

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 10.03.2022 12:26:02
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)
Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Методические указания для практических и лабораторных занятий
и самостоятельной работы
по дисциплине «Современные исследования веществ и материалов»
для студентов направления подготовки
04.04.01 «Химия»

КУРСК 2022

УДК 543.421/.424
Составитель: О.В. Бурькина

Рецензент
кандидат химических наук, доцент Фатьянова Е.А.

Использование УФ-спектроскопии в структурном анализе: методические указания по дисциплине «Современные методы исследования веществ и материалов» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: О.В. Бурькина Курск, 2022, 36с.: рис.10, табл.5, Библиогр.: 36 с.

Излагаются методические указания по выполнению лабораторных занятий и решению практических задач по теме «УФ-спектроскопия» курса «Современные методы исследования веществ и материалов». В методических указаниях рассмотрены примеры использования УФ-спектроскопии при определении структуры вещества.

Методические указания предназначены для студентов 1-2 курса дневного отделения направления подготовки 04.04.01 «Химия», изучающие дисциплину дисциплины «Современные методы исследования веществ и материалов» согласно рабочего учебного плана направления подготовки 04.04.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Форма 60x84 1/16.
Усл. печ. л. Уч.-изд.л. Тираж 30 экз. Заказ. *999* Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 УФ–спектроскопия.....	5
1.1 Виды электронных переходов.....	5
1.2 Правила отбора.....	7
1.3 Хромофоры и ауксохромы.....	8
1.4 Использование УФ-спектроскопии в структурном анализе.....	11
1.5 Аппаратура для УФ–спектроскопии.....	16
2 Лабораторные работы.....	17
2.1 Лабораторная работа 1	
Использование УФ - спектроскопии в структурном анализе.....	17
2.2 Лабораторная работа 2	
Исследование комплексообразования с помощью	
метода УФ-спектроскопии.....	17
2.3 Структура отчета.....	18
2.4 Спектрофотометр Shimadzu UV-3600.....	18
3 Практическая работа.....	20
3.1 Контрольные вопросы.....	20
Индивидуальные задания.....	20
Тестовые задания для самоконтроля.....	30
Список использованной литературы.....	36

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение электронных спектров, связано с перестройкой (возбуждением) электронной оболочки вещества, а не с движением ядер, как при возникновении колебательных или вращательных спектров. В веществе нельзя строго разделить движение электронов и ядер. Особенности и форму контуров полос в спектрах молекул можно понять только с учетом движения и электронов и ядер.

Поэтому точнее говорить не об "электронных" спектрах молекул, а об электронно-колебательных (вибронных) спектрах.

Каждое вещество характеризуется своей системой энергетических уровней, поэтому спектры веществ различаются по числу полос, по их положению в шкале длин волн.

Спектры, возникающие в результате поглощения (или испускания) веществом квантов электромагнитного излучения называют электронными. К электронным спектрам относят область с длинами волн в интервале 200-1000 нм. И соответствуют УФ, видимой и ближней части ИК областей спектра.

1. УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия — раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области.

УФ-спектроскопию (спектроскопию в УФ и видимой областях электромагнитного спектра) называют электронной спектроскопией, так как этим физическим методом изучают электронную структуру молекул и связь ее с типом первичной (химической) структуры и стереохимические особенности сопряженных систем.

Спектр поглощения соединения — это кривая зависимости оптической плотности A или молярного коэффициента поглощения ϵ от длины волны λ или частоты ν .

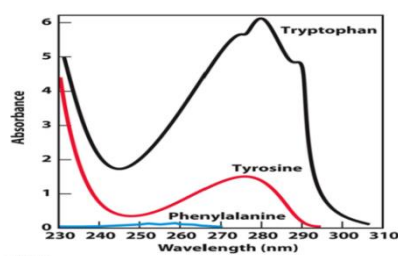


Рисунок 1 – Спектр поглощения ароматических аминокислот

Спектр поглощения выражают кривой $A = f(\lambda)$, указывая толщину слоя и концентрацию.

Если состав и состояние равновесия образования соединения известны, тогда спектр поглощения выражают как $\epsilon = f(\lambda)$ (рис. 2).

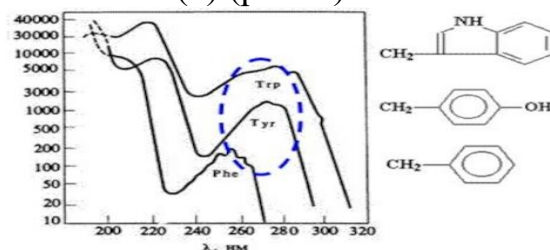


Рисунок 2– Спектр поглощения ароматических аминокислот

Электронные спектры возникают при переходе электронов с одной орбитали на другую.

Электронный переход — это переход электронов с орбиталей молекулы, находящейся в основном состоянии, на свободные орбитали при поглощении света. При этом молекула переходит в возбужденное состояние.

1.1 Виды электронных переходов

Типы уровней определяются составом и строением веществ (рис. 3).

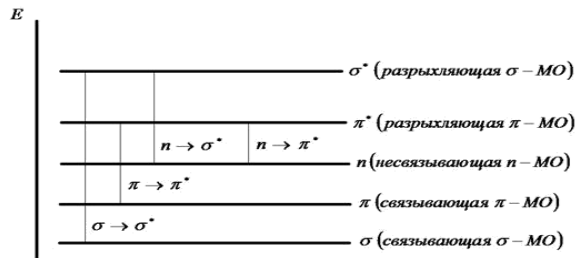


Рисунок 3 – Типы электронных переходов

1) $\pi \rightarrow \pi^*$ - *переход*. Поглощение фотона соответствующей энергии может привести к переходу одного из π -электронов на разрыхляющие орбитали, обозначаемые π^* . Такой переход называется $\pi \rightarrow \pi^*$.

Возникают в молекулах с сопряженными двойными связями. Интенсивность полос может варьироваться в широких пределах и достигать 100000. Окраска большинства красителей обусловлена такими переходами.

Соответствуют поглощению в видимой или ближней УФ области.

2) $n \rightarrow \pi^*$ - *переход*. Молекула имеет свободные электроны, локализованные на гетероатомах. Соответствующие им молекулярные орбитали обозначаются буквой n . Переход этих электронов на разрыхляющую орбиталь возможен и обозначается $n \rightarrow \pi^*$.

Возникают в молекулах с сопряженными двойными связями с гетероатомами с неподеленными парами электронов.

Переходы запрещены, соответствующие полосы в спектрах мало интенсивны.

3) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ *переход*. Требуется наибольшей энергии.

Характерны для молекул насыщенных углеводородов и соответствуют поглощению в области длин волн меньше 200 нм.

4) Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ происходят в молекулах, содержащих гетероатомы (например, атомы N, O, S и т.д.).

На рис. 4 представлены характерные переходы в молекуле формалина.

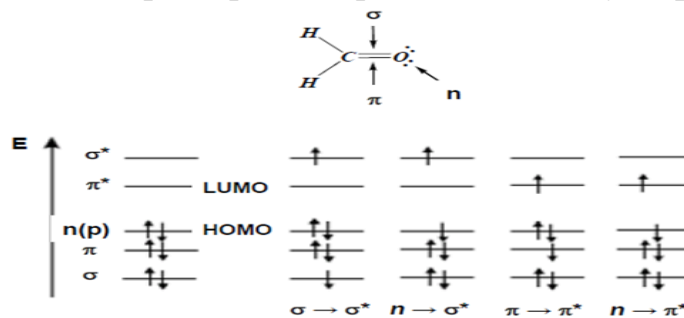


Рисунок 4 - Возможные характерные переходы в молекуле формалина

5) $d \rightarrow d^*$ -, $f \rightarrow f^*$ - *переходы*. Переходами между d- или f-орбиталями обусловлена окраска соединений переходных металлов. Эти переходы запрещены по Лапорту (переходы между состояниями, которые описываются волновыми функциями одинаковой четности, запрещены) и поэтому соответствующие полосы в спектрах малоинтенсивны: находится в пределах 10-1000.

6) *Полосы переноса заряда*. Структуру энергетических уровней вещества можно приближенно охарактеризовать группами уровней, относящимися к различным составным компонентам соединения, например, комплекса йода с бензолом.

Система уровней этого комплекса (в приближении) состоит из групп уровней йода и бензола, возмущенных взаимодействием.

Окраска обусловлена переносом электрона с верхнего занятого уровня молекулы донора - бензола на свободный антисвязывающий уровень молекулы акцептора-йода. Этот переход рассматривают как перенос заряда.

Полосы переноса заряда достаточно интенсивны: 1000-10000.

На рис. 5 представлена общая картина электронных переходов

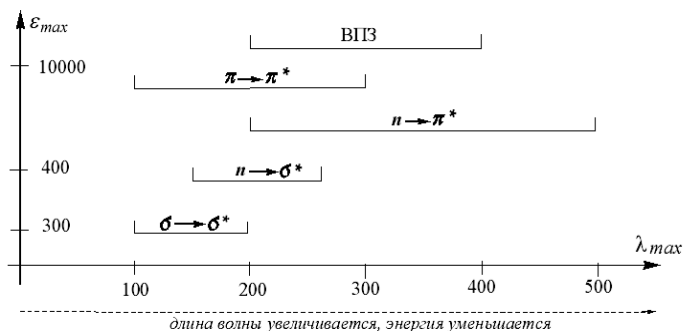


Рисунок 5 - Общая картина электронных переходов

1.2 ПРАВИЛА ОТБОРА

Квант света поглощается, если он вызывает изменение электрического или магнитного дипольного момента

Существуют правила отбора (запрета), позволяющие определить, какие из переходов не должны проявляться или должны быть неинтенсивными в спектрах:

✓ Запрет по четности (правило Лапорта): переходы между состояниями с одинаковой четностью запрещены (d-d, f-f)

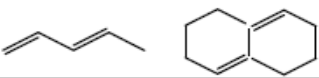
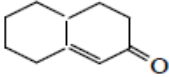

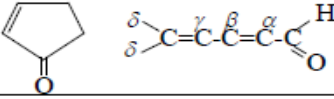
✓ Запрет по мультиплетности: переходы между состояниями с разными спинами запрещены

✓ Запрет по симметрии: переходы между состояниями с одинаковой симметрией по отношению к центру инверсии запрещены (g→g), однако ввиду наличия колебания атомов в частице это ограничение частично может сниматься.

✓ Принцип Франка — Кондона: наиболее вероятным будет такой переход, при котором не произойдет изменений ни в положении ядер, ни в импульсе (принцип вертикальности перехода между двумя электронными состояниями).

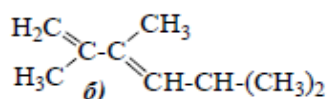
✓ Правило Вудворда — Физера: расчет положения максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов некоторых хромофоров проводится путем прибавления инкрементов (приращение) к значению, отвечающему базовому хромофору.

Таблица 1 - Правила Вудворда и Физера о положении полос поглощения сопряженных диенов и непредельных сопряженных кетонов

Сопряженные диены	Сопряженные непредельные кетоны				
Родоначальная структура: алифатическая 217, циклическая 214 нм 	Родоначальная структура: непредельный кетон с открытой цепью или шестичленным циклом 215 нм $R-C(=O)-CH=CHR$ или 				
Родоначальная моноциклическая Структура 253 нм 	циклический кетон с пятичленным циклом 202 нм, непредельные альдегиды 207 нм 				
Дополнительные инкременты заместителей:	Дополнительные инкременты заместителей				
- OAc 0 нм	Алкил или циклич. остаток	α	β	γ	σ
-алкил, циклический остаток 5 нм	OSOCH ₃	10	12	18	18
- OAlk, C1 5 нм	OAlk	6	6	6	6
-экзоциклич. C=C св 5 нм	-OH	35	30	17	31
-S Alk 30 нм	-Br	35	30		50
-увеличение на одну C=C св 30 нм	Экзоциклич. C=C св	25	30		
- N(Alk) ₂ 60 нм	Увеличение сопряжения	5	5	5	5
	- внутри цикла	68	68	68	68
	- вне цикла	30	30	30	30

ЗАДАЧА 1

Используя правило Вудворда (табл.) рассчитайте предполагаемую длину волны для:



РЕШЕНИЕ:

Для расчета длины волны за исходный фрагмент выбирается и к этому значению прибавляются инкременты заместителей (табл. 1).

Определяем, что родоначальная структура – алифатическая не циклическая, значит длина волны базового хромофора равна 217 нм (используем данные табл 1).

У этой структуры 4 алкильных радикала. Для алкильного радикала инкремент равен 5, следовательно приращение к длине волны базового хромофора составляет $4 \times 5 = 20$. Итого: $\lambda = 217 + 20 = 237$.

1.3. ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ

Большой экспериментальный материал показывает, что появление поглощения в области 200-800 нм связано с наличием в органических молекулах сопряженных кратных связей или неподеленными парами электронов по соседству с ненасыщенными фрагментами. Группы атомов, вызывающие поглощение в УФ и видимой областях спектра, принято называть хромофорами.

Хромофорные группы (хромофоры) содержат кратные связи и обеспечивают поглощение видимого света из-за сравнительно легкого возбуждения электронов π -связи.

В хромофорах кроме $\sigma \rightarrow \sigma^*$, возможны еще два: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы. $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в изолированных хромофорах всегда находится в дальней УФ области (<200 нм), $n \rightarrow \pi^*$ переход проявляется в ближней УФ области и используется в практических целях. Основные хромофорные группы представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Основные хромофорные группы

Хромофор	Тип перехода	λ_{\max}	$\lg(\epsilon)$
----------	--------------	------------------	-----------------

нитрилы	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
алкины	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
алкены	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
спирты	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
простые эфиры	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
кетоны	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
альдегиды	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
амины	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
кислоты	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
сложные эфиры	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
амиды	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
тиоспирты	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
нитросоединения	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
азосоединения	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

Каждому типу хромофоров (диены, еноны, производные бензола, гетероароматические соединения и т.д.) присущи свои спектральные характеристики. Например, бензол имеет полосы поглощения при 255, 204 и 184 нм, увеличивающиеся по интенсивности при переходе к более коротким волнам.

Ауксохромные группы сами по себе не придают окраску молекуле органического соединения, но влияют на свойства хромофоров (усиливают или ослабляют интенсивность окраски): влияют на распределение электронной плотности в молекуле, что приводит к изменению оттенка или интенсивности окраски.

Ауксохромные группы – электрондонорные заместители (-ОН, -OR, -NH₂, -NHR, галогены).

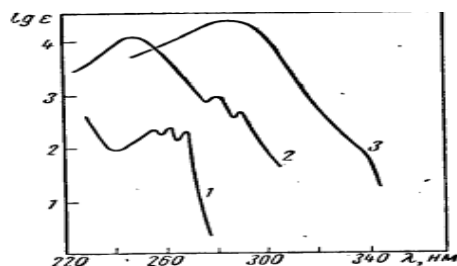
При обсуждении изменений в электронных спектрах на эмпирическом уровне часто используют следующие термины:

Батохромный сдвиг (батохромный эффект или красный сдвиг) – смещение спектральной полосы в длинноволновую область под влиянием заместителей или изменений среды.

В молекулах с сопряженными хромофорами (полиены, арены) увеличение делокализации π -электронов приводит к тому, что переход π -электронов будет происходить при облучении светом с меньшей энергией, чем в несопряженных системах. Полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженной системе имеют большую интенсивность ($\epsilon \geq 10\ 000$) и смещены в более длинноволновую часть спектра, т.е. происходит батохромный сдвиг.

ЗАДАЧА 2

На рисунке приведены спектры пропиленбензола C₆H₅CH=CH-CH₃, аллилбензола C₆H₅CH₂=CH₂ и 1 фенилпентадиена 1,3 C₆H₅CH=CH-CH=CH-CH₃. Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения?



РЕШЕНИЕ:

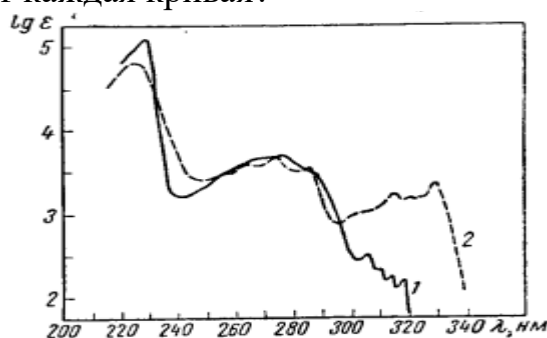
При увеличении длины цепи сопряжения, полосы поглощения в спектре смещаются в более длинноволновую область, и их интенсивность увеличивается.

В аллилбензоле сопряжение только в бензольном кольце, в пропиленбензоле в сопряжение включается двойная связь группы $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, а в последнем соединении в сопряжение входит уже две двойные связи в углеводородном радикале. Поэтому кривая 1-аллилбензол, кривая 2 – пропиленбензол, кривая 3- 1-фенилпропилен 1,3.

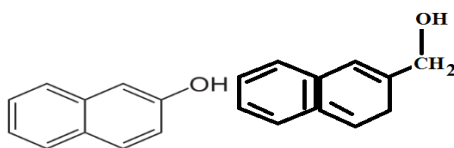
Батохромный сдвиг вызывают не только сопряженные системы, но и электронодонорные заместители, что может быть объяснено повышением уровней занятых МО за счет р,π-сопряжения свободной электронной пары гетероатома с π-электронной системой (прималом изменении энергии нижних свободных МО).

ЗАДАЧА 3

На рисунке приведены спектры β-нафтола и 2 нафтилкарбинола. Какому соединению принадлежит каждая кривая?



РЕШЕНИЕ:



β-нафтол

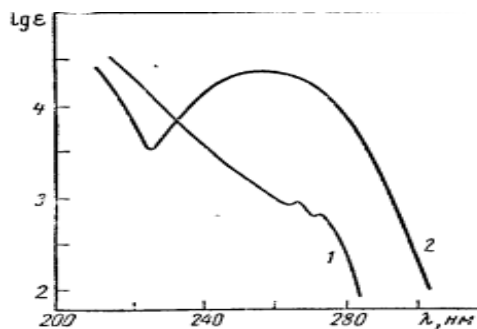
2нафтилкарбинол

Взаимодействие не поделенной пары электронов атома кислорода с π-электронами ароматического кольца вызывает в спектре увеличение интенсивности длинноволновой полосы и её батохромное смещение (у β-нафтола). У 2 нафтилкарбинола это сопряжение отсутствует, т.к. там между бензольным кольцом и кислородом появляется группа CH_2 . Значит кривая 1- 2нафтилкарбинол, кривая 2-β-нафтол.

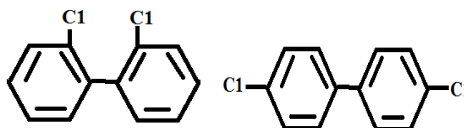
Гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) - смещение полосы в коротковолновую область под влиянием заместителей или изменений среды.

ЗАДАЧА 4

На рисунке приведены спектры 2,2'-дихлордифенила и 4,4'-дихлордифенила. Какому соединению соответствует каждая кривая?



РЕШЕНИЕ:



2,2 дихлордифенил 4,4 дихлордифенил

Наибольшее сопряжение осуществляется в копланарных (плоскостных) структурах. Введение заместителей, нарушающих копланарность, вызывает гипсохромное и гипохромное смещение полос поглощения.

4,4 - дихлорфенил имеет более плоское строение, т.к. заместители лежат далеко друг от друга, у 2,2 дихлорфенила – заместители лежат близко, поэтому молекула не будет плоской, в следствии этого, максимум поглощения у него будет смещен в УФ область и интенсивность полосы поглощения резко уменьшается. Следовательно кривая 1- 2,2 дихлордифенил; кривая 2- 4,4 дихлордифенил.

Гиперхромный эффект - повышение интенсивности поглощения под влиянием заместителей или изменений среды.

Гипохромный эффект- понижение интенсивности поглощения под влиянием заместителей или изменений среды.

На рисунке 6 представлены виды смещения полос поглощения и её интенсивности в электронном спектре.

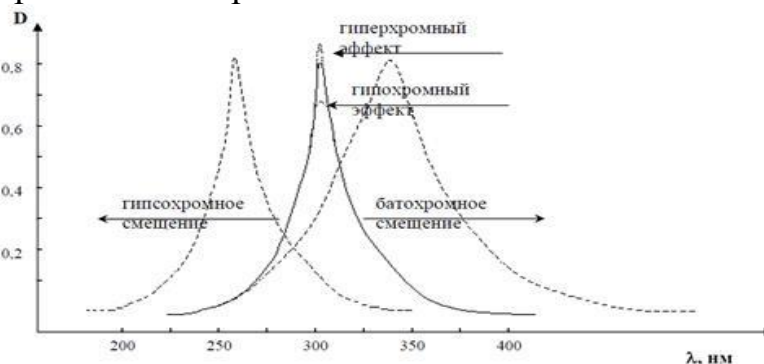
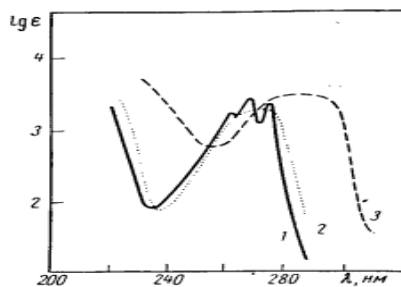


Рисунок 6 – Виды смещения полосы поглощения и её интенсивности в электронном спектре

При переходе от неполярных растворителей (например, гептан, четыреххлористый углерод) к полярным (спирт, вода) для $n \rightarrow \pi^*$ перехода в этом случае наблюдается «синий» или гипсохромный сдвиг длины волны (λ) (в сторону коротких волн), а для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода чаще «красный» или батохромный (длинноволновый) сдвиг.

ЗАДАЧА 5

На рисунке приведены спектры поглощения фенола в растворе гексана, спирта и щелочном растворе. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая.



РЕШЕНИЕ:

В молекуле фенола возможен $\pi\text{-}\pi^*$ (270 нм - растворитель вода), поскольку существует система π -связей.

При увеличении полярности растворителя наблюдается смещение полосы поглощения перехода $\pi\text{-}\pi^*$ (270 нм - растворитель вода) в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

Полярность в ряду гексан - спирт-вода - щелочь увеличивается, значит и усиливается батохромный сдвиг полосы поглощения перехода $\pi\text{-}\pi^*$ при смене растворителя. Следовательно, кривая 1- гексан, кривая 2 – спирт, кривая 3 – щелочь.

1.4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Ультрафиолетовая спектроскопия применяется при исследовании атомов, ионов, молекул твердых тел, для изучения их уровней энергии, вероятностей переходов. В ультрафиолетовой области спектра лежат резонансные линии нейтральных, однократно и двукратно ионизованных атомов, спектральные линии, испускаемые возбужденными конфигурациями высокоионизованных атомов.

Электронно-колебательно-вращательные полосы молекул в основном располагаются в ближней ультрафиолетовой области спектра. Здесь сосредоточены полосы поглощения в спектрах большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах из валентной зоны в зону проводимости.

Многие химические соединения дают сильные полосы поглощения в ультрафиолетовой области, что создает преимущества использования ультрафиолетовой спектроскопии в спектральном анализе.

Электронные спектры основных классов органических соединений

АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ.

Насыщенные углеводороды содержат только простые (C-C) связи, образованные σ -электронами, поэтому для них возможны лишь $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы. Растворы этих соединений прозрачны в УФ и видимой областях спектра, и соответствующие им полосы лежат в области вакуумного ультрафиолета, поэтому УФ спектры алканов не информативны.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

УФ спектры алкенов характеризуются наличием π -электронов, для возбуждения которых требуется меньшая затрата энергии, чем для возбуждения σ -электронов.

Ненасыщенные углеводороды с изолированными двойными или тройными связями имеют интенсивную полосу поглощения, обусловленную $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом в области 160-195 нм с коэффициентом экстинкции 6,000-12,000.

Присутствие алкильных заместителей в молекуле непредельных

углеводородов на приводит к незначительному смещению максимума полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в длинноволновую часть спектра на несколько нм. Положение полосы поглощения в спектре зависит не только от алкильных групп, но и от характера расположения заместителей при двойной связи.

Наличие атома галогена при двойной связи проявляется в виде длинноволнового смещения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода (от 163 до 197 нм), вызванного резонансным эффектом.

Сопряжение нескольких двойных связей вызывает батохромное смещение полос с одновременным увеличением интенсивности (не менее чем в два раза каждую пару сопряженных кратных связей – гиперхромный эффект (рис. 7)).

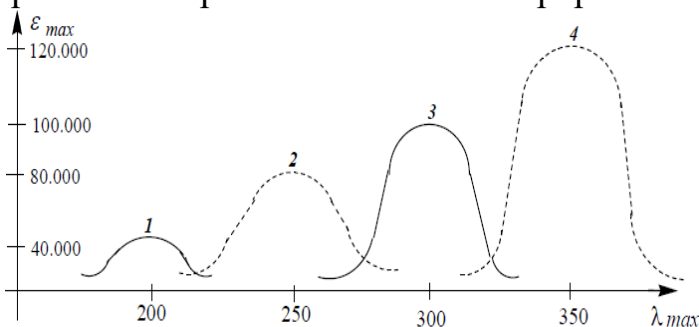


Рисунок 7 - Смещение и увеличение интенсивности длинноволновой полосы при увеличении длины цепи сопряженных связей в соединениях типа $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ (1) n=1, 2) n=2, 3) n=3, 4) n=4

В таблице 3 приведены данные характеристических полос ненасыщенных углеводородов и их соединений.

Таблица 3 - Поглощение ненасыщенных углеводородов и их производных

Соединение	λ_{max} , нм	$lg \epsilon$	Соединение	λ_{max} , нм	$lg \epsilon$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	163	>1	<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	175	4,3
$\text{C}_1\text{CH}=\text{CH}_2$	185	-	<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	177	4,1
$\text{C}_1\text{C}=\text{CH}_2$	192	-	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	173	>1
$\text{C}_1\text{C}=\text{CHC}_1$	196	-	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	187	-
$\text{C}_1\text{C}=\text{CC}_1$	197	-	$\text{RC}\equiv\text{CR}$	190.5	3.0
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	173	4,2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	4,32
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	175	4,2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258	4,32
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	179	4,0	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_3$	265-320	-

У длинных полиеновых цепей полосы поглощения попадают уже в видимую область, т.е. соединение становится окрашенным.

Замена в полиеновой цепочке фрагмента $-\text{C}=\text{C}-$ на $-\text{C}\equiv\text{C}-$ практически не сказывается на положении полосы поглощения, но вызывает уменьшение интенсивности. Например, бутadiен-1,3 имеет $\lambda_{max}=217$ нм и $\epsilon=21000$, авинилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ имеет $\lambda_{max}=219$ нм и $\epsilon=6500$.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

В карбонильных соединениях (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные) возможны переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Карбонильная группа алифатических альдегидов и кетонов поглощает в УФ спектре в двух областях: $\lambda_{max}=190$ ($\epsilon=2000, \pi \rightarrow \pi^*$), вторая полоса обусловлена переходом $n \rightarrow \pi^*$. Эта полоса является наиболее характерной и имеет особенности:

- является наиболее длинноволновой 270-300 нм (наименьшая энергия перехода);
- имеет низкую интенсивность ($\epsilon=100$, запрещенный переход);
- полярные растворители вызывают гипсохромный сдвиг;
- исчезает в кислой среде вследствие блокирования свободной пары электронов гетероатома за счёт протонирования.

Положение полос карбонильной группы зависит не только от растворителя, но и от природы заместителя в системе R-CO-R1 (табл. 4).

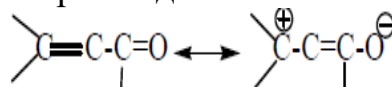
Таблица 4 - Переходы в карбонильных соединениях

Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Соединение	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\epsilon_{max}, (lg \epsilon)$	$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\epsilon_{max}, (lg \epsilon)$		$\lambda_{max}, \text{нм}$	$\epsilon_{max}, (lg \epsilon)$
HCOH			310	15	CH ₃ COOH	204	41 (>1)
CH ₃ COH	193		292	12	CH ₃ COOC ₂ H ₅	204	60
CH ₃ COCH ₃	188	1.860	279	13	CH ₃ CONH ₂	214	
CH ₂ =CHCOH	208	10000 (4.6)	328	(1.41)	CH ₃ COCl	235	53
CH ₂ =CHCOCH ₃	215	10.000	322	10			
C ₆ H ₈ O	225	10.500					
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	335		260				

Увеличение размера углеводородного радикала (или накопление алкильных групп) приводит к батохромному сдвигу и увеличению интенсивности поглощения.

Сопряжённая карбонильная группа даёт интенсивную полосу поглощения при 205-250 нм ($\epsilon_{max} \sim 10.000-20.000$) и слабую полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода при 310-330 нм ($\epsilon_{max} \sim 100$ определяются с трудом). Длинноволновое смещение $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода связано с резким уменьшением его энергии в условиях сопряжения.

Для ненасыщенных карбонильных соединений $\pi \rightarrow \pi^*$ переход является переходом с переносом заряда и сопровождается изменением дипольного момента:



Характер УФ спектров таких соединений зависит от растворителя: полярные растворители приводят к батохромному сдвигу полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ и гипсохромному сдвигу $n \rightarrow \pi^*$ перехода (т.е. к сближению полос поглощения в спектре).

Жирные кислоты имеют слабые максимумы в области 205 нм ($\epsilon = 50$).

Спектры сложных эфиров мало отличаются от спектров соответствующих кислот.

Ангидриды, как и галогенангидриды кислот поглощают в более длинноволновой области, что можно объяснить влиянием на карбонильную группу (C=O) заместителей, содержащих неподеленные пары электронов.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

В аминах наблюдается две полосы поглощения, относящиеся к $n \rightarrow \pi^*$ переходу, которые смещаются в длинноволновую часть спектра при увеличении числа заместителей: метиламин (табл.3). Присоединение аминогруппы к этиленовой группе вызывает батохромный сдвиг полосы на 40-50 нм и увеличение интенсивности до 20.000.

Спектры нитрилов (C≡N) напоминают спектры соответствующих

ацетиленовых соединений, но полосы смещены в коротковолновую область до 100-180 нм.

Азосоединения (N=N) имеют малоинтенсивные полосы: в видимой ($\epsilon = 20-400$) и УФ- (200 нм, $\epsilon = 1000$) областях.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ.

Нитроалканы дают две полосы поглощения: полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода (200 нм, $\epsilon = 50\ 000$) и полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода (270 нм, $\epsilon = 20-40$).

В нитроолефинах полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода наблюдается в интервале 220-250 нм ($\epsilon = 10\ 000$).

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

В УФ спектре бензола наблюдается три полосы: 1– при 180 нм ($\epsilon = 60\ 000$), 2– при 203 нм ($\epsilon = 8000$), 3– самая длинноволновая с хорошо выраженной колебательной структурой в области 230-260 нм с максимумом поглощения при 256 нм ($\epsilon = 200$) - полосой бензольного поглощения. Вторая и третья полосы являются запрещенными для высокосимметричных молекул, поэтому их интенсивности невелики (особенно длинноволновой третьей полосы). Третья полоса наиболее характерна для бензольного хромофора. Отличительная чертой этой полосы - наличие тонкой структуры, обусловленной взаимодействием с колебательными уровнями энергии.

Введение в бензольное кольцо алкильных заместителей, галогенов или заместителей с кратными связями или свободной парой электронов приводит к смещению полос поглощения в bathochromную область. Это связано со способностью атомов заместителей к p - π сопряжению (или сверхсопряжению) за счёт взаимодействия электронной системы бензольного кольца со свободной парой гетероатома, в результате исчезает тонкая структура третьей полосы, а её интенсивность возрастает. Наличие этой полосы резко отличает алкилбензолы от сопряженных триеновых систем.

Присоединение к бензольному кольцу хромофора (ненасыщенной группировки – винильной, карбонильной, нитрогруппы и т.д.) способствует сильному bathochromному сдвигу третьей полосы (с 250 до 280 нм).

В таблице 5 приведены λ_{max} главных полос поглощения некоторых монозамещенных бензолов в диапазоне 210-300 нм

Таблица 5 - Влияние заместителей в системе C_6H_5-X (в спирте)

X	Первая полоса		Третья полоса		X	Первая полоса		Третья полоса	
	$\lambda_{max}, \text{нм}$	ϵ_{max}	$\lambda_{max}, \text{нм}$	ϵ_{max}		$\lambda_{max}, \text{нм}$	ϵ_{max}	$\lambda_{max}, \text{нм}$	ϵ_{max}
-	203	7.400	256	200	ОН	211	6.200	270	1450
CH ₃	206	7.000	261	225	SH	236	8.000	171	630
F	204	8.000	248	500	NH ₂	230	8.600	280	1430
Cl	210	7.400	264	190	H ₂ C=CH ₂	244	12.000	282	750
Br	210	7.900	261	192	NO ₂	59	28.000	-	-

Наличие C=O группы приводит к bathochromному сдвигу полосы бензольного поглощения.

Для дизамещенных ароматического ряда наибольшее смещение полосы бензольного поглощения в длинноволновую область происходит в случае *пара*-расположения имеющихся заместителей.

На характер полосы поглощения оказывает большое влияние пространственный фактор.

Если в бензольной системе цепь сопряжения растёт, то батохромный сдвиг полосы поглощения происходит тем больше, чем длиннее цепь сопряжения. В этих соединениях происходит сдвиг полосы поглощения из УФ области в видимую (рис. 9) и как результат – соединение приобретает окраску.

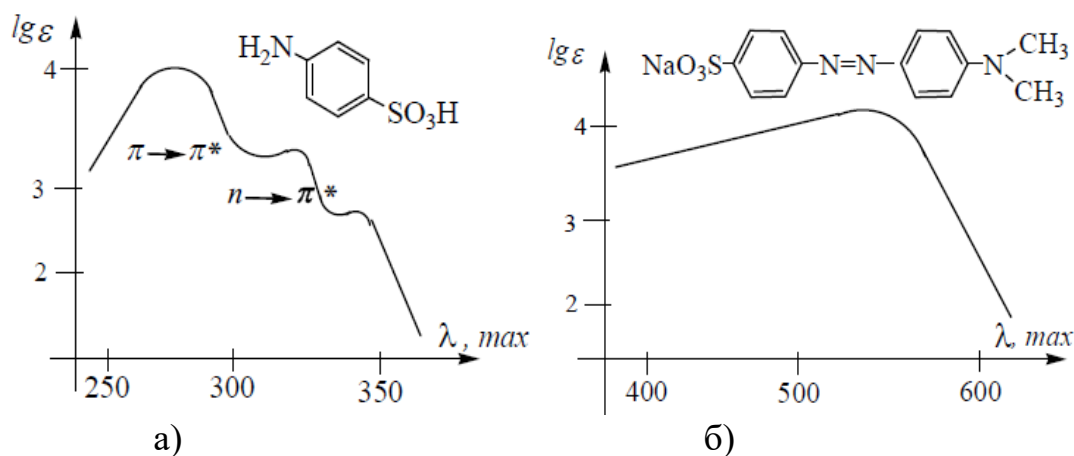


Рисунок 9 - УФ спектр
 а) сульфаниловой кислоты (в растворе NaOH)
 б) метилового оранжевого (в HCl)

Следовательно, местоположение и интенсивность полосы поглощения ароматических соединений зависит от характера и расположения заместителей в кольце и от величины цепи сопряжения.

1.5 АППАРАТУРА ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Современный спектрофотометр состоит из следующих частей (рис. 10):

1. Источник излучения
2. Монохроматор
3. Фотометр
4. Кюветное отделение
5. Приёмник

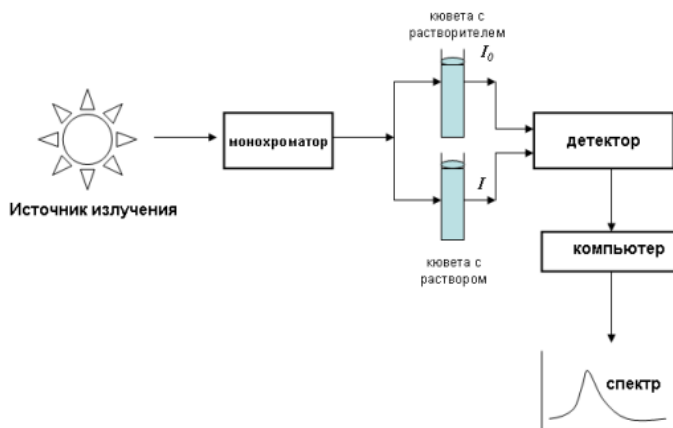


Рисунок 10 – Оптическая схема спектрофотометра

Источником излучения обычно служит водородная (дейтериевая) лампа в УФ-

области и лампа накаливания с вольфрамовой нитью в видимой области (в качестве источников используются также вольфрамгалогеновые лампы, импульсные источники и др.). В спектрофотометре Shimadzu UV3600 используются дейтериевая и галогеновая лампы. Чтобы сфокусировать свет на входную щель монохроматора, используют поворачивающееся зеркало.

Монохроматор – устройство, необходимое для выделения света с нужной длиной волны (обычно призма или дифракционная решётка). Материал призмы должен быть различным для отдельных областей спектра: CaF_2 или LiF для области вакуумного УФ, кварц для ближней и средней УФ области и стекло для видимой области. С помощью фотометра монохроматический свет делится на два одинаковых пучка, один из которых направляется на кювету с раствором вещества, а другой – на кювету сравнения (обычно чистый растворитель).

Кювета изготавливается из прозрачного в исследуемой области материала. Чаще используется кварцевая кювета.

В качестве приёмников излучения используются вакуумные фотоэлементы и фотоэлектронные умножители (ФЭУ), а также твердотельные фотоэлементы и пластинки.

Компьютер используется для автоматизации эксперимента и обработки результатов измерений.

2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

2.1 Лабораторная работа 1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УФ СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Опыт 1 Изучение влияния «полярности» среды на максимум полосы поглощения бензойной кислоты

1) приготовить по 10 мл 10^{-4} М бензойной кислоты в двух неизвестных растворителях.

2) записать спектры поглощения данных веществ (в кювету сравнения помещают соответствующий растворитель).

3) По максимуму спектра поглощения определить, какой растворитель «более полярный». Проанализировать полученные результаты.

Опыт 2 Изучение влияния функционализации ароматического кольца на спектры поглощения

1) приготовить растворы бензойной кислоты, п-толуолсульфокислоты, салициловой кислоты, фталевой кислоты с концентрациями 10^{-3} М в воде. Для этого необходимо рассчитать массы навесок кислот по известной формуле: $c=v/V$. Растворить навески в 10 мл воды.

2) для каждого раствора записать спектр поглощения.

Проанализировать влияние функционализации ароматического кольца на спектры поглощения: как влияет функциональная группа(ы) на смещение и интенсивность полос поглощения относительно бензола.

2.2 Лабораторная работа 2

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Если два компонента смеси взаимодействуют между собой, то в УФ-спектре будет наблюдаться либо смещение полос поглощения относительно исходных компонентов, либо изменение интенсивности поглощения отличное от аддитивной суммы оптических плотностей компонентов.

В первом случае можно утверждать, что между компонентами есть взаимодействие, приводящее к формированию комплекса.

Во втором случае поглощение индивидуального соединения не зависит от наличия других соединений, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Таким образом, если при определенной длине волны оптическая плотность смеси компонентов равна сумме оптических плотностей компонентов смеси, то эти два компонента не взаимодействуют между собой и формирование комплекса не наблюдается.

При взаимодействии между собой компонентов, оптическая плотность смеси не будет равна сумме оптических плотностей компонентов, при той же длине волны: $D = \sum \epsilon_n l c$.

Уравнение аддитивности лежит в основе метода анализа многокомпонентных

систем.

1) приготовить 2 раствора (макроцикла и «гостя») в рекомендованных растворителях (дихлорметан, этанол, хлороформ, вода). Для макроцикла – концентрация раствора составляет $3 \cdot 10^{-5}$, объем 10 мл. Для «гостя» - концентрация $1 \cdot 10^{-3}$, объем 10 мл.

2) приготовить в кювете смесь компонентов путем добавления в кювету 0,5 мл макроцикла с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ и 100-кратного избытка «гостя» (по молям). Довести объем раствора до 3 мл используемым растворителем.

3) Записать спектр поглощения смеси компонентов (в кювету сравнения помещают соответствующий растворитель).

4) приготовить в кювете раствор макроцикла: к 0,5 мл макроцикла с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ довести до объема 3 мл растворителем.

5) Записать спектр поглощения.

6) приготовить в кювете раствор «гостя»: рассчитанный на втором этапе объем «гостя» с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ довести до объема 3 мл растворителем.

7) Записать спектр поглощения.

8) Для полученных трех спектров найти величины оптической плотности при определенной длине волны (вблизи максимума поглощения). Сравнить величину оптической плотности смеси компонентов и аддитивную величину (сумма плотностей двух компонентов) на основании спектров компонентов. Сделать вывод о наличии/отсутствии взаимодействия между компонентами и возможности образования комплекса включения.

2.3. Структура отчета

1. Дается краткое описание метода (какие вещества можно идентифицировать, хромофоры, типы сдвигов и эффектов, закон Бугера-Ламберта-Бера).

2. Приводится принципиальная схема прибора с обозначением всех основных блоков.

3. Описывается ход работы:

- Развернутые расчёты навески для приготовления пробы заданной концентрации, последовательного разбавления исходного раствора.

4. Анализ полученных данных.

5. Выводы

6. Приложение – привести полученные спектры.

Отчет оформляется в электронном виде, затем распечатывается.

2.4. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600

Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 предназначен для проведения спектральных исследований в чрезвычайно широкой области спектра: УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне.

В спектрофотометре UV-3600 используются три детектора: ФЭУ и полупроводниковые на InGaAs и PbS. Использование эффективного двойного монохроматора обеспечивает высокую чувствительность схемы измерения и крайне низкий уровень рассеянного излучения (0,00005% при 340 нм) при высоком разрешении (0,1 нм).

Конструкция кюветного отделения позволяет устанавливать различные дополнительные приставки:- многокюветные держатели, в том числе держатели

микрокювет (от 50 мкл) и держатели кювет с увеличенной длиной оптического пути (до 100 мм), с ручной или автоматической сменой образцов;- проточные системы с автоматическим заполнением и промывкой кюветы;- автодозатор (до 100 образцов);- интегрирующие сферы;- многоцелевая приставка для крупногабаритных (диаметр до 305 мм, толщина до 50 мм) образцов;- приставки зеркального отражения с различными углами падения (5, 12, 30, 450) для измерения отражательной способности поверхностей твердых образцов;- поляризаторы. Диапазон длин волн 185-3300 нм и широкий ряд опциональных принадлежностей, таких как выносное кюветное отделение больших размеров, держатели кювет (для различных типов кювет с разной длиной оптического пути, в том числе супермикро-, микро- и макро-), термостатированные многопозиционные держатели, а также аксессуары для анализа непрозрачных образцов (различные типы приставок на отражение, интегрирующих сфер, поляризаторов), позволяет использовать прибор во многих областях.

Порядок работы на спектрофотометре Shimadzu UV-3600

1. Включить прибор и компьютер.
2. На «рабочем столе» выбрать ярлык программного обеспечения «UVProbe2.33».
3. В меню Edit выбрать Method. В появившемся окне выставить диапазон снятия спектра:
Start wavelength (неболее 1100 нм)
End wavelength (не менее 190 нм)
Длина в окне startwavelength должна быть больше, чем в окне endwavelength.
Выбрать шаг по длине волны Interval (от 0,01 до 5 нм), скорость Scanspeed – fast.
4. Нажать Connect. Выполняется настройка прибора.
5. Выполнить коррекцию базовой линии нажатием кнопки Baseline в окне программы. Коррекция проводится при пустых кюветодержателях.
6. По окончании коррекции базовой линии вставить в позицию 2 кюветодержателя кювету с исследуемым раствором. Кювета с растворителем в позиции 1 должна оставаться на протяжении всей работы. Закрыть крышку прибора. Нажать Start. Записываемый спектр будет выводиться в окне программы. По окончании записи появляется окно NewDataSet. Нажать Ok. Записанный спектр необходимо сохранить: справа выделить название спектра, затем с помощью команды File → Save as сохранить в формате DataPrintTable (*.txt) в выбранной папке. Эти данные могут быть скопированы в программу Excel и построен спектр.
7. Для следующего исследуемого раствора повторить пункт 6.
8. В случае смены диапазона длин волн, необходимо заново прописать базовую линию при пустых кюветодержателях и затем снимать исследуемый образец.
9. По окончании работы нажать Disconnect. Выключить прибор и компьютер.

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

3.1 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется полосой и спектром поглощения?
2. Какие спектры называются электронными?
3. Что представляет собой УФ спектр поглощения?
4. Какие типы электронных переходов Вы знаете? Чем они обусловлены?
5. Назовите интервалы поглощения УФ спектра вакуумной, видимой, ближней и дальней областей в шкале электромагнитных излучений.
6. Какой сдвиг называется батохромным, а какой гипсохромным? Какими причинами обусловлены эти оба эффекта?
7. От чего зависит интенсивность полосы поглощения? Почему полосы поглощения в УФ спектре широкие?
8. Какой тип электронных переходов имеет наибольшую интенсивность?
9. Почему $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переход требует наибольшего количества энергии? В каком интервале длин волн он располагается?
10. В чем заключается сущность законов Мак-Коннела, Ламберта-Бугера-Бэра?

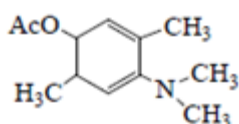
В каком случае эти законы не соблюдаются?

11. Как влияет полярность растворителя на смещение полос поглощения, соответствующих переходам $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$?
12. Как можно установить принадлежность полосы в УФ-спектре к $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам?
13. В чем заключается сущность правила Вудворда?
14. Приведите характерные значения λ_{\max} (нм) и ϵ в рядах:
 - а) алканов,
 - б) галогеналканов,
 - в) аминов,
 - г) тиолов,
 - д) алкенов и алкинов,
 - е) сопряженных хромофоров,
 - ж) монозамещенных бензолов,
 - з) полициклических ароматических углеводородов,
 - и) гетероциклических ароматических соединений.
15. Приведите характеристики (интервалы λ_{\max} (нм) и значения ϵ) следующих электронных переходов:
 - 1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$;
 - 2 $n \rightarrow \sigma^*$;
 - 3 $\pi \rightarrow \pi^*$;
 - 4 $n \rightarrow \pi^*$

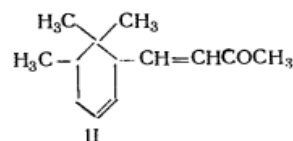
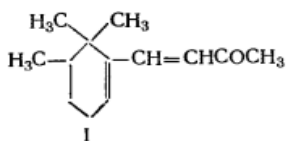
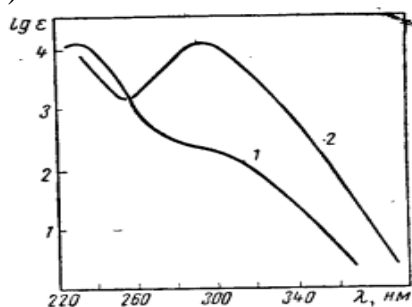
3.2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

ВАРИАНТ 1

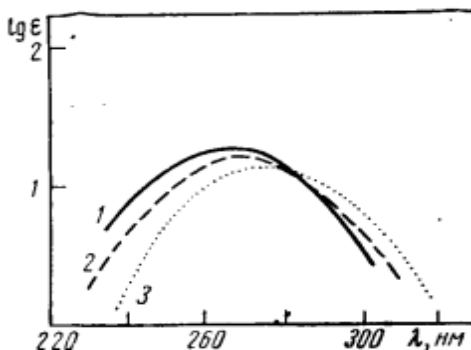
1. Используя правило Вудворда, рассчитайте предполагаемую длину волны для соединения:



2. Какая из кривых, приведенных на рисунке, принадлежит α -иону (I) и β -иону (II)?

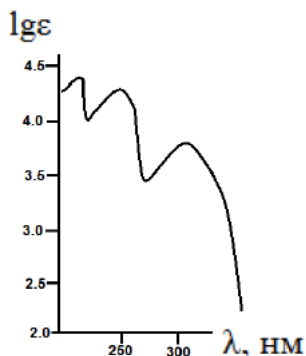
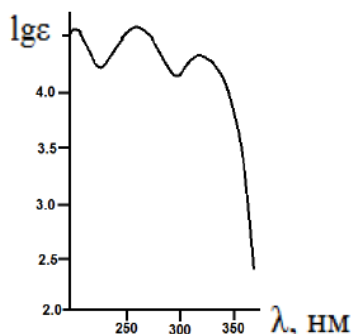
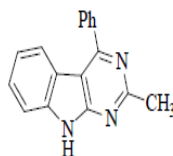
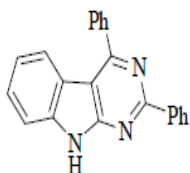


3. Спектр ацетона снят в растворе гексана, этанола и воды. Какому растворителю соответствует каждая кривая?



4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2,4-Дифенил-9Н-пиримидо-(4,5-е)-индол б) 2-Метил-4-фенил-9Н-пиримидо-(4,5-е)-индол



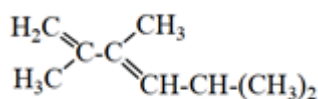
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

λ, nm ($\lg \epsilon$): 209(4.63), 266(4.63), 323(4.33) λ, nm ($\lg \epsilon$): 216(4.39), 252(4.18), 301(3.81)

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

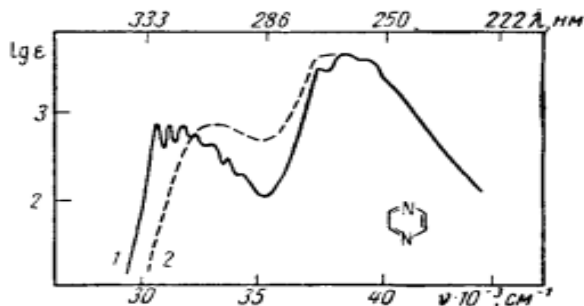
ВАРИАНТ 2

1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



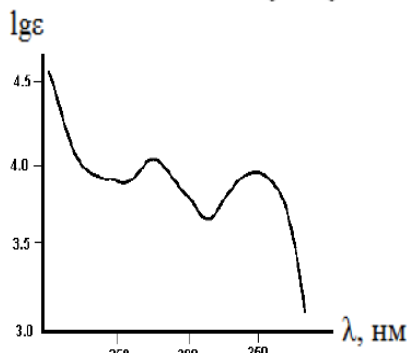
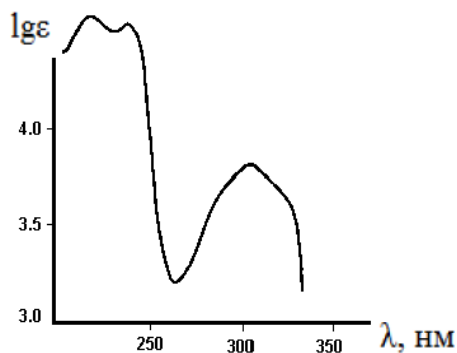
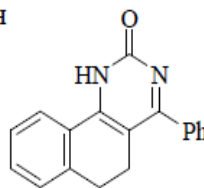
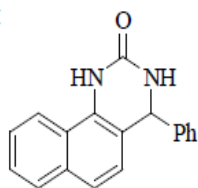
2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: метан 125нм, хлорметан 173нм.

3. Спектр пиразина изменяется при изменении полярности растворителя, как это показано на рисунке. Определите, какой спектр соответствует воде, а какой циклогексану.



4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

- а) 2-Оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидробензо-(h)-хиназолин б) 2-Оксо-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидробензо-(h)-хиназолин



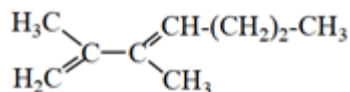
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

λ, nm ($\lg \epsilon$): 220 (4.62), 240(4.58), 306(3.85) λ, nm ($\lg \epsilon$): 250(3.94), 280(4.06), 352(3.99)

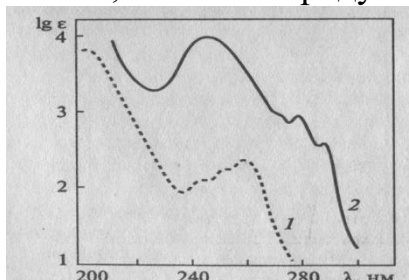
Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 3

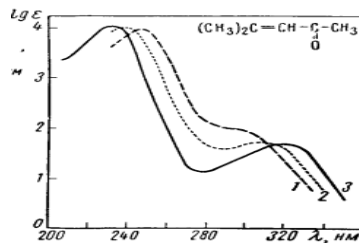
1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



2. Под действием УФ-облучения происходит изомеризация 3-фенилпропена в 1-фенилпропен. Определите, какая из кривых, приведенных на рисунке, соответствует исходному соединению, а какая – продукту изомеризации.



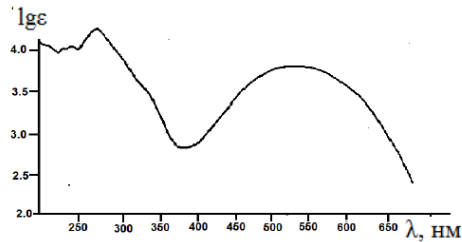
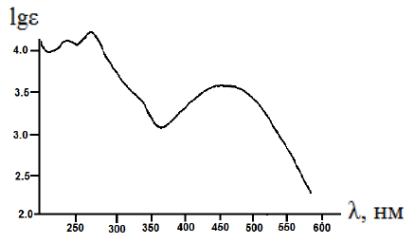
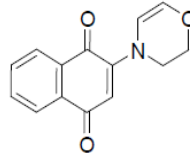
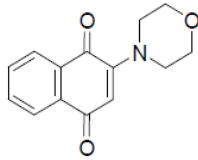
3. Определите, какому из растворителей гексану, спирту или воде – соответствует каждая кривая поглощения окиси магнезила.



4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2-Морфолино-1,4-нафтахинон

б) N-(1,4-нафтахинил-2)-дигидрооксазин-1,4



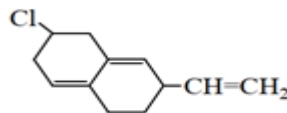
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

λ, nm ($\lg \epsilon$): 238 (4.13), 272 (4.23) λ, nm ($\lg \epsilon$): 235 (4.02), 248 (4.04), 454 (3.57) 278 (4.25), 525 (3.76).

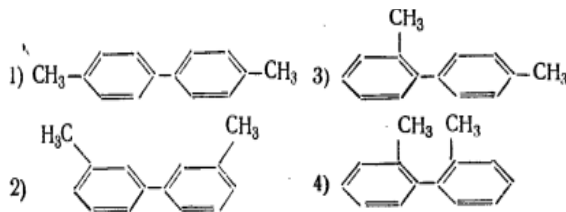
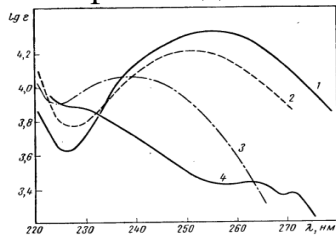
Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 4

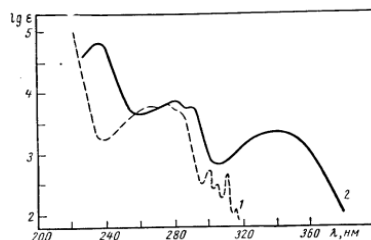
1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



2. Объясните различия в приведенных на рисунке спектрах следующих диметилфенилидов:

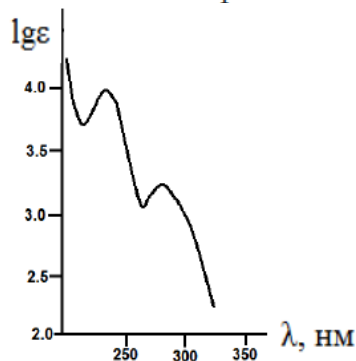
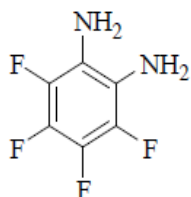


3. На рисунке приведены спектры α -нафтиламина в спиртовом растворе и в кислом водно-спиртовом растворе. Какому растворителю соответствует каждая кривая?

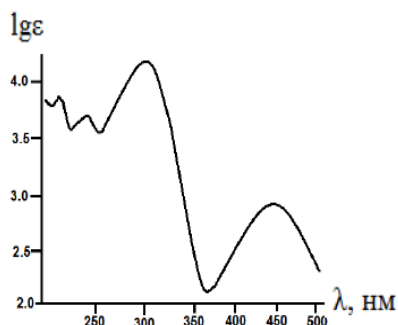
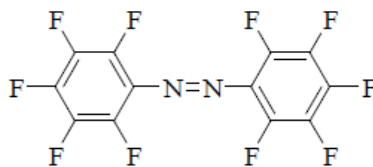


4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2,3,4,5-тетрафторфенилендиамин



б) Декафторазобензол



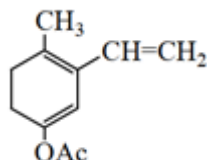
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

$\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 234 (3.98), 284 (3.29) $\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 222 (3.89), 450 (2.90)

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

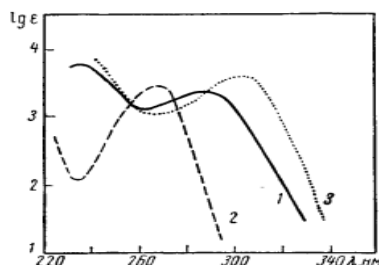
ВАРИАНТ 5

1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



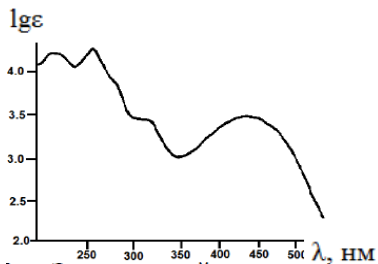
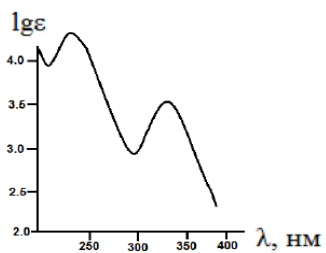
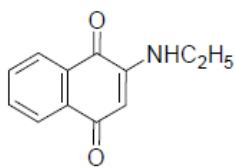
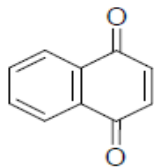
2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: метан 125 нм, метиловый спирт 183 нм.

3. о-аминофенол в спиртовых растворах имеет спектр, приведенный на рисунке. На этом же рисунке, приведены спектры о-аминофенола в кислом и щелочном растворах. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая.



4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 1,4-нафтахинон б) 2-этиламин-1,4-нафтахинон



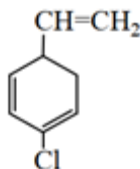
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

λ, nm ($\lg \epsilon$): 246 (4.32), 332 (3.50) λ, nm ($\lg \epsilon$): 224 (4.25), 270 (4.30), 330 (3.46), 450 (3.49).

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

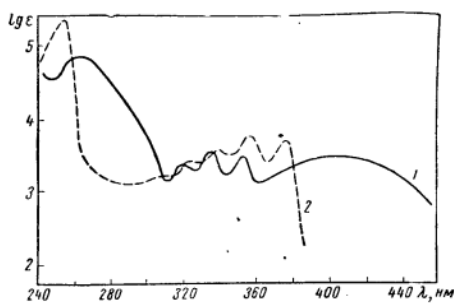
ВАРИАНТ 6

1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



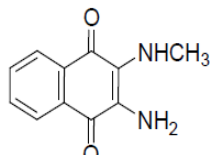
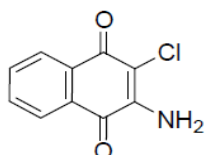
2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: метан 125 нм, метиламин 213 нм.

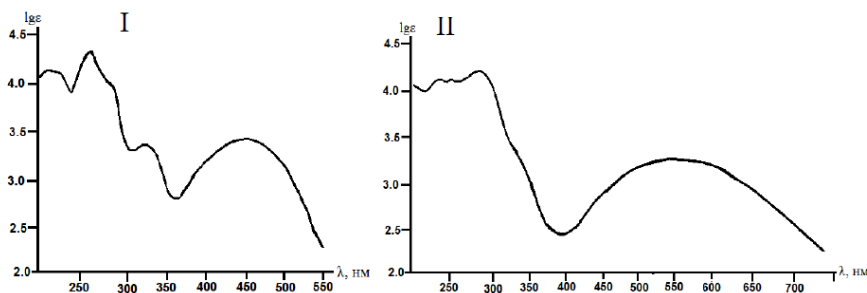
3. 2-аминоантрацен в спиртовом растворе имеет спектр, представленный на рисунке. В каком растворителе следует снять спектр аминоантрацена, чтобы получить кривую 2.



4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2-хлор-3-амино-1,4-нафтахинон б) 2-метиламино-3-амино-1,4-нафтахинон





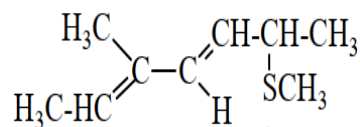
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

$\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 220 (4.14), 268 (4.35), 333 (3.37), 450 (3.45) $\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 242 (4.15), 258 (4.15), 295 (4.25), 550 (3.30)

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 7

1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:

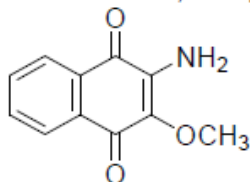


2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: этан 135 нм, триэтиламин 227 нм.

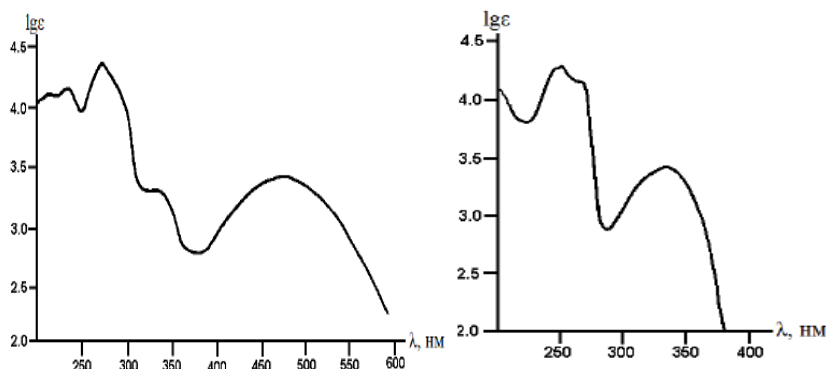
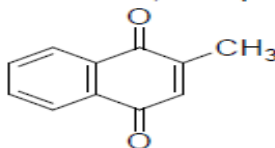
3. В УФ спектрах 4-диэтиламинобензойной кислоты, снятых в этаноле, проявляется полоса поглощения с максимумом 288 нм ($\epsilon = 19000$), а в растворе соляной кислоты – 270 нм ($\epsilon = 10000$). В чем причина различия в положении максимумов поглощения?

4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2-Амино-3-метокси-1,4-нафтахинон



б) 2-Метил-1,4-нафтахинон



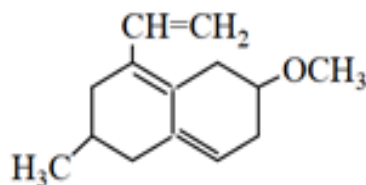
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

$\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 213 (4.11), 235 (4.16), 335 (3.31), 475 (3.42) $\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 246 (4.30), 250 (4.32), 272 (4.36), 332 (3.45).

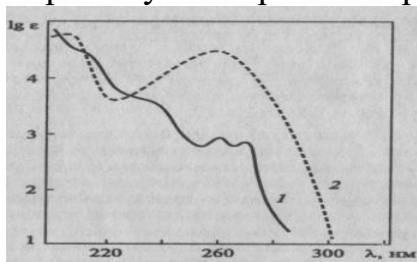
Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 8

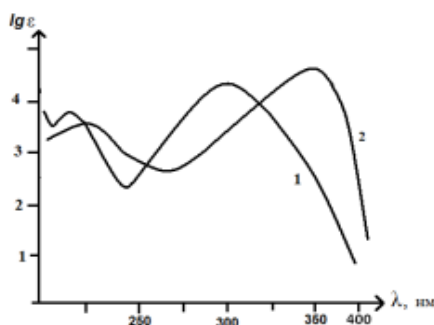
1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



2. Структурные изомеры – 2,2'- и 4,4-диметилбифенилы – имеют различные УФ-спектры. Какому из изомеров соответствует каждая кривая УФ-спектров, приведенных на рис.? Объясните причину спектральных различий.



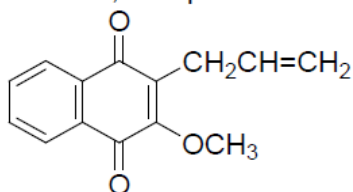
3. Представлены два спектра соединения состава $C_6H_5NO_3$ для водного раствора (1) и водно-щелочного раствора (2). Каково строение этого соединения и в чем причина сильного эффекта растворителя?



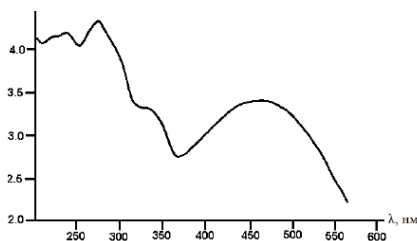
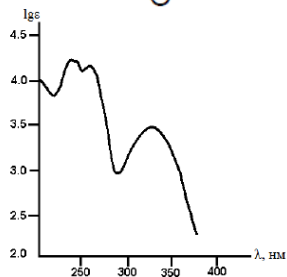
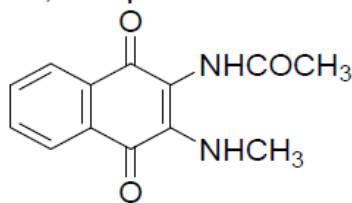
1- водный раствор; 2 - водно-щелочной раствор

4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 2-Аллил-1,4-нафтахинон



б) 2-Ацетамино-3-метиламино-1,4-нафтахинон



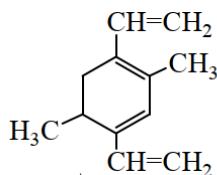
I: Электронный спектр II: Электронный спектр

λ, nm ($\lg \epsilon$): 230 (4.48), 250 (4.57) 272 (4.10), λ, nm ($\lg \epsilon$): 230 (4.40), 246 (4.54) 306 (3.76), 360 (2.99), 510 (3.90), 272 (4.10), 308 (3.60), 472 (3.87) 550 (4.19), 590 (4.19).

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 9

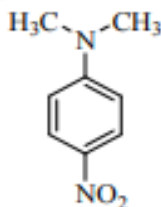
1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения для соединения:



2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: метан 135 нм, диметилсульфид 229 нм.

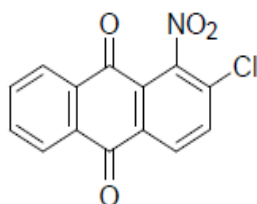
3. Раствор п-нитродиметиланилина в воде окрашен в желтый цвет, окраска ослабевает при подкислении, и раствор становится бесцветным. Объясните этот факт.

п-нитродиметиланилин

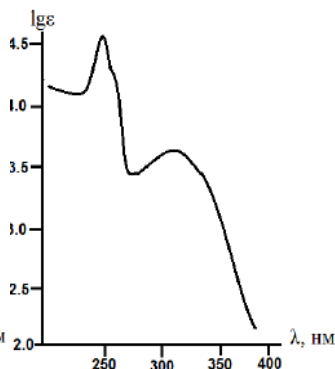
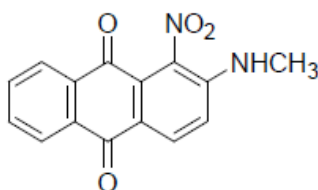


4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 1-Нитро-2-хлорантрахинон



б) 1-Нитро-2-метиламиноантрахинон



I: Электронный спектр II: Электронный спектр

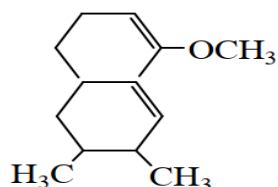
$\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 244 (4.41), 296 (4.28) $\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 258 (4.57), 276 (4.13), 324 (3.63)
334 (3.94), 448 (3.59)

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

ВАРИАНТ 10

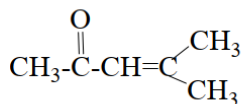
1. С помощью правила Вудворда определите длину волны полосы поглощения

для соединения:



2. Чем вызван сдвиг и небольшое увеличение интенсивности полос поглощения у следующих соединений: метан 135 нм, диметилсульфид 229 нм.

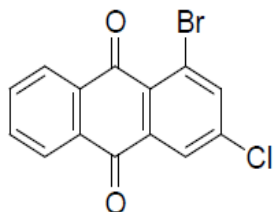
3. Определите, какому из растворителей (изооктану, метанолу или воде) соответствуют данные двух полос поглощения окиси мезитила. Объясните происходящие в спектре изменения.



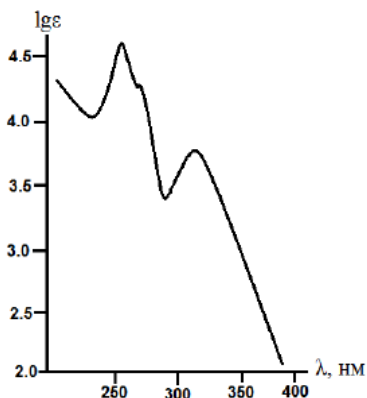
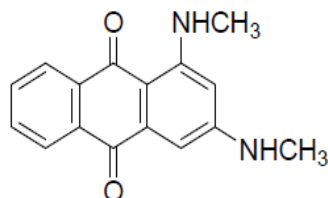
Растворитель	Для первой полосы λ_{max} (ε)	Для второй полосы λ_{max} (ε)
(1)	230 (12000)	321 (38)
(2)	237 (11000)	315 (57)
(3)	243 (10000)	309 (100)

4. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению:

а) 1-Бром-3-хлорантрахинон



б) 1,3-Бис-(метиламино)-антрахинон



I: Электронный спектр II: Электронный спектр

$\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 262 (4.63), 278 (4.19) $\lambda, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 232 (4.47), 270 (4.37) 298 (4.20), 336 (3.77) 314 (4.16), 334 (3.96), 516 (3.90)

Какому электронному переходу соответствуют интенсивные полосы поглощения?

3.3 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

ВАРИАНТ 1

1. Полоса поглощения в спектроскопии:

- ОТВЕТ:** 1) область поглощения в интервале длин волн
2) интервал длин волн электромагнитного излучения
3) длина волны максимального поглощения электромагнитного излучения
4) интенсивность поглощения электромагнитного излучения λ_{\max}

2. Батохромным называется сдвиг:

- ОТВЕТ:** 1) полосы поглощения в коротковолновую область
2) полосы поглощения в длинноволновую область
3) интенсивности поглощения в сторону увеличения
4) интенсивности поглощения в сторону уменьшения

3. Наибольшего количества энергии требует электронный переход:

- ОТВЕТ:** 1) $n \rightarrow \sigma^*$ 2) $n \rightarrow \pi^*$ 3) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 4) $\pi \rightarrow \pi^*$

4. Интенсивность полосы поглощения в электронном спектре зависит от:

- ОТВЕТ:** 1) типа спектрофотометра, регистрирующего УФ спектр
2) типа электронного перехода
3) интенсивности поглощаемого излучения
4) от концентрации вещества

5. Количество (г) бензола в 100 л этанольного раствора, если известны следующие характеристики электронного спектра данного раствора $\lambda_{\max} = 260$ нм; $A = 0,0295$; $\varepsilon = 230$; длина кюветы 1 см; равно:

- ОТВЕТ:** 1) 0,78г 2) 1,34г 3) 0,22г 4) 2,13г

ВАРИАНТ 2

1. Спектр поглощения:

- ОТВЕТ:** 1) интервал длин волн, при котором происходит поглощение электромагнитного излучения веществом
2) совокупность полос поглощения вещества.
3) полоса максимального поглощения электромагнитного излучения веществом
4) длина волны максимального поглощения электромагнитного излучения

2. Гиперхромный эффект – это:

- ОТВЕТ:** 1) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область
2) увеличение интенсивности полосы поглощения
3) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в коротковолновую область;
4) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в длинноволновую область.

3. Переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требует наибольшего количества энергии, т.к.:

- ОТВЕТ:** 1) у него больше всего колебательных подуровней
2) отсутствуют вращательные подуровни
3) разность энергии между орбиталью связывающей и разрыхляющей наибольшая
4) имеет запрет по Лапорту

4. Полосы поглощения в УФ спектре широкие из-за:

ОТВЕТ: 1) только влияния растворителя

2) особенности оптической системы применяемых спектрофотометров

3) наличия множества колебательных и вращательных подуровней при электронном переходе

4) батохромного сдвига

5. Полосы поглощения ацетофенона с максимумом при 240 нм (в гексане), если $A_{240}=0,63$, $C=10^{-3}$ моль/л, $l=0,5$ см относятся к переходу:

ОТВЕТ: 1) $\pi \rightarrow \pi^*$

2) $\sigma \rightarrow \sigma^*$

3) $n \rightarrow \sigma$

4) $n \rightarrow \pi^*$

ВАРИАНТ 3

1. УФ спектр поглощения - это совокупность полос поглощения в интервале длин волн:

ОТВЕТ: 1) 100-200 нм 2) 200-400 нм 3) 100-400 нм 4) 400-800 нм

2. Батохромный сдвиг - это:

ОТВЕТ: 1) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область

2) сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область

3) химический сдвиг в область слабого поля

4) химический сдвиг в область сильного поля

3. Электронные переходы в УФ области обусловлены переходом:

ОТВЕТ: 1) валентных электронов на возбужденные уровни

2) близлежащих к ядру электронов на возбужденные уровни

3) с изменением спина электрона

4) переходом электронов от одного атома к другому

4. При увеличении числа сопряженных двойных связей в органическом соединении полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода сдвигается:

ОТВЕТ: 1) в сторону больших длин волн

2) не меняется

3) в сторону меньших длин волн

4) уменьшается интенсивность

5. Полосы поглощения ацетофенона с максимумом при 280 нм (в гексане), если $A_{280}=0,85$, $C=10^{-3}$ моль/л, $l=1$ см относятся к переходу:

ОТВЕТ: 1) $\pi \rightarrow \pi^*$ (запрещенный)

2) $\sigma \rightarrow \sigma^*$

3) $n \rightarrow \sigma$

4) $\pi \rightarrow \pi^*$ (разрешенный)

ВАРИАНТ 4

1. Электронные переходы в УФ области объясняются переходами:

ОТВЕТ: 1) близлежащих к ядру электронов на возбужденные уровни

2) валентных электронов на возбужденные уровни

3) с изменением спина электрона

4) валентных электронов на орбитали с меньшей энергией

2. Гиперхромный эффект - это:

ОТВЕТ: 1) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в длинноволновую область

2) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область

3) увеличение интенсивности полосы поглощения

4) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в коротковолновую область

3. При увеличении полярности растворителя полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода

1. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра называют:

ОТВЕТ: 1) спектрофотометрия 2) флуориметрия
3) рефрактометрия 4) масс-спектрометрия

2. Оптимальным объектом спектрофотометрического определения являются:

ОТВЕТ: 1) порошки 2) растворы 3) взвеси 4) коллоиды

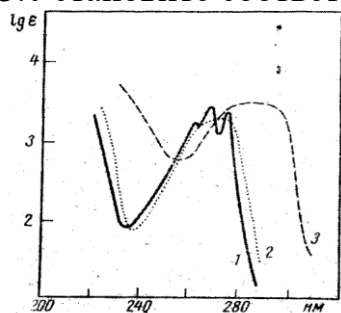
3. Группы, обуславливающие появление полос поглощения в молекулярных спектрах, называются:

ОТВЕТ: 1) аукохромы 2) хромофоры 3) функциональные 4) координированные

4. Интенсивность полосы поглощения в электронном спектре зависит:

ОТВЕТ: 1) от типа электронного перехода
2) от типа спектрофотометра, регистрирующего УФ спектр
3) от интенсивности поглощаемого излучения
4) от концентрации вещества

5. Установите соответствие:



РАСТВОРИТЕЛЬ

КРИВАЯ

- | | |
|-----------|------|
| 1) вода | А) 1 |
| 2) гексан | Б) 2 |
| 3) спирт | В) 3 |

ВАРИАНТ 7

1. Спектр поглощения раствора вещества, подчиняющегося закону Бугера-Ламберта-Бера, можно получить при помощи:

ОТВЕТ: 1) спектрофотометра 2) газового хроматографа
3) флуориметра 4) рефрактометра

2. УФ-спектр водного раствора фенола по сравнению со спектром в изооктане имеет:

ОТВЕТ: 1) гипсохромный сдвиг 2) батохромный сдвиг
3) идентичную спектральную линию 4) нет верного ответа

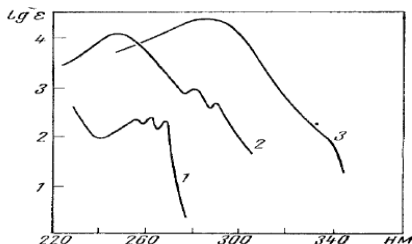
3. Энергия электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона соответствует энергии:

ОТВЕТ: 1) валентных колебаний 2) интеркомбинационной конверсии
3) деформационных колебаний 4) возбуждения валентных электронов

4. Наибольшее гипсохромное смещение спектра дает растворитель:

ОТВЕТ: 1) вода 2) спирт 3) гексан 4) тетраглюрид углерода

5. Установите соответствия:



ФОРМУЛА СОЕДИНЕНИЯ	КРИВАЯ НА РИСУНКЕ
1) $C_6H_5 = CHCH_3$	А) 1
2) $C_6H_5CH_2 = CH_2$	Б) 2
3) $C_6H_5 = CH - C = CHCH_3$	В) 3

ВАРИАНТ 8

1. ЭСП раствора обычно записывается в координатах:

ОТВЕТ: 1) пропускание – частота 2) оптическая плотность - длина волны
3) концентрация - волновое число 4) оптическая плотность – концентрация

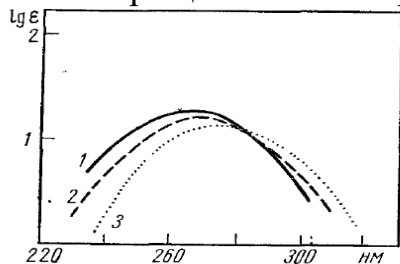
2. В молекуле этилена возможны электронные переходы:

ОТВЕТ: 1) $\pi \rightarrow \sigma^*$ 2) $\pi \rightarrow \pi^*$ 3) $n \rightarrow \sigma^*$ 4) $n \rightarrow \pi^*$

3. Немонохроматичность источника излучения приводит к отклонениям от основного закона светопоглощения:

ОТВЕТ: 1) положительным 2) истинным 3) отрицательным 4) химическим

4. Спектр ацетона снят в растворе гексана, этанола и воды. Установите соответствие



РАСТВОРИТЕЛЬ	КРИВАЯ
1) вода	А) 1
2) гексан	Б) 2
3) этанол	В) 3

5. Источник излучения при спектрофотометрическом методе анализе в УФ-области:

ОТВЕТ: 1) лампа накаливания 2) водородная лампа
3) стержень из карбида кремния 4) ксеноновая лампа

ВАРИАНТ 9

1. В молекуле формальдегида возможны электронные переходы:

ОТВЕТ: 1) $\sigma \rightarrow \pi^*$ 2) $\pi \rightarrow \sigma^*$ 3) $n \rightarrow \sigma^*$ 4) $n \rightarrow \pi$

2. Интенсивность полосы поглощения в электронном спектре зависит от:

ОТВЕТ: 1) типа спектрофотометра, регистрирующего УФ спектр
2) типа растворителя
3) интенсивности поглощаемого излучения
4) концентрации вещества.

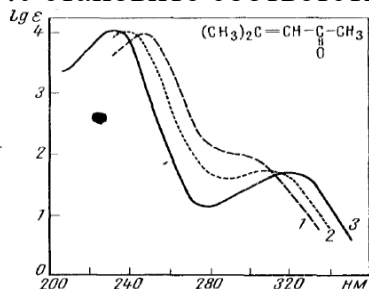
3. Единицы измерения длины волны, частоты и волнового числа:

ОТВЕТ: 1) см; Гц; см^{-1} 2) см^{-1} , Гц, м^{-1} 3) Гц, см; см^{-1} 4) см, м; Гц

4. Назначение диспергирующего элемента в спектральном приборе:

ОТВЕТ: 1) создание параллельного пучка света 2) фокусировка излучения
3) разделение излучения по длинам волн 4) преобразование сигнала

5. Установите соответствие:



РАСТВОРИТЕЛЬ	КРИВАЯ
1) вода	А) 1
2) гексан	Б) 2
3) этанол	В) 3

ВАРИАНТ 10

1. В УФ – и видимой области происходят изменения в энергетическом состоянии

ОТВЕТ: 1) спинов ядер и электронов

2) атомов в кристаллической решетке

3) атомов в молекулах из – за колебаний

4) валентных электронов

2. Гипсохромный сдвиг обусловлен:

ОТВЕТ: 1) образованием комплекса вещества с растворителем

2) образование водородной связи с растворителем

3) наличием атома галогена, гидрокси-, амино-, алкильных групп и др.

4) наличием системы сопряженных связей

3. В электронной спектроскопии запрещены переходы:

ОТВЕТ: 1) с ВЗМО на НСМО

2) с НСМО на ВЗМО

3) переноса заряда

4) с изменением мультиплетности

5) с изменением четности

4. При увеличении числа сопряженных двойных связей в органическом соединении

полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода сдвигается:

ОТВЕТ: 1) увеличивается интенсивность

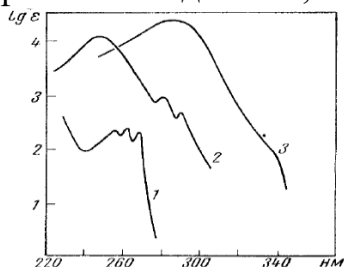
2) не меняется

3) в сторону меньших длин волн

4) уменьшается интенсивность

интенсивность

5. На рисунке приведены спектры поглощения аллилбензола, пропилбензола и 1-фенилпентадиена 1,3.



Спектр аллилбензола на рисунке находится под номером:

ОТВЕТ: 1) 1

2) 2

3) 3

4) спектр отсутствует

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009
2. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 240 с. с ил.
3. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «Химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. - 95с
4. Якимова Л.С. Метод УФ-спектропии и его применение в органической и физической химии / Л.С. Якимова – Казань: Казан.ун-т, 2015. – 19 с.
5. Тыжигирова, В. В. Применение спектроскопии в анализе лекарственных средств : учебное пособие / В. В. Тыжигирова ; фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск : ИГМУ, 2018– 72 с.
6. Инструментальные методы анализа органических соединений. Электронная спектроскопия: методические указания / сост: Е.В. Гриненко, М.А., Санджиева, А.В. Васильев.– СПб.: СПбГЛТУ, 2014.– 36 с.