جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

التشخيص العضوي

المحاضرة (2)

مدارات الطاقة الالكترونية والانتقالات

أعـداد

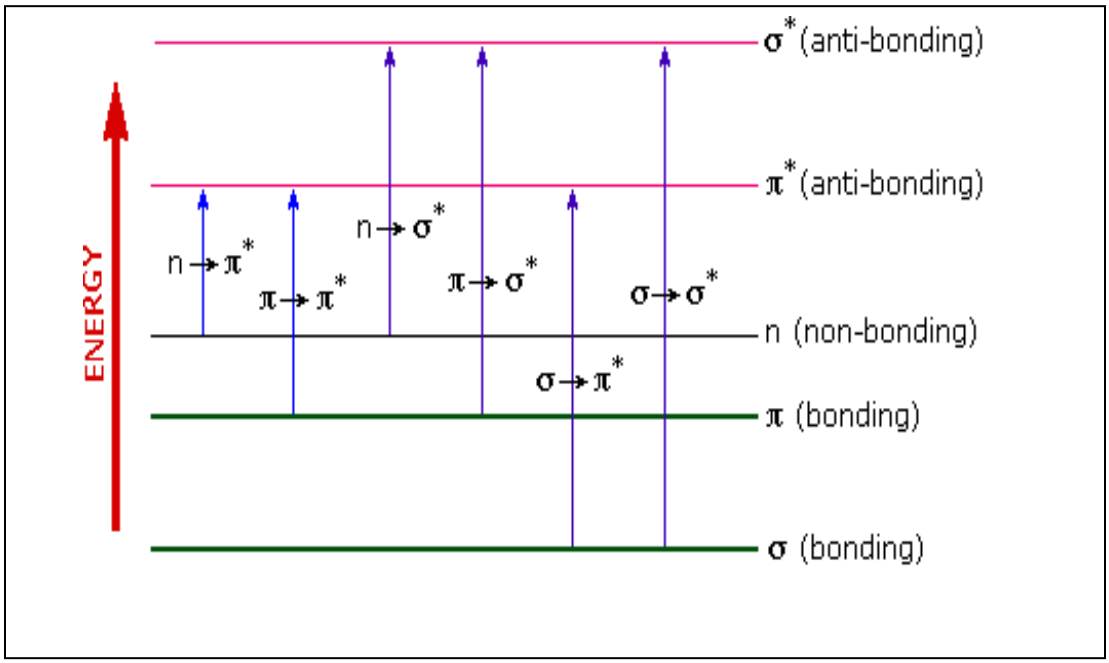
أ.د. سلوى عبد الستار جبار

s.abd@tu.edu.iq

مدارات الطاقة الالكترونية والانتقالات :

هناك ستة انتقالات الكترونية محتملة الا ان اربعة انتقالات هي المهمه :

There are six possible electronic transitions; the four important transitions and their relative energies are:



أهم الانتقالات الالكترونية الاربعة بين هذه المستويات هي :-

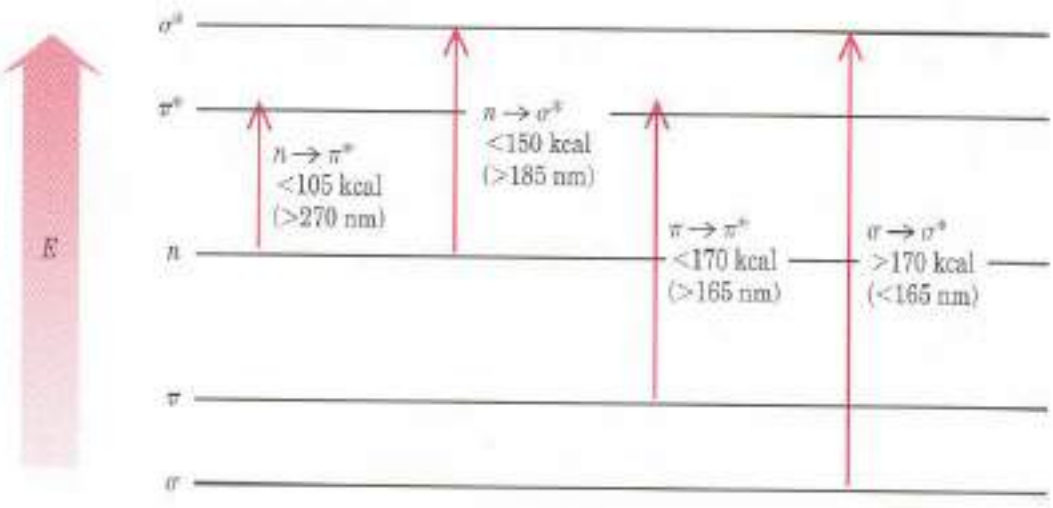
Observe 4 major types of electronic transitions in organic compounds

1- σ-σ* Highest E

2- *n* -σ* 2nd highest E

3- *n* - π* Lowest E

4- π-π* Also fairly low



Energy requirements for important electronic transitions.

لاحظ في الرسم اعلاه مقارنة قيم الطول الموجي مع قيم الطاقة والتي تكون عكسية :

$E \alpha 1/\lambda$

1- The most useful region of the UV spectrum is at wavelengths
Longer than 200 nm.

2- The following transitions give rise to absorption in the
Non useful 100-200 nm range:

a - $\pi - \pi^*$ for an isolated double bond,

b - $\sigma - \sigma^*$ for an ordinary carbon-carbon bond

3- The useful transitions (200 nm- 400 nm) are $\pi - \pi^*$
For compounds with conjugated double bonds, and some
n- σ^* and some n - π^* transitions.

الانتقالات الالكترونية نسبة الى المركبات التي تمتلكها :

σ-σ* (in alkanes)

σ-π* (in carbonyl compounds)

π-π* (in alkenes, carbonyl compounds, alkynes) increase E

n-σ* (in Oxygen , Nitrogen , sulfur, and halogen compounds) decrease λ

n-π* (in carbonyl compounds)

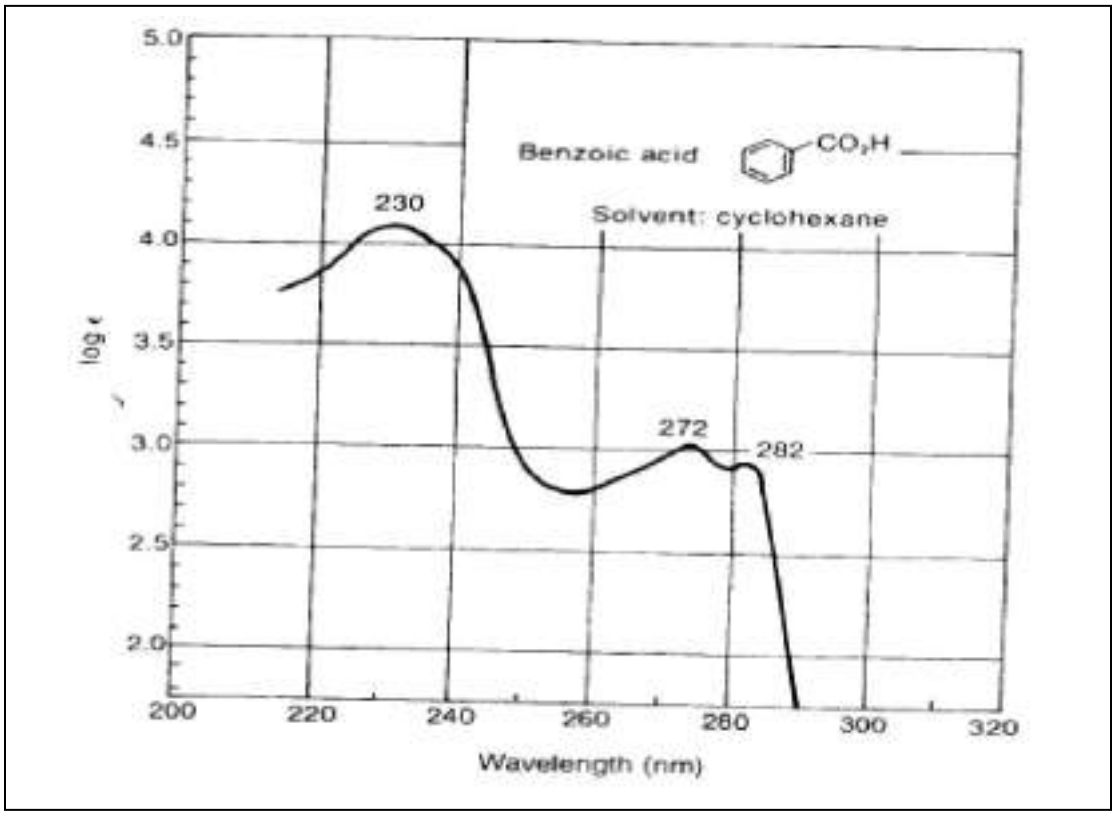
طاقة الاشعة الممتصة تسبب انتقالات الكترونية كذلك تسبب زيادة في طاقة الاهتزاز وطاقة الدوران ،وهذه المستويات قريبة من بعضها البعض أي ان فرق الطاقة سيكون قليل وأقل من مستويات الطاقة الالكترونية لذلك فأن الجزيئة تعاني من هذه الانتقالات الثلاثة أي انتقالات اهتزازية ودورانية وألكترونية وبسبب هذه المجموعة من الانتقالات المتقاربة من بعضها فأن الانتقال يتألف من عدد كبير من خطوط الامتصاص المتقاربة جدا لذلك نحصل على قمة واسعة من اجهزة الطيف وعلى شكل غلاف يحوي كل هذه الحزم والذي هو عبارة عن طيف (UV) معبرا بحزمة امتصاص قمتها تتركز في اعلى طول موجي λ_{max} يعتمد الأمتصاص على ***تركيز المادة*** فكلما زاد التركيز زاد الأمتصاص وعلى ***تأثر المادة بالأشعة المسلطة*** كما في قانون بيرلامبرت وفي حالة عدم وجود الامتصاص من قبل النموذج فأن ($I=I_o$) أو ($I_S = I_R$) .

قيمة ε اكثر من (10^4) يعني أمتصاصات ذات شدة عالية وأقل من (10^3) يعني امتصاصات ذات شدة واطئة . أي يمكن توضيح العلاقة بين الشدة و ε كالاتي $\mathbf{0 \leq \varepsilon \leq 10^6}$

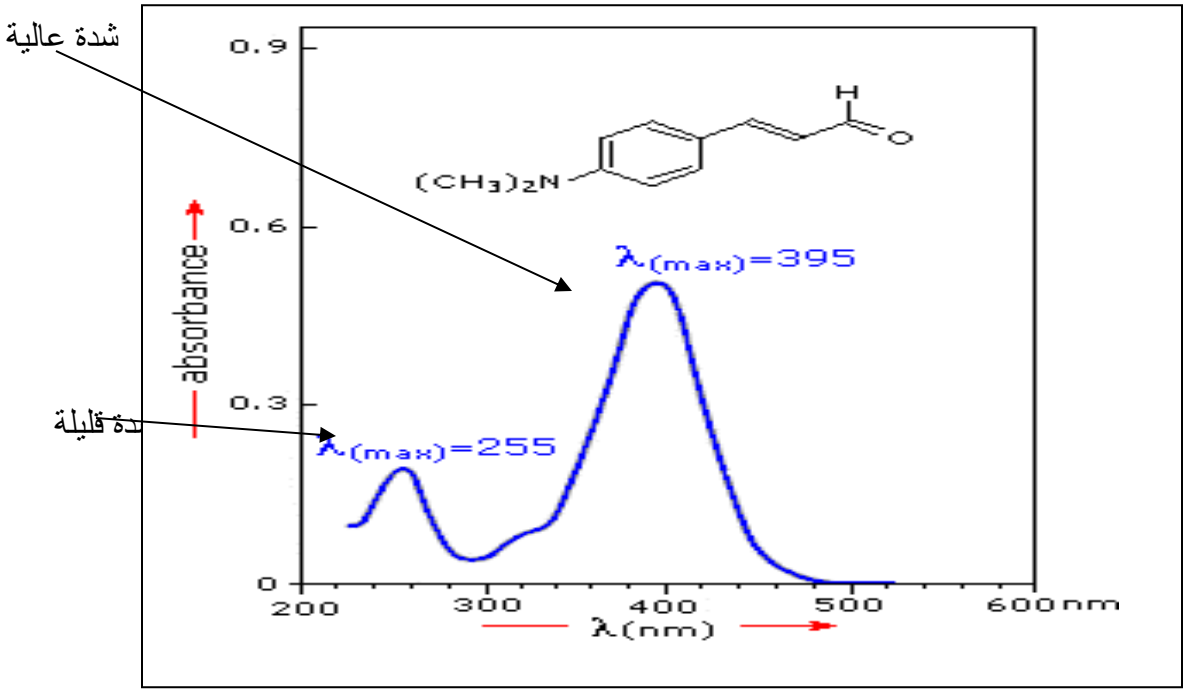
The greater the ε value, the more probable the absorption. In general, the n→π* absorption is practically "symmetry forbidden" or "overlap forbidden" because the electron is promoted from the plane of the molecule to a plane which is perpendicular to the molecular plane. This is not the case for the π→π* excitation and therefore, it is an allowed transition, and consequently, more intense.

يعبر عن الطيف بشكل جارت يكون فيه (ε او **Logε**) على المحور الصادي وطول الموجة على المحور السيني.كما موضح في طيف **benzoic acid** التالي :

λ	ε
230 nm	4.2
272 nm	3.7
282 nm	2.9



مثال اخر :

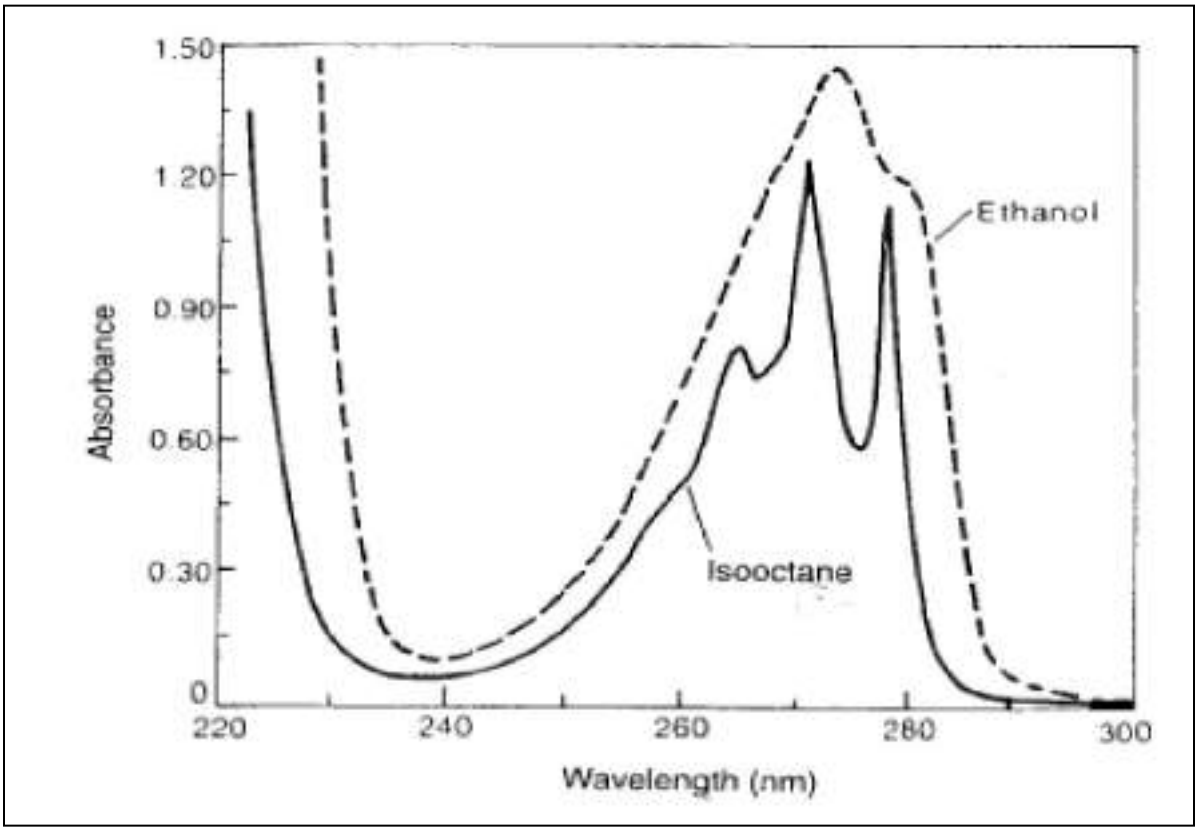


١- ان لا يمتص اشعة (UV) في نفس المنطقة التي يمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس به اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو أشعة (UV).

٢- يفضل المذيب غير قطبي حتى لا يكّون اواصر هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكّون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق

حيث ان افضل المذيبات الشائعة والمستخدمة هو الايثانول ٩٥% والسايكلوهكسان حيث ان كل منهما شفاف تجاه طيف **UV** ويعطي طيف جيد وواضح للمذابات

رسم يوضح اختلاف تأثير المذيب على طيف **UV** بمذيب الايثانول (قطبي) والسايكلوهكسان (غير قطبي)



Solvent Effects - Shifts

Solvents can interact with the analyte molecules and shift absorbance Peaks and intensities.

--Red Shift (**Bathochromic**) – Peaks shift to longer wavelength.

--Blue Shift (**Hypsochromic**) – Peaks shift to shorter wavelength.

$n \rightarrow \pi^*$ generally blue shifted by solvent; solvation of and hydrogen bonding to the lone pair. Large shifts (up to 30 nm).

Both $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ red shifted; attractive polarization forces, increase with increasing solvent polarity. Small shifts (less than 5 nm).

Solvent Effects - Intensity

Solvents can also induce significant changes in the intensity of peaks.

Hyperchromic – Increase in absorption intensity.

Hypochromic – Decrease in absorption intensity.

Solvent	λ_{max}	ε_{max}
Hexane	260	2000
Chloroform	263	4500
Ethanol	260	4000
Water	260	4000
Ethanol - HCl (1:1)	262	5200