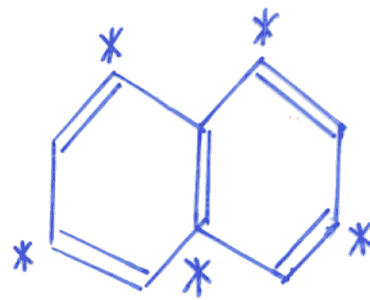
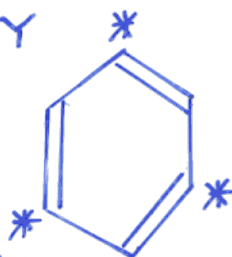


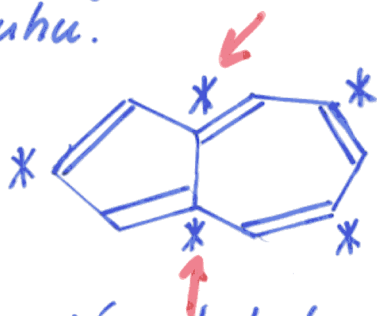
3) AROMATICKÉ UHLOVODÍKY, JEJICH HETEROANALOGA A SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY

27

ALTERNUJÍCÍ UHLOVODÍKY



Každý atom jednoho druhu je obklopen pouze atomy opačného druhu.



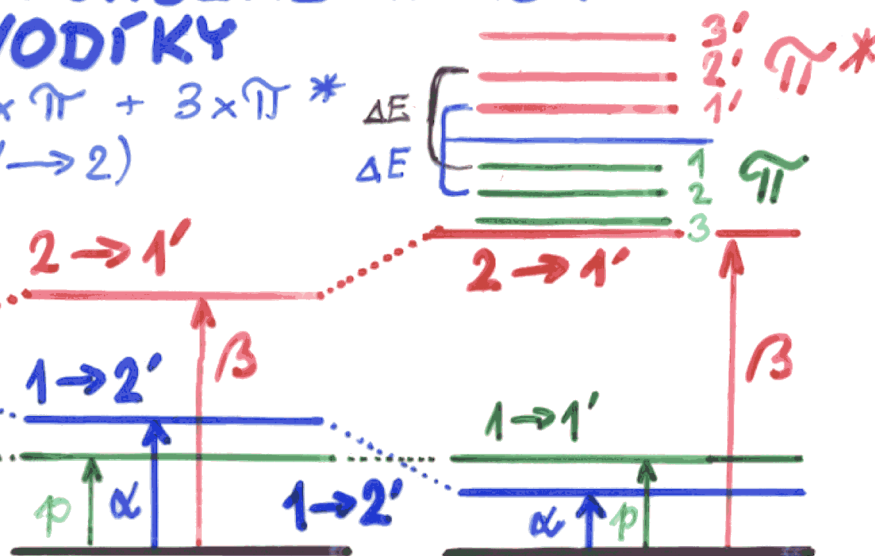
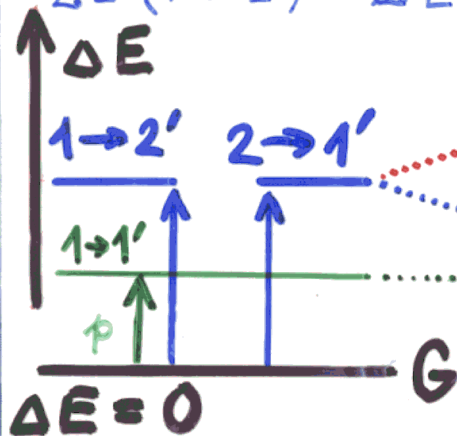
NEALTERNUJÍCÍ UHLOVODÍK

A.U. mají molekulové orbitály s energetickými hladinami symetricky rozloženými kolem střední hodnoty

3a) BENZEN A KONDENZOVANÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

$6 \times p_z \text{ orbital} \Rightarrow 3 \times \pi + 3 \times \pi^*$

$$\Delta E (1 \rightarrow 2') = \Delta E (1' \rightarrow 2)$$



$\Delta E = 0$

BEZ KONFIGURAČNÍ INTERAKCE

SLABÁ INTERAKCE

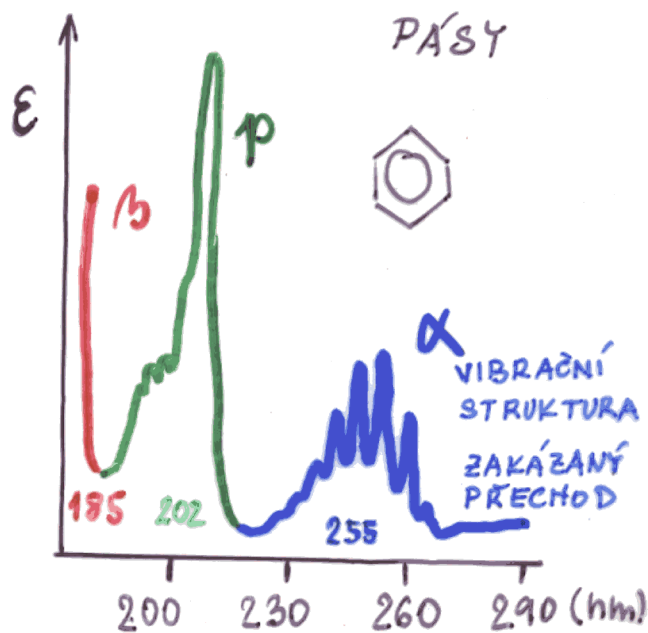
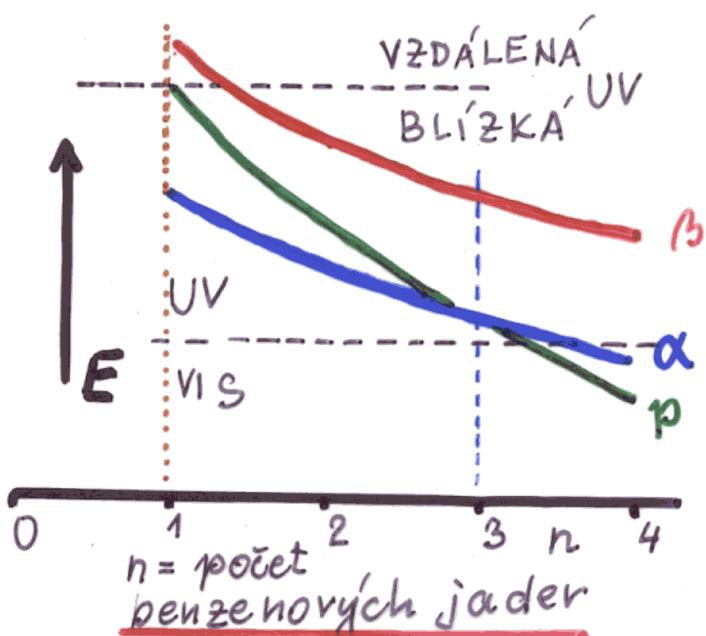
SILNÁ INTERAKCE

DEGENERACE PŘECHODŮ $1 \rightarrow 2'$ A $2 \rightarrow 1'$ SE RUŠÍ
 DÍKY KONFIGURAČNÍ INTERAKCI (INTERAKCE EXCITOVANÝCH
 STAVŮ) - VYJÁDŘENÍ \sim LINEÁRNÍ KOMBINACE

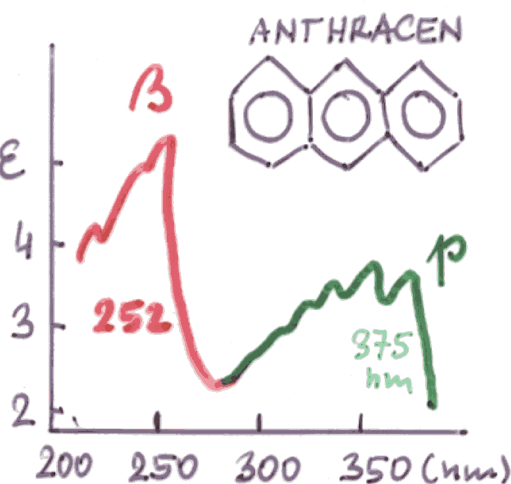
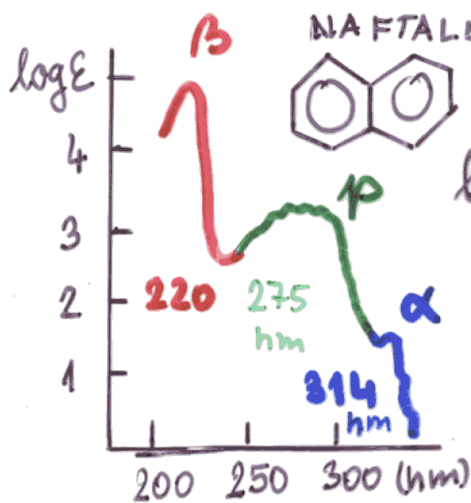
28

$1 \rightarrow 1' \sim \pi$ -PÁS (1L_a) $1 \rightarrow 2' \sim \alpha$ -PÁS (1L_b)

$2 \rightarrow 1' \sim \beta$ -PÁS (${}^1B_{a,b}$) \Rightarrow 3 PŘECHODY \sim 3 ABSORPČNÍ



BATHOCHROMNÍ POSUN S ROZTOUČÍM N (JADER BENZ.)



TETRACEN
 278 nm 473 nm
 PENTACEN
 580 nm
 BAREVNÉ

3b) SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY BENZENU

29

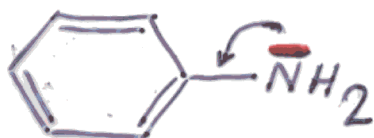
- TŘÍPÁSOVÝ SYSTÉM BENZENU ZACHOVÁN
- BATHOCHROMNÍ POSUN VLIVEM SUBSTITUENTŮ
- INTENZITA ABS. PÁSŮ ROSTE VLIVEM SUBSTITUCE (PORUŠENÍ SYMETRIE π -el. SYSTÉMU)
- POTLAČENÍ VIBRAČNÍ STRUKTURY

VELIKOST BATH. POSUNU: P-PÁŠ: 200 \rightarrow 210 AŽ 240 nm

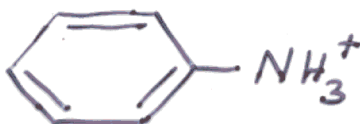
* -R, -X (ALKYLY, HALOGENIDY) - INDUKTIVNÍ EFEKT
STEJNÝ VLIV NA ϵ I ρ STAV \Rightarrow MÍRNÝ BATH. POSUN α I ρ PÁŠŮ

* -OH, -OR, -NH₂, -NR₂ \cong AUXOCHRÓMY M+ EFEKT

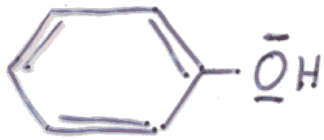
INTERAKCE n ELEKTRONŮ S π SYSTÉMEM BENZ. JÁDRA \Rightarrow
ZVÝŠENÍ EL. HUSTOTY \Rightarrow BATHOCHROMNÍ POSUN α PÁŠU
A VZRŮST ABS. KOEF. (λ_{max} = 270 - 290 nm)



ANILIN, α -PÁŠ 280 nm

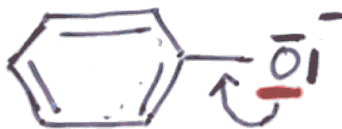


ANILINIUM \sim BENZENU (\sim 255 nm)



FENOL

λ_{max} = 270 nm




FENOLÁT

λ_{max} = 287 nm (α -PÁŠ)

* -NO₂, -COOH, -COR, -CHO, -C \equiv N

V KONJUGACI S BENZEN. JÁDREM, BATHOCHROM. POSUN,
VZRŮST ϵ α I ρ PÁŠU, SOUČASNĚ -M EFEKT

1) Největší vliv na polohu absorpčních pásů  mají chromoforní substituenty s nenasycenými vazbami 30



(π -elektrony v konjugaci s π -el. benzenového jádra) \Rightarrow

\Rightarrow VÝRAZNÝ BATHOCHROMNÍ POSUN A HYPERCHROMNÍ POSUN (ϵ_{max})

DŮVOD: NOVÝ MOLEKULOVÝ ORBITAL = MOŽNOST PŘECHODU

Obsahují-li chromofory volné el. páry \Rightarrow přechod $n \rightarrow \pi^*$

\Rightarrow další pás

2) Chromoforní substituent je oddělen od  skupinou,
(např. $-CH_2-$) která brání konjugaci \Rightarrow spektrum
 má aditivní charakter směsi  a chromoforu.



SUBSTITUCE \Rightarrow POTLAČENÍ VIBRAČNÍ STRUKTURY

PŘÍČINY $\left\{ \begin{array}{l} \text{omezí se možnost vibrace} \\ \text{vzroste počet vibračních hladin a přechodů} \Rightarrow \\ \text{\(\Rightarrow\) překrytí vibračních pásů} \end{array} \right.$

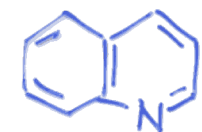
3c)

HETEROCYKLIČKÉ SLOUČENINY

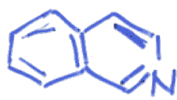
a) NASYCENÉ: $n \rightarrow \sigma^*$ absorpce $< 200 \text{ nm}$ (jako alifatic.)

b) AROMATICKÉ: 6-člávkové \sim , pyridin  sp^2
IZOELEKTRONICKĚ

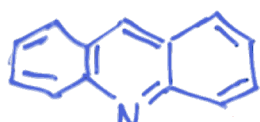
\bar{N} - porušení symetrie π systému \Rightarrow ZVÝŠENÁ ABSORPCE



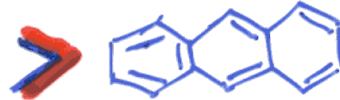
CHINOLIN



ISOCHINOLIN



AKRIDIN



$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$ - málo intenzivní

5-člankové: ELEKTRONEGATIVITA: $O > N > S$

31

ZAPOJENÍ EL. PÁRU

DO π SYSTÉMU: $O < N < S$



FURAN

PYRROL

THIOFEN

λ_{max} 200 nm

210 nm

235 nm

E_{max} 10000

16000

4500

λ_{max} 250 nm

340 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$

E_{max} 1
 $n \rightarrow \pi^*$

300

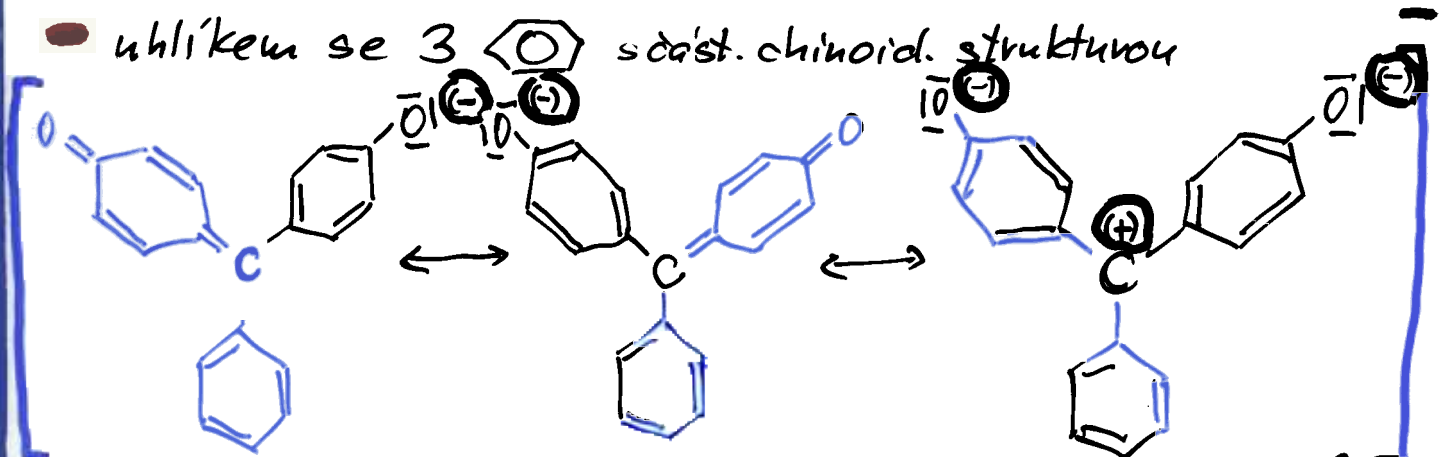
4) ORGANICKÁ BARVIVA

několik konjugovaných chromoforů:

- karbonylní skupiny obsahující heteroatomy a jsou odděleny
- soustavou lichého počtu methinových skupin se střídajícími se jednoduchými a dvojnými vazbami $-CH=$
- methinovou skupinou se dvěma s částečně chinoidní strukturou

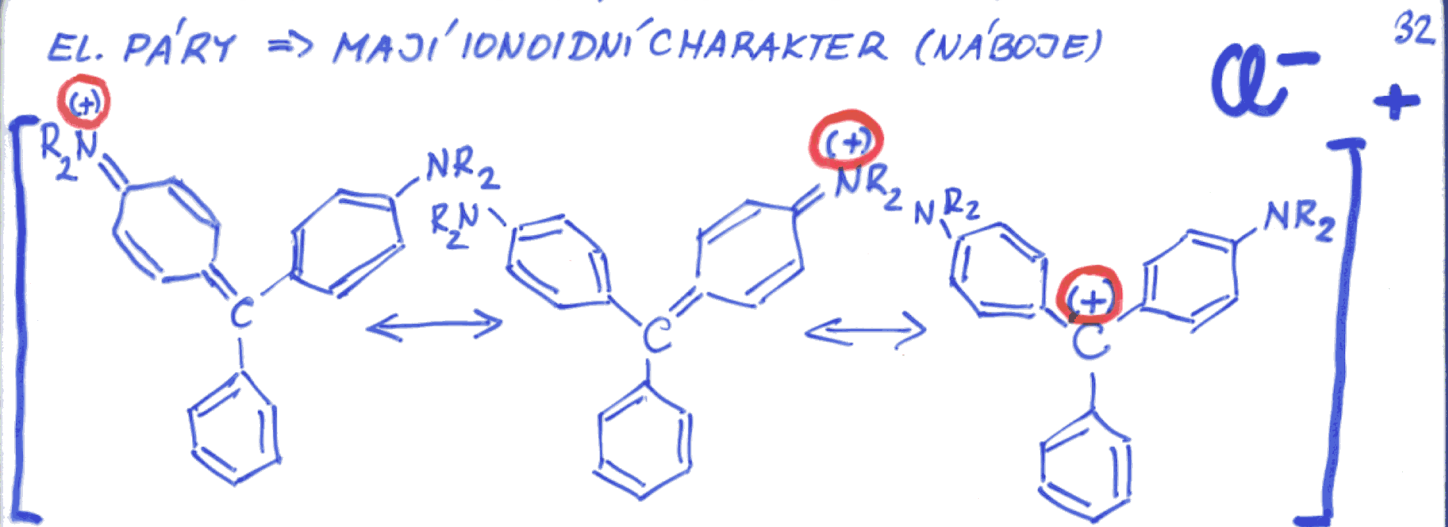
Na^+

- uhlíkem se 3 s část. chinoid. strukturou



TRIFENYLMETANOVÉ BARVIVO: BENZAUŘIN - KYSELÉ

KONCOVÉ FUNKČNÍ SKUPINY VSTUPUJÍ DO KONJUGACE SVÝMI VOL. EL. PÁRY \Rightarrow MAJÍ IONIDNÍ CHARAKTER (NÁBOJE)



TRIFENYLMETANOVÉ BARVIVO BAZICKÉ - MALACHITOVÁ ZELENĚ

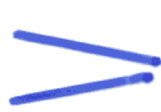
TOTOŽNÉ KONCOVÉ SKUPINY \Rightarrow NEJDOKONALEJŠÍ KONJUGACE
 \Rightarrow NEJVĚTŠÍ BATHOCHROMNÍ A HYPERCHROMNÍ POSUN

X NESYMETRICKÉ SUBSTITUENTY \sim KRATŠÍ VLN. DĚLKY

5) ANORGANICKÉ IONTY A KOMPLEXY KOVŮ

* KOVOVÉ IONTY M^{n+}

* JEDNODUCHÉ ANIONTY
 (Cl^- , Br^- , I^-)



ATOMOVÉ ORBITALY

(PŘECHODY \sim ATOMOVÝM SPEKTRŮM)

* ANIONTY VÍCEATOMOVÉ

(KOVAL. VAZBY: CO_3^{2-} , SO_4^{2-}
 \sim ORB. CHROMOFORŮM)



MOLEKULOVÉ ORBITALY

* **KOMPLEXY LIGANDY**



TEORIE LIGANDOVÉHO POLE
 MOLEKULOVÉ ORBITALY

IONTY PŘECHODNÝCH PRVKŮ - HYBRIDIZACE d^2sp^3 , sp^3d^2 33

- VNITŘNĚ ORBITOVÉ (NÍZKOSPINOVÉ) > KOMPLEXY OKTAEDRICKÁ
 - VNĚORBITOVÉ (VYSOKOSPINOVÉ) > HYBRIDIZACE
 (d^4, d^5, d^6, d^7) CFT, ACFT, LFT

teorie ligandového pole, teorie krystalového pole

SPEKTRÁLNÍ PŘECHODY

1) LFT

d → d přechody v atomových orbitalech

- multiplicitně
 - spinově } zakázané ⇒ slabé absorpční pásy

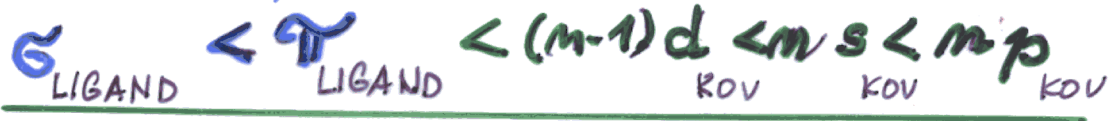
d → π přechody mezi \bullet d orbitaly kationtu M^{n+}
π → d \bullet π orbitaly ligandů X, X^-

2) MO

nestačí uvažovat jen elektrostatickou interakci kov-ligand

podle LFT, ale kombinací: \bullet s, p, d AO kovu } ⇒ MO
 \bullet σ, π MO ligandu }

Energie orbitalů v pořadí:



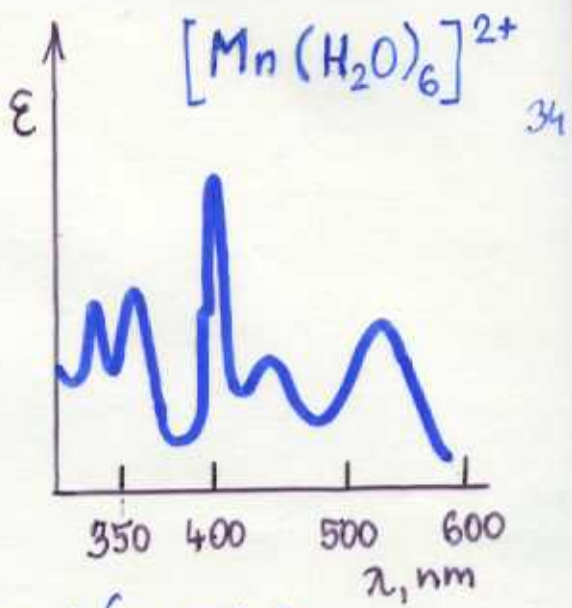
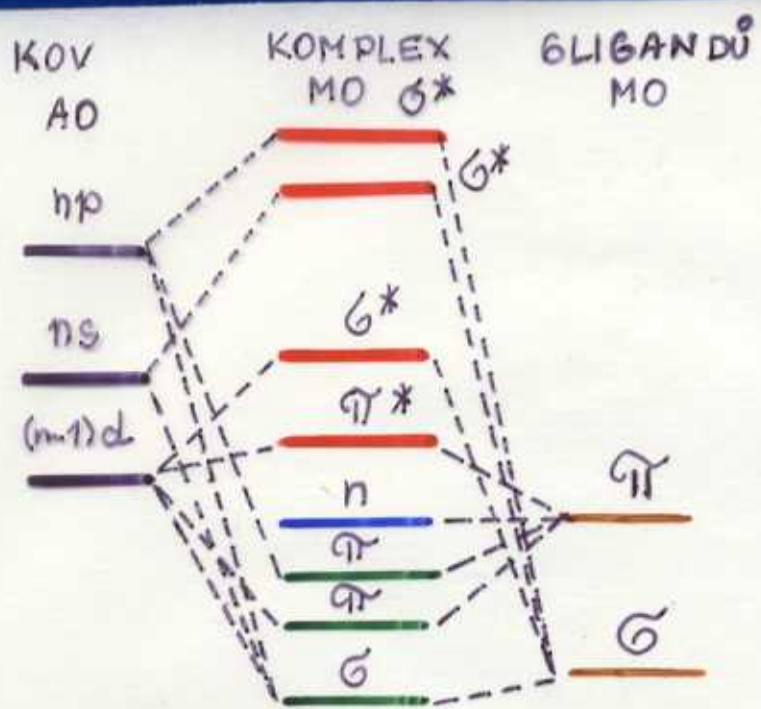
NEJČASTĚJI OKTAEDRICKÉ USPOŘÁDÁNÍ: CENTR. AT + 6 LIGANDŮ

1) $\left. \begin{matrix} 6\sigma_{LIG} + (s, p, d) \text{ orbitaly kovu} \\ \text{nebo} + 6 \times (sp^3d^2) \text{ hybridizované} \end{matrix} \right\} 6\sigma \text{ max. } 12e$
 $6\sigma^*$

2) $6\pi_{LIG} + p, d \text{ orbitaly kovu} \Rightarrow 6\pi, 6\pi^*$

MALÉ ROZDÍLY MEZI ENERGIEMI OBSAŽENÝCH A NEOBSAŽ. MO

⇒ ABSORPCE VE VIDITELNÉ OBLASTI, MNOHO PÁSŮ



mala intenzita
zakáza ne přechody
porušená symetrie

6) SPEKTRA PŘENOSU NÁBOJE (CHARGE-TRANSFER)

*2 molekuly blízko sebe < DONOR > ELEKTRONU
< AKCEPTOR >

EXCITACE Z OBSAŽENÉHO ORBITALU DONOROVÉHO DO NEOBSAŽENÉHO ORBITALU AKCEPTORU => VZNIKÁ „CHARGE-TRANSFER KOMPLEX“

nový absorpční pás = pás přenosu náboje, malý rozdíl E, delší vlnové délky - VIDITELNÁ OBLAST - BAREVNÉ LÁTKY

DONORY: n, pi, sigma AKCEPTORY: pi*, sigma*, pi

Jed v organických rozpouštědlech

uhlovodíky
halogenovaná rozp.

FIALOVÁ (jako páry I₂)
přechody mezi MO jodu

rozpouštědla s

heteroatomem s volným el. párem
ky slábká rozp., pyridin => **HNĚDÁ**
přechody el. páru O na MO jodu

VNITŘNÍ A VNĚJŠÍ EFEKTY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTRONICKÁ SPEKTRA

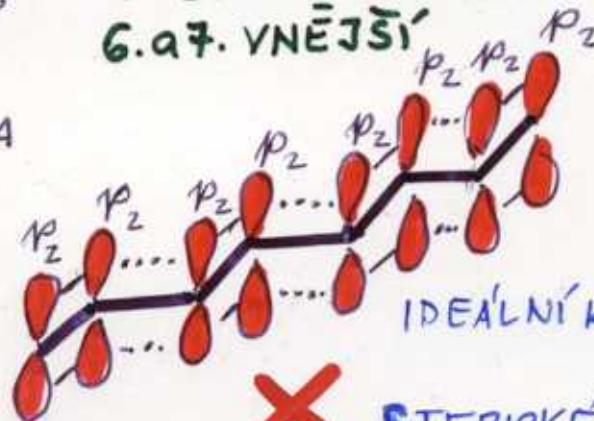
35

CHROMOFORNÍ SYSTÉM KONJUGOVANÝCH NENASYCENÝCH VAZEB
 ZVÝŠENÍ KONJUGACE \Rightarrow BATHOCHROMNÍ POSUN + HYPERCHROMNÍ POSUN

SNÍŽENÍ KONJUGACE \Rightarrow HYPSOCHROMNÍ + HYPCHROMNÍ POSUN

1. * ZAPOJENÍ DALŠÍHO STRUKTURNÍHO PRVKU S π, n ELEKTR.
2. * INDUKTIVNÍ A MEZOMERNÍ EFEKT
3. * TVORBA KOMPLEXŮ
4. * STERICKÉ EFEKTY
5. * TAUTOMERIE
6. * VLIV ROZPOVĚŠTĚDLA
7. * VLIV pH

1.-5. VNITŘNÍ VLIVY
 6. a 7. VNĚJŠÍ

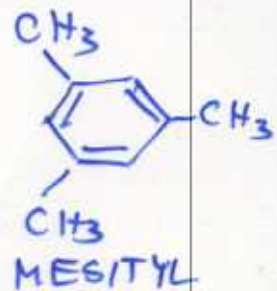
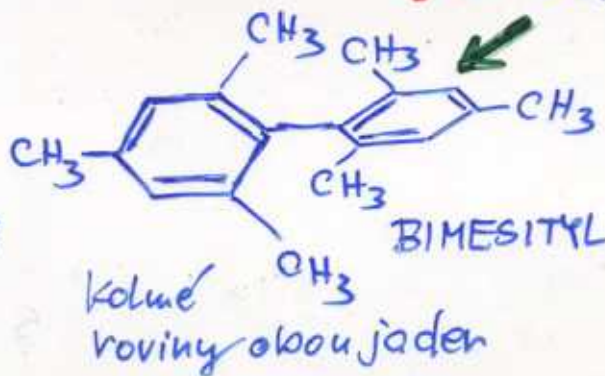


4. STERICKÉ EFEKTY

BIFENYL



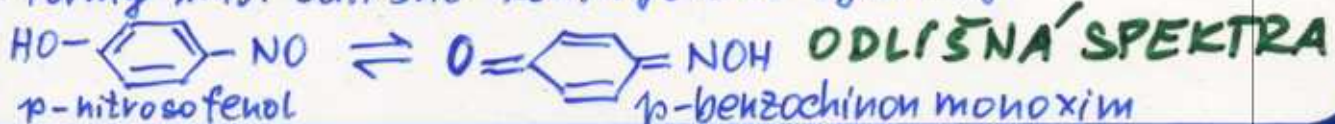
- volná rotace
- dokonalá konjugace (také meta- a para-deriváty)



BIMESITYL - ABSORPCE PŘI STEJNÉ VLNOVÉ DĚLCE JAKO MESITYL, ALE 2-NÁSOBNÁ INTENZITA

5. TAUTOMERNÍ ROVNOVÁHY

t. formy mají odlišné konjugované systémy



H-VAZBA STABILIZUJE VOLNÝ ELEKTRONOVÝ PÁR $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\cdots\text{H}$ 37

\Rightarrow SNÍŽENÍ E. HLADINY n -ORBITALU $\Rightarrow n \rightarrow \pi^*$ SE ZVÝŠÍ ΔE

\Rightarrow HYPSOCHROMNÍ POSUN (KE KRATŠÍM λ_{max})

PŘÍKLAD: ACETON \rightarrow V NEPOLÁRNÍM CH, $\lambda_{\text{max}} \sim 279 \text{ nm}$ } \Rightarrow
 $n \rightarrow \pi^*$ \downarrow V H_2O $\lambda_{\text{max}} = 264,5 \text{ nm}$

- IDENTIFIKACE PÁSŮ $n \rightarrow \pi^*$ PŘECHODŮ VE SPEKTRECH

- VÝPOČET SÍLY H-VAZBY Z POSUNU

PODMÍNKY PRO VOLBU ROZPOUŠTĚDLA PRO UV-VIS SPEKTRA:

+ ROZPUSTNOST LÁTKY

+ INERTNOST ROZPOUŠTĚDLA

+ PROPUSTNOST ROZPOUŠTĚDLA V OBLASTI MĚŘENÍ SPEKTRA

H_2O , EtOH , MeOH , n -hexan, n -heptan, petroleter, cyklohexan

ABSORPČNÍ HRANY (TRANSPARENTNÍ PŘI $\lambda > x$)

n -PENTAN	} $> 210 \text{ nm}$	BENZEN	} $> 280 \text{ nm}$	H_2O	$> 200 \text{ nm}$
n -HEPTAN		TOLUEN		ACETON	$> 330 \text{ nm}$
n -HEXAN		n -XYLEN	$> 290 \text{ nm}$	ACETONITRIL	$> 210 \text{ nm}$
CYKLO-PENTAN	} $> 210 \text{ nm}$	DIETHYLÉTER	$> 220 \text{ nm}$	PYRIDIN	$> 305 \text{ nm}$
"-HEXAN		SIROUHLÍK	$> 380 \text{ nm}$	N,N -DMF	$> 310 \text{ nm}$
PENTAN		CCl_4	$> 265 \text{ nm}$	MeOH	} 210 nm
	CHLOROFORM	$> 245 \text{ nm}$	EtOH		

7. VLIV PH

ELEKTRONICKÁ SPEKTRA LÁTEK S ACIDOBAZICKÝMI VLASTNOSTMI

UVOLNĚNÍ $\rightarrow \text{H}^+$ \Rightarrow ZMĚNA KONJUGOVANÉHO CHROMOFORNÍHO SYSTÉMU

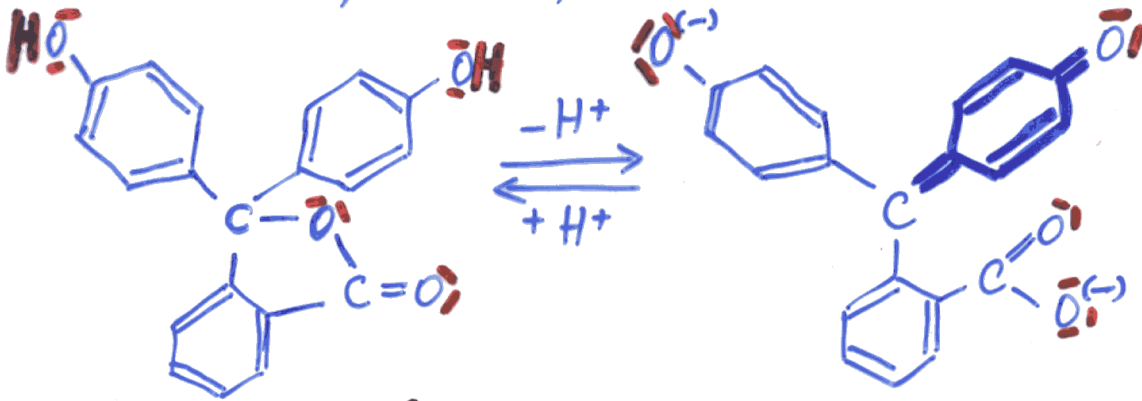
FENOL \rightleftharpoons FENOLÁT } NAVÍC
 ANILINIUM \rightleftharpoons ANILIN } EL. PÁR
 PRO KONJUG.

PYRIDINIUM-PYRIDIN

ACIDOBAZICKÉ INDIKÁTORY

58

AZOSLOUČENINY, FTALEINY, SULFOFATALEINY



BEZBARVÁ

PURPurová λ_{max} 554nm

CHINOIDNÍ π -EL. STRUKTURA VSTUPOJE DO KONJUGACE S 2 BENZENOVÝMI JA'DRY + PŘIBÝVAJÍ VOLNÉ EL. PÁRY NA KYSLÍCÍCH \Rightarrow VSTUP DO INTERAKCE S π -EL SYSTÉMY
DALŠÍ SUBSTITUENTY (THYMOLO FTALEIN) \Rightarrow BATHOCHROMNÍ POSUN

$\lambda_{max} = 602 \text{ nm}$

RŮZNĚ ABSORBUJÍCÍ FORMY \Rightarrow STANOVENÍ DISOCIAČNÍCH (IONIZAČNÍCH) KONSTANT ZE SPEKTROFOTOMETRICKÝCH MĚŘENÍ $A = f(\text{pH})$



$$A_{A^-} = \epsilon_{A^-} \cdot c \cdot l; \quad A_{HA} = \epsilon_{HA} \cdot c \cdot l; \quad A = (\epsilon_{A^-} \cdot [A^-] + \epsilon_{HA} \cdot [HA]) \cdot l$$

1. pH
2. pH
3. pH

l - délka kyvety všude stejná, $c = [A^-] + [HA] = \text{koust.} \Rightarrow$

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+] \cdot \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A} \Rightarrow \log K = \log [H^+] \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A}$$

$$= \text{pK} = \text{pH} - \log \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A}$$

- VLIV IONTOVÉ SÍLY
- EXTRAPOLACE A_{HA}, A_{A^-}

EMPIRICKÉ VÝPOČTY ELEKTRONICKÝCH SPEKTER X KVANT. CHEM. VÝP. 39

PRAVIDLA PRO VÝPOČET λ_{max} .

1) WOODWARD-FIESEROVA PRAVIDLA

1a) Uhlovodíky s 2-5 konjug. dvoj. vazbami
základ: dien $\sim \lambda_{max} = 217 \text{ nm}$

příspěvek pro homoanulární dien +36 nm

(2 dvojné vazby uvnitř stejného kruhu)

+ další dvojná vazba v konjugaci +30 nm

+ exocyklická dvojná vazba +5 nm

+ substituenty na nenasyč. uhlících

-R +5 nm

-X +5 nm

-OR -6 nm

1b) Polyeny > 5 konjug. dvoj. vazeb

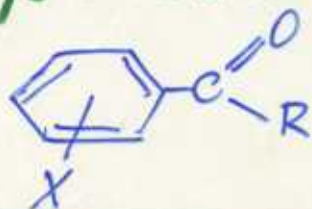
1c) Nenasyčené konjugované aldehydy a ketony

2) NIELSENOVA PRAVIDLA

α, β nenasyčené karboxylové kyseliny a estery

3) SCOTTOVA PRAVIDLA

typ substituovaného aceto fenonu



R - alkyl nebo zbytek kruhu, -OH, aryl, H atd.