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.

تُستخدم تقنية UV-Visible للتعرف على المواد وقياس تركيزها، وهي من أكثر طرق التحليل الكمي استخدامًا في المختبرات الكيميائية والطبية حول العالم

من الأخر

الامتصاصية المولارية.

* تعتمد على نوع المادة والطول الموجي فقط.
* لا تعتمد على تركيز العينة أو طول المسار.
* كلما زادت ε زادت قدرة المادة على امتصاص الضوء، وكان الانتقال الإلكتروني أكثر احتمالاً.

للحفظ (خلاصة).

Absorptivity (a or ε)

تعرف الامتصاصية بأنها مقدار الإشعاع الذي يستطيع الجزيء امتصاصه عند تركيز وطول موجي معينين

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

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

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

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

• وحدة قياس ε

لأن A ليس لها وحدة unitless

قيمة ε تدل على احتمالية حدوث الانتقال الإلكتروني.

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

ε كبيرة ← المادة تمتص الضوء بقوة، واحتمال حدوث الانتقال الإلكتروني أكبر.

ε صغيرة ← المادة تمتص الضوء بشكل أضعف، واحتمال حدوث الانتقال الإلكتروني أقل

The magnitude of Molar Absorptivities

① قيمة ε تتراوح بين الصفر و 10^5

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.

② تعتمد قيمة ε على احتمالية حدوث انتقال يمتص الطاقة

* احتمال الحدوث ضعيف جدًا (أقل من 0.01).
* الامتصاص ضعيف.
ε قيمة صغيرة (أقل من 10^3).

Forbidden transitions ← Low intensity ← ε أقل من 10^3
احتمال حدوثه أقل من 0.01 ←

ABSORBING SPECIES

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

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

يمتص الجزيء فوتونًا من الضوء، فينتقل إلى الحالة المثارة. ①

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

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

يعود الجزيء المثار إلى حالته الأصلية، وتتحول طاقة الإثارة إلى حرارة ②

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

"يحدث نتيجة إثارة إلكترونات الروابط."

Electronic Transitions

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

(1) π, σ, and n electrons

(2) d and f electrons

(3) charge transfer electrons.

σ electrons: إلكترونات الروابط الأحادية (Single bonds).

π electrons: إلكترونات الروابط الثنائية والثلاثية (Double & Triple bonds).

n electrons: إلكترونات غير رابطة (Lone pairs)، مثل الموجودة على الأكسجين أو النيتروجين أو الكبريت.

Types of Absorbing Electrons

الإلكترونات التي تساهم في امتصاص الضوء

Bonding electrons

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.

تشارك مباشرة في تكوين الروابط

الإلكترونات غير الرابطة

Types of Absorbing Electrons

الرابطة الثنائية في الجزيء تحتوي على نوعين من المدارات الجزيئية

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.

تتكون مدارات pi من التداخل المتوازي لمدارات p الذرية

3

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: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, and $\pi \rightarrow \pi^*$.

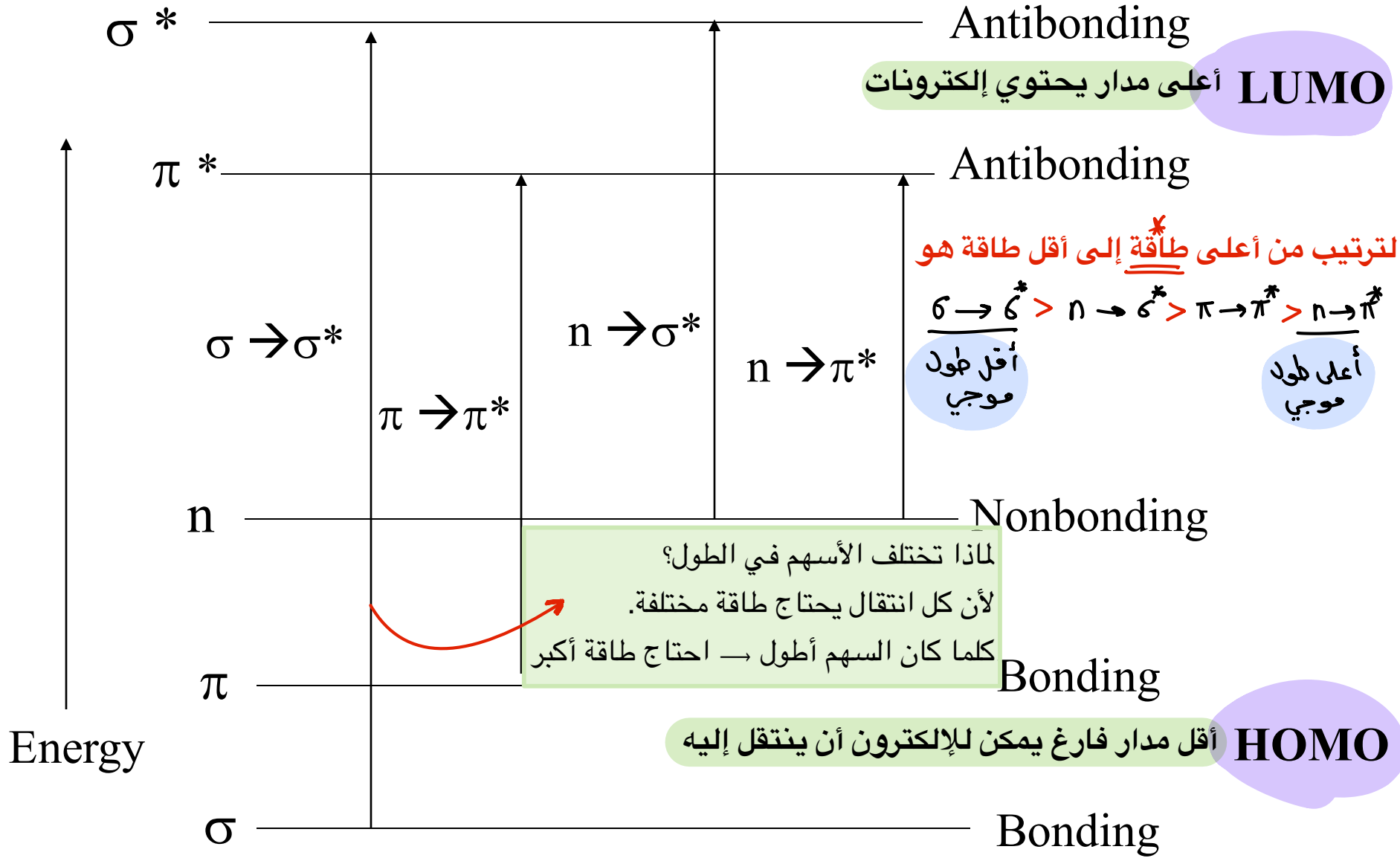
تقع طاقة الإلكترونات غير الرابطة (n) بين طاقات المدارات الرابطة والمدارات المضادة للرابطة (Antibonding)

النجمة (*) تعني:
مدار مضاد للرابطة (Antibonding orbital)، وهو مستوى طاقة أعلى من المدار العادي

يحتاج أعلى كمية من الطاقة.

4

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital



HOMO: highest occupied molecular orbital

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

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).**

الطاقة اللازمة لهذا الانتقال كبيرة جداً

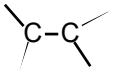
الميثان يحتوي فقط على روابط أحادية

* قليلة

لا تظهر هنا

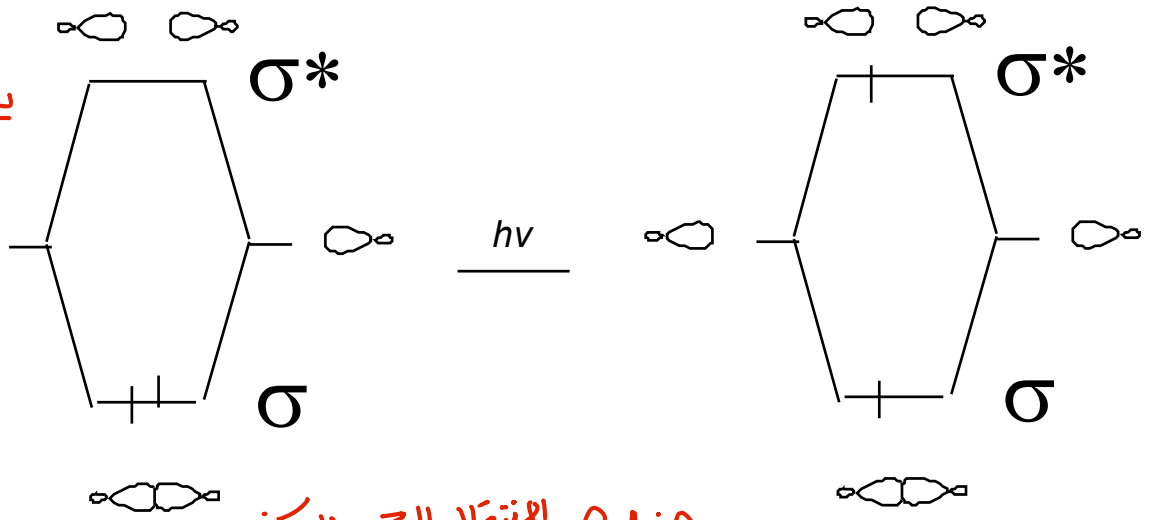
وإنما تظهر هنا!

Ethane



$CH_3 - CH_3$

يحتوي فقط على روابط أحادية (σ bonds) ولا يحتوي على (π) ولا (n)



هذا هو الانتقال الوحيد الممكن

$\sigma \longrightarrow \sigma^*$

(طول موجي قصير) *

$\lambda_{max} = 135$ nm (a high energy transition)

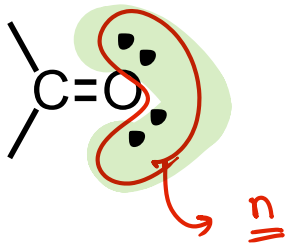
Absorptions having $\lambda_{max} < 200$ nm are difficult to observe because everything (including quartz glass and air) absorbs in this spectral region.

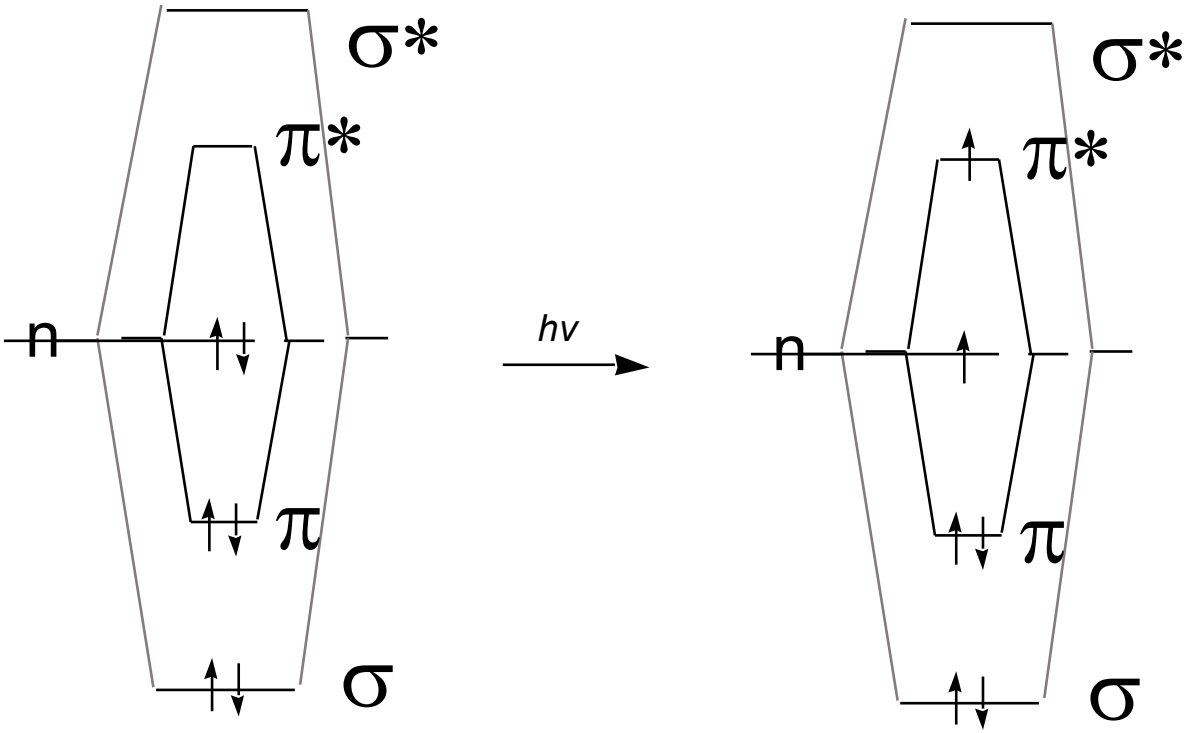
الامتصاصات التي يكون λmax أقل من 200 nm يصعب ملاحظتها عمليًا، لأن كل شيء تقريبًا (حتى زجاج الكوارتز والهواء) يمتص الأشعة في هذه المنطقة من الطيف

مثل
(Alcohols) الكحولات
* الأمينات (Amines)
* الهاليدات العضوية (Alkyl halides)

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}.





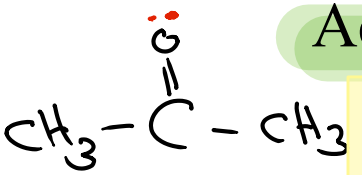
$n \longrightarrow \pi^*$ Higher.

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."

قيمة ε قليلة

Example:

Acetone:



يمكن للأسيتون أن يقوم بنوعين من الانتقالات

أقل طول موجي أعلى ε

$\pi-\pi^*$ $\lambda_{max} = 188$ nm ; $\varepsilon = 1860$

$n-\pi^*$ $\lambda_{max} = 279$ nm ; $\varepsilon = 15$

أعلى طول موجي أقل ε

Forbidden

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!

تعتبر
Forbidden

© 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.

$n \longrightarrow \pi^*$

$\pi \longrightarrow \pi^*$

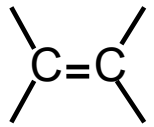
$\pi \longrightarrow \pi^*$ $\varepsilon =$ كبيرة

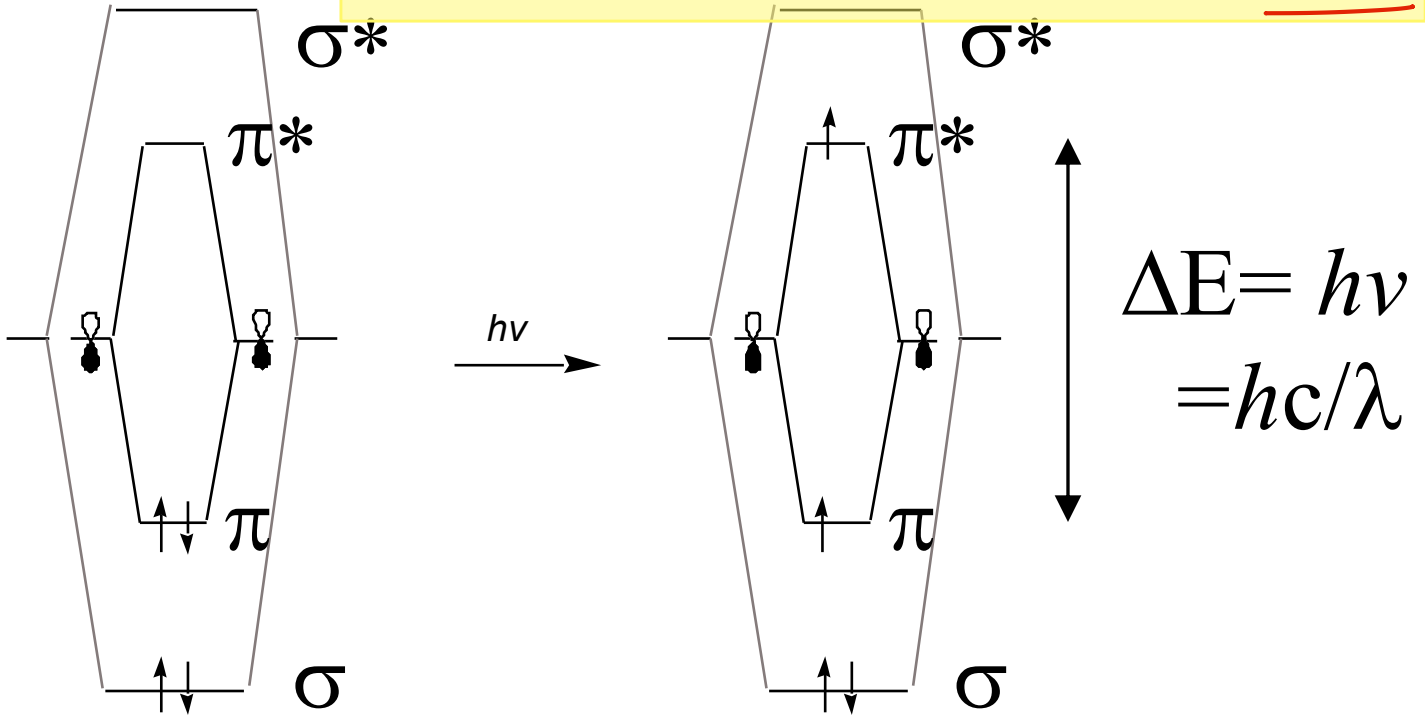
$n \longrightarrow \pi^*$ $\varepsilon =$ صغيرة

وجود π^* ← يعني أنه يجب أن توجد أصلًا مدارات π

وهذا لا يحدث إلا إذا كان المركب يحتوي على رابطة مزدوجة أو مجموعة غير مشبعة .

• $n \rightarrow \pi^*$ Forbidden : يعتبر





$\pi \longrightarrow \pi^*$ ← يوجد رابطة ثنائية (π)

Example: ethylene absorbs at longer wavelengths:

λ_{max} = 185 nm ε= 10,000

اذن الانتقال الى π^* موجود .

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_3CCH_3 (=O)	*n*-Hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	CH_3CH (=O)	*n*-Hexane	180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	CH_3COOH	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	CH_3CNH_2 (=O)	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

يوجد روابط π

يوجد e unshared

Olefins and aromatics

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

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

$\pi \rightarrow \pi^*$

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

Absorption by Organic Compounds

١ جميع المركبات العضوية قادرة على امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي؛ لأنها جميعًا تحتوي على إلكترونات تكافؤ

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

٢ الطاقه عاليه

- The energies associated with electrons in single bonds are sufficiently high ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) that absorption occurs in the Far-UV ($\lambda < 185$ nm). Components of the atmosphere also absorb in this region.

٣ لهذا السبب يمكن استخدام الألكانات العادية (n-alkanes) كمذيبات

- This is the reason why normal n-alkanes organic compounds can be utilized as solvents in the UV/Vis region.
- Because of experimental difficulties association with the Far-ultraviolet region, most spectrophotometric investigations of organic compounds involves the longer wavelengths ($\lambda > 185$ nm) ← معظم الدراسات
- Most applications of Absorption spectroscopy are based on transitions for $n \rightarrow \pi^*$ or $\pi \rightarrow \pi^*$. (UV/VIS 200-780nm)

٤ وجود مجموعة وظيفية غير مشبعة (رابطة مزدوجة أو ثلاثية)

- Both $n \rightarrow \pi^*$ or $\pi \rightarrow \pi^*$ 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"

الجزيئات التي تحتوي على مجموعات وظيفيه غير مشبعه (ربطه مزدوجه أو ثلاثيه)

Absorption Definitions

الـ Chromophore هو الجزء المسؤول عن امتصاص الضوء.
وغالبًا يحتوي على روابط غير مشبعة (π-bond)

Chromophore ① مجموعة من الذرات تسبب الامتصاص الإلكتروني للضوء.

A group of atoms that gives rise to electronic absorption

Or

② مجموعة وظيفية قادرة على إحداث انتقالات إلكترونية مميزة.

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

Or

③ جزء من الجزيء يكون فرق الطاقة فيه مناسبًا لامتصاص الضوء في منطقة UV أو الضوء المرئي.

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

Auxochrome مجموعة بديلة تحتوي على أزواج إلكترونية حرة (Unshared electron pairs)

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

"الهالوجينات"

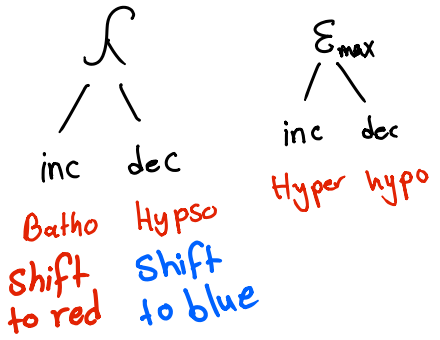
An auxochrome attached to a chromophore with π electrons shifts the λ_{max} to longer wavelengths

عندما يرتبط الـ Auxochrome بكروموفور يحتوي على إلكترونات π فإنه يؤدي إلى انتقال λmax إلى أطوال موجية أكبر.

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

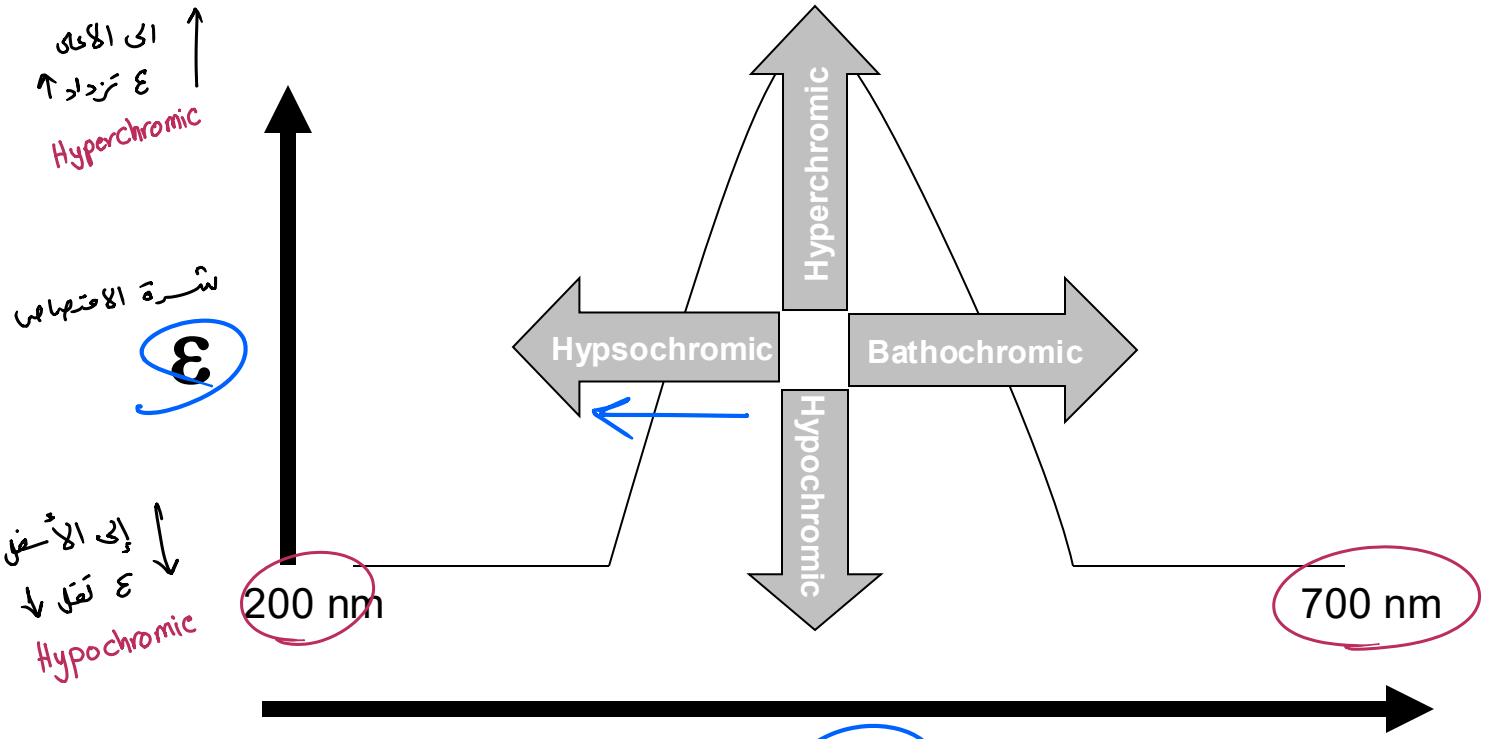


Bathochromic
A shift to longer wavelengths or red shift (increase in λ)

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

Hyperchromism
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})



إلى الأعلى
ε تزداد ↑
Hyperchromic

شدة الامتصاص

إلى الأسفل
ε تقل ↓
Hypochromic

إلى اليسار
نحو الأزرق
λ تقل ↓
E تزداد ↑
Hypsochromic

بهذا الاتجاه
من 200nm الى 700nm

بهذا الاتجاه
من 700 nm الى 200 nm

إلى اليمين
نحو الأحمر
λ تزداد ↑
E تقل ↓ طاقة
Bathochromic.

Solvent Effects

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

* امتصاصه قوي جدًا.
* يحدث عند طول موجي أقصر

* امتصاصه أضعف.
* يحدث عند طول موجي أطول

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

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

في الهكسان ← القمتان تكونان أبعد عن بعضهما.
في الإيثانول ← المذيب القطبي يؤثر في مستويات الطاقة، فتتحرك القمتان وتصبحان أقرب إلى بعضهما

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

Solvent Effects

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

protic — A protic

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

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

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

protic → polar Solvent.

A protic → non polar Solvent.

الانتقال	نوع المذيب	النتيجة
$\pi \rightarrow \pi^*$	مذيب قطبي	انزياح أحمر ← λ تزيد
$n \rightarrow \pi^*$	مذيب قادر على تكوين روابط هيدروجينية	انزياح أزرق ← λ تقل

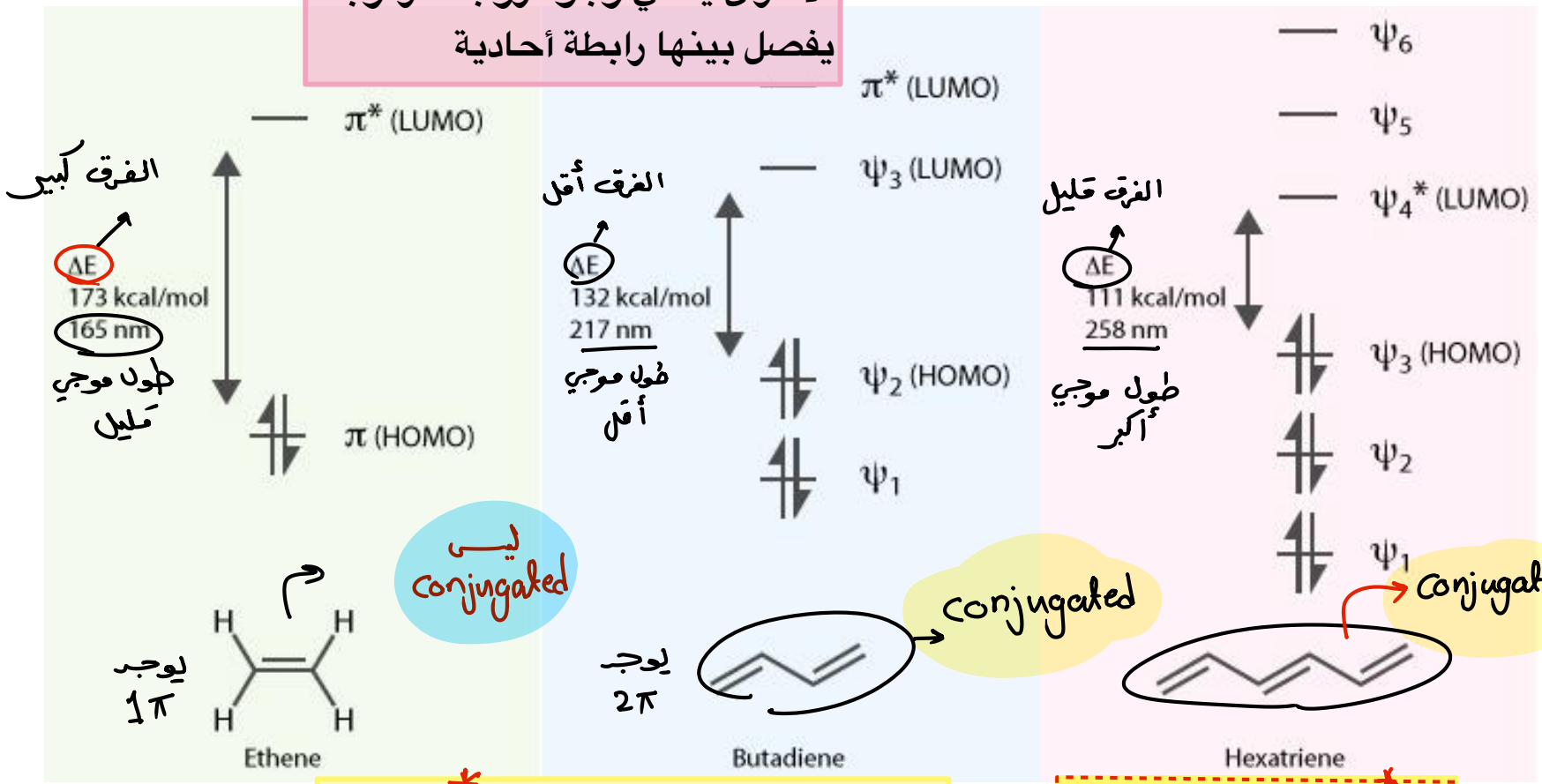
Effect of Conjugation of Chromophores

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

ما هو Conjugation؟ C=C-C=C

الاقتران يعني وجود روابط مزدوجة يفصل بينها رابطة أحادية



أما إذا كانت الرابطتان المزدوجتان بعيدتين عن بعض C=C-C-C=C

Unconjugated diene (غير مقترن).

كلما زاد عدد الروابط المزدوجة المقترنة:

↓ فرق الطاقة (ΔE)

↓ الطاقة المطلوبة

↑ λmax

Effect of Conjugation of Chromophores

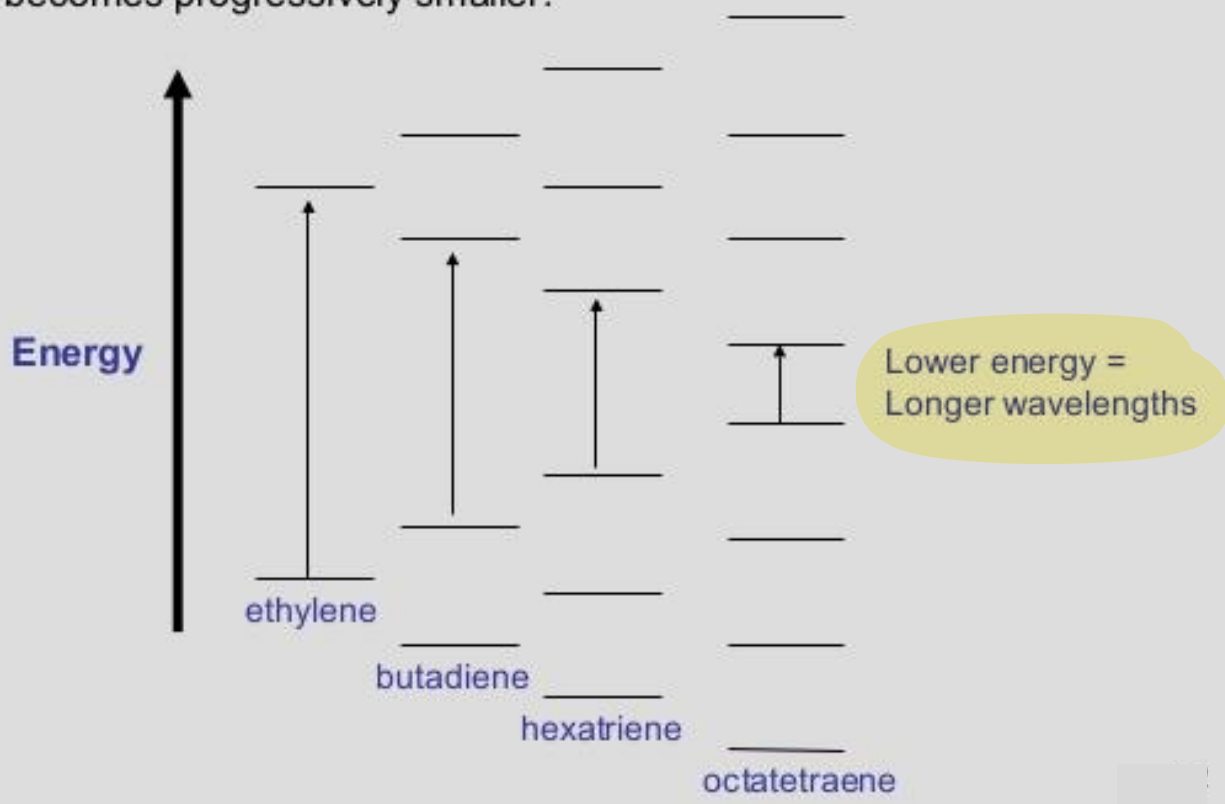
UV Spectroscopy

III. Chromophores

A. Substituent Effects

2. Conjugation – Alkenes

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



4

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

λ inc

تسبب ايضاً د ع

Delocalization

زيادة الـ Conjugation تؤدي إلى:

* ↓ ΔE

* ↓ الطاقة المطلوبة

* ↑ λmax (Bathochromic أو Red shift)

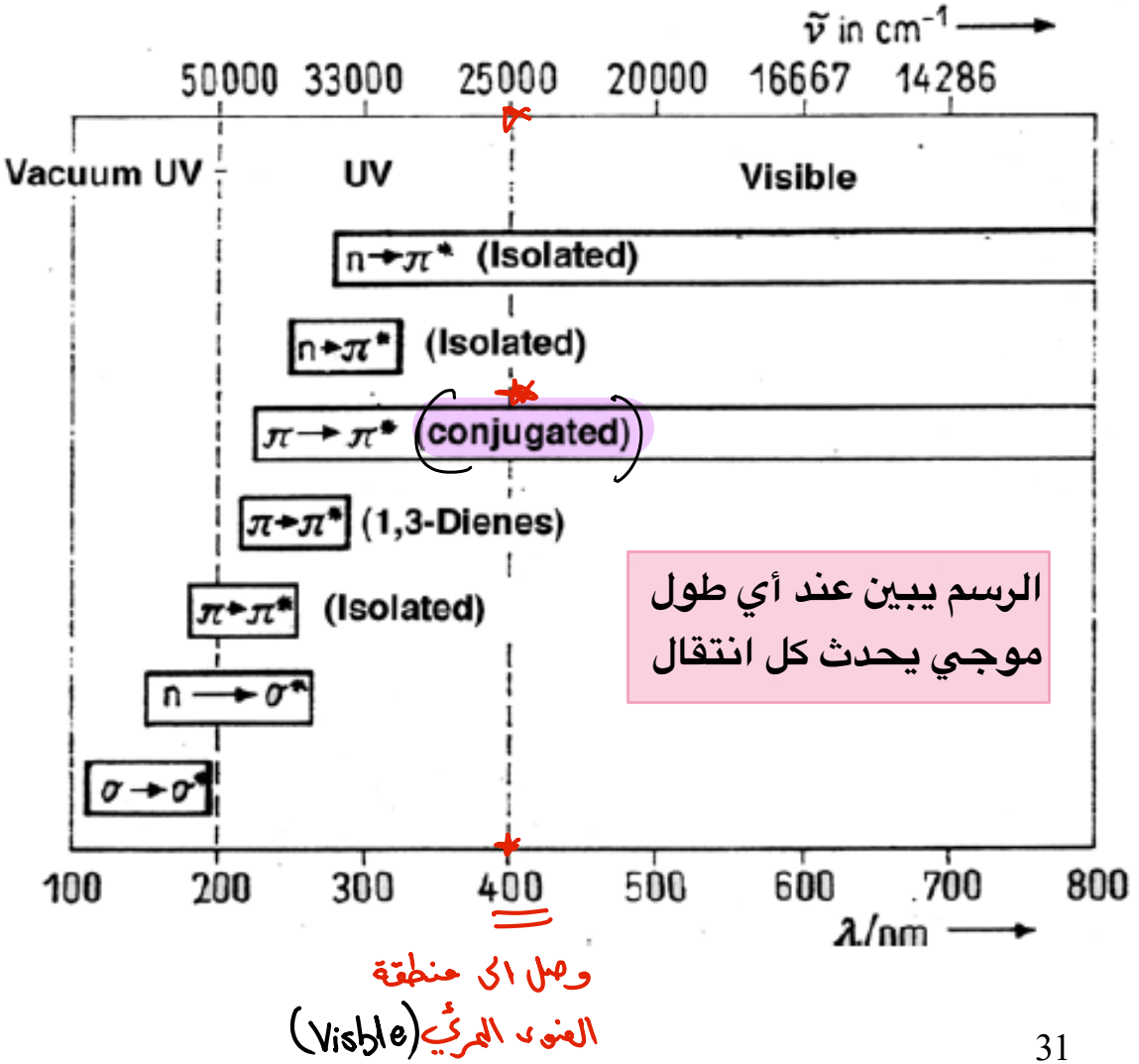
* ↑ ε (يزداد الامتصاص)

زيادة π (مع شرط Conjugated) ← زيادة λ_{max} و تقل الطاقة ΔE

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

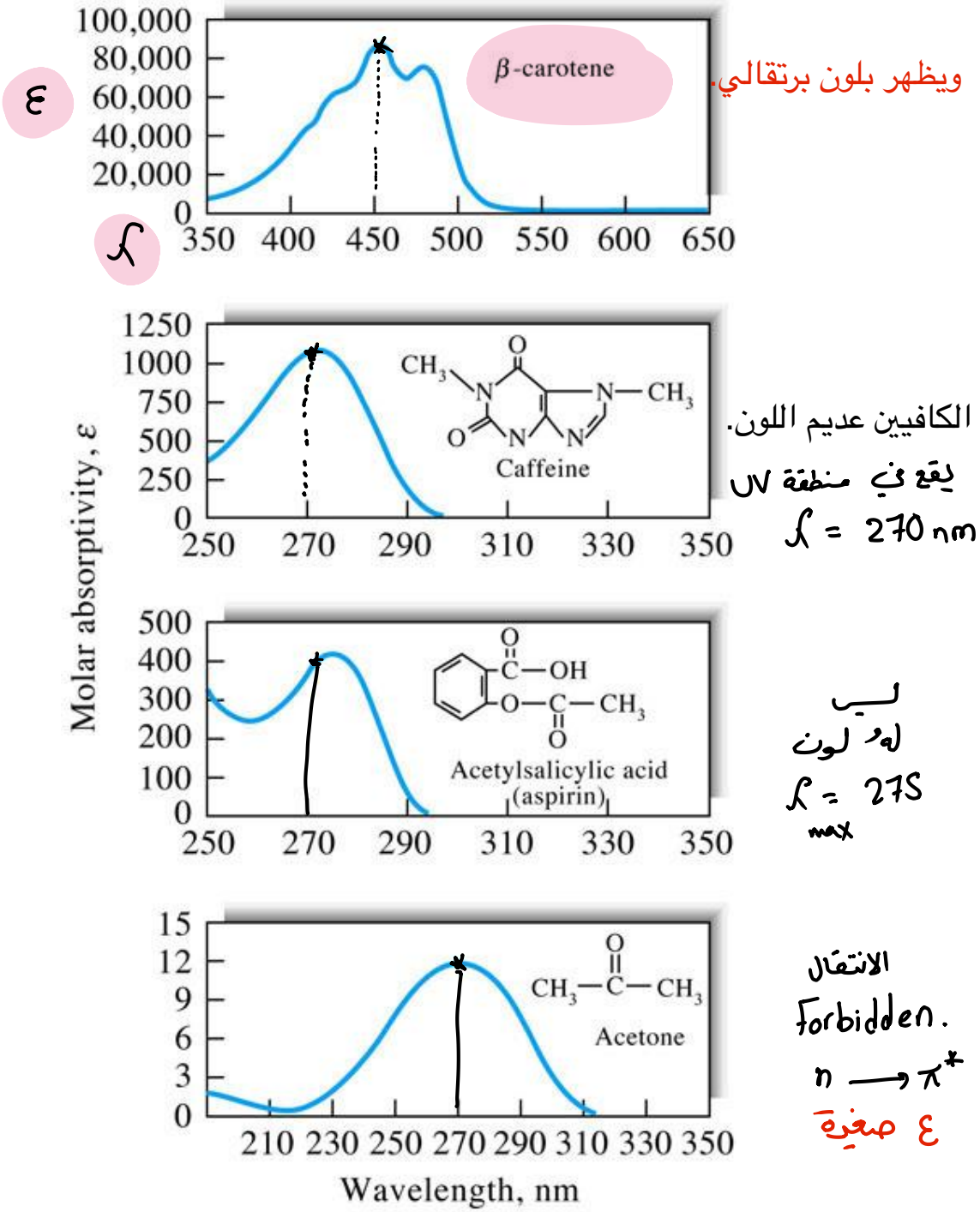
$\pi \rightarrow \pi^*$ transitions depend on the conjugation, so it can reach the visible region of radiation, causing the color of substances.

تعتمد على الاقتران (Conjugation)، لذلك يمكن أن يصل الامتصاص إلى منطقة الضوء المرئي (Visible)، وهذا هو السبب في ظهور الألوان في بعض المواد.



الرسم يبين عند أي طول موجي يحدث كل انتقال

وصل الى منطقة الضوء المرئي (Visible)



ويظهر بلون برتقالي.

الكافيين عديم اللون.

يقع في منطقة UV

λ = 270 nm

ليس له لون

λ_{max} = 275

الانتقال Forbidden.

$n \rightarrow \pi^*$

ε صغيرة

© 2007 Thomson Higher Education

Empirical Rules for Calculating Uv/Vis Absorptions

لتقدير (حساب) λmax للمركبات العضوية دون الحاجة لقياسها بالجهاز

في المركبات التي تحتوي على:

* روابط مزدوجة مترافقة (Conjugated dienes)
* Enones (رابطة C=O مع C=C)

λ_{max} = Base Value + Σ Increments.

الأشياء التي قد تزيد λmax

* Alkyl substituent
* Ring residue
* Exocyclic double bond
* Additional conjugated double bond

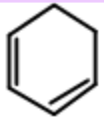
Woodward-Fieser Rules for Calculating the λmax of Conjugated Dienes and Polyenes

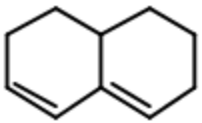
- Parent:

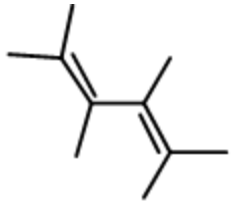
يعني الرابطتان المزدوجتان داخل نفس الحلقة

يعني الرابطتان المزدوجتان في حلقتين مختلفتين

سلسلة مفتوحه







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

Conjugated system

base Value (الحد من)

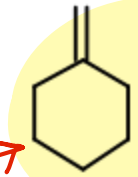
- Increments for:

رابطة مزدوجة إضافية في الاقتران

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

كل مجموعة ألكيل أو بقايا حلقة مرتبطة

إذا كانت الرابطة المزدوجة خارج الحلقة



exocyclic

Polar groupings:

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

إذا كان لدينا أكثر من أربع روابط مزدوجة مترافقة (Polyenes طويلة)،
فلا نستخدم الجدول السابق، بل نستخدم القانون ا

For more than 4 conjugated double bonds:

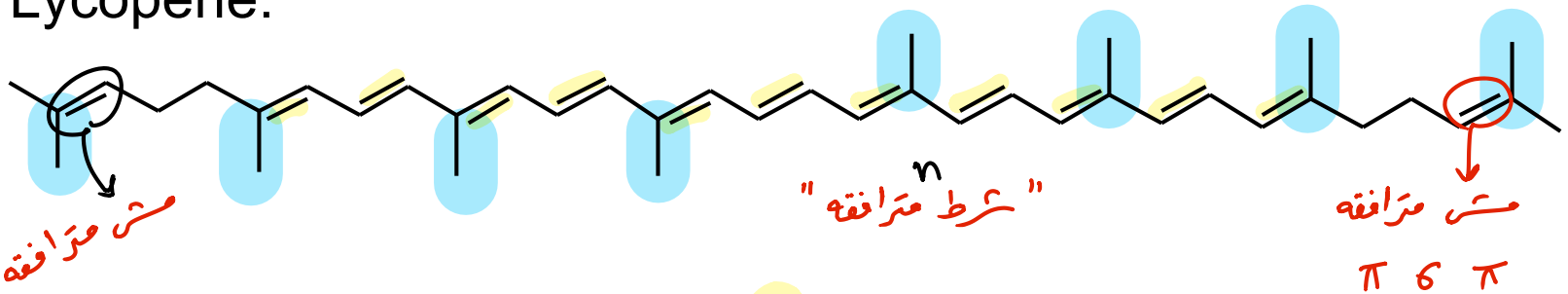
- $\lambda_{max} = 114 + 5(\text{number of alkyl groups}) + n(48.0-1.7n)$

$114 + 5$(عدد مجموعات الألكيل) $+ n(48 - 1.7n)$

عدد الروابط المزدوجة المترافقة

Example:

Lycopene:



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

λ_{max}(Actual) = 474.

قريبة جدًا.