

УФ-спектроскопия

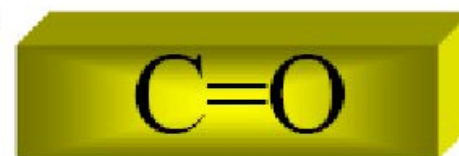
Практическое занятие 2.
Решение задач

Базовые понятия

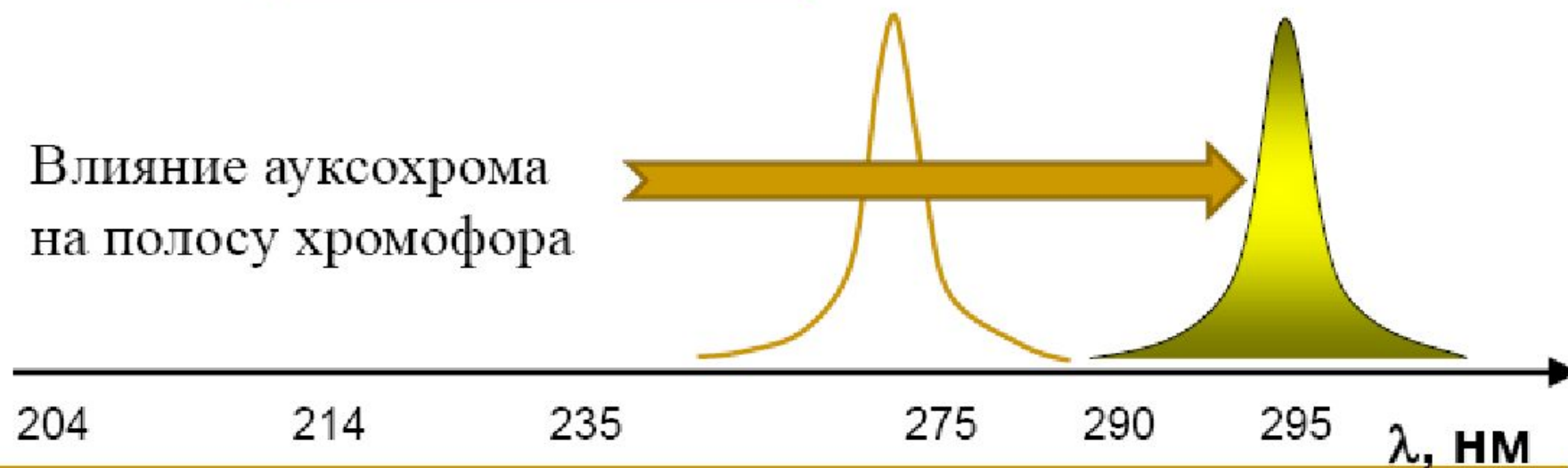
Ауксохромы



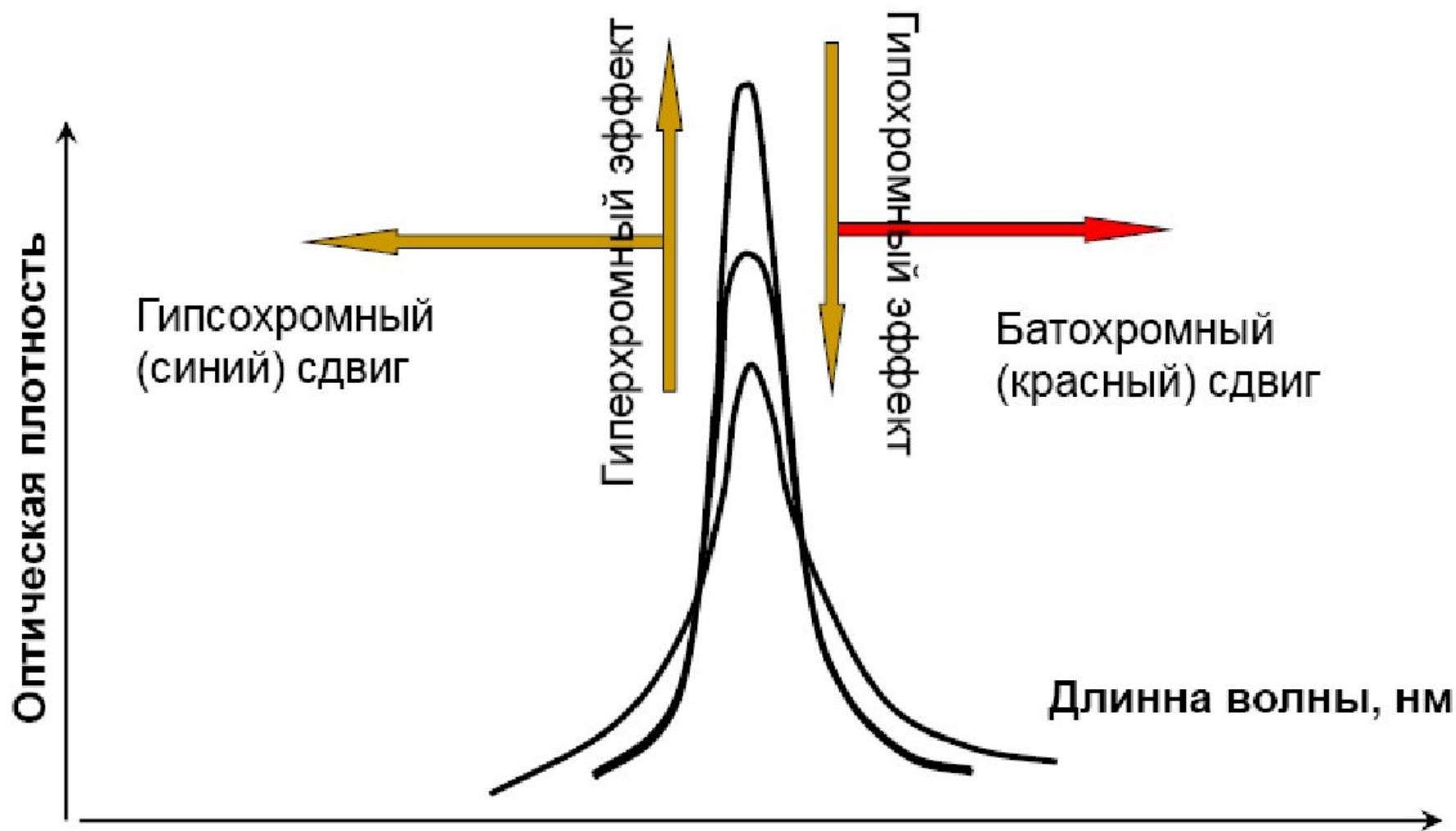
Хромофоры



Влияние ауксохрома
на полосу хромофора

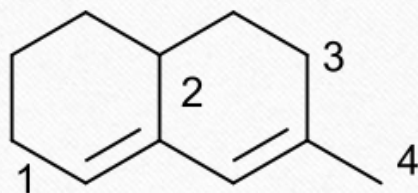


Базовые понятия

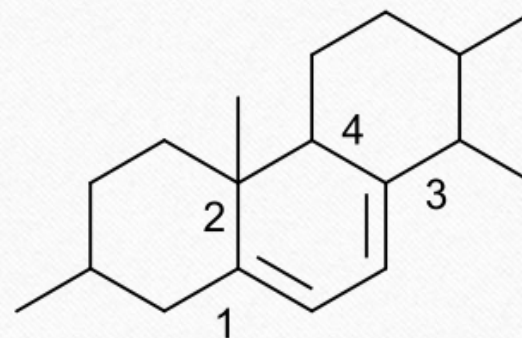


Диен является либо **гомоаннулярным** с двумя двойными связями, содержащимися в одном кольце, либо **гетероаннулярным** с двумя двойными связями, распределенными между двумя кольцами.

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 : 4×5
exocyclic double bond : 2×5

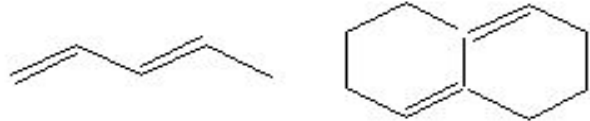
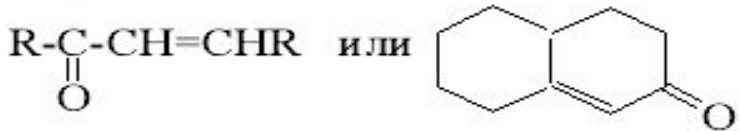

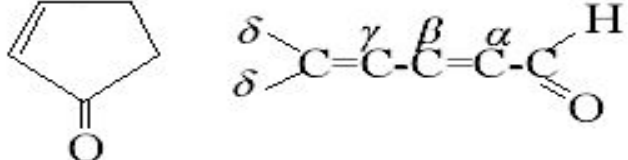
Absorption maximum : $253 + 20 + 10 = 283 \text{ nm}$

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

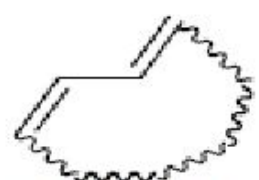
Правило Вудворда и Физера

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>$R-C(=O)-CH=CHR$ 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>α</th> <th>β</th> <th>γ</th> <th>σ</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)₂</td> <td>60 нм</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		α	β	γ	σ	- 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) ₂	60 нм													
	α	β	γ	σ																																															
- 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) ₂	60 нм																																																		
- 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) ₂	60 нм																																																		

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

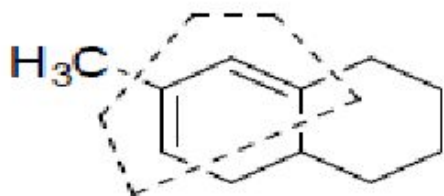


s-цис-
гомоаннулярный диен
 $\lambda_0 = 253$ нм



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

Заместитель в диеновой системе	Инкремент λ_i , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR ₂	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5



$\lambda_{\text{эксп.}} = 280$ нм

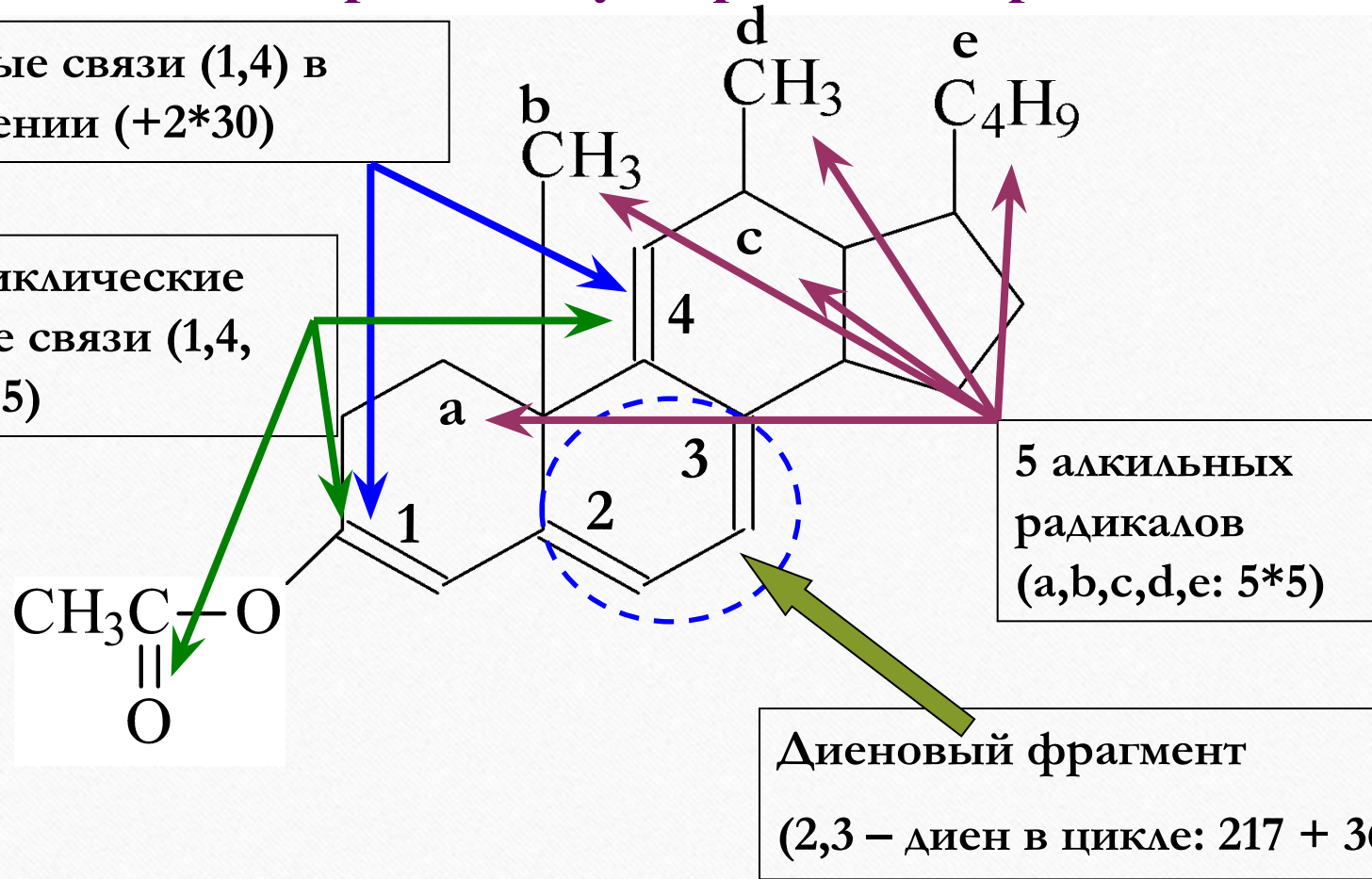
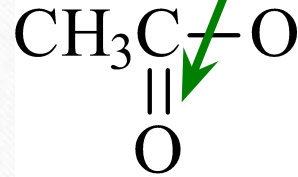
$$\lambda_{\text{расч.}} = 253 (\lambda_0, \textit{s}\text{-цис-}) + 5 (1 \times \text{CH}_3) + \\ + 3 \times 5 (3 \times \text{ост. циклов}) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 278 \text{ нм}$$

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Вудворда и Физера

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

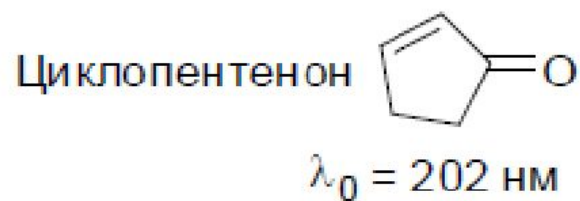
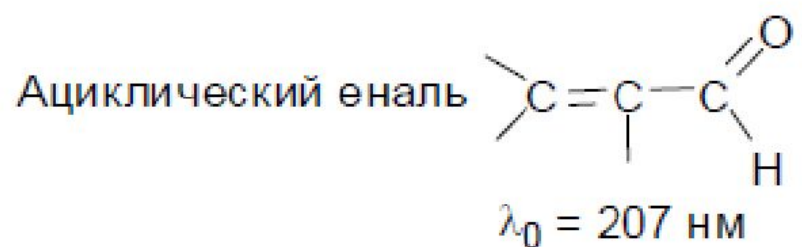
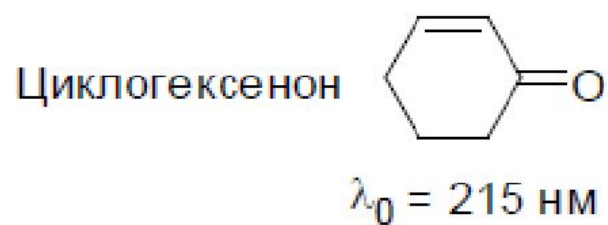
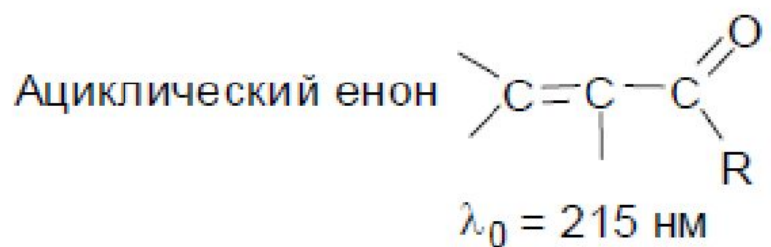
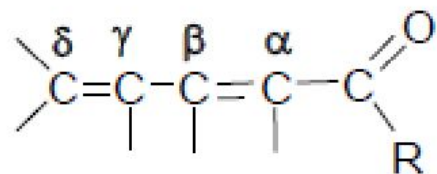
3 экзоциклические двойные связи (1,4, C=O: 3*5)



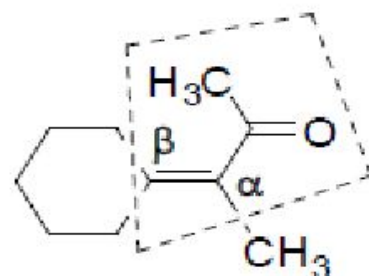
$$\lambda_{\text{max}} = 217 + 36 + 2 * 30 + 3 * 5 + 5 * 5 = 353 \text{ нм}$$

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

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



Заместитель в еноновой системе	Инкремент λ_i , нм			
	α	β	γ	δ
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 ₂	—	89	—	—
ОН	35	30	—	50
Ацетоксигруппа -OC(=O)CH ₃	6	6	6	6
Связь C=C (γ - δ) и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	30			
Экзоциклическая связь C=C	5			
Фрагмент гомоаннулярного диена	39			



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

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

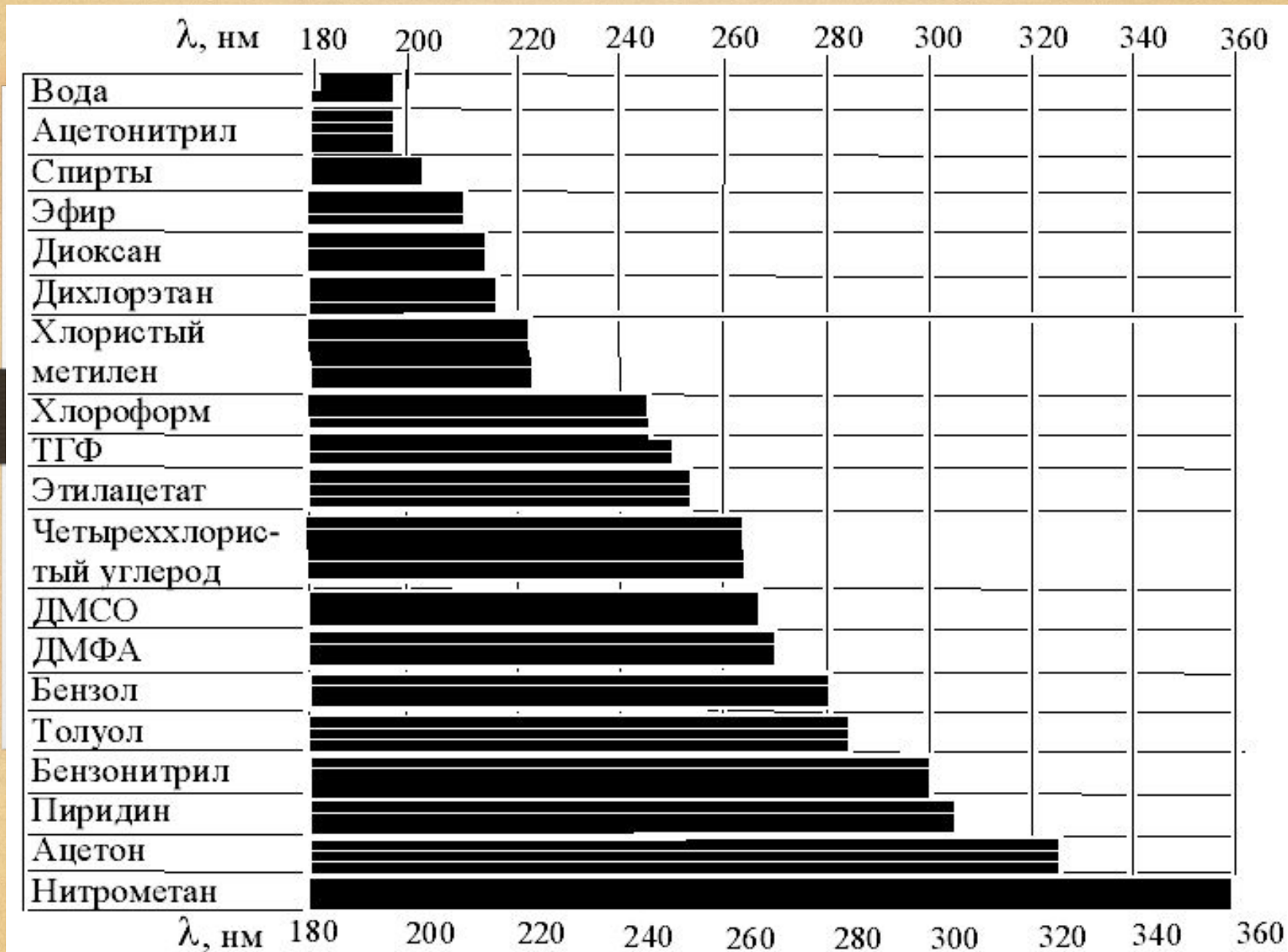
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

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

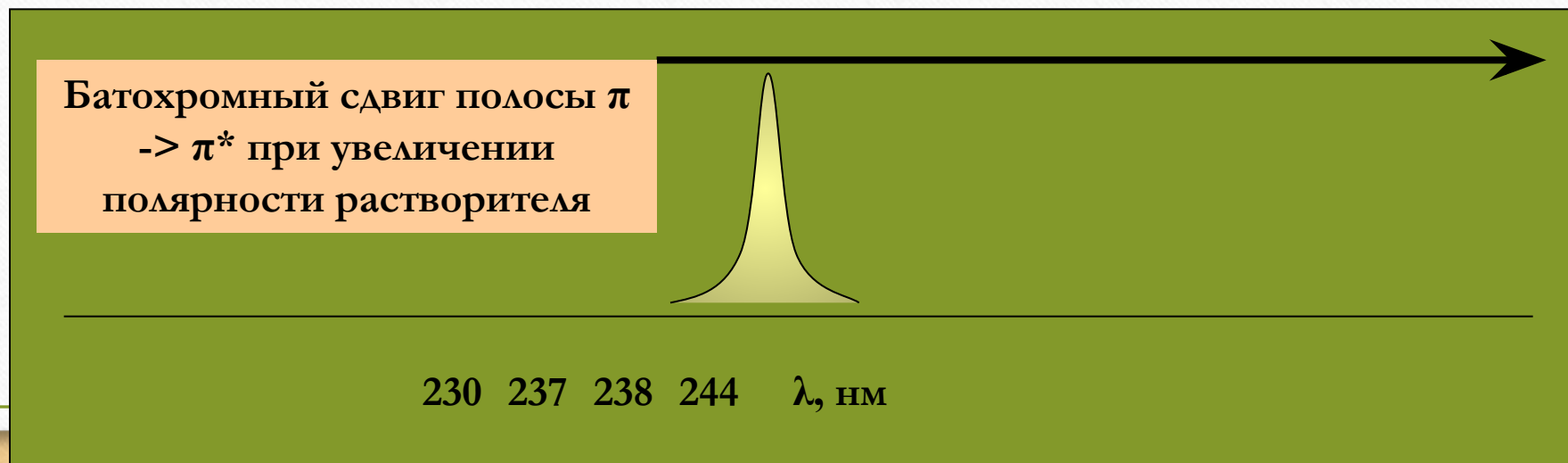
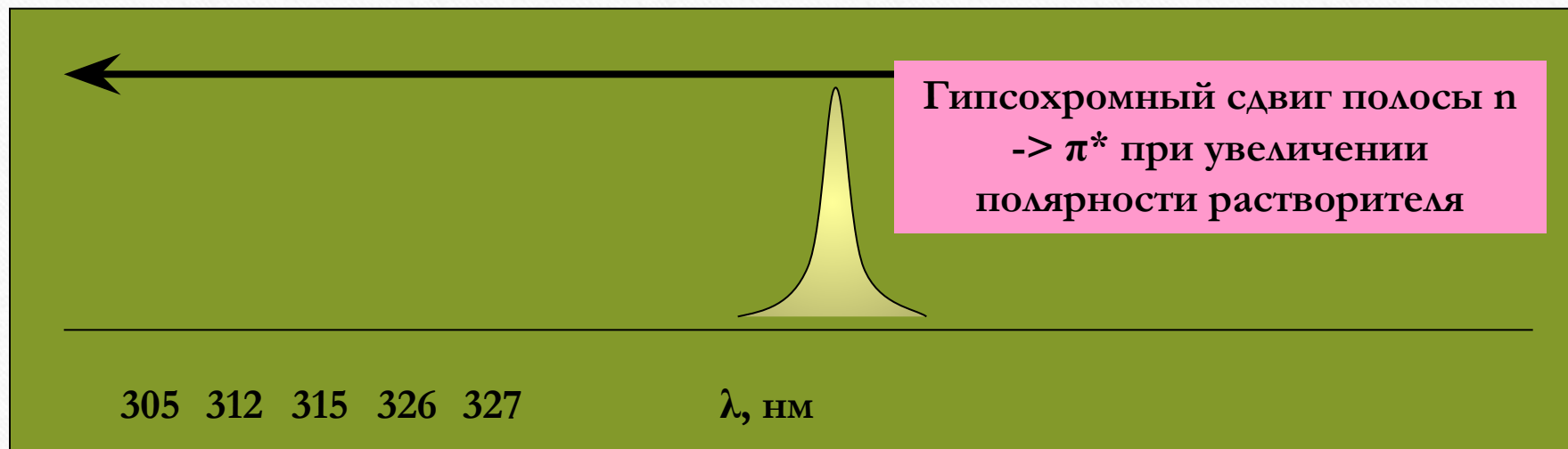
Растворители



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Мак-Конела

ВОДА

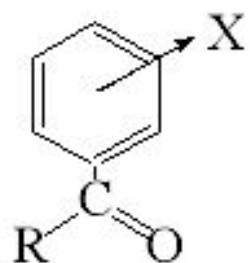


Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Ароматические соединения

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

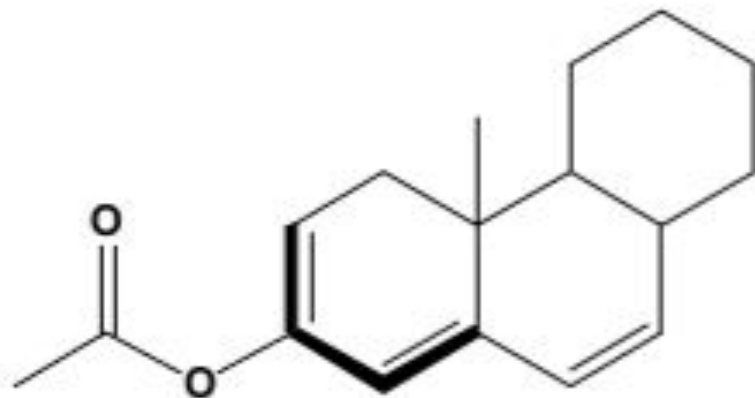
X	E_1 полоса		B полоса		X	E_1 полоса		B полоса	
	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	λ_{max} , нм	ϵ_{max}		λ_{max} , нм	ϵ_{max}	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
-	203	7.400	256	200	OH	211	6.200	270	1450
CH ₃	206	7.000	261	225	SH	236	8.000	171	630
F	204	8.000	248	500	NH ₂	230	8.600	280	1430
Cl	210	7.400	264	190	H ₂ C=CH ₂	244	12.000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



Инкременты заместителей для полосы ПЗ (правило Скотта)

X	Alk	-OH,-OR	O'	Cl'	Br'	NH ₂ -	NHCOCH ₃	N(CH ₃) ₃
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		λ_{max} (нм)
Ациклическая		217
Гетероанулярная		214
Гомоанулярная		253

Инкременты

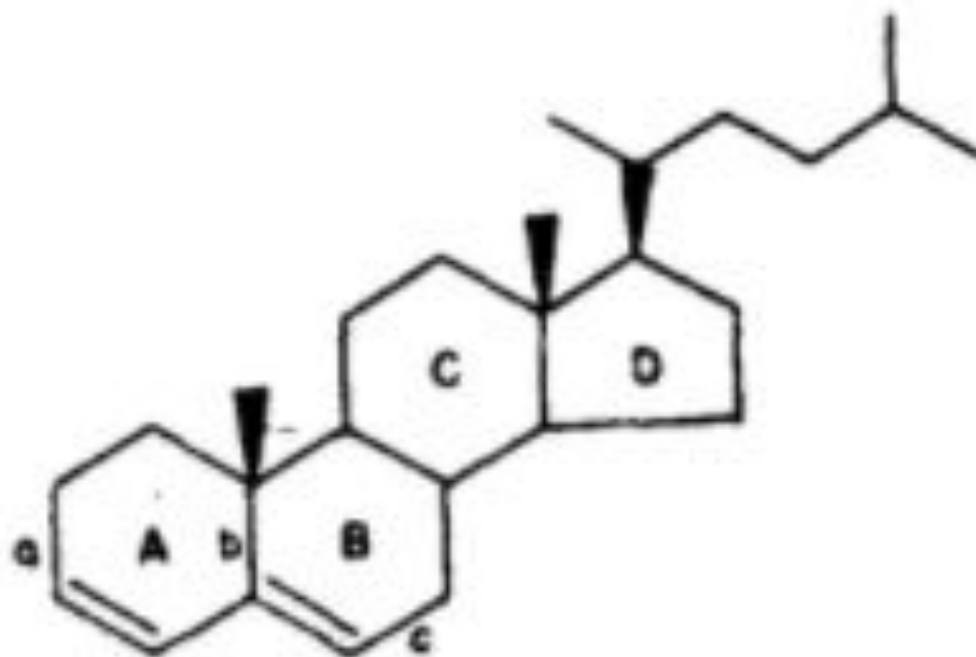
	λ (нм)
Алкильный заместитель или нехромофорная часть кольца	+ 5
Сопряженная двойная связь, расширяющая хромофор	+ 30
Экзоциклическая двойная связь	+5
Br	+5
Cl	+5
O-алкил	+5
O-ацил	0
S-алкил	+30
N(алкил) ₂	+60
Поправка на растворитель	0

Ответ 1

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

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

Пример 1. Холестадинен-3,5₁

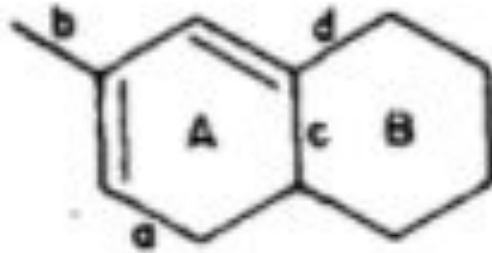


Ответ 2.

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:

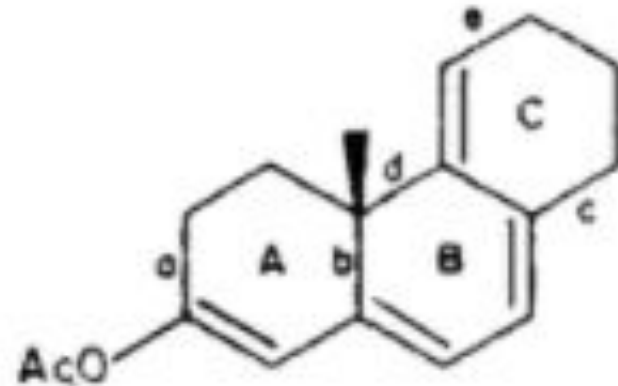


Ответ 3

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, б, с, д и е 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.