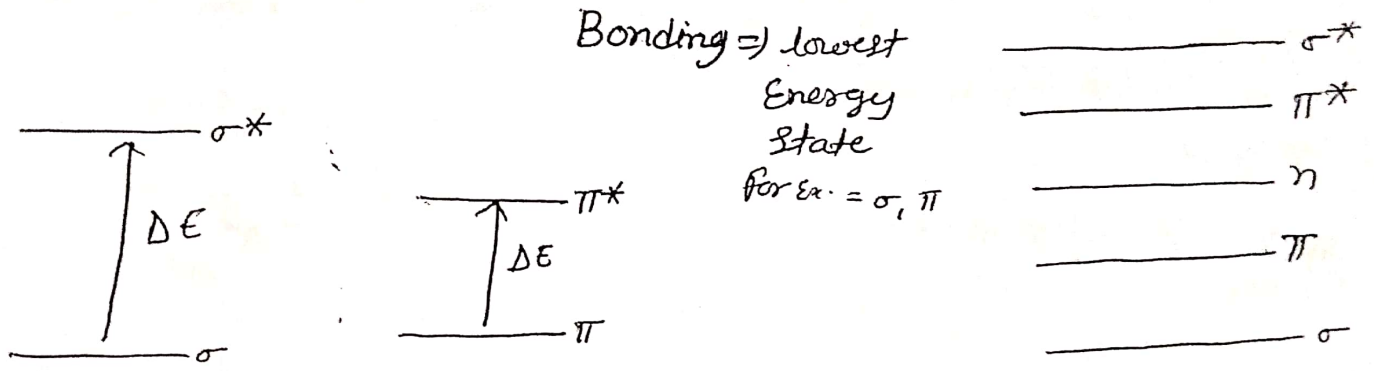


-1: U.V. / Visible Spectroscopy :- Electronic Spectroscopy

यदि किसी molecule को U.V visible photon के साथ heat कर दिया जाए तो Energy absorption के कारण Electronic Energy states में Electronic transition होता है।

⇒ इस प्रकार प्राप्त Spectrum Electronic Spectrum या U.V visible Spectrum कहा जाता है।



Covalent molecules में निम्न लिखित Electronic Energy states संभव है।

- (A)  $\sigma - \sigma^*$  transition
- (B)  $n - \sigma^*$  transition
- (C)  $\pi - \pi^*$  transition
- (D)  $n - \pi^*$  transition
- (E)  $\sigma$

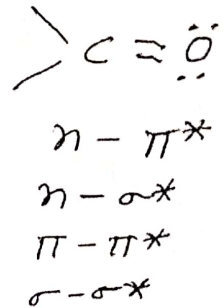
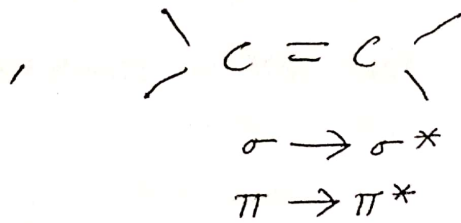
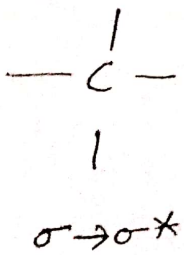
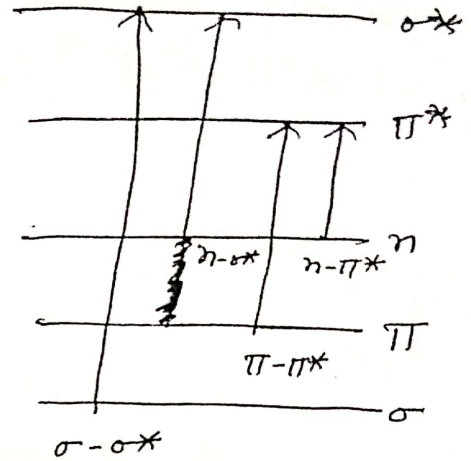
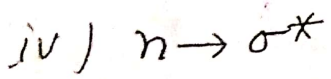
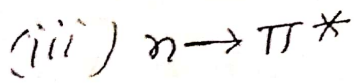
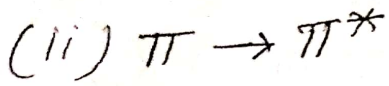
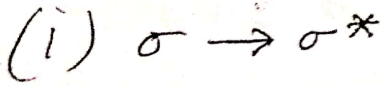
⇒ Bonding Electronic Energy state की relative Energy bonding की stability पर depend करती है।

⇒ जो bond जितना ज्यादा stable होगा उसके Bonding Energy level की Energy उतनी ही कम, जबकि antibonding Energy level की Energy उतनी ही ज्यादा होगी।

⇒ इससे यह भी निष्कर्ष निकलता है कि bond stability बढ़ने पर bonding एवं antibonding Energy levels के बीच Energy gap

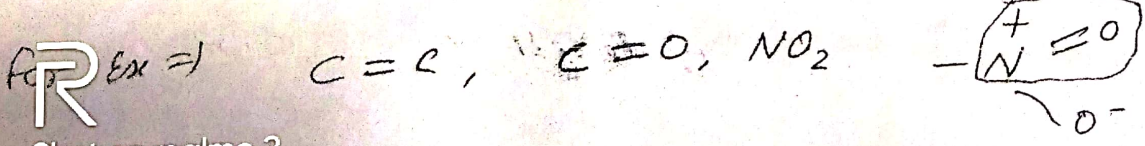
Ex => molecules में largest Energy gaps  $\sigma$  एवं  $\sigma^*$  के बीच होता है। क्योंकि इस Bond का stabilisation सर्वाधिक है।

=> उपरोक्त Electronic Energy states में निम्न transition संभव है।



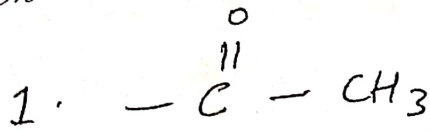
Terminology :-

1. Chromophore => Covalently unsaturated group जो कि उसी अवशोषण के लिए जिम्मेदार है।  
उसे Chromophore SET जाता है।



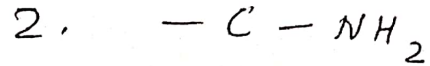


For Ex -



$n-\pi^*$

$\lambda_1$

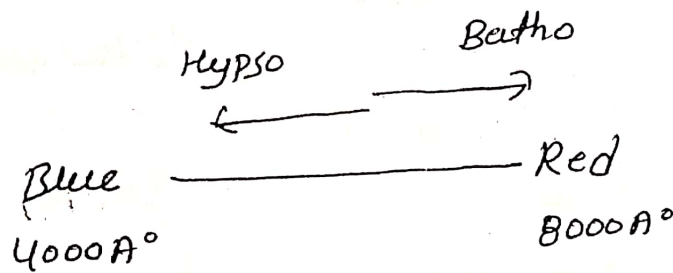


$n \rightarrow \pi^*$

$\lambda_2$

$\lambda_1 > \lambda_2$

Carbonyl compound के साथ Auxochrome जैसे  $\text{NH}_2$  Group जुड़ा होता है। तो इसे Hypsochromic shift होता है।



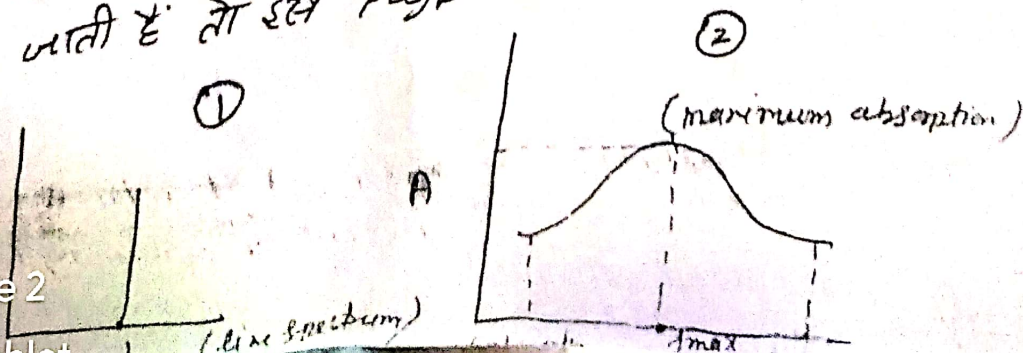
Note  $\Rightarrow$  Bathochromic shift को Red shift एवं Hypsochromic shift को Blue shift के रूप में भी जाना जाता है।

5. Hypochromic shift  $\Rightarrow$

यदि किसी factor के कारण absorption band की intensity घट जाती है। तो इसे Hypochromic shift कहा जाता है।

6. Hyperchromic shift  $\Rightarrow$

यदि किसी factor के कारण absorption band की intensity बढ़ जाती है। तो इसे Hyperchromic shift कहा जाता है।

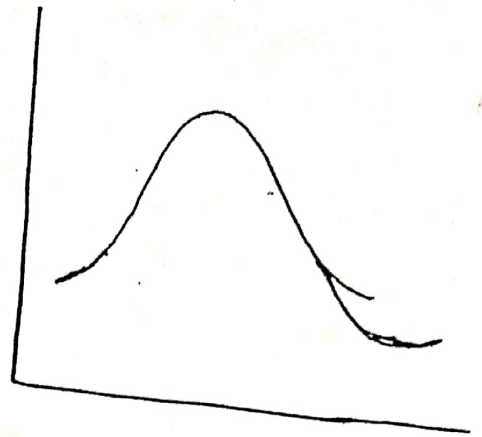


2nd case की intensity ज्यादा है।

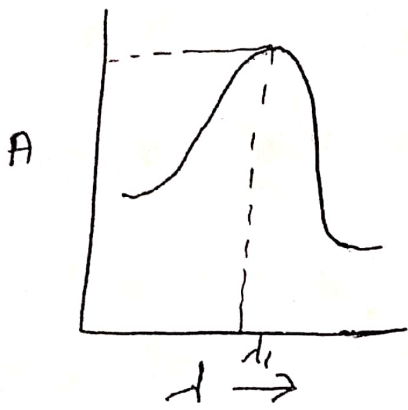
because  $\Rightarrow$

Intensity  $\propto$  Absorbance

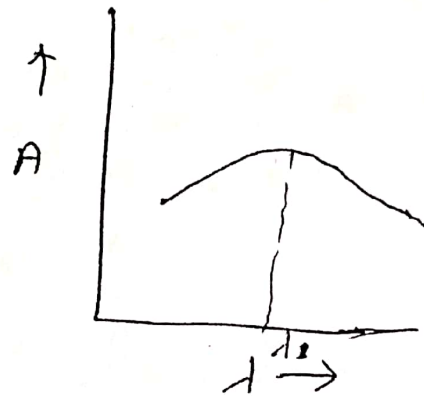
A



Q: एक compound के दो अलग-2 स्थिति में प्राप्त spectra पर विचार कीजिए -



स्थिति - I



स्थिति - II

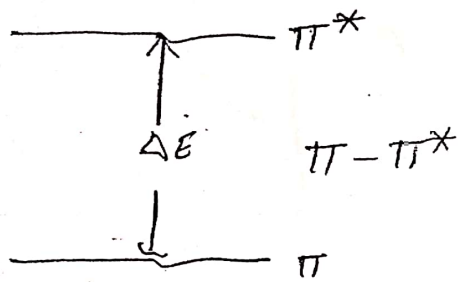
निम्न में से सही कथन है।

- (A) यौगिक का spectrum Hypsochromic shift दर्शाता है।
- (B) यौगिक का spectrum Bathochromic shift दर्शाता है।
- (C) यौगिक का spectrum Hypochromic shift दर्शाता है।
- (d) " " " Hypochromic " "

Q:

Ethylenic Chromophore

- Ethylenic chromophore :-  $\left[ >C=C< \right]$

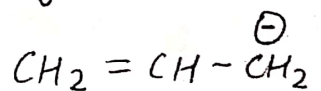
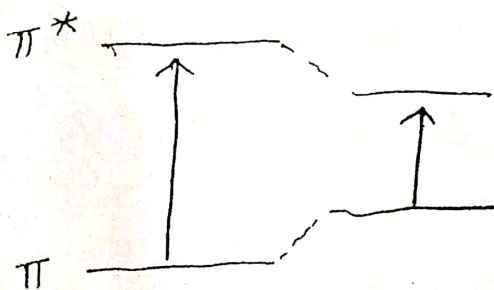
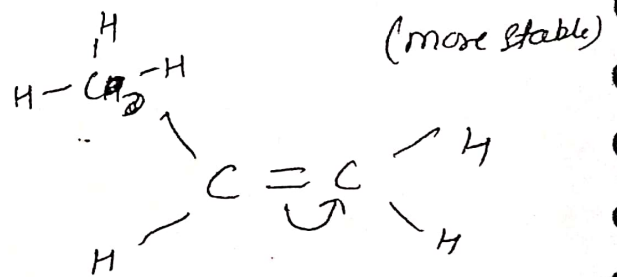
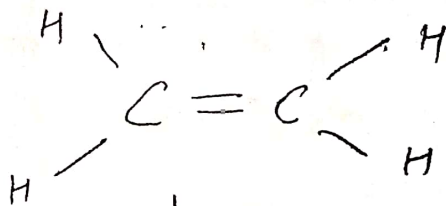


Ethylene का  $\lambda_{max}$   
= 165 nm

$\Rightarrow$   $C_2H_4$  में Energy absorption से  $\pi - \pi^*$  transition होते हैं।

$\Rightarrow$  इसके लिए  $\lambda_{max}$  165 nm प्राप्त होता है।

$\Rightarrow$  विभिन्न कारकों के कारण यह  $\lambda_{max}$  value change हो जाती है।



Hyper conjugation  $\Rightarrow$

$\sigma$   $e^-$  density का  $\pi$   $e^-$  density पर shifting

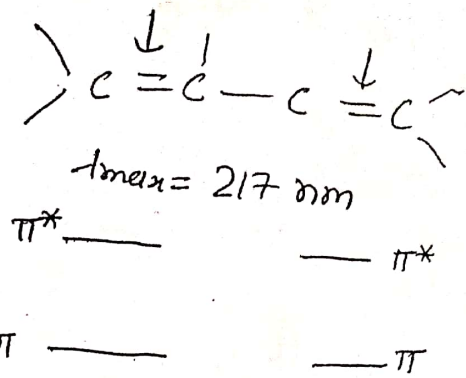
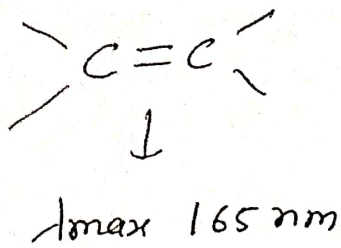
Hyperconjugation  $\Rightarrow$  Hyperconjugation के कारण  $\pi$  bond destabilisation होता है। जिससे  $\pi$  एवं  $\pi^*$  का energy gap घट जाता है। जिससे  $\lambda_{max}$  value बढ़ती है। (Bathochromic Shift मिलेगा)

R

Shot on realme 2s

By Dharm Gehlot

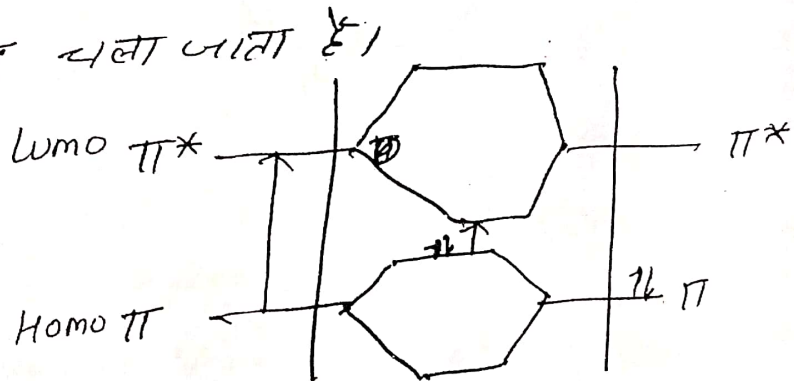
\* Conjugation  $\Rightarrow$



\*  $\pi$  bond conjugation में है तो Bathochromic Shift होता है।

$\Rightarrow$   $\diagup \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \diagdown$  में दोनों Energy level same होने के कारण इनमें आपस में Exchange हो जाते हैं।  
Energy

जिससे एक Energy level higher level पर व एक low Energy level पर चला जाता है।

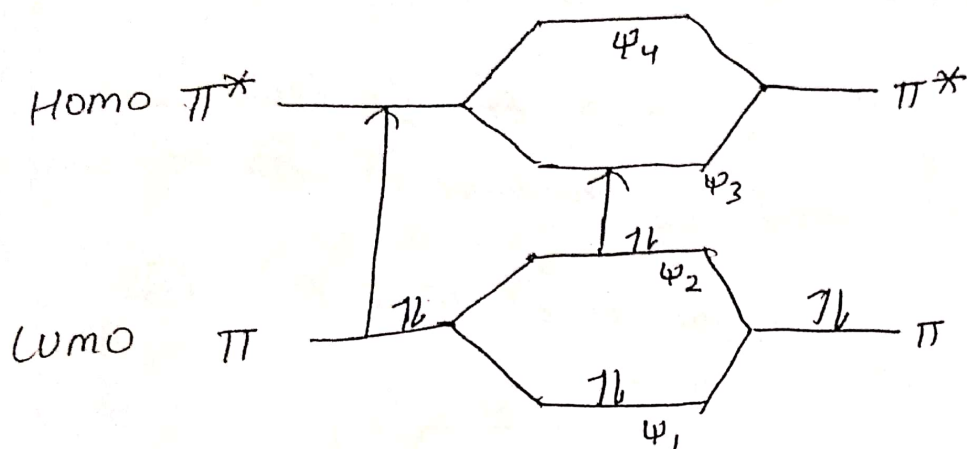
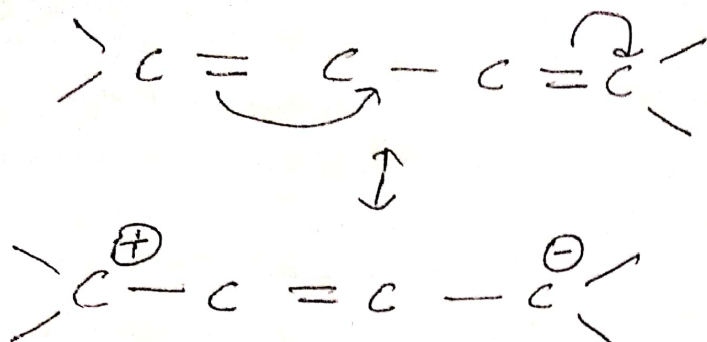


$\Rightarrow$  Conjugation के कारण HOMO व LUMO का Energy gap कम हो जाता है।

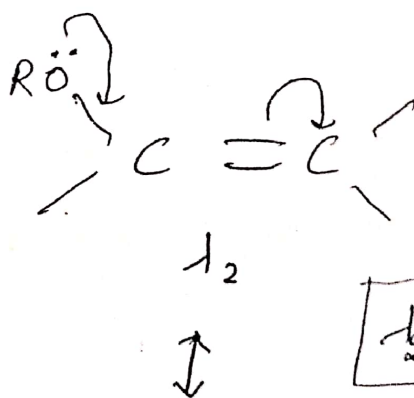
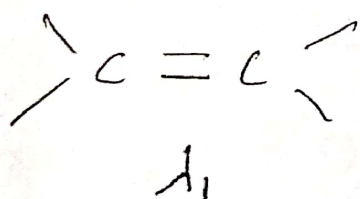
$\Rightarrow$  यदि दो Electronic Energy states लगभग समान ऊर्जा पर हैं तो इनके बीच Energy Exchange होता है। Lower Energy level और lower Energy पर जबकि Higher Energy level और Higher Energy पर Shift हो जाता है।

$\Rightarrow$  Conjugation में C=C Systems के Electronic Energy

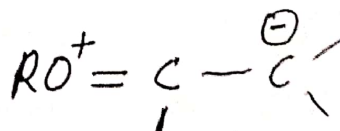
LUMO का Energy gap घट जाता है। जिससे Batho-Chromic shift प्राप्त हो जाती है।



\* Resonating effect  $\Rightarrow$



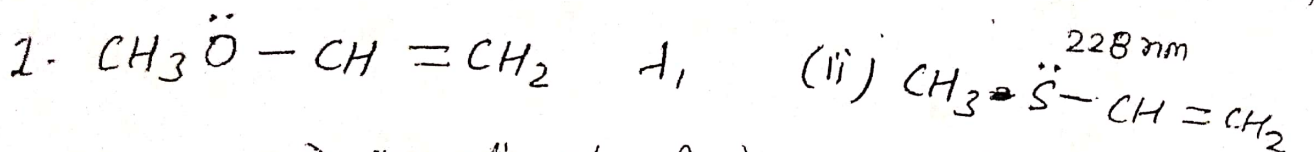
$$\lambda_2 > \lambda_1$$



Non bonding  $e^-$  का जब bonding में partcipate करता है। तो system stabilisation होता है। यहाँ  $\text{more } e^-$



⇒ Resonance effect के कारण  $\pi$  एवं  $\pi^*$  के बीच Energy gap घटता है। जिससे Bathochromic shift प्राप्त होती है।

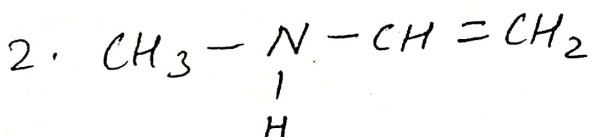
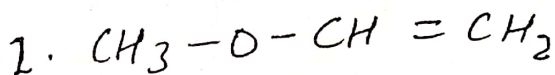


lone pair of  $e^-$  से Resonating str. की संभावना बढ़ जाती है। जिससे  $\lambda_{\text{max}}$  का मान भी बढ़ जाता है।

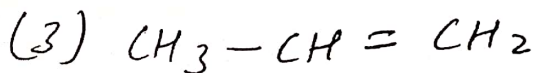
$$\lambda_2 > \lambda_1$$

5th E.N. कम होने के कारण non bonding  $e^-$  easily Resonating से str. बनाने में participate करेंगे तथा बनने वाली str. की संभावना भी बढ़ेगी।

Q: निम्न यौगिकों को उनके  $\lambda_{\text{max}}$  के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।



$$3 < 1 < 2 \Rightarrow \lambda_{\text{max}}$$



Woodward & Fieser Rule ⇒

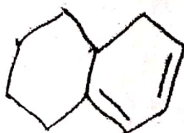
⇒ कुछ नियमों के आधार पर Dienes के  $\lambda_{\text{max}}$  Value की सैद्धांतिक गणना की जा सकती है।

⇒ नियम निम्नानुसार हैं।

① Parent diene को identify कीजिए ⇒ और निम्नानुसार  $\lambda_{\text{max}}$  value assign कीजिए।

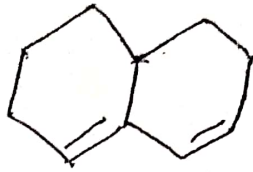
① 1, 3 butadiene system ⇒ 217 nm

② Homo annular diene ⇒ 253 nm



Cisoid (cis arrangement)

(C) Hetero annular diene = 214 nm



(transoid)

⇒ Parent diene के  $\lambda_{max}$  में निम्न values को जोड़िए।

(i) Ring Residue ⇒ 5 nm  
 २१

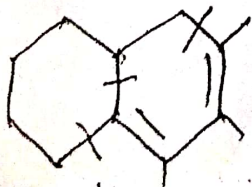
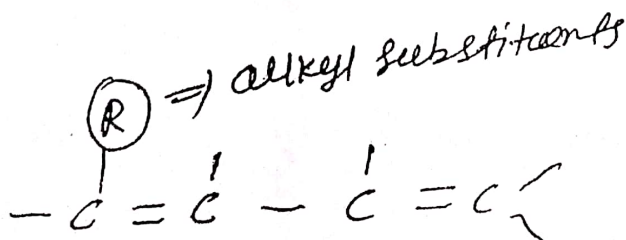
alkyl Substituents

(ii) Exocyclic double bond ⇒ 5 nm

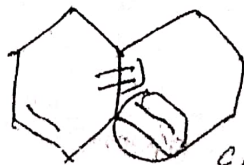
(iii) Double bond extending ⇒ 30 nm  
 conjugation

(iv) Auxochrome ⇒ OR ⇒ 6 nm  
 SR ⇒ 30 nm  
 Cl, Br ⇒ 5 nm  
 NR<sub>2</sub> ⇒ 60 nm

for ex -

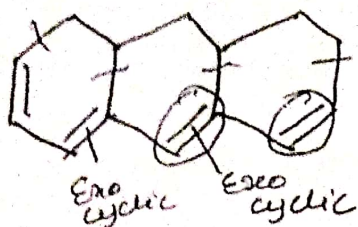


Ring residue

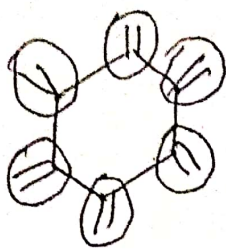


Exocyclic bond



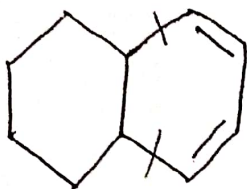


Homo  $\lambda_{max}$  value more होती है।  
 Double bond Extending conjugation  
 4 - ring residue



$\Rightarrow$  Exocyclic double bond  
 2 - Exocyclic double bond

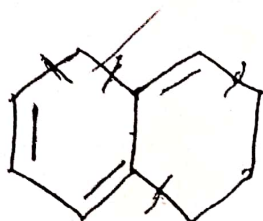
Ex =  
 (i)



parent diene  $\Rightarrow$  Homo annular diene = 253

Ring residue =  $2 \times 5 = 10$

$\lambda_{max} = 263 \text{ nm}$



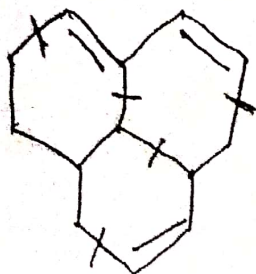
Homoannular = 253

Ring residue =  $4 \times 5 = 20$

Exocyclic double bond = 10

Double bond extending conjugation = 30

$\lambda_{max} \Rightarrow 253 + 20 + 10 + 30 = 313$

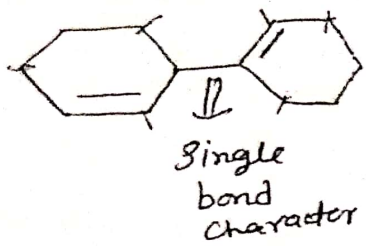


Hetero annular = 214

Ring residue =  $5 \times 3 = 15$

Exocyclic = 5

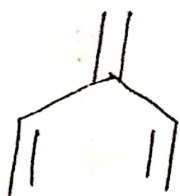
$\lambda_{max} = 234$



$$= 1, 3 \text{ butadiene} = 217$$

$$\text{Substituents} = 4 \times 5 = 20$$

$$\hline \text{Imax} = 237$$



=

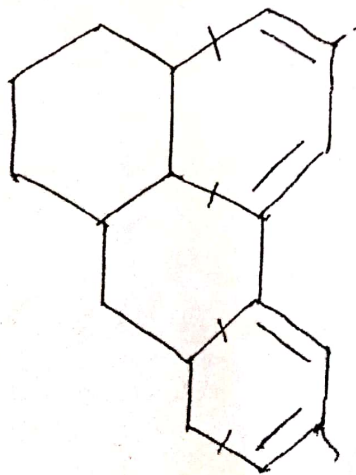
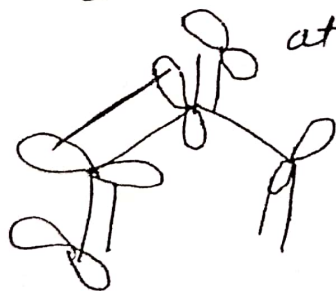
$$1, 3 \text{ butadiene} \Rightarrow 217$$

$$\text{Substituent} = 5$$

$$\hline 222 \text{ Imax}$$

$\Rightarrow$  Cross conjugation allowed  $\sigma$  &  $\pi$

at a time p orbital  $\sigma$  &  $\pi$  orbitals interact  
इस कारण  $\sigma$  &  $\pi$



$$\text{Homo annular} = 253$$

$$\text{Ring Residue} = 4 \times 5 = 20$$

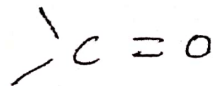
$$\text{Substituent} = 5 \times 2 = 10$$

$$\text{Double bond extending (2)} = 60$$

$$\text{Enoylic (2)} = 10$$

$$\hline 353 \text{ Imax}$$

Carbonyl Chromophore  $\Rightarrow$



$\Rightarrow$  Carbonyl Chromophore में निम्न transitions U.V visible में संभव हैं।

①  $\pi \rightarrow \pi^* = 150 \text{ nm}$

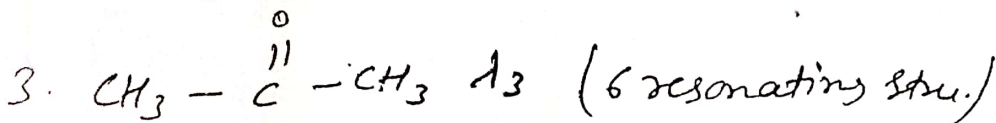
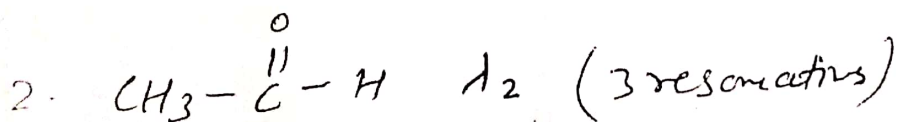
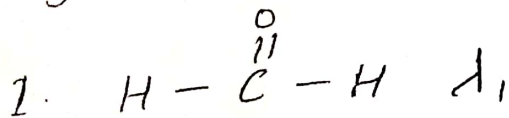
②  $n \rightarrow \pi^* = 190 \text{ nm}$

③  $n \rightarrow \pi^* = 280 \text{ nm}$

$\Rightarrow$  उपरोक्त transitions के wavelength chemical environment पर depend करते हैं।

$\Rightarrow$  निम्न कारक महत्वपूर्ण हैं।

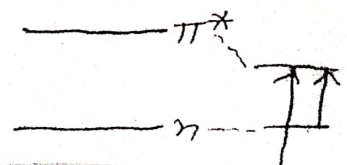
① Hyper conjugation effect  $\Rightarrow$

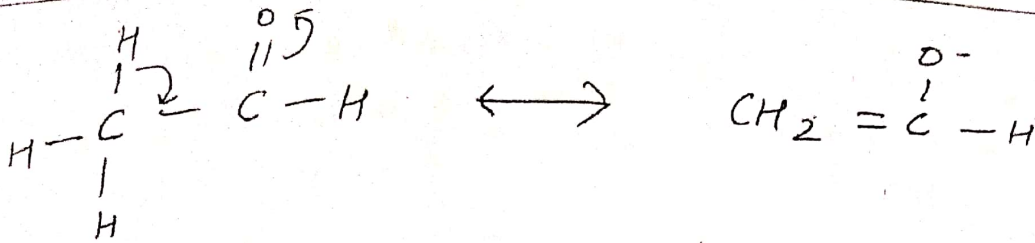


$$d_3 > d_2 > d_1$$

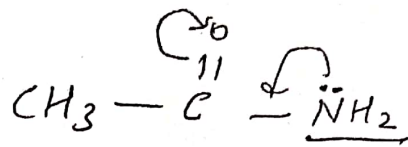
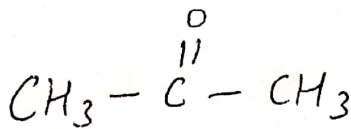
$\pi$  bond destabilisation होता है।  $\therefore$  तो  $\Delta E$  less होता है।  
तो Bathochromic system होता है।

यदि Nonbonding  $e^-$ s की stability में  $\pi$ -bond destabilisation से बहुत ज्यादा फर्क नहीं पड़ता है। तो  $\pi \rightarrow \pi^*$  एवं  $n \rightarrow \pi^*$  transitions में bathochromic shift मिलता है।

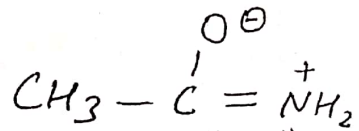




\* Hyperconjugation के कारण  $\pi^*$  के बीच भी उर्जा अन्तर घटता है। जिससे Bathochromic shift मिलती है।



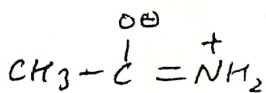
Auxochrome



Inductive effect (Stable

Resonating Stru.)

=> यदि कोई Auxochrome सीधा Carbonyl carbon के साथ जुड़ा है तो Resonance Effect के कारण  $\pi - \pi^*$  transition में Bathochromic shift होती है।



Inductive Effect => Electronegative

difference के

जब N के non bonding e bonds में part लेता है तो

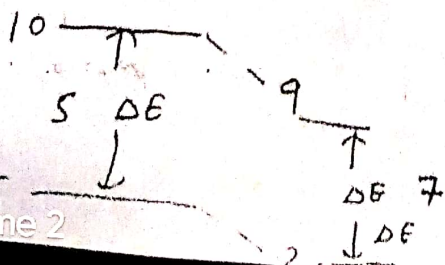
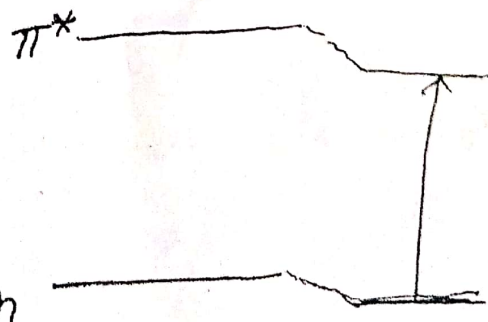
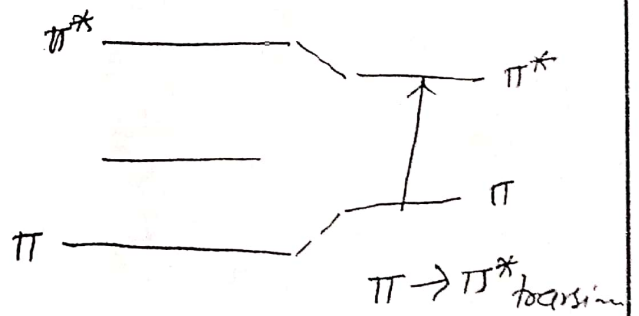
N की E.N. increase होती है तो Carbon की

E.N. भी बढ़ जाती है व 0 की भी जितने 0 lone

pair मिलानी से donate कर पाएगा व सारा ही

सारा 0 -ve charge ही accommodated करने

की power बढ़ जाती है।



Resonance के द्वारा  $\pi^*$  orbitals stabilised होते हैं।  
 जबकि Inductive effect के द्वारा n energy levels  
 stabilised होते हैं।

⇒ इस मामले में Inductive effect के प्रभावी होने के कारण  
 $n \rightarrow \pi^*$  transition में Hypsochromic shift होता  
 है।

⇒ For ex -  $\text{CH}_3 - \text{CHO}$  का  $n \rightarrow \pi^*$  transition का  
 $\lambda_{\text{max}}$  293 nm है।

⇒ जबकि  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{NH}_2$  का 220 nm

⇒ Hypsochromic shift होता।

Q: निम्न यौगिकों के  $n \rightarrow \pi^*$  transition  $\lambda_{\text{max}}$  से  
 Compare कीजिए।  $n \rightarrow \pi^*$  transition

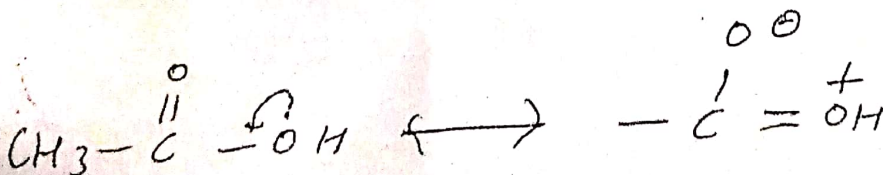
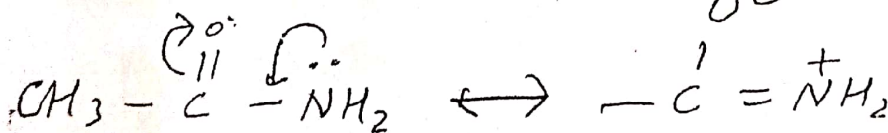
(A)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  293  $\lambda_1$

(D)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$  220  $\lambda_2$

(C)  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  204 nm  $\lambda_3$

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$$

Sol:



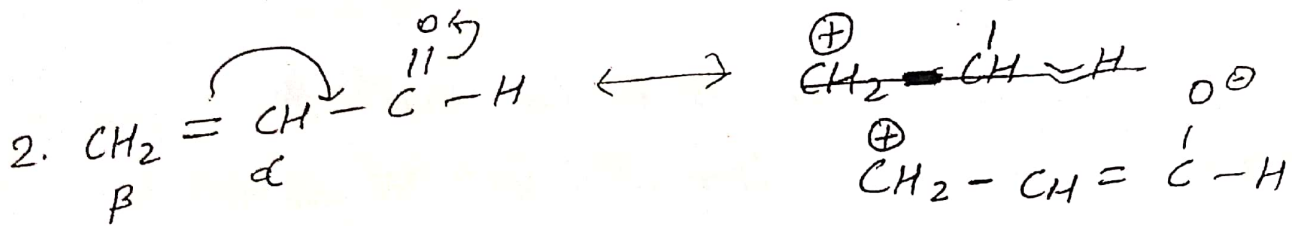
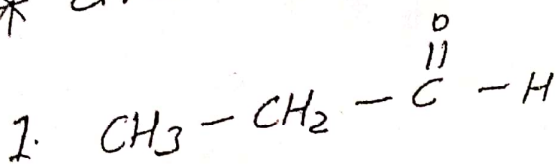
E.N.T. lone pair stabilises  
 $\pi$ es  
 $n - \pi^*$   
 $\pi - \pi^*$   $\Delta E$ es

0 ही E.N.T. N से  
 अतः 0 है

⇒ Acid में  $O^-$  का stabilisation Amide में present  $O^-$  के stabilisation से ज्यादा है। क्योंकि Acid में इस oxygen की E.N ज्यादा है।

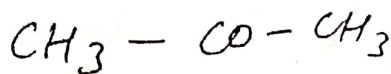
⇒ E.N बढ़ने पर Nonbonding  $e^-$  का stabilisation बढ़ता है। जिससे  $n \rightarrow \pi^*$  transition में Hypsochromic shift पैदा होती है।

\* Effect of Conjugation ⇒



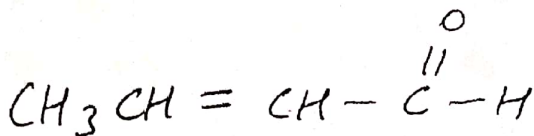
⇒ Conjugation के कारण ~~π~~  $\pi \rightarrow \pi^*$  एवं  $n \rightarrow \pi^*$  दोनों transitions में Bathochromic shift होती है।

For Ex ⇒



$n \rightarrow \pi^*$   
218

$n \rightarrow \pi^*$   
315

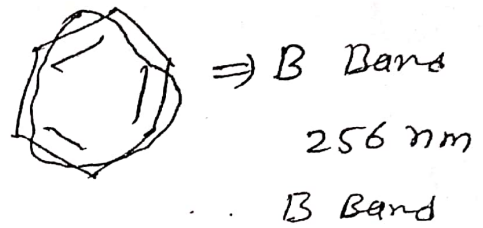
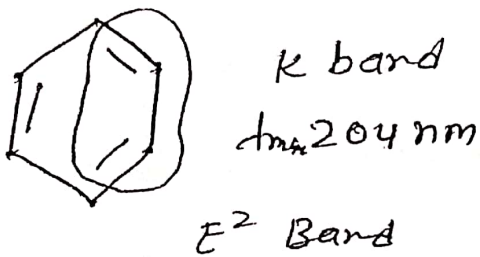
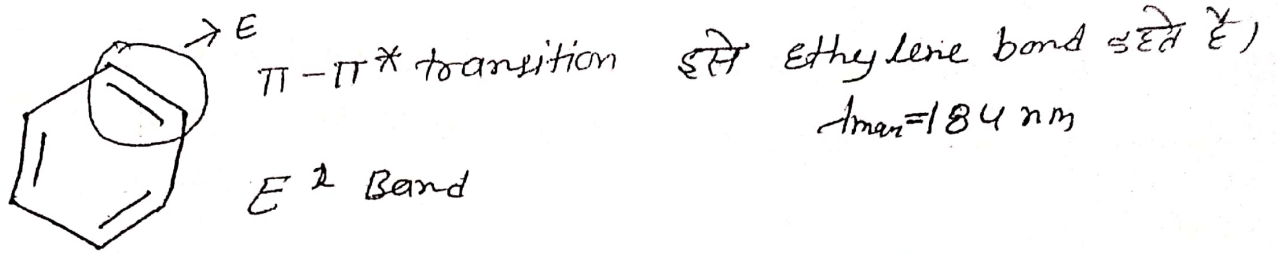


$n \rightarrow \pi^*$   
220

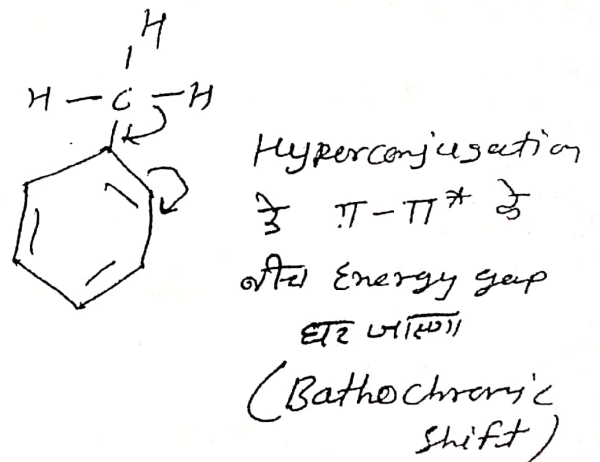
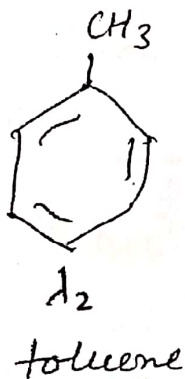
$n \rightarrow \pi^*$   
322



# Aromatic Chromophore $\Rightarrow$



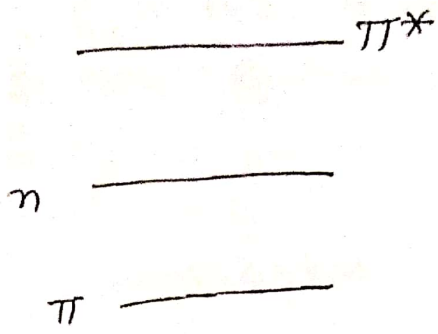
$\Rightarrow$  Benzoid compound में B-Band imp. है। क्योंकि यह किसी compound के aromatic होने या न होने को इंगित करता है।



$\Rightarrow$  Ring पर जब कोई substituent होता है, तो वह Ring की Aromatic character कम कर देता है। या मींग हो disturbed हो जाता है।

$\Rightarrow$  Ring पर substitution के द्वारा Bathochromic shift होता है। ( $\pi - \pi^*$  transition)

\* Effect of Solvent on Electronic Spectrum  $\Rightarrow$

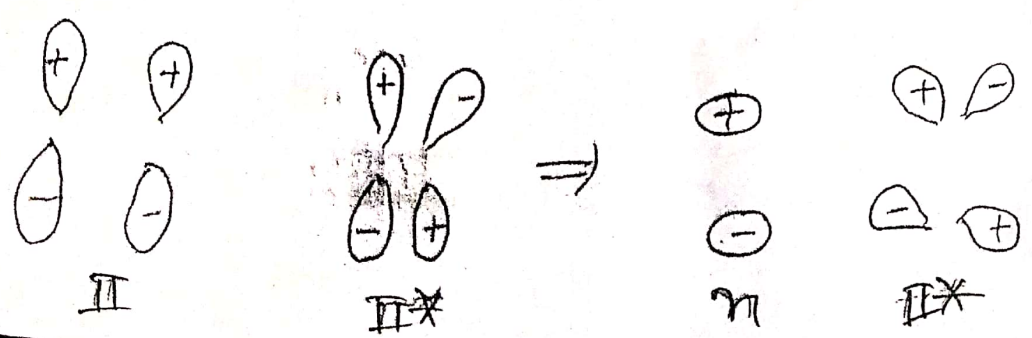
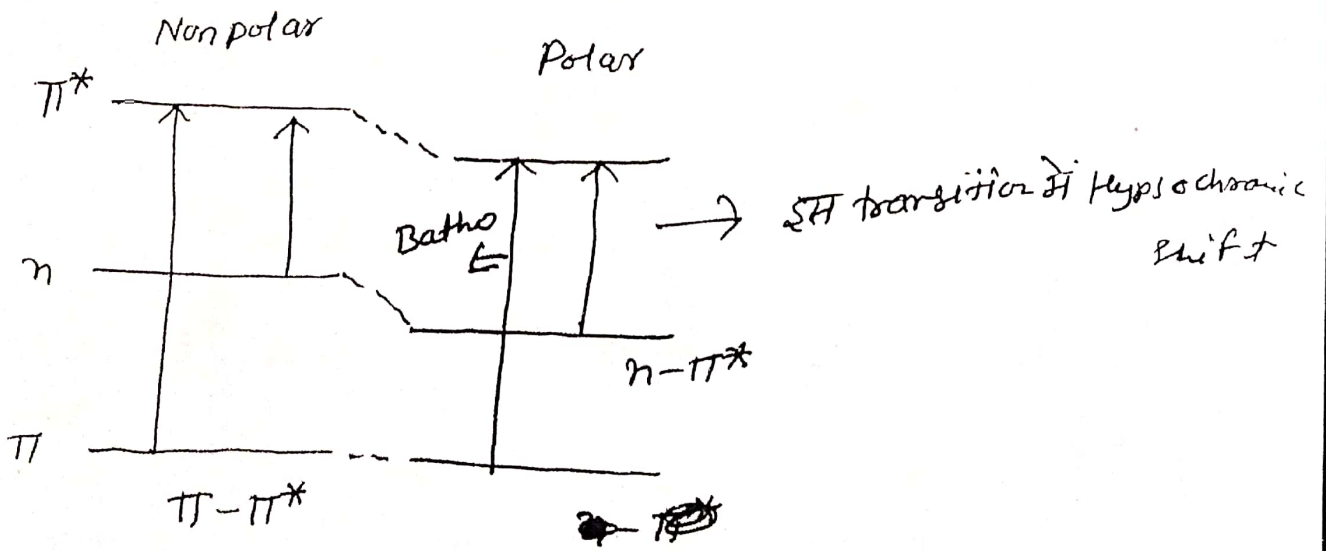


$\pi^* \Rightarrow$  polar state  
 $\pi \Rightarrow$  Nonpolar state

$n$  एवं  $\pi^* \Rightarrow$  Polar Electronic Energy states हैं। अतः, Polar solvents में यह Energy states established करती हैं।

$\Rightarrow$  चूंकि  $n$  की polarity  $\pi^*$  से ज्यादा है। अतः  $n$  की stabilisation  $\pi^*$  से ज्यादा होगी।

$\Rightarrow$  परिणामस्वरूप  $\pi - \pi^*$  Bathochromic shift  
 उत्पन्न  $n - \pi^*$  Hypsochromic shift



Q acetone ko n-hexane में Electronic spectrum  
 279 nm पर absorption band देता है।  
 यदि spectrum को H<sub>2</sub>O में record किया जाए तो -

(A) जो Absorption band में है

(A) Bathochromic shift (B) Hypsochromic

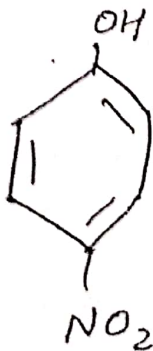
(C) None of these (B)

Sol:

279 =  $n \rightarrow \pi^*$  transition

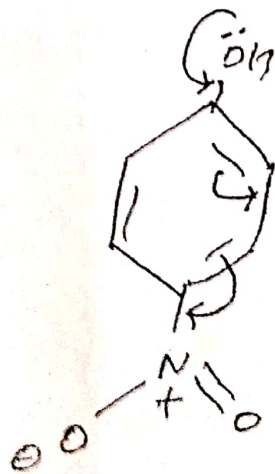
H<sub>2</sub>O  $\Rightarrow$  Polar  $\Rightarrow$  Electronic transition ( $n-\pi^*$ )  
 solvent

Q:



Para nitro phenol

Yellow colour  $\Rightarrow$   $\begin{matrix} + \\ | \\ -N=O \\ | \\ O \end{matrix}$  group के द्वारा



Conjugation Yes, Absorb Yes (Visible region)

4000 - 8000 Å

A

400 nm - 800 nm