

# CZEŚĆ I

## METODY SPEKTROSKOPOWE

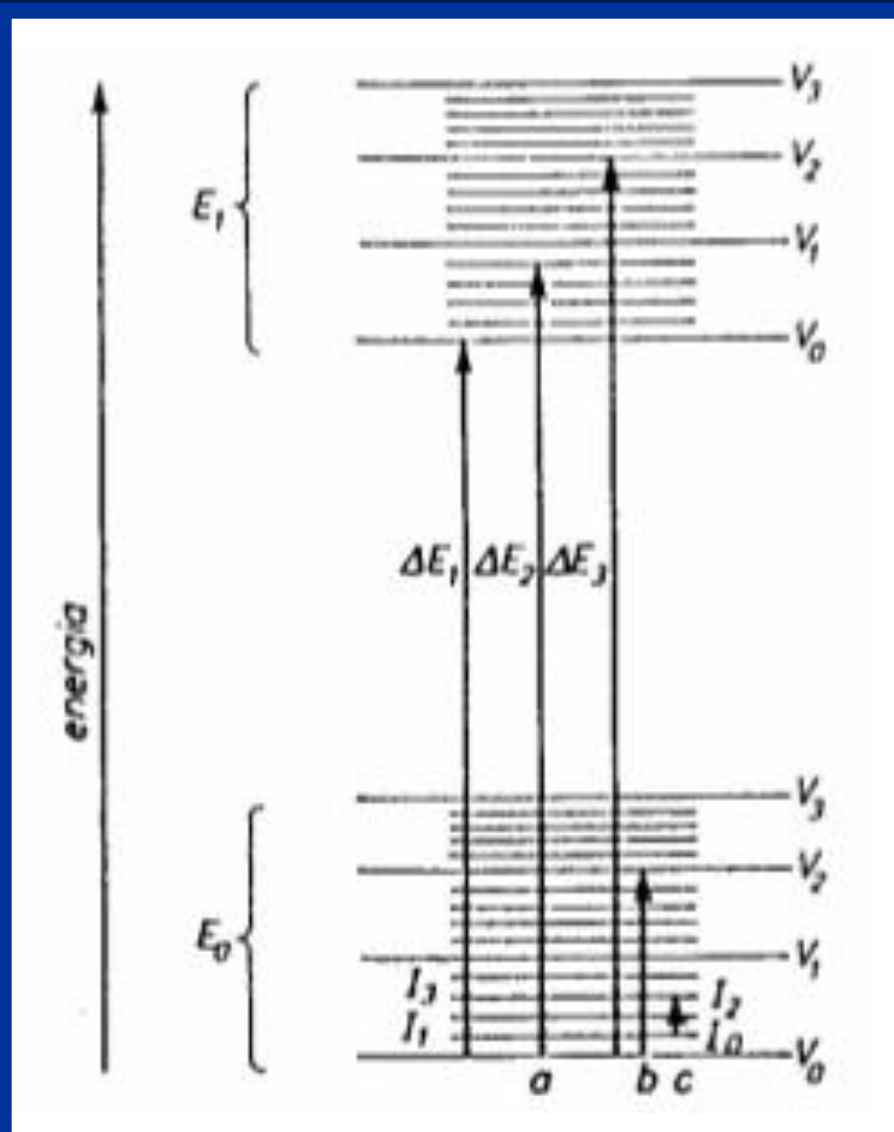
Współczesne metody analiza struktury chemicznej

### 2. widma elektronowe

metody absorpcyjne UV-VIS



# Techniki UV-VIS      Istota zjawiska

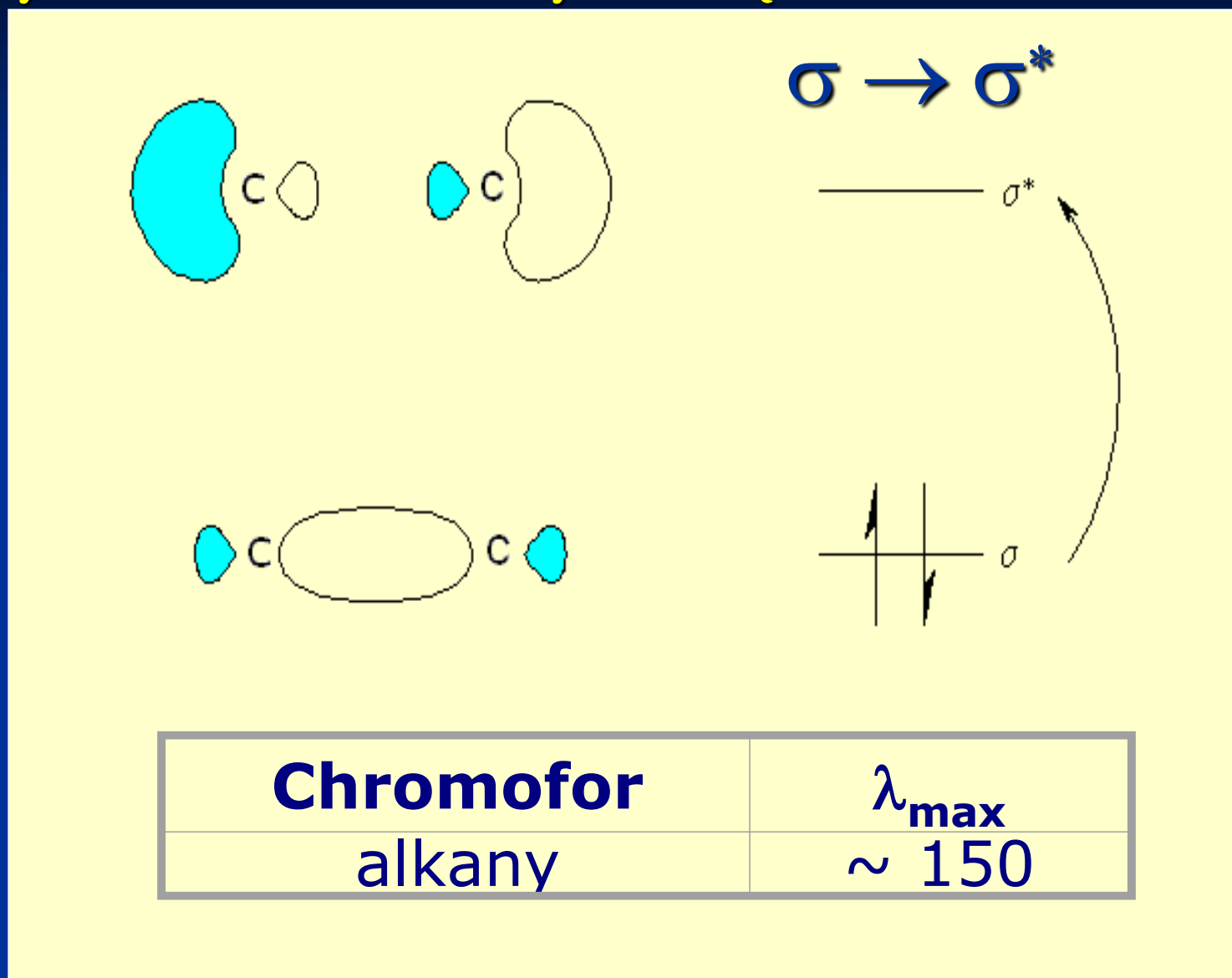


Schemat przejść elektronowych w cząsteczce dwuatomowej

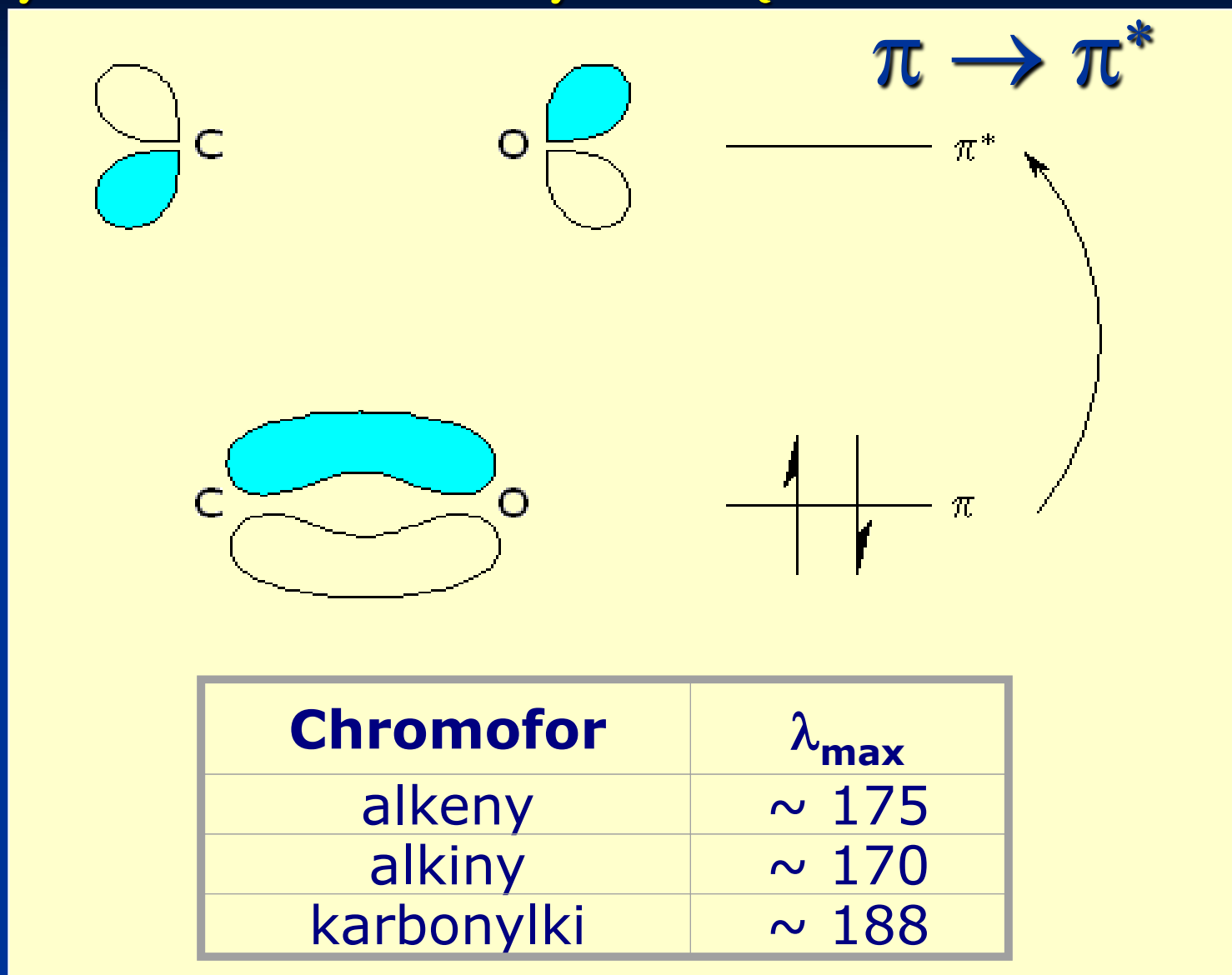
E - poziomy elektronowe,  
 V - poziomy oscylacyjne,  
 I - poziomy rotacyjne,

a - przejścia elektronowe,  
 b - przejścia oscylacyjne,  
 c - **przejścia rotacyjne**

## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach

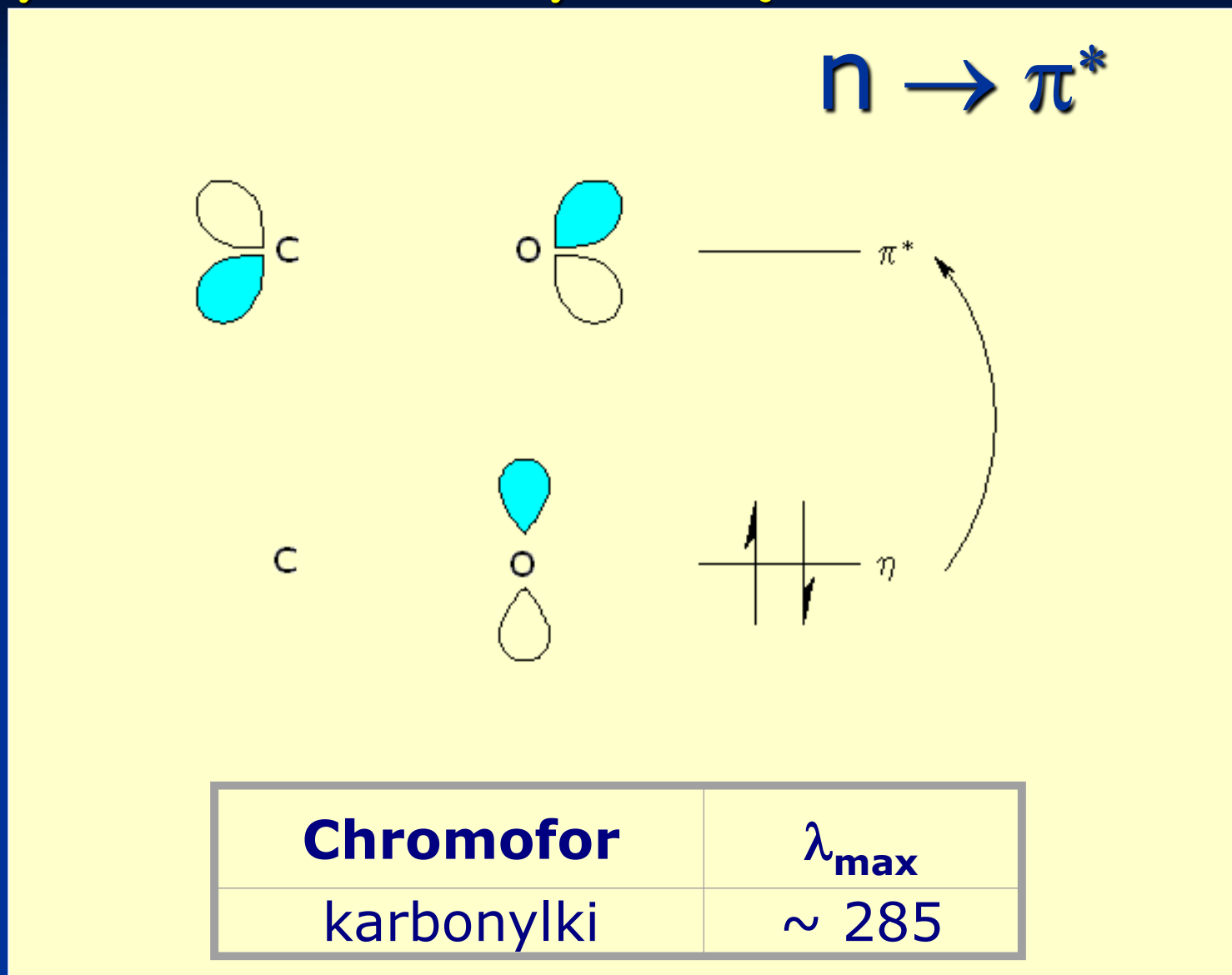


## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach

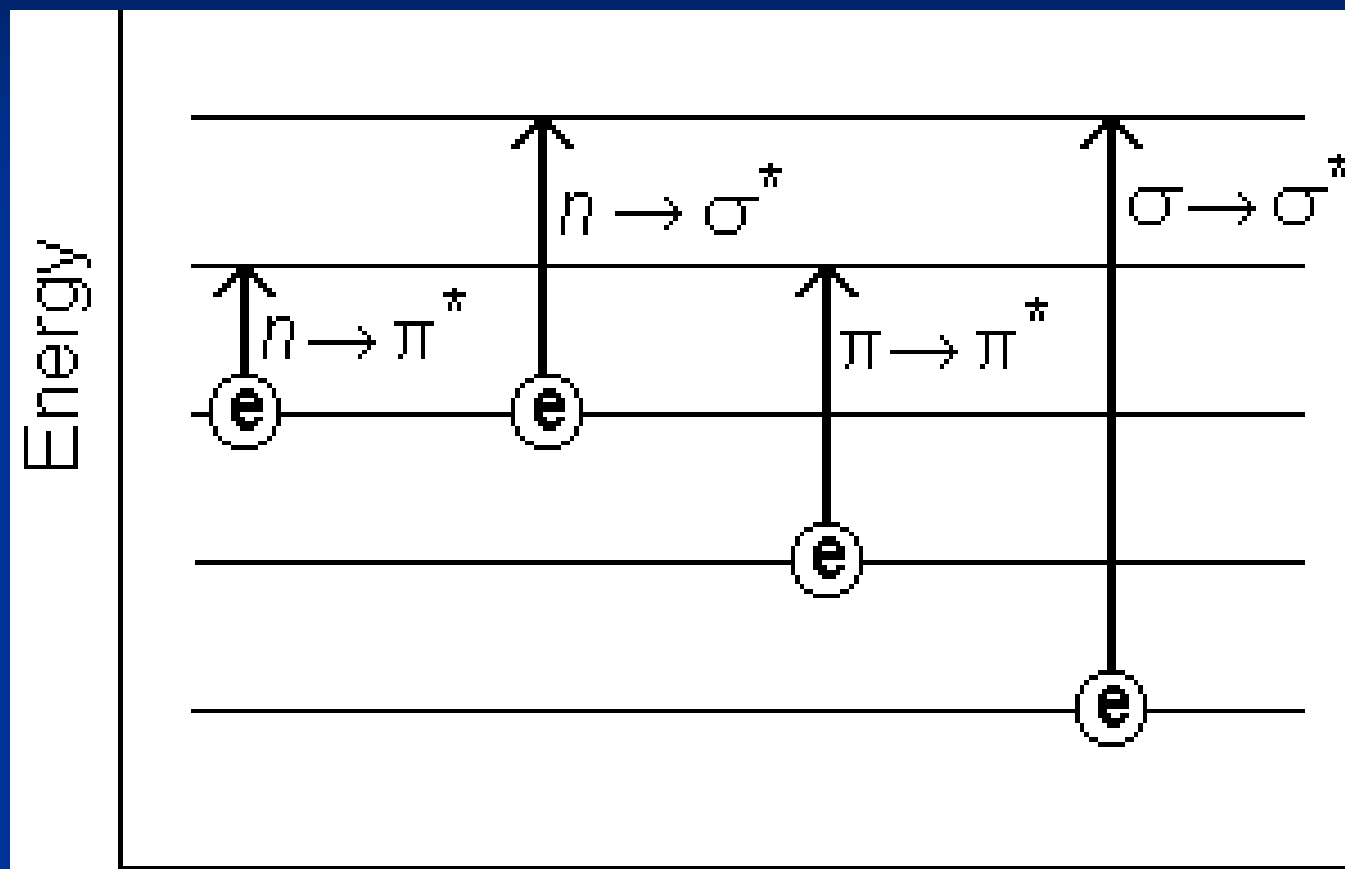
$n \rightarrow \sigma^*$

Chromofor	$\lambda_{\max}$
alkohole, etery	$\sim 185$
aminy	$\sim 195$
połączenia siarki	$\sim 195$

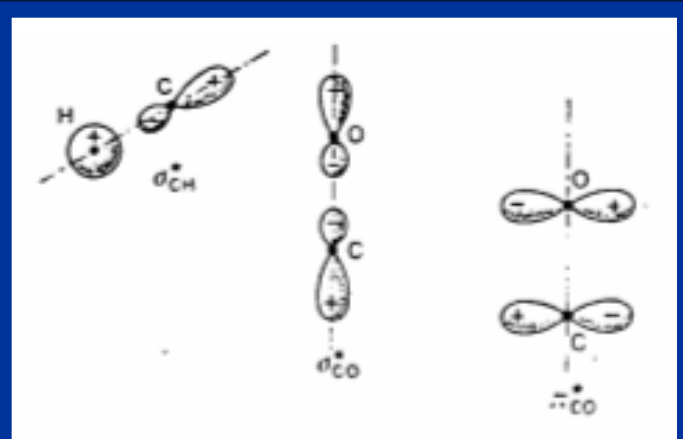
## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



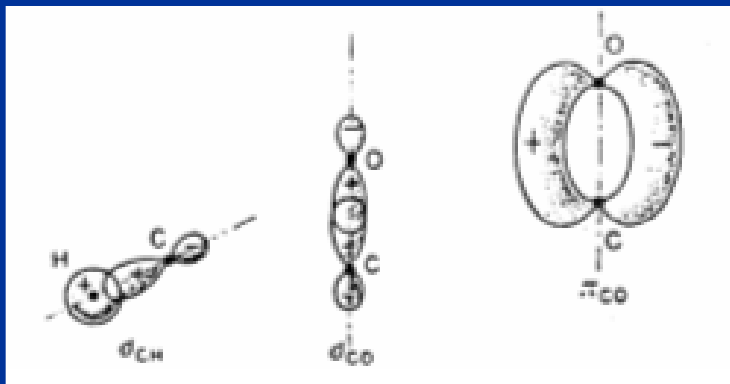
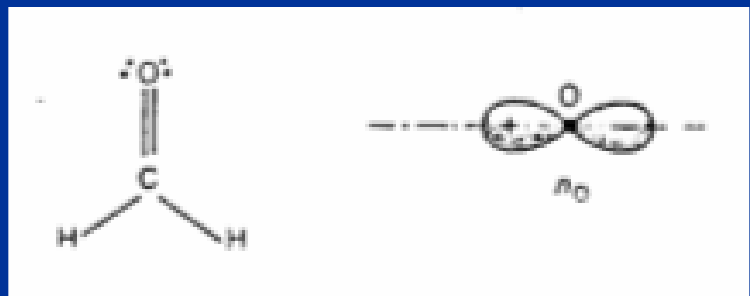
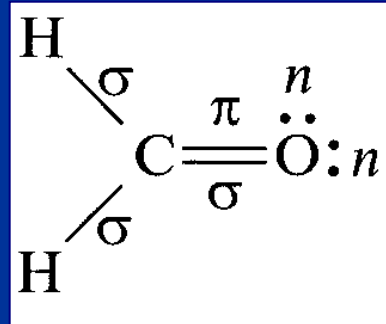
## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



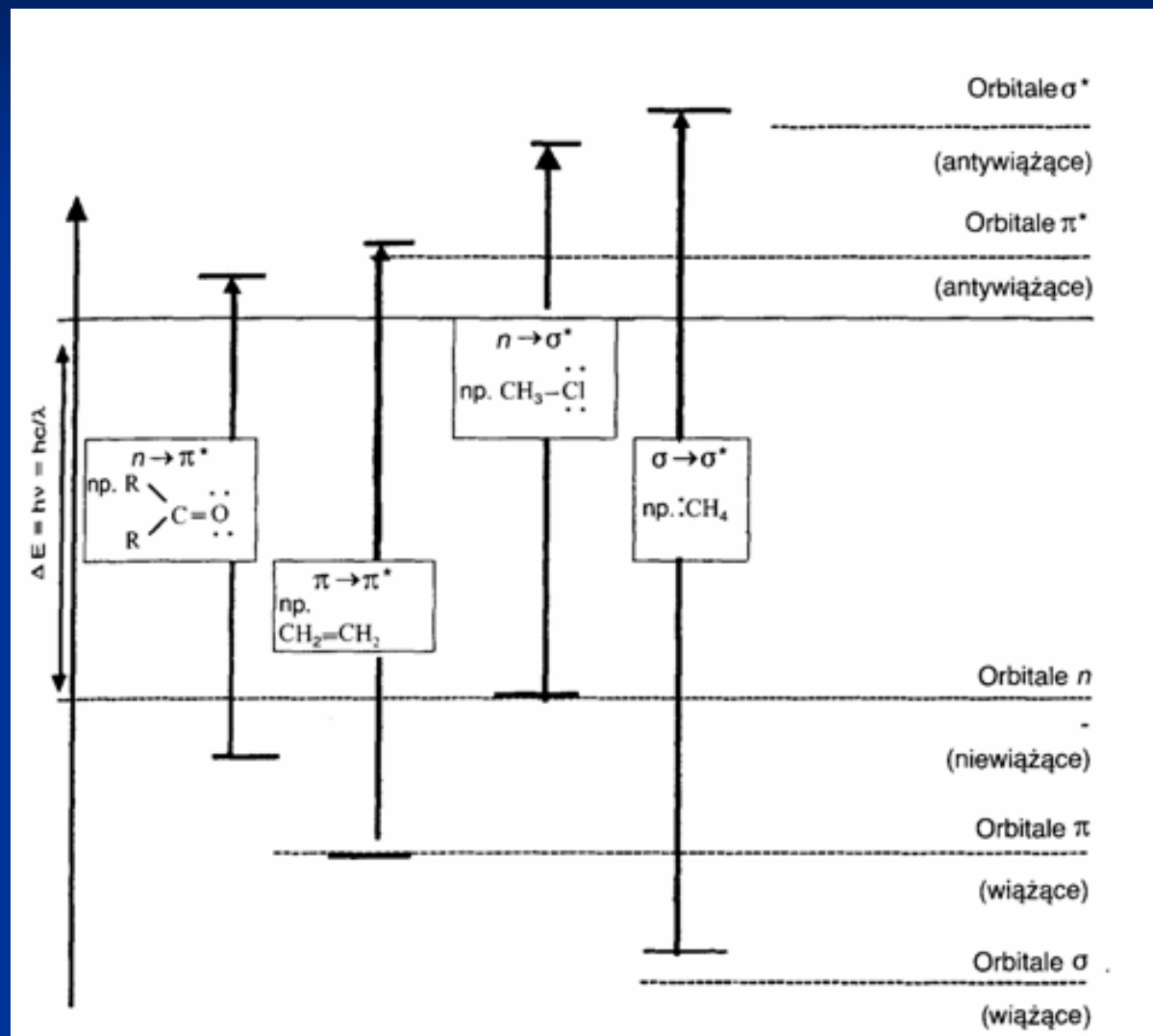
Kształt i rozkład energetyczny orbitali  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $n$  w cząsteczce aldehydu mrówkowego



-absorpcjometria- UV, IR  
-kolorymetria- VIS



## Schemat możliwych przejść elektronowych w związkach organicznych.



## Pasma absorpcji niektórych chromoforów

Chromofor	Cząsteczka	Długość fali maksimum pasma $\lambda_{\max}$ [nm]	Dziesiętny molowy współczynnik absorpcji w maksimum $\epsilon_{\max}$ [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]
<b>Przejścia <math>n \rightarrow \sigma^*</math></b>			
-Br	CH <sub>3</sub> Br	204	200
-I	CH <sub>3</sub> I	259	3600
-O-	H <sub>2</sub> O	167	7000
-N<	CH <sub>3</sub> OH	184	150
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	215	600
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	227	900
<b>Przejścia <math>\pi \rightarrow \pi^*</math></b>			
C=C=C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=C=CH <sub>2</sub>	225	500
-C=C-	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	217	21000
	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	258	35000
	CH <sub>2</sub> =CH-CH=O	210	11500
	Benzen	200	8000
	Benzen	255	200
C=O	Acetofenon aromat.	240	13000
	Acetofenon aromat.	278	1100
<b>Przejścia <math>n \rightarrow \pi^*</math></b>			
C=O	CH <sub>3</sub> CHO	294	12
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	279	14
	Acetofenon	319	50
N=N	CH <sub>3</sub> N=NCH <sub>3</sub>	340	4,5
C=C	CH <sub>2</sub> =CH-CH=O	315	14
N=O	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	665	20

## Rodzaje przejść elektronów.

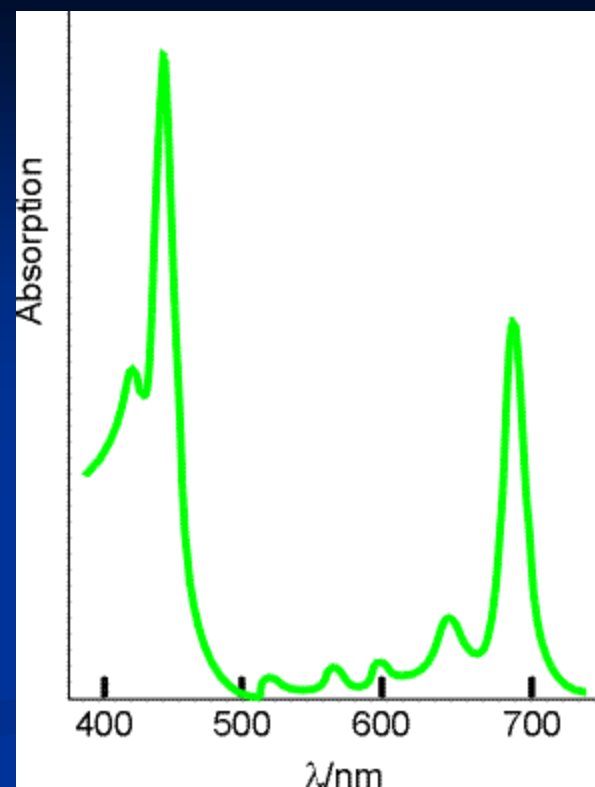
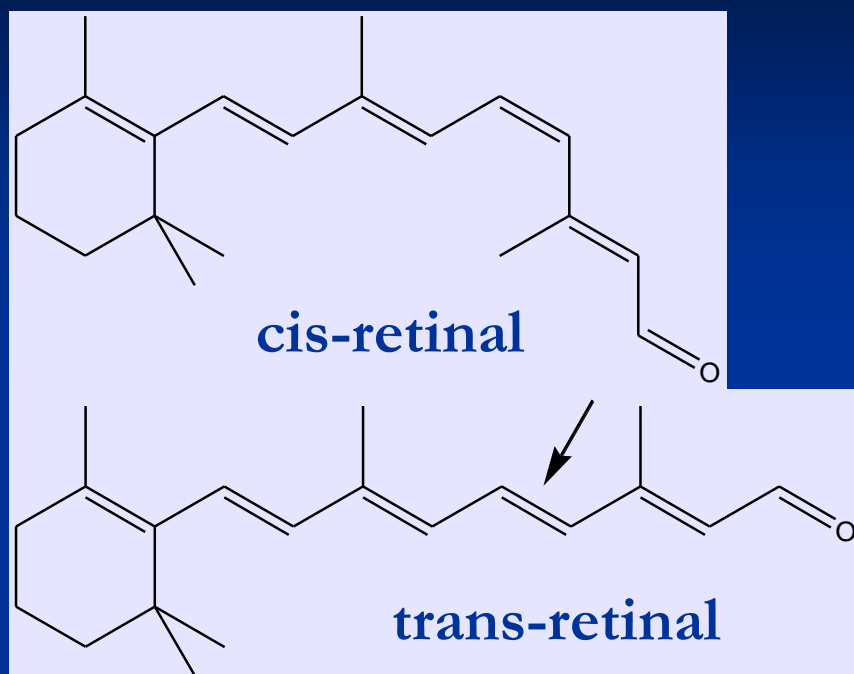
Przejścia typu  $N \rightarrow V$ 

przejścia z orbitala wiążącego w stanie podstawowym do orbitala antywiążącego,



- Przejście typu  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  obserwowane jest tylko w dalekim nadfiolecie.
- Pasma odpowiadające przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$  występuje w szerokim zakresie widma od dalekiego nadfioletu( np. w cząsteczce etylenu) do zakresu widzialnego.
- Przesunięcie położenia tych pasm w kierunku fal dłuższych jest wynikiem oddziaływań między podstawnikami.

Ważny przypadek przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$



Fotochemiczny mechanizm widzenia: purpura wzrokowa (białko związane z cis-retinalem, który działa jak chromofor absorbując przy ok. 380 nm.

Po fotochemicznym etapie następuje izomeryzacja i „rozwiniecie” cząsteczki, która wyzwala impuls nerwowy.

## Przejścia typu $N \rightarrow Q$

wynikają ze wzbudzeń elektronów z orbitali niewiążących  $n$  do antywiążących,



- Pasma odpowiadające tym przejściom znajdujemy w zakresie dalekiego i bliskiego nadfioletu ( $n \rightarrow \sigma^*$ )
- bliskiego nadfioletu i światła widzialnego ( $n \rightarrow \pi^*$ ).
- Przejścia typu  $n \rightarrow \sigma^*$  występują w cząsteczkach zawierających zasadowe grupy atomów posiadających wolne pary elektronowe, połączonych wiązaniem pojedynczym (np. grupy auksochromowe, jak C-OH, C-NH<sub>2</sub>, C-Cl itd.).
- Przejścia typu  $n \rightarrow \pi^*$  występują w cząsteczkach, w których hetero atom posiadający wolne pary elektronów jest połączony wiązaniem wielokrotnym z innym atomem

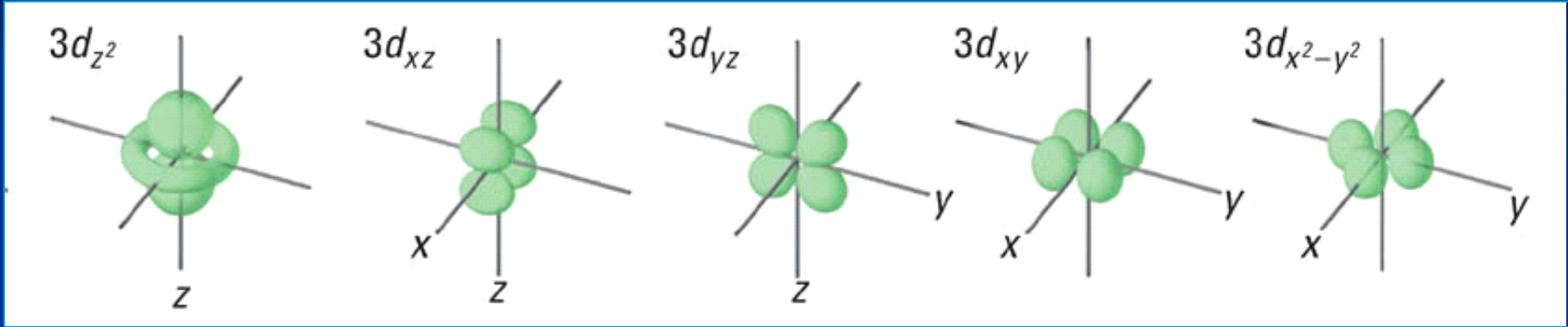
## Przejścia $N \rightarrow R$

związane są z taką wysoką energią stanu wzbudzonego, że następuje jonizacja atomu ( seria Rydberga). Pasma odpowiadające tego typu przejściom obserwuje się w dalekim nadfiolecie próżniowym.

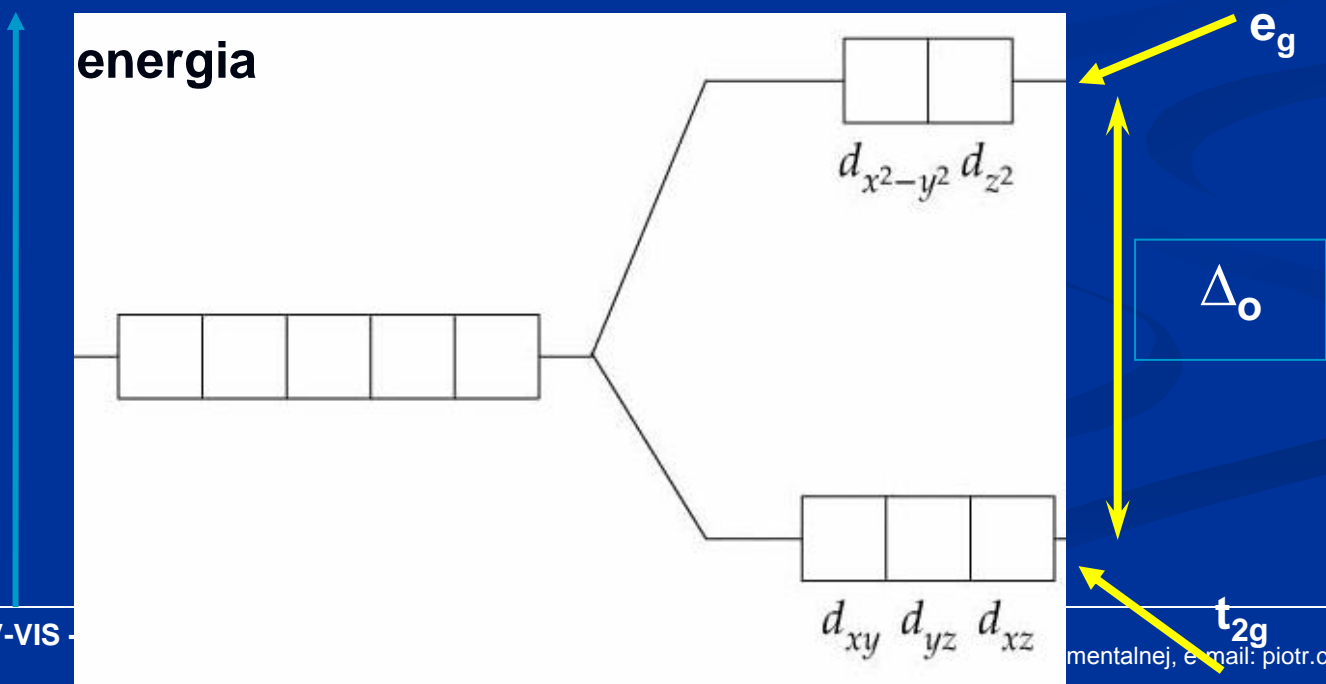
Przejście	$\lambda_{\max}$				
	izooktan	acetonitryl	chloroform	metanol	woda
$\pi \rightarrow \pi^*$	230,6	233,9	237,6	236,8	242,6
$n \rightarrow \pi^*$	321,0	314,0	315,4	308,8	

# Zjawisko barwy kompleksów - Absorpcja światła

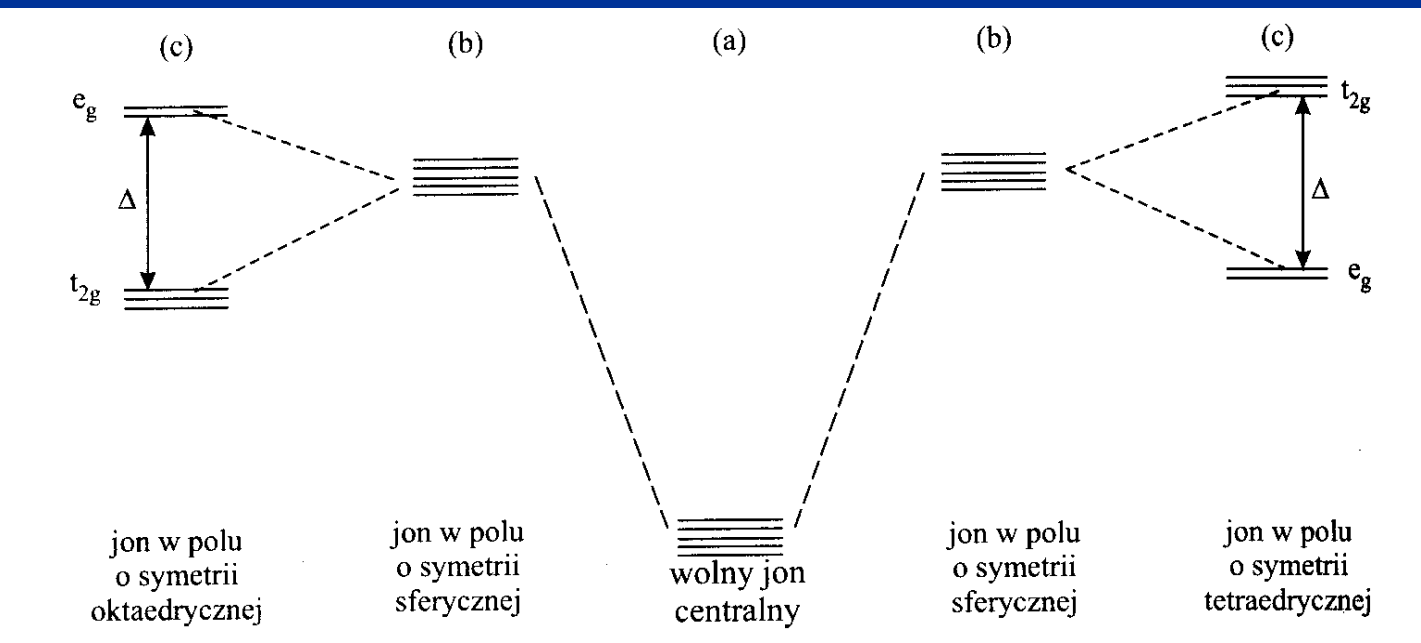
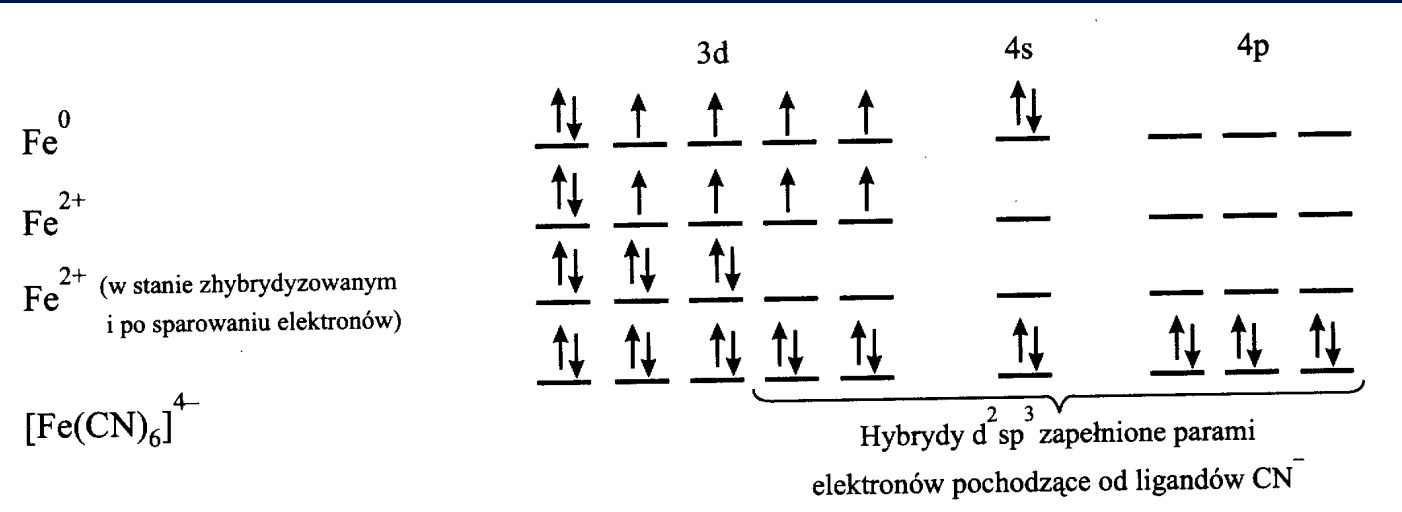
## Orbitale d atomu centralnego



## Rozszczepienie w polu ligandów

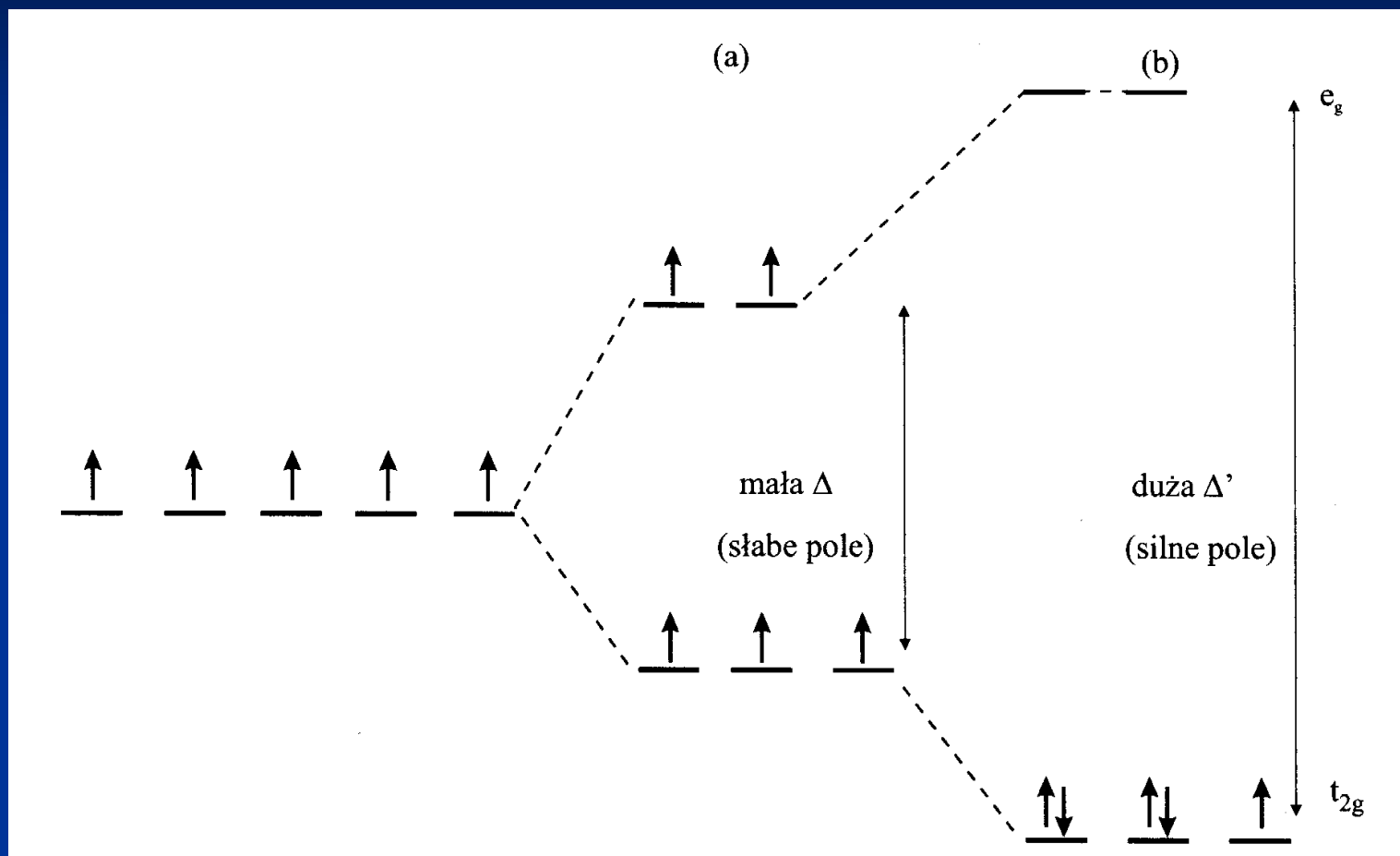


Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



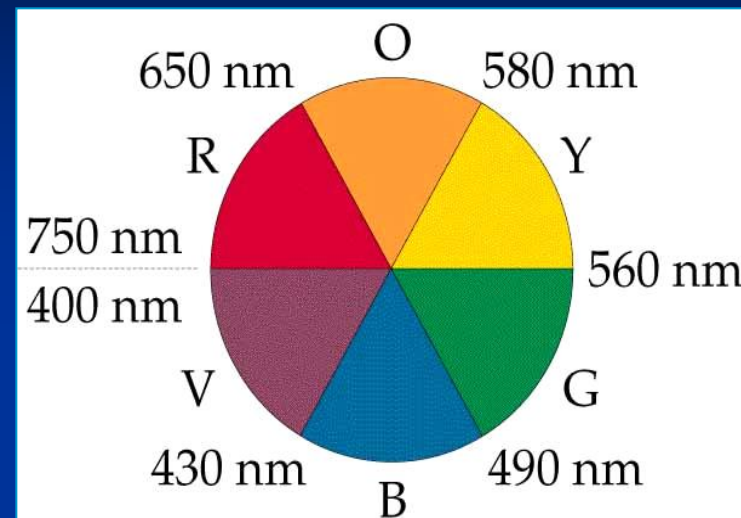
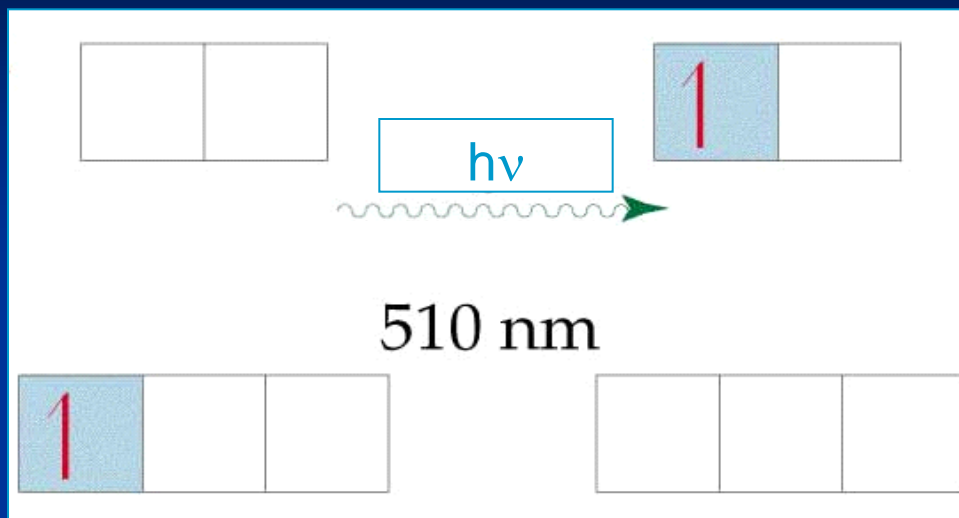


## Przykłady wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach



## Zjawisko barwy kompleksów - Absorpcja światła

## Wzbudzenie elektronowe



**$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  jest fioletowy**

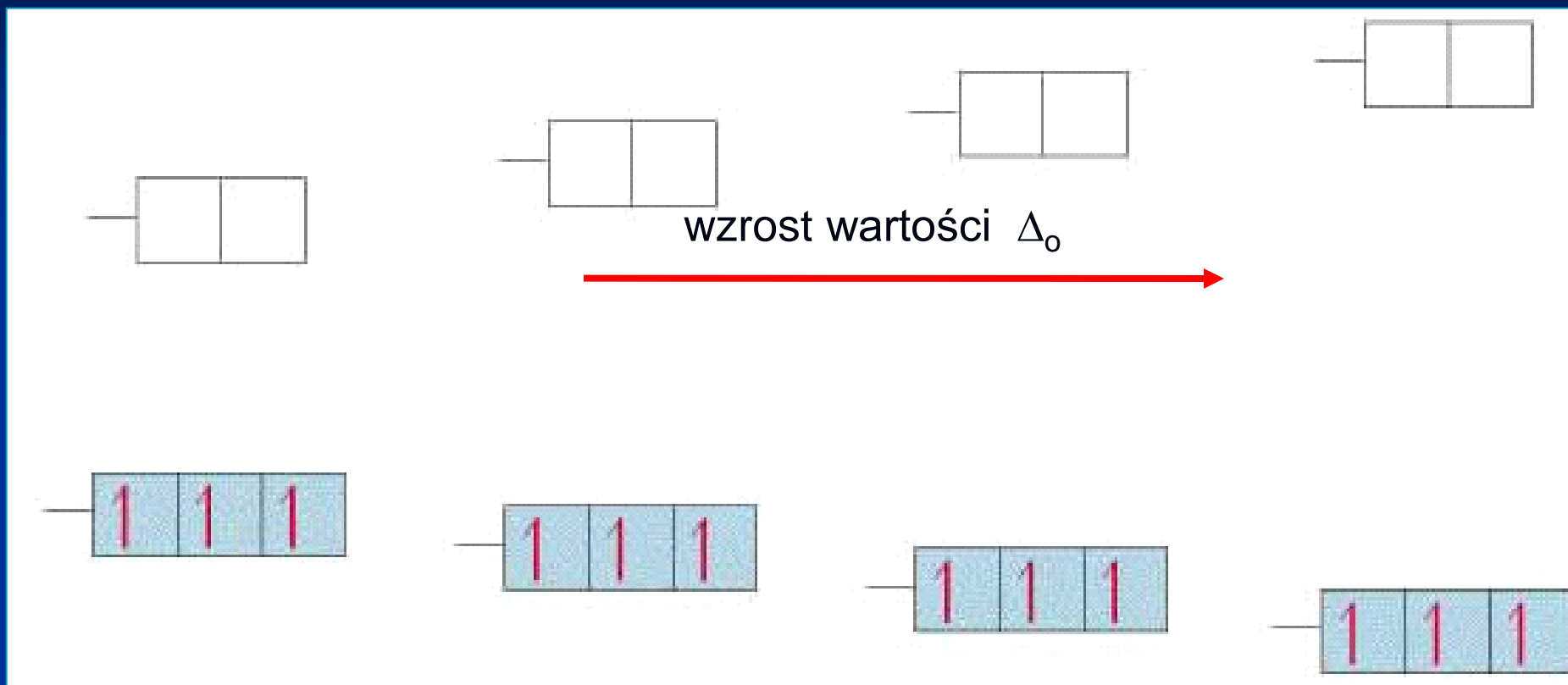
## Szereg spektroskopowy (spektrochemiczny)



słabe pole ligandów  
mała wartość  $\Delta_0$

silne pole ligandów  
duża wartość  $\Delta_0$

## Przykład: seria kompleksów chromu (III)

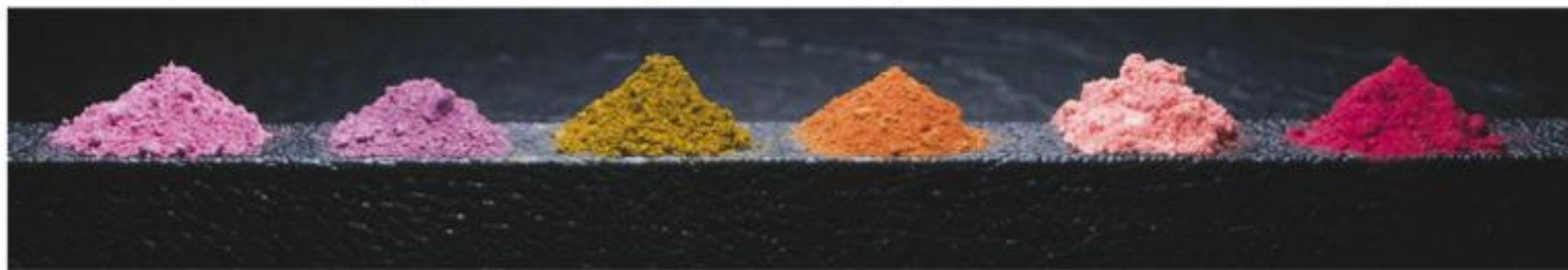
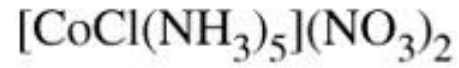
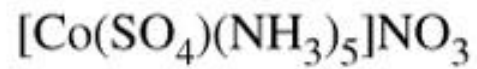
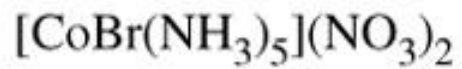
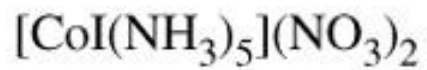


$[\text{CrF}_6]^{3-}$   
zielony

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$   
fioletowy

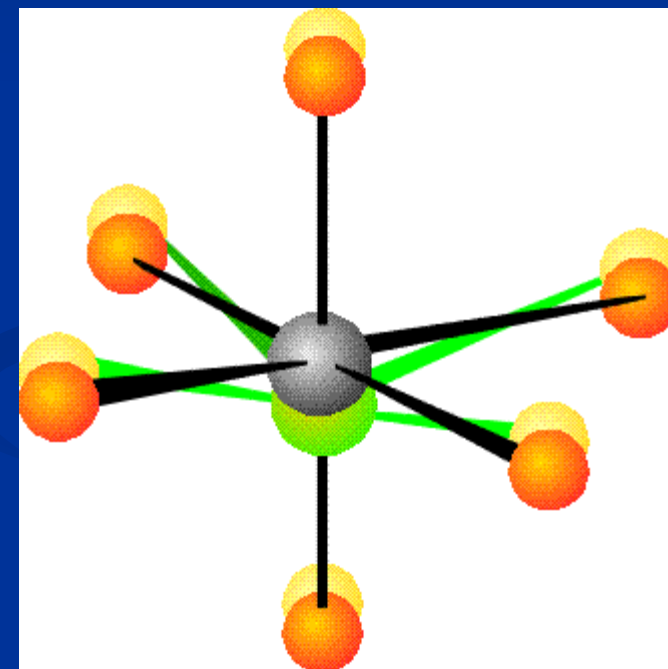
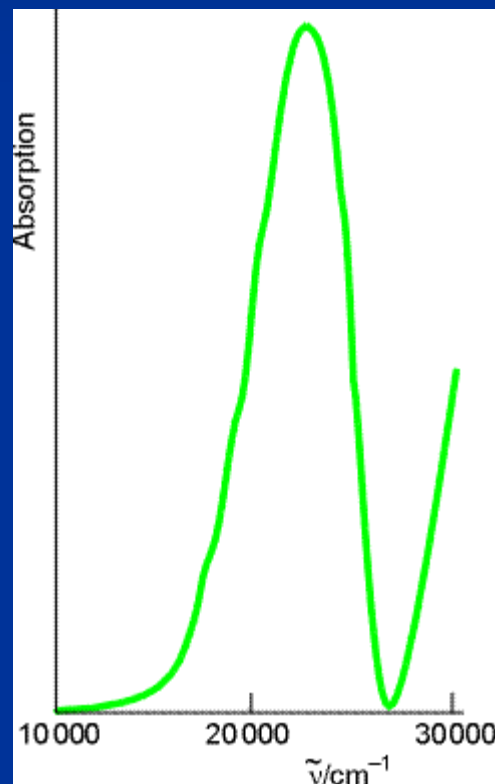
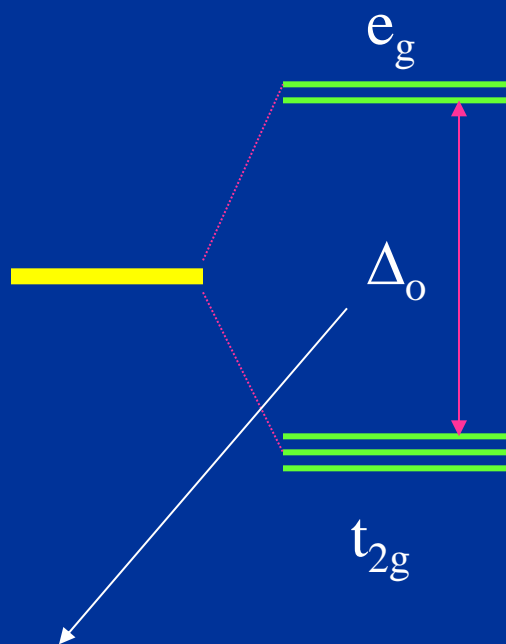
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$   
żółty

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$   
żółty



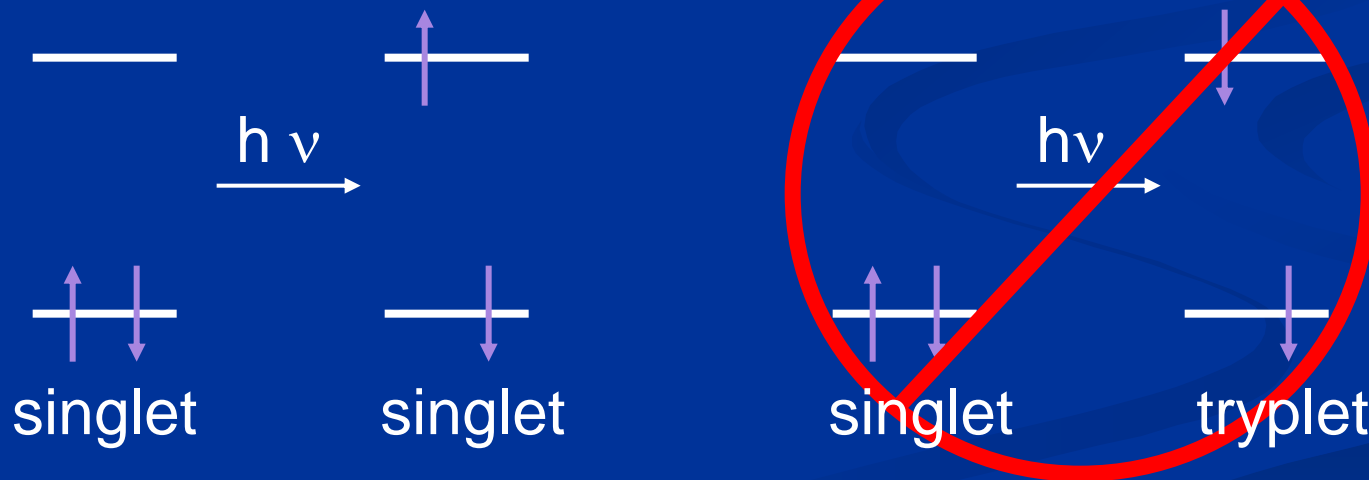
# Przejścia d-d

Przykład :  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$



# Reguła symetrii dla wyboru przejść elektronowych

Wzbudzenie cząsteczek prowadzące do zmiany multipletowości są bardzo mało prawdopodobne (mała intensywność) – brak inwersji spinu podczas oddziaływania z fotonem



## Aparatura pomiarowa

### Schemat blokowy spektrofotometru:



### Źródła promieniowania

daleki UV- wyładowanie elektryczne wewnątrz lampy próżniowej

#### UV

lampy i wyładowania elektryczne w atmosferze deuteru- lampy wodorowe lub deuterowe

#### VIS

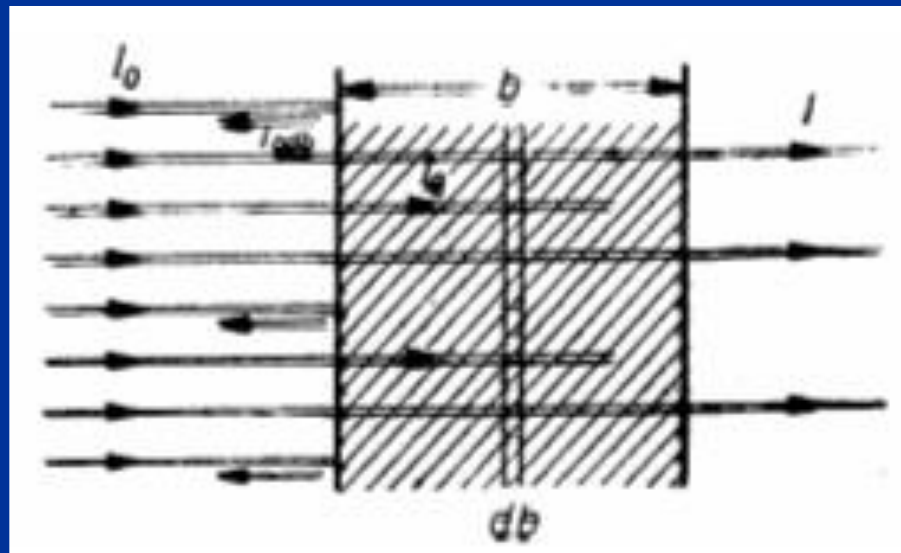
lampy żarowe z drutem wolframowym, lampy ksenonowe lub argonowe

***Idealne źródło powinno emitować wszystkie długości fal z danego zakresu z jednakowym natężeniem do każdej długości fal.***

## Monochromatory

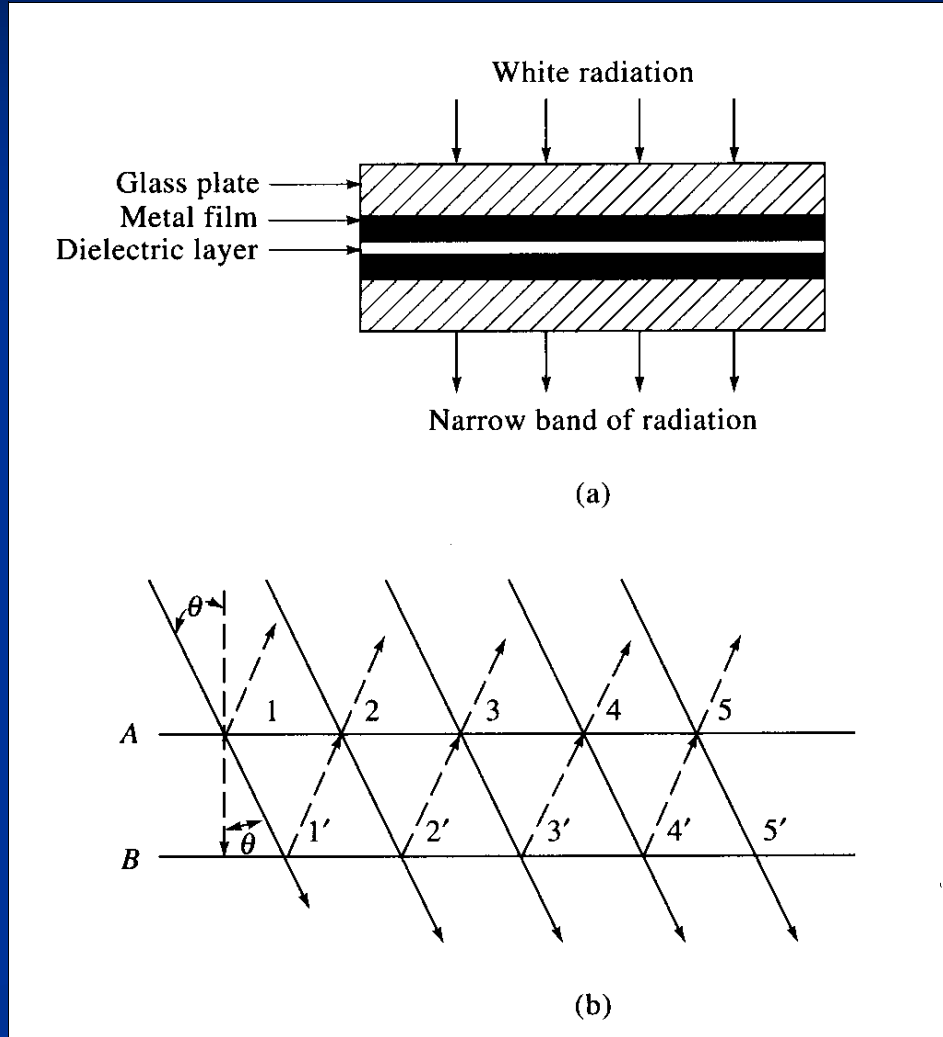
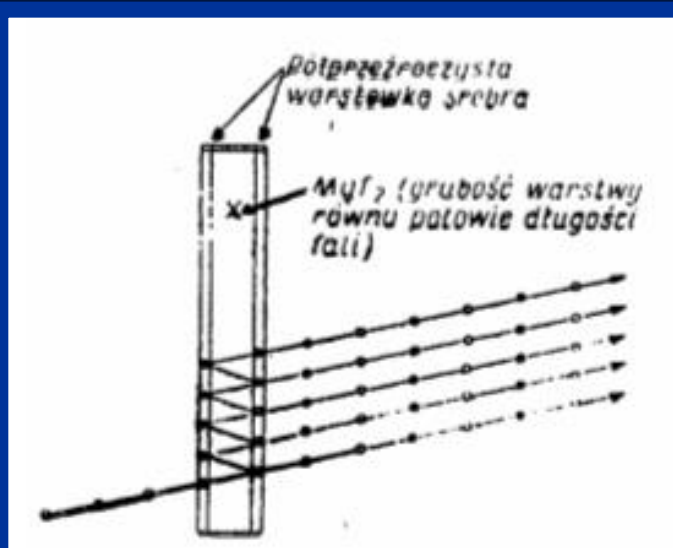
dla długości fal poniżej  $100 \mu\text{m}$  są to zwykłe siatki dyfrakcyjne,  
 $100\text{-}200 \mu\text{m}$  stosuje się pryzmaty z kryształów LiF,  $\text{CaF}_2$ ,  
 $220\text{-}3000 \mu\text{m}$  stosuje się filtry interferencyjne.

## Filtr absorpcyjny





Filtr interferencyjny



Długość fali w dielektryku

$$n\lambda' = 2t / \cos \theta$$

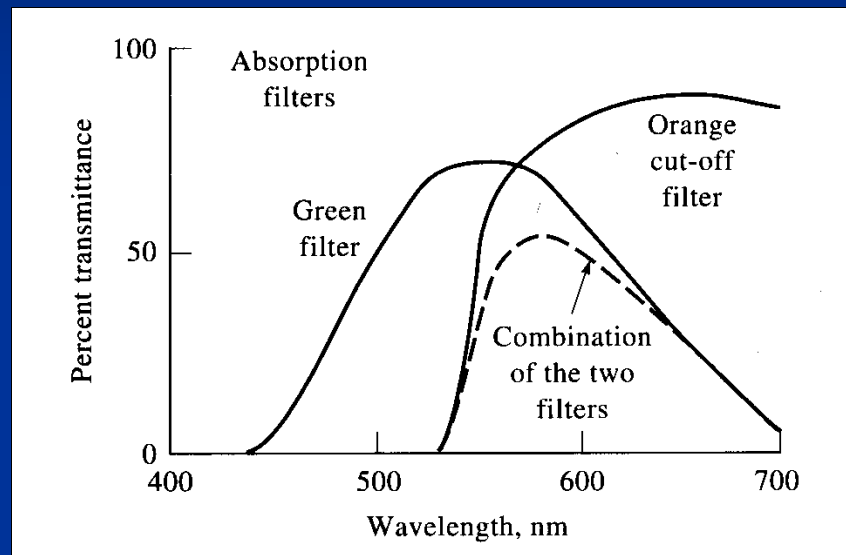
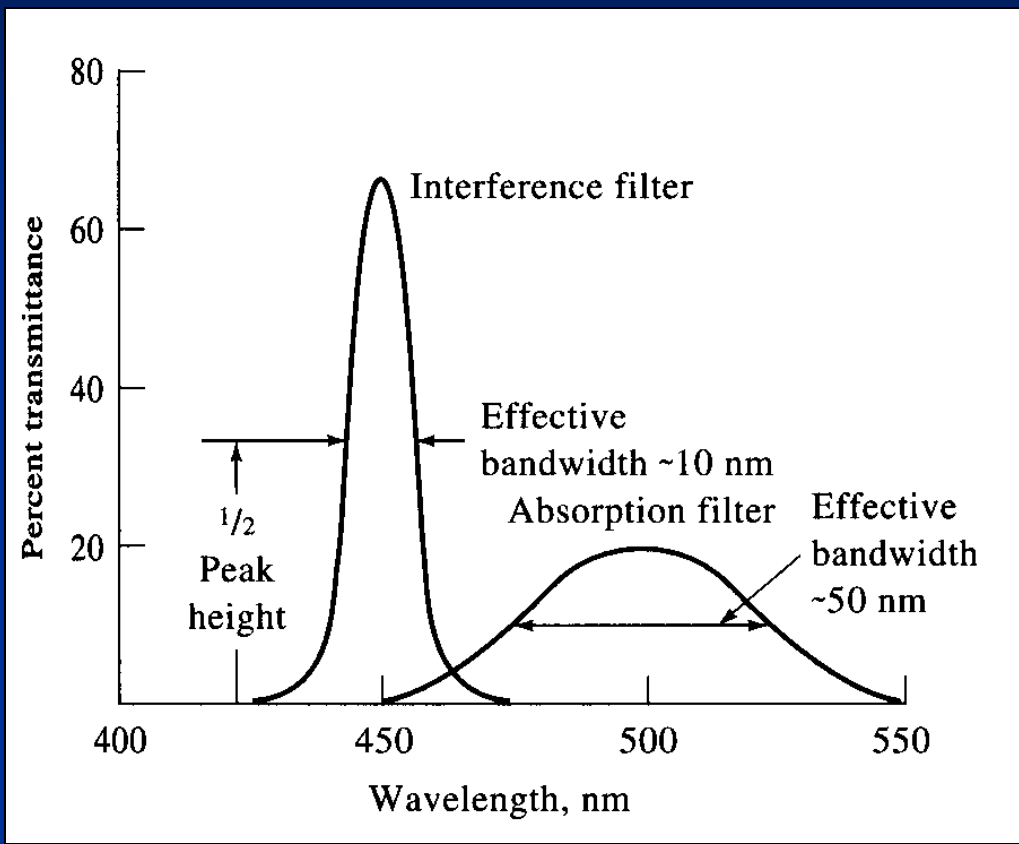
as  $\theta \Rightarrow 0, \cos \theta \Rightarrow 1$

$$\therefore n\lambda' = 2t$$

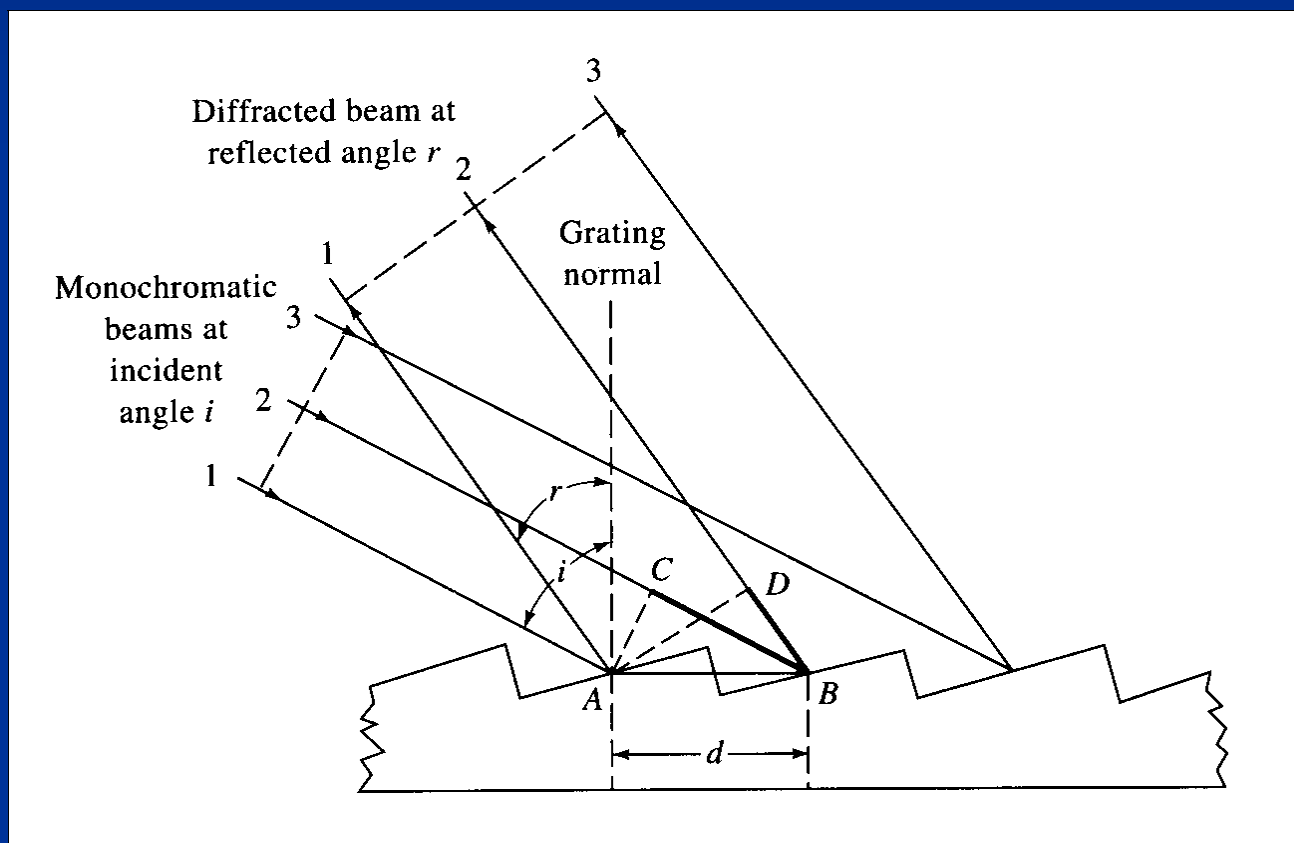
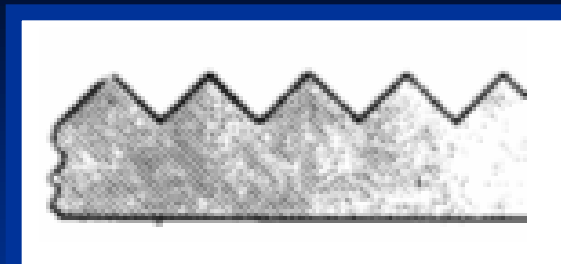
$$\lambda = \lambda' \eta$$

$$\lambda = \frac{2t\eta}{n}$$

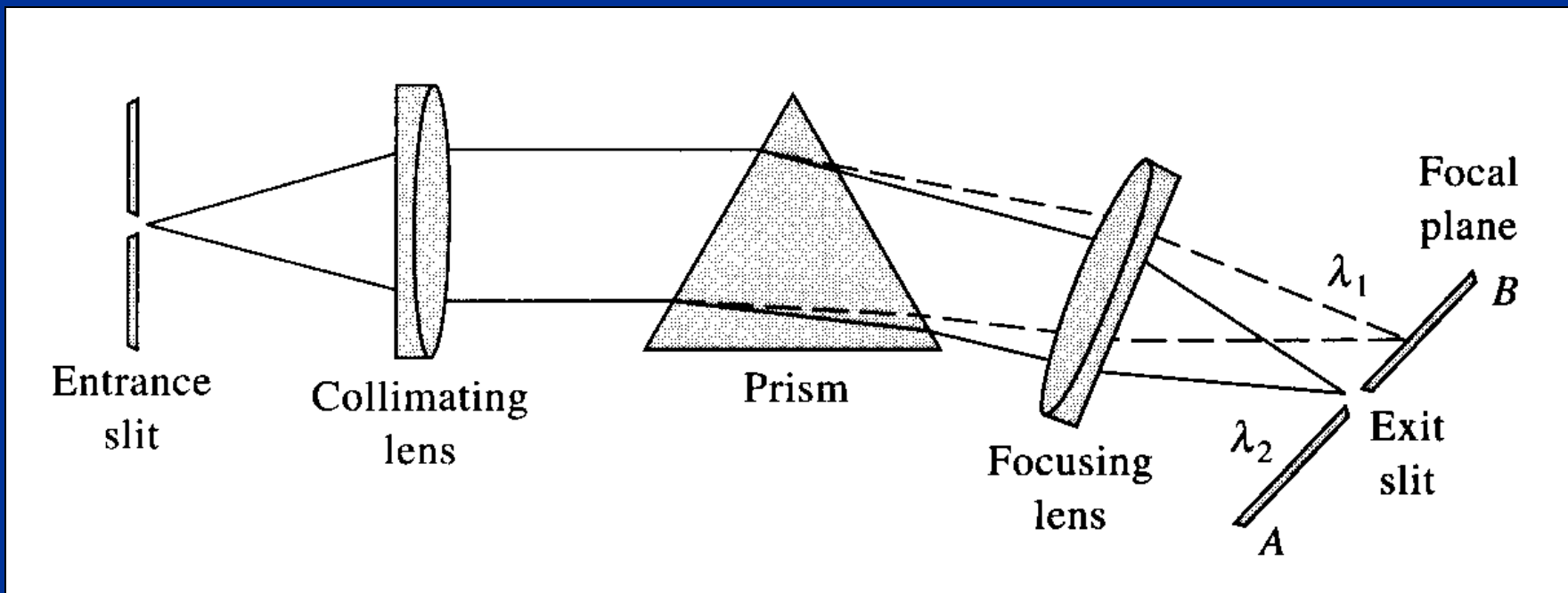
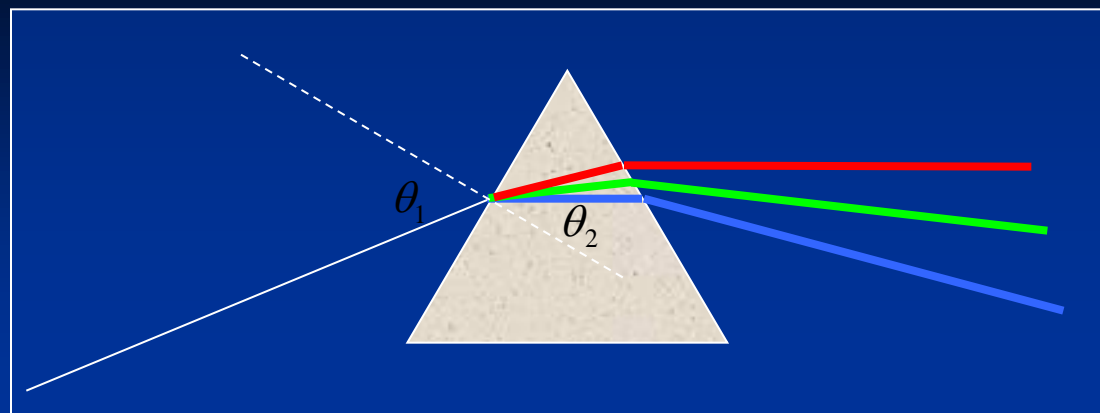
Długość fali w powietrzu



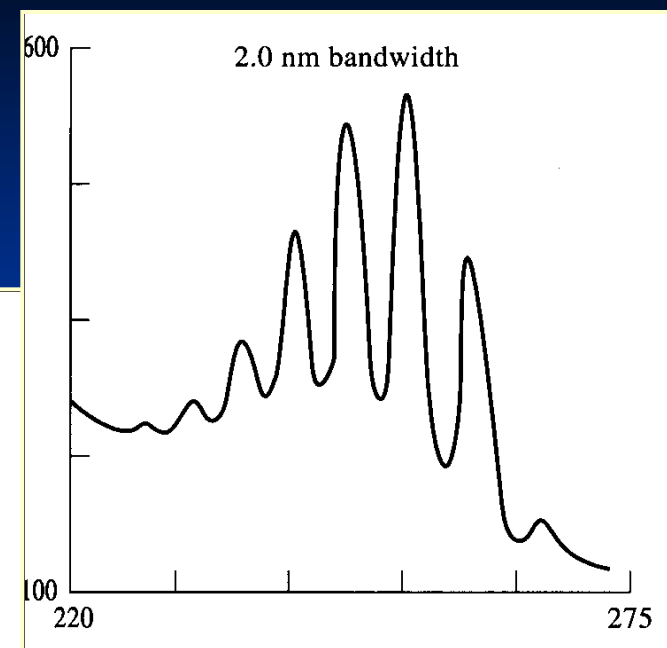
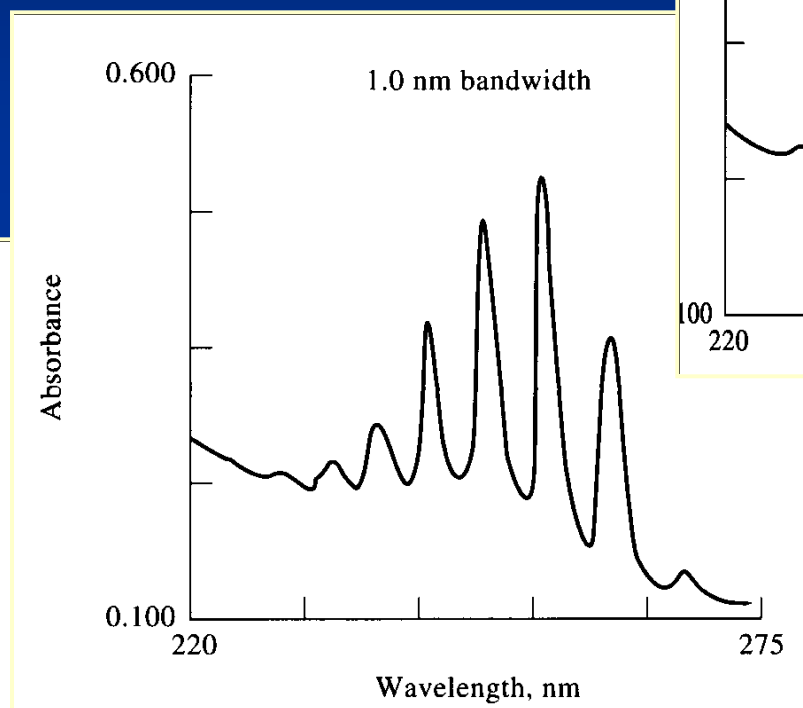
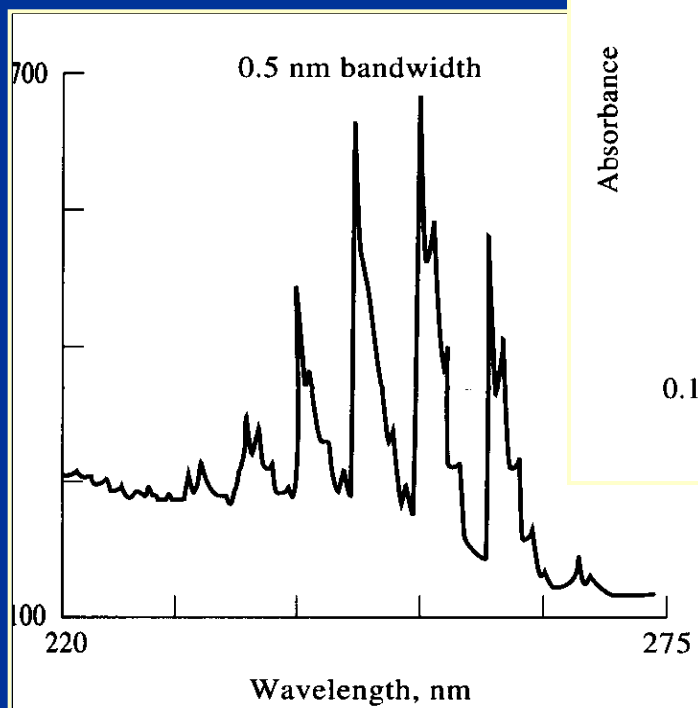
## Siatka dyfrakcyjna



## Pryzmat dyspersyjny



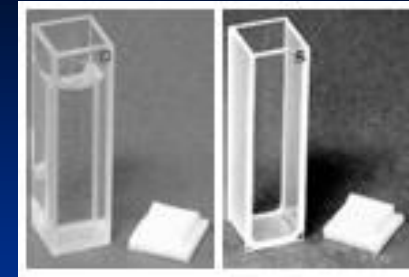
## Wpływ monochromatyzacji na rozdzielczość widma

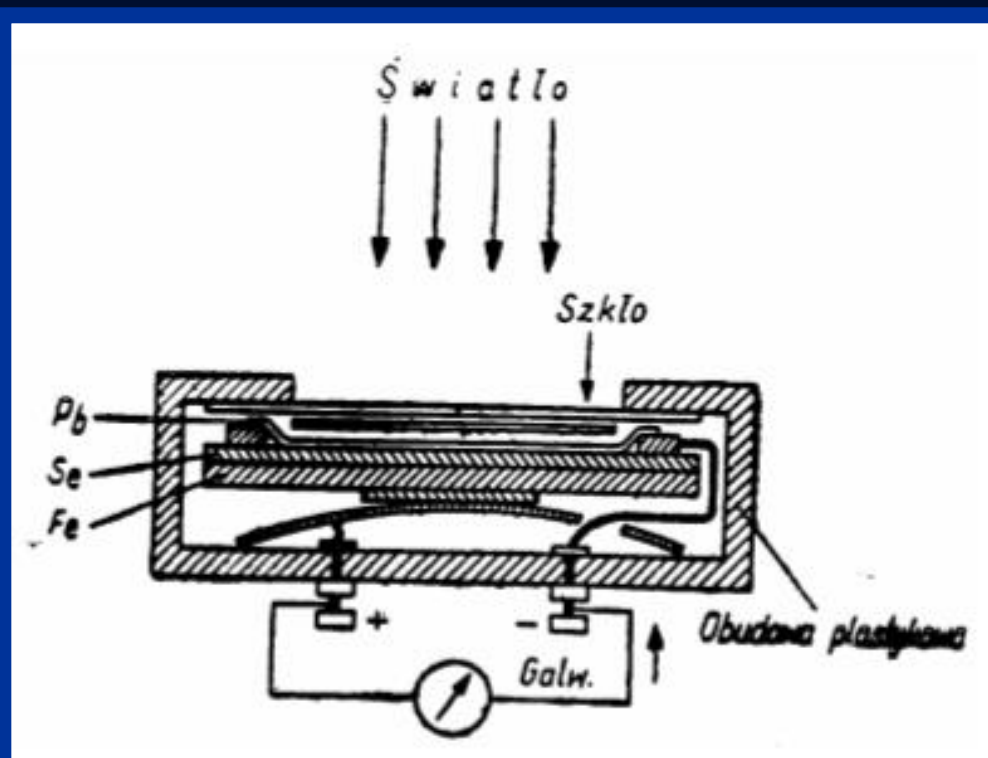


## Układ pomiarowy (próbka)

zawiera naczynie z roztworem analizowanego związku

- kuwety wykonane z kwasu, szkła, kryształów soli w zależności od długości fal,
  - długość drogi optycznej 1 cm lub dla roztworów bardzo rozcieńczonych – 5 cm,
  - Kształt jest zazwyczaj prostopadłościenny choć czasem cylindryczny do gazu,
  - Stosowanie dwóch identycznych kuwet, z których jedna zawiera próbne badania, a druga – jest wzorcem.
- Eliminuje się więc  $J_r + J_{odb}$  wpływa na wartość absorpcji.

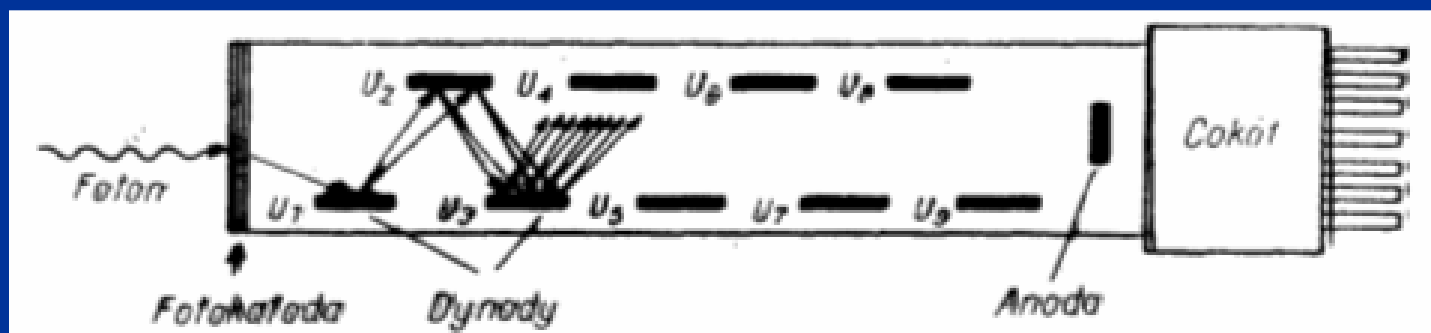
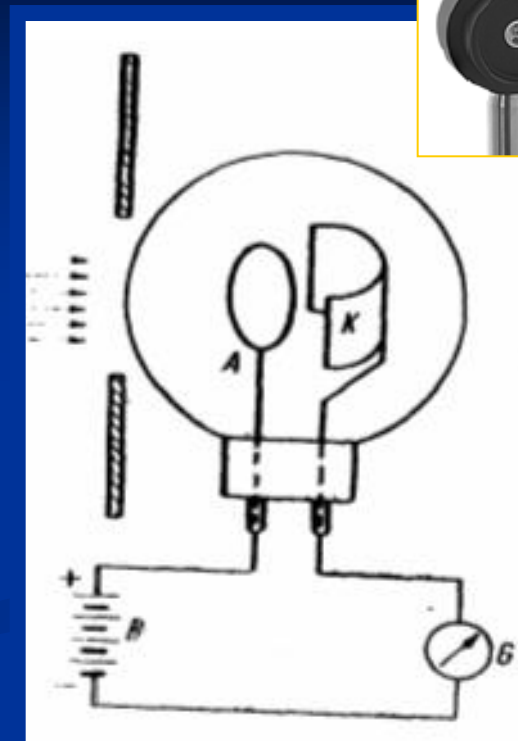




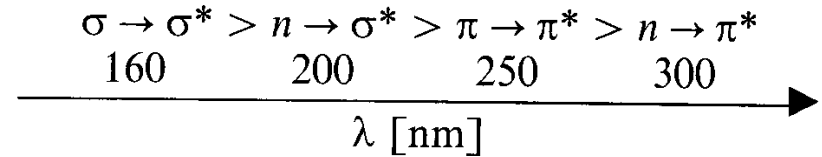
## Fotopowielacz



## Fotodiody



## Zastosowanie technik UV-VIS

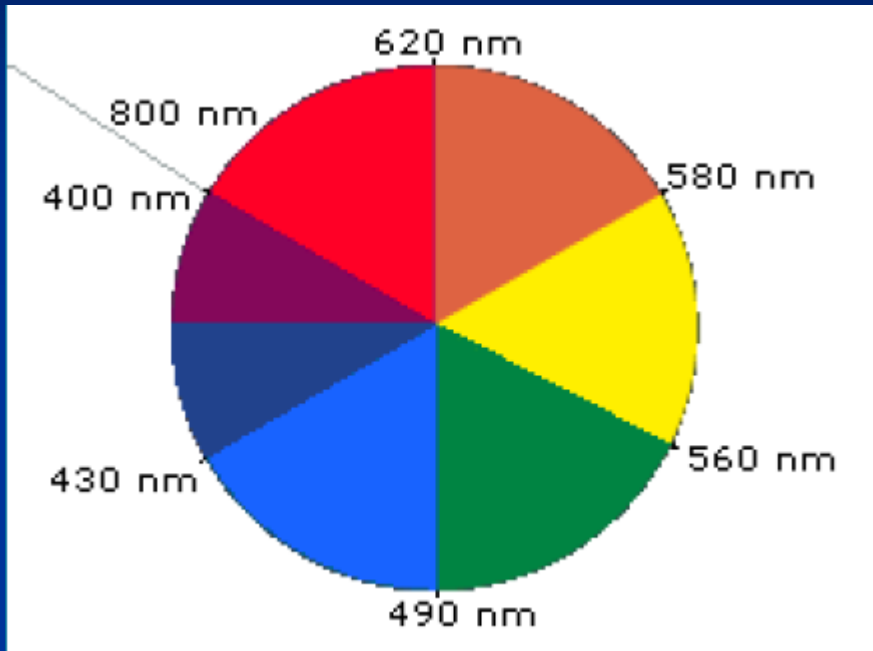


1. Cząsteczka związku organicznego zawiera wyłącznie elektrony  $\sigma$  to przejścia poniżej 200 nm. Przykładowo nie można otrzymać widma dla węglowodorów nasyconych w zakresie 200-800 nm.
2. Cząsteczki alkoholi, eterów i amin mają elektrony  $\sigma$  i  $\pi$ . Alkohole i etery wykazują słabą absorpcję w pobliżu 200 nm, natomiast są przezroczyste dla fal dłuższych. Brak absorpcji promieniowania o długości fali większej niż 210 nm powoduje, że alkohole i etery, podobnie jak węglowodory nasycone, służą jako rozpuszczalniki substancji absorbujących w tym zakresie.
3. Grupa karbonylowa występująca w ketonach, aldehydach, kwasach karboksylowych, estrach i amidach wykazuje silną absorpcję promieniowania, szczególnie w wyniku przejść  $n - \pi^*$  oraz  $\pi - \pi^*$ . Substancje należące do wymienionych grup wykazują silną absorpcję w zakresie 200-320 nm.
4. Związki chemiczne zawierające w cząsteczce kilka wiązań podwójnych lub potrójnych wykazując silną absorpcję promieniowania o długości fali powyżej 200 nm. Przykład: żółtopomarańczowa barwa karotenu, powstająca w wyniku przejść elektronowych typu  $\pi - \pi^*$  jedenastu sprzężonych wiązań podwójnych. Sprzężenie wiązań podwójnych w wyniku przejść  $\pi - \pi^*$  prowadzi do przesunięcia pasm absorpcji w stronę fal dłuższych z równoczesnym wzrostem wartości molowego współczynnika absorpcji.



# Kolorymetria

Analityczna metoda absorpcyjometryczna wykorzystująca zjawisko barwy



Materiały absorbujące w zakresie 420-430 nm sprawiają wrażenie żółtych.

Materiały absorbujące w zakresie 500-520 nm sprawiają wrażenie czerwonych.

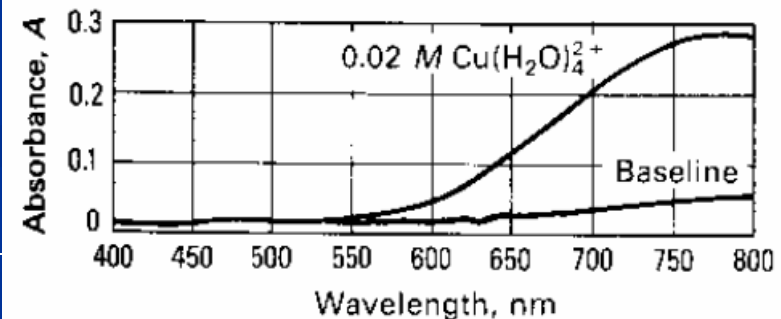
Jak uzyskać kolor czarny ?

Jak uzyskać kolor biały ?

Jak uzyskać kolor szary ?

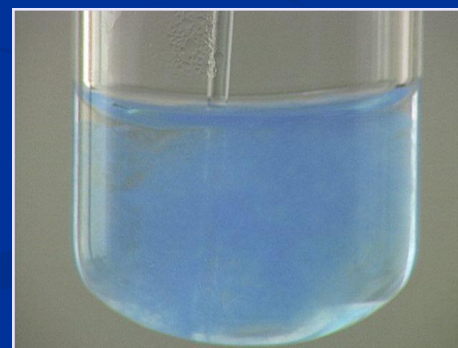
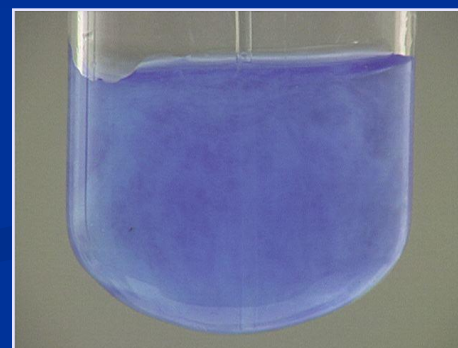
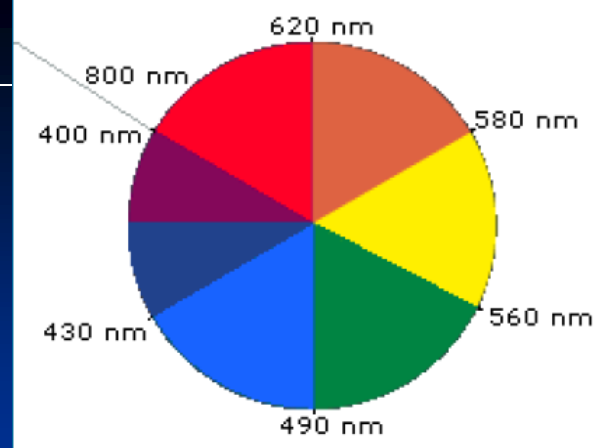
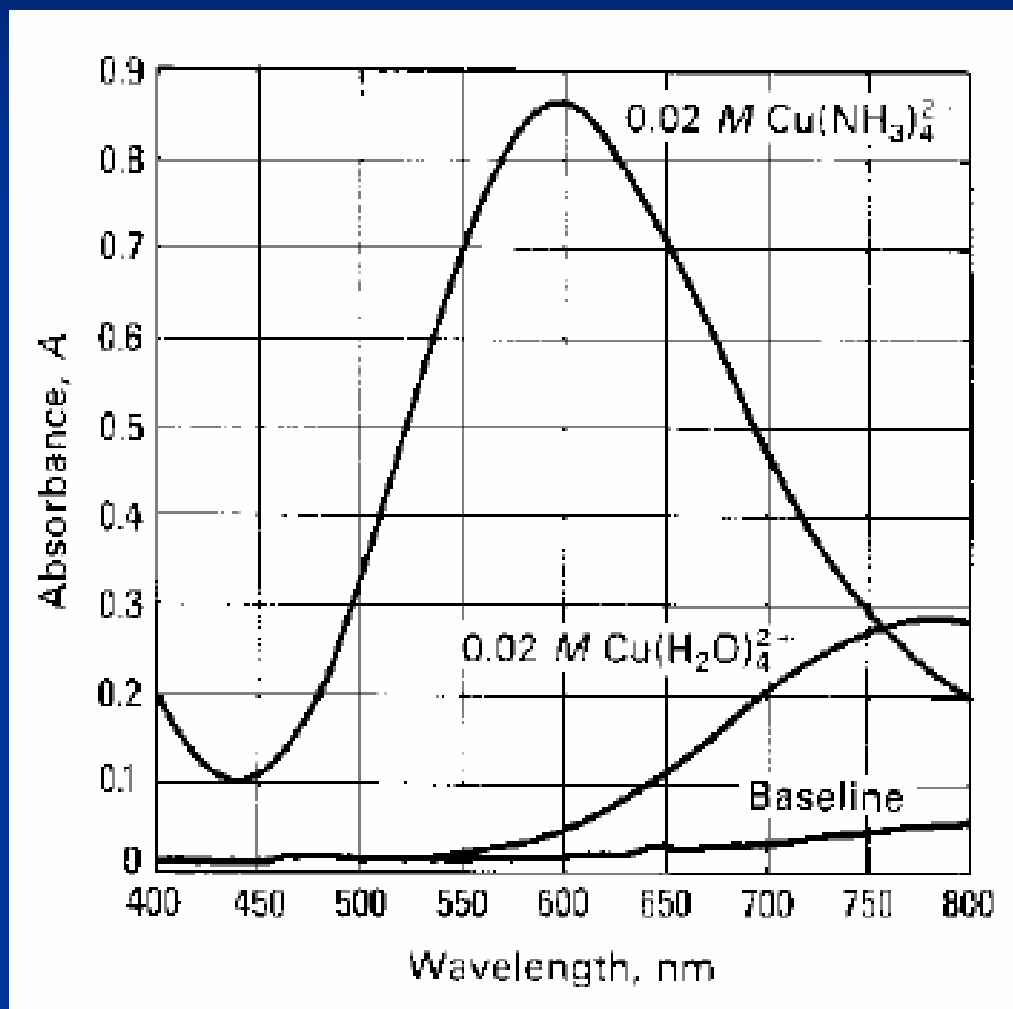
Jak uzyskać kolor zielony?

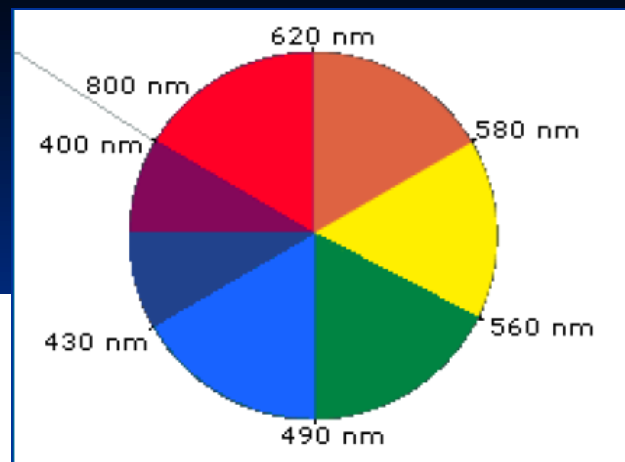
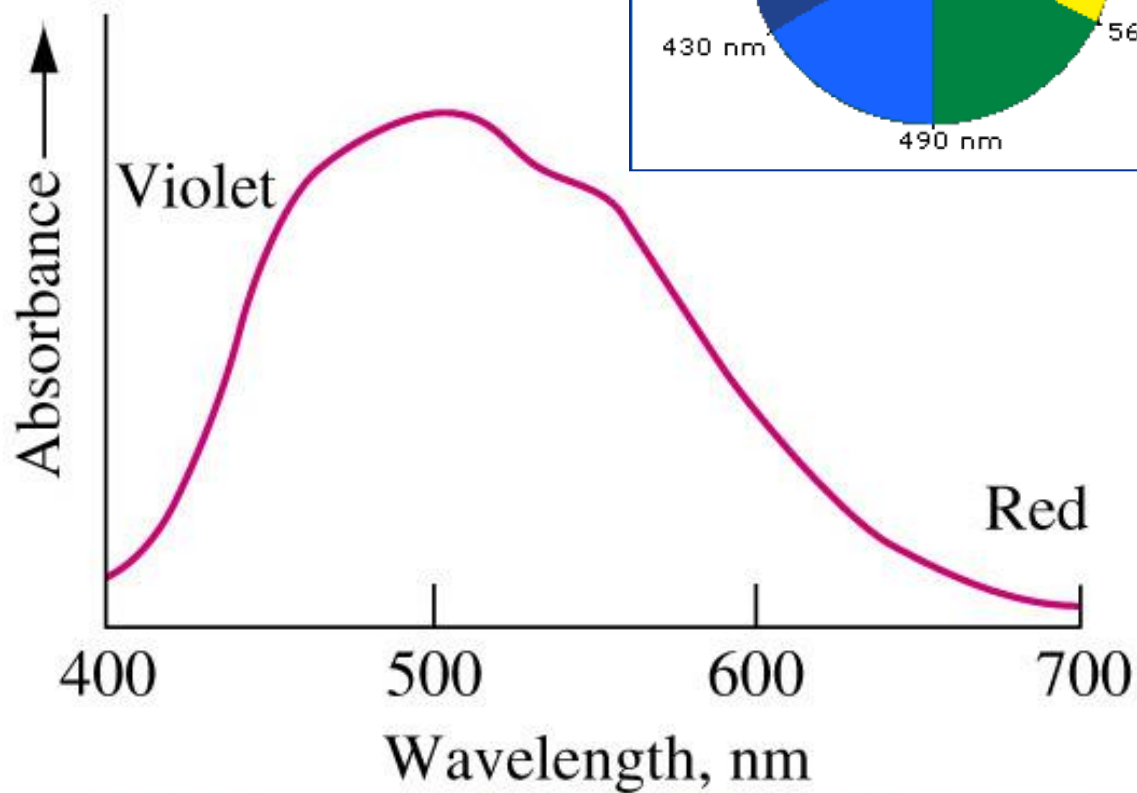
Materiały zielone są wynikiem pochłaniania promieniowania w okolicy 400 lub 800 nm.



# Molekularna spektrometria absorpcyjna

Co powiesz o barwach wodnych roztworów zawierających jony miedzi (II) alkalizowane wodorotlenkiem sodowym lub amonowym?



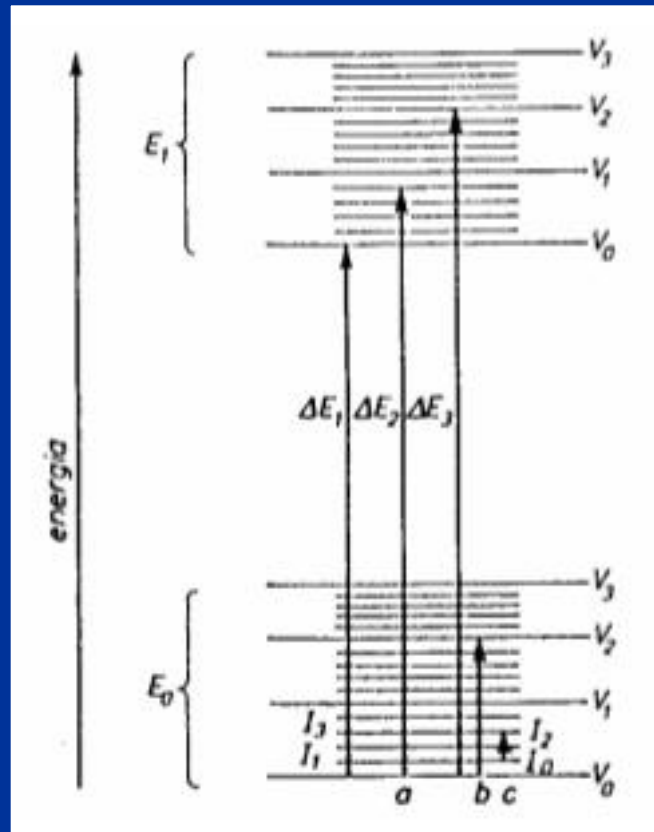


(a)

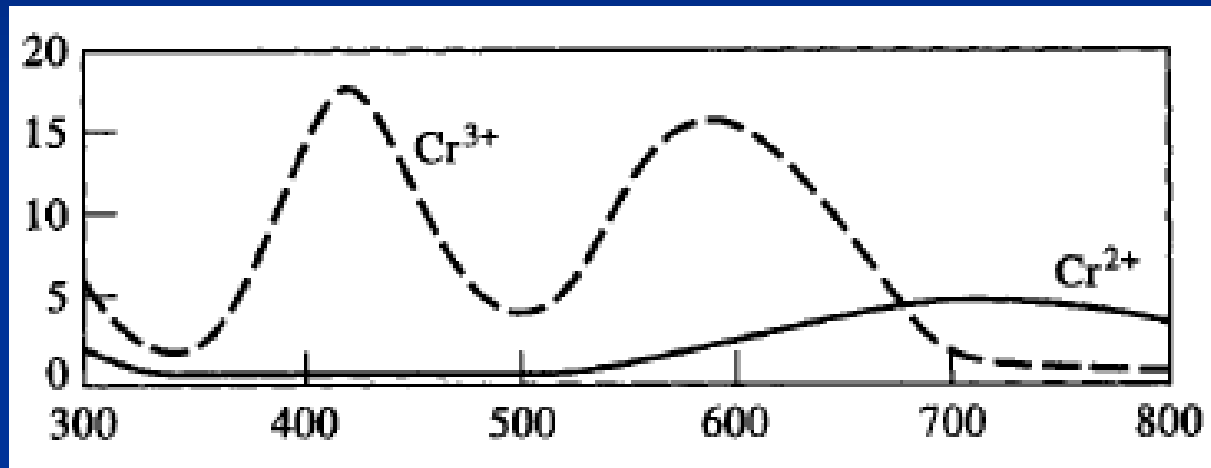
(b)

Jakie rodzaj widma odpowiada czystym przejściom elektronowym ?

Czy istnieją czyste widma elektronowe ?

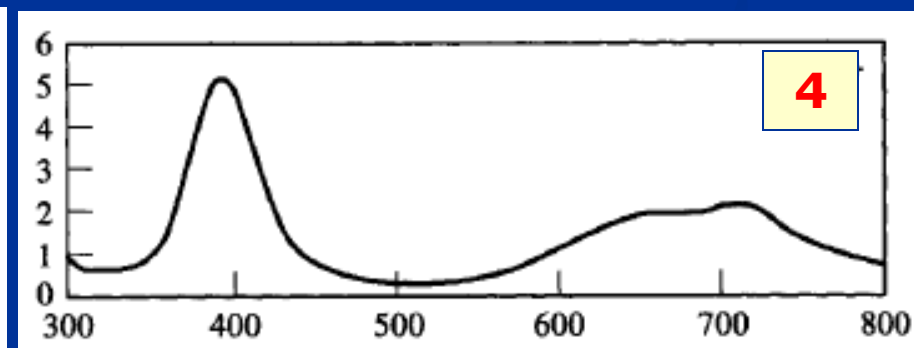
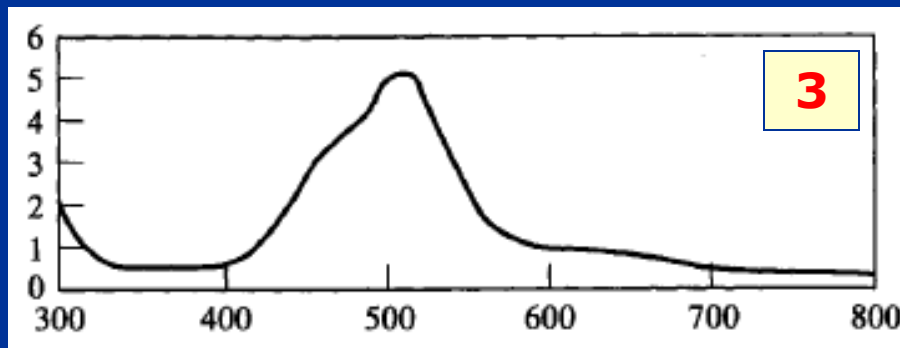
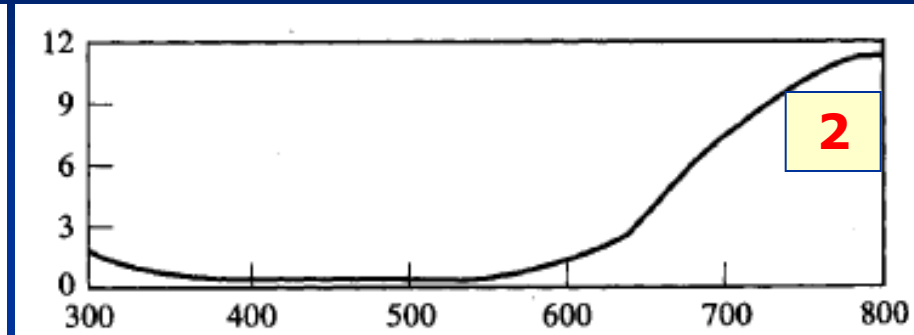
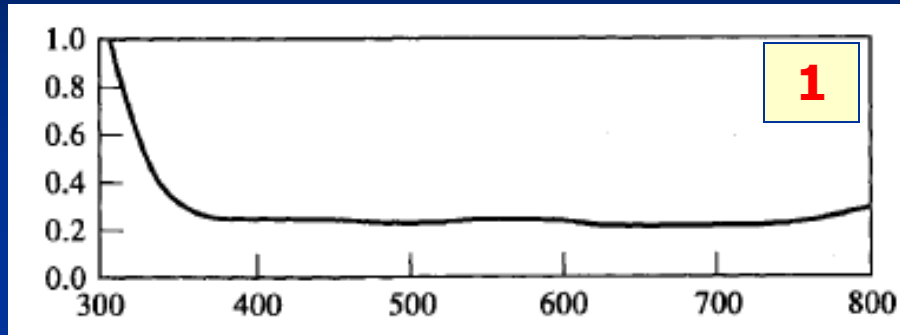


Poniżej przedstawiano widmo wodnych roztworów jonów chromu na dwóch różnych stopniach utlenienia. Zweryfikuj poniższe wnioski, wskazując poprawny lub poprawne.

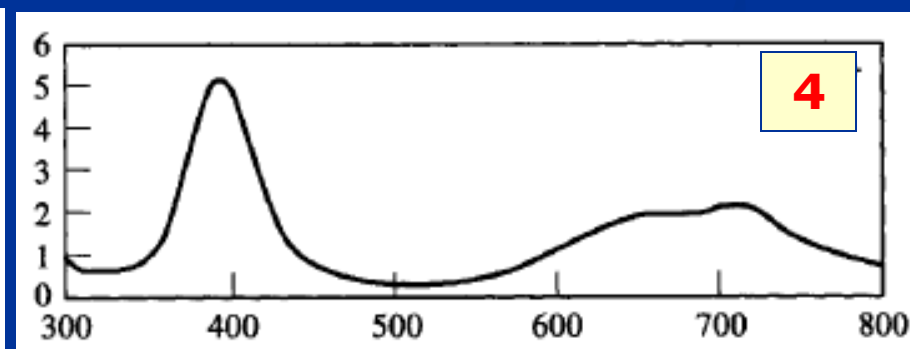
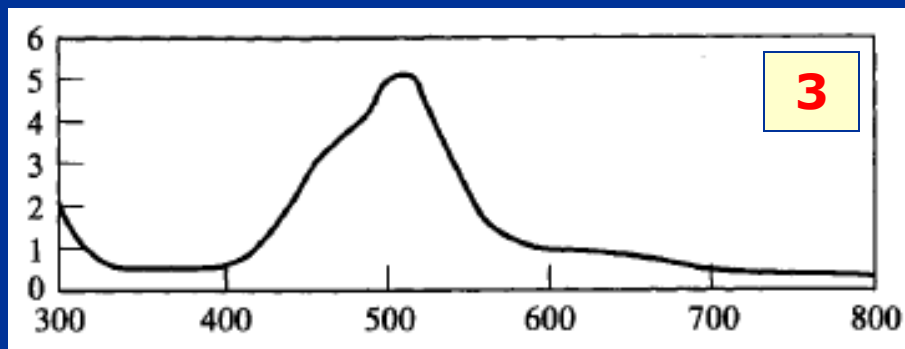
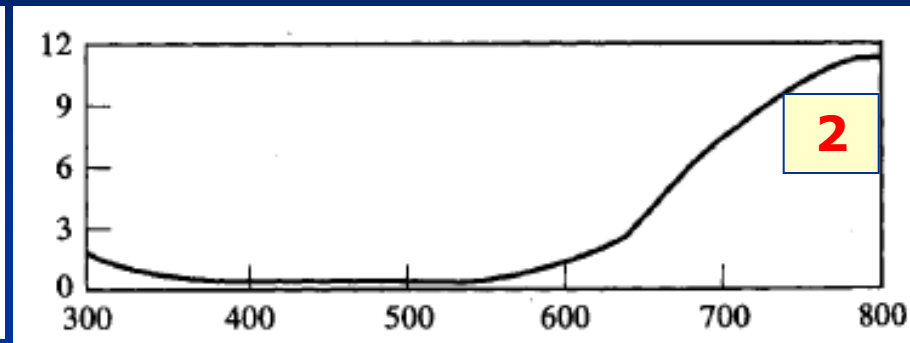
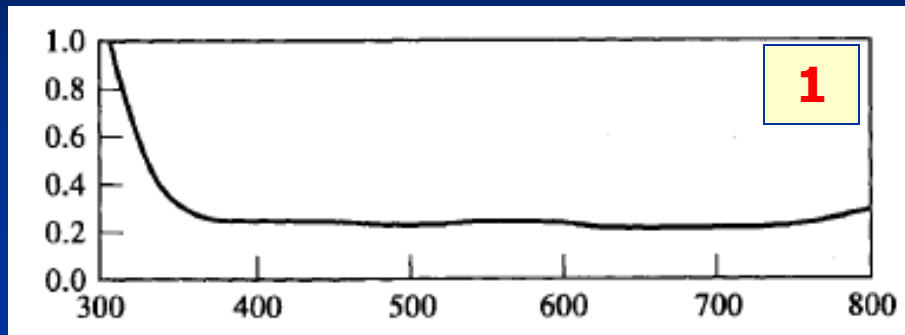


- A. Obydwa jony są barwne
- B. Jon Cr<sup>2+</sup> jest barwny, natomiast jon Cr<sup>3+</sup> jest bezbarwny
- C. Jon Cr<sup>3+</sup> jest barwny, natomiast jon Cr<sup>2+</sup> jest bezbarwny
- D. Jony mają tę samą barwę lecz różne intensywności, przy jednakowych wartościach stężeń.

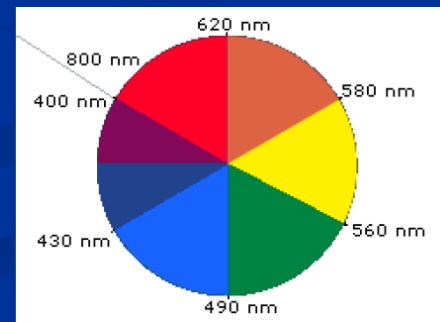
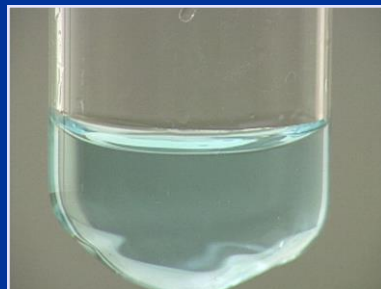
Przeanalizuj poniższe widma i wskaż te, które odpowiadają roztworom o wyraźnych barwach.



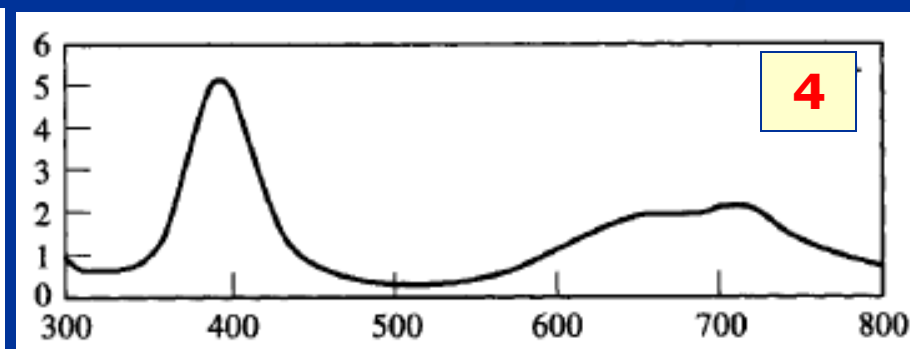
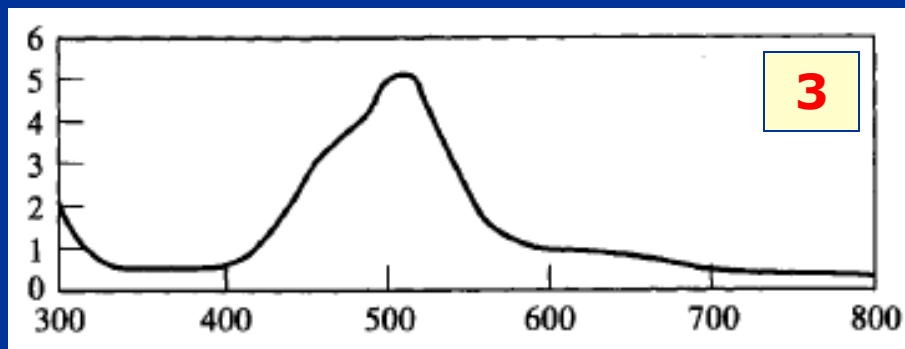
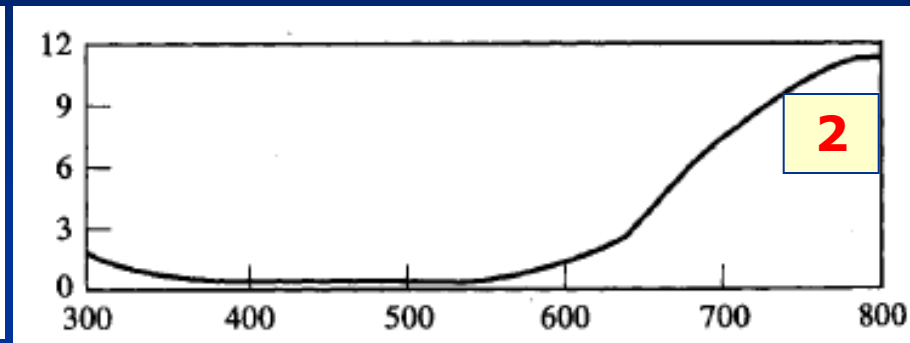
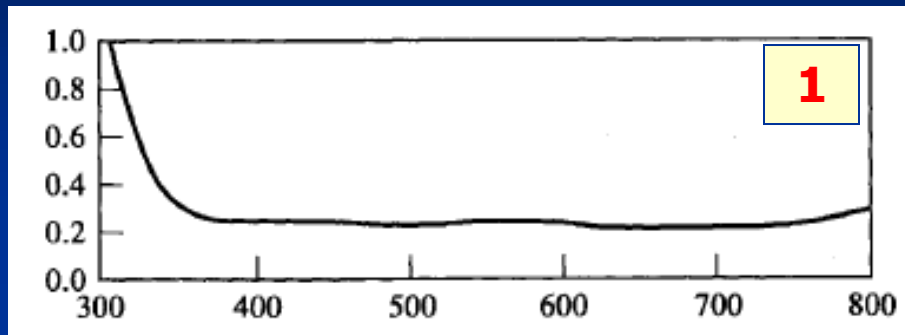
Przeanalizuj poniższe widma i wskaż to, które odpowiada roztworowi widocznemu na zdjęciu.



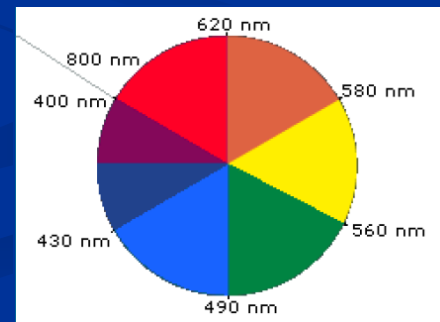
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4



Przeanalizuj poniższe widma i wskaż to, które odpowiada roztworowi widocznemu na zdjęciu.

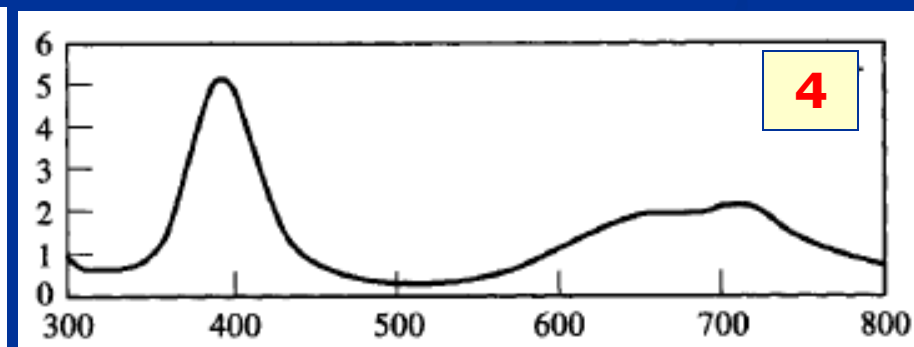
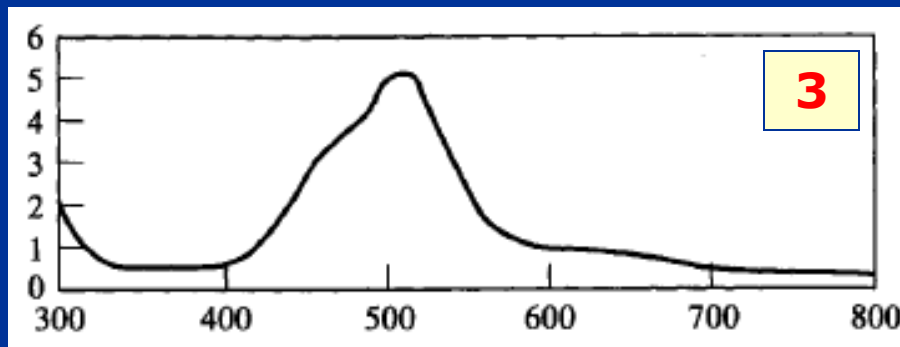
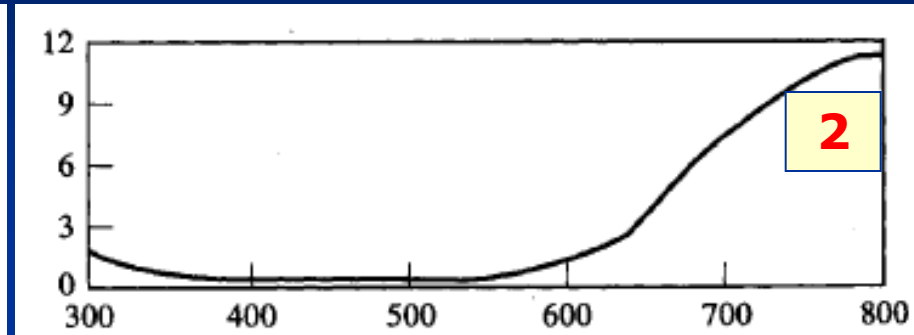
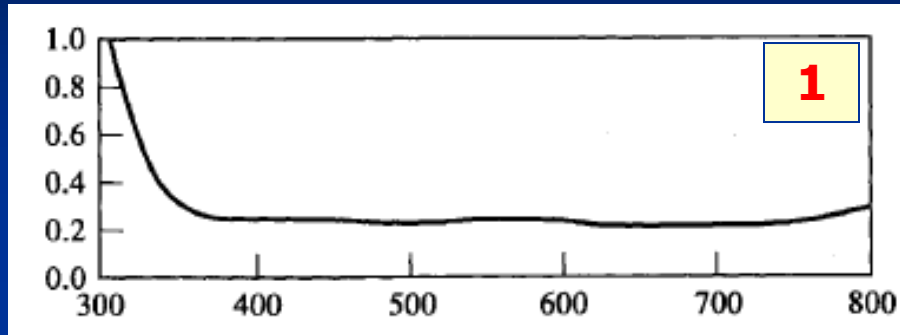


- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4

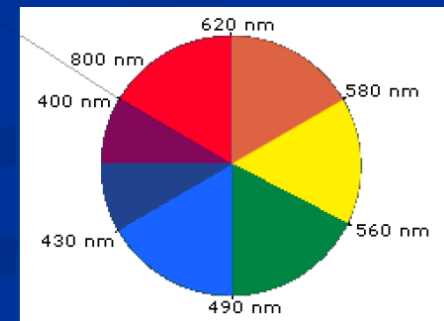




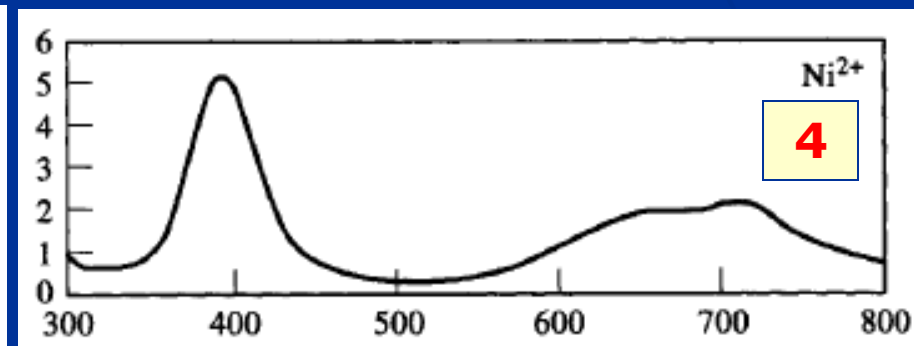
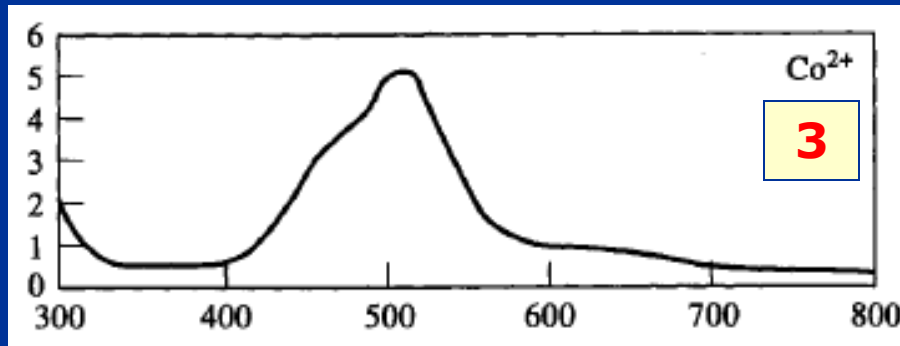
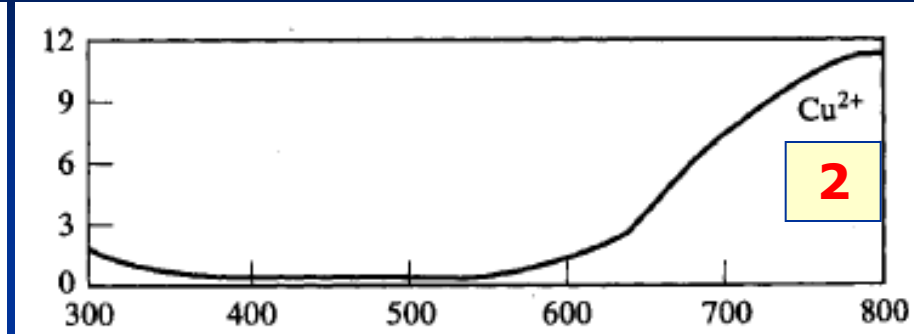
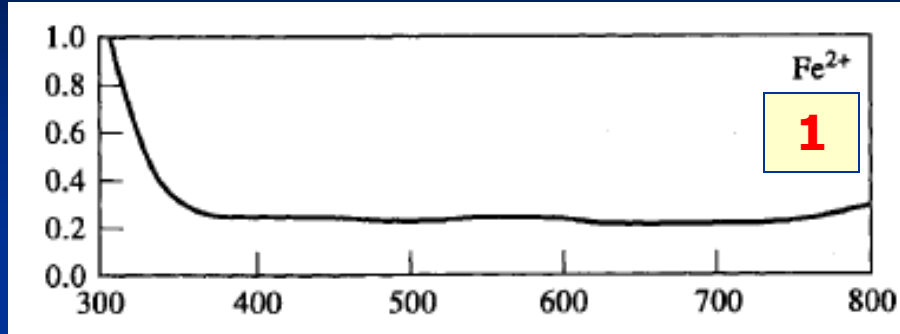
Przeanalizuj poniższe widma i wskaż to, które odpowiada roztworowi widocznemu na zdjęciu.



- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4



Przeanalizuj poniższe widma i wskaż to, które odpowiada roztworowi widocznemu na zdjęciu.



- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4

