

СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



ОБЩИЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ



СПЕКТР ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

10¹¹ 200¹¹ 400¹¹ 780¹¹ 1100¹¹ 50¹⁰ 30¹¹

Ààìà èçéó+áíèå	Ðáíòääííñêîá èçéó+áíèå	Äèüíýý (äèóóííàý) ÓÓ	Áëèæíýý (éääðöáááý) ÓÓ	Âèäèìàý íáèàñòü	Áëèæíýý ÈÈ	Äèüíýý ÈÈ	ìèèðííêîó	Ðàèèííêîó
-------------------	---------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------	---------------	--------------	-----------	-----------

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

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

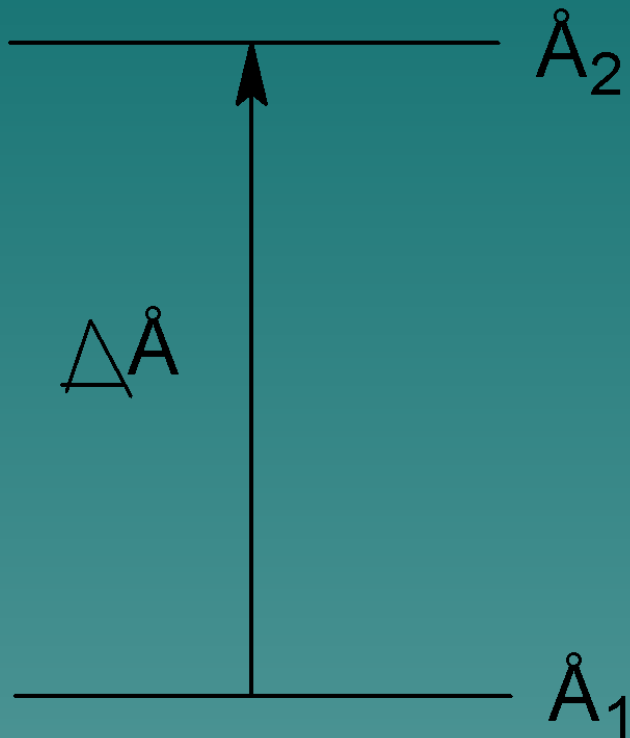
$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (3)$$

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

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



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

$$\nu = (\text{\AA}_2 - \text{\AA}_1)/h$$

Составляющие энергии молекулы

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

$E_{\text{мол}}$ - энергия молекулы;

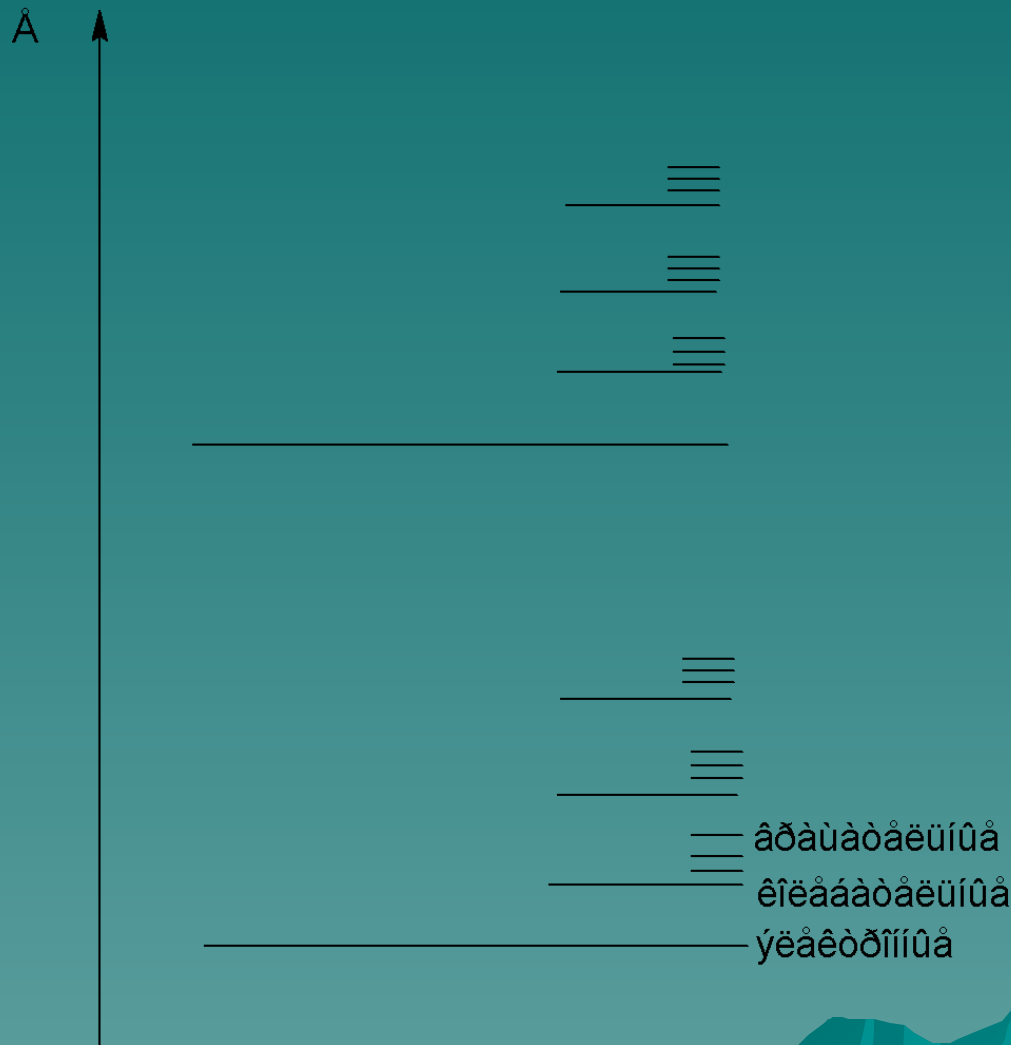
$E_{\text{эл}}$ - электронная энергия;

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

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

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

Иерархия энергетических уровней молекулы

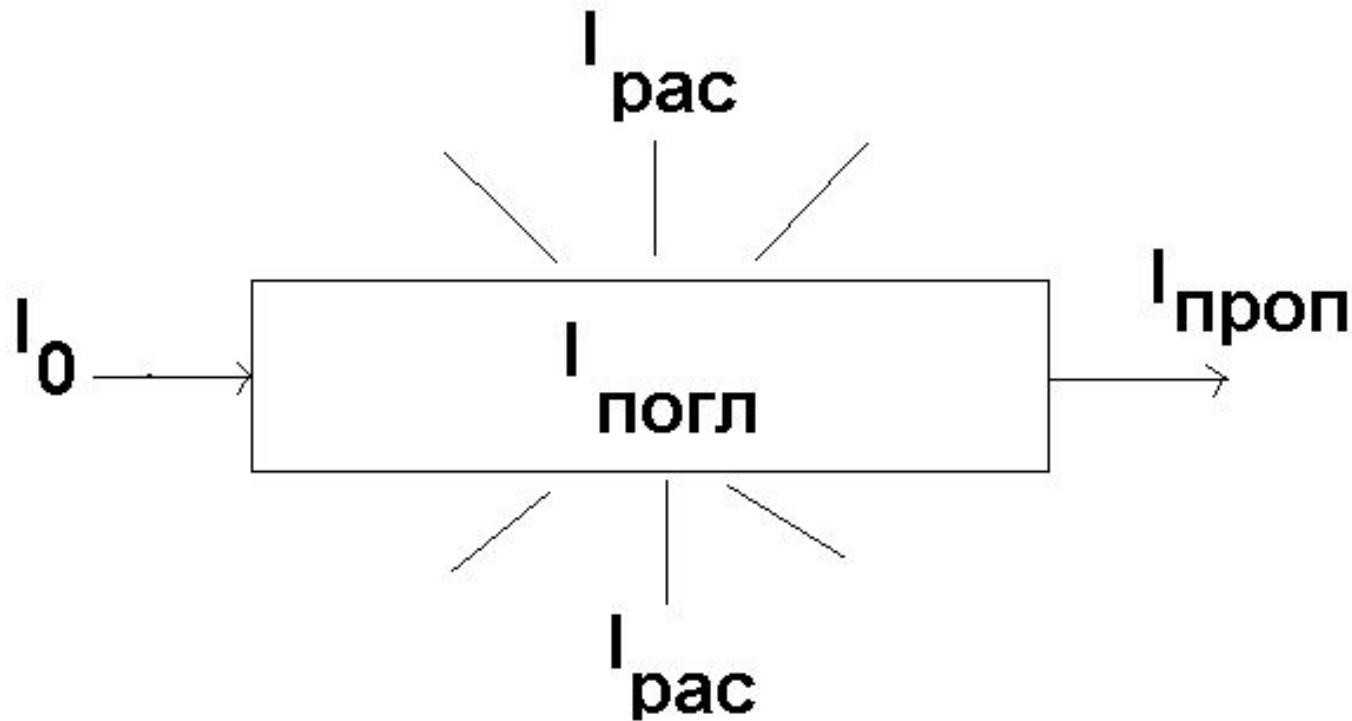


Разновидности спектральных методов

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 (UV-VIS)

Закон Ламберта – Бугера - Бера



$$I_0 = I_{\text{погл}} + I_{\text{проп}} + I_{\text{рас}} \quad (5)$$

$$I_{\text{проп}} = I_0 10^{-\epsilon \frac{Ic}{\lambda}} \quad (6)$$

I_0 - интенсивность падающего
излучения [Дж/с]

$I_{\text{погл}}$ - интенсивность поглощенного
излучения [Дж/с]

$I_{\text{проп}}$ - интенсивность пропущенного
излучения [Дж/с]

$I_{\text{рас}}$ - интенсивность рассеяного
излучения [Дж/с]

ϵ_{λ} - молярный коэффициент
поглощения при длине волны λ
[л/(моль см)]

l - длина кюветы [см]

c - молярность [моль/л]

Оптическая плотность и пропускание

- ♦ Оптическая плотность

$$A = \lg(I_0/I)$$

- ♦ Пропускание

$$T = I/I_0$$

- ♦ Закон Ламберта – Бугера – Бера

$$\begin{aligned} I/I_0 &= 10^{-\varepsilon_{\lambda}lc} \\ -\lg(I/I_0) &= \varepsilon_{\lambda}lc \\ A &= \varepsilon_{\lambda}lc \end{aligned}$$

Закон Бугера – Ламберта – Бера справедлив:

- 1) Для монохроматического света, т. е. света с постоянной длиной волны.
- 2) Для растворов веществ в которых отсутствуют процессы ассоциации и диссоциации молекул.
- 3) Строго справедлив для большинства веществ при $A < 1$

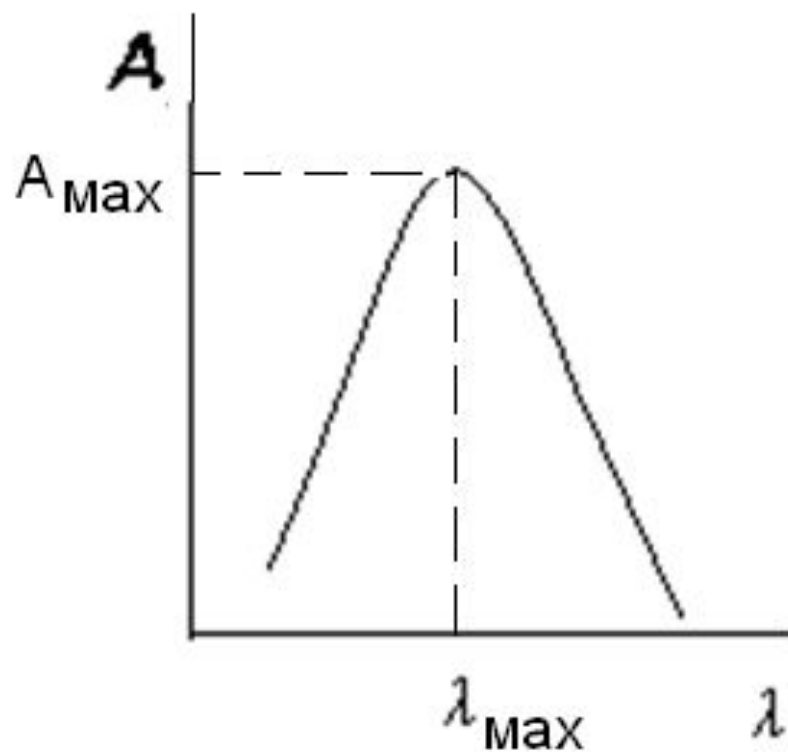
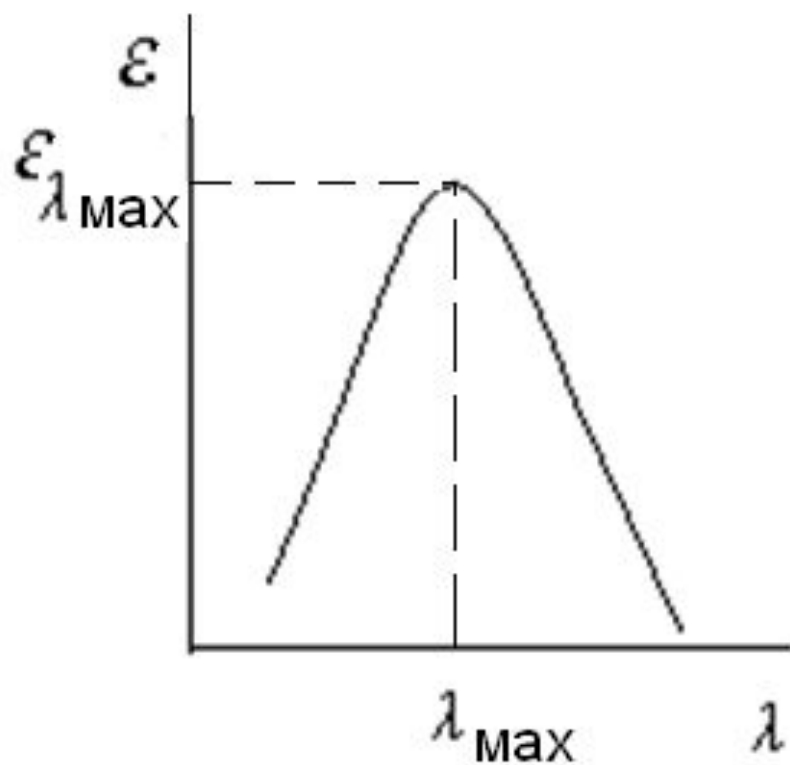
УФ - видимым спектром называется зависимость оптической плотности поглощения вещества или молярного коэффициента поглощения от длины волны в диапазоне длин волн принадлежащих УФ и видимой областям шкалы электромагнитного излучения.

$$\varepsilon = f(\lambda)$$

- УФ - видимый спектр

$$A = f(\lambda)$$

Характеристики полос поглощения в УФ - спектрах



Классификация полос поглощения по интенсивности

1. Интенсивное поглощение ($\varepsilon_{\lambda} > 10^4$);
2. Поглощение средней интенсивности ($10^3 < \varepsilon_{\lambda} < 10^4$);
3. Малоинтенсивное поглощение ($\varepsilon_{\lambda} < 10^3$).

Основные определения

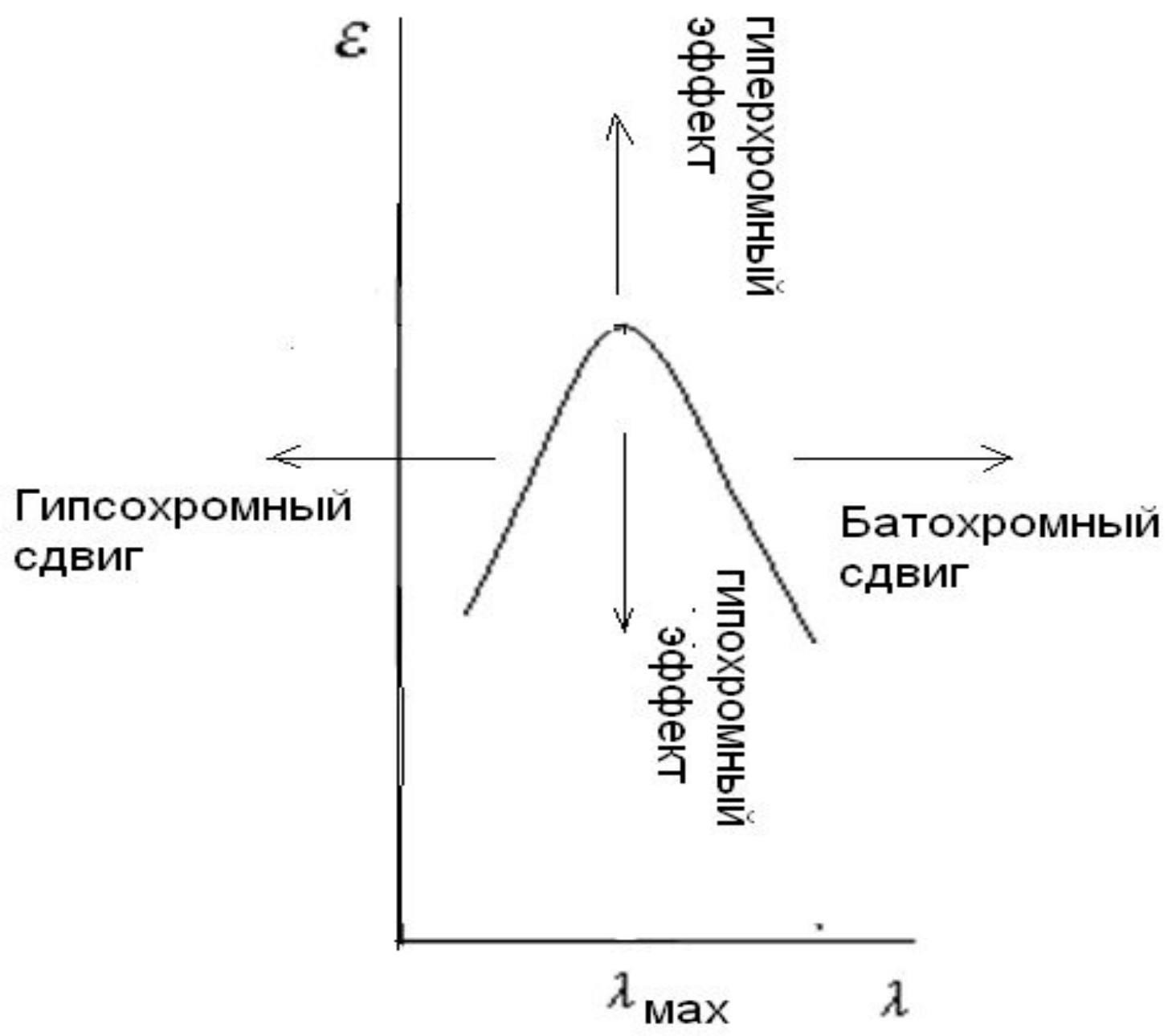
Под влиянием различных факторов (изменение заместителей, растворителя, температуры) возможно изменение как интенсивности поглощения, так и энергии поглощаемого излучения, причем.

Батохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в сторону больших длин волн.

Гипсохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в сторону меньших длин волн.

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности полосы поглощения.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности полосы поглощения.



Качественный анализ в УФ - спектроскопии



Виды электронов в органических молекулах

- 1) σ – электроны это электроны σ – связей.
- 2) π – электроны это электроны π – связей.
- 3) n – электроны это электроны неподеленных электронных пар.

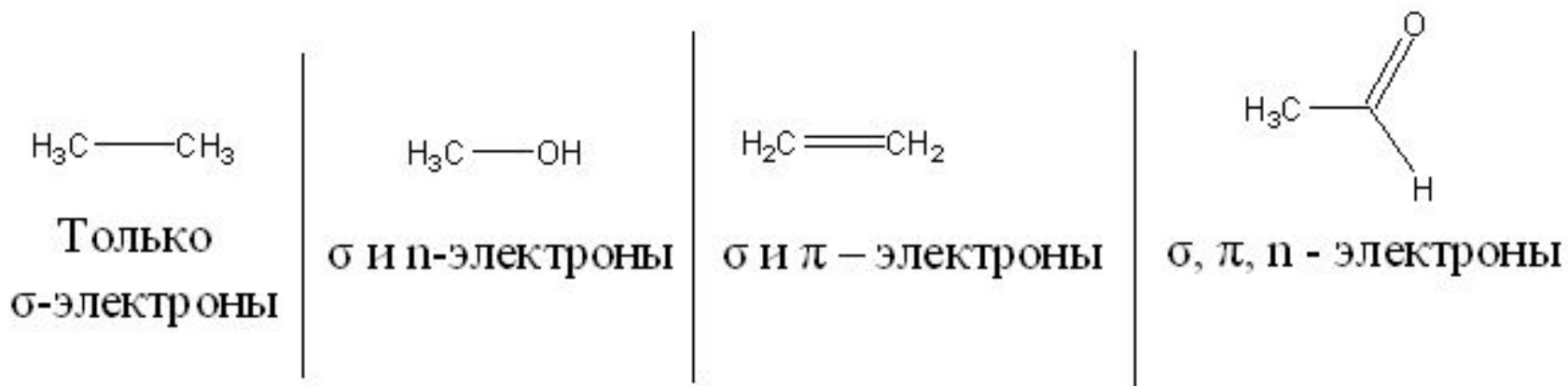
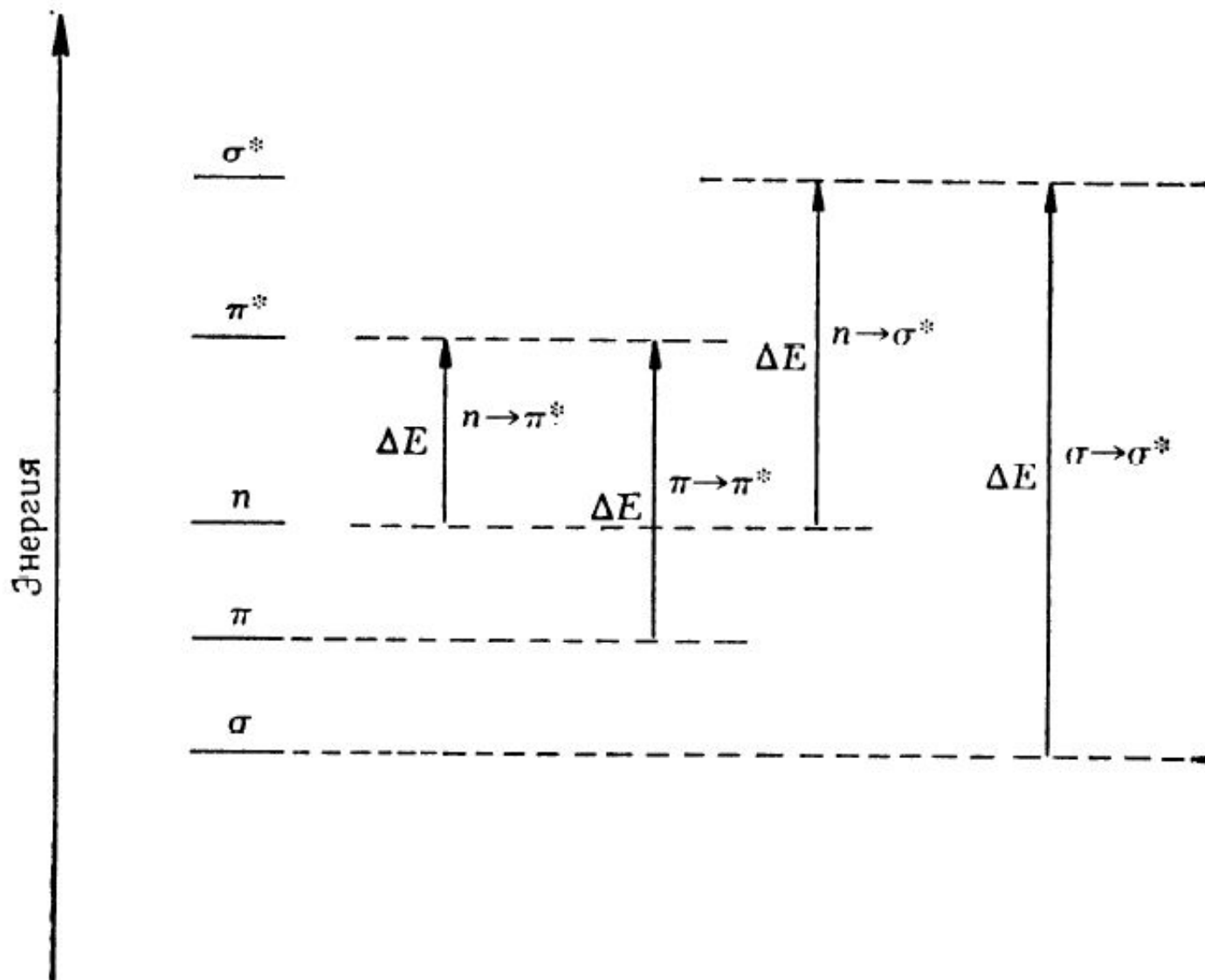


Диаграмма энергетических уровней



Соотношение энергий электронных переходов

$$E_{\sigma-\sigma^*} > E_{n-\sigma^*} > E_{\pi-\pi^*} > E_{n-\pi^*}$$

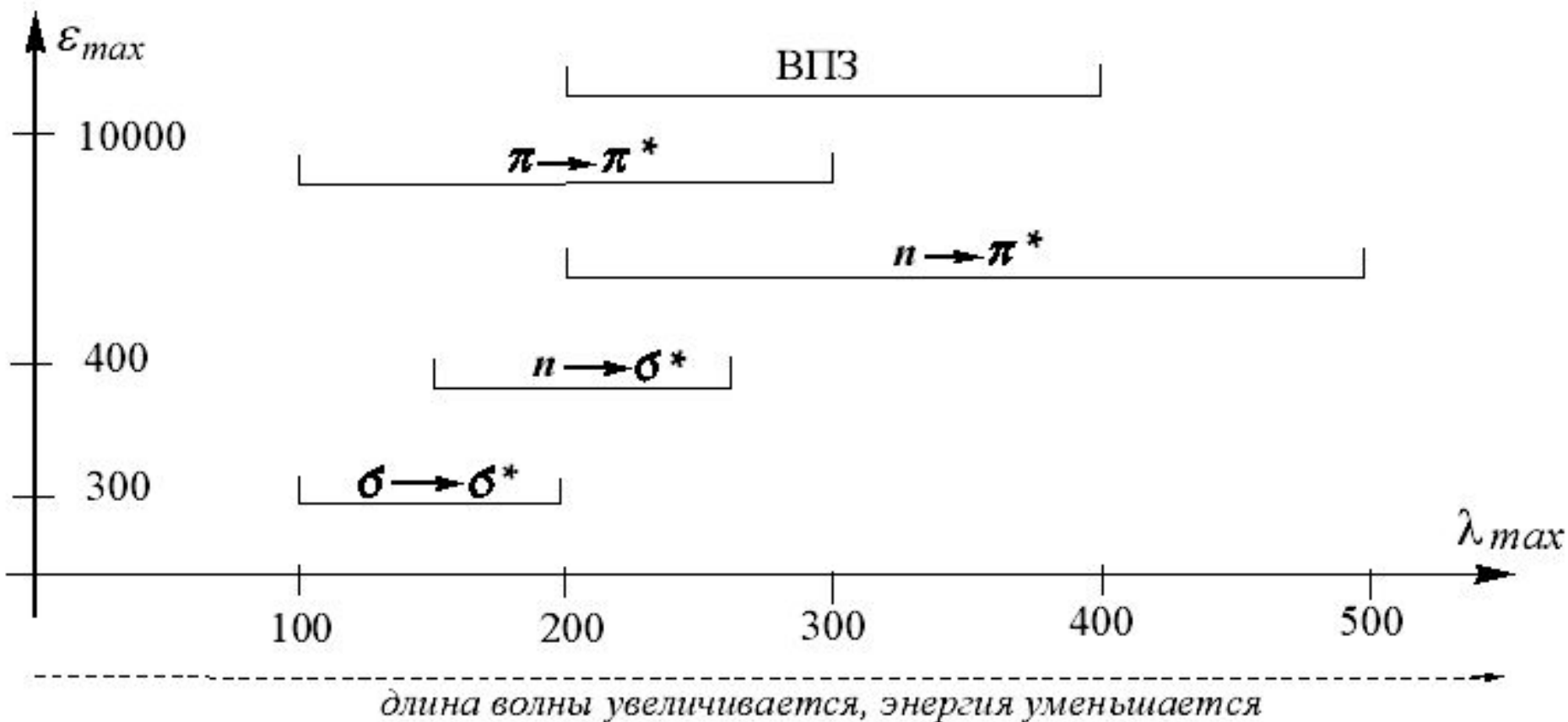
Уменьшение энергии электронного перехода

$$\lambda_{\sigma-\sigma^*} < \lambda_{n-\sigma^*} < \lambda_{\pi-\pi^*} < \lambda_{n-\pi^*}$$

Увеличение длины волны поглощения

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Общая картина переходов



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

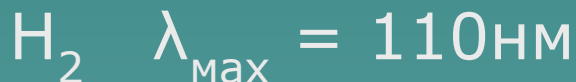
Общая картина переходов

Тип перехода	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,

По причине поглощения кислорода и азота атмосферы при длинах волн меньших 180нм УФ и видимые – спектры снимаются в диапазоне длин волн 200 (190) – 900нм.

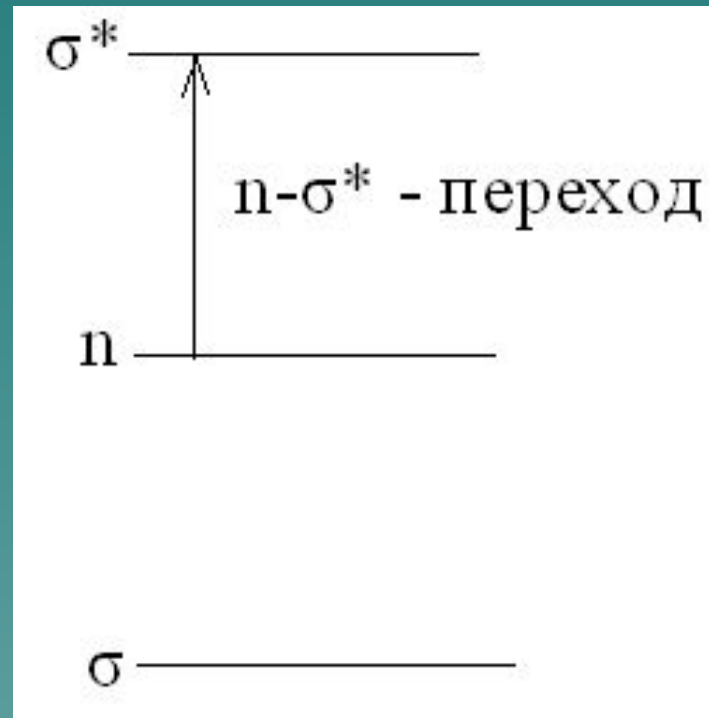
σ - σ^* - переходы

- 1) Требуют значительного количества энергии, проявляются при наиболее коротких волнах в дальней УФ – области.
- 2) Отсутствуют в УФ-спектрах (ближняя УФ – область)
- 3) Характерны для любых молекул.
- 4) Исключительно σ - σ^* - переходы среди органических соединений наблюдаются только в спектрах алканов в вакуумном УФ.
- 5) Алканы совершенно прозрачны в кварцевой УФ-области.



$n\text{-}\sigma^*$ - переходы

- 1) Характерны для насыщенных органических соединений, содержащих гетероатомы: галогенопроизводных, спиртов, аминов, тиолов, сульфидов и.т.д.
- 2) Энергетические уровни таких молекул условно могут быть выражены схемой:



- 3) Чем меньше разница в энергиях σ^* и n – уровней, тем в более длинноволновой области проявляется n - σ^* - переход.
- 4) n - σ^* - переходы наблюдаются в области 170 – 250 нм.
- 5) Разница в энергиях σ^* и n – уровней тем меньше, чем выше энергия n – уровня, т.е. чем большей энергией обладают электроны неподеленных электронных пар гетероатома.
- 6) Чем больше радиус гетероатома, меньше его электроотрицательность и выше поляризуемость, тем большей энергией обладают электроны его неподеленных электронных пар.

электроотрицательность			
←			
-F	-Cl	-Br	-I
→			
радиус, поляризуемость			
-F	-Cl	- не поглощают в кварцевой УФ	
	-Br	- проявляется "плечо"	
	-I	- поглощает в кварцевой УФ	

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

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

s — плече или перегиб

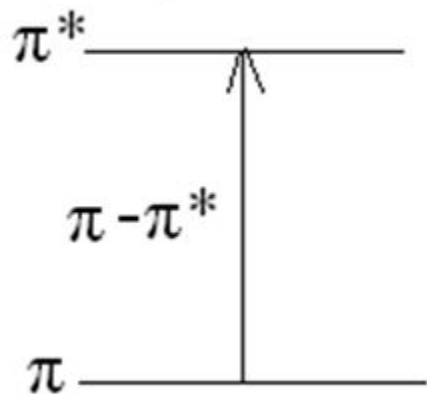
Определения

- ◆ Хромофор – ковалентно ненасыщенная группа обуславливающая поглощение ($C=C$, $C=O$, $C=NH$, $C\equiv N$).
- ◆ Ауксохром – насыщенная группа, которая будучи присоединена к хромофору изменяет как интенсивность, так и длину волны, соответствующую максимуму поглощения этого хромофора (NH_2 , Cl , OH).

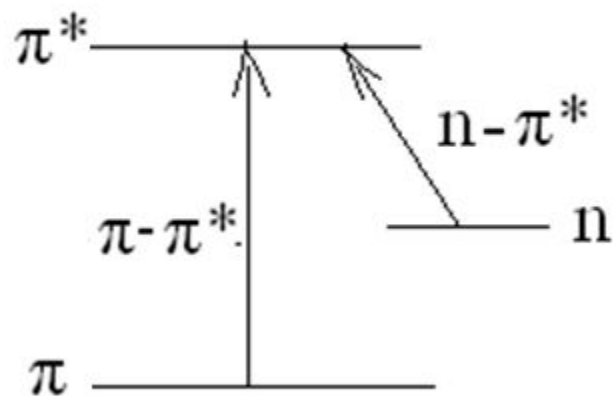
Хромофоры:

- 1) Обуславливают интенсивное поглощение за счет реализации $\pi - \pi^*$ - переходов.
- 2) Если строение хромофора таково, что в его состав входят атомы имеющие неподеленную электронную пару, то наряду с $\pi - \pi^*$ - переходами наблюдаются $n - \pi^*$ - переходы.
- 3) Полосы поглощения обусловленные $n - \pi^*$ - переходами более интенсивны и проявляются при меньшей длине волны, чем полосы обусловленные $n - n^*$ - переходами.
- 4) Энергетические уровни хромофоров не содержащих и содержащих неподеленные электронные пары приведены ниже:

А) Хромофор без неподеленных электронных пар







Б) Содержащий неподеленные электронные пары



Поглощение обусловленное изолированными хромофорами

- 1) Поглощение изолированных (несопряженных) хромофоров характерно.
- 2) УФ – спектр молекулы, содержащей только изолированные хромофоры можно представить суммой УФ – спектров поглощения этих хромофоров.

Поглощение изолированных хромофоров

Хромофорная группа	Система	Пример	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{плж}}$	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	$RR_2C=O$	Ацетон	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Гексан
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$	
Карбонильная	$RHC=O$	Ацетальдегид	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Гептан
Карбоксильная	$RCOOH$	Уксусная кислота	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Вода
Амидная	$RC(=O)NH_2$	Ацетамид	< 208	—	$n \rightarrow \pi^*$	—
Азотистая		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
			665	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		Циклосексаметилсульфоксид	210	1 500	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Сульфоновая		Диметилсульфон	< 180	—	—	—

^a Наиболее интенсивный шаг группы полос тощей структуры.

Таблица типов электронных орбиталей и переходов

Тип электронной орбитали	Пример	Электронный переход	λ_{max} , мμ	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	—
	Гексанол-1	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	—
	<i>n</i> -Бутиловый спирт	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
π	Этилен	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10 000	—
	Ацетилен	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6 000	—
$n \rightarrow \pi$	Ацетон	$n \rightarrow \pi^*$	Около 150	—	—
		$n \rightarrow \sigma^*$	188	1 860	—
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
$\pi \rightarrow \pi$	Бутадиен-1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21 000	K
	Гексадиен-1,3,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35 000	K
$\pi \rightarrow \pi$ и n	Акролеин	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11 500	K
		$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Ароматическая n	Бензол	Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	Около 180	60 000	E_1
		То же	Около 200	8 000	E_2
		>	255	215	B
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$	Стирол	>	244	12 000	K
		>	262	450	B
		>	208	2 460	E_2
Ароматическая $n \rightarrow \sigma$ (сверхсопряженная)	Толуол	>	262	174	B
		>	240	13 000	K
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$ и n	Ацетофенон	>	278	1 110	B
		Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	319	50	R
		$n \rightarrow \pi^*$	210	6 200	E_2
Ароматическая $\pi \rightarrow \pi$ (дуко-хромная)	Фенол	Ароматический $\pi \rightarrow \pi^*$	270	1 450	B
		То же	270	1 450	B

^a E-полоса от немецкого radikalartig; K-полоса от немецкого konjugierte; B-полоса от английского benzoid²—бензоидная; E-полоса от английского ethylenic—этиленовая [4,24].

Типы полос поглощения в УФ-спектрах

R-полосы

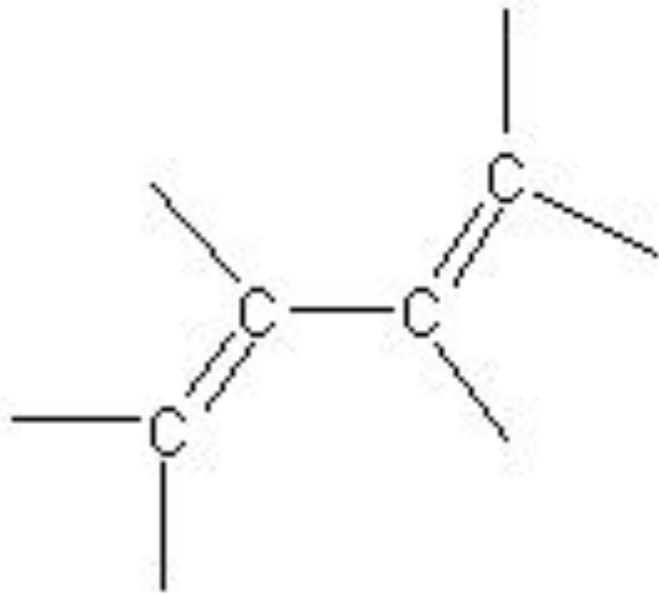
- 1) Обусловлены запрещенным $n - \pi^*$ - переходом.
- 2) Малоинтенсивны ($\epsilon_{\lambda} < 200$)
- 3) Проявляются в длинноволновой области.
- 4) Проявляют гипсохромный сдвиг при увеличении полярности растворителя.
- 5) Проявляются у хромофоров с гетероатомами несущими неподеленные электронные пары ($C=O$, $C=N$, $C=S$, $S=O$ и.т.д.

К-полосы

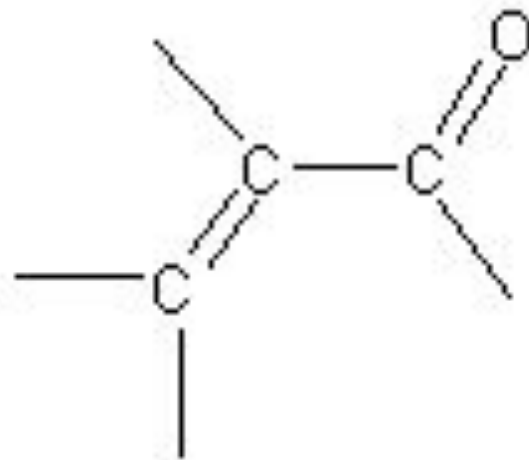
- 1) Обусловлены разрешенными $p - p^*$ - переходами.
- 2) Высокоинтенсивны ($\epsilon_\lambda > 10^4$)
- 3) Проявляются при меньших длинах волн чем R- и В-полосы, однако более длинноволновые чем Е-полосы.
- 4) Характерны для всех изолированных и сопряженных хромофоров, причем сопряжение приводит к их батохромному сдвигу с гиперхромным эффектом.
- 5) Если сопряженные хромофоры полярны, то увеличение полярности растворителя приводит к батохромному сдвигу К-полос. Если сопряженные хромофоры неполярны, то полярность растворителя существенно не сказывается на положении К-полос поглощения.

$$E < K < B < R$$

Увеличение длины волны



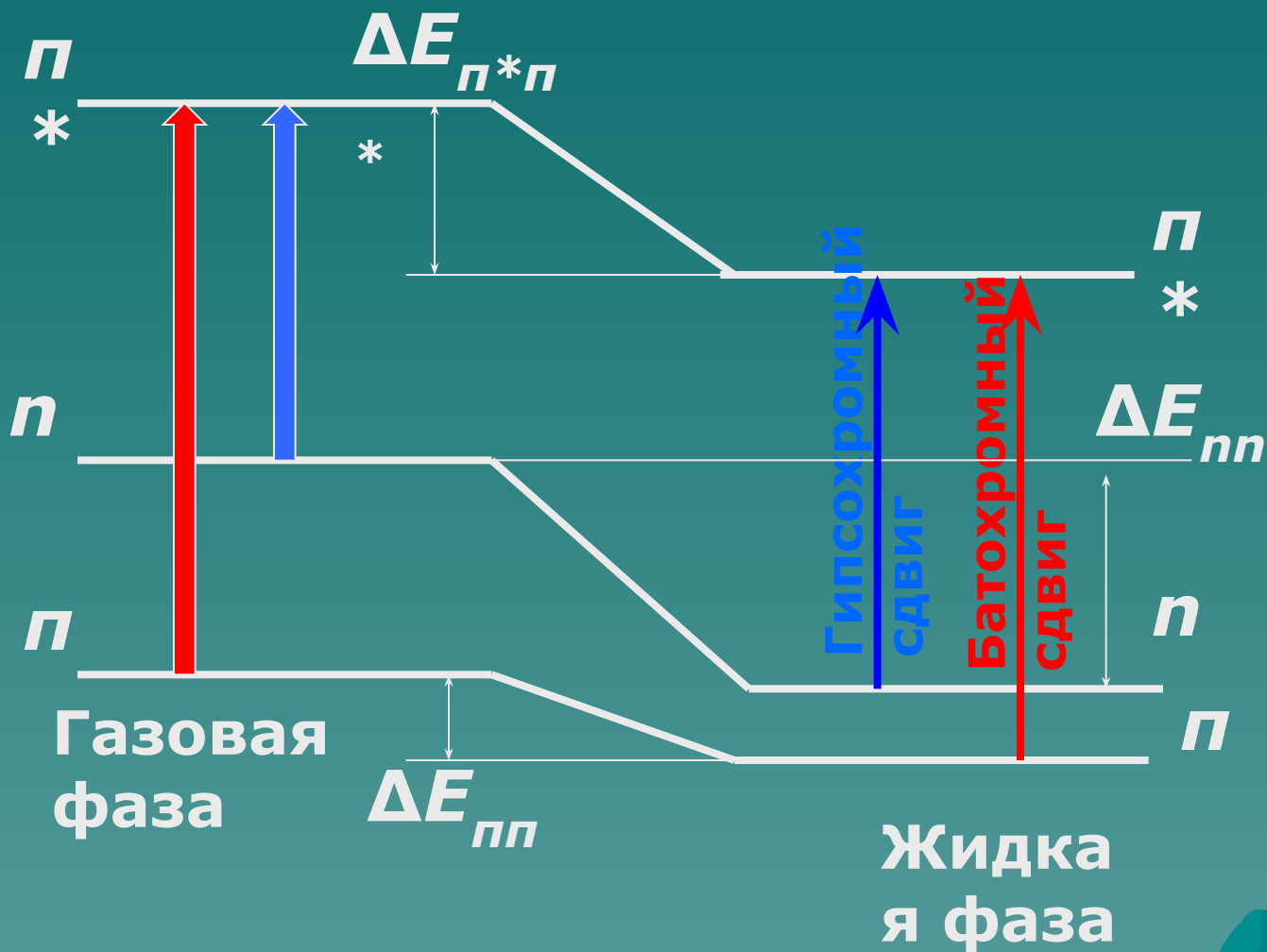
неполярный хромофор



полярный хромофор

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Влияние растворителя



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Мак-Конела

вода

Гипсохромный сдвиг
полосы $n \rightarrow \pi^*$ при
увеличении полярности
растворителя

305

312

315

326

327

λ , нм

Батохромный сдвиг
полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ при
увеличении полярности
растворителя

230

237

238

244

λ , нм

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

В и Е полосы

- 1) Являются специфическими и проявляются в ароматических соединениях (бензолах).
- 2) Обусловлены $\pi-\pi^*$ - переходами.
- 3) В-полоса проявляется при больших длинах волн, чем Е-полоса.
- 4) Е-полосы являются результатом разрешенного электронного перехода и интенсивны.
- 5) В-полосы являются результатом запрещенного электронного перехода и малоинтенсивны.

Орбитали π – сопряженных систем

1) Являются решениями уравнения Шредингера для молекулы:

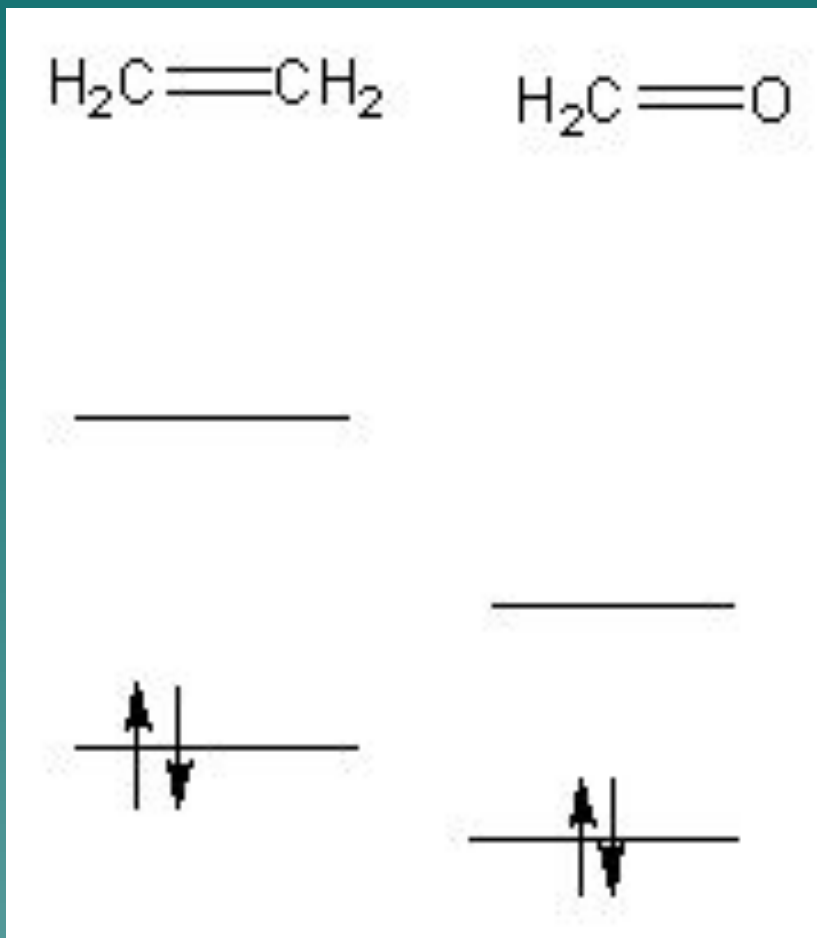
$$H\psi = E\psi$$

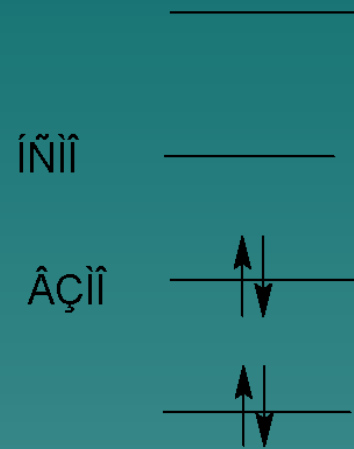
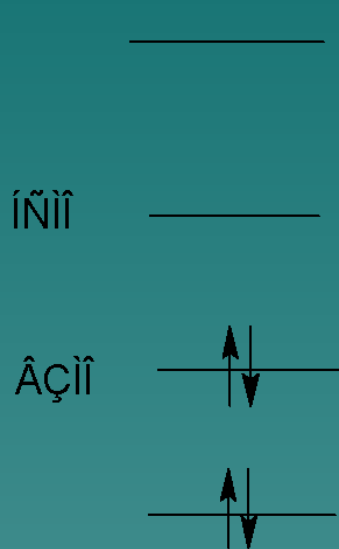
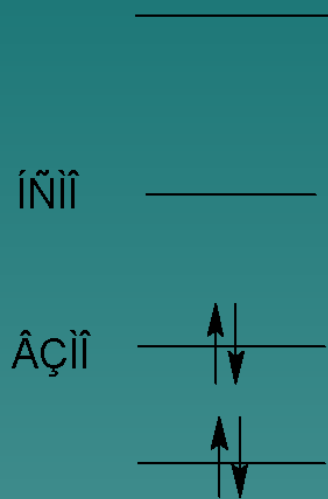
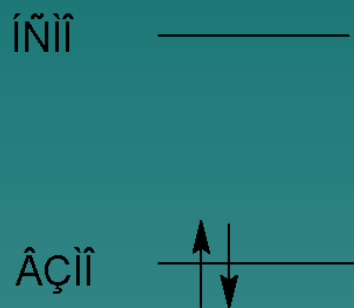
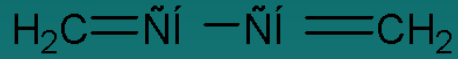
- 2) Решением уравнения Шредингера является набор собственных функций ψ и отвечающих им значений E .
 E , ψ – энергия и волновая функция энергетического уровня (молекулярной орбитали).
- 3) В n -приближении энергетические уровни n -систем строятся по следующим правилам:

А) Ациклические π -системы

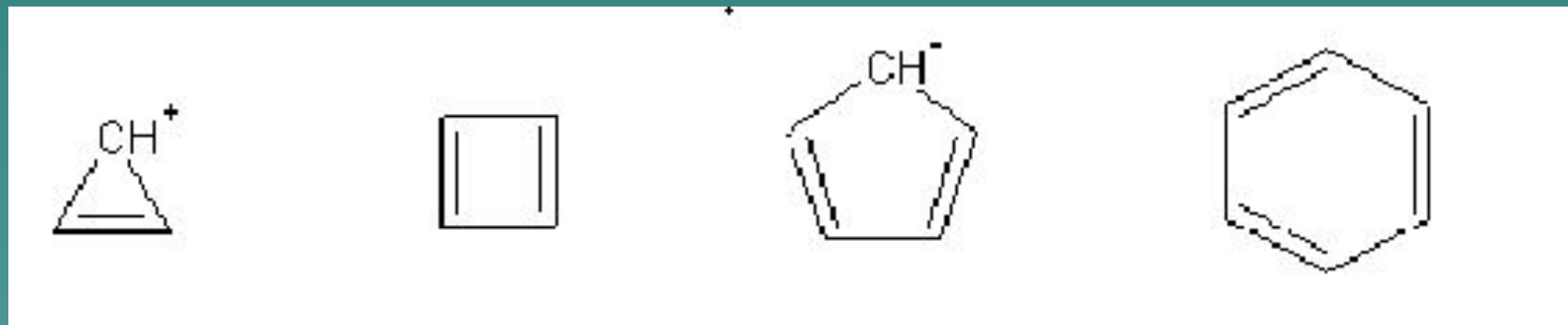
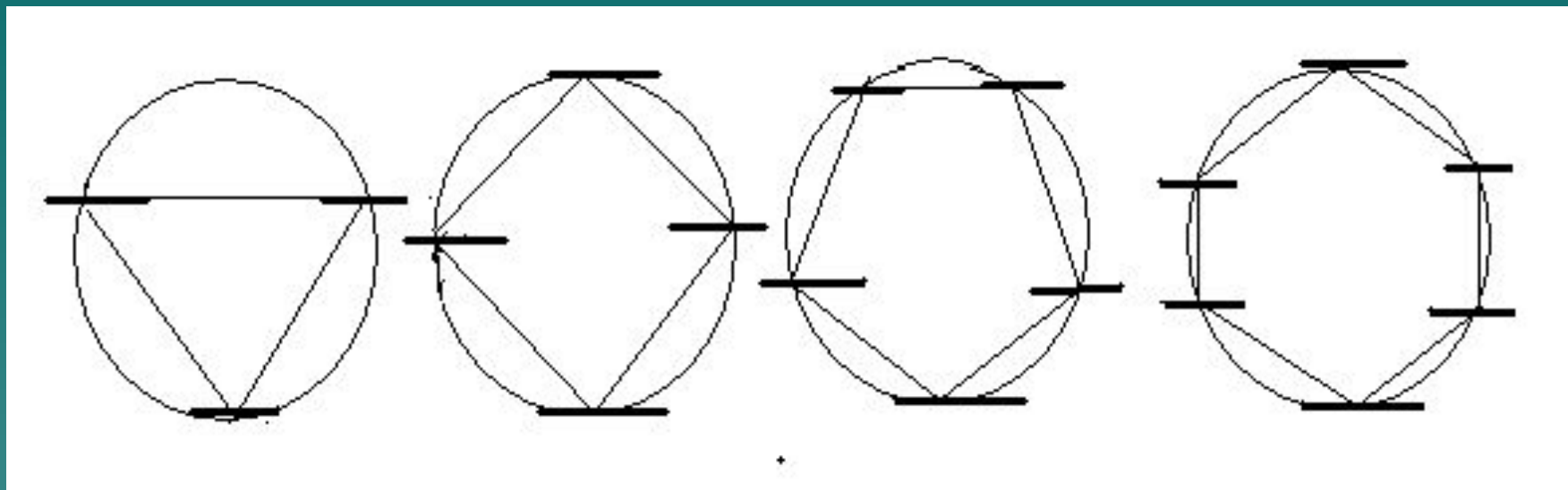
- 1) Число орбиталей равно числу атомов находящимся в сопряжение.
- 2) Каждый атом углерода сопряженной системы вносит один p – электрон. Если гетероатом участвует в образовании двойной связи, то он вносит также один электрон, а если связан простой связью с p -системой, то он вносит два электрона.
- 3) Введение электроноакцепторных групп приводит к уменьшению энергии всех МО, причем в наибольшей степени высокоэнергетических (высоколежащих)
- 4) Введение электронодонорных групп повышает энергии всех МО, причем в наибольшей степени низкоэнергетических (низколежащих).

5) Чем больше протяженность π – системы, тем меньше различие в энергиях π-орбиталей, входящих в сопряженную систему.





Б) Энергетические уровни циклических систем



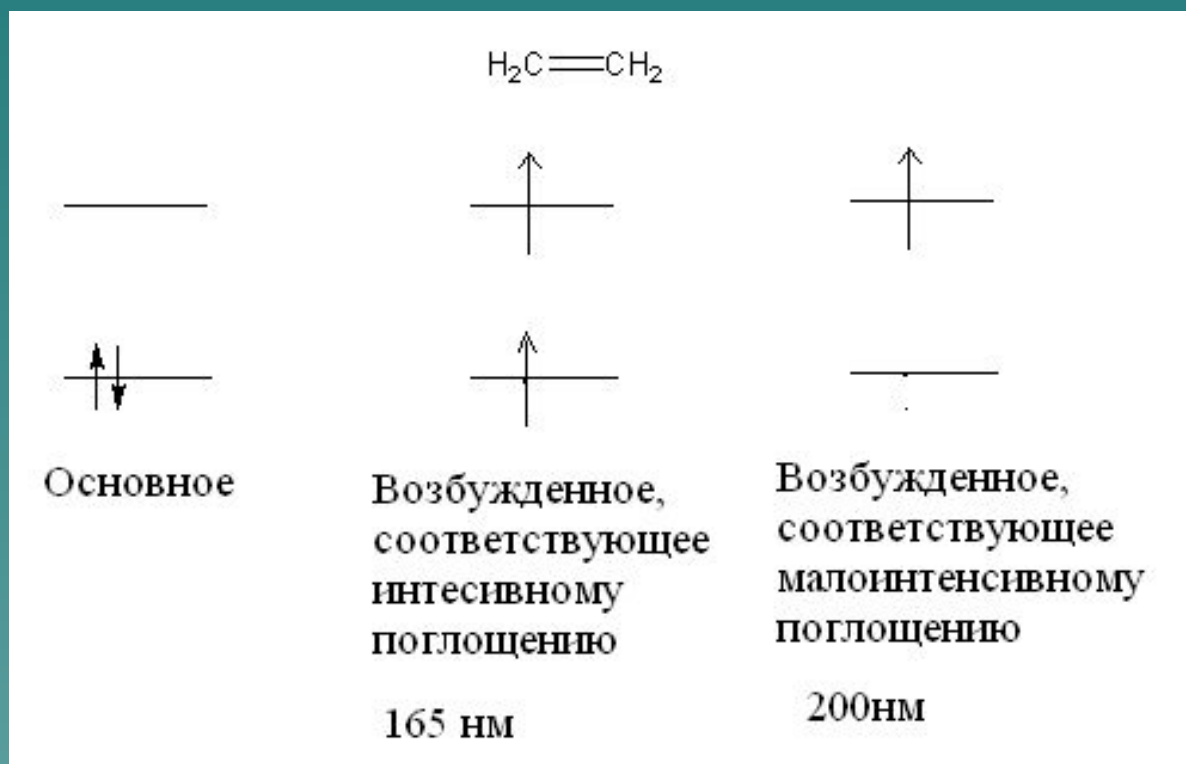
Поглощение сопряженных хромофоров

- 1) Эффект сопряжения приводит к уменьшению энергетической щели между ВЗМО и НСМО и способствует уменьшению энергии необходимой для осуществления возбуждения электронных переходов, т.е. приводит к батохромному сдвигу с гиперхромным эффектом.
- 2) Сопряжение хромофоров с ауксахромами также приводит к батохромному сдвигу с гиперхромным эффектом, однако меньшим по величине, чем в случае сопряжение двух хромофоров.

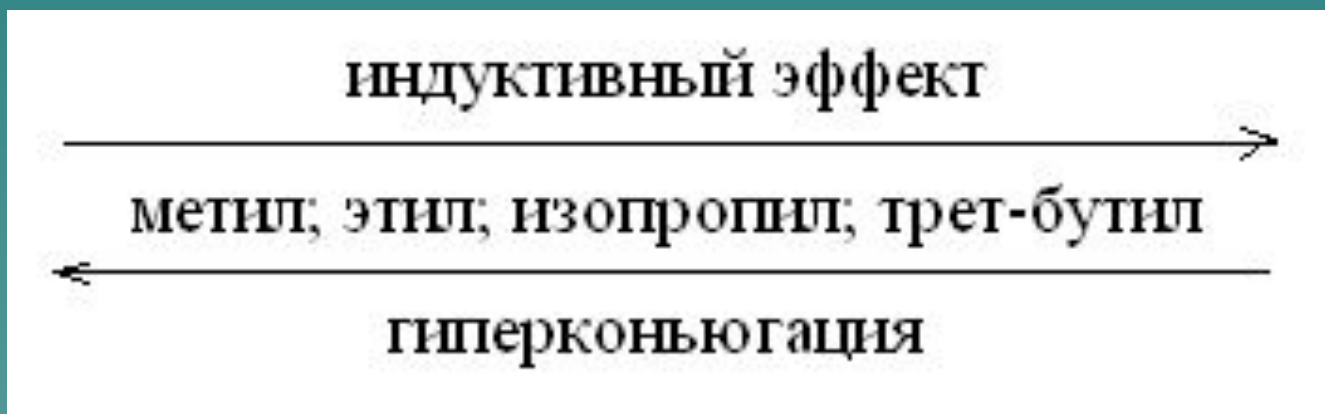
Примечание: большинство хромофоров (кроме $C=C$ и C_6H_5-) обладают $-M$ эффектом, а ауксохромы $+M$ – эффектом.

Этиленовый хромофор

- 1) Этилен имеет две области поглощения: интенсивное при 165нм и малоинтенсивное при 200нм.
- 2) Такое поглощение является аномальным и связано с возможностью двухэлектронного перехода.



- 1) Введение ауксохромов приводит к батохромному сдвигу с гиперхромным эффектом, причем тем большим по величине, чем больше +M-эффект ауксохрома ($\text{Cl} < -\text{OH} < \text{NH}_2$).
- 2) Алкильное замещение также приводит к батахромному сдвигу с гиперхромным эффектом, однако меньшим по величине, чем достигаемым при ауксохромном замещении.
- 3) Алкильные заместители обладают двумя противоположно направленными эффектами:

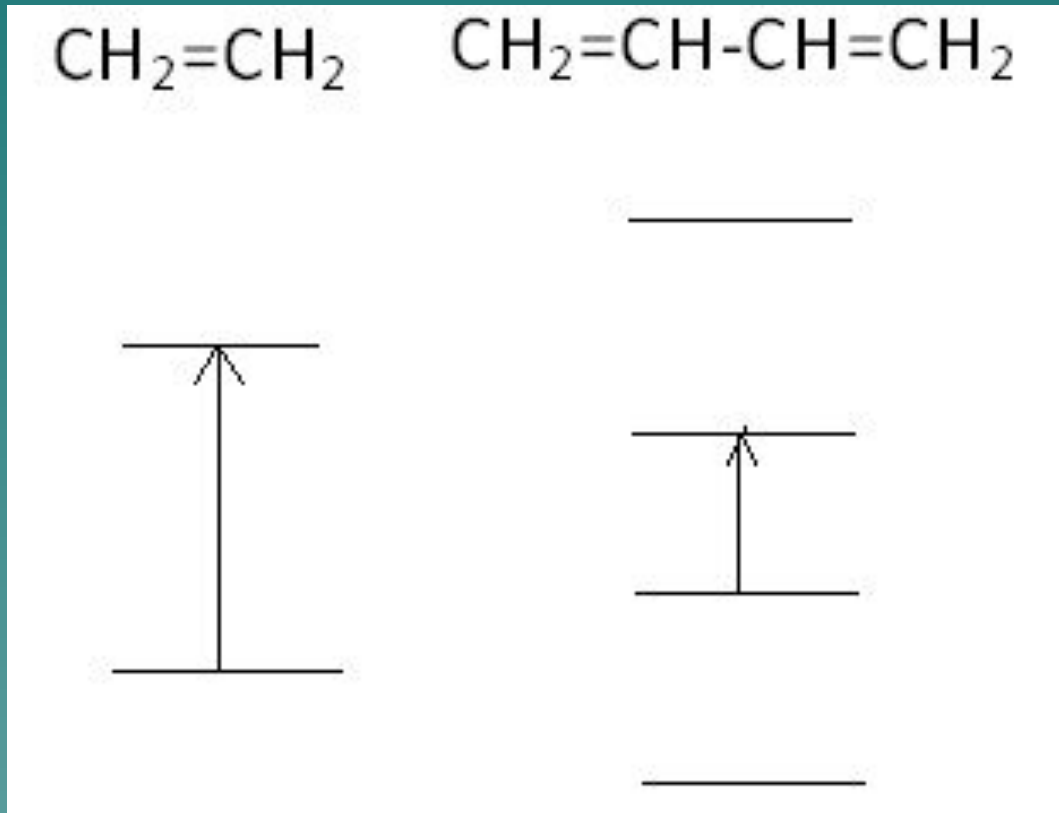


- 4) Индуктивный эффект и эффект гиперконъюгации способствуют батхромному сдвигу с гиперхромным эффектом. Вопрос лишь в соотношении этих эффектов.
- 5) В подавляющем большинстве случаев большее значение имеет эффект гиперконъюгации, однако этиленовый хромофор является исключением.

Соединение	λ_{max} , нм	$lg \epsilon$	Соединение	λ_{max} , нм	$lg \epsilon$
$CH_2=CH_2$	163	>1	<i>цис</i> - $CH_3CH=CH-CH_3$	175	4.3
$ClCH=CH_2$	185	-	<i>транс</i> - $CH_3CH=CH-CH_3$	177	4.1
$Cl_2C=CH_2$	192	-	$HC\equiv CH$	173	>1
$Cl_2C=CHCl$	196	-	$RC\equiv CH$	187	-
$Cl_2C=CCl_2$	197	-	$RC\equiv CR$	190.5	3.0
$CH_3-CH=CH_2$	173	4.2	$CH_2=CH-CH=CH_2$	217	4.32
$C_2H_5-CH=CH_2$	175	4.2	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	258	4.32
$C_4H_9CH=CH_2$	179	4.0	$CH_3-(CH=CH)_4-CH_3$	265-320	-

Диеновый хромофор

- 1) 1,3-бутадиен имеет интенсивное поглощение в области $\lambda_{\text{max}} = 217\text{nm}$ с $\epsilon_{\lambda} = 21000$.
- 2) Ациклические сопряженные диены имеют максимум поглощения в области 215 – 230nm в зависимости от характера поглощения.

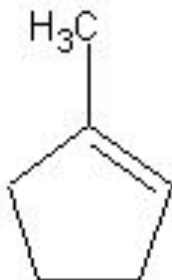


Правила Вудворда

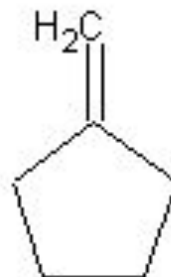
- 1) Введение каждой алкильной группы в диеновый хромофор приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения на 5нм.
- 2) Возникновение каждой экзоциклической двойной связи приводит к батохромному сдвигу на 5нм.

$$\lambda = \lambda_6 + \sum \lambda_i$$

- ◆ λ_6 - длина волны соответствующая поглощению хромофора в соединении, условно выбранным в качестве базового.
- ◆ λ_i - табличные инкременты для заместителей у хромофора.

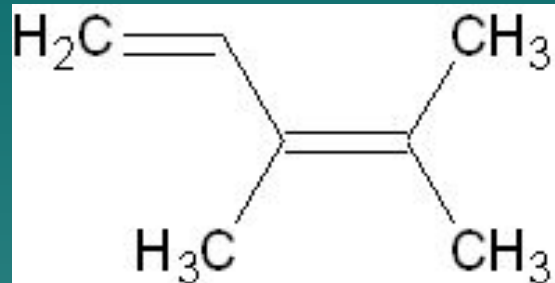


эндоциклическая
двойная связь

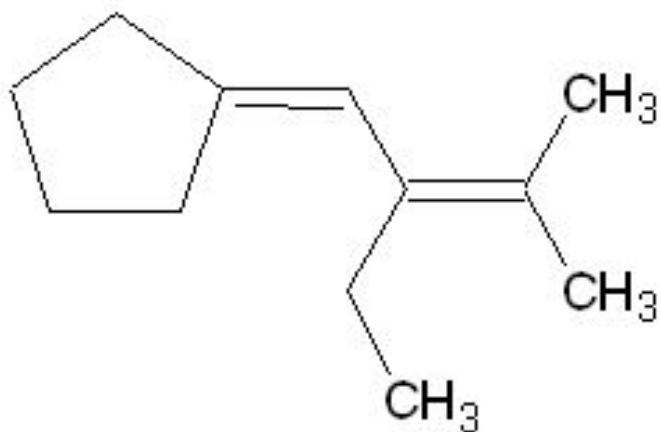


экзоциклическая
двойная связь

Примеры применения правила Вудворда



$$\lambda_{\text{max}} = 217 + 3 \cdot 5 = 232 \text{ нм}$$



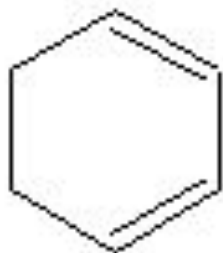
$$\lambda_{\text{max}} = 217 + 5 \cdot 5 + 5 = 247 \text{ нм}$$

Поглощение сопряженных олефинов

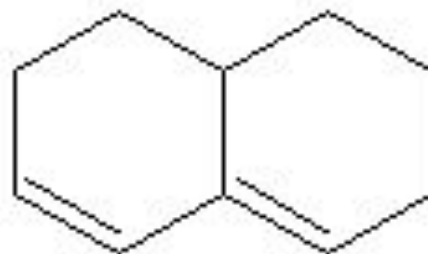
Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ (A_1 -волна)		Растворитель
	<hr/>		
	λ_{\max} , мн	ϵ_{\max}	
Бутадиен-1,3	217	21 000	Гексан
2,3-Диметилбутадиен-1,3	226	21 400	Циклогексан
Гексадиен-1,3,5	253	~ 50 000	Масляная
	263	52 500	
	274	~ 50 000	
Циклогексадиен-1,3	256	8 000	Гексан
Циклопентадиен-1,3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

Поглощение циклических диенов

- 1) Диены бывают гетероаннулярные и гомоаннулярные.
- 2) Незамещенные гетероаннулярные диены поглощают при $\lambda_{\text{max}}=214\text{нм}$, а гомоаннулярные при $\lambda_{\text{max}}=253\text{нм}$.
- 3) Гетероаннулярные ($\epsilon_{\lambda}=8000 - 20000$) диены поглощают более интенсивно чем гомоаннулярные ($\epsilon_{\lambda} 5000 - 8000$). В целом циклические диены имеют менее интенсивное поглощение чем циклические.



гомоаннулярный
диен



гетероаннулярный
диен

Инкременты для расчета поглощения ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ

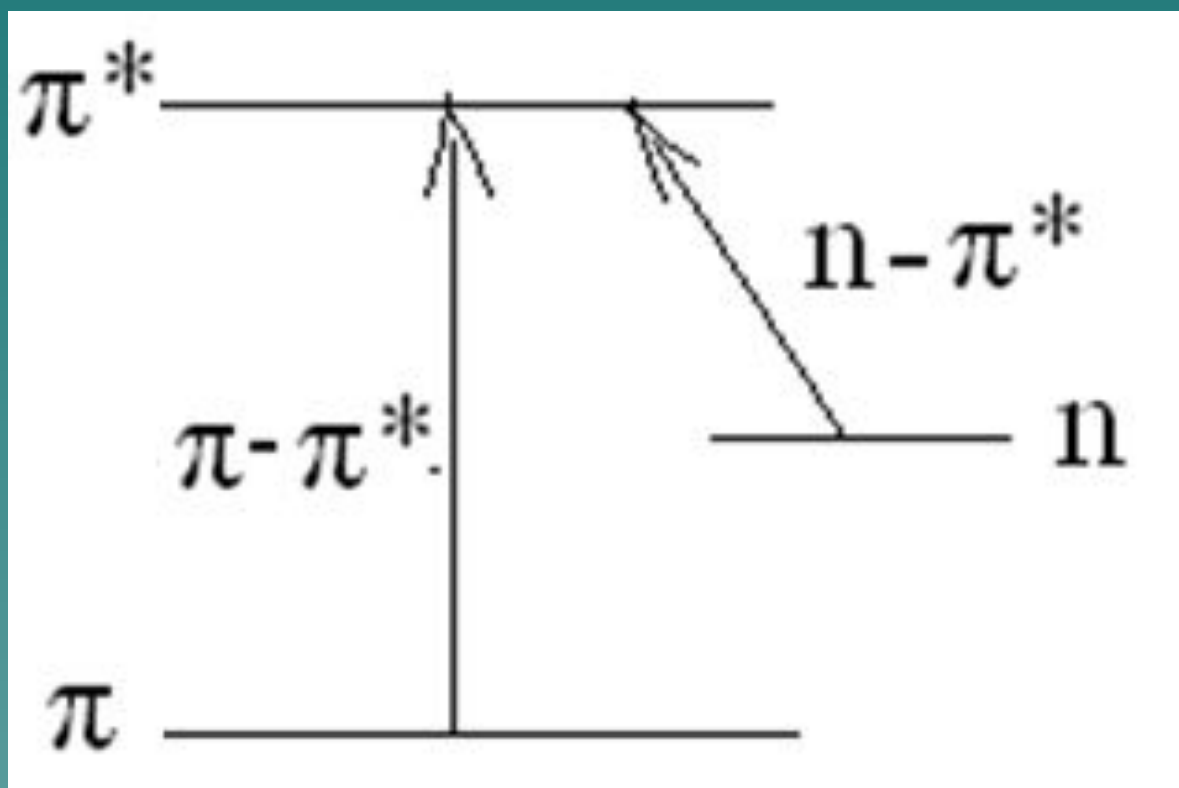
Правила для расчета поглощения диенов [2]

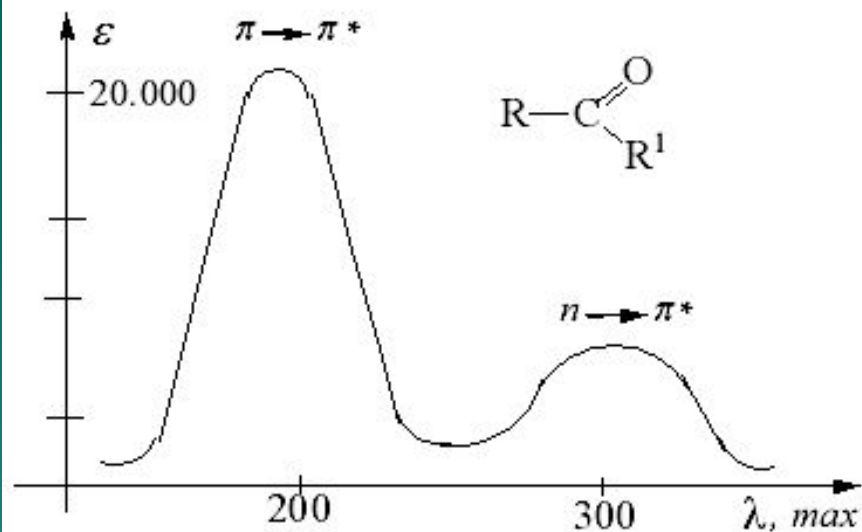
Исходное значение для	
гетероаннулярного диена	214
гомоаннулярного диена	253
Инкременты для	
сопряженной двойной связи	+30
алкильного заместителя или связи цикла	+5
взаоциклической двойной связи	+5
полярных групп: OAc	+0
OAlk	+6
SAlk	+30
Cl, Br	+5
N(Alk) ₂	+60
поправки на растворитель	+0

λ_{max} равно общей сумме

Карбонильный хромофор

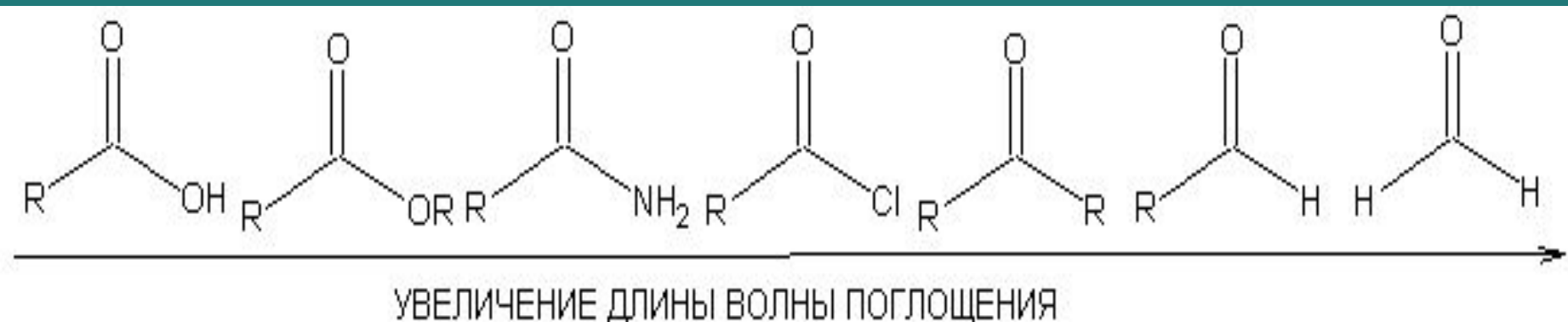
- 1) Карбонильный хромофор проявляет две полосы поглощения, коротковолновую обуславливает $\pi-\pi^*$ - переход (K-полоса около 190нм), а длиноволновую $n-\pi^*$ - переход (R-полоса около 270-300нм).
- 2) Энергетические уровни карбонильной группы приведены ниже:





Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Соединение	$n \rightarrow \pi^*$	
	λ_{max} , нм	ϵ_{max} (lgε)	λ_{max} , нм	ϵ_{max} (lgε)		λ_{max} , нм	ϵ_{max} (lgε)
<chem>H-C(=O)-H</chem>			310	15	<chem>H3C-C(=O)-OH</chem>	204	41 (>1)
<chem>H3C-C(=O)-H</chem>	193		292	12	<chem>H3C-C(=O)-OC2H5</chem>	204	60
<chem>H3C-C(=O)-CH3</chem>	188	1.860	279	13	<chem>H3C-C(=O)-NH2</chem>	214	
<chem>H2C=HC-C(=O)-H</chem>	208	10000 (4.6)	328	(1.41)	<chem>H3C-C(=O)-Cl</chem>	235	53
<chem>H2C=HC-C(=O)-CH3</chem>	215	10.000	322	10			
<chem>C1=CCCCC1=O</chem>	225	10.500					
<chem>c1ccccc1C(=O)c2ccccc2</chem>	335		260				

3) Наибольшее значение для идентификации карбонильных соединений имеет R- полоса. Замещение атомов водорода на алкильную или ауксохромную группу приводит к гипсохромному сдвигу, причем длина волны максимума поглощения R-полосы увеличивается в следующем ряду:



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Хромофоры. Ауксохромы.

CH₃

C₂H₅O

C=O

204

214

235

275

290

295

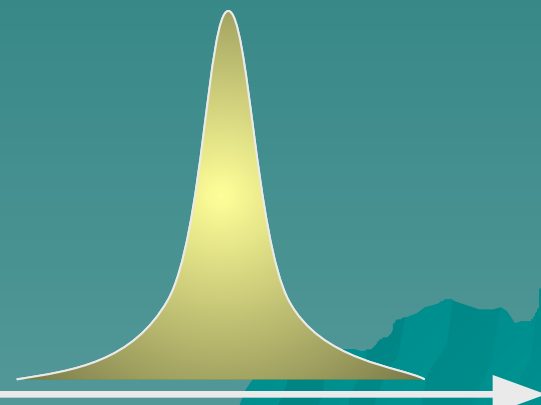
204

214

235

275 290

λ, nm

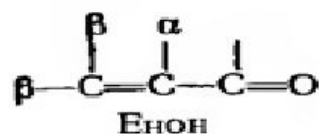


Еноновый хромофор

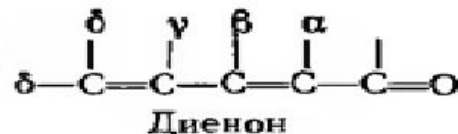
- 1) Еноновый хромофор обладает длинноволновой R-полосой (310-330нм) низкой интенсивности и интенсивной K-полосой (215-250нм, $\epsilon_{\lambda}=10000 - 20000$)
- 2) Алкильное и ауксохромное замещение смещает K-полосы в сторону более длинных волн (батахромный сдвиг).
- 3) Расчет длины волны поглощения K-полосы сопряженных енонов можно осуществить исходя из соответствующих инкрементов:

$$\lambda = \lambda_6 + \sum \lambda_i$$

- ◆ λ_6 - длина волны соответствующая поглощению хромофора в соединении, условно выбранным в качестве базового.
- ◆ λ_i - табличные инкременты для заместителей у хромофора.



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 α +10

β +12

γ и выше +18

полярных групп: $-\text{OH}$ α +35

β +30

δ +50

$-\text{OAc}$ α , β , δ +6

$-\text{OMe}$ α +35

β +30

γ +17

δ +31

$-\text{SAlk}$ β +85

$-\text{Cl}$ α +15

β +12

$-\text{Br}$ α +25

β +30

$-\text{NR}_2$ β +95

экзоциклической двойной связи +5

гомодиенового фрагмента +39

поправки на растворитель Различные
(см. таблицу ниже) величины

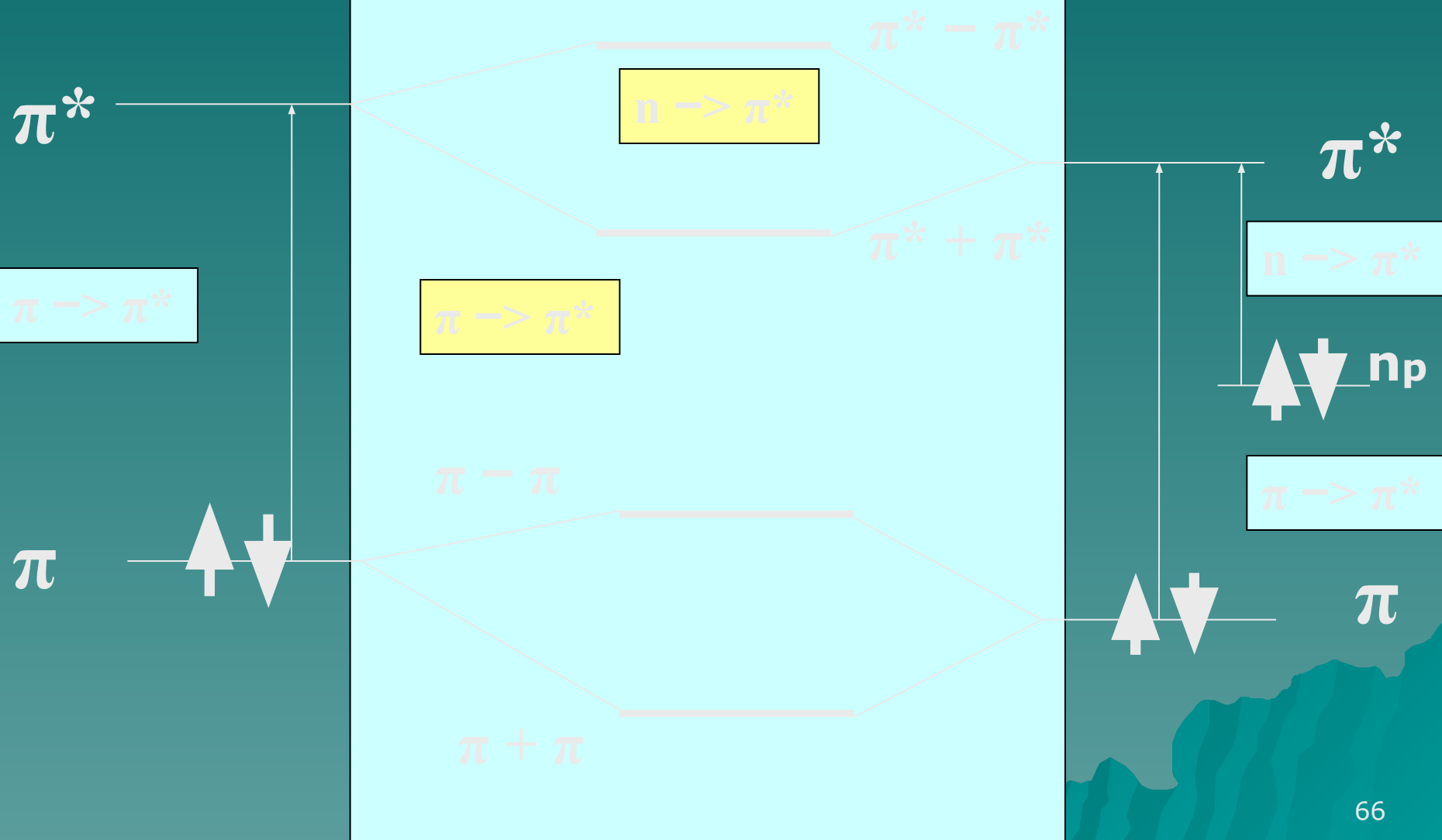
λ_{выч} равно общей сумме ^a

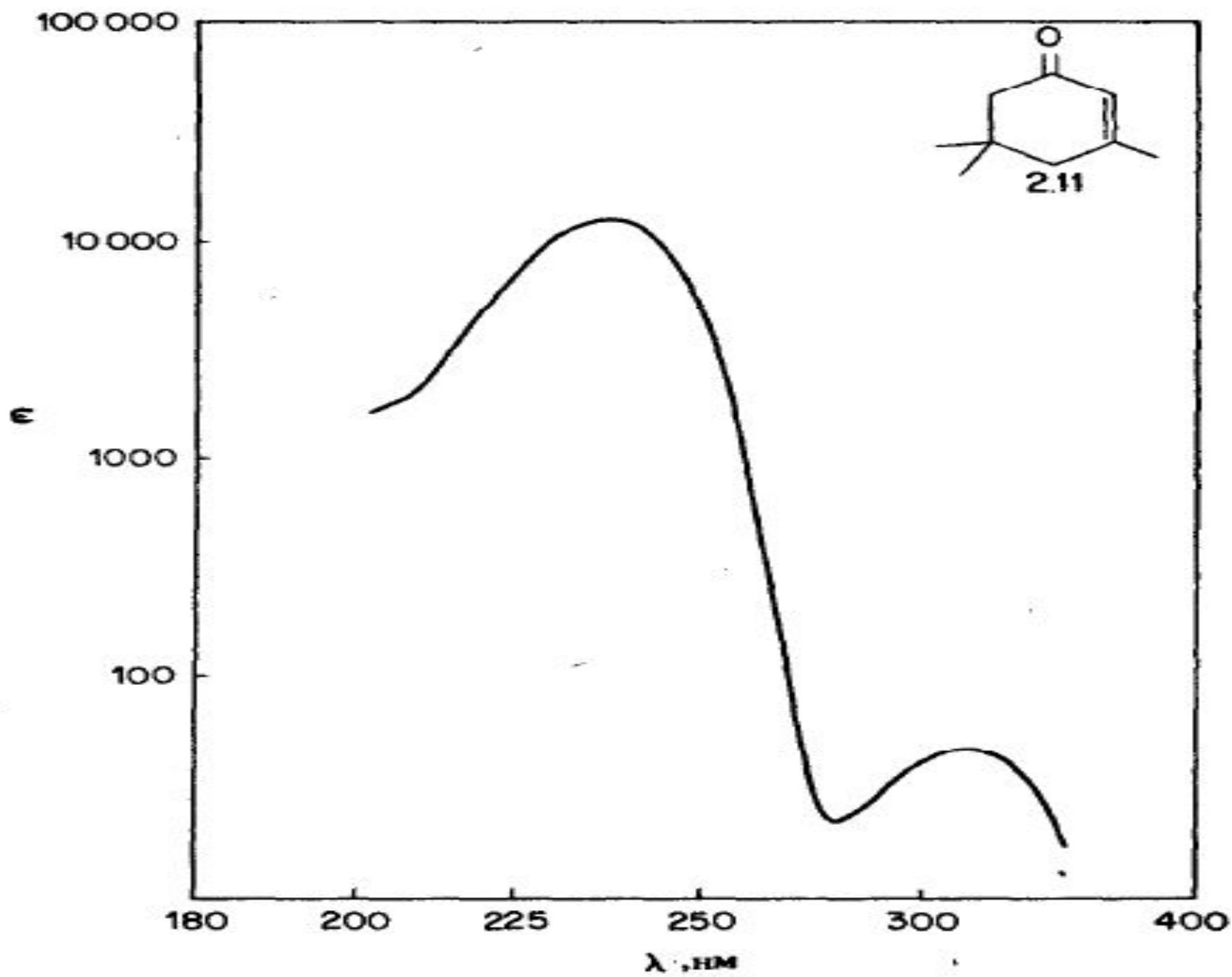
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

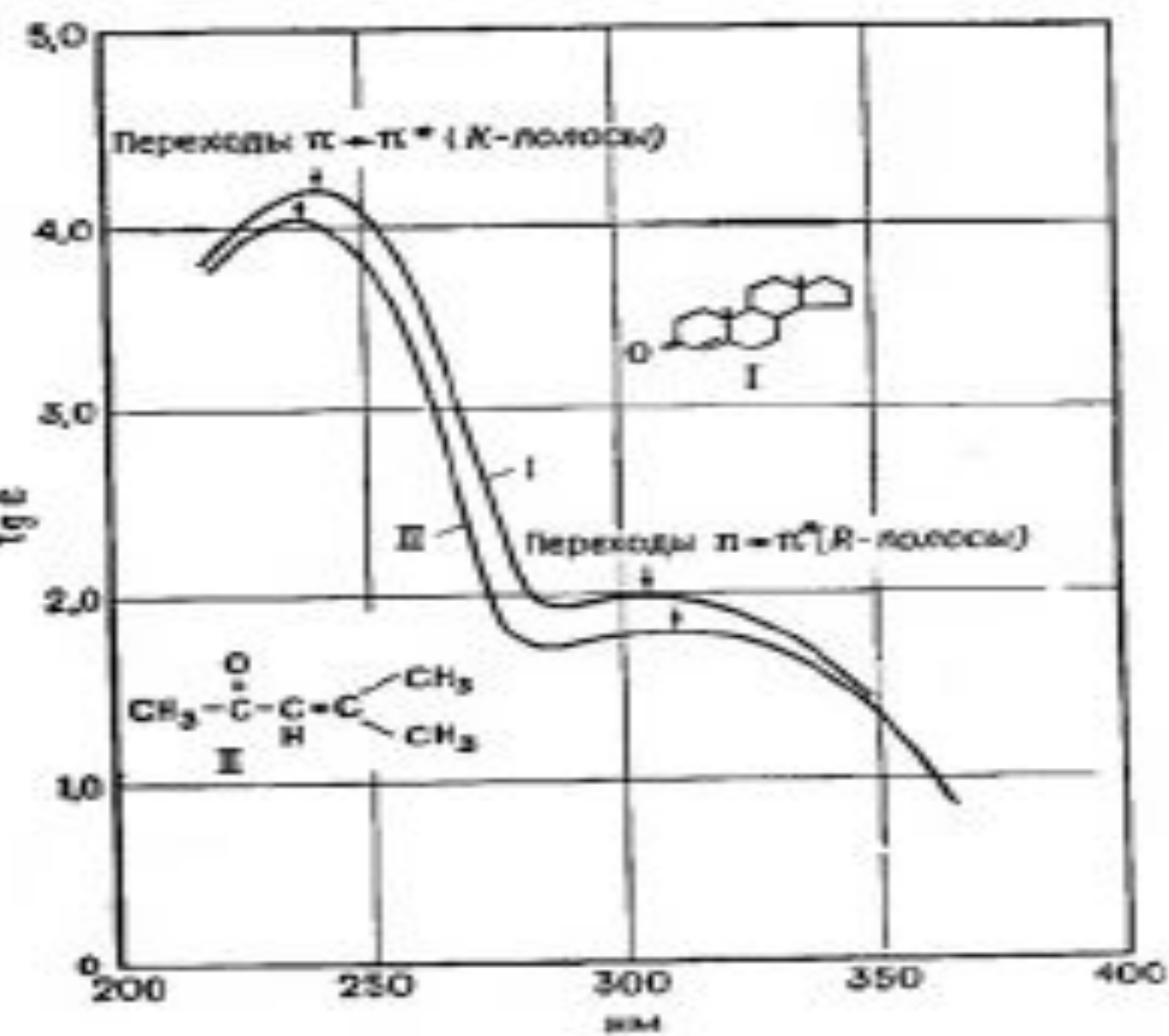
> C=C - связь

> C=O - связь

Сопряжение > C=C-C=O





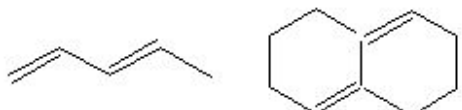
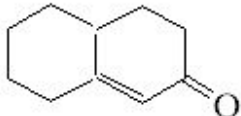
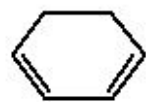
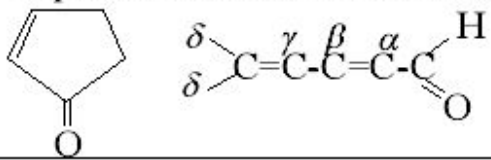


...кислоты и ...

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Вудворда и Физера

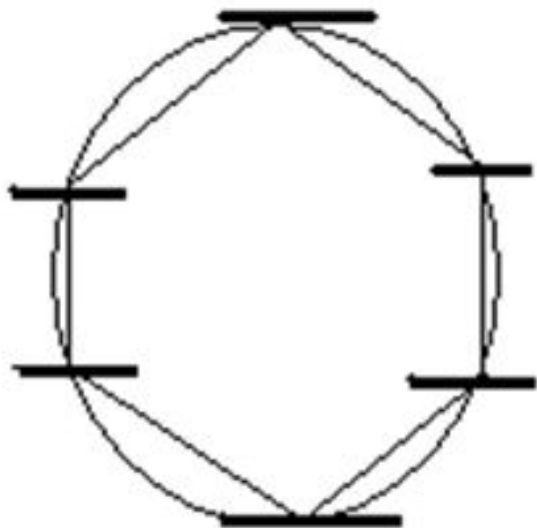
ражженных диенов и непредельных сопряженных кетонов в спиртовых растворах

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>$R-C(=O)-CH=CHR$ 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>0 нм</td> <td>Алkil или циклич. остаток</td> <td>10</td> <td>12</td> <td>18</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>-алkil, циклический остаток</td> <td>5 нм</td> <td>OCOCH₃</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>- OAlk, Cl</td> <td>5 нм</td> <td>OAlk</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>17</td> <td>31</td> </tr> <tr> <td>-экзоциклич. C=C св</td> <td>5 нм</td> <td>-OH</td> <td>35</td> <td>30</td> <td></td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>-S Alk</td> <td>30 нм</td> <td>-Br</td> <td>25</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>-увеличение на одну C=C св</td> <td>30 нм</td> <td>Экзоциклич. C=C св</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>- N(Alk)₂</td> <td>60 нм</td> <td><u>Увеличение сопряжения</u></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>- внутри цикла</td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>- вне цикла</td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>		α	β	γ	σ	- OAc	0 нм	Алkil или циклич. остаток	10	12	18	18	-алkil, циклический остаток	5 нм	OCOCH ₃	6	6	6	6	- OAlk, Cl	5 нм	OAlk	35	30	17	31	-экзоциклич. C=C св	5 нм	-OH	35	30		50	-S Alk	30 нм	-Br	25	30			-увеличение на одну C=C св	30 нм	Экзоциклич. C=C св	5	5	5	5	- N(Alk) ₂	60 нм	<u>Увеличение сопряжения</u>							- внутри цикла	68	68	68	68			- вне цикла	30	30	30	30
	α	β	γ	σ																																																																	
- OAc	0 нм	Алkil или циклич. остаток	10	12	18	18																																																															
-алkil, циклический остаток	5 нм	OCOCH ₃	6	6	6	6																																																															
- OAlk, Cl	5 нм	OAlk	35	30	17	31																																																															
-экзоциклич. C=C св	5 нм	-OH	35	30		50																																																															
-S Alk	30 нм	-Br	25	30																																																																	
-увеличение на одну C=C св	30 нм	Экзоциклич. C=C св	5	5	5	5																																																															
- N(Alk) ₂	60 нм	<u>Увеличение сопряжения</u>																																																																			
		- внутри цикла	68	68	68	68																																																															
		- вне цикла	30	30	30	30																																																															

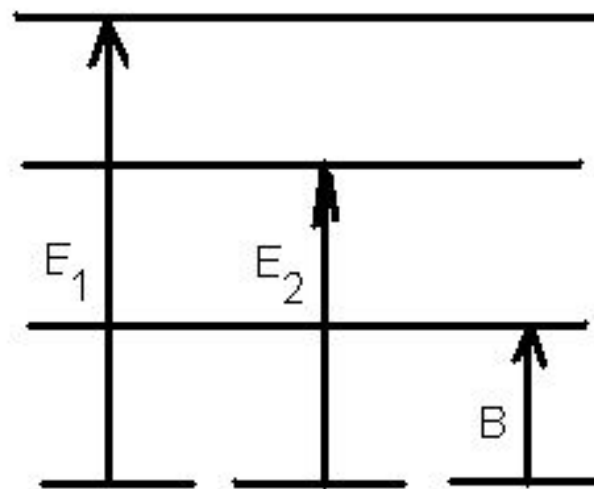
Бензойный хромофор

- 1) Незамещенный бензол имеет три полосы поглощения (E_1, E_2, B), обусловленные $\pi - \pi^*$ -переходами, две из которых проявляются в ближней (кварцевой) УФ-области.
- 2) Введение каждого конденсированного бензойного кольца в сопряженную приводит к сильному батохромному сдвигу с гиперхромным эффектом.
- 3) Самая длиноволновая и малоинтенсивная полоса поглощения (B-полоса) часто имеет колебательную структуру при снятии спектров в газовой фазе или неполярном растворителе.
- 4) Ауксохромное и хромофорное замещение приводит к исчезновению колебательной структуры B-полос. К этому же эффекту часто приводит снятие УФ-спектра в полярном растворителе.

Энергетические уровни бензола



Метод Хюккеля



Учет конфигурационного взаимодействия

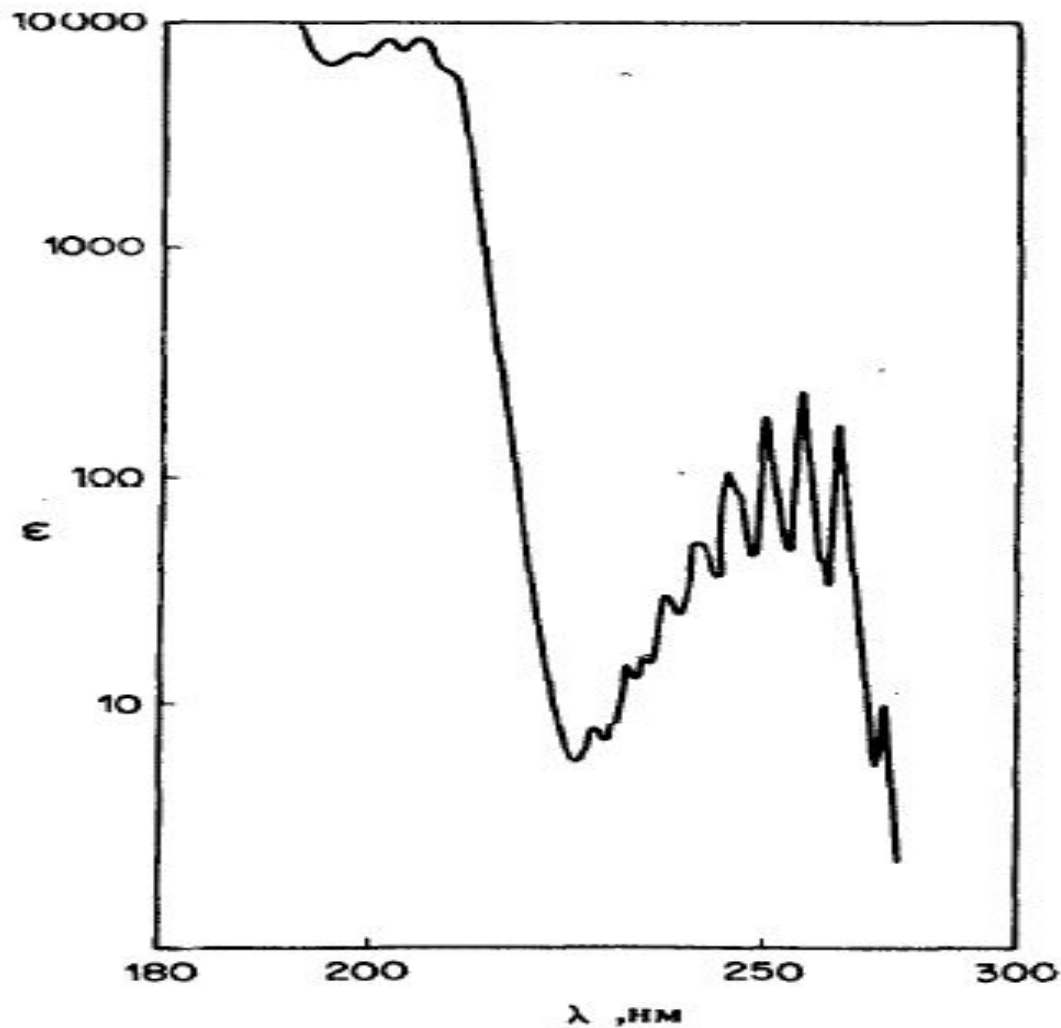
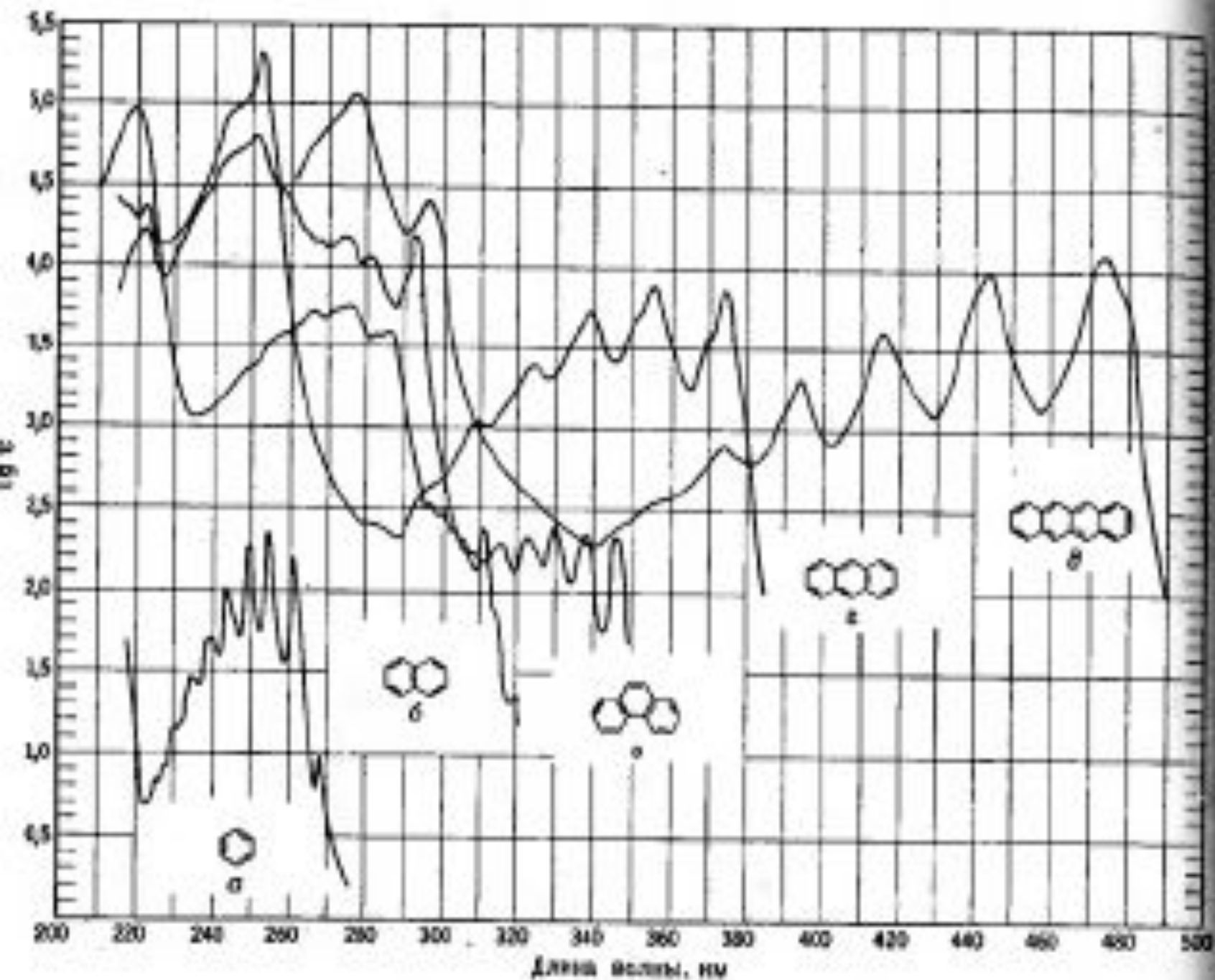


Рис. 2.5. Ультрафиолетовый спектр бензола в гексане. Спектр воспроизведен с разрешения из сборника: *UV Atlas of Organic Compounds*, Butterworths, London; Verlag Chemie, Weinheim, 1966 - 1971.

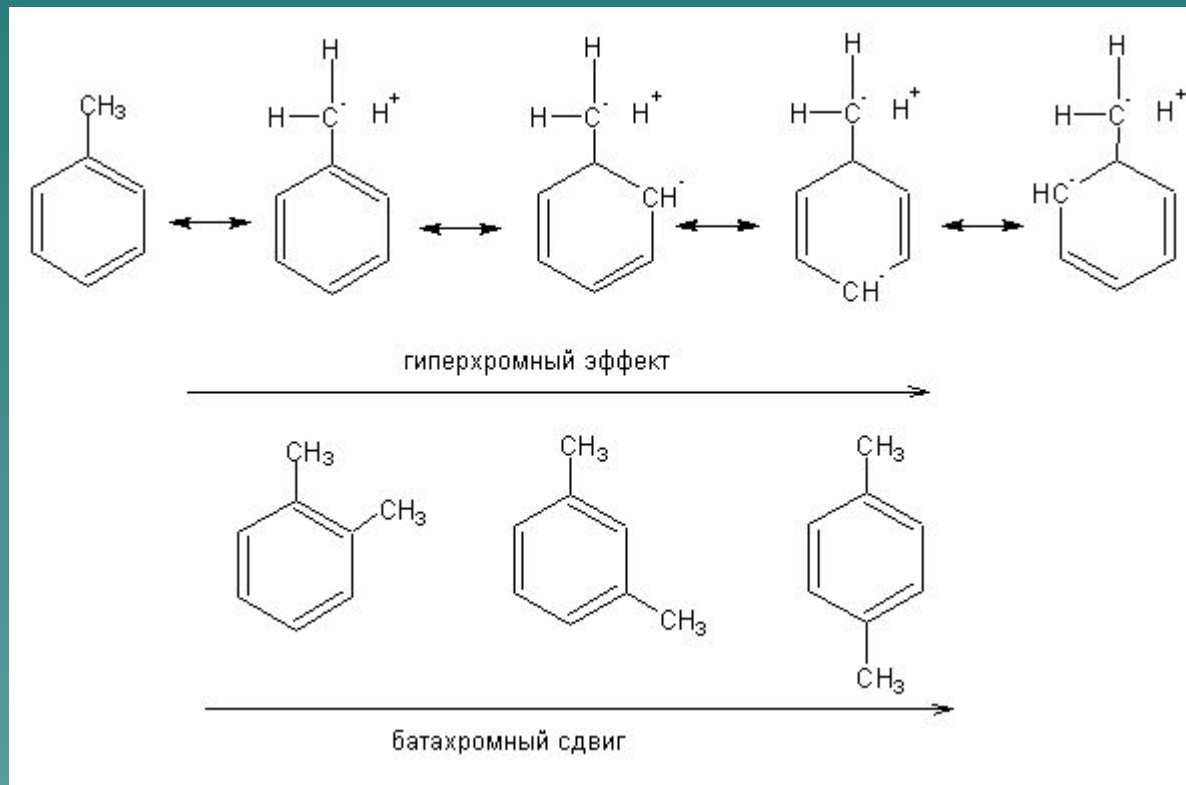
Корреляции полос поглощения ароматических соединений

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)



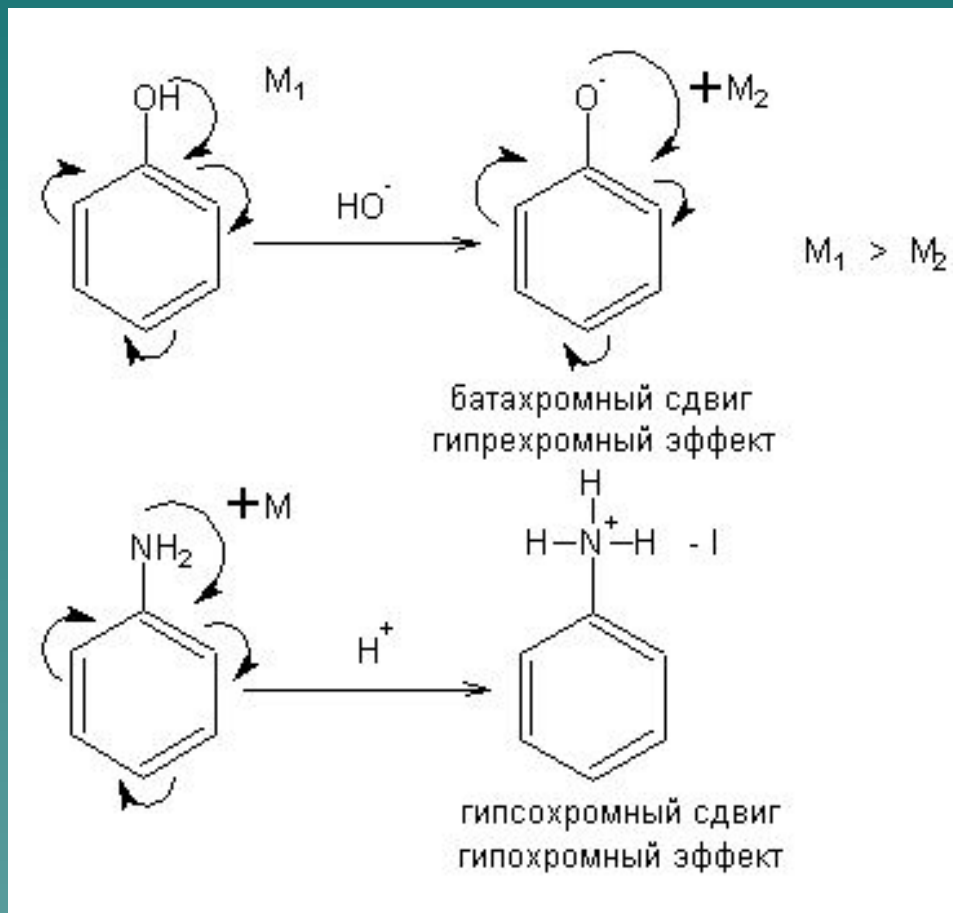
Алкильные замещенные бензола

- 1) Алкильное замещение приводит в bathochromному сдвигу В-полосы, однако влияние на положение E_2 полосы неоднозначно.
- 2) В диалкилзамещенных бензолах положение В-полосы зависит от взаимного расположения заместителей.



Ауксохромное замещение

- 1) Ауксохромное замещение приводит к батахромному сдвигу как ν , так и E_2 -полосы.
- 2) Поглощение ауксохромно замещенных бензолов зависит от pH среды.



Влияние аукохромного 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	

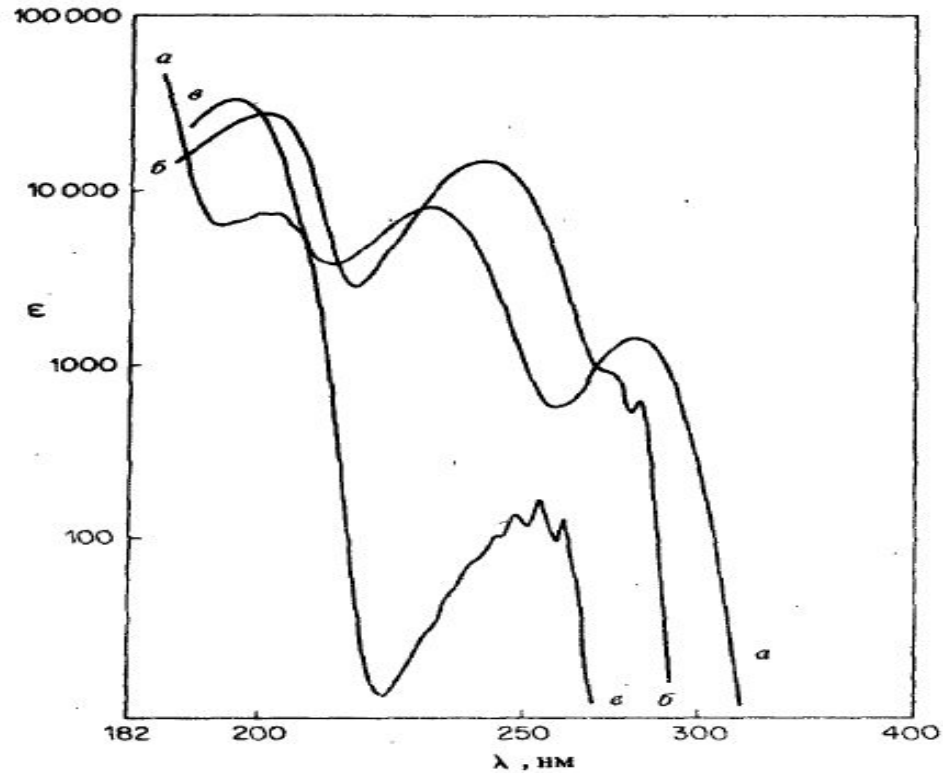
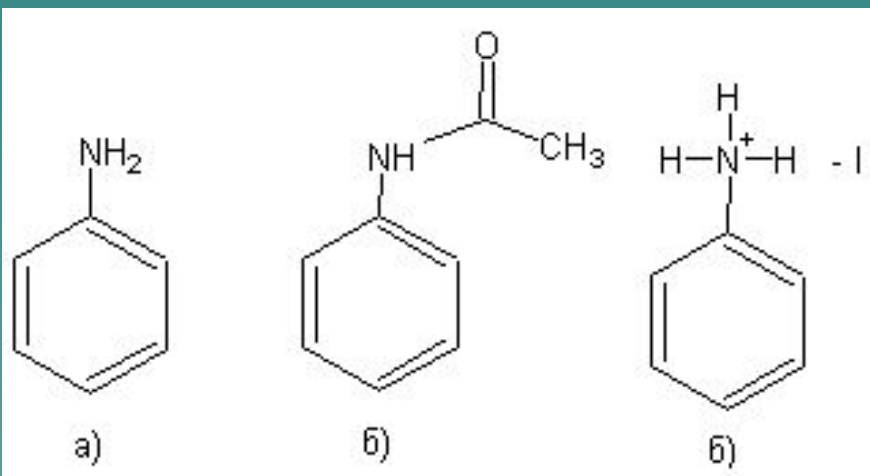
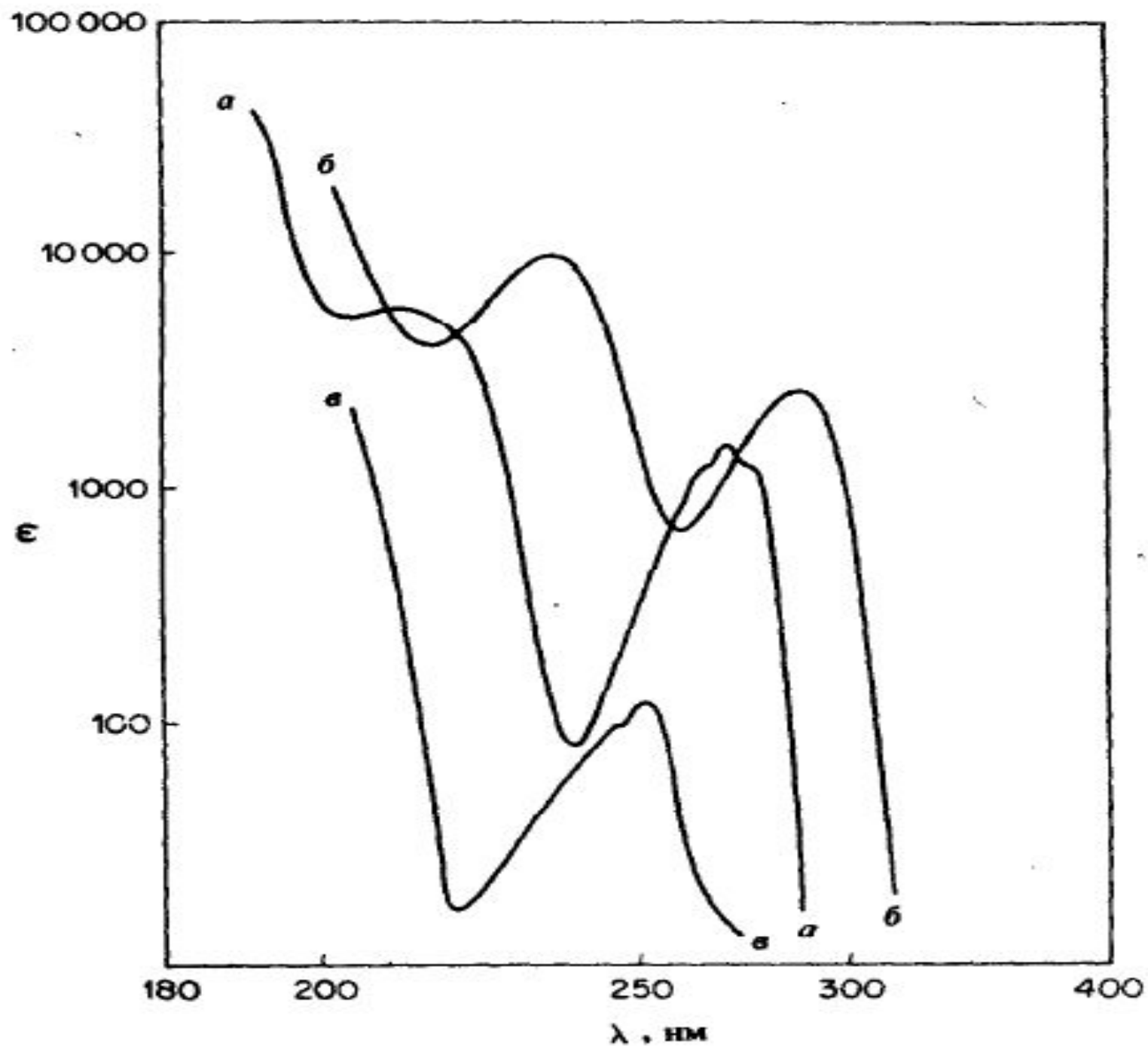


Рис. 2.6. Влияние протонирования и N-ацилирования на ультрафиолетовый спектр анилина (в гексане) (а); ацетанилида (в гексане) (б); гидросульфата анилина (в воде) (а). Спектры воспроизведены с разрешения из сборника: UV Atlas of Organic Compounds, Butterworths, London; Verlag Chemie, Weinheim, 1966 -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





Хромофорное замещение в бензолах

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-Фенилбутадие-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	—	—	—	—	»

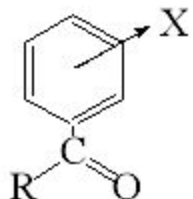
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Ароматика

Влияние заместителей в системе C_6H_5-X (в спирте)

X	E_1 полоса		B полоса		X	E_1 полоса		B полоса	
	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	λ_{max} , нм	ϵ_{max}		λ_{max} , нм	ϵ_{max}	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
-	203	7.400	256	200	OH	211	6.200	270	1450
CH ₃	206	7.000	261	225	SH	236	8.000	171	630
F	204	8.000	248	500	NH ₂	230	8.600	280	1430
Cl	210	7.400	264	190	H ₂ C=CH ₂	244	12.000	282	750
Br	210	7.900	261	192	NO ₂	259	8.000	-	-

Инкременты заместителей для полосы ПЗ (правило Скотта)



X	Alk	-OH,-OR	O'	Cl'	Br'	NH ₂ -	NHCOCH ₃	N(CH ₃) ₃
<i>орто</i> -	3	7	11	0	2	11	20	20
<i>мета</i> -	3	7	20	0	2	11	20	20
<i>пара</i> -	10	25	78	10	15	58	45	85

R=Alk, $\lambda_0 = 246$ нм; R=OH, O-Alk, $\lambda_0 = 230$ нм; R=H, $\lambda_0 = 250$ нм;

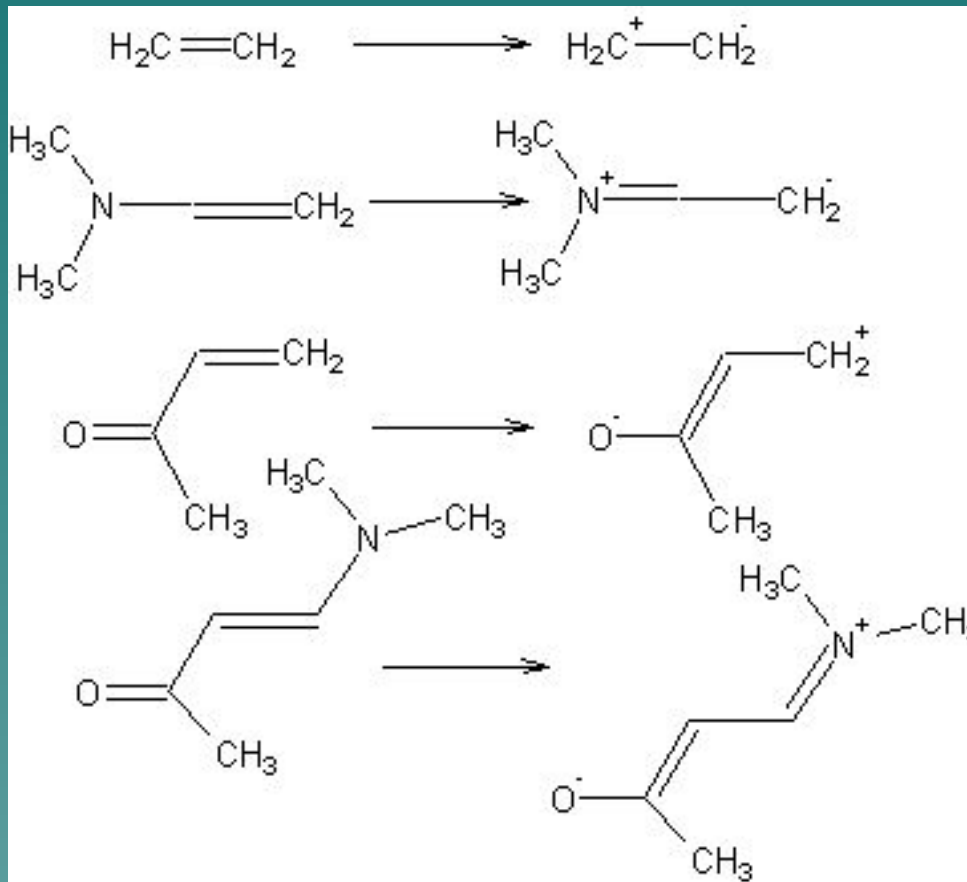
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

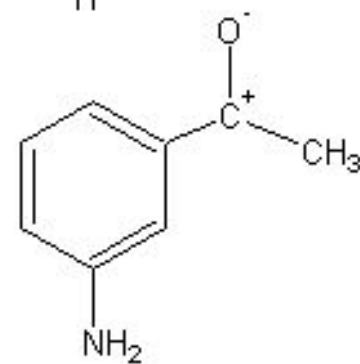
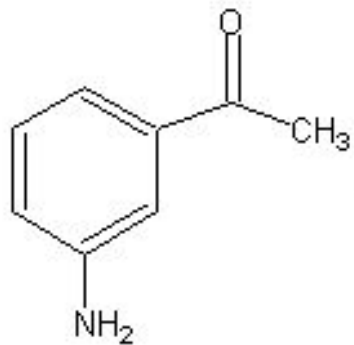
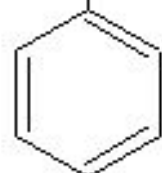
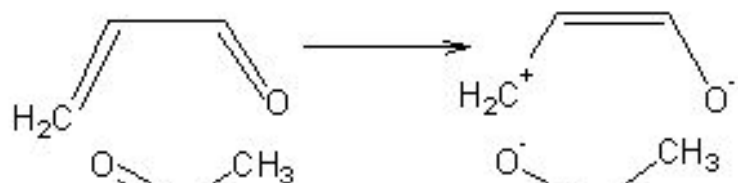
N-содержащие соединения.

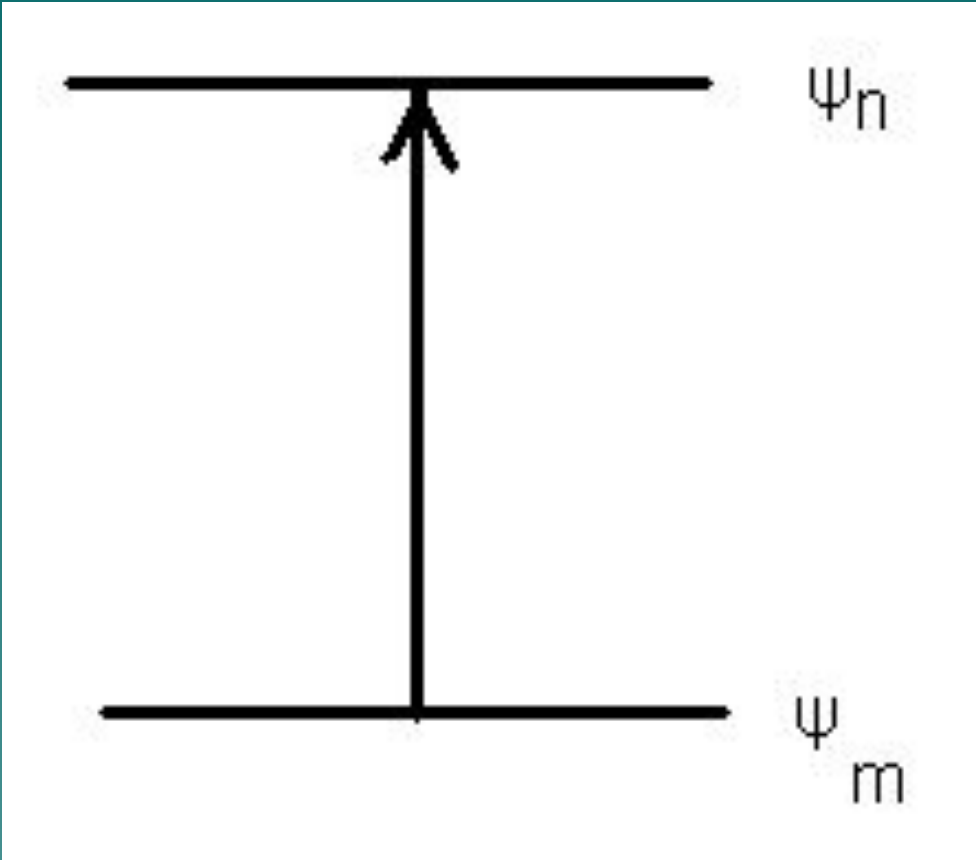
Соединение	Тип перехода	λ (нм)	ϵ
RN=NR	$n \rightarrow \pi^*$	350-370	20-400
	$\pi \rightarrow \pi^*$	< 200	1000
CH ₃ NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	173	
(CH ₃) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	190	
(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000
CR ₂ =CH-NH ₂		+40 - +50	20000
RC \equiv N		100-170	
R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	270	20-40
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	50000
Ph-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	330	125
	ППЗ	260	8000

Расчет интенсивности полос поглощения

1) При переходе в возбужденное состояние хромофоры приобретают дипольный момент за счет разделения зарядов.







2) Разрешенным переходом называется такой переход, для которого квадрат дипольного момента перехода не равен нулю.

- ◆ А) Дипольный момент (μ)

$$\mu = er \quad (1)$$

- ◆ Б) Квантовомеханическое среднее

$$\langle \lambda \rangle = \int \psi_m \lambda \psi_n dv \quad (2)$$

- ◆ В) Дипольный момент перехода (D)

$$D = \int \psi_m (\sum e r_i) \psi_n dv = e \int \psi_m (\sum r_i) \psi_n dv = eQ \quad (3)$$

- ◆ Есть мера приобретенного дипольного момента при переходе молекулы в возбужденное состояние.

- ◆ Г) Длина момента перехода (момент перехода) (Q)

$$Q = \int \psi_m (\sum r_i) \psi_n dv \quad (4)$$

- ◆ Длина момента перехода есть мера среднего смещения электрона за время перехода в возбужденное состояние.

- ◆ Д) $D^2 \neq 0$ – переход разрешен.

Сила осциллятора и интегральная интенсивность поглощения

Сила осциллятора (f) которая характеризует число осцилляторов с массой m и зарядом e .

- ◆ Е) Сила осциллятора (f)

$$f = 1,085 \cdot 10^{-5} v Q^2 \quad (5)$$

$$f = 4,6 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_{\max} dv \quad (6)$$

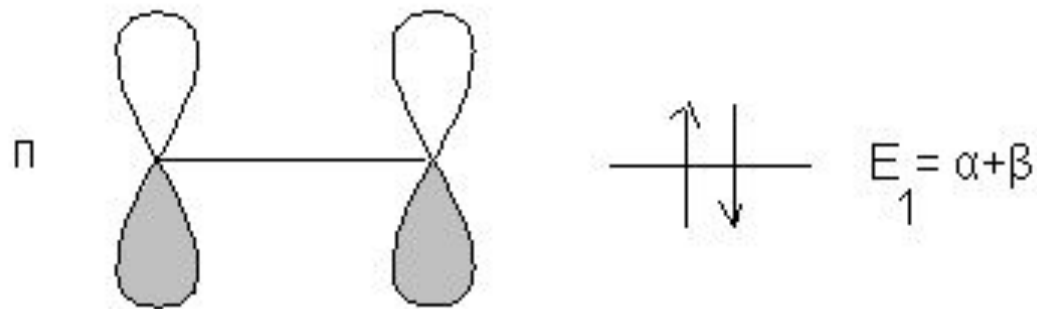
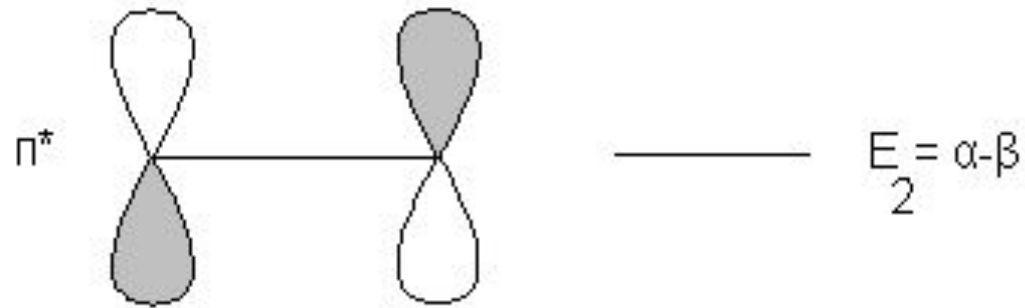
- ◆ Д) Интегральная интенсивность (A)

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon dv \quad (7)$$

- ◆ $A = \varepsilon_{\max} \Delta \nu \quad (8)$

- ◆ ν – волновое число

Расчет длины волны поглощения



$$E = E_2 - E_1 = -2\beta = h\nu$$

$$\nu = -2\beta/h$$

