

SF4

Badanie absorpcji elektronowej (UV i VIS) związków organicznych

W ćwiczeniu tym wykonujemy widma absorpcyjne dla pochodnych benzenu (naftalen, antracen) w stanie pary i w roztworach, oraz innych związków organicznych (aceton, acetyloaceton, pirymidyna), a także zasad pirymidynowych wchodzących w skład kwasów rybo- i dezoksyrybonukleinowych (uracyl, cytozyna), posługując się UV2401PC firmy Shimadzu lub SPECORD UV-VIS firmy VEB Carl Zeiss, Jena, działającymi w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego.

Wymagania przy kolokwium wstępnym

Materiał obowiązujący w czasie kolokwium wstępnego jest zawarty w książkach, których lista znajduje się na końcu tego opisu. Głównie polecam następujące pozycje: Kęckiego *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Barrowa *Wstęp do spektroskopii molekularnej*, Hakena i Wolfa *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Kowalczyka *Fizyka cząsteczek* oraz Barltropa i Coyle *Fotochemia*. Należy z tych książek (nawet jednej z nich) przeczytać tylko tyle aby być przygotowanym do omówienia poniższych zagadnień (na kolokwium trzeba będzie omówić dwa):

1. Podstawowe definicje związane z promieniowaniem elektromagnetycznym i pomiarami spektroskopowymi:
 - długość fali, częstość drgania, liczba falowa
 - intensywność promieniowania, gęstość promieniowania
 - transmisja, absorpcja, absorbanca (gęstość optyczna)
 - molowy współczynnik absorpcji, integralny współczynnik absorpcji
 - stan podstawowy, stan wzbudzony, moment przejścia, siła oscylatora radiacyjny i rzeczywisty czas życia, emisja wymuszona i spontaniczna
2. Formy energii molekuł:
 - rodzaje energii i wielkości energii
 - kwantowanie energii
 - rozkład obsadzeń w stanie równowagi termicznej
 - degeneracja poziomów energetycznych
3. Pomiar absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego
 - schematyczne przedstawienie zasady pomiarów absorpcji i emisji
 - co rozumiemy pod pojęciem widmo absorpcyjne? (emisyjne?)
 - ilościowy opis absorpcji i emisji (parametry pasma spektralnego)
 - czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma (absorpcyjnego, emisyjnego)
4. Absorpcyjne widmo rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - przykłady rzeczywistych cząsteczek dwuatomowych, dla których można rejestrować widma rotacyjne
 - omów wykorzystanie widm rotacyjnych w badaniu struktury molekuł

5. Absorpcyjne widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma oscylacyjne?
 - co oznacza pojęcie widmo oscylacyjno-rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - czym się różni równoległe pasmo absorpcyjne od prostopadłego pasma absorpcyjnego?
 - omów wykorzystanie widm oscylacyjno-rotacyjnych w badaniu struktury molekuł.
6. Absorpcyjne i emisyjne widmo elektronowe ze strukturą oscylacyjną:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne i emisyjne pasma elektronowe?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - przykładowy wygląd widma absorpcyjnego i widma emisyjnego ilustrujący prawidłowości wynikające ze struktury poziomów elektronowo-oscyłacyjnych i przejść między poziomami
7. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego przez molekuły:
 - jaka jest różnica między absorpcją i rozpraszaniem?
 - przedstaw schematycznie ramanowskie przejścia między poziomami energetycznymi molekuły dwuatomowej
 - narysuj i wyjaśnij odpowiadające im widmo Ramana
 - od czego zależy intensywność rozpraszania ramanowskiego?
8. Prawo Lamberta-Beera:
 - wyprowadzenie
 - co oznacza molowy współczynnik absorpcji, jaki ma wymiar i od czego zależy?
 - sposoby sprawdzania czy spełnione jest prawo Lamberta-Beera
 - możliwe przyczyny odstępstw od prawa Lamberta-Beera
9. Stany elektronowe cząsteczek:
 - pojęcie orbitali molekularnych, co oznaczają symbole σ , σ^* , π , π^* , n
 - diagram stanów elektronowych (S_0 , S_1 , S_2 , ..., T_1 , T_2 , ...) diagram Jabłońskiego
 - możliwe przejścia absorpcyjne i względne położenie odpowiadających im pasm na skali częstości promieniowania elektromagnetycznego
 - procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych, przejścia promieniste i bezpromieniste, charakterystyczne stałe czasowe omawianych procesów.
10. Zależność widm absorpcyjnych od pH:
 - równowagi kwas-zasada i pojęcie pH
 - molekularne przyczyny zależności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki od pH
 - pojęcie kwasowej stałej dysocjacji, pojęcie pK
 - omów spektrofotometryczne wyznaczanie stałej dysocjacji związków chemicznych
11. Pojęcie mezomerii i tautomerii
 - omów zjawisko mezomerii na przykładzie benzenu
 - omów zjawisko tautomerii w przypadku, gdy ruchliwym atomem jest atom wodoru (prototropia)
 - narysuj możliwe stany tautomeryczne acetyloacetonu

Przebieg ćwiczenia

W ćwiczeniu rejestruje się i analizuje absorpcyjne widma elektronowe związków organicznych w zakresie promieniowania UV i VIS. Rozważane pochodne to:

- a) związki powstałe poprzez dołączenie do benzenu kolejnych pierścieni aromatycznych (naftalen, antracen)
- b) heterocykliczny analog benzenu zawierający w pierścieniu atomy azotu (pirymidyna)
- c) analogi pirymidyny powstałe poprzez przyłączenie grup funkcyjnych (np. NH_2 lub OH) do pierścienia heterocyklicznego
- d) inne proste związki organiczne (aceton i acetyloaceton).

Wykonanie ćwiczenia polega na:

1. Zapoznaniu się z dwuwiązkowym spektrometrem absorpcyjnym UV-VIS (Specord i Shimadzu).
2. Sprawdzeniu granic przepuszczalności stosowanych rozpuszczalników i kuwet.
3. Rejestracji widma absorpcyjnego naftalenu w stanie gazowym.
4. Rejestracji widm absorpcyjnych naftalenu i antracenu w alkoholu etylowym dla ok. 10 stężeń badanych substancji i w izopropanolu dla 2 lub 3 stężeń.
5. Rejestracja widm absorpcyjnych pirymidyny w cykloheksanie oraz w wodzie w pH neutralnym i kwaśnym.
6. Rejestracja widm absorpcyjnych pirymidyny oraz analogów pirymidyny z różnymi podstawnikami (uracyl i cytozyna) w wodzie.
7. Rejestracja widm absorpcyjnych acetonu w stanie gazowym i w roztworach w wodzie, alkoholu i cykloheksanie.
8. Rejestracja widm absorpcyjnych acetyloacetonu w stanie gazowym i w roztworach w wodzie, alkoholu i cykloheksanie.

Punkty 1,2,3,4 są obowiązkowe, natomiast z punktów 5,6,7,8 należy wybrać jeden.

Beznen jest związkiem toksycznym. Jego widma w stanie gazowym oraz w wodzie i alkoholu otrzymają Państwo do interpretacji i porównania w widmami badanych pochodnych benzenu.

Opis

W opisie ćwiczenia należy uwzględnić *Wstęp*, w którym mogą być omówione ogólne zagadnienia spektroskopowe, mające związek z wykonywanym zadaniem, oraz *Metody*, w których można przedstawić stosowaną aparaturę, badane związki i warunki pomiarów. Następnie, w części *Wyniki i Dyskusja* należy opisać zarejestrowane widma mając na uwadze następujące możliwe do rozważenia zagadnienia.

Jakościowa analiza absorpcji benzenu jako "idealnego" układu π -elektronowego o dużej symetrii.

Jakościowe porównanie pasm w serii benzen, naftalen, antracen.

Sprawdzenie prawa Lamberta-Beera (pomiar w etanolu).

Wyznaczenie współczynników ekstynkcji molowej i mocy oscylatorów pasm.

Kształt pasm absorpcyjnych i zasada Francka-Condon.

Analiza struktury subtelnej pasm i wpływu na nią stanu skupienia.

Analiza modelu elektronu swobodnego dla serii: benzen, naftalen, antracen.

Analiza wpływu obecności heteroatomów w pierścieniu, oraz obecności grup funkcyjnych na widma, poprzez porównanie widma benzenu i pirymidyny oraz jej pochodnych (uracyl, cytozyna)

Analiza wpływu oddziaływań z cząsteczkami rozpuszczalnika (przesunięcia położenia pasm przy porównaniu widm w fazie gazowej i w roztworze w rozpuszczalnikach o różnej polarności).

Analiza przejść $n \rightarrow \pi^*$ w pirymidynie, acetonie.

Analiza tautomerii keto-enolowej w acetyloacetonie.

Analiza otrzymanych widm w oparciu o teorię grup

Literatura

Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*

G. Barrow, *Wstęp do spektroskopii molekularnej*

Praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*

H. Haken, H. C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*

P. Kowlaczyk, *Fizyka cząsteczek*

J. A. Barltrop i J. D. Coyle, *Fotochemia, podstawy*

H. A. Staab, *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*

J. Minczewski i Z. Marczenko, *Chemia analityczna*

W. Kołos, *Chemia kwantowa*

J. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*

L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*

K. Butkiewicz (tłumacz), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*

L. Sobczyk, A. Kiszka i K. Gatner, *Eksperymentalna chemia fizyczna*

H. D. Forsterling i H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*