

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.

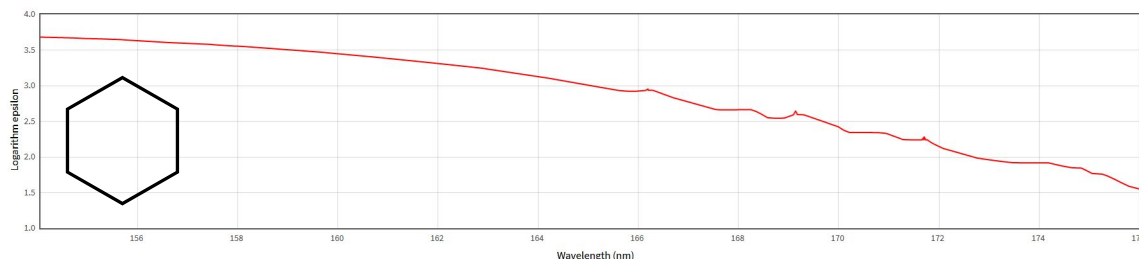
Электронные спектры поглощения алифатических соединений

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

переходы)

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)

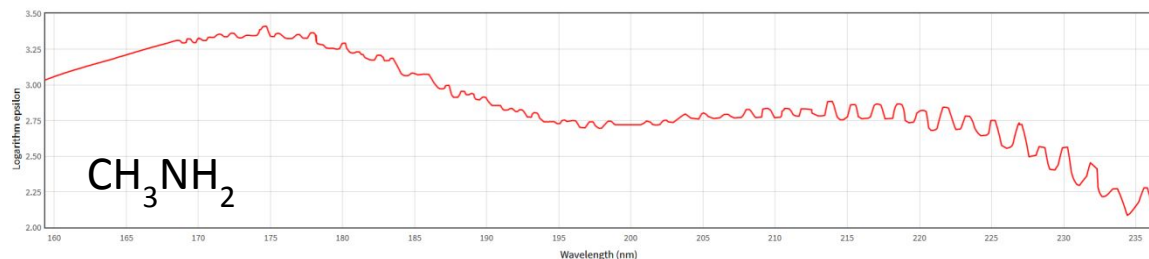
Соединение $\lambda_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$, нм $\lambda_{n \rightarrow \sigma^*}$, нм

CH_3OH 150 177

CH_3NH_2 170 215

CH_3Cl 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.

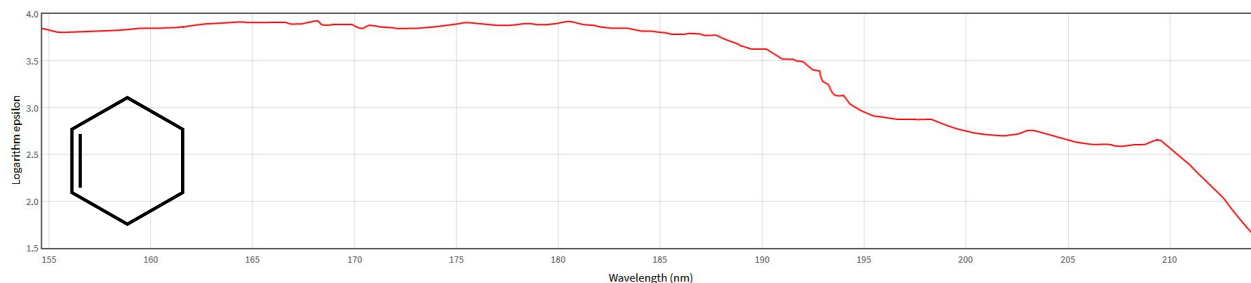


Электронные спектры поглощения алифатических

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

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

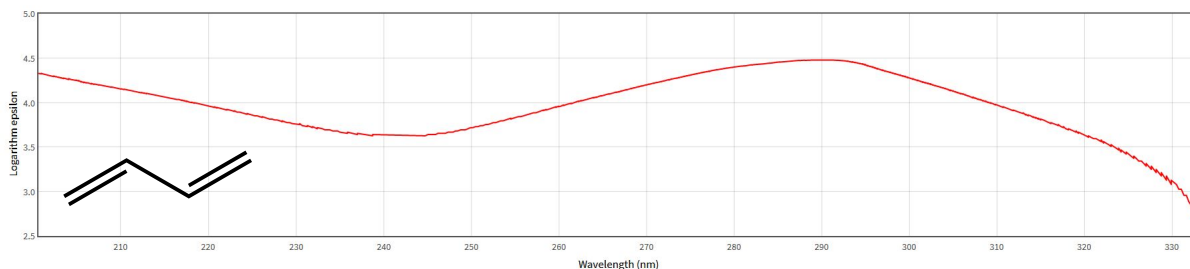
- этилен – 165 нм
- ацетилен – 173 нм
- циклогексен – 183 нм.



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	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,3-Бутадиен	217	21 000
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	2,4-Гексадиен	227	23 000
$(-\text{C}=\text{C}-)_4$	Гексатриен-1, 3, 5	256	22 400
$(-\text{C}=\text{C}-)_{11}$	Декатетраен-2, 4, 6, 8	310	76 500
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	Ликопин	504	170 000
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$	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 $\text{C}=\text{C}$ на $\text{C}\equiv\text{C}$ 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

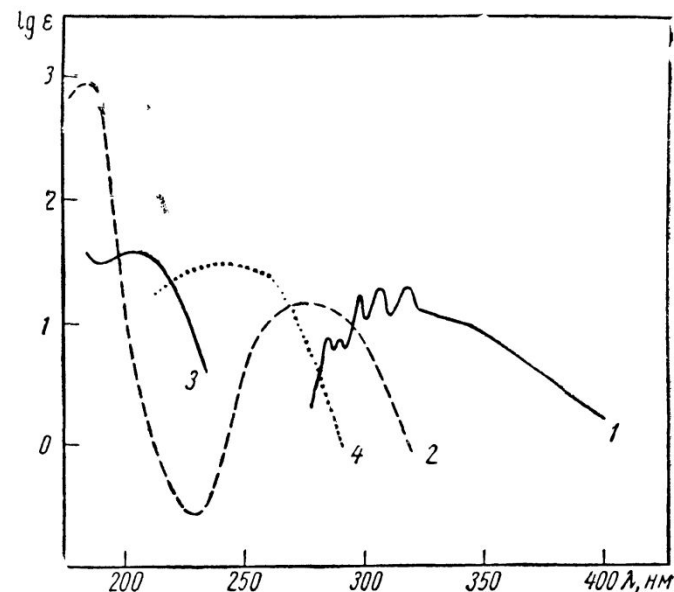


Рис. I.30. Электронные спектры поглощения карбонильных соединений:

1 — HCHO в спирте; 2 — CH_3COCH_3 в гексане; 3 — CH_3COOH в воде; 4 — CH_3COCl в гексане

Электронные спектры поглощения ароматических соединений

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

π^*)

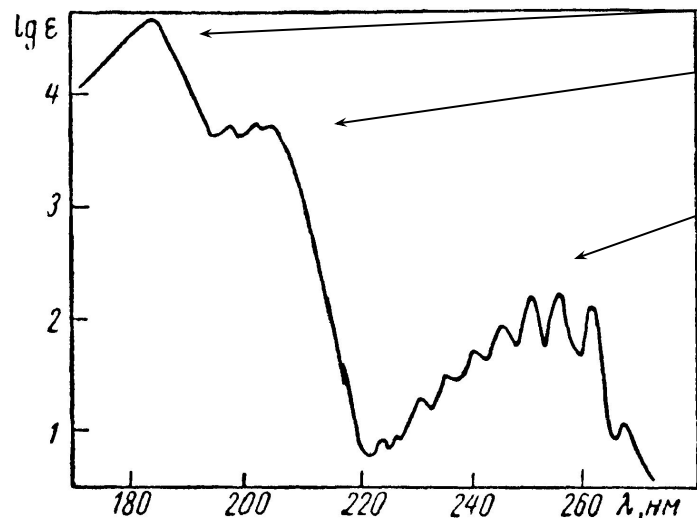


Рис. I.34. Спектр поглощения бензола в гептане

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

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

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

На положение α -полосы значительное влияние оказывают заместители:

- OH, OR, NH_2 , NR_2 – батохромный сдвиг, гиперхромный эффект
- NO_2 , C=O, C=C – батохромный сдвиг, появление полосы $n \rightarrow \pi^*$

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

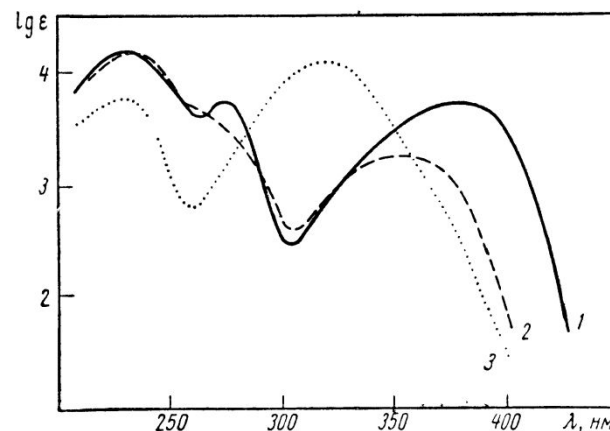


Рис. I.44. Спектры поглощения нитроанилинов в гептане:

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

Электронные спектры поглощения ароматических

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

Линейные

(ацены)

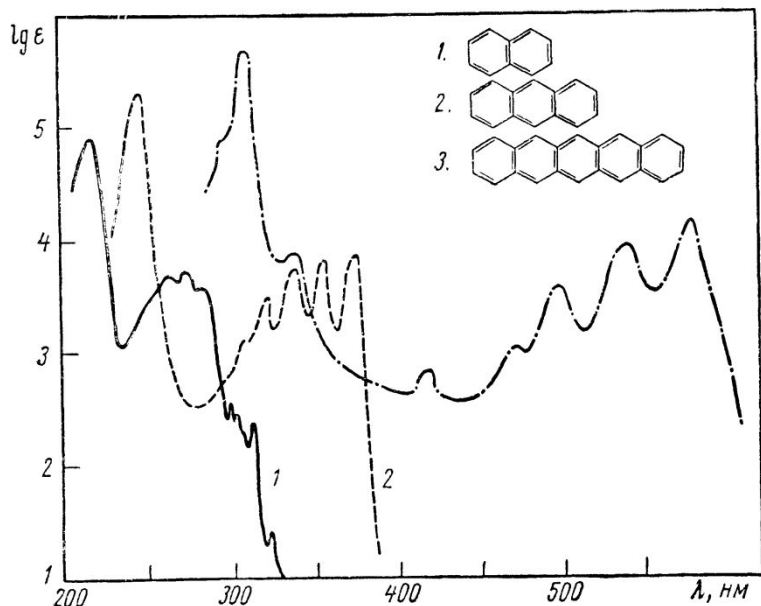
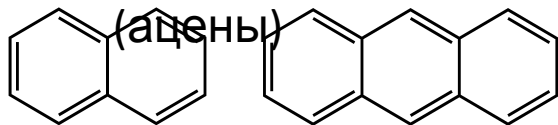


Рис. 1.45. Спектры поглощения аценовых соединений в спирте:

р-Полоса смещается
батохромно сильнее, чем α-
полоса

Ангулярные

(фены)

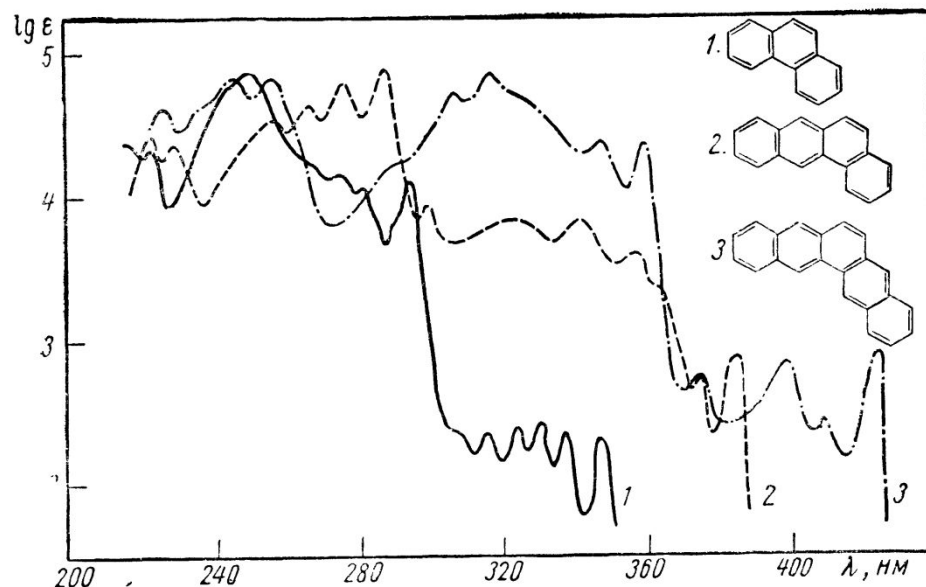
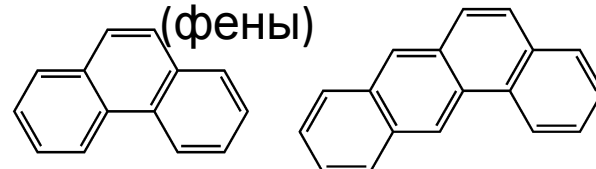
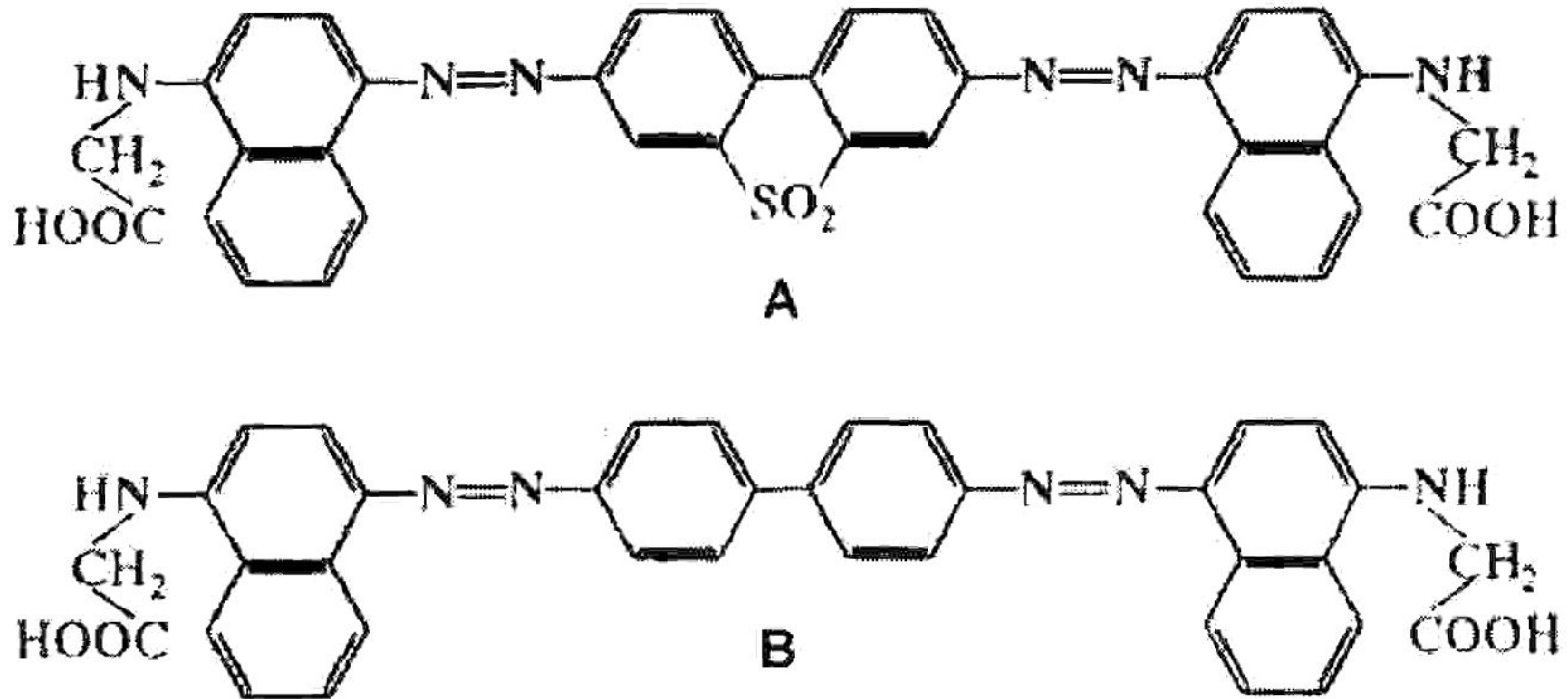


Рис. 1.46. Спектры поглощения феновых углеводородов в спирте:

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

Электронные спектры поглощения ароматических соединений

Влияние
геометрии

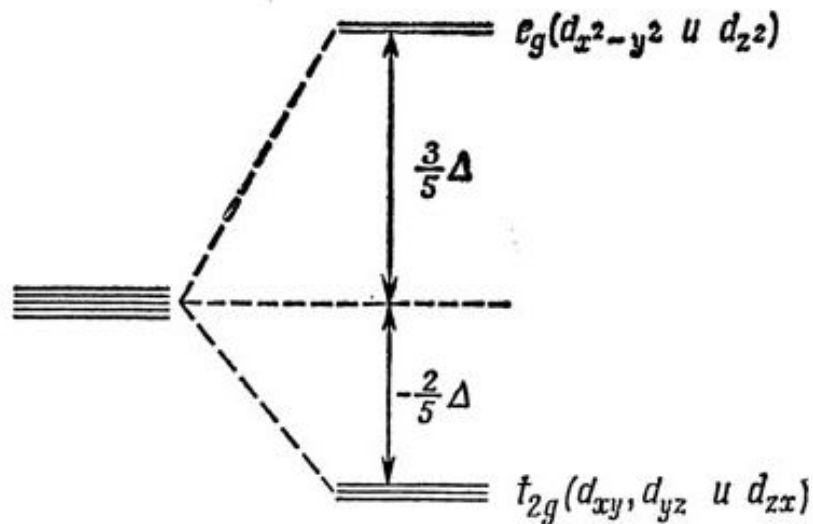


Азокрасители – производные бензидинсульфона: *A* – синий;
B – красный (по материалам <http://e-science.ru>)

Электронные спектры поглощения координационных соединений

Теория кристаллического поля

Под влиянием точечных зарядов лигандов вырождение d -орбиталей снимается



Δ – энергия расщепления

На Δ 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

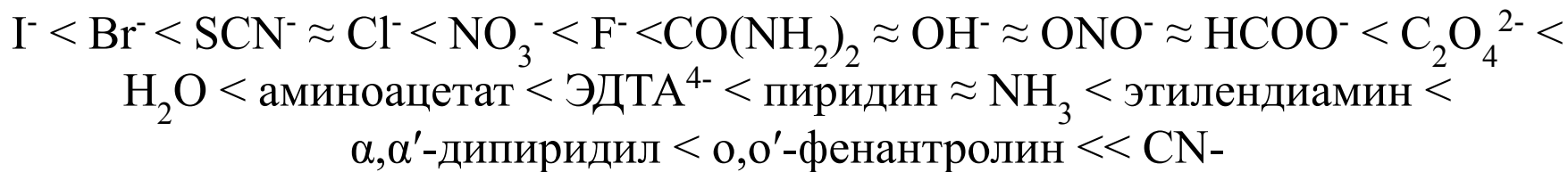
Зависимость Δ :

Заряд ядра

Степень

окисления

Δ

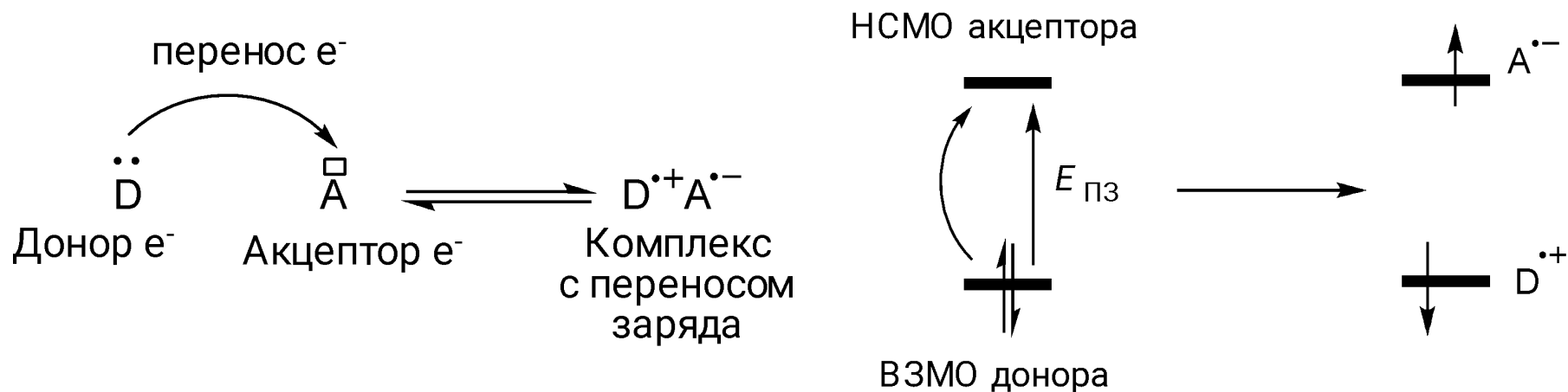


Комплексы с переносом заряда

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.



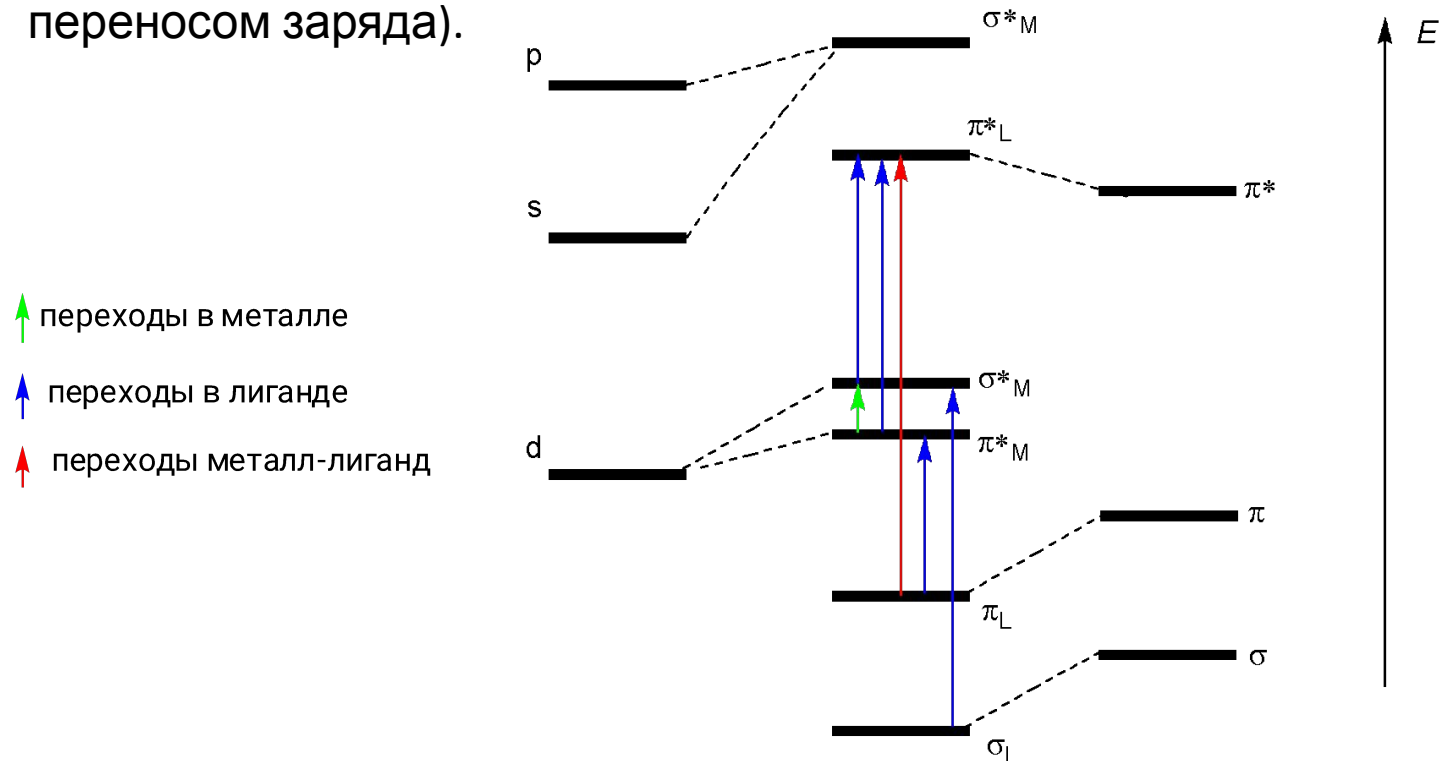
Комплексы переходных металлов

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.

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

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

$$\begin{aligned} A_1 &= x\varepsilon_{B_{\lambda_1}} + y\varepsilon_{C_{\lambda_1}} \quad , \text{ где } x \text{ и } y - \text{концентрация компонентов В и С моль/л, } \varepsilon_B \text{ и } \varepsilon_C - \\ A_2 &= x\varepsilon_{B_{\lambda_2}} + y\varepsilon_{C_{\lambda_2}} \quad \text{молярные коэффициенты экстинкции компонентов при длинах волн } \lambda_1 \text{ и } \lambda_2 \end{aligned}$$

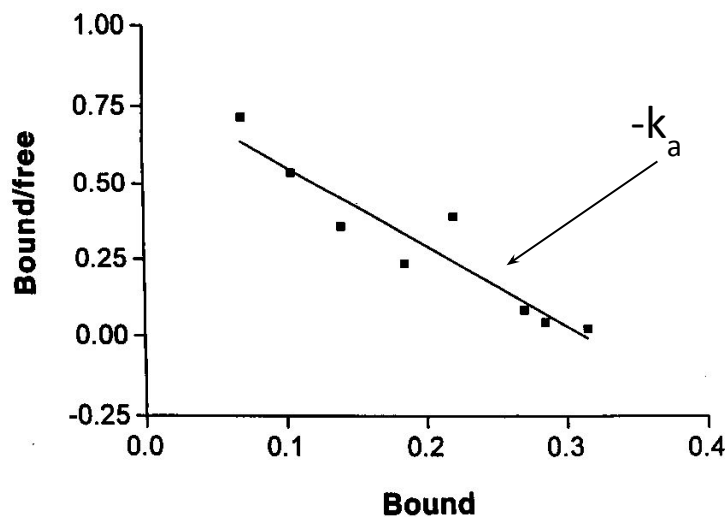
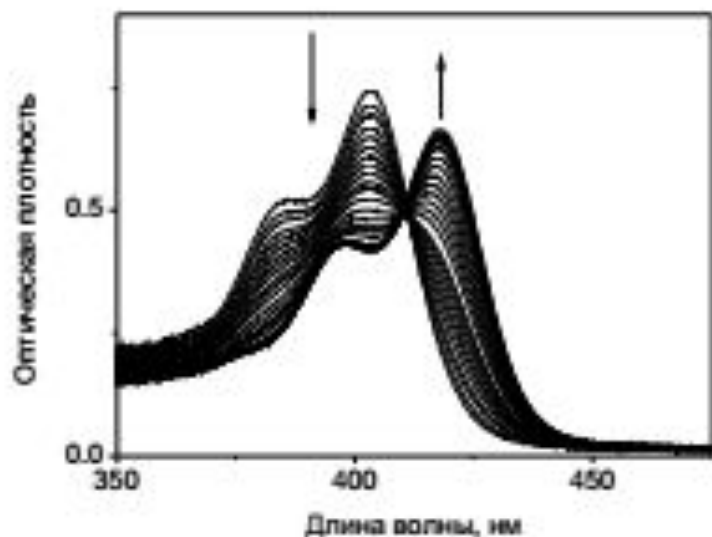
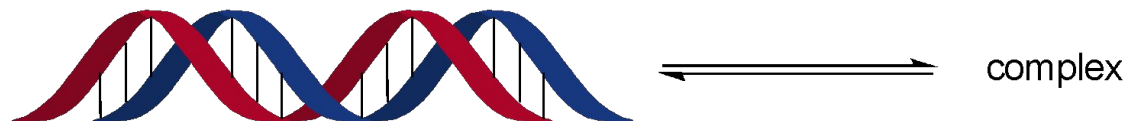
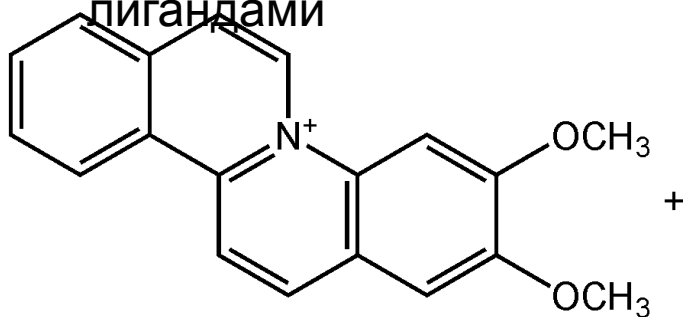
Для системы $D + E \rightleftharpoons DE$, где спектры D и DE перекрываются, а E не поглощает имеем:

$$K = \frac{[DE]}{[D][E]} \longrightarrow \begin{aligned} [D] &= [D]_0 - [DE] \\ [E] &= [E]_0 - [DE] \end{aligned} \longrightarrow K = \frac{[DE]}{([D]_0 - [DE])([E]_0 - [DE])}$$

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

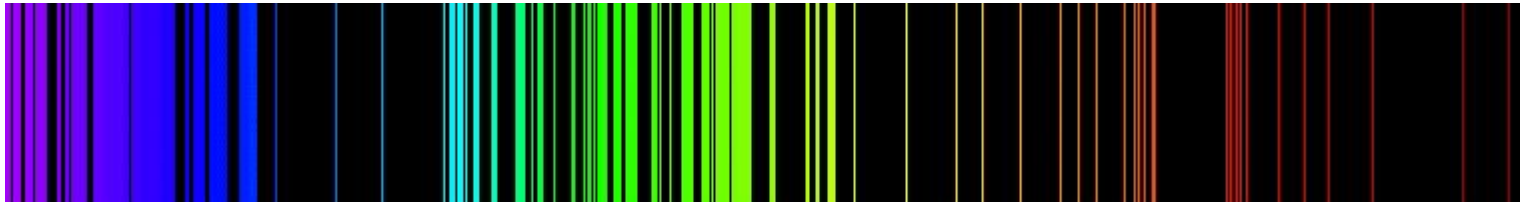
Биологическое применение УФ-спектроскопии

Изучение связывания биологических макромолекул с органическими лигандами



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



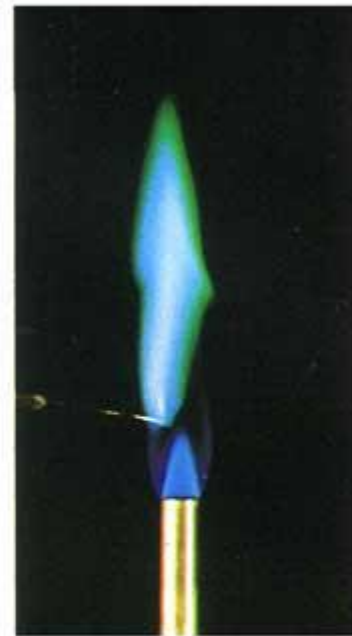
Литий (Li)



Натрий (Na)



Калий (K)



Медь (Cu)

Люминесценция

Нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения

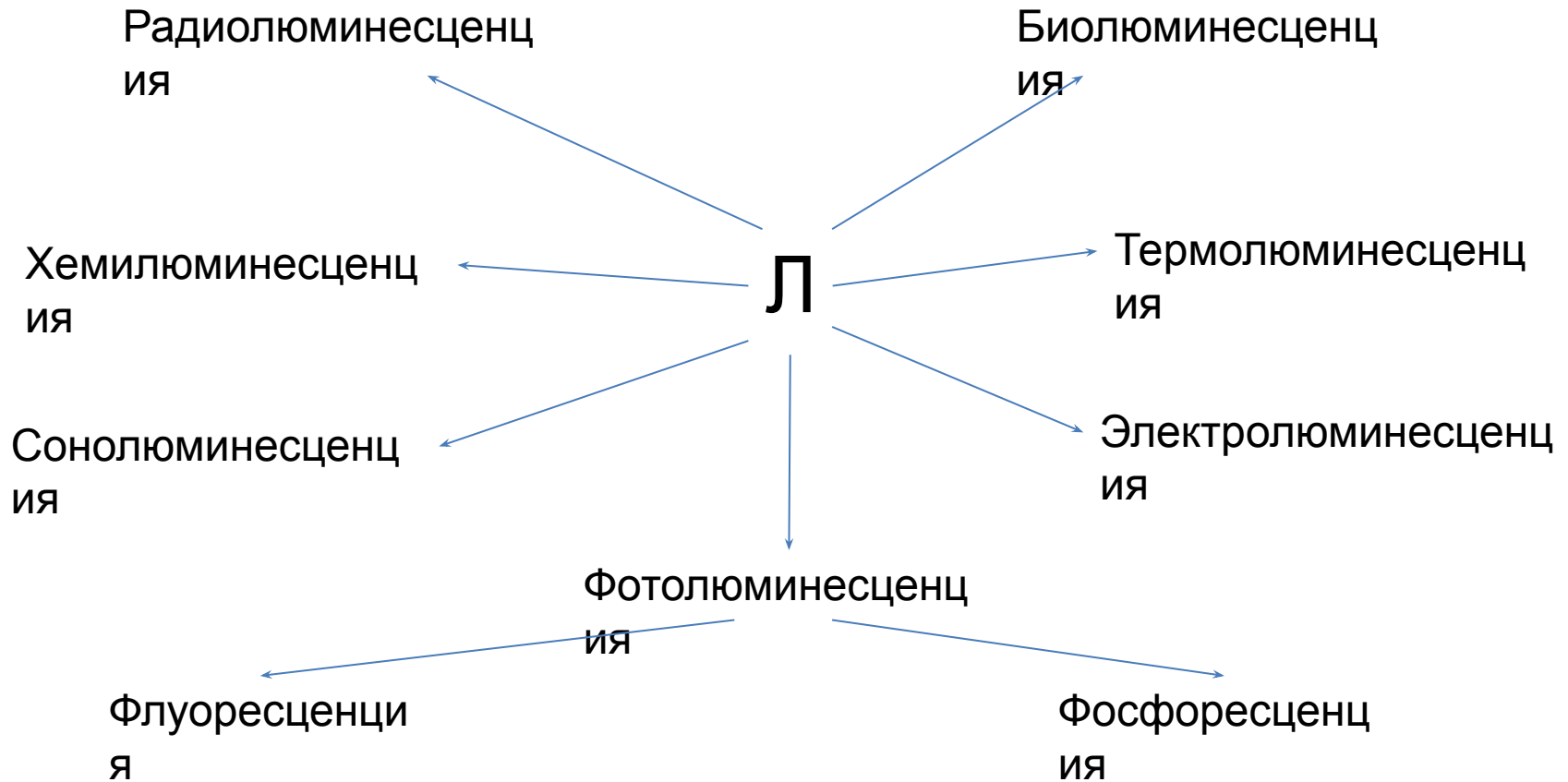
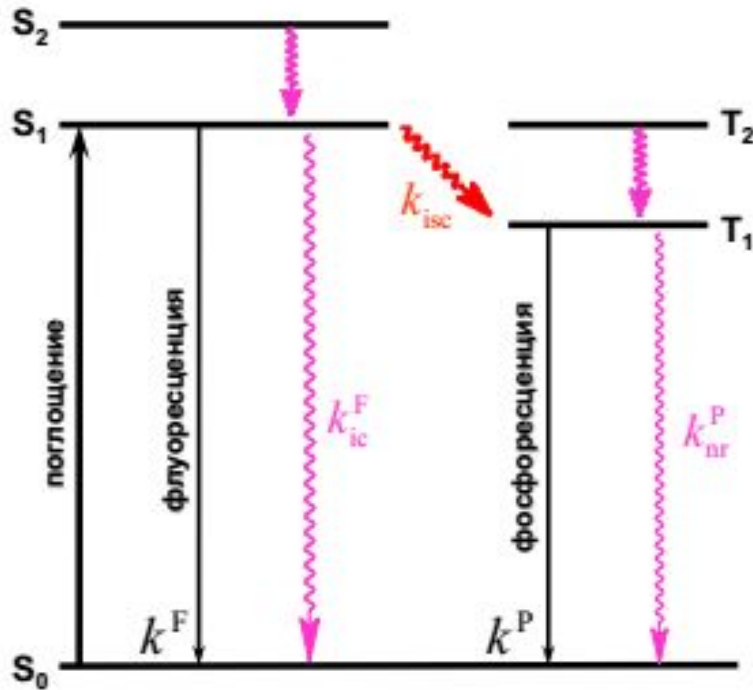


Диаграмма Яблонского



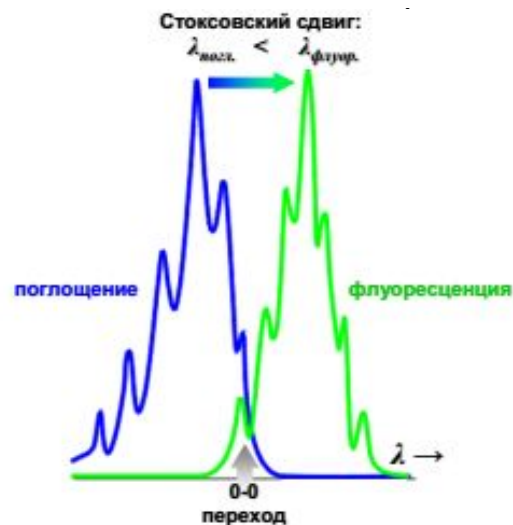
Характерные времена процессов	
Поглощение	10^{-15} с
Колебательная релаксация	$10^{-12} - 10^{-10} \text{ с}$
Время жизни возбужденного состояния S_1 (флуоресценция)	$10^{-10} - 10^{-7} \text{ с}$
Интеркомбинационная конверсия	$10^{-10} - 10^{-8} \text{ с}$
Внутренняя конверсия	$10^{-11} - 10^{-10} \text{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

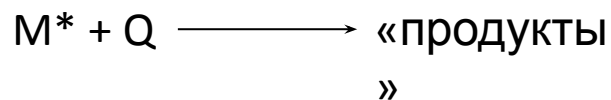
Энергетический выход: $B_{en} = \frac{N_i E_i}{N_p E_p} = \varphi \frac{\nu_1}{\nu_2}$, где ν — частота излучения.

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*)



Тушение люминесценции



Основные межмолекулярные фотофизические процессы тушения флуоресценции.

<i>Фотофизический процесс</i>	<i>$M^* + Q \rightarrow \text{продукты}$</i>	<i>Донор</i>	<i>Акцептор</i>
Взаимодействие с тяжелым атомом (например, Г, Br ⁻) или парамагнитными частицами (например, O ₂ , 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	$AH^* + B \rightarrow A^{\cdot-} + BH^+$	AH^*	B
	$B^* + AH \rightarrow BH^{+\cdot} + A^-$	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.