

C6390 Fyzikální metody organické chemie

Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti spektra

Oblast 10--10000 nm, oblast *elektronových spekter*.

Viditelná oblast 400--760 nm

Blízká UV oblast 200--400 nm

Vakuová UV oblast: 10--200 nm

Viditelné a doplňkové barvy:

Vlnová délka (nm)	Barva	
	Barva	Komplementární
400--435	fialová	žlutozelená
435--480	modrá	žlutá
480--490	zelenomodrá	oranžová
490--500	modrozelená	červená
500--560	zelená	purpurová
560--580	žlutozelená	fialová
580--595	žlutá	modrá
595--610	oranžová	zelenomodrá
610--700	červená	modrozelená

Absorbční spektrum zachycuje excitace elektronů ve vnějších orbitalech molekuly. Typické přechody:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -- molekuly bez volných elektronových párů, většinou leží ve vakuové oblasti.
- $n \rightarrow \sigma^*$ nebo $n \rightarrow \pi^*$ -- nasycené nebo nenasycené organické látky s volnými elektronovými páry.
- $\pi \rightarrow \pi^*$ -- nenasycené sloučeniny.

Tři typy přechodů:

Přechod	$\epsilon_{\max} / 1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Dovolený	10^4 až 10^5
Symetricky zakázaný	méně než 100
Spinově zakázaný	asi 1

Chromofor: uskupení atomů, která způsobují absorpci světla.

Auxochrom: skupina, která posouvá absorbní maximum chromoforu k větším vlnovým délkám.

Batochromní (červený) posun: posun maxima k větším vlnovým délkám.

Hypsochromní (modrý) posun: posun maxima k větším vlnovým délkám.

Hyperchromní efekt: zvýšená intenzita absorbního pásu, opačný efekt se nazývá *hypochromní efekt*.

Typické organické chromofory:

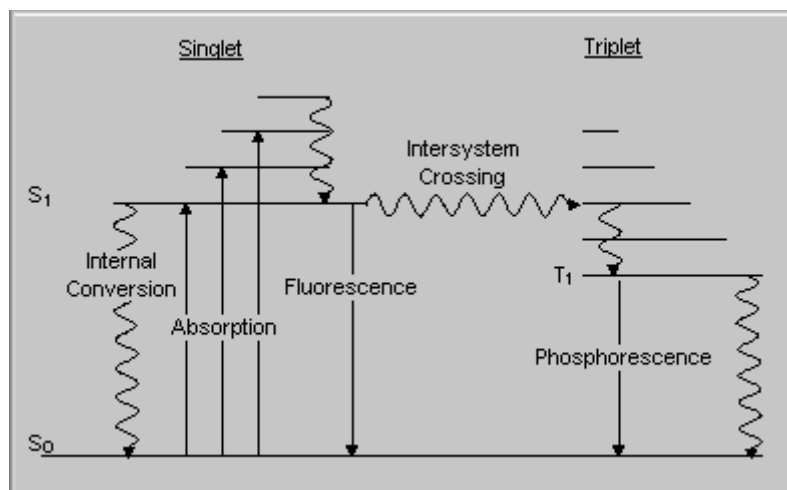
Skupina		$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon_{\max} / 1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
vzorec	název		
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	acetylenová	175	5 000
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	allenová	185	10 000
$-\text{C}\equiv\text{N}$	kyano	340	100
$-\text{NO}_2$	nitro	210	15 000
$-\text{C}_6\text{H}_5$	fenyl	208	3 500
$-\text{C}_6\text{H}_5$	fenyl	265	150
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	karbonyl	280	20
$-\text{S}-\text{S}-$	disulfid	215	400
$-\text{I}$	jod	260	400

Beerův – Lambertův – Bouguerův zákon:

$$A = \epsilon c l = -\log \Phi_t / \Phi_0 = -\log T$$

kde A je (dekadická) absorbance, l optická dráha květy, c koncentrace, Φ monochromatický zářivý tok [W], ϵ molární (dekadický) absorpční koeficient.

Jablonského diagram:



Samostudium:

Franck-Condonův princip, multiplicita, zářivé a nezářivé cesty deaktivace excitovaných molekul, mezisystémový přechod (ISC), vnitřní konverze (IC), efekt těžkého atomu. Tvorba exciplexů a excimerů. Bimolekulární zhášení. Stern-Volmerova závislost. Komplexy s přenosem náboje.

Instrumentace:

Zdroje UV záření: čarové a spojitě

- rtuťová-halogenová výbojka <330; 1200> nm
- D₂ lampa <UV; 330> nm
- Xe výbojka <190; 1000> nm

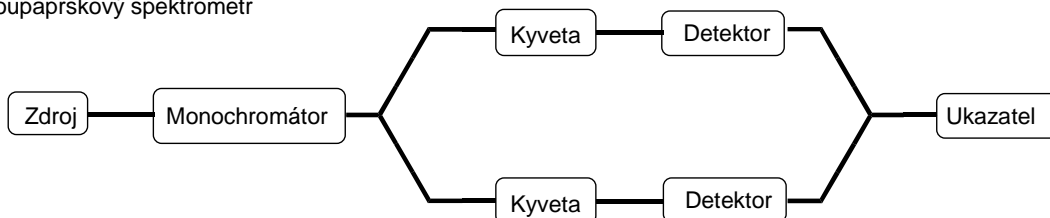
Detektory:

- Foto-emisní detektory (vakuované fotonky, fotonásobiče ...)
- Polovodičové detektory (fotovodivostní detektory, fotodiody, fotonásobiče; detektory s prostorovým rozlišením – CCD – charge-coupled device)

Jednopaprskový spektrometr



Dvoupaprskový spektrometr



Měření:

- Změřit UV spektra valerofenonu, hydroxybenzefenonu a benzenu v cyklohexanu a methanolu, změřit UV piperylenu. Určit abs. maxima, vynést absorbní spektra jako závislost epsilon na vlnové délce.
- Změření Stern-Volmerovy závislosti pro Norrish II valerofenonu, piperylen jako zhášec. Vzorky analyzují studenti ve cvičení s GC.

Literatura:

Klán P.: *Organická fotochemie*; MU, Brno (2001).

Kopecký J., Pancíř J.: *Organická fotochemie v obrazech, schématech a tabulkách*; Academia, Praha (1987).

Lapčík L., Pelikán P., Čepan M.: *Fotochemické procesy*; Alfa, Bratislava (1989).