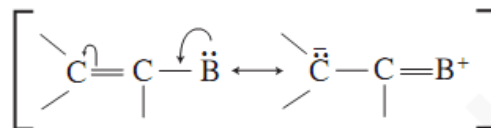
carbonyl compound , Enones

مركبات الكربونيل _ الاينون

مركبات الكربونيل لها نوعان من الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$



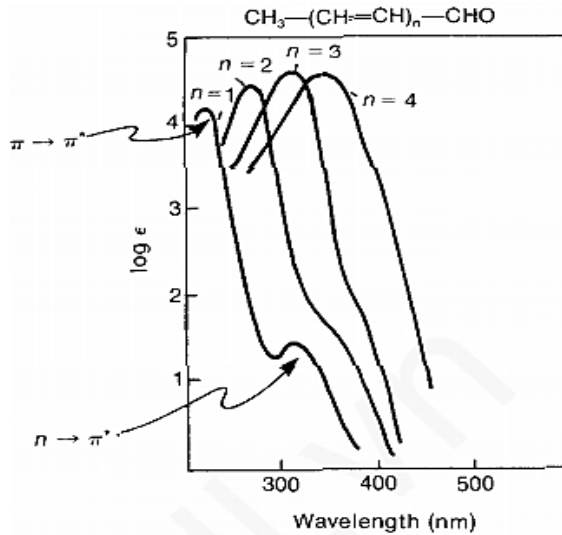
الانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ ضعيف او غير مسموح به وعند تعويض مجموعة الكربونيل بـ Auxochrome بـ زوج من الالكترونات مثل $_x$ ، $_NH_2$ ، $_OR$ ، $_OH$ ، $_NR_2$ كما في الامايد والحوامض فانهم يعطون مايسمى تأثير الهايپوكروي HYPsochromic او الازاحة نحو الازرق للانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ وقليل من الازاحة نحو الاحمر للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ لمزدوجة وهذه الازاحة سببها تأثير الرنين الذي يحدث بين زوج الالكترونات مع الاصر الذي يعطي زيادة في طول النظام المتعاقب



الجدول التالي يوضح الازاحة نحو الازرق بسبب وجود مجاميع الساحبة في مركبات الكربونيل (مجموعة الاستيل) $n \rightarrow \pi^*$

HYPSOCHROMIC EFFECTS OF LONE-PAIR AUXOCHROMES ON THE $n \rightarrow \pi^*$ TRANSITION OF A CARBONYL GROUP			
	λ_{max}	ϵ_{max}	Solvent
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	293 nm	12	Hexane
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	279	15	Hexane
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	235	53	Hexane
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	214	—	Water
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	204	60	Water
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	204	41	Ethanol

وسبب هذه الازاحة يعود الاتاثير الحث الساحب ل ذرات الاوكسجين و النايتروجين و الهالوجين الذي يجعل زوج الالكترونات على ذرة O اكثر تماسكا مع الذرات عكس الشئ فيما لو لم تكن موجودة هذه الذرات اذا كانت مجموعة $\text{C}=\text{O}$ موجودة بشكل متعاقب مع اواصر مزدوجة اي نظام متعاقب اي نظم متعاقب فان كل من الانتقال من $n \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ ينجرف نحو طول موجي اطول وان نقص الطاقة في حالة $\pi \rightarrow \pi^*$ يكون اوضح من $n \rightarrow \pi^*$ واقل شدة من $\pi \rightarrow \pi^*$ واذا زاد طول السلسلة غير المشبعة فان $n \rightarrow \pi^*$ يصبح غير واضح او مدفون بين حزم $\pi \rightarrow \pi^*$ الواضحة و القوية



والشكل التالي يوضح مدارات الايونون مقارنة مع مركبات الكاربونيل غير المتأثرة بوجود الاصرة المزدوجة

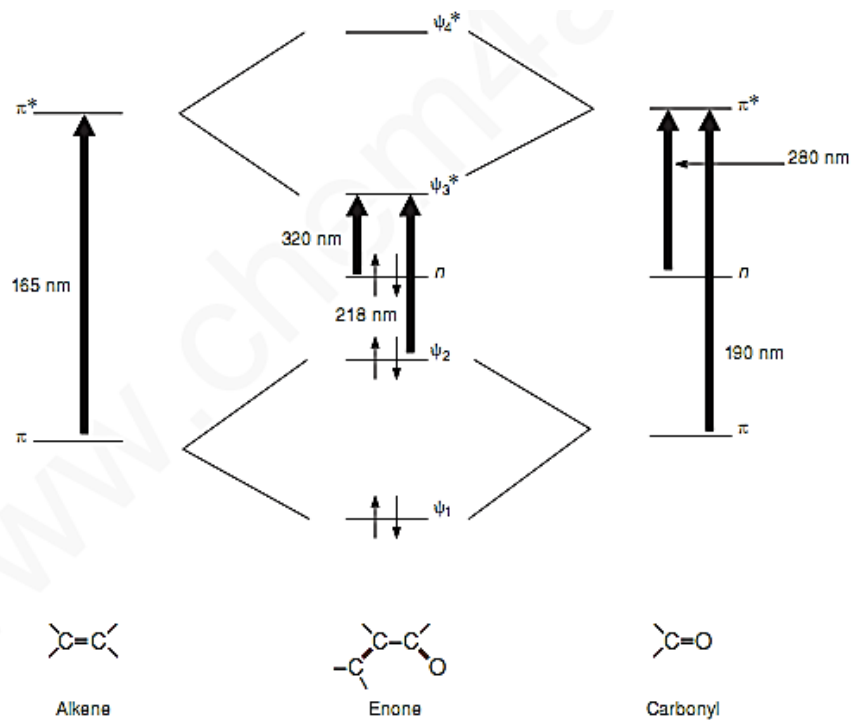


FIGURE 7.16 The orbitals of an enone system compared to those of the noninteracting chromophores.

٣-قواعد امتصاص الكيتون من نوع α,β غير المشبع لقد وضع العالم وودوارد قاعدة لحساب λ_{max} للانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$



القيمة المعطاة للايونون غير المشبع سداسي الحلقة وغير الحلقي 215nm

القيمة المعطاة للايونون الخماسي الحلقي 202nm

القيمة المعطاة لثنائي الايونون غير الحلقي 245nm

وتضاف الاضافات الاتية لاصرة مزدوجة تزيد عن امتداد النظام المتعاقب 30nm لكل مجموعة الكيل معوضة او بقايا الحلقة

$\alpha=10$

$\beta=12\gamma$
 γ and higher 18

لكل مجموعة قطبية -OH

$\alpha=35$
 $\beta=30$
 $\delta=50$
 $\delta, \beta, \alpha=6$
 $\alpha=35$

-OCOCH₃
_OCH₃

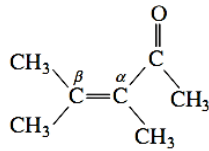
$\beta=30$
 $\gamma=17$
 $\delta=31$
 $\alpha=15$
 $\beta=12$
 $\alpha=25$
 $\beta=30$
 $\beta=95$
5
39

_Cl

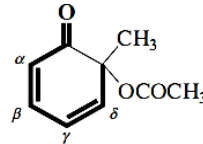
_Br

NR₂_

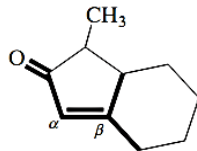
لكل اصرة مزدوجة اكسوساينكلية
دايين متجانسي الحلقة



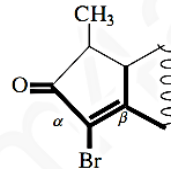
Acyclic enone: 215 nm
 α -CH₃: 10
 β -CH₃: $2 \times 12 = 24$
249 nm
Observed: 249 nm



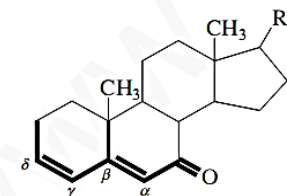
Six-membered enone: 215 nm
Double-bond-extending conjugation: 30
Homocyclic diene: 39
 δ -Ring residue: 18
302 nm
Observed: 300 nm



Five-membered enone: 202 nm
 β -Ring residue: $2 \times 12 = 24$
Exocyclic double bond: 5
231 nm
Observed: 226 nm

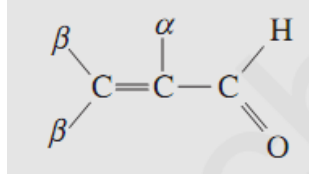


Five-membered enone: 202 nm
 α -Br: 25
 β -Ring residue: $2 \times 12 = 24$
Exocyclic double bond: 5
256 nm
Observed: 251 nm



Six-membered enone: 215 nm
Double-bond-extending conjugation: 30
 β -Ring residue: 12
 δ -Ring residue: 18
Exocyclic double bond: 5
280 nm

٤- القواعد للالديهيدات غير المشبعة



208nm	القيمة الاساس parent
220nm	مجاميع الالكيل موقع β او α ,
230nm	مجاميع الالكيل موقع β, α او β, β
242nm	مجاميع الالكيل موقع β, β, α

المركبات الاورماتية (البنزين)

يتألف طيف UV للبنزين من ثلاث حزم امتصاص وقسم منها يكون لها تركيب دقيق ونوع الانتقال هو $\pi \rightarrow \pi^*$ والشكل التالي يوضح المدارات الجزيئية للبنزين ومدارات الطاقة والانتقالات الالكترونية الثلاث الى الحالات المثارة وهذه الحزم في 184nm , 202nm , 255nm كذلك نلاحظ رسم الطيف الذي يبدو فيه الامتصاصات وشدتها

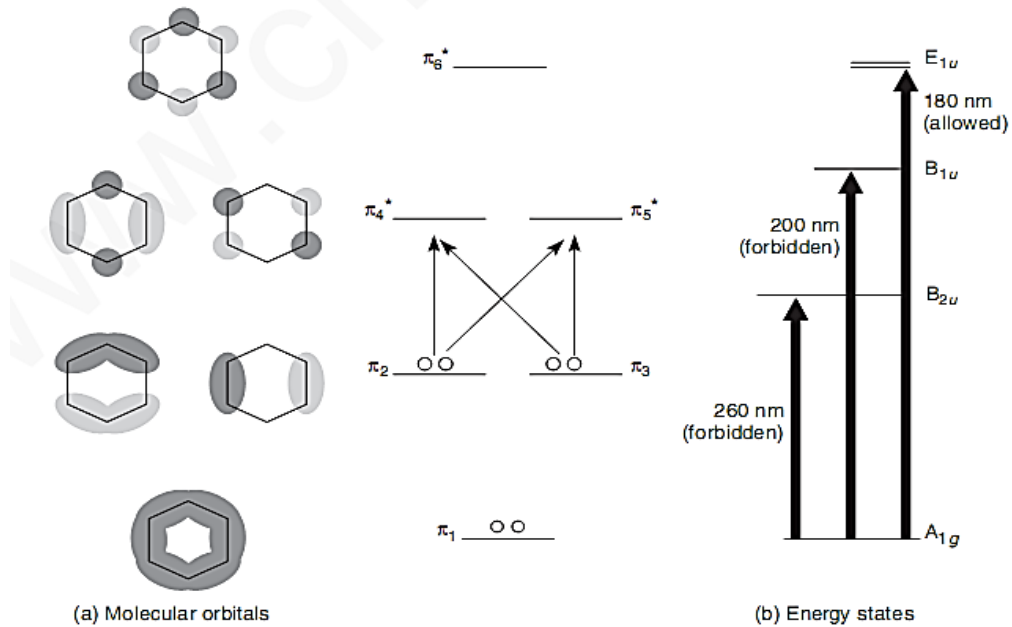
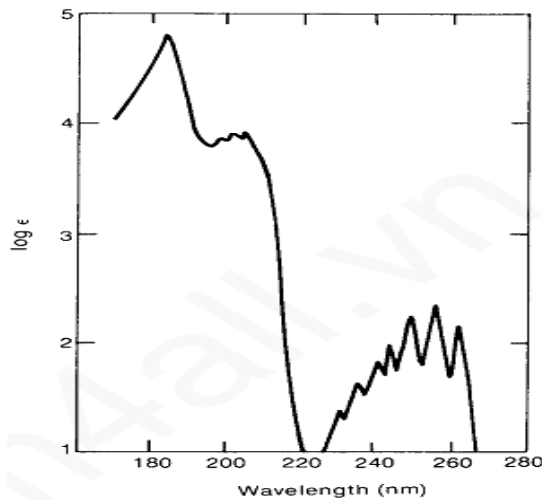


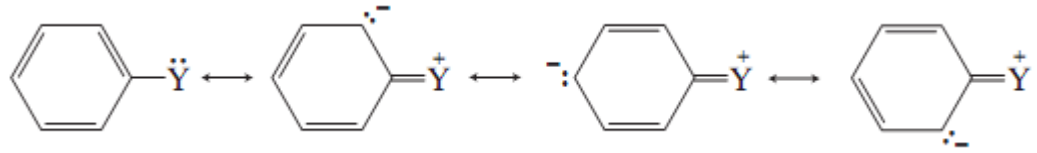
FIGURE 7.17 Molecular orbitals and energy states for benzene.

طيف UV للبنزين

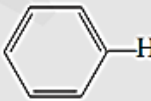


نلاحظ من طيف البنزين الامتصاص الاول في 184nm له شدة $\epsilon=47,000$ انتقال مسموح به في vacuum UV ولكن في متعدد الحلقات يظهر الامتصاص في طول موجي اعلى ويشاهد في الظروف الاعتيادية اما الحزمة عند 202nm تبدو اقل شدة $\epsilon=7,400$ وهو انتقال غير مسموح بيه اما الحزمة الثالثة فهي اقل شدة $\epsilon=230$ nm وتعود الى انتقال الكتروني متماثل وغير مسموح به هذه الحزمة تسبب بفعل تداخل مدارات الطاقة الالكترونية مع الاهتزازات ولها خطوط واضحة ودقيقة

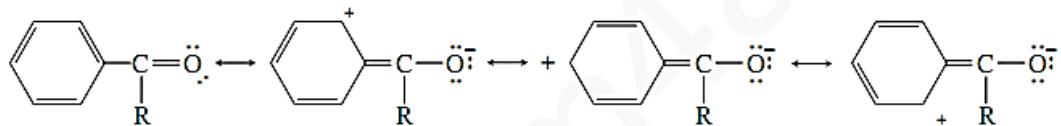
التعويض بمجاميع تحمل الكترونات غير متاصرة (n) ان التعويض بهذه المجاميع الحاملة للكترونات n تزيح الامتصاص نحو طول موجي اعلى بسبب حدوث عملية الرنين مع الحلقة واستطالة النظام غير المشبع



من امثلة هذه المجاميع المحتوي على الالكترونات (n) halogen, methoxy, hydroxyl, amino و هذه تؤدي الى ازاحة حمراء لانها تسبب استطالت التعاقب وكذلك تزيد من احتمال الانتقال الالكتروني من نوع $n \rightarrow \pi^*$ وعندما يحدث الانتقال الالكتروني من مجموعة Y او من $n \rightarrow \pi^*$ تصبح الذرة Y بها نقص الكتروني اما النظام π للحلقة فيصبح به كثافة الكترونية اكثر ويؤدي الى وجود شحنات مختلفة في الجزيئة تغير PH يؤدي الى ازاحة نحو الاحمر او زيادة الطول الموجي كما نلاحظ الفرق بين البنزين و الفينوكسايد ايون

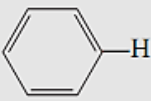
pH EFFECTS ON ABSORPTION BANDS				
Substituent	Primary		Secondary	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
 -H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

ايون الفينوكسايد يعطي ازاحة اكثر بسبب الرنين بين ونظام π رنين للحلقة والتعويض بمجاميع قابلة لتكوين من خلال مدارات π كذلك لها نفس التائي ولكن تكون القطبية معكوسة حيث تكون الحلقة موجبة



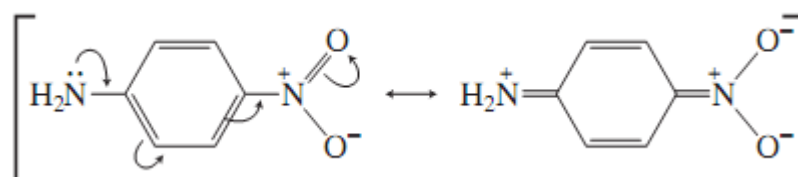
كذلك فان التعويض بمجاميع ساحبة او واهية للالكترونات تعطي زيادة في الطول الموجي للحزمة الاولية والتعويض بمجاميع ساحبة لا تؤثر على طول الموجي للحزمة الثانية ولكن المجاميع الواهية تؤثر على طول الموجة للحزمة الثانية فتزيد من طول الموجة وكذلك الشدة

TABLE 7.11
ULTRAVIOLET MAXIMA FOR VARIOUS AROMATIC COMPOUNDS

Substituent	Primary		Secondary	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
	203.5	7,400	254	204
-CH ₃	206.5	7,000	261	225
-Cl	209.5	7,400	263.5	190
-Br	210	7,900	261	192
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-OCH ₃	217	6,400	269	1,480
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-CN	224	13,000	271	1,000
-COOH	230	11,600	273	970
-COCH ₃	245.5	9,800		
-CHO	249.5	11,400		
-NO ₂	268.5	7,800		

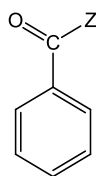
اما التعويض بمجموعتين فالتاثير تكون بالشكل التالي

١- عندما تكون مجموعة ساحبة للإلكترونات مثل $C=O$, NO_2 , OH , OCH_3 , X ومجموعة واهبة للإلكترونات مثل OH , NH_2 , OCH_3 , X في الموقع بارا من بعضها لبعض تحدث ازاحة حمراء (تأثير باثوكرمومي)



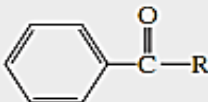
٢- عندما توجد مجموعة ساحبة و مجاميع واهبة في الموقع ميتا او اورثو من بعضها لبعض لا يختلف طيف هذا المركب الا قليلا عن اطيف المركبات الاحادية التعويض المنفصل كل على حدى

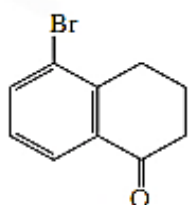
٣- عندما يوجد في مركب اروماتي مجموعتين ساحبة او واهبة للإلكترونات في الموقع بارا من بعضها البعض فان طيف هذا المركب لا يختلف الا قليلا عن طيف المركبات احادية التعويض المنفصلة كل على حدة



هناك قواعد لتخمين λ_{max} للمركبات ثنائية التعويض من نوع Z هي OH , H , OR او (R مجموعة الكيل) ان هذه القواعد مدرجة في الجدول الاتي وهي معطاة لاقوى حزمة في المنطقة المحصوره بين 200 , 400nm

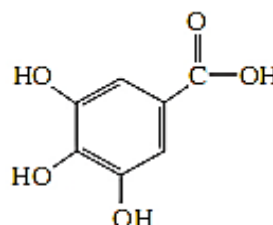
TABLE 7.12
 EMPIRICAL RULES FOR BENZOYL DERIVATIVES

Parent chromophore:		
R = alkyl or ring residue		246
R = H		250
R = OH or Oalkyl		230
Increment for each substituent:		
—Alkyl or ring residue	<i>o, m</i>	3
	<i>p</i>	10
—OH, —OCH ₃ , or —Oalkyl	<i>o, m</i>	7
	<i>p</i>	25
—O ⁻	<i>o</i>	11
	<i>m</i>	20
	<i>p</i>	78
—Cl	<i>o, m</i>	0
	<i>p</i>	10
—Br	<i>o, m</i>	2
	<i>p</i>	15
—NH ₂	<i>o, m</i>	13
	<i>p</i>	58
—NHCOCH ₃	<i>o, m</i>	20
	<i>p</i>	45
—NHCH ₃	<i>p</i>	73
—N(CH ₃) ₂	<i>o, m</i>	20
	<i>p</i>	85



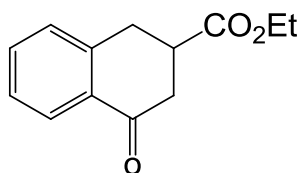
Parent chromophore:	246 nm
<i>o</i> -Ring residue:	3
<i>m</i> -Br:	2
	<hr/>
	251 nm

Observed: 253 nm



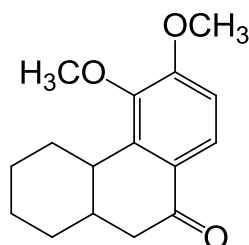
Parent chromophore:	230 nm
<i>m</i> -OH: 2 × 7 =	14
<i>p</i> -OH:	25
	<hr/>
	269 nm

Observed: 270 nm



Parent =	246
<i>o</i> -OH =	7
<i>o</i> -Ringresidue =	3
<i>m</i> -Cl =	0
	<hr/>

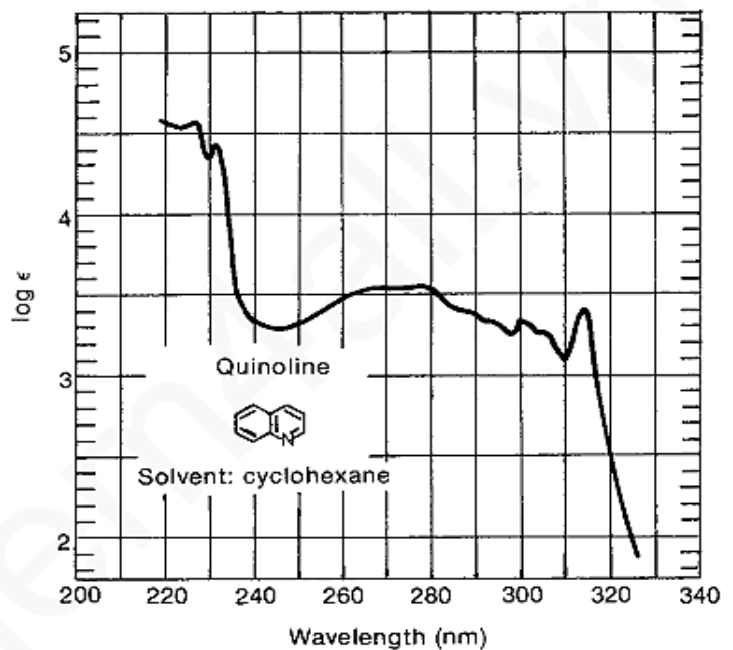
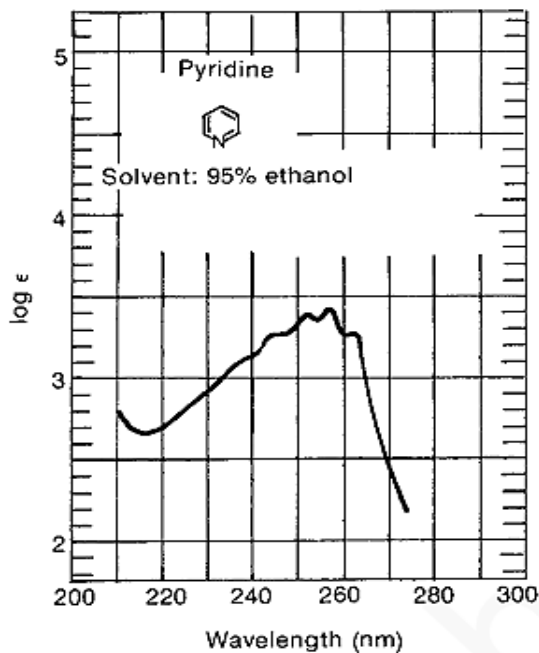
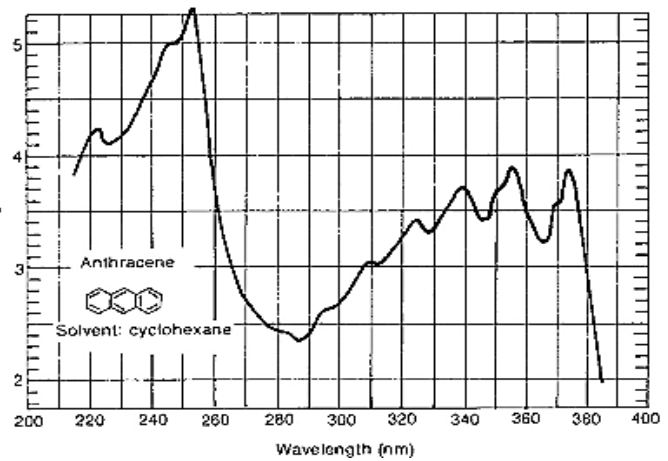
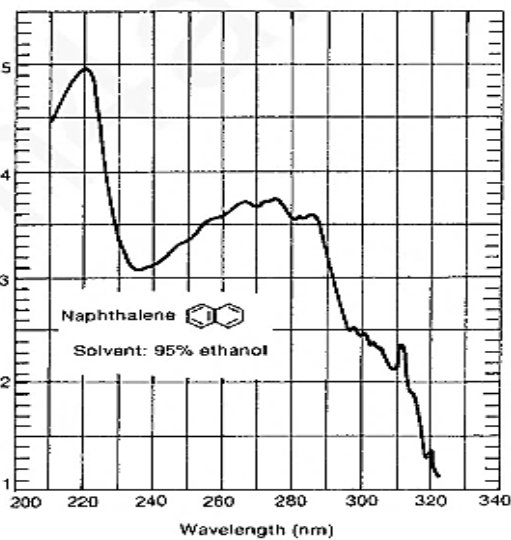
256 nm



Parent =	246
<i>p</i> -OCH ₃ =	25
<i>m</i> -OCH ₃ =	7
<i>O</i> -Ringresidue =	3
	<hr/>

281 nm

المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية متعددة الحلقة والمركبات غير المتجانسة في البنزين تكون حزم امتصاص في 184nm ذات شدة عالية وعندما تزداد الحلقات لتصبح حلقتين او اكثر فان هذه الحزمة تزاح الى طول موجي اطول وازاحة تحدث نحو الاحمر بسبب الاستطالة النظام المتعاقب و يمكن مشاهدة ذلك من خلال مقارنة رسم طيف البنزين و النفثالين و الانثراسين حيث تزاح القمة من 184nm الى 220 nm في النفثالين و 255nm في الانثراسين اما اذا تم تعويض هذه المركبات متعددة الحلقة بمجاميع مثل مجموعة الالكيل فان التعرف عليها يكون بمقارنة طيف المركب المعوض مع طيف المركب الغير المعوض حيث يكون قريب الية و باستخدام طرق اخرى يمكن معرفة هذه المجاميع من خلال النظر الى اطياف النفثالين والانثراسين نجد تأثير استطالة النظام المتعاقب على طول موجة الامتصاص اما في حالة المركبات غير المتجانسة مثل البيردين و الكونولين و الانروكونولين فان نوع الانتقالات الالكترونية تكون من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ و بالاضافة الى $n \rightarrow \pi^*$ و ان الطيف يكون معقد بعض الشيء و اذا اردنا دراسة المشتقات لهذه المركبات فاننا نقارن طيف المشتق مع طيف الاساس كذلك نستطيع التعرف على طيف البيردين اذا ماقرنا مع طيف البنزين او طيف الكونولين و الايزوكونولين مع طيف النفثالين فالنتين عباره عن حلقتين مندمجتين و اذا اردنا معرفة الانثراسين المعوض بمجموعة CH_3 مثلا فاننا نقارن طيف المشتق مع الانثراسين حيث يكون الشبه واضح بين الاثنين مع اختلاف في الطول موجة الامتصاص وفي مايلي رسم طيف النفثالين و الانثراسين حيث نلاحظ ازاحة القمة 184nm في البنزين الى طول موجي اطول كذلك نلاحظ من رسم طيف البيردين و الكونولين ازاحة الامتصاص من 260nm الى 240nm في الاول الى 300nm الى 260 nm في الثانية بسبب وجود حلقة اضافية و كذلك نلاحظ القمة في 224nm ذات شدة عالية في تكون اضعف في البيردين



ماذا نبحث في طيف الأشعة فوق البنفسجية

لا يمكننا استخدام طيف UV وحدة لحل جميع المسائل مالم نستخدم طيف IR وعلى كل حال يمكن وضع قواعد عامة تساعد في حل المسائل الخاصة بتشخيص المركب وبمساعدة طيف IR حيث يمكن تشخيص مجموعة الكربونيل والاصرة المزدوجة والتركيب الاروماتي ومجموعة NO₂ والايونون وكثير من المركبات المهمة

1. عند ظهور قمة مفردة ضعيفة الى متوسطة ($\epsilon=100$ to $10,000$) وطول موجي اقل من 220nm فهذا يدل على ان هناك انتقال من $n \rightarrow \sigma^*$ فالامين والكحول والايثر والتايلول من هذه الاحتمالات حيث يكون المزدوج الالكتروني غير المشارك مع نظام التعاقب ويفضل النظر الى قمة O-H ، N-H في طيف IR
2. قمة لها شدة واطنة ($\epsilon=10$ to 100) في حدود 250_360nm لوحدها تدل على انتقال $n \rightarrow \pi^*$ في ذرة O,N,S واحتمال وجود مجاميع C=O, C=N, N=N, C=NO₂, -COOR, COOH, -CONH₂ ويستحسن النظر الى طيف IR للمساعدة
3. قمتان متوسطتان في الشدة ($\epsilon=1000$ to $10,000$) في طول موجي λ_{max} اعلى من 200nm يدل على وجود نظام اروماتي وقد يزاح الطول الموجي الى اكثر من ذلك بوجود مجاميع معوضة
4. حزم لها شدة عالية ($\epsilon=10,000$ to $20,000$) في موقع اعلى من 200nm يدل على وجود كيتون α_{β} غير مشبع او داين او يولين
5. الكيتونات والحوامض والاسترات والاميدات البسيطة والمركبات الحاوية على نظام π وزوج من الالكترونات غير المشاركة تعطي نوعين من الامتصاص الاول $n \rightarrow \pi^*$ في طول موجي اكثر من 300nm وشدة واطنة والثاني $\pi \rightarrow \pi^*$ في طول موجي اقصر من 250nm وشدة عالية مع الايونات المتعاقبة يزاح الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ الى طول موجي اطول ويشخص بواسطة قاعدة وودواز
6. المركبات الملونة تمتص في منطقة الضوء المرئي وهي عبارة عن نظام ذو سلسلة طويلة من الاواصر المزدوجة المتعاقبة او مركب هيدروكربونية اروماتية متعددة الحلقة اما في النظام غير الاروماتي فالامتصاص يحدث لخمس اواصر مزدوجة متعاقبة مثل مركبات النترو والازو والنايتروزو α -diketo والبولي برومو والبولي ايودو في مايلي بعض الجداول المهمة في تشخيص المركبات العضوية بواسطة الاشعة فوق البنفسجية

ملخص الانتقالات الالكترونية

Example	Electronic transition	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}	band
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135		
Water	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7,000	
Methanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	
1_Hexanethiol	$n \rightarrow \sigma^*$	225	126	
N_butyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	
Ethylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10,000	
Acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	150		
$n \rightarrow \sigma^*$	188	1,860		
$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R	
1,3_Butadiene	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21,000	K
1,3,5_Hexatriene	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35,000	K
Acroline	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11,500	K
$n \rightarrow \sigma^*$	315	14	R	
Benzene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	180	60,000	E ₁
Aromatic $\pi \rightarrow \pi$	200	8,000	E ₂	
Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	255	215	B	
Styrene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	244	12,000	K
Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	282	450	B	
Toluene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	208	2,460	E ₂
Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	262	174	B	
Acetophenone	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	240	13,000	K
Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1,110	B	
$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R	

Phenol	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6,200	E ₂
Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	270	1,450	B	
Acetylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6,000	

Effect of Auxochromic substitution on the spectrum of Benzene

اجدول التالي يوضح تاثير المجاميع المطورة للون المعوضة علي طيف UV للبنزين

Compound	E ₂ _band		B_band		solvent
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
Benzene	204	7,900	256	200	Hexane
Chlorobenzene	210	7,600	265	240	Ethanol
Thiophenol	236	10,000	269	700	Hexane
Anisole	217	6,400	269	1,480	2%methanol
Phenol	210.5	6,200	270	1,450	water
Phenolatanion	235	9,400	287	2,600	Ag . alkali
O_catechol	214	6,300	276	2,300	water(pH ₃)
O_catecholate anion	236.5	6,800	292	3,500	water (pH ₃)
Aniline	230	8,600	280	1,430	water
AniliniVm cation	203	7,500	254	160	Ag . acid
Diphenylether	255	11,000	272	2,000	cyclohexan
			278	1,800	

خصائص الأمتصاص للبنزين المعوض بالكروموفورات

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ Transition				$n \rightarrow \pi^*$ Transition			solvent
	K_band		B_band		R_band			
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}		
Benzene			255	215			Alcohol	
Styrene	244	12,000	282	450			Alcohol	
Phenylacetylene	236	12,000	278	650			Hexane	
Benzaldehyde	244	15,000	280	1,500	328	20	Alcohol	
Acetophenone	240	13,000	278	1,100	319	50	Alcohol	
Nitrobenzene	252	10,000	280	1,000	330	125	Hexane	
Benzoic acid	230	10,000	270	800			water	
Benzonitrile	224	13,000	271	1,000			water	
Diphenylsulfoxide	232	14,000	262	2,400			Alcohol	
Phenyl methylsulfone	217	6,700	264	977				
Benzophenone	252	20,000			325	180	Alcohol	
Biphenyl	246	20,000	submerged				Alcohol	
Stilbene(cis)	283	12,300	submerged				Alcohol	
Stilbene (trans)	295	25,000	submerged				Alcohol	
1-phenyl_1,3-butadiene								
Cis_	268	18,500					Isooctane	
Trans_	280	27,000					Isooctane	
1,3_pentadiene	223	22,600					Alcohol	
Trans	223,5	23,00					Alcohol	

