ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 10
Ηλεκτρονικά φάσματα

Δημήτρης Κονταρίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
   P.W. Atkins, J. De Paula
   (Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
   Στέφανος Τραχανάς
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

3. **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**
   Φ. Νταής
   Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001

4. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
   D.A. McQuarrie, J.D. Simon
   University Science Books, Sausalito, California, 1997

5. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY,** 2nd Edition
   H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
   John Wiley & Sons, Inc., 2000

10

Ηλεκτρονικά Φάσματα

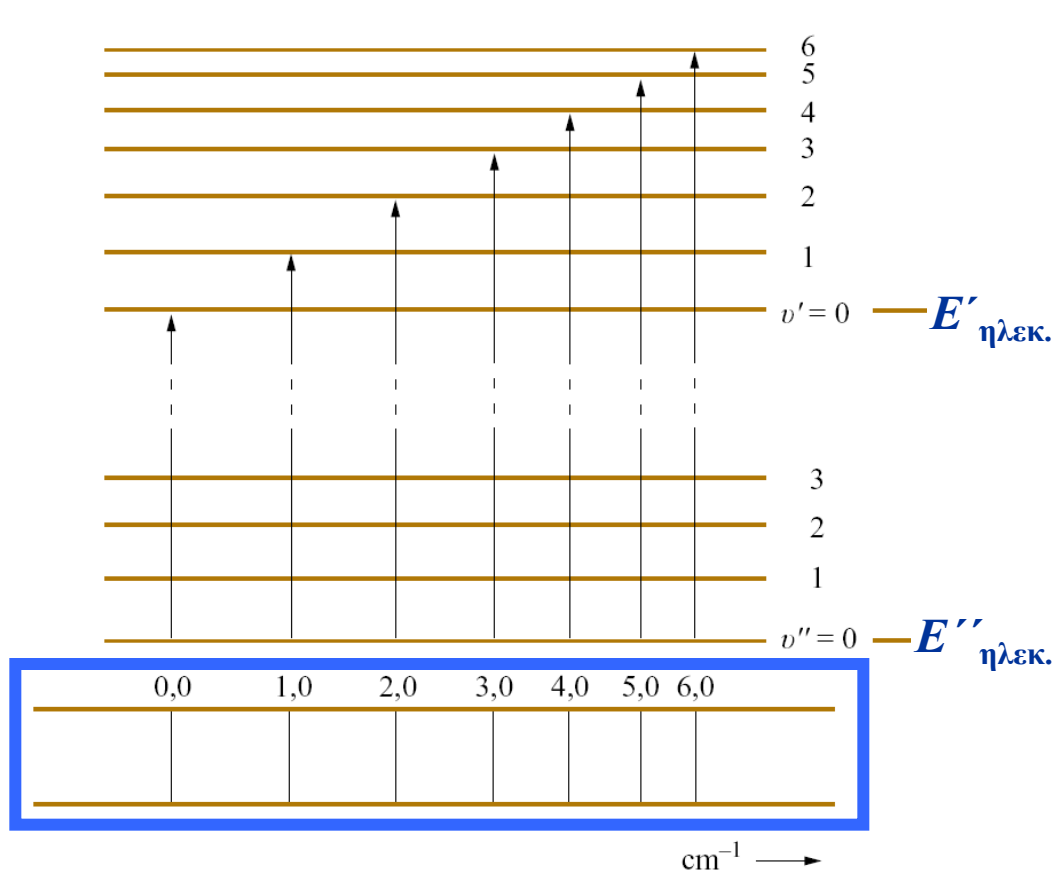
Ταινίες απορρόφησης

Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μπορεί να συνοδεύονται από μεταβολές στις δονητικές και περιστροφικές στάθμες.

Εάν ληφθεί υπόψη μόνο η παρουσία δονητικών σταθμών, οι μεταπτώσεις και το προκύπτον ηλεκτρονικό φάσμα θα έχουν τη μορφή του διπλανού σχήματος.

Η ομάδα των μεταπτώσεων αυτών ονομάζεται ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ'*

Image.url



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ'*

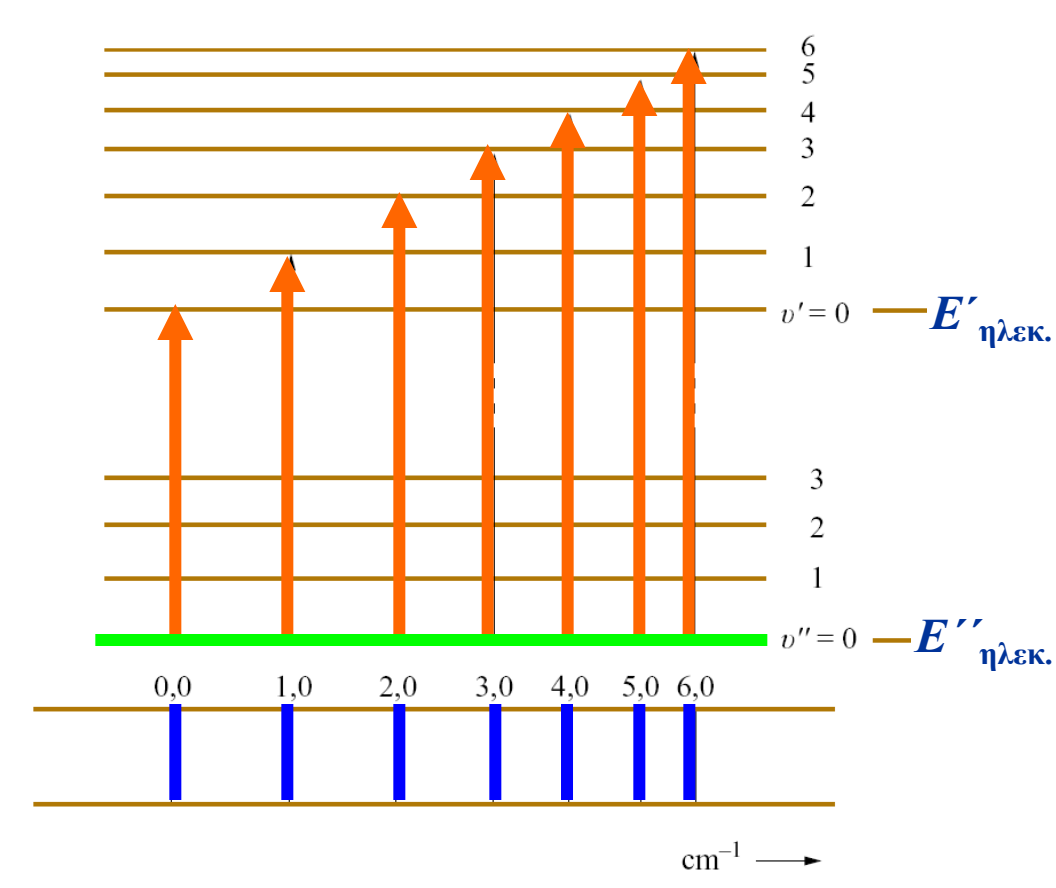
Ταινίες απορρόφησης

Από το σχήμα, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

Δεν υπάρχει κανόνας επιλογής για τις μεταπτώσεις *υ'* ← *υ''*.

Όλες οι μεταβάσεις ξεκινούν από τη δονητική στάθμη *υ''*=0, γιατί σε θερμοκρασία δωματίου τα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη.

Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των σταθμών *υ'* είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες μεταξύ των σταθμών υ''. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην **απόσταση** μεταξύ των κορυφών στη ζώνη απορρόφησης του ηλεκτρονικού φάσματος.

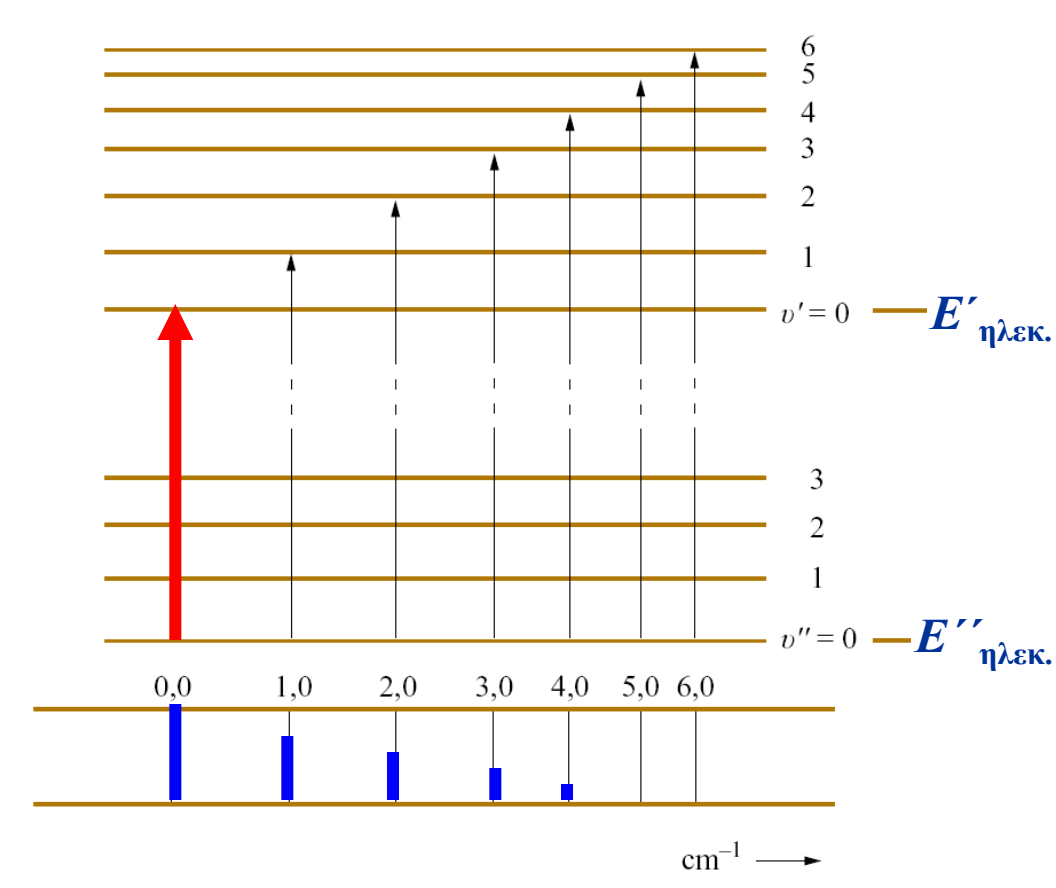


Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ'*

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα δεν έχουν την ίδια ένταση. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς, ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση *υ΄*=0 ← *υ΄΄*=0.



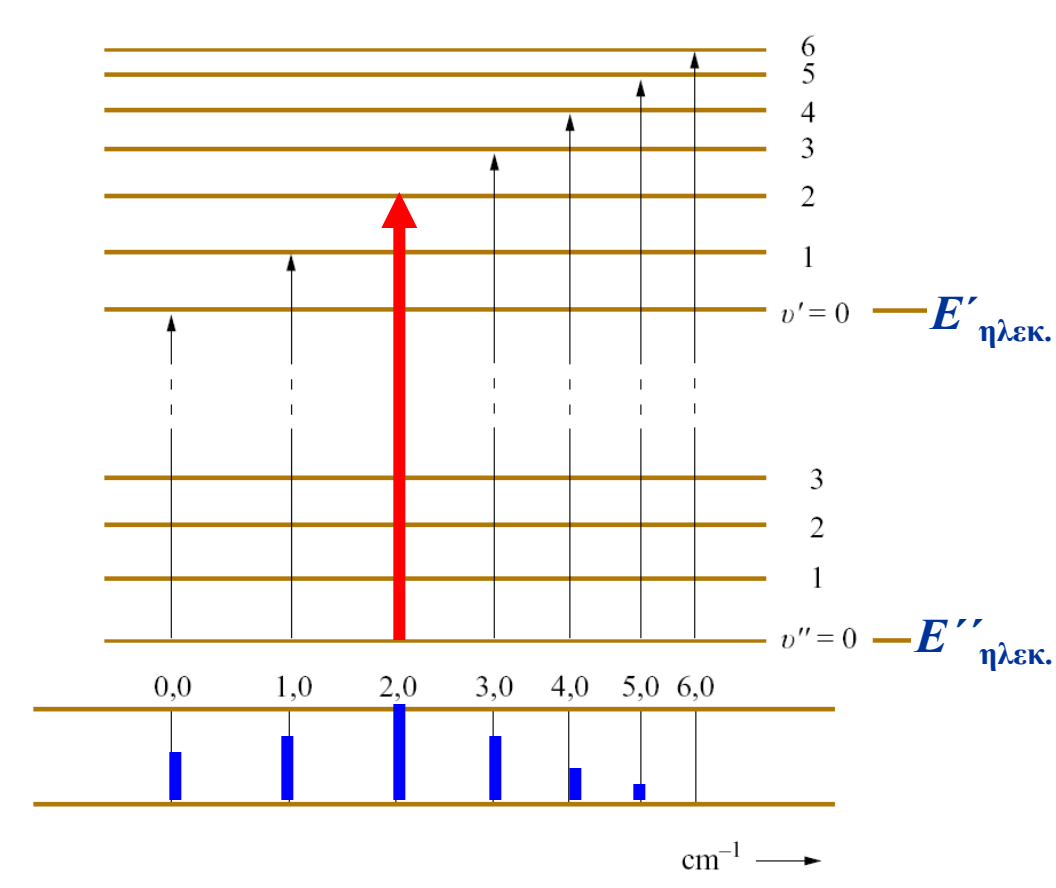
Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ'*

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα δεν έχουν την ίδια ένταση. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς, ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση *υ΄*=0 ← *υ΄΄*=0.

Σε άλλα φάσματα, η ένταση των κορυφών αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο για όρισμένη τιμή *υ΄*.



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ'*

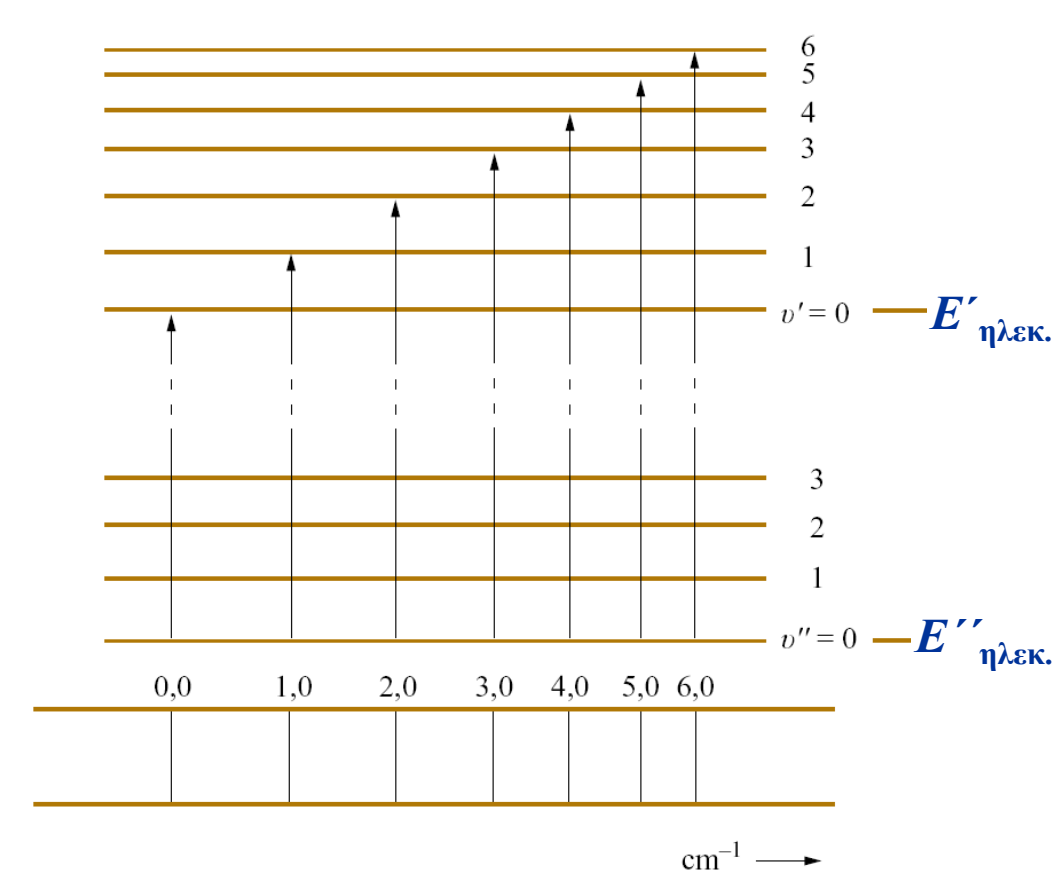
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα δεν έχουν την ίδια ένταση. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς, ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση *υ΄*=0 ← *υ΄΄*=0.

Σε άλλα φάσματα, η ένταση των κορυφών αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο για όρισμένη τιμή *υ΄*.

Μπορεί επίσης να εμφανιστούν λίγες μόνο γραμμές, οι οποίες ακολουθούνται από μια συνέχεια στο φάσμα απορρόφησης.



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή *υ*’

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

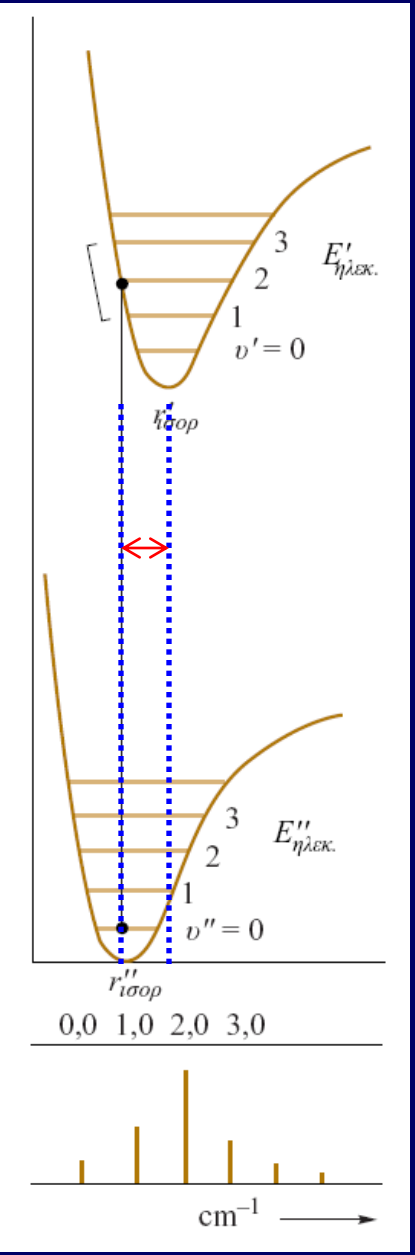
Image.url

Οι παρατηρήσεις αυτές ερμηνεύτηκαν το 1925 από τους Frank-Condon, οι οποίοι διατύπωσαν την αρχή:

"Η ηλεκτρονική μετάβαση συμβαίνει τόσο γρήγορα, ώστε το μήκος του δεσμού του δονούμενου μορίου δε μεταβάλλεται αισθητά κατά τη διάρκεια της μετάβασης"

Οι πυρήνες διατομικού μορίου έχουν την ίδια θέση πριν και μετά την ηλεκτρονική μετάβαση.

Στο σχήμα, η απόσταση $r'_{ισορ}$. θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την $r''_{ισορ}$., γιατί ο δεσμός είναι πιο εύκαμπτος στη διεγερμένη στάθμη.



Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι παρατηρήσεις αυτές ερμηνεύτηκαν το 1925 από τους Frank-Condon, οι οποίοι διατύπωσαν την αρχή:

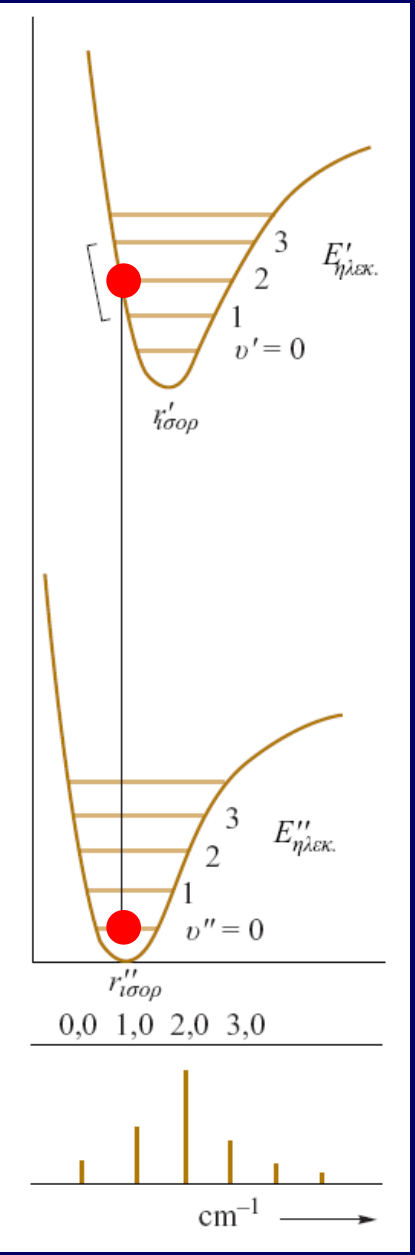
"Η ηλεκτρονική μετάβαση συμβαίνει τόσο γρήγορα, ώστε το μήκος του δεσμού του δονούμενου μορίου δε μεταβάλλεται αισθητά κατά τη διάρκεια της μετάβασης"

Οι πυρήνες διατομικού μορίου έχουν την ίδια θέση πριν και μετά την ηλεκτρονική μετάβαση.

Στο σχήμα, η απόσταση $r'_{ισορ}$. θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την $r''_{ισορ}$., γιατί ο δεσμός είναι πιο εύκαμπτος στη διεγερμένη στάθμη.

Για $\upsilon=0$, η κβαντομηχανική υποδεικνύει πως η πιο πιθανή θέση του ατόμου είναι στο μέσο της κίνησής του ($r_{ισορ}$).

Για $\upsilon>0$, το δονούμενο άτομο στο διατομικό μόριο καταναλώνει περισσότερο χρόνο κοντά στην καμπύλη, επειδή εκεί η δυναμική ενέργεια έχει τη μεγαλύτερη τιμή.



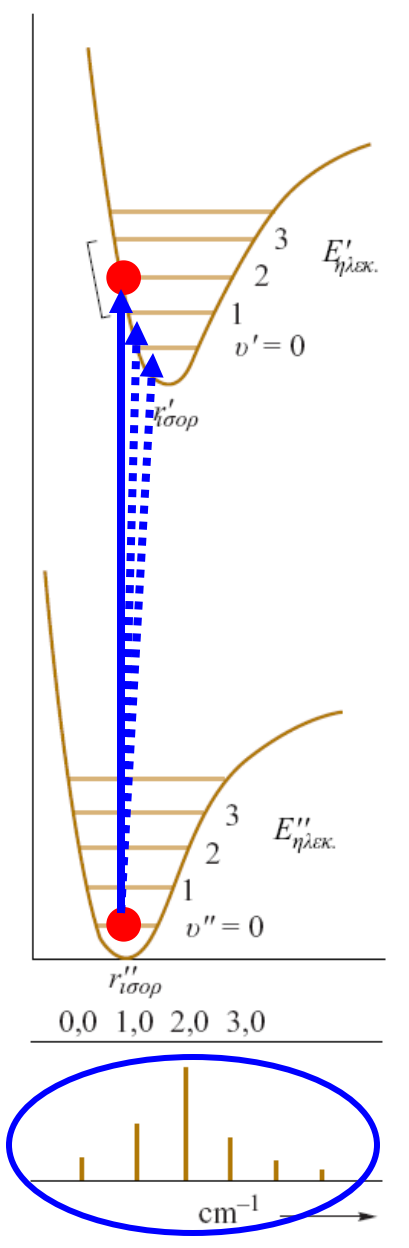
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Σύμφωνα με την αρχή Frank-Condon, εάν το μόριο βρίσκεται στη θέση $r''_{ισορ}$ της θεμελιώδους δονητικής στάθμης $υ''=0$ και διεγερθεί στην πρώτη ηλεκτρονική στάθμη, **δεν θα μεταβληθεί το μήκος του δεσμού**.

Επομένως, η ηλεκτρονική μετάβαση θα συμβεί **κατακόρυφα** όπως φαίνεται στο σχήμα.

Επειδή το μήκος του δεσμού κατά την ηλεκτρονική μετάβαση $υ'=2 \leftarrow υ''=0$ δε μεταβάλλεται, η μετάβαση αυτή έχει τη **μεγαλύτερη πιθανότητα** να συμβεί σε σχέση με άλλες μεταβάσεις.

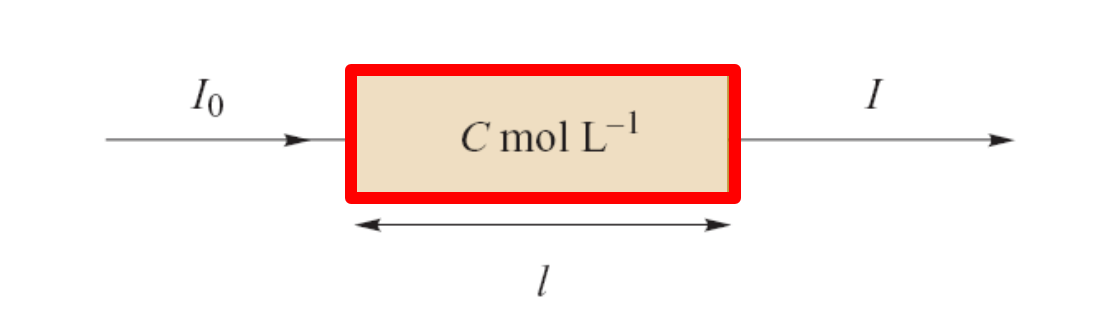
Για το λόγο αυτό, η αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα θα έχει τη **μεγαλύτερη ένταση**.



Ένταση κορυφών. Νόμος Beer - Lambert

Η **πιθανότερη** ηλεκτρονική μετάβαση (αρχή Frank-Condon) καταλήγει στην εμφάνιση κορυφής στο φάσμα με τη **μεγαλύτερη ένταση**.

Η ένταση της κορυφής **εξαρτάται και από άλλους παράγοντες,** όπως η **συγκέντρωση** και η **φύση** των μορίων της υπό μελέτη ουσίας.



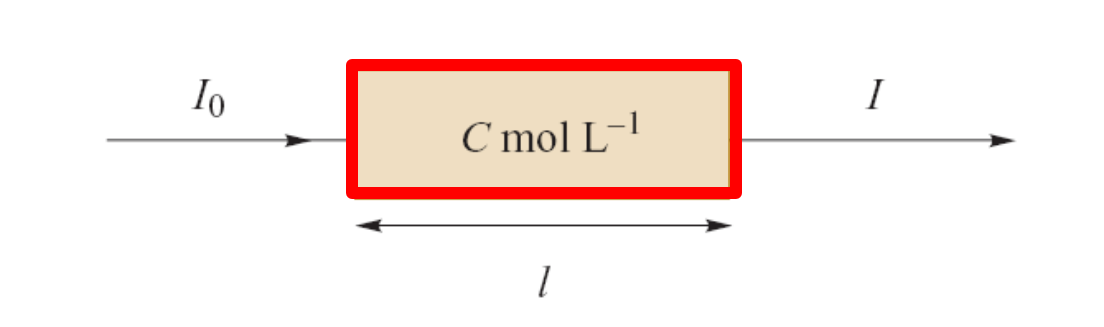
$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl} = T$$

$$-\log T = \varepsilon Cl = A$$

I_0 : ένταση προσπίπτουας ακτινοβολίας
I : ένταση διερχόμενης ακτινοβολίας
C: Συγκέντρωση ουσίας (mol L^{-1})
l : οπτική διαδρομή μέσα στο διάλυμα (cm)
ε : μοριακός συντελεστής απόσβεσης (L mol^{-1} cm^{-1})
T: διαπερατότητα
A: απορρόφηση

Ένταση κορυφών. Νόμος Beer - Lambert

$$A = -\log T = \varepsilon C l$$



- Η απορρόφηση, ***A***, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ***C*** της ουσίας στο διάλυμα
- Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, ***ε***, εξαρτάται από τις ιδιότητες του μορίου και όχι από τις παραμέτρους της κυψελίδας ή του διαλύματος.

- Όσο πιο μεγάλος είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, τόσο πιο ισχυρή θα είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας και, επομένως, η ένταση της φασματικής κορυφής.

- Όσο πιο μεγάλος είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, τόσο πιο μεγάλη η πιθανότητα να συμβεί μια ηλεκτρονική μετάπτωση.

- Όταν $\varepsilon < 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1} → κορυφή μέσης έντασης
- Απαγορευμένες μεταπτώσεις: $10^{-3} < \varepsilon < 1$ L mol^{-1} cm^{-1}

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Στα πολυατομικά μόρια, μπορεί να θεωρηθεί πως η απορρόφηση ακτινοβολίας UV/vis προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων **εντοπισμένων** σε άτομα ή ομάδες ατόμων εντός του μορίου, π.χ.

OH, **C=C**, **C=O**, **CH_3**, **CHO**, **COOH**

χωρίς να επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ατόμων ή ομάδων στο υπόλοιπο του μορίου.

Επομένως είναι δυνατή, με καλή προσέγγιση, η μελέτη του φάσματος και της δομής του **κάθε δεσμού** μεμονωμένα.

Οι χαρακτηριστικές αυτές ομάδες ατόμων ονομάζονται **χρωμοφόρες ομάδες** ή απλώς **χρωμοφόρα**.

Δεσμοί για τους οποίους η παραπάνω προσέγγιση είναι επαρκής, ονομάζονται εντοπισμένοι δεσμοί, επειδή σχηματίζονται από **εντοπισμένα μοριακά τροχιακά**, δηλαδή τροχιακά τα οποία προκύπτουν από την επικάλυψη ατομικών τροχιακών μόνον των δύο ατόμων του δεσμού.

Μόρια για τα οποία η προσέγγιση είναι ανεπαρκής, περιέχουν **μη εντοπισμένα** μοριακά τροχιακά.

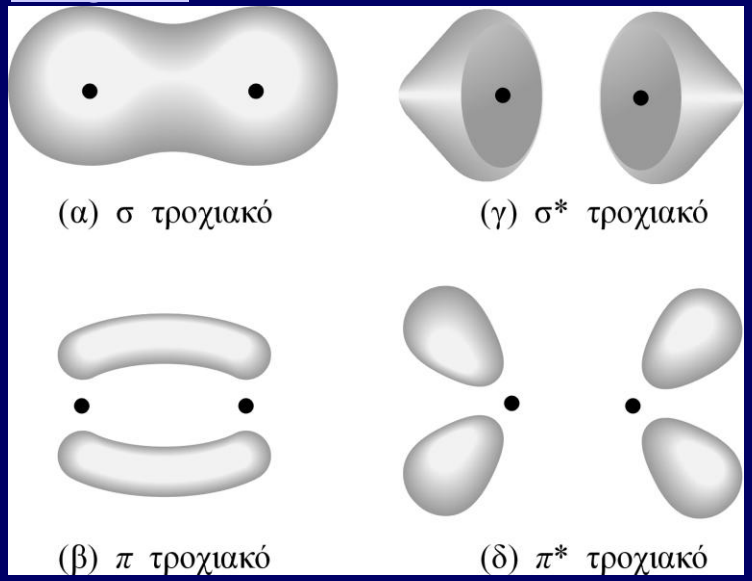
Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Image.url

Όταν δύο άτομα σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια και από τα δύο άτομα συμμετέχουν στο δεσμό και καταλαμβάνουν ένα νέο (μοριακό) τροχιακό.

Τα «δεσμικά» ηλεκτρόνια συνδέονται με το μόριο σα σύνολο και όχι με τους ξεχωριστούς πυρήνες.

Τα ηλεκτρόνια σθένους που δεν συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς των μορίων ονομάζονται «μη δεσμικά»



Κατανομή ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά σ και π

Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται, τότε προκύπτει ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας και ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό υψηλής ενέργειας. Στη θεμελιώδη κατάσταση, τα ηλεκτρόνια του μορίου καταλαμβάνουν το δεσμικό τροχιακό.

Στα οργανικά μόρια, τα μοριακά τροχιακά που σχετίζονται με απλούς δεσμούς αναφέρονται ως σ.

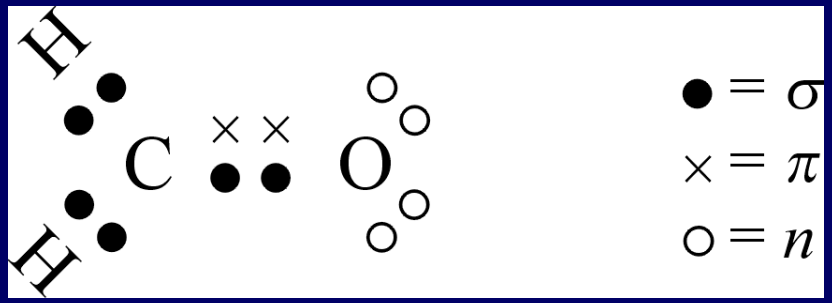
Ο διπλός δεσμός αποτελείται από ένα τροχιακό σ και ένα π.

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Εκτός από τα σ και π ηλεκτρόνια, πολλά οργανικά μόρια περιέχουν επιπλέον και μη δεσμικά ηλεκτρόνια. Αυτά τα μονήρη, κυρίως, ηλεκτρόνια συμβολίζονται ως n.

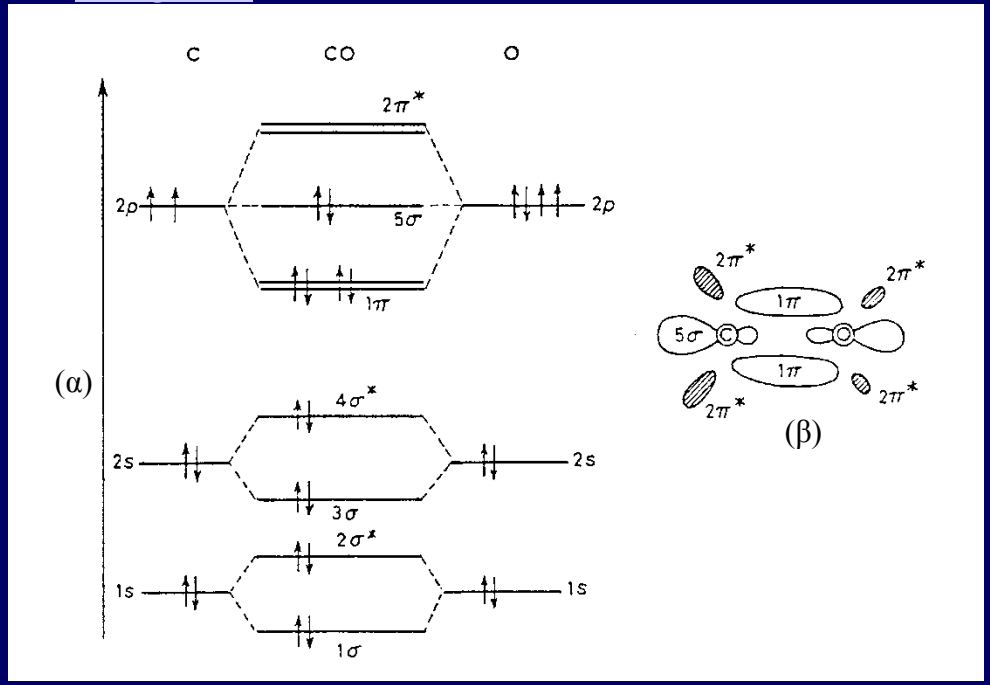
Συνήθως εντοπίζονται γύρω από άτομα όπως το οξυγόνο, τα αλογόνα, το θείο και το άζωτο.

Image.url



Τα είδη των μοριακών τροχιακών στο μόριο της φορμαλδεΰδης

Image.url



Τα μοριακά τροχιακά του CO στην αέρια φάση
Ενεργειακό διάγραμμα και χωρική κατανομή

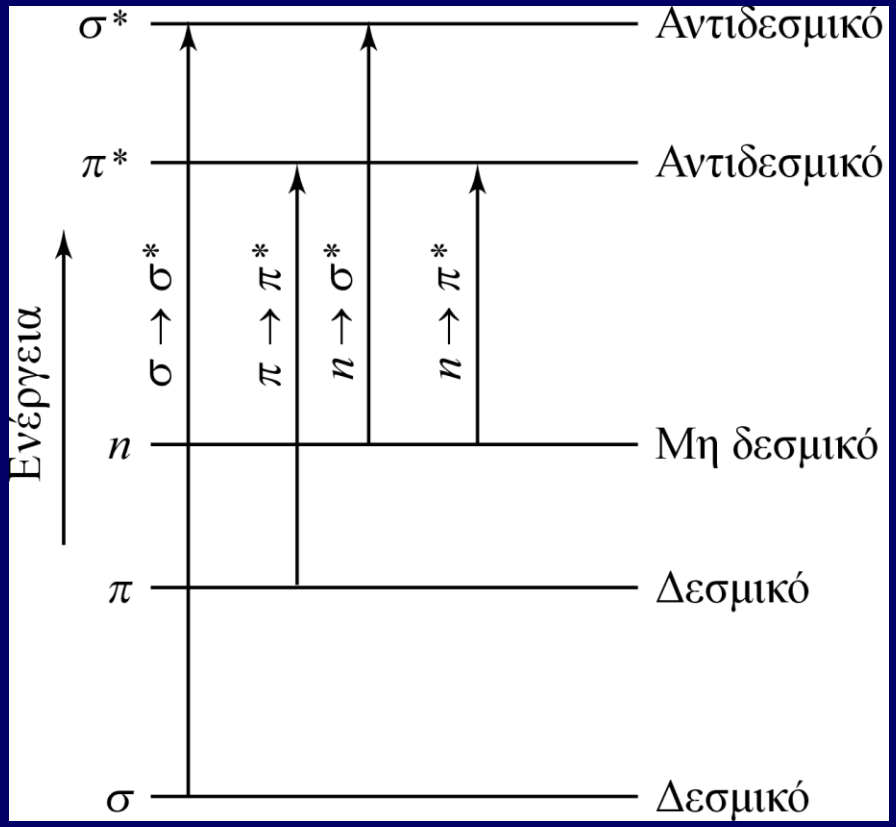
Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Οι ενέργειες για τα διάφορα είδη των μοριακών τροχιακών διαφέρουν σημαντικά. Γενικά, τα ενεργειακά επίπεδα των n ηλεκτρονίων βρίσκονται μεταξύ αυτών των δεσμικών και αντιδεσμικών π και σ ηλεκτρονίων.

Image.url

Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ανάμεσα σε ορισμένες ενεργειακές στάθμες μπορούν να αποδοθούν σε απορρόφηση ακτινοβολίας τεσσάρων ειδών:

σ → σ*	C-H (CH_4)	125 nm
n → σ*	H_2O	167 nm
n → π *		200 – 700 nm
π → π*		200 – 700 nm

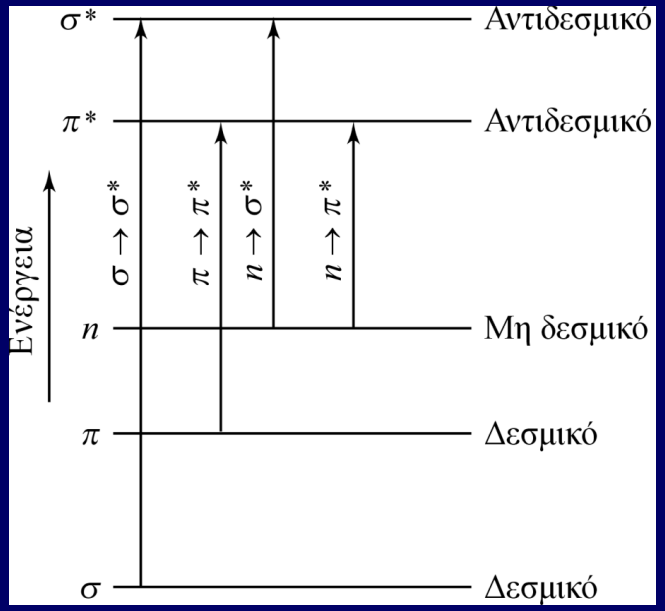


Ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες σε ένα μόριο

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Απαιτούμενη ενέργεια μετάπτωσης (ΔΕ)

σ →σ* >> n →σ* > π →π* > n →π*



Η μετάπτωση σ→σ* απαιτεί υψηλή ενέργεια (λ< 150 nm). Οι κεκορεσμένοι υδρογονάν-θρακες, χωρίς n ηλεκτρόνια και μόνο δεσμούς σ δεν απορροφούν στο εγγύς UV.

C_3H_8 (λ_{max}= 135 nm)

Στα οργανικά μόρια, τα n ηλεκτρόνια εντοπίζονται κυρίως σε ατομικά τροχιακά του αζώτου, θείου, οξυγόνου και των αλογόνων.

Ενώσεις που περιέχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια παρουσιάζουν απορροφήσεις που οφείλονται σε n→π* και n→σ* μεταπτώσεις

n → σ*

H_3CCl (λ_{max}= 173 nm)

H_3COH (λ_{max}= 183 nm)

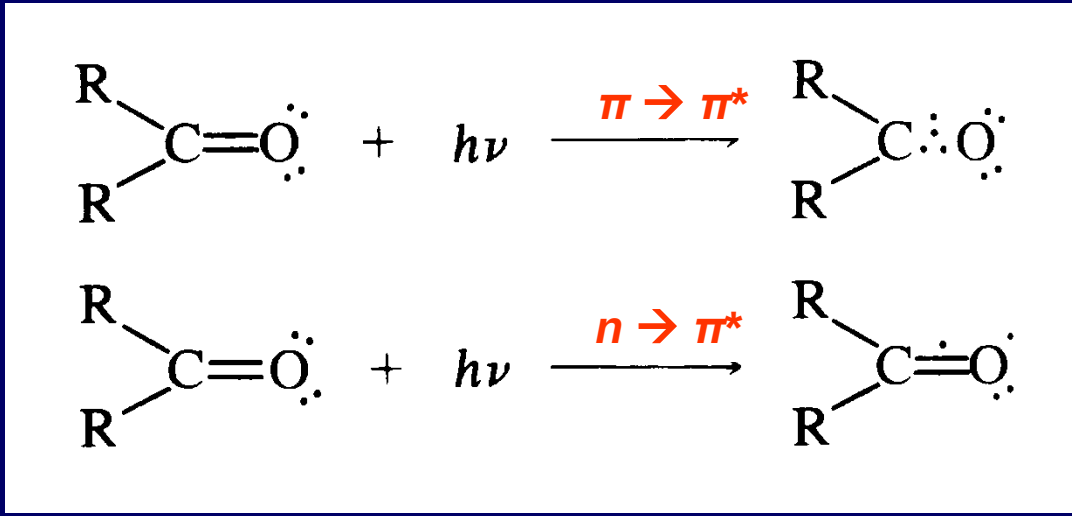
$(H_3C)_3CNH_2$ (λ_{max}= 227 nm)

n → π*

κεκορεσμένες αλδεϋδες και κετόνες (λ_{max}= 285 nm)

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Τρόπος αναπαράστασης μοριακών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων



Οι μεταπτώσεις n→π* και π→π* προϋποθέτουν την παρουσία μιας ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο της οργανικής ένωσης, η οποία παρέχει τα τροχιακά π. Για τις ομάδες αυτές ισχύει ο όρος «χρωμοφόρο».

Χρωμοφόρες ομάδες ή χρωμοφόρα ονομάζονται οι δραστικές ομάδες στις οποίες οφείλεται η απορρόφηση εγγύς υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας.

Πρόκειται για ακόρεστες ομάδες (π.χ. διπλοί, τριπλοί δεσμοί) που αποτελούν μέρος κεκορεσμένου μορίου το οποίο δεν απορροφά ακτινοβολία και δεν έχει ελεύθερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους (π.χ. αλυσίδα υδρογονάνθρακα)

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

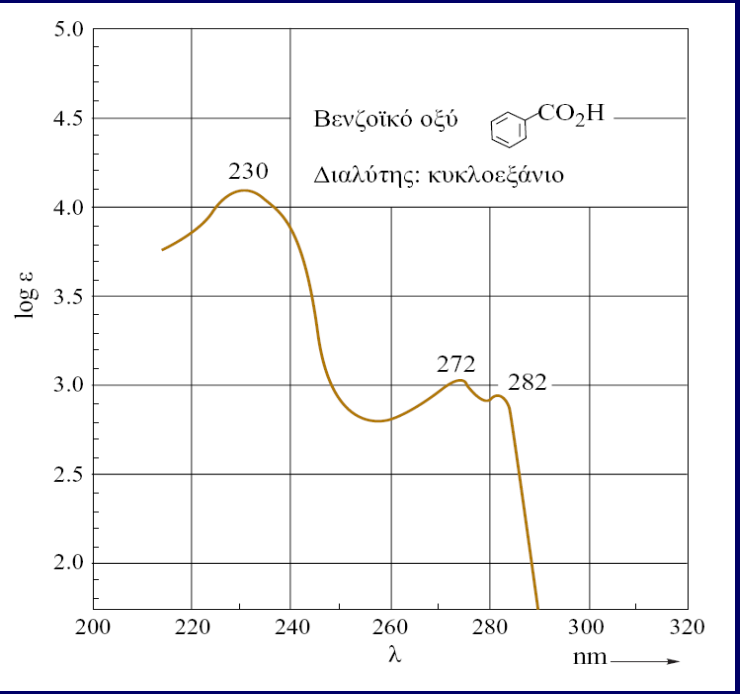
Η εμφάνιση ηλεκτρονικού φάσματος ουσιών στην υγρή και στερεά κατάσταση είναι σχετικά απλή.

Τα φάσματα αποτελούνται συνήθως από ευρείες ταινίες απορρόφησης σε μήκη κύματος τα οποία αντιστοιχούν στα μέγιστα των απορροφήσεων, λ_{max}, μιας ή περισσότερων χρωμοφόρων ομάδων εντός του μορίου.

Οι μεταπτώσεις διαδοχής *υ'* συμβαίνουν κατά τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις πολυατομικών μορίων, αλλά είναι πολύ δύσκολο να τις διακρίνουμε ακόμα και με φασματόμετρα μεγάλης διακριτικής ικανότητας.

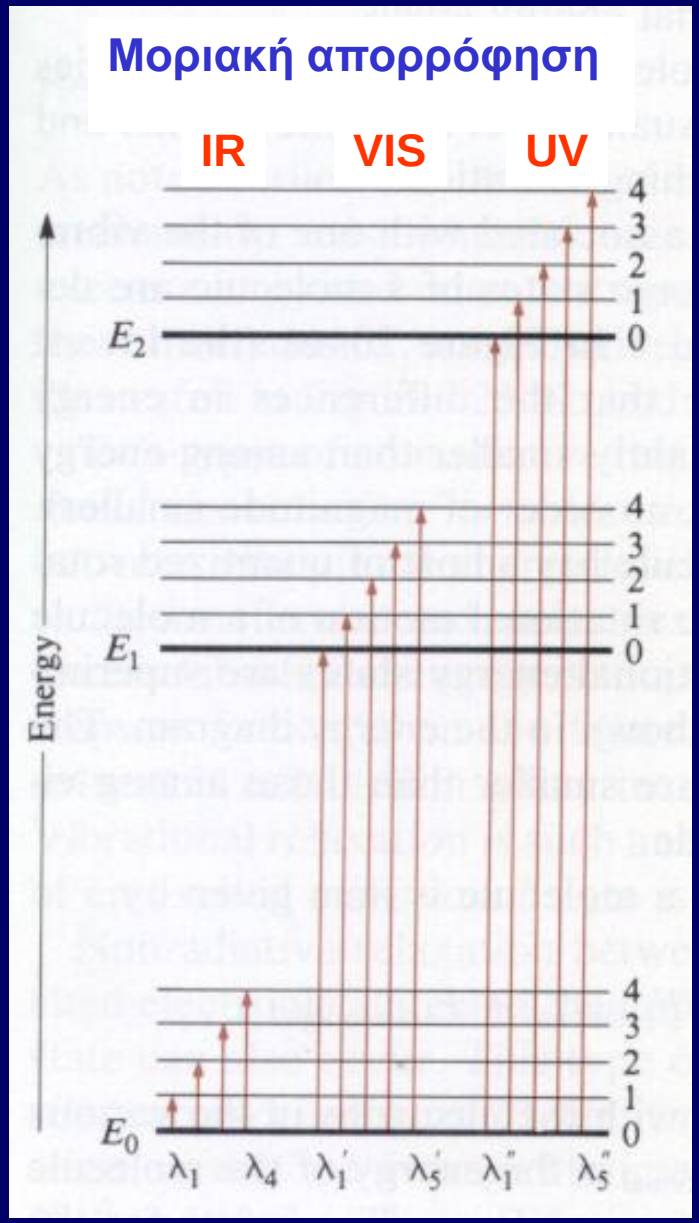
Εκείνο που συνήθως παρατηρείται είναι το περίγραμμα των μεταπτώσεων διαδοχής *υ'* με τη μορφή ευρείας ταινίας απορρόφησης.

Image.url

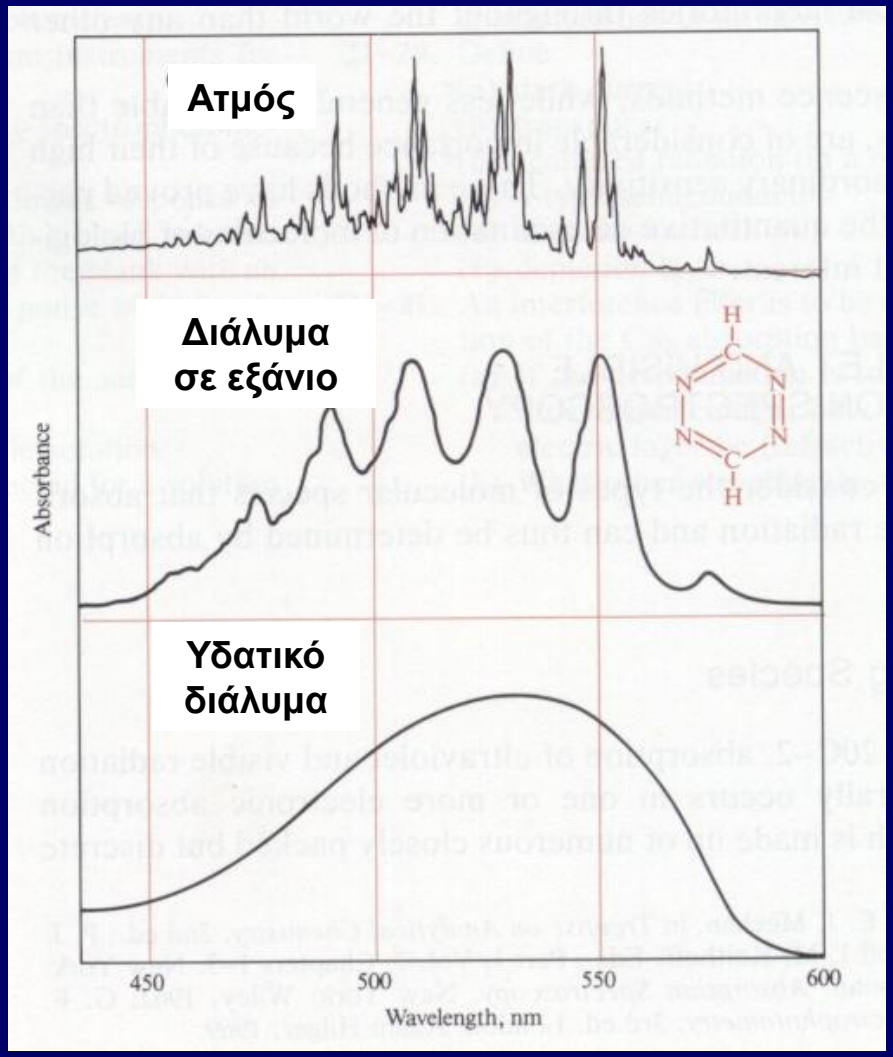


Ήλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης βενζοϊκού οξέος σε διαλύτη κυκλοεξάνιο

Σχηματισμός ζωνών απορρόφησης



Τυπικά φάσματα UV/vis της 1,2,4,5 τετραζίνης



Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

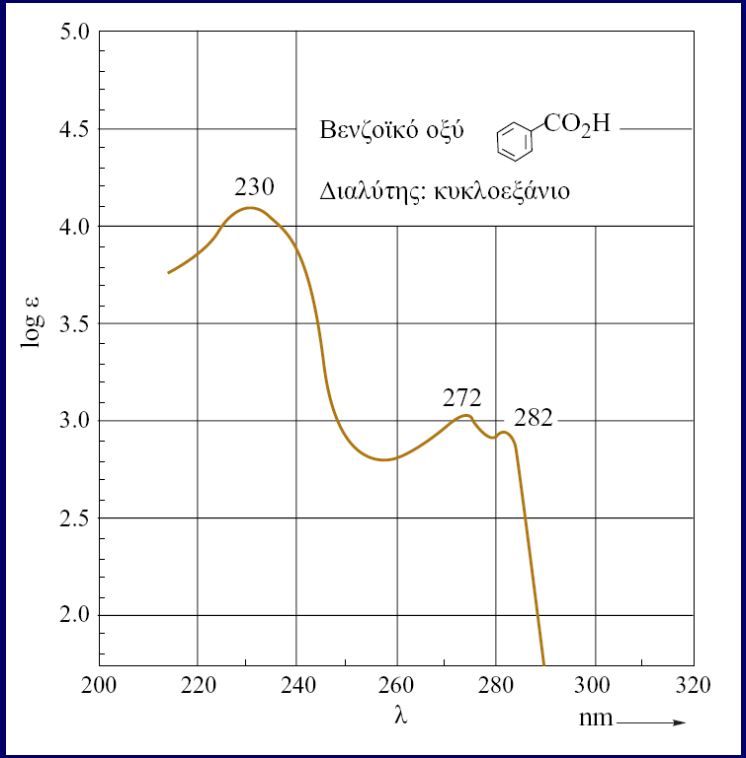
Τα ηλεκτρονικά φάσματα απεικονίζουν τη μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας που απορροφάται ή τη μεταβολή του μοριακού συντελεστή απορρόφησης από τα μόρια της ουσίας ως προς το μήκος κύματος.

Τα φάσματα συνήθως περιγράφονται με το μέγιστο ή τα μέγιστα μήκη κύματος απορρόφησης, λ_{max}.

Το φάσμα UV του βενζοϊκού οξέος αποτελείται από τρεις ταινίες απορρόφησης:

λ_{max} (nm)	ε_{max} (L mol^{-1} cm^{-1})
230	16.000
272	1.020
282	800

Η απόδοση των κορυφών ενός φάσματος μπορεί να γίνει με χρήση πινάκων δεδομένων.

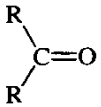
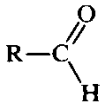
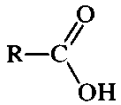
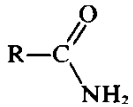


Ήλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης βενζοϊκού οξέος σε διαλύτη κυκλοεξάνιο

Ηλεκτρονικές στάθμες πολυατομικών μορίων

Image.url

Χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης και ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις για κοινές χρωμοφόρες ομάδες

Χρωμοφόρες Ὁμάδες	Εἴδη Ἑνώσεων	Παράδειγμα	Διαλύτης	Ζώνη Ἀπορρόφησης λ_{max} (nm)	Ζώνη Ἀπορρόφησης ϵ_{max}	Ἠλεκτρονιακή Μετάπτωση
Ἀλκένιο	RCH=CH—R	Αἰθυλένιο	Ἀτμός	165 193	15.000 10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ἀλκίνιο	RC≡CR	2-Ὀκτίνιο	Ἑπτάνιο	195 223	2.100 160	$\pi \rightarrow \pi^*$
Καρβονύλιο (κετόνη)		Ἀκετόνη	Ἑξάνιο	188 279	900 15	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Καρβονύλιο (ἀλδεΰδη)		Ἀκεταλδεΰδη	Ἀτμός Ἑξάνιο	180 290	10.000 17	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Καρβοξύλιο		Ὀξικό ὀξύ	95% Αἰθανόλη	208	32	–
Ἀμίδιο		Ἀκεταμίδιο	Νερό	220	63	–
Νιτρο	$R—NO_2$	Νιτρομεθάνιο	Μεθανόλη	201	5.000	–
Νιτρική	$R—ONO_2$	Νιτρικός *n*-βουτυλεστέρας	95% Αἰθανόλη	270	17	–
Νίτροδο	R—N=O	Νιτροδο βουτάνιο	Αἰθυλαιθέρας	300 665	100 20	– –
Ἀζω	R—N=N—R	Ἀζωμεθάνιο	95% Αἰθανόλη	338	4	–

Η θέση μιας χρωμοφόρας ζώνης απορόφησης θα είναι ουσιαστικά η ίδια για όλες τις ενώσεις της, στις οποίες οι ομάδες *R* είναι κεκορεσμένες και δεν μπορούν να συζευχθούν με τη χρωμοφόρα ομάδα

Τροποποίηση χαρακτηριστικών απορρόφησης

Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης πολυατομικού μορίου είναι δυνατο να τροποποιηθούν με διάφορους τρόπους.

Η μεταβολή συνίσταται στη μετατόπιση του μήκους κύματος (λ_{max}) και στην αύξηση ή ελάττωση της έντασης (ε_{max}) της απορρόφησης.

Οι μεταβολές μπορεί να είναι τόσο μεγάλες, ώστε

- **μια αρχικά άχρωμη ουσία (απορρόφηση στο UV) να εμφανίζεται χρωματισμένη (απορρόφηση στο ορατό), και**
- **μια μικρής έντασης απορρόφηση, π.χ. η μετάπτωση π*←n, να μεταβάλλεται σε ισχυρή.**

Τροποποίηση των χαρακτηριστικών απορρόφησης προκαλούν:

- τα αυξόχρωμα

- η συζυγία διπλών δεσμών, και

- ο διαλύτης

Αυξόχρωμες ομάδες

Το μήκος κύματος (λ_{max}) και η ένταση (ε_{max}) απορρόφησης μιας απομονωμένης χρωμοφόρας ομάδας μπορεί να μεταβληθεί, εάν αντικατασταθεί ένα υδρογόνο της χρωμοφόρας ομάδας με ένα υποκαταστάτη, ο οποίος ονομάζεται **αυξόχρωμο** ή αυξόχρωμη ομάδα.

Με τον όρο αυξόχρωμη ομάδα ονομάζουμε άτομα ή ομάδες ατόμων, οι οποίες αυτές οι ίδιες μπορεί να μην απορροφούν την ακτινοβολία UV, αλλά **η παρουσία τους τροποποιεί την απορρόφηση** του κυρίως χρωμοφόρου που υπάρχει στο μόριο.

Τυπικά αυξόχρωμα θεωρούνται οι ομάδες:

- μεθύλιο
- αμίνη
- αλκοξύλιο
- υδροξύλιο
- αλογόνο
- συζυγιακοί διπλοί δεσμοί

Αυξόχρωμες ομάδες

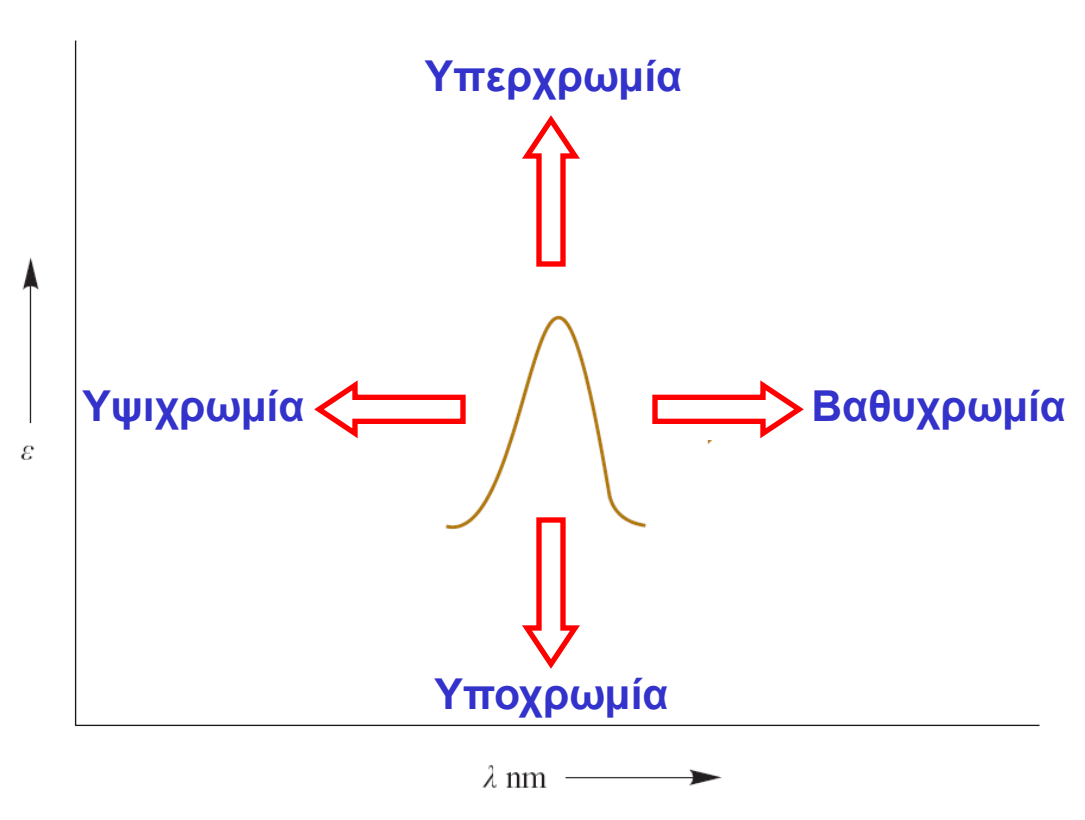
Τα αυξόχρωμα μπορούν να προκαλέσουν:

Βαθυχρωμία. Μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (μετατόπιση προς το κόκκινο).

Υψιχρωμία. Μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς μικρότερα μήκη (προς το κυανό).

Υπερχρωμία. Αύξηση της έντασης απορρόφησης

Υποχρωμία. Ελάττωση της έντασης απορρόφησης



Επίδραση αυξόχρωμων ομάδων στο μήκος κύματος και στην ένταση ηλεκτρονικής απορρόφησης

Συζυγία διπλών δεσμών

Όταν σε ένα μόριο υπάρχουν συζυγιακοί διπλοί δεσμοί εμφανίζονται τα φαινόμενα της βαθυχρωμίας και υπερχρωμίας.

Επίδραση της συζυγίας διπλών δεσμών στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις αλκενίων

Image.url

Συζυγιακό σύστημα	λ_{max} (nm)	ε_{max} (L mol^{-1} cm^{-1})
Α. **Αλκένια** ($\pi^* \leftarrow \pi$)		
Αιθυλένιο	175	15000
1,3–βουταδιένο	217	21000
1,3,5–εξατριένιο	258	35000
β–καροτένιο (11 διπλοί δεσμοί)	465	125000

Εξήγηση: Οι συζυγιακοί διπλοί δεσμοί είναι μη εντοπισμένοι με την έννοια ότι τα ηλεκτρόνια π είναι ελεύθερα να κυκλοφορούν κατά μήκος των διπλών δεσμών μέσω των ατομικών τροχιακών p των ατόμων.

Αυτό οδηγεί στην ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των μοριακών τροχιακών π και π* (ή n και π*) και επομένως το μέγιστο μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Επίδραση του διαλύτη

Η επίδραση του διαλύτη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη λήψη ηλεκτρονικών φασμάτων.

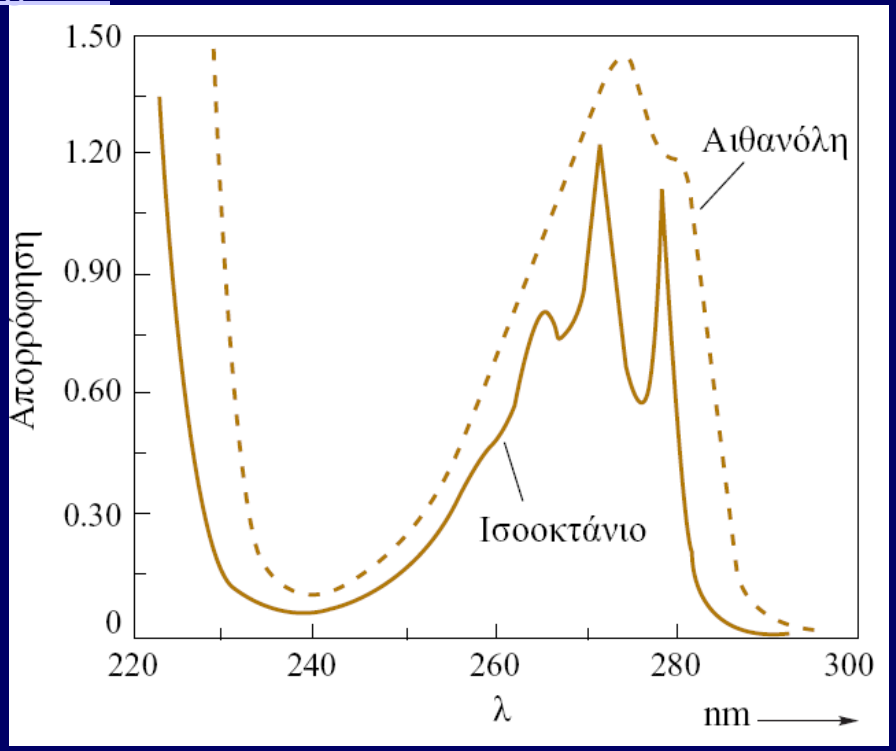
Ο διαλύτης δεν πρέπει να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην ίδια περιοχή με τη διαλυμένη ουσία.

Ένα δεύτερο κριτήριο είναι η επίδραση του διαλύτη στη λεπτή υφή της ζώνης απορρόφησης.

Η διαφοροποίηση στο Σχήμα αποδίδεται στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων της φαινόλης και της αιθανόλης.

Οι δεσμοί υδρογόνου απουσιάζουν στο μη πολικό διαλύτη με αποτέλεσμα το φάσμα της φαινόλης να παρουσιάζει λεπτή υφή.

Image.url



Φάσμα UV της φαινόλης στον πολικό διαλύτη αιθανόλη και στο μη πολικό διαλύτη ισοοκτάνιο

Επίδραση του διαλύτη

Μια τρίτη ιδιότητα του διαλύτη είναι η ικανότητά του να τροποποιεί τα φασματικά χαρακτηριστικά μιας επιτρεπτής μετάπτωσης.

Επίδραση διαλυτών στη μετάπτωση π* ← n της ακετόνης

Διαλύτης	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max} (nm)	264,5	270	272	277	279

Με την αλλαγή του διαλύτη παρατηρείται ότι το λ_{max} μετατοπίζεται προς μικρότερα μήκη κύματος (υψιχρωμισμός) καθώς αυξάνει η πολικότητα του διαλύτη.

Η αντίθετη τάση παρατηρείται για τη μετάπτωση π*←π, η οποία παρουσιάζει βαθυχρωμική μετατόπιση στούς πολικούς διαλύτες.

Η εξήγηση του φαινομένου οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό επιδιαλύτωσης της θεμελιώδους και διεγερμενης κατάστασης του μορίου της διαλυμένης ουσίας από τα μόρια του διαλύτη.

Επίδραση του διαλύτη

Επιδιαλύτωση είναι η ύπαρξη ισχυρών ή ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και των μορίων του διαλύτη οι οποίες μπορεί να οφείλονται

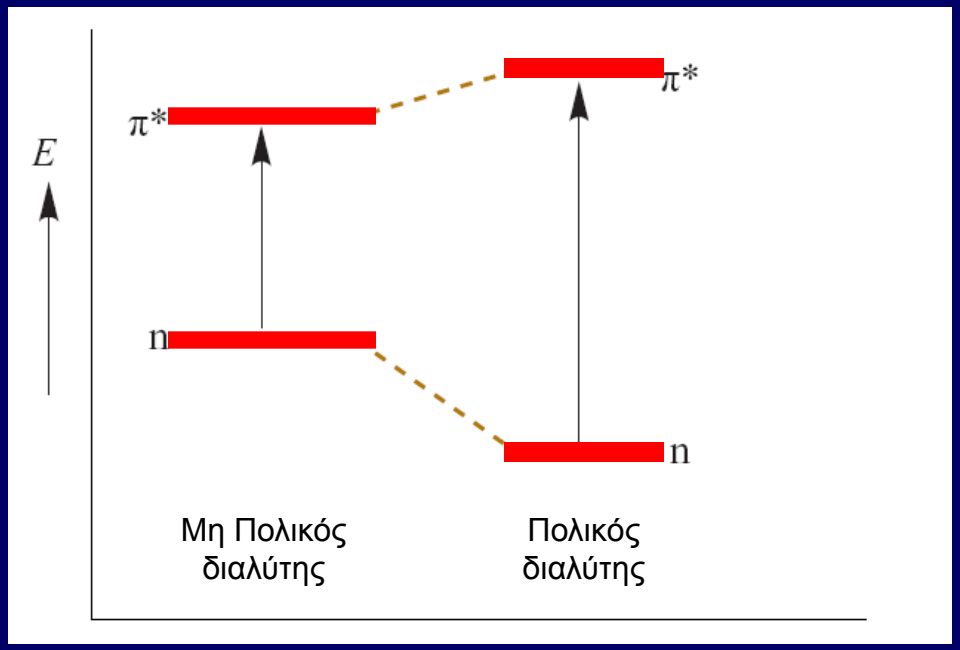
- στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου,
- έλξεων του τύπου δίπολο – δίπολο (αν υπάρχουν ιόντα)
- δυνάμεων Van der Waals
- δυνάμεων διασποράς London

Η επιδιαλύτωση **ελευθερώνει ενέργεια** (εξώθερμη διεργασία), με συνέπεια το επιδιαλυτωμένο μόριο ή ιόν να έχει χαμηλότερη ενέργεια, να είναι δηλαδή πιο σταθερό.

Πολικά μόρια ή ιόντα επιδιαλυτώνονται ισχυρότερα σε πολικούς διαλύτες σε σχέση με μη πολικά μόρια.

Επίδραση του διαλύτη

Στην ακετόνη, η θεμελιώδης κατάσταση της μετάπτωσης π*←n είναι περισσότερο πολική από τη διεγερμένη. Σαν αποτέλεσμα, ο πολικός διαλύτης επιδιαλυτώνει ισχυρότερα τη θεμελιώδη κατάσταση από τη διεγερμένη και η ενεργειακή διαφορά αυξάνεται → υψιχρωμία



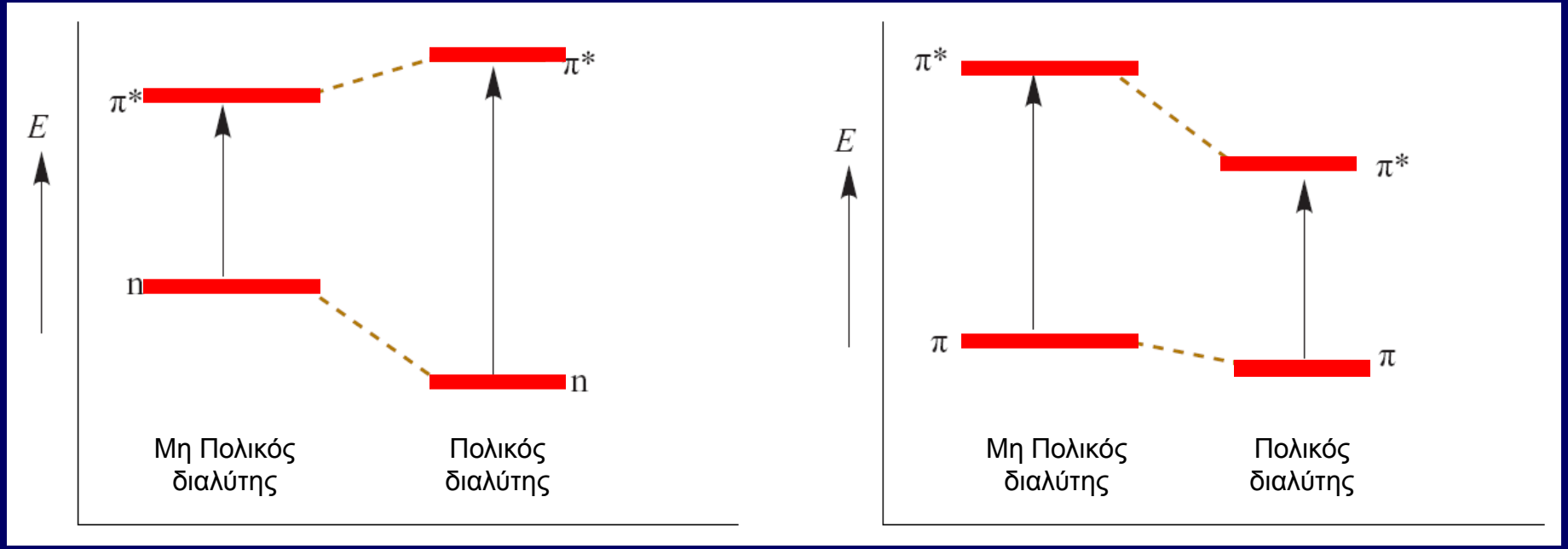
Ο πολικός διαλύτης προκαλεί (α) υψιχρωμία στη μετάπτωση π* ← n, (β) βαθυχρωμία στη μετάπτωση π* ← π.

Επίδραση του διαλύτη

Στη μετάπτωση π*←π η διέγερση είναι συχνά πιο πολική από τη θεμελιώδη κατάσταση. Έτσι, ο πολικός διαλύτης επιδιαλυτώνει ισχυρότερα τη διεγερμένη κατάσταση.

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των σταθμών ελαττώνεται και η μετάπτωση μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος → βαθυχρωμία

Το φαινόμενο χρησιμοποιείται για τη διάκριση μεταξύ των μεταπτώσεων π* ← n και π* ← π.



Ο πολικός διαλύτης προκαλεί (α) υψιχρωμία στη μετάπτωση π* ← n, (β) βαθυχρωμία στη μετάπτωση π* ← π.

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.