

# УФ-спектроскопия

---

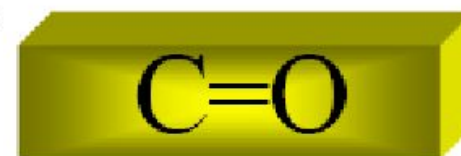
Практическое занятие 2.  
Решение задач

## Базовые понятия

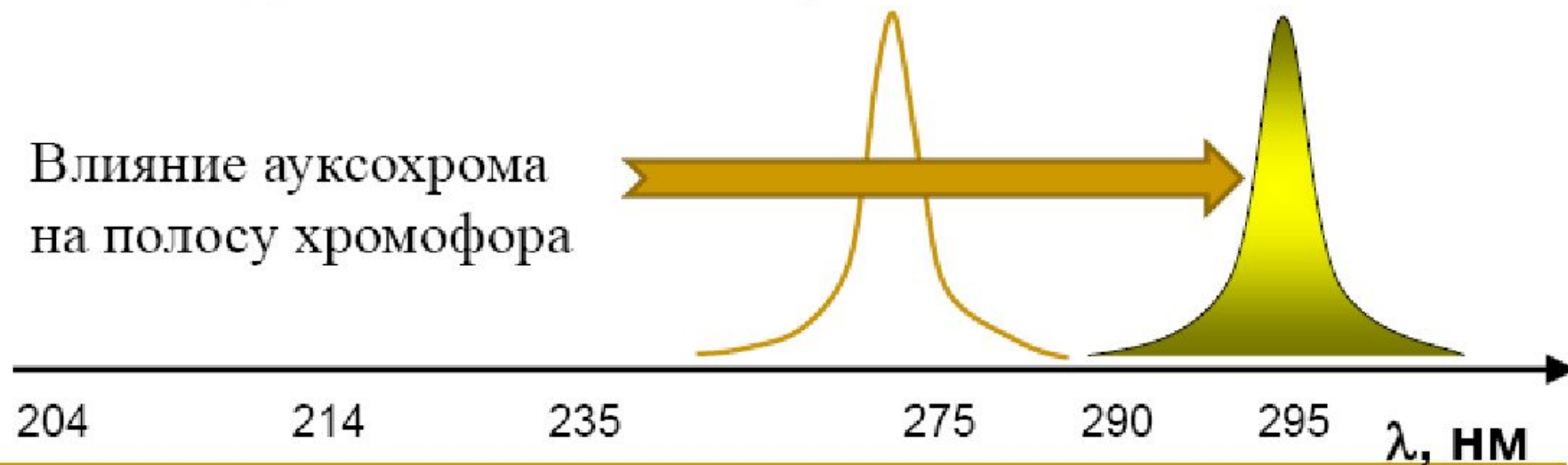
Ауксохромы



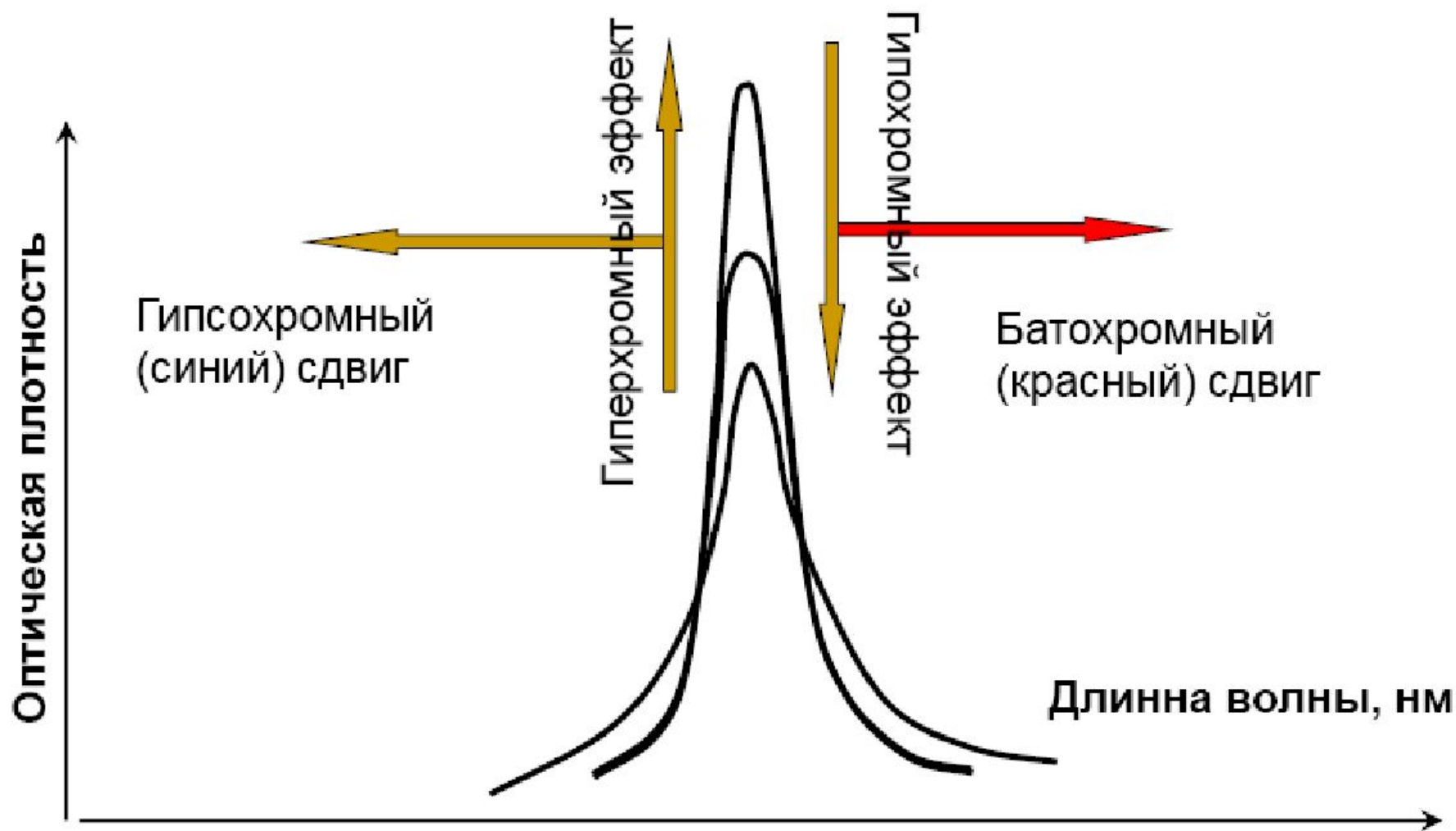
Хромофоры



Влияние ауксохрома  
на полосу хромофора

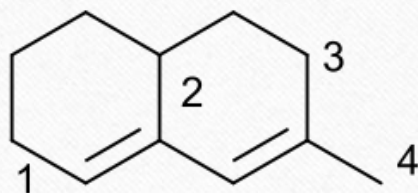


## Базовые понятия

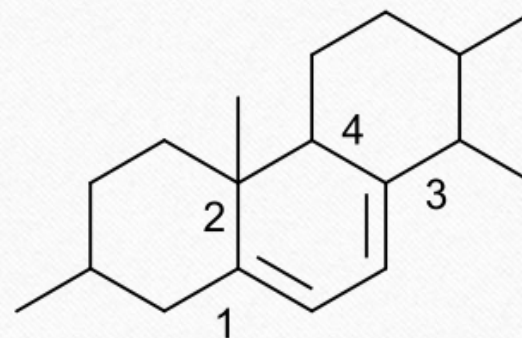


Диен является либо **гомоаннулярным** с двумя двойными связями, содержащимися в одном кольце, либо **гетероаннулярным** с двумя двойными связями, распределенными между двумя кольцами.

Absorption maximum :  $214 + 20 + 5 = 239 \text{ nm}$



heteroannular diene : 214  
alkyl substituents  $4 \times 5 = 20$   
exocyclic double bond : 5



homoannular diene : 253  
alkyl substituents :  $4 \times 5$   
exocyclic double bond :  $2 \times 5$

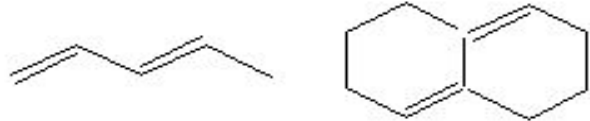
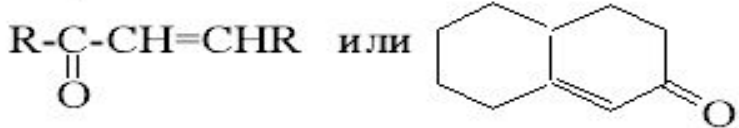

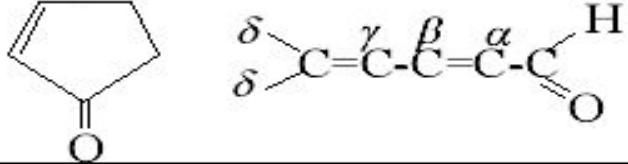
Absorption maximum :  $253 + 20 + 10 = 283 \text{ nm}$

В соединении слева значение основания составляет 214 нм (гетероаннулярный диен). Эта диеновая группа имеет 4 алкильных заместителя (обозначенных 1,2,3,4), и двойная связь в одном кольце является экзоциклической по отношению к другому (добавление 5 нм для экзоциклической двойной связи). В соединении справа диен гомоаннулен с 4 алкильными заместителями. Обе двойные связи в центральном кольце В экзоциклические по отношению к кольцам А и С.

**Экзоциклическая** группа всегда отображается за пределами кольцевой структуры

# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

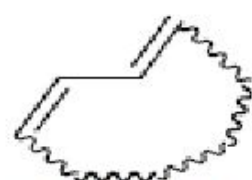
## Правило Вудворда и Физера

Сопряженные диены	Сопряженные непредельные кетоны																																								
<p>Родоначальная структура: алифатическая 217, циклическая 214 нм</p> 	<p>Родоначальная структура: непредельный кетон с открытой цепью или шестичленным циклом 215 нм</p> <p><math>R-C(=O)-CH=CHR</math> или </p>																																								
<p>Родоначальная моноциклическая Структура 253 нм</p> 	<p>циклический кетон с пятичленным циклом 202 нм, непредельные альдегиды 207 нм</p> 																																								
<p>Дополнительные инкременты заместителей:</p>	<p>Дополнительные инкременты заместителей</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>\alpha</math></th> <th><math>\beta</math></th> <th><math>\gamma</math></th> <th><math>\sigma</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- OAc</td> <td>0 нм</td> <td>10</td> <td>12</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>-алкил, циклический остаток</td> <td>5 нм</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>- OAlk, Cl</td> <td>5 нм</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td>-экзоциклич. C=C св</td> <td>5 нм</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>-S Alk</td> <td>30 нм</td> <td>25</td> <td>30</td> <td></td> </tr> <tr> <td>-увеличение на одну C=C св</td> <td>30 нм</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>- N(Alk)<sub>2</sub></td> <td>60 нм</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\sigma$	- OAc	0 нм	10	12	18	-алкил, циклический остаток	5 нм	6	6	6	- OAlk, Cl	5 нм	35	30	17	-экзоциклич. C=C св	5 нм	35	30	50	-S Alk	30 нм	25	30		-увеличение на одну C=C св	30 нм	5	5	5	- N(Alk) <sub>2</sub>	60 нм			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\sigma$																																					
- OAc	0 нм	10	12	18																																					
-алкил, циклический остаток	5 нм	6	6	6																																					
- OAlk, Cl	5 нм	35	30	17																																					
-экзоциклич. C=C св	5 нм	35	30	50																																					
-S Alk	30 нм	25	30																																						
-увеличение на одну C=C св	30 нм	5	5	5																																					
- N(Alk) <sub>2</sub>	60 нм																																								
	<p>Экзоциклич. C=C св</p> <p>Увеличение сопряжения</p> <p>- внутри цикла</p> <p>- вне цикла</p>																																								

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$

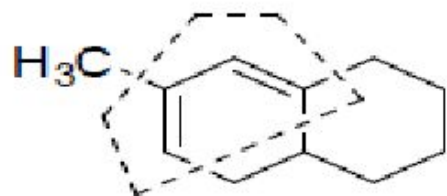


*s*-цис-  
гомоаннулярный диен  
 $\lambda_0 = 253$  нм



*s*-транс-  
гетероаннулярный диен  
 $\lambda_0 = 214$  нм

Заместитель в диеновой системе	Инкремент $\lambda_i$ , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR <sub>2</sub>	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5



$\lambda_{\text{эксп.}} = 280$  нм

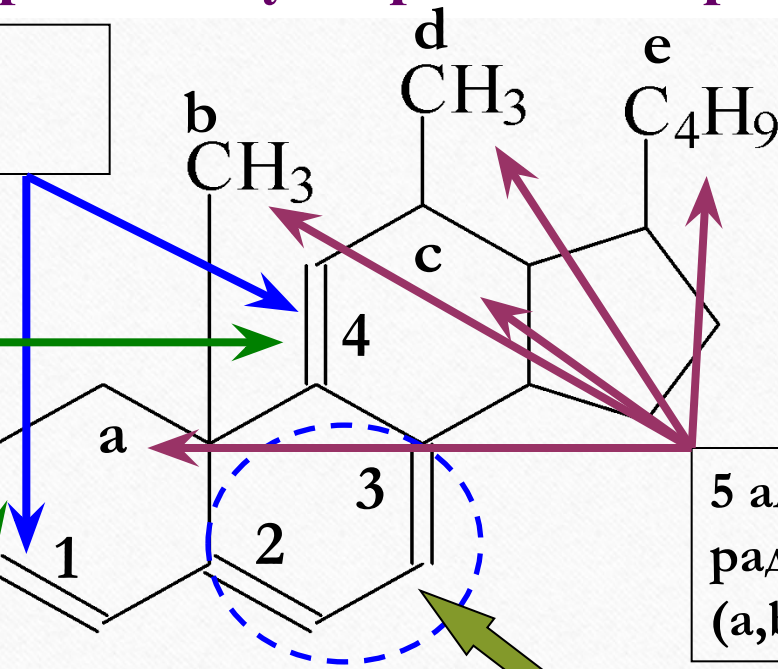
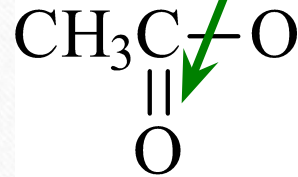
$$\lambda_{\text{расч.}} = 253 (\lambda_0, \textit{s}\text{-цис-}) + 5 (1 \times \text{CH}_3) + \\ + 3 \times 5 (3 \times \text{ост. циклов}) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 278 \text{ нм}$$

# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

## Правило Вудворда и Физера

2 двойные связи (1,4) в сопряжении (+2\*30)

3 экзоциклические двойные связи (1,4, C=O: 3\*5)



5 алкильных радикалов (a,b,c,d,e: 5\*5)

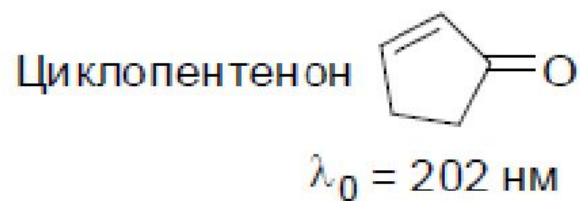
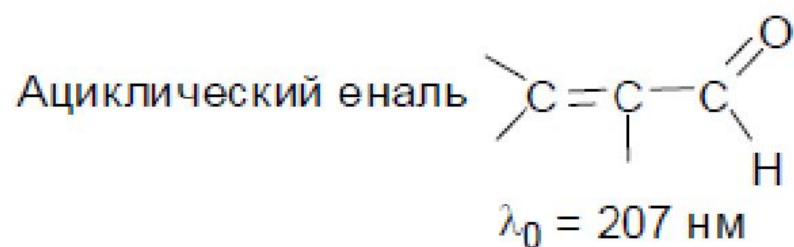
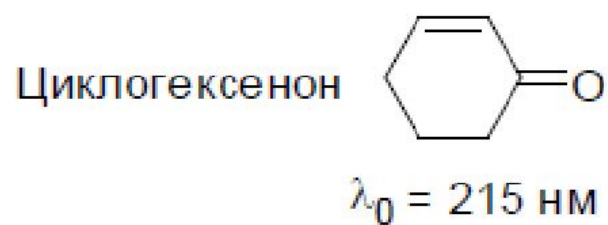
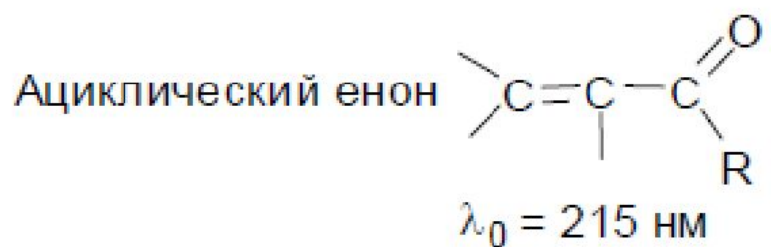
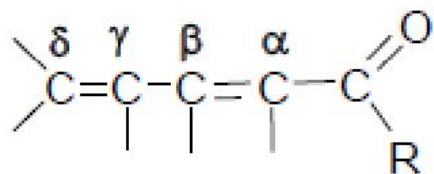
Диеновый фрагмент

(2,3 – диен в цикле: 217 + 36)

$$\lambda_{\text{max}} = 217 + 36 + 2 * 30 + 3 * 5 + 5 * 5 = 353 \text{ нм}$$

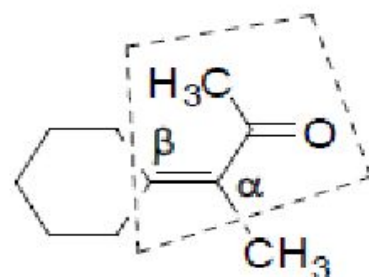
$$\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}} = 356 \text{ нм}$$

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$





Заместитель в еноновой системе	Инкремент $\lambda_i$ , нм			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Алкильная группа или остаток цикла	10	12	18	18
Cl	15	12	—	—
Br	25	30	—	—
O-Алкильная группа	35	30	—	—
S-Алкильная группа	—	85	—	—
NR <sub>2</sub>	—	89	—	—
ОН	35	30	—	50
Ацетоксигруппа -OC(=O)CH <sub>3</sub>	6	6	6	6
Связь C=C ( $\gamma$ - $\delta$ ) и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	30			
Экзоциклическая связь C=C	5			
Фрагмент гомоаннулярного диена	39			



$\lambda_{\text{эксп.}} = 257 \text{ нм}$

$$\lambda_{\text{расч.}} = 215 (\lambda_0, \text{ ацикл. енон}) + 10 (1 \times \text{CH}_3 \text{ в } \alpha) + 2 \times 12 (2 \times \text{ост. циклов в } \beta) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 254 \text{ нм}$$

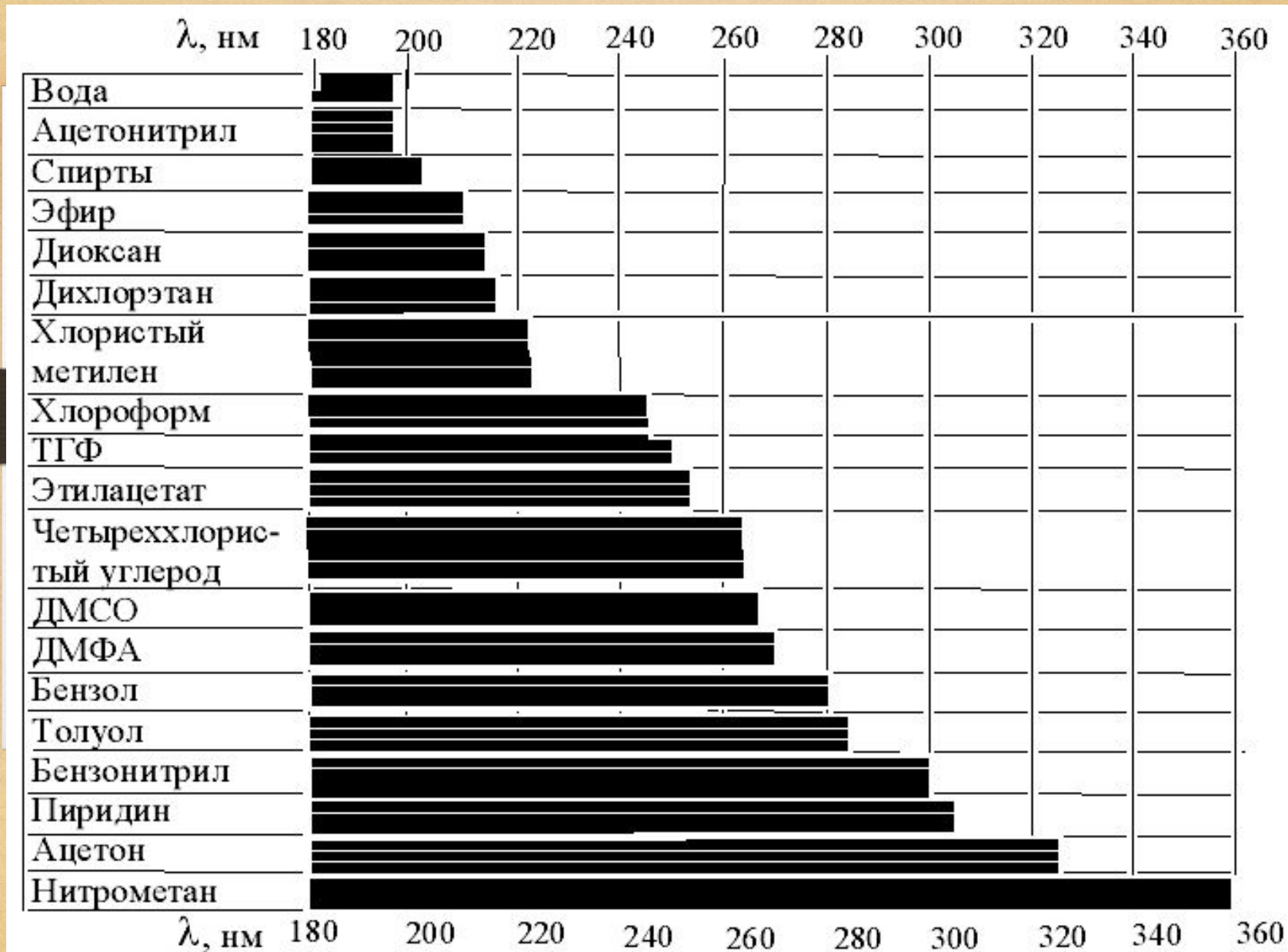
# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

## Растворители

Растворитель	Нижний предел пропускания света в УФ-области, нм	Растворитель	Нижний предел пропускания света в УФ-области, нм
Амилацетат	260	Изооктан	210
Ацетон	330	Изопропанол	210
Ацетонитрил	212	Метанол	210
Бензол	280	Метилциклогексан	210
Бутанол	220	Пиридин	300
Бутилацетат	260	Серная кислота (96%)	210
Вода	210	Тетрахлорэтилен	295
Гексан	210	Толуол	285
Гептан	210	Хлороформ	240
Глицерин	230	Циклогексан	210
1,4-Диоксан	220	Тетрахлорид углерода	260
Дихлорметан	233	Этилацетат	260
1,2-Дихлорэтан	235	Этанол	220
Диэтиловый эфир	220		

# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

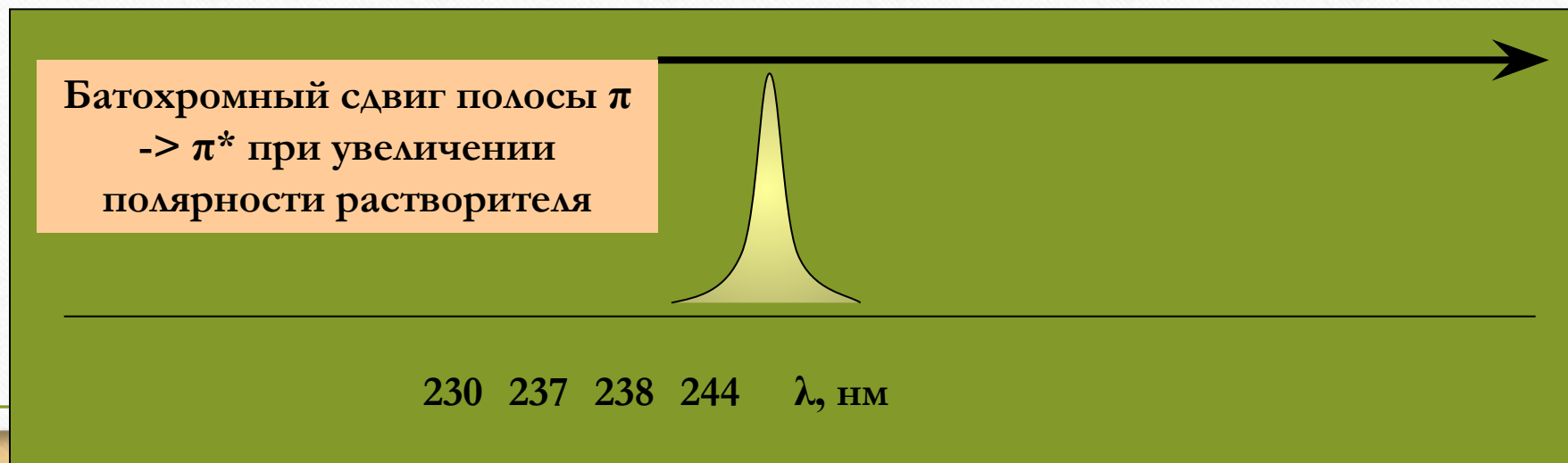
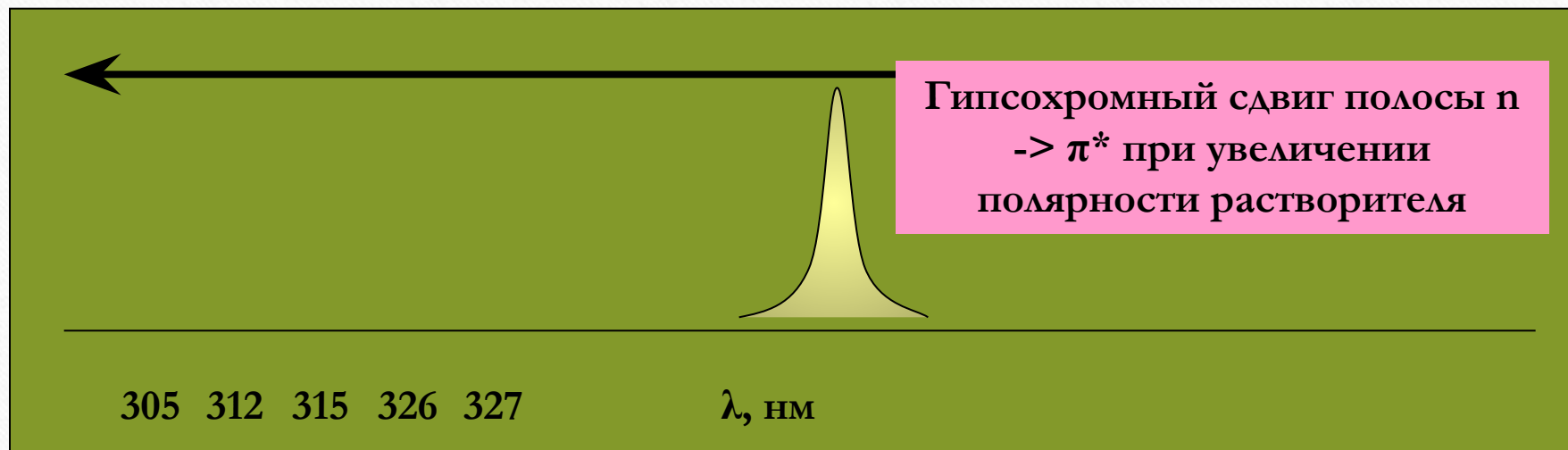
## Растворители



# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

## Правило Мак-Конела

ВОДА

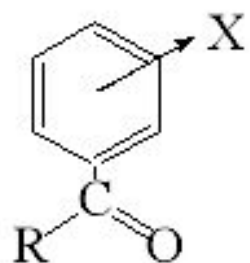


# Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

## Ароматические соединения

Таблица 9. Влияние заместителей в системе  $C_6H_5-X$  (в спирте)

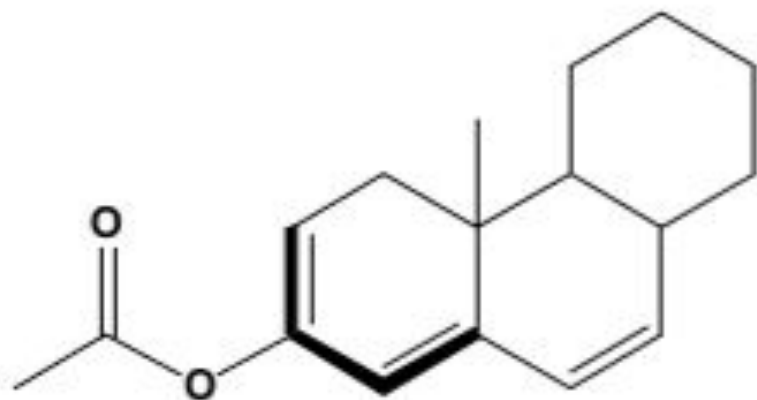
X	$E_1$ полоса		B полоса		X	$E_1$ полоса		B полоса	
	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$		$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$
-	203	7.400	256	200	OH	211	6.200	270	1450
CH <sub>3</sub>	206	7.000	261	225	SH	236	8.000	171	630
F	204	8.000	248	500	NH <sub>2</sub>	230	8.600	280	1430
Cl	210	7.400	264	190	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	244	12.000	282	750
Br	210	7.900	261	192	NO <sub>2</sub>	259	8.000	-	-



### Инкременты заместителей для полосы ПЗ (правило Скотта)

X	Alk	-OH,-OR	O'	Cl'	Br'	NH <sub>2</sub> -	NHCOCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
орто-	3	7	11	0	2	11	20	20
мета-	3	7	20	0	2	11	20	20
пара-	10	25	78	10	15	58	45	85

$R=Alk$ ,  $\lambda_0 = 246$  нм;  $R=OH$ ,  $O-Alk$ ,  $\lambda_0 = 230$  нм;  $R=H$ ,  $\lambda_0 = 250$  нм;



### Исходная система

Хромофоры		$\lambda_{\max}$ (нм)
Ациклическая		217
Гетероанулярная		214
Гомоанулярная		253

### Инкременты

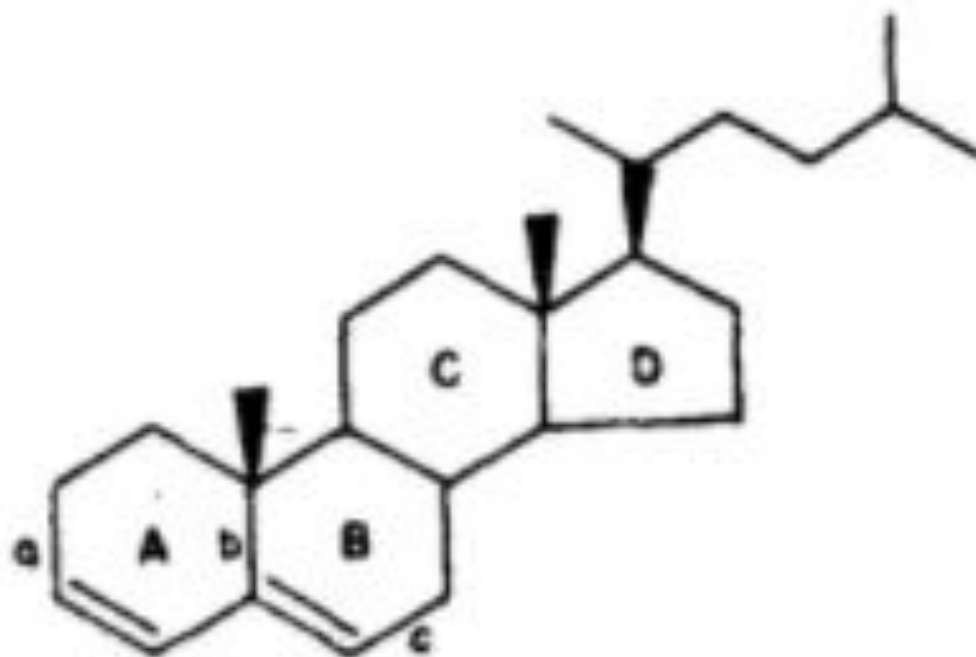
	$\lambda$ (нм)
Алкильный заместитель или нехромофорная часть кольца	+ 5
Сопряженная двойная связь, расширяющая хромофор	+ 30
Экзоциклическая двойная связь	+5
Br	+5
Cl	+5
O-алкил	+5
O-ацил	0
S-алкил	+30
N(алкил) <sub>2</sub>	+60
Поправка на растворитель	0

## Ответ 1

$$\lambda_{\text{max}} (\text{нм}) = 253 + 30 (\text{доп. сопр. двойная связь}) + 5 (\text{экзоцикл. двойная связь}) + 3 \times 5 (\text{алкильные заместители}) + 0 (\text{группа ОСОСН}_3) = 303$$

$$\lambda_{\text{эксп.}} (\text{нм}) = 306 \text{ нм.}$$

*Пример 1. Холестаднен-3,5*



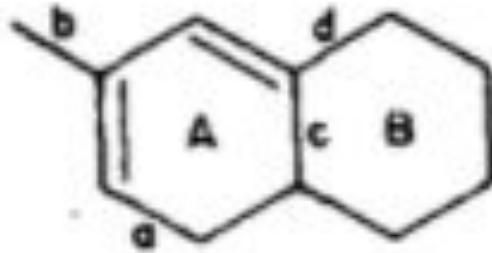


## Ответ 2.

В молекуле холестадиена-3,5 диеновая система гетероаннулярна, поскольку две двойные связи расположены в разных кольцах. Следовательно, за исходную точку для расчета следует взять  $\lambda_{\text{макс}} = 214$  нм. К этой величине следует прибавить 5 нм, так как одна двойная связь экзоциклична (по отношению к кольцу А), а затем три раза по 5 нм, так как двойные связи соединены с тремя атомами углерода (связями а, б и с). В результате получим  $\lambda_{\text{макс}}(\text{вычисл.}) = 214 + 5 + 15 = 234$  нм, что хорошо согласуется с  $\lambda_{\text{макс}}(\text{найд.}) = 235$  нм.

## Задача 3

**Пример 2. 2-Метил-4,4а,5,6,7,8-гексагидронафталин:**

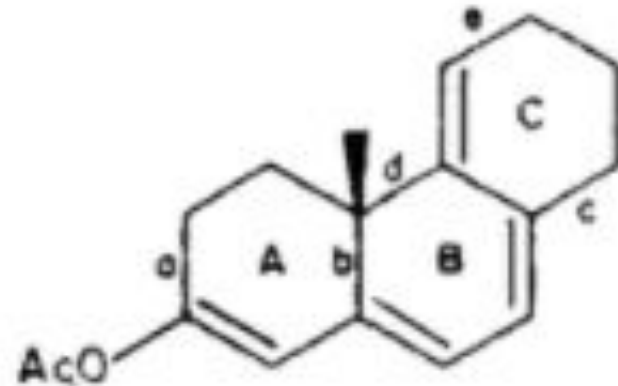


## Ответ 3

Обе двойные связи этого соединения находятся в одном кольце, поэтому оно является гомоаннулярным диеном и в качестве исходной точки для расчета можно взять значение  $\lambda_{\text{макс}} = 253$  нм. В молекуле соединения 2.4 одна двойная связь экзоциклична (по отношению к кольцу В); кроме того, двойные связи соединены с тремя атомами углерода (связями а, с и d). Наконец, алкильная группа соединена с хромофором связью b. Следовательно,  $\lambda_{\text{макс}}(\text{вычисл.}) = 253 + 5 + 15 + 5 = 278$  нм;  $\lambda_{\text{макс}}(\text{найд.}) = 273$  нм.

## Задча 4

**Пример 3. 2-Ацетокси-3,4,4а,6,7,8-гексагидро-4а-метилфенантрен:**



## Ответ 4

В этом случае в качестве исходной точки для расчета в принципе можно взять любой из трех диенов-предшественников. Диеном-предшественником условно принято считать то соединение,  $\lambda_{\text{макс}}$  которого находится в наиболее длинноволновой области; в данном случае - диен с двумя двойными связями в кольце В. Сопряженная система связей расширена за счет еще двух двойных связей: в кольце А и в кольце С. Из указанных двойных связей три являются экзоциклическими (по отношению к кольцам А, В или С); кроме того, в молекуле имеется ацетоксигруппа (с нулевым инкрементом), а вся полиеновая хромофорная система соединена связями а, b, c, d и e с 5 атомами углерода. Следовательно,  $\lambda_{\text{макс}}$  (вычисл.) =  $253 + (2 \cdot 30) + (3 \cdot 5) + 0 + (5 \cdot 5) = 353$  нм;  $\lambda_{\text{макс}}$  (найд.) = 355 нм.