

The image features two large, thick black L-shaped corner brackets. One is positioned in the top-left corner, and the other is in the bottom-right corner, framing the central text.

УФ СПЕКТРОСКОПИЯ

Законы поглощения

- **Интенсивность** поглощения монохроматического излучения, проходящего через вещество, определяется законом **Бугера–Ламберта** (1729 г., 1760 г.)

$$I = I_0 \cdot \exp^{-k \cdot l}, \quad (5)$$

где I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения;

I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения;

l – толщина поглощающего слоя;

k – коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

- Обычно используют логарифмическую запись закона:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l$$

Законы поглощения

- **Света** – отношение $\lg \frac{I_0}{I}$ – оптическая плотность, обозначаемая D :

$$D = k \cdot l \quad (7)$$

- Второй закон, сформулированный **Бером** (1862 г.), выражает связь между интенсивностью прошедшего излучения и концентрацией поглощающего вещества в растворе: поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через раствор поглощающего вещества концентрации c , ослабляется по закону:

$$I = I_0 \cdot \exp^{-k \cdot c \cdot l} \quad (8)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \quad (9)$$

где k – коэффициенты, характеризующие вещество

Молярный коэффициент

Если c выражается в моль/л, а l – в см, то коэффициент поглощения k называется **молярным** (коэффициент экстинкции), л/(моль·см) и обозначается ε .

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (10)$$

- В УФ-спектроскопии ε принят как мера интенсивности поглощения данным веществом монохроматического света, фактор вероятности, отражающий степень «разрешенности» ($\varepsilon = 5000-100000$) или «запрещенности» ($\varepsilon = 10-100$) данного электронного перехода.
- Величина ε зависит от природы вещества и длины волны поглощающего света.

Изображение спектров поглощения

- Спектральные данные записываются в виде кривой, где на оси абсцисс (x) откладывается фактор длины волны, а на оси ординат (y) – фактор интенсивности.
- Обычно электронный спектр изображают в виде графика зависимости пропускания

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

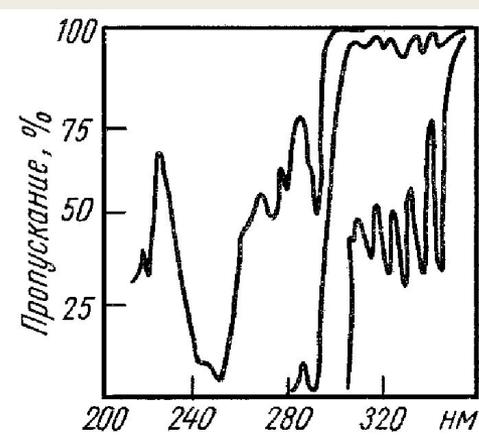
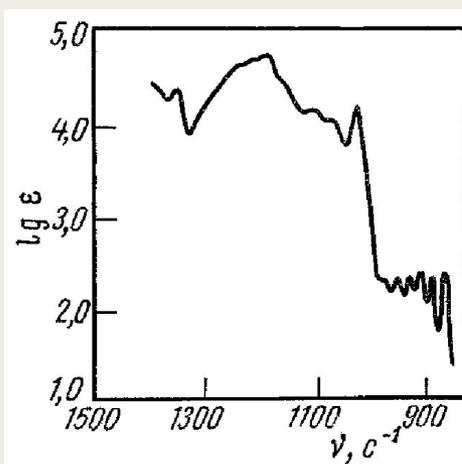
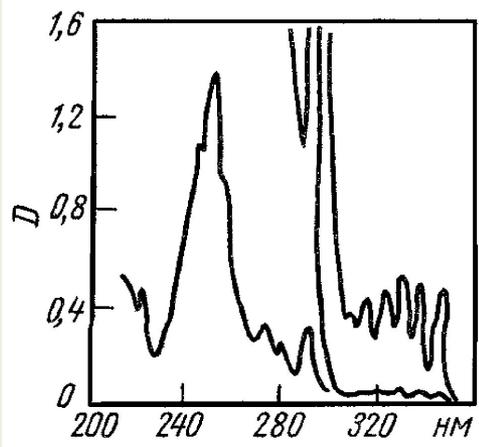
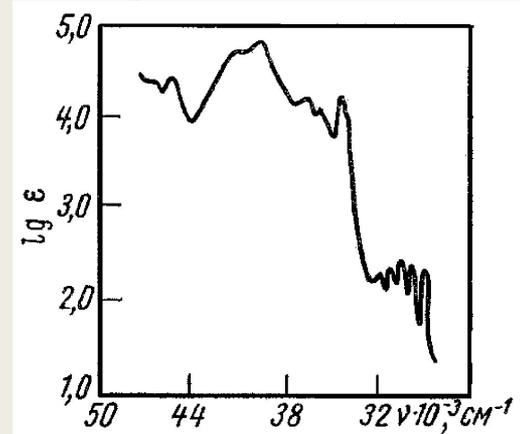
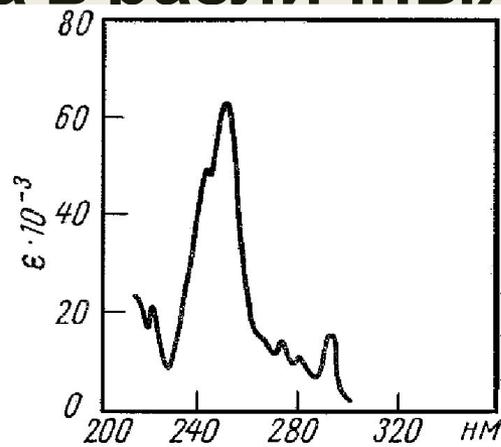
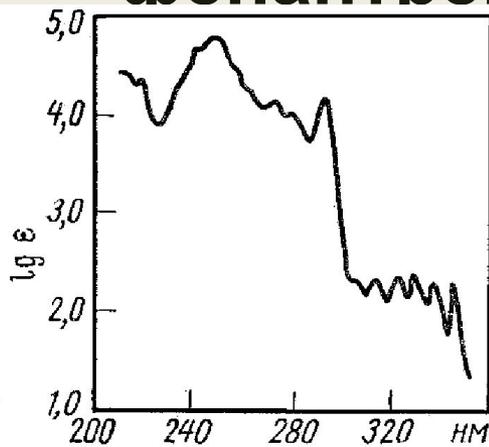
от длины волны λ (нм) или (см^{-1}).

- Также в качестве величины поглощения может быть использованы: коэффициент экстинкции ε или $\lg \varepsilon$, процент

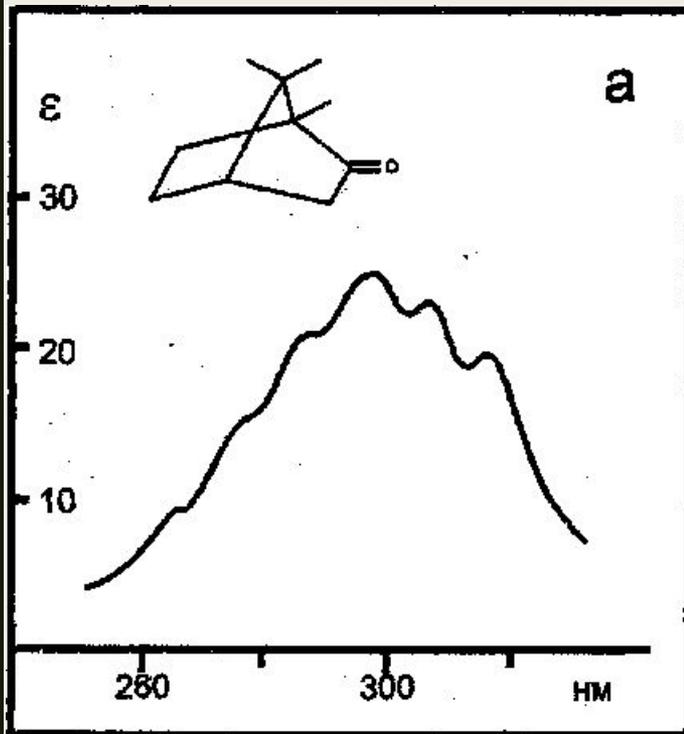
поглощения $\frac{I_0}{I} \cdot 100$, процент пропускания

$$\frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

Электронный спектр поглощения фенантрена в различных координатах

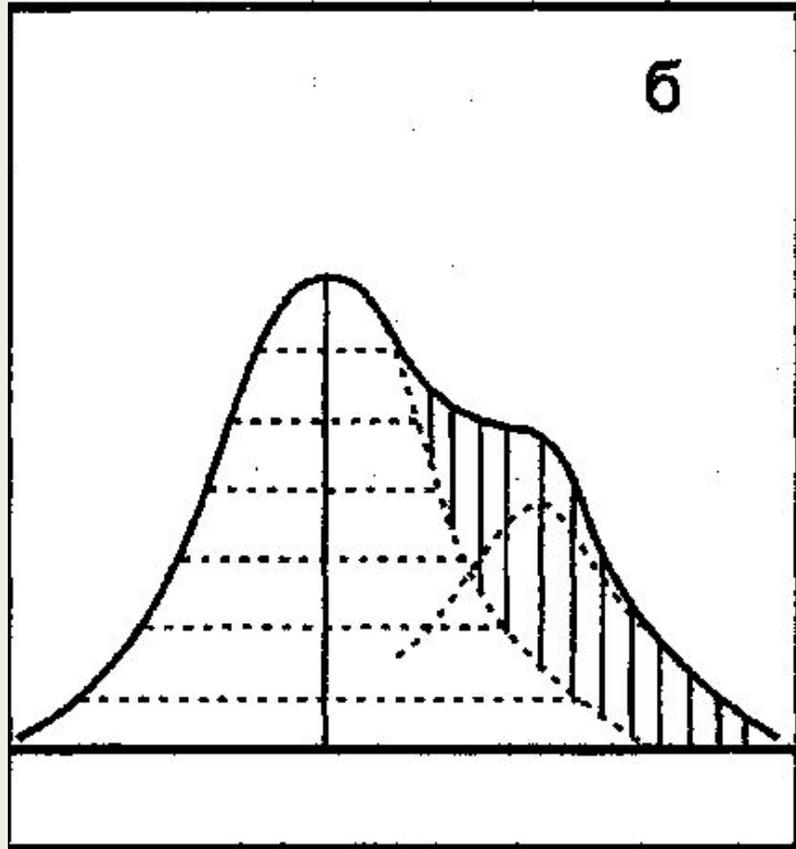


Электронные спектры



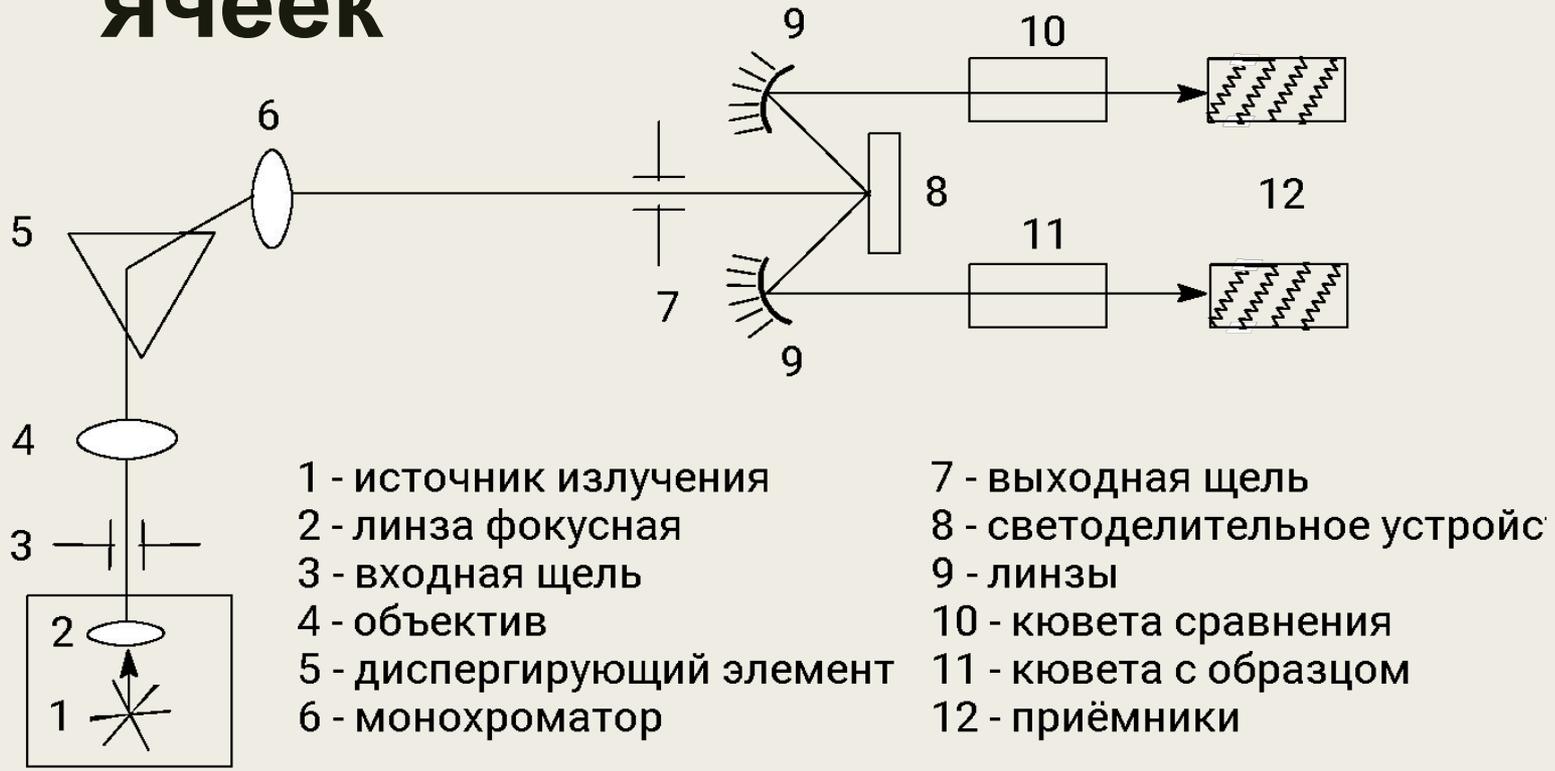
- Электронные спектры поглощения обычно состоят из нескольких **широких полос** и не имеют узких пиков, так как любой электронный переход сопровождается изменениями во вращательных или колебательных состояниях молекул.
- В неполярных растворителях часто удается наблюдать **тонкую структуру полос**, тогда как в полярных средах в силу различных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом детали тонкой структуры утрачиваются и наблюдается **уширение полосы**.

Электронные спектры



- При перекрывании полос близких по энергии измеряют длину волны, соответствующую точке перегиба (**плечо**).
- Точное определение положения максимума каждой полосы в этих случаях производится разложением сложной полосы на Гауссовы составляющие, что может быть проделано графически, как указано на рисунке, или более точно с помощью специальных расчетов на компьютере.

Приборы и конструкция ячеек



Оптическая схема УФ-спектрометра *Specord UV-VIS*
фирмы *Karl Zeiss* (ФРГ)

Приготовление образцов

- Обычно УФ-спектры поглощения исследуется в растворе, реже в газовой фазе.
- Главный источник погрешности при определении показателя поглощения – погрешность определения концентрации.
- Необходима концентрация порядка 10^{-4} моль/л или 10^{-2} г/л.
- В целях повышения точности приготовления раствора рекомендуется составлять исследуемый раствор методом последовательных разведений.
- Сначала готовят раствор высокой концентрации (навеска > 50 мг), а затем разбавляют в один или несколько приемов до нужной концентрации.
- Этот прием используют для построения градуировочного графика.

Приготовление образцов

- Главное требование к растворителям – прозрачность в области исследуемого поглощения и инертность по отношению к растворяемому веществу.
- В качестве растворителей используют предельные углеводороды, воду, спирты, галогенпроизводные, простые эфиры, кислоты и др.
- При уменьшении толщины слоя границы пропускания заметно смещается в коротковолновую сторону.
- Наиболее распространенными растворителями являются – циклогексан (неполярный); 95 %-ный раствор этанола (полярный).

Пределы пропускания растворителей в УФ-области

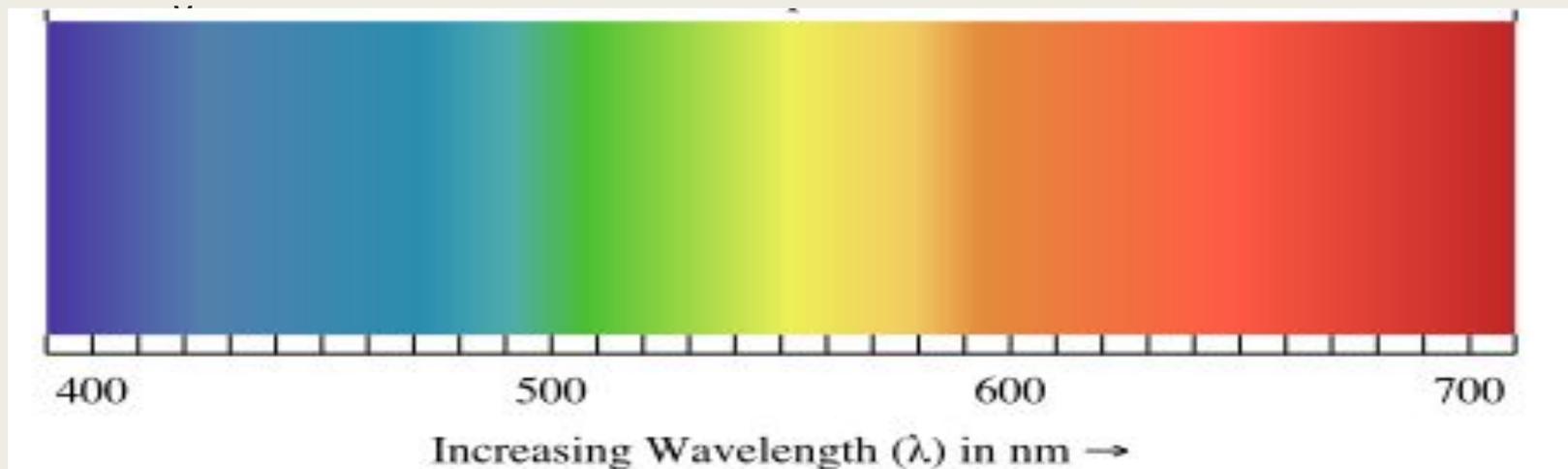
Растворитель	Нижняя* граница прозрачности в слое 1 см, нм	Растворитель	Нижняя граница прозрачности в слое 1 см, нм
Ацетон	326	Пиридин	305
Ацетонитрил	210	Пропанолаы	210
Бензол	276	Сероуглерод	376
Вода	200	Тетрахлорметан	265
<i>n</i> -Гексан	210	Уксусная кислота, лед.	248
Диметилловый эфир	210	Формаид	270
N,N-Диметилформаид	270	Хлороформ	245
1,4-Диоксан	213	Циклогексан	210
1,2-Дихлорэтан	235	Этанол, 95%-ный	210
Изооктан	210	Этилацетат	251
Метанол	215	Этилформиат	260

Спектры поглощения в видимой области

- Цвет вещества, который мы наблюдаем, является тем светом, который не поглотился веществом.

Примеры:

- Если вещество имеет величину $\lambda_{\text{макс}}$ порядка 450 нм (синий свет), то мы видим это вещество желтого цвета.
- Вещество, имеющее длинноволновый переход при $\lambda = 585$ нм (желтая линия спектра), будет окрашено в



Окраска вещества и цвета излучения, поглощенного веществом

Окраска вещества	Длина волны, нм	Поглощенный цвет
зеленовато-желтый	400–435	фиолетовый
желтый	435–480	синий
оранжевый	480–490	зеленовато-синий
красный	490–500	синевато-зеленый
пурпурный	500–560	зеленый
фиолетовый	560–580	желтовато-зеленый
синий	580–595	желтый
зеленовато-синий	595–605	оранжевый
синевато-зеленый	605–730	красный
зеленый	730–760	пурпурный

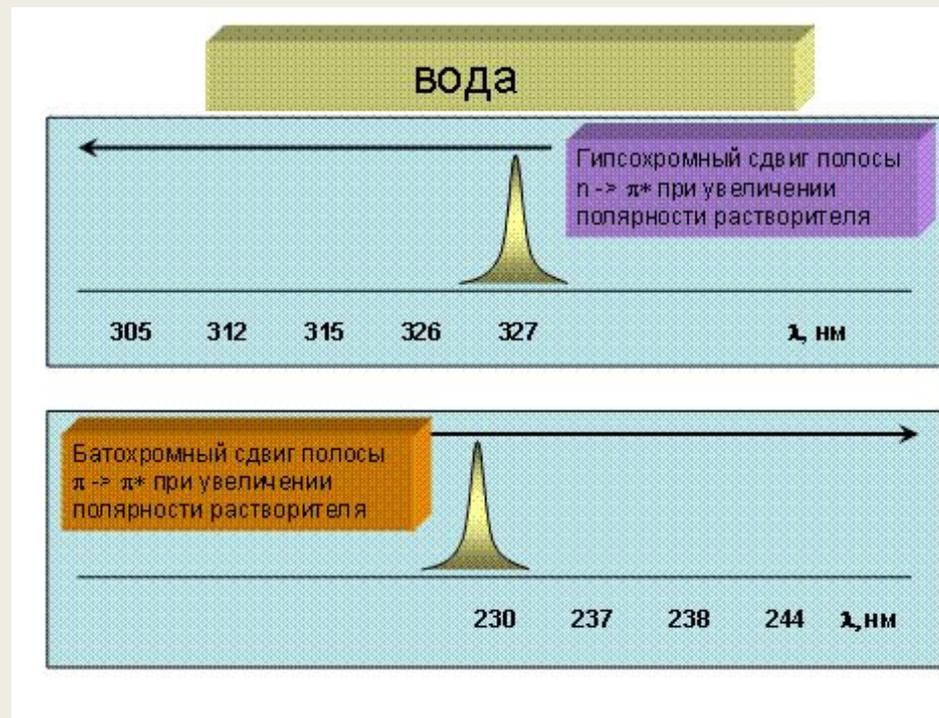
Теория цветности Витта

В 1876 г. Витт О. предложил хромофорную теорию органических красителей, согласно которой окраска органических соединений обусловлена наличием групп атомов, содержащих ненасыщенные связи (например, C=C, ароматическое ядро, C=O, C-N=O, NO₂ и др.).

- **Хромофор** (греч. *chromos* – цвет и *foreo* – несущу) – группировка, вызывающая избирательное поглощение электромагнитного колебания в УФ-области.
- **Ауксохром** (греч. *auxo* – увеличиваю) – атом или группа, имеющие несвязывающие электроны, орбитали которых перекрываются с орбиталями хромофора (π -электронной системой), (например, –ОН, –NH₂, –Cl и др.) и способствует углублению окраски (в видимой области).
- Вследствие эффектов сопряжения ауксохромы изменяют положение максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) хромофора.
- УФ-спектр органического вещества **характеристичен**, так как поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т.е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково, как в простых, так и в сложных молекулах.

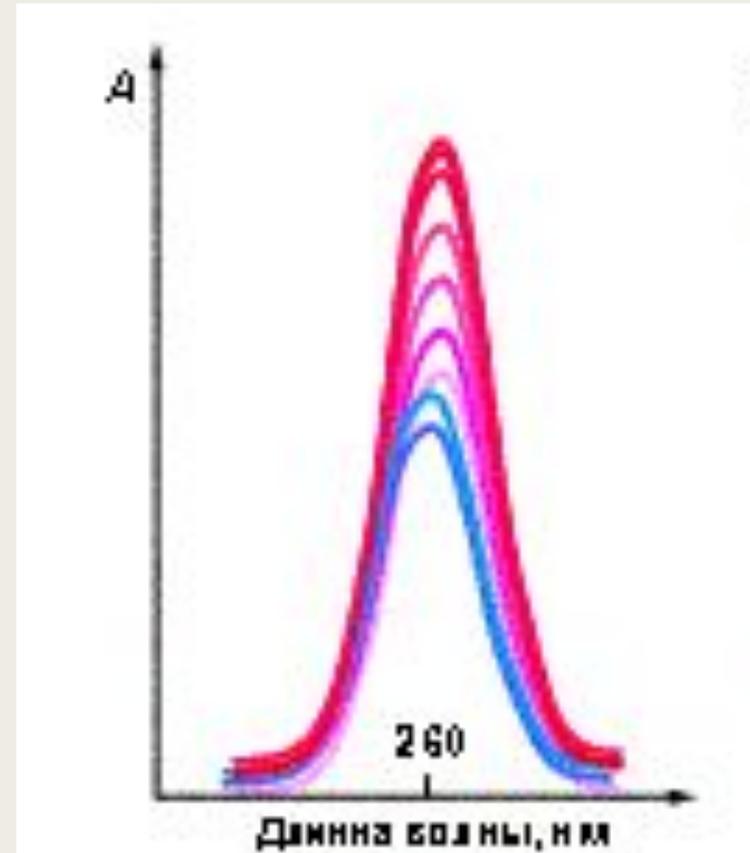
Сдвиги в УФ-спектре

- Сдвиг по максимуму поглощения в сторону более длинных волн вследствие замещения или влияния растворителя принято называть **батохромным сдвигом** (красный сдвиг), а сдвиг в сторону более коротких волн – **гипсохромным** (синий сдвиг).

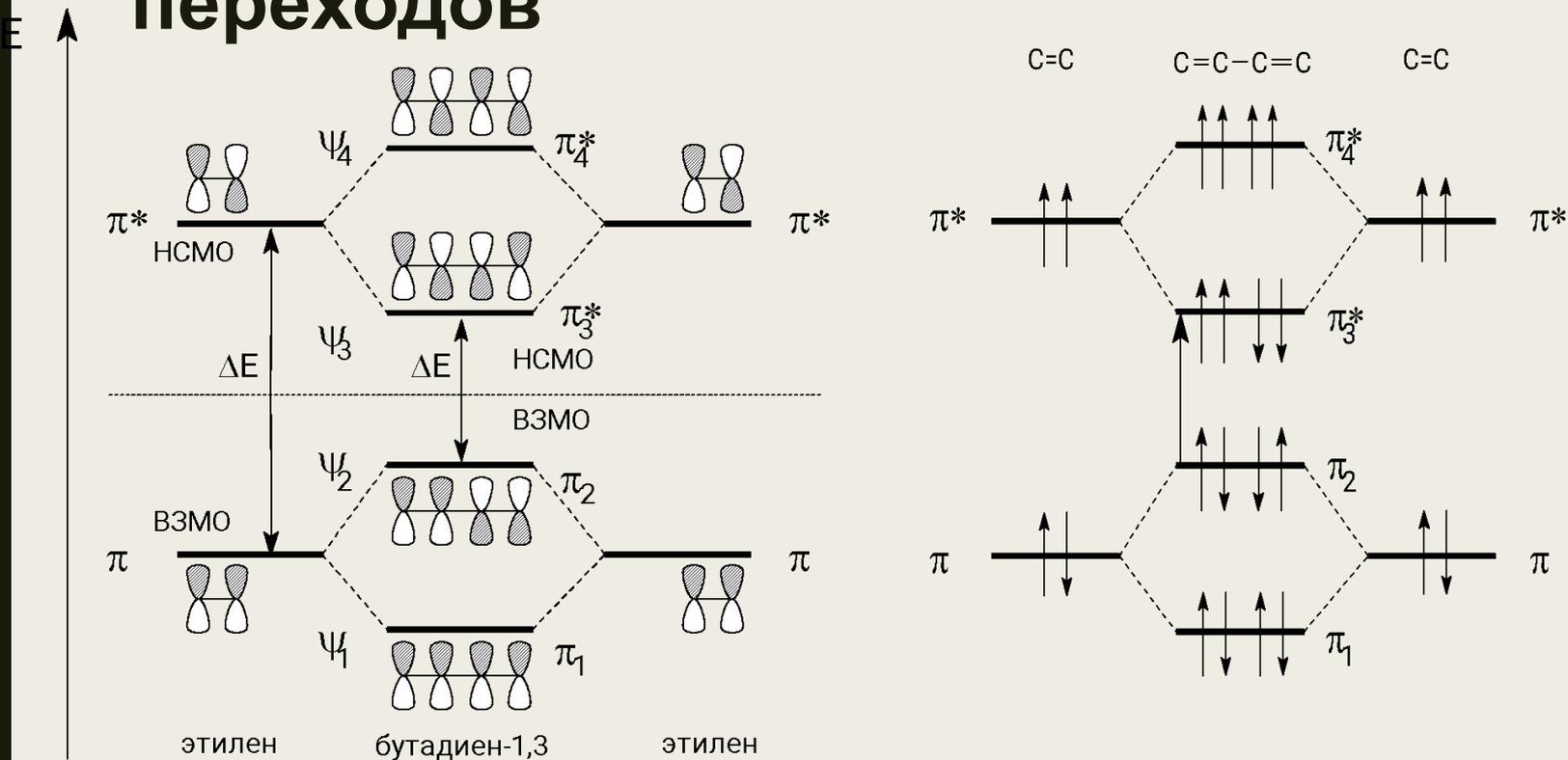


Эффекты в УФ-спектре

- **Гиперхромный эффект** – увеличение интенсивности поглощения.
- **Гипохромный эффект** – уменьшение интенсивности поглощения.



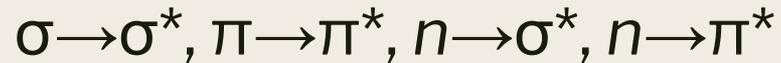
Классификация электронных переходов



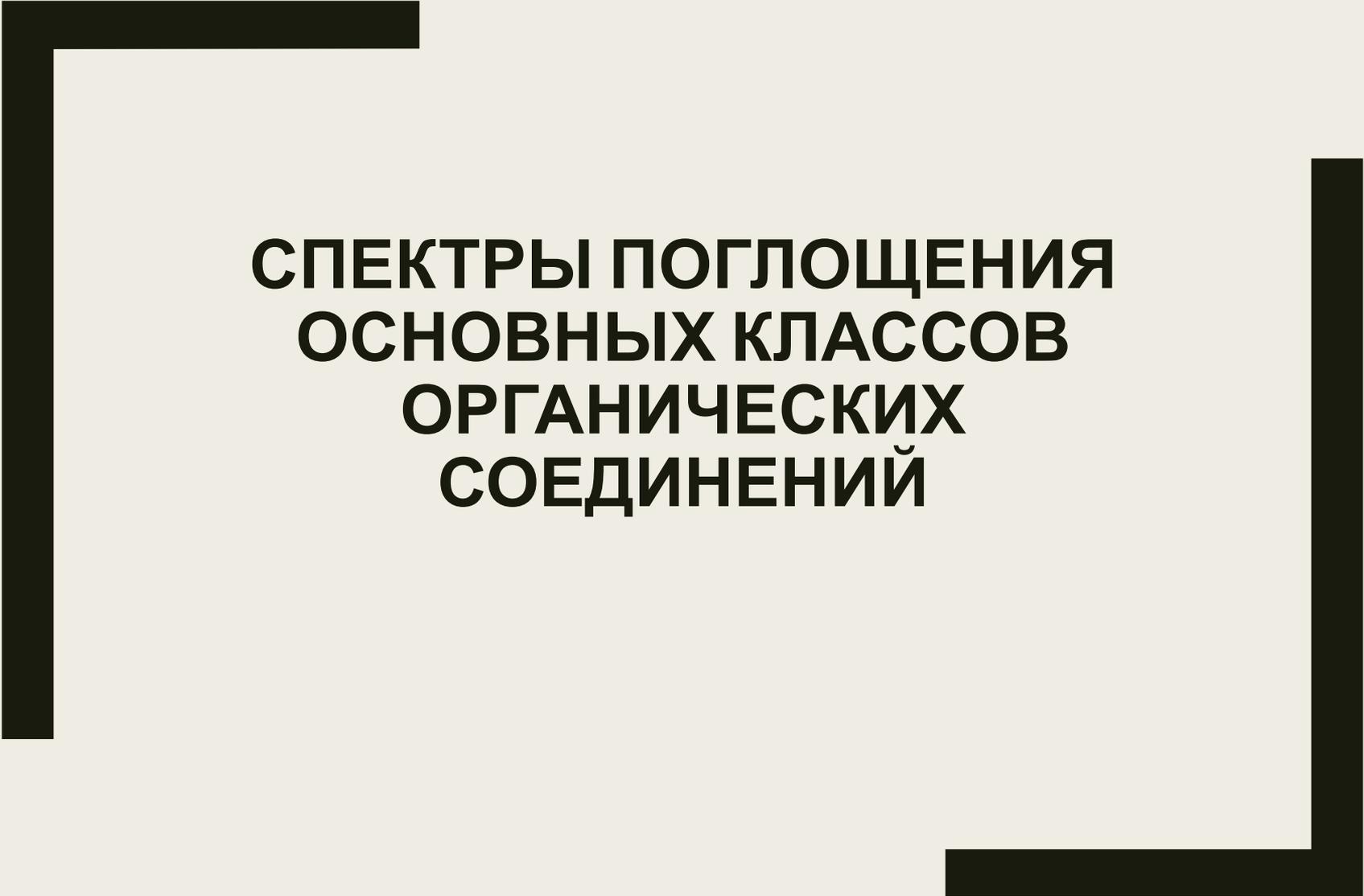
Схематическое представление относительных энергий π -МО в молекулах этилена и бутадиена-1,3.

Классификация Каша М. (1968 г.)

- Соответственно переходы подразделяются на:



- Для многоатомных молекул классификация Каша усложняется (в случае неподеленной пары).
*Например, электроны **n**-типа.*



**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ОСНОВНЫХ КЛАССОВ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Алканы и циклоалканы

- В насыщенных углеводородах возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы.
- Это дальняя область УФ. $\lambda_{\text{макс}} < 190$ нм.
- Из-за экспериментальных трудностей при работе в дальней УФ-области, электронные спектры насыщенных углеводородов не используются при анализе. Эти углеводороды, как правило, применяют в качестве наиболее «прозрачных» растворителей.
- Насыщенные соединения, в состав которых входят гетероатомы (O, N, S и Hal), содержат, кроме σ -электронов, несвязывающие n -электроны.
- Переход $n \rightarrow \sigma^*$ требует меньше энергии, чем $\sigma \rightarrow \sigma^*$, поэтому данные соединения появляются в ближней УФ-области спектра (батохромный сдвиг).

Спектральные характеристики полос некоторых насыщенных соединений, содержащих гетероатом

Соединение	λ , нм (lg ϵ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ , нм (lg ϵ) $n \rightarrow \sigma^*$	Соединение	λ , нм (lg ϵ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ , нм (lg ϵ) $n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ F	132,5	—	ТГФ		190 (2,78)
CH ₃ Cl	153	173 (2,30)	1,4-Диоксан		175 (4,00)
CH ₃ Br	—	204 (2,30)	CH ₃ NH ₂	173,4 (3,34)	215 (2,78)
CH ₃ I	150–210	257,5 (3,50)	(CH ₃) ₂ NH	190,5 (3,52)	220 (2,00)
CH ₃ OH	80 (I↑)	183,5 (2,18)	(CH ₃) ₃ N	199 (3,60)	227,3 (2,95)
C ₂ H ₅ OH		181,5 (2,50)	(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
пропанол-1		183 (2,38)	(CH ₃) ₂ S	210 (3,00)	229 (2,15)
пропанол-2		181 (2,80)	CH ₃ –S–S–CH ₃	195 (3,73)	253 (2,46)
(C ₂ H ₅) ₂ O		188,3 (3,30)	C ₂ H ₅ SH	192 (3,90)	225 (2,20)

Алкены

- Поглощение изолированной C=C-связи обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом.
- Полосы поглощения этилена, отвечающая переходу со связывающей орбитали ψ_1 на разрыхляющую ψ_2 , находится при 163 нм и имеет высокую интенсивность, поскольку соответствующий переход разрешен.

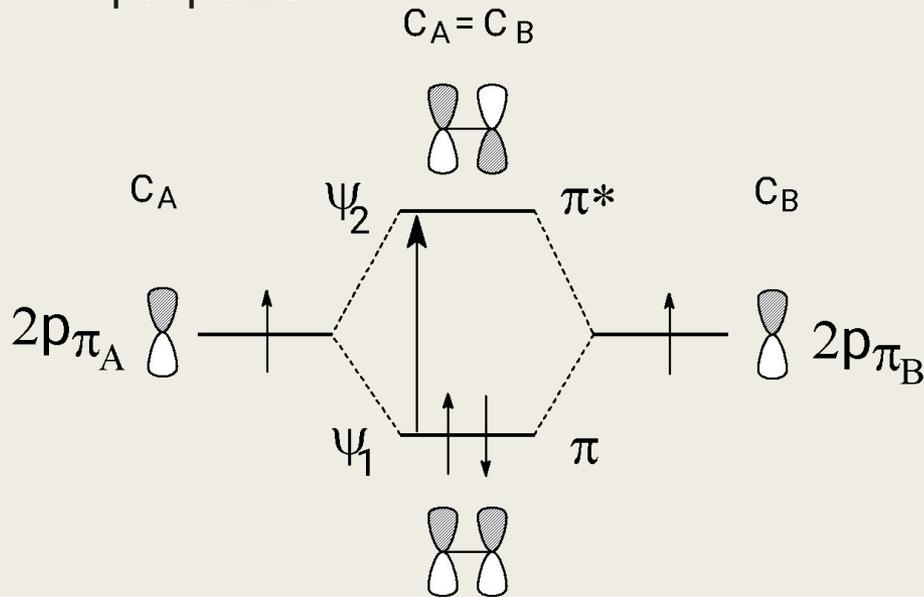
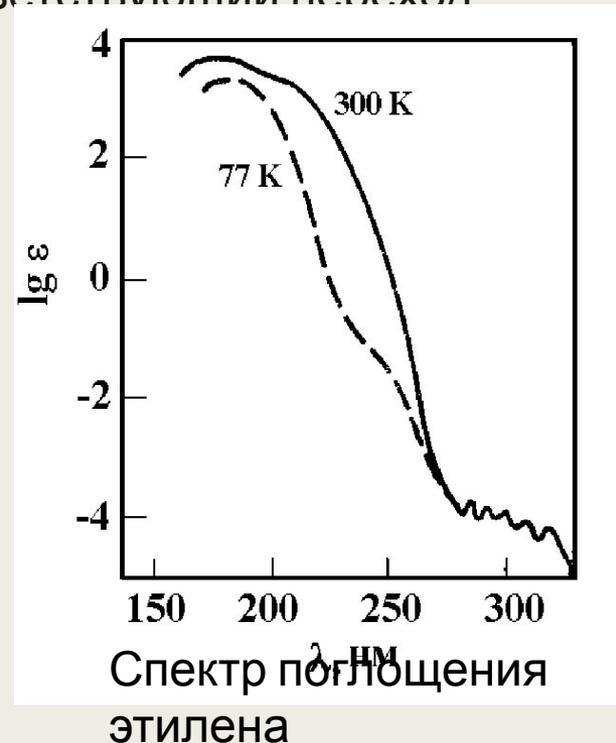


Схема энергетических уровней π -МО в молекуле этилена



Замещенные алкены

- Алкилзамещенные этилены имеют широкие интенсивные полосы в области 172–195 нм. Положение полос зависят от числа алкильных групп при двойной связи и от характера расположения (*цис*-, *транс*-) заместителей при двойной связи.

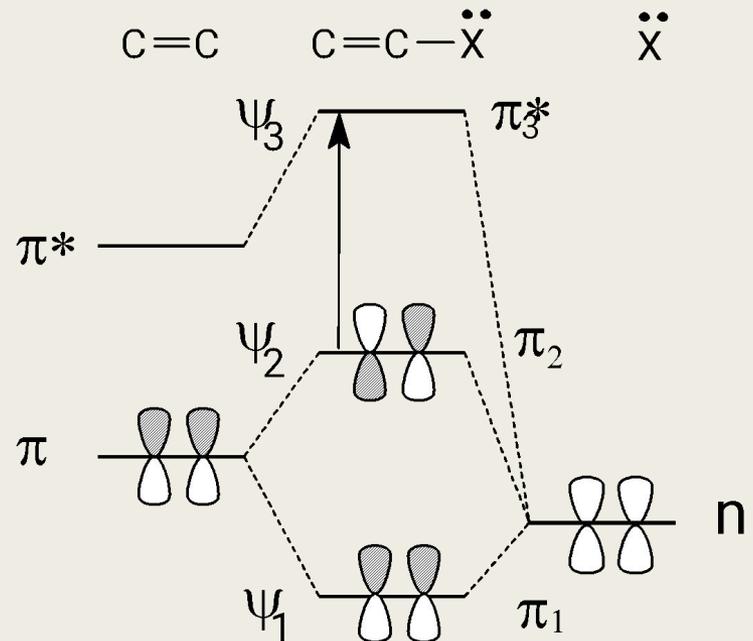
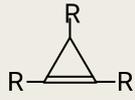


Схема энергетических уровней $C=C-X$

Поглощение ненасыщенных изолированных соединений

Соединение	λ , нм	$\lg \epsilon$	Соединение	λ , нм	$\lg \epsilon$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	163	4,0	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	202	4,2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	173	4,2	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	173	2,3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	175	4,2	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{R}$	186,5	
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	177	4,2	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	190,5	
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	179	4,0	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	185	
	>185		$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	192	
	195		$\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{matrix}$	190	
	175	4,1	$\begin{matrix} \text{Cl} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{matrix}$	195	
	183	4,1	$\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{matrix}$	175	4,3
	182	3,9	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{matrix}$	177	4,1

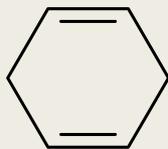
Алкины

- Для ацетиленовых углеводородов с изолированной $C\equiv C$ связью наблюдается полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода.
- Алкилзамещенные ацетилены имеют ту же картину смещения спектра в длинноволновую область, что и алкены.

Диены, полиены и

полиины сопряженные диолефины имеют такие же полосы поглощения, как и моноолефины.

- При сопряжении двойных связей наблюдается широкая интенсивная ($\lg \epsilon \approx 3,3$) полоса в области 215–270 нм.
- Переход $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ более энергетически выгоден, чем $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в несопряженной системе, следовательно, полоса поглощения сопряженного диена смещается в длинноволновую сторону (батохромный сдвиг).

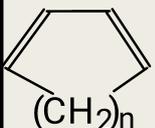


$$\lambda_{\text{макс}} \approx 182 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс}} \approx 258 (\lg \epsilon \approx 3,8)$$

Поглощение ненасыщенных сопряженных соединений

Система	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Ig ϵ
C=C–C=C	<i>цис</i> -бутадиен-1,3	253	4,32 4,36
	<i>транс</i> -бутадиен-1,3	217	
	гесадиен-2,4	227	
C=C–C=C–C=C	гексатриен-1,3,5	267	4,54
(–C=C–) ₄	декатетраен-2,4,6,8	307	4,76
(–C=C–) ₅	додекапентаен-2,4,6,8,10	364	5,14
(–C=C–) ₁₁	ликопин	474	5,27
C=C–C≡C	винилацетилен	219	3,81
C=C–C≡C–C=C	окта-3,7-диен-5-ин-2-ол	257	4,23
	циклопентадиен	240	3,53
	циклогексадиен-1,3	258	3,86
	циклогептадиен-1,3	248	3,88
C≡C–C≡C	диацетилены	210–250 (235)	2,60
(–C≡C–) _n	октатриин-2,4,6	207	5,13
	декатетраин-2,4,6,8	234	5,45

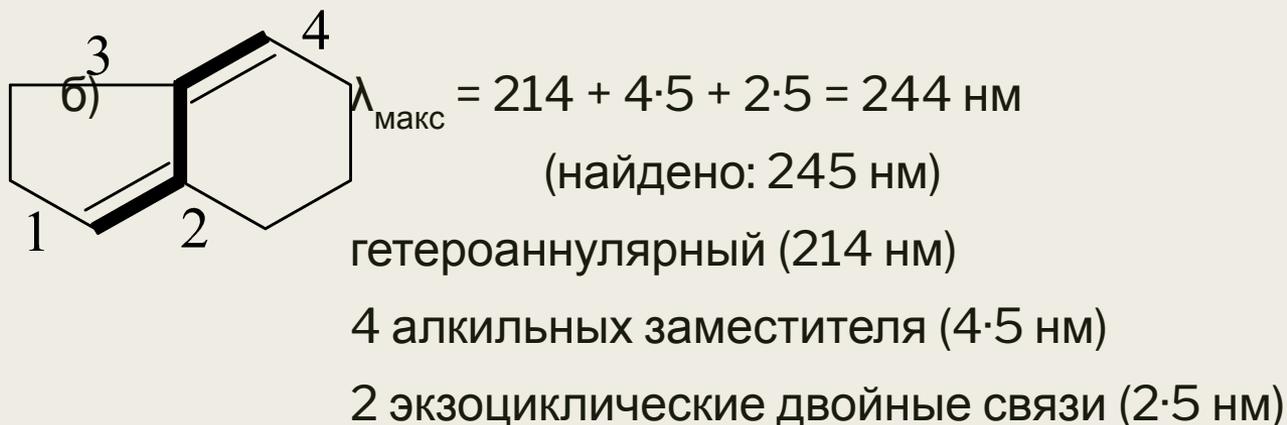
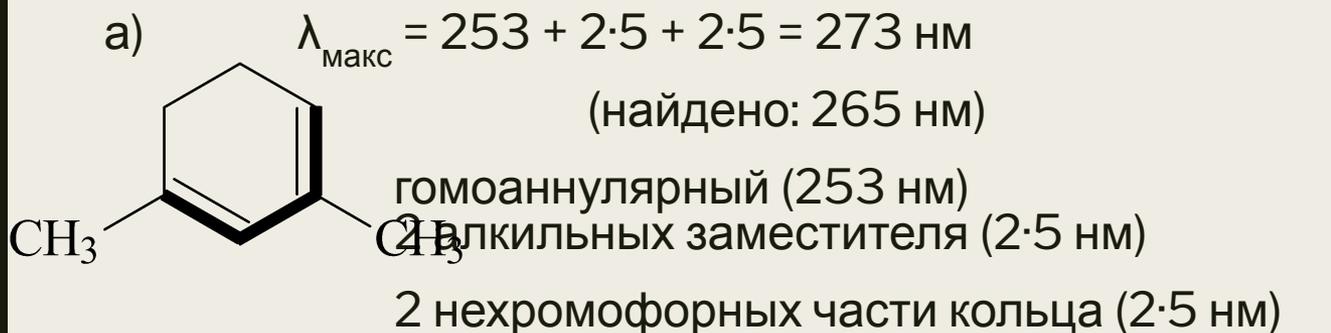
Диены, полиены и

- **Полиены**
Определенное влияние на положение максимума поглощения в УФ-спектре сопряженных диенов оказывают алкильные заместители, находящиеся при системе двойных связей, что легко объясняется эффектом сверхсопряжения.
- Характер этого влияния определяется **правилом Р. Вудворда**: введение дополнительной алкильной группы вне системы двойных связей практически не отражается на положении максимума поглощения; наличие дополнительной алкильной группы в положении 1 (или 4) диеновой системы вызывает bathochromный сдвиг максимума на 7–10 нм, а в положении 2 (или 3) – на 3–4 нм.

Правила Физера–Вудворда для расчета $\lambda_{\text{макс}}$ в спектре полиенов

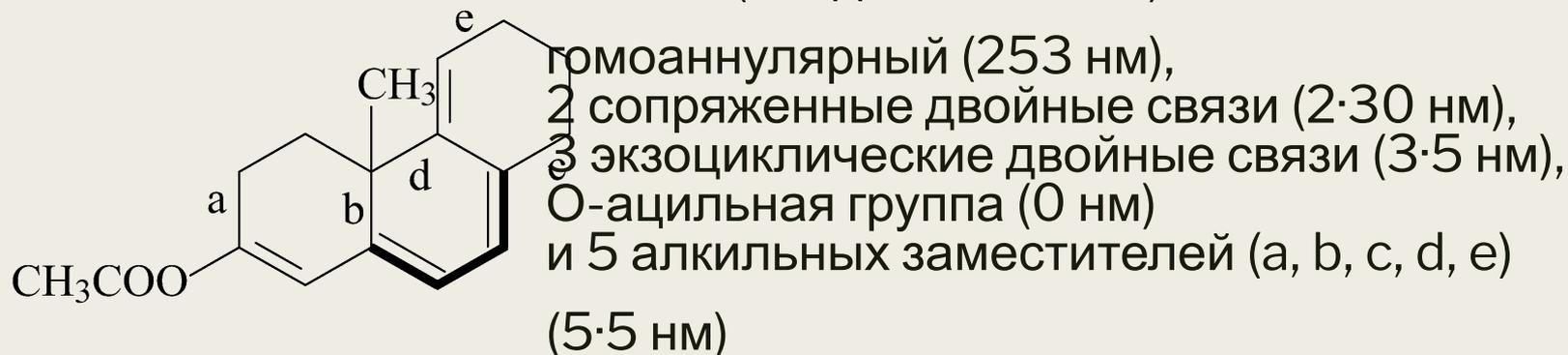
Хромофоры	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Диеновые хромофоры, располагающиеся в одном кольце (гомоаннулярные)	253
Диеновые хромофоры, располагающиеся в различных кольцах (гетероаннулярные) или в линейной цепи	214
Инкременты для:	
алкильного заместителя или нехромофорной части кольца	5
сопряженной двойной связи, расширяющей хромофор	30
экзоциклической (т.е. связанной с кольцом только одним концом) двойной связи	5
атомы брома или хлора	5
O-алкильной группы	6
O-ацильной группы	0
S-алкильной группы	30
N(Alk) ₂ -группы	60

Примеры правила Вудворда-Физера



Примеры правила Вудворда-Физера

в) $\lambda_{\text{макс}} = 253 + 2 \cdot 30 + 3 \cdot 5 + 0 + 5 \cdot 5 = 353 \text{ нм}$
(найдено: 355 нм)



2-ацетокси-3,4,4а,6,7,8-гексагидро-4а-метилфенантрен

Диены, полиены и

полиины

Таким образом, УФ-спектр позволяет обнаружить в исследуемом веществе:

- диеновую систему;
- сделать определенные (предположительные) выводы о ее конфигурации и степени замещенности;
- полиеновую систему;
- ориентировочно определить число двойных связей, находящихся в сопряжении.

Карбонильные соединения

Группа $C=O$ алифатических альдегидов и кетонов может поглощать УФ-излучение в виде 4-х полос: две интенсивные ($\lg \epsilon \sim 5$) полосы в далекой области УФ 159–170 и 170–200 нм, слабую ($\lg \epsilon \sim 1$) полосу с максимумом в области 270–300 и очень слабую ($\lg \epsilon \sim -3$) при 400 нм.

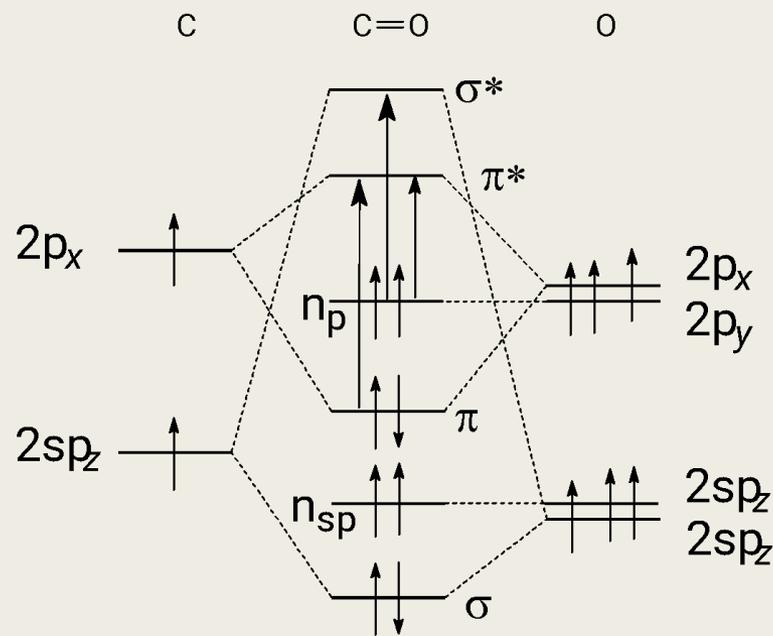


Схема энергетических уровней $C=O$ -группы

Карбонильные соединения

- Для УФ-спектров предельных карбонильных соединений характерна полоса $\lambda_{\text{макс}}$ 275–290 нм, соответствующая $n \rightarrow \pi^*$ -переходу.
- Переход запрещен по симметрии, поэтому максимум очень слабый ($\lg \epsilon = 1,1-1,3$).

Карбонильные

■ соединения

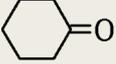
Для алифатических альдегидов ($\lambda_{\text{макс}}$ в гексане 290 нм) и кетонов ($\lambda_{\text{макс}}$ в гексане 279 нм) характер замещения практически не сказывается на положении полосы.

- При переходе от альдегидов к кетонам наблюдается гипсохромный сдвиг.
- Это явление объясняется тем, что алкильные группы, благодаря своему индуктивному влиянию, повышают энергию π^* -возбужденного уровня C=O-группы, в то время как энергия несвязанных n -электронов при это не изменяется.

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lg \epsilon$
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	310	0,70
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	293,5	1,08
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	292	1,32
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	279	1,17
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	277,5	1,18
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	276	1,30
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	275	1,30

Карбонильные соединения

- Для циклических кетонов положение максимума в значительной степени зависит от размера цикла.

	281,5	1,30		291,4	1,18
	300,1	1,26		291,8	1,23