

Elektronska (UV-Vis) spektroskopija

Elektronska spektroskopija

UV-VIS spektroskopija (spektrofotometrija).

Prve razvijene metode u molekularnoj spektroskopiji.

Do apsorpcije elektromagnetskog zračenja dolazi uslijed interakcije vidljivog i ultraljubičastog zračenja s tvari.

Apsorpcija fotona rezultira prijelazom elektrona iz molekulske orbitale niže energije u molekularnu orbitalu više energije.

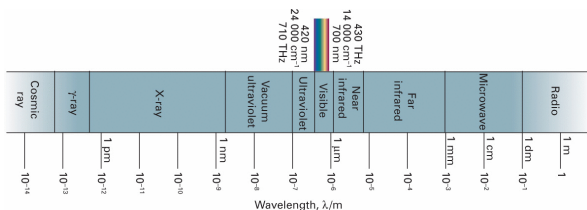
Molekula prelazi iz temeljnog u pobuđeno (energetski više) elektronsko stanje.

Spektar elektromagnetskog zračenja

Uobičajena podjela spektra elektromagnetskog zračenja i odgovarajuća područja spektroskopije:

UV: $\lambda_{UV} = 200 - 400 \text{ nm}$

VIS: $\lambda_{VIS} = 400 - 800 \text{ nm}$



Elektronska spektroskopija

Elektromagnetsko zračenje valne duljine u rasponu od 200 - 800 nm može potaknuti prijelaze elektrona vanjskih ljuski:

- Kod atoma su to elektroni u valentnim orbitalama.
- Kod molekula su to elektroni u veznim orbitalama.

Energija molekule u različitim elektronskim stanjima ne može se opisati jednostavnim modelima.

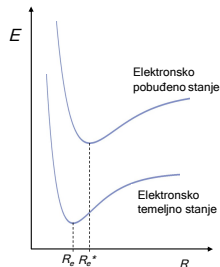
Razmatramo kvalitativne aspekte elektronskih prijelaza.

Elektronski prijelazi

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja UV i VIS područja dovodi do promjene raspodjele elektronske gustoće unutar molekule.

Energije veze molekule u pobuđenom i temeljnom stanju su različite.

Međuatomske udaljenosti i konstante jakosti veze za molekule u pobuđenom i temeljnom stanju su također različite.



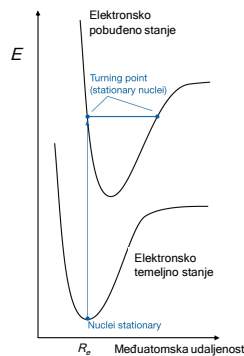
Franck-Condonov princip

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja i elektronski prijelaz iz temeljnog u pobuđeno elektronsko stanje molekule odvija se u vremenu od $10^{-15} - 10^{-16} \text{ s}$.

Gibanje (vibracije) jezgri odvija se brzinom 10^{-13} s . Jezgre atoma u molekuli ne mogu odmah reagirati na ovu redistribuciju elektronske gustoće.

Kako su jezgre znatno masivnije (inertnije) od elektrona, elektronski prijelaz je puno brži od reakcije jezgri.

Elektronski prijelaz odvija se pri nepromijenjenim koordinatama atoma unutar molekule (vertikalni prijelaz).

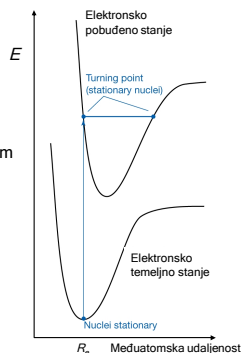


Franck-Condonov princip

Nakon apsorpcije zračenja i elektronskog prijelaza dolazi do preraspodjele elektronske gustoće unutar molekule.

Jezgre atoma u molekuli sada se nalaze u drugačijem polju sila i počinju zauzimati stanja koja odgovaraju ovom promijenjenom polju.

Atomi u molekuli počinju vibrirati i također, dolazi do promjena u međuatomskim udaljenostima unutar molekule.

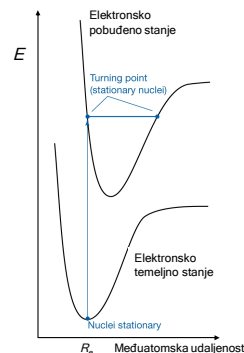


Franck-Condonov princip

U skladu s Franck-Condonovim principom najintenzivniji elektronski prijelaz biti će iz temeljnog vibracijskog stanja u pobuđeno vibracijsko stanje koje je točno iznad temeljnog stanja.

Prijelazi u druga vibracijska stanja su mogući i manje vjerojatni (intenzivni).

Elektronski prijelazi povezani su s vibracijskim prijelazima. Vibronski prijelazi su elektronski prijelazi omogućeni određenim vibracijama molekule.



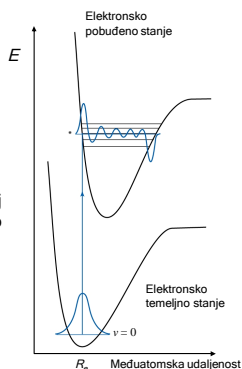
Franck-Condonov princip

Prije apsorpcije zračenja i elektronskog prijelaza molekula se nalazi u temeljnom elektronskom stanju i najnižem vibracijskom stanju ($v = 0$).

U skladu s kvantnom mehanikom, najvjerojatniji međuatomski razmak u temeljnom stanju je oko maksimuma valne funkcije.

Apsorpcijom zračenja biti će potaknut onaj prijelaz koji vodi u elektronsko i vibracijsko pobuđeno stanje koje je najbližije temeljnom stanju.

Najvjerojatniji (najintenzivniji) je prijelaz za koji je integral preklapanja valnih funkcija najveći.



Franck-Condonov princip

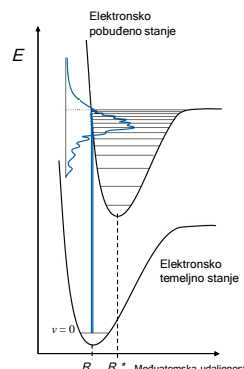
Najvjerojatniji (najintenzivniji) prijelaz nije jedini dostupni i mogući prijelaz.

Okolna vibracijska stanja pobuđenog elektronskog stanja također imaju značajno preklapanje valnih funkcija i od tuda određenu vjerojatnost za prijelaz.

Vjerojatnosti za prijelaz u okolna vibracijska stanja su manje, pa je njihov intenzitet apsorpcije manji.

Posljedica je širenje apsorpcijske vrpce.

Izmjereni UV-VIS spektri pokazuju široke apsorpcijske vrpce.



Izborna pravila za elektronski prijelaz

Spinsko izborno pravilo:

Prijelazi su *dozvoljeni* (vjerojatni) ako ne dolazi do promjene spina elektrona.

Laporteovo izborno pravilo:

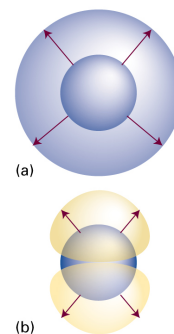
Prijelazi su *dozvoljeni* (vjerojatni) ako dolazi do promjene pariteta molekulske orbitale pobuđenih elektrona.

Paritet molekulske orbitale povezan je sa simetrijom orbitale i pokazuje svojstva simetrije orbitale nakon inverzije.

Izborna pravila za elektronski prijelaz

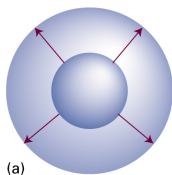
Prijelazi su *dozvoljeni* (vjerojatni) kada su simetrije molekulske orbitale temeljnog i pobuđenog elektronskog stanja različite.

Asimetrične vibracije kod kojih dolazi do gubitka centra simetrije povećavaju vjerojatnost *zabranjenih* prijelaza, ovakve prijelaze nazivamo **VIBRONSKI DOZVOLJENI PRIJELAZI**.

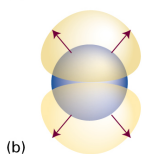


Prijelazni električni dipol

Kada 1s elektron postaje 2s elektron (a), naboj migrira sferično, nema el. dipola koji se može povezati s ovim prijelazom.



Kada 1s elektron postaje 2p elektron (b), tijekom prijelaza pojavljuje se el. dipol. Što je veći prijelazni dipolni moment μ_p , veći je B i uzorak će više apsorbirati (ϵ i A biti će veći). Einsteinov koeficijent stimulirane apsorpcije B povezan je s prijelaznim dipolnim momentom μ_p .



Intenzitet apsorpcije

Intenzitet apsorpcije razmjern je vjerojatnosti prijelaza, odnosno kvadratu iznosa prijelaznog dipolnog momenta - Franck-Condonov faktor za elektronski prijelaz.

Franck-Condonov faktor je veći što je veće prekrivanje vibracijske valne funkcije temeljnog i pobuđenog elektronskog stanja.

Izmjereni intenzitet apsorpcije razmjern je broju molekula koje u određenom vremenu apsorbiraju zračenje i promijene elektronsko stanje.

Što je veća vjerojatnost prijelaza to je broj molekula koje apsorbiraju zračenje u jedinici vremena veći.

Intenzitet apsorpcije

Molarni koeficijent apsorpcije ϵ je eksperimentalno odredljiva veličina koja je povezana s vjerojatnošću elektronskog prijelaza.

Što je veći ϵ vjerojatnost prijelaza je veća.

•Apsorpcijske vrpce s ϵ većim od otprilike $1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pripisujemo *dozvoljenim* (vjerojatnim) elektronskim prijelazima.

•Apsorpcijske vrpce s ϵ manjim od $1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pripisujemo *zabranjenim* (vrlo malo vjerojatnim) elektronskim prijelazima.

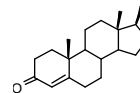
Elektronski spektri molekula

UV-VIS apsorpcijski spektar složene molekule može se dovesti u vezu s apsorpcijskim svojstvima nekih funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli.

Skupine s karakterističnom optičkom apsorpcijom na određenim valnim duljinama s vrlo malim utjecajem ostalih skupina u molekuli nazivamo KROMOFORI. (npr. konjugirane C=C, C=O, itd.).



$\lambda_{\text{max}} = 238, 305 \text{ nm}$



$\lambda_{\text{max}} = 240, 311 \text{ nm}$

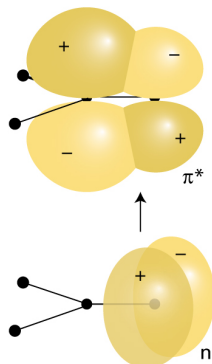


$\lambda_{\text{max}} = 173, 192 \text{ nm}$

Elektronski spektri molekula

Npr. molekule koje imaju karbonilnu skupinu (C=O) pokazuju apsorpcijsku vrpcu s maksimumom oko 290 nm.

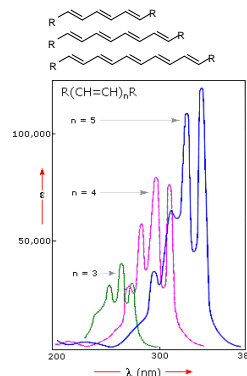
Točan položaj apsorpcijskog maksimuma ovisi o ostatku molekule.



Elektronski spektri molekula

Ako su dva ili više kromofora konjugirani unutar molekule doći će do značajne promjene u apsorpcijskim svojstvima tih kromofora.

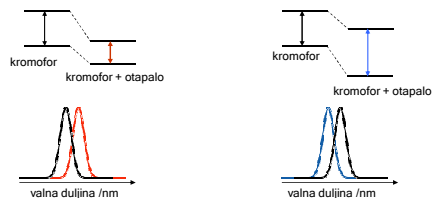
AUKSOKROMI sami ne apsorbiraju ali znatno mjenjaju apsorpcijska svojstva kromofora (npr. -OH, -NH₂).



Elektronski spektri molekula

Interakcija s otapalom može dovesti do stabilizacije ili destabilizacije pobuđenog elektronskog stanja u odnosu na temeljno stanje kromofora.

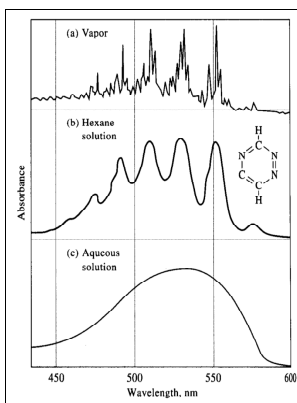
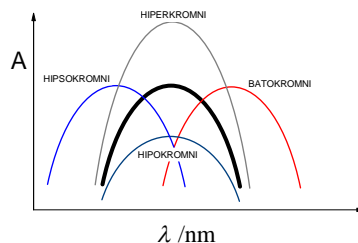
Stabilizacija ili destabilizacija ovisi o kromoforu, otapalu i vrsti elektronskog prijelaza.



Elektronski spektri molekula

Konjugacija unutar molekule, otapalo i interakcije molekule i otapala (npr. vodikove veze, asocijacije) utječu na apsorpcijski spektar kromofora:

- *Hipsokromni pomak* - pomak apsorpcijskog maksimuma prema manjim valnim duljinama.
- *Batokromni pomak* - pomak apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama.
- *Hipokromni pomak* - smanjenje ϵ .
- *Hiperkromni pomak* - povećanje ϵ .

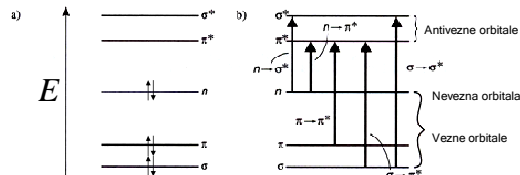


Elektronski prijelazi u molekulama

Učestali elektronski prijelazi u organskim kovalentnim spojevima:

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

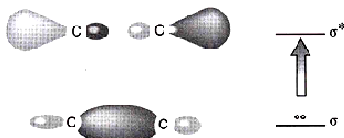
Metalni kompleksi: $d \rightarrow d$ (prijelazi prijenosa naboja).



Elektronski prijelazi u molekulama

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektronski prijelazi u molekulama s jednostrukim vezama i bez slobodnih elektronskih parova, npr. alkani.

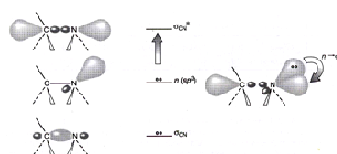
- Vrlo velika energija prijelaza.
- Apsorpcija u dalekom UV području (<180 nm).



Elektronski prijelazi u molekulama

$n \rightarrow \sigma^*$ elektronski prijelazi u molekulama s jednostrukim vezama i neveznim slobodnim elektronskim parovima na heteroatomu, npr. alkoholi, amini, tioli, sulfidi.

- Velika energija prijelaza.
- Apsorpcija u UV području (190 - 230 nm).

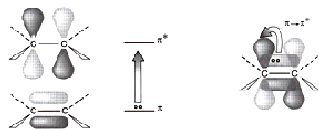


Elektronski prijelazi u molekuli

$\pi \rightarrow \pi^*$ elektronski prijelazi u molekulama s višestrukim ili aromatskim vezama i supstituentima.

•Apsorpcija u UV i VIS području (170 - 400 nm).

•Molarni koeficijent apsorpcije $\epsilon = 1000 - 10000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Elektronski prijelazi u molekuli

$n \rightarrow \pi^*$ elektronski prijelazi u molekulama s višestrukim ili aromatskim vezama i slobodnim elektronskim parovima.

•Apsorpcija u UV području (170 - 400 nm).

•Molarni koeficijent apsorpcije $\epsilon = 1 - 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	ϵ_{max}	Type of Transition
Alkene	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	n-Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$\text{C}_3\text{H}_3\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	n-Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2,000	—
			225	160	—
Carbonyl		n-Hexane	186	1,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
			293	12	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carboxyl		Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
			214	60	$n \rightarrow \pi^*$
			339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	Ethyl ether	300	100	—
Nitrate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxane	665	20	$n \rightarrow \pi^*$
			270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Electronic Absorption Data for Isolated Chromophores*

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
$\text{C} \equiv \text{C}$	1-Hexene	Heptane	180	12500
$\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}$	1-Butyne	Vapor	172	4500
	Benzyne	Water	174	550
	Toluene	Water	203.6	7000
$\text{C}=\text{O}$	Acetone	Vapor	186	10000
	Acetone	Cyclohexane	185	10000
	Acetone	Water	275	20
$-\text{COOH}$	Carboxylic acid	Hexane	190	1900
	Acetic acid	Ethanol	204	14
	Acetic acid	Water	240	34
$-\text{COOR}$	Ethyl acetate	Water	204	60
	Acetamide	Water	205	100
	Nitromethane	Hexane	270	15-8
$-\text{N}=\text{N}-$	Diazomethane	Diethyl ether	202	4400
$-\text{N} \equiv \text{N}-$	trans-Azobenzene	Water	417	7
	trans-Azobenzene	Isocetane	348	25
$\text{C} \equiv \text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{N}$	Isocetane	238	200

* From J.B. Lambert, R.F. Shuevel, L. Verbit, F.G. Cooke, and J.H. Stolt, Organic Structural Analysis, Macmillan Publishing, New York, 1975.

* Chromophores often have more than one absorption band.

Elektronski prijelazi u molekuli

$d \rightarrow d$ elektronski prijelazi u metalnim kompleksima:

d orbitale metala pod utjecajem ligandnog polja koordiniranog liganda prestaju biti degenerirane, odnosno više nemaju istu energiju.

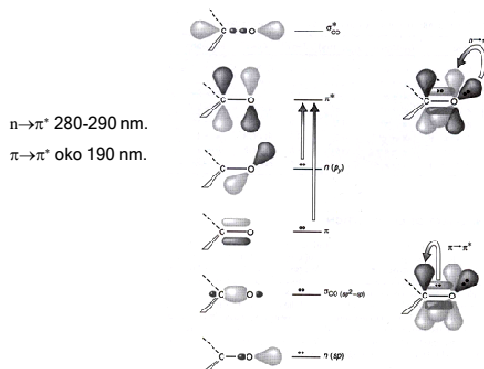
Tako postaju mogući elektronski prijelazi između d orbitala metalnog iona.

Također može doći i do prijenosa elektrona s liganda na metalni ion ili obratno.

•Apsorpcija u UV i VIS području (200 - 800 nm).

•Molarni koeficijent apsorpcije $\epsilon = >20000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Molekulske orbitale i elektronski prijelazi C=O skupine:



UV-VIS spektri

