

Задание к лабораторной работе по электронной УФ спектроскопии

Вторая часть работы проводится на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (монокроматор по схеме Черни-Тернера с дифракционной решеткой), используются кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм. Перед началом каждой серии измерений необходимо производить коррекцию нулевой линии (Baseline correction). Для этого как в канал образца, так и в канал сравнения необходимо установить пустые кюветы (либо кюветы с растворителем). Далее прибор автоматически производит сканирование по длинам волн и выравнивает чувствительности фотодетекторов для обоих каналов.

1. Зарегистрируйте в диапазоне 190–800 нм спектры поглощения растворов иода: а) в пентане; б) в смеси пентан – этанол (9:1 – по объему); в) в смеси пентан – этанол (7:3); г) в смеси пентан – этанол (5:5). Объясните изменения в спектрах поглощения по мере возрастания концентрации этанола: смещение линий поглощения и появление новых.
2. Зарегистрируйте в диапазоне 190–400 нм спектры поглощения (Absorption) соединений (бензола, пентана, ацетона), полученных у преподавателя. При необходимости чистые вещества необходимо разбавить, в качестве растворителя использовать гептан. Спектры (curves) сохраните в электронном виде в формате csv. Основываясь на полученных спектрах и теоретических представлениях о частотах электронно-колебательных переходов в органических соединениях, проведите идентификацию образцов и отнесение полос в спектре тем или иным типам электронных переходов.

Литература:

Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. С. 61–95.

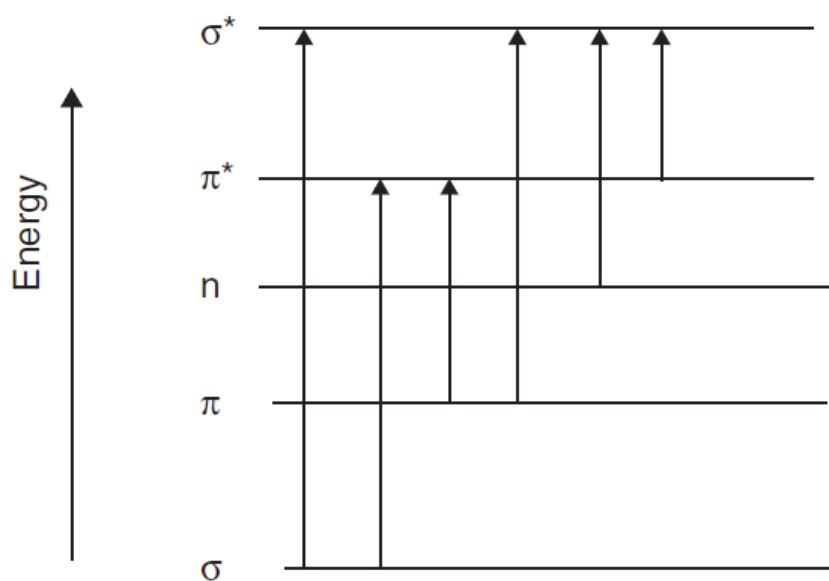
Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 230–233.

Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высшая школа, 1987. С. 293–333.

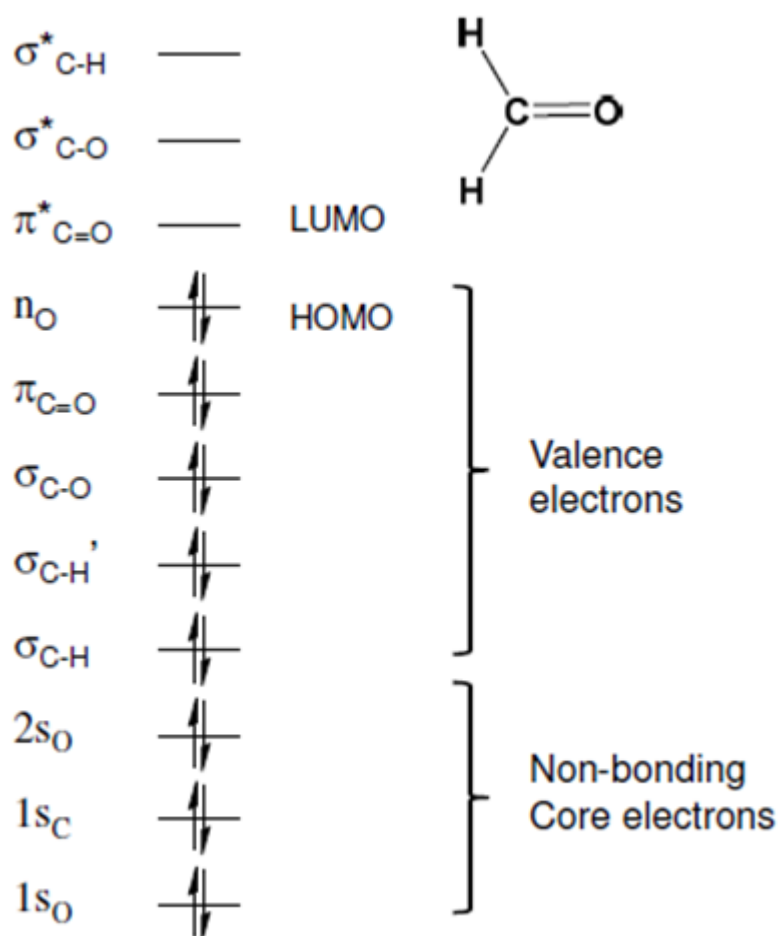
Теоретическая справка

Поглощение в видимом и ультрафиолетовом диапазонах обусловлено изменениями в электронном состоянии молекул. В органических соединениях такое поглощение связано с переходами валентных электронов одинарных (σ -электроны) и кратных связей (σ - и π - электроны), электронами неподеленных пар гетероатомов (n -электроны). Одна из простейших классификаций электронных переходов основана на рассмотрении энергетических диаграмм одноэлектронных молекулярных орбиталей (МО). При анализе спектров следует учитывать наличие МО в конкретной молекуле, заполнение МО, правила отбора.

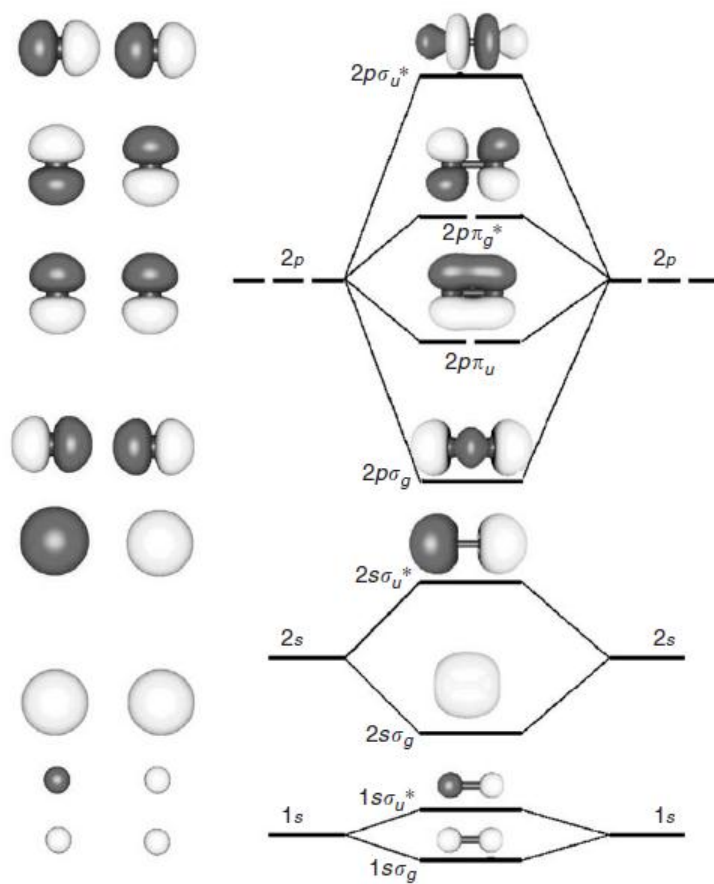
Энергетическая диаграмма относительного расположения МО типичных органических соединений. Стрелками указаны электронные переходы:



Заполнение МО для основного состояния молекулы формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$:



Энергетическая диаграмма относительного расположения МО молекул A_2 элементов второго периода системы Д.И. Менделеева:



Энергетическая диаграмма относительного расположения МО молекул галогенов A_2 (отметим, что для F_2 порядок верхних связывающих МО π и σ обратный):

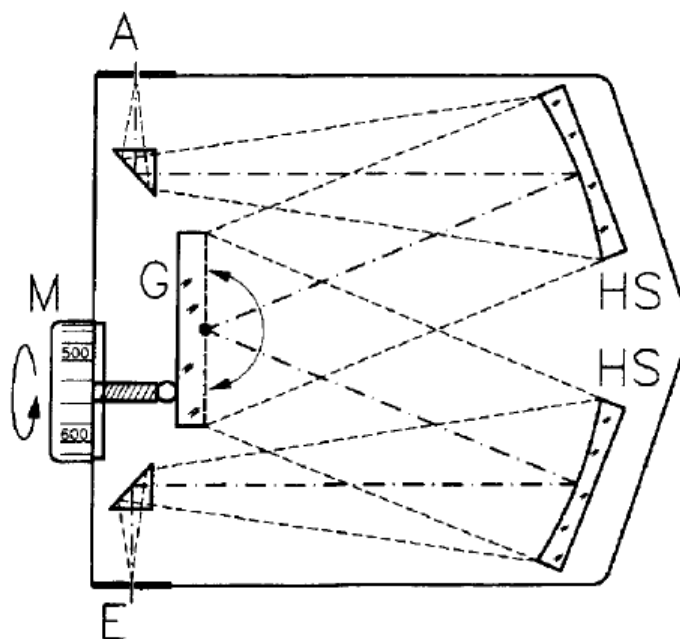
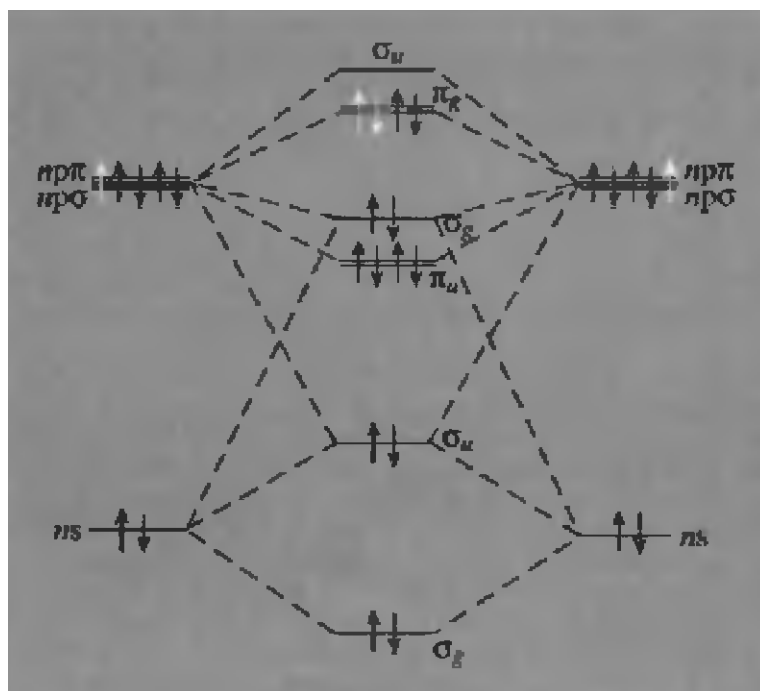
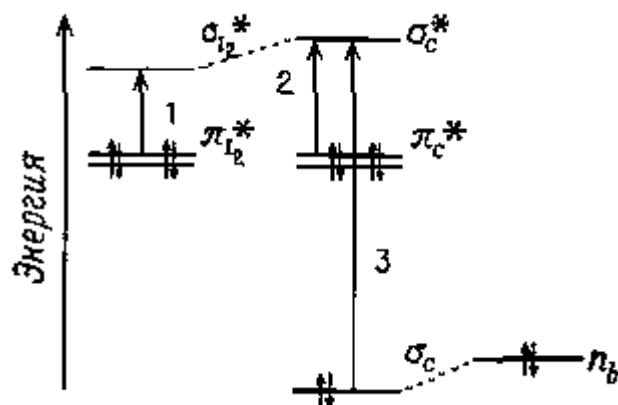


Рис. 5.6. Часто применяемая конструкция монохроматора Черни-Тернера с плоской решеткой и механической синус-коррекцией. Используя подходящую настройку призмы, юстируют входящий и выходящий лучи вдоль прямой линии. Вогнутые зеркала (*HS*) обеспечивают симметричное изображение входной щели (*E*) на выходной щели (*A*).

Спектры комплексов с переносом заряда

В растворе образуются комплексы между молекулами I_2 (акцептор электронов) и основанием b (донор электронов). Схема образующихся при этом молекулярных орбиталей выглядит следующим образом:



При поглощении фотонов становятся возможными переходы не только между орбиталями молекулы I , но и с орбитали, мало отличающейся от исходной орбитали донора.