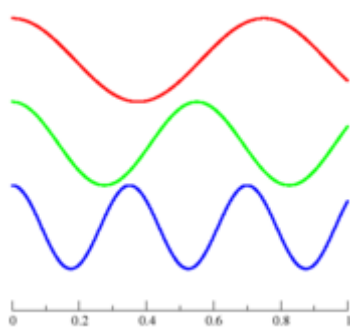
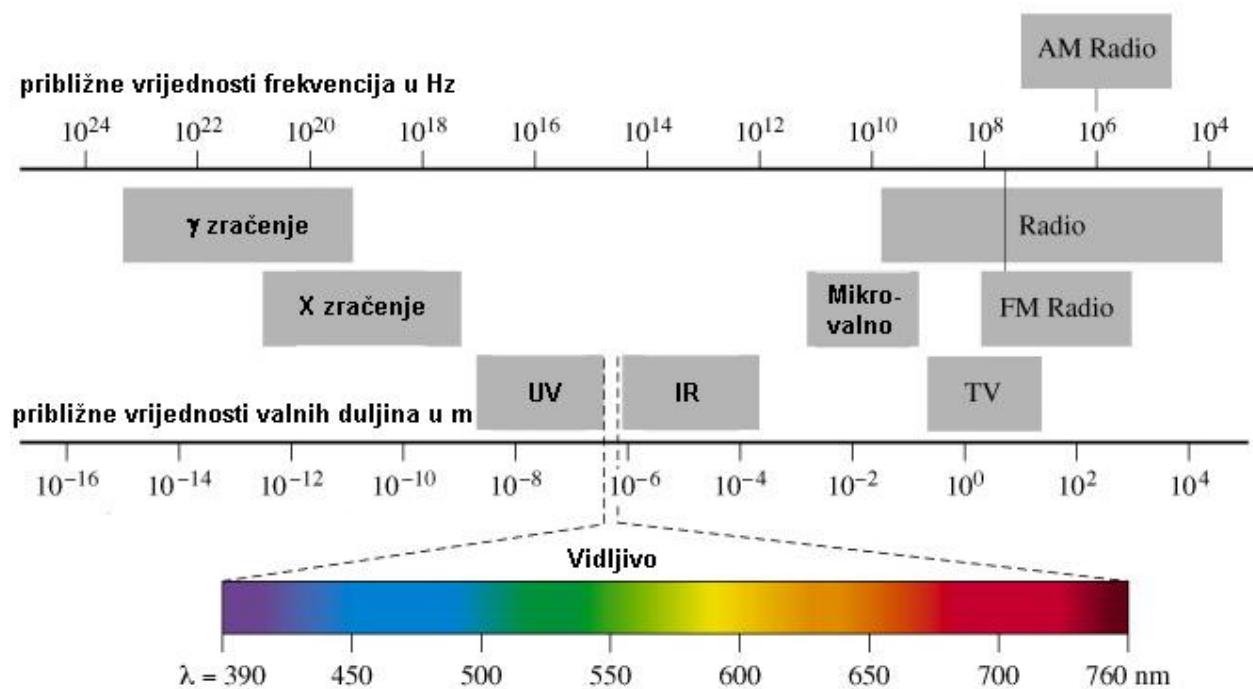


Boja anorganskih tvari – apsorpcijski spektri¹

Prema Maxwellu svjetlost je titrajuće elektromagnetno polje svojstvene **frekvencije** i **polarizacije**, odnosno svjetlost je uski segment ukupnog spektra elektromagnetnog zračenja.



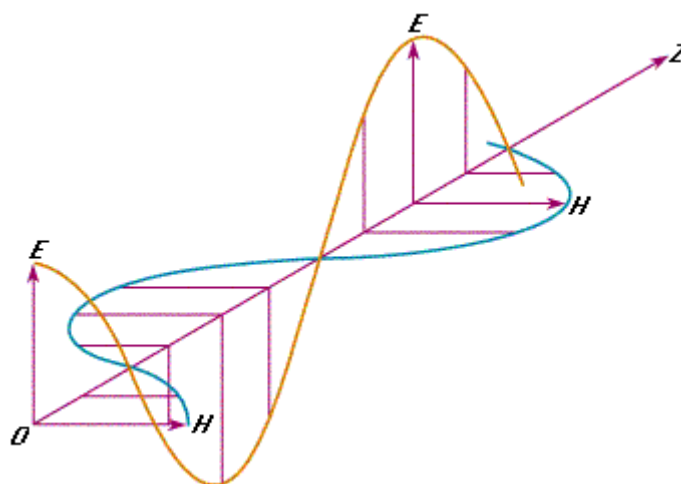
Odnos valnih duljina elektromagnetnog zračenja koje ljudsko oko opaža kao svjetlost određenih boja.

Val monokromatske svjetlosti možemo izraziti kao **vremenski ovisan vektor**

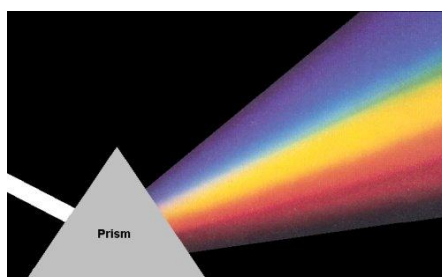
$$E(t) = \{E_x(t), E_y(t), E_z(t)\}$$

Ako se svjetlost širi u smjeru osi z tada vektor titra u ravnini xy , odnosno vrijedi: $E_z(t) = 0$

¹ Dodatna literature za proširenje spoznaje o interakcijama elektromagnetnog zračenja s materijom: M. Biruš, „Spektroskopija“, interna skripta, Farmaceutsko-biokemijski fakultet.

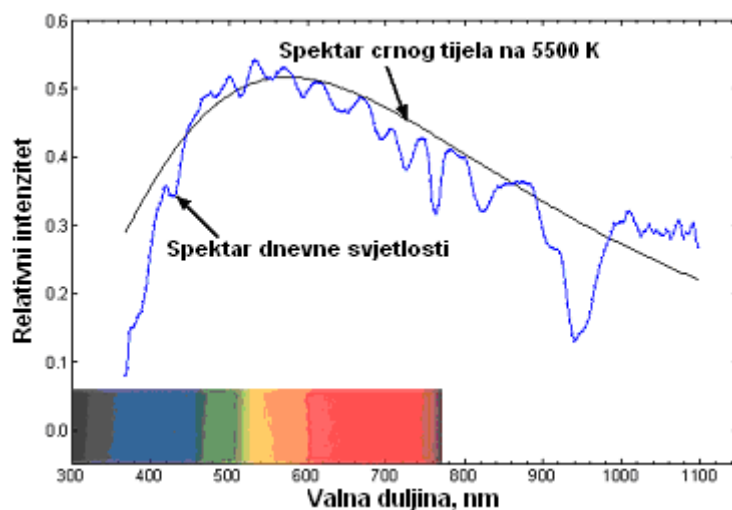


Vidljivo elektromagnetno zračenje sastavljeno od svih boja, u udjelima kakav imaju u sunčevoj svjetlosti, naše oko raspoznaje kao vidljivu ili «bijelu» svjetlost.



«Bijela» svjetlost rastavljena po bojama na staklenoj prizmi.

Tijela emitiraju elektromagnetno zračenje različitih frakvencija (valnih duljina) ovisno na kojoj se temperaturi nalaze. Zbog toga je moguće odrediti temperaturu nekog tijela iz oblika spektra koje to tijelo emitira. Iz spektra dnevne svjetlosti moguće je približno odrediti temperaturu sunca na njegovoj površini.

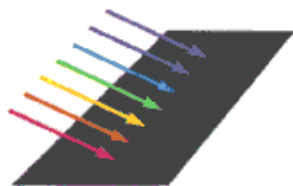


Emisijski spektar elektromagnetnog zračenja crnog tijela i spektar elektromagnetnog zračenja dnevne svjetlosti na Zemlji.

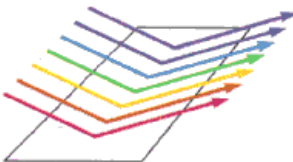
Ljudski um uz pomoć vida vizualizira predmete oko sebe u različitim bojama. Raznobjnost objekata se ostvaruje na temelju tri osnovna fenomena od kojih su dva neposredno povezana:

1. Transparentnosti-apsorpciji zračenja
2. Refleksiji (odbijanju) zračenja

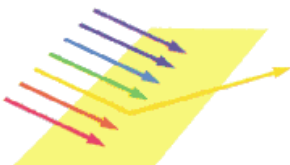
Tijelo koje apsorbira sve boje za nas je obojeno **crno**,



a ako odbija (reflektira) sve boje tijelo je za nas obojeno **bijelo**.

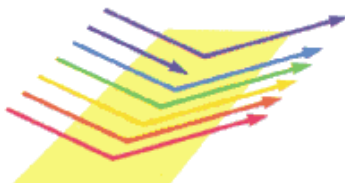


Kad tijelo apsorbira sve boje osim jedne, naše oko vidi boju koja nije apsorbirana. Žuta traka na slici apsorbira sve boje (crvenu, narandastu, zelenu, plavu, indigo plavu i ljubičastu) osim žute koju reflektira.

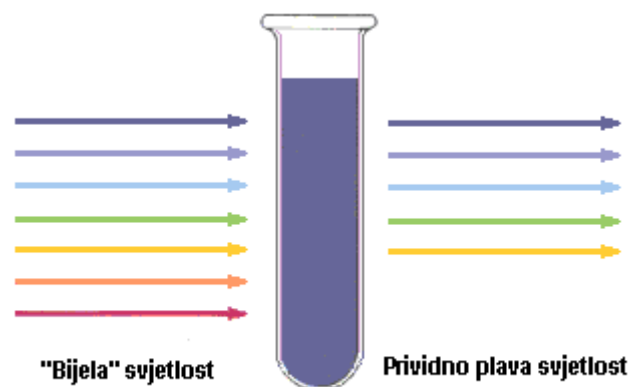


U vizualizaciji predmeta oko također koristi **komplementarnost** boja – pojavu da uklanjanjem jedne boje iz „bijele“ svjetlosti vidimo njoj komplementarnu boju.


Kao i gornja traka, i ova na sljedećoj slici je također žuta jer iz bijele svjetlosti apsorbira indigo boju a ona je komplementarna s žutom.



Otopina $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksnog iona je plava jer apsorbira crvenu i narandastu svjetlost a one su komplementarne s s plavom i zelenoplavom bojom.



Apsorbirano elektromagnetno zračenje, λ/nm	Uklonjena boja	(Komplementarna) Boja predmeta
• 680	• Crvena	• Plavozelena
• 610	• Narandasta	• Plava
• 580	• Žuta	• Indigo
• 560	• Limun-žuta	• Ljubičasta
• 530	• Zelena	• Purpurna
• 500	• Plavozelena	• Crvena
• 480	• Plava	• Narandasta
• 430	• Indigo	• Žuta
• 410	• Ljubičasta	• Limun-žuta

Na površini monitora stvaraju se boje miješanjem 3 osnovne boje -  (za više informacija pritisnite [ovdje](#)).

Apsorpcija elektromagnetnog zračenja

Širenjem elektromagnetnoga zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog **refleksije, raspršenja i apsorpcije**. U homogenim optičkim medijima (plinovi, tekućine, prave otopine) pri upadnom kutu od 90° raspršenje i refleksija se može zanemariti.

H. Lambert je matematički izrazio ovisnost intenziteta prolazne svjetlosti o debljini sloja homogenog optičkog medija.

$$-\frac{dI}{dl} = bI$$

I je **intenzitet zračenja** što pada na tanki sloj **debljine dl** , a **b** je nazvan **koeficijentom apsorpcije**. Integriranjem gornje jednadžbe u granicama debljine uzorka od 0 do l (pri $l = 0$, $I = I_0$) dobije se

$$-\int_{I_o}^I \frac{dI}{I} = b \int_{l=0}^l dl$$

$$-(\ln I - \ln I_o) = b(l - 0)$$

$$\ln \frac{I_o}{I} = b \cdot l$$

odnosno

$$I = I_o e^{-bl}$$

Na isti način **A. Beer** je obuhvatio ovisnost intenziteta prolazne svjetlosti o **koncentraciji otopine** pri stalnoj debljini sloja.

Kombiniranjem njihovih izraza te prevođenjem prirodnog u dekadski logaritam dobije se **Beer-Lambertova jednadžba**

$$I = I_o \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

odnosno

$$\log \frac{I_o}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l = A$$

ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$) je **molarni koeficijent apsorbancije**, A je **apsorbancija** (stariji naziv je ekstinkcija ili optička gustoća), c je koncentracija ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), a l je debljina sloja optičkog medija izražena u **cm**.

Uočljiva je **linearna ovisnost apsorbancije o koncentraciji** što ovu veličinu čini vrlo korisnom pri određivanju koncentracije spektrofotometrijskim mjerenjima.

Na **atomske odnosno molekularne razine** apsorpciju zračenja se može shvatiti kao interakciju kvanta zračenja s česticom pri čemu se povećava **unutrašnja energija čestice**. Svjetlost se apsorbira u atomima i molekulama **povećavajući energiju elektrona**.

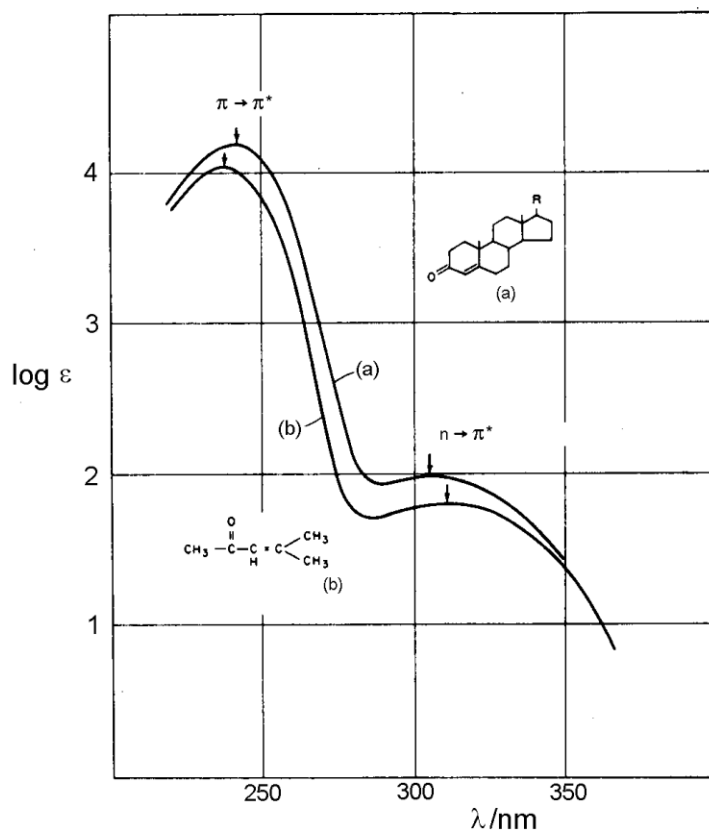
Temeljni uvjet za apsorpciju elektromagnetnog zračenja je pogodna **frekvencija, ν** . Apsorbirano je zračenje takve frekvencije da njegov elementarni kvant (foton) odgovara energetske razlici elektronskog sustava u višem (**pobuđenom**) i nižem (**najčešće temeljnom**) stanju.

Prema **Bohrovom** postulatu razlika energije atoma ili molekule nakon i prije apsorpcije jednaka je **energiji kvanta** tj.

$$\Delta E = E_v - E_n = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Tvar može apsorbirati samo zračenje određene frekvencije dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.

Prikaže li se slikom **ovisnost apsorbancije** (ili molarnog koeficijenta apsorbancije, ili njihovih logaritama) o **valnoj duljini** (frekvenciji ili valnom broju) zračenja, dobije se takozvani **spektralni apsorpcijski dijagram** ili skraćeno **spektar**.



Spektri (apsorpcijski spektralni dijagrami) testosterona i mesitiloksida.

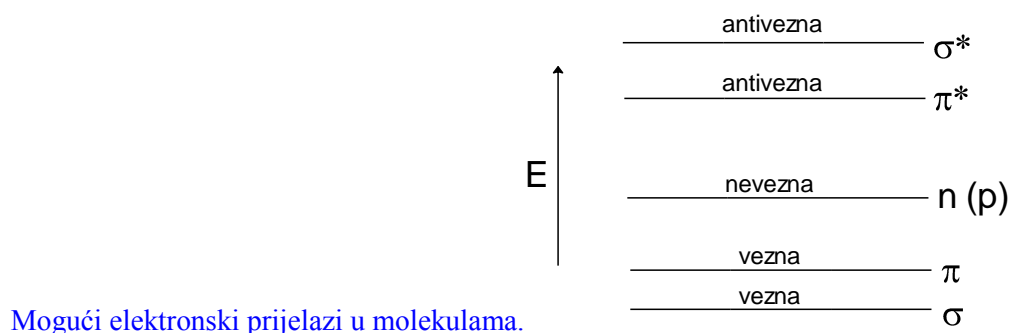
Skupine odgovorne za apsorpciju zračenja su **kromofori**.

Kromofori sadrže nezasićene veze kao na primjer $>C=O$, $>C=C<$, $-N=N-$, $-N=O$, $-C\equiv C-$ i druge.

Postoje **dva izborna pravila** koja predviđaju vjerojatnost prijelaza:

- **Spinsko izborno pravilo** kaže da je prijelaz dozvoljen ako je broj nesparenih spinova elektrona u dva elektronska stanja jednak.
- **Laporteovo izborno pravilo**, zabranjuje prijelaze koji uključuju prijelaz elektrona unutar iste vrste orbitala jedne ljuske (npr. $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$).

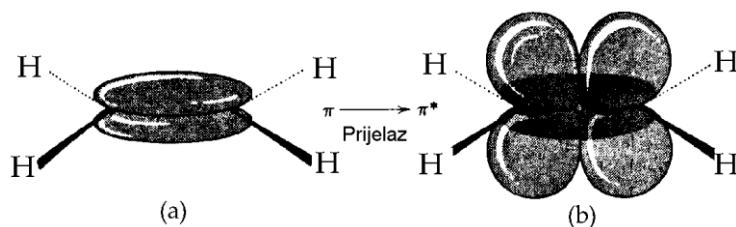
Najčešći elektronski prijelazi odgovorni za apsorpciju ultraljubičastog (neki i vidljivog) zračenja u kovalentnim spojevima su: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$.



Najveća promjena energije odnosi se na prijelaz $\sigma \rightarrow \sigma^*$ te su apsorpcijske vrpce koje odgovaraju tom prijelazu smještene u **vakuumski ultraljubičasti** dio spektra. Iz toga se može zaključiti da će zasićeni ugljikovodici apsorbirati u vakuumskom dijelu UV spektra jer sadrže samo σ -elektrone, s velikom vjerojatnošću $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaza.

Zasićeni spojevi koji sadrže **heteroatome** kao na primjer alkoholi (O), amini (N) i tioli (S), iako osim σ -elektrona sadrže i **nevezne (p)** elektrone ne apsorbiraju zračenje u bliskom ultra-ljubičastom području spektra premda je energija prijelaza $n \rightarrow \sigma^*$ nešto manja od energije $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaza.

Za apsorpciju kromofora svojstven je $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz, koji spada u dozvoljene elektronske prijelaze te mu je svojstvena izrazito snažna apsorpcija, a zbog znatno manje energije prijelaza maksimumi apsorpcije su smješteni u **bliskom ultraljubičastom** području spektra.



Prikaz $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskog prijelaza iz vezne u protuveznu orbitalu etena.

Osim za **analizu organskih spojeva**, vidljiva i ultraljubičasta spektrofotometrija često je upotrebljavana u istraživanju spojeva prijelaznih metala (uvjetno rečeno anorganskih spojeva).

Apsorpcija elektromagnetnog zračenja u kompleksnim spojevima

Većina kompleksnih spojeva je **obojena** što ih čini izuzetno pogodnima za upotrebu u **analitičkoj kemiji**.

Kompleksni spojevi apsorbiraju zračenje u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra. Apsorpcija zračenja u tim spojevima može biti posljedica:

- (a) apsorpcije u **kromoforu liganda**
- (b) **prijenosa elektrona** iz orbitala smještenih na ligandu u orbitale smještene na metalnom ionu ili obratno. To su tzv. **spektri prijenosa naboja**
- (c) elektronskog prijelaza između dvije **d** orbitale središnjeg metalnog iona. To su **d-d spektri**.

Utjecaj jakosti ligandnog polja na d-d prijelaze odnosno na boju kompleksa

Kompleks:	CuCl_4^{2-}	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$
Boja:	zelenosmed	modar	ljubičast	bezbojan
Apsorpcija:	narandaste boje	žute	žutozelene	ultraljubičaste

Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija otopina najčešće se primjenjuju u **analitici**, u **kemijskoj kinetici**, ali i za **određivanje strukture** kompleksnih spojeva.

Elektromagnetno zračenje ne mora nužno povećavati samo elektronsku energiju apsorbirajućih čestica. Ukupnu energiju molekula možemo približno smatrati zbrojem **elektronske, vibracijske i rotacijske energije**, pri čemu vrijedi:

$$\Delta E_{\text{uk}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

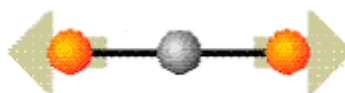
odnosno

$$\Delta E_{\text{el}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$

Povećanje **vibracijske energije** molekule je posljedica apsorpcije zračenja u **bliskom i srednjem infracrvenom području spektra** dok se u **dalekom infracrvenom i mikrovalnom području** pobudom povećava isključivo **rotacijska energija**.

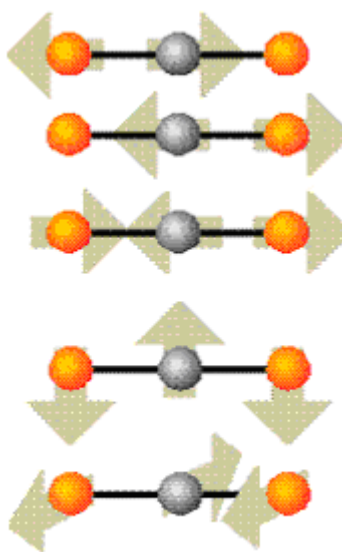
Izborna apsorpcijsko pravilo u vibracijskom i rotacijskom spektru je $\Delta\mu \neq 0$. Zbog toga u rotacijskom dijelu spektra apsorbiraju sve molekule koje posjeduju *permanentni dipolni moment*. U vibracijskom dijelu spektra apsorbiraju i molekule koje ne posjeduju permanentni dipolni moment ako vibracije izazivaju stvaranje trenutnog dipolnog momenta (*inducirani dipolni moment*).

Primjer je molekula ugljičnog dioksida koja zbog linearnosti ne posjeduje permanentni dipolni moment.



Simetrično rastezanje veza u molekuli CO₂ ne uzrokuje promjenu dipolnog momenta i apsorpciju infracrvenog zračenja u vibracijskom dijelu spektra.

Međutim, asimetrične vibracije rastezanja kao i vibracije savijanja veza induciraju dipolni moment u molekuli koji je odgovoran za apsorpciju infracrvenog zračenja.



Asimetrično rastezanje i savijanje u molekuli CO₂ uzrokuje apsorpciju infracrvenog zračenja.