Chapter 14
Application of Ultraviolet/Visible Molecular Absorption Spectrometry

Absorption measurements based upon ultraviolet and visible radiation find widespread application for the identification and determination of myriad inorganic and organic species. Molecular ultraviolet/visible absorption methods are perhaps the most widely used of all quantitative analysis techniques in chemical and clinical laboratories throughout the world.

تجد قياسات الامتصاص القائمة على الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تطبيقًا واسع النطاق لتحديد وقياس عدد لا يحصى من الأنواع غير العضوية والعضوية. ربما تكون طرق الامتصاص الجزيئي للأشعة فوق البنفسجية/المرئية هي الأكثر استخدامًا من بين جميع تقنيات التحليل الكمي في المختبرات الكيميائية والسريرية في جميع أنحاء العالم.

Absorptivity (a or ε)

Defines how much radiation will be absorbed by a molecule at a given concentration and wavelength

يحدد مقدار الإشعاع الذي سيمتصه جزيء عند تركيز وطول موجي معينين

- Is termed molar absorptivity (ε) if concentration is expressed in molarity (M, mol/L)

- تسمى الامتصاصية المولية (ε) إذا تم التعبير عن التركيز بالمولارية (M، مول/لتر)

- Can be calculated using Beer's Law ($A = abc = \varepsilon bc$)

- يمكن حسابه باستخدام قانون بير ($\alpha = \beta c = \beta bc$)

- If units of b is cm and c is M then ε is $M^{-1}cm^{-1}$ or $Lmol^{-1}cm^{-1}$

- Magnitude of ε is an indication of the probability of the electronic transition

- حجم ε هو مؤشر على احتمال الانتقال الإلكتروني

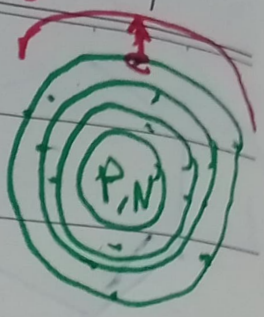
يعني احتماليه تكراره

The magnitude of Molar Absorptivities ε

Molar absorptivities range from zero up to a maximum on the order of 10^5 are observed. The magnitude of ε depends upon the probability for an energy-absorbing transition to occur. Peaks having molar absorptivities less than about 10^3 are classified as being of low intensity. They result from so-called forbidden transitions, which have probabilities of occurrence that are less than 0.01.

تتراوح معاملات الامتصاص المولية من الصفر إلى قيمة قصوى في حدود 10.
يعتمد مقدار e على احتمالية حدوث انتقال يمتص الطاقة. تُصنف القمم ذات معاملات الامتصاص المولية الأقل من 10 تقريبًا على أنها منخفضة الشدة. وهي ناتجة عن ما يسمى بالانتقالات المحظورة، والتي تقل احتمالية حدوثها عن 0.01.

* If $\varepsilon < 10^3$
  - low intensity
  - forbidden
  - probability < 0.01
  - لا تعتمد λ_{max} قيمة



Uv-visible light 200 – 800 nm

* If $\varepsilon \geq 10^3$
  - high intensity
  - probability near to 1
  - λ_{max} قيمة تعتمد اذا كانت أعلى من 188nm

* To analyzing a compound in Uv-visible instrument, Ther are two conditions :- شرطين

1. $\varepsilon \geq 10^3$
2. $\lambda_{max} \geq 188\ nm$

يعني الالكترون بعد ما يمتص الطاقه ويتحرر ممكن
انه يفقد الطاقه مره ثانية على شكل حراره

ABSORBING SPECIES

The absorption of ultraviolet or visible radiation by a molecular species M can be considered to be a two-step process, excitation ①

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

يمكن اعتبار امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية بواسطة نوع جزيئي M عملية من خطوتين، الإثارة

The lifetime of the excited species is brief (10^{-8} to 10^{-9} s). ② Relaxation involves conversion of the excitation energy to heat.

$$M^* \longrightarrow M + \text{heat}$$

عمر الأنواع المثارة قصير (10-8 إلى 10 ثانية). يتضمن الاسترخاء تحويل طاقة الإثارة إلى حرارة

The absorption of ultraviolet or visible radiation generally results from excitation of bonding electrons.

ينتج امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عمومًا عن إثارة إلكترونات الرابطة.

Electronic Transitions

ثلاثة أنواع من الانتقالات الإلكترونية. تشمل هذه الانتقالات الثلاثة ما يلي:

There are three types of electronic transitions. The three include transitions involving:

(1) π, σ, and n electrons

مهتمين بال covalent مش ال ionic

(2) d and f electrons

(3) charge transfer electrons.

Types of Absorbing Electrons

الإلكترونات التي تساهم في امتصاص الجزيء هي: تلك التي تشارك مباشرة في تكوين الروابط بين الذرات، والإلكترونات الخارجية غير الرابطة أو غير المشتركة التي تتركز بشكل كبير حول ذرات مثل الأكسجين والهالوجينات والكبريت والنيتروجين. تُسمى المدارات الجزيئية المرتبطة بالروابط الأحادية مدارات سيجما (σ)، والإلكترونات المقابلة لها هي إلكترونات σ.

The electrons that contribute to absorption by a molecule are: (1) those that participate directly in bond formation between atoms; (2) nonbonding or unshared outer electrons that are largely localized about such atoms as oxygen, the halogens, sulfur, and nitrogen. The molecular orbitals associated with single bonds are designated as sigma (σ) orbitals, and the corresponding electrons are σ electrons.

Types of Absorbing Electrons

تحتوي الرابطة المزدوجة في جزيء على نوعين من المدارات الجزيئية: مدار سيغما (σ) ومدار جزيئي باي (π). تتشكل مدارات باي عن طريق التداخل المتوازي للمدارات p الذرية. بالإضافة إلى الإلكترونات الرابطة والغير رابطة، تحتوي العديد من المركبات إلكترونات غير مُشتركة. تُشير هذه الإلكترونات غير المشتركة إلى الرمز n.

The double bond in a molecule contains two types of molecular orbitals: a sigma (σ) orbital and a pi (π) molecular orbital. Pi orbitals are formed by the parallel overlap of atomic p orbitals. In addition to σ and π electrons, many compounds contain nonbonding electrons. These unshared electrons are designated by the symbol n.

تختلف طاقات أنواع المدارات الجزيئية المختلفة اختلافًا كبيرًا. يقع مستوى طاقة الإلكترون غير الرابط بين مستويات طاقة المدارات الرابطة والمضادة للرابطة. يمكن أن تحدث الانتقالات الإلكترونية بين مستويات طاقة معينة عن طريق امتصاص الإشعاع. أربعة أنواع من الانتقالات ممكنة:

Energy

The energies for the various types of molecular orbitals differ significantly. The energy level of a nonbonding electron lies between the energy levels of the bonding and the antibonding π and σ orbitals. Electronic transitions among certain of the energy levels can be brought about by the absorption of radiation. Four types of transitions are possible:

$$\sigma \rightarrow \sigma^*,\ n \rightarrow \sigma^*,\ n \rightarrow \pi^*, \text{ and } \pi \rightarrow \pi^*.$$

SAMSUNG Memo No. Date / /

* رتب من أعلى طاقة إلى أقل طاقة
ثم من أكبر طول موجي إلى أقل طول موجي
ثم من ناحية ال ε (Probability) .

Energy $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$

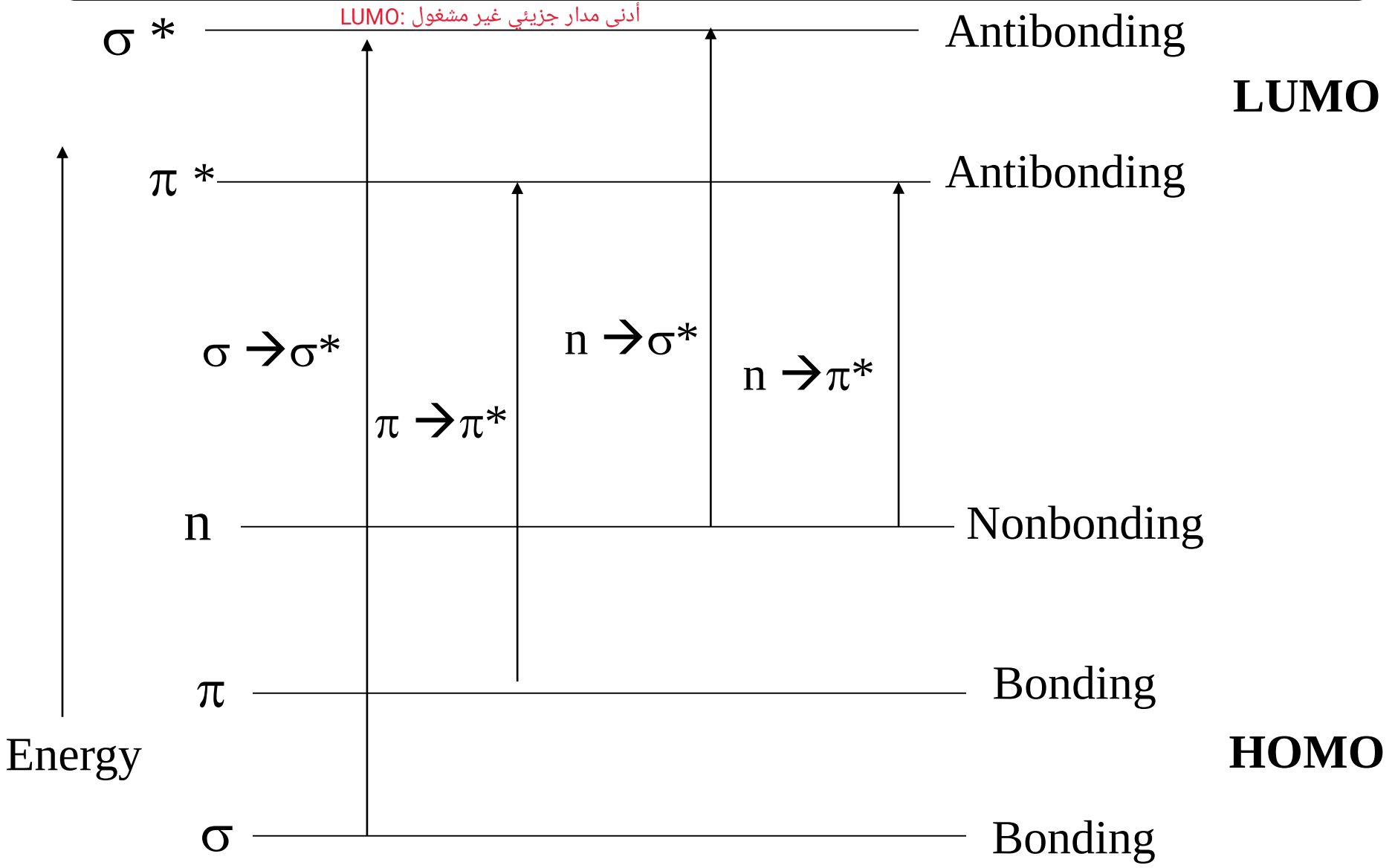
λ_{max} $n \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$

ε probability $\pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \sigma^*$

سؤال ليش ال probability لل $\pi \rightarrow \pi^*$ أكبر مع أنه
الطاقة اللازمة لها أعلى مقارنة بـ $n \rightarrow \pi^*$ ؟

because $n \rightarrow \pi^*$ it will transilate
to anthor type of orbital
so it need permision.
$\pi \rightarrow \pi^*$ is the same orbital
So it's much easier to ocurre

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital



HOMO: highest occupied molecular orbital

HOMO: أعلى مدار جزيئي مشغول

For convenience of reference, definitions of the various spectral regions have been set by the Joint Committee on Nomenclature in Applied Spectroscopy:

لتسهيل الرجوع إليها، تم تحديد تعريفات المناطق الطيفية المختلفة من قبل اللجنة المشتركة للتسمية في التحليل الطيفي التطبيقي:

Region	Wavelength (nm)
Far ultraviolet	10-200
Near ultraviolet	200-380
Visible	380-780
Near infrared	780-3000
Middle infrared	3000-30,000
Far infrared	30,000-300,000
Microwave	300,000-1,000,000,000

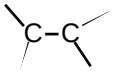
σ →σ* Transition

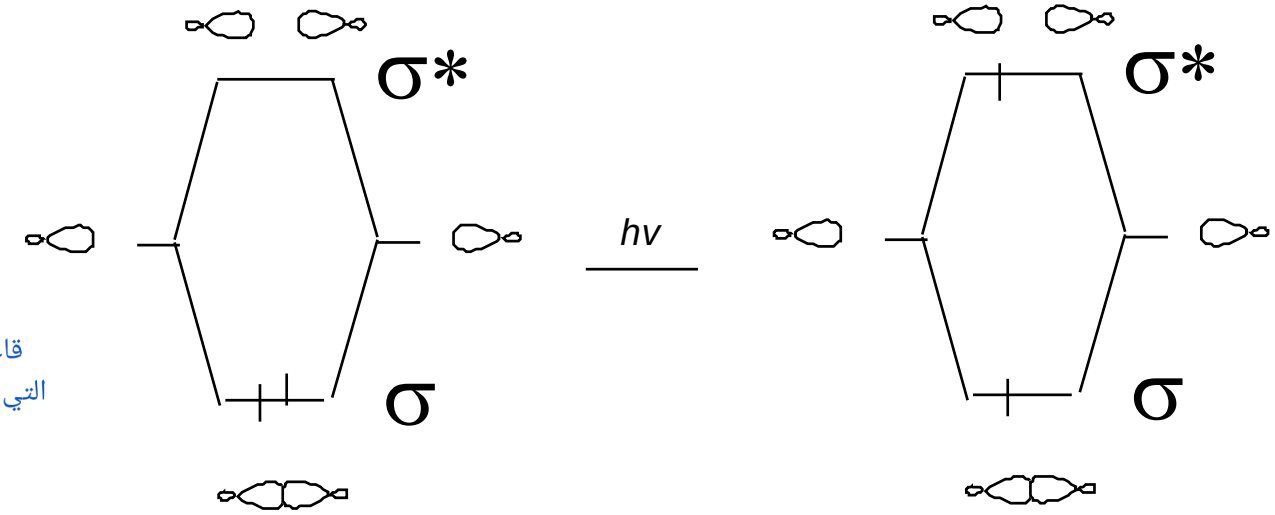
An electron in a bonding σ orbital of a molecule is excited to the corresponding antibonding orbital by the absorption of radiation. The energy required to induce a σ →σ* transition is large. Methane (CH_4) can undergo only σ →σ* transitions, exhibits an absorption maximum λ_{max} at 125 nm. Absorption maxima due to σ →σ* transitions are never observed in the ordinarily accessible ultraviolet region **(Far UV range).**

يتم إثارة إلكترون في مدار ترابطي σ لجزيء إلى المدار المضاد للترابط المقابل عن طريق امتصاص الإشعاع. الطاقة المطلوبة لتحفيز انتقال σ < σ* كبيرة. يمكن أن يخضع الميثان (CH4) فقط لانتقالات σ < σ*، ويُظهر امتصاصًا أقصى عند 125 نانومتر. لا تُلاحظ أبدًا قمم الامتصاص الناتجة عن انتقالات σ < σ* في منطقة الأشعة فوق البنفسجية التي يمكن الوصول إليها عادةً (نطاق الأشعة فوق البنفسجية البعيدة).

sp_3

Ethane CH_3CH_3





قاعده: كل المركبات المشبعه
التي تحتوي على روابط سيغما
فقط لا يمكن تحليلها

السبب : يحتاج طول موجي قصير جدا اي طاقه عاليه جدا

$$\sigma \longrightarrow \sigma^*$$

λ_{max} = 135 nm (a high energy transition)

لا يطبق الشرط الاول

طبعا احنا بنعتمد انه القيمة المقبوله 188 وفوق

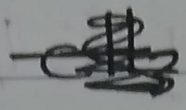
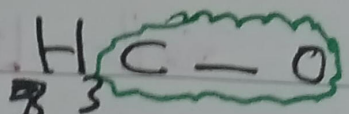
Absorptions having λ_{max} < 200 nm are difficult to observe because everything (including quartz glass and air) absorbs in this spectral region.

الامتصاصات التي لها $\lambda \leq 200$ نانومتر يصعب ملاحظتها لأن كل شيء (بما في ذلك زجاج الكوارتز والهواء) يمتص في هذه المنطقة الطيفية.

n →σ* Transitions

Saturated compounds containing atoms with unshared electrons are capable of n →σ* transitions. These transitions require less energy than the σ →σ* type and can be brought about by radiation in the region of between 150 and 250 nm, with most absorption peaks appearing below 200 nm. The molar absorptivities are low to intermediate in magnitude and range between 100 and 3000 L cm^{-1} mol^{-1}.

المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات ذات إلكترونات غير مشتركة قادرة على حدوث انتقالات n* >o. تتطلب هذه الانتقالات طاقة أقل من النوع o o* ويمكن أن تحدث بواسطة الإشعاع في المنطقة بين 150 و250 نانومتر، مع ظهور معظم قمم الامتصاص تحت 200 نانومتر. معاملات الامتصاص المولية منخفضة إلى متوسطة في المقدار وتتراوح بين 100

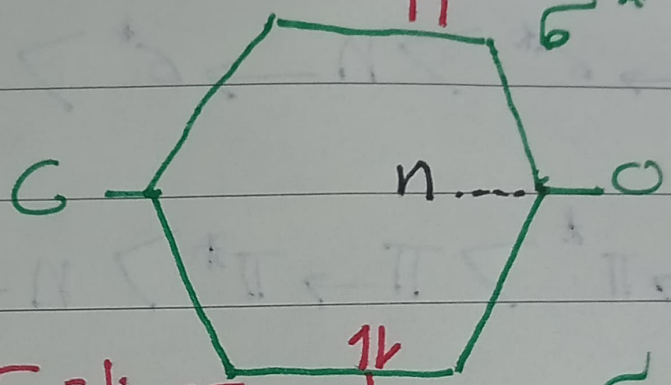
$CH_3OH \Rightarrow$  

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

lone pair

الالكترونات عكس يعني Anti-Bonding.



σ^* Lumo

bonding الالكترونات عكس يعني

σ Homo

$n \rightarrow \sigma^*$

$\lambda_{max} > 188$

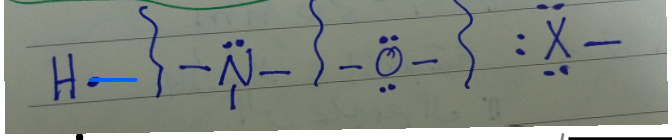
$\varepsilon = 100 - 1000$

لـ بين الحظم حالي

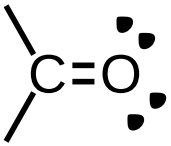
هو ن

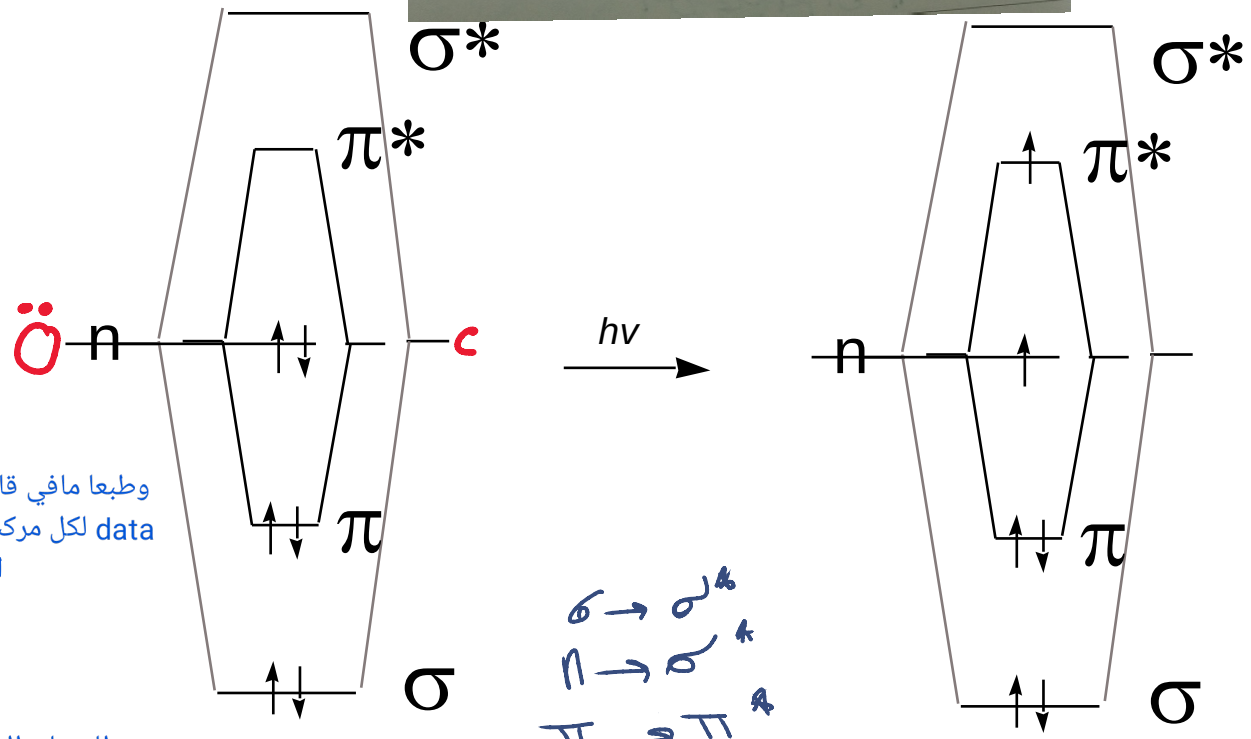
معنا ما طبق الشرط الثاني ✗

✗ يمكن تحليله



lone pairs of electrons





وطبعا مافي قاعده ثابته فلازم دائما نطلع على ال data لكل مركب عشان نحدد اذا انه قابل للتحليل او لا ونحدد الطول الموجي للمركب

بنطلع على ال data اللي معطينا اياها بالسؤال اولا بالنسبه للطول الموجي فالاثنان بيحققوا الشرط الاول ثانيا بالنسبه molar absorption فالاول تكراره اعلى بكثير من الثاني وبهيك بنحدد الطول الموجي

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \longrightarrow \pi^*$

إن انتقال N إلى أقل الأطوال الموجية ولكن ليس قويا مثل التحولات N إلى *. يقال أن "ممنوع". مثال:

$\pi \rightarrow \pi^*$ The n to π* transition is at even lower wavelengths but is not as strong as π to π* transitions. It is said to be "forbidden."

Example:

Acetone: $\pi-\pi^*$ λ_{max} = 188 nm ; ε= 1860

$n-\pi^*$ λ_{max} = 279 nm ; ε= 15

TABLE 14-2 Absorption by Organic Compounds Containing Heteroatoms with Nonbonding Electrons

Compound	λ_{max}, nm	ε_{max}
CH_3OH	167	1480
$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$	229	140
CH_3NH_2	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

LOW!

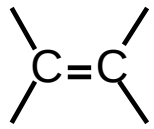
© 2007 Thomson Higher Education

n →π* and π →π* Transitions

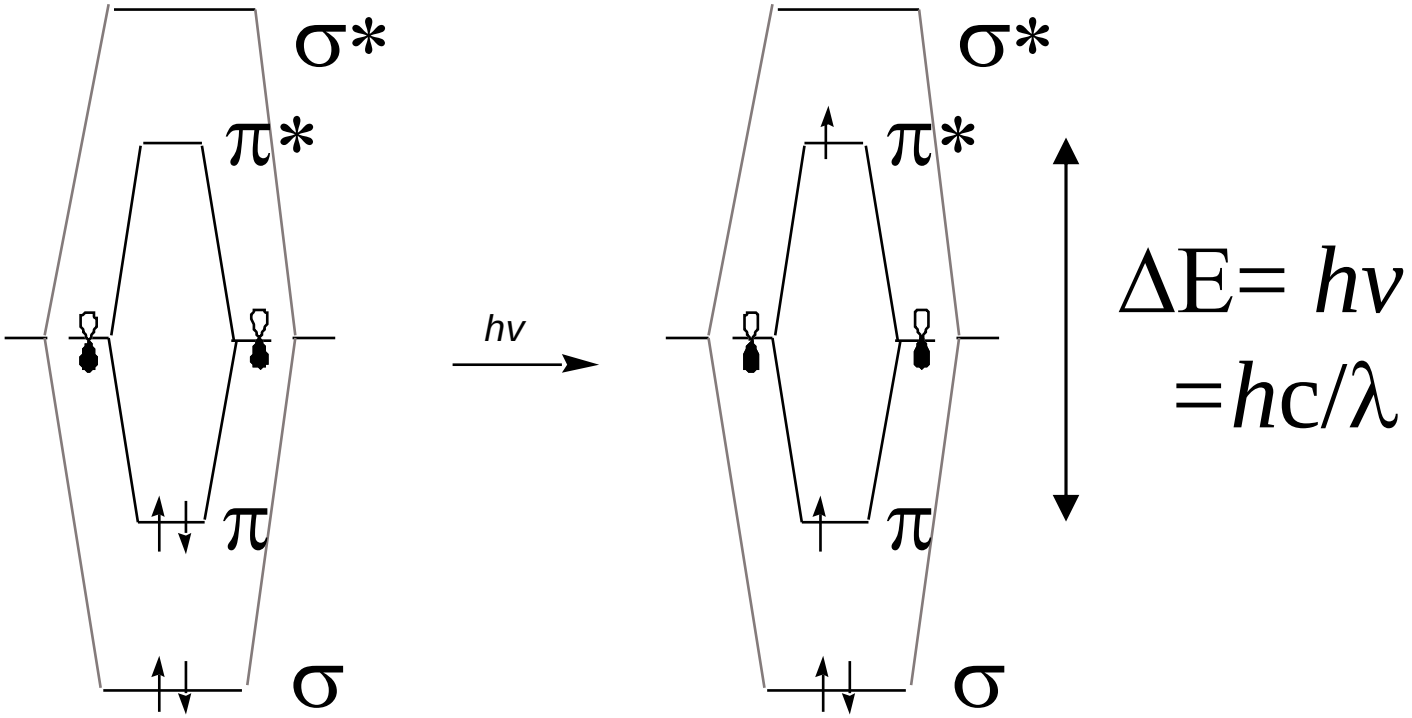
Most applications of absorption spectroscopy are based upon transitions for n or π electrons to the π* excited state because the energies required for these processes bring the absorption peaks into an experimentally convenient spectral region (200 to 780 nm). Both transitions require the presence of an unsaturated functional group to provide the π orbitals. The molar absorptivities for peaks associated with excitation to the n, π* state are generally low and ordinarily range from 10 and 100 L cm^{-1} mol^{-1}; values for π →π* transitions are normally take place in the range between 1000 and 10,000.

تستند معظم تطبيقات التحليل الطيفي للاستيعاب إلى عمليات التحولات ل D * T-State إلى الحالة المثيرة للاستثمار لأن الطاقات اللازمة لهذه العمليات تجلب قمم الامتصاص في منطقة طيفية مريحة تجريبيا (200 إلى 780 نانومتر). تتطلب كلا الانتقالين وجود مجموعة وظيفية غير مشفعة لتزويد المدارات. يتمثل الملصقات المولية في القمم المرتبطة بالإثارة إلى N، N * State منخفضة عموما وتتراوح عادة عادة من 10 و 100 لترا! MOL L: القيم المعروضة> * تحدث التحولات عادة في النطاق بين 1000 و 10000.

زي ما قلنا ما في اشي ثابت ممكن يختلف من مركب لمركب



lone pair هون ما في
of electrons



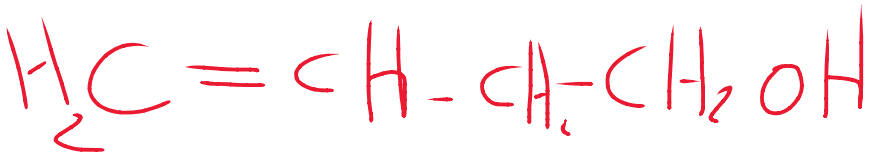
$\pi \longrightarrow \pi^*$

Example: ethylene absorbs at longer wavelengths:

λ_{max} = 185 nm ε= 10,000

طبق الشرطين اذا يمكن تحليله

لو قلنا عندي هذا المركب ، اعطيني الانتقالات الي ممكن تحدث فيه



بين ال O – C

* لا يوجد $n \rightarrow \pi^*$

طبعا دكتور قال ممكن يجيب فقط اسم
المركب واحنا لازم نتخيل الشكل
ونتوقع شو الانتقالات التي ممكن
تحدث

TABLE 14-1 Absorption Characteristics of Some Common Chromophores

Chromophore	Example	Solvent	λ_{max}, nm	ε_{max}	Transition Type
Alkene	$C_6H_{13}CH{=}CH_2$	*n*-Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH_3$	*n*-Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
Carbonyl	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	*n*-Hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$	*n*-Hexane	180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	CH_3COOH	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N{=}NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

© 2007 Thomson Higher Education

Olefins and aromatics

$\sigma \longrightarrow \sigma^*$ < 185 nm

$n \longrightarrow \sigma^*$ 150-250 nm

$\pi \longrightarrow \pi^*$

$n \longrightarrow \pi^*$ 200-700 nm

Absorption by Organic Compounds

جميع المركبات العضوية قادرة على امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي لأن جميعها تحتوي على إلكترونات التكافؤ التي يمكن أن تكون متحمسة لارتفاع مستويات الطاقة

- All organic compounds are capable of absorbing electromagnetic radiation since all contain valence electrons that can be excited to higher energy levels

الطاقات المرتبطة بالإلكترونات في الروابط الأحادية عالية بما يكفي (σ-σ*) بحيث يحدث الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة (0 < 185 نانومتر). تمتص مكونات الغلاف الجوي أيضًا في هذه المنطقة.

- The energies associated with electrons in single bonds are sufficiently high (σ→σ*) that absorption occurs in the Far-UV (λ< 185 nm). Components of the atmosphere also absorb in this region.
- This is the reason why normal n-alkanes organic compounds can be utilized as solvents in the UV/Vis region.

هذا هو السبب في أنه يمكن استخدام المركبات العضوية العادية من نوع n-alkanes كمذيبات في منطقة الأشعة فوق البنفسجية/المرئية.

- Because of experimental difficulties association with the Far-ultraviolet region, most spectrophotometric investigations of organic compounds involves the longer wavelengths (λ>185 nm)
- Most applications of Absorption spectroscopy are based on transitions for n →π* or π →π* . (UV/VIS 200-780nm)

تعتمد معظم تطبيقات مطيافية الامتصاص على انتقالات n → π* أو n → σ*.
(الأشعة فوق البنفسجية/المرئية 200-780 نانومتر)

- Both n →π* or π →π* require the presence of unsaturated functional groups (double bonds) to provide the π orbitals. Molecule containing these functional groups are also referred to as "chromophores"

نظرًا للصعوبات التجريبية المرتبطة بمنطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة، فإن معظم التحقيقات الطيفية للمركبات تتضمن أطوال موجية أطول (λ>185 نانومتر).

يتطلب كل من n → π* أو n → σ* وجود مجموعات وظيفية غير مشبعة (روابط مزدوجة) لتوفير مدارات π.
يشار إلى الجزيء الذي يحتوي على هذه المجموعات الوظيفية أيضًا باسم الكروموفورات

Absorption Definitions

Chromophore $\pi \rightarrow \pi^*$

مجموعة من الذرات التي تؤدي إلى امتصاص إلكتروني أو

A group of atoms that gives rise to electronic absorption

Or

A functional group capable of having characteristic electronic transitions is called a **chromophore** (color loving)

تسمى المجموعة الوظيفية القادرة على إحداث انتقالات إلكترونية مميزة بالكروموفور (محب اللون) أو

Or

The **chromophore** is a region in the molecule where the energy difference between two different molecular falls within the range of the visible spectrum

الكروموفور هو منطقة في الجزيء حيث يقع فرق الطاقة بين جزيئين مختلفين ضمن نطاق الضوء المرئي الطيف

Auxochrome $n \rightarrow \pi^*$

عشان نطلق على مركب انه فيه مجموعه auxochrome
لازم هاي المجموعه تكون موجوده وماثره على ال π

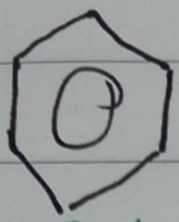
A substituent that contains unshared electron pairs (OH, NH, X)

بديل يحتوي على أزواج إلكترونية غير مشتركة (OH، NH، X)

An auxochrome attached to a chromophore with π electrons shifts the λ_{max} to longer wavelengths

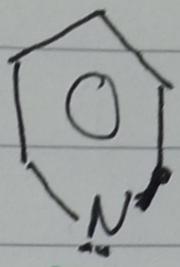
يؤدي ارتباط الأوكسوكروم بكروموفور يحتوي على π إلكترون إلى إزاحة الحد الأقصى لأطوال الموجات إلى أطوال موجية أطول

Benzene



Pale Yellow

Pyridine



Brown

why ??

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

Just a chromophore

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$

chromophore + Auxochrome

auxochrome يعمل على تقريب المسافة بين $\pi \rightarrow \pi^*$

وبالتالي يحتاج طاقة أقل ↓E وطول موجي أعلى ↑λ_{max}.

λ_{max} ↑ color أعمق

Common functional groups

Compound	λ(nm)	Intensity/ε	transition with lowest energy
CH_4	122	intense	σ-σ*(C-H)
CH_3CH_3	130	intense	σ-σ* (C-C)
CH_3OH	183	200	n-σ* (C-O)
CH_3SH	235	180	n-σ* (C-S)
CH_3NH_2	210	800	n-σ* (C-N)
CH_3Cl	173	200	n-σ* (C-Cl)
CH_3I	258	380	n-σ* (C-I)
$CH_2=CH_2$	165	16000	π-π* (C=C)
CH_3COCH_3	187	950	π-π* (C=O)
	273	14	n-π* (C=O)
CH_3CSCH_3	460	weak	n-π* (C=S)
$CH_3N=NCH_3$	347	15	n-π* (N=N)

Absorption Definitions

Bathochromic انزياح نحو أطوال موجية أطول أو انزياح أحمر (زيادة في)

A shift to longer wavelengths or red shift (increase in λ)

Hypsochromic انزياح نحو أطوال موجية أقصر أو انزياح أزرق (انخفاض في)

A shift to shorter wavelengths or blue shift (decrease in λ)

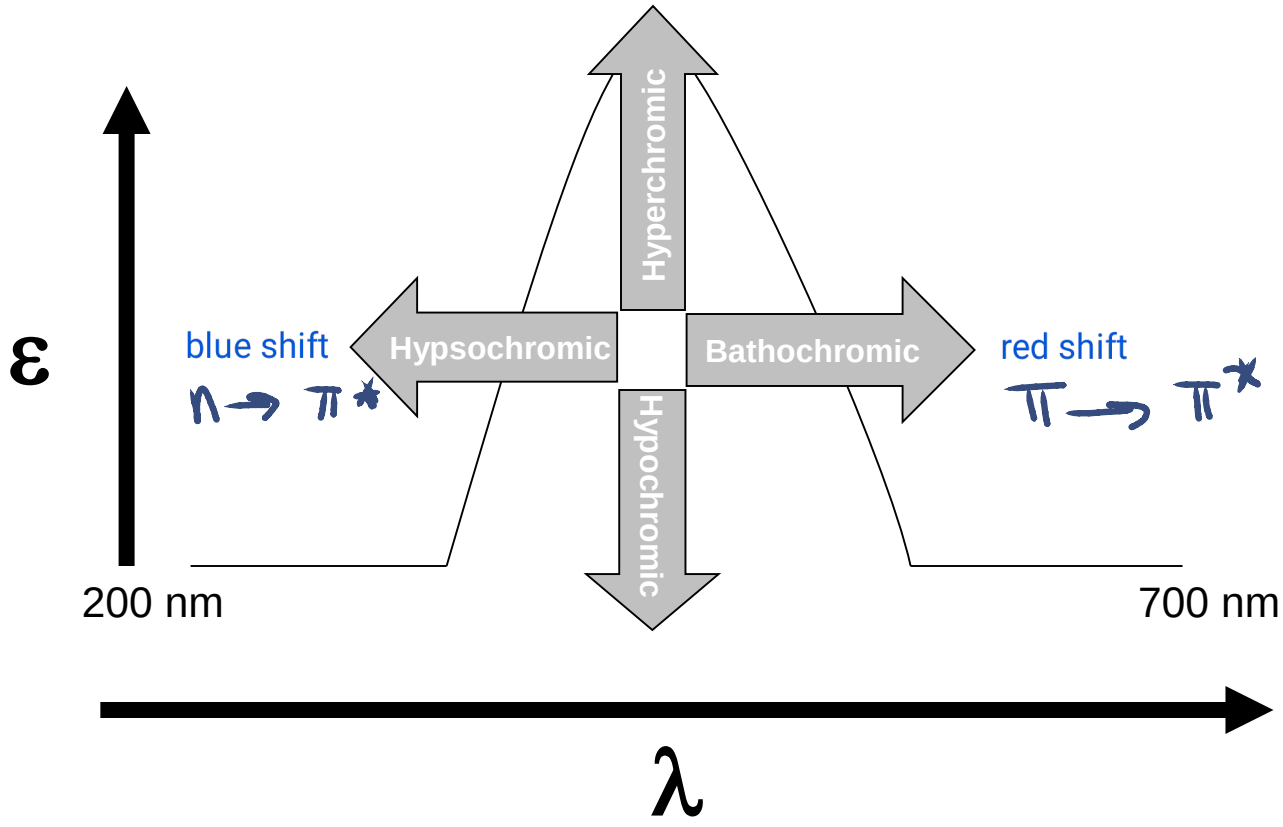
Hyperchromism زيادة في شدة نطاق الامتصاص (زيادة في ε،)

An increase in intensity of an absorption band (increase in ε_{max})

Hypochromism

A decrease in intensity of an absorption band (decrease in ε_{max})

انخفاض في شدة نطاق الامتصاص (انخفاض في)


ε
Hyperchromic
blue shift
Hypsochromic
Bathochromic
red shift
n → π*
π → π*
Hypochromic
200 nm
700 nm
λ

Solvent Effects

قد يُظهر المركب الذي يحتوي على كل من الإلكترونات n و n ذروتي امتصاص مع تغير قطبية المذيب

A compound that contains both π and n electrons may exhibit two absorption maxima with change in solvent polarity

- π → π* transitions absorb ~10 x more strongly than n → π* transition

- تمتص انتقالات T → I* بقوة أكبر بحوالي 10 مرات من انتقال r → n*

- n → π* transition occur at longer wavelengths than π → π*

- يحدث انتقال r → n* عند أطوال موجية أطول من T →*

- Such a compound will exhibit two characteristic peaks in a nonpolar solvent such as hexane

- سيُظهر مثل هذا المركب قمتين مميزتين في مذيب غير قطبي مثل الهكسان

- The two peaks will be shifted closer to each other in a polar and hydrogen bonding solvent such as ethanol

سيتم إزاحة القمتين أقرب إلى بعضهما البعض في مذيب قطبي ومذيب بروابط هيدروجينية مثل الإيثانول

protic solvent (polar solvent such as H2O)
Aprotic Solvent (non-polar solvent such as ch2cl2)

Solvent Effects

تُظهر الجزيئات ذات الامتصاص الناتج عن الانتقال ← T* انزياحًا نحو الأحمر عند إذابتها في المذيبات القطبية مقارنةً بالمذيبات غير القطبية.

Molecules with absorption due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition exhibit red shift when dissolved in polar solvents as compared to nonpolar solvents

- Used to confirm the presence of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in molecules

يُستخدم لتأكيد وجود انتقالات ← * في الجزيئات

Molecules with absorption due to $n \rightarrow \pi^*$ transition exhibit blue shift when dissolved in solvents that are able to form hydrogen bonds

تُظهر الجزيئات ذات الامتصاص الناتج عن انتقال n ← n* انزياحًا نحو الأزرق عند إذابتها في المذيبات القادرة على تكوين روابط هيدروجينية

- Used to confirm the presence of n electrons in a molecule

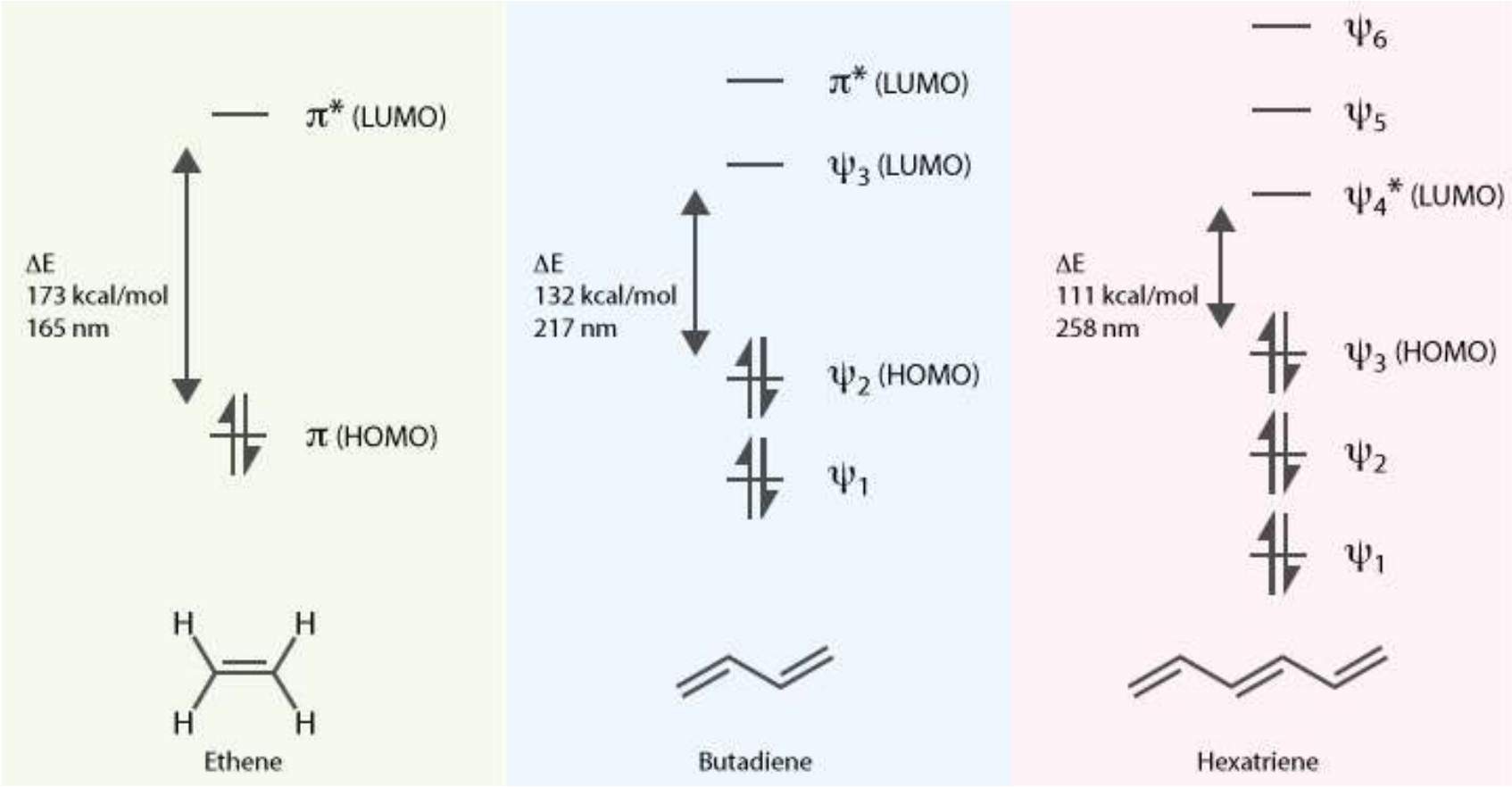
يُستخدم لتأكيد وجود n إلكترون في الجزيء.

يُعتبر أن الإلكترونات تُصبح أكثر انتشارًا بفعل الاقتران، حيث تشمل المدارات أربعة مراكز ذرية (أو أكثر). ويتمثل تأثير هذا الانتشار في خفض مستوى طاقة المدار T* وإعطائه طابعًا أقل مضادًا للترابط. ونتيجة لذلك، تنزاح أقصى امتصاص إلى أطوال موجية أطول. ولاقتران الكروموفورات تأثير عميق على الخصائص الطيفية. يمتلك 1,3-بوتادين، CH,=CHCH-CH، نطاق امتصاص قويًا مُزاحًا إلى طول موجي أطول بمقدار 20 نانومتر مقارنة بالذروة المقابلة لثنائي إين غير مترافق.

Effect of Conjugation of Chromophores

π electrons are considered to be further delocalized by conjugation; the orbitals involve four (or more) atomic centers. The effect of this delocalization is to lower the energy level of the π* orbital and give it less antibonding character. Absorption maxima are shifted to longer wavelengths as a consequence. Conjugation of chromophores, has a profound effect on spectral properties. 1,3-butadiene, CH_2=CHCH=CH_2, has a strong absorption band that is displaced to a longer wavelength by 20 nm compared with the corresponding peak for an unconjugated diene.

Effect of Conjugation of Chromophores



كل ما زادت ال conjugated π زاد الطول الموجي وقلت الطاقه اللازمه
اي اصبح ملونا اكثر، ويؤثر ايضا على ال probability

Effect of Conjugation of Chromophores

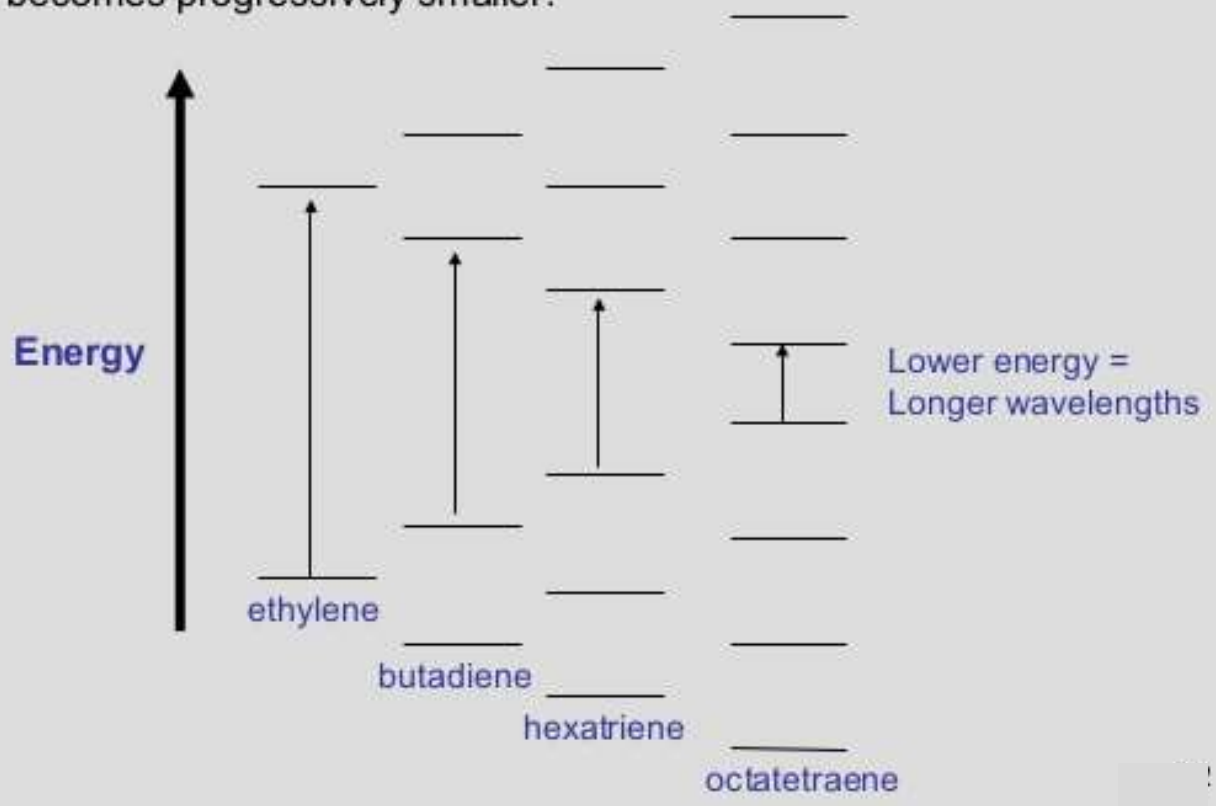
UV Spectroscopy

III. Chromophores

A. Substituent Effects

2. Conjugation – Alkenes

Extending this effect out to longer conjugated systems the energy gap becomes progressively smaller:



Effect of Conjugation of Chromophores

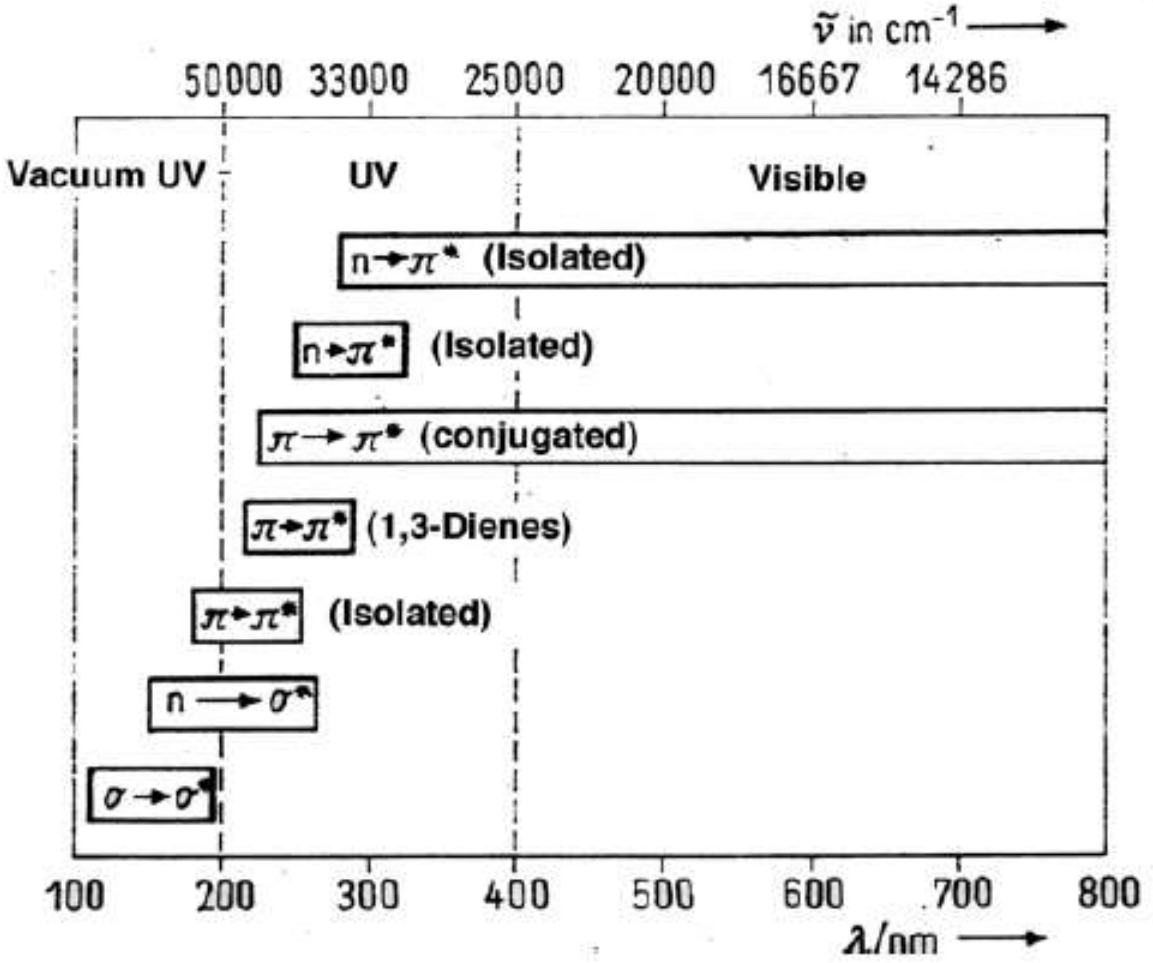
Table 8.3 Values of λ_{max} and ε for Ethylene and Conjugated Dienes

Compound	λ_{max} (nm)	ε (M^{-1} cm^{-1})
$H_2C{=}CH_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

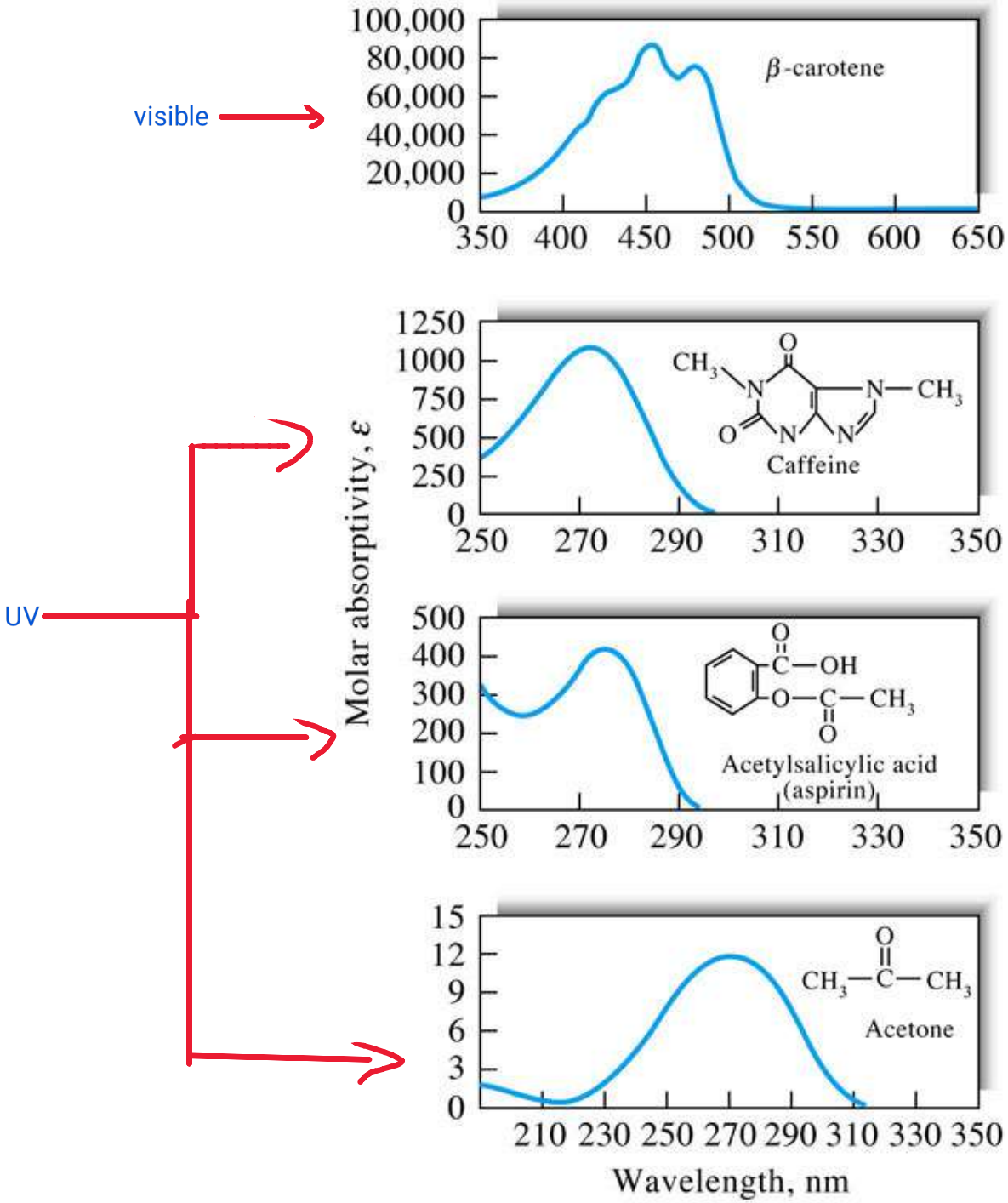
هذه الانتقالات تتوافق مع الروابط البسيطة وهي شائعة في جميع الجزيئات.

These transitions correspond to simple bonds and are common to all molecules.

$\pi \rightarrow \pi^*$ transitions depend on the conjugation, so it can reach the visible region of radiation, causing the color of substances.



تعتمد انتقالات T → T* على الاقتران، لذلك يمكن أن تصل إلى منطقة الإشعاع المرئي، مما يتسبب في لون المواد.



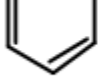
© 2007 Thomson Higher Education

Empirical Rules for Calculating Uv/Vis Absorptions

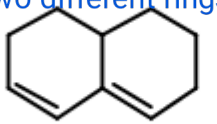
Woodward-Fieser Rules for Calculating the λmax of Conjugated Dienes and Polyenes

- Parent:

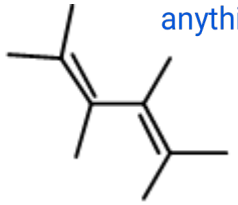
two double bonds in one ring



two double bonds in two different rings



anything else



Homoannular	heteroannular	acyclic
λ=253 nm	λ=214 nm	=217

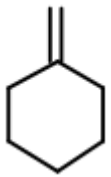
هاي الارقام حفظ لانها الاساس اللي بنبدا منه

- Increments for:

كمان حفظ

Double bond extending conjugation	+30
Alkyl substituent or ring residue	+5
Exocyclic double bond	+5

هذا الكلام هون اذا كان عندنا π conjugated 3 او اقل



exocyclic

Polar groupings:

هذا لا مش مطلوب منك في الامتحان

-OC(O)CH3	+0
-OR	+6
-Cl, -Br	+5
-NR2	+60
-SR	+30

اذا كان عندنا اربعه وما فوق بس لازم يكون open system
يعنى مش ب ring بدنا نعتمد هذا القانون

For more than 4 conjugated double bonds:

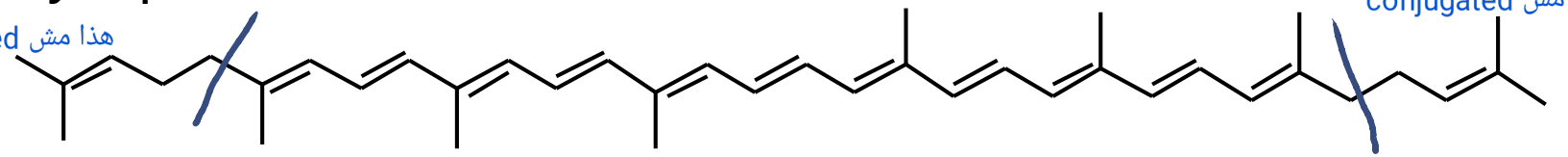
$\lambda_{max} = 114 + 5(\text{number of alkyl groups}) + n(48.0-1.7n)$

حيث n عبارة عن عدد ال π conjugated

Example:

Lycopene:

هذا مش conjugated



هذا مش conjugated

$\lambda_{max} = 114 + 5(8) + 11*(48.0-1.7*11) = 476$ nm

λ_{max}(Actual) = 474.

الفرق ممكن يوصل ما بين ال 6-10 وبكون acceptable

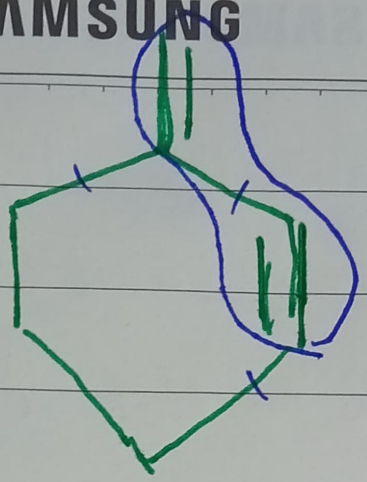
Mo Tu We Th Fr Sa Su

SAMSUNG

Memo No.

Date / /

Ex 8



احسب λ_{max}

Base 217

ring residue or Akyl (2 X 5) +

Exocyclic (1 X 5) +

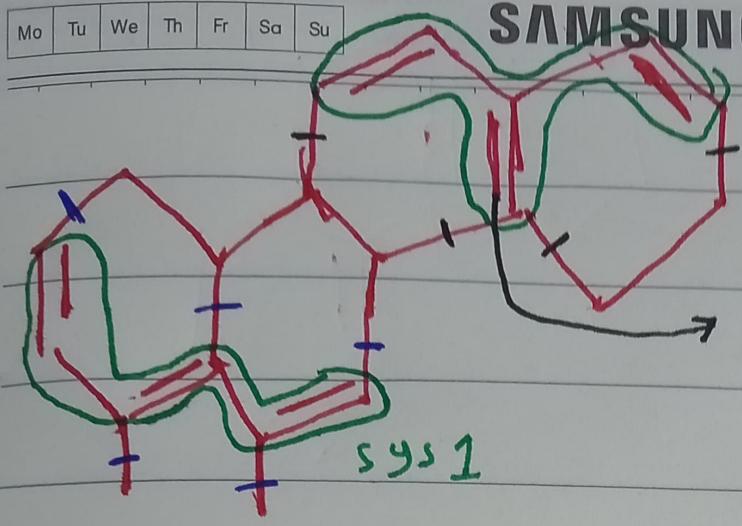
لأنه ال π الى جانبي موجودة ring في

λ_{max} = 232 nm

المثال اللي بالصفحه الجاي قال الدكتور هيك بيجي منه بالامتحان

Mo Tu We Th Fr Sa Su
SAMSUNG
Memo No.
Date / /

من الكتاب



ex: λ_{max} = ??

* لا نعتبر exocyclic لأن الطرفين لل bond بنفس الاتجاه نفس ال ring.

* نأخذ كل system لحال

system 1:

base: 253 nm

214 أو 253 لدينا

2π in 2 rings ← ← 2π in 1 ring

نأخذ الرقم الأعلى

الثالثة نعتبرها double bond ال

extending +30

Exocyclic +5

Alkyl subs: (5 X 5) +

λ_{max} = 313 nm

system 2:

base: 253 nm

extending double bond +30

Exocyclic +0

لا يوجد

Alkyl subs: +(4 X 5)

λ_{max} = 303 nm

* نعتمد القيمة الأعلى

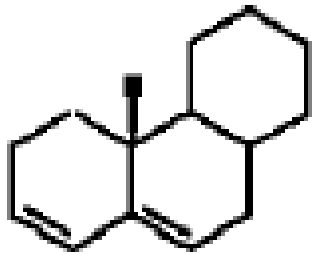
which is 313 nm

Example 1:

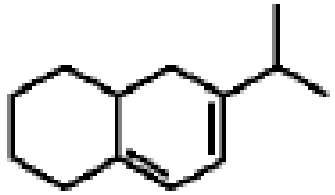
Transoid:		217 nm
Alkyl groups or ring residues:	3 x 5 =	15 nm
Calculated:		232 nm
Observed:		234 nm

Example 2:

Cisoid:		253 nm
Alkyl groups or ring residues:	2 x 5 =	10 nm
Calculated:		263 nm
Observed:		256 nm



Transoid:		214 nm
Alkyl groups or ring residues:	3 x 5 =	15 nm
Exocyclic double bond:		5 nm
Calculated:		234 nm
Observed:		235 nm



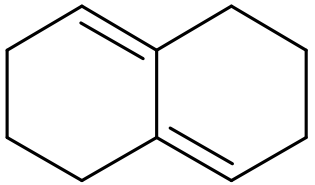
Cisoid:		253 nm
Alkyl groups or ring residues:	4 x 5 =	20 nm
Exocyclic double bond:		5 nm
Calculated:		278 nm
Observed:		275 nm

Example 1

Calculate the λ_{max} for 1,4, dibenzodiene

Solution:

The structure is



Parent heterodiene = 214

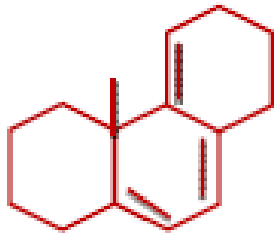
Alkyl substituents (4x5 nm) = 20

Exocyclic double bond 2x5 = 10

λ_{max} = 244 nm (observed 247 nm)

Example 2

Calculate the λ_{max} for



Solution:

The compound is a homoannular diene

Base value	= 253
Ring residues (5x5)	= 25
Exocyclic double bond 3x5	= 15
Extended C=C	= 30

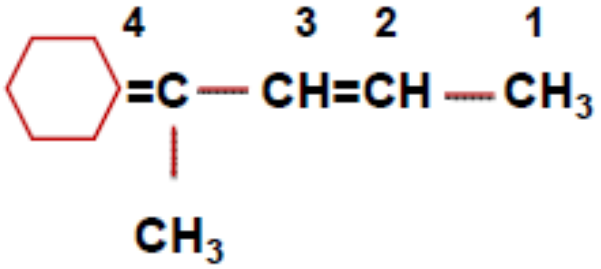
λ_{max} is 323 nm

observed value is 320 nm.

Example 3

Calculate the absorption maximum for 4 cyclohexenyl 2-pentene

Solution



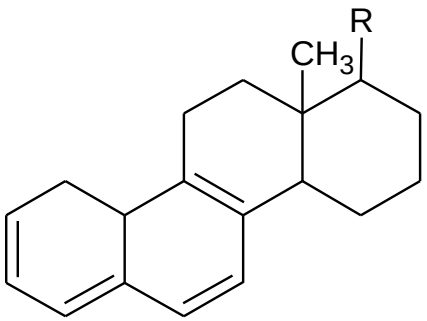
It is a 2, 4 diene system

Base value	217
2 Alkyl substituents 2x5	10
2 Ring residues 2x5	10
1 Exocyclic bond	5
	242 nm

Observed value is also 242 nm

هون حتى لو عنا 5 و conjugated double 6
بدامهم ب ring بعتمد اول طريقة وهي bonds
باخذ 2 ك system والباقي extended

Example 4



Calculate the λ_{max} for the compound

Solution

Base value	253 nm
2 Extended double bonds (2x30)	60 nm
5 Ring residues (5x5)	25 nm
1 Exocyclic double bond (1x5)	5 nm
Calculated λ_{max}	343 nm
Observed	345 nm

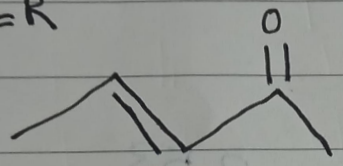
Woodward's Rules for Conjugated Carbonyl Compounds

c) carbonyl group لما يكون عندي مجموعة *

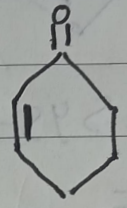
الحل يختلف تماماً.

* نحفظ ال bases التالية :-

X=R

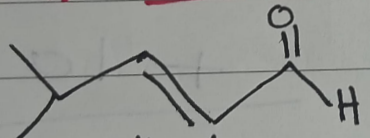


Ketone

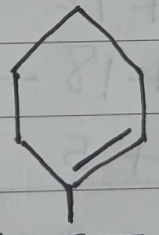


6 membered ring

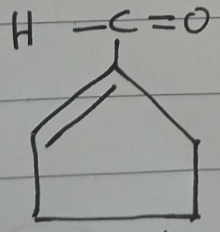
Base = 215 nm



aldhyde



6 membered ring



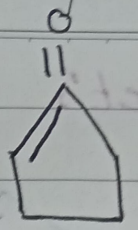
5 membred ring

X=H

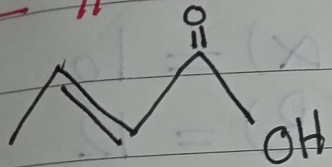
Base = 208 nm

Base = 202 nm

X=R

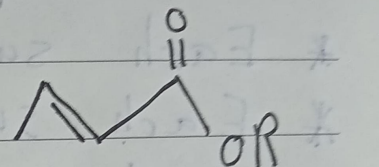


5 membered ring

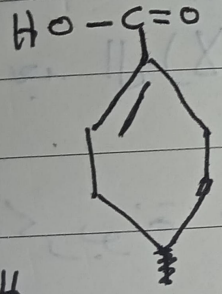


OH

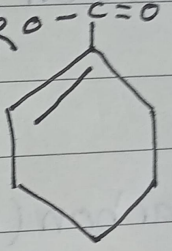
carboxylic acid



OR Ester

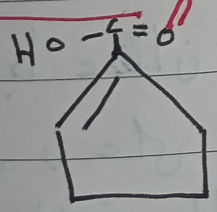


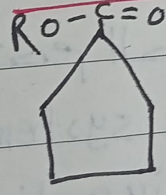
6 membered rings

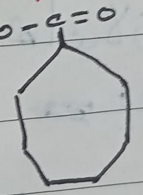


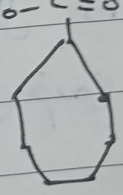
X=OH

Base = 195 nm









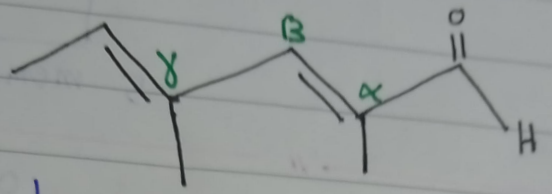
7 or 5 membered ring: حالة خاصة

of carboxylic or ester.

X=OH

Base = 195 + 5

* Let's say we have this compound



* Each subs on (α) = 10
* Each subs on (β) = 12
* Each subs on (γ) = 18
* وما بعد الـ (γ) هو (γ)

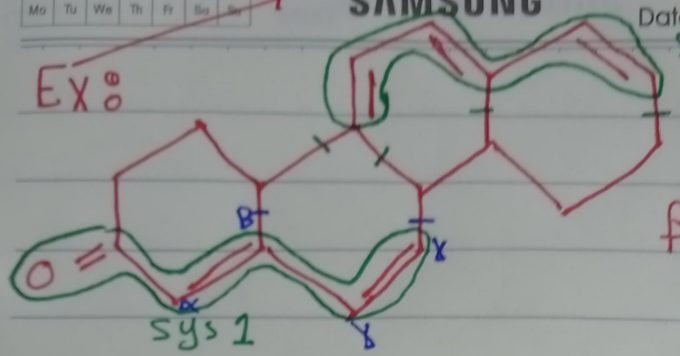
* carbon (α): carbonyl group أول كربونة بعد الـ

* طبعا عشان استخدم الحسبة هاي لازم الـ subs يكون على الـ system نبعي يعني ضمن نطاق الـ conjugation.

* Extending π only +30
* 2π in the same ring +69
* دائماً حدد الـ system.

من الاكتور

Ex:

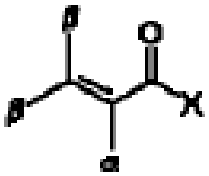


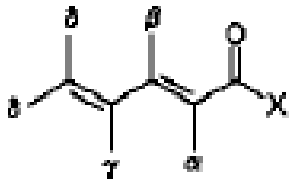
find λ_{max} = ??
كل sys لحال

base: 215 → حفظ	base: 253
extending with different rings +30	extending π bond +30
alkyl on β → +12	alkyl subs +(4×5)
alkyl on γ → +18	Exocyclic +(2×5)
Exocyclic +5	
λ_{max} = 280 nm	λ_{max} = 313 nm

which is λ_{max} = 313 nm نعتمد الأكبر

Base values:





X = R	
Six-membered ring or acyclic parent enone	λ=215 nm
Five-membered ring parent enone	λ=202 nm
X = H	λ=208 nm
X = OH, OR	λ=195 nm

Increments for:

Double bond extending conjugation		30
Exocyclic double bond		5
Endocyclic double bond in a 5- or 7-membered ring for X = OH, OR		5
Homocyclic diene component		39
Alkyl substituent or ring residue	α	10
	β	12
	γ or higher	18

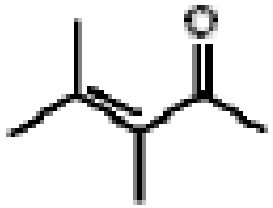
Polar groupings:

-OH	α	35
	β	30
	δ	50
$-OC(O)CH_3$	α,β,γ,δ	6
$-OCH_3$	α	35
	β	30
	γ	17
	δ	31
-Cl	α	15
	β,γ,δ	12
-Br	β	30
	α,γ,δ	25
$-NR_2$	β	95

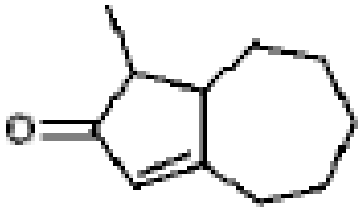
*Solvent shifts for various solvents:

Solvent	λ_{max} shift (nm)
water	+ 8
chloroform	- 1
ether	- 7
cyclohexane	- 11
dioxane	- 5
hexane	- 11

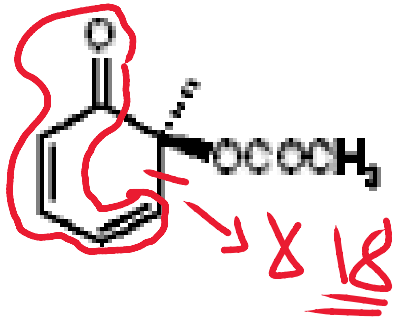
example



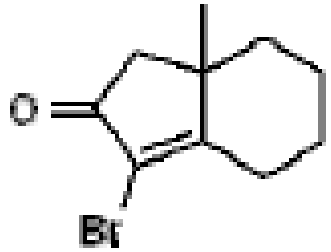
Acyclic enone:		215 nm
α-Alkyl groups or ring residues:		10 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	2 x 12 =	24 nm
Calculated:		249 nm
Observed:		249 nm



Five-membered ring parent enone:		202 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	2 x 12 =	24 nm
Exocyclic double bond:		5 nm
Calculated:		231 nm
Observed:		226 nm



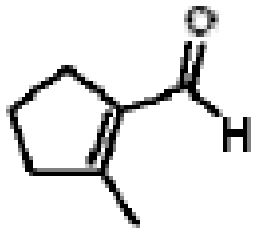
Six-membered ring or alicyclic parent enone:	215 nm
Extended conjugation:	30 nm
Homocyclic diene component:	39 nm
δ-Alkyl groups or ring residues:	18 nm
Calculated:	302 nm
Observed:	300 nm



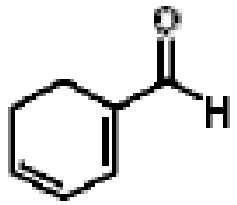
Five-membered ring parent enone:		202 nm
α-Br:		25 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	2 x 12 =	24 nm
Exocyclic double bond:		5 nm
Calculated:		256 nm
Observed:		251 nm

Carboxylic acid:	195 nm
α-Alkyl groups or ring residues:	10 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	12 nm
Calculated:	217 nm
Observed:	217 nm

Ester:	195 nm
α-Alkyl groups or ring residues:	10 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	12 nm
Endocyclic double bond in 7-membered ring:	5 nm
Calculated:	222 nm
Observed:	222 nm



Aldehyde:		208 nm
α-Alkyl groups or ring residues:		10 nm
β-Alkyl groups or ring residues:	2 x 12 =	24 nm
Calculated:		242 nm
Observed:		242 nm



Aldehyde:	208 nm
Extended conjugation:	30 nm
Homodiene component:	39 nm
α-Alkyl groups or ring residues:	10 nm
δ-Alkyl groups or ring residues:	18 nm
Calculated:	304 nm
Observed:	302 nm