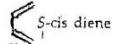


- الانزياحات الأمامية نحو الأطوال الموجية الأعلى تكون كبيرة في حالة ارتفاع طول الجملة المترافق، وتكون بدرجة أقل عند إيدال H بمتبادلات (R, X...الخ).
- يتناسب الطول الموجي إلى درجة كبيرة مع البعد بين الذرات الحدية في الكروموفور. فكل الكروموفورات ترانس (بوليثن) تمتلك عند أطوال موجية أطول من الكروموفورات سيس.

	Dienes	Enones†	Aromatic carbonyl
Parent	215 nm (acyclic or 6-ring) Z = C: 202 Z = H: 207	Z = C: 215 nm (5-rings) Z = C: 202 Z = H: 207	Z = H: 250 nm Z = C: 246 Z = OH, OR: 230
Increments ..			
Extra conjugated C=C	+30	+30	—
S-cis C=C-C=C	40	40	—
Exocyclic position†	5	5	—
Substituents:			
H	0	0	0
R	5 $\alpha$ 10 $\beta$ 12 $\gamma, \delta$ 18	$\alpha$ 10 $\beta$ 12	$\sigma, m$ 3 $p$ 7
Cl	5 $\alpha$ 15 $\beta$ 12	$\alpha$ 15 $\beta$ 12	$\sigma, m$ 0 $p$ 10
OH, OR	5 $\alpha$ 35 $\beta$ 30	$\alpha$ 35 $\beta$ 30	$\sigma, m$ 10 $p$ 25
OCOR	0 $\alpha, \beta, \gamma$ 6	$\beta$ 75	$\sigma, m$ 15 $p$ 80
SR	30 $\beta$ 85	$\beta$ 85	—
NR <sub>2</sub>	60 $\beta$ 95	$\beta$ 95	$\sigma, m$ 20 $p$ 85

†Features:



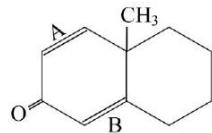
(S = single bond)



Exocyclic double  
bond position

### يلاحظ من الجدول

- إن الديينات والكيتونات غير المشبعة تمتتص عند 215nm
- يضاف 30nm من أجل كل رابطة ثنائية خطية متراقبة.
- يضاف 40nm من أجل كل رابطتين ثالثتين متراقبتين في وضع سيس بالنسبة لبعضهما.
- يكون للجمل ذات الترافق المتقاطع طيف تكون فيه  $\lambda_{\max}$  متساوية للطول الموجي للكروموفور ذي الطول الموجي الأكبر.



$A = 512 + 12 = 227 \text{ nm}$  المحسوب نظرياً

$$B = 215 + 12 + 12 + 5 = 244 \text{ nm}$$

244 nm الملاحظ تجريبياً

- يضاف (5nm) من أجل كل رابطة ثنائية (=) مجاورة لحلقة

- يضاف (5nm) في حال وجود كربون أو هالوجين أو متبدلات أخرى في الديتيلات

- يضاف (10 أو 12) ن.م من أجل المتبدل R في الموضعين  $\alpha$  و  $\beta$  بالنسبة للكربونيل على الترتيب.

- يضاف (18nm) من أجل المتبدل R في الموضعين  $\gamma$  و  $\delta$ .

- لاحظ أن العمود الثاني في الجدول خاص بالكيتونات والألدهيدات وأن الحموض والأسترات والأميدات تتبع المنحى نفسه ولكن عند أطوال موجية أقل.

- لا يتجاوز الفرق بين قيم  $\lambda_{\text{max}}$  المحسوبة نظرياً والمقدرة تجريبياً (5nm)، وذلك من أجل الطيف المأخوذة في الغول الإتيلي لأن  $\lambda_{\text{max}}$  تتوقف إلى حد ما على المذيب.

#### حالة المركبات العطرية

- تميز بحرمة امتصاص شديدة عند (200nm) ويعود هذا الانتقال  $\pi \leftarrow \pi^*$  ذي الطاقة العالية إلى الثبات الطيني ولا يتأثر موضع هذه الحرمة إلا قليلاً بوجود المتبدلات.

- توجد حرمة امتصاص أخرى ذات شدة أقل ( $1000 < \epsilon$ ) وتظهر في المجال (255nm) إلى (280nm) من أجل أغلب المشتقات البنزنية البسيطة.

- تلاحظ هاتان القمتان في الحلقات غير المتجانسة العطرية الأحادية والحاوية على سداسية إلكترونية.

- تظهر هاتان القمتان في المركبات الكربونيلية العطرية، ولكن القمة الثانية تكون مغطاة بالامتصاص الأعظمي الكربونيلي الشديد كما في طيف

P-متيل اسيتوفينون المدروس سابقاً. (انظر الشكل في الصفحة 4)