

CHEMICKÁ TEORIE BAREVNOSTI CHROMOFORY A AUXOCHROMY

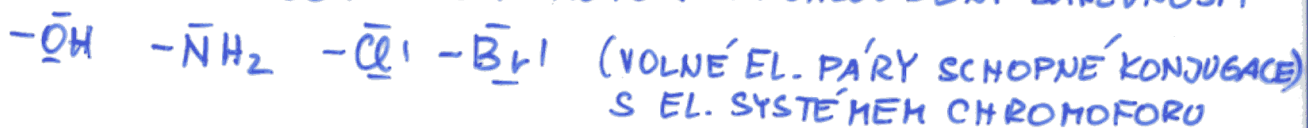
16

VIS 400 - 760 nm

1) CHROMOFOR - „NOSITEL BAREVNOSTI“ - FUNKČNÍ SKUPINY, STRUKTURNÍ PRVKY



2) AUXOCHROM - VAZBA NA CHROMOFOR - PROHLoubENÍ BAREVNOSTI



AUXOCHROM \rightarrow CHROMOFOR \Rightarrow POSUN A ZMĚNA ϵ_λ

POSUN $\left\{ \begin{array}{l} \text{K DELŠÍ } \lambda - \text{BATHOCHROMNÍ (ČERVENÝ)} \\ \text{KE KRATŠÍ } \lambda - \text{HYPSOCHROMNÍ (MODRÝ)} \end{array} \right.$

$\epsilon_\lambda \left\{ \begin{array}{l} \text{VZRŮST} = \text{HYPERCHROMNÍ POSUN} \\ \text{POKLES} = \text{HYPOCHROMNÍ POSUN} \end{array} \right.$

VÝZNAMNÉ ABSORPČNÍ PÁSY - PŘI DLOUHÝCH VLN. DÉLKÁCH

- NEJCHARAKTERISTIČTĚJŠÍ PRO DANOU LÁTKU
 \sim PŘECHODU ELEKTRONU MEZI HLADINAMI S NEJMENŠÍ ΔE

Z OBSAŽENÉHO ORBITALU S NEJVĚTŠÍ ENERGIÍ (HOMO)
HIGHEST OCCUPIED MOLECULAR ORBITAL

DO VOLNÉHO ORBITALU S NEJNIŽŠÍ ENERGIÍ (LFMO)
LOWEST FREE MOLECULAR ORBITAL

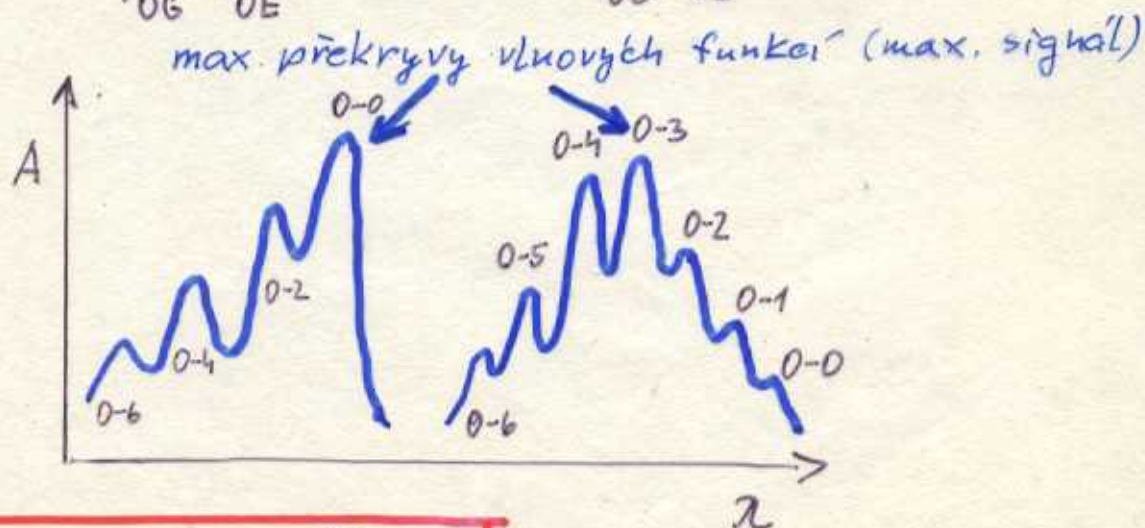
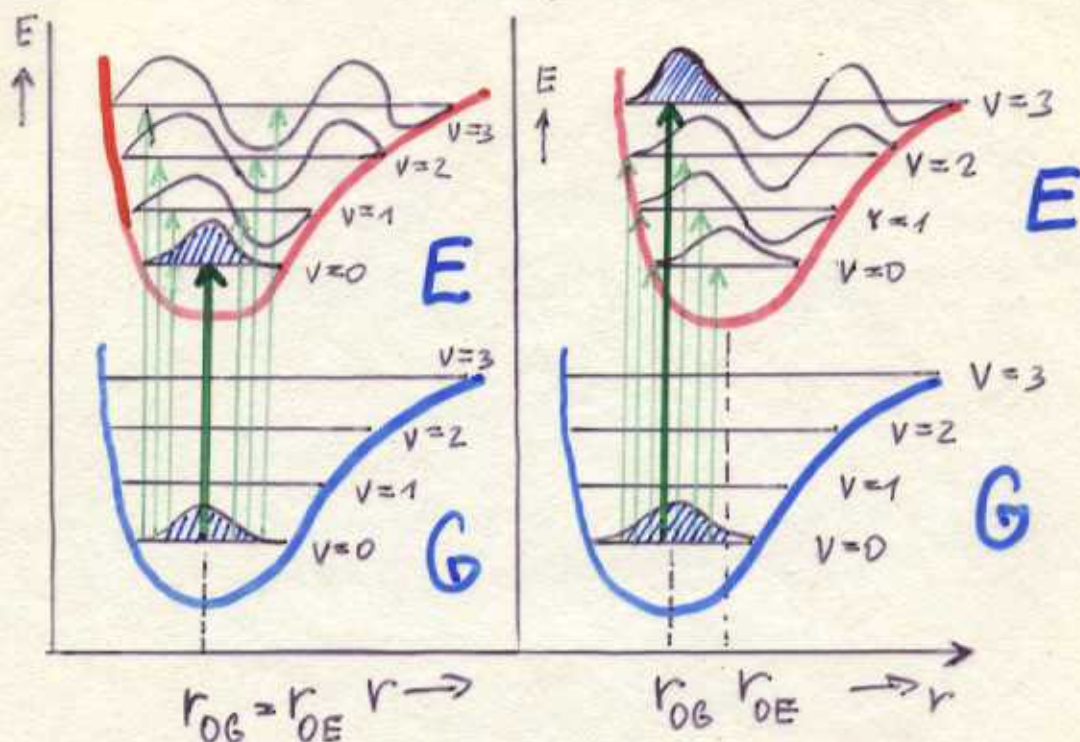
PODHY ABSORPČNÍCH PÁSŮ - ŘEŠENÍ SCHRÖDINGEROVY
ROVNICE, A PROXIMATIVNÍ METODY - π, n ORBITALY
ZANEDBÁNÍ σ

π -ELEKTRONOVÁ APROXIMACE (HÜCKEL)

TVAR A VIBRAČNÍ STRUKTURA ABSORPČNÍCH PÁSMŮ

FRANCK-CONDONŮV PRINCIP

17



vibrace molekuly $\sim 10^{-12}$ s
 přechody elektronů $\sim 10^{-15}$ s

 } 1) Přechod elektronu ze
 základ. stavu G do excit.
 stavu E proběhne při zachování mezijader. vzdálenosti.
 2) Tato vzdálenost může odpovídat stlačené konformaci
 vazby a proto dodatečně jádra zaujmou energeticky
 nejvýhodnější polohu.

NEJPRAVDĚPODOBNĚJŠÍ
ZMĚNA VIBRAČNÍHO STAVU

MAXIMÁLNÍ SOUČIN VIBRONICKÝCH FUNKCÍ
ZÁKLADNÍHO A EXCITOVANÉHO STAVU

VÝBĚROVÁ PRAVIDLA

18

určují, zda je určitý přechod elektronů dovolený nebo zakázaný

- 1) Zakázané jsou přechody, při nichž se mění multiplicita (tj. přechody mezi singletovými a tripletovými stavy) $2S+1$ $S = \sum s_i$

\Rightarrow PODMÍNKA ABS. PŘECHODU $\Delta S = 0$

VÝJIMKA: PŘECHODY TRIPLET (EXC) \rightarrow SINGLET (ZÁKL.)
(FOSFORESCENCE)

SPINOVĚ ZAKÁZANÉ PŘECHODY

- 2) Podmínkou absorpce záření je změna dipólového momentu molekuly. Moment přechodu R_{mn}

$$R_{mn} = \int_{-\alpha}^{+\alpha} \bar{\Psi}_m \cdot \vec{R} \cdot \Psi_n d\tau \neq 0 \quad \text{- podmínka absorpce}$$

\vec{R} - vektor dipólového momentu, Ψ_m, Ψ_n - vlnové funkce stavů m, n
 $+\alpha, -\alpha$ - symetrické meze integrace, $d\tau$ - prostorový element

INTEGRÁL $\left\{ \begin{array}{l} \text{LICHÉ FUNKCE} = 0 \text{ (PLOCHY SE ELIMINUJÍ)} \\ \text{SUDÉ FUNKCE} \neq 0 \text{ (PLOCHY SE SČÍTÁJÍ)} \end{array} \right.$



SOUČINY: SUDÁ \times SUDÁ = LICHÁ \times LICHÁ = SUDÁ

SUDÁ \times LICHÁ = LICHÁ \times SUDÁ = LICHÁ

\vec{R} je FUNKCE LICHÁ \Rightarrow aby $R_{mn} \neq 0$, pak musí

být $\bar{\Psi}_m \cdot \Psi_n$ také lichý $\Rightarrow \bar{\Psi}_m$ sudá když Ψ_n lichá
a naopak

JEDNA Z VLN. FUNKCÍ (EXCIT. nebo ZÁKL. STAVU)
 MUSÍ BÝT LICHÁ, DRUHÁ PAK SUDÁ \Rightarrow
 SYMETRICKY ZAKÁZANÉ (DOVOLENÉ) PŘECHODY
ANALOGIE U ATOMOVÝCH ORBITALŮ:

s - SUDÁ, p - LICHÁ, d - SUDÁ, f - LICHÁ \Rightarrow

$s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$ DOVOLENÉ

$s \rightarrow s, p \rightarrow p, d \rightarrow d, f \rightarrow f$ } ZAKÁZANÉ
 $s \rightarrow d, p \rightarrow f$

MOLEKULOVÉ ORBITALY: ZAKÁZANÉ PŘECHODY

$g \rightarrow g$
 $u \rightarrow u$

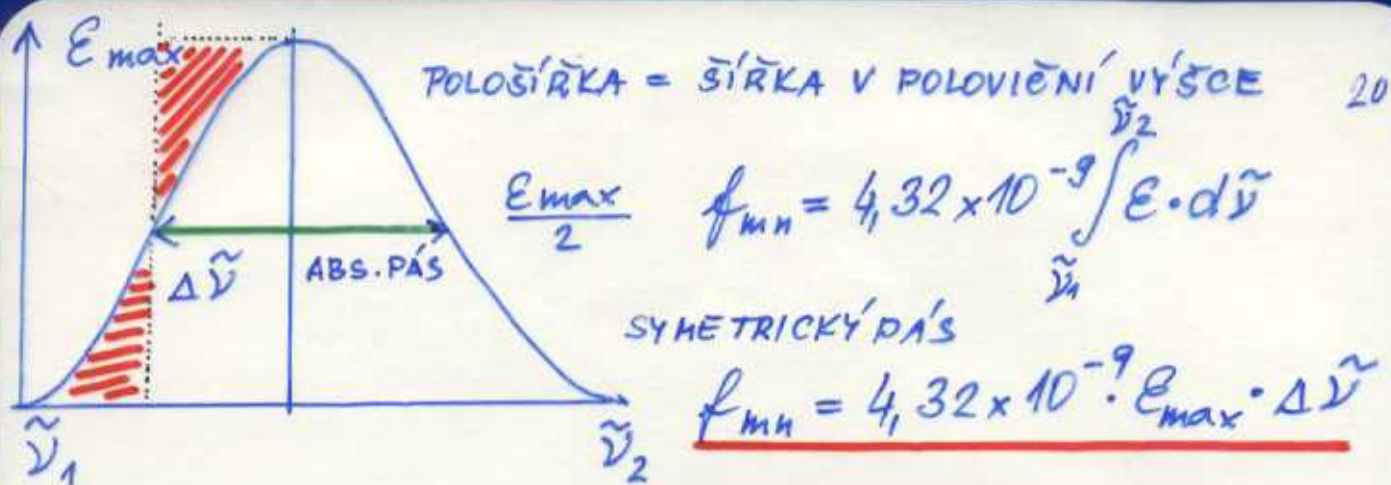
ABSORPČNÍ PÁSY
 INTENZIVNÍ (DOVOLENÉ P.)
 SLABÉ (ZAKÁZANÉ P.)

3) Absorpce závisí na ÚHLU mezi \vec{R} a el. vektorem elektro-
 magnetického záření. $\uparrow\uparrow \sim \text{MAX}$
 $\uparrow \rightarrow \sim 0$

- STATISTICKÁ ORIENTACE MOLEKUL
- EL. VEKTOR ELMAG. ZÁŘ. KMITÁ VE VŠECH SMĚRECH V ROVINĚ KOLMÉ NA SMĚR ŠÍŘENÍ

"INTENZITA" ABSORPČNÍHO PÁSU $\sim R_{mn}$
SÍLA OSCILÁTORU (OSCILLATOR STRENGTH)

$$f_{mn} = \frac{8\pi \cdot c \cdot \nu_{mn}}{3h \cdot e^2} \cdot R_{mn}^2$$



ELEKTRONICKÁ SPEKTRA DŮLEŽITÝCH TŘÍD LÁTEK

1) ALIFATICKÉ NENASYCENÉ UHLOVODÍKY
dvojně a trojně vazby, $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody
 $N \rightarrow V$

1a) IZOLOVANÉ DVOJNÉ VAZBY (< 200 nm)

$C_2H_4 \sim 175 \text{ nm}$, substituce alkylů vede
k posunu $175 \rightarrow 200 \text{ nm}$

SPEKTRUM $X-(CH_2)_n-Y$ JE PODOBNÉ SPEKTRU

SMĚSI 50% $X-(CH_2)_{n/2}-H$ a $Y-(CH_2)_{n/2}-H$

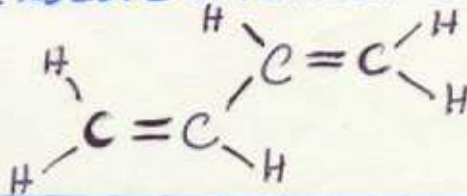
KDE X, Y JSOU CHROMOFORY

1 b) KONJUGOVANÉ NÁSOBNÉ VAZBY

DELOKALIZOVANÉ π -ELEKTRONY

INTERAKCE CHROMOFORŮ: Z MOLEKULOVÝCH ORBITALŮ
SAMOSTATNÝCH CHROMOFORŮ VZNIKAJÍ KONJUBACÍ
CHROMOFORŮ NOVÉ MOLEKULOVÉ ORBITALY SODUŠNÝMI
ENERGIEMI

C_4H_6 BUTADIEN



BUTADIEN 4 ATOMOVÉ ORBITALY 2p

~ VLNOVÉ FCE: $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4 \Rightarrow 4$ MOLEKUL.

ORBITALY $\pi_2, \pi_1, \pi_1^*, \pi_2^* \sim$ VLNOVÉ FCE

$\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$, LINEÁRNÍ KOMBINACE AO.

		①	②	③	④ ~ ATOMY	
$c_1 = c_3$ $c_2 = c_4$		$c_1 \psi_1$	$c_2 \psi_2$	$c_3 \psi_3$	$c_4 \psi_4$	} DELOKALIZ. ORBITALY
π_2	$\Phi_1 =$	+	+	+	+	
π_1	$\Phi_2 =$	+	+	-	-	
π_1^*	$\Phi_3 =$	+	-	-	+	
π_2^*	$\Phi_4 =$	+	-	+	-	

DELOKALIZOVANÉ ORBITALY - VZNIK KOMBINACÍ
2 VAZEBNÝCH π ORBITALŮ A 2 PROTIVAZEBNÝCH π^*
ORBITALŮ SKUPIN $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (SHODNÝCH S ETYLENEM)

π vazebné $\sim \varphi_1 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ $\varphi_2 = c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4$
 π^* protivazebné $\varphi_3 = c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2$ $\varphi_4 = c_3 \psi_3 - c_4 \psi_4$ } ETHYLEN
 $\varphi_1, \varphi_2 < \varphi_3, \varphi_4$

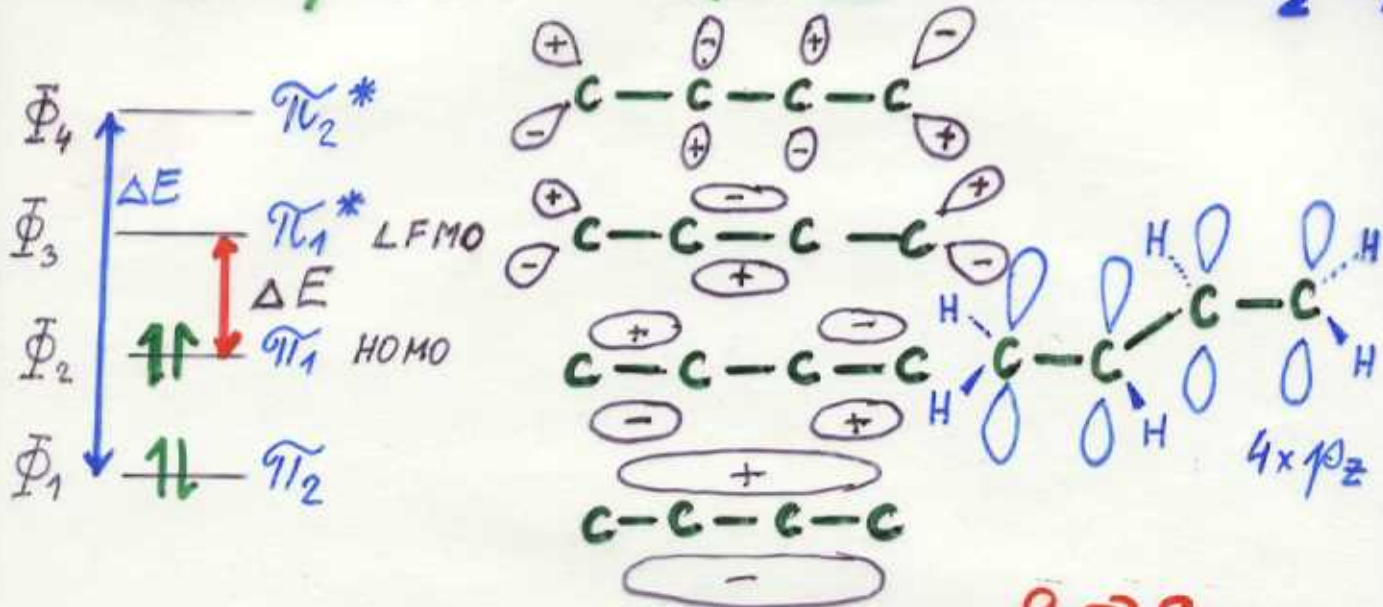
DELOKALIZOVANÉ

$\pi_2: \Phi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4$ } VAZEBNÉ
 $\pi_1: \Phi_2 = \varphi_1 - \varphi_2 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 - c_3 \psi_3 - c_4 \psi_4$ }

$\pi_1^*: \Phi_3 = \varphi_3 - \varphi_4 = c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2 - c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4$ } PROTI
 $\pi_2^*: \Phi_4 = \varphi_3 + \varphi_4 = c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 - c_4 \psi_4$ } VAZEBNÉ
NÉ

$\pi_2^* > \pi_1^* > \pi_1 > \pi_2$ $\pi_2 < \pi < \pi_1$
 $\pi_1^* < \pi^* < \pi_2^*$

⇒ KONJUGACE ~ SNÍŽENÍ ΔE MEZI HOMO π₁ A LFMO π₁* VE SROVNÁNÍ S C₂H₄ 22

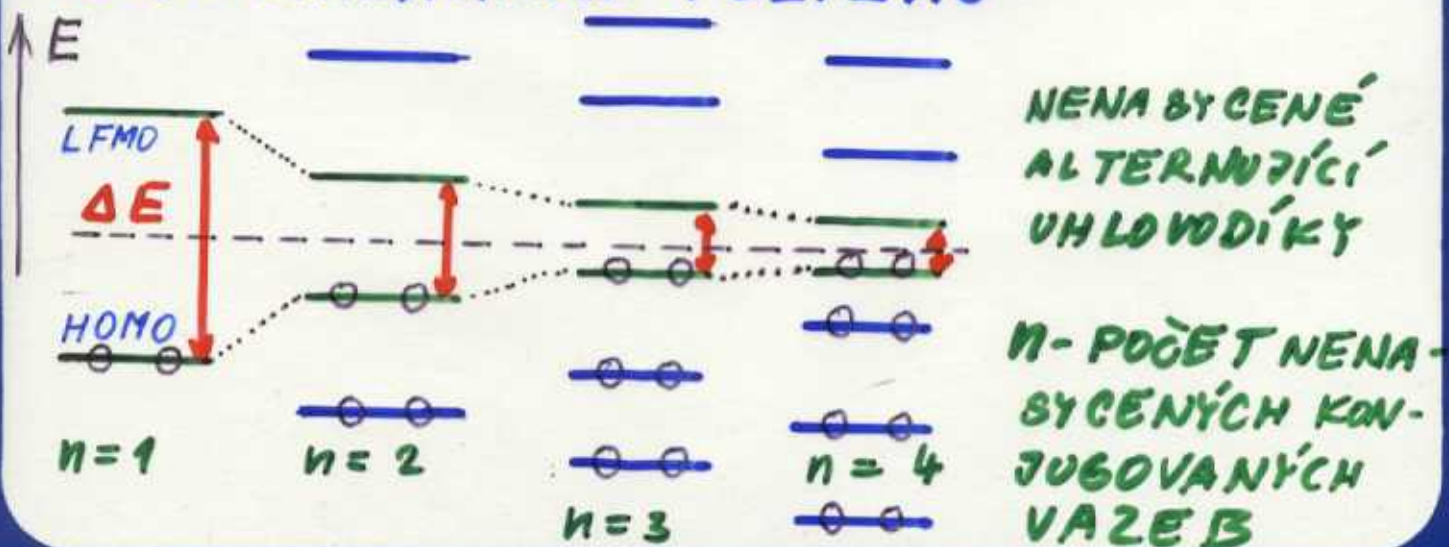


PŘECHODY: $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ (DELŠÍ λ); $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$ } **ZAKÁZANÉ SYMET.**
 $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ (KRATŠÍ λ); $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ }

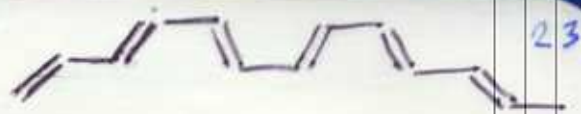
$\Delta E(\pi_1 \rightarrow \pi_1^*)_{\text{BUTA}} < \Delta E(\pi \rightarrow \pi^*)_{\text{ETHYL}} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$
BUTA

NEJDLOUHOVLNNĚJŠÍ PÁŠ ~ NEJVĚTŠÍ VÝZNAM, $N \rightarrow V_1$ předek

SÉRIE LINEÁRNÍCH POLYENŮ



ALTERNUJÍCÍ UHLOVODÍKY



23

POČET DVOJNÝCH VAZEB **ROSTE**

ΔE PŘECHODU $n \rightarrow \pi^*$ **KLESA**

λ_{max} **ROSTE** (BATHOCHROMNÍ POSUN) \Rightarrow **BAREVNOST**

ϵ **ROSTE** (INTENZITA ABSORPCE)

$$\lambda_{max} = A \cdot \sqrt{n} + B$$

A, B konstanty = $f(R_1, R_2)$, kde $R_1 - (CH=CH)_n - R_2$
 n **BARVA** $R_1, R_2 \sim$ také C_6H_5 ; $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

4-5 **ŽLUTÁ**

8 **ORANŽOVÁ**

15 **FIALOVÁ**

VYSOKÉ HODNOTY $n \Rightarrow$ KONVERGENCE BATHOCHROMNÍHO POSUNU KE KONST. HODNOTĚ.



- LEPŠÍ DIPOLÁRNÍ STRUKTURA, VYŠŠÍ STABILIZACE EXCITOVANÉHO STAVU

TRANS - VĚTŠÍ SNÍŽENÍ ΔE MEZI EXCIT. A ZÁKL. STAVEM VE SROVNÁNÍ S CIS- \Rightarrow ABSORPČNÍ PÁSMO K VYŠŠÍM λ

ACETYLEN + POLYINY

TROJNÁ VAZBA - KRATŠÍ, π rel. silněji

σ (hybridizace sp), $\pi_x, \pi_y, \pi_x^*, \pi_y^*, \sigma^* \Rightarrow$ použitelný
 ACETYLEN \sim 2 ABSORPČNÍ PÁSMY PRO $\pi \rightarrow \pi^*$ PŘECHODY

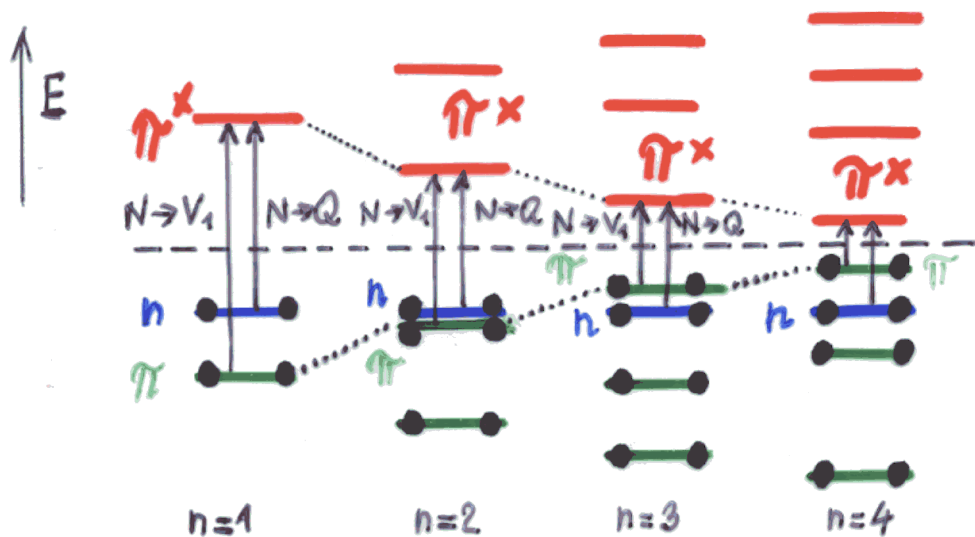
$C_2H_2 \sim 173 \text{ nm}$, MAXIMA INTENZIVNÍCH NEJDLOUHŮVLNĚJŠÍCH PÁSMŮ POLYINŮ JSOU POSUNUTA O 50 nm KE KRATŠÍM λ VE SROVNÁNÍ S POLYENY (STEJNĚ n)

S ROSTOUCÍ KONJUGACÍ ROSTE PROTO λ_{\max} PŘECHODU $\pi \rightarrow \pi^*$ RYCHLEJI NEŽ λ_{\max} PŘECHODU $n \rightarrow \pi^*$ \Rightarrow PŘEKRYTÍ PÁSU $n \rightarrow \pi^*$ ($N \rightarrow Q$) INTENZIVNĚJŠÍM PÁSEM $\pi \rightarrow \pi^*$ ($N \rightarrow V_1$)

24

PŘÍKLAD:

	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
NASYC. $R-C(=O)-H$ $R_1-C(=O)-R_2$	280-290nm $\epsilon_{\max} \approx 15$	170nm
KONJUG. $S-C=C-$	320-330nm $\epsilon_{\max} = 15-30$	210-240nm $\epsilon_{\max} 6000-20000$
KONJUG. $S-(CH_2)_2-$		270nm $\epsilon_{\max} \approx 25000$



NENASYCENÉ KETONY A ALDEHYDY

NENASYCENÉ KYSELINY A JEJICH DERIVÁTY ABSORBují PŘI

KRATŠÍCH λ NEŽ $R-C(=O)-H$ A $R_1-C(=O)-R_2$

POLYINY - VÝRAZNÁ VIBRAČNÍ STRUKTURA

25

PŘI KONJUGACI VÍCE NEŽ 2 TROJNÝCH VAZEB $\epsilon \rightarrow 100000 - \text{max } - 500000$

JEDNY Z NEJVYŠŠÍCH HODNOT ϵ V ORG. SLOUČENIN, PŘÍČINA:

- LINEÁRNÍ STRUKTURA SP HYBRIDIZACE
- VĚTŠÍ POČET π -ELEKTRONŮ

POLÁRNĚJŠÍ STRUKTURA EXCITOVANÉHO STAVU \leftarrow LEPŠÍ ROZDĚLENÍ NÁBOJŮ

2) DERIVÁTY ALIFATICKÝCH UHLOVO - DÍKŮ

$n \rightarrow \sigma^*$ (VUV) NABYČENÉ ETHERY, ALKOHOLY
THIOLY, AMINY, ALKYLHALOGENIDY

PŘECHODY $\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$ $C=O$ $C=S$ $-C=N-$

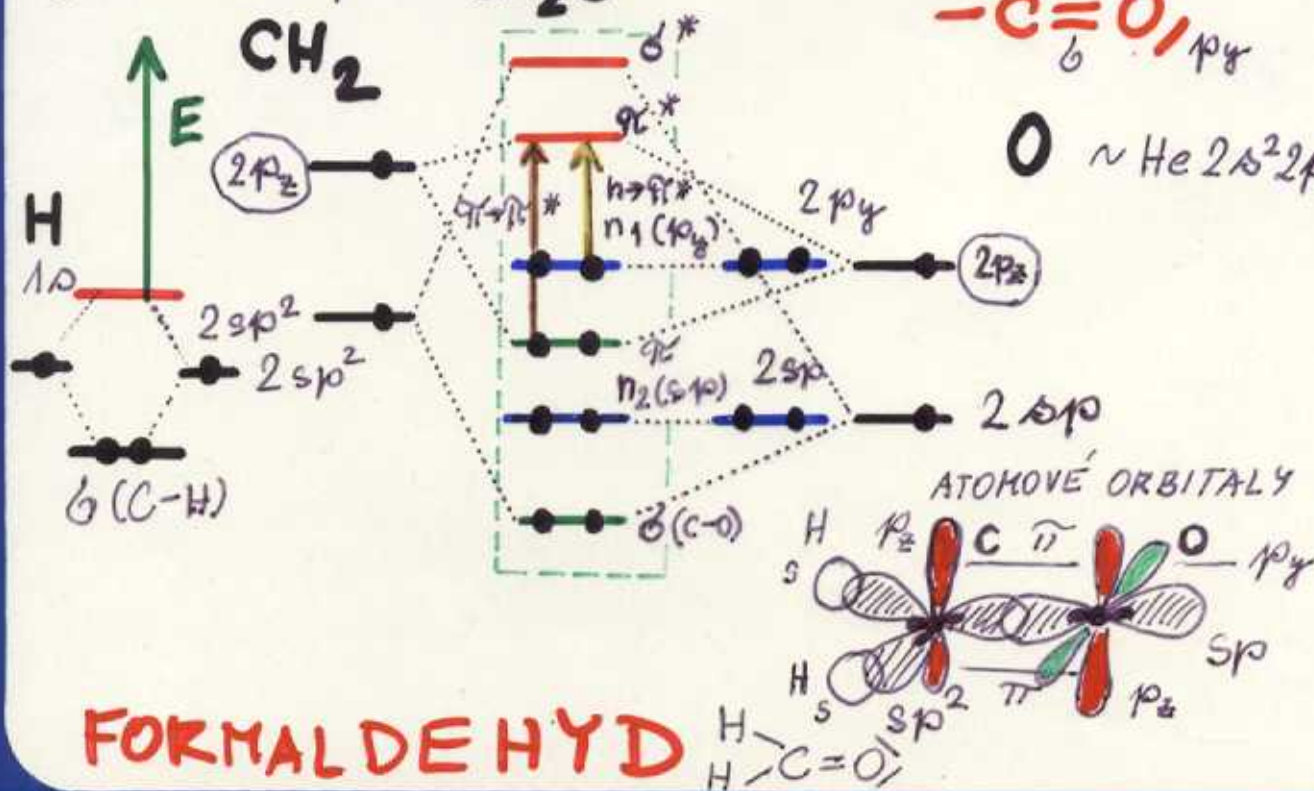
$-N=N-$

$C \sim He 2s^2 2p^2$

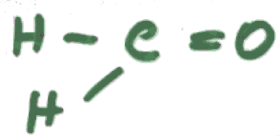
CH_2O

$-C=O$

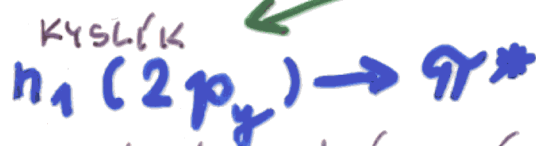
$O \sim He 2s^2 2p_x^2 p_y^1 p_z^1$



FORMALDEHYD $H_2C=O$



PŘECHODY



Symetricky zakázaný
 slabé pásy ($\epsilon_{max} = 10-60$)

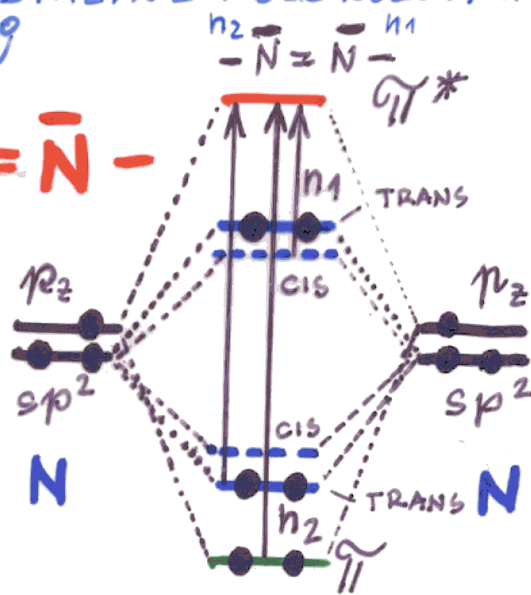
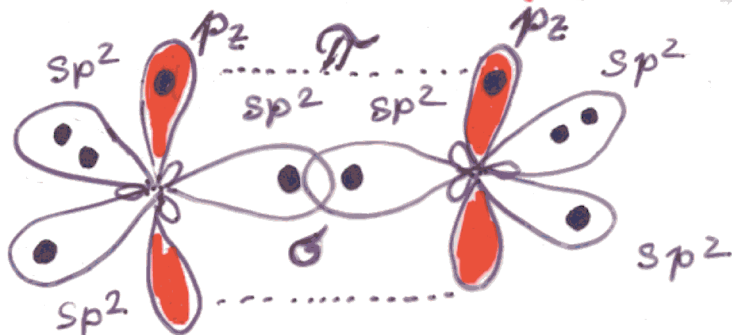
SYMETRICKY DOVOLENE
 VZDÁLENÁ UV OBLAST

NASYCENÉ SLOUČENINY:

- ALDEHYDY } 270-290nm
- KETONY } 270-290nm
- ORB. KYSELINY } 200-220nm
- ESTERY } 200-220nm
- AMIDY } 200-220nm

ZAKÁZANÉ PŘECHODY JSOU
 UMOŽNĚNY V DŮSLEDKU VIBRAČNÍHO
 PORUŠENÍ SYMETRIE MOLEKULOVÝCH
 ORBITALŮ

AZOSKUPINA - N=N -



NEJDELŠÍ VLN. DÉLKA $\sim n_1 \rightarrow \pi^*$

DALŠÍ PŘECHODY: $n_2 \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, VLIV CIS-TRANS

např. diazomethan, $\epsilon_{max} = 1200$, $\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$

CHROMOFORY S NEVAŽEBNÝMI PÁRY - KONJUGACE S NÁSOBNÝMI
 VAZBAMI - SNIŽOVÁNÍ ΔE MEZI:

- n a π^* ($N \rightarrow Q$)
- π a π^* ($N \rightarrow V_2$)

S ROSTOUCÍM POČTEM n' KONJUGOVANÝCH DVOJNÝCH VAZEB
 SE SNIŽUJE VÍCE ROZDÍL MEZI π A π^* NEŽ ROZDÍL n A π^*