

Spektroskopia

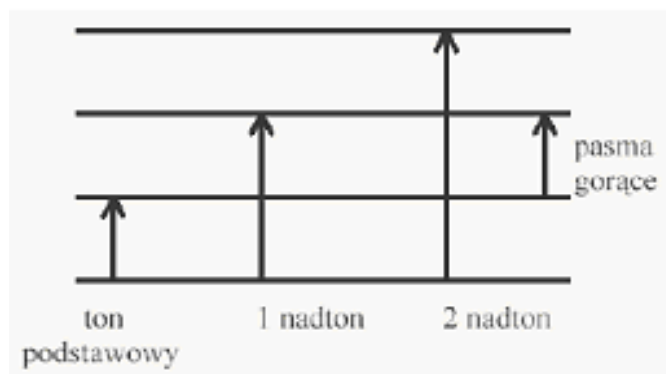
Układ współrzędnych wewnętrznych : układ stosowany do opisu molekuł wieloatomowych. W molekułach takich mamy do czynienia z wieloma siłami różnie skierowanymi w przestrzeni i powodującymi skomplikowane ruchy oscylacyjne atomów. Do opisu tych ruchów układ współrzędnych kartezjańskich nie jest wygodny do stosowania więc stosuje się układ współrzędnych wewnętrznych, który opisuje zmiany długości wiązań chemicznych i zmiany kątów między wiązaniami. Niezależnych współrzędnych musi być tyle ile jest stopni swobody danej cząsteczki. (Np. dla cząsteczki wody wynosi 3 z czego 2 stopnie swobody opisują zmianę długości wiązania H-O w czasie oscylacji a jeden zmianę kąta pomiędzy wiązaniami)

Drgania normalne: jest to jednoczesny ruch wszystkich zębów atomowych molekuly odbywający się z jednakową częstością i zgodnie w fazie

Nadtony: wielokrotności tonów podstawowych, ale należy pamiętać że oscylacji anharmonicznej częstość nadtonów nie jest dokładnie wielokrotnością częstości nadtonów podstawowych

Pasmo harmoniczne(Nadtony): odpowiednia częstość będącym wielokrotnością jednej z częstości podstawowej.

Drgania podstawowe-liczba stopni swobody cząsteczki jest równa sumie stopni swobody wszystkich atomów wchodzących w jej skład. Każdy atom ma 3 stopnie swobody a więc cząsteczka złożona z 3 atomów ma $3n$ stopni swobody. W przypadku cząsteczki nieliniowej trzy spośród stopni swobody opisują rotacje, trzy translację a pozostałe $3n-6$ to oscylacyjne stopnie swobody (tzw. Drgania podstawowe)



Rodzaje drgań normalnych na podstawie gr. Metylenowej-CH₂

-**drżenia rozciągające lub walencyjne** - związane są z ruchem atomów, powodują skracanie i rozciąganie długości wiązania chemicznego. Mogą być symetryczne bądź asymetryczne.

-**drżenia deformacyjne** –mogą mieć charakter :

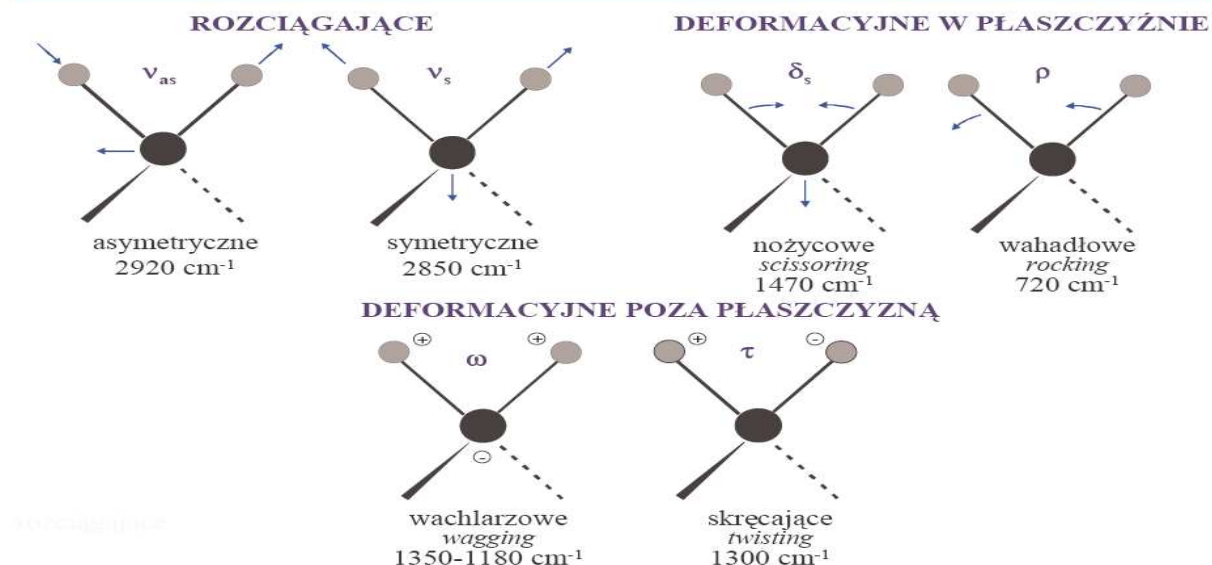
--**drżenia zginające**- ruch atomów w płaszczyźnie, podczas którego kąt między wiązaniami ulega zmianie

--**drżenia wahadłowe**- ruch atomów w zgodnej fazie poza płaszczyzną

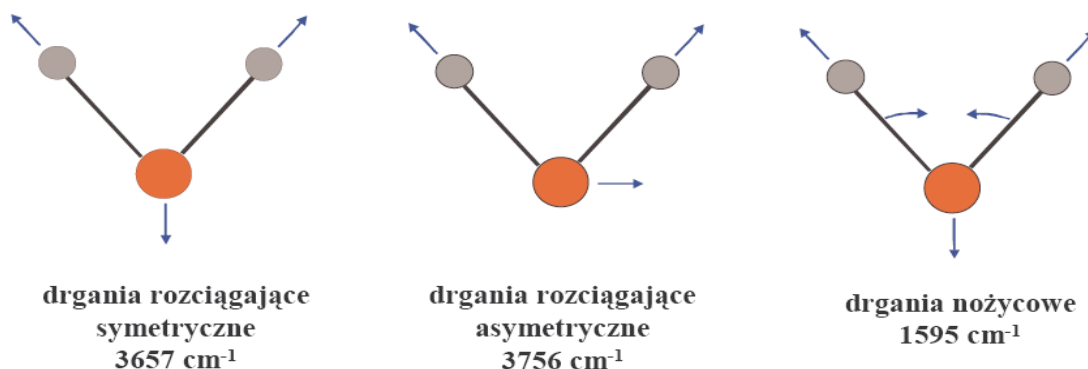
--**drżenia skręcające**- atomy poruszają się poza płaszczyzną jeden z przodu drugi z tyłu

-**drżenia szkieletowe** - np. drżenia pierścienia jako całość

DRGANIA NORMALNE GRUPY CH₂



DRGANIA NORMALNE CZĄSTECZKI WODY



W zależności od tego czy drganiu dominuje zmiana długości wiązania czy też zmiana kątów między wiązaniami rozróżnia się drgania rozciągające i drgania zginające. Stosuje się też podział na drgania w płaszczyźnie i poza płaszczyzną.

Jak przewidzieć teoretyczną liczbę pasm, czynniki wpływające na zwiększenie i zmniejszenie liczby pasm :

W widmie oscylacyjnym rzadko udaje się zauważyć liczbę pasm odpowiadającą wyliczonej teoretycznej liczbie drgań normalnych. Istnieją czynniki zmniejszające i zwiększające liczbę pasm. Do pierwszej grupy czynników należą oscylacje nieaktywne w podczerwieni, a także symetria molekuly, która powoduje degenerację niektórych poziomów energetycznych polegających na tym, że niektóre oscylatory molekularne absorbują przy tej samej częstotliwości. Do przyczyn zmniejszającej liczby obserwowanych pasm należy zaliczyć występowanie pasma poza zwykłym zakresem rejestracji (4000-400 cm⁻¹), słabą intensywnością pasm bądź ich przypadkowe nakładanie się. Liczbę obserwowanych pasm zwiększają natomiast pasma nadtonów, pasma kombinacyjne i pasma powstające w wyniku tzw. rezonansu Fermiego.

Częstość podstawowa(grupowa) – wąski przedział częstości, stale ten sam, na podstawie analizy widm w podczerwieni stwierdzono, że bardzo często pasma absorpcyjne odpowiada określonym ugrupowaniom atomów występują stale w tym samym, wąskim przedziale częstości noszącym nazwę częstości grupowej.

Przykłady częstości grupowych

Drgania rozciągające C=O

- Związki karbonylowe(ogólnie) C=O 1760-1665cm⁻¹
- Kwasy karboksylowe C=O 1760-1690cm⁻¹
- Estry C=O 1750-1735cm⁻¹
- Aldehydy C=O 1740-1720cm⁻¹
- Ketony(alifatyczne nienasycone) C=O 1715cm⁻¹

Częstość grupowa określona mniej lub bardziej precyzyjnie, zależy od tego jak precyzyjnie jest zdefiniowana dana grupa atomów i jej otoczenie. Koncepcja częstości grupowej umożliwia stosowanie spektroskopii IR do identyfikacji gr. funkcyjnych w molekułe badanego związku. Ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe, estry karboksylowe, laktony, halogenki acylowe, bezwodniki, amidy i laktamy wykazują silne pasmo absorpcji w zakresie 1870-1540cm⁻¹, pochodzące od drgań rozciągających C=O. Jego dość stałe położenie, duża intensywność i brak w pobliżu innych, mogących się nałożyć pasm powodują, że jest to najłatwiej rozpoznawalne pasmo w widmach w podczerwieni.

Wewnątrz podanego zakresu pozycja pasma rozciągającego C=O jest określona przez następujące czynniki:

- 1) Stan skupienia
- 2) Efekty elektronowe i efekty masy sąsiadujących podstawników
- 3) Sprężenia
- 4) Wiązanie wodorowe wewnątrzcząsteczkowe i między cząsteczkowe
- 5) Naprężenia pierścienia

Jako wartość odnośnikową dla absorpcji grupy C=O absorpcje nasyconego ketonu alifatycznego wynoszącą 1715cm⁻¹ i nazwano ją częstością „normalną”. Zmiana otoczenia grupy karbonylowej mogą zarówno obniżyć, jak i podwyższyć częstość absorpcji w stosunku do wartości normalnej.

Częstość absorpcji czystej próbki wzrasta, gdy mierzy się ją w niepolarnym rozpuszczalniku, natomiast rozpuszczalniki polarne zmniejszają częstość absorpcji.(zmiana nie przekracza 25cm⁻¹)

Zastąpienie grupy alkilowej nasyconego ketonu innym heteroatomem przesuwają absorpcje grupy karbonylowej. Efekt indukcyjny zmniejsza długość wiązania C=O zwiększając tym samym częstość absorpcji, natomiast efekt rezonansowy prowadzi do zmniejszenia częstości absorpcji poprzez zwiększenie długości wiązania.

Sprężenie z wiązaniem C=C powoduje absorpcję przy niższej liczbie falowej, spowodowane jest to osłabieniem wiązania C=O.

Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy ketonem a rozpuszczalnikiem hydroksylowym(polarnym) np. metanolem, powoduje nieznaczne zmniejszenie częstości absorpcji grupy karbonylowej.

β-Diketony istnieją jako mieszanina tautomeryczna formy ketonowej i enolowej. Forma enolowa nie wykazuje normalnej absorpcji ketonu o sprzężonych wiązaniach podwójnych. W jej miejsce pojawia się szerokie pasmo w zakresie 1640-1580cm⁻¹ wielokrotnie silniejsze niż normalna absorpcja karbonylowa. Silna absorpcja wynika z utworzenia wewnątrz cząsteczkowego wiązania wodorowego, które jest stabilizowane w wyniku rezonansu.

Częstości grupowe grupy -OH w alkoholach i fenolach oraz wpływ wiązania wodorowego na widma tych związków.

Grupy hydroksylowe alkoholi i fenoli niezaangażowana w tworzenie wiązania wodorowego absorbuje silnie w zakresie 3700-3584 cm⁻¹. Ostre pasma „swobodnej” grupy hydroksylowej obserwuje się w fazie gazowej, w bardzo rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach niepolarnych lub dla sterycznie zasłoniętych grup -OH. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu wzrasta proces tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co powoduje pojawienie się dodatkowego pasma przy niższych częstościach, 3550-3200cm⁻¹, kosztem pasma „swobodnej” grupy hydroksylowej. Widma alkoholi i fenoli rejestrowane dla próbek w stanie ciekłym wykazują szerokie pasmo absorpcji w zakresie 769-650cm⁻¹ spowodowane drganiami zginającymi poza płaszczyzną związanych grup -OH

Wiązanie wodorowe: może pojawić się w każdym układzie zawierającym donor protonu i akceptor protonu. Energia wiązania wodorowego osiąga maksimum gdy grupa donorowa protonu i oś orbitalu wolnej pary elektronów leżą w jednej linii natomiast zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości między donorem i akceptorem.

Zmiana częstości pomiędzy absorpcja „wolnej” grupy -OH, a absorpcja związanej wodorowo gr.-OH jest miarą energii wiązania wodorowego. Naprężenie pierścienia, geometria cząsteczki, względna kwasowość i zasadowość donora protonu i akceptora wpływają na siłę wiązania.

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe z udziałem tych samych grup jest silniejsze gdy powstaje pierścień sześciu członowy niż gdy tworzy się pierścień mniejszy. Wiązania wodorowe jest najsilniejsze gdy powstała struktura jest stabilizowana przez rezonans.

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe powstaje gdy donor protonu i jego akceptor są obecne w tej samej cząsteczce w takim usytuowaniu w przestrzeni które umożliwia wymagane ułożenie orbitali , najczęściej poprzez tworzenie 5 lub 6 członowego pierścienia Tworzenie wiązania wodorowego zależne jest od temperatury jak również od stężenia rozpuszczalnika i badanego związku.

Mechanizm fluorescencji S₁→S₀

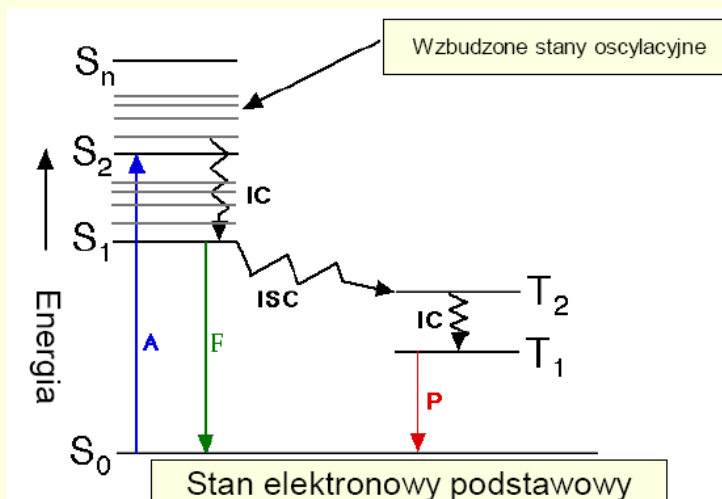
1. Absorpcja promieniowania wzbudza przejścia siglet-singlet, którym towarzyszy wzbudzenie poziomów oscylacyjnych
2. Następuje bezpromienista utrata energii na rzecz otoczenia
3. Emisja promieniowania następuje z podstawowego poziomu oscylacyjnego wzbudzonego stanu elektronowego.

Padający foton wzbudza elektron w cząsteczce lub atomie. Wzbudzenie to wiąże się z przejściem elektronu do wzbudzonego stanu singletowego. Przy przejściu elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu podstawowego następuje emisja światła. Długość fali promieniowania jest dłuższa od długości fali zaabsorbowanej. Wynika to z degradacji części energii podczas przejść termicznych i bezpromienistych. Jest to tzw. przesunięcie Stokesa

Przesunięcie Stokesa (Stokes Shift) jest to przesunięcie maksimum pasma absorpcji względem pasma emisji dla tego samego stanu wzbudzonego.

Diagram Jabłońskiego

- S stany singletowe
- T stany trypletowe
- A absorpcja
- F fluorescencja
- P fosforescencja
- IC konwersja wewnętrzna
- ISC konwersja interkombinacyjna



Reguły wyboru:

- Aby nastąpiła absorpcja promieniowania muszą istnieć takie dwa stany kwantowe cząsteczki ψ_m, ψ_n , których różnica energii odpowiada energii $h\nu$ promieniowania padającego

$$E_n - E_m = h\nu = \Delta E$$

- Absorpcja promieniowania musi być związana ze zmianą momentu dipolowego cząsteczki μ . W sposób ilościowy warunek ten opisuje tzw. Moment przejścia R_{nm} między stanami elektronowymi, określający prawdopodobieństwo adsorpcji dopasowanego zgodnie z poprzednim warunkiem fotonu.
- Elektron nie może zmieniać wartości spinowej liczby kwantowej
- $\Delta S=0$ dozwolone są przejścia pomiędzy stanami o tej samej multipletowości
- Reguła Laporta- zabrania się przejścia pomiędzy poziomami o tej samej symetrii względem środka symetrii.

Widma Charge-transfer

Przejścia typu przeniesienia ładunku CT, są to przejścia wewnątrzcząsteczkowe między donorem a akceptorem, między atomem centralnym a ligandem. Po pochłonięciu fotonu elektron donora przenosi się na niezajęty orbital akceptora. Po wyemitowaniu pochłoniętego fotonu molekule wracają do stanu pierwotnego. Z punktu widzenia spektroskopii najważniejszym zjawiskiem towarzyszącym powstaniu kompleksu jest obserwowane szerokie pasmo absorpcyjne w nadfiolecie lub obszarze widzialnym nie występujące w osobnych składnikach. **Absorpcja promieniowania zachodzi w skutek przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego w cząsteczce donora do stanu wzbudzonego, w obrębie cząsteczki akceptora.**

Własności spektralne widm Charge-Transfer

- Charakterystyczna absorpcja w nadfiolecie lub w obszarze widzialnym jest przypisana wzbudzeniu elektronów w kompleksie λ_{max} jest większa niż długość fali absorpcji własnej składników.
- Ciepło tworzenia kompleksu jest bardzo małe a w związku z tym wiązania w stanie podstawowym kompleksu jest słabe. Możliwe są również bardzo silne wiązania i prowadzi do powstania związków addycyjnych.
- Pasma CT są pasmami ciągłymi, a ich szerokość sugeruje raczej słabe wiązania w stanie podstawowym.
- Badania kompleksów wykazały, że tworzą się one pomiędzy cząsteczkami z których jedna ma niski potencjał jonizacji, a druga wysokie powinowactwo elektronowe, czyli kompleks jest tworzony w wyniku przeniesienia ładunku z donora elektronu do akceptora elektronu.
- Kompleksy molekularne mają większe momenty dipolowe niż składników
- Widma oscylacyjne donora i akceptora są zaburzone

Wpływ rozpuszczalnika na energię przejść elektronowych

Rozpuszczalnik ma wpływ na zmianę energii przejść a tym samym długość fali absorbowanego promieniowania.

- Położenie pików będące efektem przejść $n \rightarrow \pi^*$ ulega przesunięciu w kierunku fal krótszych (blue Shift) wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika – solwatacja wolnej pary elektronowej powoduje obniżenie energii orbitalu n.
- Często można obserwować efekt przesunięcia położenia pasma w widmie w kierunku fal dłuższych (red Shift) jeśli odpowiadają przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$. Zjawisko wywołane jest oddziaływaniem elektronów wiązania przez cząsteczki rozpuszczalnika co prowadzi do obniżenia energii stanu podstawowego i (w większym stopniu) wzbudzonego. Różnica energii obu stanów jest w rezultacie mniejsza. Przejście może być wzbudzone przez promieniowanie o niższej energii (większej długości fali)

Chromofory:

Chromofory – fragmenty cząsteczki, które zawierają elektrony biorące udział w absorpcji promieniowania. (wiązania lub grupy które sprawiają że związek jest barwny), ma pasmo absorpcji w zakresie UV-vis. Przykłady chromoforów: C=C; pierścień benzenowy, C=O, C=N, N=N

λ_{max} chromoforu zależy od innych grup obecnych w cząsteczce i od środowiska (rozpuszczalnik, PH)

Chromofory utrudniają identyfikacje, jednak z drugiej strony umożliwiają badanie oddziaływań wewnątrz cząsteczki oraz cząsteczki ze środowiskiem.

Auksochromy – podstawniki, które zwiększają intensywność a często długość fali absorbowanego promieniowania, same jednak nie wywołują barwy lecz pogłębiają barwę związku a dokładniej mówiąc nie powodują absorpcji promieniowania ale zwiększają intensywność absorbowanych pasm. (Przykłady auksochromów: -OH, -NH₂)

- Związki zawierające elektrony π (chromofory)- absorbują promieniowanie w zakresie 180-800nm. Dla węglowodorów nienasyconych z izolowanymi wiązaniami podwójnymi obserwuje się intensywne pasmo absorpcyjne przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ w

przedziale 165-200nm. Sprężenie wiązań podwójnych prowadzi do przesunięcia maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych, z równoczesnym wzrostem intensywności.

- Związki zawierające chromofory karbonylowe (aldehydy, ketony, kw. karboksylowe i estry, amidy, bezwodniki) wykazują silną absorpcję w wyniku przejść elektronowych trzech typów: $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$
- Związki aromatyczne (chromofor benzenowy) dają trzy pasma absorpcyjne. Wprowadzenie podstawników do pierścienia benzenowego wywołuje zmiany w widmie, zależnie od natury podstawnika. Wzrost liczby pierścieni aromatycznych pociąga za sobą wzrost współczynników absorpcji i przesunięcia maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych.

Chromofory – efekty podstawnika

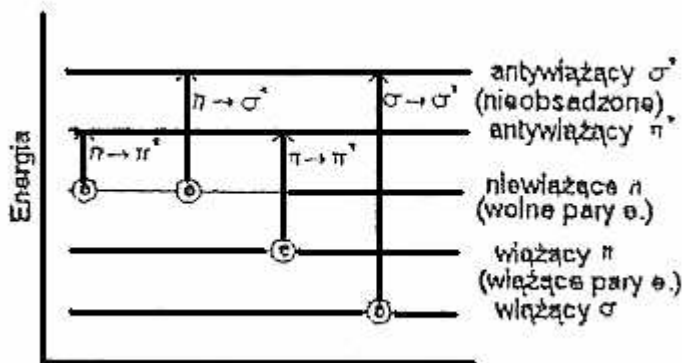
Generalnie podstawniki mogą powodować zmianę położenia pasm absorpcyjnych i ich intensywność

- Przesunięcie batochromowe (red Shift) - w kierunku fal dłuższych
- Przesunięcie hypsochromowe (blue Shift) - w kierunku fal krótszych
- Efekt hiperchromowy - wzrost intensywności
- Efekt hipochromowy - spadek intensywności

Przejścia elektronowe

Absorpcja promieniowania z zakresu UV-vis wiąże się ze wzbudzeniem elektronów powłok zewnętrznych. Można wyróżnić trzy typy:

- Przejścia obejmujące elektrony π , σ i niewiążące (n)
- Przejścia typu Charge-Transfer
- Przejścia dotyczące elektronów orbitali d i f



Poziomy energii elektronów w cząsteczce

Rodzaje przejść elektronowych:

Przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elektrony wiążącego orbitalu σ jest wzbudzany do przejścia na wyższy poziom energii, opisany odpowiednim, antywiązącym orbitalem σ^* . Energia tego przejścia jest znaczna absorpcja następuje przy długości fali około 125 nm.

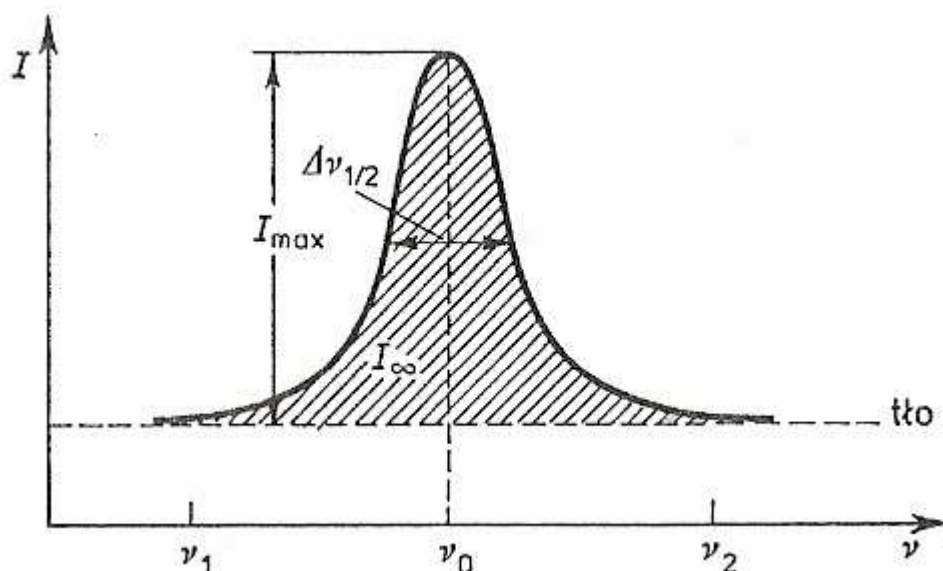
Przejścia $n \rightarrow \sigma^*$

Występują w związkach nasyconych zawierających heteroatomy z wolnymi parami elektronowymi. Przejścia $n \rightarrow \sigma^*$ wymagają niższej energii niż $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Potrzebne do wzbudzenia wartości energii odpowiadają promieniowaniu z przedziału 150-250 nm.

Przejścia $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$

Większość pomiarów metodą spektroskopii absorpcyjnej UV-vis dotyczy tego rodzaju przejść. Potrzebna energia odpowiada promieniowaniu z zakresu 200-700 nm.

Parametry pasma spektralnego(gaussowskiego)



- **Częstość ν_0** jest to częstość osi symetrii konturu, która charakteryzuje położenie pasma względem innych pasm w widmie oraz pozwala zidentyfikować obiekt dający pasmo.
- **Intensywność w maksimum I_{max}** jest to wysokość konturu mierzona od tła pasma.
- **Intensywność integralna I_{∞}** jest to powierzchnia ograniczona konturem pasma i tłem. Teoretycznie definiuje się ją jako:

$$I_{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} I \, d\nu$$

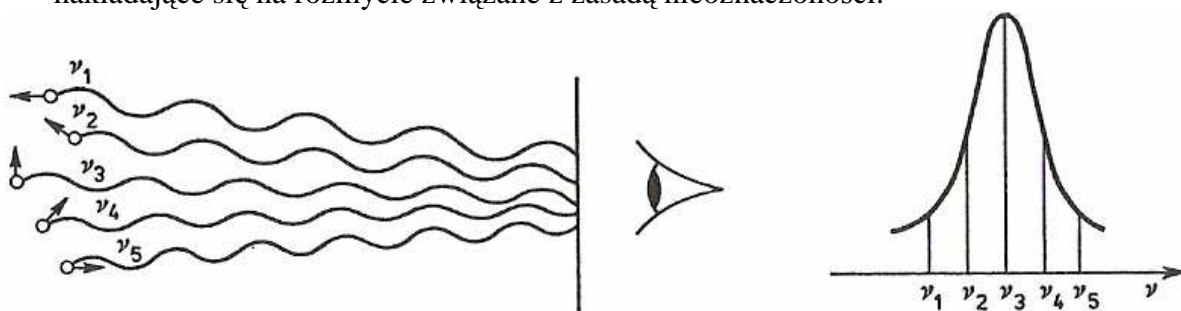
- **Intensywność molowa**(w maksimum lub integralna) jest to stosunek zmierzonej intensywności do stężenia substancji, której pasmo badamy wyrażonego w molach na jednostkę objętości
- **Szerokość połówkowa**, zwana też półszerokością, $\Delta\nu_{1/2}$ jest to szerokość konturu zmierzona w połowie jego wysokości. Ponieważ szerokość konturu w każdym punkcie jego wysokości jest inna, na podstawie umowy określa się przeważnie szerokość połówkową.
- **Tło**-właściwe wyznaczenie tła pasma decyduje o poprawności pomiaru jego intensywności. Tło jest rodzajem widma ciągłego, nie zróżnicowanego pasma o określonych częstościach

Tylko intensywność integralna ma sens fizyczny, ponieważ odzwierciedla prawdopodobieństwo przejścia między rozmytymi poziomami. Intensywność w maksimum

używa się do przybliżonej oceny lub w przypadku, gdy szerokość porównywanych pasm jest jednakowa.

Czynniki powodujące poszerzenie pasma :

- **Jedną z ogólnych przyczyn rozmycia pasma jest rozmycie skwantowanych poziomów energetycznych, między którymi następuje przejście absorpcyjne lub emisyjne.** Rozmycie to tłumaczy zasada nieoznaczoności Heisenberga. Głosi ona, że iloczyn rozmycia poziomu energetycznego i czasu życia cząstki na tym poziomie energetycznym nie może być mniejszy niż połowa wartości stałej Plancka. Im krótszy czas życia na danym poziomie tym większe musi być rozmycie tego poziomu. Jeżeli natomiast czas życia jest długi, to poziom jest ostry i tak jest zwykle na najniższym poziomie-poziomie zerowym.
- Drugą przyczyną rozmycia pasma jest **efekt Dopplera**. W swym beładnym ruchu translacyjnym jedne molekuly zbliżają się do obserwatora (aparatury), inne oddalają się. Jeszcze inne poruszają się pod różnymi kątami do płaszczyzny obserwacji i w ich ruchu także występuje składowa zbliżania się lub oddalania względem obserwatora. Jeżeli molekula się zbliża, to obserwatorowi wydaje się, że promieniowanie przez nią wysyłane ma częstość podwyższoną, jeśli zaś się oddala to częstość promieniowania wydaje się obniżona, tym bardziej, im większą jest składowa prędkości ruchu względem obserwatora. Rezultatem tego zjawiska jest dodatkowe rozmycie konturu nakładające się na rozmycie związane z zasadą nieoznaczoności.



Poszerzenie konturu pasma wywołane efektem Dopplera

Miłej Nauki

Powodzenia !!!

Autor nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek błędy ;)!!!