

ЛЕКЦІЯ №10

Зв'язок електронних спектрів з будовою органічних сполук

1.1. Особливості електронних спектрів органічних молекул. Хромофори і ауксохроми.

Поглинання речовин у близькому ультрафіолеті (200-400 нм) та видимій області (400-800 нм) пов'язане в основному із $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ переходами. Ці переходи реалізуються лише в молекулах, які містять ненасичені угруповання. Атомне угруповання, яке містить хоча б один кратний зв'язок і надає сполуці здатність до вибіркового поглинання в близькій ультрафіолетовій або видимій області, називається **хромофором**. Хромофори бувають ізольовані і спряжені. Прикладами ізольованих хромофорів є групи $-C=C-$, $-C=O$, $-N=N-$; прикладами спряжених – $-C=C-C=C-$, $-C=C-C=O$. Сполуки зі спряженим хромофором поглинають у більш довгохвильовій області з більшою інтенсивністю ніж сполуки, які мають такі ж, але ізольовані атомні групи.

Атомна група, яка не містить кратних зв'язків і не поглинає в близькій ультрафіолетовій та видимій областях спектра, але включення якої в систему хромофора викликає збільшення довжини хвилі $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу і посилення інтенсивності поглинання, називається **ауксохромом**. Типовими ауксохромами є $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, тобто групи, які мають гетероатом з неподіленою парою електронів.

Для виявлення взаємозв'язку електронного спектру поглинання зі структурою молекули доцільно проводити спостереження за змінами у стані та інтенсивності смуги поглинання при переході від початкового хромофору до модифікованого. Модифікацію системи проводять шляхом введення додаткової хромофорної або ауксохромної групи. Для характеристики спектральних змін, викликаних модифікацією структури, використовують спеціальні терміни, зокрема:

батохромний зсув – зміщення смуги поглинання у бік більших довжин хвиль;
гіпсхромний зсув - зміщення смуги поглинання у бік менших довжин хвиль;
гіперхромний ефект – збільшення інтенсивності поглинання;
гіпсхромний ефект – зменшення інтенсивності поглинання.

Встановлено, що смуги з подібними ознаками відповідають спорідненим групам хромофорів.

При інтерпретації спектрів для здійснення структурного аналізу розрізняють три види смуг:

1. Дуже інтенсивні ($\epsilon > 10^3$), що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходам, типові для кон'югаційних систем, часто позначаються як К – смуги. Смуги цих переходів в ароматичних системах позначаються як Е – смуги.
2. Слабкі смуги ($\epsilon < 10^2$) $n \rightarrow \pi^*$ - переходів характерні для ненасичених гетероатомних функціональних груп і радикалів – R-смуги.
3. Смуги середньої інтенсивності ($\epsilon \approx 10^2 - 10^3$), що відповідають забороненим $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходам в ароматичних структурах бензольного типу, В-смуги.

Додатковими емпіричними ознаками для класифікації смуг є зміщення максимуму поглинання при переході від неполярних розчинників до полярних і наявність тонкої коливальної структури.

Заміна неполярного розчинника полярним призводить до гіпсхромного зсуву R-смуги. Натомість В-смуги, а також К-смуги сполук, подібних на дивініл або стирол, в основному не зміщуються під впливом розчинника. К – смуги сполук типу акролеїну, нітробензолу, аніліну (переходи з внутрішньомолекулярним переносом заряду) при заміні неполярного розчинника на полярний, зміщуються батохромно.

Тонка коливальна структура зустрічається у смуг всіх трьох видів і є ознакою певного хромофору. Зокрема тонка структура характерна для К – смуги полієнів, В - смуги ароматичних вуглеводнів, R - смуги алкілнітритів.

1.2. Коротка характеристика вибіркового поглинання різних структурних елементів молекул органічних речовин.

1.2.1. Поглинання аукохромних груп. Особливості поглинання аукохромів визначає природа гетероатома. Спирти, алкілхлориди, прості ефіри є прозорими в близькому ультрафіолеті. Аміни, алкілброміди, меркаптани і сульфіді поглинають на короткохвильовому краї ближнього ультрафіолету. Алкілйодиди мають порівняно довгохвильову смугу (~260нм) середньої інтенсивності. В ряді заміщених алканів проявляється така закономірність: чим менша енергія іонізації R-В (де R – гетероатом з парою електронів), тим менша частота смуги $n \rightarrow \sigma^*$ - переходу (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 Зв'язок довжини хвилі $n \rightarrow \sigma^*$ - переходу з енергією дисоціації ($E_{\text{дис.}}$) в молекулах типу R-В (R – радикал насиченого вуглеводню)

Сполука	$E_{\text{дис.}}$	λ_{max} , нм
CH ₃ Cl	11,4	173
CH ₃ Br	10,4	204
CH ₃ I	9,6	257
CH ₃ OH	10,9	183
CH ₃ SH	9,44	277

Зі зростанням числа атомів галогену при одному і тому ж атомі вуглецю спостерігається батохромний зсув смуги $n \rightarrow \sigma^*$ - переходу з гіперхромним ефектом CH₃I – 257нм ($\epsilon \approx 380$) CH₂I₂ – 290 нм ($\epsilon \approx 1300$) Cl₄ – 349 нм ($\epsilon \approx 2170$).

1.2.2. Поглинання ізольованих хромофорних груп. C=C зв'язок.

У сполуках з кратними зв'язками реалізується інтенсивний $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехід. В етилені йому відповідає смуга при 165 нм ($\epsilon \approx 10000$), існують також смуги в більш короткохвильовій ділянці спектра, які відповідають рідбергівським переходам. Смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів характеризуються високою інтенсивністю. Алкільні замісники в молекулі етилену викликають батохромний зсув смуги з одночасним збільшенням інтенсивності. Ще більший ефект викликають замісники з гетеро атомом: -OH, -SH, -NH₂. Введення замісників з неподіленою парою електронів крім

появи n-орбіталі призводить до зближення рівнів π - і π^* -орбіталей, що і дає в результаті батохромний зсув смуги: хлорвініл – 185 нм, дивініловий ефір – 202 нм.

Аналіз олефінів з ізольованими $C=C$ - зв'язками в основному недоступний, оскільки найбільш довгохвильова $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуга знаходиться за межами доступності роботи спектрофотометра (180-210 нм).

$C \equiv C$ - зв'язок. У молекулі ацетилену є два π – зв'язки. Всі π – рівні двічі вироджені. У зв'язку з цим реалізується широка смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу з коливальною структурою на ділянці 210-240 нм. Ізольовані хромофори, які містять хоча б один гетероатом, характеризуються появою ще й малоінтенсивних смуг $n \rightarrow \pi^*$ - переходів.

$C=O$ -група присутня в молекулах альдегідів, кетонів, карбонових кислот, ефірів. Їй властиві дві смуги поглинання. В ацетоні це дуже інтенсивна смуга при 187 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ - перехід) і менш інтенсивна при 270 нм ($n \rightarrow \pi^*$ - перехід), заборонена правилами відбору по симетрії ($\epsilon < 50$). Якраз остання смуга використовується з аналітичною метою. У інших альдегідах вона розташована на ділянці 280-300 нм. Заміщення водню у формальдегиді алкільною групою, атомом галогену чи гідроксилем призводить до гіпсохромного зміщення $n \rightarrow \pi^*$ - смуги у спектрі (табл.1.2). Це можна пояснити тим, що алкільні групи підвищують енергію π^* - рівня карбонільної групи, не впливаючи на енергію n – електронів атома кисню.

Прості карбонові кислоти (від мурашиної до стеаринової) поглинають при 200 нм.

Таблиця 1.2 Вплив внутрішньо молекулярного оточення на положення смуги $n \rightarrow \pi^*$ - переходу карбонільної групи

Сполука	Формула	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}	Розчинник
Формальдегід	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	300		спирт
Ацетальдегід	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	293,4	11,8	гексан
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	272,5	18,6	спирт
Оцтова кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	204	41	спирт
Етилацетат	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	204	60	вода
Ацетил хлористий	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	235	53	гексан

$-\text{NO}_2$ -нітро-, $-\text{N}=\text{O}$ -нітрозо-, $-\text{N}=\text{N}$ -азо-групи. Нітрогрупа у спектральному плані подібна на карбонільну групу. Їй притаманна інтенсивна смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу та мало інтенсивна $n \rightarrow \pi^*$ - переходу. Відповідні λ_{\max} , для смуг нітрометану мають значення: 200 нм ($\epsilon \approx 5000$) і 280 нм ($\epsilon \approx 10$). Замісники з неподіленою парою електронів призводять до гіпсохромного зміщення $n \rightarrow \pi^*$ - смуги.

Для сполук з нітрозогрупою характерна малоінтенсивна смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу на ділянці від 350 до 670 нм.

Азогрупа подібна до групи $C=C$. В її спектрі реалізується інтенсивна смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу (200 нм) і слабка $n \rightarrow \pi^*$ - переходу (в азометані при 350 нм, $\epsilon \approx 30$).

C=S-тіонна група. Схема енергетичних рівнів групи подібна до схеми рівнів карбонільної групи, однак довгохвильова смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу зміщена в бік більших довжин хвиль: ацетон – 272,5 нм, тіоацетон – 460 нм, тіоацетамід -318 нм.

Диалкілсульфіди R-S-S-R поглинають на ділянці ≈ 250 нм ($\epsilon \approx 300$). Червоне зміщення смуги $n \rightarrow \pi^*$ - переходу тіонної групи пов'язане з нижчим потенціалом іонізації атомної орбіталі сірки порівняно з киснем (енергія n-орбіталі вища і менша різниця між n і π^* - орбіталями).

1.2.3. Поглинання спряжених хромофорів. Взаємодія електронів декількох кратних зв'язків, в результаті якої утворюється єдина делокалізована π -електронна система, яка охоплює всі атоми цієї групи зв'язків, називається π - π^* - спряженням.

-C=C-C=C-зв'язки. У молекулі бутадієну основний каркас утворюють σ -зв'язки. Два π -зв'язки охоплюють всю молекулу єдиним ланцюгом π -зв'язків. Молекула плоска і може мати дві форми:



при спряженні утворюється нова система енергетичних рівнів (рис. 1.1), в результаті якої виникає перехід $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ зі значно меншою різницею енергій, ніж у $\pi \rightarrow \pi^*$ - переході ізольованого $C=C$ -зв'язку. **Спостерігається сильний батохромний зсув $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги з одночасним підвищенням інтенсивності.**

Зі зростанням числа спряжених груп у молекулі посилюються гіпер- і батохромний ефекти. Вигляд спектрів системи зі спряженими зв'язками можна пояснити на основі класичної моделі за допомогою теорії Льюїса-Келвіна. Якщо уявити собі, що кожна пара електронів в π -зв'язку гармонічно коливається навколо стану рівноваги, то частота таких коливань виражається формулою:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{n \cdot m}},$$

де K – постійна квазіупружної сили;

m – величина віброуючого в кожному зв'язку заряду;

n – число взаємодіючих між собою подвійних зв'язків.

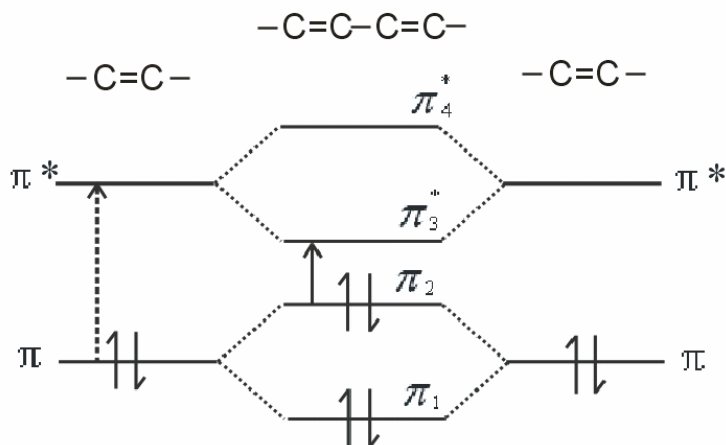


Рис. 1.1. Схема енергетичних рівнів спряженого дієну

Із наведеної формули видно, що $\nu^2 \approx 1/n$ або $\lambda^2 \approx n$. Наприклад, у молекулах

дифенілполієнів c1ccc(cc1)(C=CH)nC=CC2=CC=CC=C2 квадрат довжини хвилі поглинання прямопропорційний до кількості подвійних зв'язків (рис. 1.2а).

У сильно спряжених ланцюгах, у яких делокалізацію електронів можна вважати практично повною, спостерігається така закономірність: $\lambda \approx (2n+1)d$, де d – довжина одного С-С-зв'язку, n – число спряжених зв'язків. Наприклад, для

карбоціанінових барвників CN1C=CC=C2C=CC=CC12(C=CH)nC=CC3=CC=CC=C3N(C)C довжина хвилі смуги спряженої системи пропорційна до кількості спряжених зв'язків (рис. 1.2б).

Спектри більшості полієнів характеризуються наявністю коливної структури $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги. Циклічні дієни поглинають при значно більших довжинах хвиль, ніж лінійні, але з меншою інтенсивністю.

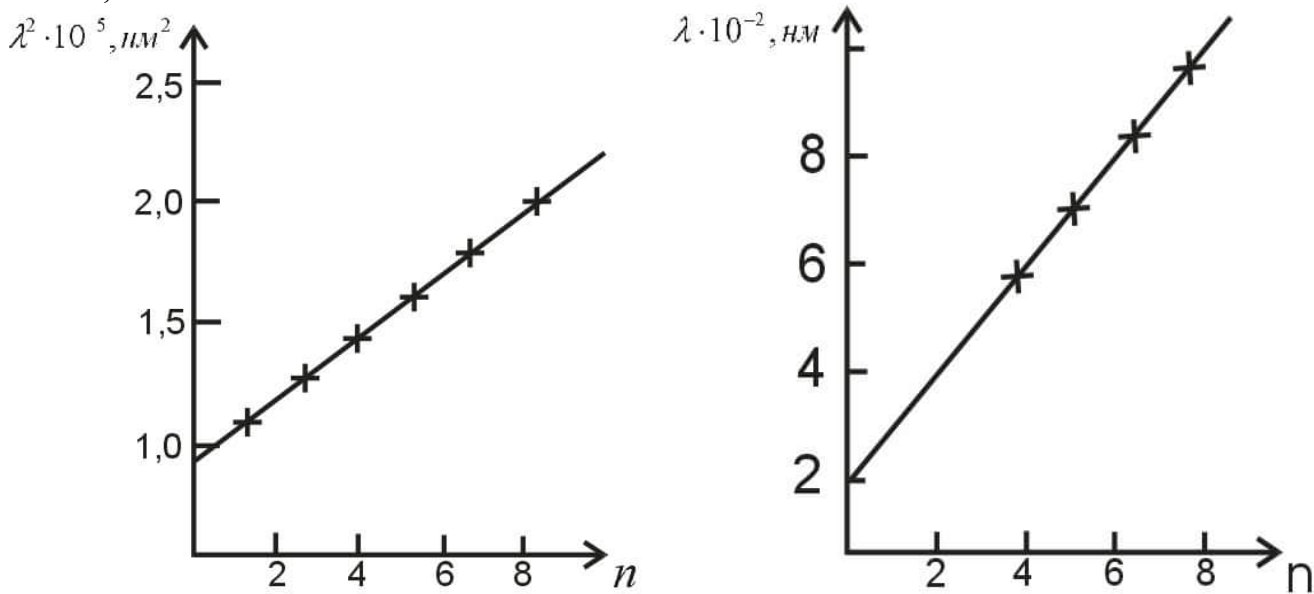


Рис. 1.2: а) – залежність квадрата довжини хвилі максимуму поглинання смуги дифенілполієнів від кількості спряжених подвійних зв'язків; б) – залежність

довжини хвилі максимуму смуги поглинання карбоціанових барвників від кількості спряжених подвійних зв'язків.

У спряження можуть вступати будь-які групи з кратними зв'язками: C=C, C=O, C=S. Якщо група, яка вступає в спряження, характеризується $n \rightarrow \pi^*$ - переходом, то зміщується батохромно як смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу, так і $n \rightarrow \pi^*$ - переходу:

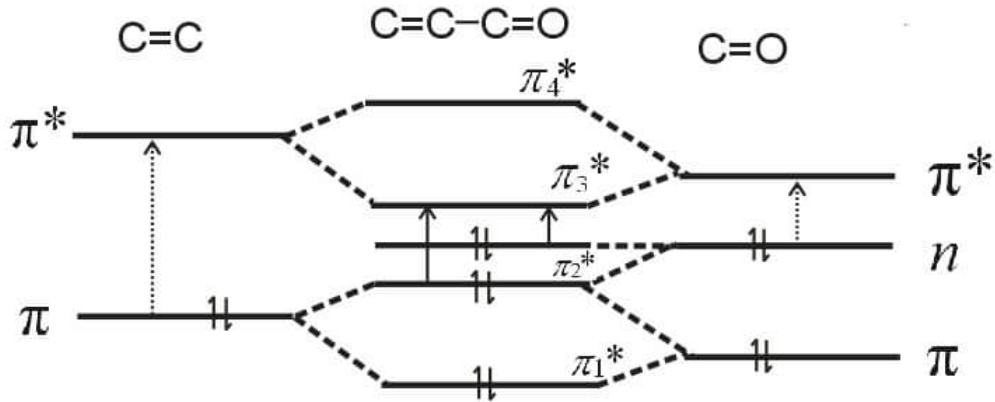


Рис. 1.3. схема енергетичних рівнів спряженої системи $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

Якщо в молекулі типу $\text{A}-(\text{CH}_2)_n-\text{B}$ дві ненасичені групи А і В розділені двома і більше атомами вуглецю, то спектр збігається зі спектром еквімолярної суміші А і В. Якщо А і В спряжені ($n=0$), то спектр відмінний (рис. 1.4).

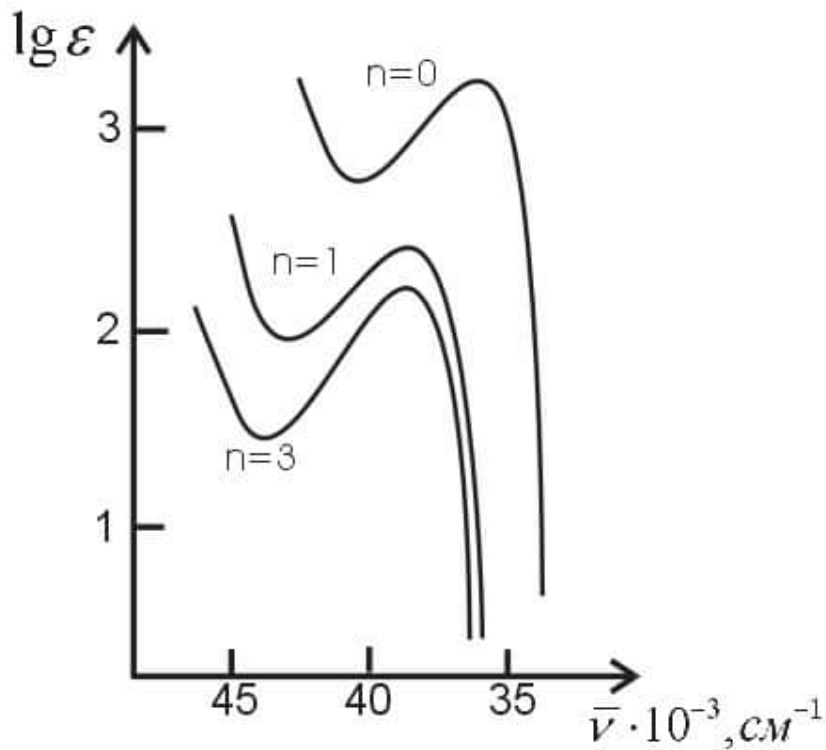


Рис. 1.4. Прояв спряження ($n=0$) в електронних спектрах поглинання $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

(розчинник $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOH}$, 1:1)

1.2.4. Поглинання ароматичних сполук.

Бензол. Найбільш характерні три смуги бензолу (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 Електронні переходи в молекулі бензолу та їх позначення

λ , нм	ϵ_{\max}	По теорії груп	Клер	Доуб, Вандельбельт	Плетт, Клевенс	Гіллем, Штерн
183	46000	$I_{A_{1g}} - I_{E_{1u}}$	β	друга первинна	I_B	-
203	7400	$I_{A_{1g}} - I_{B_{1u}}$	ρ	первинна	$I L_a$	К
255	220	$I_{A_{1g}} - I_{E_{2u}}$	α	вторинна	$I L_b$	В

При аналізі використовується найбільш довгохвильова смуга „бензольного поглинання” з яскраво вираженою коливальною структурою, особливо у парах (рис.1.5).

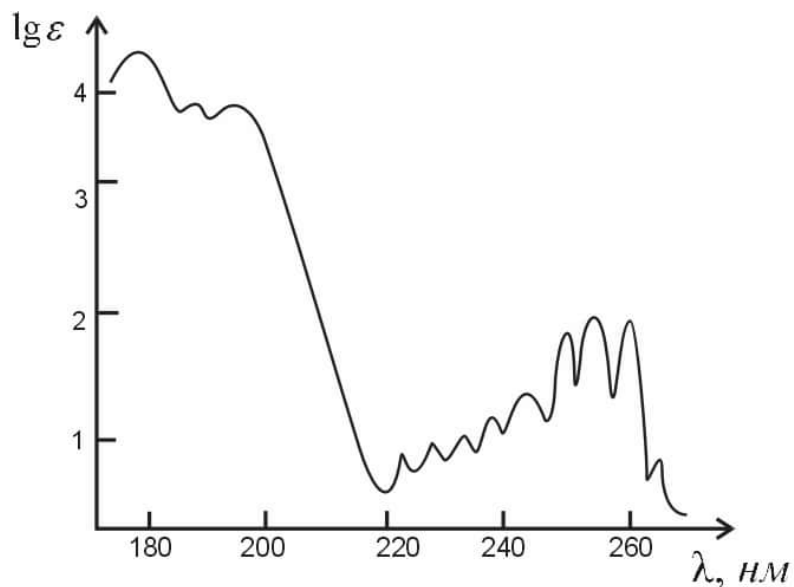
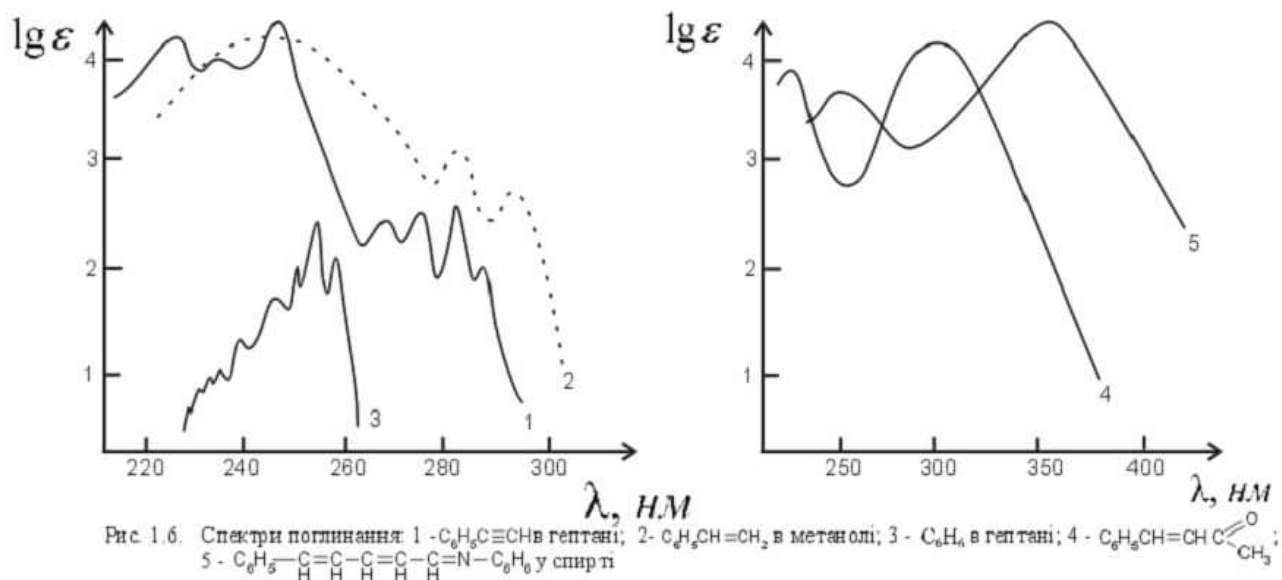
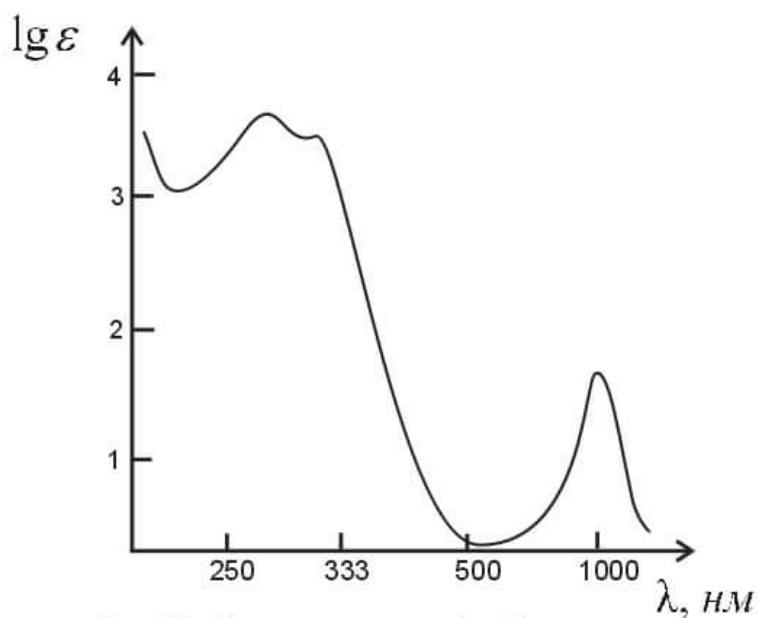


Рис. 1.5. Спектр поглинання бензолу в гептані

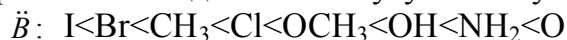
Монозаміщені бензолу. Замісники з кратними зв'язками викликають ефект спряження з бензольним кільцем (рис. 1.6).



Якщо такий замісник містить гетероатом (карбонільна, нітрозогрупа), то проявляється ще більш довгохвильова слабка смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу (рис. 1.7).



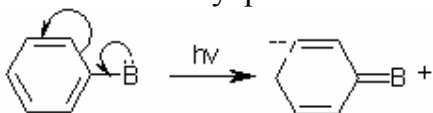
Замісники з гетероатомом ($-OH$, NH_2) здатні віддавати електрони в спряження з π -електронами кільця бензолу ($p-\pi$ – спряження), але за умови, що електрони розміщені на орбіталях паралельно до π – орбіталей бензолу. Збільшення електронегативності замісника з гетероатомом призводить до посилення ефекту спряження. По дії на α – смугу бензолу замісники розташовуються у ряді:



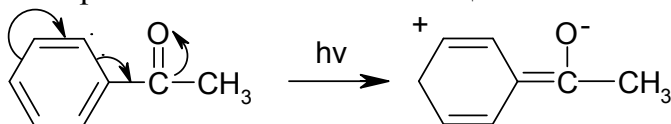
Наприклад: толуол – 261 нм, хлорбензол – 264 нм, фенол – 270 нм, анілін – 280 нм.

Інтенсивність смуги також підвищується, оскільки введення замісника понижує симетрію бензолу і заборонений перехід ($\lambda \sim 260$ нм) стає дозволеним.

В монозаміщених бензолу з електродонорними замісниками відбувається перерозподіл електронної густини в молекулі, в результаті чого $n \rightarrow \pi^*$ - перехід фактично стає внутрішньомолекулярним переносом заряду:



Якщо замісник електроноакцепторний, то при збудженні теж спостерігається ефект спряження замісника з кільцем:



що супроводжується батохромним зсувом смуги бензолу. Батохромне зміщення α -смуги бензолу зростає у напрямку посилення електроноакцепторних властивостей замісників у такому ряді:

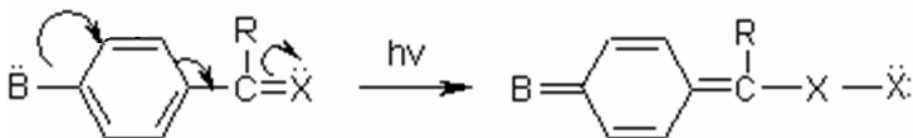


Слабкі смуги можливих $n \rightarrow \pi^*$ - переходів, зумовлених гетероатомом, як правило, перекриваються сильною смугою $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу і не спостерігаються. Таким чином, незалежно від типу замісника в монозаміщених бензолу проявляється ефект спряження і батохромне зміщення смуг бензолу.

Дизаміщені бензолу. При введенні в молекулу бензолу двох і більше замісників спостерігаються зміни в спектрі поглинання. Якщо замісники вступаються у слабке спряження з π -електронами бензолу, то їх спільна дія близька до адитивної. Так, зміщення смуги (203 нм) у хлорбензолу досягає 6 нм, у нітробензолу – 65 нм, а зміщення для нітрохлорбензолу – 77 нм. Введення двох електроноакцепторних або двох електродонорних замісників призводить до батохромного зміщення, причому сильнішого для пара-ізомеру.

Якщо обидва замісники сильно спряжені з кільцем бензолу – загальний вигляд спектра ускладнюється, зміщення смуг більше, інтенсивність зростає. Особливо сильне спряження проявляється тоді, коли один із замісників електродонорний, а інший – електроноакцепторний. При цьому відбувається зміщення π -електронів у бік електроноакцепторного замісника і молекула поляризується. Смуги зумовлені в цьому випадку переносом заряду: з донора на акцептор (PZ_D^A), з кільця на акцептор (PZ_K^A), з донора на кільце (PZ_D^K). Наприклад, для мета- і орто-ізомерів нітроаніліну розміщення смуг таке: PZ_D^A - 370 нм, PZ_K^A - 270 нм, PZ_D^K - 240 нм (рис. 1.8).

Особливістю пара-ізомеру є збігання напрямків усіх видів переносу заряду, що викликає появу лише однієї інтенсивної смуги (рис. 1.8). Внутрішньомолекулярний перенос заряду, який відбувається при поглинанні кванта енергії, можна пояснити схемою:



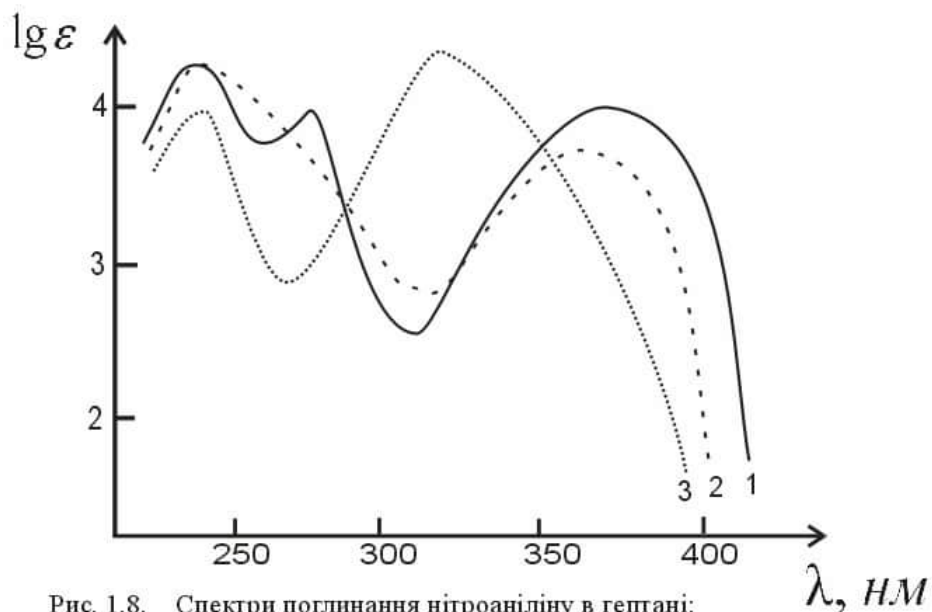


Рис. 1.8. Спектри поглинання нітроаніліну в гексані:
1 - орто-, 2 - мета-, 3 - пара-ізомер

Однак ефект спряження може знизитись, якщо введені замісники викликають просторові перешкоди для спряження. Так, в молекулі азобарвника

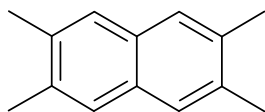
CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-], якщо замість радикала R знаходиться водень, то азот групи $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ – вступає у спряження із рештою частини молекули, оскільки молекула плоска (α -смуга при 475 нм, $\epsilon \approx 32000$). Якщо радикалом є алкільний замісник, то група $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ – повертається навколо одиничного зв'язку N-C, порушується плоска будова та послаблюється ефект спряження. Це можна проілюструвати на прикладі таких радикалів: CH_3 – 438 нм ($\epsilon \approx 22000$), C_3H_7 – 480 нм ($\epsilon \approx 18600$).

Спектри поглинання три- і більше заміщених бензолу складні для інтерпретації.

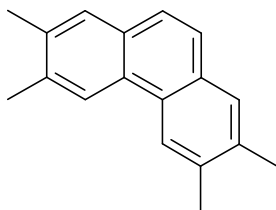
Поліароматичні сполуки.

1. Сполуки з кількома бензольними кільцями. Якщо парафін містить декілька ізольованих фенольних груп, то спектр поглинання подібний на спектр бензолу, а інтенсивність смуг може зростати пропорційно до кількості цих груп: α -смуга бензолу – 255 нм ($\epsilon \approx 215$), дифенілметану – 262 нм ($\epsilon \approx 400$), дифенілетану – 262 нм ($\epsilon \approx 400$). Якщо між фенольними кільцями розташовуються групи з кратними зв'язками, то проявляється ефект спряження: для $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ (при $n=5$) α -смуга бензолу попадає у видиму область – 424 нм.

2. Сполуки з конденсованими кільцями. Катаконденсовані поділяються на:



ацени








фени

У катаконденсованих сполук α -, ρ -, β - смуги бензолу піддаються сильному батохромному зсуву з гіперхромним ефектом, однак постійним залишається співвідношення $\lambda_\alpha/\lambda_\beta=1,35$. В аценах ρ -смуга зміщується сильніше ніж α -смуга, і може її перекривати; в фенах співвідношення $\lambda_\alpha > \lambda_\rho > \lambda_\beta$ зберігається. Всі смуги мають яскраво виражену коливальну структуру.

1.2.5. особливості спектрів гетероциклічних сполук.

У ділянці близького ультрафіолету та видимій ділянці поглинають лише ті гетероциклічні сполуки, які мають групи атомів з кратними зв'язками.

П'ятичленні гетероциклічні сполуки мають інтенсивну короткохвильову смугу $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу на ділянці ~ 200 - 240 нм і слабку більш довгохвильову $n \rightarrow \pi^*$ - переходу:

	фуран 	тіофен 	пірол 	тіазол 	піразол 
$\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$, нм (ϵ)	200 (10000)		210 (15000)		210 (5000)
$\lambda_{n \rightarrow \pi^*}$, нм (ϵ)	252 (1)	235 (4500)	350 (300)	240 (4000)	250 (60)

Шестичленні гетероциклічні сполуки дають спектри поглинання мало відмінні від спектрів відповідних карбоциклічних сполук.

Спектри ароматичних моногетероциклічних сполук подібні на спектр бензолу, однак підвищується інтенсивність α -смуги та згладжується її коливальна структура. При збільшенні числа гетероатомів у циклі починає проявлятися смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу (рис. 1.9).

1.3. прояв взаємного впливу хромофорних груп.

Якщо в молекулі хромофорні групи розділені двома і більше метиленовими групами, то спектр має вигляд суми спектрів окремих хромофорних груп. Коли хромофори розділені однією групою, то загальний вигляд спектра дещо змінюється.

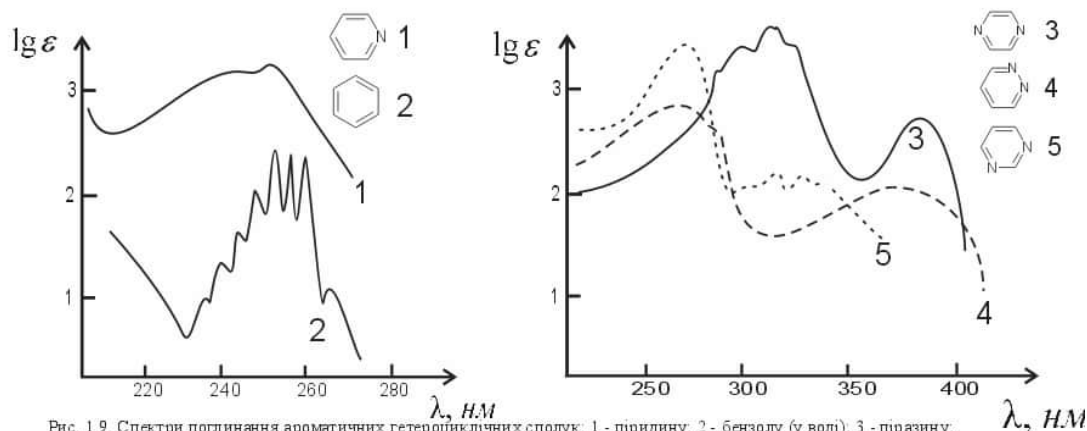


Рис. 1.9. Спектри поглинання ароматичних гетероциклічних сполук: 1 - пїрїдїну, 2 - бензолу (у водї), 3 - пїразїну, 4 - пїрїдазїну, 5 - пїрїмїдїну (у водї)

У випадку однакових хромофорів спостерігається посилення інтенсивності смуги, пропорційне кількості хромофорів. Безпосереднє сполучення хромофорних груп між собою викликає різку зміну спектру поглинання порівняно зі спектрами окремих хромофорів.

2. Використання електронних спектрів поглинання для дослідження органічних сполук.

Присутність в речовині окремих хромофорних груп можна визначити по електронних спектрах поглинання. Однак ряд різноманітних ауксохормних груп впливає на довжину хвилі смуг переходу та її інтенсивність. Якщо врахувати, що спектральний діапазон для дослідження обмежується довжинами хвиль не меншими як 180-200 нм, то в спектрі відсутні смуги більшості $n \rightarrow \sigma^*$ - переходів, а також $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів ізольованих кратних зв'язків, що залежить від молекулярного оточення. Таким чином, **каркас органічних сполук, який складається із одинарних σ - σ -зв'язків, в спектрі не проявляється.**

Тому метод УФ-спектроскопії для ідентифікації речовин і дослідження їх структури слід застосовувати у поєднанні з іншими методами (ІЧ-, ЯМР-, мас-спектрометрії). За допомогою цього методу можна визначити присутність хромофорних груп у молекулі, а для найпростіших сполук вибрати найбільш імовірні варіанти структури.

2.1. Якісний аналіз по УФ-спектрах

Методом електронної спектроскопії можна виявити присутність окремих хімічних сполук шляхом порівняння одержаних спектральних кривих з і стандартними спектрами окремих сполук. При цьому необхідно, щоб усі смуги в спектрі по розташуванню та інтенсивності збігалися зі смугами спектрів еталонних речовин за умови однакових умов зйомки (агрегатний стан речовини, розчинник). Якщо смуги відмінні по інтенсивності, то це зумовлено зміною молярної маси речовини за рахунок якихось груп, які не проявляються у спектрі. Присутність зайвих смуг свідчить про присутність домішок. Для ідентифікації речовин використовують каталоги спектрів, таблиці смуг поглинання хромофорних груп. Якісний аналіз необхідно виконувати за спектрами проби, взятої у широкому діапазоні довжин хвиль, при різних концентраціях, у різних розчинниках. Якщо проба містить суміш речовин, то проводити її скісний склад без попередніх даних недоцільно, оскільки можна одержати лише ймовірний результат.

2.2. Структурний аналіз по УФ-спектрах

Проведення структурного аналізу по УФ-спектрах є досить обмеженим, тому потрібно мати додаткову інформацію. Такою інформацією можуть бути дані, одержані іншими спектральними методами, а також не спектральними. Найважливішими з них є такі:

1. Відома бруто-формула. У цьому випадку вдається визначити декілька найімовірніших структур.
2. Відомі дані про синтез, перетворення.

3. Обсяг і вагомість додаткової інформації великі і необхідно лише вибрати одну з двох-трьох альтернативних структур.

В останньому випадку структурне дослідження стає реальним.

На розташування та інтенсивність смуг у спектрі сильно впливають розчинник та присутність замісників. Використання даних про вплив цих факторів на електронні переходи допомагає визначити, якому з хромофорів відповідає група.

2.2.1. Критерії віднесення смуг

Найбільш короткохвильові $\sigma \rightarrow \sigma^*$, а також $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходи характеризуються високою інтенсивністю. Смуги $n \rightarrow \sigma^*$ - і найбільш довгохвильового $n \rightarrow \pi^*$ - переходу мають низьку інтенсивність ($\epsilon < 2000$) (рис. 2.1). На практиці найчастіше досліджують довгохвильові переходи типу $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$. Вплив типу замісника у вуглецевому ланцюгу біля хромофора та розчинник часто діють на ці два типи переходів протилежно.

Для $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу властиве батохромне зміщення смуги при заміні неполярного розчинника на більш полярний, при введенні в молекулу електродонорних груп ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ та інші).

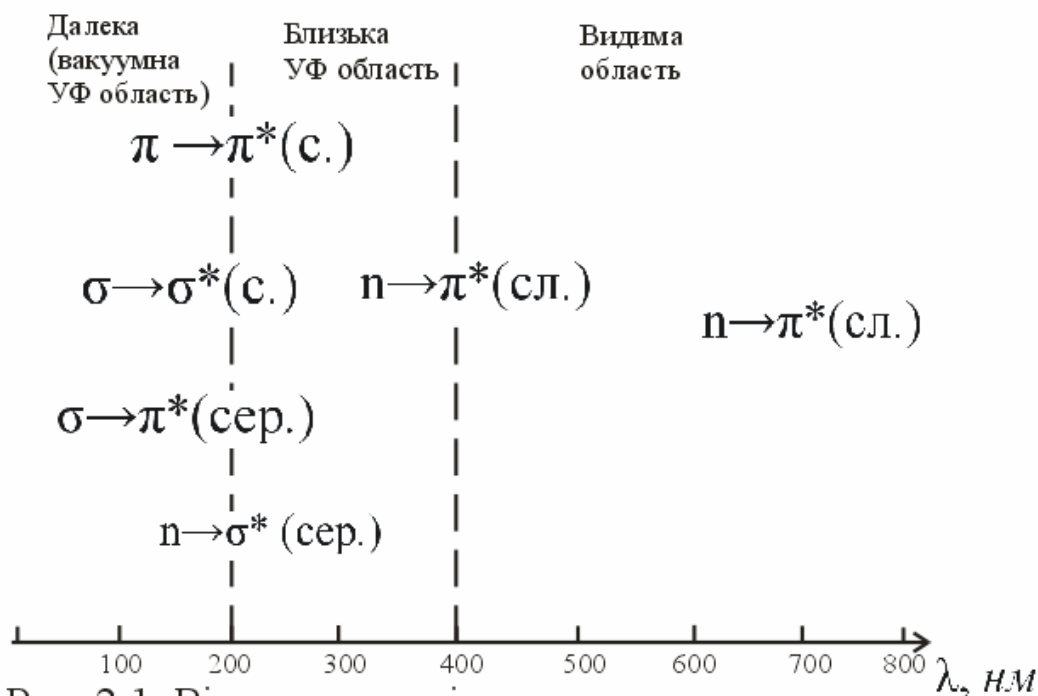


Рис. 2.1. Відносне розміщення смуг електронних переходів у спектрі

Гіпсохромне зміщення смуги $n \rightarrow \pi^*$ - переходу спостерігається в розчинниках з високою діелектричною проникністю, при утворенні водневих зв'язків з молекулами розчинника, при приєднанні електродонорної групи до хромофора. У протонних розчинниках внаслідок протонізації пари електронів n-орбіталі смуга $n \rightarrow \pi^*$ - переходу може повністю зникнути.

2.2.2. Вибір моделі сполуки за УФ-спектром

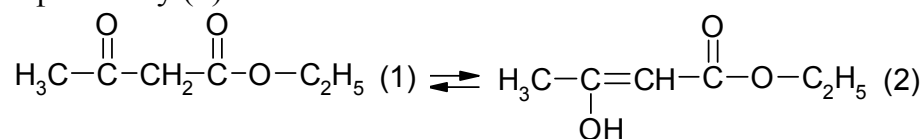
При ідентифікації речовин точно розрізнити вдасться лише специфічні хромофори. Поява інтенсивної смуги у ділянці 210-240 нм є ознакою фрагмента із двох спряжених кратних зв'язків, а при >670 нм – більше двох спряжених зв'язків, однак не дозволяє встановити природу атомів, вкладених у це спряження.

Дослідження хімічних властивостей речовин часто приводить до декількох структурних формул. При цьому необхідно встановити, які хромофорні групи можуть бути в молекулі речовини. Розглянемо найпростіші приклади використання УФ спектри для вибору моделі сполуки та визначення ізомера.

Дослідження ізомерії. При вивченні ізомерії розрізняють ті ізомери, які мають різні хромофорні групи.

Приклади:

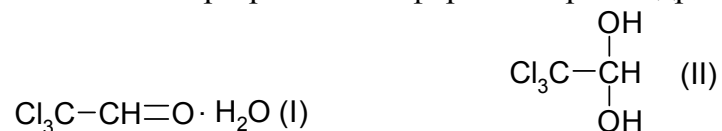
1. Кето-енольна таутомерія. Ацетооцтовий ефір містить дві форми: кетонну (1) і фенольну (2)



Хромофором в кетоформі є $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ (204 нм) і $\text{C}=\text{O}$ (278 нм).

Енольна форма містить ненасичену складноєфірну групу $\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ зі спряженими подвійними зв'язками та ауксохромним гідроксильним замісником, який викликає батохромне зміщення смуги спряження (245 нм). Ця відмінність у спектрах дозволяє виявити, а також визначити кількість фенольної форми в розчині.

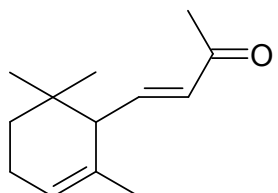
2. Вибір правильної форми хлоральгідрату із двох можливих варіантів (I, II):



Як видно, варіант (II) не містить хромофору. Спектр поглинання молекули хлоралю $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ в гексані має смугу при 290 нм ($\epsilon \approx 33$), яка відповідає карбонільній групі. У водному розчині хлоралю (перехід від хлоральгідрату) ця смуга не спостерігається, отже, правильною є форма (II).

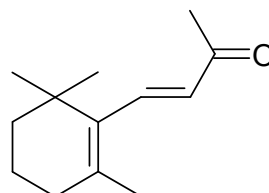
Сильно відрізняють ті ізомери, які мають спряжені зв'язки різної довжини.

3. У структурі β -іонону(II) спряжені три подвійні зв'язки, а у структурі α -іонону(I) один подвійний зв'язок ізольований, що зменшує ефект спряження:



(I)

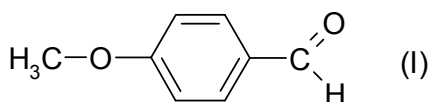
λ : 228 нм ($\epsilon \approx 14000$)



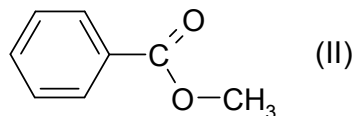
(II)

296 нм ($\epsilon \approx 11000$)

У молекулі анісового альдегиду (I) у спряження з бензольним кільцем включена пара р-електронів кисню групи $\text{CH}_3\text{-O}$, тому спряження сильніше, ніж у молекулі метилбензоату (II):

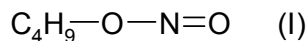


λ : 227 нм ($\epsilon \approx 16000$)

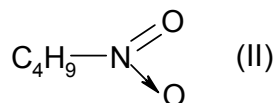


228 нм ($\epsilon \approx 10000$)

Подібний ефект спостерігається в молекулах бутилнітриту (I) і нітробутану (II):

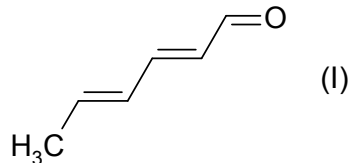


λ : 357 нм ($\epsilon \approx 45$)

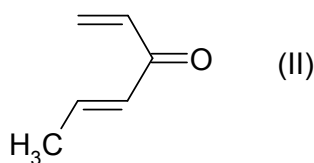


277 нм ($\epsilon \approx 25$)

Ізомери з лінійно спряженими (I) подвійними зв'язками мають смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів інтенсивніші і при більшій довжині хвилі, ніж крос-спряженими (II):



λ : 260 нм ($\epsilon \approx 25000$)



236 нм ($\epsilon \approx 9300$)

Введено емпіричні правила, які показують, як відрізняються цис- і транс-ізомери. Якщо в молекулі олефінів замісники розташовуються стосовно до подвійного зв'язку в транс-положенні, то часто довжина смуги переходу трохи більша, ніж для цис-ізомеру, а інтенсивність менша. Однак це правило може порушуватись.

У дієнових вуглеводнях дуже відрізняються довжини хвиль смуг переходів для s-цис- та s-транс- положення подвійних зв'язків (табл.2.1).

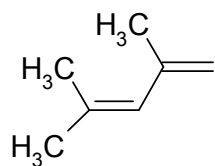
Таблиця 2.1

Смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів ізомерних олефінів та дієнів

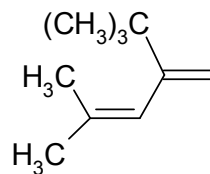
Сполука	λ , нм	$lg\epsilon$	Сполука	λ , нм	$lg\epsilon$
цис-2-бутен	175	4,3	s-цис-1,3-бутадієн	253	0,5
транс-2-бутен	177	4,1	s-транс-1,3-бутадієн	214	1
цис-2-гексен (в парах)	176	4,2	цис-2-октен (в гептані)	183	4,1
транс-2-гексен (пари)	179	4,1	транс-2-октен (в гептані)	179	4,1

2.2.3. Вплив непоглинаючих замісників на вигляд спектра.

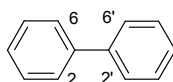
Замісники, які не проявляються в спектрі, можуть викликати обертання частини молекули навколо одинарних зв'язків C-C. При цьому порушується копланарність молекули і зменшується ефект спряження, оскільки спряження проявляється при лінійному розташуванні кратних зв'язків або при розташуванні ароматичних кілець в одній площині:



231 нм ($\epsilon \approx 10000$)



225 нм ($\epsilon \approx 6400$)

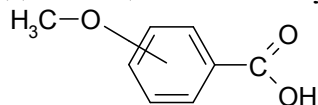


В ряді ортозаміщених дифенілу

введення замісника (2-метилдифеніл)

приводить до незначного повороту ароматичних кілець навколо С-С зв'язку, до виходу молекули з однієї площини, що послаблює спряження. Введення чотирьох замісників (2,2,6,6-тетраметилдифеніл) приводить до ліквідації ефекту спряження (рис.2.2).

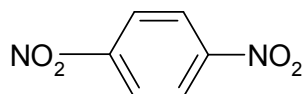
Спектральні відмінності проявляються в ізомерів з різним розташуванням ауксохромних груп не лише через порушення спряження. Особливо це характерно для дизаміщених бензолу (розд.І.2.4). Так, при електроноакцепторних і особливо одному електроноакцепторному, а одному електродонорному заміснику в дизаміщених бензолу значно відрізняється пара-ізомер від орто- і мета- :



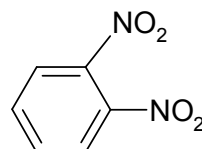
пара-
249 нм ($\epsilon \approx 14000$)

мета-
230 нм ($\epsilon \approx 6800$)

орто-
230 нм ($\epsilon \approx 6200$)



255 нм ($\epsilon \approx 15000$)



240 нм ($\epsilon \approx 8000$)

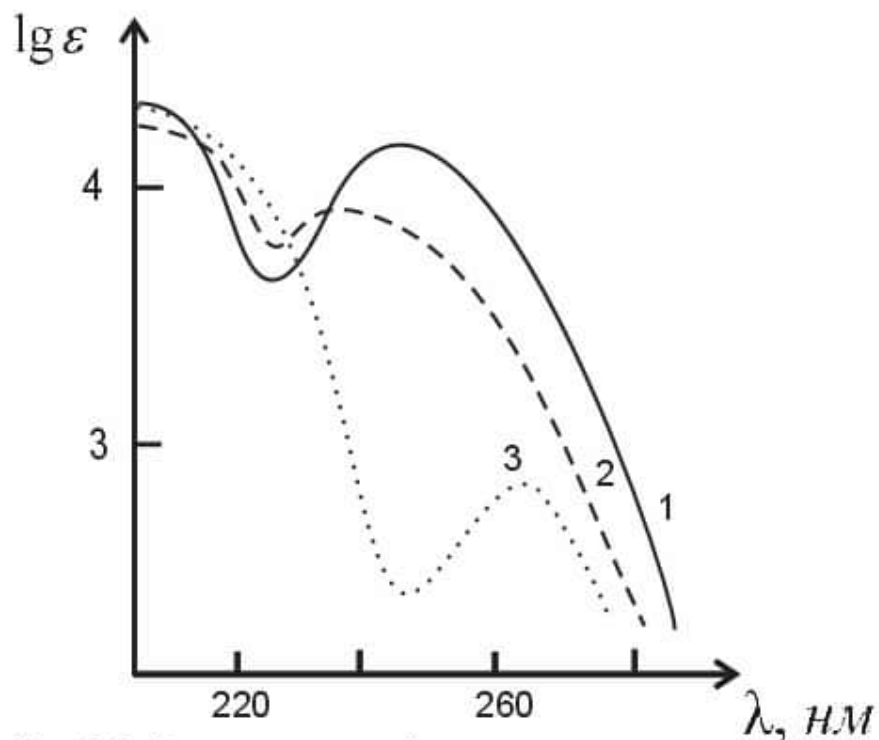
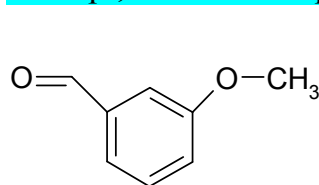
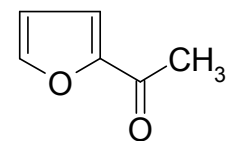


Рис.2.2. Вплив орто-алкільних груп на спектр поглинання дифенілу: 1 - дифеніл; 2 - 2-метилдифеніл; 3 - 2,2',6,6'тетраметилдифеніл

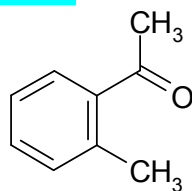
На жаль, часто ізомерні структури не проявляють суттєвих відмінностей в УФ-спектрі, хоча мають різні хромофорні системи:



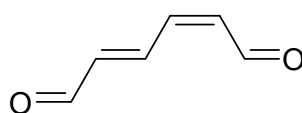
250 нм ($\epsilon \approx 8500$)



270 нм ($\epsilon \approx 12900$)



245 нм ($\epsilon \approx 8300$)



270 нм ($\epsilon \approx 16200$)

2.2.4. Передбачення розташування смуг у спектрі сполук зі спряженими зв'язками

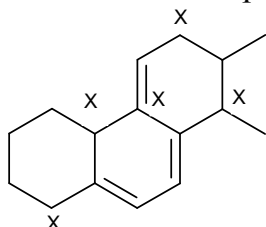
Р.Б.Вудворд та Л.Ф.Фізер у результаті численних експериментальних досліджень ввели ряд правил, згідно з якими можна передбачити розташування смуг поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів дієнів з алкільними замісниками і α, β -ненасичених карбонільних сполук. Такі самі правила сформульовані для ароматичних альдегідів і кетонів, карбонових кислот. Згідно з правилами просумовуються довжина хвилі основного хромофора λ_0 і відповідні інкременти $\Delta\lambda$, які відповідають за тип замісника та його

розташування в ланцюгу з урахуванням кількості цих факторів, інкременти для окремих класів сполук наведені у таблицях 2.2-2.5.

Емпіричні правила зручно використовувати тоді, коли є дані про довжину хвилі поглинання в спектрі сполуки і для неї запропоновані варіанти структур, одну із яких слід вважати істинною.

Розглянемо використання правил на декількох прикладах:

1. Визначити довжину хвилі $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу для сполуки, якщо експериментально одержане значення довжини $\lambda_{\text{експ.}} = 324 \text{ нм}$:

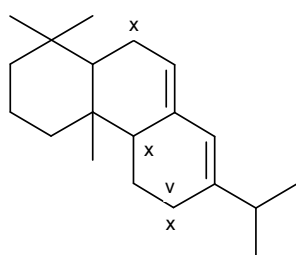


Сполука має s-цис-дієнову систему в одному кільці (табл.2.2), $\lambda_0 = 253 \text{ нм}$; подвійний зв'язок, який продовжує ланцюг спряження (30 нм), три екзоциклічні подвійні зв'язки (3·5 нм), s-цис-дієн має п'ять алкільних замісників^x (5·5 нм):

$$\lambda_{\text{розр.}} = 253 + 30 + 5 \cdot 3 + 5 \cdot 5 = 323 \text{ (нм)}$$

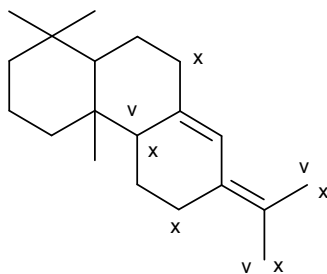
2. Вирахувати довжини хвиль ізомерних дитерпенових кислот і порівняти з експериментально одержаними:

Абетинова кислота (I)



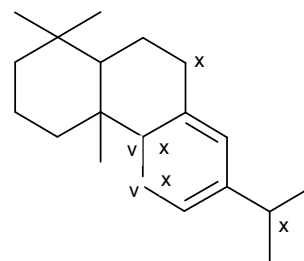
$$\lambda_{\text{експ.}} = 241 \text{ нм}$$

Неоабетинова кислота (II)



$$250 \text{ нм}$$

Левопімарова кислота (III)



$$272 \text{ нм}$$

Для аналізу використовуються дані табл.2.2. Сполука (I) має s-транс-дієнову систему ($\lambda_0 = 214 \text{ нм}$), 4 алкільні замісники^x (4·5 нм), кінцеве цис-алкільне заміщення^v (5 нм):

$$\lambda_{\text{розр.}} \text{ (I)} = 214 + 4 \cdot 5 + 5 = 239 \text{ (нм)}$$

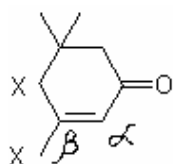
Сполука (II) має s-цис-дієнову систему ($\lambda_0 = 214 \text{ нм}$), 5 алкільних замісників^x (5·5 нм), 2 кінцеві цис-алкільні замісники^v (2·5 нм), екзоциклічне положення C=C-зв'язків (5 нм):

$$\lambda_{\text{розр.}} \text{ (II)} = 214 + 5 \cdot 5 + 2 \cdot 5 + 5 = 254 \text{ (нм)}$$

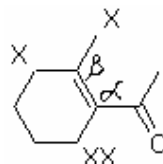
Сполука (III) має s-цис-дієнову систему ($\lambda_0 = 253 \text{ нм}$), ($\lambda_0 = 253 \text{ нм}$), 4 алкільні замісники^x (4·5 нм) і кінцеве цис-алкільне заміщення^v (5 нм):

$$\lambda_{\text{розр.}} \text{ (III)} = 253 + 4 \cdot 5 + 5 = 278 \text{ (нм)}$$

3. Вирахувати довжину хвилі ізомерних карбонільних сполук:



(I)



(II)

$\lambda_{\text{експ.}}$ 253 нм

247 нм

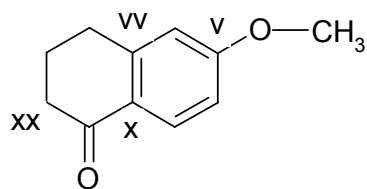
Розрахунки проводимо за табл.2.3, оскільки сполука належить до групи α , β -ненасичених карбонільних речовин ($\lambda_0 = 215$ нм). Сполука (I) у β -положенні містить 2 замісники^x (2·12 нм):

$\lambda_{\text{розр. (I)}} = 215 + 2 \cdot 12 = 239$ (нм).

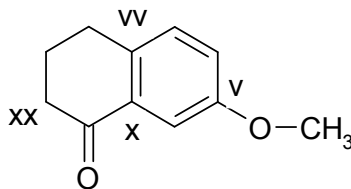
Сполука (II) має 2 алкільні замісники^x у β -положенні (2·12 нм) і один^{xx} у α -положенні (10 нм):

$\lambda_{\text{розр. (II)}} = 215 + 2 \cdot 12 + 10 = 249$ (нм).

4. Вирахувати довжини хвиль ароматичних карбонільних сполук:



(I)



(II)

$\lambda_{\text{експ.}}$ 276 нм

257 нм

Для розрахунків користуються даними табл.2.5. Радикалом R є метальна група

циклогексану^{xx} ($\lambda_0 = 246$ нм). Сполука (I) у пара-положенні до групи $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ -\text{C} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ містить замісник $-\text{O}-\text{CH}_3^v$ (25 нм), а в орто-положенні – алкіл^{vv} (3 нм):

$\lambda_{\text{розр. (I)}} = 246 + 25 + 3 = 274$ (нм).

Сполука (II) у мета-положенні до групи $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ -\text{C} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ містить групу $-\text{O}-\text{CH}_3^v$ (7 нм); а в орто-положенні – алкіл^{vv} (3 нм):

$\lambda_{\text{розр. (II)}} = 246 + 7 + 3 = 256$ (нм).

2.2.5. Вплив розчинника на виявлення структурних особливостей сполук

Відомо, що заміна неполярного розчинника на полярний зміщує смугу $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу батохромно, а $n \rightarrow \pi^*$ -гіпсохромно (рис. 2.3)

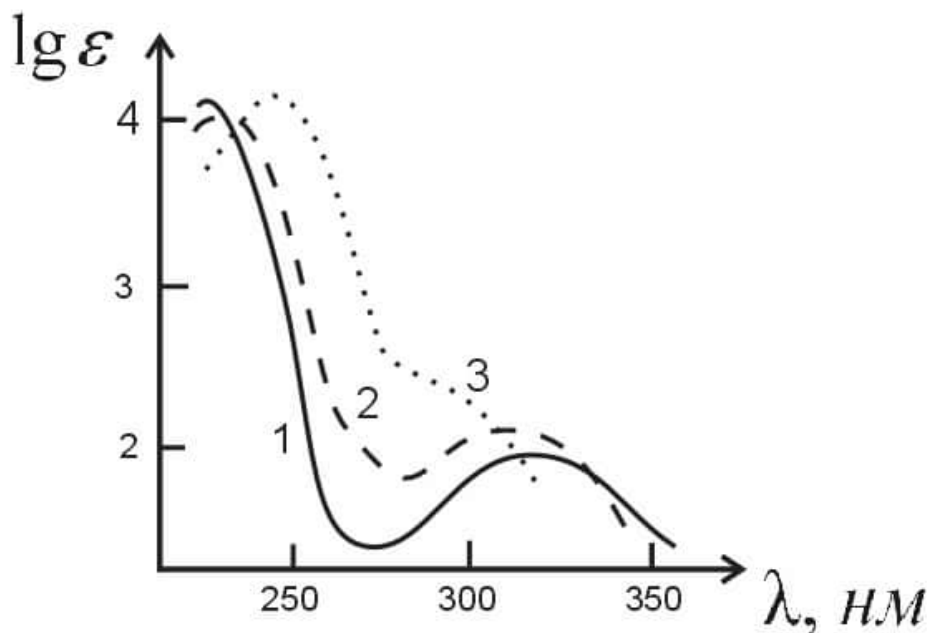
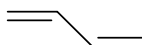


Рис. 2.3. Спектр поглинання окису мезитилу $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
1 - у гептані; 2 - в етанолі; 3 - у воді.

Таблиця 2.2

Дані для розрахунку $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги в спектрах дієнів та полієнів:

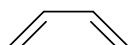
s-транс-



λ_0 :

214 нм

s-цис-

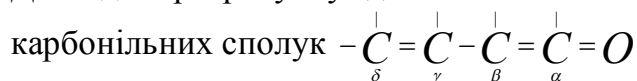


253 нм

Замісник і особливості структури	Інкремент $\Delta\lambda$, нм
-Br	7
-Cl	5
$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	0
-O-Alk	6
-S-Alk	30
=N-Alk	60
-Alk або циклічний залишок, введений в діє нову систему	
кінцеве цис-алкільне заміщення	5
Зв'язок $\text{C}=\text{C}$, який продовжує ланцюг спряження	30
Екзоциклічне положення $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку	5

Таблиця 2.3

Дані для розрахунку довжини хвилі $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги в спектрі α, β -ненасичених



λ_0 : а) у азоциклічному α, β -ненасиченому кетоні і циклогексеноні - 215 нм
б) у циклопентеноні - 202 нм

в) у α,β -ненасиченому альдегіді

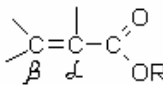
- 207 нм

Замісник при хромофорі і особливості структури	Інкремент $\Delta\lambda$, нм			
	α	β	γ	δ
-Alk	10	12	18	18
-OCOCH ₃ , -COC ₆ H ₅	6	6	6	6
-OH	35	30	-	50
-OAlk	35	30	17	31
-Br	25	30		
-Cl	15	12		
-SAlk		85		
-N(Alk) ₂		95		
Зв'язок C=C, який продовжує ланцюг спряження		30		
Екзоциклічне положення C=C-зв'язку		5		
Фрагмент s-цис-дієну		38		

Таблиця 2.4

Дані для розрахунку довжини хвилі $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги в спектрах ненасичених

карбонових кислот і ефірів



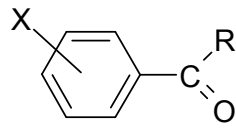
λ_0 при R : H, Alk – 200 нм

Замісник при хромофорі	Інкремент $\Delta\lambda$, нм
α,β - Alk	8
γ,δ - Alk	18
α -OH, -OAlk, -Br, -Cl	15-25
β -OAlk	30
β -N(Alk) ₂	60
Зв'язок C=C, який продовжує ланцюг спряження	30
Екзоциклічне положення C=C зв'язку	5
Екзоциклічне положення C=C зв'язку в п'яти та шестичленних циклах	5

Таблиця 2.5

Дані для розрахунку довжини хвилі α -смуги бензолу в спектрах ароматичних

карбонільвмісних сполук



Величина λ_0 залежить від природи групи R:

- λ_0 :
- а) -H - 250 нм;
 - б) -Alk - 246 нм;
 - в) -OH, -OAlk - 230 нм.

Замісник при хромофорі, X	Інкременти $\Delta\lambda$, нм		
	Орто-	Мета-	Пара-
-Alk	3	3	10
-OH, або -OAlk	7	7	25
-O ⁻	11	20	78
-Br	2	2	15
-Cl	0	0	10
-NH ₂	15	15	58
-N(Alk) ₂	20	20	85
-NHCOCH ₃	20	20	45

Використовуючи розчини кислот і лугів (спиртні або водні), легко виявити феноли і аніліни. У лужному розчині р-електрони фенолів сильніше взаємодіють з π -електронами бензольного ядра, що викликає батохромне зміщення бензольної α -смуги. Навпаки, в аніліні, розчиненому в кислому розчиннику, взаємодія електронів азоту з бензольним кільцем ослаблюється внаслідок зв'язування їх кислим розчинником (рис. 2.4)

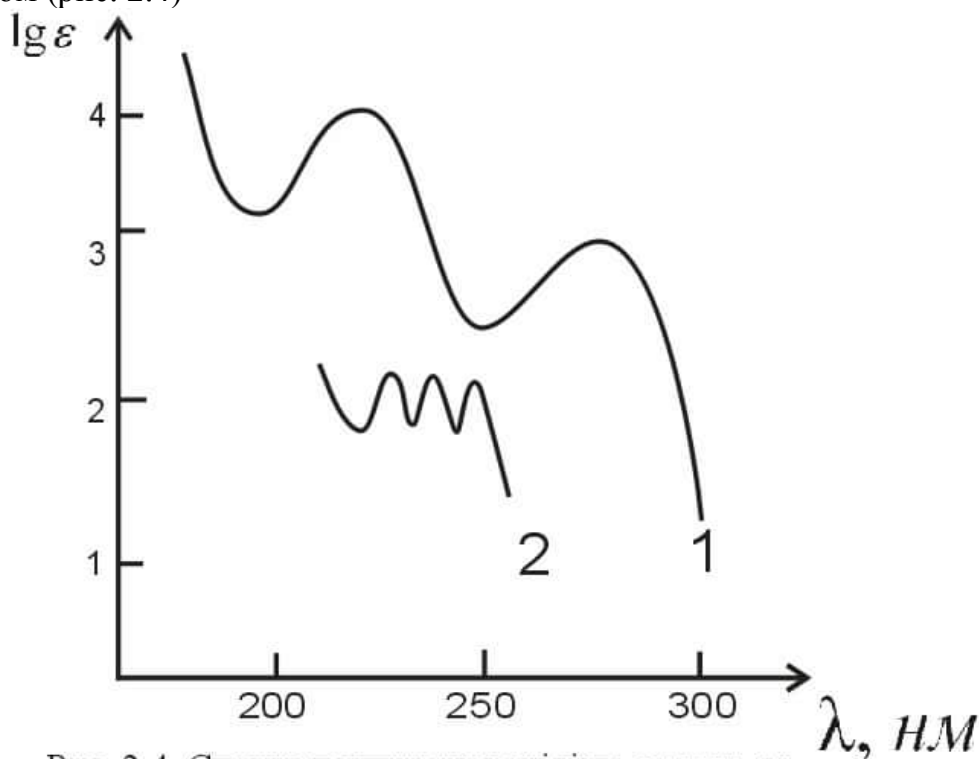
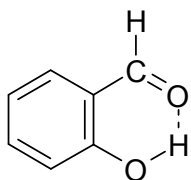


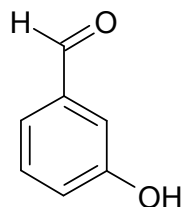
Рис. 2.4. Спектр поглинання аніліну $C_6H_5NH_2$ у:
1 - метанолі; 2 - водному розчині HCl

При заміні розчинника виникає можливість розрізнення ізомерів, один з яких утворює внутрішньо молекулярні водневі зв'язки, оскільки полярність розчинника не впливає на зміщення смуг поглинання у такому ізомері. У мета-оксибензальдегіду перехід від гексану як розчинника до ефіру викликає незначний батохромний зсув бензольної смуги, а у орто-бензальдегіду такі зміни не спостерігаються:



$\lambda_{\text{(гексан)}}$
 $\lambda_{\text{(ефір)}}$

251 нм ($\epsilon \approx 11000$)
251 нм ($\epsilon \approx 10500$)



245 нм ($\epsilon \approx 9500$)
249 нм ($\epsilon \approx 9700$)

2.3. Приклади виконання структурного аналізу органічних сполук по електронних спектрах поглинання.

Приклад 1. Висловити міркування щодо побудови молекули $C_9H_{10}O$ за виглядом спектра (рис. 2.5).

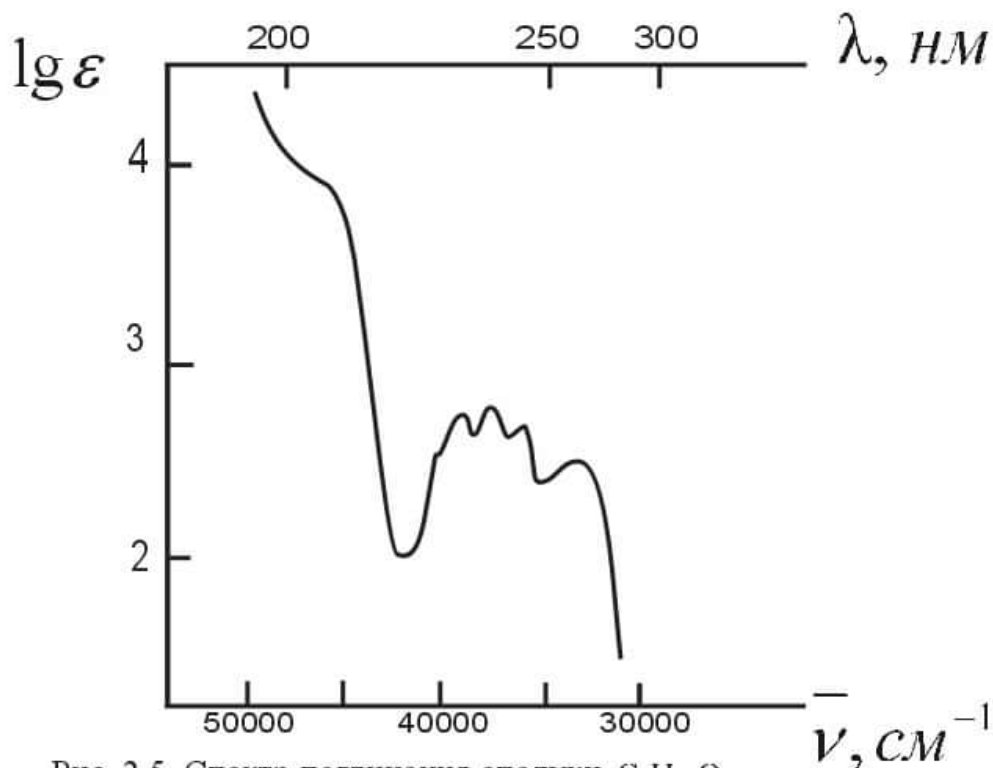



Рис. 2.5. Спектр поглинання сполуки $C_9H_{10}O$

Найінтенсивнішу (210 нм, $\epsilon \approx 7900$) і середню з тонкою структурою (259 нм, $\epsilon \approx 225$) смугу можна віднести до смуг ізольованого бензольного ядра. Найслабша смуга (286 нм, $\epsilon \approx 150$) може бути пов'язана з $n \rightarrow \pi^*$ - переходом у карбонільній групі, хоча інтенсивність її дещо вища (можливо, вплив сусідньої смуги бензолу).

Таким чином, у сполуці є два хромофори: , $C=O$, між якими не проявляється спряження. Можливими є шість варіантів структури: метилбензилкетон, три ізомери толілацетальдегіду, α - і β - фенілпропіоновий альдегіди.

Приклад 2. Встановити будову вуглеводню C_8H_4 за виглядом спектра (рис. 2.6).

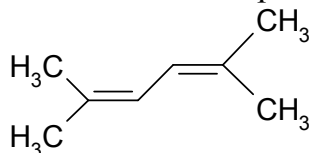
Інтенсивна смуга ($\lambda \approx 243$ нм, $\epsilon \approx 24500$) може відповідати лише структурі спряженого дієну. Кількість, характер та розташування алкільних груп можна визначити на основі правил Вудворда (табл.3.2). Найімовірнішим є s-транс-

розташування спряжених подвійних зв'язків ($\lambda_0=214$ нм). До ланцюга спряжених зв'язків приєднуються чотири групи CH_3 ($4 \cdot 5$ нм), причому знаходяться вони біля першого і четвертого атомів у ланцюгу спряження в цис-положенні ($2 \cdot 5$ нм):

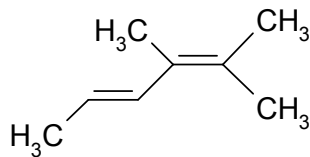
$$\lambda_{\text{розр.}} = 214 + 4 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 244 \text{ (нм)}.$$

Оскільки подвійні зв'язки спряжені, а це означає, що копланарність не порушена, то останні дві метильні групи розміщені не біля 2 і 3-го атомів вуглецю дивінільної групи, а біля 1 і 4-го.

Імовірніша структура - 2,5-диметил-2,4-гексадієн:

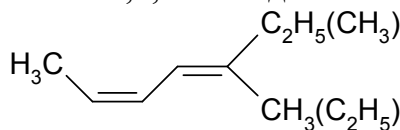


Малоімовірні структури – 2-диметил,3,6-метил-2,4-гексадієн:



$$\lambda_{\text{розр.}} = 214 + 4 \cdot 5 + 5 = 239 \text{ (нм)}$$

5-метил,2,4-гептадієн:

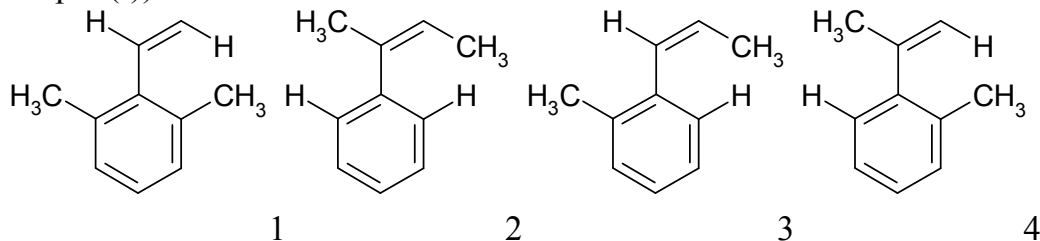


$$\lambda_{\text{розр.}} = 214 + 3 \cdot 5 + 5 \cdot 2 = 239 \text{ (нм)}.$$

Приклад 3.

Вуглеводень $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ має УФ-спектр, поданий на рис. 2.7. Висловити міркування щодо його будови, коли відомо, що він легко гідрується з поглинанням еквімолярної кількості водню.

Оскільки речовина поглинає еквімолярну кількість водню, то вона має один подвійний зв'язок. Сполука може мати і бензольне кільце. Смугу ~ 215 нм ($\epsilon \approx 20000$) і плече смуги при 276 нм ($\epsilon \approx 400$) можна віднести до бензольного кільця. Смуга 236 нм може відповідати зв'язкові $\text{C}=\text{C}$, але не ізольованому, а спряженому, оскільки інтенсивність її висока ($\epsilon \approx 6700$). Таким може бути тільки стирольний хромофор. Однак смуга чистого стиrolу має більшу довжину хвилі та вищу інтенсивність ($\lambda=248$ нм, $\epsilon \approx 15000$). Отже, сполука містить стирольний хромофор, але при такому алкільному зміщенні, яке призводить до порушення копланарності. Цим вимогам відповідають чотири варіанти структури (на рис.2.7 наведений 2,6-диметил-стирол(I)):



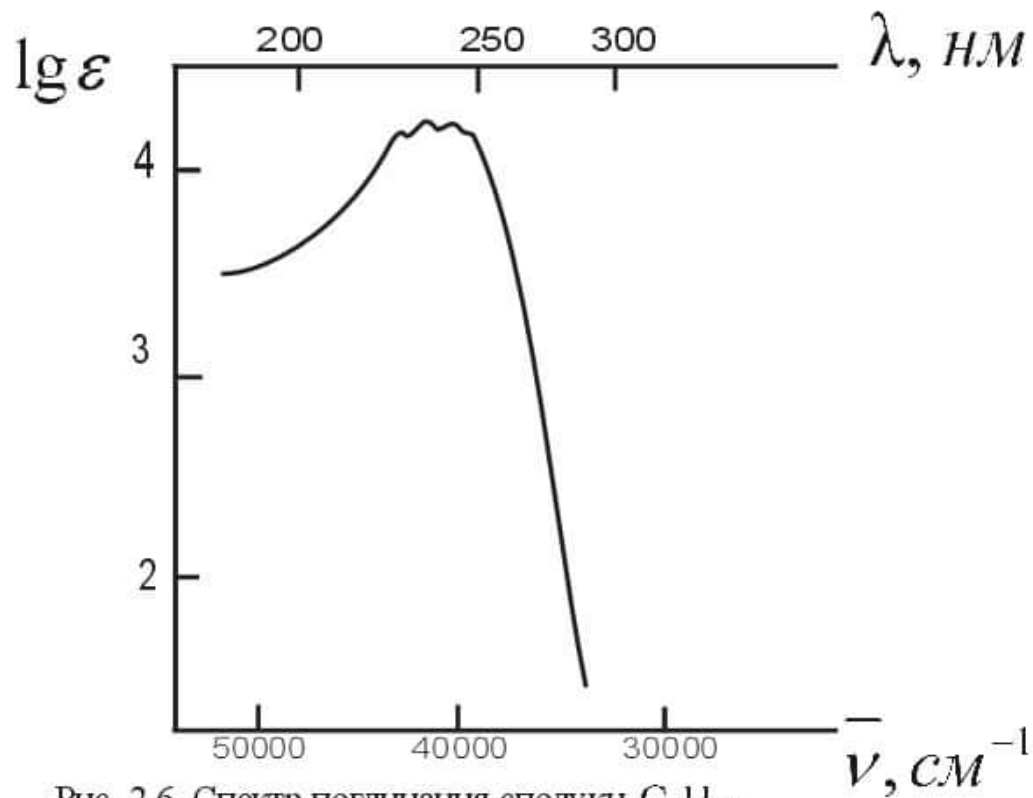


Рис. 2.6. Спектр поглинання сполуки C_8H_{14}

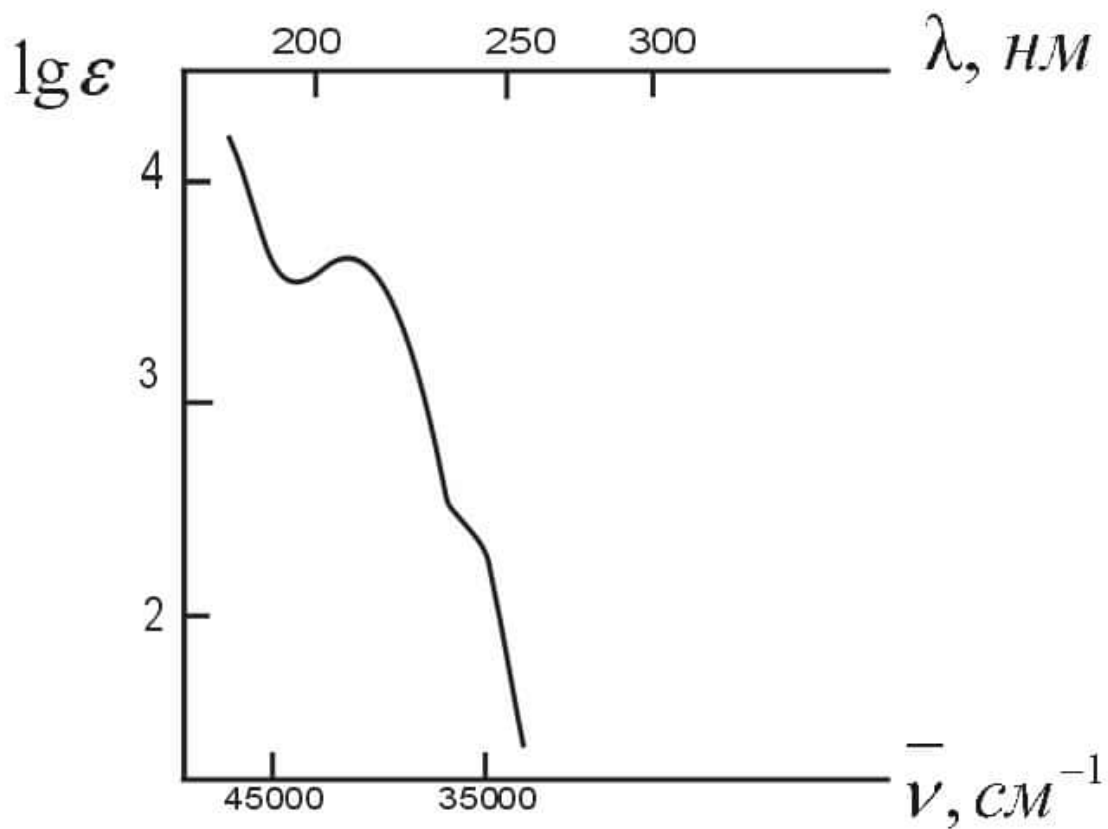


Рис. 2.6. Спектр поглинання сполуки $C_{10}H_{12}$

Приклад 4.

На рис. 2.8 наведені УФ-спектри о- і п-нітрофенолу в ізооктані (1 і 1') і етанолі (2, 2'). Якому ізомеру відповідає кожна пара?

Оскільки орто-нітрофенол здатний утворювати внутрішньо молекулярний водневий зв'язок, то його бензольні смуги мало піддаються впливу полярного розчинника. Пара-нітрофенол піддається впливу полярного розчинника, що і зумовлює батохромний зсув. Отже, графіки 1 і 2 відносяться до пара-нітрофенолу:

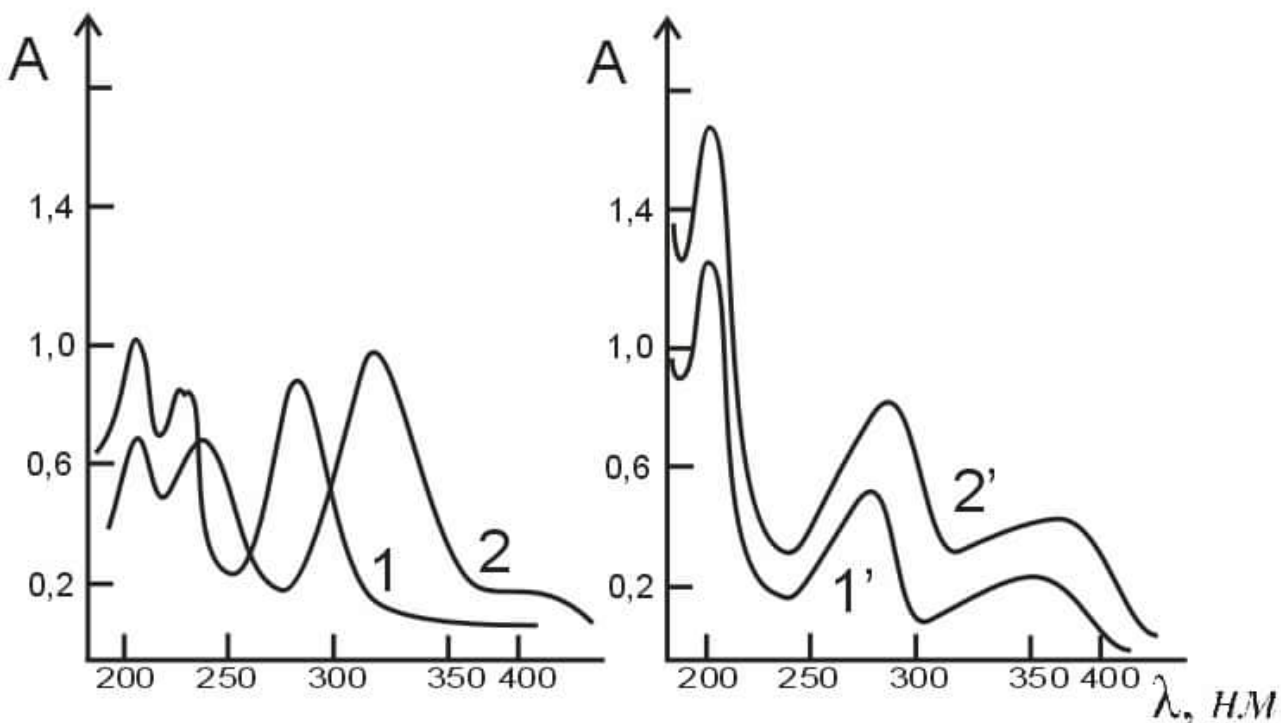


Рис. 2.8. Спектри поглинання орто- і пара-нітрофенолу

Приклад 5.

На рис. 2.9 наведені спектри поглинання пропенілбензолу ($C_6H_5CH=CHCH_3$), алілбензолу ($C_6H_5CH_2CH=CH_2$) і I-фенілпентадієну-1,3 ($C_6H_5CH=CH-CH=CHCH_3$). Якій сполуці належить кожна крива поглинання?

Оскільки при зростанні спряженого ланцюга смуги поглинання зміщуються в довгохвильову область і їх інтенсивності зростають, то криві поглинання можна віднести таким чином:

- 1 – алалбензол;
- 2 – пропенілбензол;
- 3 – I-фенілпентадієн-1,3.

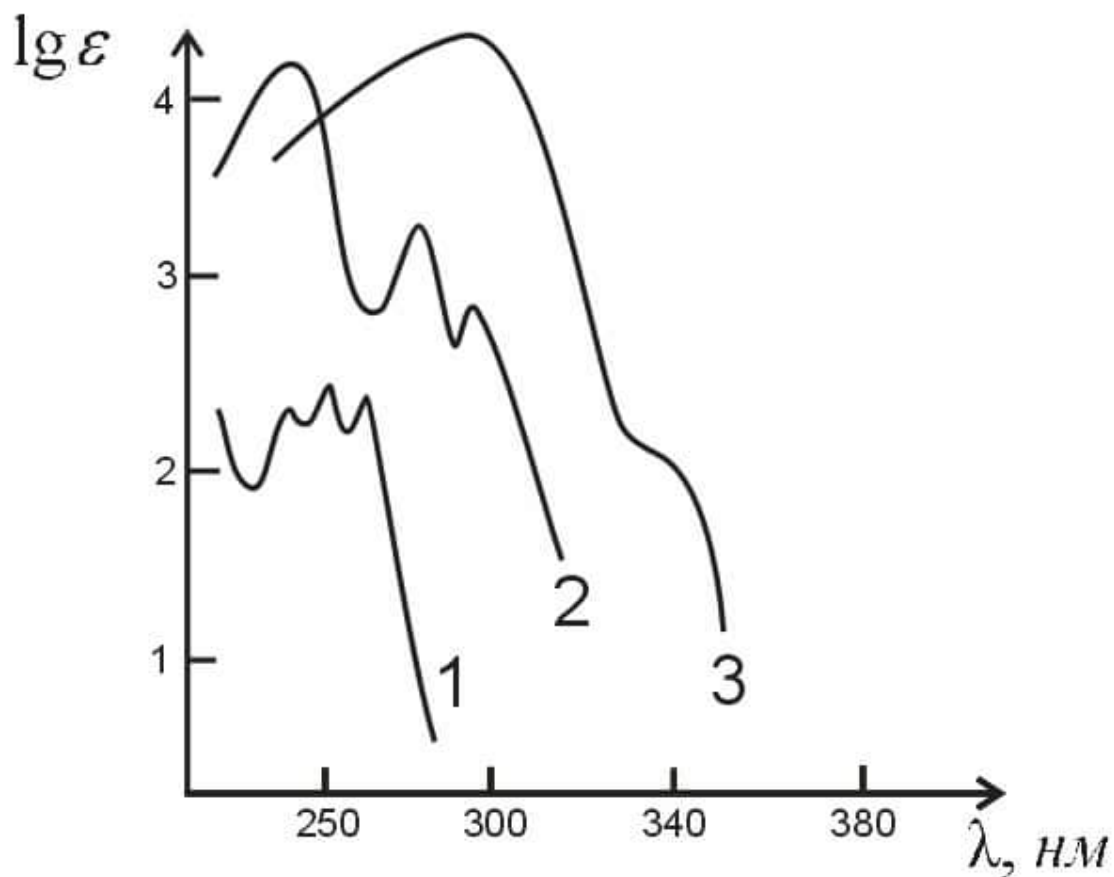


Рис. 2.9. Спектри поглинання сполук прикладу 5

Приклад 6.

На рис. 2.10 наведені спектри поглинання 2-бутилнітрату ($C_4H_9ON_2$) і 2-нітробутану ($C_4H_9NO_2$). Якій сполуці належить кожна крива поглинання?

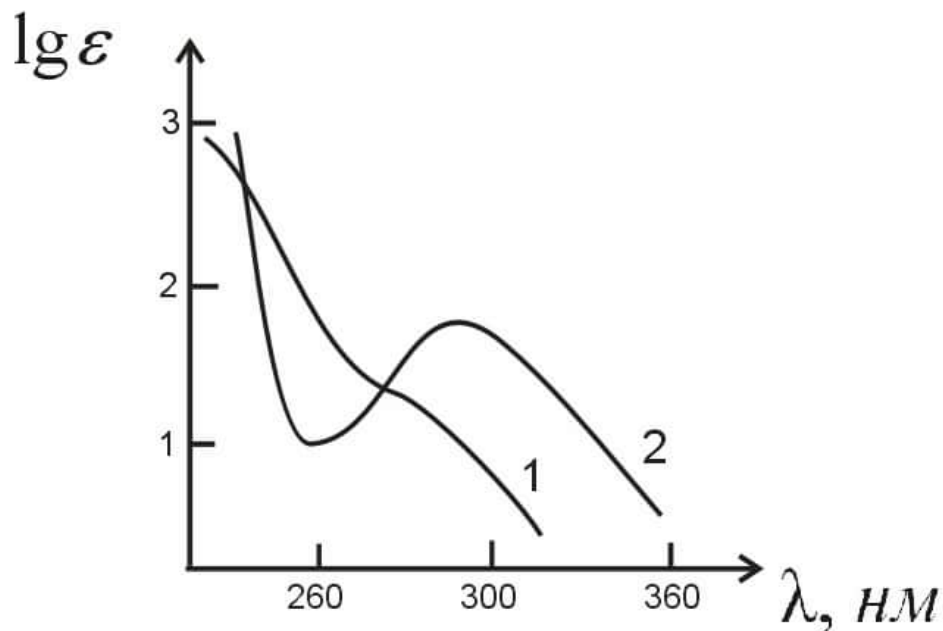


Рис. 2.10. Спектри поглинання в етанолі 2-бутилнітрату і 2-нітробутану

В спектрах сполук, що містять NO₂-групу, проявляється малоінтенсивна смуга n→π*- переходу, яка для O-NO₂ розміщена в більш короткохвильовій області, ніж для C-NO₂. Тому на рис. 2.10 2-бутилнітрату належить спектр 1, а 2-нітробутану – спектр 2.

Список літератури

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш.шк., 1987. 367 с.
2. Драго Р. Физические методы в химии В 2 т., М.:Мир, 1981. Т.1. 424 с.; Т.2. 466 с.
3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
4. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1986. 248 с.
5. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 271 с.
6. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Равны В.В, Физические методы определения строения органических соединений. Мл Высш.шк., 1964. 36 с.
7. Толмачев В.Н. Электронные спектры поглощения органических соединений и их измерение. Киев: Вища шк.,- 1974. 161 с.
8. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1965. 384 с.
9. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960. 136 с.