
Молекулярна спектроскопія УФ і видимій області *(структурно-хімічний аспект)*

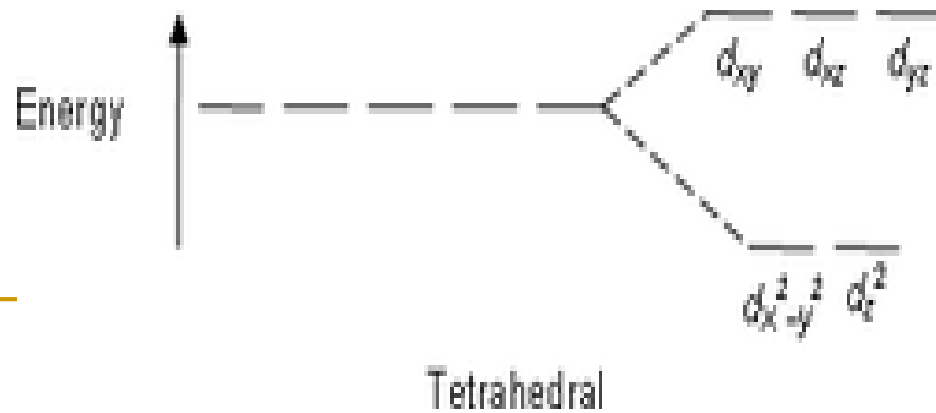
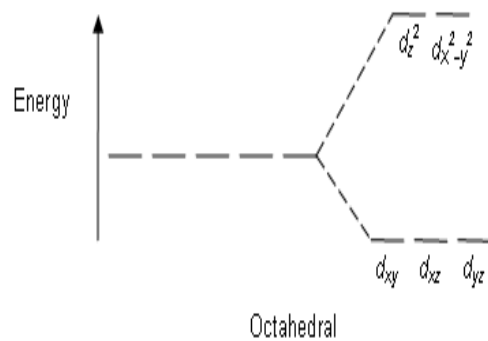
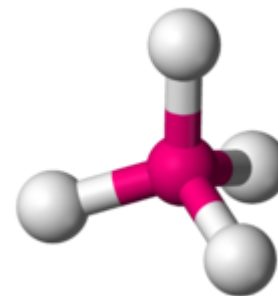
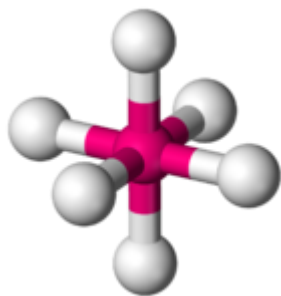
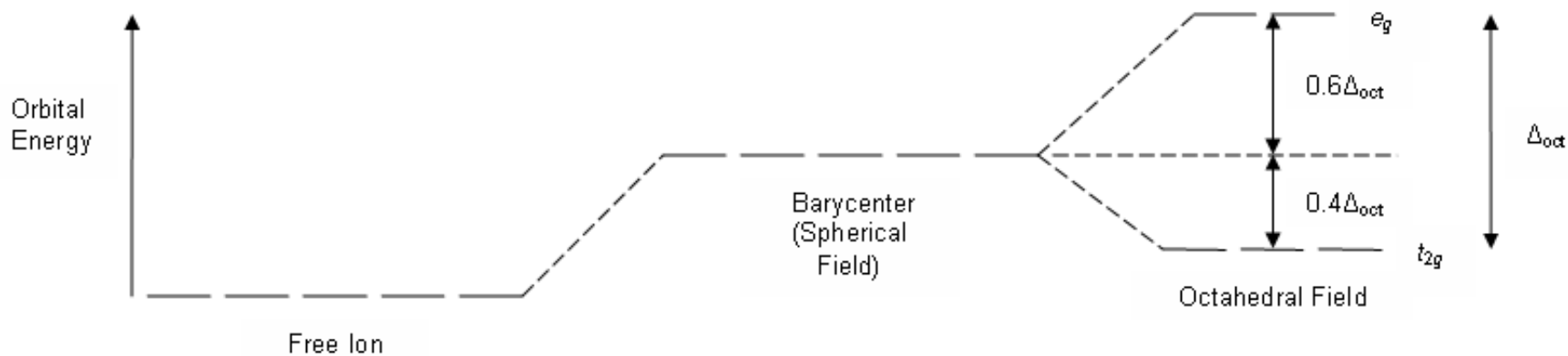
V. V. ІВАНОВ

Materials Chemistry Department
V. N. Karazin National University
61077, Kharkiv, Ukraine
vivanov@karazin.ua

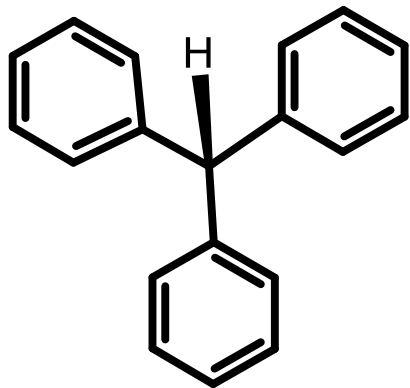
Приклади комплексних сполук різних кольорів

	Fe^{II}	Fe^{III}	Co^{II}	Cu^{II}	Al^{III}	Cr^{III}
Гідратований іон	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ Блідо-зелений	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ Жовто-коричневий	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ Рожевий	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ Сіро-блакитний	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ Безбарвний	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ Блідо-зелений
OH⁻, розбавлений розчин	Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Світло-зелений	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневий	Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Блакитний	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синій	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Білий	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Зелений
OH⁻, концентрований розчин	Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Світло-зелений	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневий	Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Блакитний	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синій	[Al(OH) ₄] ⁻ Безбарвний	[Cr(OH) ₆] ³⁻ Блідо-зелений
NH₃, розбавлений розчин	Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Світло-зелений	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневий	Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Блакитний	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Синій	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Білий	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Зелений
NH₃, концентрований розчин	Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ Світло-зелений	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневий	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ Жовтий	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ Темно-синій	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Білий	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ Блідо-зелений
CO₃²⁻	FeCO ₃ Світло-зелений	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Коричневий	CoCO ₃ Рожевий	CuCO ₃ Блакитний		

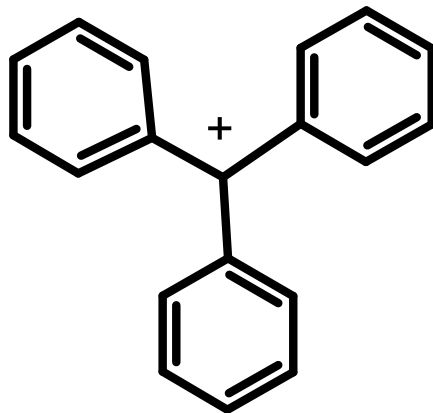
Комплексні сполуки



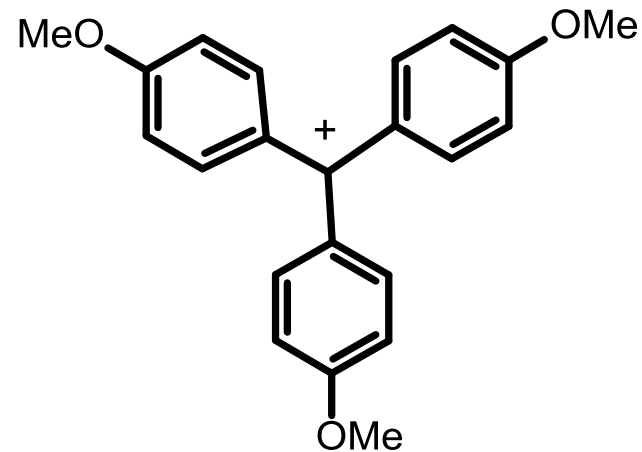
Органічні Іони



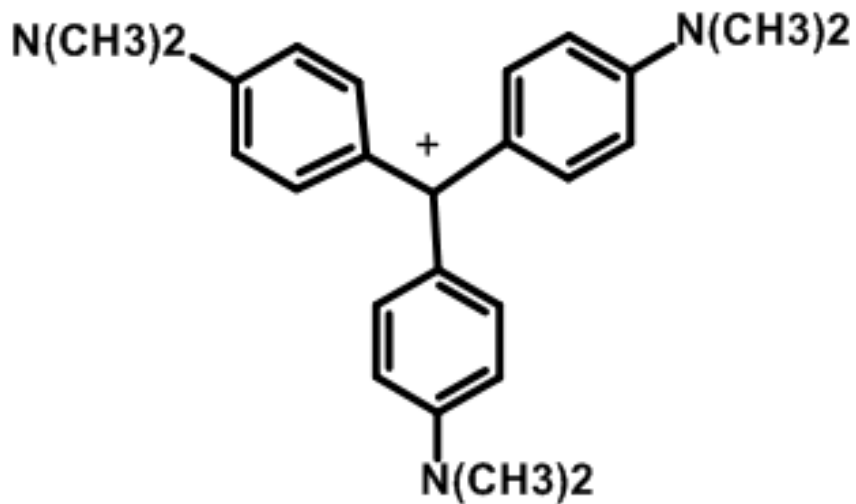
Без коліру



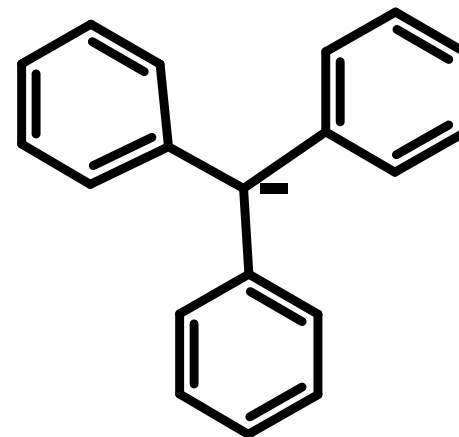
жовтий



помаранчевий

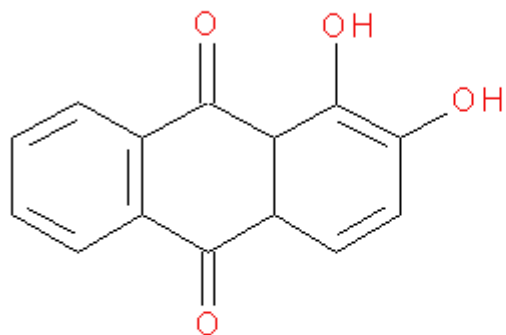


фіолетовий

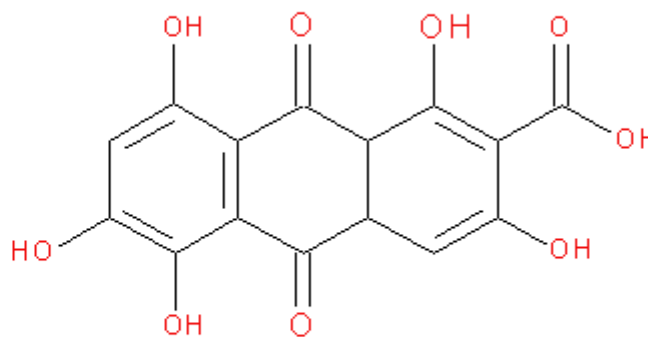


червоний

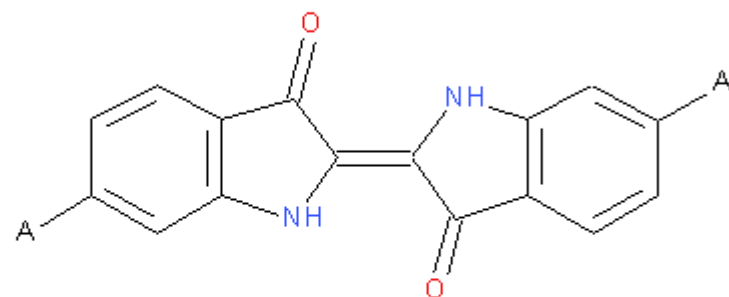
Природні органічні пігменти



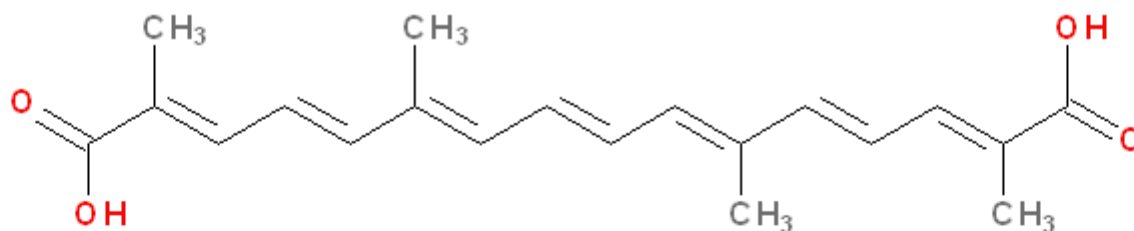
Алізарин
(коріння морени)



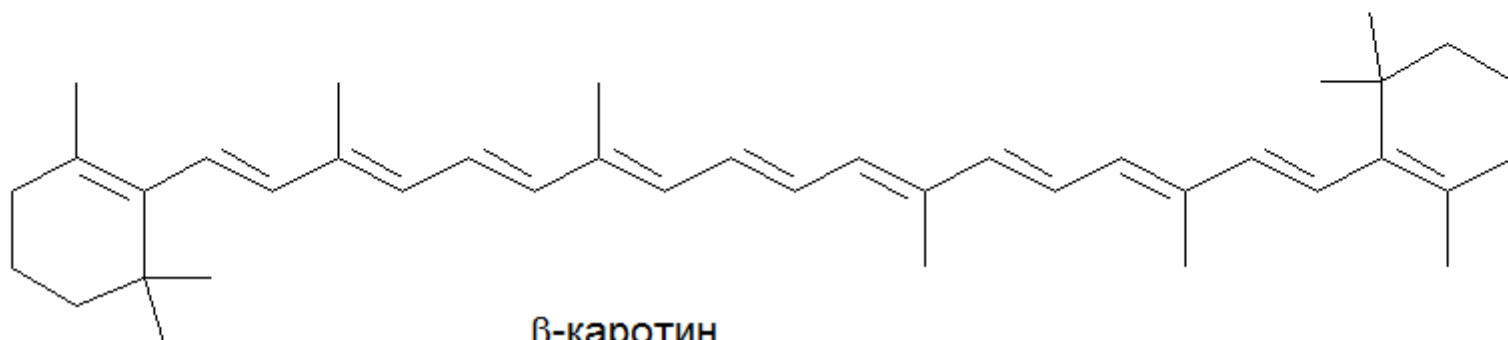
Кармінова кислота
(Coccus Cacti)



A=H - Індиго
A=Br - тирійський пурпур

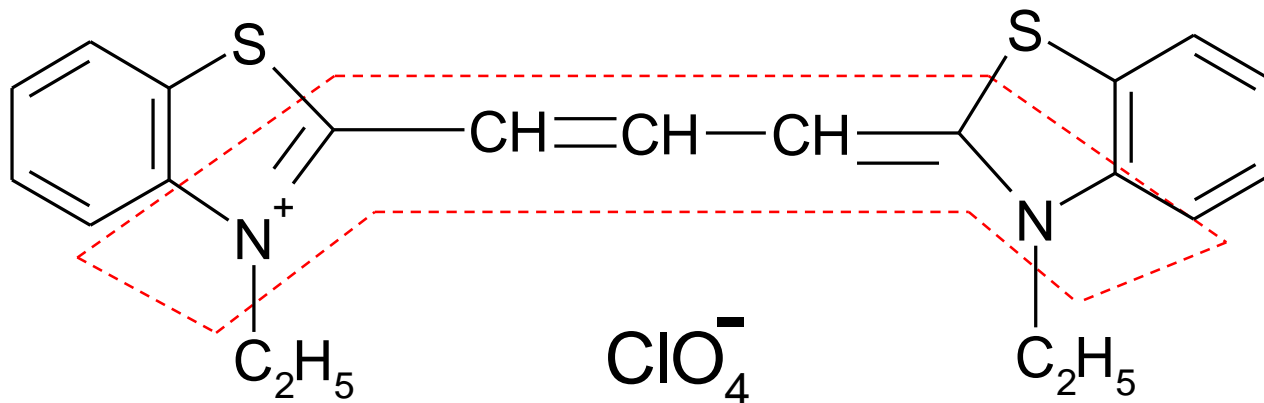
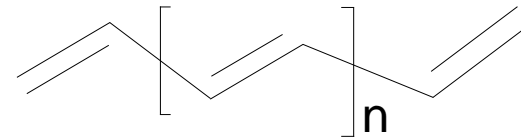
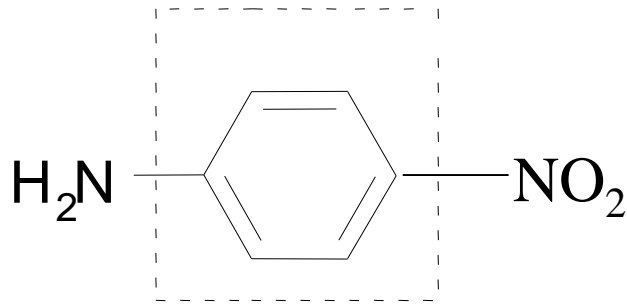
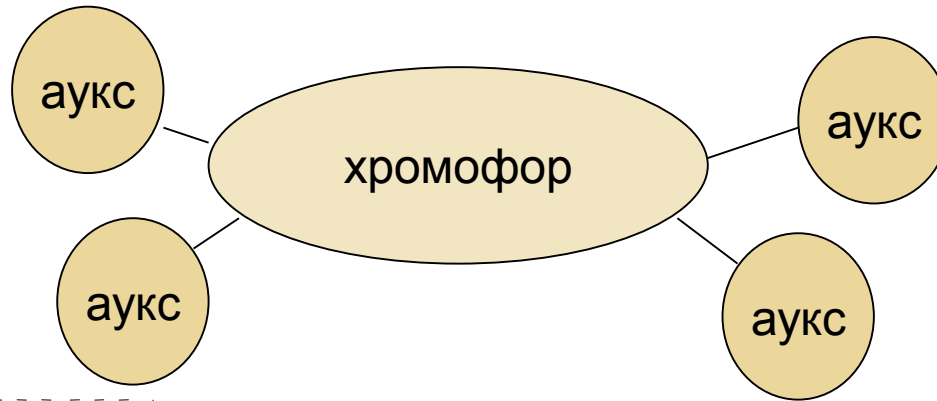


кроцетин
(з шафрану)


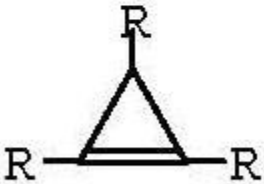



β-каротин


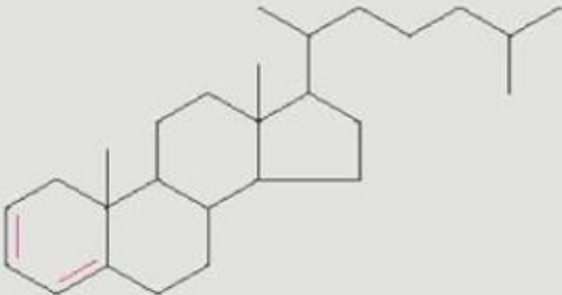


Хромофори і ауксохроми

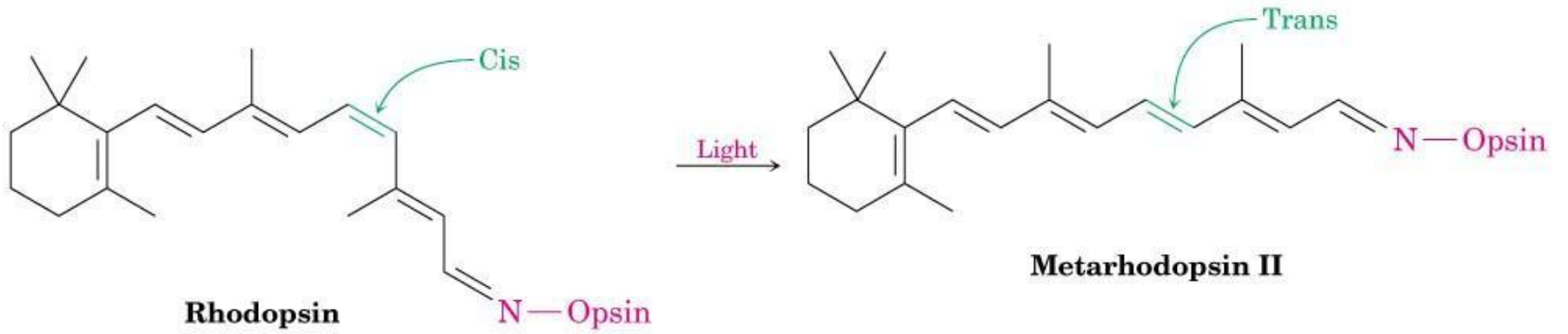


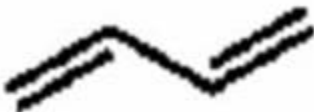
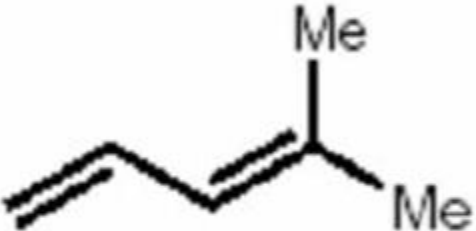


Довгохвильове поглинання молекул із подвійним зв'язком

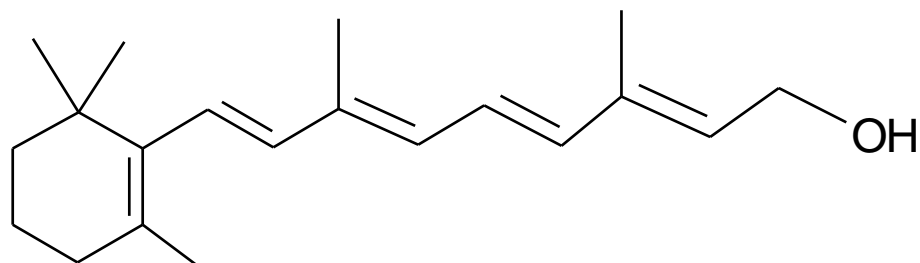
Соединение	λ , нм	$\lg \epsilon$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	163	4,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	173	4,2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	175	4,2
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	177	4,2
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	179	4,0
	ниже 185	
	195	
	175	4,1

Ультрафіолетове поглинання систем із подвійним зв'язком

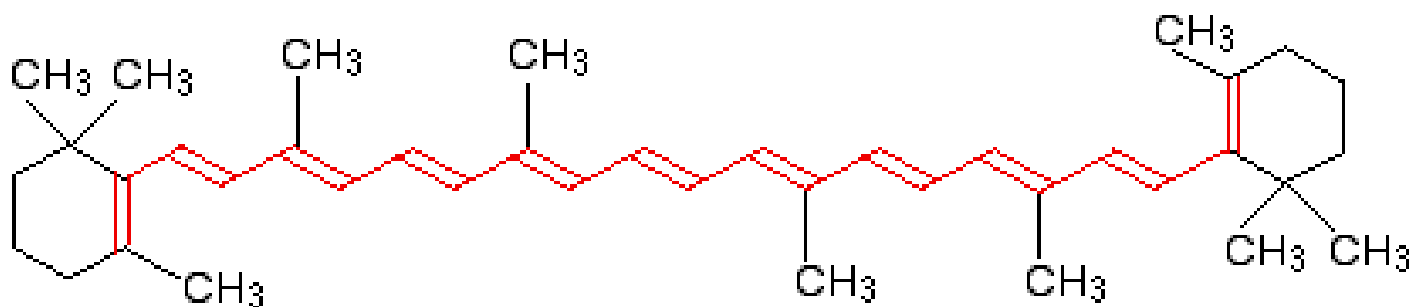
		λ_{max} (nm)
2-Methyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	220
1,3-Cyclohexadiene		256
1,3,5-Hexatriene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258
1,3,5,7-Octatetraene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	290
2,4-Cholestadiene		275
3-Buten-2-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	219
Benzene		203
Naphthalene		220



Полієни	λ_{max} (nm)
	217
	234
	258
	290

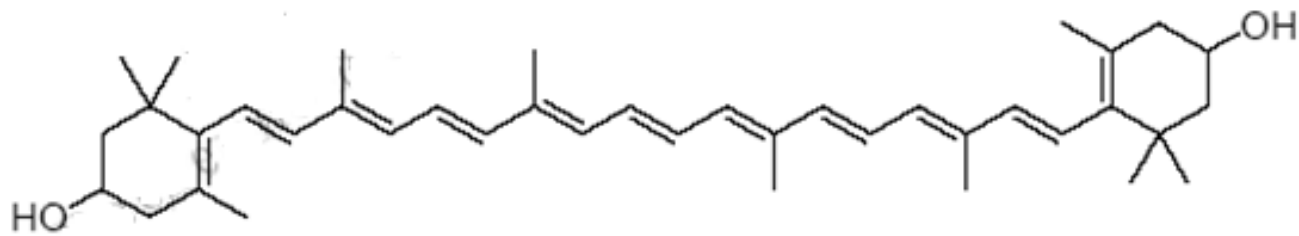


Ретинол, вітамін А, (5 C=C зв'язків, жовтий)

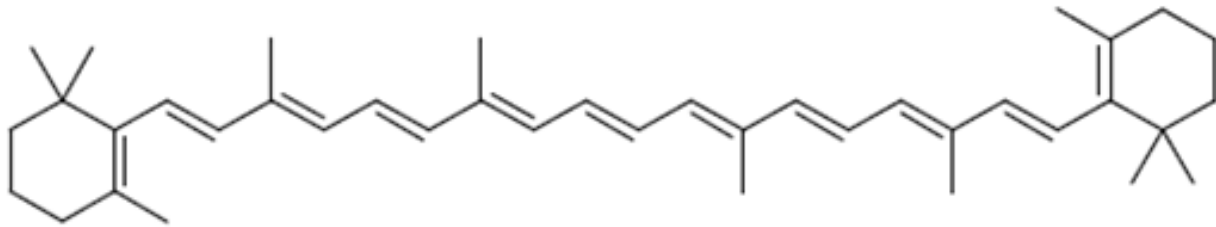


$\lambda_{\max}=460 \text{ nm}$

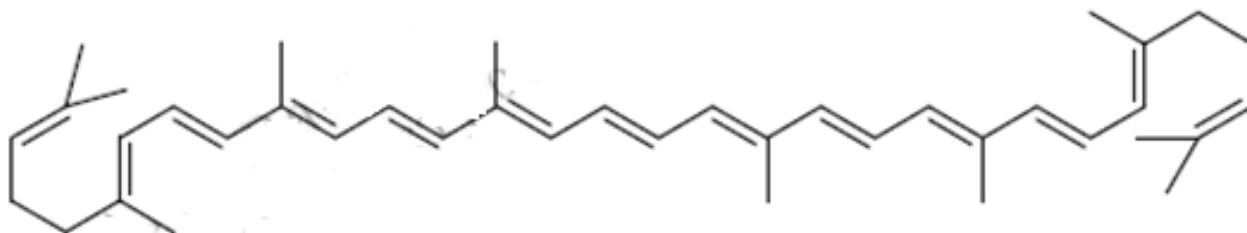
Колір - помаранчевий



лютеїн (шпінат)

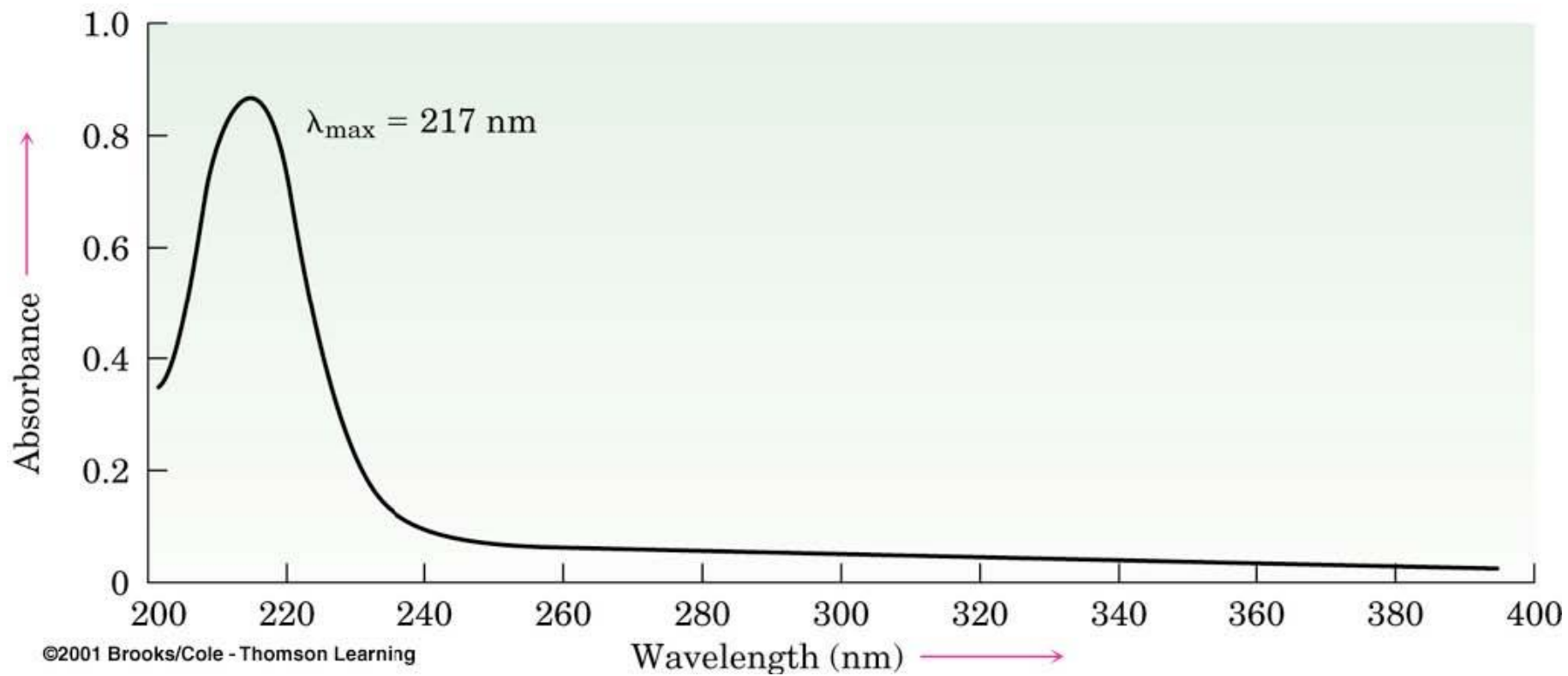


каротин (морква)

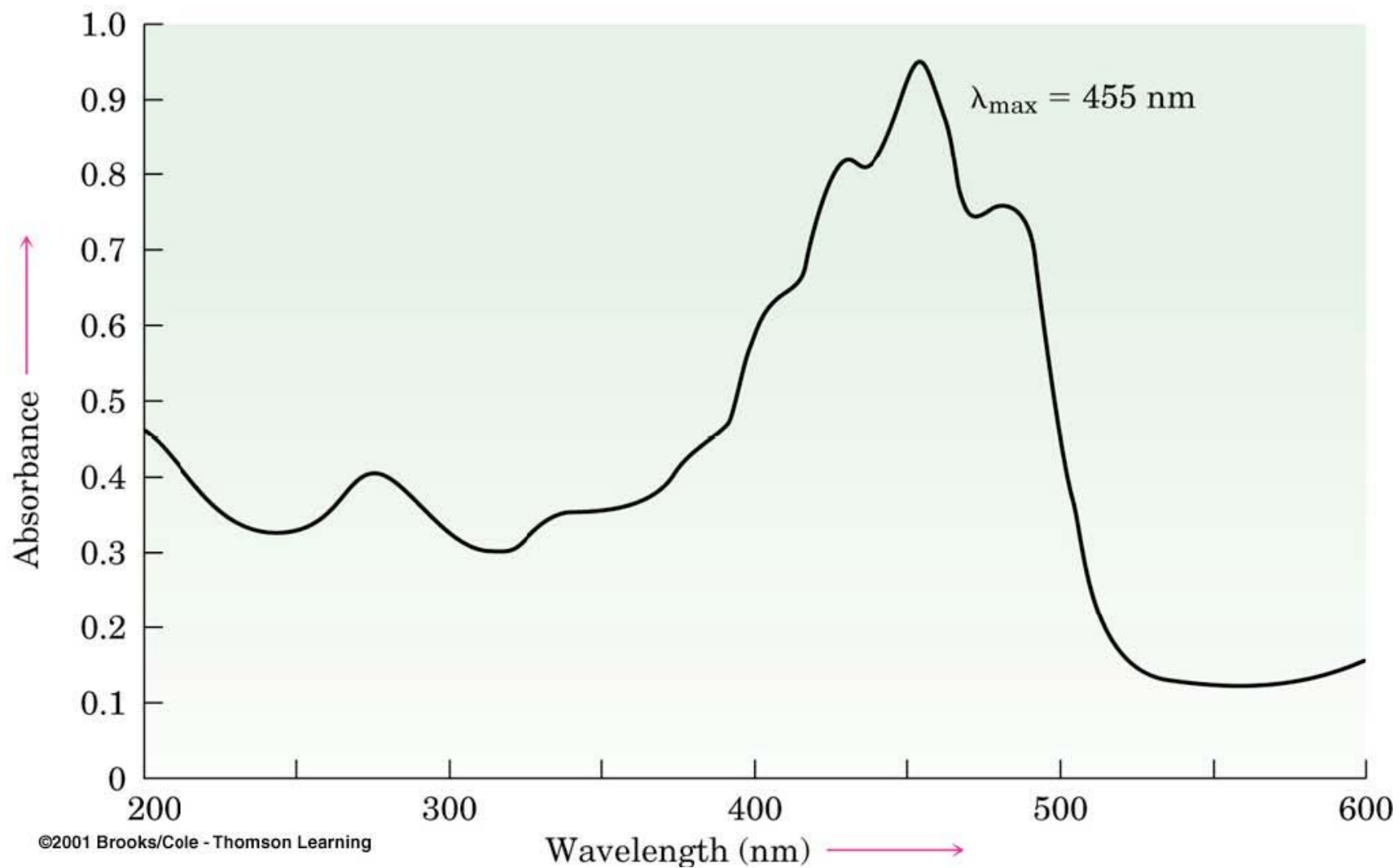


лікопен (томати, арбуз)

Спектр бутадієну



Спектр каротину



©2001 Brooks/Cole - Thomson Learning

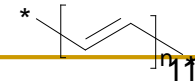
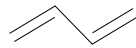
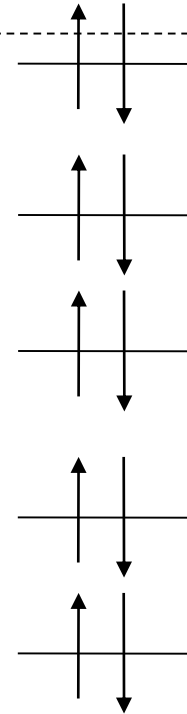
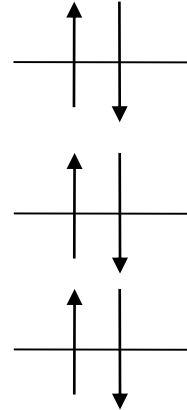
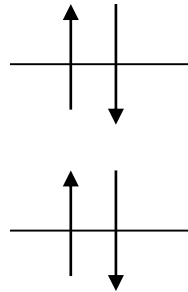
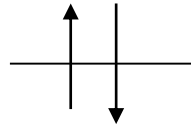
Поглинання поліенів

етилен

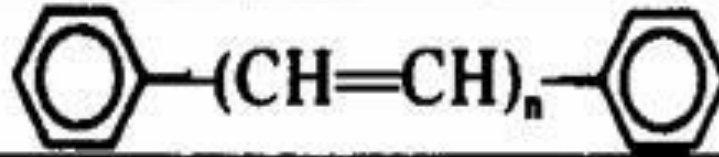
бутадієн

гексатрієн

каротин

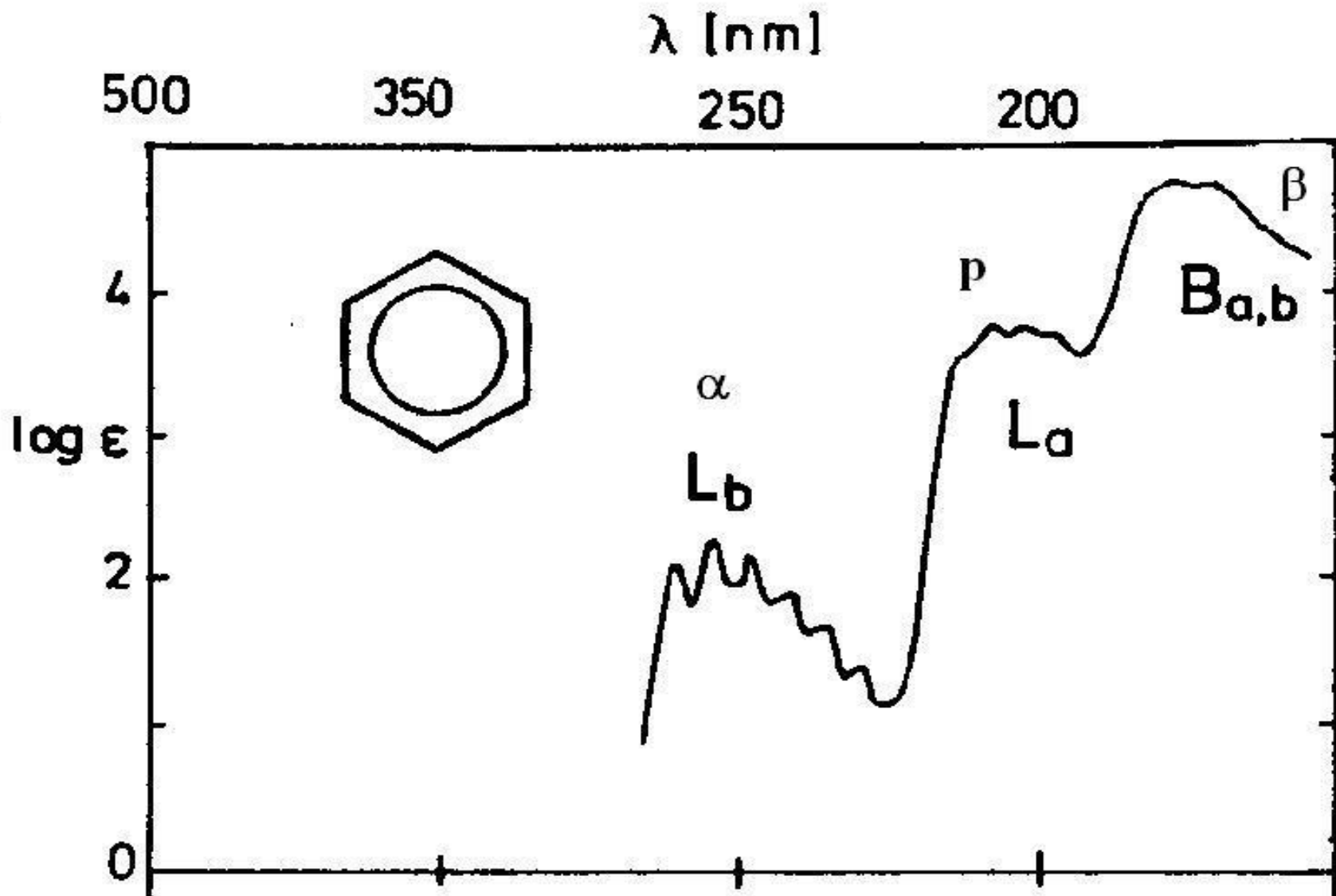


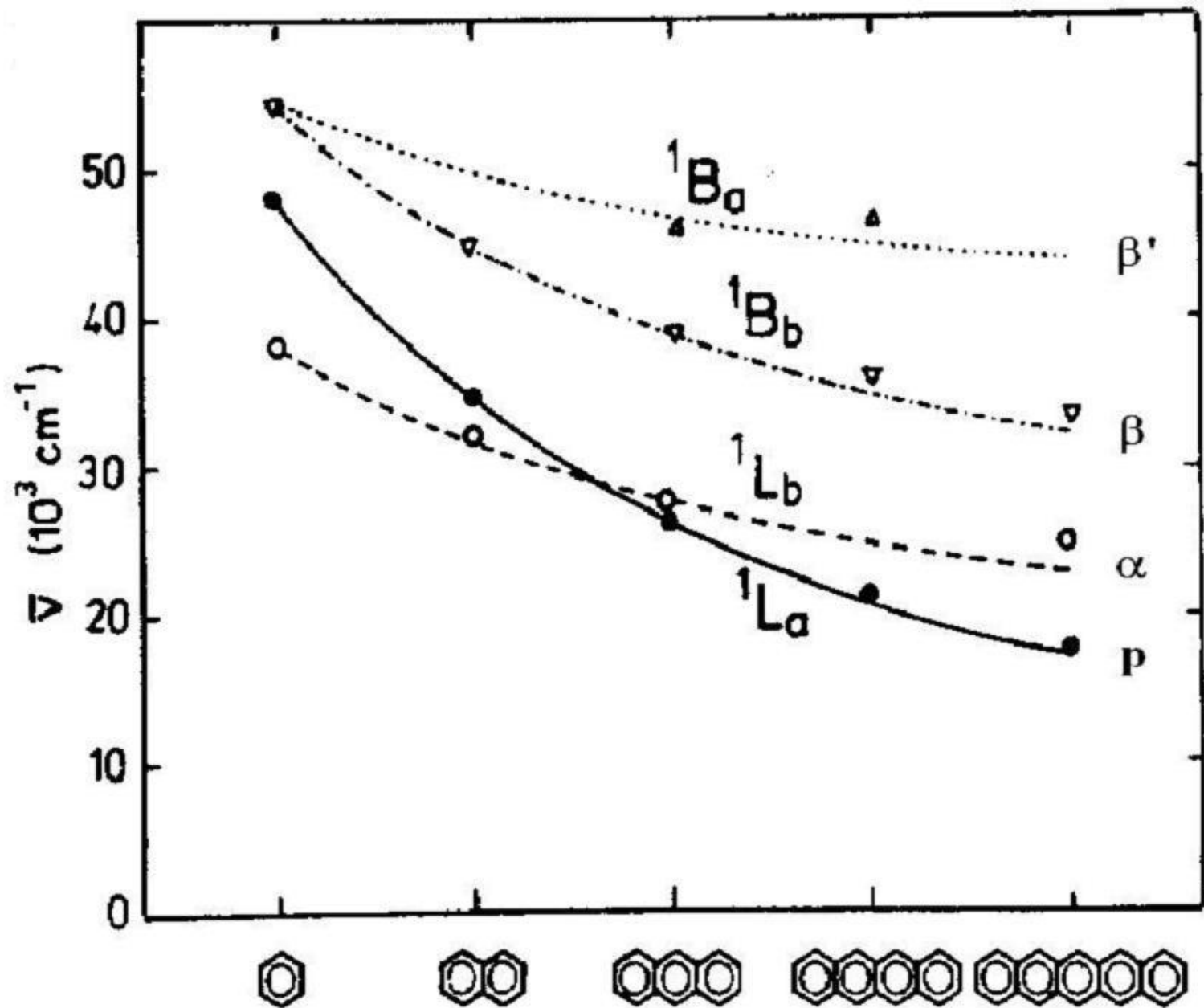
Спектр дифенілполієнів (n=2-7)



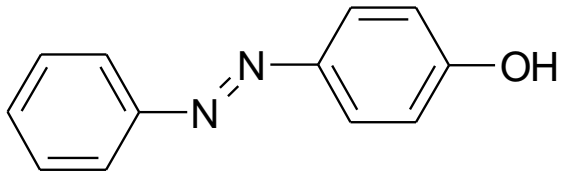
n	λ_{max}	f	f/n
2	334	0.77	0.39
3	358	1.26	0.42
4	384	1.39	0.35
5	403	1.41	0.28
6	420	1.58	0.26
7	435	1.90	0.27

Систематика переходів бензену

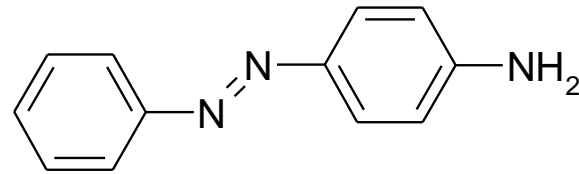




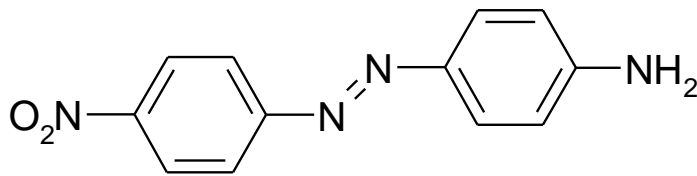
Ефекти замісників



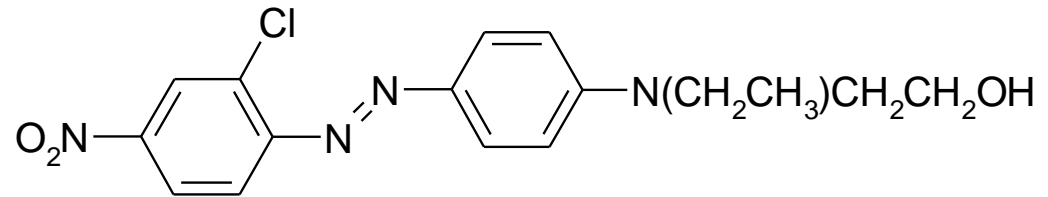
347 нм



386 нм



443 нм

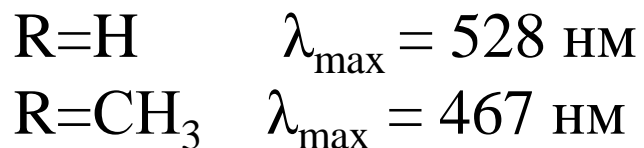
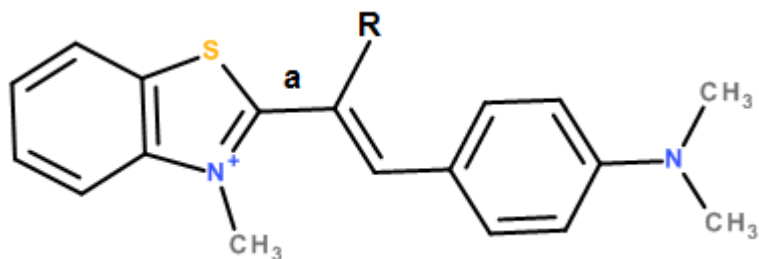


517 нм

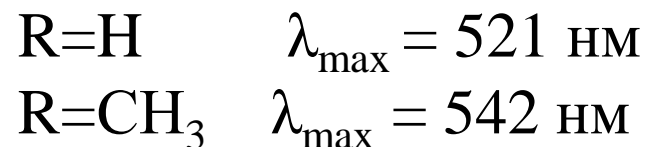
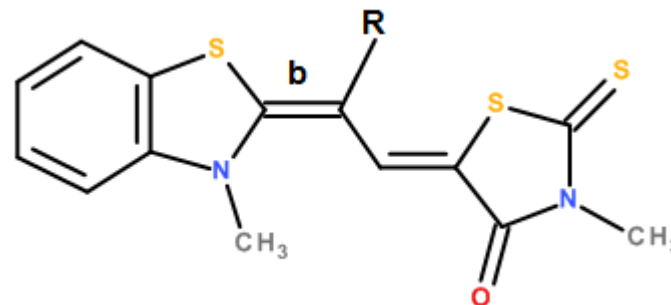
Введення електронно-донорних та/або акцепторних замісників зазвичай призводить до довгохвильового (батохромного зсуву) полоси поглинання

акад. А. І. Кіпріанов. Роботи з теорії кольору

Стеричні (просторові) ефекти

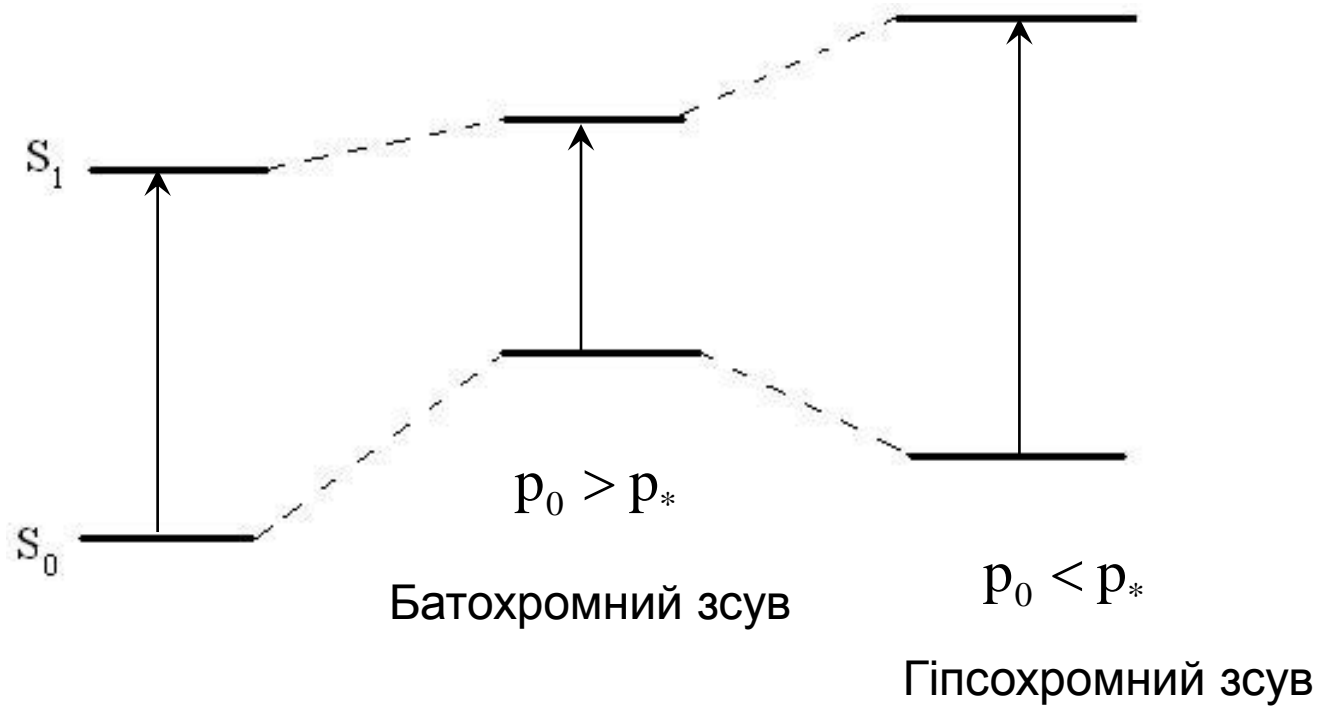


Гіпсохромний зсув



Батохромний зсув

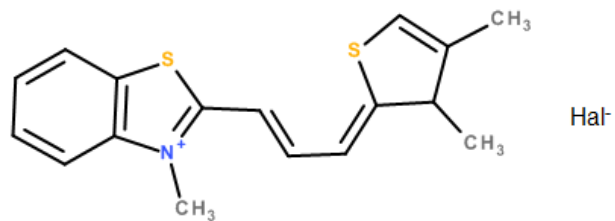
Стеричні ефекти



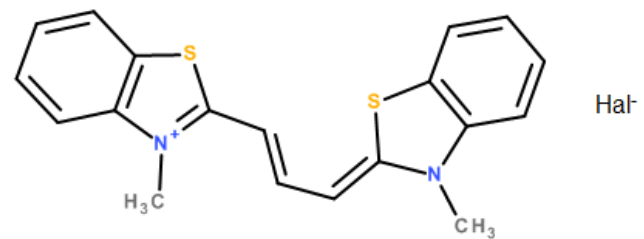
P- порядок зв'язку

$E(P)$ енергія є функцією порядку зв'язку.

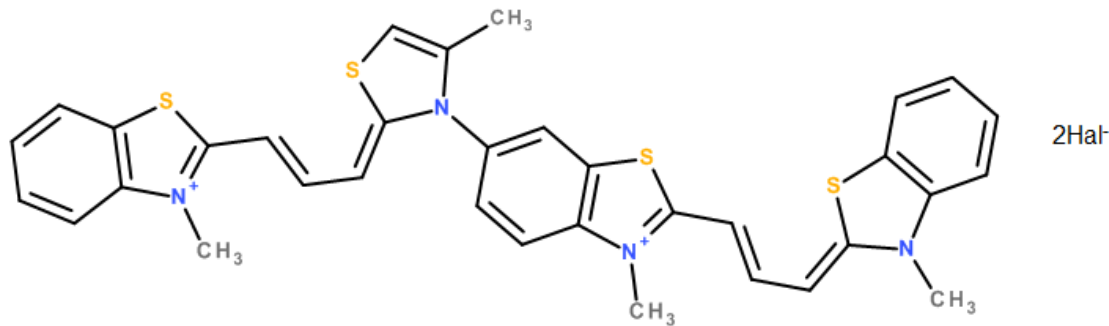
Ефект Розщеплення



558 нм



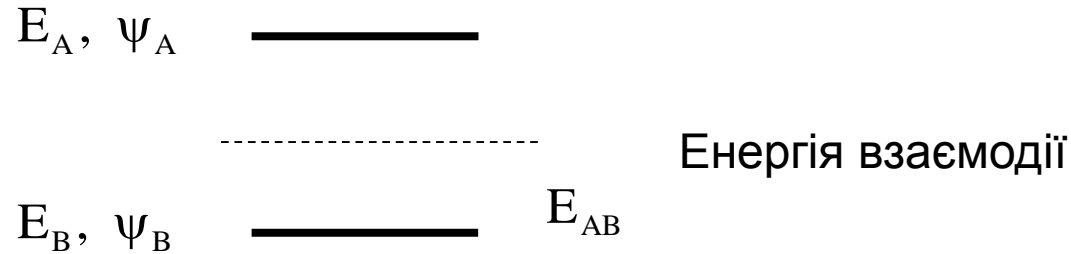
562 нм



522 нм

581 нм

Взаємодія двох станів

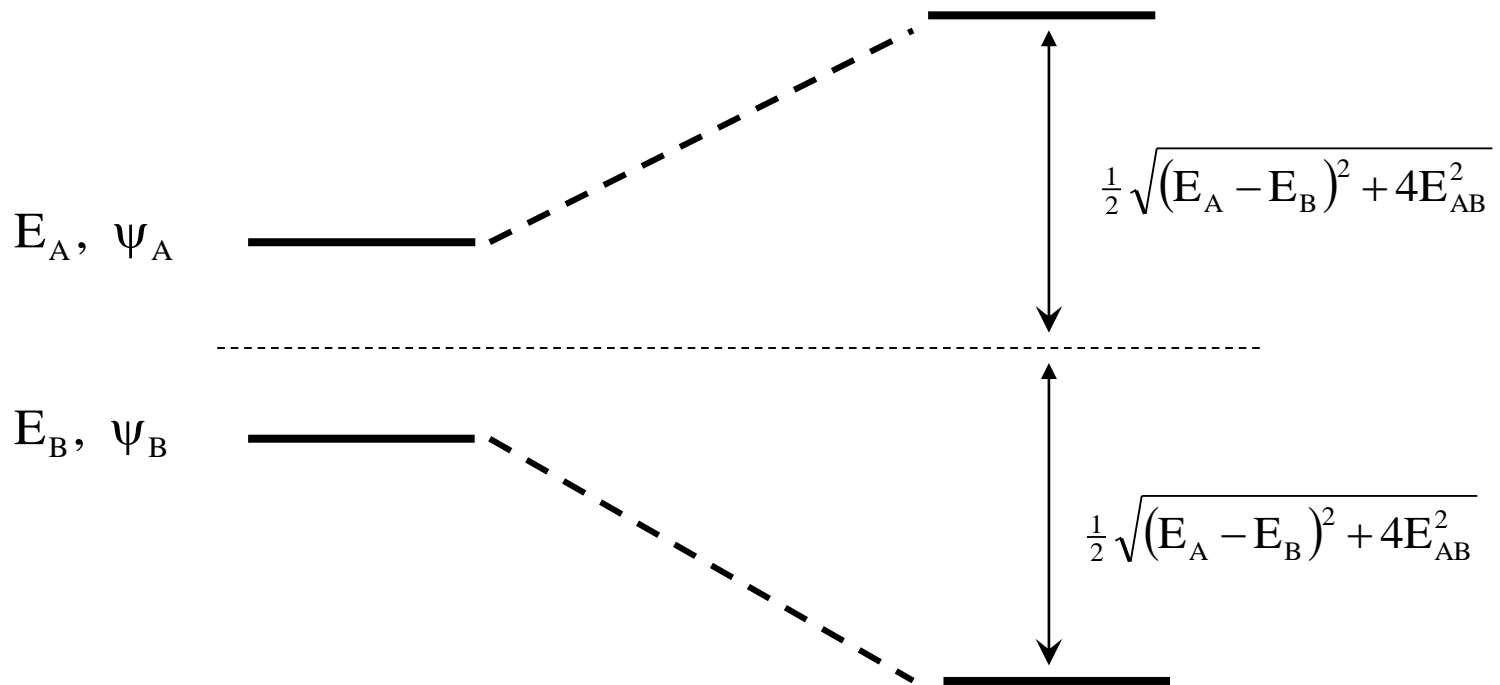


$$H\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$$

$$\begin{pmatrix} E_A & E_{AB} \\ E_{AB} & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad \det \begin{vmatrix} E_A - E & E_{AB} \\ E_{AB} & E_B - E \end{vmatrix} = 0$$

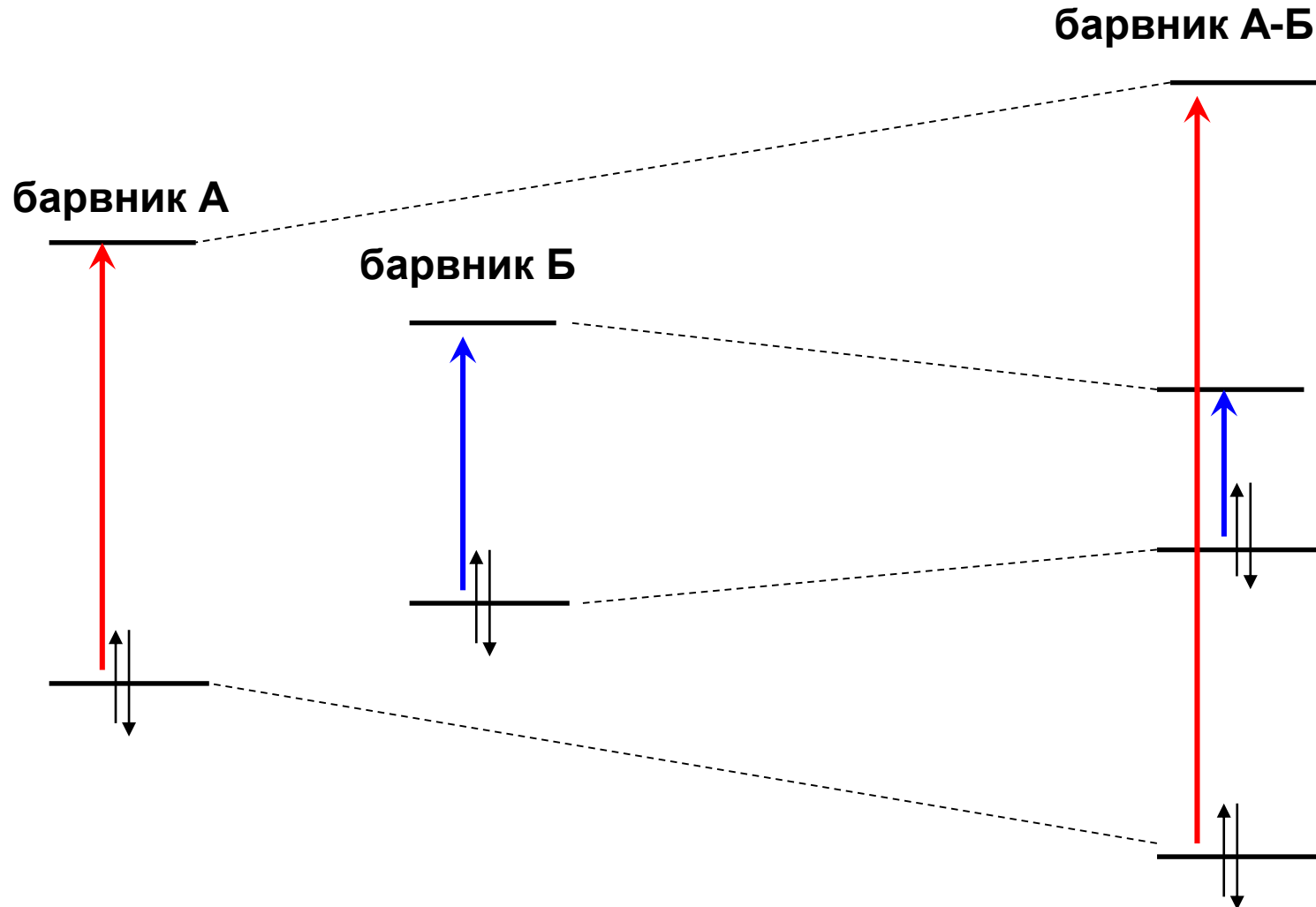
$$E_{\pm} = \frac{(E_A + E_B)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_B)^2 + 4E_{AB}^2}$$



$$E_{\pm} = \frac{(E_A + E_B)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_B)^2 + 4E_{AB}^2}$$

$$\Psi_+ = \psi_A + \eta \psi_B \quad \Psi_- = \psi_B - \eta \psi_A$$

Ефект «Кіпріанівського» розщеплення



Правила Вудворта-Фізера

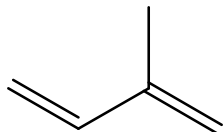


Ацикличний бутадієн = 217 nm

Парціальні внески

Група	інкремент
ланцюг спряження	+30
Кожна екзо-циклічна група C=C	+5
Алкіл	+5
-OCOCH ₃	+0
-OR	+6
-SR	+30
-Cl, -Br	+5
-NR ₂	+60

приклади



бутадиєн
Алкільний замісник

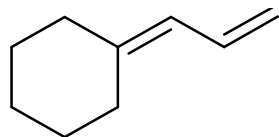
217 nm

+ 5 nm

222 nm

Експ.

220 nm



Бутадиєн
Екзоциклічна група C=C
Два алкільних замісника

217 nm

+ 5 nm

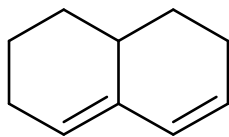
+10 nm

232 nm

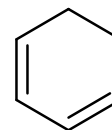
Експ.

237 nm

Циклічні дієни



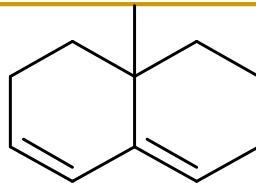
$$\lambda_{\max} = 214$$



$$\lambda_{\max} = 253$$

Група	Інкремент
Додатковий цикл	+39

Якщо присутні два типи дієна то один з них, з більшою довжиною хвилі стає базовим



Диєн:

3 алкільних замісника (3 x 5):

1 экзо C=C:

214 nm

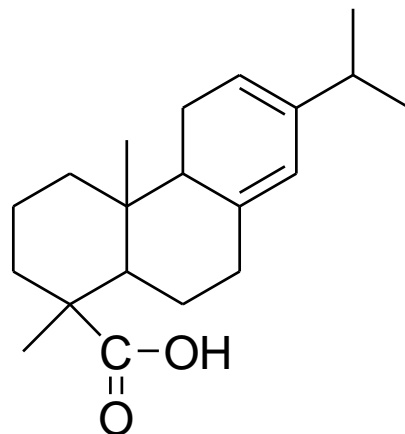
+15 nm

+ 5 nm

234 nm

235 nm

Експ.



дієн:

4 алкіла (4 x 5):

1 экзо C=C:

253 nm

+20 nm

+ 5 nm

278 nm

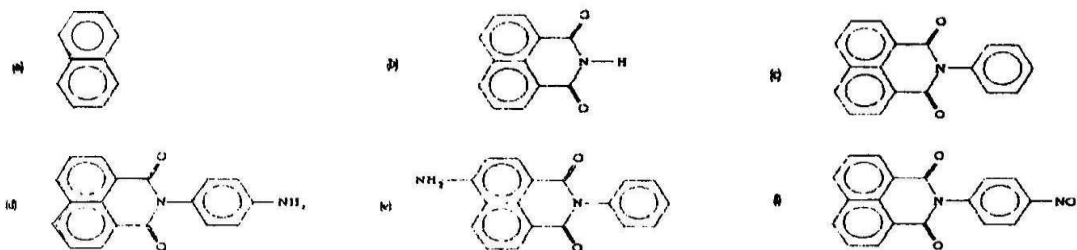
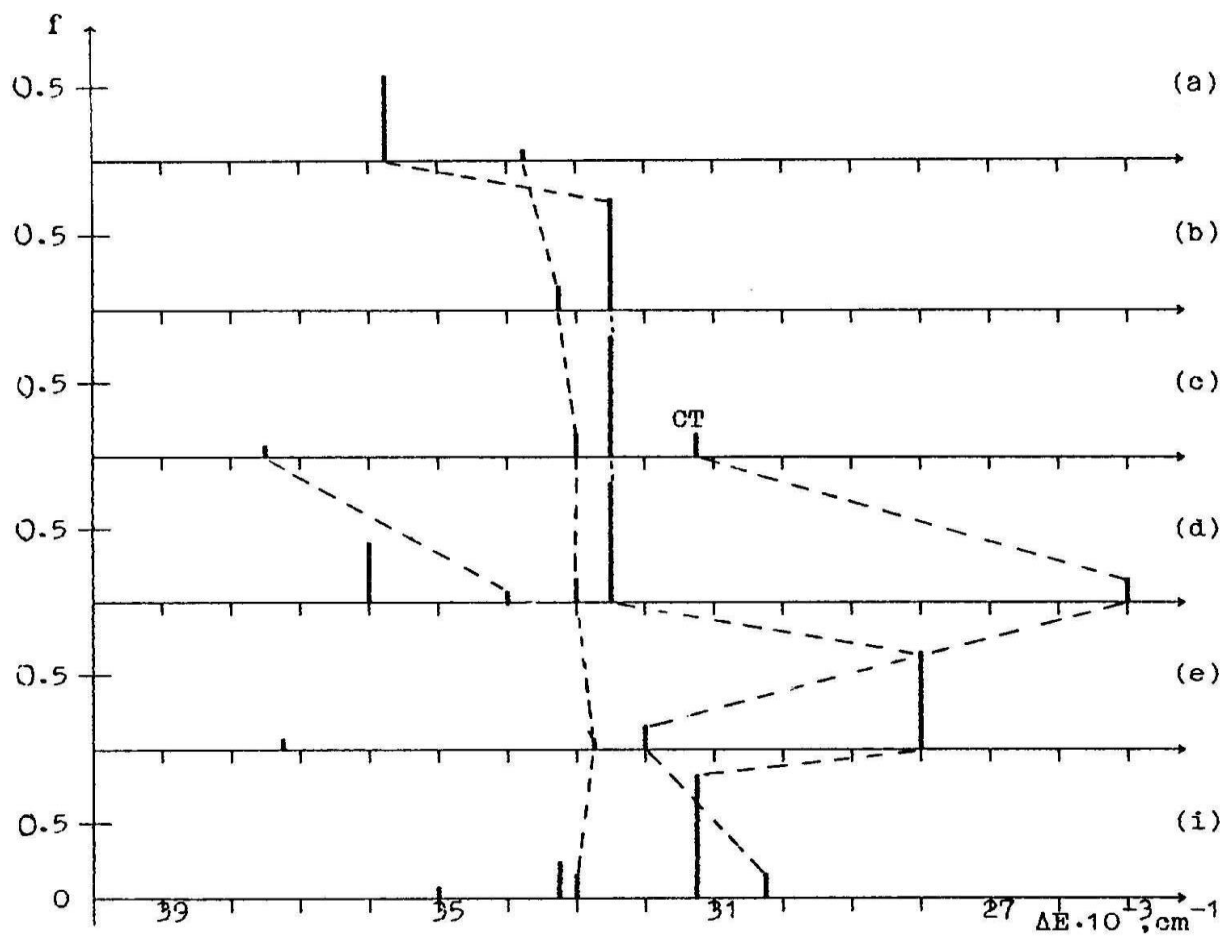


Fig. 1. Genetics of the electron transitions for naphthalene and some naphthalimides.