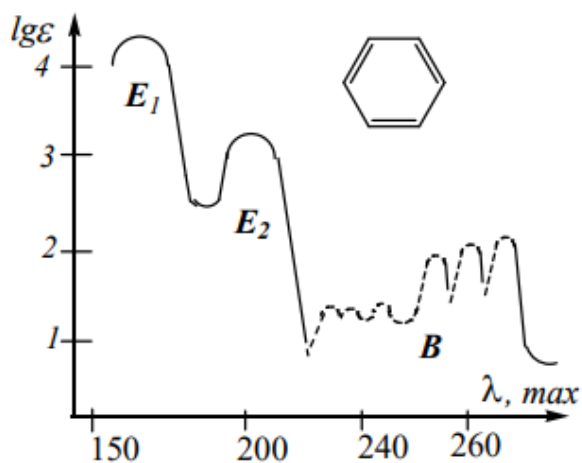


О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук

**Методичні рекомендації  
до вивчення теми «Електронна спектроскопія»  
з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**

для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,  
014 «Середня освіта (Хімія)»





**ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, ЕКОЛОГІЇ ТА ФАРМАЦІЇ  
Кафедра хімії та технологій**

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук**

**Методичні рекомендації  
до вивчення теми «Електронна спектроскопія»  
з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**

**для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,  
014 «Середня освіта (Хімія)»**

**Луцьк  
2021**



УДК 544

Ю83

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол №5 від 27.03.2021 р.)*

**Укладачі: к.ф.-м.н. Юрченко О.М., к.х.н. Кормош Ж.О.,  
к.х.н. Савчук Т.І., к.х.н. Корольчук С.І.**

*Рецензенти: к.х.н., доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету Шемет В.Я.  
кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації ВНУ імені Лесі Українки Супрунович С.В.*

Ю83           Методичні рекомендації до вивчення теми «Електронна спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини» для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» / Укладачі доц. Юрченко О.М., проф. Кормош Ж.О., доц. Савчук Т.І., доц. Корольчук С.І. – Луцьк: ФОП Іванюк В.П. – 52 с.

Анотація: дане видання містить передмову, пояснювальну записку, теоретичні відомості про електронну спектроскопію, питання та завдання для самопідготовки та контролю знань, задачі.

Рекомендовано студентам спеціальностей 102 «Хімія» та 014 «Середня освіта (Хімія)».

УДК 544

Ю83

© Юрченко О.М., Кормош Ж.О.,  
Савчук Т.І., Корольчук С.І. 2021

## ПЕРЕДМОВА

В методичних рекомендаціях до вивчення теми «Електронна спектроскопія» розглянута загальна характеристика фізичних методів, діапазони частот (довжин хвиль) для різних спектроскопічних методів дослідження (гама-резонансної спектроскопії, рентгенівської, фотоелектронної, електронної, коливальної, обертальної спектроскопії, методів ЕПР, ЯМР та ЯКР). Подана характеристика електронної спектроскопії як методу дослідження, розглянута природа УФ- та видимого спектру, різні типи електронних переходів, основні закони поглинання оптичного випромінювання, практичні аспекти використання електронної спектроскопії, відомості про батохромний та гіпсохромний зсуви тощо. Розглянуто практичні аспекти вимірювання спектрів поглинання (принципи будови спектрометрів, кювети, підбір розчинників). Детально проаналізовано спектри поглинання основних класів органічних сполук.

Наведено запитання і завдання для самопідготовки та контролю знань за темою «Електронна спектроскопія». Ряд завдань передбачає аналіз електронних спектрів, інші завдання полягають у передбаченні структури електронного спектру і розрахунку довжини хвилі максимуму поглинання для сполук вказаної будови.

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

**Предметом** вивчення навчальної дисципліни є фізичні методи дослідження, що використовуються для встановлення складу та будови речовин, особливості їх застосування.

**Метою** вивчення навчальної дисципліни “Фізичні методи дослідження речовини” є засвоєння студентами основних теоретичних положень методів ЯМР, ІЧ, електронної, ЕПР спектроскопії і мас-спектрометрії, одержання практичних навичок з інтерпретації відповідних спектрів і їх використання для встановлення складу і будови хімічних сполук.

**Основними завданнями** вивчення дисципліни “Фізичні методи дослідження речовини” є:

- ознайомлення студентів з основами фізичних методів дослідження;
- навчити проводити інтерпретацію УФ, ІЧ, ЯМР, ЕПР та мас-спектрів: визначати основні спектральні характеристики і робити на їх підставі висновки про хімічний склад і будову сполук.

### 3. КОМПЕТЕНЦІЇ

До кінця навчання студенти будуть компетентними у таких питаннях:

- знання теоретичних основи окремих методів фізичних досліджень хімічного складу та будови речовини;
- знання основних характеристик, що використовуються при інтерпретації результатів;
- знання сфери застосування окремих методів;
- вміння передбачати будову речовини за властивостями та властивості речовин за їх будовою;
- вміння інтерпретувати дані УФ, ІЧ, ЯМР, ЕПР та мас-спектрів;
- вміння проводити самостійний теоретичний прогноз спектрів;
- вміння здійснювати самостійну інтерпретацію результатів комплексного дослідження структури органічних сполук кількома методами

## Програма навчальної дисципліни

### Змістовий модуль 1. Фізичні методи дослідження в хімії.

#### Основні положення мас-спектрометрії.

##### Тема 1. Поняття про фізичні методи дослідження в хімії.

Спектроскопічні, дифракційні методи дослідження, та методи, що базуються на перетворенні речовин, що досліджуються, в йони. Діапазони частот (довжин хвиль) для різних спектроскопічних методів дослідження (гама-резонансної спектроскопії, рентгенівській, фотоелектронній, електронній, коливальній, обертальній спектроскопії, методах ЕПР, ЯМР та ЯКР). Пряма та обернена спектральні задачі. Характеристичний час фізичних методів дослідження. Значення фізичних методів для теорії та практики хімії, сучасний стан в даній галузі та перспективи її розвитку.

##### Тема 2. Основні принципи мас-спектрометрії та галузі її застосування.

Одиниці виміру і форми представлення мас-спектрів. Принципова блок-схема мас-спектрометра. Йонізація в мас-спектрометрії електронним ударом (ЕУ). Основні процеси, що відбуваються при ЕУ. Хімічна йонізація та області її аналітичного застосування. Методи йонізації лабільних молекул (польова йонізація, польова десорбція, FAB, електроспрей-йонізація) та їх порівняння з методом ЕУ. Основні методи аналізу йонів – магнітний, часопротітний, квадрупольний. Роздільна здатність мас-спектрометра. Мас-спектроскопія високої роздільної здатності.

##### Тема 3. Характеристика мас-спектрів. Характеристичні йони та характерні фрагментації.

Типи йонів у мас-спектрі: молекулярний йон, уламкові йони, перегруповані, метастабільні, двозарядні та ізотопні йони. Визначення бруто-формули, виходячи з даних мас-спектрометрії: за допомогою точного значення маси молекулярного йону та з використанням таблиць Бейнона. Основні правила розшифрування мас-спектрів (азотне правило, правила фрагментації йонів). Характеристичні йони та характерні фрагментації (на прикладі основних класів органічних сполук – вуглеводнів, галогенпохідних вуглеводнів, спиртів). Характеристичні йони та характерні фрагментації (на прикладі основних класів органічних сполук – етерів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот,



нітрилів, естерів, амінів, гетероциклічних сполук). Найбільш характеристичні фрагментації молекулярних йонів з відщепленням нейтральних частинок. Характеристичні перегрупування йонів. Перегрупування Мак-Лаферті.

## **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. Електронна спектроскопія.**

### **Тема 4. Загальна характеристика електронної спектроскопії.**

Детермінація поняття електронна спектроскопія. Електромагнітний спектр поглинання та його області. Діапазон спектру, що відповідає за електронні переходи (а саме за переходи валентних електронів). Зв'язок з іншими видами спектроскопії, зокрема з ІЧ спектроскопією. Енергія та частота електромагнітного випромінювання. Електронна, коливальна та оберտальна складові енергії. Енергетичні підрівні. Зв'язок з фізикою та квантовою хімією. Принцип Борна - Опенгеймера. Фізична природа забарвлення речовини. Основні та додаткові кольори. Природа УФ та видимого спектру. Молекулярні орбіталі на прикладі етилену, бутадієну, формальдегіду. ВЗМО та НВМО. Довгохвильовий електронний перехід. Поняття про  $\pi$ - $\pi^*$  та  $n$ - $\pi^*$  переходи.

Залежність електронного спектру поглинання хімічної речовини від різних факторів. Основні закони поглинання оптичного випромінювання: закон Бугера-Ламберта, закон Бера та об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера. Крива спектру поглинання та її похідні. Приклади електронних спектрів неорганічних та органічних сполук. Практичні аспекти використання електронної спектроскопії. Використання електронної спектроскопії для ідентифікації хімічних речовин та аналізу двокомпонентних сумішей.

### **Тема 5. Електронні переходи та електронні спектри. Поглинання та люмінесценція.**

Принцип Франка - Кондона. Інтенсивність вібронних переходів. Форма смуг поглинання та випромінювання. Флуоресценція та фосфоресценція. Дзеркальна симетрія спектрів поглинання та люмінесценції. Частота 0 - 0 переходу. Незалежність смуг люмінесценції від довжини хвилі збудження. Стоксів зсув. Діаграма Яблонського. Типи електронних переходів. Поляризаційні спектри поглинання та люмінесценції. Поняття про синглетний і триплетний стани.

Флуоресценція та фосфоресценція. Коливальна релаксація. Внутрішня та інтеркомбінаційна конверсія.

**Тема 6. Практичні аспекти вимірювання спектрів поглинання.**  
Принципи будови спектрометрів. Кювети. Підбір розчинників та концентрації. Розрахунок екстинції. Аналіз двокомпонентних сумішей. Аналіз кето-енольної рівноваги. Чутливість електронної спектроскопії.

**Тема 7. Спектри поглинання основних класів органічних сполук.**

Електронні спектри основних класів органічних сполук. Алкани та їх похідні. Галоїдзаміщені сполуки, спирти, меркаптани, аміни, етери.

Алкени. Карбонільні та карбоксильні сполуки. Тіакарбонільні сполуки. АзOMETИНИ. Нітро - та нітрозосполуки.

Спряжені полієнові системи. Дієни. Спряжені полієнові системи. Правила Фізера - Вудворда та Фізера - Куна. Алкіни. Поліалкіни.

Ароматичні сполуки. Бензол та його похідні. Лінійні та ангулярні конденсовані ароматичні сполуки. Гетероциклічні сполуки. Пяти та шестичленні ненасичені гетероцикли.

Сольватохромія. Позитивна та негативна сольватохромія. Хромофори та ауксохроми. Залежність між кольором та будовою сполуки. Батохромний та гіпсохромний зсув.

**ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 3. Основні положення теорії ІЧ спектроскопії**

**Тема 8. Коливальна спектроскопія як метод дослідження хімічних сполук.**

Спектрофотометри. Матеріали для кювет, розчинники. Методика одержання спектрів твердих, рідких і газуватих речовин. Електромагнітний спектр. Взаємодія речовини з електромагнітним випромінюванням. Спектральні ділянки. Одиниці виміру. Умови виникнення ІЧ-спектра молекули.

**Тема 9. Теорія коливальних спектрів.**

Коливання двохатомних молекул у наближенні гармонічного осцилятора. Ангармонічний осцилятор в квантовій механіці. Фундаментальні переходи у коливальних спектрах хімічних сполук. Їх число. Відображення в спектрах ангармонізму реальних молекул.

Силові стала. Її фізичне тлумачення. Співвідношення між силовими сталими та енергіями дисоціації хімічних зв'язків. Імовірність

переходів в ІЧС. Правила відбору пов'язані з симетрією коливань. Спектри комбінаційного розсіювання (СКР). Природа спектрів комбінаційного розсіювання. Правило альтернативної заборони.

Коливання багатоатомних молекул. Нормальні коливання, їх число. Коливальні спектри трьохатомних лінійних молекул. Вироджені коливання. Резонанс Фермі. Інтенсивність ІЧ спектрів.

### **Тема 10. Використання ІЧ спектроскопії для ідентифікації органічних сполук**

Використання концепції групових (характеристичних) коливань для аналізу ІЧ спектрів. Характеристичні коливання. Фактори, які впливають на значення характеристичних частот. Кореляційні таблиці. Характеристика окремих областей ІЧ спектрів.

### **Тема 11. ІЧ спектри основних класів органічних сполук.**

Поглинання аліфатичних, ненасичених, спряжених, ароматичних вуглеводнів. Поглинання оксигенвмісних сполук: спиртів та фенолів. Поглинання альдегідів, кетонів та карбонових кислот.

Поглинання нітрогенвмісних сполук: аліфатичних та ароматичних амінів, нітрилів, нітросполук.

Поглинання амідів карбонових кислот, амінокислот та пептидів.

## **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 4. ЯМР-спектроскопія**

### **Тема 12. Характеристика методу ЯМР.**

Характеристика магнітних ядер (спін, магнітний момент, гіромагнітне відношення). Взаємодія магнітних моментів ядер з магнітним полем. Ядерна прецесія. Моделі, що використовуються для ілюстрації поведінки магнітних ядер в постійному магнітному полі. Макроскопічна ядерна намагніченість, залежність від температури та напруженості зовнішнього магнітного поля. Спін-граткова і спін-спінова релаксація, час релаксації. Розподілення ядер між рівнями енергії в зовнішньому магнітному полі (розподілення Больцмана). Умови ядерного магнітного резонансу. Основне рівняння ЯМР. Поняття про рівняння Блоха, форма сигналу ЯМР.

### **Тема 13. Способи реєстрації сигналу ЯМР.**

Способи реєстрації сигналу ЯМР – метод повільного проходження та Фур'є-спектроскопія. Вплив радіочастотного імпульсу на макроскопічну ядерну намагніченість. Спад вільної індукції (СВІ). Фур'є

перетворення кривої спаду вільної індукції. Переваги Фур'є ЯМР-спектроскопії над методом повільного проходження. Блок-схема спектрометра ЯМР. Характеристики приладів ЯМР – чутливість та роздільна здатність, робоча частота. Обертання зразка та його наслідки. Розчинники в ЯМР та вимоги до них.

#### **Тема 14. Основні характеристики ЯМР спектрів. Хімічний зсув.**

Хімічне зміщення сигналу ЯМР, константа екранування ядер, діамагнітний та парамагнітний вклади в константу екранування. Одиниці вимірювання хімічного зсуву в спектроскопії ЯМР. Поняття про ізохронні, хімічно (не)еквівалентні, магнітно (не)еквівалентні ядра. Еталонні речовини в спектроскопії ЯМР та вимоги до них, шкали хімічних змещень. Залежність хімічного зсуву від будови речовин (на прикладі  $^1\text{H}$ -ЯМР та  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Магнітно-анізотропні групи, їх вплив на навколишні ядра. Кільцеві ароматичні токи, їх вплив на резонанс навколишніх ядер. Використання хімічного зсуву в структурних дослідженнях. Кореляційні таблиці хімічних зсувів.

#### **Тема 15. Основні характеристики ЯМР спектрів. Константа спін-спінової взаємодії.**

Спін-спінова взаємодія, її прояв в спектрах ЯМР. Мультиплетність сигналів ЯМР. Правила розщеплення ЯМР сигналів першого порядку. Константи спін-спінової взаємодії (КССВ), їх класифікація в залежності від кількості зв'язків між магнітними ядрами. Позначення спінових систем. Типовий вигляд сигналів ЯМР спінових систем AX, AB, AMX, ABC, AA'BB', AA'XX'. ЯМР Магнітних ядер в діастереотопних групах. Ефекти вищого порядку в спектрах ЯМР. Залежність КССВ від геометрії молекул. Формула Карплуса. Аналіз типових спектрів ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ . Знаходження та практичне використання параметрів ЯМР для дослідження складу та будови хімічних сполук. Опис спектра. Хімічні зсуви для інших ядер. Спектроскопія ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Константи спін-спінової взаємодії ядер  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Розрахунок хімічних зсувів  $^{13}\text{C}$  за правилом адитивності. Аналіз спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Практичні аспекти отримання спектрів ЯМР.

## Теоретичні відомості

### Загальна характеристика спектроскопічних методів дослідження

При дослідженні складу і будови речовин широко використовуються різні фізичні методи дослідження. Найбільш важливими з них є ультрафіолетова (УФ), інфрачервона (ІЧ) спектроскопія і спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), мас-спектрометрія. Ці методи використовують для контролю чистоти хімічних сполук, ідентифікації, встановлення структури, дослідження різних видів ізомерії, кількісного аналізу суміші, визначення констант дисоціації кислот і основ, дослідження кінетики хімічних реакцій і т.д.

При дії ЕМ випромінювання на молекулярну систему відбувається взаємодія випромінювання з молекулами, яке кількісно виражається в неоднаковому ослабленні інтенсивності пропущеного речовиною випромінювання в різних ділянках ЕМ спектра (табл.1). Дослідження такої взаємодії є предметом спектроскопії.

Таблиця 1.

#### Шкала електромагнітного випромінювання

<i>Електромагнітне випромінювання</i>						
<i>E, кДж/моль (E, eV)</i>	1198 (10)	300	120 (10 <sup>-1</sup> )	10 (10 <sup>-3</sup> )	10 <sup>-2</sup> (<10 <sup>-6</sup> )	
<i>Хв.число, см<sup>-1</sup></i>	10 <sup>5</sup>	5*10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>-2</sup>
<i>Довжина хвилі</i>	10 100нм	400нм	800нм	300мкм	300мм	200м

→  
*Енергія зменшується, довжина хвилі збільшується*

<i>Спектральна область</i>	М'яке т рентгенівське випромінювання	Ультрафіолетова (УФ)	Видима	Інфрачервона (ІЧ)	Мікрохвильова	Короткі радіохвилі
<i>Причина поглинання, випромінювання</i>	Переходи внутрішніх електронів в атомах	Переходи валентних електронів		Колівальні переходи молекул	Обертальні переходи молекул	Спінові переходи ядер і електронів

Здатність поглинати ЕМ випромінювання є загальною властивістю всіх молекул. Область поглинання називається смугою. Сукупність смуг поглинання даної молекули називається спектром поглинання, який є характерним для неї і точно не відтворюється ніякими іншими молекулами, навіть дуже схожого будови.

Пропускання  $T$  - величина, рівна відношенню інтенсивностей ЕМ випромінювання, що пройшло через поглинаючу речовину ( $I$ ) і падаючого на неї ( $I_0$ ). Як правило, виражають у %.

$$T = \frac{I}{I_0} * 100\%$$

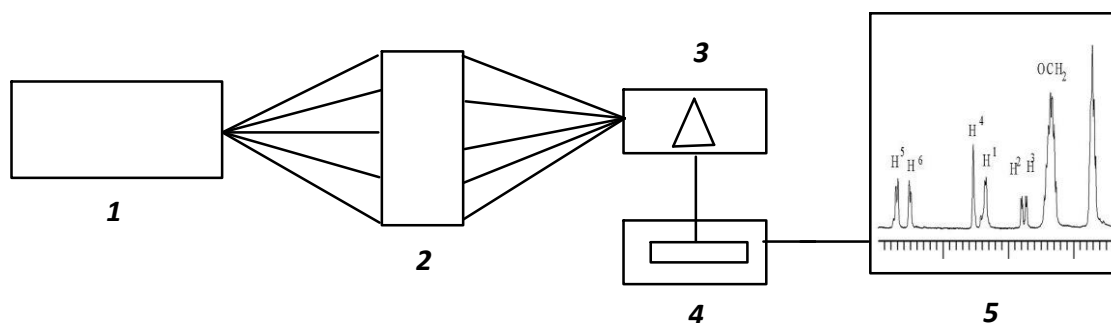
Оптична щільність  $A$  ( $D$ ) ( $D$  від англ. density – щільність; а  $A$  від англ. absorbance - поглинання) - величина, рівна  $\lg$  величини, зворотної пропусканню

$$A = \lg I_0/I$$

Згідно закону Ламберта-Бугера-Бера оптична щільність прямо пропорційна концентрації речовини  $C$  (моль/л), що поглинає, товщині поглинаючого шару  $l$  (см) і коефіцієнту екстинкції  $\epsilon$  (л/моль\*см) (або молекулярному коефіцієнту поглинання).

$$D = \epsilon cl$$

Для отримання спектру поглинання зразок речовини поміщають між джерелом і приймачем електромагнітного випромінювання (рис. 1): Приймач (4) вимірює інтенсивність  $I$  випромінювання, що пройшло через зразок (2), порівняно з початковою інтенсивністю  $I_0$ , перетворює світлову енергію в електричні сигнали, що надходять на реєструючий пристрій (5) з допомогою якого проводиться запис сигналів у вигляді спектру.



*Рис.1. Загальна схема отримання УФ-, ІЧ-, ЯМР-спектрів:*

*1) джерело випромінювання зУФ спектром; 2) кюветне відділення; 3) монохроматор; 4) приймач; 5) реєструючий пристрій*

## ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ

До електронної спектроскопії відносять вивчення спектрів в УФ, видимій та ІЧ областях; енергія випромінювання, яку поглинає речовина, витрачається на збудження валентних електронів і їх перехід в збуджений стан.

### УФ СПЕКТРОСКОПІЯ

При роботі в УФ області як джерело світла використовується воднева лампа і кварцова оптика. Запис УФ спектру проводиться для розведеного розчину в кварцових кюветах (1-40 мм). Подібні кювети зі скла застосовують для запису спектрів у видимій області світла.

Спектроскопія в УФ і видимій областях вивчає переходи між молекулярними рівнями, утвореними електронами валентних оболонок атомів в молекулах. Енергія таких переходів становить 120-1198 кДж / моль (1.77-6.2 еВ), що відповідає  $\lambda = 100-800$  нм. УФ область ЕМ випромінювання ділиться на дві частини:

- на ближню від 200 до 400 нм ;
- далеку (або «вакуумну»), від 100 до 200 нм.

Термін «вакуумна» застосовують тому, що повітря має смуги поглинання, що лежать в даній області, і тому необхідно застосовувати вакуумні спектрометри. Звичайні лабораторні спектрометри вимірюють поглинання в діапазоні 200-800 нм.

Незабарвлені речовини поглинають випромінювання в УФ області спектра, а забарвлені сполуки у видимій частині спектру. УФ спектр являє собою графік і записується у вигляді залежності молярного коефіцієнта поглинання ( $\epsilon$ ) (або логарифма  $\lg \epsilon$ ) від довжини хвилі ( $\lambda$ ).

Смуги УФ поглинання зазвичай дуже широкі, тому що кожному енергетичному рівню відповідають численні підрівні, пов'язані з коливанням молекули. Електронні спектри, зазвичай, складаються з декількох широких смуг (і не мають вузьких піків) у вигляді безперервної кривої.

### Розчинники для УФ спектроскопії

Електронні спектри знімають у будь-яких розчинниках. Найчастіше використовують 95% етиловий спирт, прозорий до 205 нм. Полярні розчинники стирають тонку структуру ліній поглинання. Цього можна уникнути, якщо використовувати в якості розчинника насичені вуглеводні (наприклад, циклогексан), які дозволяють розширити

діапазон вимірювань до 190 нм. Використовуваний розчинник підбирають так, щоб він не закривав потрібну область (рис.2).

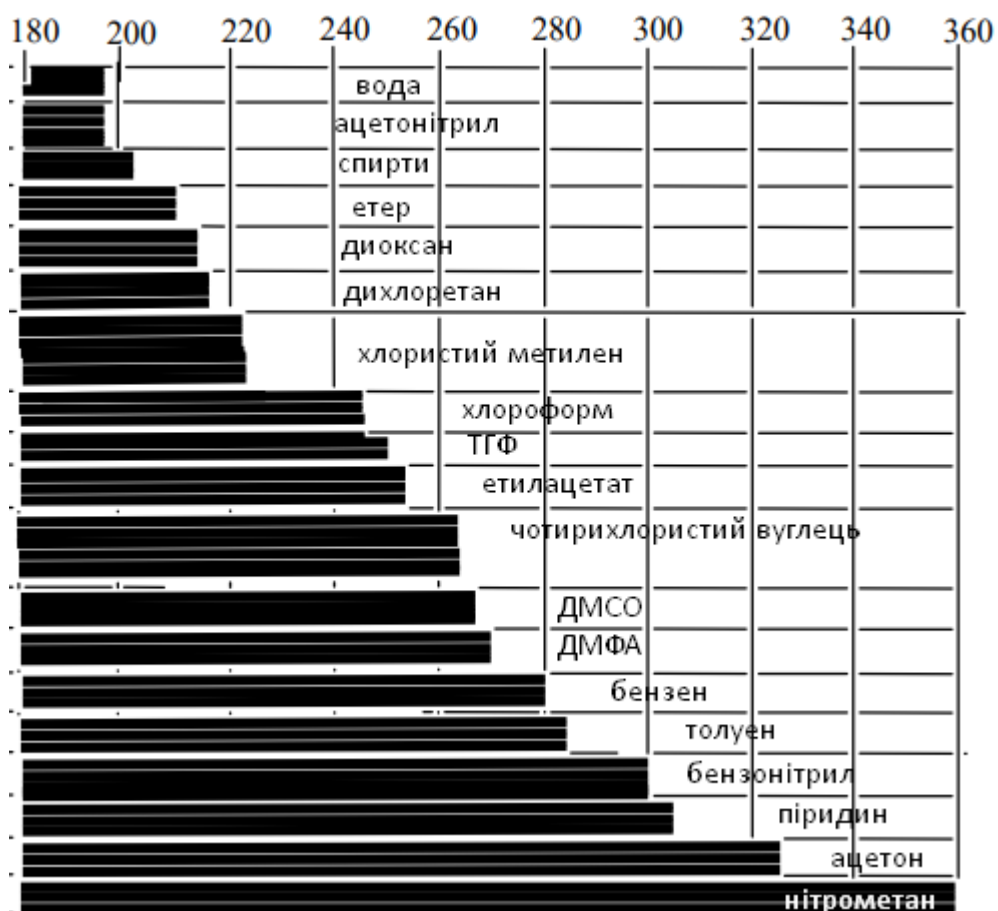


Рис. 2. Межі пропускання розчинників (в нм), що використовуються в УФ спектроскопії, при товщині шару 1 см.

### Хромофорні групи

Поява поглинання в області 200-800 нм пов'язана з наявністю в органічних молекулах кратних зв'язків або функціональних груп, що мають неподілені пари електронів.

Довжина хвилі, на якій відбувається поглинання світла речовиною, залежить від наявності в ньому певних подвійних зв'язків і від їх числа.

Групи атомів, що викликають поглинання в УФ і видимій областях спектру, називаються хромофорними; вони містять кратні зв'язки або атом з вільною парою електронів (C = O, NO, N = N).



### Класифікація електронних переходів

Можливі чотири типи електронних переходів в молекулах:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  (рис. 3). Електрони на незв'язуючих МО не беруть участь в утворенні зв'язків, тому відповідних їм розпушуючих орбіталей не існує.

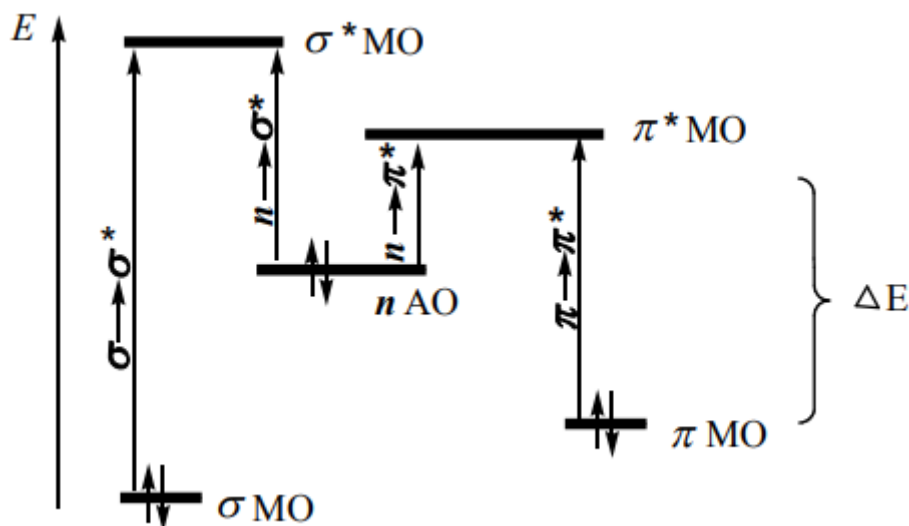


Рис.3. Типи електронних переходів при поглинанні світла

Поглинання світла молекулою здійснюється вибірково: поглинаються ті кванти світла, енергія яких дорівнює різниці енергій ( $\Delta E$ ) між орбіталями основного і збудженого станів. Чим менша ця різниця, тим з більшими довжинами хвиль поглинається світло (рис. 4).

Найбільша енергія потрібна для здійснення  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  електронного переходу. Тому сполуки, у яких є тільки  $\sigma$ -зв'язок, наприклад алкани і циклоалкани, поглинають в області довжин хвиль менше 170 нм. Характеристичні смуги для них з'являються в «вакуумній» УФ області (тобто при  $\lambda < 200$  нм). Вони не поглинають світло в робочому інтервалі серійних УФ спектрометрів (200-800 нм), і тому можуть використовуватися в якості розчинників при знятті УФ спектрів інших сполук.

Для  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів, які характерні для сполук з кратним зв'язком, потрібна менша енергія; вони лежать у видимій та ближній УФ областях (200-800 нм).

Переходи  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  здійснюються з АО основного стану на відповідні МО. Перехід  $n \rightarrow \sigma^*$  характерний для O, N, S і галогенвмісних сполук, проявляється в ближній УФ області ( $\sim 200$ -250 нм). Перехід  $n \rightarrow \pi^*$  є забороненим, якщо електрони перебувають на чистій p-орбіталі,

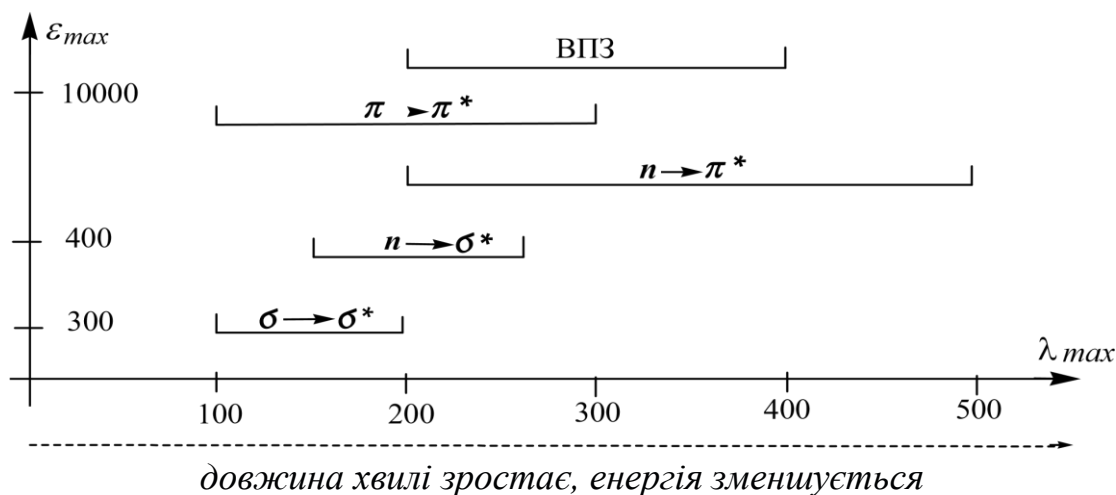


Рис.4. Положення та інтенсивність смуг поглинання різних типів електронних переходів в УФ-спектрах.

тому його інтенсивність завжди низька (характерний для карбонільних сполук). Зазвичай,  $n$ -орбіталі лежать вище  $\pi$ -орбіталі, тому смуга  $n \rightarrow \pi^*$  є найбільш довгохвильовою в спектрі поглинання (вимагає найменшої енергії, рис. 4).

Здатність поглинати світло являє собою сумарну властивість всіх зв'язків молекули в цілому. Однак, деякі смуги поглинання в УФ спектрі можна віднести до електронних переходів в окремих структурних фрагментах молекули (хромофорах).

#### Батохромний зсув

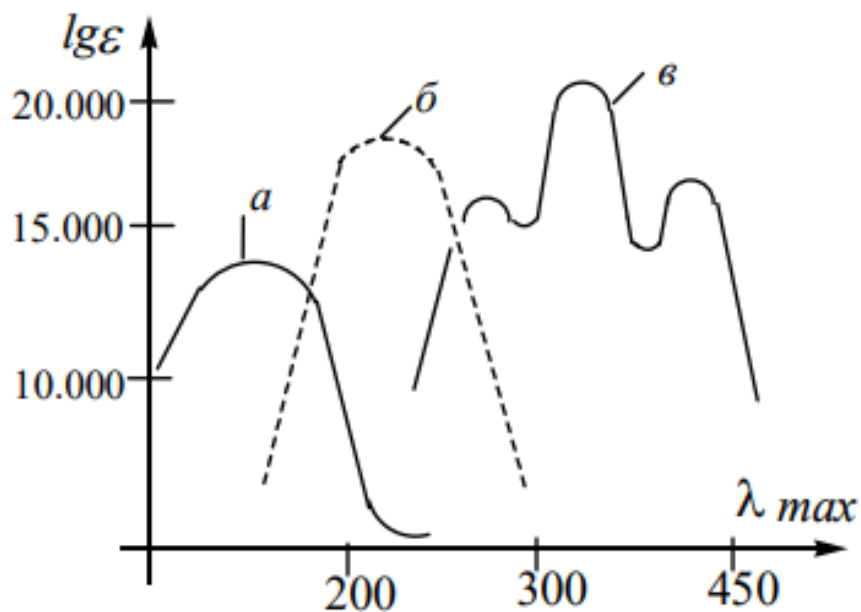


Рис.5.УФ-спектри а) бутена, б) бутадієна-1,3, в)  $\beta$ -каротина

У молекулах зі спряженими хромофорами (полієни, ариени) збільшення делокалізації  $\pi$ -електронів зумовлює зменшення енергії переходу, порівняно з неспряженими системами. Смуги поглинання, зумовлені  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами мають більшу інтенсивність ( $\epsilon \geq 10\,000$ ) і зміщені в більш довгохвильову частину спектру (батохромний зсув). Так, поглинання у бутена-1 відбувається в області 130 нм, бутадієну при 217 нм, а  $\beta$ -каротину (з одинадцятьма спряженими подвійними зв'язками) в області 430 нм (рис. 6).

Батохромний зсув викликають також електронодонорні замісники.

### Внутрішньомолекулярне перенесення заряду

Поява в спектрі деяких інтенсивних смуг пов'язано з внутрішньомолекулярним переносом заряду (ВПЗ). Такі переходи супроводжуються зміщенням електронної щільності від електронодонорних груп до електроноакцепторних в межах однієї молекули. Смуги ВПЗ відносяться до числа найбільш інтенсивних смуг. Приклад: ВПЗ в молекулі *p*-нітроаніліна

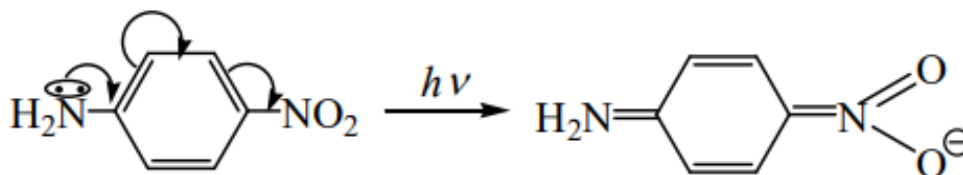


Рис. 6. Схема внутрішньомолекулярного перенесення заряду

### Інтенсивність електронних переходів. Ефект розчинника

Переходи  $n \rightarrow \pi^*$  мають значно нижчу інтенсивність ніж  $\pi \rightarrow \pi^*$  (і ВПЗ). Для  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів інтенсивність максимуму смуги має порядок від 10 000 і вище, а для заборонених від 200 до кількох тисяч. Для  $n \rightarrow \pi^*$ -смуг характерні значення від декількох одиниць до декількох сотень.

Відрізнити  $n \rightarrow \pi^*$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходи можна за напрямком зміщення максимуму поглинання (правило Мак-Конеллі) при переході від неполярних розчинників (наприклад, гептан, чотирихлористий вуглець) до полярних (спирт, вода). Для  $n \rightarrow \pi^*$  переходу в цьому випадку спостерігається «синій» або гіпсохромний зсув (в сторону коротких хвиль), а для  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу частіше «червоний» або

батохромний (довгохвильовий) зсув. Ефект розчинника для  $n \rightarrow \pi^*$  переходу можна спостерігати на прикладі ацетону (табл. 2).

Таблиця 2.

Ефект розчинника для  $n \rightarrow \pi^*$  переходу в ацетоні.

Розчинник	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
$\lambda_{max}$ , нм	279	277	270	264.5

Самим надійним критерієм віднесення смуги до  $n \rightarrow \pi^*$  переходу за участю незв'язуючих електронів є її зникнення в кислих середовищах (табл. 3).

Таблиця 3.

Порівняльна характеристика електронних переходів

Тип переходу	Опис			
	структура смуг	вплив полярності розчинника	Кисле середовище	положення смуги в спектрі, $\lambda_{max}$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$				дальня УФ-обл, від 100 до 200 нм, $\epsilon$ 200-300
$\pi \rightarrow \pi^*$	помітна в більшості розчинників; набір коливальних смуг для C=C зв	Переходи зсуваються в батохромну область (червону)	не впливає	середня і ближня УФ-область, від 130 до 300 нм (залежно від C=C звязку) $\epsilon_{max}$ 10.000
$n \rightarrow \pi^*$	чітка в неполярних розчинниках; розмазана в полярних; набір коливних смуг C=O зв	Переходи зсуваються в гіпсохромну (синю) область	зникає	ближня УФ-область чи видима; від 250 до 500 нм, $\epsilon_{max}$ 10-400 (низька)
$n \rightarrow \sigma^*$				середня УФ-область, від 190 до 250 нм,

## ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ОСНОВНИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### Алкани і циклоалкани

Можливі лише  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходи. Розчини цих сполук прозорі в УФ і видимій областях спектра. Відповідні їм смуги лежать в області вакуумного ультрафіолету: для метану  $\lambda_{\max} = 125$  нм (рис. 7), а для етану  $\lambda_{\max} = 135$  нм. УФ спектри алканів не інформативні.

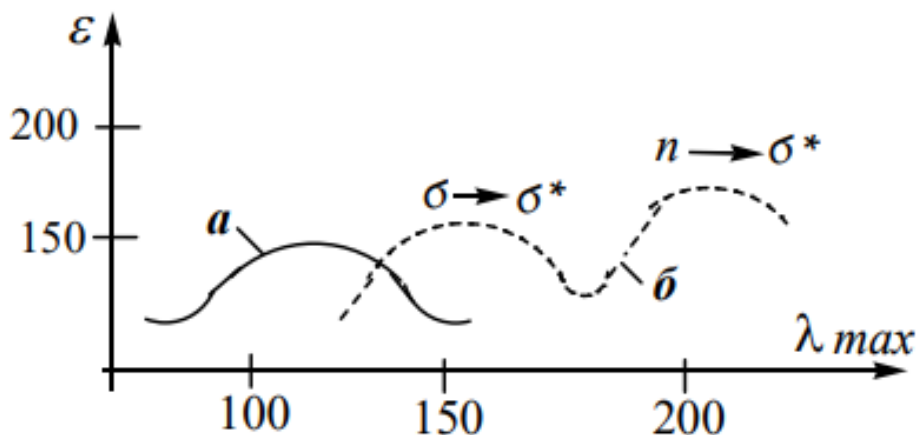


Рис.7. УФ-спектри а) метана; б) йодоформа

Циклопропан має смугу 190 нм, що пояснюється деякою ненасиченістю тричленого кільця.

Таблиця 4.

Смуги поглинання алканів і насичених сполук з гетероатомами

Сполука	Смуги поглинання			
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		$n \rightarrow \sigma^*$	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon$
CH <sub>4</sub>	125			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	135			
CH <sub>3</sub> Cl	150		173	2.3
CH <sub>3</sub> Br			204	2.3
CH <sub>3</sub> I	150-210		258	3.3
CH <sub>3</sub> OH	150		183	2.18
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	150		184	3.0
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	173		213	2.8
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	199		227	2.9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	192	3.9	225	2.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	210	2.5	229	2.2

У галогеналканах, спиртах, амінах і ефірах є вільна пара електронів, тому поряд з  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходом з'являються більш довгохвильові смуги, зумовлені  $n \rightarrow \sigma^*$  переходом (табл. 4). Однак смуги мають низьку інтенсивність, а отже також малоінформативні, наприклад, спектр йодоформа (рис. 7).

### Ненасичені сполуки

Ненасичені вуглеводні з ізольованими подвійними або потрійними зв'язками мають інтенсивну смугу поглинання, зумовлену  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом в області 160-195 нм з коефіцієнтом екстинкції 6.000-12.000. Етилен поглинає при 163 нм. Присутність алкільних замісників в молекулі етилену призводить до незначного зсуву максимуму смуги в довгохвильову частину спектру на кілька нм, що можна спостерігати в спектрі метилетилена (173 нм), диметилетилена (177 нм) і бутилетилена (179 нм) (рис. 8, табл. 5).

Положення смуги поглинання в спектрі залежить також від характеру розташування замісників при подвійному зв'язку (цис-175 нм, транс- 177 нм).

Ацетилен характеризується  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом при 173 нм; сполуки типу  $RC \equiv CH$  характеризуються максимумом при 187 нм, а типу  $RC \equiv CR$  при 190.5 нм.

Наявність атома галогену при подвійному зв'язку проявляється у вигляді довгохвильового зсуву  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу (від 163 до 197 нм), викликаного резонансним ефектом.

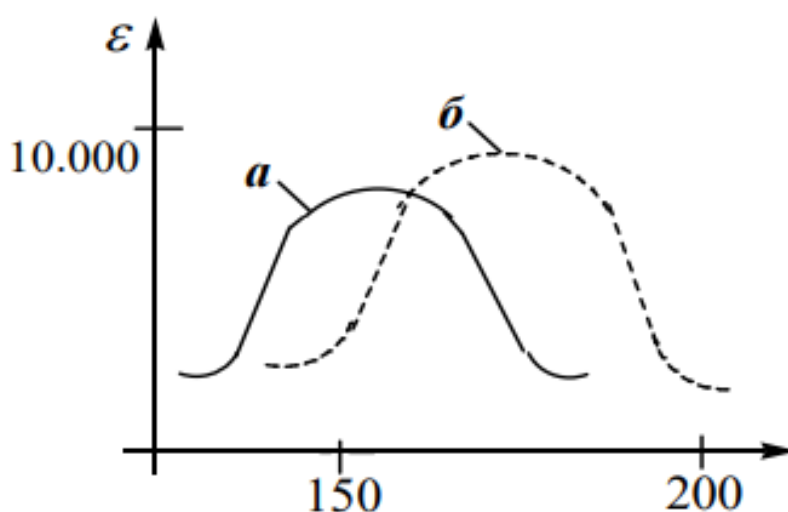


Рис. 8. УФ-спектри а) етилена б) пропілетилена (бутена-1)

Таблиця 5.

Смуги поглинання ненасичених вуглеводнів та їх похідних

Сполука	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \varepsilon$	Сполука	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \varepsilon$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	163	>1	<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	175	4.3
$\text{C}_1\text{CH}=\text{CH}_2$	185	-	<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	177	4.1
$\text{C}_1\text{C}=\text{CH}_2$	192	-	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	173	>1
$\text{C}_1\text{C}=\text{CHC}_1$	196	-	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	187	-
$\text{C}_1\text{C}=\text{CC}_1\text{C}_1$	197	-	$\text{RC}\equiv\text{CR}$	190.5	3.0
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	173	4.2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	4.32
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	175	4.2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	258	4.32
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	179	4.0	$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_3$	265-320	-

Спряження декількох подвійних зв'язків викликає батохромний зсув смуг з одночасним збільшенням інтенсивності не менше ніж в два рази на кожну пару пов'язаних кратних зв'язків - гіперхромний ефект (рис.9).

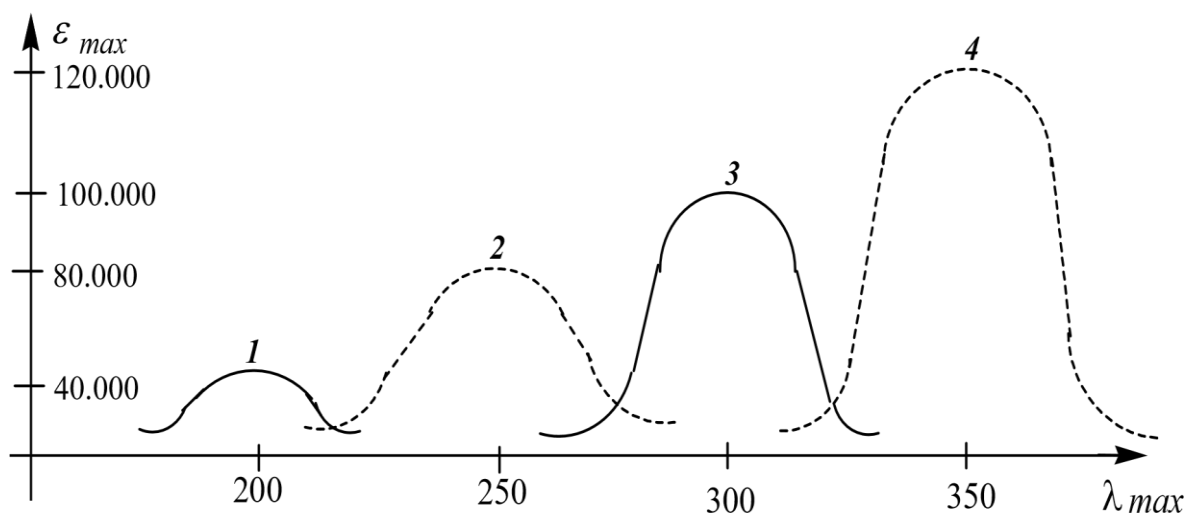


Рис. 9. Зміщення і збільшення інтенсивності довгохвильової смуги при збільшенні довжини ланцюга спряжених зв'язків в сполуках типу  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$  1)  $n=1$ , 2)  $n=2$ , 3)  $n=3$ , 4)  $n=4$

Для спектрів більшості полієнів характерно поява додаткових піків на основній смузі поглинання, т.з. коливної структури (спектр диметиліоктатетраєна, рис. 10 б).

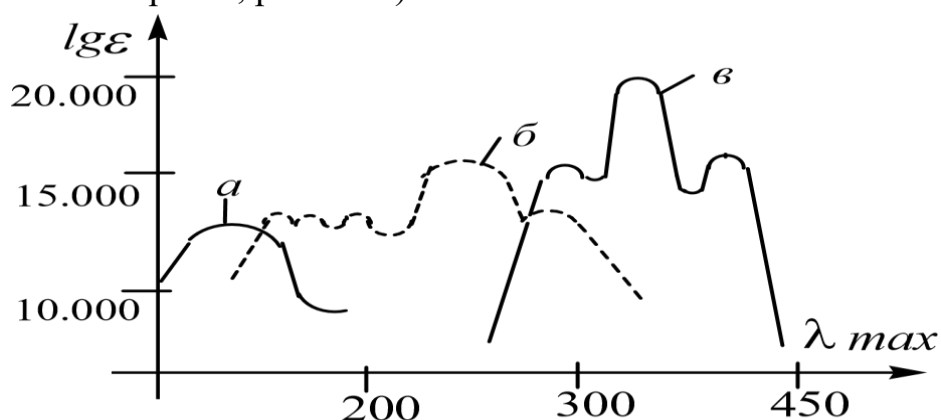


Рис. 10. УФ-спектри а) бутадієн-1,3; б) диметиліоктатетраєна; в)  $\beta$ -каротина

При подовженні полієнового ланцюга довжини хвиль закономірно збільшуються від 217 нм в бутадієну-1,3 до 320 нм для диметиліоктатетраєна. У довгих полієнових ланцюгів смуги поглинання потрапляють вже в видиму область, тобто сполука стає забарвлена, наприклад,  $\beta$ -каротин (містить одинадцять  $C=C$  зв'язків) поглинає у видимій області (рис. 11в).

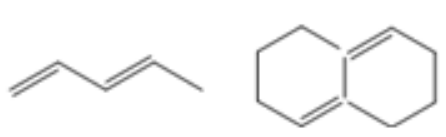
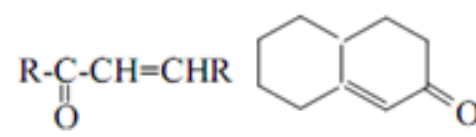
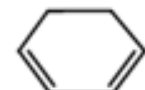
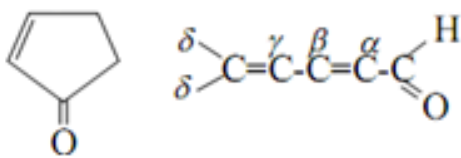
Заміна в полієновому ланцюгу фрагмента  $-C=C-$  на  $-C\equiv C-$  практично не впливає на положення смуги поглинання, але викликає зменшення інтенсивності. Наприклад, бутадієн-1,3 має  $\lambda_{max} = 217$  нм і  $\epsilon = 21\ 000$ , а вінілацетилен  $CH_2 = CH-C\equiv CH$  має  $\lambda_{max} = 219$  нм і  $\epsilon = 6\ 500$ .



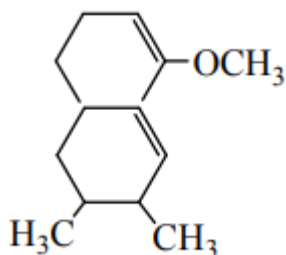
**Правило Вудворда для передбачення положення смуги поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів заміщених дієнів**

Таблиця 6.

Правила Вудворда і Фізера про положення смуг поглинання спряжених дієнів і ненасичених спряжених кетонів в спиртових розчинах

Спряжені дієни	Спряжені ненасичені кетони																																																											
<p>Початкова структура: аліфатична 217, циклічна 214 нм</p> 	<p>Початкова структура: ненасичений кетон з відкритим ланцюгом чи шестичленним циклом</p> 																																																											
<p>Початкова моноциклічна структура 253 нм</p> 	<p>Циклічна з п'ятичленним циклом 202 нм, ненасичені альдегіди 207 нм</p> 																																																											
Додаткові інкрименти замісників	Додаткові інкрименти замісників																																																											
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>\alpha</math></th> <th><math>\beta</math></th> <th><math>\gamma</math></th> <th><math>\sigma</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-OAc</td> <td>0нм</td> <td>10</td> <td>12</td> <td>18</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>-алкіл цикл зал.</td> <td>5нм</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>-OAlk Cl</td> <td>5нм</td> <td>35</td> <td>30</td> <td>17</td> <td>31</td> </tr> <tr> <td>-екзоцикліч. C=C зв..</td> <td>5нм</td> <td>35</td> <td>30</td> <td></td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>-S Alk</td> <td>30нм</td> <td>25</td> <td>30</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Збільш. на один C=C зв.</td> <td>30нм</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>-N(Alk)<sub>2</sub></td> <td>60нм</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> <td>68</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\sigma$	-OAc	0нм	10	12	18	18	-алкіл цикл зал.	5нм	6	6	6	6	-OAlk Cl	5нм	35	30	17	31	-екзоцикліч. C=C зв..	5нм	35	30		50	-S Alk	30нм	25	30			Збільш. на один C=C зв.	30нм	5	5	5	5	-N(Alk) <sub>2</sub>	60нм							68	68	68	68			30	30	30	30
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\sigma$																																																								
-OAc	0нм	10	12	18	18																																																							
-алкіл цикл зал.	5нм	6	6	6	6																																																							
-OAlk Cl	5нм	35	30	17	31																																																							
-екзоцикліч. C=C зв..	5нм	35	30		50																																																							
-S Alk	30нм	25	30																																																									
Збільш. на один C=C зв.	30нм	5	5	5	5																																																							
-N(Alk) <sub>2</sub>	60нм																																																											
		68	68	68	68																																																							
		30	30	30	30																																																							
-OAc	0нм	Алкіл або цикл. зал.	10	12	18	18																																																						
-алкіл цикл зал.	5нм	OCOCH <sub>3</sub>	6	6	6	6																																																						
-OAlk Cl	5нм	OAlk	35	30	17	31																																																						
-екзоцикліч. C=C зв..	5нм	-OH	35	30		50																																																						
-S Alk	30нм	-Br	25	30																																																								
Збільш. на один C=C зв.	30нм	Екзоцикл. C=C зв.	5	5	5	5																																																						
-N(Alk) <sub>2</sub>	60нм	Збільшення цикла -внутрішнє																																																										
		-зовнішнє	68	68	68	68																																																						
			30	30	30	30																																																						

Вудворд ввів правило для передбачення положення смуг поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів заміщених дієнів. Для розрахунку довжини хвилі за вихідний вибирається: для *s*-транс-положення (гетероаннулярний дієн) 217 нм (або 214 нм, якщо в циклі), для *s*-цис-положення (гомоаннулярний дієн) 253 нм і до цих значень додаються інкременти замісників (табл. 6).



**Приклад.** Сполука має *s*-транс дієнову систему в циклах (214нм), два залишки від циклів ( $2 \times 5$ нм), один замісник  $\text{OCH}_3$  (5нм) і два алкільних замісника  $\text{OCH}_3$

$$(2 \times 5 \text{ нм}). \lambda_{\text{теор}} 214 + (5 \times 5 \text{ нм}) = 239 \text{ нм}; \lambda_{\text{експ.}} = 240 \text{ нм.}$$

### Карбонільні сполуки

В карбонільних сполуках (альдегіди, кетони, карбонові кислотита їхпохідні) можливі 4 типи переходів:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Карбонільна група аліфатичних альдегідів і кетонів поглинає в УФ спектрі в двох областях: перша -  $\lambda_{\text{max}}$  190 нм ( $\epsilon$ -2000  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), друга смуга ( $n \rightarrow \pi^*$ ) є найбільш характерною (рис.10).

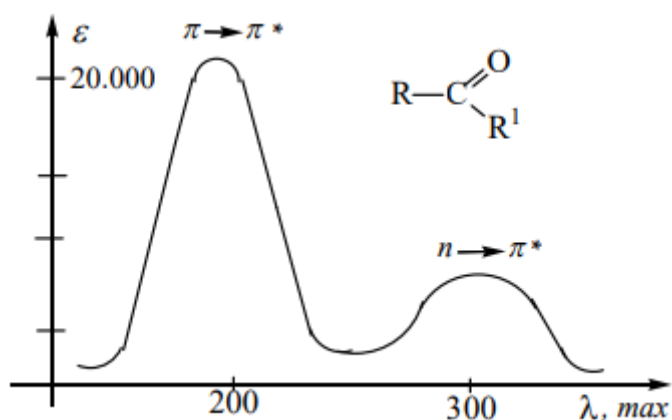


Рис. 10. Схема УФ спектра аліфатичного альдегіда або кетона

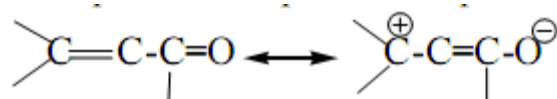
Особливості смуги  $n \rightarrow \pi^*$ :

- а) є найбільш довгохвильовою 270-300 нм;
- б) низька інтенсивність ( $\epsilon < 100$ , заборонений перехід);
- в) полярні розчинники викликають гіпсохромний зсув;
- г) зникає в кислому середовищі внаслідок блокування вільної пари електронів гетероатомом протонуванням.

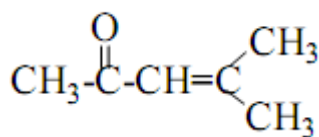
Положення смуг карбонільної групи залежить не тільки від розчинника, але і від природи замісника в системі  $R-CO-R^1$  (табл. 8). Збільшення розміру вуглеводневого радикала (або накопичення алкільних груп) призводить до батохромного зсуву і збільшення інтенсивності поглинання.

Зв'язана карбонільна група дає інтенсивну смугу поглинання в області 205-250 нм ( $\epsilon_{\max} \sim 10.000-20.000$ ) і слабку смугу  $n \rightarrow \pi^*$  переходу при 310-330 нм ( $\epsilon_{\max} \sim 100$ , визначається важко).

Довгохвильовий зсув  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу пов'язаний з різким зменшенням його енергії в умовах сполучення. Для ненасичених карбонільних сполук  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехід є переходом з перенесенням заряду і супроводжується зміною дипольного моменту:



Тому характер УФ спектрів таких сполук залежить від розчинника: полярні розчинники призводять до батохромного зсуву смуги  $\pi \rightarrow \pi^*$  і до гіпсохромного зсуву  $n \rightarrow \pi^*$  переходу (тобто до зближення смуг поглинання в спектрі). Це добре видно на прикладі оксиду мезитилу (рис.11, табл.7).



Таблиця 7.

Смуги поглинання оксиду мезитила

Розчинник	$\pi \rightarrow \pi^* \lambda_{\max}$ , нм	$n \rightarrow \pi^* \lambda_{\max}$ , нм
1. Гептан	230	327
2. Етанол	237	315
3. Вода	244	305

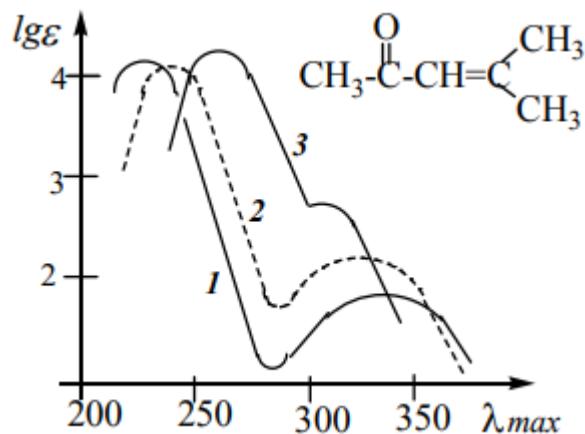


Рис.11. УФ спектр окису мезитила в різних розчинниках.

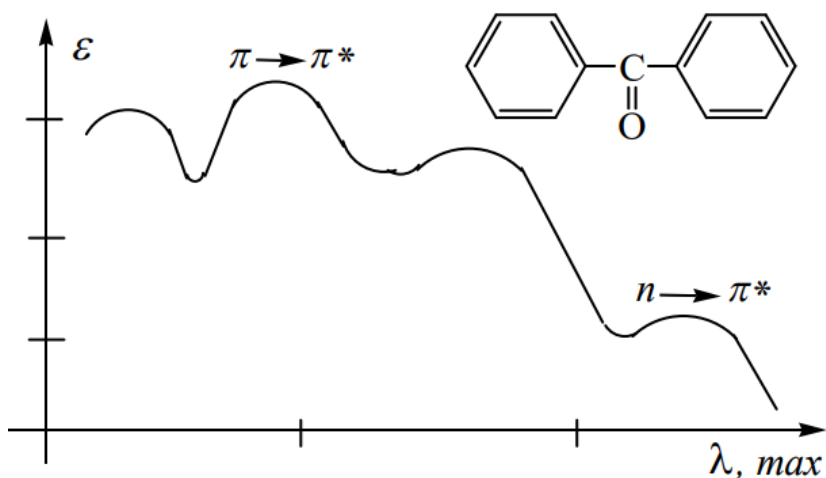
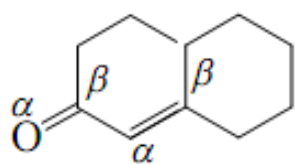


Рис.12. УФ спектр бензофенону.

Ці закономірності можна прослідкувати і на прикладі молекули бензофенону (рис. 12), в якій можна виділити дві незалежно поглинаючі системи: C=O групу і всю зв'язану систему в цілому. Довгохвильова смуга поглинання в молекулі бензофенону, характеризується низькою інтенсивністю, зумовлена  $n \rightarrow \pi^*$  переходом, локалізованим головним чином в C=O групі. Дуже інтенсивна смуга поглинання в короткохвильовій частині спектру відноситься до  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, збуджений електрон в якому делокалізований по всій молекулі.



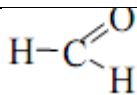
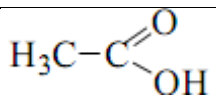
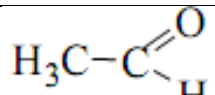
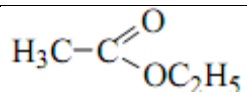
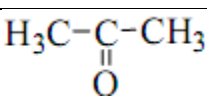
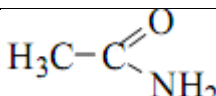
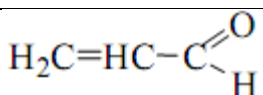
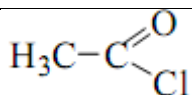
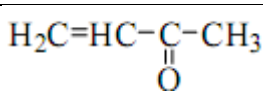
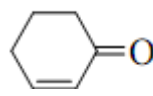
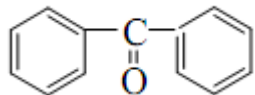
239 нм ( $\lambda_{\text{екс}}=241$  нм).

Для розрахунку положення максимуму смуги поглинання при введенні замісників в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених карбонільних сполуках, зазвичай, використовують правило Вудворда (табл. 6). Наприклад,  $\lambda_{\text{роз}}=215+2 \times 12$  нм ( $\beta$ ,  $\beta$ -замісників) =

Жирні кислоти мають слабкі максимуми в області 205 нм ( $\epsilon$  50). Спектри естерів мало відрізняються від спектрів відповідних кислот. Ангідриди, як і галогенангідриди кислот, поглинають в більш довгохвильовій області (табл. 8), що можна пояснити впливом на карбонільну групу (C=O) замісників, що містять неподілені пари електронів.

Таблиця 8.

Переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$  карбонільних сполук

Сполука	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Сполука	$n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$ (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$ (lg $\epsilon$ )		$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$ (lg $\epsilon$ )
			310	15		204	41
	193		292	12		204	50
	188	1,860	279	13		214	
	208	1000(4,6)	328	1,41		235	63
	215	10,000	322	10			
	225	10,500					
	235		260				

## Нітрогенвмісні сполуки

У амінах спостерігається дві смуги поглинання, що відносяться до  $n \rightarrow \pi^*$  переходу, які зміщуються в довгохвильову частину спектру при збільшенні числа замісників: метиламін (173 і 213 нм) (табл. 4), диметиламін (190 і 220 нм), триметиламін (199-227 нм). Приєднання аміногрупи до етиленової групи викликає батохромний зсув смуги на 40-50 нм і збільшення інтенсивності до 20.000.

Спектри нітрилу ( $C \equiv N$ ) нагадують спектри відповідних ацетиленових сполук, але смуги зміщені в короткохвильову область до 100-180 нм. Азосполуки ( $N=N$ ) мають малоінтенсивні смуги у видимій ( $\epsilon$  20-400) і УФ- (200 нм  $\epsilon$  1000) областях.

## Нітросполуки

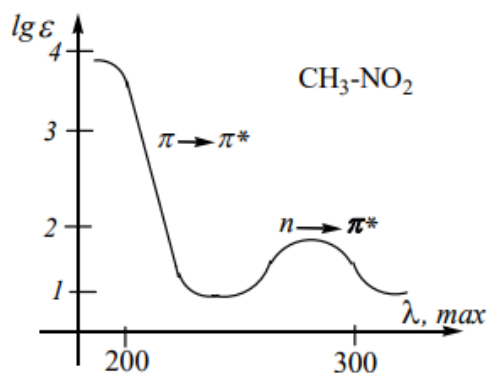


Рис. 13. УФ спектр нітromетану

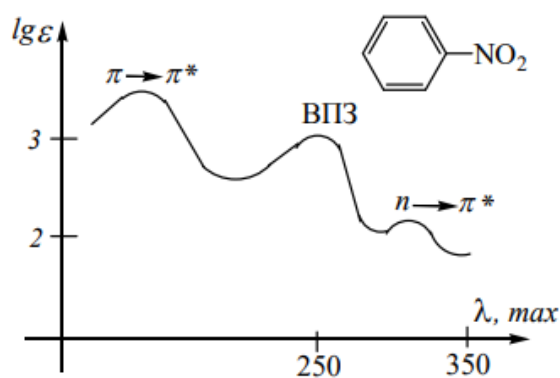


Рис. 14. УФ-спектр нітробензену

Нітроалкани дають дві смуги поглинання: смугу  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу (200 нм,  $\epsilon$  50 000) і смугу  $n \rightarrow \pi^*$  переходу (270 нм,  $\epsilon$  20-40), наприклад, спектр нітromетану (рис. 13). У нітроолефінах смуга  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу спостерігається в інтервалі 220-250 нм ( $\epsilon$  10 000). У нітробензені (рис. 14)  $n \rightarrow \pi^*$  переходу відповідає поглинання при 330 нм ( $\epsilon$  125). Смуга при 260 нм ( $\epsilon$  8000) відповідає переходу з перенесенням заряду (ВПЗ) від бензенового кільця до нітрогрупи. ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ).

## Ароматичні сполуки

Ароматичні сполуки легко ідентифікуються за УФ спектрами поглинання. В УФ спектрі бензену спостерігається три смуги:  $E_1$  - при 180 нм ( $\epsilon$  60 000),  $E_2$  - при 203 нм ( $\epsilon$  8000),  $B$  - сама довгохвильова з добре вираженою коливальною структурою в області 230-260 нм з максимумом поглинання при 256 нм ( $\epsilon$  200), що є найбільш характерною, так званою смугою бензенового поглинання (рис. 15). Дві останні смуги є забороненими для високосиметричних молекул, тому їх інтенсивність невелика (особливо довгохвильової  $B$ -смуги). Проте саме ця смуга найбільш характерна для бензенового хромофора. Відмінною рисою цієї смуги є наявність тонкої структури, обумовленої взаємодією з коливальними рівнями енергії.

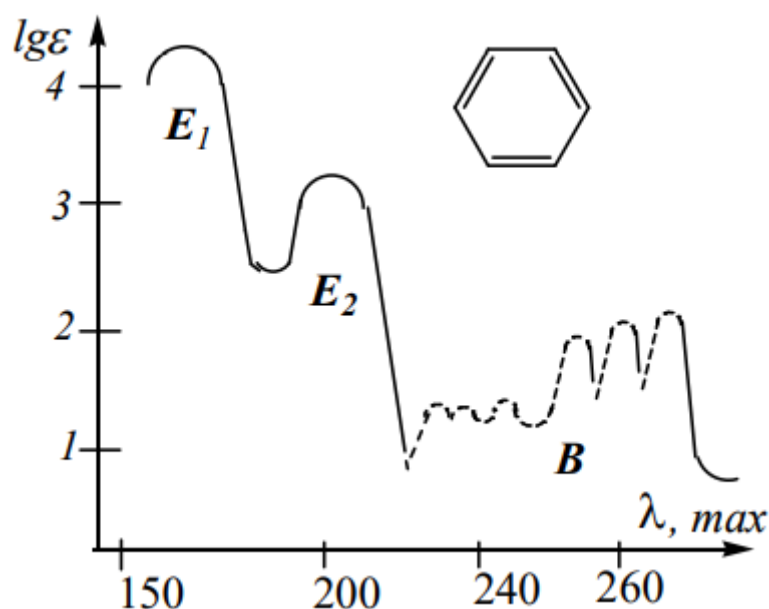
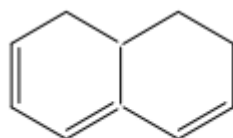


Рис.15. УФ спектр бензену

Введення в бензенове кільце алкільних замісників (рис. 16), галогенів (рис. 17) або заступників, що несуть кратні зв'язки або вільну пару електронів (рис. 18, 19) призводить до зсуву смуг поглинання в батохромну область. Це зумовлене  $p$ - $\pi$  спряженням (чи надспряженням) електронної системи бензенового кільця з вільною електронною парою гетероатома. При цьому зникає тонка структура  $B$ -смуги, а її інтенсивність зростає.

Наявність В-смуги відрізняє бензен (алкілбензени) від спряжених трієнових систем типу



$$\lambda_{max}=303, \epsilon_{max}=15.000$$

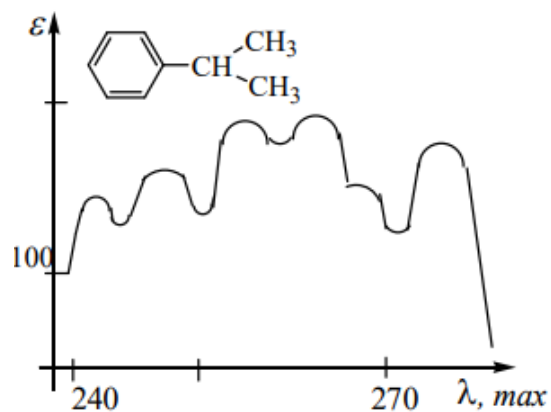


Рис.16. УФ спектр ізопропілбензену

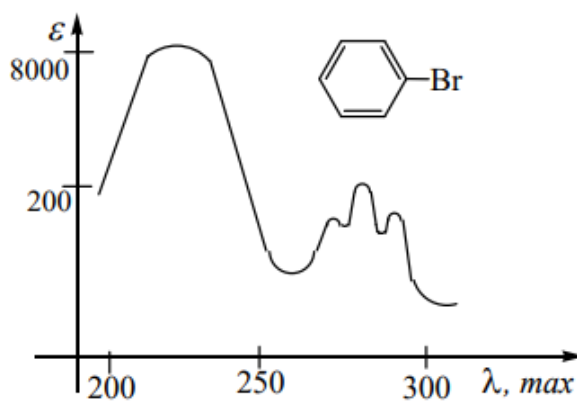


Рис.17. УФ спектр бромбензену

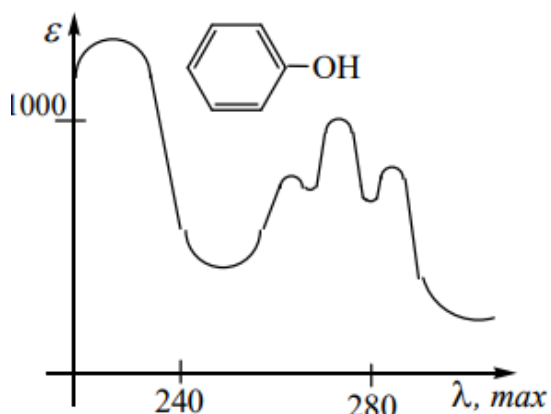


Рис.18. УФ спектр фенолу

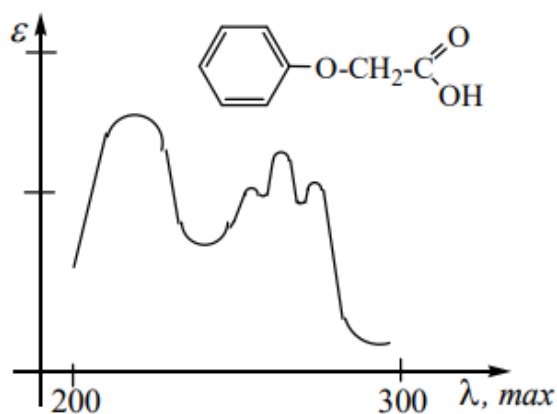


Рис.19. УФ спектр феноксиоцтової кислоти

Приєднання до бензенового кільця хромофора (ненасиченого угруповання – вільної, карбонільної, нітрогрупи і т.д.) сприяє сильному батохромному зсуву В-смуги (з 250 до 280 нм).



В табл. 9 наведені  $\lambda_{max}$  головних смуг поглинання монозаміщених бензенів в діапазоні 210-300 нм, що зумовлено делокалізацією  $\pi$ -електронів кільця і замісників.

Таблиця 9.

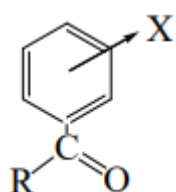
Вплив замісників в системі  $C_6H_5-X$  (в спирті)

X	$E_I$ смуга		$B$ смуга		X	$E_I$ смуга		$B$ смуга	
	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$		$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ , нм	$\epsilon_{max}$
-	203	7.400	256	200	OH	211	6.200	270	1450
CH <sub>3</sub>	206	7.000	261	225	SH	236	8.000	171	630
F	204	8.000	248	500	NH <sub>2</sub>	230	8.600	280	1430
Cl	210	7.400	264	190	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	244	12.000	282	750
Br	210	7.900	261	192	NO <sub>2</sub>	259	8.000	-	-

Таблиця 10.

Інкременти замісників в системі  $C_6H_5-X$  (правило Скотта)

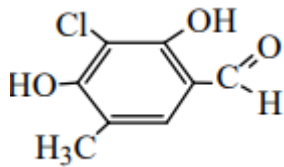
X	Alk	OH,OR	O <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> -	NHCOCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<i>орто</i> -	3	7	11	0	2	11	20	20
<i>мета</i> -	3	7	20	0	2	11	20	20
<i>пара</i> -	10	25	78	10	15	58	45	85



Для акцепторної групи C=O в ароматичній системі Скотт запропонував схему розрахунку положення смуги ВПЗ залежно від характеру і положення замісника X. Для розрахунку довжини хвилі за основу беруть  $\lambda_0$  залежно від замісника R і додають інкременти замісників X (табл.

10).

Якщо R- Alk,  $\lambda = 246$  нм, R-OH або R-OAlk  $\lambda=230$ , R-H  $\lambda=250$  нм.



Наприклад, для заміщеного бензену  
 $\lambda_{обч} = 250 + 7 + 0 + 25 + 3 = 285$ ,  $\lambda_{експ} = 287$  нм.

Наявність С=О групи в карбонільних похідних бензену зумовлює батохромний зсув смуги бензенового поглинання (рис.20, 21).

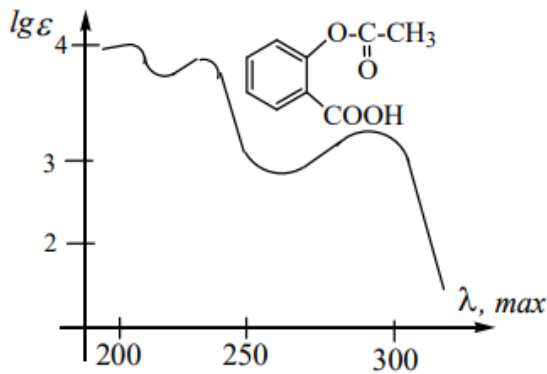


Рис.20. УФ спектр ацетилсаліцилової кислоти

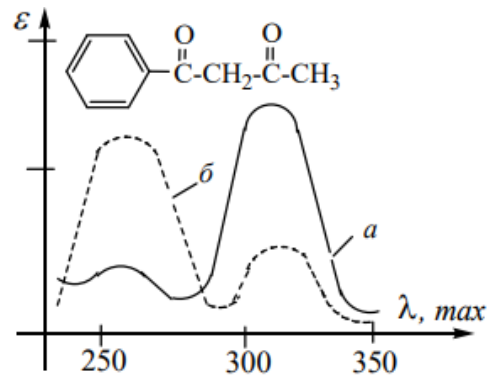


Рис.21. УФ спектр бензоїлацетата  
 а) в ефірі; б) в воді

Для дизамічених ароматичного ряду найбільше зміщення смуги бензенового поглинання в довгохвильову область відбувається у випадку *пара*- положення замісників, про що свідчать дані табл. 9 і спектри *n*-заміщених бензену на рис. 22-24.

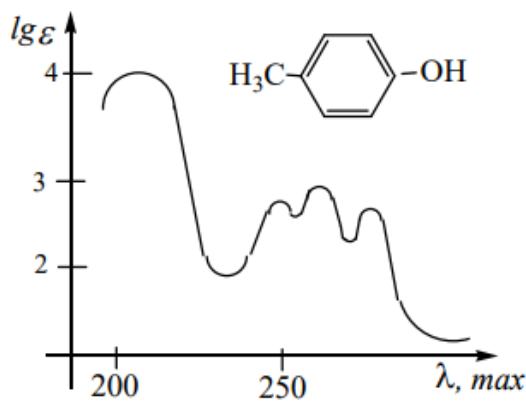


Рис. 22. УФ спектр крезола

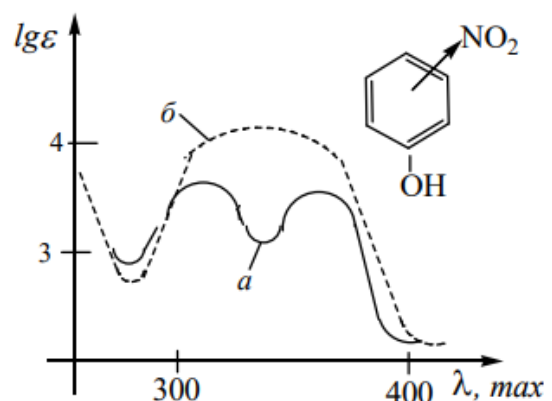


Рис. 23. УФ спектр (в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  
 а) о-нітрофенола,  
 б) п-нітрофенола)

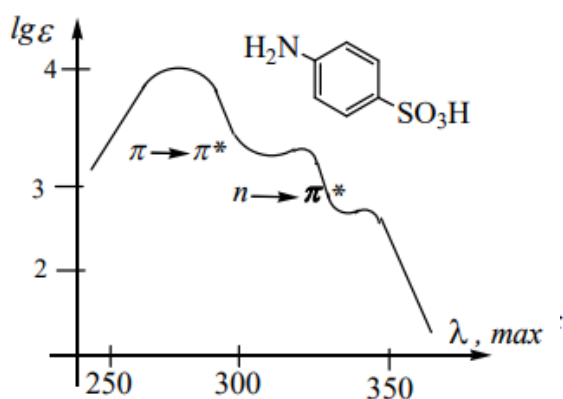


Рис. 24. УФ спектр сульфанілової кислоти (в розчині NaOH)

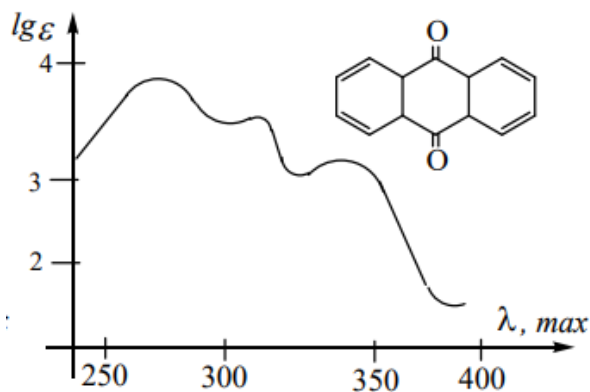


Рис. 25. УФ спектр атрахінона

На характер смуги поглинання істотно впливає просторовий фактор. Наприклад, для дифеніла характерна порівняно інтенсивна смуга поглинання  $\lambda_{max}$  259 (19000), яка маскує нормальну смугу  $\pi$ -електронної системи бензену с  $\lambda_{max}$  254 нм ( $\lambda=204$ ). Заміщення в *o*-положенні утруднює спряження між двома кільцями системи і спектр стає аналогічним спектру монозаміщеного бензену.

Якщо в бензеновій системі ланцюг спряження росте, то батохромний зсув смуги поглинання відбувається тим більше, чим довший ланцюг спряження. Це можна спостерігати на прикладі УФ спектрів антрахінона, дибензальацетона і метилового оранжевого (рис. 25-27). В цих сполуках відбувається зсув смуги поглинання з УФ області в видиму і як результат – сполука набуває забарвлення.

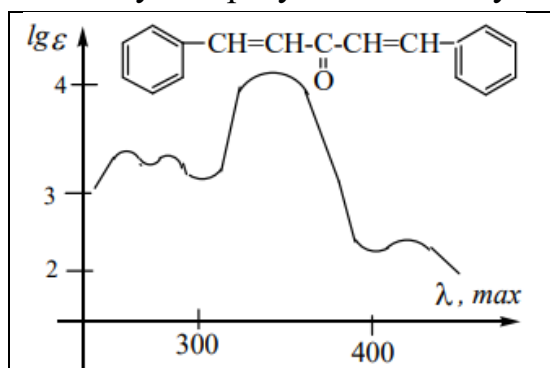


Рис. 26. УФ спектр дибензальацетона (в ізооктані)

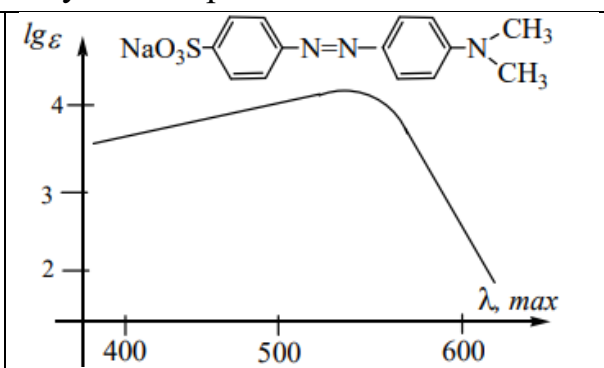


Рис. 279. УФ спектр метилового оранжевого (в HCl)

Отже, положення і інтенсивність смуги поглинання ароматичних сполук залежить від характеру і положення замісників в кільці і від величини ланцюга спряження.

## ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ

1. Що є предметом спектроскопії? Чим зумовлена поява спектру?
2. Що називається смугою і спектром поглинання?
3. Що являє собою шкала електромагнітного випромінювання?
4. Які спектри називаються електронними?
5. Які одиниці виміру електронних спектрів.
6. Що являє собою УФ спектр поглинання?
7. Значення УФ спектроскопії.
8. Які типи електронних переходів Ви знаєте? Чим вони обумовлені?
9. Назвіть інтервали поглинання УФ спектру вакуумної, видимої, ближньої і дальньої областей в шкалі електромагнітних випромінювань.
10. Який зсув називається батохромним? Чим він відрізняється від гіперхромного ефекту? Якими причинами обумовлені ці обидва ефекту?
11. Що таке «вакуум» ультрафіолет?
12. Від чого залежить інтенсивність смуги поглинання? Чому смуги поглинання в УФ спектрі широкі?
13. Який тип електронних переходів має найбільшу інтенсивність?
14. Чому  $\sigma\text{-}\sigma^*$  перехід потребує найбільшої кількості енергії? В якому інтервалі довжин хвиль він лежить?
15. У чому полягає суть законів Мак-Коннела, Ламберта-Бугера-Бера? В якому випадку ці закони не дотримуються?
16. Для яких сполук УФ спектр не є інформативним? Вкажіть причину.
17. Поясніть причину появи забарвлення у органічних сполук. Наведіть приклад.
18. Чому алкани і циклоалкани використовуються для зняття УФ спектрів в серійних спектрофотометрах? Як підібрати розчинник для зняття УФ спектра?
19. Чому розчини алканів і циклоалканов прозорі? Чому спектри цих сполук не інформативні?
20. Назвіть типи електронних переходів можливих для алканів і циклоалканів.
21. Чому смуги поглинання алканів і циклоалканов мають малу інтенсивність і лежать в дальній області УФ спектру?
22. Чому пропан має довжину поглинання 140, а циклопропан 190 нм?

23. Чим викликане зміщення і незначне збільшення інтенсивності смуг поглинання у наступних сполук:

- а) метан 125 нм, хлорметан 173, нм,
- б) метан 125 нм, метиловий спирт 183 нм,
- в) метан 125 нм, метиламін 213 нм,
- г) етан 135 нм, триетиламін 227 нм,
- д) метан 135 нм, діметилсульфід 229 нм,
- е) метан 125 нм, Бромметан 204 нм,
- ж) метан 125 нм, іодистий метил 258 нм.

Намалюйте спектри цих сполук на одному малюнку і вкажіть причини зміщення смуг поглинання.

24. Охарактеризуйте УФ спектр ненасичених вуглеводнів. Від чого залежить діапазон смуг поглинання цих сполук?

25. Вкажіть причини появи УФ спектру алкенів, дієнів, полієнів.

26. Як змінюються параметри УФ спектру для сполук типу  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$ ? Чим зумовлений цей ефект?

27. До яких змін в УФ спектрі призводить накопичення  $\text{C} = \text{C}$  зв'язків, поява електронодонорних замісників, заміна подвійного зв'язку на потрійний, поява галогену в ланцюзі? У чому причина таких змін?

28. Чому УФ спектри алкенів називають інформативними?

29. Чим відрізняються УФ спектри алканів і алкенів? Назвіть причину такої відмінності.

30. Використовуючи дані таблиць 5, 6 замалюйте спектри наступних сполук:

а) етилену, діхлоретилену, метилетилену, диметилетилену, бутадієну-1,3,

б) етилену, трихлоретилену, бутилетилену, декатетраєну-2,4,6,8,

в) ацетилену, алкілацетилену, діалкілацетилену, бутадієну.

Обґрунтуйте спостережуваний батохромний зсув.

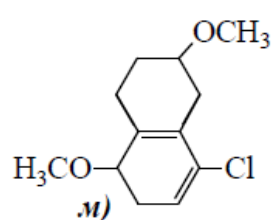
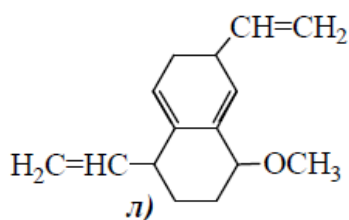
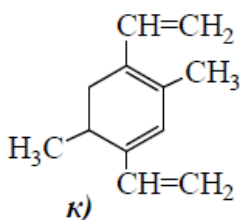
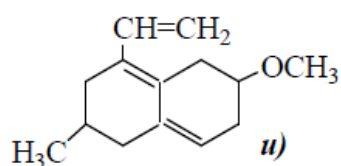
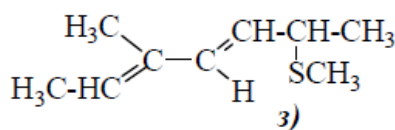
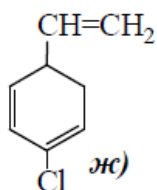
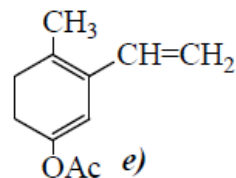
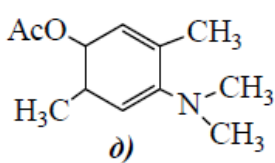
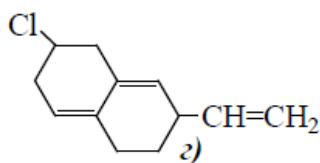
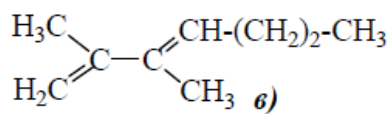
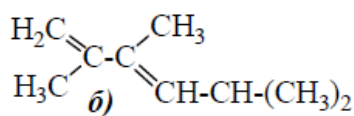
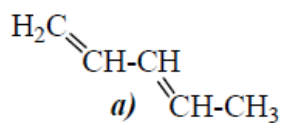
31. Як впливає полярність розчинника на зміщення смуг поглинання, відповідних переходам  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$ ?

32. Як можна встановити приналежність смуги в УФ-спектрі до  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  переходів?

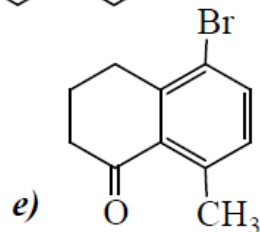
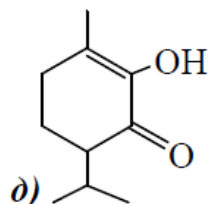
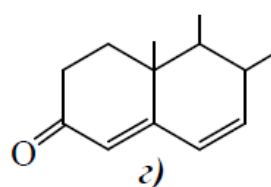
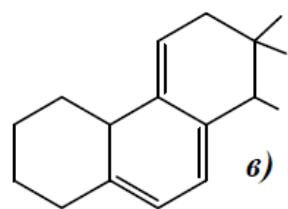
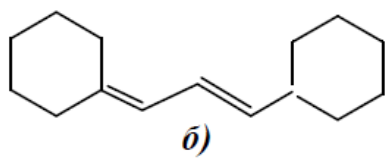
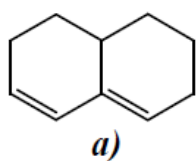
30. Охарактеризуйте УФ-спектр карбонільної сполуки.

31. У чому полягає суть правила Вудворда?

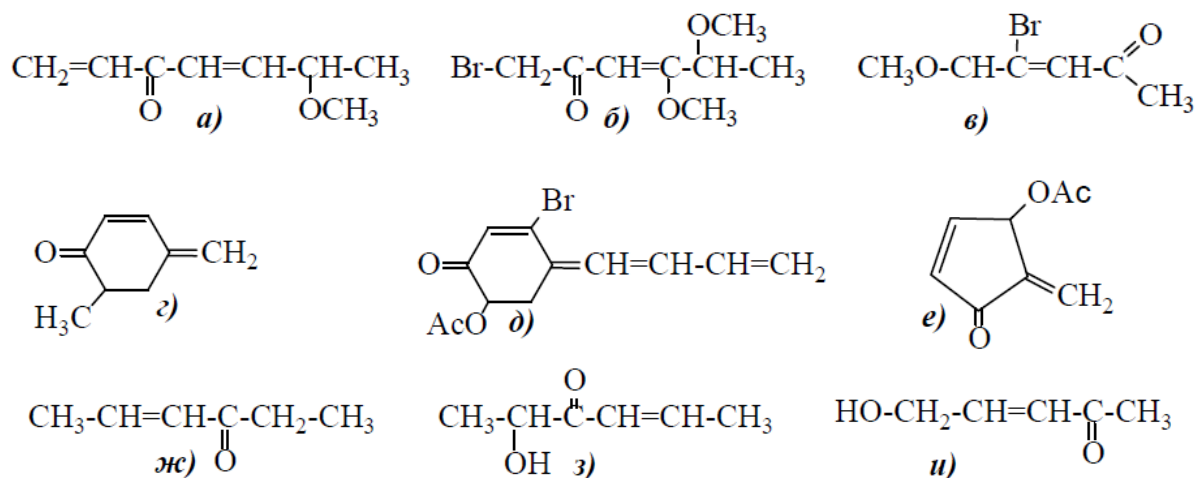
32. Використовуючи правило Вудворда (табл. 7) розрахуйте передбачувану довжину хвилі для наступних дієнів:



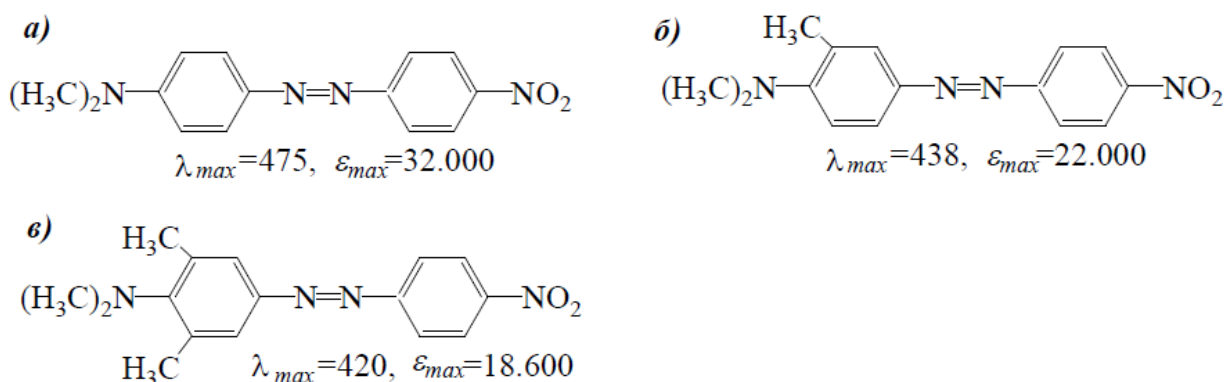
33. Наведені нижче сполуки в експериментально отриманих УФ спектрах мають головну смугу поглинання, положення якої знаходиться в точній відповідності зі значеннями, розрахованими теоретично за правилом Вудворда. Які ці експериментальні значення? (Зверніться до таблиць 7, 10.)



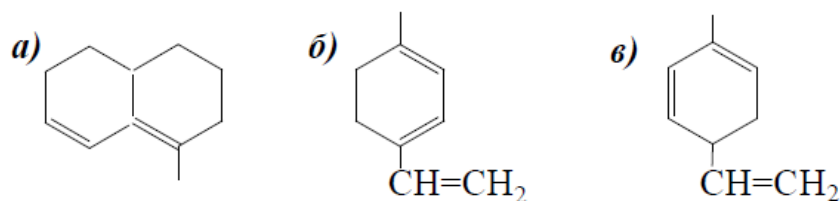
34. Розрахуйте довжину хвилі ( $\lambda_{обч}$ ) за правилом Вудворда і Фізера (табл. 7) для наведених нижче ненасичених карбонільних сполук:



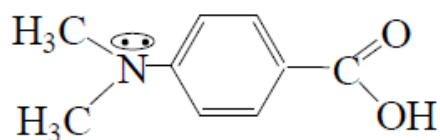
35. Поясніть зміни в електронному спектрі (в спирті) при переході від сполуки (а) до сполук (б) і (в)



36. Обчисліть  $\lambda_{max}$  електронних спектрів поглинання (в спирті) для наступних дієнових вуглеводнів.



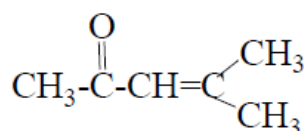
37. Поясніть зміни, що відбуваються в електронному спектрі поглинання п-діалкіламінобензойної кислоти при зміні розчинника.





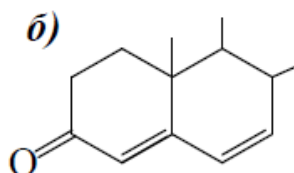
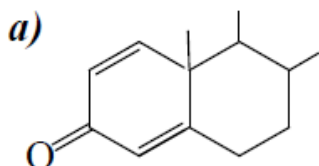
- а) етер  $\lambda_{\max}=277$  нм,  $\epsilon_{\max} = 20600$   
 а) етанол  $\lambda_{\max}=288$  нм,  $\epsilon_{\max} = 19000$   
 а) соляна кислота  $\lambda_{\max}=270$  нм,  $\epsilon_{\max} = 960$ .

38. Визначте, якому з розчинників (ізооктану, метанолу або воді) відповідають дані двох смуг поглинання окису мезітила. Поясніть зміни, що відбуваються в спектрі.



Розчинник	Для першої смуги $\lambda_{\max}$ (ε)	Для другої смуги $\lambda_{\max}$ (ε)
1	230 (12000)	321 (38)
2	237 (11000)	315 (57)
3	243 (10000)	309 (100)

39. Експериментально отримані наступні дані за електронними спектрами поглинання:  $\lambda_{\max} = 241$  нм,  $\epsilon = 18.000$ . На підставі цього виберіть один з двох можливих ізомерів, відповідь обґрунтуйте.



40. При вивченні кето-енольної таутомерії в ацетооцтовому естері і ацетилацетоні методом УФ спектроскопії були отримані наступні результати для найбільш інтенсивного максимуму в УФ спектрі (наведені в таблиці)

Розчинник	Ацетооцтовий естер		Ацетилацетон	
	$\lambda_{\max}$	(ε)	$\lambda_{\max}$ (ε)	(ε)
Гексан	244	8.100	269	12.100
Етер	244	5.100		
Етиловий спирт	246	1.900	273	10.500
Вода	255	120	277	1.900

а) Яка природа цього переходу і як можна передбачити його положення, виходячи з родоначальної структури? В обох випадках варто виходити з однакових структурних інкрементів. Яке співвідношення існує між полярністю використовуваних розчинників і спостережуваним зміщенням?

б) Які інші переходи в УФ спектрі можуть спостерігатися для цих двох сполук? Вкажіть приблизно їх положення та інтенсивність. Чому ці переходи менше підходять для вивчення кето-енольної рівноваги, ніж згаданий вище?

41. За допомогою УФ спектроскопії вивчають орієнтацію при альдольній конденсації бутанону з різними аліфатичними альдегідами. У всіх випадках альдольну конденсацію проводять при повільному додаванні альдегіду до кетону, який взятий у великому надлишку, потім здійснюють повну кротонізацію. Отримують такі результати:

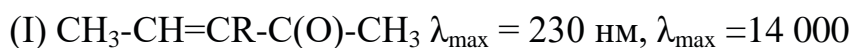
а) при конденсації бутанону з етаналем кінцевий продукт містить в УФ спектрі інтенсивну смугу при 230 нм з плечем 222 нм. Метод ГРХ дає два піки; за допомогою точної аналітичної фракційної перегонки вдається виділити два ізомери.

б) в разі пропаналу отримують також два піки на ГРХ, але ці піки не відповідають ізомерам. Цей продукт кротонової конденсації містить інтенсивну смугу в УФ спектрі при 230 нм з плечем 223 нм.

в) при конденсації бутанону з ізобутаналем продукт кротонізації містить в УФ спектрі інтенсивну смугу при 230 нм з плечем 222 нм і нову слабку смугу при 287 нм, яка відсутня в попередніх випадках. В результаті перегонки отримують три ізомери. Ізомер, що має смугу при 287 нм, в чистому вигляді дає для цієї смуги  $\lambda_{\max}$  200 нм.

Поясніть ці різні експериментальні результати. Ідентифікуйте різні продукти, отримані в кожному випадку, і уточніть їх характеристики в УФ спектрі.

42. Поясніть зміни в УФ-спектрі при переході від кетона (I) до кетона (II):



Який висновок можна зробити на основі цих даних?

43. Вивчення УФ спектрів ряду ароматичних сполук в області вище 200 нм дає наступне положення різних смуг поглинання:

а) бензен 180 нм, 200 нм ( $\epsilon=7\ 000$ ), 260 нм ( $\epsilon=200$ ),

- б) метилбензен 185 нм, 205 нм ( $\epsilon=7\ 000$ ), 265 нм ( $\epsilon=200$ ).
- в) дифеніл 206 нм ( $\epsilon=50\ 000$ ), 246 нм ( $\epsilon=20\ 000$ ),
- г) п-,п-диметилдифеніл 210 нм ( $\epsilon=50\ 000$ ), 255 ( $\epsilon=20\ 000$ ),
- д) м-, м-диметилдифеніл 210 нм ( $\epsilon=50\ 000$ ), 255 нм ( $\epsilon=20\ 000$ ),
- е) о-,о-диметилдифеніл 265 нм ( $\epsilon=500-700$ ).

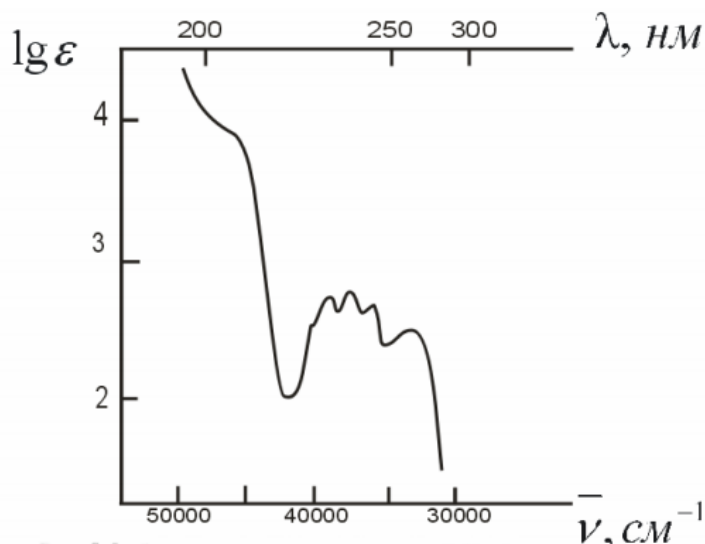
Поясніть послідовну зміну спектрів наведених сполук порівняно зі спектром бензену.

44. Використовуючи дані табл. 9, 10 зарисуйте УФ спектри:

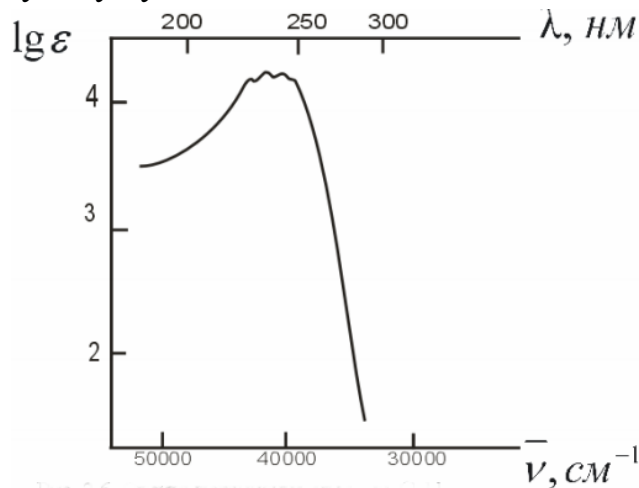
- а) бензену і флуорбензену,
- б) толуену і аніліну,
- в) фенолу і вінілбензену,
- г) хлорбензену і нітробензену.

Поясніть зміни в спектрах цих сполук.

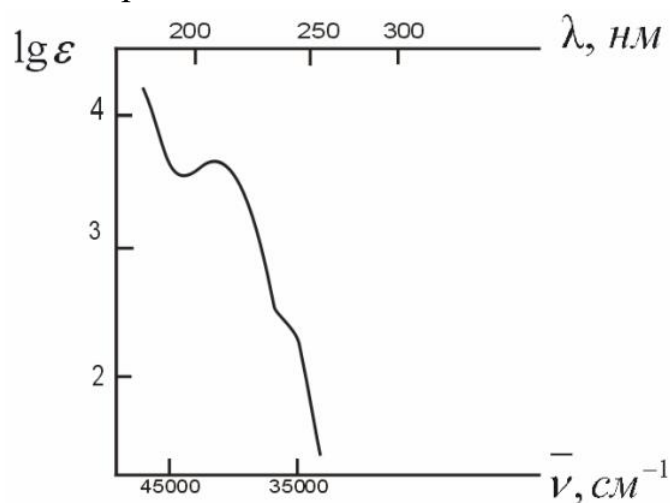
45. Передбачити будову молекули  $C_9H_{10}O$  за виглядом УФ спектра.



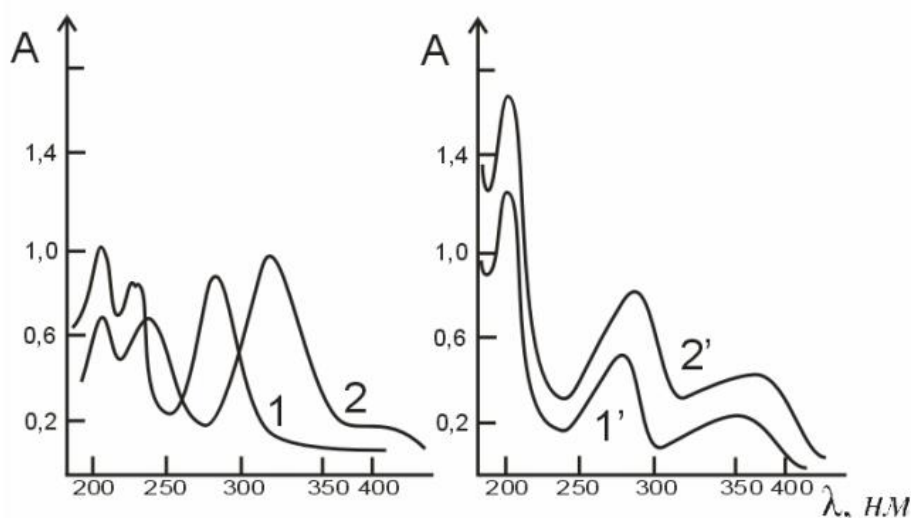
46. Встановити будову вуглеводню  $C_8H_{14}$  за виглядом УФ спектра



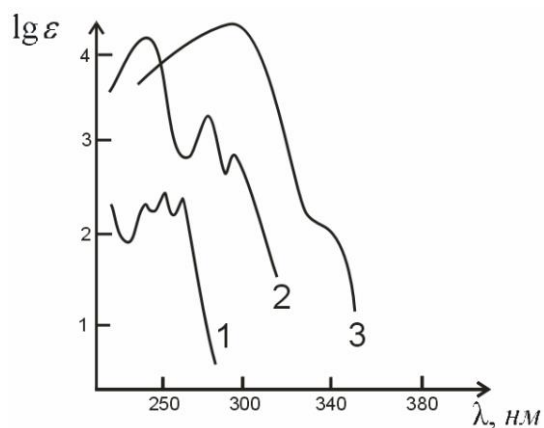
47. Вуглеводень  $C_{10}H_{12}$  має УФ-спектр, поданий нижче. Висловити міркування щодо його будови, коли відомо, що він легко гідрується з поглинанням еквімолярної кількості водню.



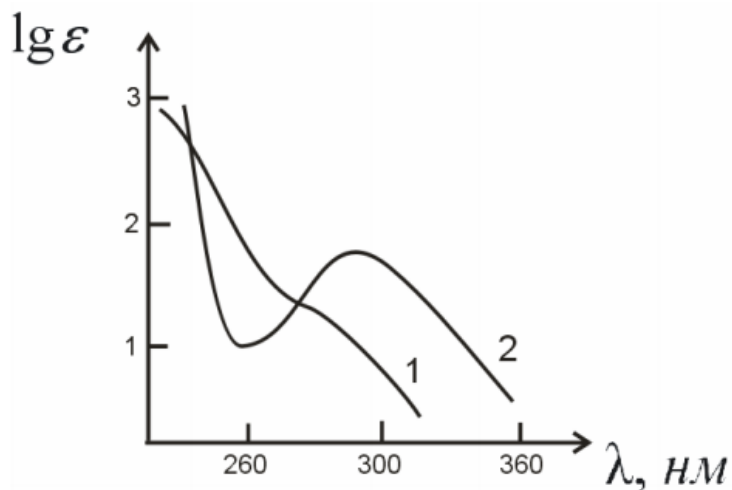
48. На рисунку наведені УФ-спектри о- і п-нітрофенолу в ізооктані (I і I') і етанолі (2, 2'). Якому ізомеру відповідає кожна пара?



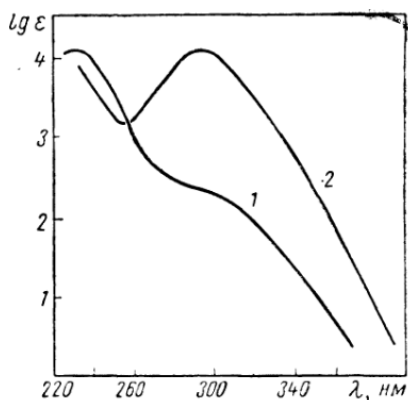
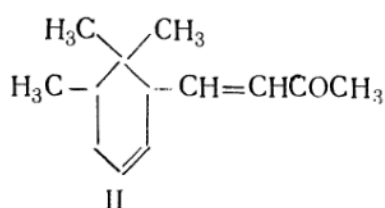
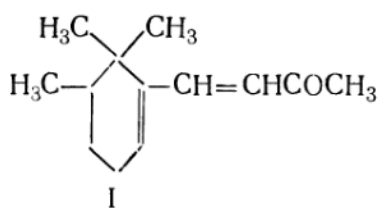
49. На рисунку наведені спектри поглинання пропенілбензолу ( $C_6H_5CH=CHCH_3$ ), алілбензолу ( $C_6H_5CH_2CH=CH_2$ ) і I-фенілпентадієну-1,3 ( $C_6H_5CH=CH-CH=CHCH_3$ ). Якій сполуці належить кожна крива поглинання?



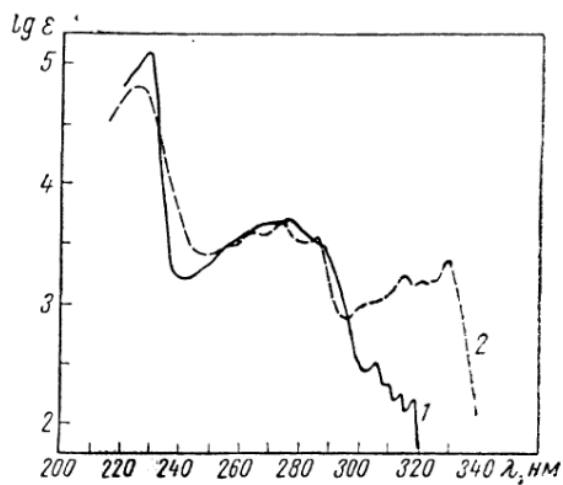
50. На рисунку наведені спектри поглинання 2-бутилнітрату ( $C_4H_9ON_2$ ) і 2-нітробутану ( $C_4H_9NO_2$ ). Якій сполуці належить кожна крива поглинання?



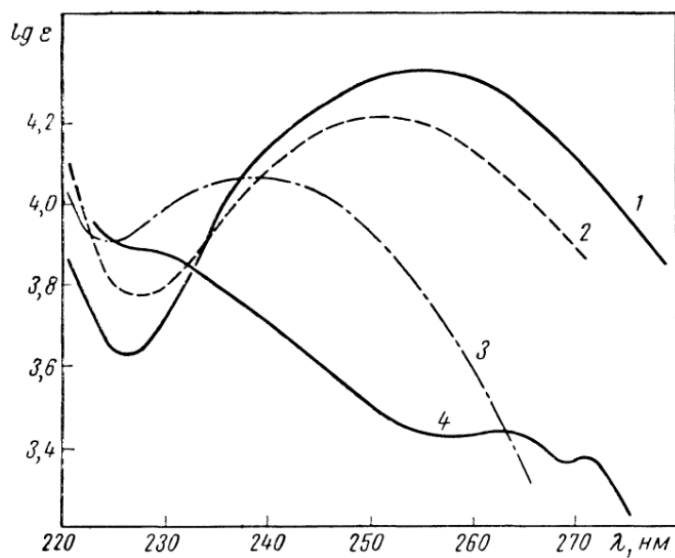
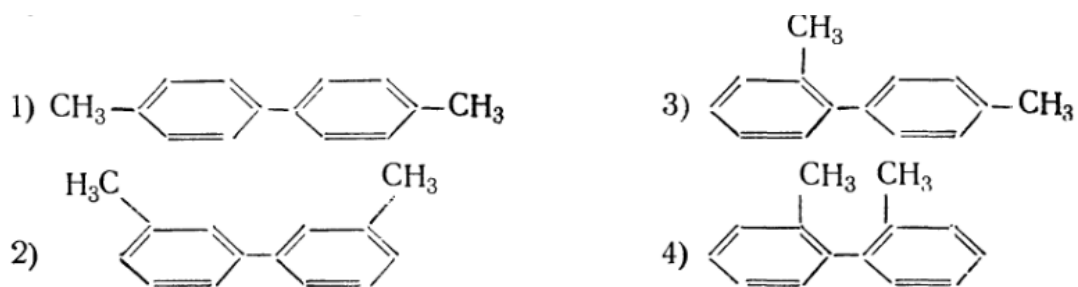
51. Яка з кривих наведених на рисунку належить  $\alpha$ -ірону (I) і  $\beta$ -ірону (II)?



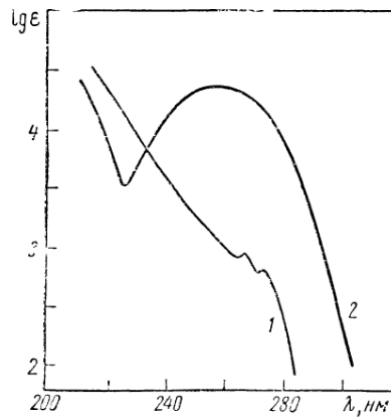
52. На рисунку наведені спектри  $\beta$ -нафтолу і 2-нафтілкарбінолу. Якій сполуці належить кожна крива?



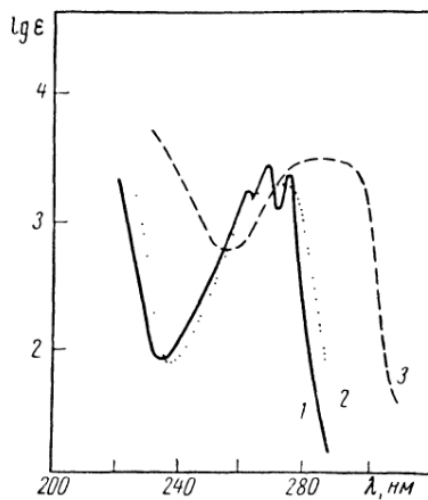
53. Поясніть відмінності в наведених на рисунку спектрах наступних диметилдифенілів:



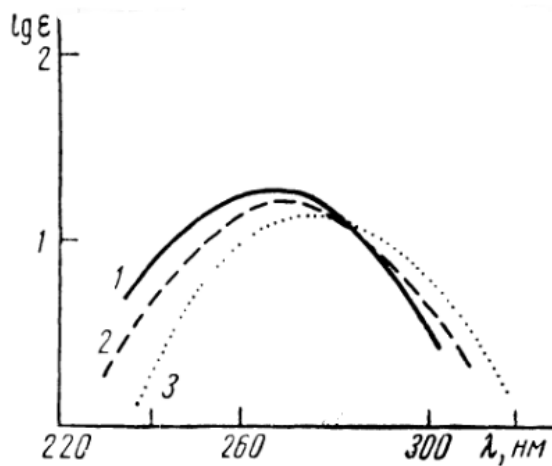
54. На рисунку приведені спектри 2,2'-дихлордифеніл 1,4'-дихлордифенілу. Якій сполуці відповідає кожна крива?



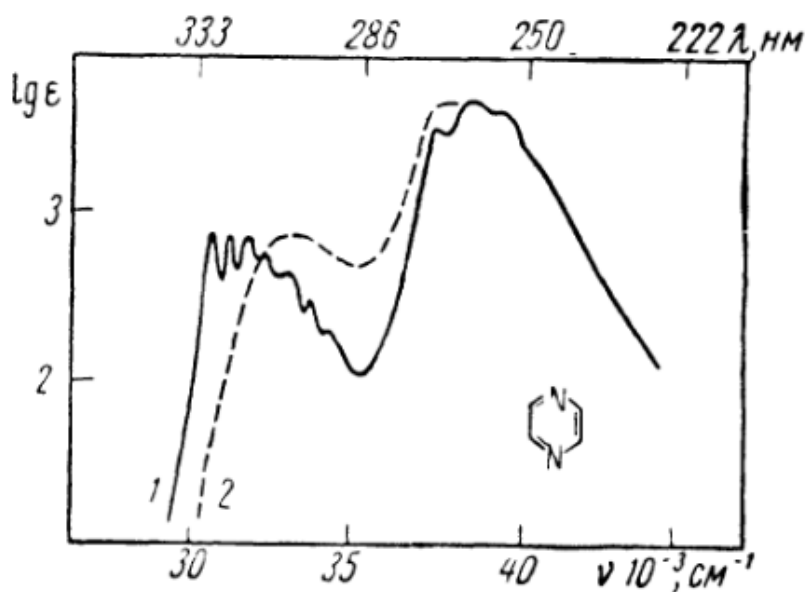
55. На рисунку приведені спектри поглинання фенолу в розчині гексану, спирту і в лужному розчині. Визначите, якому розчиннику відповідає кожна крива.



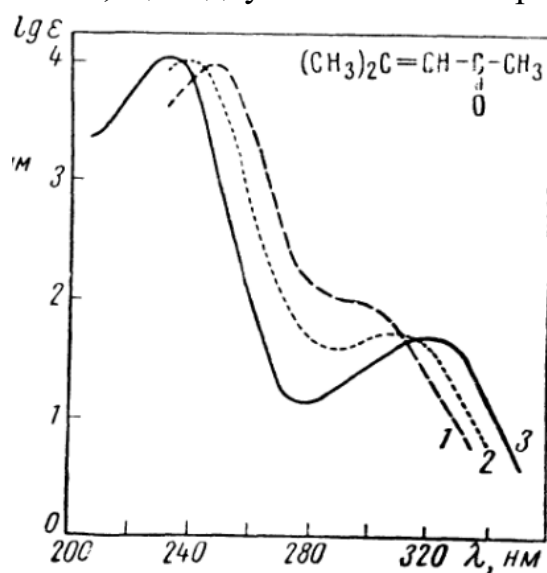
56. Спектр ацетону знятий в розчині гексану, етанолу і води. Якому розчиннику відповідає кожна крива?



57. Спектр піразину змінюється при зміні полярності розчинника. Визначите, який спектр відповідає розчину у воді і в циклогексані, і поясніть зміни, що відбуваються.

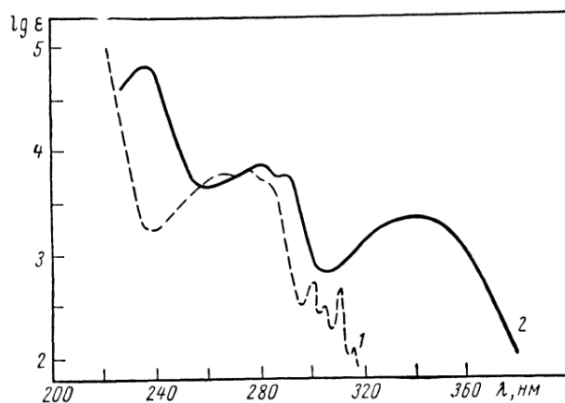


58. Визначите, якому з розчинників: гексану, спирту або воді — відповідає кожна крива поглинання окислу мезитила, представлена на рисунку. Поясніть зміни, що відбуваються в спектрі.

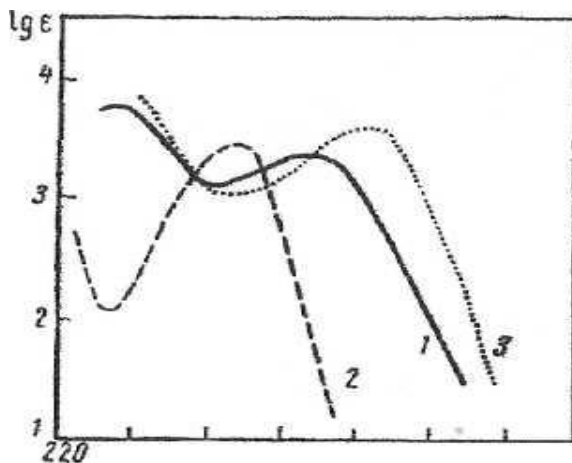


59. На рисунку приведені спектри  $\alpha$ -нафтиламіна в спиртному розчині і в кислому водно-спиртовому розчині. Якому розчиннику відповідає кожна крива?

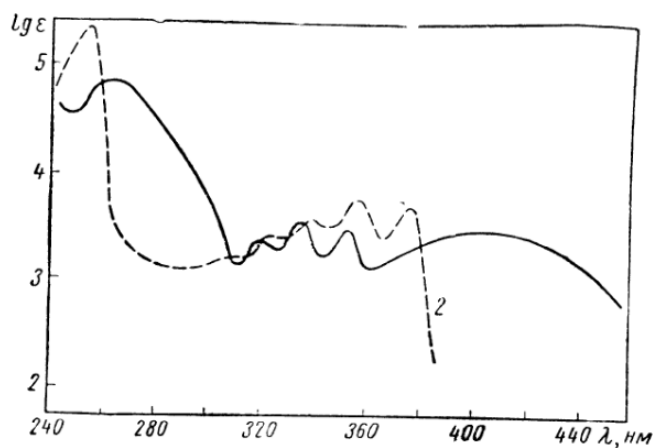




60. *o*-Амінофенол в спиртових розчинах має спектр, наведений на рисунку. На тому ж рисунку подані спектри *o*-амінофенола в кислому і лужному розчинах. Визначте, якому; розчиннику відповідає кожна крива поглинання.



61. 2-Аміноантрацен в спиртовому розчині має спектр, представлений на рисунку. У якому розчиннику потрібно зняти спектр аміноантрацена, щоб отримати криву 2.



## ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ІСПИТУ

1. Поняття про фізичні методи дослідження в хімії. Спектроскопічні, дифракційні методи дослідження, та методи, що базуються на перетворенні речовин, що досліджуються, в йони. Пряма та обернена спектральні задачі.
2. Діапазони частот (довжин хвиль) для різних спектроскопічних методів дослідження (гама-резонансної спектроскопії, рентгенівській, фотоелектронній, електронній, коливальній, обертальній спектроскопії, методах ЕПР, ЯМР та ЯКР).
3. Основні принципи мас-спектрометрії та області її застосування. Одиниці виміру і форми представлення мас-спектрів.
4. Типи йонізації в мас-спектрометрії.
5. Йонізація в мас-спектрометрії електронним ударом (ЕУ). Принципова блок-схема мас-спектрометра. Особливості руху зарядженої частинки в мас-спектрі.
6. Йонізація ЕУ. Типи йонів в мас-спектрах. Залежність інтенсивності йонів від енергії йонізуючих електронів.
7. Мас-спектрометрія. Основні правила розшифрування мас-спектрів (азотне правило, правило формальної ненасиченості, правила фрагментації йонів).
8. Мас-спектрометрія. Ізотопний склад і характеристичні групи йонів.
9. Правила інтерпретації мас-спектрів сполук.
10. Основні закономірності фрагментації органічних сполук в мас-спектрометрії ЕУ.
11. Мас-спектрометрична характеристика різних класів органічних сполук. Алкани, циклоалкани, алкени, алкіни.
12. Мас-спектрометрична характеристика різних класів органічних сполук. Спирти, етери, альдегіди і кетони, карбонові кислоти та їх похідні, ароматичні сполуки.
13. Загальна характеристика електронної спектроскопії. Електронні спектри. Діапазон спектру, що відповідає за електронні переходи (а саме за переходи валентних електронів). Природа УФ та видимого спектру.
14. Класифікація електронних переходів. Положення і інтенсивність смуг поглинання різних типів електронних переходів в УФ-спектрах. Батохромний та гіпсохромний зсув.
15. Практичні аспекти вимірювання спектрів поглинання. Принципи будови спектрометрів. Кювети. Підбір розчинників та концентрації.
16. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Алкани та їх похідні. Циклоалкани.

17. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Ненасичені вуглеводні та їх похідні. Полієни.
18. Правила Вудворда і Фізера про положення смуг поглинання спряжених дієнів і ненасичених спряжених кетонів.
19. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Карбонільні та карбоксильні сполуки.
20. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Нітрогенвмісні сполуки. Нітросполуки.
21. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Ароматичні сполуки.
22. ІЧ спектроскопія. Загальна характеристика методу. Практичні аспекти вимірювання ІЧ спектрів.
23. ІЧ спектроскопія. Типи коливань молекул. Деформаційні та валентні коливання.
24. Загальна характеристика ІЧ спектрів. Діапазон ІЧ спектра. Область відбитків пальців. Область внутрішньомолекулярних взаємодій. Область характеристичних смуг.
25. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Алкани. Циклоалкани.
26. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Алкени. Вплив геометрії алкена на частоту поглинання.
27. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Дієни. Алкіни.
28. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Гідроксилвмісні сполуки. Етери.
29. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Карбонільні сполуки. Дикарбонільні сполуки.
30. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Похідні карбонових кислот.
31. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Поглинання нітрогенвмісних сполук: амідів, амінів, нітрilів, азосполук, діазосполук, нітросполук.
32. ІЧ спектри основних класів органічних сполук. Ароматичні сполуки.
33. Поглинання амідів карбонових кислот, амінокислот та пептидів.
34. ЯМР спектроскопія. Фізичні основи методу. Характеристика магнітних ядер (спін, магнітний момент, гіромагнітне відношення). Взаємодія магнітних моментів ядер з магнітним полем. Ядерна прецесія.
35. ЯМР спектроскопія. Розподіл ядер між рівнями енергії в зовнішньому магнітному полі (розподілення Больцмана). Умови ядерного магнітного резонансу. Основне рівняння ЯМР.
36. Способи реєстрації сигналу ЯМР.

37. Основні характеристики ЯМР спектрів. Хімічний зсув. Одиниці вимірювання хімічного зсуву в спектроскопії ЯМР. Еталонні речовини в спектроскопії ЯМР та вимоги до них, шкали хімічних зміщень.
38. ЯМР спектроскопія. Екранування ядер. Анізотропія екранування. Діамагнітний та парамагнітний вклади в константу екранування.
39. Вплив різних факторів на величину хімічного зсуву: електронний вплив індуктивного та мезомерного ефектів, гібридизації атомів карбону, розчинника, концентрації, температури, кислотності середовища.
40. Форма сигналу ЯМР. Спін-спінова взаємодія, її прояв в спектрах ЯМР. Мультиплетність сигналів ЯМР. Правила розщеплення ЯМР сигналів першого порядку. Співвідношення інтенсивності сигналів в мультиплетах.
41. Константи спін-спінової взаємодії (КССВ), їх класифікація в залежності від кількості зв'язків між магнітними ядрами.
42. Інтегральна інтенсивність сигналів в спектрі ЯМР.
43. Аналіз спектрів ЯМР першого порядку. Основні закономірності.
44. Позначення спінових систем. Типовий вигляд сигналів ЯМР спінових систем АХ, АВ, АМХ, АВС та інших.
45. Ефекти вищого порядку в спектрах ЯМР.
46. Особливості ЯМР  $^{13}\text{C}$ .
47. Розрахунок хімічних зсувів в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  за схемою адитивності.
48. Особливості аналізу спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ .
49. Практичні аспекти досліджень методом ЯМР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш.шк., 1987. 367 с.
2. Драго Р. Физические методы в химии В 2 т., М.:Мир, 1981. Т.1. 424 с.; Т.2. 466 с.
3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и массспектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
4. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1986. 248 с.
5. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 271 с.
6. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Равны В.В, Физические методы определения строения органических соединений. Мл Высш.шк., 1964. 36 с.
7. Толмачев В.Н. Электронные спектры поглощения органических соединений и их измерение. Киев: Вища шк.,- 1974. 161 с.
8. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1965. 384 с.
9. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960. 136 с.

## ЗМІСТ

1.	ПЕРЕДМОВА	3
2.	ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА	4
3.	Теоретичні відомості	10
4.	ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	10
5.	ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ	12
6.	УФ СПЕКТРОСКОПІЯ	12
7.	Розчинники для УФ-спектроскопії	12
8.	Хромофорні групи	13
9.	Класифікація електронних переходів	14
10.	Батохромний зсув	15
11.	Внутрішньомолекулярне перенесення заряду	16
12.	Інтенсивність електронних переходів. Ефект розчинника	16
13.	ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ОСНОВНИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	18
14.	Алкани і циклоалкани	18
15.	Ненасичені сполуки	19
16.	Правило Вудворда для передбачення положення смуги поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів заміщених дієнів	22
17.	Карбонільні сполуки	23
18.	Нітрогенвмісні сполуки	27
19.	Нітросполуки	27
20.	Ароматичні сполуки	28
21.	ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ	34
22.	ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ІСПИТУ	47
23.	ЛІТЕРАТУРА.	50

**Для нотаток**

Навчально-методичне видання

Автори: **Юрченко** Оксана Миколаївна  
**Кормош** Жолт Олександрович  
**Савчук** Тетяна Іванівна  
**Корольчук** Світлана Іванівна

**Методичні рекомендації**  
**до вивчення теми «Електронна спектроскопія»**  
**з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**

**для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,**  
**014 «Середня освіта (Хімія)»**