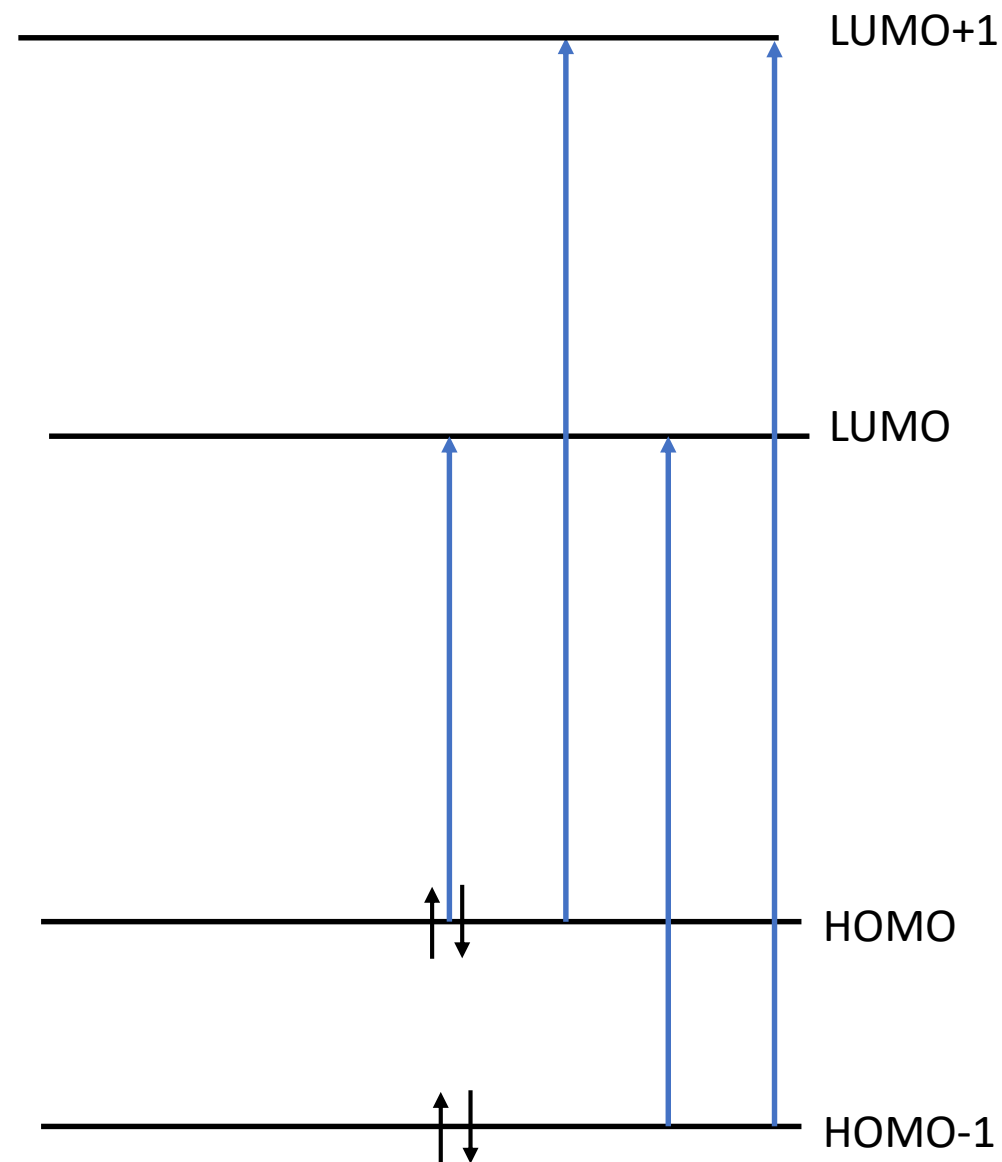


Spektroskopia UV-Vis



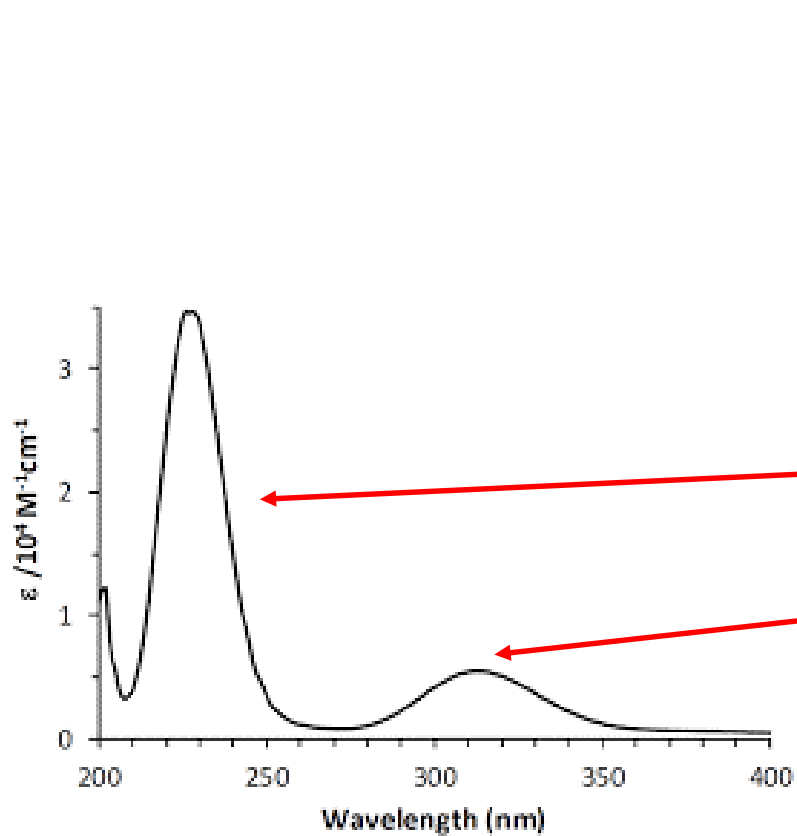
Widmo UV-Vis to inaczej widmo elektronowe

- Przejścia pomiędzy poziomami elektronowymi w cząsteczce.
- Funkcje opisujące stan elektronowy układu to orbitale molekularne.
- Obowiązuje zakaz Pauliego - obsadzenie: maks. 2 elektrony na 1 orbital molekularny.

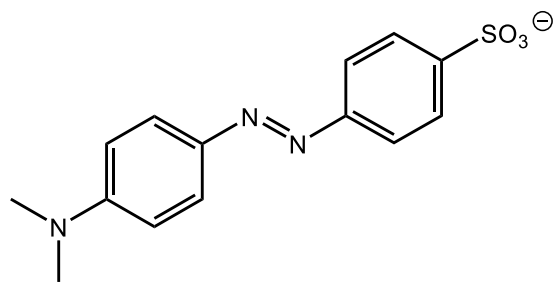
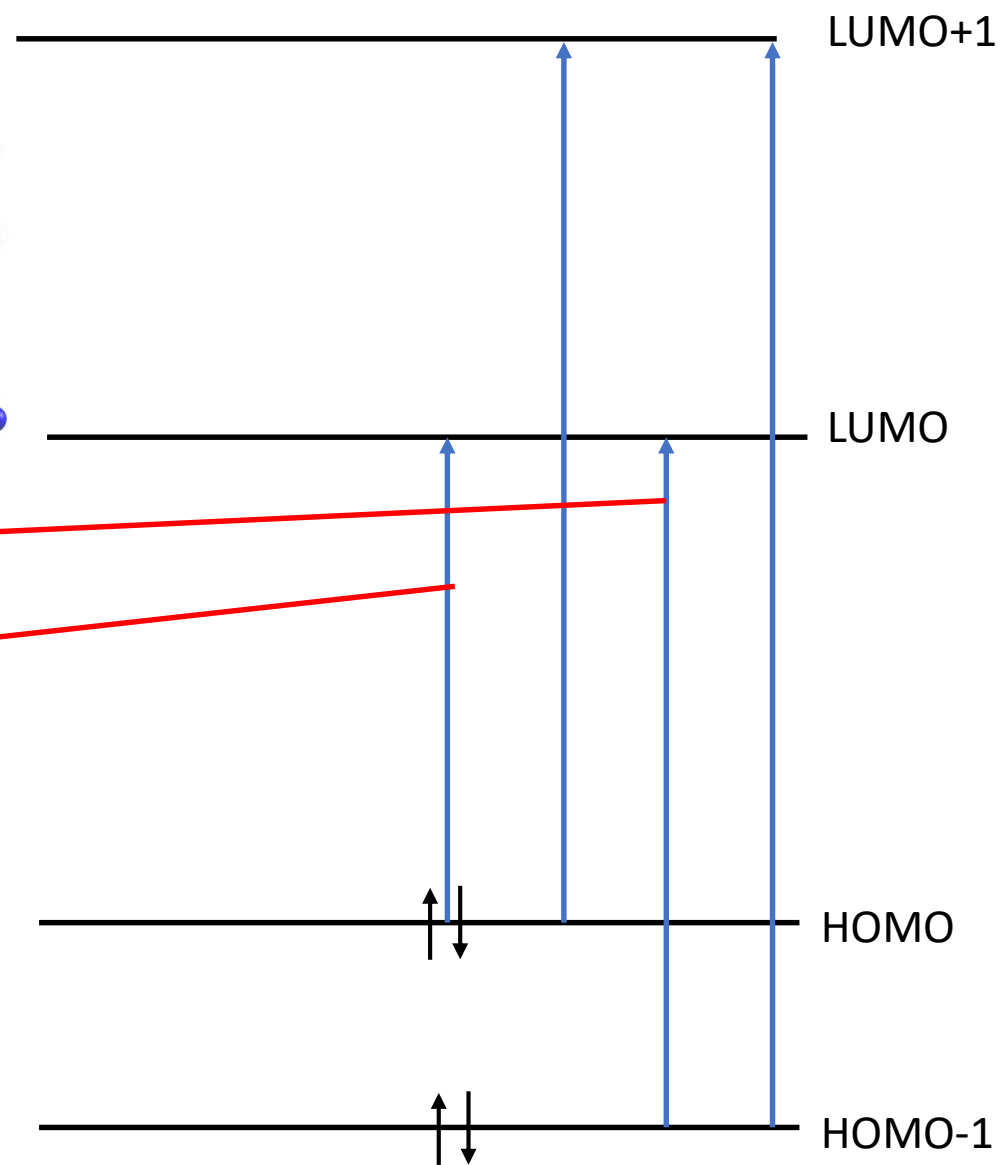
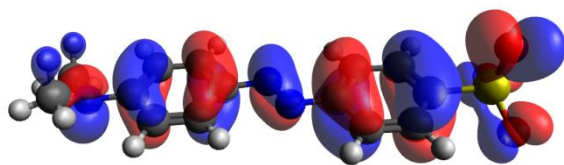
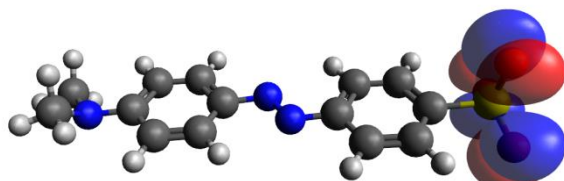
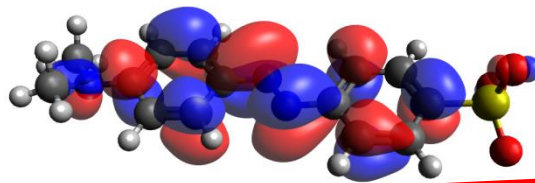
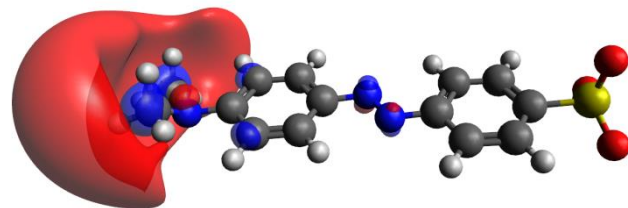


Możliwe są różne przejścia, nie tylko HOMO-LUMO

Widmo elektronowe



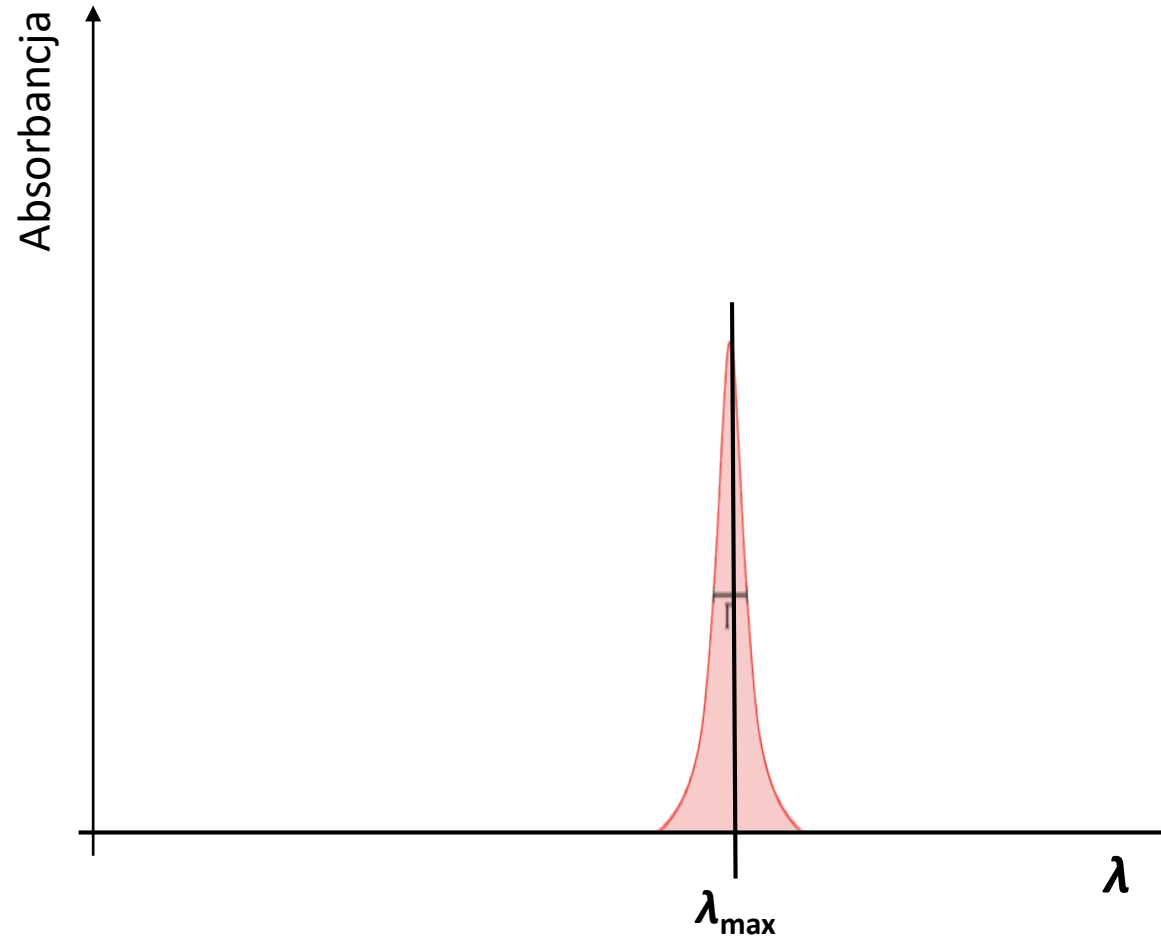
Orbitale molekularne



Możliwe są różne przejścia,
nie tylko HOMO-LUMO

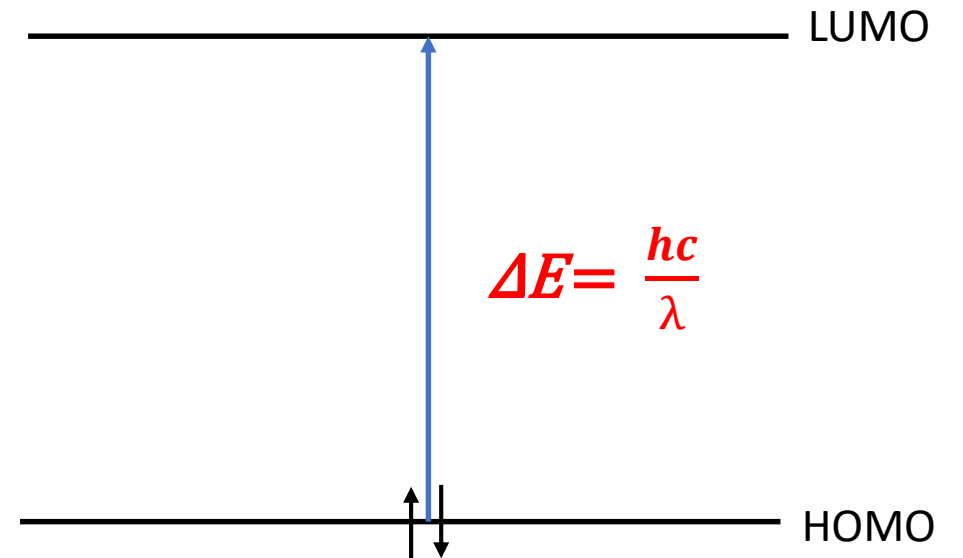


Widmo elektronowe

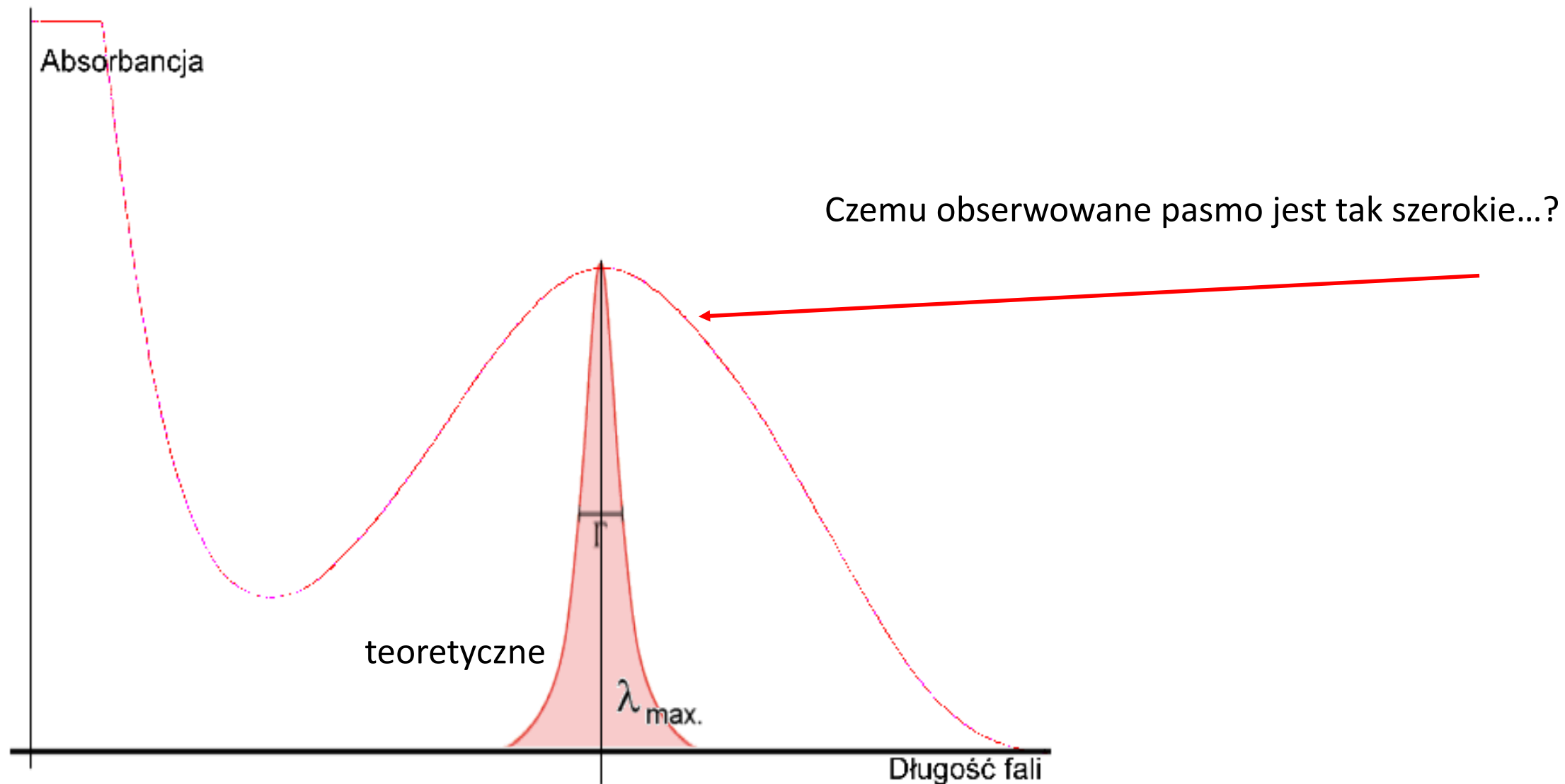


Oczekiwalibyśmy jednego stosunkowo wąskiego pasma
- tak jednak nie jest...

Skupmy się jednak na konkretnym przejściu np. HOMO-LUMO:

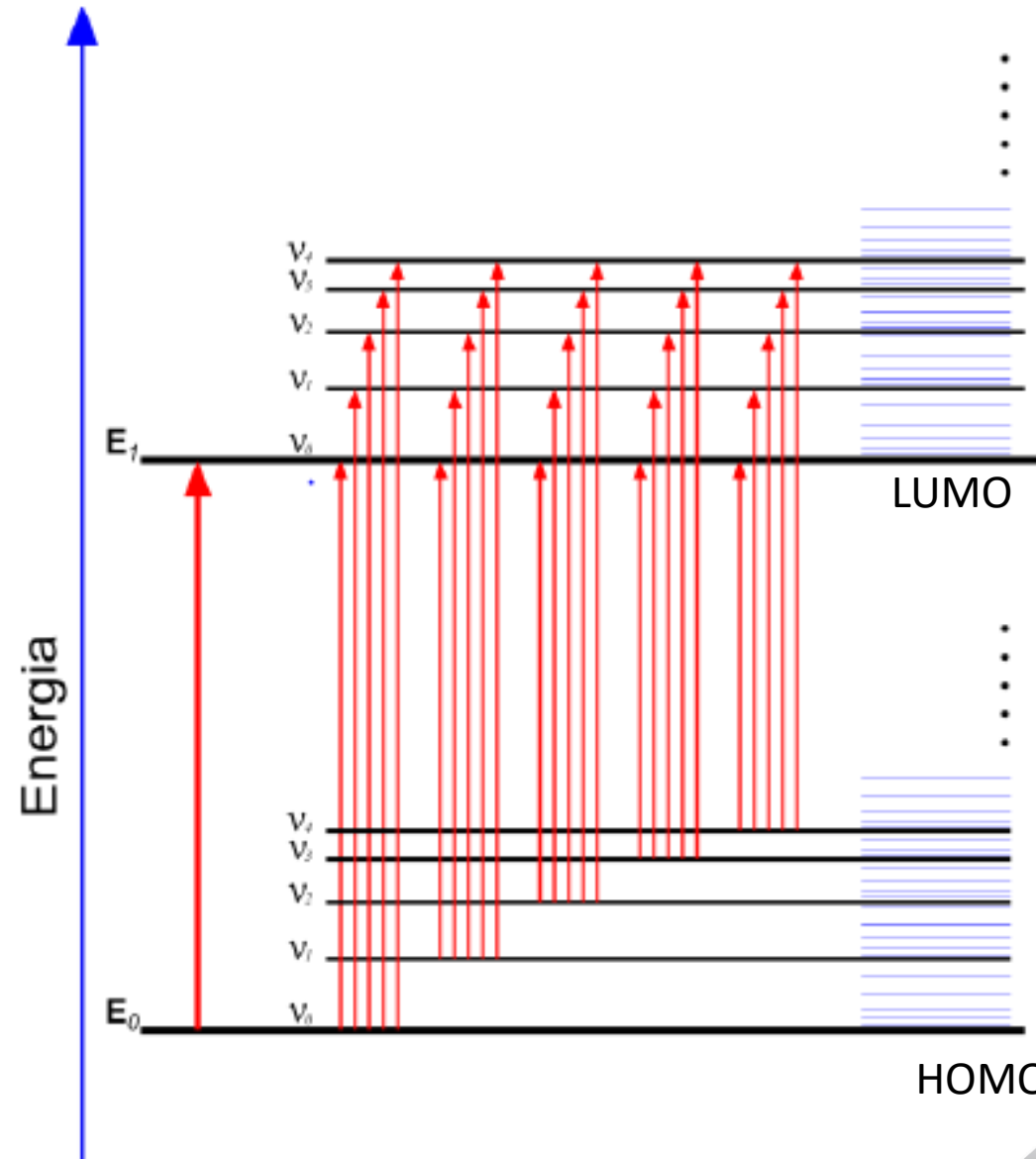
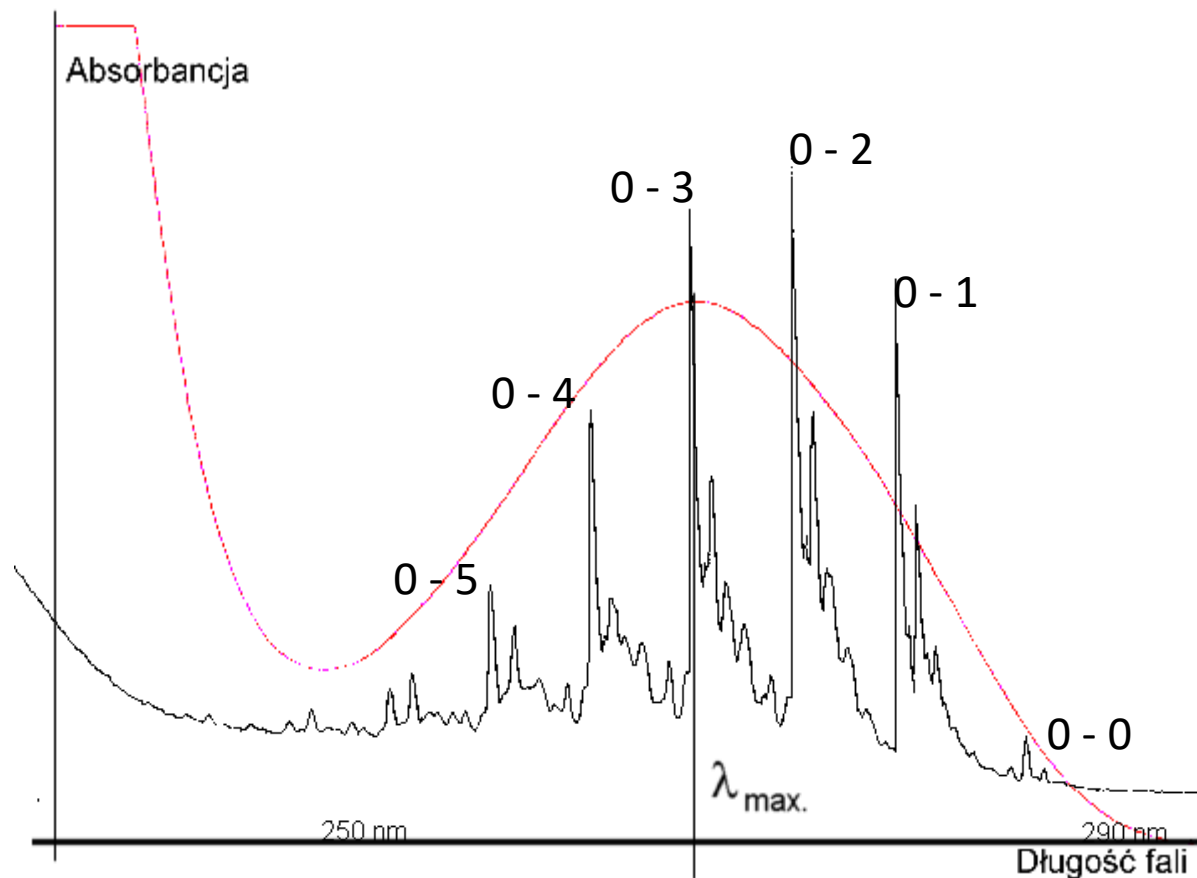


Widmo elektronowe



Energia molekuly chemicznej to suma energii elektronej (glowna czesc) + en. oscylacji + en. rotacji (+translacja)

Widmo elektrone...



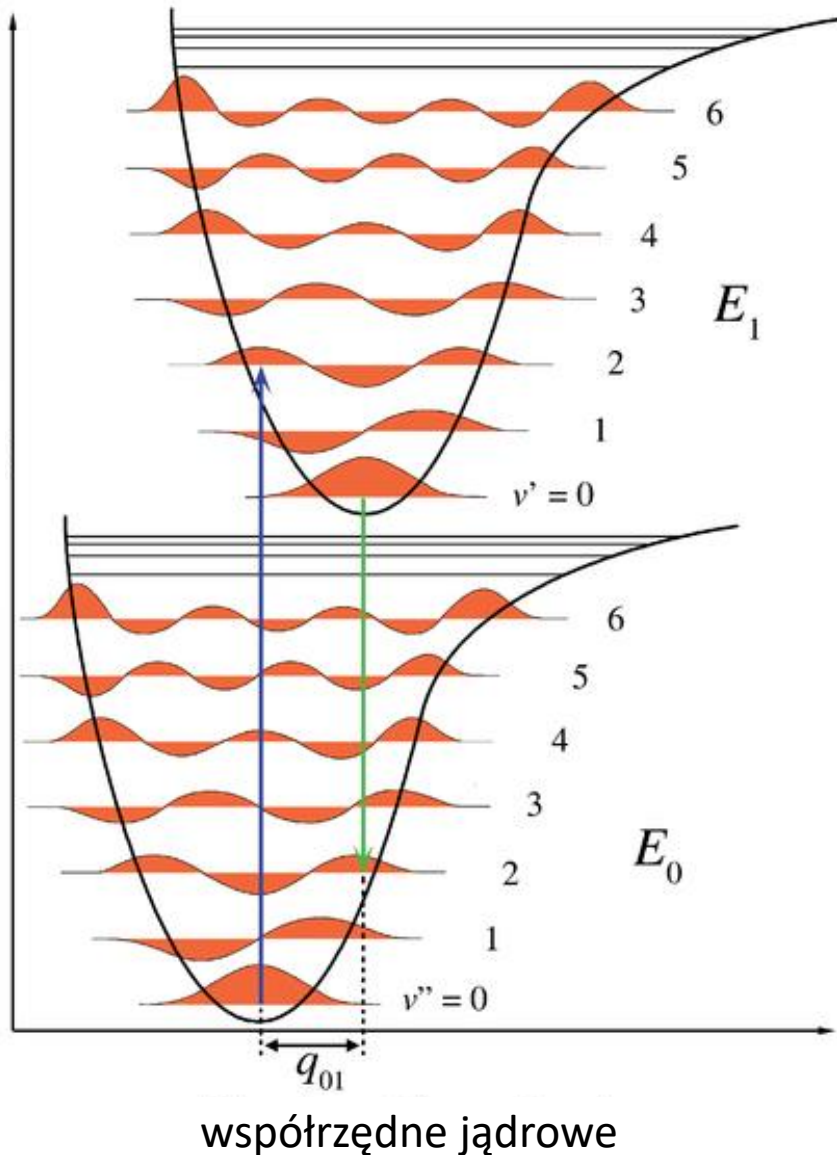
...jest w rzeczywistości widmem elektroneowo-oscylacyjno-rotacyjnym

Nie obserwujemy czystych przejść elektronejowych



Absorpcja promieniowania

Rozważmy tylko przejścia elektronowo-oscyłacyjne (z pominięciem rotacyjnych)

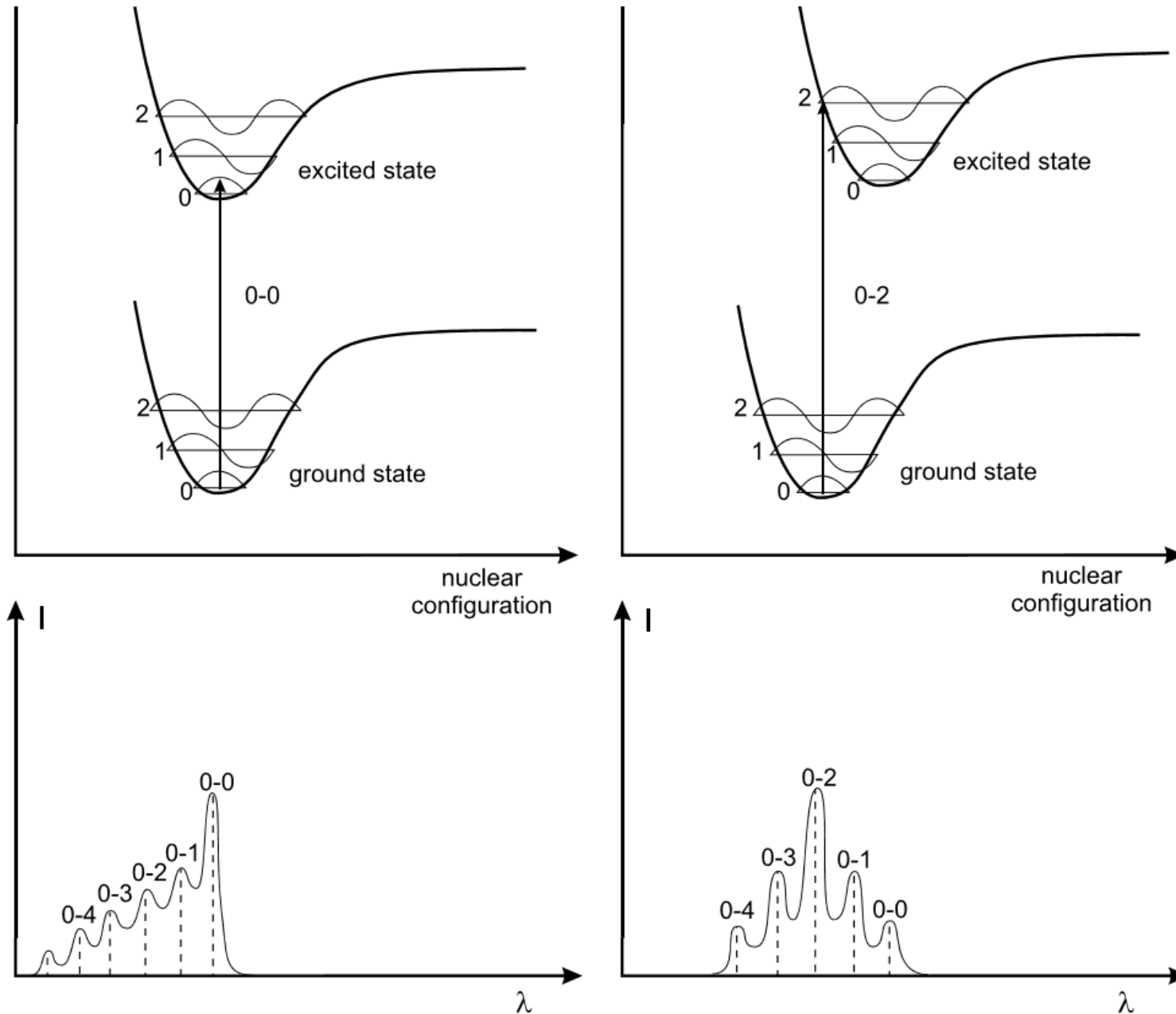


Reguła Francka-Conдона:

1. Przy przejściach elektronowych nie następuje zmiana położenia jąder atomowych – przejścia są prostopadłe. Absorpcja promieniowania jest procesem niezwykle szybkim 10^{-15} s.
2. Najbardziej prawdopodobne są przejścia w których całka nakrywania funkcji oscylacyjnych osiąga dużą wartość.

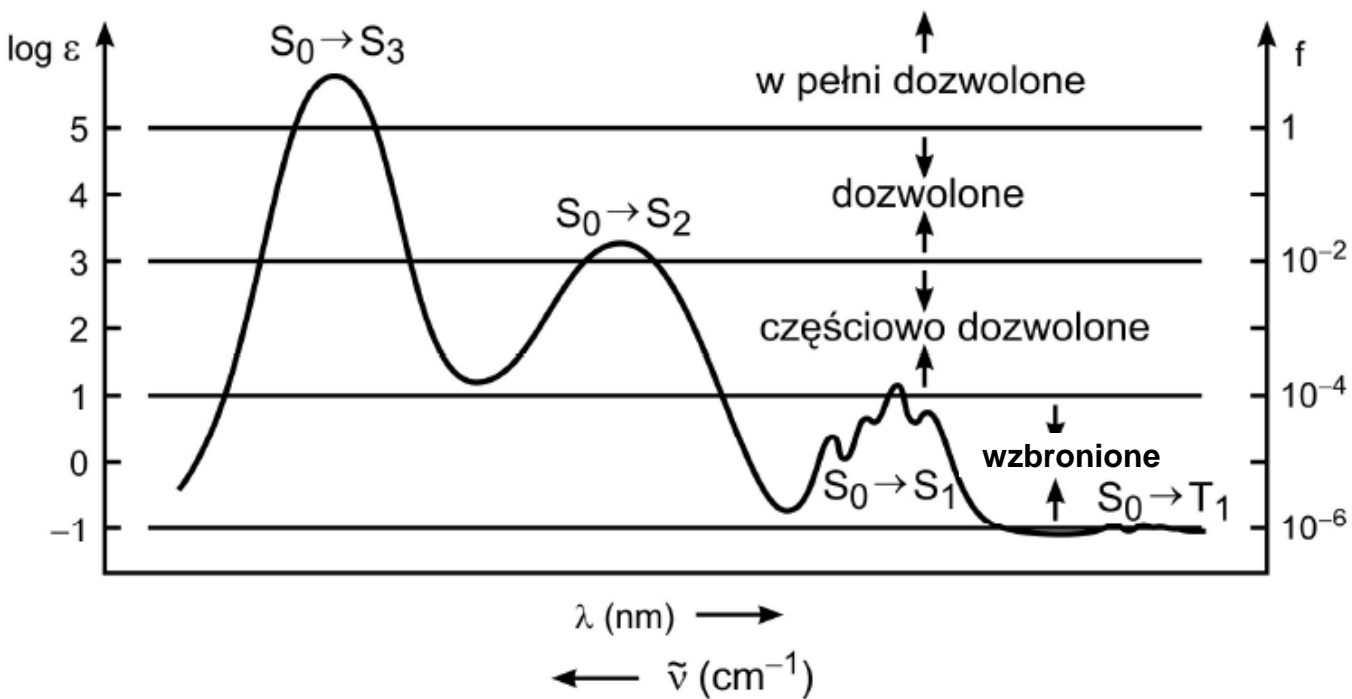
Do opisu drgań użyto modelu oscylatora anharmonicznego (potencjał Morse'a).





- **Reguła Francka-Conдона** decyduje o kształcie pasma i jego strukturze subtelnej wynikającej z przejść oscylacyjnych.
- Jednak nie zawsze te przejścia są widoczne (kształt pasma jest też określony przez przejścia rotacyjne)



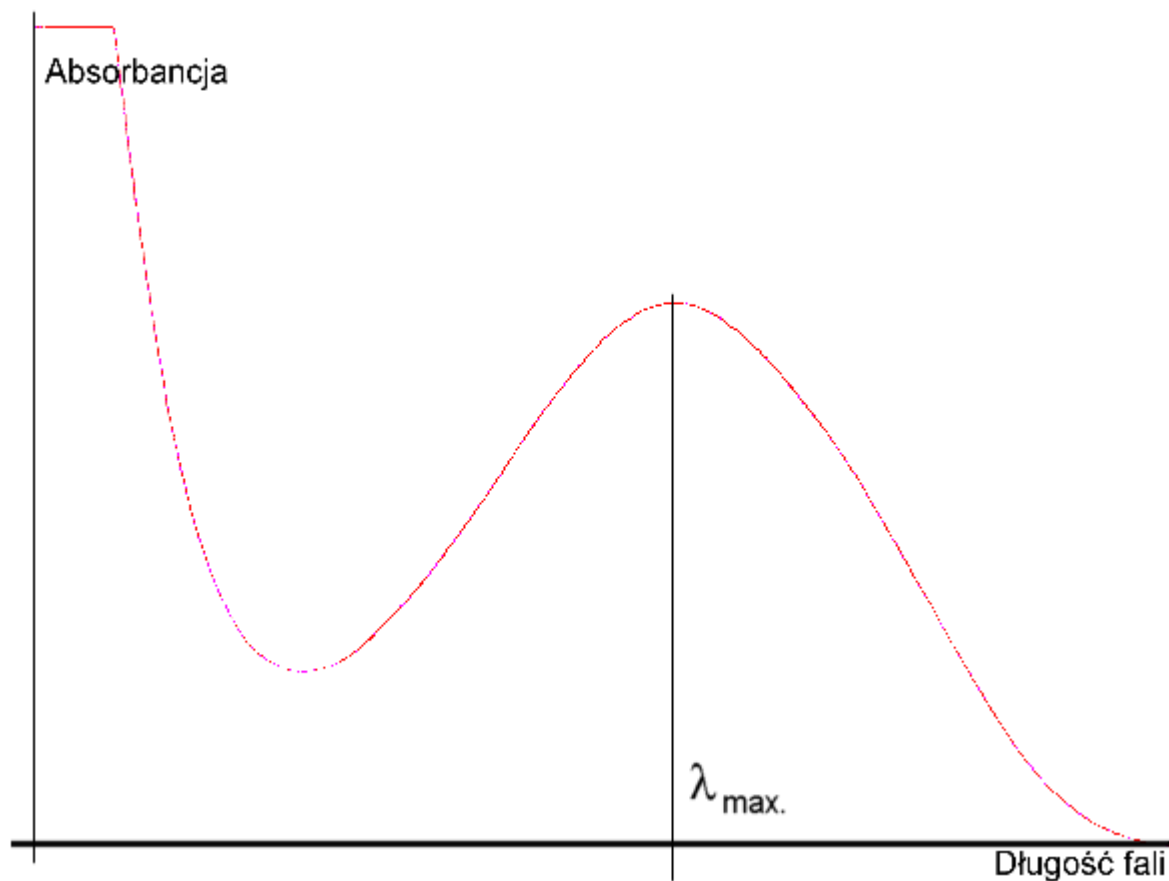


- Przejścia elektronowe są obserwowane nie tylko pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO, ale np. pomiędzy HOMO-1 a LUMO lub HOMO a LUMO+1.
- Czasami przejść HOMO-LUMO się zupełnie nie obserwuje.
- To czy dane przejście elektronowe jest dozwolone czy teoretycznie wzbronione określają reguły wyboru.
- Przejścia wzbronione charakteryzują się bardzo niewielkimi wartościami molowych współczynników absorpcji (mała intensywność).

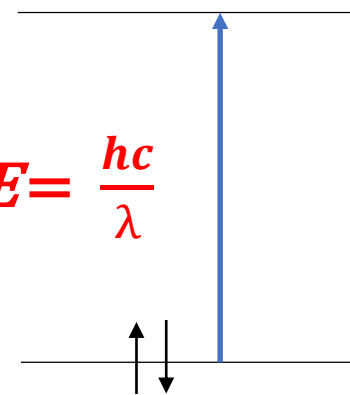


Reguły wyboru dla przejść elektronowych:

1. Energia zaabsorbowanego promieniowania powinna odpowiadać różnicy energii poziomów energetycznych. Jednak ze względu na szerokość pasma wynikającą z przejść oscylacyjno-rotacyjnych absorbowane jest promieniowanie o względnie szerokim zakresie długości fali (znacznie szerszym niż dla czystych przejść rotacyjnych czy oscylacyjnych).

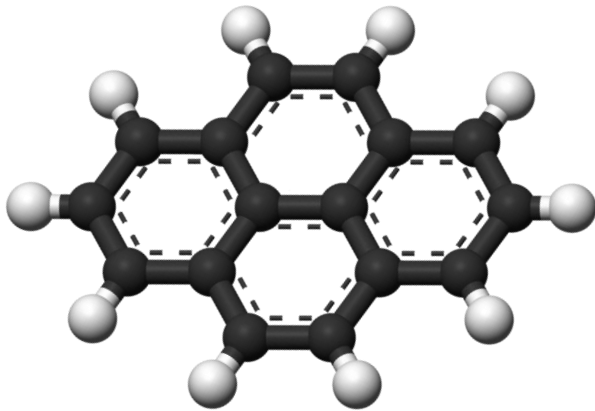
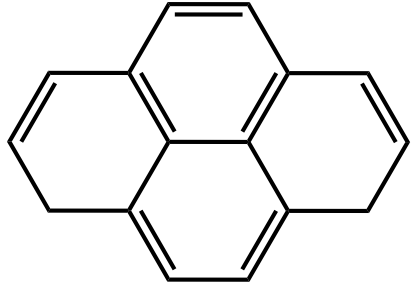


$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$



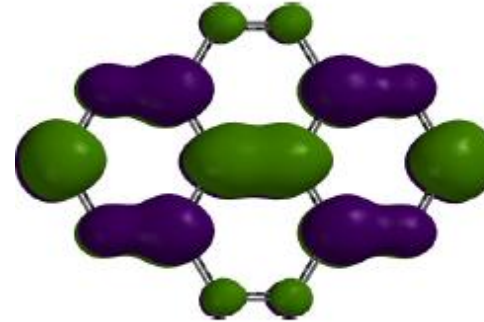
Reguły wyboru dla przejść elektronowych:

2. Orbitale molekularne, pomiędzy którymi następuje przejście, powinny się pokrywać w przestrzeni - wysokie wartości całek nakrywania.

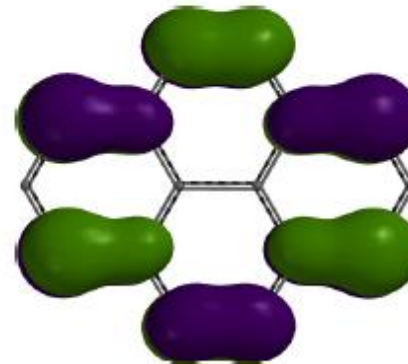


Piren – policykliczny węglowodór aromatyczny (silnie rakotwórczy!)

LUMO



HOMO



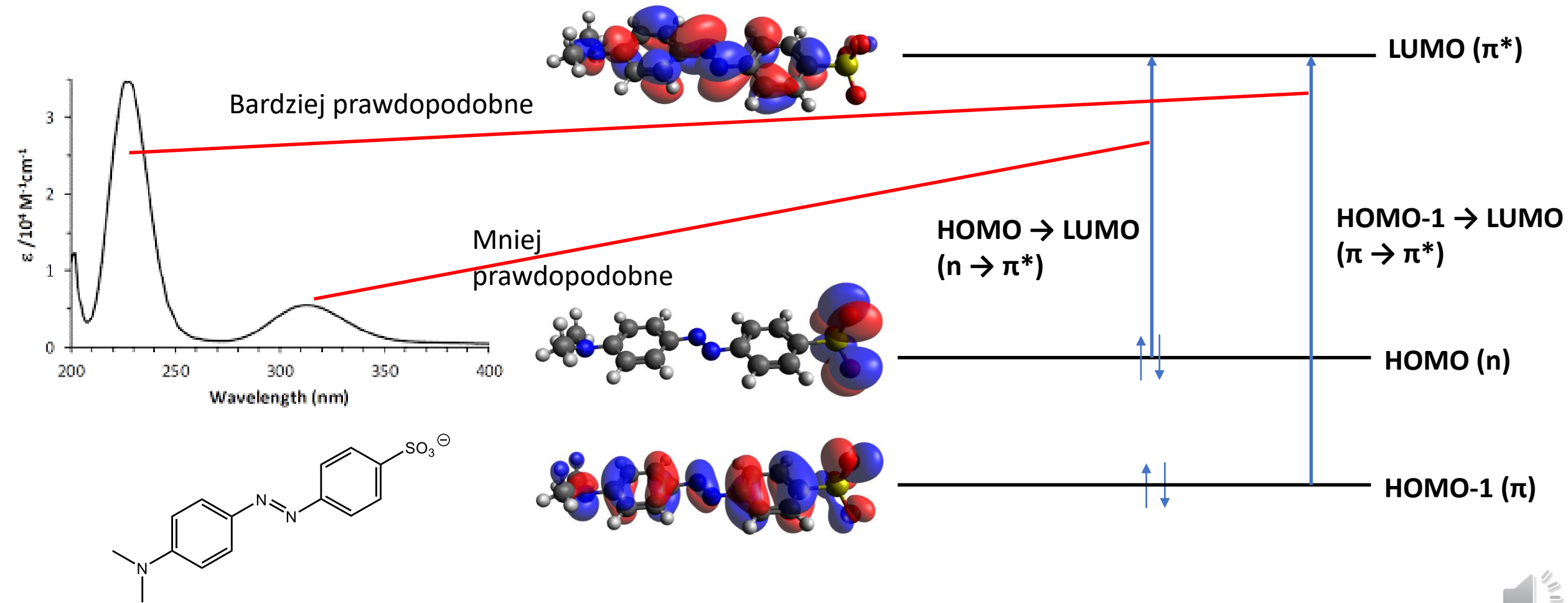
Całka nakrywania:

$$\int \varphi_{\text{HOMO}} \varphi_{\text{LUMO}}$$



Reguły wyboru:

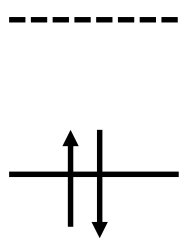
2. Orbitale, pomiędzy którymi nastąpiło przejście, powinny się pokrywać w przestrzeni - wysokie wartości całki nakrywania.



Reguły wyboru:

3. Prawdopodobne są te przejścia, w których nie następuje zmiana multipletowości układu
- możliwe są przejścia singlet-singlet
 - przejście singlet-tryplet jest wzbronione, choć może zachodzić pod pewnymi warunkami

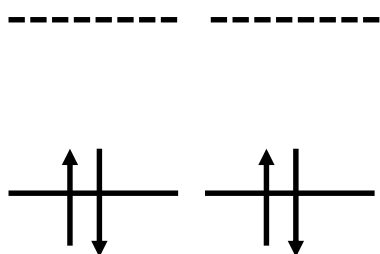
Cząsteczki w stanie podstawowym



S_0

singlet

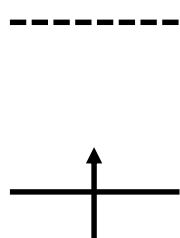
Większość cząsteczek chemicznych
(np. H_2O , metan, anilina itp.)



S_0

singlet
(benzen)

(cząsteczka NO)

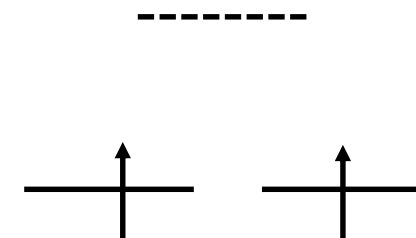


D_0

dublet

rodniki

Multipletowość: $2S + 1$



T_0

tryplet

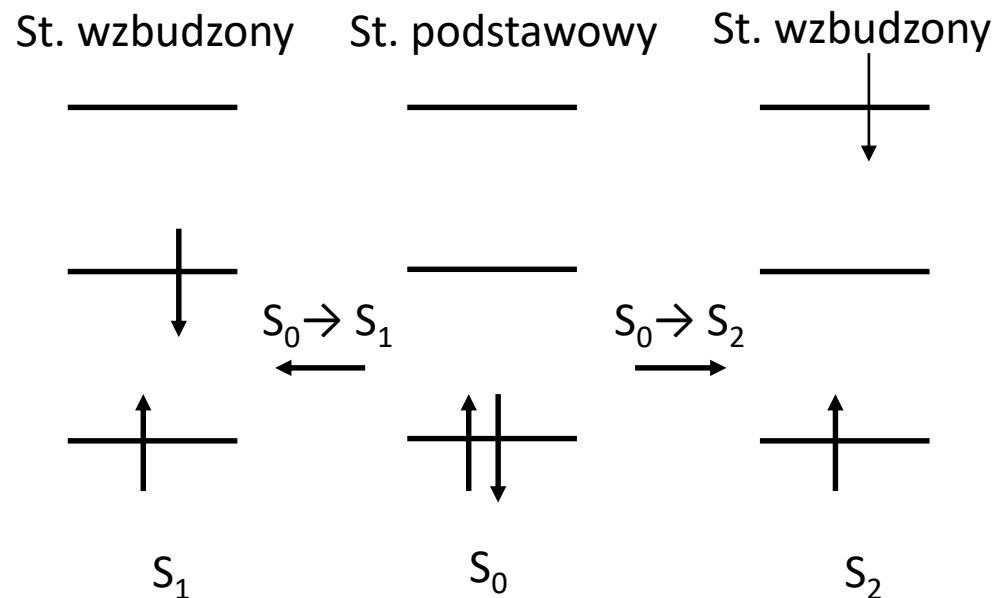
Przykład: cząsteczka O_2



Reguły wyboru:

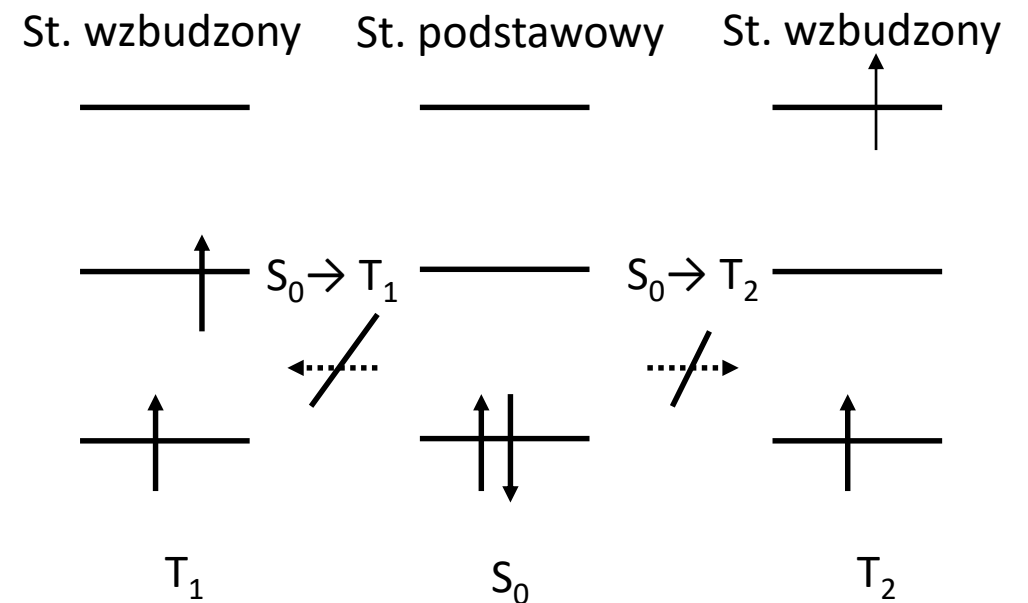
3. Prawdopodobne są te przejścia, w których nie następuje zmiana multipletowości układu
- możliwe są przejścia singlet-singlet
 - przejście singlet-tryplet jest wzbronione, choć może zachodzić pod pewnymi warunkami

singlet-singlet



Dozwolone

singlet-tryplet

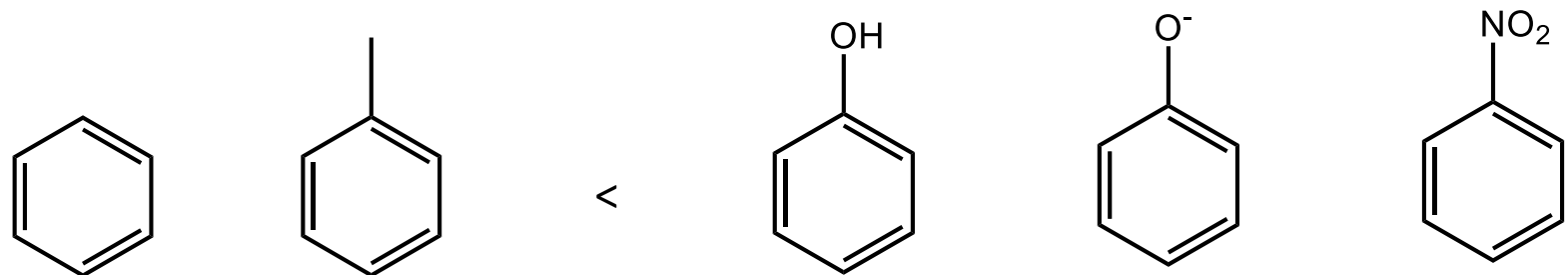


Wzbronione



Reguły wyboru:

4. Łatwo absorbują foton te cząsteczki, które charakteryzują się trwałym momentem dipolowym.



200

300

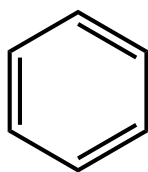
1800

2600

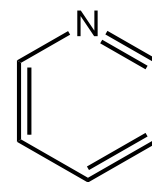
1000

ϵ

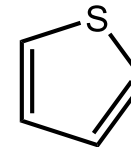
$[\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$



200



5000



4000

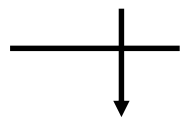
<



Reguły wyboru:

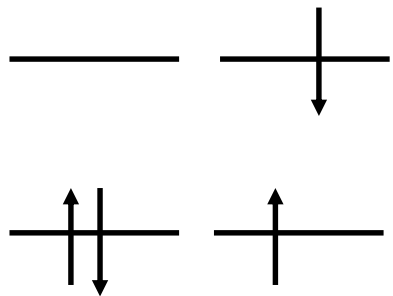
3. Prawdopodobne są te przejścia, w których nie następuje zmiana multipletowości układu
- możliwe są przejścia singlet-singlet
 - przejście singlet-tryplet jest wzbronione, choć może zachodzić pod pewnymi warunkami

Cząsteczki w stanie wzbudzonym



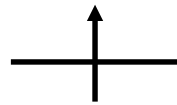
S_1

singlet



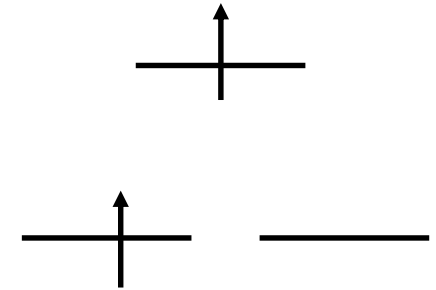
S_1

singlet
(benzen)



D_1

dublet



T_1

tryplet

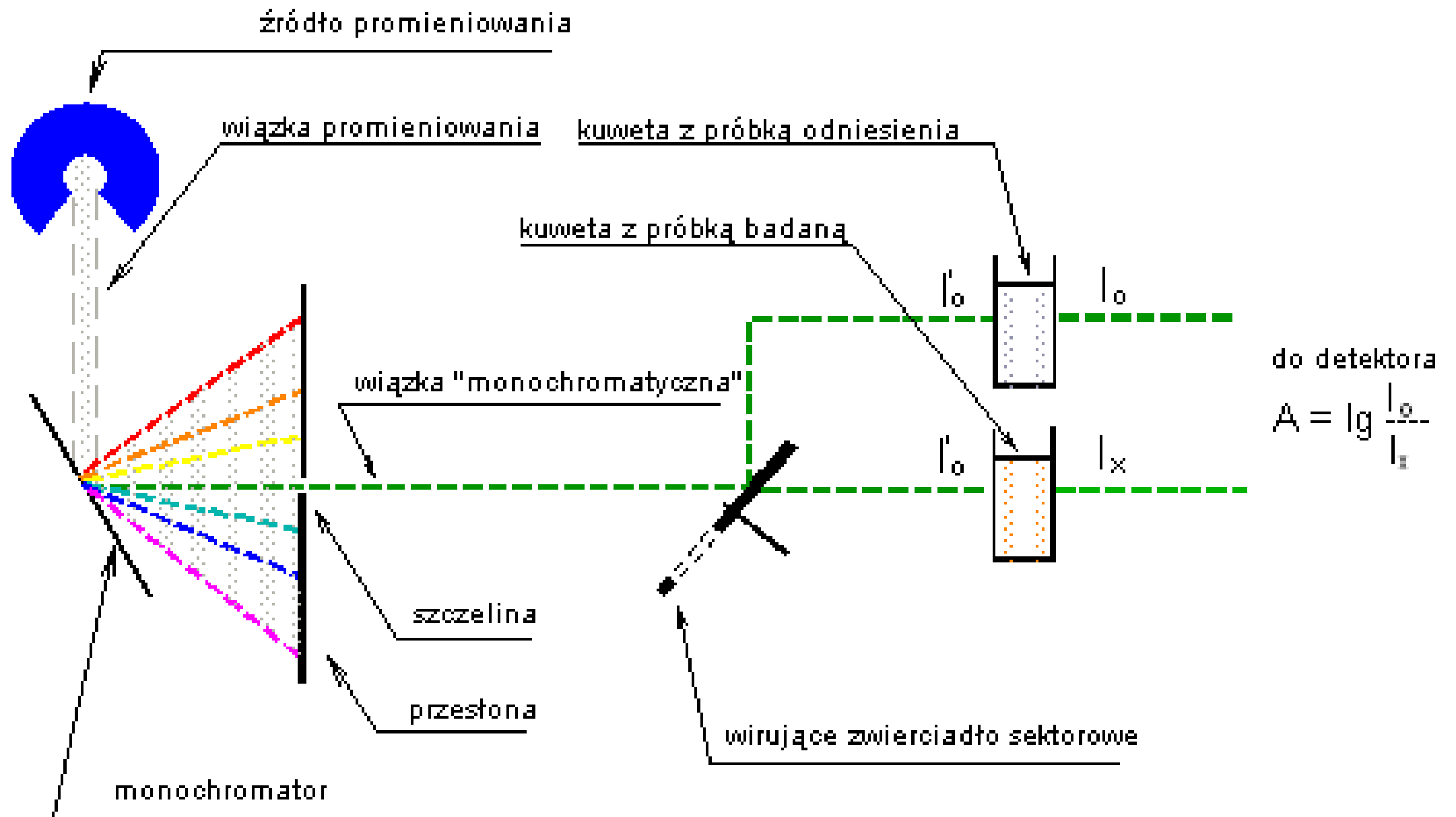
Pojawienie się niesparowanych elektronów nie oznacza, że musimy mieć do czynienia z wyższą multipletowością

Multipletowość: $2S + 1$



Rejestracja widma UV-Vis – budowa spektrometru







Źródło promieniowania:

-lampa deuterowa (200-400 nm)

-lampa wolframowa (350-800 nm)

Monochromator:

-pryzmat

-szczelina dyfrakcyjna

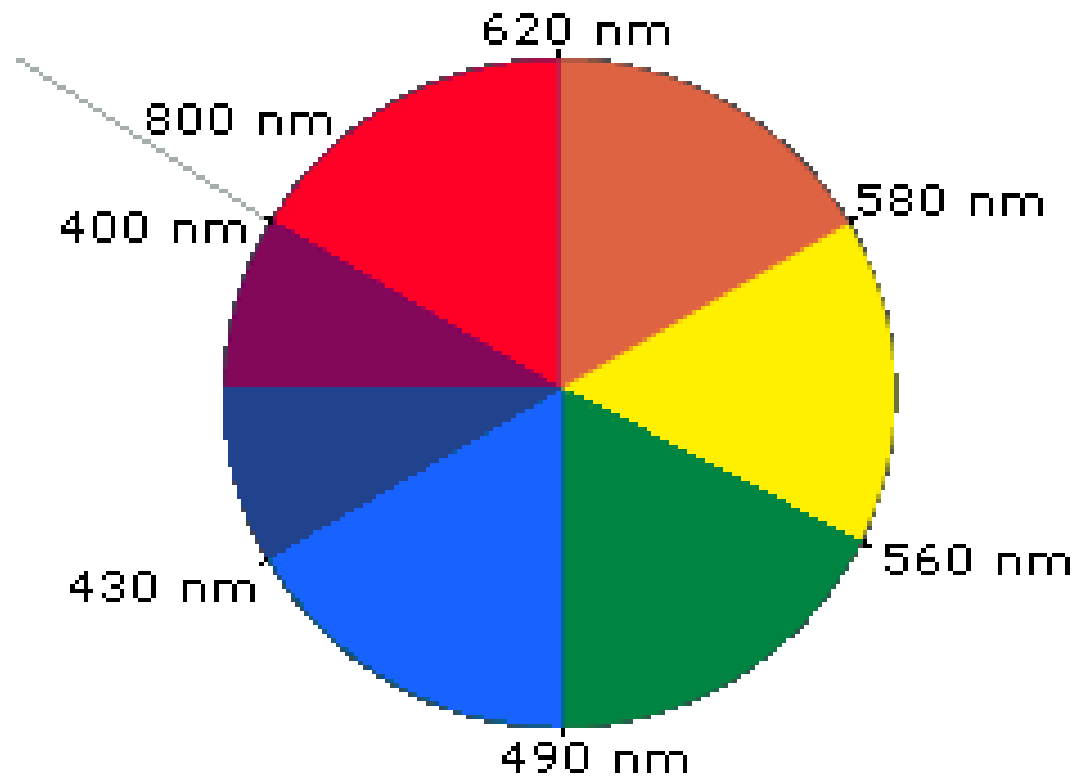
Kuwety: szkło kwarcowe

Detektor: fotopowielacz

Analiza widm UV-Vis: pojęcia podstawowe



Kolor związku a absorpcja promieniowania

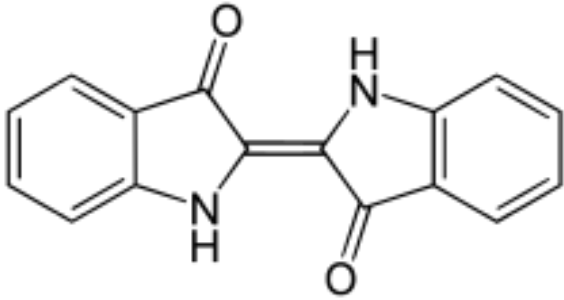


Dlaczego niektóre związki mają kolor, a inne są bezbarwne?

Jeżeli związek absorbuje w zakresie światła czerwonego, to ma zieloną barwę;
absorbuje w zakresie światła żółtego – barwa niebieska

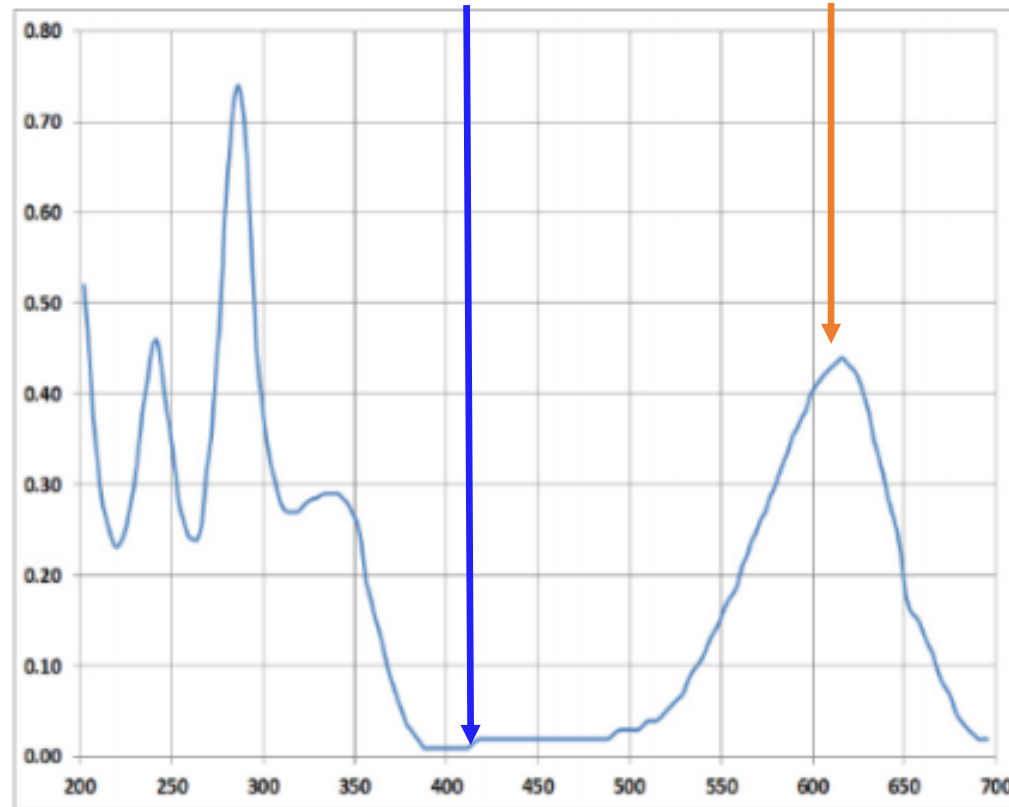


Kolor związku a absorpcja promieniowania:



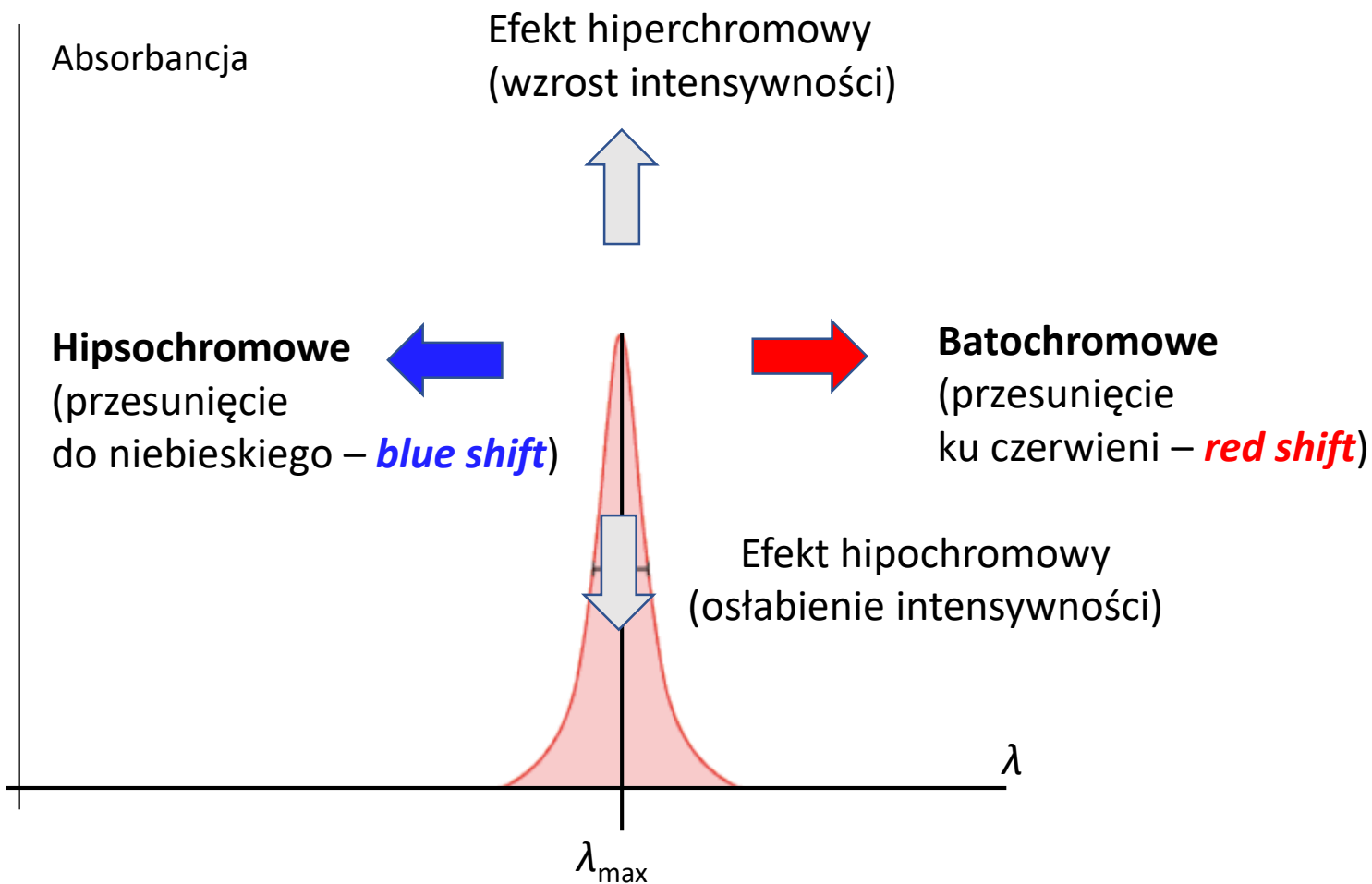
Kolor związku
(niebieski)

Absorpcja
(kolor pomarańczowy)

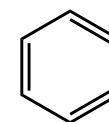
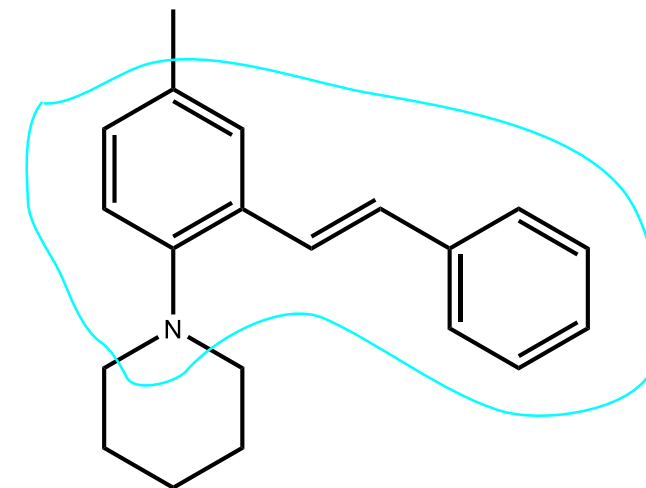


Podstawowe pojęcia

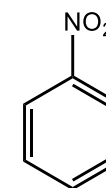
Przesunięcie pasma:



Chromofor – fragment cząsteczki odpowiedzialny za absorpcję (i barwę)



bezbardwy



żółtawy

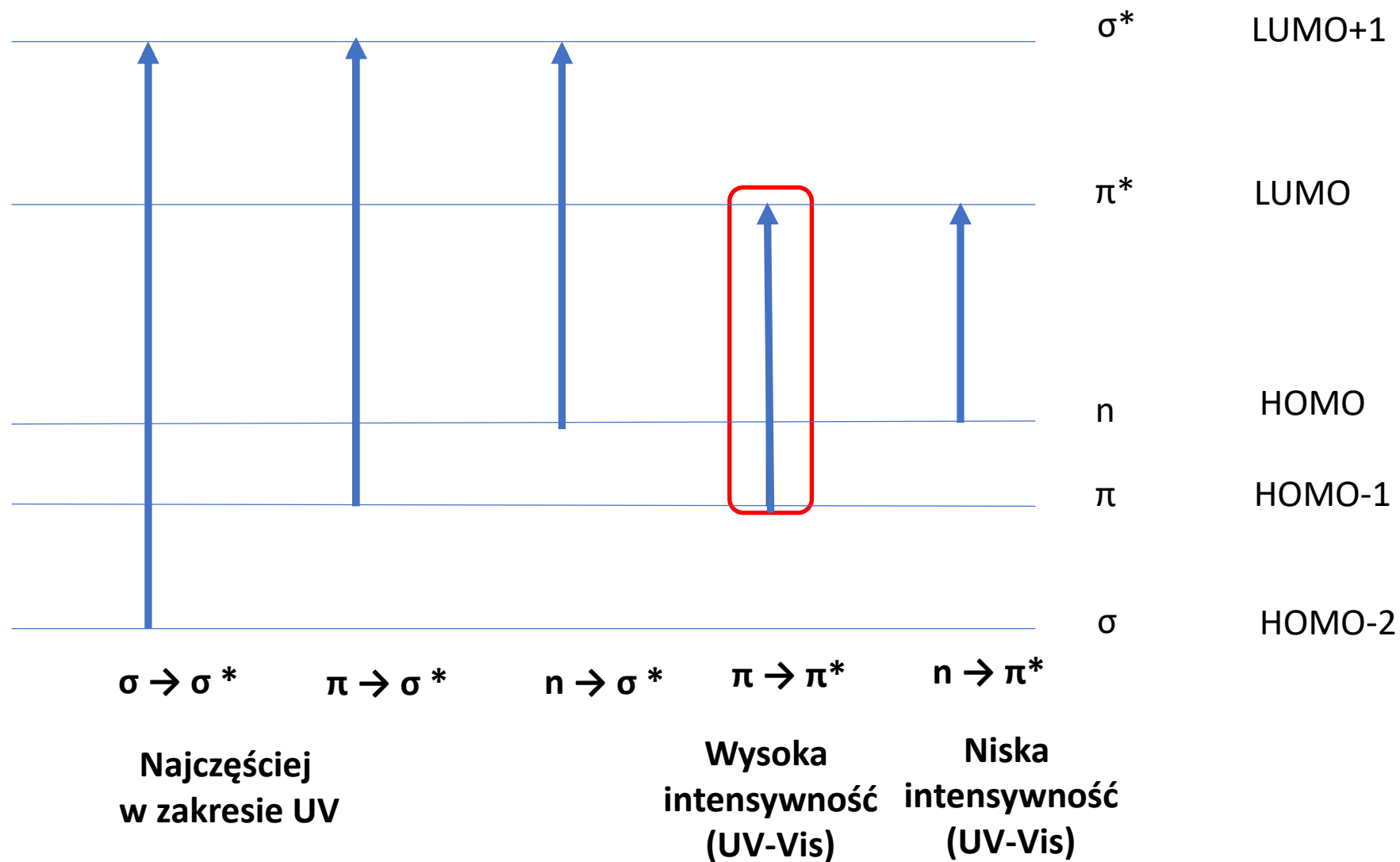


Auksochrom – grupa funkcyjna (np. OH, NR₂, CN, powodująca zmianę położenia pasma absorpcji)

Widmo UV-Vis a struktura cząsteczki



Najczęściej występujące przejścia w związkach organicznych:



Budowa cząsteczki a energie orbitali molekularnych

Aniony i cząsteczki bierne chemicznie (brak orbitali π)



Zmniejszenie gęstości elektronowej w chromoforze (np. przez wprowadzenie grup elektronoakceptorowych)



Zwiększenie gęstości elektronowej w chromoforze (np. przez wprowadzenie grup elektronodonorowych)



Stabilizacja ładunku wolnych par elektronowych, np. przez wiązanie wodorowe



————— LUMO

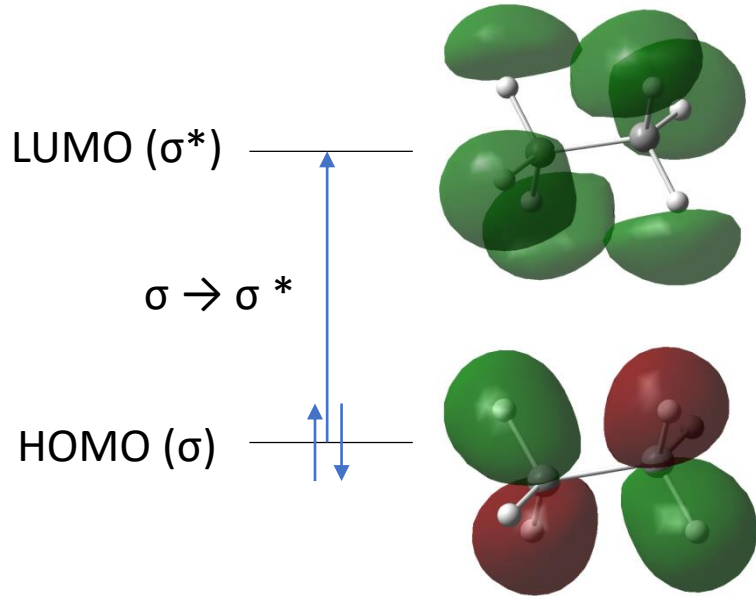
————— HOMO

- Wiązanie π to stosunkowo łatwo dostępne elektrony (dosyć reaktywne), stąd energie orbitali π są wyższe niż σ
- Wolne pary elektronowe to miejsca koncentracji ładunku, stąd energia orbitalu n jest większa niż orbitalu π . Jednak zaangażowanie wolnej pary elektronowej w wiązanie wodorowe prowadzi do obniżenia energii tego orbitalu



Alkany, halogenoalkany, etery, aminy, alkohole alifatyczne

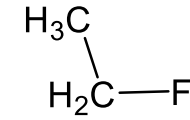
Etan H3C-CH3



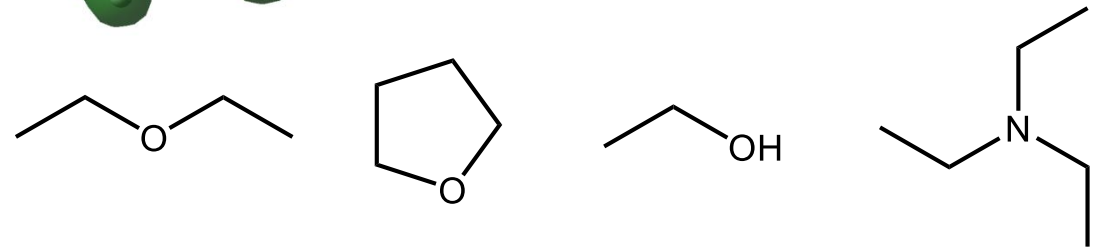
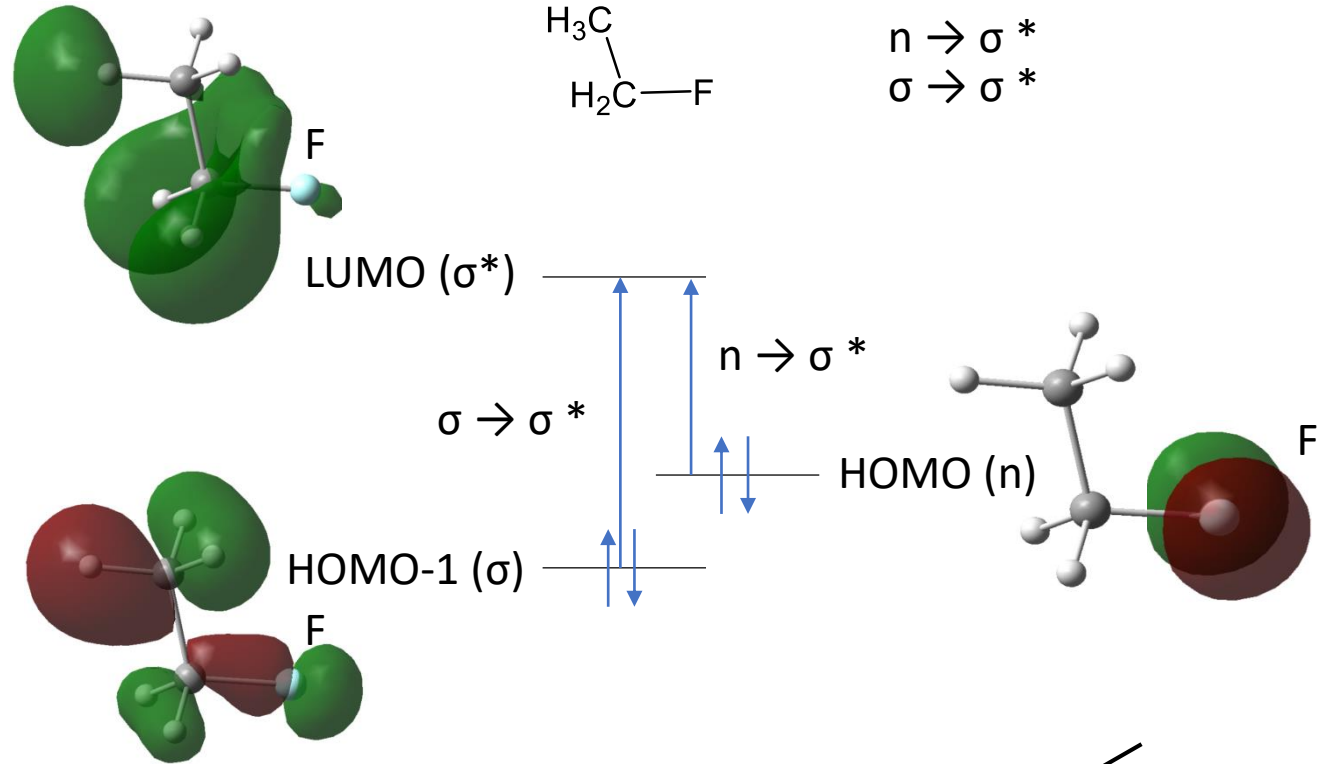
| λ / nm | <chem>CH3Cl</chem> | <chem>CH3I</chem> |
|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 150 | 152 |
| $n \rightarrow \sigma^*$ | 173 | 258 |

Spadek elektroujemności heteroatomu
– przesunięcie batochromowe

Fluoroetan



$n \rightarrow \sigma^*$
 $\sigma \rightarrow \sigma^*$

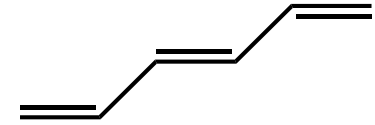
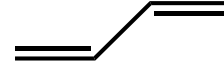


Alkany, halogenoalkany, Etery, alkohole, aminy (alifatyczne)
– przejścia $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$
zakres absorpcji UV – związki te są przezroczyste



Alkeny

$\pi \rightarrow \pi^*$



Model cząstki
w pudle potencjału:

$$\Delta E$$

$$\frac{3h^2}{8ml^2}$$

$$\frac{5h^2}{8ml^2}$$

$$\frac{7h^2}{8ml^2}$$

$$l=2a$$

$$l=4a$$

$$l=6a$$

$$\frac{3h^2}{8m4a^2}$$

$$\frac{5h^2}{8m16a^2}$$

$$\frac{7h^2}{8m36a^2}$$

$$X = \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$0.75 X$$

>

$$0.31 X$$

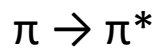
>

$$0.19 X$$

Zmniejszenie przerwy energetycznej – przesunięcie batochromowe wraz ze wzrostem długości łańcucha wiązań sprzężonych

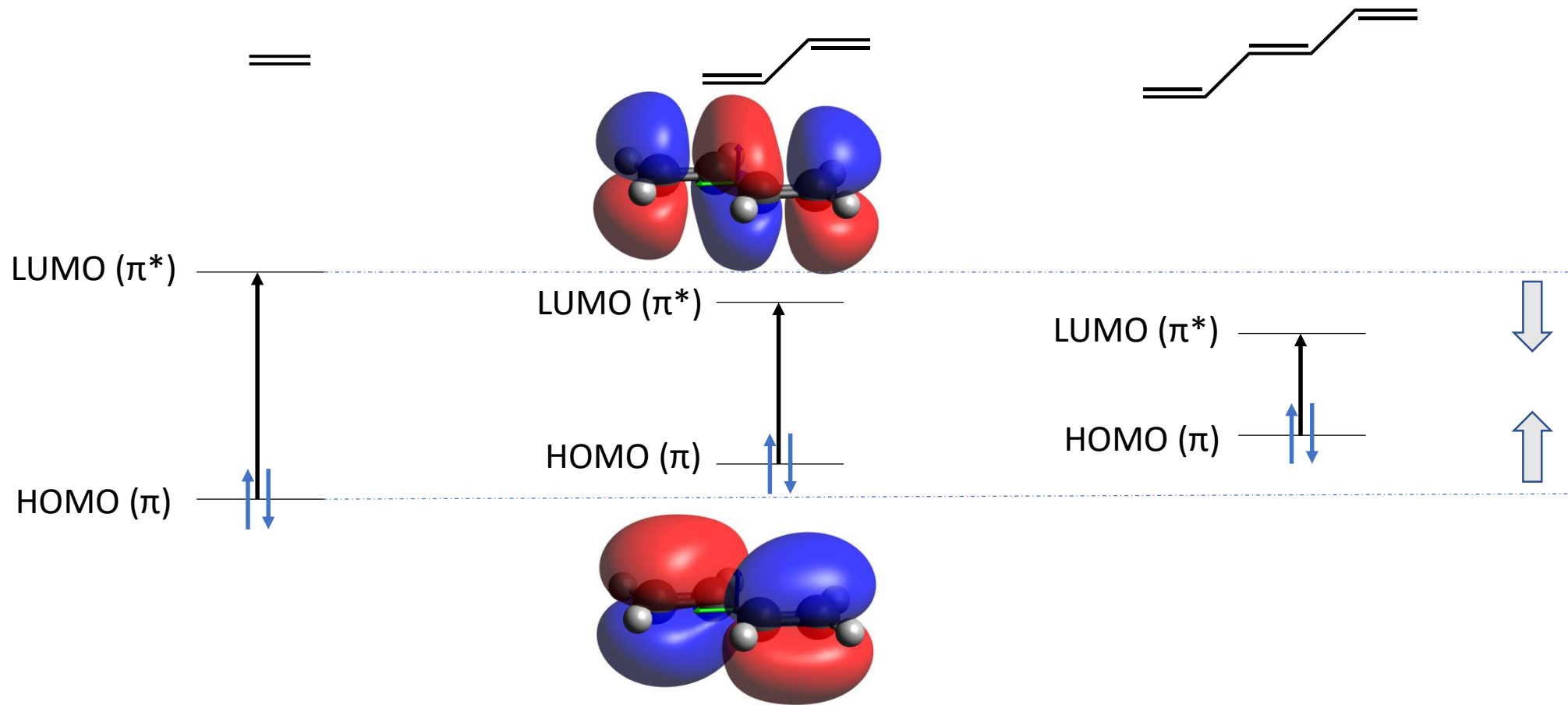


Alkeny

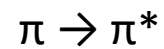


- Zwiększenie długości układu sprzężonego powoduje przesunięcie pasma w kierunku fal dłuższych (efekt batochromowy)
- Większa stabilizacja układu wiązań π – większa długość fali

Metoda HF/3-21G



Typ przejścia:



λ / nm

162

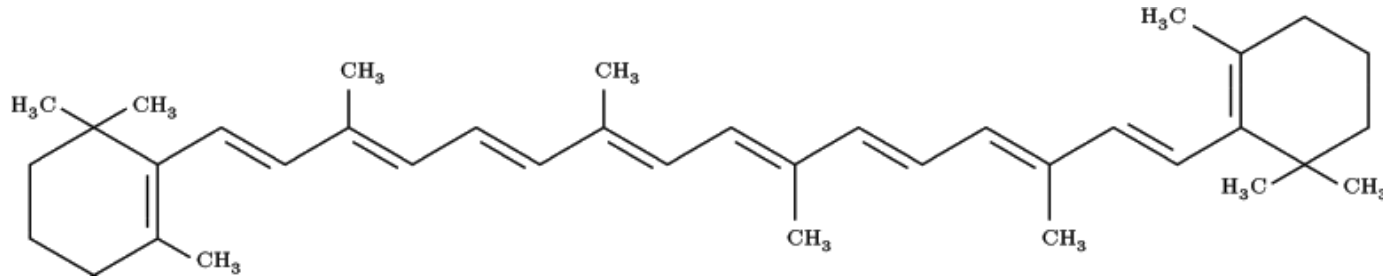
217

263

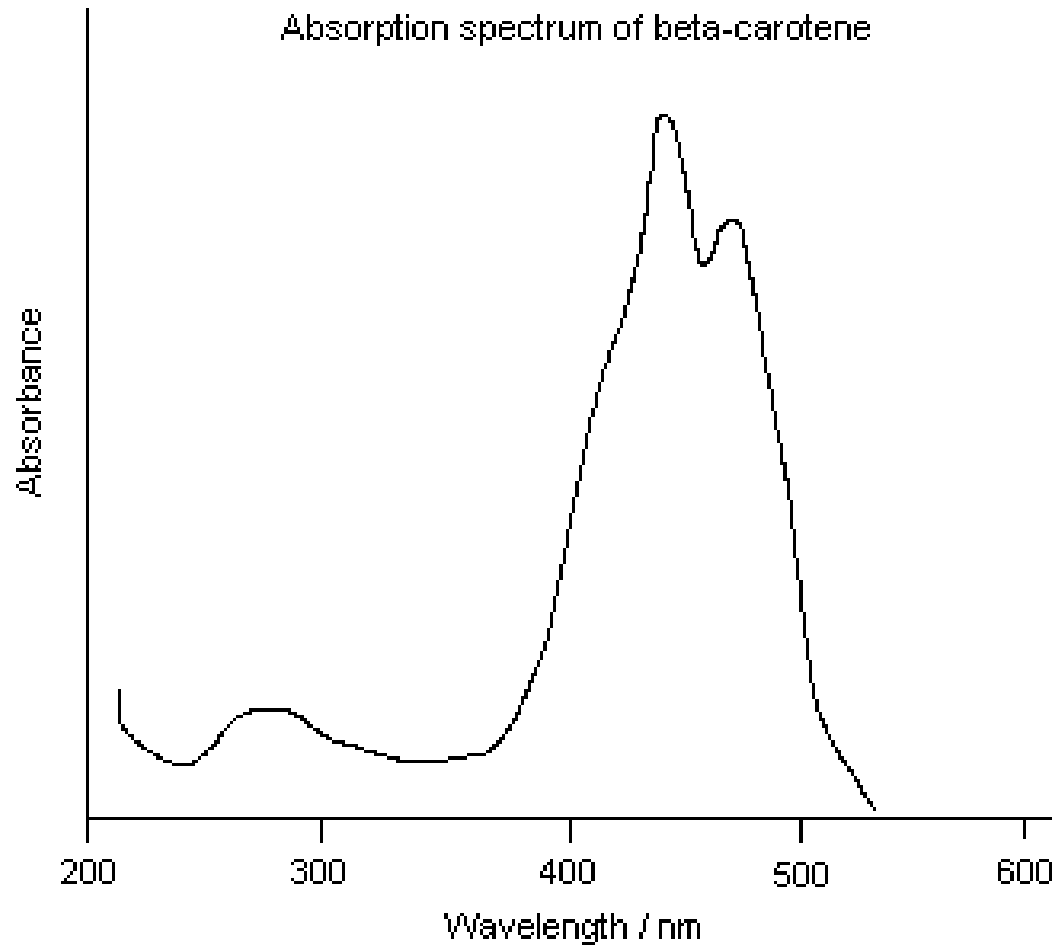


Alkeny

β -karoten



Absorption spectrum of beta-carotene



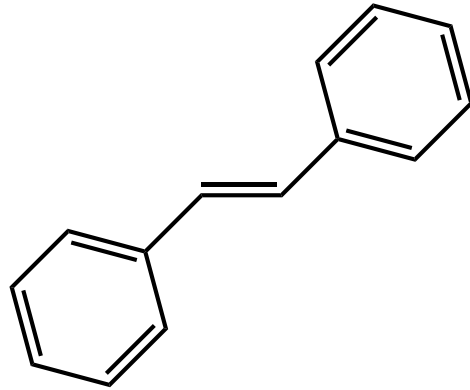
Zakres światła widzialnego – znacznie wydłużony układ sprzężonych wiązań π



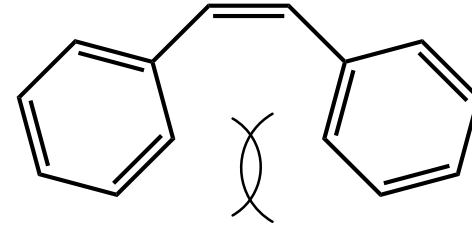
Alkeny – izomeria E/Z – efekt steryczny

$\pi \rightarrow \pi^*$

Izomer E



Izomer Z



Typ przejścia:

$\pi \rightarrow \pi^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

λ / nm

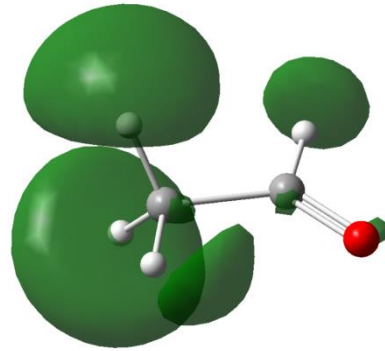
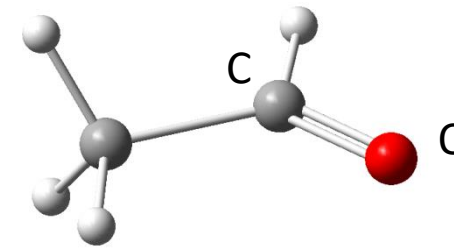
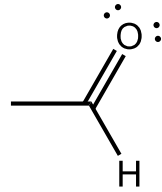
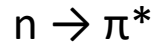
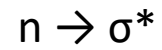
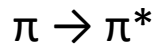
295

280

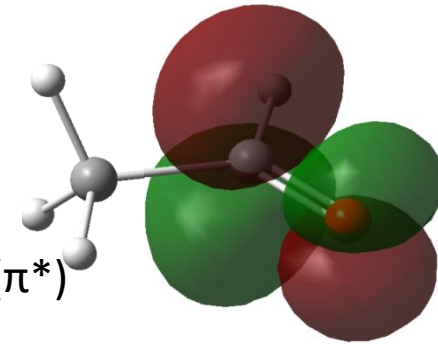
Naprężenia steryczne powoduje przesunięcie pasma w kierunku fal krótszych (efekt hipsochromowy) oraz zmniejszenie intensywności pasma (efekt hipochromowy)



Związki karbonylowe – aldehydy i ketony



LUMO+1 (σ^*)



LUMO (π^*)

Typ przejścia:



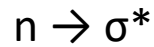
λ / nm

160

$\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol cm}}$

20000

Typ przejścia:



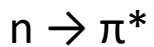
λ / nm

180

$\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol cm}}$

10000

Typ przejścia:

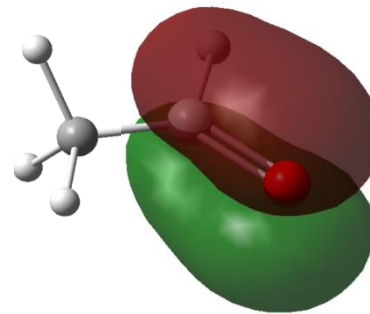


λ / nm

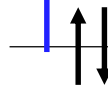
290

$\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol cm}}$

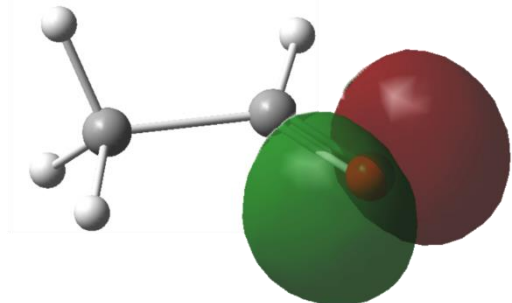
17



HOMO-1 (π)



HOMO (n)

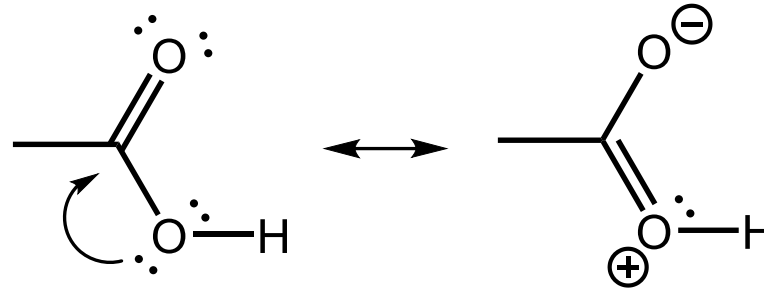
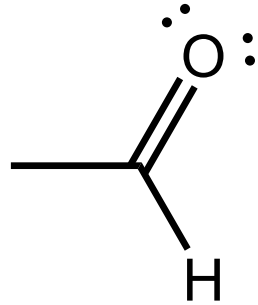


Związki karbonylowe – kwasy karboksylowe, estry, amidy

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \pi^*$



$\pi \rightarrow \pi^*$ 160 nm

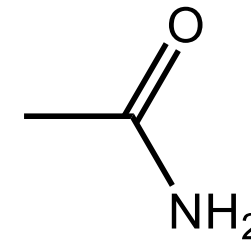
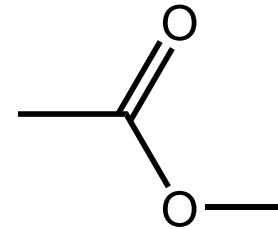
$n \rightarrow \pi^*$ 290 nm

140 nm

205 nm

Przesunięcie hipsochromowe

Oslabienie wiązania podwójnego

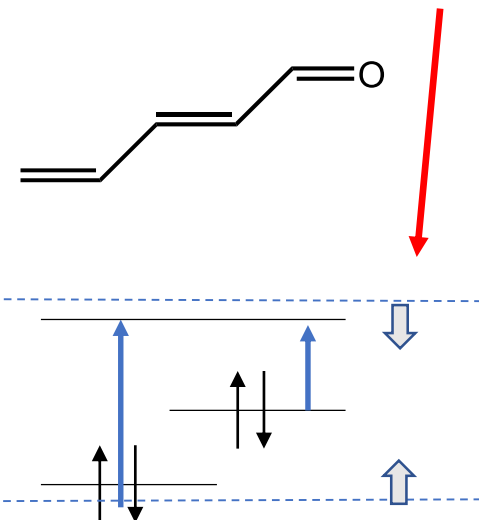
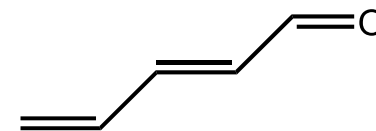
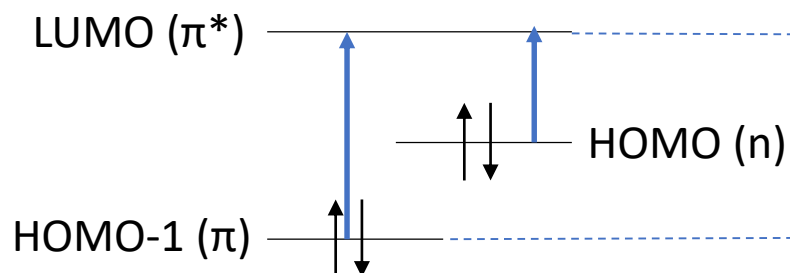
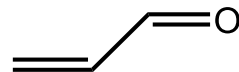
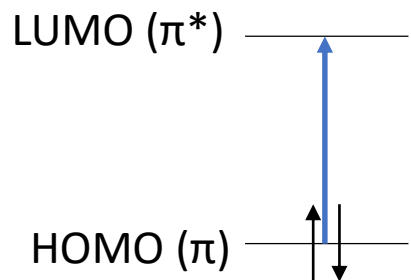
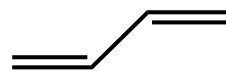


Podobnego zachowania można oczekiwać dla estrów i amidów



α,β -nienasycone związki karbonylowe

$\pi \rightarrow \pi^*$
 $n \rightarrow \pi^*$



Przedłużenie sprzężenia:
 efekt podobny jak w alkenach

Typ przejścia:

λ / nm
 $\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \frac{1}{\text{cm}}$

$n \rightarrow \pi^*$

321

20

$n \rightarrow \pi^*$

351

40

Typ przejścia:

λ / nm
 $\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \frac{1}{\text{cm}}$

$\pi \rightarrow \pi^*$

217

21000

$\pi \rightarrow \pi^*$

217

16000

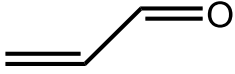
$\pi \rightarrow \pi^*$

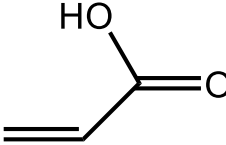
263

27000

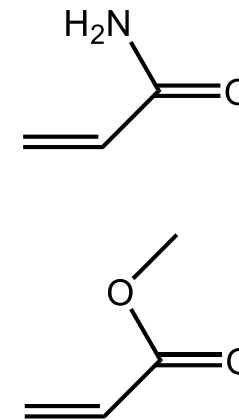


α,β -nienasycone związki karbonylowe

| | |
|-----------------------|---|
| |  |
| Typ przejścia: | $n \rightarrow \pi^*$ |
| λ / nm | 321 |
| Typ przejścia: | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| λ / nm | 217 |

| | |
|-----------------------|---|
| |  |
| Typ przejścia: | $n \rightarrow \pi^*$ |
| λ / nm | 309 |
| Typ przejścia: | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| λ / nm | 205 |

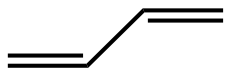
Podobnego zachowania można oczekiwać dla estrów i amidów



Oslabienie wiązania podwójnego C=O
- Przesunięcie hipsochromowe



Wpływ grup funkcyjnych – reguły addytywności Woodward-Fiesera



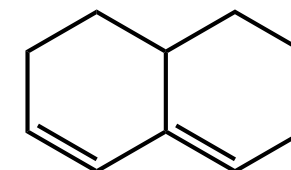
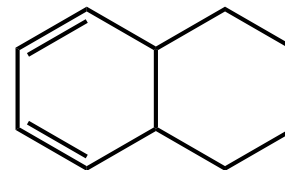
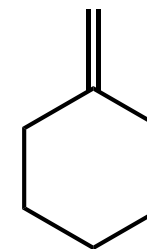
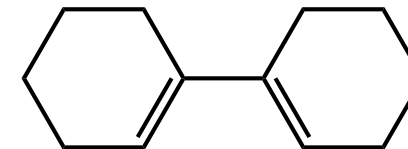
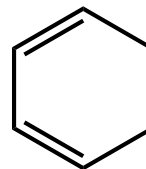
Wartość podstawowa

λ / nm

217

$\pi \rightarrow \pi^*$

| | |
|----------------------------------|---------|
| Podstawnik alkilowy | + 5 nm |
| Przedłużenie wiązania podwójnego | + 30 nm |
| Egzocykliczne wiązanie podwójne | + 5 nm |
| -OR | + 6 nm |
| -SR | + 30 nm |
| -Cl, -Br | + 5 nm |
| -NR ₂ | + 60 nm |
| -OC(O)R | 0 |



dieny homoanularne

dieny heteroanularne

Wartość podstawowa

λ / nm

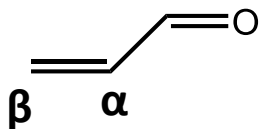
253

214

Większość podstawników elektronoakceptorowych i elektronodonorowych powoduje przesunięcie batochromowe pasma $\pi \rightarrow \pi^*$



Wpływ grup funkcyjnych – reguły addytywności Woodwarda-Fiesera

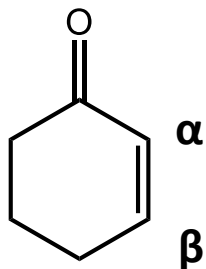


Wartość podstawowa

λ / nm

215

$\pi \rightarrow \pi^*$



Przedłużenie wiązania podwójnego

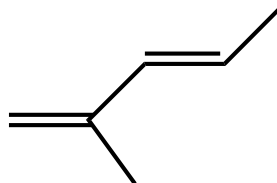
| | |
|-----------------|---------|
| -homoanularne | + 69 nm |
| -heteroanularne | + 30 nm |
| -egzocykliczne | + 5 nm |

| Podstawniki | α | β |
|------------------|----------|---------|
| -alkil | 10 | 12 |
| -OR | 35 | 30 |
| -Cl, -Br | 15 | 12 |
| -NR ₂ | 73 | 74 |

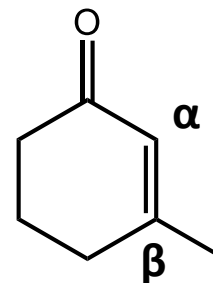


Wpływ grup funkcyjnych – reguły addytywności Woodwarda-Fiesera

Przykład:



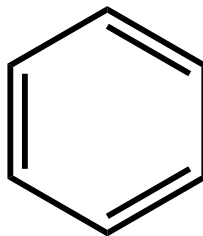
| | |
|--------------------|----------|
| Wartość podstawowa | 217 nm |
| 2 x alkil | 2 x 5 nm |
| <hr/> | |
| | 227 nm |



| | |
|--------------------|-----------|
| Wartość podstawowa | 215 nm |
| 2 x β alkil | 2 x 12 nm |
| <hr/> | |
| | 239 nm |

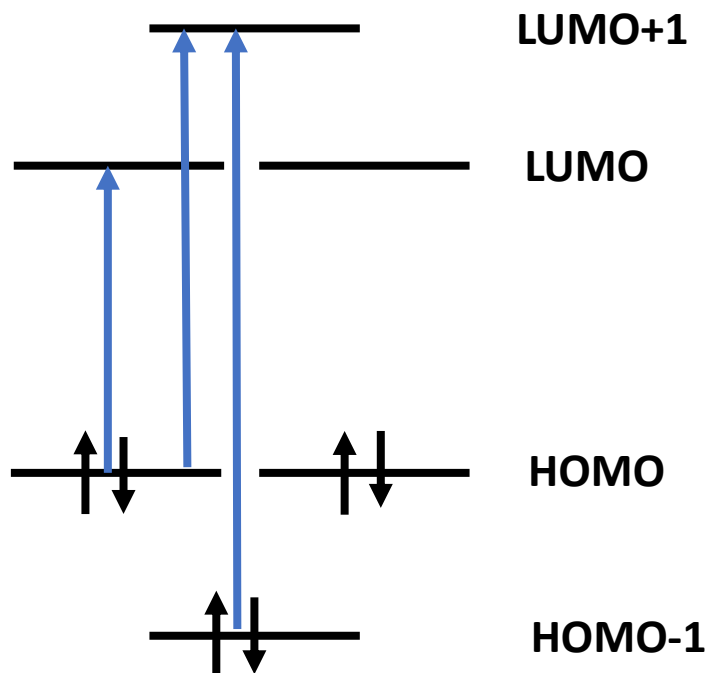


Związki aromatyczne



Orbitale π benzenu w metodzie Hückela:

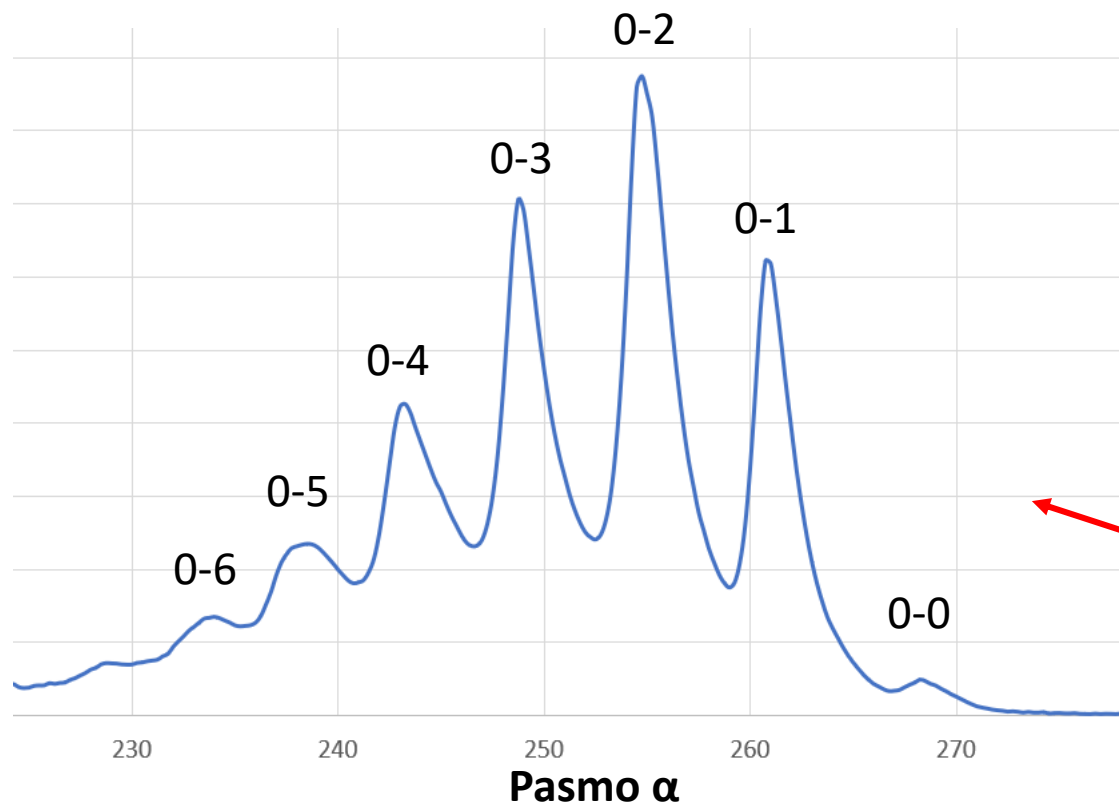
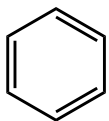
$\pi \rightarrow \pi^*$



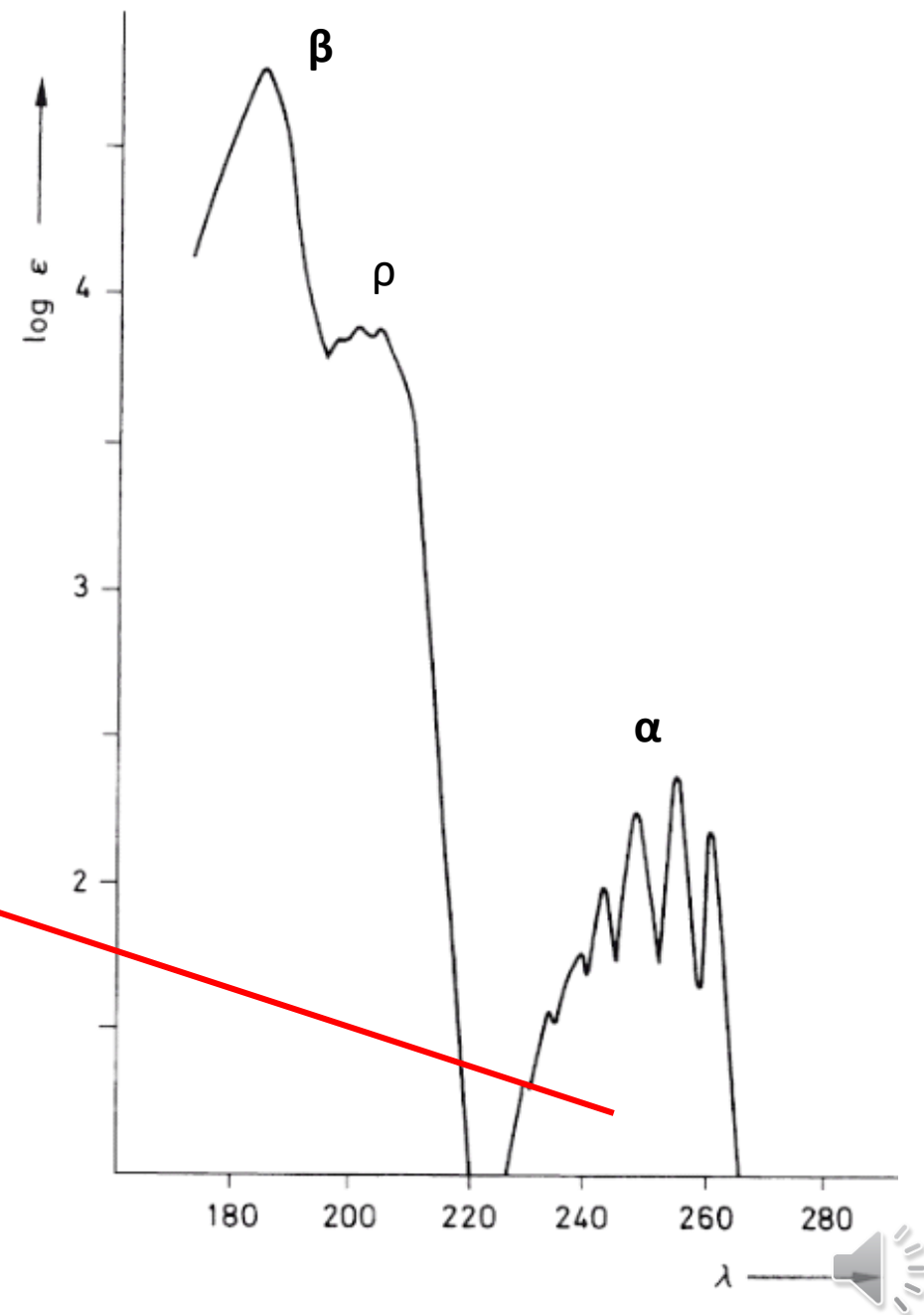
| | λ / nm | $\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol cm}}$ |
|----------|-----------------------|--|
| α | 256 | 204 |
| ρ | 203 | 7400 |
| β | 184 | 60000 |



Związki aromatyczne



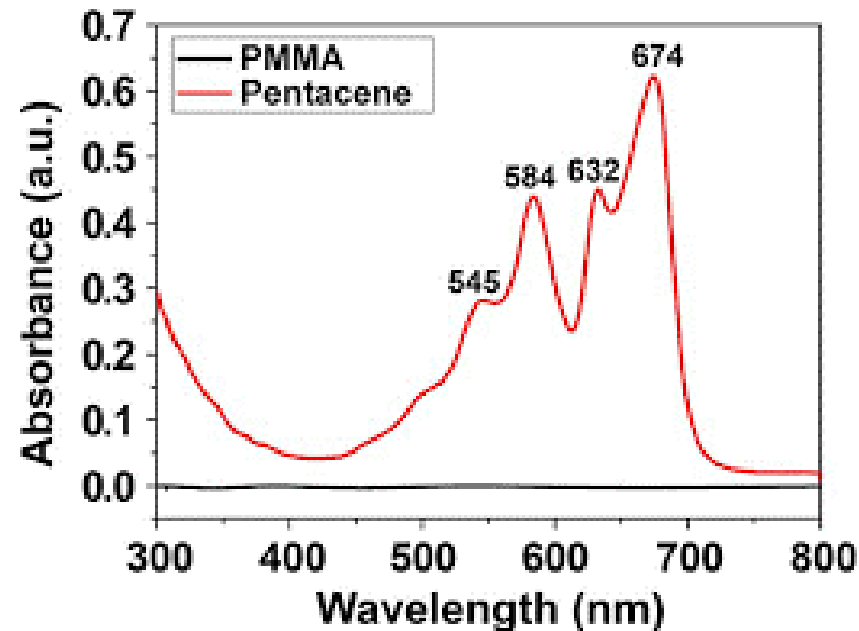
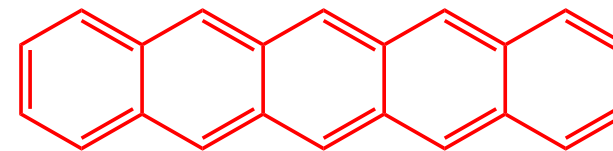
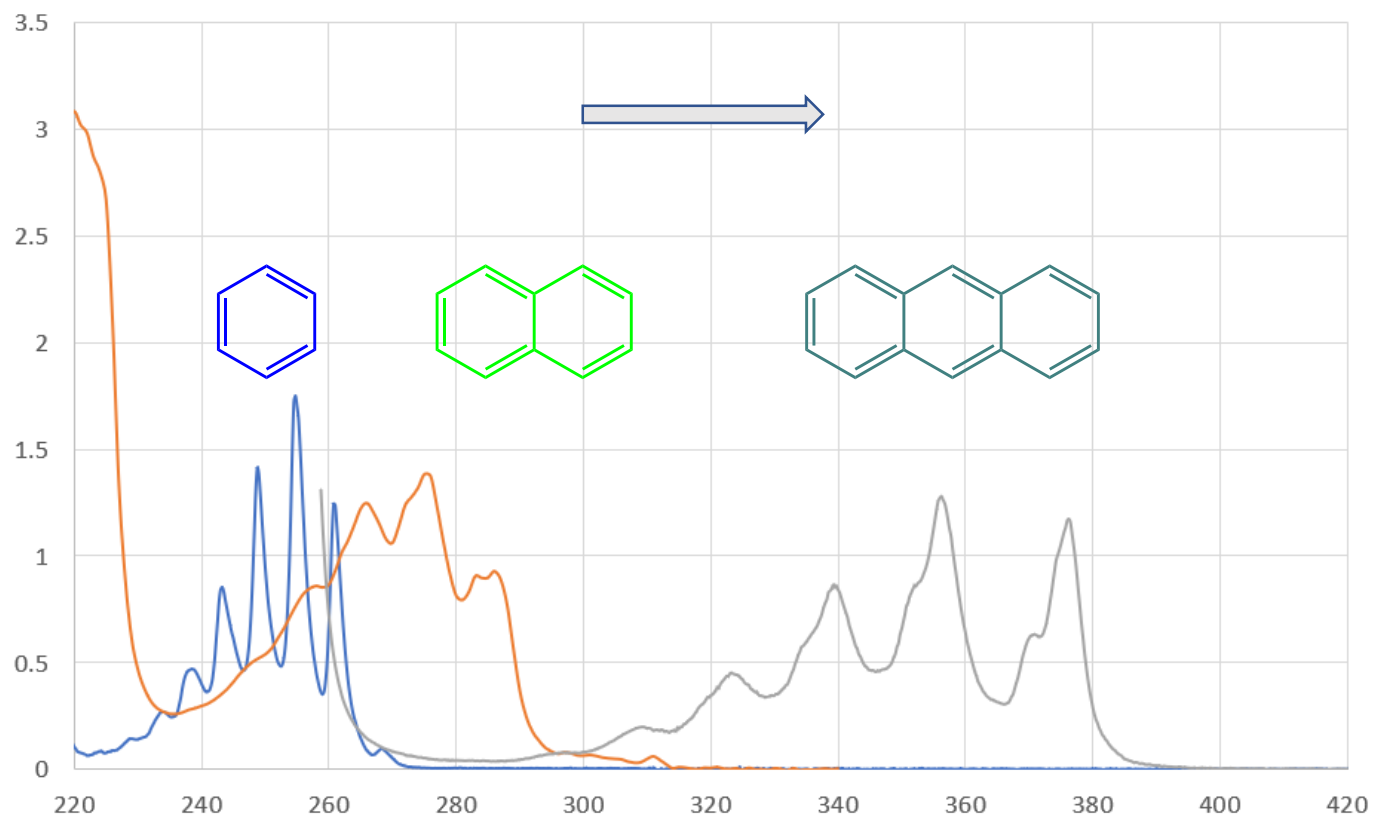
Wyraźnie widoczna jest struktura subtelna wynikająca z przejść oscylacyjnych



Związki poliaromatyczne

$\pi \rightarrow \pi^*$

Pasmo α



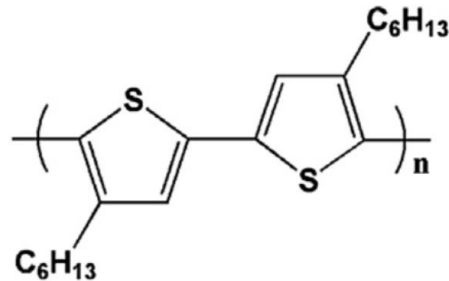
**Wydłużenie układu aromatycznego = przesunięcie batochromowe
(Podobnie jak dla alkenów)**



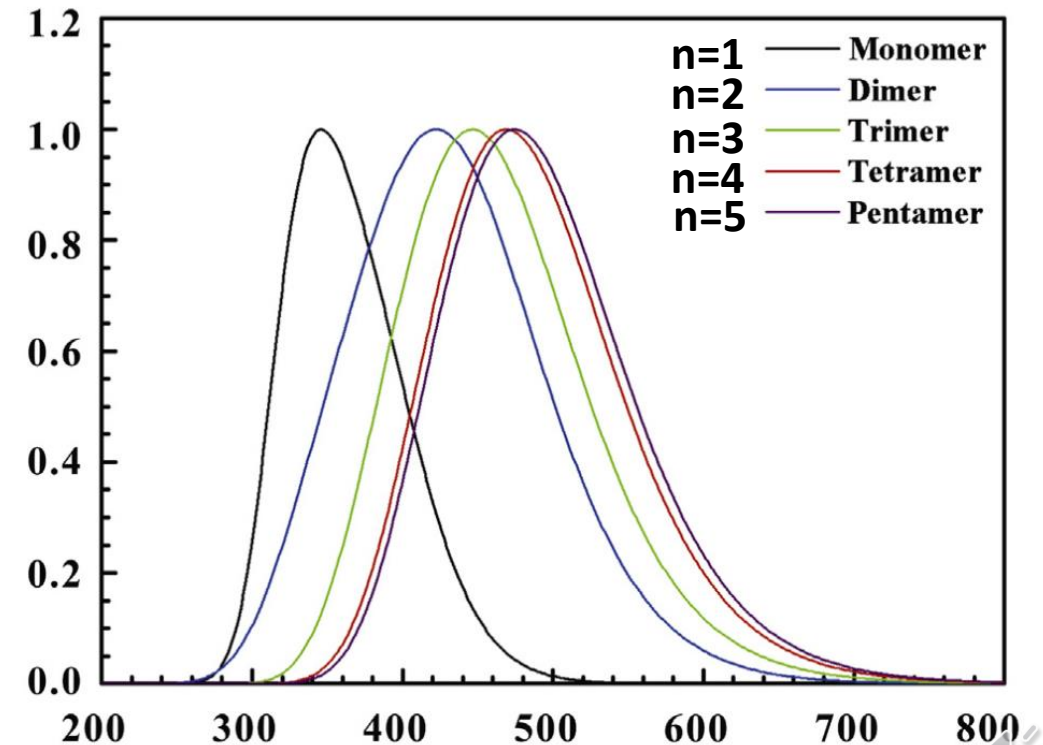
Związki heteroaromatyczne

| $\pi \rightarrow \pi^*$ (Pasma α) | (benzen) | (pirydyna) | (tiofen) |
|--|----------|------------|----------|
| λ / nm | 256 | 250 | 235 |
| $\epsilon / \frac{\text{dm}^3}{\text{mol cm}}$ | 204 | 1800 | 5000 |

Rozbudowane układy politiofenowe
– znaczne przesunięcie
batochromowe - zakres widzialny



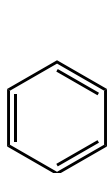
1. Znaczny wzrost intensywności pasm $\pi \rightarrow \pi^*$ (cząsteczki bardziej polarne)
2. Mogą pojawić się przejścia $n \rightarrow \pi^*$ (przesunięte w stronę fal dłuższych)



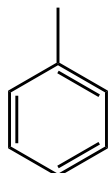
Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

Grupy alkilowe

$\pi \rightarrow \pi^*$
(Pasma α)



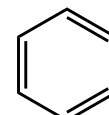
λ / nm
256



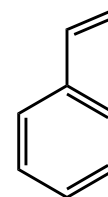
260

Niewielki efekt batochromowy

Alkeny



λ / nm
256



282

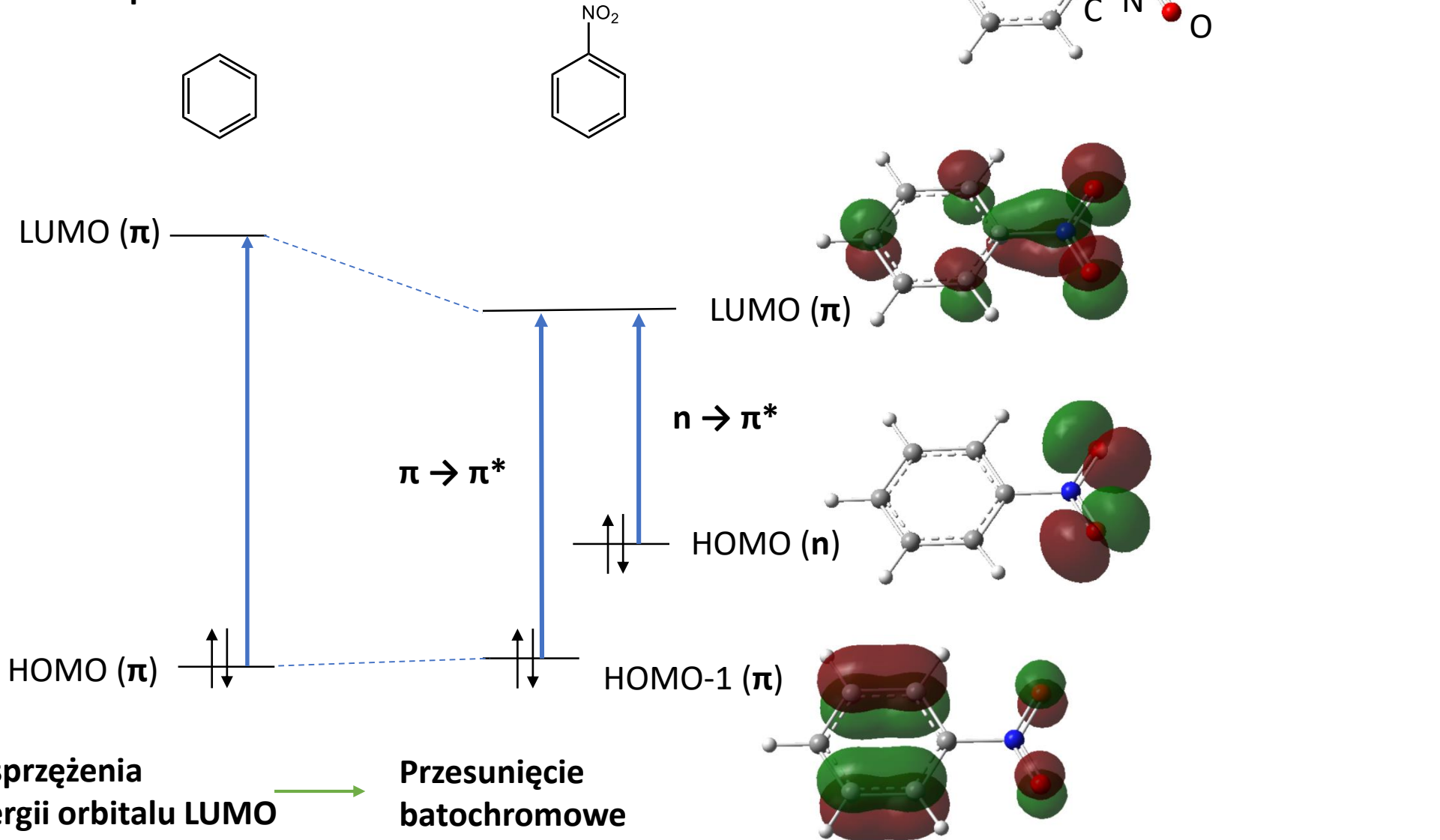
Przedłużenie układu sprzężonego

Efekt batochromowy

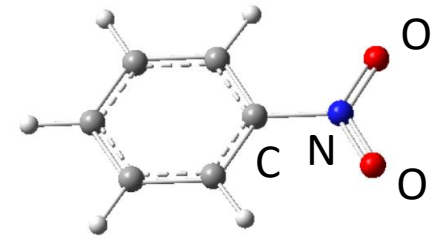


Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

Podstawniki elektronoakceptorowe



1. Przedłużenie sprzężenia
2. Obniżenie energii orbitalu LUMO
3. Dodatkowo można oczekiwać pasma $n \rightarrow \pi^*$

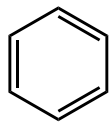


nitrobenzen

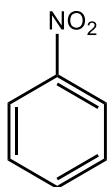


Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

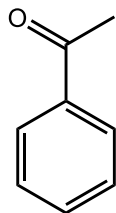
$\pi \rightarrow \pi^*$
(Pasma α)



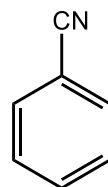
λ / nm
256



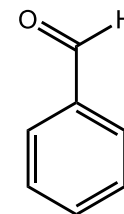
280



278



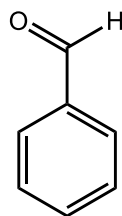
274



280

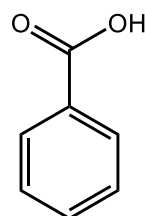
**Grupy wyciągające elektrony
(efekt mezomeryczny -M)**

**Przesunięcie
batochromowe**



λ / nm

280



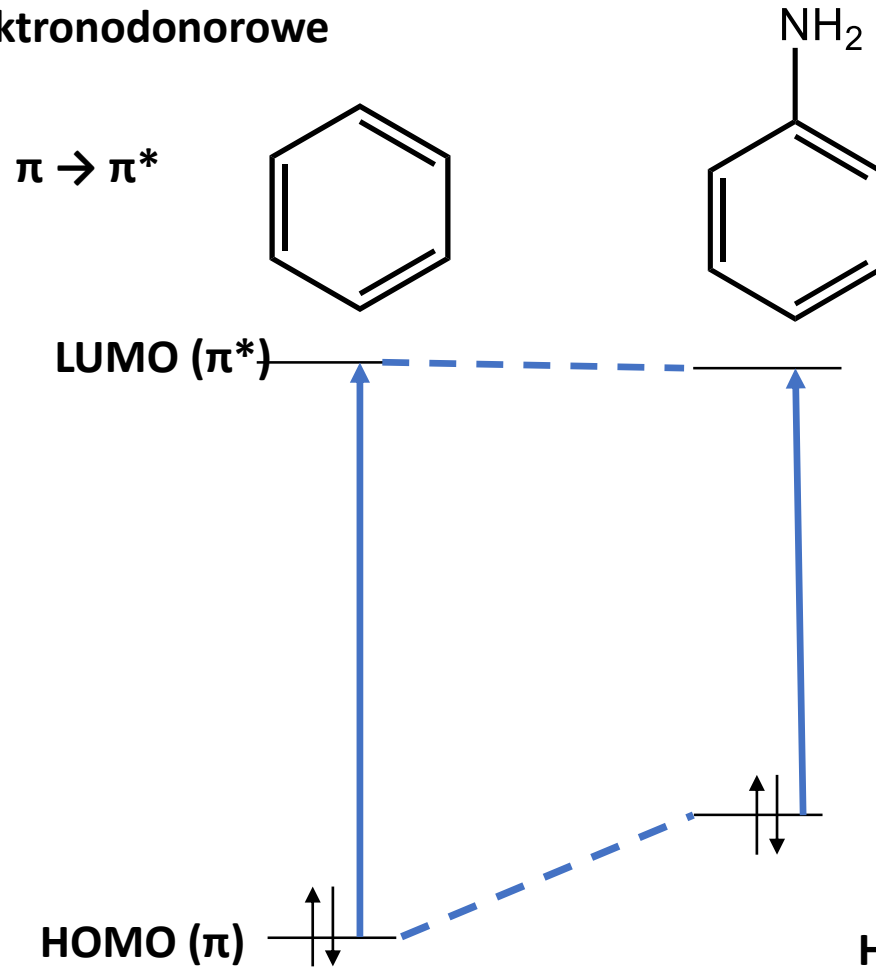
273

**Kwasy karboksylowe,
estry, amidy – osłabienie
wiązania podwójnego C=O -
przesunięcie hipsochromowe
w stosunku do ketonów i aldehydów
aromatycznych**



Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

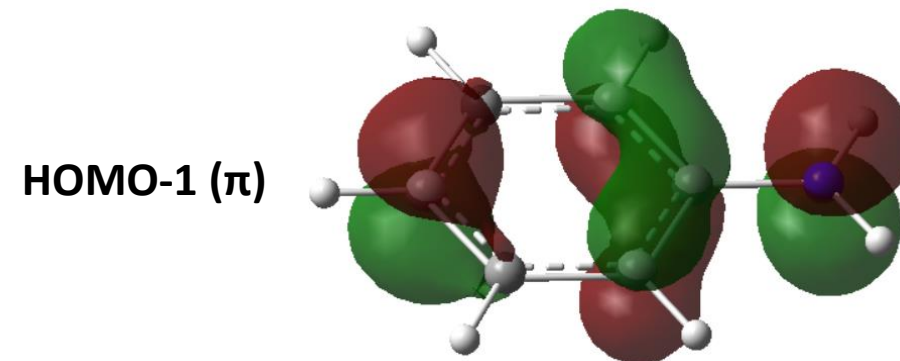
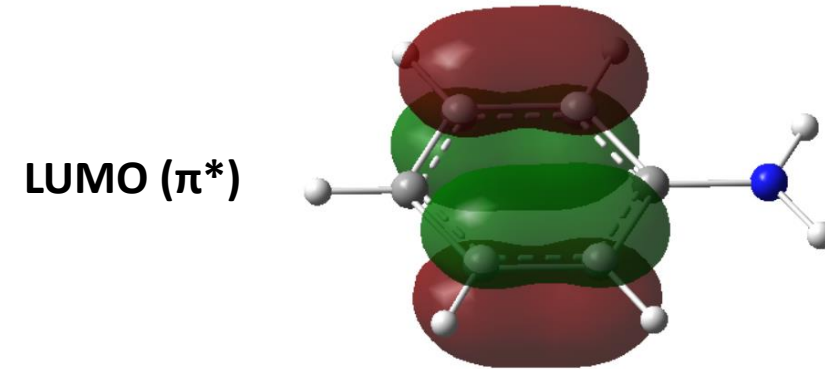
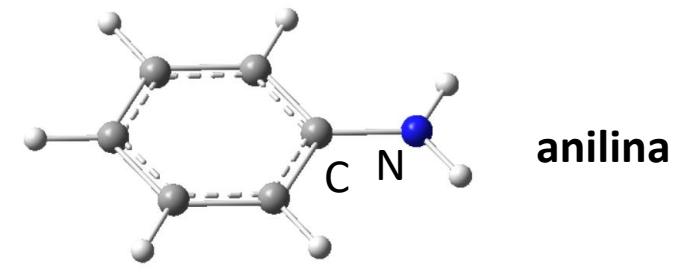
Podstawniki elektronodonorowe



Znaczne podwyższenie energii HOMO

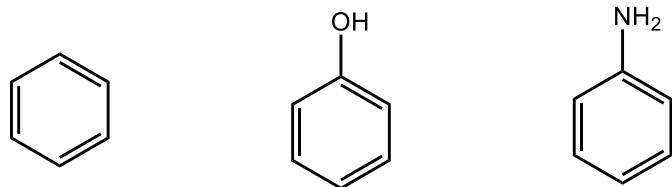


Przesunięcie
batochromowe



Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

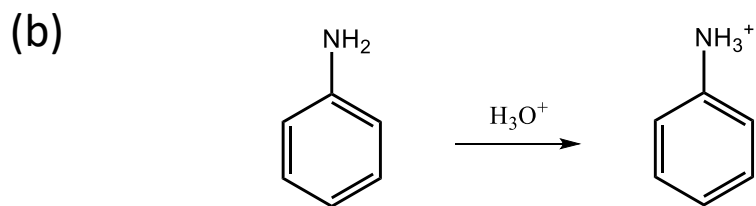
$\pi \rightarrow \pi^*$
(Pasma α)



λ / nm 256 272 285

Grupy donoryjące elektrony
(efekt mezomeryczny +M)

**Przesunięcie
batochromowe**

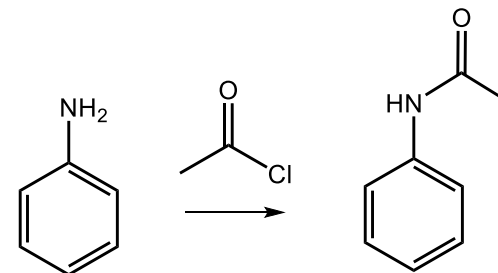


λ / nm 285 254

Brak wolnej pary
elektronowej, położenie
pasma podobne
jak w benzenie

Przesunięcie
hipsochromowe

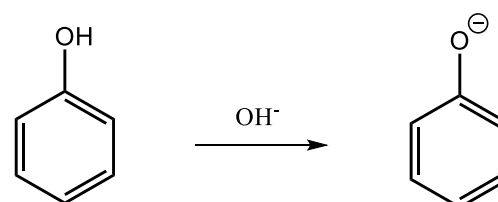
(a)



λ / nm 285 271

Słabszy efekt +M
Przesunięcie
hipsochromowe

(c)



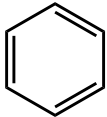
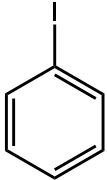
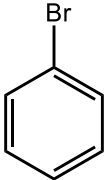
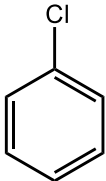
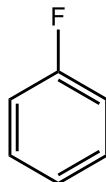
λ / nm 272 287

Silniejszy efekt +M
Przesunięcie
batochromowe

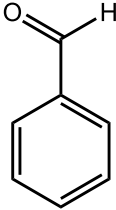
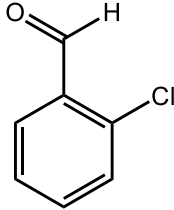
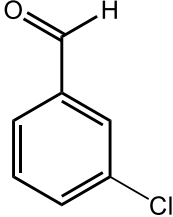
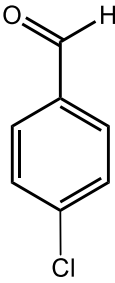


Związki aromatyczne – efekt podstawnikowy

Pochodne halogenowe

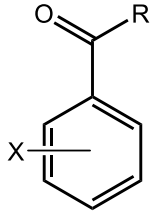
| | | | | | |
|----------------|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |  |
| λ / nm | 256 | 257 | 261 | 263 | 266 |

Mezomeryczny (+M)
powoduje przesunięcie batochromowe
Efekt jest nieduży

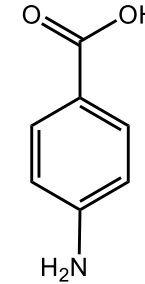
| | | | | |
|----------------|---|---|---|--|
| |  |  |  |  |
| λ / nm | 280 | 280 | 280 | 290 |



Związki aromatyczne – reguły addytywności



| Wartość podstawowa | λ / nm |
|---------------------|----------------|
| R = H | 280 |
| R = CH ₃ | 278 |
| R = OH | 273 |



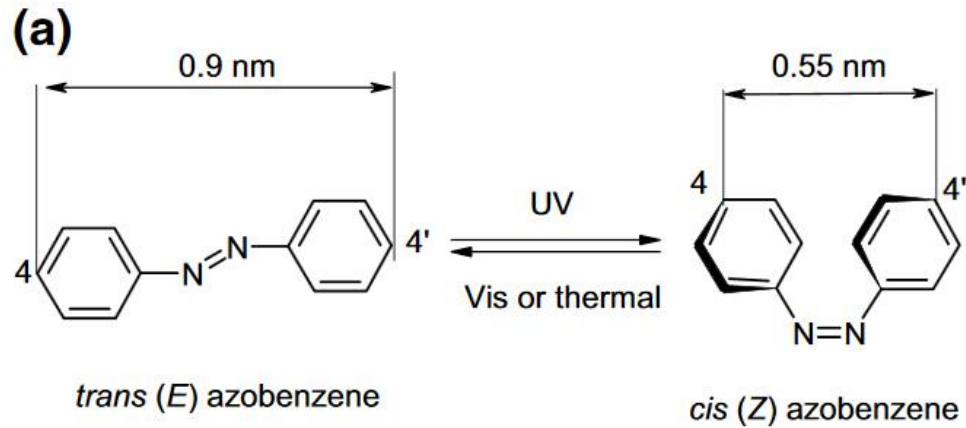
Podstawniki (X)

| λ / nm | <i>o</i> | <i>m</i> | <i>p</i> |
|------------------|----------|----------|----------|
| -Alkil | 3 | 3 | 10 |
| -OH, -OR | 7 | 7 | 25 |
| -Cl | - | - | 10 |
| -Br | 2 | 2 | 15 |
| -NH ₂ | 15 | 15 | 58 |
| -NR ₂ | 20 | 20 | 85 |

| | |
|----------------------------|--------|
| Wartość podstawowa | 273 nm |
| <i>p</i> – NH ₂ | 58 nm |
| <hr/> | |
| | 331 nm |



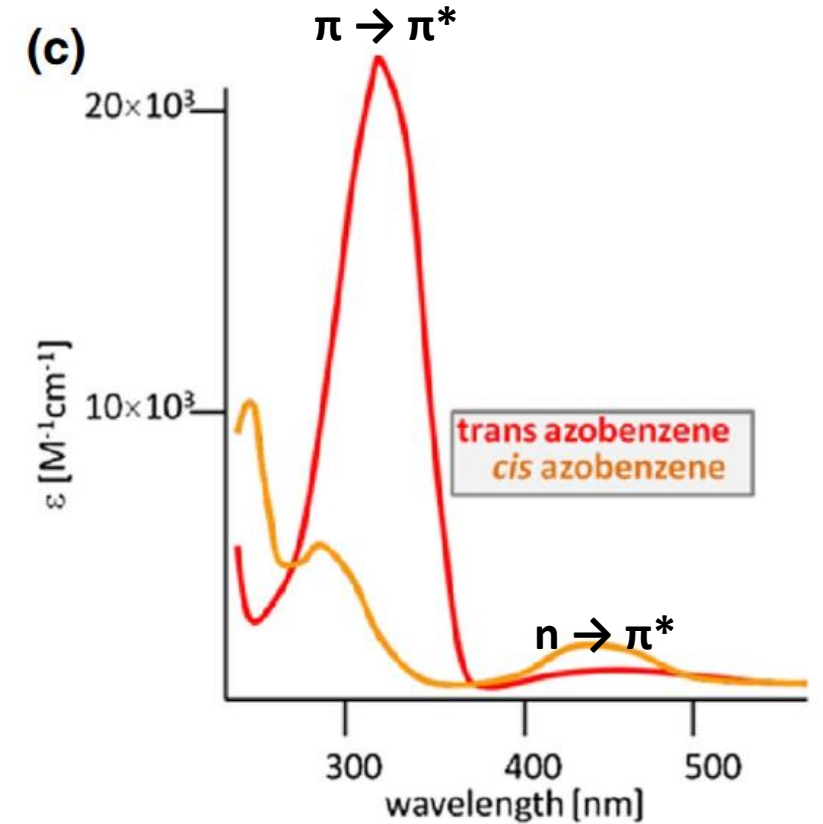
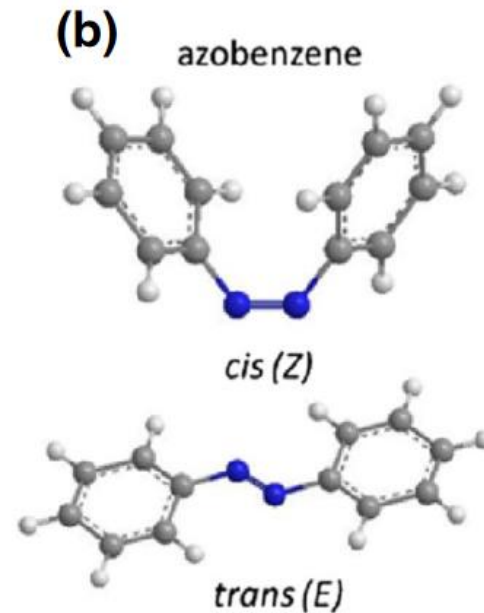
Związki diazowe



Izomeria *cis-trans*

Pod wpływem wzbudzenia mogą izomeryzować

| | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
|-------------------------|----------------|---------------|
| $\pi \rightarrow \pi^*$ | 320 nm (21000) | 281 nm (5300) |
| $n \rightarrow \pi^*$ | 443 nm (600) | 433 nm (1500) |

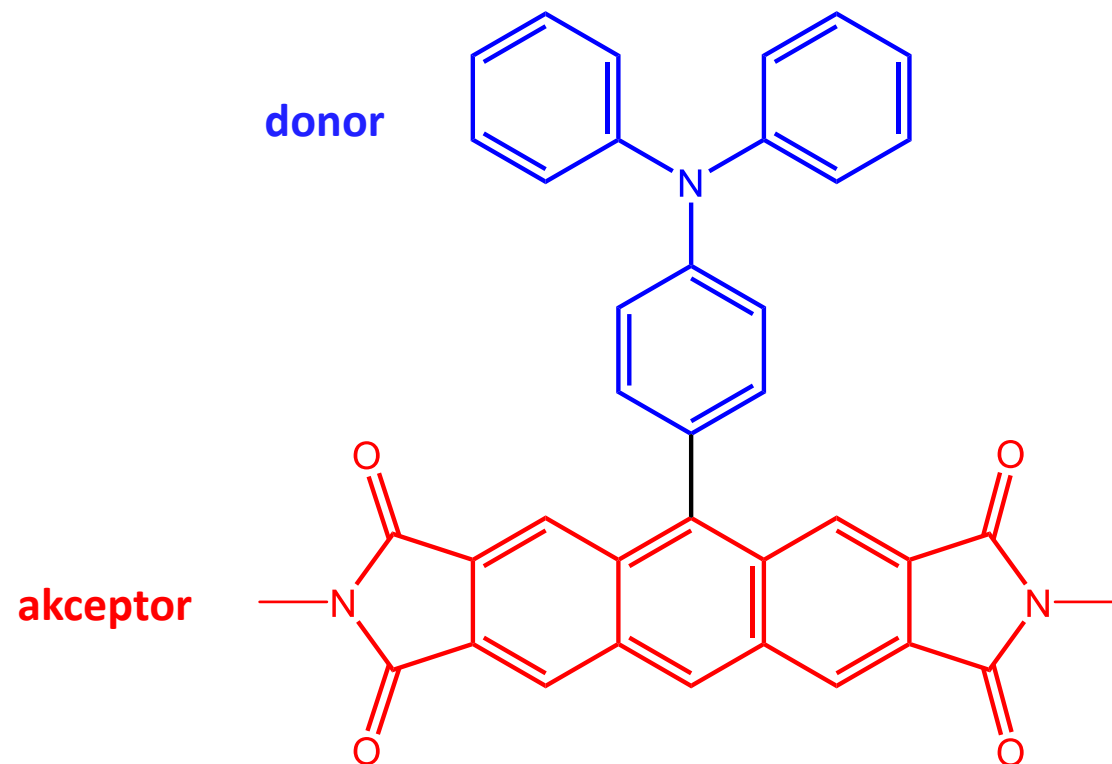
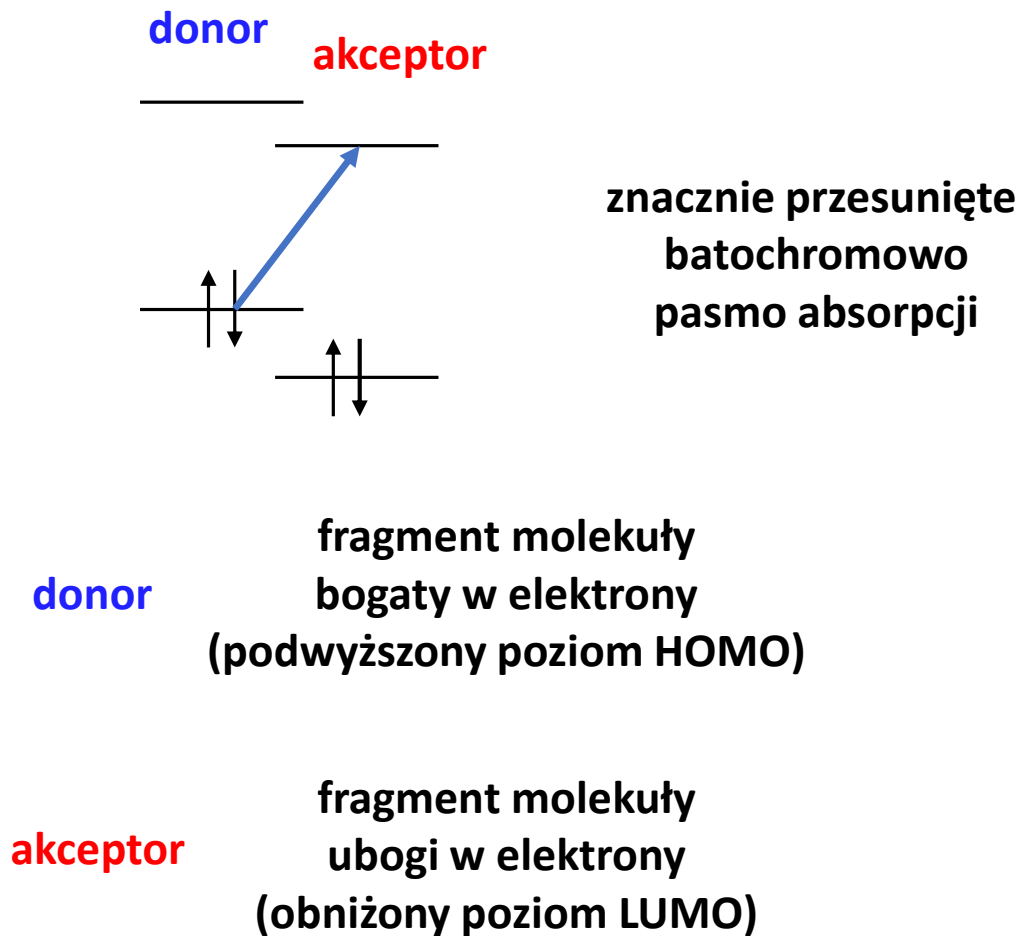


Zmiany intensywności i przesunięć sygnału związane z efektem sterycznym w izomerze *cis* (podobnie jak w alkenach)



Układy typu donor-akceptor

- silnie polarne związki organiczne o rozbudowanym układzie wiązań π
- obecność silnie elektronodonorowych i silnie elektroakceptorowych grup funkcyjnych zlokalizowanych na przeciwległych końcach układu sprzężonego



Układy typu donor - akceptor

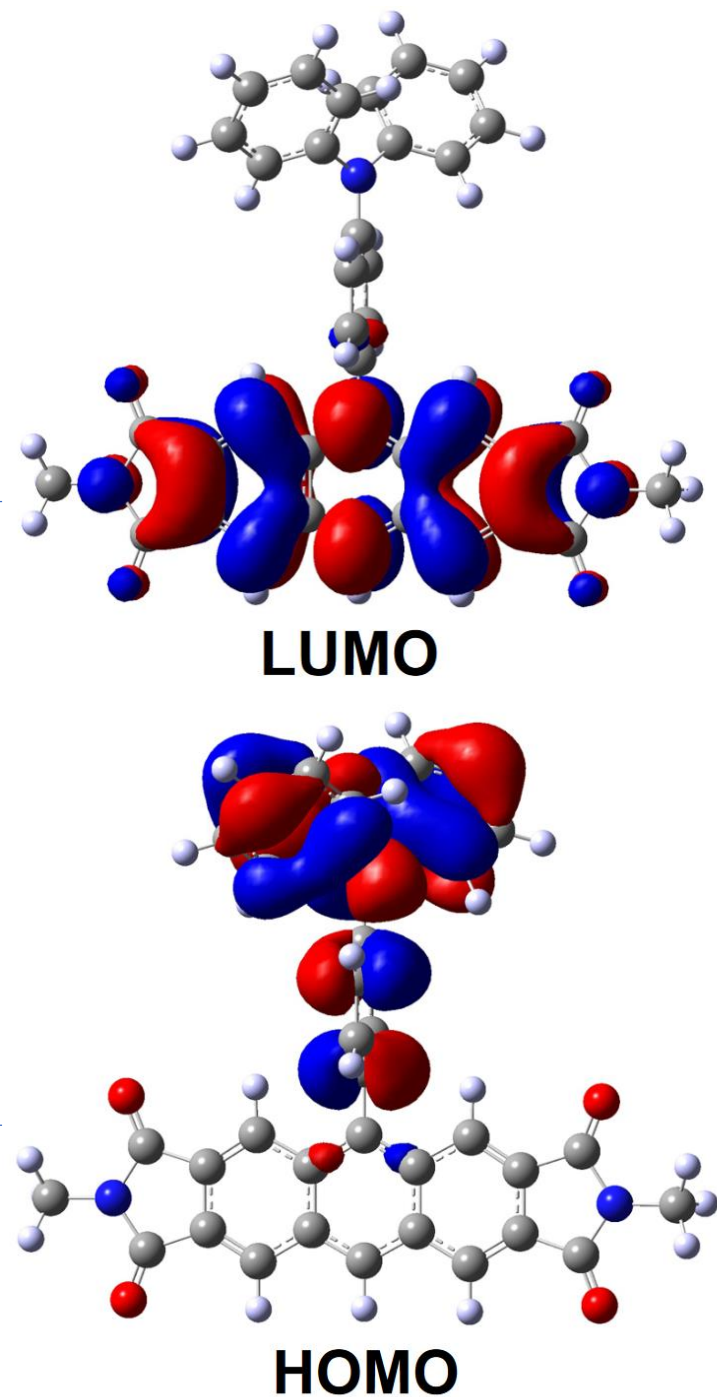
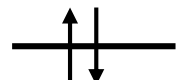
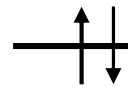
Donor



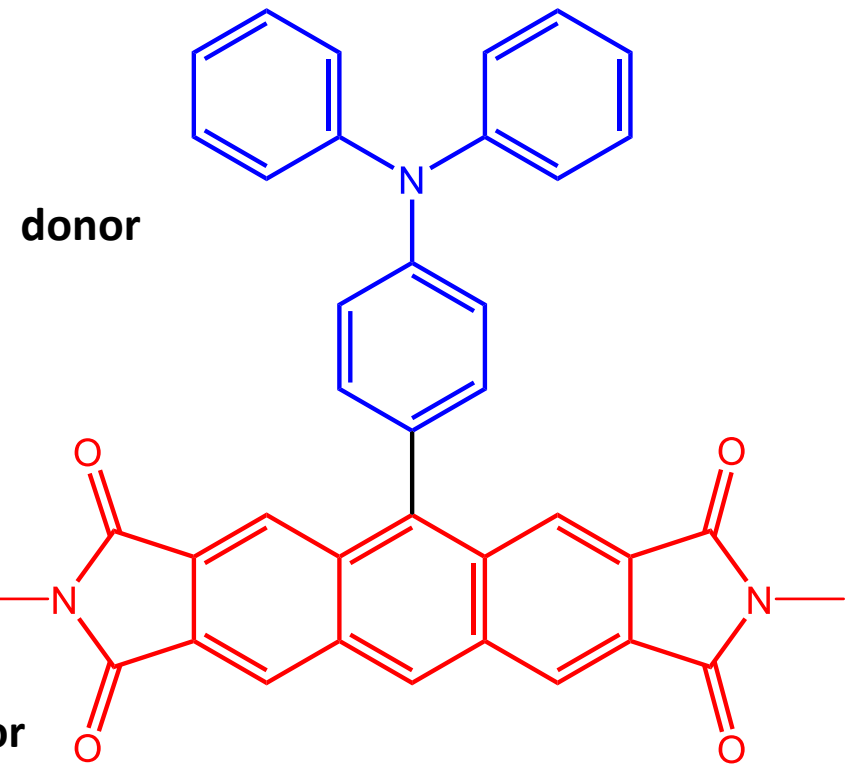
Akceptor



CT



Przy wzbudzeniu następuje przepływ ładunku z donora do akceptora – tzw. **charge transfer** (CT)



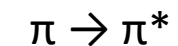
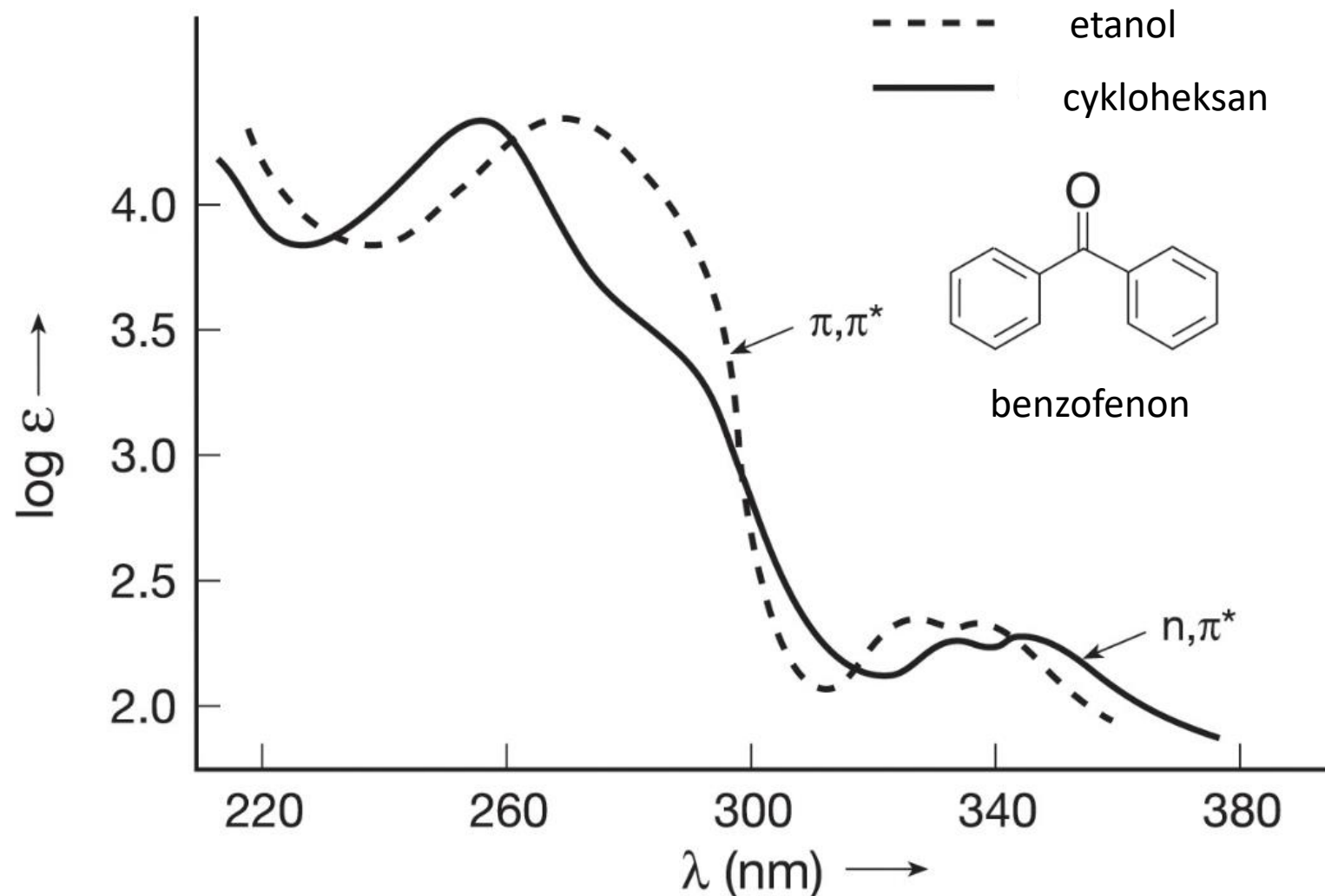
Metoda obliczeń: PBE0/aug-cc-pVTZ

T. Iwanaga, et. a.l., J. Org. Chem. 2016, 81, 10, 4076-4080

**Widma UV-Vis:
wpływ rozpuszczalnika, pH i stężenia**



Wpływ rozpuszczalnika



Przesunięcie bathochromowe wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika



Przesunięcie hipsochromowe wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika – zwłaszcza w rozpuszczalnikach protonowych typu EtOH (wolna para elektronowa C=O zaangażowana w wiązanie wodorowe – energia tego orbitalu ulega obniżeniu)



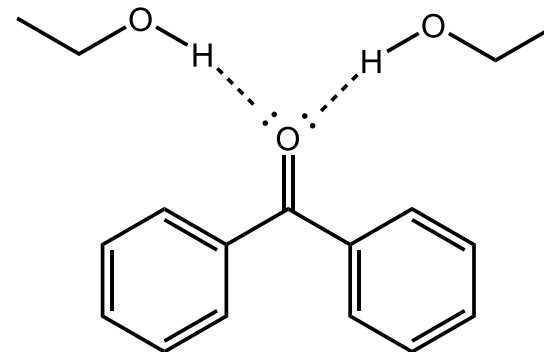
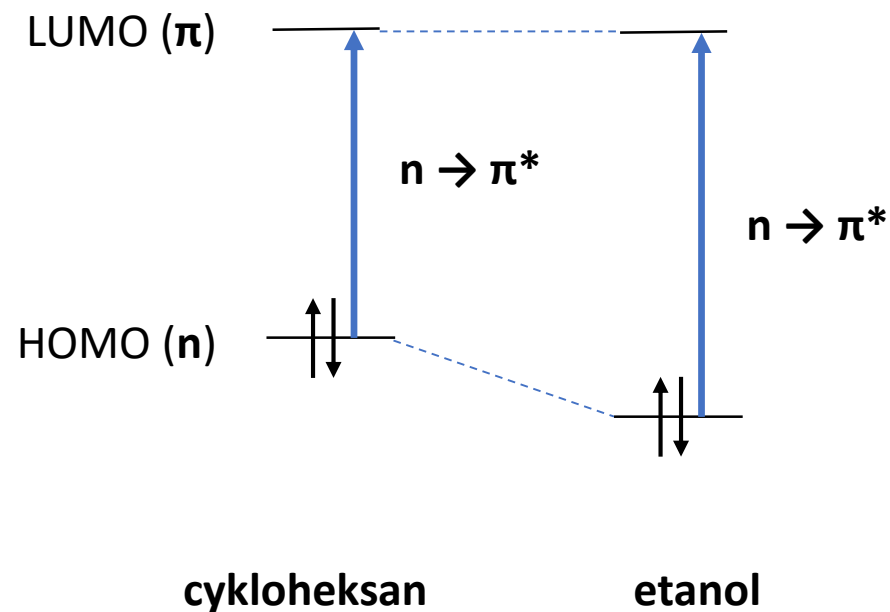
Wpływ rozpuszczalnika



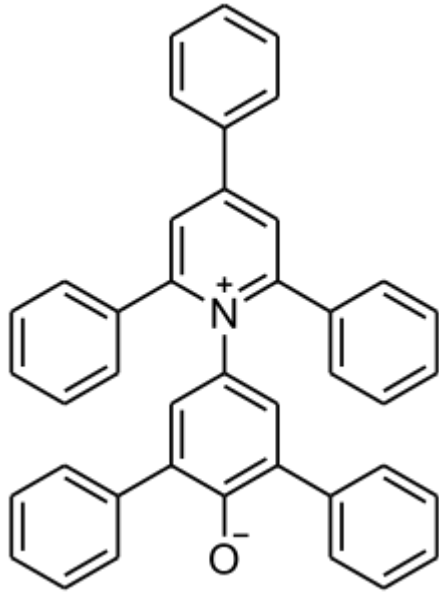
Przesunięcie batochromowe
wraz ze wzrostem
polarności rozpuszczalnika



Przesunięcie hipsochromowe
wraz ze wzrostem polarności
rozpuszczalnika – zwłaszcza w
rozpuszczalnikach
protonowych typu EtOH
(wolna para elektronowa C=O
zaangażowana w wiązanie
wodorowe – energia tego
orbitalu ulega obniżeniu)



Wpływ rozpuszczalnika - solwatochromizm



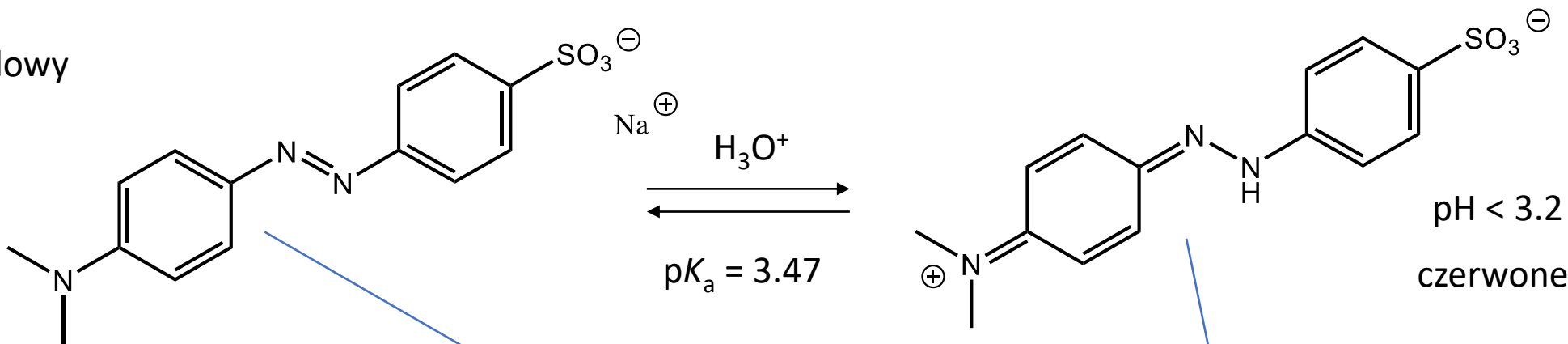
Betaina 30

1. Podczas wzbudzenia molekuly ulegają polaryzacji (moment dipolowy zwykle ulega zwiększeniu)
2. Rozpuszczalniki polarne sprzyjają temu zjawisku (oddziaływania polarne) - i zmniejszają energię potrzebną do wzbudzenia molekuly
3. Zatem zwykle wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika następuje batochromowe przesunięcie pasma
4. Efekt ten jest tym większy im bardziej polarna jest cząsteczka
5. Największy efekt solwatochromowy obserwuje się w układach typu donor-akceptor, gdzie może wystąpić przeniesienie ładunku (CT)



Wpływ pH

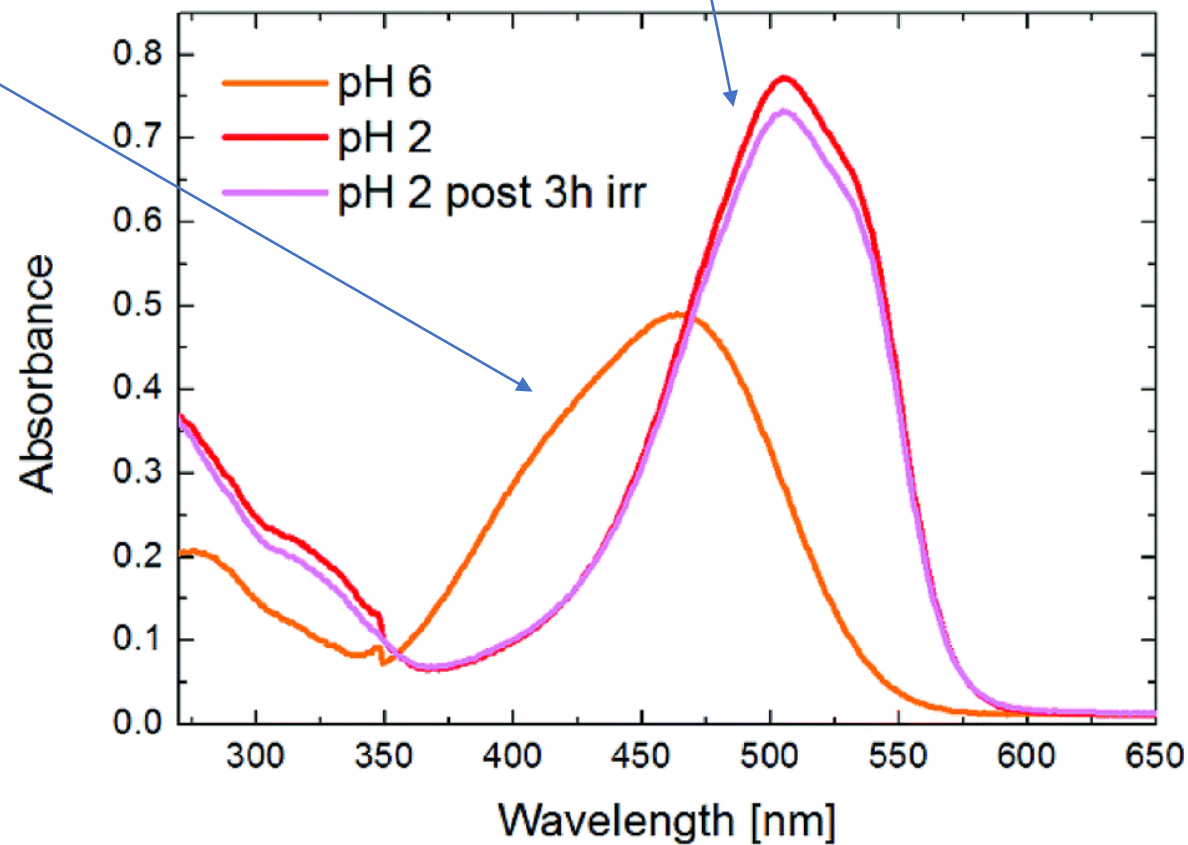
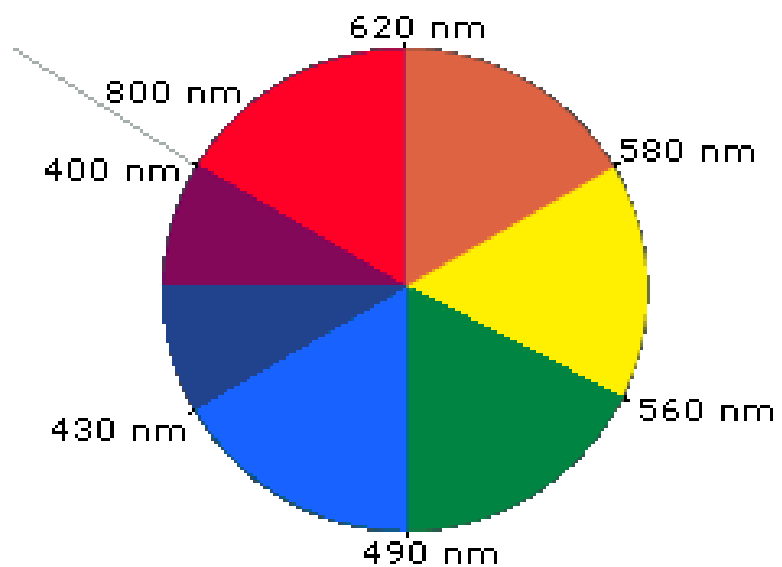
Oranż metylowy



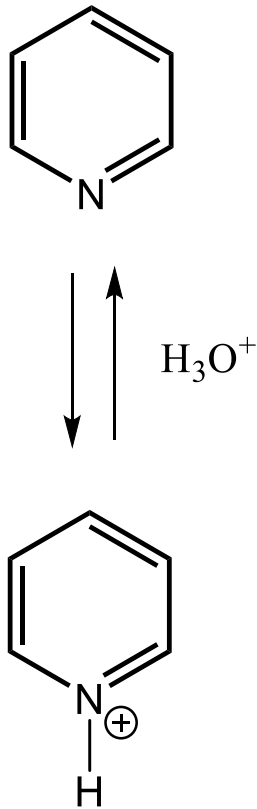
pH > 4.4
żółte



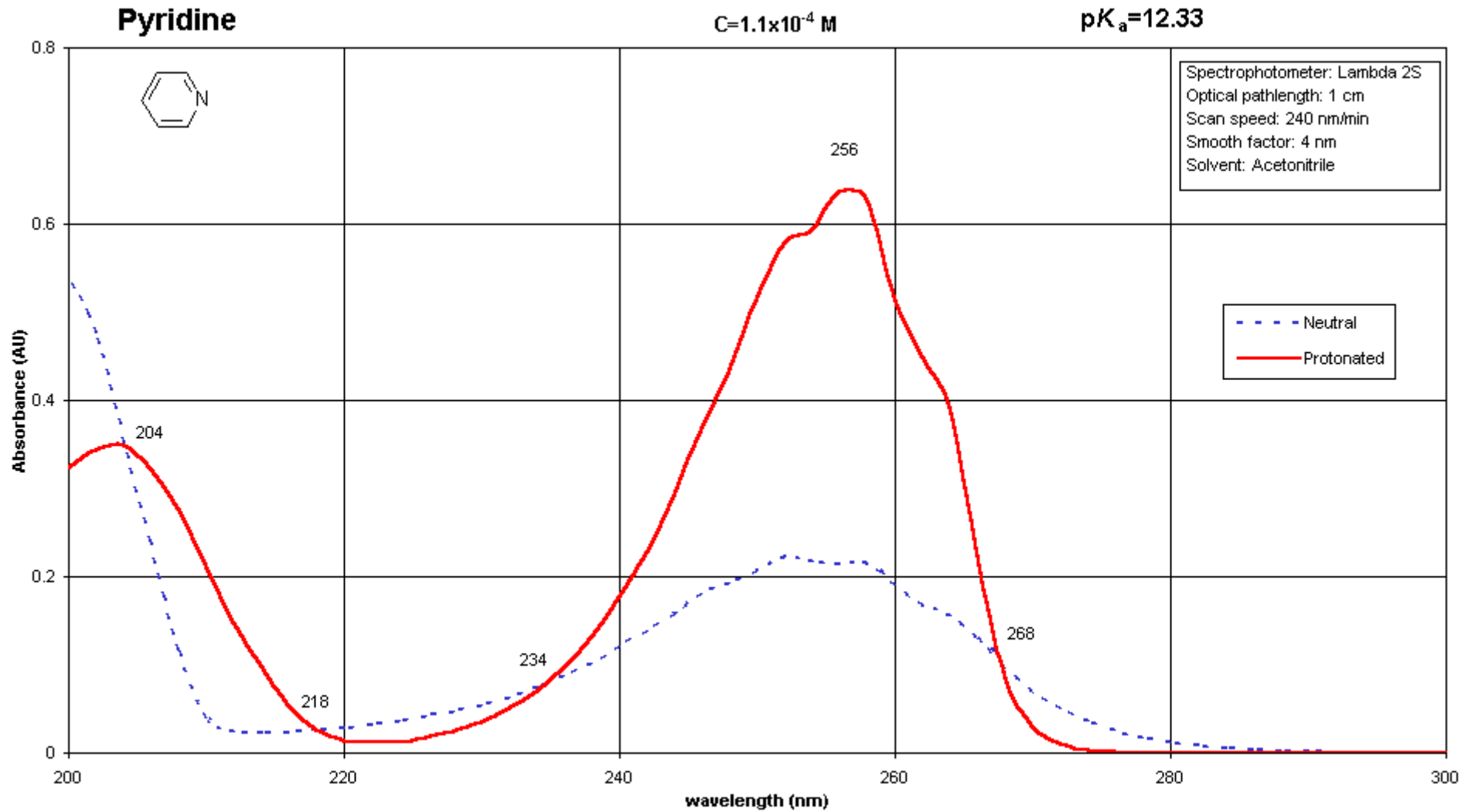
pH < 3.2
czerwone



Wpływ pH



Jeszcze większy
wzrost polarności



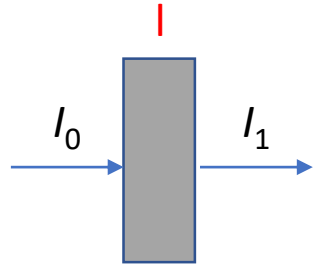
© Ivari Kaljurand, University of Tartu, 2001

Kaljurand, I.; Rodima, T.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Schwesinger, R. *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 6202-6208.

Czy para elektronowa azotu bierze udział w sprzężeniu z pierścieniem aromatycznym?



Zależność absorbancji od stężenia - prawo Lamberta-Beera



Transmitancja:

$$T = \frac{I_1}{I_0}$$

Absorbancja:

$$A_\lambda = -\log T = -\log \frac{I_1}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_1}$$

Prawo Lamberta-Beera

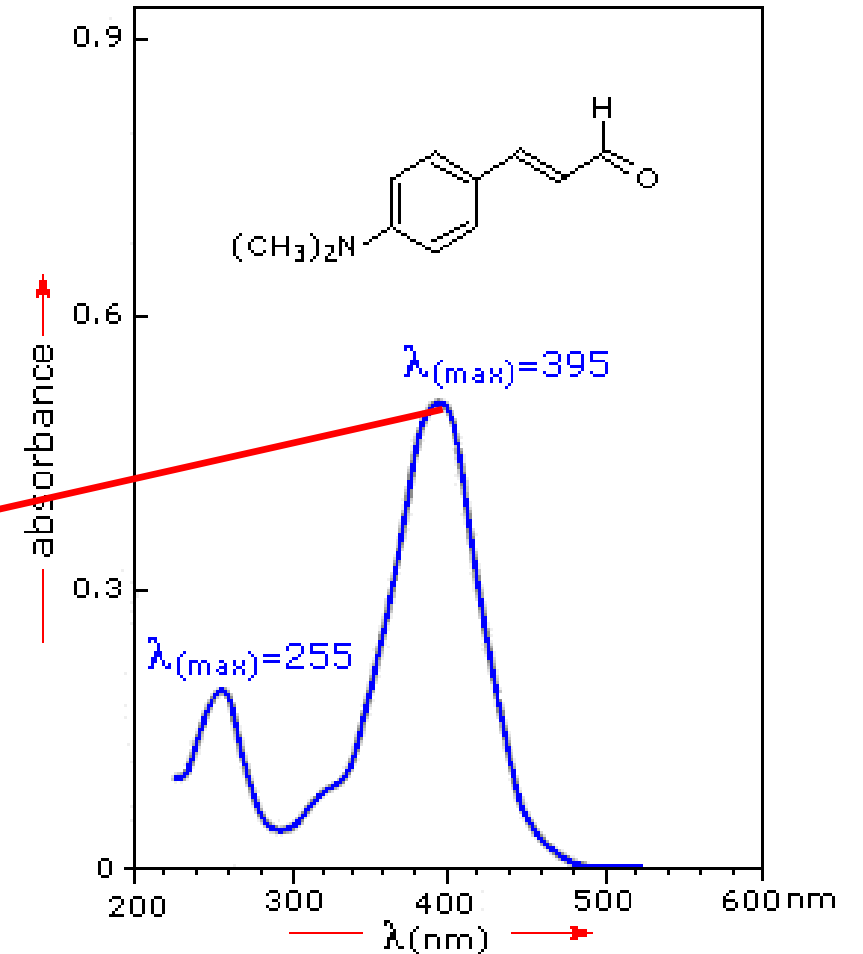
$$A(\lambda) = \epsilon c l$$

dla danej długości fali!

ϵ – molowy współczynnik absorpcji SI: $\frac{m^2}{mol}$, $\frac{dm^3}{mol \cdot cm}$

l – długość drogi optycznej (grubość kuwety – mm lub cm)

c – stężenie substancji, mol/dm³

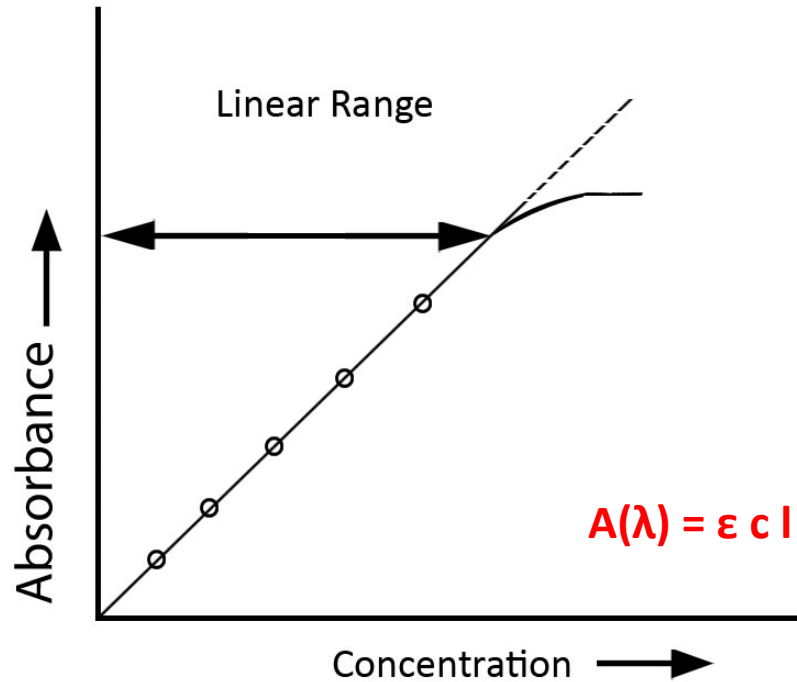


Prawo addytywności:

$$A = A_1 + A_2$$

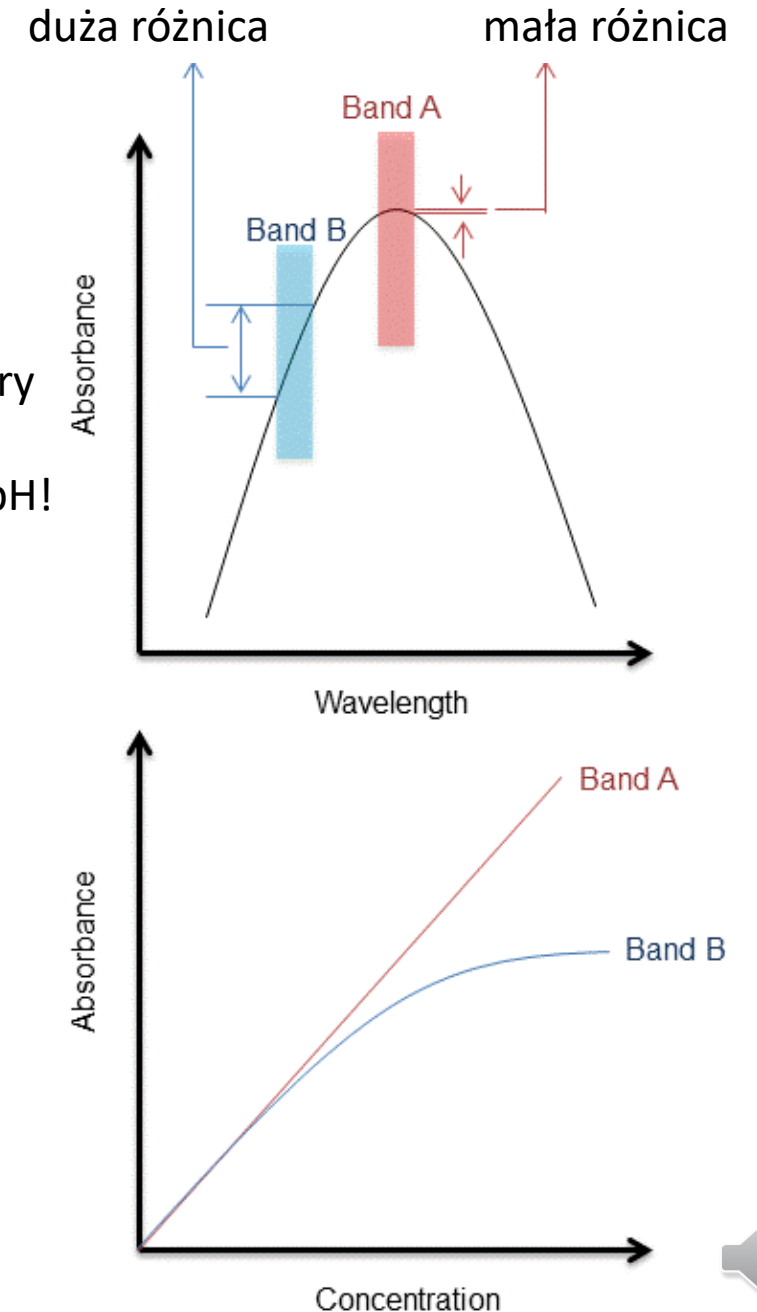


Prawo Lamberta-Beera

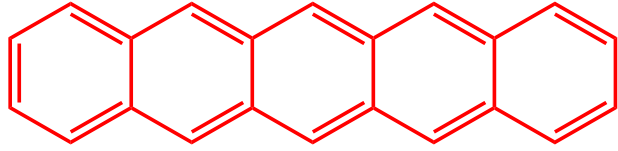


- stężenie poniżej 0.01 M
- pomiary należy wykonywać dla λ_{\max} absorpcji
- absorbancja zależy od temperatury
- absorbancja roztworu zależy od pH!
uwaga na różne formy związku –
stopień dysocjacji zmienia się
wraz ze zmianą stężenia

- Przy niskich stężeniach każdą molekułę traktujemy jako oddzielne indywiduum. Jeśli stężenie rośnie to cząsteczki mogą tworzyć agregaty.
- Ilość indywiduów chemicznych, które mogą zaabsorbować światło, zwiększa nieliniowo w funkcji stężenia



Duże stężenie – agregacja molekuł

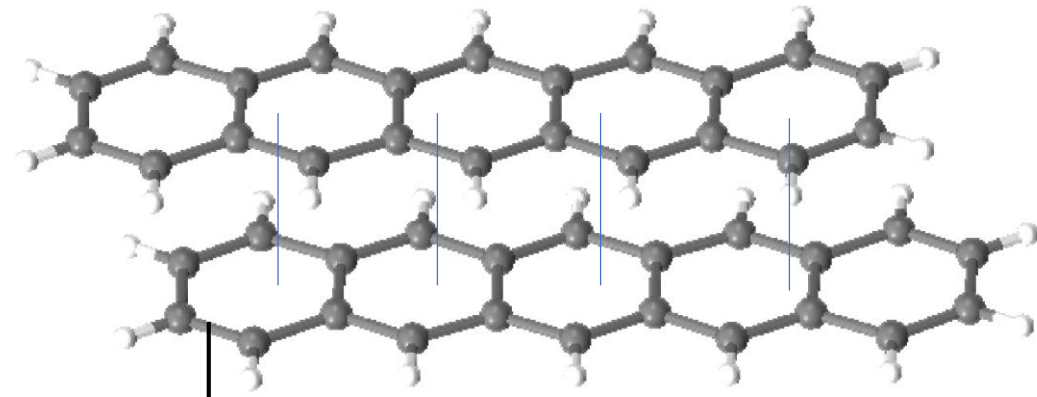


pentacen

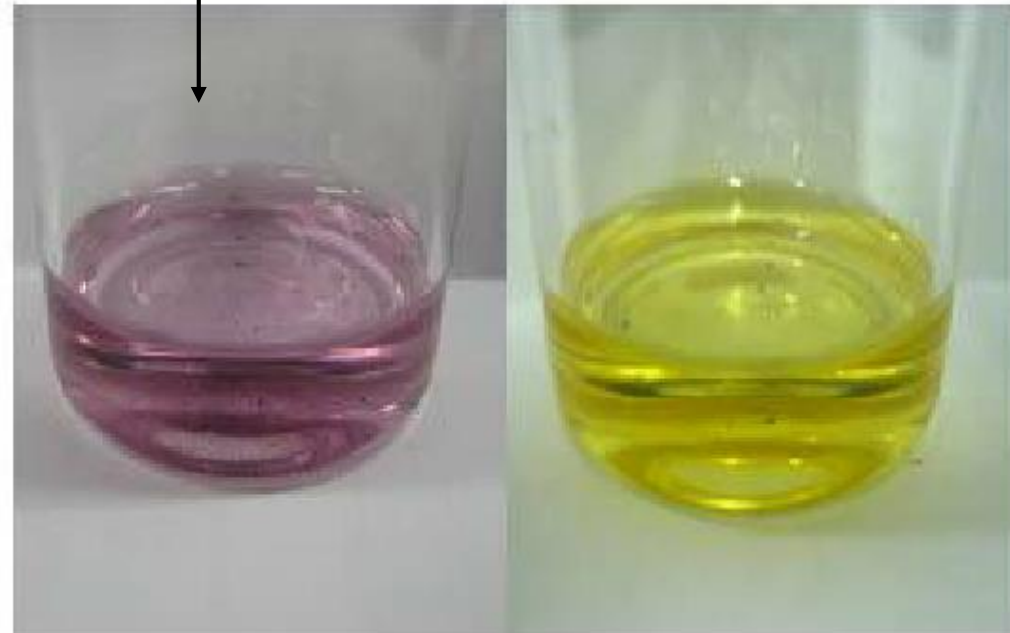


Ciało stałe

W fazie stałej molekuły są gęsto upakowane
- silnie ze sobą oddziałują



Molekuły zaczynają
agregować – światło absorbuje
nie pojedyncza molekula, a cały agregat
Towarzyszy temu zwykle przesunięcie **batochromowe**



roztwór stężony

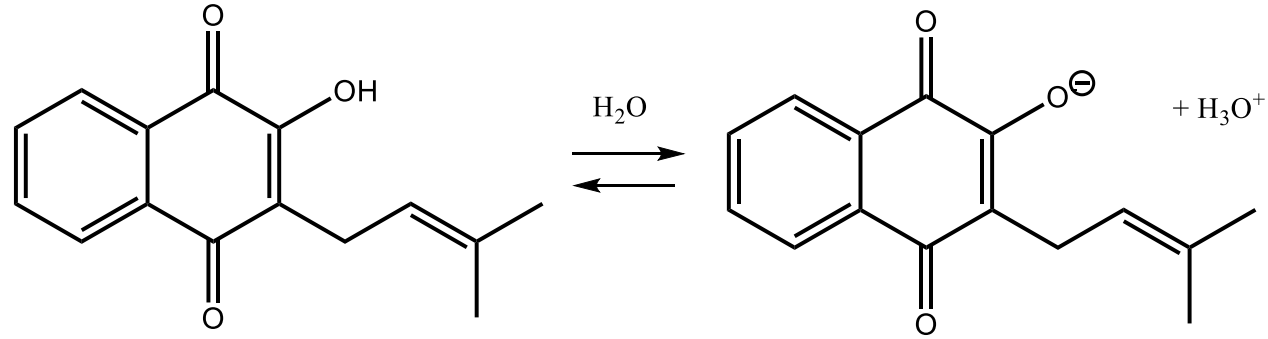
roztwór rozcieńczony



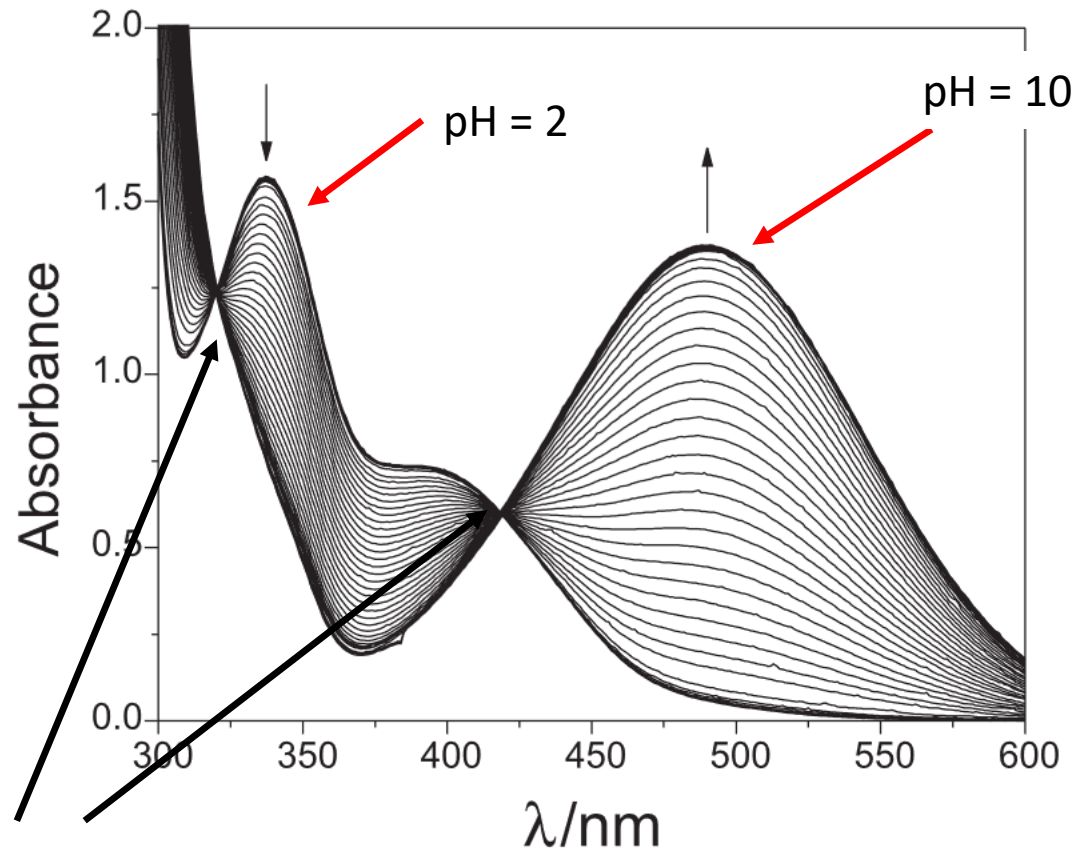
Przykłady zastosowań spektroskopii UV-Vis



Wyznaczanie wartości pKa



Lapachol – silny lek przeciwnowotworowy posiada też działanie antywirusowe i antybakteryjne – zwłaszcza przeciw szczepom wywołującym opryszczkę



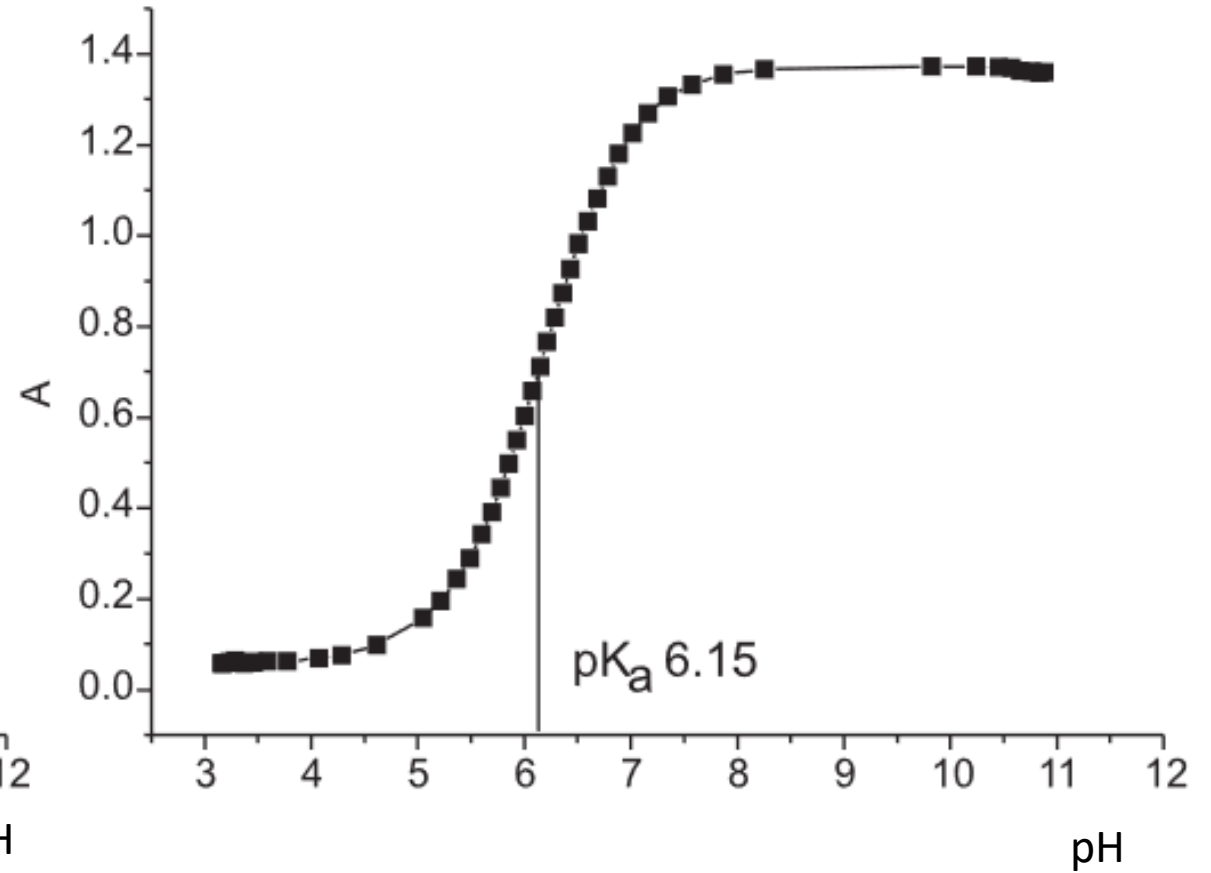
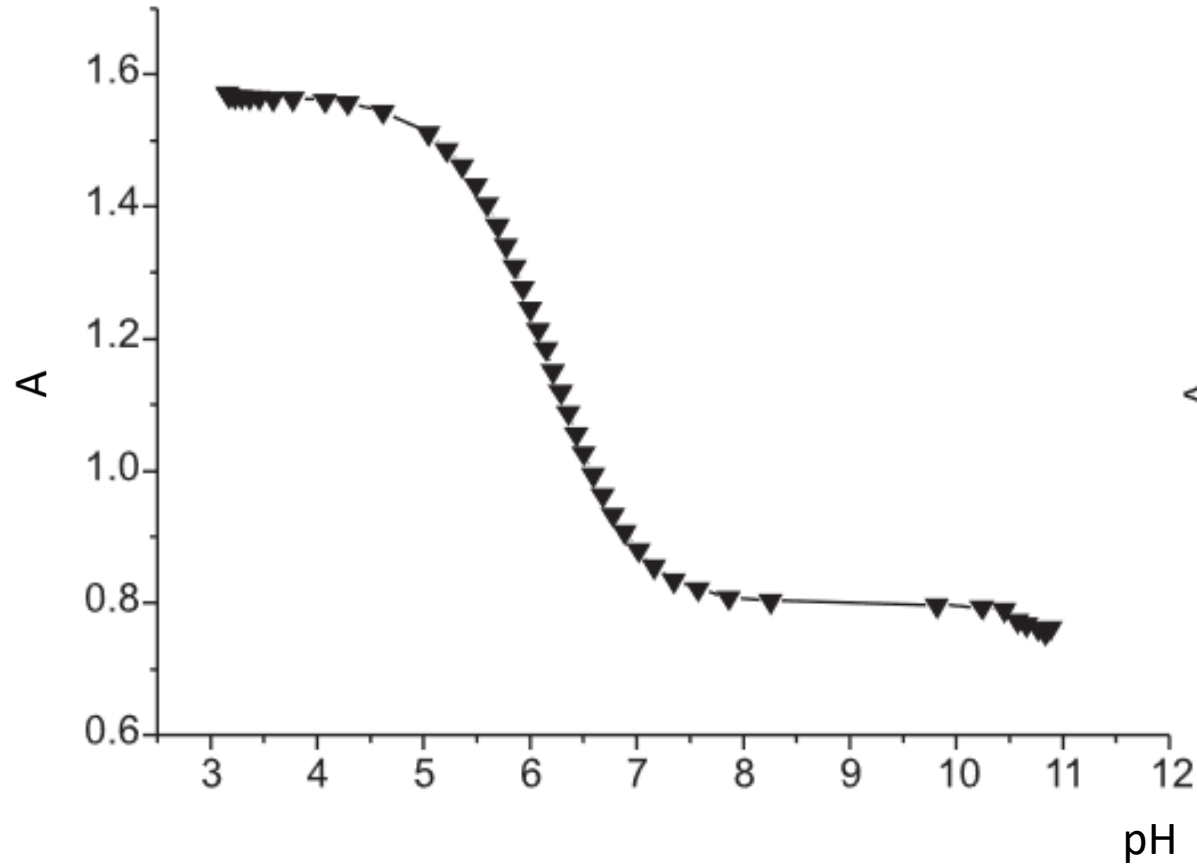
Punkty izozbestyczne

Miareczkowanie roztworem zasady

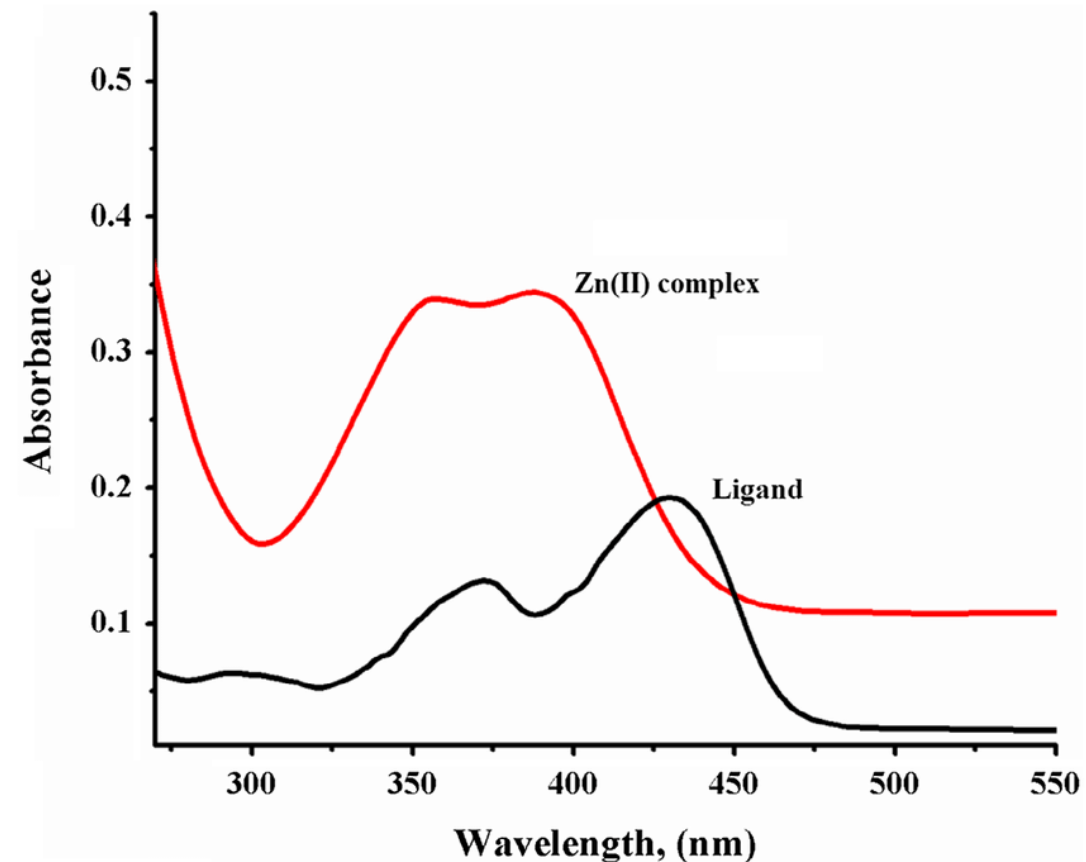
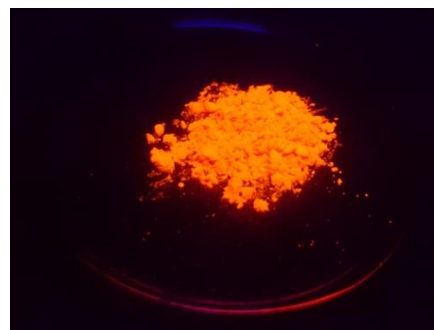
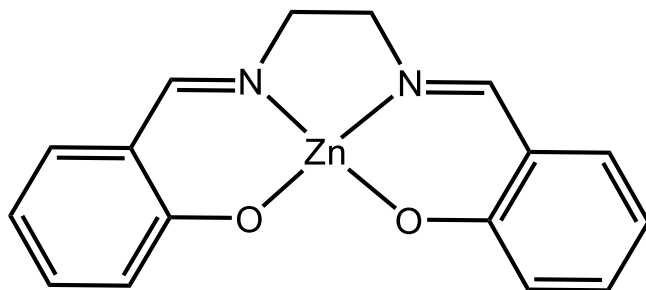
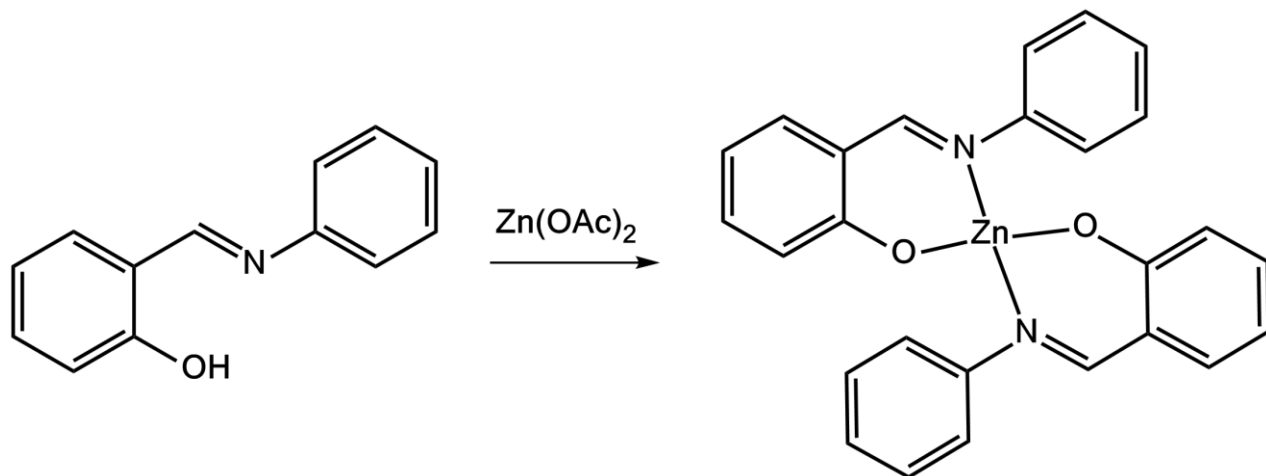


Wyznaczanie wartości pK_a

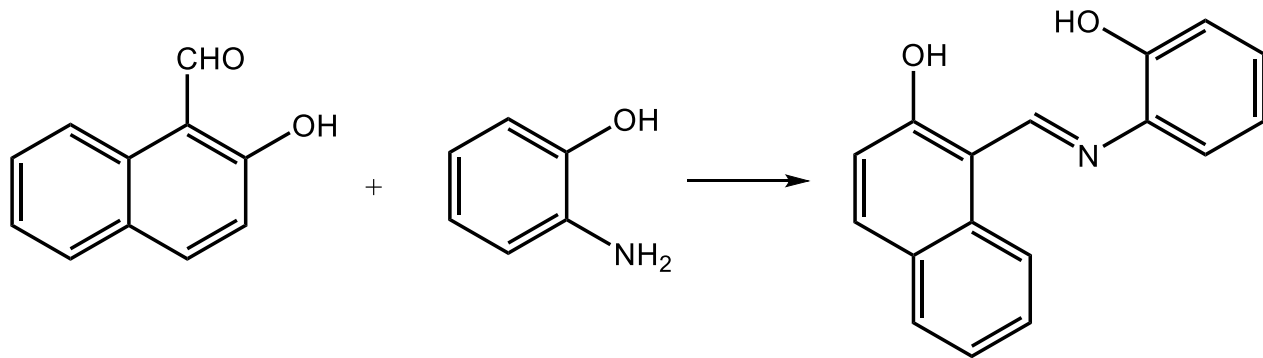
Miareczkowanie roztworem zasady



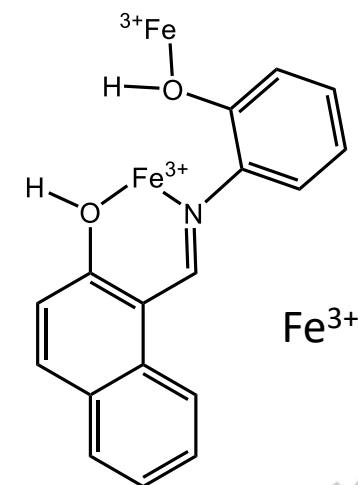
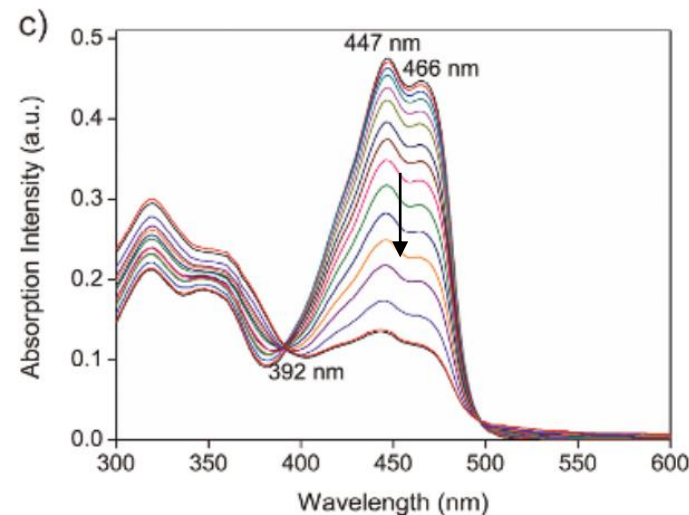
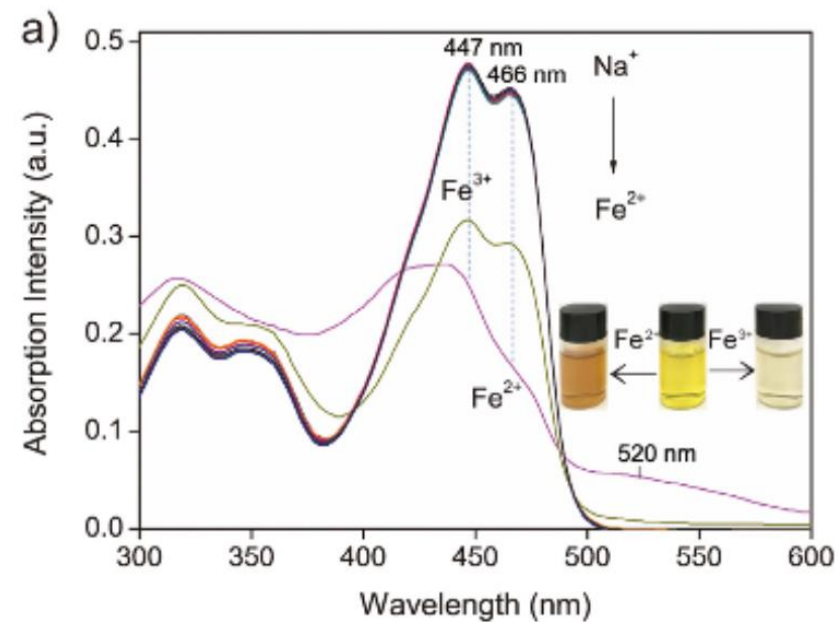
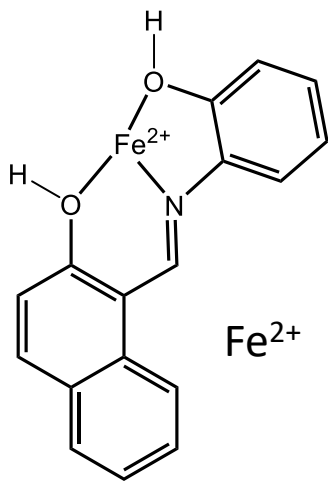
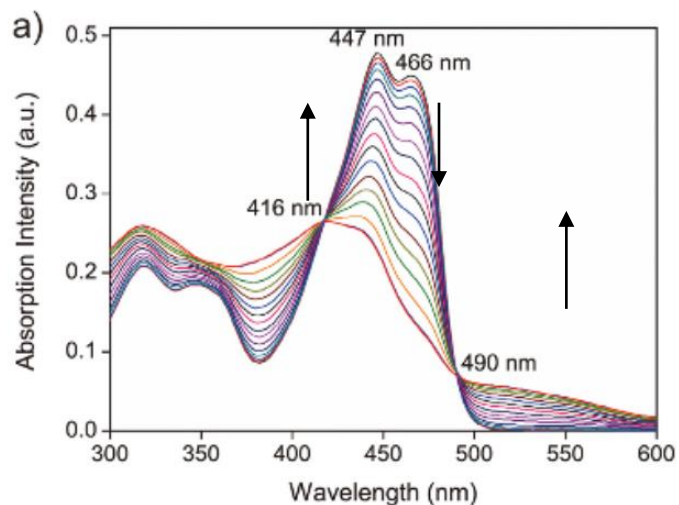
Badanie równowag w roztworze – kompleksowanie jonów/atomów metali (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , R_2BOR)



Badanie równowag w roztworze – kompleksowanie jonów/atomów metali (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , R_2BOR)



Selektywne wiązanie Fe^{2+} oraz Fe^{3+} spośród grupy 20 kationów (np. w wodzie wodociągowej, ściekach).
Dodatkowo jest możliwość ilościowego oznaczenia zawartości obydwu kationów.

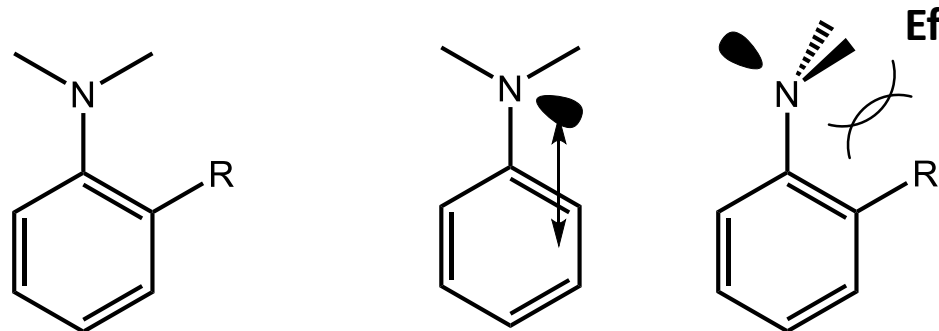


Miareczkowanie spektrofotometryczne jonami Fe^{2+}

Miareczkowanie spektrofotometryczne jonami Fe^{3+}



Korelacja kąta skręcenia grupy funkcyjnej w układzie sprzężonym



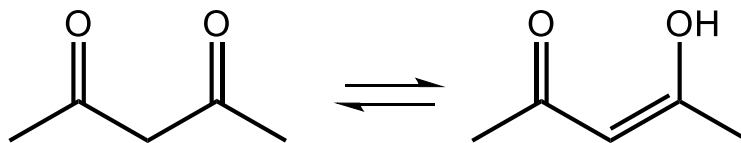
Efekt steryczny

Znaczne obniżenie molowego współczynnika absorpcji (osłabienie sprzężenia wolnej pary elektronowej atomu azotu z pierścieniem aromatycznym)

$$\cos^2 \alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

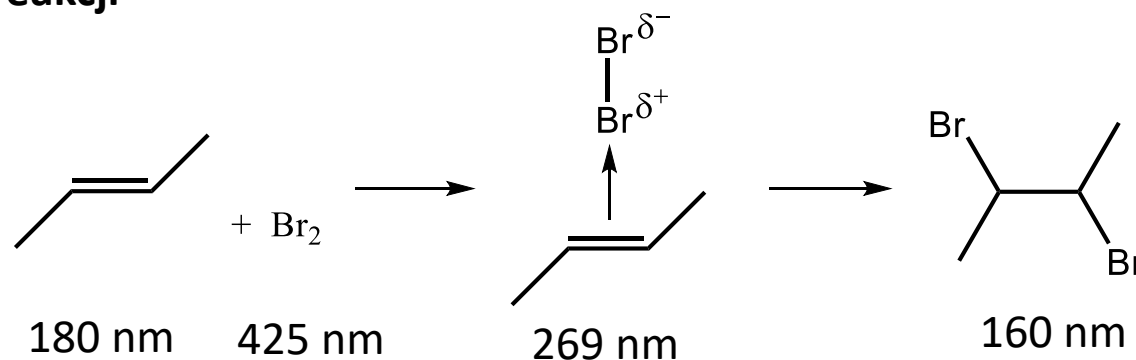
Badanie równowagi keto-enolowej

2 niesprężone wiązania π

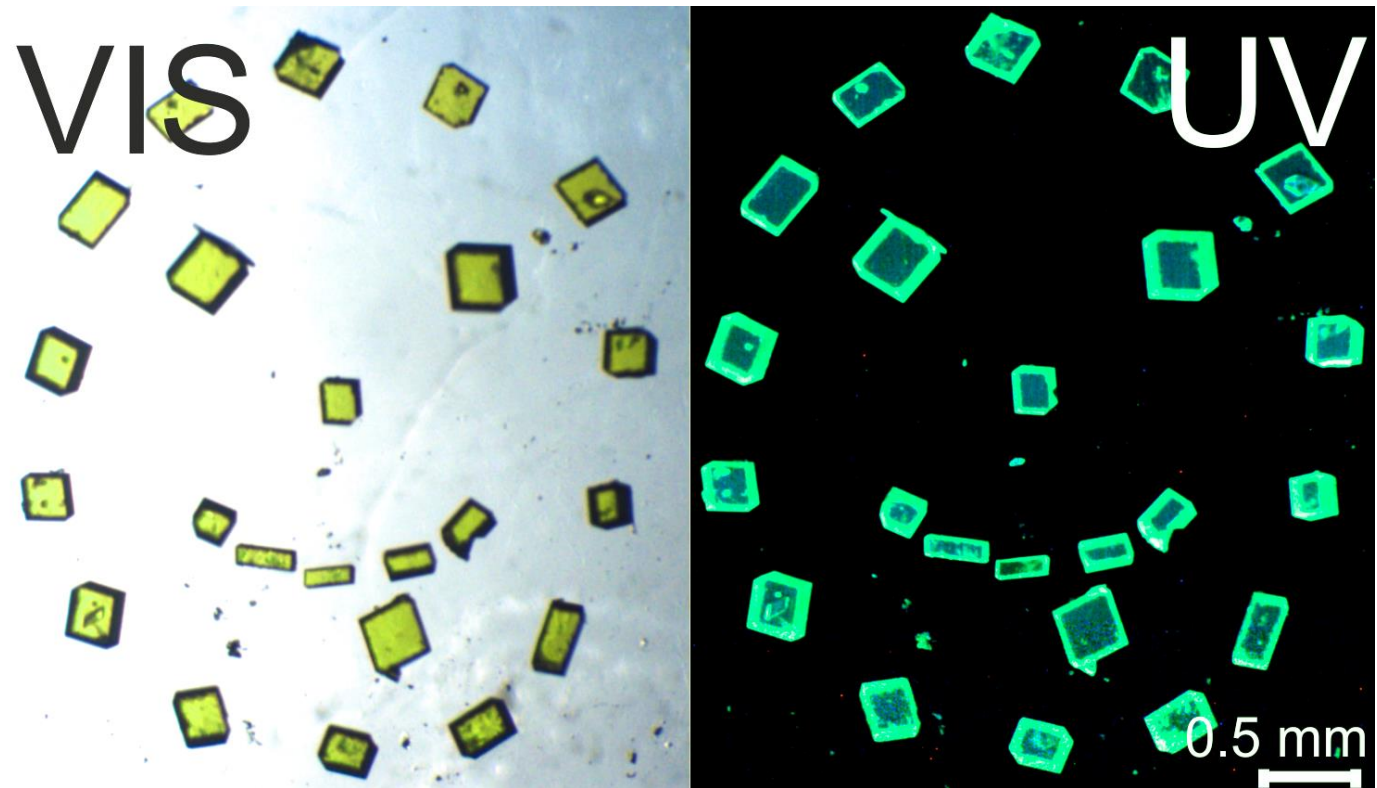


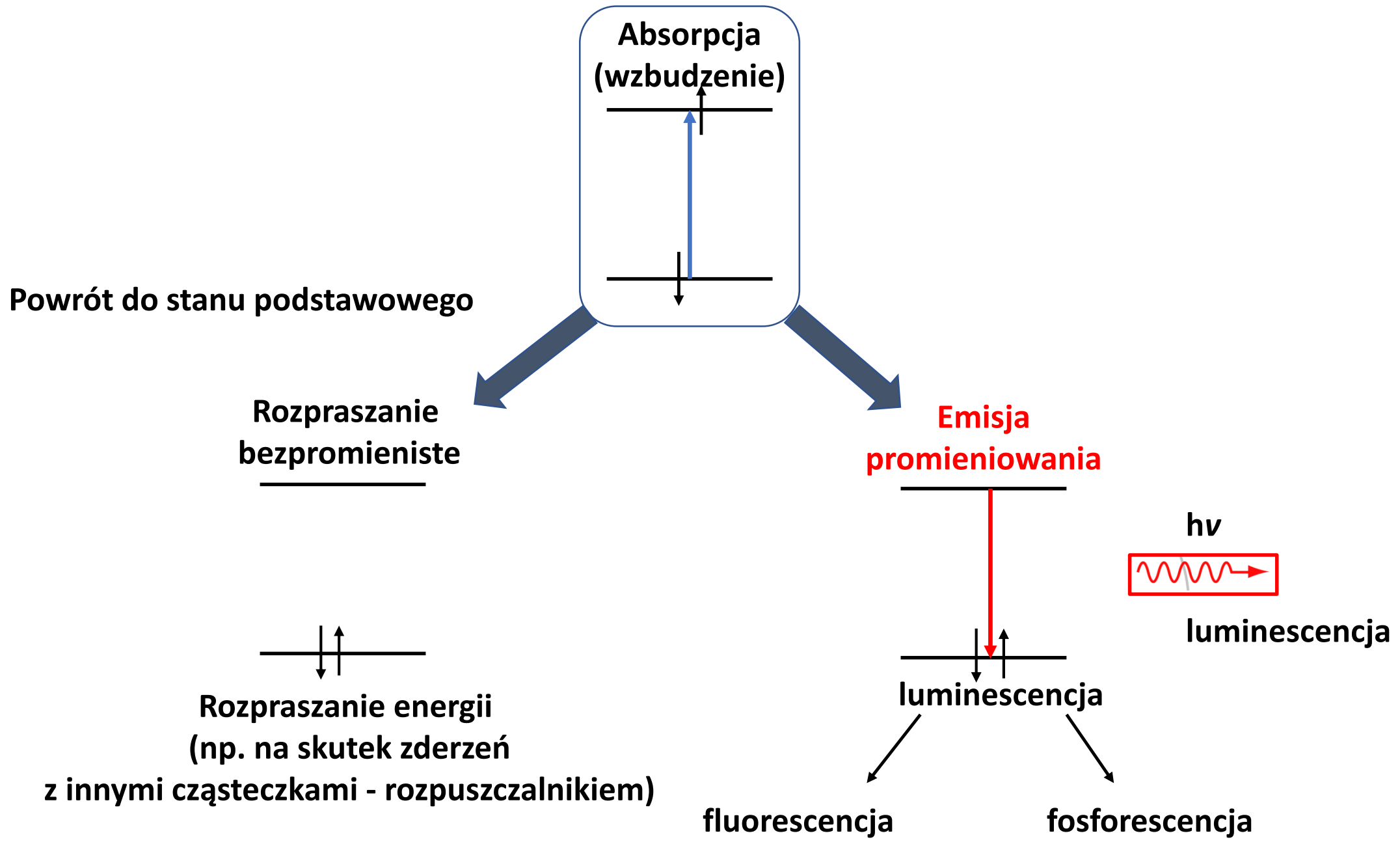
Układ 2 sprzężonych wiązań π :
przesunięcie **batochromowe** pasma $\pi \rightarrow \pi^*$

Badanie mechanizmów reakcji



Spektroskopia emisyjna UV-Vis





Fluorescencja

1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

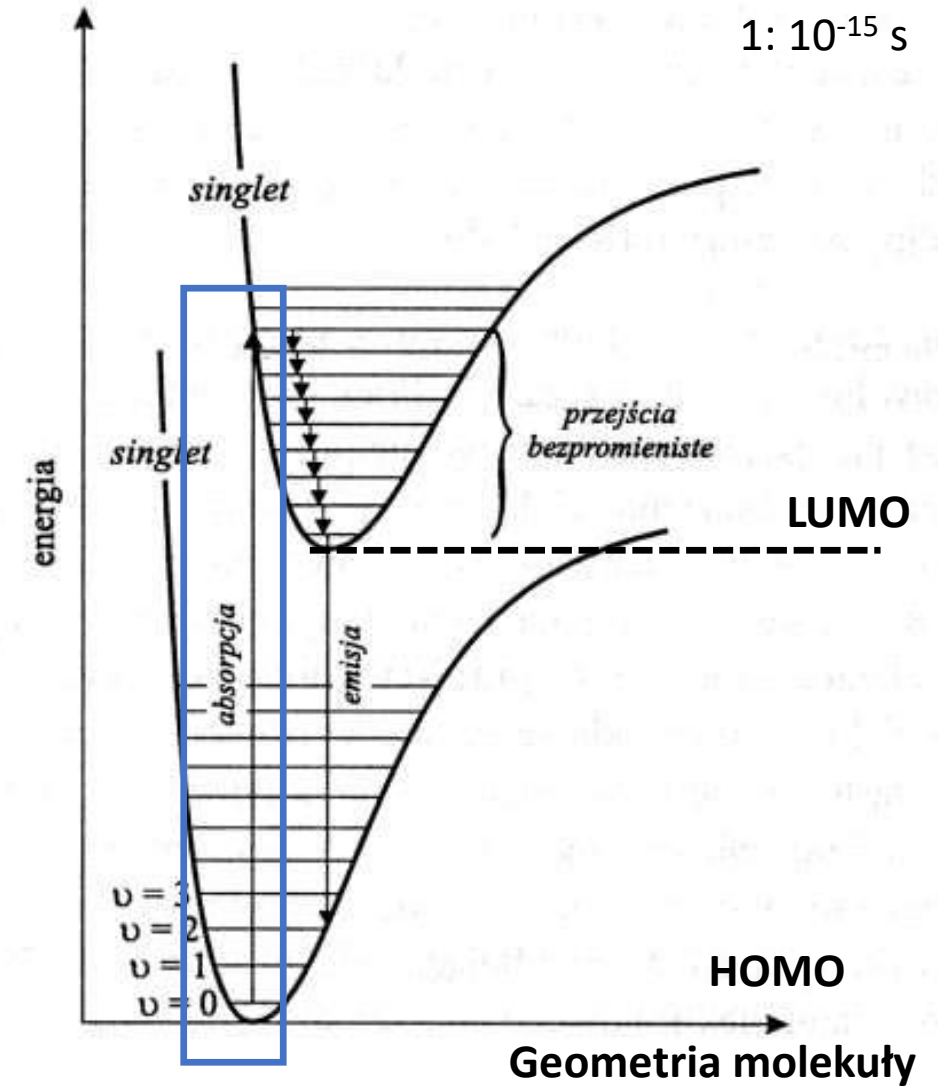
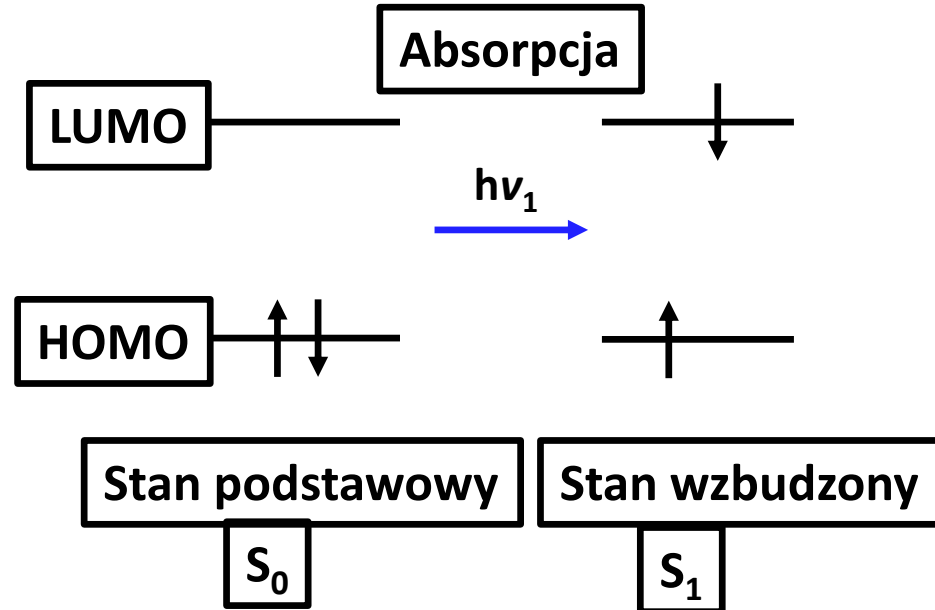
(10^{-15} s) – jądra atomowe nie zmieniają swojego położenia

a) Przejście następuje zgodnie z regułami Francka-Condon.

b) Nie zmienia się multipletowość układu – przejście singlet-singlet

c) Poziom oscylacyjny może ulec zmianie.

d) Przeniesienie elektronu może nastąpić na wyższy poziom energetyczny



Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

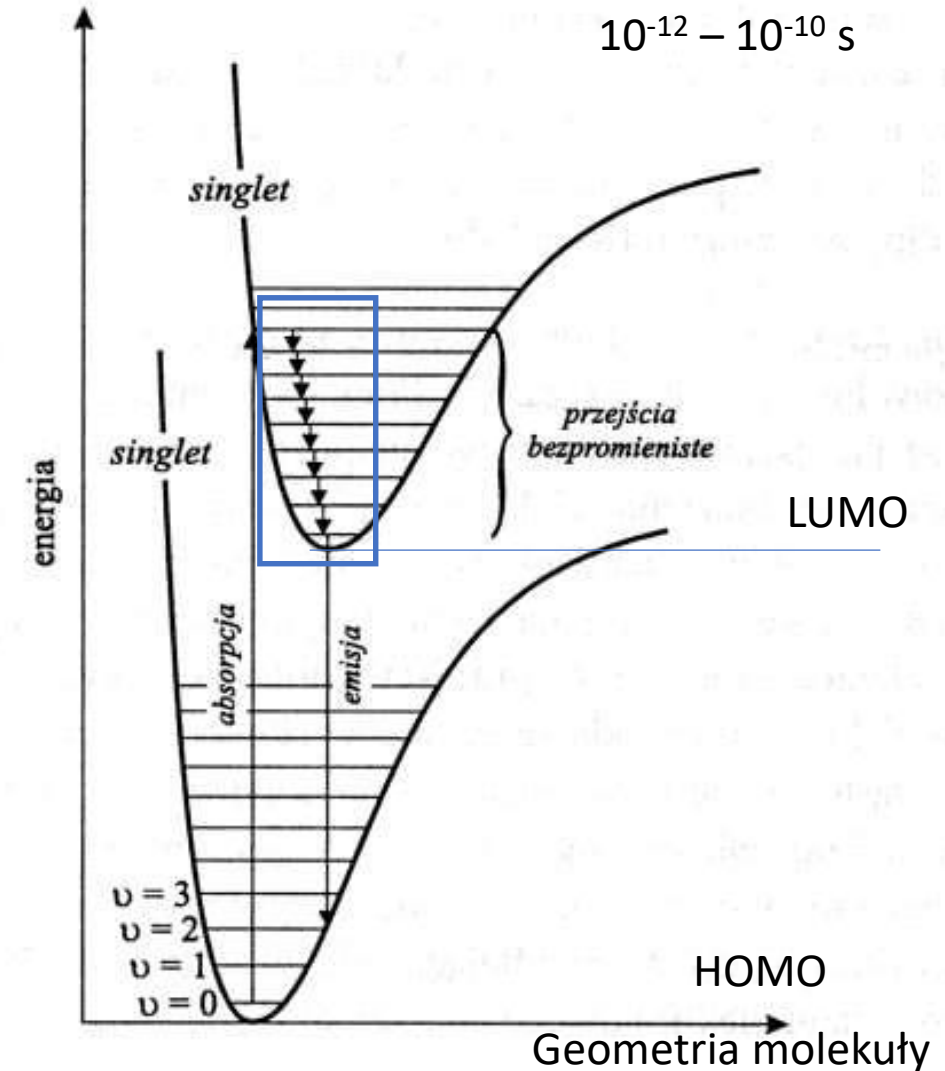
2. Relaksacja geometrii – w stanie wzbudzonym zmienia się rozkład gęstości elektronowej:

-jądra atomowe wyczuwają zmianę potencjału oddziaływania z elektronami w wyniku czego układ dąży do bardziej stabilnej geometrii

-wiąże się to również z przejściem z v -tego poziomu

oscylacyjnego do poziomu $v = 0$. Czas relaksacji $10^{-12} - 10^{-10}$ s.

- czas życia stanu wzbudzonego jest na poziomie $10^{-10} - 10^{-8}$ s

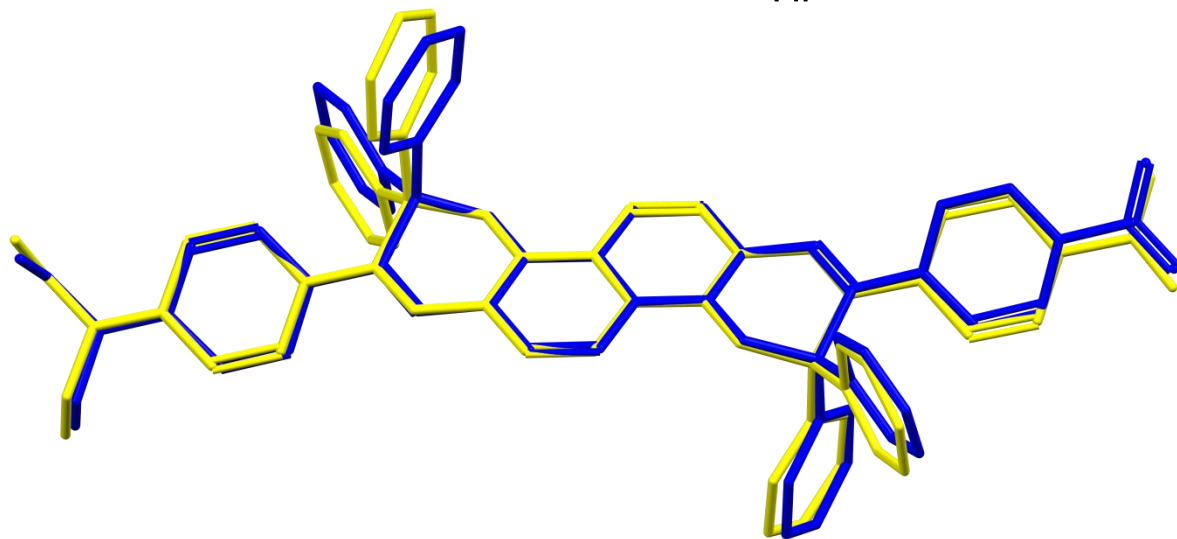
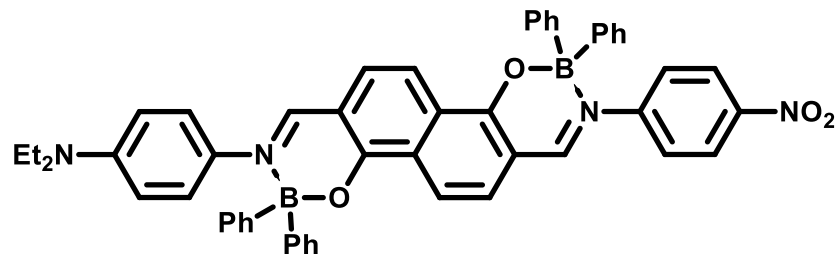


Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

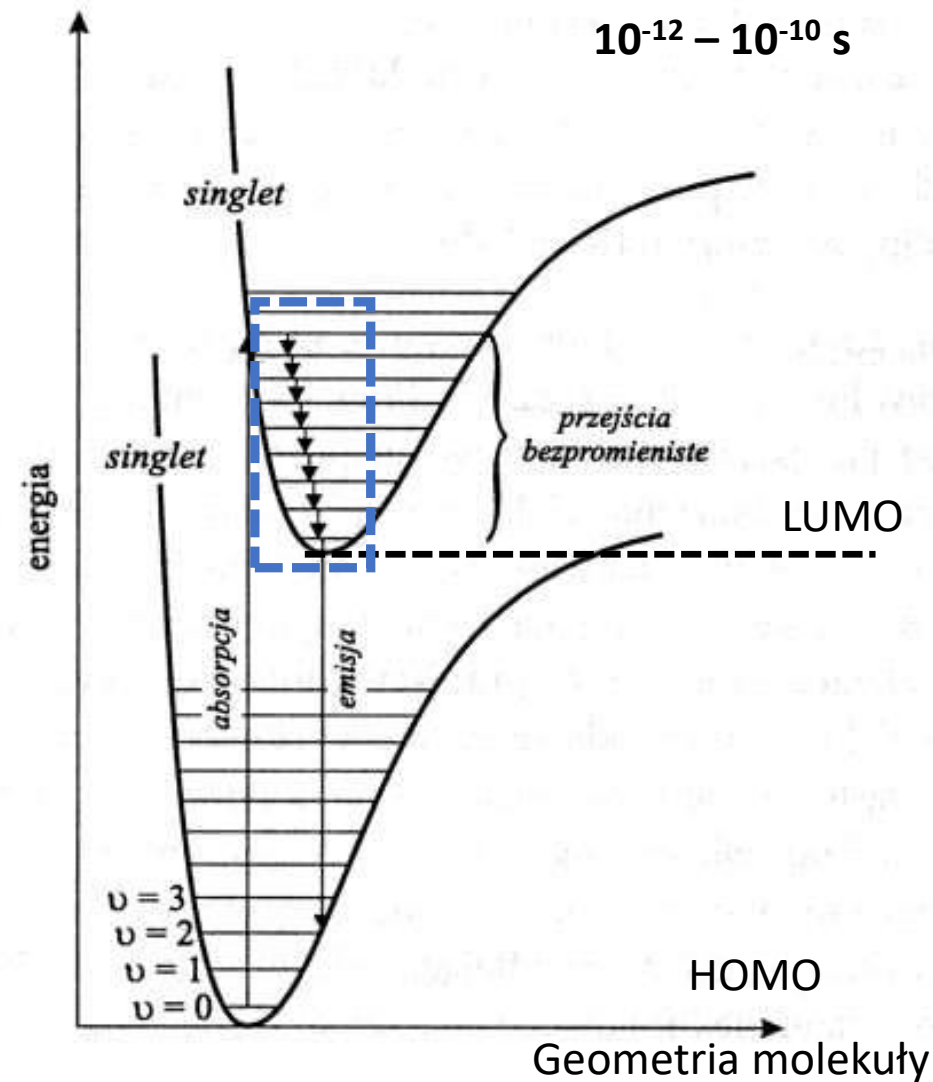
2. Relaksacja geometrii



Stan podstawowy



Stan wzbudzony

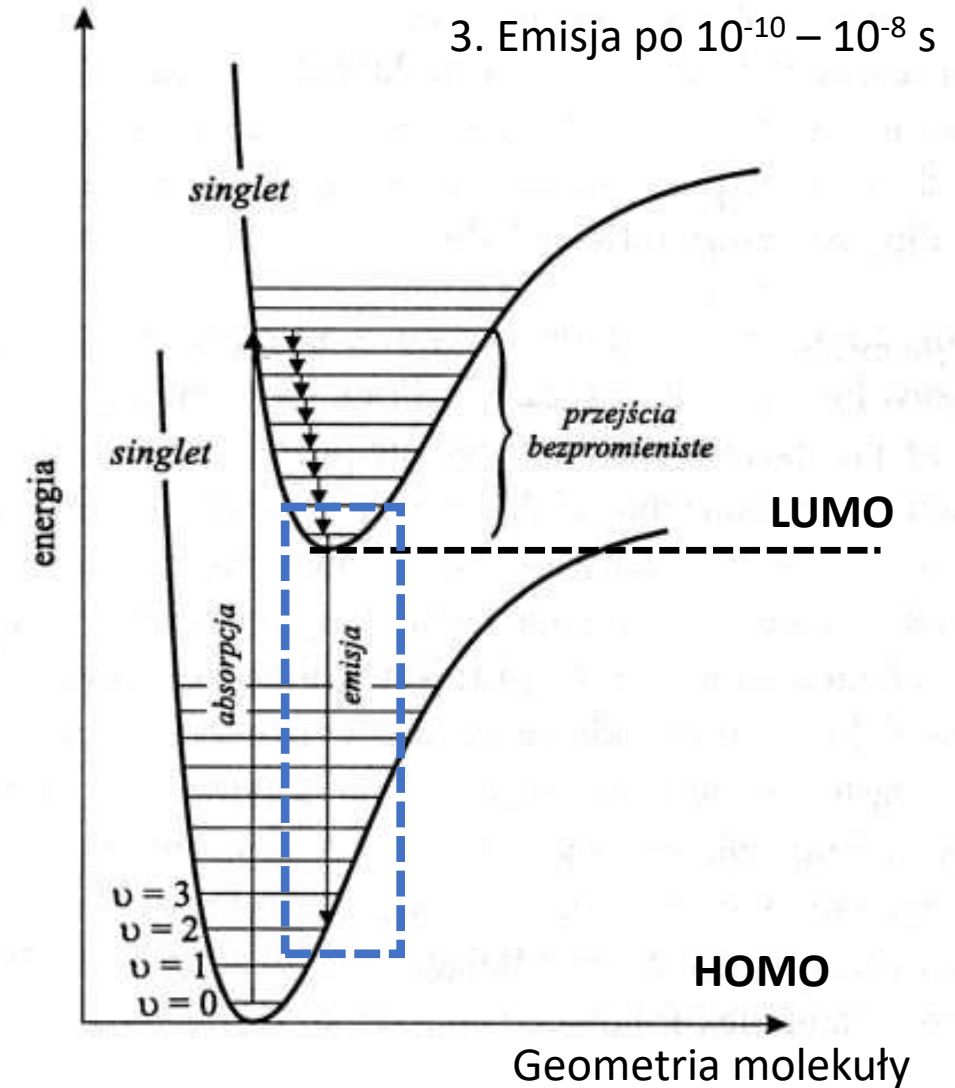
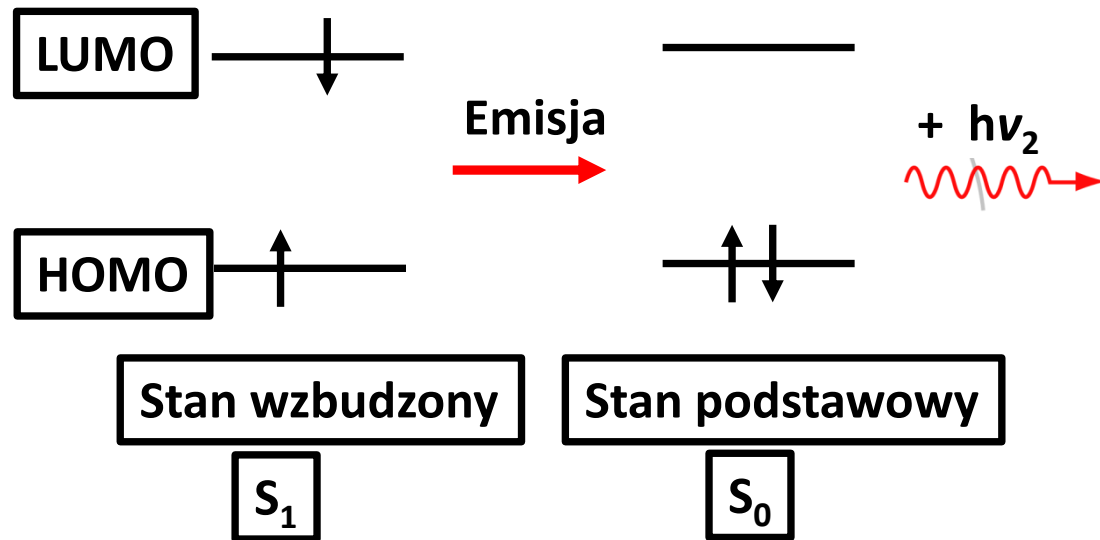


Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

3. Emisja promieniowania: -układ przechodzi ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. W wyniku tego emitowany jest kwant promieniowania $h\nu_2$.



Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns

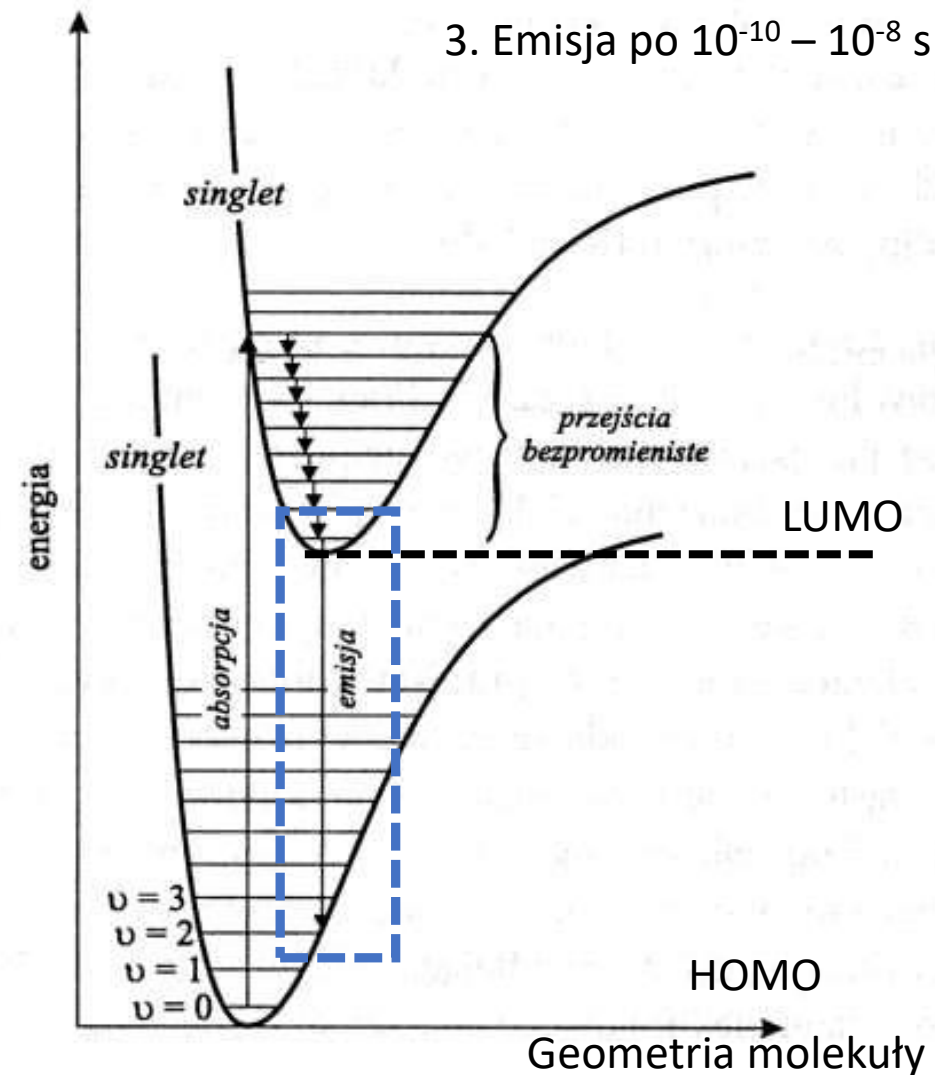


Fluorescencja

3. Emisja promieniowania: -układ przechodzi ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. W wyniku tego emitowany jest kwant promieniowania $h\nu_2$.

Reguła Kasha:

Emisja następuje praktycznie zawsze z pierwszego stanu wzbudzonego S_1 i najniższego poziomu oscylacyjnego. Jest to związane z tym że czas potrzebny na relaksację geometrii i bezpromieniste przejścia z wyższych poziomów elektronowych i oscylacyjnych do poziomu S_1 jest znacznie krótszy od czasu życia stanu wzbudzonego



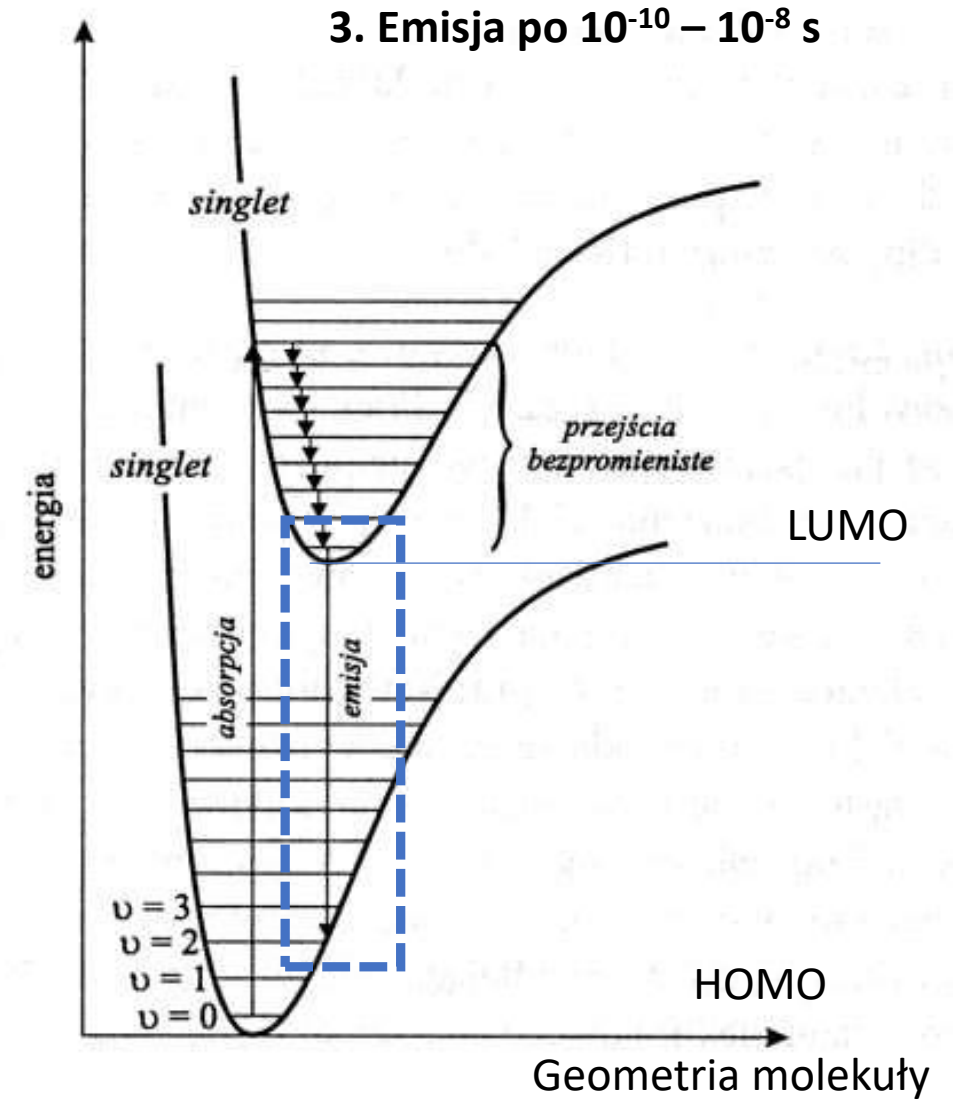
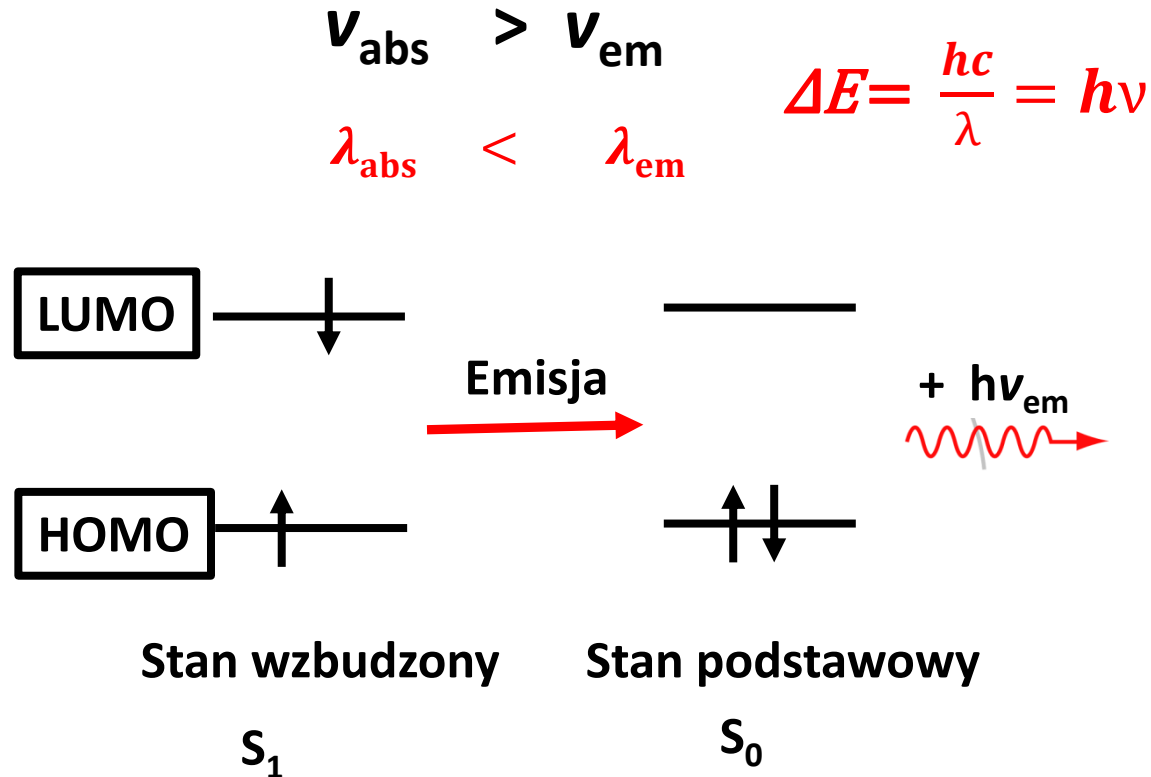
Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

3. Emisja promieniowania: -układ przechodzi ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego:

- w wyniku tego emitowany jest kwant promieniowania,
- jego jest niższa niż energia promieniowania zaabsorbowanego!!!

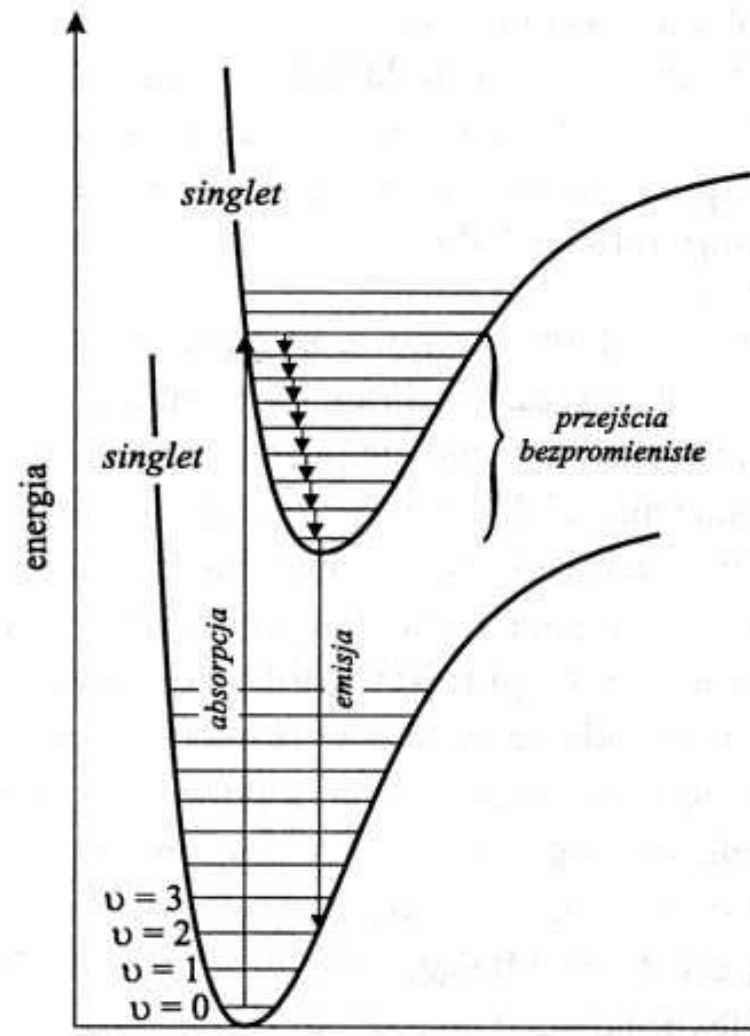
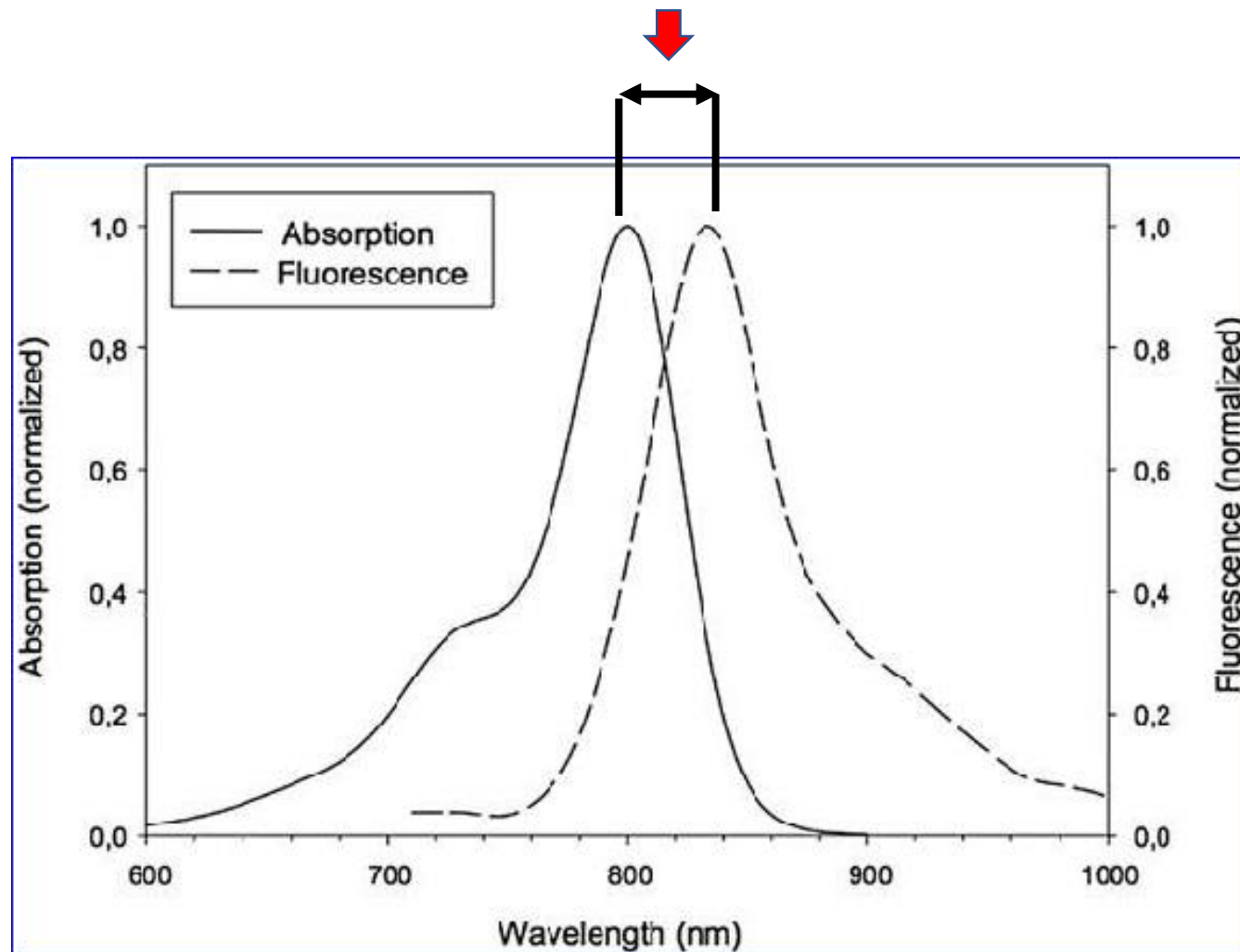


Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

Przesunięcie Stokesa

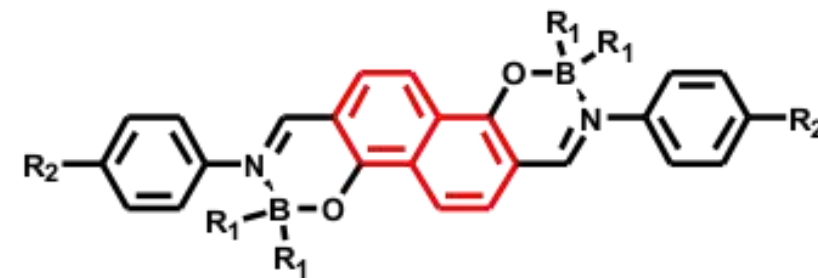
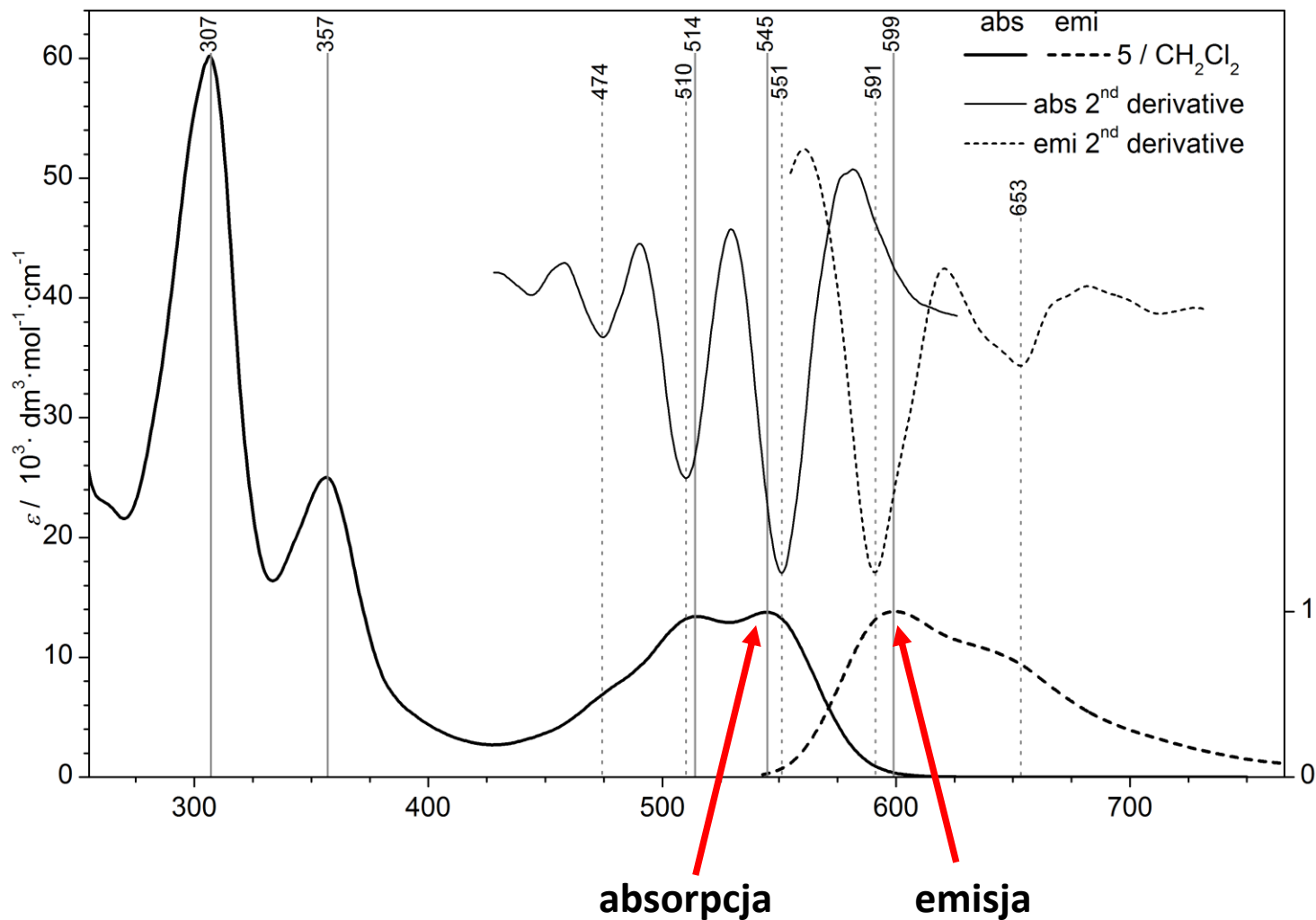


Czas życia stanu wzbudzonego – 0.1-10 ns



Fluorescencja

- pasma są symetryczne względem siebie (lustrzane odbicia)
- zostaje zachowana struktura subtelna



Luminescence intensity (normalized)



Parametry fluorescencji:

1. Położenie maksimum emisji (λ_{em})

2. Wydajność kwantowa fluorescencji (Quantum Yield: QY):

$$QY = \text{ilość fotonów wyemitowanych} / \text{ilość fotonów zaabsorbowanych}$$

3. Czas życia stanu wzbudzonego

$$[S_1] = [S_1]_0 e^{-rt}$$



$[S_1]$ - stężenie cząsteczek w stanie wzbudzonym

$[S_1]_0$ - stężenie cząsteczek w stanie wzbudzonym
tuż po wzbudzeniu

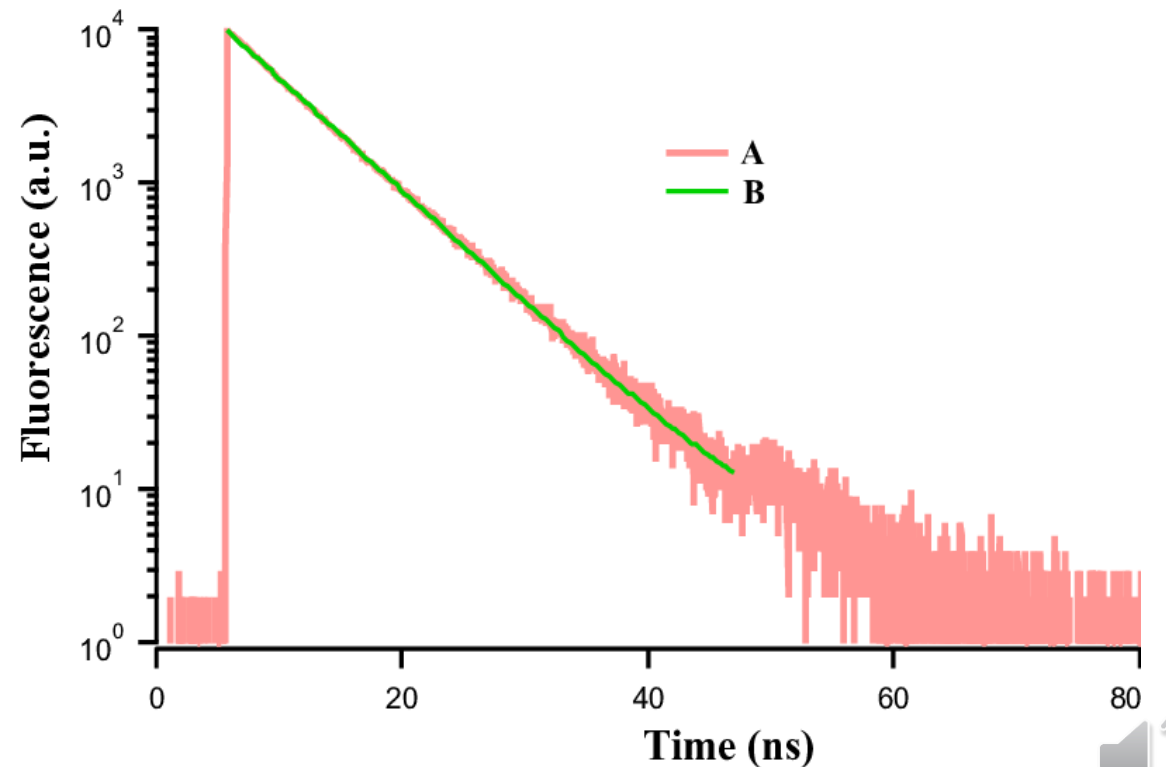
r - stała szybkości zaniku

$$r = r_{fl} + r_{bp}$$

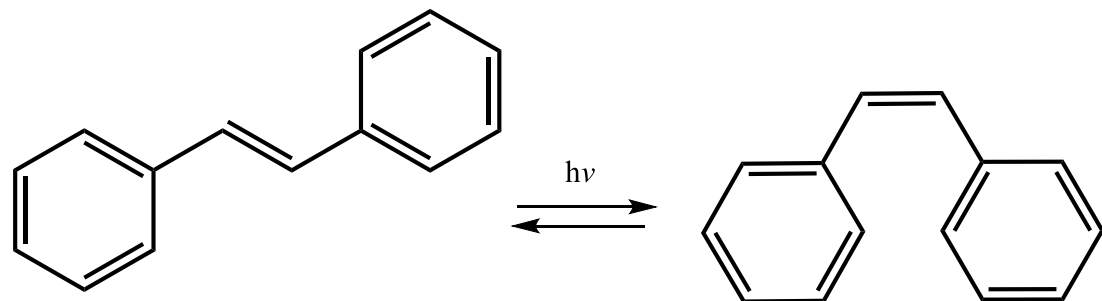


fluorescencja

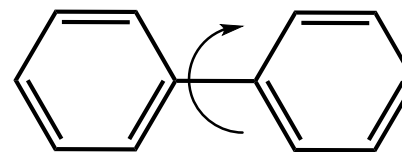
zanik bezpromienisty



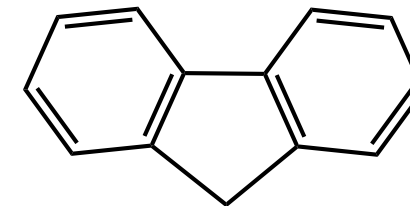
Struktura związku a wydajność kwantowa:



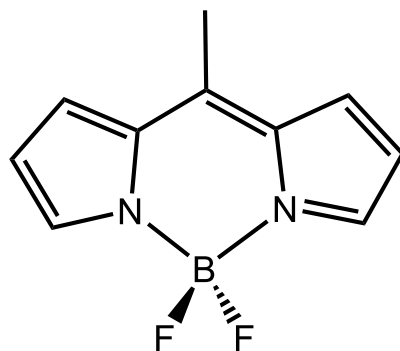
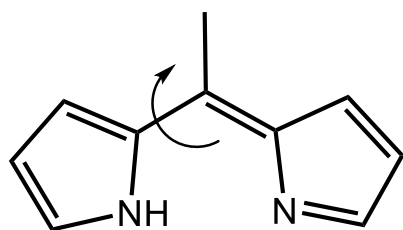
QY = 5%



QY = 18%



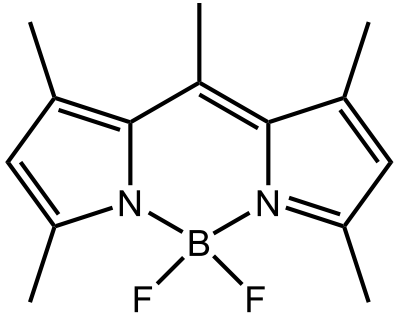
QY = 80%



QY = 86%

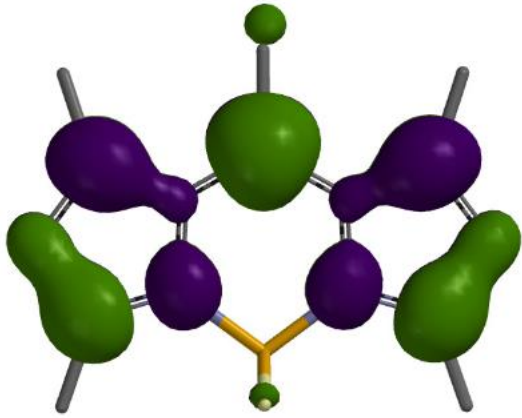


Przykłady:

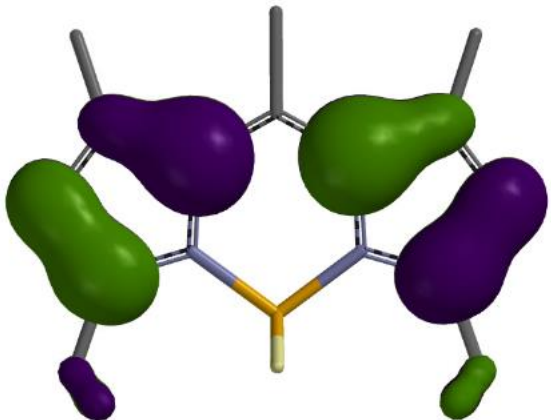


Barwnik BODIPY
(szerokie zastosowanie w medycynie)

LUMO



HOMO



- bardzo sztywna struktura

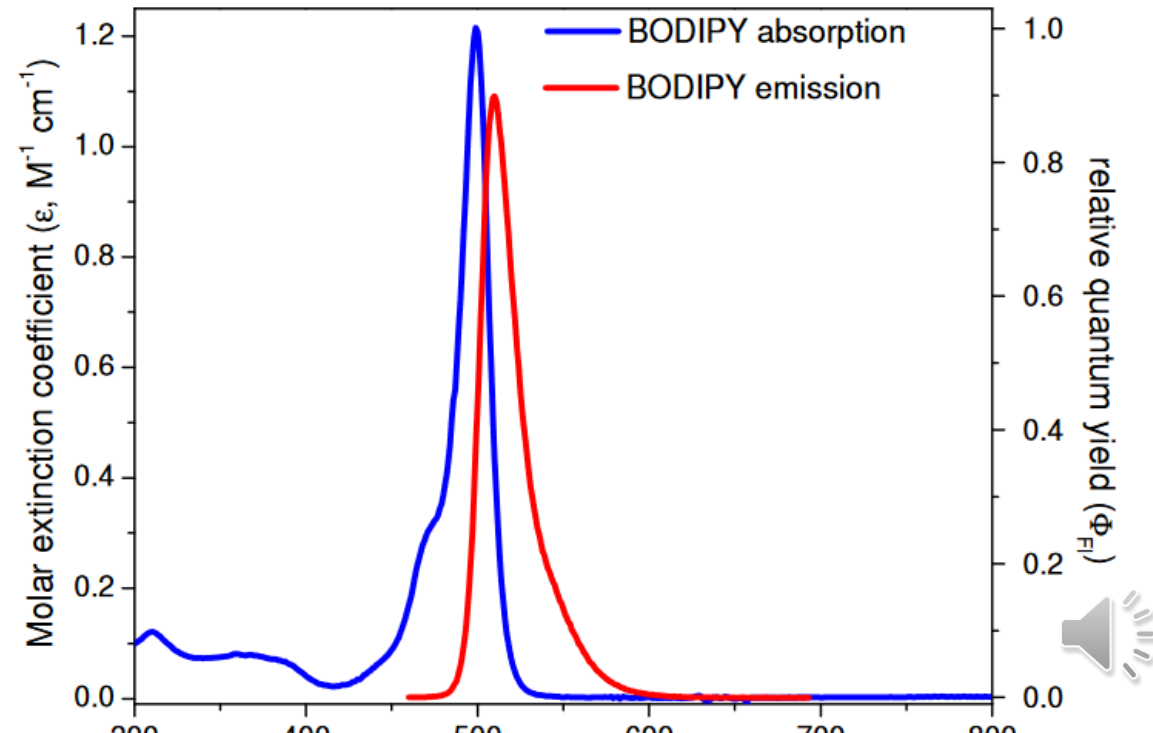
- nakładanie się orbitali HOMO i LUMO

sprzyja procesom absorpcji i emisji

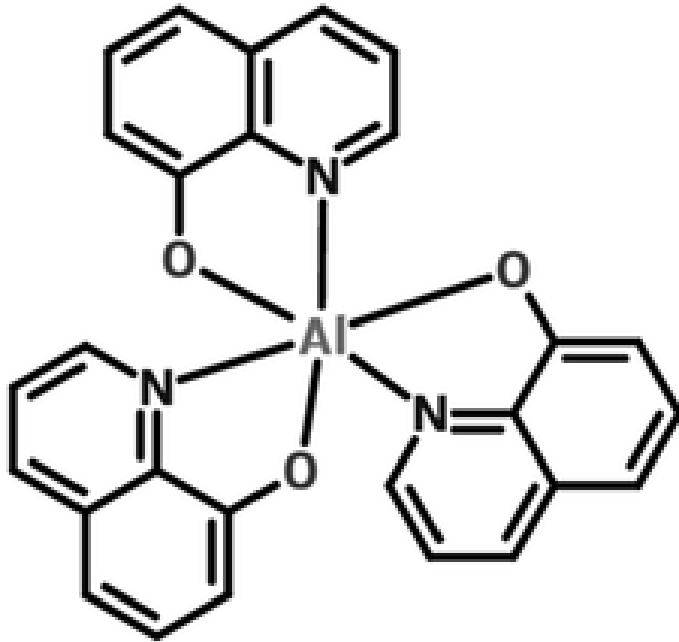
- po wzbudzeniu geometria nie zmienia się

- bardzo małe przesunięcie Stokesa

- wysokie wydajności kwantowe w rozcieńczonych roztworach



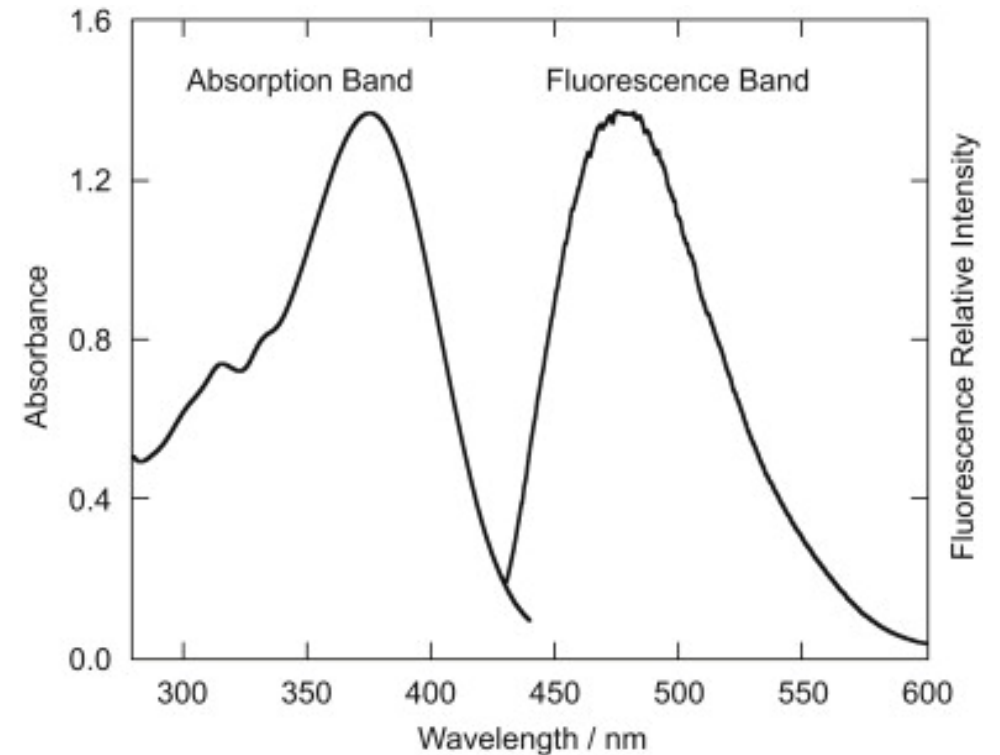
Przykłady:



AlQ₃

(szerokie zastosowanie
w optoelektronice)

- 3 jednostki chromoforowe
- struktura labilna
- po wzbudzeniu geometria ulega zmianie
- duża wartość przesunięcia Stokesa
- wydajności kwantowe < 30%

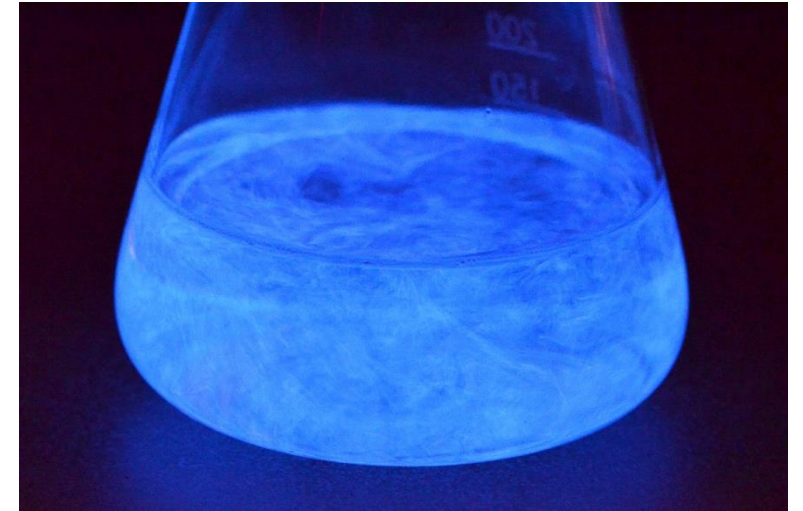
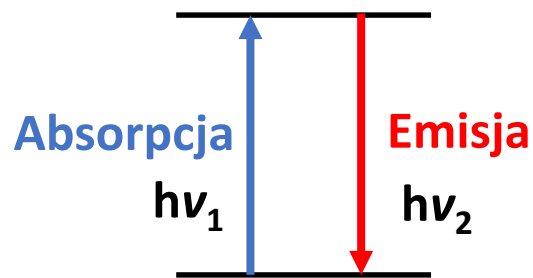


Rodzaje fluorescencji ze względu na sposób wzbudzenia układu



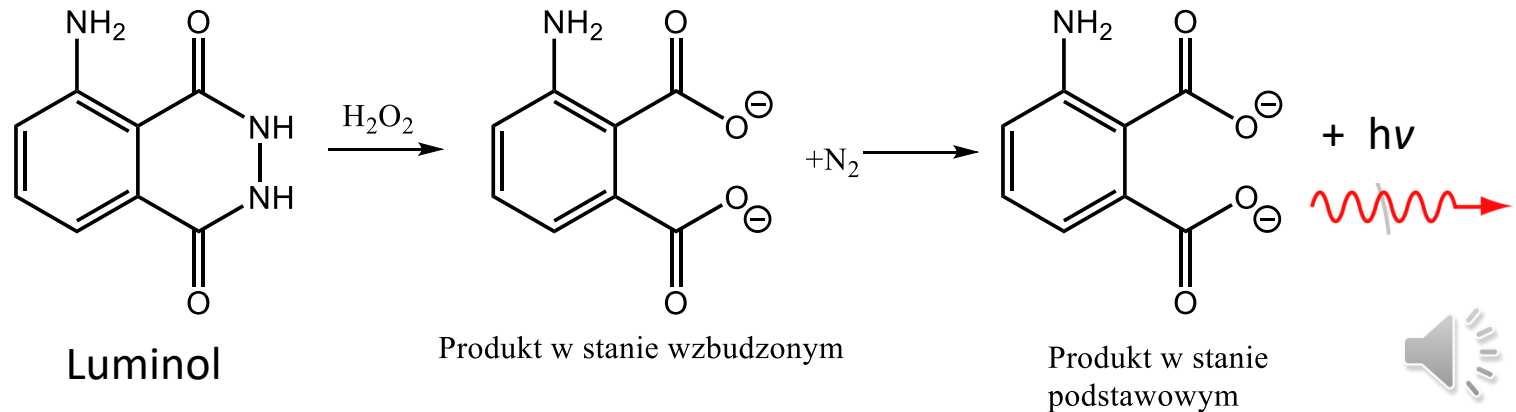
Fotoluminescencja

Wzbudzenie na skutek absorpcji światła



Chemiluminescencja

-Reakcja chemiczna prowadzi do powstania produktu, który jest w stanie wzbudzonym



Rodzaje fluorescencji



Bioluminescencja
(Jest właściwie chemiluminescencją –
Reakcja przebiega w organizmie żywym)



Elektroluminescencja
Źródłem energii jest przepływający
ładunek elektryczny

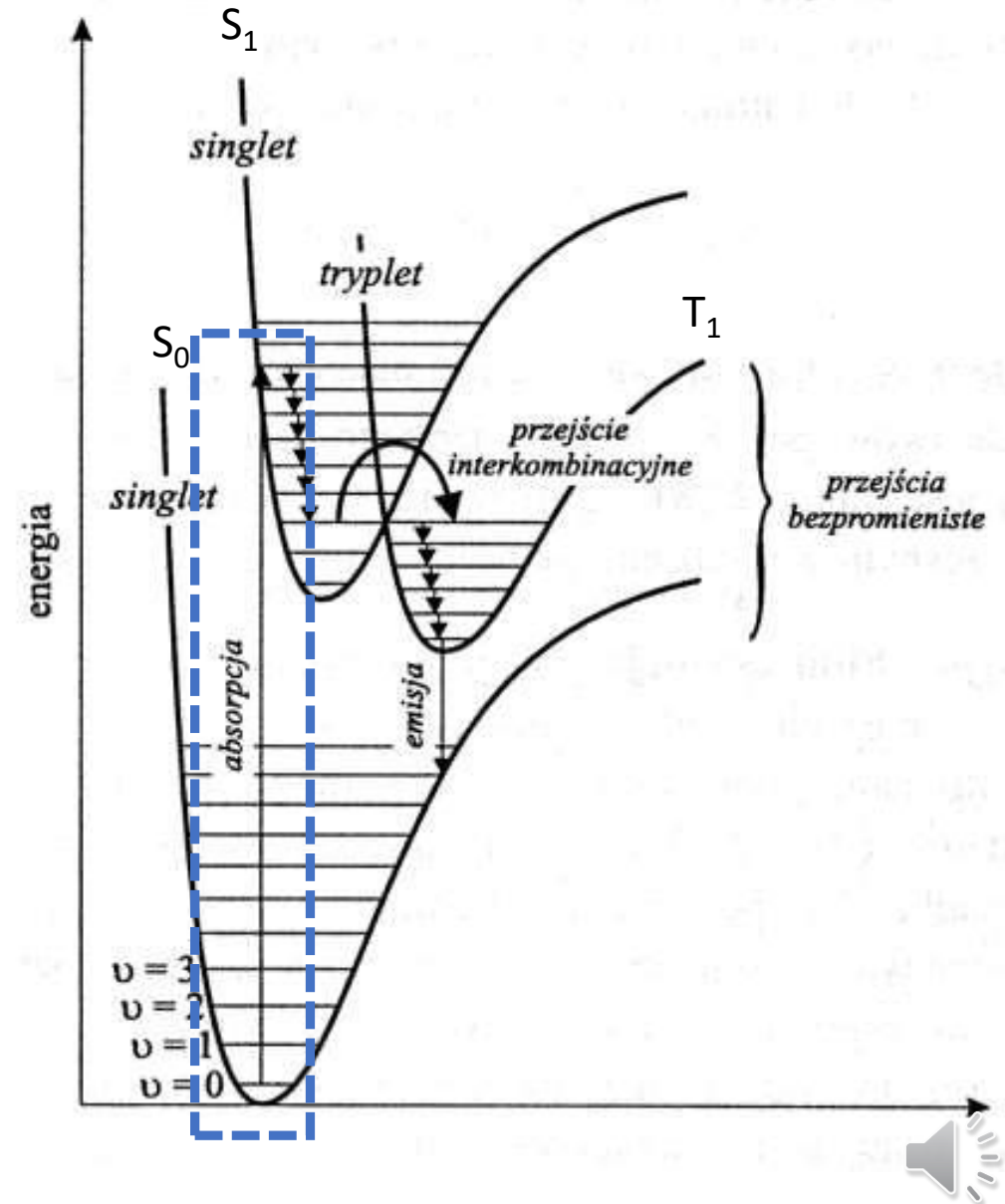
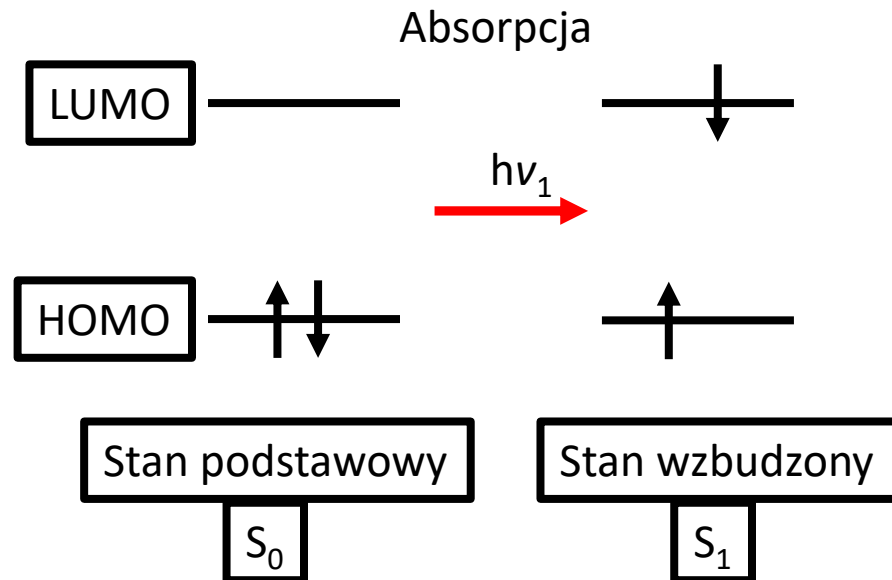


Fosforescencja

1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

(10^{-15} s) – jądra atomowe nie zmieniają swojego położenia

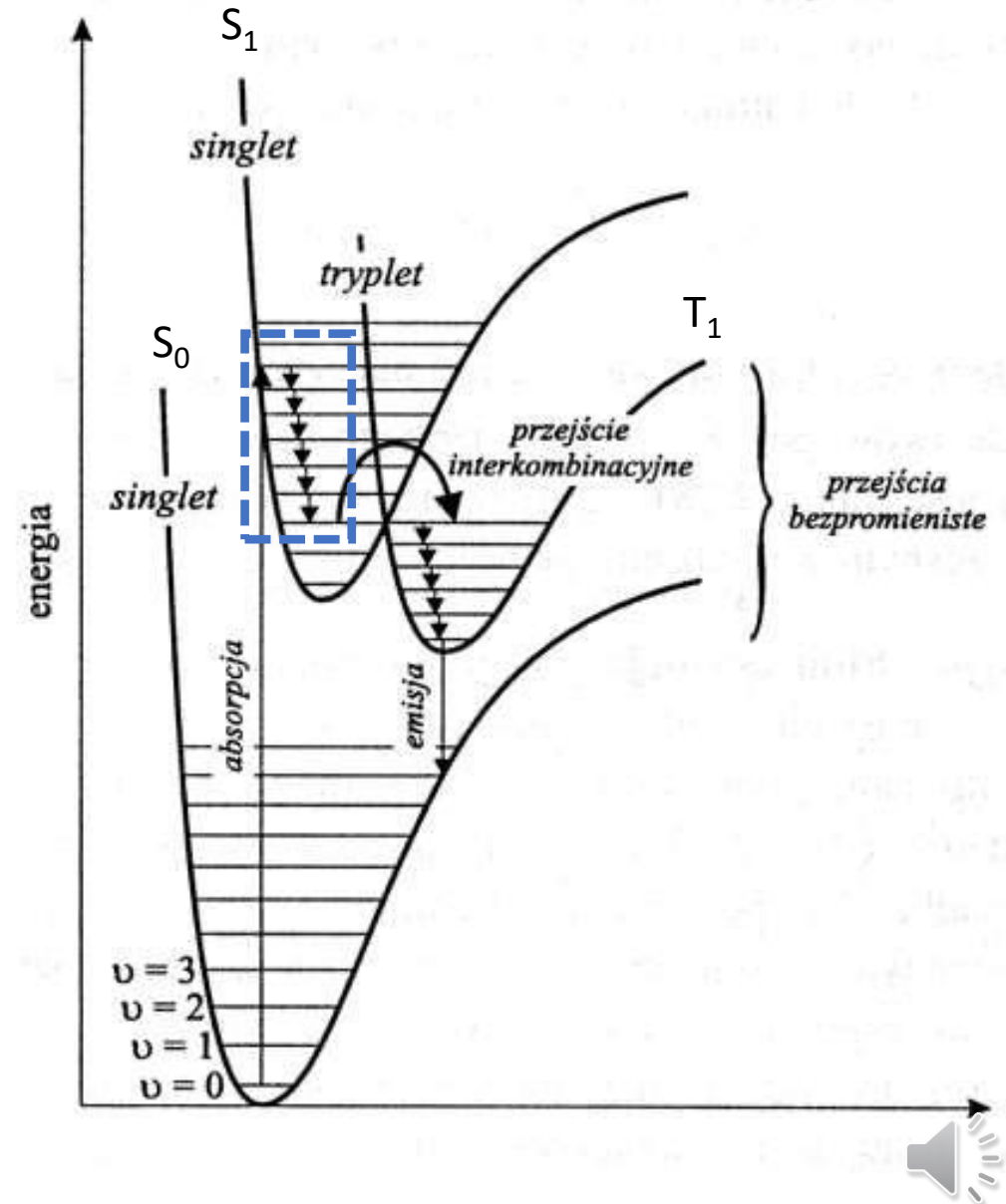
- Przejście następuje zgodnie z regułami Francka-Condon.
- Nie zmienia się multipletowość układu – przejście singlet-singlet
- Poziom wibracyjny może ulec zmianie.
- Przeniesienie elektronu może nastąpić na wyższy poziom energetyczny



Fosforescencja

2. Relaksacja geometrii – po przejściu do stanu wzbudzonego gęstość elektronowa w cząsteczce uległa zmianie:

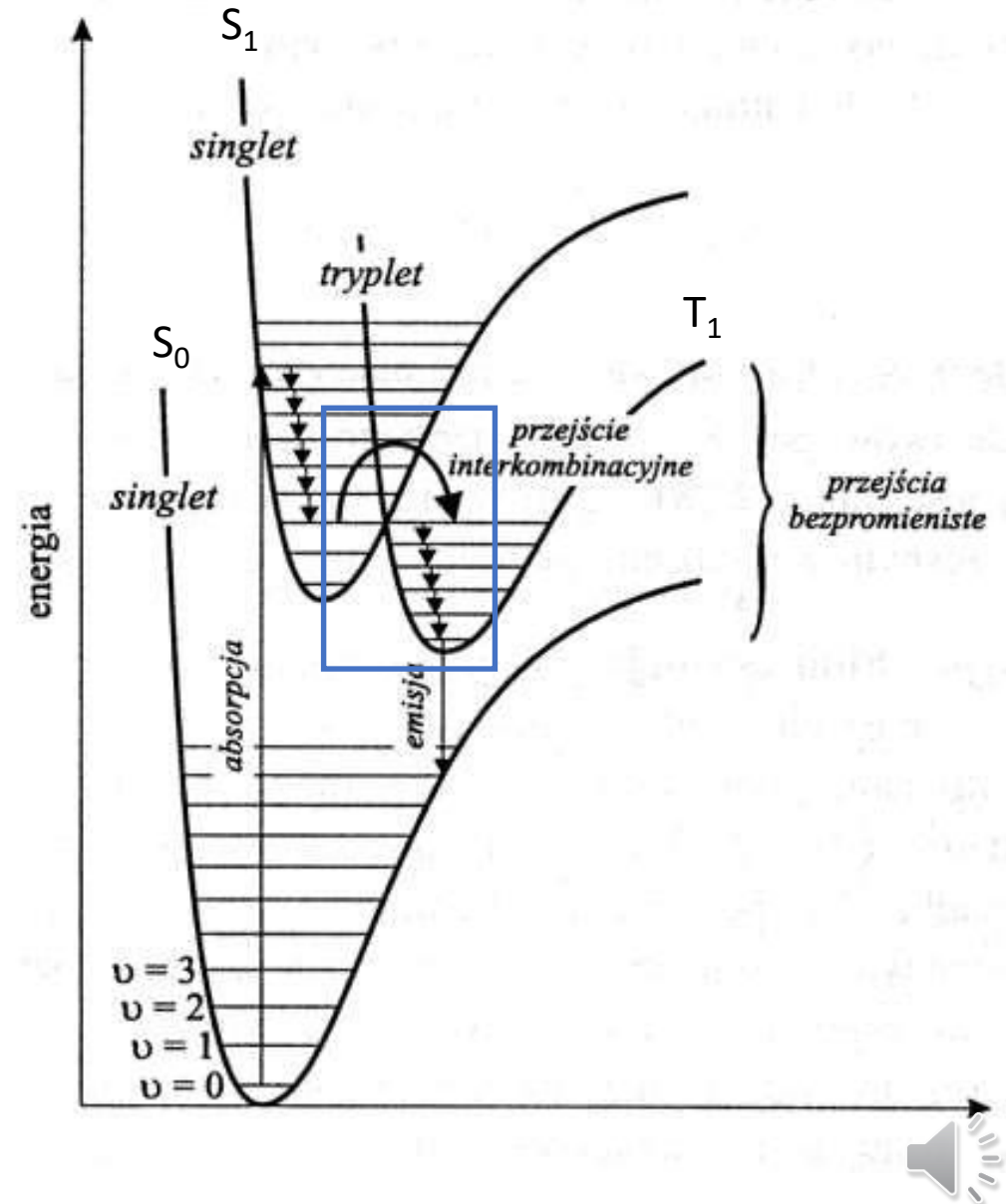
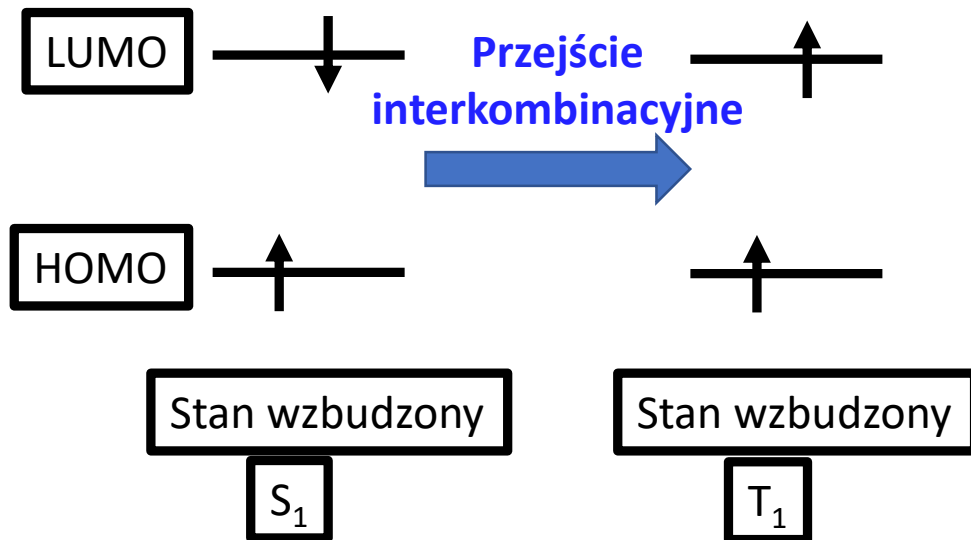
- jądra atomowe wyczuwają zmianę potencjału oddziaływania z elektronami, w wyniku czego układ dąży do bardziej stabilnej geometrii
- wiąże się to również z przejściem z v -tego poziomu oscylacyjnego do poziomu $v = 0$. Czas relaksacji $10^{-12} - 10^{-10}$ s.



Fosforescencja

3. Konwersja międzysystemowa.

- Emisja ze stanu singletowego prowadzi do fluorescencji.
- Może jednak nastąpić **przejście interkombinacyjne (ISC)** ze stanu singletowego S_1 do stanu trypletowego T_1 .
- Stan trypletowy ma zawsze mniejszą energię niż singletowy (zgodnie z regułą Hunda), jednak przejście to w większości związków jest zabronione. Czas $10^{-12} - 10^{-10}$ s.

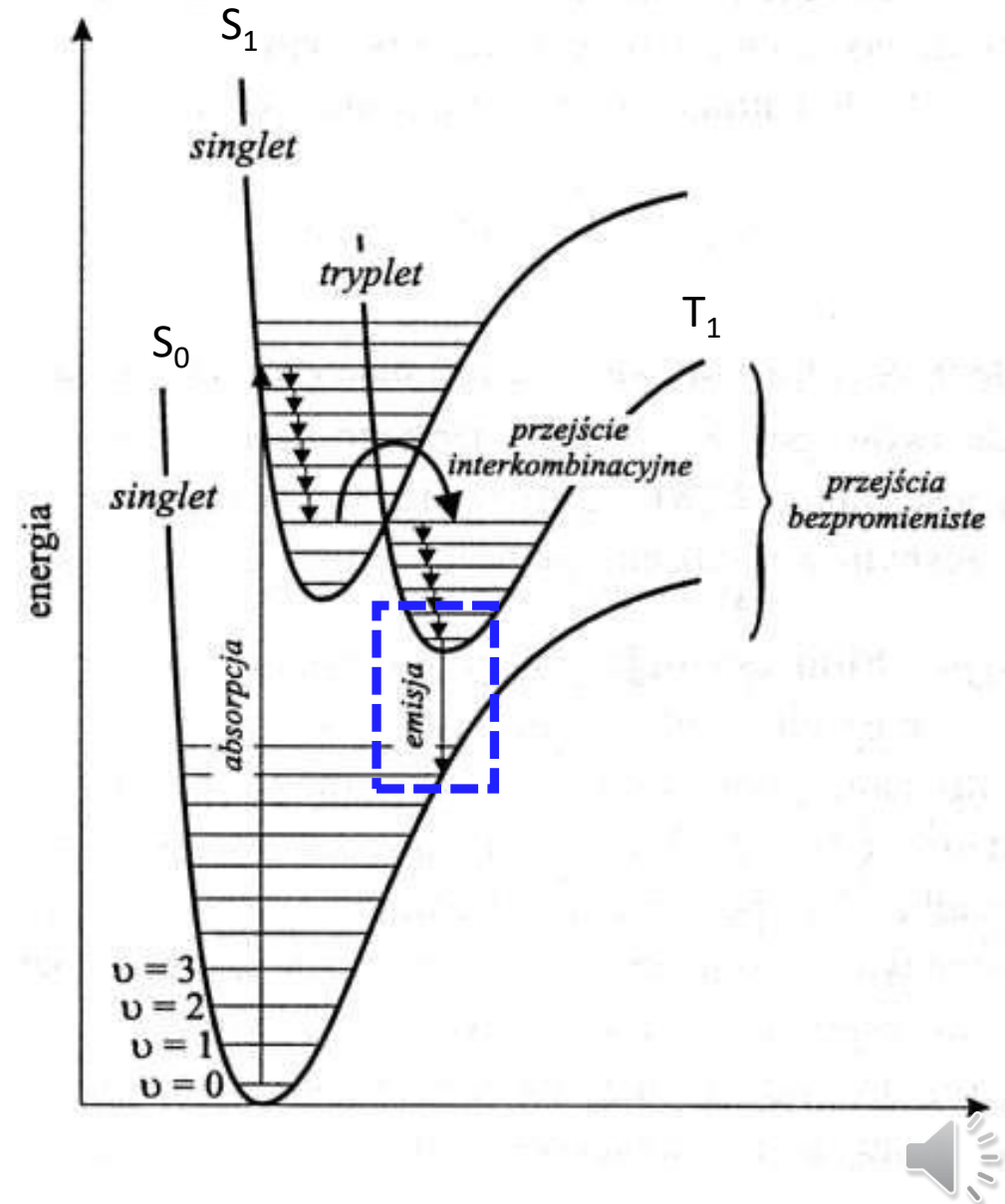
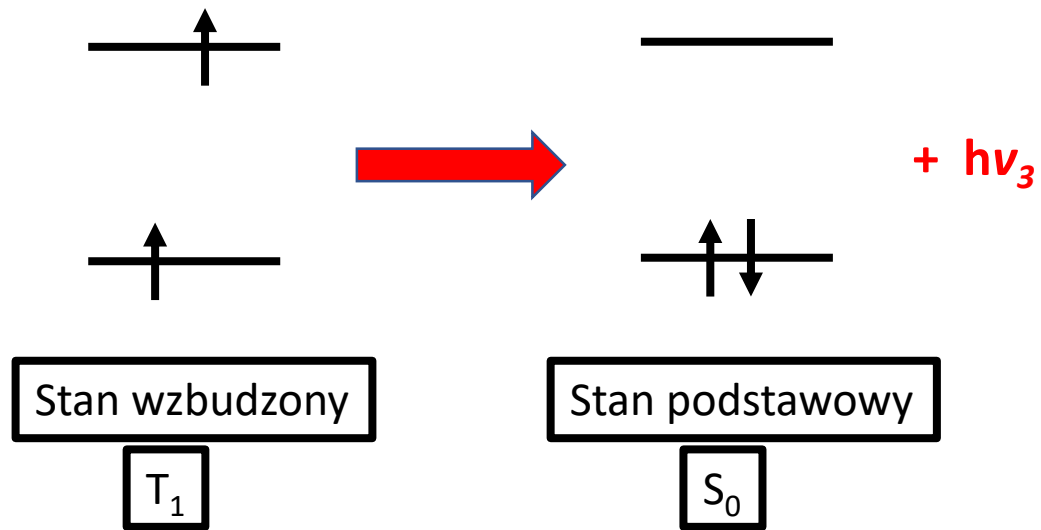


Fosforescencja

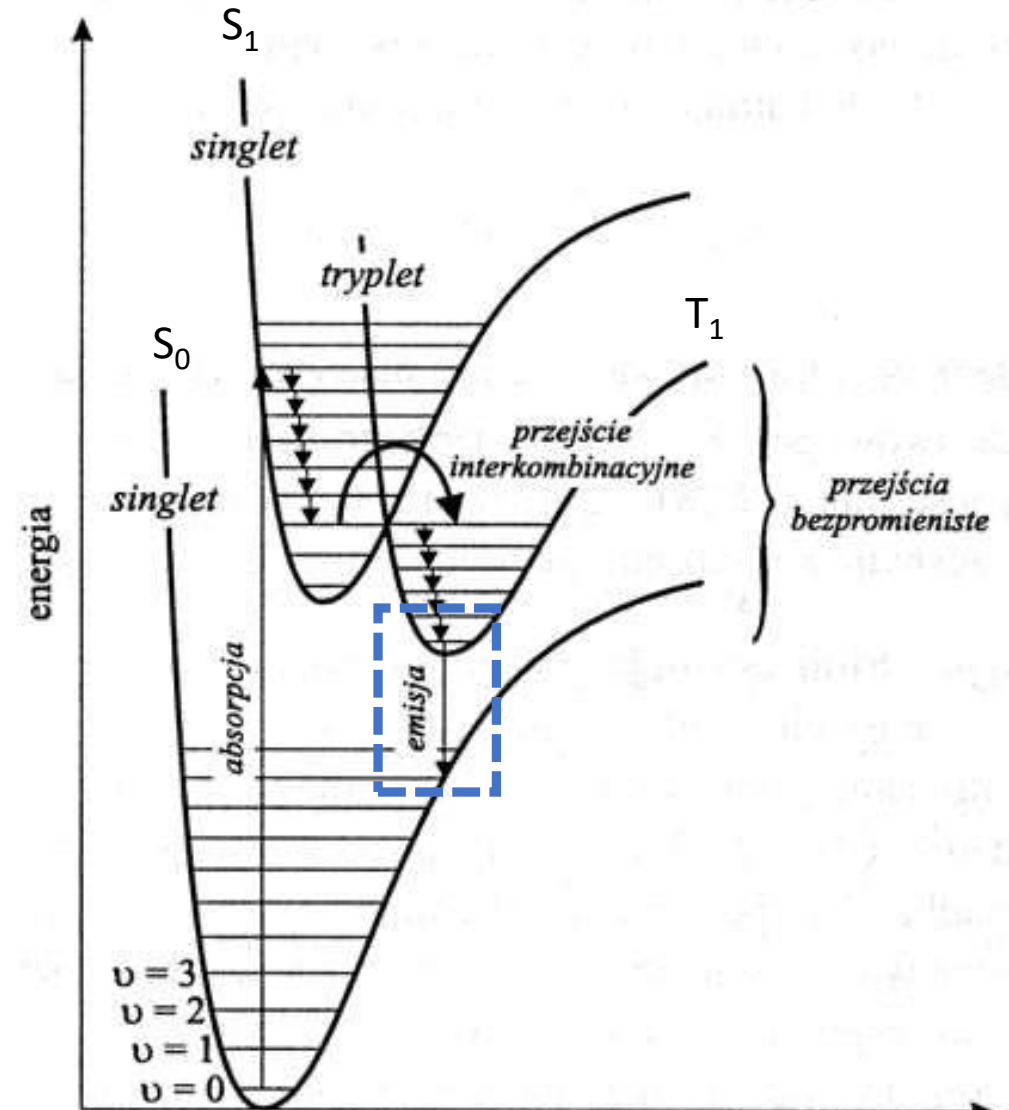
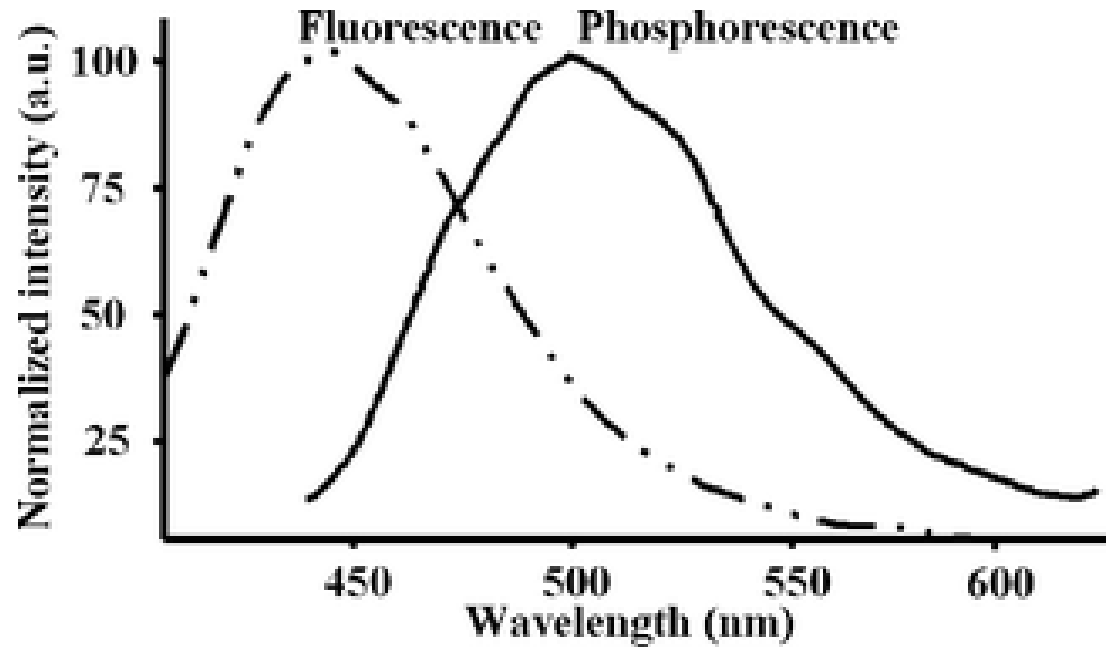
4. Następuje relaksacja geometrii stanu trypletowego, a następnie emisja ze stanu T_1 do stanu S_0 .

Energia emitowanego promieniowania jest niższa niż energia fluorescencji.

Ponieważ przejście T_1 do S_0 jest teoretycznie wzbronione – emisja nie następuje tak szybko jak we fluorescencji, czas życia fosforescencji jest znacznie dłuższy niż fluorescencji i wynosi 10^{-6} s do nawet 1s!

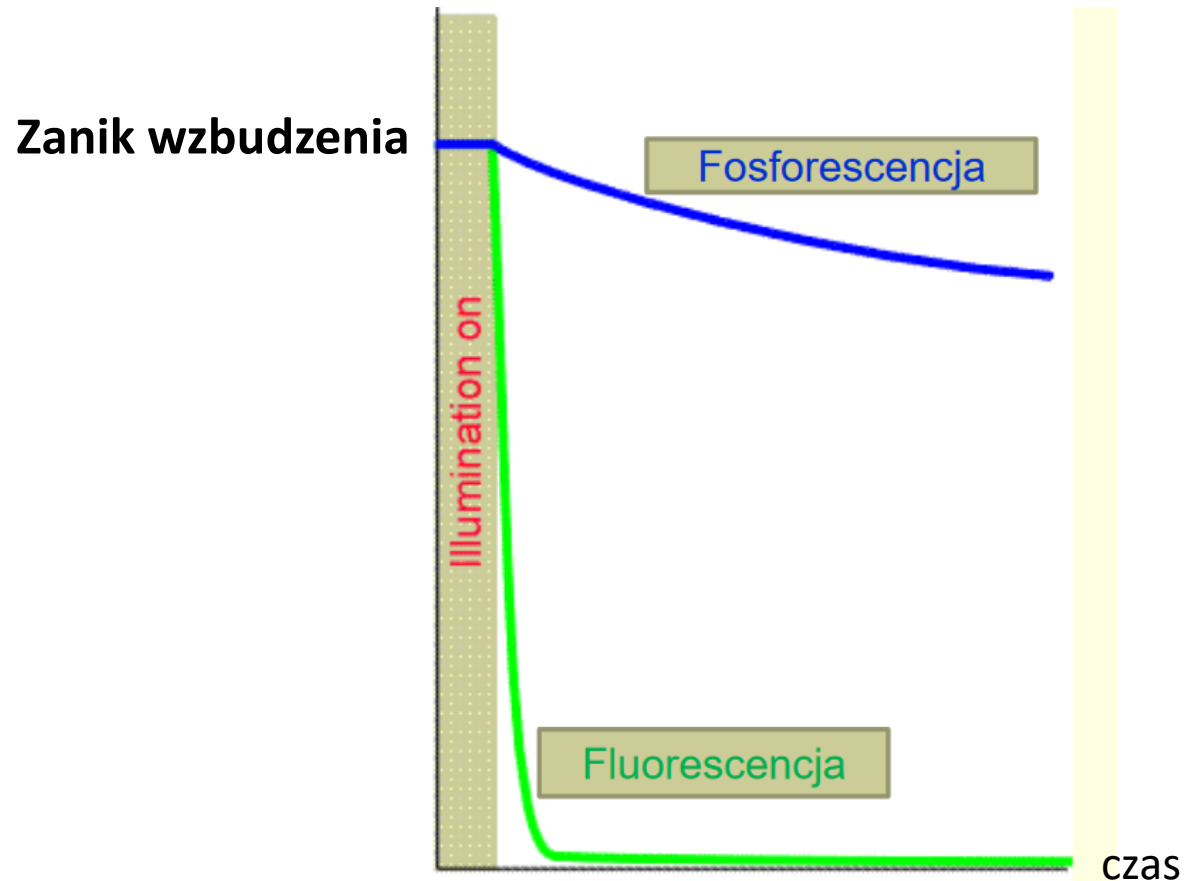


Fosforescencja



Fosforescencja

- Przejście $T_1 \rightarrow S_0$ jest teoretycznie wzbronione – emisja nie następuje tak szybko jak we fluorescencji
- Czas życia fosforescencji jest znacznie dłuższy niż fluorescencji i wynosi od 10^{-6} s do nawet 1 s



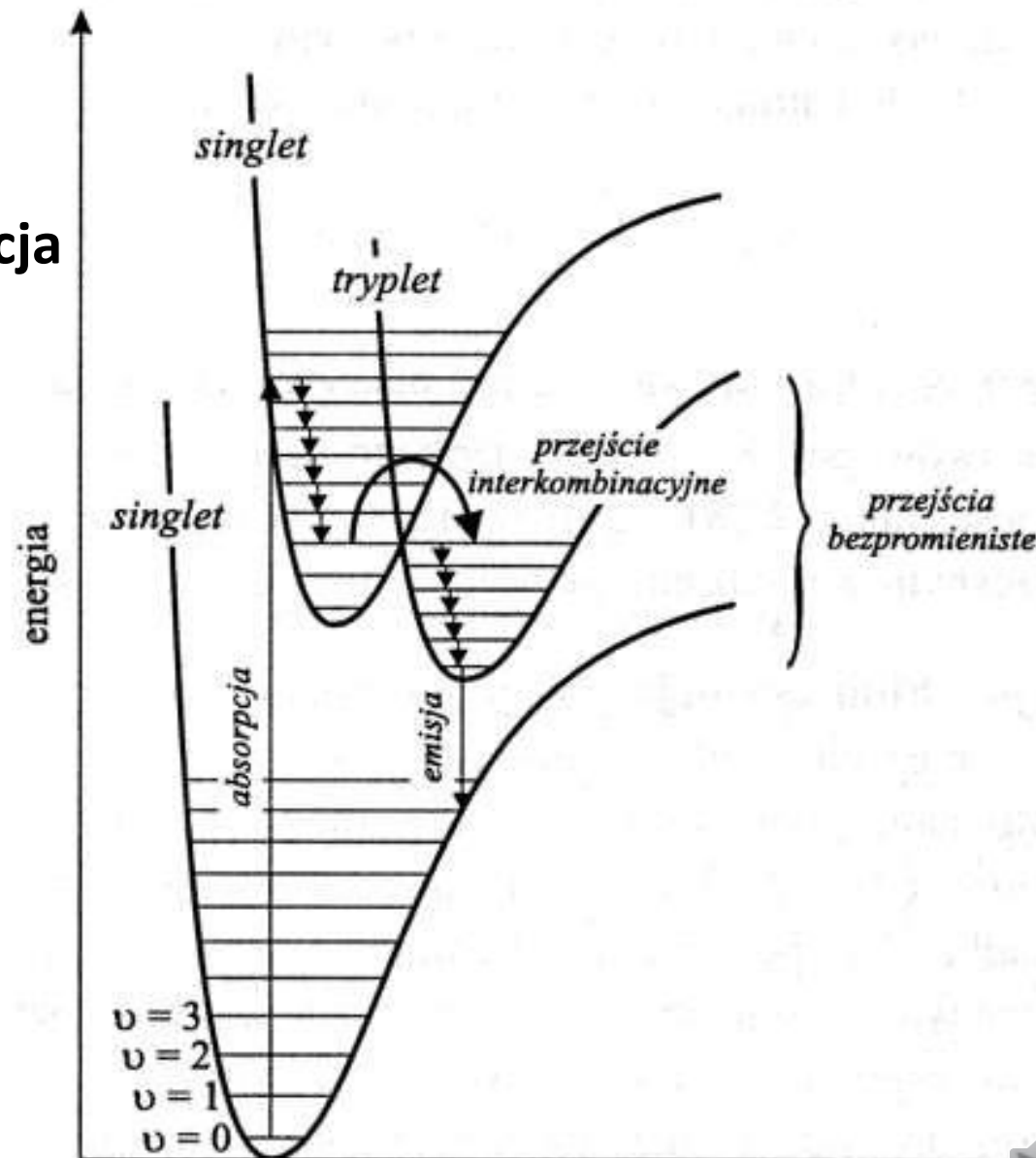
Fosforescencja

Absorpcja Fluorescencja Fosforescencja

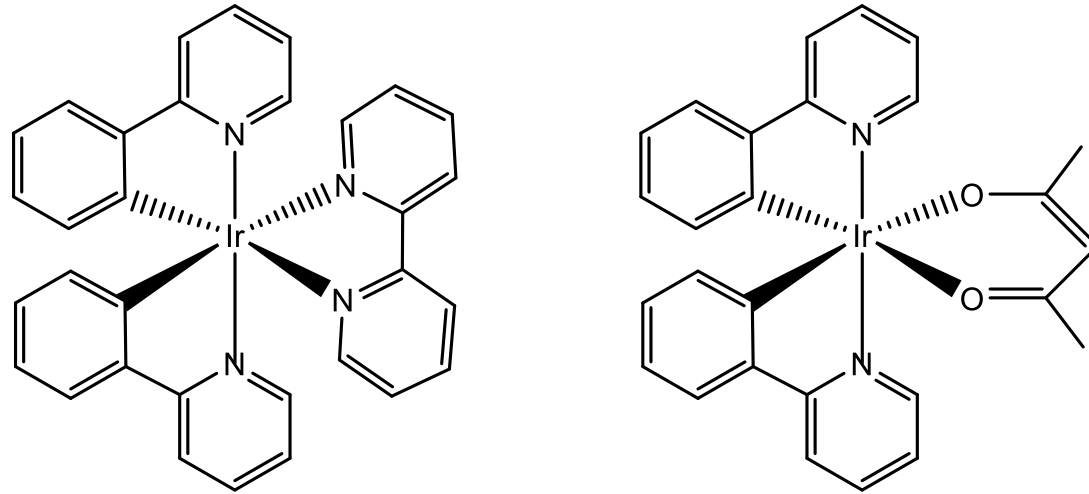
Energia $h\nu_1$ > $h\nu_2$ > $h\nu_3$

Długość fali: λ_1 < λ_2 < λ_3

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$



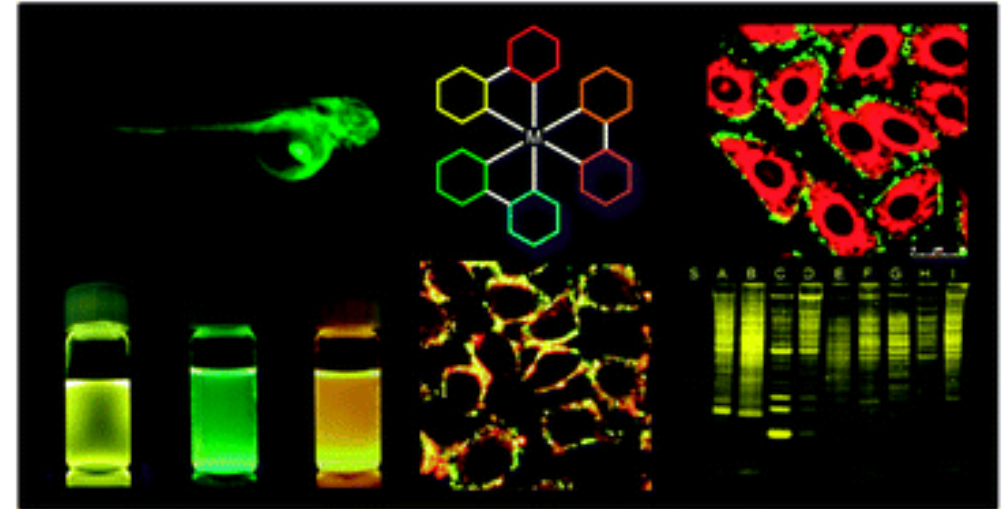
Fosforescencja



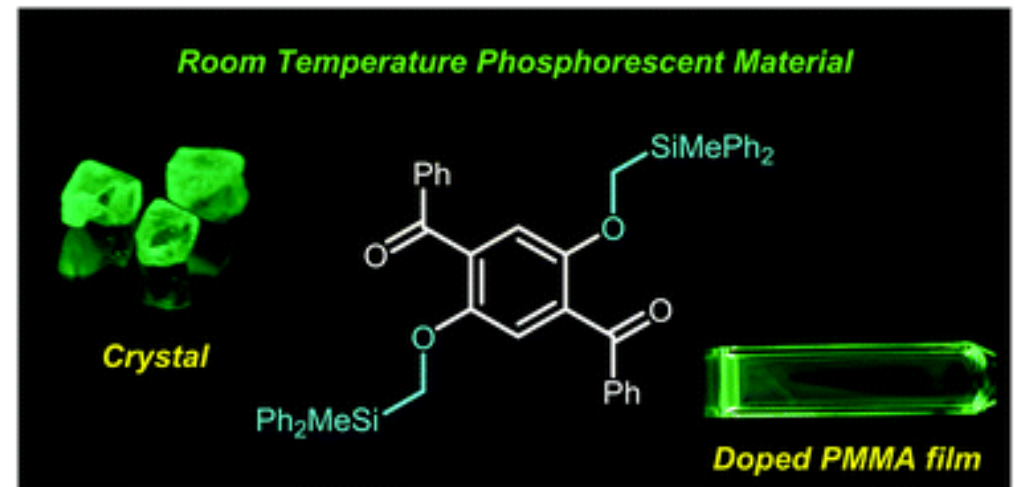
Kompleksy metali przejściowych zawierających Ir(III), Pt(II), Pd(II)

Przejście $S_1 - T_1$ jest wzbronione, ale dzięki obecności ciężkiego atomu (metal, halogen) może zostać aktywowane

Kompleksy Irydu

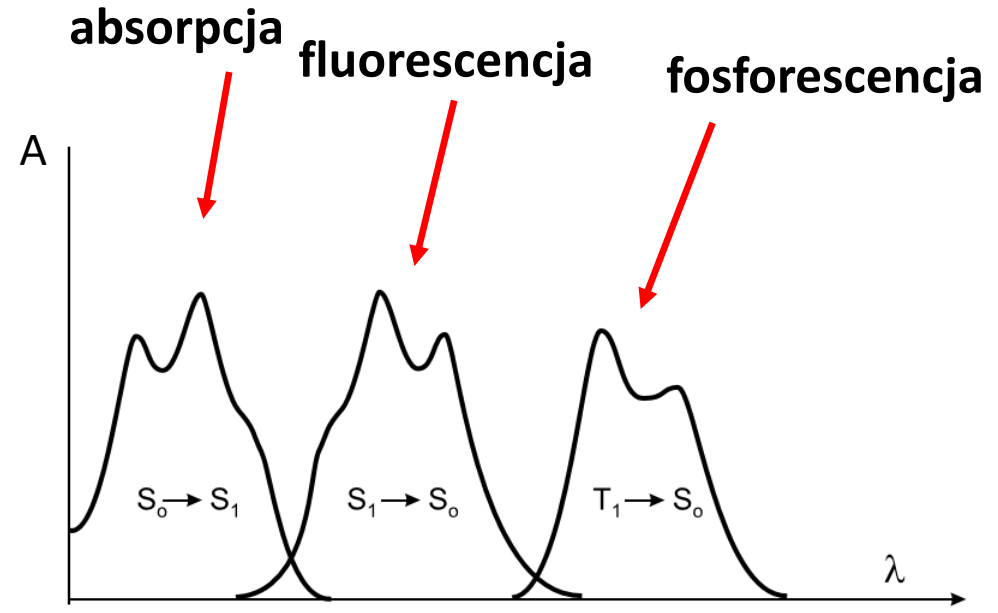
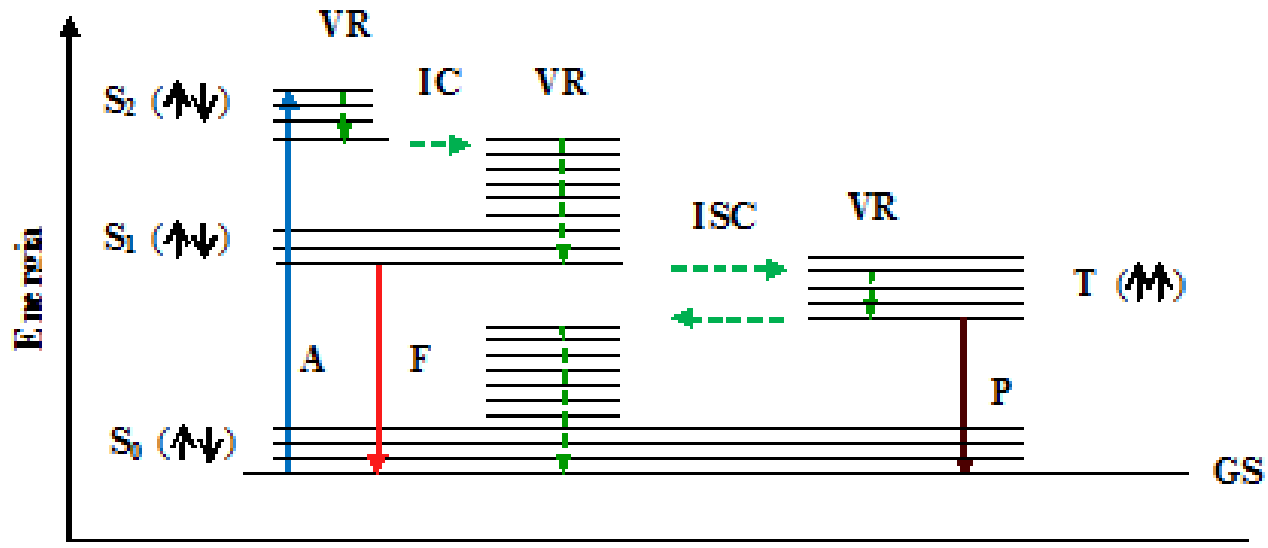


Fosforescencyjne związki organiczne



Podsumowanie: absorpcja, fluorescencja i fosforescencja – diagram Jabłońskiego

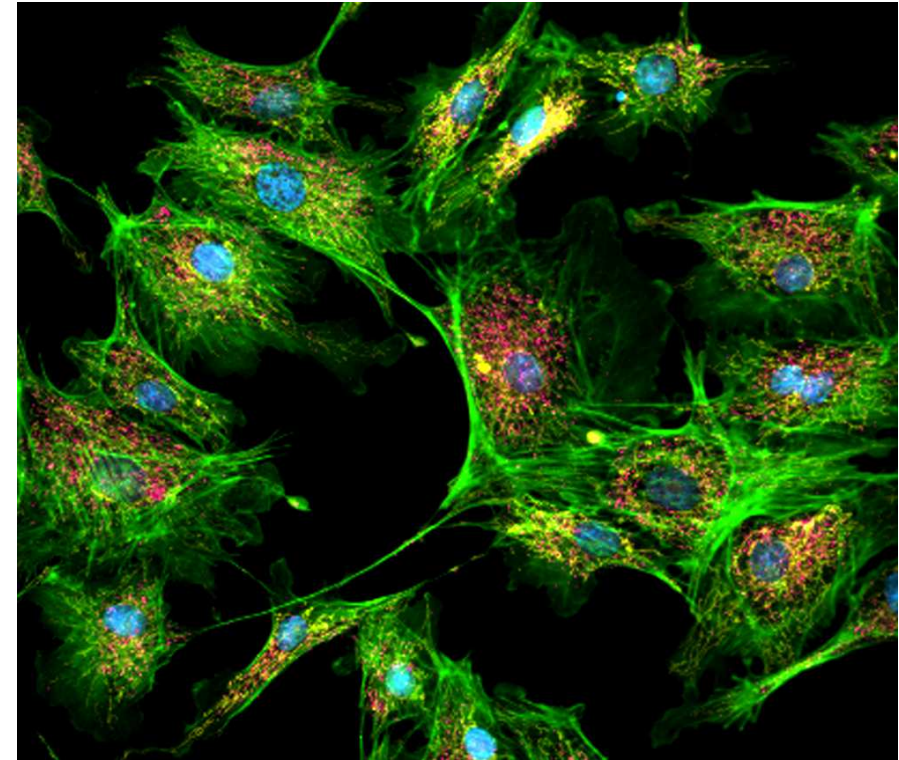
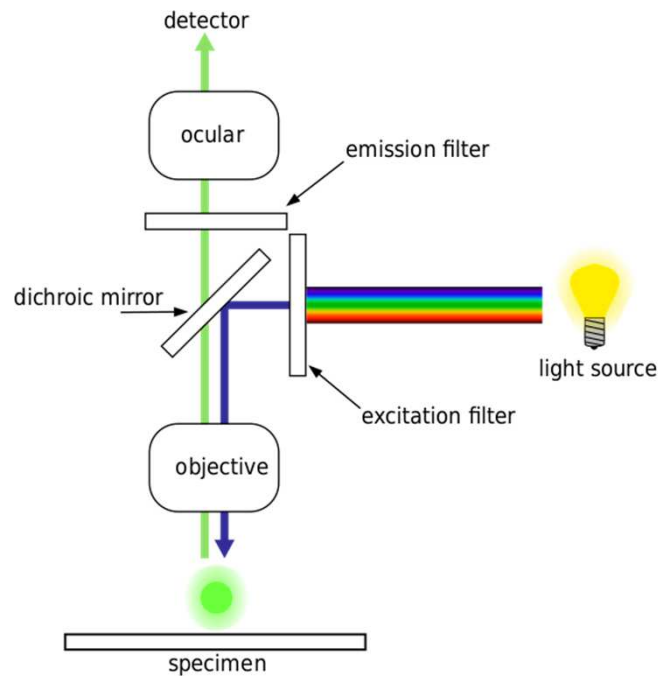
| | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| <i>stany elektronowe:</i> | <i>procesy promieniste:</i> |
| GS - stan podstawowy | A - absorpcja |
| S_n - stany singletowe | F - fluorescencja |
| T - stan trypletowy | P - fosforescencja |
| <i>procesy bezpromieniste:</i> | |
| VR - relaksacja wibracyjna | |
| IC - konwersja wewnętrzna | |
| ISC - przejście międzysystemowe | |



Materiały dodatkowe

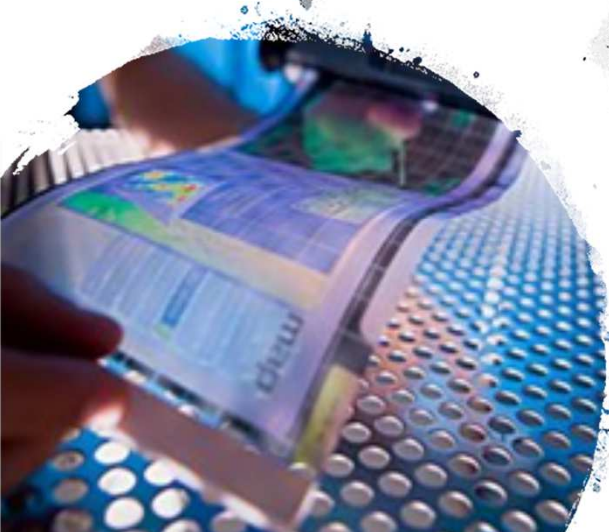
Zastosowania spektroskopii emisyjnej UV-Vis

Mikroskop fluorescencyjny



W białkach fluoryzują 3 aminokwasy: Try, Phe, Tyr
Można również wprowadzić do organizmu barwnik

Nagroda Nobla 2015 r.: Eric Betzig, William Moerner, Stefan Hell



Optoelektronika

- Organiczne diody luminescencyjne (OLED)
- Ogniwa fotowoltaiczne
- Organiczne transystory polowe (OFET)

1

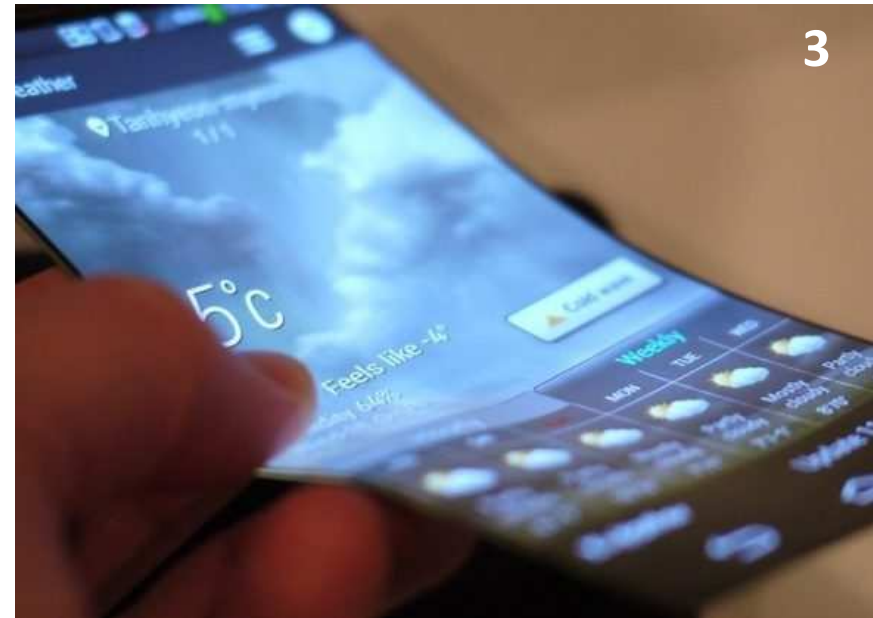


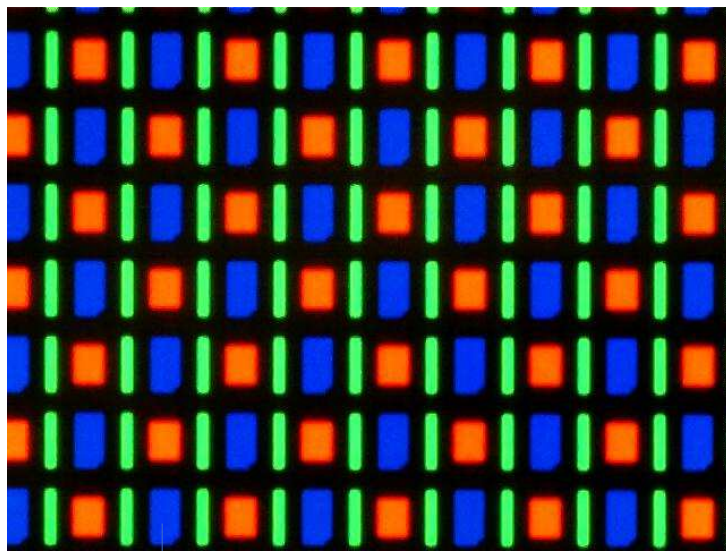
Photo: M. Urban

2



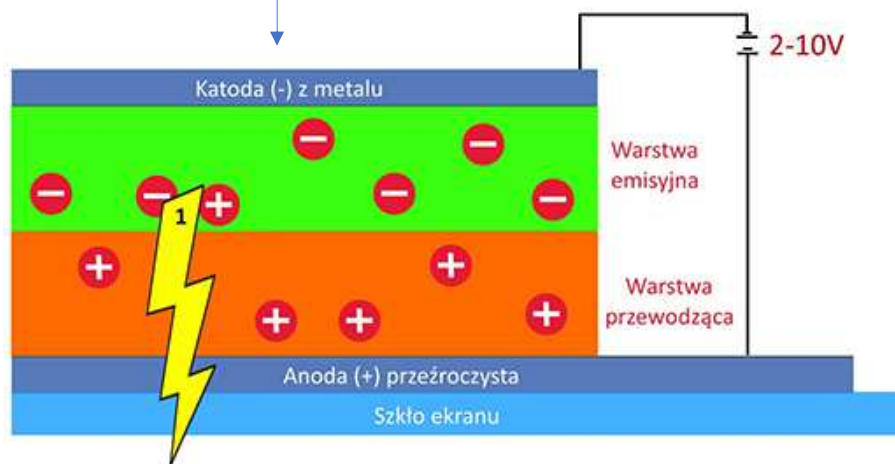
3





piksel

Matryca AMOLED

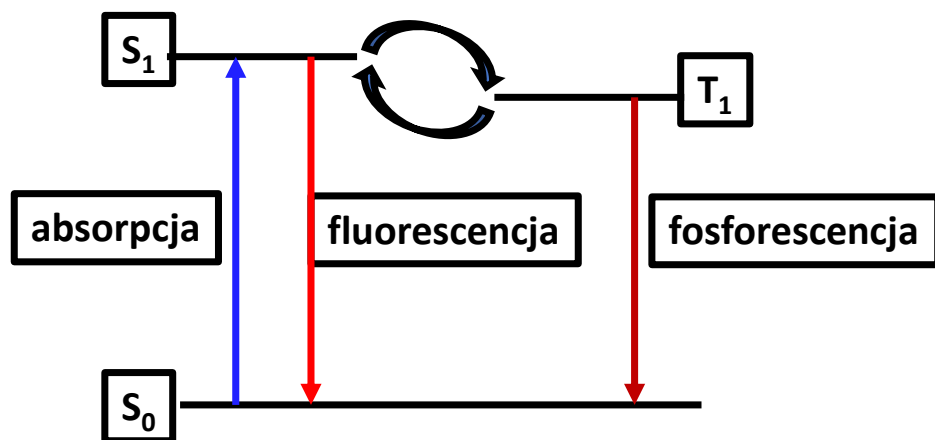


1) Emisja promieniowania

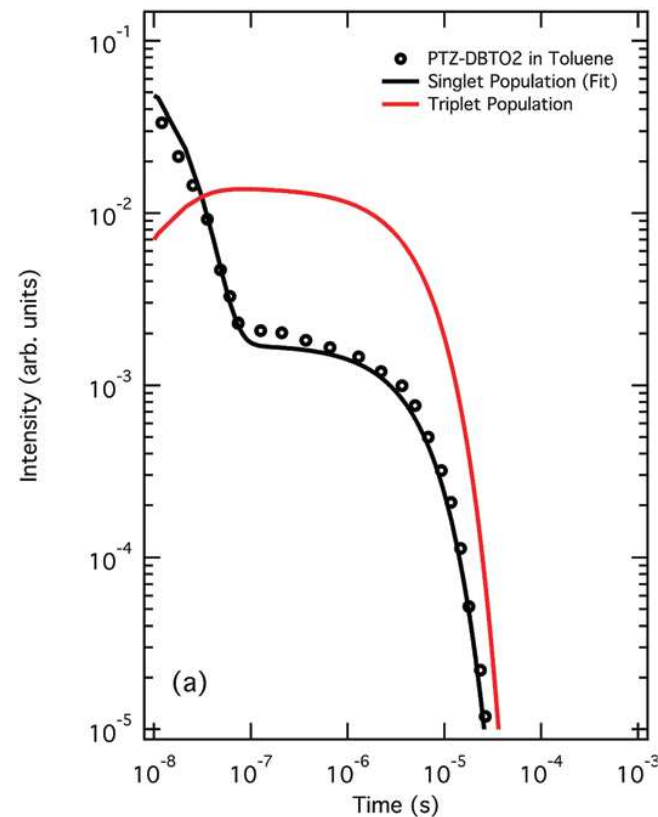
Elektroluminescencja – źródłem wzbudzenia jest napięcie elektryczne

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF)

– -najnowsze osiągnięcie w dziedzinie materiałów luminescencyjnych...

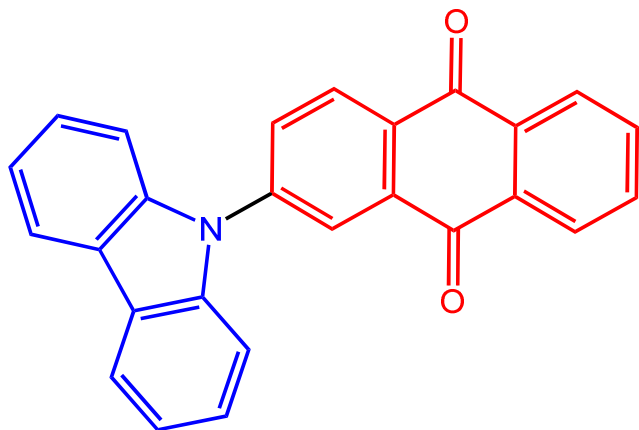
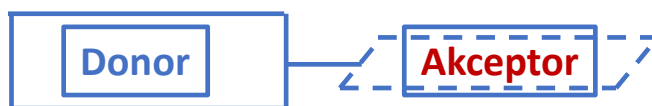


Jeżeli $\Delta E(S_1-T_1)$ jest mała, możliwy jest powrót ze stanu T_1 do stanu S_1 (RISC) i dalsza emisja promieniowania - fluorescencja

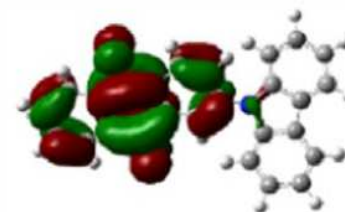


Na styku chemii organicznej, fizycznej, kwantowej, materiałowej i technologii....

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja – najnowsze osiągnięcie w dziedzinie materiałów luminescencyjnych...



LUMO



-2.89 eV

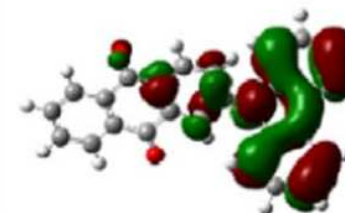
ΔE_{ST}

0.22 eV

Charge transfer
(CT)

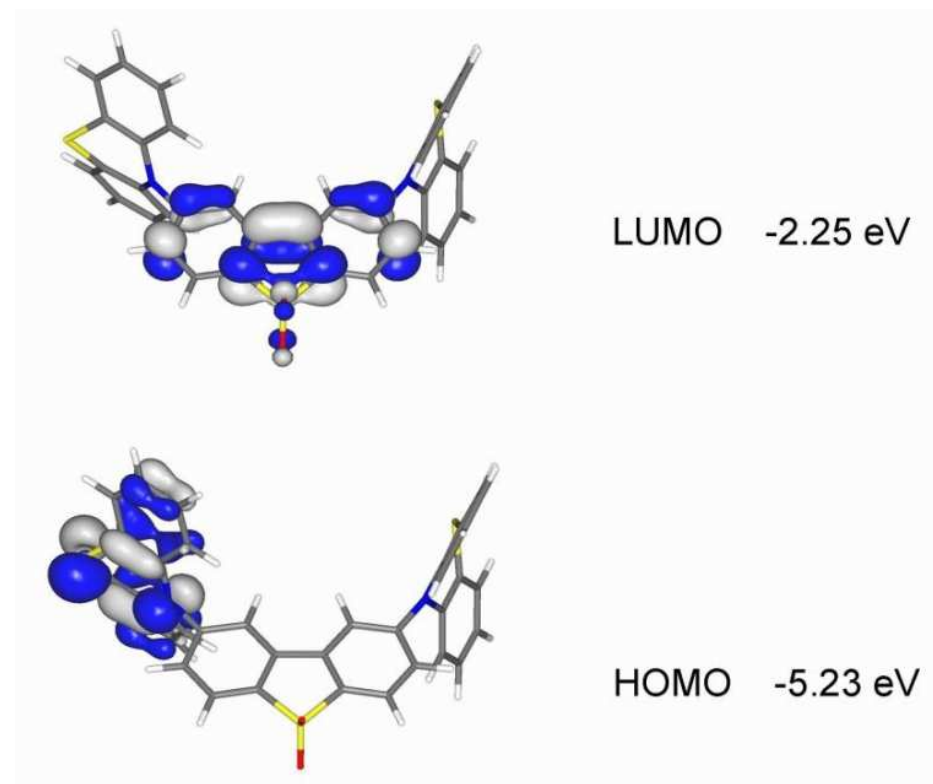
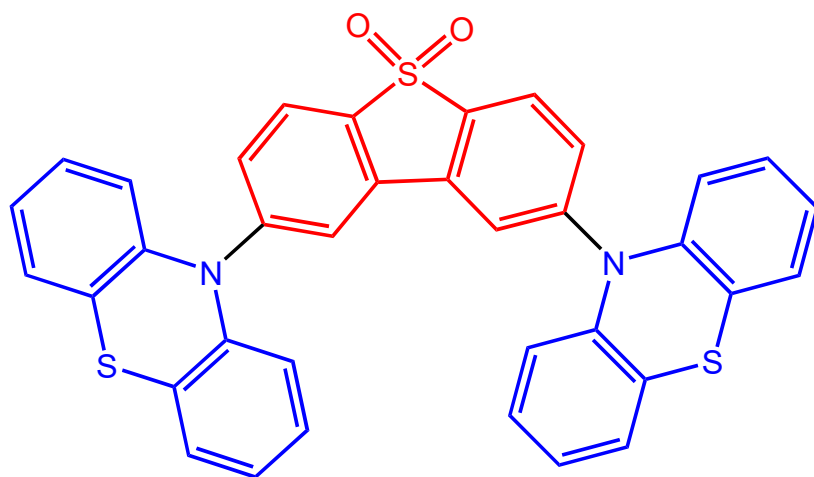
-5.59 eV

HOMO

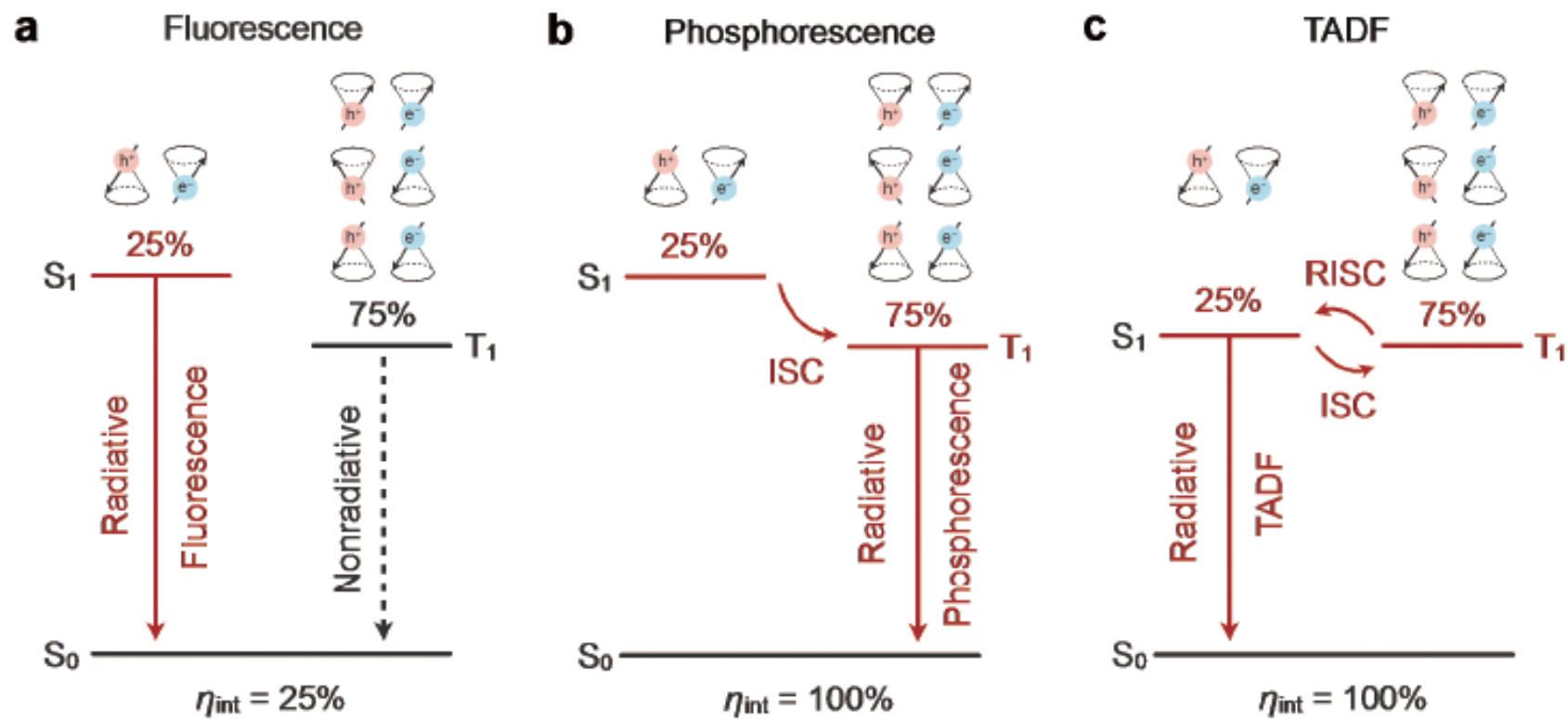


Na styku chemii organicznej, fizycznej, kwantowej, materiałowej i technologii

Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja – najnowsze osiągnięcie w dziedzinie materiałów luminescencyjnych...



Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF) – - najnowsze osiągnięcie w dziedzinie materiałów luminescencyjnych...



Diody OLED:

I generacji

II generacji

III generacji

Wymagania do egzaminu (UV-Vis + spektroskopia emisyjna):

1. Podstawowe zjawiska: absorpcja, fluorescencja, fosforescencja – diagram Jabłońskiego
2. Struktura subtelna widma, kształt sygnału – zasady Francka-Condon
3. Rodzaje przejść elektronowych w związkach organicznych
4. Wpływ struktury związku na położenie pasm w widmie UV-Vis:
 - (a) Związki alkilowe, eter, alkohole, fluorowcoalkany
 - (b) Alkeny, aldehydy, kw. Karboksylowe, układy sprzężone,
 - (c) Związki aromatyczne
5. Wpływ rozpuszczalnika i pH na położenie pasm w widmie UV-Vis związku
6. Prawo Lamberta-Beera