**Федеральное государственное бюджетное**

**образовательное учреждение высшего образования**

**"Астраханский государственный медицинский университет"**

**Министерства здравоохранения России (Астраханский ГМУ)**

**(ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России)**

Фармацевтический факультет

Кафедра химии фармацевтического факультета

**Итоговая зачетная работа**

**по дисциплине «Аналитическая химия»**

**на тему:**

**«Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра»**

Выполнил:

Проверила:

ассистент кафедры химии

фармацевтического факультета

**Уранова Валерия Валерьевна**

Астрахань 2020

**Содержание**

Глава 1. Литературный обзор……………………………………………………...3

1. Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра……….…..3
	1. Цвет и спектр……………………………………………………….......3
	2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии).....5
	3. Понятие о происхождении злектронных спектров поглощения..…17

Список использованной литературы…………………………………….………27

**1. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В УВИ 06ЛАСТИ СПЕКТРА (ПРИМЕНЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ)**

**1.1. Цвет и спектр**

 Спектр поглощении вещества в видимой области (--400-760 им) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, связаны между собой.

 *Цвет - свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения.*

 Восприятие цвета определяется особенностью зрительного ощущения, которая зависит от спектрального состава излучения, действующего на сетчатую оболочку глаза, и от чувствительности глаза к излучению с различной длиной волны. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый) и множества различных оттенков между ними.

 Спектральный состав излучения, прошедшего через прозрачную поглощающую среду, изменяется вследствие того, что часть световой энергии с той или иной длиной волны поглощается средой. Поскольку различные вещества избирательно (селективно) поглощают свет только определенной длины волны, то и спектральный состав света, прошедшего через разные прозрачные вещества, оказывается неодинаковым, что и воспринимается человеческим глазом как различие в цвете (окраске) светопоглощающих веществ.
 В таб 8.1 охарактеризованы длины волн электромагнитного излучения, приблизительно соответствующие разному цвету в видимой области при разложении в спектр луча солнечного света ( белого света), охватывающая всю видимую область.
 Приведенные в табл 8.1 границы между семью основными цветами спектра условны, поскольку резкий переход от одного цвета к другому не наблюдается; существуют цветовые оттенки. Поэтому у различных авторов встречаются неодинаковые, немного не совпадающие между собой границы длин волн семи основных цветов видимого спектра.
Цвет вещества ( прозрачной светопоглощающей среды), через которую проходит луч света, обусловлен его поглощением: цвет вещества всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

**Таблица 8.1.** Основные цвета видимого спектра (разложение белого света в спектр)

|  |  |
| --- | --- |
| **Основной свет** | **Длина волны, им** |
| Красный | 760-650 |
| Оранжевый | 650-600 |
| Желтый | 600-560 |
| Зеленый | 560-490 |
| Голубой | 490-450 |
| Синий | 450-420 |
| Фиолетовый | 420-400 |

 Для запоминания последовательности расположения цвета при разложении солнечного света в спектр полезно помнить известное словосочетание: Каждый охотник желает знать где сидит фазан.

 В табл 8.2 представлены цвета поглощенного излучения и дополнительные цвета с учетом некоторых цветовых оттенков, поэтому интервалы длин волн, соответствующие цветам спектра, в табл 8.1 и 8.2 несколько различаются. Границы участков длин волн разных основных цветов и цветовых оттенков в табл 8.2 так же, как и в табл 8.1, условны, поскольку с учетом цветовых оттенков цвета плавно переходят друг в друга.

 Изменение цвета вещества в последовательности *желтый-оранжевый-красный-пурпурный-синий-сине-зеленый* называют «углублением цвета» (окраски). Изменение цвета вещества в обратном направлении называют « повышением цвета» (окраски).

Таблица 8.2. Поглощенный и дополнительный цвета видимого спектра

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Интервал длин волн поглощенного света, нм** | **Цвет поглощенной части спектра** | **Дополнительный цвет (окраска поглощающей среды)** |
| 760-730 | пурпурный | зеленый |
| 730-605 | красный | сине-зеленый |
| 605-595 | оранжевый | Зеленовато-синий |
| 595-580 | желтый | синий |
| 580-560 | Желто-зеленый | фиолетовый |
| 560-500 | зеленый | пурпурный |
| 500-490 | сине-зеленый | красный |
| 490-480 | зеленовато-синий | оранжевый |
| 480-435 | синий | желтый |
| 435-400 | фиолетовый | Желто-зеленый |

 При проведении количественного анализа оптическими методами часто имеют дело с бесцветными средами, т.е не поглощающими видимый солнечный свет. В таких случаях при необходимости проводят фотометрическую реакцию, в результате которой получают окрашенные продукты реакции.

Так например, аквокомплекс железа (111) в водном растворе обладают лишь слабо-желтой окраской. Если же раствору содержащему катионы Fe3+, прибавить раствор , содержащий анионы сульфосалициловой кислоты, то образуются интенсивно окрашенные сульфосалицилатные комплексы железа (111) , цвет которых зависит от pH среды и условий проведения реакции комплексообразования. В результате получают окрашенный раствор , измеряемая интенсивность окраски которого зависит от концентрации образовавшихся сульфосалицитатных комплексов железа (111), т.е, в конечном счете от количества катионов Fe3+в исходном анализируемом растворе.

**1.2. Основной закон светопоглощения (основной закон**

**фотометрии)**

 В основе фотометрических измерений и расчетов (т. е. измерение и расчетов интенсивности светового излучения) лежат два светопоглощения (два закона фотометрии), характеризирующие зависимость поглощения монохромотического ( с постоянной длинной волны) излучение от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц.

 Первый закон светопоглощения (первый закон фотометрии) можно сформулировать следующим образом: каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает адинаковую долю падающего на него светового потока. Другими словами, доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя:

ΔI/I = k, l,

гдеΔ / - поглощенная часть падающего светового потока 1; I - толщина поглощающего слоя; к - коэффициент пропорциональности.

 Второй закон светопоглощения (второй закон фотометрии) можно выразить так: доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации:

ΔI/I = k2c,

где с - концентрация; к2 - коэффициент пропорциональности.

 Первый закон светопоглощения часто называют законом Бугера-Ламберта, а второй - законом Бугера-Беера (или просто законом Беера). Однако такие названия неточны, поскольку оба закона светопоглощения открыты П. Бугером и описаны им в 1729 г. Правда, П. Бугер изучал поглощение света не растворами, а атмосферой и цветными стеклами. Позднее И. Ламберт в 1760 г. дал математическую трактовку закона светопоглощения, а в 1852 г. A. Беер и Ф. Бернар независимо друг от друга подтверд.ли зависимость светопоглощения от концентрации поглощающей среды на основании исследования поглощения света окрашенными растворами.

 Оба закона светопоглощения объединяют в один объединенный основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Беера-Бернара (часто его называют законом Бугера, законом Беера, законом Бугера-ламберта-Беера и т.д., см. книгу 1, гл. 20, раздел 20.2,3), который можно представить в экспоненциальной форме (8.1)

I=Iₒе‾kcl

или в логарифмической форме (8.2)

A = εcl,

Где Iₒ -интенсивность монохроматического излучения (светового потока), падающего на данную светопоглощающую среду; - интенсивность излучения (светового потокa), прошедшего через эту среду

(I<Iₒ,); k - коэффициент (показатель) поглощения света (коэффициент светопоглощения); с концентрация светопоглощающих частиц в данной среде; - длина слоя; е - основание натуральных логарифмов;A=Ig(1,/I)оптическая плотность (absorbance), которую также называют экстинкцией, погашением;ε=k/2,3 - коэффициент (показатель) погашения, или коэффициент экстинкции (absorptivity), который нередко называют и показателем (коэффициентом) поглощения.

 Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны ƛ= const. Дадим обоснование математического выражения основного закона светопоглощения. Пусть кювета с толщиной поглощающего слоя заполнена раствором с постоянной концентрацией растворенного вещества с = const (рис. 8.1). Направим на кювету монохроматический (длина волны A = const) световой поток с интенсивностью I, Если часть светового потока поглощается частицами растворенного вещества, то интенсивность светового потока, прошедшего через кювету

 dl

 iio -dl пад

 ƛ=const

 I

 Рис. 8.1. К обоснованию основного закона светопоглощения с раствором , будет меньше интенсивности входящего светового потока Iₒ: I<Iₒ.

Представим мысленно внутри кюветы произвольный слой светопоглощающего раствора с бесконечно малой толщиной dI (рис 8.1).

Этот слой бесконечно малой толщины уменьшает интенсивность Iпад падающего на него светового потока на бесконечную малую величину – dIпад. После прохождения светового потока через слой с толщиной dI его интенсивность будет равна I пад –dIпад , а доля поглощенного светового потока равна dIпад/Iпад.

Поскольку в соответствии с первым и вторым законами Бугера доля поглощенного светового потока прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя dI и концентрации светопоглощающих частиц, то можно написать:

Где k коэффициент пропорциональности. Проводя интегрирование в пределах от Iₒ до I и от 0 до 1, имеем:

Последнее выражение совпадает с экспонециальной формой (8.1) основного закона светопоглощения.

Перейдем к десятичным логарифмам , одновременно поменяв знаки на обратные. Тогда получим:

igсI.

Введем обозначения:

A=Ig

Окончательно имеем:

А=εсI

Что совпадает с логарифмической формой (8.2) основного закона светопоглощения, поскольку оптическая плотность А прямо пропорциональна концентрации с.

Величину ε называют молярным коэффициентом (показателем) погашения, или молярным коэффициентом (показателем) экстинкции (molar absorptivity), если концентрация с выражена в единицах моль/л , а толщина поглощающего слоя I-в см( оптическая плотность А-безразмерная величина). Молярный коэффициент погашения измеряют в единицах л-моль‾ ˡ см‾ ˡ. Численно молярный коэффициент погашения равен оптической плотности данного раствора при концентрации растворенного светопоглощающего вещества с=1 моль/л и толщине поглощающего слоя I=1см.

Кроме оптической плотности А используют также пропускание, или светопропускание, Т(transmittance):

Т=

Которое связано с оптической плотностью А следующим образом:

 , -IgT=Ig

Поскольку оптическая плотность A=Ig(Iₒ/I). Таким образом,

А=2-IgT

Или в долях от Iₒ, когда Т=I/Iₒ:

А=-IgT

В отличие от оптической плотности, светопропускание зависит от концентрации экспоненциально

Т=е‾ᵏᶜᶦ

Поэтому аналитических измерениях и расчетах используется относительно редко.

Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, и обозначать ее буквой W, а толщину поглощающего слоя I-в см, то основной закон светополощения можно представить в форме (8.4)

А=Еˡ%/1см,

Где Е1%/1см-удельный коэффициент (показатель) погашения , который нередко не вполне точно называют также «удельным коэффициентом (показателем) поглошения». В фармакопейном анализе удельный коэффициент погашения используют чаще, чем молярный коэффициент погашения.

Удельный коэффициент погашения численно равен оптической плотности раствора с концентрацией W=1г/100мл при длине поглощающего слоя I=1см.

В дальнейшем для краткости мы будем обозначать удельный коэффициент погашения буквой Е.

Нетрудно показать что малярный и удельный коэффициенты (показатели) погашения связаны между собой соотношением.(8.5):

ε =Е

где М – молярная масса растворенного вещества.

Действительно, согласно(8.2) и (8.4)

А=εсl, А=ЕWI

Левые части этих уравнений равны: следовательно, равны и правые части:

εсl=ЕWI

откуда

ε=Е

Поскольку с- это молярная концентрация растворенного вещества , а W-концентрация растворенного вещества в том же растворе, выраженная в граммах растворенного веществ в 100мл раствора, то

W=cM/10.

Следовательно

ε =Е

что совпадает с (8.5).

Подчеркнем, что коэффициент поглощения и коэффициент погащения е различаются, как было показано выше, в 2,3 раза. В аналитических измерениях и расчетах практически всегда используют коэффициент погащения.

Молярный и удельный коэффициенты погащения зависят от природы поглощающей среды, длины волны поглощения света, температуры.

Иногда используют приведенную оптическую плотность

A/l = ec

Которая не зависит от толщины, пошлощающего слоя.

Прир использовании оптических кювет для измерения оптической плотности растворов приходится считаться с возможностью некоторого ослабления светового потока из-за отражения света от стенок кюветы, рассеивания света частицами раствора, светопоглощения самого растворителя. Для нивелирования потерь интенсивности светового потока за счет этих эффектов поглоения проводят в двух одинаковых кюветах, одна из колторых заполнена чистым растворителем, а другая – раствором определяемого вещества в том же рстворителе (рис 8.2). В световой поток поочередно вносится кювета с раствором сравнения и с измеряемым раствором. За величину 1ₒ принимается интенсивность светового потока, прощедщего через раствор сравнения, а за величину 1 – интенсивность светового потока, прощедщего через измеряемый раствор.

При постоянной длине волны падающего света для оптической плотности раствора, содержащего смесь нескольких светопошлощающих веществ, не взаимодейтсвующих между собой, справедлив закон аддитивности оптической плотности: оптическая плотность А смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих в химические взаимодействия друг с другом, равна сумме оптических плотностей А, компонентов (при

 Раствор сравнения

 1ₒ

|  |
| --- |
|  |

 1

|  |
| --- |
|  |

 Измеряемый раствор

Рис. 8.2. Компенсация ослабления светового потока с использованием раствора сравления.

А=

Где ε1 и с1 – соответственно коэффициент погашения и концентрация i-го компонента смеси.

Различают истинные ε1 Е и средние ε и Е молярные и удельные коэффициенты погашения. Величину истинного коэффициента погашения получают при соблюдении следующих условий;

-световой поток, проходящий через раствор, должен быть строго монохроматическим;

-при данной длине волны ƛ, при которой измеряется оптическая плотность, поглощают свет только частицы одного вида (одной природы);

-известна истинная концентрация светопоглощающих частиц.

На практике обычно определяют значение среднего молярного коэффициента погашения ε , проводя n измерений оптической плотности А1(i=1,2….n) для n эталонных растворов с точно известной концентрацией с, в одной и той же кювете (I=const). В таком случае, исходя из основного закона светопоглошения , можно получить для ε выражение (8.7):

А1=ε1с1I, ε1=А1С1I,

Ε=

Где ε1-единичное значение молярного коэффициента погашения, измеренное в i-м эксперименте.

Аналогично определяют средний удельный коэффициент погашение Е.

Графическое представление изменения оптической плотности А и пропускания Т раствора в зависимости от толщины поглощающего слоя I и концентрации с показано на рис 8.3. Пропускание Т экспоненциально уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя и концентрации раствора (рис 8.3. а, б,). Оптическая плотность А линейно возрастает с увеличением I или с (рис, 8.3 в, г,).

Однако на практике линейная концентрационная зависимость оптической плотности раствора для многих веществ наблюдается только в некотором интервале изменения концентраций растворов; на рис, 8.3, г это соответствует изменению концентрации раствора до некоторой предельной концентрации с-пред, индивидуальной для разных растворенных веществ и растворителей. За пределами этой концентрации могут наблюдаться кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения, как положительные( кривая идет выше прямой линии ), так и отрицательные (кривая идет ниже прямой линии). На величину предельной концентрации влияют кислотность среды, присутствие других веществ.

Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут быть обусловлены физико-химическими или инструментальными рпичинами.

Т Т

 с с

 ƛ=const, c=const ƛ=const, I=const

A A

 I c\_пред I

ƛ=const, с=const ƛ=const, I=const

рис. 8.3. Графическое представление изменения пропускания Т (а,б) и оптической плотности А (в,г) в зависимости от толщины поглощающего слоя I и концентрации раствора с.

Физико-химические причины, При увеличении концентрации раствора после некоторой предельной концентрации становятся заметными процессы ассоциации, полимеризации, комплексообрания и т. д. При этом число светопоглощающих частиц уменьшается поскольку часть их вовлекается в химические взаимодействия что ведет к понижению оптической плотности раствора от концентрации.

Положительные отклонения связаны с тем, что новые частицы,возникающие вследствие различных взаимодействий при увеличения концентрации раствора, могут обладать большей светопоглощающей способностью при данной длине волны, что приводит к увеличению общего светопоглощения раствора и его оптический плотности.

Иногда наблюдаются и более сложные отклонения от линейной зависимости оптической плотности раствора от его концентрации например, в форме выпуклых или вогнутых кривых, что обусловлено спецификой химических взаимодействий в растворе с изменением концентрации растворенных веществ.

Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут наблюдаться и при уменьшении концентрации растворов за счет процессов диссоциации, гидролиза, сольватации (гидратации) и т.д., например, при разбавлении водного раствора, содержащего тиоцианатные комплексы железа(III).

Хорошо известным примером влияния физико-химических причин на кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения является несоблюдение пропорциональной зависимости оптической плотности от концентрации водного раствора, содержащего дихромат-ионы. В этом растворе устанавливается равновесие

Cr, O2 + H, O = 2CrO2 + 2H

Разбавление раствора водой (уменьшение концентрации) смещает равновесие вправо - дихромат-ионы превращаются в хромат-ионы.

На рис. 8.4 приведены спектры поглощения хромат- и дихромат-ионов в водных растворах в области 320-500 нм.

Проведем измерения оптической плотности при длинах волн 350, 450 и 440 нм, при которых общее светопоглощение раствора складывается из светопоглощения дихромат- и хромат-ионов. Если измерения проводят при длине волны 350 нм, при которой молярное светопоглощение хромат-ионов больше,у чем дихромат-ионов, то с ростом концентрации раствора (уменьшение его разбавления) оптическая плотность раствора будет расти медленнее, чем это соответствует основному закону свето поглощения, так как часть хромат инонов превращается в дихром ионы. Наблюдается кажущиеся отрицательное отклонение. Если измерение проводят при 450 нм когда молярные светопоглощение дихромат-ионов выше молярного светопоглощения хромат-ионов , то с ростом концентрации раствора его оптическая плотность будет расти быстрее, чем это отвечало бы основному закону светопоглощения.

Наблюдается положительное отклонение. Если же измерения проводят при 440 нм, когда обе спектральные кривые пересекаются, так что светопоглощение дихромат- и хромат-ионов одинаково, то никакие отклонения наблюдаться не будут.Соблюдается основной закон светопоглощения.

Другой пример (иного плана) - водные растворы перманганатакалия. Перманганат-ион в водных растворах медленно реагирует с водой с образованием диоксида марганца:

4MnO, + 2H,O = 4MnO, + 30, + 40H-

Образующийся диоксид марганца ускоряет эту реакцию. В кислой среде перманганат-ион окисляет возможные примеси, содержащиеся в воде, с образованием Mn2\*, которые реагируют с перманганат-ионами с образованием диоксида марганца:

2MnO, + 3Mn2\* + 2H,O = 5MnO, + 4H

Твердый перманганат калия, который используют для приготовления растворов, практически всегда содержит небольшие примеси диоксида марганца.

C ростом концентрации водных растворов перманганата калия каталитические процессы разлокения перманганат-ионов ускоряются, Поскольку скорость гомогенно-каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора и реагирующих веществ (перманганат иона Mn2). В результате уменьшаеться число светопоглощающих частиц - перманганат ионов ,вследствие чего наблюдается кажущееся отклонения от основного закона светопоглощения.

Еше пример. Светопоглощение водных растворов ферроцианида калия K,[Fe(CN), в области 250-320 нм (максимум при 270 нм)показывает кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения. Молярный коэффициент экстинкции несколько уменьшается с увеличением концентрации ферроцианида калия вследствие поляризации ферроцианид-иона при образовании ионных пар (K"[Fe(CN, и (2K [Fe(CN),14-12. Константа ассоциации первой ионной пары

т.е. имеет заметную величину. Катионы калия ионной пары, оказывая поляризующее действие на валентное электронное облако ферроцианид-иона, изменяют его. Поляризованные ферроцианид-ионы поглощают свет уже при другой длине волны по сравнению с неполяризованными, поэтому общее число светопогощающих частиц - неполяризованных ферроцианид-ионов - уменьшается. Некоторое отклонение от основного закона светопоглощения может быть следствием изменения коэффициента светопреломления раствора при увеличении или уменьшении его концентрации. Влияние этого фактора обычно невелико.

Инструментальные причины. Они связаны преимущественно с недостаточно строгой монохроматичностью светового потока (приводяшей обычно к отрицательным отклонениям), влиянием рассеянного света, нелинейностью работы приемников излучения (фотоэлементов, фотоумножителей и др.) в спектральных приборах при очень малых и очень больших интенсивностях излучения, т.е. при очень больших (больше ~1,5) и очень малых (меньше -0,1) оптических плот-ностях растворов, через которые проходит световой поток, попадающий затем в приемник излучения.

Более строгая монохроматичность света и уменьшение влияния рассеянного света достигаются в определенной мере за счет уменьшения ширины входной щели спектрального прибора, а улучшение динейности работы приемника излучения - выбором такого оптимального интервала оптической плотности, в котором отступления от линейности минимальны. Указанные отклонения от основного закона светопоглощения называют кажущимися, поскольку на самом деле основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо спектральный прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике обычно вначале на основании измерения оптической плотности эталонных растворов с известной концентрацией данного вещества устанавливают пределы изменения концентраций, для которых выполняется основной закон светопоглощения (т. е. соблюдается линейность графика A = f(c)), после чего уже проводят измерения оптической плотности анализируемых растворов именно в данном концентрационном интервале и в тех же условиях.

При наличии экспериментально установленной графической зависимости оптической плотности растворов от их концентрации можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения выполнимости основного закона светопоглощения, пользуясь градуировочными графиками.

Не рекомендуется проводить фотометрические измерения при очень малых и очень больших величинах оптической плотности растворов, так как при этом возрастают ошибки измерений. Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет 0,2-0,8 единиц, оптимальный - 0,2-0,6 единиц; наименьшую ошибку получают при значении оптической плотности 0,434.

**1.3. Понятие о происхождении злектронных спектров поглощения**

При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Электронные, колебательные, вращательные энергетические состояния частиц вещества могут изменяться лишь дискретно на строго определенную величину. Для каждой частицы существует индивидуальный набор энергетических состояний- энергетических уровней (термов), например, электронных уровней энергии Величина энергии поглощенного светового кванта равна разности АЕ энергий, Е, и Е2, уровней, между которыми происходит переход

AE= E, - E, = hv = hc/n = hev,

где Е1, и Е2, - соответственно энергия нижнего и верхнего уровней: h = 6,625 - 10 -34 кДж с - постоянная Планка; v -- частота излучени: 2. длина волны поглощенного излучения; с - скорость света; v-волновое число. Самый низший энергетический уровень - терм с наименьшей энергией - называют основным. Все прочие энергетические уровни относятся к возбужденным. Энергетический переход частицы (т.е увеличение ее энергии) с основного уроввня на первый возбужденный называют основным переходом, все остальные переходы - составными, обертонами, комбинированными, гармониками и т.д. Возможны энергетические переходы лишь между некоторыми определенными уровнями, а не между любыми, что определяется правилами отбора, учитывающими строение светопоглощающей частицы.

Если энергетическая разность двух уровней, между которыми осуществляется переход, лежит в интервалах от ~160 до ~300 и от -300 до 650 кДж/моль (~1,65-3,10 и -3,10-6,66 эВ/молекула), т.е. в пределах величины кванта электромагнитной энергии света соответственно в видимой и ближней УФ области спектра, то при энергетическом возбуждении частиц вещества в его спектре поглощения наблюдается полоса также соответственно в видимой или в УФ области спектра. Эта область отвечает электронным переходам, т.е. энергетическому возбуждению электронных состояний частиц вещества – возникают электронные спектры поглощения. Электронные энергетические уровни молекул и многоатомных ионов имеют тонкую структуру - колебательные подуровни; поэтому одновременно с чисто электронными переходами осуществляются и колебательные переходы. Каждому электронному (электронно-колебательному) переходу с нижнего энергетического уровня на более высоко лежащий энергетический уровень отвечает полоса в электронном спектре поглощения. Так как разность между электронными уровнями для каждой частицы ( атома , иона, молекулы) строго определенна , то строго определенным является и положение полосы в электронном спектре поглощения, соответствующей тому или иному электронному переходу, т.е. длина волны (частота, волновое число) максимума полосы поглощения.

Интенсивность полосы поглощения зависит от вероятности перехода из одного электронного состояния в другое и от концентрации светопоглощающих частиц. Если вероятность энергетического перехода с нижнего уровня на верхний мала, то и интенсивность соответствующей полосы в спектре поглощения также будет мала даже высокой концентрации светопоглощающих частиц. Чем больше вероятность перехода, тем выше величина коэффициента погашения, тем интенсивнее полоса поглощения.

При обычных температурах (не превышающих нескольких сот градусов Цельсия) большинство веществ находится в основном (невозбужденном) электронном состоянии; вероятность же основного электронного перехода - максимальна. Поэтому при обычных температурах в спектрах поглощения наблюдаются преимущественно полосы основных переходов.

 Подавляющее большинство аналитических определений проводят при комнатной температуре или при температурах. не сильно отличающихся от комнатной, поэтому для фотометрических измерений используют полосы основных переходов.

Электронные спектры поглощения органических и неорганических соединений, несмотря на принципиально общую природу (наличие дискретных энергетических электронных уровней, Электроны в молекуле или в ионе находятся на молекулярных орбиталях - связывающих, несвязывающих, разрыхляющих.

Связывающими орбиталями (о", л") называют такие орбитали, заселение которых электронами приводит к уменьшению электронной энергии системы (атома, молекулы, иона) и упрочнению соответствующих химических связей.

Разрыхляющими орбиталями (о', л') называют такие орбитали, заселение которых электронами увеличивает электронную энергию и дестабилизирует (разрыхляет) систему.

K несвязывающим орбиталям (их часто обозначают как п-орбитали, хотя несвязывающими или слабо связывающими могут быть и о-, и л-орбитали) относят такие орбитали, электроны которых существенно не влияют на энергетическую стабилизацию или разрыхление системы.

Любая система самопроизвольно стремится к минимуму энергии, поэтому в основном состоянии электроны вначале заселяют самые низколежащие орбитали, затем последовательно более высоколежащие.

Последовательность энергетического расположения электронных молекулярных орбиталей в общем случае схематически показана на рис. 8.5.

Общее число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей тех атомов, из которых образована данная молекула. Наиболее низко лежащими являются о" молекулярные орбитали, электроны которых участвуют в образовании а-связей, Выше лежат л\*\*-орбитали, электроны которых образуют л-связи. Далее в порядке увеличения электронной энергии расположены п-несвязывающие, л'-разрыхляющие и о -разрыхляющие молекулярные оритали.

Валентные электроны, занимающие связывающие орбитали, участвуют в образовании химических связей. Как указывалось выше, когда система находится в основном (невозбужденном) электронном состоянии, эти электроны заселяют наиболее низколежащие связывающие орбитали, поскольку энергия системы в основном состоянии минимальна. Поэтому при поглощении кванта электромагнитной энергии осуществляется электронный переход из заполненных (занятых электронами)

 q-q n-q q-разрыхляющие

 π-разрыхляющие

 π-π n-π n-несвязывающие

 π-связывающие

 q-связывающие

Рис. 8.5. Схема относительного положения молекулярных орбиталей по их энергии и некоторые возможные электронные переходы (общий случай)

Связывающих молекулярных орбиталей на более высоколежащие вакантные ( не занятые электронами) молекулярной арбитали.

Возможны только такие переходы, которые разрешены правилами отбора (разрешенные переходы). Однако вследствие действия различных возмущающих факторов (межмолекулярные взаимодействия, влияние заместителей, растворителя и др.) довольно часто в спектрах поглощения наблюдаются и малоинтенсивные полосы переходов, теоретически запрещенных правилами отбора (полосы запрещенных переходов).

Переходы q1-q т. е. электронное возбуждение о-связей, требуют наибольшей энергии, величина которой соответствует обычно энергии квантов дальней УФ области спектра. Поэтому, например, органические соединения, имеющие только а-связи, на поглощают свет в видимой и ближней УФ области спектра при волн от -170 нм и выше. Такие соединения бесцветны.

Переходы n- q, характерные для соединений, имеющих «свободные» электронные пары у атомов азота, кислорода, хлора и т.д., входящих в состав молекулы, также требуют значительной затраты энергии, соответствующей ближней УФ области спектра. Полосы поглощения в спектрах таких органических соединений наблюдаются обычно около -200 нм.

 Переходы π1- π (электронное возбуждение л-связей ненасыщенных органических соединений) требуют меньшей затраты энергии, чем переходы q1-q. Энергия переходов π1 - π соответствует энергии световых квантов ближней УФ области и примыкающего к ней участка видимого спектра. Поэтому в спектрах поглощения наблюдаются полосы таких переходов в ближней УФ и в видимой области спектра.

Приблизительно аналогичная картина характерна и для переходов π-π.

 Таким образом, в общем случае энергия разрешенных правилами отбора электронных переходов системы возрастает в последовательности:

π 1 < π < n -> q1 < q.

В той же последовательности, естественно, возрастает частота v и уменьшается длина волны полосы соответствующего перехода в спектре поглощения.

Изменение Энергии q-, π- или п-электронов в общем Случае влияет на всю электронную структуру соединения. Однако обычно происходит преимущественно электронное возбуждение хромофорных групп – или хромофоров (от греческого «хрома» -цвет и «форео» -несу: хромофоры-"несущие цвет"). Структурные элементы хромофоров в основном и участвуют в поглошении кванта световой энергии, что приводит к появлению полос в сравнительно узком участке спектра поглощения соединений, содержащих данный хромофор, с близкими значениями коэффициента хромофоров к экстинции т.е. к возникновению характеристического светопоглощения хромофоров(табл. 8.3).

Таблица 8.3. Характеристическое светопоглошение некоторых хромофоров ƛ-max приблизительное положение максимума в спектре поглощения, (7 приблизительное значение молярного коэффициента погашения)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Хромофор** | **ƛ-max нм** | **ε –max л.моль см** | **Переход** |
| С=С | 180 | 10000 | π 1→π |
| С=О | 280 | 20 | n→π |
| С=С-С=С | 220 | 20000 | π 1→π |
| С=С-С=О | 240 | 15000 | π 1→π |
|  | 320 | 100 | n→π |
| N=O | 660 | 10 | n→π |
| N=N | 350 | 100 | n→π |
| -H2O | 280 | 10 | n→π |
| C=N | 250 | 10 | n→π |
| C=S | 240 | 10000 | π 1→π |
|  | 500 | 50 | n→π |
| Бензол | 200 | 7000 | π 1→π |
|  | 260 | 200 | π 1→π |
| Нафталин | 275 | 5000 | π 1→π |
|  | 315 | 300 | π 1→π |

Хромофоры, имеющиеся в одной и той же молекуле, влияют друг на друга, вследствие чего их характеристическое поглощение (положение максимума полосы в спектре, коэффициент погашения) несколько изменяется. На характеристическое поглощение хромофоров влияют и другие структурные элементы молекулы, сами не являющиеся хромофорами, ауксохромные группы, или ауксохромы( от греческого "ауксо" увеличиваю).

Aуксохромные группы в молекулах органических соединений могут быть электронодонорными (-OH, -NH2, -SH,-OCH3, -NHCH3, --N(CH3);. NHC6H5, - О ) и электроноакцепторными NH –SO2NH2 - СООН СООН, - СООСН, - СОН3 - CHO.NO2 - NO). При этом электроноакцепторные группы иногда называют антиауксохромными.

Наибольшее влияние ауксохромных групп на хромофоры проиcходит тогда, когда молекула органического соединения содержит как электронодонорные, так и электроноаккиепторные ауксохромы. Эти группы, воздействуя на электронную структуру хромофоров, увеличивают их светопоглощение. Если при переходе от спектра одного соединения к спектру другого соединения, содержащего такой же хромофор, полоса поглощения смешается в длинноволновую область, то говорят о батохромном смешении (сдвиге).

Смещение в спектре полосы в коротковолновую область называют гипсохромным смещением (сдвигом).

Увеличение или уменьшение интенсивности полосы поглощения из-за влияния ауксохромов (а также других факторов) называют соответственно гиперхромным и гипохромным эффектом.

 Обычно сопряжение хромофоров в молекуле органического соединения приводит к батохромному смещению соответствующих полос в спектре поглощения, причем это смещение тем сильнее, чем длиннее цепь сопряженных связей (больше степень делокализации л-электронов по всей цепи). Так, для полиенов типа H. (C6H5=CH) C6 Н5, содержащих в качестве хромофоров сопряженные двойные связи, с ростом и максимум полосы поглощения претерпевает сильный батохромный сдвиг (табл. 8.4). При π> 4 соединения поглощают уже в видимой области спектра - становятся окрашенными; с дальнейшим увеличением π их цвет углубляется.

Такой же батохромный сдвиг наблюдается и при последовательном увеличении числа π ароматических циклов в спектрах поглощения

Таблица 8.4. положение максимума в спектрах поглощения соединений C6H5(CH=CH)C6H5

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| n | ƛmax нм | n | ƛmax нм |
| 0 | 252 | 5 | 434 |
| 1 | 318 | 6 | 458 |
| 2 | 352 | 7 | 474 |
| 3 | 377 | 11 | 530 |
| 4 | 404 | 15 | 570 |

Конденсированных циклических ароматических углеводородов, у которых хромофорами являются сопряженные системы π-ароматических связей, при переходе от бензола (n-1) гексацену (n=6), табл 8.5.

Таблица 8.5. длина волны ƛmax максимума в спектрах поглощения конденсированных ароматических углеводородов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **соединения** | **ƛmax нм** |
| Бензол |  | 255 |
| Нафталин |  | 275 |
| Антрацен |  | 370 |
| Тетрацен |  | 460 |
| Пентацен |  | 580 |
| Гексацен |  | 693 |

Наличие полос в электронных спектрах поглощения неорганических соединений также обусловлено электронными переходами определенных структурных элементов. Например хлорид-ион СГ имеет характеристическое поглощение с максимумом в спектре при ƛmax=181нм (ε=10000л.моль)

В спектрах поглощения комплексов переходных металлов наблюдаются три типа полос, обусловленных электронными перехода локализованными преимущественно в лигандах, в центральном атоме металла-комплексообразователя и в координационных связях металл-лиганд.

Полосы первого типа. Электронные переходы в лигандах несколько изменяются при переходе от свободного (некоординированного) к связанному в комплекс. В соответствии с этим изменяются и характеристики полос поглощения лигандов.

Полосы второго типа. Центральные атомы переходные металлов имеют d- и f-орбитали. Эти атомные орбитали, вырожденные (обладающие одинаковой энергией) в свободном ионе металла, расщепляются (обладают уже неодинаковой энергией) при образовании комплекса. Характер их расщепления зависит от симметрии электрического поля, создаваемого лигандами, т.е. от строения внутренней координационной сферы комплекса: тетраэдрического, октаэдрического, квадратного и т. д.

Например, пять вырожденных d-орбиталей иона d-металла в тетраэдрическом и октаэдрическом поле лигандов расщепляются по-разному (рис. 8.6). В тетраэдрическом поле d-уровни иона металла расщепляются на три вырожденные более высоко лежащие и на два



Рис 8.6. Схема расщепления d-атомных орбиталей катиона металла в тетраэдрическом (а) и октаэдрическом (б) поле лигандов и d-d-переходы.

вырожденные уровня, лежащие ниже. В октаэдрическом поле картина расщепления d-уровней обратная, причем вели расщепления А больше в октаэдрическом поле. При иной симметрии поля лигандов (квадратной, искаже октаэдрической и т.д.) характер расщепления d-уровней - другой.

Величина расщепления (обозначается также символом 10D зависит от Природы металла и лигандов - силы поля лигандов в данном атоме металла-комплексообразователя величина А увеличивается в ряду лигандов (слева - направо) в последовательности:

I < Br < CI SCN- < F < OH < NCS- < CN- < NH,<

< N,H(CH,),nh, < NO, < CN- co

(полужирными буквами выделены атомы, через которые осуществляется координационная связь с металлом-комплексообразователем).

Эта последовательность лигандов называется спектрохимическим рядом (установлен на основании изучения спектров поглощения). В начале этого ряда расположены лиганды слабого поля, а в конце ряда - лиганды сильного поля. B поле лигандов электронное возбуждение при поглощении кванта света осуществляется между расщепленными компонентами d-уровней. Это - так называемые d-d-переходы (рис. 8.6). Величина энергетического расщепления А невелика (~1-4 эВ). соответствует энергии квантов в видимой и в ближней УФ области спектра и часто обусловливает окраску комплексов. Поэтому полосы d-d-переходов наблюдают в ближней УФ, в видимой и в ближней ИК областях спектра (-400-1000 нм). Интенсивность их обычно невелика: величина молярного коэффициента погашения не превышает-60 л моль см

Окраска (или отсутствие таковой) ионов d-металлов в водных растворах, в которых они присутствуют в форме аквокомплексов, чаще всего - октаэдрического или тетраэдрического строения. и объясняется наличием светопоглощения за счет d-d-переходов.

Величина А для одного и того же иона в поле лигандов разной симметрии различна. Этим может объясняться неодинаковый цвет комплексов одного и того же металла, но с разной геометрической кон- фигурацией. Например, октаэдрические аквокомплексы кобальта(11) [Co(H,O),12\* имеют розовую окраску, а тетраэдрические комплексы кобальта(II) [Co(NCS),12 - синюю.

Полосы третьего типа- полосы в спектрах комплексов с переносом заряда от лиганда к металлу и от металла к лиганду. Обычно их называют полосами с переносом заряда. Они обусловлени поглощением света электронами, участвующими в образовании координационных связей металл-лиганд. Если при поглощении электромагнитной энергии возбуждаются электроны донорно-акцепторной связи (донор электронов лиганд акцептор электронов ион металла), то соответствующее полосы в спектре поглощения относятся к полосам с переносом заряда от лиганда к металлу. Если же при поглощении излучения энергетически возбуждаются электроны обратной датив- ной связи (донор d-электронов металл, акцептор - лиганд), то соотвествующие полосы в спектре поглощения относятся к полосам с переносом заряда от металла к лиганду.

 Полосы с переносом заряда лежат в УВИ области спектра 200-500 нм) и могут обладать высокой интенсивностью (в = 10 000… 000 л моль - см 1).

Например, для окрашенных в интенсивно красный цвет тиоцианатных комплексов железа(III) состава [Fe(NCS) (H,O), полосе с переносом заряда с максимумом при х 453 нм отвечает значение.

 Вышеуказанное разделение на три типа полос поглощения в электронных спектрах комплексов переходных d-металлов - условно.

Строго говоря, в образовавшемся комплексе все валентные электроны как металла, так и лигандов, обобшествлены: образуют единое электронное облако, охватывающее весь комплекс. Однако количественно участия разных электронов в тех илиных молекулярных орби-неодинакова. Так, d-электроны исходных атомных орбиталей лиганда и в комплексе преимущественно локализованы на металле; внутренних о- и л-связей лигандов на лигандах.

Проиллюстрируем сказанное на примере хорошо изученного ферроцианид-иона [Fe(CN), 1\* октаэлрического строения:

N.C.



**Список литературы**

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999.
2. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум. Качественный химический анализ. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
3. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. Практикум. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.:Химия, 1989.
5. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973.
6. Блок Н.И. Качественный химического анализа. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952.
7. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. – Л.: Химия, 1978.
8. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитическую химию. – Л.: Химия, 1984.
9. Васильев В.В. Практическое руководство по химическому обнаружению анионов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1973.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высшая школа, 1989.
11. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1984.
12. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. – М.: Химия, 1977.
13. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 ч – М.: Химия, 1977.
14. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1979.
15. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. – М.: Химия, 1977.
16. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983.
17. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – Киев: Высшая школа, 1978.
18. Руководство по аналитической химии. – М.: Мир, 1975.
19. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 кн. – М.: Мир, 1979.
20. Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Моросанова С.А. Пособие по аналитической химии. – М.: Русский врач, 2004.
21. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1977.
22. Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1973.
23. Янсов Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1987.
24. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 1. Общие методы анализа. – М.: Медицина, 1987.
25. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. – М.: Медицина, 1990.
26. Государственная Фармакопея СССР. X издание. – М.: Медицина, 1968.
27. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Химики. Биографический справочник. – Киев: Наукова думка, 1984.
28. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. – М.: Наука, 1992.
29. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. – М.: Изд-во МГУ, 1988.
30. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. – М.: Химия, 1971.
31. Колебательные спектры в неорганической химии / Под ред. Ю.Я. Харитонова. – М.: Наука, 1971.
32. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. – М.: Химия, 1977.
33. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985.
34. Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. – М.: Мир, 1984.