ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: СПЕКТРОСКОПИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

О. Б. ТОМИЛИН
Е. П. КОНОВАЛОВА
О. В. БОЯРКИНА

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н. П. ОГАРЁВА»

О. Б. ТОМИЛИН, Е. П. КОНОВАЛОВА, О. В. БОЯРКИНА

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: СПЕКТРОСКОПИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

САРАНСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО МОРДОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2020

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

УДК [542.8:544](076)
ББК Г5
Т 564

Рецензенты:

кафедра фармацевтической химии и фармакогнозии ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России (заведующий – *Н. Б. Мельникова*, доктор химических наук, профессор);
А. В. Князев – председатель ученого совета химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», доктор химических наук, профессор

Томилин О. Б.

Т 564 Физические методы исследования: спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра : учеб. пособие / О. Б. Томилин, Е. П. Коновалова, О. В. Бояркина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – 120 с.

ISBN 978-5-7103-3931-2

Учебное пособие посвящено применению электронной спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях электромагнитного спектра для идентификации химических соединений. В издании изложены теоретические основы электронной спектроскопии и способы интерпретации спектров поглощения. Представлены методические указания к выполнению лабораторных работ с использованием спектрометров в УФ- и видимой областях. Даны типичные примеры интерпретации электронных спектров поглощения, задания для самостоятельной работы.

Предназначено для студентов направления подготовки 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов», специальностей 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и 33.05.01 «Фармация», а также может быть полезно аспирантам и научным работникам, занимающимся исследованием структуры и свойств химических соединений.

УДК [542.8:544](076)
ББК Г5

ISBN 978-5-7103-3931-2

© Томилин О. Б., Коновалова Е. П., Бояркина О. В., 2020
© ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва», 2020
© Оформление. Издательство Мордовского университета, 2020

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

ВВЕДЕНИЕ

Использование электронной спектроскопии поглощения в УФ- и видимой областях электромагнитного спектра как инструментального метода количественного анализа, имеет ряд преимуществ в применении перед другими физическими методами.

Во-первых, электронная спектроскопия поглощения имеет низкий предел обнаружения, минимальное содержание определяемого вещества в образце составляет 10^{-8} моль/л.

Во-вторых, количественный анализ вещества с помощью метода электронной спектроскопии позволяет использовать образцы в любом агрегатном состоянии при достаточно незначительных инструментальных изменениях.

В-третьих, метод электронной спектроскопии относится к неразрушающим методам анализа. Исследуемое вещество в случае необходимости может быть возвращено.

В-четвертых, использование метода электронной спектроскопии не требует затратных манипуляций при пробоподготовке образцов для проведения количественного анализа.

И, наконец, в-пятых, метод электронной спектроскопии относится к группе экспрессных методов, благодаря быстроте регистрации электронных спектров поглощения и их интерпретации.

Следует отметить, что с помощью электронной спектроскопии можно надежно идентифицировать органические вещества, имеющие различные кратные связи. Совместное использование электронной спектроскопии с методами ИК- и ЯМР-спектроскопии представляет собой структурный анализ органических веществ.

Указанные выше достоинства метода электронной спектроскопии позволяют использовать его при анализе очень разбавленных растворов для обнаружения малых примесей. Полем его применения является анализ лекарственных препаратов, пищевых продуктов, реактивов, окружающей среды.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

1.1. Процессы, генерируемые излучением

Одним из основных видов излучения, способным переносить энергию, является электромагнитное поле. Очень важно, что с помощью различных физических процессов можно генерировать электромагнитные поля в широком интервале изменения энергии 10^{-8}–10^{11} эВ. В непрерывном интервале изменения энергии электромагнитного поля можно условно выделить области электромагнитных излучений, соотнесенных с видами и способами их генерации, как это представлено на рис. 1.1.

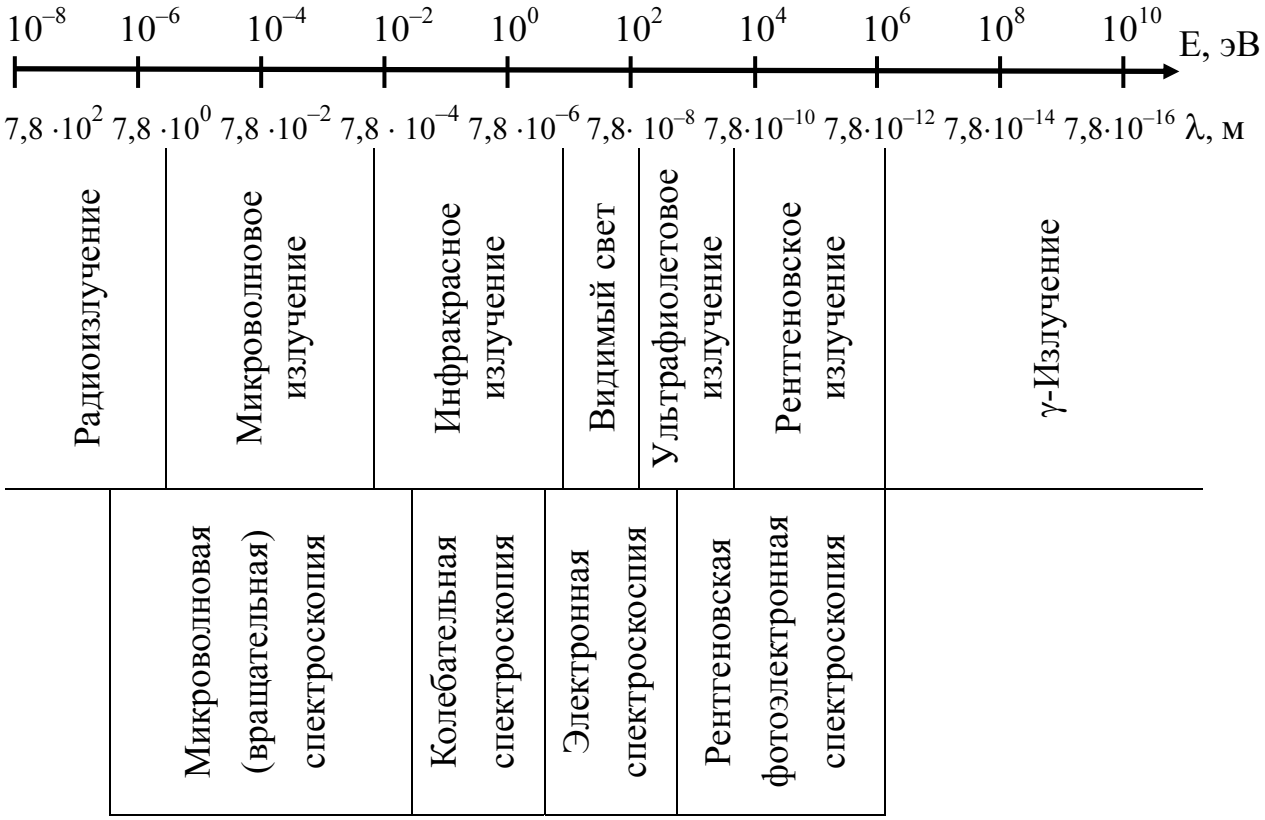


Рис. 1.1. Структура энергетического спектра электромагнитного излучения

Естественно, что различная по величине энергия кванта может возбуждать различные по своей природе процессы, направление и характер которых определяется составом, структурой и электронным состоянием вещества. Регистрация результатов этих процессов и измерение их количественных характеристик могут дать исключительно важную информацию о строении вещества и его свойствах. На рис. 1.1 показаны физические методы исследования, соотнесенные с используемыми областями спектра электромагнитного излучения.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Основным постулатом квантовой теории является положение о дискретности энергии атомов и молекул. Дискретность энергии атомных и молекулярных систем проявляется в существовании набора разрешенных состояний с соответствующими значениями энергии, которые образуют энергетический спектр. Поглощение или испускание определенного кванта излучения является следствием переходов системы между возможными ее состояниями, например I и II.

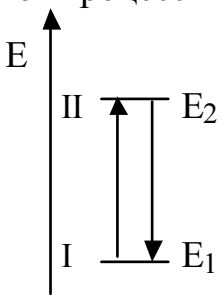
$$\mathrm{I} \underset{-h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} \mathrm{II}$$

Состояние системы характеристики состояния системы φ_1, E_1

Состояние системы характеристики состояния системы φ_2, E_2

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Этот процесс можно также представить вертикальной схемой.



Измеряя величины энергии квантов $h\nu$ спектроскопическими методами, можно определить разности энергий двух состояний (уровней) атомной или молекулярной систем.

Энергия атома (атомной системы) определяется пространственным и спиновым движением электронов в поле ядра.

Разрешенные электронные состояния χ_i и их энергии ε_i являются решениями стационарного уравнения Шредингера.

$$\hat{H}_e\psi = E_e\psi, \qquad (1.1)$$

где H_e – оператор Гамильтона электронного движения, E_e – полная электронная энергия, ψ – волновая функция состояния системы.

Изменение состояния определяется электронными переходами, так как в атоме $E_1 = \varepsilon_1$ и $E_2 = \varepsilon_2$. Спектроскопия атомов измеряет энергии только электронных переходов в связи с тем, что внешнее излучение не может в принципе генерировать иных процессов в атомных системах.

Главной особенностью молекул является то, что наряду с движением электронов в потенциальном поле ядер атомов имеются периодические изменения относительного расположения ядер – колебательные движения молекулы и повороты в пространстве молекулы как целого – вращательные движения.

Электронная энергия молекулы намного больше колебательной энергии, а последняя значительно превосходит вращательную энергию. Так как скорость движения электронов значительно выше скорости движения ядер атомов молекулы, то можно считать положение электронов по отношению к ядрам усредненным и решать задачу о движении ядер в некотором потенциальном

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

поле, соответствующем данному электронному состоянию (приближение Борна – Оппенгеймера).

В рамках этого приближения можно построить уравнения Шредингера, отдельные для электронного и ядерного движений. Дальнейшее упрощение задачи осуществляется за счет разделения вращательных и колебательных движений ядерного скелета молекулы. Иными словами, стационарное уравнение Шредингера для молекулярной системы

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.2}$$

можно представить как

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_n\right)\psi_e\psi_n = E\psi_e\psi_n, \tag{1.3}$$

где H_e и H_n – операторы Гамильтона электронного и ядерного движения, соответственно, ψ_e и ψ_n – волновые функции состояний электронного и ядерного движений, и

$$\left(\hat{H}_e + \hat{H}_\upsilon + \hat{H}_r\right)\psi_e\psi_\upsilon\psi_r = E\psi_e\psi_\upsilon\psi_r, \tag{1.4}$$

где H_υ – оператор Гамильтона колебательного движения, H_r – оператор Гамильтона вращательного движения, ψ_υ и ψ_r – волновые функции состояний колебательного и вращательного движений.

Из уравнения (1.4) получаем

$$\begin{aligned} \hat{H}_e\psi_e &= E_e\psi_e, \\ \hat{H}_\upsilon\psi_\upsilon &= E_\upsilon\psi_\upsilon, \\ H_r\psi_r &= E_r\psi_r. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Как следует из (1.5), энергии электронного (E_e), колебательного (E_υ) и вращательного (E_r) движений молекулярной системы можно рассматривать независимо друг от друга. Тогда полная энергия молекулы (E_{tot}) будет равна

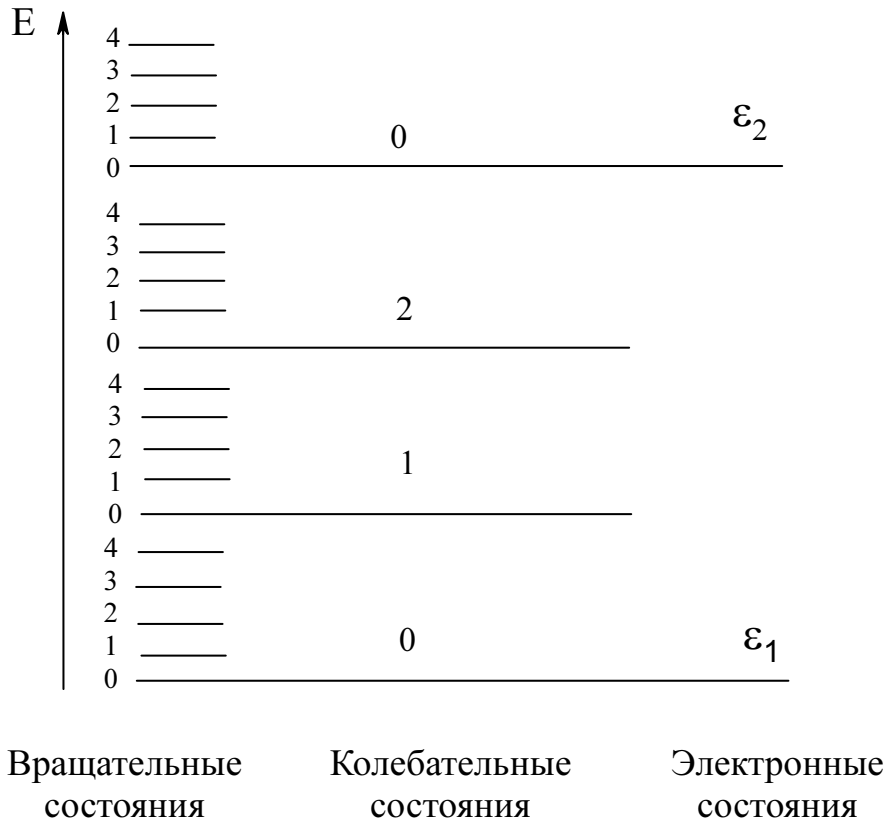
$$E_{tot} = E_e + E_\upsilon + E_r. \tag{1.6}$$

В связи с тем, что в молекулярной системе энергии E_e, E_υ и E_r можно рассматривать независимо друг от друга, наряду с процессами электронного возбуждения возможны еще два новых типа процессов: во-первых, молекула может поглотить (отдать) квант энергии и увеличить (уменьшить) свою колебательную энергию, во-вторых, поглотить (отдать) квант энергии и увеличить (уменьшить) свою вращательную энергию.

Таким образом, в молекуле возможны переходы между электронными, колебательными и вращательными состояниями. Необходимо отметить, что энергии квантов, вызывающие эти типы переходов, значительно отличаются

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

по величине. Так, например, $\Delta E_e \sim 418$ кДж/моль (3–4 эВ), $E_\upsilon \sim 21$ кДж/моль ($2 \cdot 10^{-1}$ эВ), $E_r \sim 0{,}04$ кДж/моль ($4 \cdot 10^{-4}$ эВ). Так как средняя тепловая кинетическая энергия молекулы при комнатной температуре равна ~ 4,2 кДж/моль, то можно считать, что при этих условиях молекула находится на низшем колебательном уровне основного электронного состояния. На рис. 1.2 представлен детальный энергетический спектр молекулы.



Р и с. 1.2. Энергетический спектр молекулы, учитывающий все возможные состояния

Сопоставляя энергии состояний различных типов с энергетическими характеристиками электромагнитного поля, можно отметить, что электронные переходы генерируются излучением в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, колебательные переходы – в близкой инфракрасной области, вращательные переходы – в дальней инфракрасной и микроволновой областях. Естественно, что электронные переходы сопровождаются изменением колебательных и вращательных состояний, поэтому регистрируемые спектры на самом деле являются электронно-колебательно-вращательными, соответственно колебательные спектры – колебательно-вращательными. И только вращательные спектры являются чисто вращательными.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

1.2. Квантовые переходы

В квантовых системах (системах с состояниями, дискретными по энергии E_i) возможны следующие виды изменений состояний (квантовые переходы).

1. Квантовая система пребывает в состоянии с энергией E_m. Если существует состояние с энергией $E_n < E_m$, то система может самопроизвольно («спонтанно») перейти из состояния E_m в состояние E_n, испуская квант электромагнитного излучения

$$\hbar\omega = E_m - E_n \tag{1.7}$$

с частотой ω, имеющей определенную поляризацию α и распространяющейся внутри телесного угла $d\Omega$. Вероятность перехода из состояния E_m в состояние E_n в 1 с с излучением кванта с частотой ω внутри телесного угла $d\Omega$ с поляризацией α равна:

$$dW_r' = a_{m\alpha}^n d\Omega. \tag{1.8}$$

2. Если квантовая система находится во внешнем электромагнитном поле, то возможен процесс перехода из состояния E_n в состояние E_m ($E_n < E_m$) с поглощением кванта энергии. Вероятность такого перехода в 1 с равна:

$$dW_a = b_{n\alpha}^m \rho_\alpha(\omega,\Omega) d\Omega, \tag{1.9}$$

где $\rho_\alpha(\omega,\Omega)d\Omega$ – плотность энергии излучения, распространяющегося в телесном угле $d\Omega$ и имеющего поляризацию α.

3. Если квантовая система находится во внешнем электромагнитном поле, то возможен процесс перехода из состояния с E_m в состояние с E_n ($E_n < E_m$) с поглощением кванта энергии (индуцированный или вынужденный переход). Вероятность такого перехода в 1 с равна:

$$dW_r'' = b_{m\alpha}^n \rho_\alpha(\omega,\Omega) d\Omega. \tag{1.10}$$

Величины $a_{m\alpha}^n$, $b_{n\alpha}^m$, $b_{m\alpha}^n$ в уравнениях (1.8)–(1.10) называются дифференциальными коэффициентами Эйнштейна и могут быть вычислены на основе общей теории квантовых переходов.

Приведенные выше процессы в квантовых системах имеют аналогии в классической механике.

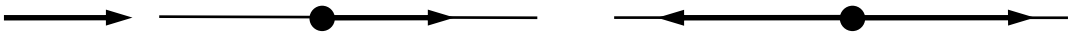
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

1. Исходное состояние E_m Конечное состояние E_n

Излучение энергии возбудимого линейного гармонического осциллятора с уменьшением амплитуды колебаний.

2. Исходное состояние E_n Конечное состояние E_m

Внешняя

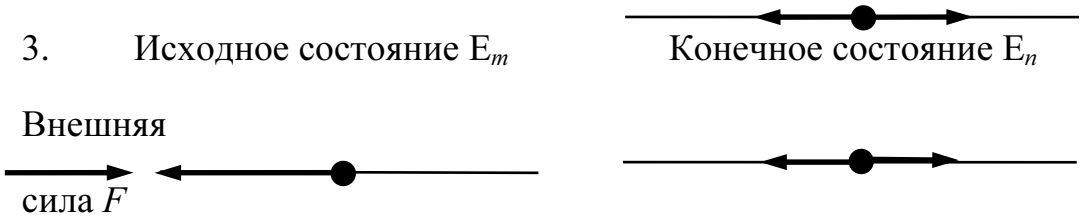


сила F

Поглощение энергии линейным гармоническим осциллятором при совпадении фазы действия внешней силы и фазы собственных колебаний (увеличения амплитуды колебаний).

3. Исходное состояние E_m Конечное состояние E_n

Внешняя



сила F

Выделение энергии линейным гармоническим осциллятором при противофазах действия внешней силы и фазы собственных колебаний (уменьшение амплитуды).

1.3. Излучение и поглощение света квантовыми системами

Общая теория квантовых переходов позволяет устанавливать вероятность P_{mn} перехода системы из состояния с E_n в состояние с E_m ($E_n < E_m$) к моменту времени t. Эта вероятность равна:

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|W_{mn}(\omega_{mn})\right|^2, \qquad (1.11)$$

где $W_{mn}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} W_{mn}(t)e^{i\omega t}dt$ и $W_{mn}(t) = \int \psi_m^*(r_i)W(r_i,t)\psi_n(r_i)dr_i$. (1.12)

В уравнении (1.12) $\psi_m(r_i)$ и $\psi_n(r_i)$ являются волновыми функциям состояний с E_m и E_n соответственно, $W(r_i,t)$ – возмущение, обеспечивающее переход $n \to m$, r_i – пространственные координаты квантовой системы.

Анализ уравнения (1.11) показывает, что $P_{mn} \neq 0$ только тогда, когда $W_{mn}(\omega_{mn}) \neq 0$. Это означает, что переход квантовой системы с уровня E_n на уровень E_m возможен только при наличии в спектре возмущения частоты $\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar$.

Если возмущение представляет собой внешнее электромагнитное поле,

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

то для реализации квантового перехода в спектре электромагнитного излучения должна содержаться частота ω_{mn}, т. е. имеются кванты электромагнитного поля с энергией

$$\varepsilon = \hbar\omega = E_m - E_n. \qquad (1.13)$$

Более того, переход $E_n \to E_m$ целиком осуществляется той частью возмущения, которая гармонически зависит от времени с частотой ω_{mn}. Таким образом, если падающее электромагнитное излучение представляет собой совокупность монохроматических волн, то переход $E_n \to E_m$ полностью осуществляется за счет той волны, которая имеет частоту и кванты электромагнитного поля с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$.

Переход квантовой системы под влиянием электромагнитного поля из возбужденного состояния E_m в низшее E_n можно рассматривать как индуцированное излучение кванта с энергией $\varepsilon = E_m - E_n$.

Поляризованное электромагнитное поле может быть охарактеризовано вектором электрического поля $\vec{\mathcal{E}}(x,t)$ и вектором магнитного поля $\vec{H}(x,t)$. При воздействии электромагнитного поля на атомные и молекулярные системы основную роль играет электрическое поле, магнитным можно пренебречь.

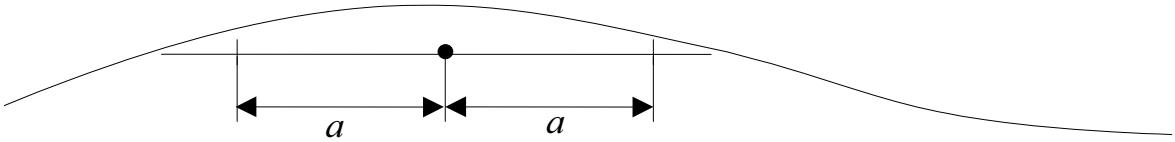
Пусть падающее излучение монохроматично и имеет длину волны, равную λ. Тогда

$$\vec{\mathcal{E}}(x,t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos\left(\omega_0 t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right), \qquad (1.14)$$

где $\omega_0 = \dfrac{2\pi c}{\lambda}$, c – скорость света.

Чтобы осуществился процесс поглощения, необходимо постоянное возмущение в течение всего процесса.

Пусть радиус атома равен a. Тогда в пределах атома фаза волны $\dfrac{2\pi x}{\lambda}$ меняется на величину порядка $\pm\dfrac{2\pi a}{\lambda}$. Если диаметр атома много меньше длины падающего света, то изменением фазы



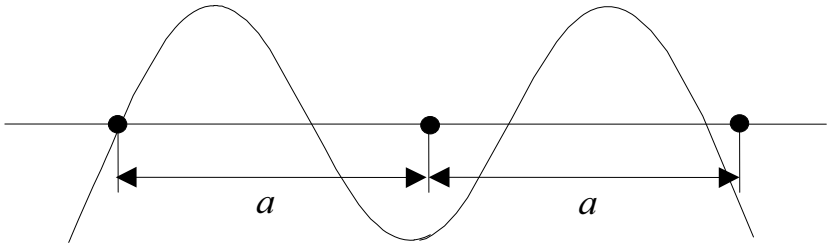
в области атома можно пренебречь. Тогда в любой момент времени внутри атома электрическое поле может быть описано выражением

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$\vec{\mathcal{E}}(x,t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\omega_0 t). \qquad (1.15)$$

Размеры атомных и молекулярных систем d изменяются в интервале 10^{-8}–10^{-6} см. Электромагнитное излучение в микроволновой, инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра имеют длины волн 10^{2}–10^{-5} см, т. е. $\lambda >> d$. Это означает, что атомные и молекулярные системы могут поглощать (вынуждено испускать) кванты в указанных областях электромагнитного спектра.

Для области рентгеновских и γ-лучей условие $\lambda >> d$ не выполняется.



В связи с этим взаимодействие такого поля с веществом можно рассматривать как бомбардировку образца фотонами как частицами с большой кинетической энергией.

Обозначим электрическое внешнее поле, одинаковое в пространстве квантовой системы как

$$\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}(t). \qquad (1.16)$$

Скалярный потенциал такого поля равен

$$\varphi(r,t) = -\mathcal{E}r = -(\mathcal{E}_x \cdot x + \mathcal{E}_y \cdot y + \mathcal{E}_z \cdot z), \qquad (1.17)$$

где r – радиус-вектор от ядра атома к электрону.

Энергия взаимодействия внешнего поля с электроном квантовой системы, находящимся в точке r равна

$$W(r,t) = -\varepsilon\varphi = e\left(\vec{\mathcal{E}} \cdot r\right) = -\vec{\mathcal{E}} \cdot D, \qquad (1.18)$$

где $D = -er$ – электрический момент электрона. Введем единичный вектор ℓ, параллельный направлению электрического поля $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\ell} \cdot \mathcal{E}(t)$. Тогда уравнение (1.18) можно записать в виде

$$W(r,t) = -\mathcal{E}(t)(\ell D). \qquad (1.19)$$

Энергия взаимодействия электрического поля с электроном квантовой системы можно рассматривать как возмущение.

Релятивистское уравнение Шредингера (1.1) будет иметь вид

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$i\hbar\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t}=(\mathrm{H}^0(r)-\varepsilon(t)(\ell D))\psi(r,t). \qquad (1.20)$$

Исходя из теории квантовых переходов, можно записать вероятность перехода $E_n \to E_m$ под действием электромагнитного поля

$$P_{mn}=\frac{4\pi^2}{\hbar^2}|W_{mn}(\omega_{mn})|^2.$$

Согласно уравнению (1.12) с учетом уравнения (1.19) получим

$$W_{mn}(t)=\int\psi_m^*(r)W(r,t)\psi_n(r)dr=-\varepsilon(t)\int\psi_m^*(r)(\ell D)\psi_n(r)dr=-\varepsilon(t)(\ell D_{mn}). \qquad (1.21)$$

Вектор D_{mn} имеет компоненты по декартовым координатам

$$\begin{aligned} D_{mn}^x &= -e\int\psi_m^*(r)x\psi_n(r)dx=-ex_{mn},\\ D_{mn}^y &= -e\int\psi_m^*(r)y\psi_n(r)dy=-ey_{mn},\\ D_{mn}^z &= -e\int\psi_m^*(r)z\psi_n(r)dz=-ez_{mn}. \end{aligned} \qquad (1.22)$$

Компонента Фурье от $W_{mn}(t)$ равна компоненте Фурье от $\varepsilon(t)$, умноженной на (ℓD_{mn}). Тогда

$$W_{mn}(\omega_{mn})=-\varepsilon(\omega_{mn})(\ell D_{mn}). \qquad (1.23)$$

Следовательно, вероятность перехода из состояния E_n в состояние E_m под действием внешнего электромагнитного излучения равна

$$P_{mn}=\frac{4\pi^2\,|\,\varepsilon(\omega_{mn})\,|^2|\,\ell D_{mn}\,|^2}{\hbar^2}. \qquad (1.24)$$

Описанное взаимодействие электромагнитного излучения с атомом или молекулой называется дипольным.

Как видно из уравнения (1.24), вероятности переходов между имеющимися квантовыми состояниями системы под воздействием электромагнитного поля не являются равными, так как эти величины определяются волновыми функциями исходного и коечного состояний. **Величины P_{mn} для различных состояний m и n могут различаться в десятки и сотни раз. Это означает, что переходы с малой вероятностью могут не регистрироваться экспериментально, создавая эффект их отсутствия, запрета.**

В квантовой системе определенные условия, приводящие к реализации запрещенных переходов, известны как правила отбора. Различаются два вида правил отбора. Условия, связывающие квантовые числа исходного и конечного состояний системы, называются частными правилами отбора.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Частные правила отбора формулируются в терминах изменений квантовых чисел электронного, колебательного и вращательного движений.

Существуют также общие правила отбора, с помощью которых можно определить возможны ли вообще для данной квантовой системы переходы того или иного типа. Общие правила отбора в терминах макроскопических свойств системы формулируются для оценки возможности переходов при изменении энергии колебательного и вращательного движений.

Установление общих правил отбора связано с исследованием величины электрического дипольного момента D_{mn} из уравнения (1.24), являющегося собственным свойством квантовой системы.

Если, то переход из состояния n в состояние m ($n \rightarrow m$) под действием электромагнитного поля не осуществляется ($P_{mn} = 0$), соответствующая частота ω_{mn} излучения не поглощается и не излучается, несмотря на то, что уровни E_n и E_m в квантовой системе существуют. В таком случае можно говорить об общем правиле отбора: **в квантовой системе с электрическим дипольным моментом, равным нулю, никакие мыслимые переходы под действием внешнего электромагнитного излучения не регистрируются.**

1.4. Типы электронных переходов

Электронные состояния молекулярных систем в приближении МО ЛКАО можно классифицировать, исходя из проекции углового момента количества движения электронов λ: $\lambda = 0$ соответствует σ молекулярной орбитали, $\lambda = 1$ соответствует π молекулярной орбитали, $\lambda = 2$ соответствует δ молекулярной орбитали. Естественно, что указанные электронные состояния могут быть заняты электронами (σ- МО, π- МО, δ- МО) и вакантными (σ^*- МО, π^*- МО, δ^*- МО).

Исходя из расположения указанных МО по энергии, можно классифицировать типы электронных переходов в соответствии с классификацией Каша, как это показано на рис. 1.3. Буквой n отмечен уровень энергии атома с неподеленной электронной парой. Представленный порядок расположения энергии молекулярных орбиталей может быть частично нарушен из-за возможных особенностей сопряжения p-электронов молекулы.

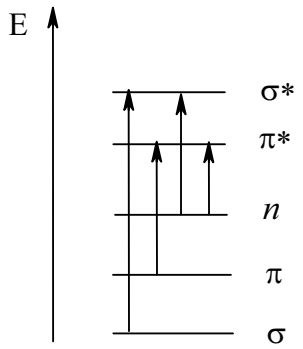


Рис. 1.3. Типы электронных переходов в молекуле (классификация Каша)

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Переход σ→σ* характерен для насыщенных органических соединений, переход π→π* – для соединений, содержащих кратные связи, *n*→π*- и *n*→σ*-переходы – для органических соединений, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой.

Исторически первоначальной является классификация переходов, образующих *K*- и *R*-полосы. *K*-полоса (π→π*-переходы по Каша) характерна для систем сопряженных связей, *R*–полоса (*n*→π* и *n*→σ*-переходы по Каша) определяется наличием в данных системах радикалов, содержащих атомы с неподеленной парой электронов. Согласно классификации Малликена невозбужденное состояние обозначается *N*, возбужденные состояния валентной оболочки – *V* и *Q*, состояния, в которых один из валентных электронов возбуждается до уровня, соответствующего более высокой валентной оболочке, обозначаются *R*. Переходы *N*→*V* соответствуют возбуждению связывающего электрона и переходу его на разрыхляющую орбиталь (σ→σ*- и π→π*-переходы по Каша), переходы *N*→*Q* соответствуют возбуждению электронов неподеленной электронной пары атома и переходу их на разрыхляющую орбиталь (*n* → π*- и *n* → σ*-переходы по Каша). *N*→*R*-переходы, или Ридберговы переходы, происходят с изменением главного квантового числа электрона.

Для переходов с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) характерно смещение под действием кванта света электронной плотности от донорной группы к акцепторной через π-ненасыщенный «мостик», как например смещение электронной плотности от амино- к нитрогруппе в молекуле нитроанилина. Для ароматических соединений с несколькими различными заместителями необходимо выделять переходы с ВПЗ среди электронных переходов ароматического кольца

Критериями отнесения полос поглощения к тому или иному типу перехода являются их интенсивность и влияние на них полярности растворителя. Интенсивность электронных переходов определяется принципом Франка – Кондона и частными правилами отбора, которые указывают на то, разрешен ли данный переход.

Согласно принципу Франка – Кондона переходы с колебательных уровней одного электронного состояния на колебательные уровни другого осуществляются настолько быстро, что положения и скорости ядер не успевают при этом измениться. Первое правило отбора электронных переходов – это правило отбора, согласно которому разрешены переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью.

Согласно второму правилу отбора разрешены переходы, для которых симметрия молекулярной орбитали, с которой происходит переход, совпадает с симметрией одного из компонентов момента перехода. Третье правило отбора – это правило отбора, согласно которому запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более одного электрона.

Интенсивность запрещенных переходов очень мала (например, для *n*→π*-перехода в ацетоне $\varepsilon_{макс} = 11$ (гептан), для запрещенного π→π*-

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

перехода с $\lambda_{макс} = 260–280$ нм в бензоле $\varepsilon_{макс} \approx 220$ (гептан)), по сравнению с интенсивностью разрешенных переходов (для разрешенного $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода в бутадиене-1,3 $\varepsilon_{макс} = 20900$ (гептан)). Причинами появления запрещенных переходов в многоатомных молекулах являются возмущения различных типов, например взаимодействие компоненты запрещенного электронного перехода с колебаниями.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Способы изображения электронных спектров поглощения

Исходя из энергетического спектра молекулы (рис. 1.2), учитывающего все ее возможные состояния, в видимой и ультрафиолетовой областях электромагнитного излучения возможно одновременно изменение и колебательного, и вращательного, и электронного движений. Поэтому вместо ожидаемой линии поглощения, соответствующей электронному переходу, в спектре наблюдаются широкие полосы поглощения с полушириной до 5000 см$^{-1}$. Тонкую колебательную структуру удается разрешить в газовой фазе или при использовании спектрофотометров высокого разрешения. В растворе из-за взаимодействия между молекулами растворенного вещества и влияния сольватации, особенно в полярных растворителях тонкая структура обычно размывается за редкими исключениями, например в случае спектра поглощения бензола в неполярном растворителе.

Положение полосы характеризуется длиной волны λ или волновым числом υ, соответствующим максимуму поглощения или пропускания. Для характеристики электронного перехода правильнее было бы определять частоту только электронного перехода, без учета изменения колебательного и вращательного состояний ядер молекулы. Однако такие измерения очень трудоемки, поэтому если полоса широкая с неотчетливо выраженным максимумом, то положение полосы определяют с помощью касательной к спектральной полосе, параллельной оси абсцисс. Абсцисса точки касания представляет собой длину волны максимума поглощения $\lambda_{макс}$ (или $\upsilon_{макс}$) (рис. 2.1).

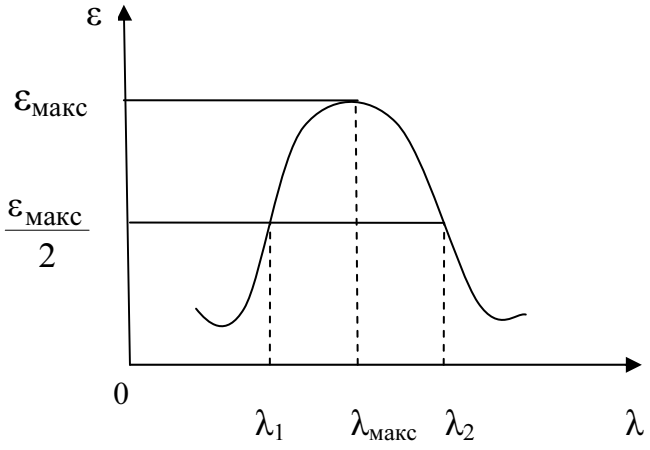


Рис. 2.1. Основные характеристики спектральной полосы

Общепринятые единицы длины и функции длины волны λ представлены ниже.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$1Å = 10^{-10}$ м = $\frac{1}{6438{,}4696}$ части длины волны красной линии кадмия.

1 микрометр (микрон), мкм = 10^{-6} м (10^{-4} см).

1 нанометр (миллимикрон), нм = 10^{-9} м (10^{-7} см).

Волновое число υ – число волн на сантиметр ($\frac{1}{\lambda}$ (см$^{-1}$) или $\frac{10^8}{\lambda}$ (Å)).

Частота ν (с$^{-1}$) – число полных колебаний в секунду.

$$\nu\,(\text{с}^{-1}) = \frac{c\,(\text{см/с})}{\lambda\,(\text{см})}, \quad \upsilon\,(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda\,(\text{см})} = \frac{\nu\,(\text{с}^{-1})}{c\,(\text{см/с})},$$

где c – скорость света в вакууме, $3 \cdot 10^8$ м/с.

Форма полосы определяется такими ее характеристиками, как полуширина и фактор асимметрии. Полуширина полосы $(\Delta\lambda)_{1/2}$ или $(\Delta\upsilon)_{1/2}$ представляет собой расстояние в шкале длин волн или волновых чисел между точками спектральной кривой, в которых интенсивность равна половине максимальной (2.1).

$$(\Delta\lambda)_{1/2} = \lambda_2 - \lambda_1, (\Delta\upsilon)_{1/2} = \upsilon_2 - \upsilon_1. \qquad (2.1)$$

В связи с тем, что полосы поглощения редко бывают симметричными, вычисляют фактор асимметричности ρ по формуле (2.2).

$$\rho = \frac{\lambda_{\text{макс}} - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_{\text{макс}}}. \qquad (2.2)$$

Применение спектрофотометрии в химических исследованиях основано на выполнении объединенного закона Бугера – Ламберта – Бера (2.3).

$$\lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon c l, \qquad (2.3)$$

где I_0 – интенсивность падающего на вещество излучения, I – интенсивность прошедшего через вещество излучения, ε – молярный коэффициент поглощения (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), c – концентрация вещества (моль/л), l – толщина поглощающего слоя (см).

Интенсивность полосы в максимуме поглощения определяют по значению оптической плотности $A = \lg\frac{I_0}{I}$ или пропускания $T = \frac{I}{I_0}$ при длине волны максимума полосы. Если молекулярная масса вещества неизвестна, то используют оптическую плотность 1% раствора в слое толщиной 1 см $A_{1см}^{1\%}$.

По значению оптической плотности, зная молярную концентрацию вещества c и толщину слоя раствора l, по закону Бугера – Ламберта – Бера определяют молярный коэффициент поглощения ε (2.4).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$\varepsilon = \frac{\lg(I_0/I)}{cl} = \frac{A}{cl},$$
$$\varepsilon = \frac{A_{1см}^{1\%} \cdot M}{10}, \qquad (2.4)$$

где M – молярная масса исследуемого вещества.

При построении спектров поглощения чистых органических соединений обычно по оси ординат откладывают молярный коэффициент поглощения ε, а по оси абсцисс – длину волны λ (нм) или волновое число υ (см$^{-1}$). Если спектры поглощения содержат полосы различной интенсивности, то для удобства отображения всех полос на одном графике используется логарифмическая шкала, и чаще всего по оси ординат откладывается значение lgε. Спектры разных участков могут быть сняты в различных условиях, так как концентрация и толщина слоя должны соответствовать оптимальным условиям регистрации оптической плотности раствора.

Если исследуются не чистые вещества (например, при сравнении различных концентраций поглощающего объекта неизвестного состава), удобно строить кривую поглощения в единицах оптической плотности, обязательно указывая при этом толщину слоя и концентрацию раствора.

Электронные спектры могут быть получены для любого агрегатного состояния вещества. Тем не менее чаще всего используют технику съемки растворов веществ. Для спектрофотометрического анализа в УФ- и видимой областях пригодны многие растворители, в том числе вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры, разведенные растворы аммиака, едкого натра, хлористоводородной или серной кислот. Следует использовать растворители, не содержащие примеси, поглощающие в данной спектральной области. Для спектрофотометрии выпускаются специальные растворители, гарантирующие отсутствие примесей. (В табл. 2.9 приведены области поглощения органических растворителей, наиболее часто используемых в спектроскопии в УФ- и видимой областях электромагнитного спектра.)

2.2. Электронные спектры поглощения изолированных хромофоров

Спектральная область, в которой изучаются электронные спектры поглощения химических соединений, ограничивается пределеми ~120–1200 нм. Хотя дальняя УФ-область (120–200 нм) и область выше 800 нм используется реже.

Самые коротковолновые полосы поглощения располагаются в дальней УФ-области и соответствуют переходам, которые сопровождаются возбуждением σ-электронов. Такие переходы существуют у всех молекул, содержащих простые связи, поэтому в этой области практически невозможно подобрать прозрачный растворитель и необходимо исследовать спектр вещества в газообразном состоянии. Кроме того, ниже 200 нм коротковолновое УФ-излучение поглощает молекулярный кислород,

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

содержащийся в атмосфере, а ниже 160 нм – атмосферный азот. Следовательно, приборы, предназначенные для работы в далекой УФ-области, должны быть вакуумированы.

В настоящее время доступны спектры поглощения в дальней УФ-области, и могут быть обнаружены полосы, соответствующие переходам всех электронов валентной оболочки молекулы, поэтому делаются попытки связывать полосы поглощения с определенными функциональными группами, а изменения в спектре – с внутримолекулярными взаимодействиями. В случае соединений с сильными внутримолекулярными взаимодействиями используют квантово-химические расчеты спектров поглощения и относят полосы к переходам между той или иной парой молекулярных орбиталей.

Однако в общем случае получение и применение электронных спектров поглощения для количественного и качественного анализа соединений связывают с поглощением излучения хромофорами в видимой и ближней УФ-областях. В отличие от дальней УФ-области данные области электромагнитного излучения не требуют условий вакуума для получения электронных спектров поглощения. Хромофором обозначают фрагмент молекулы, содержащий кратные связи и имеющий в видимой и УФ-областях избирательное поглощение.

Для соединений, содержащих хромофоры, в видимой и ближней УФ-областях наблюдаются $\pi \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \pi^*$-переходы. Как показано на рис. 1.3, данные переходы характеризуются меньшей энергией и соответственно большим значением длины волны по сравнению с переходами σ-электронов. Увеличение сопряжения хромофоров, введение ауксохромов в молекулу, содержащую хромофор, изменение полярности растворителя приводят к изменениям в электронных спектрах поглощения: к бато- или гипсохромному сдвигам и гипер- или гипохромному эффектам. Ауксохромом обозначают группы атомов, не содержащие кратные связи, но усиливающие избирательное поглощение хромофоров (–OH, $–NH_2$ и др.).

Батохромный («красный») сдвиг – смещение максимума поглощения в сторону длинных волн. Гипсохромный («синий») сдвиг – смещение максимума поглощения в сторону коротких волн.

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения, гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

В табл. 2.1 представлены простые хромофорные группы и избирательное поглощение для них в различных органических соединениях.

Таблица 2.1

Избирательное поглощение изолированных хромофоров в УФ- и видимой областях

Хромофорная группа	Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$-переход		$n \rightarrow \pi^*$-переход		Растворитель
		$\lambda_{макс}$(нм)	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$(нм)	$\varepsilon_{макс}$	
1	2	3	4	5	6	7
Этиленовая RHC=CHR′	Этилен	~180	~10000	–	–	Пары
	Октен-3	184	9000	–	–	Гептан

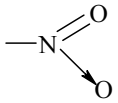
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
Ацетиленовая RC≡CR′	Ацетилен	173	6000	–	–	Пары
	Бутин-1	172	4500			Пары
Карбонильная RR’C=O	Ацетон	– [а]	–	275	14	Циклогексан
	Метилпропил-кетон	– [а]	–	278	15	Гексан
	Циклобутанон	– [а]	–	280	18	Гексан
Карбонильная R—C(=O)—C(=O)—R'	2,3-бутандион	– [а]	–	282 420	19 10	Диэтиловый эфир
Карбонильная RCH=O	Уксусный альдегид	– [а]	–	291	11	Гептан
	Масляный альдегид	– [а]	–	290	18	Гексан
	1-Формил-4-изопропилцикло-гексан	– [а]	–	288	22	Гексан
Карбонильная R—C(=O)—C(=O)—H	2- Оксо-пропаналь	– [а]	–	280 440	20 14,1	Диэтиловый эфир
Карбоксильная RCOOH	Уксусная кислота	– [а]	–	204	40	Вода
	Пальмитино-вая кислота	– [а]	–	209	50	Этанол
Амидная –$CONH_2$	Формамид	– [а]	–	205	30	Пары
	Ацетамид	– [а]	–	205	160	Метанол
Сложноэфирная –COOAlk	Метиловый эфир муравьиной кислоты	– [а]	–	215	71	Изооктан
	Этиловый эфир уксусной кислоты	– [а]	–	211	58	Изооктан
Тиокарбонильная RR’C=S	Тиомочевина	254	12589	291	70,8	Диэтиловый эфир
	Тиокамфара	244	11500	493	12	Углеводород
Азометиновая >C=N—	Ацетоксим	190	5000	-[б]	–	Вода
Нитрильная —C≡N	Ацетонитрил	<160	–	–	–	–
Азидная –N=N^+=N–	Бутилазид	216[в] 287	446 24	–	–	Спирт
Азо –N=N–	Азоизопропан	163	7300	196 358	330 0 19	Пары

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
Нитрозо –N=O	1-Нитрозобутан	– [г]	–	665[д]	20	Диэтиловый эфир
Нитро 	Нитрометан	– [е]	–	270	15	0,1 н HCl

[а]Проявляется при $\lambda < 200$ нм, очень интенсивная полоса.

[б]Малоинтенсивная полоса.

[в] s-$p \rightarrow \pi^*$-переход.

[г] Наблюдается при $\lambda \approx 220$ нм ($\varepsilon \approx 5000$).

[д] Соответствует n(N)→π*-переходу, наблюдается также полоса поглощения n(O)→π*-перехода при $\lambda \approx 270$ нм ($\varepsilon \approx 2$).

[е]Проявляется при $\lambda \approx 200$ нм, очень интенсивная.

Анализируя табл. 2.1, можно отметить, что большинство представленных хромофоров имеют избирательное поглощение в области 200–800 нм, однако интенсивность данного поглощения невысока. Более интенсивным для данных групп является поглощение при длине волны максимума поглощения около 200 нм и менее.

Этиленовая группа не имеет избирательного поглощения в области 200–800 нм, данная группа характеризуется интенсивной полосой с длиной волны между 180–200 нм.

Ацетиленовая группа является более слабым хромофором, по сравнению с этиленовой группой, и для нее наблюдается менее интенсивная полоса поглощения π→π*-перехода в более коротковолновой области (см. табл. 1.1).

Способность поглощать УФ- и видимое излучение у **карбонильной** группы различна в кетонах, альдегидах и карбоновых кислотах. Очень интенсивная полоса (π→π*-переход) карбонильной группы находится за пределами области 200–800 нм ($\lambda < 200$ нм), но кетонная карбонильная группа дает еще один небольшой по интенсивности максимум поглощения ($\lambda > 270$ нм, n→π*-переход), легко поддающийся измерению в спиртовом растворе или в отсутствии растворителя. На эту полосу оказывают значительное влияние внутримолекулярное окружение (число и характер заместителей при карбонильной группе), а также внешние условия, например, полярность растворителя.

Карбонильная полоса альдегидов (кроме формальдегида) очень сходна с карбонильной полосой кетонов, однако имеется тенденция к смещению максимума поглощения в длинноволновую область. Для формальдегида полоса поглощения n→π*-перехода имеет длину волны максимума поглощения при 305 нм ($\varepsilon = 5$, изопентан), а при последовательном увеличении числа замещающих алкильных групп данная полоса смещается в коротковолновую область, например до 291 нм ($\varepsilon = 11$, гептан) в уксусном

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

альдегиде и до 275 нм (ε = 14, циклогексан) в ацетоне, при этом наблюдается увеличение ее интенсивности.

В спектрах ациклических и циклических с числом атомов в цикле больше четырех α-дикетонов имеются две слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$-переходов около 400–450 и 280–300 нм (lgε = 1,00–1,30). Положение первого максимума в дикетонах смещено по сравнению с максимумами в кетонах. Это смещение, по-видимому, обусловлено взаимодействием между карбонильными группами.

Карбоксильная группа рассматривается как отдельный хромофор, так как в кетонах и альдегидах карбонильная группа связана с алкильными заместителями и атомом водорода соответственно, а в карбоновых кислотах – с гидроксильной группой. Данное структурное различие приводит к гипсохромному сдвигу и гиперхромному эффекту полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода, например для муравьиной кислоты $\lambda_{макс}$ = 205 нм (ε = 45, пары), по сравнению с формальдегидом и уксусным альдегидом. Такое же гипсохромное смещение полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода, по сравнению с альдегидами и кетонами, наблюдается в амидах, хлорангидридах и сложных эфирах.

Алкильные группы, обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффект), увеличивают энергию основного состояния кетона, по сравнению с энергией возбужденного состояния, и смещают полосу поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода в длинноволновую область. Однако за счет большего эффекта сверхсопряжения C–C и C–H связей алкильных групп происходит смещение данных полос поглощения в коротковолновую область.

Заместители, содержащие электроотрицательные атомы с неподеленной электронной парой: NH_2-, OH-, OR-, Cl-группы, обладают положительным мезомерным и отрицательным индуктивным эффектами (+M- и -I-эффекты). Резонансный эффект повышает энергию π- и π*-уровней, причем π-уровня в большей степени, но при этом не меняется положение *n*-уровня. Влияние индуктивного эффекта уменьшает энергии основного состояния. Увеличение энергии возбужденного состояния и уменьшение энергии основного состояния способствуют смещению максимума поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода в коротковолновую область.

Тиокарбонильная группа >C=S проявляет более сильные хромофорные свойства, чем карбонильная группа, благодаря чему для тиокарбонильной группы полоса поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода смещается в видимую область, а полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода – в ближнюю УФ-область. Кроме того, данная группа в области 200–800 нм имеет полосу поглощения $n \rightarrow \sigma^*$-перехода, которая является самой коротковолновой полосой средней интенсивности среди всех трех полос.

Азометиновая и **нитрильная** группы не обладают интенсивным избирательным поглощением в области 200–800 нм. Группа >C=N– является более слабым хромофором, чем этиленовая группа >C=C<, полоса

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

поглощения π→π*-перехода для азометиновой группы будет иметь меньшую длину волны максимума поглощения, чем этиленовая группа. Полосы поглощения *n*→π*-перехода малоинтенсивны и проявляются при λ > 230 нм. Нитрильная группа >C≡N будет поглощать в области еще более коротких длин волн, чем группа >C=N–, а именно ~160 нм (π→π*-переход).

Азидная группа в типичных алифатических азидах в спиртовых растворах имеет характеристическую слабую полосу в области 285 нм (ε ≈ 20–30) и более интенсивную полосу в области 215 нм (ε ≈ 500). Слабые полосы поглощения азидов не принадлежат *n*→π*-переходам, и их слабая интенсивность обусловлена тем, что орбитали, между которыми происходит переход, ортогональны.

Избирательное поглощение азосоединений, соответствующее разрешенному по симметрии *n*→π*-переходу, находится в интервале от 275 до 310 нм, а в более коротковолновой области наблюдается полоса поглощения при 195 нм (запрещенный по симметрии *n*→π*-переход) и полоса поглощения при 165 нм (π→π*-переход). Интенсивность характеристической полосы поглощения **азогруппы** сильно зависит от внутримолекулярного окружения (ε ≈ 10–500).

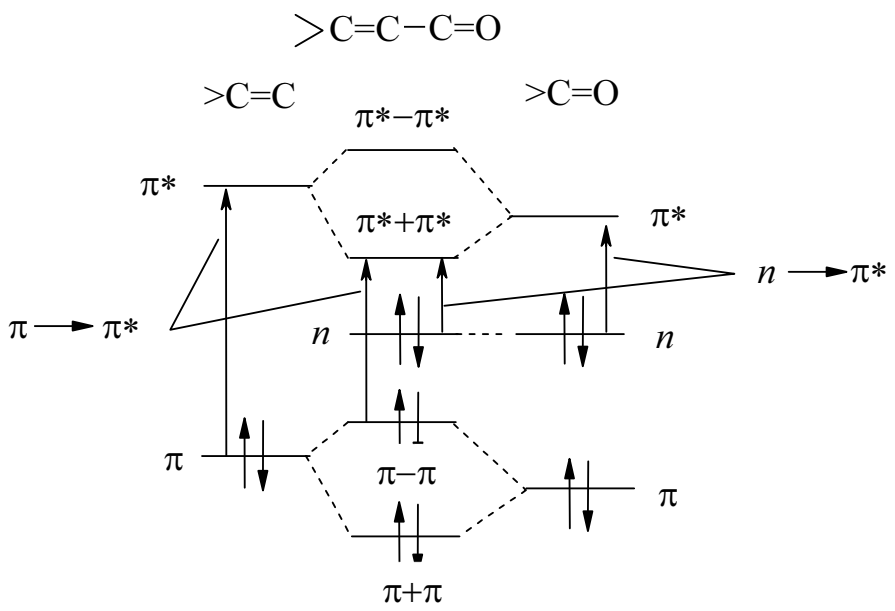
Нитрозо- и **нитрогруппы** характеризуются малоинтенсивным избирательным поглощением в области 200–800 нм. Трудность изучения избирательного поглощения алифатических нитрозосоединений состоит в том, что они легко изомеризуются в оксимы или димеризуются. По-видимому, наиболее интенсивная полоса при 300 нм (ε ≈ 100) относится к димеру. Мономер имеет длинноволновую полосу поглощения в области 670 нм (ε ≈ 20), обусловленную *n*(N)→π*-переходом, и коротковолновые полосы при ≈270 нм (ε ≈ 2) и 220 нм (ε ≈ 5000), которые связаны с *n*(O)→π*- и π→π*-переходом.

Нитрогруппа имеет две полосы поглощения при 200 нм (ε ≈ 5000, π→π*-переход) и при 270 нм (ε ≈ 15, *n*→π*-переход). В нитратах, в которых нитрогруппа связана с кислородом, *n*→π*-полоса проявляется в виде плеча, а не виде отдельного максимума. У нитроаминов нитрогруппа присоединена к атому азота и дает интенсивную полосу π→π*-перехода в области 240 нм с ε ≈ 8000.

2.3. Электронные спектры поглощения сопряженных хромофоров

При сопряжении двух и более хромофоров полосы поглощения, соответствующие изолированным хромофорам, смещаются в длинноволновую область, при этом увеличивается их интенсивность. На рис. 2.2 показано уменьшение энергии π→π*- и *n*→π*-переходов при сопряжении двух ненасыщенных фрагментов.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



Р и с. 2.2. Энергетическая диаграмма π-уровней ненасыщенных фрагментов >C=C, >C=O, >C=C–C=O в приближении ЛКАО МО

В табл. 2.2 представлено избирательное поглощение различных типов органических соединений, содержащих сопряженных хромофоры.

Таблица 2.2

Избирательное поглощение различных типов сопряженных органических соединений в УФ- и видимой областях

Соединение	π→π*-переход		*n*→π*-переход	
	$\lambda_{макс}$ (нм)	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$ (нм)	$\varepsilon_{макс}$
$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2$	217	21000	–	–
$H_3C(HC{=}CH)_3CH_3$	263	45000	–	–
$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$	219	6500	–	–
$H_3C(C{\equiv}C)_3CH_3$	207	135000		
$H_2C{=}CH{-}CH{=}O$	203	12000	345	20
$H_3C(HC{=}CH)_2{-}CH{=}O$	260	25000	–	–
$HC{\equiv}CH{-}CH{=}O$	212	46500		
$H_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$	203	9600	331	25
$[(CH_3)_2C{=}CH]_2CO$	260	24000	373 385	68 63
$H_2C{=}CH{-}COOH$	200	10000	–	–
$H_3C(HC{=}CH)_2COOH$	254	26000	–	–
$H_2C{=}CH{-}CN$	203	6170	–	–
$H_2C{=}CCH_3{-}N{=}NCH_3$	232	6060	–	–
$H_3CCH{=}CH{-}NO_2$	229 235	9400 9700	–	–
$H_2C{=}C{=}C{=}CH_2$	241	20300	–	–

Рассматривая 1,3-бутадиен как стандарт, Вудвард обнаружил, что каждый алкильный заместитель и внециклическая двойная связь приводят к батохромному сдвигу полосы поглощения на 5 нм в симметричных и несимметричных диенах. Эмпирические правила Вудварда включают также

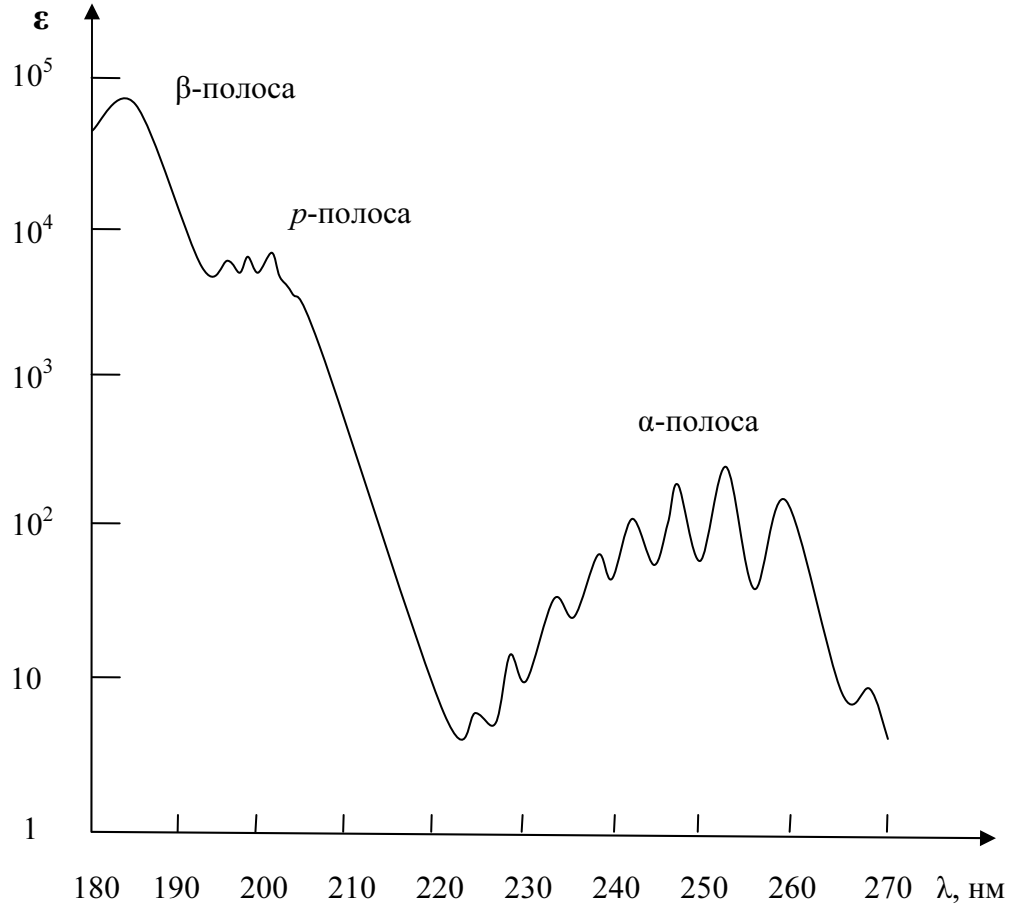
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

влияние на длину волны полосы поглощения, увеличение сопряжения и наличие иных заместителей и оказываются ценными при установлении структуры органических соединений, в частности с помощью данного правила возможно рассчитать приблизительную длину волны максимума поглощения полиеновых соединений.

Аналогично сопряженным диенам существуют эмпирические правила, определяющие влияние заместителей на длину волны максимума поглощения α, β-ненасыщенных альдегидов и кетонов. Следует иметь в виду, что данные правила не столь точны, как правила для сопряженных диенов.

2.4. Электронные спектры поглощения ароматических соединений. Влияние ауксохромов

Бензол в УФ- и видимой областях имеет три полосы поглощения: первая полоса поглощения в области 180 нм с ε ≈ 25000, вторая – в области 193–204 нм с ε ≈ 8000 и третья – в области 230–270 нм с ε ≈ 230 (рис. 2.3).



Р и с. 2.3. Спектр поглощения бензола (в гексане)

Переход, обуславливающий первую, наиболее интенсивную полосу (β-полосу по классификации Кларка), относится к разрешенному переходу, вторая полоса (*p*-полоса) появляется в результате запрещенного перехода, и ее сравнительно высокая интенсивность может быть объяснена

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

«заимствованием» интенсивности у ближайшего разрешенного перехода. Третья полоса (α-полоса) в области 230–270 нм обусловлена запрещенным переходом и имеет хорошо развитую характеристическую тонкую структуру, которая особенно отчетлива в неполярных растворителях. Третью α-полосу можно легко отличить от других полос, находящихся в этой области, поэтому ее называют бензольной (В-полоса). В области 200–800 нм проявляется лишь третья, бензольная, полоса, однако под влиянием ауксохромов, а также при сопряжении с другими хромофорами первые две полосы могут смещаться в длинноволновую область и быть доступными для наблюдения.

Замещение приводит к нарушению электронной системы бензольного кольца как за счет мезомерного (М), так и за счет индуктивного (I) эффектов, но резонансные эффекты вызывают большие изменения в спектрах, по сравнению с индуктивными эффектами. В общем введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей приводит к смещению полос поглощения бензола в длинноволновую область (табл. 2.3). Особенно это характерно для заместителей, обладающих значительными положительным или отрицательным мезомерным эффектом.

Для алкильных заместителей небольшое батохромное смещение полос поглощения бензола происходит за счет эффекта сверхсопряжения. Для галогенов действие отрицательного индуктивного эффекта превалирует над положительным мезомерным эффектом (-I > +M), что вызывает небольшое смещение полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов в длинноволновую область. С увеличением атомного радиуса галогенов +М-эффект ослабляется.

Мезомерный эффект для +М-заместителей ослабляется, а для -М-заместителей усиливается при образовании положительно заряженных ионов заместителей (катион анилиния, например), при образовании отрицательно заряженных ионов заместителей (анион бензойной кислоты, фенолят-анион)– наоборот.

Как резонансные, так и индуктивные эффекты заместителей увеличивают интенсивности полос поглощения замещенных бензолов. Колебательная структура α-полосы при введении полярных заместителей, содержащих неспаренные электроны ($–NH_2$, >C=O, –OH), практически исчезает.

Таблица 2.3

Избирательное поглощение монозамещенных бензолов RC_6H_5

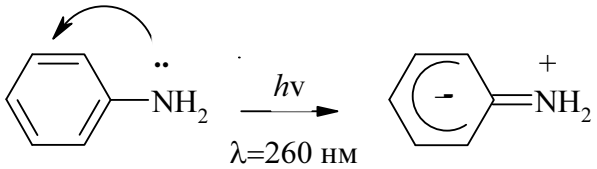
R	*p*-полоса		α-полоса		Растворитель
	$\lambda_{макс}$ (нм)	ε	$\lambda_{макс}$ (нм)	ε	
1	2	3	4	5	6
H	203,5	7400	254	204	2% CH_3OH
CH_3	206,5	7000	261	225	» »
Cl	209,5	7400	263,5	190	» »
Br	210	7900	261	192	» »
OH	210,5	6200	270	1450	» »
OCH_3	217	6400	269	1480	» »
NH_2	230	8600	280	1430	» »
$CH=CH_2$	244	12000	282	450	» »

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

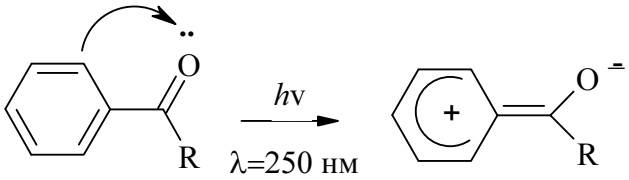
Окончание табл. 2.3

1	2	3	4	5	6
CN	224	13000	271	1000	Вода
COOH	230	10000	270	800	Вода
COH	242	14000	280	1400	Гексан
$COCH_3$	240	13000	278	1100	C_2H_5OH
NO_2	268,5	7800	–	–	2% CH_3OH

Наличие заместителей, вступающих в *p*–π-сопряжение с бензольным кольцом за счет электронов неподеленной пары гетероатома (–OH, –Cl, >C=O, $–NO_2$, $–NH_2$ и др.), приводит к переходам с переносом заряда, и в УФ-спектре наблюдается полоса переноса заряда (электрона). Например, один электрон неподеленной пары азота в NH_2-группе (+M-эффект) анилина при возбуждении передается π-ненасыщенной системе фенильного кольца, и в УФ-спектре наблюдается довольно интенсивная полоса переноса заряда при λ = 260 нм.



В случае сопряжения бензольного кольца с другими хромофорами (>C=C<, >C=O, $–NO_2$) перенос электрона происходит с фенильного кольца на заместитель.



Изменения в спектрах поглощения дизамещенных бензола определяются соотношением электронных эффектов заместителей и их взаимным расположением в бензольном кольце. Например, если в дизамещенном бензоле оба заместителя обладают электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, то спектр поглощения будет соответствовать спектру поглощения монозамещенного бензола с более выраженными электронодонорными или электроноакцепторными свойствами.

В случае заместителей с противоположными электронными эффектами, в спектре поглощения происходит батохромный сдвиг полос поглощения бензола. В этом случае спектры поглощения *орто*- и *мета*-производных близки между собой, а для *пара*-производных наблюдается очень сильный батохромный сдвиг *p*-полосы (табл. 2.4). Для *пара*-производных, содержащих заместители с сильными электронодонорными и электроноакцепторными

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

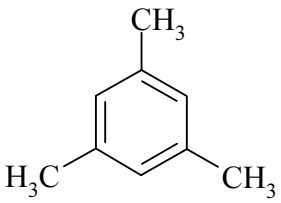
свойствами, в спектрах поглощения чаще всего наблюдается одна интенсивная полоса.

Таблица 2.4

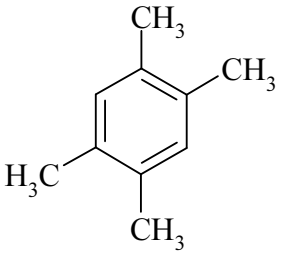
Избирательное поглощение дизамещенных бензолов RC_6H_4R' (полярный растворитель, для толуидинов – изооктан)

R	R′	*p*-полоса		α-полоса	
		λ(нм)	ε	λ(нм)	ε
Орто-положение					
CH_3	CH_3	210	8300	262	300
OH	OH	214	6310	276	2291
NO_2	NO_2	–	–	–	–
NO_2	Cl	260	4000	310	1400
NO_2	OH	278,5	6600	351	3200
NO_2	NH_2	282,5	5400	412	4500
NH_2	CH_3	235	7943	280	2239
Мета-положение					
CH_3	CH_3	212	7300	264	300
OH	OH	216	6761	274	1995
NO_2	NO_2	241,5	16300	305	1100
NO_2	Cl	264	7000	313	1300
NO_2	OH	273,5	6000	333	1960
NO_2	NH_2	280	4800	358	1450
NH_2	CH_3	234	8912	288	1778
Пара-положение					
CH_3	CH_3	216	7600	274	620
OH	OH	225	6050	294	3100
NO_2	NO_2	266	14500	–	–
NO_2	Cl	280	10300	–	–
NO_2	OH	317,5	10000	–	–
NO_2	NH_2	381	13500	–	–
NH_2	CH_3	237	8912	292	1698

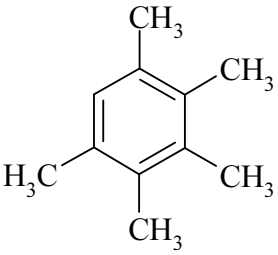
С увеличением выше двух числа метильных групп в бензоле наблюдаются батохромный сдвиг и гиперхромный эффект α-полосы.



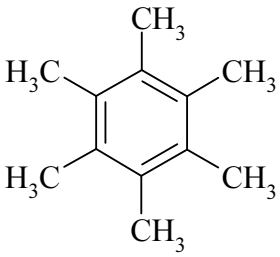
Мезитилен (в изооктане) $\lambda_{макс}$= 215 нм (ε = 7500), 265 нм (220)



Дурол (в этаноле) $\lambda_{макс}$= 214 нм (ε = 9800), 269 нм (620)



Пентаметилбензол (в гептане) $\lambda_{макс}$ = 270 нм (ε = 270)



Гексаметилбензол (в дипропиловом эфире) $\lambda_{макс}$ = 215 нм (ε = 12000), 278 нм (260)

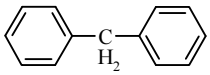
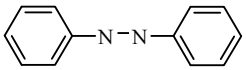
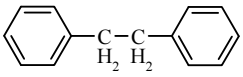
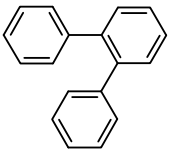
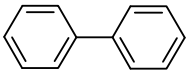
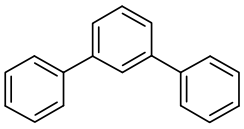
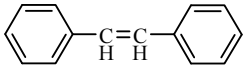
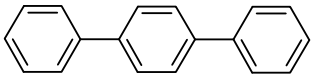
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Дальнейшее увеличение числа заместителей с сильными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами в бензоле приводит к существенным изменениям в спектре поглощения, которые сложны для объяснения.

В табл. 2.5 представлено избирательное поглощение фенилзамещенных парафинов и соединений, содержащих сопряженные фенильные группы.

Таблица 2.5

Избирательное поглощение фенилзамещенных парафинов и монопроизводных бензола, содержащих сложные хромофорные заместители (в этаноле)

Соединение	λ (нм)	ε	Соединение	λ (нм)	ε
 Дифенилметан	220 262	10000 500	 транс-Азобензол	235 320	14500 23000
 1,2-Дифенилэтан	219 262	12000 380	 о-Терфенил	232 251	26000 11500
 Бифенил	250	14000	 м-Терфенил	247	39000
 транс-Стильбен	245 295	16000 29000	 п-Терфенил	279	30000

При наличии одной или большего числа метиленовых групп между двумя хромофорами сопряжение между ними почти полностью отсутствует, и спектр поглощения представляет собой спектры поглощения отдельных хромофоров. Данное обстоятельство можно проследить на примере фенилзамещенных парафинов – дифенилметан и 1,2-дифенилэтан. Спектры поглощения данных соединений близки к спектрам поглощения бензола.

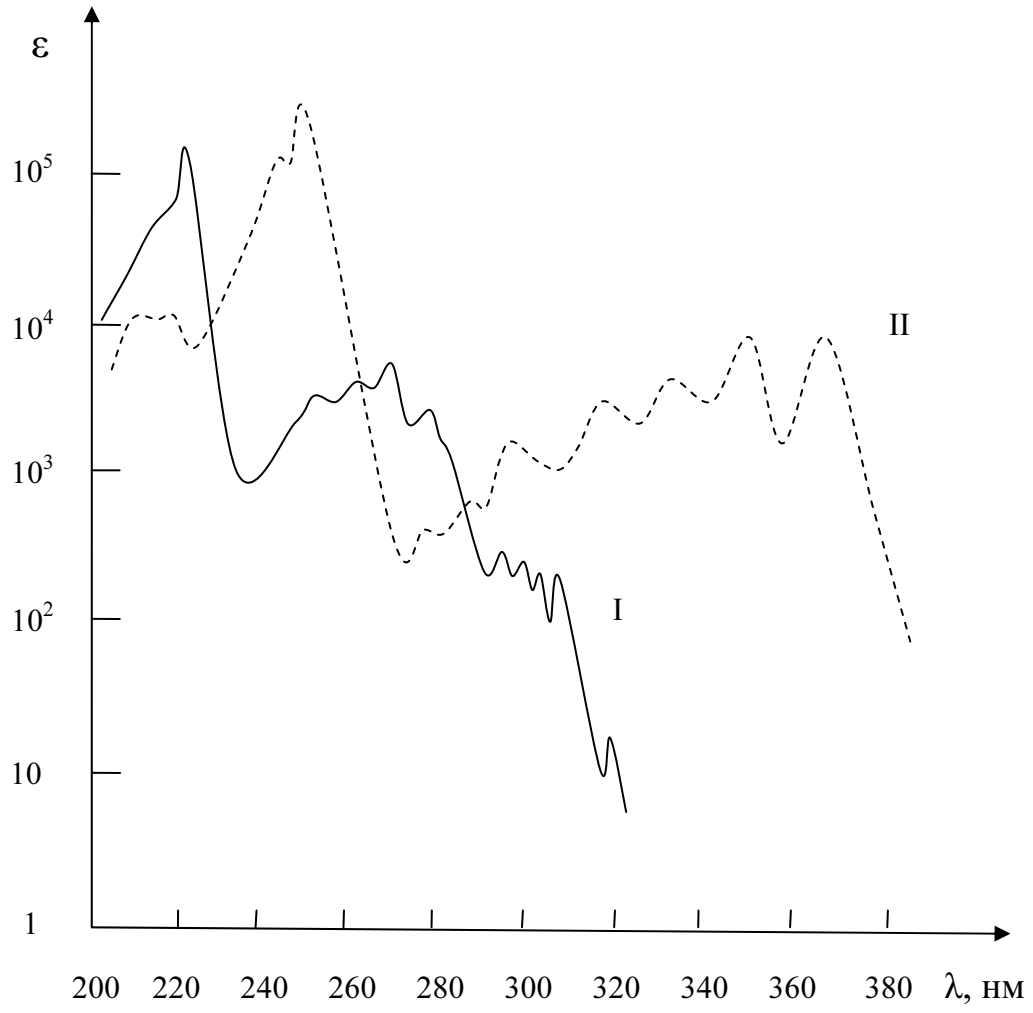
Если в соединении хромофорные фрагменты сопряжены друг с другом, то спектр поглощения данного соединения может существенно отличаться от спектров поглощения отдельных хромофоров. Простые хромофорные заместители (>C=C, –C≡C–, $–NO_2$, >C=O), обладая отрицательным мезомерным эффектом, увеличивают длину волны и интенсивность *p*- и α-полос поглощения бензола (см. табл. 2.3). В спектрах таких соединений часто наблюдается длинноволновая полоса заместителя невысокой интенсивности, для карбоновых соединений она соответствует $n \rightarrow \pi^*$-переходу.

Если ароматическое соединение в сопряженной системе содержит больше одного хромофора (см. табл. 2.5), то наблюдается более значительное смещение полос поглощения бензола в длинноволновую область и

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

увеличение их интенсивности. В случае сложных хромофоров спектр поглощения может значительно отличаться от спектра бензола. Например, для дифенила наблюдается одна полоса поглощения высокой интенсивности около 247 нм, которая, вероятнее всего, является комбинацией смещенной β-полосы и низкоинтенсивной α-полосы бензола. При усложнении структуры хромофоров большое влияние на расположение полос поглощения будут оказывать стерические факторы и отклонение от компланарности π-сопряженной системы.

В ряду катаконденсированных углеводородов с линейным сочленением бензольных колец (нафталин, антрацен, тетрацен и т. д.) при удлинении сопряженной системы все три полосы бензола смещаются в длинноволновую область. Однако относительные смещения данных полос различны: β-полоса обнаруживает меньшие батохромные сдвиги, по сравнению с *p*-полосой, которая очень быстро смещается в длинноволновую область, и в спектрах антрацена (рис. 2.4) и тетрацена полностью перекрывает бензольную α-полосу, а в спектре пентацена располагается при больших длинах волн, чем α-полоса.



Р и с. 2.4. Спектры поглощения (в гексане): I – нафталина, II – антрацена

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Для катаконденсированных углеводородов с нелинейным сочленением колец (фенантрен, тетрафен и др.) все полосы поглощения смещаются в сторону больших длин волн примерно с одинаковой скоростью, но все же, начиная с тетрафена и пентафена, бензольная полоса оказывается перекрытой *p*-полосой. Каждая из трех полос имеет развитую колебательную структуру и меньшие интенсивности, чем полосы поглощения соответствующих производных с линейным сочленением колец.

2.5. Электронные спектры поглощения ароматических гетероциклических соединений

Спектры поглощения ароматических гетероциклических соединений, содержащих вместо атомов углерода гетероатомы с неподеленной электронной парой (N, O, S), незначительно отличаются от спектров поглощения соответствующих ароматических углеводородов. При увеличении числа гетероатомов в ароматическом цикле отличие увеличивается.

Отличительной особенностью спектров поглощения ароматических гетероциклических соединений, является наличие слабоинтенсивной длинноволновой полосы $n \rightarrow \pi^*$-перехода. Полоса $n \rightarrow \pi^*$-перехода в неполярных растворителях имеет колебательную структуру, которая исчезает при переходе к полярным растворителям или при образовании ионных форм.

Часто полоса поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода в спектрах поглощения ароматических гетероциклических соединений перекрывается более интенсивной полосой $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода. Например, для пиридина в углеводородных растворителях полоса $n \rightarrow \pi^*$-перехода наблюдается в виде ряда перегибов на длинноволновом склоне полосы $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода. При переходе к полярным растворителям для полосы $n \rightarrow \pi^*$-перехода характерен типичный гипсохромный сдвиг, данная полоса накладывается на максимум полосы $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода, благодаря чему последняя обнаруживает более развитую тонкую структуру.

Спектры поглощения фурана, тиофена и пиррола имеют очень интенсивную полосу, обусловленную диеновым поглощением, расположенную при $\lambda < 220$ нм и слабоинтенсивную полосу $n \rightarrow \pi^*$-перехода, расположенную в более длинноволновой области.

Шестичленные гетероциклические соединения, особенно те, которые содержат атомы азота, наиболее сходны с бензолом по спектральным свойствам. Спектры азинов состоят из трех полос бензольного типа, расположенных при меньших длинах волн, чем в спектре поглощения бензола, и соответственно длинноволновой полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода.

Введение заместителей в молекулу пиридина приводит к увеличению интенсивности и длины волны α-полосы. Второе и третье положения алкильных и электронодонорных заместителей с +М-эффектом ($-NH_2$,

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

–OCH_3) приводят к большему смещению α-полосы в длинноволновую область, чем четвертое положение, для электроноакцепторных заместителей (–NO_2, –COH, –$COCH_3$) в четвертом положении данная полоса смещена в большей степени, по сравнению со вторым и третьим положениями (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Избирательное поглощение пиридина и его монозамещенных производных R–C_5H_4N

R	β-полоса		*p*-полоса		α-полоса		Растворитель
	$\lambda_{макс}$ (нм)	ε	$\lambda_{макс}$ (нм)	ε	$\lambda_{макс}$ (нм)	ε	
H	176	70000	198	6000	251	2000	Гексан
2-CH_3	–	–	–	–	262	3560	Водная щелочь
3-CH_3	–	–	–	–	263	3110	
4-CH_3	–	–	–	–	255	2100	
2-NH_2	188	24500	231	11500	287	4100	Гексан
3-NH_2	188	23500	232	10500	292	4200	
4-NH_2	199	23500	232	9800	260	980	
2-NO_2	–	–	229	6300	270	4900	CH_3OH
3-NO_2	–	–	241	7900	266	4800	
4-NO_2	–	–	224	8200	286	3000	
2-CN	–	–	218	8700	265	3470	C_2H_5OH
3-CN			218	9800	265	2400	
4-CN	185	37000	212	11400	276	3050	H_2O

В кислых и щелочных растворителях могут присутствовать различные ионные формы пиридина, что соответственно приводит к изменению спектров поглощения.

Спектры поглощения катаконденсированных гетероароматических соединений хинолина и акридина незначительно отличаются от спектров поглощения нафталина и антрацена.

При увеличении числа атомов азота в ароматическом кольце (переход от пиридина к пиридазину, пиразину, пиримидину, триазинам и тетразинам) π→π*-полоса слабо смещается в сторону коротких волн, а *n*→π*-полоса существенно – в длинноволновую область.

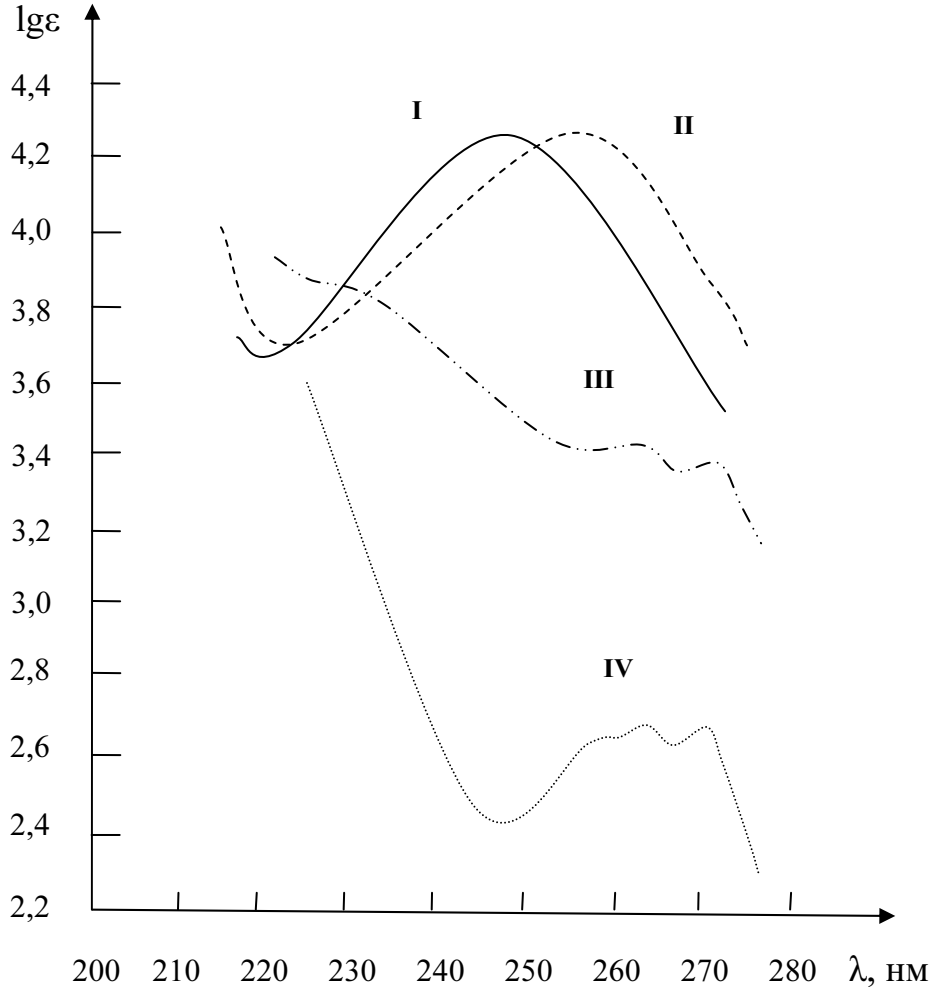
2.6. Влияние стерических факторов на электронные спектры поглощения

В качестве стерических эффектов, влияющих на положение полос поглощения в спектрах, рассматриваются растяжение связей, деформация валентных углов, приводящие к повороту вокруг одной из связей и возникающие в результате отталкивания близко расположенных атомов и атомных групп. Объяснение наблюдаемых эффектов основано на принципе, согласно которому необходимым условием максимального перекрывания π-орбиталей в сопряженной системе является ее компланарность. Нарушение компланарности сопряженной системы по различным причинам приводит к

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

изменениям длины волны или интенсивности поглощения, или обоих параметров. Повороты относительно ординарных связей будут вызывать гипсохромные сдвиги, повороты вокруг двойных связей – батохромные сдвиги. Чаще всего при влиянии стерических эффектов наблюдаются гипсохромные смещения. При нарушении компланарности происходит уменьшение π-взаимодействия в сопряженной системе, поэтому интенсивность поглощения будет также уменьшаться.

Наличие заместителей в *орто*-положениях по отношению к ординарной связи дифенила приводит к возникновению стерических затруднений и соответственно к повороту бензольных колец вокруг одинарной связи С–С и нарушению компланарности сопряженной системы. Спектры поглощения дифенила и его алкилзамещенных производных представлены на рис. 2.5.



Р и с. 2.5. Спектры поглощения (петролейный эфир): I – дифенила, II – 3,4'-диметилдифенила, III – 2,2′-диметилдифенила, IV – 2,6,2′,6′-тетраметилдифенила

В спектрах поглощения в неполярном растворителе дифенила (I) и бензола наблюдается заметное различие, так как в структуре дифенила происходит взаимодействие между двумя бензольными кольцами, что

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

приводит к возникновению одной, достаточной интенсивной полосы поглощения при λ = 248 нм (lgε = 4,25). Введение заместителей в *мета*- и *пара*-положения, как, например, в 3,4′-диметилдифениле (II), не вызывает существенных изменений в спектрах поглощения (λ = 252 нм (lgε = 4,25)), за исключением небольшого батохромного сдвига, вызванного влиянием заместителей.

Однако спектр поглощения 2,2′-диметилдифенил (III), содержащий метильные группы в *орто*-положении к связи C–C, утрачивает признаки дифенильных спектров и представляет собой спектр поглощения *орто*-замещенного бензола, содержащего заместители с противоположными электронными эффектами. Наличие двух таких *орто*-групп в 2,6,2′,6′-тетраметилдифениле (IV) приводит к тому, что бензольная полоса имеет более отчетливую колебательную структуру и отделена от коротковолновой части вполне отчетливым минимумом.

Спектральные свойства цис-изомеров отличаются от свойств их транс-форм вследствие возникающих стерических эффектов, вызванных взаимодействием близко расположенных заместителей при углеродных атомах, образующих двойную связь –RC=CR–. Данное взаимодействие приводит к тому, что в цис-изомерах происходит нарушение компланарности π-сопряженной системы и уменьшение резонанса, что вызывает смещение длинноволновой полосы поглощения π→π*-перехода в сторону меньших длин волн и уменьшение ее интенсивности.

Как видно из табл. 2.7, при переходе от цис- к транс-изомерам батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения характерно не для всех изомеров (например, цис- и транс-азобензол). Однако спектры поглощения всех транс-изомеров характеризуются большей интенсивностью длинноволновой полосы поглощения π→π*-перехода, по сравнению со спектрами поглощения их цис-форм.

Таблица 2.7

Длинноволновое поглощение π→π*-перехода для различных пар геометрических изомеров

Соединение	Цис-форма		Транс-форма	
	$\lambda_{макс}$(нм)	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$(нм)	$\varepsilon_{макс}$
Коричная кислота $C_6H_5CH{=}CHCO_2H$	264	9500	273	21000
Стильбен $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	280	13500	295	27000
Азобензол $C_6H_5N{=}NC_6H_5$	324	15000	319	19500
Кроцетин (диметиловый эфир)	442	94000	445	112000

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

2.7. Влияние растворителя на электронные спектры поглощения. Межмолекулярные водородные связи

Основными требованиями, предъявляемыми к растворителям, используемым в абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях, является прозрачность в исследуемой области поглощения и отсутствие взаимодействий между молекулами растворителя и молекулами растворенного вещества. В табл. 2.8 представлены значения длины волны коротковолновой границы пропускания некоторых веществ, часто используемых в качестве растворителей в абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях, и значения их диэлектрической проницаемости.

Таблица 2.8

Значения длины волны коротковолновой границы пропускания $\lambda_{мин}$ (нм) и диэлектрической проницаемости ε_0 (25 °С) веществ

Соединение	$\lambda_{мин}$	ε_0	Соединение	$\lambda_{мин}$	ε_0
Ацетон	326	20,74	Метанол	215	32,65
Ацетонитрил	210	37,40	Толуол	280	2,38
Бензол	276	2,27	Уксусная кислота	248	6,19
Бутанол-1	210	17,70	Хлорбензол	285	5,61
Вода	200	78,30	Хлороформ	245	4,72
Гексан	210	1,90	Циклогексан	210	2,02
Гептан	210	1,93	Четыреххлористый углерод	265	2,24
Диоксан	213	2,21	Этанол	210	25,20
Дихлорметан	235	8,93	Этилацетат	251	6,02
Изооктан	210	1,94	Этиловый эфир	210	4,22

Для ближней УФ- и видимой областей спектра в качестве растворителей пригодны вода, спирты, ацетонитрил, изооктан, гептан, гексан диоксан и циклогексан. Тщательно очищенные гексан и гептан можно использовать в вакуумной ультрафиолетовой области вплоть до 170 нм. При длинах волн меньше 170 нм исследование спектров проводится только для веществ в газообразном состоянии. При изучении спектров в ближней УФ- (>280 нм) и видимой областях в качестве растворителей можно использовать четыреххлористый углерод и ароматические соединения (бензол, толуол, хлорбензол).

Спектр поглощения органических соединений в различных растворителях отличается от спектра поглощения, снятого в газовой фазе. Согласно схеме Бейлисса и Мак-Рае влияние растворителя обусловлено действием диполь-поляризующих сил и водородных связей, образующихся между молекулами растворенного вещества и растворителя.

Спектры поглощения в неполярных растворителях (гексане, бензоле) сохраняют длину волны и интенсивность максимумов поглощения в газовой фазе. Наибольшим изменениям подвержены спектры поглощения

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

соединений, содержащих полярные группы в полярных растворителях. Взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества приводят к изменениям энергий основного и возбужденного состояний молекулы и соответственно к смещению полосы поглощения и изменению ее интенсивности, по сравнению с газообразным состоянием. У наиболее распространенных хромофоров при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя полосы $n \rightarrow \pi^*$-переходов обычно смещаются в сторону коротких волн, полосы $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов – в длинноволновую область.

Данное правило хорошо выполняется, например, для одного из представителей α,β-ненасыщенных кетонов – окиси мезитила $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$, которая имеет две отчетливо разделенные полосы поглощения, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \pi^*$-переходам (табл. 2.9).

Таблица 2.9

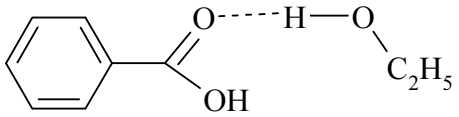
Спектры поглощения окиси мезитила в различных растворителях

Растворитель	$\pi \rightarrow \pi^*$-переход		$n \rightarrow \pi^*$-переход	
	$\lambda_{макс}$(нм)	ε	$\lambda_{макс}$(нм)	ε
Этанол	236	10600	310	52
Изооктан	231	11900	321	38

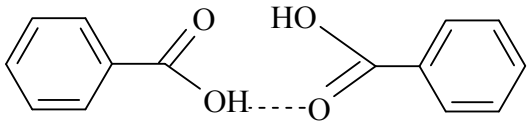
Однако у данного правила есть исключения, например длинноволновая, запрещенная по симметрии α-полоса бензола при 230–270 нм (ε ≈ 230). Значение длины волны центра данной полосы уменьшается при переходе от неполярного растворителя к полярному: 262 нм (пары), 255 нм (гексан) и 254 нм (вода).

Для бензойной кислоты в этаноле возможны следующие типы межмолекулярных взаимодействий: бензойная кислота – растворитель (1, 3), бензойная кислота – бензойная кислота (2).

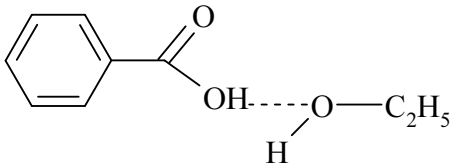
1



2



3



Для ароматических кислот, в отличие от фенолов, в полярных растворителях для полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода характерен гипсохромный сдвиг (табл. 2.10).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Таблица 2.10

Значения $\lambda_{макс}$ (нм) (lgε) в спектрах поглощения бензойной кислоты и гидрохинона в различных растворителях

Соединение	Растворитель	
	Этанол	0,1н спиртовой раствор щелочи
Бензойная кислота	266 (2,90), 272 (2,96), 280 (2,88)	262 (2,77), 269 (2,74), 276 (2,60)
Гидрохинон	225 (3,78), 294 (3,45)	209 (3,92), 242 (3,83), 320 (3,42)

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ В ХИМИИ

3.1. Качественный анализ с помощью абсорбционного спектрофотометрического метода в УФ- и видимой областях спектра

Абсорбционная спектрофотометрия в УФ- и видимой областях спектра находит большое применение при идентификации соединений и установлении структуры. Идентичность соединения проводится путем сравнения его спектра поглощения со спектром поглощения природного или какого-либо другого стандартного образца. Наличие в исследуемом спектре всех полос поглощения, для которых положения максимумов совпадают с точностью до 1 нм, а показатели поглощения – с точностью до 10 %, может свидетельствовать о тождественности исследуемого и сравниваемого соединений.

Методом абсорбционной спектрофотометрии возможно сразу установить, что органические соединения, которые не поглощают в области 200–800 нм, являются насыщенными алифатическими или алициклическими соединениями и их производными (спирты, амины и др.). Поглощающие в области 200–800 нм вещества могут относиться к различным классам непредельных и ароматических соединений, установление структуры которых с помощью абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра возможно только на уровне определения типа хромофорной системы (табл. 3.1).

Чаще всего абсорбционную спектрофотометрию в УФ- и видимой областях используют для подтверждения полученных сведений о строении соединения, например с помощью абсорбционной спектрофотометрии в инфракрасной области или ЯМР-спектроскопии.

Таблица 3.1

Области поглощения хромофоров

Область поглощения, нм	Интенсивность поглощения	Форма полосы	Тип перехода в хромофорной системе	Пример
1	2	3	4	5
<200	Высокая	Плавная	$\pi \rightarrow \pi^*$-переходы в изолированных связях C=C или C≡C	Этилен
200–300	Низкая	Плавная	$n \rightarrow \pi^*$-переходы в изолированной группе C=O	Циклобутанон
203–270	Высокая	Тонкая колебательная структура	$\pi \rightarrow \pi^*$-переходы в хромофорах, содержащих две сопряженные связи C=C, C≡C или C=O, бензольное кольцо с	Кротоновый альдегид, толуол

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 3.1

1	2	3	4	5
			алкильными и галогенными заместителями	
>300	Низкая	Плавная	*n*→π*-переходы в сопряженной группе C=O	Бут-3-ен-2-он
250–330	Высокая	Тонкая колебательная структура	π→π*-переходы в хромофорах, содержащих более двух сопряженных связей	Альдегид сорбиновой кислоты
270–280	Высокая	Слабая колебательная структура	π→π*-переходы в бензольном кольце с заместителем с сильным мезомерным эффектом	Бензальдегид
290–420	Высокая	Слабая колебательная структура	π→π*-переходы в бензольном кольце с двумя заместителями с сильными мезомерным эффектами	пара-Нитроанилин
250–320	Высокая	Слабая колебательная структура	π→π*-переходы в хромофоре, содержащем бензольное кольцо со сложным хромофорным заместителем	транс-Азобензол
>300	Высокая	Слабая колебательная структура	π→π*-переходы в катаконденсированных углеводородах	Антрацен
270–330	Высокая	Слабая колебательная структура	π→π*-переходы в шестичленных азотсодержащих ароматических гетероциклах	Пиридин
260–400	Низкая	Плавная	*n*→π*-переходы в шестичленных азотсодержащих ароматических гетероциклах	3-Амино-1,2,4-триазин

Хромофоры с более высокой степенью сопряжения поглощают при больших длинах волн и имеют, как правило, большую интенсивность поглощения. Учитывая электронные эффекты заместителей и их влияние на характер поглощения различных хромофоров, возможно установить наличие и положение того или иного заместителя относительно хромофорной системы. По величине батохромного и гипсохромного сдвигов полосы поглощения и изменению ее интенсивности можно судить о взаимодействии хромофора с его внутри- или межмолекулярным окружением, о наличии

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

различных стерических эффектов. Тонкая структура бензольной полосы указывает на наличие в структуре исследуемого соединения ароматического кольца, но даже у простых сопряженных систем полоса поглощения может иметь тонкую колебательную структуру.

В связи с тем, что электронные спектры сильно подвержены влиянию среды, исследование поглощения в различных растворителях позволяет использовать сведения о влиянии полярности растворителя на интенсивность, форму и положение полос поглощения хромофоров для установления структуры соединения. Отождествление полосы поглощения с определенным типом перехода также дает дополнительные сведения о том, содержит ли данная хромофорная система атомы с неподеленной электронной парой. Наличие полосы с переносом заряда свидетельствует о взаимодействии донорной и акцепторной групп, а следовательно, об их определенном взаимном расположении в молекуле.

Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях может быть использована для контроля очистки и оценки степени чистоты соединений. Следы примесей, имеющие интенсивное поглощение в данных областях и присутствующие в «прозрачных» органических соединениях, легко могут быть обнаружены, и очистку продолжают до тех пор, пока поглощение не уменьшится до минимума ($\varepsilon < 1$). Например, присутствие сероуглерода в четыреххлористом углероде может быть обнаружено по полосе поглощения при 318 нм.

Если соединение имеет полосы поглощения в ближней УФ- и видимой областях спектра, то очистку продолжают до тех пор, пока молярный коэффициент поглощения не достигнет постоянного значения.

3.2. Количественный анализ с помощью абсорбционного спектрофотометрического метода в УФ- и видимой областях спектра

Количественный спектрофотометрический анализ основан на законе Бугера – Ламберта – Бера (2.3), поэтому необходимым требованием при проведении исследований является наличие линейной зависимости между оптической плотностью раствора, концентрацией исследуемого вещества и толщиной поглощающего слоя.

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера могут быть обусловлены физико-химическими причинами, связанными со свойствами анализируемого вещества или всего раствора (высокая концентрация раствора, межмолекулярные взаимодействия, побочные химические реакции, флуоресценция вещества), причинами, связанными с анизотропией объекта (неравномерное заполнение кюветы раствором, неоднородное распределение растворенного вещества по всему объему раствора), инструментальными причинами, связанными со свойствами используемого спектрофотометра (например, поглощаемое излучение не является идеально монохроматическим). Невыполнение закона Бугера – Ламберта – Бера может

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

быть вызвано также большой интенсивностью падающего на вещество света, вследствие чего значительная часть молекул оказывается в возбужденном состоянии.

Вещества, имеющие интенсивные полосы поглощения ($\varepsilon \geq 10^3$) определяют по их собственному поглощению. При определении веществ, имеющих слабоинтенсивные полосы поглощения, а также веществ, не обладающих собственным поглощением в доступном спектральном диапазоне в УФ- и видимой областях спектра, используют химические реакции, сопровождающиеся образованием (а) или разрушением (б) поглощающих соединений. Эти реакции называются фотометрическими.

$$X + R \longrightarrow XR \qquad (а)$$

анализируемое вещество — реагент — поглощающее вещество

$$X + MR \longrightarrow MX + R \qquad (б)$$

анализируемое вещество — вспомогательное поглощающее вещество — слабопоглощающие продукты реакции

При определении неорганических веществ чаще всего используют реакции комплексообразования с неорганическими и особенно с органическими реагентами. Например, определение титана в виде пероксидного компонента, хрома с помощью дифенилкарбазида, марганца с помощью формальдоксима. При определении органических веществ используют реакции синтеза интенсивно окрашенных соединений (азосоединения, полиметиновые и хиноиминовые красители и т. д.). Например, определение мочевины по реакции с диацетилмонооксимом, витамина В6 по реакции с диэтилнитроанилином или п-фенилендиамином.

Фотометрические реакции должны протекать быстро, количественно и избирательно. Поглощение образующихся или разрушающихся в результате фотометрической реакции веществ должно подчиняться основному закону светопоглощения и быть постоянным во времени.

Для того чтобы можно было определить концентрацию вещества спектрофотометрическим методом в УФ- и видимой областях при выполнении закона Бугера – Ламберта – Бера, необходимо иметь спектр поглощения данного чистого вещества (стандарта) с известной концентраций при некоторой длине волны. Условия приготовления и измерения поглощения анализируемого и стандартного растворов должны быть строго идентичны. Для расчета концентрации вещества в анализируемом растворе по результатам спектрофотометрических измерений используют метод сравнения оптических плотностей стандартного и анализируемого растворов, метод коэффициента, метод калибровочного графика, метод изменения толщины поглощающего слоя. Данные методы описаны в соответствующей литературе.

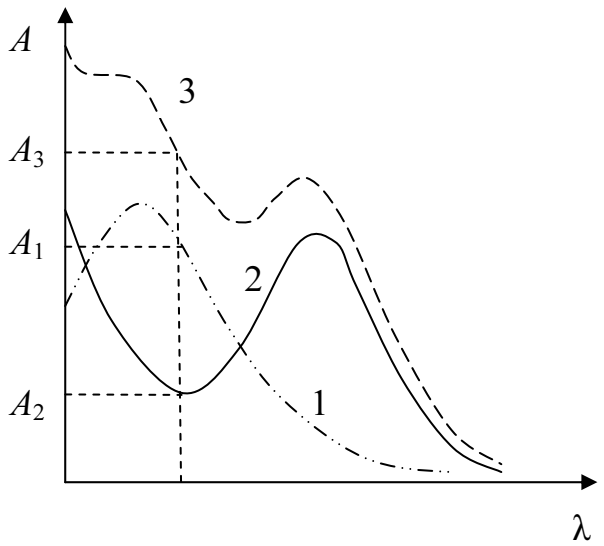
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Метод абсорбционной спектрофотомерии позволяет определять одновременно несколько веществ без их предварительного разделения на основании закона аддитивности оптических плотностей. В соответствии с этим законом оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих в химические реакции друг с другом, равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению каждого вещества в отдельности (3.1).

$$A = \sum_i A_i = l\sum_i \varepsilon_i c_i, \qquad (3.1)$$

где A – оптическая плотность смеси веществ, $A_i = \varepsilon_i l c_i$ – парциальная оптическая плотность i-го вещества, ε_i и c_i – молярный коэффициент поглощения и концентрация i-го вещества, соответственно.

На рис. 3.1 показано, что при любой длине волны каждая точка на кривой спектра поглощения смеси определяется суммой оптических плотностей первого и второго вещества: $A_3 = A_1 + A_2$.



Р и с. 3.1. Индивидуальные спектры поглощения веществ 1 и 2 и спектр поглощения их смеси 3

Классический анализ многокомпонентных смесей основан на решении систем линейных уравнений Фирордта, число которых должно быть равно или больше числа определяемых компонентов.

Абсорбционная спектрофотометрия в УФ- и видимой областях спектра используется также для определения молекулярной массы вещества, изучения таутомерного и кислотно-основного равновесий, изучения комплексообразования и различных характеристик химических реакций (константы равновесия, энтальпии образования и др.).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

3.3. Лабораторные работы

3.3.1. Лабораторная работа № 1 «Устройство спектрофотометра. Регистрация электронного спектра поглощения вещества»

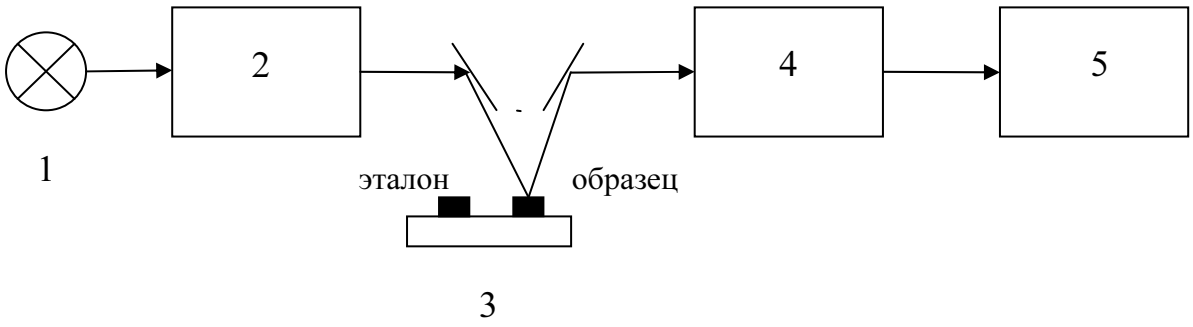
Цель работы: знакомство с устройством спектрофотометра СФ-2000, регистрация электронного спектра поглощения вещества.

Аппаратура и реагенты: спектрофотометр СФ-2000, раствор исследуемого вещества, миллиметровая бумага.

Теоретическая часть

Спектрофотометры позволяют разлагать белый свет в непрерывный спектр, выделять из этого спектра узкий интервал длин волн, в пределах которого световой пучок можно считать монохроматическим (ширина выделяемой полосы спектра 1–20 нм), пропускать изолированный пучок света через анализируемый раствор и измерять с высокой степенью точности интенсивность этого пучка.

Основными узлами спектроскопических приборов любого типа являются источник излучения (1), монохроматор (2), кюветы для помещения анализируемого и эталонного растворов (3), приемник излучения (4), измерительные и регистрирующие устройства (5) (рис. 3.2). Спектрофотометр имеет два источника света: для видимого света вольфрамовые лампы накаливания или галогенные лампы, дающие постоянный поток света в диапазоне 380–950 нм, для ультрафиолетового излучения – водородные или дейтериевые лампы.



Р и с. 3.2. Блок-схема спектрофотометра:
1 – источник излучения, 2 – монохроматор, 3 – кюветы с исследуемым и эталонным растворами, 4 – приемник излучения, 5 – измерительные и регистрирующие устройства

Устройства, позволяющие разделить полихроматический свет на монохроматический спектр излучения, называются монохроматорами. Монохроматизация излучения может осуществляться с помощью диспергирующей призмы или дифракционной решетки. Преимущество

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

дифракционных решеток состоит в том, что они обеспечивают линейную дисперсию света на всем диапазоне УФ- и видимой областей электромагнитного спектра.

При регистрации спектров поглощения используются две кюветы: одна для сравнения, другая для анализируемого вещества. В случае раствора кювета сравнения заполняется растворителем, а кювета для образца – раствором. Это приводит к компенсации поглощения растворителя и потерь излучения за счет рассеяния и отражения. В абсорбционной спектроскопии применяются кюветы разных размеров, изготовленные из кварца для измерения в ближней УФ- и видимой областях или из стекла для измерения только в видимой области. Толщина слоя в кюветах колеблется от 0,1 до 10 см, но чаще всего на практике используется кювета с толщиной слоя 1 см. Спектры газов можно снимать, используя герметичные кюветы, причем из кюветы сравнения должен быть откачан весь воздух. Исследование спектра поглощения твердого вещества проводится в форме спрессованных таблеток. Обычно для получения спектров требуется от 0,1 до 100 мг вещества, при необходимости вещество может быть возвращено после проведения исследований.

В качестве приемников излучения применяются фотодиодные детекторы либо фотоэлектрические умножители, что обеспечивает чувствительность, а также быстроту и точность выбора полос пропускания.

Спектрофотометры бывают однолучевые и двухлучевые. В традиционном двухлучевом приборе второй луч, луч сравнения, используется для измерения света от стен оптического элемента (сферы, линзы, зеркала и т. п.), что повышает точность измерения.

Измерительное и регистрирующее устройства включают шкалу прибора, микропроцессорную систему, диаграммную ленту, экран монитора, принтер.

Р и с. 3.3. Спектрофотометр СФ-2000

В однолучевом спектрофотометре СФ-2000 (рис. 3.3) в качестве источника излучения используются галогенные и дейтеривые лампы. Спектральный диапазон измерения составляет от 190 до 1100 нм, диапазоны измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности составляют

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

соответственно 0,01–200 % и –0,3–3,0 единиц. Высокая точность измерений достигнута путем построения оптической схемы на базе оригинальной дифракционной решетки и высококачественной оптики с кварцевым покрытием. Управление работой прибора осуществляется с помощью ЭВМ, информация запоминается и отображается на монитор и принтер, осуществляется автоматическая обработка, хранение в виде базы данных и поиск результатов измерений. Программное обеспечение предоставляет богатые возможности для пользователя, но в то же время работа на приборе проста и удобна.

Вещества, поглощающие в УФ- и видимой областях спектра, могут иметь полосы поглощения с величиной молярного коэффициента поглощения ε до 10^5. Если для регистрации спектра использовать современный спектрофотометр, который уверенно регистрирует значение оптической плотности, равное 0,01, то при толщине слоя 10 см можно обнаружить вещество в растворе при концентрации

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_{\max} l_{\max}} = \frac{10^{-2}}{10^5 \cdot 10} = 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

При измерении спектров поглощения обычно получают кривые, на которых по оси абсцисс откладывается длина волны (нм) или волновое число ($см^{-1}$), а по оси ординат – величина поглощения, выраженная процентом пропускания $T^{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\,\%$, оптической плотностью $A = \lg\frac{I_0}{I}$, молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = \frac{A}{cl}$. Чаще всего по оси ординат используется логарифмическая шкала в виде lgε или lg*A*, в этом случае вид кривой поглощения не зависит от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя.

Спектр должен быть записан в таких условиях, чтобы оптимальным образом использовать возможности прибора, сведя к минимуму случайные ошибки и систематические искажения спектра приборов.

Случайные ошибки спектрометра зависят от значения сигнала по сравнению с уровнем шумов приемника излучения. Главная причина систематических искажений – слишком большая ширина щелей прибора и слишком большая скорость сканирования. Необходимо, чтобы спектральная ширина щели была много меньше полуширины исследуемой полосы $(\Delta\lambda)_{1/2}$.

Для оптимальной регистрации важное значение имеет устранение рассеянного света, особенно там, где мала чувствительность приемника или яркость источника, и при регистрации интенсивных полос поглощения. В этом случае измеряемая величина оптической плотности становится меньше истинной.

Для того чтобы оценить долю рассеянного излучения, следует измерить оптическую плотность образца, полностью поглощающего

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

исследуемую область спектра, но прозрачного в области максимального излучения источника. Например, для определения уровня рассеянного света в области 190–300 нм можно использовать сантиметровую кювету с ацетоном, поглощающую все излучение с длиной волны меньше 300 нм. Пропускание такой кюветы определяет долю рассеянного света.

Порядок выполнения работы

1. Получить у преподавателя раствор исследуемого вещества.
2. Произвести регистрацию электронного спектра поглощения данного раствора.
3. Графически изобразить полученный спектр поглощения в координатах $A = f(\lambda)$, $A = f(\upsilon)$, $T^{\%} = f(\lambda)$, $\varepsilon = f(\lambda)$, $\lg A = f(\lambda)$, $\lg\varepsilon = f(\lambda)$, $\lg\varepsilon = f(\upsilon)$.
4. Составить отчет по лабораторной работе. Отчет должен содержать по возможности следующие разделы: 1) название выполняемой работы; 2) формулы анализируемых соединений; 3) краткая методика приготовления фотометрируемых соединений; 4) условия проведения измерений; 5) результаты измерений в виде таблиц и графиков; 6) обработка результатов измерений; 7) выводы.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные узлы блок-схемы спектрофотометра.
2. Какое устройство используется для разделения полихроматического света на монохроматический спектр излучения?
3. Для чего используется раствор сравнения (стандарт) при регистрации электронного спектра поглощения исследуемого вещества?
4. В чем заключаются оптимальные условия регистрации спектра?
5. Перечислите основные параметры спектрофотометра СФ-2000.
6. Каким образом производится регистрация электронного спектра поглощения раствора исследуемого вещества на спектрофотометре СФ-2000?
7. Для каких целей при построении электронного спектра поглощения используются различные способы его изображения (различные координаты)?

3.3.2. Лабораторная работа № 2 «Определение концентрации вещества с помощью калибровочного графика методом абсорбционной спектрофотометрии»

Цель работы: определение концентрации вещества, поглощающего в УФ- и видимой областях, с помощью калибровочного графика.

Аппаратура и реагенты: спектрофотометр СФ-2000, раствор исследуемого вещества, миллиметровая бумага.

Для достижения максимальной чувствительности и точности определения измерение поглощения проводят при оптимальной длине волны (волновом числе) $\lambda_{опт}$ ($\upsilon_{опт}$). При выборе $\lambda_{опт}$ можно использовать любую

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

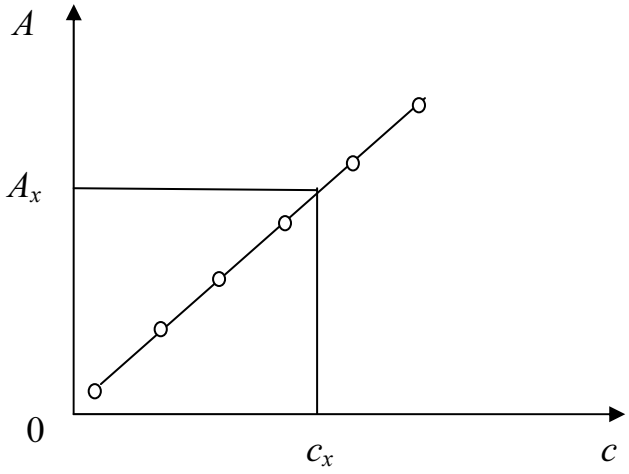
полосу поглощения в спектре анализируемого соединения, свободную от наложения полос других вещества, присутствующих в растворе, и по возможности с большим коэффициентом поглощения. Если есть наложение полос, то выбирают такую область спектра, в которой можно пренебречь поглощением посторонних веществ. Когда этого сделать нельзя, используют специальные приемы, позволяющие учесть или исключить поглощение посторонних веществ, либо проводят разделение.

Чем короче аналитическая длина волны, тем больше погрешность, связанная с отклонением от основного закона светопоглощения. Поэтому, если в спектре вещества несколько максимумов, в качестве оптимальной длины волны выбирают более длинноволновый максимум.

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно растворителя, поглощение которого условно принимают равным нулю. Такой метод измерения называют абсолютным.

Для определения концентрации вещества в анализируемом растворе с помощью калибровочного графика готовят серию растворов определяемого вещества различной концентрации (стандартные растворы) и измеряют значения оптической плотности этих растворов при оптимальной длине волны $\lambda_{опт}$. При этом следует иметь в виду, что измеряемые значения оптических плотностей должны лежать в диапазоне 0,2–1,7, так как относительная погрешность спектрофотометрического измерения резко возрастает при $A < 0{,}2$ и лишь медленно увеличивается при $A > 1{,}5$. Концентрации стандартных растворов должны перекрывать возможный диапазон концентраций анализируемого раствора. Условия приготовления и измерения (длина волны, толщина поглощающего слоя) анализируемого и стандартных растворов должны быть строго идентичны.

Откладывая на оси ординат оптические плотности стандартных растворов, а на оси абсцисс – концентрации вещества в них, строят калибровочный график (рис. 3.4). В идеальном случае калибровочный график должен быть линейным и проходить через начало координат. Для получения более точных результатов рассчитывают, пользуясь методом наименьших квадратов, уравнение для калибровочного графика.



Р и с. 3.4. Определение вещества в растворе с помощью калибровочного графика

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Измерив величину оптической плотности анализируемого раствора (A_x), концентрацию вещества в нем (c_x) находят по калибровочному графику путем интерполяции. В случае нелинейного калибровочного графика используют большее число стандартных растворов.

Порядок работы

1. Получить у преподавателя анализируемый раствор (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Анализируемые растворы

№	Название	№	Название
1	Бензол в циклогексане	5	Сероуглерод в четыреххлористом углероде
2	Анилин в этаноле	6	Антрацен в гексане
3	п-Нитроанилин в этаноле	7	Бензальдегид в циклогексане
4	Нитробензол в циклогексане	8	Аминобензол в гексане

2. Произвести регистрацию электронного спектра поглощения анализируемого раствора и определить оптимальную длину волны $\lambda_{опт}$. Все измерения повторяют три раза, определяют среднее значение и заносят в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Поглощение анализируемого раствора

Номер измерения	λ, нм	*A*	$\lambda_{опт}$ (нм)
1			
2			
3			
Среднее значение			

3. Произвести регистрацию электронных спектров поглощения стандартного раствора с указанной преподавателем концентрацией вещества при $\lambda_{опт}$ и заполнить табл. 3.4.

Таблица 3.4

Поглощение и величина ε стандартного раствора (*c*, моль/л)

Номер измерения	λ, нм	*A*	ε, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
1			
2			
3			
Среднее значение			

По формуле (2.3) определить значение ε, а с его помощью по формуле (3.2) определить концентрации стандартных растворов, в которых может быть измерена оптическая плотность в интервале 0,2–1,7, и толщину кювет.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$cl = A/\varepsilon. \qquad (3.2)$$

Допустим, значение молярного коэффициента поглощения ε исследуемого вещества равно 100, толщина слоя – 1 см, то для получения раствора, оптическая плотность которого составляет примерно 0,25, 0,50 и 0,75, нужную концентрацию (моль/л) определяют по формулам (3.3)–(3.5).

$$c_x = \frac{0{,}25}{100} = 0{,}0025, \qquad (3.3)$$

$$c_x = \frac{0{,}50}{100} = 0{,}0050, \qquad (3.4)$$

$$c_x = \frac{0{,}75}{100} = 0{,}0075. \qquad (3.5)$$

Значительное расширение интервала концентраций растворов может быть достигнуто изменением толщины поглощающего слоя. В наборах кювет, прилагаемых к спектрофотометрам, имеются кюветы с различной толщиной поглощающего слоя.

4. Приготовить 6 стандартных растворов с известными концентрациями, удовлетворяющими указанным условиям, и измерить их оптические плотности, соблюдая одинаковые условия измерения с п. 2. Полученные результаты занести в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Оптические плотности стандартных растворов (λ, нм, длина кюветы l, см)

Номер раствора	c, моль/л	Номер измерения	A	Номер раствора	c, моль/л	Номер измерения	A
1		1		4		1	
		2				2	
		3				3	
		Сред. знач.				Сред. знач.	
2		1		5		1	
		2				2	
		3				3	
		Сред. знач.				Сред. знач.	
3		1		6		1	
		2				2	
		3				3	
		Сред. знач.				Сред. знач.	

5. Построить график зависимости $A = f(c)$ (при l = const) и с помощью интерполяции, зная величину A_x (из п. 2), определить значение c_x.

6. Составить отчет по лабораторной работе. Отчет должен содержать по возможности следующие разделы: 1) название выполняемой работы; 2) формулы анализируемых соединений; 3) краткая методика приготовления фотометрируемых соединений; 4) условия проведения измерений; 5) результаты измерений в виде таблиц и графиков; 6) обработка результатов измерений; 7) выводы.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Контрольные вопросы

1. В чем заключается методика определения концентрации вещества в растворе с помощью калибровочного графика в методе абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра?
2. Какие требования должны выполняться при подготовке стандартных растворов?
3. Сформулируйте объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера. Перечислите основные причины отклонений от данного закона.
4. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения вещества ε? Каким образом его можно определить экспериментально?
5. Какой метод измерения концентрации вещества в абсорбционной спектрофотометрии называется абсолютным?

3.3.3. Лабораторная работа № 3 «Определение концентрации веществ в двухкомпонентных смесях методом абсорбционной спектрофотометрии»

Цель работы: определить концентрации веществ в двухкомпонентных смесях методом абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра.

Аппаратура и реагенты: спектрофотометр СФ-2000, анализируемые двухкомпонентные смеси веществ, индивидуальные вещества, миллиметровая бумага.

Если в растворе присутствует смесь двух веществ, то оптические плотности такого раствора при двух длинах волн (при соблюдении основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей (3.1)), выражаются двумя уравнениями Фирордта (3.6).

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 l, \qquad (3.6)$$
$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 l,$$

где $\varepsilon_1^{\lambda_1}, \varepsilon_1^{\lambda_2}, \varepsilon_2^{\lambda_1}, \varepsilon_2^{\lambda_2}$ – молярные коэффициенты поглощения первого и второго компонентов смеси при длинах волн λ_1 и λ_2.

Измерив оптические плотности раствора при двух оптимальных длинах волн и предварительно определив значения коэффициентов поглощения при этих же длинах волн, решением системы уравнений (3.6) находят концентрации компонентов в смеси (3.7).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_1}\varepsilon_2^{\lambda_2} - A^{\lambda_2}\varepsilon_2^{\lambda_1}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1}\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2}\varepsilon_2^{\lambda_1})l} = \frac{(A^{\lambda_1}/\varepsilon_2^{\lambda_1}) - (A^{\lambda_2}/\varepsilon_2^{\lambda_2})}{[(\varepsilon_1^{\lambda_1}/\varepsilon_2^{\lambda_1}) - (\varepsilon_1^{\lambda_2}/\varepsilon_2^{\lambda_2})]l},$$

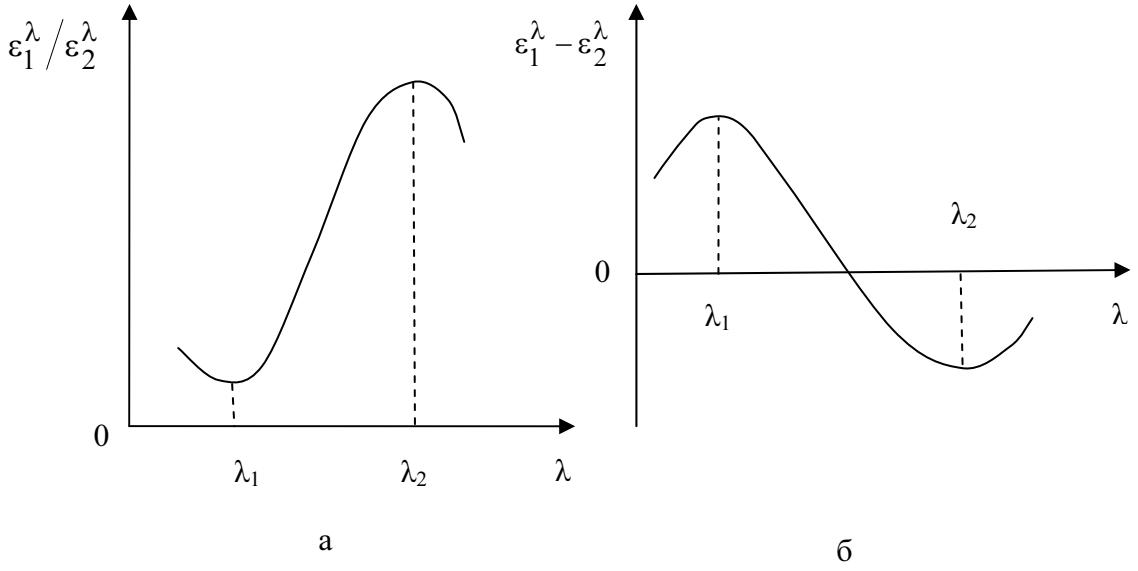
$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2}\varepsilon_1^{\lambda_1} - A^{\lambda_1}\varepsilon_1^{\lambda_2}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1}\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2}\varepsilon_2^{\lambda_1})l} = \frac{(A^{\lambda_2}/\varepsilon_1^{\lambda_2}) - (A^{\lambda_1}/\varepsilon_1^{\lambda_1})}{[(\varepsilon_2^{\lambda_2}/\varepsilon_1^{\lambda_2}) - (\varepsilon_2^{\lambda_1}/\varepsilon_1^{\lambda_1})]l}. \quad (3.7)$$

Точность определения концентраций c_1 и c_2 тем выше, чем больше разности:

$$(\varepsilon_1^{\lambda_1}/\varepsilon_2^{\lambda_1}) - (\varepsilon_1^{\lambda_2}/\varepsilon_2^{\lambda_2}), \quad (3.8)$$

$$(\varepsilon_2^{\lambda_2}/\varepsilon_1^{\lambda_2}) - (\varepsilon_2^{\lambda_1}/\varepsilon_1^{\lambda_1}). \quad (3.9)$$

Для нахождения оптимальных длин волн, отвечающим соотношениям (3.8) и (3.9), по известным спектрам поглощения чистых компонентов смеси строят кривую $\varepsilon_1^{\lambda}/\varepsilon_2^{\lambda} = f(\lambda)$ (рис. 3.5а). Длины волн в максимуме и минимуме этой кривой соответствуют наибольшей разности (3.8). Однако при неполном перекрывании полос поглощения компонентов смеси кривая $\varepsilon_1^{\lambda}/\varepsilon_2^{\lambda} = f(\lambda)$ может не иметь экстремальных значений. В этом случае используют оптимальные длины волн, соответствующие максимальным по абсолютной величине значениям разностей $\varepsilon_1^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1}$ и $\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2}$ (рис. 3.5б).



Р и с. 3.5. Выбор оптимальной длины волны для анализа двухкомпонентной смеси по методу Фирордта

Найденные данными способами оптимальные длины волн λ_1 и λ_2 не всегда отвечают максимумам поглощения компонентов смеси. Иногда они могут находиться в областях спектра, неудобных для проведения

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

спектрофотометрических измерений (круто спадающие или восходящие участки полос поглощения, области переключения источников и приемников излучения и т. д.). Поэтому при окончательном выборе длин волн следует добиваться разумного компромисса, обеспечивающего оптимизацию условий проведения анализа.

Для каждой выбранной длины волны различие в коэффициентах поглощения отдельных компонентов должно быть как можно больше. Чем меньше содержание компонента в смеси, тем больше погрешность его измерения.

Если спектры компонентов перекрываются не полностью и существует спектральная область, в которой поглощается лишь один компонент (область индивидуального поглощения), анализ двухкомпонентной смеси упрощается. Пусть λ_2 выбрана в качестве области индивидуального поглощения второго компонента (т. е. $\varepsilon_1^{\lambda_2} = 0$), тогда концентрации компонентов смеси определяются уравнениями

$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2}}{(\varepsilon_2^{\lambda_2} l)}, \qquad c_1 = \frac{A^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 l}{\varepsilon_1^{\lambda_1} l}. \tag{3.10}$$

Если области индивидуального поглощения существуют для обоих компонентов, то анализ такой смеси сводится к независимому определению концентрации каждого компонента.

Анализ двухкомпонентной смеси можно провести на основании измерений только при одной длине волны, если суммарная концентрация компонентов известна. Для этого в системе уравнений (3.6) одно из уравнений Фирордта заменяют уравнением постоянства суммарной концентрации (3.11).

$$A^{\lambda} = \varepsilon_1^{\lambda} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda} c_2 l, \qquad c_1 + c_2 = c_0. \tag{3.11}$$

Тогда

$$c_1 = \frac{(A^{\lambda} - \varepsilon_2^{\lambda} c_0)}{(\varepsilon_1^{\lambda} - \varepsilon_2^{\lambda})}, \qquad c_2 = c_0 - c_1. \tag{3.12}$$

Чтобы уменьшить влияние погрешностей спектрофотометрического измерения целесообразно использовать для анализа более двух оптимальных длин волн.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Порядок работы

1. Получить у преподавателя анализируемую двухкомпонентную смесь (табл. 3.6). Предварительно установлено, что растворы индивидуальных веществ смесей в данных растворителях подчиняются основному закону светопоглощения, а их смеси – закону аддитивности оптических плотностей.

Таблица 3.6

Анализируемые двухкомпонентные смеси

Номер смеси	Название	Номер смеси	Название
1	Смесь бензола и анилина в воде	3	Смесь анилина и фенола в спиртовом растворе
2	Смесь толуола и стирола в спиртовом растворе	4	Смесь анизола и ацетофенона в воде

2. Приготовить растворы индивидуальных веществ *B*1 и *B*2 с указанной преподавателем концентрацией и измерить поглощение приготовленных растворов в диапазоне длин волн 230–310 нм. Результаты занести в табл. 3.7 и построить график в координатах $A = f(\lambda)$.

Таблица 3.7

Поглощение растворов *B*1 и *B*2 ($c(B1)$, моль/л, $c(B2)$, моль/л)

λ, нм	230	240	250	…
A_{B1}				
A_{B2}				
$A_{B1}–A_{B2}$				

3. Используя полученные результаты, рассчитать разность $A_{B1} – A_{B2}$ и заполнить нижнюю строку табл. 3.7. Построить график зависимости $A_{B1} – A_{B2}$ от λ и выбрать оптимальные длины волн λ_1 и λ_2 в области максимума и минимума данной кривой. Сравнить данные величины с длинами волн максимумов поглощения индивидуальных веществ, взятыми из табл. 2.3.

4. Приготовить две серии растворов индивидуальных веществ *B*1 и *B*2 с указанными преподавателем концентрациями, измерить оптические плотности каждой серии при двух выбранных оптимальных длинах волн λ_1 и λ_2 и по формуле (2.3) рассчитать значения молярных коэффициентов поглощения веществ *B*1 и *B*2, занося результаты измерений в табл. 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8

Определение молярного коэффициента поглощения ε (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) вещества *B*1

$c(B1)$, моль·л$^{-1}$						
1	2	3	4	5	6	7
A^{λ_1}						
A^{λ_2}						

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Окончание табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7
$\varepsilon_{B1}^{\lambda_1}$						
$\varepsilon_{B1}^{\lambda_2}$						

Таблица 3.9

Определение молярного коэффициента поглощения ε (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) вещества *B*2

$c(B2)$, моль·л$^{-1}$						
A^{λ_1}						
A^{λ_2}						
$\varepsilon_{B2}^{\lambda_1}$						
$\varepsilon_{B2}^{\lambda_2}$						

Рассчитать средние значения для молярных коэффициентов поглощения и результаты занести в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Средние значения молярных коэффициентов поглощения ε (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) веществ *B*1 и *B*2

ε	$\varepsilon_{B1}^{\lambda_1}$	$\varepsilon_{B1}^{\lambda_2}$	$\varepsilon_{B2}^{\lambda_1}$	$\varepsilon_{B2}^{\lambda_2}$
Среднее значение				

5. Для определения концентрации веществ *B*1 и *B*2 в смеси измерить оптические плотности анализируемой смеси при оптимальных длинах волн λ_1 и λ_2. Результаты измерений повторяют три раза и рассчитывают среднее значение.

Таблица 3.11

Оптические плотности анализируемой смеси (λ_1, нм, λ_2,нм, *l*, см)

Номер измерения	1	2	3	Среднее значение
A^{λ_1}				
A^{λ_2}				

6. Концентрации веществ *B*1 и *B*2 рассчитать по формулам (3.7).

7. Составить отчет по лабораторной работе. Отчет должен содержать по возможности следующие разделы: 1) название выполняемой работы; 2) формулы анализируемых соединений; 3) краткая методика приготовления фотометрируемых соединений; 4) условия проведения измерений; 5) результаты измерений в виде таблиц и графиков; 6) обработка результатов измерений; 7) выводы.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Контрольные вопросы

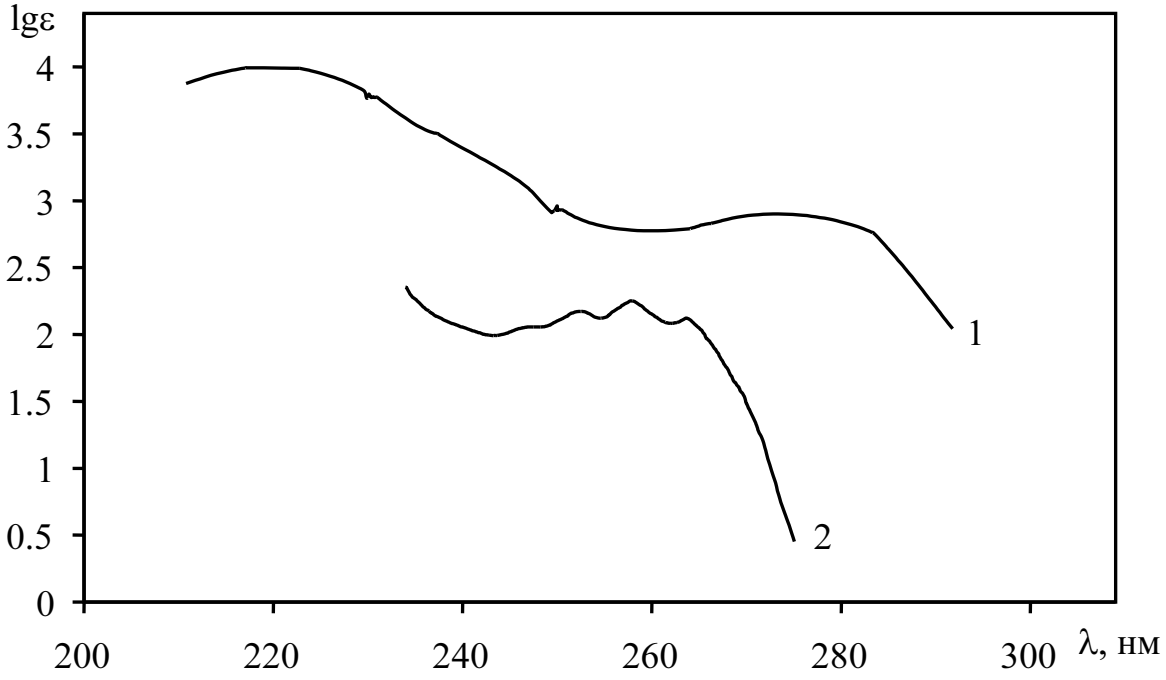
1. Сформулируйте закон аддитивности оптических плотностей.
2. Каким образом осуществляется выбор оптимальных длин волн для проведения спектрофотометрических измерений двухкомпонентных смесей?
3. Для каких типов смесей можно воспользоваться упрощениями метода Фирордта? В чем они заключаются?
4. Каков предел обнаружения ($c_{\min}$) веществ методом абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра?
5. Можно ли провести количественный спектрофотометрический анализ веществ, не поглощающих или имеющих слабое поглощение в УФ- и видимой областях спектра?

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

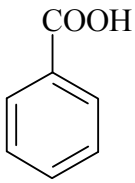
4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ С ПРИМЕРАМИ РЕШЕНИЙ

4.1. Примеры решения заданий

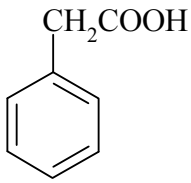
Пример 1. На рисунке приведены спектры поглощения бензойной и фенилуксусной кислот. Какая кривая поглощения принадлежит фенилуксусной кислоте? Ответ обоснуйте.



Решение. Бензойная и фенилуксусная кислоты имеют в структуре два хромофора (бензольное кольцо и карбоксильную группу), которые в структуре фенилуксусной кислоты разделены метиленовой группой, в отличие от бензойной кислоты.



Бензойная кислота



Фенилуксусная кислота

Такое различие в структуре данных соединений приводит к тому, что спектр поглощения бензойной кислоты будет представлять собой спектр поглощения двух взаимодействующих хромофоров, в случае фенилуксусной

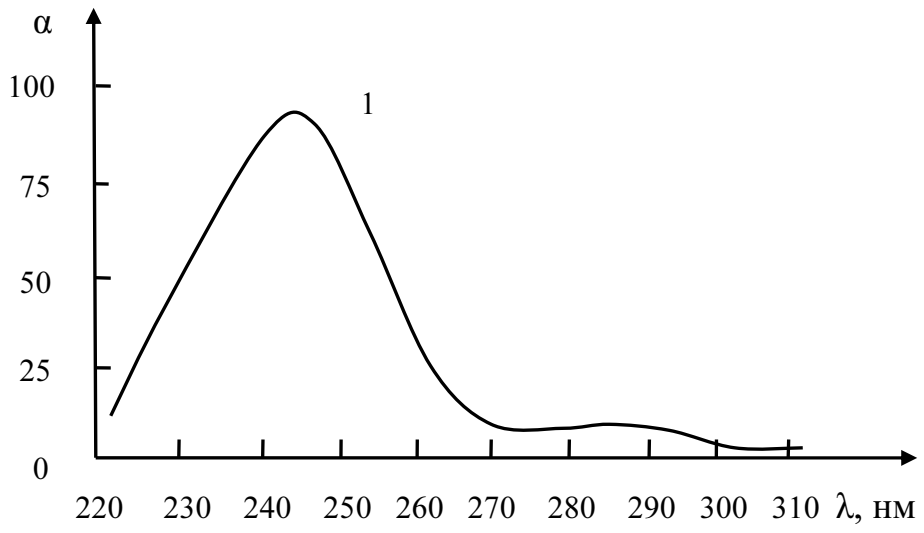
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

кислоты спектр поглощения должен содержать полосы поглощения двух изолированных хромофоров. Наличие в качестве заместителя в бензольном кольце карбоксильной группы приводит к батохромному сдвигу и гиперхромному эффекту полос поглощения в спектре бензойной кислоты, по сравнению со спектром поглощения бензола, при этом происходит сглаживание колебательной структуры малоинтенсивной длинноволновой полосы бензольного поглощения.

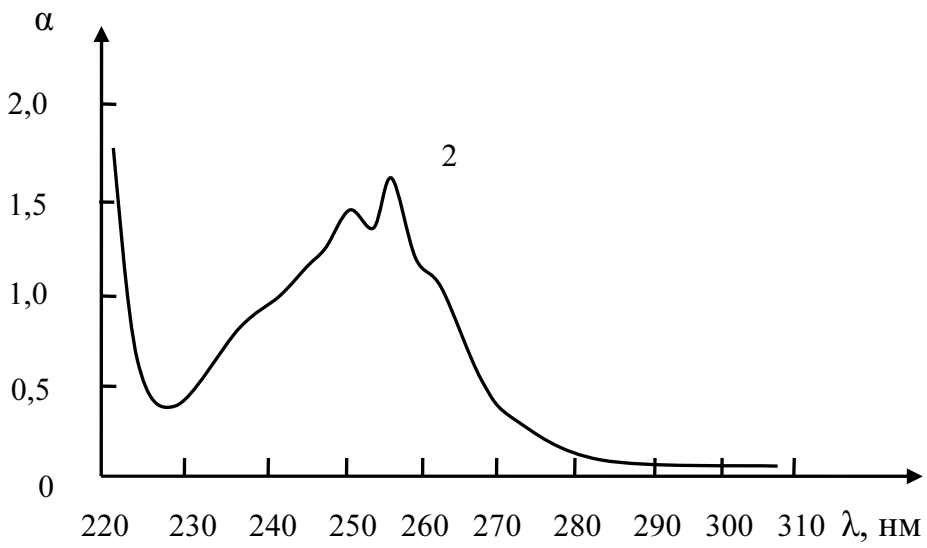
Для низкоинтенсивной полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода, обусловленной наличием сопряженной карбонильной группы, в полярных растворителях характерен гипсохромный сдвиг. В ароматических соединениях данные полосы обычно перекрываются полосой бензольного поглощения.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что спектр поглощения 1 с более интенсивными и длинноволновыми полосами поглощения без колебательной структуры принадлежит бензойной кислоте. Спектр 2 с полосой бензольного поглощения $\lambda_{макс} = 259$ нм ($\lg\varepsilon = 2{,}4$) с колебательной структурой принадлежит фенилуксусной кислоте. Напомним, что гидроксильная группа является ауксохромом и не имеет полосы поглощения в УФ- и видимой областях электромагнитного спектра.

Пример 2. Объясните влияние различий в структурах ацетофенона и диметилфенилкарбинола на расположение полос поглощения в приведенных УФ-спектрах (в воде). Проведите соответствие УФ-спектров данным соединениям.



https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



Решение. Обратим внимание, что спектры представлены в координатах удельный коэффициент поглощения α (л/г·см) от длины волны λ (нм).

В структуре ацетофенона $C_6H_5COCH_3$ два хромофора соединены непосредственно, поэтому в спектре данного соединения будут наблюдаться значительные изменения по сравнению со спектром бензола. Полоса поглощения карбонильной группы, соответствующая $n \rightarrow \pi^*$-переходу, характеризуется низкой интенсивностью и в полярных растворителях обычно перекрывается полосой бензольного поглощения. В структуре диметилфенилкарбинола $C_6H_5C(CH_3)_2OH$ гидроксильная группа отделена от бензольного кольца изопропильной группой, поэтому спектр поглощения диметилфенилкарбинола должен незначительно отличаться от спектра бензола.

Из двух представленных спектров поглощения спектр 2 соответствует спектру поглощения диметилфенилкарбинола, так как содержит полосу бензольного поглощения с выраженной колебательной структурой с $\lambda_{макс} = 251$ нм ($\varepsilon = \alpha \cdot M$ (диметилфенилкарбинол) = 1,45 · 136 = 197,2 л/моль·см) и 256 нм ($\varepsilon = 210{,}8$). В спектре поглощения 1, соответствующем ацетофенону, для полос поглощения характерны батохромный сдвиг и гиперхромный эффект (245 нм ($\varepsilon = 11150$) и 283 нм (1200)) по сравнению с двумя длинноволновыми полосами бензола (203 нм ($\varepsilon = 7400$) и 254 нм (205)), причем происходит сглаживание колебательной структуры полосы бензольного поглощения.

Пример 3. В первом спектре поглощения наблюдаются полосы с максимумами поглощения $\lambda_{макс} = 240$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}38$) и 290 нм (4,00), во втором спектре – $\lambda_{макс} = 244$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}08$) и 282 нм (2,65), в третьем спектре – $\lambda_{макс} = 240$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}20$) и 310 нм (4,43). Все спектры сняты в этаноле. Укажите, какой спектр поглощения принадлежит стиролу $C_6H_5CH{=}CH_2$, а какие спектры – цис- и транс-стильбену $C_6H_5HC{=}CHC_6H_5$.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Решение. В структурах всех трех соединений бензольное кольцо находится в сопряжении с другими хромофорами, причем в случае стильбена хромофоры – более сложные (двойная связь C=C и бензольное кольцо) по сравнению со стиролом (двойная связь C=C). Поэтому для полос поглощения в спектрах всех соединений будут характерны батохромный сдвиг и гиперхромный эффект по сравнению с двумя длинноволновыми полосами поглощения бензола ($\lambda_{макс} = 203$ нм ($\lg\varepsilon = 3{,}87$) и 254 нм (2,31)). Однако в случае стирола это должно быть выражено в меньшей степени, чем для стильбена.

Во втором представленном спектре поглощения интенсивности всех максимумов поглощения и длина волны длинноволнового максимума имеют самые невысокие значения, по сравнению с первым и третьим спектрами поглощения. Таким образом, можно сделать вывод, что второй спектр поглощения принадлежит стиролу.

На положение полос поглощения сопряженных систем может оказывать влияние различное пространственное расположение групп относительно определенной плоскости, что должно проявляться в спектрах поглощения геометрических изомеров. Нарушение компланарности системы в цис-стильбене, по сравнению с транс-стильбеном, приводит к увеличению интенсивности длинноволновой полосы поглощения – полосы сопряжения, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$-переходу. В связи с этим третий спектр поглощения принадлежит транс-стильбену, первый спектр – цис-стильбену.

Пример 4. В УФ-спектрах окиси мезитила в зависимости от применяемого растворителя (гексан, метанол, вода) наблюдаются следующие максимумы поглощения: 1 – $\lambda_{макс} = 245$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}00$) и 305 нм (1,98); 2 – $\lambda_{макс} = 230$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}10$) и 327 нм (1,60); 3 – $\lambda_{макс} = 238$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}03$) и 312 нм (1,74). В каком растворителе зарегистрирован каждый из спектров?

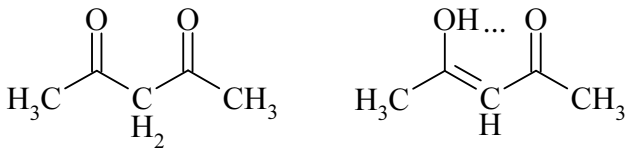
Решение. Для окиси мезитила $CH_3COCH_2{=}C(CH_3)_2$ в УФ- и видимой областях характерны два типа переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$- и $n \rightarrow \pi^*$-переходы. В каждом спектре длинноволновый максимум поглощения с низкой интенсивностью ($\lg\varepsilon < 2$) соответствует $n \rightarrow \pi^*$-переходу, максимум поглощения с высокой интенсивностью ($\lg\varepsilon > 4$) – $\pi \rightarrow \pi^*$-переходу.

Увеличение полярности растворителя приводит к гипсохромному сдвигу $n \rightarrow \pi^*$-полосы и батохромному сдвигу $\pi \rightarrow \pi^*$-полосы поглощения. В связи с этим первый спектр поглощения соответствует наиболее полярному растворителю – воде. Третий спектр поглощения окиси мезитила соответствует метанолу, второй спектр поглощения – неполярному растворителю гексану.

Пример 5. Кето- или енольной форме ацетилацетона соответствует каждый спектр поглощения: 1 – $\lambda_{макс} = 275$ нм ($\lg\varepsilon = 2{,}00$); 2 – $\lambda_{макс} = 270$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}08$)?

Решение. Ацетилацетон может существовать в двух формах

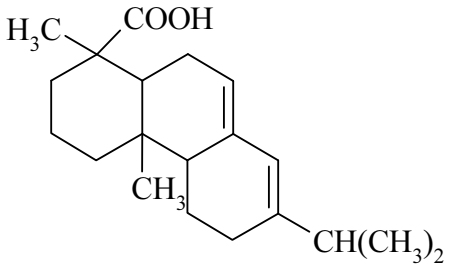
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



кето-форма Енольная форма

В спектре поглощения кето-формы, содержащей две карбонильные группы, будут наблюдаться $n \rightarrow \pi^*$-полосы поглощения невысокой интенсивности ($\lg\varepsilon < 2$). Енольная форма в спектре поглощения имеет высокоинтенсивную полосу поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода. Таким образом, спектр поглощения с $\lambda_{макс}$ = 275 нм ($\lg\varepsilon = 2{,}00$) соответствует кето-форме, спектр поглощения с $\lambda_{макс}$ = 270 нм ($\lg\varepsilon = 4{,}08$) – енольной форме.

Пример 6. Используя правило Вудварда, рассчитайте длину волны максимума поглощения $\lambda_{макс}$ для $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода абиетиновой кислоты

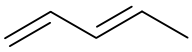


и сравните с экспериментальным значением $\lambda_{эксп}$ = 238 нм.

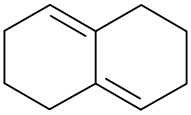
Решение. Расчет максимумов поглощения $\lambda_{макс}$ соединений, содержащих диеновую систему, производится путем прибавления инкрементов заместителей при двойных связях λ_i к длине волны максимума поглощения λ_0 исходных хромофоров (4.1).

$$\lambda_{макс} = \lambda_0 + \sum \lambda_i. \qquad (4.1)$$

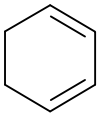
Для расчета длины волны максимума поглощения полиенов, не содержащих 1,3-циклогексадиенового кольца, за основу (λ_0) берется $\lambda_{макс}$ = 217 нм бутадиена-1,3. В случае непредельных стероидных углеводородов начальное значение длины волны λ_0 определяется взаимным расположением двойных связей. Если двойные связи находятся в одном кольце (гомоаннулярный диен), то λ_0 = 253 нм, если в разных (гетероаннулярный диен) – 214 нм. Если в системе присутствует как гетероаннулярный диен, так и гомоаннулярный диен, то за исходное значение берут λ_0 для гомоаннулярного диена.



λ_0 = 217 нм



λ_0 = 214 нм



λ_0 = 253 нм

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

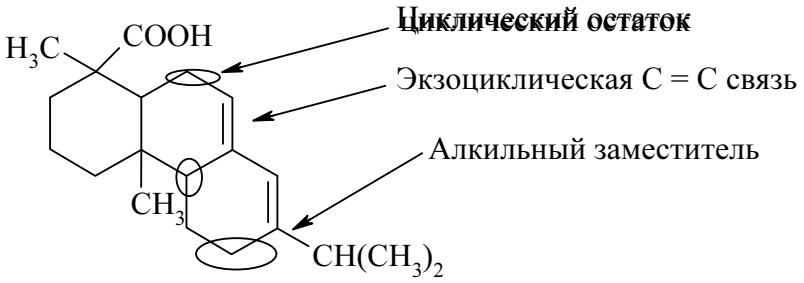
Значения инкрементов заместителей при двойных связях λ_i представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Значения инкрементов заместителей при двойных связях λ_i (нм) для сопряженных диенов

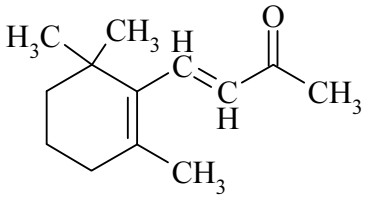
Заместитель	Инкремент λ_i, нм
-OAc	0
-Alk, циклический остаток	5
-OAlk, Cl	5
-SAlk	30
$-N(Alk)_2$	60
Экзоциклическая двойная связь	5
Сопряженная связь	30

В структуре абиетиновой кислоты, являющейся непредельным стероидом, диеновая система находится в разных кольцах. К значению $\lambda_0 = 214$ нм необходимо добавить инкременты одного алкильного заместителя, трех циклических остатков и одной экзоциклической связи.

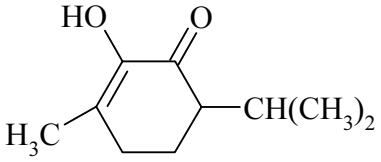


Таким образом, рассчитанная величина длины волны максимума поглощения $\lambda_{макс} = 214 + 5 + 3 \cdot 5 + 5 = 239$ нм для абиетиновой кислоты близка к экспериментальному значению $\lambda_{эксп} = 238$ нм.

Пример 7. Используя правило Вудварда, рассчитайте длину волны максимума поглощения $\lambda_{макс}$ для $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода представленных ниже соединений и сравните с экспериментальными значениями.



β-ионон, $\lambda_{эксп} = 296$ нм

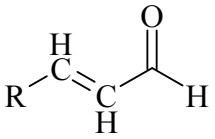


Диосфенол, $\lambda_{эксп} = 274$ нм

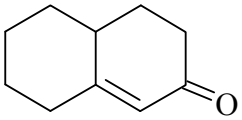
Решение. При расчетах длины волны максимума поглощения $\lambda_{макс}$ (4.1) α-, β-ненасыщенных карбонильных соединений за основу в случае непредельного альдегида принимается $\lambda_0 = 207$ нм, в случае непредельного

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

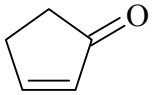
кетона с открытой цепью или шестичленным циклом – $\lambda_0 = 215$ нм, с пятичленным циклом – $\lambda_0 = 202$ нм.



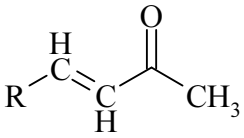
$\lambda_0 = 207$ нм



$\lambda_0 = 215$ нм



$\lambda_0 = 202$ нм



$\lambda_0 = 215$ нм

Значения инкрементов заместителей при двойных связях λ_i в α-, β-ненасыщенных карбонильных соединениях представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Значения инкрементов заместителей при двойных связях λ_i (нм) для α, β-ненасыщенных карбонильных соединений

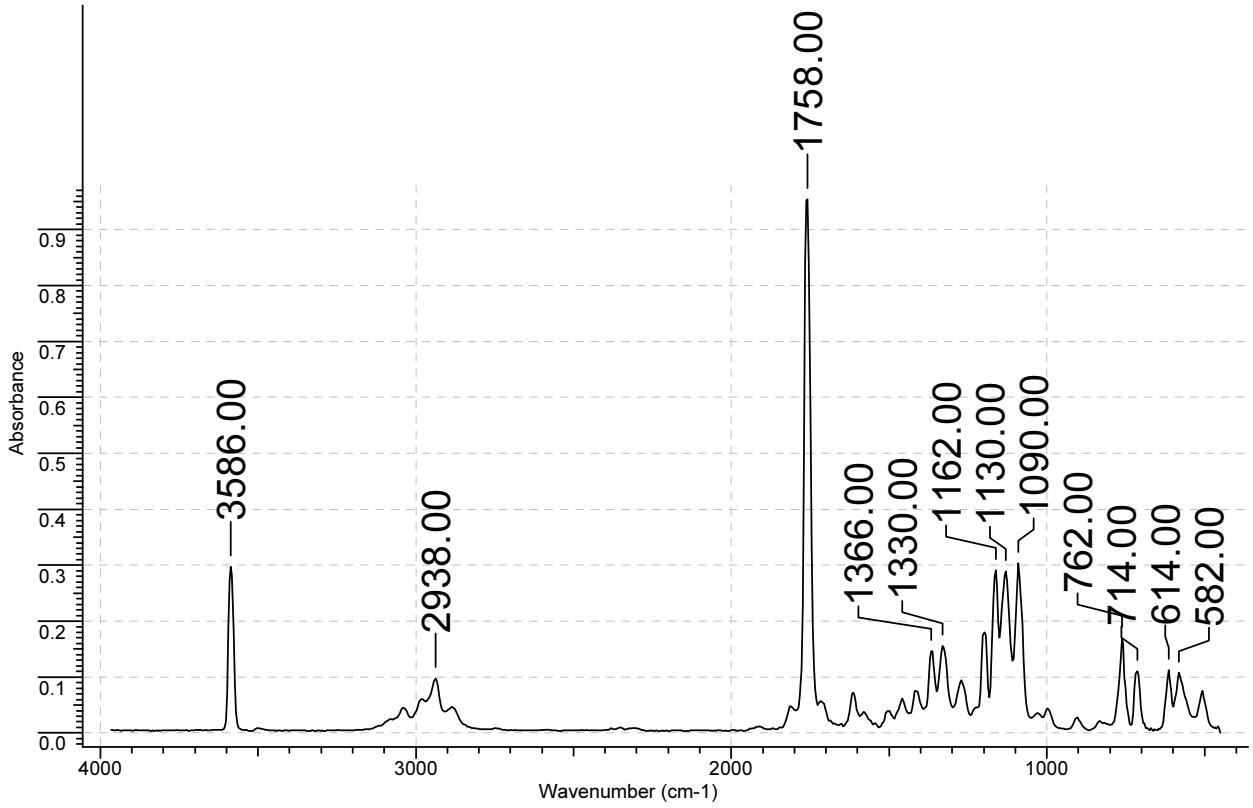
Заместитель	Инкремент λ_i, нм δ γ β α $R_2C{=}CR{-}RC{=}CR{-}CR{-}O$			
	α	β	γ	δ
-Alk, циклический остаток	10	12	18	18
-OAc	6	6	6	6
-OAlk	35	30	17	31
-OH	35	30	–	50
-Cl	15	12	–	–
-Br	25	30	–	–
Экзоциклическая двойная связь	5			
Сопряженная двойная связь	30			

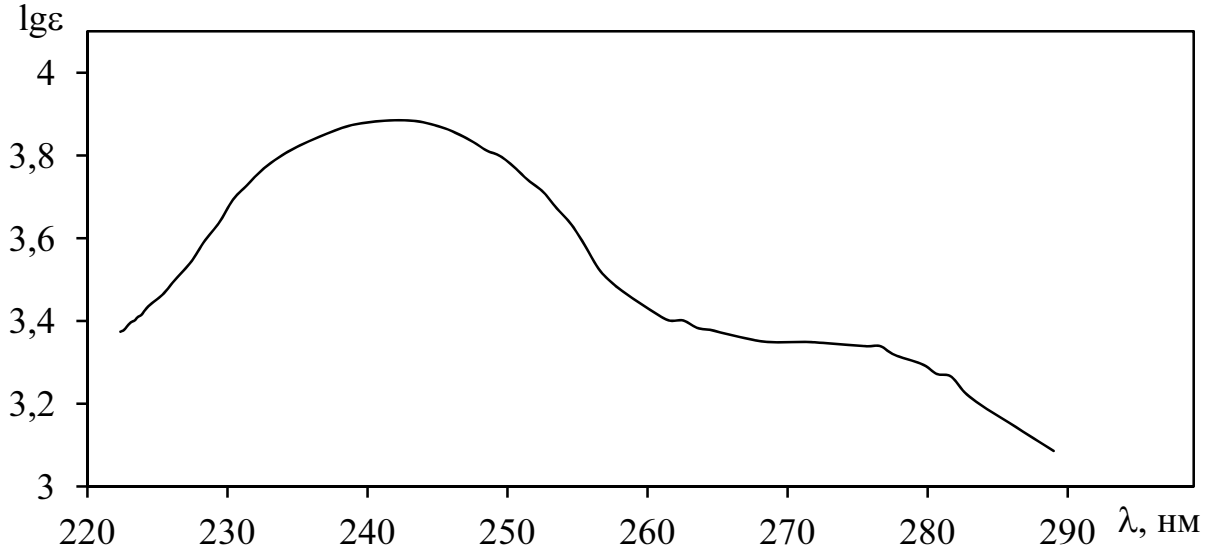
Структура β-ионона, представляющая собой непредельный кетон с отрытой цепью, содержит двойную связь C = C внутри цикла, увеличивающую цепь сопряжения, два циклических остатка в γ- и δ-положениях и алкильный заместитель в δ-положении. Таким образом, рассчитанное значение длины волны максимума поглощения для β-ионона составляет $\lambda_{макс} = 215 + 30 + 2 \cdot 18 + 18 = 299$ нм ($\lambda_{эксп} = 296$ нм).

Диосфенол представляет собой непредельный кетон с шестичленным циклом. В структуре данного соединения имеются гидроксильная группа в α-положении, алкильный заместитель и циклический остаток в β-положении. Рассчитанное значение длины волны максимума поглощения для диосфенола составляет $\lambda_{макс} = 215 + 35 + 2 \cdot 12 = 274$ нм ($\lambda_{эксп} = 274$ нм).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Пример 8. Предложите структуру соединения, для которого известны брутто-формула $C_9H_{10}O_2$ и ИК- и УФ-спектры.





Решение. Используя представленный ИК-спектр, определим, какие хромофоры имеются в структуре соединения $C_9H_{10}O_2$. Рассчитаем величину формальной ненасыщенности (ФН) по формуле (4.2).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$$ФН = n^{IV} + \frac{n^{III}}{2} - \frac{n^{I}}{2} + 1, \qquad (4.2)$$

где n^{I}, n^{III}, n^{IV} – числа атомов одно-, трех- и четырехвалентных элементов.

Формальная ненасыщенность соединения равна ФН = 5. Таким образом, в структуре соединения могут содержаться бензольное кольцо и одна двойная связь. Два кислорода могут быть в составе гидроксильной, карбонильной или эфирной групп. В высокочастотной области наблюдается полоса поглощения при 3586 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям ОН-группы.

Исследование области частот 1500–2500 см$^{-1}$ показало, что в данной области имеется очень сильная полоса валентных колебаний карбонильного фрагмента при 1758 см$^{-1}$. В связи с тем, что в спектре не проявляются обертоны альдегидного водорода в области 2880–2650 см$^{-1}$, можно предположить, что >C=O группа входит в состав карбоксильной -COOH или ацильной -COR (R=Alk) групп.

Как видно из спектра, в области около 3000 см$^{-1}$ имеются полосы поглощения низкой интенсивности, что соответствует валентным колебаниям связи C–H насыщенных углеводородных радикалов (ниже 3000 см$^{-1}$) и бензольного кольца (выше 3000 см$^{-1}$). Колебания ароматического кольца не проявляются в ИК спектре. Данные факты могут свидетельствовать о высокой степени замещения атомов водорода бензольного кольца другими заместителями. Валентным колебаниям связей C(sp^2)–C(sp^3) и C(sp^2)–O соответствует ряд полос при 1162, 1130 и 1090 см$^{-1}$.

Полосы поглощения при 1366 и 1330 см$^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей O–H и C(sp^3)–H.

Значение волнового числа полос поглощения и их количество в области неплоских деформационных колебаний для $(C–H)_{аром.}$-фрагмента не позволяет предположить тип замещения бензольного кольца.

Изучение УФ-спектра показало, что в данном спектре для полос поглощения ($\lambda_{макс}$ = 242 нм (lgε = 3,90) и 276 нм (3,40)) характерен батохромный сдвиг и гиперхромный эффект по сравнению с двумя длинноволновыми полосами поглощения бензола ($\lambda_{макс}$ = 203 нм (lgε = 3,87) и 254 нм (2,31)). Причем более длинноволновая полоса не имеет колебательной структуры. Полоса поглощения $n \rightarrow \pi^*$-перехода карбонильной группы малоинтенсивна и в полярных растворителях может перекрываться полосой бензольного поглощения.

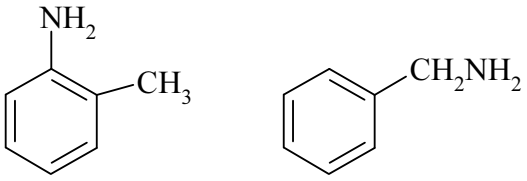
Указанные изменения в УФ-спектре соединения могут свидетельствовать о том, что второй хромофор по отношению к бензольному кольцу – карбонильная группа и ауксохромная гидроксильная группа непосредственно связаны с бензольным кольцом.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Учитывая, что в бензольном кольце имеется высокая степень замещения атомов водорода бензольного кольца другими заместителями, предположим следующие структуры соединения с брутто-формулой $C_9H_{10}O_2$. В первой структуре в различных положениях бензольного кольца располагаются карбоксильная HOOC- и две метильные CH_3-группы, во второй структуре заместителями являются ацетильная CH_3OC-, метильная CH_3- и гидроксильная OH-группы.

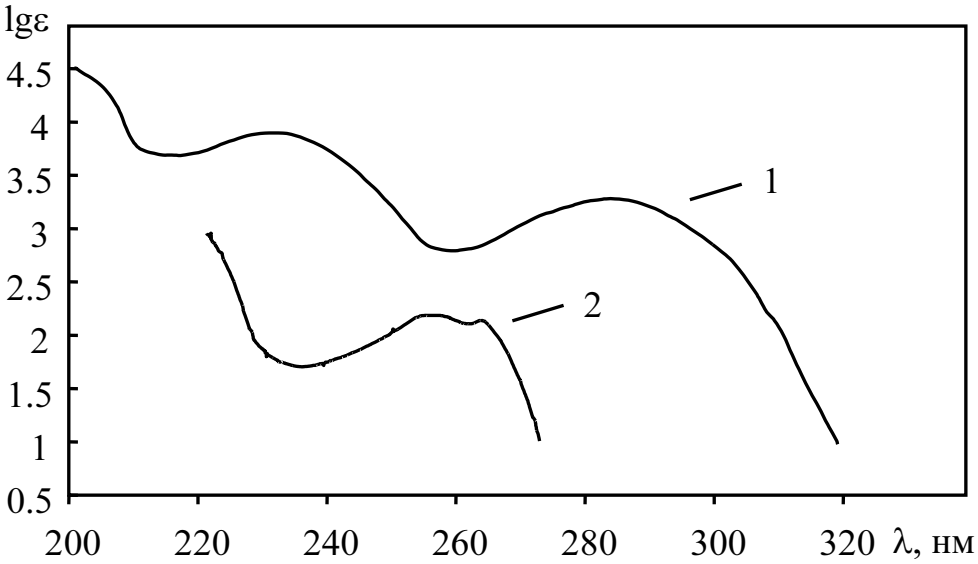
4.2. Индивидуальные задания

1. Объясните влияние взаимного расположения хромофора и ауксохрома в структуре соединения на спектры поглощения о-толуидина и N-бензиламина.



о-толуидин N-бензиламин

Сопоставьте представленные спектры поглощения со структурой соединений.

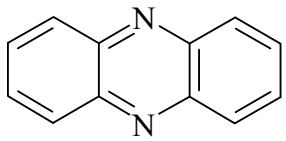


2. В спектрах поглощения ацетоуксусного эфира (енольная форма) в трех различных растворителях имеются следующие максимумы поглощения: 1 – $\lambda_{макс}$ = 255 нм (lgε = 2,08); 2 – $\lambda_{макс}$ = 246 нм (lgε = 3,28); 3 – $\lambda_{макс}$ = 244 нм (lgε = 3,91). Какому растворителю (гексану, воде или спирту) принадлежит каждый из спектров поглощения? Укажите тип перехода, соответствующий данным максимумам поглощения.

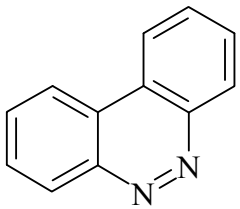
3. Объясните различие в спектрах поглощения (в циклогексане) феназина ($\lambda_{макс}$ = 248 нм (lgε = 5,17), 363 нм (4,26)) и 3,4-бензоциннолина

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

($\lambda_{макс}$ = 250 нм (lgε = 4,40), 304 нм (3,78), 362 нм (3,06), 404 нм (2,53)). Схематически зарисуйте спектры поглощения данных соединений.



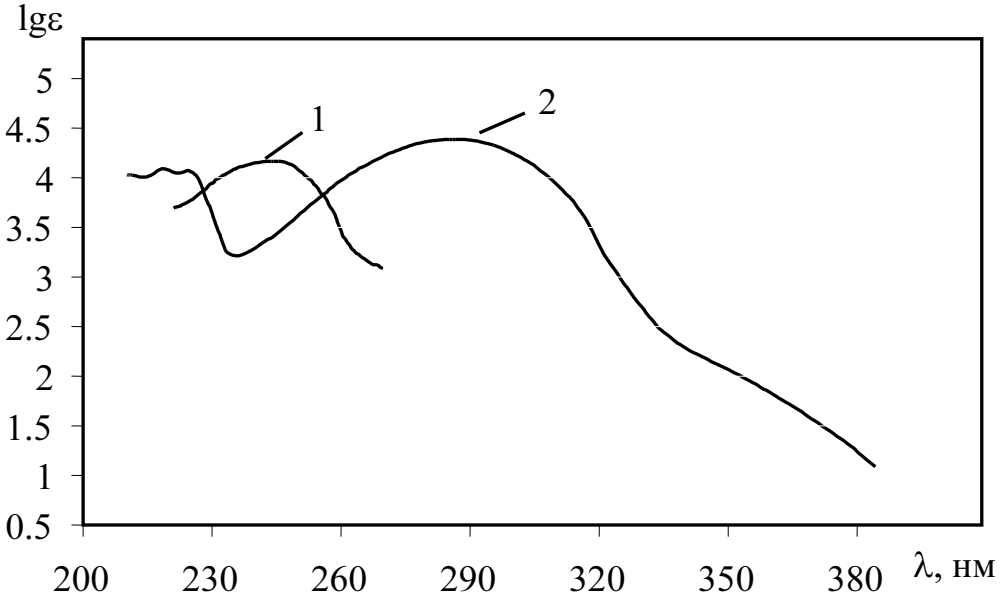
феназин



3,4-бензоциннолин

4. Коричная (β-фенилпропеновая) кислота $C_6H_5HC{=}CHCOOH$ может находиться в цис- или транс-форме. В зависимости от типа изомера в УФ-спектре кислоты могут наблюдаться максимумы поглощения длинноволновой полосы с $\lambda_{макс}$ = 264 нм (ε = 9500) или 273 нм (21000). Какой максимум поглощения соответствует транс-изомеру?

5. Соотнесите приведенные спектры поглощения 3-фенилпропен-2-алю (коричному альдегиду) или стиролу. В виде отдельного максимума или плеча проявляется *n*→π*-переход карбонильной группы?

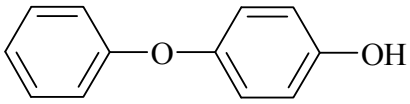


6. Максимумы поглощения в УФ спектре для нафталина (в этаноле) имеют длину волны $\lambda_{макс}$ = 220 нм (lgε = 4,98), 276 нм (колебательная структура) (3,75), 311 нм (колебательная структура) (2,40), для 2 -нафтиламина (в этаноле) – $\lambda_{макс}$ = 238 нм (lgε = 4,80), 283 нм (колебательная структура) (3,80), 338 нм (3,30). В чем заключается влияние аминогруппы на спектр поглощения 2-нафтиламина по сравнению со спектром нафталина?

7. Соотнесите максимумы поглощения (в гексане) в УФ-спектре пиррола с длиной волны $\lambda_{макс}$ = 210 нм (ε = 15000) и 350 нм (300) π→π*- или *n*→π*-переходу. Какие изменения наблюдались бы в спектре поглощения данного соединения в полярном растворителе?

8. Максимумы поглощения π→π*-переходов для п-феноксифенилового спирта

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

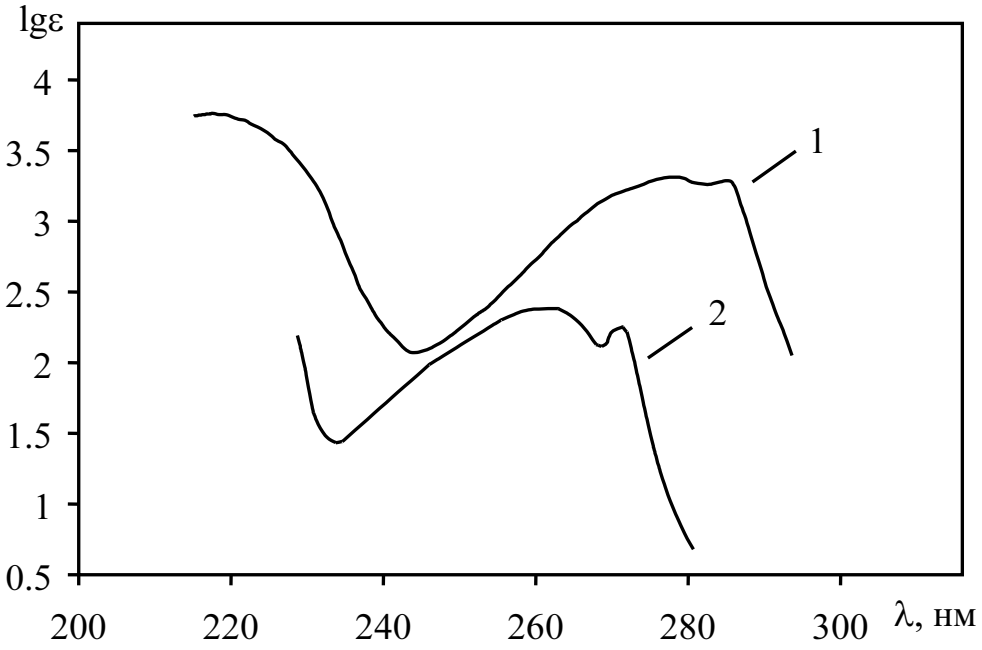


в первом спектре имеют длину волны 229, 273 и 280 нм, во втором спектре – 227, 272,5 и 280 нм. В каком из растворителей (в этаноле или изооктане) снят каждый из спектров поглощения?

9. Соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектре метилвинилкетона с длиной волны $\lambda_{макс} = 219$ нм ($\lg\varepsilon = 3{,}56$) и 325 нм (1,40) $\pi \rightarrow \pi^*$- или $n \rightarrow \pi^*$-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения.

10. Цис- или транс-изомеру пентадиена-1,3 принадлежит каждый из спектров поглощения (в этаноле) с длиной волны максимума поглощения: 1 – 225 нм ($\varepsilon = 16000$), 2 – 220 нм ($\varepsilon = 16850$)? Ответ обоснуйте.

11. Объясните влияние взаимного расположения хромофора и ауксохрома в структуре соединения на его спектр поглощения. Какому соединению (2,4-диметилфенолу или 3-метилфенилметанолу) принадлежит каждая кривая поглощения?



12. Объясните различия в расположении максимумов поглощения в УФ-спектрах дифенилметана с $\lambda_{макс} = 254$ нм ($\varepsilon = 400$), 255 нм (400), 260 нм (404), 263 нм (404), 269 нм (307) и 2-метилдифенила с $\lambda_{макс} = 236$ нм ($\varepsilon = 10233$). В каком соединении наблюдается нарушение компланарности при сопряжении ненасыщенных фрагментов?

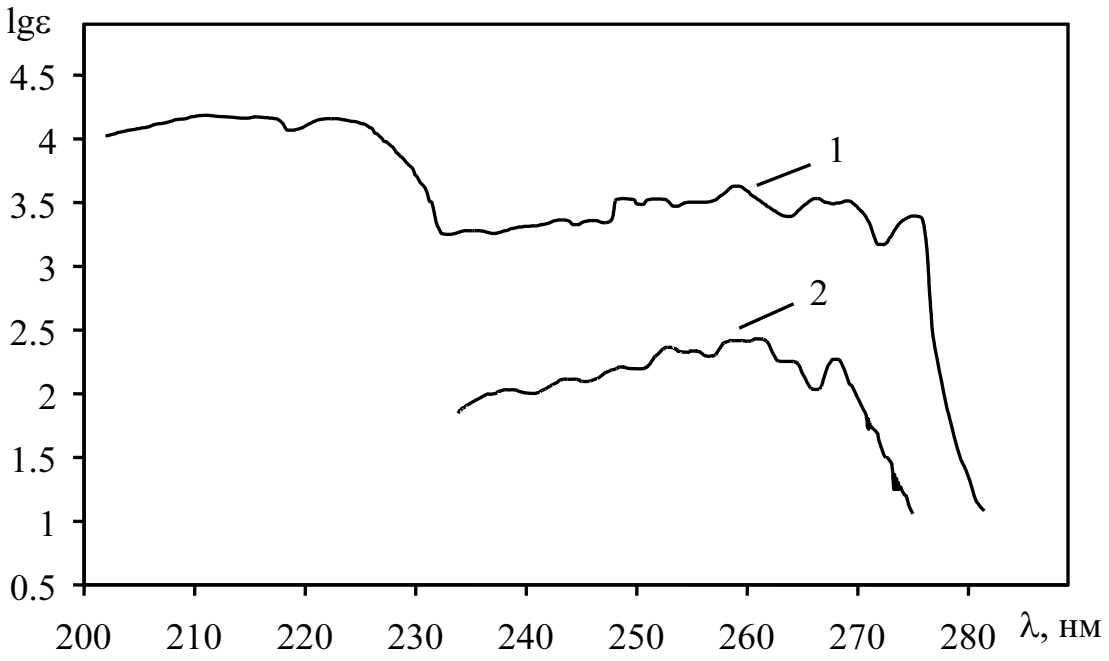
13. Анилину или иону анилиния $C_6H_5NH_3^+$ принадлежит каждый из спектров поглощения (в воде): 1 – $\lambda_{макс} = 230$ нм ($\varepsilon = 8600$), 280 нм (1430); 2 – $\lambda_{макс} = 203$ нм ($\varepsilon = 7500$), 254 нм (160)? Для какого из соединений мезомерный эффект заместителя выражен сильнее?

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

14. Фенолу, п-нитрофенолу или м-нитрофенолу принадлежит каждый из спектров поглощения (в полярном растворителе): 1 – $\lambda_{макс} = 317$ нм ($\varepsilon = 10000$); 2 – $\lambda_{макс} = 273$ нм ($\varepsilon = 6000$), 333 нм (1960); 3 – $\lambda_{макс} = 211$ нм ($\varepsilon = 6200$), 270 нм (1450)?

15. 3-Метокси- или 4-метоксипиридину принадлежит каждый из спектров поглощения (в полярном растворителе): 1 – $\lambda_{макс} = 276$ нм ($\varepsilon = 3550$) и 216 нм (8700); 2 – $\lambda_{макс} = 235$ нм ($\varepsilon = 2000$) и 222 нм (9300)? Объясните влияние расположения в пиридиновом кольце заместителей с различными электронными эффектами на положение α-полосы поглощения.

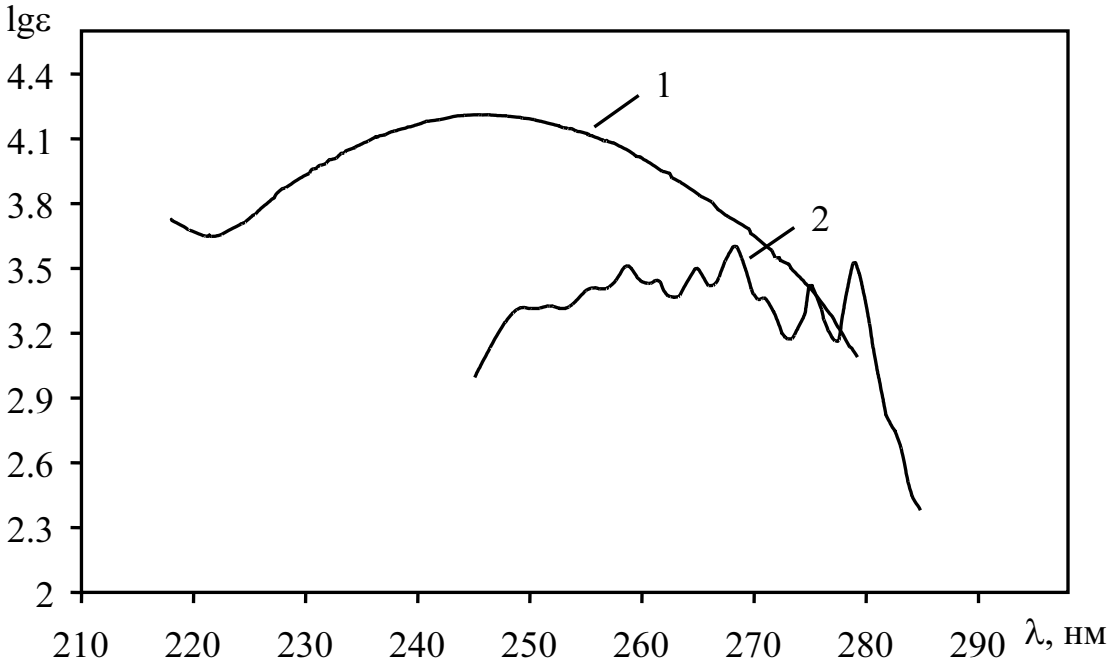
16. На рисунке приведены спектры поглощения толуола и 4-метилбензонитрила. Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения? Ответ обоснуйте.



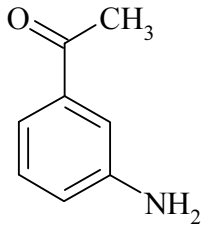
17. Метилэтилкетон имеет максимумы поглощения УФ спектров в двух разных растворителях: 1 – $\lambda_{макс} = 270$ нм ($\lg\varepsilon = 1{,}20$); 2 – 278 нм ($\lg\varepsilon = 1{,}16$). Какому из растворителей (этанолу или гексану) принадлежит каждый из спектров поглощения? Укажите тип перехода, соответствующий данным максимумам поглощения.

18. На рисунке приведены спектры поглощения дифенила и нафталина. Какая кривая поглощения соответствует нафталину? Ответ обоснуйте.

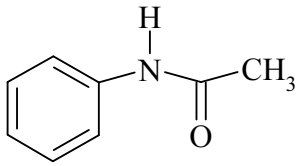
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



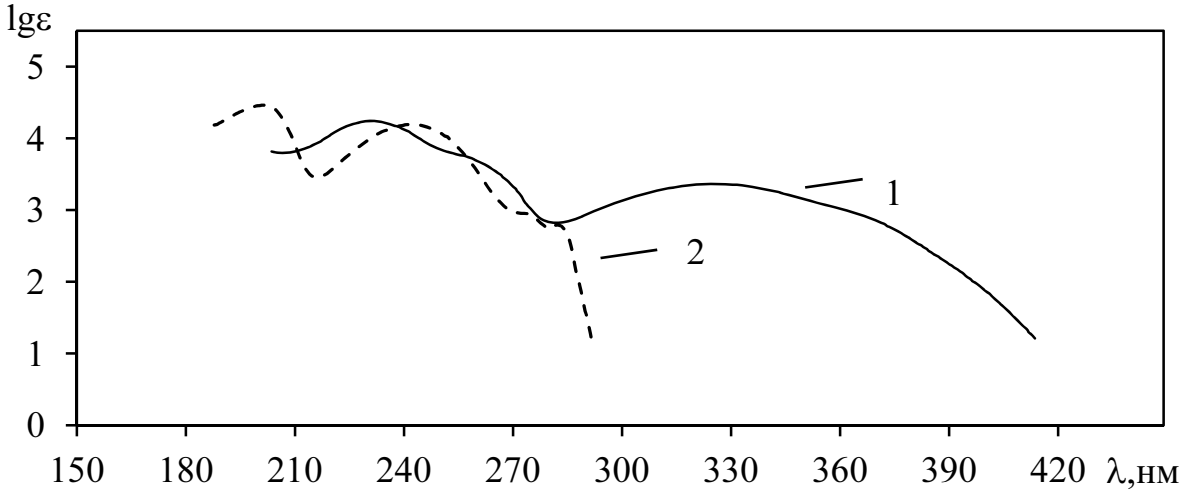
19. Объясните влияние взаимного расположения хромофоров на положение полос в спектре поглощения 3-аминоацетофенона и N-фенилацетамида. Какая кривая поглощения соответствует N-фенилацетамиду? Ответ обоснуйте.



3-аминоацетофенон



N-фенилацетамид



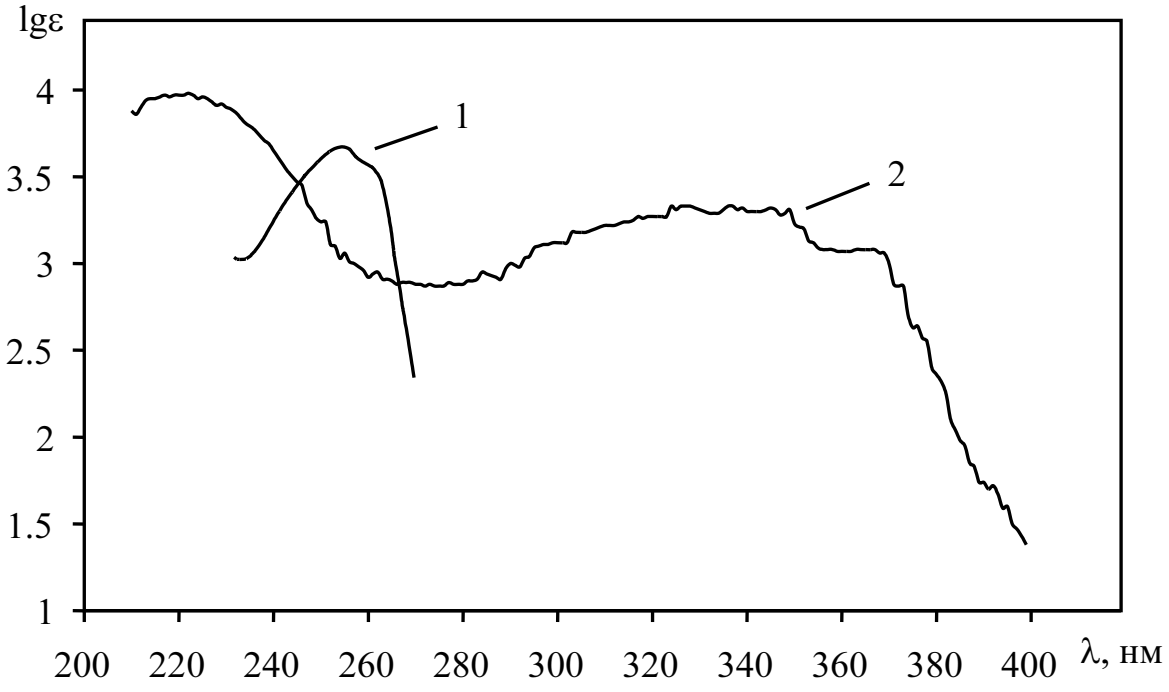
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

20. Соотнесите максимумы поглощения в УФ спектре метилизопропенилкетона с длиной волны $\lambda_{макс} = 218$ нм ($\lg\varepsilon = 3{,}92$) и 319 нм (1,43) $\pi \rightarrow \pi^*$- или $n \rightarrow \pi^*$-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения.

21. Какому соединению (уксусному альдегиду, ацетону или уксусной кислоте) принадлежит каждый из спектров поглощения: 1 – $\lambda_{макс} = 204$ нм ($\varepsilon = 41$, в этаноле); 2 – $\lambda_{макс} = 290$ нм ($\varepsilon = 17$, в гексане); 3 – $\lambda_{макс} = 275$ нм ($\varepsilon = 14$, в циклогексане)? Какому типу переходов соответствуют данные максимумы поглощения? Укажите взаимосвязь расположения максимумов поглощения в каждом спектре со структурой данных соединений.

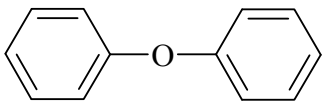
22. Фенолу или фенолят-иону $C_6H_5O^-$ принадлежит каждый из спектров поглощения (в воде): 1 – $\lambda_{макс} = 235$ нм ($\varepsilon = 9400$), 287 нм (2600); 2 – $\lambda_{макс} = 211$ нм ($\varepsilon = 6200$), 270 нм (1450)? В каком случае мезомерный эффект заместителя выражен в большей степени?

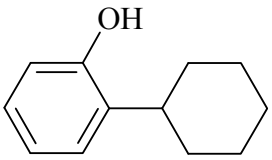
23. На рисунке приведены спектры поглощения 4-метилпиридина и анилина. Какая кривая поглощения принадлежит 4-метилпиридину? Ответ обоснуйте.



24. Объясните влияние особенностей структуры соединений на расположение максимумов поглощения в УФ-спектрах (в этаноле) о-циклогексилфенола – $\lambda_{макс} = 274$ нм ($\lg\varepsilon = 3{,}30$) и феноксибензола – $\lambda_{макс} =$ 225 нм ($\lg\varepsilon = 4{,}02$), 272 нм (колебательная структура), (3,28). Ответ обоснуйте.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



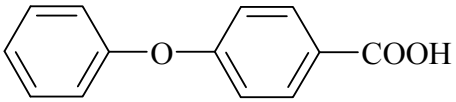


феноксибензол о-циклогексилфенол

25. Тиофенолу C_6H_5SH или бензолу C_6H_6 принадлежит каждый из УФ-спектров с максимумами поглощения (в неполярных растворителях): 1 – $\lambda_{макс}$ = 236 нм (lgε = 3,90), 273 нм (колебательная структура) (2,81); 2 – $\lambda_{макс}$ = 203 нм (колебательная структура) (lgε = 3,87), 254 нм (колебательная структура) (2,31)? Какое влияние на расположение максимумов поглощения оказывает тиольная группа?

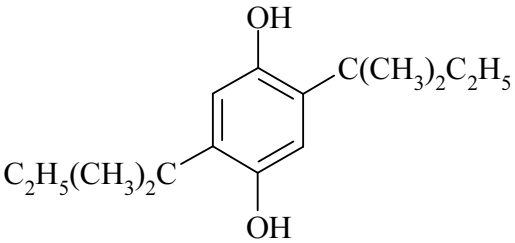
26. Какому из двух соединений (пиридину или хинолину) принадлежит каждый из спектров поглощения (в гексане): 1 – $\lambda_{макс}$ = 174 нм (lgε = 4,90), 195 нм (3,78), 257 нм (3,25); 2 – $\lambda_{макс}$ = 227 нм (lgε = 4,57), 275 нм (3,65), 311 нм (3,80)?

27. Какому из растворителей (этиловому спирту или изооктану) принадлежит максимум поглощения в УФ-спектре п-феноксибензойной кислоты, соответствующий π→π*-переходу: 1 – $\lambda_{макс}$ = 254 нм; 2 – $\lambda_{макс}$ = = 261 нм? Объясните особенности влияния образования водородных связей на спектр поглощения ароматических кислот.



28. Соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектре пиразола (в спирте) с длиной волны $\lambda_{макс}$ = 210 нм (ε = 5000) и 250 нм (60) π→π*- или *n*→π*-переходу. Какие изменения наблюдались бы в спектре поглощения данного соединения в неполярном растворителе?

29. Какому из растворителей (этанолу или 0,1н спиртовому раствору щелочи) соответствует каждое из поглощений с длиной волны максимумов поглощения: 1 – $\lambda_{макс}$ = 230 нм (ε = 4500), 294 нм (4750); 2 – $\lambda_{макс}$ = 256 нм (ε = 5500), 325 (8750) для антиоксиданта сантовара А – 1,4-ди-трет-амил-2,5-диоксибензола?



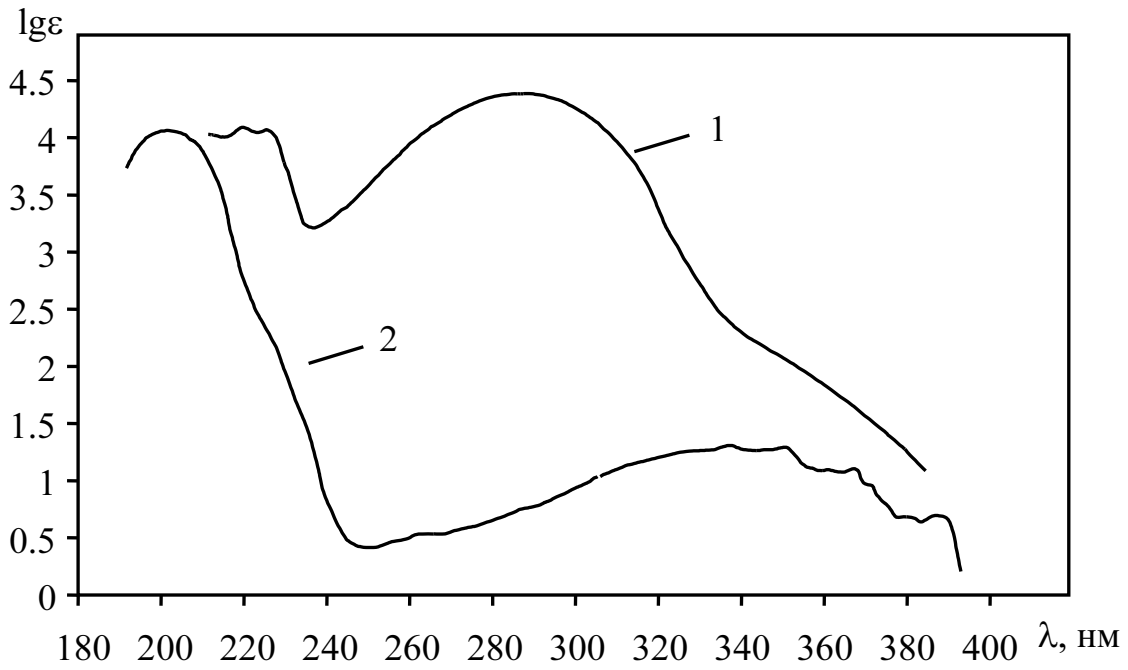
30. Соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектре метил-3-бутенилкетона с длиной волны $\lambda_{макс}$ = 230 нм (lgε = 4,05) и 310 нм (1,60) π→π*- или *n*→π*-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

31. Какому соединению (ацетону, ацетамиду или ацетилхлориду) принадлежит максимум поглощения в УФ-спектрах: 1 – $\lambda_{макс}$ = 235 нм (ε = 53, в гексане); 2 – $\lambda_{макс}$ = 205 нм (ε = 160, в метаноле); 3 – $\lambda_{макс}$ = 275 нм (ε = 14, в циклогексане)? Объясните различие в расположении максимумов поглощения в спектрах данных соединений.

32. Соотнесите спектры поглощения замещенного пиридина (в воде), содержащего α-полосу, соответствующую заместителю (2-$COOCH_3$ или 4-$COOCH_3$): 1 – $\lambda_{макс}$ = 265 нм (ε = 4100); 2 – $\lambda_{макс}$ = 278 нм (ε = 2750). Объясните влияние расположения в пиридиновом кольце заместителей с различными электронными эффектами на положение α-полосы поглощения.

33. На рисунке приведены спектры поглощения 2-пропеналя и 3-фенил-2-пропеналя. Какая кривая поглощения принадлежит 2-пропеналю? Соотнесите максимумы поглощения в спектрах π→π*- или *n*→π*-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединений.

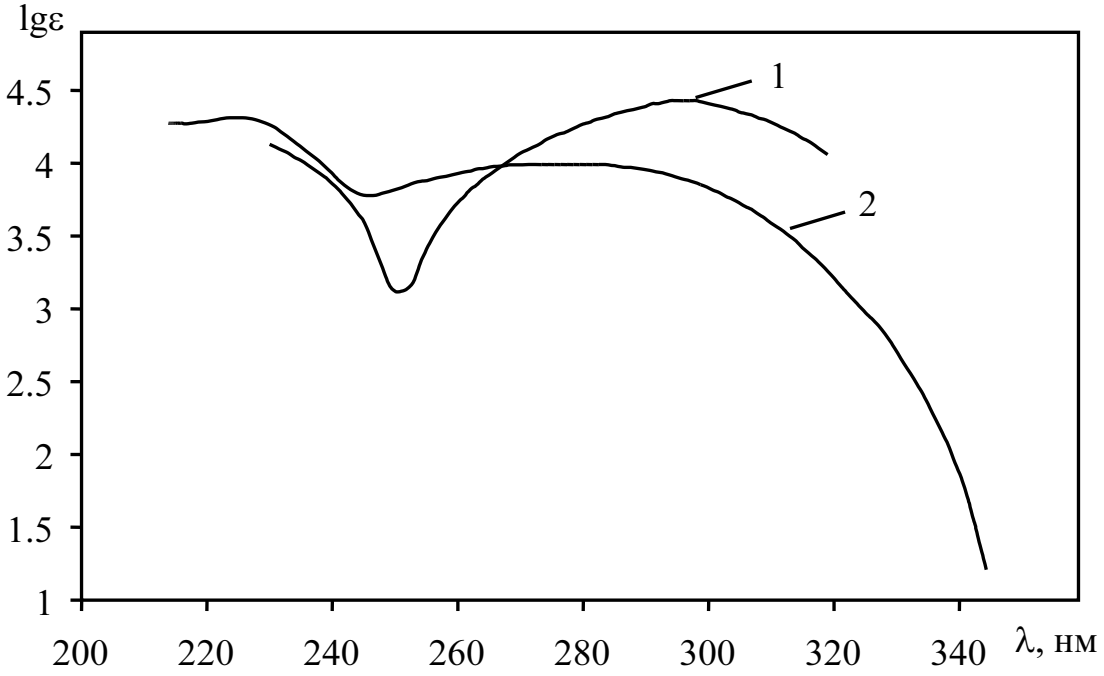


34. Соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектре кротонового альдегида $CH_3CH{=}CHCOH$ с $\lambda_{макс}$ = 217 нм (lgε = 4,19) и 321 нм (1,28) π→π*- или *n*→π*-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения.

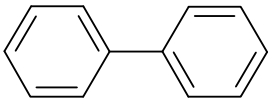
35. Какому из трех соединений (бензойной кислоте, п-аминобензойной кислоте и о-аминобензойной кислоте) принадлежит каждый из спектров поглощения (в полярном растворителе): 1 – $\lambda_{макс}$ = 284 нм (ε = 14000); 2 – $\lambda_{макс}$ = 230 нм (ε = 11600), 273 нм (970); 3 – $\lambda_{макс}$ = 248 нм (ε = 39000), 327 нм (1940)? Ответ обоснуйте.

36. Объясните влияние пространственной изомерии на положение длинноволновых максимумов в спектрах поглощения цис- и транс-1,2-дифенилэтилена. Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения? Ответ обоснуйте.

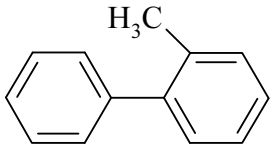
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



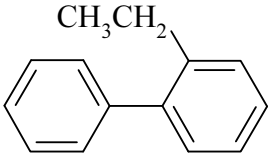
37. Дифенил и его монозамещенные производные имеют следующие максимумы поглощения в спектре (в петролейном эфире)



дифенил
$\lambda_{макс}$ = 247 нм (lgε = 4,25)



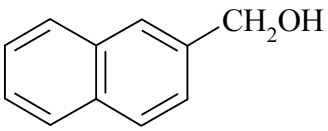
2-метилдифенил
$\lambda_{макс}$ = 236 нм (lgε = 4,01)



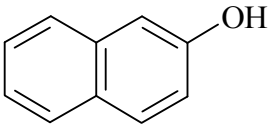
2-этилдифенил
$\lambda_{макс}$ = 234 нм (lgε = 3,10)

Объясните влияние стерических факторов на структуру УФ-спектров данных сопряженных систем.

38. Объясните влияние взаимного расположения хромофора и ауксохрома в соединении на его спектр поглощения. Какому из двух соединений принадлежит каждый из спектров поглощения в (циклогексане)?

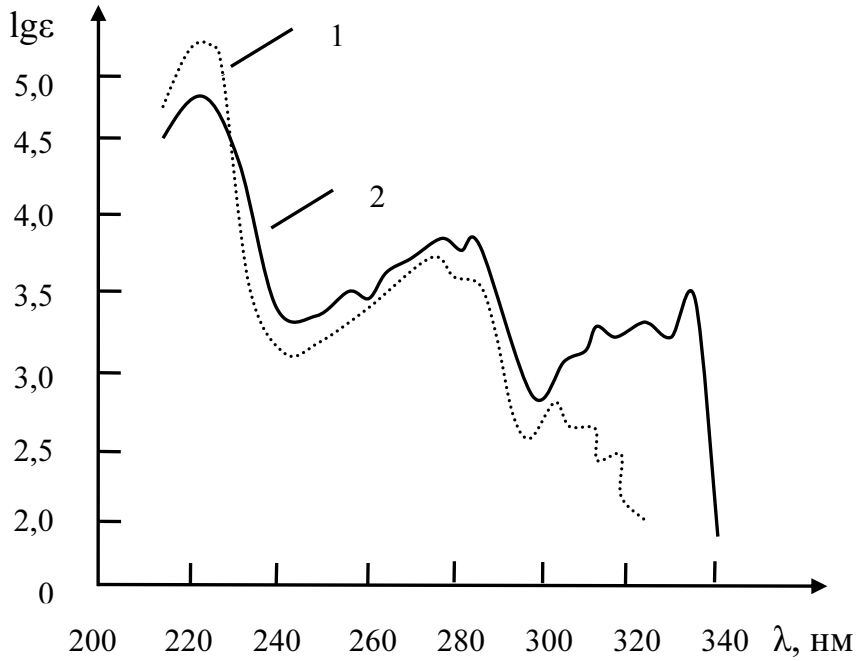


2-нафтилкарбинол



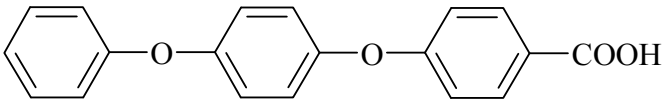
2-нафтол

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



39. В спектре поглощения 2-этилгексен-2-аля-1 (в этаноле) наблюдаются два максимума поглощения с $\lambda_{макс} = 229$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}03$) и 313 нм (1,43). Какому типу переходов принадлежит каждый максимум?

40. В спектрах поглощения 4-(4-фенокси-фенокси)бензойной кислоты



в двух различных растворителях (изооктан и этиловый спирт) имеются следующие максимумы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов: 1 – $\lambda_{макс} = 255$ нм; 2 – $\lambda_{макс} = 262$ нм. Какому из растворителей соответствует каждый максимум поглощения? В чем заключается особенность влияния полярности растворителя на положение максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов в спектрах ароматических кислот?

41. Какому из двух соединений (анизолу или ацетофенону) принадлежит каждый из спектров поглощения (в воде): 1 – $\lambda_{макс} = 245$ нм ($\varepsilon = 11150$) и 284 нм (1260); 2 – $\lambda_{макс} = 217$ нм ($\varepsilon = 6400$) и 269 нм (1500)? В каком случае заместитель оказывает большее влияние на спектр поглощения и почему?

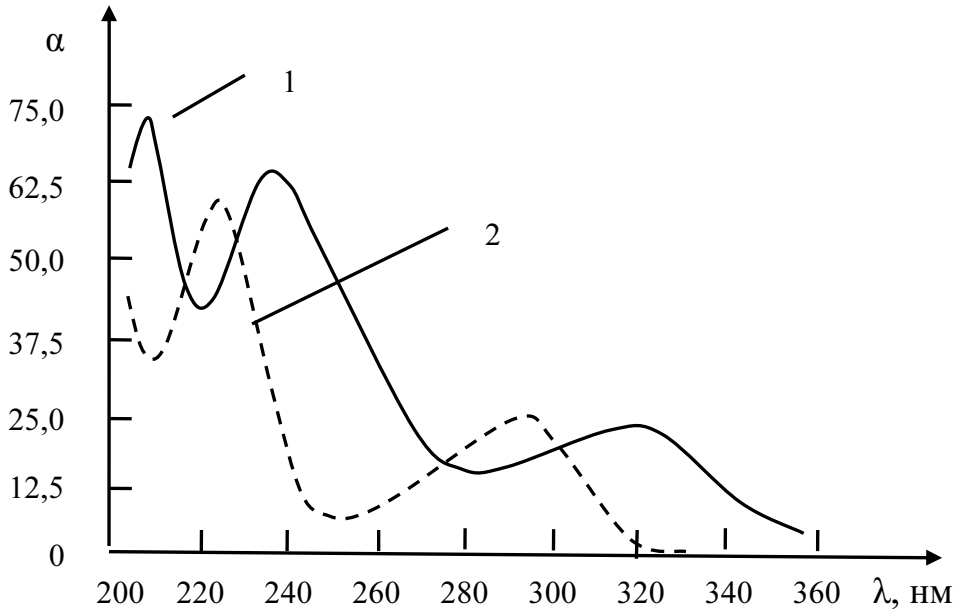
42. Какому из двух соединений (2,4-гексадиену или циклогексадиену-1,3) принадлежит каждый из спектров поглощения: 1 – $\lambda_{макс} = 227$ нм ($\varepsilon = 23000$); 2 – $\lambda_{макс} = 256$ нм ($\varepsilon = 8000$)? Какие структурные различия данных соединений приводят к изменениям в спектрах поглощения?

43. Пропан-2-ону или бутан-2,3-диону принадлежит каждый спектр поглощения (в этаноле): 1 – $\lambda_{макс} = 282$ нм ($\lg\varepsilon = 1{,}28$) и 420 нм (1,00); 2 –

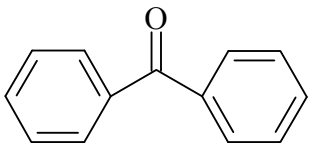
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

$\lambda_{макс} = 271$ нм ($\lg\varepsilon = 1{,}20$)? Чем обусловлено изменение положения первого максимума в спектре поглощения α-дикетонов, по сравнению с кетонами?

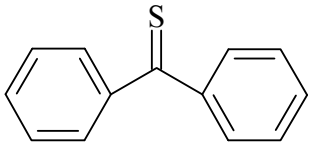
44. Этанолу или 0,1н спиртовому раствору щелочи принадлежит каждый спектр поглощения гидрохинона?



45. Спектр поглощения бензофенона имеет следующие максимумы поглощения (в спирте): $\lambda_{макс} = 254$ нм ($\varepsilon = 18000$) и 333 нм (160), спектр поглощения тиобензофенона (в эфире): $\lambda_{макс} = 315$ нм ($\varepsilon = 20000$) и 620 нм (70). Соотнесите максимумы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$- или $n \rightarrow \pi^*$-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения. Тиокарбонильная или карбонильная группа проявляет более сильные хромофорные свойства и почему?



бензофенон



тиобензофенон

46. Какому из двух соединений (2-нафтолу или феноксибензолу) принадлежит каждый спектр поглощения (в этаноле): 1 – $\lambda_{макс} = 225$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}02$), 265 нм (3,25), 272 нм (3,28), 279 нм (3,04); 2 – $\lambda_{макс} = 238$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}80$), 263 нм (3,60), 273 нм (3,70), 284 нм (3,50), 330 нм (3,30)? Схематически зарисуйте спектры поглощения данных соединений.

47. Какому соединению (1,3-бутадиену или гексатриену-1,3,5) принадлежит каждый из спектров поглощения: 1 – $\lambda_{макс} = 256$ нм ($\varepsilon = 22400$); 2 – $\lambda_{макс} = 217$ нм ($\varepsilon = 21000$)? Ответ обоснуйте.

48. Для фенола УФ-спектр (в циклогексане) содержит максимум поглощения с $\lambda_{макс} = 270$ нм (колебательная структура) ($\lg\varepsilon = 3{,}30$), для о-

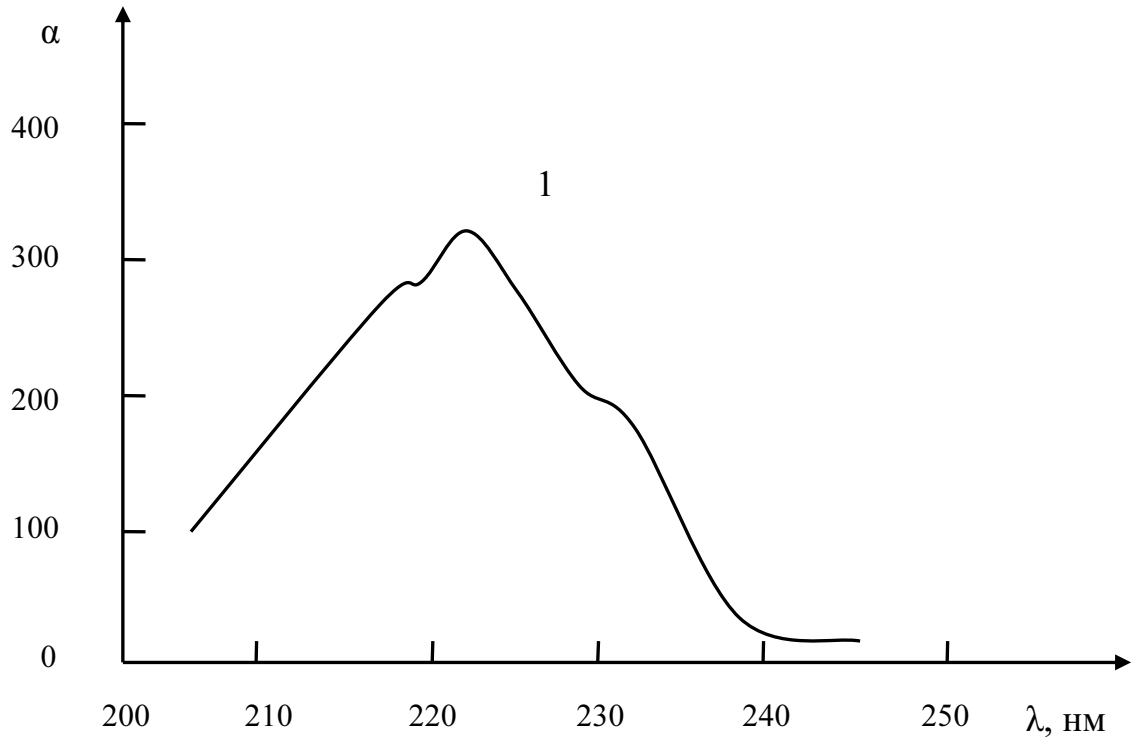
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

фенилфенола – $\lambda_{макс}$ = 245 нм (lgε = 3,90) и 282 нм (3,60). Объясните различие в спектрах поглощения данных соединений.

49. В различных растворителях (четыреххлористый углерод, вода, толуол, метиловый спирт) нитрометан в УФ-спектре имеет следующие максимумы поглощения: $\lambda_{макс}$ = 278 нм (ε = 20,8), 282 нм (26,7), 273 нм (15,0) и 271 нм (14,9). Какому растворителю принадлежит каждый максимум поглощения? Укажите тип перехода, соответствующий данным максимумам поглощения.

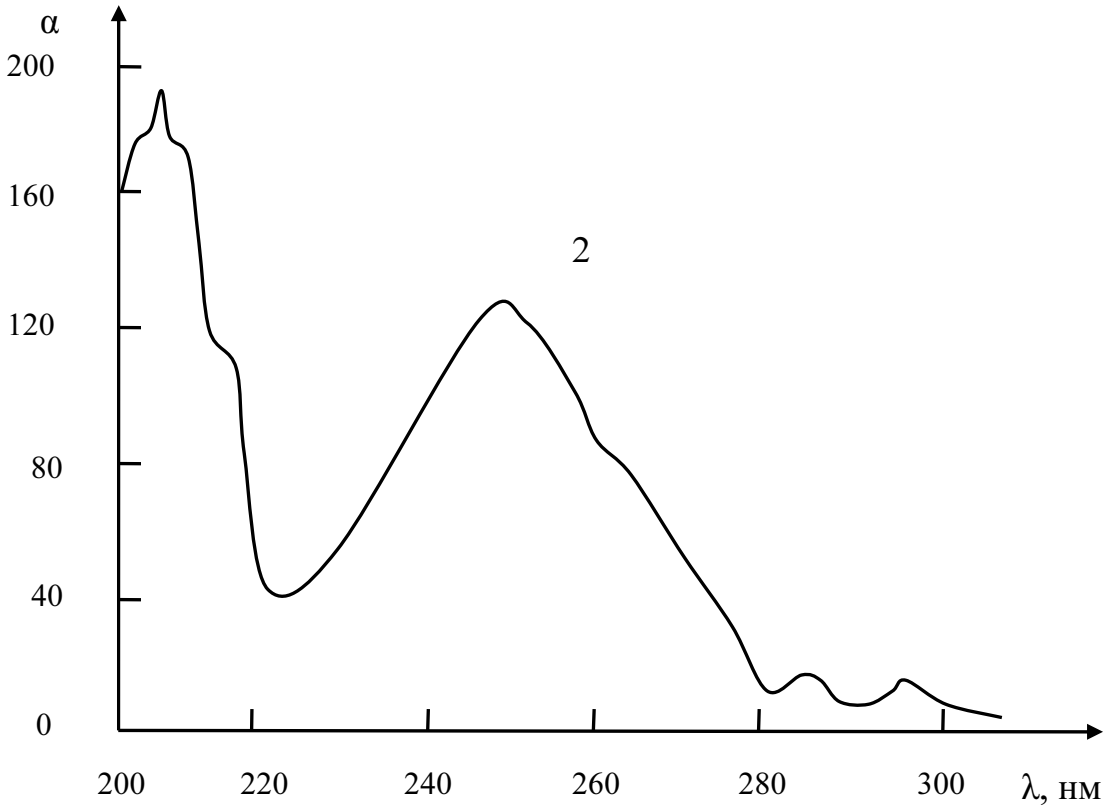
50. Цис- или транс-форме азоксибензола $C_6H_5N{=}NOC_6H_5$ принадлежит каждый спектр поглощения (в спирте): 1 – $\lambda_{макс}$ = 239 нм (ε = 11000) и 327 нм (4000); 2 – $\lambda_{макс}$ = 231 нм (ε = 7000), 260 нм (8300) и 323 нм (14000)? Какой максимум поглощения используется для сравнения? Для какой пространственной формы азоксибензола характерна большая компланарность?

51. Какому из двух соединений (2-метилбутадиену-1,3 или 4-метилстиролу) принадлежит каждый спектр поглощения (в этаноле)?

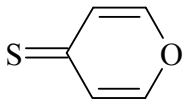


52. К какому соединению (п-хлорфенолу или п-хлорфенолят-иону) принадлежит каждый спектр поглощения (полярный растворитель): 1 – $\lambda_{макс}$ = 225 нм (ε = 9000), 280 нм (1600); 2 – $\lambda_{макс}$ = 244 нм (ε = 11700), 298 нм (2000)? В каком случае мезомерный эффект заместителя выражен сильнее?

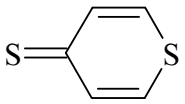
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



53. Пирантион-4 или 1-тиапирантион-4 обладает более выраженными хромофорными свойствами? Чем обусловлено данное различие? Схематически зарисуйте спектры поглощения данных соединений.



пирантион-4



1-тиапирантион-4

$\lambda_{макс}$ = 236 нм (lgε = 3,76), 339 нм (4,26), 467 нм (1,51) (в этаноле)

$\lambda_{макс}$ = 248 нм (lgε = 3,45), 381 нм (4,38), 486 нм (1,81) (в этаноле)

54. Используя знания о полярности растворителей метанола, хлороформа, этанола, гексана и воды, соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектрах ацетона с $\lambda_{макс}$ = 265 нм (lgε = 1,24), 277 нм (1,23), 279 нм (1,17), 271 нм (1,20), 270 нм (1,19) каждому растворителю. Какому типу переходов соответствуют данные максимумы поглощения?

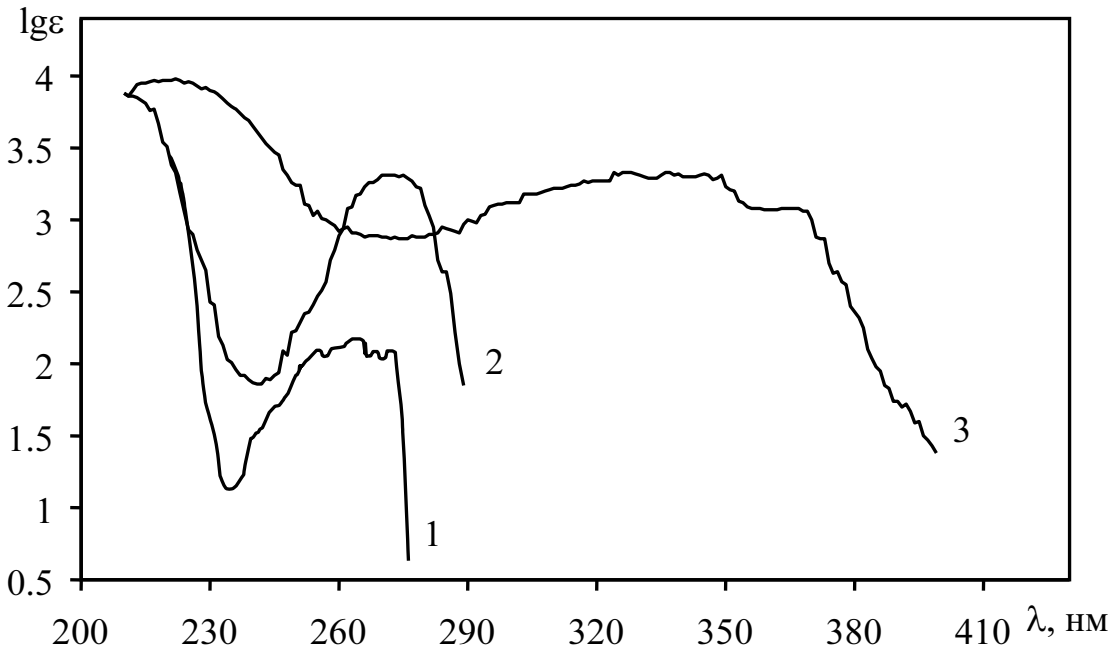
55. Каким типам переходов соответствуют максимумы поглощения в УФ-спектре имидазола (в спирте): $\lambda_{макс}$ = 210 нм (ε = 5000) и 250 нм (60)? Какие изменения наблюдались бы в спектре поглощения данного соединения в неполярном растворителе?

56. Какому из трех соединений (бутанону, масляному альдегиду или масляной кислоте) принадлежит каждый из спектров поглощения: 1 – $\lambda_{макс}$ = 205 нм (ε = 69, без растворителя); 2 – $\lambda_{макс}$ = 278 нм (ε = 17, в

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

изооктане); 3 – $\lambda_{макс} = 290$ нм ($\varepsilon = 18$, в гексане)? Какому типу переходов соответствуют данные максимумы поглощения? Для какого соединения наблюдается наиболее сильное гипсохромное смещение полосы поглощения.

57. Установите в порядке возрастания степень влияния ауксохрома на спектр поглощения хромофора в анилине, феноле и хлорбензоле. Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения?



58. Соотнесите максимумы поглощения в УФ-спектре бензальдегида (в гексане) $\pi \rightarrow \pi^*$- или $n \rightarrow \pi^*$-переходу в соответствующих структурных фрагментах соединения: $\lambda_{макс} = 242$ нм ($\varepsilon = 14000$), 280 нм (1400) и 328 нм (55). Какие изменения наблюдались бы в спектре поглощения данного соединения в полярном растворителе?

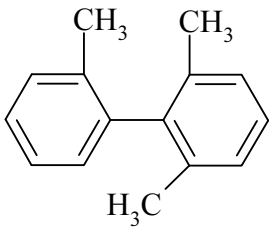
59. Акрилонитрилу $CH_2{=}CH\text{-}CN$ или 2-нитропропилену $CH_2{=}C(NO_2)CH_3$ принадлежит каждый из спектров поглощения (в этаноле): 1 – $\lambda_{макс} = 205$ нм ($\varepsilon = 4750$), 2 – $\lambda_{макс} = 227$ нм ($\varepsilon = 6100$)?

60. Каким типам переходов соответствуют максимумы поглощения в УФ-спектре 3-метилпентен-3-она-2 с $\lambda_{макс} = 230$ нм ($\lg\varepsilon = 4{,}04$) и 310 нм (1,64)?

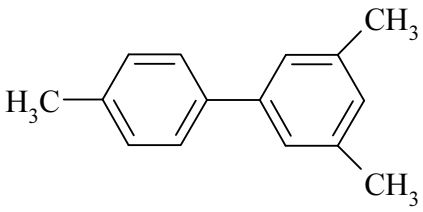
61. Соотнесите максимум поглощения в УФ-спектрах п-бензилоксифенола $C_6H_5CH_2OC_6H_4OH$ соответствующему растворителю (этанол и 0,1 н спиртовой раствор щелочи): 1 – $\lambda_{макс} = 308$ нм ($\varepsilon = 2800$); 2 – $\lambda_{макс} = 291$ нм ($\varepsilon = 2600$). Какому типу переходов соответствуют данные максимумы поглощения?

62. Объясните влияние стерических факторов на расположение полос поглощения в спектрах представленных ниже изомеров.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com



2,6,2′-триметилдифенил
$\lambda_{макс}$ = 264 нм (lgε = 2,8)
колебательная структура
(в петролейном эфире)

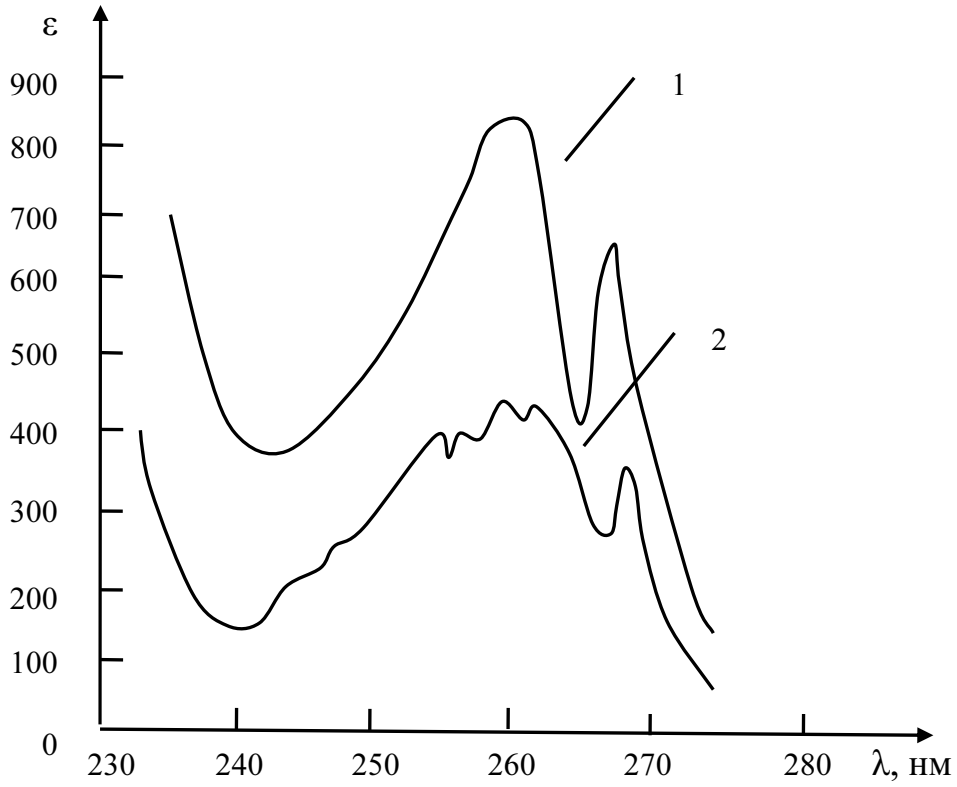


3,5,4′-триметилдифенил
$\lambda_{макс}$ = 255 нм (lgε = 4,25)
(в петролейном эфире)

63. Анилину, п-аминобензонитрилу или м-аминобензонитрилу принадлежит каждый из спектров поглощения (в полярном растворителе): 1 – $\lambda_{макс}$ = 270 нм (ε = 19800); 2 – $\lambda_{макс}$ = 230 нм (ε = 8600), 280 нм (1430); 3 – $\lambda_{макс}$ = 236 нм (ε = 8200), 308 нм (2400)? Ответ обоснуйте.

64. Соотнесите спектры поглощения (в диоксане) замещенного пиридина соответствующему заместителю (3-CHO или 4-CHO): 1 – $\lambda_{макс}$ = 269 нм (ε = 3630) и 230 нм (10500); 2 – $\lambda_{макс}$ = 284 нм (ε = 2400) и 224 нм (9300). Объясните влияние расположения в пиридиновом кольце заместителей с различными электронными эффектами на положение α-полосы поглощения.

65. Объясните различия в расположении максимумов поглощения в спектрах (в изооктане) дифенилметана и трифенилметана.



66. В каком растворителе (этаноле или гексане) были получены следующие спектры поглощения п-бензохинона: 1 – $\lambda_{макс}$ = 240 нм

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

(ε = 19500), 276 нм (340), 456 нм (20); 2 – $\lambda_{макс}$ = 242 нм (ε = 18200), 285 нм (400), 434 нм (18)? Соотнесите максимумы поглощения $n \rightarrow \pi$- или $\pi \rightarrow \pi$-переходу.

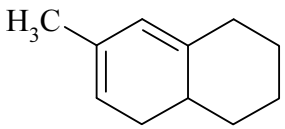
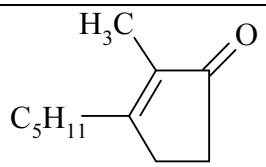
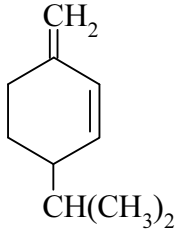
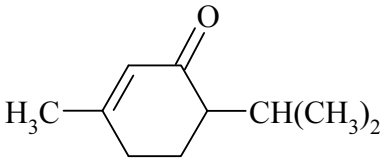
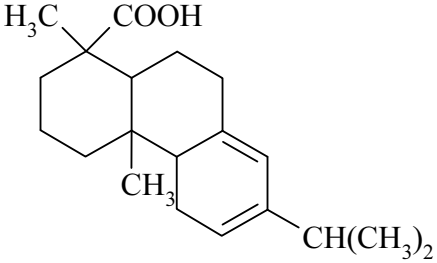
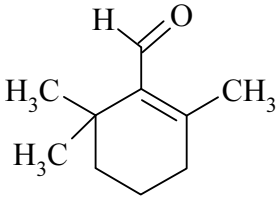
67. Каким типам переходов соответствуют максимумы поглощения в УФ-спектре тиглинового альдегида $CH_3CH{=}C(CH_3)COH$ (в этаноле): $\lambda_{макс}$ = 228 нм (lgε = 3,70) и 290 нм (1,04)? Какие изменения наблюдались бы в спектре поглощения данного соединения в неполярном растворителе?

68. Какому соединению (п-хлоранилину или его катиону $ClC_6H_4NH_3^+$) принадлежит каждый из спектров поглощения (в полярном растворителе): 1 – $\lambda_{макс}$ = 216 нм (ε = 9200), 263 нм (360); 2 – $\lambda_{макс}$ = 239 нм (ε = 11700), 290 нм (1500)? Ответ обоснуйте.

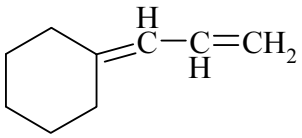
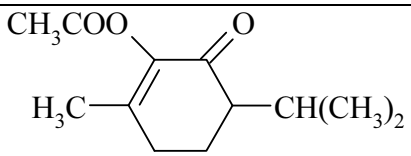
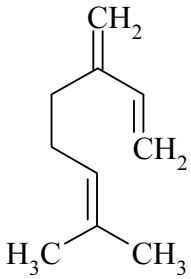
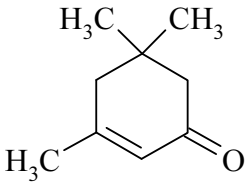
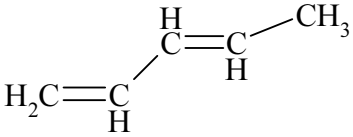
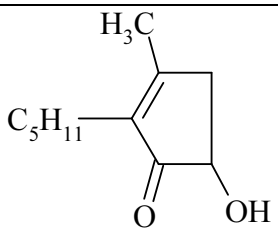
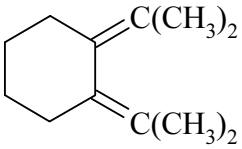
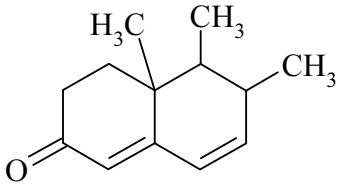
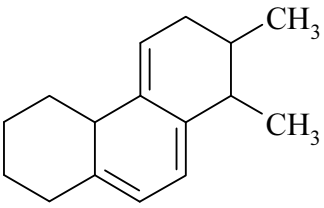
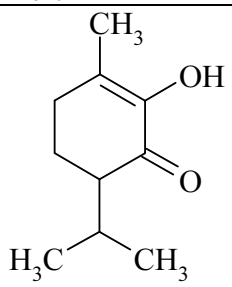
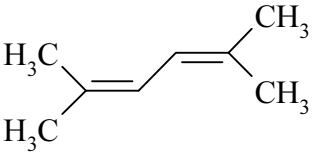
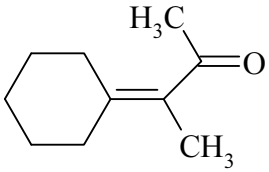
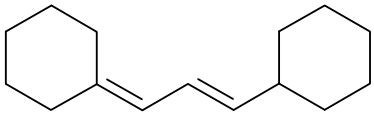
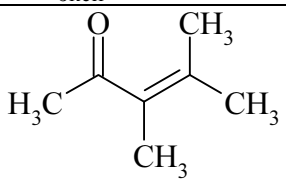
69. Каким типам переходов принадлежат максимумы поглощения в УФ-спектре дипропилтиона (в углеводородном растворителе): 1 – $\lambda_{макс}$ = = 215 нм (ε = 5100), 230 нм (6300), 503 нм (9)?

70. В УФ-спектре ацетилацетона в зависимости от растворителя (гексан, вода, спирт) могут наблюдаться следующие максимумы поглощения: 1 – $\lambda_{макс}$ = 277 нм (ε = 1905); 2 – $\lambda_{макс}$ = 269 нм (ε = 12022); 3 – $\lambda_{макс}$ = 273 нм (ε = 10470). Соотнесите каждому спектру поглощения соответствующий растворитель. Кето- или енольной форме ацетилацетона соответствуют данные спектры поглощения? Ответ обоснуйте.

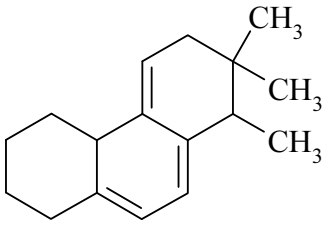
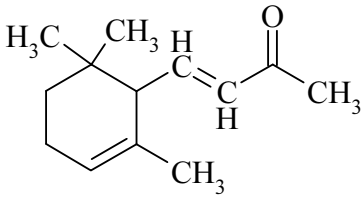
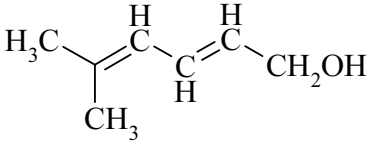
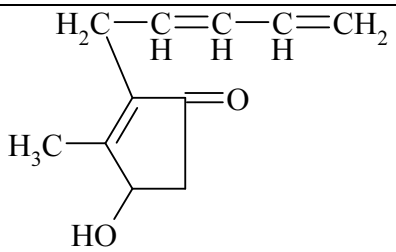
В заданиях 71–82, используя правила Вудварда, рассчитайте длину волны максимума поглощения для сопряженных соединений и сравните ее с экспериментальным значением $\lambda_{эксп}$.

Номер задания	Структуры соединений			
71	а)	 $\lambda_{эксп}$ = 280 нм	б)	 $\lambda_{эксп}$ = 237 нм
72	а)	 $\lambda_{эксп}$ = 231 нм	б)	 $\lambda_{эксп}$ = 235 нм
73	а)	 $\lambda_{эксп}$ = 273 нм	б)	 $\lambda_{эксп}$ = 245 нм

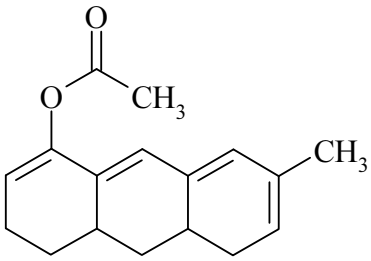
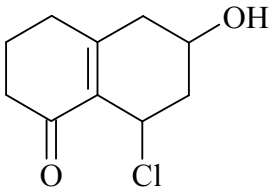
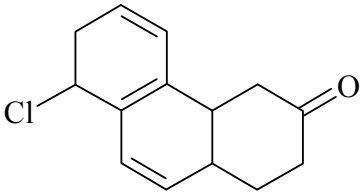
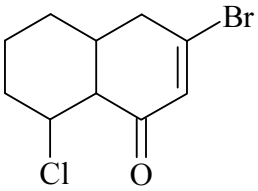
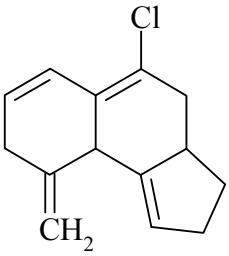
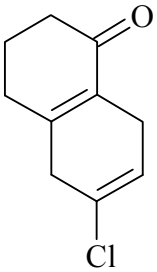
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

74	а)	 $\lambda_{эксп} = 236$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 240$ нм
75	а)	 $\lambda_{эксп} = 224$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 235$ нм
76	а)	 $\lambda_{эксп} = 220$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 232$ нм
77	а)	 $\lambda_{эксп} = 260$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 280$ нм
78	а)	 $\lambda_{эксп} = 324$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 274$ нм
79	а)	 $\lambda_{эксп} = 242$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 257$ нм
80	а)	 $\lambda_{эксп} = 237$ нм	б)	

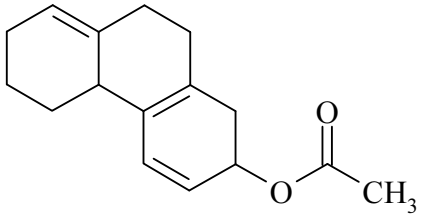
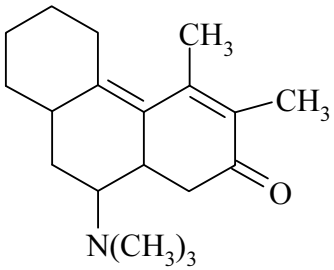
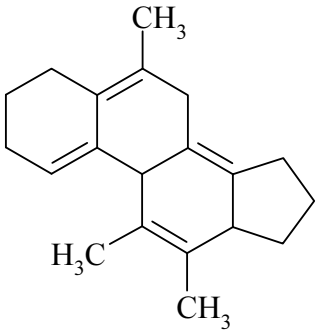
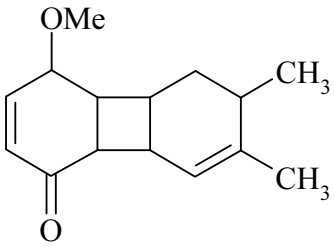
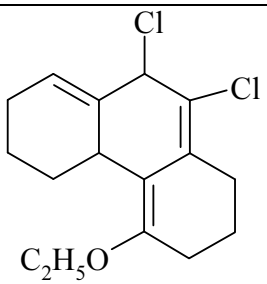
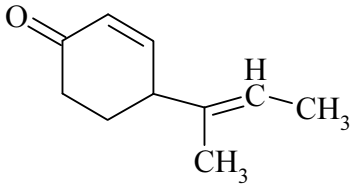
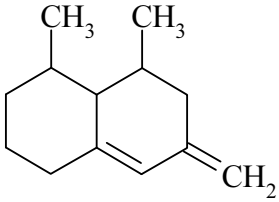
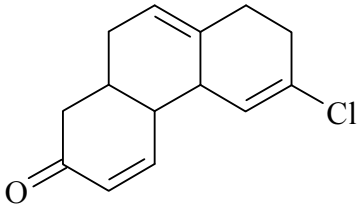
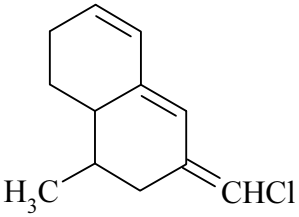
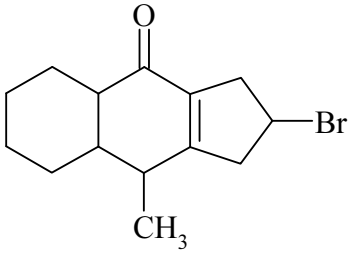
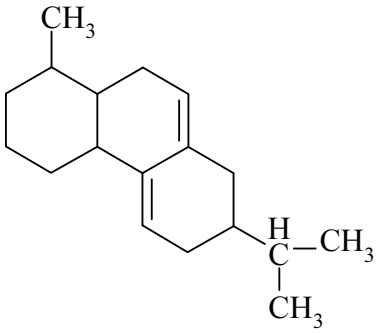
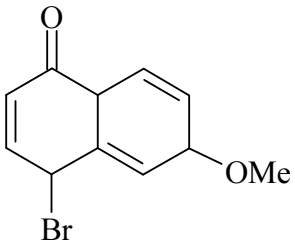
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

				$\lambda_{эксп} = 249$ нм
81	а)	 $\lambda_{эксп} = 323$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 228$ нм
82	а)	 $\lambda_{эксп} = 236$ нм	б)	 $\lambda_{эксп} = 227$ нм

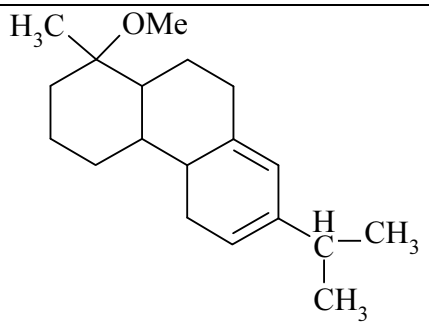
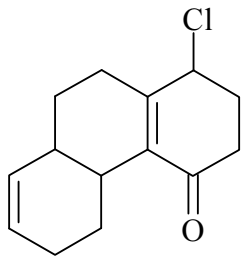
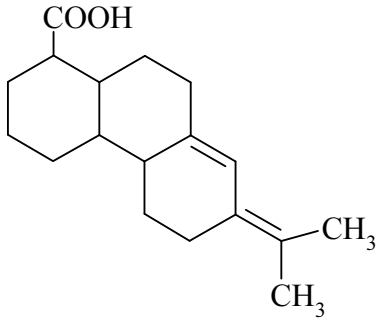
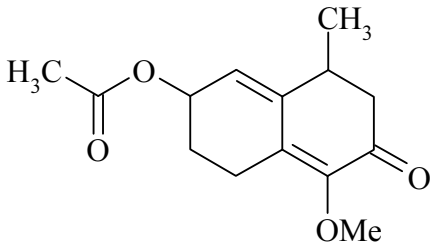
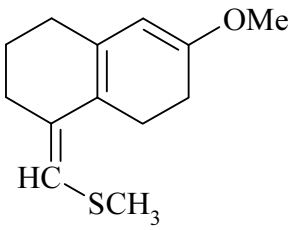
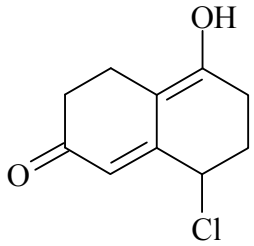
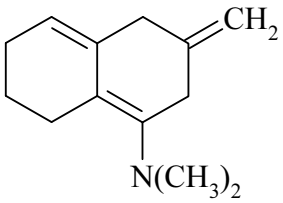
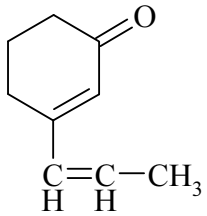
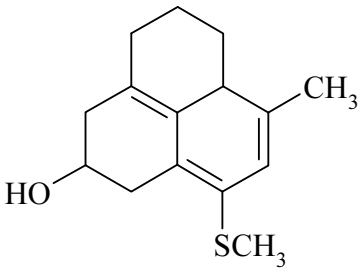
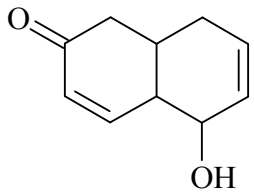
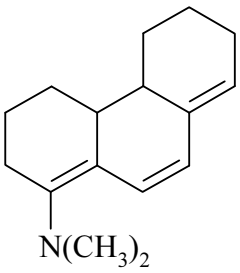
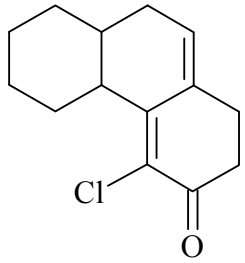
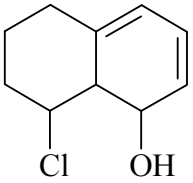
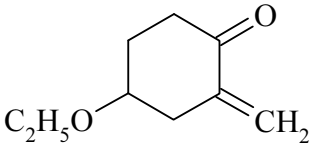
В заданиях 83–103 рассчитайте предполагаемый максимум полосы поглощения для модельных сопряженных соединений, используя правила Вудварда.

Номер задания	Структуры соединений			
83	а)		б)	
84	а)		б)	
85	а)		б)	

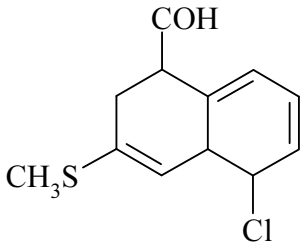
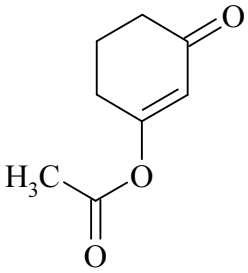
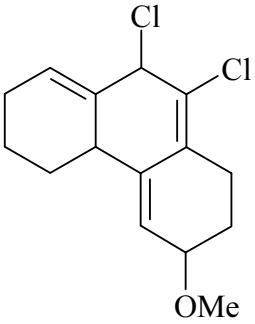
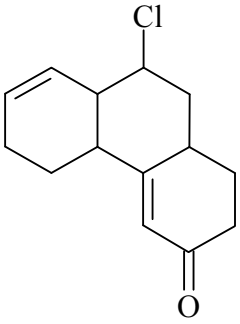
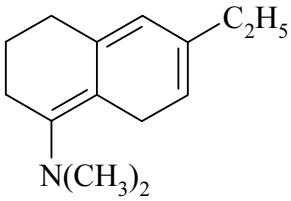
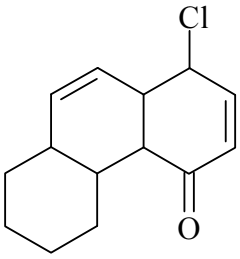
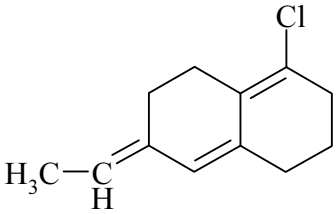
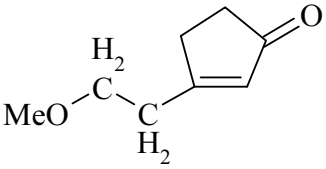
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

86	а)		б)	
87	а)		б)	
88	а)		б)	
89	а)		б)	
90	а)		б)	
91	а)		б)	

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

92	а)		б)	
93	а)		б)	
94	а)		б)	
95	а)		б)	
96	а)		б)	
97	а)		б)	
98	а)		б)	

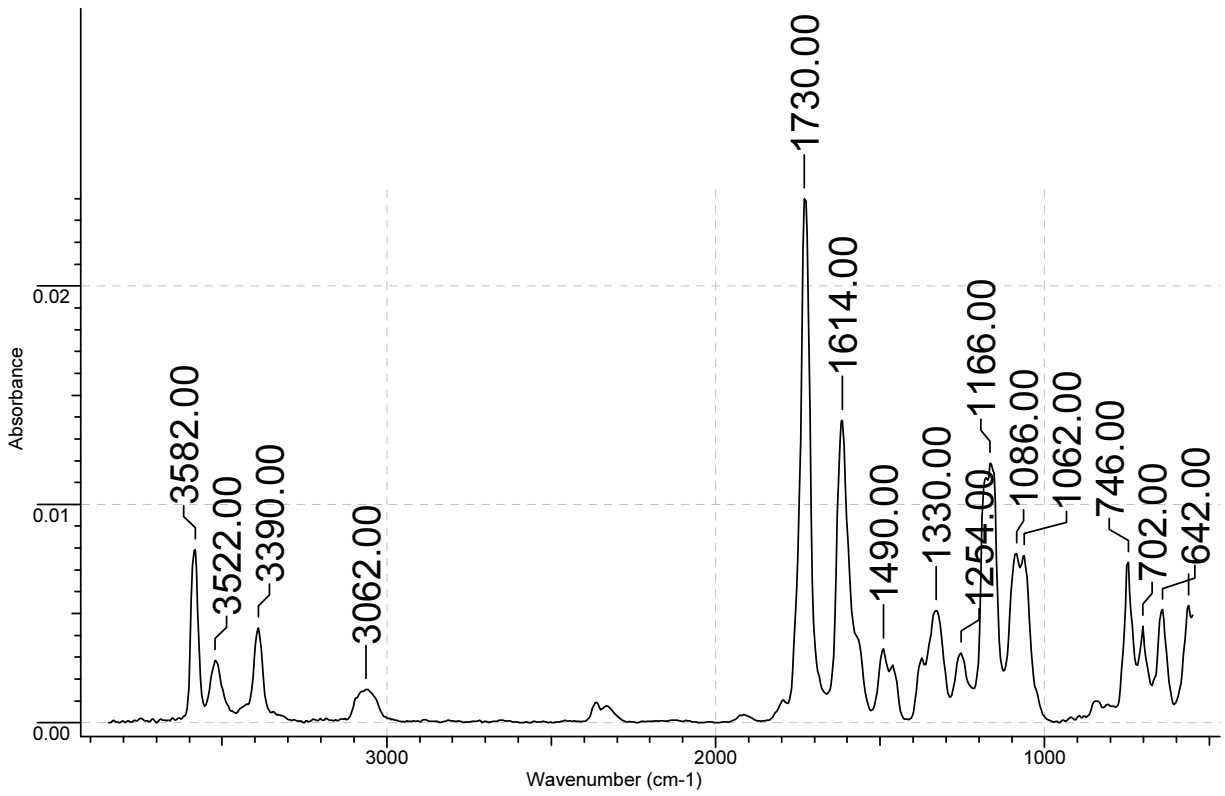
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

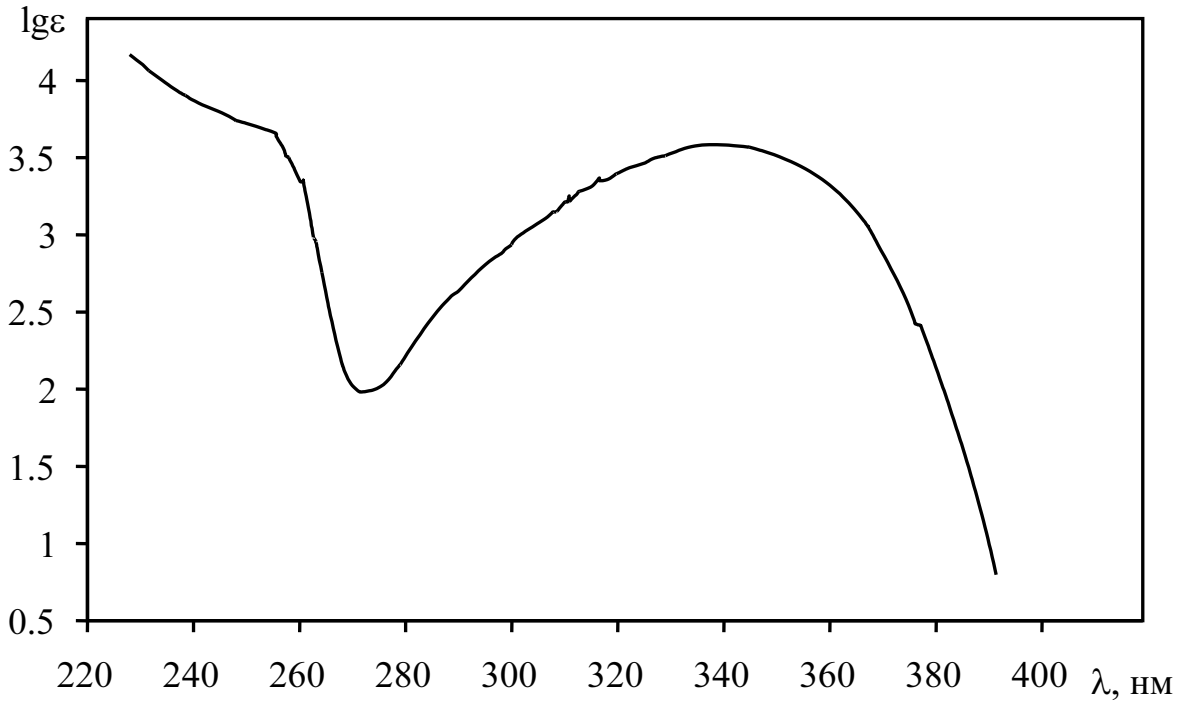
99	а)		б)	
100	а)		б)	
101	а)		б)	
102	а)		б)	

В заданиях 103–130 предложите структуру соединения, для которого представлены брутто-формула и ИК- и УФ-спектры.

103. $C_7H_7NO_2$

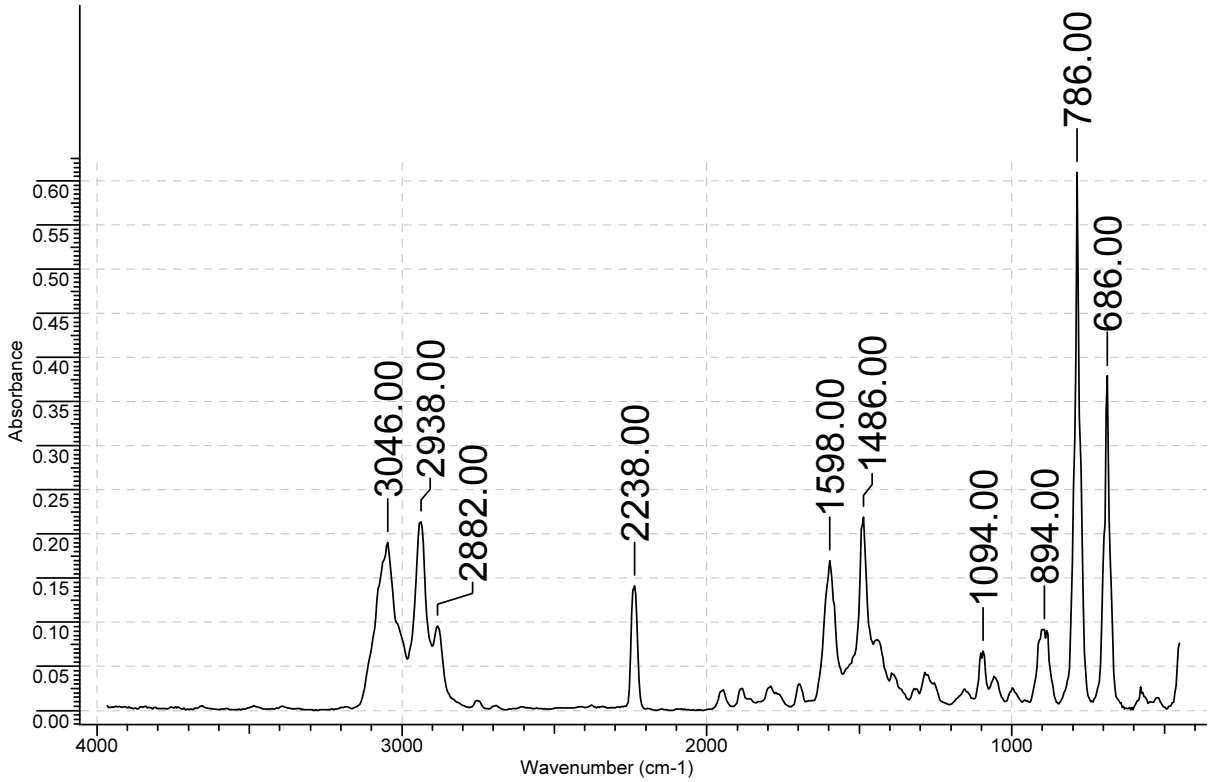
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

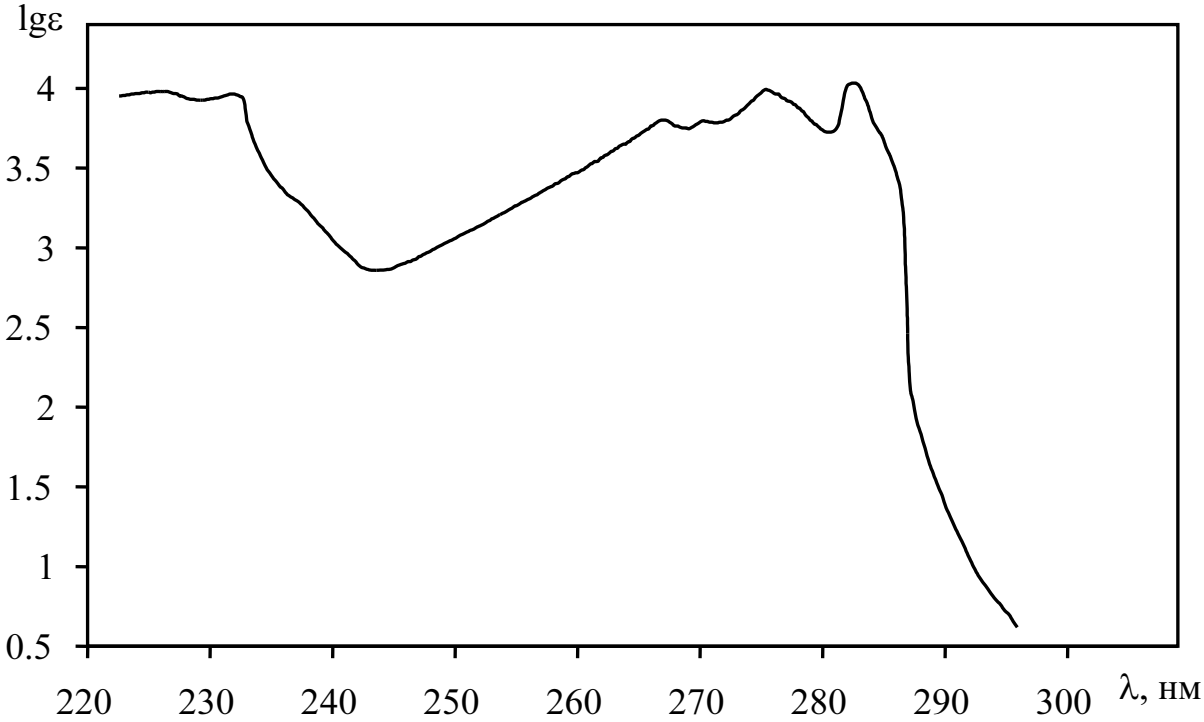




104. C_8H_7N

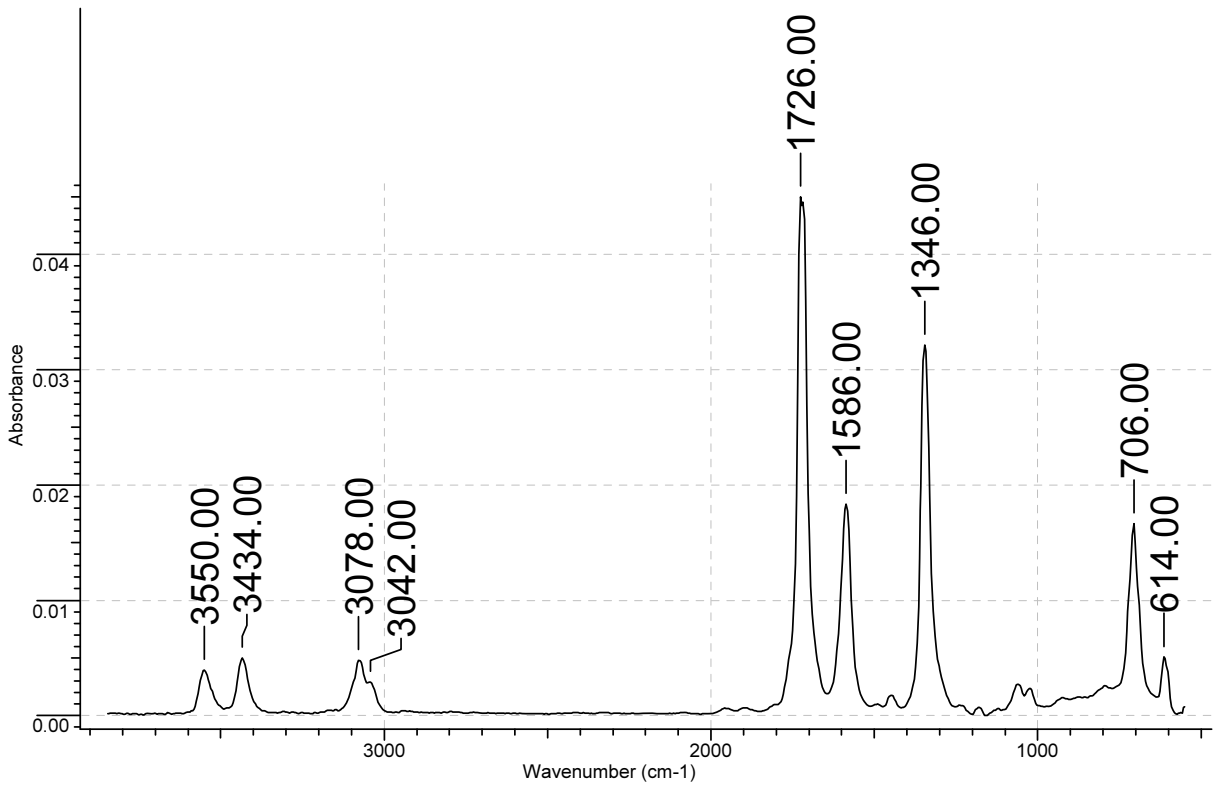
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

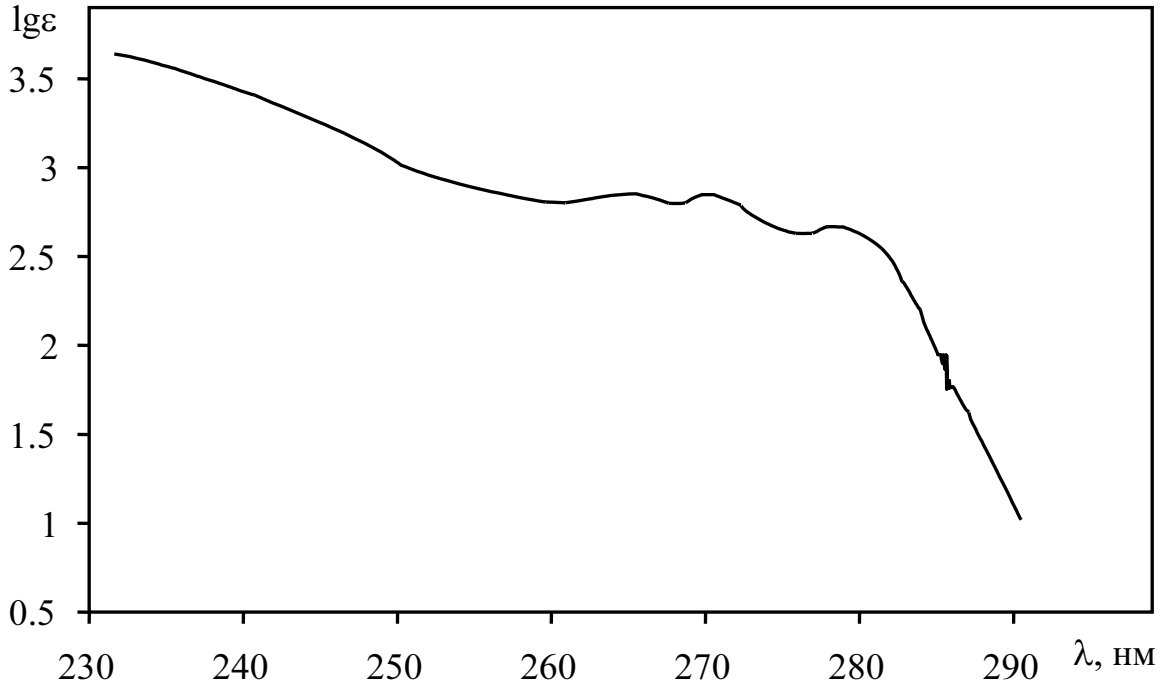




105. C_7H_7NO

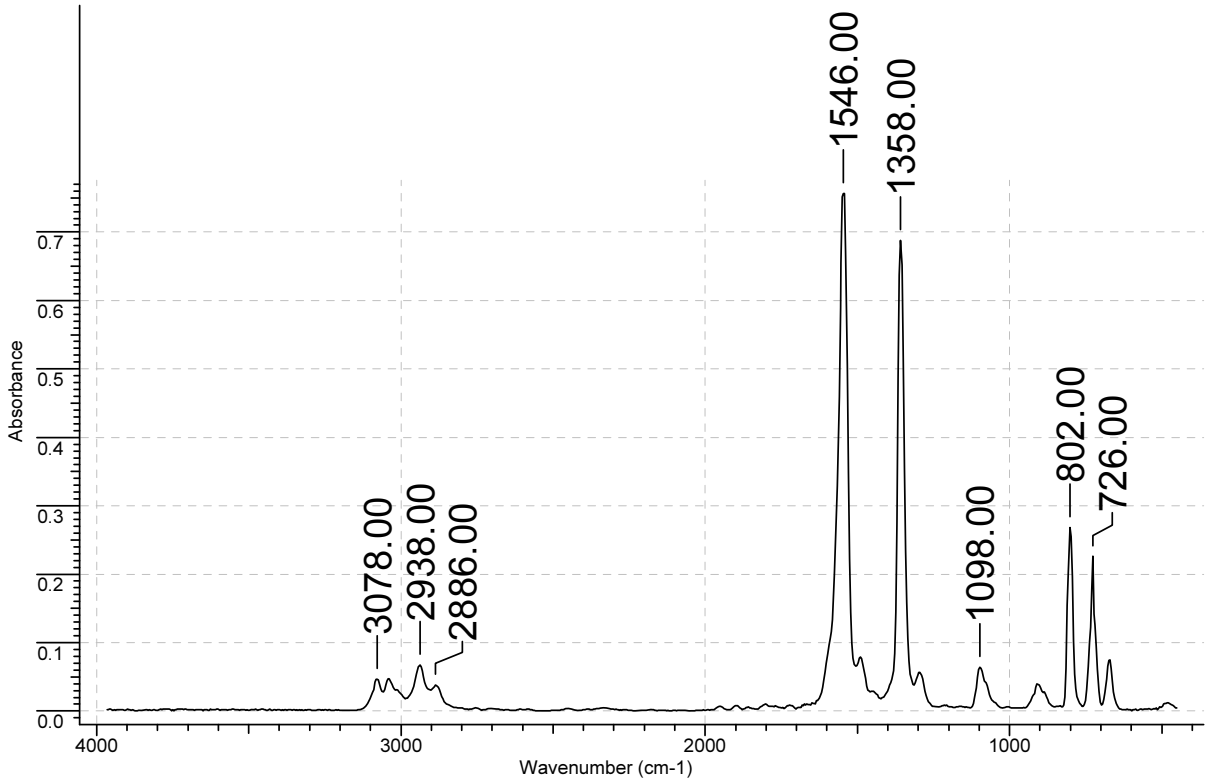
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

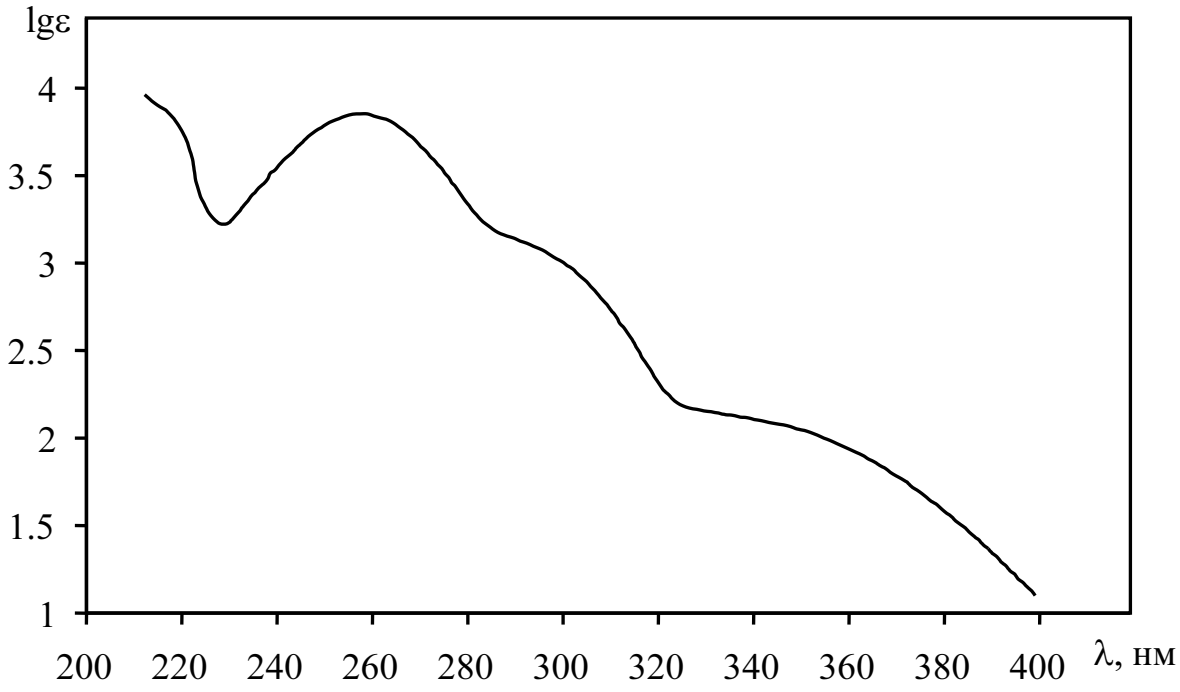




106. $C_7H_7NO_2$

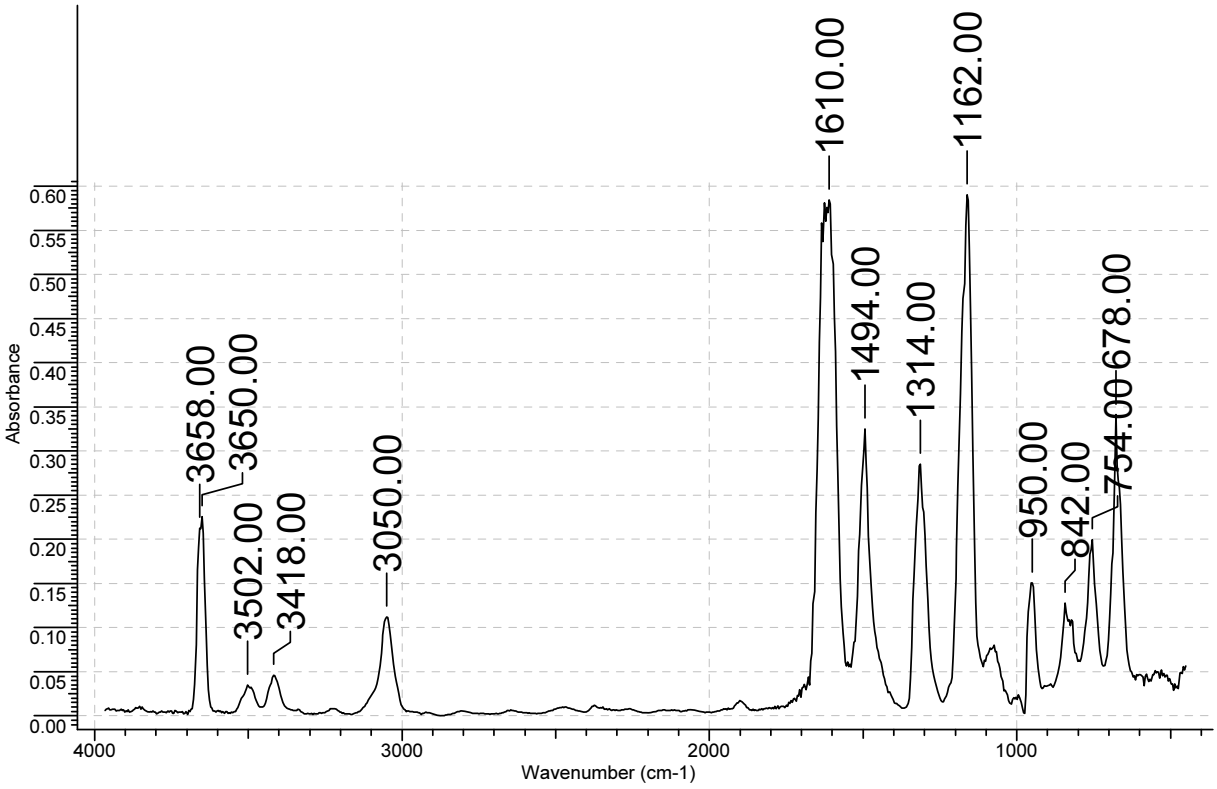
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

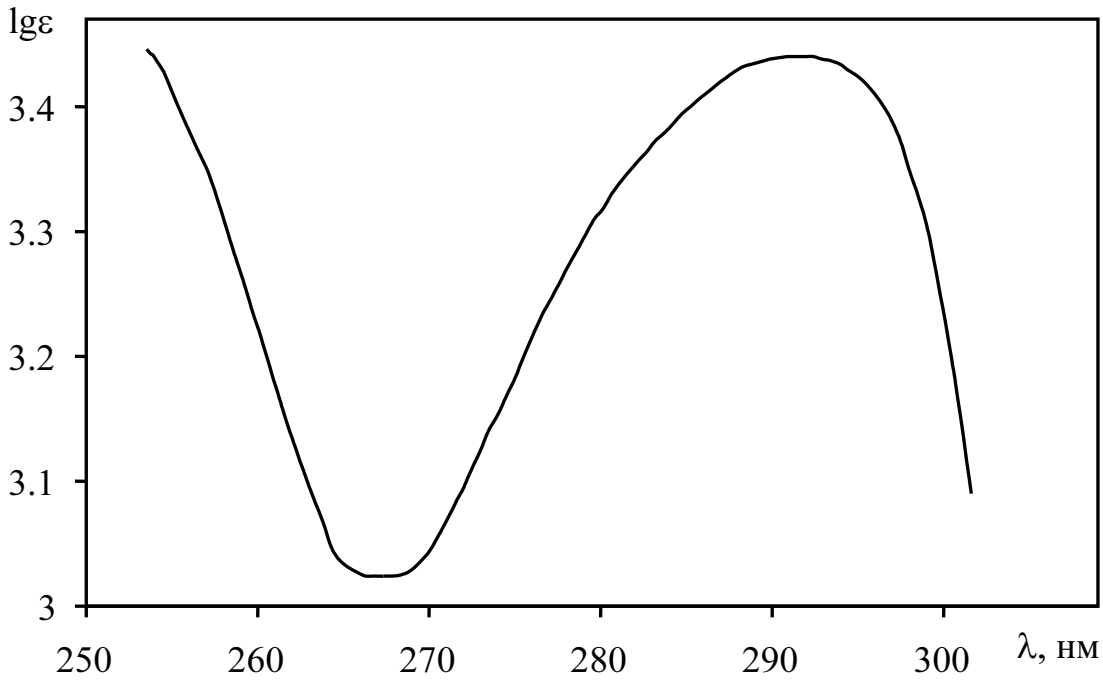




107. C_6H_7NO

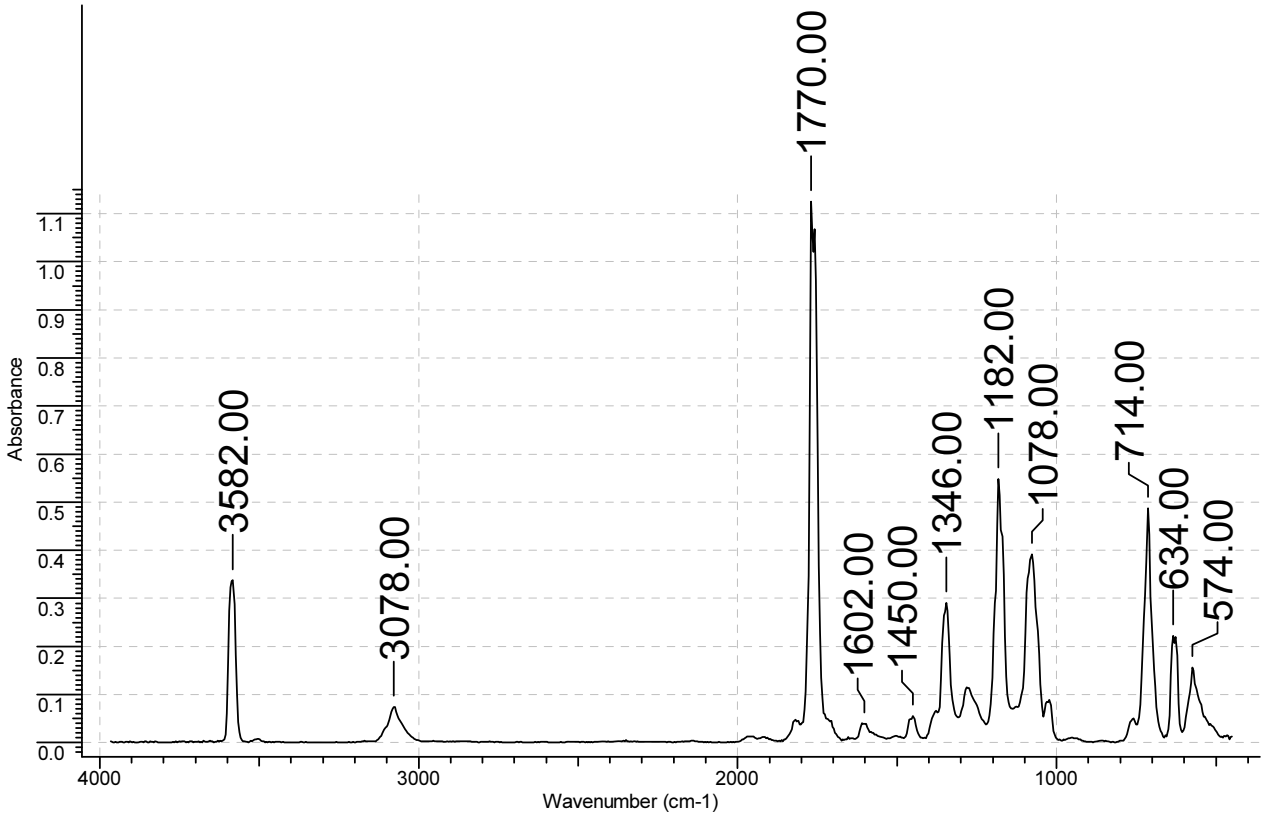
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

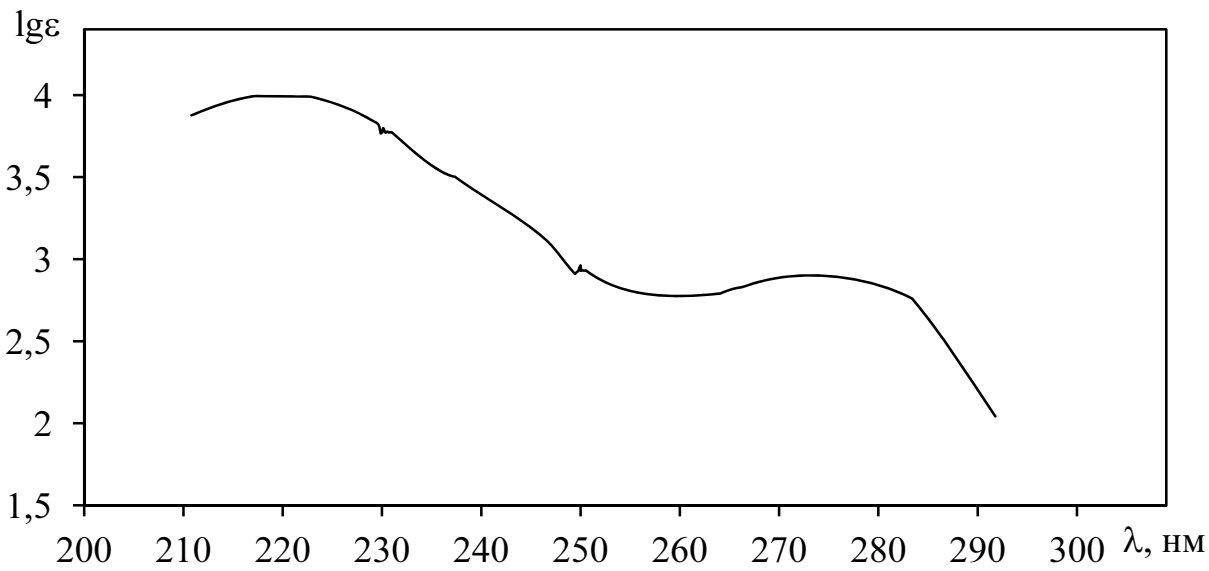




108. $C_7H_6O_2$

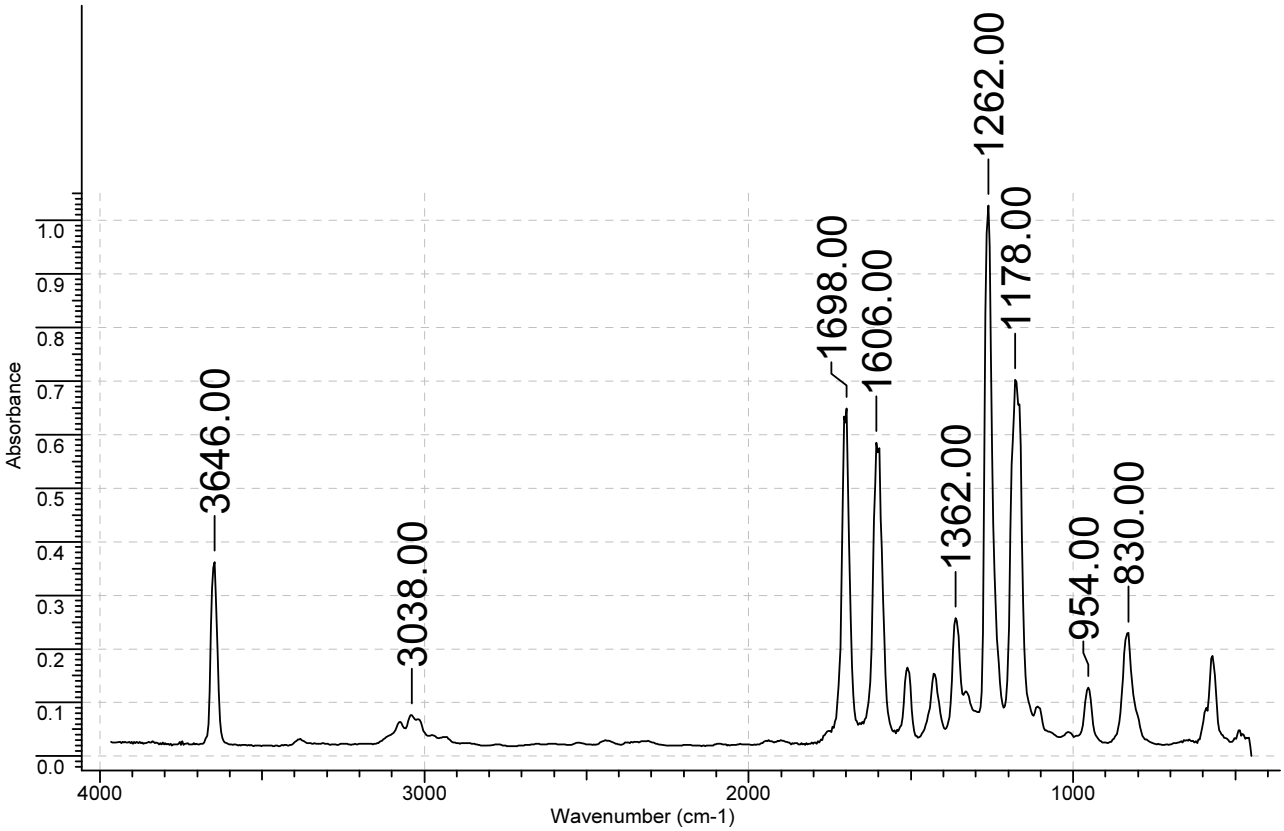
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

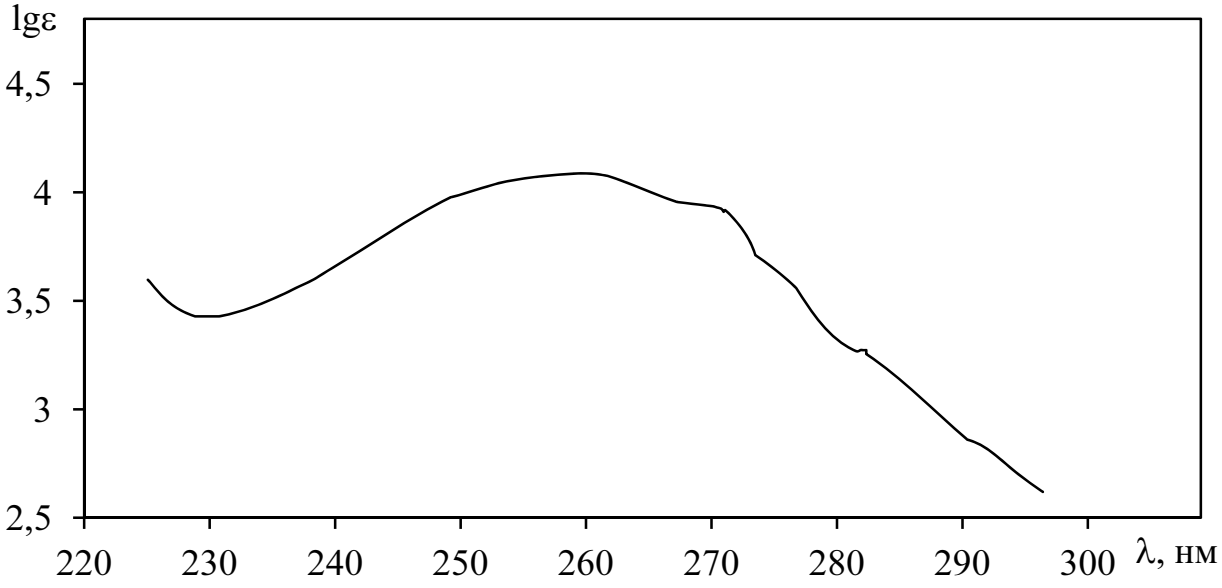




109. $C_8H_8O_2$

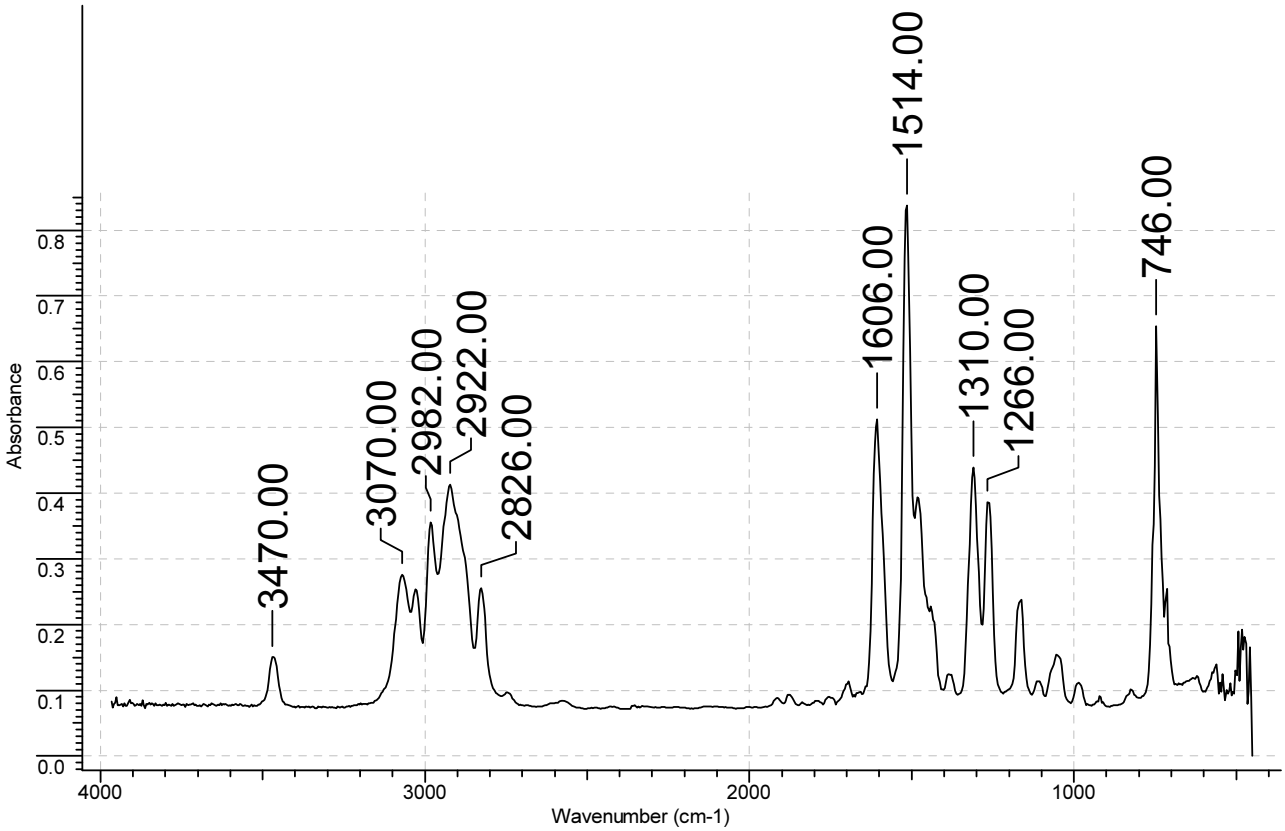
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

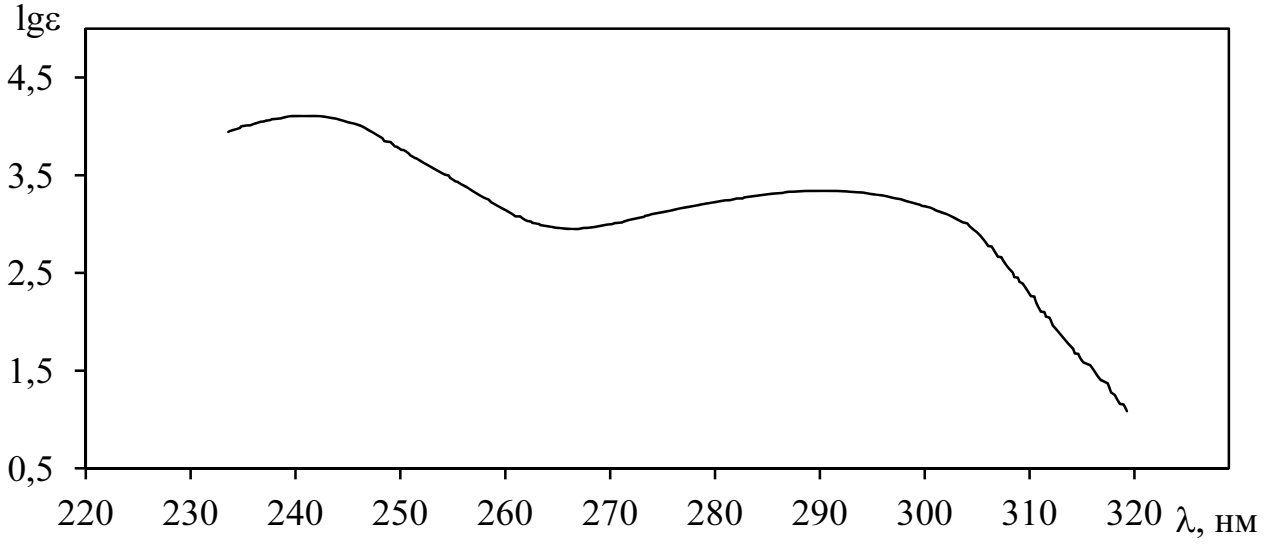




110. $C_8H_{11}N$

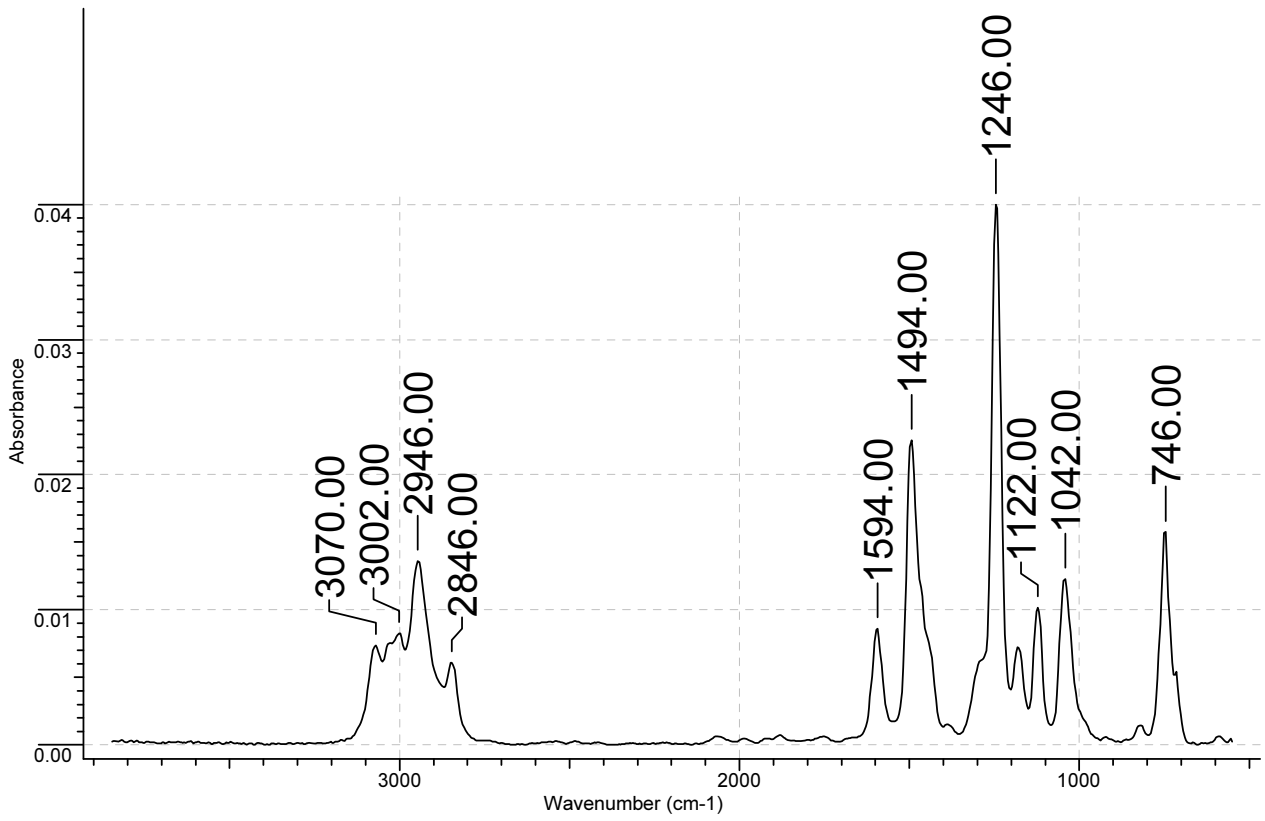
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

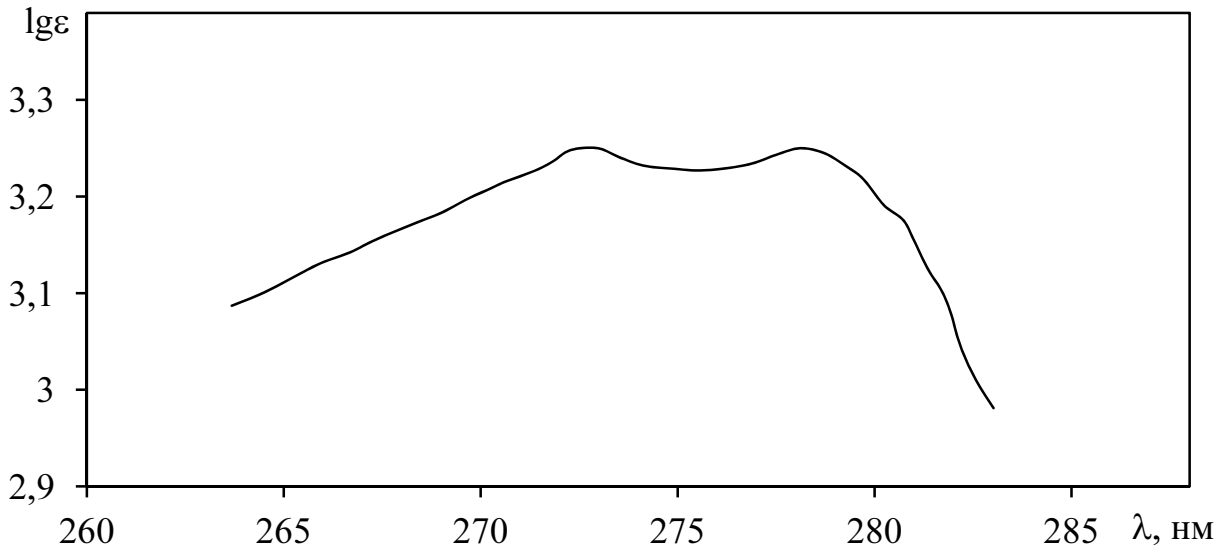




111. $C_8H_{10}O$

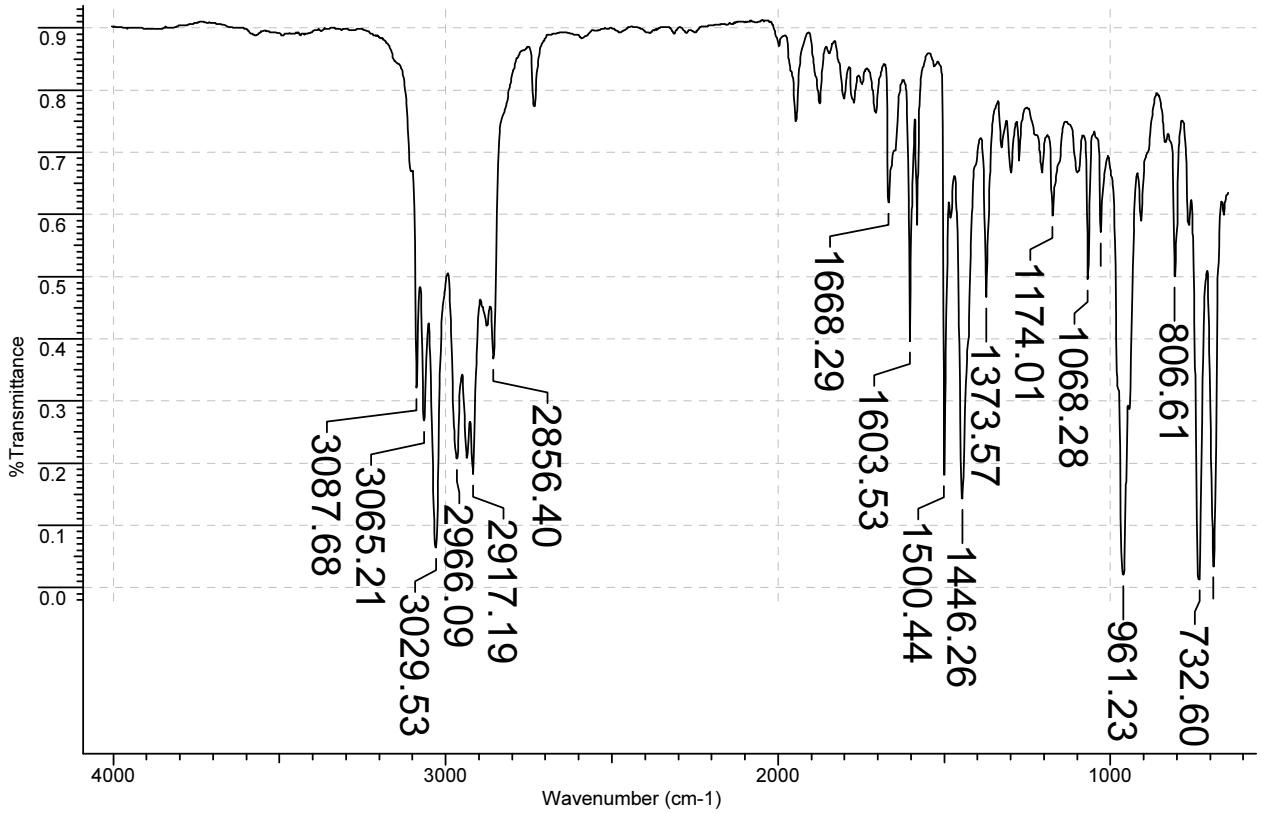
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

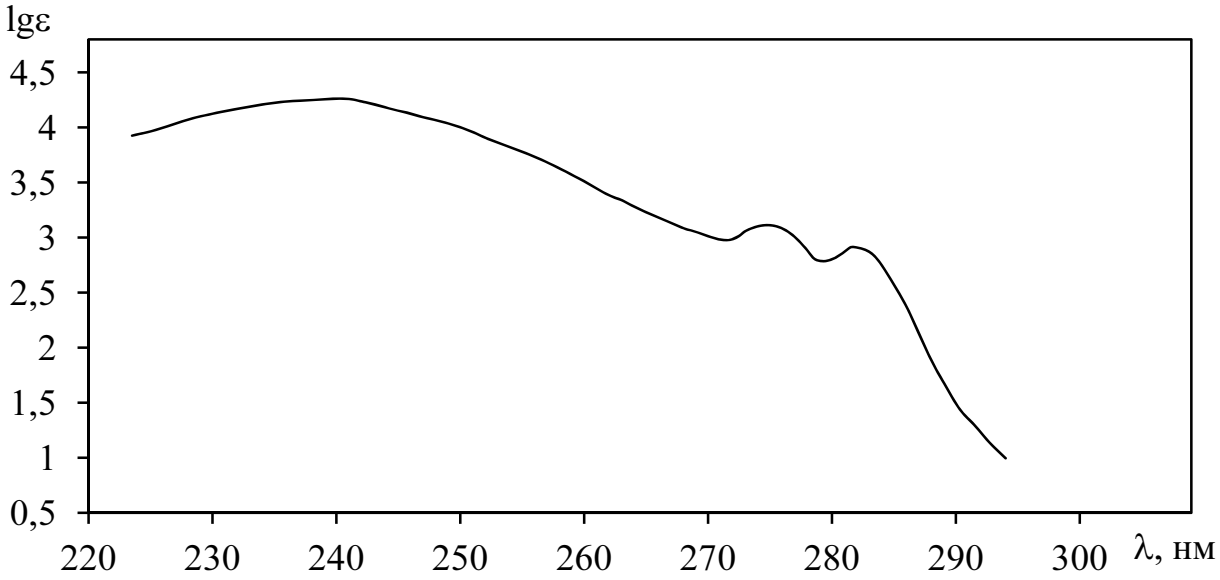




112.C_9H_{10}

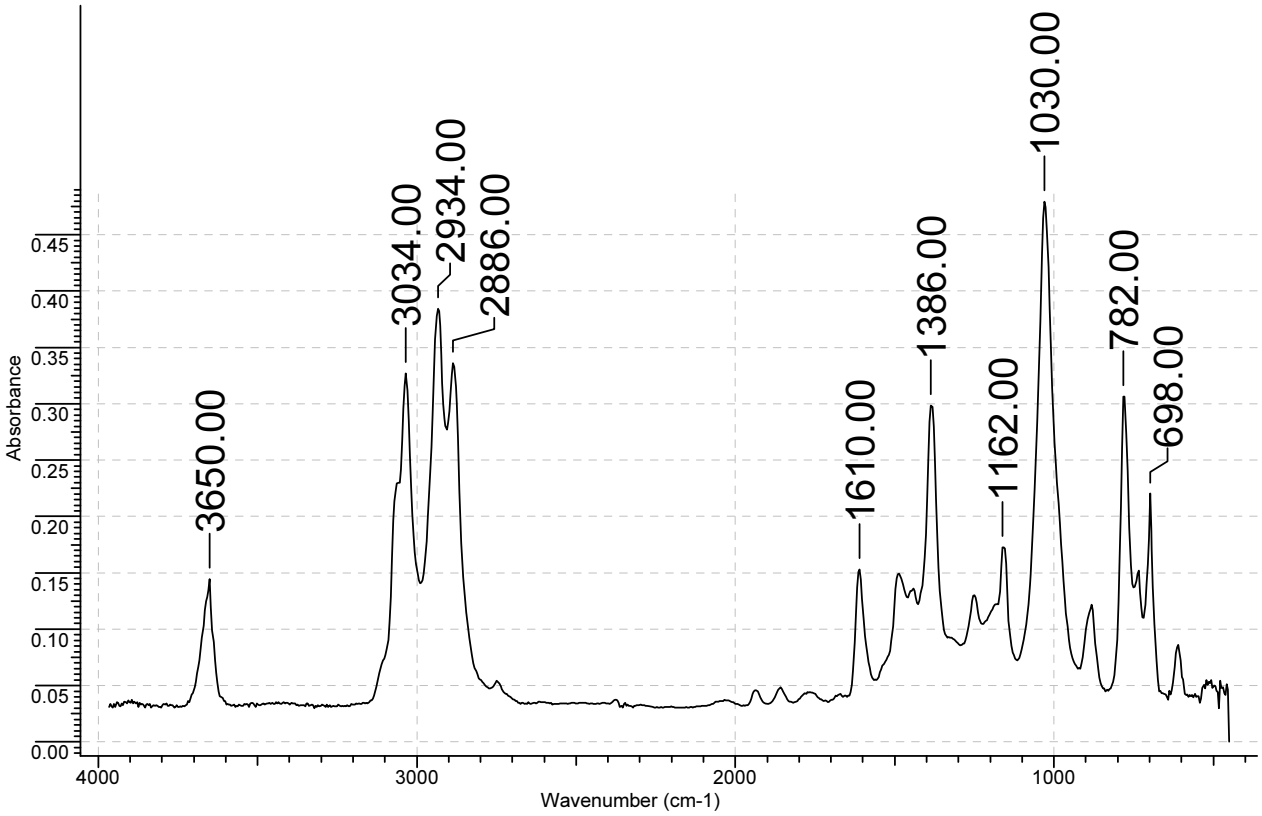
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

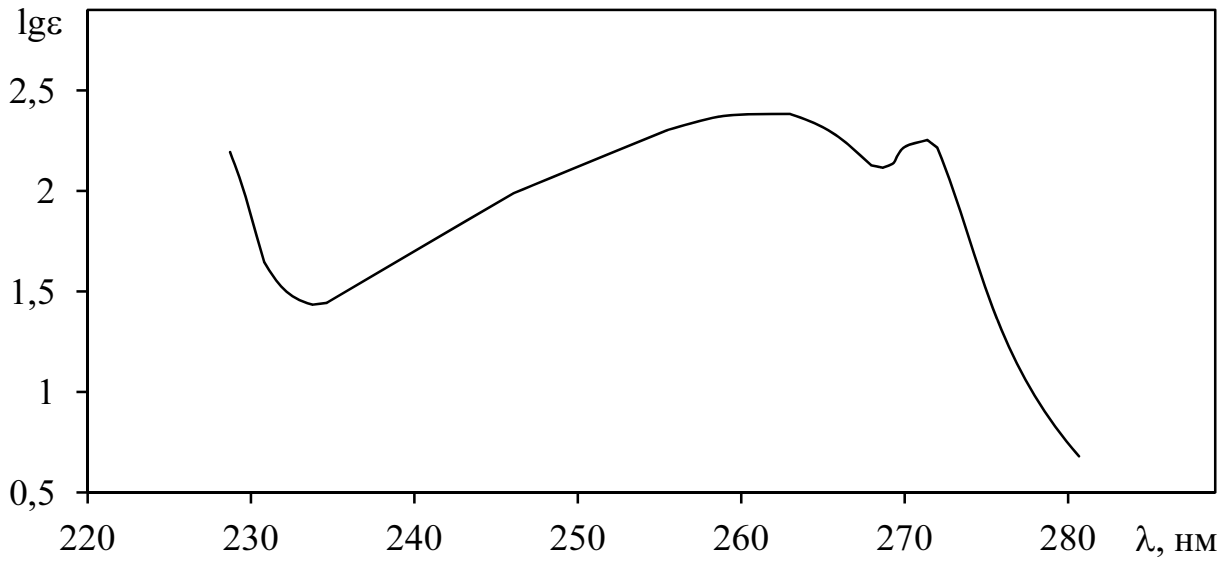




113. $C_8H_{10}O$

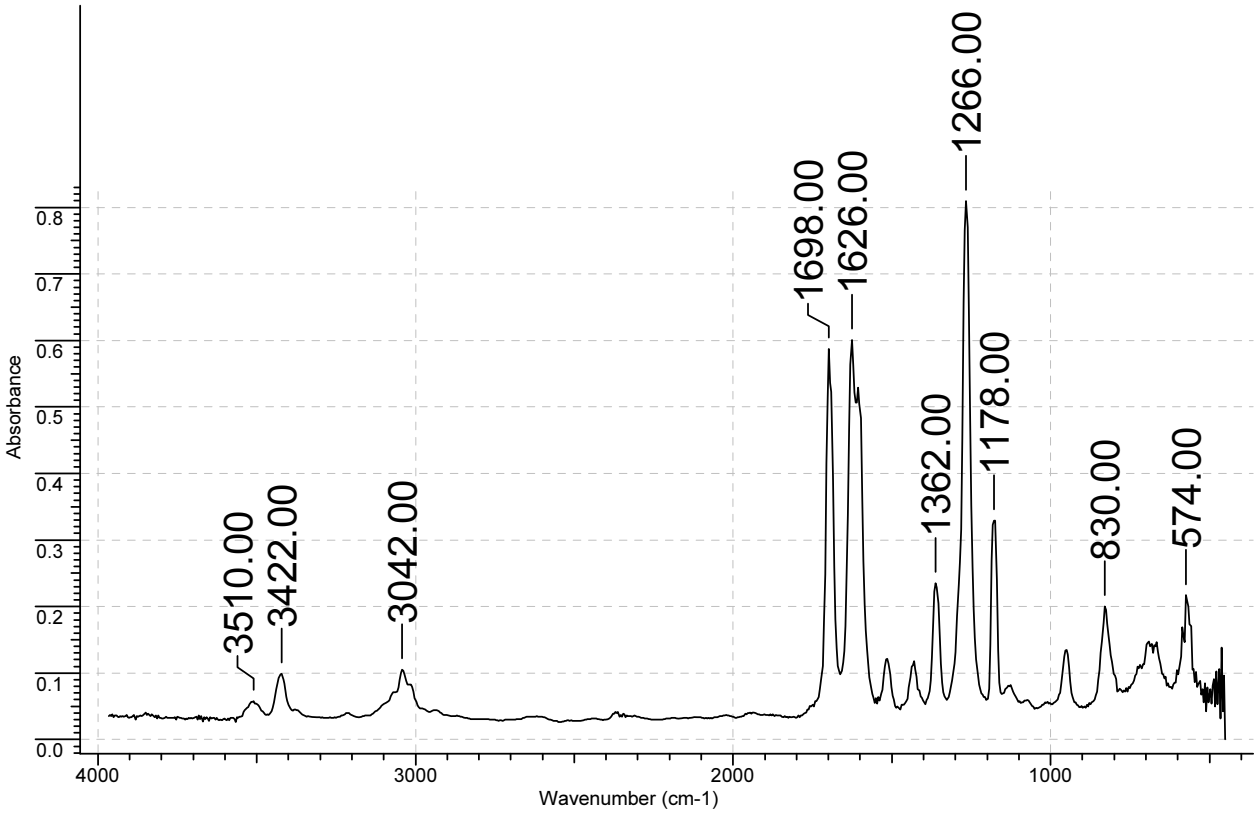
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

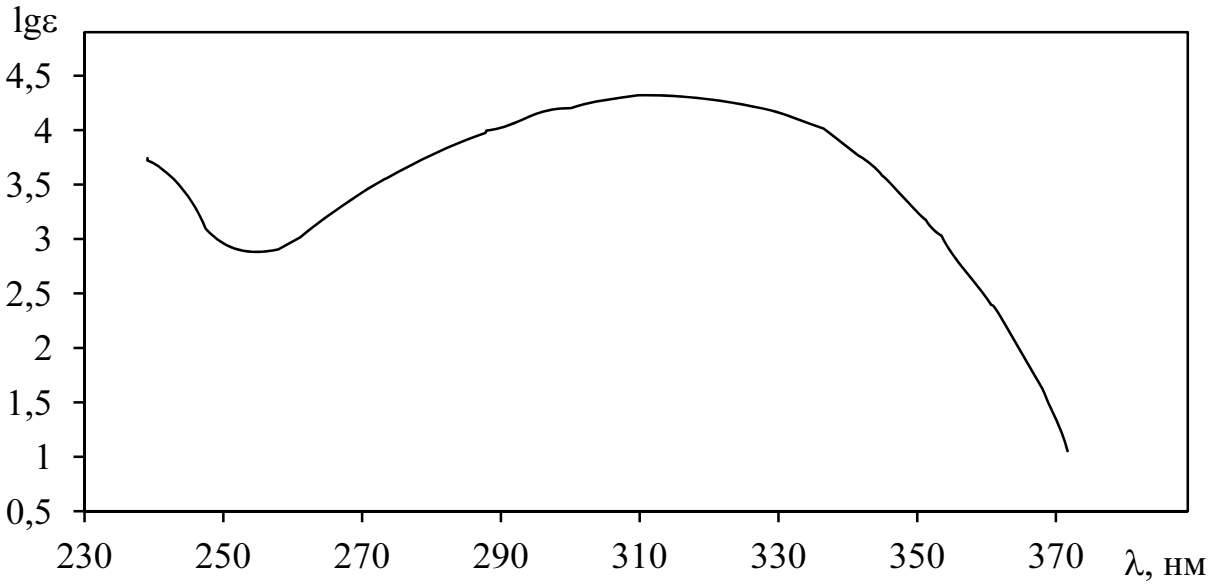




114. C_8H_9NO

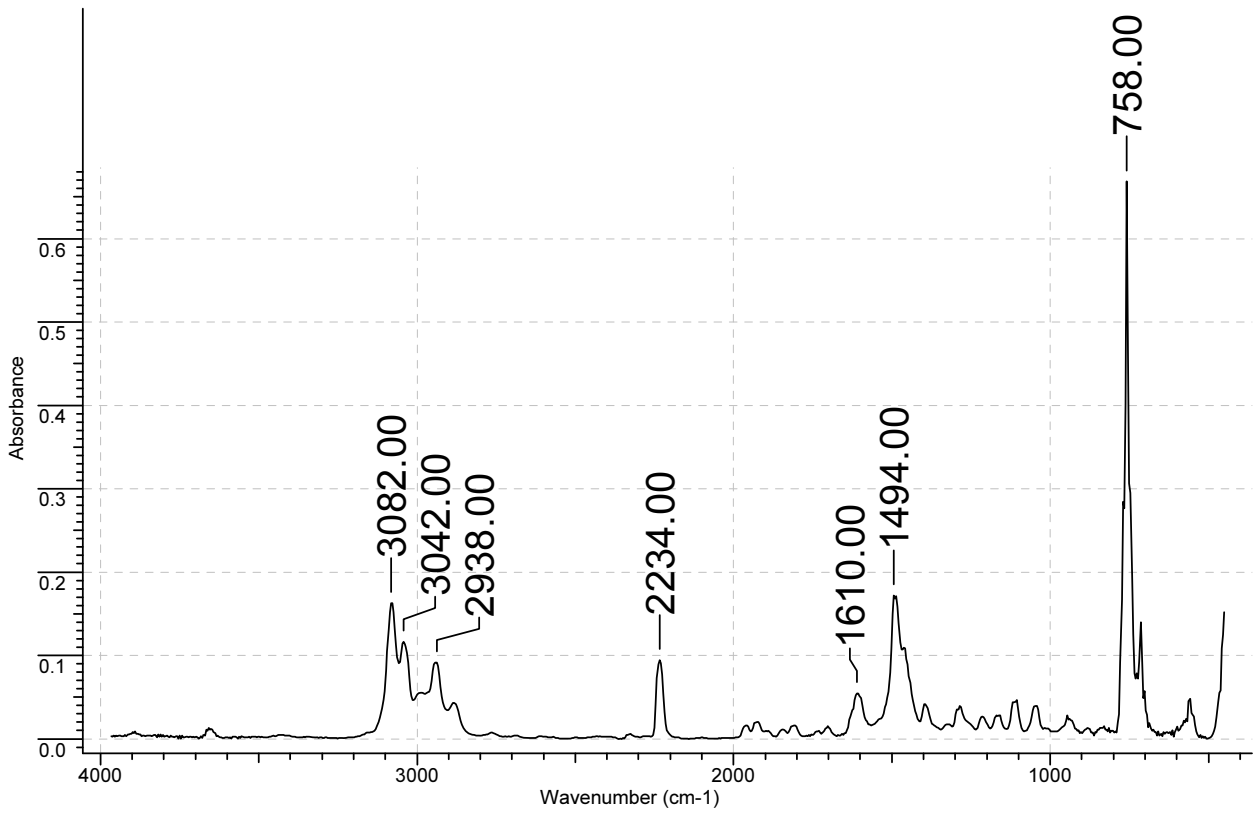
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

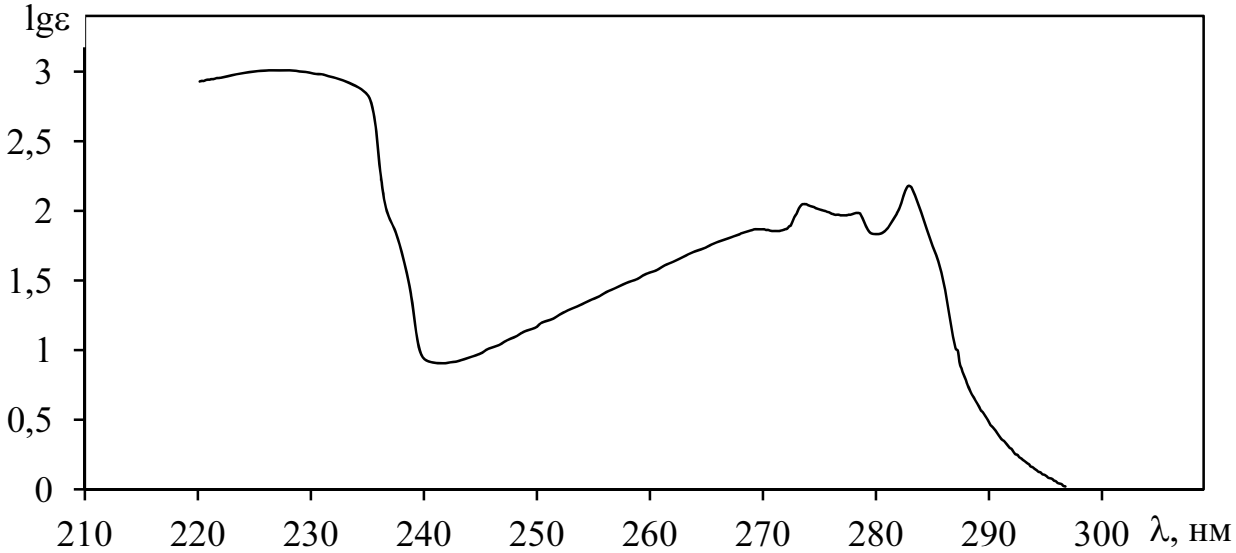




115. C_8H_7N

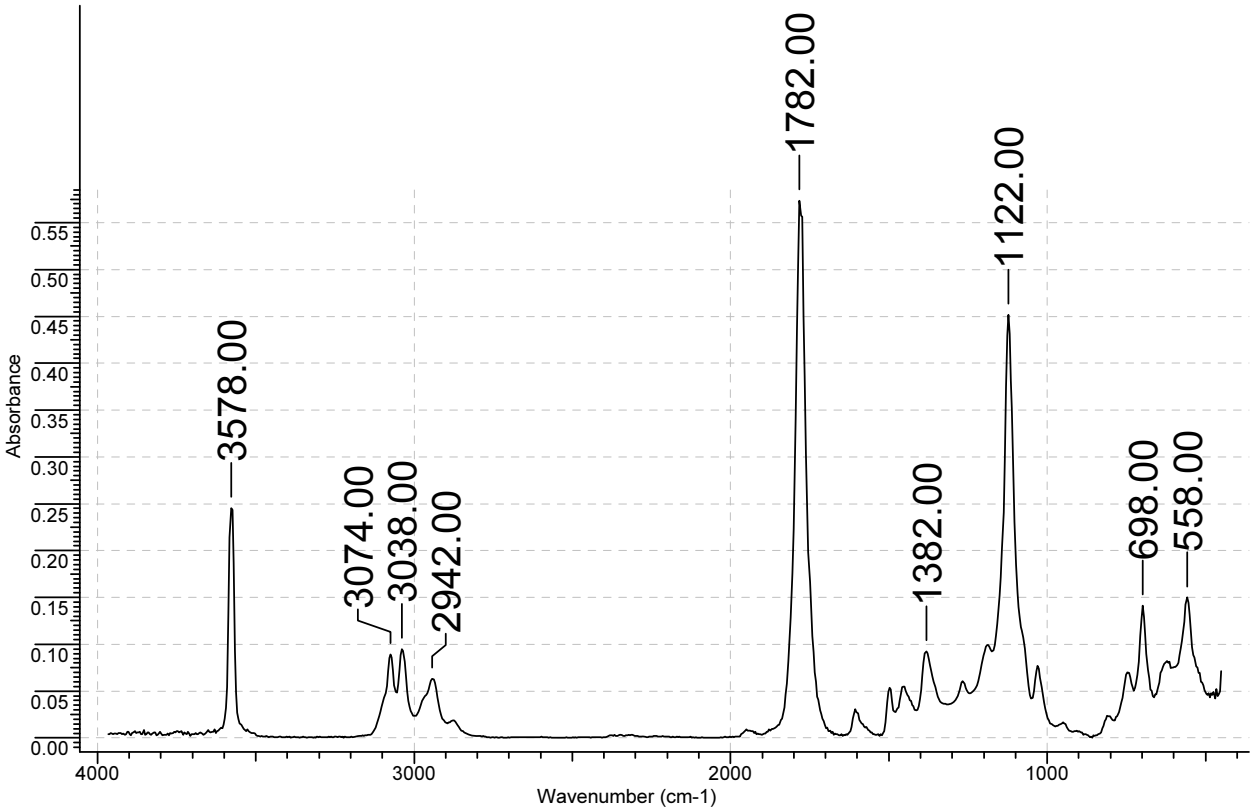
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

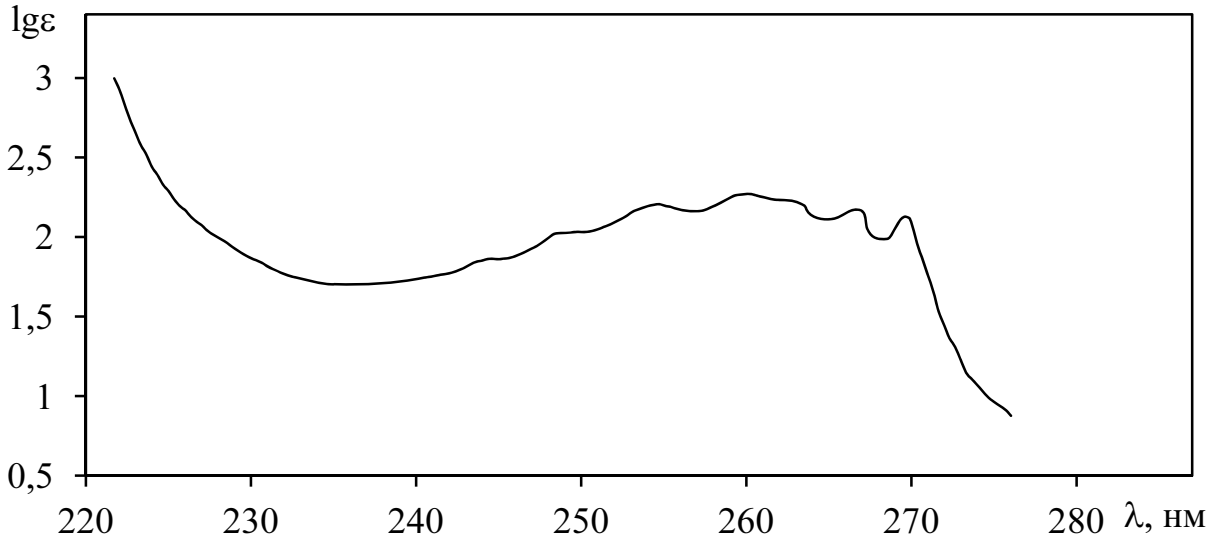




116. $C_9H_{10}O_2$

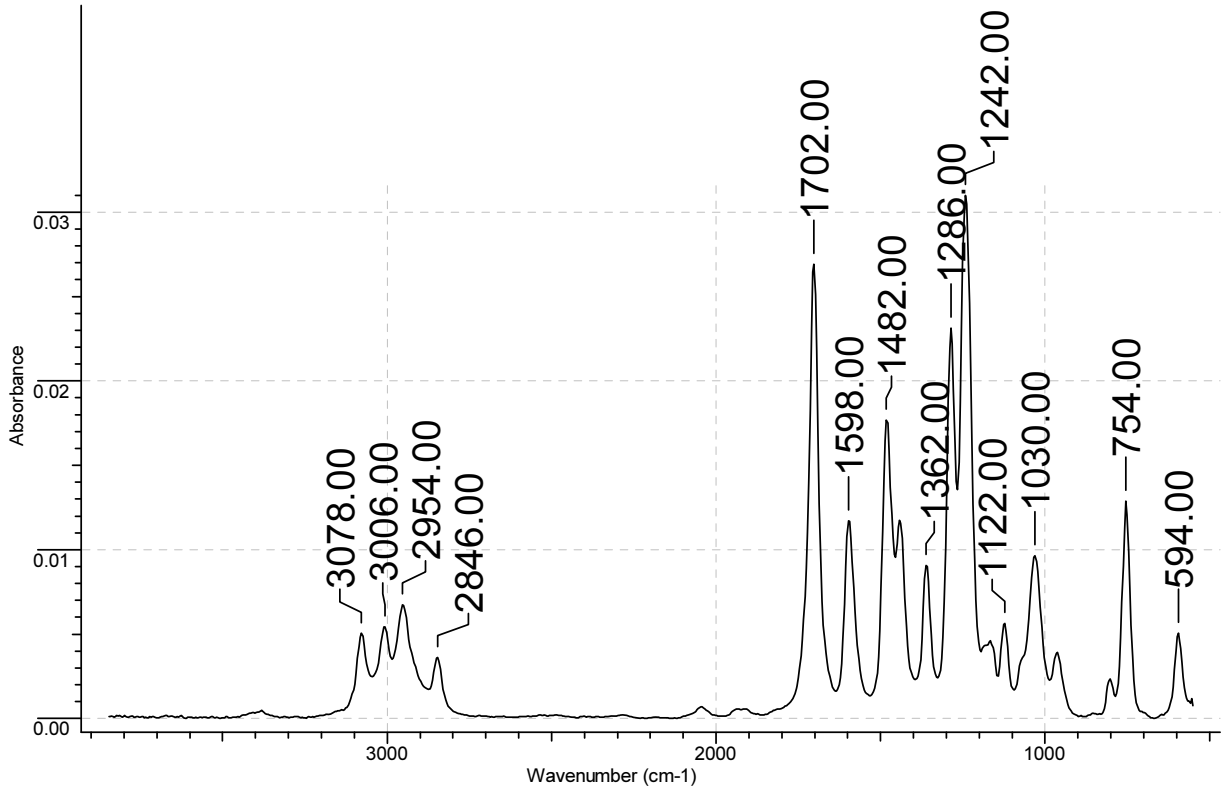
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

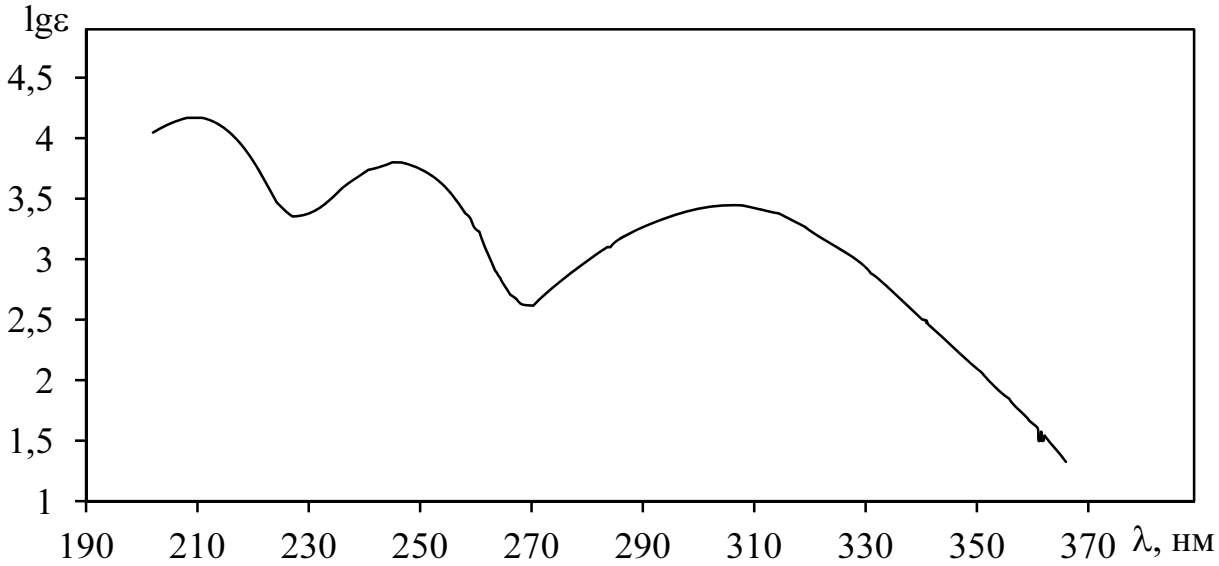




117. $C_9H_{10}O_2$

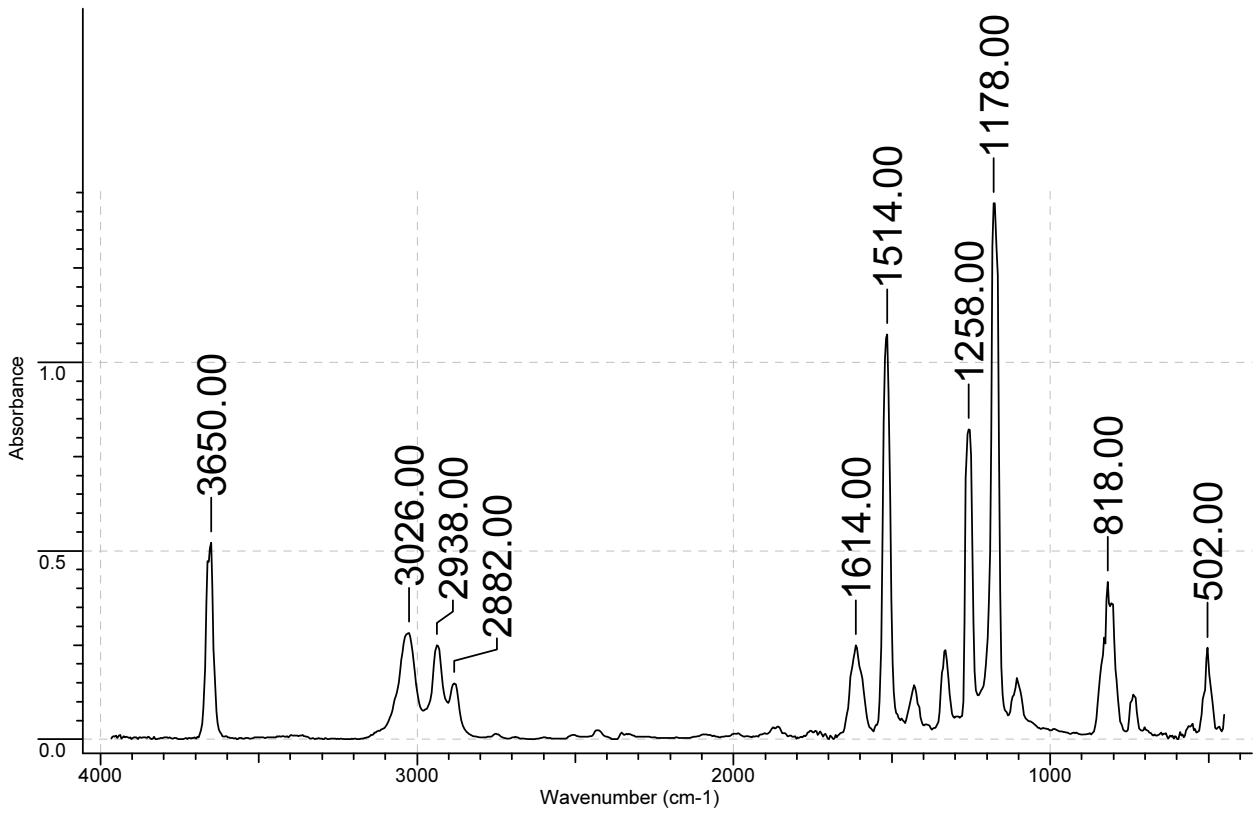
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

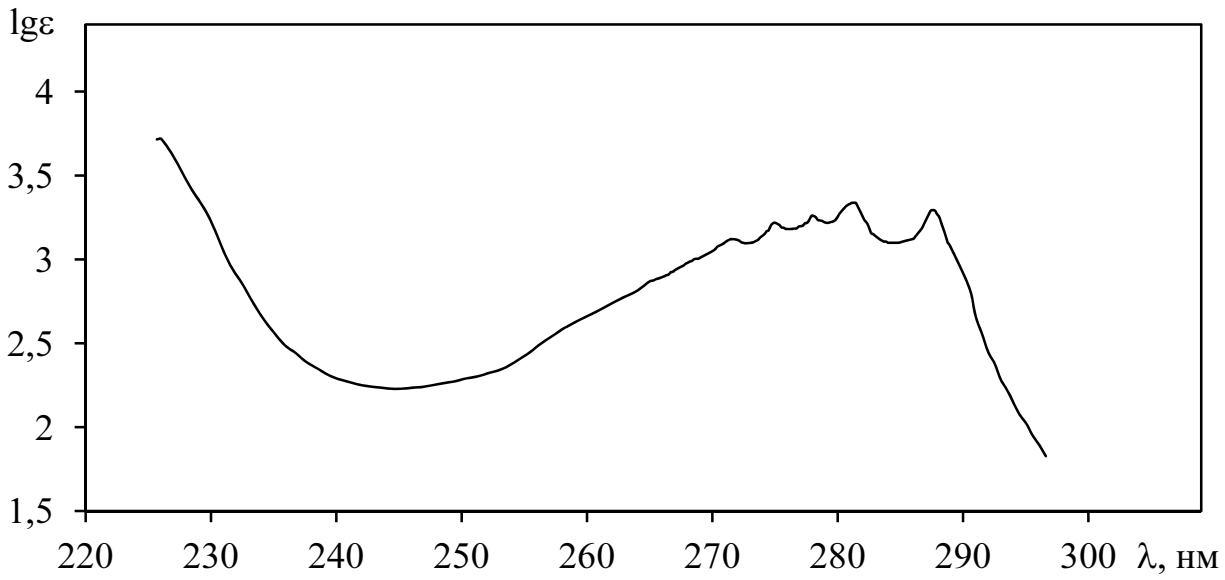




118. C_7H_8O

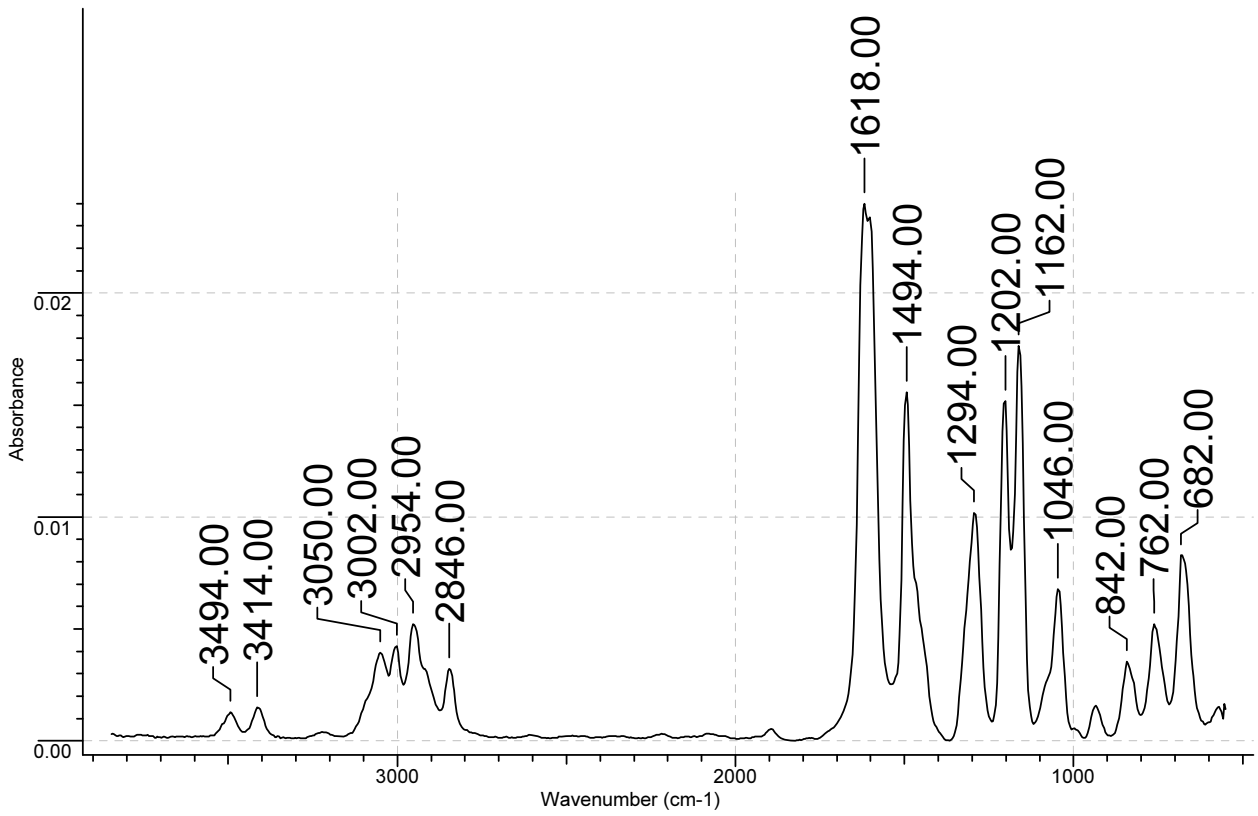
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

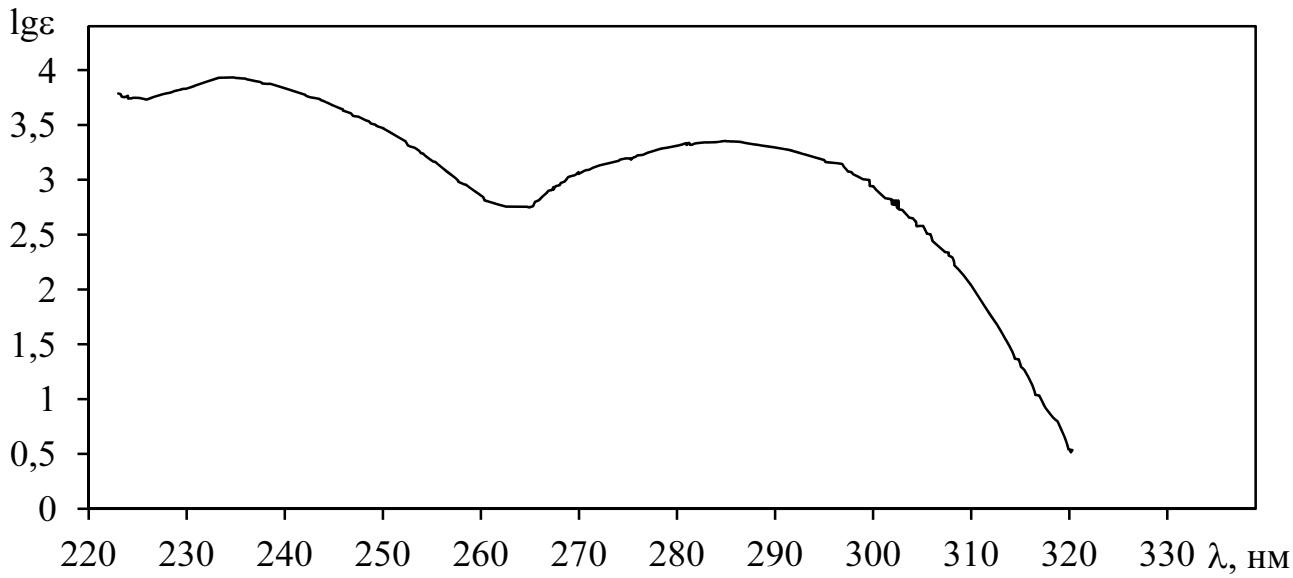




119. C_7H_9NO

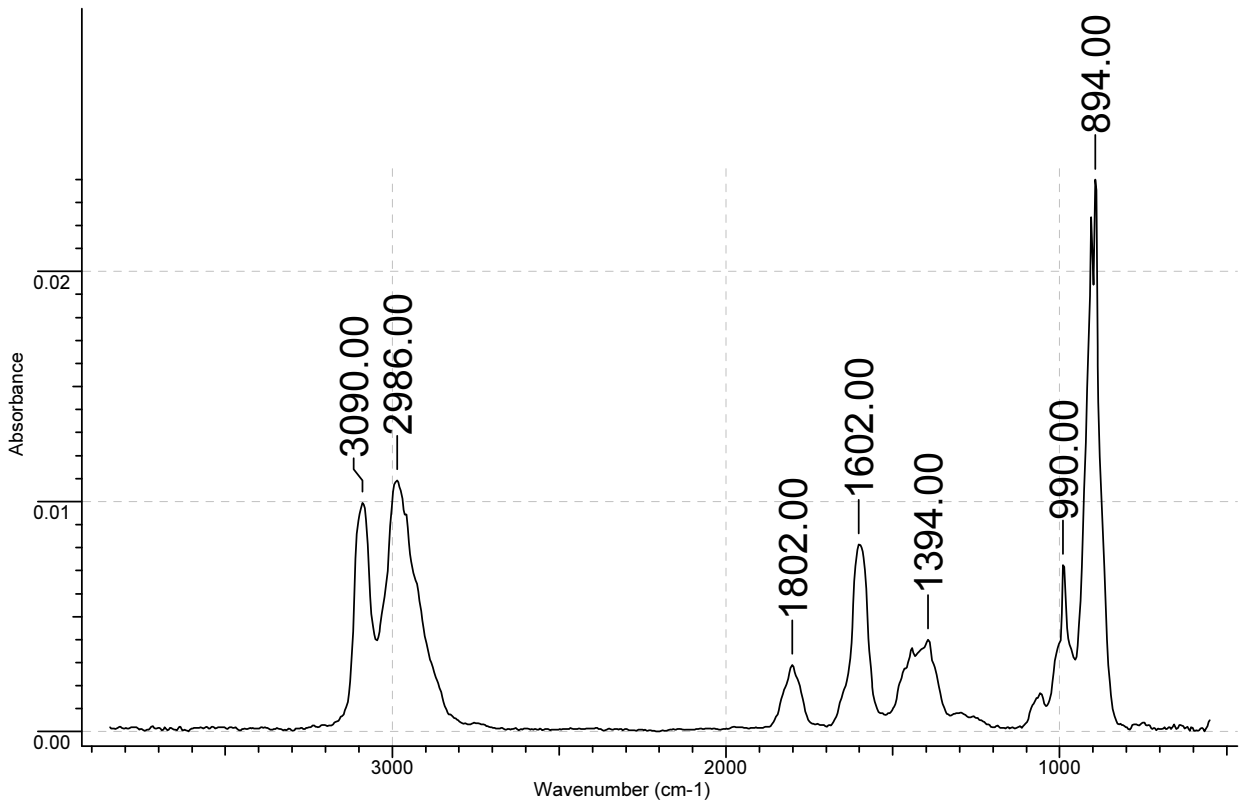
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

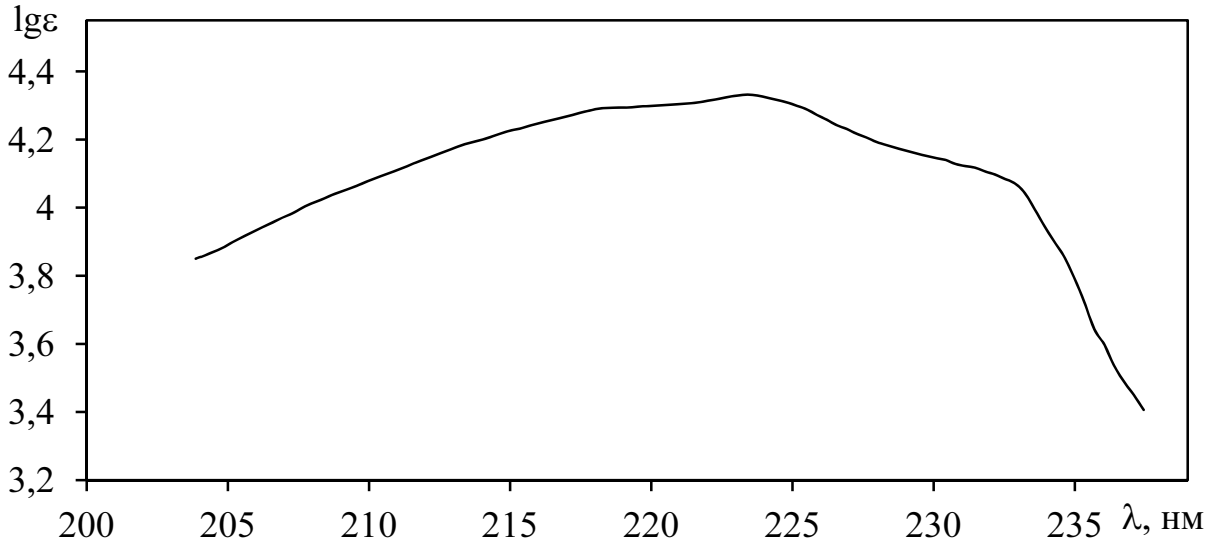




120. C_5H_8

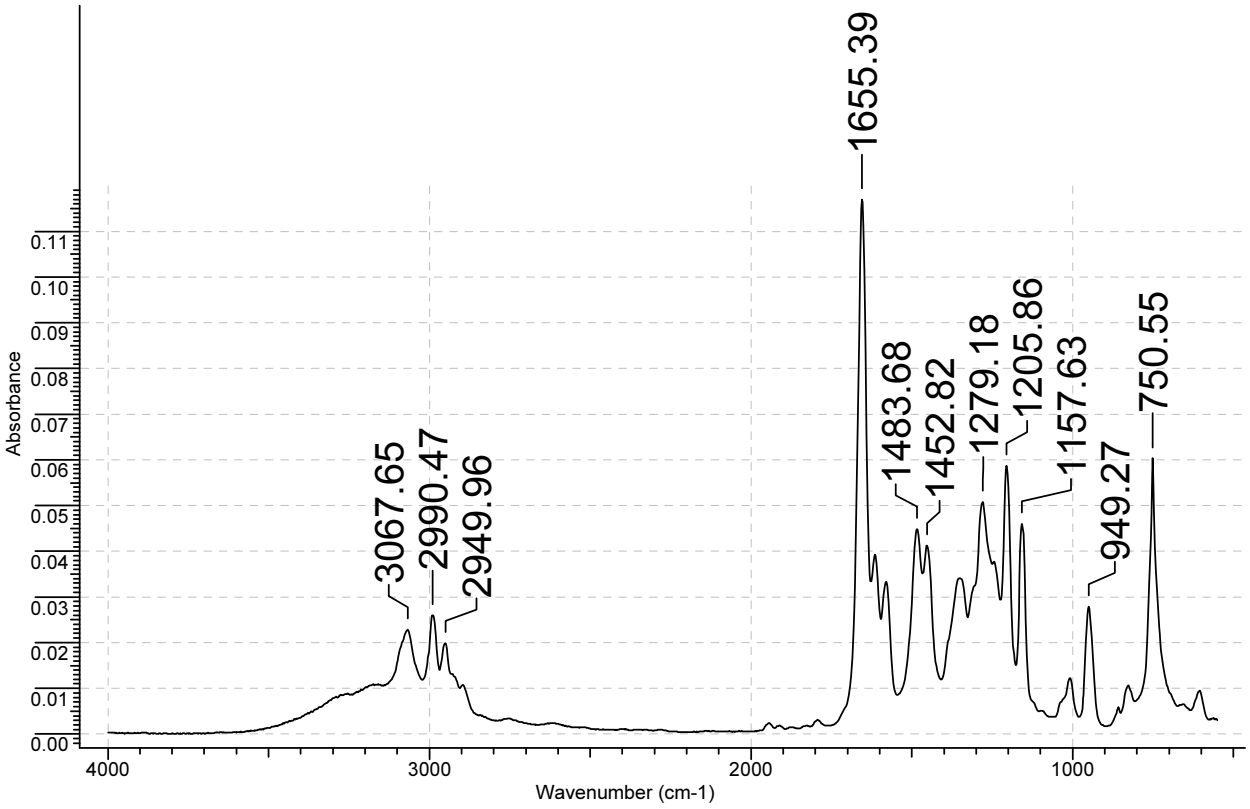
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

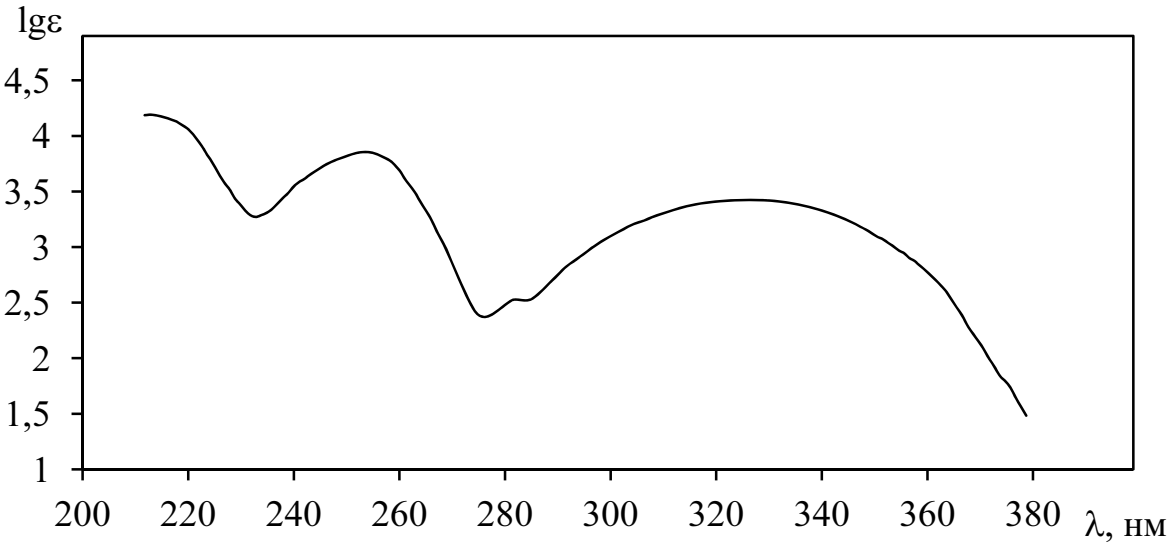




121. $C_9H_{10}O_2$

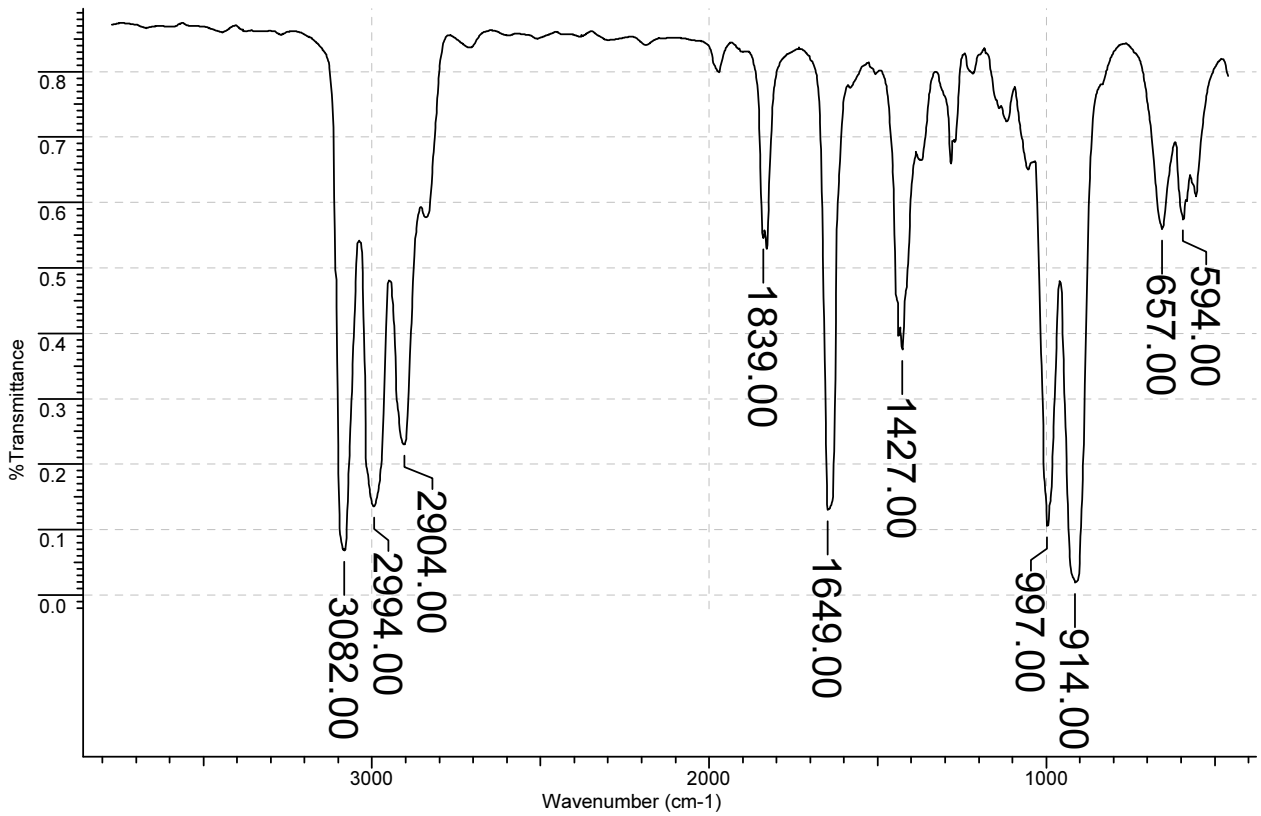
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

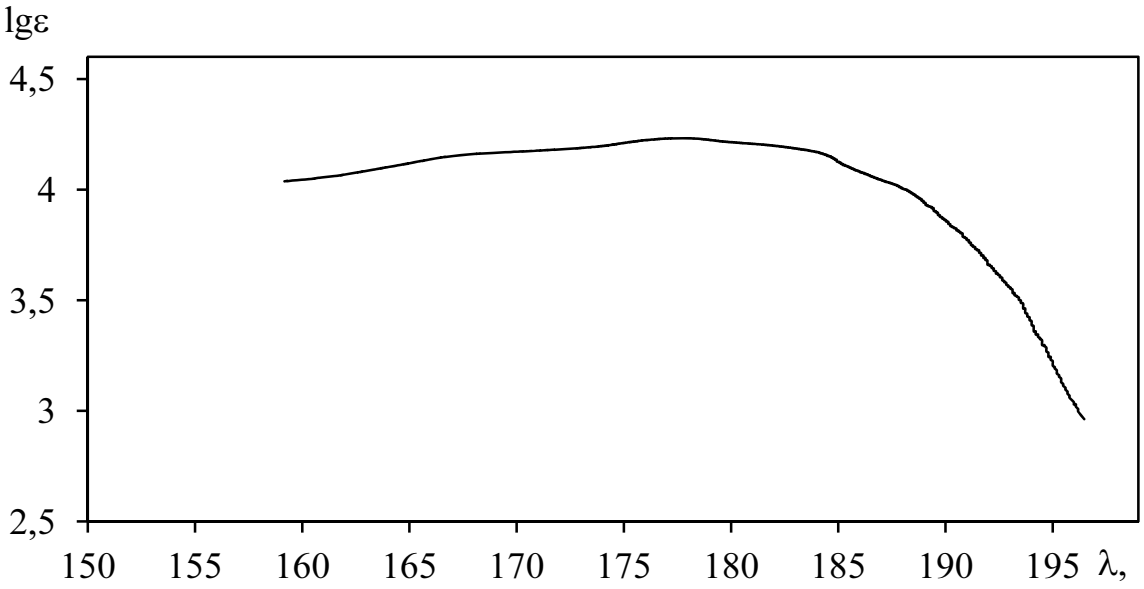




122. C_5H_8

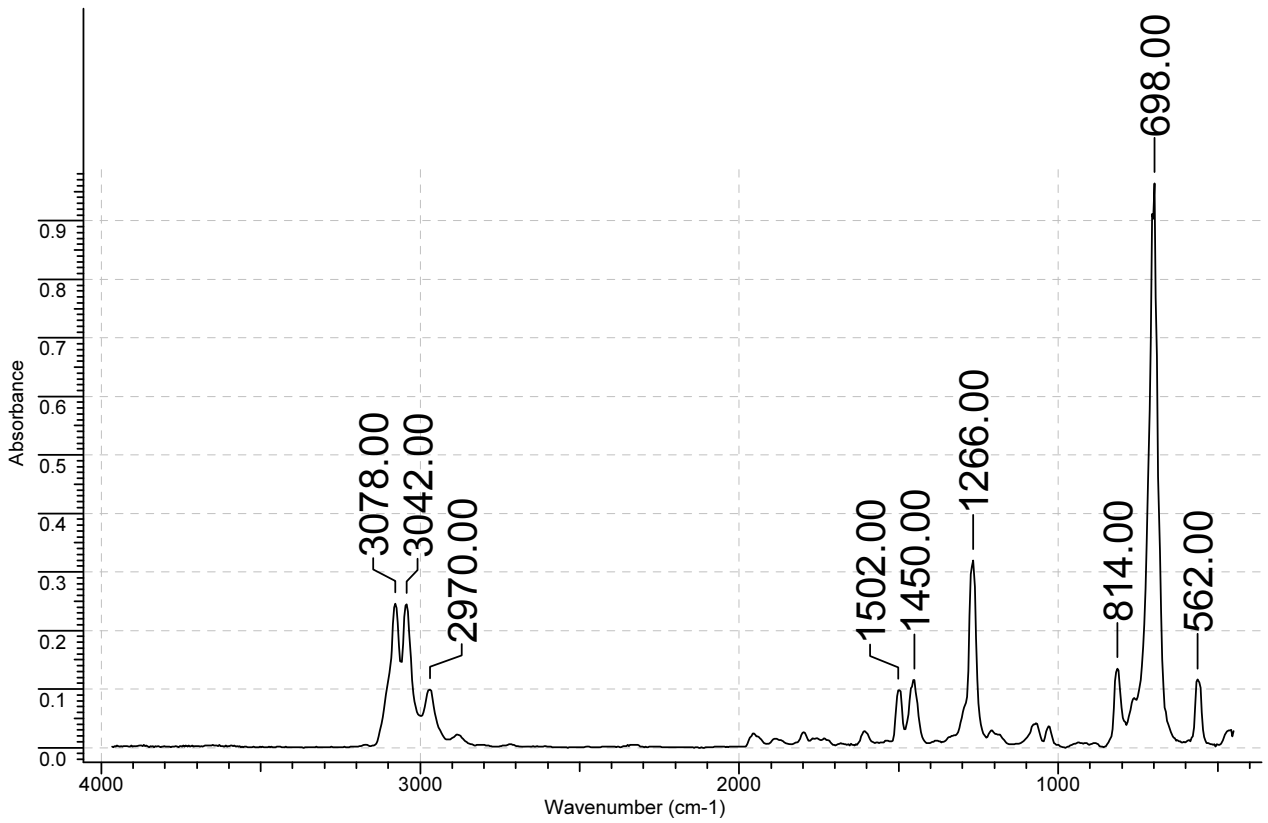
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

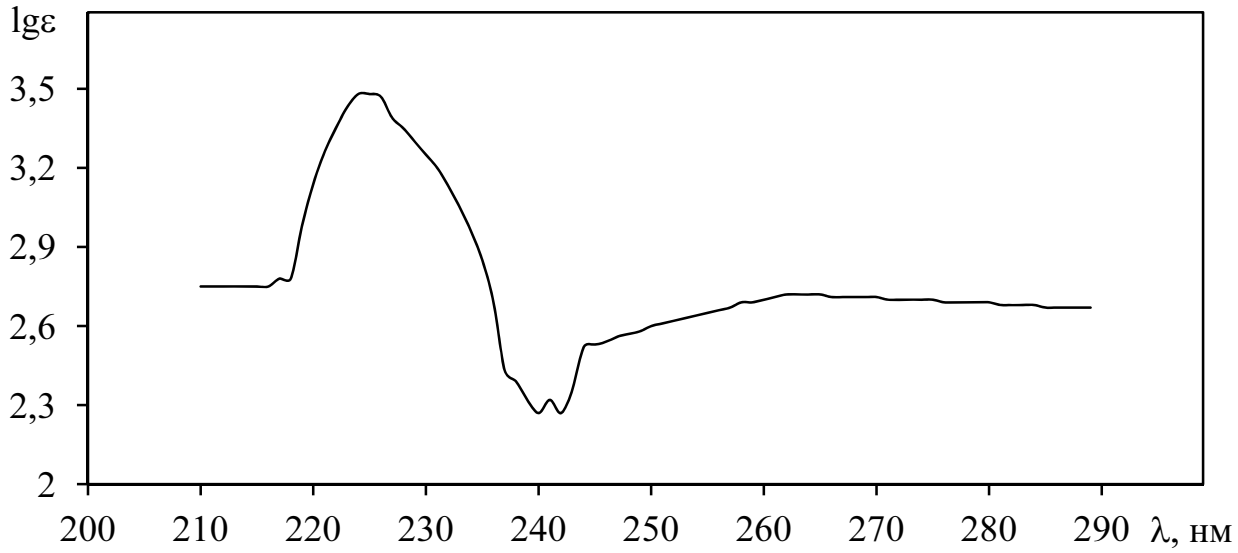




123. C_7H_7Cl

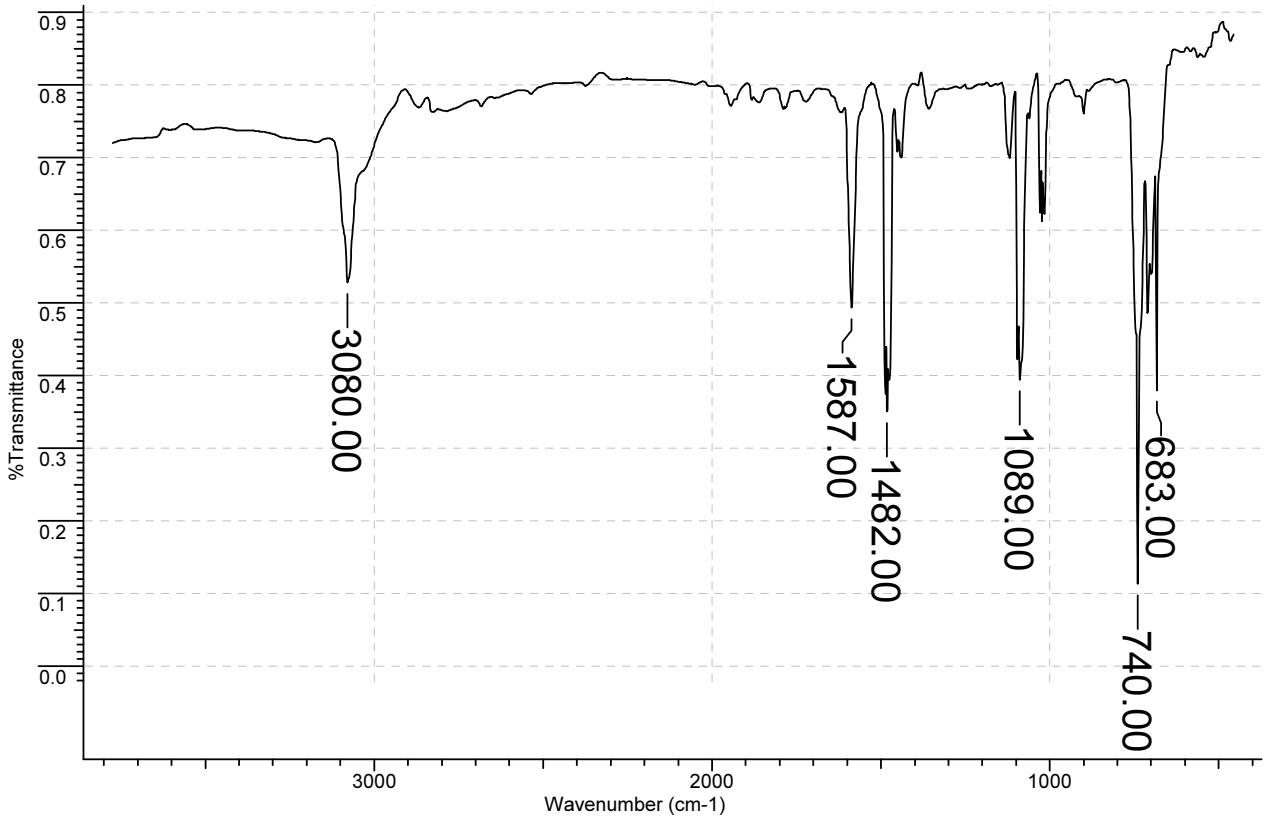
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

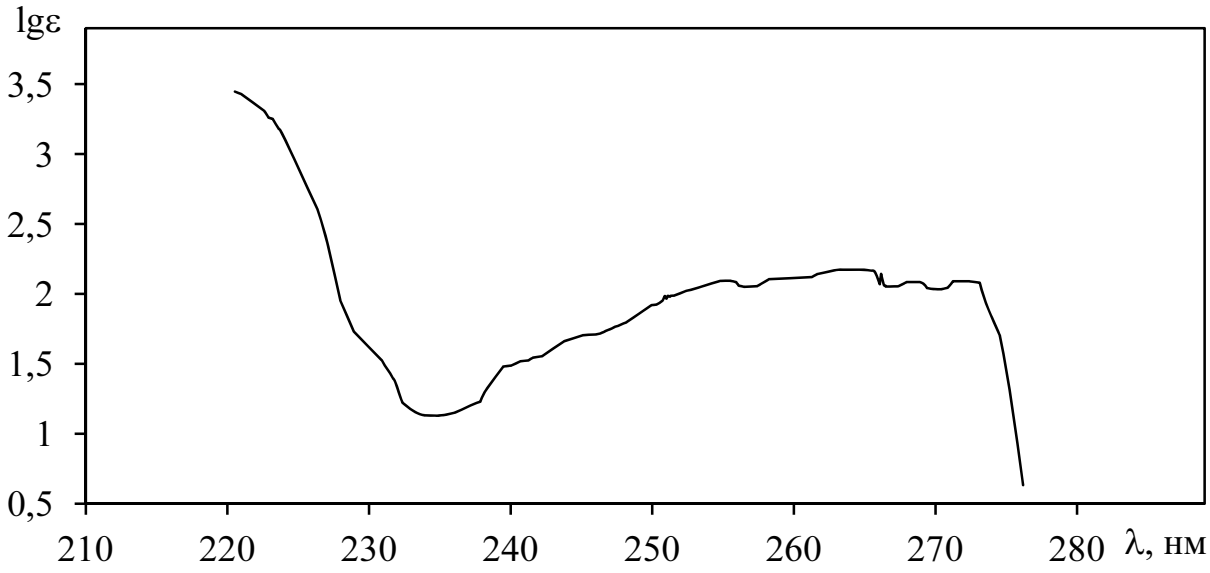




124. C_6H_5Cl

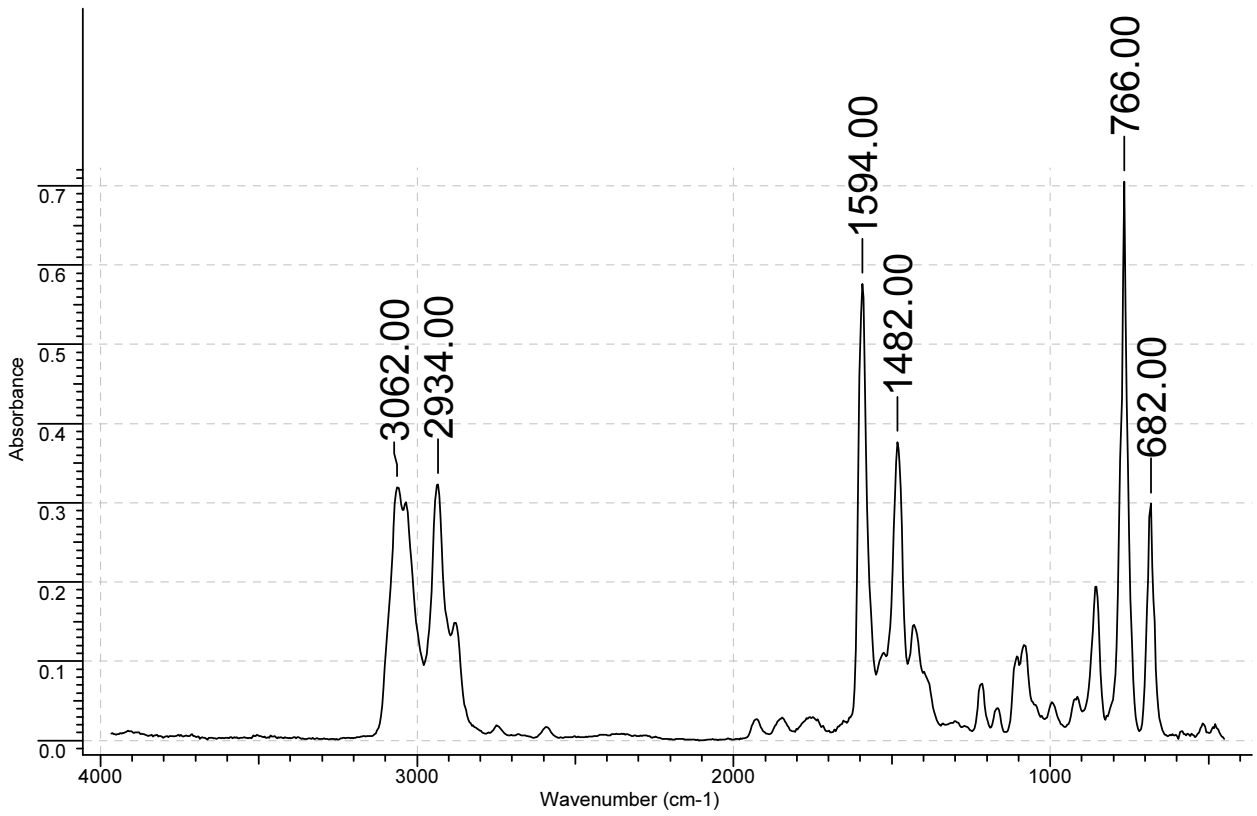
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

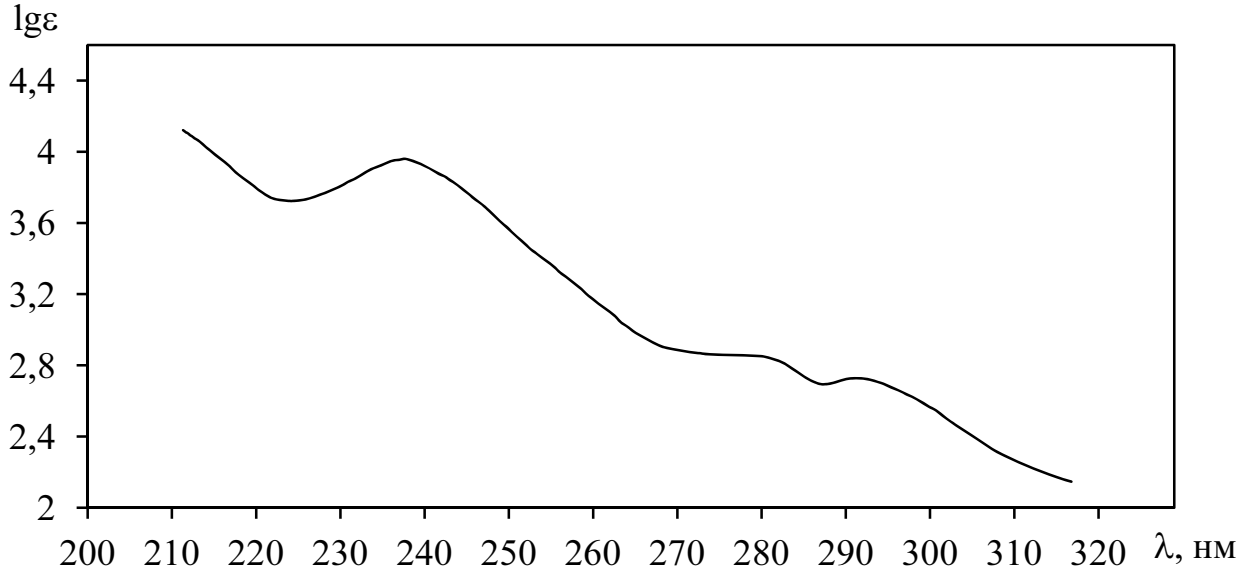




125. C_7H_8S

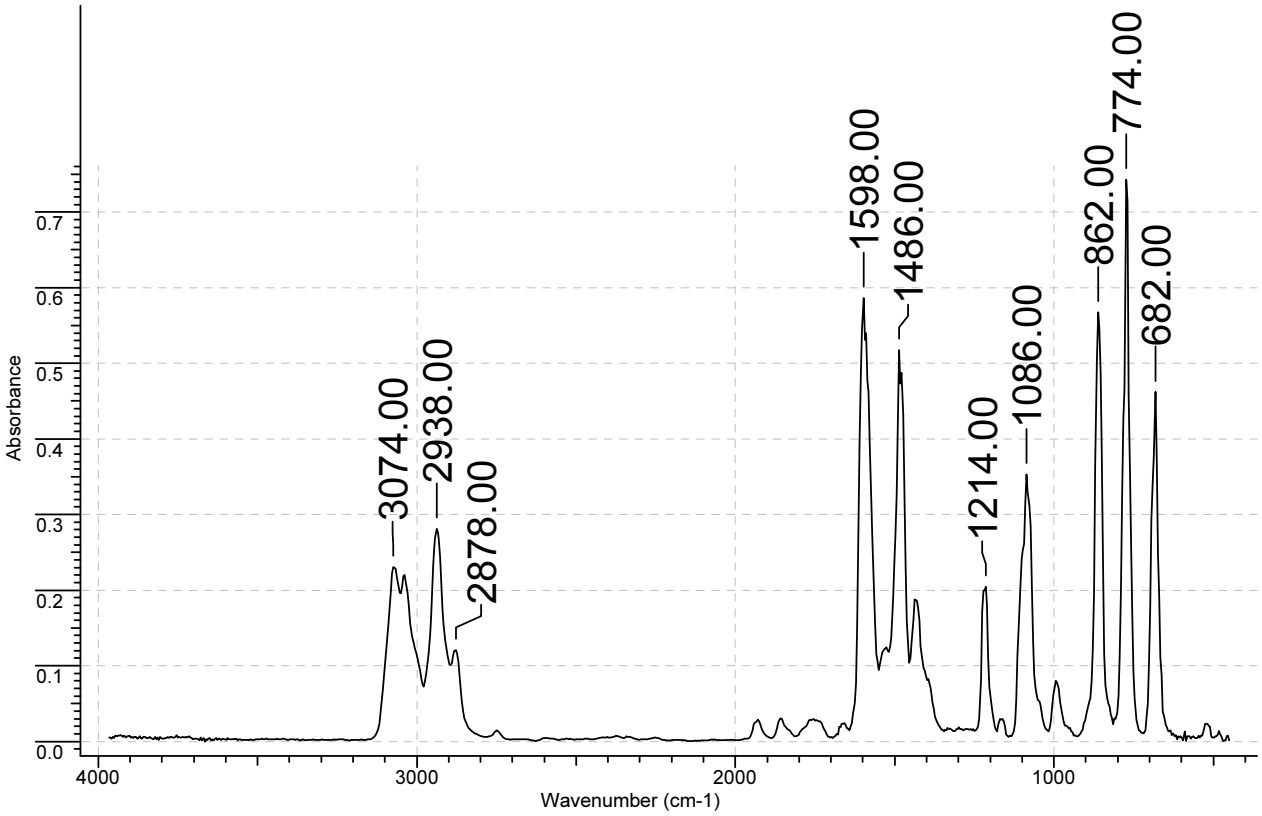
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

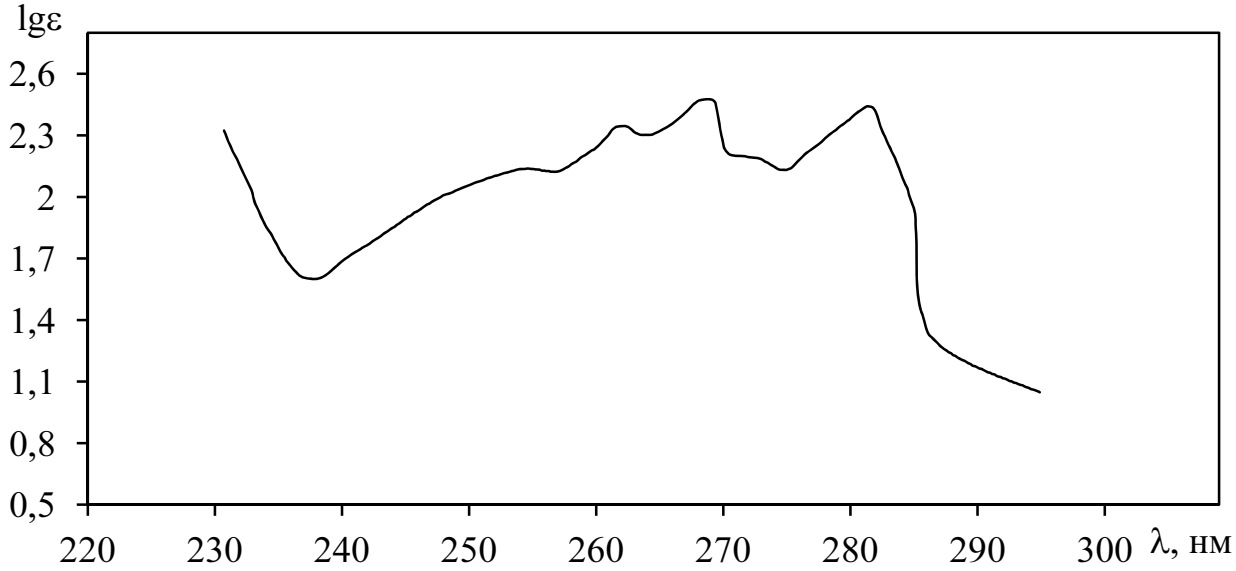




126. C_7H_7Cl

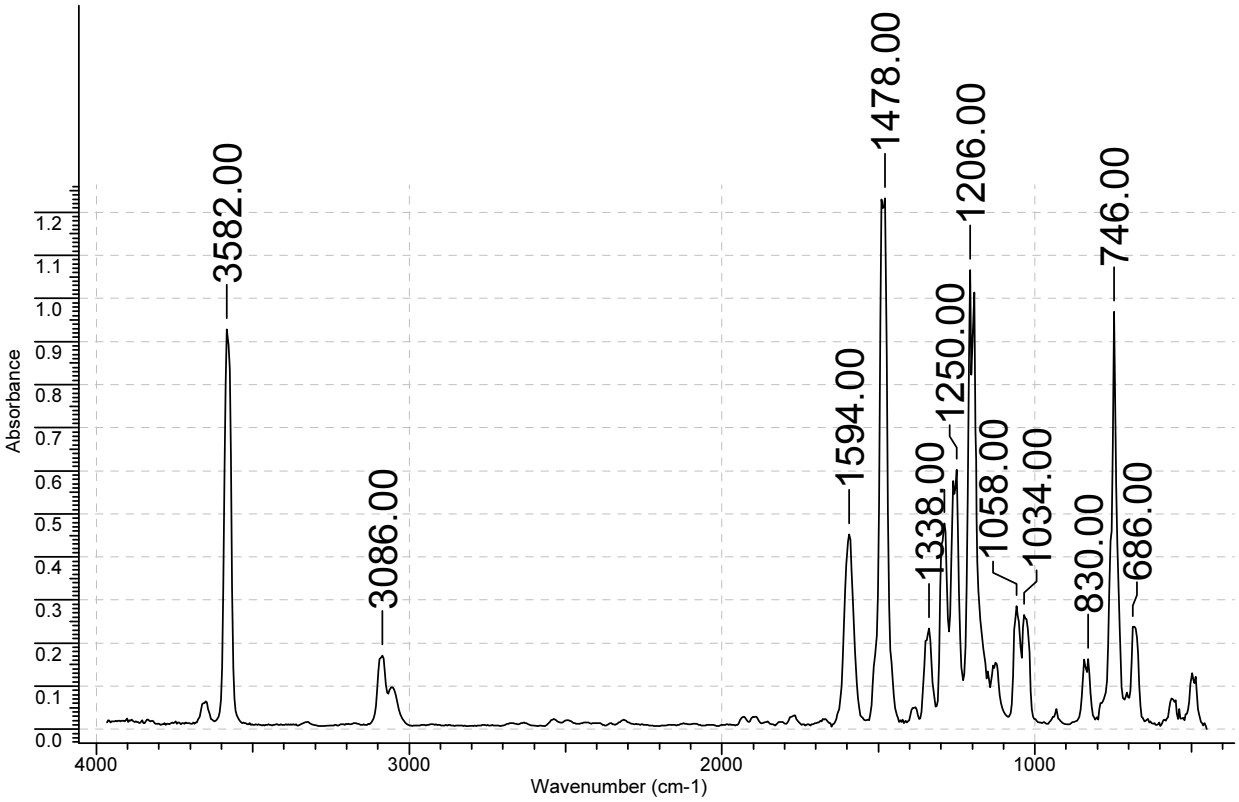
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

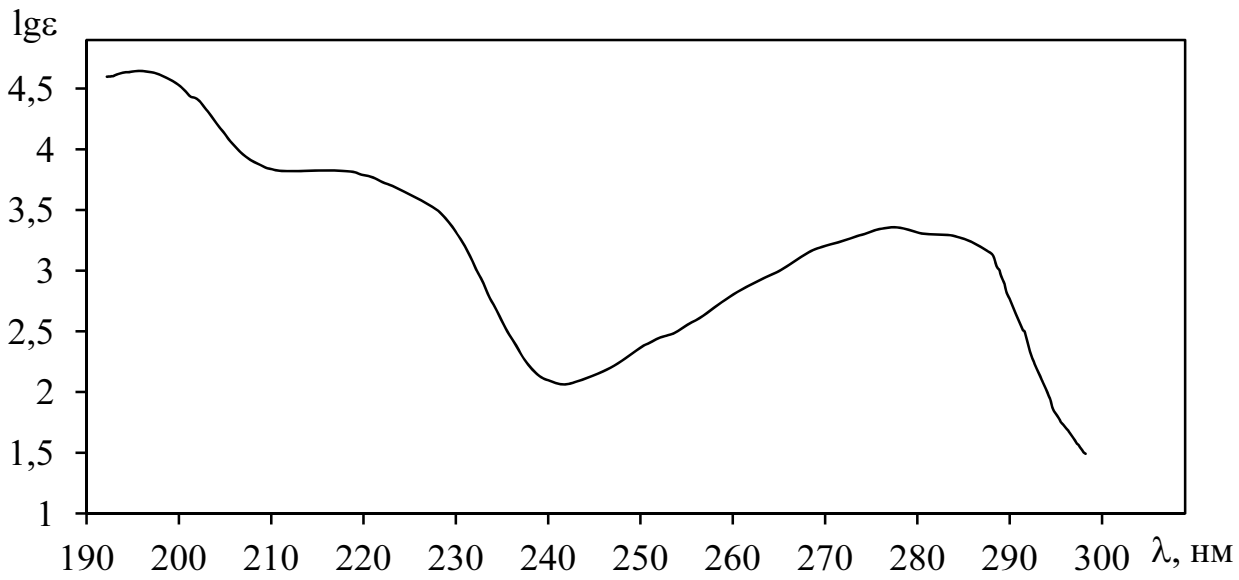




127. C_6H_5ClO

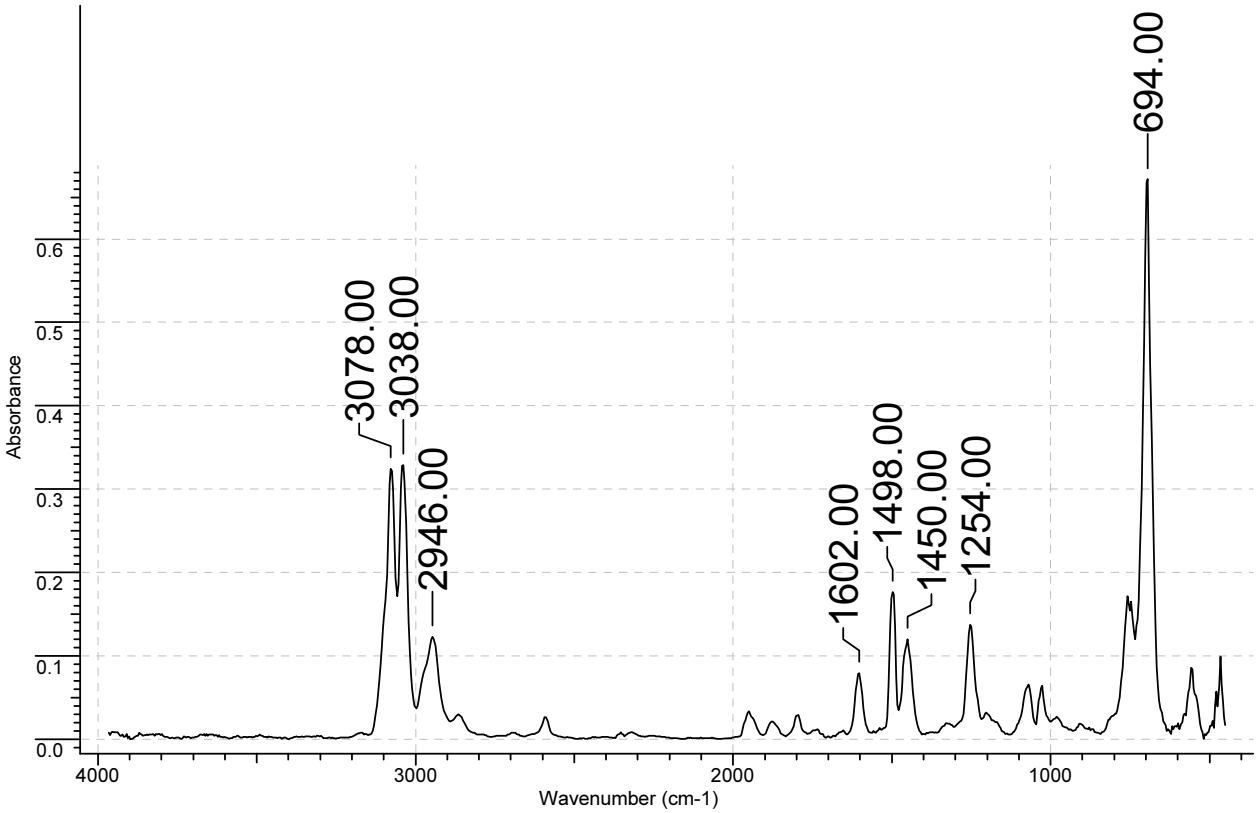
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

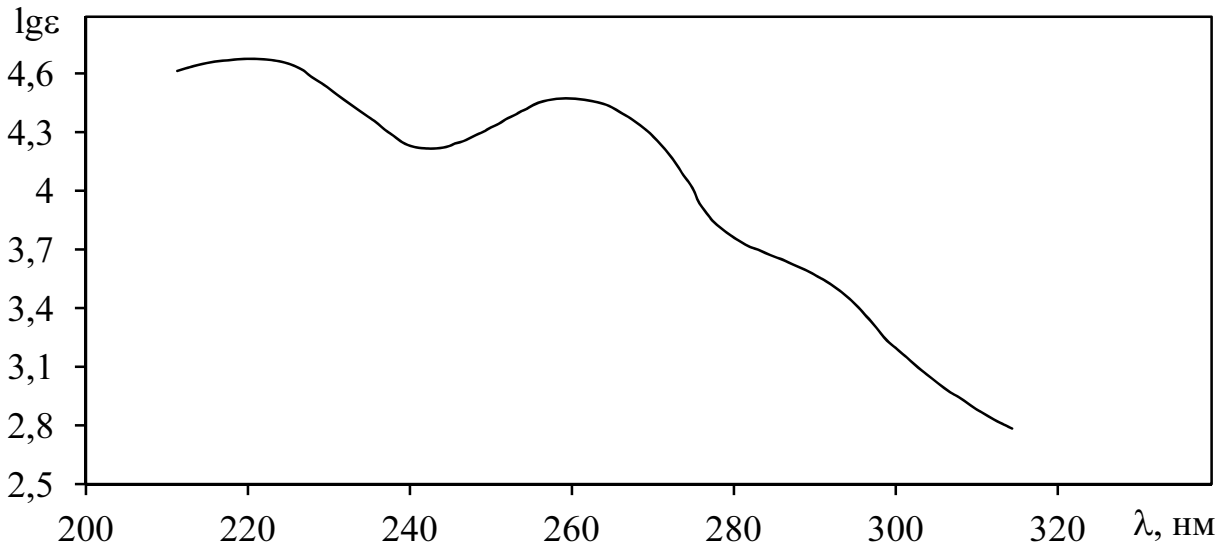




128. C_7H_8S

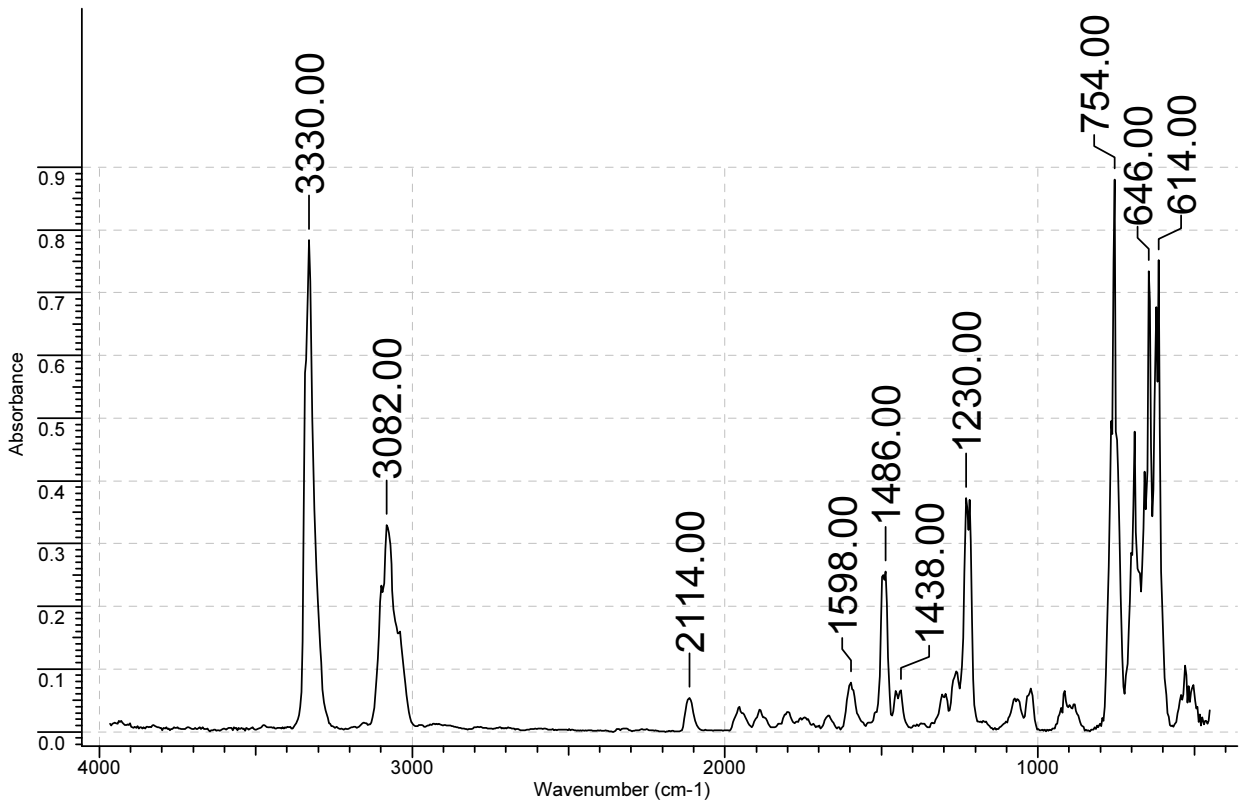
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

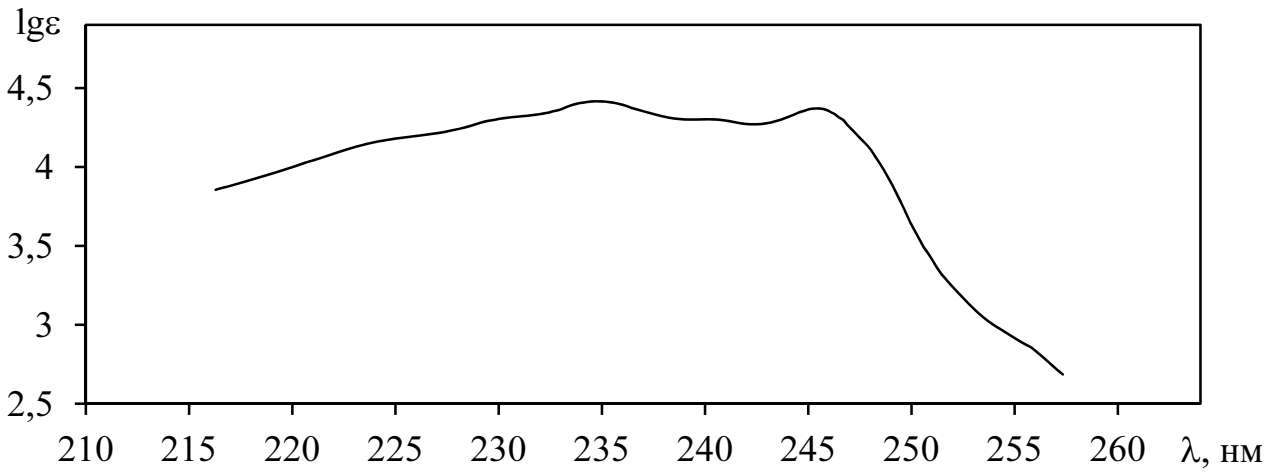




129. C_8H_6

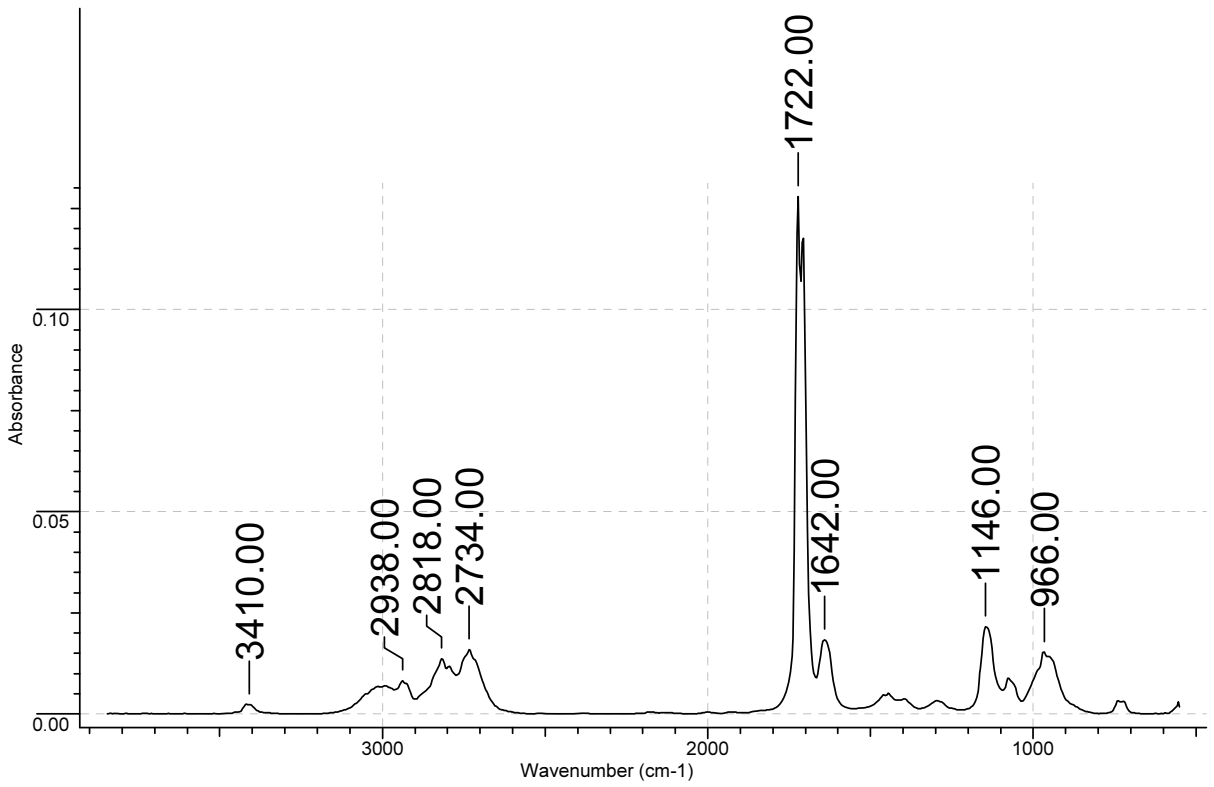
https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

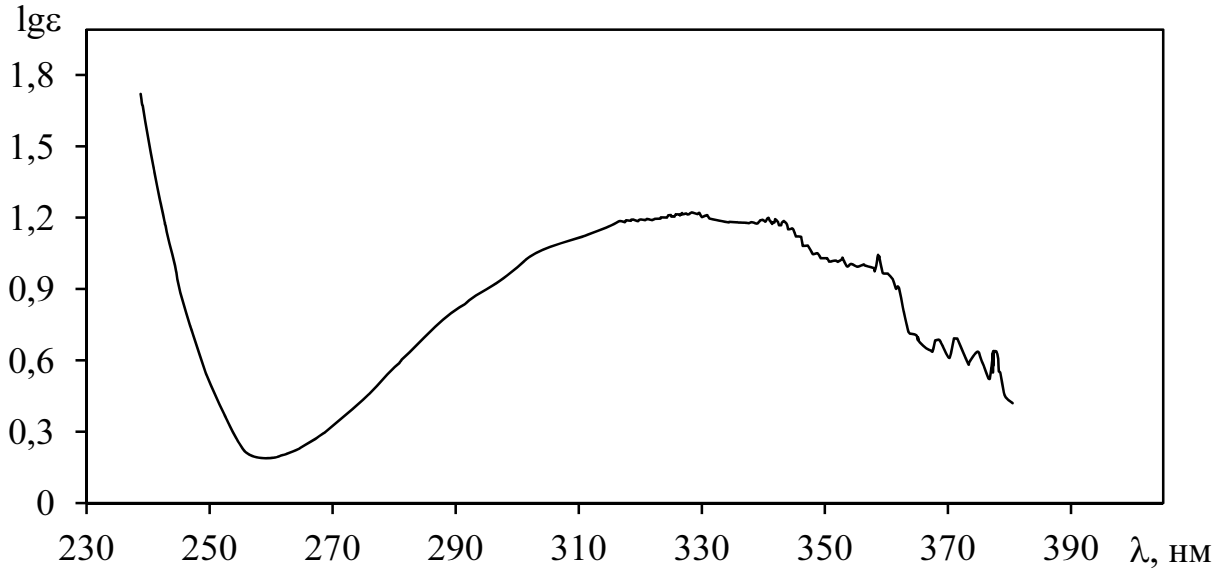




130. C_4H_6O

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com





4.3. Вопросы для самоконтроля

1. Основы метода электронной спектроскопии. Объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера. Причины отклонения от закона.
2. Области электронной спектроскопии. Волновые и энергетические характеристики. Правила отбора в электронной спектроскопии и нарушение запрета.
3. Классификации электронных переходов в органических соединениях. Отнесение переходов к наблюдаемым спектральным линиям.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

4. Способы изображения электронных спектров. Интенсивность полос.
5. Взаимосвязь УФ-спектров со структурой органических молекул. Хромофоры и ауксохромы.
6. Специфика электронных спектров поглощения различных классов органических соединений.
7. Электронные спектры поглощения изолированных хромофоров.
8. Электронные спектры поглощения соединений, содержащих сопряженные хромофоры.
9. Электронные спектры поглощения бензола.
10. Особенности электронных спектров поглощения монозамещенных бензолов.
11. Особенности электронных спектров поглощения дизамещенных бензолов.
12. Особенности электронных спектров поглощения бензолов, содержащих в качестве заместителей сложные хромофоры.
13. Особенности электронных спектров поглощения катаконденсированных углеводородов.
14. Особенности электронных спектров поглощения гетероциклических ароматических соединений.
15. Влияние стерических факторов на положение и интенсивность полос поглощения.
16. Влияние природы растворителя на положение и интенсивность полос поглощения. Межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества.
17. Эмпирические правила расчета положения абсорбционного максимума полосы поглощения в полиенах и α, β-ненасыщенных карбонильных соединениях.
18. Достоинства и недостатки метода абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра.
19. Использование метода абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Качественный анализ.
20. Использование метода абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Количественный анализ.
21. Применяемая аппаратура в абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Устройство спектрофотометра. Подготовка образцов.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

5. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СПЕКТРОСКОПИИ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Электронная спектроскопия – раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров пропускания, поглощения и отражения веществ в видимой и ультрафиолетовой области электромагнитного спектра. Спектры пропускания очень удобны для качественного изучения веществ, очень устойчивых по отношению к нагреванию или жестким условиям возбуждения током, спектры отражения используются для изучения веществ, для которых не могут быть получены (например, вследствие очень сильного поглощения) спектры пропускания. Органические соединения лучше всего изучать при помощи абсорбционной спектрофотометрии.

Фотометрический метод анализа (фотометрия) – совокупность методов молекулярного абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК- и УФ-областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом. Фотометрический метод включает визуальную фотометрию, спектрофотометрию и фотоколориметрию.

Абсорбционная спектрофотометрия – физико-химический метод исследования веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической (видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой) области электромагнитного излучения.

Видимая область – область электромагнитного излучения, соответствующая интервалу длин волн от 400 до 800 нм, доступна для человеческого глаза.

Ближняя ультрафиолетовая (УФ) область – область электромагнитного излучения, соответствующая интервалу длин волн от 200 до 400 нм.

Дальняя, или вакуумная, УФ-область – область электромагнитного излучения, соответствующая интервалу длин волн от 100 до 200 нм.

Спектр поглощения – кривая зависимости интенсивности поглощения или пропускания от длины волны или волнового числа.

Сплошное (непрерывное) поглощение – незначительное изменение интенсивности поглощения при изменении длины волны.

Избирательное поглощение – значительное изменение интенсивности поглощения при изменении длины волны, на спектральной кривой отчетливо видны максимумы и минимумы.

Избирательное поглощение с тонкой структурой – наличие участков на кривой поглощения, на которых интенсивность поглощения заметно увеличивается и уменьшается в пределах очень узкого интервала длин волн.

Перегиб (плечо) – точка на участке восходящей кривой поглощения, в которой происходит изменение ее наклона.

Полоса поглощения – полоса на кривой поглощения, которая включает не только линию, соответствующую электронному переходу, но и линии, соответствующие переходам между колебательными и вращательными уровнями основного и возбужденного состояний молекулы.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Характеристическая полоса поглощения – полоса поглощения, которая характеризует определенный хромофор, незначительно изменяя свое положение в зависимости от внутримолекулярного окружения хромофора и внешних условий.

Максимум поглощения ($\lambda_{макс}$) – длина волны, при которой поглощение максимально, и на кривой поглощения появляется пик.

Полуширина полосы поглощения $(\Delta\lambda)_{1/2}$ – ширина на половине максимальной интенсивности.

Волновое число (υ) – число волн на сантиметр ($\frac{1}{\lambda}$ (см$^{-1}$)).

Запрещенные переходы электронов – электронные переходы, возникающие в результате нарушений правил отбора.

Первое правило отбора – правило отбора, согласно которому разрешены переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью.

Второе правило отбора – правило отбора, согласно которому разрешены переходы, для которых симметрия молекулярной орбитали, с которой происходит переход, совпадает с симметрией одного из компонентов момента перехода.

Третье правило отбора – правило отбора, согласно которому запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более одного электрона.

Принцип Франка – Кондона – переходы с колебательных уровней одного электронного состояния на колебательные уровни другого осуществляются настолько быстро, что положения и скорости ядер не успевают при этом измениться.

Закон Ламберта (сформулирован Бугером) – относительное количество поглощенного пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения; все последующие слои среды поглощают равные доли проходящего через них излучения. Математически данный закон выражается в виде

$$\lg\frac{I_0}{I} = Kl,$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность прошедшего излучения, l – толщина поглощающего слоя (см), K – постоянная, коэффициент погашения по Бунзену и Роско.

Закон Бера – поглощение света пропорционально числу молекул вещества, через которое проходит излучение. Закон Бера учитывает концентрацию поглощающего вещества c как $K=\varepsilon c$.

Объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера (основной закон светопоглощения) математически выражается в виде

$$\lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon cl,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), c – концентрация вещества (моль/л).

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Коэффициент пропускания *T* – отношение интенсивностей прошедшего и падающего излучения, $T = \frac{I}{I_0}$.

Оптическая плотность раствора *A* – логарифм отношения интенсивности падающего излучения к интенсивности прошедшего излучения, $A = \lg\frac{I_0}{I}$.

Молярный коэффициент поглощения (молярная экстинкция) ε (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) – мера интенсивности поглощения, представляющая собой оптическую плотность раствора, содержащего 1 моль/л вещества, при толщине слоя 1 см.

Удельный коэффициент поглощения (удельная экстинкция) α (л·г$^{-1}$·см$^{-1}$) – мера интенсивности поглощения, представляющая собой оптическую плотность раствора, содержащего 1 г/л вещества, при толщине слоя 1 см.

Приближение МО ЛКАО – приближение, в котором молекулярные орбитали представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей.

Связывающая молекулярная орбиталь – молекулярная орбиталь, имеющая более низкую энергию, чем образующие ее атомные орбитали (σ-, π-орбитали).

Разрыхляющая молекулярная орбиталь – молекулярная орбиталь, имеющая более высокую энергию, чем образующие ее атомные орбитали (σ*-, π*-орбитали).

Несвязывающая молекулярная орбиталь – молекулярная орбиталь, имеющая одинаковую энергию с образующей ее атомной орбиталью (n-орбиталь). На данной орбитали располагаются остовные электроны и неподеленные электронные пары.

Хромофор – фрагмент молекулы, содержащий кратные связи, и имеющий в видимой и УФ-областях избирательное поглощение.

Ауксохром – группы атомов, не содержащие кратные связи, но усиливающие избирательное поглощение хромофоров.

Сопряженные кратные связи – кратные связи, образованные двумя соседними парами атомов.

Компланарность сопряженной системы – расположение ненасыщенных фрагментов системы в одной плоскости, которое обеспечивает максимальное перекрывание π-орбиталей.

***p*–π-Сопряжение** – сопряжение неподеленной пары электронов гетероатома (например, атома кислорода гидроксильной группы или атома азота амино-группы) с π-электронами ненасыщенного фрагмента молекулы.

Батохромный («красный») сдвиг – смещение максимума поглощения в сторону длинных волн.

Гипсохромный («синий») сдвиг – смещение максимума поглощения в сторону коротких волн.

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рао Ч. Н. Р. Электронные спектры в химии / Ч. Н. Р. Рао. – М. : Мир, 1964. – 264 с.

2. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. – М. : Мир, 1974. – 295 с.

3. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Л. : Химия, 1985. – 248 с.

4. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

5. Иоффе Б. В. Физические методы определения строения органических соединений / Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. – М. : Высшая школа, 1984. – 336 с.

6. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.

7. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман [и др.]. – М. : Мир, 1971. – 493 с.

8. Драго Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – М. : Мир, 1981. – Т. 1, 2.

9. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.

10. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун. – М. : Мир, 1992. – 300 с.

11. Томилин О. Б. Физические методы исследования: ИК-спектроскопия : сб. заданий для самостоят. работы с примерами решений / О. Б. Томилин, Е. П. Коновалова, О. В. Бояркина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – 184 с.

12. Барбалат Ю. А. Практикум по инструментальным методам анализа / Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш, И. Ф. Долманова ; под ред. Т. Н. Шеховцовой. – М. : МГУ, 1999. – Ч. 3. – 72 с.

13. Пентин Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М. : Мир ; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.

14. Практикум по физической химии. Физические методы исследования: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химия» и специальности «Химия» / [Е. П. Агеев и др.] ; под ред. М. Я. Мельникова, Е. П. Агеева, В. В. Лунина. – М. : Академия, 2014. – 525 с.

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
1. Теоретические основы метода спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра 4
1.1. Процессы, генерируемые излучением 4
1.2. Квантовые переходы 8
1.3. Излучение и поглощение света квантовыми системами 9
1.4. Типы электронных переходов 13
2. Электронные спектры поглощения химических соединений 16
2.1. Способы изображения электронных спектров поглощения 16
2.2. Электронные спектры поглощения изолированных хромофоров 18
2.3. Электронные спектры поглощения сопряженных хромофоров 23
2.4. Электронные спектры поглощения ароматических соединений. Влияние ауксохромов 25
2.5. Электронные спектры поглощения ароматических гетероциклических соединений 31
2.6. Влияние стерических факторов на электронные спектры поглощения 32
2.7. Влияние растворителя на электронные спектры поглощения. Межмолекулярные водородные связи 35
3. Применение метода спектроскопии в УФ- и видимой областях в химии 38
3.1. Качественный анализ с помощью абсорбционного спектрофотометрического метода в УФ- и видимой области спектра 38
3.2. Количественный анализ с помощью абсорбционного спектрофотометрического метода в УФ- и видимой области спектра 40
3.3. Лабораторные работы 43
3.3.1. Лабораторная работа № 1 «Устройство спектрофотометра. Регистрация электронного спектра поглощения вещества» 43
3.3.2. Лабораторная работа № 2 «Определение концентрации вещества с помощью калибровочного графика методом абсорбционной спектрофотометрии» 46
3.3.3. Лабораторная работа № 3 «Определение концентрации веществ в двухкомпонентных смесях методом абсорбционной спектрофотометрии» 50
4. Задания для самостоятельной работы с примерами решений 56
4.1. Примеры решения заданий 56
4.2. Индивидуальные задания 65
4.3. Вопросы для самоконтроля 113
5. Основные понятия и терминология, применяемые в спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра 115
Список рекомендуемой литературы 118

https://www.twirpx.org & http://chemistry-chemists.com

Учебное издание

ТОМИЛИН Олег Борисович
КОНОВАЛОВА Евгения Петровна
БОЯРКИНА Ольга Владимировна

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:
СПЕКТРОСКОПИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ
И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции
в соответствии с представленным оригинал-макетом

Дизайн обложки *Д. В. Елисеевой*

Подписано в печать 05.03.20. Формат 60×84 $^{1}/_{16}$.
Усл. печ. л. 6,98. Тираж 100 экз. Заказ № 647.

Издательство Мордовского университета
Типография Издательства Мордовского университета
430005, г. Саранск, ул. Советская, 24