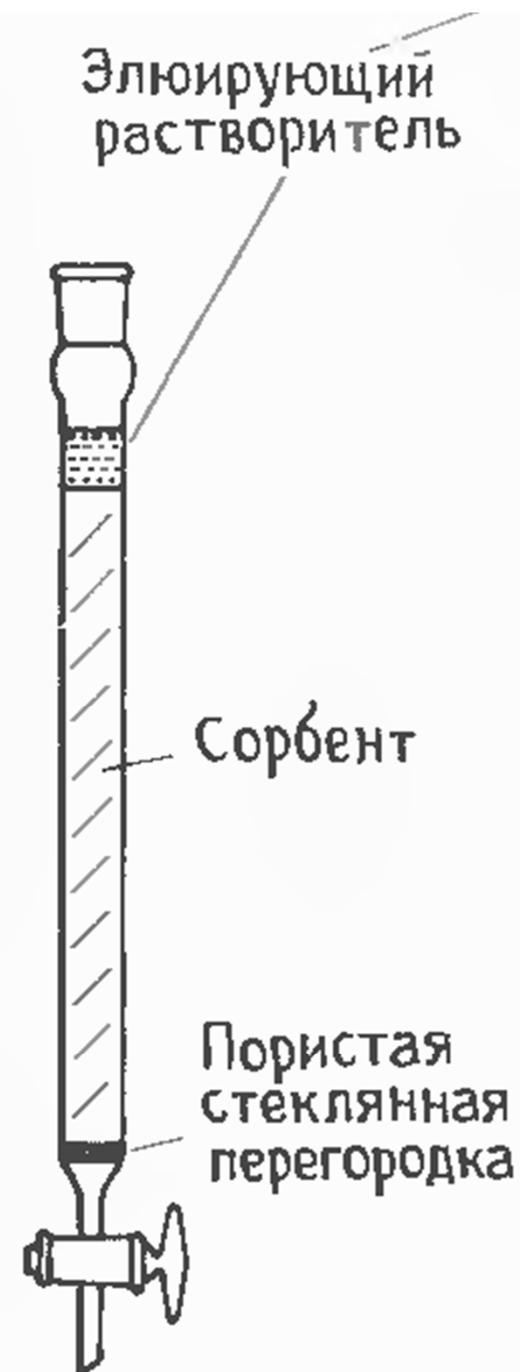
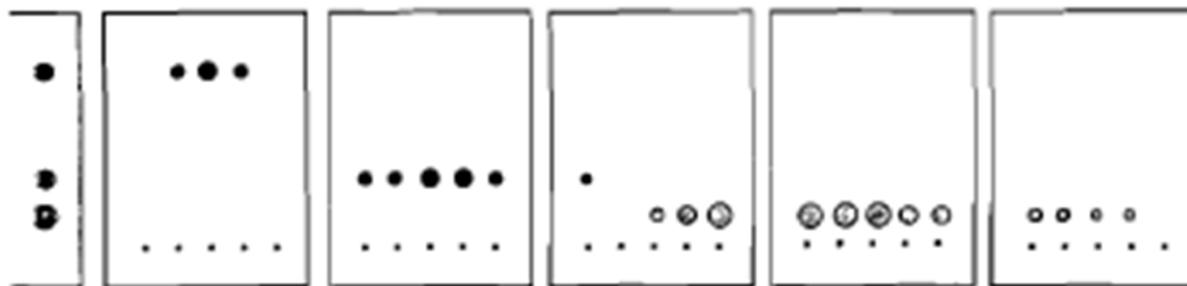
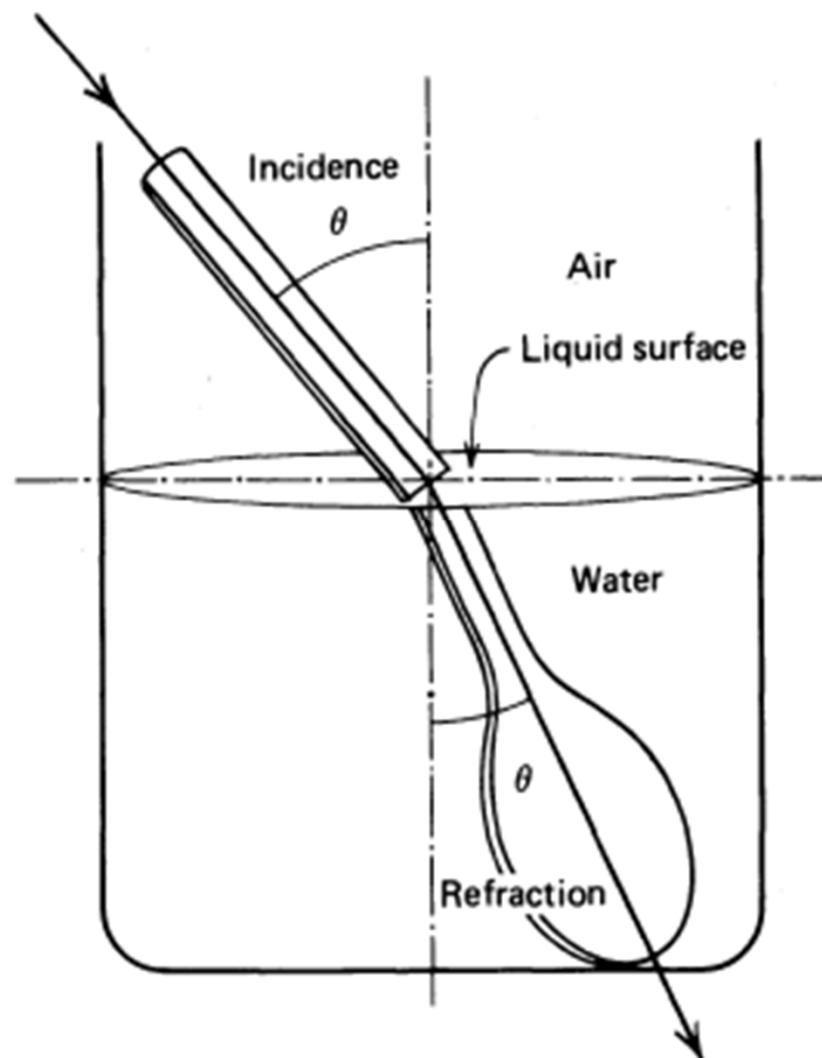


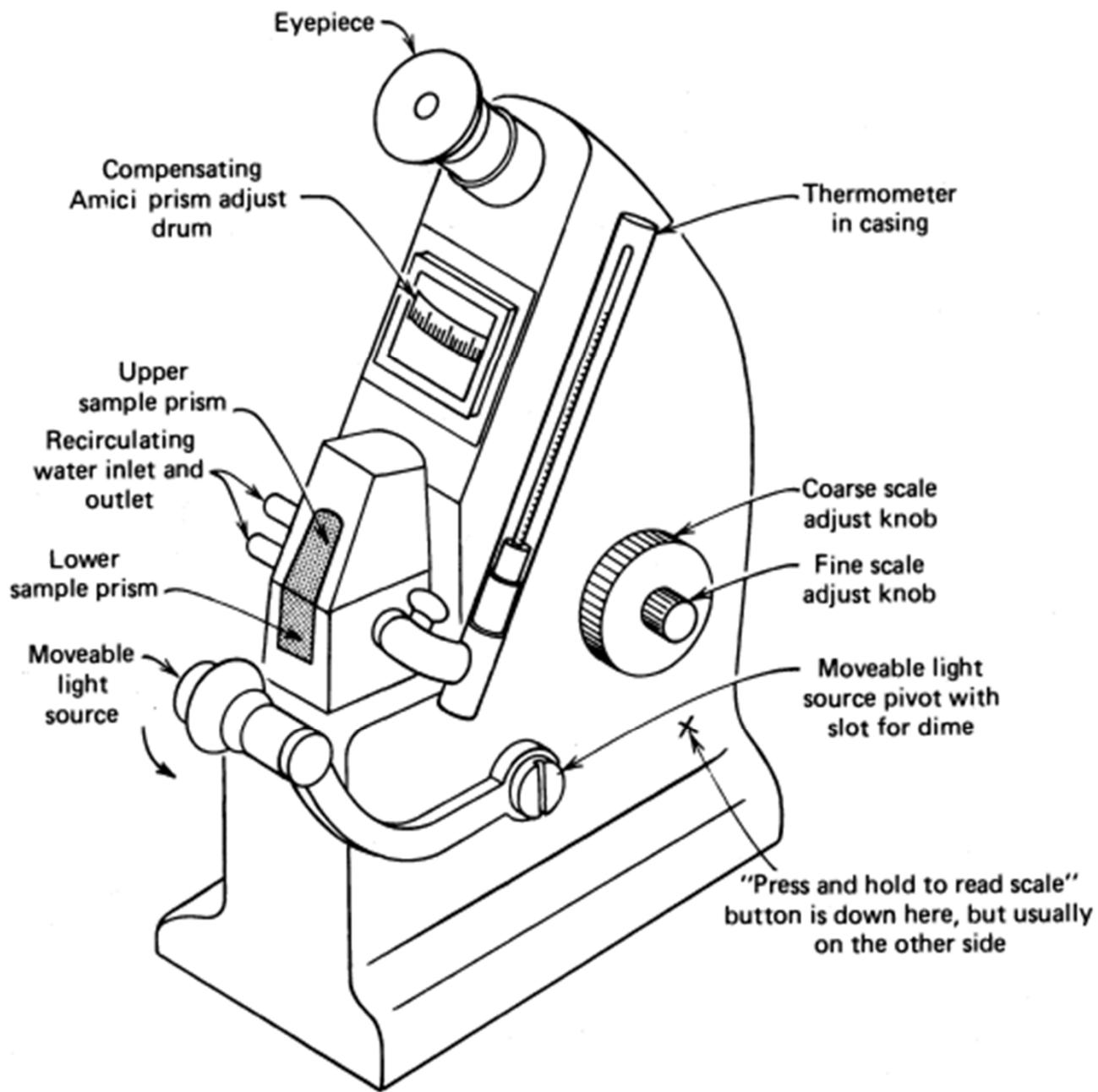
## ЛЕКЦИЯ 2

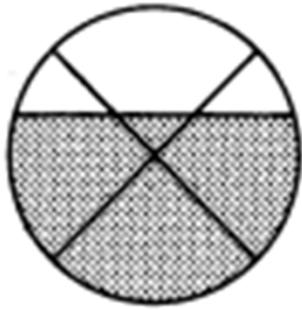
- колоночная хроматография



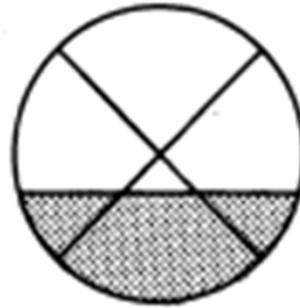
- показатель преломления



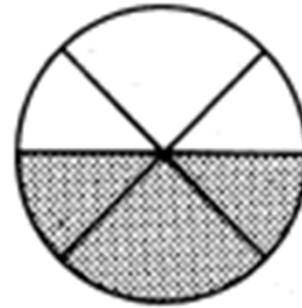




Too high



Too low



Just right

No color fringes

$$n_D^{20}$$

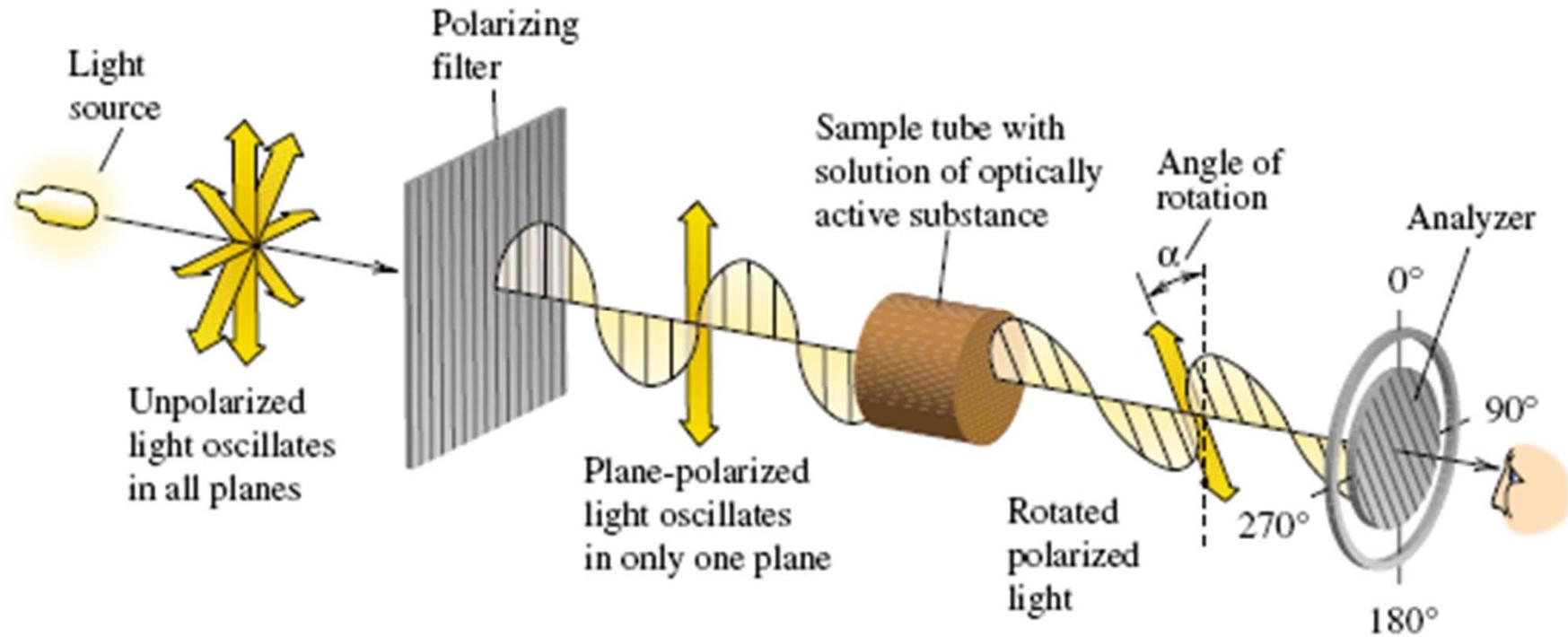
$$R = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = 4 / 3 \pi N_A \alpha$$

### Атомные рефракции

Элемент	Атомная рефракция			$n_{\gamma} - n_{\alpha}$	
	для линии натрия D	для линий водорода			
		$n_{\alpha}$	$n_{\beta}$		$n_{\gamma}$
Углерод (с простыми связями) . . . . .	2,418	2,413	2,438	2,466	0,056
Водород . . . . .	1,100	1,092	1,115	1,122	0,029
Кислород					
в гидроксиле . . . . .	1,525	1,522	1,531	1,541	0,015
в эфирах . . . . .	1,643	1,639	1,649	1,662	0,019
в карбонильной группе . . . . .	2,211	2,189	2,247	2,267	0,078
Азот					
в алифатических аминах					
первичных . . . . .	2,322	2,309	2,368	2,397	0,086
вторичных . . . . .	2,499	2,475	2,561	2,603	0,119
третичных . . . . .	2,840	2,807	2,940	3,000	0,186
в нитрилах . . . . .	3,070	3,054	3,108	3,129	0,065
в имидах ( $-N=$ < > ) . . . . .	3,776	3,740	3,847	3,962	0,220
Хлор . . . . .	5,967	5,933	6,043	6,101	0,168
Бром . . . . .	8,865	8,803	8,999	9,152	0,340
Иод . . . . .	13,900	13,757	14,224	14,521	0,775
Инкремент					
этиленовой связи . . . . .	1,733	1,686	1,824	1,893	0,200
ацетиленовой связи . . . . .	2,398	2,328	2,506	2,538	0,171

## Определение оптического вращения



$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{cl}$$

No.	Name, Synonyms, and Formula	Mol. wt.	Color, crystalline form, specific rotation and $\lambda_{max}$ (log $\epsilon$ )	b.p. °C	m.p. °C	Density	nd	Solubility	Ref.
2531	Benzoic acid . . . . . $C_6H_5CO_2H$	122.13	mcl lf or nd	249,133 <sup>10</sup>	122.13	1.0749 <sup>130</sup> 1.2659 <sup>15/4</sup>	1.504 <sup>12</sup>	al, eth, ace, bz, chl	B9 <sup>3</sup> , 360
2532	Benzoic acid, 2-acetamido . . . . . 2-( $CH_3CONH$ ) $C_6H_4CO_2H$	179.18	nd (aa)	.....	185	.....	.....	eth, ace, bz	B14 <sup>3</sup> , 922
3683	Butane, 1-bromo . . . . . $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	137.03	.....	101.6, 18.8 <sup>30</sup>	-112.4	1.2758 <sup>20/4</sup>	1.4401 <sup>20</sup>	al, eth, ace, chl	B1 <sup>4</sup> , 258
3684	Butane, 1-bromo-4-chloro . . . . . $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	171.48	.....	174-5 <sup>756</sup> , 63-4 <sup>10</sup>	.....	1.488 <sup>20/4</sup>	1.4885 <sup>20</sup>	al, eth, chl	B1 <sup>4</sup> , 264

№ п. п.	Название	Формула	Молекулярная масса	Плотность
186	Винил хлористый	$CH_2=CHCl$	62,49	ж. 0,920
187	Винилацетат	$CH_3CO_2CH=CH_2$	86,09	0,932
188	Винилацетилен	$CH\equiv CCH=CH_2$	52,08	0,687 <sup>0</sup>
189	Винилиден хлористый (1,1-дихлорэтилен)	$CH_2=CCl_2$	96,94	1,250 <sup>15</sup>

№ п. п.	Температура		Показатель преломления	Растворимость		№ п. п.
	плавления, °C	кипения, °C		в воде	в орг. раств.	
186	-159,7	-13,4	.....	тр. р.	сп., э.	186
187	< -60	73	1,3958	2	сп., э.	187
188	.....	5,5	.....	.....	.....	188
189	-122,5	37	.....	н.	.....	189
	65	140—150				

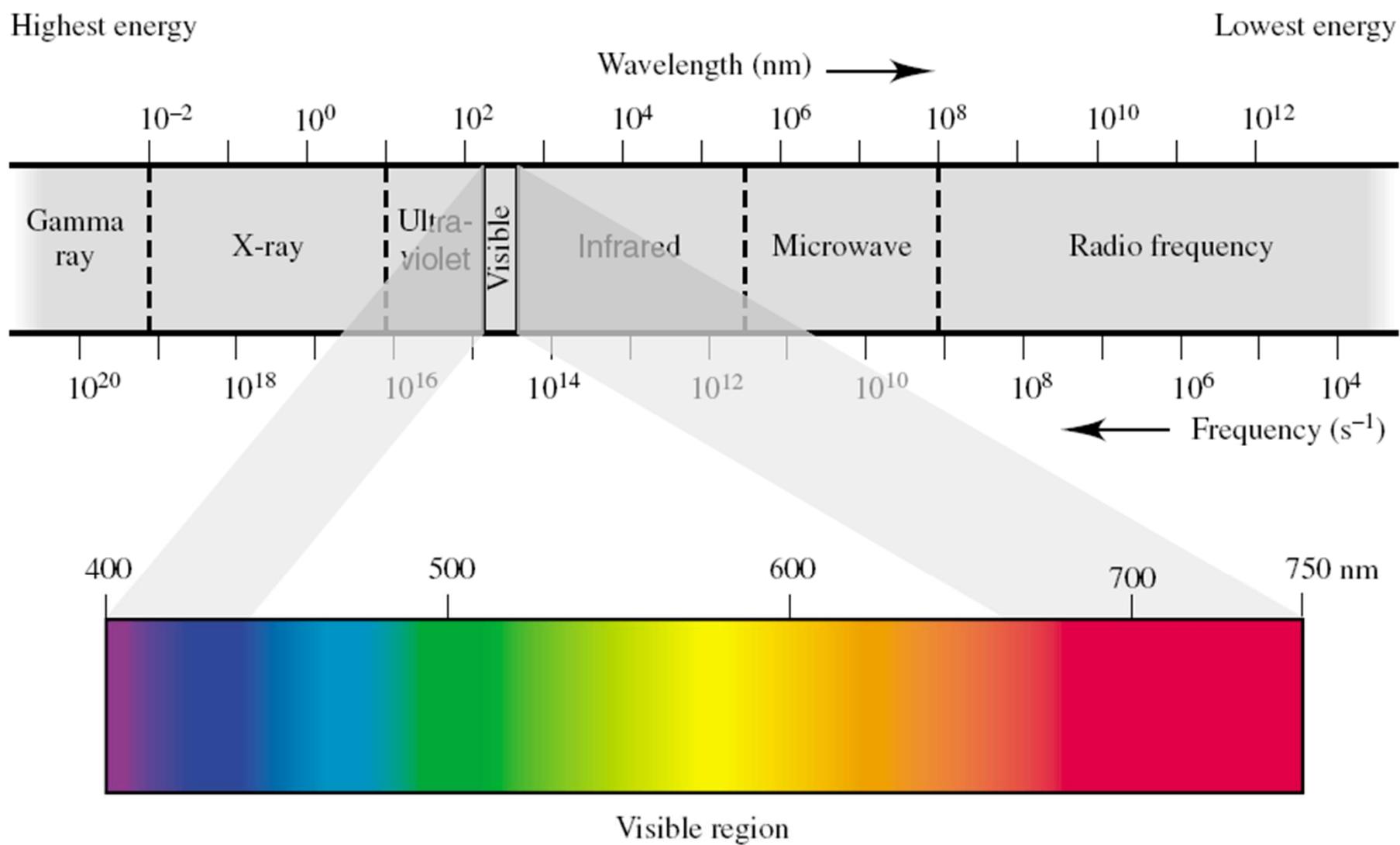
## ПРИНЦИПЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

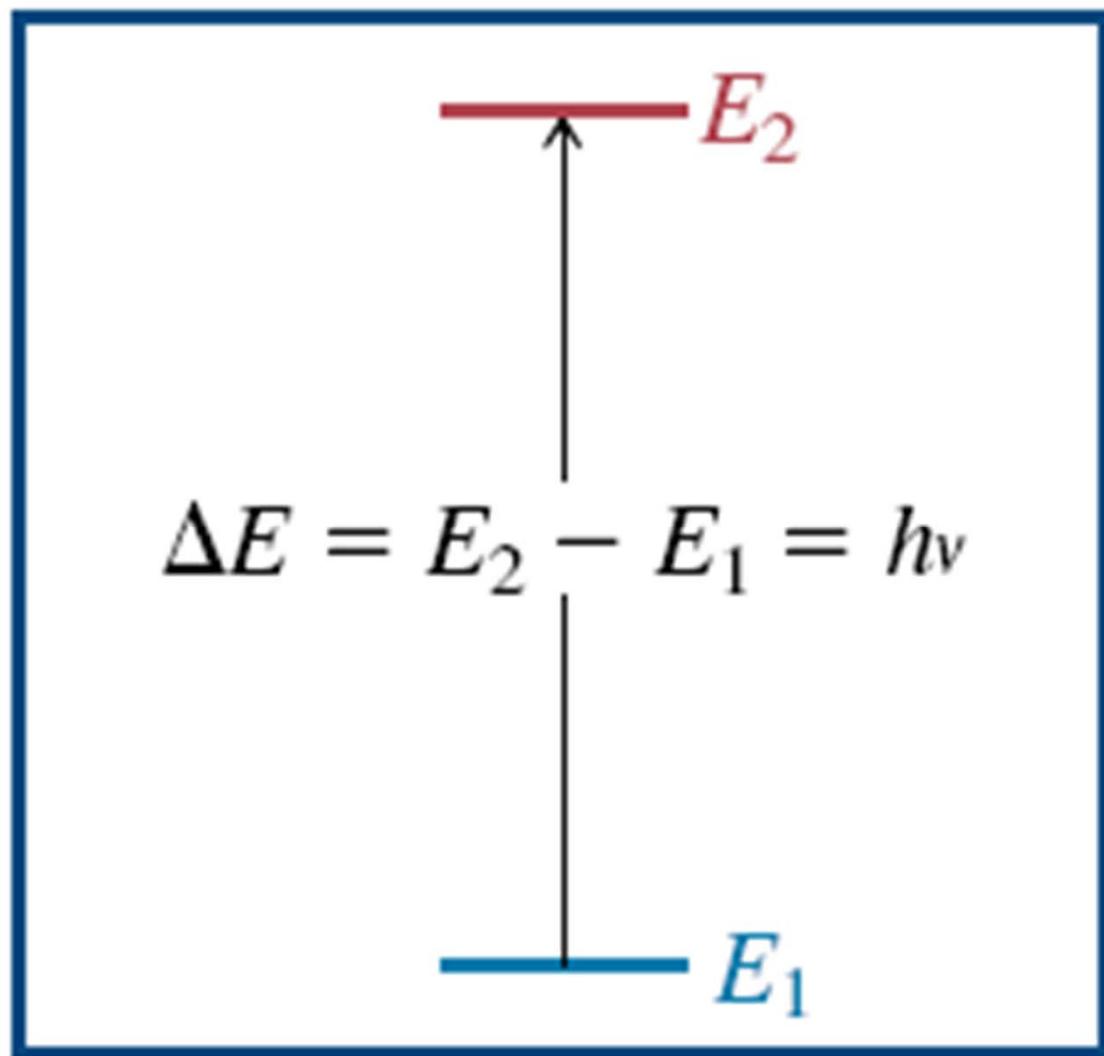
$$E = h\nu$$

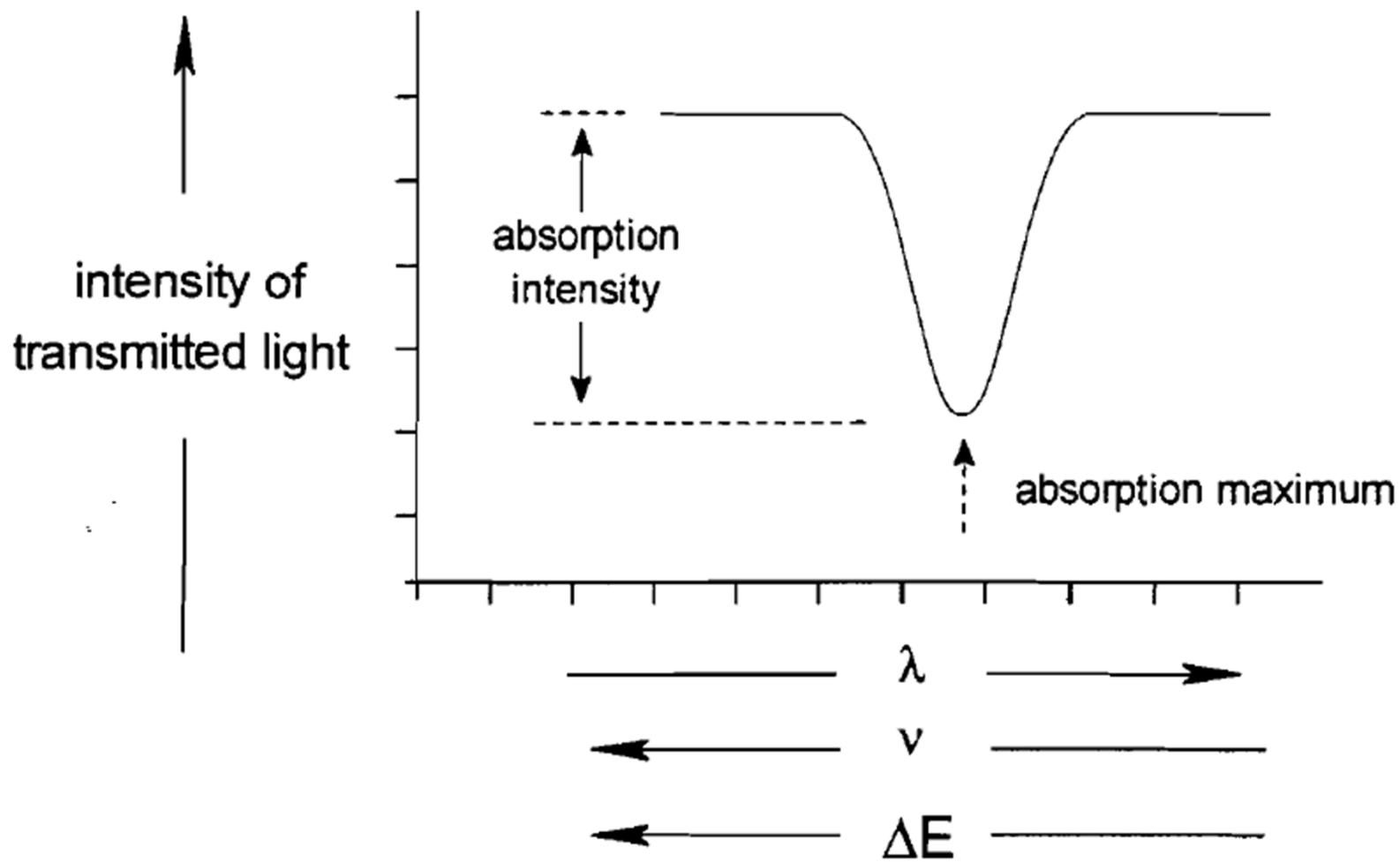
$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = \nu\lambda$$

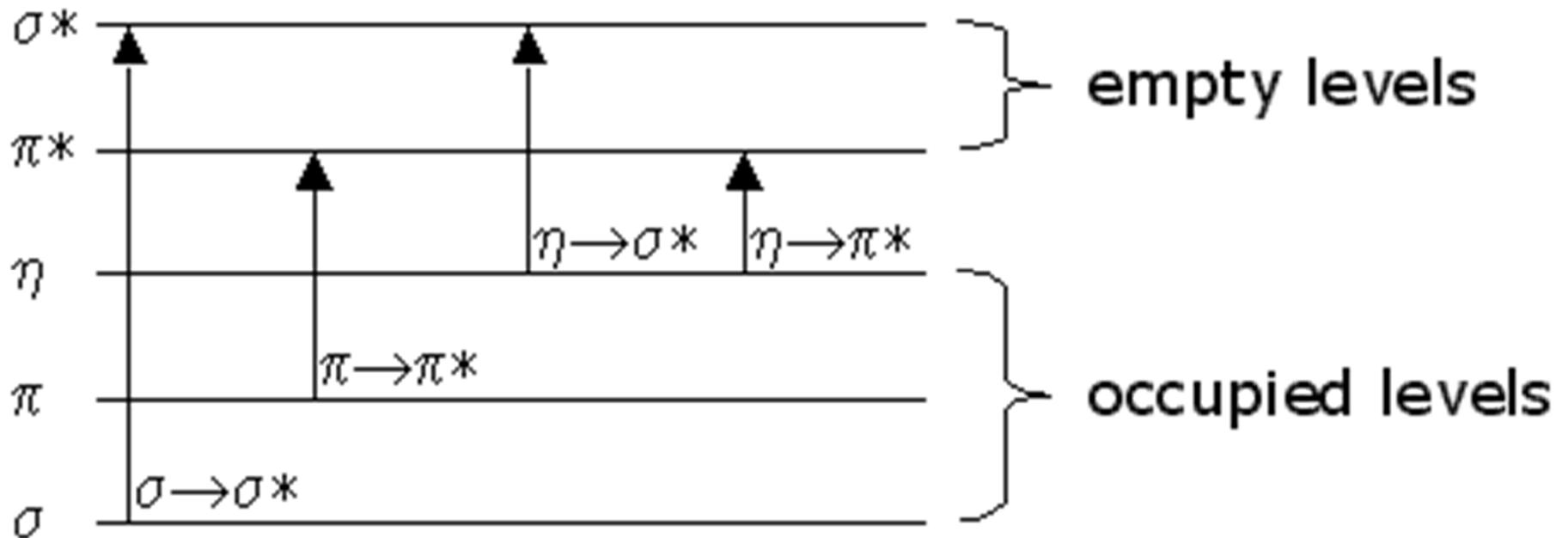
$$\bar{\nu} \equiv 1/\lambda = \frac{1}{c}\nu.$$

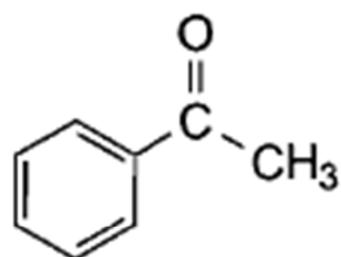






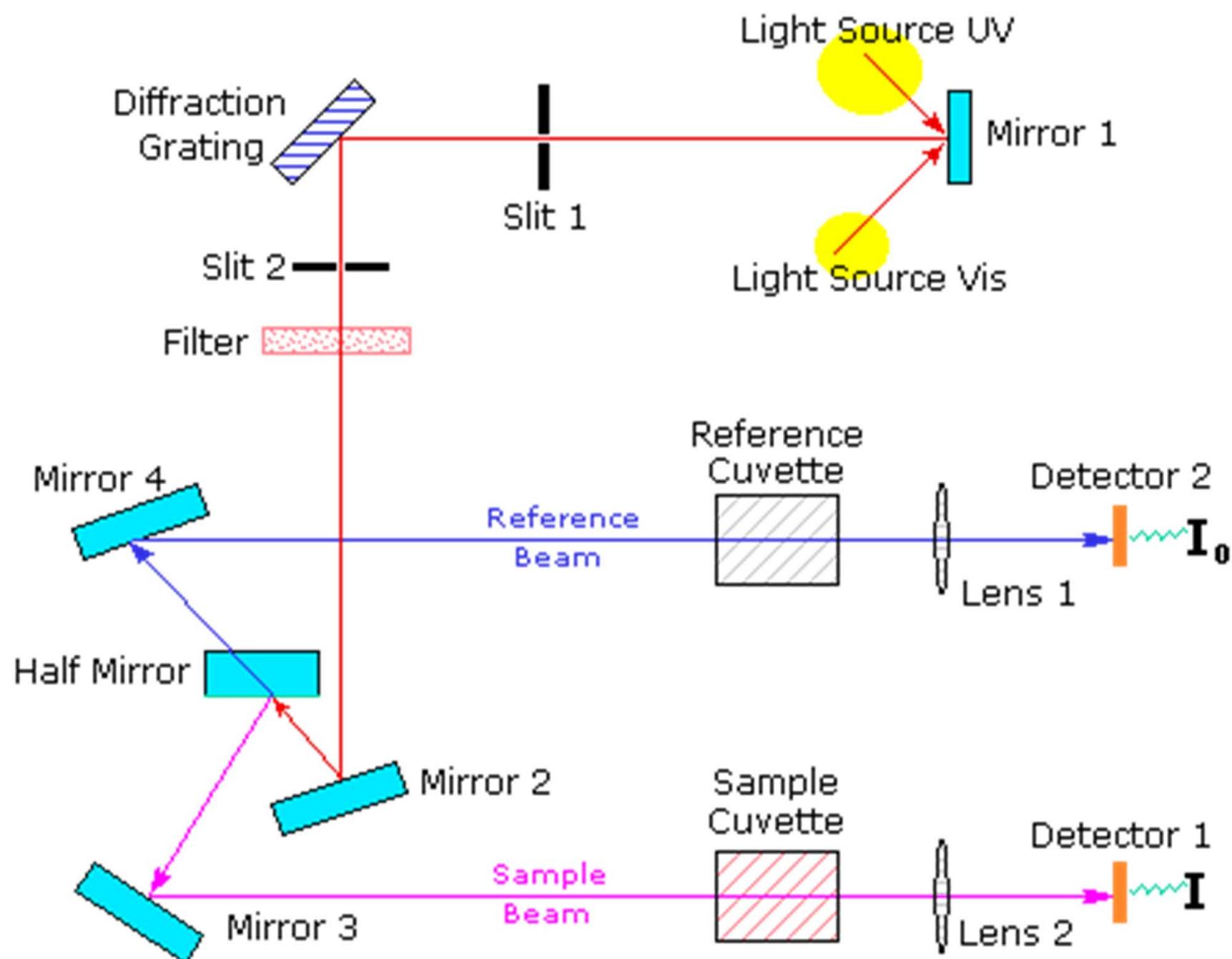
# УФ-спектроскопия



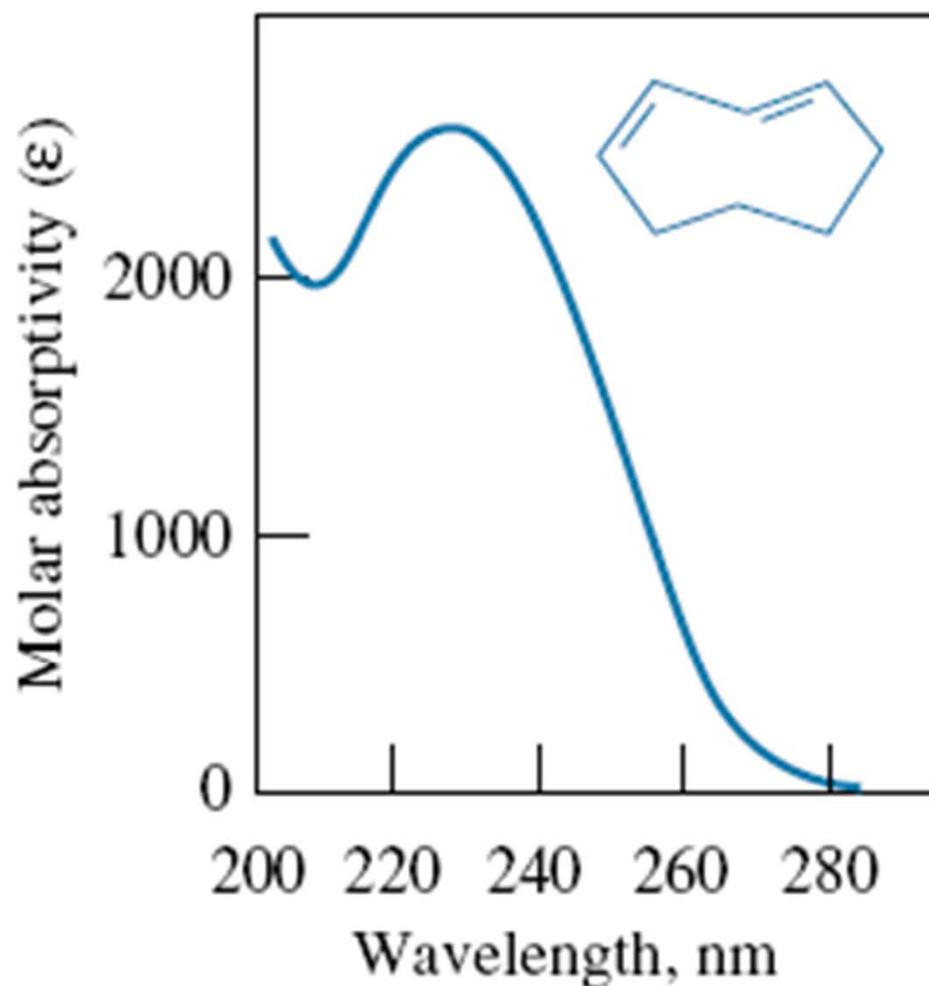


acetophenone

$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$	$\log_{10}(\epsilon)$	Assignment
244	12,600	4.1	$\pi \rightarrow \pi^*$ K
280	1,600	3.2	$\pi \rightarrow \pi^*$ B
317	60	1.8	$n \rightarrow \pi^*$ R



$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

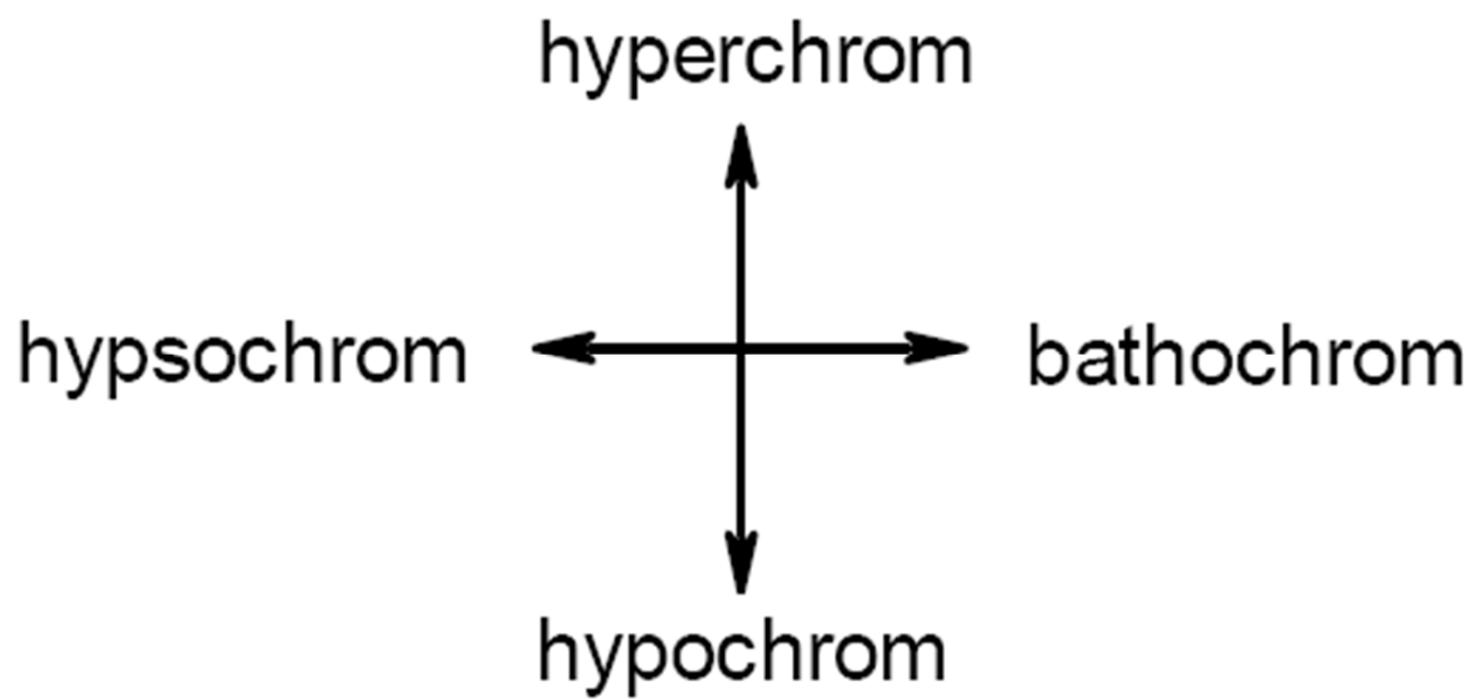


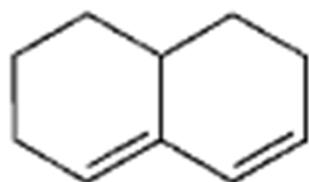
*cis, trans*-1,3-Cyclooctadiene

$\lambda_{\text{max}}^{\text{ethanol}}$  230 nm

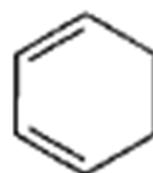
$\epsilon_{\text{max}}^{\text{ethanol}}$  2630

Alkene	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$	$\log_{10}(\epsilon)$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	10,000	4.0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ ( <i>trans</i> )	184	10,000	4.0
$\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$	217	20,000	4.3
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH}_2$ ( <i>trans</i> )	224	23,000	4.4
$\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH-CH=CH}_2$ ( <i>trans</i> )	263	53,000	4.7
$\text{CH}_3\text{-(CH=CH)}_5\text{-CH}_3$ ( <i>trans</i> )	341	126,000	5.1

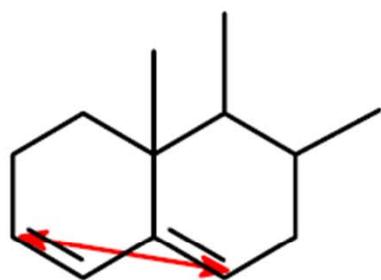




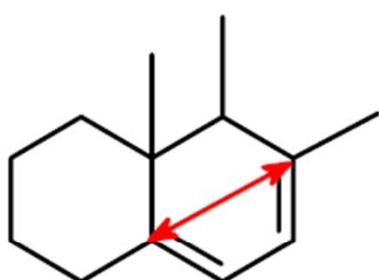
$$\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}$$
$$\epsilon = 16,000$$



$$\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$$
$$\epsilon = 8,000$$



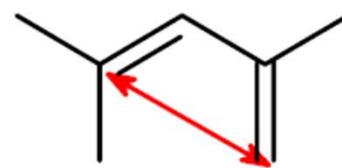
$$\epsilon = 20,000$$



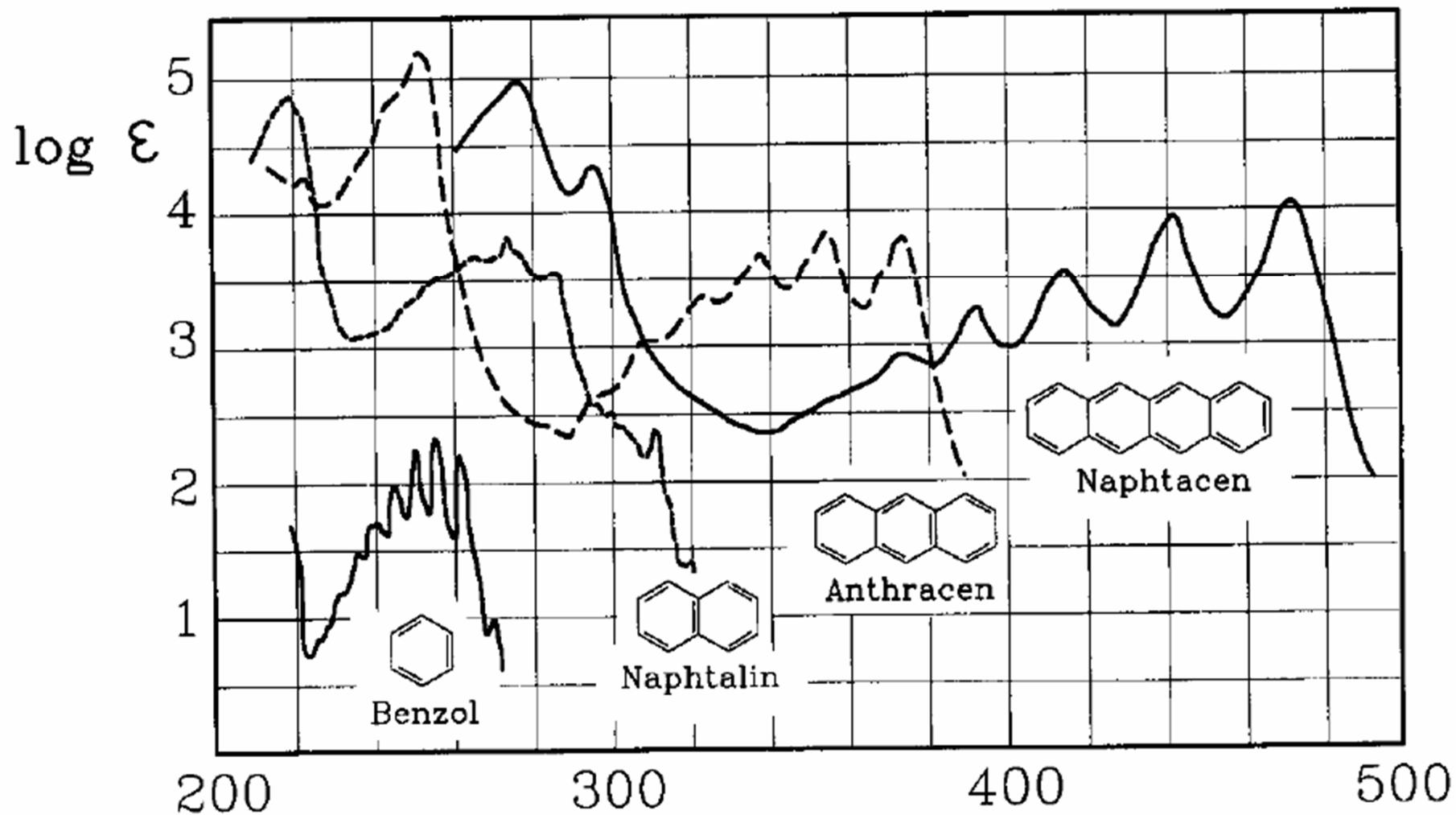
$$\epsilon = 12,000$$



$$\epsilon = 23,000$$



$$\epsilon = 8,500$$





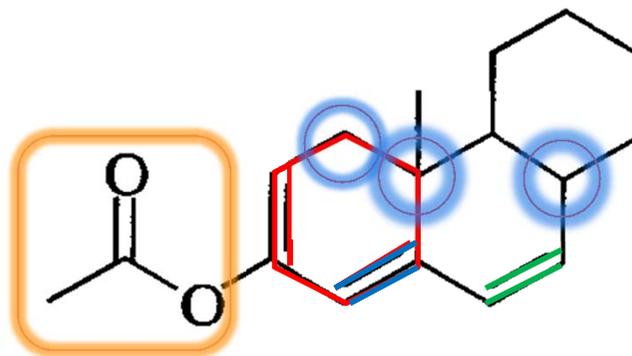
( $\lambda_{\text{макс.}} = 295 \text{ мкм}$ ,  $\epsilon_{\text{макс.}} = 50\,000$  в гексане)



( $\lambda_{\text{макс.}} = 258 \text{ мкм}$ ,  $\epsilon_{\text{макс.}} = 80\,000$  в гексане)

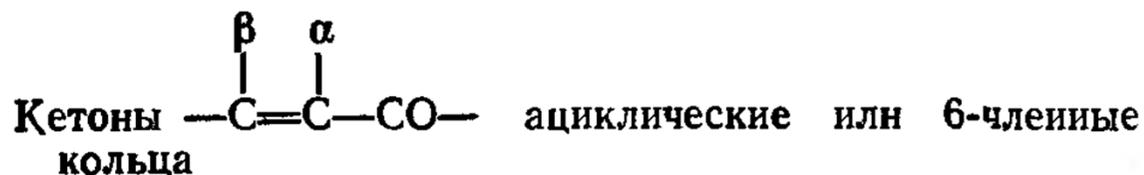
**Правило Вудворда для сопряженных диенов (растворитель — этанол)**

Ациклические и гетероаннулярные диены	215 нм
Гомоаниулярные диены	253 нм
<i>Прибавляют на каждый заместитель (нм)</i>	
—R алкил (включая части карбоциклических колец)	+5
—OR алкоксигруппа	+6
—SR тиоэфирная группа	+30
—Cl, —Br	+5
—OC(=O)R ацилоксигруппа	+0
—CH=CH—, участвующая в сопряжении	+30
Одна двойная связь, экзоциклическая к одному кольцу	+5
Одна двойная связь, экзоциклическая одновременно к двум кольцам	+10
Возможный сдвиг за счет влияния растворителя пренебрежимо мал.	
$\epsilon_{\text{макс}}$ 6000—35 000	

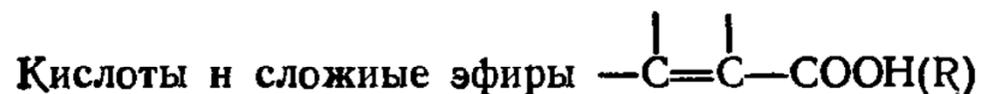
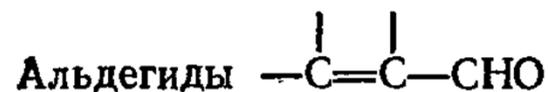


исходная величина (гомоаннулярная)	<u>253</u>
1 дополнительная сопряженная двойная связь	<u>30</u>
1 экзоциклическая двойная связь	<u>5</u>
3 алкильных заместителя	<u>15</u>
1 группа $\text{OSOCN}_3$	<u>0</u>
<hr/>	
расчет	303
эксперимент	306

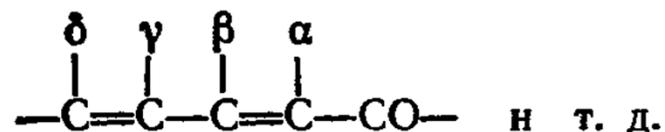
**Правило Вудворда для  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений (растворитель — этанол)**



5-членные кольца

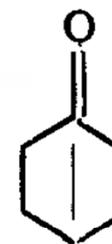


*В случае сопряжения прибавляют*



В том случае, когда вторая двойная связь гомоаннулярна с первой

215 нм



202 нм



207 нм

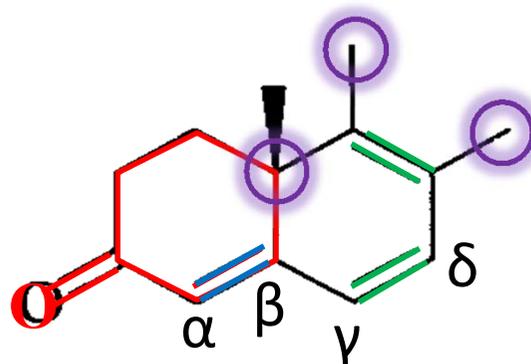
197 нм

+30 нм

+39 нм

<i>Прибавляют на каждый заместитель, нм</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
—R алкил (включая часть карбоциклического кольца)	+10	+12	+17	
—OR	35	30	17	31
—OH	35	30	30	50
<hr/>				
—SR	—	80	—	—
—Cl	15	12	12	12
—Br	25	30	25	25
—OCOR (ацетоксигруппа)	6	6	6	6
—NH <sub>2</sub> , —NHR, —NR <sub>2</sub>	—	95	—	—
<hr/>				
В том случае, когда одна двойная связь экзоциклическая к одному кольцу			+5	
Если одна двойная связь экзоциклическая одновременно к двум кольцам			+10	
$\nu_{\text{макс}}$ 4500—20 000				

Поправки на растворитель	Растворитель	Поправка
	вода	—8
	гексан	+11
	циклогексан	+11
	хлороформ	+1
	метанол	0
	этанол	0
	диэтиловый эфир	+7
	диоксан	+5



исходная величина

215

2 дополнительные сопряженные двойные связи

60

экзоциклическая двойная связь

5

гомоаннулярная диеновая система

39

1  $\beta$ -алкильный заместитель

12

3 дополнительных алкильных заместителя

54

поправка на растворитель

0

---

расчет

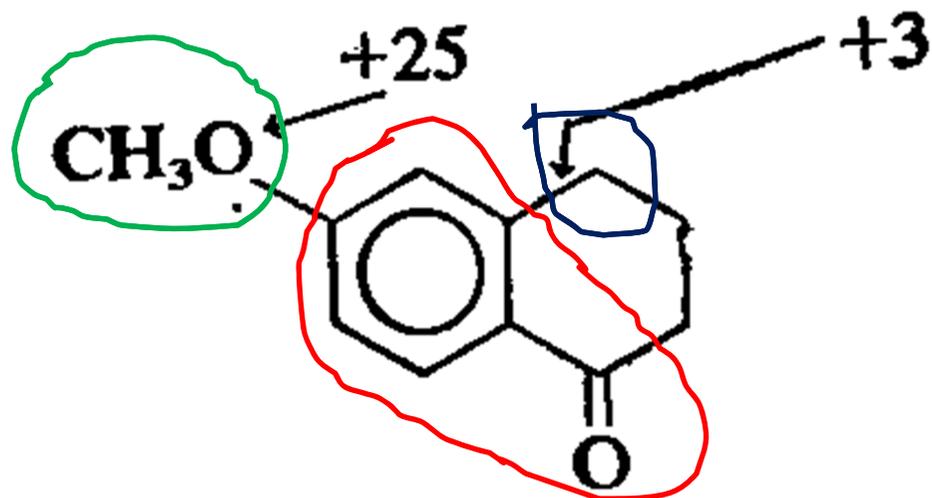
385

эксперимент

388

**Данные для вычисления положения основной полосы поглощения  
производных бензола ArCOG (растворитель — этанол)**

ArCOR/ArCHO/ArCOOH/ArCOOR	Положение заместителя	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ , нм
Исходные хромофоры: Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — G = алкил или часть кольца (например, ArCOR)		246
G = H (ArCHO)		250
G = OH, OAlk (ArCOOH, ArCOOR)		230
<i>Инкременты для каждого заместителя в Ar</i>		
—Алкил или часть кольца	<i>орто, мета</i>	+3
	<i>пара</i>	+10
—OH, —OCH <sub>3</sub> , —OR	<i>орто, мета</i>	+7
	<i>пара</i>	+25
—O <sup>-</sup> (оксианион)	<i>орто</i>	+11
	<i>мета</i>	+20
	<i>пара</i>	+78 <sup>a</sup>
—Cl	<i>орто, мета</i>	+0
	<i>пара</i>	+10
—Br	<i>орто, мета</i>	+2
	<i>пара</i>	+15
—NH <sub>2</sub>	<i>орто, мета</i>	+13
	<i>пара</i>	+58
—NHAc	<i>орто, мета</i>	+20
	<i>пара</i>	+45
—NHCH <sub>3</sub>	<i>пара</i>	+73
—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>орто, мета</i>	+20
	<i>пара</i>	+85



*6-метокситетралон*

Вычислено:  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 246 + 3 + 25$  (значение из табл. 8.5)  $= 274$  нм

Найдено:  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 276$  нм

