

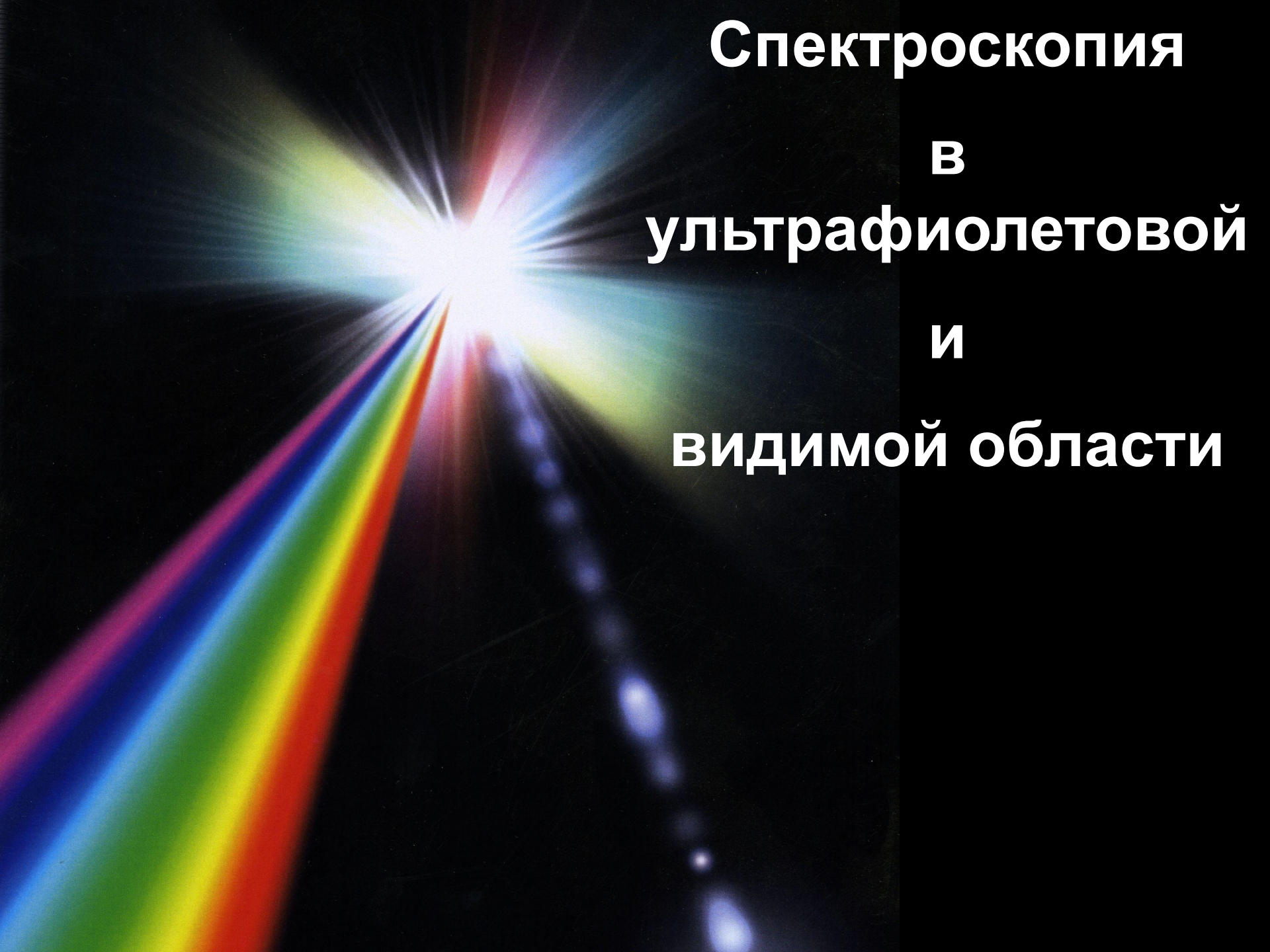
Спектроскопия

В

ультрафиолетовой

и

видимой области



Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Литература

- Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин «Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии»
- А.Б. Никольский «Физические методы исследования неорганических веществ»
- Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина «Основы молекулярной спектроскопии»
- Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. «Спектроскопия органических веществ»
- Сильверстейн Р, Басслер Г. Моррил Т. «Спектрометрическая идентификация органических соединений»
- Булатов М.И., Калинин И.П. «Практическое руководство по фотометрическим методам анализа»
- Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985 г., 248 с.

Электронная (ультрафиолетовая)
спектроскопия изучает энергетические
переходы между валентными молекулярными
орбиталями.

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

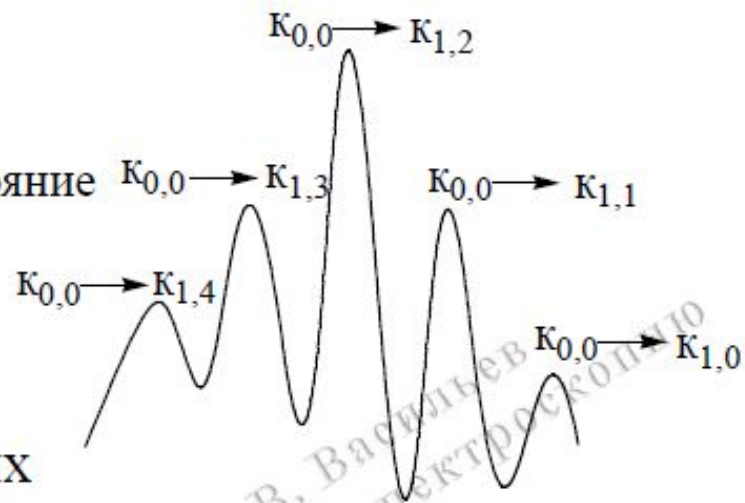
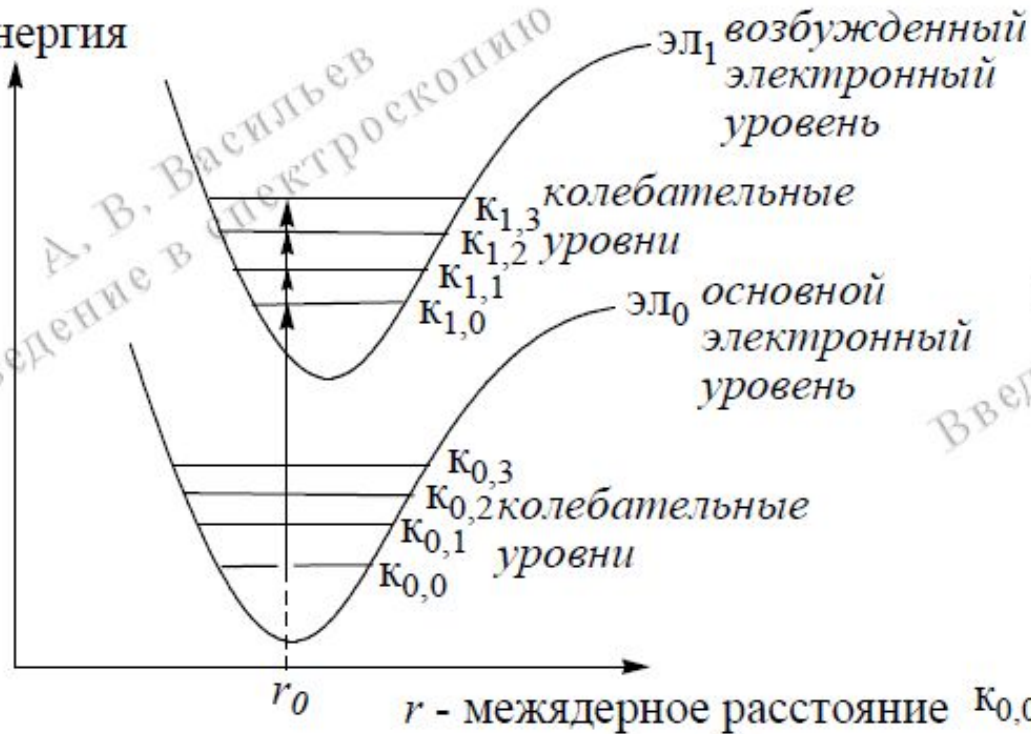
h – постоянная Планка, $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж*с, или
 $4.136 \cdot 10^{-15}$ эВ*с

ν – частота электромагнитных колебаний

c – скорость света, $3 \cdot 10^8$ м/с

λ – длина волны

E - энергия



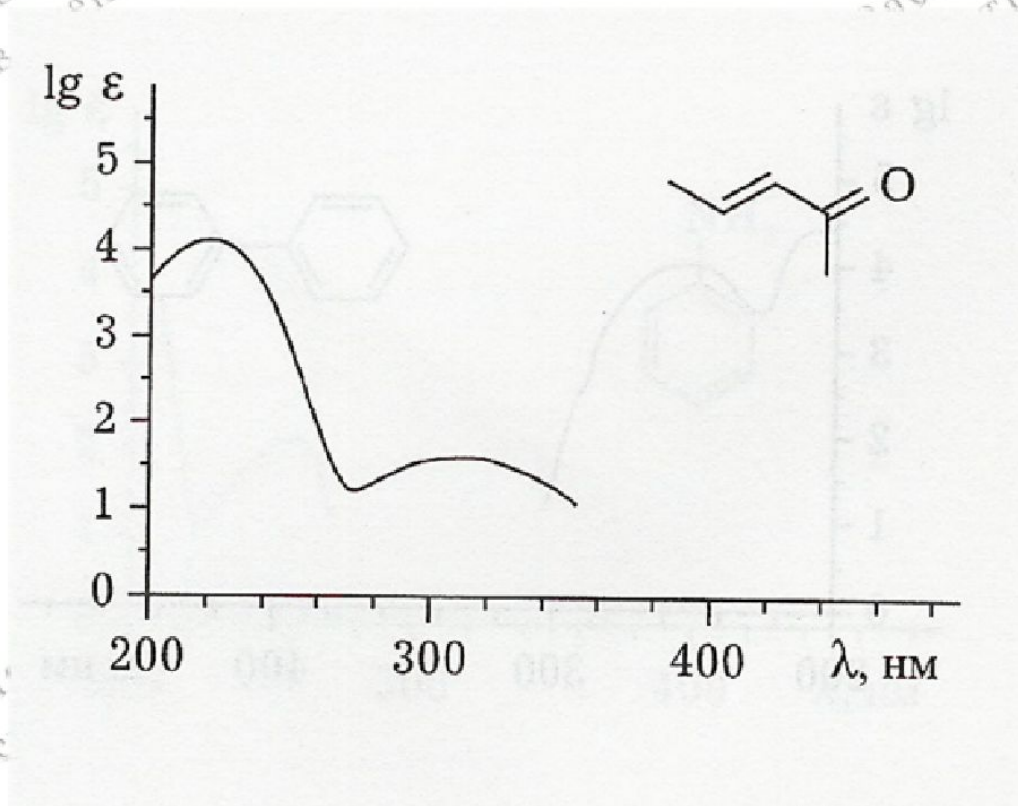
Полосы поглощения в электронных спектрах молекул уширены или расщеплены вследствие колебательных переходов.

Характеристика электронных переходов

1. Большинство электронных переходов в молекулах проявляются в диапазоне **200-750** нм, который подразделяется на два поддиапазона: **200-400** нм – ближняя ультрафиолетовая область; **400-750** нм – область видимого света (область чувствительности человеческого глаза).
2. Электронные переходы осуществляются за время $\sim 10^{-16}$ с.
3. Время жизни возбужденных электронных состояний атомов и молекул $\sim 10^{-8}$ с.
4. В результате электронного перехода спин электрона не меняется!

Параметры УФ спектров

Электронный спектр пентен-3-она-2



Закон Бугера-Ламберта-Бера – основной закон оптической спектроскопии

$$D = \varepsilon * c * l$$

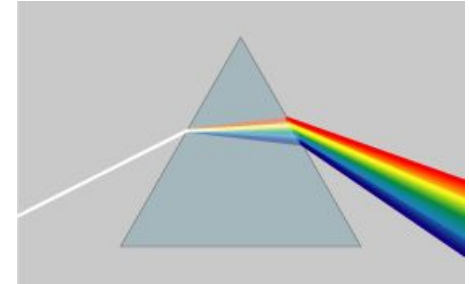
D – оптическая плотность;

c – концентрация вещества, *моль/л*;

l – длина пути света, *см*;

ε – коэффициент экстинкции (поглощения), *л/моль*см*; не зависит от c и l .

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

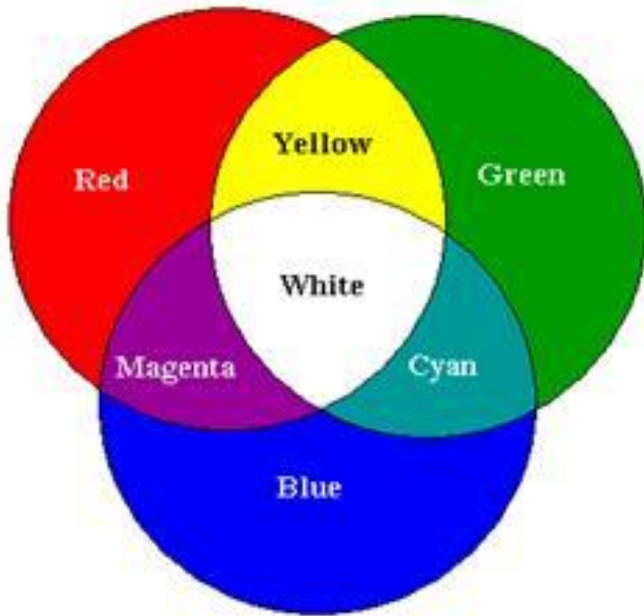
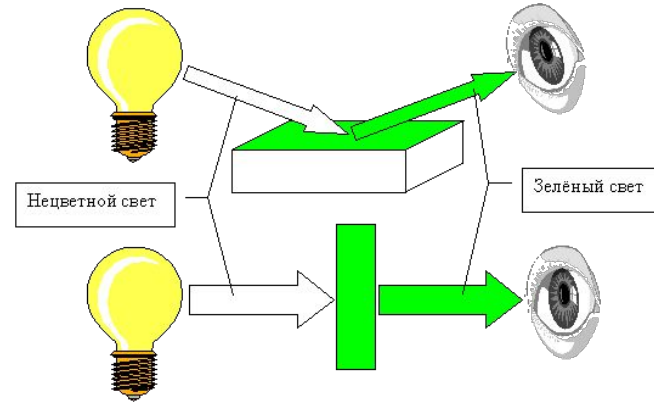


**Каждый
Охотник
Желает
Знать
Где
Сидит
Фазан**

Цвет	Диапазон длин волн, нм	Диапазон частот, ТГц	Диапазон энергии фотонов, эВ
Красный	625—740	480—405	1,68—1,98
Оранжевый	590—625	510—480	1,98—2,10
Жёлтый	565—590	530—510	2,10—2,19
Зелёный	500—565	600—530	2,19—2,48
Голубой	485—500	620—600	2,48—2,56
Синий	440—485	680—620	2,56—2,82
Фиолетовый	380—440	790—680	2,82—3,26

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Цвет объекта

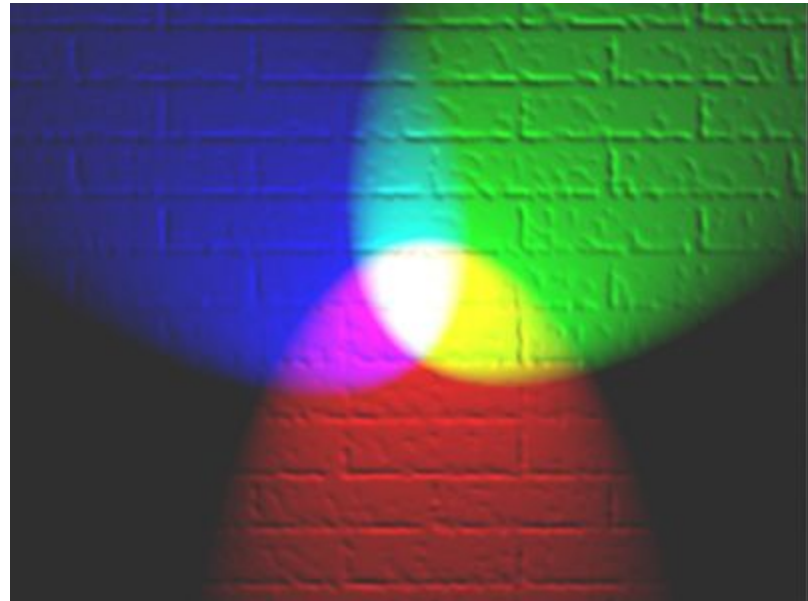


Аддитивное смешение цветов

Субтрактивное смешение цветов

- **Аддитивное смешение цветов** - метод синтеза цвета, основанный на сложении цветов непосредственно излучающих объектов. **RGB-**

система



- **Субтрактивный** синтез цвета - получение цвета путём вычитания из спектрально-равномерного белого света отдельных спектральных составляющих. **СМУК** – система (СМУК: Cyan, Magenta, Yellow, Key **color**)

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Цвет объекта

Примерные границы основных цветов спектра

λ , нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Энергия переходов

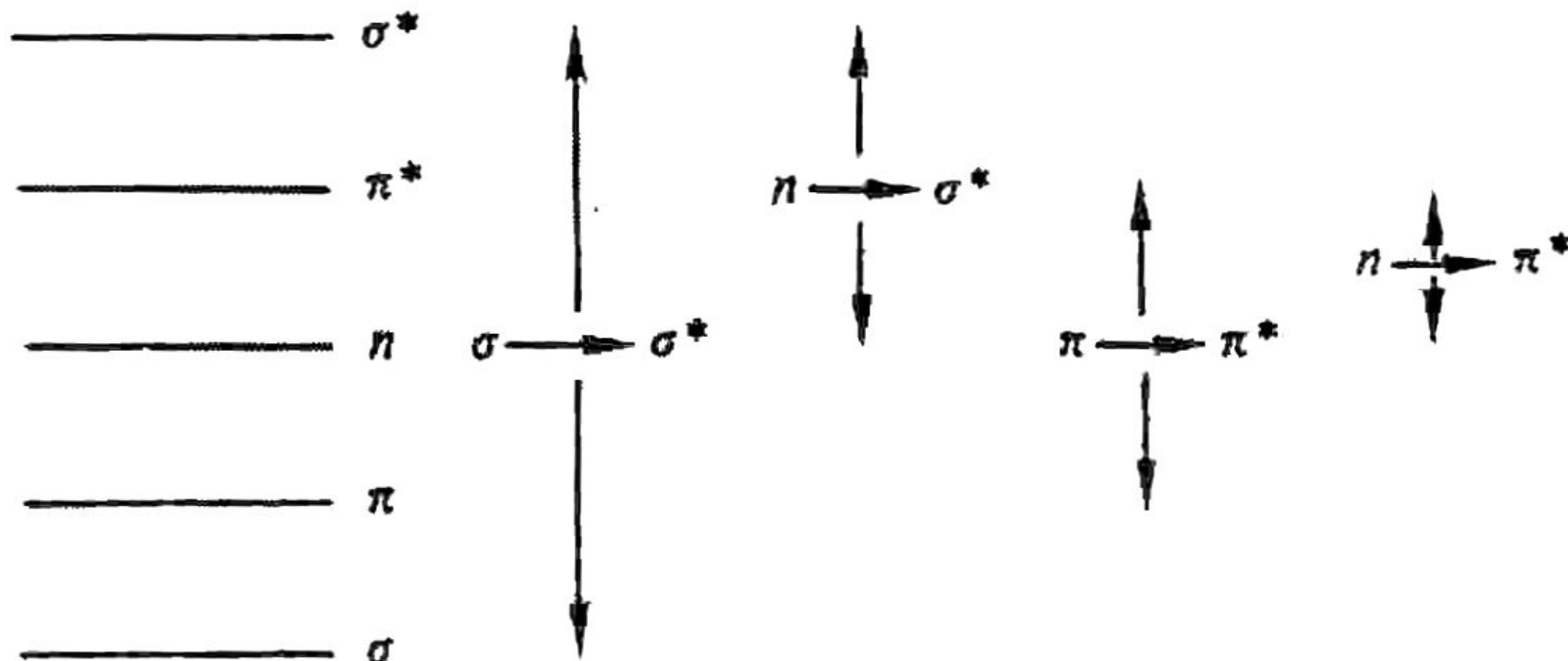
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$			
E	>	E	≈	E	>	E
ν	>	ν	≈	ν	>	ν
λ	<	λ	≈	λ	<	λ

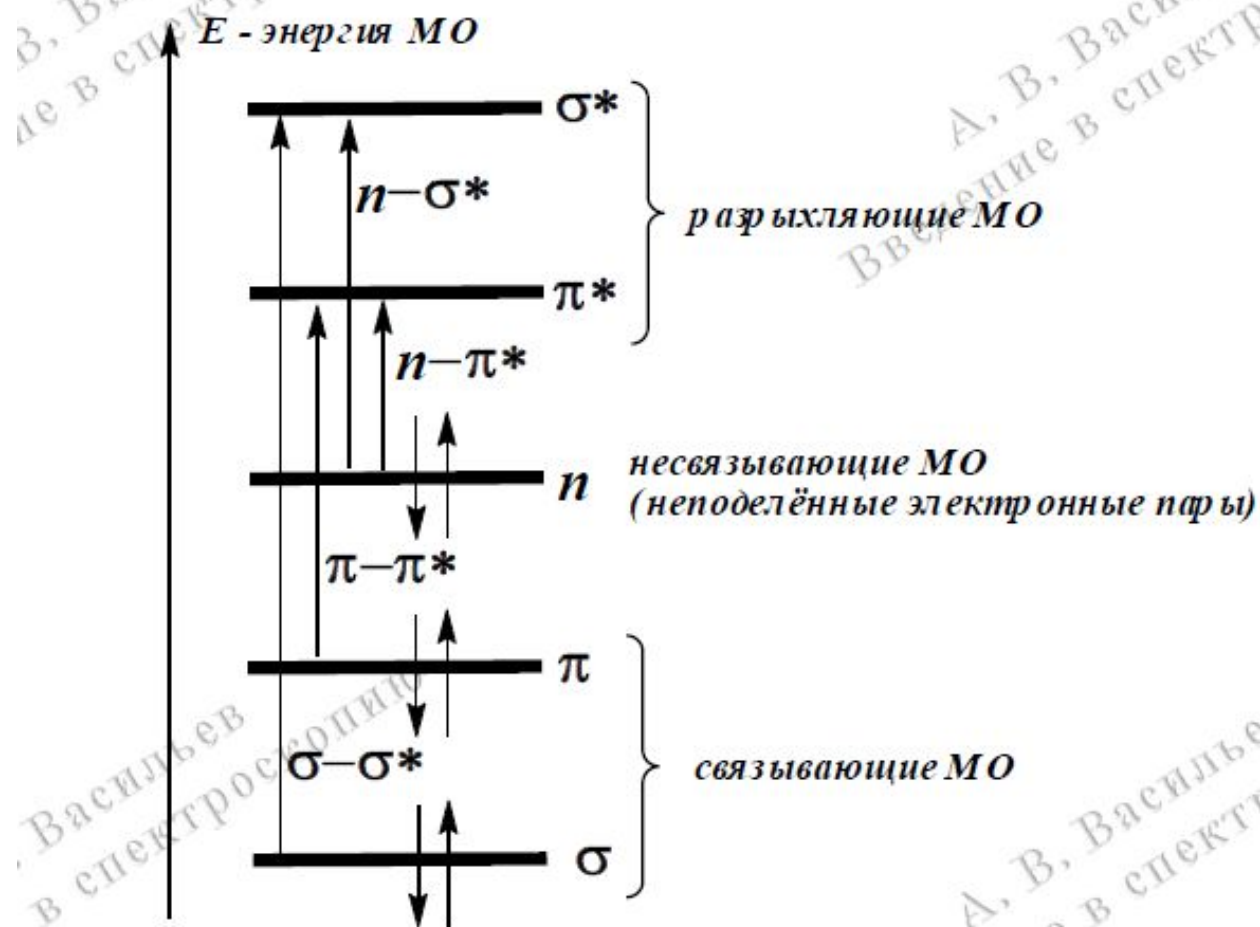
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Электронная спектроскопия многоатомных молекул.

АО \rightarrow МО (ВЗМО, НВМО)

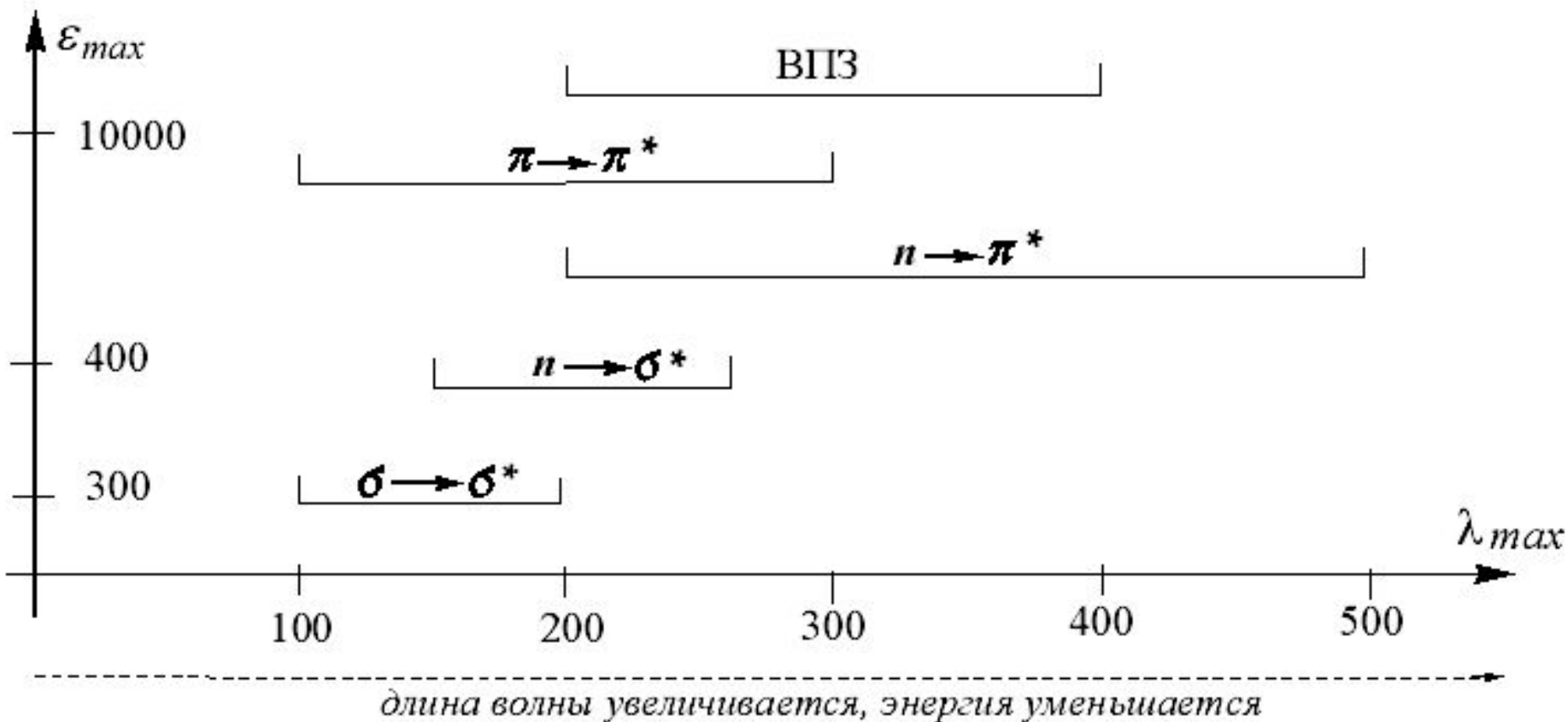


Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах



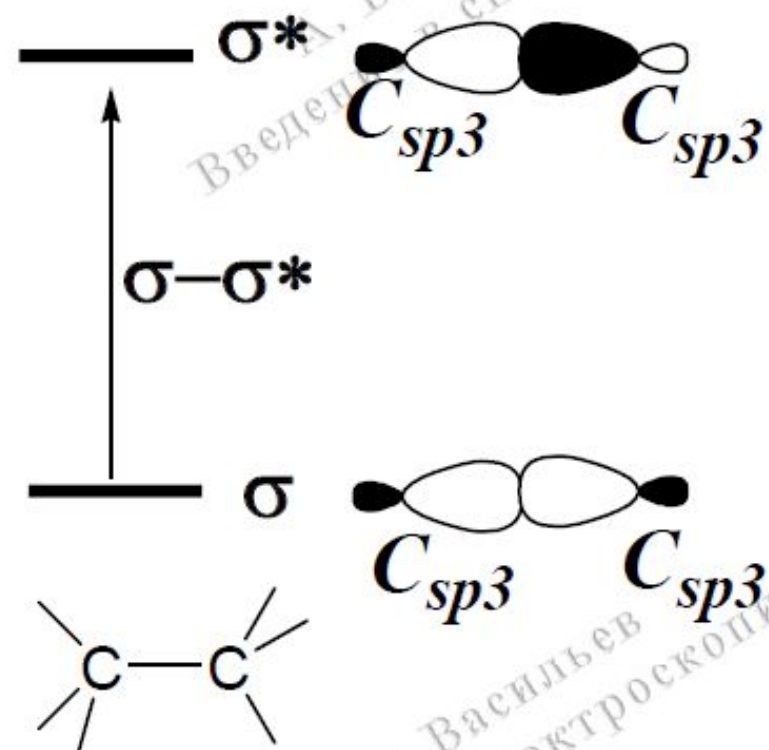
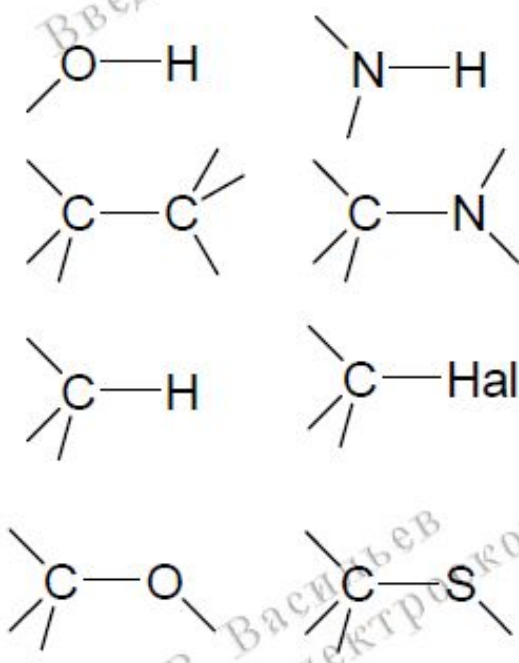
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Общая картина переходов



Переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$

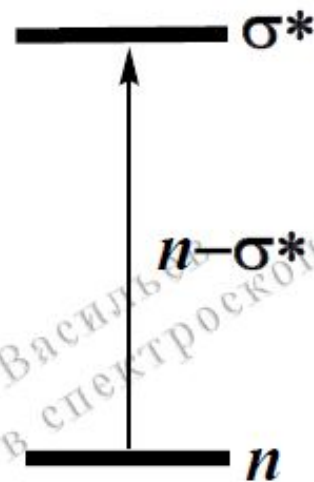
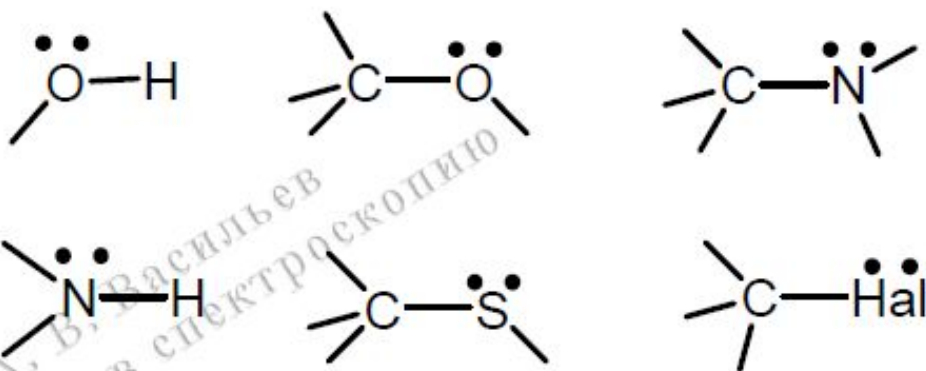
σ -СВЯЗИ:



Переход $n \rightarrow \sigma^*$

Соединения, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами, соседствующие с σ -связями.

$$\varepsilon (n \rightarrow \sigma^*) \sim 10^2 \div 10^3$$

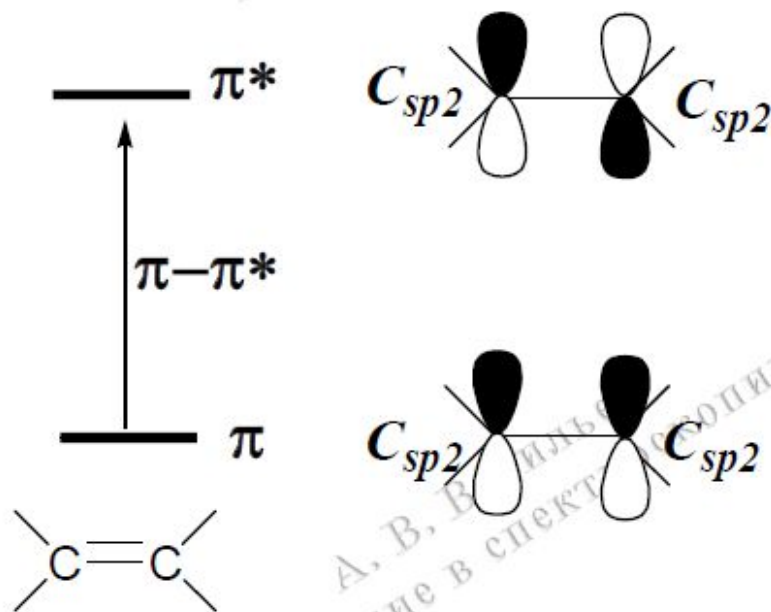


Переход $\pi \rightarrow \pi^*$

Соединения с кратными связями:

$C=C, C=N, C=O, C\equiv C, C\equiv N, N=O, N=N$ и др.

$$\varepsilon (\pi \rightarrow \pi^*) > 10^3$$

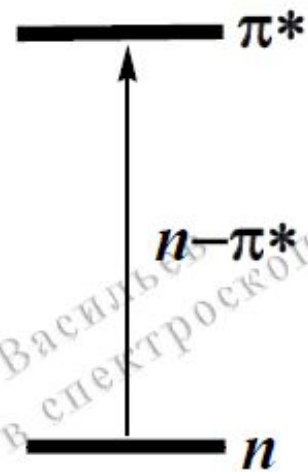


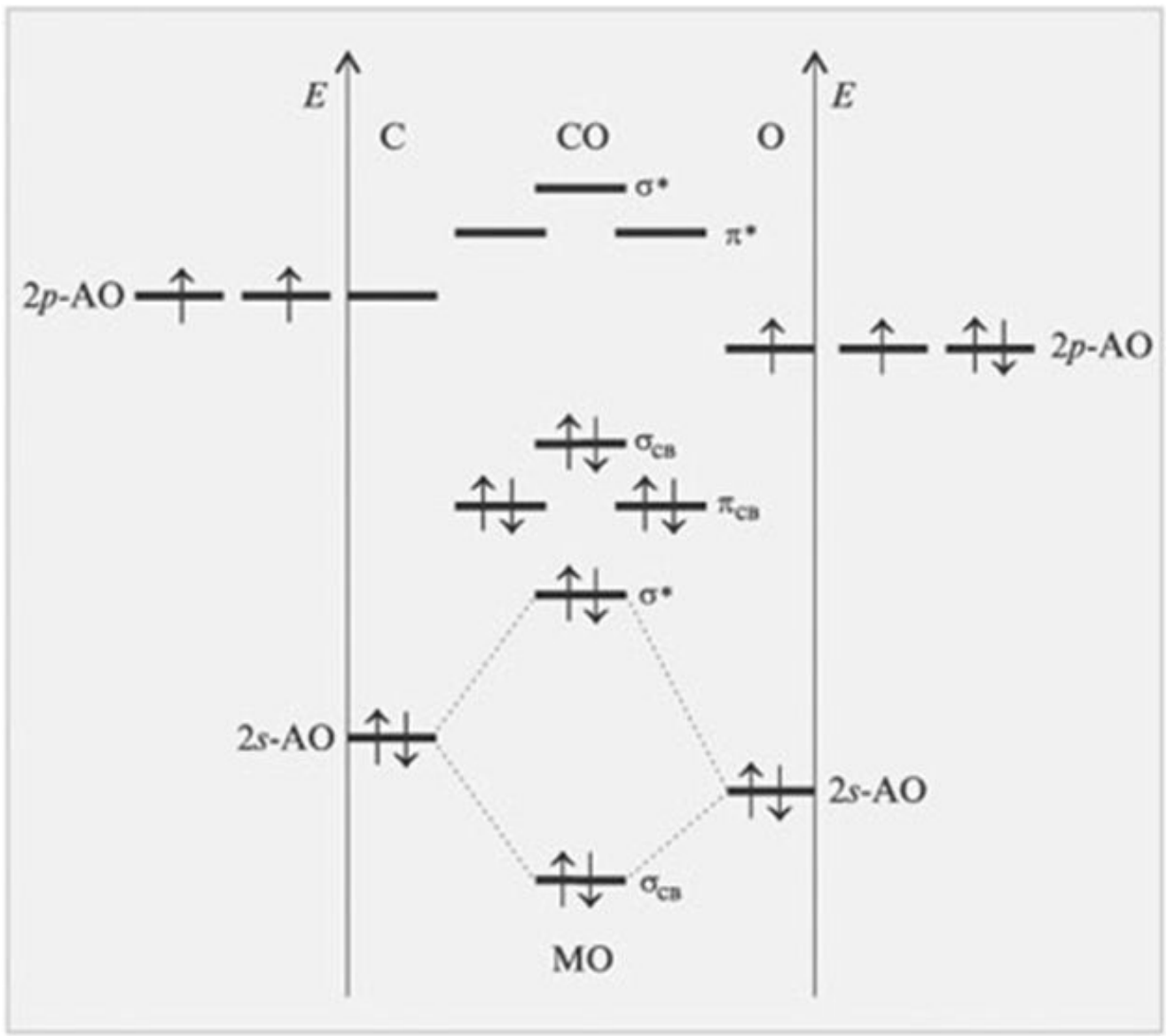
Переход $n \rightarrow \pi^*$

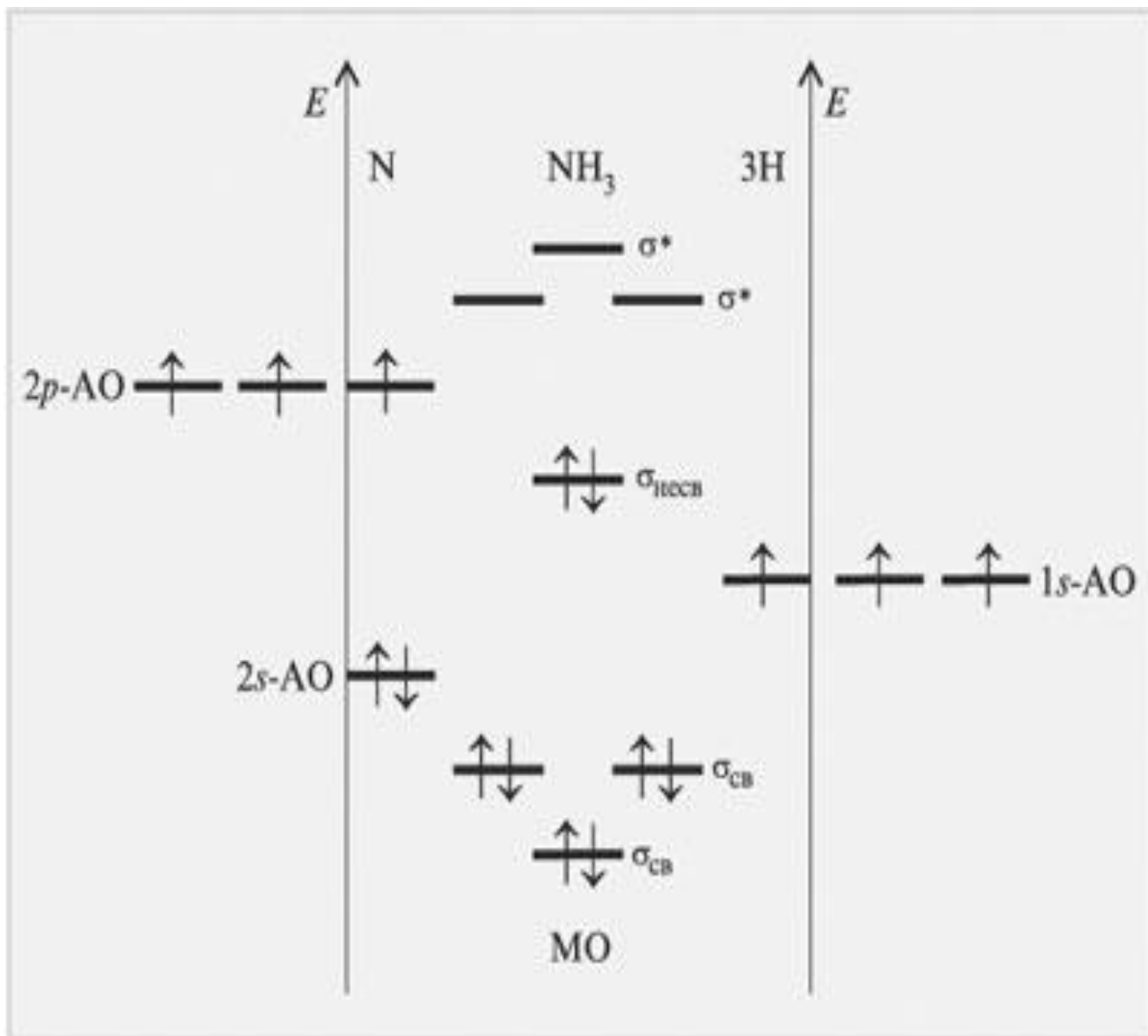
Соединения, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами, соседствующие с π -связями: $>C=O:$, $>C=N:$, $-C\equiv N:$, $>C=S:$ и др.

$$\varepsilon (n \rightarrow \pi^*) < 100$$

R-полосы, они запрещены по симметрии, поэтому проявляются в виде полос низкой интенсивности







Задача

- Обосновать изменение окраски в ряду газообразных молекулярных галогенов:
 F_2 - светло-желтый, Cl_2 – желто-зеленый,
 Br_2 – красный, I_2 - фиолетовый.

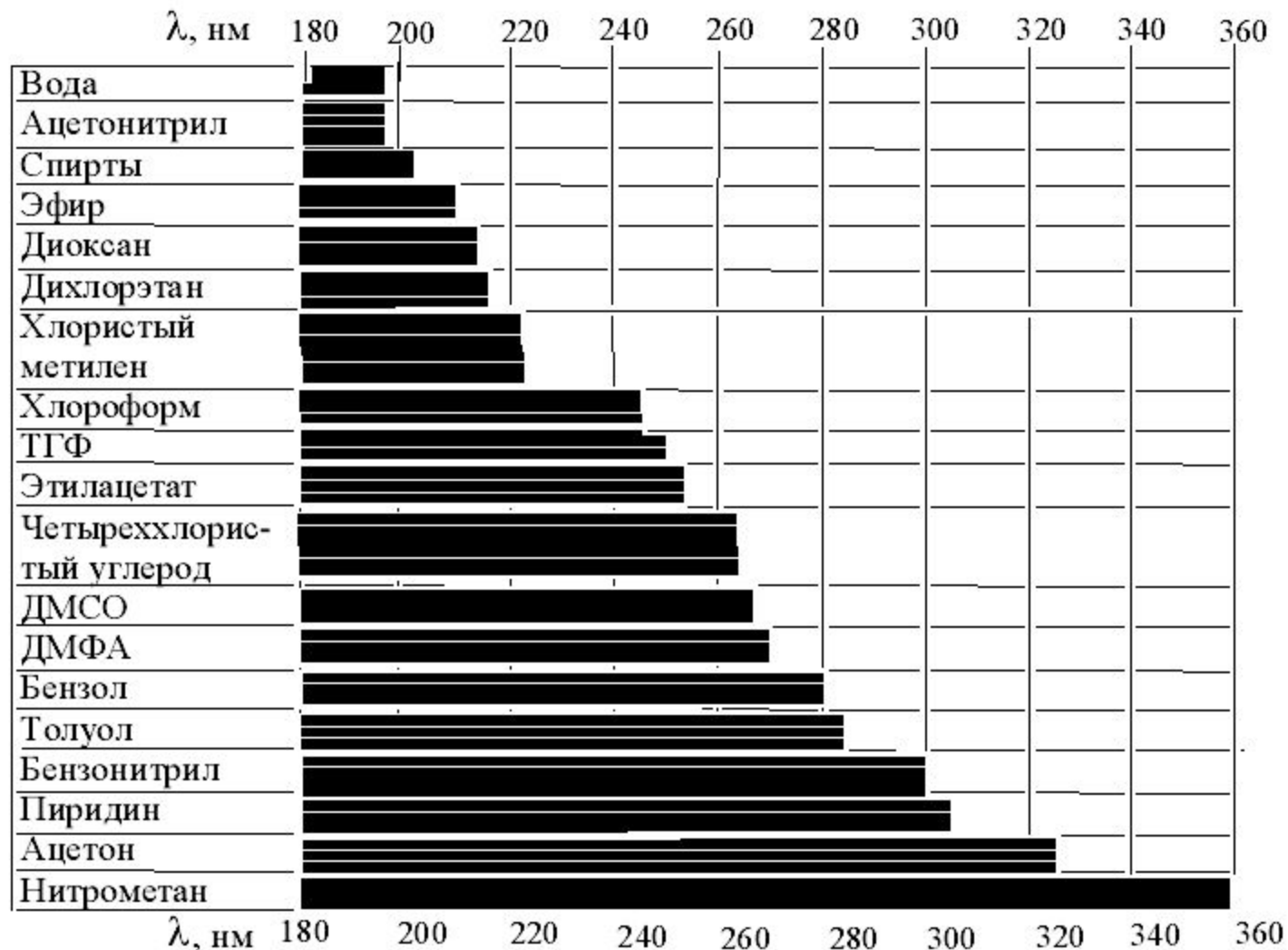
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Общая картина переходов

Тип перехода	О П И С А Н И Е			
	структура полос	влияние полярности растворителя	кислая среда	положение полосы в спектре, ϵ_{\max}
$\sigma \rightarrow \sigma^*$				дальняя УФ-обл, от 100 до 200 нм, ϵ 200-300
$\pi \rightarrow \pi^*$	заметна в большинстве растворителей; набор колебательных полос для C=C св	переходы сдвигаются в bathochromную сторону (красную)	не влияет	средняя и ближняя УФ-область, от 130 до 300 нм (в зависимости от C=C связи) $\epsilon_{\max} > 10.000$
$n \rightarrow \pi^*$	отчетливая в неполярных растворителях; размазанная в полярных; набор колебательных полос C=O св	переходы сдвигаются в гипсохромную (синюю) область	исчезает	ближняя УФ-область или видимая; от 250 до 500 нм, ϵ_{\max} 10-400 (низкая)
$n \rightarrow \sigma^*$				средняя УФ-область, от 190 до 250 нм,

Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

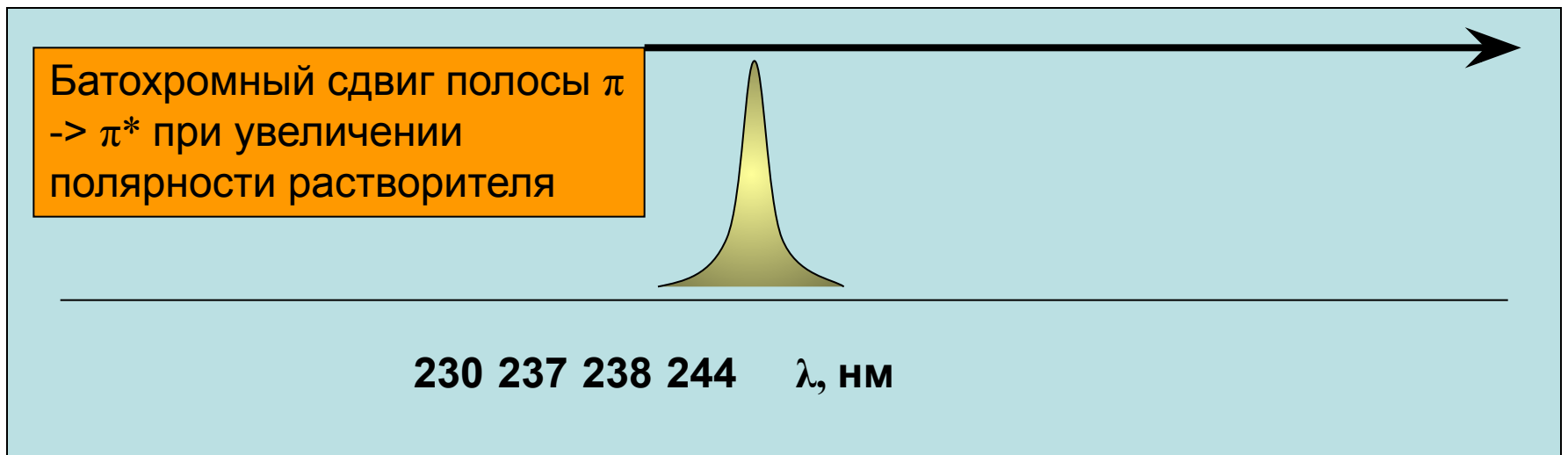
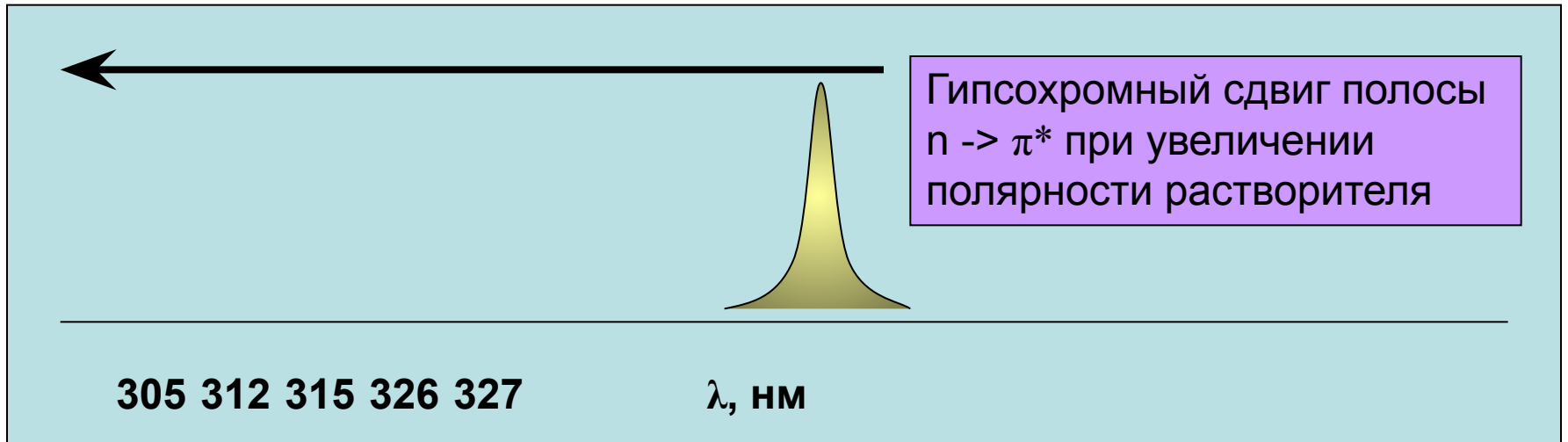
Растворители



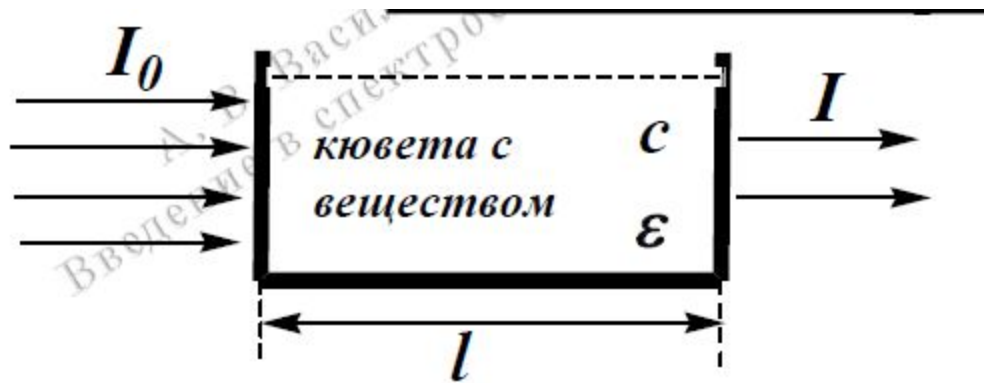
Спектроскопия УФ- и видимого диапазона

Правило Мак-Конела

вода



Принцип работы спектрофотометра



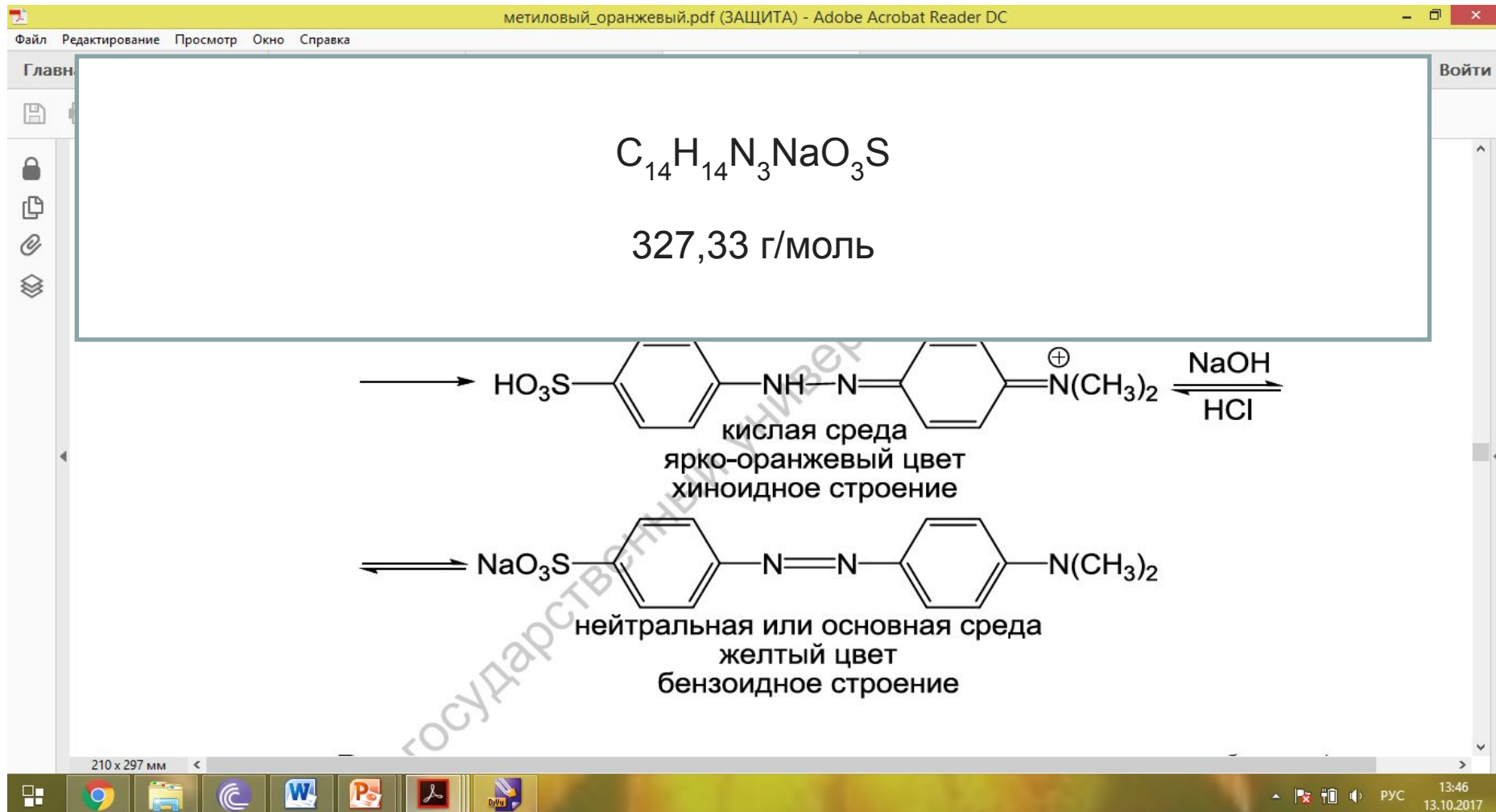
$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность прошедшего света;

D – оптическая плотность;

Азосоединения_красители_индикаторы_метилоранж



Лабораторная работа

Тема: Электронная спектроскопия органических соединений на примере метилоранжа.

Цель: 1) зарегистрировать электронные спектры поглощения 0.05% раствора метилового оранжевого в различных рН средах и охарактеризовать их, включая интерпретацию электронных переходов.

2) Обосновать цветовое различие его кислотной и основной форм, а также целесообразность применения в качестве индикатора.