Experiment 5: Ultraviolet-Visible Spectroscopy – Effect of Solvent on λ_{max}

INTRODUCTION

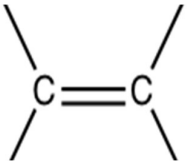
الجزء من الجزيء المسؤول عن إضفاء اللون على الجزيء يُسمى الكروموفور. ويُعرف بأنه أي مجموعة تُظهر امتصاصًا للإشعاع الكهرومغناطيسي في نطاق الضوء المرئي أو منطقة الأشعة فوق البنفسجية.

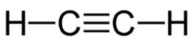
The part of the molecule that is responsible for imparting color to the to the molecule term chromophore. It is defined as any group which exhibits absorption of electromagnetic radiation in the visible or ultraviolet region.

e.g. NO_2, N=O, C=O, C=N, C≡N, C=C, C=S, etc

- Chromophores in which the group is having **π electrons undergo π → π*** transitions. Ex: ethylene, acetylenes.

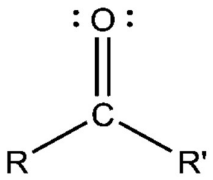
< تخضع الكروموفورات التي تحتوي على مجموعة من الإلكترونات لانتقالات . مثال: الإيثيلين، الأسيتيلينات.

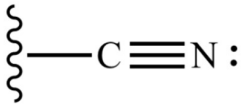




- Chromophores having **both π electrons and n electrons undergo two types** of transitions: **π→ π*** and **n→ π***. Ex: carbonyl, nitrile.

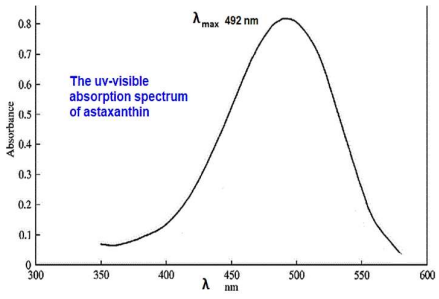
تخضع الإلكترونات والإلكترونات n لنوعين من < الكروموفورات التي لها كلا الانتقالين: < و n>. مثال: الكربونيل، النتريل.



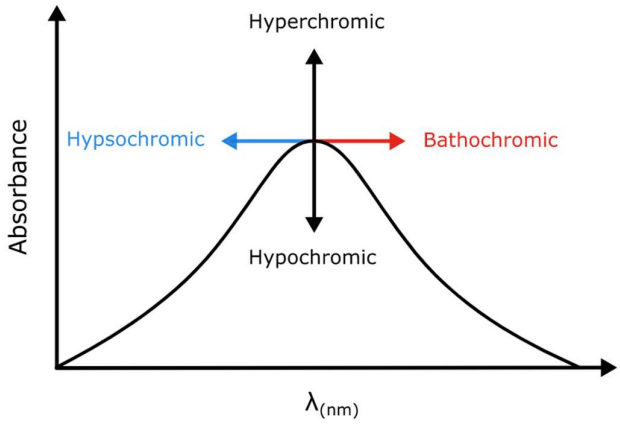


Chromophore shifts and effect of solvent on λ_{max}

Position of the absorption maximum wavelength (λ_{max}) and intensity of absorption can be modified in different ways by some structural changes or change of solvent. Wavelength change is either **bathochromic** or **hypsochromic**, while absorbance intensity ε change is either **hyperchromic** or **hypochromic**.



يمكن تعديل موضع الطول الموجي لأقصى امتصاص (max) وشدة الامتصاص بطرق مختلفة عن طريق بعض التغييرات الهيكلية أو تغيير المذيب. يكون تغيير الطول الموجي إما أحمر أو أزرق، بينما يكون تغيير شدة الامتصاص إما عالي أو منخفض.



Chromophoric shift

يُطلق على انزياح الحد الأقصى للامتصاص نحو طول موجي أطول أو طاقة أقل اسم الانزياح الباثوكرومي. يتميز اللون الأحمر بطول موجي أطول من الألوان الأخرى في الطيف المرئي، لذلك يُعرف هذا التأثير أيضًا باسم الانزياح الأحمر.

π → π*

- **Bathochromic Shift or Red shift**

The shift of an absorption maximum towards longer wavelength or lower energy is called bathochromic shift. The red color has a longer wavelength than the other colors in the visible spectrum, therefore this effect is also known as red shift.

n → π*

- **Hypsochromic Shift or Blue Shift**

The shift of absorption maximum towards the shorter wavelength or higher energy is called hypsochromic shift. The blue color has a lower wavelength than the other colors in the visible spectrum and hence this effect is also known as blue shift.

انزياح الحد الأقصى للامتصاص نحو طول موجي أقصر أو طاقة أعلى هو يُسمى هذا التأثير بالانزياح الأزرق. يتميز اللون الأزرق بطول موجي أقصر من الألوان الأخرى في الطيف المرئي، ولذلك يُعرف هذا التأثير أيضًا بالانزياح الأزرق.

- **Hyperchromic Effect**

It is an effect that results in increased absorption intensity. The introduction of an auxochrome usually causes hyperchromic shift.

هو تأثير يؤدي إلى زيادة شدة الامتصاص. عادةً ما يتسبب إدخال مجموعة مساعدة في زيادة شدة الامتصاص في حدوث انزياح فرط اللون.

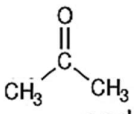
- **Hypochromic Effect**

An effect that results in decreased absorption intensity is called hypochromic effect. This is caused by a group which distorts the geometry of the molecule.

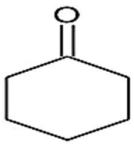
يُطلق على التأثير الذي يؤدي إلى انخفاض شدة الامتصاص اسم تأثير نقص اللون. وينتج هذا عن مجموعة تشوه هندسة الجزيء.

Structural change effect on λ_{max}

المجموعه الوظيفيه (الكربونيل) لما كانت بالاسيتون لها طول موجي اقل من لما كانت بحلقة وهذا مفهوم التاثير الهندسي



e.g. Acetone which has λ_{max} = 279 nm



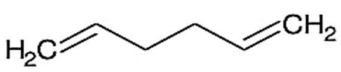
and that cyclohexane has λ_{max} = 291 nm.

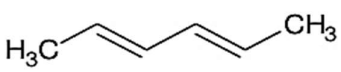
When double bonds are conjugated in a compound λ_{max} is shifted to longer wavelength.

e.g. 1,5 - hexadiene has λ_{max} = 178 nm

2,4 - hexadiene has λ_{max} = 227 nm

وهون كمان انه ال conjugated system باثر على طول الموجي مقارنه بال non conjugated system



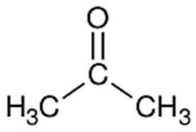


كمان طريقه عشان ازيد الطول الموجي هو اني اضيف مجموعتين chromophore بنفس المركب و اعمل conjugated system كمان

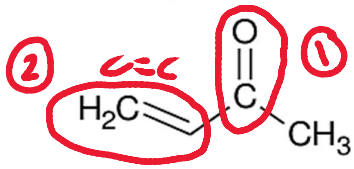
3. Conjugation of C=C and carbonyl group shifts the λ_{max} of both groups to longer wavelength. $H_2C{=}CH_2$

e.g. Ethylene has λ_{max} = 171 nm

Acetone has λ_{max} = 279 nm



Crotonaldehyde has λ_{max} = 290 nm



الأوكسوكروم هو مجموعة وظيفية مُلحقة بالكروموفور تُعدّل قدرة الكروموفور على امتصاص الضوء، وتغيّر طول الموجة أو شدّة الامتصاص.

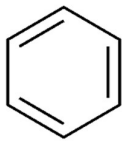
Auxochrome is a functional group attached to the chromophore which modifies the ability of the chromophore to absorb light, altering the wavelength or intensity of the absorption.

It can also be defined as the functional group with **non-bonding electrons** that does not absorb radiation in near UV region but when attached to a chromophore **alters the wavelength** and intensity of absorption.

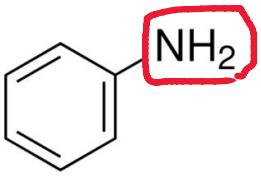
n → π*

يمكن تعريفها أيضًا بأنها المجموعة الوظيفية التي تحتوي على إلكترونات غير رابطة، والتي لا تمتص الإشعاع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة، ولكن عند ارتباطها بالكروموفور، فإنها تُغيّر طول موجة الامتصاص وشدته.

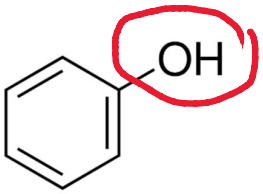
- Examples of auxochromes:



Benzene λ_{max} = 255 nm



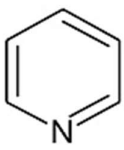
Phenol λ_{max} = 270 nm



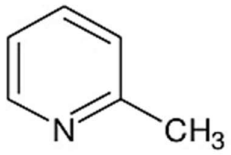
Aniline λmax = 280 nm

- If an auxochrome is introduced to the compound the intensity of absorption increases causing a hyperchromic shift:

إذا تم إدخال مجموعة مساعدة للون إلى المركب، فإن شدة الامتصاص < تزداد مما يتسبب في انزياح فرط اللون:



Pyridine
λ_{max} = 257 nm
ε = 2750



2-methyl pyridine
λ_{max} = 260 nm
ε = 3560

تلعب المذيبات دورًا هامًا في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، ويجب اختيار المذيب للعينة بطريقة لا تمتص في منطقة الامتصاص ولا تؤثر على امتصاص العينة. من المذيبات الشائعة المستخدمة الماء والميثانول والإيثانول والأحماض المخففة والقلويات المخففة.

Solvent change effect on λ_{max}

Solvents play an important role in UV spectroscopy and the solvent for a sample should be selected in such a manner that it should neither absorb in the region of absorption nor affect the absorption of the sample. Common solvents used are water, methanol, ethanol, dilute acids and dilute alkalies.

يؤثر المذيب بشكل كبير على جودة وشكل الطيف. يعتمد طيف امتصاص المادة الصيدلانية عمليًا على المذيب المستخدم لإذابة المادة.

The solvent exerts a profound influence on the quality and shape of spectrum. The absorption spectrum of pharmaceutical substance depends practically upon the solvent that has been employed to solubilize the substance.

A drug may absorb a maximum radiation energy at particular wavelength in one solvent but shall absorb partially at the same wavelength in another solvent.

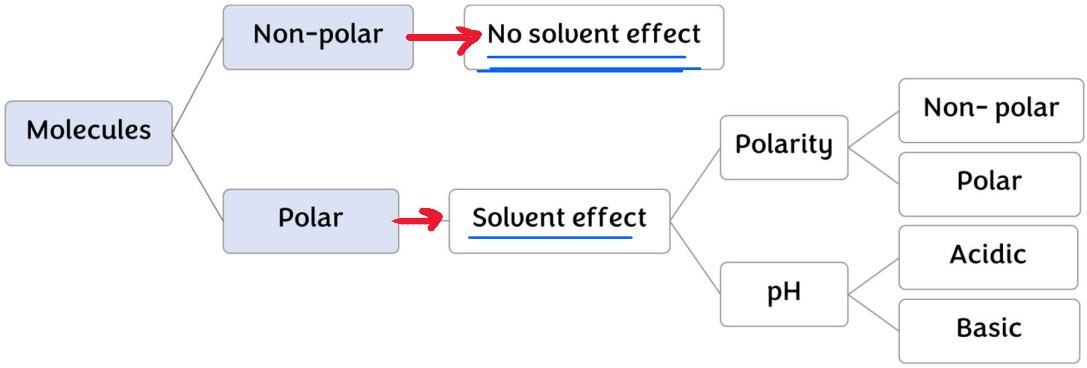
- Examples:

قد يمتص الدواء أقصى طاقة إشعاعية عند طول موجي معين في مذيب واحد، ولكنه سيمتص جزئيًا عند نفس الطول الموجي في مذيب آخر. > أمثلة: أزرق بروموفينول في حمض الهيدروكلوريك ← أقصى امتصاص عند 437 نانومتر

- Bromophenol blue in HCL → λ_{max} at 437 nm
- Bromophenol blue in distilled water → λ_{max} at 591 nm

بتغيير ال solvent بتغير الطول الموجي عشان هيك لما ابحث عن الطول الموجي لمركب لازم اذكر شو ال solvent الي استخدمته

Effect of solvent can be summarized in the following chart:

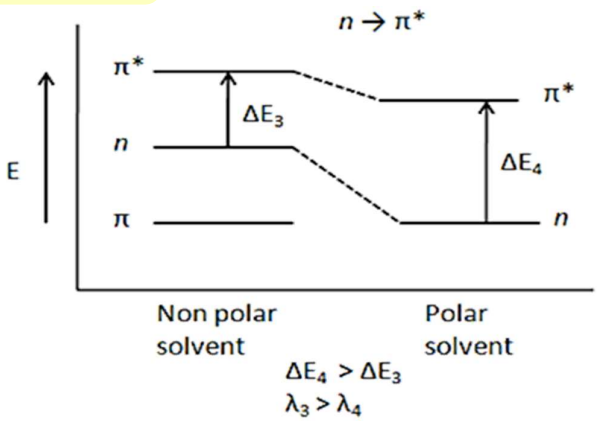


❖ Effect of the polarity of the solvent

Polarity causes a pronounced effect on the position and intensity of absorption bands. This increase is due to the **n→π*** and **π→π*** transitions. In the presence of polar hydrolytic solvent (i.e., water) hydrogen bonds form with the lone pair of electrons of auxochrome. As a result, the auxochrome's energy lowers to an equal amount of the bond formation energy, and hence the energy gap between n and π* increases, so, a hypsochromic shift is observed for **n→π*** transition.

blue shift

تُسبب القطبية تأثيرًا واضحًا على موضع وشدة نطاقات الامتصاص. وتعود هذه الزيادة إلى انتقالات n>r و r→T°. في وجود مذيب قطبي مُحلل (مثل الماء)، تتشكل روابط هيدروجينية مع الزوج الإلكتروني الحر للأوكسوكروم. ونتيجة لذلك، تنخفض طاقة الأوكسوكروم إلى مقدار متساوٍ من طاقة تكوين الرابطة، وبالتالي تزداد فجوة الطاقة بين n و r*، لذلك، يُلاحظ انزياح نحو الطول الموجي الأقصر للانتقال n→n*.



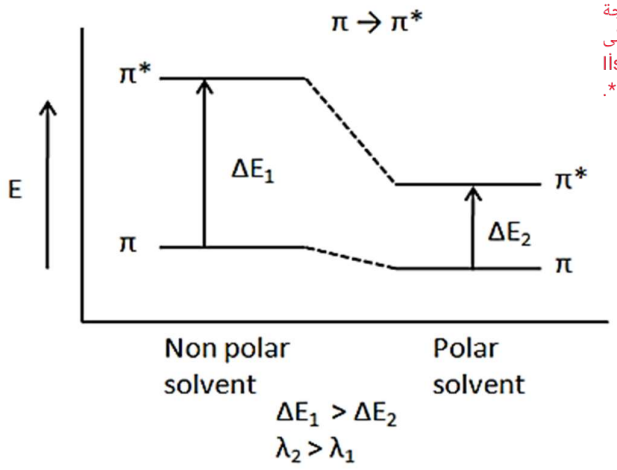
$n \rightarrow \pi^*$ Transitions	Solvent	Absorption wavelength
	Hexane	279 nm
	Methanol	270 nm
	Water	264 nm

الطول الموجه بقل

While for **$\pi \rightarrow \pi^*$** transition the **π^*** orbital is more polar than **π** orbital therefore it is stabilized to a greater extent in the presence of a polar solvent. This will cause a bathochromic shift because the energy gap between **$\pi \rightarrow \pi^*$** is reduced due to the stability of the **π^*** orbital.

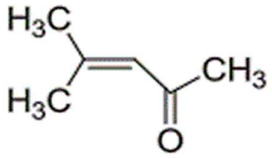
red shift

بينما بالنسبة للانتقال n>*π، يكون المدار T أكثر قطبية من المدار n، وبالتالي يتم تثبيته بدرجة أكبر في وجود مذيب قطبي. سيؤدي هذا إلى انزياح باثوكرومي لأن فجوة الطاقة بين lls< تقل بسبب استقرار المدار *π.



$\pi \rightarrow \pi^*$ Transitions	Solvent	Absorption wavelength
	Hexane	230 nm
	Water	243 nm

الطول الموجي يزيد



Effect of solvent on the electronic transition

Solvent	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε
Hexane	230	12,600	327	98
Ethanol	237	12,600	315	78
Water	245	10,000	305	60

يمكن أن يكون للرقم الهيدروجيني لمحلول العينة تأثير كبير على أطياف الامتصاص. تتغير أطياف امتصاص بعض المركبات العطرية مثل الفينولات والأنيلينات عند تغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول.

الفينولات والفينولات المستبدلة حمضية وتظهر تغيرات مفاجئة في تصل الامتصاصية إلى أقصى حد لها عند إضافة قاعدة. بعد إزالة بروتون الفينول، نحصل على أيون الفينوكسيد. في أيون الفينوكسيد، تنتشر الأزواج الإلكترونية الحرة على ذرة الأكسجين عبر نظام T للحلقة العطرية، مما يزيد من اقترانها . < :

❖ Effect of the solvent pH

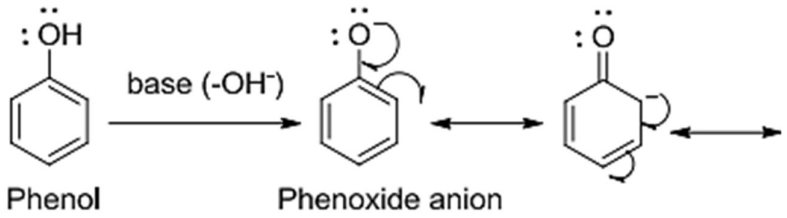
The pH of the sample solution can also have a significant effect on absorption spectra. The absorption spectra of certain aromatic compounds such as phenols and anilines change on changing the pH of the solution.

Phenols and substituted phenols are acidic and display sudden changes in their absorption's maxima upon the addition of a base. After the removal of the phenolic proton, we get phenoxide ion. In the phenoxide ion lone pairs on the oxygen is delocalized over the π-system of the aromatic ring and increases the conjugation of the same.

يؤدي الاقتران الممتد إلى انخفاض في فرق الطاقة بين مدارات T>T*، مما ينتج عنه انزياح أحمر أو انزياح باثوكرومي (إلى طول موجي أطول)، بالإضافة إلى زيادة في شدة الامتصاص

Extended conjugation leads to a decrease in the energy difference between **π→π*** orbitals, which results in red or bathochromic shift (to longer wavelength), along with an increase in the intensity of the absorption.

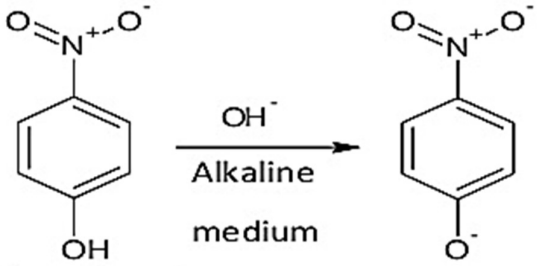
➢ Examples:



Neutral	Basic
λ_{max} = 210 (6200)	λ_{max} = 235 (9400)
270 (1450)	287 (2600)

➢ In alkaline medium, **p-nitrophenol** shows red shift. Because negatively charged oxygen delocalizes more effectively than the unshared pair of electrons.

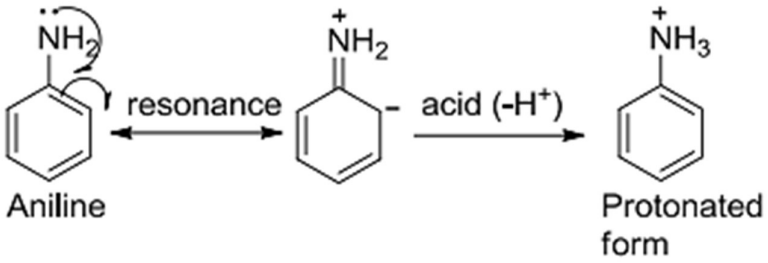
< في الوسط القاعدي، يظهر ملح p-نيتروفينول انزياحًا أحمر. وذلك لأن الأكسجين المشحون سلبًا يُوزّع الشحنة بشكل أكثر فعالية من زوج الإلكترونات غير المرتبطة.



p-nitrophenol	
λ_{max} = 255 nm	λ_{max} = 265 nm

- Similarly, an aromatic amine gets protonated in an acidic medium which disturbs the conjugation between the lone pair on nitrogen atom and the aromatic π-system. As a result, blue shift or hypsochromic shift (to shorter
- wavelength) is observed along with a decrease in intensity.

> وبالمثل، يتأين الأمين العطري في وسط حمضي، مما يُخل بالاقتران بين الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النيتروجين والنظام العطري ا. ونتيجة لذلك، يُلاحظ انزياح أزرق أو انزياح هيبسوكرومي (إلى طول موجي أقصر) مصحوبًا بانخفاض في الشدة.



Neutral	Acidic
λ_{max} = 230 (8600)	λ_{max} = 203 (7500)
280 (1430)	254 (169)

PRACTICAL PART

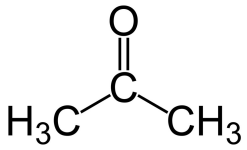
GLASSWARE	CHEMICALS
Volumetric flasks 50 & 10 ml	Paracetamol stock solution 1mg/ml
Beakers	Distilled water
Quartz cuvette	Acetone
Volumetric pipette 1, & 5 ml	Cyclohexane, heptane, or decan
Graduated pipette	0.1 M HCl
	0.1 M NaOH

AIM OF THIE EXPERIMENT

- *To Study the effect of solvent polarity and pH on the UV spectrum in term of λ_{max} and absorption intensity and explain the results by electronic transition.*

PROCEDURE

Part 1: Effect of solvent polarity on the λ_{max} of Acetone:



- Prepare the following solutions:

· Acetone in H2O (0.5% υ/υ)

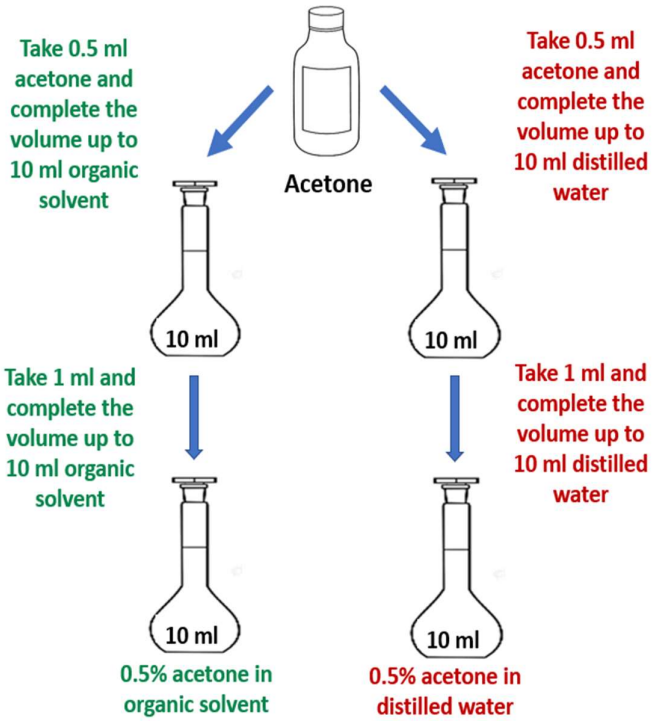
1. Take 0.5 ml of acetone into 10 ml volumetric flask and complete the volume up to the mark with distilled water.
2. Put 1 ml of the above solution into a 10 ml volumetric flask and complete the volume up to the mark with distilled water.

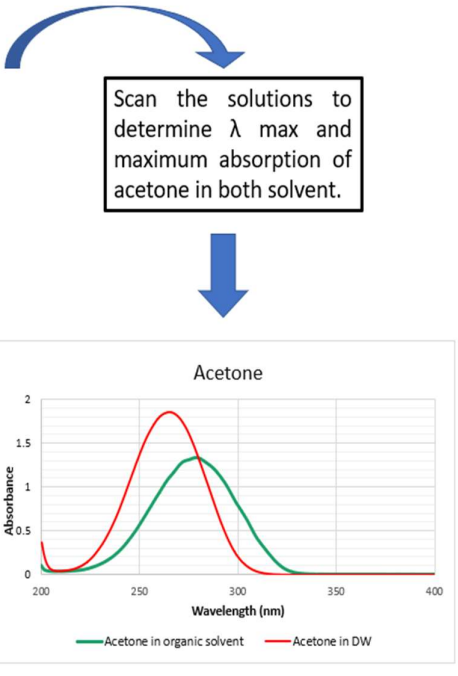
· Acetone in an organic solvent "cyclohexane, heptane or decan" (0.5% υ/υ)

1. Take 0.5 ml of acetone into 10 ml volumetric flask and complete the volume up to the mark with the chosen organic solvent.
2. Take 1 ml of the above solution into a 10 ml volumetric flask and complete the volume up to the mark with the same organic solvent.

- Scan (obtain UV spectrum) for each solution between 200-400nm.

PART 1 ROCEDURE DIAGRAM

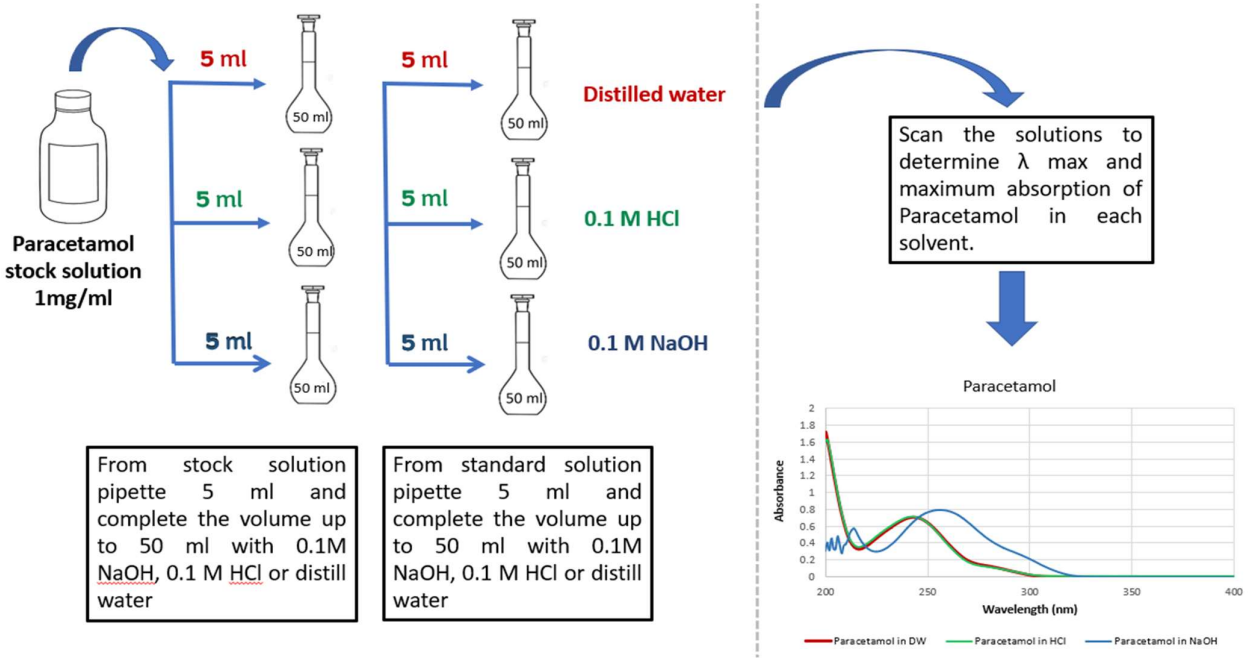




Part 2: Effect of solvent pH on the λ_{max} of Paracetamol:

1. Dissolve 50 mg paracetamol powder in a 50ml distilled.
2. Take 5ml of the above solution into 50ml volumetric flask and dilute up to volume with 0.1M NaOH.
3. Take 2.5 ml of the above solution into 25 ml volumetric flask and complete the volume up to the mark with 0.1M NaOH.
4. In the same way, prepare paracetamol solution in water and 0.1M HCl and record the weights in the report sheet.
5. Take each prepared solution, of the final concentration, and measure the absorbance at different wavelengths against the blank by scanning over the range (200 – 400) nm and record λmax and the absorbance value in the report sheet.

PART 2 ROCEDURE DIAGRAM



What happens with Paracetamol in different pH medium?