

ЭЛЕКТРОННАЯ (УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ)

СПЕКТРОСКОПИЯ

**Электронная
(ультрафиолетовая)
спектроскопия изучает
электронные переходы между
валентными молекулярными
орбиталями.**

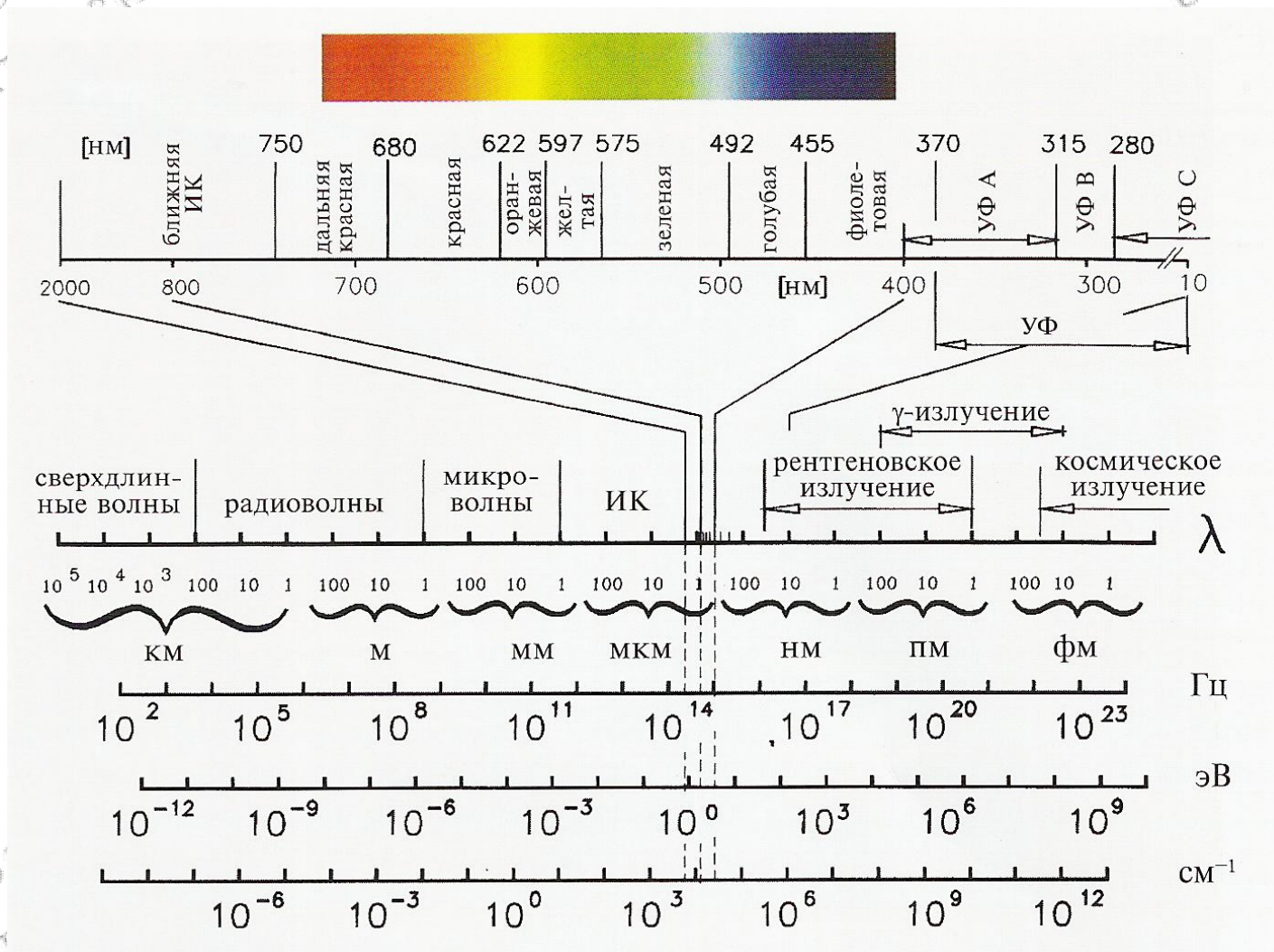
Электронная спектроскопия

Электронные переходы в молекулах органических соединений проявляются в диапазоне 180-750 нм, который подразделяется на два поддиапазона:

180-430 нм – ближняя ультрафиолетовая область;

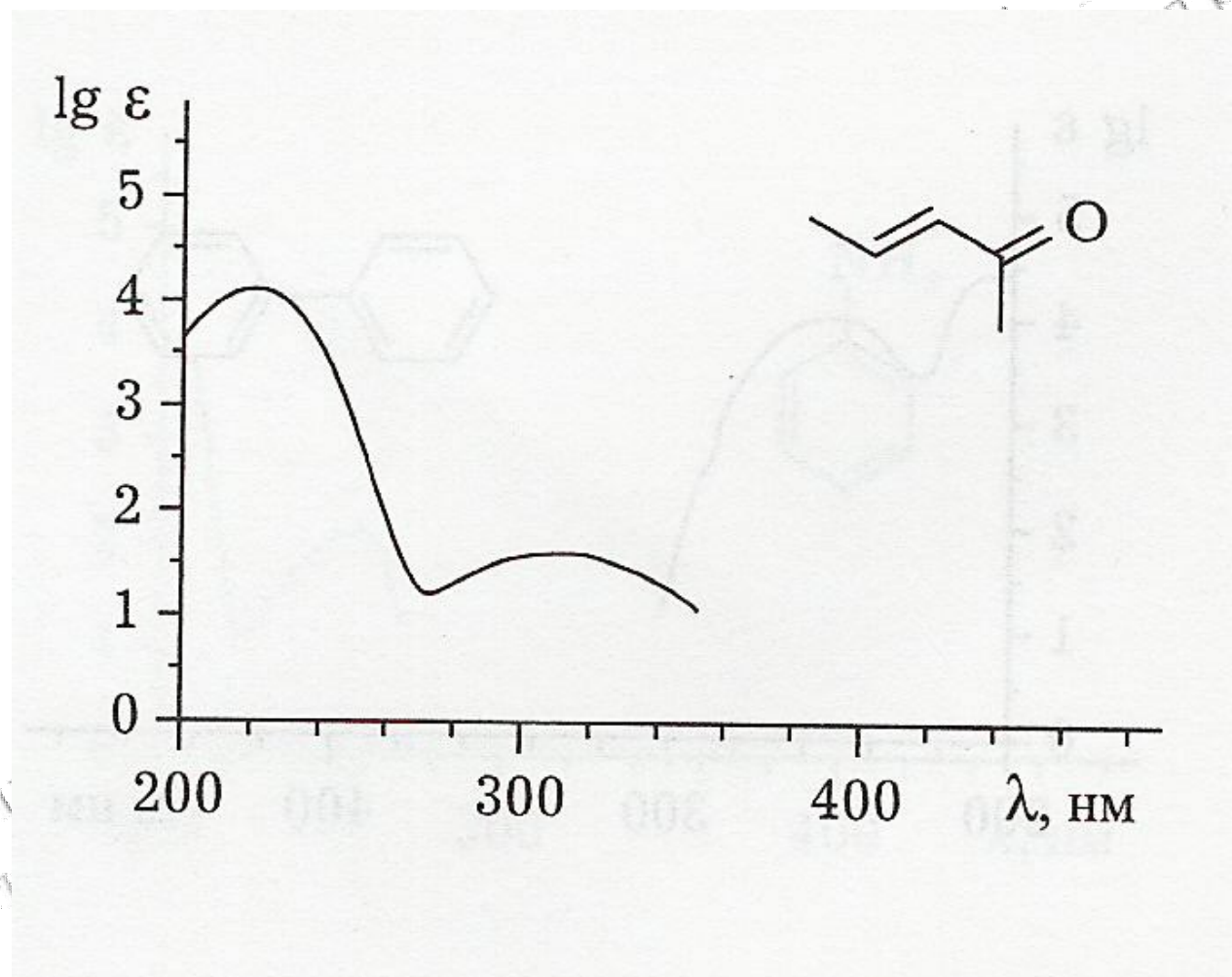
430-750 нм – область видимого света.

Области видимого и УФ-света



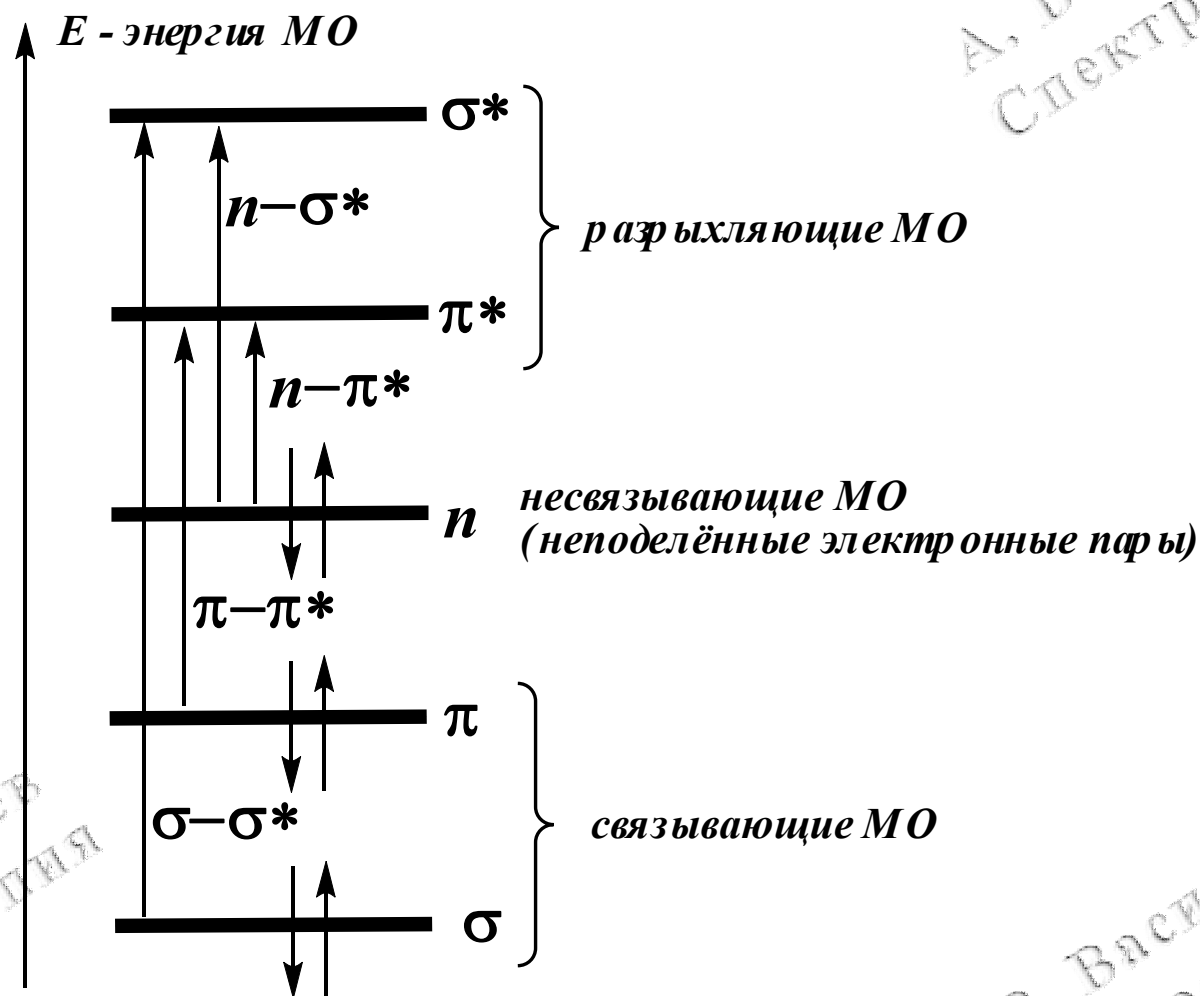
Электронная спектроскопия

УФ-спектр пентен-3-она-2



Электронная спектроскопия

Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических соединений



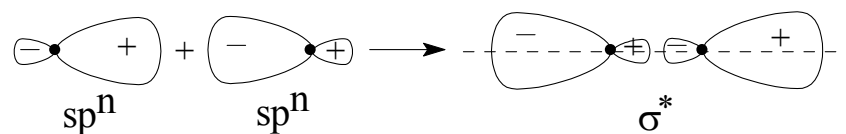
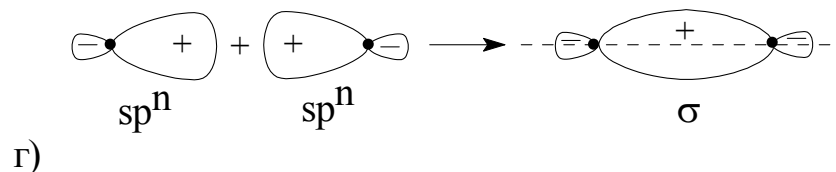
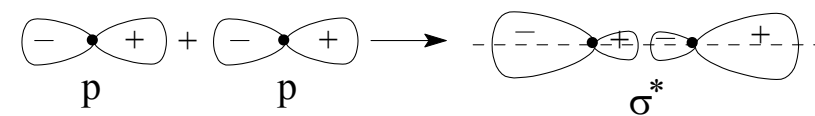
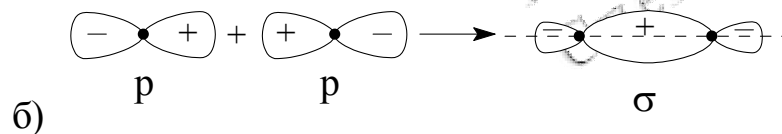
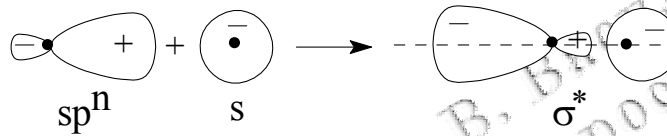
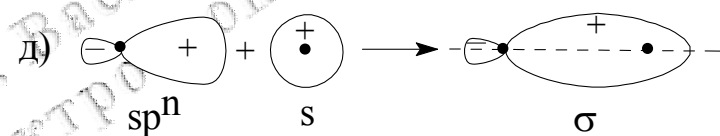
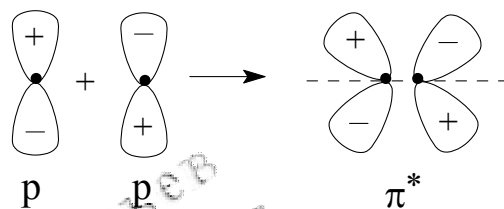
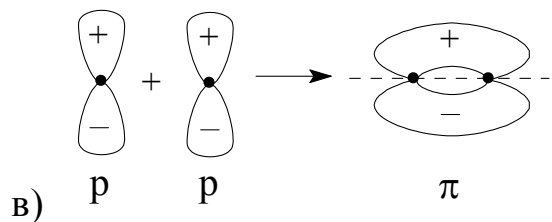
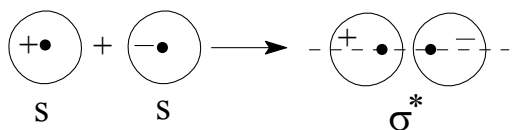
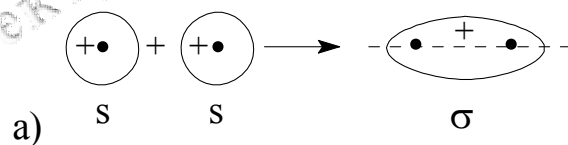
Электронная спектроскопия

σ , σ^* - уровни простых σ -связей: C-C, C-H, C-O, C-N, C-Hal и др.

π , π^* - уровни кратных π -связей: C=C, C=N, C=O, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N и др.

n – уровень несвязывающих неспаренных электронов, не участвующих в образовании хим. связей: O: , N: , S: , Hal: и др.

Типы перекрывания s , p и sp^n -гибридных АО и образующиеся при этом связывающие и разрыхляющие МО



Правило отбора по спину в электронной спектроскопии

Разрешены переходы без изменения спинового квантового числа, т.е. между состояниями с одинаковой мультиплетностью (синглет-синглетные или триплет-триплетные).

В результате электронного перехода спин электрона не меняется!

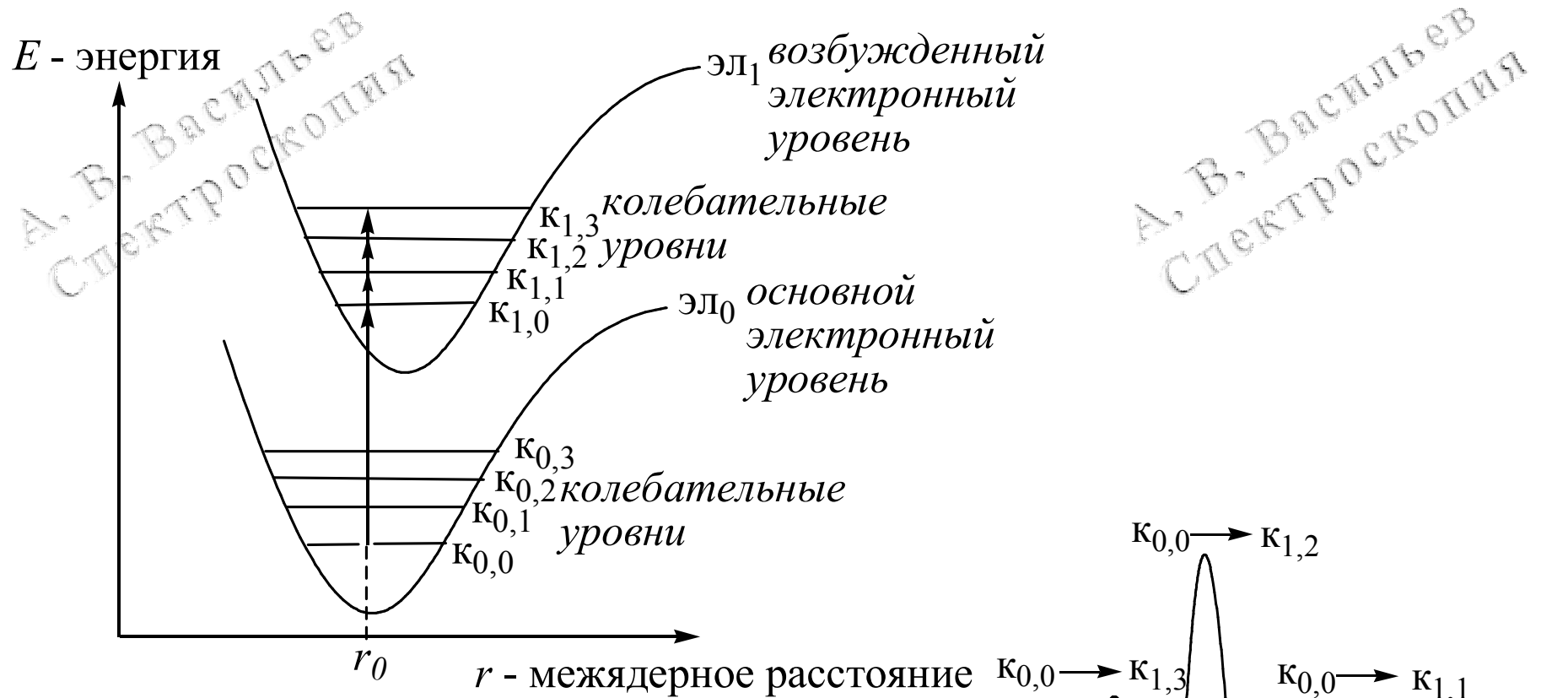
Электронные переходы осуществляются за время $\sim 10^{-16}$ с.

Время жизни возбужденных электронных состояний атомов и молекул $\sim 10^{-8}$ с.

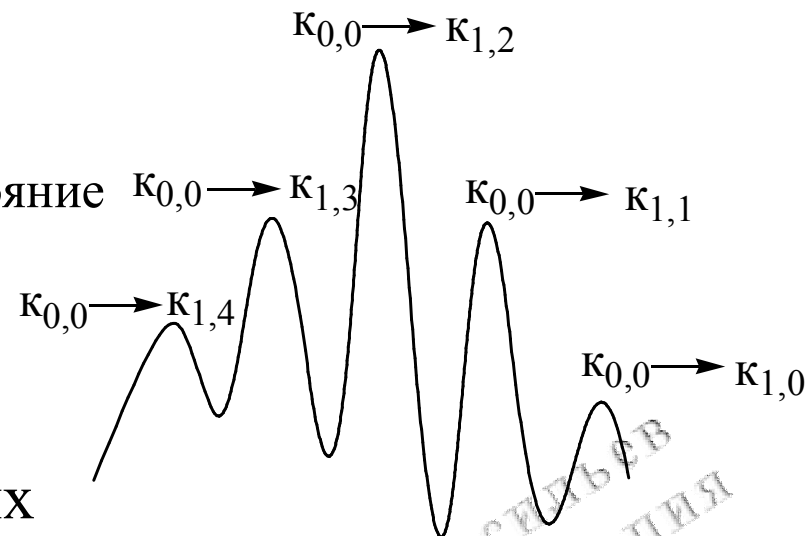
Принцип Франка-Кондона

При быстром ($\sim 10^{-16}$ с) электронном переходе межъядерные расстояния (положения атомов) не меняются (время колебания связей $\sim 10^{-13}$ с).

В результате электронного возбуждения молекула переходит в вышележащие колебательные состояния.



Полосы поглощения в электронных спектрах молекул уширены или расщеплены вследствие колебательных переходов.



Соотношение энергий, частот и длин волн электронных переходов

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

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$			
E	>	E	≈	E	>	E
ν	>	ν	≈	ν	>	ν
λ	<	λ	≈	λ	<	λ

Закон Бугера-Ламберта-Бера



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

D – оптическая плотность;

I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность прошедшего света;

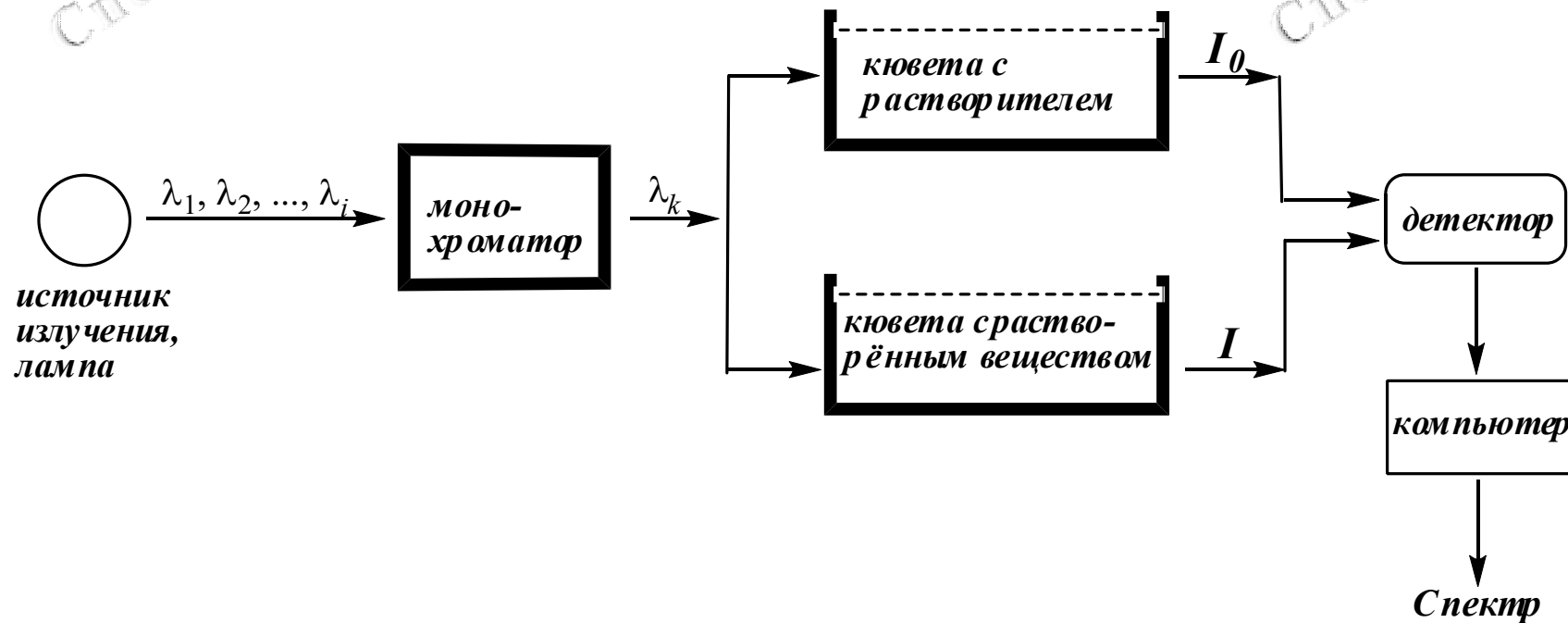
c – концентрация вещества, моль/л;

l – длина пути света, см;

ε – коэффициент экстинкции (поглощения),
л/моль×см; не зависит от c и l .

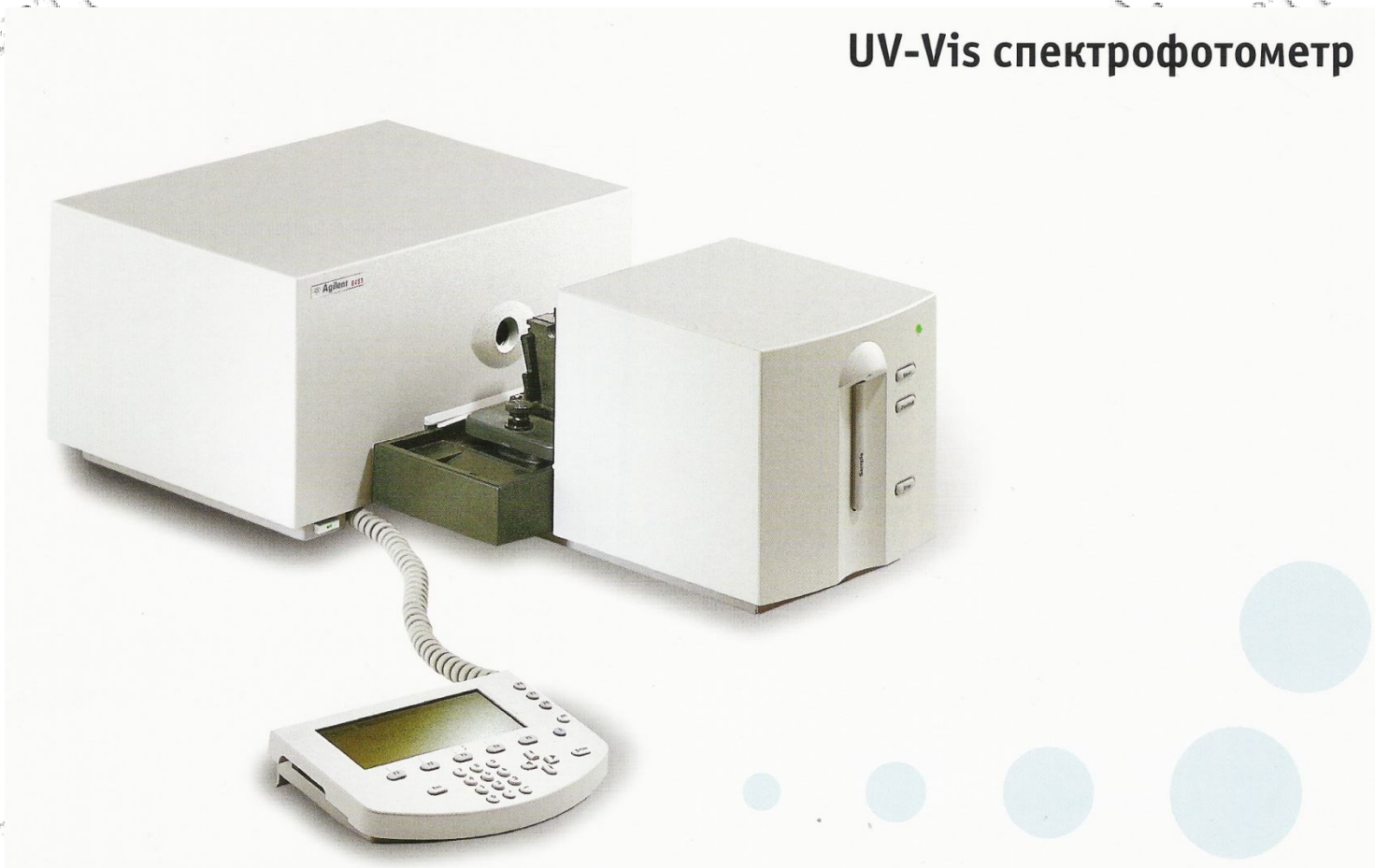
Электронная спектроскопия

Схема оптического спектрометра



Современный прибор для регистрации электронных спектров

UV-Vis спектрофотометр



Электронная спектроскопия

Регистрация электронных спектров

**Рабочий диапазон современных спектрометров –
180-750 нм.**

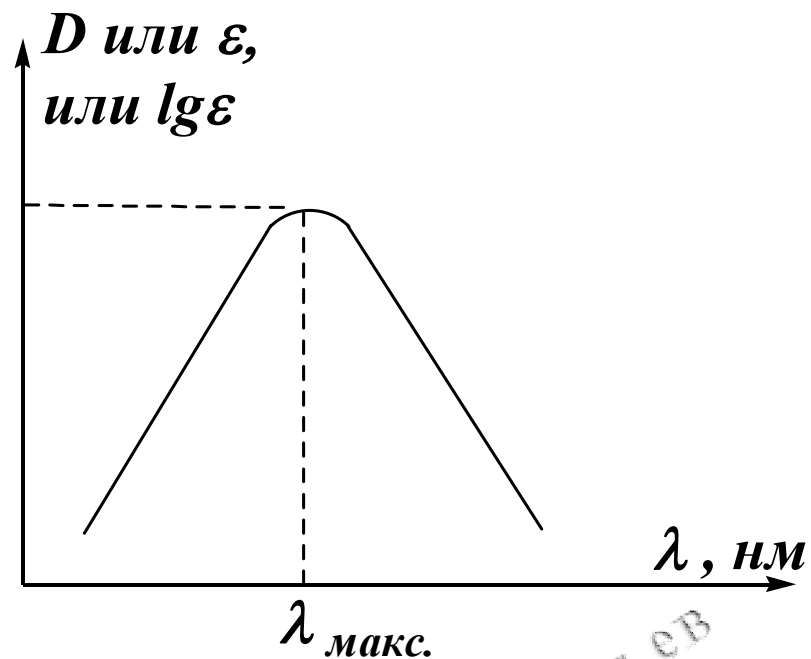
**Для получения спектра необходимо –
0.1-1 мг вещества.**

**Обычно спектры регистрируют в виде растворов
в гексане, этаноле, воде и др. растворителях.**

Электронный (ультрафиолетовый – УФ) спектр – это зависимость D (или ε , или $\lg \varepsilon$) от λ (длины волны света).

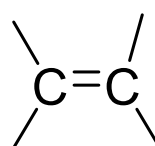
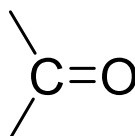
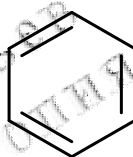
УФ-спектр характеризуется:

- 1. положением максимума
полосы поглощения – $\lambda_{\text{макс.}}$;**
- 2. интенсивностью – ε ;**
- 3. формой линии поглощения.**



Основные определения

1.Хромофор – структурная группа в органическом соединении, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре в доступном для регистрации диапазоне 180-750 нм. Обычно это группы для которых характерны переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$.



и прочие
группы

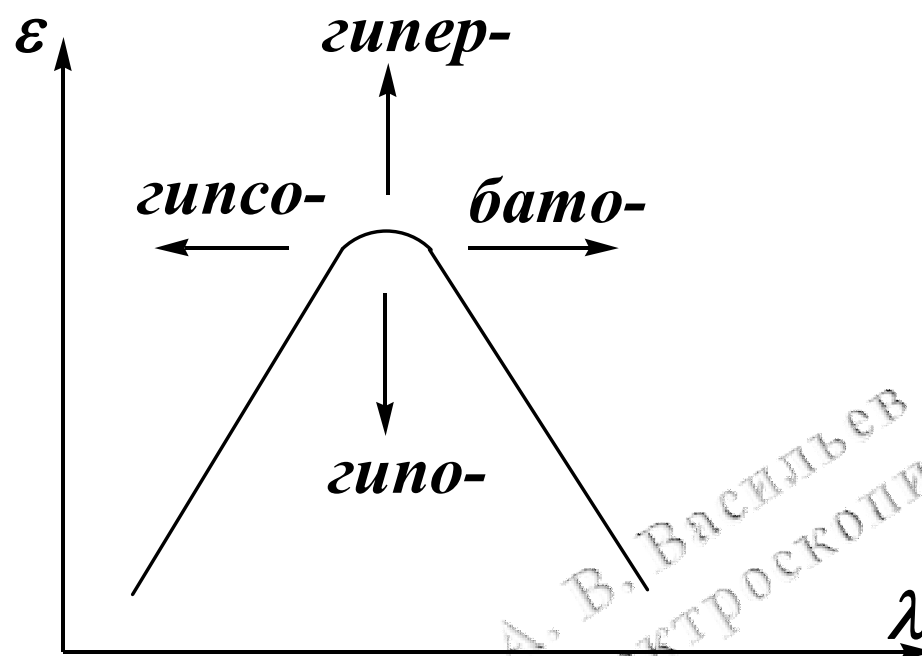
2. Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Это группы: $-Alk$, $-NH_2$, $-OH$, $-Hal$.

3. Батохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра в область больших значений λ .

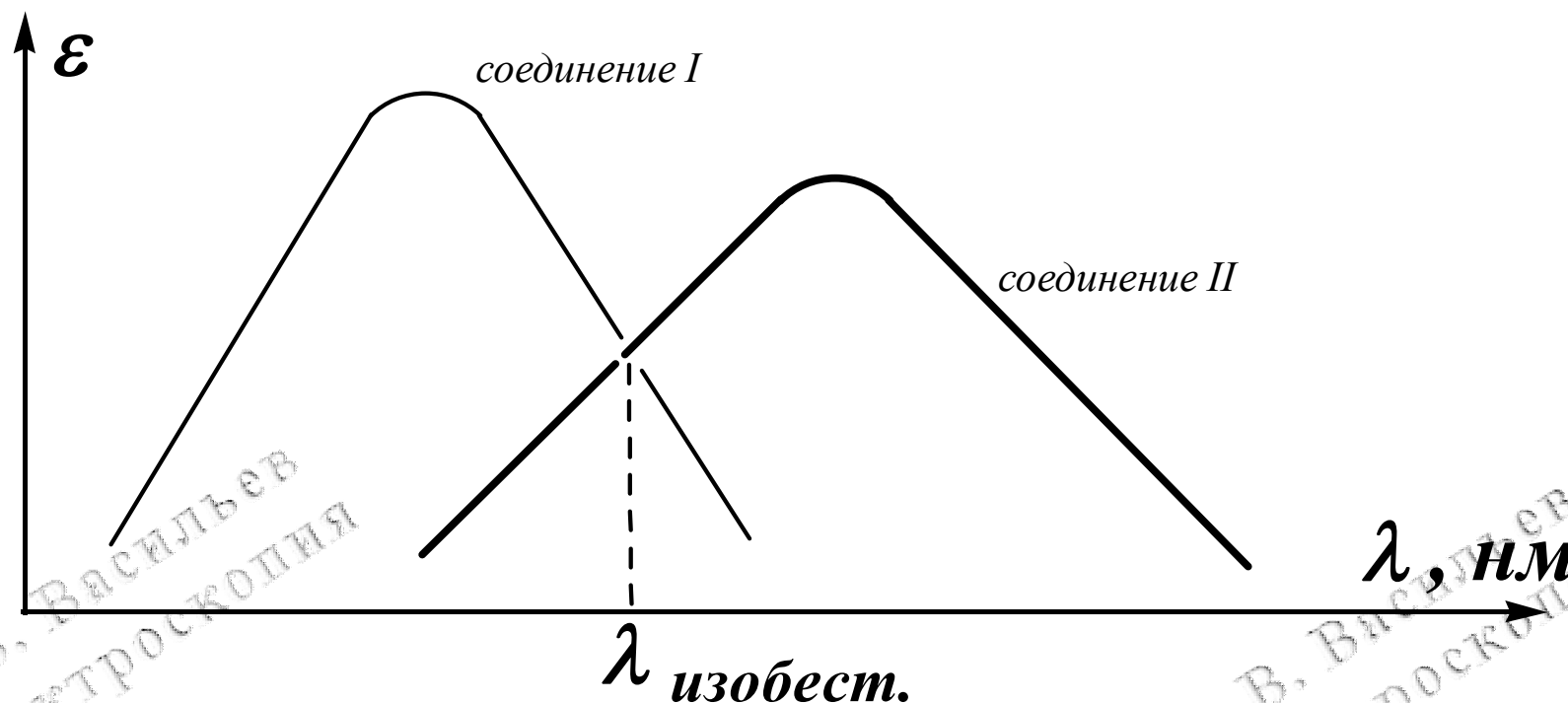
4. Гипсохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра в область меньших значений λ .

5. Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

6. Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.



7. Изобестическая точка – длина волны λ , при которой два соединения, способные превращаться друг в друга, имеют одинаковую поглощательную способность .



Электронная спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Характеристика электронных переходов

А. В. Васильев
Спектроскопия

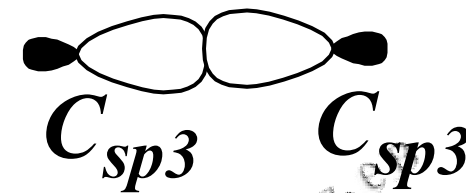
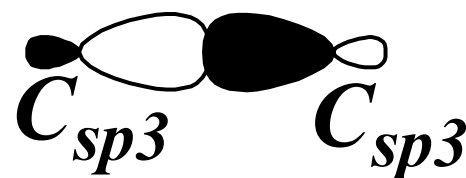
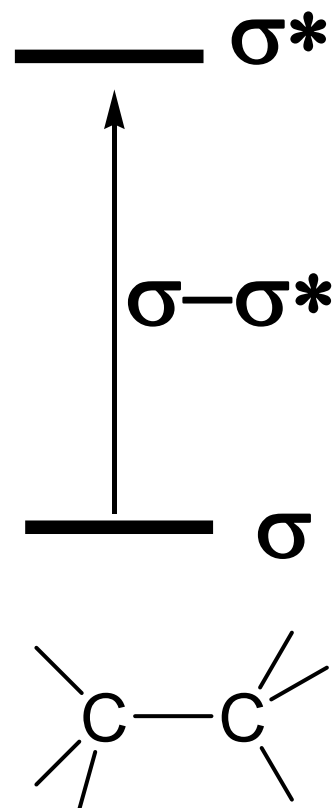
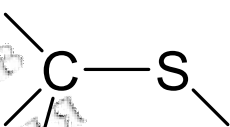
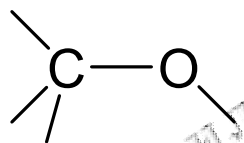
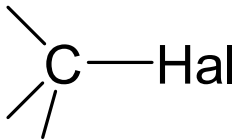
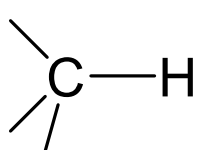
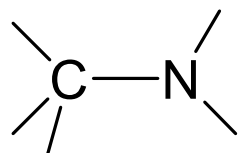
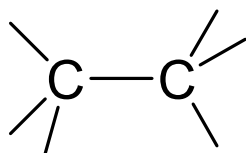
А. В. Васильев
Спектроскопия

Электронная спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$

**Соединения,
имеющие σ -связи:**

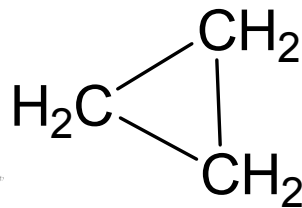


$$\varepsilon (\sigma \rightarrow \sigma^*) \sim 10^2 \div 10^3$$

Метан CH_4 $\lambda_{\text{макс.}} = 122 \text{ нм}$

Этан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ $\lambda_{\text{макс.}} = 135 \text{ нм}$

Циклопропан $\lambda_{\text{макс.}} = 190 \text{ нм}$

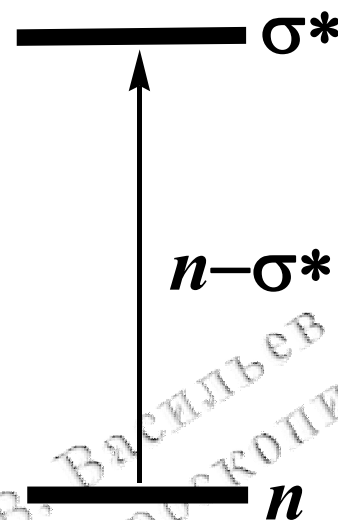
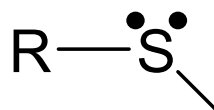
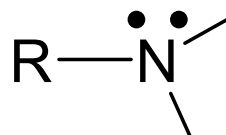
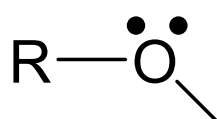


Алканы и циклоалканы прозрачны (не поглощают) в доступном УФ-диапазоне (>200 нм), поэтому они используются в качестве растворителей для регистрации электронных спектров.

Переход $n \rightarrow \sigma^*$

Соединения, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами, соседствующие с σ -связями.

$$\varepsilon (n \rightarrow \sigma^*) \sim 10^2 \div 10^3$$



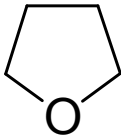
Галогеналканы

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \sigma^*$, нм	ϵ		Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \sigma^*$, нм	ϵ
CH_3F	132	--		CF_4	105	--
CH_3Cl	173	200		CHCl_3	175	--
CH_3Br	204	260		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	208	300
CH_3I	257	400		CHI_3	349	2000

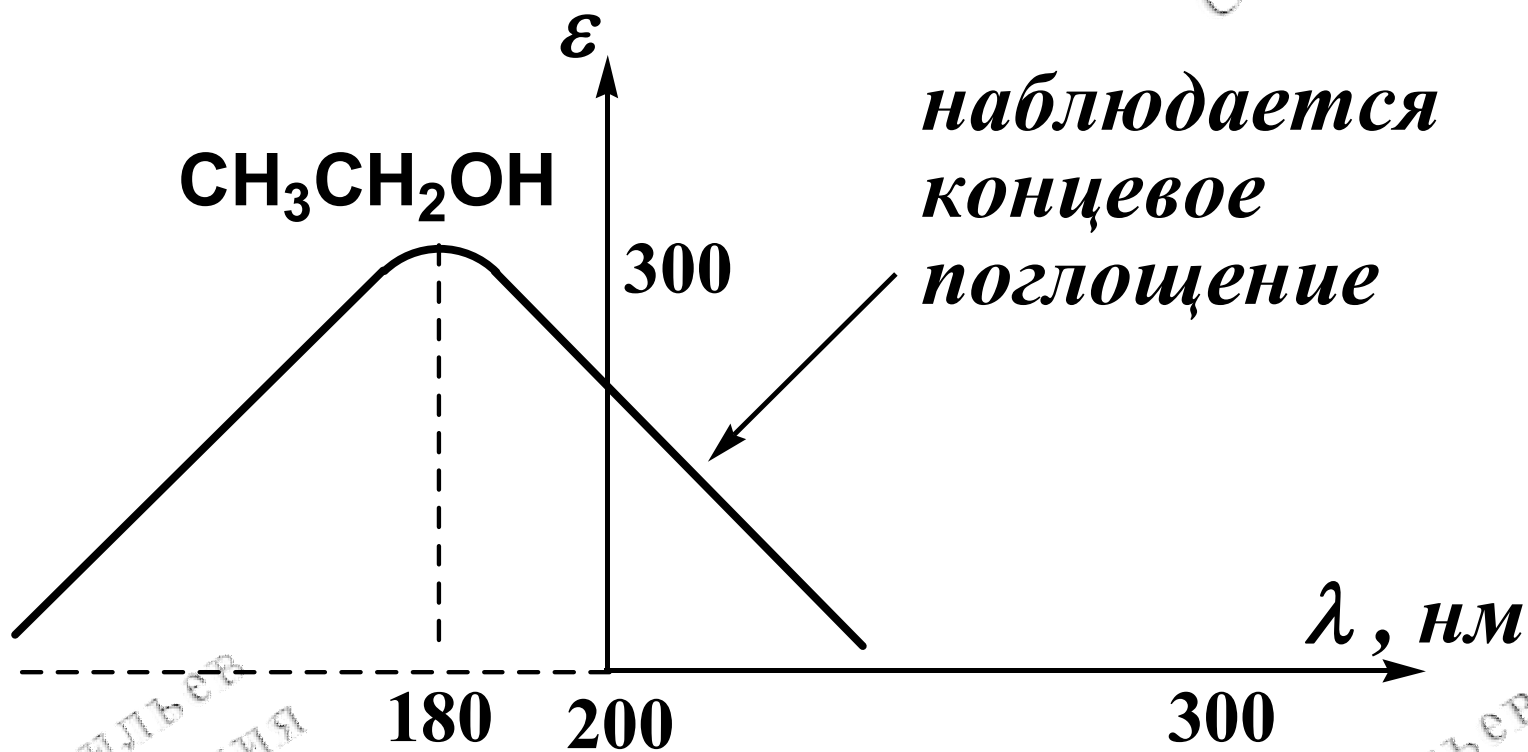
Спирты и простые эфиры

$\lambda_{\text{макс.}} \sigma \rightarrow \sigma^* (\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}): \sim 80 \text{ нм.}$

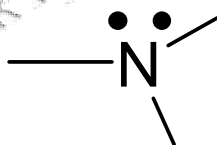
$\lambda_{\text{макс.}} n \rightarrow \sigma^* (\text{C}-\text{O}): 160-190 \text{ нм.}$

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \sigma^*,$ нм	ϵ	Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \sigma^*,$ нм	ϵ
CH_3OH	183	150	CH_3OCH_3	183	--
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	181	320	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	188	2000
$\text{H}_2\text{O}(n \rightarrow \sigma^* \text{O}-\text{H})$	167	1500	ТГФ 	189	400

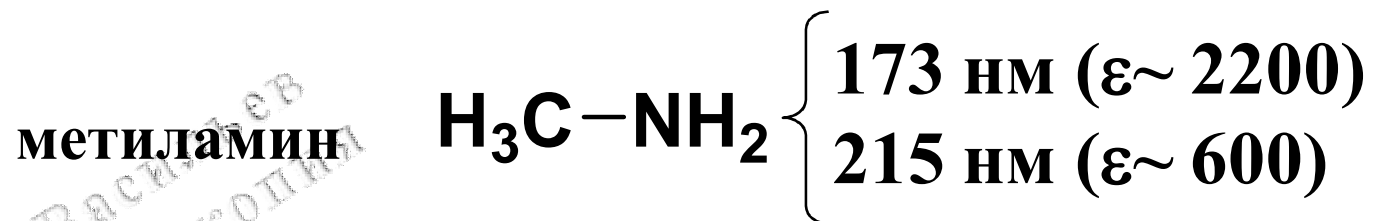
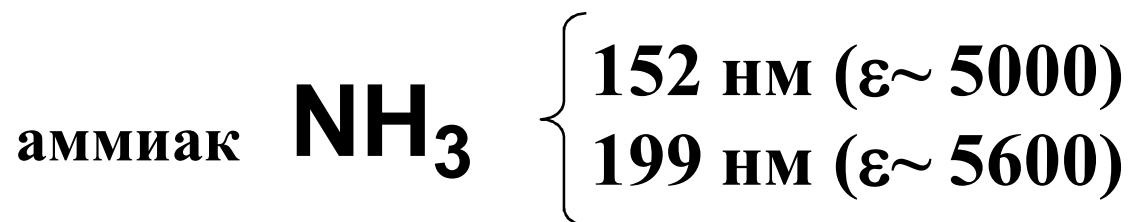
УФ-спектр этанола



АМИНЫ

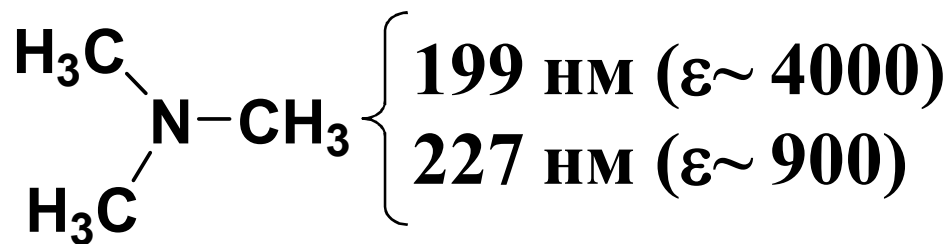


Обычно в УФ-спектрах проявляются
2 полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов





диметиламин



триметиламин

Тиолы и сульфиды



тиолы

2 полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов при:
190-230 нм ($\epsilon \sim 10^2 \div 10^3$)



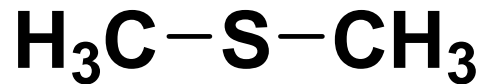
сульфиды

этилмеркаптан



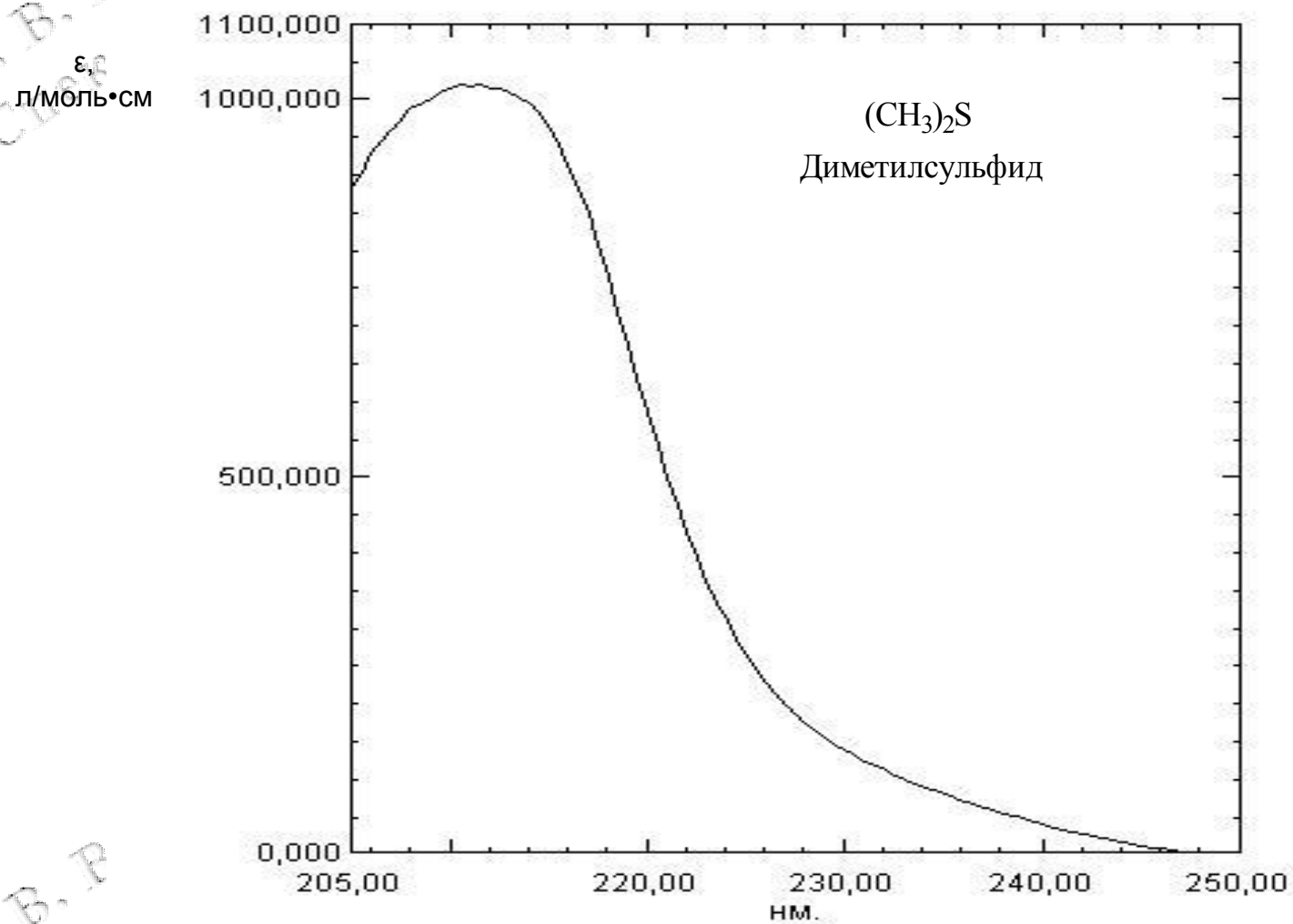
$$\left\{ \begin{array}{l} 193 \text{ нм } (\epsilon \sim 1350) \\ 225 \text{ нм } (\epsilon \sim 160) \end{array} \right.$$

диметилсульфид



$$\left\{ \begin{array}{l} 210 \text{ нм } (\epsilon \sim 1000) \\ 229 \text{ нм } (\epsilon \sim 140) \end{array} \right.$$

УФ-спектр диметилсульфида

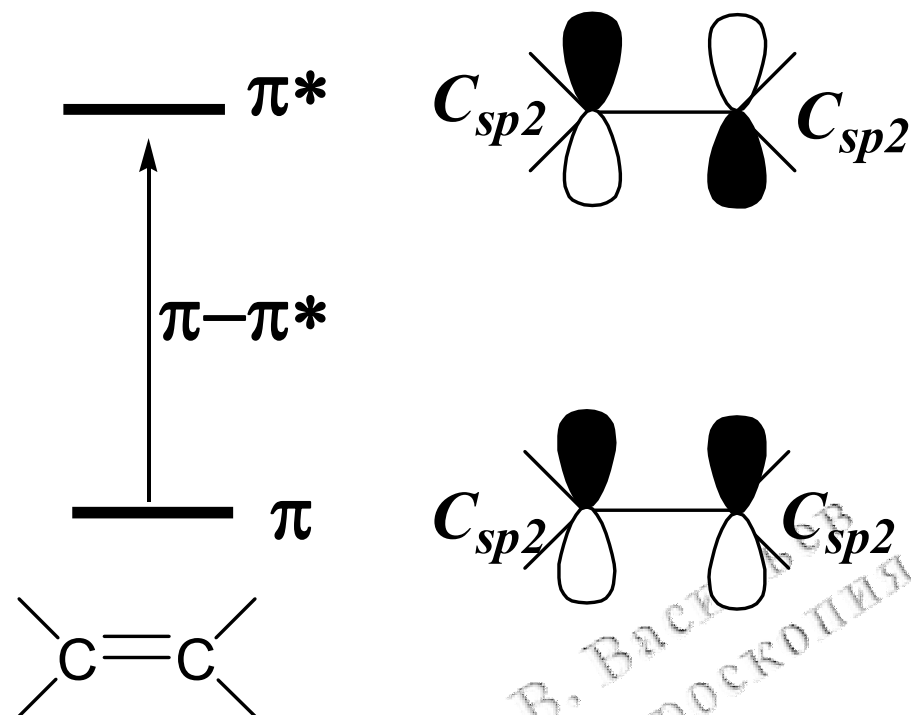


Переход $\pi \rightarrow \pi^*$

Соединения с кратными связями:

$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ и др.

$$\varepsilon (\pi \rightarrow \pi^*) > 10^3$$



Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} \pi \rightarrow \pi^*, \text{ нм}$	$\lg \epsilon$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	162	4.0
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ пропилен	173	4.2
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ цис-бутен-2	175	4.3
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ транс-бутен-2	177	4.1
циклогексен	182	3.9
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ азосоединения	340	1.2

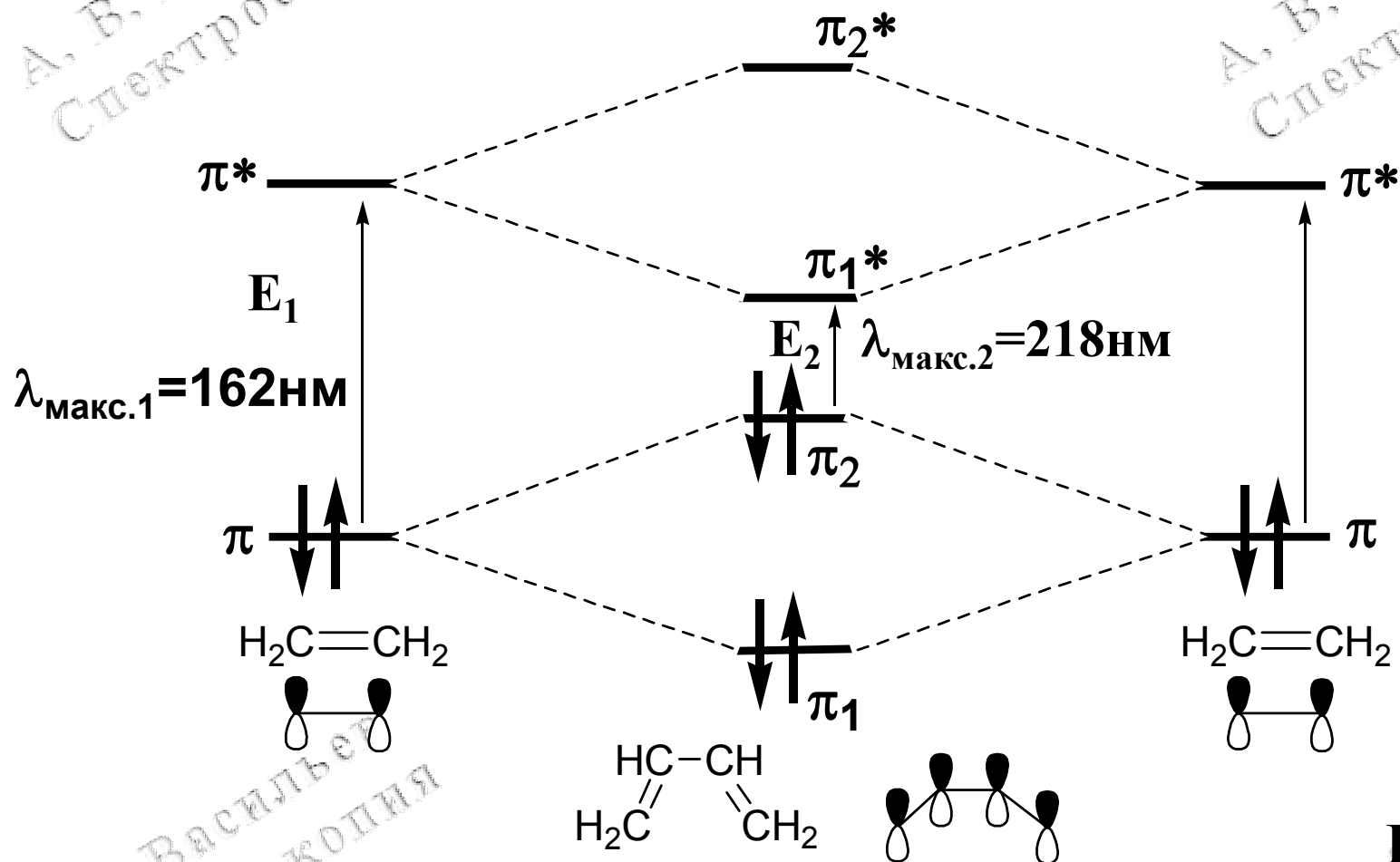
Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} \pi \rightarrow \pi^*, \text{ нм}$	$\lg \epsilon$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ацетилен	173	3.8
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропин	187	4.0
$\text{CH}_2=\text{O}$ формальдегид	175	4.3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ацетон	190	3.0
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрил	129	--
CH_3-NO_2 нитрометан	210	3.7

Электронная спектроскопия

Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряжённых полиеновых хромофорах

Любое сопряжение кратных связей приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, сопровождающимся гиперхромным эффектом.

Электронные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в молекуле бутадиена-1,3



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

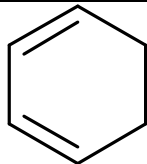
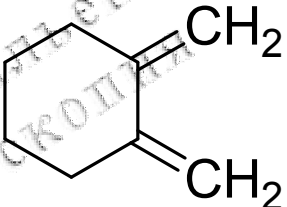
$$E_1 > E_2$$

$$\nu_1 > \nu_2$$

$$\lambda_1 < \lambda_2$$

Электронная спектроскопия

Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых диеновых хромофорах

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} \pi \rightarrow \pi^*, \text{ нм}$	$\lg \epsilon$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	218	4.4
$\text{CH}_3-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ гексадиен-2,4	226	4.4
циклогексадиен-1,3 	259	4.0
	220	4.0

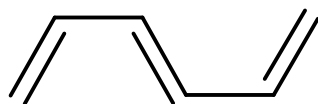
Сопряжённые полиеновые хромофоры



бутадиен-1,3

$\lambda_{\text{макс.}} = 218 \text{ нм}$

$\epsilon \sim 2.3 \times 10^4$



гексатриен-1,3,5

$\lambda_{\text{макс.}} = 257 \text{ нм}$

$\epsilon \sim 4.3 \times 10^4$



октатетраен-1,3,5,7

$\lambda_{\text{макс.}} = 290 \text{ нм}$

$\epsilon \sim 6 \times 10^4$

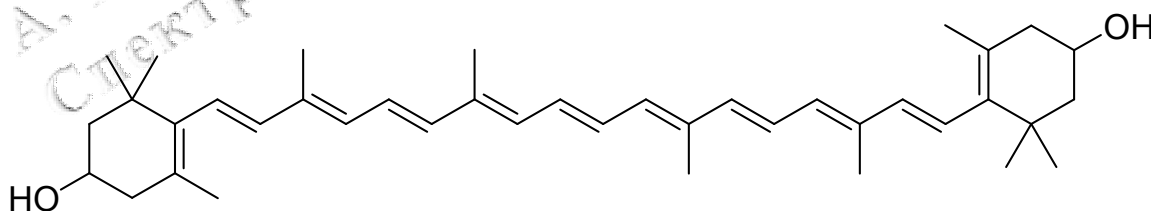
β -каротин

(11 сопряжённых связей $>\text{C}=\text{C}<$)

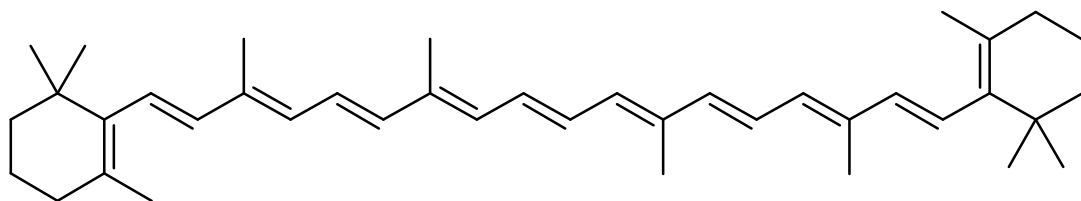
$\lambda_{\text{макс.}} = 453 \text{ нм}$ (жёлтый цвет)

$\epsilon \sim 4.3 \times 10^5$

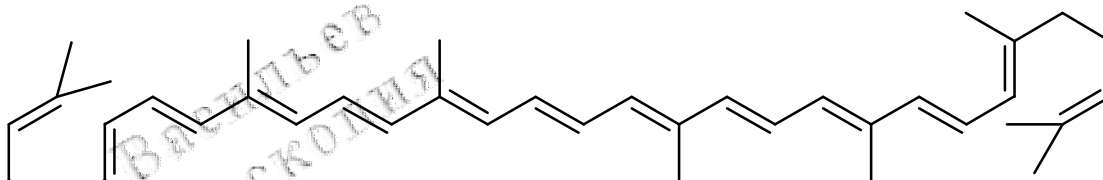
Природные каротиноидные пигменты



лютеин (яичный
желток),
жёлтый цвет,
 $\lambda_{\text{макс.}} = 430 \text{ нм}$

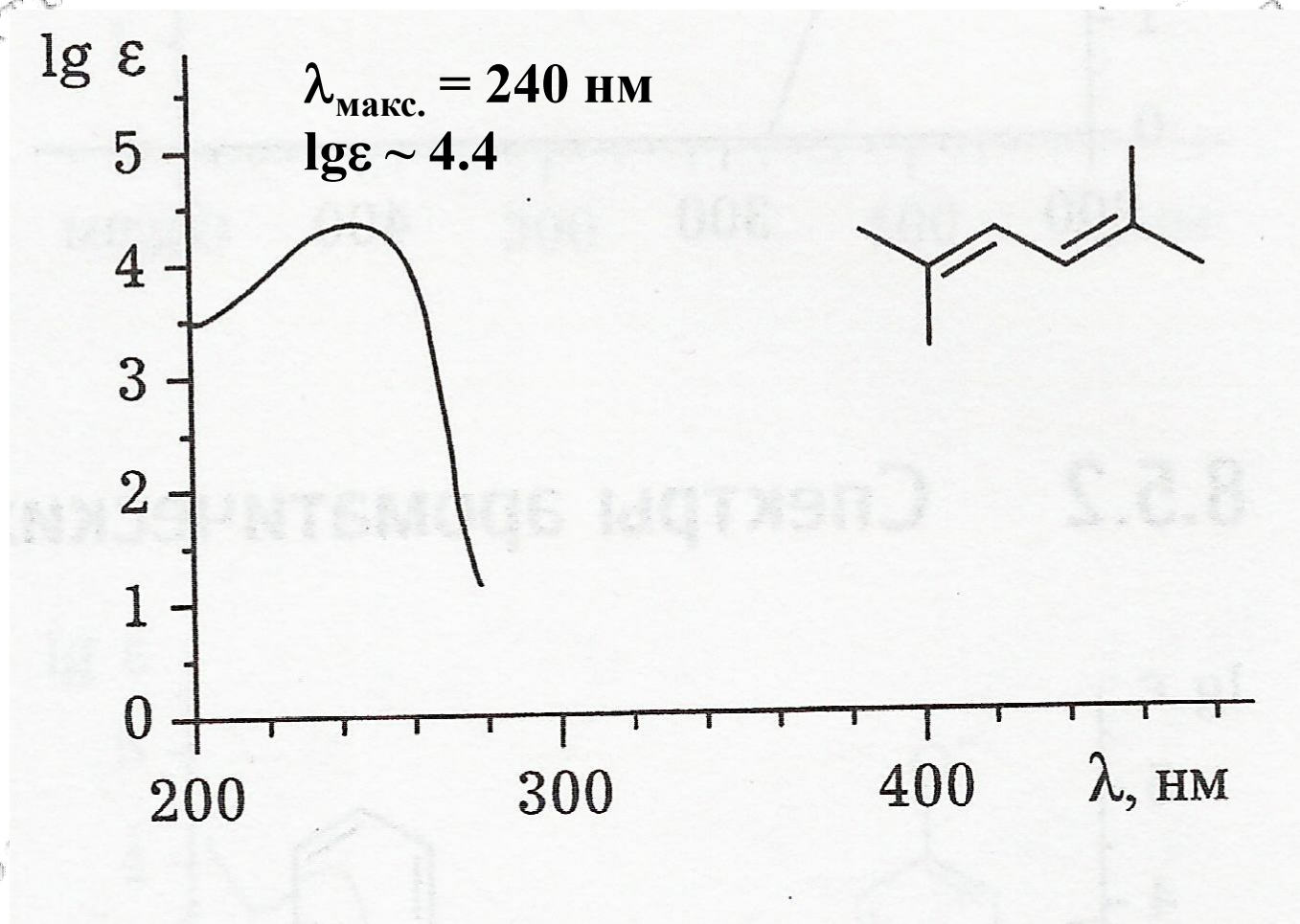


β-каротин (морковь),
жёлто-оранжевый цвет,
 $\lambda_{\text{макс.}} = 453 \text{ нм}$

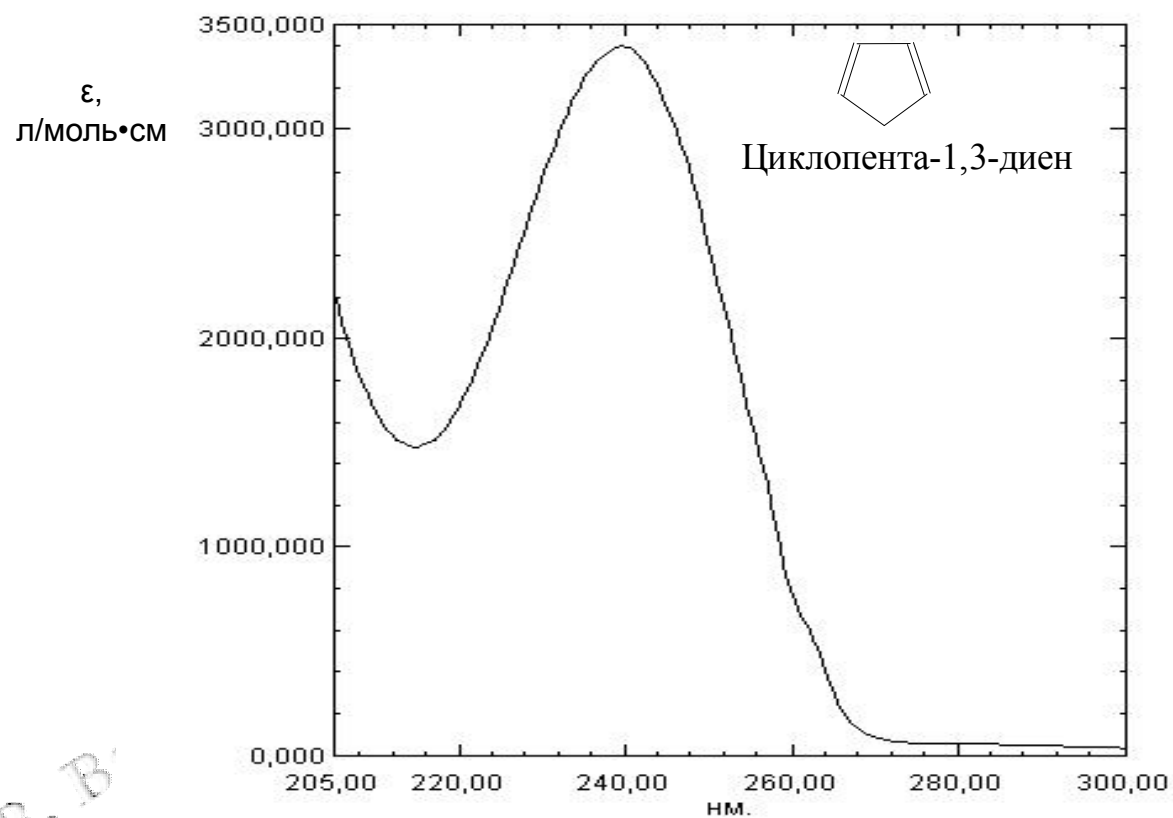


ликопин (томаты,
шиповник),
красный цвет,
 $\lambda_{\text{макс.}} = 500 \text{ нм}$

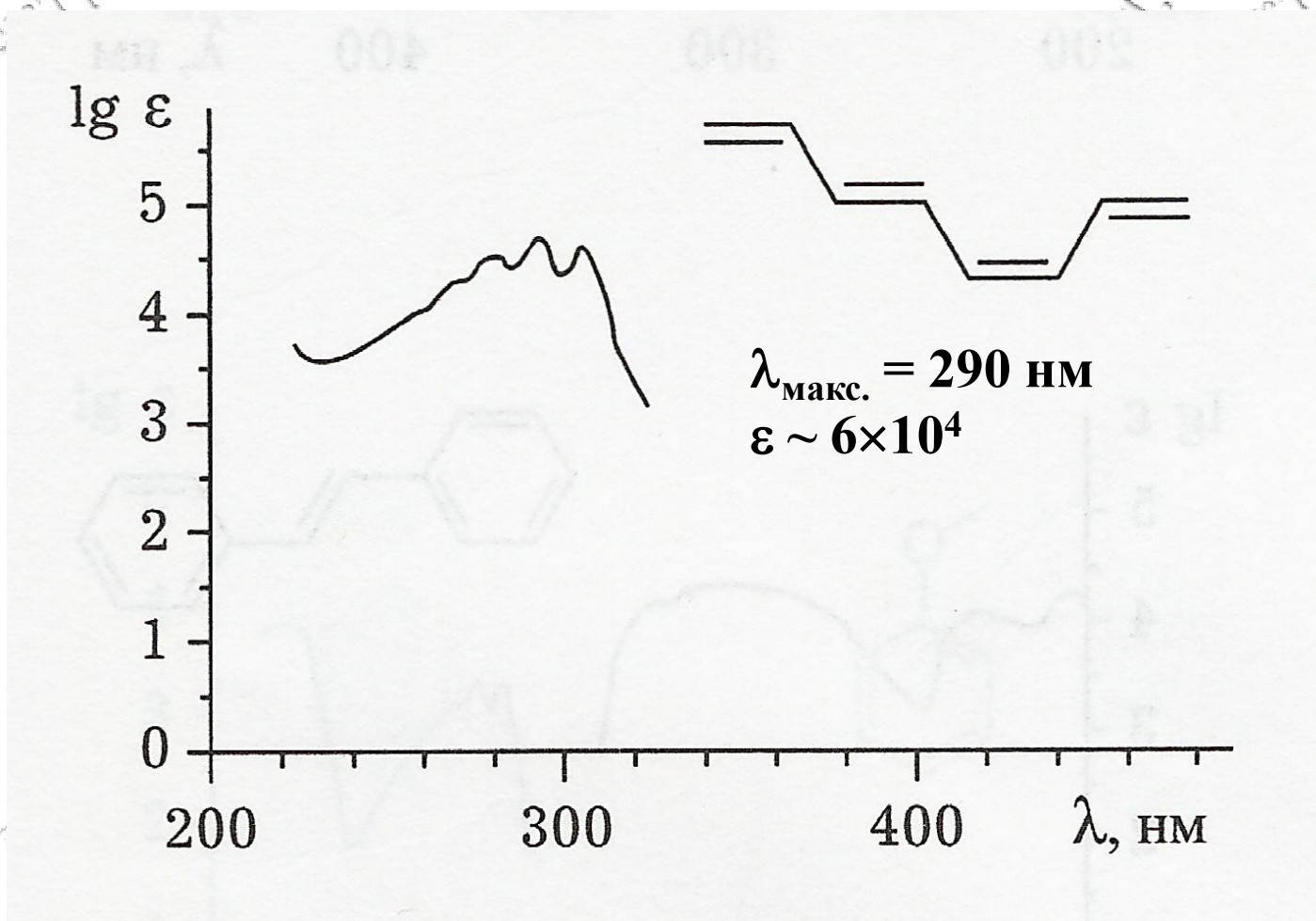
УФ-спектр 2,5-диметилгексадена-2,4



УФ-спектр цикlopента-1,3-диена



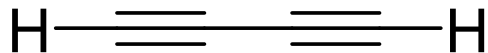
УФ-спектр октатетраена-1,3,5,7



Сопряжённые полииновые хромофоры



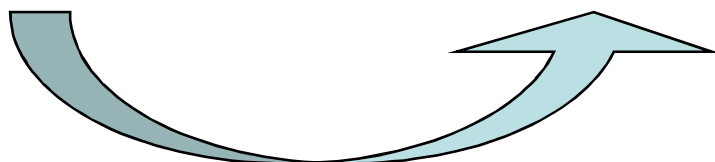
ацетилен
 $\lambda_{\text{макс.}} = 173 \text{ нм}$



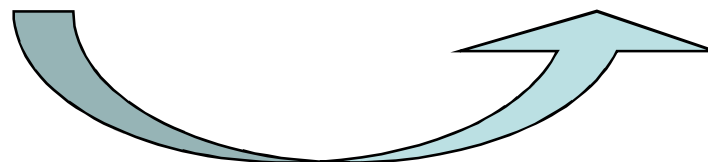
диацетилен
 $\lambda_{\text{макс.}} = 235 \text{ нм}$



октатриин-2,4,6
 $\lambda_{\text{макс.}} = 286 \text{ нм}$

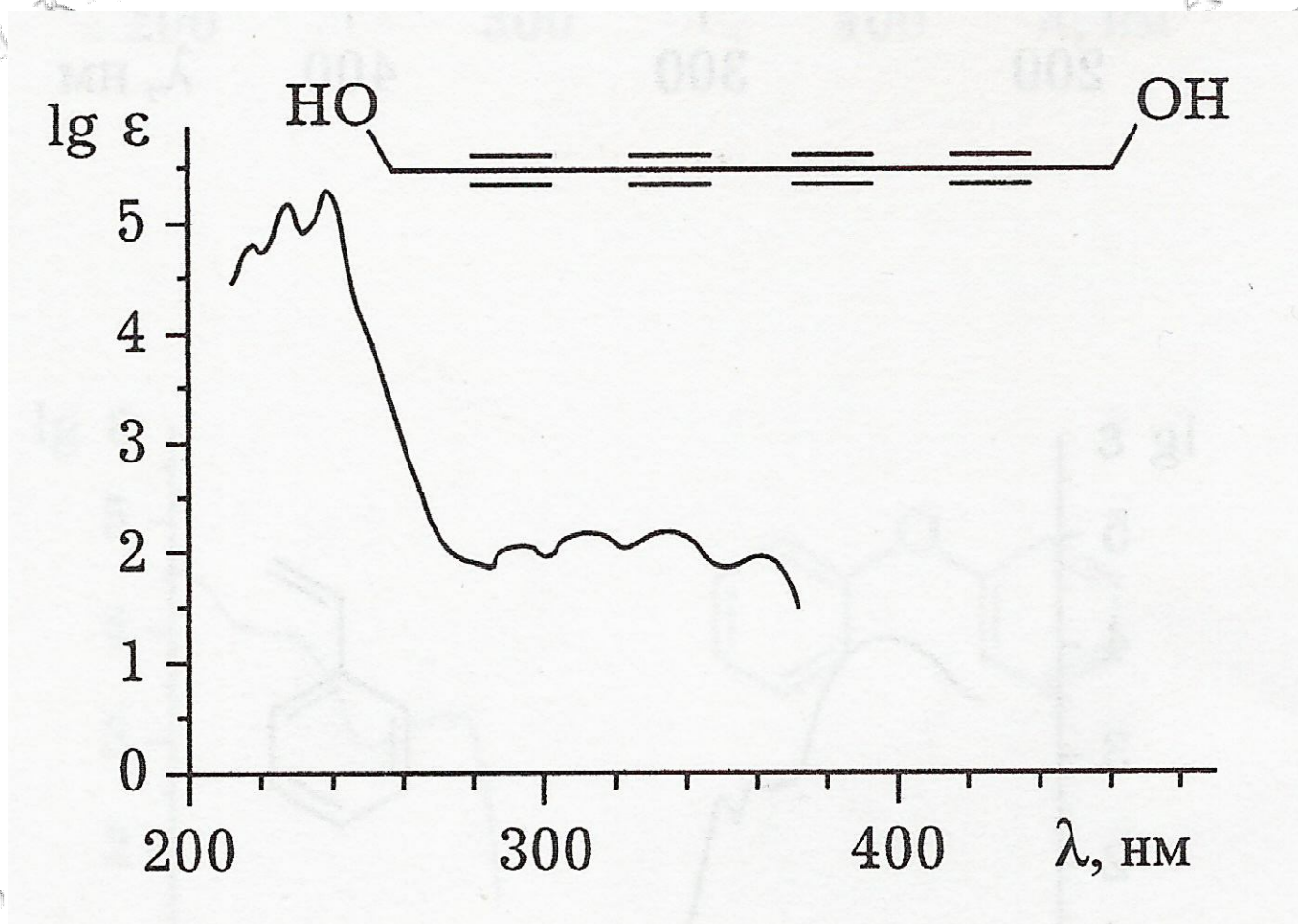


$\Delta\lambda = 62 \text{ нм}$



$\Delta\lambda = 51 \text{ нм}$

УФ-спектр декатетраина-2,4,6,8-диола-1,10

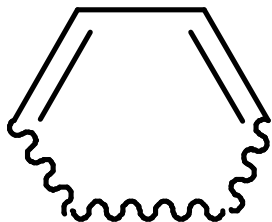


Электронная спектроскопия

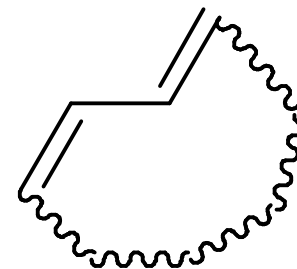
Правила Вудворда для расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых диеновых хромофорах

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

**К-полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов
в диеновых системах**

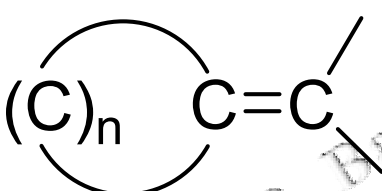


***s-цис-*
(гомоаннулярный диен)
 $\lambda_0 = 253$ нм**

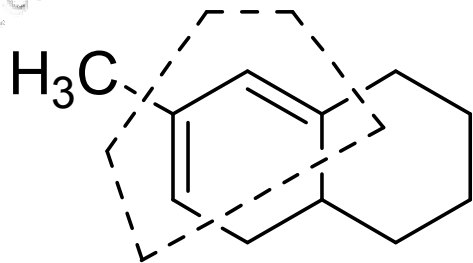


***s-транс-*
(гетероаннулярный диен)
 $\lambda_0 = 214$ нм**

Таблица инкрементов λ_i :

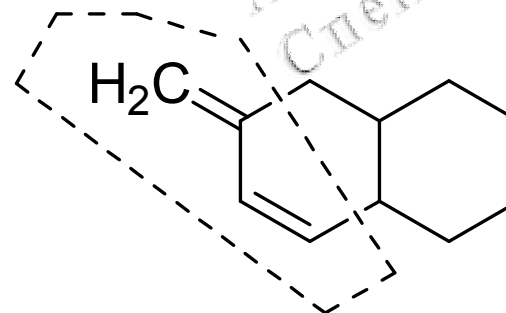
Заместитель в диеновой системе	λ_i , нм		Заместитель в диеновой системе	λ_i , нм
алкильная группа (CH_3 и т.п.) или остаток цикла	5		S-алкильная группа (SCH_3 и т.п.)	30
Cl	5		$\text{NR}_2 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$	60
Br	5		связь $>\text{C}=\text{C}<$, увеличивающая цепь сопряжения	30
O-алкильная группа (OCH_3 и т.п.)	6		экзоциклическая связь $>\text{C}=\text{C}<$ 	5

Примеры расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ по правилам Вудворда



$$\lambda_{\text{эксп.}} = 280 \text{ нм}$$

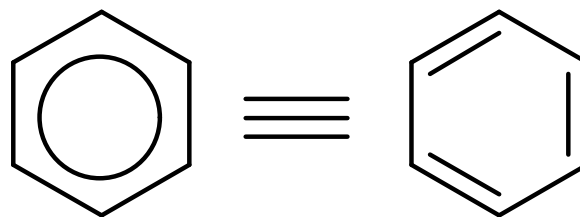
$$\begin{aligned} \lambda_{\text{расч.}} &= 253(\lambda_0, s\text{-цис-}) + 5(1 \times \text{CH}_3) + \\ &+ 3 \times 5(3 \times \text{ост. циклов}) + \\ &+ 5(\text{экзосвязь } >\text{C}=\text{C}<) = \\ &= 278 \text{ нм} \end{aligned}$$



$$\lambda_{\text{эксп.}} = 230 \text{ нм}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{расч.}} &= 214(\lambda_0, s\text{-транс-}) + \\ &+ 2 \times 5(2 \times \text{ост. циклов}) + \\ &+ 5(\text{экзосвязь } >\text{C}=\text{C}<) = \\ &= 229 \text{ нм} \end{aligned}$$

$\pi \rightarrow \pi^*$ Переходы в бензольном хромофоре

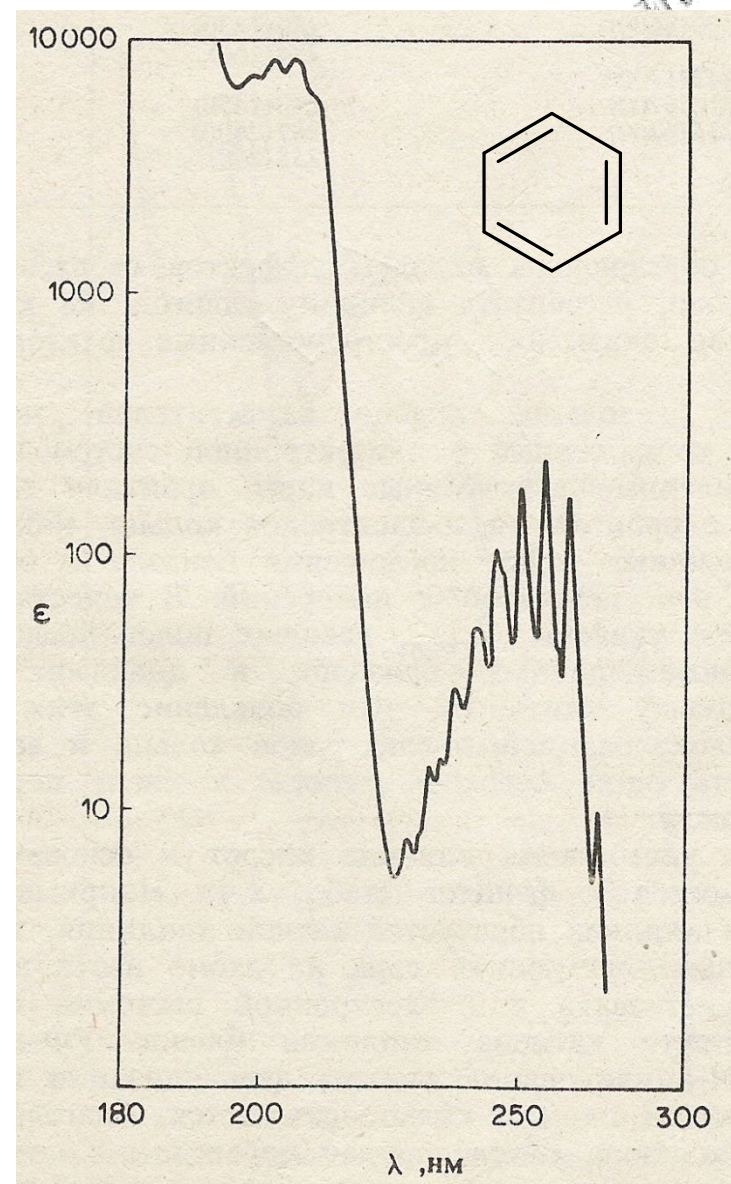


три полосы $\left\{ \begin{array}{l} 184 \text{ нм } (\epsilon \sim 6 \times 10^4) \\ 204 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.4 \times 10^3) \end{array} \right\} \text{ } K\text{-полосы}$

254 нм ($\epsilon \sim 204$)

бензольная
полоса с
тонкой
колебательной
структурой

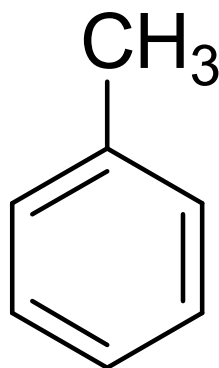
УФ-спектр бензола



Электронная спектроскопия

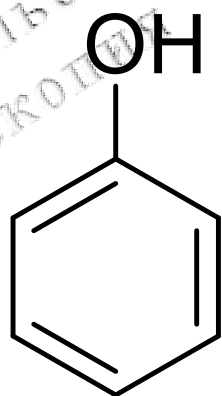
Монозамещённые бензолы

**Введение заместителей в бензольное ядро
вызывает батохромное смещение
соответствующих полос
поглощения совместно
с гиперхромным эффектом.**



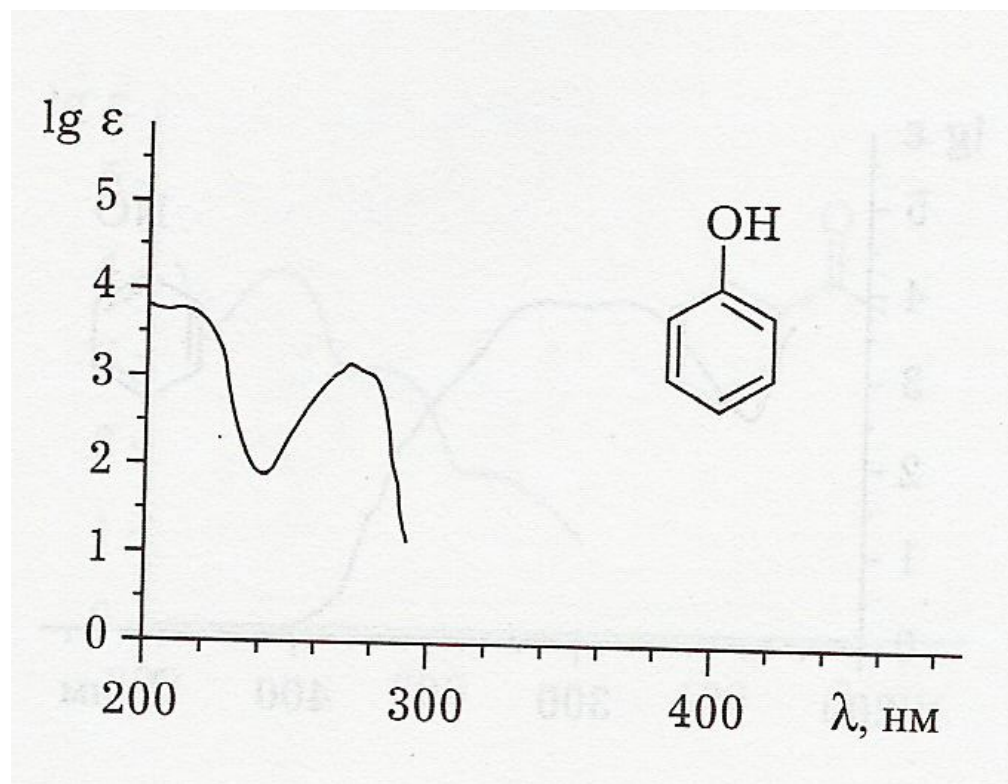
толуол

$\left\{ \begin{array}{l} 208 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.9 \times 10^3) \\ 262 \text{ нм } (\epsilon \sim 230) \end{array} \right.$

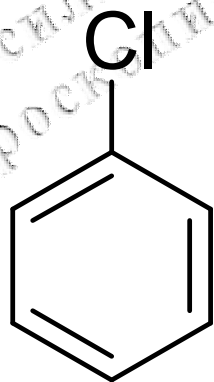


фенол

$\left\{ \begin{array}{l} 211 \text{ нм } (\epsilon \sim 6.2 \times 10^3) \\ 270 \text{ нм } (\epsilon \sim 1.45 \times 10^3) \end{array} \right.$

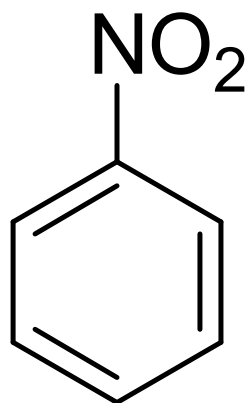


Электронная спектроскопия



хлорбензол

$\left\{ \begin{array}{l} 210 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.5 \times 10^3) \\ 257 \text{ нм } (\epsilon \sim 170) \end{array} \right.$

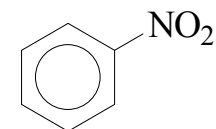
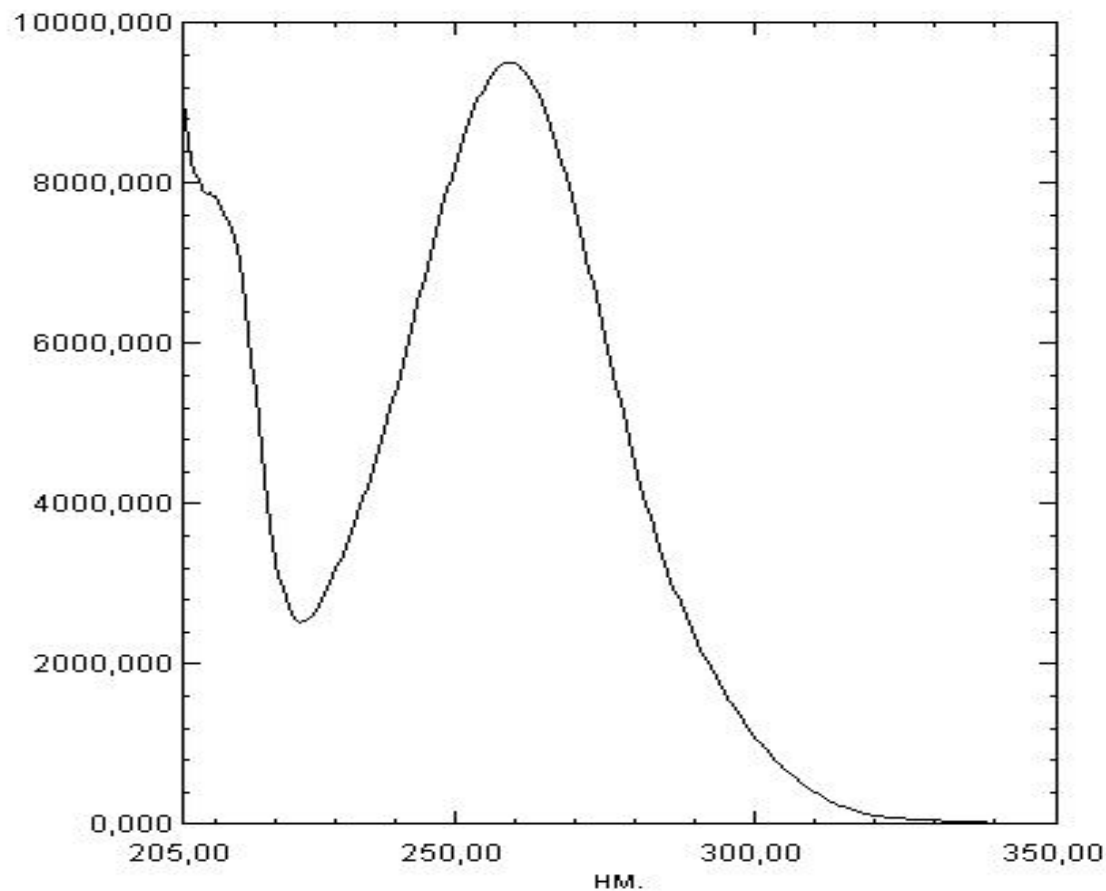


нитробензол

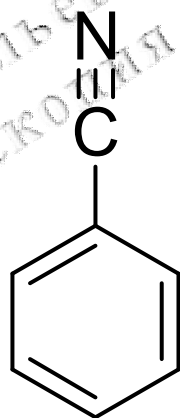
$\left\{ \begin{array}{l} 269 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.8 \times 10^3) \\ 330 \text{ нм } (\epsilon \sim 300) \end{array} \right.$

УФ-спектр нитробензола

ϵ ,
л/моль·см

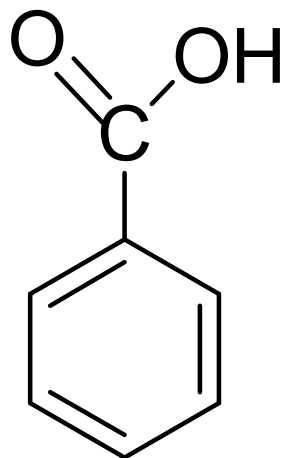


Нитробензол



$\left\{ \begin{array}{l} 224 \text{ нм } (\epsilon \sim 1.3 \times 10^4) \\ 271 \text{ нм } (\epsilon \sim 1.0 \times 10^3) \end{array} \right.$

бензонитрил



$\left\{ \begin{array}{l} 202 \text{ нм } (\epsilon \sim 8.0 \times 10^3) \\ 230 \text{ нм } (\epsilon \sim 1.0 \times 10^4) \\ 270 \text{ нм } (\epsilon \sim 800) \end{array} \right.$

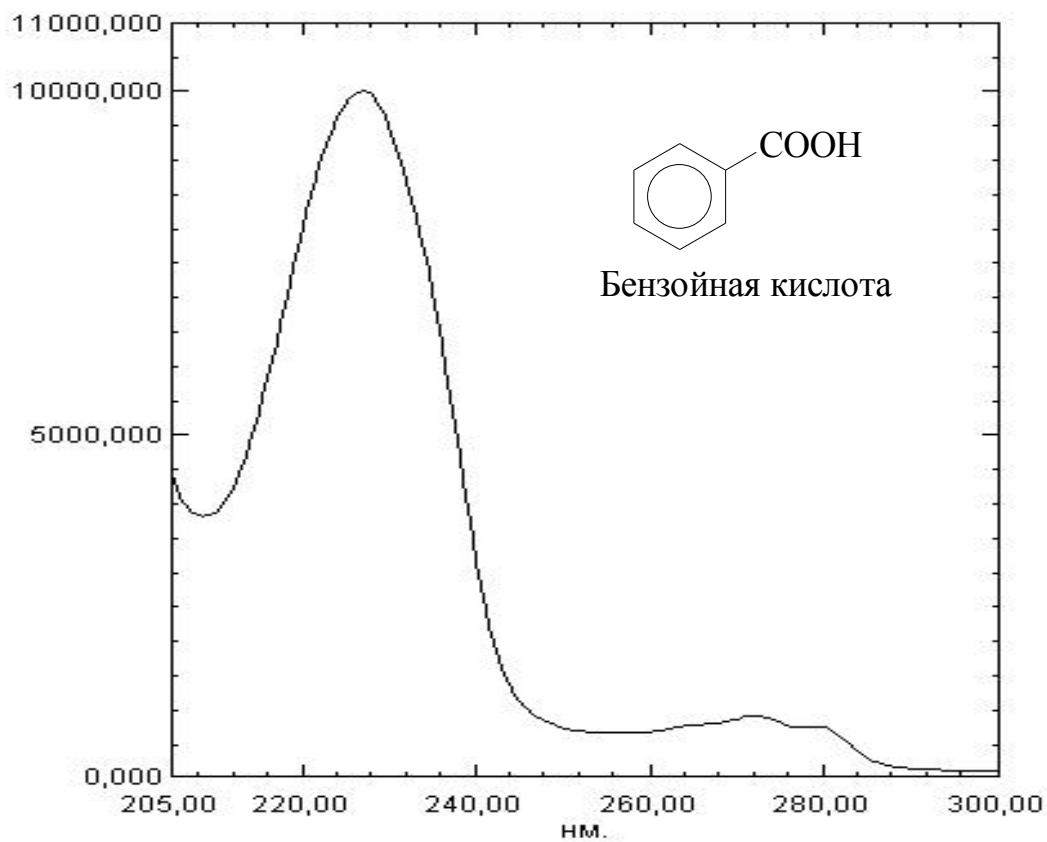
бензойная кислота

А. В. Васильев
Спектроскопия

УФ-спектр бензойной кислоты

А. В. Васильев
Спектроскопия

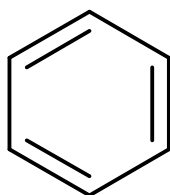
ϵ ,
л/моль·см



А. В. Васильев
Спектроскопия

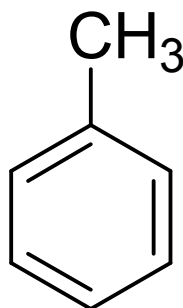
А. В. Васильев
Спектроскопия

Замещённые бензолы. Смещение бензольной полосы в УФ-спектрах



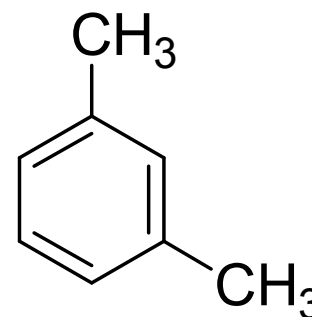
бензол

254 нм ($\epsilon \sim 204$)



толуол

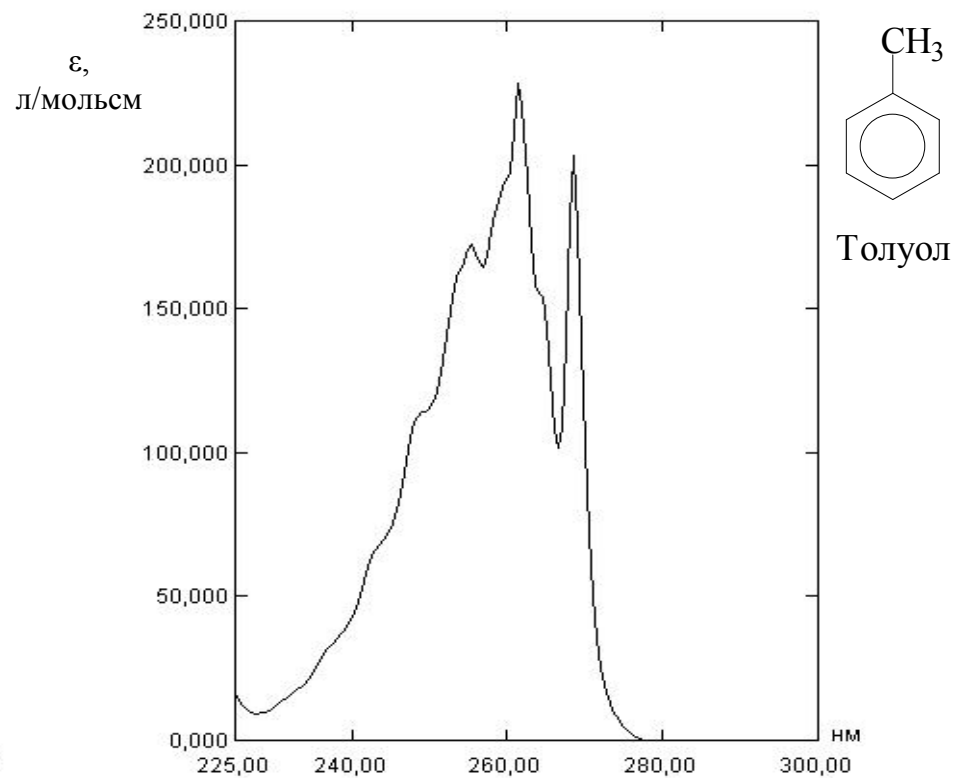
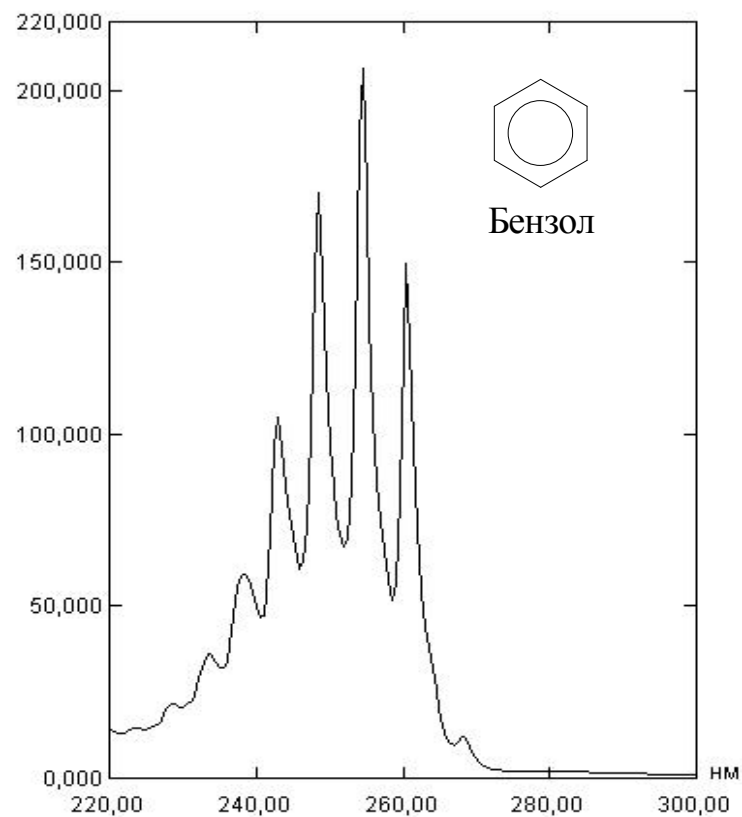
262 нм ($\epsilon \sim 230$)



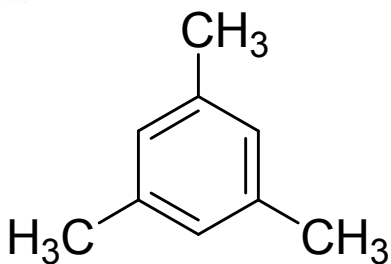
мета-ксилол

264 нм ($\epsilon \sim 300$)

В-полоса в УФ-спектрах аренов



А. В. Васильев
Спектроскопия

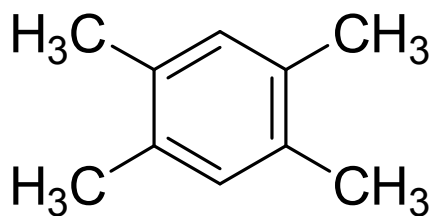


мезитилен

265 нм ($\epsilon \sim 220$)

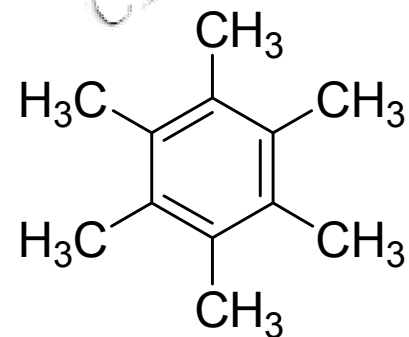
А. В. Васильев
Спектроскопия

Электронная спектроскопия



дуrol

269 нм ($\epsilon \sim 620$)

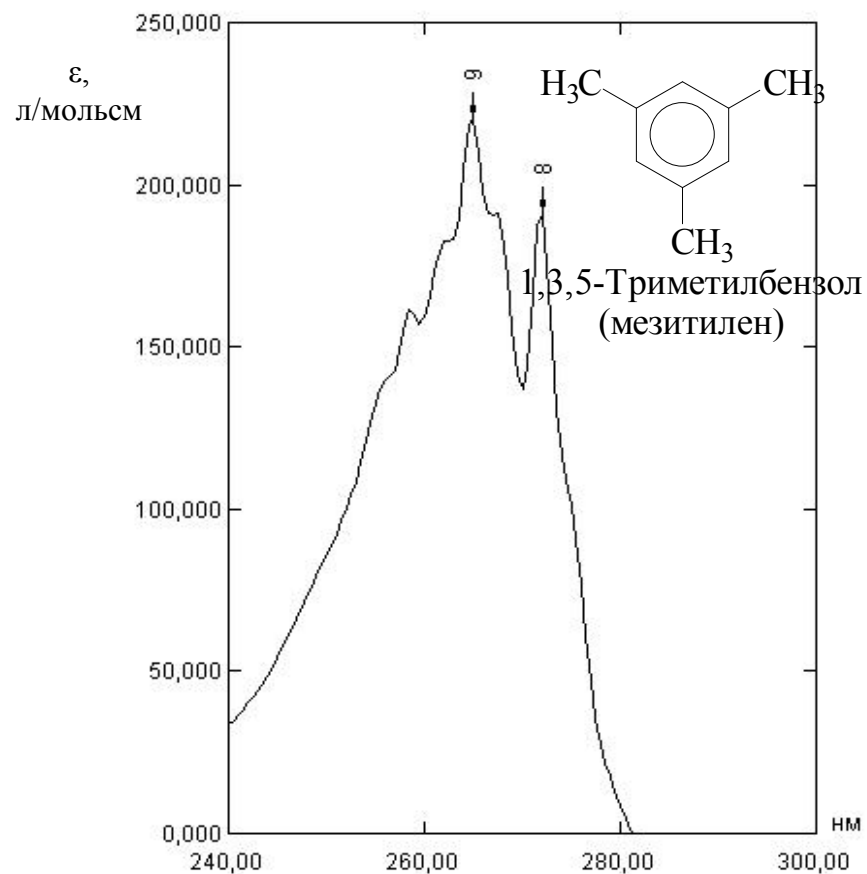
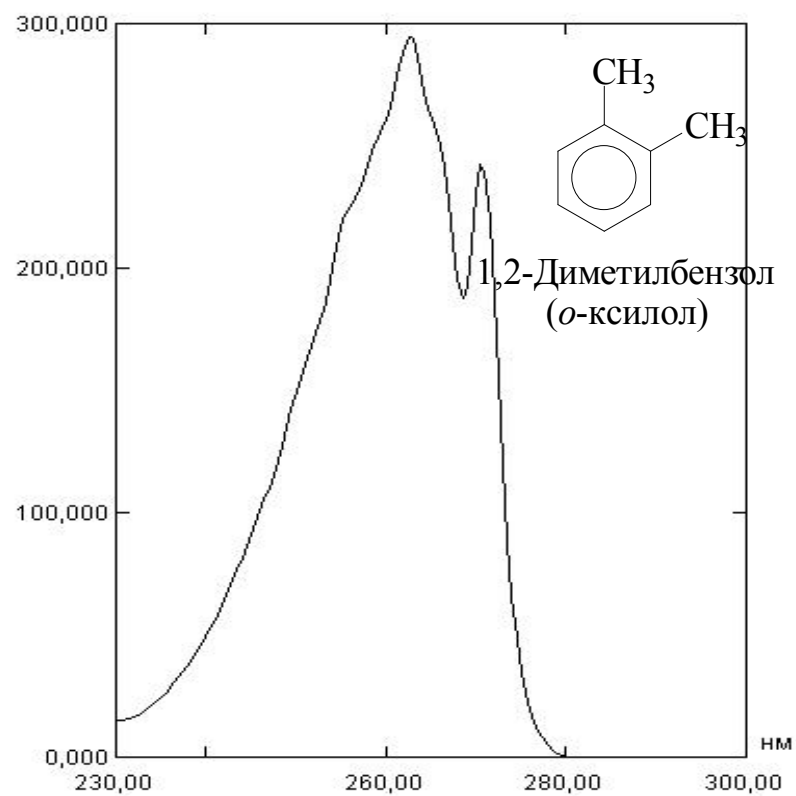


*гексаметил-
бензол*

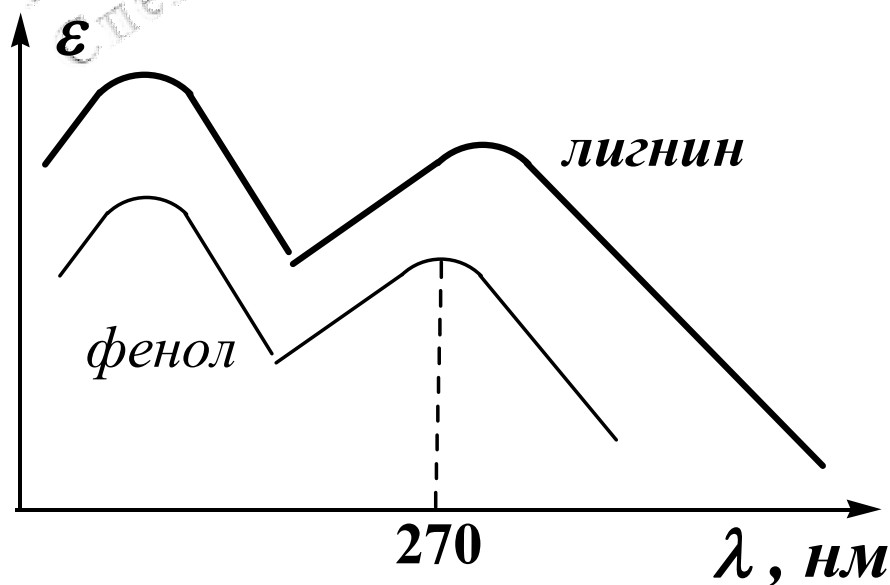
278 нм ($\epsilon \sim 260$)

А. В. Васильев
Спектроскопия

В-полоса в УФ-спектрах аренов



Определение и характеристика лигнина методом УФ-спектроскопии.

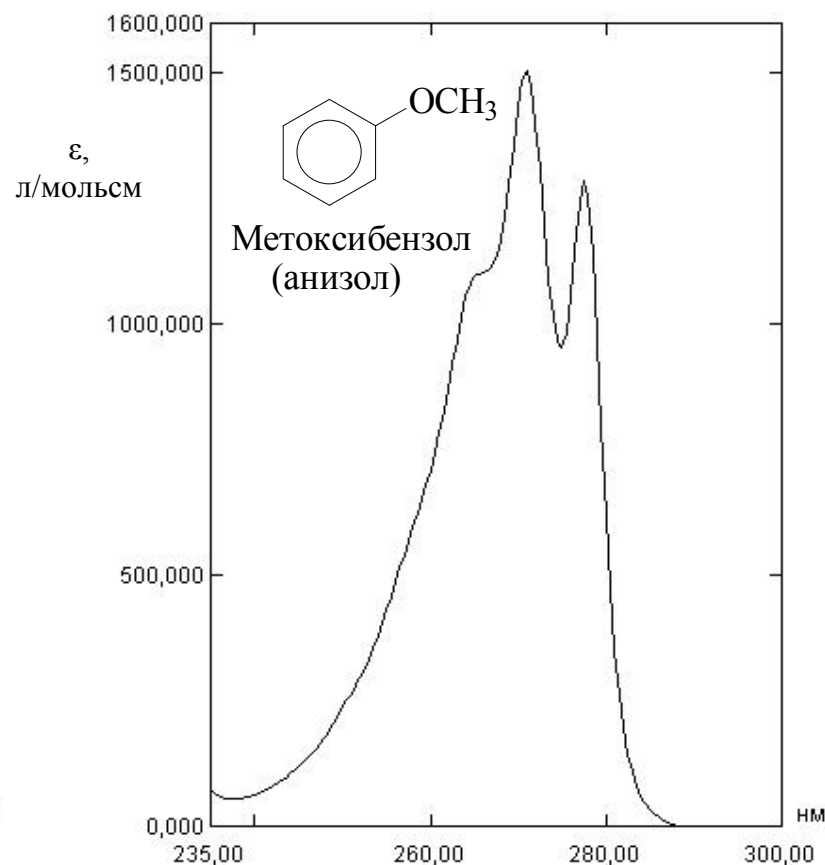
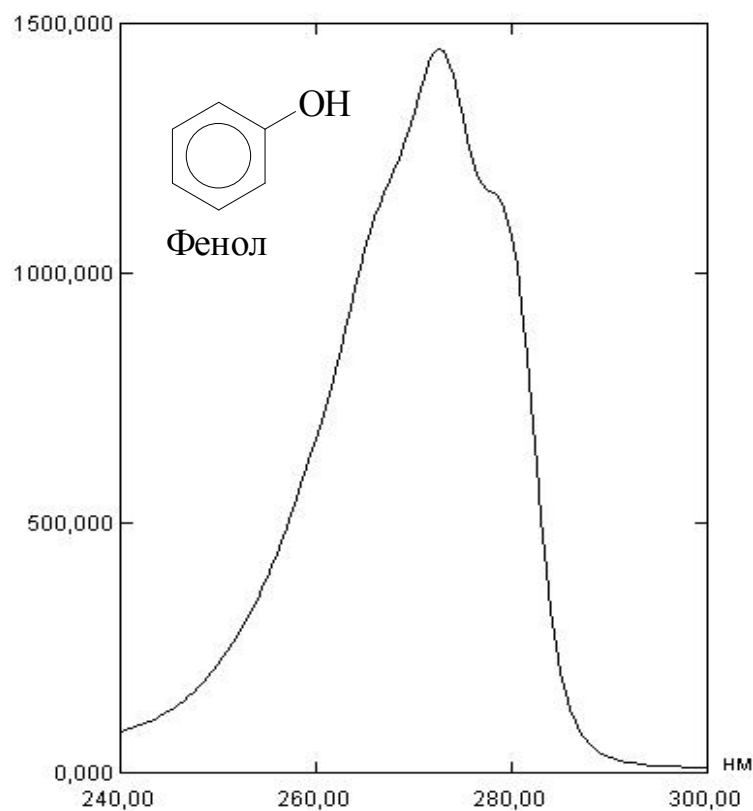


*1927 г. – Герцог и Гиллмер –
первый УФ-спектр лигнина*

*1947 г. – Ланге –
установление
ароматического
характера лигнина*

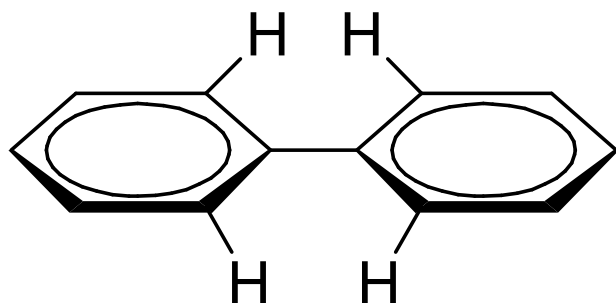
*1952 г. – Браун –
систематические
исследования
УФ-спектров
лигнина*

УФ-спектры фенола и анизола.



Проявление эффектов сопряжения в УФ-спектрах

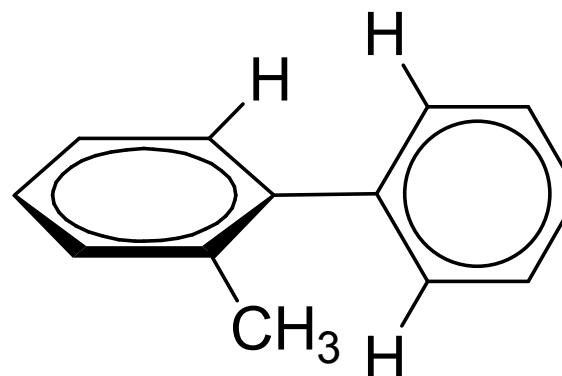
бифенил



$\Theta = 30$ град

$\lambda_{\text{макс.}} = 249 \text{ нм (lg}\epsilon \sim 4.3)$

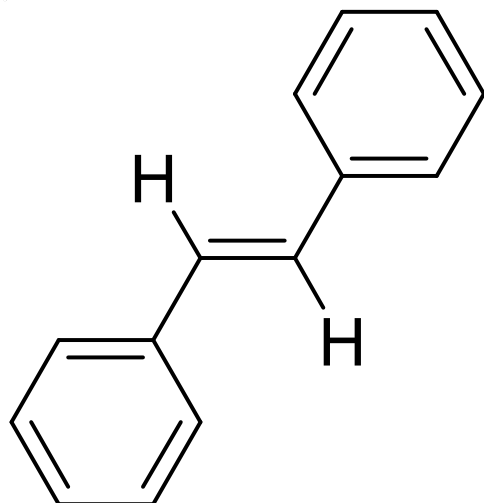
2-метилбифенил



$\Theta = 60$ град

$\lambda_{\text{макс.}} = 239 \text{ нм (lg}\epsilon \sim 4)$

транс-стильбен

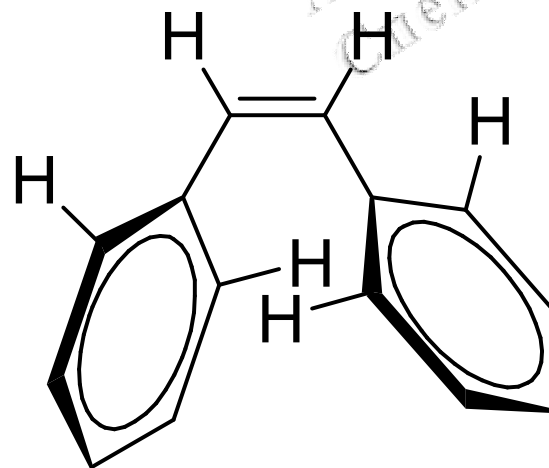


эффективное сопряжение

$$\lambda_{\text{макс.1}} = 228 \text{ нм} (\epsilon \sim 1.6 \times 10^4)$$

$$\lambda_{\text{макс.2}} = 300 \text{ нм} (\epsilon \sim 3.0 \times 10^4)$$

цис-стильбен



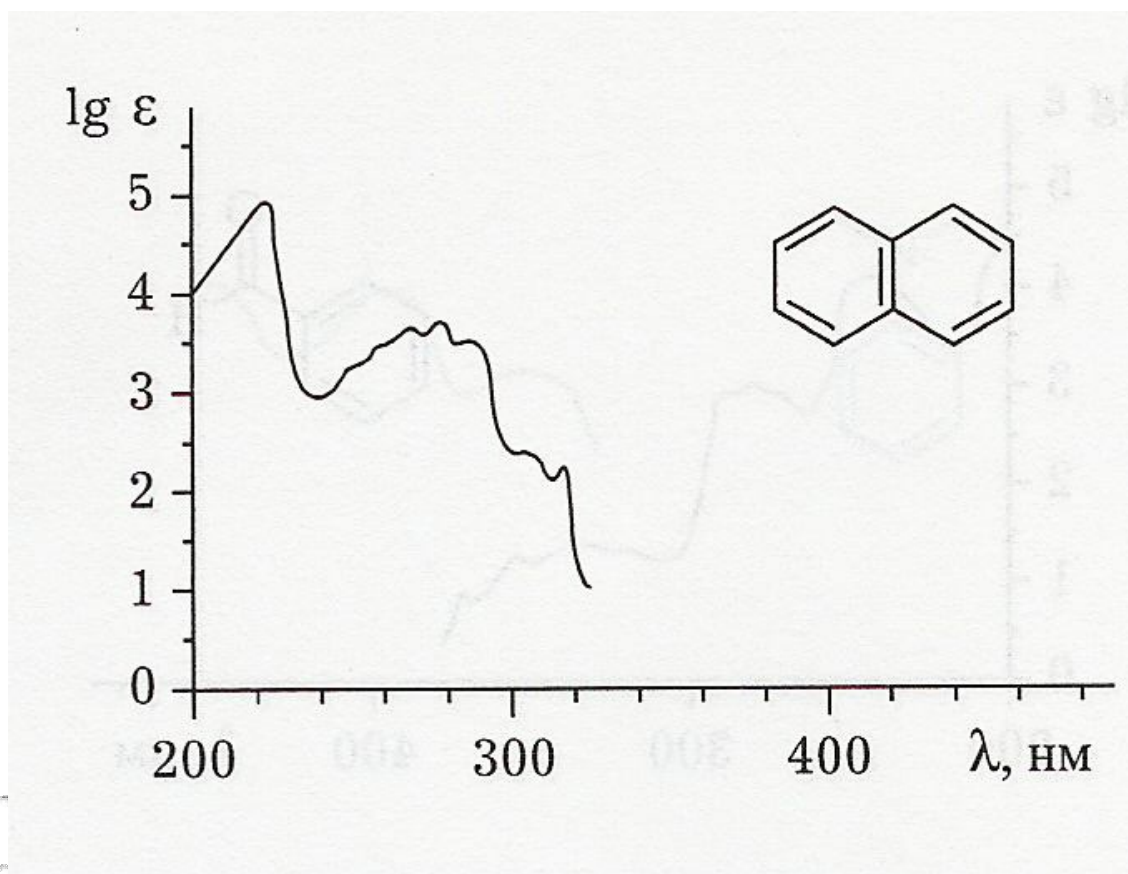
нарушенное сопряжение

$$\lambda_{\text{макс.1}} = 224 \text{ нм} (\epsilon \sim 2.4 \times 10^4)$$

$$\lambda_{\text{макс.2}} = 280 \text{ нм} (\epsilon \sim 1.0 \times 10^4)$$

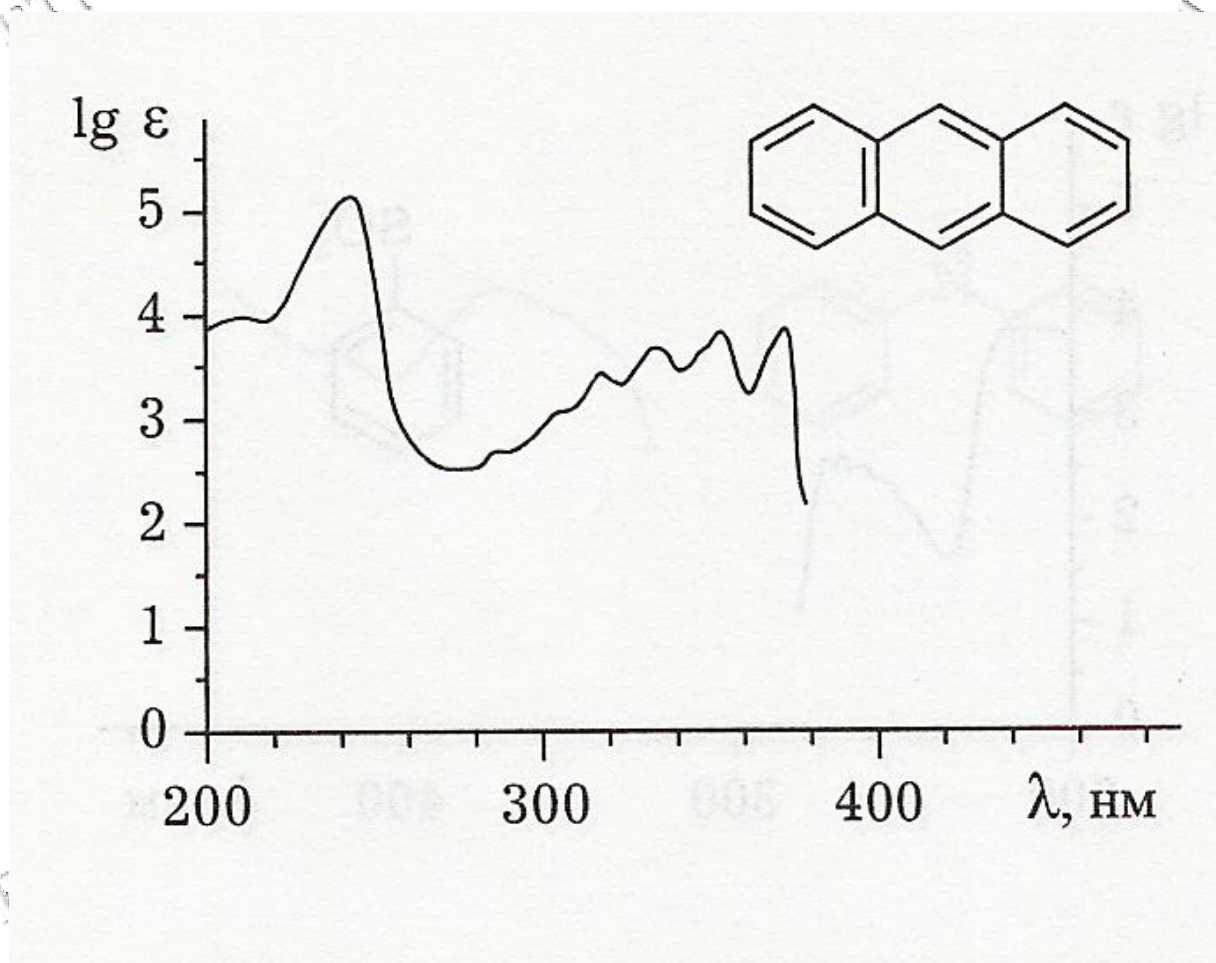
$\pi \rightarrow \pi^*$ Переходы в полициклических ароматических углеводородах

нафталин

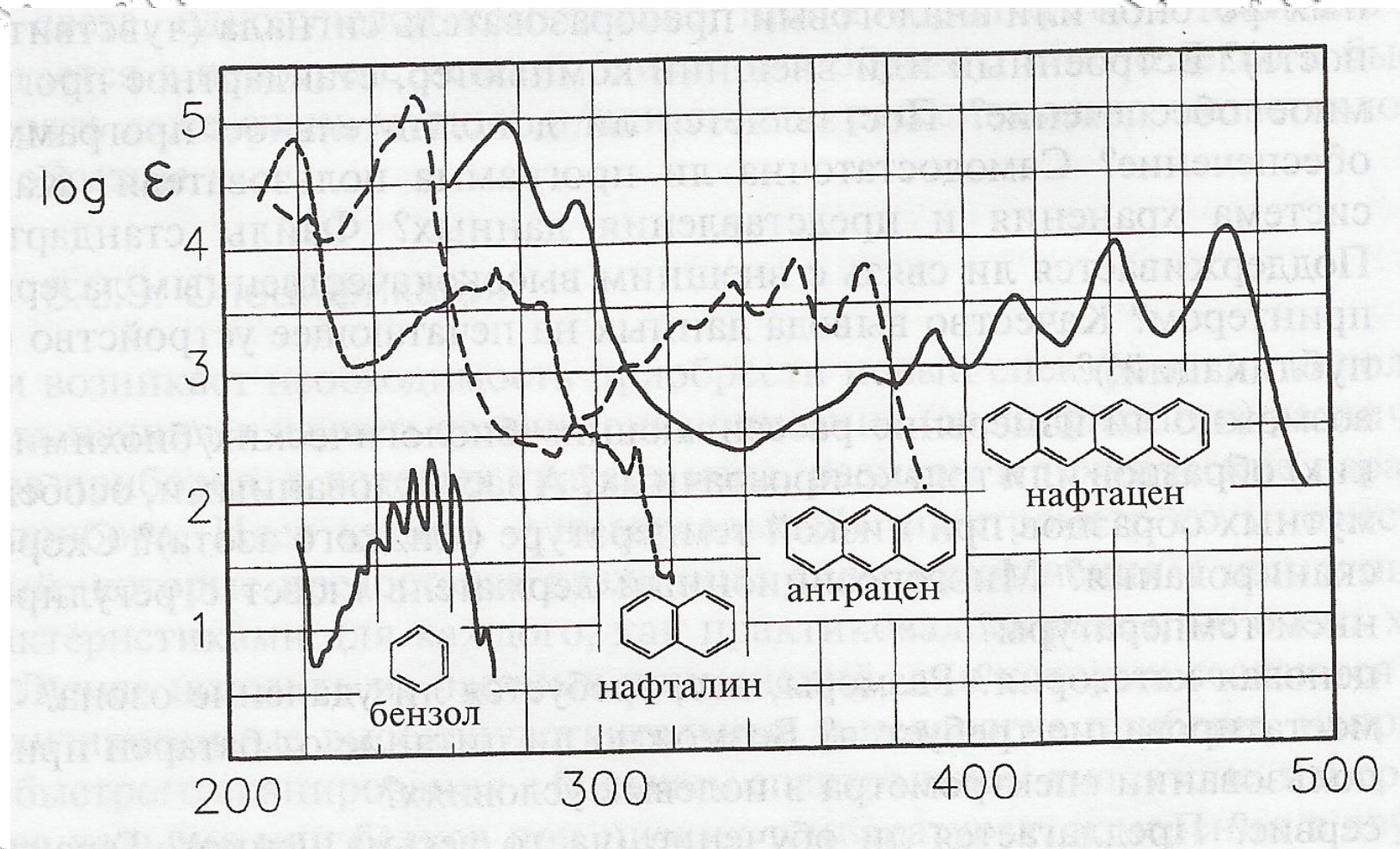


Электронная спектроскопия

антрацен

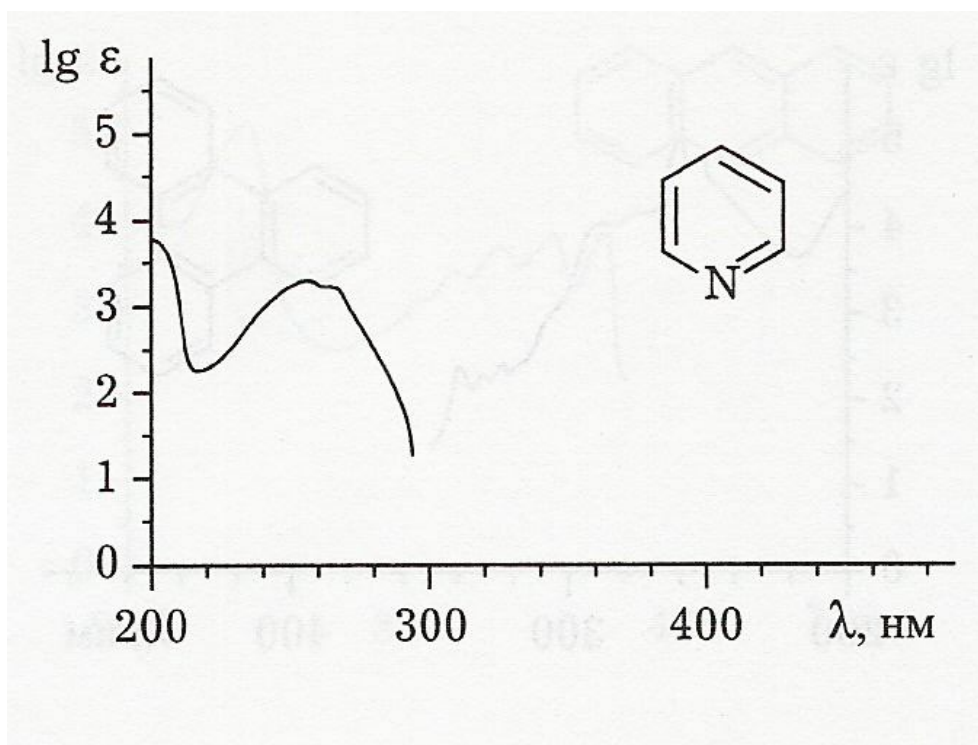


Сравнение УФ-спектров полициклических ароматических углеводородов



Гетероциклические ароматические соединения

пиридин



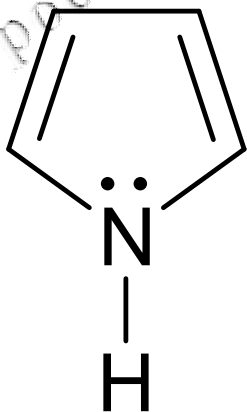
$$\lambda_{\text{макс.1}} = 195 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.5 \times 10^3)$$

$$\lambda_{\text{макс.2}} = 251 \text{ нм } (\epsilon \sim 2.0 \times 10^3)$$

$$\lambda_{\text{макс.3}} = 270 \text{ нм } (\epsilon \sim 450)$$

Электронная спектроскопия

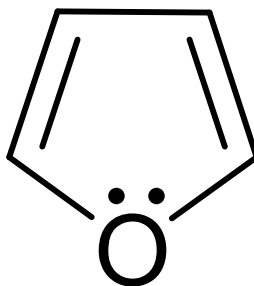
пиррол



$$\lambda_{\text{макс.1}} = 210 \text{ нм } (\epsilon \sim 5.1 \times 10^3)$$

$$\lambda_{\text{макс.2}} = 240 \text{ нм } (\epsilon \sim 3.0 \times 10^3)$$

фуран



$$\lambda_{\text{макс.1}} = 216 \text{ нм } (\epsilon \sim 5.0 \times 10^3)$$

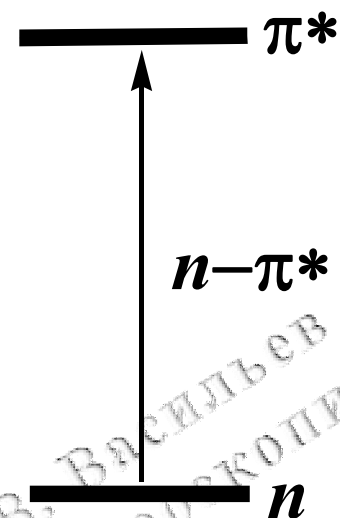
$$\lambda_{\text{макс.2}} = 250 \text{ нм } (\epsilon \sim 2.0 \times 10^3)$$

Переход $n \rightarrow \pi^*$

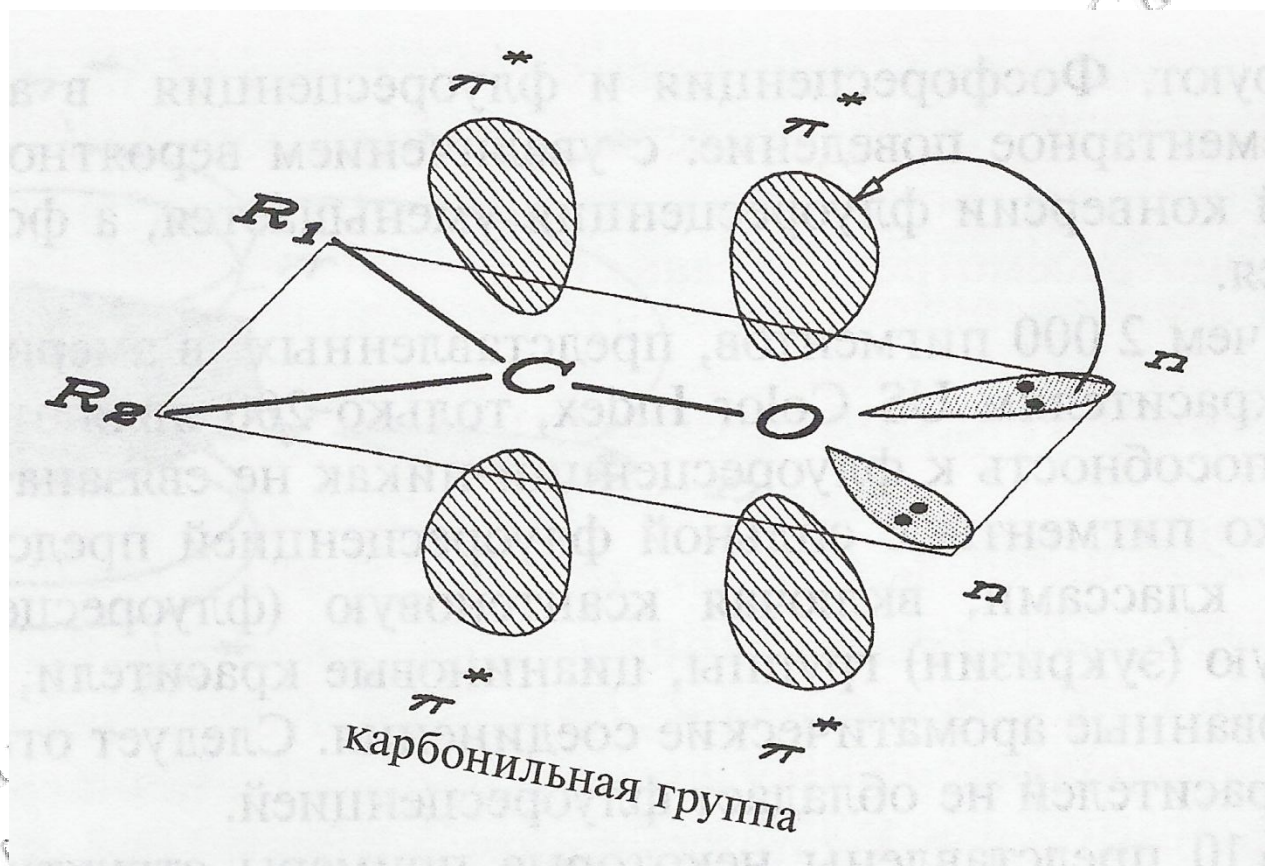
Соединения, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами, соседствующие с π -связями: $>\text{C}=\text{O}:$, $>\text{C}=\text{N}:$, $-\text{C}\equiv\text{N}:$, $>\text{C}=\text{S}:$ и др.

$$\varepsilon (n \rightarrow \pi^*) < 100$$

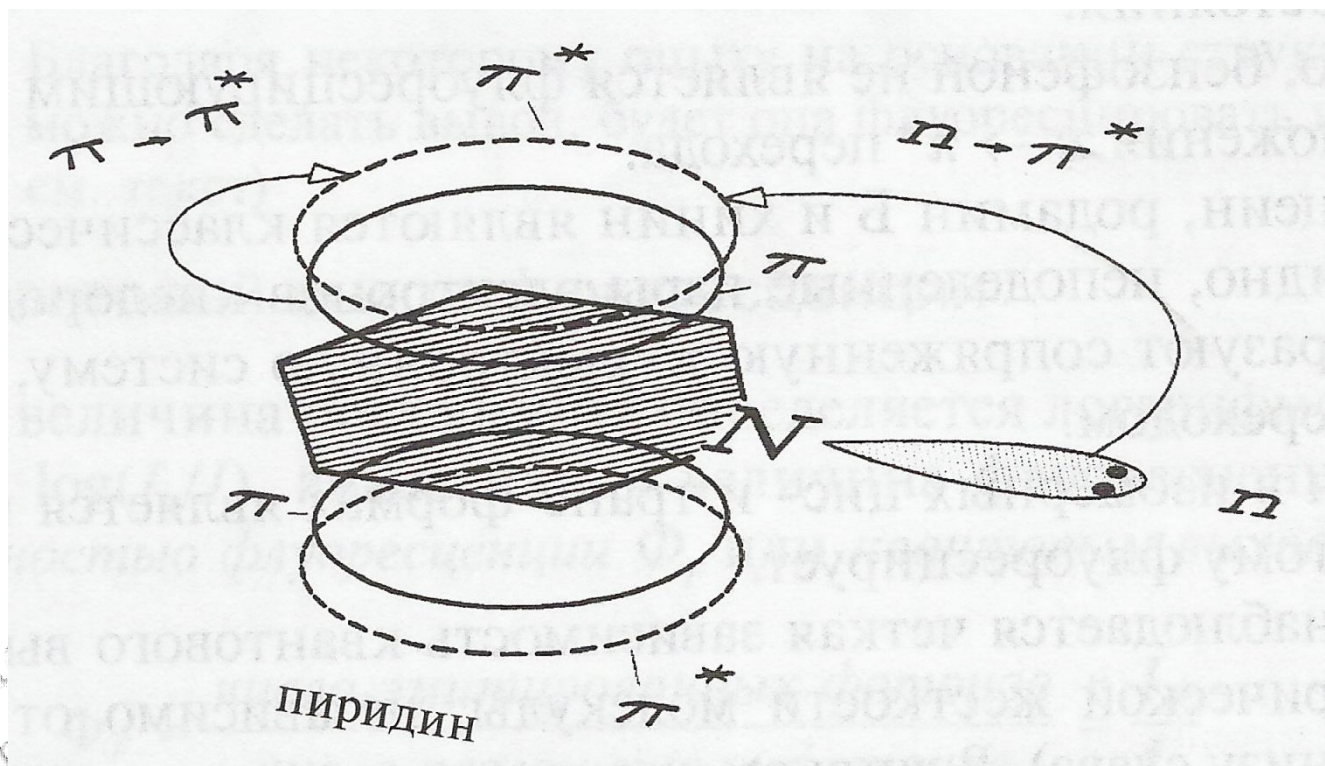
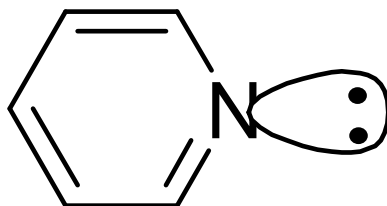
R-полосы, они запрещены по симметрии, поэтому проявляются в УФ-спектрах в виде полос низкой интенсивности



Переход $n \rightarrow \pi^*$ в карбонильной группе

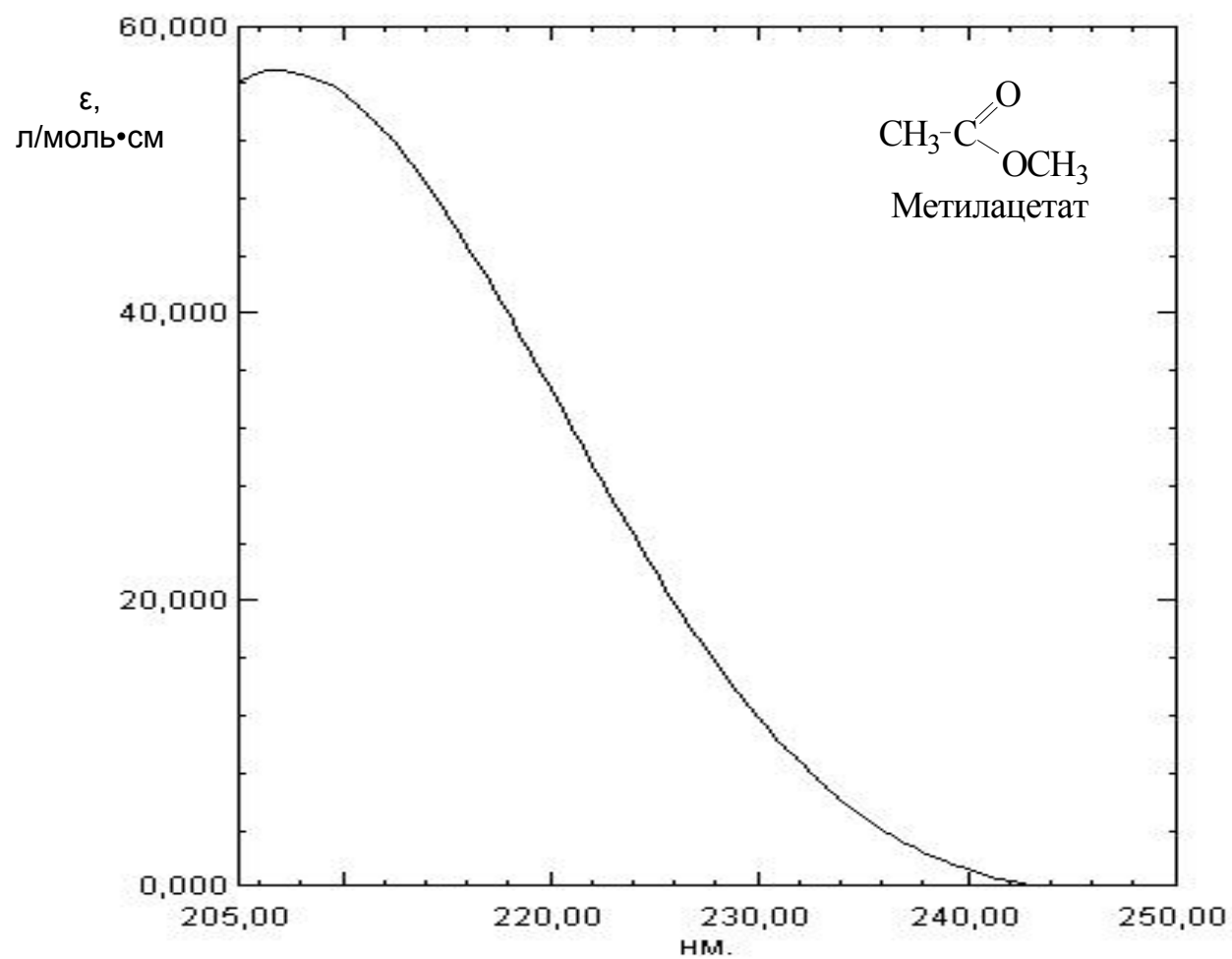


Переход $n \rightarrow \pi^*$ в молекуле пиридина

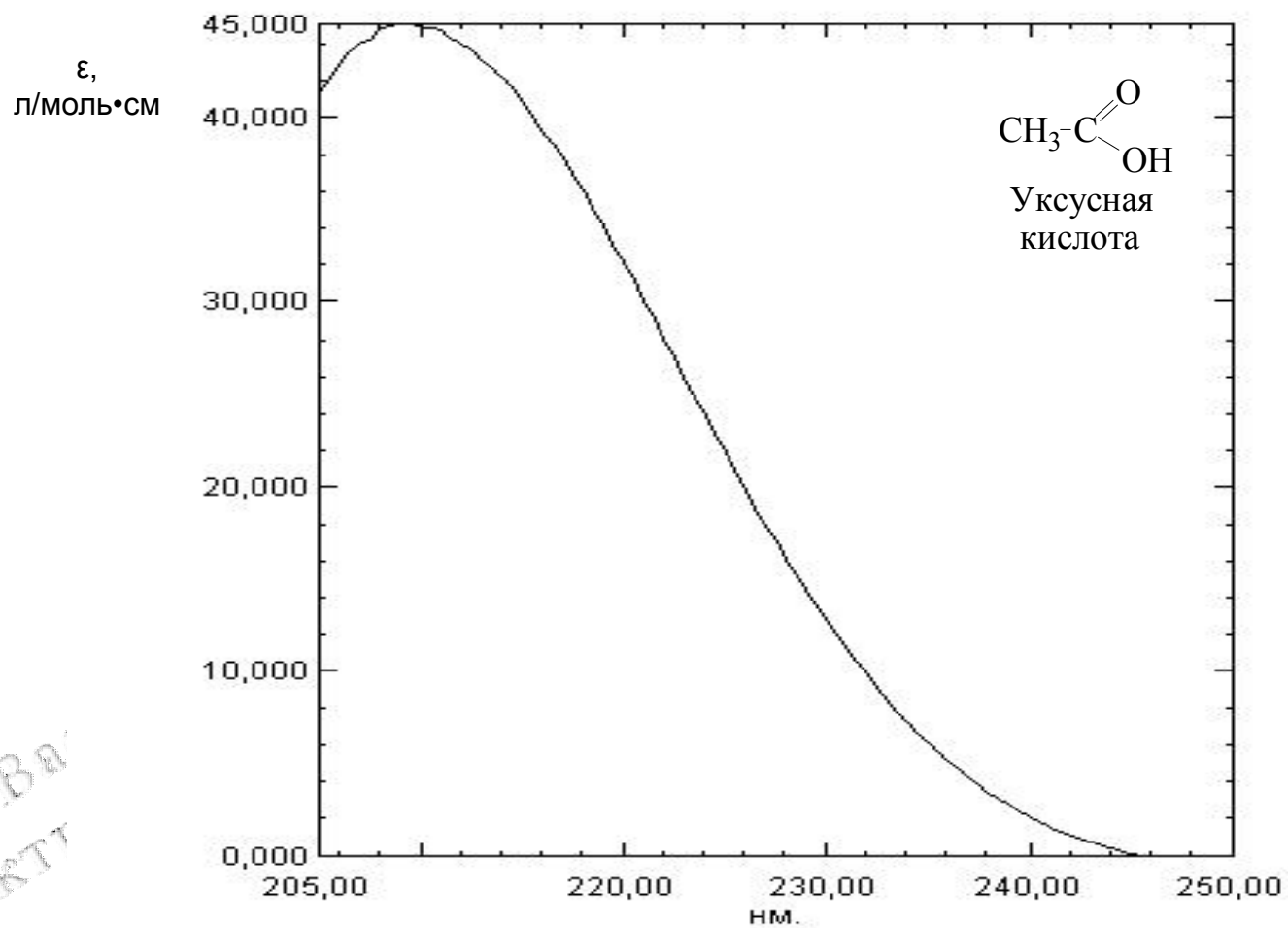


Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \pi^*$, нм	ϵ		Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \pi^*$, нм	ϵ
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$: формальдегид	305	5		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ метилацетат	210	57
$\text{CH}_3\text{CH}(=\text{O})$: ацетальдегид	290	17		CH_3COCl ацетилхлорид	220	100
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$: ацетон	275	14		CH_3NO_2 нитрометан	270	15
CH_3COOH уксусная к-та	204	45		$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ нитрозобутан	665	20

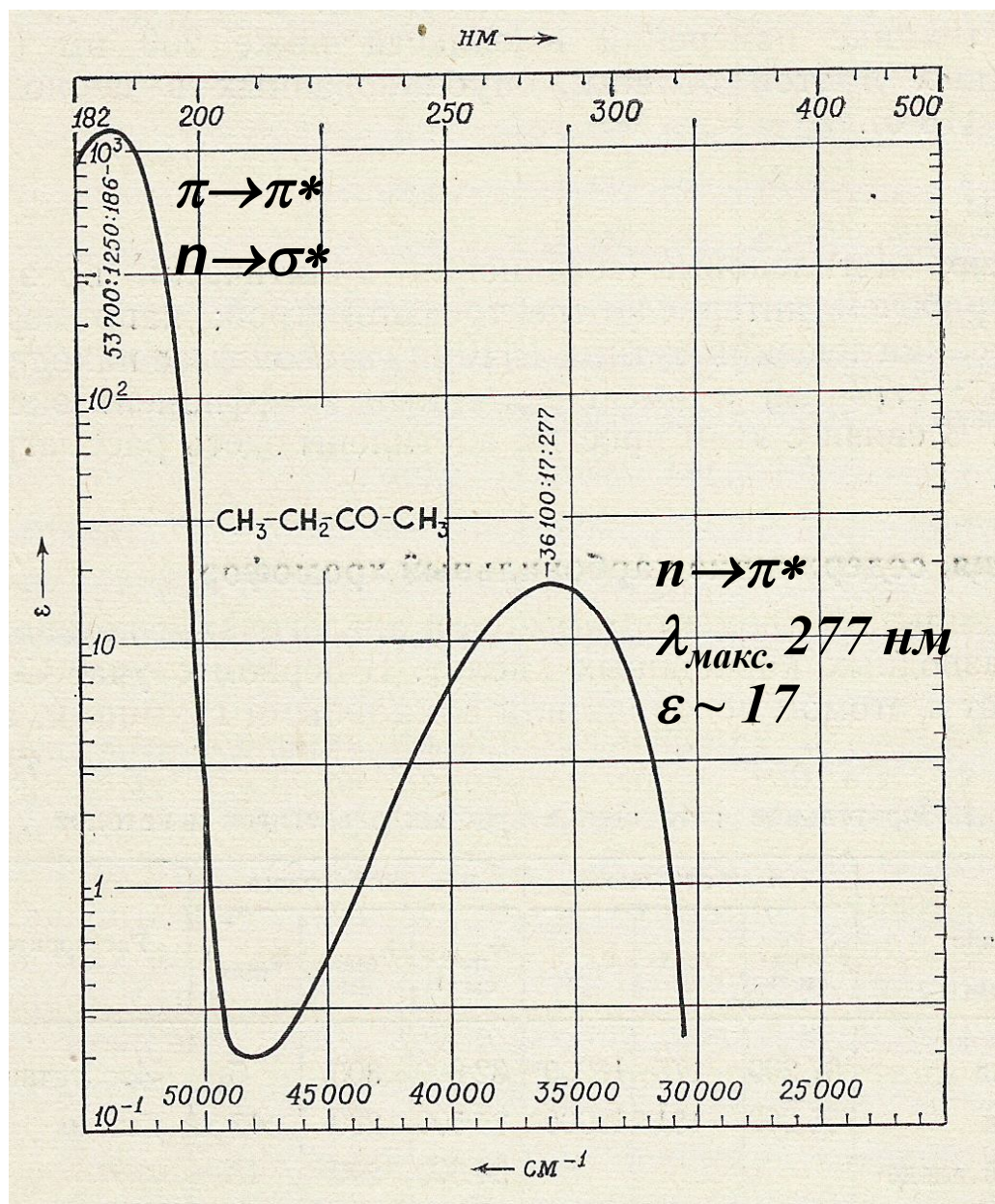
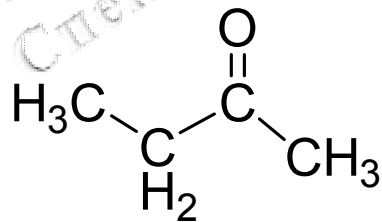
УФ-спектр метилацетата



УФ-спектр уксусной кислоты

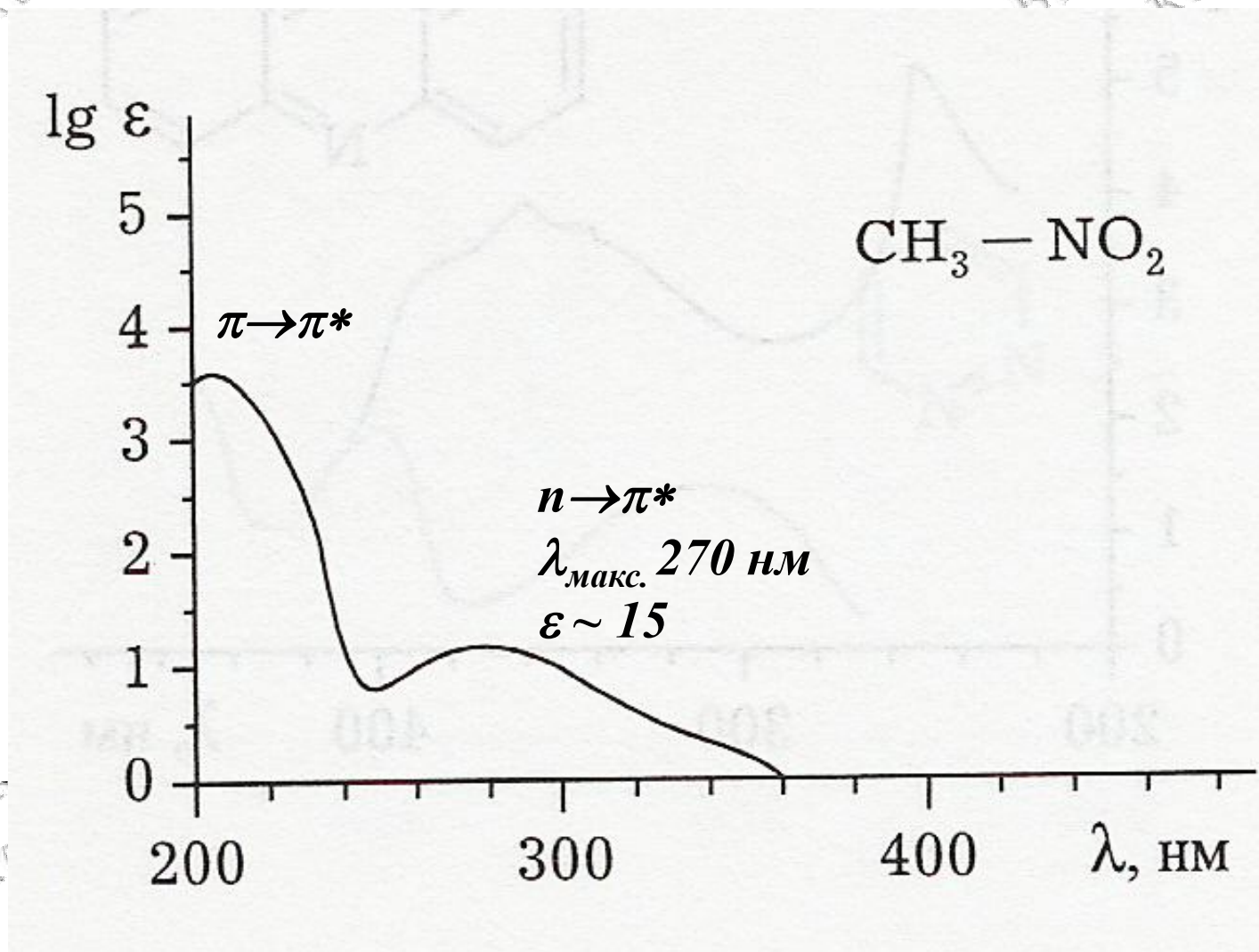


УФ-спектр бутанона



Электронная спектроскопия

УФ-спектр нитрометана



Электронная спектроскопия

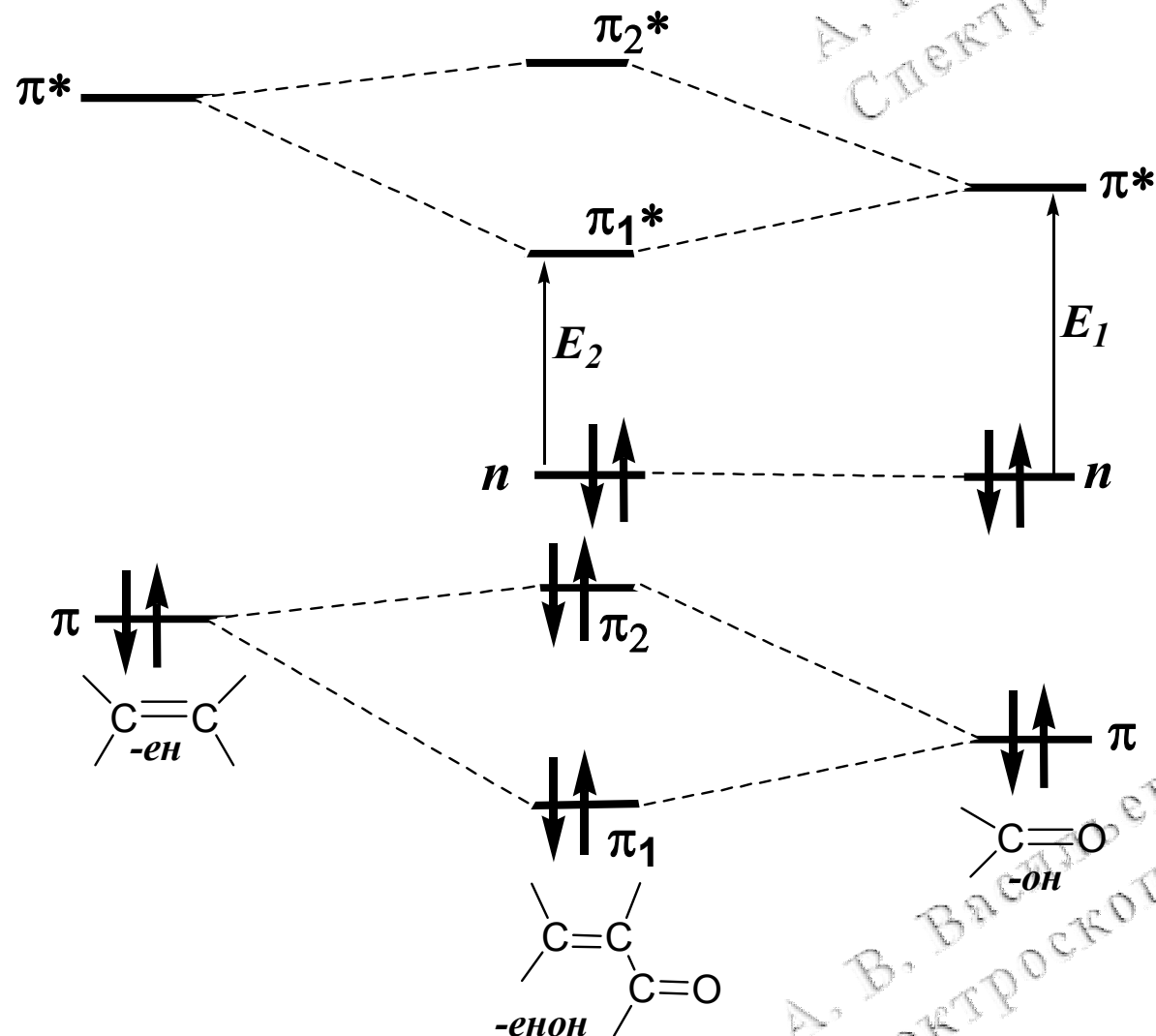
Переход $n \rightarrow \pi^*$ в сопряжённых еноновых хромофорах

-ОН : -енон

$$E_1 > E_2$$

$$\nu_1 > \nu_2$$

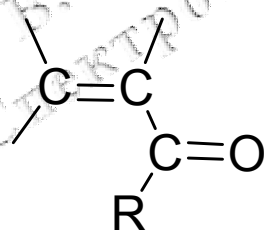
$$\lambda_1 < \lambda_2$$



Электронная спектроскопия

Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых еноновых хромофорах испытывают батохромный сдвиг по сравнению с соответствующими полосами поглощения изолированных карбонильных и олефиновых хромофоров.

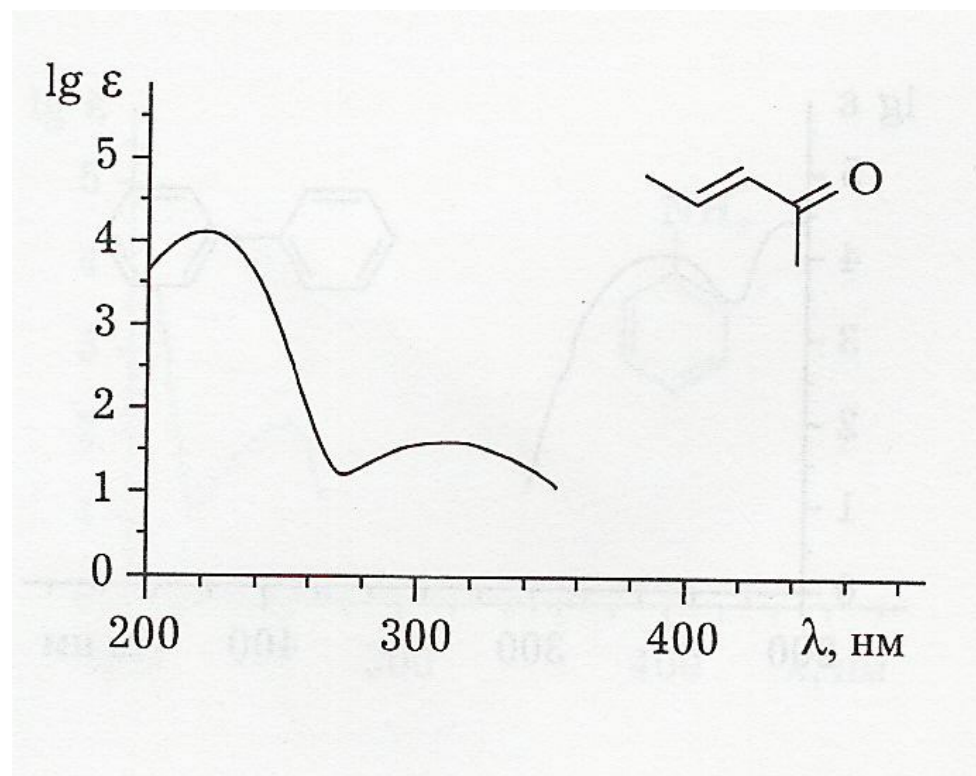
Непредельные альдегиды и кетоны



$$\left\{ \begin{array}{l} \pi \rightarrow \pi^* : \lambda_{\text{макс.}} = 220-260 \text{ нм} (\epsilon \sim 10^5) \\ n \rightarrow \pi^* : \lambda_{\text{макс.}} = 320-350 \text{ нм} (\epsilon \sim 10^2) \end{array} \right.$$

R = H, Alk

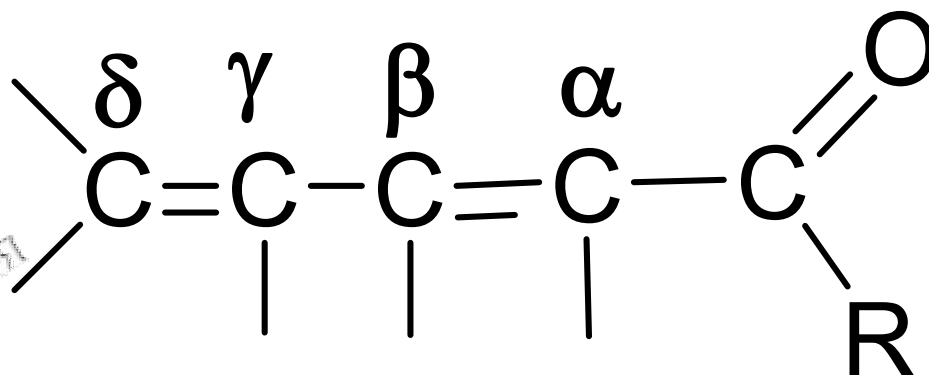
**УФ-спектр
пентен-3-она-2**



Электронная спектроскопия

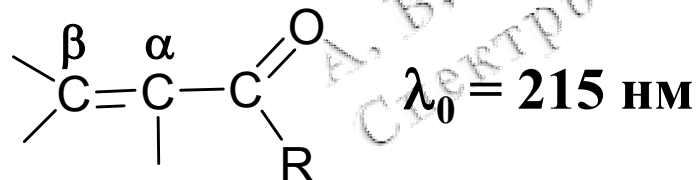
Правила Вудворда для расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых еноновых хромофорах

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

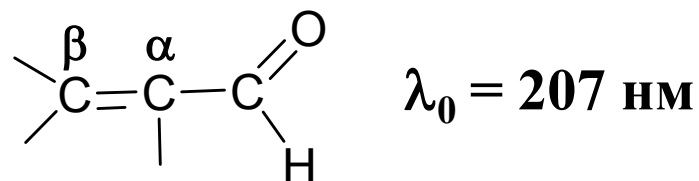


Исходные хромофорные системы

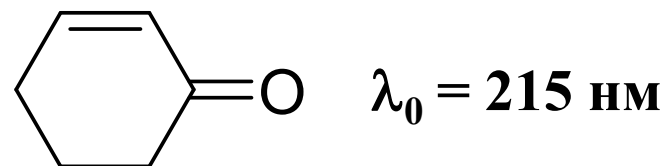
Ациклический енон



Ациклический еналь



Циклогексенон



Циклопентенон

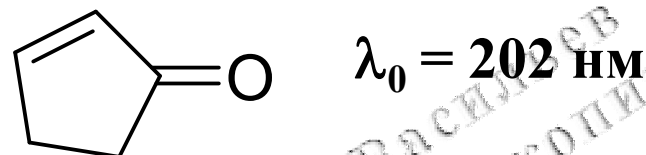
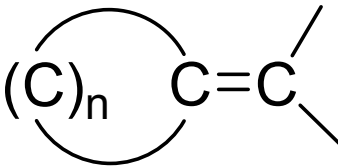
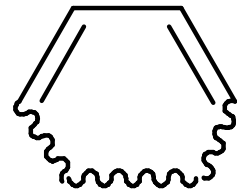
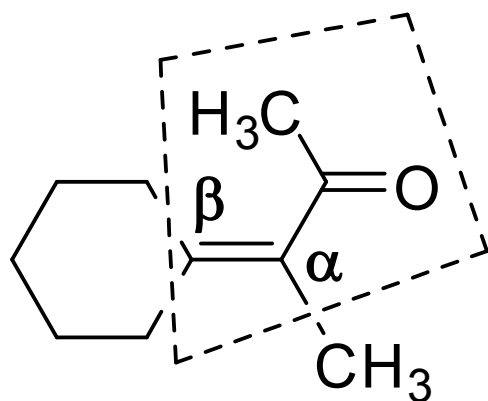


Таблица инкрементов λ_i :

Заместитель в еноновой системе	Инкремент λ_i , нм			
	α	β	γ	δ
алкильная группа или остаток цикла	10	12	18	18
Cl	15	12	--	--
Br	25	30	--	--
О-алкильная группа (OCH ₃ и т.п.)	35	30	17	31
ОН	35	30	--	50
ацетокси группа –O-C(=O)CH ₃	6	6	6	6
S-Alk	--	85	--	--
N(Alk) ₂	--	89	--	--

Заместитель в еноновой системе	Инкремент λ_i , нм
связь C=C γ - δ и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	30
экзоциклическая связь $>C=C<$ 	5
фрагмент гомоаннулярного диена 	39

**Пример расчёта $\lambda_{\text{макс}}$ полосы поглощения
енона по правилам Вудворда**



$\lambda_{\text{эксп.}} \quad 257 \text{ нм}$

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

Изучение межмолекулярных взаимодействий **методом УФ-спектроскопии**

- 1. Исследование водородных связей.**
- 2. Изучение кислотно-основных равновесий.**
- 3. Характеристика комплексов с переносом заряда.**
- 4. Изучение кинетических параметров реакций.**

Цветовое восприятие электромагнитного излучения

**400-750 нм – область чувствительности человеческого
глаза.**

Поглощаемый свет		Воспринимаемый цвет (пропускаемый)
Длина волны, нм	Соответствующий цвет	
400	фиолетовый	жёлто-зелёный 
425	синий	жёлтый 
450	голубой	оранжевый 
490	голубовато-зелёный	красный 

510	зелёный	багровый 
530	жёлто-зелёный	фиолетовый 
550	жёлтый	синий 
590	оранжевый	голубой 
640	красный	голубовато-зелёный 
730	багровый	зелёный 

Предел пропускания растворителей **в УФ-диапазоне**

**Предел пропускания – длина волны $\lambda_{\text{проп.}}$
при которой растворитель поглощает 80%
падающего света при толщине кюветы 1 см.**

**На границе предела пропускания и ниже этого
значения поглощение растворителя может
перекрывать поглощение исследуемого образца.**

Растворитель	$\lambda_{\text{проп}}$		Растворитель	$\lambda_{\text{проп}}$
Ацетон	335		Этанол	205
Бензол	285		Метанол	205
Четырёххлористый углерод	265		Гексан	195
Хлороформ	245		Тетрагидрофуран	230
Хлористый метилен	230		Диоксан	215

Специальная литература по электронной спектроскопии

- 1. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985 г., 248 с.**
- 2. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.:Мир, 1974 г., 295 с.**