

## *Молекулярно-абсорбционный анализ в УФ и видимой областях*

Одним из первых физических методов, примененных для исследования структуры молекул, была электронная абсорбционная спектроскопия, использующая ультрафиолетовый и видимый свет. Визуальную оценку интенсивности окраски растворов издавна использовали для определения концентрации окрашенных веществ. Современный инструментальный вариант молекулярной абсорбционной спектроскопии называют *спектрофотометрией*. В середине прошлого века этот метод анализа был едва ли не самым распространенным методом определения как неорганических, так и органических веществ.

В настоящее время роль спектрофотометрии заметно упала в связи с развитием таких мощных информативных методов как ЯМР, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия, однако она до сих пор применяется достаточно широко благодаря простоте, дешевизне и доступности оборудования. Конечно, по сравнению с ИК, КР или ЯМР спектрами электронные спектры поглощения менее специфичны, однако в сочетании с этими методами, а также с масс-спектрометрией электронные спектры поглощения продолжают использовать для идентификации и определения структуры химических соединений. Спектрофотометрия широко используется также для количественного анализа смесей и исследования кинетики химических реакций. Метод характеризуется высокой чувствительностью (предел обнаружения –  $10^{-7}$  –  $10^{-4}$  моль/л) и хорошей точностью анализов (1 – 3%). Современные спектрометры позволяют достигать точности измерения – 0.1%.

Спектры поглощения в УФ и видимой областях представляют значительный интерес для химиков ввиду того, что поглощение в этой области спектра зависит от электронной структуры молекулы и дает информацию о системе сопряженных кратных связей. Различные молекулы, обладающие одинаковой электронной системой, обычно имеют подобные спектры, что дает возможность использовать модельные соединения и с

помощью подбора простой модели определить расположение кратных связей в молекуле.

Методы электронной спектроскопии относятся к основным экспериментальным методам, на которые опирается теоретическая и квантовая химия. Именно этими методами получают данные об электронных состояниях молекул, в частности об изменениях энергии, геометрической конфигурации, распределения электронной плотности и других молекулярных характеристиках при переходе из основного электронного состояния в возбужденные.

### ***1. Электронные спектры поглощения молекул. Окраска веществ***

Электронные спектры многоатомных молекул исследуются обычно как спектры поглощения или спектры люминесценции. Первые возникают в результате переходов из основного электронного состояния в возбужденное за счет поглощения квантов электромагнитного излучения из сплошного спектра источника, а вторые - в результате перехода молекулы из возбужденного состояния в основное с испусканием электромагнитного излучения. Поскольку веществ, способных к люминесценции значительно меньше, чем окрашенных, люминесцентную спектроскопию применяют не столь широко, как спектрофотометрию. УФ-видимый диапазон излучения, в основном, связан с переходами электронов между внешними валентными уровнями молекул. Поэтому спектры поглощения или излучения в этой области чувствительны к молекулярному строению.

Человеческий глаз восприимчив лишь к излучению видимого диапазона (380 – 780 нм). Суммарное действие электромагнитного излучения во всем указанном интервале вызывает ощущение белого света, отсутствие определенного интервала длин волн - окрашенного, полное поглощение – черного. При прохождении белого света через образец волны с различной длиной волны поглощаются неодинаково. Поэтому свет, выходящий из образца, уже не является их однородной смесью, т.е. не является белым.

Преобладание в нем определенных длин волн воспринимается глазом как окраска образца.

Таким образом, окраска – это не то, что поглощается, а то, что остается от белого света после поглощения. Окраска различных веществ обусловлена тем, что они поглощают видимое излучение некоторых длин волн и отражают (или пропускают) излучение при всех остальных длинах волн. Именно они воспринимаются глазом как цвет вещества, поэтому наблюдаемая окраска представляет собой цвет, дополнительный к цвету поглощаемого излучения (табл. 1).

**Таблица 1.** Наблюдаемые цвета и соответствующие им поглощенные участки спектра

Интервал длин волн поглощенного излучения, нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
400 – 435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435 – 480	Синий	Желтый
480 – 490	Голубой	Оранжевый
490 – 500	Голубовато-зеленый	Красный
500 – 560	Зеленый	Пурпурный
560 – 580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580 – 595	Желтый	Синий
595 – 605	Оранжевый	Голубой
605 – 730	Красный	Голубовато-зеленый
730 – 760	Пурпурный	Зеленый

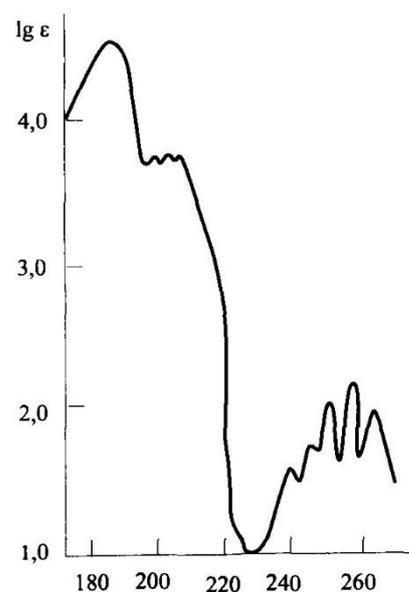
### ***Форма и положение полос поглощения.***

Аналитический сигнал в методе молекулярной абсорбционной спектроскопии – это поглощение  $D$  внешнего излучения (или пропускание  $T$ ), связанное с концентрацией  $C$  и длиной поглощающего слоя вещества законом Бугера-Ламберта-Бера:  $D(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot l$ . В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами фотонов УФ или видимого спектрального диапазона, сопровождающийся увеличением энергии (возбуждением) их валентных электронов. Разность энергий этих орбиталей определяет положение (частоту, длину волны) полосы

поглощения, а вероятность перехода – ее интенсивность, т. е. поглощательную способность вещества. Ее характеристикой может служить величина молярного коэффициента поглощения -  $\epsilon$ . Поглощение света веществом характеризуется кривой поглощения, которая строится на основе измерения интенсивностей поглощения света определенных длин волн.

Положение максимума ( $\lambda_{\max}$ ) на оси  $x$  характеризует спектральный цвет и является *мерой энергии возбуждения*, а положение максимума на оси ординат ( $\epsilon_{\max}$ ) – интенсивность поглощения и является мерой вероятности поглощения фотона веществом (рис. 1).

Характерной особенностью молекулярных электронных спектров поглощения, резко отличающей их от других оптических спектров, является *широкополосная структура, обусловленная наложением множества очень близко расположенных линий электронно-колебательно-вращательных переходов*. Иными словами, если есть много молекул, находящихся в основном электронном состоянии, то их энергии все равно будут различаться вследствие разных энергий колебаний, вращения и взаимодействия со средой. Это же относится и к возбужденным состояниям. Поэтому для большого ансамбля молекул наблюдается множество переходов между различными электронно-колебательными состояниями. В результате вместо одной узкой линии появляется множество близкорасположенных линий. Регистрируемый спектр является огибающей всего семейства таких линий и выглядит внешне как одна широкая колоколообразная полоса (рис. 1).



**Рис. 1.** Электронный спектр поглощения бензола в УФ-области

Для характеристики вещества чаще всего указывают самую длинноволновую полосу поглощения, обозначаемую  $\lambda_{\max}$ , иногда две-три

наиболее длинноволновые полосы. Тонкая структура полосы (рис. 1), не всегда проявляющаяся в спектрах, обусловлена колебательными переходами.

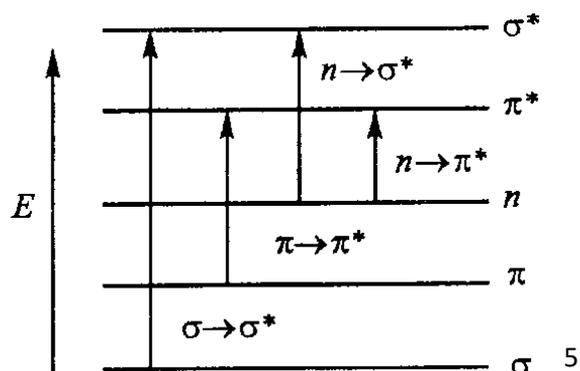
Лишь в некоторых случаях, например, для простых молекул в газовой фазе, а также иногда в растворах в малополярных растворителях, спектры поглощения сохраняют относительно узкополосную структуру отдельных электронно-колебательных переходов. Узкополосная (с шириной полос порядка нескольких нанометров и даже меньше) структура характерна также для спектров ионов  $f$ -элементов (полосы  $f \rightarrow f^*$ -переходов) в растворах. В подавляющем большинстве случаев типичная ширина полос спектров поглощения в УФ-видимой областях составляет десятки нанометров.

## 2. Электронные переходы в органических молекулах

К настоящему моменту наиболее полная информация о строении электронных оболочек молекул получена с помощью методов квантовой механики, а именно, метода молекулярных орбиталей (МО). Первостепенное значение в процессах поглощения света молекулами органических соединений имеет разность энергий их граничных МО – высшей заполненной МО (ВЗМО) и низшей вакантной МО (НВМО). Разница в их энергиях зависит от характера электронов, входящих в состав молекулы.

Валентные электроны соединений принято подразделять на электроны  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. В случае гетероатомов добавляются еще несвязывающие электроны неподеленных пар, определяемые как  $n$ -электроны. В невозбужденном состоянии электроны парами с противоположным спином заселяют низшие энергетические уровни молекулы. В результате абсорбции квантов света соответствующей энергии электроны могут переходить в вакантное несвязывающее состояние,

обозначаемое верхним индексом (звездочкой) рядом с символом электрона. Типичная схема взаимного расположения уровней энергии



различных орбиталей, а также возможные переходы между ними показаны на рис. 2.

**Рис. 2.** Электронные переходы в молекуле с участием  $n$ -,  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  - **Переходы** связаны с самыми большими изменениями энергии. Они наблюдаются главным образом в вакуумной УФ-области (100 – 200 нм), например, для насыщенных углеводородов ( $\text{CH}_4$  – 125 нм,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  – 170 нм). Поскольку измерения при  $\lambda < 190$  нм возможны только с применением специальных вакуумных спектрометров, т.к. в этой области поглощают компоненты воздуха, эти переходы для спектроскопических исследований используются редко. Другой причиной является то, что полосами  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов обладают любые молекулы с одинарными связями, в частности, все органические молекулы. Поэтому полосы поглощения различных веществ в вакуумной УФ области сильно перекрываются, что серьезно затрудняет селективное определение. Сказанное относится и к полосам  $n \rightarrow \sigma^*$  - переходов, которыми обладают все органические вещества, содержащие гетероатомы.

$n \rightarrow \sigma^*$  - **Переходы** наблюдаются в более длинноволновой области спектра по сравнению с  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  - переходами. Значение длины волны в максимуме поглощения зависит от характера связи гетероатома и его электроотрицательности (табл. 2).

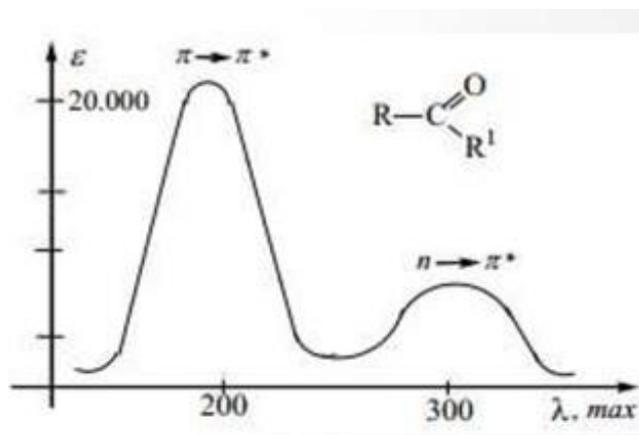
**Таблица 2.** Характеристики  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов для молекул, содержащих гетероатомы

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , л/моль·см
$\text{H}_2\text{O}$	167	1480
$\text{CH}_3\text{Cl}$	173	200
$\text{CH}_3\text{OH}$	184	150
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

Чтобы различить  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  - переходы, можно воспользоваться протонированием гетероатома в кислых средах. При этом полоса  $n \rightarrow \sigma^*$  исчезает, поскольку присоединенный протон блокирует свободную электронную пару гетероатома.

$n \rightarrow \pi^*$  - и  $\pi \rightarrow \pi^*$  - *Переходы* имеют наибольшее значение в спектральном анализе. Электроны  $\pi$ -связей легче возбудимы, чем электроны  $\sigma$ -связей. Соответствующие им полосы поглощения находятся в длинноволновой области спектра и имеют наибольшую интенсивность (вероятность перехода) по сравнению с переходами других типов. Они наблюдаются в спектрах органических молекул с кратными связями.

Интенсивность полос и их положение в электронных спектрах поглощения может меняться в широких пределах. Однако для молекул с изолированными кратными связями соответствующие полосы также

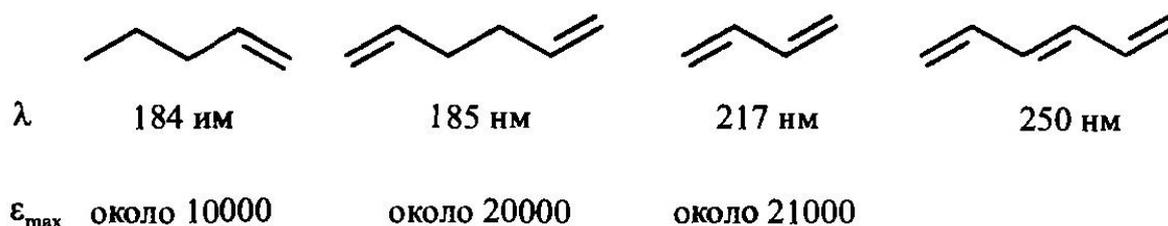


часто оказываются в вакуумной УФ области (например, для этилена  $\lambda_{\max} = 170$  нм). Гораздо большее значение в спектрофотометрии имеют полосы поглощения, обусловленные сопряженными системами с участием кратных связей, а также неподеленных электронных пар гетероатомов.

**Хромофоры и ауксохромы.** Исторически первой при описании электронных спектров поглощения возникла концепция *хромофоров и ауксохромов*. Многочисленные данные показали, что для определенных рядов соединений, содержащих одни и те же структурные фрагменты, наблюдаются характерные полосы поглощения. Такие фрагменты, т. е. *группировки атомов в молекуле, ответственные за поглощение, сохраняющиеся для ряда молекул электронным спектром*, и были названы **хромофорами** (носители цвета). К хромофорам относятся различные группы, содержащие изолированные и сопряженные кратные связи,

радикалы и атомы с неподеленными электронными парами, ароматические циклы и т. д. Другие группы атомов, присоединение которых к хромофорной системе усиливает поглощение и ведет к смещению характерной для хромофора полосы в сторону больших длин волн, были названы **ауксохромами**. Типичными примерами ауксохромов являются гидроксильные группы, алкоксигруппы, амино- и нитрогруппы и атомы галогенов. Сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область называют **батохромным** сдвигом в отличие от **гипсохромного** - сдвига в коротковолновую область.

Если в молекуле находится несколько хромофоров, то степень влияния на спектр поглощения зависит от их взаимного расположения. Если они далеко отстоят друг от друга, спектр поглощения является суммой полос хромофорных группировок. Если же они связаны, то обнаруживается батохромное смещение полосы поглощения и повышение оптической плотности. Так, для бутадиена энергия  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  перехода 553 кДж/моль, что соответствует поглощению при  $\lambda_{\max} = 217$  нм (ближний УФ), а для этилена - 739 кДж/моль и 170 нм (вакуумный УФ). Каждая двойная связь в линейной цепи сопряжения приводит к дополнительному батохромному сдвигу полосы поглощения примерно на 40 нм (рис. 3). Поэтому практическое значение в методе спектрофотометрии приобретают только хромофоры, в которых имеет место сопряжение.



**Рис. 3.** Влияние сопряжения двойных связей в алкенах (пентен, 1,5-гексадиен, 1,3-бутадиен, 1,3,5-гексатриен) на спектральные характеристики

Характерными соединениями с сопряженными полиеновыми цепочками являются витамин А<sub>1</sub> (ретинол) желтого цвета, имеющий пять двойных связей

( $\lambda_{\max} = 325 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 5.1 \cdot 10^4$ ),  $\beta$ -каротин рубинового цвета, имеющий одиннадцать двойных связей ( $\lambda_{\max} = 421 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 1.39 \cdot 10^5$ ).

Четкая закономерность наблюдается также в электронных спектрах поглощения конденсированных полиядерных углеводородов - увеличение количества сконденсированных бензольных фрагментов приводит к существенному батохромному сдвигу полосы самого длинноволнового перехода. Причиной этого является быстрое наращивание сопряженной  $\pi$ -системы, поскольку добавление одного бензольного фрагмента сразу увеличивает цепь сопряжения на 4  $\pi$ -электрона.

Углеводороды с четырьмя и более бензольными кольцами поглощают в видимой области спектра (рис. 4): нафтацен окрашен в оранжевый цвет ( $\lambda_{\max} = 471$ ), пентацен - фиолетово-красного цвета ( $\lambda_{\max} = 585 \text{ нм}$ ), гептацен – черного цвета.

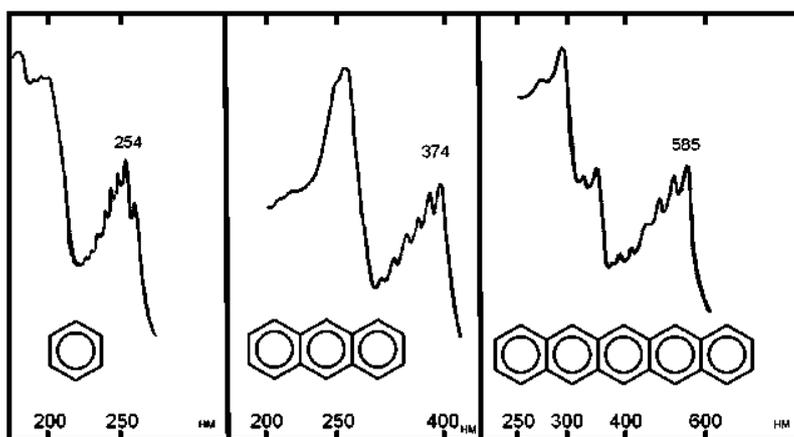


Рис. 4. Электронные спектры поглощения ароматических углеводородов

Дополнительный батохромный сдвиг возникает при сопряжении хромофорных групп с электронодонорными и электроноакцепторными группировками (ауксохромами). При этом происходит поляризация симметричного  $\pi$ -облака исходной молекулы и батохромное смещение полосы

	Заместитель	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\varepsilon_{\max}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	поглощения.
Смещение	отсутствует	254	204	Таблица 3. максимума поглощения в производных
	CH <sub>3</sub>	261	225	
	Cl	263	190	
	OH	270	1450	
	CN	271	1000	
	COOH	273	970	
	NH <sub>2</sub>	280	1430	

Из примеров, приведенных в таблице 3 следует, что с увеличением цепи сопряжения происходит как смещение полосы поглощения в длинноволновую часть спектра, так и значительное увеличение интенсивности полос поглощения. Наибольший эффект наблюдается при введении в бензольное ядро двух ауксохромов противоположной электронной природы. Например, введение одного электронного акцептора ( $-\text{NO}_2$ ) и одного электронного донора ( $-\text{NH}_2$ ), приводит в случае *para*-нитроанилина к появлению желтой окраски и значительному увеличению интенсивности поглощения ( $\lambda = 320$  нм,  $\varepsilon_{\text{max}} = 9000$ ).

