ВВЕДЕНИЕ ЗЛЕКТРОНЬ В СПЕКТРОСКОПИЯ

СПЕКТРОСКОПИЯ

A. B. BACHILBERT POCKOTIMIO

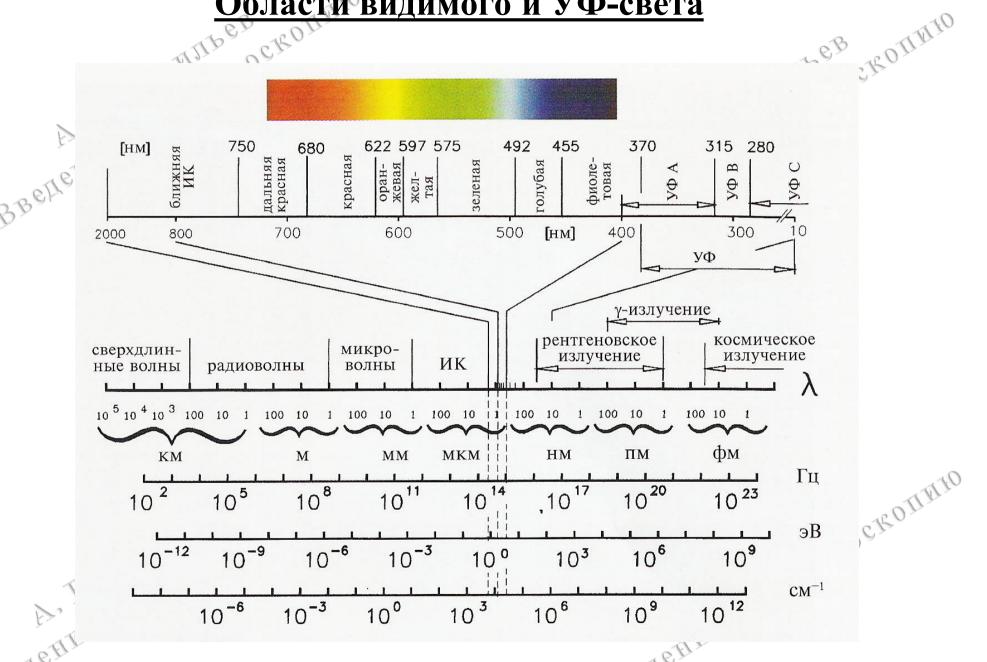
A. B. BRUNDER CHERTPOCKOHMIN

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

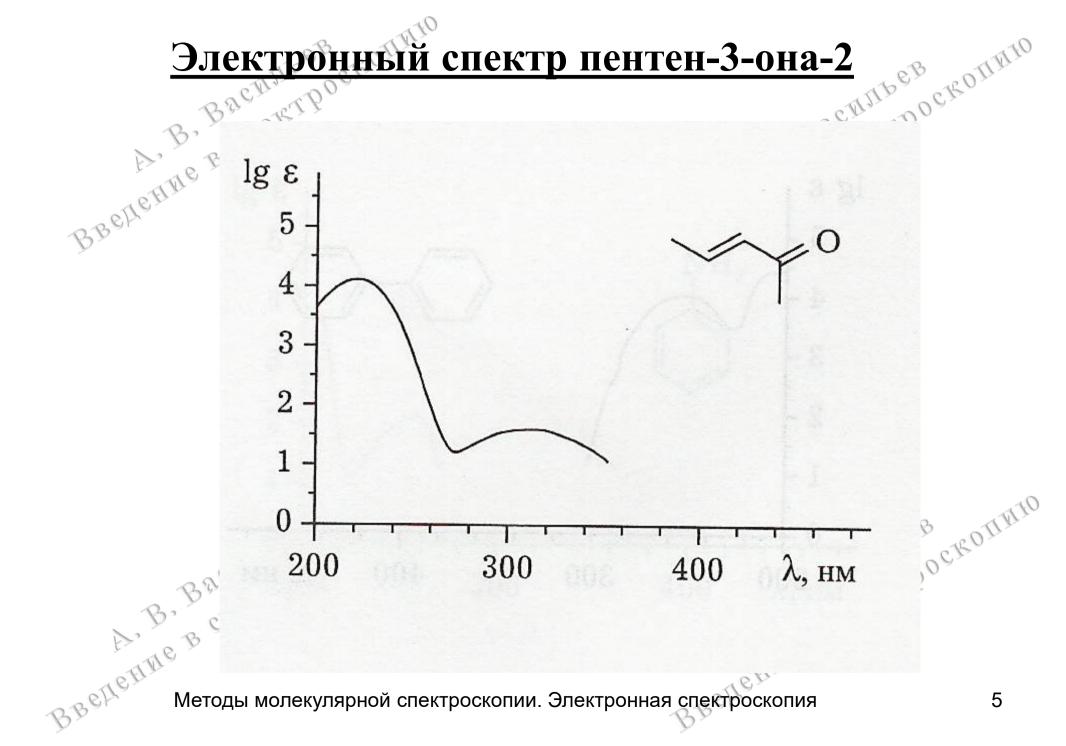
Большинство электронных переходов в молекулах проявляются в диапазоне 200-750 нм, который подразделяется на два поддиапазона:

200-400 нм — ближняя ультрафиолетовая область;

Области видимого и УФ-света



Электронный спектр пентен-3-она-2



Валентные молекулярные орбитали (МО)

и электронные переходы в молекулах

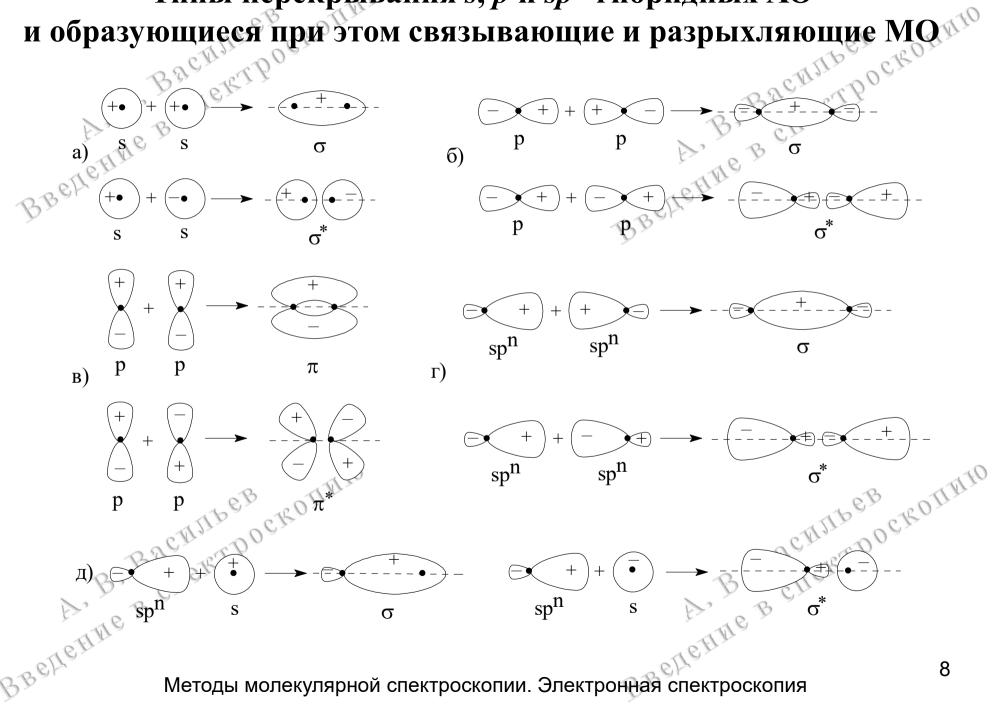


σ, σ* - уровни простых σ-связей: О-H, N-H, С-H, C-C, C-O, C-N, C-Hal и др.

π, π* - уровни кратных π-связей: C=C, N=N, C=N, C=O, $C\equiv C$, $C\equiv N$ и др.

n – уровень несвязывающих неспаренных _, не учаловании химиче О: , N:, S: , Hal: и др. электронов, не участвующих в образовании химических связей:

Типы перекрывания s, p и spⁿ-гибридных AO



Правило отбора по спину в электронной спектроскопи

изменения в высмироско без переходы квантового числа, т.е. между состояниями с одинаковой мультиплетностью (синглет-синглетные триплетные).

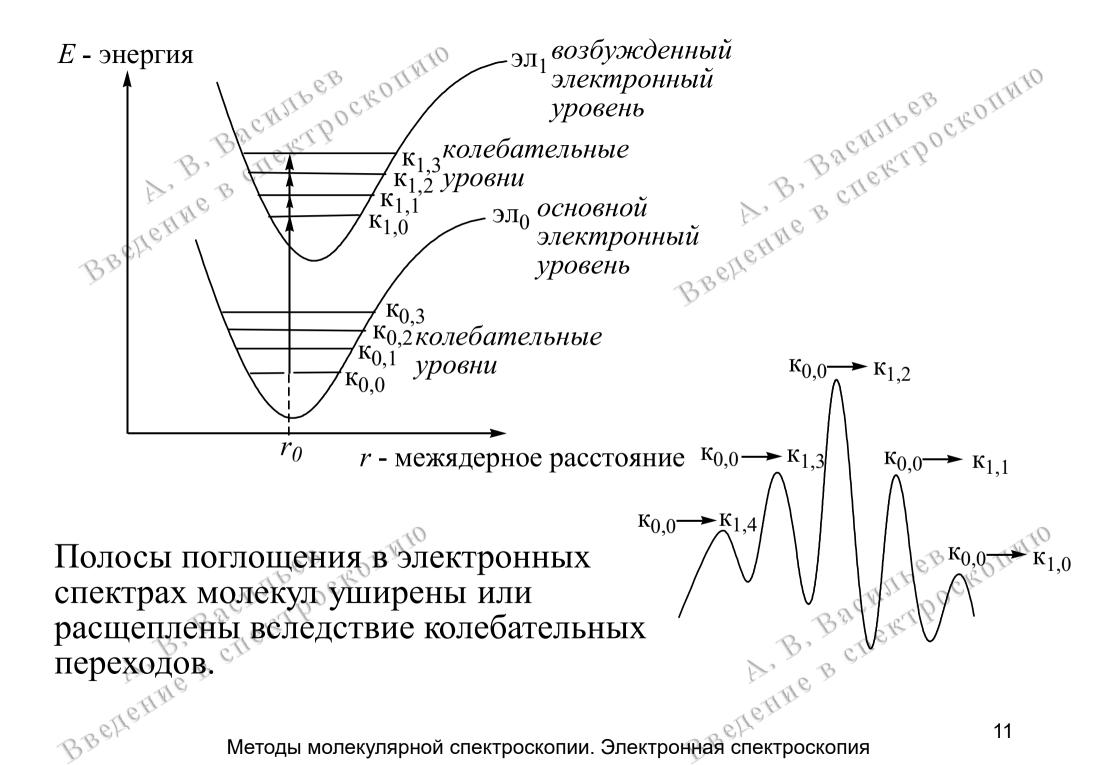
В результате электронного перехода спин электрона не меняется!

Электронные переходы осуществляются за время ~10-16 с.

гемя жизни возбуждатомов и молекул ~10-8 с. Время жизни возбужденных электронных A.B. Bacherip

При быстром (~10⁻¹⁶ с) электронном переходе межъядерные расстояния (положения атомов) не меняются (время колебания связей ~10-13 с).

лекула переходит в вы колебательные состояния. В результате электронного возбуждения A. B. BACMITOCROTIMIO
3CHERIPOCROTIMIO молекула переходит в вышележащие



энергий, частот и д электронных переходов F - 1Соотношение энергий, частот и длин волн

$$E = hv = hc/\lambda$$

	COOTHO	<u>шен</u>	<u>ие энері</u>	гии,	частот	и длин	ВОЛН	40
	- acMs	E 3.1	ектронь	ых	переход	<u>цов</u>	The B	ROHWIN
3	COOTHO! B. B. B. CHEY EHME B CHEY		E = k	<i>ι</i> ν =	$\frac{\text{частот}}{\text{перехо}}$ $\frac{hc}{\lambda}$	A, B, B?	CHERIDOS	
BBER	$\sigma \rightarrow c$	5 *	$n \rightarrow \sigma$	*	$\pi \rightarrow \pi$	* n	→ π*	
	E	>		≈	E	>	E	
	V	eb cro	TIMIO V	*	V	>	V	ROHMIO
A.	B. Rachillo	Pos	λ	≈	λ	A. B. B.	CHARLDO	

Закон Бугера-Ламберта-Бера – основной закон оптической спектроскопии



$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times l$$

D – оптическая плотность;

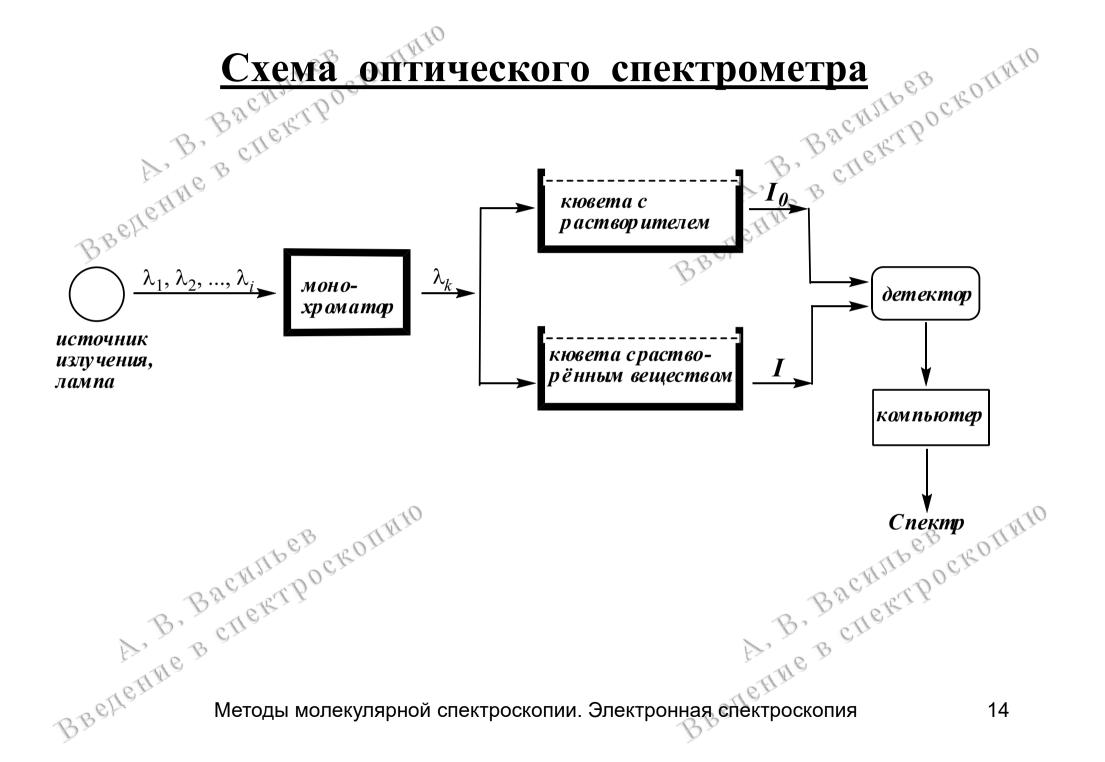
 I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность прошедшего света;

c — концентрация вещества, моль/л;

l — длина пути света, см;

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



Современный прибор

для регистрации электронных спектров



Регистрация электронных спектров

Рабочий диапазон спектрометров 200-750 нм.

Можно регистрировать спектры газов, жидкостей и твердых тел.

 $_{\rm Для}$ получения спектра необходимо — 0.1-1 мг вещества.

Спектры обычно регистрируют в виде растворов в гексане, этаноле, воде и др. растворителях в кюветах их кварца (прозрачен до 180 нм).

Источники излучения — дейтериевые (180-400 нм), вольфрамо- галогенные (400-800 нм) лампы.

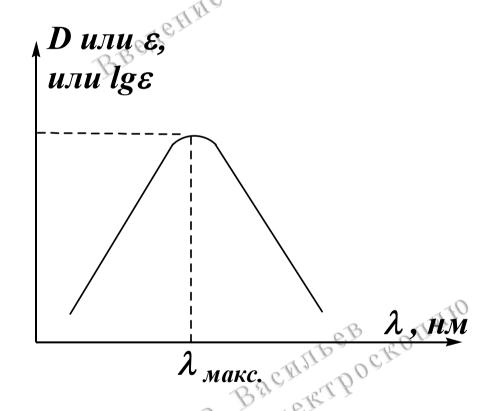
Методы молекулярной слектроскопии Электронная слектроскопия галогенные (400-800 нм) лампы.

Методы молекулярной спектроскоп

 $\frac{1}{2}$ это зависимость D (или ε , или $lg\varepsilon$) от λ (длины волны света).

УФ-спектр характеризуется:

- 1. положением максимума полосы поглощения – $\lambda_{\text{маке}}$;
- 2. интенсивностью ε ;
- 3. формой линии поглощения. BBOHORING B CHORTPOCKOTHIO



Цветовое восприятие

400-750 нм— область чувствительности человеческого глаза.

Погномасть ч

081		(P. IX
Погло	щаемый свет	Воспринимаемый
Длина волны, нм	Соответствующий цвет	— цвет (пропускаемый)
400	фиолетовый	жёлто-зелёный
425	синий	жёлтый
450 CMJIDEB	голубой	оранжевый
B.4901018	голубовато-зелёный	красный спете

510 gens	зелёный	багровый
530 CT 10 CT	жёлто-зелёный	фиолетовый
3Bell 550	жёлтый	синий
590	оранжевый	голубой
640	красный	голубовато-
		зелёный
730	багровый	зелёный
730 Backery Backery Backery Metod	POCKOTIVIO	пектронная спектроскопия 19

Основные определения

1. Хромофор — структурная группа в молекуле, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре в доступном для регистрации диапазоне 180-750 нм. Обычно это группы для которых характерны переходы $n \rightarrow \pi *$ и $\pi \rightarrow \pi *$.

$$C = C$$

с=с прочие в спектроскопино группы в спектроскопии Эпочтоск

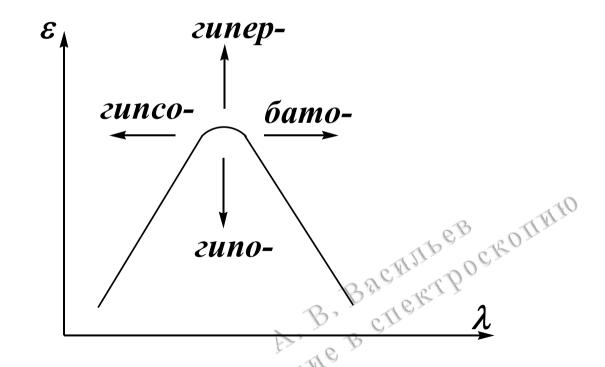
<u>2. Ауксохром</u> – насыщенная группа в молекуле отпо присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Это группы: $-Alk, -NH_2, -OH, -Hal.$

BREILEHME B CHERTPOCKOTHE

A. B. BACMITERT POCKOTIMIO

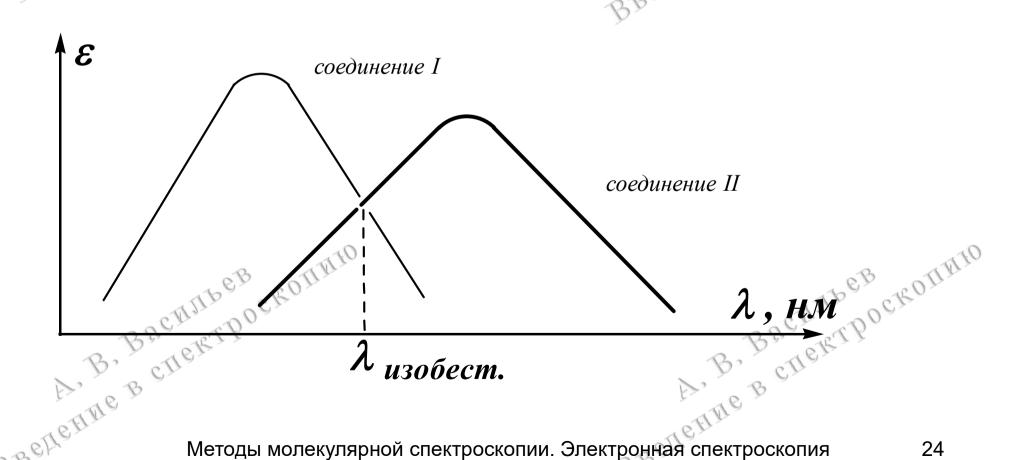
- 3. Батохромный сдвиг сдвиг полосы
- поглощения в коротковолновую область спектра в область меньших значений λ.

б. Гипохромный эффект — уменьшение чнтенсивности поглощения. **5.** Гиперхромный эффект — увеличение



BBOHORINE B CHERTPOCKOTIMIO

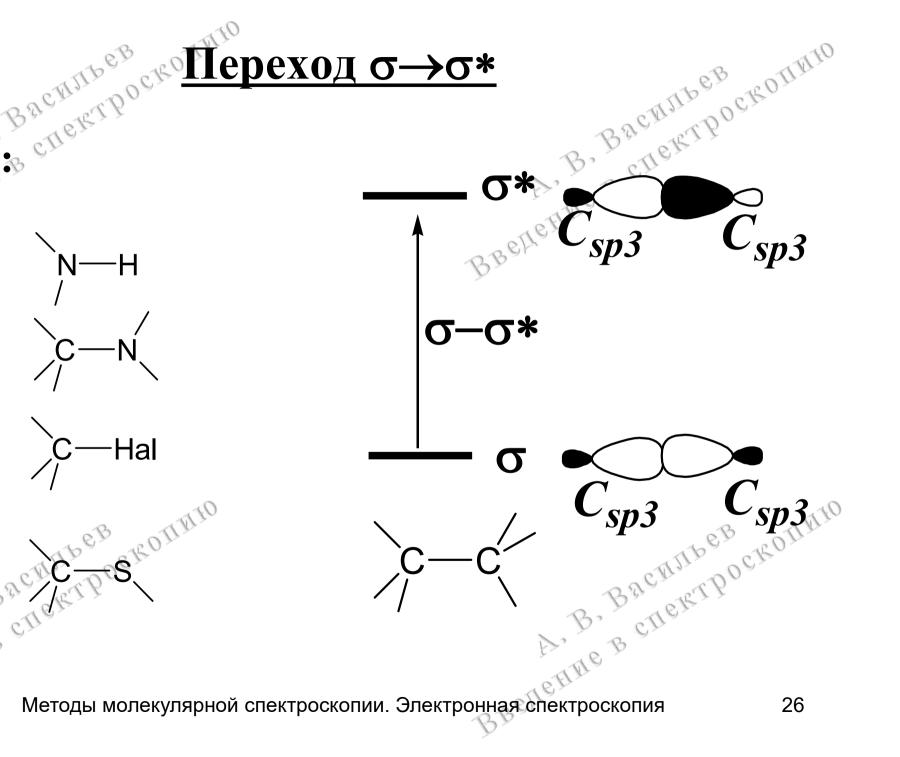
7. Изобестическая точка — длина волны λ, при то до соединения, способные превращаться друг в друга, имеют одинаковую поглощательную способность.



Характеристика электронич переходов

Методы молекулярной спектроскопии. Электронная сыбрания

о-связи: σ-связи:



$$\epsilon$$
 (σ_{B}) $\sim 10^{2} \div 10^{3}$ В спети ϵ_{B} ϵ

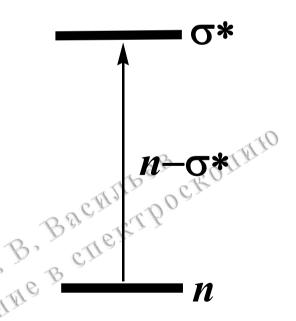
Циклопропан

$$\lambda_{\text{make.}} = 190 \text{ HM}$$

BREMERING B CHERTIPOCE CH2 Методы молекулярной спектроскопии. Электронная выделя в деле в д

Соединения, имеющие гетероатомы с в политьер в при неподелёнными электронными парами, соседствующие с о-связями.

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



Связь О—Н

Вода, $H_2O_7^{TPO}$, $\lambda_{Makc.}$ $n \to \sigma^*$ (О—Н): 167 нм ($\varepsilon = 1500$).

В Связь С—НІд

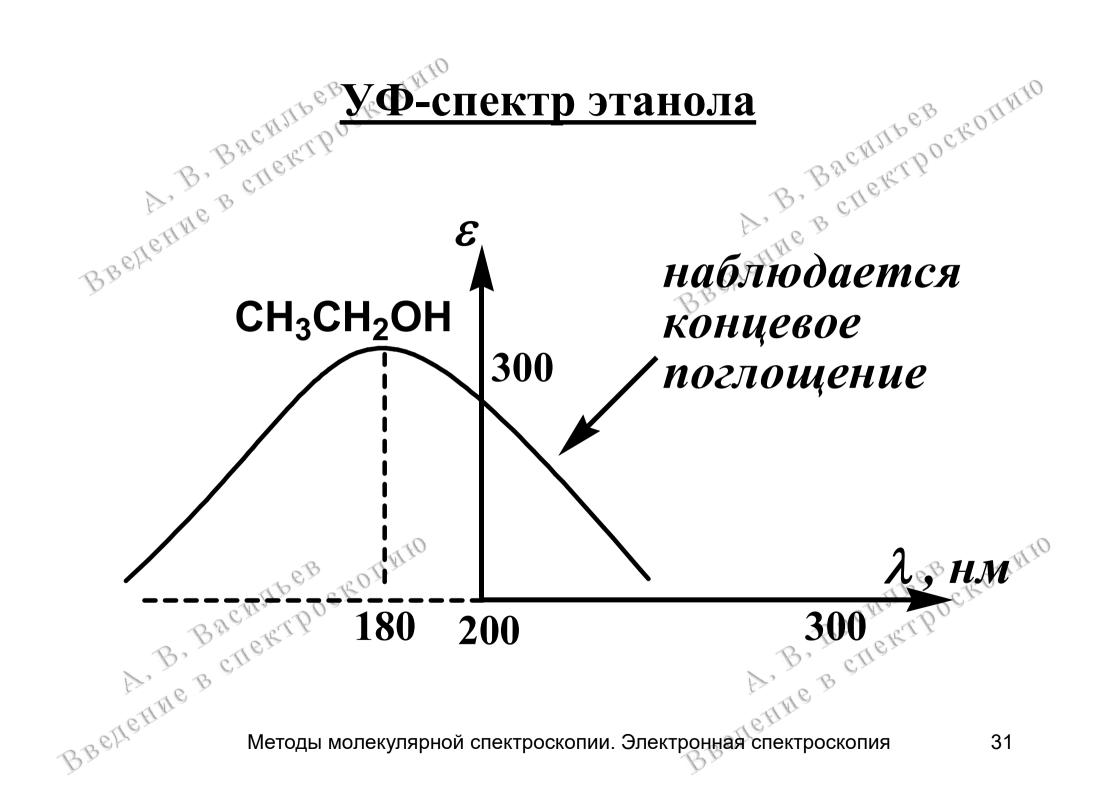
Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} n \rightarrow \sigma^*, \text{HM}$	3
СН ₃ -F фторметан	132	
СН ₃ -СІ хлорметан	173	200
СН ₃ -Вг бромметан	204	260 DEBOTROCKO
СН ₃ -І иодметан	257	B 400

CBЯЗЬ C-O B B CHERT POCKOTHIO A B CHERT POCKOTHIO

 $\lambda_{\text{Make.}} n \rightarrow \sigma * (C-O): 160-190 \text{ HM.}_{\text{B.}}$ B. Backer pockoupling

B. Backer pockoupling

Соединение	$\lambda_{\text{make.}} n \rightarrow \sigma^*, \text{HM}$	SELLING BE	
CH ₃ OH	183	150	
метанол			
C ₂ H ₅ OH	181	320	
этанол			
$(C_2H_5)_2O$	188	2000	
диэтиловый эфир		TIPEL	CROIL
ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР В В СПЕТЕТР Методы молекулярной		2000 2000 В В В В СПЕВТР СПЕКТРОСКОПИЯ	0
Методы молекулярной	спектроскопии. Электронная	СПЕКТРОСКОПИЯ	30



Связь С-N

$$H_3$$
С

 N -CH $_3$
 227 нм ($\epsilon \sim 4000$)

 227 нм ($\epsilon \sim 900$)

Методы молекулярной спектроскопии. Электронная спектроскопия 32

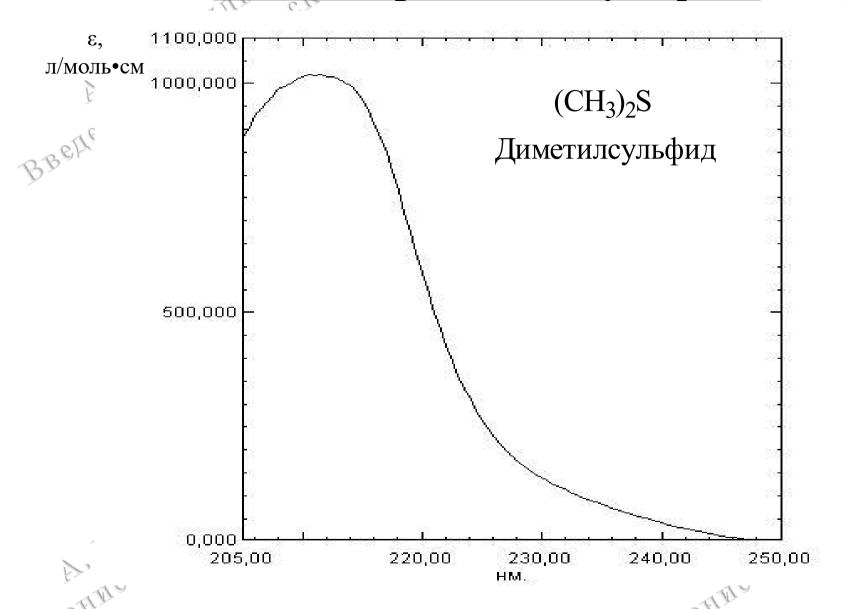
$$\frac{\text{Связь С-S}_{\text{В В СПЕ В ТРОСКОТИТО}}}{\text{этилмеркаптан}} \quad \text{C}_{2}\text{H}_{5}\text{-SH} \quad \begin{array}{c} 193 \text{ Hm (ϵ} \sim 1350) \\ 225 \text{ Hm (ϵ} \sim 160) \end{array}$$

диметилсульфид

$$H_3C-S-CH_3$$
 $\begin{cases} 210 \text{ HM } (\epsilon \sim 1000) \\ 229 \text{ HM } (\epsilon \sim 140) \end{cases}$

Четоды молекулярной спектроскопии. Электронная спекто

УФ-спектр диметилсульфида

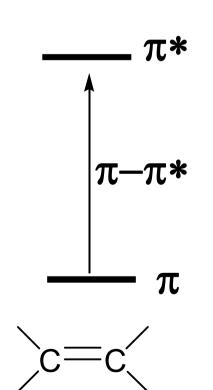


тьев Переход π→π*

Соединения с кратными связями:

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

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



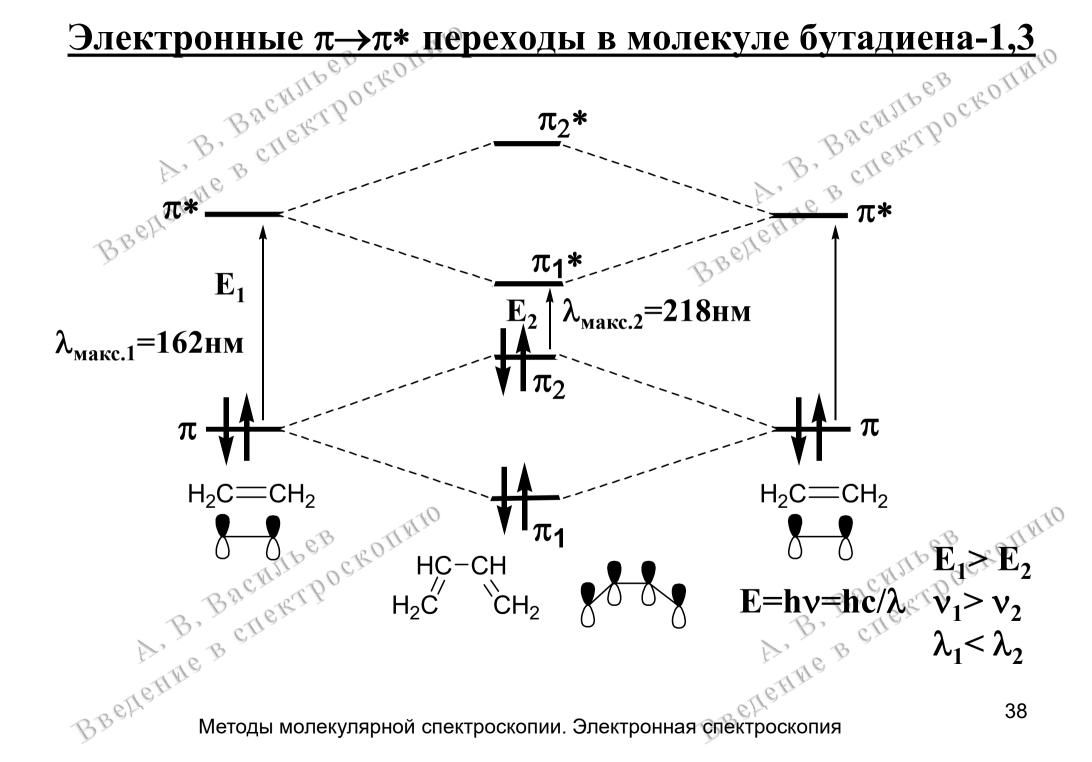
$$C_{sp2}$$
 C_{sp2}
 C_{sp2}

TPEB EOUNIO

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} \pi \rightarrow \pi^*, \text{ HM}$	Baclgebes CROIII
СН ₂ =СН ₂ этилен	162 ₅ , 5	4.0
СН ₃ -СН=СН ₂ пропилен	173 ELEHME	4.2
НС≡СН ацетилен	173	3.8
СH ₂ =О формальдегид	175	4.3
CH ₃ -C≡N ацетонитрил	129	
CH ₃ -N=N-CH ₃	340	1.2
азосоединение		
СН ₃ -NО ₂ нитрометан	210	3.7 6B CROIT
В В СПЕТЕТЬ Методы молекулярной спен	B	В В СПЕРТРО СКОТОВ В СТЕРТРО СКОТИЯ 36
ES. B	E	e B

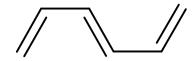
Переход $\pi \rightarrow \pi *$ в сопряжённых полиеновых жение кратных связей

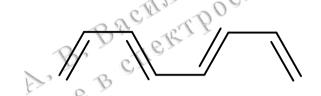
эффектом.



Сопряжённые полиеновые хромофоры

бутадиен-1,3





 $\lambda_{\text{Marc.}} = 218 \text{ HM}$ $\varepsilon \sim 2.3 \times 10^4$

гексатриен-1,3,5

 $\lambda_{\text{make.}} = 257 \text{ HM}$

 $\varepsilon \sim 4.3 \times 10^4$

октатетраен-1,3,5,7

 $\lambda_{\text{Make.}} = 290 \text{ HM}$

 $\varepsilon \sim 6 \times 10^4$

(11 сопряжённых связей >C=C<)

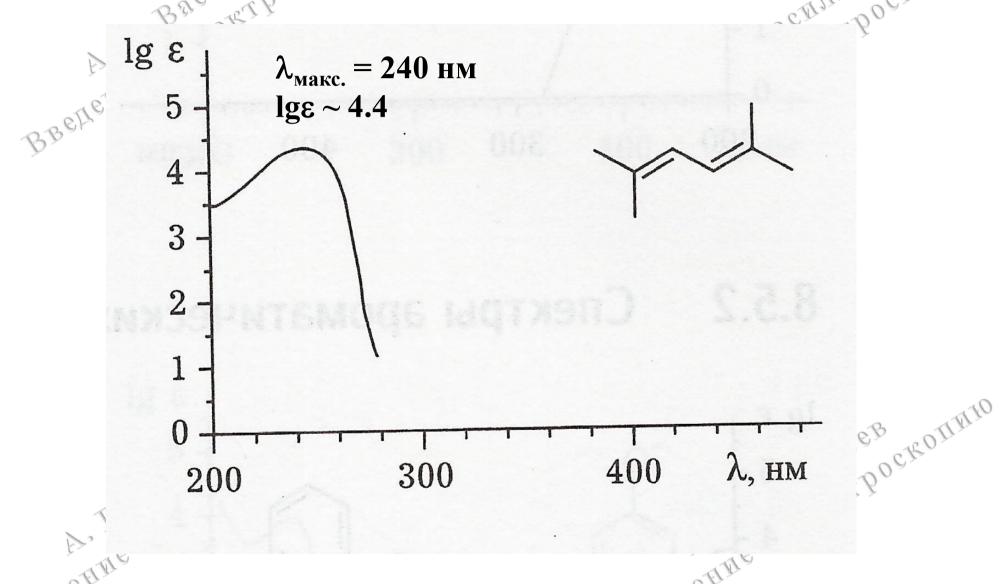
Природные каротиноидные п

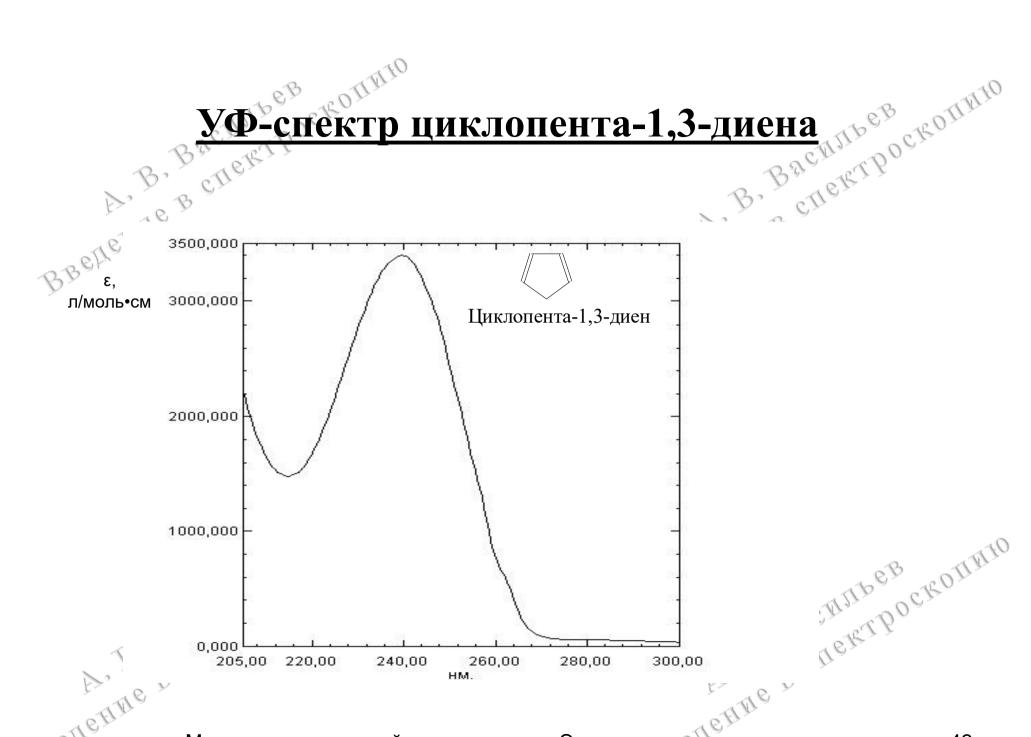
желток), жёлтый цвет, $\lambda_{\text{make.}} = 430 \text{ HM}$

β-каротин (морковь), жёлто-оранжеый цвет, $\lambda_{\text{макс.}} = 453 \text{ HM}$

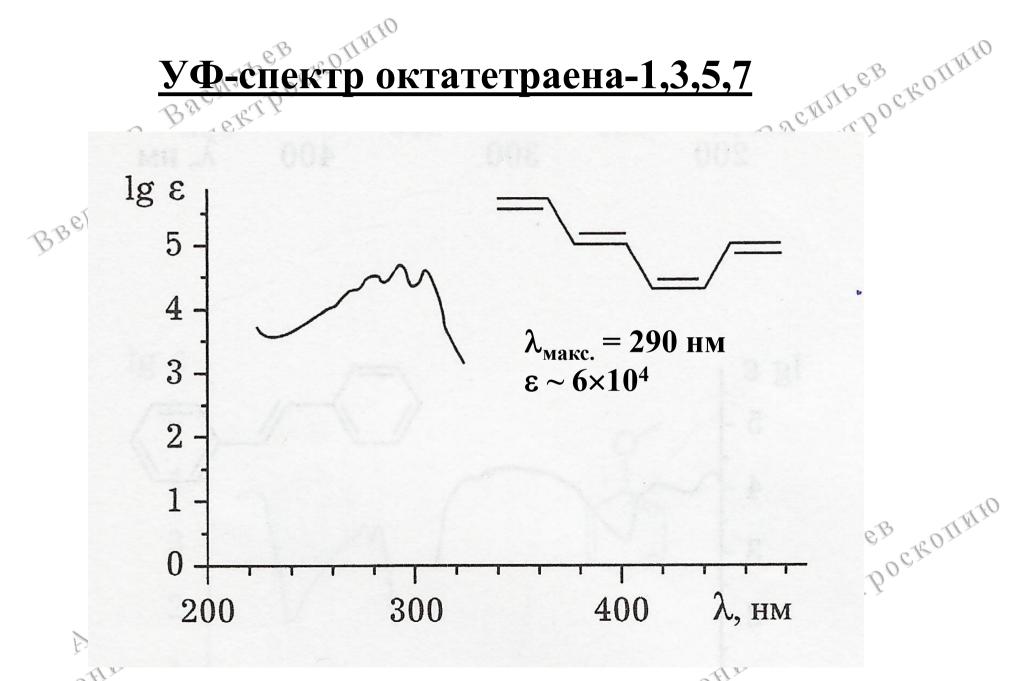
ликопин (томаты, λ_{макс.} = 500 нм

УФ-спектр 2,5-диметилгексадена-2,4





УФ-спектр октатетраена-1,3,5,7



Сопряжённые полииновые хромофоры

$$H = -$$

$$\lambda_{\text{макс.}} = 173 \text{ HM}$$

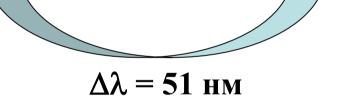
диацетилен

$$\lambda_{\text{make.}} = 235 \text{ HM}$$

октатриин-2,4,6 $\lambda_{\text{make.}} = 286 \text{ HM}$

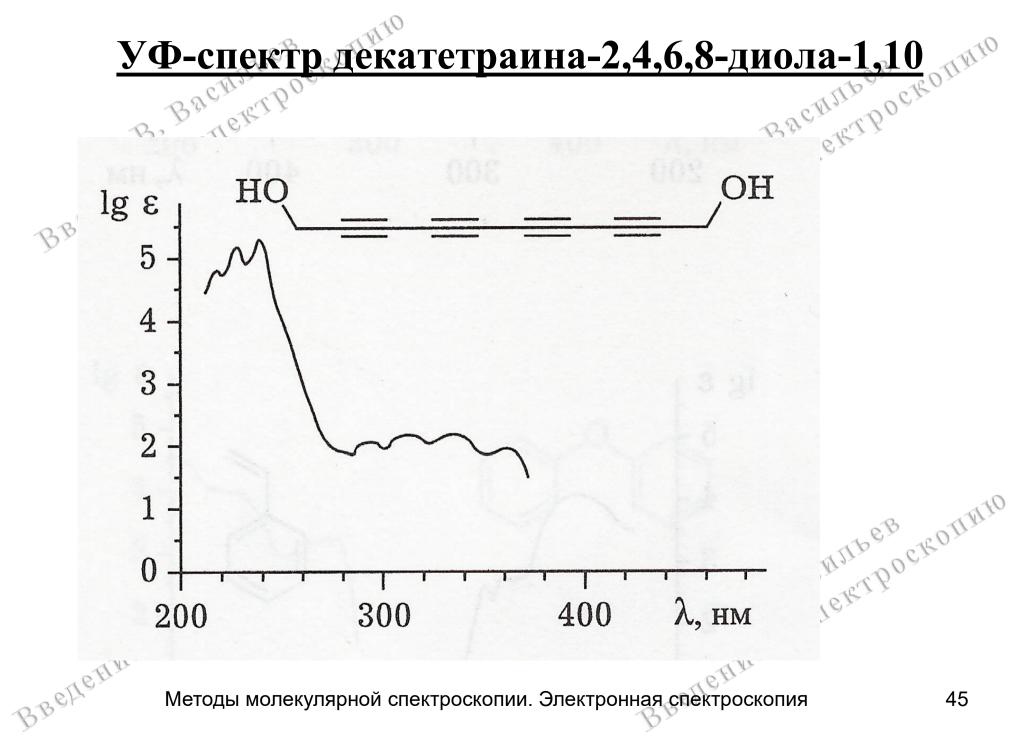


$$\Delta \lambda = 62 \text{ HM}$$



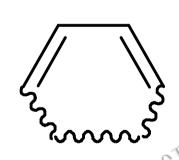
BBEHERINE B CHERTPOCKOTIVIO

Четоды молекулярной спектроскопии. Электронная святельной водельной спектроскопии.

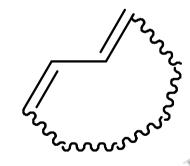


Правила Вудворда для расчёта λ_{макс.} переходов в сопряжённых диеновых хромофорах

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum_{i=1}^{N} \lambda_i$$



К-полосы $\pi \rightarrow \pi *$ переходов в диеновых системах



 $\lambda_0 = 253$ нм (гомоаннулярный диен)

$$\lambda_0 = 253 \text{ HM}$$

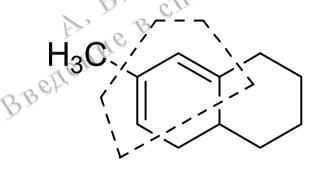
S-mpancally Crommo (гетероаннулярный диен)

$$\lambda_0 = 214 \text{ HM}$$

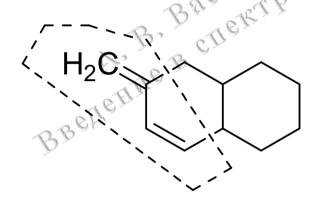
Таблица инкрементов $\lambda_{\underline{i}}$.

Заместитель в диеновой системе	λ _i , ΗΜ	Заместитель в диеновой системе S-алкильная группа	eβλ _i , HM
алкильная группа (СН ₃ и т.п.) или остаток цикла	5	S-алкильная группа (SCH ₃ и т.п.)	30
Cl	5	$NR_2: N(CH_3)_2$	60
Br	5	связь >C=C<, увеличивающая цепь сопряжения	30
О-алкильная группа (ОСН ₃ и т.п.)	6	экзоциклическая связь >C=C<	5 oeronni

Примеры расчёта λ_{макс.} по правилам Вудворда



$$\lambda_{\rm эксп.} = 280 \, \mathrm{HM}$$



$$\lambda_{\rm эксп.} = 230 \, \mathrm{HM}$$

$$\lambda_{\text{расч.}} = 214(\lambda_0, s\text{-mpанс-}) + +2 \times 5(2 \times \text{ост. циклов}) + +5(3 \times 30 \text{связь} > \text{С=C} <) = = 229 \text{ нм}$$

Переходы в бензольном хромоф

Bach II De Bach II Dock OTIMIO

184 нм (
$$\epsilon$$
~ 6×10⁴)

три полосы

204 нм ($\epsilon \sim 7.4 \times 10^3$)

ВВедение в спектроской (к~ 204)

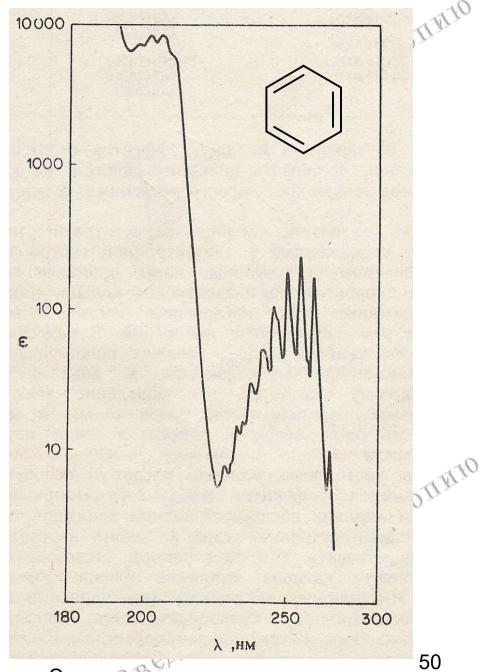
лоса с тонкой колебательной дентроской структурой в пример в спекто в ная спекто

К-полосы

УФ-спектр бензола

В В В СПЕКТР В СПЕКТР

BREILEHME B CHERTPOCKOTHIO



Методы молекулярной спектроскопии. Электронная спектроскопия

Замещённые бензолыВведение заместителей в бензольное ядро вызывает батохромное смещение соответствующих полос поглощения совместно с гиперхромным эффектом.

SHUDOCKOHMIO BREHERINE BREFIGHT

211 HM (ε~ 6.2×10³)
270 HM (ε~ 1.45×10³)

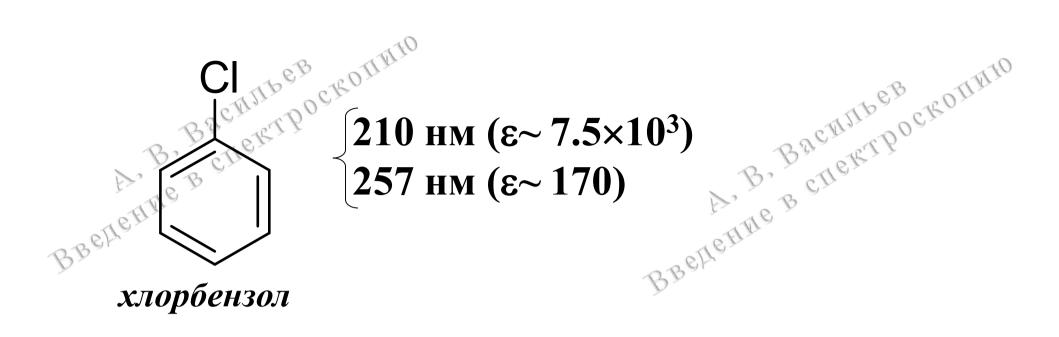
^{B CHERT POCKOTIVIO}

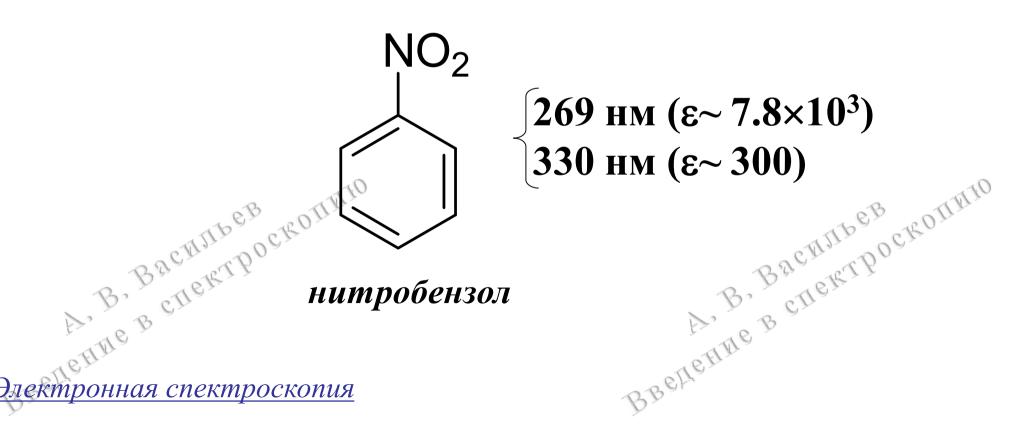
286 PER PRINCE B CHERT POCKOTIVIO

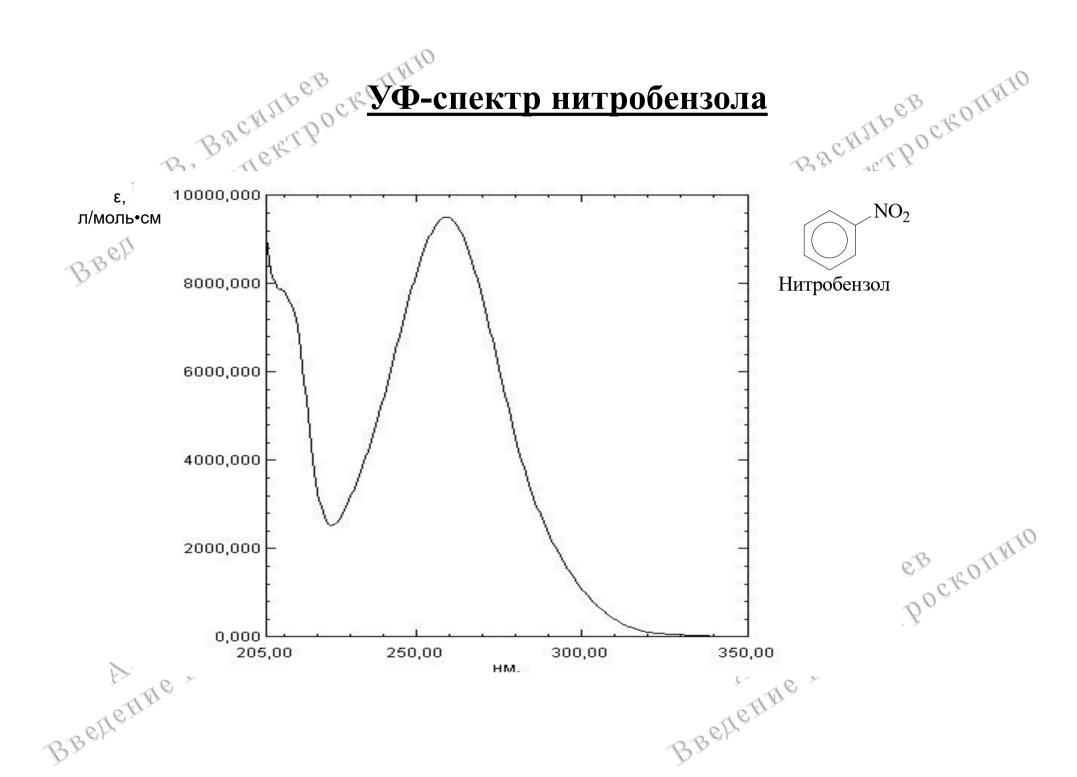
фенол

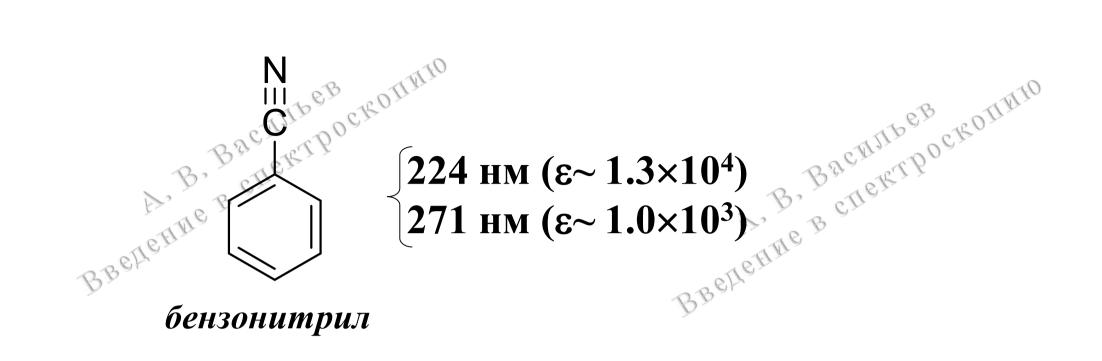
lg ε 5 OH 4 3 10 0 200 300 400 λ, нм

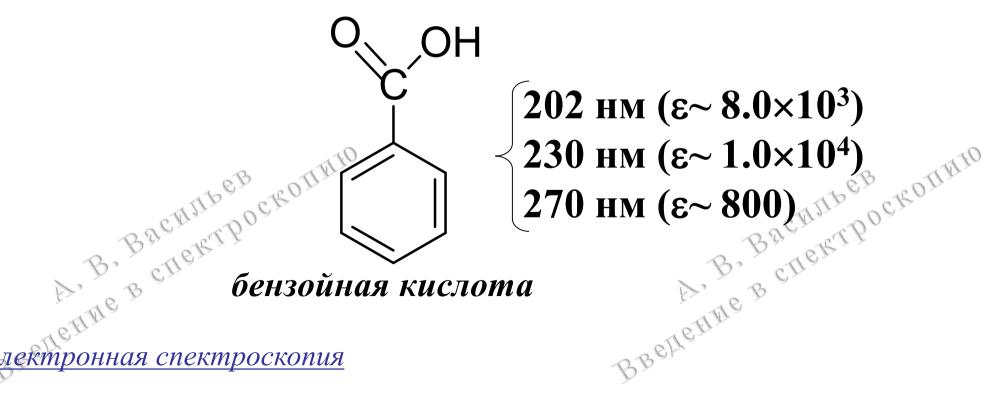
BREHERING B CHERTPOCKOTIME



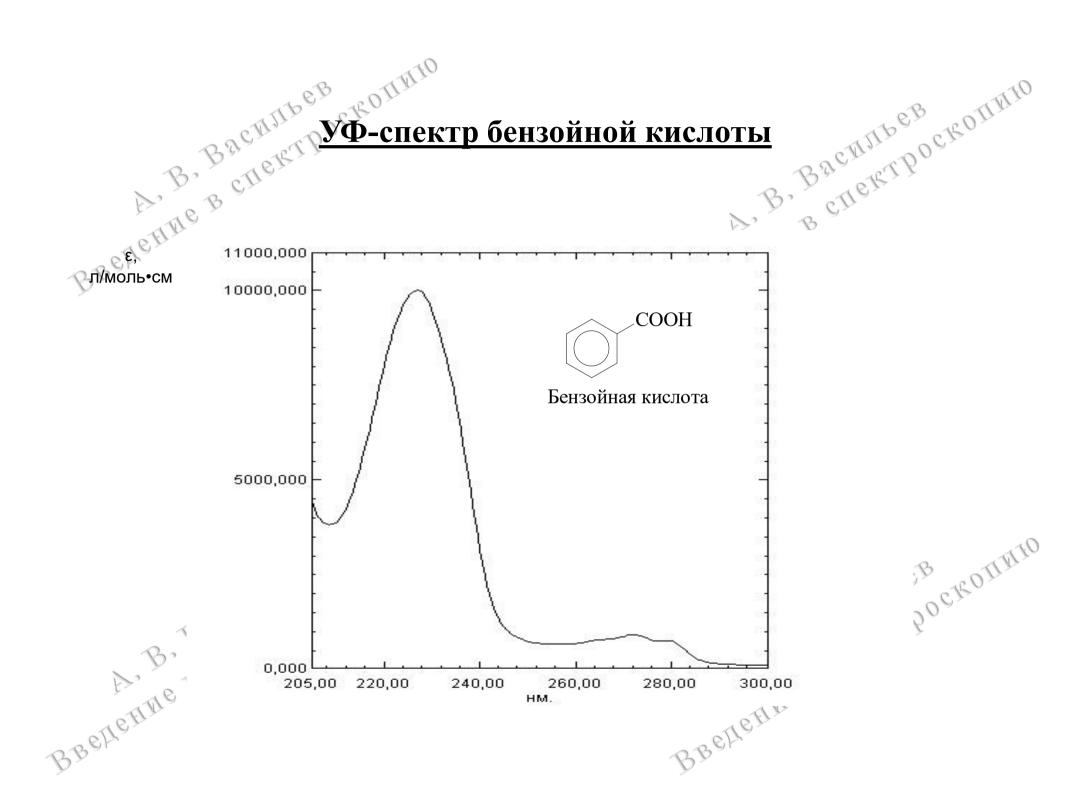




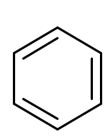


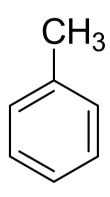


Электронная спектроскопия



Замещённые бензолы. Смещение бензольной пито в УФ-спектрах Венение В В В Спектроскот роскот в В В В Спектроскот роскот раз СН3



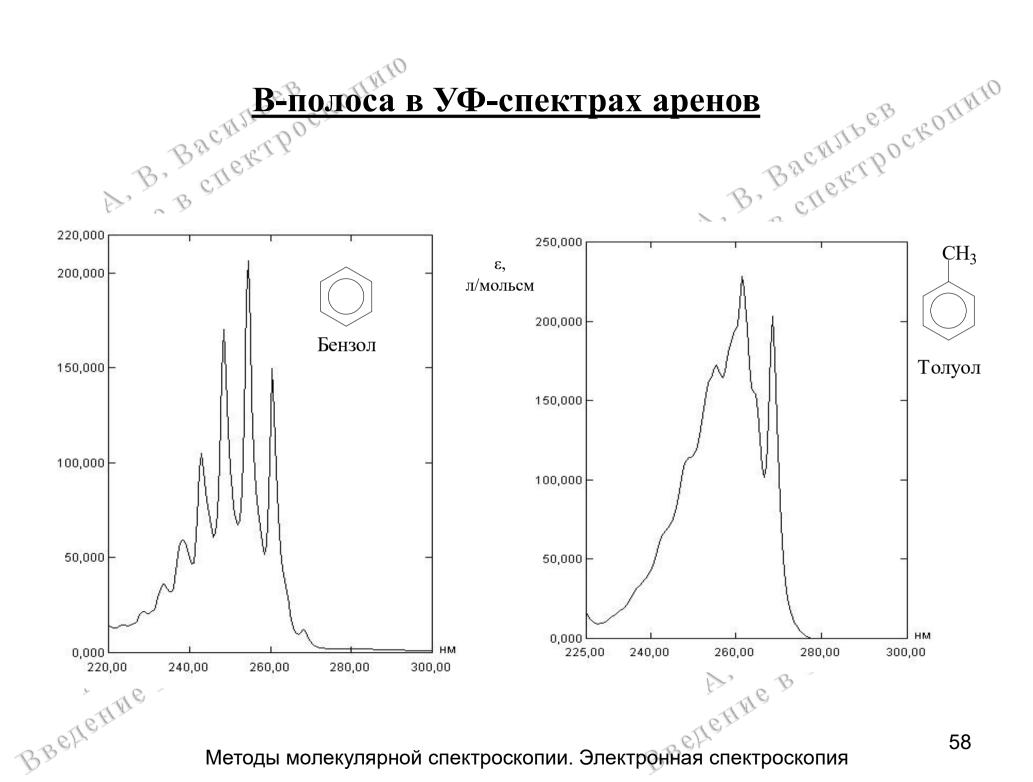


мета-ксилол

254 нм (ε~ 204) В СПЕРТРОСКОТИТО 262 нм (ε~ 230)

В В В В СПЕРТРОСКОТИТО 262 нм (в~ 230)

264 HM (ET 300) ROTTINTO
TENTOCHER TO BETTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DE LA PROPERTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DEL PROPERTO DE LA PROPERTO DEL PROPERTO DE



BREHEHCH3

мезитилен

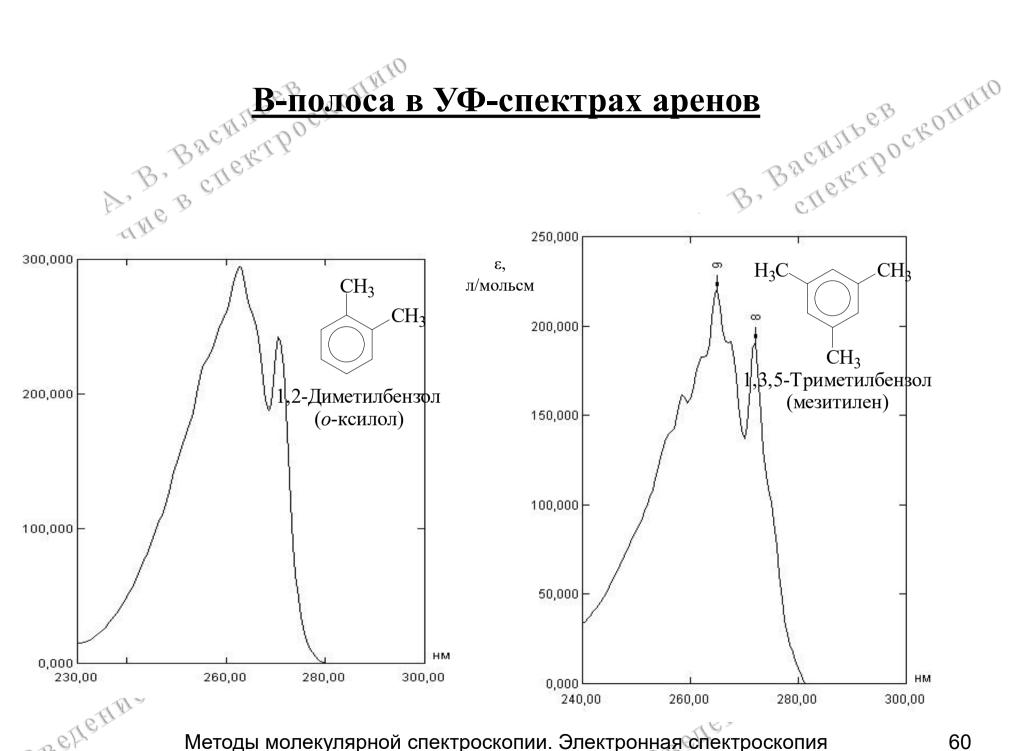
дурол

гексаметил-

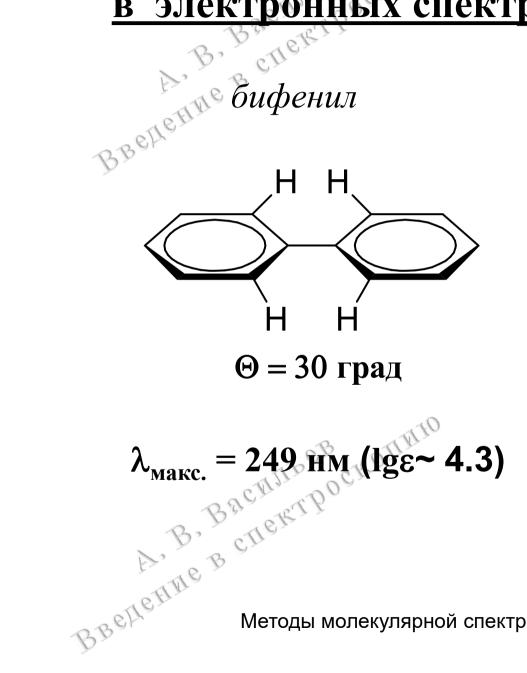
265 HM (E~ 220) B CHERTPOCKOTIVIO

269 HM ($\epsilon \sim 620$)

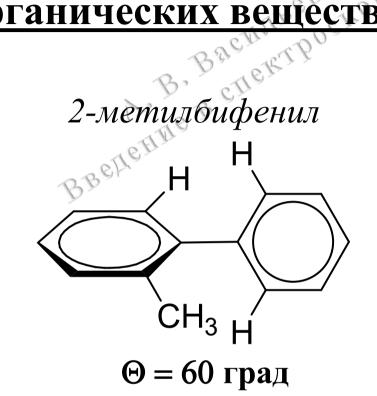
онная спектроскопия



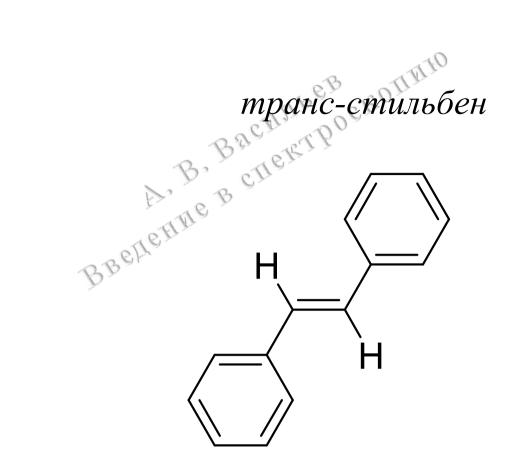
Проявление эффектов сопряжения в электронных спектрах органических веществ



$$λmaκc. = 249$$
 нм (lgε~ 4.3)

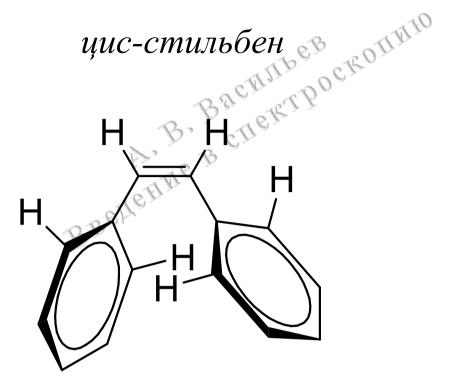


$$\lambda_{\text{макс.}} = 239 \; \text{нм} \; (\text{lge} \sim 4.3)$$
 $\lambda_{\text{макс.}} = 239 \; \text{нм} \; (\text{lge} \sim 4) \; \text{гл. в. в. гл. в. гл. в. в. гл. в. гл. в. в. гл. в.$



эффективное сопряжение

$$\lambda_{\text{Makc.1}} = 228 \text{ HM } (\epsilon \sim 1.6 \times 10^4)$$
 $\lambda_{\text{Makc.2}} = 300 \text{ HM } (\epsilon \sim 3.0 \times 10^4)$

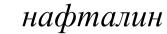


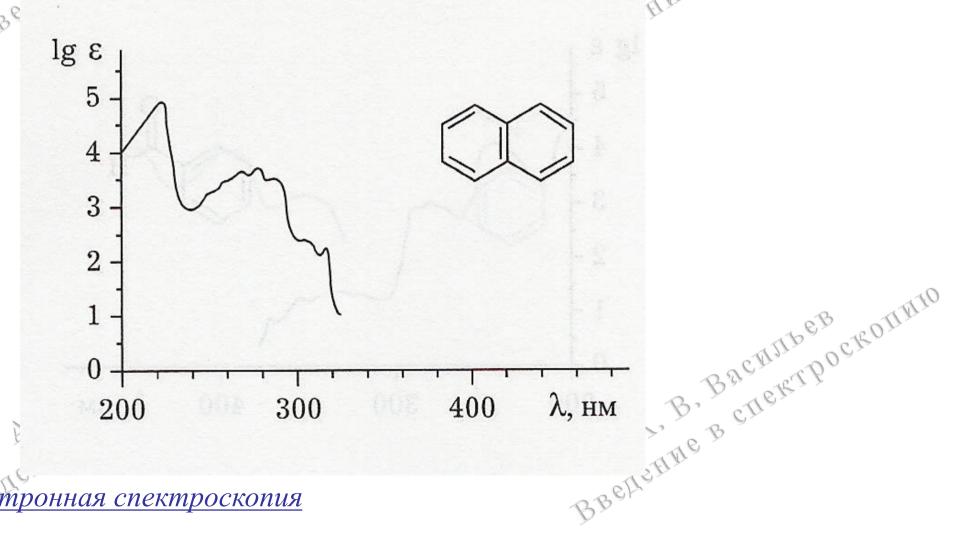
нарушенное сопряжение

$$\lambda_{\text{makc.1}} = 224 \text{ HM } (\epsilon \sim 2.4 \times 10^4)$$
 $\lambda_{\text{makc.2}} = 280 \text{ HM } (\epsilon \sim 1.0 \times 10^4)$

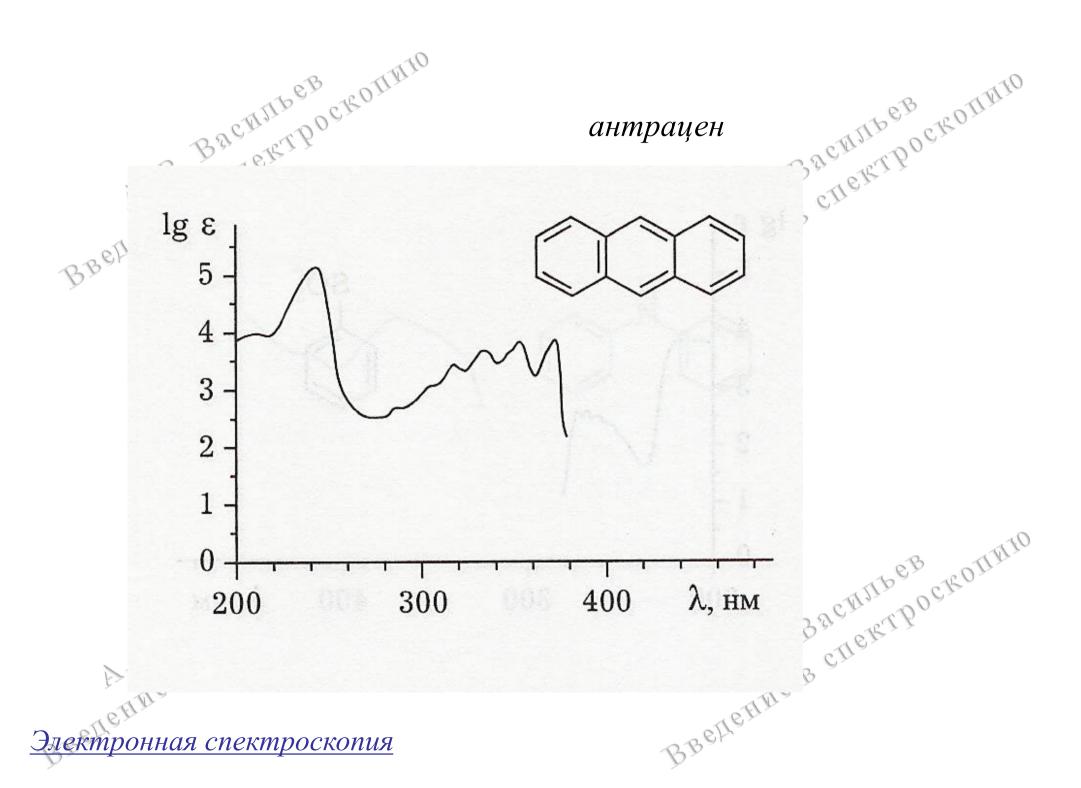
ронная спектроскопия

ароматических углеводородах нафталич A.B. BACHIRDOCKOTIMIO $\pi \rightarrow \pi *$ Переходы в полицикличеких

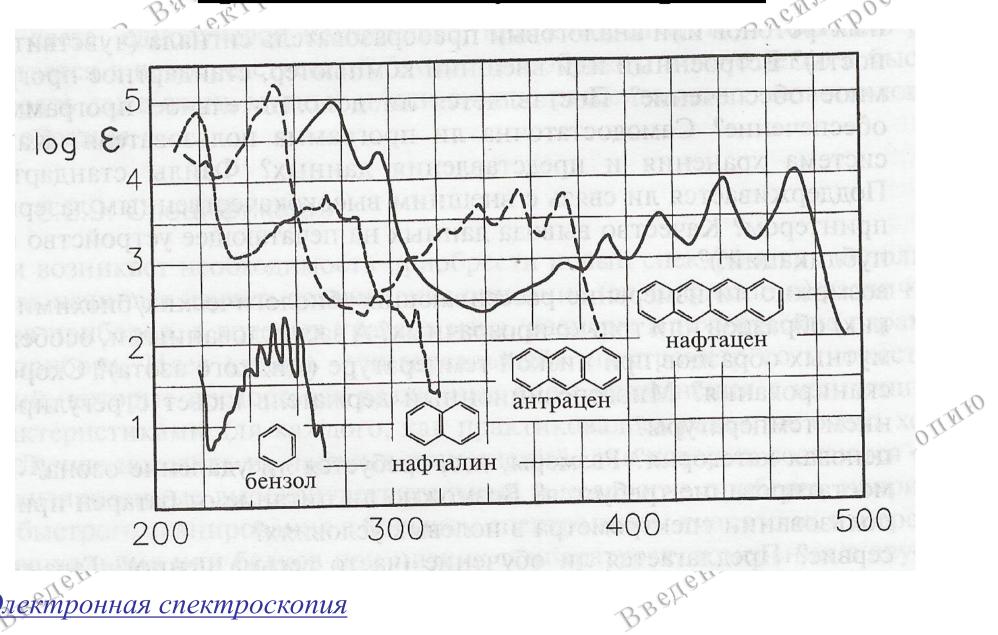




Электронная спектроскопия



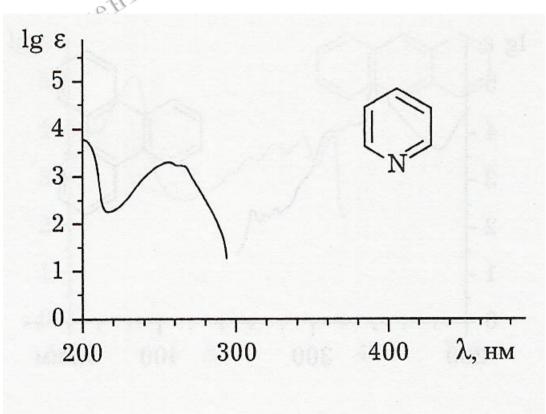
Сравнение УФ-спектров полицикличеких ароматических углеводородов



Электронная спектроскопия

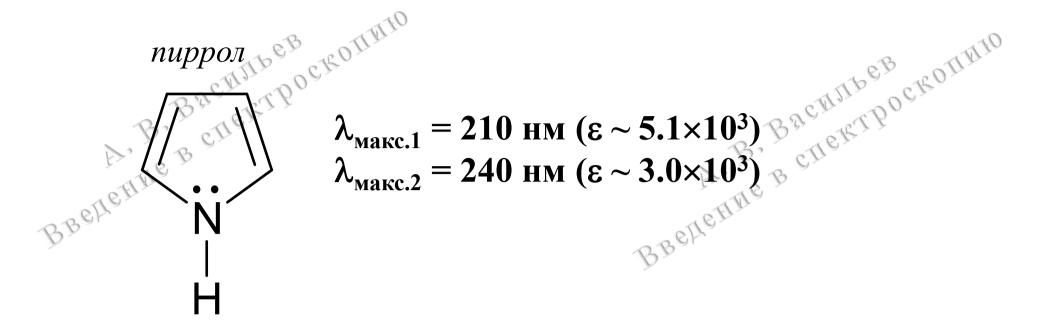
Гетероцикличекие ароматические соединения

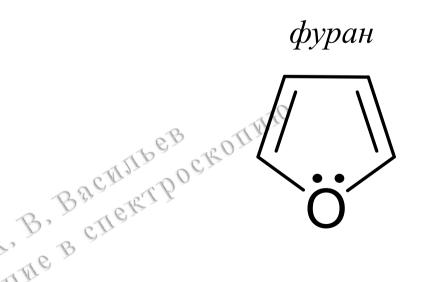
A.B. BACHERTPO nupuduh



$$\lambda_{\text{макс.2}} = 195 \text{ нм } (\epsilon \sim 7.5 \times 10^3)$$
 $\lambda_{\text{макс.2}} = 251 \text{ нм } (\epsilon \sim 2.0 \times 10^3)$
 $\lambda_{\text{макс.3}} = 270 \text{ нм } (\epsilon \sim 450)$

BREHERINE B CHERTPOCROTHING





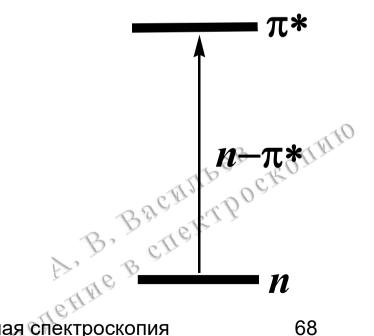
$$\lambda_{\text{Makc.1}} = 216 \text{ HM } (\epsilon \sim 5.0 \times 10^3)_{\text{Makc.2}}$$
 $\lambda_{\text{Makc.2}} = 250 \text{ HM } (\epsilon \sim 2.0 \times 10^3)_{\text{Makc.2}}$

Электронная спектроскопия

Соединения, имеющие гетероатомы с. В дентроскопито неподелёнными электронными парами, соседствующие с π-связями: >C=O:, >C=N:, -C≡N: , >C=S: и др.

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

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



Переход м → т в карбонильной группе > 1

В В В В С Перетро

В В В Еперетро

В В В Еперетро PRINTED BACKITO CROTTER TO THE BACKITO THE BACKITO THE BACKITO OF THE BACKITO THE BACKITO

BREHERING B CHERTPOCKOHMO

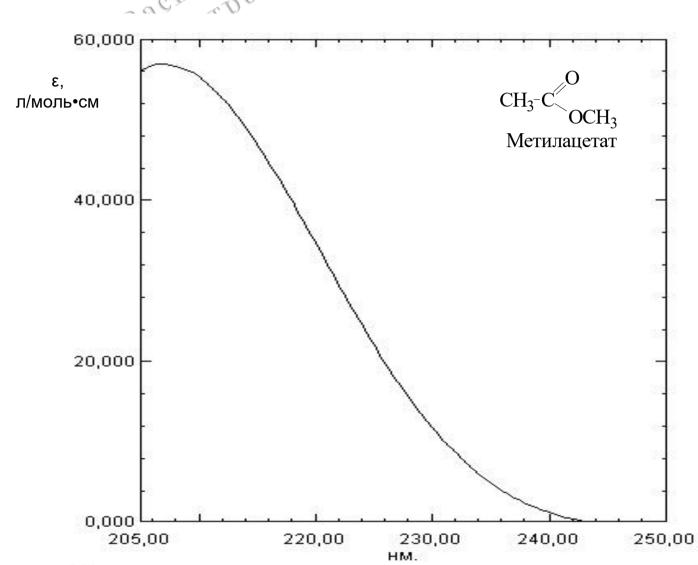
Методы молекулярной спектроскопии. Электронная спои



. 8	B OIMIO				
Соединение В спект	$\lambda_{\text{макс.}}$ $n \rightarrow \pi^*,$	3	Соединение	$\lambda_{\text{make.}}$ $n \rightarrow \pi^*$	OCK BILL
16		_	ATT COOCHTINE	3 HM	
$H_2C=O:$ формальдегид	305	5	СН ₃ СООСН ₃ метилацетат	210	57
CH₃CH(=0:) ацетальдегид	290	17	CH₃COCI ацетилхлорид	220	100
(CH ₃) ₂ C=O:	275	14	CH ₃ NO ₂ нитрометан	270	15
СН ₃ СООН уксусная к-та	CF 204	45	С ₄ Н ₉ NО нитрозобутан	BACMIERT	B 20 11 11
СН ₃ СООН уксусная к-та	<u> ЭСКОПИЯ</u>		С ₄ Н ₉ NО нитрозобутан ВВЕПЕНИ	e B	

Электронная спектроскопия

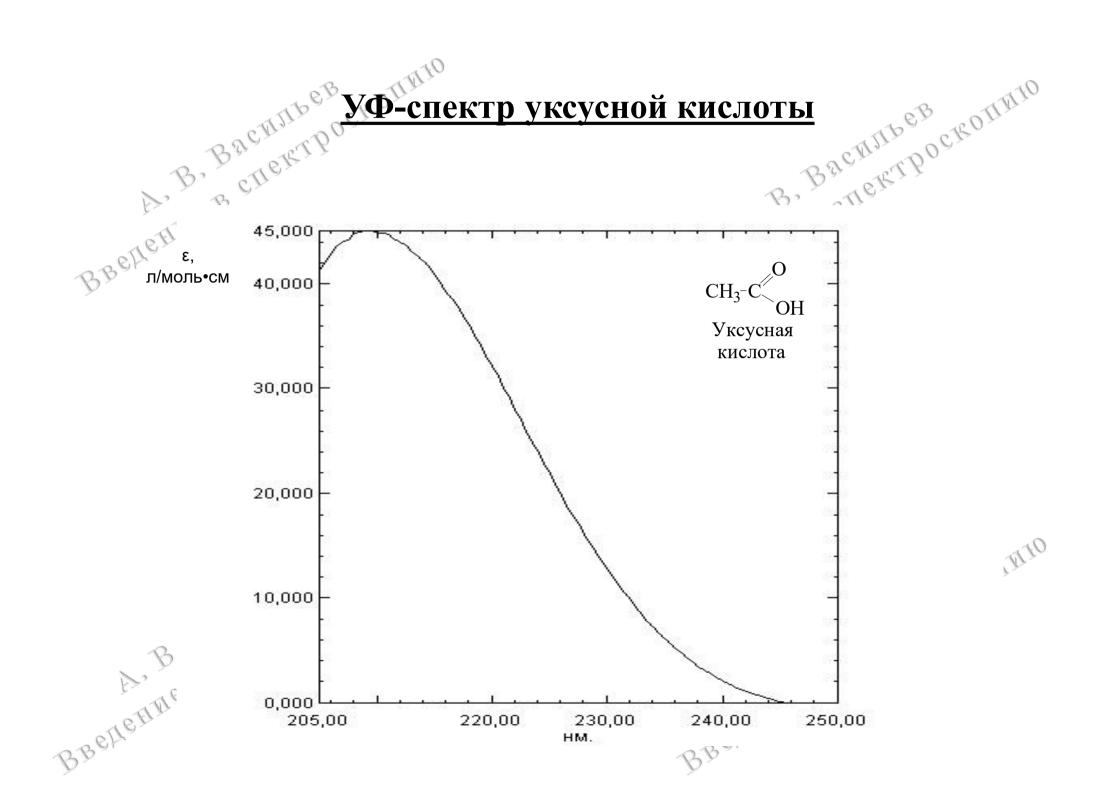
УФ-спектр метилацетата



TIPEB OCKOLLALO

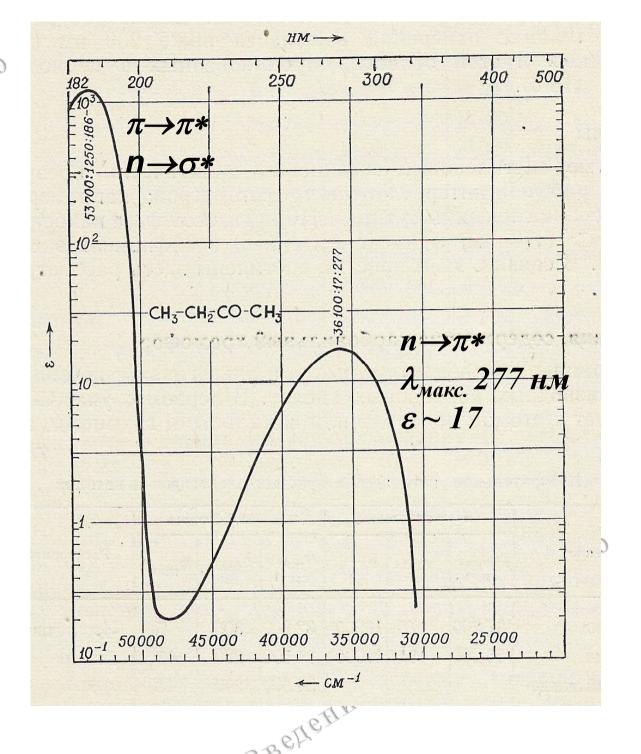
BOCKOTIMIO

едени Введея

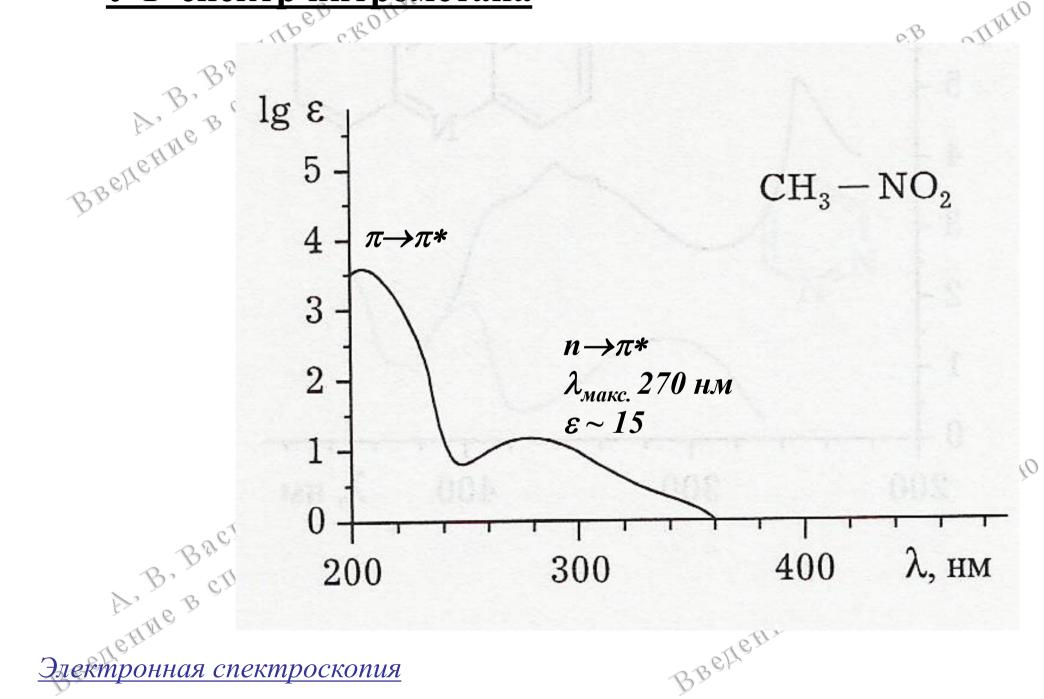


УФ-спектр бутанона

A. B. BACHILLER CHERTPOCKOHIMO

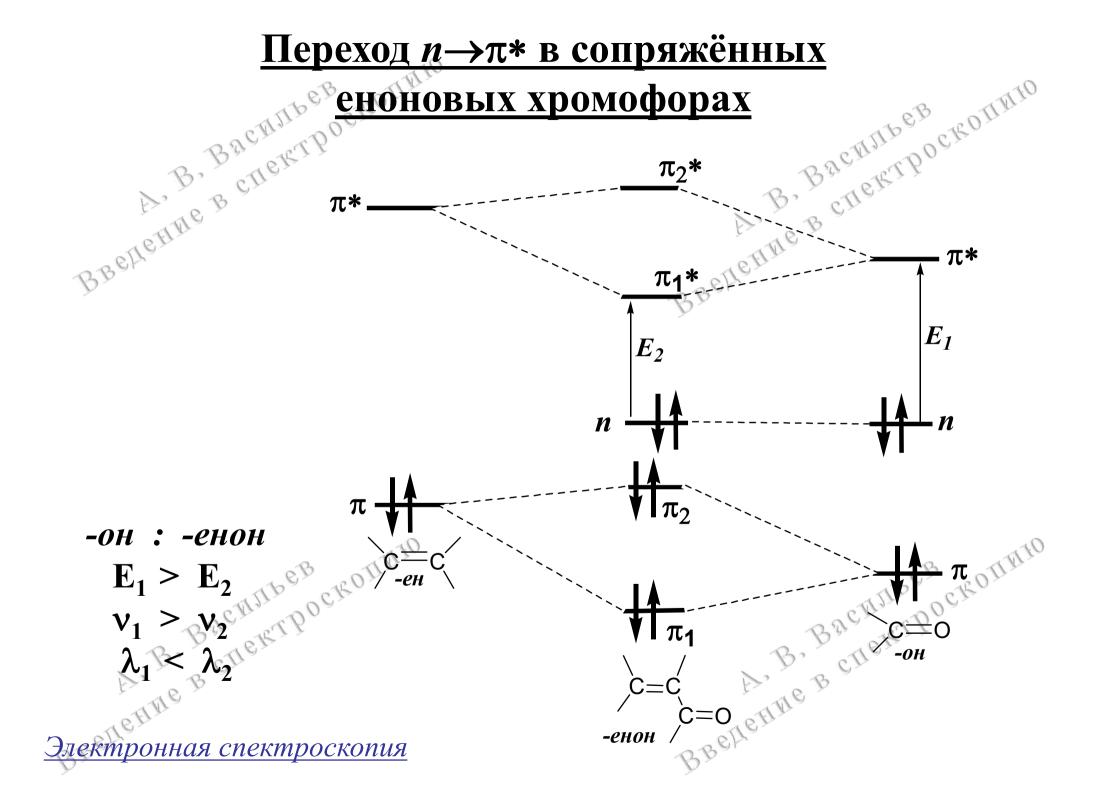


УФ-спектр нитрометана



Переход $n \rightarrow \pi *$ в сопряжённых





-он: -енон $E_{1} > E_{2}$ $v_{1} > p_{2}$ $\lambda_{1} > \lambda_{2}$ $\lambda_{1} > \lambda_{2}$ $\lambda_{1} = k_{1}$

-енон

Полосы поглощения $n \to \pi^*$ и $\pi \to \pi^*$ переходов в сопряжённых еноновых хромофорах испытывают батохромный смещение по сравнению с соответствующими полосами поглощения изолированных карбонильных и олефиновых хромофоров.

BBOHOR BOHOR BOHOM BROWN

В В В СПЕРТРОСКОПИЮ Дектронная спектроскопия

Непредельные альдегиды и кетоны

C = C $\pi \to \pi * : \lambda_{\text{макс.}} = 220\text{-}260 \text{ нм } (\epsilon \sim 10^5)$ $n \to \pi * : \lambda_{\text{макс.}} = 320\text{-}350 \text{ нм } (\epsilon \sim 10^2)$ R = H, Alk

УФ-спектр пентен-3-она-2

3 0 200 300 λ , HM 400

<u>Правила Вудворда для расчёта λ_{макс.} π→π*</u> переходов в сопряжённых еноновых хромофорах

BBEHEHME I

$$\lambda_{Makc} = \lambda_0 + \sum_{i=1}^{N} \lambda_i$$

Исходные хромофорные системы

$$\sum_{C=C}^{\beta} C = C + C + C + C = 207 \text{ HM}$$

Циклогексенон

В. В В СПОВТРОСКОПИТО ЦИКЛОПЕНТЕНОН

Таблица инкрементов λ_і.

Таблица инкрементов λ _і .						
Заместитель в еноновой системе	Инц	$\frac{\lambda_{i}}{\mu_{i}}$ Herement λ_{i} , HM				
Sameciale B Chohoboa Cacleme	E CALE	β	γ	δ		
алкильная группа или остаток цикла	10	12	18	18		
Cl	15	12				
Br	25	30				
О-алкильная группа (ОСН3 и т.п.)	35	30	17	31		
ОН	35	30		50		
ацетокси группа –О-С(=О)СН ₃	6	6	16B	ROLLING.		
ацетокси группа —O-C(=O)CH ₃ S-Alk N(Alk)		85	RIJO,			
N(Alk) _{2 B} effective	B B	89 ¹¹				

Q TWINO	
Заместитель в еноновой системе	HM B 30 BERT POCK BOTH TO BE BELLE B 30
связь C=C γ-δ и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	A.B. B. 30
экзоциклическая связь >C=C<	Beth 5
$(C)_n C = C$	
фрагмент гомоаннулярного диена	39
A. B. B. CHERTPOCKOHMIO A. B. B. CHERTPOCKOHMIO	A. B. B. CHERTPOCKOHIMO

жасчёта λ_{макс}. полосы погло правилам Вудворда BREHERINE B CHERTPOCKOTIVIO Пример расчёта $\lambda_{\text{макс}}$. полосы поглощения

 $\lambda_{\text{эксп.}}$ 257 нм

 $\lambda_{\text{расч.}}$ = 215 (λ_0 , ацикл. енон) + 10 (1 х СН₃ в α) +

методом УФ-спектроскопии В дене в спектро Изучение межмолекулярных взаимодействий

- 1. Исследование водородных связей.
- Изучение кислотно-основных равновесий.
- Характеристика комплексов с переносом заряда.
- 4. Изучение кинетических параметров реакций.

 В В деней простительность в сперетрости BREHER B CHERTPOCKOTHER BREEFIND

<u>Электронная спектроскопия</u>

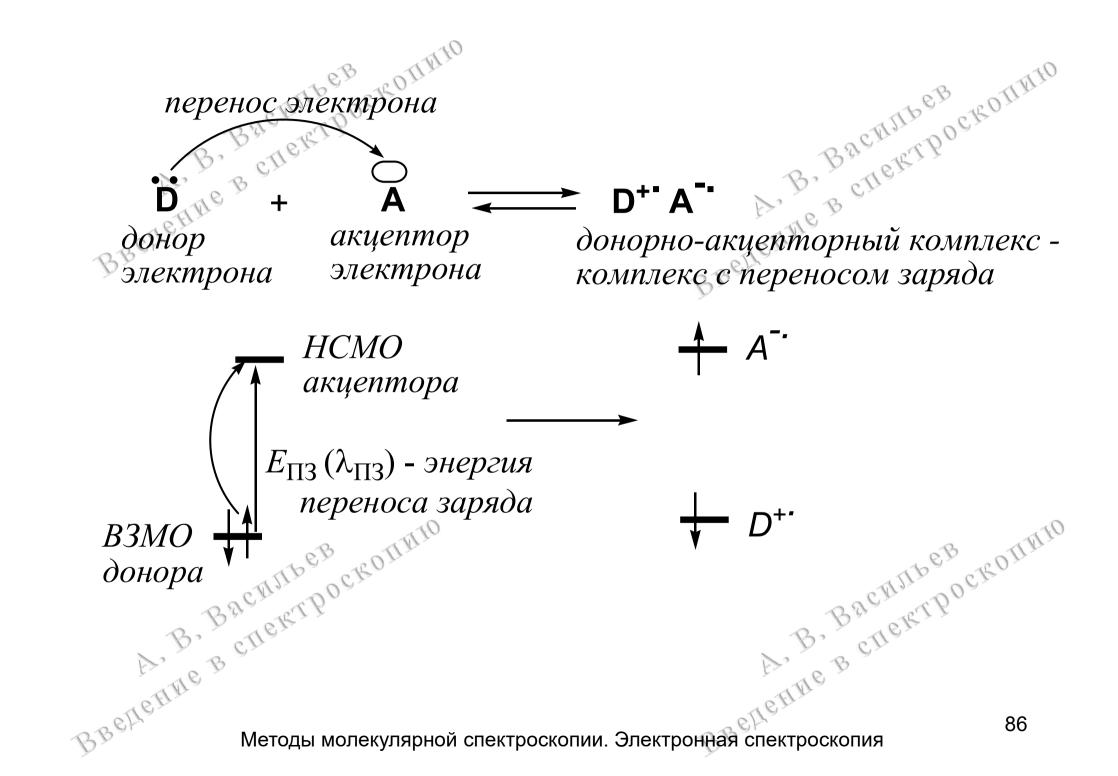
Комплексы с переносом заряда

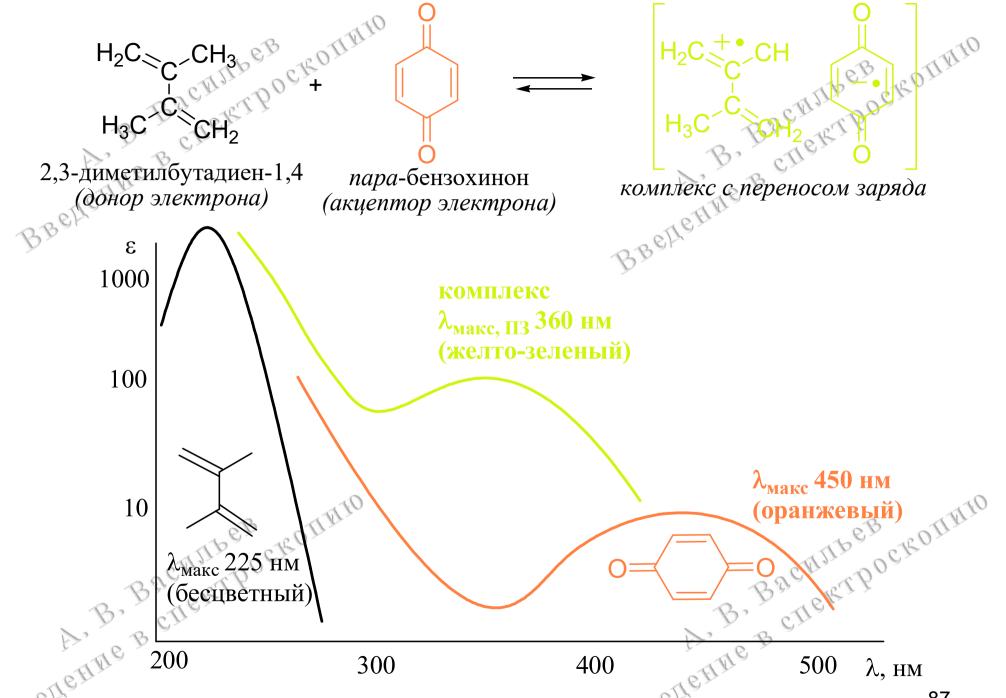
Молекулы-доноры и молекулы-акцепторы электронов могут образовывать межмолекулярные донорно-акцепторные комплексы (комплексы с переносом заряда).

Такие комплексы имеют в электронном спектре полосу поглощения, соответствующую переносу электрона от донора к акцептору.

Обычно полосы переноса заряда наблюдаются в видимой области спектра, растворы комплексов имеют цветную окраску.

85





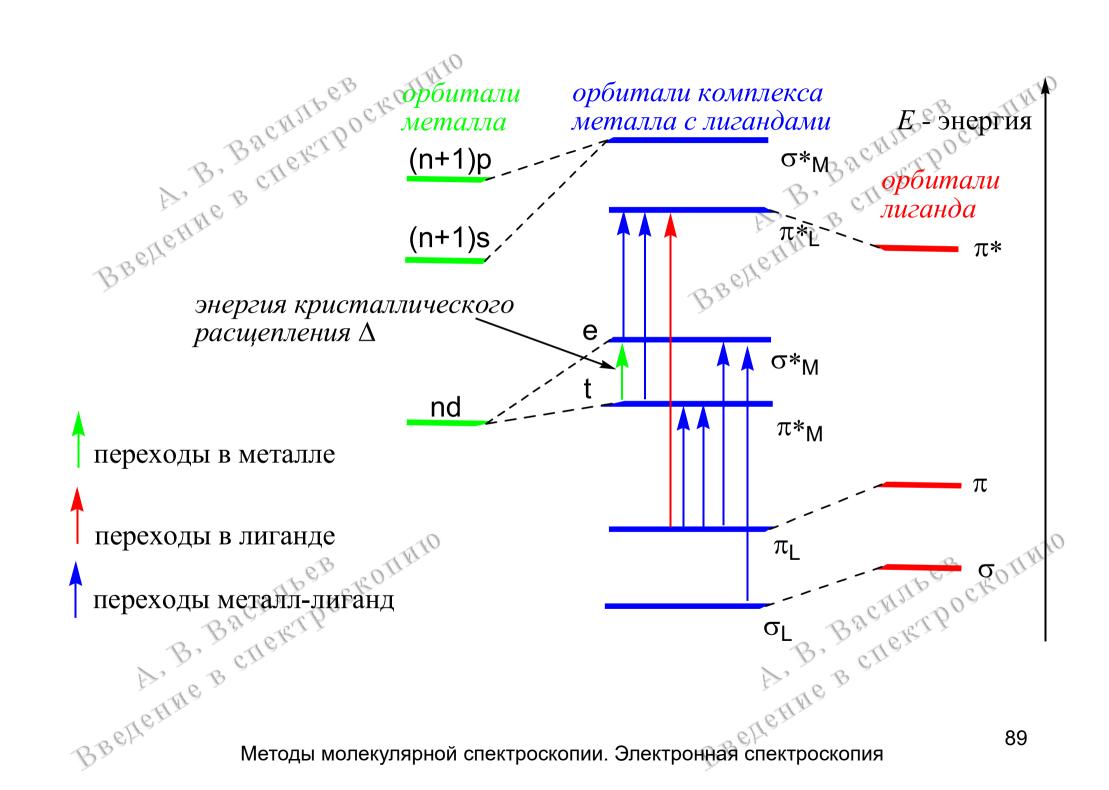
Комплексы переходных металлов

Переходные металлы Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt и др. образуют комплексы с различными лигандами.

Такие комплексы характеризуются 3 типами электронных переходов:

- переходы между МО металла,
- 2) переходы между МО локализованными на лигандах,
- 3) переходы между МО металла и МО лигандов (полосы с переносом заряда).

 В денети в переносом заряда).



Энергия кристаллического расщепления Δ зависит от типа лиганда.

Комплекс Co(III)	$\lambda_{\text{make.}}(\Delta)$, HM	Цвет комплекса
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	желтый
$[\text{Co(NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$	500	красный
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	600	в ведет голубой
$[CoF_{6}]^{3}$	700	зеленый

Комплексы металлов имеют большое значение для биологии. Это порфириновые комплексы с Fe – гемоглобин, с Mg – хлорофилл.

В фотобиологии комплексы используются в качестве фоторецепторов. В медицине – для фототерапии раковых заболеваний.

Пределопропускания растворителей, в УФ-диапазоне В В Регистирования — длина волны λ_{npon} .

при которой растворитель поглощает 80% падающего света при толщине кюветы 1 см.

На границе предела пропускания и ниже этого BBOHOR BOHOR BOHOM BROWN значения поглощение растворителя может

ронная спектроскопия

ENJIDEB CROHM!	0		2 1
Растворитель	λпроп	Растворитель	упроп
Ацетон	335	Этанол А.В. в спект	205
Бензол	285	Метанол	205
Четырёххло- ристый углерод	265	Гексан	195
Хлороформ	245	Тетрагидрофуран	230
Хлористый метилен по скотино метилен по скотино скотино по скот	230	Диоксан	215
дение в спектроскопия		BBEHEHME BOTTER	V. A.

Литература по электронной спектроскопии

1. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии П. У-