

KOSSUTH LAJOS TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Dinya Zoltán

ELEKTRON SPEKTROSKÓPIA

KÉZIRAT

Változatlan utánnomás

TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, 1982

Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS

1. AZ ABSZORPCIÓS SPEKTROSKÓPIA	5
1.1 Bevezetés	5
1.2 A spektroszkópia tárgya és felosztása	6
1.3 Az elektromágneses sugárzás jellemzése	8
1.4 Egy molekula energiaszintjei. Molekulaszinképek	11
1.5 Az abszorpció intenzitása	17
1.6 Az abszorpciós spektrum	19
1.7 Integrált intenzitás, oszcillátorerősség	20
2. AZ ULTRAIBOLYA SPEKTROSKÓPIA ELMÉLETI ALAPJAI	22
2.1 A molekulák kvantumelméletének alapfogalmai	22
2.1.1 A Schrödinger-egyenlet	22
2.1.2 Born-Oppenheimer közelítés	24
2.1.3 A Schrödinger-egyenlet megoldásának közelítései	26
2.1.4 Lokalizáció. σ - π szétválasztás	32
2.1.5 Szimmetriaelmélet alapfogalmai	33
2.1.5.1 A molekulák szimmetriatulajdonságai. Szimmetriaelemek	33
2.1.5.2 A koordináta-rendszer felvételének szabályai	36
2.1.5.3 Pontcsoportok	38
2.1.5.4 Szimmetriaszpeciesek, karaktertáblák	45
2.1.6 Atomi és molekulapályák szimmetriasajátságai	50
2.2 Az elektronszinképek keletkezése	60
2.2.1 Az elektron gerjesztése	60
2.2.2 Az abszorpció intenzitása, kiválasztási szabályok	62
2.2.3 Vibrációs kölcsönhatás. Franck-Condon elv	68
2.2.4 A sávok alakja	71
2.2.5 A gerjesztett állapot	72
2.2.6 Fluoreszcencia. Foszforeszcencia	72

3. ÁLTALÁNOS ISMERETEK	74
3.1 Kromoforok, auxokrómok	74
3.2 Spektrális effektusok	75
3.3 Oldószerhatás	86
3.4 Sávjelölések	92
3.4.1 Empirikus jelölés	92
3.4.2 Pályajelölés	93
3.4.3 Szimmetria- és spinállapot jelölések	93
3.4.4 L. E. és E. T. (C. T.) jelölések	93
3.4.5 Clar-féle jelölés	94
3.4.6 Burawoy-féle jelölés	94
3.4.7 Mulliken-féle jelölés	95
4. EGYSZERŰ KROMOFOROK	97
4.1 Kromofor nélküli vegyületek	97
4.2 Etilén és származékai (Olefinek)	101
4.2.1 Etilén	101
4.2.2 Szubsztituált etilének	102
4.2.2.1 n-elektronnal rendelkező szubsztituensek effektusai	103
4.2.2.2 Alkil-szubsztitúció hatásai	108
4.3 Acetilén és származékai	111
4.4 A karbonilcsoport	111
4.5 Kéntartalmú kromoforok	122
4.5.1 Tiokarbonilvegyületek	122
4.5.2 Szulfoxidok, szulfonok	124
4.6 Nitrogéntartalmú kromoforok	124
4.6.1 Azometincsoport	125
4.6.2 Azovegyületek	126
4.6.3 Nitrogén-oxigén kötést tartalmazó kromoforok (nitro-, nitrozo-, N-oxid vegyületek)	129
5. KONJUGÁLT KROMOFOROK	136
5.1 Konjugált diének és poliének	136
5.1.1 Diének	136
5.1.2 Poliének	145
5.1.3 Poli-inek (poliacetilének)	150
5.1.4 Eninek	151
5.1.5 Kumulének	152
5.2 Telitetlen karbonilvegyületek (enonok)	153
5.2.1 Polién karbonilvegyületek	166
5.2.2 Keresztkonjugált α , β -telitetlen karbonilvegyületek (dienonok)	166

5.2.3 Az α , β -telítetlen karbonilvegyületek (enonok) abszorpciós szabályai (Woodward-Frieser-Scott szabályok)	166
5.2.4 Acetilén karbonilvegyületek	173
5.3 α -dikarbonilvegyületek	174
5.4 Endion rendszerek	177
5.4.1 Polién dikarbonilvegyületek	177
5.4.2 Kinonok	180
5.5 Konjugált azometinek, azinok	183
5.6 Konjugált azovegyületek	183
5.7 Telítetlen nitrilek	185
5.8 Telítetlen nitrovegyületek	187
6. AROMÁS VEGYÜLETEK	188
6.1 Aromás szénhidrogének	188
6.1.1 Benzol	188
6.1.2 Benzolhomológok	190
6.1.3 Difenilek és polifenilek	192
6.1.3.1 Difenil és származékai	192
6.1.3.2 Polifenilek	194
6.1.4 Aromás és nem aromás szénhidrogén kromofort tartalmazó vegyületek	196
6.1.4.1 Sztírol és analóg vegyületei	196
6.1.4.2 Stilben és analógjai	199
6.1.4.3 Kondenzált gyűrűs aromás szénhidrogének ..	202
6.2 Szubsztituált aromás vegyületek	209
6.2.1 Monoszubsztituált benzolszármazékok	209
6.2.2 Poliszubsztituált benzolszármazékok	226
6.2.3 Korrelációk a szubsztituált benzolszármazékok spektrumaiban	232
6.2.4 Néhány származéktípus abszorpciós jellemzői ..	234
6.2.4.1 Anilin és származékai	234
6.2.4.2 Nitrobenzol és származékai	237
6.2.4.3 Nitroanilinszármazékok	238
6.2.4.4 Fenolok és étereik	241
6.2.4.5 Aromás karbonilvegyületek	245
6.2.5 Kondenzált gyűrűs aromás vegyületek szubsztituált származékai	262
7. HETEROAROMÁS VEGYÜLETEK	264
7.1 Öttagu heteroaromás vegyületek	266
7.1.1 Öttagu, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek ..	267
7.1.2 Öttagu, több heteroatomot tartalmazó vegyületek ..	274

7.1.3	Öttagu heteroaromás benzológjai	275
7.2	Hattagu heteroaromás vegyületek	276
7.2.1	Monoazinok	286
7.2.2	Diazinok, poliazinok	292
8.	MOLEKULAKOMPLEXEK (C. T.)	302
9.	AZ UV-SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI	304
9.1	Szerkezetvizsgálatok	304
9.1.1	Térszerkezeti kérdések vizsgálata	305
9.1.2	Tautomer egyensúlyok vizsgálata	309
9.2	Analitikai alkalmazások	312
9.2.1	Kvantitatív analízis	312
9.2.2	Molekulasúlymeghatározás	318
9.2.3	Sav és bázis disszociációs konstansok meghatározása	320
9.2.4	Komplekkémiai alkalmazások	326
9.2.5	Reakciósebességi állandó meghatározása	327
10.	FELADATOK AZ UV-SPEKTROSKÓPIA KÖRÉBŐL	329
11.	FELADATMEGOLDÁSOK	341
12.	FÜGGELÉK	345
	IRODALOMJEGYZÉK	361