

Zastosowanie spektroskopii UV/VIS do określania struktury związków organicznych

Wykład dla III roku Chemii UJ

dr Małgorzata Krasodomska

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

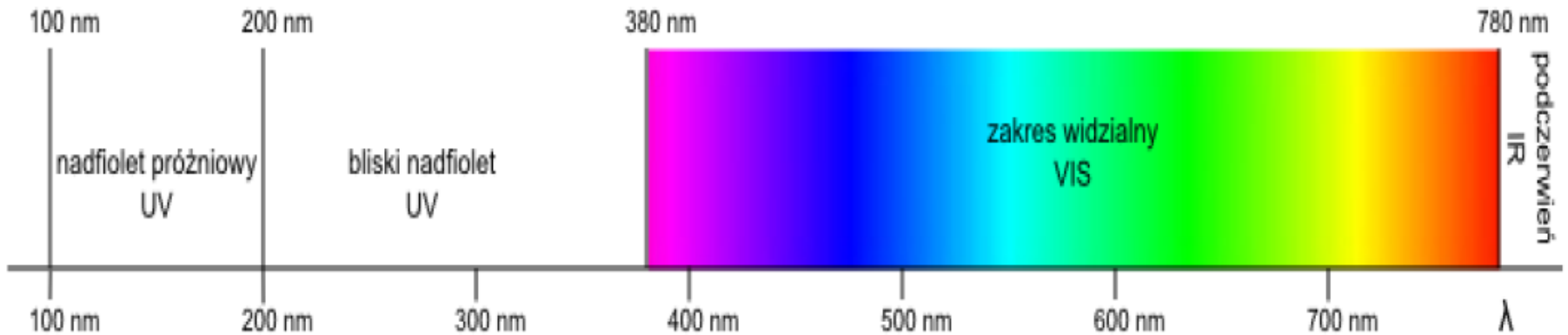


UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY





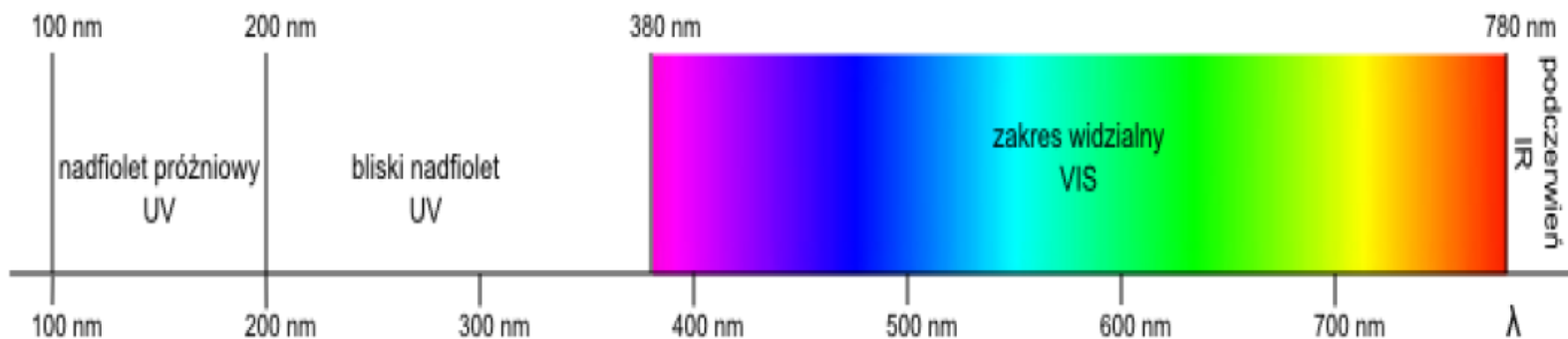
Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS





Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS

- Obszar promieniowania nadfioletowego UV rozciąga się od 100-380 nm
- Wyróżnia się:
 - daleki ultrafiolet(próżniowy UV) dostępny jest dzięki zastosowaniu próżni (ze względu na absorpcje powietrza w tym obszarze). (długość fali 100-200 nm)
 - bliski ultrafiolet – (długość fali 200-380 nm).





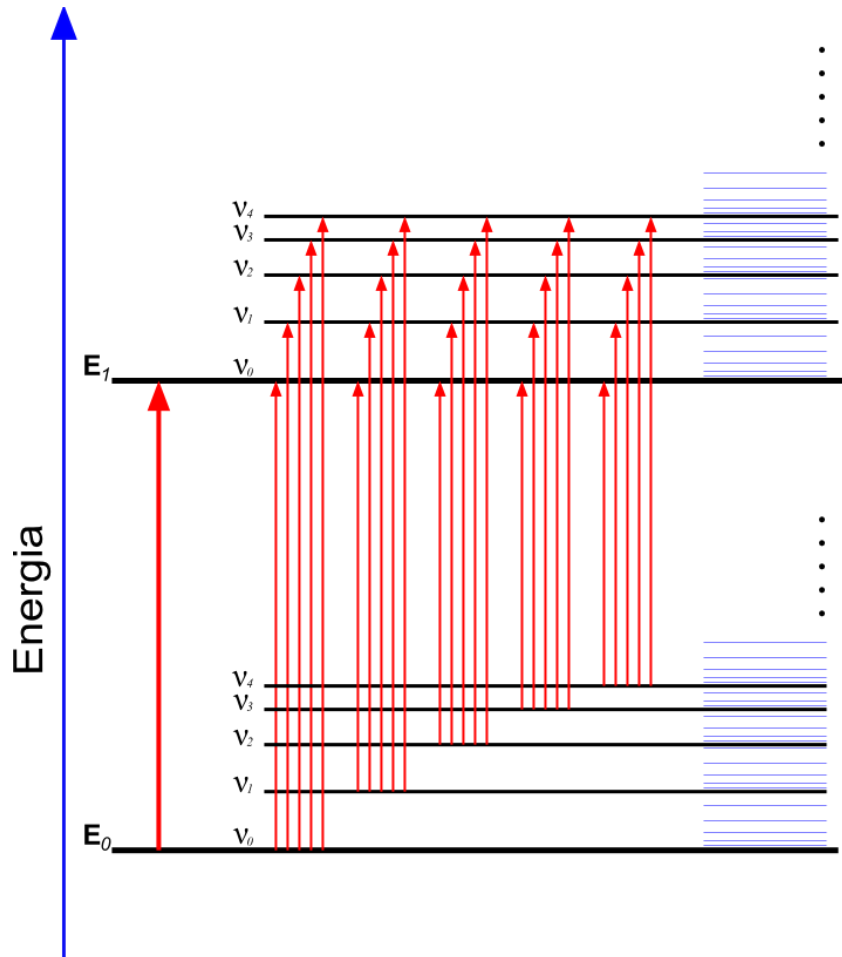
Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS

- Podział zakresu promieniowania UV ze względu na działanie na człowieka:
- UV-A - 320-380 nm
 - Przyspiesza procesy starzenia uszkodzając włókna kolagenowe w skórze. Długoletnia ekspozycja na duże dawki promieniowania UV-A może powodować zmętnienie soczewki, czyli zaćmę.
- UV-B - 280-320 nm
 - Powoduje wytwarzanie witaminy D w skórze.
- UV-C (długość fali 200-280 nm).
 - Najbardziej niebezpieczne dla ludzkiego organizmu. Długa ekspozycja na działanie UV-C ma związek ze zwiększoną częstością występowania **nowotworów skóry** np. czerniaka.





Diagram poziomów energetycznych w cząsteczce



- E poziomy **elektronowe** cząsteczki
- ν poziomy **oscylacyjne** poszczególnych stanów elektronowych
- J poziomy **rotacyjne** poszczególnych stanów elektronowo-oscylacyjnych

Wimmo w obszarze UV/VIS jest elektronowym widmem widmem absorpcyjnym





Klasyfikacja przejść elektronowych

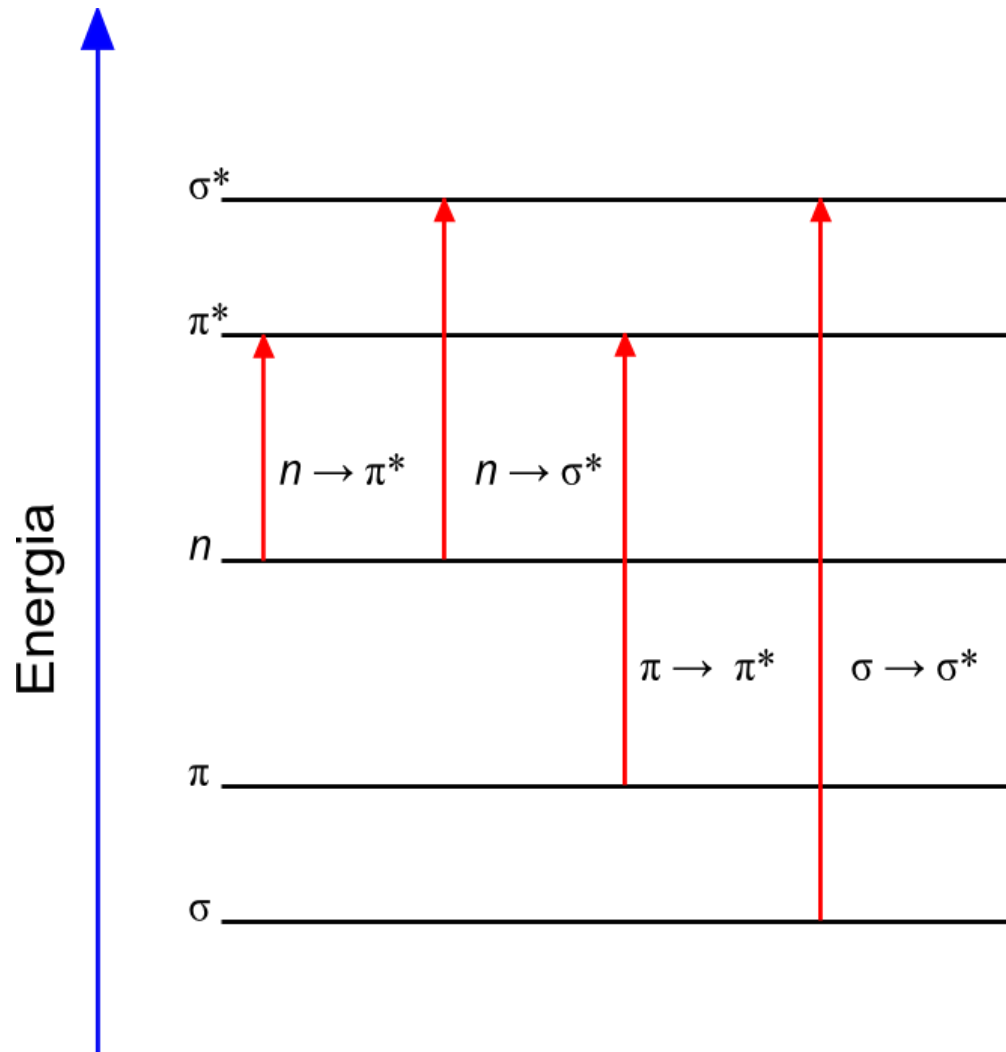
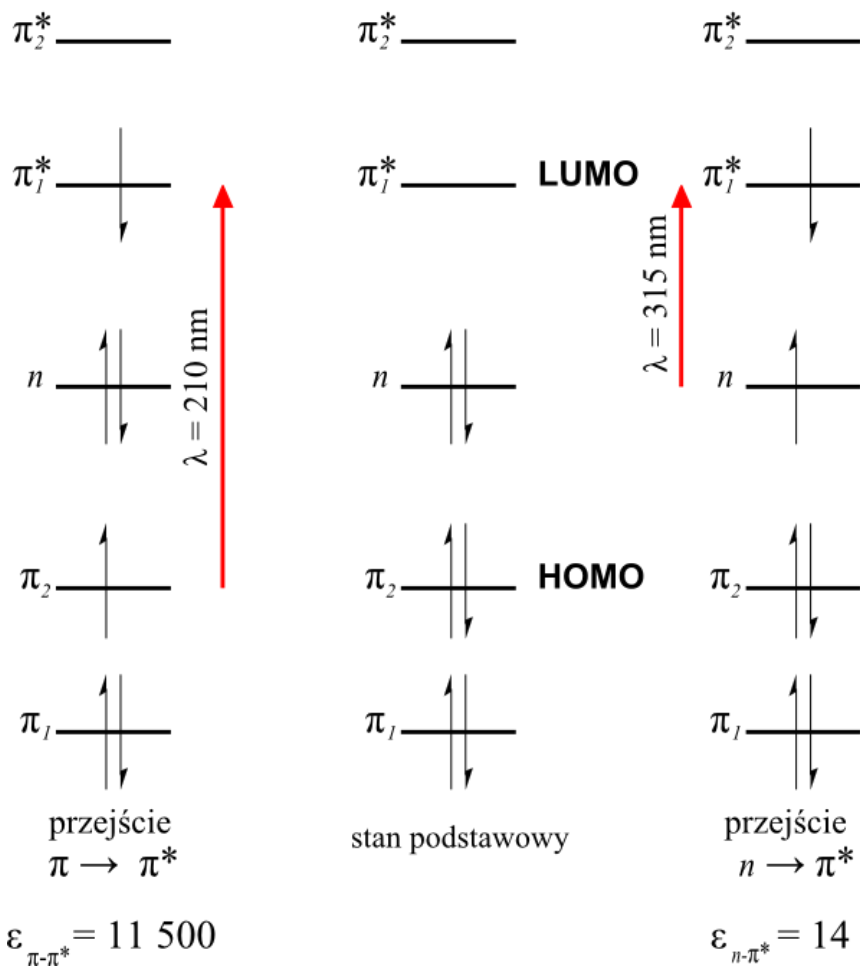




Diagram przejść elektronowych dla cząsteczki propenal (akroleiny)

Propenal (akroleina)





Prawo Lamberta-Beera

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times l$$

I_0 – natężenie promieniowania padającego na próbkę,

I – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę

ε - współczynnik absorpcji

l – długość drogi optycznej

c – stężenie roztworu





Molowy współczynnik absorpcji

Jeżeli stężenie podawane jest w jednostkach mol/l, a grubość warstwy w centymetrach cm,

to współczynnik absorpcji nazywamy

molowym współczynnikiem absorpcji ε

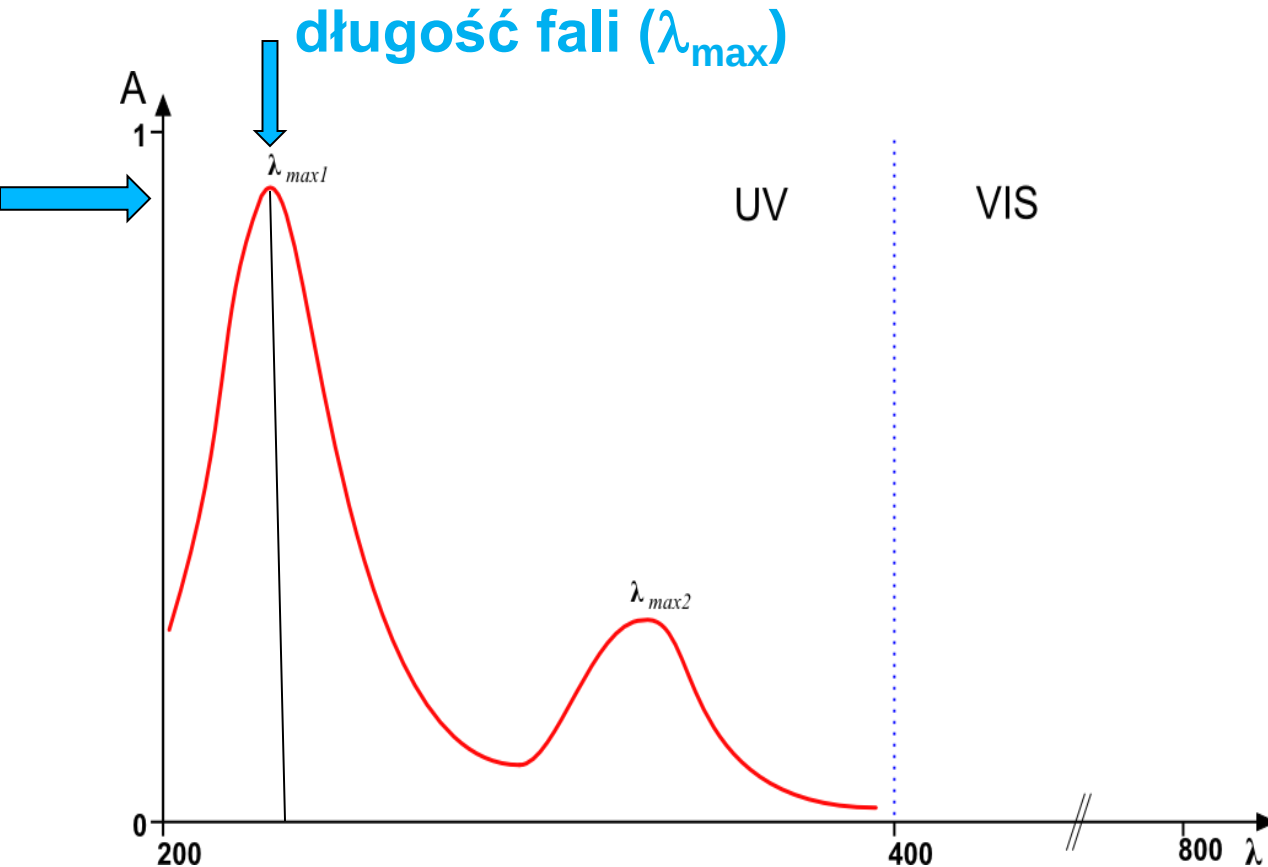
lub **współczynnikiem ekstynkcji** (ekstynkcją) ε .

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times l}$$



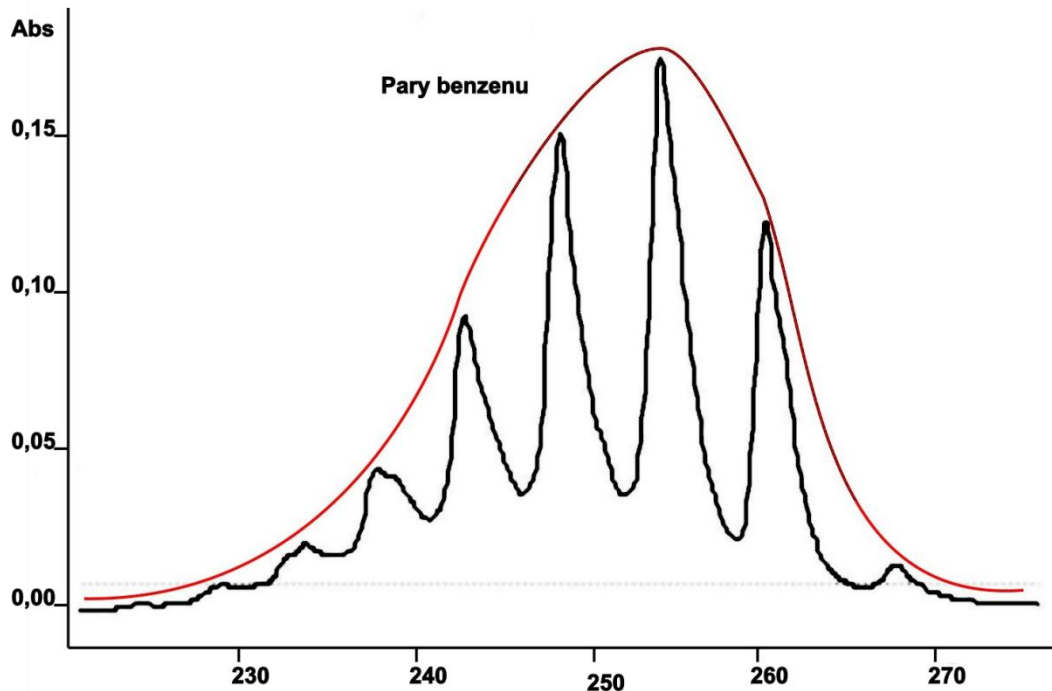


Pasmo w widmach UV/VIS definiuje się, określając **maksimum absorpcji**





Struktura subtelna pasma absorpcji



W widmie benzenu w postaci gazowej wyraźnie widoczna jest struktura oscylacyjna (krzywa narysowana czarnym kolorem).

Duża liczba podpoziomów i małe odstępy powodują, że wąskie pasma zlewają się tworząc szerokie pasma absorpcyjne lub „obwiednie pasm” (krzywa narysowana czerwonym kolorem).





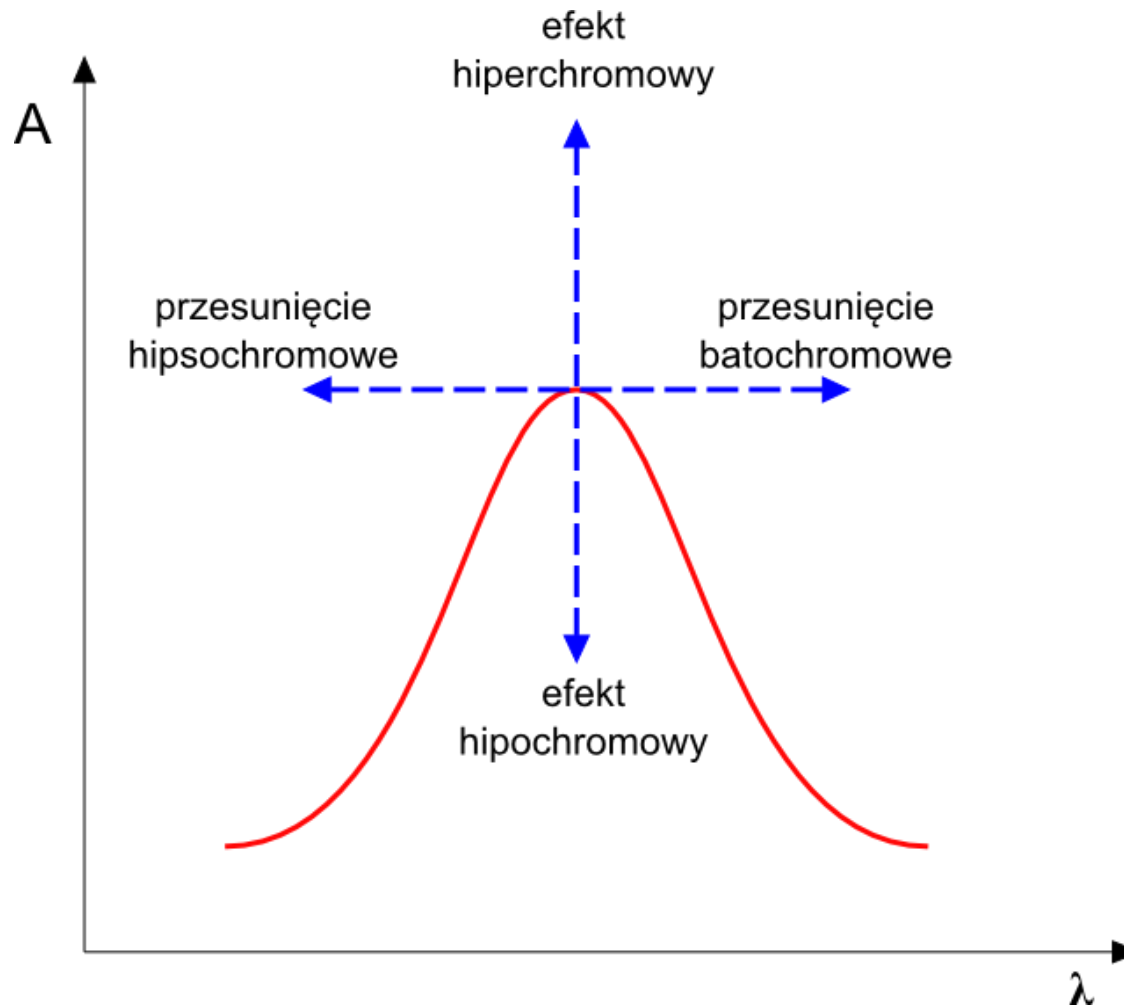
W omawianiu widm posługujemy się pojęciami:

- **Przesunięcie batochromowe** – przesunięcie pasma absorpcyjnego w kierunku fal dłuższych
- **Przesunięcie hipsochromowe** – przesunięcie pasma absorpcyjnego w kierunku fal krótszych
- **Efekt hiperchromowy** – podwyższenie natężenia pasma absorpcji
- **Efekt hipochromowy** - obniżenie natężenia pasma absorpcji



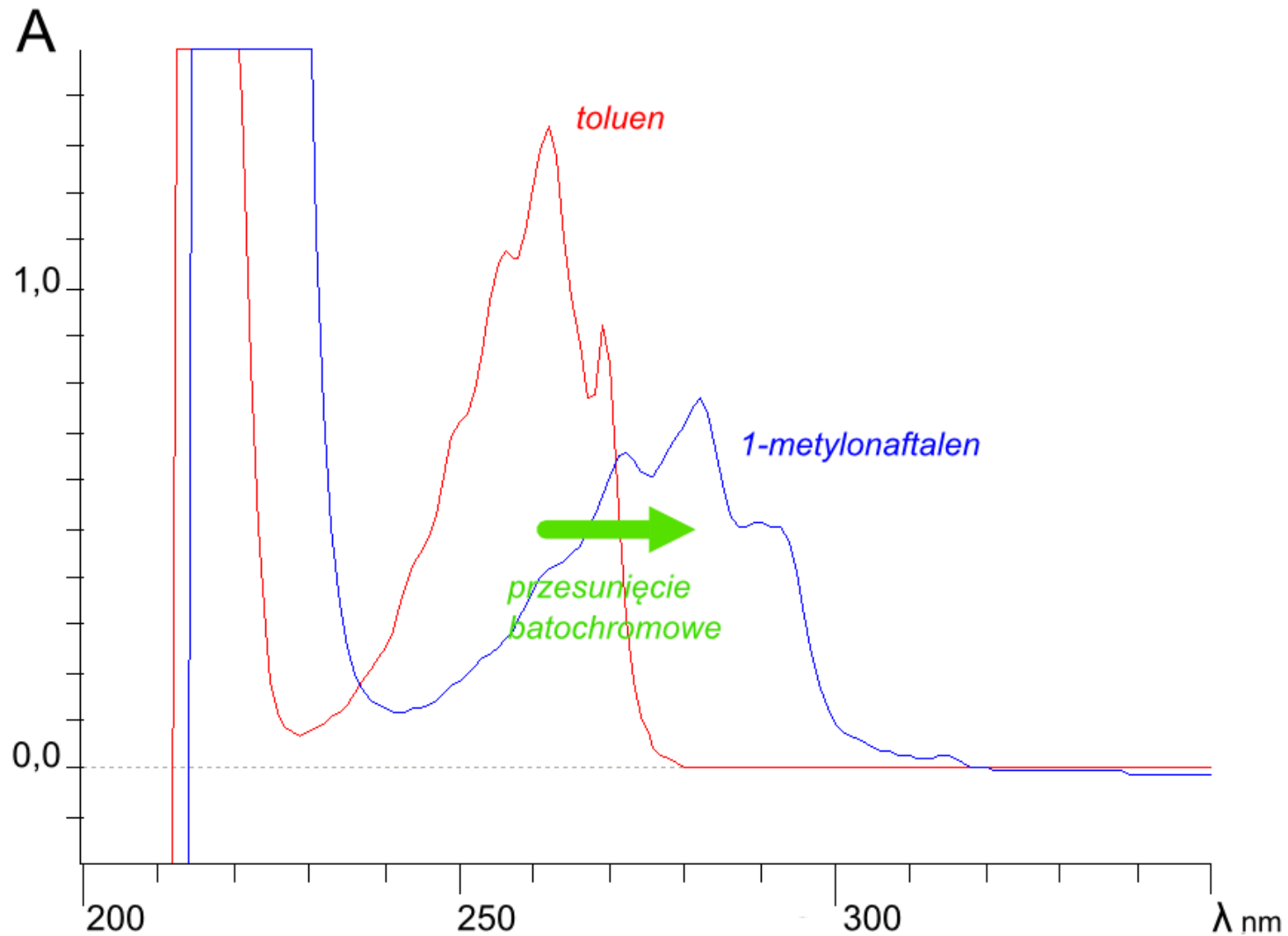


W omawianiu widm posługujemy się pojęciami:





Przesunięcie batochromowe





W omawianiu widm posługujemy się pojęciami:

Chromofor – grupa atomów odpowiedzialna za selektywną absorpcję elektronową w zakresie 180-800 nm

Auksochrom – grupa atomów, podstawnik, która przyłączona do chromoforu wpływa na położenie, a także na natężenie maksimum absorpcji





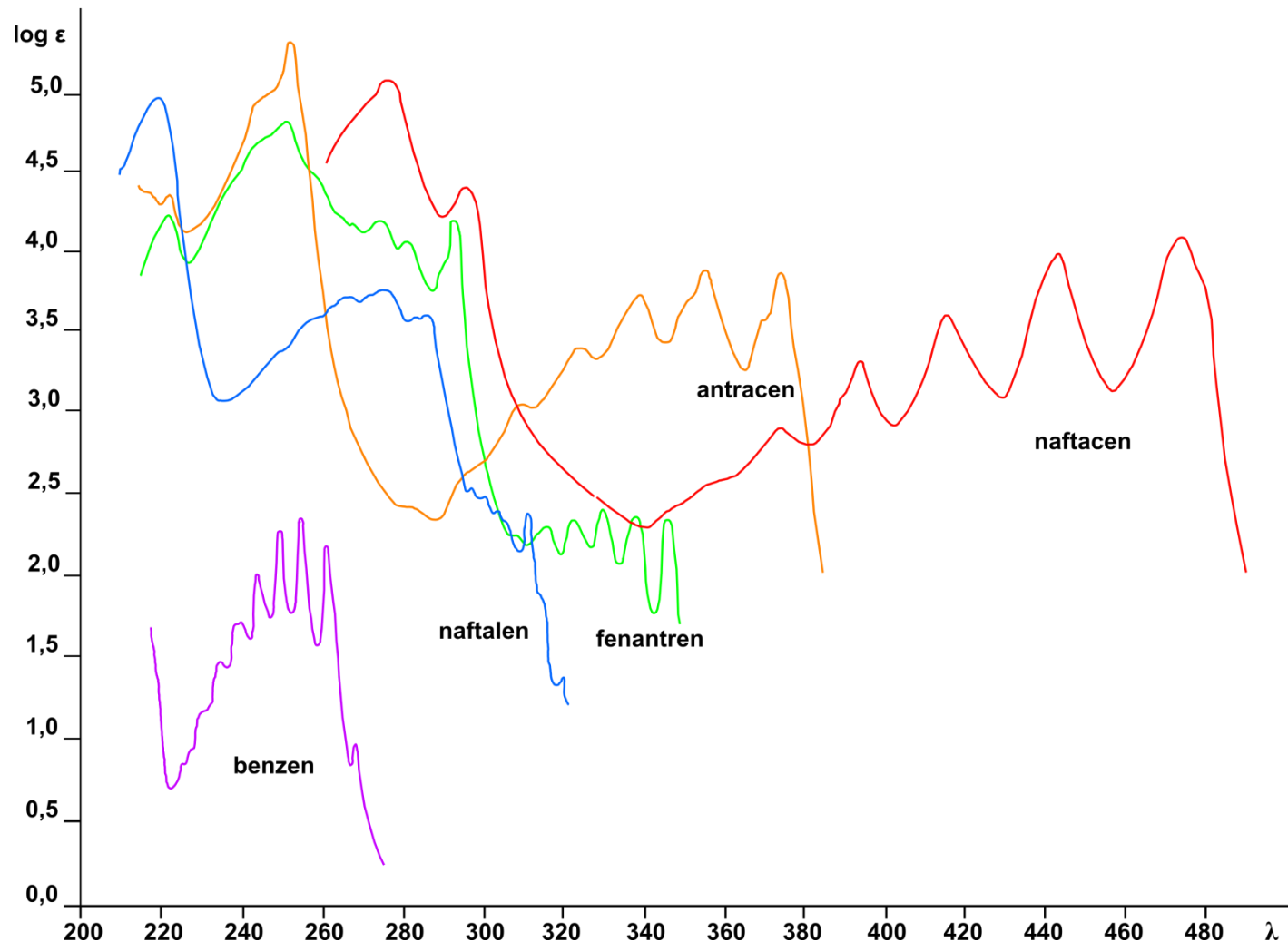
Przykładowe chromofory

Chromofor	Przykład	Wzbudzenie	$\lambda_{\max}$	$\log \varepsilon$	Rozpuszczalnik
C=C	Eten	$\pi \rightarrow \pi^*$	162,5	4,2	heptan
C $\equiv$ C	Etyn	$n \rightarrow \pi^*$	173	3,8	gaz
C=O	Aceton	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	279 188	1,2 3,3	cykloheksan cykloheksan
N=O	Nitrometan	$n \rightarrow \pi^*$	278	1,3	eter
C-X X= Cl, Br	Bromek metylu	$n \rightarrow \sigma^*$	204	2,3	gaz





Widma UV/VIS przykładowych związków aromatycznych





Wpływ rozpuszczalnika

Największe przesunięcie maksimum absorpcji obserwuje się w przypadku polarnej substancji rozpuszczonej w polarnym rozpuszczalniku.

Przy wzroście polarności rozpuszczalnika następuje przesunięcie **batochromowe** pasma $\pi \rightarrow \pi^*$, jednocześnie obserwujemy efekt **hiperchromowy**.

Dla pasm $n \rightarrow \pi^*$ obserwujemy przesunięcie **hipsochromowe** maksimum absorpcji.





Widmo **benzofenonu** zawiera pasma pochodzące przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ odpowiednio dla próbki rozpuszczonej w różnych rozpuszczalnikach

$\lambda_{\max} = 247 \text{ nm}$ w n-heksanie

$\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$ w wodzie

Przesunięcie **batochromowe** wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika

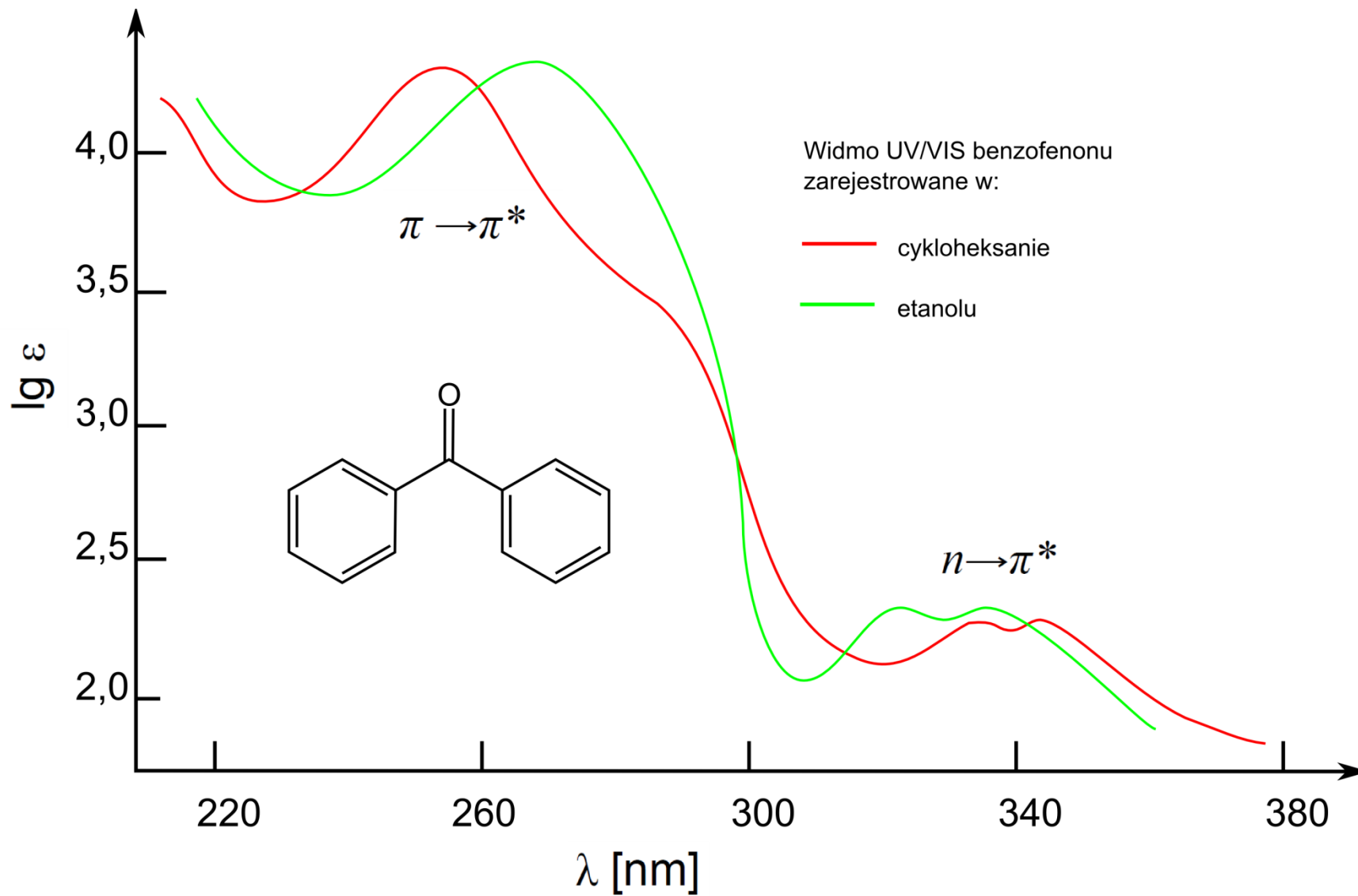
Widmo **benzofenonu** zawiera pasma pochodzące przejścia $n \rightarrow \pi^*$ odpowiednio dla próbki rozpuszczonej w różnych rozpuszczalnikach

$\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$ w n-heksanie

$\lambda_{\max} = 332 \text{ nm}$ w etanolu

Przesunięcie **hipsochromowe** wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika





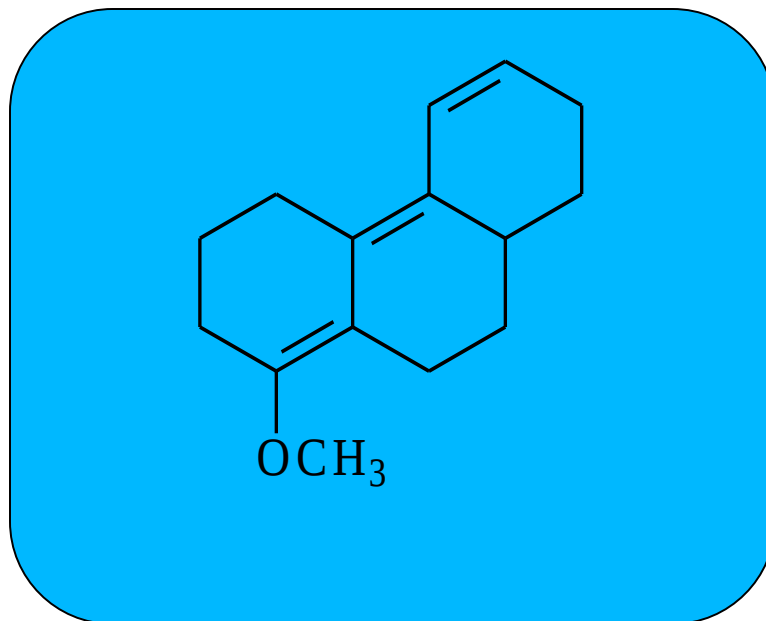


Solvents	$\tilde{\nu}(n \rightarrow \pi^*)/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\pi \rightarrow \pi^*)/\text{cm}^{-1}$
<i>n</i> -Hexane	28 860	40 400
Cyclohexane	28 860	40 240
Diethyl ether	29 070	40 160
1,2-Dichloroethane	29 370	39 600
Dimethyl sulfoxide	29 370	—
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	29 330	—
Acetonitrile	29 540	39 920
1-Butanol	29 990	39 600
1-Propanol	29 900	39 600
Ethanol	30 080	39 680
Methanol	30 170	39 600
Water	<i>ca.</i> 31 060 (sh)	38 830
	$\Delta\tilde{\nu} = +2200 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\lambda = -25 \text{ nm}$	$\Delta\tilde{\nu} = -1570 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\lambda = +10 \text{ nm}$





**Jaką długość fali można przewidzieć dla absorpcji
UV/VIS następującego związku?**





Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Układ podstawowy

Dien łańcuchowy



Dieny łańcuchowe

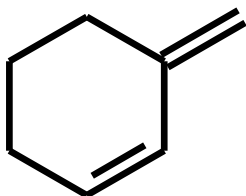
$\lambda = 217 \text{ nm}$

Dieny heteroannularne

Dieny homoannularne

$\lambda = 253 \text{ nm}$

Dien heteroannularny



Poprawka

+ 5

Grupa alkilowa lub fragment pierścienia

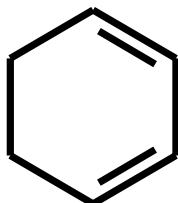
+ 5

Wiązanie C=C egzocykliczne

+ 30

Dodatkowe wiązanie C=C sprzężone

Dien homoannularny



- O - Alk

+ 6

- S - Alk

+ 30

- Cl, - Br

+ 5

- N (Alk)₂

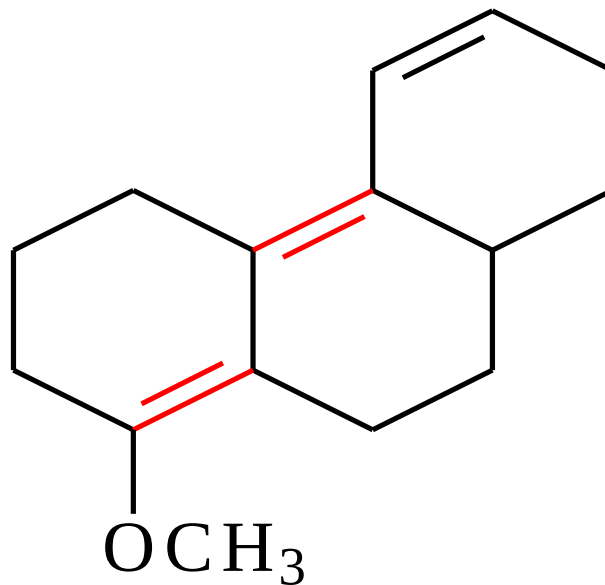
+ 60





Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Wartość podstawowa dla dienu heteroanularnego:
217 nm



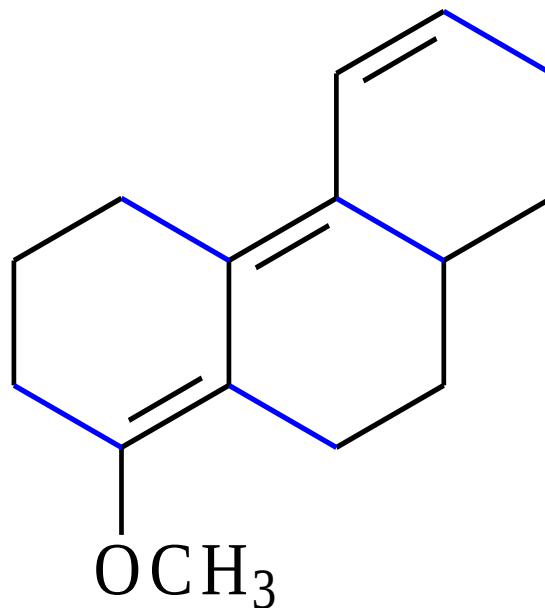


Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Grupy alkilowe lub fragmenty pierścienia:

5 x 5 nm

25 nm

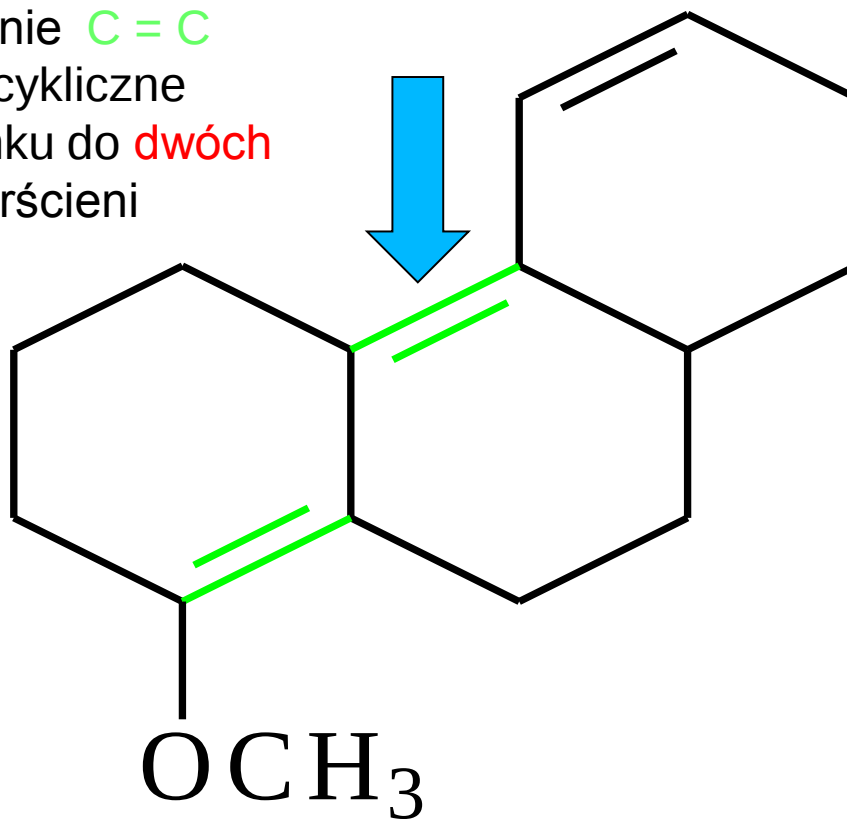




Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Wiązania egzocykliczne:
3 x 5 nm **15 nm**

Wiązanie $C=C$
egzocykliczne
w stosunku do **dwóch**
pierścieni



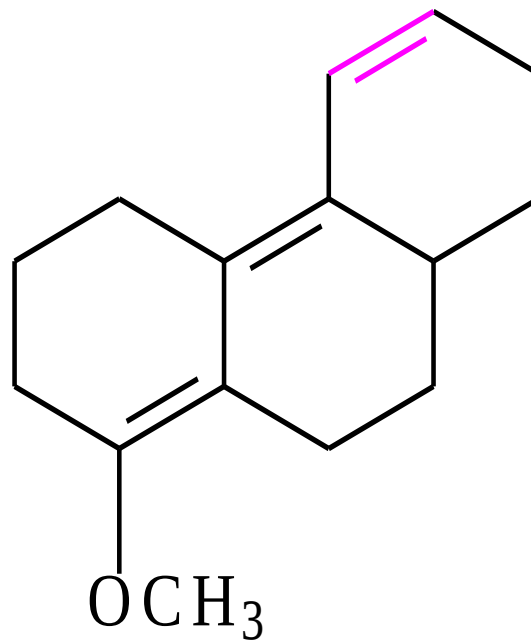


Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Dodatkowe wiązanie sprzężone:

1 x 30 nm

30 nm

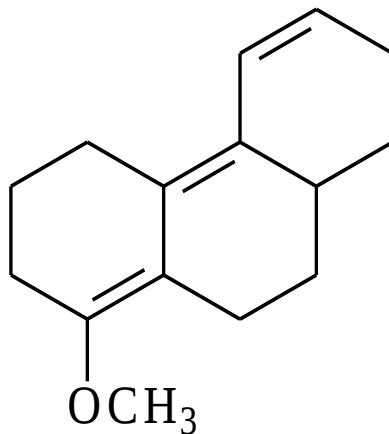




Reguły addytywności Woodwarda – Fiesera dla dienów

Auksochrom $-\text{OCH}_3$: 6 nm

Obliczenie maksimum absorpcji:

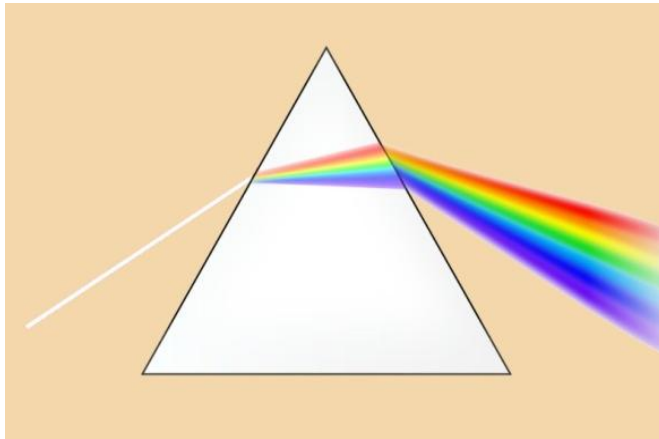


$$217 \text{ nm} + 25 \text{ nm} + 15 \text{ nm} + 30 \text{ nm} + 6 \text{ nm} = 293 \text{ nm}$$

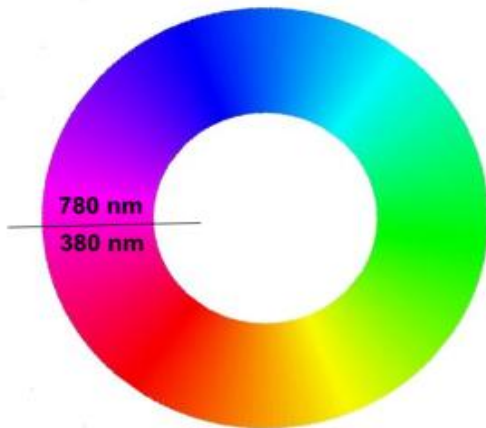




Barwa związku



W widmie światła białego umownie wyróżniono 7 barw podstawowych: *fioletowa*, *indygo*, *niebieska*, *zielona*, *żółta*, *pomarańczowa*, *czerwona*. Każdej barwie podstawowej (w przybliżeniu mono-chromatycznej) odpowiada promieniowanie z określonego zakresu długości fali.

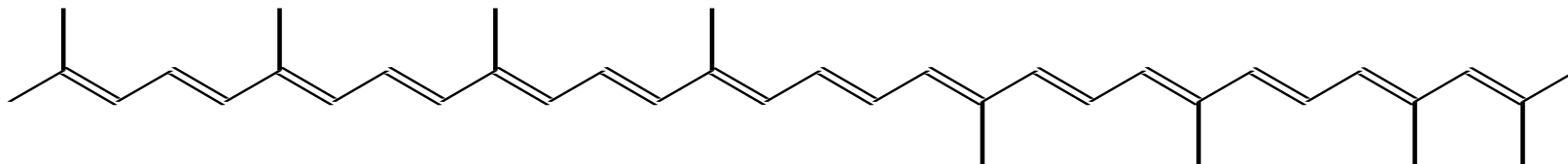


Długości fal porządkuje się wzdłuż zamkniętego konturu (tzw. **koło barw**), gdyż barwa fioletowa (o najkrótszej długości fali) przechodzi w czerwoną (a więc tę o największej długości fali).

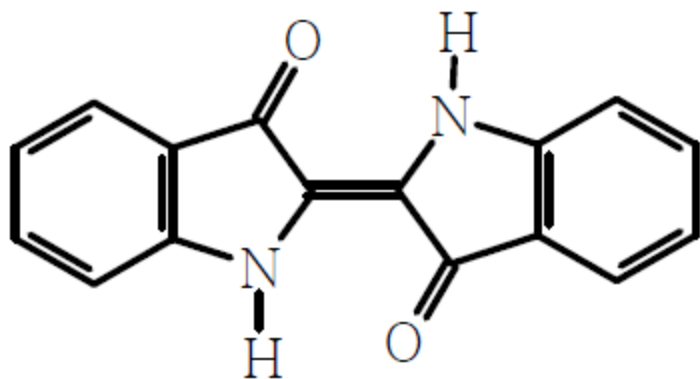




Barwa związku



Kiedy światło białe pada na cząsteczkę likopenu (substancji zawartej w pomidorach, papryce), wówczas absorpcji ulega promieniowanie o długości fali $\lambda_{\max} = 472 \text{ nm}$, odpowiadające barwie niebieskiej, natomiast do naszych oczu dociera światło białe zubożone o światło niebieskie, co nasze oko postrzega, jako kolor pomarańczowoczerwony.



Cząsteczka indyga (barwnika) absorbuje promieniowanie o długości fali $\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$ (barwa pomarańczowa), obserwuje się kolor indygo (niebieskofioletowy).





Spektroskopia UV/VIS

Spektroskopia UV/VIS jest najstarszą z technik stosowanych w badaniach fizyko-chemicznych.

Nadal jednak pozostaje w użyciu ze względu na pewne pozytywne cechy:

Aparaty UV/VIS należą do najtańszych w porównaniu z innymi technikami spektroskopowymi

Spektroskopię UV/VIS stosuje się do badania zarówno typowych związków organicznych jak i związków o dużej masie cząsteczkowej w tym biomolekuł oraz związków nieorganicznych

Pomiary wymagają niewielkich ilości substancji, które po pomiarze można odzyskać (stosuje się kilka mililitrów roztworu o stężeniach 10^{-3} – 10^{-5} mola/litr)

Automatyczna rejestracja widm jest techniką szybką, więc na rezultaty badań nie trzeba czekać.





Zastosowania spektroskopii UV/VIS

Badania strukturalne

związków aromatycznych oraz polienów i nienasyconych związków karbonylowych zwłaszcza cyklicznych, w tym steroidów

Badania stereochemiczne

dotyczą wzajemnego położenia w cząsteczce wiązań wielokrotnych ich konfiguracji
absorbancja izomeru *E* wykazuje efekt hiperchromowy.





Zastosowania spektroskopii UV/VIS

Pochodne **bifenylu**, podstawione w obu pierścieniach benzenowych w pozycjach *orto*.

Jeśli dotyczy to dużych podstawników w pozycjach *orto*, wówczas obydwa pierścienie fenyłowe bifenylu z powodu zawady przestrzennej wywołanej podstawnikami ulegają odchyleniu od płaszczyzny. Skutkuje to przerwaniem sprzężenia pomiędzy elektronami π obu pierścieni, co wywołuje hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji w widmie UV.

Efektu tego nie obserwuje się, jeśli podstawniki zajmują położenie *para*.

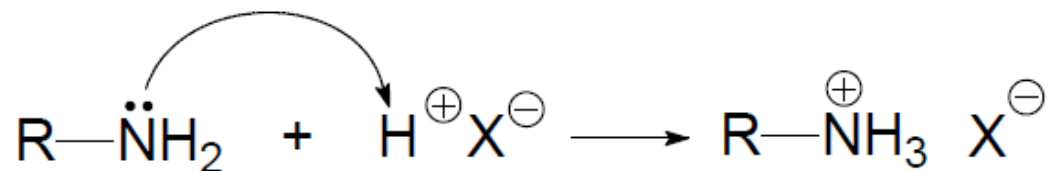




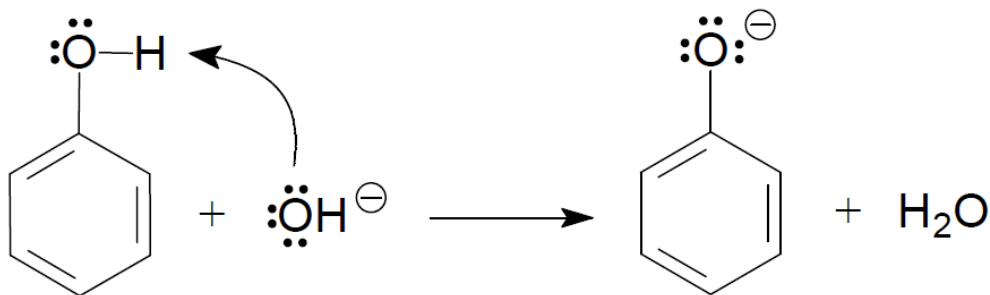
Zastosowania spektroskopii UV/VIS

Widma UV/VIS substancji wrażliwych na działanie kwasów lub zasad, są zależne od pH roztworu, dla którego dokonuje się pomiaru.

Widmo UV aminy zawiera pasmo przejścia $n \rightarrow \pi^*$ związane z obecnością wolnej pary elektronów atomu azotu, to w roztworze kwaśnym para ta wiąże proton z kwasu, co prowadzi do powstania soli tej aminy i pasmo to zanika.

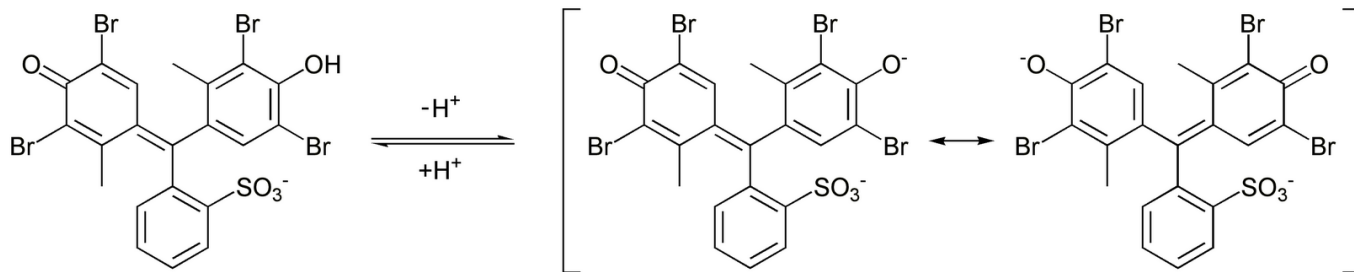


W roztworze zasadowym fenolu jego grupa hydroksylowa traci proton uwalniając dodatkową parę elektronową, co skutkuje batochromowym przesunięciem pasma $n \rightarrow \pi^*$.

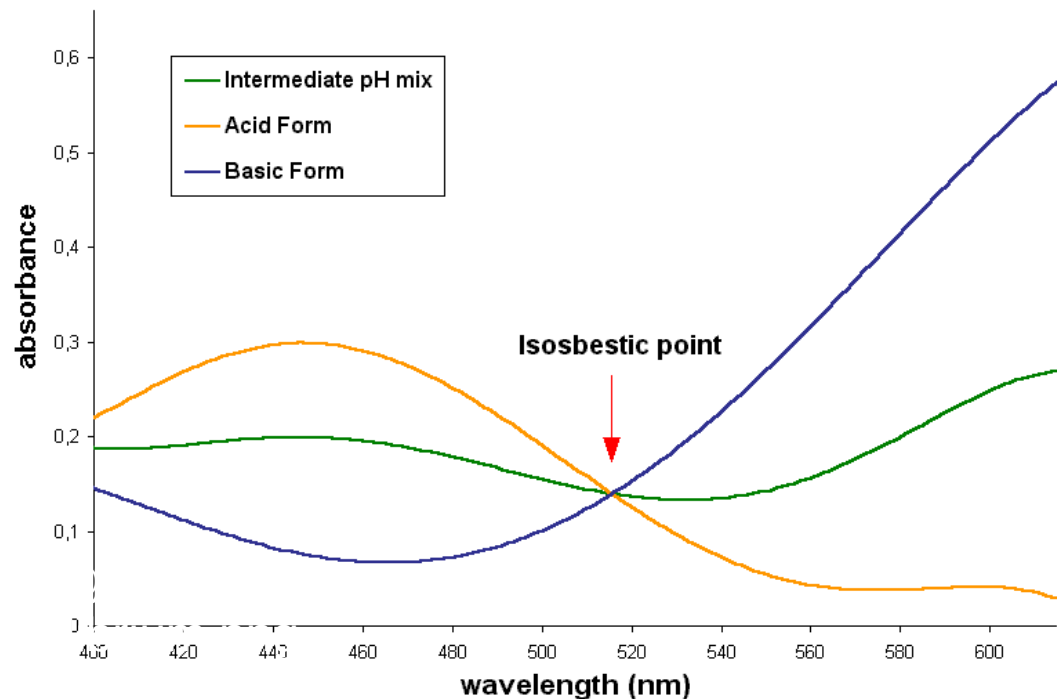




- Punkt izobestyczny**- długość fali przy której różne formy spektralne substancji występujące przy różnym pH wykazują tą samą absorpcję



Zieleń bromokrezolowa
pośrednie pH = 4.7)



Autor: <http://en.wikipedia.org/wiki/User:Nevermore78>





1. Praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy;
Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2000
2. Określanie struktury związków organicznych metodami spektroskopowymi. Tablice i ćwiczenia. Red. M. Szafran i Z. Dega-Szafran, PWN 1988
3. Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych ; R. M. Silverstein, G.C. Bassler, PWN, Warszawa 1970
4. Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych ;R. M. Silverstein, F.X. Webster, D. J. Kiemle, PWN, Warszawa 2007
5. Metody spektroskopowe wyznaczania struktur związków organicznych; L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska, PWN 1976.





Zastosowania spektroskopii UV/VIS w ustalaniu struktury związków organicznych

Dziękuję za uwagę

