

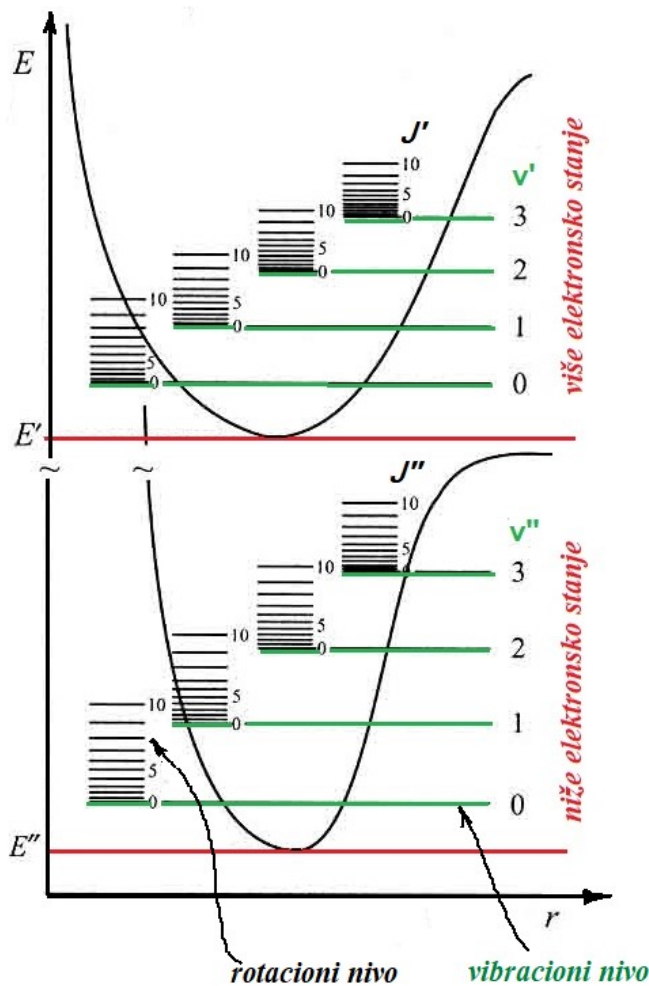
17. Elektronski spektri molekula

Elektronski spektri dvoatomskih molekula

Za razliku od *vibracionih i rotacionih spektara* koji se zapažaju samo kod *heteronuklearnih dvoatomskih* molekula, **elektronske spektre imaju i homonuklearni i heteronuklearni dvoatomski molekuli**. To se objašnjava time što je promena elektronske raspodele u molekulu, pri prelazu iz jednog u drugo elektronsko stanje, praćena promenom dipolnog momenta.

Prelazi između elektronskih nivoa u molekulima odgovaraju apsorpciji ili emisiji zračenja iz **ultraljubičastog ili vidljivog dela spektra**. Zato se često zovu **UV-Vis spektri** (UV od engl. Ultraviolet, Vis od engl. Visible).

Svakom stabilnom elektronskom stanju molekula odgovara određena kriva potencijalne energije sa minimumom čiji položaj definiše elektronski nivo (energiju elektrona) molekula u tom stanju i sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa karakterističnih za to stanje (Slika 1.)

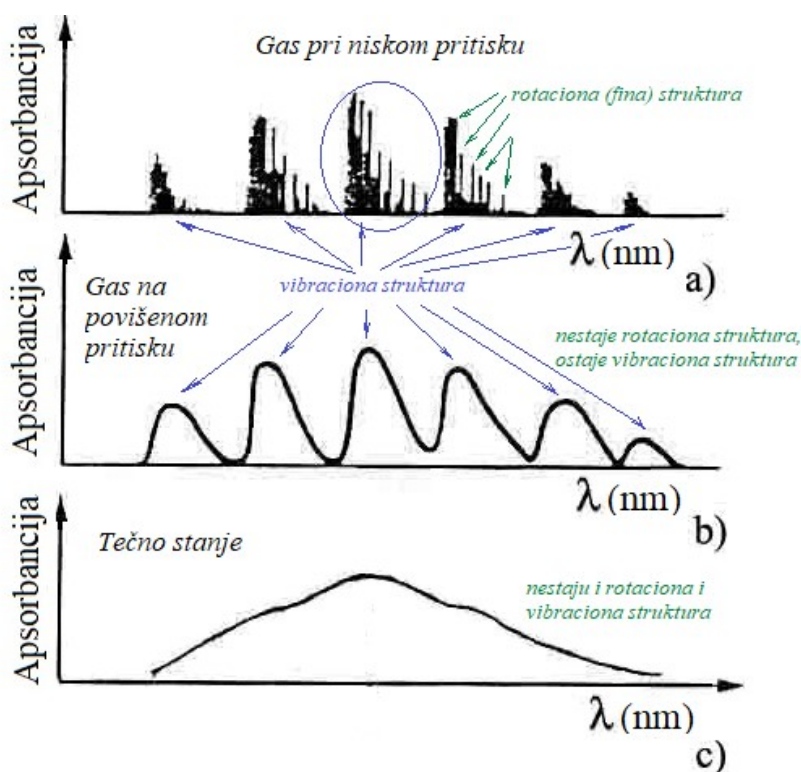


Slika 1. Potencijalne krive za dva elektronska stanja sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa.

Za molekule u **gasovitom stanju** čisto elektronski prelazi ne postoje, već su uvek praćeni vibracionim i rotacionim prelazima, pa govorimo o **elektronsko-vibraciono-rotacionim spektrima (EVR spektrima)**, slika 2. **To su trakasti spektri**, sastavljeni iz velikog broja linija okupljenih u niz traka.

Kod EVR spektara razlikujemo **vibracionu (grubu) strukturu**, koja nastaje prelazima između vibracionih nivoa u datom elektronskom prelazu i **rotacionu (finu) strukturu** elektronskog spektra, koja nastaje prelazima između rotacionih nivoa različitih vibracionih stanja u posmatranom elektronskom prelazu, slika 2.

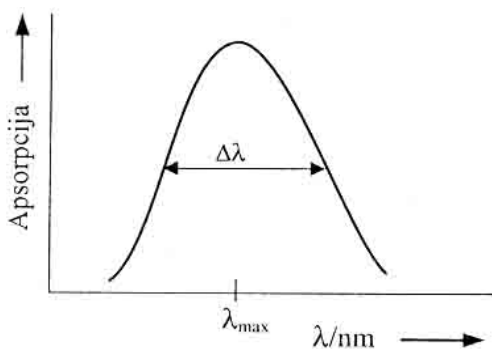
Sve trake koje se javljaju u jednom elektronskom prelazu čine **elektronski sistem traka**.



Slika 2. Efekat kondenzacije na izgled apsorpcionog elektronskog spektra: a) spektar malog gasnog molekula na niskom pritisku koji sadrži vibracionu i rotacionu strukturu; b) gas na visokom pritisku, kada nestaje rotaciona struktura, a zadržava se vibraciona struktura; c) spektar tečnosti, kada nestaju i rotaciona i vibraciona struktura.

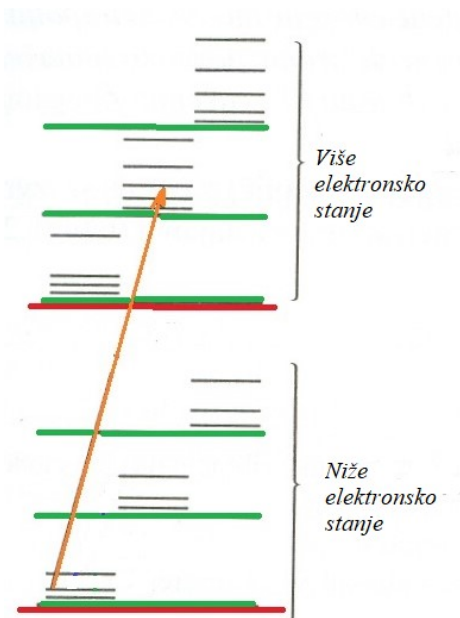
Pri visokim pritiscima u gasu su sudari molekula češći, smanjuje se vreme života polaznih i krajnjih stanja. Posledica toga je širenje apsorpcionog spektra, gubitak rotacione strukture (Slika 2 b). U **rastvorima i u čvrstom stanju** slobodna rotacija molekula je ometena ili potpuno sprečena čestim sudarima molekula odnosno jakim međumolekulskim silama. Zbog toga rotacioni nivoi nisu definisani, a vibracioni postaju znatno širi što dovodi do gubitka rotacione, a u većini slučajeva i vibracione strukture elektronskog spektra. Drugim rečima u kondenzovanom stanju dolazi do ravnjanja spektra, tj. do maskiranja velikog broja linija -sistem traka zamenjuje se širokom konturom koju nazivamo (samo) elektronska traka (Slika 2 c).

Položaj (talasna dužina) **maksimuma trake**, λ_{\max} , odgovara čisto elektronskom prelazu i karakteristika je određenog prelaza datog molekula (Slika 3).



Slika 3. Maksimum trake, λ_{\max} , i širina trake $\Delta\lambda$, u elektronskom spektru tečnosti.

Elektronsko-vibraciono-rotacioni (EVR) prelaz prelaz ilustrovan je na slici 4.



Slika 4. Elektronsko-vibraciono-rotacioni (EVR) prelaz, označen strelicom.

Ukupna promena energije pri EVR prelazu je:

$$\Delta E_{\text{evr}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1)$$

a u termkim vrednostima

$$\Delta T_{\text{evr}} = \Delta T_e + \Delta G(v) + \Delta F(J) \quad (2)$$

Taladni brojevi linija u sistemu traka dati su jednačinom

$$\tilde{\nu} = \underbrace{(T_e' - T_e'')}_{\tilde{\nu}_e} + \underbrace{[G'(v) - G''(v)]}_{\tilde{\nu}_v} + \underbrace{[F_v'(J) - F_v''(J)]}_{\tilde{\nu}_r} \quad (3)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (4)$$

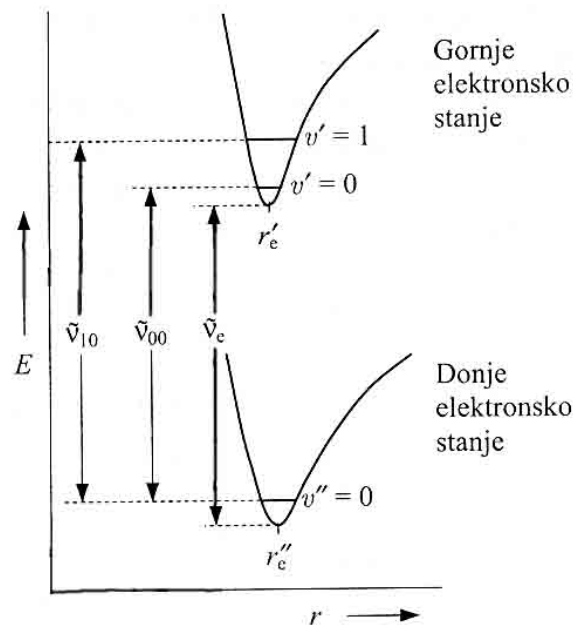
Napomena: G' i G'' , kao i F' i F'' pripadaju različitim elektronskim stanjima, sa različitim vibracionim i rotacionim konstantama. $(G'(v) - G''(v))$ se odnosi na vibracioni prelaz u posmatranom elektronskom prelazu, a $F_v'(J) - F_v''(J)$ se odnosi na rotacioni prelaz u vibracionom prelazu (datog elektronskog prelaza).

Ako se zanemari treći član za rotaciju u izrazu (3), jer je $\Delta T_e \approx 10^2 \Delta G(v) \approx 10^2 \Delta F(J)$ dobija se izraz za talasni broj

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + [\omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2] - [\omega_e''(v'' + 1/2) - \omega_e'' x_e''(v'' + 1/2)^2] \quad (5)$$

vibr. nivo gornjeg elektronskog stanja vibrac. nivo donjeg elektronskog stanja

$\tilde{\nu}_e = \text{početak sistema traka} = T_e' - T_e''$ predstavlja razliku između minimuma potencijalnih krivih gornjeg i donjeg elektronskog stanja (Slika 5.)



Slika 5. Definicija početka sistema traka, $\tilde{\nu}_e$.

Kvantni brojevi elektrona u molekulskoj orbitali (MO)

Stanje elektrona u svakoj MO, kao i sama orbitala, okarakterisano je kvantnim brojevima

$$n, l \text{ i } \lambda$$

Kvantni broj λ određuje **veličinu projekcije orbitalnog ugaonog momenta elektrona \vec{l} na pravac ose molekula**. Kvantni broj l , koji je merilo intenziteta orbitalnog ugaonog momenta elektrona \vec{l} , u molekulu precesira velikom brzinom oko ose molekula (tj. oko pravca električnog polja između dva jezgra, koje je cilindrično simetrično). Zbog ove precesije **intenzitet vektora \vec{l} prestaje da bude definisan**, ali je **definisana njegova komponenta u pravcu polja**, u toku precesije. Ona ima vrednosti

$$m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots -l$$

Energija elektrona zavisi od apsolutne vrednosti kvantnog broja m_l , koja se obeležava sa λ

$$|m_l| = \lambda \quad m_l = \pm \lambda$$

Prema vrednostima $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ MO i elektroni u tim orbitalama obeležavaju se sa $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Oznakama $\sigma 1s, \pi 2p$ naglašava se iz kojih atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale (MO).

Elektroni koji imaju iste vrednosti kvantnih brojeva n, l i λ zovu se **ekvivalentni elektroni**. Njihov broj se naznačava gornjim desnim indeksom u simbolu molekulske orbitale.

Npr. dva ekvivalentna $\sigma 1s$ elektrona označavamo kao $(\sigma 1s)^2$

dva ekvivalentna π elektrona sa π^2

Klasifikacija elektronskih stanja molekula

Razmatramo uzajamna dejstva ugaonih momenata elektrona.

Elektronski ugaoni orbitalni moment molekula \vec{L} predstavlja zbir elektronskih momenata atoma (\vec{L}_1 i \vec{L}_2) koji formiraju molekul

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

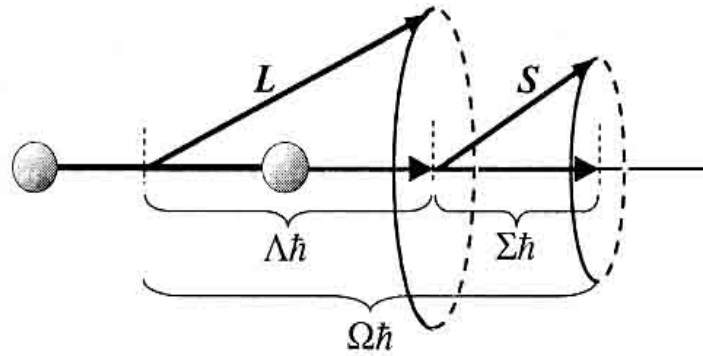
Vektor \vec{L} vrši precesiju oko ose molekula. Njegova komponenta duž ose molekula je

$$M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots -L$$

Od značaja je samo apsolutna vrednost od M_L koja se označava sa Λ

$$|M_L| = \Lambda$$

Znači, **kvantni broj Λ definiše veličinu projekcije vektora \vec{L} na osu molekula** (Slika 6.) koja iznosi $\Lambda \hbar$.



Slika 6. Precesija vektora \vec{L} i \vec{S} oko ose dvoatomskog molekula.

Prema vrednostima $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ L stanja molekula označavaju se grčkim slovima $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$
 Σ - sigma, Π - pi, Δ - delta, Φ - fi, ...

Spinski moment molekula \vec{S} dobija se vektorskim sabiranjem elektronskih spinskih momenata \vec{S}_1 i \vec{S}_2 atoma.

U električnom cilindričnom (aksijalnom) polju molekula \vec{S} se ne spreže sa \vec{L} kao kod atoma, već vrši **precesiju oko pravca polja sa konstantnom komponentom** (Slika 6) čije su vrednosti

$\Sigma \hbar$, gde je kvantni broj $\Sigma = S, S-1, \dots -S$

Komponenta ukupnog ugaonog momenta elektrona dvoatomskog molekula duž ose molekula ima vrednost:

$\Omega \hbar$, gde je Ω kvantni broj određen relacijom $\Omega = | \Lambda + \Sigma |$.

Analogno Rasel-Sandersovom obeležavanju stanja kod atoma, opšta termska oznaka stanja molekula je:

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

gde $2S + 1 =$ multipletnost stanja.

Primer

$\Lambda = 1$ i $S = 1$ stanje molekula je $^3\Pi$

Za $S = 1$ $\Sigma = 1, 0, -1$ tako da je $\Omega = | \Lambda + \Sigma | = 2, 1, 0$

odnosno postoje tri tripletna stanja molekula $^3\Pi_2, ^3\Pi_1$ i $^3\Pi_0$.

Korelacija atomskih i molekulskih stanja

Korelaciona pravila

1. Ako su atomi koji formiraju molekul u stanjima određenim kvantnim brojevima L_1 i L_2 , kojima odgovaraju magnetni kvantni brojevi M_{L1} i M_{L2} , tada je kvantni broj A molekula

$$A = |M_{L1} + M_{L2}|$$

2. Ukupan kvantni broj spina je

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots | S_1 - S_2 |$$

gde su S_1 i S_2 kvantni brojevi spinova posebnih razdvojenih atoma.

Primer

Molekul formiraju dva atoma, jedan u stanju 2P i drugi u stanju 2S . Koja molekulska stanja nastaju iz ovih atomskih stanja ?

Rešenje

$$^2P \dots\dots L_1 = 1, S_1 = 1/2, M_{L1} = 0, 1, -1$$

$$^2S \dots\dots L_2 = 0, S_2 = 1/2, M_{L2} = 0$$

$$A_1 = |0+0| = 0$$

$$A_2 = |0+1| = 1$$

$$S = 1, 0$$

Molekulska stanja su $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$ i $^3\Pi$.

Selekciona (izborna) pravila za elektronske prelaze

1. $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Na primer, dozvoljeni su prelazi Σ - Σ , Π - Σ , Δ - Π a zabranjeni Δ - Σ , Φ - Π

2. $\Delta S = 0$

singlet-singlet i triplet-triplet prelazi su dozvoljeni

singlet- triplet prelazi su zabranjeni

3. $\Delta\Sigma = 0$

Σ određuje multiplicitet, $2S + 1$

Prelazi su dozvoljeni samo između stanja istog multipliciteta

4. $\Delta\Omega = 0, \pm 1$

5. dozvoljen $g \leftrightarrow u$,

nije dozvoljen $g \leftrightarrow g$ i $u \leftrightarrow u$

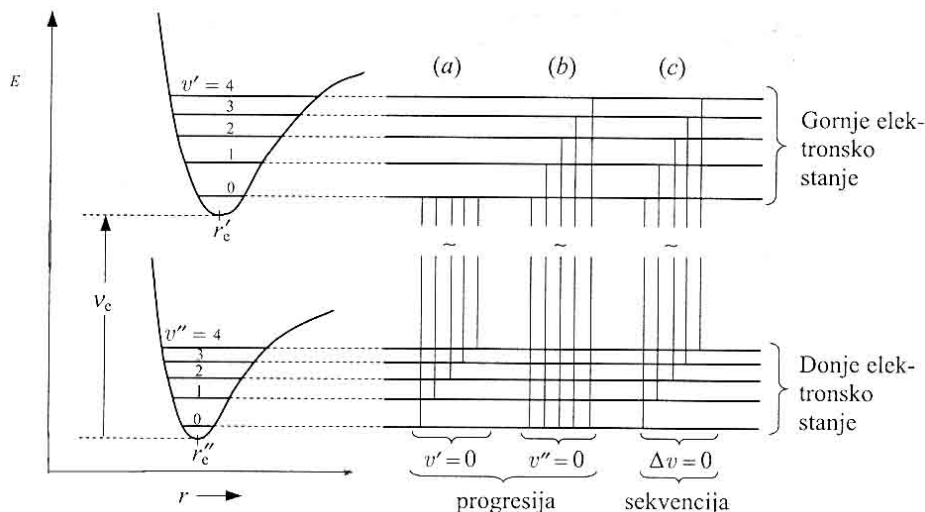
Vibraciona struktura elektronskih prelaza

Određena je prelazima između vibracionih nivoa dva elektronska stanja
Izborno pravilo je

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Za razliku od izbornog pravila za prelaze u vibracionom i vibraciono-rotacionom spektru ovo pravilo dozvoljava $\Delta v = 0$, dakle dozvoljeni su prelazi između vibracionih nivoa sa istim v , jer oni sada pripadaju različitim elektronskim stanjima.

Posmatrajmo prelaze u emisiji $v' \rightarrow v''$ sa višeg na niže elektronsko stanje, slika 7.



Slika 7. Formiranje progresija i sekvencija traka.

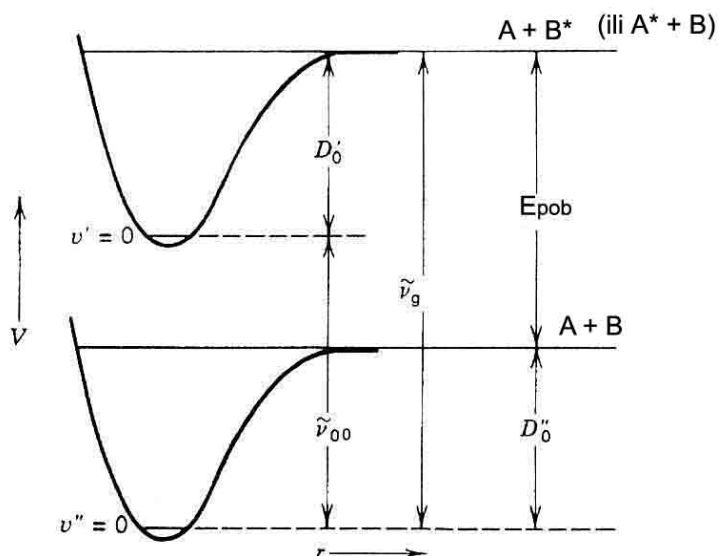
Sa gornjeg nivoa $v' = \text{const}$ mogući su prelazi na sve vibracione nivoe donjeg elektronskog stanja v'' . Dobijeni niz traka je **v'' progresija** (Slika 7a).

Ako se prelazi vrše sa različitim vibracionih nivoa gornjeg elektronskog stanja na jedan isti vibracioni nivo donjeg elektronskog stanja, $v'' = \text{const}$, formirani niz traka je **v' progresija** (Slika 7b).

Niz traka koji se naziva **sekvencija** obrazuje se prelazima između vibracionih nivoa gornjeg i donjeg elektronskog stanja sa promenom vibracionog kvantnog broja $\Delta v = v' - v'' = \text{const}$ (Slika 7c).

Analogno je objašnjenje za prelaze u apsorpciji, ali spektar u tom slučaju obično sadrži samo jednu v' progresiju, za $v'' = 0$ (jer se većina molekula nalazi u najnižem vibracionom nivou osnovnog elektronskog stanja kao polaznom stanju u apsorpciji)

Određivanje energija disocijacije iz elektronskih prelaza



Slika 8. Određivanje D_0' pobuđenog stanja i D_0'' osnovnog stanja

Ukupna energija produkata disocijacije (atoma A^* i B ili A i B^*) gornjeg elektronskog stanja veća je od energije produkata disocijacije donjeg elektronskog stanja za iznos **energije pobuđivanja jednog atoma, produkta disocijacije, E_{pob}** .

$\tilde{\nu}_g$ **granica kontinuuma** - energija potrebna da prouzrokuje disocijaciju molekula na sastavne atome.

$$D_0'' = \tilde{\nu}_g - \frac{E_{pob}}{hc}$$

$$D_0' = \tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_{00}$$

$\tilde{\nu}_{00}$ **početak 0,0 trake.**

$\tilde{\nu}_g$ i $\tilde{\nu}_{00}$ su eksperimentalno merene veličine, a E_{pob} se može naći iz tablica.

Elektronski spektri organskih jedinjenja

Intenzitet apsorpcione trake

Intenzitet apsorpcione trake srazmeran je kvadratu momenta prelaza, koji je srazmeran *molarnoj apsorptivnosti*, ϵ .

Intenzitet trake se određuje kao molarna apsorptivnost ϵ na maksimumu apsorpcije, ili, preciznije, kao integral molarnih apsorptivnosti po svim talasnim dužinama unutar profila trake

$$\int \epsilon_{\nu} d\nu$$

Hromofore

Hromofore su grupe atoma u molekulu koja su nosioci elektronskog prelaza u molekulu. One obično sadrže dvostruku ili trostruku vezu.

Ako su dve hromofore u molekulu međusobno razdvojene sa dve ili više jednostrukih veza nazivaju se **proste hromofore**. Svaka prosta hromofora apsorbuje na određenoj talasnoj dužini koja malo zavisi od ostatka molekula.


Na primer, molekuli $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ imaju apsorpciju na približno istoj λ , karakterističnoj za hromoforu $>\text{C}=\text{C}<$.

Chromophorus – nosilac boje, starogrčki.

Ako molekul sadrži više različitih prostih hromofora, spektar sadrži više apsorpcionih traka.

Ako molekul sadrži više istih prostih hromofora, tada se pojavljuje jedna traka (karakteristična za tu hromoforu), a **molarna apsorptivnost** ϵ jednaka je **zbiru apsorptivnosti** pojedinačnih hromofora.

Tabela 1. Hromofore i primeri jedinjenja koja ih sadrže, talasne dužine maksimuma apsorpcije i vrednosti molarnih apsorptivnosti

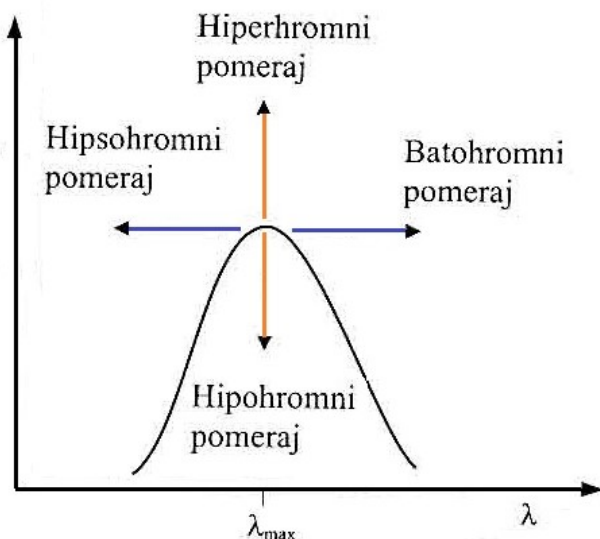
Hromofora	Primer	λ/nm	$\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
>C-H	CH_4	~135	
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	~174	16000
$\text{>C}=\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	{ ~190 ~300	jaka ~10
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	~170	2500
	C_6H_6	{ ~180 ~200 ~260	100 000 6300 200
$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	~350	15
$\text{C}=\text{S}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{O}}-\text{CH}_3$	~460	slaba

Složena hromofora (produžena)

Kada su dve proste hromofore razdvojene međusobno jednom prostom vezom, odnosno konjugovane su, govorimo o **složenoj hromofori**. Tada **proste hromofore gube svoju individualnost** i apsorpcija se dešava *na većoj talasnoj dužini, uz povećanje intenziteta trake*.

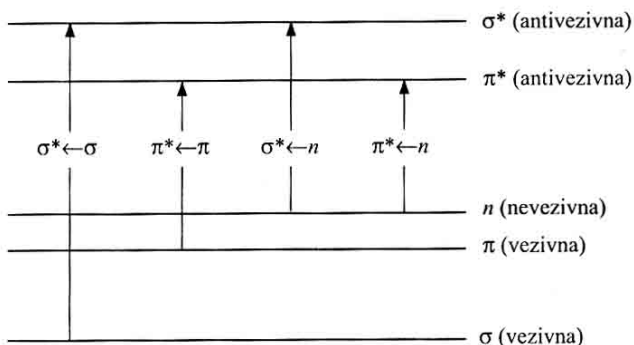
Složena hromofora javlja se npr. u polienima, kod kojih se dvostruka i prosta veza neprestano smenjuju, dve dvostruke su razdvojene jednom prostom vezom, na primer $>C=C-C=C<$.

Usled različitih efekata dolazi do pomeranja apsorpcione trake. Pomeraj ka većim talasnim dužinama naziva se **batohromni pomeraj**, a pomeranje ka manjim talasnim dužinama naziva se **hipsohromni pomeraj**. Ukoliko raste intenzitet trake radi se o **hiperhromnom pomeraju** a kada se intenzitet trake smanjuje to je **hipohromni pomeraj** (slika 1).



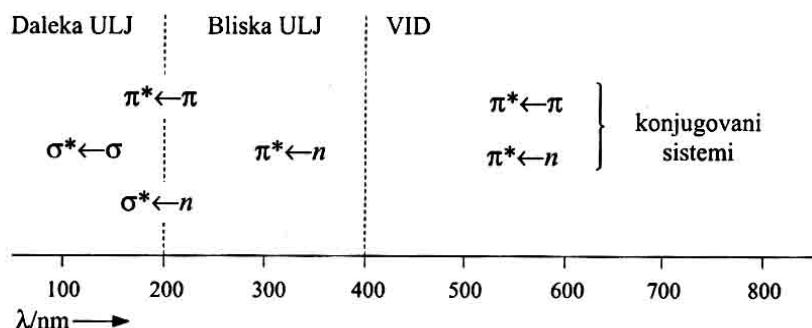
Slika 1. Tipovi pomeranja apsorpcione trake elektronskog spektra.

Vrste elektronskih prelaza kod organskih jedinjenja



Slika 2. Vrste elektronskih prelaza kod organskih jedinjenja i odnos energija prelaza (strelice).

Oblasti talasnih dužina u kojima se nalaze pojedini tipovi elektronskih prelaza organskih jedinjenja prikazane su na slici 3, a primer apsorpcionog spektra sa trakama $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza kod karbonilnih jedinjenja dat je na slici 4.



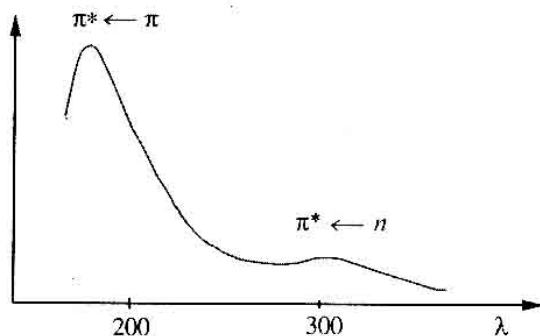
Slika 3. Oblasti talasnih dužina u kojima se nalaze pojedini tipovi elektronskih prelaza organskih jedinjenja.

$\sigma^* \leftarrow \sigma$ prelazi se javljaju kod zasićenih ugljovodonika

$\sigma^* \leftarrow n$ prelazi se javljaju kod organskih jedinjenja koja imaju atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S) kao što su amini, etri, alkoholi

$\pi^* \leftarrow \pi$ prelazi se javljaju kod nezasićenih ugljovodonika (alkena, alkina) i drugih sistema koji sadrže π elektronski sistem

$\pi^* \leftarrow n$ prelazi se javljaju kod nezasićenih jedinjenja koja sadrže i atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S).



Slika 4. Apsorpcione trake karbonilnih jedinjenja

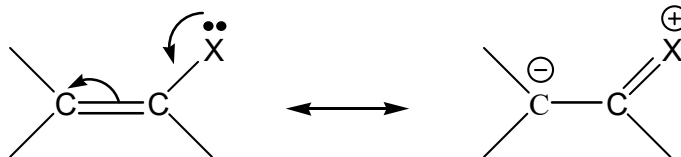
Uticaj supstituenata na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

$\pi^* \leftarrow \pi$ prelaz

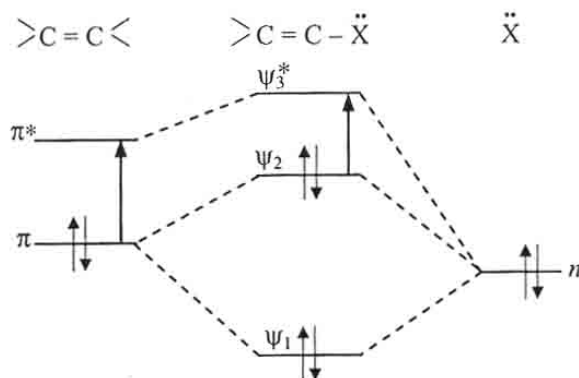
Etenska hromofora – supstitucija jednog H atoma u etenskoj hromofori atomom (ili atomskom grupom) koji sadrži slobodan elektronski par (halogen X, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) vodi batohromnom pomeranju trake $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza nesupstituisanog etena.

Objašnjenje: pomeraj je posledica rezonantnog efekta koji nastaje **migracijom slobodnog elektronskog para sa halogena u π elektronski sistem dvostruke veze etena** i stvaranja rezonantnih struktura, slika 5. Pri tome se kombinuje jedna nevezivna n orbitala slobodnog

elektronskog para sa jednom π i jednom π^* orbitalom C=C veze i nastaju **tri nove π orbitale (Ψ_1 , Ψ_2 i Ψ_3^*)** od kojih su dve vezivne a jedna antivezivna (vidi Sliku 6.) Energetska razlika između novih Ψ_2 i Ψ_3^* orbitala je manja u odnosu na energijsku razliku između π i π^* orbitala u etenskoj hromofori, i to objašnjava navedeni batohromni pomeraj.



Slika 5. Migracija slobodnog elektronskog para sa halogena u π elektronski sistem dvostruke veze etena.



Slika 6. Promena relativnog rasporeda nivoa orbitala usled interakcije π sistema etena sa slobodnim elektronskim parom supstituenta.

Veličina batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza za neke supstituente (u nm)

-Cl	-CH ₃	-OH	-NH ₂
5	5	30	40

$\pi^* \leftarrow n$ prelaz

Primer: C=O grupa

Vezivanje grupa koje sadrže slobodan elektronski par (auksohroma) za C=O grupu dovodi do **hipsokromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow n$ prelaza i slabog batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza ove grupe**

Objašnjenje: auksohrome deluju kao **donori elektrona π sistemu C=O grupe i povećavaju energiju svih π orbitala, ali ne i energiju n orbitala.**

Uticaj konjugacije na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

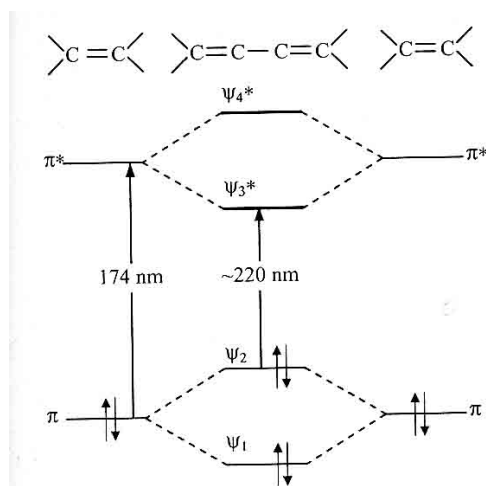
a) Linearni konjugovani sistemi-polieni

Batohromno pomeranje položaja maksimuma apsorpcije izolovane C=C hromofore i povećanje njenog intenziteta - **hiperhromni efekat**, sa produženjem konjugacije.

Primer: Butadien

Batohromni pomeraj λ_{\max} sa 174 nm u etenskoj hromofori na ~ 220 nm u butadienu.

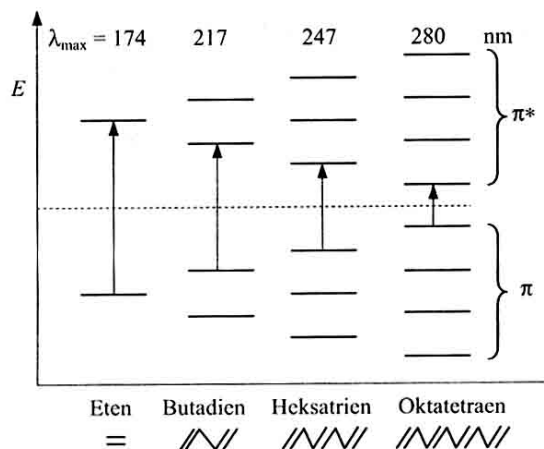
Hiperhromni pomeraj ϵ sa 15000 u etenu na 22000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ u butadienu.



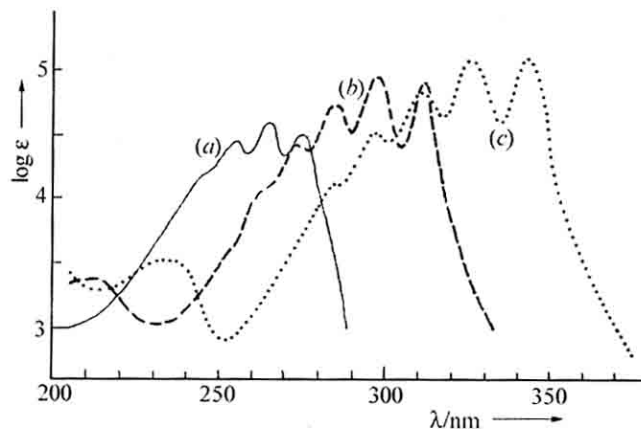
Slika 7. Uticaj konjugacije (kod butadiena) na $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaz etenske hromofore.

Smanjuje se energijska razlika između najviše popunjene, vezivne orbitale Ψ_2 i najniže nepopunjene, antivezivne orbitale Ψ_3^* u butadienu u odnosu na energijsku razliku između π i π^* orbitala izolovane etenske hromofore, slika 7.

Sa daljim povećanjem broja dvogubih veza u konjugovanom lancu, povećava se broj Ψ orbitala i sve više smanjuje energijska razlika između najviše popunjene i najniže nepopunjene orbitale, i zapaža se dalji batohromni pomeraj (Slika 8).



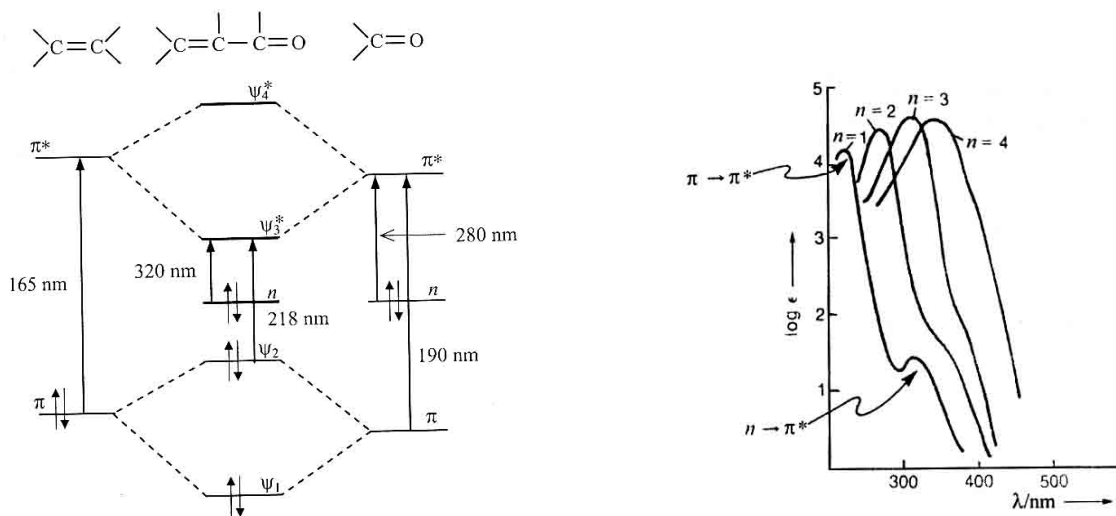
Slika 8. Smanjenje energijske razlike između najviše vezivne i najniže antivezivne orbitale u seriji poliena, sa povećanjem dužine lanca.



Slika 9. ApSORPCIONI SPECTAR dimetilpoliena $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$
 a) $n = 3$, b) $n = 4$, c) $n = 5$

b) Konjugovana karbonilna jedinjenja

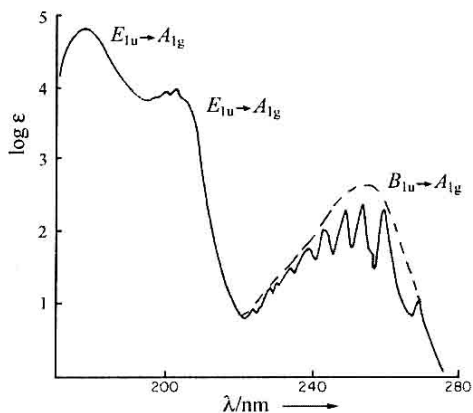
Vezivanje $>\text{C}=\text{O}$ grupe za $>\text{C}=\text{C}<$ izolovanu hromoforu vodi **batohromnom** i **hiperhromnom** efektu na trakama $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza, pri čemu je batohromni pomeraj $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaza veći od batohromnog pomeranja $\pi^* \leftarrow n$ prelaza, jer se **energija n orbitala pri konjugaciji ne menja**.



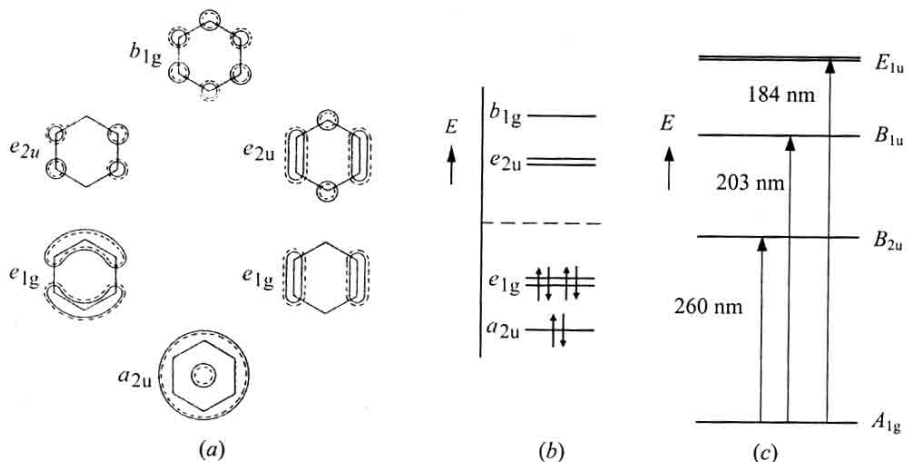
Slika 10. a) MO dijagram nivoa konjugovane $\text{C}=\text{O}$ hromofore i etenske hromofore
 b) Batohromno pomeranje traka polienskih aldehida $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ sa produženjem konjugacije (tj. sa porastom broja n konjugovanih etenskih hromofora)

c) Aromatična jedinjenja

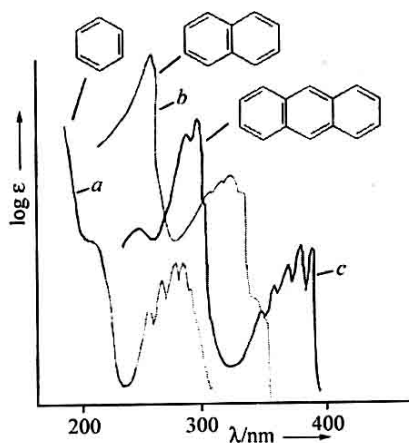
Primer: Benzen



Slika 11. Apsopcioni spektar benzena



Slika 12. a) Molekulske orbitale benzena, b) relativan raspored njihovih nivoa, c) energijski nivoi elektronskih stanja benzena koja nastaju iz osnovne i prve pobuđene konfiguracije i prelazi



Sl. 13. Apsopcioni spektri a) benzena b) naftalena i c) antracena, primetiti bathromni pomeraj sa porastom broja prstenova.

Elektronski spektri neorganskih jedinjenja

1) d-d prelazi

U slobodnim atomima elemenata (treće i viših perioda) **d orbitale** su degenerisane (3d, 4d, 5d,...). Pet d orbitala mogu primiti 10 elektrona.

Elementi **treće periode** u kojima se popunjavaju **3d orbitale** čine **prvu prelaznu seriju**, elementi **četvrte periode** u kojima se popunjavaju **4d orbitale** čine **drugu prelaznu seriju**, a elementi **pete periode** u kojima se popunjavaju **5d orbitale** čine **treću prelaznu seriju**.

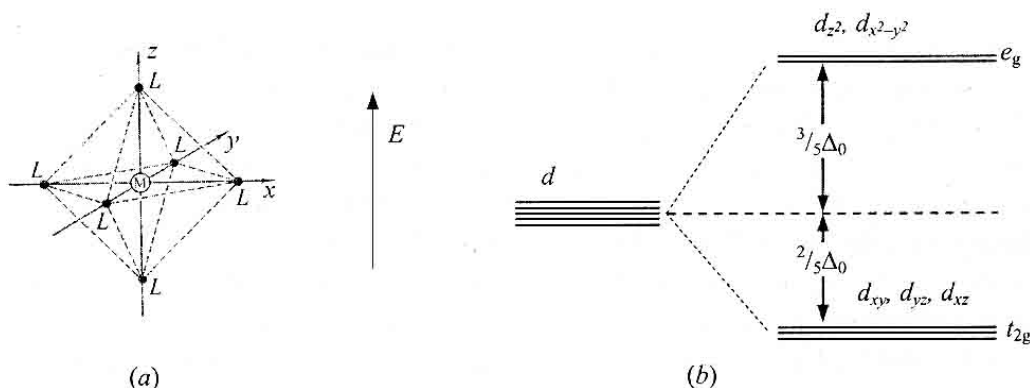
Ovi elementi lako grade **kompleksna jedinjenja**, tzv. **d-metal komplekse**.

Joni prelaznih metala u rastvoru postoje u vidu **kompleksnih jona**, koji se sastoje od centralnog jona metala i koordiniranih liganada (H_2O , Cl^- , NO_3^- , NH_3 , SCN ,...). Polje oko centralnog jona je ligandno polje koje više nije sferično. Stoga d orbitale više nisu degenerisane, već nastaje **cepanje** nivoa d orbitala koje zavisi od geometrije odnosno **simetrije ligandnog polja**. Što je polje niže simetrije, broj nastalih nivoa je veći.

U okviru svake koordinacije veličina cepanja zavisi u manjoj meri od prirode centralnog jona i njegovog naelektrisanja, a mnogo više od prirode liganda (π -donori, Cl^- i π -akceptori, CN^-).

Tako je npr. energija cepanja u oktaedarskom kompleksu $[\text{FeF}_6]^{3-}$ manja od energije cepanja u oktaedarskom kompleksu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Primer: oktaedarski kompleks, $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, slika 14.

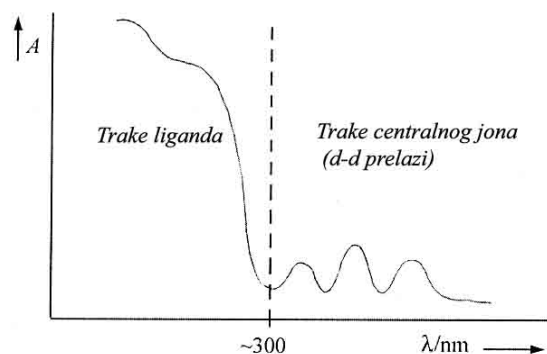


Slika 14. a) Oktaedarski kompleks, b) cepanje nivoa d orbitala jona metala u polju oktaedarske simetrije na dva seta, trostruko degenerisani set t_{2g} i dvostruko degenerisani set, e_g ; cepanje nivoa nije simetrično; Δ_0 = **energija cepanja**, gde oznaka u donjem indeksu "o" označava oktaedar.

d-d prelazi nastaju prelazima između d nivoa centralnog jona u kompleksu.

Prelazi između dva seta orbitala javljaju se u vidljivoj (VID) oblasti i odgovorni su za boju velikog broja kompleksa prelaznih metala (slika 15).

dd prelazi kod oktaedarskog kompleksa su simetrijski zabranjeni (g←g prelaz je zabranjen). Međutim, zabranjeni prelaz postaje dopušten kada centar simetrije (inverzije) nestaje usled **asimetrične vibracije molekula**. Ovakvi prelazi zovu se **vibronski prelazi**.



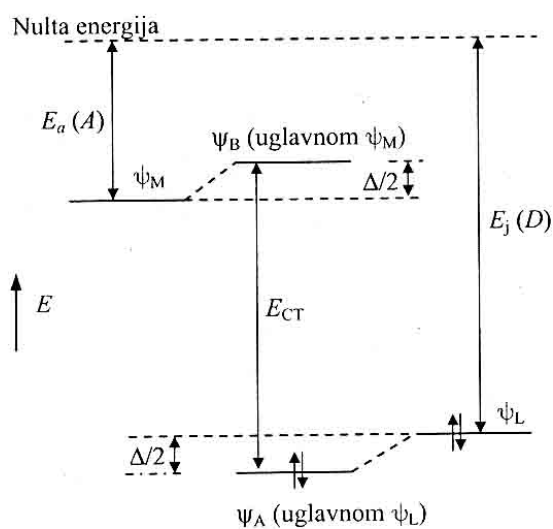
Slika 15. Elektronski apsorpcioni spektar kompleksa prelaznog metala.

2) Prelazi sa prenosom naelektrisanja

Kod nekih jedinjenja (MnO_4^- jon, ljubičast) obojenost se pripisuje drugoj vrsti prelaza kod kojih se **elektron prenosi sa liganda u d orbitale centralnog jona (LMCT) Moguć je i obrnuti transfer, sa metala na ligand (MLCT).**

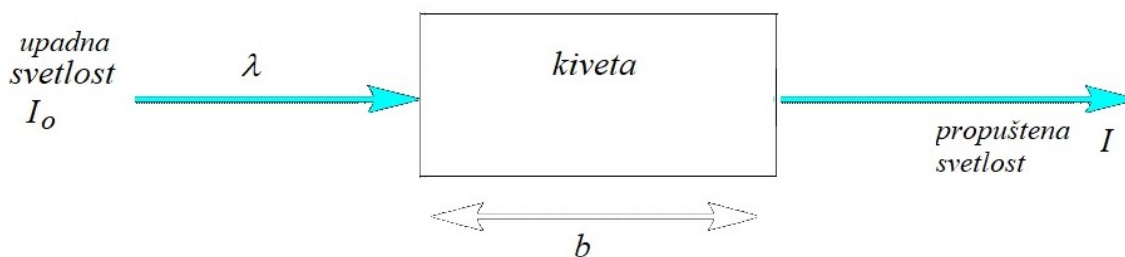
Objašnjenje na primeru MnO_4^- jona

Interakcija (preklapanje) popunjene orbitale atoma **kiseonika (liganda, donora e^-) Ψ_L** i prazne orbitale **metala (akceptora) Ψ_M** je slaba, pa se formiraju dve orbitale kompleksa MnO_4^- od kojih je jedna, Ψ_A , uglavnom sastavljena od kiseonikove orbitale Ψ_L , a druga, Ψ_B uglavnom od orbitale metala Ψ_M (Slika 16). Apsorpcijom fotona vrši se prelaz iz popunjene molekulske orbitale Ψ_A u praznu Ψ_B orbitalu, to je ligand-metal prelaz sa prenosom naelektrisanja (LMCT)



Slika 16. MO dijagram prelaza sa prenosom naelektrisanja (LMCT prelaza).

Lambert-Beer-ov zakon apsorpcije



Slika 17. Svetlost apsorbirana uzorkom u kiveti; ilustracija Lambert-Beer ovog zakona.

Intenzitet zračenja, pri prolazu kroz homogenu sredinu debljine b slabi prema relaciji

$$I = I_0 e^{-kb} \quad \text{Lambertov zakon (empirijski 1760. g)}$$

gde je

I_0 = intenzitet upadnog zračenja, I = intenzitet propuštenog zračenja, slika 17,
 k -apsorpcioni koeficijent, zavisi od λ svetlosti i prirode apsorbujuće vrste

$$I = I_0 e^{-abc} \quad \text{Beer-ov zakon (1852.g)}$$

a apsorpcioni koeficijent, zavisi od λ i prirode apsorbujuće vrste

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -abc \quad \text{Lambert-Beer-ov zakon}$$

$$-\log (I/I_0) = -\log T = 0,43 abc = A$$

$$A = -\log T$$

$$A = abc \quad \text{Lambert-Beer-ov zakon}$$

I_0 = intenzitet upadnog zračenja

I = intenzitet propuštenog zračenja

T = transparentija

A = apsorbcija (bezdimenziona veličina)

c = koncentracija

b = **dužina optičkog puta** (puta kroz koji prolazi svetlost kroz uzorak, rastvor, tj. debljina kivete), u cm

a = **apsorptivnost**, konstanta za datu λ za svaku apsorbujuću vrstu, jedinica je $[\text{g}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-1}]$ kada je c dato u $[\text{g}/\text{dm}^3]$, a b izraženo u cm.

Kada se koncentracija izrazi molaritetom, c_m , $[\text{mol dm}^{-3}]$ konstanta proporcionalnosti je

ϵ = **molarna apsorptivnost** $[\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ili molarni ekstinkcioni koeficijent. Tada je apsorbcija data izrazom:

$$A = \epsilon b c_m$$

što je takođe često korišćen oblik Lambert-Beer-ovog zakona.

Uslovi pod kojima važi Lambert- Berov zakon su:

1. monohromatsko upadno zračenje, koje pada normalno na površinu apsorbujućeg sloja
 2. homogena apsorbujuća sredina
 3. ne suviše visok intenzitet upadnog zračenja
 4. zanemarljive međumolekulske interakcije.
-

Zadatak:

Nukleozid guanozin (izgrađivačka jedinica RNA) ima maksimum apsorpcije na talasnoj dužini 275 nm. Molarna apsorptivnost ϵ_{275} je $8400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, a dužina optičkog puta b je 1 cm.

Pomoću spektrofotometra izmerena je apsorpcija na 275 nm koja iznosi $A_{275} = 0.70$. Kolika je koncentracija guanozina?

Rešenje:

$$\epsilon_{275} = 8400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$b = 1 \text{ cm}$$

$$A_{275} = 0.70$$

$$c_m = ?$$

Koristimo Lambert-Beer-ov zakon u obliku $A = \epsilon b c_m$

$$c_m = A / \epsilon b = 0,70 : (8400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm})$$

$$c_m = 8,33 \times 10^{-5} \text{ mol/ dm}^3.$$

Zadatak:

Molarna apsorptivnost glikogen-jod kompleksa je $0,20 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ za svetlost talasne dužine od 450 nm. Kolika je koncentracija rastvora ovog kompleksa kada je izmerena transparentija 40 % u kiveti debljine 2 cm?

Rešenje:

$$\epsilon_{450} = 0,2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 40\%$$

$$b = 2 \text{ cm}$$

$$c_m = ?$$

$$-\log (I/I_0) = -\log T = \epsilon bc$$

$$-\log (40/100) = 0,2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \times 2 \text{ cm} \times c_m$$

$$-\log (0,4) = 0,2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \times 2 \text{ cm} \times c_m$$

$$0.39794 = 0.4 \times c_m$$

$$c_m = 0,9948 \text{ mol/ dm}^3$$