

С. Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
СПбГЛТА
2011**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

ГОУ ВПО “САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ С. М. КИРОВА”

С. Ю. Вязьмин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

Д. С. Рябухин, ассистент,

А. В. Васильев, доктор химических наук, профессор

Инструментальные методы анализа органических соединений

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2011

Рассмотрено и рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией
факультета химической технологии и биотехнологии
Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им. С.М. Кирова
25 мая 2011 г.

Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор **А. П. Руденко**

Рецензенты:
**кафедра органической химии химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета,**
заведующий кафедрой, доктор химических наук, профессор **М. А. Кузнецов**

доктор химических наук, профессор **Р. Е. Трифонов**, кафедра химии и технологии
органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического университета)

УДК 547

С. Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. Электронная спектроскопия органических соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011, 43 с.

Представлено кафедрой органической химии.

В учебном пособии изложены основные положения теории и практики электронной спектроскопии поглощения органических соединений. Приведены экспериментальные электронные спектры.

Предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Учебное пособие издано при финансовой поддержке компании «Аналит» - генерального дистрибьютора «Shimadzu» (Япония); руководитель группы компаний «Аналит» И.Л. Гринштейн.

Библиогр. 11. Табл. 9. Ил. 23.

© С. Ю. Вязьмин, 2011

© Д. С. Рябухин, 2011

© А. В. Васильев, 2011

Темплан 2011 г. Изд. №

ISBN

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
2. ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	5
3. ЗАКОН БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА.....	7
4. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ.....	8
5. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРОМЕТРА.....	9
6. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	10
7. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	11
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы.....	14
$n \rightarrow \sigma^*$ переходы.....	14
$\pi \rightarrow \pi^*$ переходы.....	15
$n \rightarrow \pi^*$ переходы.....	21
8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОПРЯЖЁННЫХ СИСТЕМАХ.....	25
9. ПРАВИЛА ВУДВОРДА–ФИЗЕРА	27
10. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	29
ПРИЛОЖЕНИЕ. Электронные спектры органических соединений.....	30

1. ВВЕДЕНИЕ

Электронная спектроскопия является одним из методов анализа органических веществ. С её помощью изучают электронное и пространственное строение молекул, устанавливают положения таутомерных равновесий, определяют константы диссоциации кислот и оснований, кинетические параметры реакций, оценивают энергетику разнообразных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

В пособии изложены сведения, необходимые для освоения начального учебного материала по электронной спектроскопии органических соединений: типы и характеристика электронных переходов в молекулах органических веществ, закон Бугера–Ламберта–Бера, понятие об электронном спектре поглощения, схема оптического спектрометра и др. вопросы. Особое внимание уделено интерпретации электронных спектров на основе теории молекулярных орбиталей.

Одна из задач пособия заключается в выработке у студентов понимания связи между структурой органического соединения, соответствующими данной структуре типами электронных переходов и проявлениям этих переходов в виде электронного спектра поглощения.

В пособии представлены характеристики электронных переходов различных органических веществ в виде табличных данных, а также в Приложении приведены электронные спектры поглощения представителей некоторых основных классов органических соединений.

Для более глубокого ознакомления с материалом по электронной спектроскопии приведён список рекомендуемой литературы.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ультрафиолетовым (УФ) излучением, или ультрафиолетовым светом, называется электромагнитное излучение с длинами волн 10 – 400 нм. *Видимым излучением, или видимым светом,* называется электромагнитное излучение с длинами волн 400 – 750 нм, которое воспринимается человеческим глазом в виде цветовых ощущений. В диапазоне 80 – 750 нм располагается большинство полос поглощения органических соединений, обусловленных переходами между энергетическими уровнями валентных электронов в их молекулах.

Электронная спектроскопия изучает электронные переходы между валентными молекулярными орбиталями.

Исторически этот вид спектроскопии первоначально назывался ультрафиолетовой спектроскопией. Хотя, в более широком смысле, электронная спектроскопия охватывает спектры в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра.

В зависимости от строения, молекула органического соединения может содержать следующие пять типов молекулярных орбиталей: σ , σ^* , π , π^* и n . Орбитали σ и π являются связывающими, на которых, соответственно, находятся σ -электроны одинарных (C–C, C–H, C–O, C–N, C–S, C–Hlg и др.) и π -электроны кратных связей (C=C, C=N, C=O, C \equiv C, C \equiv N и др.) (рис. 1). Связывающим орбиталям соответствуют разрыхляющие (антисвязывающие) орбитали σ^* и π^* . Молекулы, содержащие гетероатомы с неподелёнными электронными парами (O: , N: , S: , Hlg: и др.), имеют также n -орбитали несвязывающих неподелённых пар электронов, существенно не участвующих в образовании химической связи.

В результате между пятью разновидностями молекулярных орбиталей – σ , π , n , π^* и σ^* – реализуется четыре типа энергетических переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 1). Переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ являются разрешёнными по правилам орбитальной симметрии, все остальные возможные комбинации переходов запрещены. Однако, формально запрещённые $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы всё же реализуются с небольшой вероятностью и проявляются в электронных спектрах в виде поглощения, имеющего относительно невысокую интенсивность.

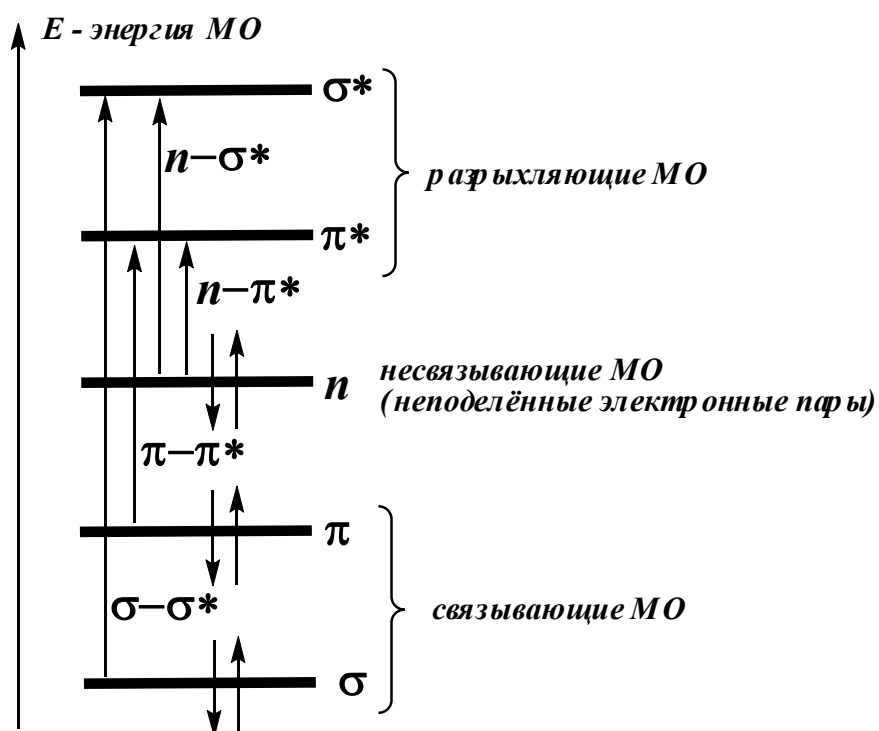


Рисунок 1. Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических соединений.

Учитывая соотношение между энергией E , частотой ν и длиной волны света λ :

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

где c – скорость света в вакууме 3×10^8 м/с, h – постоянная Планка 6.63×10^{-34} Дж \times с, для энергии, частоты и длины волны вышеуказанных переходов, как правило, верны следующие соотношения:

$$\begin{aligned} E(\sigma \rightarrow \sigma^*) &> E(n \rightarrow \sigma^*) \approx E(\pi \rightarrow \pi^*) > E(n \rightarrow \pi^*) \\ \nu(\sigma \rightarrow \sigma^*) &> \nu(n \rightarrow \sigma^*) \approx \nu(\pi \rightarrow \pi^*) > \nu(n \rightarrow \pi^*) \\ \lambda(\sigma \rightarrow \sigma^*) &< \lambda(n \rightarrow \sigma^*) \approx \lambda(\pi \rightarrow \pi^*) < \lambda(n \rightarrow \pi^*). \end{aligned}$$

3. ЗАКОН БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА

Поглощением света (электромагнитного излучения) называется явление уменьшения энергии световой волны при её распространении в веществе, происходящее вследствие преобразования энергии волны во внутреннюю энергию вещества или в энергию вторичного излучения, имеющего другой спектральный состав и иные направления распространения.

Поглощение монохроматического электромагнитного излучения количественно описывается объединённым законом *Бугера-Ламберта-Бера*:

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

D – оптическая плотность;

I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность прошедшего света;

c – молярная концентрация вещества, моль/л;

l – длина пути света, см;

ε – молярный коэффициент экстинкции (поглощения), л/моль×см.

По закону Бугера-Ламберта-Бера интенсивность монохроматического излучения уменьшается экспоненциально по мере прохождения через поглощающую среду. Данное соотношение выражает зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего вещества (рис. 2).

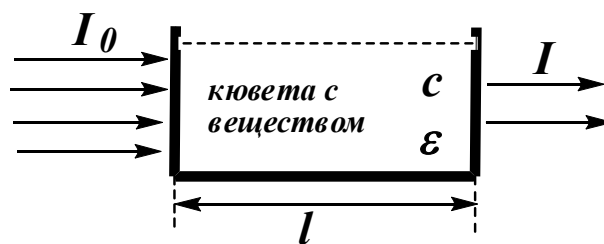


Рисунок 2. Поглощение электромагнитного излучения раствором вещества.

Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера наблюдаются при использовании немонахроматического света, неравномерном заполнении кюветы или неоднородном распределении поглощающего вещества; пропорциональность оптической плотности и концентрации может нарушаться в относительно концентрированных растворах и при очень большой интенсивности падающего света (например, для лазерного излучения). В идеальном случае коэффициент экстинкции ε зависит только от λ и не зависит от величин c и l . В концентрированных растворах веществ коэффициент экстинкции может меняться вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий.

4. ПОНЯТИЕ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Электронные спектры или спектры в ультрафиолетовой и видимой областях представляют собой зависимость поглощения излучения от длины волны излучения. В качестве меры поглощения используется оптическая плотность D , коэффициент экстинкции ε или его десятичный логарифм $\lg\varepsilon$. Данные электронных спектров поглощения обычно выражают в виде кривых поглощения в координатах: величина поглощения – длина волны света. Спектр характеризуется: положением максимума полосы поглощения – $\lambda_{\text{макс}}$; интенсивностью поглощения; формой линии поглощения (рис. 3). Если вещество окрашено, то в его спектре наблюдаются полосы поглощения в видимой области.

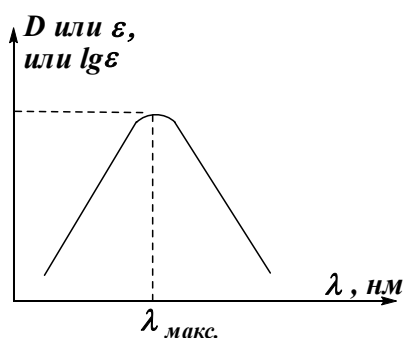


Рисунок 3. Электронный спектр вещества.

5. ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРОМЕТРА

Основными узлами спектрофотометра – прибора для регистрации электронных спектров в УФ и видимой областях – как оптического спектрометра, являются: источник излучения, монохроматор, кюветы, заполняемые растворами веществ, и детектор (рис. 4).

В УФ области начинает проявляться поглощение молекулярного кислорода ниже 200 нм и азота ниже 160 нм ($\lambda_{\text{макс.}}$ 100 нм), находящихся в атмосфере. Для регистрации спектров в этом диапазоне необходимо вакуумировать прибор, что требует специальной техники. Поэтому большинство рутинных исследований в электронной спектроскопии проводится в растворах при использовании излучения с длинами волн больше 190 нм.

В качестве *источника излучения* применяют источник со сплошным спектром излучения (лампу накаливания или газоразрядную трубку). Лампу накаливания можно использовать как источник во всём необходимом диапазоне (кроме вакуумного УФ), если её баллон изготовить из кварцевого стекла. Наиболее распространенными источниками сплошного излучения в УФ области являются водородные (протиевая H_2 или дейтериевая D_2) лампы с интервалом длин волн от 165 до 500 нм с максимумом поглощения немного выше 200 нм. В области от 220 до 350 нм лучше применять дейтериевую лампу, т.к. её излучение по интенсивности превосходит излучение протиевой лампы.

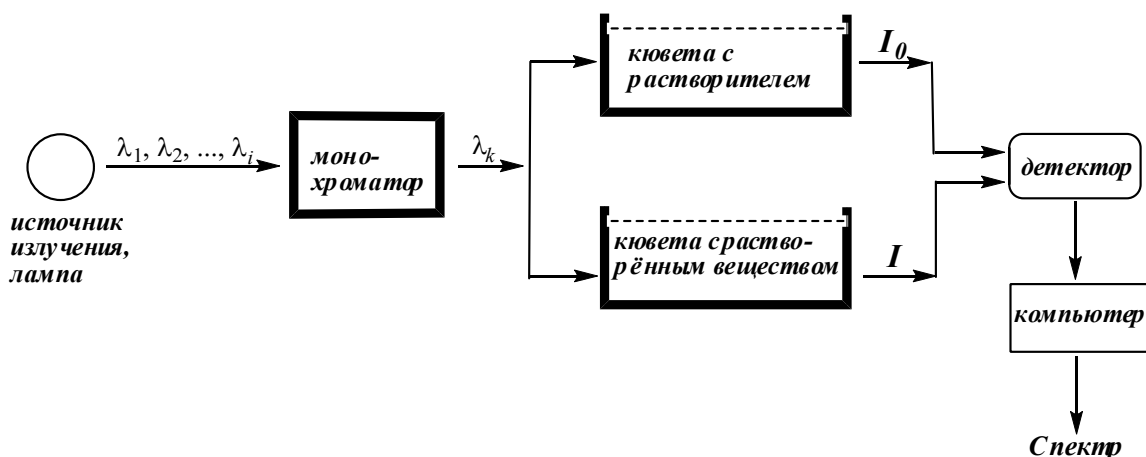


Рисунок 4. Принципиальная схема оптического спектрометра.

Монохроматор, или *диспергирующий прибор*, используется для пространственного разделения света различных длин волн, т.е. для монохроматизации светового пучка. В качестве монохроматора можно использовать призмы или дифракционные решетки. Материал призмы должен быть различным для отдельных областей спектра: CaF_2 или LiF для области вакуумного УФ, кварц для ближней и средней УФ области и стекло для видимой области. Преимуществом дифракционной решетки является возможность её использования в любой области спектра, однако её можно применять только для диспергирования излучения относительно узкой спектральной области.

Кювета изготавливается из прозрачного в исследуемой области материала. Для рутинных электронных спектров обычно используется кварцевая кювета.

В качестве *детекторов*, или *приемников излучения*, используются фотоэлемент, фотоумножитель или фотодиодная матрица. Фотоприемники преобразуют световой сигнал в электрический, который обрабатывается компьютером в спектральную картину.

6. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Полоса поглощения – область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами.

Электронный переход – переход электрона с одной молекулярной орбитали на другую.

Тонкая колебательная структура (тонкая структура) – сложный контур полосы поглощения, возникающий за счет перехода на разные колебательные уровни одного и того же электронного состояния.

Изобестическая точка – длина волны, при которой два соединения, способные превращаться друг в друга, имеют одинаковый коэффициент экстинкции.

Хромофор – структурная группа в органическом соединении, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре. Обычно это группы, для которых характерны переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, NO_2 , ароматические системы и т.д.

Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении, присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Обычно это группы: $-Alk$, $-NR_2$, $-OR$, $-Hlg$.

Батохромный (красный) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в область больших значений λ) (рис. 5).

Гипсохромный (синий) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в область меньших значений λ) (рис. 5).

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения (рис. 5).

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения (рис. 5).

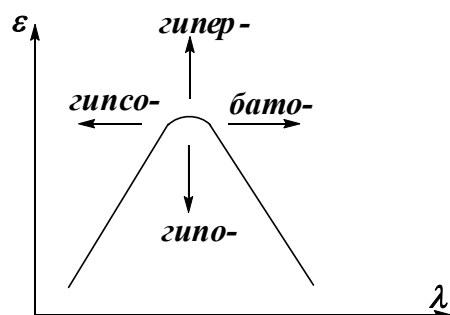


Рисунок 5. Разные виды смещения полосы поглощения и изменения её интенсивности в электронном спектре.

7. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Энергия электромагнитного излучения с длинами волн 800 – 200 нм приблизительно равна 150 – 600 кДж, соответственно, что сопоставимо с энергией химических связей. Поглощение УФ и видимого света сопровождается возбуждением электронов (электронными переходами). При поглощении УФ и видимого света изменяется как электронная, так и колебательная и вращательная энергии молекулы, поэтому такой переход следует называть электронно-колебательно-вращательным или ровибронным. Каждый электронный переход характеризуется энергией и вероятностью перехода. Последняя определяет интенсивность поглощения.

В основу интерпретации электронных спектров положена теория молекулярных орбиталей (МО), согласно которой при поглощении УФ и видимого света осуществляется переход молекулы из основного в возбужденное состояние с переходом валентного электрона с занятой на свободную МО.

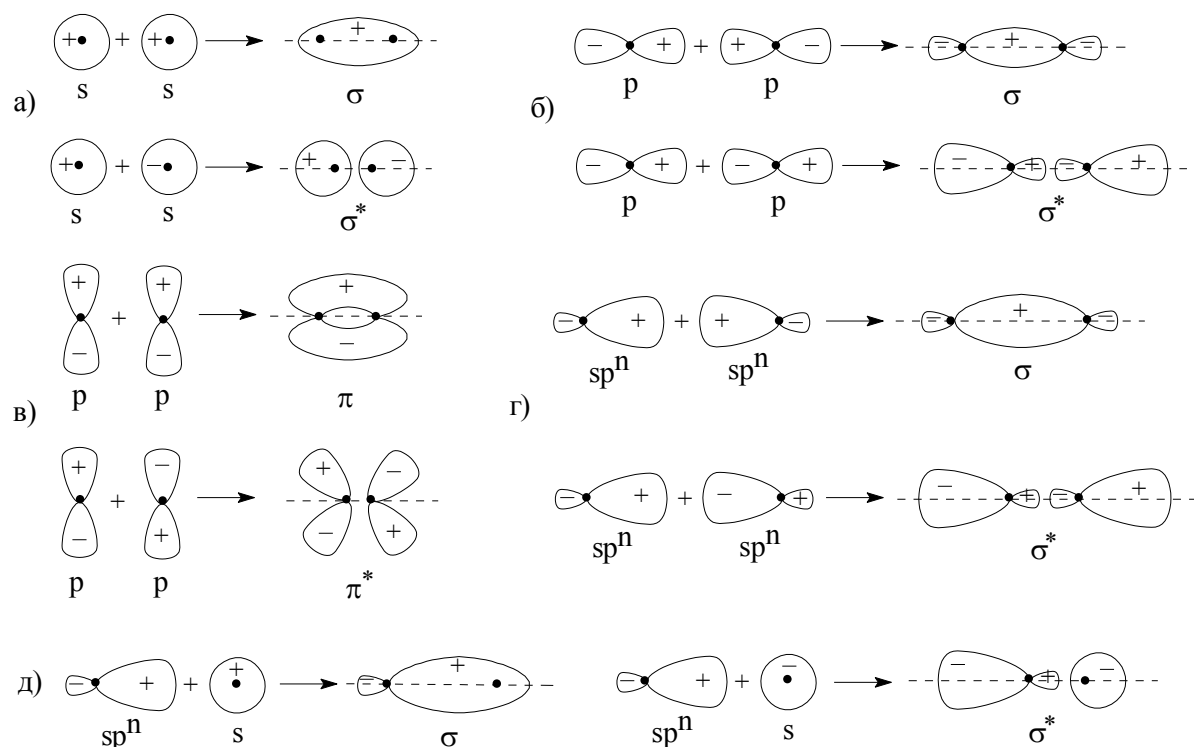


Рисунок 6. Типы перекрывания s , p и sp^n -гибридных АО и образующиеся при этом связывающие и разрыхляющие МО. Примеры: а) H_2 , б) Br_2 , в) π -связь в алкенах, алкинах, г) ординарная C–C связь, д) C–H связь. Обозначения: σ , π – связывающие, σ^* , π^* – разрыхляющие орбитали; + и – – знаки волновой функции, • – атомные ядра.

Классификация молекулярных орбиталей. Различают связывающие, разрыхляющие (антисвязывающие) и несвязывающие МО. Если при удалении электрона с данной МО энергия молекулы повышается, т.е. система становится менее прочной, то орбиталь называется связывающей, если энергия понижается – разрыхляющей, а если практически не меняется – несвязывающей. Таким образом, энергии МО увеличиваются в следующем порядке: связывающие, несвязывающие и разрыхляющие (см. рис. 1). Связывающие МО образуются при перекрывании различных атомных орбиталей (АО) в фазе (одинаковые знаки

волновых функций), а разрыхляющие – в противофазе (различные знаки волновых функций). На рис. 6 показаны различные способы перекрывания АО s - и p -типа, а также гибридных АО в обобщенной форме (sp^n). При образовании связывающих МО электронная плотность (вероятность нахождения электрона) в области пространства между атомными ядрами возрастает, тогда как при образовании разрыхляющих МО в данной области пространства образуется узловая поверхность, где вероятность нахождения электрона равна нулю.

По симметрии МО подразделяют на σ - и π -орбитали. σ -Орбитали обладают цилиндрической симметрией и не имеют узловых поверхностей, проходящих через атомные ядра. π -Орбитали антисимметричны относительно проходящей через ядра атомов плоскости и имеют одну узловую поверхность. Следует отметить, что s -орбитали и гибридные АО могут образовывать только σ -орбитали. p -Орбитали образуют также и орбитали π -типа.

В электронных переходах участвуют *валентные МО*. Среди последних наиболее важное значение имеют *граничные орбитали*: высшая занятая (ВЗМО) и низшая свободная молекулярные орбитали (НСМО).

Классификация электронных переходов. Исторически первой классификацией переходов было разделение полос поглощения на К- и R-полосы (А. Буравой, 1939 г.). К-полосы (нем. *konjugiert* – сопряженный) – полосы высокой интенсивности, характерные для систем, содержащих сопряженные связи. R-полосы (нем. *radikalartig* – радикальный) – полосы средней или низкой интенсивности характерные для систем, содержащих неподеленные электронные пары. Растворитель и введение заместителя по-разному влияют на К- и R-полосы. При переходе от неполярного растворителя к полярному или введении полярного заместителя К-полосы претерпевают bathochromный сдвиг, а R-полосы – гипсохромный сдвиг. Полосы, обусловленные наличием в молекуле кратной (этиленовой) связи называют Е-полосами (*ethylenic*), а бензоидной системы – В-полосами (*benzenoid*).

Позднее (Р. Малликен, 1941 г.) было предложено классифицировать электронные переходы в соответствии со свойствами электронных состояний. Основное состояние получило обозначение N, возбужденные состояния в пределах одного электронного уровня – Q и V (возбуждение с несвязывающей и со связывающей орбитали соответственно), а более высокие по энергии возбужденные состояния – R. Таким образом, возможны три типа электронных переходов: $N \rightarrow R$ (Ридберговы переходы), $N \rightarrow V$ и $N \rightarrow Q$. Переходы $N \rightarrow V$, $N \rightarrow Q$

происходят без изменения главного квантового числа. Ридберговы переходы находятся в области вакуумного ультрафиолета. $N \rightarrow V$ переходы происходят с большей вероятностью и поэтому более интенсивны, чем $N \rightarrow Q$ переходы.

В основу используемой в настоящее время классификации электронных переходов (М. Каша, 1968 г.) положен тип принимающих участие в переходе орбиталей. Переходы обозначают при помощи орбиталей исходного и конечного состояний электронов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 1). В классификации Малликена $N \rightarrow V$ переходы являются $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, а $N \rightarrow Q$ соответствуют $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$.

Электронные переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ имеют наибольшую энергию и характерны для всех классов органических соединений. Однако как единственный тип электронного перехода встречаются только в насыщенных углеводородах (алканах и циклоалканах). Например, метан и этан имеют сплошной спектр поглощения с максимумами при 93 и 85 нм соответственно. Для всех органических соединений, за исключением циклопропана ($\lambda_{\text{макс.}}$ 190 нм) и его производных, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы находятся в области вакуумного УФ. Они обладают средней интенсивностью ($\lg \varepsilon \sim 2 - 3$). Вследствие технических трудностей регистрации электронных спектров в области вакуумного УФ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы для анализа не используются и имеют наименьшую характеристичность по сравнению с остальными видами электронных переходов.

Электронные переходы $n \rightarrow \sigma^*$ имеют меньшую энергию, чем $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы. Большинство $n \rightarrow \sigma^*$ переходов попадают в дальнюю УФ область. Длины волн максимумов полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов находятся в диапазоне 150–250 нм с интенсивностью поглощения, характеризующейся величиной $\lg \varepsilon \sim 2 - 4$. Как правило, полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов довольно широкие и размытые. Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ характерны для органических молекул, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой, например, спиртов, тиолов, галогеналканов, простых эфиров, аминов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров и т.д. В табл. 1 приведен ряд примеров соединений, в которых наблюдаются $n \rightarrow \sigma^*$ переходы.

Таблица 1. Характеристики $n \rightarrow \sigma^*$ электронных переходов в различных соединениях.

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
Вода	167	1480	–
Метанол	177	200	гексан
Этанол	182	320	–
Диметиловый эфир	184	2500	газовая фаза
Диэтиловый эфир	188	1990	гексан
	176	4010	
Тетрагидрофуран	190	~600	гексан
	172	~3000	
Триметиламин	199	3950	гексан
	227	900	
Диэтиламин	193	2500	гексан
Триэтиламин	199	4000	гексан
Хлорметан	173	~200	гексан
Бромметан	204	264	гексан
Иодметан	257	378	гексан
<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br	208	300	гексан
Формальдегид	175	18200	изопентан
Ацетальдегид	181	10000	гексан
Ацетон	190	1050	циклогексан
Тиодипропилкетон	215	5100	гексан
Тиокамфора	214	4200	гексан
CH ₃ CS–OC ₂ H ₅	241	2400	гексан
[(CH ₃) ₂ N] ₂ CS	242	10000	гексан
CH ₃ SH	195	1800	газовая фаза
	235	180	
C ₂ H ₅ –S–C ₂ H ₅	194	4500	газовая фаза
	225	1800	
C ₂ H ₅ –S–S–C ₂ H ₅	194	5500	гексан
	250	380	

Электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ можно наблюдать в спектрах всех ненасыщенных органических соединений: алкенов, алкинов, диенов, аренов, альдегидов, кетонов, фенолов, азо- и нитропроизводных, и т.д. Переходы данного типа обладают высокой интенсивностью ($\lg \epsilon \sim 3 - 4$). Примеры простых хромофоров, в которых поглощение происходит за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов, приведены в табл. 2, а характеристики поглощения представителей разных классов органических соединений – в табл. 3.

Таблица 2. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в простых хромофорах.

Хромофор	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lg \varepsilon$
C=C	173 – 195	3.9 – 4.1
C \equiv C	173 – 190	3.3 – 3.6
C=O	155 – 187	3.0 – 4.4
C=N	~190	2.0 – 3.0
C \equiv N	100 – 180	–
N=O	200	~3.7

В несопряжённых системах переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ близки по энергии с $n \rightarrow \sigma^*$ переходами, поэтому они также, в основном, регистрируются в вакуумной УФ области (табл. 2, 3).

Таблица 3. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в различных соединениях.

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ε , л/моль·см	Растворитель
Этилен	162	10000	гептан
Пропилен	173	11000	гексан
<i>Цис</i> -бутен-2	175	11000	гексан
<i>Транс</i> -бутен-2	177	10000	гексан
Гексен-1	180	12500	гептан
Гексен-2	183	12500	гептан
Октен-3	184	10000	гептан
Циклогексен	182	7500	гексан
2-Метилпентен-2	192	10000	гептан
2,3-Диметилбутен-2	196	10500	гептан
1,2-Диметилциклогексен	194	9000	циклогексан
Ацетилен	173	9000	гексан
Пропин	187	10000	гексан
Формальдегид	175	11500	гексан
Ацетон	190	1000	гексан
Ацетонитрил	129	–	гексан
Нитрометан	210	5000	гексан

Существенно большее значение для электронной спектроскопии имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ электронные переходы в молекулах с сопряжёнными кратными связями, которые могут попадать даже в видимую и ближнюю инфракрасную области. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряжённых системах иногда имеют тонкую колебательную структуру (неполярный растворитель или газовая фаза). Следует отметить, что в сопряженных системах полосы поглощения обладают гораздо большей интенсивностью (K -полосы, $\lg \epsilon > 4$), чем в несопряженных, причем коэффициент экстинкции возрастает с увеличением цепи сопряжения (табл. 4).

Таблица 4. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в соединениях, содержащих сопряжённые хромофоры.

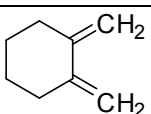

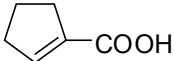
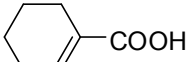
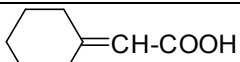
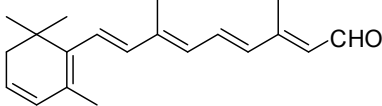
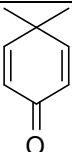
Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>Диены</i>			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	218	23000	циклогексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223	25000	этанол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	242	26000	этанол
	220	10000	изооктан
	259	10000	этанол
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_3$	227	24000	циклогексан
<i>Полиены</i>			
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}_3$	263	45000	гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CH}_3$	326	125000	гексан
<i>Енали</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	203	12000	циклогексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	213	17300	циклогексан
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	214	11700	изооктан
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	240	13500	циклогексан
<i>Еноны</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	203	9600	гексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	<i>цис-</i>	221	8700
	<i>транс-</i>	214	12300
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}-\text{CH}_3$	231	11520	гексан

таблица 4, продолжение

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>Ненасыщенные кислоты и их производные</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	200	10000	этанол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	216	12000	этанол
	222	9500	этанол
	217	10000	этанол
	219	16100	этанол
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	208	8600	этанол
<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$	214	12100	этанол
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	208	10000	этанол
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	268	16200	циклогексан
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	234	14500	циклогексан
<i>Полиеновые альдегиды</i>			
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	260	25000	гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	353	41000	этанол
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	415	63000	диоксан
	314	11100	этанол
	401	41500	
<i>Кросс-сопряжённые диеноны</i>			
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	228	9300	этанол
	236	9300	
$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$	245	15900	этанол
	251	15900	
	234	12720	этанол
<i>Полиины</i>			
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{CH}_3$	207	135000	этанол
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{CH}_3$	234	281000	этанол
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_6-\text{CH}_3$	284	445000	этанол
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{C}_4\text{H}_9$ - <i>трет</i>	213	140000	метанол
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-(\text{C}\equiv\text{C})_6-\text{C}_4\text{H}_9$ - <i>трет</i>	289	500000	метанол
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9-(\text{C}\equiv\text{C})_{10}-\text{C}_4\text{H}_9$ - <i>трет</i>	363	850000	гексан
<i>Ацетиленовые альдегиды</i>			
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	212	46500	изооктан
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	225	2800	гексан
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	227	3200	гексан

К типичным хромофорам, для которых характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, относятся ароматические системы. Для них наблюдается три полосы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам: две высокой интенсивности и одна (самая длинноволновая) средней. Например, в спектре бензола наблюдаются полосы с $\lambda_{\text{макс.}}$: 180 нм (Е-полоса; ϵ 60000 л/моль·см), 204 нм (ϵ 7400 л/моль·см) (К-полоса; тонкая структура) и 254 нм (ϵ 204 л/моль·см) (В-полоса; тонкая структура). Параметры электронных спектров производных бензола и гетероароматических соединений приведены в табл. 5.

Таблица 5. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в ароматических и гетероароматических соединениях.

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
Бензол	180	60000	гексан
	204	7400	
	254	204	
Толуол	206	7000	вода
	261	225	
<i>o</i> -Ксилол	210	8500	метанол-вода
	263	300	
<i>m</i> -Ксилол	212	7200	метанол-вода
	265	300	
<i>n</i> -Ксилол	216	7500	гексан
	269	750	
<i>трет</i> -Бутилбензол	208	7800	этанол
	257	170	
1,2,3-Триметилбензол	214	9000	изооктан
	265	165	
1,3,5-Триметилбензол	215	7500	этанол
	265	220	
1,2,4,5-Тетраметилбензол	214	9800	этанол
	269	620	
Пентаметилбензол	270	270	гептан
Гексаметилбензол	215	12000	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$
	278	260	
Фенол	211	6200	вода
	270	1450	
Фенолят-ион	235	9400	вода
	287	2600	

таблица 5, продолжение

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>n</i> -Хлорфенол	225	9000	0.1 М HCl
	280	1600	
Анизол	217	6400	вода
	269	1500	
Тиофенол	236	10000	гексан
	269	700	
Фенилэтилсульфид	205	12500	этанол
	255	8600	
	278	1000	
Фторбензол	204	6200	этанол
	254	900	
Хлорбензол	210	7500	этанол
	257	170	
Бромбензол	210	7500	этанол
	257	170	
Иодбензол	226	13000	этанол
	256	800	
Анилин	230	8600	вода
	280	1430	
Анилиний-катион	203	7500	вода
	254	160	
<i>N,N</i> -Диметиланилин	251	14000	этанол
	299	2100	
<i>n</i> -Хлоранилин	239	11700	0.1 М NaOH
	290	1500	
Ацетанилид	242	14400	этанол
	280	500	
Стирол	248	14000	этанол
	282	760	
Фенилацетилен	236	12500	гексан
	278	650	
Ацетофенон	243	13000	этанол
	279	1200	
Бензальдегид	242	14000	гексан
	280	1400	
Нитробензол	269	7800	гептан
Бифенил	246	20000	гексан
Бензофенон	254	18000	этанол

таблица 5, продолжение

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
PhCO–COPh	259	20000	этанол
Коричный альдегид	220	12500	этанол
	285	25000	
Коричная кислота	215	19000	этанол
	268	20000	
Бензонитрил	224	13000	вода
	271	1000	
<i>n</i> -Толунитрил	234	17200	0.1 М NaOH
	268	750	
Бензойная кислота	230	10000	вода
	270	800	
<i>o</i> -Хлорбензойная кислота	229	6000	вода
	280	870	
Фуран	207	9100	циклогексан
Пиррол	208	7700	гексан
Тиофен	231	7100	циклогексан
Пиридин	195	7500	гексан
	251	2000	
	270	450	

Электронные переходы $n \rightarrow \pi^$* наблюдаются в спектрах соединений, в структуре которых несущий неподелённую электронную пару гетероатом соединён кратной π -связью (обычно двойной) с соседним атомом. Типичные изолированные (несопряжённые) хромофоры, для которых характерны $n \rightarrow \pi^*$ переходы, приведены в табл. 6.

Таблица 6. Характеристики $n \rightarrow \pi^*$ переходов в простых хромофорах.

Хромофор	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см
C=O	205–280	10–20
C=N	230–250	~100
N=N	~350	10–20
N=O	~665	~20
NO ₂	270–280	~20
O-N=O	~370	~80

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ имеют наименьшую энергию из всех видов электронных переходов (см. рис. 1). Они являются малоинтенсивными $lg \epsilon < 2$. Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов обычно находятся в области, не закрытой полосами остальных переходов ($\lambda_{\text{макс.}} > 250$ нм, это самые длинноволновые переходы), что позволяет их наблюдать, несмотря на малую интенсивность. Как правило, $n \rightarrow \pi^*$ полосы не имеют тонкой колебательной структуры. Ауксохромы с неподеленной электронной парой вызывают гипсохромный сдвиг полос $n \rightarrow \pi^*$ поглощения; алкильные заместители – батохромный. Распознать полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода можно по гипсохромному сдвигу при смене неполярного растворителя на полярный или по исчезновению полосы поглощения при регистрации спектра в кислой среде, в которой происходит протонирование несвязывающей электронной пары гетероатома. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ типа, наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженных системах, составляют наибольшую часть всех практически значимых переходов в электронной спектроскопии. В табл. 7 представлены примеры органических соединений разных классов, для которых характерен $n \rightarrow \pi^*$ переход.

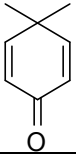
Таблица 7. Характеристики $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в различных органических соединениях.

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>C=O в альдегидах и кетонах</i>			
Формальдегид	305	5	изопентан
Ацетальдегид	290	17	гексан
Пропаналь	290	18	гексан
Бутаналь	290	18	гексан
Ацетон	275	14	циклогексан
Бутанон	278	17	изооктан
Пентанон-2	278	15	гексан
4-Метилпентанон-2	283	20	изооктан
Ацетофенон	315	55	этанол
Бензальдегид	328	55	гексан
Бензофенон	333	160	этанол
PhCO-COPh	370	80	этанол
<i>C=O в карбоновых кислотах и их производных</i>			
Муравьиная кислота	205	45	–
Уксусная кислота	204	45	–
Масляная кислота	205	69	–

таблица 7, продолжение

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ε , л/моль·см	Растворитель
Формаид	205	30	–
Ацетамид	205	160	метанол
Метилформиат	215	71	изооктан
Метилацетат	210	57	изооктан
Этилацетат	211	58	изооктан
Пропиолактон	207	54	изооктан
Бутиролактон	214	25	изооктан
Уксусный ангидрид	217	56	–
Ацетилхлорид	220	100	гексан
$C=S$			
Гептан-4-тион	503	9	гексан
Циклогексантион	504	10	гексан
Тиокамфора	493	12	гексан
Тиобензофенон	620	70	диэтиловый эфир
$(CF_3)_2CS$	580	13	гексан
$(CH_3S)_2CS$	429	28	гексан
$CH_3CS-OC_2H_5$	377	19	гексан
$(CH_3CS-N(CH_3)_2)$	365	41	гексан
$(C_2H_5O)_2CS$	303	12	гексан
$C=N$			
$C_2H_5CH=NC_4H_9$	238	200	изооктан
$(CH_3)_3C-CH=NC_4H_9$	244	87	гексан
$(CH_3)_3C-CH=NCHCH_3C_2H_5$	243	85	гексан
$(CH_3)_3C-CH=NC(CH_3)_3$	250	79	гексан
	252	172	гексан
<i>Нитрозосоединения</i>			
1-Нитрозобутан	665	20	диэтиловый эфир
Нитрозотрифторметан	695	22	циклогексан
Нитрозобензол	756	165	гептан
<i>Нитросоединения</i>			
CH_3-NO_2	270	15	0.01 н. HCl
$C_2H_5-NO_2$	275	12	гексан
$n-C_7H_{15}-NO_2$	274	30	этанол
$(CH_3)_2CH-NO_2$	280	22	гексан
$(CH_3)_3C-NO_2$	278	25	этанол
Cl_3C-NO_2	276	62	этанол
<i>Диазосоединения</i>			
Диазометан	420	10	гексан
	452	6	
Диазоэтан	470	10	гексан
	490	6	

таблица 7, продолжение

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ε , л/моль·см	Растворитель
<i>Азиды</i>			
Этилазид	285	30	этанол
Бутилазид	216	446	этанол
	287	24	
Циклогексилазид	217	400	этанол
	288	25	
<i>трет</i> -Бутилазид	216	400	этанол
	288	25	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{N}_3$	284	28	метанол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{N}_3$	276	33	метанол
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}_3$	264	33	метанол
Азидоводородная кислота	200	540	разб. HCl
	260	43	
<i>C=O в еноновых структурах</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	345	20	циклогексан
<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	327	23	циклогексан
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	343	28	изооктан
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	331	25	гексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	<i>цис</i> -	312	гексан
	<i>транс</i> -	325	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	328	47	гексан
$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$	336	55	этанол
	326	27	этанол
<i>C=O в иноновых структурах</i>			
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	335	18	изооктан
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	316	85	гексан
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$	324	155	гексан
<i>Азосоединения</i>			
Метилазобензол	396	160	этанол
$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	386	55	этанол
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$	452	30	диоксан
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	435	39	диоксан

8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОПРЯЖЁННЫХ СИСТЕМАХ

Сопряжение ненасыщенных хромофоров приводит к батохромному смещению соответствующих полос поглощения. Так, $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в молекуле этилена регистрируется при λ_1 162 нм, а для бутадиена-1,3 соответствующая полоса поглощения расположена при λ_2 218 нм (рис. 7). Это связано с изменением энергий молекулярных орбиталей (МО) при образовании сопряжённой бутадиеновой системы из двух этиленовых фрагментов. Две пары МО этилена π и π^* при сопряжении в бутадиеновую систему дают набор четырёх новых орбиталей (рис. 7). Взаимодействие двух связывающих МО этилена π приводит к возникновению двух новых МО π_1 и π_2 в бутадиене. Орбиталь π_1 имеет меньшую энергию, чем исходная МО π , а орбиталь π_2 – большую энергию. Аналогично взаимодействие двух разрыхляющих МО этилена π^* даёт в бутадиене набор двух новых разрыхляющих МО π_1^* и π_2^* . Электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в молекуле этилена осуществляется между граничными орбиталями ВЗМО π и НСМО π^* (см. классификацию МО в разделе 7, рис. 6). В бутадиеновой структуре $\pi \rightarrow \pi^*$ переход реализуется между ВЗМО π_2 и НСМО π_1^* , разница энергии которых E_2 меньше, чем величина E_1 между граничными МО π и π^* в этилене, соответственно $\lambda_2 > \lambda_1$.

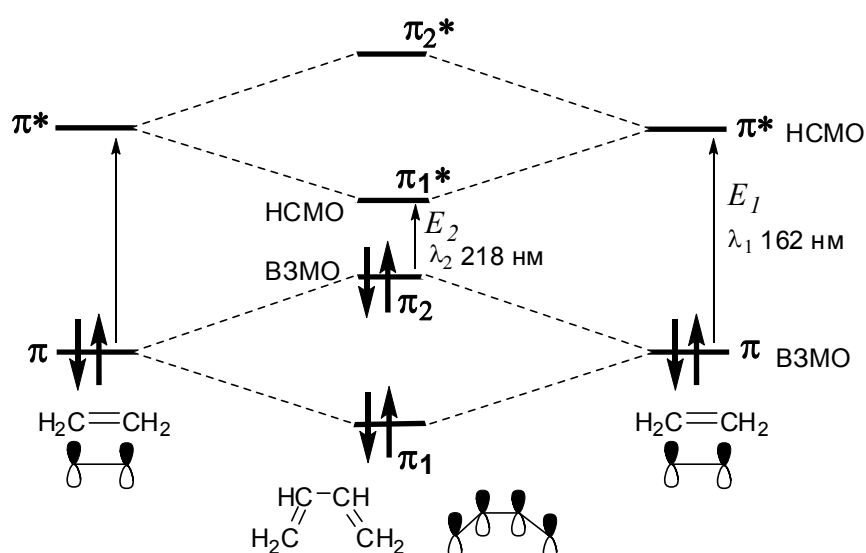


Рисунок 7. Электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в молекулах этилена и бутадиена-1,3.

Сопряжение хромофоров C=C и C=O в еноновую систему C=C-C=O также приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода группы C=O (рис. 8). В исходном кетоне $n \rightarrow \pi^*$ переход происходит между МО n и π^* , а в еноне между МО n (энергия которой существенно не меняется) и π_1^* (энергия которой ниже, чем энергия МО π^*). В результате $E_2 < E_1$, а $\lambda_2 > \lambda_1$ (рис. 8).

Подобно этилену и бутadiену (рис. 7) электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в еноне имеет большее значение $\lambda_{\text{макс.}}$, чем соответствующий переход в исходном этиленовом хромофоре. Это легко объясняется путём сравнения разницы энергий МО π_2 и π_1^* в еноне и энергий МО π и π^* в этиленовой структуре (рис. 8).

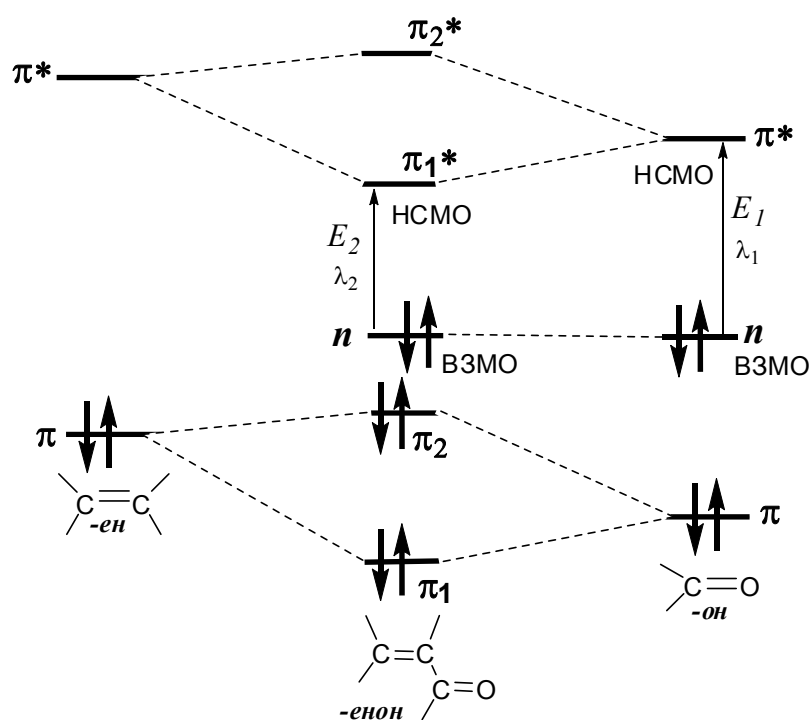


Рисунок 8. Электронные переходы в еноновой структуре.

9. ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ФИЗЕРА

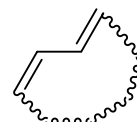
Положение максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов некоторых хромофоров можно рассчитать с помощью эмпирических правил Вудворда-Физера, представляющих собой аддитивную схему, в которой каждому структурному фрагменту приписан соответствующий инкремент λ_i (табл. 8 и 9). Расчёт максимума полосы поглощения $\lambda_{\text{макс.}}$ проводится путём прибавления инкрементов λ_i к значению λ_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. 9 и 10.

Таблица 8. Правила Вудворда-Физера для расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых диеновых хромофорах.

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

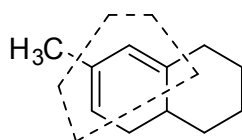


s-цис-
гомоаннулярный диен
 $\lambda_0 = 253 \text{ нм}$



s-транс-
гетероаннулярный диен
 $\lambda_0 = 214 \text{ нм}$

Заместитель в диеновой системе	Инкремент λ_i , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR ₂	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5



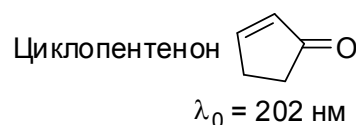
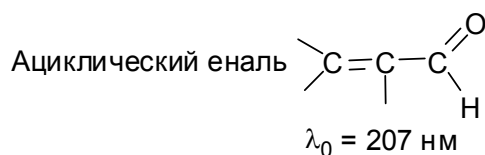
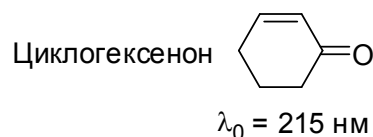
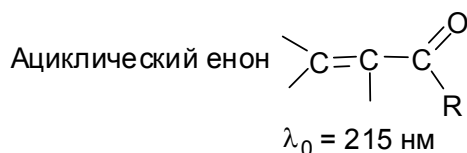
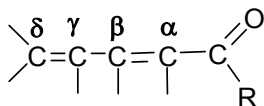
$\lambda_{\text{эксп.}} = 280 \text{ нм}$

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

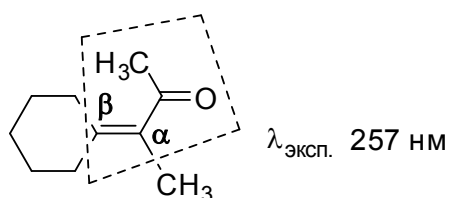
Рисунок 9. Пример расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полосы поглощения диена по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 8).

Таблица 9. 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 λ_i , нм			
	α	β	γ	δ
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 ₂	—	89	—	—
ОН	35	30	—	50
Ацетоксигруппа $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	6	6	6	6
Связь C=C (γ - δ) 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 10. Пример расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полосы поглощения енона по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 9).

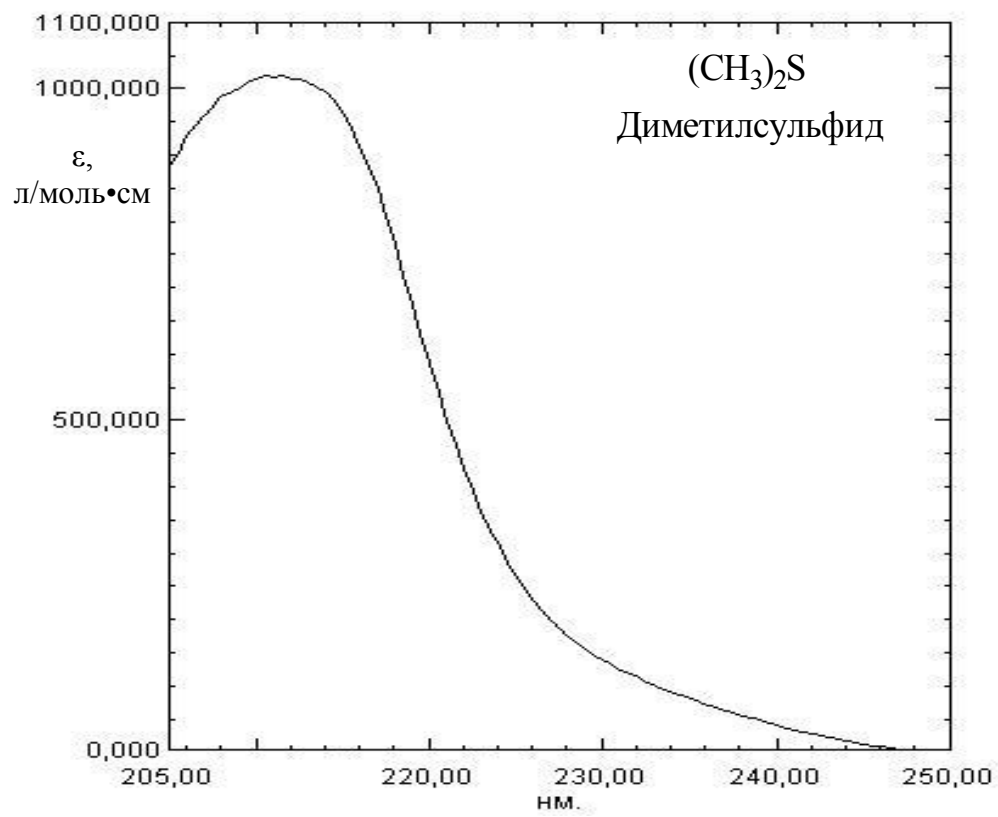
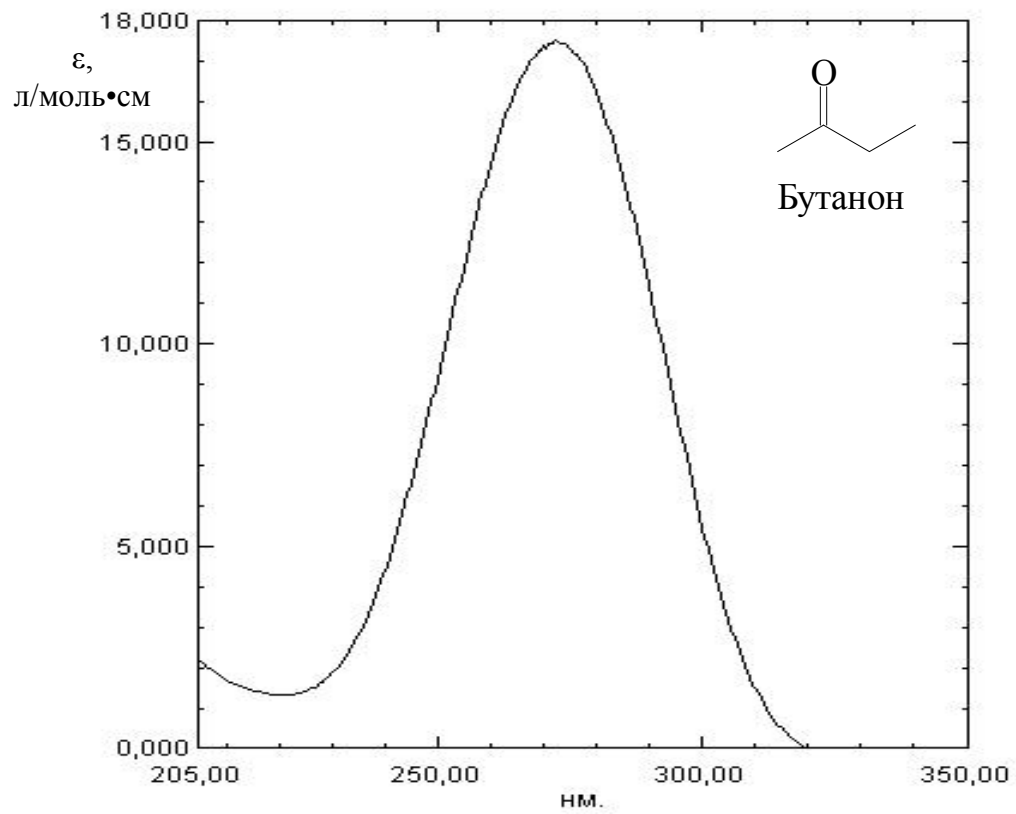
10. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

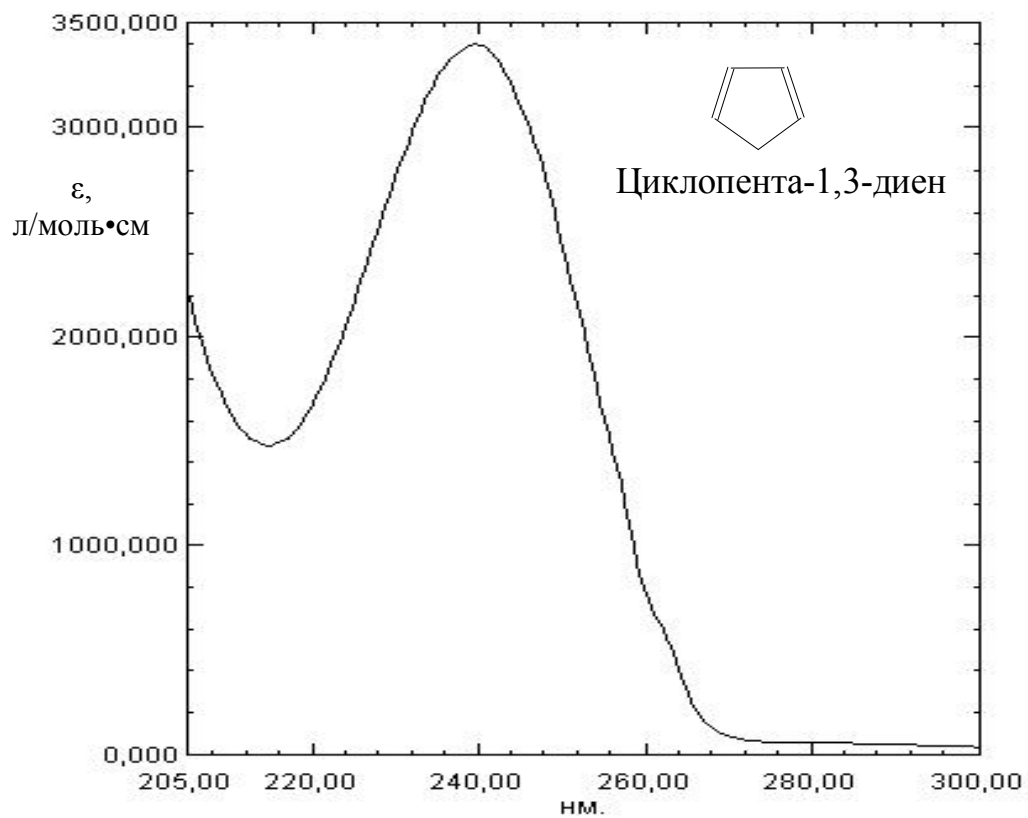
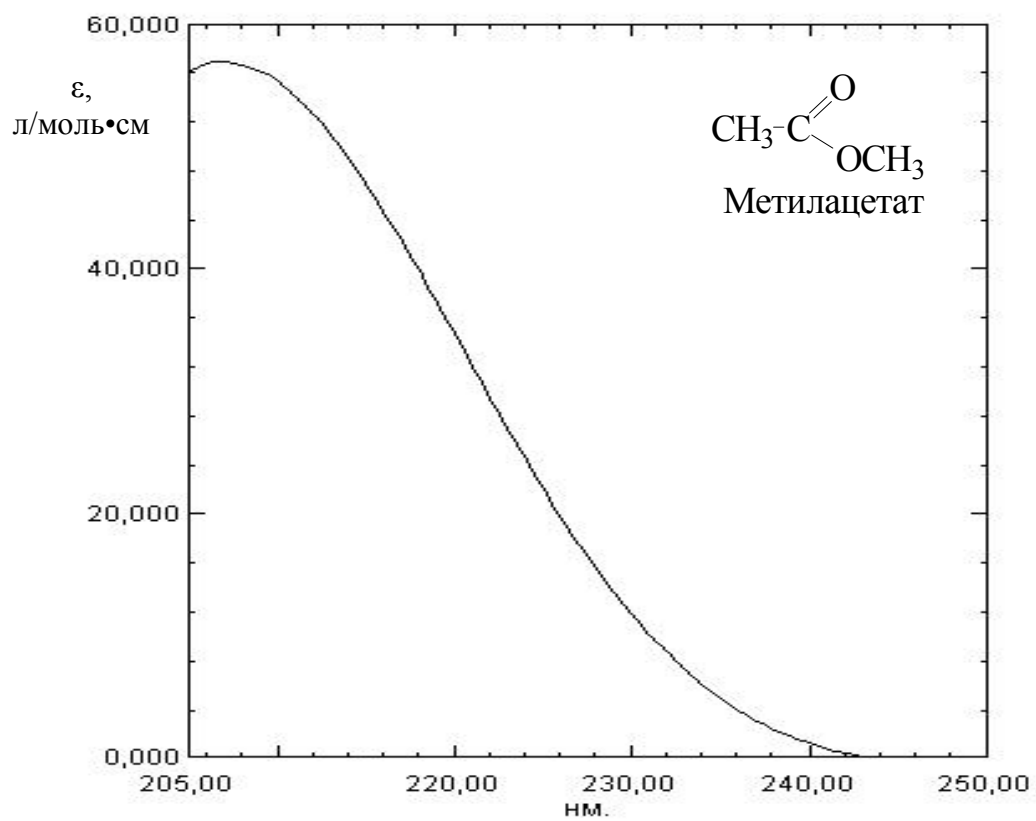
1. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М: Мир, 2008.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М: Мир, 2003.
4. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое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

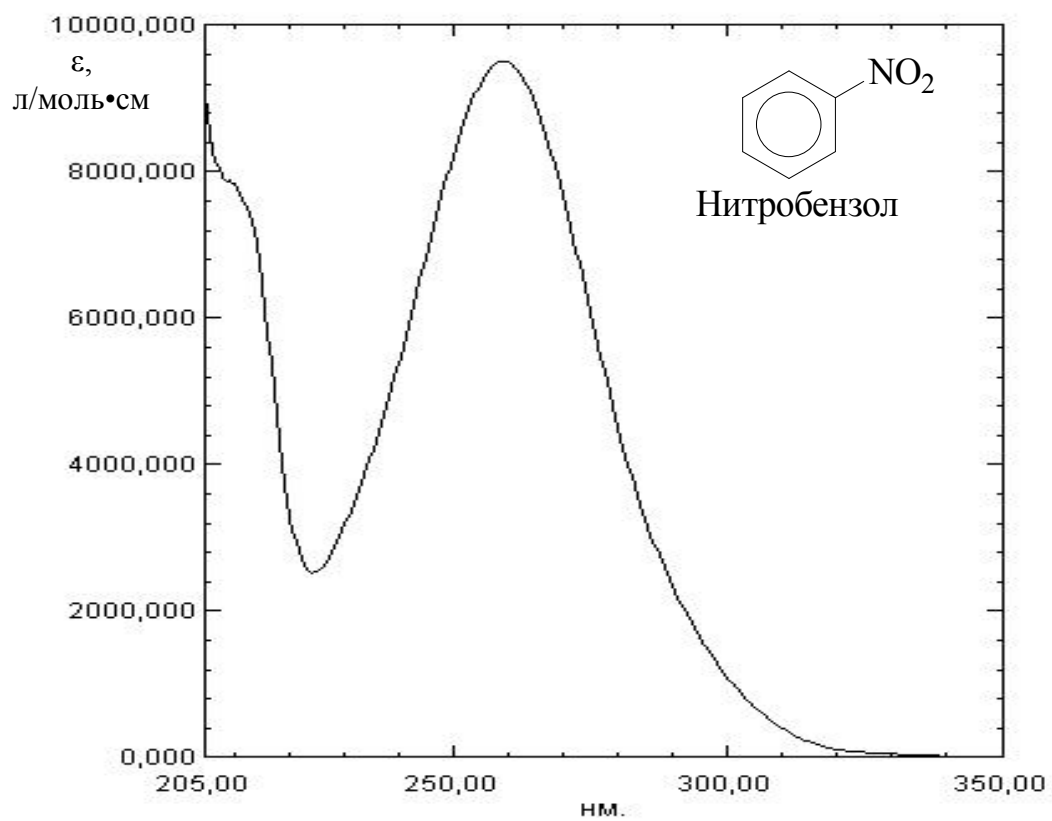
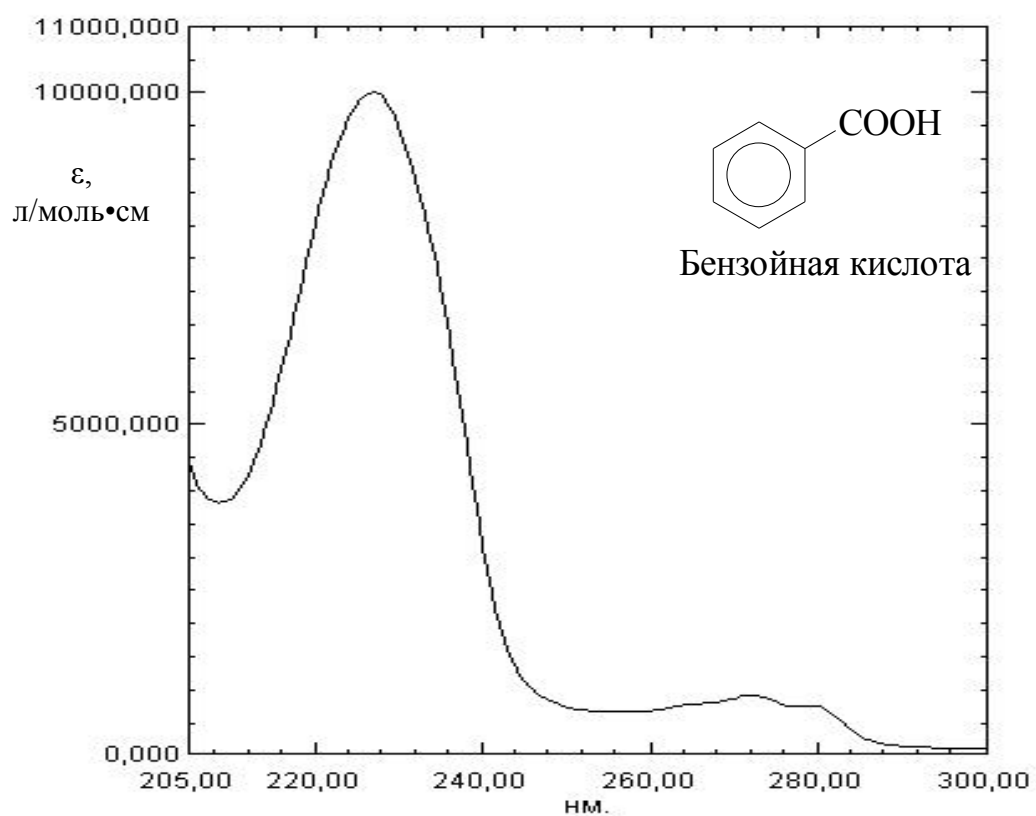
ПРИЛОЖЕНИЕ

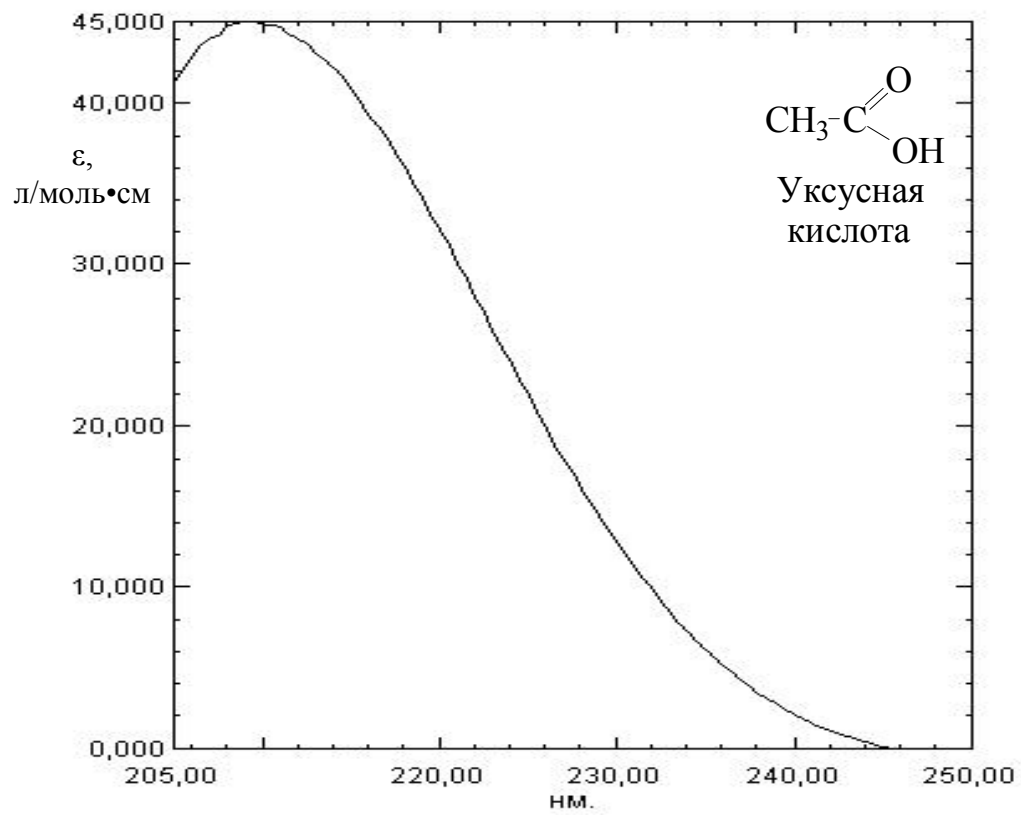
ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Представленные спектры зарегистрированы для растворов веществ в метаноле (предел пропускания 205 нм) в режиме поглощения на UV-VIS спектрофотометре фирмы Shimadzu UV-2401 PC. Условия регистрации спектров: щель 1.0 нм; однократный режим сканирования; средняя скорость сканирования; кварцевая кювета (1 см); длина волны смены ламп 360 нм; диапазон регистрации 190–700 нм. Программа обработки данных UVProbe 2.10.

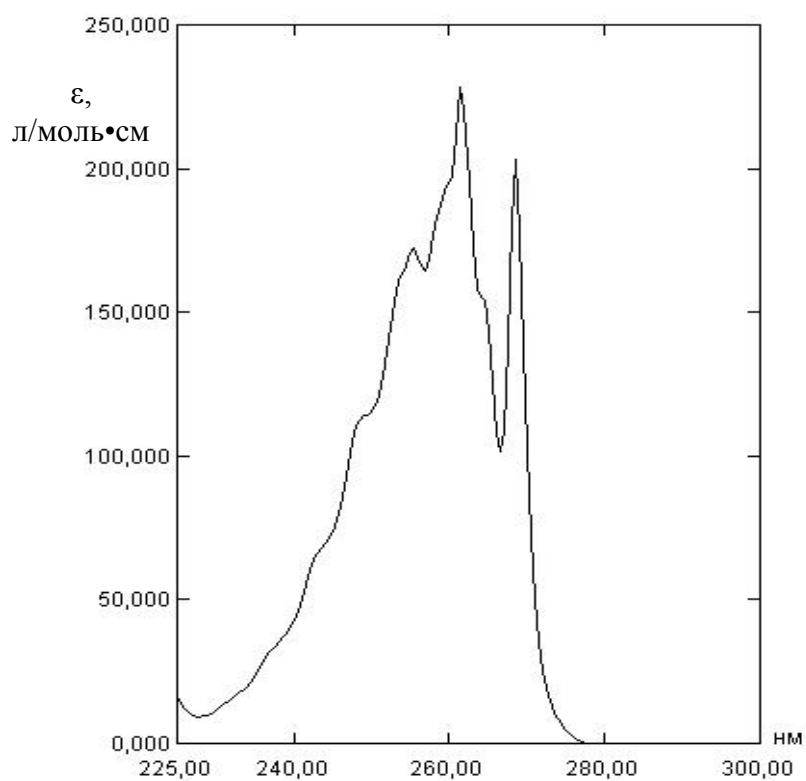
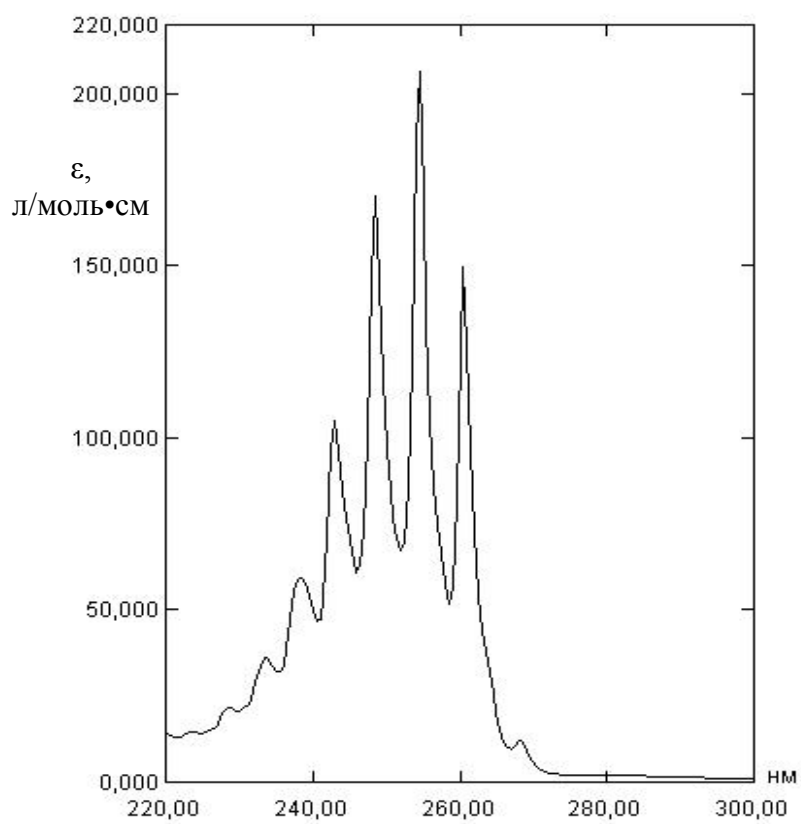


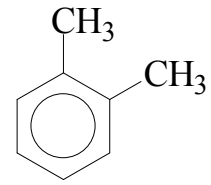
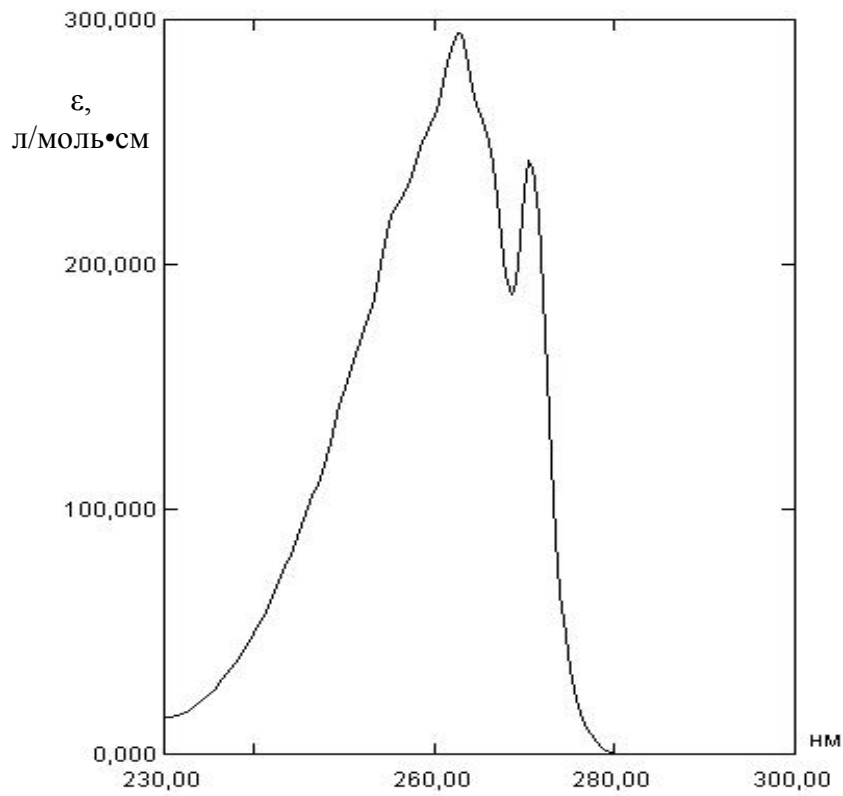




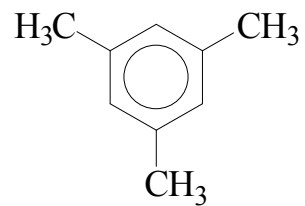
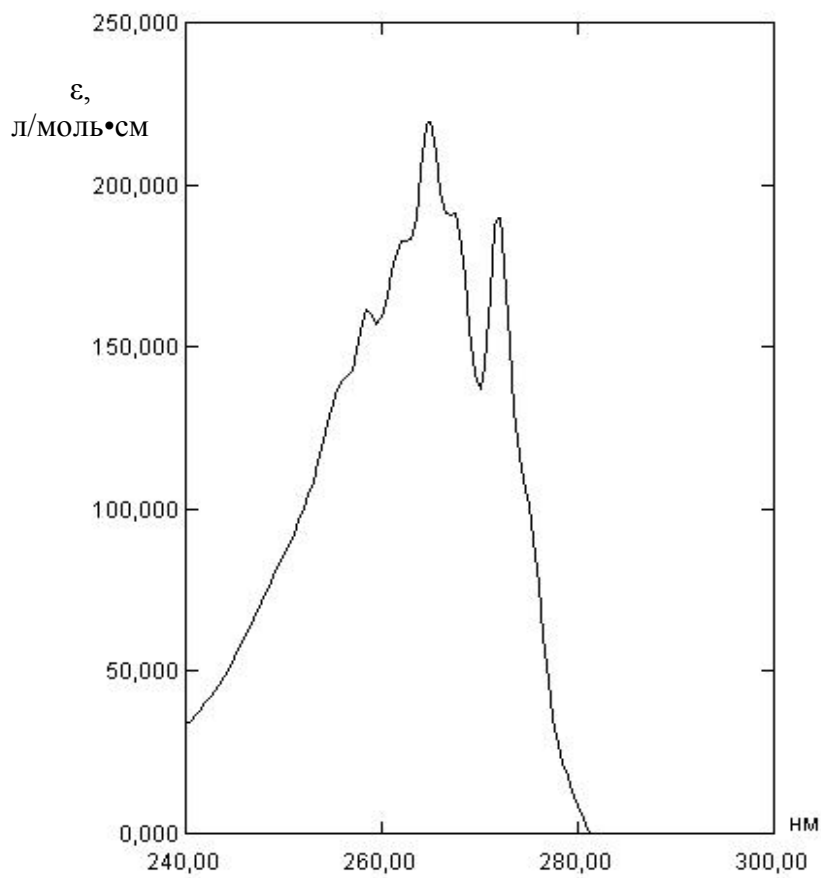


На следующих спектрах представлена В полоса ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход), характерная для бензола и его производных.

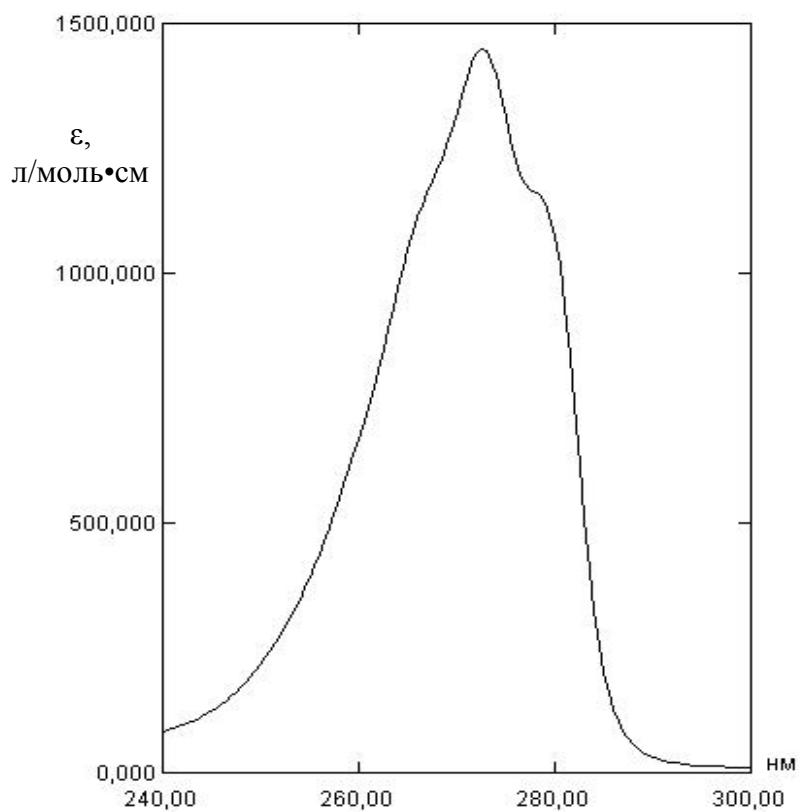
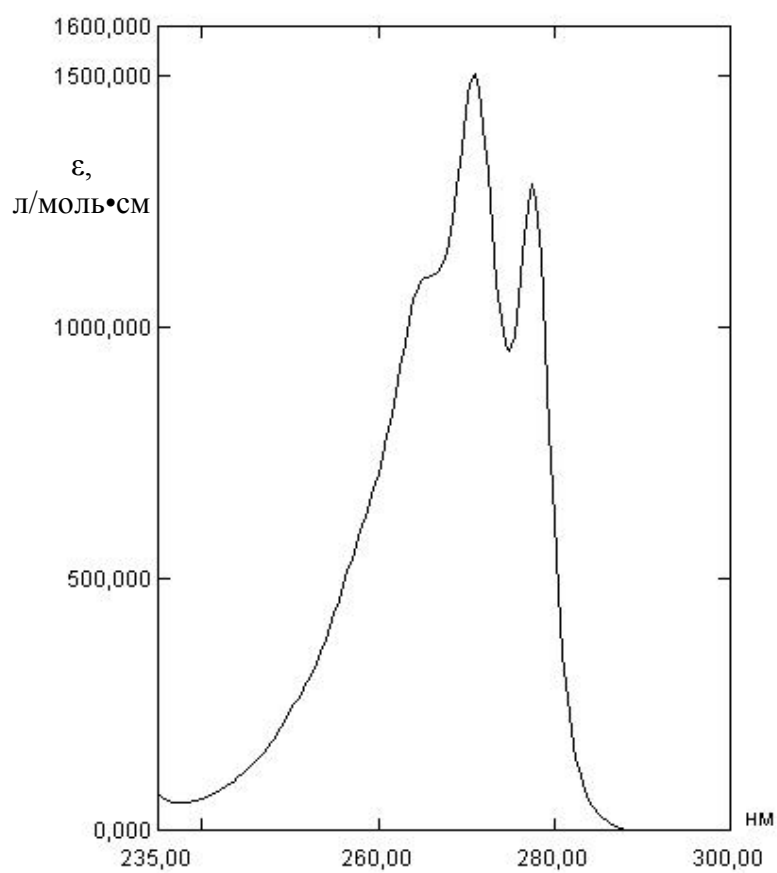




1,2-Диметилбензол
(*o*-ксилол)



1,3,5-Триметилбензол
(мезитилен)



**SHIMADZU****АНАЛИТ**

Компания "Аналит" основана в 1992 году сотрудниками аналитической лаборатории Российского Научного Центра «Прикладная Химия». На сегодняшний день «Аналит» является генеральным дистрибьютором компании Shimadzu Europa GmbH (Япония) и одним из крупнейших поставщиков аналитического оборудования в России.

Компания Shimadzu (Япония) основана в 1875 г. и в настоящий момент входит в тройку крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования. Shimadzu является транснациональной корпорацией и имеет дочерние предприятия, отделения и заводы в Японии, США, Великобритании, Германии, Австралии и на Филиппинах.

Компания "Аналит" является также эксклюзивным дистрибьютором компании "ANTEC" (Нидерланды) - производителя оборудования для жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, «LabTech» (Италия) - охладители, нагреватели, роторные испарители, «Zeiss» -микроскопы, «LECO» – элементные анализаторы, «Mettler Toledo» (Швейцария) – титраторы и рН-метры, «СЕМ» (США), «Anton Paar» (Австрия), «Milestone» (Италия), «Sineo» (КНР) – микроволновые печи, «Millipore» (Швейцария) – системы очистки воды и фильтрации, официальным дистрибьютором компаний "Optical Activity" и "Index Instruments" (Англия) - производителей поляриметров и рефрактометров.

Представительства и сервисные центры компании «Аналит» расположены в Санкт-Петербурге, Нижнем Новгороде, Уфе и Казани, планируется открытие представительства в Москве.

«Аналит» поставляет в Россию весь спектр аналитического оборудования Shimadzu: спектрофотометры, ИК-Фурье спектрометры, атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные спектрометры, рентгеновские спектрометры и дифрактометры, хроматографы и хроматомасс-спектрометры газовые и жидкостные, включая хроматомасс-спектрометры высокого разрешения, MALDI масс-спектрометры, испытательные машины, анализаторы размеров частиц, атомно-силовые микроскопы и

другое оборудование. Все это оборудование находит широкое применение в лабораториях научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений, промышленных предприятий, в лабораториях по охране и контролю окружающей среды, постоянно получая высокие оценки специалистов, которые неизменно отмечают надежность, высокое качество и технические характеристики приборов Shimadzu.

**Основные группы оборудования Shimadzu:
Спектрофотометры для работы в УФ и видимом диапазоне спектра:**

UVmini-1240, UV-1800, UV-2450PC/UV-2550PC, UV-3600, SolidSpec-3700, BioSpec-nano.



UV-1800

Двух-лучевой сканирующий
спектрофотометр.

ИК-Фурье спектрометры: IRAffinity-1, IRPrestige-21



IRAffinity-1

ИК-Фурье спектрометр с широкой областью
использования.

Атомно-абсорбционные спектрофотометры: AA-7000, AA-6200



AA-7000

Атомно-абсорбционный спектрометр высокого класса для пламенного и электротермического атомно-абсорбционного анализа.

Рентгенфлуоресцентные спектрометры: EDX-720P, EDX-800P, XRF-1800, MXF-2400, μ EDX-1200 / 1300



EDX- 800P

Энергодисперсионный рентгенфлуоресцентный спектрометр предназначен для быстрого неразрушающего определения качественного и количественного элементного состава твёрдых и жидких образцов, порошков, гранул, пластин, плёнок.

Оптические эмиссионные спектрометры: ICPE – 9000, PDA-7000, PDA-8000



ICPE-9000

Новейшая разработка Shimadzu. Оптический эмиссионный спектрометр параллельного действия с индуктивно-связанной плазмой. Высокая чувствительность, надежность и стабильность, скорость и экономичность! Первый в мире вакуумируемый ICP-спектрометр с CCD-детектором с оптической схемой эшелле-спектрометра! Надежный анализ пробы неизвестного качественного и количественного состава.

«Аналит» осуществляет поставку, наладку, обслуживание, ремонт приборов, проводит обучение и оказывает методическую поддержку специалистам.

Компания уделяет большое внимание обучению персонала клиентов работе с оборудованием и регулярно проводит семинары и практические тренинги для более глубокого изучения теории и получения практических навыков в применяемых видах анализа.

Мы организуем ежеквартальные школы-семинары, посвященные современным методам инструментального анализа, и регулярные практические стажировки в аккредитованной лаборатории компании.

Сотрудники нашей лаборатории проводят сложные аналитические исследования, разрабатывают методики анализа, проводят стажировки специалистов-аналитиков.



Таким образом, мы осуществляем не только продажу оборудования, но и оказываем комплексную техническую и методическую поддержку своим клиентам.

Компания "Аналит" официально признана лучшим дистрибьютором компании "Shimadzu" в РФ по итогам 2004 - 2010 гг.. По результатам работы 2008-2010 гг. «Аналит» внесен в Реестр Добросовестных Поставщиков Системы Добровольной Сертификации Поставщиков продукции РФ.



Информация о компании на сайте www.analit-spb.ru

**Сергей Юрьевич Вязьмин
Дмитрий Сергеевич Рябухин
Александр Викторович Васильев**

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений