

СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



ОБЩИЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ



СПЕКТР ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

10¹¹ 200¹¹ 400¹¹ 780¹¹ 1100¹¹ 50¹⁰ 30¹¹

Ààìà èçéó+áíèå	Ðáíòääííñêíå èçéó+áíèå	Äèüíýý (äèóóííàý) ÓÓ	Áëèæíýý (éääðöáááý) ÓÓ	Âèäèìàý íáèàñòü	Áëèæíýý ÈÈ	Äèüíýý ÈÈ	ìèèðííêíéú	Ðàäèííêíéú
-------------------	---------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------	---------------	--------------	------------	------------

Вид спектроскопии	Интервал длин волн
УФ - спектроскопия	200 (190) – 400нм
Видимая спектроскопия	400 – 780нм
ИК - спектроскопия	2,5 – 15 мкм
Микроволновая спектроскопия	Микроволновая область
ЯМР - спектроскопия	Радиоволновая область

Характеристики электромагнитного излучения

- ◆ Частота излучения (ν) [с^{-1}]
- ◆ Длина волны (λ) [м]
- ◆ Волновое число ($\tilde{\nu}$) [м^{-1}]
- ◆ Скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$) [м/с]
- ◆ Энергия излучения (E) [Дж]

КВАНТОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Постулат Планка: излучение распространяется в пространстве и времени не непрерывным потоком, а отдельными порциями квантами.

$$E = h\nu \quad (1)$$

Основные взаимосвязи между характеристиками излучения

$$c = \lambda \nu \quad (2)$$

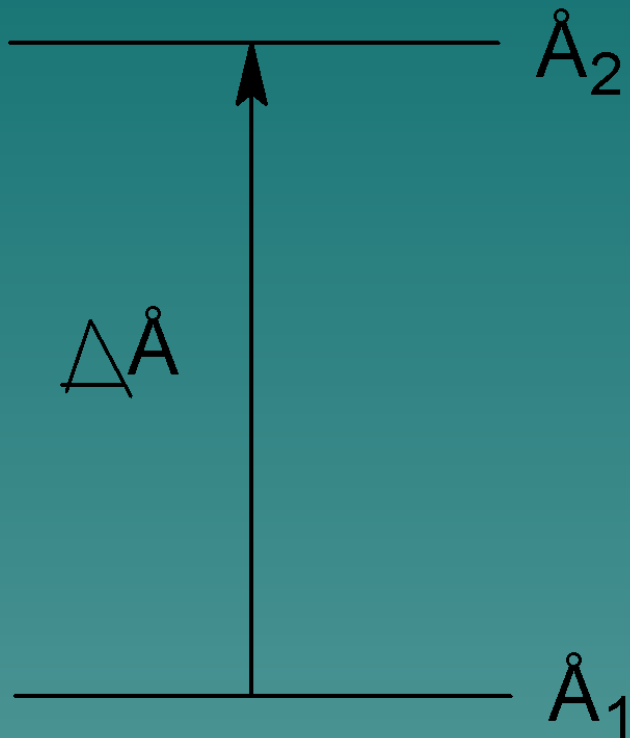
$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (3)$$

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \quad (4)$$

Чем выше частота и волновое число и излучения тем больше его энергия и меньше длина волны.

Чем меньше длина волны тем больше энергия излучения.

Происхождение спектров



$$\Delta\text{Å} = \text{Å}_2 - \text{Å}_1 = h\nu$$

$$\nu = (\text{Å}_2 - \text{Å}_1)/h$$

Составляющие энергии молекулы

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$$

$E_{\text{мол}}$ - энергия молекулы;

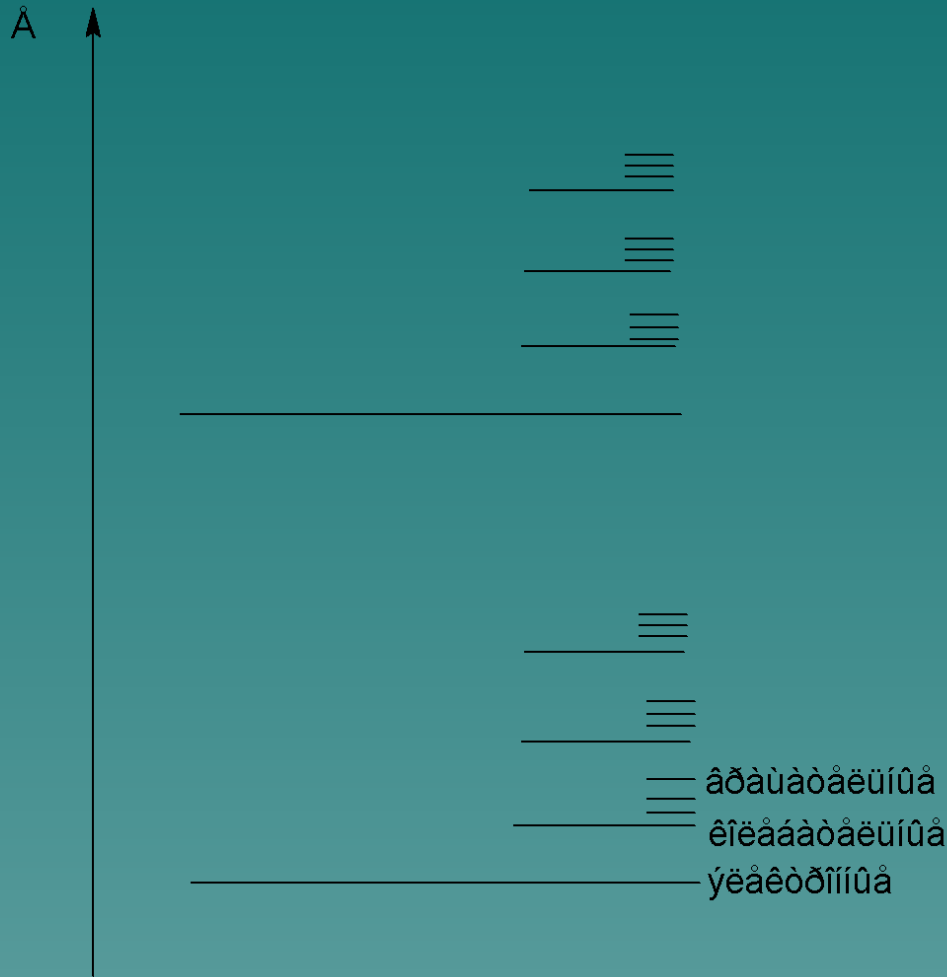
$E_{\text{эл}}$ - электронная энергия;

$E_{\text{кол}}$ - колебательная энергия;

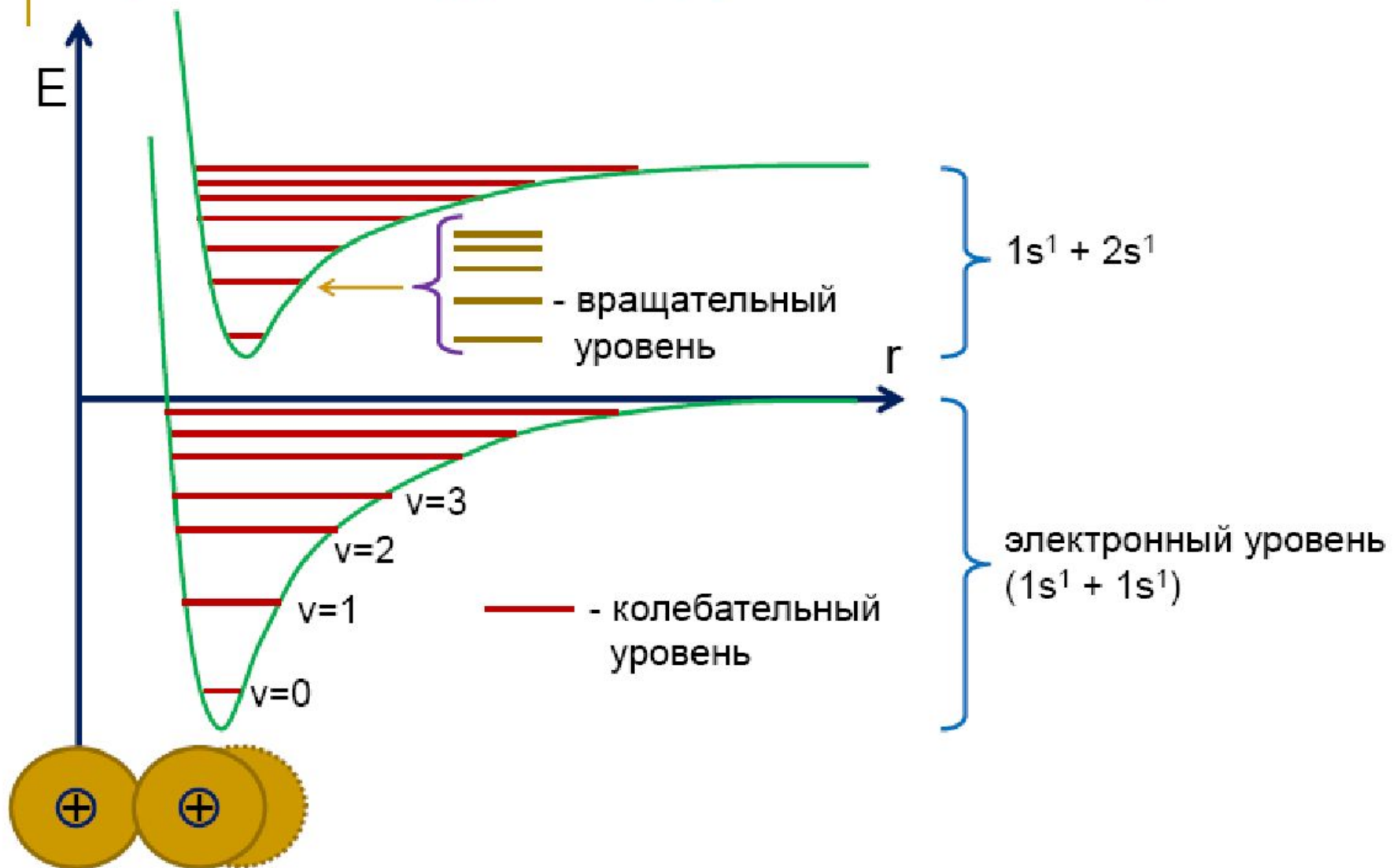
$E_{\text{вр}}$ - вращательная энергия.

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$$

Иерархия энергетических уровней молекулы



Энергетические уровни двухатомной молекулы



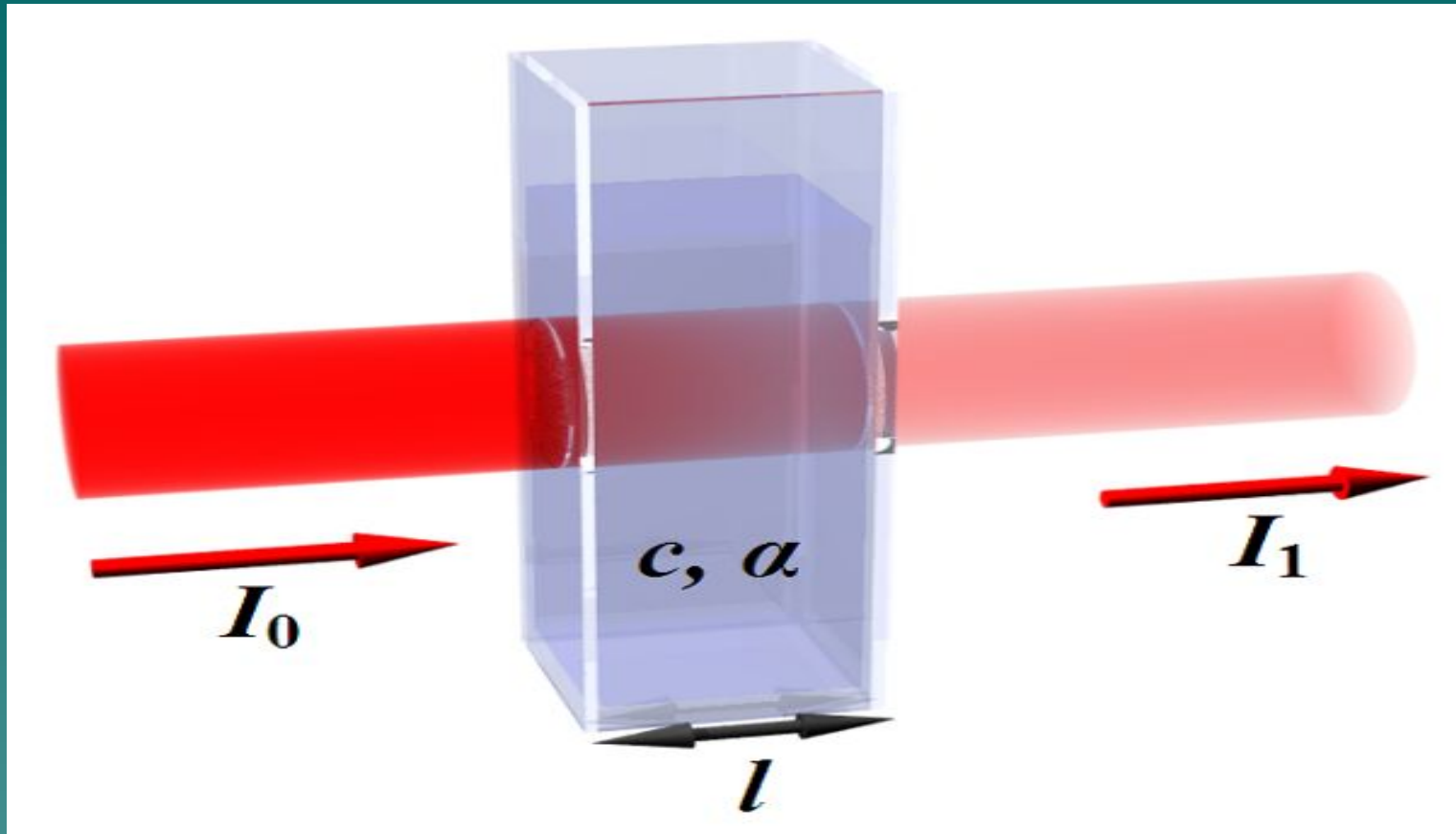
Разновидности спектральных методов

Вид спектроскопии	Переход между:
УФ - спектроскопия	Электронными подуровнями
Видимая спектроскопия	Электронными подуровнями
ИК - спектроскопия	Колебательными подуровнями
Микроволновая спектроскопия	Вращательными подуровнями
ЯМР - спектроскопия	Расщепленными ядерными подуровнями

УФ И ВИДИМАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Закон Бугерта-Ламберта-Бера



Монохроматическое излучение (т.е. с определенной длиной волны) от источника с интенсивностью (мощностью) I_0 проходит через раствор поглощающих частиц с концентрацией c , и толщиной слоя l , выходящее излучение имеет мощность I . Вследствие поглощения I будет

Закон Бера связывает интенсивности падающего и прошедшего через раствор света следующим образом:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c = A$$

где:

I_0 – интенсивность потока излучения, падающего на часть раствора, содержащего c молей поглощающего вещества в 1 л;

I – интенсивность потока после прохождения l см раствора;

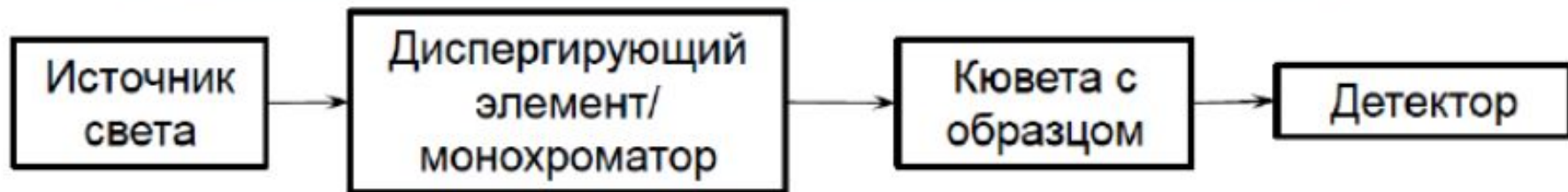
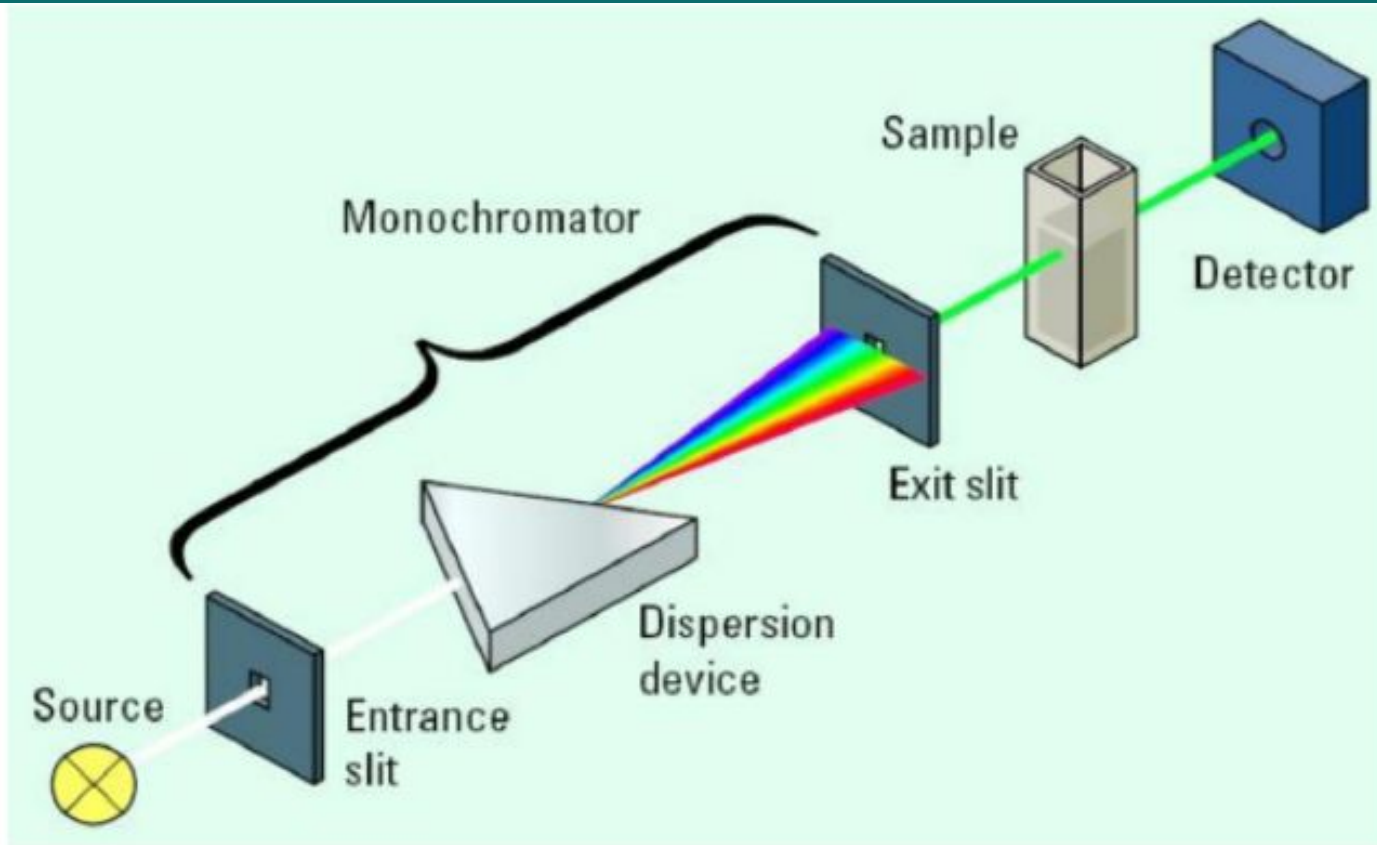
ε – константа, называемая молярным коэффициентом поглощения (зависит от длины волны и природы поглощающего вещества);

A – оптическая плотность.

Закон Бера применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствуют взаимодействия. Так для многокомпонентной системы характерна аддитивность (суммирование):

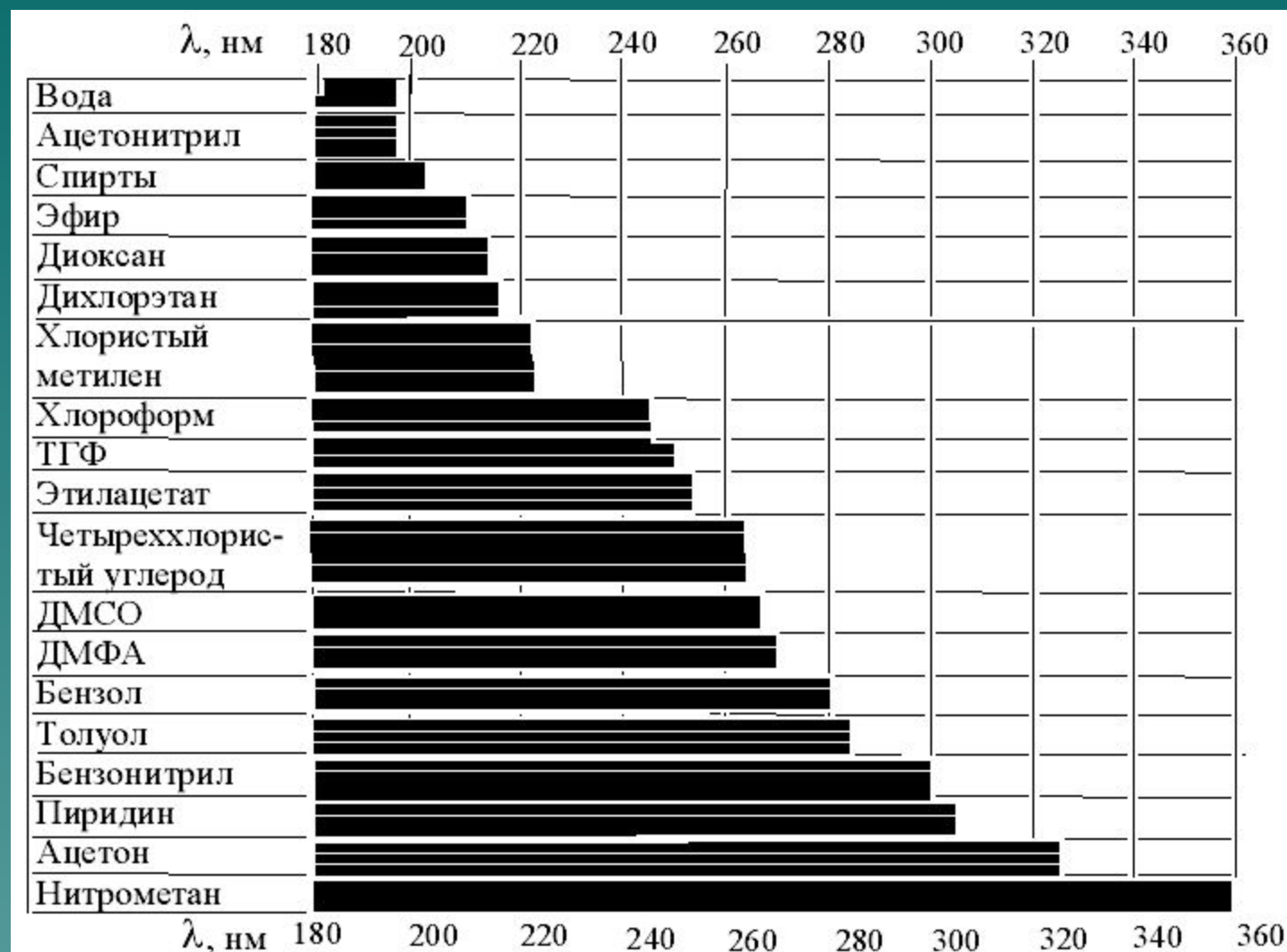
$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l_1 c_1 + \varepsilon_2 l_2 c_2 + \dots \varepsilon_n l_n c_n$$

где индексы соответствуют поглощающим компонентам 1, 2, ..., n .



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Растворители



Зависимость $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$ или $A = A(\lambda)$ -

- называется $\gamma_{\text{Ф}}$ - спектром, если λ -
- целочисленная $\gamma_{\text{Ф}}$ - обратка.

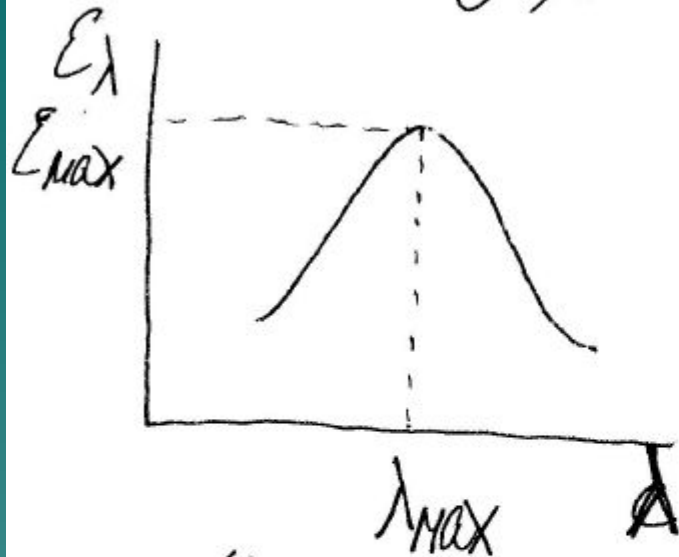
Зависимость $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$ периодическая, так как без спектра не работает!

1) Длинны кривой

2) Качества и координаты координат
целого качества.

Задача: Шмидт - Бурга - Бера сурьезно
 $\gamma_{\text{Ф}} A \leq 1$.

Характеристики носового поглощения
в УФ-спектре.



λ_{\max} - длина волны
соответствующая максимуму
поглощения.

E_{\max} - максимальное поглощение,
соответствующее максимуму
поглощения.

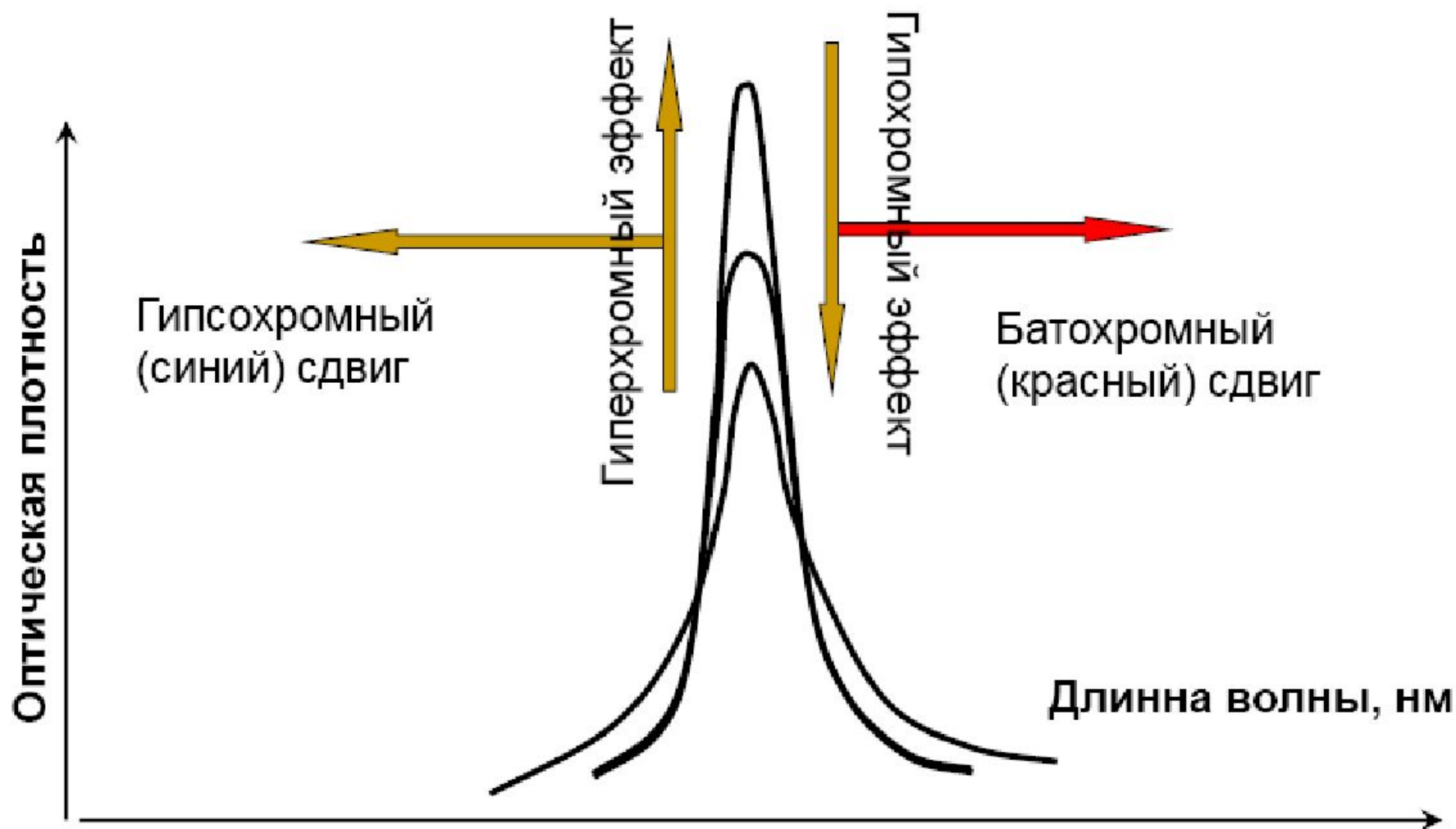
Классификация носов.

$E_{\max} < 10^3$ - маломощные носы

$10^3 < E_{\max} < 10^4$ - носы средней интенсивности

$E_{\max} \geq 10^4$ - интенсивное поглощение,
остаточное термин!!!

Базовые понятия



Электронные переходы

- ◆ Светопоглощение молекул в УФ-видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях **p-, σ -, π -электронов** (обычно в органических соединениях), **d-, f-электронов** (в ионах металлов), а также с электронными переходами с переносом заряда (в комплексных соединениях).
- ◆ Разделение молекулярных орбиталей на **p-, σ -, π - орбитали** связано с различным характером распределения электронной плотности.
- ◆ Для **σ -орбиталей** электронная плотность распределена симметрично относительно оси, связывающей ядра атомов.
- ◆ **π -орбитали** характеризуются симметрией относительно плоскости, проходящей через два или более ядер. **σ -, π - орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими.**
- ◆ **p-орбитали локализованы на гетероатоме, они являются несвязывающими.** В отличие от σ -, π -орбиталей, для них не существует парной разрыхляющей орбитали.
- ◆ В качестве примера на рис. 4.1.2. приведено распределение электронной плотности для некоторых орбиталей двухатомной молекулы.

- ◆ Для молекулярных электронных переходов также справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спинового состояния, симметрии молекулярных орбиталей, колебательных квантовых чисел (принцип Франка-Кондона) и другими факторами. На рис. 4.1.3 изображены возможные переходы n -, σ -, π -электронов.
- ◆ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ – *переходы* связаны с самыми большими изменениями энергии. Они наблюдаются главным образом в вакуумной УФ-области (например, для насыщенных углеводородов). Коротковолновая полоса поглощения молекулы CH_4 лежит при 125 нм.
- ◆ Гомологи метана поглощают в более длинноволновой области, поскольку для возбуждения электронов связи Для связи $\text{C}-\text{C}$ требуется меньше энергии, чем для связи $\text{C}-\text{H}$. Поскольку измерения при длинах волн меньше 190 нм возможны только с применением специальных вакуумных спектрометров, для аналитической практики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ – переходы представляют незначительный интерес.
- ◆ $n \rightarrow \sigma^*$ – *переходы* наблюдаются в более длинноволновой области спектра по сравнению с $\sigma \rightarrow \sigma^*$ – переходами. Значение длины волны в максимуме поглощения зависит от характера связи гетероатома и его электроотрицательности.
- ◆ $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ – *переходы* имеют для аналитической химии наибольшее значение. Они находятся в наиболее длинноволновой области и имеют наибольшую интенсивность по сравнению с другими переходами всех других типов.

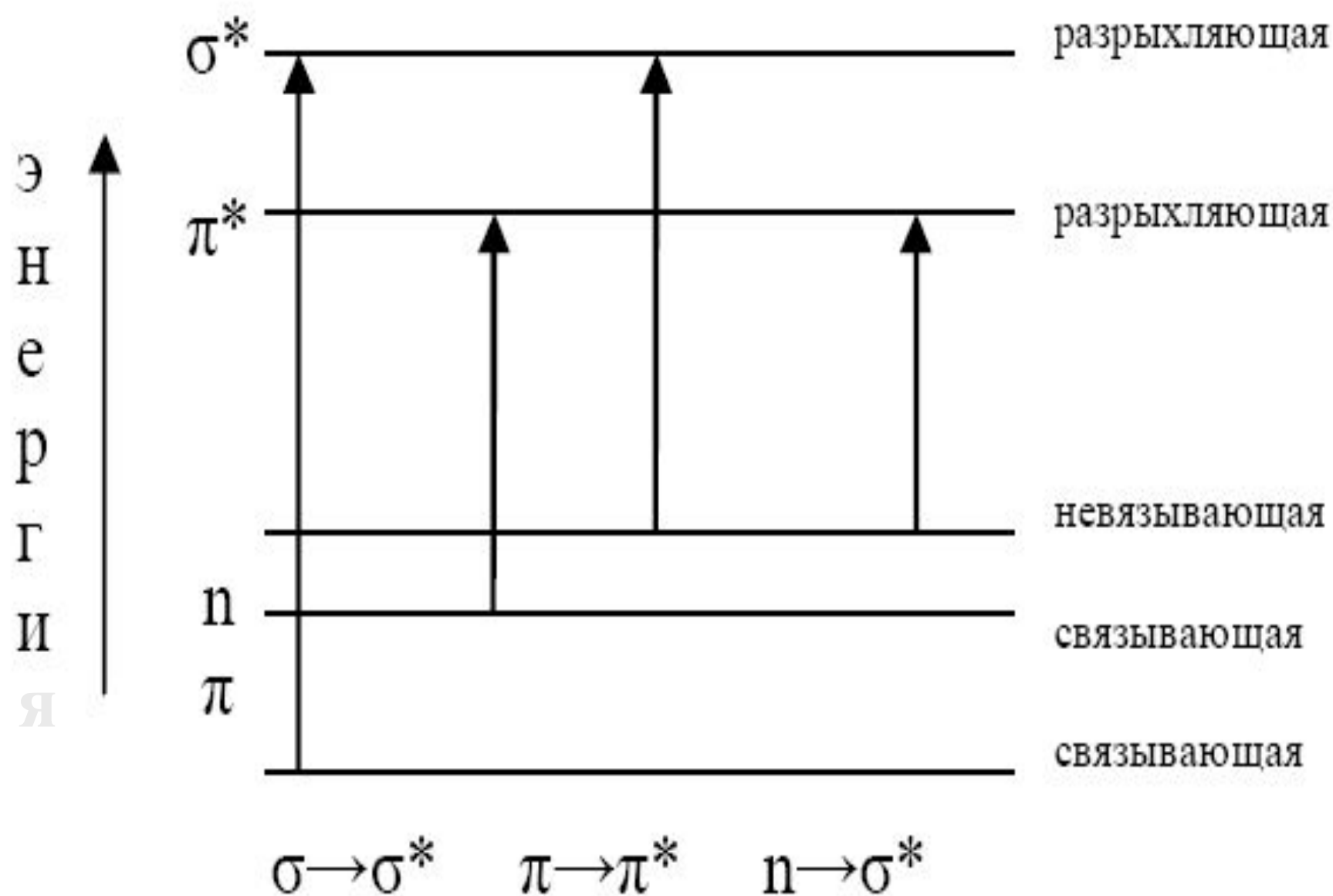
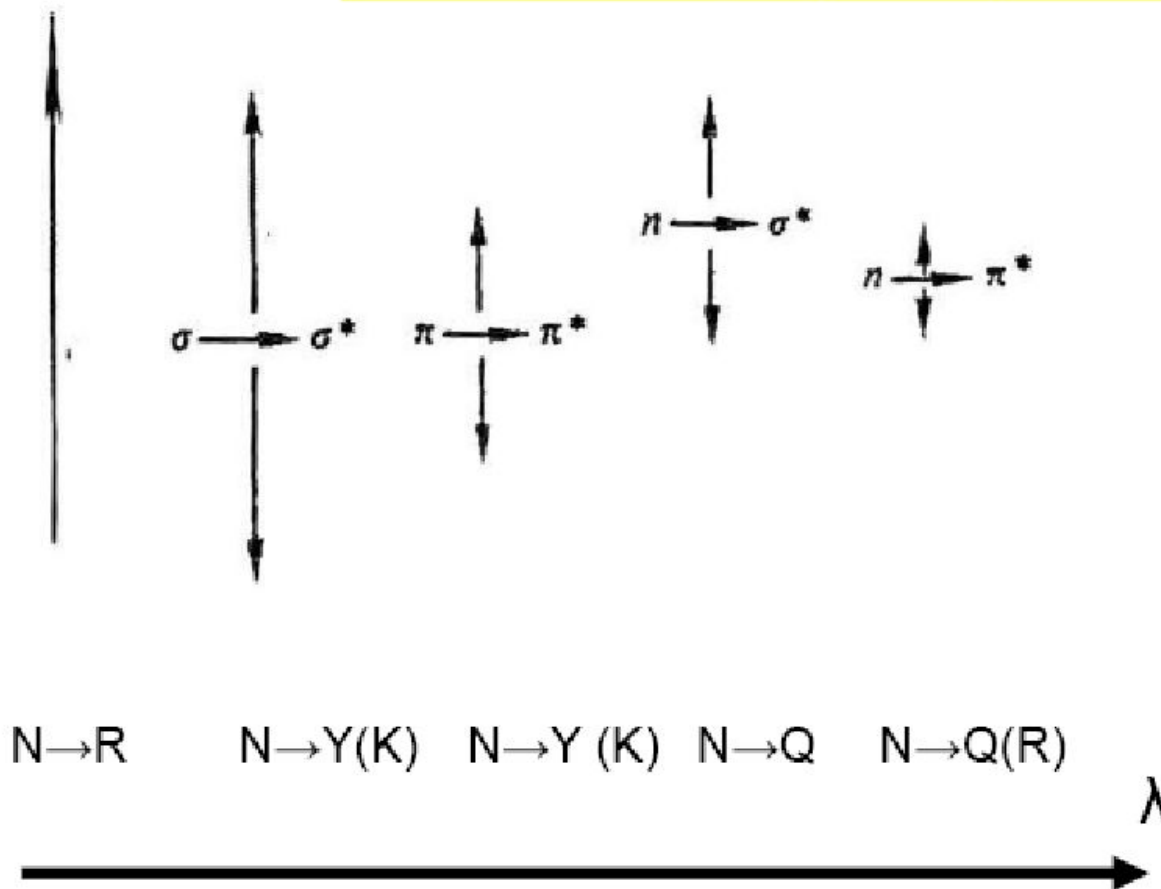
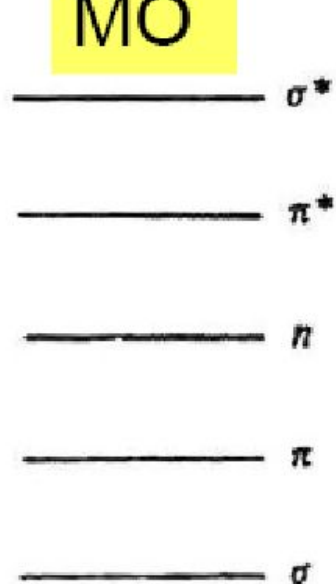


Рис. 4.1.3. Электронные переходы в молекуле с участием n -, σ - и π -электронов

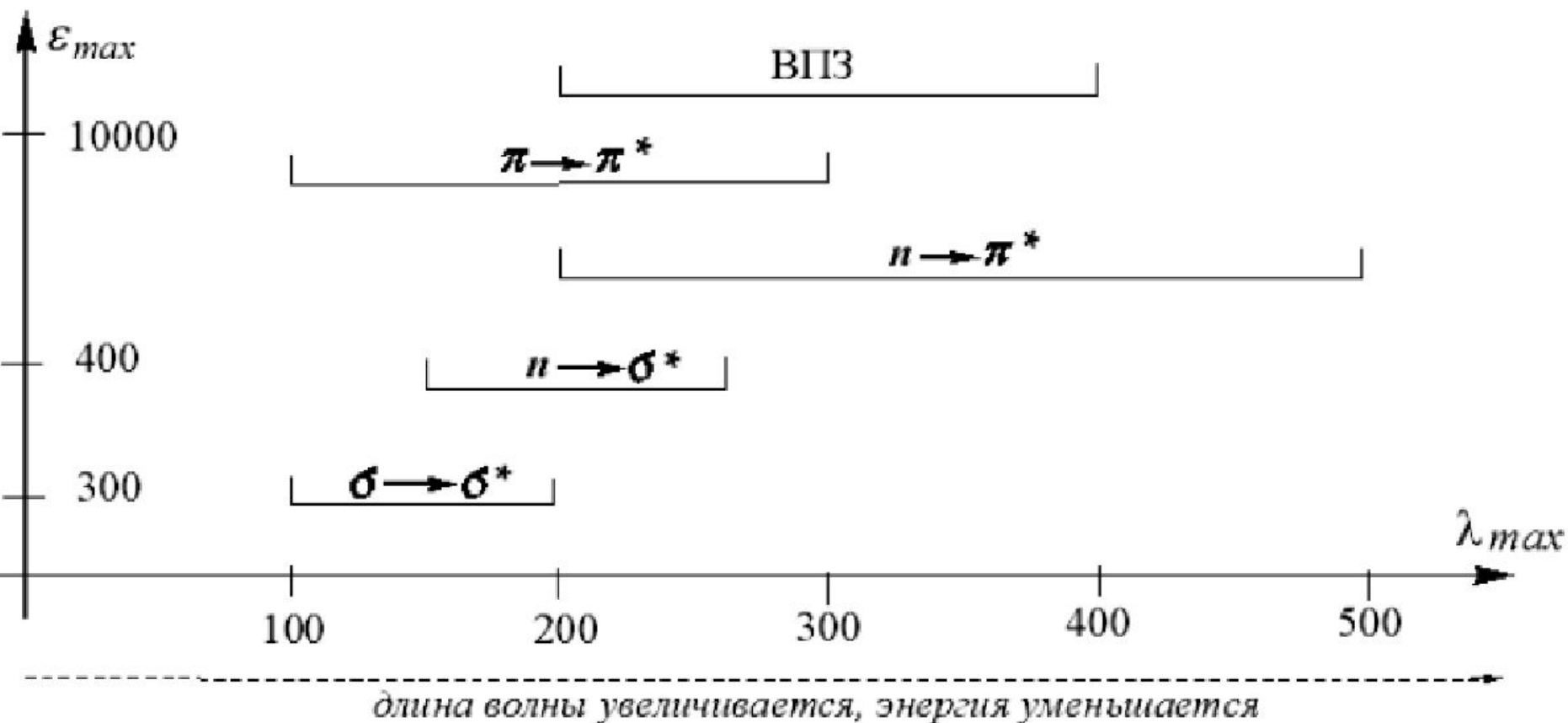
Объекты исследования (типы переходов)

Метод молекулярных орбиталей

МО



Общая характеристика переходов

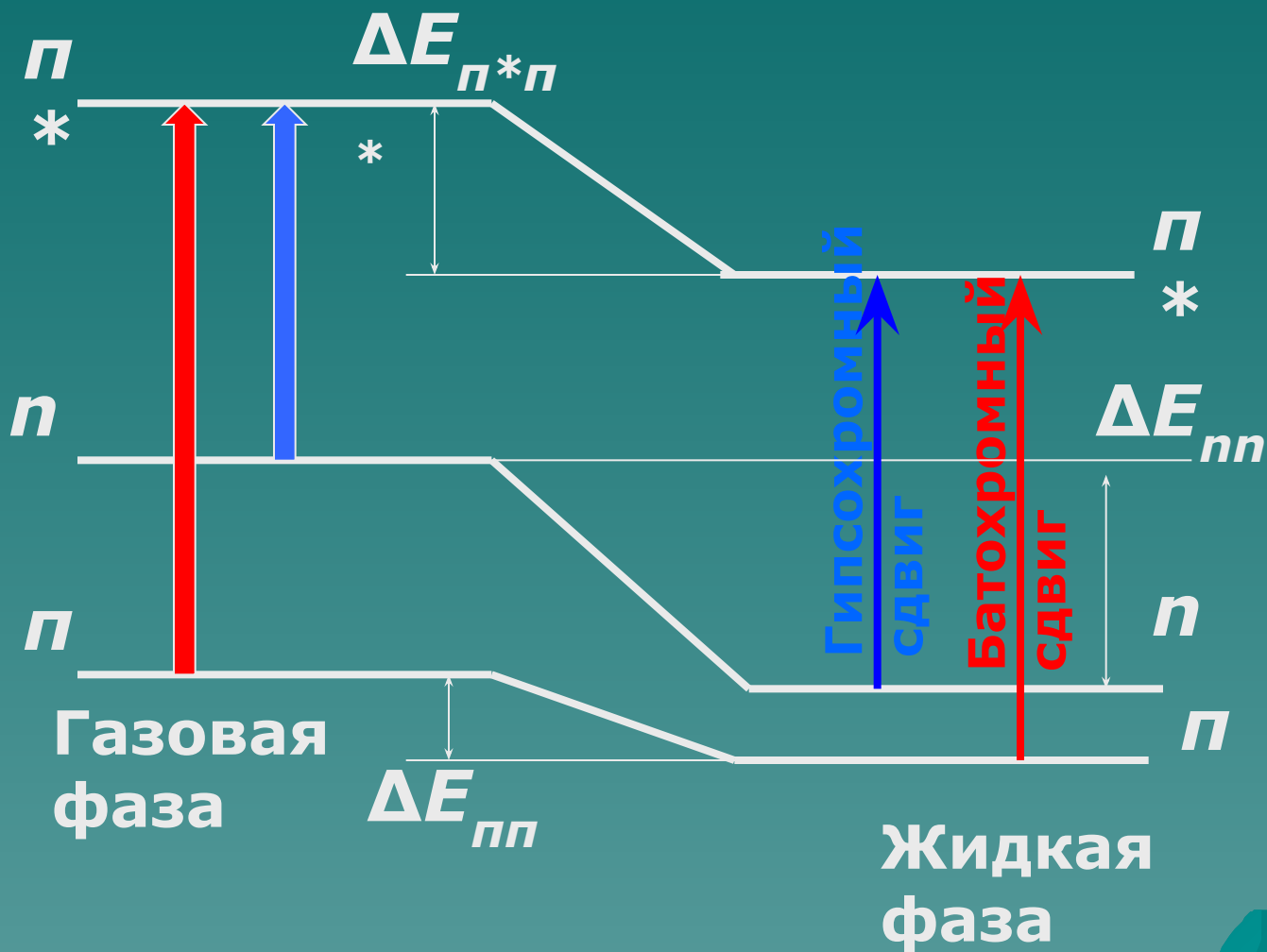


Общая характеристика переходов

Тип пере хода	О П И С А Н И Е			
	структура полос	влияние полярности растворителя	кислая среда	положение полосы в спектре, ϵ_{\max}
$\sigma \rightarrow \sigma^*$				дальняя УФ-обл, от 100 до 200 нм, ϵ 200-300
$\pi \rightarrow \pi^*$	заметна в большинстве растворителей; набор колебательных полос для C=C св	переходы сдвигаются в батохромную сторону (красную)	не влияет	средняя и ближняя УФ-область, от 130 до 300 нм (в зависимости от C=C связи) $\epsilon_{\max} > 10.000$
$n \rightarrow \pi^*$	отчетливая в неполярных растворителях; размазанная в полярных; набор колебательных полос C=O св	переходы сдвигаются в гипсохромную (синюю) область	исчезает	ближняя УФ-область или видимая; от 250 до 500 нм, ϵ_{\max} 10-400 (низкая)
$n \rightarrow \sigma^*$				средняя УФ-область, от 190 до 250 нм,

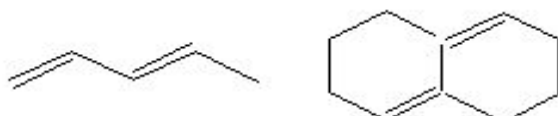
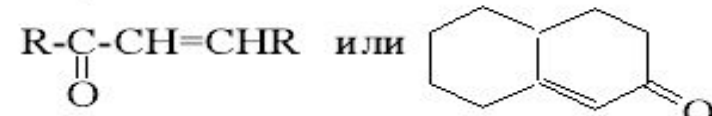
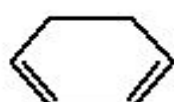
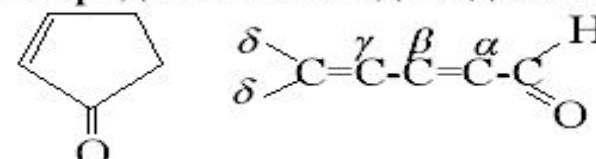
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Влияние растворителя



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Вудворда и Физера

Сопряженные диены	Сопряженные непредельные кетоны																																																							
<p>Родоначальная структура: алифатическая 217, циклическая 214 нм</p> 	<p>Родоначальная структура: непредельный кетон с открытой цепью или шестичленным циклом 215 нм</p> <p>$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CHR}$ или </p>																																																							
<p>Родоначальная моноциклическая Структура 253 нм</p> 	<p>циклический кетон с пятичленным циклом 202 нм, непредельные альдегиды 207 нм</p> 																																																							
<p>Дополнительные инкременты заместителей:</p>	<p>Дополнительные инкременты заместителей</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>α</th> <th>β</th> <th>γ</th> <th>σ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- OAc</td> <td>10</td> <td>12</td> <td>18</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>-алкил, циклический остаток</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>- OAlk, Cl</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>17</td> <td>31</td> </tr> <tr> <td>-экзоциклич. C=C св</td> <td>35</td> <td>30</td> <td></td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>-S Alk</td> <td>25</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>-увеличение на одну C=C св</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>- N(Alk)₂</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="4"><u>Увеличение сопряжения</u></td> </tr> <tr> <td>- внутри цикла</td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> </tr> <tr> <td>- вне цикла</td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>		α	β	γ	σ	- OAc	10	12	18	18	-алкил, циклический остаток	6	6	6	6	- OAlk, Cl	35	30	17	31	-экзоциклич. C=C св	35	30		50	-S Alk	25	30			-увеличение на одну C=C св	5	5	5	5	- N(Alk) ₂						<u>Увеличение сопряжения</u>				- внутри цикла	68	68	68	68	- вне цикла	30	30	30	30
	α	β	γ	σ																																																				
- OAc	10	12	18	18																																																				
-алкил, циклический остаток	6	6	6	6																																																				
- OAlk, Cl	35	30	17	31																																																				
-экзоциклич. C=C св	35	30		50																																																				
-S Alk	25	30																																																						
-увеличение на одну C=C св	5	5	5	5																																																				
- N(Alk) ₂																																																								
	<u>Увеличение сопряжения</u>																																																							
- внутри цикла	68	68	68	68																																																				
- вне цикла	30	30	30	30																																																				
<p>- OAc 0 нм</p> <p>-алкил, циклический остаток 5 нм</p> <p>- OAlk, Cl 5 нм</p> <p>-экзоциклич. C=C св 5 нм</p> <p>-S Alk 30 нм</p> <p>-увеличение на одну C=C св 30 нм</p> <p>- N(Alk)₂ 60 нм</p>	<p>Алкил или циклич. остаток</p> <p>OCOCH₃</p> <p>OAlk</p> <p>-OH</p> <p>- Br</p> <p>Экзоциклич. C=C св</p>																																																							

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$



Тем больше ΔE , тем меньше λ .

Конструктивные особенности УР-спектрометров таковы, что излучают в видимом спектре свет длиной в единицы (200-300 нм), поэтому $\delta-\delta^*$ переходы происходят на длинах $\lambda < 200$ нм не входят в УР-спектр.

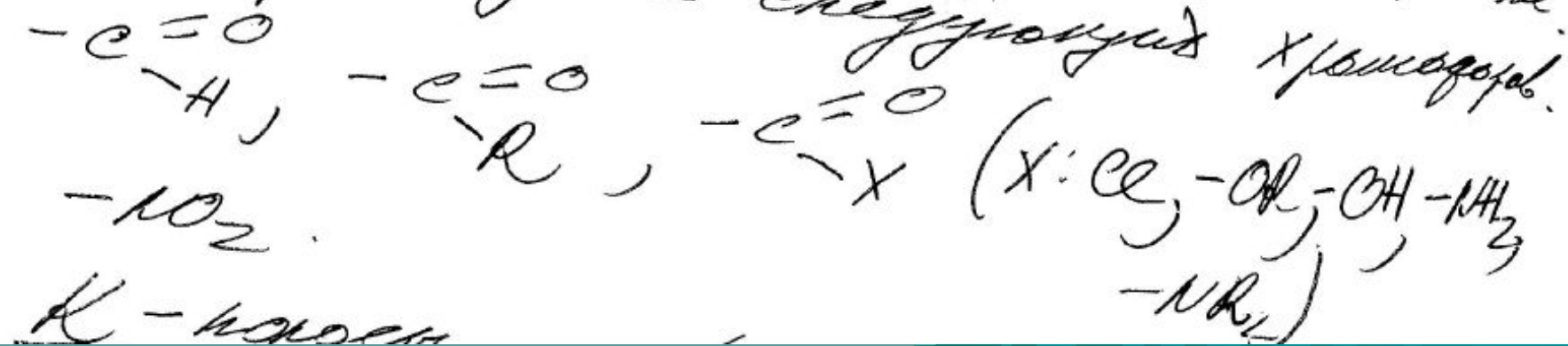
$$\lambda_{\delta-\delta^*} < \lambda_{n-\delta^*} \leq \lambda_{\pi-\pi^*} < \lambda_{n-\pi^*}$$

Основные карбонаты в УФ спектра.

R-карбонаты - соединения с закрепленным π - π^* переходом, они обладают следующими свойствами:

- слабая конденсация ($E_{\lambda} < 200$).
- проявляются в ультрафиолетовой области.
- характерной группировкой служат при увеличении номера цепи.

Характерны следующие хромофоры:



K-носое - структура с разрывами
-NB₂)

π - π^* переходами и образованием
следующих свойств:

- окраска индикатора. ($\epsilon_{\lambda} \sim 10^4$)
- лежат в области коротких волн.

- если красные связи ответственны
за π - π^* переход обуславливающий

K-носое явление, то увеличение
поперечной длины к безразличной
связи связи носое явление

в красном случае явление фалько-
видное не анализируется
влияние.

$CH_2=O$ - безразличны $CH_2=CH_2$ - кот эффект.

B-кросс (Берийне кросс) - характерна
две сандра ароматический и гедеро-
ароматический мекенер. B-кросс
мекенердиксине, ширине и кривые
в образе 230 - 270 нм.

E-кросс (Энеровое кросс) - характерна
две ароматический соединени.

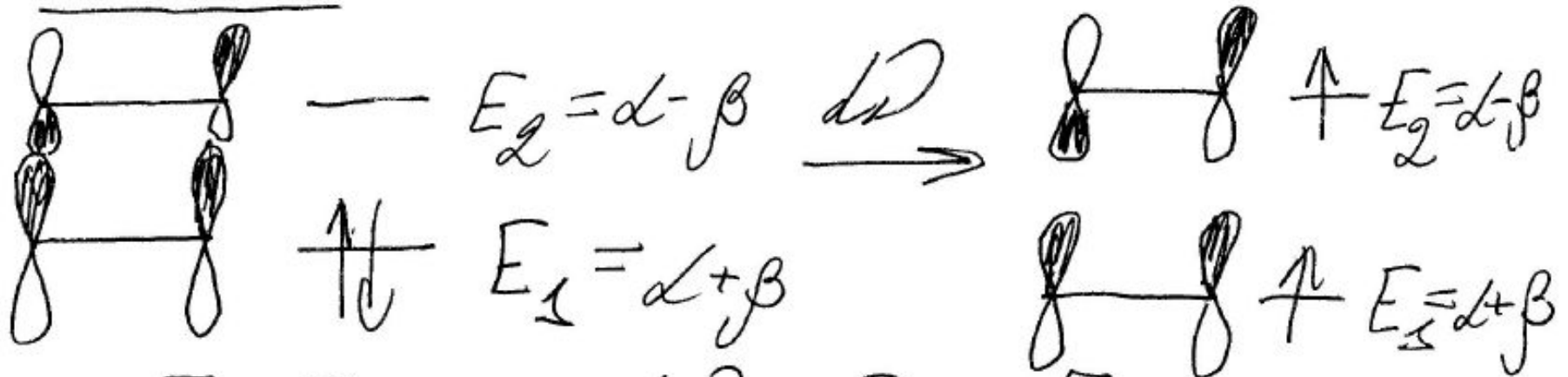
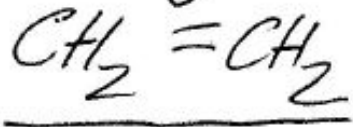
E-кросс образует средней индексив-
келью. В сандра ароматический
соединени гедеро кривые ур
голоса

E_1 ($\lambda = 180 \text{ нм}$) - ке введ в JP-сандр.

E_2 ($\lambda = 200 \text{ нм}$)

Если в соединени присутвует
все четыре кросс, то порядок их
кривые $\lambda_E < \lambda_E < \lambda_B < \lambda_R$

Метод МОХ для расчета σ -связей.



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu; \quad \nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

$$\nu = \frac{\alpha - \beta - \alpha - \beta}{h} = -\frac{2\beta}{h}$$







Поглощение насыщенных соединений, содержащих гетероатомы
(переход $n \rightarrow \sigma^*$)

Соединение	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Растворитель
Метанол	177	200	Гексан
Ди- <i>n</i> -бутилсульфид	210	1200	Этанол
	229 (<i>s</i>)		
Ди- <i>n</i> -бутилдисульфид	204	2080	»
	251	398	»
Гексанол-1	224 (<i>s</i>)	126	Циклогексан
Триметиламин	199	3950	Гексан
N-Метилпиперидин	213	1600	Эфир
Хлористый метил	173	200	Гексан
Бромистый <i>n</i> -пропан	208	300	»
Иодистый метил	259	400	»

s — плечо или порог

Положение поглощенных хромофоров

Хромофорная группа	Система	Пример	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Переход	Растворитель
Этиленовая	$RCH=CHR$	Этилен	165	15 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
			193	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Ацетиленовая	$R-C\equiv C-R$	Ацетилен	173	6 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	»
			Карбонильная	$RR_1C=O$	Ацетон	
			279	16	$n \rightarrow \pi^*$	
Карбонильная	$RHC=O$	Ацетальдегид	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Гептан
Карбоксильная	$RCOOH$	Уксусная кислота	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Вода
Амидная	$RCONH_2$	Ацетамид	< 208	—	$n \rightarrow \pi^*$	—
Азоткипная		Ацетоксим	190	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
Нитрильная	$-C\equiv N$	Ацетонитрил	< 160	—	$n \rightarrow \pi^*$	—
Азо	$-N=N-$	Азотетан	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитрозо	$-N=O$	Нитрозобутан	300	100	$n \rightarrow \pi^*$	Эфир
			655	20		
Нитратная	$-ONO_2$	Этилнитрат	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитро		Нитрометан	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Нитритная	$-ONO$	Амилнитрит	218,5	1 120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Петролейный эфир
			346,5 ^a		$n \rightarrow \pi^*$	
Сульфоксидная		Циклогексилметилсульфоксид	210	1 500		Спирт
Сульфоновая		Диметилсульфон	< 180	—		—

^a Наиболее интенсивный пик группы полосковой структуры.

Таблица типов электронных орбиталей и переходов

Тип электронной орбитали	Пример	Электронный переход	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Полоса ^a [4,24]
σ	Этан	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	—	—
n	Вода	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7 000	—
	Метанол	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	—
	Гексантриол-1	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	—
	<i>n</i> -Бутиловодяд	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
	Этилен	$n \rightarrow \sigma^*$	165	10 000	—
π	Ацетилен	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6 000	—
	Ацетон	$\pi \rightarrow \pi^*$	Около 150	—	—
$n \rightarrow \pi$	Бутадиен-1,3	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1 860	—
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
		$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21 000	K
$\pi \rightarrow \pi$	Гекса триен-1,3,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35 000	K
		$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11 500	K
$\pi \rightarrow \pi$ и n	Акролеин	$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
		$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11 500	K
Ароматическая n	Бензол	Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	Около 180	60 000	E_1
		То же	Около 200	8 000	E_2
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$	Стирол	>	255	215	B
		>	244	12 000	K
		>	282	450	B
Ароматическая $\pi \rightarrow \sigma$ (сверхсопряженная)	Толуол	>	208	2 460	E_2
		>	262	174	B
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$ и n	Ацетофенон	>	240	13 000	K
		Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1 110	B
		$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$ (ауксохромная)	Фенол	Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6 200	E_2
		То же	270	1 450	B

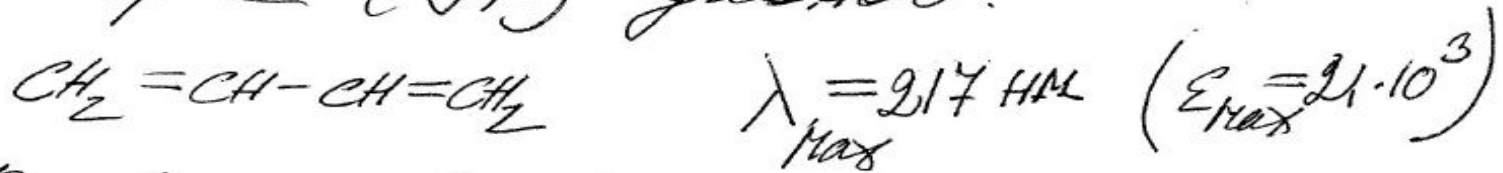
^a R-полоса от замкнутого radicalarität; K-полоса от не замкнутого konjugierte; B-полоса от ароматического Benzeneinfach—бензольная; E-полоса от ароматического ethylenic—этиленовая [4,24].

УФ спектра соединений.

Каждый хромофор будучи не сопряженным или ациклическим с другими хромофорами поглощает при продольно поперечной ориентации.

Сопрежение сильно изменяет длину волны и интенсивность поглощения хромофоров.

Спектра (УФ) диенов.



Правила Вудворда

1. Каждая винильная или циклическая группа смещает максимум поглощения на 5 нм.

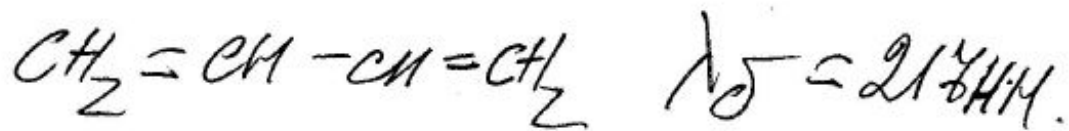
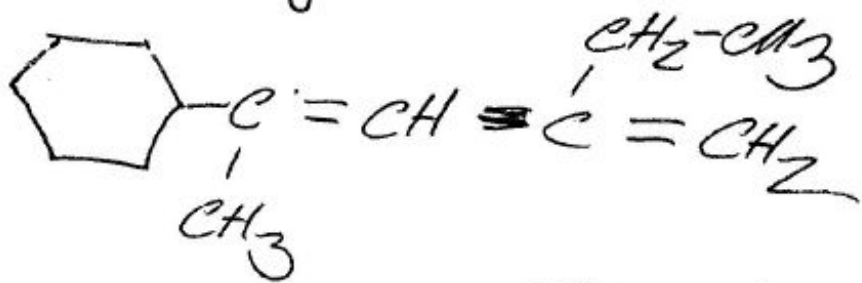
2. Различительная характеристика двойной связи краевой и внутренней максимум поглощения еще 5 нм.

Поглощение сопряженных олефинов

Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ (A_1 -полюса)		Растворитель
	λ_{max} , мн	ϵ_{max}	
Бутадиен-1,3	217	21 000	Гексан
2,3-Диметилбутадиен-1,3	226	21 400	Циклогексан
Гексадиен-1,3,5	253	~ 50 000	Масляная
	263	52 500	
	274	~ 50 000	
Циклогексадиен-1,3	256	8 000	Гексан
Циклопентадиен-1,3	230	3 400	"

$$\lambda_{\text{Max}} = \lambda_{\text{Max}}^0 + \sum \lambda_i$$

λ_{Max}^0 - длина волны соответствующая максимальной поглощению базовой структуры. λ_i - инкременты (берутся из таблицы).

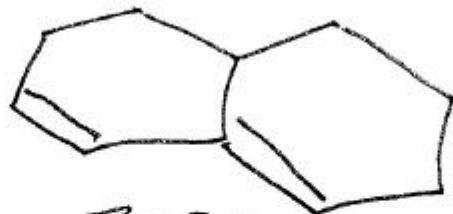


$$\lambda_{\text{Max}} = \lambda_{\text{Max}}^0 + \sum \lambda_i = 217 + 3 \cdot 5 = 232 \text{ nm}$$

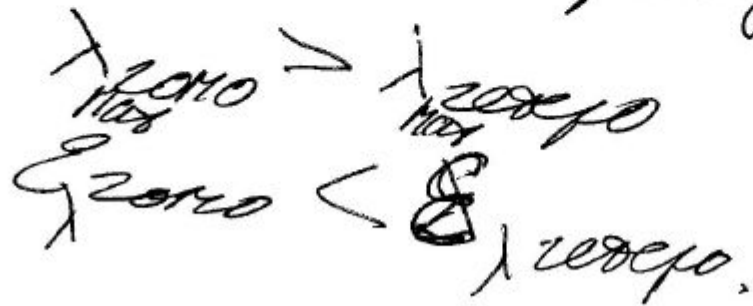
Цилиндрические звенья.



гомополимерные



гетерополимерные.



Правила для расчета поглощения диенов [2]

Исходное значение для	
гетероаннуларного диена	214
гомоаннуларного диена	233
Инкременты для	
сопряженной двойной связи	+30
алкильного заместителя или связи цикла	+5
экзоциклической двойной связи	+5
полярных групп: OAc	+0
OAlk	+6
SAlk	+30
Cl, Br	+5
N(Alk) ₂	+60
поправки на растворитель	+0

λ_{max} равно общей сумме

α, β - переступенные аргументы
и кедом.

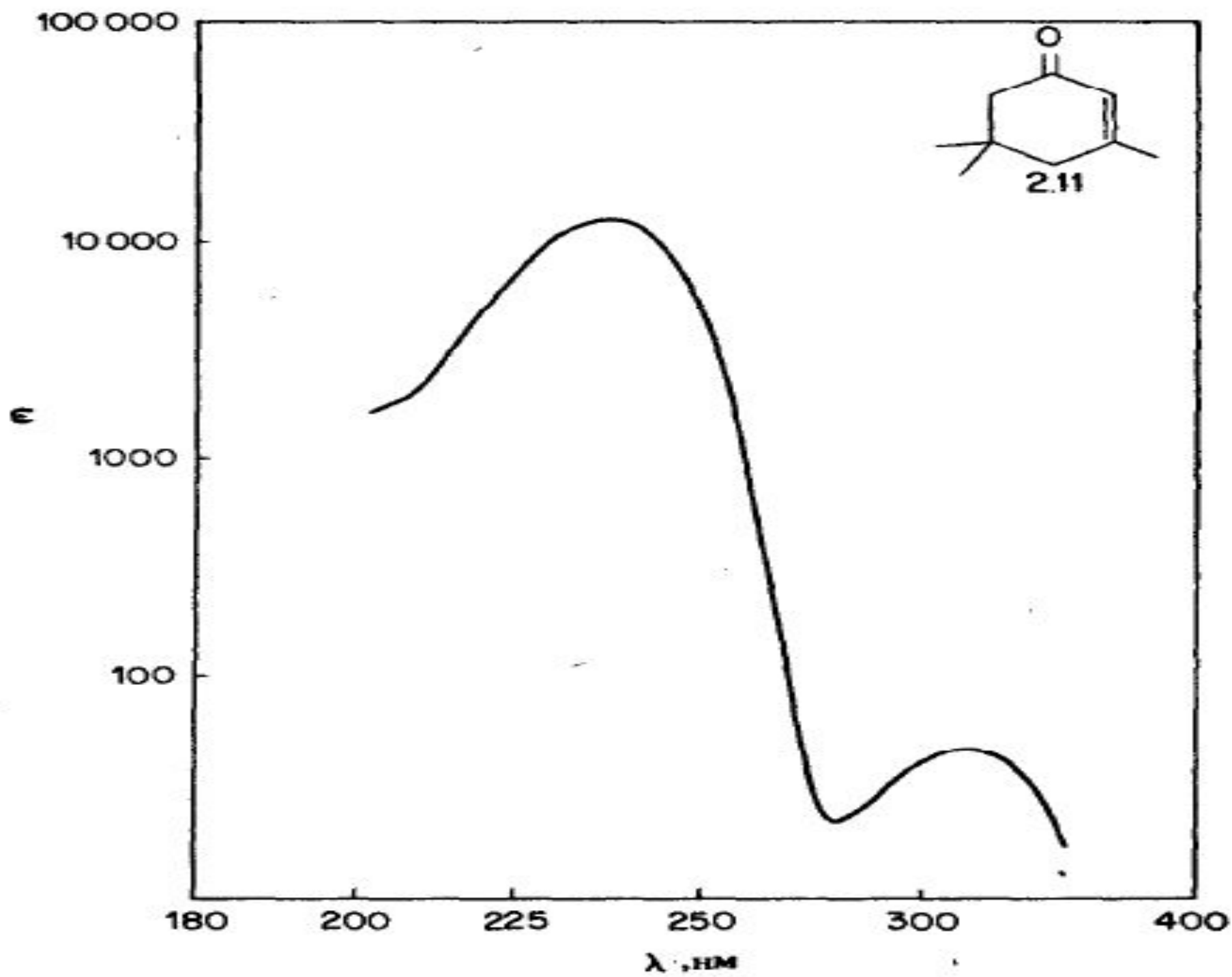
$$-c = c - c \leq 0$$

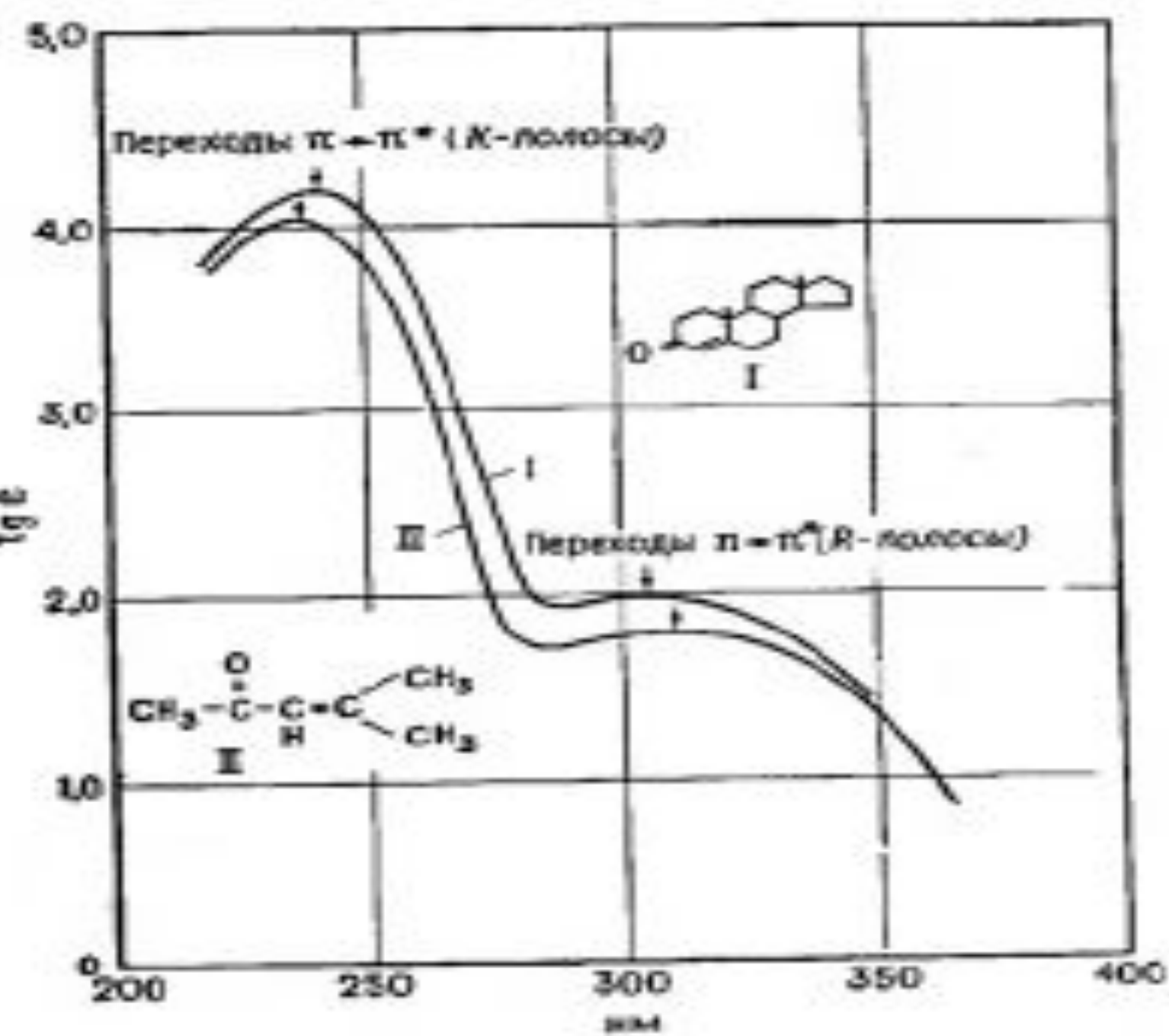
Следовательно K и R - переступенные.

$$K \quad \lambda_{\max} = 215 - 250 \text{ нм.} \quad (\rho \sim 10^4)$$

$$R \quad \lambda_{\max} = 310 - 330 \text{ нм} \quad (\rho \sim 10^2)$$

①





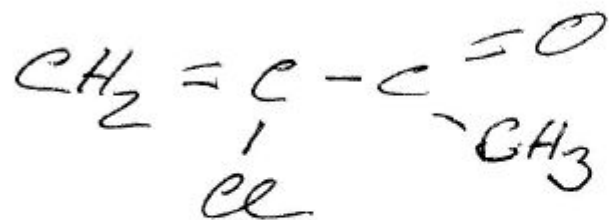
...-оксидионе метилэтен-4-онд-3 (кривая I) и окиси мезитида (кривая II)

Влияние полярности растворителя на спектр окиси мезитила

Растворитель	Переход	
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (λ_{max} , нм)	$n \rightarrow \pi^*$ (λ_{max} , нм)
Изоктан	230,6	321
Хлороформ	237,6	314
Вода	242,6	Перекрыта K-полосой

Рассчитано по таблице.

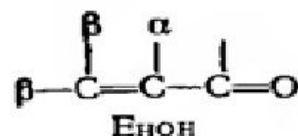
(CH₂)¹⁰
(CH₃)¹⁰



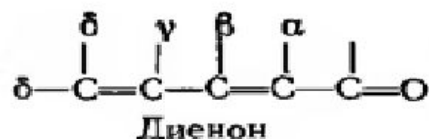
$$\lambda_0 = 215 \text{ nm.}$$

$$\lambda_{\text{Cl}} = 15 \text{ nm.}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 215 + 15 = 230 \text{ nm.}$$



и



Исходные значения для

ациклических α , β -ненасыщенных кетонов	215
шестичленных циклических α , β -ненасыщенных кетонов	215
пятичленных циклических α , β -ненасыщенных кетонов	202
α , β -ненасыщенных альдегидов	210
α , β -ненасыщенных карбоновых кислот и сложных эфиров	195

Инкременты для

сопряженной двойной связи	+30
алкильной группы, связи цикла	+10

	β		+12
--	---------	--	-----

	γ	и выше	+18
--	----------	--------	-----

полярных групп: —OH	α		+35
---------------------	----------	--	-----

	β		+30
--	---------	--	-----

	δ		+50
--	----------	--	-----

—OAc	α, β, δ		+6
------	-------------------------	--	----

—OMe	α		+35
------	----------	--	-----

	β		+30
--	---------	--	-----

	γ		+17
--	----------	--	-----

	δ		+31
--	----------	--	-----

—SAlk	β		+85
-------	---------	--	-----

—Cl	α		+15
-----	----------	--	-----

	β		+12
--	---------	--	-----

—Br	α		+25
-----	----------	--	-----

	β		+30
--	---------	--	-----

—NR ₂	β		+95
------------------	---------	--	-----

экзоциклической двойной связи			+5
-------------------------------	--	--	----

гомодиенового фрагмента			+39
-------------------------	--	--	-----

поправки на растворитель			
--------------------------	--	--	--

(см. таблицу ниже) Различные величины

Полноценные хитиносы.



K $\lambda_{max} = 245 \text{ nm}$

R $\lambda_{max} = 435 \text{ nm}$.

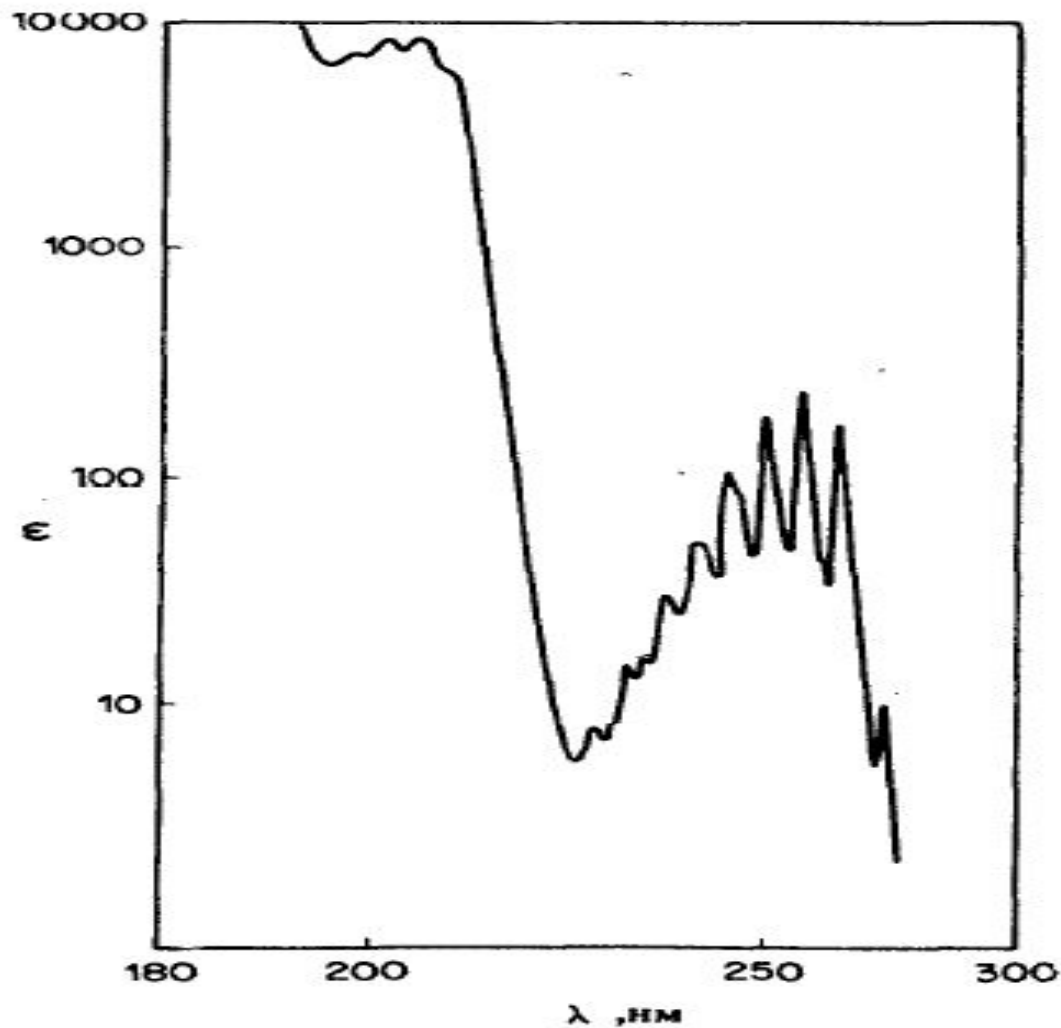
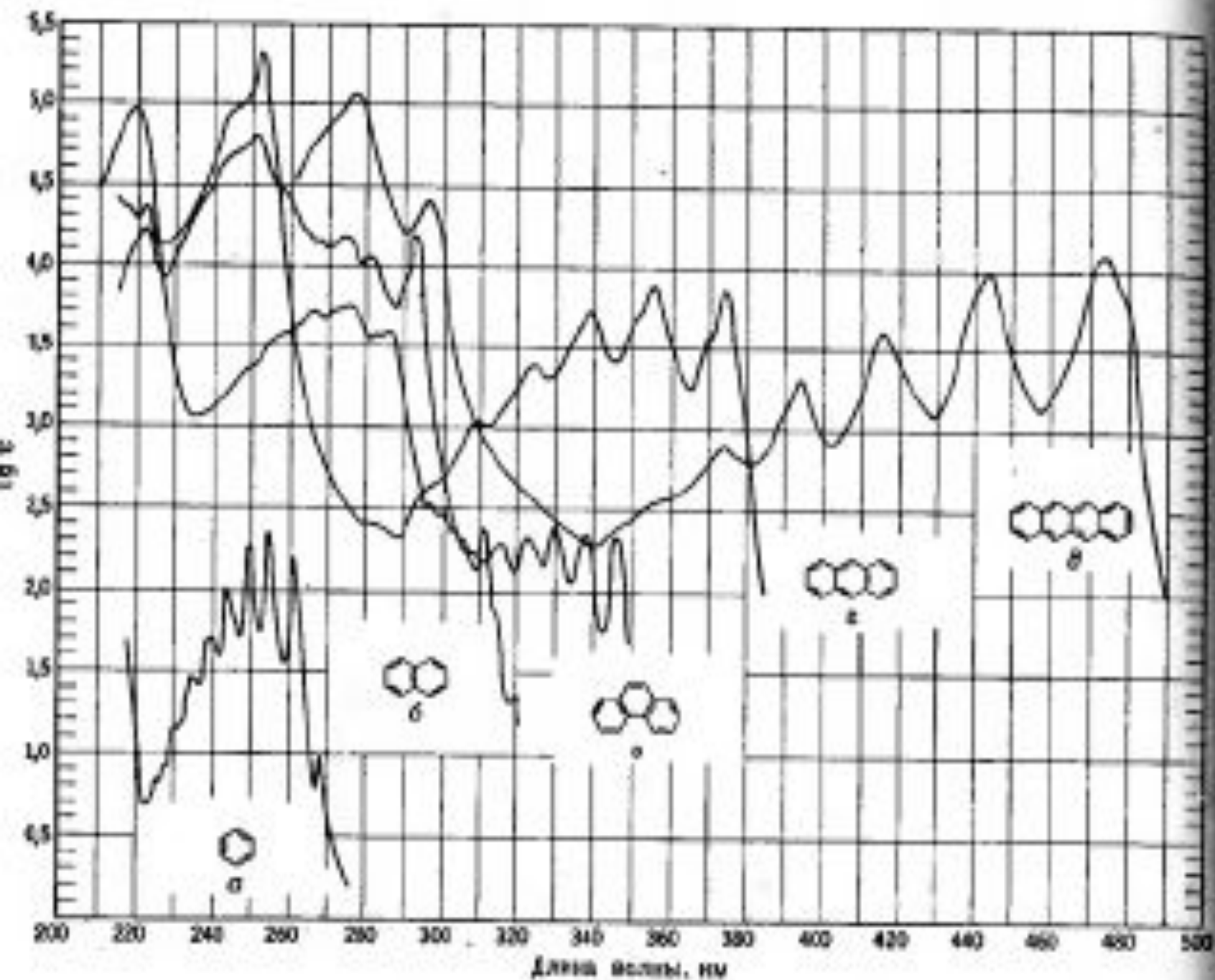


Рис. 2.5. Ультрафиолетовый спектр бензола в гексане. Спектр воспроизведен с разрешения из сборника: *UV Atlas of Organic Compounds*, Butterworths, London; Verlag Chemie, Weinheim, 1966 - 1971.

Корреляции полос поглощения ароматических соединений

Соединение	B-Полоса	B ₂ -Полоса	B-Полоса	
	λ_{max} (nm) (ν_{max})	λ_{max} (nm) (ν_{max})	λ_{max} (nm) (ν_{max})	λ_{max} (nm) (ν_{max})
Бензол	184 (60 000)	204 (7 900)	256 (200)	
Нафталин	221 (133 000)	286 (9 300)	312 (289)	
Антрацен	256 (180 000)	375 (9 000)	Перекрывается	221 (14 500)



Влияние ауксохромного замещения на спектр бензола

Соединение	E-Полоса		B-Полоса		Растворитель
	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	
Бензол	204	7 900	256	200	Гексан
Хлорбензол	210	7 600	265	240	Этиловый спирт
Тнофенол	236	10 000	269	700	Гексан
Анизол	217	6 400	269	1 480	2%-ный метиловый спирт
Фенол	210,5	6 200	270	1 450	Вода
Фенолят-анион	235	9 400	287	2 600	Водная щелочь
Пирокатехин	214	6 300	276	2 300	Вода (pH 3)
Пирокатехинат-анион	236,5	6 800	292	3 500	Вода (pH 11)
Анилин	230	8 600	280	1 430	Вода
Анилиний-катион	203	7 500	254	160	Водная кислота
Дифениловый эфир	255	11 000	272	2 000	Циклогексан
			278	1 800	

Поглощение бензолов, замещенных хромофорами

Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ (K-полоса)		B-Полоса		Переход $n \rightarrow \pi^*$ (R-полоса)		Растворитель
	λ_{max}' нм	ϵ_{max}	λ_{max}' нм	ϵ_{max}	λ_{max}' нм	ϵ_{max}	
Бензол	—	—	255	215	—	—	Спирт
Стирол	244	12 000	282	450	—	—	»
Фенилацетилен	236	12 500	278	650	—	—	Гексан
Бензальдегид	244	15 000	280	1 500	328	20	Спирт
Ацетофенон	240	13 000	278	1 100	319	50	»
Нитробензол	252	10 000	280	1 000	330	125	Гексан
Бензойная кислота	230	10 000	270	800	—	—	Вода
Фенилцианид	224	13 000	271	1 000	—	—	»
Дифенилсульфоксид	232	14 000	262	2 400	—	—	Спирт
Фенилметилсульфон	217	6 700	264	977	—	—	—
Бензофенон	252	20 000	—	—	325	180	Спирт
Дифенил	246	20 000	Перекрыта	—	—	—	»
Стильбен (<i>цис</i>)	283	12 300 ^б	То же	—	—	—	»
Стильбен (<i>транс</i>)	295 ^а	25 000 ^б	»	—	—	—	»
1-Фенилбутадиев-1,3							
<i>цис</i>	268	18 500	—	—	—	—	Изооктан
<i>транс</i>	280	27 000	—	—	—	—	»
Пентадиен-1,3							
<i>цис</i>	223	22 600	—	—	—	—	Спирт
<i>транс</i>	223,5	23 000	—	—	—	—	»

Инкремент для каждого из заместителей в ароматическом кольце Ar:

— алкил или связь цикла	o-, m-	+3
	p-	+10
— OH, —OMe, OAlk	o-, m-	+7
	p-	+25
— O ⁻ (оксиданнон)	o-	+11
	m-	+20
	p-	+78 ⁶
— Cl	o-, m-	+0
	p-	+10
— Br	o-, m-	+2
	p-	+15
— NH ₂	o-, m-	+13
	p-	+58
— NHAc	o-, m-	+20
	p-	+45
— NHMe	p-	+73
— NMe ₂	o-, m-	+20
	p-	+85

⁸ Использование табл. XIXa иллюстрируется примерами на стр. 446–447 и в ссылке [9]. ⁶ Стерические препятствия образованию плоской структуры могут привести к заметному уменьшению этой величины.

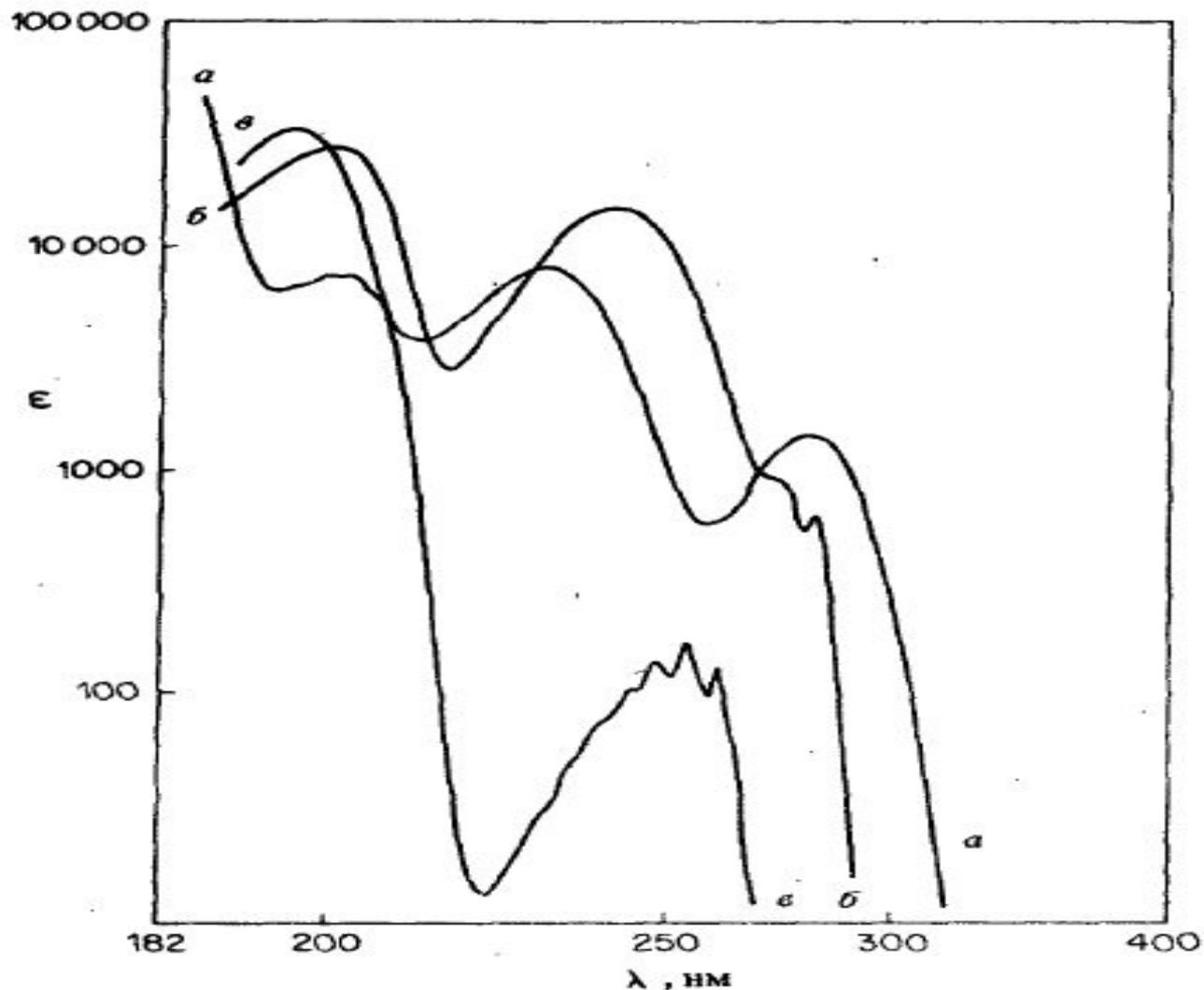


Рис. 2.6. Влияние протонирования и N-ацилирования на ультрафиолетовый спектр анилина (в гексане) (а); ацетанилида (в гексане) (б); гидросульфата анилина (в воде) (в). Спектры воспроизведены с разрешения из сборника: *UV Atlas of Organic Compounds*, Butterworths, London; Verlag Chemie, Weinheim, 1966 - 1971.

