

Μοριακή Φασματομετρία Υπεριώδους-Ορατού, UV-Vis



$$\varepsilon = 8.7 \times 10^{18} * P * A$$

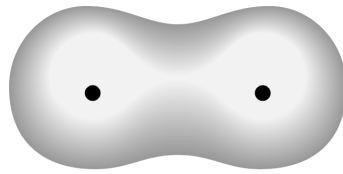
P = πιθανότητα διέγερσης , 0-1

A = επιφάνεια μορίου σε cm² , ~10⁻¹⁵

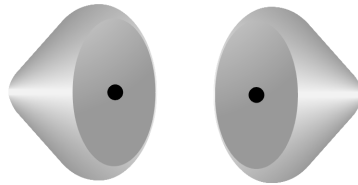
Επιτρεπτές μεταπτώσεις, P = 0.01-1, ε=10⁴-10⁵

Απαγορευμένες μεταπτώσεις, P<0.01, ε<10³

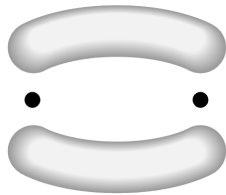
Μοριακή Φασματομετρία Υπεριώδους-Ορατού



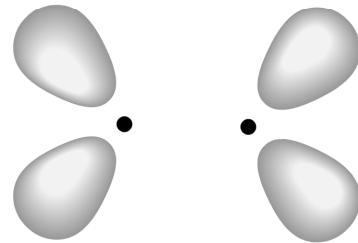
(α) σ τροχιακό



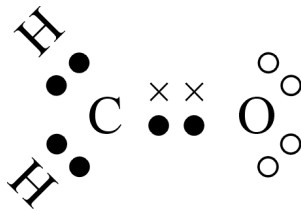
(γ) σ^* τροχιακό



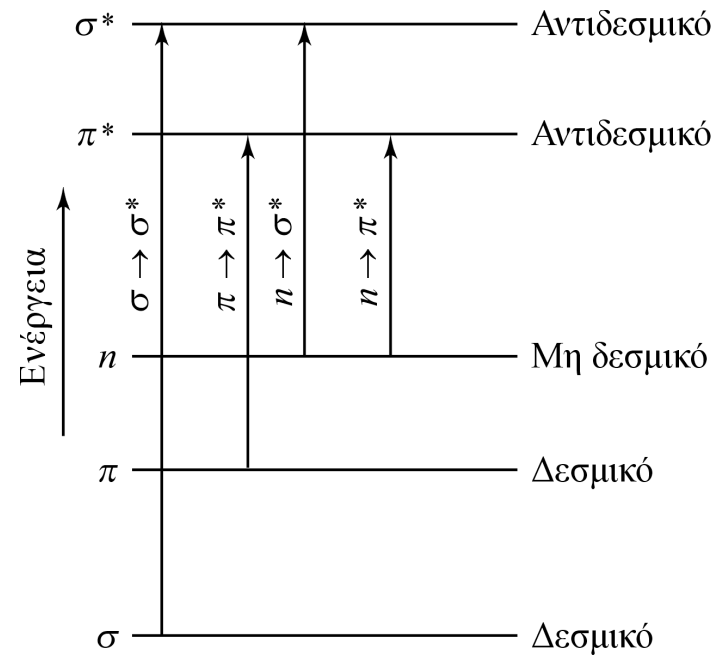
(β) π τροχιακό



(δ) π^* τροχιακό



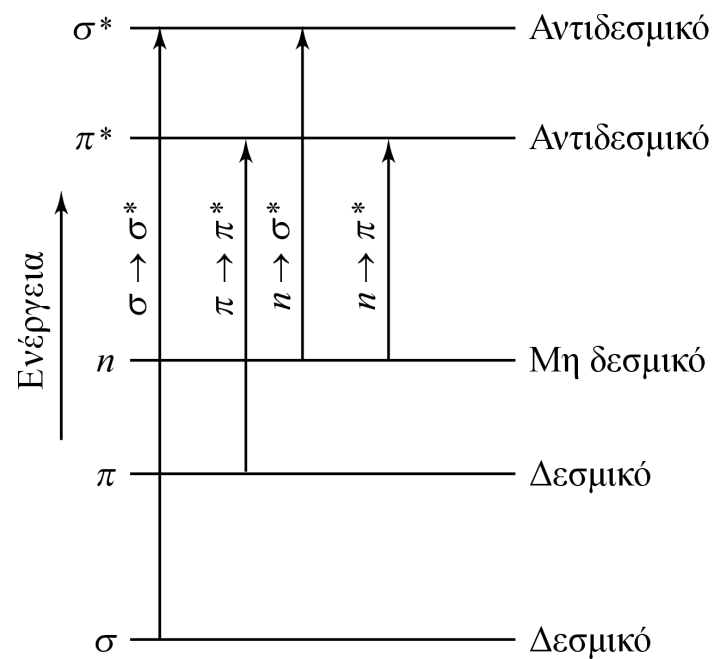
● = σ
× = π
○ = n



Μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$

CH_4 : 125 nm

CH_3CH_3 : 135 nm

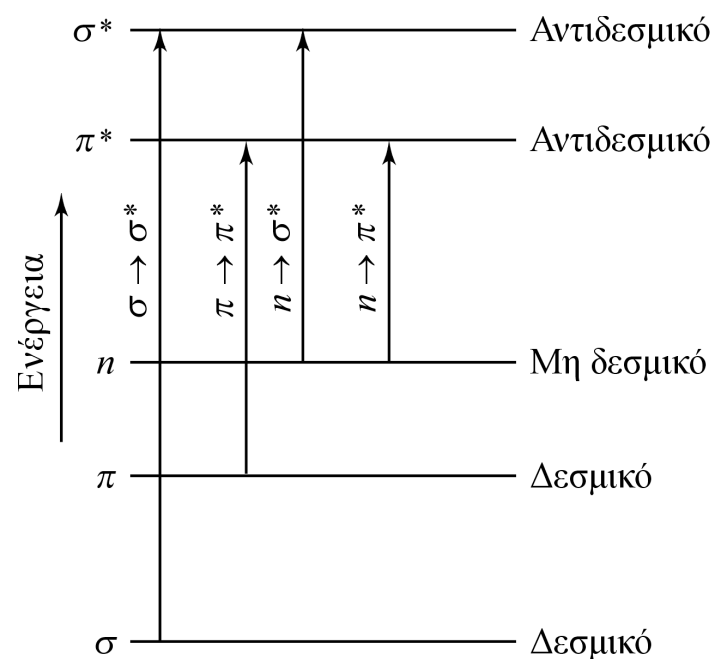


Μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$

TABLE 26-2

Absorption by Organic Compounds Containing Unsaturated Heteroatoms

Compound	$\lambda_{\max}$, nm	$\epsilon_{\max}$
CH ₃ OH	167	1480
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S	229	140
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900



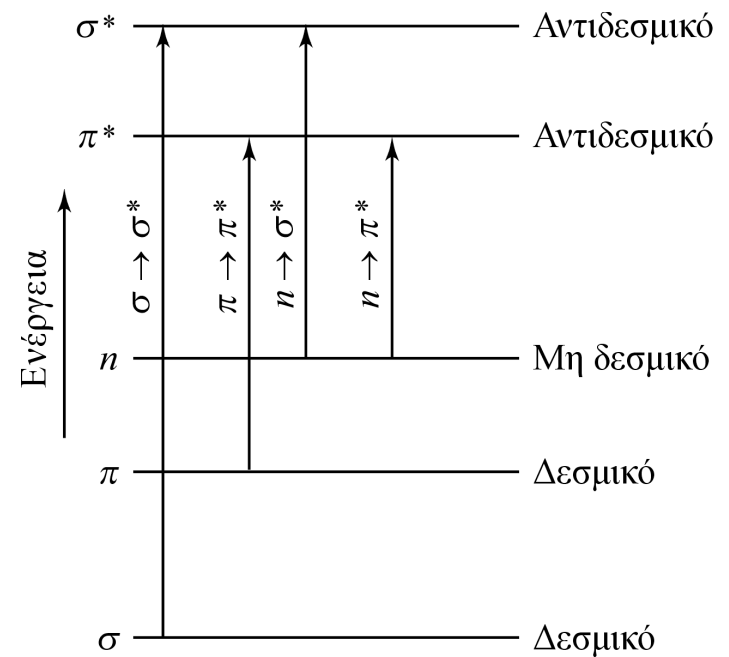
Μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$

Επίδραση διαλύτη

$n \rightarrow \pi^*$, **υποχρωμία**, μικρότερα λ

(η επιδιαλύτωση e / δεσμοί H σε πολικούς διαλύτες χαμηλώνει την ενέργεια του τροχιακού n)

$\pi \rightarrow \pi^*$, **βαθυχρωμία**, μεγαλύτερα λ
(διπολικές αλληλεπιδράσεις διαλύτη- M^* , χαμηλώνει η ενέργεια του τροχιακού π^*)

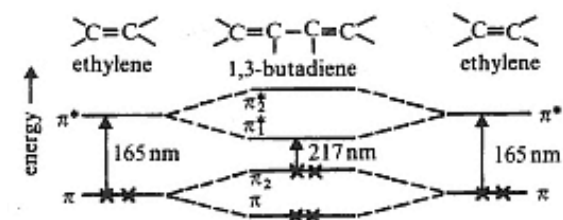


Επίδραση συζυγίας χρωμοφώρων

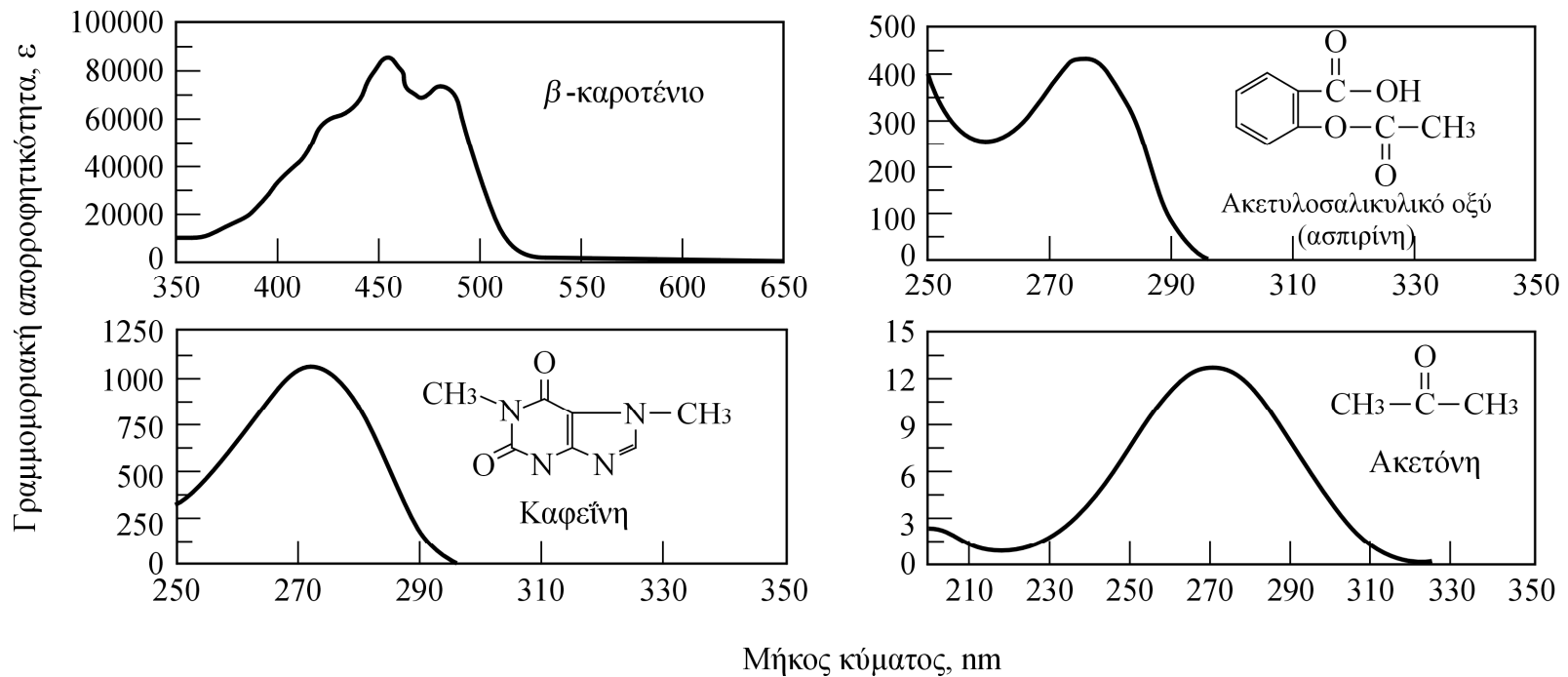
TABLE 26-1

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{\max}$, nm	$\epsilon_{\max}$
Alkene	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugated alkene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
			225	160
Carbonyl	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	<i>n</i> -Hexane	186	1,000
			280	16
	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	<i>n</i> -Hexane	180	Large
			293	12
Carboxyl	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	Ethanol	204	41
Amido	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2$	Water	214	60
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Ethanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Ethyl ether	300	100
			665	20
Nitrate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxane	270	12
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	204	7,900
			256	200



Φάσματα UV οργανικών ενώσεων



ΠΙΝΑΚΑΣ 14-3 Επίδραση πολυχρωμοφόρων στην απορρόφηση

Ένωση	Τύπος	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Ολεφίνη	184	~10000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Διολεφίνη (μη συζυγιακή)	185	~20000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Διολεφίνη (συζυγιακή)	217	21000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Τριολεφίνη (συζυγιακή)	250	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Κετόνη	282	27
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Ακόρεστη κετόνη (μη συζυγιακή)	278	30
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	α,β -Ακόρεστη κετόνη (συζυγιακή)	324	24
		219	3600

ΠΙΝΑΚΑΣ 14-4 Χαρακτηριστικά απορρόφησης αρωματικών ενώσεων

Ένωση		Κορυφή E ₂		Κορυφή B	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
Βενζόλιο	C_6H_6	204	7900	256	200
Τολουόλιο	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	207	7000	261	300
<i>m</i> -Ξυλόλιο	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	—	—	263	300
Χλωροβενζόλιο	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	210	7600	265	240
Φαινόλη	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	211	6200	270	1450
Ανιόν φαινόλης	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	235	9400	287	2600
Ανιλίνη	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	230	8600	280	1430
Κατιόν ανιλίνης	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	203	7500	254	160
Θειοφαινόλη	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	236	10000	269	700
Ναφθαλίνη	C_{10}H_8	286	9300	312	289
Στυρόλιο	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	244	12000	282	450

Απορρόφηση αρωματικών συστημάτων

Επίδραση συζυγίας

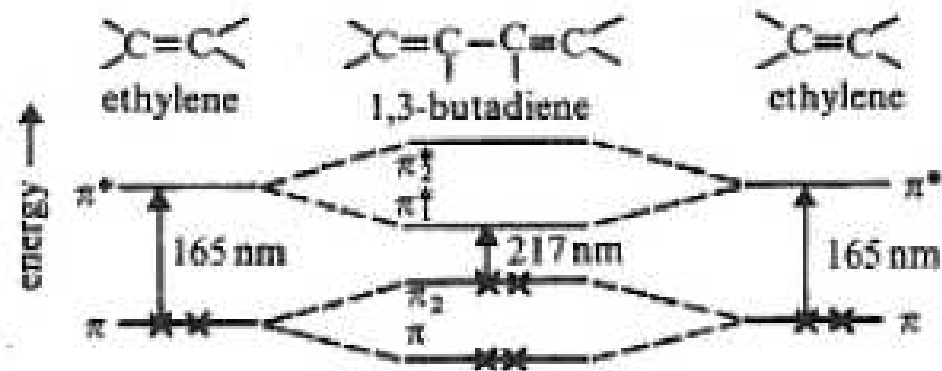
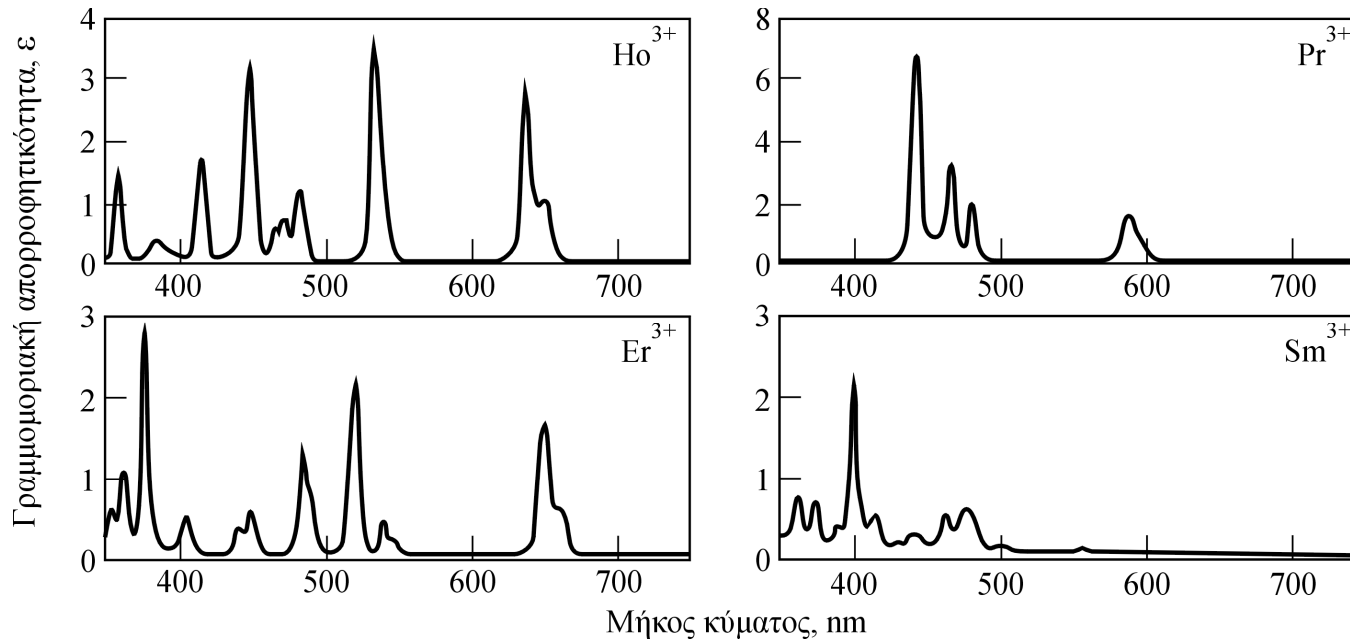


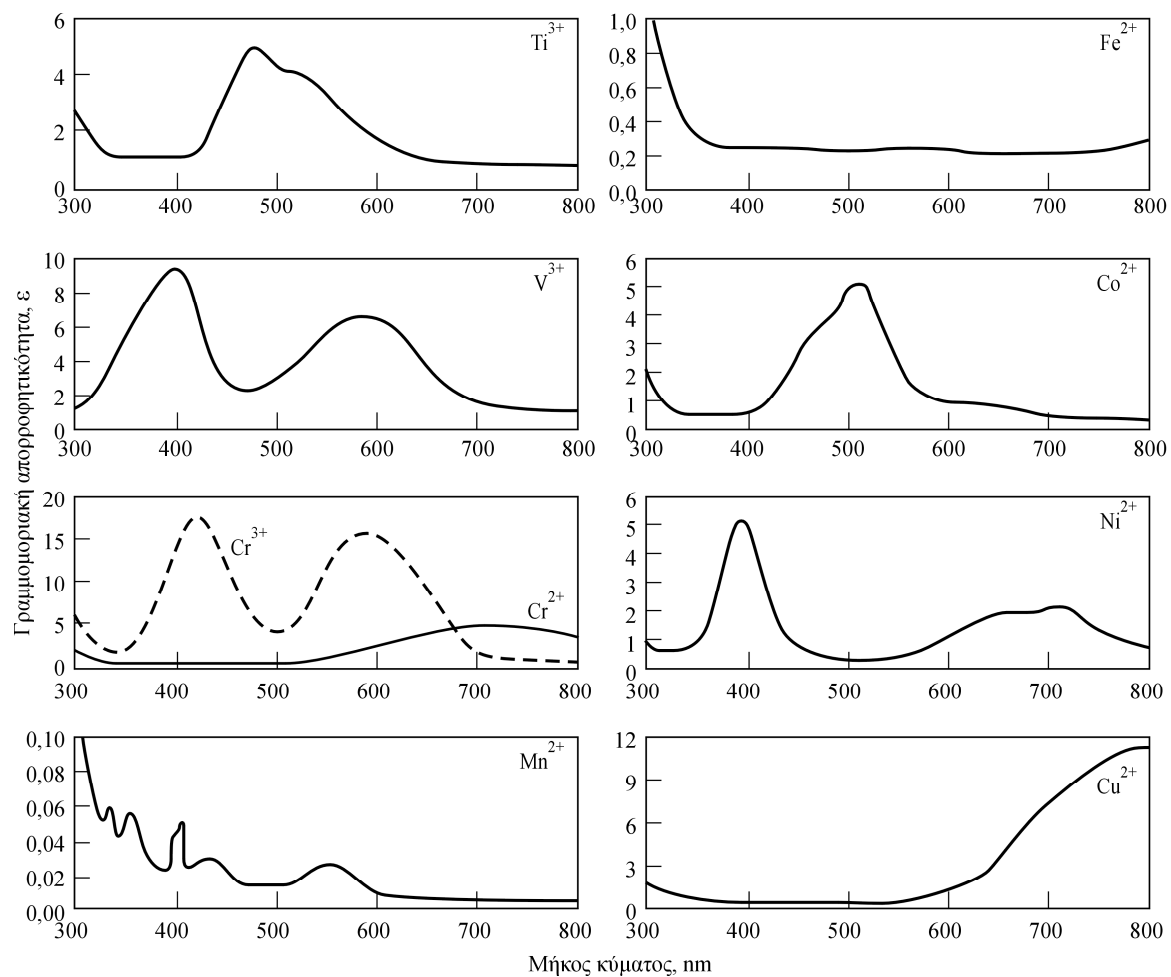
Figure 9.8
Effect of conjugation on absorption of ethylene.

Λανθανίδες - ακτινίδες

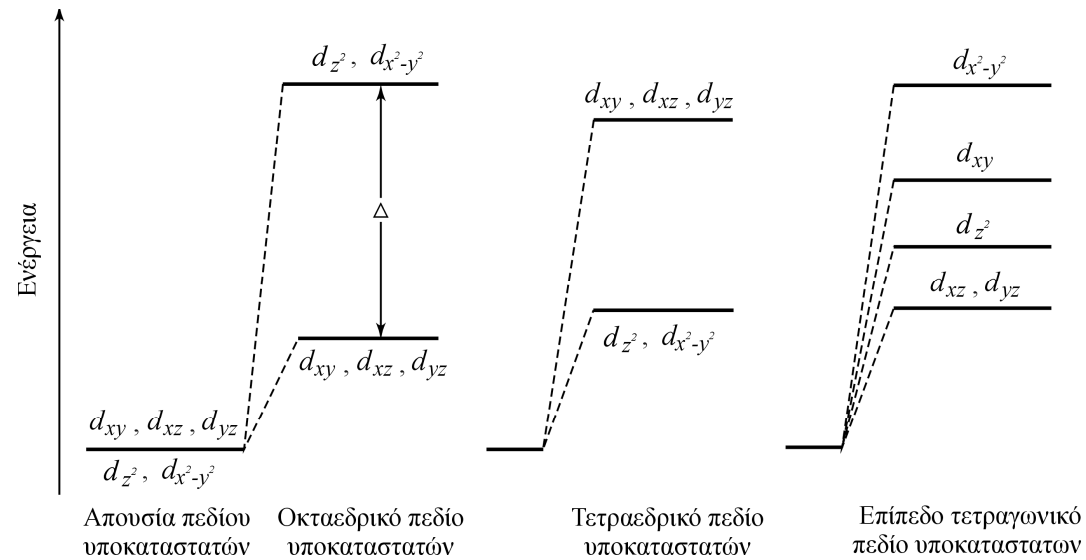
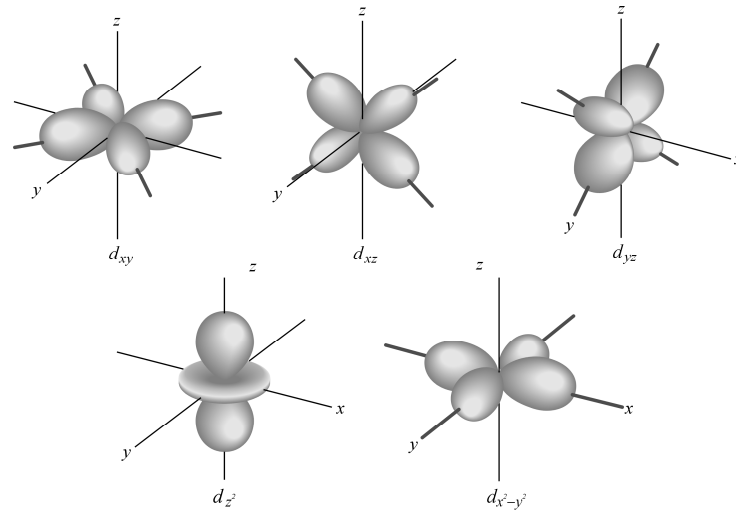


- Στενές κορυφές
- Δεν επηρεάζονται από διαλύτη / υποκαταστάτες
- Εσωτερικά $(n-1)f$ τροχιακά

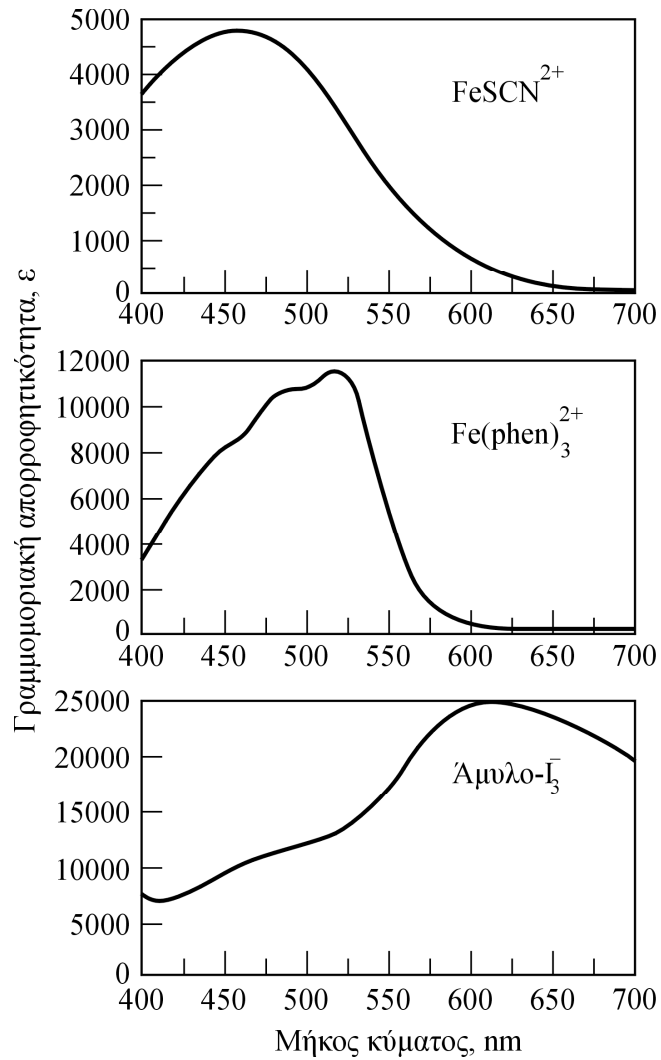
Μεταβατικά στοιχεία



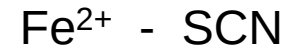
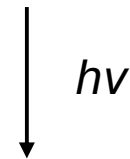
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου



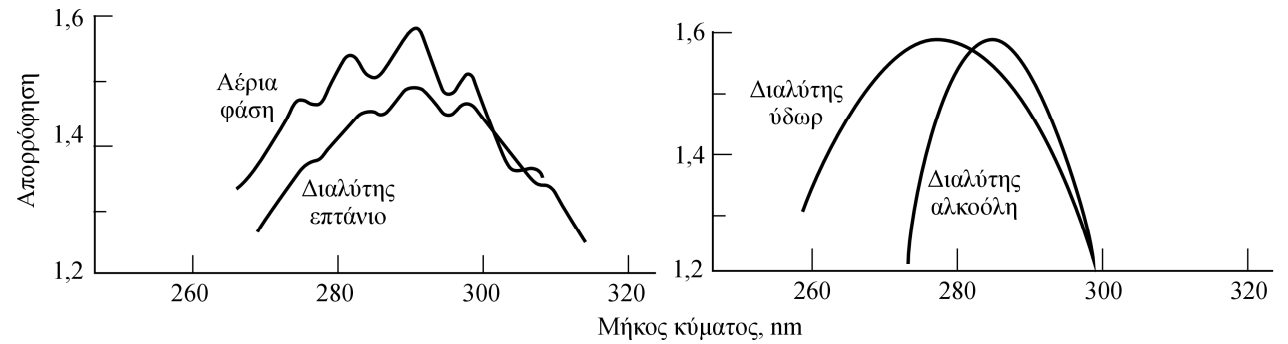
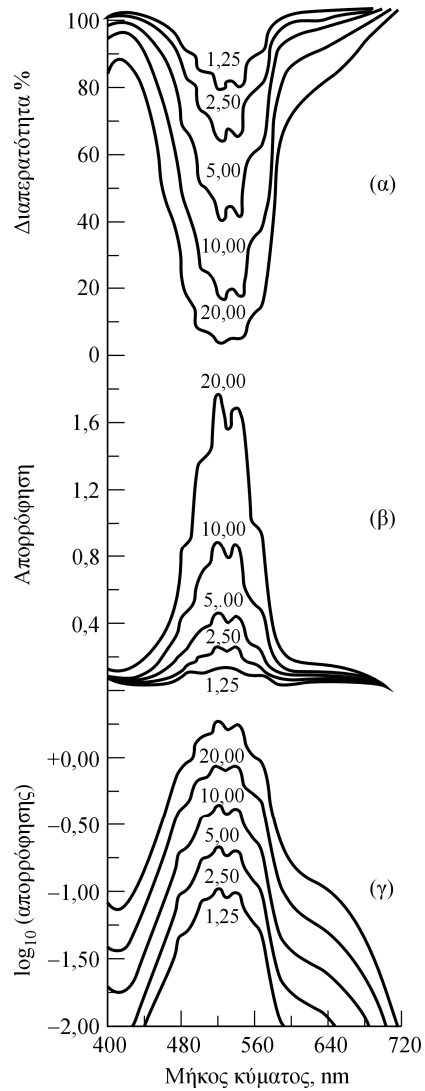
Απορροφήσεις λόγω μεταφοράς φορτίου



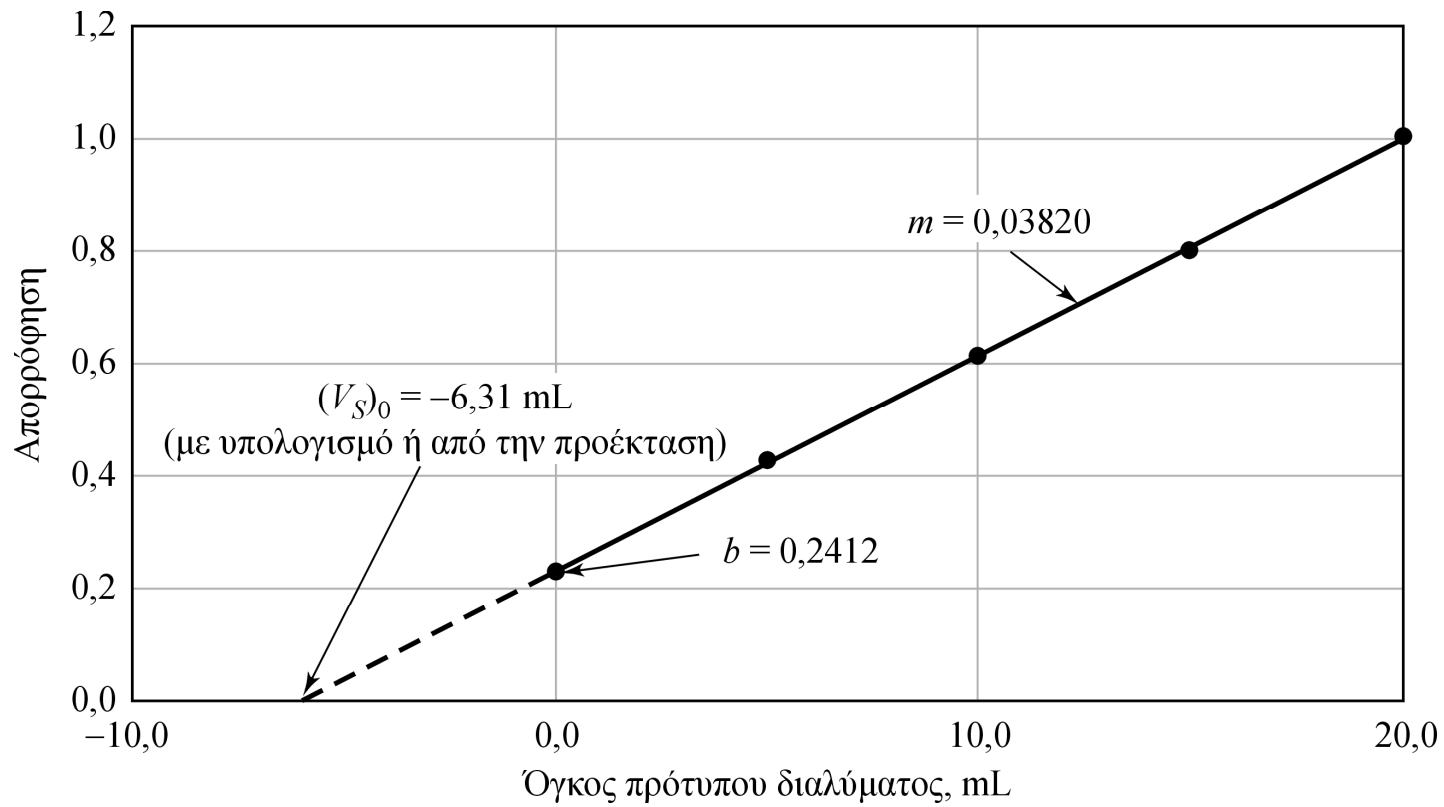
Μεγάλα ϵ



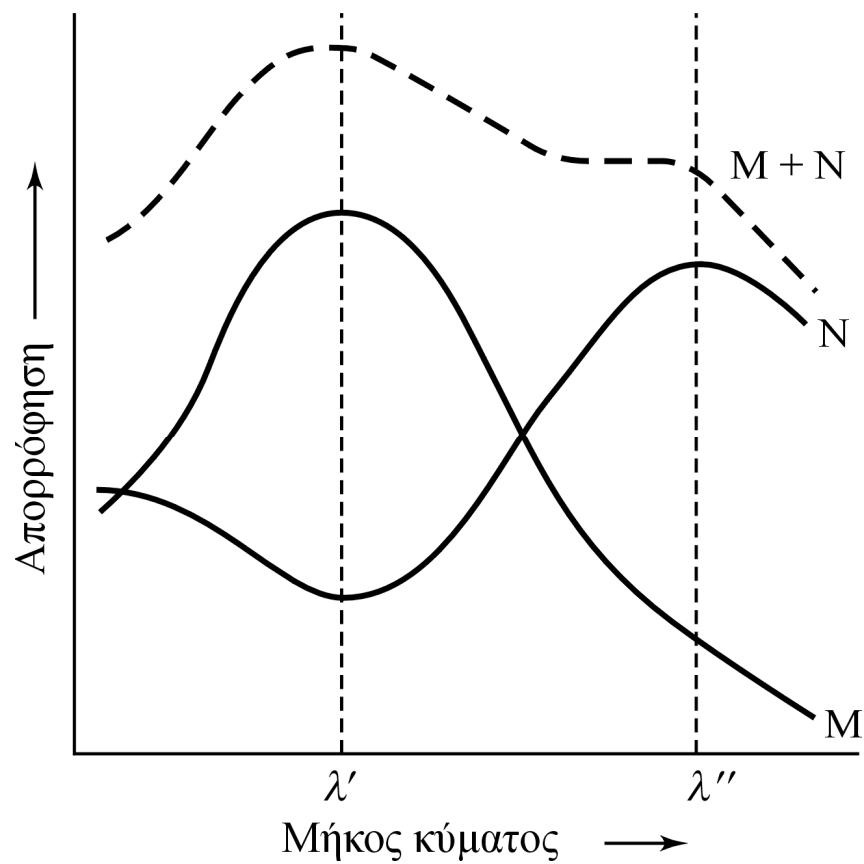
Φασματομετρία UV-Vis



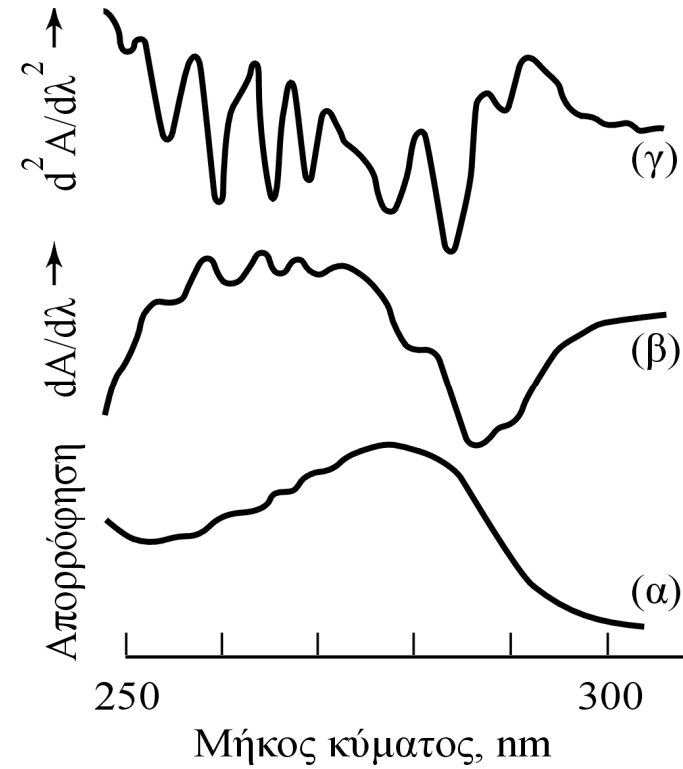
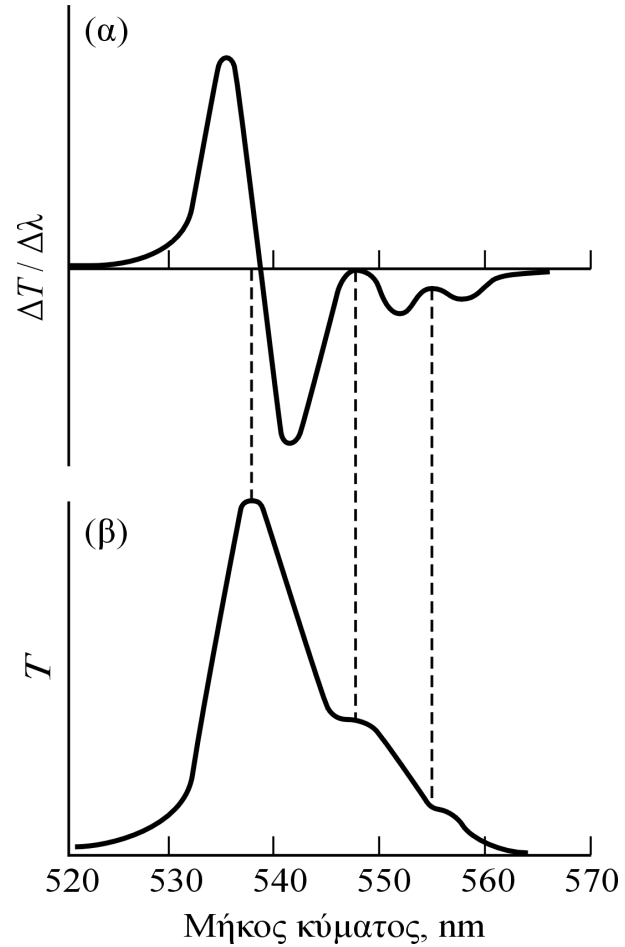
Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας



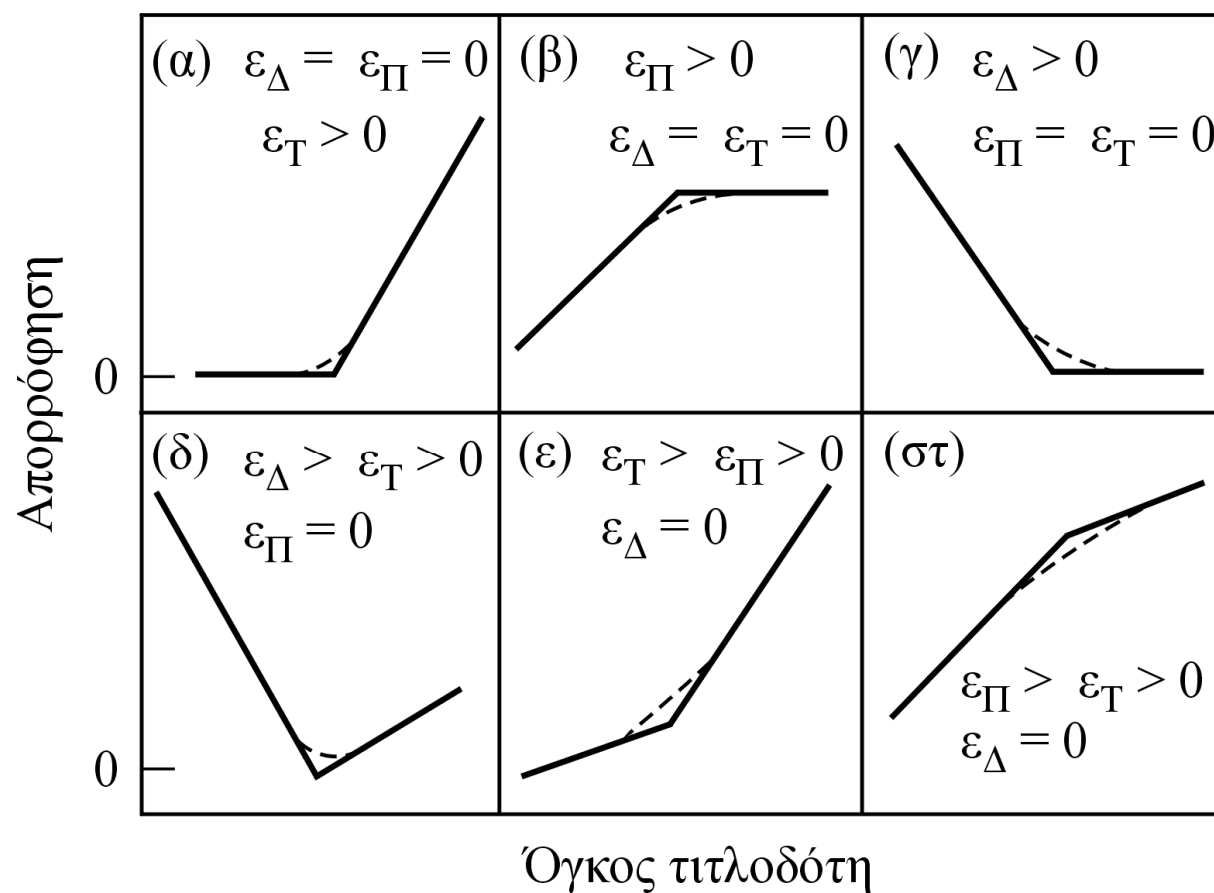
Ανάλυση μιγμάτων



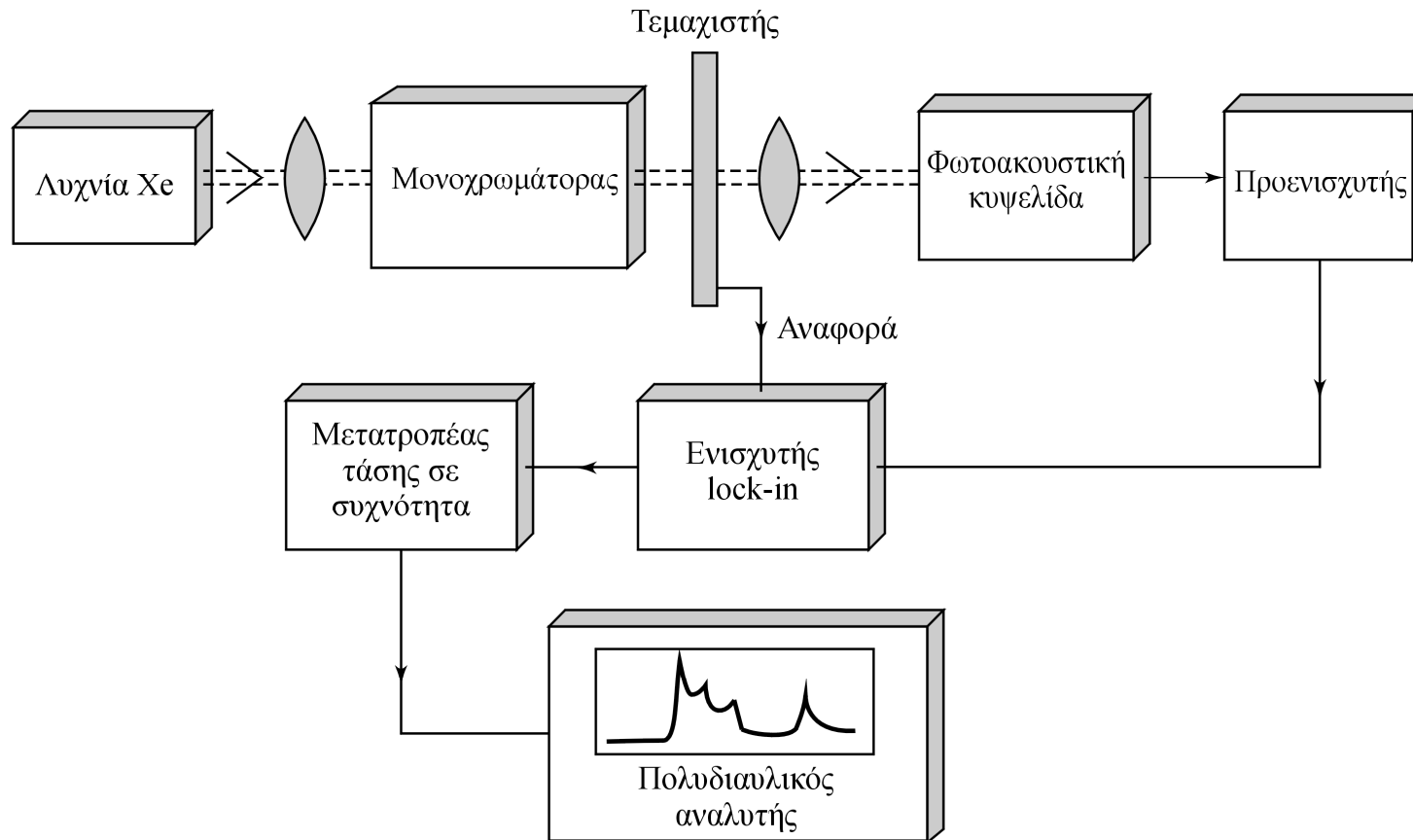
Φασματομετρία UV-Vis παραγώγων



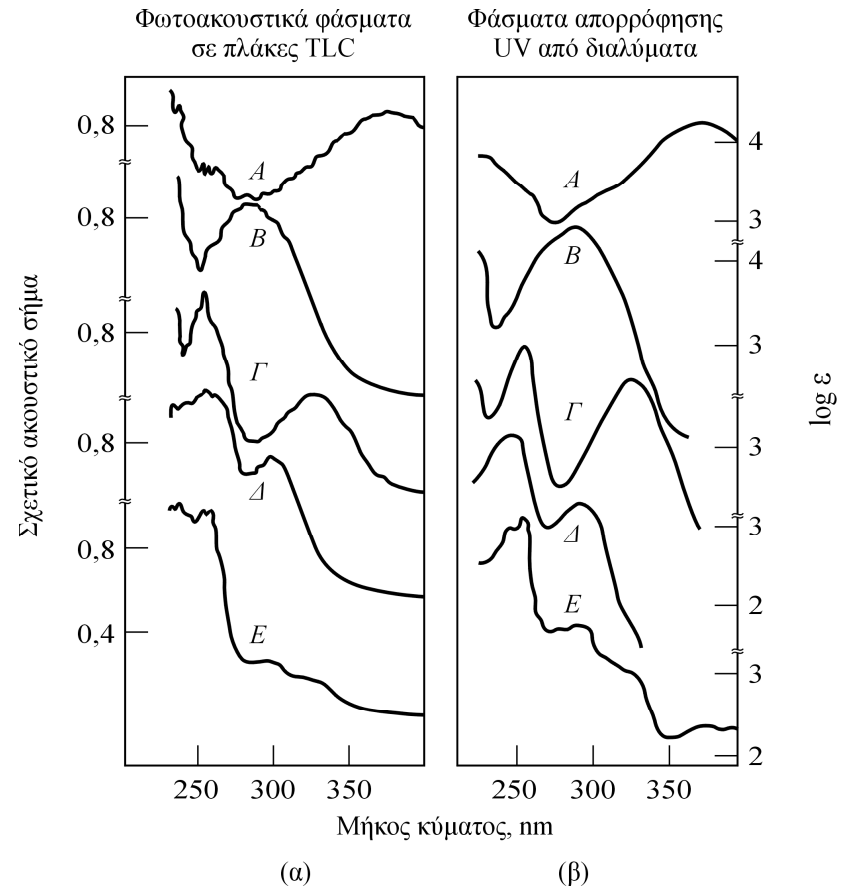
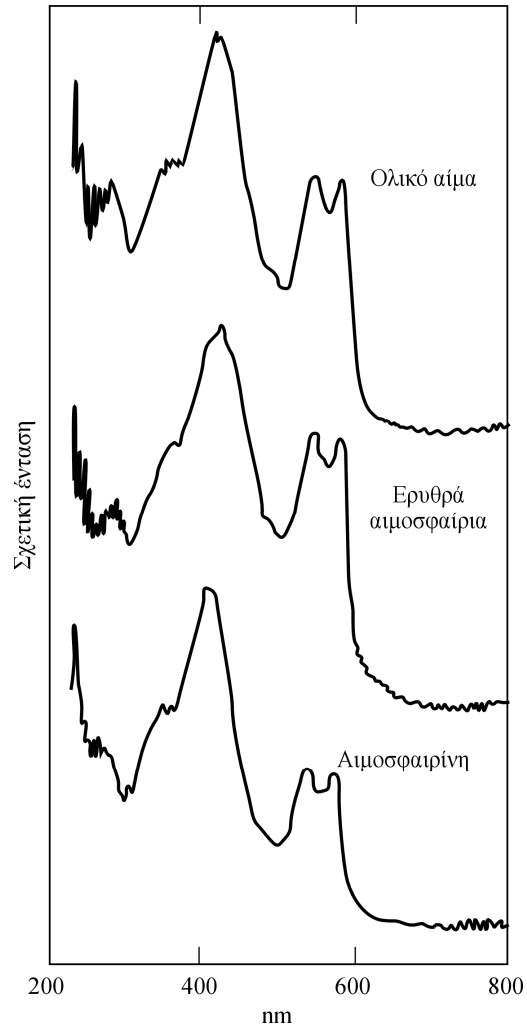
Φωτομετρικές τιτλοδοτήσεις



Φωτοακουστική φασματοσκοπία



Φωτοακουστική φασματοσκοπία



Παράσιτη ακτινοβολία

Table 25.2 The effect of stray light on absorbance readings.

True Absorbance	Stray Light (%)	Observed Absorbance	Error (%)
1.000	1.0	0.9629	3.8
	0.1	0.9961	0.4
	0.01	0.9996	0.04
	0.001	1.0000	0.004
2.000	1.0	1.7033	14.8
	0.1	1.9590	2.1
	0.01	1.9957	0.2
	0.001	1.9996	0.02
3.000	1.0	1.9629	34.6
	0.1	2.6994	10.0
	0.01	2.9587	1.4
	0.001	2.9957	0.1

$$A = \log \frac{P_0 + P_{\text{stray}}}{P_T + P_{\text{stray}}}$$

