

Міністерство освіти і науки України  
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

# **СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК**

**Методичні рекомендації до самостійної роботи**

**та лабораторних робіт**

**для студентів спеціальності «Хімія»**

Краматорськ,  
ДДМА,  
2020

УДК 547 (07)

Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук: методичні рекомендації до самостійної роботи та лабораторних робіт для студентів спеціальності «Хімія» / Укл.: Юсіна Г.Л. – Краматорськ : ДДМА, 2020. – 102с.

Укладач

Г.Л.Юсіна, доц.

Відповідальний за випуск

А.П.Авдєєнко, проф.

Методичні вказівки присвячено систематичному лабораторному дослідженню органічних сполук на основі комплексного вивчення їх фізичних та хімічних властивостей. Послідовно описані методи визначення чистоти хімічної сполуки, методи її очищення та визначення фізичних сталих, методи елементного та якісного аналізу, спектрального аналізу та методики отримання похідних. Посібник доповнено контрольними запитаннями, таблицями констант похідних та даних УФ-, ІЧ- і ПМР-спектрів для найважливіших структурних елементів органічних сполук.

## ЗМІСТ

1 ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ НАД КУРСОМ «СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК».....	5
2 СКЛАД КУРСУ «СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК».....	7
2.1 Лекції .....	7
2.2 Лабораторні роботи.....	10
2.3 Практичні роботи .....	10
2.4 Самостійна робота .....	11
2.5 Тести для підготовки до контрольної роботи №1 .....	11
2.6 Завдання для підготовки до контрольної роботи №2.....	17
2.7 Питання для підготовки до іспиту .....	23
3 ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ .....	27
3.1 Зразок звіту .....	27
3.2 Організація роботи в лабораторії органічної хімії та правила техніки безпеки .....	31
3.3 Методи очищення органічних сполук .....	33
3.3.1 Перекристалізація .....	34
3.3.2 Перегонка .....	37
3.3.3 Перегонка за атмосферним тиском .....	38
3.3.4 Перегонка з водяною парою .....	41
3.3.5 Вакуумна перегонка .....	42
3.3.6 Екстракція .....	43
3.4 Попередні випробування .....	45
3.4.1 Опис зовнішнього вигляду речовини .....	45
3.4.2 Прожарювання речовини та проба на світність полум'я .....	46
3.5 Визначення фізичних сталих .....	47
3.5.1 Температура топлення .....	47
3.5.2 Температура кипіння .....	50
3.5.3 Показник заломлення .....	51
3.5.4 Густина.....	52

3.6 Дослідження розчинності.....	54
3.7 Визначення молекулярної формули.....	59
3.7.1 Якісний елементний аналіз .....	59
3.7.1.1 Відкриття вуглецю та водню .....	59
3.7.1.2 Проба Бельштейна .....	60
3.7.1.3 Відкриття азоту, сірки та галогенів.....	60
3.7.2 Якісний функційний аналіз.....	63
3.7.2.1 Реакції на кратний зв'язок .....	63
3.7.2.2 Реакції на гідроксильну групу .....	64
3.7.2.3 Реакції на карбонільну групу.....	67
3.7.2.5 Реакції на аміногрупу .....	69
3.7.2.6 Проби на нітрогрупу.....	71
3.8. Спектральний аналіз досліджуваної сполуки .....	72
3.8.1 Електронна спектроскопія .....	75
3.8.2 Коливальна спектроскопія .....	79
3.8.3 Ядерний магнітний резонанс (ЯМР).....	84
3.9. Отримання функційних похідних .....	89
4. Список літератури.....	93
Додаток I. Таблиці констант похідних .....	93
Додаток II Дані ІЧ-, УФ- та ЯМР-спектрів.....	97

# 1 ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ НАД КУРСОМ «СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК»

Методи дослідження речовин у цей час знайшли великий розвиток и застосування у розв'язанні хімічних задач з ідентифікації, встановленні хімічної будови речовин та у вивчанні зв'язку між властивостями речовини і її хімічної будови. Вивчення цього курсу дає студентам широкі знання фундаментальних наукових положень, які, змінюючись повільно, необхідні як для роботи за спеціальністю, так і для розуміння основних напрямів розвитку хімічної науки. Фізичні методи та їх впровадження в хімічні дослідження збільшують ефективність досліджень на шляху їх автоматизації і математизації. Перспективи розвитку хімії пов'язані з розширенням застосування фізичних методів.

**Мета курсу:** Сформувати поняття про основи деяких сучасних спектральних методів аналізу, знання яких дозволяє більш глибоко і обґрунтовано підходити до інтерпретації різноманітних результатів досліджень в хімії.

## **Завдання курсу:**

### • **Теоретичні:**

1. Сформувати теоретичні основи основних спектральних методів аналізу: теоретичні основи методів, апаратура, техніка виконання аналізів.

### • **Практичні:**

1. На основі теоретичних знань набути вміння, використовуючи фізико-хімічні методи аналізу, визначати склад і будову різноманітних індивідуальних неорганічних, органічних та елементорганічних сполук та виконувати кількісний аналіз сумішей.

## **Перелік знань та умінь студентів**

### **Студент повинен знати:**

- особливості фізико-хімічних методів аналізу;
- області використання фізико-хімічних методів аналізу;
- класифікацію фізико-хімічних методів;
- теоретичні основи, апаратуру і техніку виконання методів.

### **Студент повинен вміти:**

- визначати склад хімічних сполук;

- встановлювати будову хімічних сполук;
- виконувати кількісний аналіз сумішей.
- застосовувати сумісне використання декількох методів при вирішенні складних задач;
- правильно представляти результати досліджень на конференціях та в науковій літературі.

Курс базується на знаннях одержаних студентами при вивченні дисциплін «Вища математика», «Фізика», «Квантова хімія», «Будова речовини», «Неорганічна хімія», «Фізична хімія», «Аналітична хімія», «Органічна хімія», а також пов'язаний з курсами «Методи органічного синтезу», «Стереохімія», «Хімія гетероциклічних сполук», «Будова та реакційна здатність органічних сполук».

Курс «Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук» включає лекції, виконання лабораторних та практичних робіт та самостійну роботу над вивченням теоретичного матеріалу. Самостійна робота студента над курсом вміщує:

- вивчення лекційного матеріалу і навчальної літератури;
- підготовку до лабораторних робіт;
- виконання індивідуальних завдань;
- вивчення додаткової літератури.

Загальний обсяг часу для вивчення дисципліни складає 210 годин, тобто 7 кредитів ECTS. Тижневе навантаження студентів: 5 годин, в тому числі лекційні, лабораторні та практичні заняття.

#### **Форма підсумкового контролю – іспит.**

Передбачається використання модульно-рейтингової системи оцінювання знань. Основною формою контролю знань студентів в кредитно модульній системі є складання студентами запланованого модулю. Формою контролю є накопичувальна система. Складання модуля передбачає виконання студентом комплексу заходів, запланованих кафедрою і передбачених семестровим графіком навчального процесу та контролю знань студентів, затверджених деканом факультету.

Контроль знань студентів передбачає проведення вхідного, поточного і підсумкового контролю.

Вхідний контроль знань проводиться на першому тижні другого семестру, в якому вивчається навчальна дисципліна, і включає контроль залишкових знань з окремих навчальних дисциплін, які передують вивченню дисципліни «Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук» і є базовими для її засвоєння.

Поточний контроль знань студентів включає письмові контрольні роботи з окремих тем модуля дисципліни та виконання індивідуального завдання.

Контрольні роботи з теоретичної частини дисципліни за розподілені таким чином:

№ п/п	№ теми	Тема контрольної роботи	Кількість варіантів
1	1-3	<b>КР1</b> за темами змістовного модуля <b>1</b> .	30
2	4-10	<b>КР2</b> за темами змістовного модуля <b>2</b>	30
3	11-14	<b>КР3</b> за темами змістовного модуля <b>3</b>	20
4	-	<b>Захист лабораторних робіт</b>	20

Підсумковий контроль знань включає іспит (письмовий) після завершення вивчення дисципліни наприкінці семестру та визначення рейтингу за підсумками роботи студента в семестрі і рейтингу з навчальної дисципліни.

## **2 СКЛАД КУРСУ «СУЧАСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК»**

### **2.1 Лекції**

#### **Змістовий модуль 1. Хроматографічний та рефрактометричний аналіз**

##### **Тема 1. Хроматографічні методи аналізу.**

Виникнення та розвиток хроматографічних методів. Теоретичні положення хроматографії. Концепція теоретичних тарілок. Теорія швидкостей. Сорбційні та десорбційні процеси. Сили взаємодії та коефіцієнт розподілення.

## **Тема 2. Газорідинна хроматографія (ГРХ).**

Хроматограма та елюаційні характеристики. Вплив різних факторів на хроматографічне розділення речовин. Техніка та матеріали для ГРХ. Кількісний аналіз за допомогою ГРХ. Можливі помилки. Визначення площин хроматографічних піків. *Реакційно-хроматографічні методи аналізу (РХ)*. Схема та принцип РХ методу. Принципова схема та умови проведення аналізу.

## **Тема 3. Рефрактометричний аналіз.**

Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення. Фактори, що впливають на значення показника заломлення. Визначення концентрації речовин за показником заломлення

## **Змістовий модуль 2. Спектрометричні методи**

### **Тема 4.**

*Мас-спектрометри: принцип дії. Обробка мас-спектр* . Коротка історична справка розвитку метода мас-спектрометрії. Блок-схема мас-спектрометра Демпстера. Типи мас-спектрометрів Система напуску. Камера іонізації. Розрішуюча здатність приладу Обробка мас-спектра .Табличний та графічний види запису мас-спектрів

### **Тема 5. Основні теорії і поняття мас-спектрометрії. Іонізація**

Іонізація: дисоціативна та асоціативна. Методи іонізації. Потенціали іонізації . та появи іонів. Енергія розриву зв'язків. Принцип Франка-Кондона. Рівноважна теорія Ейрінга. Основні поняття мас-спектрометрії . Правила мас-спектрометрії. Азотне правило. Типи іонів мас-спектрометрії. Метастабільні переходи

### **Тема 6. Застосування мас-спектроскопії для вирішення хімічних задач.**

Встановлення бруто-формули речовини за співвідношенням ізотопів в мас-спектрі. Ідентифікація. Шляхи фрагментації хімічних сполук в мас-спектрометрії

## **Змістовий модуль 3. ЯМР-спектроскопія**

### **Тема 7. Фізичні основи та вимірювання спектрів ЯМР.**

Магнітні властивості ядер. дерний спіні. Головне рівняння спектроскопії ЯМР. Релаксація в ЯМР. Характеристики спектрометрів ЯМР. Експе-



риментальні методи в ЯМР-спектроскопії

**Тема 8.** *Хімічний зсув. Константа екранування та її складові.*

Хімічний зсув, одиниці вимірювання. Шкали хімічних зсувів. Константа магнітного екранування. Адитивні схеми розрахунку хімічних зсувів. Формула Мак-Конела. Міжмолекулярна складова констант магнітного екранування. Вплив хімічних реагентів на хімічний зсув

**Тема 9.** *Спін-спінова взаємодія (ССВ). Значення констант ССВ.*

Спін-спінова взаємодія: природа. Константа ССВ. Правила оцінки мультиплетності. Уявлення про спинові системи. Аналіз спектрів ЯМР. Електронний парамагнітний резонанс

**Змістовий модуль 4. Методи інфрачервоної (ІЧ) та ультрафіолетової (УФ) спектроскопії.**

**Тема 10.** *Фізична сутність спектрів поглинання. Коливальні переходи. Типи коливань.*

Модель гармонічного осцилятора. Типи коливальних переходів, обертони. Механіка коливань. Валентні та деформаційні коливання. Основні характеристики смуг поглинання. Силові сталі, характеристичність та природа хімічного зв'язку.

**Тема 11.** *Інфрачервоний спектрофотометр. Реєстрація спектрів.*

Типи ІЧ спектрофотометрів. Принцип дії скануючого диспергуючого спектрофотометра. Характер і підготовка зразків.

**Тема 12.** *Структурний аналіз за ІЧ-спектрами. Використання ІЧ-спектроскопії для розв'язування хімічних питань.*

Інтерпретація ІЧ спектрів. Кількісний аналіз. Дослідження рівноваг та комплексів з водневими зв'язками. Проведення кінетичних досліджень.

**Тема 13.** *Основні поняття і закони УФ-спектроскопії. УФ-спектр та його будова.*

Збудження молекул під дією електромагнітного випромінення. Типи електронних переходів.

**Тема 14.** *Зв'язок УФ-спектрів з будовою хімічних сполук. Застосування УФ-спектроскопії в хімії.*

Ізольовані хромофори. Спряжені хромофори. Класифікація, характеристика та властивості основних електронних смуг поглинання.

## 2.2 Теми лабораторних робіт

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Методи очищення сполук: перекристалізація, перегонка, екстракція	4
2	Попередні випробування, визначення фізичних сталих, дослідження розчинності	2
3	Визначення молекулярної формули. Якісний елементний функційний аналіз	4
4	Визначення молекулярної формули. Якісний функційний аналіз	4
5	Дослідження реакційних сумішей за допомогою методу ТШХ.	4
6	Розділення реакційних сумішей за допомогою методу ТШХ в незакріпленому шарі.	4
7	Особливості зміни елюотропних характеристик на прикладі хроматографування холестерину	2
8	Рефрактометричний аналіз. Визначення показника заломлення рідини	2
9	Отримання функційних похідних	4
	Всього	<b>30</b>

## 2.3 Теми практичних робіт

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Обробка мас-спектра. Визначення будови сполуки за даними мас-спектра і встановленою схемою фрагментації.	4
2	Основні поняття спектроскопії ЯМР. Хімічний зсув, способи його вираження. Спін-спінова взаємодія (ССВ). Значення констант ССВ. Правила оцінки мультиплетності.	3
3	Розшифрування спектрів ЯМР. Зв'язок спектрів ЯМР з будовою хімічних сполук. Застосування спектроскопії ЯМР в хімії.	3
4	Основні поняття ІЧ спектроскопії. Зв'язок ІЧ спектрів з будовою хімічних сполук. Пряма та зворотна спектральні задачі. Побудова коливань органічних молекул.	3
5	Розшифрування ІЧ спектрів. Інтерпретація ІЧ спектру. Проведення структурного аналізу за ІЧ спектром. Застосування УФ спектроскопії в хімії.	2
	Всього	<b>15</b>

## 2.4 Самостійна робота

№ з/п	Назви змістових модулів і тем
1	Тема 1. Хроматографічні методи аналізу
2	Тема 2. Газорідинна хроматографія (ГРХ) Реакційно-хроматографічні методи аналізу (РХ)
3	Тема 3. Рефрактометричний аналіз.
4	Тема 4. Мас-спектрометри: принцип дії. Обробка масспектра .
5	Тема 5. Основні теорії і поняття мас-спектрометрії. Іонізація
6	Тема 6 Застосування мас-спектроскопії для вирішення хімічних задач
7	Тема 7. Фізичні основи та вимірювання спектрів ЯМР.
8	Тема 8. Хімічний зсув. Константа екранування та її складові.
9	Тема 9. Спін-спінова взаємодія (ССВ). Значення констант ССВ..
10	Тема 10. Фізична сутність спектрів поглинання. Коливальні переходи. Типи коливань.
11	Тема 11. Інфрачервоний спектрофотометр. Реєстрація спектрів
12	Тема 12. Структурний аналіз за ІЧ-спектрами. Використання ІЧ-спектроскопії для розв'язування хімічних питань.
13	Тема 13. Основні поняття і закони УФ-спектроскопії. УФ- спектр та його будова..
14	Тема 14. Зв'язок УФ-спектрів з будовою хімічних сполук . Застосування УФ-спектроскопії в хімії.
	Усього

## 2.5 Тести для підготовки до контрольної роботи №1

1: Фізико-хімічні методи аналізу ґрунтуються на вимірі:

- Спектрів поглинання речовин, одержаних в результаті хімічних реакцій
- Спектрів поглинання речовин
- Електропровідності
- Природної флуоресценції сполук

2: Який із методів забезпечує найбільшу вибірковість?

- Гравіметрія
- Атомна абсорбція
- Полярографія
- Хроматографія

3: Який із методів має найбільшу перевагу при аналізі зразка невідомого складу?

- Радіометричний
- Електрохімічний
- Хроматомасспектрометричний
- Хроматографічний
- Гравіметричний

**4:** Який із методів хроматографії найчастіше використовується для аналізу суміші газів?

- Іоно-обмінна хроматографія
- Тонкошарова хроматографія
- Газо-адсорбційна хроматографія
- Розподільча хроматографія

**5:** Який із методів має більшу чутливість?

- Фотометричний
- Люмінесцентний
- Обидва методи мають низьку чутливість
- Обидва методи мають високу чутливість

**6:** Який із методів, що використовують для кількісного аналізу речовин, є найбільш точним?

- Метод добавок
- Метод порівняння
- Метод градуіровочного графіка
- Метод обмежуючих стандартів

**7:** Хроматографічний аналіз ґрунтується на явищі:

- Сорбції
- Адсорбції
- Десорбції
- Абсорбції

**8:** Який з методів ґрунтується на вимірюванні поглинання світлової енергії суспендованими частинками досліджуваної речовини?

- Люмінесцентний
- Нефелометричний
- Турбідиметричний
- Фотометричний

9: Який з методів ґрунтується на вимірюванні розсіювання світлової енергії?

- Турбідиметричний
- Спектрофотометричний
- Люмінесцентний
- Нефелометричний

10: Який з методів ґрунтується на вимірюванні випромінювання, що виникає в результаті виділення енергії збудженими молекулами досліджуваної речовини?

- Фотометричний
- Нефелометричний
- Турбідиметричний
- Люмінесцентний

11: Які з методів відзначаються високою чутливістю і вибірковістю?

- Фізико-хімічні
- Хімічні
- Фізичні
- Електрохімічні

12: З підвищенням чутливості методу точність визначення:

- Різко підвищується
- Підвищується
- Знижується
- Не змінюється

13: Із зменшенням визначуваної концентрації точність і відтворюваність результатів визначень:

- Різко підвищується
- Підвищується
- Не міняється
- **100%** Знижується

14: До хімічних методів аналізу відносяться:

- Фотометричний, електроваговий, радіометричний
- Титриметричний, нейтралізації, фотометричний
- Гравіметричний, титриметричний, хроматографічний
- Гравіметричний, титриметричний, нейтралізації

**15:** Яким із методів визначають елементний склад речовин?

- Спектрофотометричним
- Спектральним
- Гравіметричним
- Титриметричним

**16:** Результати якого методу аналізу розраховують по графіку залежності струму від потенціалу?

- Атомної абсорбції
- Хроматографії
- Полярографії
- Молекулярної абсорбції

**17:** Результати якого методу аналізу розраховують по графіку залежності поглинання від довжини хвилі?

- Титриметричного
- Хроматографії
- Полярографії
- Абсорбційної спектроскопії

**18:** Інструментальними називають методи аналізу:

- Фізичні і фізико-хімічні
- Фізичні
- Хімічні
- Біологічні

**19:** При недостатній чутливості визначення найчастіше використовують:

- Збільшення наважки визначуваної речовини
- Концентрування визначуваної речовини
- Заміну методики аналізу
- Заміну приладу на більш чутливий

**20:** До яких методів аналізу відноситься атомно-абсорбційна спектрофотометрія /ААС/?

- Фізико-хімічних
- Біологічних
- Хімічних
- Фізичних

**21:** В чому головна перевага спектрофотометричних методів перед фотоколориметричними?

- Висока чутливість
- Можливість вибору найбільш селективного реагенту
- Можна визначити більшу кількість компонентів
- Можливість проводити вимірювання в УФ, ІЧ та видимій

частинах спектра

- Можливість вивчення спектрів поглинання

**22:** Які з розчинів використовують для одержання градуіровочних графіків?

- З концентрацією визначуваного компоненту 1 мкг/мл
- Стандартні робочі
- З точно встановленою концентрацією
- Стандартні вихідні

**23:** У яких випадках використовують метод градуіровочного графіка?

- Для проведення аналізу в присутності заважаючих компонентів
- Для підвищення точності визначення
- Для експресних визначень
- Для аналізу складних забарвлених розчинів
- При виконанні серійних аналізів

**24:** Основна вимога до градуіровочного графіка:

- Оптична густина досліджуваного розчину повинна відповідати приблизно середині кривої
- Повинен охоплювати всю шкалу вимірювань і бути максимально відтворюваним
- Повинен бути прямолінійним
- Бути максимально відтворюваним

**25:** Які реакції частіше всього використовують у фотометрії?

- Утворення гетерополікислот
- Реакції нітрування; окислювально-відновні
- Комплексоутворення
- Утворення галогенних і роданідних комплексів

**26:** Який з методів визначення фтористого водню і фторидів має найбільше переваг?

- З фторселективним електродом
- З церійалізаринкомплексом
- З цирконій-алізариновим комплексом
- З торій-тороновим комплексом

**27:** Вкажіть область видимої частини спектра:

- 400620 нм
- 7503300 нм
- 150450 нм
- 400750 нм

**28:** Яким приладом можна визначати оптичну густину безбарвного розчину?

- Спектрофотометром
- Полуменевим фотометром
- Фотоелектроколориметром
- Полярографом

**29:** Що є джерелом випромінення в ультрафіолетовій частині спектра?

- Лампа розжарювання
- Воднева або дейтерієва лампа
- Штифт Нернста
- Селітовий випромінювач

**30:** Який із перерахованих методів є більш чутливий?

- Фотометричний
- Мають однакову чутливість
- ІЧ-спектроскопія
- Люмінесцентний



## 2.6 Завдання для підготовки до контрольної роботи №2

**Задачі 1–4.** Зробіть віднесення максимально можливого числа полос поглинання в спектрах вказаних сполук (рис. 1 - 4).

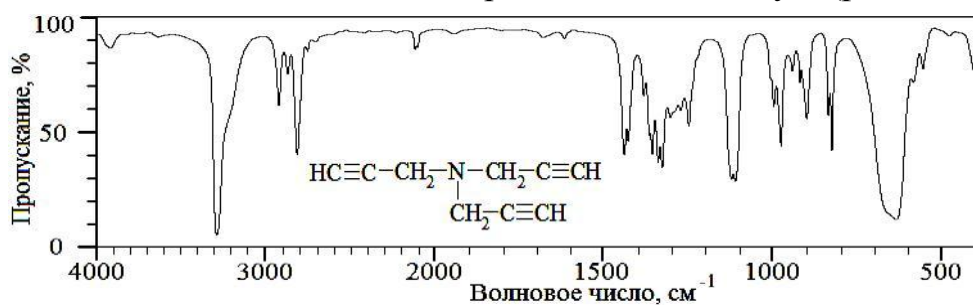


Рис. 1. Трипроп-2-ин-1-иламин ((HC≡C-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N):

$\nu$ , см<sup>-1</sup> (пропускание, %): 3932 (84), 3295 (4), 2928 (58), 2820 (38), 2123 (81), 1443 (38), 1360 (38), 1331 (33), 1126 (27), 1113 (26), 978 (42), 637 (11)

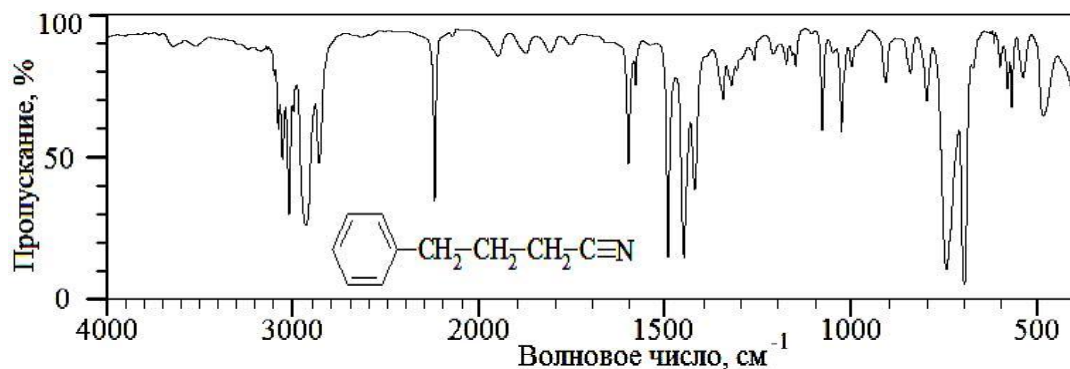


Рис. 2 4-Фенилбутаннитрил (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C≡N):

$\nu$ , см<sup>-1</sup> (пропускание, %): 3085 (57), 3064 (47), 3028 (28), 2940 (24), 2924 (29), 2247 (33), 1603 (46), 1497 (13), 1454 (19), 1426 (36), 749 (10), 701 (4)

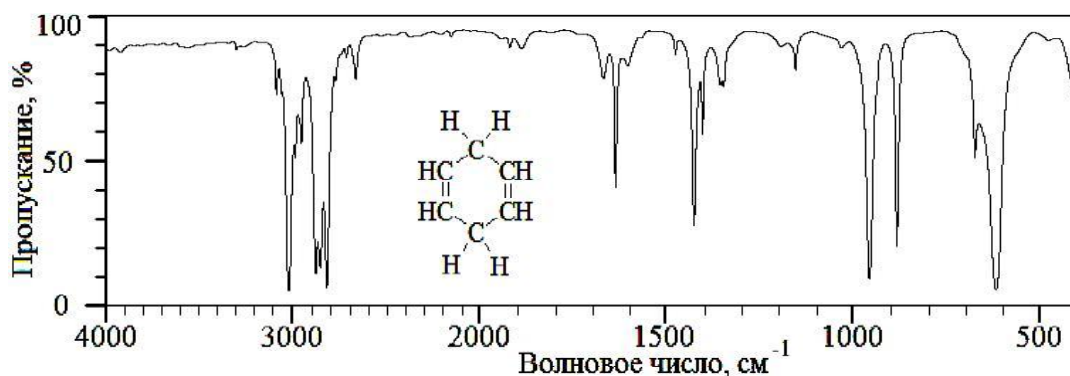


Рис. 3. Циклогекса-1,4-диен:

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (пропускание, %): 3028 (4), 2884 (10), 2850 (12), 2824 (6), 1640 (38), 1430 (26), 960 (8), 886 (19), 621 (4)

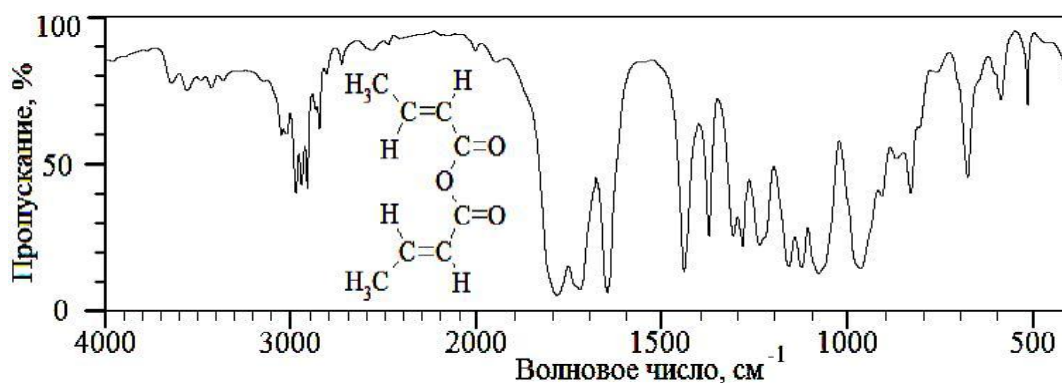


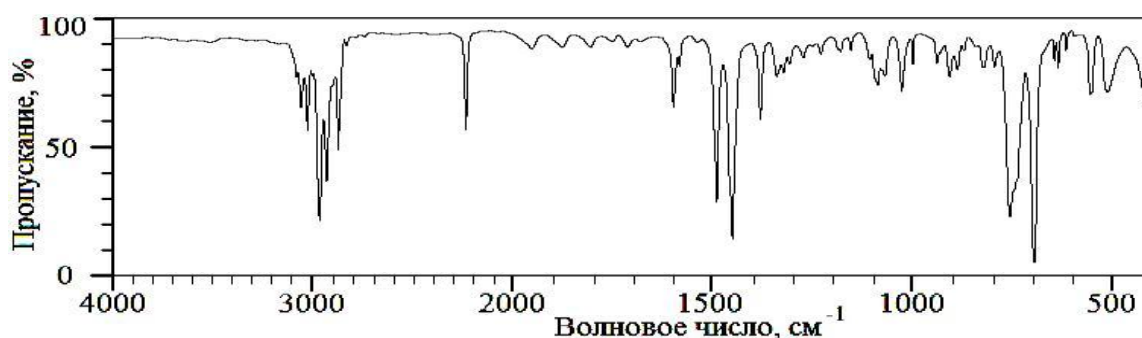
Рис. 4. Ангидрид *транс*-бут-2-еновой кислоты



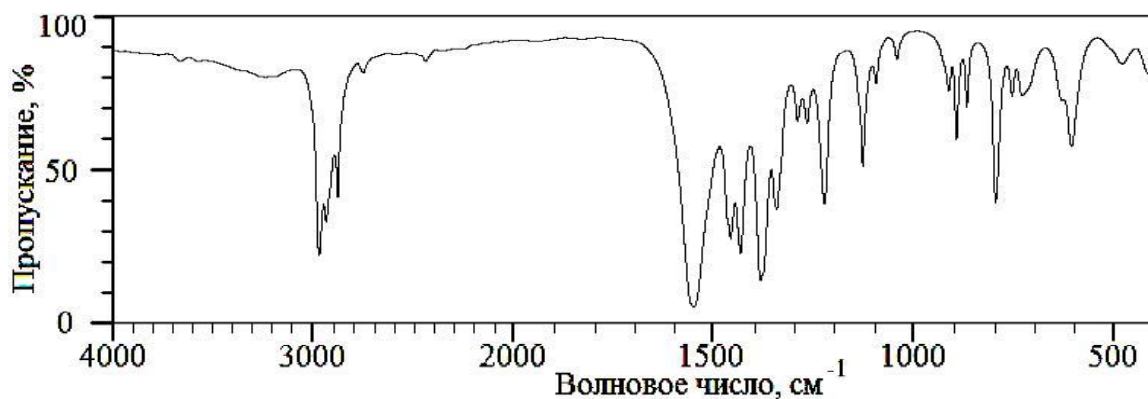
$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (пропускание, %): 3059 (57), 3028 (68), 2980 (38), 2950 (41), 2919 (39), 2875 (66), 2854 (58), 1796 (6), 1790 (4), 1739 (8), 1726 (6), 1652 (6), 1445 (12), 1378 (23), 1242 (21), 1164 (14), 1129 (13), 1083 (12), 969 (19)

**Задачи 5–6. Визначте, до якої сполуки відноситься кожен спектр. Відповідь обґрунтуйте**

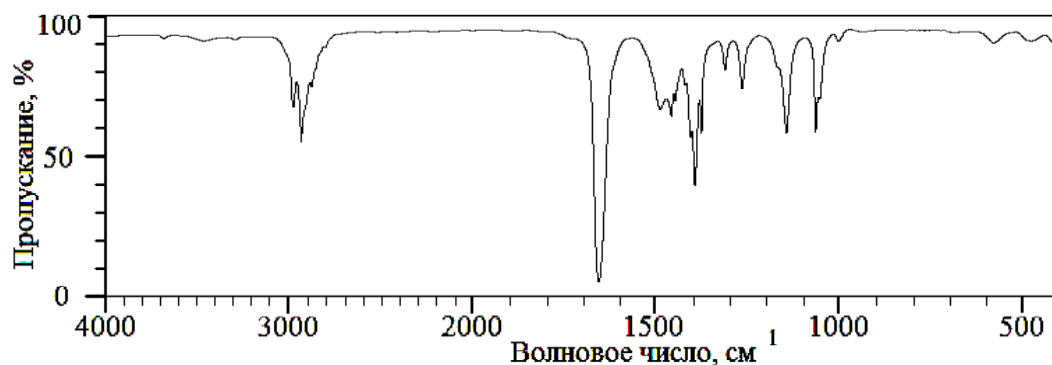
**Задача 5.** *N,N*-Диметилпропанамід ( $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ); 2-фенілбутаннитрил ( $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1-нітропропан (*n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ).



$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (пропускание, %): 3090 (74), 3032 (53), 2972 (20), 2937 (35), 2879 (46), 2241 (63), 1602 (62), 1493 (27), 1466 (13), 1384 (58), 750 (21), 699 (4)

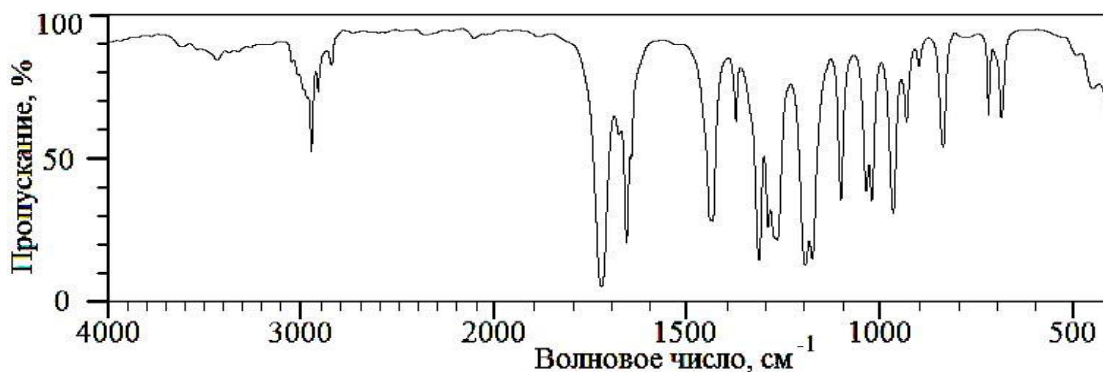


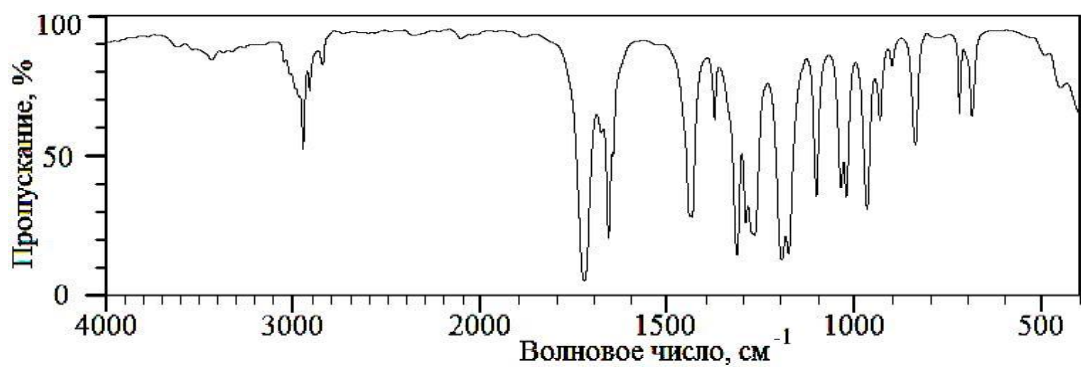
$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (пропускание, %): 2977 (21), 2942 (31), 2884 (39), 1553 (4), 1461 (26), 1437 (21), 1387 (15), 1347 (36), 1227 (37), 799 (37)



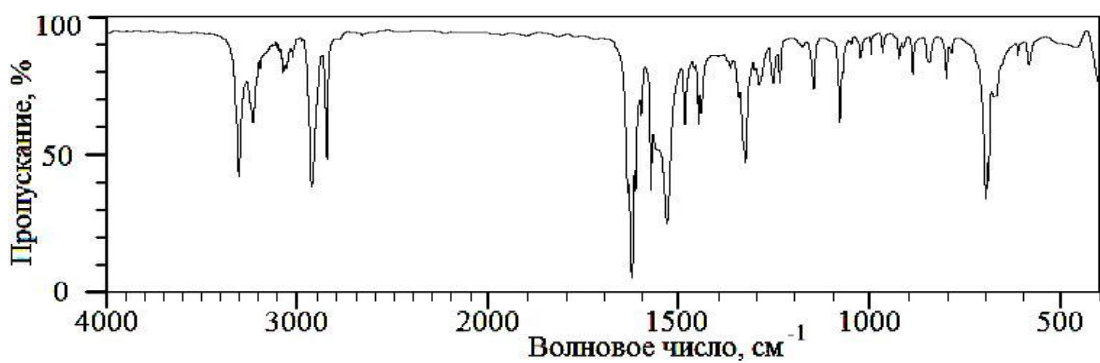
$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  (пропускание, %): 2983 (64), 2940 (53), 2882 (72), 1669 (4), 1492 (64), 1451 (66), 1409 (63), 1397 (37), 1380 (55), 1148 (55), 1068 (67)

**Задача 6.** 1-Нитробутан ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{NO}_2$ ); метил-(2*E*)-бут-2-еноат ((2*E*)- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ ); *N*-циклогексилбензамид ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH-}c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ).

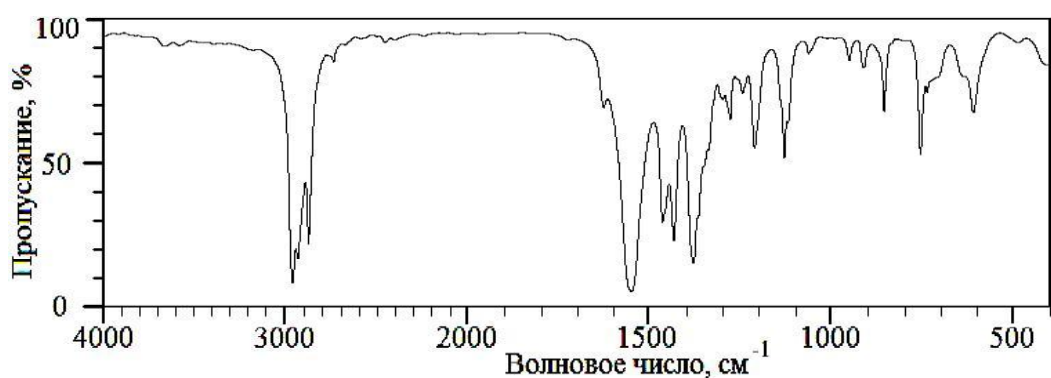




$\nu$ , cm<sup>-1</sup> (пропускание, %): 3441 (81), 3057 (79), 2964 (60), 2920 (70), 2849 (79), 1726 (4), 1662 (19), 1446 (28), 1439 (26), 1378 (60), 1318 (13), 1296 (24), 1272 (20), 1199 (12), 1181 (13), 1106 (34), 1040 (37), 1026 (33), 971 (29)



$\nu$ , cm<sup>-1</sup> (пропускание, %): 3313 (39), 3241 (58), 3082 (77), 3066 (79), 2930 (36), 2862 (46), 1639 (34), 1628 (4), 1619 (36), 1604 (62), 1578 (35), 1536 (23), 1447 (62), 1331 (44), 701 (32), 693 (38)



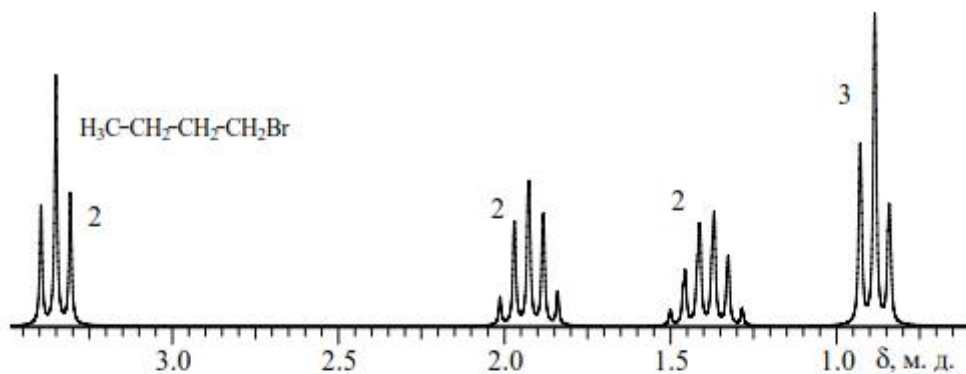
$\nu$ , cm<sup>-1</sup> (пропускание, %): 2967 (7), 2938 (15), 2879 (20), 1629 (66), 1553 (4), 1468 (27), 1436 (21), 1382 (14), 1370 (29), 1214 (52), 1132 (49)

**Задачи 7.** Скільки сигналів і з яким співвідношенням інтенсивностей буде спостерігатися в спектрі ПМР для наступних сполук ?

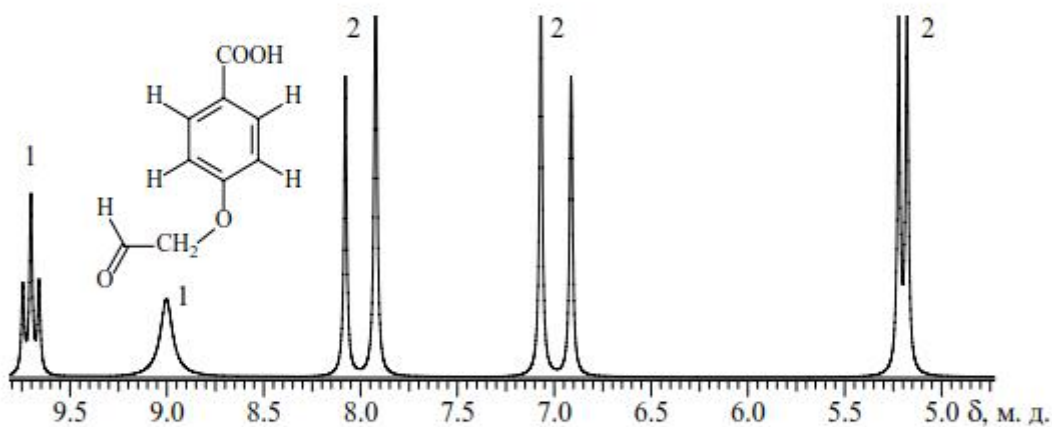
Задача	Название соединения	Задача	Название соединения
7.1	3-Гидроксипропаналь	7.11	Пропан-1-ол
7.2	Метилэтиловый эфир	7.12	Метилэтиламин
7.3	Гекс-1-ин	7.13	4-Нитроацетанилид
7.4	4-Метоксибензойная кислота	7.14	Ангидрид пропановой кислоты
7.5	Пентан-2-он	7.15	1-Хлорбутан
7.6	Бутановая кислота	7.16	Этилизопропиловый эфир
7.7	Метилпентаноат	7.17	2-Этоксиэтаналь
7.8	4-Аминобензальдегид	7.18	2-Метилпентан-3-он
7.9	Хлорангидрид 5-бромпентановой кислоты	7.19	Бензол-1,4-дикарбоновая кислота
7.10	Бутаналь	7.20	Пропен

Задачі 8-10 Зробіть віднесення сигналів в спектрі ПМР.

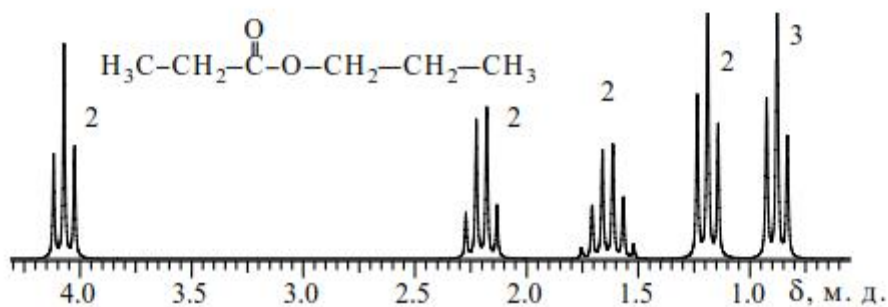
Зя 8 а 10.1. 1-Бромбутан.



Зя 9 а 10.2. 4-(2-Оксоэтокси)бензойная кислота.



Зя 10 а 10.3. Пропилпропанат.



## 2.7 Питання для підготовки до іспиту

### Мас-спектрометрія

1. Основні принципи мас-спектрометрії та галузі її застосування. Одиниці виміру і форми представлення мас-спектрів. Принципова блок-схема мас-спектрометра.
2. Йонізація в мас-спектрометрі іелектронним ударом (ЕУ). Основні процеси, щовідбуваються при ЕУ.
3. Хімічна йонізація та області її аналітичного застосування.
4. Методи йонізації лабільних молекул (польовайонізація, польова-десорбція, FАВ, електроспрей-йонізація) та їх порівняння з методом ЕУ.
5. Основні методи аналізу йонів – магнітний, часопротітний, квад-рупольний.
6. Типи йонів у мас-спектрі: молекулярний йон, уламкові йони, пе-регруповані, метастабільні, двозарядні та ізотопні йони.
7. Мас-спектроскопія високої роздільної здатності. Визначення брутто-формули, виходячи з данихмас-спектрометрії: за допомогою точного значення маси молекулярного йону та з використанням таблиць Бейнона.
8. Основні правила розшифрування мас-спектрів (азотне правило, правила фрагментації йонів).
9. Характеристичні йони (на прикладі основних класів органічних сполук – вуглеводнів, галогенпохідних вуглеводнів, спиртів, етерів, аль-дегідів, кетонів, карбонових кислот, нітрилів, естерів, амінів, гетеро-циклічних сполук).
10. Найбільш характеристичні фрагментації молекулярних йонів з відщепленням нейтральних частинок. Перегрупування Мак-Лаферті.

### ЯМР

1. Макроскопічна ядерна магніченість, залежність від температури та напруженості зовнішнього магнітного поля. Розподілення ядер між рівнями енергії в зовнішньому магнітному полі (розподілення Больцмана).
2. Вплив радіочастотного імпульсу на макроскопічну ядерну намагніченість. Спад вільної індукції (СВІ). Характеристики приладів ЯМР – чутливість та роздільна здатність, робоча частота.

3. Хімічне зміщення сигналу ЯМР, константа екранування ядер, діамагнітний та парамагнітний вклади в константу екранування. Еталонні речовини в спектроскопії ЯМР та вимоги до них, шкали хімічних зміщень.
4. 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.
5. Мультиплетність сигналів ЯМР. Правила розщеплення ЯМР сигналів першого порядку. Константи спин-спінової взаємодії (КССВ), їх класифікація в залежності від кількості зв'язків між магнітними ядрами.
6. Поняття про ізохронні, хімічно (не)еквівалентні, магнітно (не)еквівалентні ядра. ЯМР магнітних ядер в діастереотопних групах.
7. Спектроскопія ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Порівняння з  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопією. Методики зйомки спектрів на ядрах  $^{13}\text{C}$ , особливості (в порівнянні зі спектрами на ядрах  $^1\text{H}$ ).
8. Спеціальні методики в ЯМР. Декаплінг. Ядерний ефект Оверхаузера. Подвійний резонанс, практичне використання в ЯМР
9. Поняття про двовимірну спектроскопію ЯМР. Принципова відмінність двовимірних спектрів ЯМР від одновимірних.
10. Типи двовимірних спектрів. Двовимірні кореляційні спектри: методики COSY, HSQC, HMBC, NOESY, INADEQUATE. Способи зображення двовимірних спектрів.

## **ІЧ**

1. Необхідні умови для виникнення ІЧ-спектру молекули. Поняття про валентні та деформаційні коливання.
2. Виникнення спектрів комбінаційного розсіювання (СКР) світла хімічних сполук. Необхідні умови.
3. Порівняння можливостей методів ІЧ-спектроскопії та СКР для вивчення хімічних сполук.
4. Коливання двохатомних молекул у наближенні гармонічного осцилятора.
5. Поняття про нормальні коливання та їх форми.
6. Силова стала та її фізичне тлумачення.
7. Залежність положення смуги поглинання карбонільної групи від замісників біля  $sp^2$ -гібризованого атома карбону.



8. Особливості поглинання 1,2-, 1,3-та 1,4-дикарбонільних сполук.
9. Вплив концентрації гідроксилвмісних сполук на вигляд спектру.
10. Наведіть критерії розрізнення алканів, алкенів, алкінів, аренів за ІЧ-спектрами.
11. Вплив структурних факторів на положення та інтенсивність смуги поглинання подвійних і потрійних зв'язків у вуглеводнях.
12. Залежність положення смуги поглинання від кратності зв'язку на прикладі вуглеводнів.
13. Залежність положення смуги поглинання від кратності зв'язку на прикладі карбонільних полук..
14. Фактори, що впливають на інтенсивність смуги поглинання. Навести приклади.
15. Залежність інтенсивності смуги поглинання від кратності зв'язку.
16. Особливості поглинання амідів карбонових кислот.
17. Використання різних ізотопів для вирішення структурно-спектральних проблем.
18. Поглинання амінів, амідів та нітрילів.
19. Особливості поглинання амінокислот. Пептидний зв'язок.

## **УФ**

1. Детермінація поняття електронна спектроскопія. Електромагнітний спектр поглинання та його ділянки. Діапазон спектру, що відповідає за електронні переходи.
2. Фізична природа забарвлення речовини. Основні та додаткові кольори. Природа УФ та видимого спектру.
3. Молекулярні орбіталі на прикладі етилену, бутадієну, формальдегіду. ВЗМО та НВМО. Довгохвильовий електронний перехід. Поняття про  $\pi$ - $\pi^*$  та  $n$ - $\pi^*$  переходи.
4. Основні закони поглинання оптичного випромінювання: закон Бугера-Ламберта, закон Бера та об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера.
5. Флуоресценція та фосфоресценція. Дзеркальна симетрія спектрів поглинання та люмінесценції. Стоксів зсув. Діаграма Яблонського. Типи електронних переходів. Поняття про синглетний і триплетний стани. Коливальна релаксація. Внутрішня та інтеркомбінаційна конверсія.

6. Аналіз двокомпонентних сумішей. Аналіз кето-енольної рівноваги. Порівняння з використанням спектрів ПМР. Чутливість електронної спектроскопії.
7. Сольватохромія. Хромофори та ауксохроми. Залежність між кольором та будовою сполуки. Батохромний та гіпсохромний зсув.
8. Електронні спектри основних класів органічних сполук. Спряжені полієнові системи. Правила Фізера - Вудворда та Фізера - Куна.
9. Ароматичні сполуки. Бензол та його похідні. Лінійні та ангулярні конденсовані ароматичні сполуки. Гетероциклічні ароматичні сполуки.
10. Ціанінові барвники. Приклади.

### **3 ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ НЕВІДОМОЇ РЕЧОВИНИ**

Визначення структури невідомої (природної або синтезованої) органічної речовини є однією з основних задач органічної хімії. Поряд з класичними хімічними методами в останні роки все більше значення набувають фізико-хімічні методи досліджень.

Ідентифікацію можна визначити як систематичний якісний та кількісний аналіз органічної сполуки з наступним синтезом її кристалічного похідного й визначенням температури топлення цього похідного. Якщо визначена температура топлення збігається з табличною, то можна зробити висновок про тотожність будови дослідженої сполуки з описаною в літературі.

Ідентифікація складається з таких етапів: попередні випробування, відкриття функційних груп, отримання похідного та спектральний аналіз. Попередні випробування, в свою чергу, складаються з ряду самостійних етапів: характеристика зовнішнього вигляду речовини, визначення фізичних сталих, прожарювання сполуки й проба на світність полум'я, визначення якісного елементного складу речовини, дослідження розчинності.

#### **План ідентифікації.**

Для досліджень студент отримує рідку або тверду органічну сполуку. Ідентифікацію проводять у такій послідовності:

1. Перед усім потрібно пересвідчитися щодо чистоти сполуки. Тверда сполука повинна мати чітку температуру топлення (у межах 1-2°C), при перекристалізації сполуки її температура

топлення не повинна змінюватися. Як правило, домішки знижують температуру топлення й збільшують інтервал топлення. Константами рідини є температура кипіння, показник заломлення й густина. Чиста сполука кипить у межах  $1-2^{\circ}\text{C}$  і при наступних перегонках не змінює показник заломлення й густину. При необхідності сполуку очищують – рідину переганяють, а тверду сполуку перекристалізують.

2. Описують загальний вигляд речовини: колір, агрегатний стан, форму кристалів, запах; визначають фізичні сталі: температуру кипіння й топлення, показник заломлення, густину; досліджують розчинності й відношення до прожарювання. Ці відомості іноді дозволяють визначити клас, до якого належить сполука, і значно зменшити кількість подальших дослідів.
3. Досліджують елементний склад сполуки. Відсутність деяких елементів дозволяє не робити якісні реакції на відповідні функційні групи.
4. Проводять якісний функційних аналіз і визначають клас органічної сполуки. Підтверджують наявність функційних груп ІЧ-, УФ- або ЯМР-спектрами.
5. Отримують кристалічне похідне, визначають його константи й порівнюють їх з константами з довідника. Роблять висновок щодо будови дослідженої сполуки.
6. Звіт оформлюють за наведеною формою.



**6. Визначення функційних груп:**

Реагент	Результат	Висновок

**7. Попередній літературний пошук:**

Можлива сполука	Темп. топлення або кипіння	Пропозиції про додаткові випробування

**8. Додаткові класифікаційні й специфічні реакції:**

Реакція	Результат	Висновок

**9. Вірогідні сполуки:**

Назва	Похідні та їх константи

**10. Отримання похідних:**

Назва	Температура топлення	
	Що спостерігалась	за літературними даними

**11. Висновок:**

## 3.2 Організація роботи в лабораторії органічної хімії та правила техніки безпеки

До практичних занять у хімічній лабораторії допускаються студенти тільки після докладного інструктажу з техніки безпеки. Недотримання елементарних правил роботи й вимог техніки безпеки, недбале поводження з лабораторною технікою, незнання властивостей речовин, з якими доведеться працювати, неминуче призводить до нещасних випадків.

- ✓ Під час роботи в лабораторії студент повинен мати спецодяг: лабораторний халат, Довге волосся повинно бути підібрано стрічкою або під шапочку.
- ✓ Безладність, поспіх або неохайність часто призводять до нещасних випадків, тому стороннім особам забороняється відвідувати студентів під час роботи в лабораторії та відвертати їх увагу.
- ✓ Студентам заборонено працювати в лабораторії за відсутності лаборанта або викладача.
- ✓ Заборонено виконувати в лабораторії досліди, що не пов'язані з темою лабораторної роботи, без дозволу викладача.
- ✓ Перед початком роботи студент повинен ретельно ознайомитися з хімічним посудом, технікою виконання всіх дослідів, добре знати властивості речовин, які використовуватимуться, та тих, що утворюватимуться під час реакції, і знати правила роботи з ними.
- ✓ На робочому місці повинні знаходитися тільки необхідні речовини, приладдя та лабораторний журнал.
- ✓ Перед використанням скляного посуду треба перевірити його чистоту і цілість. Заборонено працювати з посудом, який має тріщини або глибокі подряпини.
- ✓ Усі операції з речовинами, що легко займаються, концентрованими кислотами й лугами, досліди з утворенням газоподібних продуктів і роботу з металевим натрієм проводять тільки у витяжній шафі, при необхідності користуючись засобами індивідуального захисту (маска, окуляри, рукавички тощо).

- ✓ Заборонено нагрівати колби з легкозаймистими речовинами на відкритому полум'ї та поблизу вогню.
- ✓ Категорично заборонено нагрівання речовин у герметично закритому посуді (ВИБУХ!).
- ✓ З хімічним посудом треба поводитися обережно й дбайливо. Хімічні реактиви слід використовувати ощадно, уникати забруднень реактивів у склянках, для кожного реактиву рекомендовано використовувати окремий шпатель або циліндр. Після використання треба негайно закорковувати склянки з реактивами.
- ✓ Заборонено відлучатися з лабораторії без дозволу викладача, залишати без нагляду лабораторні прилади, що нагріваються, споживати їжу в лабораторії.
- ✓ По закінченні роботи треба ретельно вимити й поставити сушитися посуд, поставити склянки з реактивами на їх постійні місця, витерти робочу поверхню столу й витяжної шафи, вимкнути вентиляцію, електроприлади, перекрити газ і воду. Перед тим, як піти з лабораторії, треба вимити руки теплою водою з милом.

## **ПЕРВИННІ ЗАСОБИ ВОГНЕГАСІННЯ В УМОВАХ ХІМІЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ**

*Якщо виникає пожежонебезпечна ситуація*, в лабораторії, то слід: негайно перекрити загальний газовий кран, вимкнути вентиляцію та рубильник силової електромережі, повідомити викладача та лаборанта й вжити заходи до ліквідації вогню.

*Під час пожежі* необхідно: швидко й організовано залишити лабораторію, вивести потерпілих і надати їм першу допомогу, викликати по телефону “9-01” пожежну охорону, сприяти в боротьбі з вогнем посильними засобами.

### ***Найпростіші засоби вогнегасіння:***

- Грубошерста або азбестова ковдра – застосовується для гасіння невеликої за площиною поверхні. У випадку займання одягу людини її треба обгорнути будь-яким підручним матеріалом – ковдрою, курткою, пальтом тощо.
- Пісок – універсальний первинний засіб вогнегасіння.
- Вода – застосовується тільки для припинення горіння рідин, що змішуються з водою, предметів, виготовлених з дерева, пластмас та ін. Не можна застосовувати воду для гасіння електроприладів та речовин, які бурхливо реагують з водою.



## **ПЕРША ДОПОМОГА ПРИ НЕЩАСНИХ ВИПАДКАХ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ**

При нещасному випадку слід негайно повідомити про це викладача, надати першу допомогу потерпілому та викликати швидку допомогу у разі потреби.

- При порізах склом спочатку треба видалити скалки скла й промити рану 3% розчином перекису водню, а потім спинити кровотечу накладанням стерильної пов'язки (у випадку сильної кровотечі накладають джгут).
- При термічному опіку очищають місце опіку від обгорілого одягу, оброблюють обпечене місце спиртом або 5% розчином таніну в 40% розчині спирту та накладають стерильний тампон.
- При опіках кислотою уражену шкіру або око добре промивають водою й оброблюють 2% розчином гідрокарбонату натрію.
- При опіках лугом обпечену ділянку добре промивають великою кількістю води та оброблюють 2% розчином борної кислоти
- При опіках фенолом треба розтерти обпечену ділянку гліцерином до відновлення природного кольору шкіри, промити водою та накласти ватяний чи марлевий тампон, змочений гліцерином.
- При отруєнні газоподібними речовинами треба вивести або винести потерпілого на свіже повітря, створити йому абсолютний спокій і накрити його чимсь теплим

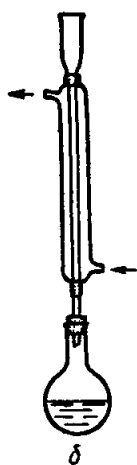
### **1. Методи очищення органічних сполук**

Для очищення кристалічних речовин від забруднюючих домішок використовують метод перекристалізації. Рідкі речовини очищують перегонкою. Для виділення сполуки із суміші речовин застосовують екстракцію.

## 1.1 Перекристалізація

Цей метод очищення речовин заснований на різній розчинності твердих речовин у гарячих та холодних розчинниках. Гарячий насичений розчин будь-якої сполуки при охолодженні стає пересиченим і сполука виділятиметься у вигляді кристалів, які можна відфільтрувати. Забруднюючі домішки при цьому залишаються у розчині.

Перша стадія кристалізації – розчинення твердої сполуки у найменшій кількості киплячого розчинника. Спочатку треба зважити речовину, яку збираються перекристалізувати, перенести її до колби (якщо немає потреби в нагріванні до високих температур то краще взяти конус) та залити її розчинником таким чином, щоб кристали речовини були лише покритими розчинником. Далі треба прилаштувати до колби зворотний холодильник (якщо розчинник – вода, то немає потреби в холодильнику). Залежно від температури кипіння розчинника, колбу нагрівають на водяній, повітряній або піщаній бані до початку кипіння розчинника. Деяка частка речовини при цьому повинна розчинитися. Продовжують нагрівання й додають розчинник невеликими кількостями аж до повного розчинення речовини. Записують повну кількість розчинника, що була використана. Якщо насичений розчин речовини, що утворився, прозорий та майже безбарвний, то його повільно охолоджують при кімнатній температурі, спостерігаючи утворення кристалів (чим повільнішим є охолодження, тим більшого розміру утворюються кристали). Надто швидке охолодження може іноді призвести до утворення масла.



Якщо у розчині залишилися нерозчинні частинки то їх видаляють *гарячим фільтруванням*, Якщо розчин забарвлений смолистими домішками, його спочатку 5-10 хвилин кип'ятять з активованим ву-

гіллям (Обережно! У мить додавання вугілля розчин може сильно скіпати з піноутворенням, тому вугілля додають до охолодженого розчину), додають ще близько 5% розчинника й фільтрують крізь нагріту лійку для гарячого фільтрування, у яку вставлена звичайна скляна лійка зі складчастим паперовим фільтром. Профільтрований розчин повільно охолоджують до утворення кристалів, а потім ще додатково охолоджують проточною водою або льодом. Кристали речовини відфільтровують, висушують, зважують і визначають температуру топлення. Низький вихід чистої речовини може свідчити про те, що розчинника було занадто багато або про те, що використаний розчинник не дуже придатний для перекристалізації цієї речовини.

*КРИСТАЛИ НЕ УТВОРЮЮТЬСЯ!* У деяких випадках кристали не утворюються навіть у пересиченому розчині через відсутність центрів кристалізації. Найчастіше це трапляється з розчинами звільненими від пилу гарячим фільтруванням. Викликати кристалізацію можна утворенням центрів кристалізації – додаванням невеликої кількості кристалів цієї ж речовини (“затравки”) або енергійним тертям скляною паличкою по внутрішній поверхні колби на рівні рідини. Іноді допомагає сильне охолодження розчину. Якщо жоден з методів не дає очікуваних результатів, то можна порадити закоркувати колбу, підписати її та залишити на кілька днів у холодильнику.

*ЗАМІСТЬ КРИСТАЛІВ УТВОРЮЄТЬСЯ МАСЛО!* Речовини з низькою температурою топлення схильні виділятися у вигляді масла, особливо при швидкому охолодженні. До того ж у маслі, що утворюється, здатні розчинятися домішки або невелика кількість розчинника, що ще знижує температуру топлення. Через це масло не кристалізується навіть при низьких температурах, а якщо воно й ствердне, то залишиться сильно забрудненим. Що робити у цьому випадку? Перед усім, щоб запобігти утворенню масла, треба експериментувати з

розведенням розчину, введенням “затравки” та дуже повільним охолодженням. Якщо при охолодженні розчину починає утворюватися масло, розчин треба нагріти до розчинення масла й повільно охолоджувати, весь час перемішуючи розчин скляною паличкою. Якщо при охолодженні знов утворюється масло, розчин знову нагрівають і ще раз охолоджують з додаванням “затравки” й так далі. Це дуже копіткий процес, іноді він потребує багато часу, наполегливості та терпіння для досягнення успіху.

*ВИБІР РОЗЧИННИКА ДЛЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ.* Успіх кристалізації в значній мірі залежить від правильного вибору розчинника. Найкращим розчинником є той, який добре розчиняє речовину при нагріванні й погано на холоді та в якому добре розчиняються домішки. Розчинник не повинен вступати в хімічну реакцію з речовиною, яку розчиняють.

На практиці вибір розчинника здійснюється методом підбору, проте існують загальні засади. Найвідомішим є принцип “подібне розчиняється у подібному”, тобто полярні сполуки розчинні в полярних розчинниках і навпаки. Крім того велике значення має температура кипіння розчинника. Найкращим є розчинник з великим температурним інтервалом, коли різниця в розчинності між гарячим і холодним розчинниками досить велика. Тому слід уникати низько киплячих розчинників. Проте високо киплячі розчинники теж мають недоліки, вони нелеткі й важко видаляються з кристалів після фільтрування. Не рекомендовано також використовувати розчинники, які мають температуру кипіння вищу за температуру топлення речовини. У цьому випадку речовина не розчинюватиметься, а топтиметься. Найпопулярнішими є розчинники з температурами кипіння в межах 60-90°C (бензин, гексан, циклогексан, етилацетат, спирти C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> та ін.). Якщо ре-

човина не розчинна в цих розчинниках, то варто випробувати такі розчинники, як оцтова кислота, піридин, диметилформамід або диметилсульфоксид.

**Методика підбору розчинника:** Спостерігають за розчиненням у пробірці 50 мг речовини в 0,25-0,5 мл розчинника. Якщо речовина на холоді не розчиняється, пробірку нагрівають на водяній бані до кипіння розчинника. Якщо й при цьому речовина розчиняється не повністю, по краплях додають розчинник до загального об'єму 1,5 мл (якщо частина речовини залишиться нерозчиненою, то це означає, що слід випробувати інший розчинник). При отриманні прозорого розчину його охолоджують, спостерігаючи за утворенням кристалів. Таким же чином випробують ще декілька розчинників, вибираючи такий, в якому вихід кристалів найбільший.

Якщо жоден розчинник не виявився придатним для кристалізації, варто застосувати суміш розчинників: в одному речовина повинна добре розчинюватися, а в іншому – погано. Але при цьому розчинники повинні повністю змішуватися один з одним і, по можливості, мати близькі температури кипіння. Розчиняти речовину можна двома засобами:

- 1) Спочатку речовину струшують з невеликою кількістю “поганого” розчинника, нагрівають до кипіння й по краплях додають “добрий” розчинник до повного розчинення речовини.
- 2) Розчиняють речовину в “доброму” розчиннику при кип'ятінні, по краплях додають “поганий” розчинник до утворення опалесценції та додають це кілька крапель “доброго” розчинника до зникнення опалесценції.

### 3.3.2 Перегонка

Перегонка є найважливішим і дуже поширеним методом очищення органічних рідин і розділу рідких сумішей. Під час кип'ятіння рідин, які відрізняються температурами кипіння, пара, що утворюється,

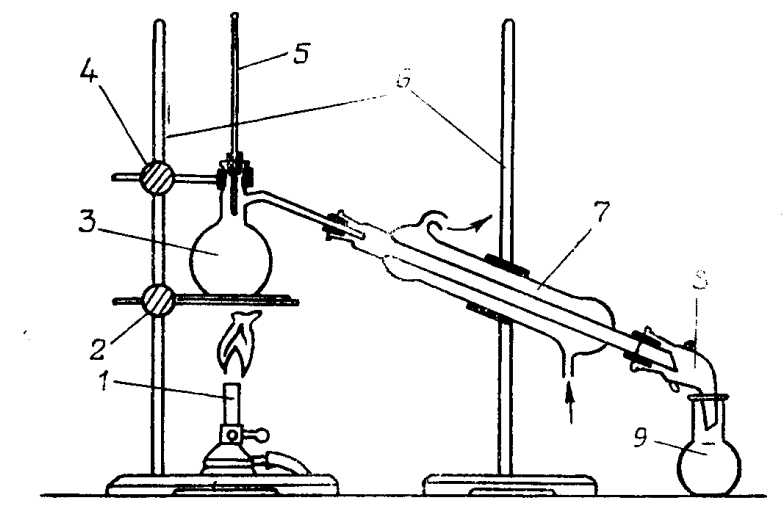
більш насичена низько киплячим компонентом суміші. При конденсації цієї пари в приймачі збирається рідина, що збагачена низько киплячою фракцією.

Розрізняють три основні види перегонки: за атмосферним тиском, за зменшеним тиском (вакуумна перегонка) та перегонка з водяною парою.

### ***3.3.3 Перегонка за атмосферним тиском***

У найпростішому випадку перегонка полягає в нагріванні рідини до кипіння й наступній конденсації її пари у вигляді конденсату в холодильнику.

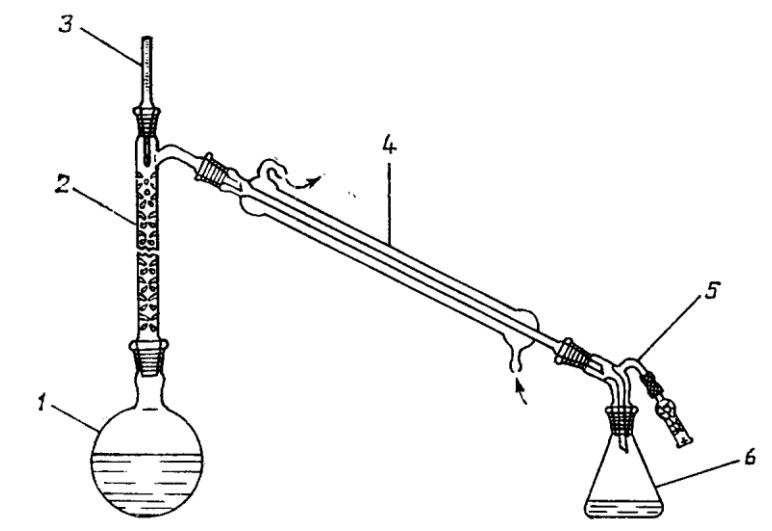
#### **Схема приладу для простої перегонки рідких речовин**



*1- пальник Бунзена; 2- кільце із затискачем та азбестовою сіткою; 3- перегінна колба (колба Вюрца); 4- лапка із затискачем; 5- термометр; 6- штативи; 7- холодильник Лібіха; 8- алонж; 9- приймальна колба.*

На такому приладі переганяють рідини, що киплять при температурі 40-160°C або суміші рідин з різницею температур кипіння 50–70°C (якщо ця різниця менша, треба вдатися до фракційної перегонки на більш складному приладі).

### Прилад для фракційної перегонки:



1- перегінна колба; 2- дефлегматор; 3- термометр;  
4- холодильник; 5- алонж із хлоркальцієвою трубкою; 6- приймач.

**Методика перегонки.** Спочатку збирають прилад для перегонки (простой або фракційної). Водяне охолодження в холодильнику використовують при перегонці рідин, які киплять до 120-130°C. При перегонці рідин з температурою кипіння 120-160°C використовують повітряний холодильник. Як приймач можна застосувати будь-яку плоскодонну колбу.

Перегінну колбу заповнюють рідиною, що переганяють, максимум на 3/5 її об'єму. Вміщують до колби кілька поруватих камінців – “кип’ятильників”, які повинні забезпечити рівномірність кипіння рідини. Термометр, який показує температуру парів рідини, вставляють у колбу таким чином, щоб кулька з ртуттю знаходилася на 0,5 см нижче отвору відповідної трубки й добре прогрівалася парами. Ніколи не слід нагрівати колбу на відкритому полум’ї газового пальника! Для перегонки органічних рідин застосовують нагрівальні бані. Вибір бані залежить від температури кипіння рідини. На водяній бані переганяють рідини з температурою кипіння до 80°C (при перегонці діетилового етеру та інших легкозаймистих рідин треба зважати, щоб поблизу не було відкритого полум’я зрозуміло, що в цьому випадку використання газового пальника для нагрівання заборонено). Для перегонки рідин з температурою вище 80°C використовують азбестові сітки, повітряні або масляні бані.

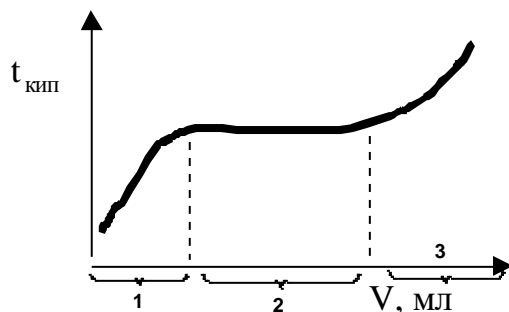
Перед початком перегонки треба ще раз перевірити надійність за-

кріплення елементів приладу та герметичність їх сполучення між собою, перевірити, чи сполучається прилад з атмосферою! Нагрівати перегінну колбу починають поступово, температура бані повинна бути на 30°C вища за температуру перегонки, а оптимальна швидкість перегонки повинна дорівнювати 10 крапель на хвилину. Запишіть інтервал кипіння кожної фракції.

Під час розгонки рідини збирають не менше трьох фракцій. Перша фракція (*передгін*) – від початку перегонки до температури кипіння речовини. Друга фракція – *головна* – при температурі кипіння речовини. Чиста речовина, як правило, переганяється у вузькому інтервалі температур (1-2°C). Третя фракція (*кубовий залишок*) збирається при температурах вищих за температуру кипіння речовини або залишається в колбі. **Речовини не можна відганяти до суха!** Перегонку припиняють, коли в колбі залишилося 1-2 мл рідини.

Після закінчення перегонки результати треба оформити у вигляді таблиці та діаграми перегонки:

Фракція	Інтервал температур	Об'єм фракції



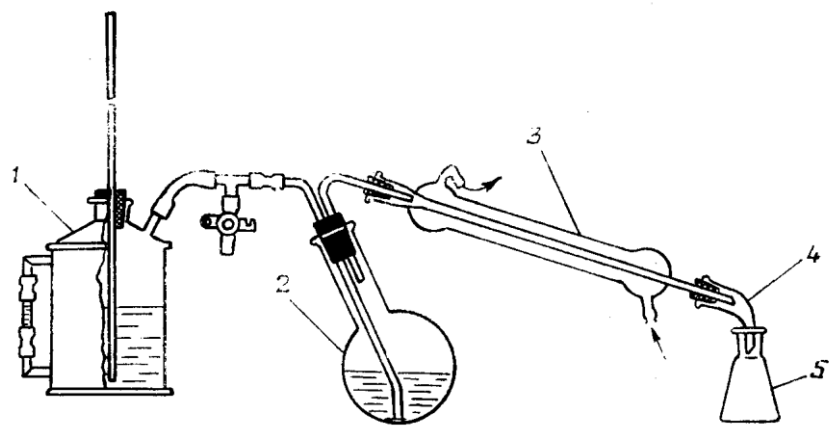
- 1 – передгін
- 2 - головна фракція
- 3 – кубовий залишок



### 3.3.4. Перегонка з водяною парою

Перегонку з водяною парою застосовують для рідких і твердих малорозчинних у воді речовин, які мають значну пружність пари при температурі кипіння води. Це дозволяє переганяти високо киплячі компоненти разом із водою за атмосферним тиском і температурою близько 100°C. Це дуже важливо для речовин, що чутливі до нагріву й не витримують звичайної перегонки. Також варто застосовувати перегонку з водяною парою у разі потреби відокремити леткі продукти від смолистих речовин, які часто утворюються при органічному синтезі й котрих дуже важко позбутися перегонкою або кристалізацією.

#### Прилад для перегонки з водяною парою



1- парогенератор; 2- перегінна колба; 3- холодильник; 4- алонж;  
5- приймач

Водяну пару добувають у металевому парогенераторі, який має запобіжну трубку, що сягає майже самого дна. Через трубку під час охолодження парогенератора може надходити повітря. Перегінну колбу слід закріплювати похило, щоб бризки рідини не потрапляли до холодильника. Речовину, що очищують, вміщують до перегінної колби разом з невеликою кількістю води, складають прилад і починають нагрівати парогенератор. Коли пара почне надходити до перегінної колби, то її теж треба нагрівати на водяній бані, щоб запобігти

конденсації пари.

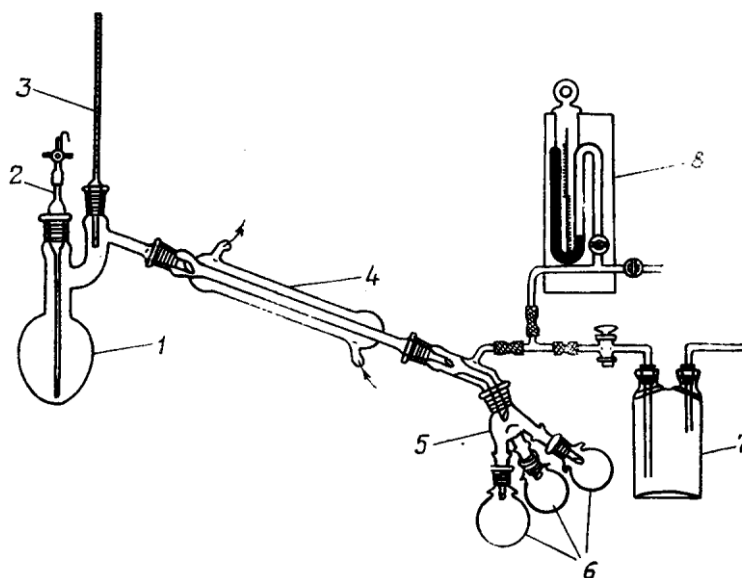
Якщо речовина, що переганяється, є низько плавкою, треба пильно стежити, щоб вона не кристалізувалась і не накопичувалась у трубці холодильника. Якщо кристалізація все ж таки почнеться, то потрібно на кілька хвилин припинити подавання води до холодильника й пара розтопить і перенесе речовину в приймач.

Отриманий дистилат розділяють у ділильній лійці у випадку рідини або декантують у випадку твердої речовини. Отриманий продукт висушують.

### 3.3.5 Вакуумна перегонка

При нагріванні вище 150оС багато органічних речовин частково або повністю розкладаються або осмолюється (при температурі перегонки), тому їхню перегонку здійснюють за зменшеним тиском, у вакуумі. Зниження тиску до 30 мм рт.ст значно знижує температуру кипіння. Для зменшення тиску використовують водоструминні насоси (знижують тиск до 10-20 мм рт.ст., що дозволяє зменшити температури кипіння на 100-125оС) та масляні насоси (дозволяють знизити тиск до 0,01 мм рт.ст).

#### Прилад для вакуумної перегонки



1-перегонна колба; 2- капіляр; 3- термометр; 4- холодильник; 5-алонж (“павук”); 6- приймач; 7- запобіжна склянка; 8- манометр.

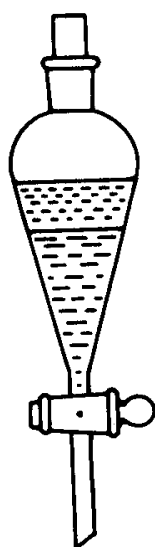
**Увага!** Під час роботи з вакуумом можна використовувати тільки круглодонні колби. Обличчя треба захистити спеціальними окулярами або маскою. Не дозволяється робити будь-які виправлення при наявності вакууму в приладі.

З детальнішим описом методики перегонки у вакуумі можна ознайомитися у підручниках [2, 6].

### 3.3.6 Екстракція

Цей метод використовується для добування речовин з реакційної маси або суміші речовин. Екстракція ґрунтується на різній розчинності речовин у різних розчинниках (розчинник й екстрагент). Екстракція полягає в переведенні речовини з однієї фази, в якій вона розчинена або суспендована, до іншої рідкої фази. Розподіл речовини між двома рідкими фазами характеризується певним співвідношенням. Це співвідношення постійне, визначається розчинністю речовини в кожній фазі та описується законом Нернста:  $C_A/C_B=K$ , де  $C$ - концентрація в фазах А і В,  $K$ - коефіцієнт розподілу.

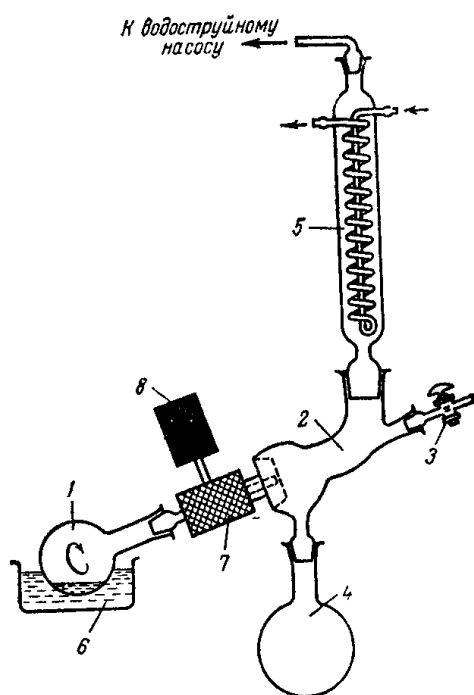
Просту екстракцію проводять у ділильній лійці. Перед екстракцією



треба перевірити чи вільно обертається кран лійки й закрити його (при необхідності його змащують мастилом). Далі змішують рідини в лійці, закорковують її та струшують у горизонтальному положенні. **Обережно! Струшуйте лійку на відстані від обличчя.** Після струшування обережно відкоркуйте лійку для вирівнювання надмірного тиску. Далі лійку закріплюють у штативі й залишають відстоюватися до утворення чіткого розподілу фаз, потім відкорковують її та зливають нижню фазу до приймача, а верхню фазу через горло ліки

- до іншого приймача. У разі потреби екстракцію повторюють з новою порцією розчинника. Усі порції екстракту з'єднують, висушують і

відганяють розчинник у приладі для перегонки. Для відгону розчинника можна також скористатися ефективним приладом – роторним випаровувачем. Принцип дії цього приладу ґрунтується на збільшенні поверхні рідини, що випаровується, при безупинному обертанні колби з екстрактом (1). При цьому



на внутрішній поверхні колби весь час утворюється плівка рідини, а зовнішня поверхня колби нагрівається на водяній бані (6). Холодильник (5) приладу сполучений з водострумним насосом, тобто відгонка здійснюється за зменшеним тиском. Це дозволяє знизити температуру кипіння, збільшити швидкість відгону розчинника та запобігти місцевому перегріву та спінюванню рідини. Конденсований розчинник збирається до приймальної колби (4).

Для екстрагування твердих речовин або сполук, що мають високий коефіцієнт розподілу, використовують неперервну екстракцію в перколяторі або апараті Сокслета. Принцип дії перколятора не відрізняється від простої екстракції. Розчинник з краплинної лійки повільно проходить крізь шар речовини, стікає в приймач, а потім його знов наливають у краплинну лійку і так далі, аж до отримання концентрованого екстракту.



В апараті Сокслета розчинник нагрівають в колбі. При цьому речовина, що екстрагується, відносно повільно покривається розчинником, який стікає з холодильника, а екстракт періодично зливається з сифону знов до колби, де концентрується.

### **Контрольні запитання:**

1. Які Ви знаєте методи виділення та очищення органічних сполук?
2. Які лійки в якому випадку застосовуються: конічна лійка, лійка Бюхнера, краплинна лійка, ділильна лійка?
3. Як очищують сполуку від механічних домішок?
4. Що таке екстракція? Які вимоги висувають до розчиннику-екстрагенту?
5. Коли треба закінчувати перегонку?
6. Чому, записуючи температуру кипіння, необхідно завжди зазначати й тиск, при якому вона вимірюється?
7. Навіщо в рідину, яку переганяють, вміщують “кип’ятильні камінці”?
8. Чому перегінну колбу наповнюють не більше, ніж на дві третини?
9. Чому при досягненні температури кипіння вся рідина не випаровується миттєво?

## **3.4. Попередні випробування**

### **3.4.1 Опис зовнішнього вигляду речовини**

а) **Агрегатний стан.** Описують агрегатний стан речовини. Якщо вона тверда, то яка: кристалічна, мікрокристалічна, аморфна? Яку форму мають кристали? Розгляньте кристали під мікроскопом.

б) **Колір.** Треба відзначити колір вихідної речовини й всі зміни кольору, які відбуваються при її очищенні. Забарвлення речовини може бути пов'язане з наявністю домішок, наприклад анілін майже завжди забарвлений на червоно-брунатний колір, проте свіжоперегнаний анілін майже безбарвний. Це стосується також фурфуролу, триетиламіну та багатьох інших речовин.

Деякі сполуки забарвлені внаслідок наявності в їх складі хромофорних груп, наприклад, забарвленими є нітросполуки, хінони, та сполуки, що мають подовжену кон'юговану систему зв'язків (азобарвники та ін.). Тобто, якщо сполука, що досліджується, безбарвна, то одразу ж можна зробити висновок про відсутність хромофорних функційних груп.

в) **Запах.** Органічні сполуки багатьох хімічних класів мають характерний запах. По запаху легко відрізнити спирт від ацетону, феноли пахнуть інакше, ніж аміни. Наприклад, бензальдегід, нітробензен і бензонітрил мають запах гіркої мигдалю, овочеві та фруктові аромати притаманні естерам (ізоамілацетат – грушева есенція), специфічний запах мають пінен, діетиловий етер, нафталін, триетиламін, камфора тощо.

### **3.4.2 Прожарювання речовини та проба на світність полум'я**

Наважку речовини масою близько 0,1 г на кінці шпателью або в ложці обережно вносять до бокової частини безбарвного полум'я пальника й поступово переміщують до більш гарячої частини полум'я, спостерігаючи за змінами, що відбуваються, Відзначають: а) здат-

ність речовини займатися й характер полум'я (горіння швидке, зі спалахом, повільне; забарвлення полум'я; б) характер топлення речовини (з розкладом або ні); в) запах; г) наявність залишку після спалювання.

Характер полум'я іноді допомагає визначити природу речовини. Кисеньмістячі сполуки, наприклад, забарвлюють полум'я на блакитний колір, ненасичені сполуки горять світлим і чадним полум'ям, ароматичні вуглеводні – дуже кіптявим, аліфатичні вуглеводні – жовтим і трохи кіптявим.

Якщо після спалювання є залишок, його треба дослідити на наявність металів.

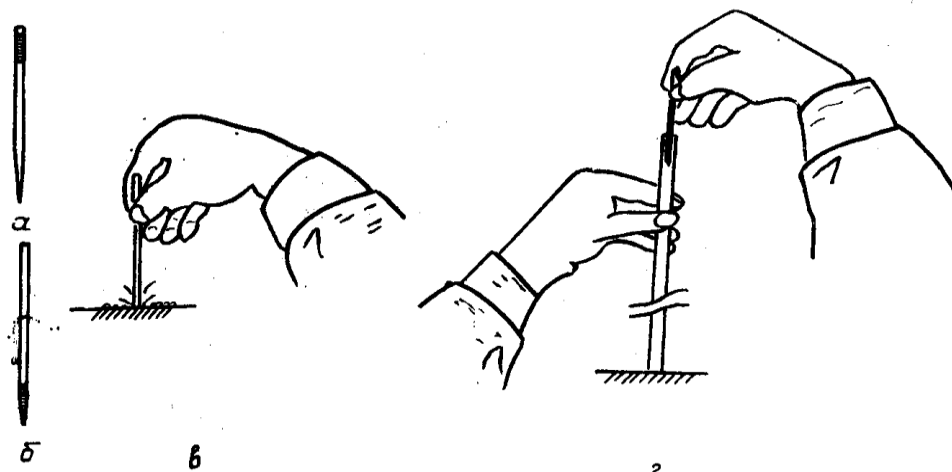
## **3.5 Визначення фізичних сталих**

### **3.5.1 Температура топлення**

Терміном “температура топлення” позначають діапазон температур, в якому відбувається перетворення твердої речовини на рідину. Початком топлення вважають появу першої краплини рідини, а закінченням – повний перехід твердої речовини в рідкий стан. Чиста сполука топиться в інтервалі температур 1-2°C, наявність домішок сильно знижує температуру топлення й збільшує інтервал топлення. Проте слід пам'ятати, що значний інтервал топлення можуть мати речовини, які розкладаються поблизу точки топлення.

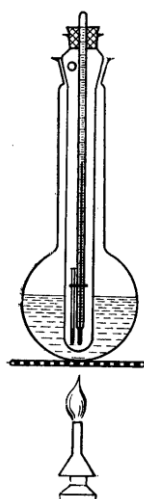
Для визначення температури топлення капілярним методом застосовують скляні капіляри довжиною близько 6 см і діаметром до 1 мм, запаяні з одного кінця на полум'ї пальника.

**Набивання капіляру.** Невелику кількість добре подрібненої досліджуваної речовини вміщують на чисту тверду поверхню (найкращім є накривне скельце). Узявши капіляр за запаяний кінець, постукують по речовині його відкритим кінцем і, таким чином, уводять речовину



до капіляру (в). Біля відкритого кінця капіляру утворюватиметься стовпчик речовини висотою 2-3 мм (а). Для переміщення речовини до запаяного кінця капіляру або постукують запаяним кінцем по поверхні стола, або кидають капіляр у вертикальну скляну трубку запаяним кінцем униз (в). Цю операцію повторюють аж до утворення в капілярі щільного, без розривів стовпчика речовини висотою 2-3 мм (б).

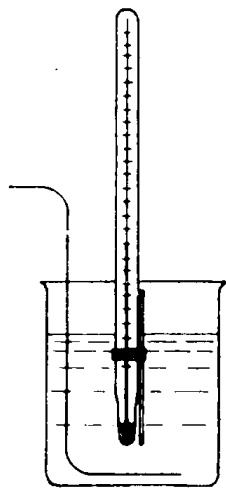
Підготовлений таким чином капіляр приєднують гумовим кільцем до термометру на рівні ртутної кульки та все разом вміщують до приладу для визначення температури топлення. При цьому термометр не повинен торкатися стінок приладу, а кулька ртуті має перебувати вище дна на 0,5-1 см. Прилад повільно нагрівають, уважно стежачи за підвищенням температури й станом стовпчика речовини в капілярі (Увага! Очі при цьому захищають спеціальними окулярами). Спостерігаючи за речовиною в капілярі, відзначають і записують усі її зміни – зміну забарвлення, розклад, злипання, спікання



випинен торкатися стінок приладу, а кулька ртуті має перебувати вище дна на 0,5-1 см. Прилад повільно нагрівають, уважно стежачи за підвищенням температури й станом стовпчика речовини в капілярі (Увага! Очі при цьому захищають спеціальними окулярами). Спостерігаючи за речовиною в капілярі, відзначають і записують усі її зміни – зміну забарвлення, розклад, злипання, спікання



тощо. Коли стовпчик речовини починає помітно стискуватися й “намокати”, нагрівання припиняють і відзначають інтервал топлення речовини.



За допомогою капілярного методу можна визначати температури топлення до  $-50^{\circ}\text{C}$ . Найпростішим методом є визначення температури топлення в скляному стакані, що містить охолоджуючу суміш з сухого льоду та метилового спирту. Спочатку речовину в капілярі охолоджують до ствердження, а далі при постійному перемішуванні дозволяють охолоджувальній суміші поступово нагріватися.

Якщо сполука має дуже високу температуру топлення або для швидкого приблизного визначення її, варто скористатися методом визначення температури топлення на металевому блоці. Для цього невеличку грудку досліджуваної речовини розміщують на поверхні металевого блоку, що обладнаний термометром або термопарою, і нагрівають блок на невеличкому полум’ї газового пальника або на електричній плітці. Початком топлення вважають температуру, при якій починають округлятися кути та грані кристалів, а кінцем – зникнення кристалів і перетворення речовини на рідину.

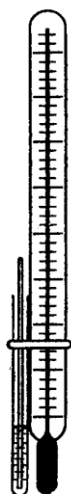
Використання температури топлення для ідентифікації є трохи приблизним, бо існують мільйони органічних сполук і температури топлення багатьох можуть співпадати. Наприклад, бензойна кислота та  $\alpha$ -нафтол мають однаковий елементний склад й однакову температуру топлення –  $122^{\circ}\text{C}$ . Перевірити свої припущення можна за допомогою методу “змішаної проби”. Суть цього методу полягає у визначенні температури топлення суміші досліджуваного зразка з відомим

зразком. Якщо температура топлення цієї суміші не змінюється та відповідає температурам топлення зразків, то можна зробити висновок про тотожність зразків.

### 3.5.2 Температура кипіння

Температура кипіння – це температура, при якій відбувається перехід речовини з рідкого стану до газоподібного. На відміну від температури топлення, температура кипіння сильно залежить від тиску. Леткі домішки знижують температуру кипіння, а домішки з близькими температурами кипіння не змінюють температуру кипіння речовини. Незначні кількості забруднюючих домішок майже не впливають на температуру кипіння, тому ця константа не може бути показником чистоти речовини, як температура топлення. Проте іноді при ідентифікації невідомої сполуки температура кипіння дозволяє визначити деякі типи сполук. Наприклад, сполука, що містить хлор і кипить нижче  $132^{\circ}\text{C}$ , повинна бути аліфатичною, бо найпростіший арилгалогенід – хлорбензен – кипить при температурі  $132^{\circ}\text{C}$ .

Визначення температури кипіння перегонкою невеликих кількостей рідини часто дає помилкові значення через легкість перегрівання пари рідини, що переганяється. Точну температуру кипіння визначають за методом Сиволобова.



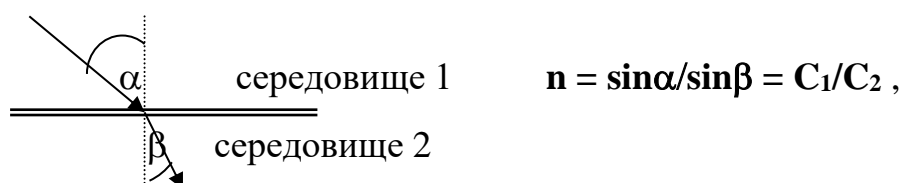
У мікропробірку довжиною 2-3 см і внутрішнім діаметром 2-3 мм вміщують тонкий капіляр (внутрішній діаметр 0,2-0,5 мм, довжина 4-5 мм), запаяний з верхнього кінця, і наповнюють її 0,2-0,3 мл досліджуваної рідини. Мікропробірку за допомогою гумового кільця прикріплюють до термометра на рівні кульки ртуті й все разом вміщують до приладу для визначення температури топлення (див.3.1).

При нагріванні приладу з внутрішнього капіляру починають виділятися бульбашки повітря, спочатку повільно, а далі у вигляді безперервного струмочка. При цьому вважають, що рідина кипить і припиняють нагрівання. Далі записують температуру, при якій виділення бульбашок раптово припиняється. Цю температуру й вважають температурою кипіння рідини.

### 3.5.3 Показник заломлення

Для ідентифікації рідких речовин і визначення їх чистоти можна використовувати поряд з іншими фізичними константами й показник заломлення  $n$ .

При переході проміню монохроматичного світла з одного середовища до іншого, його швидкість змінюється, а на межі розподілу фаз відбувається також зміна його напрямку. Відхилення проміню відбувається згідно з законом Снеліуса:

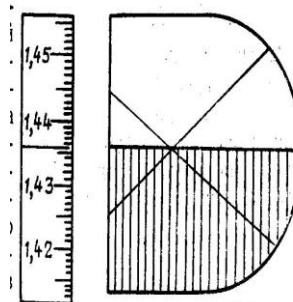


де  $C_1$  і  $C_2$  – швидкість розповсюдження світла у першому та другому середовищах відповідно;  $\alpha$  і  $\beta$  - кути падіння й заломлення проміню світла при переході з першого середовища в інше. Показник заломлення сильно залежить від температури (збільшення температури на  $1^\circ\text{C}$  зменшує показник заломлення на 0,0005 і навпаки).

Показник заломлення визначають на приладі рефрактометрі за такою методикою. Перед усім треба перевірити точність рефрактометру за показником для дистильованої води ( $n_D^{20} = 1,3333$ ). Далі треба протерти ефіром або спиртом вимірювальну та освітлювальну призми, почекавши, доки розчинник випарується, нанести піпеткою або капіляром, не торкаючись поверхні призми, кілька крапель досліджу-

ваної рідини й обережно закрити верхню частину вимірювального вузла рефрактометру. Освітлювальне дзеркало встановлюють таким чином, щоб поле зору було максимально освітленим. Дивлячись в окуляр, фокусують його, обертанням верхнього регулятора досягають максимальної різкості межі розподілу світлого й темного полів, а нижнім регулятором встановлюють межу в центрі хреста, як на малюнку. Знімають по шкалі показник заломлення рідини (показник заломлення вимірюється з точністю до четвертого знаку).

Після вимірювання призми знов витирають

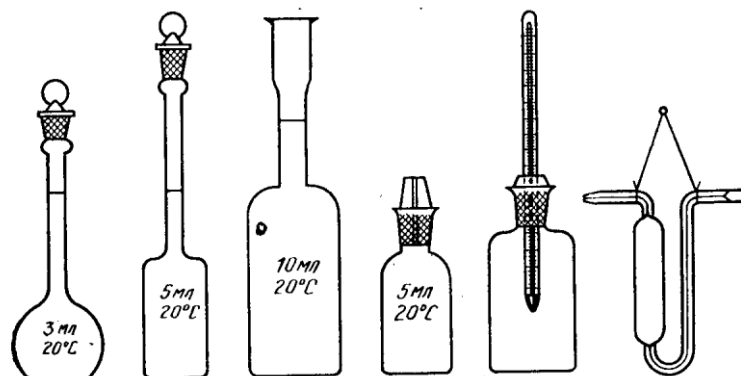


### 3.5.4 Густина

Густина – це маса одиниці об’єму даної субстанції при певних тиску та температурі:  $\rho = m/V$  (г/см<sup>3</sup>)

Відносною густиною вважають відношення густини речовини до густини іншої речовини за певних умов. Відносну густину  $d$  рідких та твердих речовин здебільшого визначають відносно густини дистильованої води при 4°C. Також густину визначають як відношення маси речовини до маси дистильованої води за умов сталості температури та об’єму. Відносна густина залежить від температури, тому завжди позначають температуру, при якій відбувалося вимірювання, і температуру води, об’єм якої вважають за одиницю. З підвищенням температури відносна густина зменшується, а з її зниженням – збільшується. Цей показник є константою для кожної хімічно однорідної речовини або розчину при певній температурі.

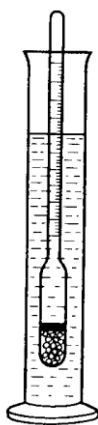
Метод визначення густини в *пiкнометрі* (колбочка місткістю 1-2 мл з пришліфованим корком) полягає у вимірюванні ваги визначеної кількості рідини. Для цього по черзі зважують пустий пiкнометр,



пiкнометр з дистильованою водою та пiкнометр з досліджуваною рідиною, обчислюють відношення ваги досліджуваної речовини до ваги води однакових об'ємів. Загальна формула для обчислювання:

$$d_4^{20} = \frac{(M_{\text{пiкнометра з речовиною}} - M_{\text{пiкнометра}}) d_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{пiкнометра з водою}} - M_{\text{пiкнометра}}}$$

Густина води при 20°C дорівнює 0,99823.



Густина також можна визначати за допомогою ареометру - каліброваної скляної трубки: досліджувану рідину наливають у циліндр і занурюють до неї ареометр, причому ареометр не повинен торкатися стінок циліндру. Густина визначають по шкалі, яка знаходиться у верхній частині ареометру.

Контрольні запитання:

1. Яку інформацію дає вимір фізичних констант речовин? Як вони характеризують чистоту та індивідуальність речовин?

2. Що таке “змішана проба”? Для чого її використовують при визначенні температури топлення речовини?
3. Як визначають температуру топлення речовин тугоплавких речовин ( $T_{\text{топл}} > 300^{\circ}\text{C}$ )?
4. У яких випадках в приладі для перегонки застосовують повітряне, а в яких – водяне охолодження?
5. З якою метою визначають показник заломлення рідких речовин?
6. Як змінюється температура топлення при забрудненні речовини?
7. Які сполуки мають вищі температури топлення: кислоти або їх солі?
8. Що називається температурою кипіння?
9. Як підбирають розчинник для перекристалізації?
10. З якою метою при перекристалізації застосовують активоване вугілля? На чому базується його дія?
11. Як підбирають розчинник для екстракції?

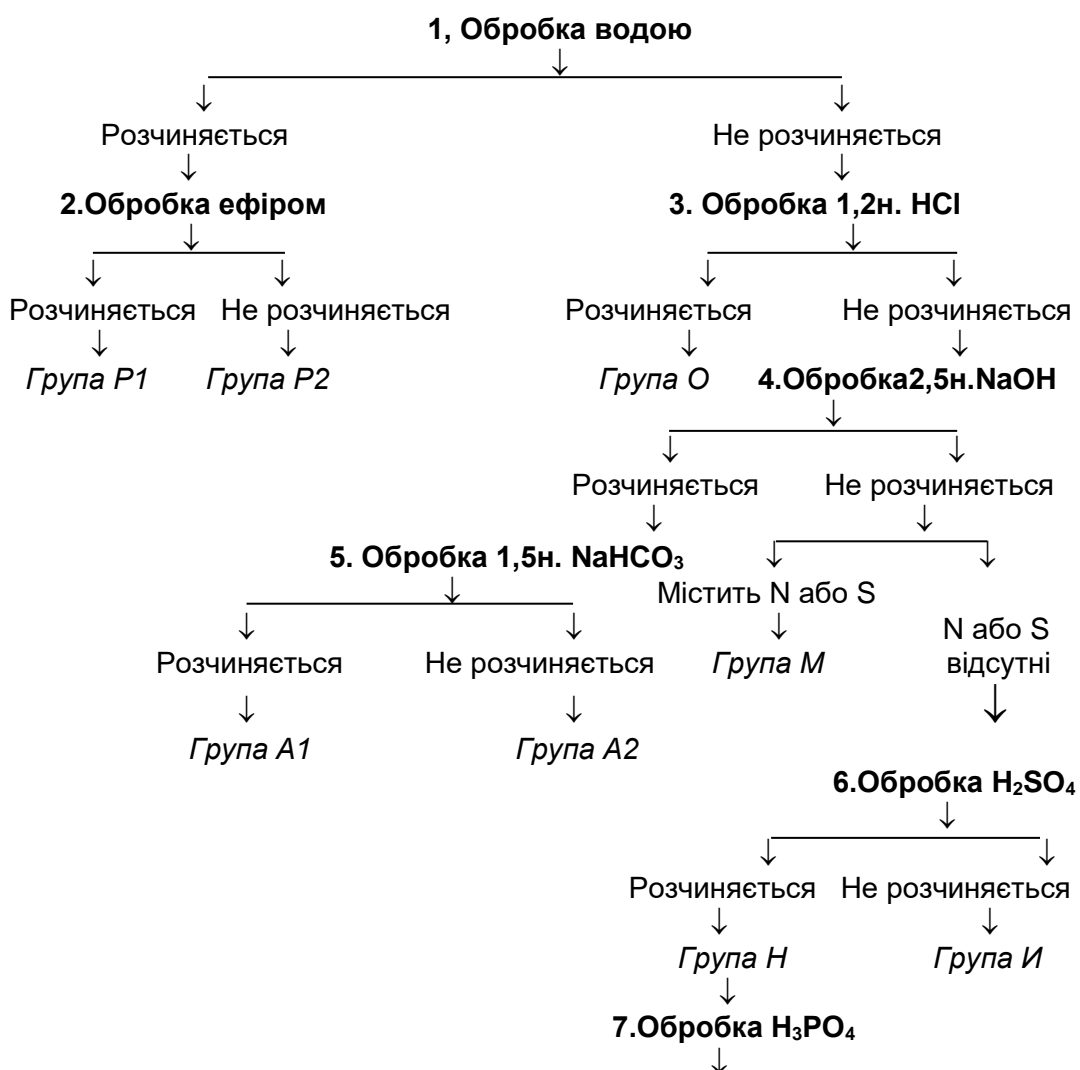
### 3.6 Дослідження розчинності

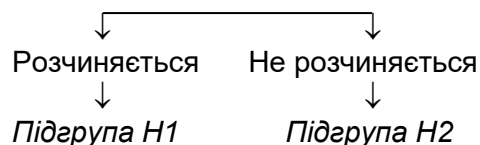
Дослідження розчинності дає змогу зробити висновки відносно полярності сполуки та наявності певних функційних груп (див. табл. 1 і 2). Крім того, дослідження розчинності дозволяє підібрати відповідний розчинник для перекристалізації речовини. Розчинність досліджують у такій послідовності: вода; 5% розчини гідроксиду натрію, гідрокарбонату натрію та соляної кислоти; концентрована сірчана кислота; етиловий спирт, бензен, оцтова кислота.

До 0,1 г речовини в пробірці невеликими порціями додають розчинник до загального об'єму 3 мл. Якщо при кімнатній температурі повне розчинення не відбувається, пробірку нагрівають, дотримуючись правил нагрівання летких та легкозаймистих рідин і записують у лабораторному журналі спостереження.

Таблиця 1

### СХЕМА КЛАСИФІКАЦІЇ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЗА ЇХ РОЗЧИННІСТЮ





Таблиця 2

### Група Р1

Переважаю монофункційні сполуки, що містять менше шести вуглецевих атомів:

**1. Присутні тільки С, Н і О:**

Спирти, альдегіди й кетони ацеталі, ангідриди, етери та естери, феноли (частково)

**2. Присутній N:**

Аміди, аміни, гетероциклічні аміни, нітрили, нітропарафіни, оксими

**3. Присутні галогени:**

Галогенозаміщені сполуки підгрупи 1

**4. Присутня S:**

Оксигетероциклічні сполуки, меркаптокислоти, тіокислоти

**5. Присутні S і галогени:**

Галогенозаміщені аміни, аміди, нітрили

**6. Присутні N і S:**

Аміногетероциклічні сполуки

### Група Р2

Сполуки, що мають середню молекулярну вагу й велику кількість полярних груп:

**1. Присутні тільки С, Н і О:**

Багатоосновні кислоти,

**4. Присутні галогени:**

Галогенокислоти, ацилгалогеніди,



оксикислоти, багатоосновні спирти й феноли, вуглеводи

галогеноспирти, галогеноальдегіди

**2. Присутні метали:**

Солі кислот і фенолів

**3. Присутній N:**

Амінокислоти, амонійні солі, Аміді, аміни, аміноспирти

**5. Присутня S:**

Сульфокислоти

**6. Присутні N і галоген:**

Солі амінів і галогенокислот

**7. Присутні N і S:**

Ціансульфокислоти, нітросульфокислоти

**Група O – основи**

Амінокислоти, амфотерні сполуки (амінофеноли, амініофеноли, аміносульфаміді), арилзаміщені гідрозиди, N-діалкіламіді

**Група A1 – сильні кислоти**

**1. Присутні тільки C, H і O:**

Карбонові кислоти з кількістю вуглецевих атомів < 10

**4. Присутні галогени:**

Галогенокислоти, полігалогенофеноли

**2. Присутній N:**

Аміно-, нітро- та ціанокислоти, гетероциклічні кислоти, полінітрофеноли

**5. Присутні N і S:**

Аміносульфокислоти, Нітротіофеноли

**3. Присутня S:**

Сульфокислоти

**6. Присутня S і галогени:**

Сульфогалогеніди

**Група A2 – слабкі кислоти**

**1. Присутні тільки C, H і O:**  
Високомолекулярні кислоти,  
ангідриди

**4. Присутня S:**  
Галогенофеноли

**2. Присутній N:**  
Нітрофеноли, аміди, амінофеноли  
іміди, заміщені гідроксиламіни,  
амінокислоти, первинні й вторинні  
нітропарафіни, тринітроароматичні  
вуглеводні

**5. Присутній N і галогени:**  
Полінітрогалогеніди ароматичних  
вуглеводнів, заміщені феноли

**6. Присутні N і S:**  
Аміноссульфофосфатні,  
сульфаміди

**3. Присутні галогени:**  
Галогенофеноли

### Група М

Нейтральні сполуки, що містять азот або сірку.

**1. Присутній N:**  
Аміди, нітроариламіни, нітровугле-  
водні, амінофеноли, азо-, гідразо-  
та азоксисполуки, ди- та триаріл-  
аміни, нітрати, нітрити

**2. Присутня S:**  
Меркаптани, N-діалкіл-  
сульфаміди

**3. Присутні N і S:**  
Сульфаміди

**4. Присутній N і галогени:**  
Галогенозаміщені аміни, аміди,  
нітрили

### Група Н

Нейтральні сполуки, що не містять азоту та сірки. Підгрупа Н1 – це сполуки, що містять 7-8 вуглецевих атомів, а підгрупа Н2 – інші сполуки цих класів.

Спирти, альдегіди й кетони, естери, етери, ненасичені вуглеводні, ацеталі, ангідриди, лактони, полісахариди

### Група И – інертні сполуки

Вуглеводні (більшість циклічних вуглеводнів і всі насичені алі-циклічні вуглеводні), галогенопохідні вуглеводнів, діарилетери.

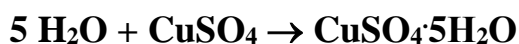
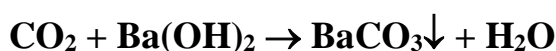
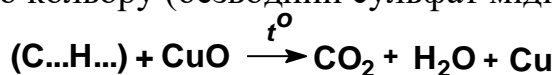
## 3.7 Визначення молекулярної формули

### 3.7.1 Якісний елементний аналіз

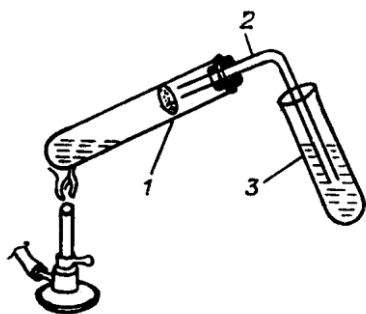
Якісний елементний аналіз – це сукупність методів, що дають змогу з'ясувати, з яких елементів складається органічна сполука. Для цього органічну речовину спочатку перетворюють реакціями окиснення або стопленням з лужними металами на неорганічні сполуки, які потім досліджують звичайними методами.

#### 3.7.1.1 Відкриття вуглецю та водню

Найточнішим методом відкриття наявності вуглецю та водню в органічній сполуці є її окиснення нагріванням з дрібним порошком оксиду (II) міді. При цьому вуглець окиснюється до оксиду вуглецю (IV), а водень – до води. Якісно вуглець визначають за утворенням білого осаду  $\text{BaCO}_3$ , що утворюється при взаємодії  $\text{CO}_2$  з баритовою водою  $\text{Ba(OH)}_2$ , а водень – за утворенням кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  синього кольору (безводний сульфат міді безбарвний):



Методика досліду: У пробірку вміщують 1 г оксиду міді й близько 0,1 г досліджуваної речовини, добре змішують, у верхню частину пробірки нещільно вміщують невеличкий жмутик вати (1), на який тонким шаром насипано білий порошок сульфату міді  $\text{CuSO}_4$ , і закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою (2), яку занурюють у пробірку з баритовою водою (3). Пробірку з речовиною спочатку всю обережно прогривають



полум'ям пальника, потім нагрівають її нижню частину. Помутніння баритової води свідчить про наявність вуглецю, а посиніння вати – про наявність водню

### 3.7.1.2 Проба Бельштейна

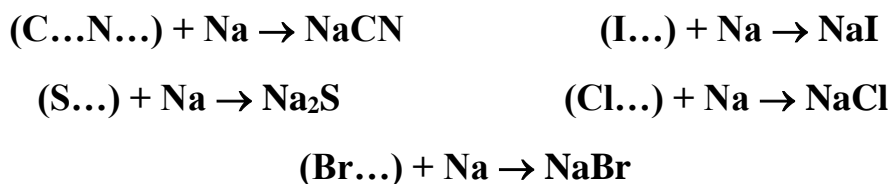
Кінець мідного дроту згинають у маленьку петлю й прожарюють у полум'ї газового пальника до зникнення зеленого забарвлення полум'я. Коли дріт прохолоне й покриється чорним прошарком оксиду міді (II), його занурюють у досліджувану речовину та знов вносять до зовнішньої зони полум'я. При наявності галогенів у досліджуваній речовині полум'я забарвлюється на яскравий зелений або синьо-зелений колір. Забарвлення зумовлене утворенням летких галогенідів міді. *Примітка!* Проба Бельштейна має негативне значення. Позитивна проба свідчить тільки про можливість присутності галогенів у досліджуваній сполуці, оскільки зелене забарвлення полум'я дають і деякі інші речовини. Негативна проба Бельштейна однозначно свідчить про відсутність галогенів.

### 3.7.1.3 Відкриття азоту, сірки й галогенів

Цей метод засновано на стопленні органічної речовини з металевим натрієм. При стопленні азот переходить до сполуки NaCN, сірка - до Na<sub>2</sub>S, хлор – до NaCl, бром - NaBr, йод – до NaI.

Методика досліду: Кілька кристалів або краплину досліджуваної речовини вміщують у суху (увага!) тугоплавку маленьку пробірку й додають шматочок (як рисове зернятко) металевого натрію. Суміш обережно нагрівають у полум'ї пальника, захистивши очі окулярами. Необхідно стежити, щоб натрій топився разом з речовиною. Під час стоплення відбувається розклад речовини, який іноді супроводжується невеликим спалахом. Далі пробірку нагрівають до червоного гартування протягом 10-15 хвилин і занурюють її в порцелянову ступку з 3-5 мл дистильованої води й розтирають товкачиком. Пробірка при

цьому лускає, а її вміст розчиняється у воді. Процес описується схемами реакцій:



Розчин відфільтровують від вугілля й залишків скла, ділять його на три частини і використовують для подальшого відкриття азоту, сірки та галогенів.

**Відкриття азоту (проба Лассеня)** Азот виявляють за утворенням берлінської лазурі  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (синє забарвлення).

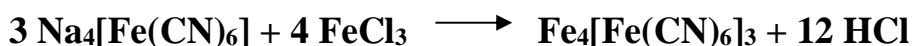
До пробірки з третиною фільтрату додають 1 краплину спиртового розчину фенолфталеїну. Якщо при цьому з'являється малиновочервоне забарвлення, то середовище в пробірці лужне. Якщо ні, то до пробірки спочатку треба додати 1-3 краплини 5% розчину  $\text{NaOH}$ . Далі до пробірки з фільтратом додають кілька кристалів сульфату заліза (II) і нагрівають до кипіння. При цьому в лужному середовищі випадає осад гідроксиду заліза.



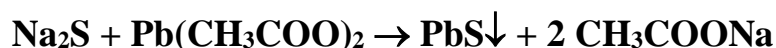
При наявності азоту відбувається утворення жовтої кров'яної солі:



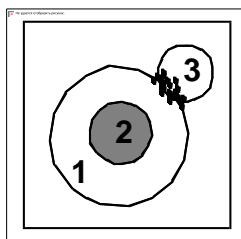
Після підкислення вмісту пробірки 10% соляною кислотою випадає зеленувато-синій осад "берлінської лазурі":



**Відкриття сірки** Сірку якісно відкривають утворенням з ацетатом свинцю чорного осаду  $\text{PbS}$ . Другу частину фільтрату підкислюють оцтовою кислотою та додають кілька крапель розчину ацетату свинцю:



**Відкриття сірки та азоту при спільній присутності.** Іноді

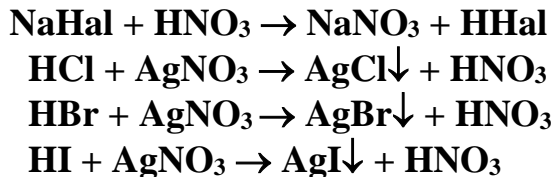


трапляється, що сполука водночас містить сірку та азот і відкриттю азоту заважає присутність сірки. У цьому випадку корисно використати краплинний метод відкриття. У центр фільтрувального паперу розміром 3 x 3 см наносять фільтрат до утворення безбарвної мокрої плями діаметром близько 2 см (1). Далі в

центр цієї плями наносять краплину розчину залізного купоросу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Зачекавши, доки краплина вбереться фільтрувальним папером, наносять у центр ще краплину 2н. розчину  $\text{HCl}$ . При наявності азоту з'явиться синя пляма берлінської лазури (2). Потім по периферії плями фільтрату наносять краплину розчину ацетату свинцю (3). Якщо присутня сірка, то на місці стику плям з'являтиметься темно-брунатне забарвлення.

**Відкриття галогенів** Якщо проба Бельштейна була позитивною, то галогени відкривають за допомогою розчину нітрату срібла. При цьому утворюються осаді галогенідів срібла різного кольору:  $\text{AgCl}$  – білий осад;  $\text{AgBr}$  – блідо-жовтий осад;  $\text{AgI}$  – жовтий осад.

**Методика досліду:** Якщо речовина містить сірку і азот, то фільтрат, здобутий при стопленні речовини з натрієм, підкислюють 2-3 краплями розведеної азотної (нітратної) кислоти й кип'ятять 1-2 хвилини для видалення сірководню й синильної кислоти, які заважатимуть наступній реакції. Після цього до фільтрату додають кілька крапель розчину  $\text{AgNO}_3$ . Процес описується такими реакціями:



Якщо потрібно пересвідчитися в наявності бромю або йоду, то виконують такі якісні досліді:

- 1) До 3-5 краплин досліджуваного фільтрату додають 1-2 краплини розведеної сірчаної (сульфатної) кислоти, 1 краплину розчину нітриту натрію або розчину хлориду заліза (III), 1 мл хлороформу й добре збовтують. Якщо хлороформний прошарок забарвлюється на фіолетовий колір, то це означає, що в розчині був присутній йод.
- 2) До 3-5 краплин фільтрату додають 2—3 краплини розведеної соляної кислоти, 1-2 краплини розчину хлораміну, 1 мл хлороформу й збовтують усе разом. У присутності бромю хлороформний прошарок забарвлюється на жовто-бурий колір.

**Контрольні запитання:**

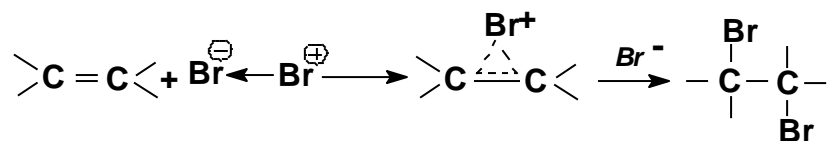
1. Яких правил слід дотримуватися при роботі з металевим натрієм?
2. На яких реакціях ґрунтується відкриття вуглецю та водню в органічних сполуках?
3. Які реакції використовують для відкриття сульфід-йонів?
4. Яка реакція використовуються для відкриття галоген-йонів? Чи є можливим відкриття галогенів безпосередньо в органічних сполуках?
5. Що таке проба Бельштейна? Яка область її застосування?
6. Як відкривають азот в органічних сполуках у присутності сірки? 7. Чому сірка заважає відкриттю азоту?
8. Чому аналіз невідомої сполуки починають з визначення її елементного складу?

### **3.7.2 Якісний функційний аналіз**

Спираючись на результати дослідження фізичних властивостей та якісного елементного складу досліджуваної сполуки, можна зробити деякі припущення щодо визначення її класу та будови. Для цього корисно скористатися комп'ютерною базою даних, яка є на кафедрі органічної хімії, або підручником Г.Г.Кларка [5]. Після цього виконують якісні реакції на функційні групи. Наприклад, з'ясовано, що безбарвна рідина не містить азоту, сірки й галогенів, добре розчинна у воді, має нейтральну реакцію й кипить при 78°C. Можна припустити, що це спирт, альдегід або кетон, і зробити якісні реакції на гідроксильну, альдегідну та кетонну групи.

#### **3.7.2.1 Реакції на кратний зв'язок.**

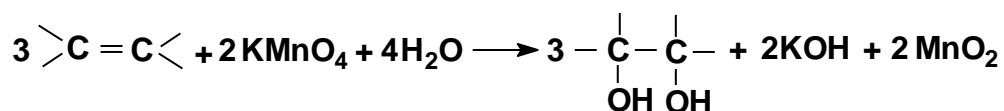
**Реакція з бромом.** Переважна більшість сполук, що містять кратні зв'язки (подвійні, потрійні або їх комбінацію; за винятком ароматичних сполук) легко приєднує бром:



До розчину близько 0,1 г речовини в 2-3 мл крижаної оцтової кислоти додають по краплях, струшуючи, 1% розчин бром у концентрованій оцтовій кислоті. При наявності кратних зв'язків розчин миттєво знебарвлюється.

Деякі сполуки (анілін, фенол,) теж знебарвлюють розчин бром у через легкість заміщення атома водню на атом бром у. Проте при цьому відбувається виділення HBr, що легко визначити за допомогою вологого лакмусового папірця.

**Реакція з перманганатом калію (реакція Вагнера).** У слаболужному середовищі  $\text{KMnO}_4$  окиснює подвійний зв'язок переважної більшості органічних сполук до глікольного угруповання, відновлюючись при цьому до діоксиду марганцю:

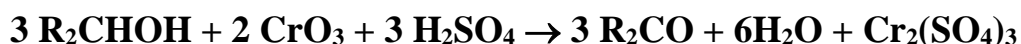
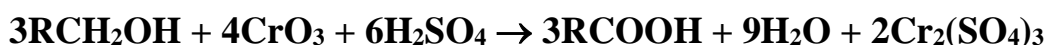


До розчину 0,1 г речовини в 2-3 мл розчинника (вода, ацетон або піридин) додають по краплях, струшуючи, 0,2% розчин перманганату калію. При наявності в молекулі кратних зв'язків фіолетовий колір розчину зникає й з'являється брунатна каламуть діоксиду марганцю.

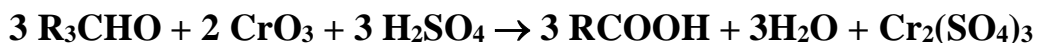
### 3.7.2.2 Реакції на гідроксильну групу

**Окиснення за Джонсом.** (окиснення хромовим ангідридом).

Ця реакція дає можливість відрізнити первинні та вторинні спирти від третинних. Альдегіди теж дають таку позитивну пробу, проте їх можна легко відрізнити від спиртів іншими реакціями:







До 1 мл спирту в маленькій пробірці додають 1 краплю розчину триоксиду хрому в сірчаній кислоті (хромова суміш) та уважно стежать за змінами, що відбуваються протягом 2 секунд. Пробу вважають позитивною, якщо розчин мутніє й змінює колір на зелений або блакитний. Третинні спирти не дають реакції й розчин залишається помаранчевим. Ніякі зміни забарвлення й зовнішнього вигляду розчину після 2 секунд до уваги не беруться (!).

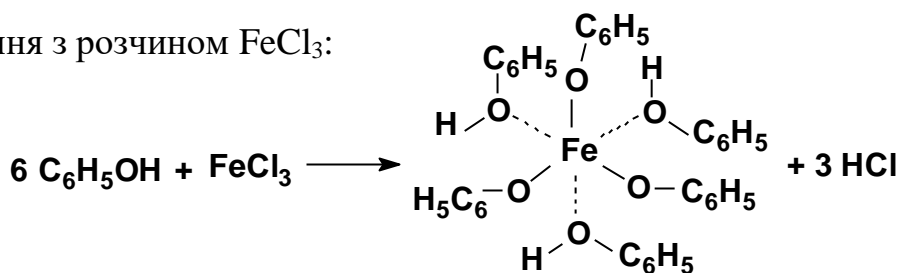
Виготовлення хромової суміші: суспензію 25 г хромового ангідриду в 25 мл концентрованої сірчаної кислоти дуже повільно додають до 75 мл води (захистити очі окулярами!) і охолоджують розчин до кімнатної температури.

**Проба Лукаса.** (реакція з хлоридом цинку в соляній кислоті).

Ця реакція дуже легко йде з третинними спиртами, трохи важче з вторинними та зовсім не йде на холоді з первинними спиртами.

До 1 мл досліджуваного спирту додають 6 мл реактиву Лукаса (розчин 110 г безводного хлориду цинку в 100 мл концентрованої соляної кислоти), суміш струшують і залишають на 1-2 хвилини. Якщо спирт первинний, розчин залишиться прозорим, якщо вторинний – розчин помутніє, якщо третинний – утвориться шар алкілгалогеніду.

**Реакція на феноли.** Більшість фенолів утворює інтенсивне забарвлення з розчином  $FeCl_3$ :



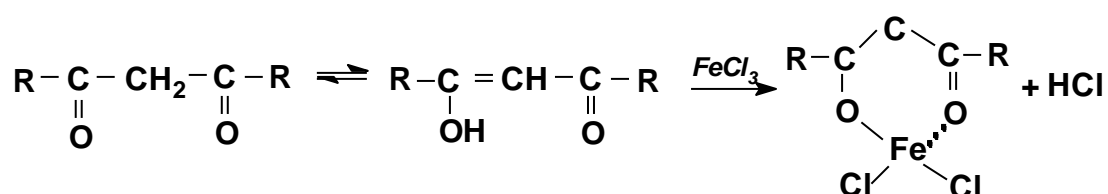
Як правило, розчин забарвлюється на синій або фіолетовий колір, проте фенолсульфо кислоти дають червоне забарвлення, *n*-оксибензойна кислота – жовте, а гідрохінон – синьо-чорне забарвлення.

Розчиняють кілька кристалів або краплю речовини в 1 мл води або хлороформу. Струшують і додають 1 краплю 1% водного розчину  $FeCl_3$ . У присутності фенольного гідроксилу одразу ж з'являється інтенсивне забарвлення.

Використання води, як розчинника, дозволяє ідентифікувати фенольні сполуки лише в 50% випадків. Більш точною є методика з використанням піридину:

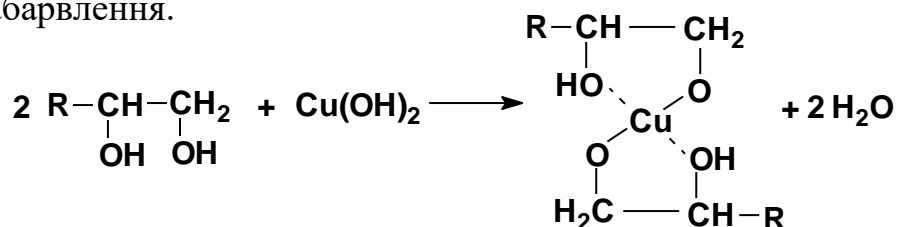
Розчиняють 0,05 г досліджуваної сполуки в 2 мл хлороформу і додають 2-3 краплі 1% розчину безводного хлориду заліза (III) в хлороформі та 3 краплі піридину. Миттєве утворення блакитного, фіолетового, зеленого або червоного забарвлення вважається позитивною реакцією на фенольний гідроксил.

**Реакція на еноли.** Еноли, як і феноли, утворюють з  $\text{FeCl}_3$  забарвлені хелатні сполуки.



Одну краплю речовини розчиняють в 1 мл метанолу, додають три краплі 3% метанольного розчину  $\text{FeCl}_3$ . Жовто-червоне забарвлення, що з'являється, свідчить про наявність енольної групи. При розведенні водою забарвлення блідне. Однак, у випадку фенолу, навпаки, розведення водою збільшує інтенсивність забарвлення.

**Реакції на гліколі.** Більшість багатоатомних спиртів, що містять гідроксильні групи біля сусідніх вуглецевих атомів, утворюють хелатні гліколяти міді (II), які розчинні у воді й мають яскраве синє забарвлення.



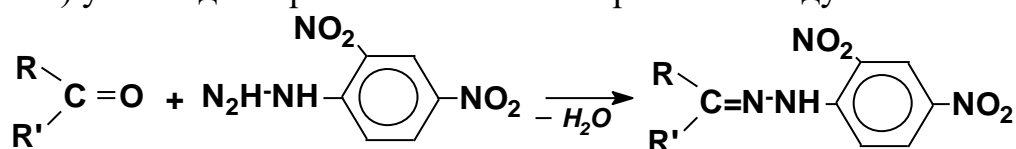
Гліколяти стійкі в лужному середовищі, але розкладаються в кислому.

Змішують у пробірці 10 краплі 3% розчину  $\text{CuSO}_4$  з 1 мл 5% розчину  $\text{NaOH}$  і до суміші швидко додають кілька краплі досліджу-

ваного розчину. При наявності багатоатомного спирту в ньому спочатку утворюється блакитний осад гідроксиду міді (II), який далі розчиняється й розчин набуває інтенсивного синього кольору.

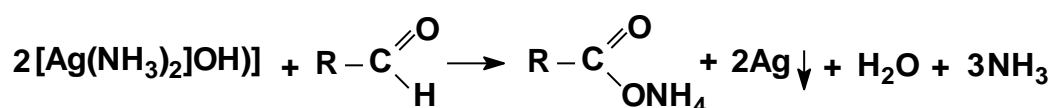
### 3.7.2.3 Реакції на карбонільну групу

Реакція з 2,4-динітрофенілгідразином. Це загальна реакція на альдегіди й кетони – утворення 2,4-динітрофеніл-гідрозонів (ДНФГ) у вигляді яскраво-жовтого або червоного осаду:



Змішують 2мл 2% розчину 2,4-динітрофенілгідразину в 20% оцтовій кислоті з розчином 0,1 г досліджуваної сполуки в 2 мл етанолу, суміш нагрівають на киплячій водяній бані 5-10 хвилин та охолоджують.

Реакція Толленса на альдегідну групу. Якщо речовина дає позитивну реакцію на карбонільну групу, то необхідно зробити пробу на наявність альдегідної групи. Аміачний розчин оксиду срібла (реактив Толленса) окиснює альдегідну групу до карбоксильної, а металеве срібло, що відновлюється при цьому, осідає на скляній поверхні реакційного посуду – утворюється “дзеркало”. Ця реакція ще має назву “реакції срібного дзеркала”



У пробірці змішують 1 мл 10% розчину нітрату срібла з 1 мл 2н. розчину гідроксиду натрію. До суміші по краплях додають 25% розчин амоніаку до розчинення осаду гідроксиду срібла, що утворюється, і додають кілька краплин досліджуваного розчину речовини. Струшують вміст пробірки й нагрівають 5 хвилин на водяній бані.

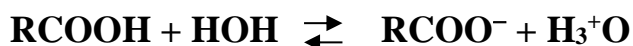
Якщо пробірка була ретельно вимита й знежирена, на її внутрішній поверхні утворюється шар металевого срібла (дзеркало).

**Реакція Шиффа.** (реакція з фуксинсірчистою кислотою). Усі альдегіди й кетони, що містять групу  $\text{C}=\text{O}$  прості аліциклічні кетони дають кольорову реакцію з розчином фуксинсірчистої кислоти.

У пробірці змішують 1 мл безбарвного розчину фуксин-сірчистої кислоти, додають краплину або кристал досліджуваної речовини й струшують. При наявності карбонільної сполуки з'являється інтенсивне рожево-фіолетове забарвлення

### 3.7.2.4 Реакції на карбоксильну групу

**Дослідження кислотності.** Карбонові кислоти відносять до слабких кислот, проте їх кислотні властивості значною мірою залежать від природи й будови алкільного радикалу та наявності замісників різної природи. Карбонові кислоти у водних розчинах дисоціюють і дають позитивну пробу на лакмус та конго:



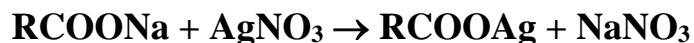
Краплину 10% водного розчину карбонової кислоти наносять на папірець конго. Аліфатичні та ароматичні карбонові кислоти забарвлюють її на брунатний колір, що досить швидко стає блідим (аналогічну реакцію дають сульфонові кислоти, нітрофеноли та інші сполуки, що мають у складі молекули “кислий” водневий атом).

**Реакція з гідрокарбонатом натрію.** Карбонові кислоти реагують з гідрокарбонатом натрію з виділенням діоксиду вуглецю:



У пробірці змішують 2 мл насиченого розчину гідрокарбонату натрію з 0,2 мл 50% розчину досліджуваної сполуки у воді або в спирті. При наявності кислоти спостерігається виділення бульбашок діоксиду вуглецю.

**Утворення нерозчинних солей.** Свинцеві та срібні солі карбонових кислот складної будови, здебільшого, погано розчиняються у воді та випадають у вигляді білих осадів:



Досліджуваний розчин (близько 1 мл), якщо він має кислу реакцію, обережно нейтралізують 5% розчином гідроксиду натрію до рН 7-8 за універсальним індикатором. Додають кілька крапель концентрованого водного розчину азотнокислого срібла. При наявності в розчині карбонових кислот миттєво утворюється білий осад, який швидко темніє на світлі.

### 3.7.2.5 Реакції на аміни

**Дослідження основності амінів.** Краплину розчину досліджуваної речовини наносять на універсальний індикаторний папірець.

**Якісні реакції на аміни.** а) При контакті летких амінів з газоподібним хлороводнем утворюється характерний дим (відповідна амонійна сіль), що легко дослідити, якщо піднести змочену аміном скляну паличку до склянки з концентрованою соляною кислотою.

б) Первинні ароматичні аміни, що мають незаміщені *орто*- й *пара*-положення утворюють з бромною водою осад бромпохідних.

в) При нагріванні первинних амінів із сумішшю лугу та хлороформу утворюються ізонітрили з дуже неприємним характерним запахом:  $\text{RNH}_2 + \text{CHCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{R-N=C} + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

Наважку досліджуваної речовини 0,1 г розчиняють в 1 мл спирту, додають 2 мл 10% розчину лугу й кілька краплин хлороформу; суміш нагрівають до кипіння.

**Реакція з азотистою (нітритною) кислотою.** Первинні (аліфатичні та ароматичні), вторинні та третинні жирноароматичні аміни

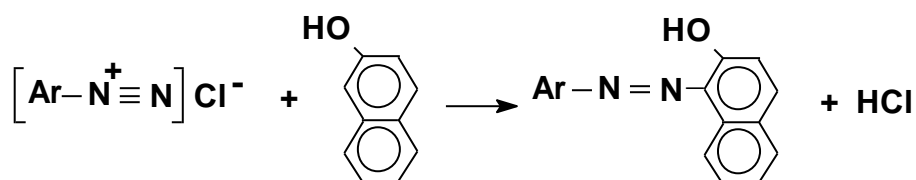
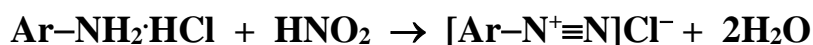
можна розрізнити за їх реакцією з азотистою кислотою. Азотиста (нітритна) кислота утворюється у вільному вигляді при взаємодії нітриту натрію з соляною кислотою.

Якщо при обробці охолодженого до  $-5^{\circ}\text{C}$  солянокислого розчину досліджуваного аміну розчином нітриту натрію відбувається виділення газу, то цей амін первинний аліфатичний:

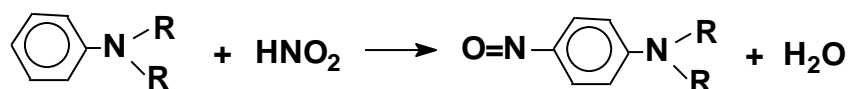


Розчиняють у пробірці 1 мл досліджуваного аміну в 3 мл концентрованої соляної кислоти з 5 мл води та охолоджують розчин до  $0^{\circ}\text{C}$ . В іншій пробірці розчиняють 1 г нітриту натрію в 5 мл води й повільно, при струшуванні додають цей розчин до охолодженого розчину аміну до позитивної проби на йодкрохмальний папірець (синє забарвлення). Далі розчин обережно нагрівають, стежачи за виділенням бульбашок азоту.

Якщо за цих умов ніякі зміни не відбуваються, треба додати до розчину слаболужний розчин  $\beta$ -нафтолу. У випадку утворення забарвленого осаду можна припустити, що досліджуваний амін є первинним ароматичним, а поява забарвлення пояснюється утворенням азобарвника:



Якщо при додаванні нітриту натрію до охолодженого розчину гідрохлориду аміну з'являється зелене забарвлення, то цей амін можна вважати третинним жирноароматичним, бо за цих умов відбуватиметься нітרוзування в *para*-положення з утворенням забарвленого *p*-нітрозопохідного:



**Реакція Лібермана.** Якщо всі попередні проби з нітритною кислотою були негативними, то додають до 0,1 г досліджуваної речовини 1-2 краплини фенолу, що містить 10% води, та кілька краплин сірчаної кислоти. Утворення яскраво-зеленого або синього забарвлення свідчить про те, що досліджувана сполука є вторинним аліфатичним або ароматичним аміном.

**Реакція на третинні аміни з лимонною кислотою та оцтовим ангідридом.** Краплину розчину 2г лимонної кислоти в 100 мл оцтового ангідриду змішують з кристаликом або краплиною досліджуваної речовини й нагрівають суміш на киплячій водяній бані. При наявності третинних амінів з'являється пурпурово-червоне забарвлення. Хімізм цього процесу не з'ясовано.

### **3.7.2.6 Проби на нітрогрупу**

Наважку досліджуваної речовини 0,3 г розчиняють в 10 мл спирту й додають 0,5 г хлориду амонію та 0,5 г цинкового пилю. Суміш нагрівають до кипіння, весь час струшуючи, і кип'ятять 2 хвилини. До охолодженого й профільтрованого розчину додають реактив Толленса (див.5.2.3.2). Виділення срібла свідчить про наявність у досліджуваній сполуці нітро- або нітрозогрупи:

Крім наведеної проби можна провести ще декілька якісних кольорових реакції на нітрогрупу:

- При додаванні розчину луку з'являється жовте забарвлення;
- При обробці гідратом оксиду заліза (II) з'являється брунатне забарвлення (гідроксид заліза (III));
- При взаємодії з азотистою кислотою первинні нітросполуки забарвлюються на яскраво-зелений колір, а вторинні - на блакитний;
- При дії водного розчину гідроксиду натрію та хлориду заліза утворюється яскраво-червоне забарвлення.

Контрольні запитання:

1. Чому неможливо визначити будову сполуки тільки за результатами елементного та функційного хімічного аналізу?
2. Які функційні групи реагують з перманганатом калію та бромом?
3. Яку реакцію можна використати для ідентифікацію потрійного зв'язку? Які алкіни відкривають цією пробою?
4. Як за допомогою хімічних методів виявити наявність галогену в органічній сполуці?
5. Які якісні реакції на спиртовий гідроксил Вам відомі?
6. Якими реакціями можна довести наявність фенольного гідроксилу?
7. За допомогою яких реакцій можна відрізнити альдегіди від кетонів?
8. Назвіть кольорові якісні реакції, що застосовують для виявлення кетонів.
9. Про наявність якої функційної групи свідчить реакція саліцилової кислоти з хлоридом заліза (III)?
10. Про наявність яких функційних груп свідчить реакція з гідроксидом міді (II)?
11. Які якісні реакції використовують для ідентифікації первинних та вторинних амінів?
12. Якими реакціями відкривають наявність нітрогрупи в органічній сполуці?
13. Які речовини дають позитивну йодоформну пробу?

### 3.8 Спектральний аналіз досліджуваної речовини

Зараз важко навіть уявити працю хіміка-органіка без застосування спектральних методів. Незалежно від того чи вони виконують виміри самостійно, чи отримують готові спектри своїх сполук, дуже важливо, щоб вони були у змозі розуміти їх для правильної оцінки

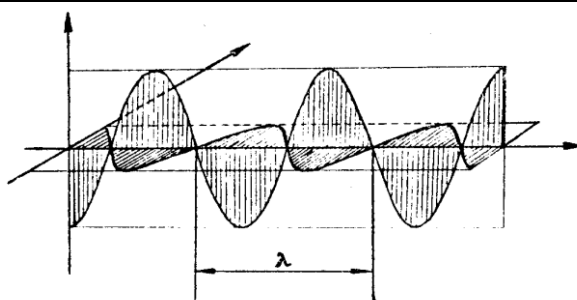


та інтерпретації. Майбутні хіміки повинні знати не тільки область застосування спектрального методу, але й випадки, коли він не буде ефективним, щоб звернутися до інших фізико-хімічних методів дослідження. У цей час спектрофотометричні методи з успіхом застосовуються для контролю чистоти хімічних сполук, ідентифікації, визначення структури, досліджень видів ізомерії, кількісного аналізу сумішей, визначення констант дисоціації кислот та основ, досліджень кінетики хімічних реакцій тощо. Дуже важливим є те, що спектральні методи потребують значно менше часу, ніж традиційні хімічні методи.

Після проведення реакцій на функційні групи треба зробити висновок стосовно належності досліджуваної речовини до певного класу органічних сполук. Цей висновок підтверджують коливальними або електронними спектрами сполуки. Спільне застосування спектроскопії та хімічних методів дослідження допомагає безпомилково визначити будову досліджуваної сполуки. Застосування інфрачервоної спектроскопії дозволяє визначити та ідентифікувати функційні групи, спектроскопія ядерного магнітного резонансу дозволяє визначити структурне оточення протонів та вуглецевих атомів. Все разом дає попереднє уявлення про будову сполуки. У деяких випадках, наприклад, при наявності кон'югованих кратних зв'язків, доцільно застосування ультрафіолетових спектрів (Можна, також, відрізнити карбонільні сполуки від естерів: п'ятичленні кетони та аліфатичні естери поглинають в інфрачервоних спектрах близько  $1740\text{ см}^{-1}$ , проте тільки кетони поглинають в ультрафіолетовій ділянці близько  $210\text{ нм}$ ).

Спектральні методи ідентифікації засновано на властивості молекул поглинати (абсорбувати) електромагнітні коливання різних діапазонів спектру. Вид випромінювання визначається довжиною хвилі.

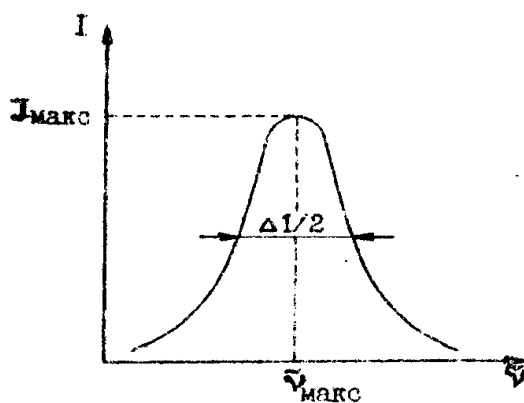
#### **Хвиля електромагнітного випромінювання ( $\lambda$ - довжина хвилі)**



Залежно від довжини хвилі розрізняють декілька видів випромінювання: радіохвилі, інфрачервоне, видиме та ультрафіолетове світло, рентгенівське випромінювання та  $\gamma$ -промені. Вони відрізняються одне від одного енергією. Енергія випромінювання й довжина хвилі зв'язані співвідношенням:  $E=h\nu=hc/\lambda$ , де  $E$  - енергія;  $h$  – стала Планка;  $c$  – швидкість світла;  $\nu$  - частота коливань;  $\lambda$  - довжина хвилі. У спектроскопії замість довжини хвилі здебільшого використовують зворотну їй величину  $\omega = 1/\lambda$  [см<sup>-1</sup>], що має назву хвильове число. Тобто  $E = hc\omega$ . У системі СІ одиницею довжини хвилі є нанометр (нм): 1 нм = 10<sup>-7</sup> см = 10<sup>-9</sup> м. Хвильове число має розмірність см<sup>-1</sup> і позначає кількість довжин хвиль, що здатні розміститися в одному метрі. Частоту вимірюють у мегагерцах (1 МГц = 10<sup>6</sup> Гц; 1 Гц – одне коливання на секунду).

У реальних молекулах поглинання енергії відбувається не чітко на одній частоті, яка відповідає енергії переходу з основного енергетичного стану до збудженого, а в певному інтервалі частот у вигляді смуги, причому таких переходів може бути багато:

**Основні характеристики спектральної смуги:**



- ν<sub>макс</sub> - положення максимуму
- I<sub>макс</sub> - інтенсивність максимуму
- Δ1/2 - напівширина

Сукупність цих смуг і дає спектр поглинання сполуки. Кожна молекула має свій власний спектр.

При поглинанні видимого чи ультрафіолетового світла молекулою відбувається збудження валентних електронів молекули (електронна спектроскопія); при поглинанні інфрачервоного світла відбувається зміна внутрішніх коливань молекули (коливальна спектроскопія); при поглинанні радіохвиль відбувається переорієнтація спинів атомних ядер молекули (спектроскопія ядерного магнітного резонансу) і т.д.

### 3.8.1 Електронна спектроскопія

Спектроскопія поглинання в ультрафіолетовому (УФ, 100-400 нм) та видимому (400-800 нм) діапазонах (електронна спектроскопія поглинання - ЕСП) – це історично перший спектральний метод, який знайшов застосування для ідентифікації структури сполук та аналізу їх сумішей.

Уся оптична спектроскопія ґрунтується на законі Ламберта-Бера, який описує залежність між товщиною шару речовини й здатністю до поглинання: потік паралельних промінів монохроматичного світла, що проходить крізь гомогенне поглинаюче середовище, слабшає за експоненціальним законом –  $I = I_0 e^{-kd}$ , де  $I$  – інтенсивність вихідного випромінювання,  $I_0$  – інтенсивність випромінювання, яке проходить,  $d$  – товщина шару поглинаючого середовища,  $k$  – коефіцієнт поглинання. Звичайно користуються логарифмічною формою запису:  $D = \lg I_0/I = k_1 d$ , де  $k_1 = 0,434k$ , а  $D$  (оптична густина) пропорційна товщині поглинаючого шару. Закон Ламберта-Бера діє для всіх речовин.

Якщо концентрація речовини дорівнює 1 моль/л, а товщина шару речовини дорівнює 1 см, інтенсивність поглинання має назву *молекулярного коефіцієнту абсорбції* або *екстинції* ( $\epsilon$ ). Це стала, яка є характерною для певної довжини хвилі спектральної кривої й залежить лише від будови речовини:  $D = \epsilon cd$ ;  $\epsilon = D/cd$ .

Електронні смуги поглинання зумовлені переходами між електронними станами молекули. Згідно з теорією молекулярних орбіталей (МО), перехід молекули з основного стану до збудженого можна описати, як перехід валентного електрону із зайнятої зв'язуючої ( $\sigma$ - $\pi$ -) або незв'язуючої ( $n$ ) МО на вакантну розпушуючу ( $\sigma^*$ -,  $\pi^*$ - ) МО. При цьому можливі чотири типи електронних переходів:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ;  $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ . Органічні молекули, які мають у складі тільки  $\sigma$ -зв'язки (в їх спектрах можливі тільки  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходи), поглинають випромінювання з довжиною хвиль, як правило, менш ніж 200 нм (наприклад, алкани й циклоалкани). Молекули з ізольованими кратними зв'язками мають широку смугу поглинання, зумовлену переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ , в області 170-200 нм з коефіцієнтом екстинції (абсорбції) 6000 – 12000. Кон'югація подвійних зв'язків викликає зсув електронної смуги з одночасним збільшенням інтенсивності. Заміна фрагменту на  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  викликає зменшення інтенсивності поглинання. Так, наприклад, бутадієн-1,3 поглинає при  $\lambda_{\text{макс}} = 217$  нм і  $\epsilon = 21000$ , а вінілацетилен – при  $\lambda_{\text{макс}} = 219$  нм і  $\epsilon = 6500$ .

Для більшості органічних сполук можна визначити атомні угруповання (що містять принаймні один кратний зв'язок), які надають сполучі здатність селективно поглинати ультрафіолетове або видне світло. Такі атомні угруповання мають назву *хромофори*. Вони мо-


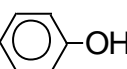
жуть бути ізольованими (наприклад,  $\text{>C=C<}$ ,  $\text{>C=C-}$ ,  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C=N}$ ,  $\text{-C=N}$ ,  $\text{>C=CH-CH=C<}$ )

та інші) або кон'югованими (наприклад,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Якщо молекула має декілька ізольованих хромофорів, то спектр є сумою поглинання окремих хромофорів. В молекулах з кон'югованими хромофорами поглинання відбувається в області з більшою довжиною хвилі, ніж в аналогічній системі з ізольованими хромофорами (табл. 1). Наявність в системі хромофорів груп, що містять гетероатом з неподіленою електронною парою (наприклад,

$\ddot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\ddot{\text{S}}\text{H}$  та інші) також призводить до збільшення довжини хвилі  $\pi-\pi^*$ -переходу та збільшенню його інтенсивності. Такі групи звуться *ауксохромами*.

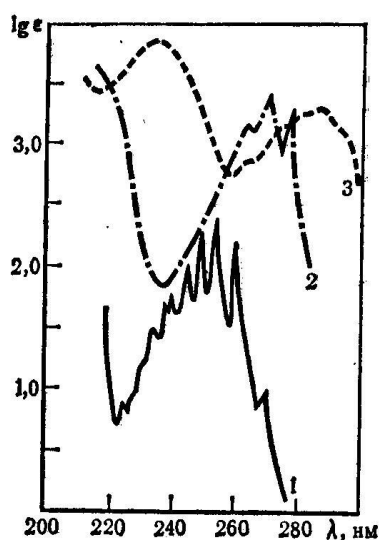
Таблиця 1

**Параметри електронних спектрів деяких простих органічних сполук**

Хромофор, ауксохром	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Тип переходу
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	162	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	155,5 174,9 310	23000 18000 5	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	160 181,6 293,5	20000 10000 12	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	186,5	450	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	20900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	185	20000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	183 203 255	46000 7400 220	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\beta$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $p$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\alpha$ )
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N} \begin{cases} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	231	4200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	210 270	6200 830	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $p$ ) $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\alpha$ )

<chem>Nc1ccccc1</chem>	234 286	8300 1500	$\pi \rightarrow \pi^* (p)$ $\pi \rightarrow \pi^* (\alpha)$
<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	248 278	15000 900	$\pi \rightarrow \pi^* (p)$ $\pi \rightarrow \pi^* (\alpha)$

Для сполук з карбонільною групою можливі три типи переходів:  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow p$ . Ароматичні сполуки, що мають замкнену в цикл кон'юговану систему, мають також особливу структуру електронних спектрів. Так, наприклад, бензен має три смуги поглинання (специфі-



УФ-спектри бензену (1), фенолу (2), аніліну (3)

чне бензенове поглинання), що зумовлені  $\pi-\pi^*$ -переходами (див. таблицю), які за номенклатурою Клара позначаються як  $\alpha$ ,  $p$ - (*para*) та  $\beta$ -смуги. При введенні до бензенового кільця таких замісників, як  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ , інтенсивність смуги збільшується майже в 10 разів і відбувається зсув смуги в бік більших довжин смуг (батохромний зсув); коливальна структура згладжується.

Наявність гетероатому в кільцевих ненасичених системах згладжує коливальну структуру спектру; у спектрах гетероциклів зникають специфічні риси ароматичних сполук і звичайно гетероциклічні сполуки мають монотонні криві поглинання.

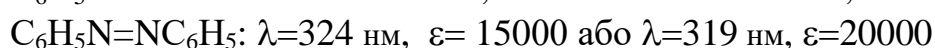
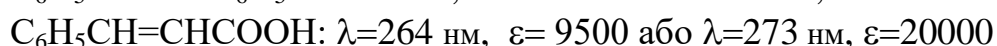
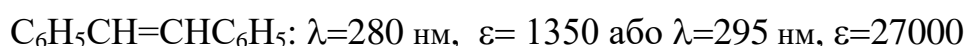
Здебільшого електронний спектр зображують у вигляді графіку залежності пропускання  $\lg(I^0/I)$  від довжини хвилі в нанометрах ( $10^{-9}\text{м}$ ); якщо молярна концентрація є відомою, то будують графік залежності  $\epsilon$  або  $\lg \epsilon$  від довжини хвилі та розраховують  $\epsilon$ .

Електронні спектри поглинання менш інформативні порівняно з поглинанням в інфрачервоній ділянці. Наявність електронних смуг поглинання свідчить про наявність у молекулі певних хромофорів,

проте здебільшого ці смуги накладаються одна на одну, що утруднює ідентифікація. Слід, також, пам'ятати, що якщо спектри поглинання видимої та ультрафіолетової ділянок не виявляють наявності сполуки, це може означати не її відсутність, а те, що вона належить до класу сполук, що не поглинають у цій ділянці.

Контрольні запитання:

1. За певних умов деякі сполуки типу стильбену, коричної кислоти або азобензену мають різні спектри поглинання:



Чим можна пояснити ці розбіжності?

2. Спектр ацетооцтового естеру у значному ступеню змінюється залежно від розчинника

Розчинник	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$	$\varepsilon (\lg\varepsilon)$	Розчинник	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$	$\varepsilon (\lg\varepsilon)$
Гексан	244	8100 (3.91)	Спирт	246	1900 (3.28)
Етер	244	5100 (3.71)	Вода	255	120 (2.08)

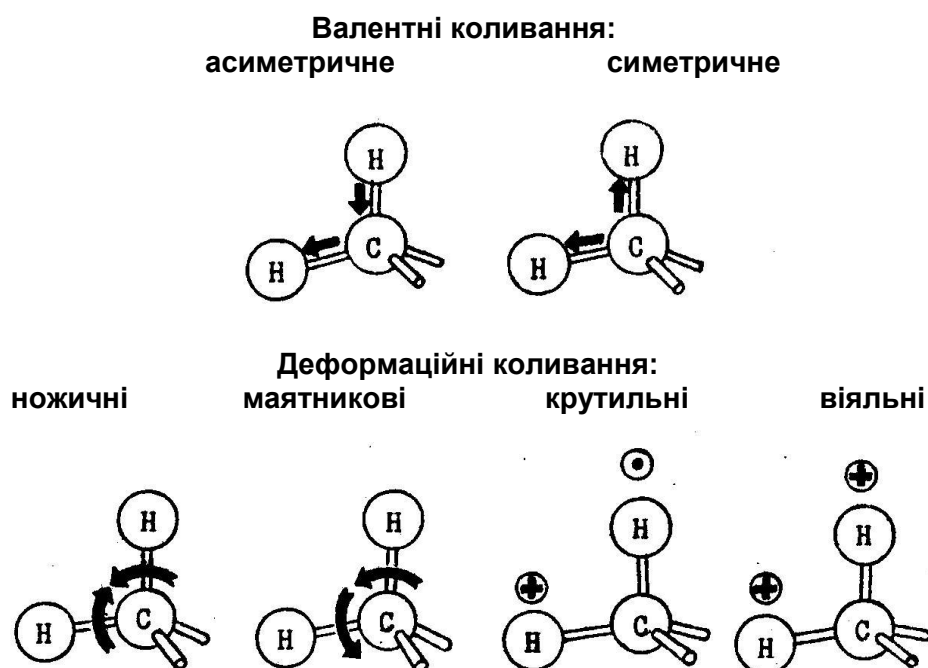
Чим можна це пояснити?

3. Чому смуги поглинання в УФ-спектрах значно ширші, ніж в ІЧ-спектрах?

### 3.8.2 Коливальна спектроскопія

Інфрачервоне випромінювання ( $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ ) викликає переходи між коливальними рівнями молекули. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія заснована на безпосередньому вимірюванні поглинання світла при проходженні його крізь досліджувану речовину.

Усі коливання в молекулі можна поділити на два типи: валентні та деформаційні:



Коливання, що відбуваються вздовж вісі зв'язку двох атомів (зв'язок розтягується або скорочується) мають назву **валентних** ( $\nu$ ): вони бувають симетричними ( $\nu_s$ ) або асиметричними ( $\nu_{as}$ ). Коливання, що зумовлені змінами валентних кутів (сусідні зв'язки зближуються або віддаляються), мають назву **деформаційних** ( $\delta$ ). Коливання багатьох функційних груп відбуваються майже незалежно від решти молекули і виявляються в спектрі у вигляді характеристичних смуг, які використовують для ідентифікації функційних груп і визначення структури сполуки (табл.2).

Таблиця 2

**Деякі характеристичні частоти поглинання в інфрачервоній області**

Зв'язок	Сполука	Частота $cm^{-1}$	Інтенсивність смуги
$\begin{array}{c}   \\ -C-H \\   \end{array}$	Алкани	2850-2960	Сильна
$\begin{array}{c}   \\ =C-H \end{array}$	Алкени та арени	3010-3100	Середня
$\equiv C-H$			

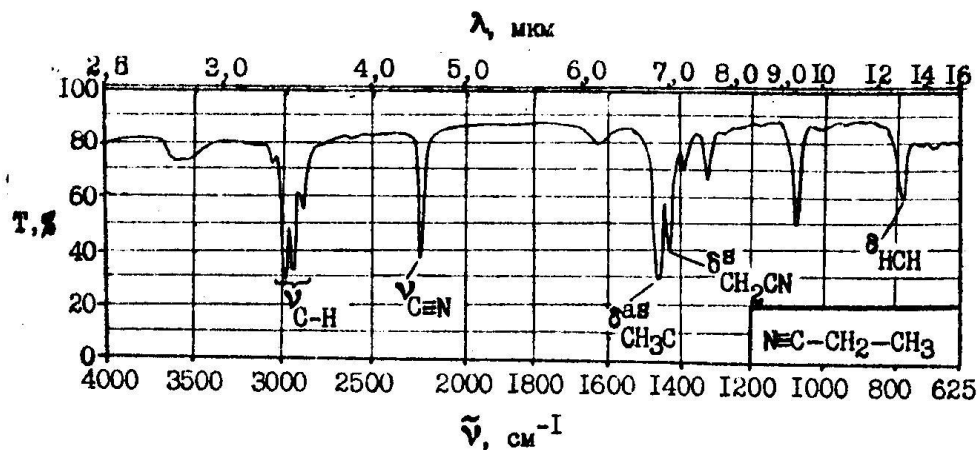


	Алкіни	3300	Сильна, різка
$\begin{array}{c}   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \end{array}$	Алкани	600-1500	Слабка
$\begin{array}{c}   &   \\ -\text{C} & =\text{C}- \\   &   \end{array}$	Алкени	1620-1680	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Алкіни	2100-2260	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Нітрили	2200-2300	“
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \end{array}$	Спирти	1000-1300	Сильна
$\backslash\text{C}=\text{O}$	Альдегіди	1720-1740	“
$\backslash\text{C}=\text{O}$	Кетони	1705-1725	“
$\backslash\text{C}=\text{O}$	Кислоти	1700-1750	“
$-\text{O}-\text{H}$	Спирти й феноли	3590-3650	Змінна, різка
$-\text{O}-\text{H}$	Асоційовані водневими зв'язками в спиртах і фенолах	3200-3400	Сильна, широка
$-\text{O}-\text{H}$	Асоційовані водневими зв'язками в кислотах	2500-3000	Змінна, широка
$-\text{NH}_2$	Аміни первинні	3300-3500 (подвійний пік)	Середня
$\backslash\text{N}-\text{H}$	Аміни вторинні	3300-3500 (поодинокий пік)	“

При аналізі ІЧ-спектри умовно поділяють на чотири ділянки:

- 1) ділянка 3700-2900  $\text{cm}^{-1}$ , де виявляються валентні коливання зв'язків Н-С, Н-О, Н-Н, Н-S (наявність смуг може свідчити про наявність у складі молекули груп -NH<sub>2</sub> або -ОН; проте відсутність смуг безперечно доводить те, що ці групи у складі молекули відсутні).
- 2) ділянка 2500-1900  $\text{cm}^{-1}$ , де виявляються смуги коливання таких груп, як С≡С, С≡N (ділянка потрійних зв'язків).
- 3) ділянка 1900-1300  $\text{cm}^{-1}$ , для якої властиві валентні коливання зв'язків С=C, С=O, С=N, NO<sub>2</sub> та інших (ділянка подвійних зв'язків).
- 4) ділянка 1300-700  $\text{cm}^{-1}$ , що містить велику кількість смуг, багато з яких важко чітко віднести до певного типу коливань, бо вони зумовлені коливаннями вуглецевого скелету молекули (область “відбитків пальців”).

### Інфрачервоний спектр пропаннітрилу

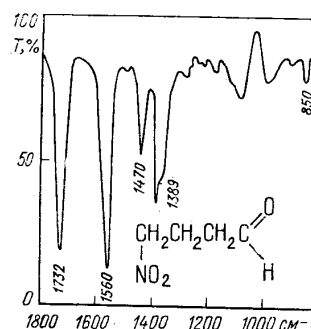


Символами  $\nu_{\text{C-H}}$  та  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  на спектрограмі позначено смуги валентних коливань вуглець-водневих та азот-вуглецевих зв'язків. Асиметричним і симетричним деформаційним коливанням  $\text{CH}_3\text{C}-$  і  $\text{CH}_2\text{CN}-$  груп, а також метиленової групи  $-\text{CH}_2-$  відповідають позначення  $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3\text{C}}$ ,  $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_2\text{C}}$ ,  $\delta_{\text{HCH}}$ .

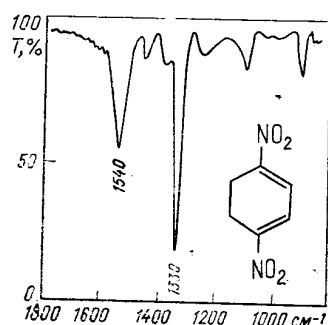
Інфрачервоний спектр сполуки є його індивідуальною характеристикою й може використовуватися для ідентифікації подібно показнику заломлення, температурі кипіння та топлення. За інфрачервоними спектрами можна розрізнити навіть геометричні ізомери, що дуже важко зробити звичайними хімічними методами.

Контрольні запитання:

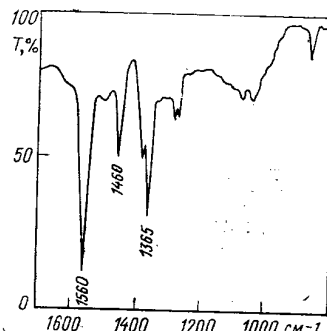
- Зробіть віднесення головних смуг поглинання в ІЧ-спектрі сполуки.



- Яке значення мають характеристичні частоти в ІЧ-спектроскопії?
- Визначте будову сполуки складу  $C_8H_8O$ , якщо в її спектрі присутні смуги поглинання: 1680 (с.), 1600 (ср.), 1580 (ср.), 1450 (ср.), 1430 (с.), 1360 (с.), 1265 (с.), 755 (с.), 690 (с.)  $cm^{-1}$ .
- При взаємодії 1,4-динітро-1,3-циклогексادیєну із стиреном було виділено продукт реакції та був знятий його інфрачервоний спектр. Спробуйте написати схему реакції, порівняти спектри вихідної сполуки (а) та продукту реакції (б) та пояснити зміни.



а

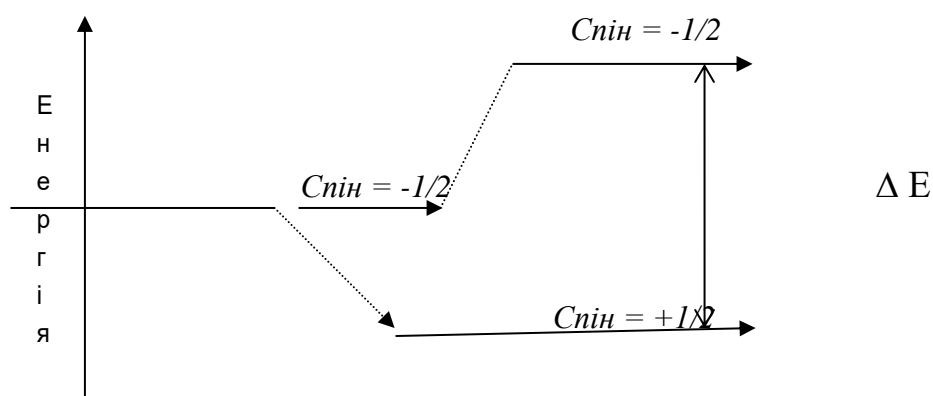


б

- Чим відрізнятимуться ІЧ-спектри ди- та три метиламіну?
- Спробуйте визначити будову сполуки складу  $C_7H_9N$ , якщо: в її ІЧ-спектрі присутні смуги поглинання при 3480 та 3390  $cm^{-1}$  та в УФ-спектрі присутня смуга з коливальною структурою  $\lambda_{max} = 260$  нм і  $\ln \epsilon \approx 2.3$  із суцільним поглинанням вищим за 220 нм ( $\lg \epsilon > 3$ ).

Спектроскопія ЯМР ґрунтується на властивості деяких атомів, що знаходяться у зовнішньому магнітному полі, поглинати випромінювання в діапазоні радіохвиль. Якщо речовину, атомні ядра якої мають магнітний момент ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  і всі інші ядра з непарною сумою нейтронів і протонів), розмістити в сильному магнітному полі, то відбуватиметься певна орієнтація ядер: вісі обертання ядер розташовуються вздовж напрямку силових ліній поля. При цьому можливі два типи орієнтації: за напрямком поля (паралельна орієнтація; спін =  $+1/2$ ) та проти напрямку поля (антипаралельна орієнтація; спін =  $-1/2$ ).

#### Розщеплення енергетичних рівнів ядра в магнітному полі



Перша орієнтація відповідає стану з меншою енергією, друга – з більшою енергією. Природно, що більша частина ядер матиме нижчий енергетичний стан. При дії на них радіохвиль відбуватиметься переорієнтація спіну ядер, тобто резонансний перехід (спін  $+1/2$  змінюється на спін  $-1/2$ ). При цьому спостерігається поглинання випромінювання речовиною, що на спектрограмі фіксується у вигляді піку. Змінюючи частоту радіохвиль, можна виявити резонансні сигнали всіх ядер, що входять до складу молекули й, таким чином, отримати ЯМР-спектр досліджуваної сполуки.

Найпоширенішою є спектроскопія протонного ( $^1\text{H}$ ) магнітного резонансу - ПМР. Її інформаційна цінність для структурного аналізу

полягає в тому, що електрони, які оточують ядра водню, по-різному затулюють (екранують) ядра від зовнішнього магнітного поля й через це резонансні сигнали спостерігаються в широкому діапазоні частот. Їх розташування й форма залежать від структури молекули й розташування в ній відповідних протонів.

Для кількісної оцінки ступеню екранування ядер використовують таку характеристику, як хімічний зсув ( $\delta$ ). Його вимірюють відносно певного стандарту (здебільшого використовують *тетраметилсилан* (ТМС) –  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , молекула якого містить 12 структурно еквівалентних протонів, через це в спектрі ПМР спостерігається один інтенсивний сигнал). Хімічний зсув виражається у відносних одиницях – мільйонних долях (м.д.) і розраховується за формулою:

$$\frac{\nu - \nu_{\text{ТМС}}}{\nu_0}$$

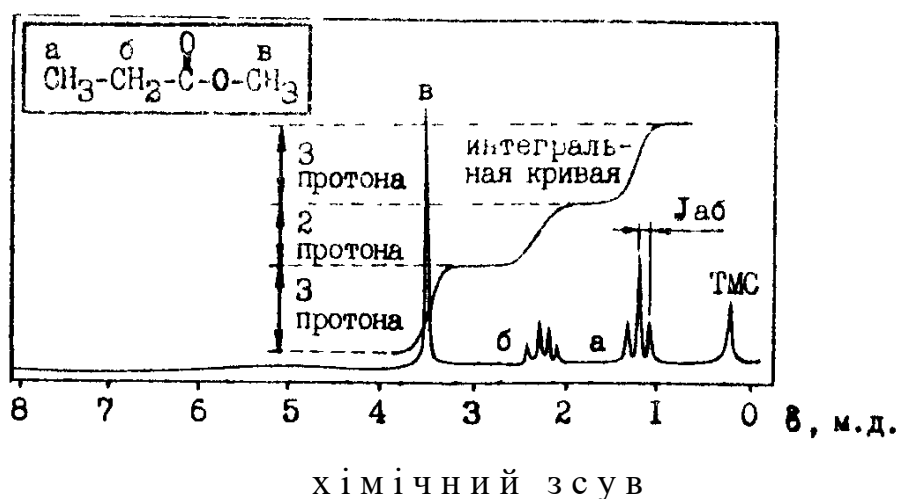
Хімічний зсув є найважливішою характеристикою ЯМР-спектрів і не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля. Для протонів ТМС  $\delta = 0$ , а для більшості органічних сполук хімічний зсув знаходиться в межах 0 – 10 м.д.

#### Розташування сигналів протонів різних класів органічних сполук

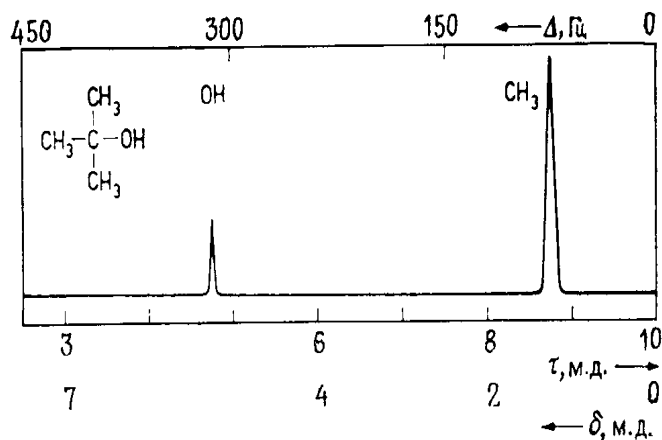
			Аліфатичні, аlicиклічні							
				Ацетиленові						
			Олефіни							
		Ароматичні або гетероароматичні								
	Альдегіди									
10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

На хімічний зсув у значному ступені впливають сусідні атоми та групи атомів. Електродонорні замісники збільшують електронну густину навколо протону (екранують його) й зсувають сигнал у сильне поле; електроноакцепторні – у протилежному напрямку. Таким чином, кількість сигналів у спектрі ПМР свідчить про кількість типів протонів, що містить молекула, а хімічний зсув визначає тип протонів (аліфатичні, ароматичні й так далі). Інтегральна інтенсивність сигналів (площа смуги) пропорційна кількості протонів атомного угруповання молекули.

### ПМР-спектр метилацетату



На прикладі ПМР-спектру бутанолу добре видно різницю в екрануванні окремих протонів: спостерігаються два резонансні сигнали, що



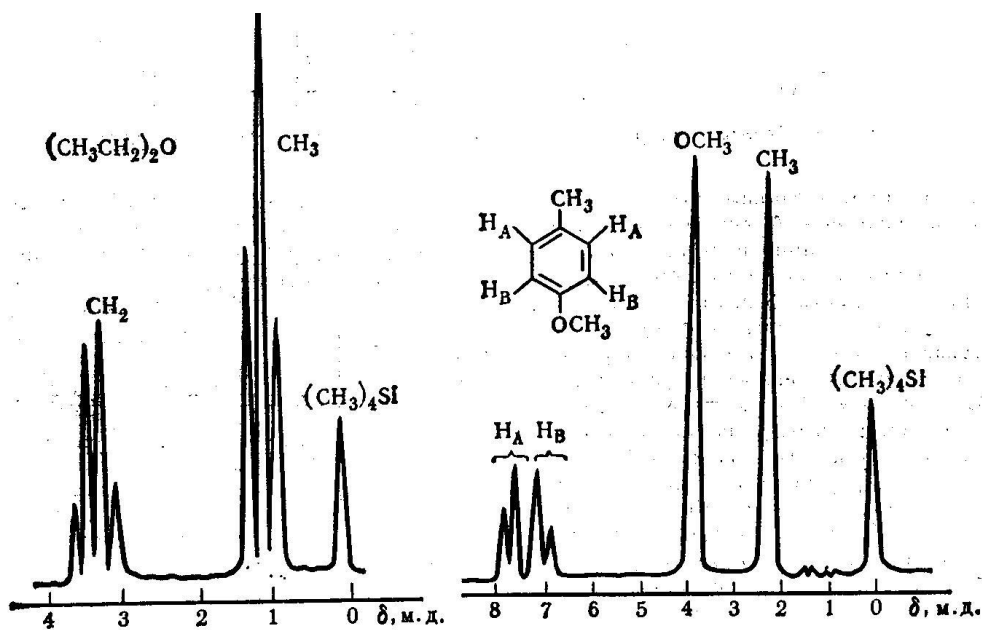
відповідають протонам ОН- та СН<sub>3</sub>-груп. Сигнали протонів метальної групи знаходяться в сильному полі; протони гідроксильної групи менш екрановані, тому їх сигнал з'являється в слабкішому полі. Співвідношення інтенсивностей (площі) сигналів відпо-

відає кількості протонів у цих групах, тобто дорівнює 9:1

Крім цих характеристик, істотне значення має форма (структура) сигналів. Протони одного типу дають синглетний сигнал – вузький пик з одним максимумом. Проте, якщо протони розділено двома або трьома ковалентними зв'язками, то резонансний сигнал розщеплюється на декілька ліній, що розташовані на однаковій відстані (мультиплет). Таке явище отримало назву “спін-спінова взаємодія”. Вона зумовлена взаємним впливом магнітних полів сусідніх протонів. Відстань між лініями є мірою спін-спінової взаємодії й має назву **константи спін-спінової взаємодії (J)**, вона визначається в герцах. Кількість ліній в мультиплетному сигналі визначається кількістю протонів *n* у сусіднього атома.

#### Розподіл інтенсивності ліній в мультиплеті

Вид сигналу	Кількість ліній	Розподіл інтенсивностей
Синглет	1	1
Дублет	2	1 : 1
Триплет	3	1 : 2 : 1
Квадруплет (квартет)	4	1 : 3 : 3 : 1



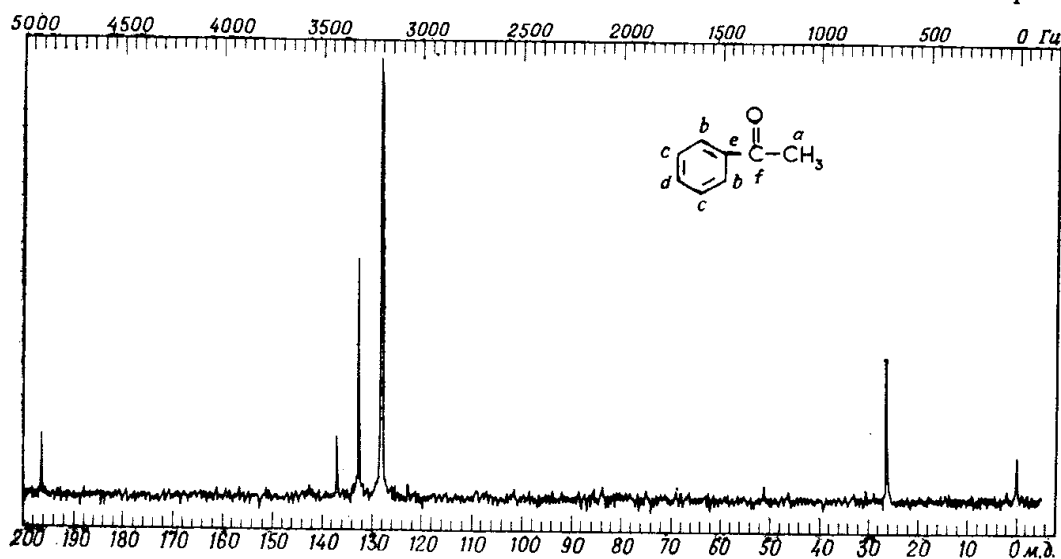
За характером розщеплення можна розпізнати деякі скелетні угруповання; наприклад, *трет*-бутильній групі належить гострий інтенсивний синглет близько 0,9 $\delta$ ; ізопропільній групі відповідає дублет у сильному полі (CH<sub>3</sub>, 1,2 $\delta$ ,  $J=7$  Гц) і септет у слабкому полі [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-, 4,0 $\delta$ ,  $J=7$ Гц]; спектр етильної групи має триплет та кваттет. Ізольовані метильні групи (наприклад, -OCH<sub>3</sub>) спостерігаються у вигляді синглетів, хімічні зсуви яких залежать від їх молекулярного оточення.

Загальні положення протонного магнітного резонансу правдиві й для вуглецевого магнітного резонансу (<sup>13</sup>C). Спектр вуглецевого резонансу дає значно більше інформації про структуру сполуки, ніж спектр ПМР, що робить спектроскопію ЯМР-<sup>13</sup>C унікальним методом, який застосовують хіміки-органіки для структурних досліджень.

Наприклад, хімічний зсув карбонільного вуглецю залежить як від типу функційної групи, так і від кон'югації її з іншою  $\pi$ -електронною системою. Проте спектр ПМР не завжди дає інформацію про карбонільну групу.



### Спектр ЯМР-<sup>13</sup>С ацетофенону



Інтенсивність сигналу вуглецевого резонансу непропорційна кількості еквівалентних С-атомів в молекулі.

### 3.9. Отримання функційних похідних

Після приблизного визначення класу досліджуваної сполуки, треба отримати його функційне похідне, очистити його, визначити температуру топлення похідного й порівняти її з табличним значенням. Якщо ці значення збігаються, то це є доказом будови дослідженої сполуки.

Для ідентифікації спиртів і фенолів отримують їх естери з *n*-нітро- й 3,5-динітробензойною кислотами або ацетати.

#### **Методика 1. Отримання 3,5-динітробензоатів.**

0,5 г 3,5-динітробензойної кислоти змішують в пробірці з 1 г пентахлориду фосфору, обережно нагрівають до початку реакції. Спочатку перебіг реакції доволі бурхливий, після сповільнення його реакційну суміш нагрівають ще протягом 4 хвилин. Потім її виливають на часове скло, а після затвердіння – розтирають.

Отриманий таким чином хлорангідрид кислоти (0.5 г) змішують в пробірці з 2 мл спирту й обережно кип'ятять протягом 5 хвилин.. Потім

додають 10 мл дистильованої води й охолоджують. Кристали, що утворюються при цьому, відфільтровують, промивають 10 мл 2% розчину карбонату натрію й перекристалізують з водного етанолу (якщо утворюється масло, спробуйте кілька разів промивати масло водою, розтираючи його).

### **Методика 2. Отримання ацетатів багатоатомних спиртів.**

Додають 2 г багатоатомного спирту до 20 мл піридину, струшують, додають 8 г оцтового ангідриду. Після сповільнення бурхливої реакції розчин кип'ятять протягом 3-5 хвилин із зворотним холодильником, охолоджують, виливають в 50-70 мл холодної води. Ацетильне похідне, що утворюється, відфільтровують, промивають холодною 2% соляною кислотою, потім водою й перекристалізують із спирту.

Третинні спирти для ідентифікації переводять у відповідні галогеніди, які потім визначають: Третинний спирт струшують з 5-6 об'ємами концентрованої соляної кислоти, відокремлюють органічний шар та ідентифікують отриманий алкілгалогенід у вигляді пікрату S-алкілтіосечовини (див. Методику 8)

Деякі феноли утворюють трибромфеноли, які добре кристалізуються: 7.5 г броміду калію розчиняють у 50 мл води й додають 5 г бромю. Цей розчин додають по краплях, струшуючи, до 0.5 г фенолу до утворення стійкого світло-жовтого забарвлення реакційної суміші. Потім додають 20 мл води, відфільтровують продукт бромовання, промивають його розведеним розчином бісульфіту натрію та перекристалізують із розведеного етанолу.

Для ідентифікації альдегідів і кетонів отримують їх 2,4-динітрофенілгідрозони

### **Методика 3. Отримання 2,4-динітрофенілгідрозонів.**

3 г 2,4-динітрофенілгідратну розчиняють в 15 мл концентрованої сірчаної кислоти, розчин приливають до суміші 20 мл води й 70 мл спирту, перемішують та фільтрують. 1-2 краплини досліджуваної сполуки розчиняють в 2 мл 95% етанолу й змішують з 3 мл розчину 2,4-динітрофенілгідрозину. Осад утворюється миттєво або протягом 15 хвилин. Його перекристалізують із спирту.

Для ідентифікації карбонових кислот отримують їх аміди й аніліди.

### **Методика 4. Отримання анілідів.**

Водний розчин карбонової кислоти нейтралізують розчином гідроксиду натрію, випаровують і висушують при температурі 105°C. У пробірці змішують 0.4 г висушеної та розтертої натрієвої солі карбонової кислоти, 1 мл аніліну та 0.3 мл концентрованої соляної кислоти. Суміш нагрівають

протягом 45-60 хвилин при температурі 160°C. Продукт реакції промивають 15 мл 5% соляної кислоти, потім водою, кип'ятять з 30-40 мл 50% етанолу та фільтрують. Фільтрат охолоджують, відфільтровують кристали й перекристалізують їх із розведеного спирту, води або діоксану.

#### **Методика 5. Отримання амідів карбонових кислот.**

Протягом 15-30 хвилин нагрівають із зворотним холодильником 1 г кислоти з 5 мл хлористого тіонілу, додавши краплину диметилформаміду (зворотний холодильник, хлоркальцієва трубка). Суміш обережно виливають в 15 мл охолодженого льодом концентрованого водного розчину аміаку. Амід, що утворюється, відфільтровують і перекристалізують з води або розведеного спирту. Амід, що розчиняється у воді, важко виділити таким методом. У цих випадках краще спочатку перетворити карбонову кислоту на її метиловий естер, а потім провести амоноліз концентрованим аміаком.

Для ідентифікації первинних і вторинних амінів отримують їх ацетильні похідні; третинних амінів – адукти з пікриновою кислотою.

#### **Методика 6. Утворення заміщених ацетамідів.**

Розчиняють 0.5 г аміну в 25 мл 5% соляної кислоти. Маленькими порціями додають 5% розчин гідроксиду натрію до утворення каламуті, а потім 2-3 мл 5% соляної кислоти до зникнення каламуті. Додають кілька грудок льоду та 5 мл оцтового ангідриду. Суміш енергійно перемішують і миттєво додають розчин 5 г ацетату натрію в 5 мл води. Перекристалізацію похідного здійснюють із циклогексану або із водно-спиртової суміші.

#### **Методика 7. Утворення пікратів.**

**А)** 0.5 г досліджуваного аміну додають до 10 мл 95% етанолу. Розчин змішують з 10 мл насиченого спиртового розчину пікринової кислоти, нагрівають до кипіння й повільно охолоджують. Жовті кристали, що утворюються, відфільтровують та перекристалізують з етанолу.

**Б)** Однакові кількості досліджуваної сполуки та пікринової кислоти змішують в пробірці і нагрівають протягом 10 хвилин на киплячій водяній бані (або на невеликому полум'ї) до стоплення суміші. Стоп охолоджують і перекристалізують з етанолу.

Нітро- та нітрозосполуки спочатку відновлюють у кислому середовищі до амінів, а потім ідентифікують.

Методика. 0,5 г нітросполуки, 1,5 г гранульованого олова та 8 мл соляної кислоти (1:1) кип'ятять протягом години із зворотним холодильником. Реакційну суміш охолоджують, декантують рідину з металу, що не розчинився, додають 5 мл води та екстрагують ефіром вихідну сполуку. Водний розчин змішують з надлишком розчину гідроксиду натрію, екстрагують амін ефіром. Ефірний шар висушують твердим гідроксидом калію й відганяють ефір.

Для ідентифікації галогеналканів отримують їх пікрати S-алкілтіуронію або алкіл- $\beta$ -нафтолові етери.

#### **Методика 8. Отримання алкіл- $\beta$ -нафтолового етеру.**

До розчину 0,6 г гідроксиду натрію в 25 мл етанолу додають 2г  $\beta$ -нафтолу та 2 г алкілгалогеніду. У випадку хлориду слід додати ще 0,5 г йодиду калію. Суміш нагрівають із зворотним холодильником протягом 30 хвилин, виливають у 75 мл холодної води, додають лугу до реакції за фенолфталеїном. Осад, що утворюється, відфільтровують та перекристалізують із спирту.

#### **Методика 9. Утворення пікрату S-алкілтіомочевини.**

У пробірці змішують 0,5 г розтертої тіосечовини, 0,5 г галоген алкану, 5 мл 95% етанолу й кип'ятять протягом 2 хвилин. В іншій пробірці розчиняють 0,4 г пікринової кислоти в найменшій кількості киплячого етанолу. Обидва розчини змішують і залишають до охолодження. Осад, що утворюється відфільтровують і перекристалізують із етанолу

Методики отримання похідних і таблиці констант похідних наведено також у підручниках [1,3,4,10].

### 3.9 Список літератури:

1. А.Е.Агронов, Ю.С.Шабаров. Лабораторные работы в органическом практикуме. – Москва, Химия, 1975
2. Д.Браун, А.Флойд, М.Сейнзбери. Спектроскопия органических веществ. – Москва, Мир, 1992
3. С.С.Гитис, А.И.Глаз, А.В.Иванов. Практикум по органической химии. - Москва, Высшая школа, 1991
4. И.И.Грандберг. Практические работы и семинарские занятия по органической химии – Москва, Высшая школа, 1987
5. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. Изд. МГУ, 1979
6. Г.Г.Кларк. Руководство по качественному и количественному химическому анализу. – Киевск.филия ГНТИУ, 1936
7. Р.Силвестрейн, Г.Басслер, Т.Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – Москва, Мир, 1977
8. В.П.Черних. Посібник до лабораторних і семінарських занять з органічної хімії. Харків, Основа, 1991
9. Р.Шарп. Практикум по органической химии – Москва, Мир, 1994
10. Р.Шрайнер. Идентификация органических соединений. – Москва, Мир, 1983

#### Додаток I

#### Таблиці констант похідних

Спирти	T <sub>кип</sub> , (T <sub>топл.</sub> ) 0°C	T <sub>топл</sub> похідного	
		3,5-динітробензоат	Ацетат
Метиловий	66	107	
Етиловий	78	93	
Ізопропіловий	83	122	
Трет-бутиловий	83	142	
Аліловий	97	48	
Пропіловий	97	74	
Ізобутиловий	108	86	
Бутиловий	116	64	
Пентанол-2	119	61	
Гексанол	156	58	

Фурфуриловий	170	80	
Циклогексанол	160 (16)	112	
Етиленгліколь	197	169	
Пропіленгліколь	188		
Діетиленгліколь	245	149	
Коричний	250 (33)	121	
Гліцерин	290	(трибензоат -	
Ментол	(42)	76)	
		(бензоат - 55)	

Феноли	T <sub>топл</sub> (T <sub>кип.</sub> ) 0°C	T <sub>топл.</sub> похідного	
		Бромпохідне	ацетильне
Фенол	42 (180)	трибром – 95	
<i>o</i> -крезол	31 (190)	дибром – 56	
<i>n</i> -крезол	36 (202)	дибром – 49	
		тетрабром - 108	
<i>m</i> -крезол	3 (202)	трибром – 84	
<i>o</i> -нітрофенол	45	4,6-дибром - 117	
$\alpha$ -нафтол	94	2,4-дибром - 105	ацетат - 46
<i>m</i> -нітрофенол	97	дибром – 91	
Пірокатехін	104	тетрабром – 192	діацетат - 63
Резорцин	110	4.6-дибром –	
<i>n</i> -нітрофенол	114	112	ацетат – 81
Пікринова к-та	122	2,6-дибром –	ацетат – 76
$\beta$ -нафтол	122	142	ацетат – 70
Пірогалол	133		триацетат –
Гідрохінон	169	бром – 84	165
Флороглюцин	218	дибром - 185	діацетат – 123
		дибром – 186	триацетат - 105
		трибром – 151	

Альдегіди та кетони	T <sub>кип</sub> (T <sub>топл</sub> ) 0°C	T <sub>топл.</sub> похідного	
		Оксим	2,4-динітрофенілгідразон
Формальдегід	-21	Рідкий	166
Ацетальдегід	21	47	147
Ацетон	56	59	126
Акролеїн	52		165
Масляний	74		122
Бутанон	80		117
Кротоновий	103	119	190
Циклогексанон	155	90	162

Фурфураль	161	89	229
Бензальдегід	179	35	237
Саліциловий	196	57	252
Ацетофенон	200	59	250
Цитронеллаль	206		77
Феноксіоцтовий	215	95	86
Цитраль	228		116
Анісовий ( <i>n</i> -метоксибензойний)	247	133	254
Коричний	252	138	255
Хлоралгідрат	(53)	56	131
Бензофенон	305 (48)	141	239
Бензоїн	343 (133)	151	245

Алкани, алкени й циклоалкани	T <sub>кип.</sub> 0°C	Густина	Показник заломлення
Пентан	36	0,631	1,3750
Циклопентан	50	0,750	1,4093
Гексан	68	0,660	1,3754
Циклогексан	80	0,790	1,4263
Гептан	98	0,684	1,385
Октан	125	0,703	1,3890
Нонан	149	0,717	1,405
Декан	173	0,730	1,415
Декалін	185	0,870	1,4697
Циклопентадієн	42	0,805	1,4470
Пентадієн-2,3	48	0,695	1,4284
Циклогексен	84	0,809	1,4492
Стирен	146	0,925	1,5486

Аміни	T <sub>кип.</sub> (T <sub>топл.</sub> ) 0°C	T <sub>топл.</sub> Похідного	
		Ацетильне	Бензамід
Анілін	183	114	160
<i>o</i> -толуїдин	199	112	143
<i>m</i> -толуїдин	203	65	125
<i>n</i> -толуїдин	200 (45)	153	158
Фенілгідрозин	243 (19)	128	168

α-Нафтіламін	300 (50)	159	160
<i>m</i> -фенілендіа- мін	283 (63) (71)	191 92	240 94
<i>o</i> -нітроанілін	256 (102)	185	301
<i>o</i> -фенілендіа- мін	284 (114) (122)	155	155
<i>m</i> -нітроанілін	400 (127)	101(ди)148(моно) 317	153 352
<i>m</i> -амінофенол	267 (140)	304	300
Бензидин	(147)	210	199
<i>n</i> -фенілендіа- мін	105 302 (54)		48 180
<i>n</i> -нітроанілін	351 (243)	69	98
Пиперидин	89		пiкрат – 173
Дифеніламін	116		пiкрат – 167
Карбазол	193		пiкрат – 163
Триетиламін	239		пiкрат – 203
Піридин	266 (75)		пiкрат – 204
Диметиланілін			
Хінолін			
8-оксихінолін			



Додаток II

Дані ІЧ-, УФ- та ПМР-спектрів для найважливіших структурних елементів органічних сполук.

ІЧ		УФ		ПМР			
Характеристичні смуги, см <sup>-1</sup>		Інші смуги, см <sup>-1</sup>		λ <sub>макс</sub> , нм (lgε)		Хімічний зсув (Δ), м.д.	
3640-3650 пер.	O-H	1050 с.,	перв.-ОН	Спирти : немає поглинання		RO-H	0.5
3600-3200 пер.	O-H в Н-зв'язках	1100 с.,	втор.-ОН	ArOH: ароматичне поглинання		зв'язки)	5.5 (H-
		1150 с.,	трет.-ОН			ArO-H	4.5
		1200 с.,	феноли			зв'язки)	7.0 (H-
		1250 д.с.	COOH			COO-H	9.5-13
3500-3400 сер.	RN-H <sub>2</sub>	1690-1560 с.		RNH <sub>2</sub> : немає поглинання вище 200	N-H		унаслідок квадрупольної взаємодії широкий пік майже непомітний
	RCON-H <sub>2</sub>			ArNH <sub>2</sub> : ароматичное поглинання	CH-N		2.0 – 3.8
3400-3300 сер.	R <sub>2</sub> N-H						
	RCONR-H						
3300 с.	≡C-H	2100-2250 с.		< 250	≡C-H		2.0 – 3.2
3080 сер.		700-600 с.					J <sub>CH-C≡C-H</sub> = 2-3 Гц
2975 сер. }	-CH=CH <sub>2</sub>	1645 с.					4.5-7.5 (3 сигнали)
		990 с.					J <sub>цис</sub> = 6-14 Гц
		910 с.					J <sub>транс</sub> = 11-18 Гц
		1655 сер.					5.3 – 6.3 (2 сигнали)
		890 с.					J <sub>1,1</sub> = 0 – 3.5 Гц
		1670 сл.					5 – 6 (1 сигнал)
		840-800 сер.					4.5 – 7.5 (2 сигнали)
		1670 сер.					J <sub>1,2</sub> = 6-14 Гц

3080 сер.	$\diagup \text{C}=\text{CH}_2$	1670 сл. 960 с.			5.8 – 7.1 (2 сигнали) $J_{1,2} = 11-18$ Гц
3030 сер.	$-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 	1620 пер. 1520 пер. 1500 пер. 770-730 с.	205-206 (4) 260-300 ( $\approx 3$ )	$=\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$	6.5 – 8,5 $J_{орто} = 7-10$ Гц $J_{мета} = 2-3$ Гц $J_{пара} = 1$ Гц
3030 сер.	$\text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ 	710-690 с. } монозаміщені			
3030 сер.	$\text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ 	770-735 } 1,2-дизаміщені			
	$\text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ 	810-750 } 1,3-дизаміщені			
	$\text{H} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$ 	заміщені } 1,2,3-три-			
3100–3000 сер. (звичайно 3 смуги) (в арах)	$=\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$ (в арах)	860-800 } 1,4-дизаміщені		$\text{Ar}-\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$	2.2-2.8
		900-860 } 1,2,3,4-тетразаміщені			
		пента-заміщені			
2960-2850 сер.	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$	1380 с.	$-\text{CH}_3$	Алкани: немає поглинання вище 210	$-\text{CH}_3$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ } 0.5-4.3 $J_{\text{CH}-\text{CH}} = 6-7$ Гц
2850-2800 сер. 2820 с., сер.	$-\text{OCH}_3$ $\text{NCH}_3$	1150-1070 с.			$\text{O}-\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$ } 3.2-4.0
3000-2000 шир.					$\text{N}-\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$ } 2.1-3.1
2900-2400 сер.	$\text{O}-\text{D}$ $\text{N}-\text{D}$		250 (2.5)	$\text{S}-\text{H}$	1-2

2600-2500 сл.	-S-H						
2943 сер.	CO <sub>2</sub>					$\text{S}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2-3
2260-210 с.	-C≡C-			210			
2260 сер.	-N <sup>+</sup> ≡N			260-400 (4-5)		$-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2-3
2260-2210 пер.	-C≡N			< 200			
2270-2000 с.	-N=C=O					$\text{N}=\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2 - -2.5
	-N=C=N-,						
-N <sub>3</sub>							
	-S-C≡N					$\text{N}=\text{C}-\text{S}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2.5-3
	-N=C=S						
2100 сер.	-C-D						
1800 д.с.	R-CO-O-CO-R						
1760 д.с. }							
1800 д.с	R-CO-Hal						
1770 д.с	γ-лактон	1300-1100 д.с.	2 смуги	210	Ароматичне поглинання	$\text{ROOC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2-2.6 Аромат. сигнали
1760 д.с.	-CO-O-Ar		Ароматичні смуги				Олефінові сигнали
1760 д.с.	-CO-O-C=C-		Смуги олефінів				
1760 д.с.	-COOH (моно)	3550 пер. 920 шир.		210		$-\text{COO}-\text{H}$	9,5-13
1710 д.с.	-COOH (ди)	920 шир.					
1750-1720	-COOR	1160-1250 д.с.	2 смуги	270-300 (1)			

1720 д.с.	Альдегіди	2820 сер. 2720 сер		270-300 (1)	$\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	2.0-2.6
1715 д.с.	Кетони (аліциклічні та 6-7-членні)			270-300 (1)	$\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$	2.0-2.5 6.5-7.2
1690-1650 д.с.	$-\text{CONR}_2, -\text{CONHR}$ $-\text{CONH}_2$	3500-3300	$-\text{CON}-\text{H}$ (см. N-H)	< 210 < 230 (3-4)	$\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CON}<$	9.4-10.0 2.0-2.6 2.0-2.6
1675-1530 с.	$>\text{C}=\text{C}<$	3100-300	- “ -	210	$\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{H}$	сл., шир.
1650 д.с.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	700-950	- “ -		$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CON}<$ $-\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	2.0-2.6 3.0-3.8
1610-1550 с. -COO <sup>-</sup>	$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ с. $\text{NH}_2$	1615 $>\text{C}=\text{O}$ 2500-2700	зовнішньомолекулярні Н-зв'язки Н-зв'язки		$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$	7.0-13.0
1600-1500 с.		1420		280 (1)		
1420-1330 с.	R-SO <sub>2</sub> OR	1440-1300 с. 1200-1140		230 (3-4)		

1370-1330 с.	$-\text{SO}_2\text{N}<$		230		$\text{O}_2\text{N}-\overset{\textstyle  }{\underset{\textstyle  }{\text{C}}}-\text{H}$ 4.2-4.5 $-\text{O}_2\text{S}-\overset{\textstyle  }{\underset{\textstyle  }{\text{C}}}-\text{H}$ 2,5-3,5
800-500 с.	$-\overset{\textstyle  }{\underset{\textstyle  }{\text{C}}}-\text{Cl}, -\overset{\textstyle  }{\underset{\textstyle  }{\text{C}}}-\text{Br}$		250	R-I, R-Br	$\text{Hal}-\overset{\textstyle  }{\underset{\textstyle  }{\text{C}}}-\text{H}$ 2.6-3.1

д.с. – дуже сильна; с. – сильна; сер. – середня; сл. – слабка; пер. – перемінна інтенсивність сигналу. Шир. – широка смуга.

**Навчальне видання**

**СУЧАСНІ МЕТОДИ  
ІДЕНТИФІКАЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК**

**Методичні рекомендації до самостійної роботи  
та лабораторних робіт  
для студентів спеціальності «Хімія»**

**Укладач ЮСІНА Ганна Леонідівна**

За авторською редакцією

/2020. Формат 60 x 84/16. Ум. друк. арк. .  
Обл.-вид. арк. . Тираж пр. Зам. №

**Видавець і виготівник**  
Донбаська державна машинобудівна академія  
84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК №1633 від 24.12.2003