УФ СПЕКТРОСКОПИЯ

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны

- В УФ-спектрах α,β-непредельных альдегидов и кетонов наблюдается полоса 220–200 нм (lg ε ~ 4) перехода π→π* и слабая около 320 нм (lg ε < 2) полоса запрещенного перехода *n*→π* карбонильной группы.
- Сопряжение снижает разность энергий между ВЗМО (π_2) и НСМО (π_3*).
- Соответствующие электронные π→π*-переходы называют ***«внутримолекулярными переходами с переносом заряда»*** (ВПЗ), подчеркивая тем самым их зависимость от резонанса π-электронной системы хромофора.

$$C{=}C{-}C{=}O \longleftrightarrow {}^{+}C{-}C{=}C{-}O^{-}$$

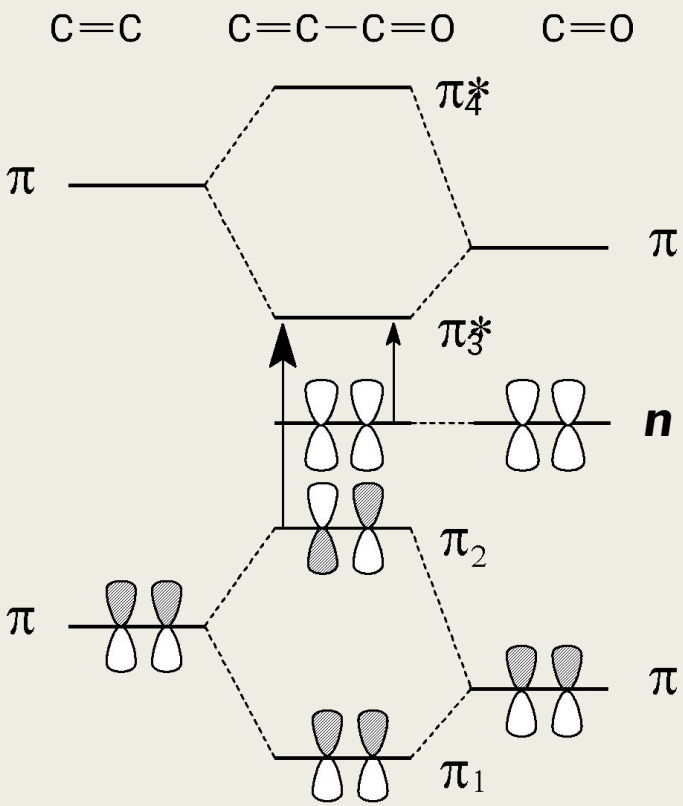


Схема энергетических уровней C=C-C=O-группы

α,β-Непредельные альдегиды и кетоны

- В результате сопряжения энергия НСМО уменьшается, а несвязывающая электронная пара атома кислорода енона ненамного изменяется по сравнению с энергией АО карбонильной группы, положение полосы $n \rightarrow \pi_3^*$-перехода смещается в длинноволновую область (батохромный сдвиг).
- Соответствующие электронные $n \rightarrow \pi^*$- переходы называют ***«переходами с локальным возбуждением»*** (ПЛВ).
- Они имеют низкую интенсивность (lg ε = 1,2–1,8) из-за слабого перекрывания орбитали *n* и НСМО.

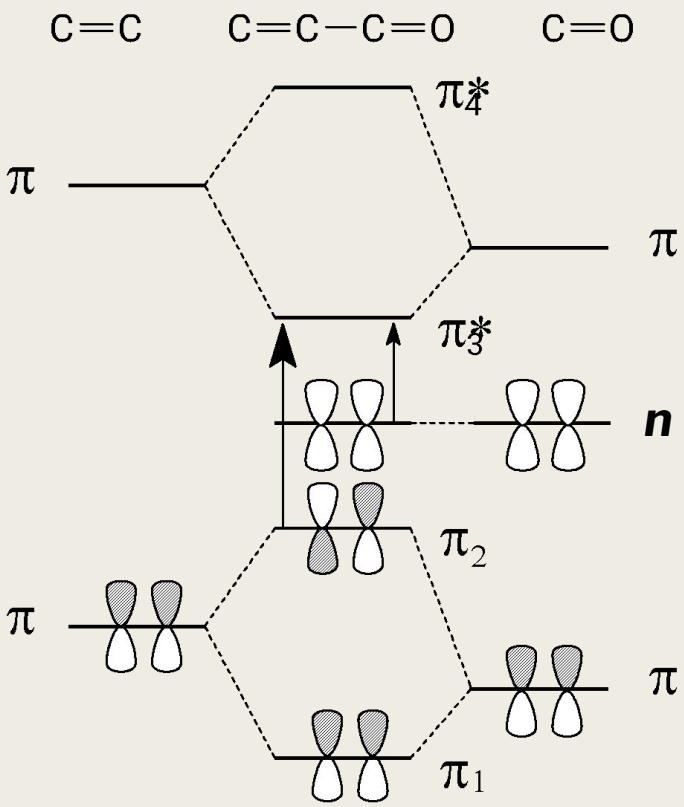


Схема энергетических уровней C=C-C=O-группы

Правила Физера–Вудворда для расчета $\lambda_{макс}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$-переход) в спектре енонов и полиенонов

$$\overset{\delta}{C}=\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}-C=O$$

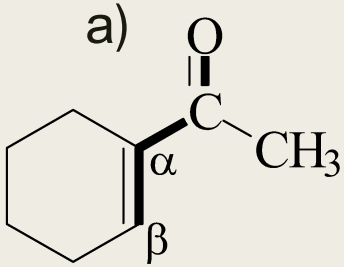
Хромофоры	$\lambda_{макс}$, нм
Ациклический енон или енон в шестичленном цикле	215
Енон в пятичленном кольце	202
α,β-Ненасыщенный альдегид	207
Инкременты для:	
α-алкильной группы или кольцевой C=C-связи	10
β-алкильной группы или кольцевой C=C-связи	12
γ- или δ-алкильной группы или соответствующей кольцевой C=C-связи	18
двойной связи, сопряженной с хромофором	30
экзоциклической двойной связи	5
гомоаннулярного диена	39

Правила Физера–Вудворда для расчета $\lambda_{макс}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$-переход) в спектре енонов и полиенонов

Хромофоры	$\lambda_{макс}$, нм
Инкременты для:	
α-гидроксигруппы	35
β-гидроксигруппы	30
δ-гидроксигруппы	50
α-метоксигруппы	35
β-метоксигруппы	30
γ-метоксигруппы	17
δ-метоксигруппы	31
α-атома хлора	15
β-атома хлора	12
α-атома брома	25
β-атома брома	30
α-, β- или δ-ацетоксигруппы	6
β-аминогруппы (первичной, вторичной, третичной)	95

Примеры правила Физера–Вудворда

а)

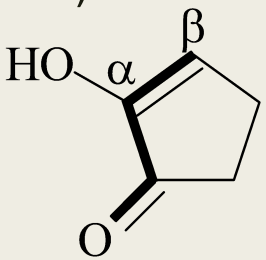


$\lambda_{макс}$ = 215 + 10 + 12 = 237 нм

(найдено: 232 нм)

енон в шестичленном кольце (215 нм), α- и β-алкильные группы (10 и 12 нм соответственно)

б)



$\lambda_{макс}$ = 202 + 35 + 12 = 249 нм

(найдено: 247 нм)

енон в пятичленном кольце (202 нм),

α-гидроксигруппа (35 нм)

β-алкильная группа (12 нм)

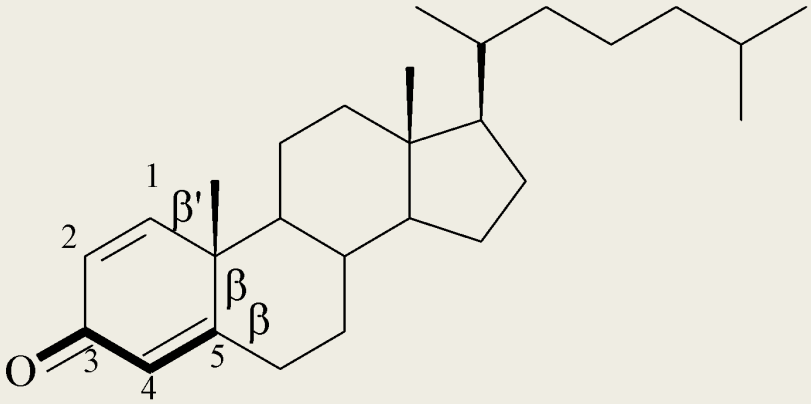
Примеры правила Физера–Вудворда

в) $\lambda_{макс}$ = 215 + 2·12 + 5 = 244 нм (найдено: 245 нм)

енон в шестичленном кольце (215 нм, Δ4,5-система, большее число заместителей),

2β-алкильные группы (2·12 нм),

экзоциклическая двойная связь (5 нм)

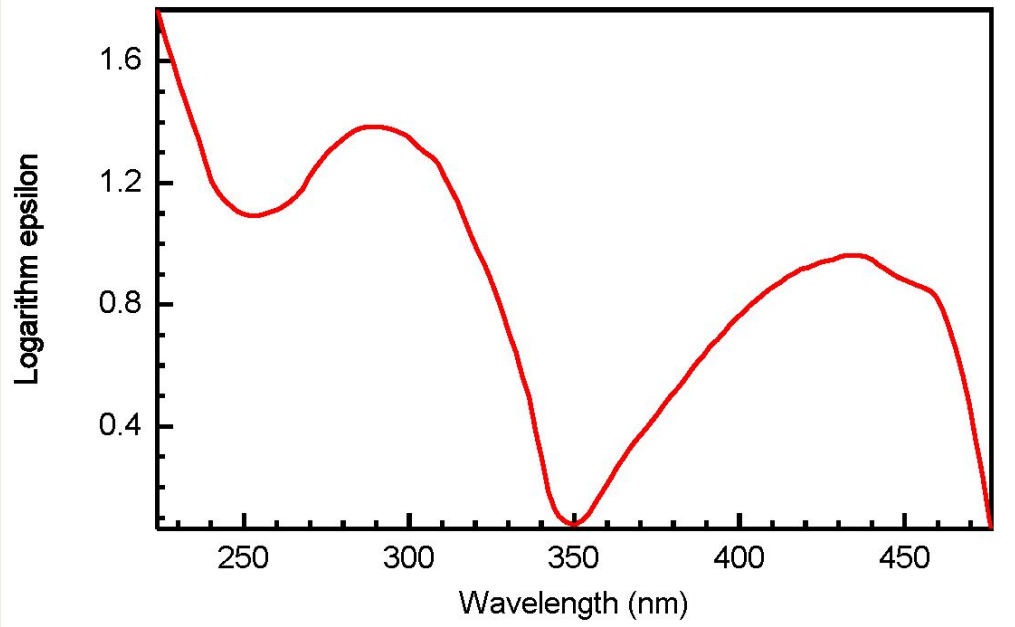


α,β-Непредельные альдегиды и кетоны

- Правила Физера–Вудворда соблюдается достаточно четко для *транс*-конфигурации непредельной системы.
- Для УФ-спектров *цис*-систем возможны существенные отклонения.
- Для ациклических кетонов следует учитывать возможность некопланарности кратных связей.
- Наличие α,β-непредельных альдегидов и кетонов относительно легко определяется по данным УФ-спектра соединения.
- Определенные предположения могут быть высказаны о наличии заместителей при двойной связи.

Дикарбонильные соединения

- **α-Дикетоны** являются окрашенными в ярко-желтый цвет веществами ($\lambda_{макс}$ = 400–450 нм).
- Это происходит вследствие взаимодействия электронных уровней двух карбонильных групп друг с другом по типу сопряжения (π→π*-переход), а также через пространство (*n*→π*-переход).



УФ-спектр бутандиона:
($\lambda_{макс}$ = 289 нм и 434 нм)

Дикарбонильные соединения

- **Хиноны** имеют три полосы поглощения: в ближней УФ-области две полосы π→π*-переходов (запрещенный с меньшей интенсивностью и разрешенный) и полоса в длинноволновой области *n*→π*-переход малой интенсивности.
- Поглощение *орто*-хинонов всегда происходит в более длинноволновой области спектра по сравнению с *пара*-хинонами, что обусловлено взаимодействием *n*-орбиталей карбонильных групп через пространство.

Соединение	π→π*		π→π*		*n*→π*	
	λ, нм	lg ε	λ, нм	lg ε	λ, нм	lg ε
п-бензохинон	240	4,30	276	2,53	456	1,30
о-бензохинон	260	3,11	375	3,23	590	1,48
п-нафтохинон	246	4,38	330	3,51	425	1,70
о-нафтохинон	250	4,51	400	3,51	520	1,78

Производные карбоновых кислот

- Насыщенные карбоновые кислоты в этанольных растворах имеют слабые максимумы в области 205–210 нм (lg ε ~ 1,70).
- Более интенсивные полосы наблюдаются в интервале 173–185 нм и ниже 165 нм.
- Производные карбоновых кислот практически непригодны для идентификации.

Полосы $n \rightarrow \pi^*$-перехода карбонильной группы

Соединение	λ, нм	lg ε	Соединение	λ, нм	lg ε
$CH_3-C(=O)H$	293,8	1,08	$CH_3-C(=O)Cl$	235	1,72
$CH_3-C(=O)OH$	204	1,61	$CH_3-C(=O)CH_3$	279	1,17
$CH_3-C(=O)OC_2H_5$	204	1,78	$CH_3-C(=O)O$ $CH_3-C(=O)O$	217	1,75
$CH_3-C(=O)NH_2$	214	—			

α,β-Непредельные карбоновые кислоты

- α,β-Непредельные карбоновые кислоты имеют интенсивную полосу (lg ε ≈ 4) практически в той же области (π→π*-переход) – 220–200 нм что и алифатические карбоновые кислоты, зависящую от наличия и положения алкильных заместителей.
- Введение алкильной группы в α-положение приводит к батохромному сдвигу максимума на ≈ 10 нм, замещение в β-положении – на ≈ 5 нм; наличие пяти- и шестичленного кольца равнозначно двум алкильным заместителям.
- Следует отметить, что УФ-спектры этих соединений в значительно меньшей степени, чем спектры соответствующих альдегидов и кетонов, зависят от геометрии молекулы и природы растворителя.

Нитросоединения

- ***<u>Нитрогруппа</u>*** входит в состав нитропарафинов ($R–NO_2$), алкилнитратов ($O–NO_2$) и нитраминов ($N–NO_2$).
- В УФ-спектрах нитросоединений наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в области, близкой к нижнему пределу измерений ($\lambda_{макс} \approx 200$ нм, $\lg \varepsilon \approx 3{,}7$), и малоинтенсивная полоса запрещенного $n \rightarrow \pi^*$-перехода при 276–280 нм ($\lg \varepsilon \approx 1{,}18–1{,}55$).
- Характер заместителя практически не влияет на положение полосы.
- С увеличением полярности растворителя полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ смещается в коротковолновую область, как в случае УФ-спектров карбонильных соединений.
- Поправка, учитывающая влияние применяемого растворителя, составляет (в нм): углеводороды (0), диоксан (-5), этанол (-5), вода (-7).
- Таким образом, УФ-спектры нитросоединений относительно мало информативны.

Серосодержащие соединения

- Электроны атома серы менее прочно связаны с ядром, чем электроны кислорода, поэтому $n \rightarrow \sigma^*$-переходы в серосодержащих соединениях расположены в более длинноволновой области.
- Длинноволновая полоса в спектрах ***тиолов***, соответствующая $n \rightarrow \sigma^*$-переходу, лежит в области 228–231 нм (lg ε ~ 2,23).
- ***Диалкилсульфиды*** имеют полосу в области 210 нм (lg ε ~ 3) и плечо при 230 нм (lg ε ~ 2,3).
- ***Тиокарбонильная*** группа (C=S) аналогично карбонильной имеет $n \rightarrow \pi^*$-переход, но соответствующие ей полосы расположены в более длинноволновой области.
- Полоса $n \rightarrow \pi^*$-перехода лежит в интервале 300–330 нм, а полоса $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода – в интервале 230–260 нм.
- Полосы $n \rightarrow \pi^*$-переходов арилзамещенных тионов лежат в области 600 нм.

Серосодержащие соединения

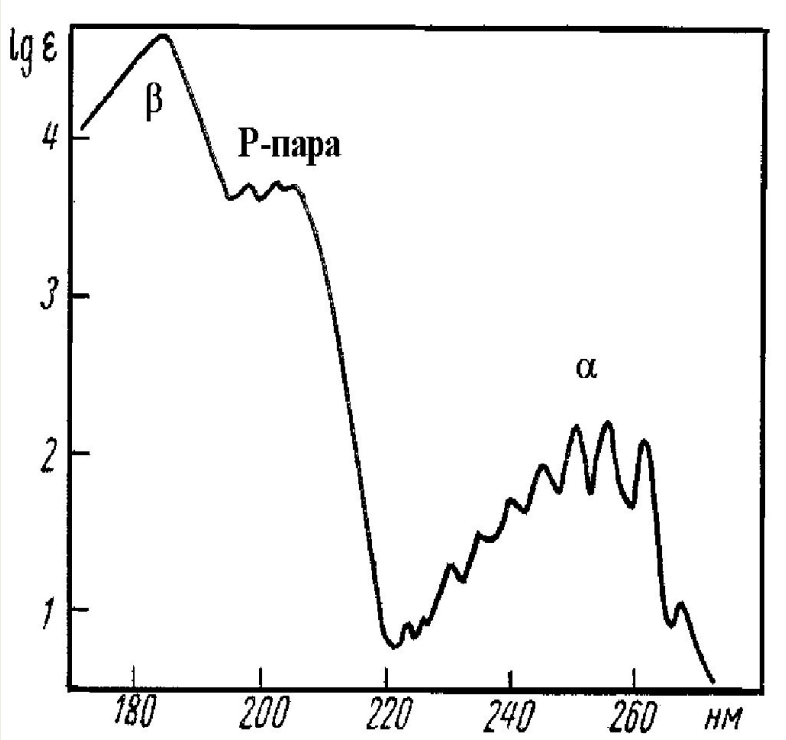
- ***<u>Сульфоны</u>*** алифатического ряда не имеют собственных полос поглощения выше 180 нм.
- ***<u>Сульфоксиды</u>*** характеризуются интенсивной (lg ε ~ 3,18) полосой при 210 нм.
- Эту полосу относят к $n \rightarrow \pi^*$-переходу, так как в протонсодержащих растворителях она смещается в коротковолновую сторону.
- Спектры арил- и диарилсульфоксидов сильно отличаются от спектра бензола.
- Искажения могут быть вызваны резонансными взаимодействиями.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ароматические и гетероароматические соединения

Бензол

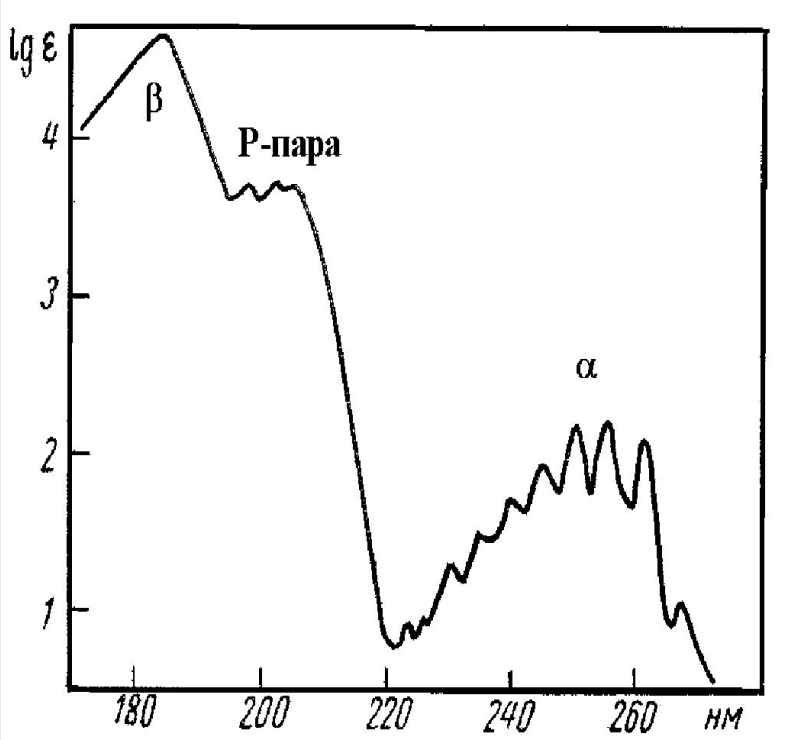
- УФ-спектр незамещенного бензола имеет три полосы:
- $\lambda_{макс}$ = 183 нм (lg ε ~ 4,66),
- 203 нм (lg ε ~ 3,87),
- 255 нм (lg ε ~ 2,34).
- Наиболее интенсивная полоса поглощения, соответствующая единственному разрешенному π→π*-переходу, находится в области, неудобной для измерений ($\lambda_{макс}$ = 183 нм).



УФ-спектр бензола в гексане

Бензол

- Характерной особенностью спектра бензола является ***тонкая колебательная структура*** («бензольная полоса») длинноволновой полосы.
- В шкале длин волн расстояние между максимумами составляет 5–6 нм, а в шкале волновых чисел каждый раз 900 см$^{-1}$, что соответствует частоте колебания бензольного ядра.
- В той или иной степени эта особенность сохраняется в спектрах всех производных бензола, включая ди- и полиядерные.



УФ-спектр бензола в гексане

Монозамещенные бензолы

Соединение	Р-полоса $\lambda_{макс}$, нм (lg ε)	α-полоса $\lambda_{макс}$, нм (lg ε)	Соединение	Р-полоса $\lambda_{макс}$, нм (lg ε)	α-полоса $\lambda_{макс}$, нм (lg ε)
C_6H_6	203 (3,90)	256 (2,20)	$C_6H_5–F$	204 (3,90)	248 (2,70)
$C_6H_5–CH_3$	206 (3,85)	261 (2,35)	$C_6H_5–Cl$	210 (3,87)	264 (2,28)
$C_6H_5–OCH_3$	217 (3,81)	269 (3,17)	$C_6H_5–Br$	210 (3,90)	261 (2,28)
$C_6H_5–OC_6H_5$	–	272 (3,32)	$C_6H_5–CN$	224 (4,11)	271 (3,00)
$C_6H_5–O^-$	235 (3,97)	287 (3,41)	$C_6H_5–COOH$	230 (4,06)	273 (2,99)
$C_6H_5–OH$	211 (3,79)	270 (3,16)	$C_6H_5–COO^-$	224 (3,94)	268 (2,75)
$C_6H_5–NH_2$	230 3,93)	280 (3,16)	$C_6H_5—NO_2$	268 (3,89)	330 (2,48)
$C_6H_5–NH_3^+$	203 (3,87)	254 (2,20)	$C_6H_5–NH–COCH_3$	242 (3,08)	–
$C_6H_5–CHO$	249 (4,06)	280 (3,15)	$[C_6H_5–N^+\equiv N]Cl^-$	260 (3,81)	305 (3,10)
$C_6H_5–CH=CH_2$	248 (4,15)	282 (2,88)	$C_6H_5–COCH_3$	243 (4,10)	278 (3,00)
$C_6H_5–COOC_6H_5$	232 (4,21)		$C_6H_5–COC_6H_5$	254 (4,26)	270 (3,23)

Монозамещенные бензолы

- Введение в бензольное ядро заместителя приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения.
- Для заместителей, проявляющих в основном индукционный эффект, этот сдвиг менее значителен (–Alk +6 нм, –Hal +9 нм), чем для заместителей, имеющих неподеленную пару электронов, взаимодействующую с бензольным ядром (–OH и $–OCH_3$ + 15 нм, $–NH_2$ + 25 нм).
- Чем больше батохромный сдвиг длинноволновой полосы бензольного ядра, тем, как правило, менее выражена ее тонкая структура.
- Введение в бензольное кольцо заместителей, несущих кратные связи, сопряженные с π-электронной системой кольца, или неподеленные электронные пары, орбитали которых перекрываются с орбиталями π-электронов кольца, индуцирует сдвиг интенсивных полос поглощения бензола в область, доступную для непосредственных измерений.

Дизамещенные бензолы

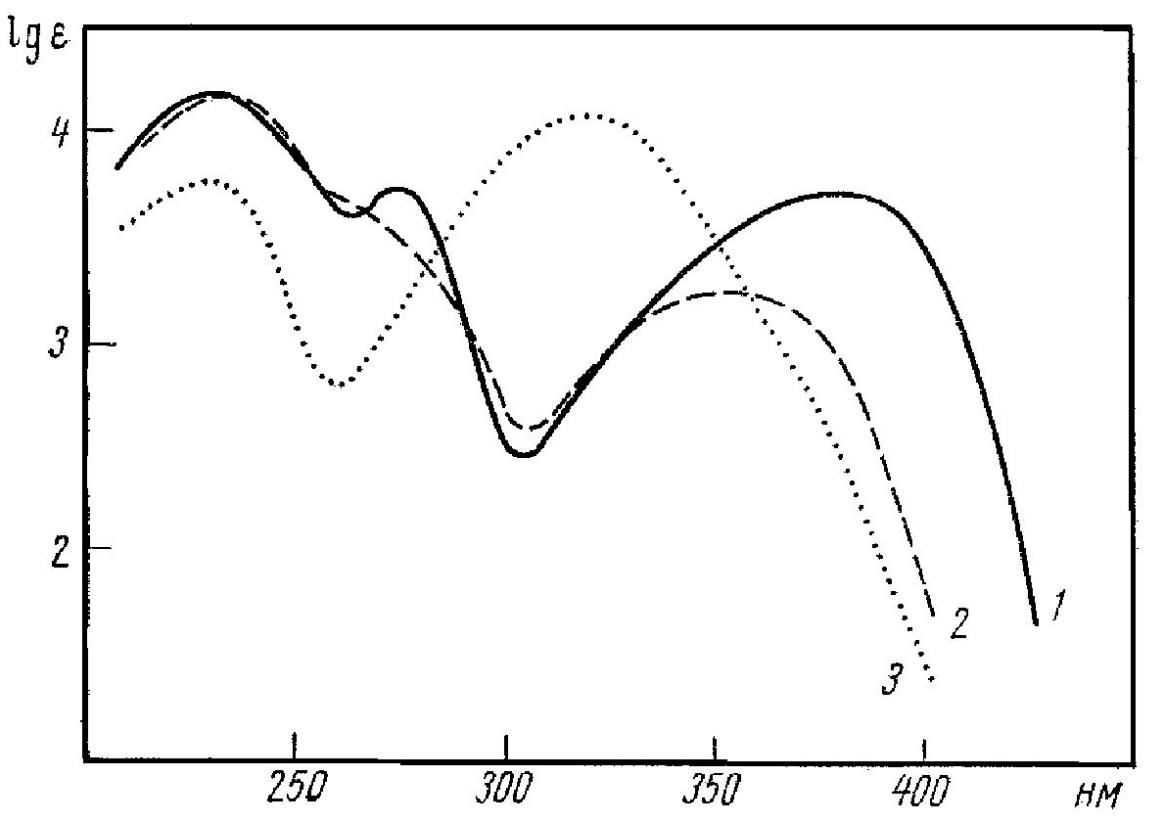
X	Y	Положение заместителей	$\lambda_{макс}$, нм (lg ε)		
OH	OH	1,2	214 (3,80),	276 (3,36)	
OH	OH	1,3	216 (3,83),	274 (3,30)	
OH	OH	1,4	225(3,78),	295 (3,49)	
OH	NO_2	1,2	230 (3,59),	278 (3,81),	351 (3,48)
OH	NO_2	1,3	274 (3,78),	333 (3,29)	
OMe	CHO	1,2	254 (4,00),	322 (3,66)	
OMe	CHO	1,3	252 (3,92),	314 (3,45)	
NH_2	NO_2	1,2	229 (4,20),	275 (3,70),	405 (3,70)
NH_2	NO_2	1,3	235 (4,20),	373 (3,18)	
COOH	COOH	1,2	230 (3,96),	280 (3,02)	
COOH	COOH	1,3	230 (4,08),	282 (2,98)	

Дизамещенные бензолы

- Спектры 1,2- и 1,3-дизамещенных бензолов часто близки суперпозиции спектров двух соответствующих монозамещенных бензолов, а две полосы поглощения последних в спектре дизамещенного производного располагаются примерно при тех же длинах волн, что и в спектрах монозамещенных бензолов.
- Это справедливо и по отношению к спектрам некоторых 1,4-дизамещенных бензолов, если оба заместителя обладают электронодонорными или электроноакцепторными свойствами.
- Если же два заместителя обладают противоположными свойствами, они совместно расширяют π-электронную систему кольца, поэтому в спектрах таких соединений, как 4-нитроанилин, полосы поглощения располагаются в более длинноволновой области, чем в спектрах любого из соответствующих монозамещенных производных

Дизамещенные бензолы

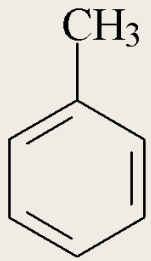
- *Орто*- и *мета*-изомеры близки между собой и существенно отличаются от спектра *пара*-изомера.



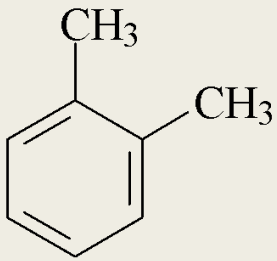
УФ-Спектры нитроанилинов (в гептане):
1 – орто; *2 – мета*; *3 – пара*

Алкилзамещенные бензолы

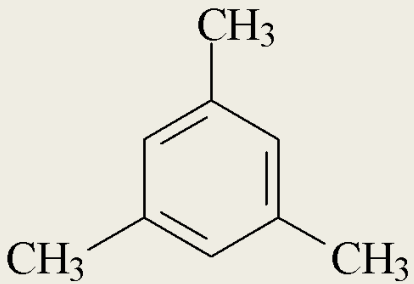
- По мере увеличения количества алкильных заместителей в бензольном кольце α-полоса смещается в длинноволновую область:



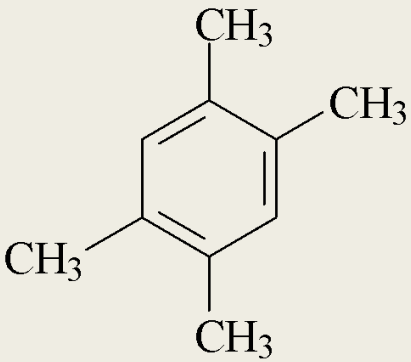
толуол



o-ксилол



мезитилен



дурол

$\lambda_{макс}$ = 261 нм $\lambda_{макс}$ = 263 нм $\lambda_{макс}$ = 266 нм $\lambda_{макс}$ = 279 нм

lg ε = 2,35 lg ε = 2,47 lg ε = 2,48 lg ε = 2,91

Ароматические карбонильные соединения

- Более надежную информацию дают электронные спектры ароматических альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров, для которых (как и для аналогичных алифатических соединений) характерны переходы $n \rightarrow \pi^*$; соответствующие слабые полосы поглощения ароматических соединений смещены в длинноволновую область 320–350 нм.
- Эти полосы поглощения обусловлены электронными **переходами с переносом заряда** (ППЗ), причем $\lambda_{макс}$ соответствующих полос можно вычислить с помощью ряда правил, предложенных ***Скоттом***.

Правила Скотта для расчета $\lambda_{макс}$ (ППЗ) ароматических карбонильных соединений Ar–COR (в этаноле)

Хромофоры	$\lambda_{макс}$, нм
R = H (альдегиды)	250
R = алкил или кольцевой атом C (кетоны)	246
R = OH, O-алкил (кислоты, сложные эфиры)	230

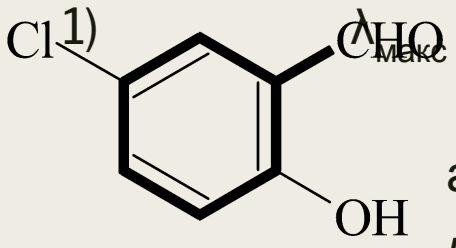
Второй заместитель	Положение заместителя	Инкремент, нм
–Alk или кольцевой атом C	1, 2 или 1, 3 1,4	3 10
–OR (R=H или алкил)	1, 2 или 1, 3 1, 4	7 25
$–O^–$	1,2 1,3 1,4	11 20 80

Правила Скотта для расчета $\lambda_{макс}$ (ППЗ) ароматических карбонильных соединений Ar–COR (в этаноле)

Второй заместитель	Положение заместителя	Инкремент, нм
–Cl	1, 2 или 1, 3 1,4	0 10
–Br	1, 2 или 1, 3 1,4	2 15
$–NH_2$	1, 2 или 1, 3 1,4	13 58
$–NH–COCH_3$	1, 2 или 1, 3 1,4	20 45
$–NH–CH_3$	1,4	73
$–N(CH_3)_2$	1, 2 или 1, 3 1,4	20 85

Примеры правила Скотта

1)



$\lambda_{макс}$ = 250 + 0 + 7 = 257 нм;

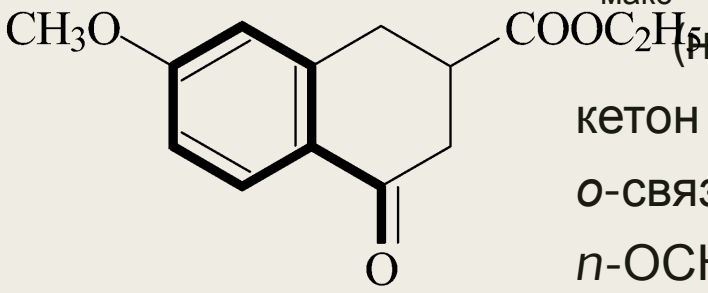
(найдено: 255 нм)

альдегид (250 нм),

м-Cl (0 нм),

о-OH (7 нм)

2)



$\lambda_{макс}$ = 246 + 3 + 7 = 274 нм;

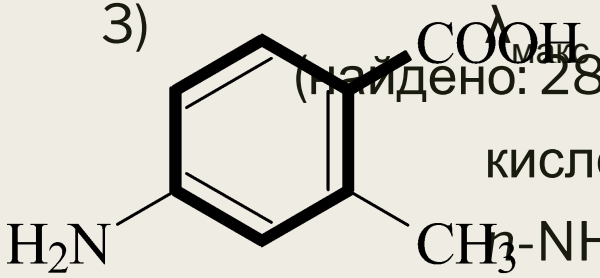
(найдено: 276 нм)

кетон (246 нм),

о-связь цикла (3 нм),

п-OCH_3 (25 нм)

Примеры правила Скотта

3) 

$\lambda_{макс}$ = 230 + 58 + 3 = 291 нм;
(найдено: 288 нм)

кислота (230 нм),

п-NH_2 (58 нм),

о-CH_3 (3 нм)

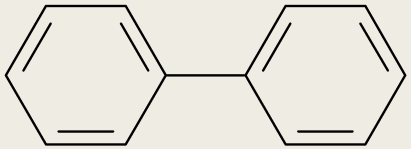
4-амино-2-метилбензойная кислота

Ароматические соединения

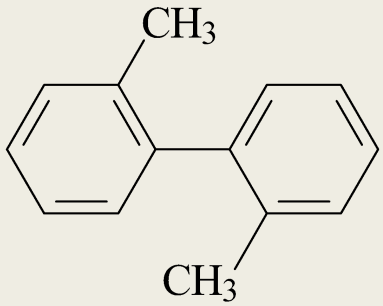
- Таким образом, наличие в молекуле исследуемого соединения бензольного ядра может быть достаточно надежно установлено по данным УФ-спектра.

Пространственные эффекты в ароматических структурах

$\lambda_{макс}$ = 249 нм
(lg ε = 4,28)



$\lambda_{макс}$ = 255 нм
(lg ε = 2,21)



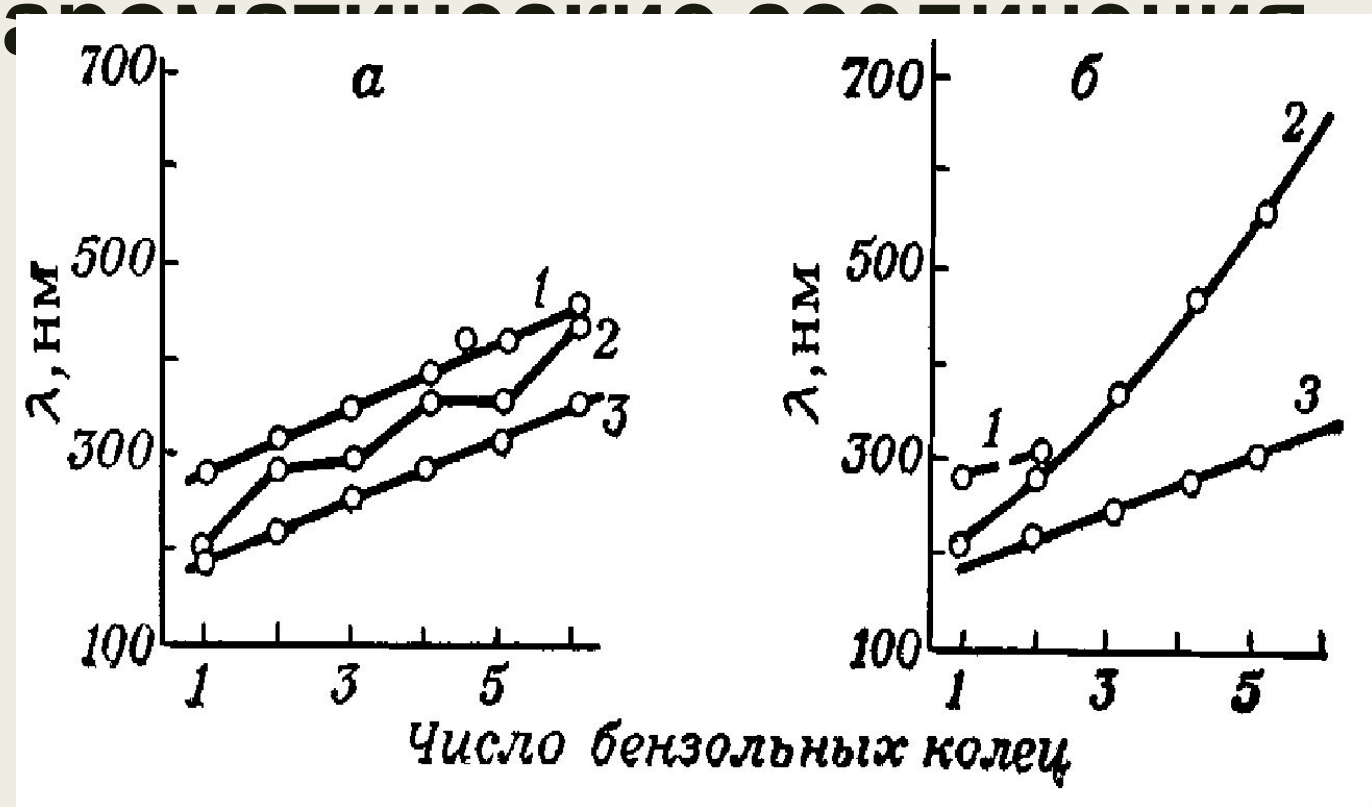
Полициклические ароматические соединения

- Соединения, в которых каждый атом углерода принадлежит не более чем двум кольцам, – ***ката*-конденсированные ароматические соединения** – могут существовать в виде «аценов» и «фенов».
- В аценах все кольца расположены линейно (антрацен, нафтацен, пентацен), в фенах имеется изгиб в системе колец – две линейные системы расположены под углом (фенантрен, или трифен, тетрафен).
- В ***пери*конденсированных соединениях**, например в пирене, перилене, один атом углерода может принадлежать трем кольцам.

Полициклические ароматические соединения

- Все эти соединения имеют три тапа полос, различающихся по интенсивности и колебательной структуре.
- Каждое дополнительное конденсированное ядро смещает специфический для ароматических соединений максимум поглощения в длинноволновую область и повышает его интенсивность.
- Основная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода попадает при этом в удобную для измерений область.
- УФ-спектры нафталина [$\lambda_{макс}$ (в этаноле) 221 нм (lg ε = 5,09), 275 нм (lg ε = 4,00), 297 нм (lg ε = 2,81)] и антрацена [$\lambda_{макс}$ (в этаноле) 251 нм (lg ε = 5,30), 365 нм (lg ε = 3,88)].

Полициклические ароматические соединения



Зависимость положения полос ароматических углеводородов от числа конденсированных колец в фенах (*а*) и аценах (*б*):
1 – α-полоса; *2* – *пара*-полоса; *3* – β-полоса

Полициклические ароматические соединения

- Высокая индивидуальность спектров конденсированных ароматических соединений позволяет широко использовать их при исследовании этих систем.

Ароматические гетероциклические соединения

Соединение	Р-полоса, нм (lg ε)	α-полоса, нм (lg ε)	Соединение	Р-полоса, нм (lg ε)	α-полоса, нм (lg ε)
Бензол	203 (3,90)	256 (2,20)	Фуран	200 (4,00)	252 (0)
Нафталин	286 (3,70)	312 (3,40)	Тиофен	–	235 (3,65)
Антрацен	339 (3,94)	359 (3,77)	Пиррол	210 (4,18)	350 (2,48)
Фенантрен	293 (4,79)	330 (2,79)	Пиридин	195 (3,86)	250 (3,30)
			Хинолин	270 (3,54)	313 (3,40)

- Подобно бензолу, ароматические гетероциклические системы в УФ-спектре имеют две полосы: интенсивную в коротковолновой области и малоинтенсивную – в длинноволновой при более высокой интенсивности, а ее тонкая структура практически исчезает.
- Переход $n \rightarrow \pi^*$ в спектрах гетероциклов практически не проявляется.
- Изменение положения максимумов при замещении близко к наблюдаемому для бензола.
- Таким образом, УФ-спектры ароматических гетероциклических соединений близки по характеру к спектру бензола.

Возможности метода УФ-спектроскопии

- Доказательство наличия в исследуемом веществе группировок-хромофоров – сопряженной диеновой, полиеновой и ароматической систем, а также карбонильной группы и нитрогруппы или их отсутствия;
- в простейших случаях возможность определения типа хромофора, длины цепи сопряжения, числа алкильных групп при хромофоре;
- количественный анализ, включая регистрацию изменения концентраций растворов во времени.

Ограничения метода УФ-спектроскопии

- Так как многие типы органических соединений (алканы, циклоалканы, спирты, эфиры и амины предельного ряда) не имеют максимума поглощения в исследуемой области, то они не могут быть идентифицированы.
- Сравнительно малые возможности при решении структурно-аналитических задач также ограничивают метод УФ-спектроскопии.
- Возможность отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера приводит к тому, что нельзя использовать данный метод в качестве количественного анализа.
- Ограниченность рамок может быть вызвана фотохимической изомеризации веществ в процессе работы (например, *цис-транс*-изомеризация в диеновых и полиеновых системах). ё

Ограничения метода

- Многие типы органических соединений (алканы, циклоалканы, спирты, эфиры и амины предельного ряда) не имеют максимума поглощения в исследуемой области, то они не могут быть идентифицированы.
- Сравнительно малые возможности при решении структурно-аналитических задач также ограничивают метод УФ-спектроскопии.
- В ряде случаев оказывает сильное влияние на характер спектра природа растворителя, а также возможность отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера приводит к тому, что нельзя использовать данный метод в качестве количественного анализа.
- Ограниченность рамок может быть вызвана фотохимической изомеризации веществ в процессе работы (например, *цис-транс*-изомеризация в диеновых и полиеновых системах).