

## **Лекція 1.**

**Тема.** Вступ в спектроскопію неорганічних токсикантів.

**Мета.** Актуалізація основ спектроскопії – природи і характеристик електромагнітного випромінювання, механізмів взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, значення спектрів випромінювання і поглинання для аналітичної хімії, питань, зв'язаних з будовою речовини, які мають безпосереднє відношення до спектроскопічних методів аналізу – будови молекул, знань про неорганічні токсиканти.

### **Вступ.**

**Спектроскопічні методи** аналізу речовин – це найпоширеніші та найінформативніші методи, які знайшли широке застосування в різних галузях промисловості і науки. За їх допомогою проводять:

- ідентифікацію сполук – встановлення будови;
- визначення якісного і кількісного складу сумішей неорганічних і органічних речовин;
- визначення енергетичних і геометричних характеристик атомів і молекул;
- вивчення внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій;
- дослідження кінетичних параметрів і інтермедіатів хімічних реакцій.

### **План.**

1. Неорганічні токсиканти. Застосування спектроскопічних методів в їх аналізі.
2. Класифікація спектроскопічних методів.
3. Будова молекули. Повна внутрішня енергія молекули.
4. Походження молекулярних спектрів. Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.
5. Електронні спектри. Типи переходів електронів в молекулі.

### **Зміст лекції**

#### **1. Неорганічні токсиканти і методи їх визначення.**

Проблема деградації навколишнього середовища в значній мірі пов'язана з негативним впливом неорганічних речовин, серед яких найбільшу екологічну небезпеку створюють метали та їхні сполуки, а також сульфур(IV) оксид і оксиди нітрогену. Сполуки металів широко застосовуються в промисловості, сільському господарстві та медицині, що

зумовлює їх появу в об'єктах навколишнього середовища (вода, повітря, ґрунт), рослинах і організмі тварин.

Цілий ряд металів включений в різні процеси метаболізму. Ці метали є життєво важливими для живих організмів. Потрапивши в живу клітину, сполуки металу спочатку здійснюють деяку найпростішу хімічну реакцію, за якою потім слідує каскадний відгук все більш складних взаємодій біологічних молекул і ансамблів.

В організмі сполуки металів присутні в різних кількостях (макро- і мікроелементи). Розрізняють необхідні (есенціальні, незамінні) мікроелементи (Cu, Zn, Co, Mn, Mo, Fe) і умовно необхідні (V, Ni, Cr), біологічна роль яких вивчена недостатньо. Такий поділ є умовним, так як в організмі можуть відбуватися небажані явища як при недолику, так і при надлишку необхідного елемента. При підвищеному вмісті в організмі деякі елементи проявляють канцеро- (As, Cr, Ni), нефро- (Cd) і терато- (Hg) токсичність. Можливі канцерогени – сполуки кадмію, берилію і платини.

Біологічна активність металів пов'язана з їх здатністю пошкоджувати клітинні мембрани, підвищувати проникність бар'єрів, зв'язуватися з білками, блокувати багатферментні системи, що приводить до пошкоджень організму.

Всі метали за ступенем токсичності можна розділити на три групи:

- високотоксичні метали – ртуть, уран, індій, кадмій, мідь, талій, миш'як, золото, ванадій, платина, берилій, срібло, цинк, нікель, вісмут;
- помірно токсичні метали – марганець, хром, паладій, свинець, осмій, барій, іридій, олово, кобальт, галій, молібден, скандій, сурма, рутеній, родій, лантан, лантаноїди;
- малотоксичні метали – алюміній, залізо, германій, кальцій, магній, стронцій, цезій, рубідій, літій, титан, натрій.

Метали розташовані в кожному ряду у напрямку зниження їх токсичності. Якщо токсичність іонів  $\text{Na}^+$  прийняти за одиницю, то токсичність іона ртуті буде майже в 2300 разів вище.

До групи токсикантів, що ізолюються методом мінералізації (процедура пробопідготовки – процес руйнування органічних речовин під дією фізичних і хімічних факторів з метою виділення металів в формі, зручній для аналізу), входять сполуки важких металів (ртуть, свинець, марганець, хром, срібло, мідь, вісмут, цинк, кадмій, талій), барій (густина  $3,74 \text{ г/см}^3$ ), а також деякі неметали (сурма і миш'як).

Ці речовини входять до переліку речовин для обов'язкового дослідження при підозрі на отруєння невстановленою отрутою. Токсикологічне значення

мають і сполуки берилію, ванадію, заліза, кобальту, нікелю, літію, молібдену, олова, селену, телуру та ін. Дослідження на ці «отрути» проводять при розширеному загальному аналізі в залежності від клінічної картини, результатів гістологічного і гістохімічного дослідження, особливостей перебігу деяких реакцій, а також при наявності методичних і технічних можливостей.

В хіміко-токсикологічному аналізі для визначення «металевих» отрут застосовуються спектроскопічні, електрохімічні, рідше – радіоактиваційні та інші методи.

З електрохімічних найбільш часто застосовується вольтамперометрія для цілей якісного і кількісного визначення елементів. Якщо в розчині знаходиться кілька елементів, то отримують полярографічний спектр іонів. За потенціалом півхвиль ідентифікують елементи. Вольтамперометричне визначення ртуті – альтернатива атомно-абсорбційному визначенню ртуті (метод «холодної» пари).

Вибір методу кількісного визначення неорганічних токсикантів, виділених з біологічних об'єктів різними методами мінералізації, визначається фізико-хімічними властивостями токсикантів, кваліфікацією і спеціальною підготовкою експертів-хіміків чи хіміків-аналітиків, а також наявністю відповідних устаткування і приладів.

В даний час найбільш широко в хіміко-токсикологічному аналізі неорганічних токсикантів застосовуються високочутливі методи **атомної спектроскопії**.

Методи **молекулярної спектроскопії** (спектрофотометрія, флуориметрія) також застосовуються для кількісного визначення неорганічних токсикантів, але рідше.

З курсу аналітичної хімії відомо, що спектроскопічні методи ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Запропоновано різні класифікації цих методів.

## **2. Класифікація спектроскопічних методів.**

Спектроскопічні методи ґрунтуються на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. Ця взаємодія супроводжується явищами, найважливішими з яких є **випускання** (емісія, випромінювання), **поглинання** і **розсіювання** електромагнітного випромінювання атомами, молекулами чи іонами речовини.

Сигнали, які виникають при цьому, несуть якісну і кількісну інформацію про речовину, тобто вони зв'язані з природою і кількістю речовини. Ці сигнали фіксують і вивчають у вигляді **спектрів** – сукупності довжин хвиль,

частот або енергій фотонів, з яких складається випромінювання, випущене або поглинуте частинками речовини.

**Спектр** – це найважливіша характеристика здатності частинок речовини до випускання, поглинання чи розсіювання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним (смугастим або лінійчастим) чи суцільним.

Щоб зрозуміти, як виникають спектроскопічні сигнали, і як вони пов'язані з природою і кількістю речовини, треба знати природу електромагнітного випромінювання і будови речовини. **Електромагнітне випромінювання (ЕВ)** – це вид енергії, яка існує у формі світла, теплового та ультрафіолетового випромінювання, мікро- і радіохвиль, гама- та рентгенівських променів і поширюється у вакуумі зі швидкістю близько 300 000 км/с. ЕВ має подвійну природу. Характеристиками електромагнітного випромінювання з хвильової точки зору є довжина хвилі ( $\lambda$ ), частота ( $\nu$ ) і хвильове число  $\tilde{\nu}$ . Згідно корпускулярної теорії електромагнітне випромінювання розуміють як потік частинок (фотонів, квантів світла), що характеризуються певною енергією. Визначення складу суміші і концентрацій кожного з її компонентів можливе завдяки відмінностям у взаємодії світла з різними речовинами органічної і неорганічної природи.

З окремими областями електромагнітного спектра пов'язані різні методи аналізу. У таблиці нижче наведено огляд цих методів у взаємозв'язку з відповідними спектральними діапазонами і характером процесів, що протікають при взаємодії випромінювання з речовиною.

Методи спектроскопії та процеси, які їм відповідають

Метод	Енергія фотонів, $\lambda$ , м	Процес
Радіочастотна спектроскопія (ЯМР, ЕПР)	$10^{-10} - 10^{-1}$	Зміна спінового стану ядер і електронів
Мікрохвильова	$10^{-1} - 10^{-3}$	Зміна обертальних станів
Оптична спектроскопія УФ Видима	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ $4 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-7}$	Зміна станів оптичних (валентних) електронів
Інфрачервона спектроскопія	$10^{-3} - 10^{-6}$	Зміна коливних рівнів молекул
Рентгенівська	$10^{-8} - 10^{-10}$	Зміна стану внутрішніх електронів
Ядернофізична	$10^{-10} - 10^{-13}$	Реакції ядер

Крім класифікації за типом електромагнітного випромінювання спектроскопію можна класифікувати за рядом **інших ознак**:

**1. За характером взаємодії** випромінювання з речовиною спектроскопію ділять на спектроскопію поглинання (абсорбційна), випускання (емісійна), розсіювання (комбінаційного розсіювання) і

відбивання (спектроскопія відбивання). Сюди відносять також методи, ґруновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання.

**2. За досліджуваними об'єктами** спектроскопію найчастіше поділяють на атомну і молекулярну.

Атомна спектроскопія вивчає енергетичні переходи між електронними орбіталями атомів.

Методи атомної спектроскопії:

- атомно-абсорбційна спектроскопія;
- атомно-емісійна спектроскопія;
- атомна флуоресценція

Молекулярна спектроскопія вивчає енергетичні переходи між електронними, коливальними, обертальними рівнями енергії молекул.

Методи молекулярної спектроскопії:

- оптична спектроскопія (УФ- і видима спектроскопія);
- інфрачервона спектроскопія;
- спектроскопія комбінаційного розсіювання світла;
- мікрохвильова спектроскопія;
- ядерний магнітний резонанс;
- електронний парамагнітний резонанс;
- мас-спектрометрія.

**3. За способом реєстрації спектру** методи ділять на візуальні, фотографічні та фотоелектричні. Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока, та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. У фотографічних методах для реєстрації аналітичного сигналу використовують фотохімічні реакції (фотографію).

Кожний з цих методів має особливості, але всі вони базуються на певних законах фізики. Для цих методів характерно те, що вони певним чином взаємопов'язані, здатні доповнювати один одного за отриманою інформацією, але разом із тим їм притаманна і самостійність. Використання конкретного методу залежить від мети дослідження і поставлених завдань. Таке різноманіття підходів пов'язане з високою чутливістю спектроскопічних методів, вони дозволяють встановлювати структуру речовин у концентрації кілька сотих відсотків.

Спектроскопічні методи, крім самостійного використання в аналітичних дослідженнях, широко застосовуються для детектування (ідентифікації, визначення кількості та структурної організації тощо) ряду речовин при

використанні інших аналітичних методів, зокрема хроматографічних, електрофоретичних, радіологічних та ін.

Для багатьох хімічних сполук характерні сильні смуги поглинання в УФ- і видимій області, що створює переваги використання ультрафіолетової і видимої абсорбційної спектроскопії в спектральному аналізі.

### 3. Будова молекули. Повна внутрішня енергія молекули.

Молекули складаються з двох і більше атомів, з'єднаних між собою в певному порядку хімічними зв'язками, що утворюються при взаємодії зовнішніх електронів. При цьому атоми зближуються, але так, що їх внутрішні завершені оболонки не стикаються.

Енергетична будова молекули складніша, ніж у атома. Поряд з рухом електронів в атомах відбувається коливальний рух самих атомів (точніше, їх ядер) в молекулі і обертання молекули як цілого навколо центру тяжіння. Тому в будь-якому стаціонарному стані повна внутрішня енергія молекул складається з електронної, коливальної та обертальної енергій:

$$E_m = E_e + E_k + E_{об} \quad (1)$$

Найбільший внесок у повну енергію вносить енергія електронів, найменший – енергія обертання молекули. Співвідношення величин енергій:  
 $E_e \gg E_k \gg E_{об}$

$$1000 : 100 : 1$$

Розглянемо детальніше складові повної енергії молекули.

**1. Енергія руху валентних (оптичних) електронів**, які можуть знаходитися або на нижчих (незбуджених) енергетичних рівнях  $E_0$ , або на одному із збуджених рівнів  $E_i$ :

$$E_e = E_i - E_0 \quad (2)$$

**2. Енергія коливання атомів** – розрізняють декілька видів коливань:

а) **валентні** – зумовлені періодичною зміною відстані між атомами по лінії, яка їх з'єднує. Якщо розглядати двоатомну молекулу як гармонічний осцилятор (систему із двох мас, зв'язаних пружною силою), можна розрахувати частоту таких коливань:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}, \quad (3)$$

де  $\nu$  – частота коливань,

$F$  – силова константа,

$\mu$  – приведена маса.

Енергія валентних коливань  $E_k = h\nu (v + 1/2)$ , де  $v$  – коливальне квантове число. Енергія коливальних рівнів ніколи не дорівнює 0.

Для триатомних молекул можливі 2 види валентних коливань без зміни валентного кута:

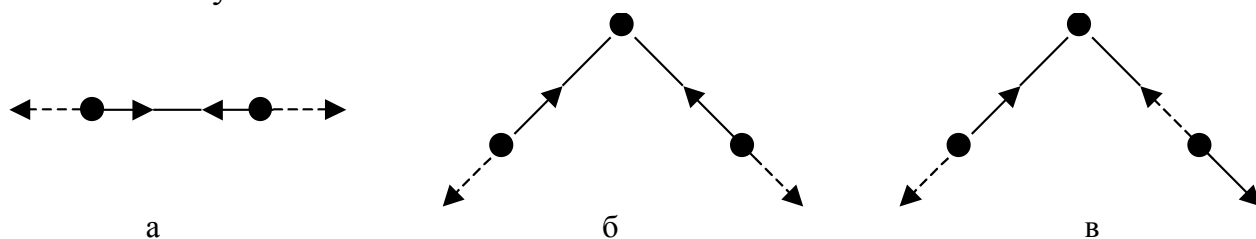


Рис. 1. Схема валентних коливань:

а – двоатомних молекул; б, в – триатомних молекул

б) для багатоатомних молекул можливі коливання із зміною валентних кутів – **деформаційні**. Деформаційні коливання бувають 4-х видів.

в) як правило, зміна валентного кута супроводжується зміною міжатомних відстаней. Такі коливання називаються **валентно-деформаційними**.

3. Енергія обертання молекули як цілого навколо центра мас:

$$E_{об} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_m} (j+1)j, \quad (4)$$

де  $I_m$  – момент інерції молекули, який залежить від маси атомів і міжатомних відстаней,

$j$  – обертальне квантове число.

Обертання молекул проявляється лише в газуватому стані, в конденсованих станах (рідкому і твердому) обертання утруднене.

Згідно з квантовою теорією молекула може існувати тільки в певних енергетичних станах, які називаються **енергетичними рівнями** (електронними рівнями чи орбіталями).

Кожна складова повної внутрішньої енергії молекули має **квантовий характер** – може приймати тільки певні значення, і може бути охарактеризована певним набором енергетичних рівнів і відповідних квантових чисел. Будь-який рівень характеризується, крім головного, побічного, магнітного і спінового числа, коливальним і обертальним квантовими числами.

4. Походження молекулярних спектрів. Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.

Поглинання або випускання кванта електромагнітного випромінювання молекулою спричинює її перехід з одного енергетичного рівня на інший, а

кожному переходу відповідає монохроматична спектральна лінія певної частоти (довжини хвилі) і інтенсивності, яка фіксується відповідними приладами. Сукупність спектральних ліній, що належать даній молекулі, становить її **спектр** (поглинання або випускання). Молекулярні спектри специфічні і широко застосовуються для ідентифікації речовин та дослідження їх структури.

Розглянемо виникнення молекулярного спектру поглинання. Молекула може поглинати випромінювання при проходженні певних процесів. В будь-якому випадку молекула переходить у стан з вищою внутрішньою енергією  $E_i$ , причому приріст енергії рівний кванту (дозі енергії) поглинутого випромінювання  $h\nu$ .

По-перше, молекула обертається навколо своїх різних осей; знаходячись на певному рівні обертальної енергії молекула може за рахунок поглинання випромінювання перейти на більш високий рівень обертальної енергії. Це – **обертальні** переходи. По-друге, атоми або групи атомів в молекулі коливаються одні відносно інших, і енергія цих коливань теж квантується. Молекула може поглинути дискретну кількість енергії і перейти на рівень з вищою коливальною енергією. Це – **коливальні** переходи. По-третє, електрони молекули можуть переходити на вищі рівні електронної енергії. Це – **електронні** переходи.

Утворені молекулярні спектри поглинання називаються відповідно **обертальними, коливальними і електронними**.

Оскільки всі три типи внутрішньої енергії молекули квантуються, відповідні переходи можуть відбуватися тільки при **певному значенні довжини хвилі**, коли енергія кванту  $h\nu$  дорівнює інтервалу між дискретними рівнями внутрішньої енергії. Однак для кожного типу переходів існує багато **різних** можливих рівнів енергії, тому може поглинатися випромінювання з різними довжинами хвиль. Зазвичай переходи зображують з допомогою діаграми енергетичних рівнів (рис. 2).

У молекул, як і у атомів, найбільш збудливими є зовнішні, тобто валентні (оптичні) електрони. Енергія збудження цих електронів в молекулах приблизно така ж, як і у атомів (150-600 кДж/моль), що відповідає випромінюванню у видимій і УФ областях спектру.

Переходи між коливальними рівнями в межах одного електронного рівня відповідають меншим енергіям (0,4-150 кДж/моль, випромінювання в ближній ІЧ-області), переходи між обертальними рівнями характеризуються ще меншою енергією (0,001-0,4 кДж/моль, випромінювання в далекій ІЧ і мікрохвильовій областях).



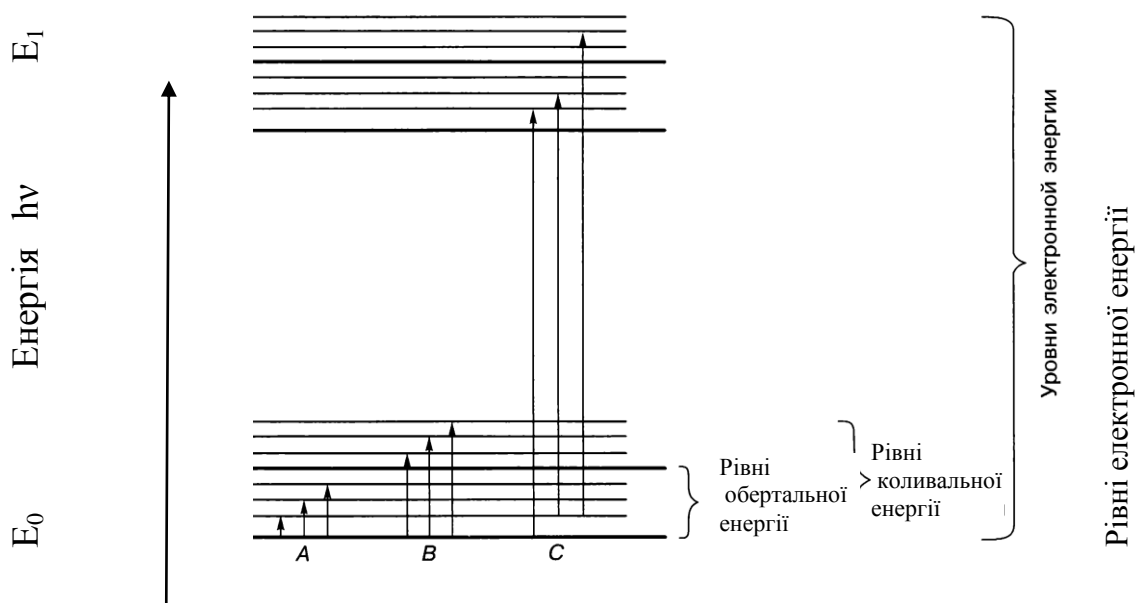


Рис.2. Діаграма енергетичних рівнів, яка ілюструє зміну енергії при поглинанні електромагнітного випромінювання: А – обертальні переходи (дальня ІЧ-область), В – обертально-коливальні переходи (ближня ІЧ-область), С – обертально-коливально-електронні переходи (видима і УФ-область).  $E_0$  – основний електронний стан,  $E_1$  – перший збуджений електронний стан.

Чистих електронних і коливальних спектрів немає. Електронний перехід обов'язково супроводжується зміною коливального і обертального рівнів, а коливальний перехід приводить до зміни обертального рівня.

**Характеристика переходів між енергетичними рівнями і відповідних видів молекулярних спектрів.**

Поглинання (випромінювання) у видимому і ультрафіолетовому діапазонах зумовлене електронними переходами, а в інфрачервоному і мікрохвильовому діапазонах – коливальними і обертальними переходами в основному (незбудженому) електронному стані:

Випромінювання	Тип переходів
Мікрохвильове	Обертальні
Інфрачервоне	Обертальні/коливальні
Ближнє інфрачервоне	Коливальні
Видиме	Електронів валентних орбіталей
Ультрафіолетове	Електронні

Для кожного типу переходів існує багато різних можливих рівнів енергії, тому може поглинатися і випускатися випромінювання з різними довжинами хвиль.

Коротко охарактеризуємо види молекулярних спектрів, які отримуються при різних видах переходів.

1. Винятково **обертальні** переходи можуть відбуватися в дальній ІЧ- або мікрохвильовій області електромагнітного спектру (приблизно від 100 мм до 10 см), енергія в яких недостатня для здійснення коливальних або електронних переходів. При зміні оберտальної енергії молекули виникає лінійчатий **обертальний спектр**.

При кімнатній температурі молекула зазвичай знаходиться на нижньому рівні електронної енергії, який називається основним станом ( $E_0$ ). Обертальні переходи відбуваються в основному електронному стані (А на рис. 2.5), хоча можлива і помітна заселеність збуджених станів молекули. Коли відбуваються тільки обертальні переходи, спектр складається із дискретних ліній, довжини хвиль яких відповідають певним переходам. Відповідно, можна отримати важливі характеристики про енергетичні рівні молекул, які відповідають обертальним переходам. Однак для аналітичних цілей цей діапазон використовується рідко.

2. Із збільшенням енергії (зменшенням довжини хвилі) до обертальних переходів додаються **коливальні**, в результаті стають можливими різні обертально-коливальні переходи. Молекула з кожного обертального рівня нижнього коливального рівня може перейти на різні обертальні рівні збудженого коливального рівня (В на рис. 2). Крім того, може бути декілька різних збуджених коливальних рівнів зі своїм набором обертальних рівнів у кожного. В результаті накладання багатьох дискретних переходів отримують **спектр** у вигляді смуги, яка огинає "піки", що відповідають цим переходам. Довжини хвиль цих полос можна зв'язати з певним типом коливань молекули. Такі спектри спостерігаються в середній і дальній ІЧ-областях. Типові ІЧ-спектри поглинання показані на рис. 3.

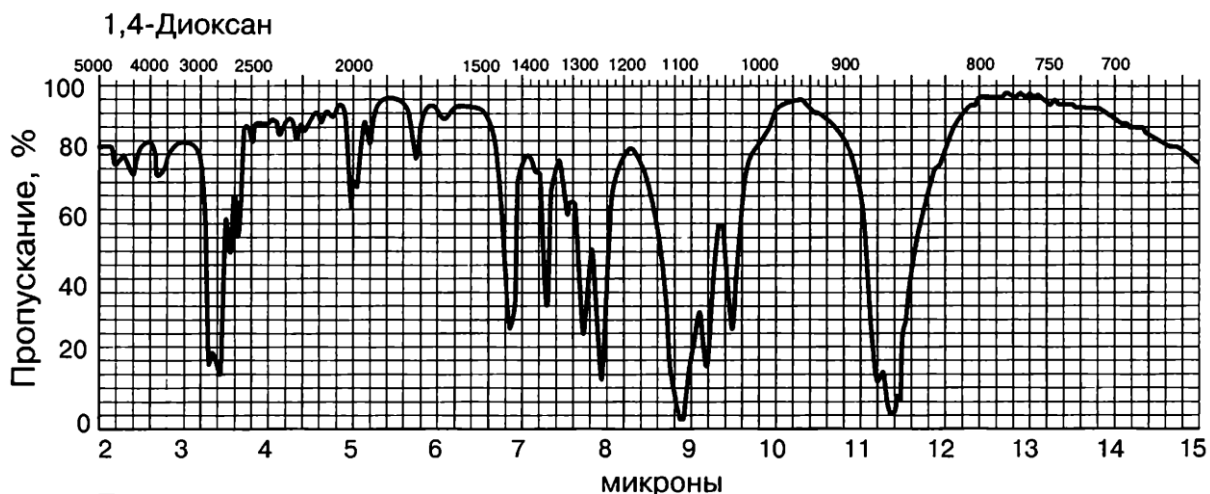


Рис.3. Типовий ІЧ-спектр для 1,4-діоксану

3. При ще більш високих енергіях (у видимій області і УФ-областях) стають можливими переходи між різними електронними рівнями, на які додатково накладаються обертальні і коливальні переходи (С на рис 2). В результаті з'являється величезна число можливих переходів. І хоча всі види енергії квантовані і переходам відповідають дискретні значення довжин хвиль, їх занадто багато і вони надто близько розташовані, щоб розрізнятися як окремі лінії чи смуги. Спектри отримуються ще більш "змазаними". Результуючий **спектр** містить широкі (огинаючі) смуги поглинання (типові приклади – на рис. 4).

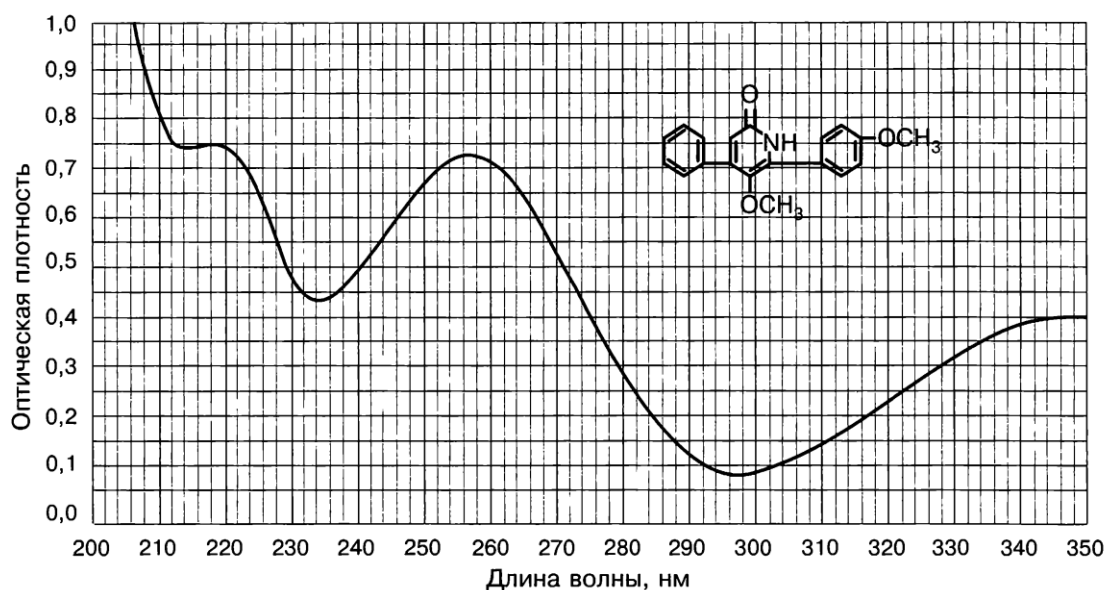


Рис.4. Типовий УФ-спектр поглинання для 5-метокси-6-(п-метоксифеніл)-4-феніл-2(1H) піридину в метанолі

Отже, для обертальних переходів достатньо низької енергії (великі довжини хвиль, мікрохвильова або дальня ІЧ-область). Коливальні переходи потребують більшої енергії (ближня ІЧ-область), а для здійснення електронних переходів необхідна ще більш висока енергія (видима і УФ-області).

Спектри обертання в аналізі використовують дуже рідко.

Коливальні спектри, які відповідають енергетичним рівням  $200-5000 \text{ см}^{-1}$  (3-60 кДж/моль), є основою методів ІЧ-спектроскопії.

На вивченні електронних спектрів молекул та іонів у розчині ґрунтується молекулярна абсорбційна спектроскопія.

## 5. Електронні спектри. Типи переходів електронів в молекулі.

Електронні спектри у видимій і УФ-областях зумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, які входять в склад молекули. Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи.

Розглянемо типи переходів електронів, які спричинюють виникнення електронних спектрів.

Електрони в молекулі можна класифікувати за такими типами:

1. Електрони заповнених рівнів. Енергії їх збудження дуже високі, і вони не вносять вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.

2. Електрони ковалентних одинарних зв'язків ( $\sigma$ -зв'язків), наприклад, одинарні зв'язки в насичених вуглеводнях  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Їх енергії збудження також дуже великі, щоб давати вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.

3. Електрони вільних (незв'язуючих) електронних пар валентної оболонки атомів (n-електрони), наприклад, в атомах N, O, S і галогенів. Ці електрони зв'язані слабше, ніж  $\sigma$ -електрони, і можуть збуджуватися під дією видимого і УФ-випромінювання.

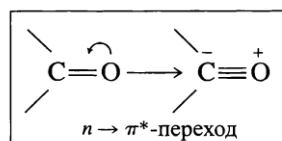
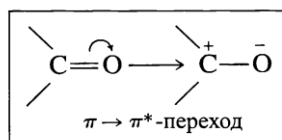
4. Електрони  $\pi$ -орбіталей ( $\pi$ -електрони), наприклад, подвійних і потрійних зв'язків. Ці електрони збуджуються найлегше і зумовлюють більшість електронних спектрів поглинання у видимій і УФ-областях.

5. d- і f-електрони в молекулах неорганічних речовин. Переходи електронів з незбудженої d-орбіталі на збуджену d-орбіталь ( $d \rightarrow d^*$  перехід) здійснюються в комплексах йонів перехідних металів (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Ti, Co, U, Mo, W), тобто йонів з незаповненими d-орбіталями.

Електрони розміщуються на орбіталях. В молекулі є також незаселені в нормальному стані орбіталі, які називаються **розпушуючими**. Вони відповідають енергетичним рівням збуджених станів і позначаються як  $\sigma^*$ - або  $\pi^*$ -орбіталі. Поглинання випромінювання призводить до переходу електрону на розпушуючу орбіталь. Найчастіше здійснюються переходи з  $\pi$ - і валентних (n) орбіталей на  $\pi^*$ -розпушуючі орбіталі:  $\pi \rightarrow \pi^*$  або  $n \rightarrow \pi^*$  відповідно. Незв'язуючі n-електрони під дією короткохвильового випромінювання (довжини хвилі менше 200 нм) можуть також збуджуватися до розпушуючих  $\sigma^*$ -станів:  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Переходи типів  $\pi \rightarrow \pi^*$  або  $n \rightarrow \pi^*$  характерні для молекул кетонів.

Електронні переходи можна представити з допомогою схеми валентних зв'язків:

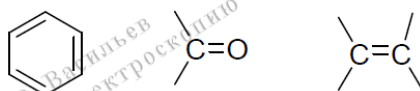


Наприклад, для простих ефірів ( $R-O-R'$ ) характерні переходи  $n \rightarrow \pi^*$  типу, однак вони відбуваються під дією випромінювання з довжиною хвилі менше 200 нм, тому прості ефіри, а також прості тіоефіри ( $R-S-R'$ ), дисульфідиди ( $R-S-S-R$ ), алкіламіни ( $R-NH_2$ ) і алкілгалогеніди ( $R-X$ ) прозорі (тобто не мають смуг поглинання) у видимій і УФ-областях.

Ймовірність переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$  вища, ніж  $n \rightarrow \pi^*$ ; інтенсивність смуг поглинання для перших вища. Типові значення молярного коефіцієнта поглинання – кількісного критерію інтенсивності смуги – у максимумах смуг  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів складає від 1000 до 10000, в той час як для  $n \rightarrow \pi^*$ -переходів вони менше 1000.

Отже, електронні переходи у видимій і УФ-областях спектра (10-760 нм) зумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, які входять в склад молекули.

Поглинаючі групи в молекулі називаються **хромофорами**, а молекули, які містять хромофори, називаються **хромогенами**. Зазвичай це групи, для яких характерні переходи  $n \rightarrow \pi^*$  і  $\pi \rightarrow \pi^*$ , зокрема:



Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи. Довжина хвилі випромінювання, яке поглинається, відповідає енергії, необхідній для електронного переходу, а інтенсивність поглинання визначається ймовірністю переходу при взаємодії електронної системи молекули з випромінюванням і полярністю збудженого стану.

В молекулах речовин присутні також атоми чи групи атомів (наприклад, аміногрупи, гідроксиди, атоми галогенів і ін.), які самі не поглинають випромінювання, але впливають на поглинання хромофора, якщо розміщені поряд в молекулі. Їх називають **ауксохромами**. Всі вони мають незагальнені ( $n$ ) електрони, які можуть взаємодіяти з  $\pi$ -електронами хромофора ( $n \rightarrow \pi$ -спряження). Вплив ауксохромів проявляється у зсуві смуги поглинання хромофора чи зміні її інтенсивності:

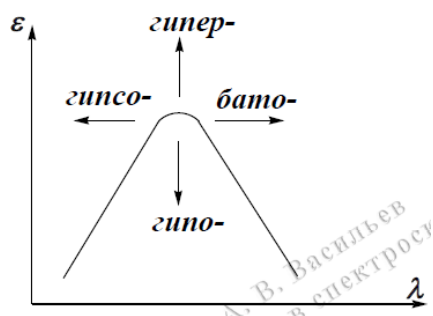


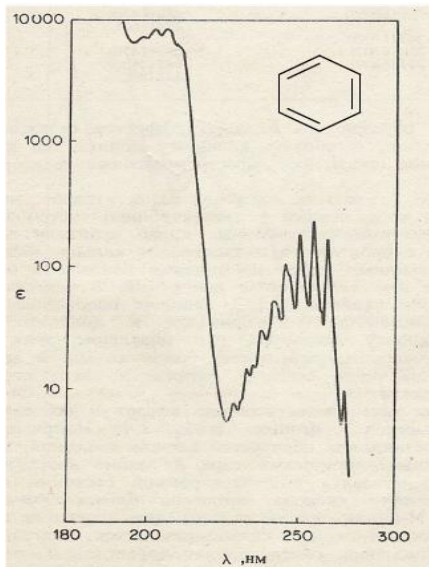
Рис. 5. Вплив ауксохромів на поглинання хромофора.

Зміни в спектрах можна класифікувати наступним чином:

- а) **батохромний** зсув – максимум поглинання зміщується в сторону більш довгих хвиль;
- б) **гіпсохромний** зсув – максимум поглинання зміщується в сторону більш коротких хвиль;
- в) **гіперхромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання збільшується;
- г) **гіпохромний ефект** – коефіцієнт молярного поглинання зменшується.

На вигляд спектру може також вплинути взаємний вплив двох хромофорів в одній молекулі. Слід мати на увазі, що ідентифікація надійна, якщо хромофори в молекулі ізольовані. В присутності ауксохромів і спряжених зв'язків ідентифікація утруднюється.

Отже, сполуки, які містять хромофори, володіють **характерними** смугами поглинання. Це використовують для ідентифікації сполук за їх спектрами у видимій і особливо УФ-області. Наприклад, в спектрі бензолу, який є типовим хромофором, присутня інтенсивна смуга поглинання при 202 нм і порівняно слабка смуга в діапазоні 230-270 нм (рис. 6). Слабка смуга має тонку структуру, яка зумовлена коливальними переходами.



Якісний аналіз за спектрами поглинання ґрунтується на таких їх властивостях:

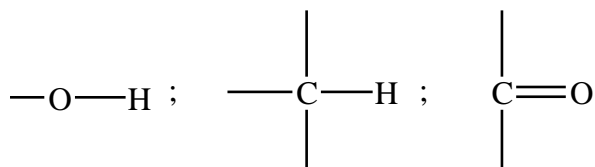
1. Немає двох речовин, які б мали абсолютно однаковий спектр поглинання. Тому якісний аналіз (ідентифікацію) речовин проводять шляхом порівняння спектра досліджуваної речовини із спектрами відомих індивідуальних речовин, одержаних в однакових умовах.

2. Число смуг поглинання залежить від числа активних коливань в молекулі.

Активними є коливання, які призводять до зміни дипольного моменту молекули. Чим більше атомів в молекулі, тим більша кількість активних коливань.

3. Експериментально досліджено, що деякі функціональні групи в складі молекул мають характерні смуги поглинання великої інтенсивності, які мало залежать від загальної будови молекул. Такі смуги поглинання називають **характеристичними** або **груповими**.

Наприклад, якщо органічні молекули містять у своєму складі функціональні групи:



в спектрах поглинання будуть зафіксовані смуги поглинання при таких значеннях хвильових чисел: 3600-3800, 3000 та 1720-1780  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Аналогічно для неорганічних сполук – наявність груп  $\text{=Si=O}$  і  $\text{—O—Si—O—Si—O—}$  призводить до фіксації смуг поглинання з хвильовими числами 785-800 та 480-515  $\text{cm}^{-1}$ .

З допомогою характеристичних поглинань можна проводити молекулярний, функціональний, а в деяких випадках, і фазовий аналіз.

Зміщення частоти характеристичних поглинань дає інформацію про структуру молекули, про внутрішньомолекулярні або міжмолекулярні взаємодії. Таким чином, вивчення спектрів поглинання дає інформацію як про якісний склад, так і про структуру молекул.

Слід відзначити, що точне значення довжини хвилі смуги поглинання і її інтенсивність розрахувати не можна, тому в аналітичній практиці **завжди використовують для порівняння стандартні зразки**, які знаходяться в строго відповідних умовах (температура, розчинник, концентрація), виміри виконують на приладах одного і того ж типу. Сучасні комп'ютеризовані прилади можуть містити каталог стандартних спектрів для порівняння.

Також треба відмітити, що через велику кількість органічних і неорганічних речовин і порівняно малий набір функціональних груп, зробити однозначний висновок про якісний склад об'єкту аналізу тільки за даними спектра поглинання важко.

Тому спектрофотометрію часто комбінують з іншими фізико-хімічними методами або з попереднім розділенням об'єкта аналізу на чисті компоненти або простіші суміші.