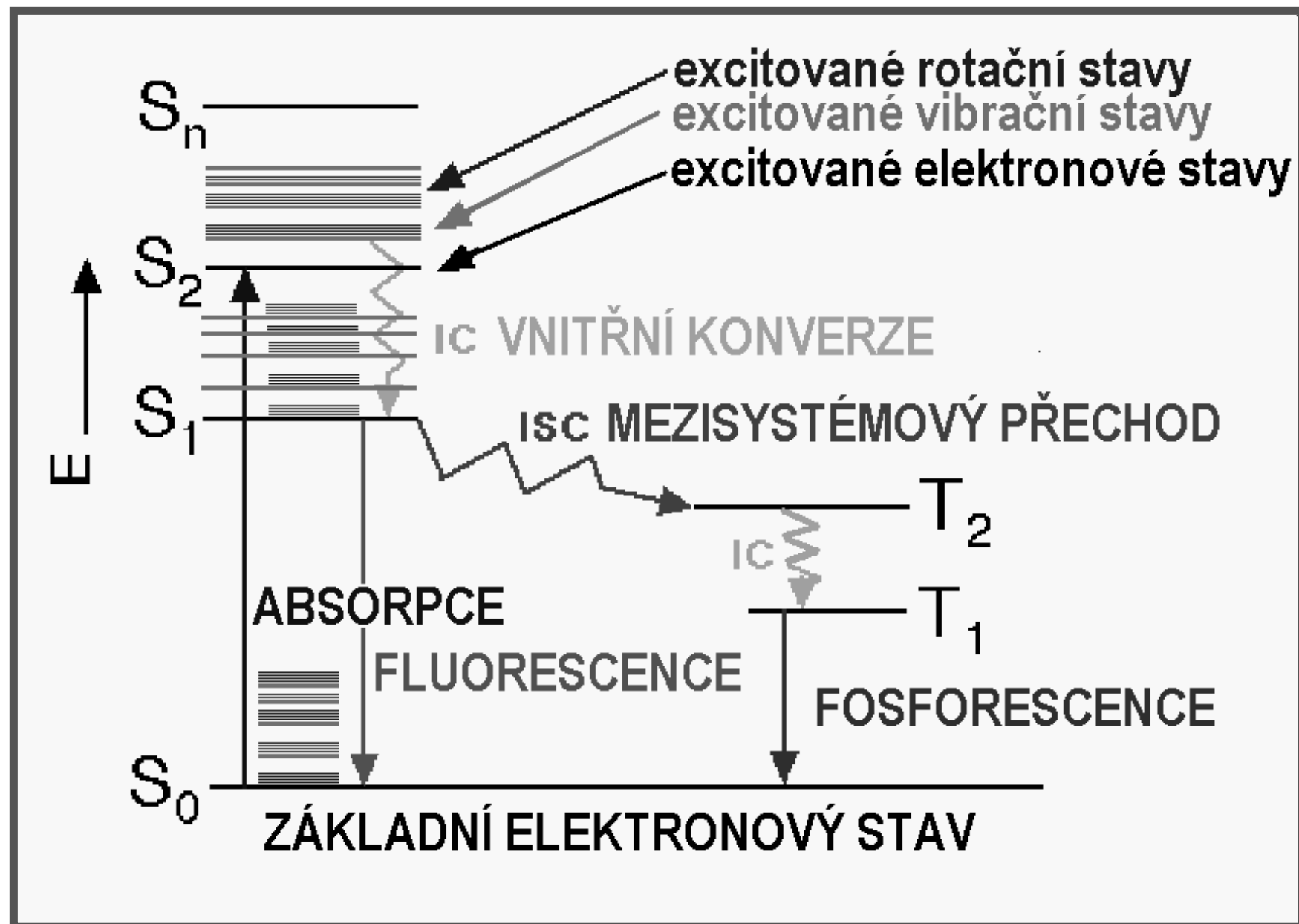


Absorpční fotometrie

- v ultrafialové (UV) a viditelné (VIS) oblasti
 - ↳ přechody mezi elektronovými stavy + ...
- v infračervené (IČ) oblasti
 - ↳ přechody mezi vibračními stavy + ...
- v mikrovlnné oblasti
 - ↳ přechody mezi rotačními stavy

Absorpční fotometrie



Absorpční fotometrie

- přechody mezi elektronovými stavy

↳ $\Delta E_{e_l} \approx 1000 \cdot \Delta E_{vib}$

↳ *vibrační struktura elektronového spektra*

↳ *vibračně-rotační struktura*

- přechody mezi vibračními stavy

↳ $\Delta E_{vib} \approx 100\ 000 \cdot \Delta E_{rot}$

↳ *rotační struktura vibračního spektra*

- přechody mezi rotačními stavy

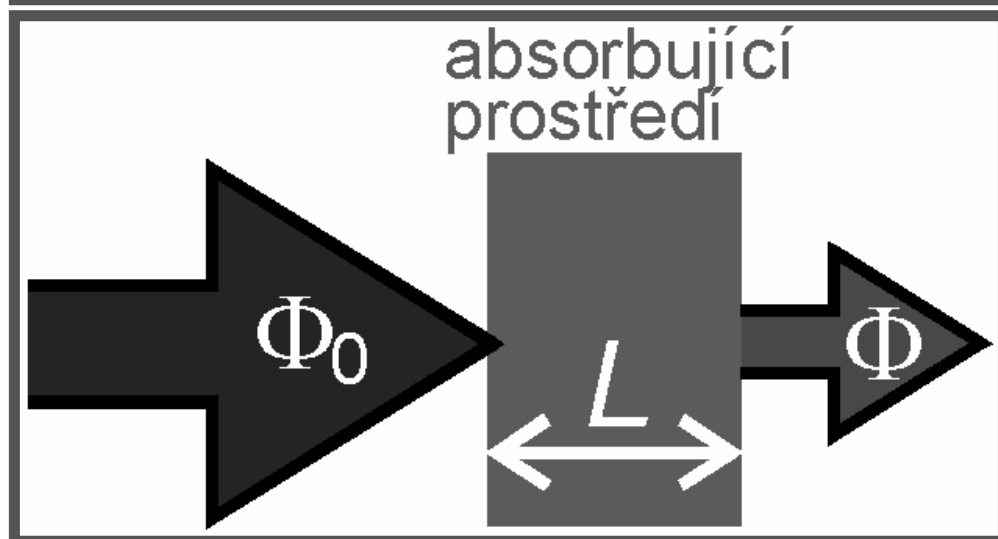
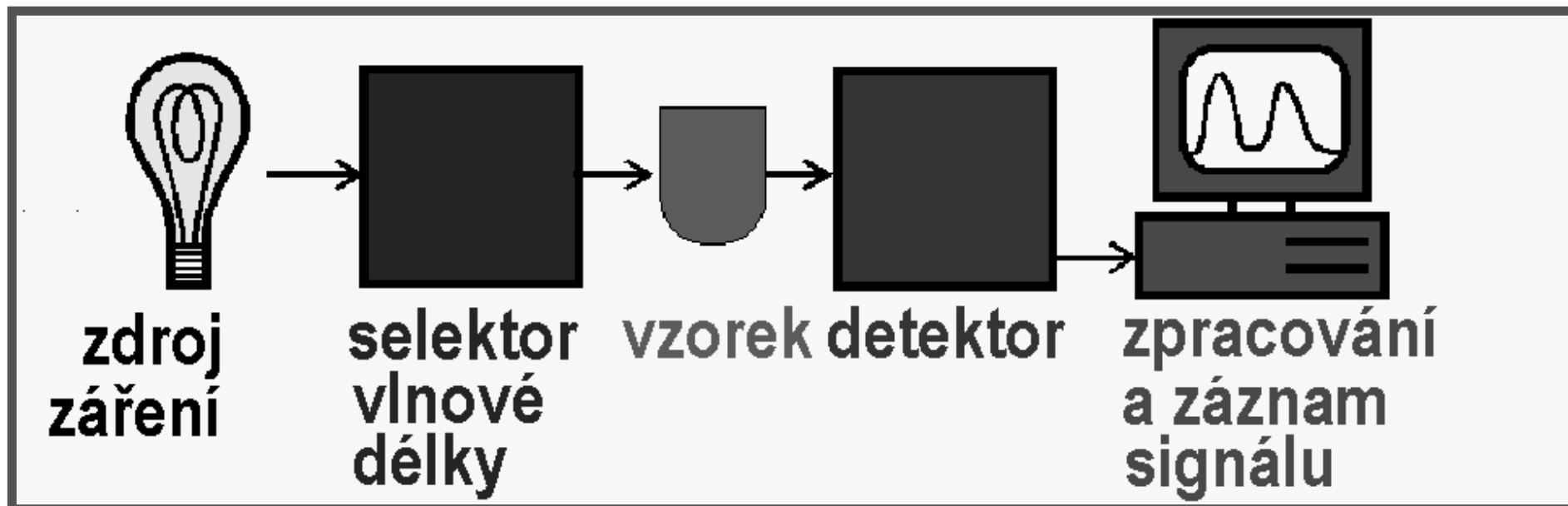
↳ *čistě rotační spektrum*

Absorpční fotometrie

- přechody DOVOLENÉ a ZAKÁZANÉ
 - změna dipolového momentu během přechodu (operátor momentu přechodu)
 - symetrie molekuly (krystalu)
 - rychlost změny stavu
 - nejrychlejší pro elektronové přechody
 - ↳ během elektronového přechodu se nezmění geometrie molekuly
- Frank-Condonův princip

Absorpční fotometrie

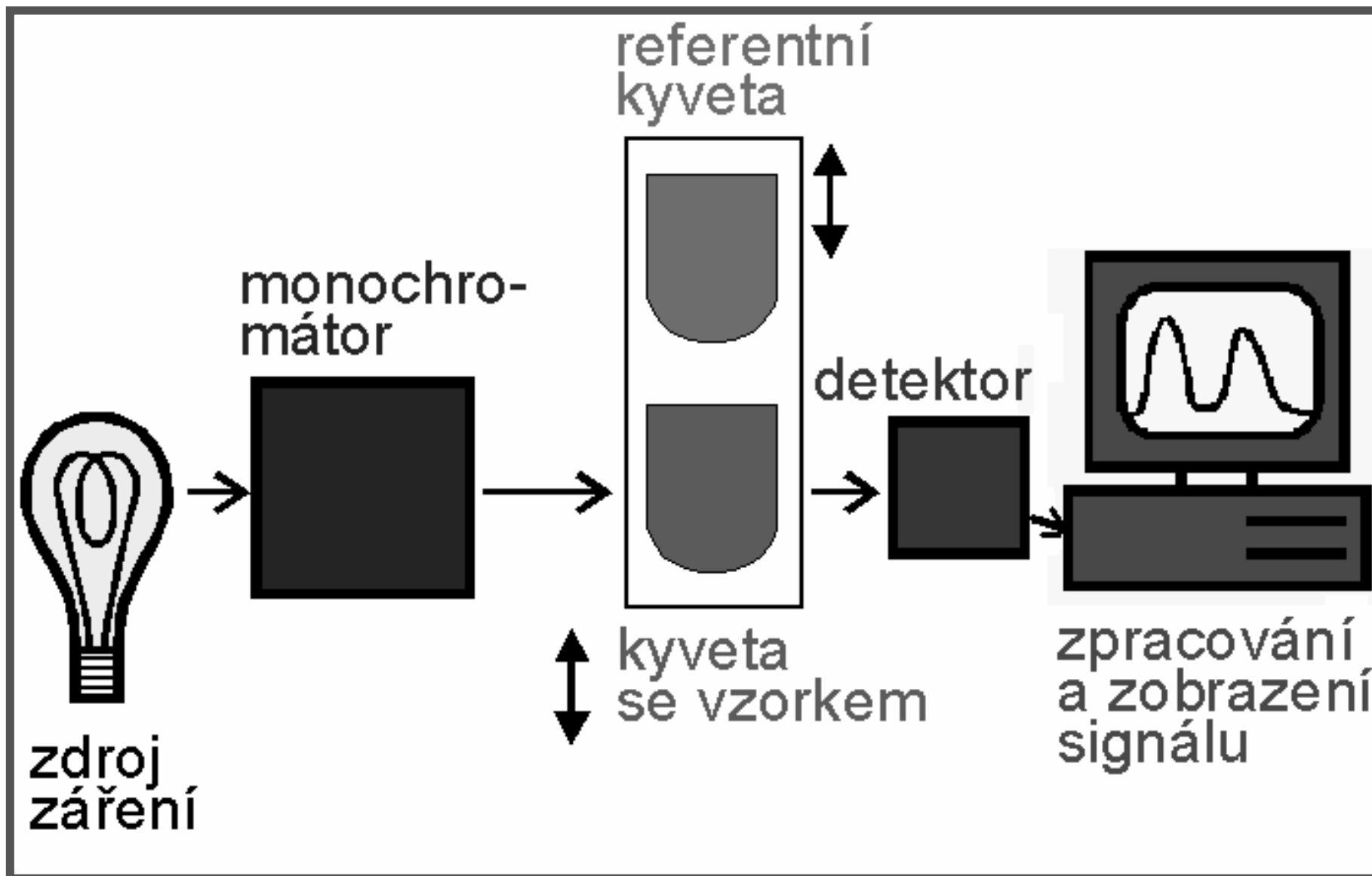
- základní obecné schéma instrumentace



$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Absorpční fotometrie

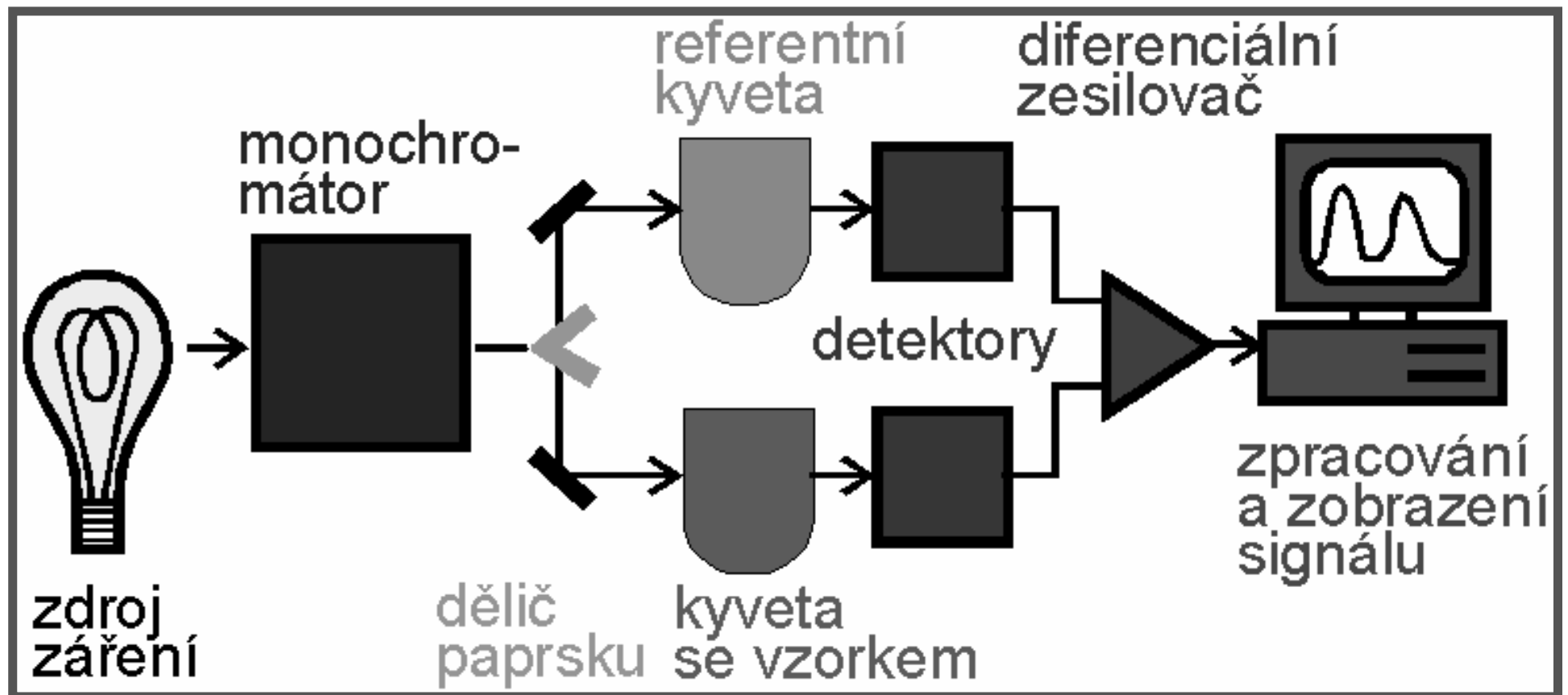
- jednopaprsková instrumentace



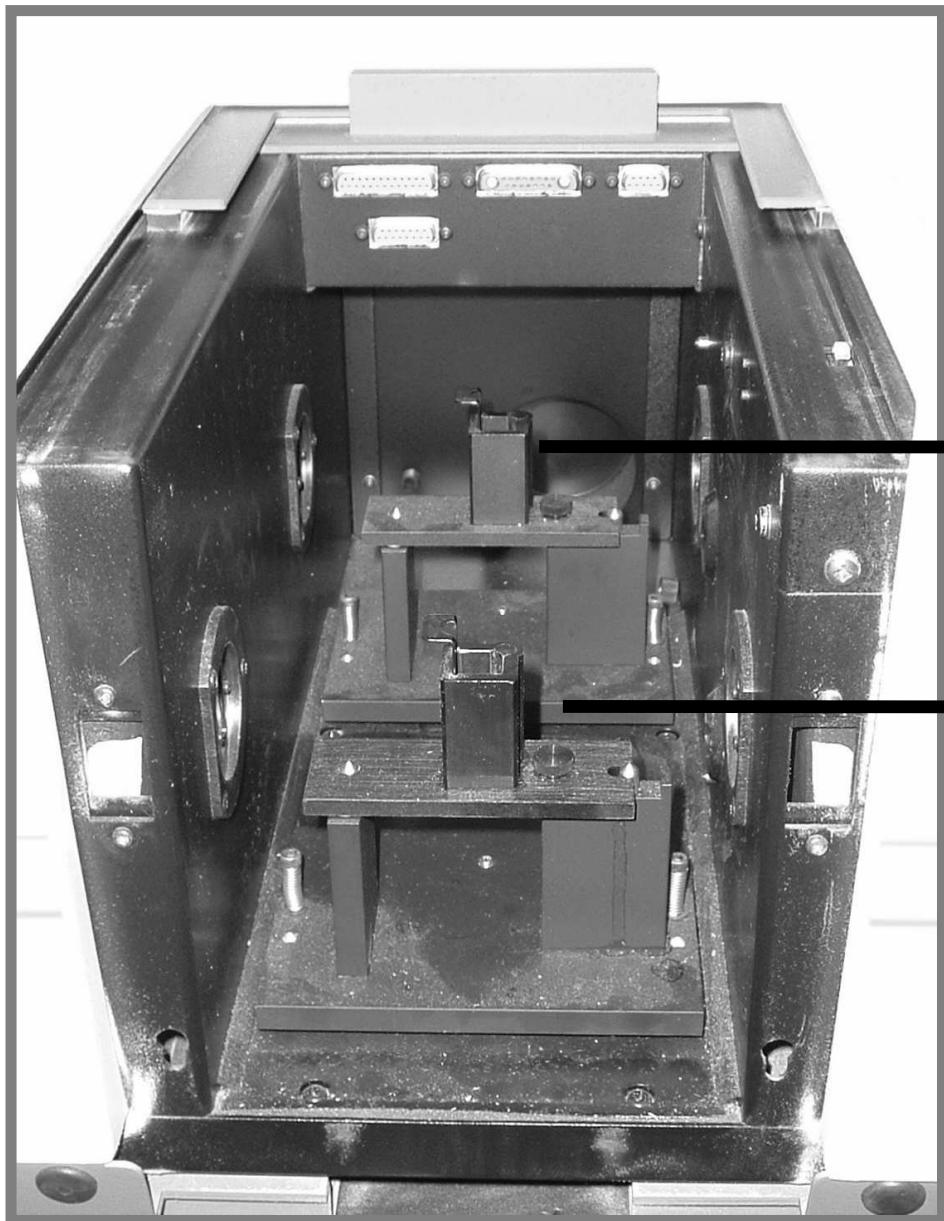
Absorpční fotometrie

- dvouprásková instrumentace

„v prostoru“



MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie
- VIDITELNÁ a UV oblast



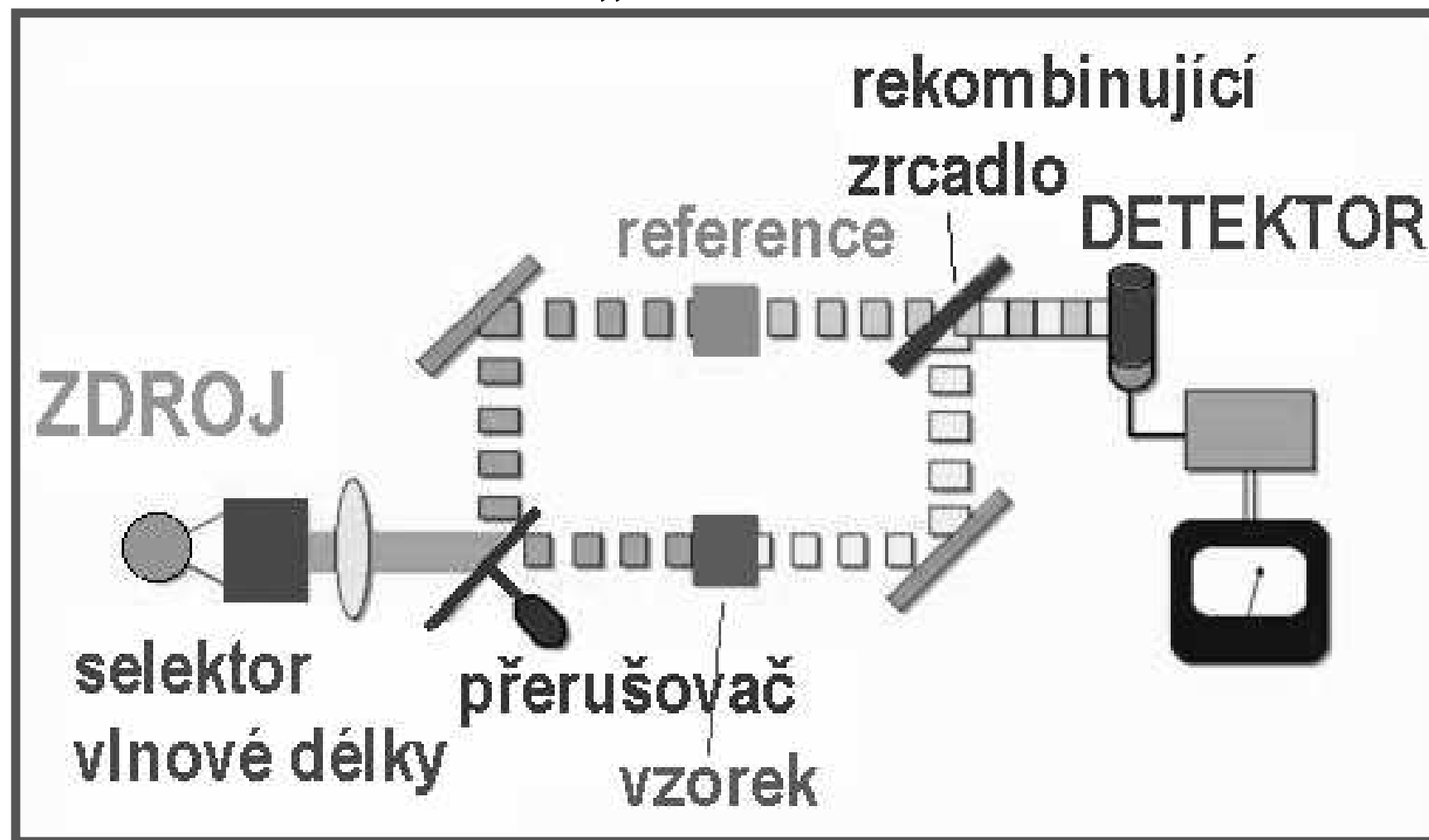
**SROVNÁVACÍ
PAPERSEK**

**MĚRNÝ
PAPERSEK**

Absorpční fotometrie

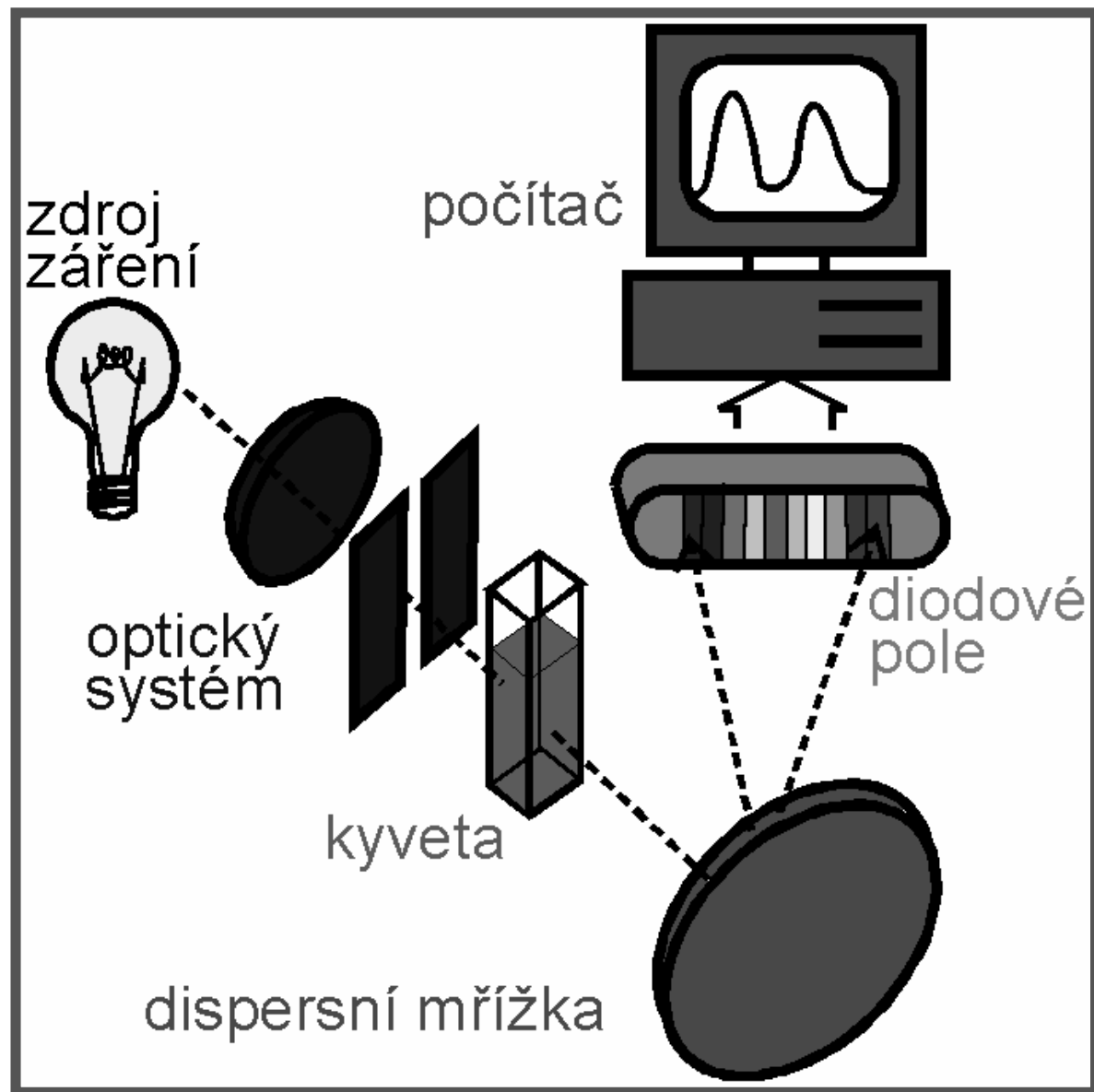
- dvouprásková instrumentace

„v čase“



Absorpční fotometrie

- mnohakanálová detekce



Absorpční fotometrie

- základní veličiny

PROPUSTNOST

$$T_{\lambda} = \frac{\Phi_{\lambda}}{\Phi_{\lambda 0}}$$

ABSORBANCE

$$A_{\lambda} = -\log T_{\lambda}$$

**MOLÁRNÍ
ABSORPČNÍ
KOEFIČIENT**

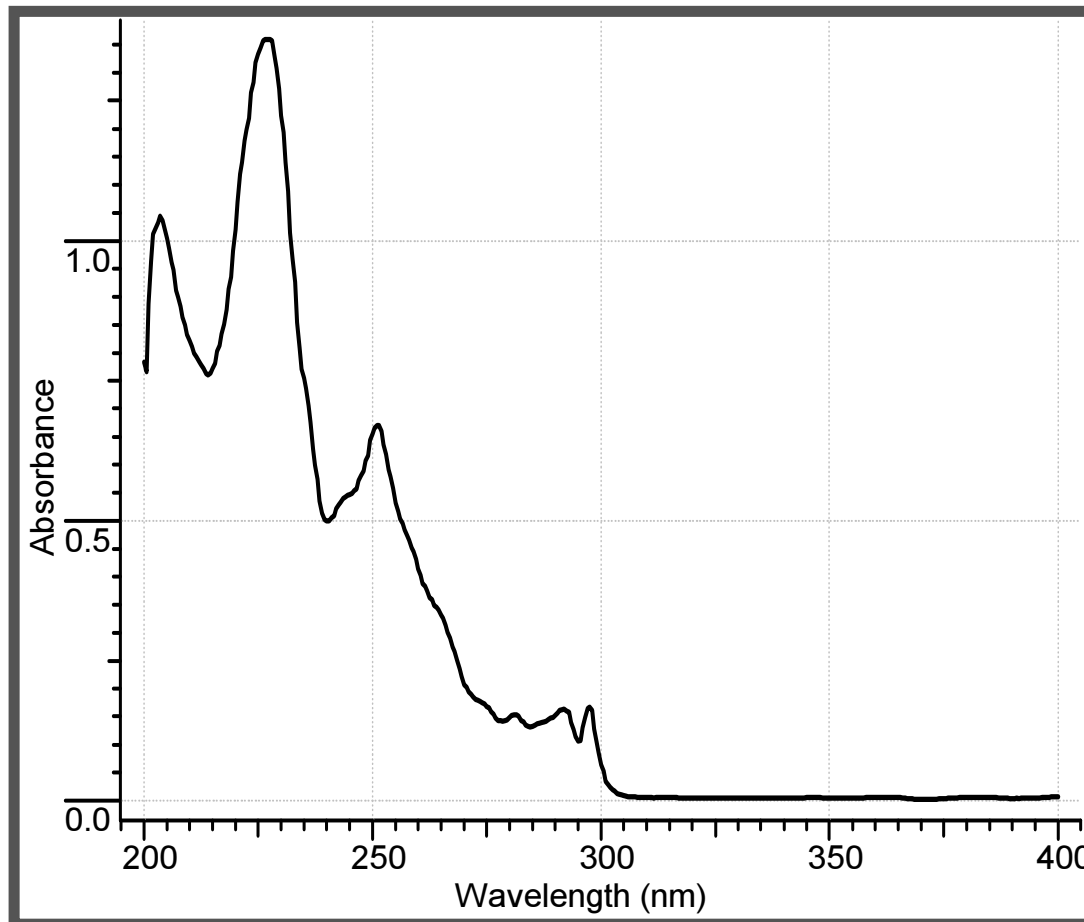
$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l c$$



Absorpční fotometrie

SPEKTRA

- závislost T , A nebo ε na - vlnové délce λ



- vlnočtu

- frekvenci

- energii fotonů

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

- pásy

- oddělené

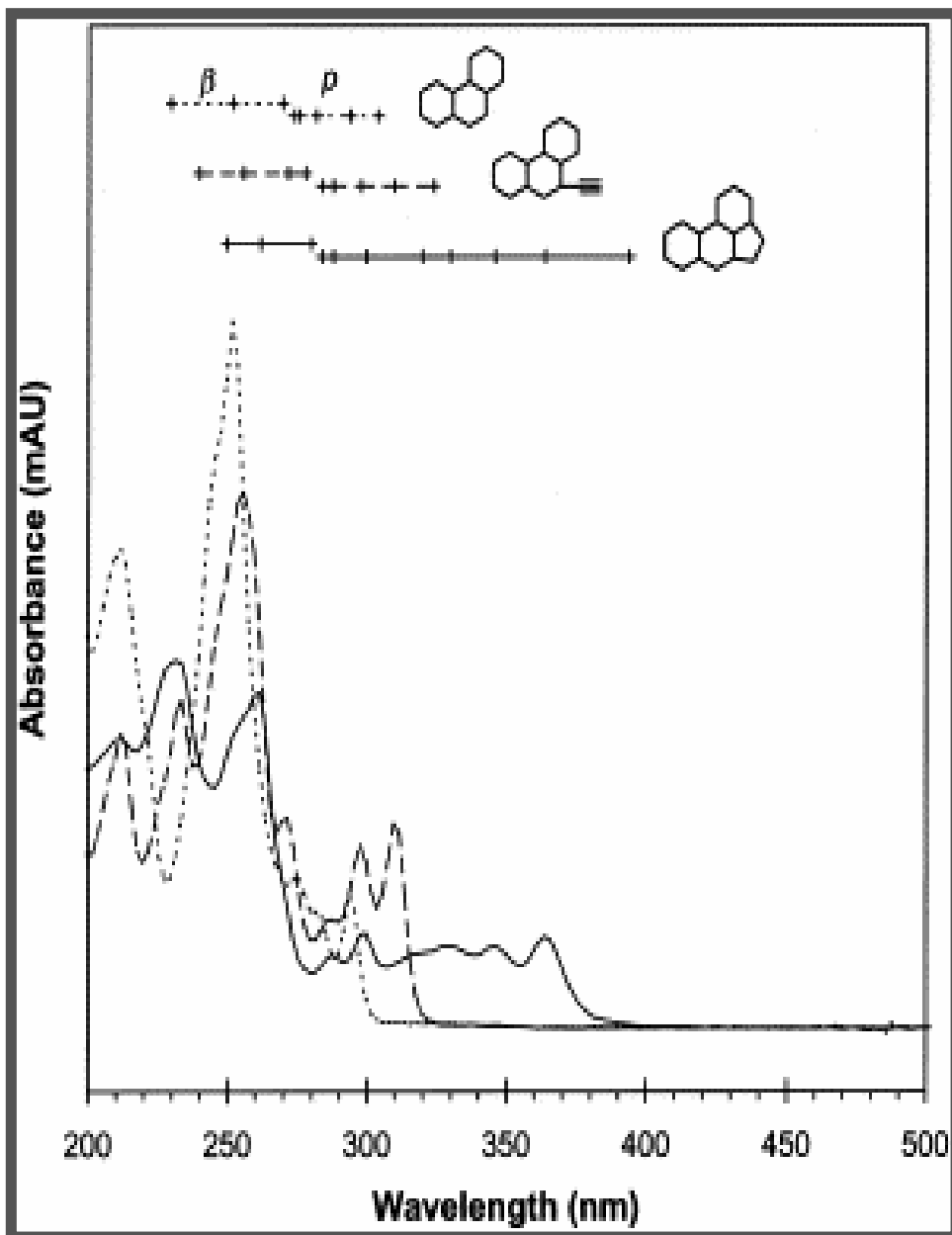
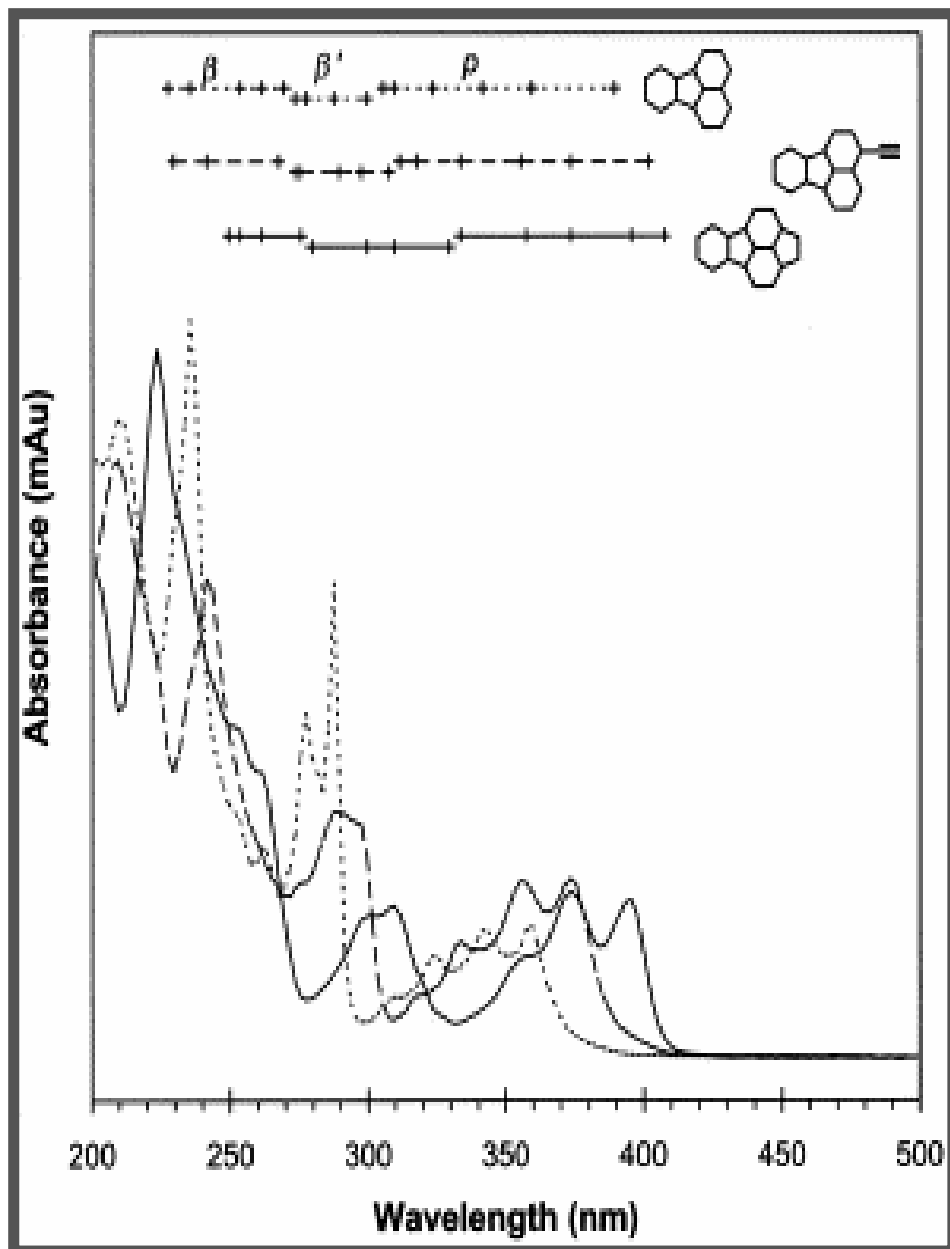
- překrývající se

Absorpční fotometrie

MOLEKULOVÁ SPEKTRA ZÁKLADNÍ PARAMETRY pásů

- poloha maxima (x_{MAX} , ...)
- výška /intenzita v maximu/ (h , ...)
molární absorpční koeficient
- šířka píku /„pološířka“/ (w , $Y_{h/2}$, ...)
„FWHM“ - „plná šířka
v polovině výšky“

UV-vis spektrometrie



UV-vis spektrometrie

- 6 TYPŮ přechodů

1) $\sigma - \sigma^*$ - nejvyšší energie přechodu

2) $n - \sigma^*$

3) $\pi - \pi^*$

4) $n - \pi^*$

5) přenos náboje (CT charge-transfer)
(MLCT)

6) přechody v ligandovém poli (LF)

(d - d) - nejnižší energie přechodu ↓

UV-vis spektrometrie

1) $\sigma - \sigma^*$ PŘECHODY

- orbitaly od jednoduchých vazeb
- absorpce ve vzdálené UV oblasti
pod 180 nm („vakuové UV“)

LÁTKY vykazující pouze $\sigma - \sigma^*$ PŘECHODY -

- **VHODNÁ ROZPOUŠTĚDLA** pro běžnou UV-vis spektrometrii

příklad - nasycené alifatické uhlovodíky

UV-vis spektrometrie

2) $n - \sigma^*$ PŘECHODY

- orbitaly s nevazebnými elektrony

- heteroatomy (substituenty)
nesoucí elektronový pár

- O, Cl - absorpce pod 200 nm

- **VHODNÁ ROZPOUŠTĚDLA**

pro běžnou UV-vis spektrometrii

CH₃Cl ($\lambda_{\max} = 173$ nm)

CH₃OH ($\lambda_{\max} = 184$ nm)

UV-vis spektrometrie

2) $n - \sigma^*$ PŘECHODY

- **N, S, Br, I** - nad 200 nm
- více heteroatomů v molekule
 - ↳ posun λ_{\max} k vyšším hodnotám
 - CH_3I ($\lambda_{\max} = 259 \text{ nm}$)**
 - CH_2I_2 ($\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$)**
 - CHI_3 ($\lambda_{\max} = 349 \text{ nm}$)**

UV-vis spektrometrie

3) $\pi - \pi^*$ PŘECHODY

- dvojn  vazby $-C=C-$

- v ice konjugovaných dvojn  vazeb

↙ posun λ_{\max} k vyšším hodnot m

$-C=C-$ ($\lambda_{\max} = 170 \text{ nm}$)

$-C=C-C=C-$ ($\lambda_{\max} = 220 \text{ nm}$)

$-C=C-C=C-C=C-$ ($\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$)

$-C=C-C=C-C=C-C=C-$ ($\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$)

$-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-$ ($\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$)

UV-vis spektrometrie

4) $n - \pi^*$ PŘECHODY

- **dvojně vazby a atomy nesoucí elektronový pár** $-C=O$, $-C=S$, $-C=N-$
- mnohdy možný jak $\pi - \pi^*$, tak $n - \pi^*$ přechod
- energie přechodu $n - \pi^*$ nižší vůči energii přechodu $\pi - \pi^*$ v téže molekule na téže funkční skupině
- energie přechodu $n - \pi^*$ silně ovlivněna typem atomu nesoucím elektronový pár

UV-vis spektrometrie

CHROMOFORY

- skupiny odpovědné za absorpci záření

AUXOCHROMY

- skupiny způsobující posun absorpčních maxim
- skupiny způsobující zvýšení intenzity pásů
- -OH, -NH₂, halogeny
 - vliv na změnu dipolového momentu při přechodu

UV-vis spektrometrie

BATHOCHROMNÍ efekt - „červený posun“

HYPSOCHROMNÍ efekt - „modrý posun“

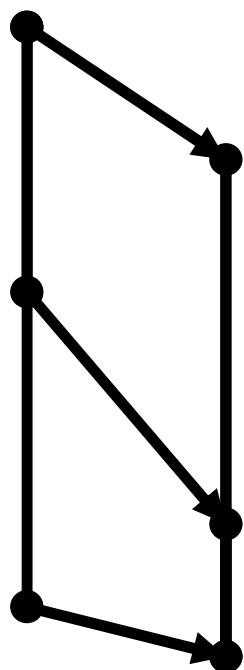
**HYPERCHROMICKÝ efekt - zvýšení intenzity
absorpce**

**HYPOCHROMNÍ efekt - snížení intenzity
absorpce**

UV-vis spektrometrie

EFEKTY ROZPOUŠTĚDEL

- polarita rozpouštědel



- vliv na polohu π^* hladin
 - střední pokles s růstem polarity
- vliv na polohu n hladin
 - silný pokles s růstem polarity
- vliv na polohu π hladin
 - slabý pokles s růstem polarity

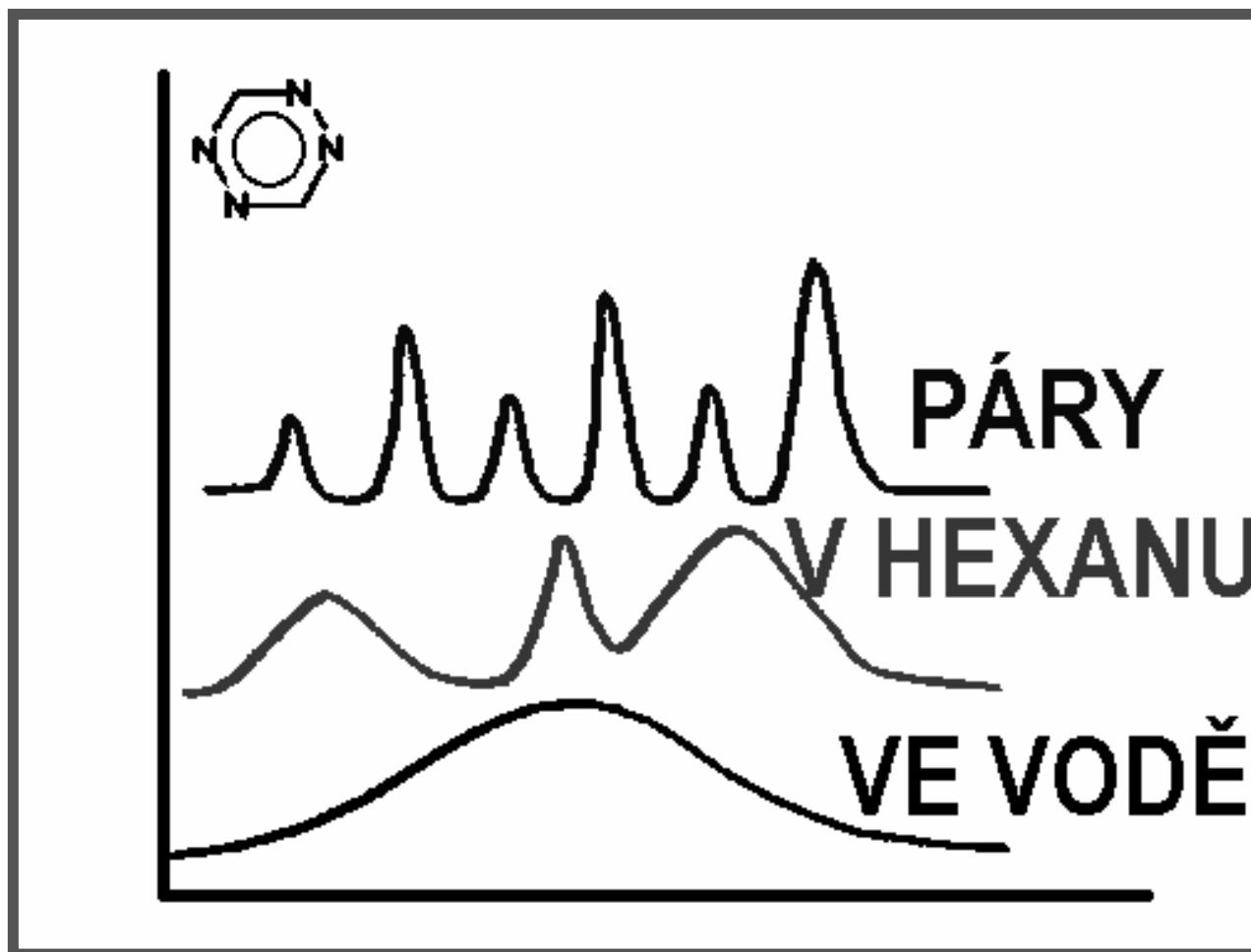
UV-vis spektrometrie

EFEKTY ROZPOUŠTĚDEL

- polarita rozpouštědel
 - vliv na polohu $n - \pi^*$ přechodů
 - růst polarity - „modrý posun“
 - pokles polarity - „červený posun“
 - vliv na polohu $\pi - \pi^*$ přechodů
 - růst polarity - „červený posun“
 - pokles polarity - „modrý posun“

UV-vis spektrometrie

EFEKTY ROZPOUŠTĚDEL



UV-vis spektrometrie

5) přenos náboje (CT charge-transfer)

přenos elektronu z jedné části molekuly
na druhou

- donor a akceptor elektronu

např. **MLCT** - metal to ligand charge transfer

LMCT - ligand to metal charge transfer

Fe^{2+} a o-fenathrolin

benzen a jod

toluen a chloroform

UV-vis spektrometrie

6) přechody v ligandovém poli (LF)

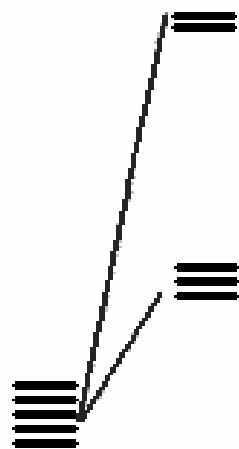
(d - d) - **nejnižší energie přechodu**

- přechody ve viditelné až blízké infračervené oblasti
- sejmutí degenerace d-orbitalů vlivem ligandového pole
- geometrická struktura komplexů
 - **oktaedrické pole** - např. 6 jednodonorových ligandů
 - **tetraedrické pole** - např. 4 jednodonorové ligandy

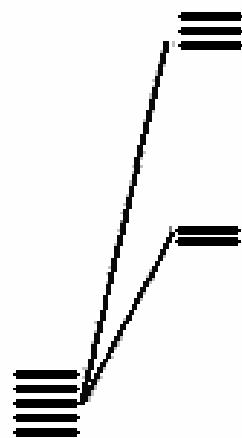
UV-vis spektrometrie

6) přechody v ligandovém poli (LF) (d - d) - nejnižší energie přechodu

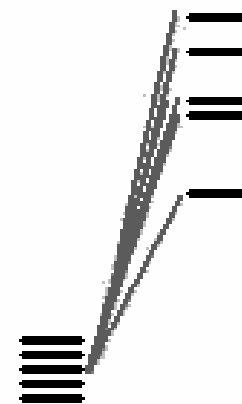
ŠTĚPENÍ HLADIN V LIGANDOVÉM POLI



OKTA-
EDRICKÉ



TETRA-
EDRICKÉ



TETRA-
GONÁLNÍ

UV-vis spektrometrie

6) přechody v ligandovém poli (LF)

(d - d) - nejnižší energie přechodu

- spektrochemická řada ligandů

- od ligandu s nejmenším účinkem po
ligand s největším účinkem

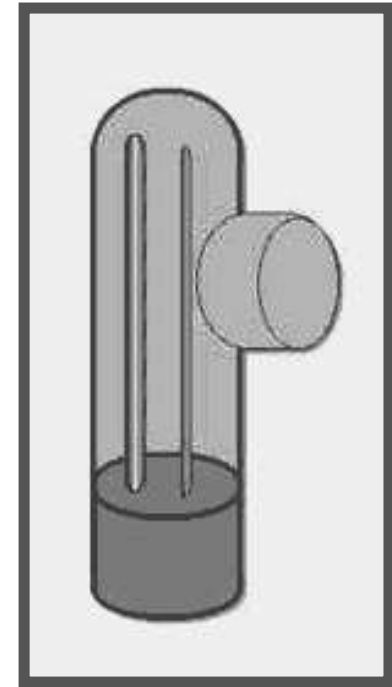
příklady ze spektrochemické řady

I^- , Br^- , Cl^- , F^- , ethanol, voda, SCN^- , NH_3 ,
ethylendiamin, o-fenanthrolin, $C=O$

UV-vis spektrometrie

INSTRUMENTACE

- zdroje záření
- UV oblast
 - vodíková výbojka
 - deuteriová výbojka (160 - 380 nm)
 - rtuťová výbojka
- viditelná oblast
 - wolframová žárovka
 - halogenová žárovka (360 - 2200 nm)



UV-vis spektrometrie

INSTRUMENTACE

- **kyvetový materiál - křemen**
 - sklo (jen VIS)
 - „plexisklo“
- mřížkové monochromátory
- fotonásobiče, diodová pole, CCD
- příp. pásové a hranové filtry

Kvantitativní spektrometrie

- specifické aspekty jednotlivých metod

MOLEKULOVÁ absorpční/reflexní spektrometrie

- VIDITELNÁ a UV oblast

- pásové spektrum - malý počet širokých pásů

- většinou v absorpčním módu

ANALÝZA ANORGANICKÝCH SOLÍ - UV oblast

ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK

ANALÝZA KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN

ANALÝZA PRODUKTŮ ENZYMATICKÝCH REAKCÍ