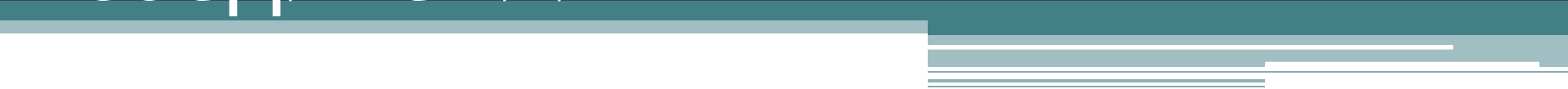
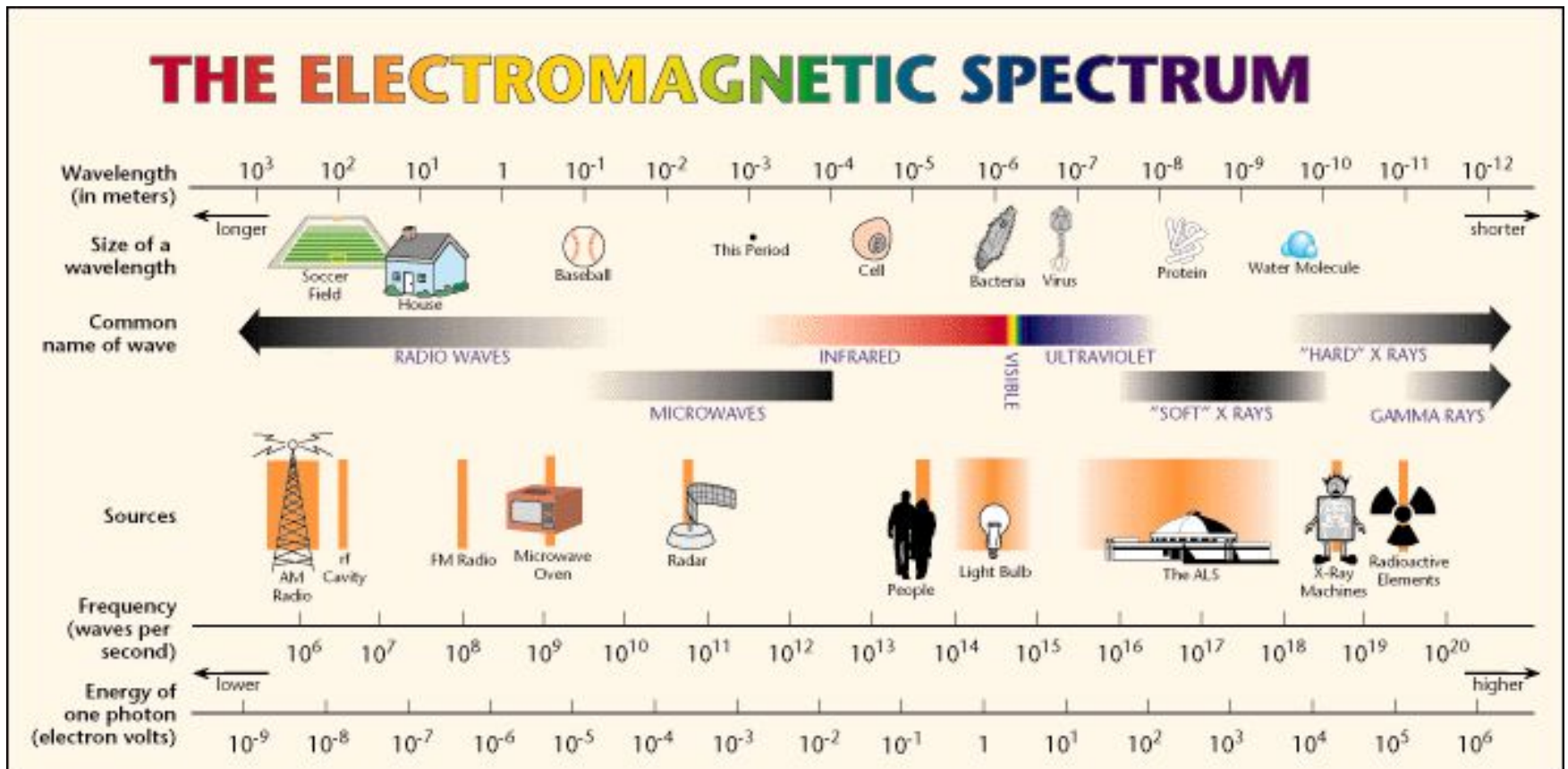


Электронная спектроскопия в анализе органических соединений



Тема 7

Спектр электромагнитного излучения

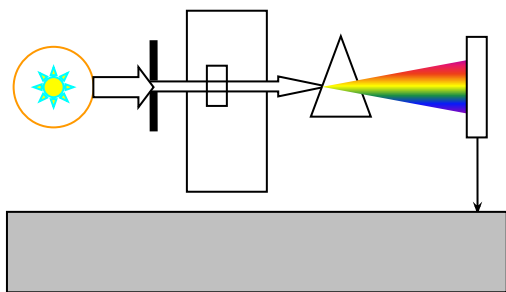
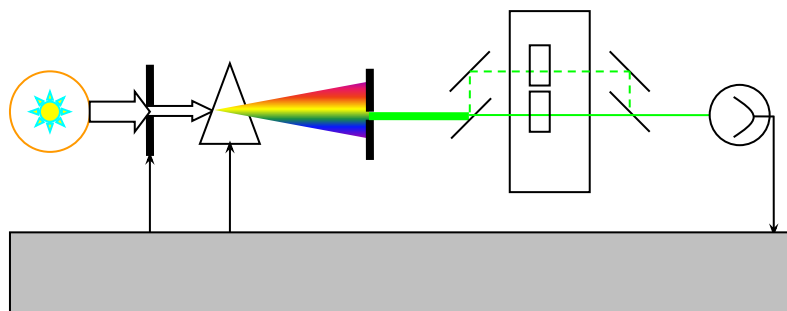


Области электромагнитного спектра

Область	Длина волны, м	Процесс
Радиочастотная	$10^1 - 10^{-1}$	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	$10^{-1} - 10^{-3}$	Изменение вращательных состояний
Инфракрасная	$10^{-3} - 10^{-6}$	Изменение колебательных состояний
Оптическая: УФ видимая	$10^{-6} - 10^{-8}$	Изменение состояний валентных электронов
Рентгеновская	$10^{-8} - 10^{-10}$	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма-излучение	$10^{-10} - 10^{-13}$	Ядерные реакции

На практике УФ-спектроскопия- 200-400 нм

Спектрофотометры

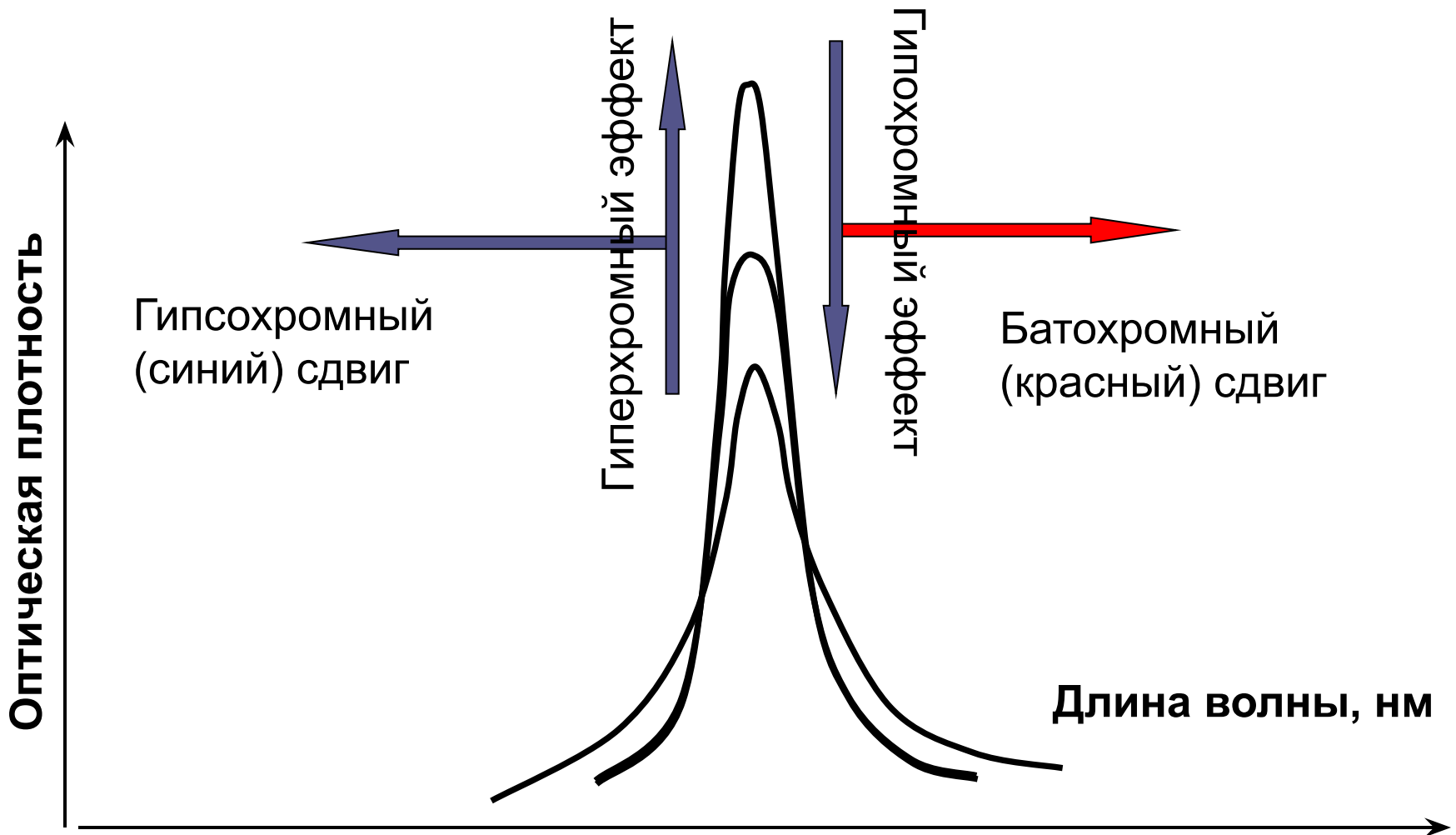


Источник излучения – лампа накаливания (для видимого) или газоразрядная (для УФ диапазона, наиболее распространенный источник - дейтериевая лампа).

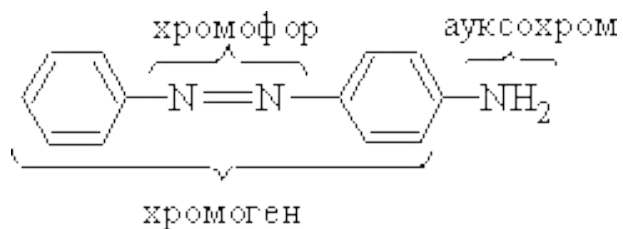
Монохроматор – для разделения излучения различных длин волн (призмы или дифракционные решетки).

Материал призмы: CaF_2 или LiF для вакуумного УФ, кварц для ближней и средней УФ и стекло для видимой. Дифракционная решетка – для любой области спектра, но для узкой спектральной области.

Детектор – фотоэлемент, фотоумножитель или фотодиодная матрица.

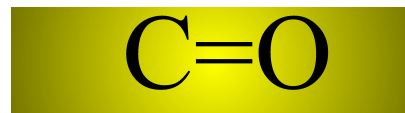
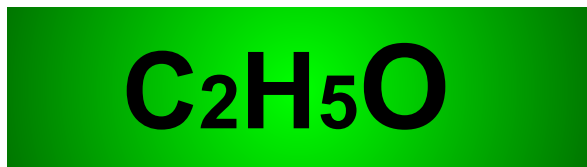


Хромофорно-ауксохромная теория



Хромофор	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
C=C	180	10 000
C=O	280	20
C=C-C=C	220	20 000
C=C-C=O	240 320	15 000 100
N=O	660	10
N=N	350	100
C=N	250	10

Хромофоры, ауксохромы



204

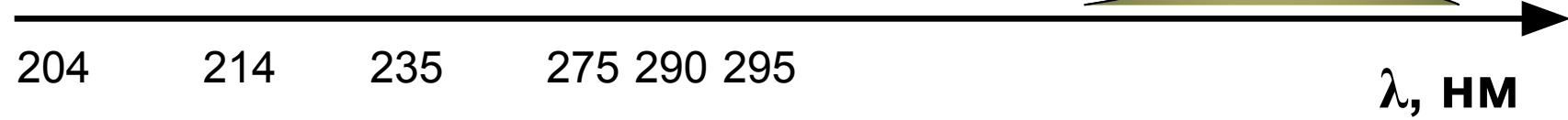
214

235

275

290

295



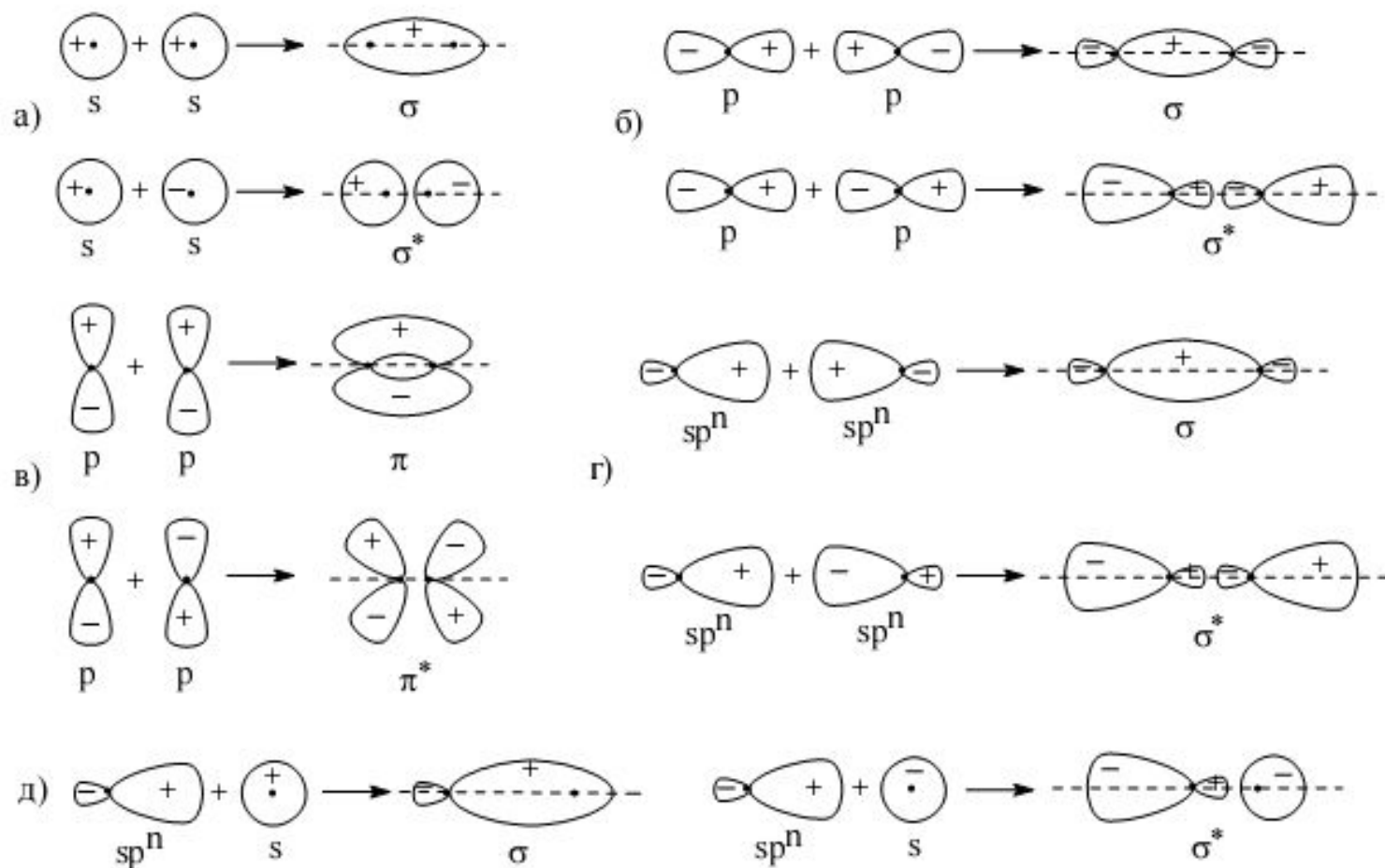
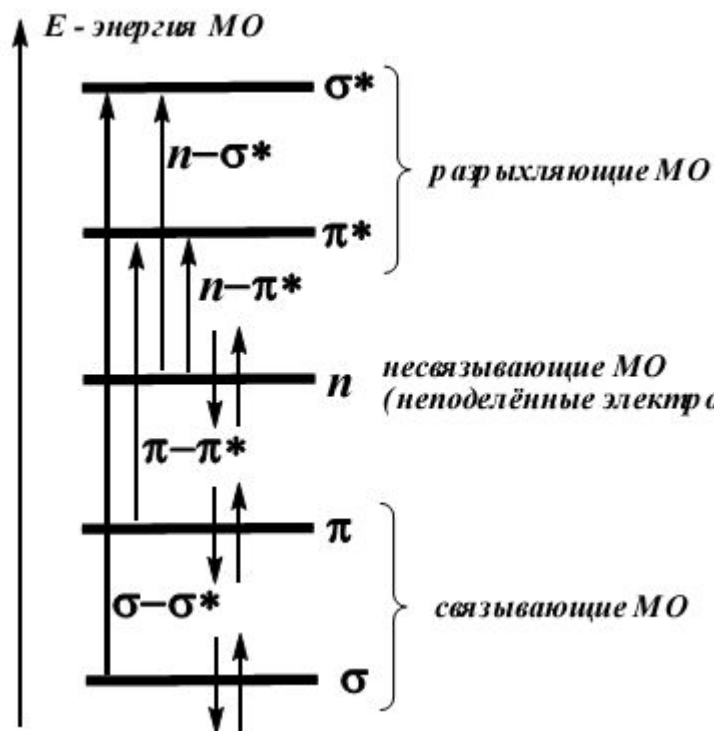


Рисунок 6. Типы перекрывания s , p и sp^n -гибридных АО и образующиеся при этом связывающие и разрыхляющие МО. Примеры: а) H_2 , б) Br_2 , в) π -связь в алкенах, алкинах, г) ординарная C–C связь, д) C–N связь. Обозначения: σ , π – связывающие, σ^* , π^* – разрыхляющие орбитали; + и – – знаки волновой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

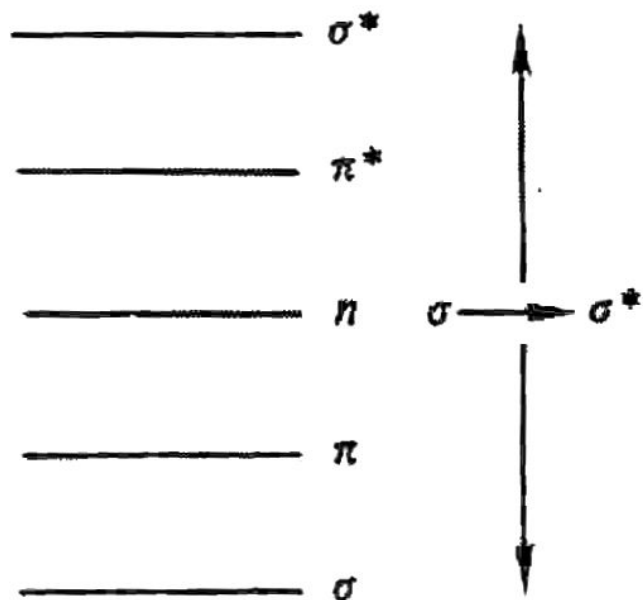
Электронные переходы в молекулах органических соединений



Разрешенные переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$
 Запрещенные переходы: $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$
 все же реализуются с небольшой вероятностью и проявляются в спектрах в виде поглощения, имеющего невысокую интенсивность

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

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы



Характерны для всех классов органических соединений. Как единственный тип электронного перехода встречаются только в алканах и циклоалканах.

Вследствие технических трудностей регистрации для анализа не используются

Соединение	Энергия перехода кДж/моль	λ нм
CH_4	1000	120
C_2H_6	890	135

$n \rightarrow \sigma^*$ переходы

Дальняя УФ область, 150 – 250 нм, $\lg \epsilon \sim 2 - 4$. Полосы широкие, размытые. Характерны для органических молекул, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой, например, спиртов, тиолов, галогеналканов, простых эфиров, аминов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров

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

$\pi \rightarrow \pi^*$ переходы

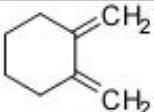

Хромофор	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lg \epsilon$
C=C	173 – 195	3.9 – 4.1
C \equiv C	173 – 190	3.3 – 3.6
C=O	155 – 187	3.0 – 4.4
C=N	~190	2.0 – 3.0
C \equiv N	100 – 180	–
N=O	200	~3.7

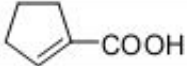
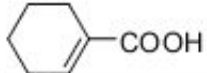
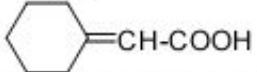
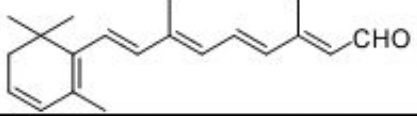
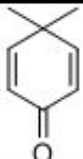
В несопряженных системах близки по энергии с $n \rightarrow \sigma^*$, в основном регистрируются в вакуумной УФ области

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

$\pi \rightarrow \pi^*$ переходы

Наибольшее значение имеют переходы в молекулах с сопряженными кратными связями. ϵ возрастает с увеличением цепи сопряжения

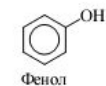
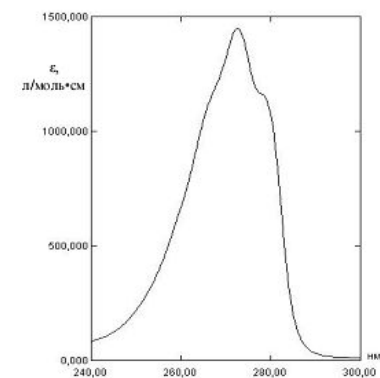
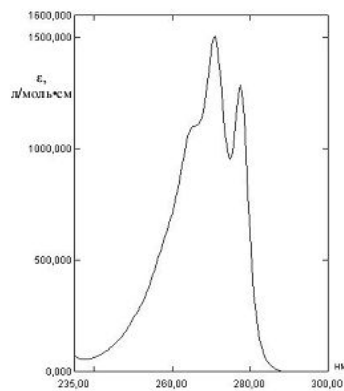
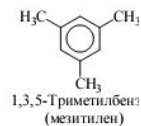
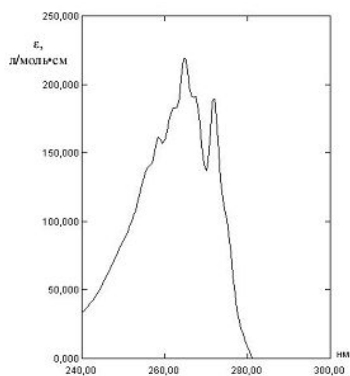
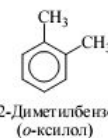
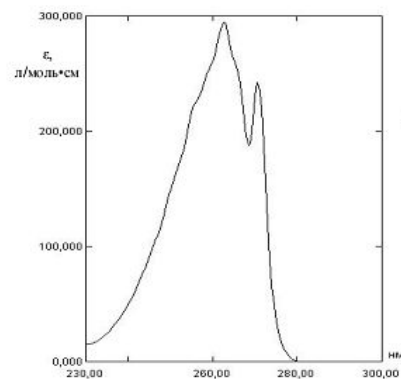
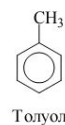
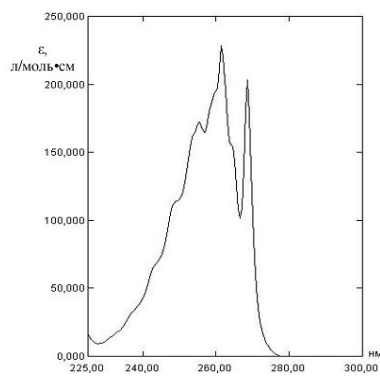
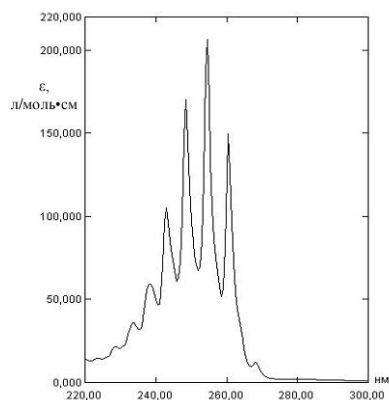
Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>Диены</i>			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	218	23000	циклогексан
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223	25000	этанол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	242	26000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

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>Ненасыщенные кислоты и их производные</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	200	10000	этанол
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	216	12000	этанол
	222	9500	этанол
	217	10000	этанол
	219	16100	этанол
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	208	8600	этанол
<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$	214	12100	этанол
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	208	10000	этанол
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	268	16200	циклогексан
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	234	14500	циклогексан
<i>Полиеновые альдегиды</i>			
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	260	25000	гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	353	41000	этанол
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	415	63000	диоксан
	314	11100	этанол
	401	41500	
<i>Кросс-сопряжённые диеноны</i>			
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	228	9300	этанол
	236	9300	
$(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$	245	15900	этанол
	251	15900	
	234	12720	этанол

Типичные хромофоры, для которых характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы-ароматические системы

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

Спектры бензола и его производных



$n \rightarrow \pi^*$ переходы

Электронные переходы наблюдаются в спектрах соединений, в структуре которых гетероатом, несущий неподелённую электронную пару, соединён кратной связью (обычно двойной) с соседним атомом .

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

Переходы имеют наименьшую энергию. Являются малоинтенсивными ($\lg \epsilon < 2$), $\lambda_{\text{max}} > 250$ нм.


Ауксохромы с неподеленной электронной парой вызывают гипсохромный сдвиг полосы поглощения; алкильные заместители - батохромный.

Распознать полосу перехода можно по гипсохромному сдвигу при смене неполярного растворителя на полярный или по исчезновению полосы поглощения при регистрации спектра в кислой среде, в которой происходит протонирование несвязывающей электронной пары гетероатома.

Наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ являются наиболее важными в аналитической практике

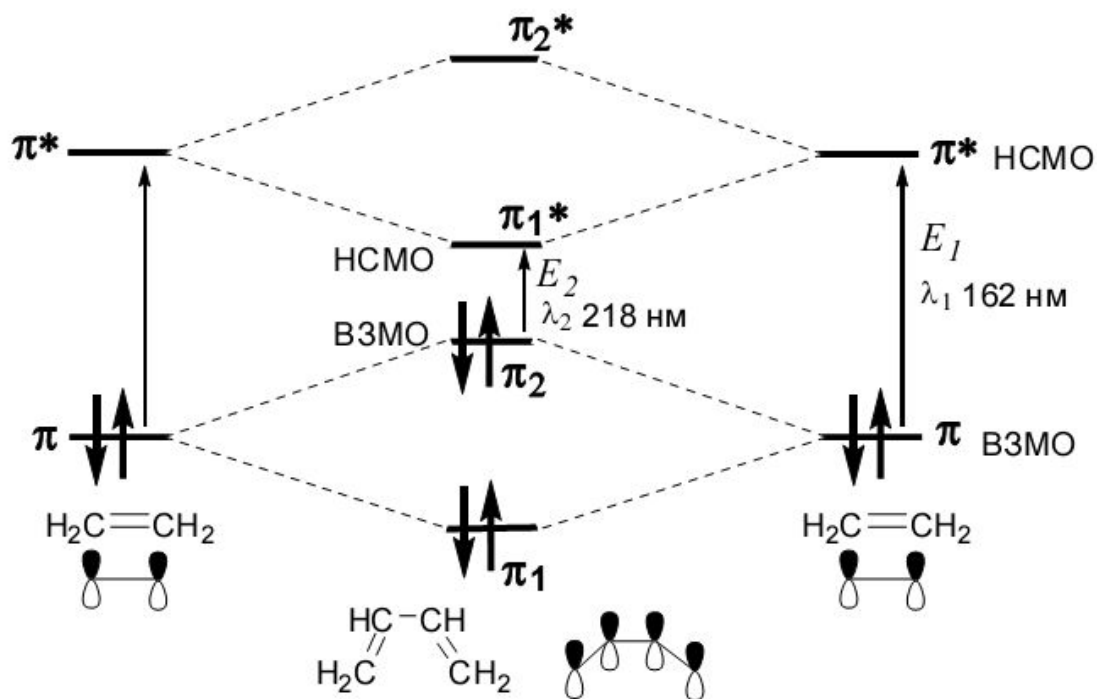
Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>C=O в альдегидах и кетонах</i>			
Формальдегид	305	5	изопентан
Ацетальдегид	290	17	гексан
Пропаналь	290	18	гексан
Бутаналь	290	18	гексан
Ацетон	275	14	циклогексан
Бутанон	278	17	изооктан
Пентанон-2	278	15	гексан
4-Метилпентанон-2	283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

Соединение	λ_{max} , нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
Формамид	205	30	–
Ацетамид	205	160	метанол
Метилформиат	215	71	изооктан
Метилацетат	210	57	изооктан
Этилацетат	211	58	изооктан
Пропиолактон	207	54	изооктан
Бутиролактон	214	25	изооктан
Уксусный ангидрид	217	56	–
Ацетилхлорид	220	100	гексан
$C=S$			
Гептан-4-тион	503	9	гексан
Циклогексантион	504	10	гексан
Тиокамфора	493	12	гексан
Тиобензофенон	620	70	диэтиловый эфир
$(CF_3)_2CS$	580	13	гексан
$(CH_3)_2CS$	429	28	гексан
$CH_3CS-OC_2H_5$	377	19	гексан
$(CH_3CS-N(CH_3)_2$	365	41	гексан
$(C_2H_5O)_2CS$	303	12	гексан
$C=N$			
$C_2H_5CH=NC_4H_9$	238	200	изооктан
$(CH_3)_3C-CH=NC_4H_9$	244	87	гексан
$(CH_3)_3C-CH=NCHCH_3C_2H_5$	243	85	гексан
$(CH_3)_3C-CH=NC(CH_3)_3$	250	79	гексан
	252	172	гексан
<i>Нитрозосоединения</i>			
l-Нитрозобутан	665	20	диэтиловый эфир
Нитрозотриформетан	695	22	циклогексан
Нитрозобензол	756	165	гептан
<i>Нитросоединения</i>			
CH_3-NO_2	270	15	0,01 н. HCl
$C_2H_5-NO_2$	275	12	гексан
<i>n</i> - $C_7H_{15}-NO_2$	274	30	этанол
$(CH_3)_2CH-NO_2$	280	22	гексан
$(CH_3)_3C-NO_2$	278	25	этанол
Cl_3C-NO_2	276	62	этанол
<i>Диазосоединения</i>			
Диазотан	420	10	гексан
	452	6	
Диазоэтан	470	10	гексан
	490	6	

Соединение	λ_{max} , нм	ϵ , л/моль·см	Растворитель
<i>Азиды</i>			
Этилазид	285	30	этанол
Бутилазид	216	446	этанол
	287	24	
Циклогексилазид	217	400	этанол
	288	25	
<i>трет</i> -Бутилазид	216	400	этанол
	288	25	
$C_2H_5SCH_2N_3$	284	28	метанол
$C_2H_5OCH_2N_3$	276	33	метанол
$(CH_3)_2NCH_2N_3$	264	33	метанол
Азидоводородная кислота	200	540	разб. HCl
	260	43	
<i>C=O в еноновых структурах</i>			
$H_2C=CH-CHO$	345	20	циклогексан
<i>транс</i> - $CH_3CH=CH-CHO$	327	23	циклогексан
$H_2C=C(CH_3)-CHO$	343	28	изооктан
$H_2C=CH-COCH_3$	331	25	гексан
$CH_3CH=CH-CO-CH_3$	<i>цис</i> -	312	гексан
	<i>транс</i> -	325	
$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	328	47	гексан
$(CH_3CH=CH)_2CO$	336	55	этанол
	326	27	этанол
<i>C=O в идионовых структурах</i>			
$HC\equiv C-CHO$	335	18	изооктан
$CH_3-C\equiv C-CHO$	316	85	гексан
$C_4H_9-C\equiv C-CHO$	324	155	гексан
<i>Азосоединения</i>			
Метилазобензол	396	160	этанол
$CH_2=CCH_3-N=N-CH_3$	386	55	этанол
$CH_3-CO-N=N-CO-CH_3$	452	30	диоксан
$(CH_3)_2N-CO-N=N-CO-N(CH_3)_2$	435	39	диоксан

<i>Тип пере хода</i>	<i>О П И С А Н И Е</i>			
	<i>структура полос</i>	<i>влияние полярности растворителя</i>	<i>кислая среда</i>	<i>положение полосы в спектре, ϵ_{\max}</i>
$\sigma \rightarrow \sigma^*$				дальняя УФ-обл, от 100 до 200 нм, ϵ 200-300
$\pi \rightarrow \pi^*$	заметна в большинстве растворителей; набор колебательных полос для C=C св	переходы сдвигаются в bathochromную сторону (красную)	не влияет	средняя и ближняя УФ-область, от 130 до 300 нм (в зависимости от C=C связи) $\epsilon_{\max} > 10.000$
$n \rightarrow \pi^*$	отчетливая в неполярных растворителях; размазанная в полярных; набор колебательных полос C=O св	переходы сдвигаются в гипсохромную (синюю) область	исчезает	ближняя УФ-область или видимая; от 250 до 500 нм, ϵ_{\max} 10-400 (низкая)
$n \rightarrow \sigma^*$				средняя УФ-область, от 190 до 250 нм,

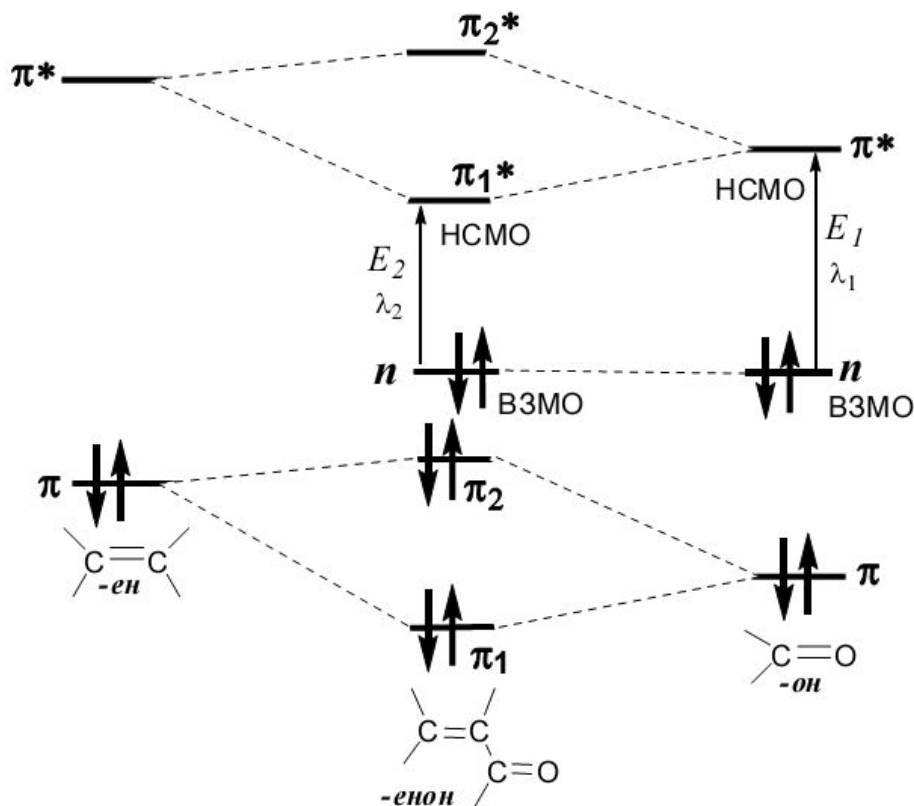
Электронные переходы в сопряженных системах



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

Сопряжение ненасыщенных хромофоров приводит к батохромному смещению соответствующих полос поглощения. $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в молекуле этилена регистрируется при 162 нм для бутадиена 1,3 – 218 нм.

Электронные переходы в еноновой структуре



Сопряжение хромофоров $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в еноновую систему $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ приводит батохромному сдвигу полосы поглощения электронного перехода группы $\text{C}=\text{O}$

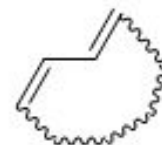
ПРАВИЛА ВУДВОРДА-ФИЗЕРА

Расчет положения максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов некоторых хромофоров. Расчёт максимума полосы поглощения проводится путём прибавления инкрементов к значению, отвечающему базовому хромофору.

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

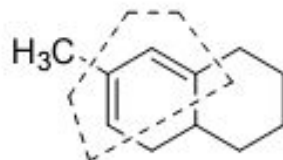


s-цис-
гомоаннулярный диен
 $\lambda_0 = 253 \text{ нм}$



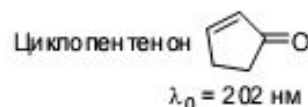
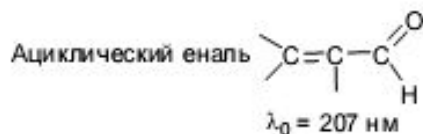
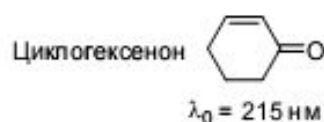
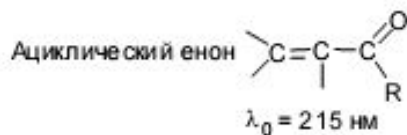
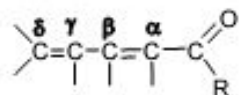
s-транс-
гетероаннулярный диен
 $\lambda_0 = 214 \text{ нм}$

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

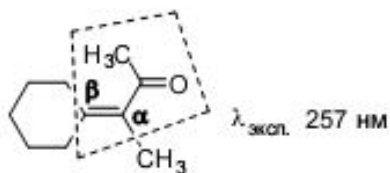


$\lambda_{\text{эксп.}} = 280 \text{ нм}$

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



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



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