(exp. 5)

Effect of the polarity of solvent

λ_{max} : qualitative analysis. (خاصية لكل مادة)

* الهدف من التجربة:- دراسة تأثير تغير ال polarity أو ال PH لل Solvent على ε intensity / λ_{max} وتفسير حدوث هذا التغير.

* chromophore : part of molecule responsible for imparting color to the molecule. (مسؤول عن حدوث الامتصاص وظهور اللون).

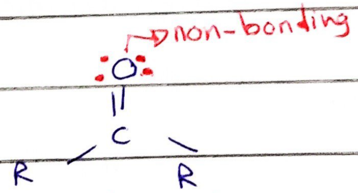
chromophor groups (pi bond) : eg [NO_2 , N=O , C=O , C=N ; C≡N , C=C , C=S , ...]

classification of chromophore :-

1) $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

>C=C< (ethylene) H−C≡C−H (2π bond) (acetylene)

2) $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$



carbonyl

−C≡N: (2π bond) → non bonding

nitrile

* ال λ إلي عندها أعلى امتصاص ← λ_{max}

* تغير ال λ_{max} أو ε يكون بسبب إما
  - structural change
  - solvent change

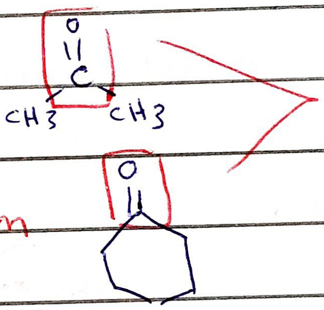
red shift ← (λ_{max} زيادة) Bathochromic ⟍ λmax التغير في *
blow shift ← (λ_{max} نقصان) Hypsochromic ⟋

.(intensity زيادة ال) Hyperchromic ⟍ (A) التغير في ال *
.(intensity نقصان ال) Hypochromic ⟋

* ممكن يكون عندي combination (يعني تغير λmax مع ال intensity).

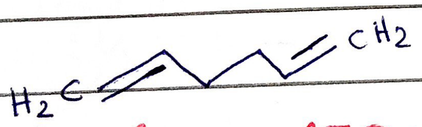
*Hyperchromic → causes by auxochrome.
*Hypochromic → causes by distorts the geometry of molecule

*structural change:
- Acetone $\lambda max = 279nm$
(bathochromic) increase ↓
- cyclohexane $\lambda max = 291 nm$

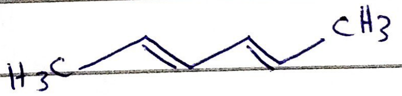


نفس ال group

* من الأسباب الثانية لحدوث bathochromic هي (conjugation)



$\lambda max = 178nm$



$\lambda max = 227nm$

ال Conjugation يزيد ال intensity أيضًا.
السبب:- بوجود ال Conjogation تقل المسافة بين ال Homo وال Lomo
وبالتالي تقل الطاقة ويزيد الطول الموجي.

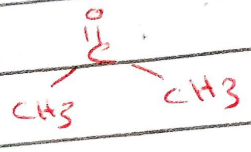
* Combination of chromophere :-

ethylene

$CH_2 = CH_2$

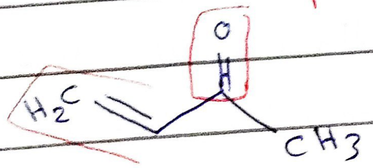
$\lambda max = 171\ nm$

Acetone



$\lambda max = 274\ nm$

اذا دمجناهم



$\lambda max = 290\ nm$ → (bathochromic)

* أسباب حدوث bathochromic

- cycle
- Conjugation
- Combination of chromophere.

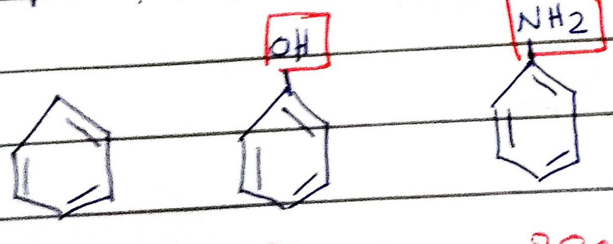
Auxochrome → يؤثر على ال intensity و λmax

[هي functional group تضاف إلى ال chromophere]

لماذا تمتاز بـ؟ ← - تحتوي non-bonding

- لا تمتص منطقة ال near uv

- تغير ال λmax وال intensity عند ارتباطها بـ chromophore ⟶ معناها لحالها ما بتعمل تغيير.



255 nm 270 nm 280 nm

⟶ bathochromic

* التأثير على ال λ و ال intensity

لكن على ال λ أكثر.

Subject Date No

(Hyperchromic)

CH3 → methyl group

$\lambda max = 257 nm$ —لم يحدث تغير كبير→ $\lambda max = 260 nm$

$\epsilon = 2750$ —تغير كبير→ $\epsilon = 3560$

↓

بسبب إضافة ال CH_3 .

* ال methyl و ال hydrocarbon → electrone donating group

يعني إلكتروناتها مسحوبة أكثر لل ring.

← زيادة ال electrone density ← زيادة ال absorption intensity ← زيادة ϵ

solvent change. < λmax / ϵ

* شرط اختيار ال solvent المناسب ← أن لا يكون يمتص في منطقة ال uv-vis

- ما يكون بأثر على ال λ_{max} وال intensity.

مثال :- λmax 437nm (Bromophend blue) in Hcl → (indicator)

Bromophenol in distilled water 591nm

C-H

Molecules
- non-polar — No solvent effect
- polar — solvent effect (نوع المذيب)
  - * polarity
    - polar
    - non-polar.
  - * pH

1) polarity of solvent → transition. * تغير ال $\pi \to \pi^*$ or $n \to \pi^*$

* بوجود polar solvent و auxochrome رح يتكون hydrogen bond ← تقل ال energy level

لل n وال π^*

لكن تأثر ال (n) أكبر ← ال Jump أكبر

← بدها طاقة أعلى ← طول موجي أقل

N O T E B O O K

Subject $n \rightarrow \pi^*$ Date No.

non polar solvent
غير قطبي

polar solvent
قطبي

Hypsochromic shift.

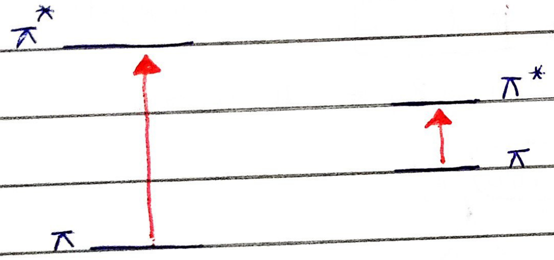
* الانخفاض الأكثر يكون ال (n)

solvent		λ_{max}	
hexane	زادة القطبية ↓	279 nm	قلت ال λ_{max} ↓
methanol		270 nm	
Water		264 nm	

→ السبب: الزيادة بفرق الطاقة بين ال (n وال π^*)

$\pi \rightarrow \pi^*$

bathochromic shift



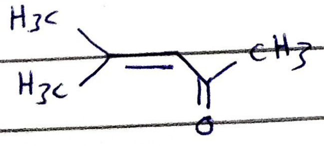
non polar solvent

polar solvent

π^* → polar orbital stabilize in polar solvent (lower energy).

* الانخفاض ال π^* أوضح وبطاقة أكبر من ال π.

polar solvent
- $n \rightarrow \pi^*$ Hypsochromic
- $\pi \rightarrow \pi^*$ bathochromic



- C=O $n \rightarrow \pi^*$ → Hypsochromic
- C=C $\pi \rightarrow \pi^*$ → bathochromic

* رح نلاحظ ظهور 2peak لهذا المركب.

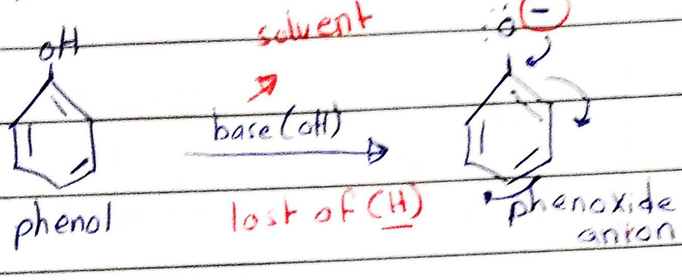
* ϵ دائماً لل $\pi \rightarrow \pi^*$ أعلى من ال $n \rightarrow \pi^*$

N O T E B O O K

Effect of PH

* phenol and substituted phenol → acidic

* اذا حطيتهم ب basic media بيعملو shift كبير بال λ_{max} ي

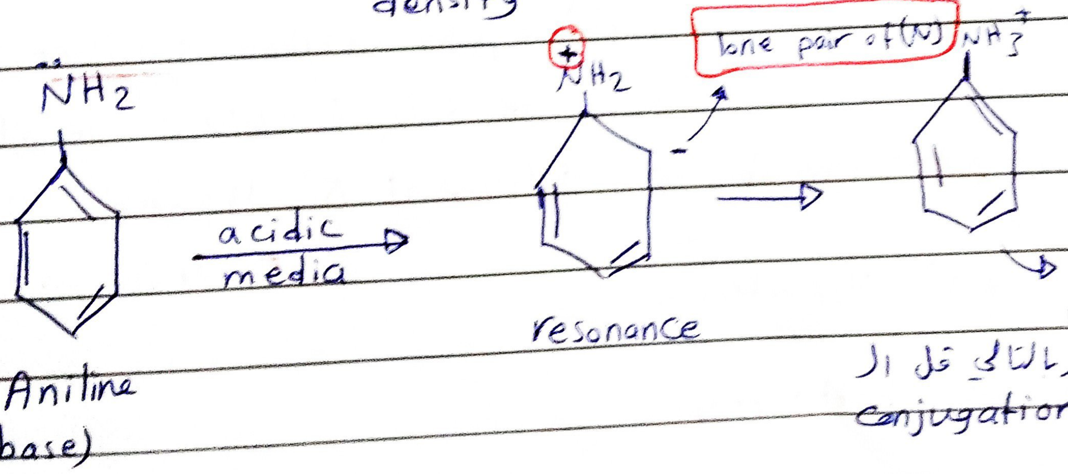


Bathochromic

هاي ال negative charge قابلة للحركة لحد ما يصيرله stabilization. (resonance) → delocalized of π-bond → increase conjugation.

→ decrease ΔE between $\pi-\pi^*$ → ↑ λ_{max}

وكمان ال ϵ رح تزيد بسبب زيادة ال electron density.



توقف ال resonance قلت حركة ال e وبالتالي قل ال conjugation → Hypsochromic shift.