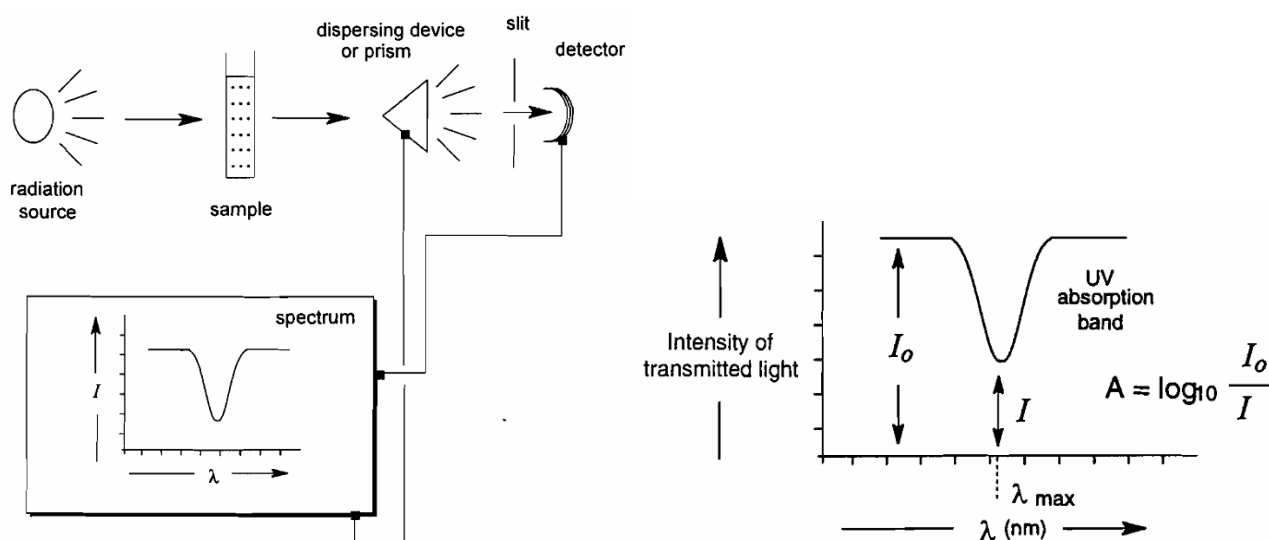


Электронная спектроскопия поглощения (ультрафиолетовая и видимая область)

В электронной спектроскопии поглощения наблюдаются переходы электронов между молекулярными орбиталями. Переход электрона на высшую по энергии орбиталь и обуславливает поглощение излучения. При переходе электрона на более высокий электронный уровень изменения спина не происходит.



С спектре по оси абсцисс – длина волны излучения, падающего на образец; по оси ординат – интенсивность поглощения излучения образцом.

$\lambda < 200$ нм – вакуумный УФ

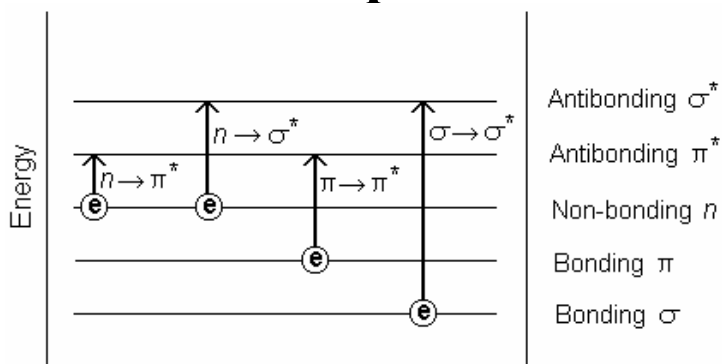
$\lambda = 200-380$ нм – УФ

$\lambda = 380-800$ нм – видимая область

Основной закон поглощения – закон Ламберта-Бера: $A = \epsilon l c$, где ϵ – коэффициент молярного поглощения (экстинкции). Принимает значения $10-10^5$ л/моль*см, l – длина кюветы в см., c – концентрация вещества, моль/л. A – оптическая плотность раствора. $T = I/I_0$, где I_0 – интенсивность падающего на образец излучения, I – интенсивность излучения, прошедшего через образец, T – коэффициент пропускания.

Растворители: H_2O , EtOH, MeOH, гексан, циклогексан, 1,4-диоксан.

Классификация электронных переходов



по Каша

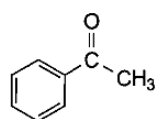
B (for benzenoid)

E (for ethylenic)

R (for radical-like)

K (for conjugated - from the German "konjugierte")

- σ to σ^* (alkanes)
- σ to π^* (carbonyl compounds)
- π to π^* (alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds)
- n to σ^* (oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds)
- n to π^* (carbonyl compounds)
-



acetophenone

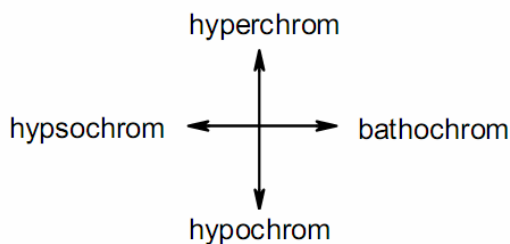
$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	$\log_{10}(\epsilon)$	Assignment	
244	12,600	4.1	$\pi \rightarrow \pi^*$	K
280	1,600	3.2	$\pi \rightarrow \pi^*$	B
317	60	1.8	$n \rightarrow \pi^*$	R

Для классов соединений в справочниках приводятся $\lambda_{\max}$ и ϵ (или $\log \epsilon$)

Хромофоры – группы атомов, ответственные за поглощение излучения

Ауксохромы – группы, имеющие неподеленные электронные пары и влияющие на поглощения.

Сдвиги и эффекты



Хромофор	Соединение	Переход	$\lambda_{\text{макс.}}$ [нм]	$\epsilon_{\text{макс.}}$	Растворитель
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	Сильная	Газ
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	Сильная	Газ
C-O	CH ₃ OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Гексан
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Газ
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Гексан
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Гексан
C-S	CH ₃ -SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Газ
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Газ
		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	
S-S	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Гексан
		$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Гексан
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Гексан
C-I	CXH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	Гексан
C=C	CH ₂ =CH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	162.5	15000	Гептан
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	196.5	11500	Гептан
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	Газ
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Гексан
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Гексан
	CH ₃ COOH	$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Газ
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Газ
	CH ₃ COONa	$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Вода
	CH ₃ CONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Вода
C=N			191	15200	Ацетонитрил
	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$		265	15	Вода
			193	2000	Этанол
			265	200	Этанол
N=N	CH ₃ -N=N-CH ₃		340	16	Этанол
N=O	(CH ₃) ₃ C-NO		300	100	Эфир
			665	20	
	(CH ₃) ₃ C-NO ₂		276	27	Этанол
	n-C ₄ H ₉ -O-NO		218	1050	Этанол
			313-384	20-40	
	C ₂ H ₅ -O-NO ₂		260	14	Этанол