

**Электронные спектры  
поглощения различных классов  
органических соединений**

# Правила отбора для электронных переходов

1. Запрет по спину. Запрещены переходы, происходящие с изменением спина электрона. Запрет снимается при выраженном спин-спиновом и спин-орбитальном взаимодействии.
2. Запрет по симметрии. Переход запрещен, если симметрия основного и возбужденного состояния такова, что все компоненты вектора дипольного момента перехода вдоль координатных осей будут равны нулю. Запрет снимается при нарушении симметрии, связанной с колебанием ядер.
3. Запрет по перекрыванию. Переход между орбиталями, которые в пространстве не перекрываются, запрещен. Запрет снимается колебательно. Колебания приводят к искажению геометрии молекулы, что изменяет условия перекрывания отдельных молекулярных орбиталей.

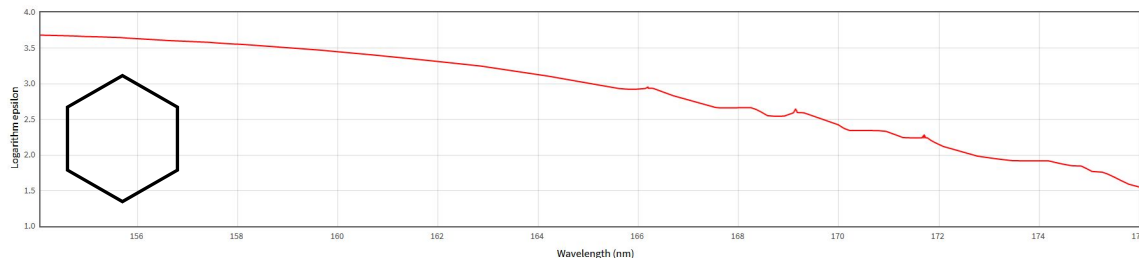
# Электронные спектры поглощения алифатических соединений

Насыщенные углеводороды ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходы)

переходы)

Соответствующие им полосы поглощения лежат в далеком ультрафиолете:

- метан – 122 нм
- этан – 135 нм
- алканы - < 150 нм



Насыщенные углеводороды, содержащие гетероатомы ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  переходы)

переходы)

Соединени  $\lambda_{\sigma \rightarrow \sigma^*}, \text{ нм}$   $\lambda_{n \rightarrow \sigma^*}, \text{ нм}$

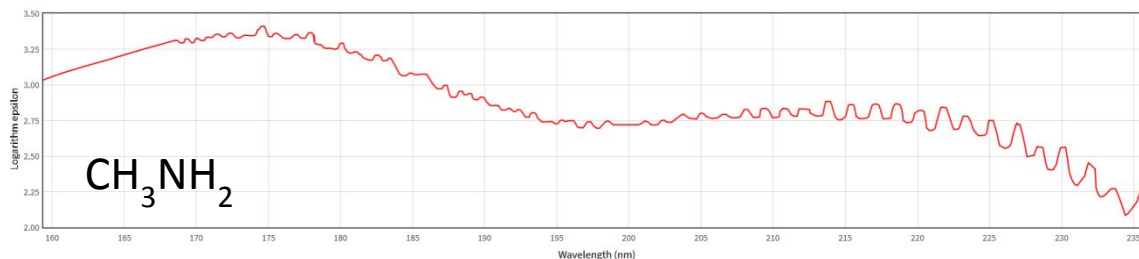
e

$\text{CH}_3\text{OH}$  150 177

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  170 215

$\text{CH}_3\text{Cl}$  150 173

В области 200 – 800 нм большинство углеводородов и их производных «прозрачны», что позволяет использовать их в качестве растворителей. Для функциональных производных эта область чуть уже: 250 – 800 нм.

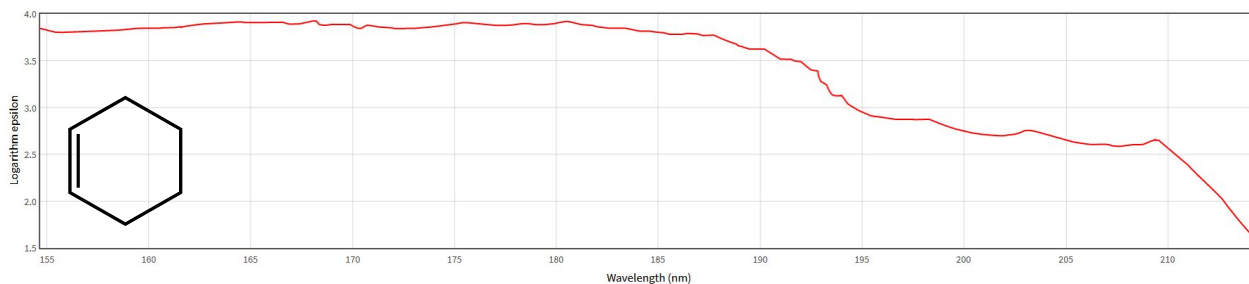


# Электронные спектры поглощения алифатических

Ненасыщенные углеводороды с изолированными кратными связями ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ )

Наиболее интенсивные полосы в области 165-200 нм ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ):

- этилен – 165 нм
- ацетилен – 173 нм
- циклогексен – 183 нм.



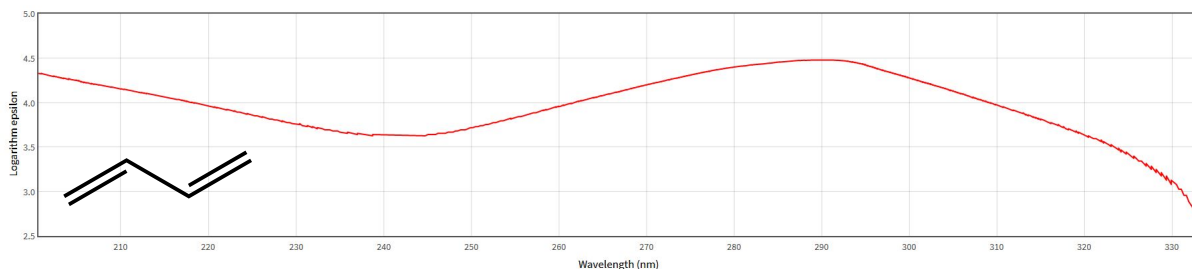
Ненасыщенные углеводороды с сопряженными кратными связями ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ )

Сопряжение двойных связей вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения и одновременное увеличение ее интенсивности. Циклические диены вызывают еще больший батохромный сдвиг.

Система	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
$C=C-C=C$	1,3-Бутадиен	217	21 000
$C=C-C=C-C=C$	2,4-Гексадиен	227	23 000
$(-C=C-)_4$	Гексатриен-1, 3, 5	256	22 400
$(-C=C-)_{11}$	Декатетраен-2, 4, 6, 8	310	76 500
$C=C-C \equiv C$	Линкопин	504	170 000
$C=C-C \equiv C-C=C$	Винилацетилен	219	6 500
	Окта-3,7-диен-5-ин-2-ол	257	17 000
	Циклопентадиен	238	3 400
	Циклогексадиен-1,3	256	8 000
	Циклогептадиен-1,3	248	7 400



Замена в цепочке  $C=C$  на  $C \equiv C$  уменьшает интенсивность, не влияя на положение полосы.



# Электронные спектры поглощения алифатических

Карбонильные соединения ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ )

Наиболее характерны  $n \rightarrow \pi^*$  переходы:

- 1)  $\epsilon \leq 2000$
- 2) С увеличением полярности растворителя максимум полосы поглощения перехода сдвигается в синюю область за счет понижения энергии основного состояния и повышения энергии возбужденного
- 3) В кислых средах полоса перехода исчезает вследствие блокирования неподеленной электронной пары гетероатома
- 4) Обычно (но не всегда), переходу соответствует наименьшая энергия (самая длинноволновая полоса в спектре)

Замещение водородов при карбонильной группе приводит к сильному гипсохромному сдвигу

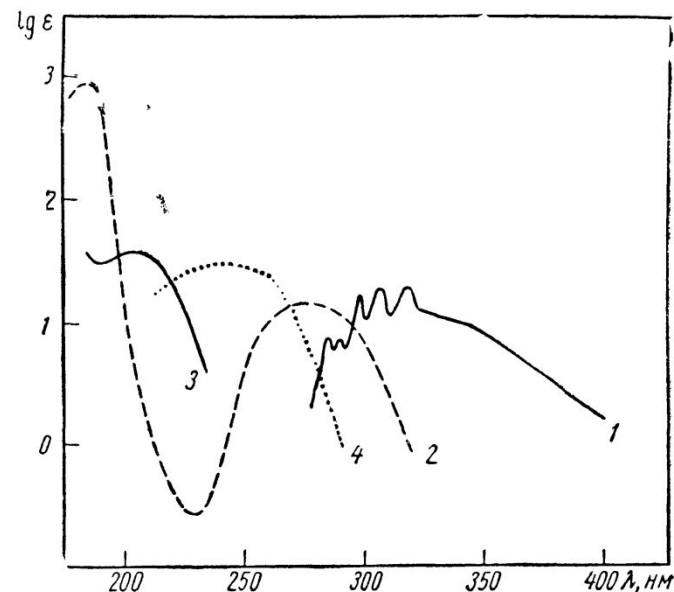


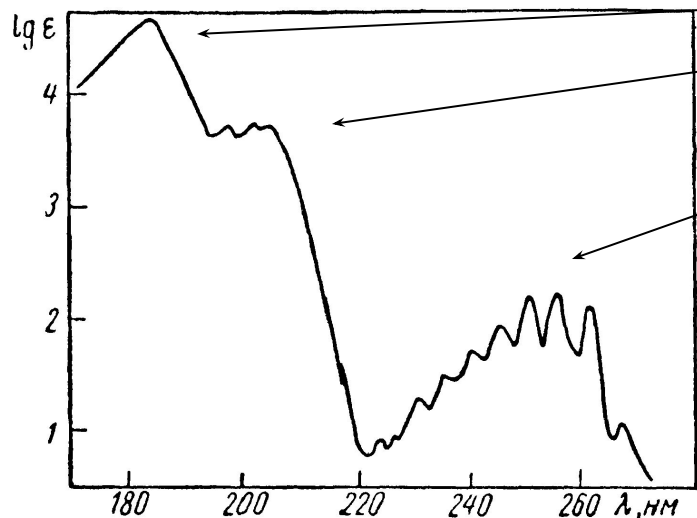
Рис. I.30. Электронные спектры поглощения карбонильных соединений:

1 —  $\text{HCHO}$  в спирте; 2 —  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  в гексане; 3 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в воде; 4 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  в гексане

# Электронные спектры поглощения ароматических

## Бензол и его производные ( $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов)

$\pi^*$ )



$\beta$ -полоса (разрешенный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход)

$\alpha$ -полоса (запрещенный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход)

На положение  $\alpha$ -полосы значительное влияние оказывают заместители:

- OH, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> – батохромный сдвиг, гиперхромный эффект
- NO<sub>2</sub>, C=O, C=C – батохромный сдвиг, появление полосы  $n \rightarrow \pi^*$

Рис. I.34. Спектр поглощения бензола в гептане

Наибольшие изменения наблюдаются для дизамещенных бензолов, содержащих одновременно ЭД и ЭА заместитель

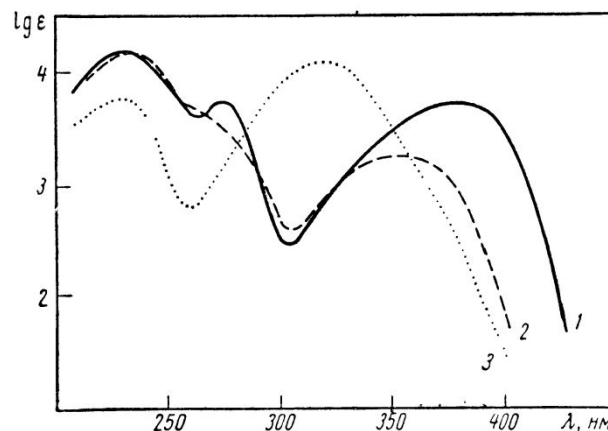


Рис. I.44. Спектры поглощения нитроанилинов в гептане:

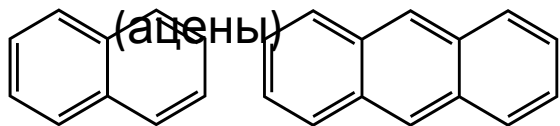
1 – орто-; 2 – мета-; 3 – пара-нитроанилин

# Электронные спектры поглощения ароматических

Конденсированные ароматические соединения ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

Линейные

(ацены)



Ангулярные

(фены)

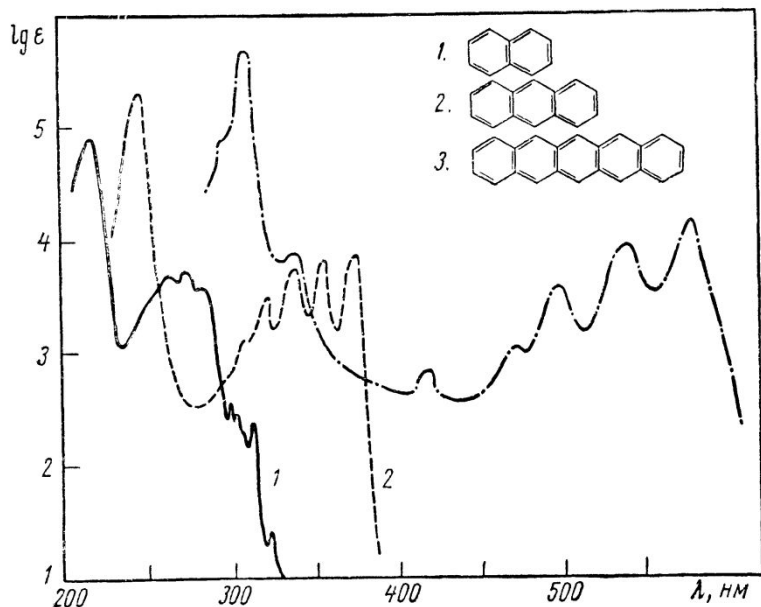
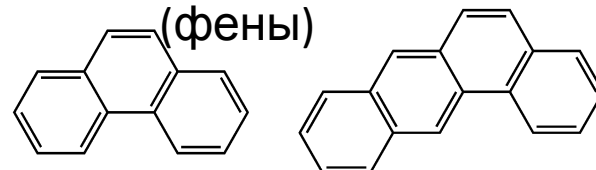


Рис. 1.45. Спектры поглощения аценовых соединений в спирте:

$\rho$ -Полоса смещается батохромно сильнее, чем  $\alpha$ -полоса

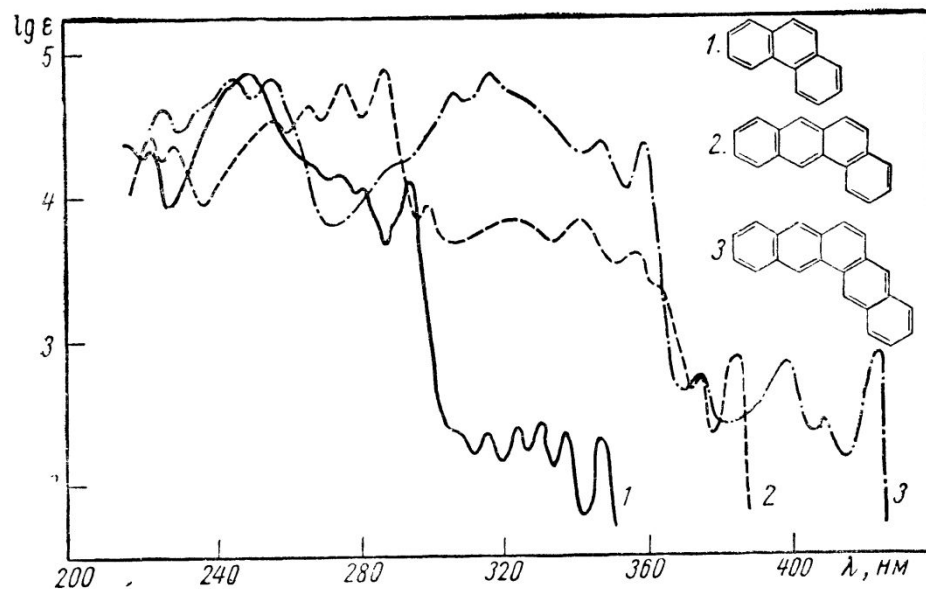
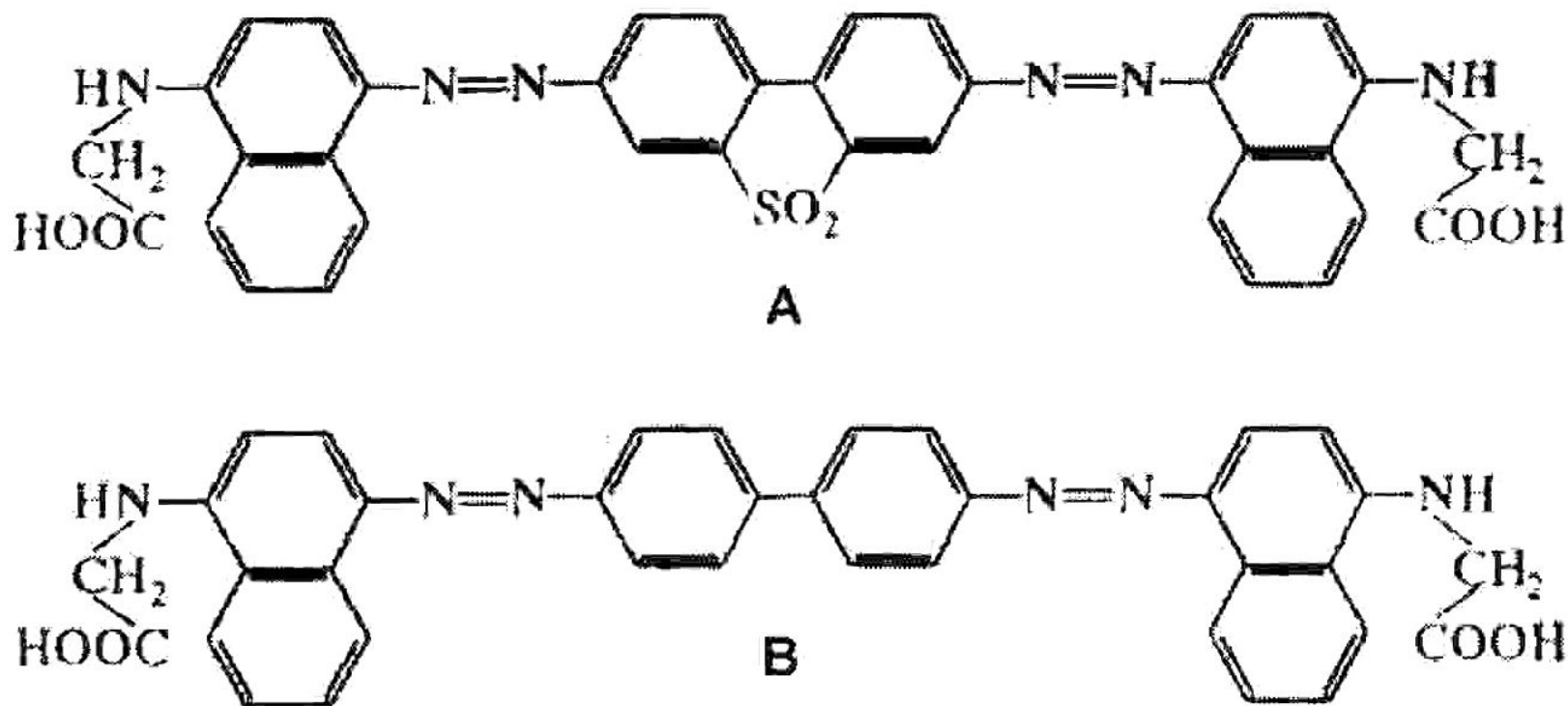


Рис. 1.46. Спектры поглощения феновых углеводородов в спирте:

Сохраняется соотношение  $\lambda_{\alpha} > \lambda_{\rho}$

# Электронные спектры поглощения ароматических соединений

Влияние  
геометрии



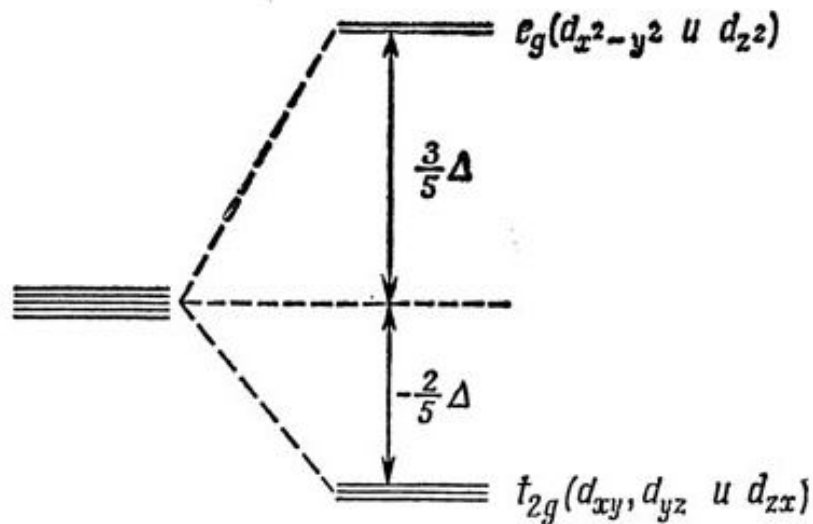
Азокрасители – производные бензидинсульфона: *A* – синий;  
*B* – красный (по материалам <http://e-science.ru>)



**Электронные спектры  
поглощения координационных  
соединений**

# Теория кристаллического поля

Под влиянием точечных зарядов лигандов вырождение  $d$ -орбиталей снимается



$\Delta$  – энергия расщепления

На  $\Delta$  влияют следующие факторы:

- Природа иона металла.
- Степень окисления металла. Чем выше степень окисления, тем выше энергия расщепления.
- Расположение лигандов вокруг иона металла.
- Природа лигандов, окружающих ион металла. Чем сильнее эффект от лигандов, тем больше разность между высоким и низким уровнем энергии.

# Спектрохимический ряд лигандов

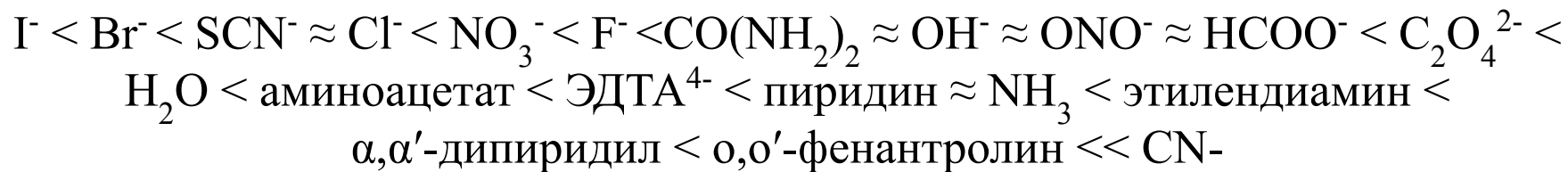
Зависимость  $\Delta$ :

Заряд ядра

Степень

окисления

$\Delta$

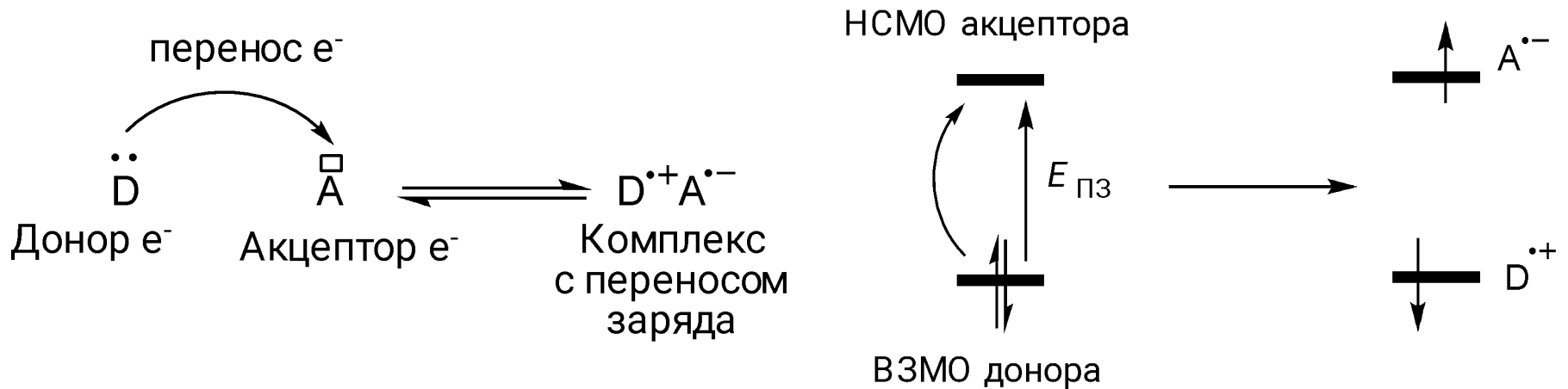


# Комплексы с переносом заряда

Молекулы-доноры и молекулы-акцепторы электронов могут образовывать межмолекулярные донорно-акцепторные комплексы (комплексы с переносом заряда).

Такие комплексы имеют в электронном спектре полосу поглощения, соответствующую переносу электрона от донора к акцептору.

Обычно полосы переноса заряда наблюдаются в видимой области спектра, растворы комплексов имеют цветную окраску.



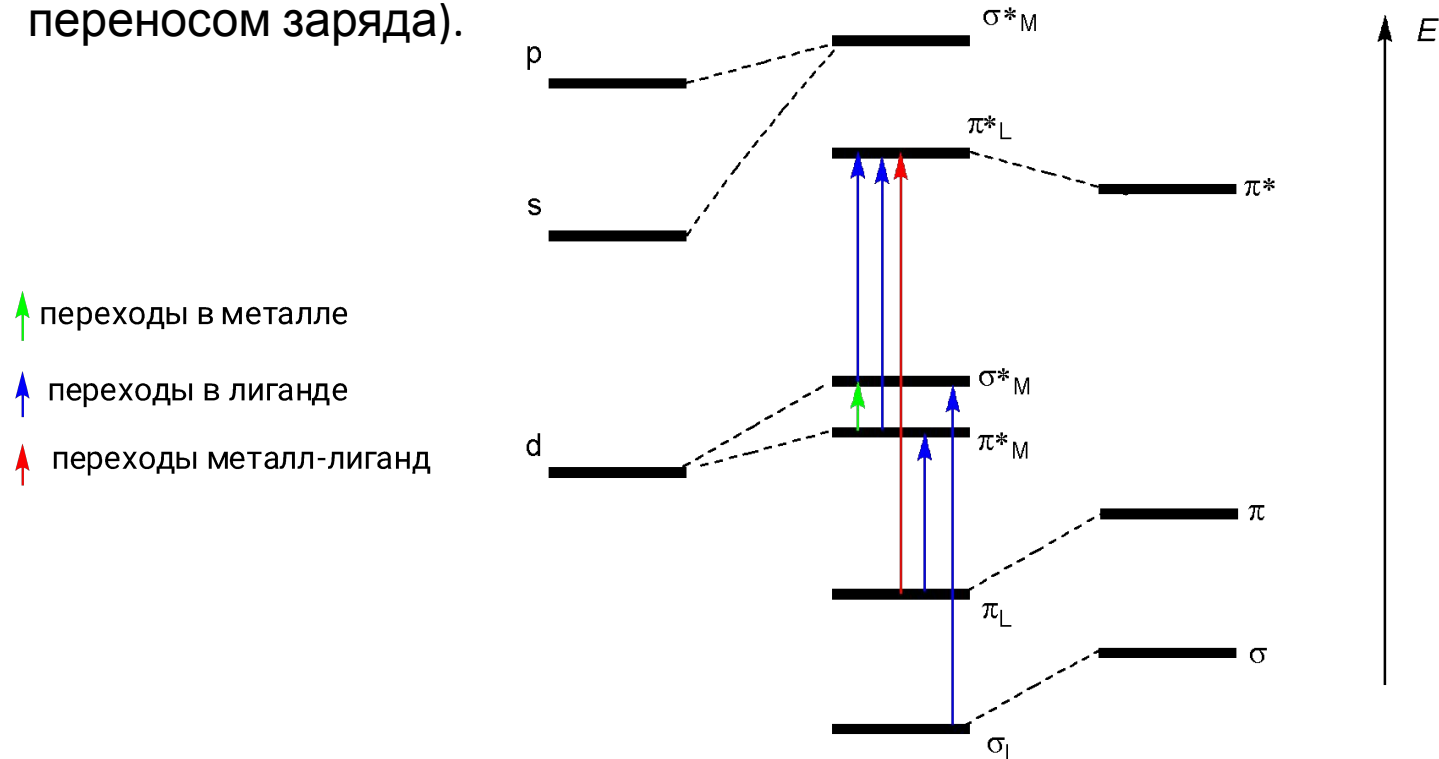
# Комплексы переходных металлов

Такие комплексы характеризуются 3 типами электронных переходов:

1) переходы между МО металла

2) переходы между МО локализованными на лигандах

3) переходы между МО металла и МО лигандов (полосы с переносом заряда).



# Применение УФ-спектроскопии

# Определение концентрации, констант равновесия

Важно: в интервале возможных концентраций поглощение должно подчиняться закону Бугера-Ламберта-Бэра.

$$c = \frac{A}{\varepsilon l}, \text{ где } c \text{ – концентрация моль/л, } A \text{ – поглощение для односантиметрового оптического пути, } \varepsilon \text{ – молярный коэффициент экстинкции}$$

Для смеси веществ В и С необходимо измерить поглощение при двух разных длинах волн:

$$A_1 = x\varepsilon_{B\lambda_1} + y\varepsilon_{C\lambda_1}, \text{ где } x \text{ и } y \text{ – концентрация компонентов В и С моль/л, } \varepsilon_B \text{ и } \varepsilon_C \text{ – молярные коэффициенты экстинкции компонентов при длинах волн } \lambda_1 \text{ и } \lambda_2$$
$$A_2 = x\varepsilon_{B\lambda_2} + y\varepsilon_{C\lambda_2}$$

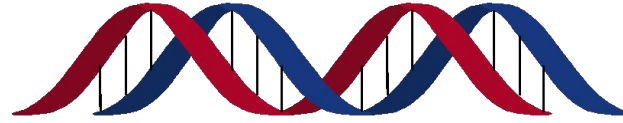
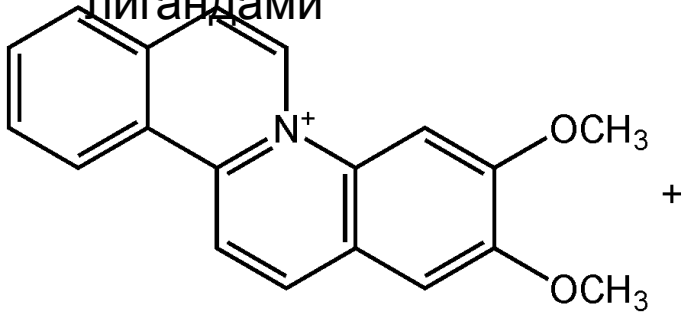
Для системы  $D + E \rightleftharpoons DE$ , где спектры D и DE перекрываются, а E не поглощает имеем:

$$K = \frac{[DE]}{[D][E]} \rightarrow \begin{matrix} [D] = [D]_0 - [DE] \\ [E] = [E]_0 - [DE] \end{matrix} \rightarrow K = \frac{[DE]}{([D]_0 - [DE])([E]_0 - [DE])}$$

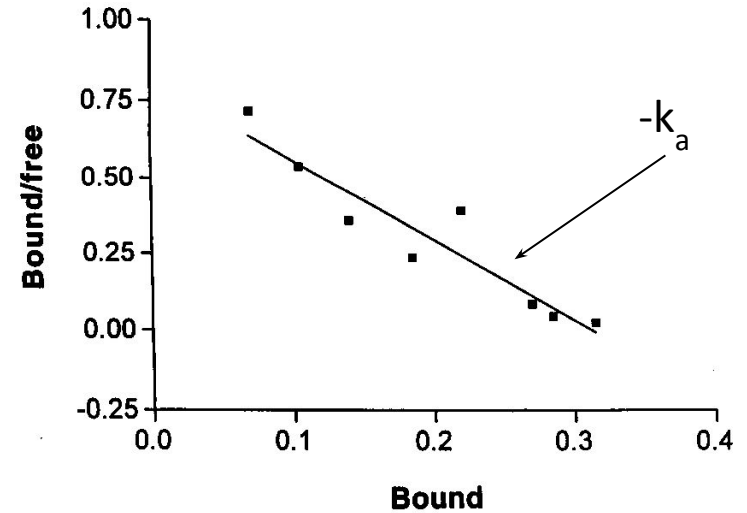
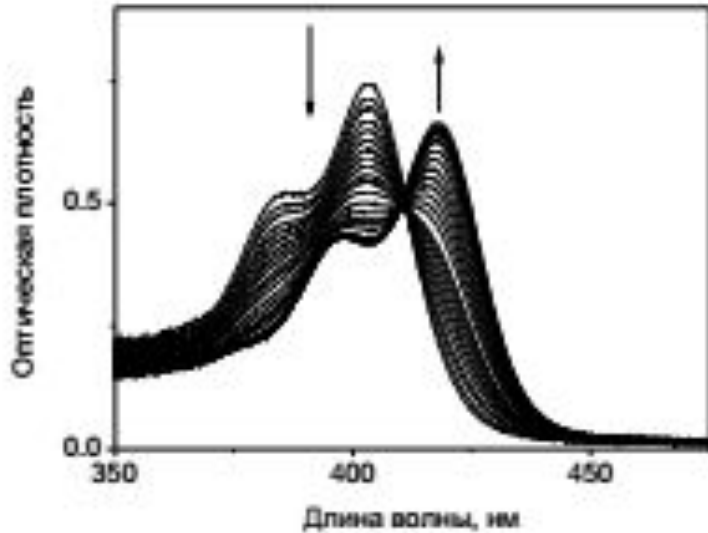
$$[DE] = \frac{A - A^0}{\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D} \rightarrow K^{-1} = \frac{A - A^0}{\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D} - [D]_0 - [E]_0 + \frac{[D]_0[E]_0(\varepsilon_{DE} - \varepsilon_D)}{A - A^0}$$

# Биологическое применение УФ-спектроскопии

Изучение связывания биологических макромолекул с органическими лигандами



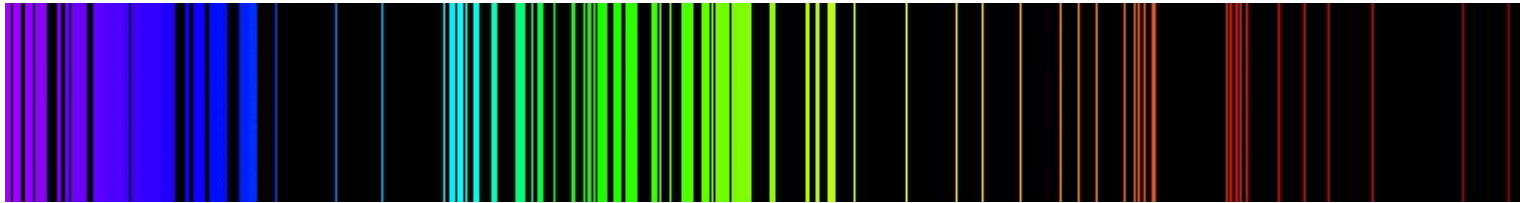
⇌ complex





# Эмиссионные спектры

Эмиссионный спектр (излучения или испускания) – обратный спектру поглощения.  
Для атомов в газах и парах – линейчатые.



Окраска пламени горелки солями металлов – их эмиссия в видимой области



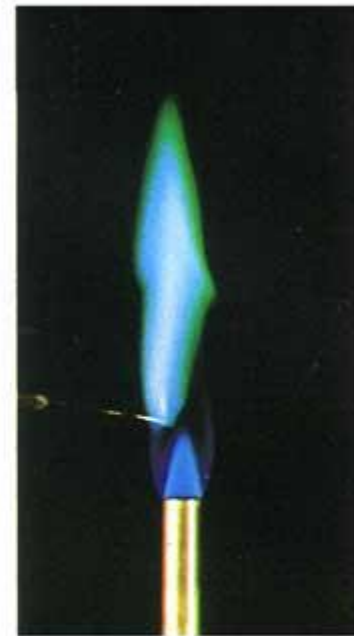
Литий (Li)



Натрий (Na)



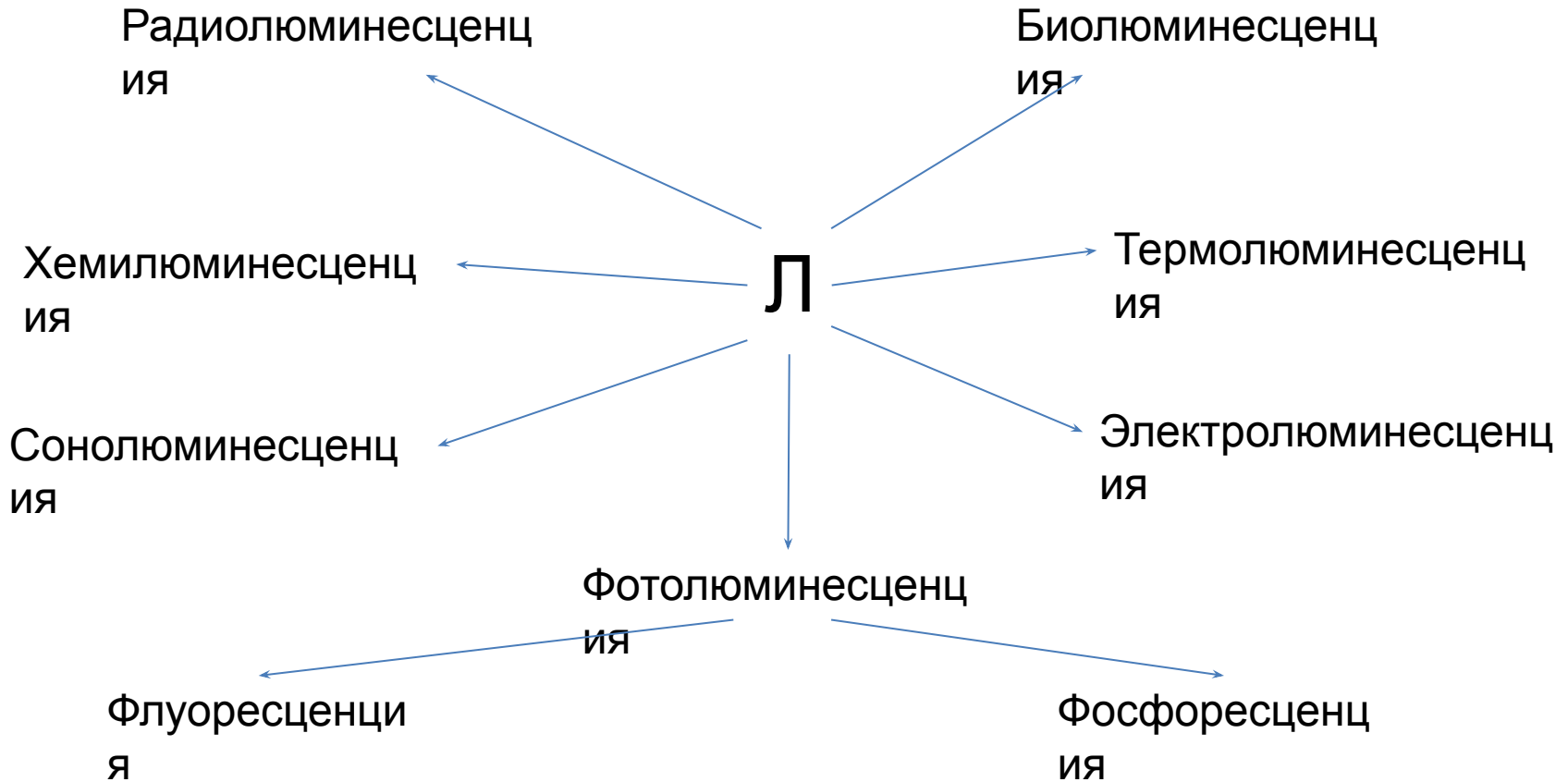
Калий (K)



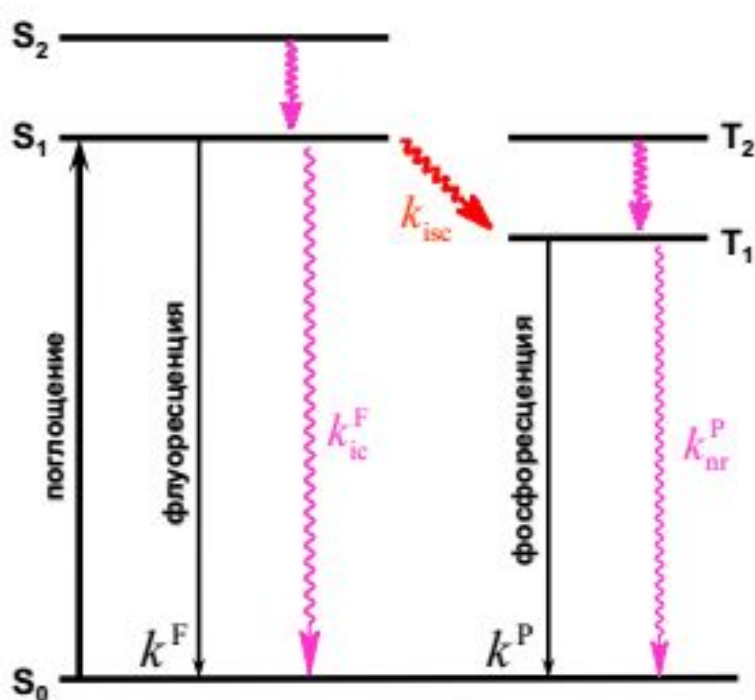
Медь (Cu)

# Люминесценция

**Нетепловое** свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения



# Диаграмма Яблонского



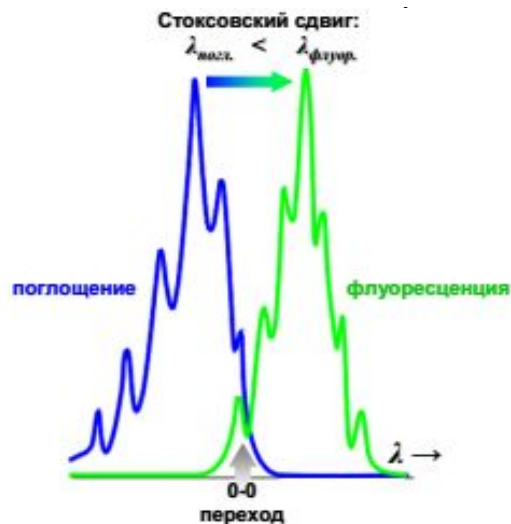
Характерные времена процессов	
Поглощение	$10^{-15} \text{ с}$
Колебательная релаксация	$10^{-12} - 10^{-10} \text{ с}$
Время жизни возбужденного состояния $S_1$ (флуоресценция)	$10^{-10} - 10^{-7} \text{ с}$
Интеркомбинационная конверсия	$10^{-10} - 10^{-8} \text{ с}$
Внутренняя конверсия	$10^{-11} - 10^{-10} \text{ с}$
Время жизни возбужденного состояния $T_1$ (фосфоресценция)	$10^{-6} - 1 \text{ с}$

Квантовый выход люминесценции:  $\varphi = \frac{N_i}{N_p}$ , где  $N_i$  — число излучённых квантов,  $N_p$  — число поглощённых квантов.

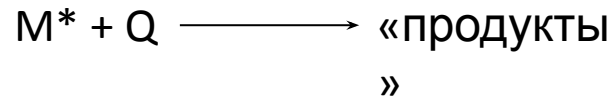
Энергетический выход:  $B_{en} = \frac{N_i E_i}{N_p E_p} = \varphi \frac{\nu_1}{\nu_2}$ , где  $\nu$  — частота излучения.

# Основные закономерности люминесценции

1. В общем случае, вид спектров люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света, что связано с быстрой колебательной релаксацией, приводящей к равновесному распределению молекул по подуровням основного состояния.
2. Положение 0-0 перехода одинаково для спектров поглощения и флуоресценции, но спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн (Закон *Стокса-Ломмеля*). Величину разницы между максимумами спектров поглощения и флуоресценции называют *Стоксовским сдвигом*.
3. Обычно различия между колебательными уровнями основного и возбужденного состояний сходны, поэтому спектр флуоресценции повторяет спектр (Закон *Левшина*) зеркальной симметрии



# Тушение люминесценции



Основные межмолекулярные фотофизические процессы тушения флуоресценции.

<i>Фотофизический процесс</i>	<i><math>M^* + Q \rightarrow \text{продукты}</math></i>	<i>Донор</i>	<i>Акцептор</i>
Взаимодействие с тяжелым атомом (например, Г, Br <sup>-</sup> ) или парамагнитными частицами (например, O <sub>2</sub> , NO)	$M^* + Q \rightarrow M + Q + h\nu$		
Перенос электрона	${}^1D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow D^+ + A^-$	D	${}^1A^*$
Образование эксимеров	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1(MM)^*$		
Образование эксиплексов	${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(DA)^*$	${}^1D^*$	A
	${}^1A^* + D \rightarrow {}^1(DA)^*$	${}^1A^*$	D
Перенос протона	$AH^* + B \rightarrow A^{-*} + BH^+$	$AH^*$	B
	$B^* + AH \rightarrow BH^{+*} + A^-$	$B^*$	AH
Перенос энергии	${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$	${}^1D^*$	${}^1A$
	${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	${}^1A$
	${}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$	${}^3D^*$	${}^3A$
	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1M + {}^1M^*$	${}^1M^*$	${}^1M$

# Тушение люминесценции

Три основных случая:

1. Q присутствует в большом избытке, следовательно, высока вероятность нахождения молекул  $M^*$  и Q в момент возбуждения на расстоянии, где взаимодействие значительно. Таким образом, не требуется взаимного столкновения  $M^*$  и Q за время жизни возбужденного состояния. Если вероятность нахождения молекулы тушителя на расстоянии от  $M^*$ , где возможно столкновение, меньше 1, то этот процесс относится к *статическому тушению*.
2. Q в недостатке и взаимное столкновение  $M^*$  и Q невозможно за время жизни возбужденного состояния (из-за высокой вязкости среды или слишком короткого времени жизни). Это случай *дальнодействующего безызлучательного переноса энергии*.
3. Q в недостатке и взаимное столкновение  $M^*$  *динамическим тушением*. При высоких концентрациях Q наряду с динамическим тушением возможным становится и статическое тушение. Процесс динамического тушения относится к процессам, контролируемым диффузией и, как следствие, константа скорости тушения зависит от времени.