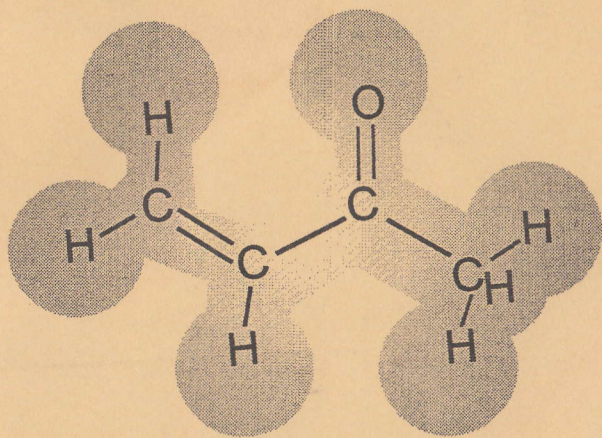


Н. Н. Буков, С. Л. Кузнецова, Т. В. Костырина

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:  
ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**



Министерство образования и науки Российской Федерации  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Н.Н. Буков, С.Л. Кузнецова, Т.В. Костырина**

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:  
ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Краснодар 2006

УДК 541.1(075.8)  
ББК 24.5я73  
Б 906

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор КубГУ

*В.И. Заболоцкий*

Кандидат химических наук, доцент КубГУ

*К.С. Пушкарева*

**Н.Н. Буков, С.Л. Кузнецова, Т.В. Костырина**

Б 906 Физические методы исследования: электронная спектроскопия. – Краснодар: КубГУ, 2006. – 47 с.

Содержит теоретические основы метода электронной спектроскопии, а также методические рекомендации по использованию УФ-спектров для исследования структуры вещества, физических параметров молекул и свойств веществ.

Адресуется студентам III курса ОДО, обучающимся по специальности 020101 Химия.

УДК 541.1(0.75.8)  
ББК 24.5я73

© Кубанский государственный университет, 2006

## ВВЕДЕНИЕ

Электронная спектроскопия охватывает оптические спектры в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях электромагнитного излучения (ЭМИ), связанные с переходами между различными электронными состояниями атомов и молекул. Молекулярные электронные спектры исследуются обычно как спектры поглощения или спектры люминесценции. Первые возникают в результате переходов из основного электронного состояния на возбужденные за счет поглощения квантов ЭМИ из сплошного спектра источника, а вторые – в результате перехода молекулы из возбужденного состояния на основное с испусканием ЭМИ. При этом энергии испускаемых или поглощаемых квантов ЭМИ характеризуются разницей в энергии между соответствующими электронными состояниями.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) молекул и ионов широко используются для качественного и количественного анализа в химии. И хотя по сравнению с колебательными и ЯМР-спектрами ЭСП являются менее специфичными, они продолжают использоваться для идентификации и определения структуры химических соединений (обычно в комплексе с другими физическими методами).

## ТИПЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Интерпретацию электронных спектров удобно проводить на основе квантово-механических представлений, например, метода молекулярных орбиталей (МО). При этом электронные состояния классифицируются либо по симметрии описывающих их волновых функций (по Малликену): А, В, Е, F и т.д., либо по символической Каша. В соответствии с основными положениями последней электроны в молекуле могут находиться на *связывающих* ( $\sigma$  и  $\pi$ ), *несвязывающих* ( $n$ ) и *разрыхляющих* ( $\sigma^*$  и  $\pi^*$ ) молекулярных орбиталях. Схема относительного расположения энергетических уровней, соответствующих этим МО, показана на рис. 1.

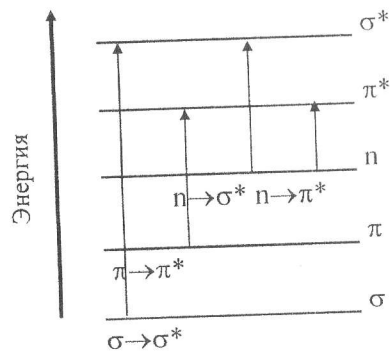


Рис. 1. Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов в молекулах

Как видно из рис. 1, различные электронные переходы требуют неодинаковой энергии, поэтому полосы поглощения располагаются в разных диапазонах ЭМИ. Наибольшей энергии требует  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переход, связанный с возбуждением электронов, образующих  $\sigma$ -связь. Он соответствует поглощению в дальней УФ (вакуумной) области ( $\lambda \leq 200$  нм). Такие переходы характерны для всех молекул и, как правило, малоинформативны.

Переход  $n \rightarrow \sigma^*$  связан уже с меньшими затратами энергии и реализуется в молекулах, содержащих атомы с неподеленными электронными парами. Полосы, вызванные этим переходом, рас-

положены в обычном (невакуумном) ультрафиолете ( $\lambda = 180 - 400$  нм).

Еще меньшая энергия требуется для перехода на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали. Полосы поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  (и  $n \rightarrow \pi^*$ ) переходов присущи молекулам соединений с кратными связями (и атомами с неподеленными электронными парами) и проявляются в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах ЭМИ.

Группировки, содержащие кратные связи или атомы с неподеленными электронными парами и вызывающие избирательное поглощение электромагнитного излучения в УФ и видимой области спектра, называют *хромофорами*. Избирательное поглощение важнейших хромофоров приведено в таблице 1 прил.1.

Атомную группировку (обычно не содержащую кратных связей и не имеющую собственного максимума поглощения в ближнем ультрафиолете и видимой области ЭМИ), включение которой в систему хромофора приводит к изменению длины волны и интенсивности полосы поглощения основного хромофора называют *ауксохромом*. Типичными ауксохромами являются группы OH, NH<sub>2</sub>, SH, галогены и т.д. Строго говоря, различие между хромофорами и ауксохромами чисто условно и даже искусственно, так как последние сами могут поглощать при относительно более коротких длинах волн, т.е. выступать в роли хромофоров, например, R-типа (см. далее).

В электронной спектроскопии выделяют также *переходы с переносом заряда*. Это переход электрона с орбитали, локализованной в одной части молекулы, на орбиталь, локализованную в другой ее части. Различают переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и переходы в комплексах с переносом заряда (КПЗ). ВПЗ наблюдается, например, в ароматических аминах (перенос заряда с аминогруппы на разрыхляющую МО кольца), а также в некоторых неорганических анионах: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др. (электрон с несвязывающей орбитали кислорода переходит на орбитали центрального иона). В КПЗ происходит переход электрона с орбитали одной из взаимодействующих молекул на орбиталь другой. Например, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·I<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>·I<sub>2</sub><sup>-</sup>. Переходы КПЗ могут наблюдаться также для комплексных соединений переходных металлов.

Для комплексных соединений переходных металлов большой интерес вызывает изучение «запрещенных»  $d \rightarrow d$  (и  $f \rightarrow f$  — для лантаноидов) переходов, несущих информацию о геометрии внутренней координационной сферы комплекса.

Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например, растворителя, температуры и проч., обычно вызывает сдвиг полосы поглощения хромофора. Если полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн, говорят о **батохромном эффекте** или углублении окраски (красное смещение), а если полоса сдвигается в сторону более коротких волн, эффект называется **гипсохромным сдвигом** или повышением окраски (голубое или синее смещение).

Увеличение интенсивности поглощения называют **гиперхромным эффектом**, а уменьшение интенсивности — **гипохромным эффектом**.

### Способы изображения спектров поглощения

Электронные спектры обычно регистрируют спектрофотометрами (спектрометрами) в виде зависимости величины поглощения ЭМИ от его длины волны ( $\lambda$ , нм) или волнового числа ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu [\text{см}^{-1}] = 10^7/\lambda [\text{нм}]$ .

Величина поглощения ЭМИ может быть выражена **процентом поглощения** ( $\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100\%$ ), **процентом пропускания** ( $\frac{I}{I_0} \cdot 100\%$ ), **оптической плотностью** ( $A \equiv D = \lg \frac{I_0}{I}$ ), **коэффициентом экстинкции** или молярным коэффициентом погашения ( $\epsilon$ ) и, наконец, **его логарифмом** ( $\lg \epsilon$ ). Здесь  $I_0$  и  $I$  — интенсивность падающего и прошедшего через образец ЭМИ.

Полосу поглощения характеризуют длиной волны ( $\lambda_{\text{макс}}$ ), или волновым числом ( $\nu_{\text{макс}}$ ), при которой наблюдается максимум поглощения, и коэффициентом молярного погашения ( $\epsilon_{\text{макс}}$ ) в этом максимуме. При наличии нескольких полос поглощения спектра перечисляются длины волн максимумов поглощения и в скобках приводятся значения  $\epsilon$  (или  $\lg \epsilon$ ).

Электронный переход может осложняться наложением колебательных, а иногда и вращательных переходов, что приводит к тонкой структуре полос поглощения электронных спектров.

### Правила отбора

Для электронных переходов существуют правила отбора, т.е. условия, определяющие интенсивность полос поглощения в спектре. Интенсивность электронных переходов, измеряемая в ЭСП, меняется в пределах десяти порядков, т.е.  $\epsilon$  — от  $10^5$  до  $10^{-5}$  ( $\lg \epsilon$  — от 5 до -5). Разрешенные переходы имеют интенсивные полосы поглощения в спектре ( $\lg \epsilon > 3$ ), запрещенные — слабые ( $\lg \epsilon < 2$ ), частично разрешенные или запрещенные имеют промежуточные значения  $\lg \epsilon$ .

Для электронной спектроскопии выведены следующие правила отбора:

1. **По мультиплетности:** запрещены переходы между состояниями различной мультиплетности, т.е. разрешенными переходами являются переходы без изменения спинового квантового числа:  $\Delta S = 0$ .

2. **По симметрии:** разрешены переходы, для которых симметрия возбужденного состояния совпадает с симметрией одного из компонентов момента перехода. То есть разрешенными являются  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы, а  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  запрещены. Частным случаем является правило отбора для centrosymmetric молекул: разрешены переходы между состояниями различной симметрии по отношению к центру симметрии, т.е.  $g \rightarrow u$  и  $u \rightarrow g$ . Переходы  $g \rightarrow g$  и  $u \rightarrow u$  запрещены.

3. **Запрещены переходы**, при которых происходит возбуждение **более чем одного электрона**. То есть в спектре одноэлектронные переходы много интенсивнее двух- и тем более трехэлектронных переходов.

Перечисленные правила отбора выведены для электронных волновых функций без учета колебательных и вращательных составляющих, спин-орбитального и спин-спинового взаимодей-

вий. Поэтому в реальных молекулах запрещенные переходы очень часто проявляются в виде полос поглощения малой и средней интенсивности. Самым строгим является запрет по спине, интенсивность полос поглощения таких переходов характеризуется  $I_{ge}$  – от 0 до – 5. Однако для комплексов тяжелых металлов, например, в результате спин-орбитального взаимодействия, такие переходы могут иметь  $I_{ge} \sim 2$ . Правило отбора по симметрии может нарушаться вибранными взаимодействиями, а для центральных ионов комплексных соединений – влиянием поля лигандов. Значительную интенсивность ( $\epsilon \approx 10^4$ ) в ЭСП имеют полосы поглощения, соответствующие переходам с переносом заряда.

Строго говоря, правила отбора и интенсивность переходов квантовой механикой объясняются на основе рассмотрения переходов молекул между соответствующими энергетическими состояниями и связаны с их вероятностью, которая определяется квадратом момента перехода  $|M|^2$ , а сам момент перехода определяется как  $M = \int \Psi'^* \mu \Psi'' dt$ , где  $\Psi'^*$  и  $\Psi''$  – волновые функции верхнего и нижнего состояний;  $\mu$  – оператор электрического момента;  $dt$  – элемент фазового пространства.

### Закон поглощения света

Основным законом светопоглощения является закон Бугера – Ламберта – Бера, связывающий уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}$$

где  $I_0$  и  $I$  – соответственно интенсивности падающего и прошедшего света;

$\epsilon$  – коэффициент экстинкции, являющийся паспортной величиной для данного химического соединения при данной длине волны;

$l$  – толщина светопоглощающего слоя;  $C$  – концентрация раствора.

Закон Бугера – Ламберта – Бера удобно использовать в логарифмической форме:  $D = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I}{I_0} = \epsilon l C$ , так как она представляет собой линейную зависимость оптической плотности от концентрации вещества и толщины светопоглощающего слоя.

При практическом применении закона Бугера – Ламберта – Бера необходимо учитывать ограничения этого закона. Так, при высокой мощности источника излучения, высокой концентрации раствора, химическом или межмолекулярном взаимодействии наблюдаются отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Для исключения возможных ошибок при количественном анализе с помощью ЭСП необходимо строить калибровочные графики, т.е. экспериментальную зависимость оптической плотности от концентрации для нескольких эталонных растворов, причем диапазон концентраций должен соответствовать определяемой концентрации исследуемых растворов.

Для многокомпонентных систем (а также перекрывающихся полос поглощения одного вещества) справедливо правило аддитивности поглощения при данной длине волны, т.е.

$$D = \sum_i D_i = l \sum_i \epsilon_i C_i.$$

Если при какой-то длине волны молярные коэффициенты поглощения компонентов (или различных полос одного вещества) одинаковы, то при данной длине волны будет наблюдаться *изобестическая точка*, в которой происходит пересечение спектральных кривых, получающихся для различных соотношений компонентов смеси (температуры, давления, pH и т.д.).

### Интерпретация электронных спектров

Основной целью интерпретации электронного спектра является установление строения вещества, которому этот спектр соответствует. То есть по количеству полос поглощения в спектре, их положению и интенсивности нужно определить, что это за вещество (так называемая обратная спектральная задача).

При этом в спектре целесообразно различать три вида полос:

1. Интенсивные полосы с  $\epsilon > 10^3$ , соответствующие разрешенным  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам, типичным для конъюгированных систем, и поэтому обозначаемые в литературе как **К-полосы**.

2. Слабые полосы запрещенных  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходов с  $\epsilon < 10^2$ , характерные для непредельных гетероатомных функциональных групп и радикалов – **Р-полосы**.

3. Полосы средней интенсивности ( $\epsilon = 10^2 - 10^3$ ), соответствующие частично запрещенным  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам в ароматических структурах бензольного типа (**В-полосы**).

Дополнительными эмпирическими признаками для классификации полос кроме их интенсивности служат смещение максимума поглощения при переходе от неполярных растворителей к полярным и наличие тонкой колебательной структуры. Тонкая структура, в соответствии с принципом Франка – Кондона, встречается у полос всех трех типов и может быть надежным признаком определенного хромофора. В частности, тонкая структура характерна для К-полосы полиинов, В-полосы ароматических углеводов, Р-полосы алкилнитрилов (таблица прил. I).

Замена неполярного растворителя полярным приводит к увеличению частоты  $n \rightarrow \pi^*$  перехода (т.е. к гипсохромному сдвигу) Р-полос. В-полосы, а также К-полосы соединений, подобных дивинилу или стиrolу, обычно не испытывают смещения при замене неполярного растворителя на полярный, но К-полосы соединений типа акролеина, нитробензола или анилина при аналогичной замене растворителя испытывают bathochromный сдвиг.

В ряде случаев замена растворителя оказывает такое сильное влияние на электронный спектр, что является верным признаком для распознавания соединений, относящихся к таутомерным системам (т.е. замена растворителя приводит к изменению таутомерного равновесия). При этом если таутомеры содержат различные хромофоры, то замена растворителя вызовет сильное изменение параметров спектра. Например, спектры ацетоуксусного эфира (рис. 2), снятые в изооктане и в воде, сильно различаются, так как в первом растворителе спектр отвечает присутствию заметной доли енольной формы ацетоуксусного эфира, а во втором – чистой кетонной формы.

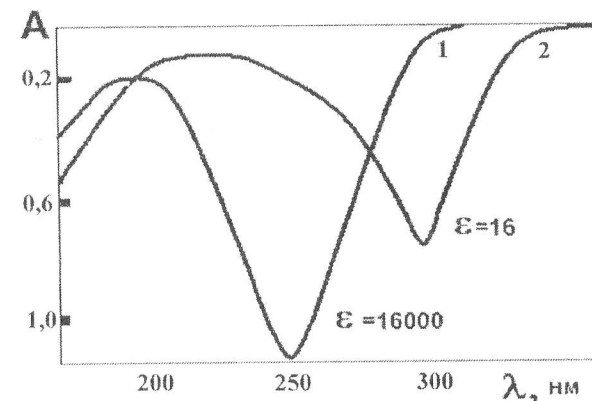


Рис. 2. УФ-спектры ацетоуксусного эфира различной концентрации в изооктане (1) и в воде (2)

Использование в качестве растворителей спиртовых и водных растворов кислот и щелочей часто оказывается полезным для структурного отнесения в ряду соединений, способных участвовать в кислотно-основном равновесии с указанными активными растворителями.

Так, в ряду окси- и аминопроизводных углеводов возможно легко выявить фенолы и анилины, наблюдая изменения в спектре при замене инертного растворителя на кислотный (для аминопроизводных) или щелочной (для оксипроизводных) растворитель. При такой замене у фенолов проявляется bathochromное, а у анилинов – гипсохромное смещение полосы ВПЗ, в то время как спектры соединений, содержащих бензольное ядро и окси- (или амино-) группу, изолированные друг от друга, не испытывают заметных изменений. Сильное изменение параметров поглощения фенолов и анилинов при изменении рН раствора обязано тому, что в соответствующем активном растворителе эти соединения в значительной степени образуют ионы  $C_6H_5O^-$  и  $C_6H_5N^+H_3$ . Спектры этих ионов, как и следует ожидать, заметно отличаются от спектров собственно фенола и анилина.

Для обнаружения хромофоров, содержащих основной азот (например, хромофор  $C=N$  в алифатических азометинах), полез-

но дополнительно записать спектр в кислотном растворителе: спектр заметно изменится, так как вследствие протонирования атома азота полоса поглощения  $n \rightarrow \pi^*$  перехода исчезает. Интересно влияние аналогичной замены растворителя на электронный спектр пиридина. При переходе к кислотному растворителю, в котором пиридин связан в виде пиридиновой соли, наблюдается сильный гиперхромный эффект на длинноволновой полосе.

### Структурно-спектральные корреляции

Если известна брутто-формула исследуемого соединения, то при интерпретации спектров используется понятие **формальной неопределенности** вещества (ФН) – число пар водородных атомов, недостающих до предельного состава:

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

где  $n^{IV}$ ,  $n^{III}$ ,  $n^I$  – числа атомов четырех-, трех- и одновалентных элементов соответственно.

Формальная неопределенность равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. Углеводород  $C_{10}H_{16}$ , например  $ФН = 10 - 8 + 1 = 3$ , т.е. может быть: а) ациклическим триеном; б) ациклическим енином; в) моноциклическим ацетиленом; г) бициклическим углеводородом с одной двойной связью; д) трициклическим углеводородом без кратных связей. В некоторых случаях этого бывает достаточно, чтобы по электронному спектру определить вид соединения. Так, если в спектре углеводорода  $C_{10}H_{16}$  нет полос поглощения в области выше 180 нм, то это трициклический углеводород без кратных связей.

Если же полосы поглощения в спектре наблюдаются, следует определить их  $\lambda_{\max}$  и  $\epsilon_{\max}$  и по справочным таблицам (например, таблица прил. 1) определить возможный тип хромофора.

При определении типа хромофора необходимо учитывать все его признаки. Так, если для рассматриваемого углеводорода

$C_{10}H_{16}$  в спектре наблюдается одна К-полоса в области выше 250 нм, следует предполагать наличие сопряжения между двойными связями. Если же максимум полос лежит в области 180–200 нм, следует ожидать строения с изолированными кратными связями.

При наличии в составе насыщенного соединения гетероатомов с неподеленными электронными парами в области 180 – 260 нм могут наблюдаться полосы поглощения слабой и средней интенсивности, отвечающие  $n \rightarrow \sigma^*$  переходам.

Более подробно стратегия определения типов хромофора будет показана на примерах решения типовых задач.

### Основные типы хромофоров

Отсутствие в ЭСП исследуемого вещества максимума поглощения в области 200–800 нм служит, как отмечалось ранее, надежным доказательством того, что в этом веществе нет хромофоров, т.е. не содержатся сопряженные диеновые или полиеновые системы, ароматическое ядро и карбонильная группа. Этот признак часто оказывается полезным при установлении структуры соединения, например, позволяет легко различить изомеры с сопряженными и изолированными двойными связями, как в случае приводимой ниже пары циклогексадиенов:



– отсутствие максимума поглощения выше 200 нм;



–  $\lambda_{\max}$  258 нм ( $\epsilon$  7200).

**Диеновые системы.** Для электронных спектров сопряженных диенов характерен максимум разрешенного  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода в области 215–270 нм, причем его положение и интенсивность поглощения определяются строением диена и практически не зависят от природы растворителя. Наибольшее влияние на УФ-спектр диена оказывает конформация самой диеновой системы.



Параметры ЭСП основных типов диеновых хромофоров представлены в табл. 1.

Таблица 1

УФ-спектры основных диеновых систем в гексане

Хромофор	Конформация*	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$
транс-Бутадиен-1,3	Т	217	21000
3-Метиленциклопентен-1	ЗТ	234	14000
Циклопентадиен-1,3	ЗЦЦ	240	3400
1,2-Диметиленциклопентан	ЗЦЭ	243	12000
3-Метиленциклогексен-1	ЭТ	231	19800
Циклогексадиен-1,3	ЗЦЦ	258	7200
1,2-Диметиленциклогексан	ЗЦЭ	243	12000
Циклогептадиен-1,3	ЗЦЦ	248	76000

\* Т – трансидная; ЗТ – закрепленная трансидная; ЗЦЦ – закрепленная цисидная внутрициклическая; ЗЦЭ – закрепленная цисидная экзоциклическая.

Для соединений, содержащих диеновый сопряженный хромофор, установлено эмпирическое **правило Вудворда**.

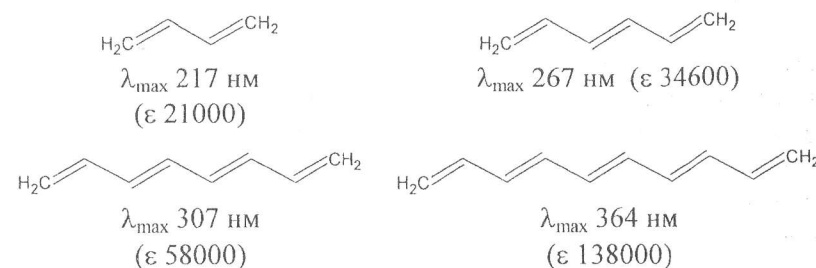
Это правило определяет соответствие основной полосы поглощения (К-полосы) с характером сопряженного хромофора, степенью его замещения, положением и природой заместителя. То есть можно рассчитать величину  $\lambda_{\max}$  К-полосы, воспользовавшись аддитивной схемой подсчета, состоящей в суммировании некоторого значения  $\lambda_0$ , придаваемого родоначальному хромофору, и инкрементов  $\Delta\lambda$ , соответствующих типу заместителя и его положению относительно скелета родоначального хромофора по уравнению

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_i \Delta\lambda_i$$

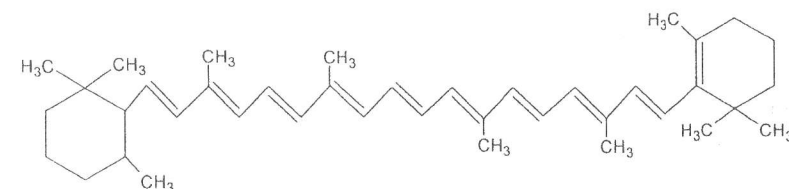
Сведения о величинах  $\lambda_0$  и  $\Delta\lambda$  приводятся в таблице прил. 2 (А).

**Полиеновые системы.** Увеличение длины цепи сопряжения приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения в электронном спектре и значительному возрастанию мольного коэффициента погашения. При последовательном удлинении цепи

сопряжения  $\lambda_{\max}$  смещается примерно на 50, 40, 30, 25 и далее на 20 нм для каждой дополнительной двойной связи. При этом возрастает и интенсивность полосы поглощения. Например:



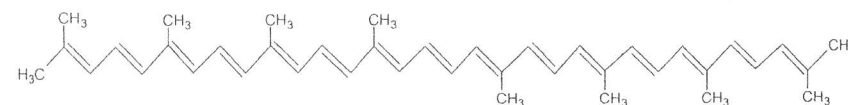
При большом числе сопряженных двойных связей максимум поглощения в электронном спектре попадает в видимую область и вещество становится окрашенным как, например  $\beta$ -каротин (А), ликопин (В) и им подобные структуры:



(А)

желтый

$\lambda_{\max}$  452 нм ( $\epsilon$  140000) (10 сопряженных двойных связей)



(В)

красный

$\lambda_{\max}$  474 нм ( $\epsilon$  186000) (15 сопряженных двойных связей)

Для полиенов, содержащих четыре и более двойных связей, удается различить тонкую структуру максимума. Расстояние между отдельными полосами, образующими этот максимум, составляет 9–15 нм и соответствует частоте валентных колебаний системы двойных связей в ИК-спектре.

Интерпретация ЭСП полиенов, как правило, более сложна, чем в случае диеновых систем. Для замещенных полиенов правило Вудворда практически непригодно, так как изменение конфигурации хотя бы одной двойной связи (в частности, за счет явления цис-транс изомерии) может вызвать в спектре значительные изменения, чем поправка на введение дополнительных заместителей правила Вудворда.

Таким образом, по данным электронной спектроскопии в исследуемом веществе удается надежно установить присутствие полиеновой системы и ориентировочно определить число двойных связей, находящихся в сопряжении.

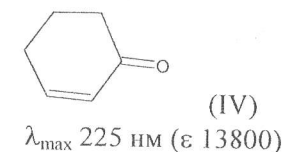
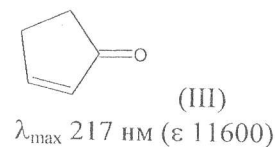
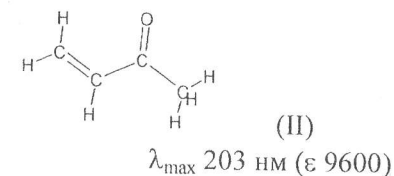
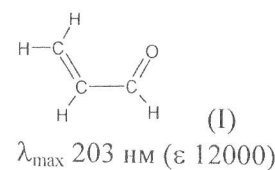
**Карбонильная группа.** Для ЭСП предельных альдегидов и кетонов характерна полоса  $\lambda_{\text{макс}}$  275–295 нм, соответствующая  $n \rightarrow \pi^*$  переходу (интенсивная полоса разрешенного  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода с  $\lambda_{\text{макс}} \leq 180$  нм расположена вне пределов измерений). Переход является запрещенным по симметрии, поэтому максимум очень слабый ( $\epsilon$  15–20), однако не позволяющий использовать эти соединения в качестве растворителей. Для ациклических альдегидов [ $\lambda_{\text{макс}}$  (в гексане) 290 нм] и ациклических кетонов [ $\lambda_{\text{макс}}$  (в гексане) 279 нм] характер замещения практически не сказывается на положении полосы. Для циклических кетонов положение максимума в значительной степени зависит от размера цикла ( $\lambda_{\text{макс}}$  в гексане): циклобутанон – 280 нм; циклопентанон – 300 нм; циклогексанон и циклопептанон – 292 нм.

Для альдегидов и кетонов на положение полосы поглощения существенно влияет природа растворителя. В полярных растворителях, особенно в растворителях, способных образовывать с карбонильной группой водородную связь, наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения, так как водородная связь понижает энергетический уровень  $n$ -орбитали. Средние поправки для определения положения  $\lambda_{\text{макс}}$  при использовании разных рас-

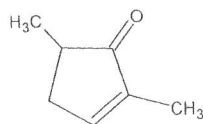
творителей составляют (в нм): этанол (0), вода (–7), углеводороды (+11), диоксан (+5). В кислой среде полоса поглощения в УФ-спектрах альдегидов и кетонов полностью исчезает, так как неподеленная пара атома кислорода присоединяет протон. Это убедительно доказывает, что данная полоса относится именно к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу.

Вследствие исключительно малых значений  $\epsilon$  для предельных альдегидов и кетонов возникают определенные трудности при идентификации карбонильной группы в исследуемых веществах и в проведении количественного анализа этих соединений методом ЭСП.

В электронных спектрах  $\alpha, \beta$ -непредельных альдегидов и кетонов наблюдается интенсивная полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  и слабая полоса запрещенного перехода  $n \rightarrow \pi^*$  карбонильной группы. По сравнению со спектрами предельных альдегидов и кетонов последняя полоса сильно смещена в длинноволновую область. Введение каждого следующего алкильного заместителя к двойной связи  $\alpha, \beta$ -непредельного альдегида или кетона как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положение вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения основного ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) перехода на  $\approx 10$  нм. Это дает возможность в простейших случаях рассчитать положение основной полосы по правилу Вудворда [таблица прил. 2(Б)], учитывая данные для основных хромофоров (I – IV):



Например, вычислим  $\lambda_{\max}$  для 2,5-диметилциклопентен-2-она-1:



Соответствующий хромофор – циклопентен-2-он-1 (III):  $\lambda_{\max}$  217 нм. Расчет для искомого кетона дает:  $\lambda_{\max} = 217 + 10 = 227$  нм (в спектре: 227 нм).

Это правило соблюдается достаточно четко только для трансконфигурации непредельной системы; для ЭСП цис-систем возможны существенные отклонения. Для ациклических кетонов следует учитывать возможность некопланарности кратных связей, что также отражается на электронном спектре.

Прочие заместители при двойной связи  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов могут вызвать значительный bathochromic сдвиг максимума поглощения полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода; средние значения таких сдвигов указаны в таблице прил. 2 (Б).

Электронные спектры  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов столь же чувствительны к изменению растворителя, как и спектры предельных кетонов. Характер смещения полосы перехода  $n \rightarrow \pi^*$  одинаков с описанным ранее для предельных карбонильных соединений. Полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  в более полярном растворителе смещается в сторону более длинных волн (до 10 нм) вследствие того, что в полярном растворителе в большей степени проявляется разделение зарядов и соответственно облегчается переход  $\pi$ -электронов в возбужденное состояние. Таким образом, с ростом полярности растворителя две полосы поглощения  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов сближаются. Примером могут служить электронные спектры 4-метилпентен-3-она-2 (окиси мезитила), полученные в разных растворителях:

$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$   $\lambda_{\max}$  (в этаноле) 236 нм ( $\epsilon$  10600), 310 нм ( $\epsilon$  52);  $\lambda_{\max}$  (в изооктане) 231 нм ( $\epsilon$  11900), 321 нм ( $\epsilon$  38).

Таким образом, наличие группировки  $\alpha,\beta$ -непредельного альдегида или кетона относительно легко определяется по данным электронной спектроскопии, при этом определенные предположения могут быть высказаны и о наличии заместителей при двойной связи.

**$\alpha,\beta$ -непредельные карбоновые кислоты.** В собственно карбоновых кислотах полоса  $n \rightarrow \pi^*$  перехода карбонильной группы, обладающая малой интенсивностью, расположена в области  $\approx 200$  нм и практически непригодна для идентификации; например, для уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  имеем:  $\lambda_{\max}$  (в изооктане) 204 нм ( $\epsilon$  60).

В УФ-спектрах  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот проявляется интенсивный максимум  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода практически в той же области; например, для акриловой кислоты  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$   $\lambda_{\max}$  (в изооктане) 200 нм ( $\epsilon$  10000).

Введение алкильной группы в  $\alpha$ -положение приводит к bathochromic сдвигу максимума на  $\approx 10$  нм, замещение в  $\beta$ -положении – на  $\approx 5$  нм; наличие пяти- и шестичленного кольца равнозначно двум алкильным заместителям. На этом основании, принимая за исходные данные (основной хромофор) спектр акриловой кислоты, можно с достаточной степенью точности вычислить по правилу Вудварда [таблица прил. 2(Б)] положение К-полосы простейших  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот. Следует отметить, что электронные спектры этих соединений в значительно меньшей степени, чем спектры соответствующих альдегидов и кетонов, зависят от геометрии молекулы и природы растворителя. ЭСП эфиров, амидов, хлорангидридов и ангидридов  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот практически не отличаются от спектров предельных алифатических кислот.

Таким образом, по данным электронной спектроскопии может быть достаточно надежно установлена принадлежность исследуемого вещества к  $\alpha,\beta$ -непредельным карбоновым кислотам (или их производным) и сделаны определенные предположения о характере замещения при двойной связи.

**Нитрогруппа.** В электронных спектрах нитросоединений наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу в области, близкой к нижнему пределу измере-

ний ( $\lambda_{\text{max}}$  200 нм,  $\epsilon \approx 5000$ ), и малоинтенсивная полоса запрещенного  $n \rightarrow \pi^*$  перехода при 276–280 нм ( $\epsilon$  15 – 35). Характер заместителя практически не влияет на положение полосы. С увеличением полярности растворителя полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$  смещается в коротковолновую область, как в случае УФ-спектров карбонильных соединений. Поправка, учитывающая влияние применяемого растворителя, составляет (в нм): углеводороды (0), диоксан (-5), этанол (-5), вода (-7).

Таким образом, электронные спектры нитросоединений относительно малоинформативны.

**Ароматические системы.** По сравнению со спектрами сопряженных диенов и полиенов ЭСП ароматических соединений имеют более сложный и потому сугубо специфический характер. Электронный спектр незамещенного бензола [ $\lambda_{\text{max}}$  200 нм ( $\epsilon$  8000), 255 нм ( $\epsilon$  200)] представлен на рис. 3(А). Наиболее интенсивная полоса поглощения, соответствующая единственному разрешенному  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, находится в области, неудобной для измерений ( $\lambda_{\text{max}}$  180 нм). Но для ряда замещенных бензолов и многоядерных ароматических соединений эта полоса попадает в регистрируемую часть спектра; например, в спектре бифенила эта полоса является основной  $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 201 нм ( $\epsilon$  46500), 247 нм ( $\epsilon$  17000). Характерная особенность спектра бензола – тонкая структура длинноволновой В-полосы. В шкале длин волн расстояние между максимумами составляет 5–6 нм, а в шкале волновых чисел –  $900 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует частоте колебания бензольного ядра. В той или иной степени эта особенность сохраняется в спектрах всех производных бензола, включая би- и полиядерные ароматические соединения. Этот наиболее характерный для ароматических соединений максимум поглощения относительно малоинтенсивен, поскольку соответствующий электронный переход является запрещенным вследствие потери симметрии шестого порядка. Степень выраженности тонкой структуры этой полосы зависит от характера растворителя: в полярных растворителях она менее отчетлива, чем в неполярных.

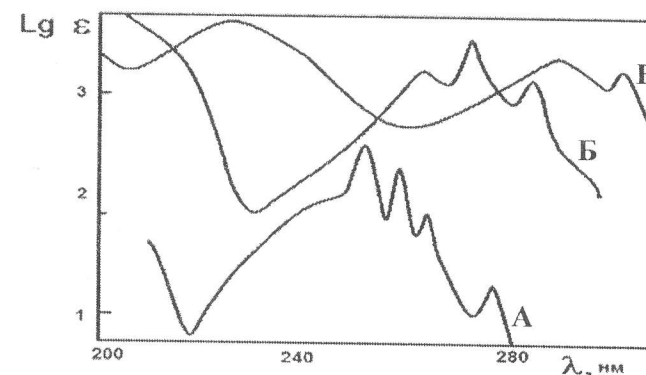


Рис. 3. УФ-спектры бензола (А), фенола (Б), анилина (В)

Введение в бензольное ядро заместителя приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения [рис. 3 и таблица прил. 2(В)]. Для заместителей, проявляющих в основном индукционный эффект, этот сдвиг менее значителен (алкил +6 нм, галоген +9 нм), чем для заместителей, имеющих непредельную пару электронов, взаимодействующую с бензольным ядром (ОН и  $\text{OCH}_3$  + 15 нм,  $\text{NH}_2$  + 25 нм). Чем больше bathochromный сдвиг длинноволновой полосы бензольного ядра, тем, как правило, менее выражена ее тонкая структура. При наличии в бензольном ядре нескольких заместителей, особенно различного типа, положение максимума поглощения в спектре практически не поддается предсказанию, но в любом случае сохраняется контур длинноволновой полосы.

Своеобразный характер носят электронные спектры производных бензола, в которых ароматический хромофор находится в сопряжении с другими хромофорами. В этом случае спектр содержит три максимума (два от ароматического ядра и один от другого хромофора), причем все они смещены в длинноволновую область и их интенсивность выше, чем для бензола. Так, для стирола (винилбензола) [ $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 214 нм ( $\epsilon$  140000), 244 нм ( $\epsilon$  12000), 282 нм ( $\epsilon$  450)] первый из максимумов принадлежит  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу двойной связи. В спектрах ацетофенона (метилфенилкетона)  $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 238 нм ( $\epsilon$  13000), 278 нм ( $\epsilon$  1000),

320 нм ( $\epsilon$  40) и бензальдегида [ $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 241 нм ( $\epsilon$  13800), 279 нм ( $\epsilon$  1120), 300 нм ( $\epsilon$  30)] длинноволновый максимум соответствует  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонильной группы. Подобный вид имеет УФ-спектр нитробензола:  $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 250 нм ( $\epsilon$  8900), 275 нм ( $\epsilon$  1000), 340 нм ( $\epsilon$  120).

Каждое дополнительное конденсированное ядро смещает специфический для ароматических соединений максимум поглощения в длинноволновую область и повышает его интенсивность. Основная полоса  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода попадает при этом в удобную для измерений область. Примером могут служить УФ-спектры нафталина [ $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 221 нм ( $\epsilon$  117000), 275 нм ( $\epsilon$  10000), 297 нм ( $\epsilon$  650)] и антрацена [ $\lambda_{\text{max}}$  (в этаноле) 251 нм ( $\epsilon$  200000), 365 нм ( $\epsilon$  7500)].

Таким образом, наличие в молекуле исследуемого соединения бензольного ядра может быть достаточно надежно установлено по данным электронной спектроскопии.

**Ароматические гетероциклические системы.** Подобно бензолу ароматические гетероциклические системы с пятичленным кольцом в ЭСП имеют две полосы: интенсивную в коротковолновой области и малоинтенсивную в длинноволновой (см. УФ-спектр пиридина). Однако при более высокой по сравнению со спектром бензола интенсивности длинноволновой полосы ее тонкая структура практически исчезает. Переход  $n \rightarrow \pi^*$  в спектрах пятичленных гетероциклов практически не проявляется, так как неподеленная пара электронов гетероатома участвует в образовании ароматического секстета электронов. В УФ-спектре пиридина длинноволновую полосу относят к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу. Полосы поглощения в ЭСП основных гетероциклических соединений представлены ниже:

	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (в гексане)
Фуран	200 ( $\epsilon$ 10000), 252 ( $\epsilon$ 1).
Тиофен	235 ( $\epsilon$ 4500).
Пиррол	208 ( $\epsilon$ 15000).
Пиридин	195 ( $\epsilon$ 7500), 251 ( $\epsilon$ 2000).

Изменение положения максимумов при замещении аналогично наблюдаемому для бензола. Таким образом, УФ-спектры ароматических гетероциклических соединений по характеру подобны спектру бензола.

**Неорганические и комплексные соединения.** Растворы неорганических соединений элементов первых периодов системы Д.И. Менделеева, как правило, не поглощают в видимой и УФ областях. Исключение составляют некоторые анионы, для которых характерен электронный переход с переносом заряда. В табл. 2 приведены примеры характеристических максимумов поглощения некоторых неорганических анионов.

Таблица 2

**Полосы поглощения некоторых неорганических анионов в водных и спиртовых растворах, нм**

Анион	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	Анион	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
Cl <sup>-</sup>	181	10000	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	220	4000
Br <sup>-</sup>	200	11000	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	355	23
	190	12000		210	5380
I <sup>-</sup>	226	12600		287	9
	194	12600			
OH <sup>-</sup>	187	5000	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	303	7
SH <sup>-</sup>	230	8000		194	8800

Окраска аквакомплексов катионов тяжелых элементов связана с наличием у них частично заполненного d-подуровня, причем цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенного излучения. При полностью занятых d-орбиталях, например у цинка и кадмия, растворы солей бесцветны (табл. 3).

Таблица 3

**Окраска аквакатионов некоторых элементов и заполнение d-орбиталей**

Катион	Число d-электронов	Число неспаренных электронов	Цвет
Mn <sup>2+</sup>	5	5	Слабо-розовый
Co <sup>2+</sup>	7	3	Розовый
Ni <sup>2+</sup>	8	2	Зеленый
Cu <sup>2+</sup>	9	1	Синий
Zn <sup>2+</sup>	10	0	Бесцветный
Cd <sup>2+</sup>	10	0	Бесцветный

Объяснение поглощения комплексных соединений может быть представлено с точки зрения теории кристаллического поля.

Так, в результате воздействия на d-орбитали окружающих его лигандов происходит снятие их вырождения и d-подуровни расщепляются, причем характер расщепления зависит от геометрии окружения иона металла (рис. 4), а его величина – от типа лигандов (спектрохимический ряд).

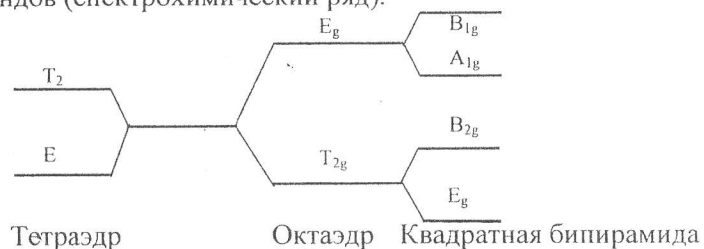


Рис. 4. Расщепление d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии

При тетраэдрическом, кубическом и октаэдрическом окружении расщепление приводит к появлению двух, а при тетрагональном (квадратном и квадратно-пирамидальном) окружении – четырех подуровней, т.е. в первом случае (высокосимметричное окружение) в спектре поглощения должна наблюдаться одна полоса, а во втором – три полосы.

Переходные металлы, как отмечалось ранее, могут образовывать комплексы с переносом заряда, причем возможен как перенос электронов с орбиталей лиганда на орбитали центрального атома, так и наоборот.

Большой интерес представляют спектры поглощения растворов солей редкоземельных элементов и актинидов. Эти спектры, связанные с наличием заполняющихся f-орбиталей при занятых более высоких s- и p-подуровнях, весьма сложны и сохраняют дискретную структуру, в какой-то мере сходную со структурой спектров атомарных газов. Различия в электронной конфигурации отдельных элементов обуславливают высокую индивидуальность спектров растворов их солей. Все это позволяет использовать электронную спектроскопию в целях идентификации и установления строения неорганических и координационных соединений.

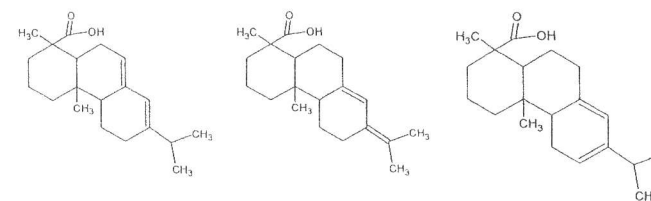
## Примеры решения типовых задач

**Пример 1.** Оцените концентрацию нитрометана в растворе этилового спирта по оптической плотности раствора в 1 см кювете, если оптическая плотность раствора 0,38.

Из уравнения для оптической плотности для 1 см кюветы имеем:  $C = D/\epsilon$ . Учитывая, что  $\epsilon = 19 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , имеем:  
 $C = 0,38/19 = 0,02 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

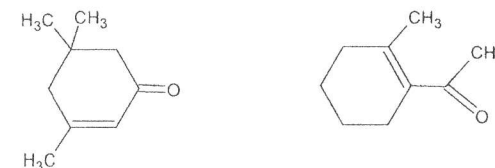
**Пример 2.** Рассчитайте предполагаемые параметры ЭСП изомерных дитерпеновых кислот – абиетиновой, неоабиетиновой и левопимаровой, имеющих один и тот же бутадиеновый хромофор.

Используя правило Вудворда и таблицу прил. 2 (А), можно рассчитать  $\lambda_{\text{max}}$  УФ-спектров этих кислот:



Кислота:	Абиетиновая	Неоабиетиновая	Левопимаровая
$\lambda_{\text{max}}$ , нм, этанол	241	250	272
$\lambda_{\text{max}}$ (выч.), нм	239	254	278 (253+4·5+5)
	(214+4·5+5)	(214+5·5+2·5+5)	

**Пример 3.** Рассчитайте  $\lambda_{\text{max}}$  для изомерных карбонильных соединений таких, как изофорон и 1-ацетил-2-метил-1-циклогексен.



$\lambda_{\text{max}}$ , нм, этанол	235	247
$\lambda_{\text{max}}$ (выч.), нм	239 (215+2·12)	249 (215+2·12+10)

**Пример 4.** Выскажите соображения о строении соединения  $C_9H_{10}O$  на основании УФ-спектра (рис. 5).

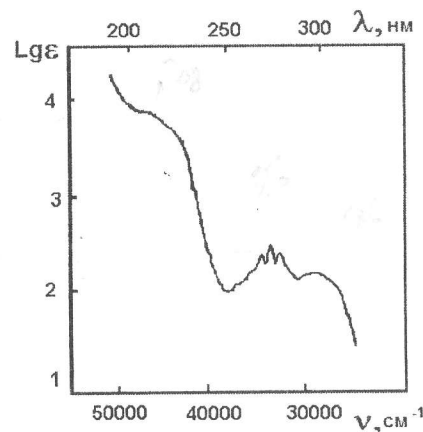


Рис. 5. Электронный спектр вещества в этаноле (к примеру 4)

Как видно из рис. 5, УФ-спектр соединения включает три полосы поглощения. Сильная полоса в коротковолновой части спектра проявляется в виде перегиба на конечном поглощении (концевым поглощением называют постепенное увеличение интенсивности поглощения с уменьшением длины волны у коротковолнового конца спектра) с параметрами:  $\nu = 48000$  см<sup>-1</sup> ( $\lambda = 208$  нм),  $Lg\epsilon = 3,9$ . Полоса средней интенсивности с тонкой структурой ( $\nu = 39000$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda = 256$  нм,  $Lg\epsilon = 2,35$ ) и самая слабая полоса в длинноволновой части спектра ( $\nu = 35000$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda = 286$  нм,  $Lg\epsilon = 2,15$ ). Характеристики первых двух полос позволяют отнести их соответственно к E- и B-полосам бензольного хромофора. Предположение о присутствии бензольного ядра ( $\Phi H = 4$ ) согласуется с брутто-формулой соединения ( $\Phi H = 5$ ). Параметры длинноволновой полосы позволяют связать ее с  $n \rightarrow \pi^*$  переходом (R-полоса) в изолированном карбонильном хромофоре и тем самым предположить присутствие в молекуле альдегидной или кетонной группы, с которой в свою очередь может быть соотнесен пятый элемент  $\Phi H$  молекулы. Завышенную интенсивность этой

полосы ( $\epsilon = 175$ ) по сравнению со стандартным значением ( $\epsilon = 20$ ) можно объяснить эффектом наложения R-полосы на более интенсивную B-полосу. Таким образом, установлено присутствие двух изолированных хромофоров — бензольного и карбонильного. Гипотеза их сопряженного расположения несостоятельна не только потому, что она не находит подтверждения в характеристиках наблюдаемых B- и R-полос, но прежде всего из-за отсутствия интенсивной ( $Lg\epsilon > 4$ ) K-полосы в области 240 нм, характерной для бензальдегида или ацетофенона. Идентифицированные структурные элементы могут быть связаны в молекуле  $C_9H_{10}O$  шестью способами (метилбензилкетон, три изомерных толилацетальдегида,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенилпропионовые альдегиды), выбор между которыми не может быть надежным на основании только электронной спектроскопии. Любая дополнительная информация — ИКС, ЯМР ( $H^1$ ) позволила бы однозначно определить строение.

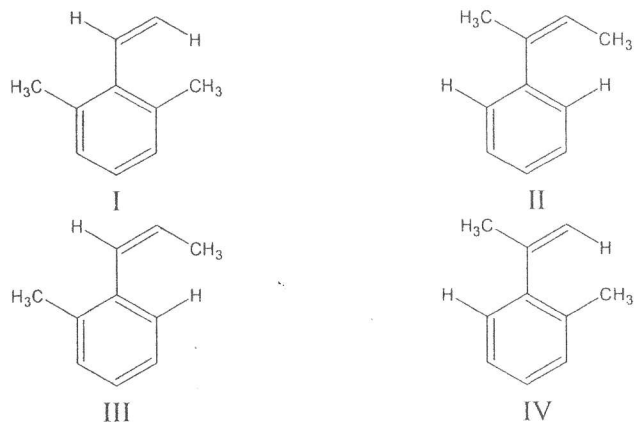
Приведенный спектр соответствует метилбензилкетону.

**Пример 5.** Каково строение углеводорода  $C_8H_{14}$ , в УФ-спектре которого содержится только одна полоса поглощения ( $\lambda_{max}$  243 нм,  $Lg\epsilon = 4,4$ )?

Учитывая брутто-формулу соединения ( $\Phi H = 2$ ), параметры полосы поглощения могут быть согласованы только со структурой сопряженного диена. Число, относительное расположение и характер алкильных групп при дивинильном фрагменте могут быть определены на основании правил Вудворда [таблица прил. 2(A)]. Прежде всего следует сделать вывод, что высокое численное значение наблюдаемой величины  $\lambda_{max}$  требует максимально возможного при данной брутто-формуле числа алкильных заместителей при дивинильном хромофоре, а таковому отвечает присутствие четырех метильных групп. При этом для тетраметил-1,3-бутадиенов предсказываемая величина  $\lambda_{max}$  отвечает только 234 нм ( $214 + 4 \cdot 5$ ). Превышение ее на 10 нм может быть вызвано эффектом цис-ориентации концевых метильных групп (поправка на концевое цис-алкильное замещение  $5 + 5 = 10$  нм). Две другие метильные группы должны быть размещены таким образом, чтобы они не могли привести к стерическим взаимодействиям в сис-







УФ-спектр, изображенный на рис. 5, отвечает 2,6-диметилстиролу (I).

**Пример 7.** На рис. 7 представлены электронные спектры орто- и пара-нитрофенолов, полученные для растворов в изооктане (1 и 1') и в этаноле (2 и 2'). Какому изомеру отвечает каждая пара спектров? Объясните различия в спектрах изомеров при замене растворителя.

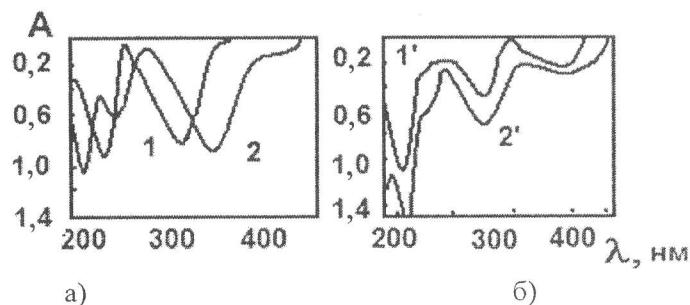
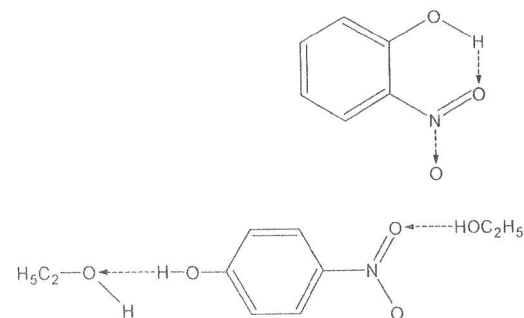


Рис. 7. Электронные спектры к примеру 7

При сопоставлении спектров изомеров отчетливо выявляются их качественные различия: спектры а) содержат только одну интенсивную длинноволновую полосу, в то время как спектры б) в длинноволновой части спектра содержат по две полосы, из которых более длинноволновая является менее интенсивной. Это позволяет отнести спектры а) к *p*-нитрофенолу, спектры б) – к *o*-нитрофенолу.

К такому же выводу можно прийти при анализе параметров  $\epsilon$  и  $\lambda$  К-полос в сравниваемых спектрах. Воспользовавшись формулой закона Бугера – Ламберта – Бера, получаем для К-полос следующие значения  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon_{\max}$ ): 1 – 286 (11700), 2 – 314 (13100); 1' – 270 (5150), 2' – 278 (7000). Как видно, К-полосы в спектрах 1 и 2 имеют большие величины  $\lambda$  и  $\epsilon$  по сравнению с таковыми параметрами в спектрах 1' и 2', что и позволяет первые отнести к пара-изомеру, так как в этом случае обеспечивается максимально возможная электронная делокализация с участием обоих заместителей, а вторые – к орто-изомеру, в котором электронное взаимодействие уменьшено из-за стерических препятствий.

Наблюдаемое различие в положении полосы ВПЗ при замене растворителя (изооктана на этанол) также находится в соответствии с таким отнесением. Действительно, меньшую чувствительность к замене растворителя ( $\lambda_{\max}^{\text{этанол}} - \lambda_{\max}^{\text{изооктан}} = 8$  нм) следует связать с орто-изомером, так как в этом случае возможна сильная внутримолекулярная водородная связь, влиянием которой объясняется относительная инертность этого изомера к межмолекулярным взаимодействиям с активным растворителем (спиртом):



Для образования ассоциаций между молекулами *p*-нитрофенола и спирта (за счет межмолекулярных водородных связей) нет никаких препятствий, что обеспечивает сильный bathochromic shift полосы ВПЗ при замене растворителя ( $\lambda_{\max}^{\text{этанол}} - \lambda_{\max}^{\text{изооктан}} = 28$  нм).

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. К какому типу переходов относятся полосы поглощения ацетофенона с максимумами при 240, 280 и 320 нм (в гексане), если известно, что  $D_{240} = 0,63$  ( $l = 0,5$  см;  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  $D_{280} = 0,85$  ( $l = 1$  см;  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  $D_{320} = 0,42$  ( $l = 1$  см;  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

2. К какому типу переходов относятся полосы поглощения форона ( $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCO} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) при  $\lambda_{\text{max}} = 380$  и 260 нм, если известно, что  $D_{380} = 0,80$  ( $l = 1$  см;  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л);  $D_{260} = 0,24$  ( $l = 0,01$  см;  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

3. Объясните разницу в спектрах поглощения  $\beta$ -нафтола и 2-нафтилкарбинола (рис. 8).

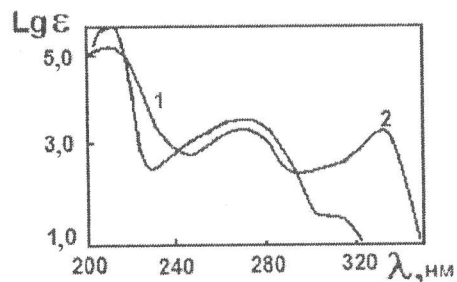
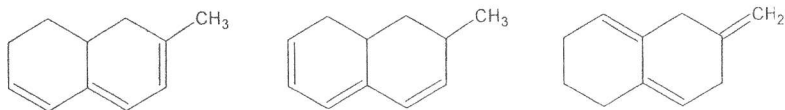


Рис. 8. Электронные спектры к задаче 3

4. Какой из структур принадлежит электронный спектр с полосой поглощения  $\lambda_{\text{max}}^{\text{гексан}} = 249$  нм?



5. Определите, какому из растворителей: гексану, спирту или воде – соответствует каждая кривая поглощения окиси мезитила, представленная на рис. 9. Объясните происходящие в спектре изменения.

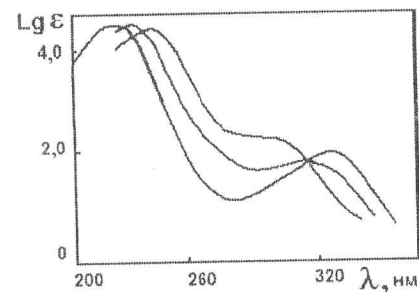


Рис. 9. Электронный спектр к задаче 5

6. На рис. 10 приведены спектры  $\alpha$ -нафтиламина в спиртовом растворе и в кислом водно-спиртовом растворе. Какому растворителю соответствует каждая кривая?

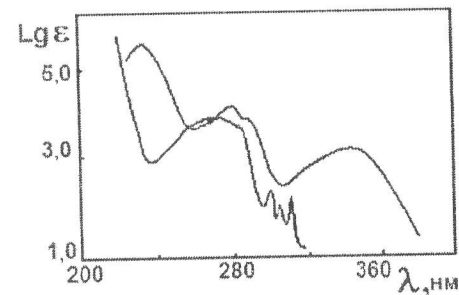


Рис. 10. Электронные спектры к задаче 6

7. *o*-Аминофенол в спиртовых растворах имеет спектр, приведенный на рис. 11. На том же рисунке даны спектры *o*-аминофенола в кислом и щелочном растворах. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая поглощения.

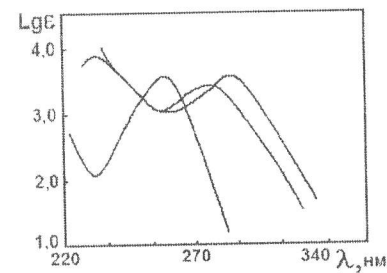


Рис. 11. Электронные спектры к задаче 7

8. К какому классу принадлежит углеводород с молекулярной массой около 120, УФ-спектр которого представлен на рис. 12.

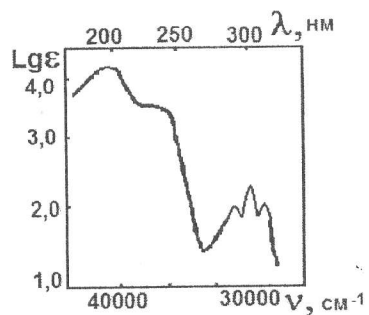


Рис. 12. Электронный спектр к задаче 8

9. Установите строение кетона с молекулярной массой около 120, УФ-спектр которого в этаноле представлен на рис. 13.

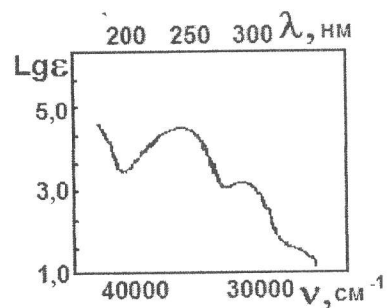


Рис. 13. Электронный спектр к задаче 9

10. Какие выводы можно сделать о структуре карбоновой кислоты с молекулярной массой 138 по ее УФ-спектру (в этаноле) (рис. 14).

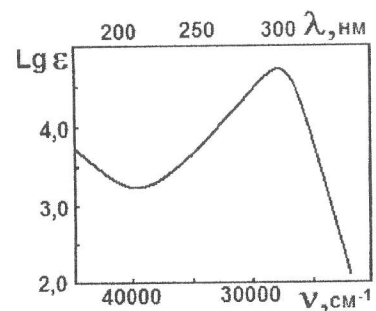


Рис. 14. Электронный спектр к задаче 10

11. К какому классу органических соединений относится вещество  $C_{10}H_{14}O$ , УФ-спектры которого (рис. 15) сняты в этанольном растворе (1) и в растворе спиртовой щелочи (2)?

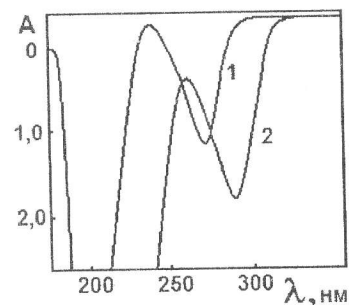


Рис. 15. Электронные спектры к задаче 11

12. На рис. 16 представлены электронные спектры соединения  $C_6H_5NO_3$ , записанные для водного (1) и водно-щелочного (2) растворов. Каково строение соединения и в чем причина сильного эффекта растворителя?

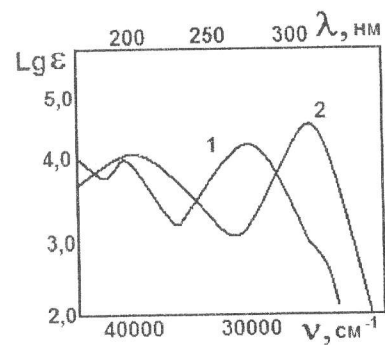


Рис. 16. Электронные спектры к задаче 12

13. При гидролизе 5-метил-3-хлор-1,4-гексадиена были выделены два изомерных карбинола. Спектр одного из них содержит полосу при 223 нм ( $lgε = 4,4$ ), а другого – при 236 нм ( $lgε = 4,3$ ). Каково их строение?

14. Какова конфигурация 2,3-диметил-2,4-гексадиена, имеющего в УФ-спектре единственную полосу поглощения при 220 нм ( $\epsilon = 3850$ )?

15. На рис. 17 представлены спектры *p*- и *m*-оксибензойных кислот в кислом и щелочном метаноле. Какому изомеру отвечает каждая пара кривых? Объясните влияние pH на спектры изомеров.

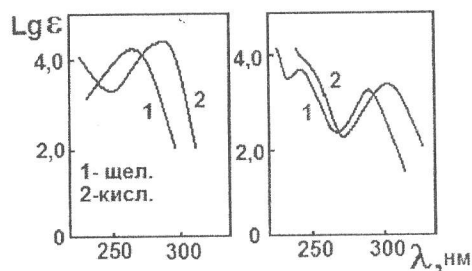


Рис. 17. Электронные спектры к задаче 15

### Рекомендуемая литература

1. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М., 2003.
2. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М., 1987.
3. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.
4. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969.
5. *Грибов Л.А.* Введение в молекулярную спектроскопию. М., 1976.
6. *Драго Р.* Физические методы в химии. М., 1981. Т. 1, 2.
7. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.
8. *Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В.* Физические методы определения строения органических соединений. М., 1984.
9. *Пентин Ю.А., Тарасевич Б.Н.* Новые методы спектроскопии в химии. М., 1975.
10. *Коряжкин В.А.* Электронные спектры молекул. М., 1984.
11. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., 1974.
12. *Зигбан К., Нормиг К., Фильман А.* И др. Электронная спектроскопия: Пер. с англ. М., 1971.
13. *Буков Н.Н., Буиклиский В.Д., Папошкин В.Т.* Физические методы исследования координационных соединений редкоземельных элементов. Краснодар, 2000.

## ПРИЛОЖЕНИЕ


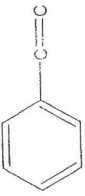
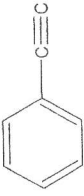
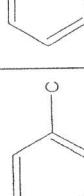





Приложение 1

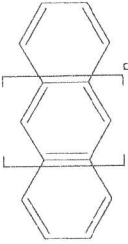
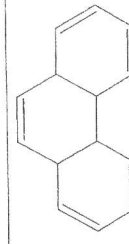
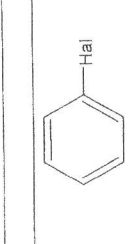
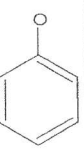
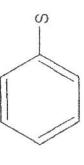



**Избирательное поглощение важнейших хромофоров, нм**  
(пл – плечо, перегиб на кривой поглощения; кл – концевое поглощение;  
тс – тонкая структура полосы поглощения)

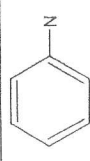
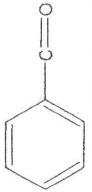
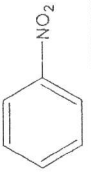
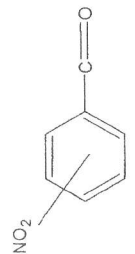
Группа	$\lambda_{\text{плэк}}$	$\epsilon_{\text{плэк}}$	Группа	$\lambda_{\text{плэк}}$	$\epsilon_{\text{плэк}}$
1	2	3	5	6	7
А. Полосы $\pi \rightarrow \sigma^*$ переходов в ауксохромных группах					
C-OH	180-185	500	C-N	190-210	2000
C-O-C	180-190	2000С	C-Cl	175	200
C-S-H	190-200, 225-230	1500, 150	C-Br	200-210	400
C-S-C	205-215, 235-240	1200, 100	C-I	250-260	500
Б. Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в изолированных хромофорах					
C=C	180-200	7000-12000	C=N	230-250	100-250
C=C-O(Br)	190-210	10000	C=S	230-240, 490-505	8000, 10
C=C-N(S)	220-240	10000	N=N	340-380	15-400
C=C=C	185, 230	7000, 600	N=O	660-6920	20
C $\equiv$ C	190, 225	2000, 150	O=N=O	230, 330-360	6000, 100
C=O	185( $n \rightarrow \sigma^*$ ), 275-295	2000, 20	NO <sub>2</sub>	200, 270-285	4000, 20



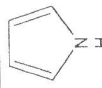
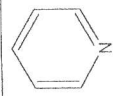
Продолжение таблицы

1	2	3	5	6	7
C=C=O	225, 380	400, 20	C $\equiv$ N	175	
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$	205-220	30-150	C $\equiv$ N $\equiv$ N	450-490	10
(N)O					
В. Полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряженных хромофорах					
C=C-C=C	220-245	10000-25000	C=C-C $\equiv$ C	215-230	10000
(C) <sub>n</sub> -C=C-C=C	240-275	4000-10000	C=C-C=O	220	5000
C $\equiv$ C-C $\equiv$ C	235 тс	300	H(Alk)		
C=C-(C=C) <sub>2</sub>	250-280 тс	30000-50000	C=C-N=N	230-270, 350-380	3000-8000, 50-300
C=C-(C=C) <sub>3</sub>	270-320 тс	45000-80000	C=C-C $\equiv$ N	200-220	8000-12000
H-C-C-C=O (Alk)	205-250, 310-340	80000-12000, 25-30	C $\equiv$ C-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub>	205 тс, 285 тс	12000, 300
H(C=C) <sub>2</sub> -C=O (Alk)	250-290, 330-350	12000-25000, 50	C=C-C=O	220-225	10000-15000
C=C-C=O	205-250	8000-12000	C=C-N=O	225-260, 310-330	4000-10000, 50-200
			O		
			C=C-C=N		
			C=N-N=C		
			N=C-C=N	210-230	5000-20000

Структурный элемент	Соединение	λmax, нм (lgε), в гексане					
		E1-полоса	E2-полоса	K-полоса	В-полоса		
1	2	3	4	5	6		
Г. Ароматические соединения							
	Бензол	184 (4,83)	204 (3,94)	-	254 тс (2,40)		
	п-Ксилол	194 (4,77)	213 (3,93)	-	269 тс (2,75)		
	Дифенилметан		211 пл (4,25)	-	262 тс (2,69)		
	Стирол	-	215 кп (3,70)	248 (4,18)	282 тс (2,87)		
	Инден	-	209 (4,34)	250 (4,00)	280 тс (2,69)		
	Фенилацетилен	-	-	236 (4,10)	278 тс (2,81)		
	п=1 Бифенил	-	201 (4,67)	247 (4,23)	Закрыта		
	п=2 9,10-Дигидрофенантрен	-	209 (4,66)	265 (4,24)	299 (3,64)		
	п=3 Трифенил	-	206 (4,76)	279 (4,51)	Закрыта		

Структурный элемент	Соединение	λmax, нм (lgε), в гексане					
		E1-полоса	E2-полоса	K-полоса	В-полоса		
1	2	3	4	5	6		
Д. Производные ароматических углеводородов							
	п=0 Нафталин	221 (5,07)	275 тс (3,75)	-	297 тс (2,47)		
	п=1 Антрацен	252 (5,34)	256 тс (3,93)	-	Закрыта		
	Фенантрен	251 (4,83)	292 тс (4,17)	-	330 тс (2,40)		
	Хлорбензол	190 (3,74)	216 (3,92)	265 тс (2,43)	-		
	Бромбензол	192 (3,92)	231 (3,94)	265 тс (2,33)	-		
	Фенол	-	211 (3,78)	271 тс (3,34)	-		
	Анизол	-	220 (3,91)	278 тс (3,35)	-		
	Тиофенил	-	236 (4,00)	269 (2,85)	-		

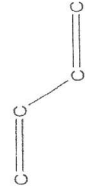
1	2	3	4	5	6
	Анилин N,N-Диэтиланилин	204 кп (4,26) 202 (4,32)	234 (3,98) 260 (4,21)	281 (3,24) 303 (3,35)	- -
	Бензальдегид Ацетофенон Бензойная кислота	200 (4,45) 210 кп (3,56) -	240 (4,13) 238 (4,12) 226 (3,99)	278 (3,04) 278 (2,95) 272 (2,93)	336 тс (1,40) 321 (1,61) -
	Нитробензол	197 (4,21)	251 (3,95)	Закрыта	322 пл (2,18)
	Нитробензальдегиды: орто- мета- пара-	221 (4,09) 226 (4,41) 200 кп (4,18)	248 (3,72) 244 (4,00) 258 (4,20)	290 (3,11) 289 (3,00) 296 (3,29)	330 пл (2,48) Закрыта 340 пл (2,36)

Е. Ароматические гетероциклические соединения		$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lgε)	Растворитель
Гетероцикл	Соединение		
	Фуран 2-Ацетилфуран 2-Этоксикарбонилфуран 3-Этоксикарбонилфуран	207 (3,81), 220 (3,16) 226 (3,36), 270 (4,11) 220 (3,46), 251 (4,13) 238 (3,88)	Циклогексан Этанол Этанол Этанол
	Тиофен 2-Ацетилтиофен 2-Фенилтиофен 3-Фенилтиофен	231 (3,85) 259 (4,01), 294 (3,87) 282 (4,15) 227 (4,26), 259 (4,11)	Циклогексан Этанол Этанол Этанол
	Пиррол 2-Ацетилпиррол 2,4-Диметил-3-ацетилпиррол N-Ацетилпиррол	208 (3,89) 251 (3,61), 290 (4,21) 209 (4,01), 250 (4,02) 282 (3,69) 239 (4,03)	Гексан Этанол Этанол Этанол
Гетероцикл	Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (lgε)	Растворитель
	Пиридин 2-Формилпиридин 3-Формилпиридин 4-Формилпиридин 2-Метоксипиридин 3-Метоксипиридин 4-Метоксипиридин	198 (3,78), 251 (3,30) 231 (4,00), 268 (3,57) 230 (4,02), 269 (3,56) 224 (3,97), 284 (3,38) 215 (3,86), 273 (3,56) 216 (3,94), 276 (3,55) 222 (3,97), 235 (3,30)	Растворитель Циклогексан Гептан Диоксан Диоксан Гептан Метанол Вода

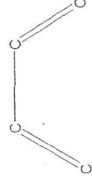
Данные для расчета длины волны К-полосы в УФ-спектрах (в спирте) сопряженных систем по правилу Вудворда

А. Сопряженные диены и полиены

Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родоначальному диеновому хромофору, зависит от конформации диенового фрагмента:



-транс  
214 нм

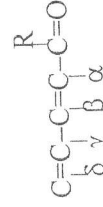


-цис  
253 нм

Заместитель при родоначальном хромофоре; особенность структуры	Инкремент $\Delta\lambda$ , нм	
	неконцевое замещение	концевое замещение
Bг или Cl	5	10
OR	6	6
OCOCH <sub>3</sub>	0	0
OAlk	5	25
SAlk		30
N(Alk) <sub>2</sub>		60
Alk или циклический остаток	5	5
Связь С=C, удлиняющая цепь сопряжения	-	30
Концевое цис-алкильное замещение	-	5
Экзоциклическое положение связи С=C		5

Если в системе одновременно присутствует цис- и транс – диеновые формы, то за исходное значение берут  $\lambda_0$  для цис- формы.

Б. Сопряженные ненасыщенные алифатические карбонилсодержащие соединения



Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родоначальному хромофору, составляет:

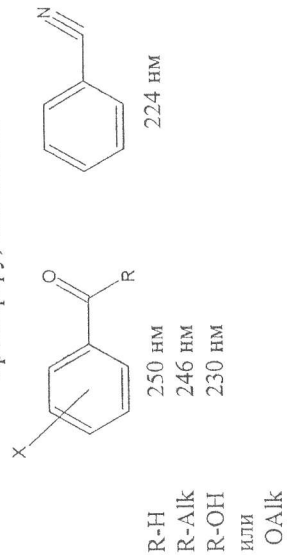
- а) в ациклическом  $\alpha, \beta$ -непредельном кетоне .....215 нм
- и в циклогексеноне .....205 нм
- б) в циклопентеноне .....210 нм
- в) в  $\alpha, \beta$ -непредельной карбоновой кислоте или эфире .....195 нм
- г) в  $\alpha, \beta$ -непредельном альдегиде .....210 нм

Заместитель при родоначальном хромофоре и особенность структуры	Инкремент $\Delta\lambda$ , нм			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Alk или циклический остаток	10	12	18	18
OSOCH <sub>3</sub> или OSOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	6	6	6
ОН или OAlk	35	30		50
Cl	15	12		
Bг	25	30		
Alk		85		
цис- $\beta$ -NH <sub>2</sub>		75		
транс- $\beta$ -NH <sub>2</sub>		65		
Связь С=C, удлиняющая цепь сопряжения		30		
Фрагмент S-цис-диена		38		
Экзоциклическое положение связи С=C		5		
Эндоциклическое положение связи С=C в малых циклах (n ≤ 5)		5		
Алкильное замещение в $\beta$ -NH <sub>2</sub> -группе		10		
Ацильное замещение в $\beta$ -NH <sub>2</sub> -группе		10		
Поправка на замену растворителя (спирта на гексан)		+7		



## В. Ароматические карбонилсодержащие соединения и нитрилы

Значение  $\lambda_o$ , придаваемое родоначальному хромофору, составляет:



Заместитель X	Инкремент $\Delta\lambda$ , нм		
	орто	мета	пара
Alk	3	3	10
OH или OAlk	7	7	25
O <sup>-</sup>	11	20	78
Br	2	2	15
Cl	0	0	10
NH	15	15	58
NHCH <sub>3</sub>	17	17	73
NHCOCH <sub>3</sub>	20	20	45
N(Alk) <sub>2</sub>	20	20	85

## Содержание

Введение.....	3
Типы электронных переходов.....	4
Способы изображения спектров поглощения.....	6
Правила отбора.....	7
Законы поглощения света.....	8
Интерпретация электронных спектров.....	9
Структурно-спектральные корреляции.....	12
Основные типы хромофоров.....	13
Диеновые системы.....	13
Полиеновые системы.....	14
Карбонильная группа.....	16
$\alpha,\beta$ -непредельные карбоновые кислоты.....	19
Нитрогруппа.....	19
Ароматические системы.....	20
Ароматические гетероциклические системы.....	22
Неорганические и комплексные соединения.....	23
Примеры решения типовых задач.....	25
Задачи для самостоятельного решения.....	32
Рекомендуемая литература.....	37
Приложение 1. Избирательное поглощение важнейших хромофоров.....	38
Приложение 2. Данные для расчета длины волны К-полосы по правилу Вудворда.....	44

*Учебное издание*

Физические методы исследования: электронная спектроскопия

Б у к о в Николай Николаевич  
К у з н е ц о в а Светлана Львовна  
К о с т ы р и н а Татьяна Васильевна

---

Подписано в печать 27.06.2006 г. Формат 60x84 1/16.  
Бумага Maestro. Печать трафаретная. Уч.-изд. л. 2,67.  
Усл. печ. л. 2,79. Тираж 200 экз. Заказ № 6199.

Кубанский государственный университет  
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Тираж изготовлен в типографии ООО «Просвещение-Юг».  
350059 г. Краснодар, ул. Селезнёва, 2. Тел./факс: 239-68-31.