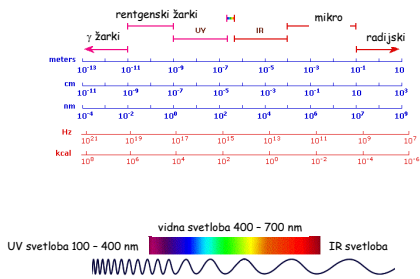
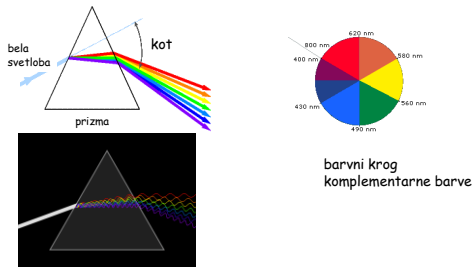


UV in vidna spektroskopija

Spekter elektromagnetnega valovanja

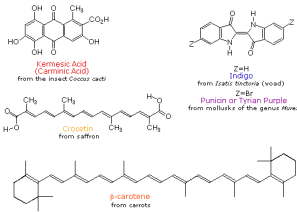


Vidna svetloba



Katero spojine so obarvane?

- spojine prehodnih elementov
- barvila (mineralni in organska barvila)



Kaj je značilno za obarvane anorganske in organske spojine?

d elektroni

dvojne vezi, konjugirani sistemi

Vrste elektronskih prehodov

prehodi

π , σ in n (neveznih) elektronov med molekulskimi orbitalami

d in *f* elektronov

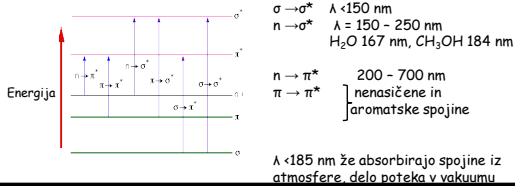
"charge - transfer" elektronov

(primer - v molekuli, donor in akceptor elektronskega para
Fe(III) in SCN⁻)

Prehodi med elektronskimi nivoji

Energija UV vidne svetlobe ustreza prehodom med različnimi elektronskimi nivoji.

Elektron preide v orbitalo z višjo energijo (delno zasedeno ali prsto). npr. delno zasedena ali prsta π^* orbitala v spojinah z dvojnimi vezmi



Prehodi med elektronskimi nivoji v koordinacijskih spojinah

Koordinacijske spojine

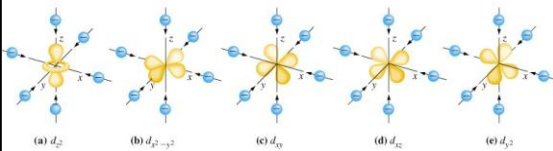
prehod d in f elektronov v spojinah prehodnih kovin.

charge transfer - CT prehodi - zelo visoke ϵ prehodi elektronov med orbitalami ligandov in kovinskega iona v smeri proti ligandom ali proti kovinskemu ionu.

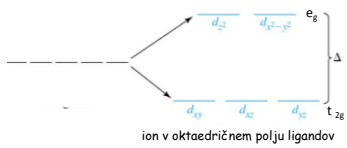
Pogoj - elektron donor in elektron akceptor v kompleksu kompleks Fe^{3+} ionov in liganda SCN^- pride do prenosa elektrona iz liganda na železov ion Fe^{3+} , v vzbujenem stanju nastane Fe^{2+} in radikal SCN^\cdot

Akceptor elektronov so večinoma kovinski ioni, izjeme kompleksi Fe(II) s fenantrolinom Cu(I)

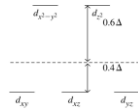
Oktaedrična koordinacija ligandov na ion prehodne kovine



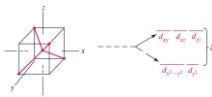
Energija elektronov v *d* orbitalah oktaedričnega kompleksnega iona



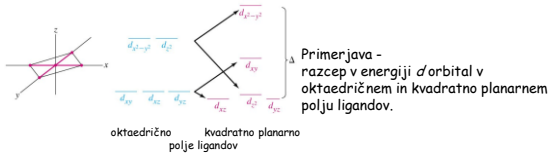
Δ je razcep v energiji *d* orbital v oktaedričnem polju ligandov



Tetraedrični in kvadratno planarni kompleksni ion



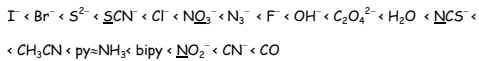
Razcep v energiji *d* orbital v tetraedričnem polju ligandov.



Razcep v energiji *d* orbital - Δ

Je odvisen od liganda.

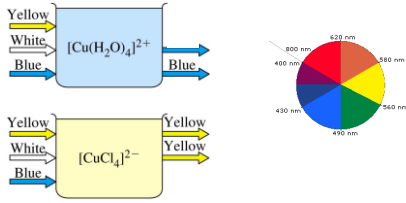
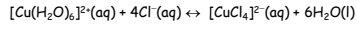
Jakost polja in razcep narašča v vrsti ligandov:



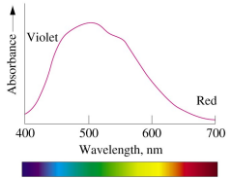
Δ je odvisen od kovinskega iona:

narašča z oksidacijskim številom (ionski polmer pada) in narašča po skupini

Absorpcija in prepustnost svetlobe



Spekter $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$



$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - oktaedrična razporeditev ligandov, en *d* elektron. (Ti^{3+} [Ar] 3*d*)

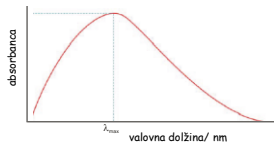
Absorpcija v rumenozelenem območju.

Raztopina $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ionov.

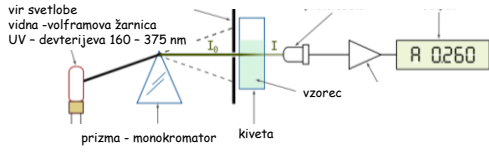
Spojini daje barvo svetloba, ki se ne absorbira, to je rdeča in vijolična.

Prehodi med elektronskimi nivoji

Absorpcijski maksimumi so široki, ker so molekule ali ioni v različnih vibracijskih in rotacijskih nivojih.



UV vidni spektrometer



UV - vidni spektrometer

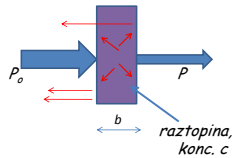


Absorbanca, Beerov zakon

$$T = P/P_0$$

$$A = a b c = -\log T$$

$$A = \epsilon b c$$



- P - moč radiacije
- A - absorbanca
- c - koncentracija; g/L ali mol/L
- b - dolžina poti (1cm)

- a - absorptivnost [L/g cm]
- ϵ - molarna absorptivnost [L/ mol cm] ($0 - 10^5$)

Priprava vzorca

Raztopina primerne koncentracije v kivetu iz kvarčnega stekla (možna meritev v UV delu spektra) - običajno steklo absorbira svetlobo, če je $\lambda < 350$ nm

Suspenzija trdne snovi v nujolu

Zelo pomembna je ustrezna koncentracija, absorbanca narašča, če narašča koncentracija

Vpliv liganda na položaj absorpcijskega vrha

V treh kompleksih Cr(III) so oktaedrično koordinirani ligandi:

Cl^- , NH_3 in H_2O

Razvrstite komplekse po naraščajoči valovni dolžini absorpcijskih maksimumov.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (462 nm)
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (573 nm)
 $[\text{Cr}(\text{Cl})_6]^{3-}$ (736 nm)

Uporaba UV - vidne spektroskopije

kvalitativna

vzbujanje veznih elektronov, lahko sklepamo o vrsti vezi in o funkcionalnih skupinah v molekuli

in kvantitativna analiza
