

**Е.В. Гриненко, М.А. Санджиева, А. В. Васильев**

**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

---

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**

**СПбГТУ**

**2014**

Министерство образования и науки РФ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
“САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени С. М. Кирова”

---

*Кафедра химии*

**Е.В. Гриненко**, кандидат химических наук, доцент

**М.А. Санджиева**, ассистент

**А.В. Васильев**, доктор химических наук, профессор

## **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Методические указания, контрольные вопросы и задачи по дисциплине  
«Инструментальные методы анализа органических соединений»  
для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая  
технология» и 18.03.02 «Энерго-ресурсосберегающие процессы в  
химической технологии и биотехнологии»

**Санкт-Петербург**

**2014**

Рассмотрено и рекомендовано к изданию  
научно-методическим советом СПбГЛТУ  
18 сентября 2014 г.

Составители:

кандидат химических наук, доцент **Е.В. Гриненко**  
ассистент **М.А. Санджиева**  
доктор химических наук, профессор **А.В. Васильев**

**Инструментальные методы анализа органических соединений.**  
**Электронная спектроскопия:** методические указания / сост: Е.В. Гриненко, М.А.  
Санджиева, А.В. Васильев.– СПб.: СПбГЛТУ, 2014.– 36 с.

Методическое указание содержит справочные данные, контрольные вопросы и задачи по теме «Электронная спектроскопия» в рамках дисциплины «Инструментальные методы анализа органических соединений» для бакалавров факультета химической технологии и биотехнологии по направлениям 18.03.01 и 18.03.02.

Темплан 2014 г. Изд. № 5

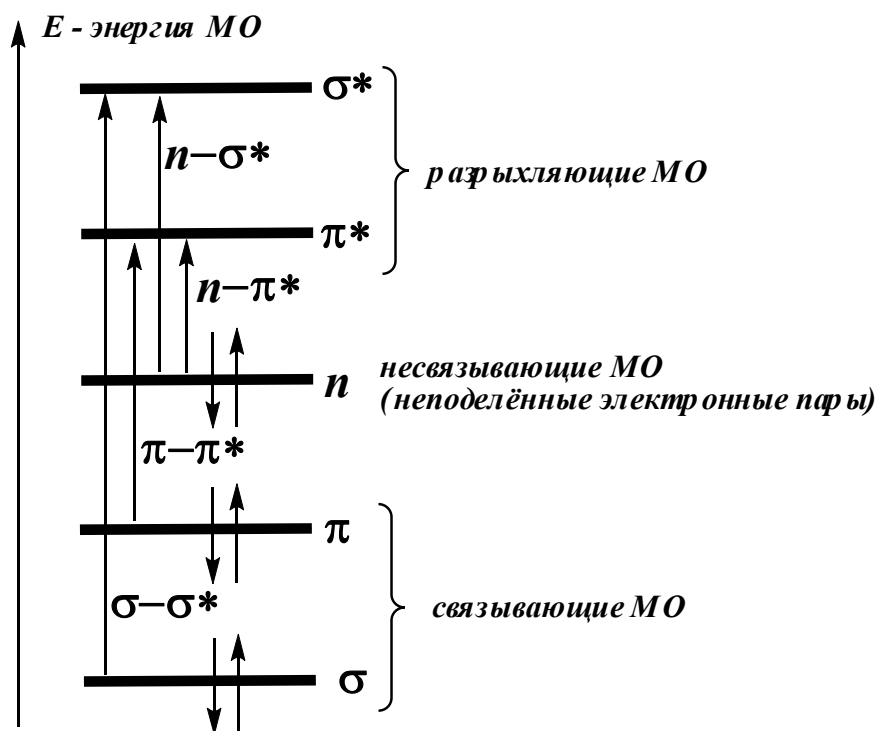
## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	4
2. ХАРАКТЕРИСТИКИ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛАССАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	6
3. ХАРАКТЕРИСТИКИ $\pi \rightarrow \pi^*$ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛАССАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	7
4. ХАРАКТЕРИСТИКИ $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ .....	8
5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ» .....	9
6. ЗАДАЧИ .....	11
7. ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ФИЗЕРА .....	17
7.1. ЗАДАЧИ НА ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ФИЗЕРА .....	19
8. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ .....	22
9. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	34

# 1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В данном методическом указании представлены краткие основы электронной спектроскопии, а также справочные данные, контрольные вопросы и задачи. Эти сведения способствуют освоению материала по электронной спектроскопии студентами. Для более широкого ознакомления с этой темой приведён список рекомендуемой литературы.

*Электронная спектроскопия изучает электронные переходы между валентными молекулярными орбиталями.*



**Рис. 1.** Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических соединений.

В зависимости от строения молекула органического соединения содержит пять типов молекулярных орбиталей:  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  и  $n$ . Орбитали  $\sigma$  и  $\pi$  являются связывающими, на которых находятся  $\sigma$ -электроны одинарных (C–C, C–H, C–O, C–N, C–S, C–Hlg и др.) и  $\pi$ -электроны кратных (C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N и др.) связей соответственно (рис. 1). Связывающим орбиталям соответствуют разрыхляющие (антисвязывающие) орбитали  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ . Молекулы, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами (O: , N: , S: , Hlg: и др.),

содержат  $n$ -орбитали несвязывающих неподелённых пар электронов, которые не участвуют в образовании химической связи. В результате между пятью разновидностями молекулярных орбиталей –  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ,  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  – реализуется четыре типа энергетических переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  (рис. 1).

Энергия перехода между молекулярными орбиталями  $E$  определяется по формуле Планка:

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где  $\nu$  – частота света (электромагнитного излучения),  $\lambda$  – длина волны света,  $c$  – скорость света в вакууме  $3 \times 10^8$  м/с,  $h$  – постоянная Планка  $6.63 \times 10^{-34}$  Дж $\times$ с.

Поглощение света количественно описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg I_0/I = \epsilon \times c \times l$$

$D$  – оптическая плотность,

$I_0$  – интенсивность падающего света,

$I$  – интенсивность прошедшего света,

$c$  – молярная концентрация вещества, моль/л,

$l$  – длина пути света, см,

$\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции (поглощения), л/моль $\times$ см.

Электронные спектры представляют собой зависимость поглощения электромагнитного излучения (света) от длины волны излучения. В качестве меры поглощения используется оптическая плотность  $D$ , коэффициент экстинкции  $\epsilon$  или его десятичный логарифм  $\lg \epsilon$ . Данные электронных спектров поглощения выражают в виде кривых поглощения в координатах: величина поглощения – длина волны света (рис. 2). Спектр характеризуется: положением максимума полосы поглощения –  $\lambda_{\text{макс}}$ ; интенсивностью поглощения; формой линии поглощения. Электронные спектры органических соединений регистрируют в диапазоне 200 – 750 нм.

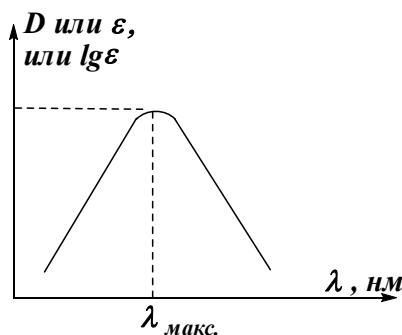

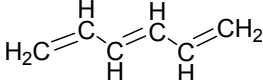
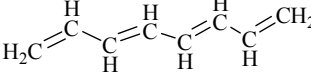
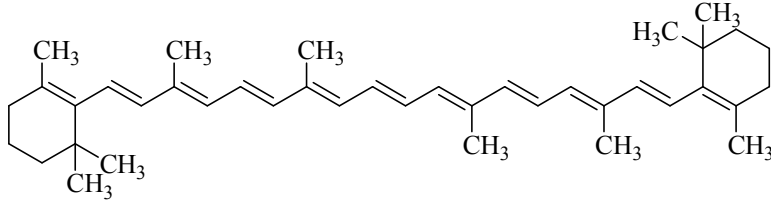


Рис. 2. Электронный спектр вещества.

**2. Характеристики  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  электронных переходов в различных классах органических соединениях**


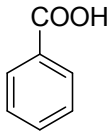
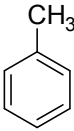
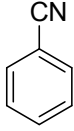
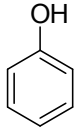
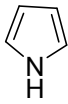
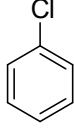
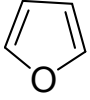
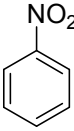
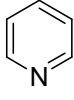
Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$ , л/моль·см	Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$ , л/моль·см
<b>Алканы и циклоалканы</b>	переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$		<b>Тиолы и сульфиды</b>	переход $n \rightarrow \sigma^*$	
CH <sub>4</sub>	122	высокая	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -SH	193	1350
H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	135	высокая		225	160
$\triangle$	190	высокая	H <sub>3</sub> C-S-CH <sub>3</sub>	210	1000
			229	140	
<b>Галогеналканы</b>	переход $n \rightarrow \sigma^*$		<b>Амины</b>	переход $n \rightarrow \sigma^*$	
CH <sub>3</sub> -F	132	--	NH <sub>3</sub>	152	5000
CH <sub>3</sub> -Cl	173	200		199	5600
CH <sub>3</sub> -Br	204	260	H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub>	173	2200
CH <sub>3</sub> -I	257	400		215	600
CF <sub>4</sub>	105	--	H <sub>3</sub> C-NH-CH <sub>3</sub>	190	3300
CHCl <sub>3</sub>	175	--		220	100
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	208	300	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{N} \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	199	4000
CHI <sub>3</sub>	349	2000		227	900

### 3. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в различных классах органических соединений

Соединения	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	Соединения	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$
<b>Алкены</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		<b>Алкины</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	162	4.0	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	173	3.8
$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$	173	4.2	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_3$	187	4.0
цис- $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$	175	4.3	<b>Карбонильные соединения</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
транс- $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$	177	4.1	$\text{CH}_2=\text{O}$	175	4.3
	182	3.9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	190	3.0
<b>Азосоединения</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		<b>Нитрилы</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$\text{CH}_3\text{-N}=\text{N-CH}_3$	340	1.2	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	129	--
<b>Полиены</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		<b>Нитро-соединения</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$	218	4.1	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	210	3.7
	257	4.2	<b>Полиины</b>	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
	290	4.6	$\text{HC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH}$	235	---
			$\text{H}_3\text{C-(-C}\equiv\text{C-)}_3\text{-CH}_3$	286	---
 <p style="text-align: center;">β-каротин (11 сопряженных связей)</p>				453	5.3



**4. Характеристики  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  электронных переходов  
в ароматических и гетероциклических ароматических соединениях**

Соединения	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , л/моль·см	Соединения	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , л/моль·см
 (3 полосы) 254нм-тонкая колебательная структура	184	$\sim 6 \times 10^4$		202	$8.0 \times 10^3$
	204	$\sim 7.4 \times 10^3$		230	$1.0 \times 10^4$
	254	$\sim 204$		270	800
	208	$7.9 \times 10^3$		224	$1.3 \times 10^4$
	262	230		271	$1.0 \times 10^3$
	211	$6.2 \times 10^3$		210	$5.1 \times 10^3$
	270	$1.45 \times 10^3$		240	$3.0 \times 10^3$
	210	$7.5 \times 10^3$		216	$5.0 \times 10^3$
	257	170		250	$2.0 \times 10^3$
	269	$7.8 \times 10^3$		195	$7.5 \times 10^3$
	330	300		251	$2.0 \times 10^3$
				270	450

## 5. Контрольные вопросы по теме

### «Электронная спектроскопия»

1. Что изучает электронная спектроскопия органических соединений?
2. Дайте определения понятиям «спектроскопия» и «спектр».
3. В каком диапазоне  $\lambda$  (нм) регистрируют электронные спектры?
4. Почему спектры в ультрафиолетовой и видимой областях называют электронными?
5. Представьте принципиальную схему устройства спектрофотометра. Какова функция монохроматора?
6. Как соотносятся между собой электронная, колебательная и вращательная энергии молекулы?
7. Приведите основные типы электронных переходов в молекулах органических веществ. Какие из них требуют наибольшей и наименьшей энергии?
8. Дайте определения понятиям «хромофор» и «ауксохром».
9. Дайте определение понятиям «оптическая плотность» и приведите формулировку закона Бугера-Ламберта-Бера.
10. Что такое « $\epsilon$ » [молярный коэффициент экстинкции (поглощения)]?
11. Почему электронный спектр представляют в форме зависимости  $\epsilon = f(\lambda)$ ?
12. Каковы основные характеристики электронного спектра и электронного перехода?
13. Что такое гипсохромный сдвиг и гипохромный эффект?
14. Что такое батохромный сдвиг и гиперхромный эффект?
15. Чем обусловлены изменения  $\lambda_{max}$  при переходе от алкенов к сопряженным диенам?
16. Чем обусловлены изменения  $\lambda_{max}$  при переходе от диалкилкетонов к кетонам, где карбонильная группа сопряжена с двойной связью углерод-углерод?

17. Что такое тонкая структура сигнала поглощения в электронном спектре? Чем она обусловлена?

18. Что такое изобестическая точка в электронном спектре?

19. Приведите характерные значения  $\lambda_{max}$  (нм) и  $\epsilon$  в рядах:

- а) алканов,
- б) галогеналканов,
- в) аминов,
- г) тиолов,
- д) алкенов и алкинов,
- е) сопряженных полиеновых хромофоров,
- ж) монозамещенных бензолов,
- з) полициклических ароматических углеводородов,
- и) гетероциклических ароматических соединений.

20. Приведите характеристики (интервалы  $\lambda_{max}$  (нм) и значения  $\epsilon$ ) следующих электронных переходов:

- 1.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- 2.  $n \rightarrow \sigma^*$
- 3.  $\pi \rightarrow \pi^*$
- 4.  $n \rightarrow \pi^*$

21. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен  $n \rightarrow \sigma^*$  переход.

22. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход.

23. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен  $n \rightarrow \pi^*$  переход.

## Задачи

### Задача 1

Почему алканы часто используют в качестве растворителей при регистрации электронных спектров органических соединений?

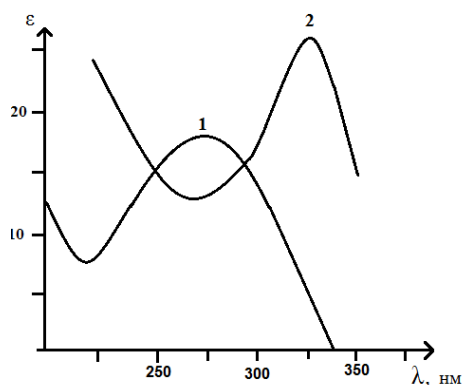
### Задача 2

Объясните, почему в электронном спектре этилена  $\lambda_{\max}$  163 нм, а в спектре 1,3-бутадиена длинноволновая полоса приходится на  $\lambda_{\max}$  217 нм. Приведите схему расположения энергетических уровней  $\pi$ -молекулярных орбиталей этилена и 1,3-бутадиена.

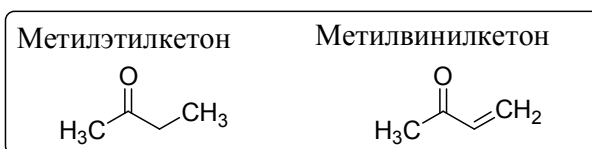
### Задача 3

В электронных спектрах этилена, пропилена, цис-бутена-2 и транс-бутена-2 наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу при  $\lambda_{\max}$  175 нм; 177 нм; 163 нм и 173 нм. Какая полоса соответствует каждому алкену?

### Задача 4



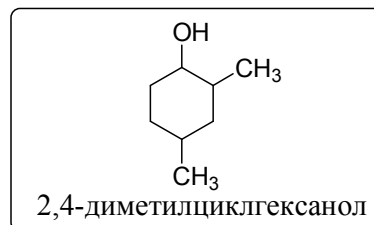
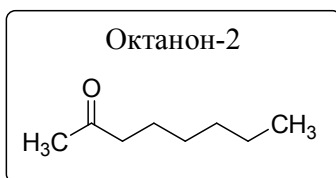
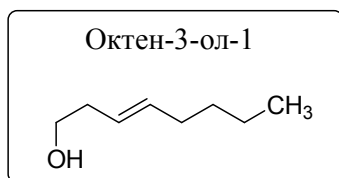
Приведены электронные спектры метилэтилкетона и метилвинилкетона. Какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения.



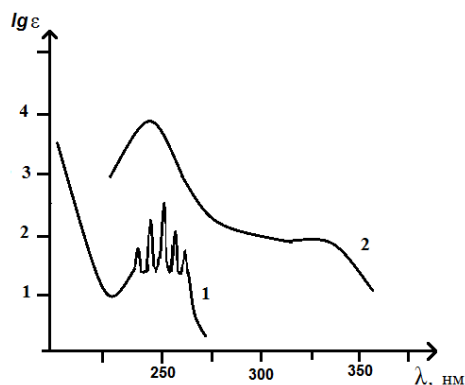
Электронные спектры веществ в гептане.

### Задача 5

Определите, какому из изомеров состава  $C_8H_{16}O$  (октен-3-ол-1; октанон-2; 2,4-диметил-циклогексанол) принадлежит электронный спектр с  $\lambda_{max}$  278 нм ( $\epsilon \sim 25$ ).



### Задача 6

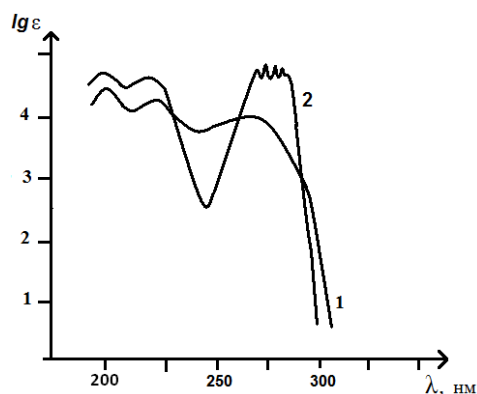


Приведены электронные спектры бензола (1) и нитробензола (2). В чем причина изменения спектра бензола с введением в его кольцо нитрогруппы?

Электронные спектры веществ в гептане.

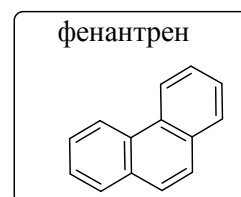
### Задача 7

Установите строение изомерных углеводородов  $C_{14}H_{12}$  по их электронным

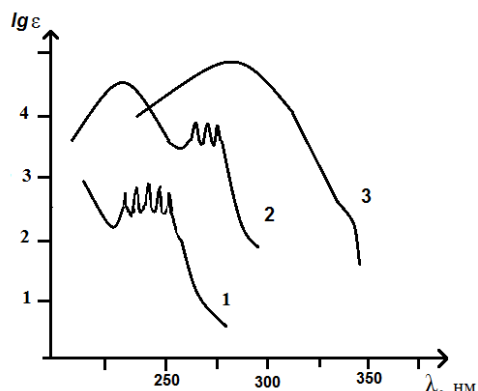


спектрам, записанным в этаноле. Углеводород **А** (спектр 1) при фотолизе в газовой (среде) фазе при  $170^\circ C$  образует фенантрен и изомеризуется в углеводород **Б** (спектр 2). Объясните разницу в электронных спектрах соединений **А** и **Б**.

Электронные спектры соединений 1 и 2 в этаноле.

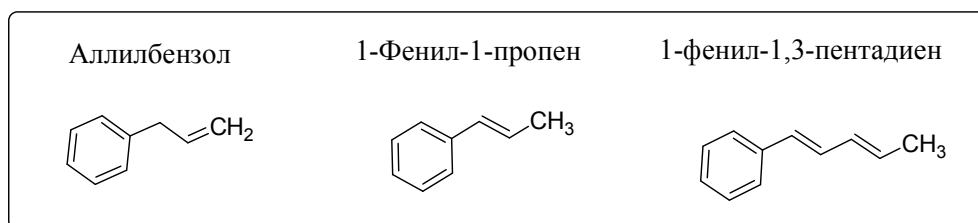


### Задача 8



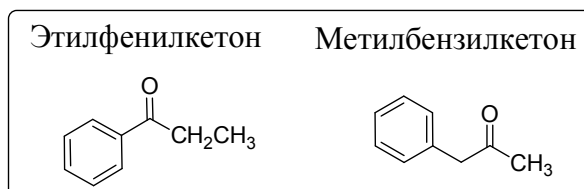
Приведены электронные спектры соединений: аллилбензола, 1-фенил-1-пропена, 1-фенил-1,3-пентадиена. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению. Объясните появление тонкой структуры в спектрах ароматических соединений.

Электронные спектры веществ в гептане.

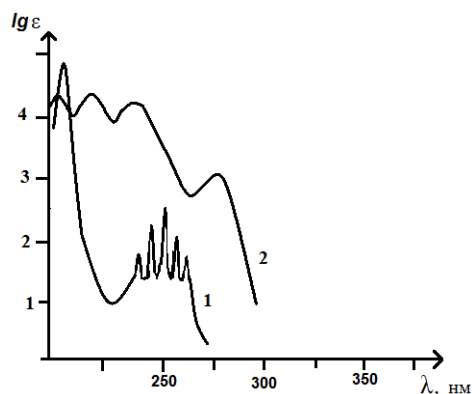


### Задача 9

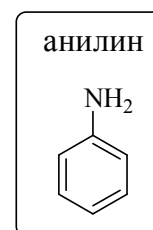
Объясните, как с помощью электронной спектроскопии можно различить изомерные соединения: этилфенилкетон и метилбензилкетон.



### Задача 10

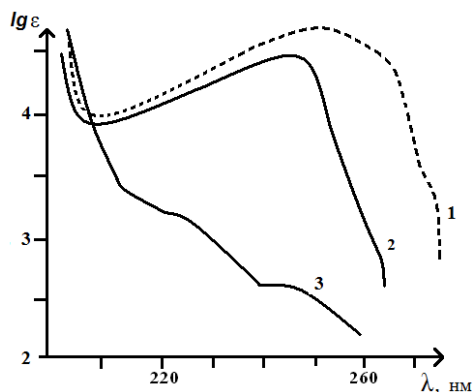


Приведены электронные спектры анилина и его соли. Проведите соотнесение спектров. Объясните причину различий электронных спектров.



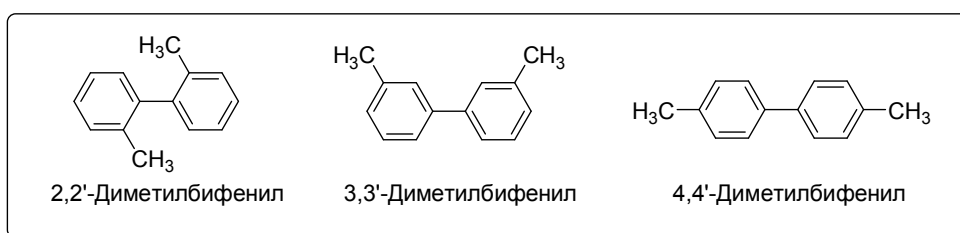
Электронные спектры соединений в воде.

### Задача 11



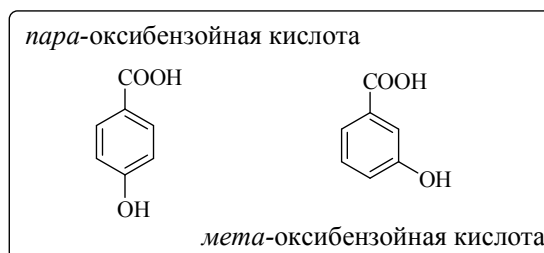
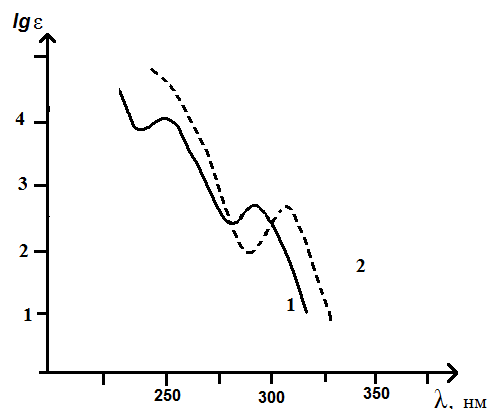
Представлены электронные спектры 2,2'-, 3,3'- и 4,4'-диметилбифенилов. Соотнесите спектры с веществами.

Электронные спектры 2,2'-;3,3'-; 4,4'-диметил-бифенилов.



### Задача 12

Представлены спектры п- и м-оксибензойных кислот в водном щелочном растворе, определите какой спектр отвечает каждому соединению.



Электронные спектры п- и м-оксибензойных кислот в водном щелочном растворе.

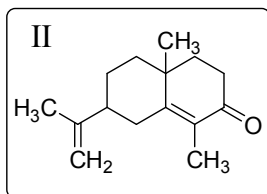
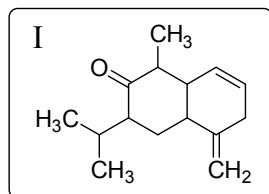
### Задача 13

Раствор п-нитродиметиланилина в воде окрашен в желтый цвет, окраска ослабевает при подкислении, и раствор становится бесцветным. Объясните этот факт.



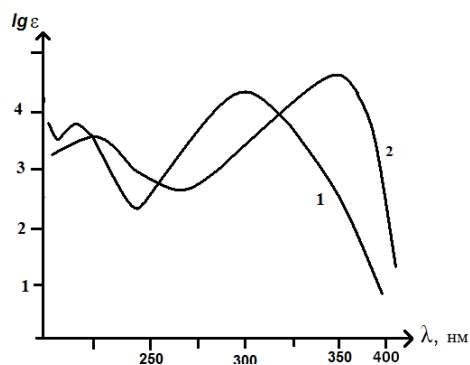
### Задача 14

Для природного соединения  $\alpha$ -циперона были предложены две структурные формулы, сделанные на основе химических методов анализа.



В электронном спектре  $\alpha$ -циперона наблюдается две полосы:  $\lambda_1$  251 нм и  $\lambda_2$  312 нм. На основании этих данных выберите истинную структуру  $\alpha$ -циперона.

### Задача 15

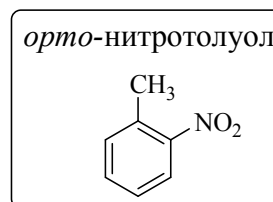
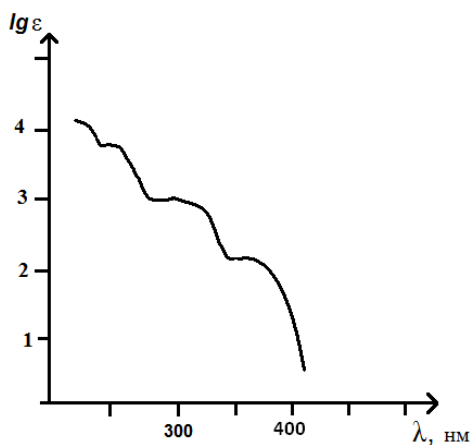


Представлены два спектра соединения состава  $C_6H_5NO_3$  для водного раствора (1) и водно-щелочного раствора (2). Каково строение этого соединения и в чем причина сильного эффекта растворителя

Электронные спектры соединения для водного раствора (1) и водно-щелочного раствора (2).

### Задача 16

Установите структуру соединения состава  $C_7H_5NO_3$ , полученного из *о*-нитротолуола. Используйте электронный спектр данного вещества.

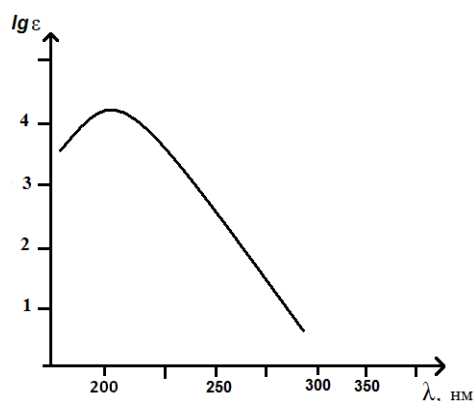


Электронный спектр соединения.



### Задача 17

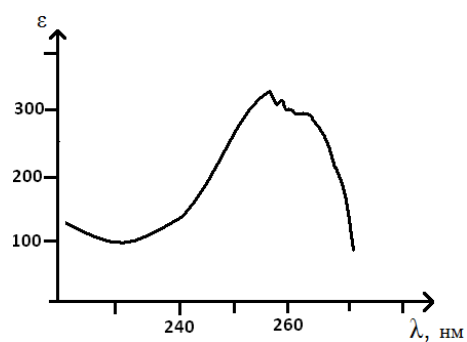
Укажите наиболее вероятные структуры соединения  $C_5H_8O_2$ , имеющего представленный электронный спектр.



Электронный спектр соединения в воде.

### Задача 18

Углеводород состава  $C_8H_{10}$  при окислении дает терефталевую кислоту. Приведен электронный спектр данного соединения. Определите структуру углеводорода.



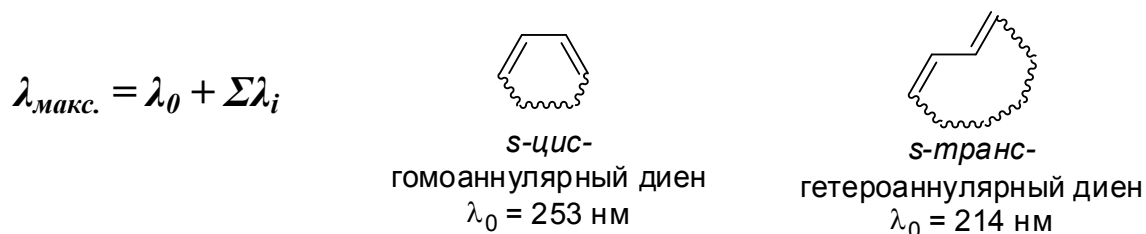
Электронный спектр соединения.



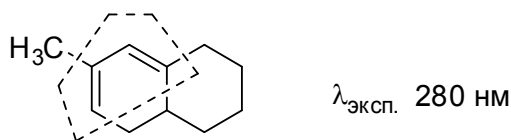
## 9. ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ФИЗЕРА

Положение максимумов поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов некоторых хромофоров можно рассчитать с помощью эмпирических правил Вудворда-Физера, представляющих собой аддитивную схему, в которой каждому структурному фрагменту приписан соответствующий инкремент  $\lambda_i$  (табл. 1 и 2). Расчёт максимума полосы поглощения  $\lambda_{\text{макс.}}$  проводится путём прибавления инкрементов  $\lambda_i$  к значению  $\lambda_0$ , отвечающему базовому хромофору. Примеры расчётов значений  $\lambda_{\text{макс.}}$  с помощью правил Вудворда-Физера и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными приведены на рис. 3 и 4.

**Таблица 1. Правила Вудворда-Физера для расчёта  $\lambda_{\text{макс.}}$  полос поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в сопряжённых диеновых хромофорах.**



Заместитель в диеновой системе	Инкремент $\lambda_i$ , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR <sub>2</sub>	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5

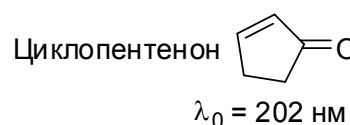
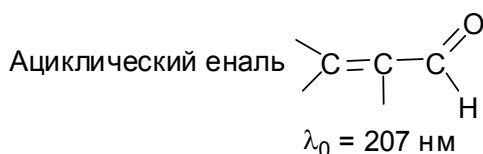
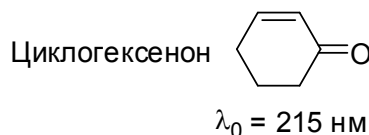
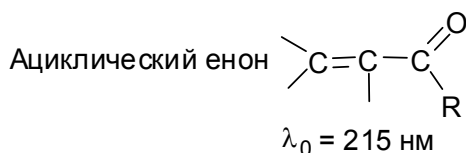
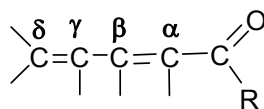


$$\lambda_{\text{расч.}} = 253 (\lambda_0, \textit{s}\text{-цис-}) + 5 (1 \times \text{CH}_3) + 3 \times 5 (3 \times \text{ост. циклов}) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 278 \text{ нм}$$

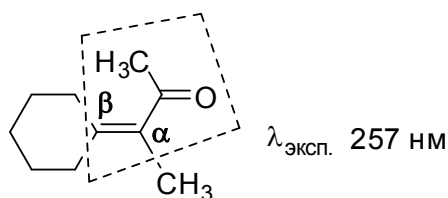
**Рисунок 3.** Пример расчёта  $\lambda_{\text{макс.}}$  полосы поглощения диена по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 1).

**Таблица 2. Правила Вудворда-Физера для расчёта  $\lambda_{\text{макс.}}$  полос поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в сопряжённых еноновых хромофорах.**

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$



Заместитель в еноновой системе	Инкремент $\lambda_i$ , нм			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Алкильная группа или остаток цикла	10	12	18	18
Cl	15	12	—	—
Br	25	30	—	—
O-Алкильная группа	35	30	—	—
S-Алкильная группа	—	85	—	—
NR <sub>2</sub>	—	89	—	—
ОН	35	30	—	50
Ацетоксигруппа $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	6	6	6	6
Связь C=C ( $\gamma$ - $\delta$ ) и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	30			
Экзоциклическая связь C=C	5			
Фрагмент гомоаннулярного диена	39			



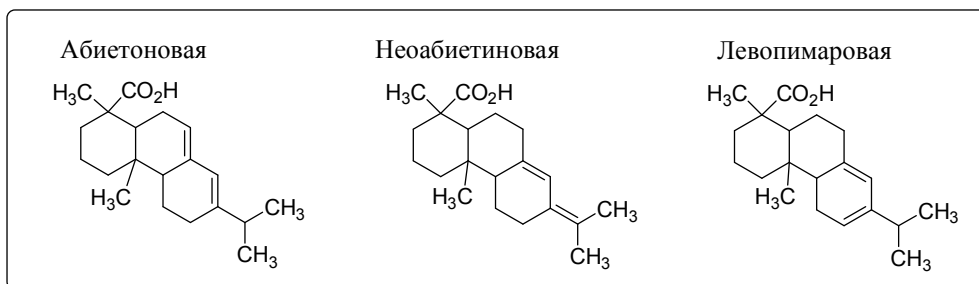
$$\lambda_{\text{расч.}} = 215 (\lambda_0, \text{ ацикл. енон}) + 10 (1 \times \text{CH}_3 \text{ в } \alpha) + 2 \times 12 (2 \times \text{ ост. циклов в } \beta) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 254 \text{ нм}$$

**Рисунок 4.** Пример расчёта  $\lambda_{\text{макс.}}$  полосы поглощения енона по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 2).

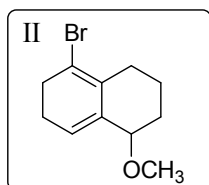
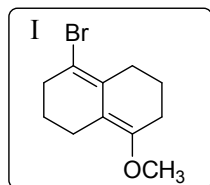
## Задачи на правила Вудворда-Физера

### Задача 19

Используя правила Вудворда, определите какому из изомерных соединений дитерпеновых кислот: абиетиновой, неоабиетиновой или левопимаровой принадлежит электронный спектр с  $\lambda_{\max}$  250 нм.



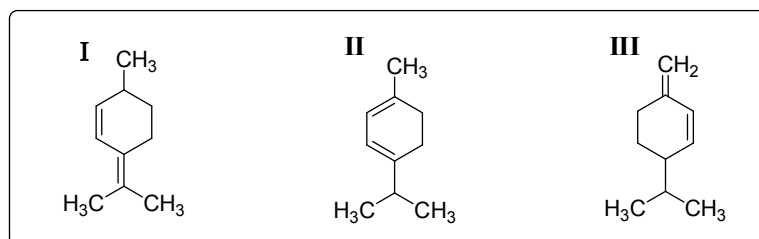
### Задача 20



Одно из двух изомерных соединений имеет  $\lambda_{\max}$  288 нм. Установите его строение с помощью правила Вудворда.

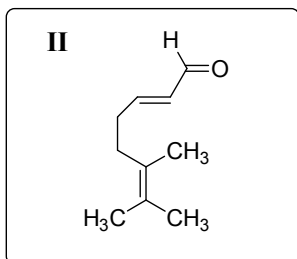
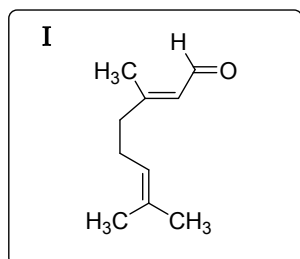
### Задача 21

Получен один из моноциклических монотерпенов:  $\alpha$ -терпинен (I) или пентадиены (II), (III). На основании электронного спектра этого соединения, имеющего  $\lambda_{\max}$  265 нм ( $\epsilon \sim 6500$ ), используя правила Вудворда, определите истинную структуру полученного соединения.



### Задача 22

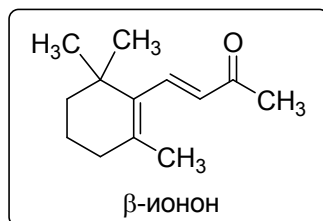
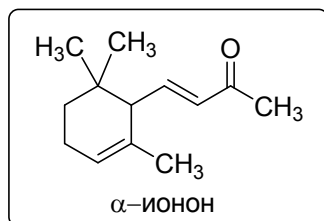
Из лимонграссового масла получают альдегид цитраль состава  $C_{10}H_{16}O$ , который обладает характерным лимонным запахом. В электронном



спектре цитраля  $\lambda_{\max}$  235 нм ( $\epsilon \sim 14800$ ). Предлагаются две структурные формулы для цитраля I и II. Установите, какая структура отвечает строению цитраля, используя правила Вудворда.

### Задача 23

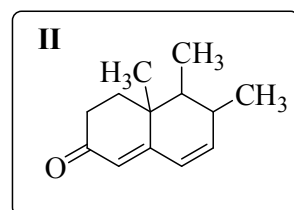
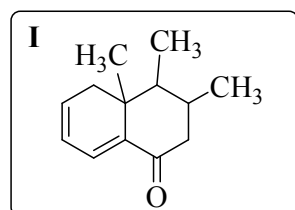
Изомерные природные соединения  $\alpha$ - и  $\beta$ -иононы, которые являются природными каротиноидными пигментами, родственными витамину А, имеют электронные спектры:



1)  $\lambda_{\max}$  228 нм ( $\epsilon$  14000); 2)  $\lambda_{\max}$  296 нм ( $\epsilon$  1500). Какой спектр отвечает каждому соединению. Рассчитайте полосы поглощения по правилам Вудворда.

### Задача 24

Выберите из двух природных карбонильных соединений (I) и (II) то,

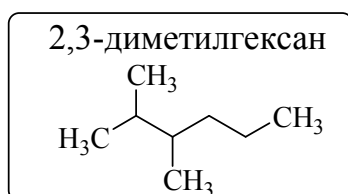


электронный спектр которого отвечает следующим данным:  $\lambda_{\max}$  283 нм. Используйте правило Вудворда.

### Задача 25

Укажите наиболее вероятные структуры карбонильного соединения  $C_6H_{10}O$ , имеющего полосу при  $\lambda_{max}$  228 нм ( $lg\epsilon$  3.76).

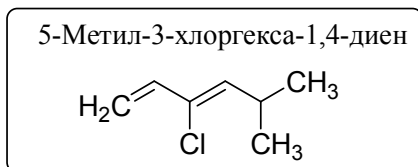
### Задача 26



Углеводород состава  $C_8H_{14}$  при каталитическом гидрировании превращается в 2,3-диметилгексан. Каково строение этого углеводорода, если его электронный спектр характеризуется одной полосой поглощения  $\lambda_{max}$  240 нм ( $\epsilon$  17750).

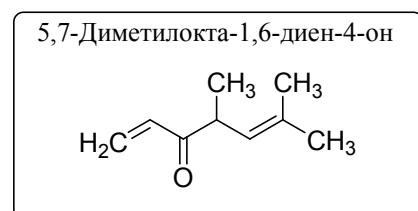
### Задача 27

При гидролизе 5-метил-3-хлор-гекса-1,4-диена выделены два изомерных



спирта, спектр одного содержит полосу  $\lambda_{max}$  223 нм ( $\epsilon \sim 10^4$ ), второго  $\lambda_{max}$  236 нм ( $\epsilon \sim 10^4$ ). Каково их строение?

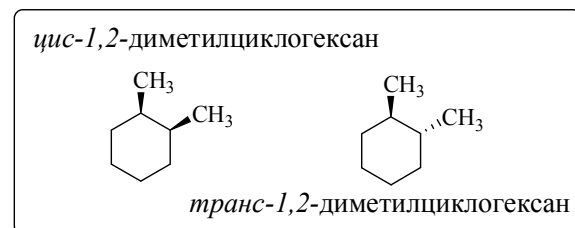
### Задача 28



Какое соединение получается из 5,7-диметилокта-1,6-диен-4-она под действием сначала  $PCl_5$ , затем  $KOH/EtOH$ , если в электронном спектре этого соединения  $\lambda_{max}$  240 нм.

### Задача 29

Углеводород состава  $C_8H_{12}$  гидрируется с образованием цис- и транс-1,2-

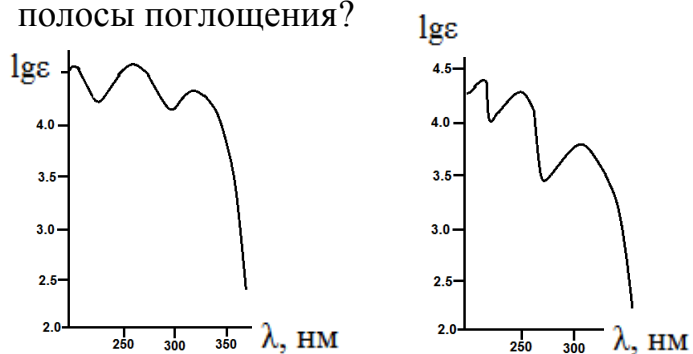


диметилциклогексанов. Каково строение неизвестного углеводорода, если его электронный спектр содержит только одну полосу поглощения при  $\lambda_{max}$  234 нм ( $\epsilon$  16200).

## Дополнительные задачи

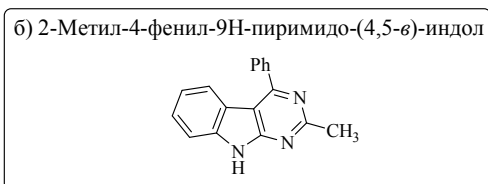
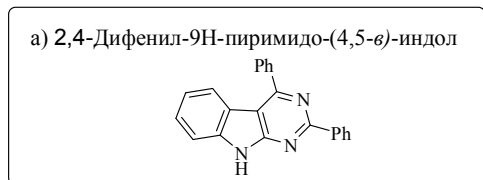
### Задача 30

Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 2,4-дифенил-9Н-пиримидо-[4,5-*в*]-индолу; б) 2-метил-4-фенил-9Н-пиримидо-[4,5-*в*]-индолу. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



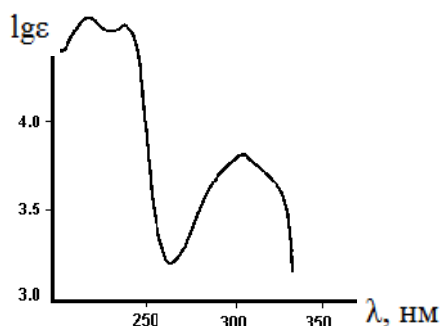
I: Электронный спектр  
 $\lambda, \text{нм} (\lg \epsilon)$ : 209(4.63),  
 266(4.63), 323(4.33).

II: Электронный спектр  
 $\lambda, \text{нм} (\lg \epsilon)$ : 216(4.39),  
 252(4.18), 301(3.81)

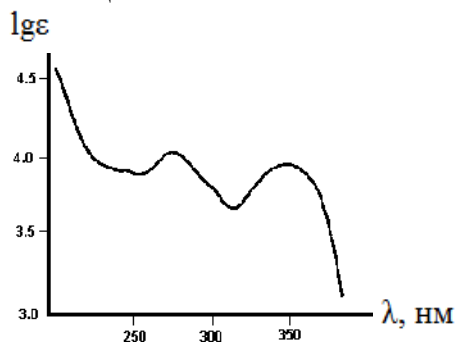


### Задача 32

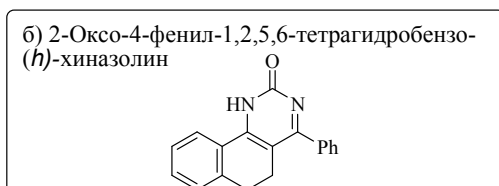
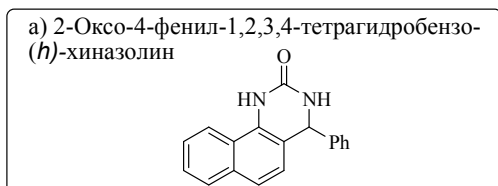
Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидробензо-(*h*)-хиназолину; б) 2-оксо-4-фенил-1,2,5,6-тетра-гидробензо-(*h*)-хиназолину. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр  
 $\lambda, \text{нм} (\lg \epsilon)$  : 220 (4.62), 240(4.58), 306(3.85).

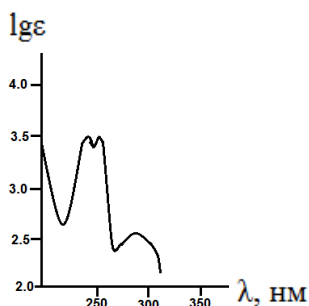


II: Электронный спектр  
 $\lambda, \text{нм} (\lg \epsilon)$ : 250(3.94), 280(4.06), 352(3.99).

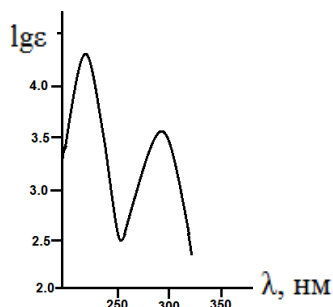


### Задача 33

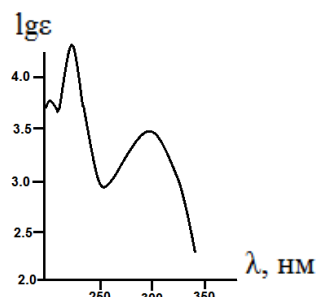
Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) пиримидину; б) 2-аминопиримидину, в) 2-диметиламинопиримидину. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 238(3.35),  
 242(3.36), 280(2.51).



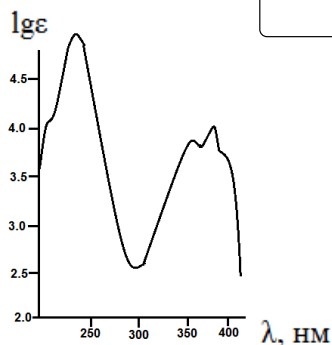
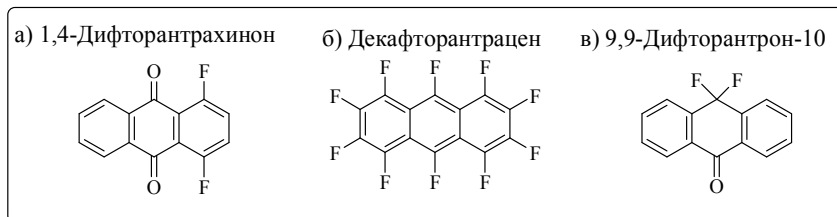
II: Электронный спектр  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 226(4.22),  
 296(3.56), 315(3.36).



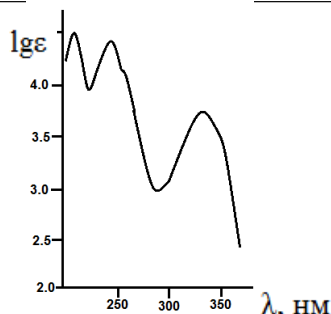
III: Электронный спектр  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 207(3.78),  
 243(4.29), 315(3.36)

### Задача 34

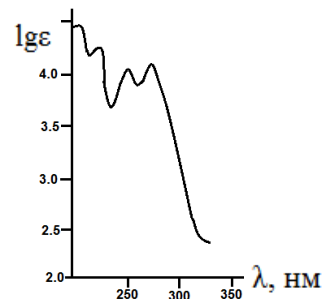
Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) 1,4-дифторантрахинону; б) декафторантрацену, в) 9,9-дифторантрон-10. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр



II: Электронный спектр  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 217 (4.08),  
 247(5.03), 355 (3.88),  
 372(4.05), 385(3.72).



III: Электронный спектр



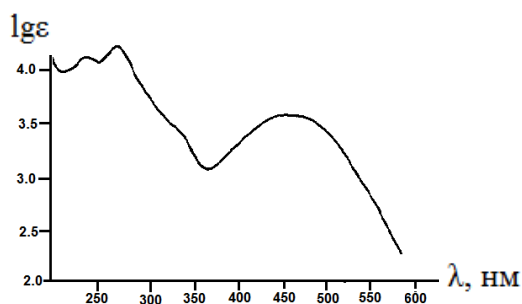
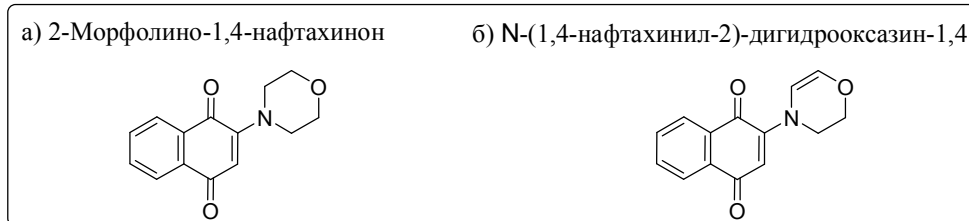
$\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 208(4.55),  
250(4.46), 261п(4.15),  
337(3.83).

III: Электронный спектр

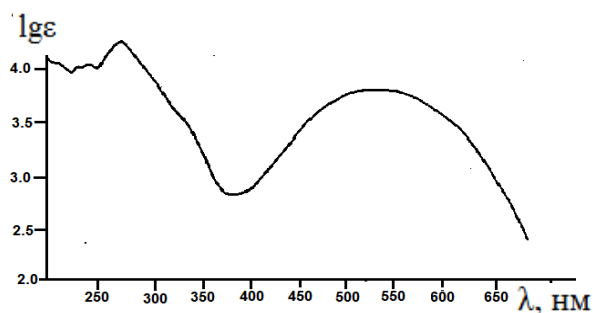
$\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 206(4.46),  
230(4.33), 254(4.06),  
276(4.13)

### Задача 35

Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 2-морфолино-1,4-нафтохинону; б) N-(1,4-нафтахинону)-2-дигидрооксазину-1,4. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



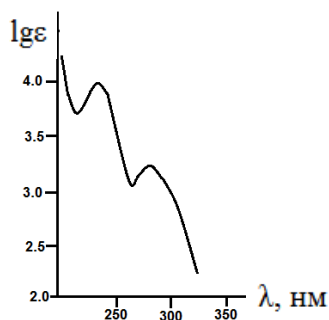
I: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 238 (4.13), 272(4.23)  
454(3.57).



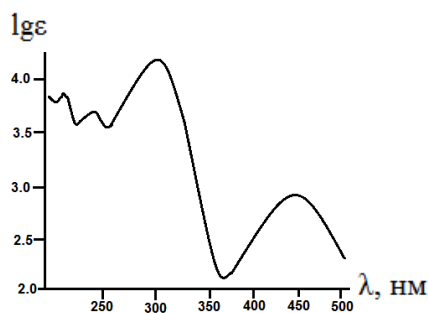
II: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 235 (4.02), 248 (4.04),  
278(4.25), 525(3.76).

### Задача 36

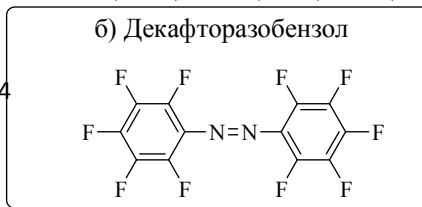
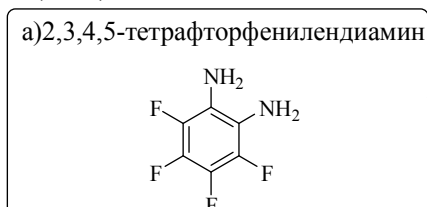
Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 2,3,4,5-тетрафтор-фенилендиамину; б) декафторазобензолу. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ):  
234 (3.98), 284(3.29).

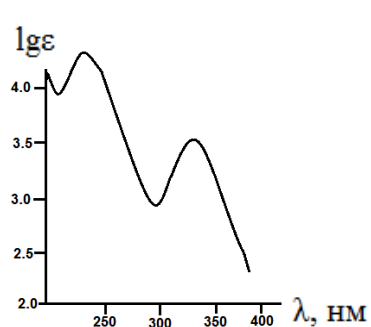


II: Электронный спектр  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ):  
222п(3.89), 252(3.70), 310(4.31), 450 (2,90)

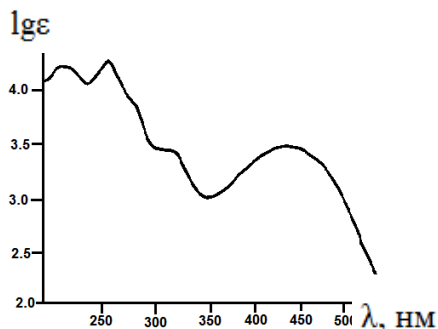


### Задача 37

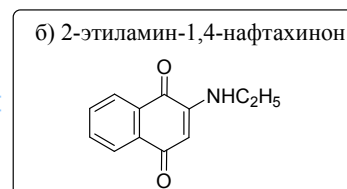
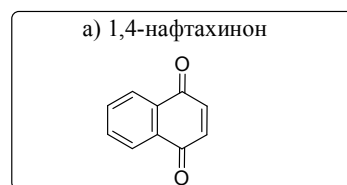
Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) 1,4-нафтохинону; б) 2-этиламино-1,4-нафтохинону? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda, \text{нм}$  ( $lg\epsilon$ ): 246 (4.32), 332(3.50).

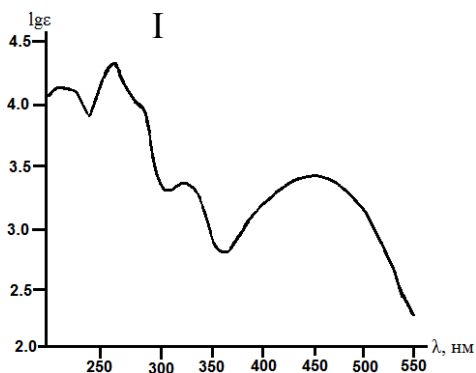


II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda, \text{нм}$  ( $lg\epsilon$ ): 224(4.25), 270 (4.30), 330(3.46), 450(3.49).

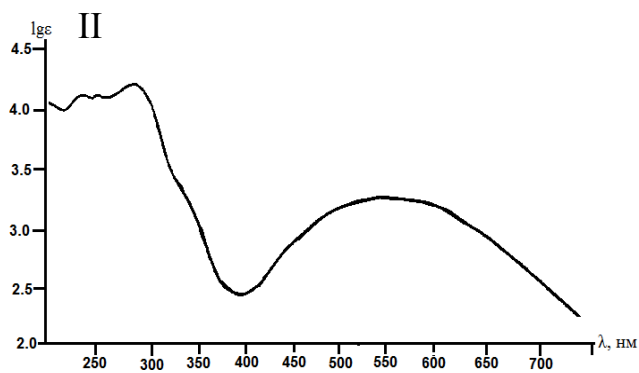


### Задача 38

Определите какой спектр отвечает какому соединению? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

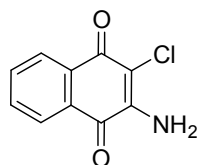


I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda, \text{нм}$  ( $lg\epsilon$ ): 220 (4.14), 268(4.35) 290 (4.03), 333(3.37), 450(3.45)

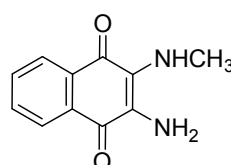


II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda, \text{нм}$  ( $lg\epsilon$ ): 242(4.15), 258 (4.15), 295(4.25), 550(3.30)

а) 2-хлор-3-амино-1,4-нафтохинон



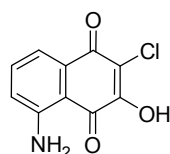
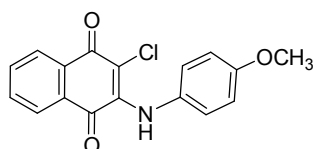
б) 2-метиламино-3-амино-1,4-нафтохинон



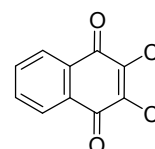
### Задача 39

На рисунках представлены электронные спектры соединений: а) 2-хлор-3-п-толуидино-1,4-нафтахинона; б) 2-хлор-5-амино-3-окси-1,4-нафтахинона; в) 2,3-дихлор-1,4-нафтахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению. Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

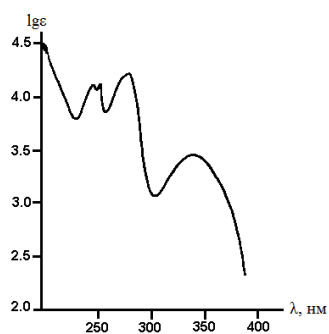
а) 2-хлор-3-п-толуидино-1,4-нафтахинон



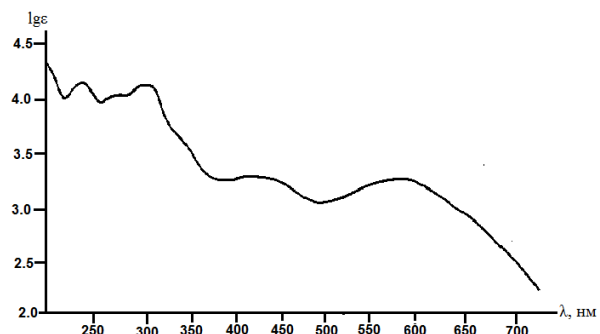
в) 2,3-дихлор-1,4-нафтахинон



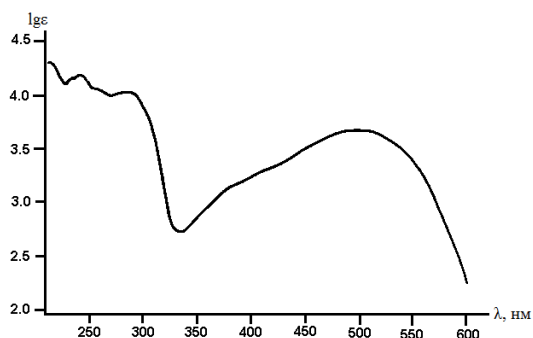
б) 2-хлор-5-амино-3-окси-1,4-нафтахинон



I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм( $\lg\varepsilon$ ): 246 (4.11), 254(4.12), 280(4.22), 340(3.45).



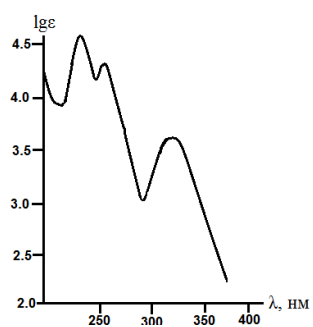
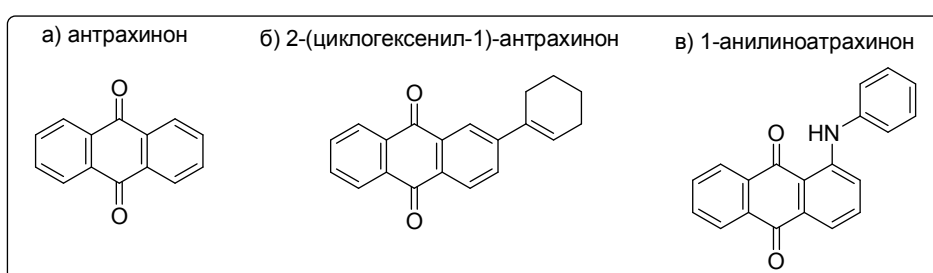
II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм( $\lg\varepsilon$ ): 243 (4.20), 290 (4.09) 314(4.18), 430(3.34), 600(3.33).



III: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , 278(4.04), 386(3.22), 495(3.72).  
 нм(lg $\epsilon$ ): 207 (4.30), 228 (4.16), 236(4.19),

### Задача 40

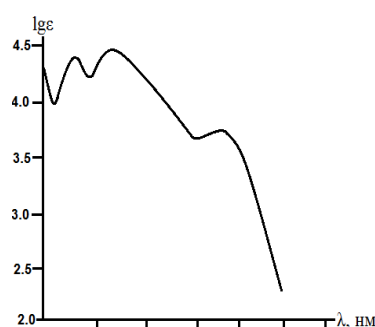
Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) антрахинону; б) 2-(циклогексенил-1)-антрахинону; в) 1-анилиноантрахинону? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 252 (4.68), 272(4.21), 324(3.72).



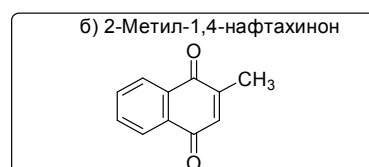
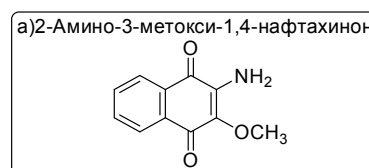
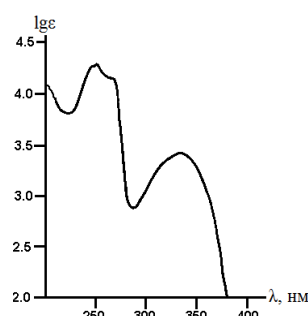
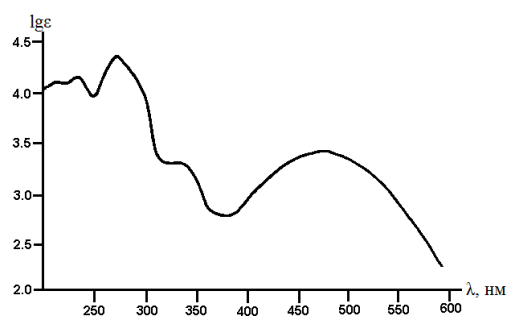
II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 252(4.69), 324 (3.94), 508(3.72).



III: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 246(4.33), 278 (4.39), 376(3.52).

### Задача 41

Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) 2-метил-1,4 - нафтахинону; б) 2-амино-3-метокси-1,4-нафтахинону? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

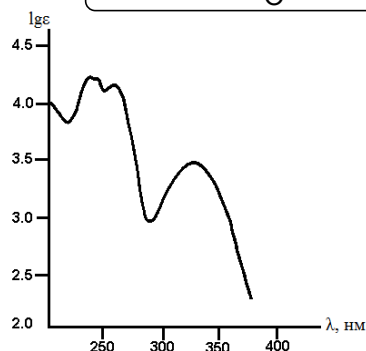
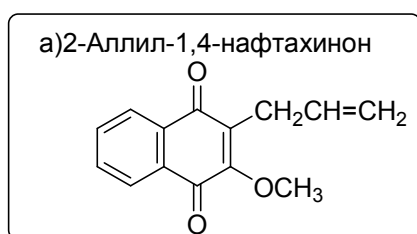


I: Электронный спектр этаноле  
 $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 213(4.11), 235 (4.16),  
 272(4.36), 335(3.31), 475(3.42).

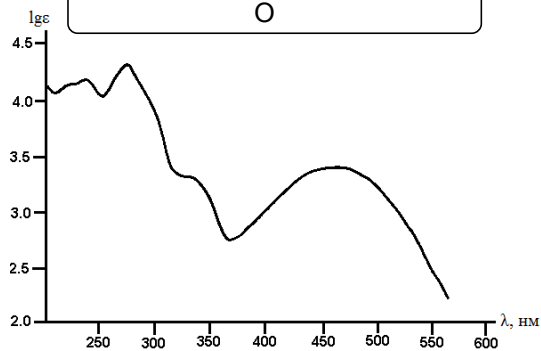
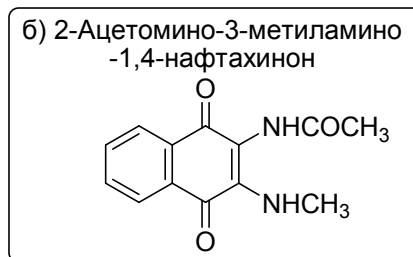
II: Электронный спектр этаноле  
 $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 246 (4.30), 250(4.32),  
 264(4.18), 332(3.45).

### Задача 42

Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) 2-аллил-1,4 - нафтахинону; б) 2-ацетиламино-3-метиламино-1,4-нафтахинону? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?



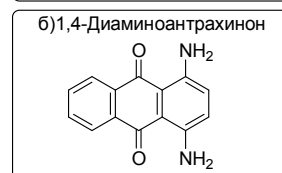
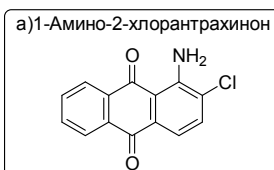
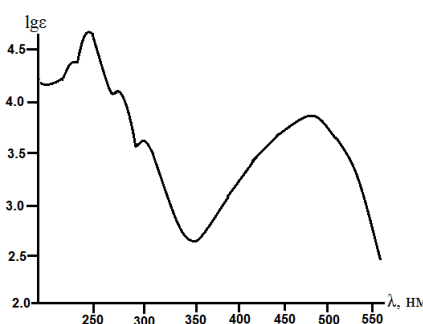
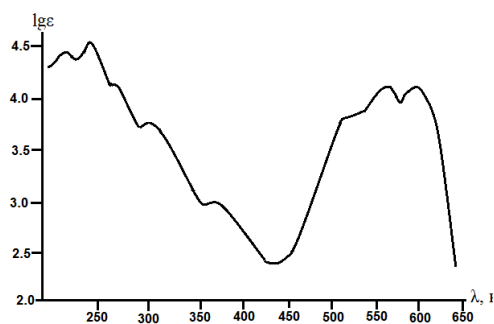
I: Электронный спектр  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 244 (4.24), 251(4.22) 266(4.17), 334(3.47).



II: Электронный спектр  $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ ): 225 (4.15), 235(4.19), 273(4.34), 330 (3.33), 460(3.43).

### Задача 43

Определите какой спектр отвечает какому соединению: а) 1-амино-2-хлорантрахинону; б) 1,4-диаминоантрахинону? Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения? (спектры записаны в этаноле)

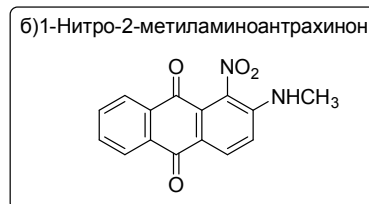
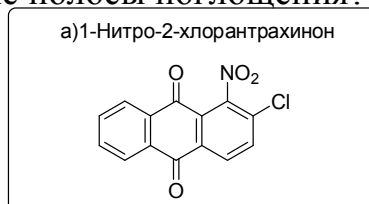
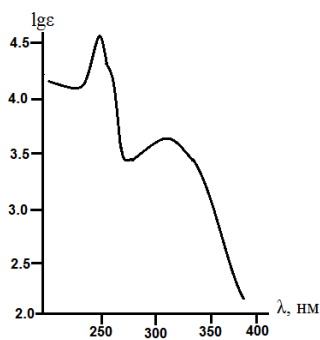
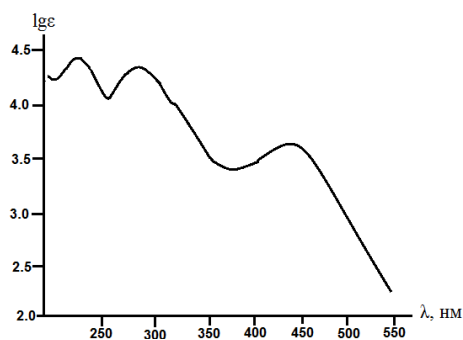


I: Электронный спектр  $\lambda$ , нм( $\lg \epsilon$ ):  
 230 (4.48), 250(4.57) 272 (4.10),  
 306(3.76), 360 (2.99), 510 (3.90),  
 550(4.19), 590(4.19).

II: Электронный спектр  $\lambda$ ,  
 нм( $\lg \epsilon$ ): 230 (4.40), 246(4.54)  
 272(4.10), 308(3.60), 472(3.87).

### Задача 44

Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 1-нитро-2-хлор-антрахинону; б) 1-нитро-2-метиламиноантрахинону? Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?

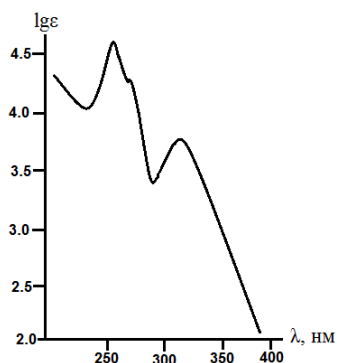


I: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм( $\lg \epsilon$ ): 244 (4.41), 296(4.28)  
 334 (3.94), 448(3.59).

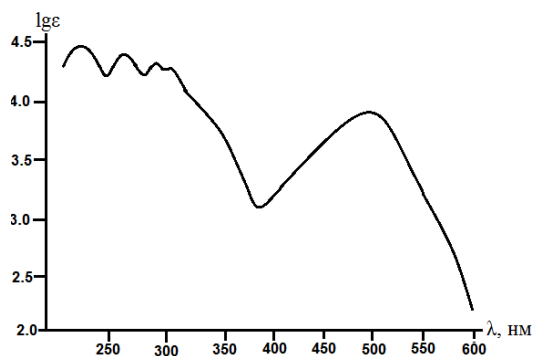
II: Электронный  
 спектр в этаноле  $\lambda$ ,  
 нм( $\lg \epsilon$ ): 258(4.57), 276  
 (4.13), 324(3.63).

### Задача 45

Даны два спектра соединений: а) 1-бром-3-хлор-антрахинона; б) 1,3-бис-(метиламино)-антрахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению. Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?

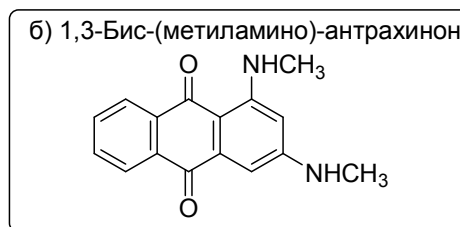
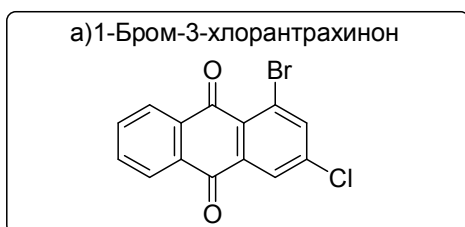


29



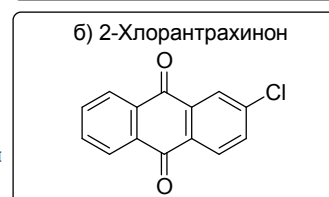
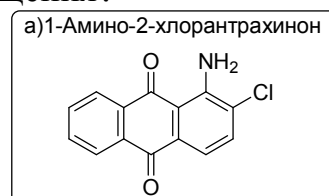
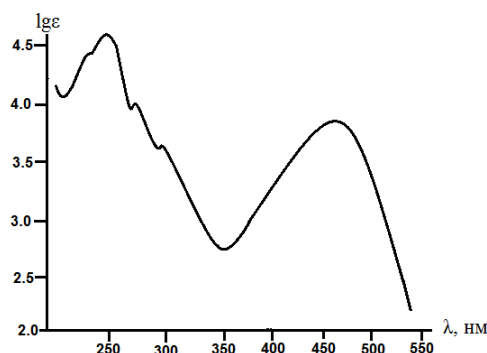
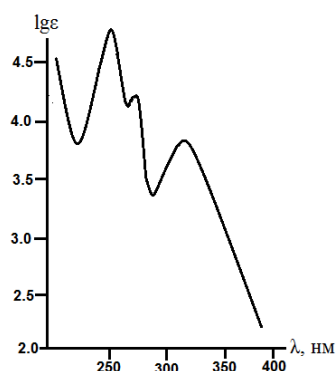
I: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм( $\lg \epsilon$ ): 262 (4.63), 278 (4.19) 336(3.77).

II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм  
( $\lg \epsilon$ ): 232 (4.47), 270(4.37) 298(4.20),  
314(4.16), 334 (3.96), 516(3.90)



### Задача 46

Определите какой спектр отвечает каждому соединению: а) 2-хлорантрахинону; б) 1-амино-2-хлорантрахинону? Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?

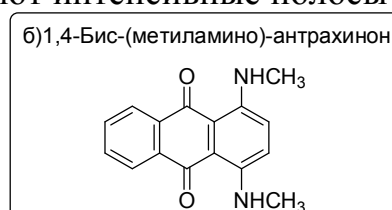


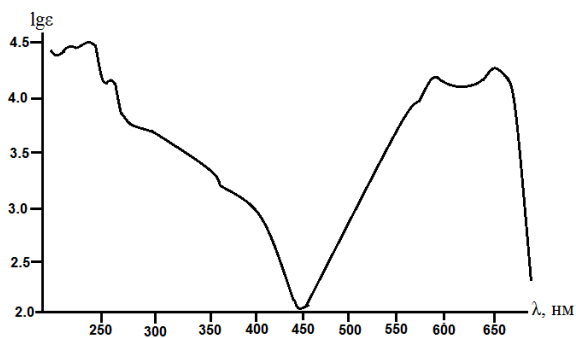
I: Электронный спектр  
 $\lambda$ , нм( $\lg \epsilon$ ): 256 (4.75),  
276(4.28) 326(3.74).

II: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм( $\lg \epsilon$ ): 230 (4.40), 246 (4.54), 272  
(4.10), 308 (3.60), 472(3.87)

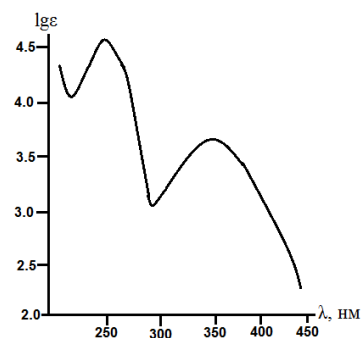
### Задача 47

Даны два спектра соединений: а) 1-метил-4-хлор-антрахинона; б) 1,4-бис-(метиламино)-антрахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?





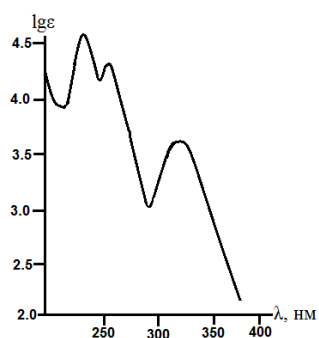
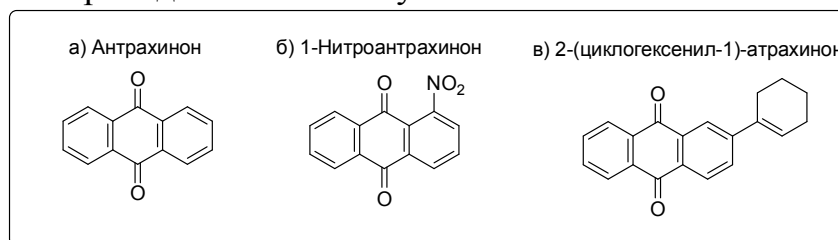
I: Электронный спектр  $\lambda$ , нм( $\lg\epsilon$ ): 234 (4.43), 256(4.51), 274 (4.17), 306 (3.72), 370 (3.31), 558 (3.92), 596(4.22), 640(4.28).



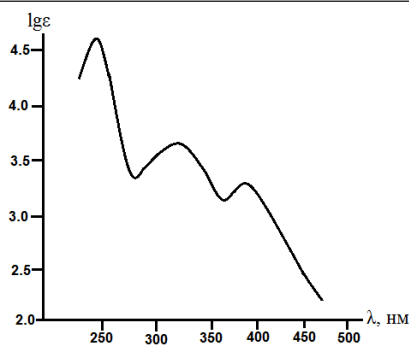
II: Электронный спектр  $\lambda$ , нм( $\lg\epsilon$ ): 254(4.62), 350(3.69)

### Задача 48

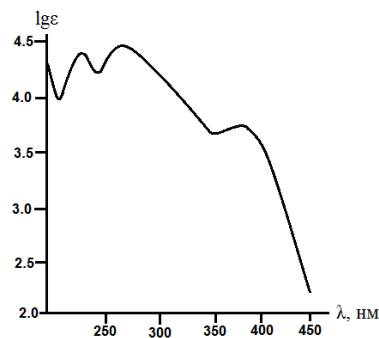
Даны три спектра соединений: а) антрахинона; б) 2-(циклогексенил-1) - антрахинона; в) 1-нитроантрахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм( $\lg\epsilon$ ): 252 (4.68), 272(4.21) 324(3.72).



II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм( $\lg\epsilon$ ): 256(4.56), 330(3.62), 400(3.20).

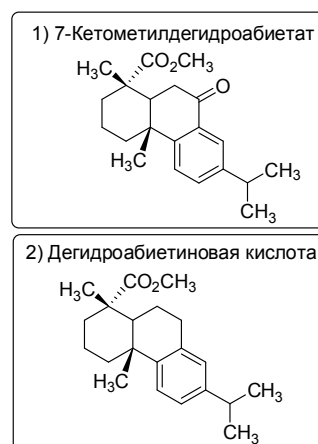
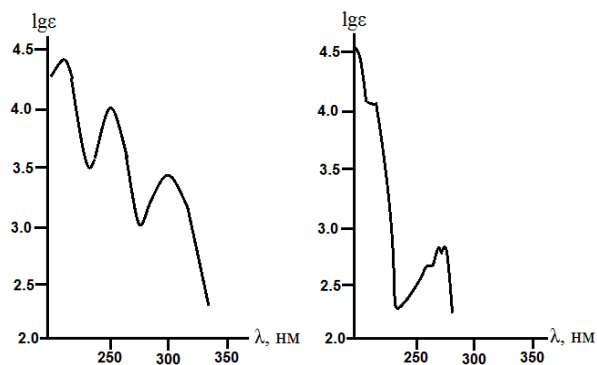


III: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм( $\lg\epsilon$ ): 246(4.33), 278 (4.39), 376(3.52)

### Задача 49

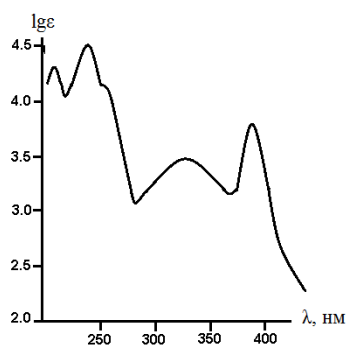
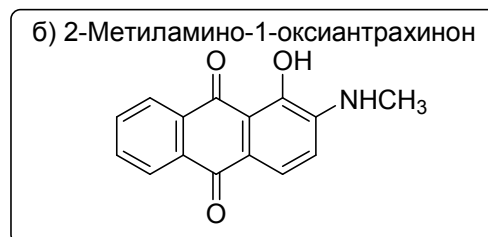


Приведены электронные спектры: а) 7-кетометилдегидроабиетата ( $C_{21}H_{28}O_3$ ); б) дегидроабиетиновой кислоты ( $C_{20}H_{28}O_2$ ). Определите какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?

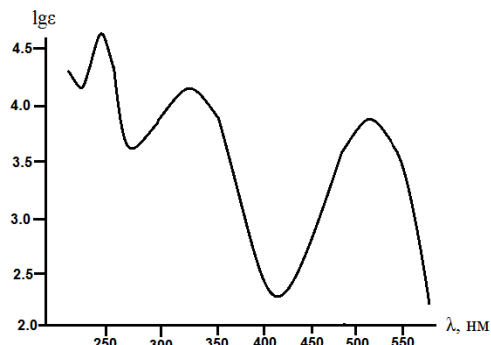


### Задача 50

Даны два спектра соединений: а) 1-оксиантрахинона; б) 2-метиламино-1-оксиантрахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?



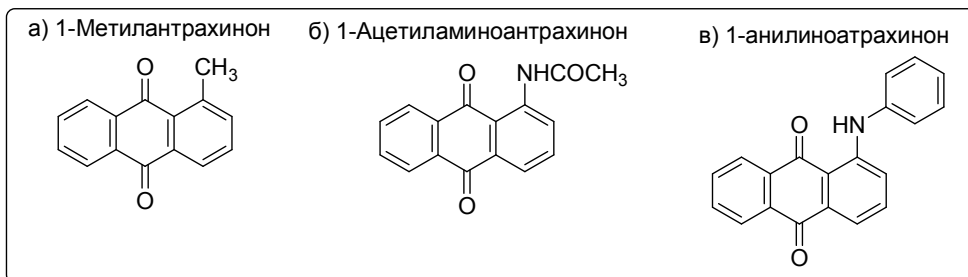
I: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 216 (4.35), 252(4.48),  
 276п(4.11), 336(3.47), 398(3.76).



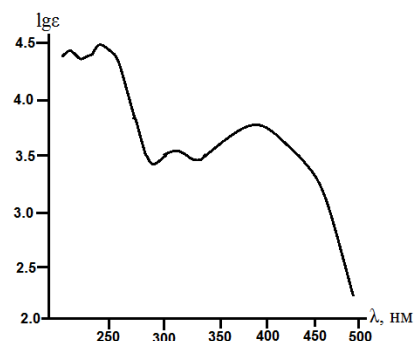
II: Электронный спектр в этаноле  
 $\lambda$ , нм( $lg\epsilon$ ): 258 (4.58), 330(4.14),  
 522(3.94).

### Задача 51

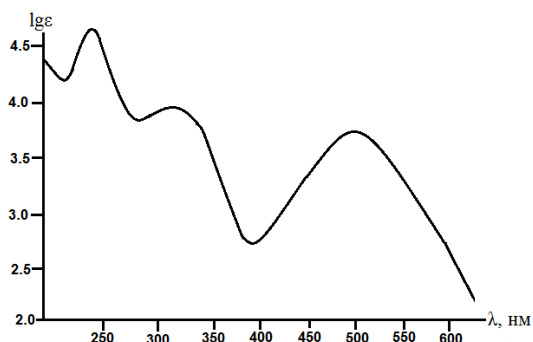
Даны три спектра соединений: а) 1-метилантрахинона; б) 2-ацетиламиноантрахинона; в) 1-анилиноантрахинона. Определите какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения. Каким электронным переходам соответствуют интенсивные полосы поглощения?



I: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 256 (4.66), 272п(4.17) 336(3.72).



II: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 226 (4.42), 262(4.49) 332(3.48), 400(3.75).



III: Электронный спектр в этаноле  $\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 252(4.69), 324 (3.94), 508(3.72).

## 10. Библиографический список

- 1 Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009.
- 2 Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М: Мир, 2008.
- 3 Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. Москва: Техносфера, 2007.
- 4 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.
- 5 Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М: Мир, 2003.
- 6 Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1995.
- 7 Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М: Мир, 1992.
- 8 Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Химия, 1987.
- 9 Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985.
- 10 Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высш. школа, 1984.
- 11 Драго Р. Физические методы в химии, в 2-х т. М.: Мир, 1981.
- 12 Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
- 13 Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.:Мир, 1974.

**Елена Владимировна Гриненко  
Мария Алексеевна Санджиева  
Александр Викторович Васильев**

# **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Методические указания, контрольные вопросы и задачи по дисциплине  
«Инструментальные методы анализа органических соединений»  
для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая  
технология» и 18.03.02 «Энерго-ресурсосберегающие процессы в  
химической технологии и биотехнологии»

*Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета*

---

Подписано в печать с оригинал макета 09.2014

Формат

Уч.-изд. л.

---

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет  
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ  
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5.