

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
З ДИСЦИПЛІНИ «РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ»**

ОДЕСА – 2013

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
З ДИСЦИПЛІНИ «РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ»**

**ДЛЯ СТУДЕНТІВ ІV КУРСУ
ПРИРОДООХОРОННОГО ФАКУЛЬТЕТУ**

**Напрямок підготовки 6.040106
«Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване
природокористування»
Спеціалізація «Радіоекологія»**

**«Затверджено»
методичною комісією
природоохоронного факультету
Протокол № 10 від 15.05.2013 р.**

ОДЕСА-2013

Методичні вказівки до організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Радіаційна хімія» для студентів IV курсу природоохоронного факультету денної форми навчання, напряму підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» спеціалізації «Радіоекологія» / Г.В. Федорова – Одеса: ОДЕКУ, 2013. – 58 с.

Науковий редактор: зав. каф. загальної і теоретичної фізики, д. ф.-м. наук,
проф. О.І. Герасимов

ЗМІСТ

1 Загальні вказівки	4
2 Організація самостійної роботи студента по виконанню завдань на СРС.....	9
2.1 Форми завдань на СРС з дисципліни «Радіаційна хімія».	
Вивчення певних розділів теоретичного матеріалу.....	10
2.1.1 Підготовка до контрольної роботи змістового лекційного модуля №1 (КР ЗМ-Л1).....	11
2.1.2 Підготовка до контрольної роботи змістового лекційного модуля №2 (КР ЗМ-Л2)	12
2.2 Вивчення певних розділів матеріалу практичних занять.....	14
2.2.1 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №1 (КР ЗМ-П1).....	14
2.2.2 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №2 (КР ЗМ-П2).....	17
2.2.2.1 Сучасні методи радіаційної хімії	17
2.2.2.2 Інструментальні спектральні методи.....	17
2.2.2.3 Мас-спектрометрія.....	19
2.2.2.4 Електронна спектроскопія поглинання.....	20
2.2.2.5 Емісійна спектроскопія.....	24
2.2.2.6 Інфрачервона спектроскопія.....	25
2.2.2.7 Ядерний магнітний резонанс.....	27
2.2.2.8 Спектральні завдання для самостійного вирішення.....	35
2.2.3 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №3 (КР ЗМ-П3).....	39
2.2.3.1 Радіоліз полімерів	40
2.2.3.2 Механізм радіолізу поліетилену.....	42
2.2.3.3 Наслідки дії йонізуючого випромінювання на агрегатний стан та фізичні властивості поліетилену.....	43
2.2.3.4 Дія радіації на деструктивні полімери	43
3 Організація контролю знань та вмінь студентів.....	46
4 Модуль наукової роботи.....	48
4.1 Вказівки до підготовки рефератів.....	48
4.1.1 Теми рефератів.....	49
4.1.2 Рекомендована література для написання рефератів.....	49
4.1.3 Порядок оформлення реферату	50
4.1.3 Вимоги до оформлення текстового матеріалу.....	51
Додатки.....	52

1 ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ

Радіаційна хімія – це вибіркова навчальна дисципліна професійно-практичного циклу підготовки бакалаврів. Радіаційна хімія є фаховою дисципліною освітньо-професійної підготовки студентів напряму – 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природо-користування», спеціалізації – радіоекологія. Курс вивчається на IV курсі, у VIII семестрі.

Загальний обсяг навчального часу визначається освітньо-професійною програмою та затвердженим навчальним планом і складається з 96 годин, в т.ч. лекцій – 32 год, практичних занять – 16 год і часу на самостійну роботу студента (СРС) – 48 год.

Мета курсу – формування у майбутніх спеціалістів-радіоекологів розуміння процесів, що відбуваються із хімічними речовинами різної природи під дією йонізуючого випромінювання (ЙВ), значення механізмів радіаційно-хімічних реакцій, а також методів їх спостереження та ідентифікації продуктів реакцій цього рівня.

Читання курсу дисципліни «Радіаційна хімія» спирається на такі дисципліни як «Фізика», «Хімія з основами біогеохімії», «Екологія та неоекологія», «Радіоекологія», «Теоретичні основи фізики йонізуючого випромінювання».

Радіаційна хімія на відміну від радіохімії, яка є хімією радіоактивних елементів, вивчає хімічні перетворення, що відбуваються безпосередньо з речовиною під дією йонізуючого випромінювання. Поведінка речовин різної природи – неорганічного й органічного походження, вивчається на рівні первісних і вторинних хімічних процесів, а також з урахуванням природи та походження діючих йонізуючих частинок.

Причиною сучасного радіоактивного забруднення стає не тільки сама радіація, але й речовина, що зазнала дію випромінювання. Сучасний еколог повинен розуміти дію радіоактивних полунуклідів з позицій ядерного і атомного рівня, а також знати про можливі наслідки дії йонізуючого випромінювання різних доз із позитивного та негативного боків. Важливим є набування у фахівців-радіоекологів сучасного світогляду з абсолютно новим підходом – розгляду природи на рівні існування біосфери в умовах безперервного космічного випромінювання, йонізуючої енергії Сонця, радіоактивного «дихання» надр, впливу доз штучного випромінювання за рахунок різноманітних джерел, взаємного зв'язку життя із мікросвітом і макрокосмосом.

Знання курсу радіаційної хімії необхідні студентам-радіоекологам при виконанні кваліфікаційних і курсових робіт, при підготовці дипломних проектів, а також для використання в практичній діяльності фахівця-радіоеколога та безпеки власного життя.

Дисципліна «Радіаційна хімія» займає важливе місце у підготовці майбутнього спеціаліста-радіоеколога, оскільки сприяє створенню базових знань і повного уявлення про найнебезпечніший вид забруднень сучасного довкілля – радіонукліди, рентгенівське, ультрафіолетове та інші види йонізуючого випромінювання, джерелами якого може бути і медична ізотопна діагностика, і побутовий газ, і будівельні матеріали (наприклад, граніт), вода, черепашки і т. ін.

До лекційного курсу входять наступні теми, що відповідають типовій та робочій програмам курсу (наприкінці вказано кількість годин СРС для підготовки до лекцій):

1. Предмет радіаційної хімії: історія науки, завдання курсу, порівняння з радіохімією; основні поняття дисципліни, природна та штучна радіоактивність, характеристики та джерела йонізуючого випромінювання.

2. Елементарні частинки. Ізотопи, ізобари, ізотони. Закони радіаційної хімії. Використання ЙВ.

3. Загальні уявлення про взаємодію ЙВ з речовиною. (Взаємодія важких частинок, електронів, фотонного випромінювання).

4. Фізичні основи поглинання нейтронного випромінювання.

Підготовка до ЗМ-Л1 .

5. Класифікація радіаційно-хімічних процесів. Стан частинок опромінюваної речовини. Стабільність, джерела радикалів.

6. Класифікація реакцій за участю вільних радикалів. Реакції за участю вільних радикалів: механізм і кінетика.

7. Реакції за участю йонів.

Підготовка до ЗМ-Л1.

8. Радіаційно-хімічні процеси у газуватих речовинах. Механізм радіаційно-хімічних реакцій у газах.

9. Йон-молекулярні реакції. Огляд методів радіаційної хімії.

Підготовка до ЗМ-Л2.

10. Радіоліз води і водних розчинів: роль первинних активних частинок у радіолізі води; дифузійно-кінетична теорія.

11. Радіоліз водних розчинів електролітів.

12. Радіоліз водних розчинів органічних речовин і рідких органічних сполук.

Підготовка до ЗМ-Л2.

13. Радіоліз неводних рідких і твердих органічних систем: радіолітичні процеси вуглеводнів, їх кінетика і механізм у різних агрегатних станах речовини.

14. Радіаційна полімеризація вуглеводнів. Радіоліз полімерів.

15. Радіоліз оксигеновмісних органічних сполук.

Підготовка до ЗМ-Л2.

16. Радіаційна хімія твердого тіла: дефекти в твердих тілах як наслідки дії ЙВ, їх класифікація, сутність, прояв у речовин різної природи (метали, стекла, полімери).

Підготовка до ЗМ-Л2.

Базові знання, що придбає студент після вивчення теоретичного курсу, наступні:

- ❖ знання джерел природної і техногенної радіації, загальних уявлень про взаємодію йонізуючого випромінювання різних видів із речовиною;
- ❖ знання сучасної термінології, понять, законів радіаційної хімії, параметрів, характеристик, одиниць виміру йонізуючого випромінювання;
- ❖ знання класифікації можливих шляхів радіаційно-хімічних процесів;
- ❖ знання загальних основ впливу ЙВ на речовини та живі організми;
- ❖ знання практичного застосування радіаційно-хімічних процесів у народному господарстві;
- ❖ уявлення про сучасні методи радіаційної хімії, їх можливості та обмеження;
- ❖ знання загальних принципів механізмів дії ЙВ на рівні елементарних частинок, атомних ядер, молекул, йонів і їх асоціацій;
- ❖ знання первинних і вторинних хімічних процесів, що відбуваються при дії ЙВ на речовини різного агрегатного стану і природи.

Базові вміння та навички, які здобуває студент, такі:

- ❖ розраховувати зміну маси радіоактивних ізотопів при їх розпаді, енергію розпаду, співвідношення ізотопів у хімічному елементі, період напіврозпаду та питому активність;
- ❖ складати рівняння ядерних реакцій перетворення стабільних і радіоактивних ізотопів природного та штучного походження;
- ❖ розраховувати поглинену дозу випромінювання, потужність дози, радіаційно-хімічний вихід і співвідношення між ним і структурою батьківської молекули, число точкових дефектів при порушенні структури твердого тіла під впливом радіації;
- ❖ визначати ступінь радіаційного порушення структури кристалів, клітин живих організмів, а також концентрацію продуктів радіолізу в них при заданих умовах;
- ❖ працювати з науковою літературою, аналізувати літературний матеріал та обґрунтовувати наукові висновки щодо радіоекологічної обстановки, давати професійні рекомендації;
- ❖ оцінювати кінетику радикальних реакцій радіолізу, вихід радикальних продуктів;
- ❖ застосовувати методи радіаційної хімії, вміти ідентифікувати ІЧ, мас-, УФ та ПМР-спектри;
- ❖ застосовувати знання радіаційної хімії при польових обстеженнях, екологічних дослідженнях, при обробці і аналізі екологічної інформації, в т.ч. даних біоіндикації на радіаційний фон.

Перелік тем практичних занять (з вказівкою кількості годин СРС на підготовку до кожного практичного заняття і літературного джерела для підготовки):

1. Загальні поняття і закони радіохімії – науки про радіоактивні елементи. Рішення задач визначення періоду напіврозпаду, сталої радіоактивного розпаду, середнього терміну життя; [8, с. 4–16].

2. Загальні поняття і закони радіаційної хімії. Характеристики, розмірності, параметри ЙВ. Джерела ЙВ. Складання ядерних реакцій. Розрахунки елементарних частинок – складових атомів і концентрації продуктів радіолізу; [7, с. 23–33], [8, с. 17–23].

3. Загальні положення радіаційної хімії про взаємодію ЙВ з речовиною. Розрахунки параметрів при деяких видах електромагнітного випромінювання (швидкості втрати енергії частинки, впливу середовища на пробіг, енергії розсіяних частинок і т. ін.); [7, с. 51–55], [8, с. 23–26].

4. Складання електронних формул, ядерних р-цій радіоактивних елементів, розрахунки доз, питомої радіоактивності, потужності дози, радіаційно-хімічного виходу та імпульсу; [7, с. 25, 26], [8, с. 20–22].

5. Рішення задач, пов'язаних із взаємодією нейтронного випромінювання з речовиною. Класифікація радіаційно-хімічних процесів: складання рівнянь дисоціації речовин за різними типами; рівнянь радикальних реакцій за усіма можливими шляхами утворення. Інструментальні і неінструментальні методи радіаційної хімії; [8, с. 24–29], [7, с. 84–90, 94–96].

6. Ознайомлення із УФ-, ІЧ-, ПМР- та мас-спектрами речовин, їх розпізнавання. Розрахунки пробігу частинок і параметрів збуджених молекул за законом Бугера-Ламберта-Бера; енергетичні і кінетичні розрахунки; див. с. 16–34; [8, с. 23, 30–31].

7. Розрахунок радіаційно-хімічного виходу метильних радикалів різних типів за структурою батьківської молекули [8, с. 33]. Радіаційна хімія твердого тіла. Розрахунок дефектів Шотткі [8, с. 33–36].

8. Розрахунки за рівнянням Смолуховського [8, с. 33, 35]. Розрахунок радіаційно-хімічного виходу продуктів радіолізу рідких вуглеводнів за відомими концентраціями радикалів різних типів [8, с. 33–35].

В процесі практичних занять студент здобуває **практичні вміння**;

- використовувати для практичних потреб знання характеристик, параметрів і доз ЙВ;
- складання рівнянь ядерних реакцій, електронних формул радіонуклідів;
- розрахунок співвідношень елементарних частинок – складових атомів стабільних і радіоактивних хімічних елементів;
- розраховувати поглинену дозу випромінювання, її потужність;
- визначати радіаційно-хімічний вихід і співвідношення між ним і структурою батьківської молекули;
- оцінювати кінетичні параметри реакцій радіолізу за радикальним механізмом з розрахунком виходу радикальних продуктів;

- обчислювати кількість точкових дефектів при порушенні структури твердого тіла під впливом радіації; визначати ступінь радіаційного порушення структури кристалів, а також концентрацію продуктів радіолізу за заданих умов;
- мати загальні уявлення про спектральні характеристики речовин, розрізняти спектри, одержані при опроміненні джерелами електромагнітних хвиль різних діапазонів спектра.

Основна література

1. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. - М.: Атомиздат, 1974. – 394 с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. - М.: Наука, 1985. – 375 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. - М.: Наука, 1987. – 448 с.
4. Радиационная химия / Под ред. Г.Фельдмана - М.: Энергоиздат, 1985. – 304 с.
5. Герасимов О. І., Кільян А.М. Елементи фізики довкілля: радіоекологія (конспект лекцій). - Одеса: ОДЕКУ, 2003. – 135 с.
6. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. М.: Изд-во МГУ, 1991. – 210 с.
7. Федорова Г.В. Радіаційна хімія для радіоекологів: навчальний посібник. – Одеса: Екологія, 2010. – 196 с.
8. Федорова Г.В. Методичні вказівки «Вправи та задачі з радіохімії і радіаційної хімії» до практичних занять зі спецкурсів «Радіохімія» і «Радіаційна хімія», Одеса: ОДЕКУ, 2000. – 40 с.
9. Геохимия техногенных радионуклидов /ред. Е.В. Соболевич, Г.М. Бондаренко. – К.: Наукова думка, 2002. – 334 с.
10. Константинов М.П., Журбенко О.А. Радіаційна безпека. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2003. – 151 с.
11. Кільян А.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Техноекологія» «Дослідження радіаційних спектрів». – Одеса: ОДЕКУ, 2007. – 16 с.
12. Курятніков В.В. Методичні вказівки до СРС з дисципліни «Радіоекологія». – Одеса: ОДЕКУ, 2007. – 44 с.
13. Затовська А.О. Методичні вказівки до СРС з дисципліни «Фізичні принципи взаємодії йонізуючого випромінювання з речовиною». – Одеса: ТЕС, 2009. – 40 с.
14. Курятніков В.В. Методичні вказівки до СРС з дисципліни «Спектроскопія йонізуючого випромінювання». – Одеса: Екологія, 2008. – 42 с.

15. Герасимов О.І., Андріанова І.С., Затовська А.О., Співак А.Я. Методичні вказівки до розв'язання задач з дисципліни «Радіоекологія». – Одеса: ОДЕКУ, 2012. – 60 с.

Додаткова література

1. Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах /Отв. ред. Ш.А. Вахидов. – Ташкент: ФАН, 1978. – 263 с.
2. Радиационно-плазмохимические методы в экологии: Научно-тех. сборник. - М. : Наука, 1989. – 100 с.
3. Радиационная химия. Фотохимия. / Под ред. Р.Ф. Васильева. – М.: ВИНТИ, 1989. – 172 с.
4. Радиация. Дозы, эффекты, риск: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 77с.

У бібліотеці ОДЕКУ наявна і достатня кількість посібників автора Федорової Г.В. «Радіаційна хімія для радіоекологів», що забезпечує всіх студентів, які вивчають цей курс.

На кафедрі хімії навколишнього середовища всі студенти забезпечуються методичними вказівками для практичних занять «Вправи та задачі з радіохімії і радіаційної хімії».

Джерела 5, 11–14 є в достатній кількості на кафедрі загальної і теоретичної фізики ОДЕКУ.

Відсутні в бібліотеці ОДЕКУ посібники і монографії з дисципліни «Радіаційна хімія», які наведені у списку основної і додаткової літератури, є в Національній науковій бібліотеці ім. М. Горького за адресою: вул. Пастера, №13.

2 ОРГАНІЗАЦІЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА ПО ВИКОНАННЮ ЗАВДАНЬ НА СРС

Під час викладання дисципліни «Радіаційна хімія» використовуються такі **види СРС**:

- ❖ підготовка до лекцій;
- ❖ підготовка до практичних занять;
- ❖ підготовка до усного опитування на практичних заняттях;
- ❖ підготовка до 3-х контрольних робіт змістових практичних модулів;
- ❖ підготовка до 2-х контрольних робіт змістових лекційних модулів;
- ❖ підготовка індивідуальних розрахункових домашніх завдань;
- ❖ виконання наукового модуля (у вигляді тематичного реферату на основі огляду літератури за темою реферату та виступу з доповіддю на науковій студентській конференції ОДЕКУ).

Організацію навчання для бакалаврів з даної дисципліни забезпечує кредитно-модульна система, наказ МОН України № 774 від 30.12.2005 р.

2.1 Форми завдань на СРС з дисципліни «Радіаційна хімія». **Вивчення певних розділів теоретичного матеріалу**

Завдання на самостійну роботу з радіаційної хімії включають:

- ❖ Вивчення лекційного матеріалу (конспект лекцій) і теоретичного матеріалу посібника [7].
- ❖ Вивчення двох розділів теоретичного матеріалу «Сучасні методи радіаційної хімії» [7] та «Основи дозиметрії. Дозиметр Фріке», які даються на самостійну проробку [1, 91–108], [15, 37-44,].
- ❖ Виконання домашніх завдань (розв'язання задач) з метою підготовки до практикуму з радіаційної хімії.
- ❖ Підготовка до усного опитування (УО) на практичних заняттях.
- ❖ Написання реферату.

Для того, щоб володіти лекційним матеріалом рекомендується обов'язкове відвідування лекцій та ведення конспекту, оскільки зміст лекційного курсу постійно оновлюється, збагачується сучасними досягненнями в області радіаційної хімії, суміжних наук і екології. Лекції не дублюють і не копіюють посібник та ін. підручники, що рекомендуються у списку літератури (с. 7–8). До того ж теоретичний матеріал і його практичне застосування за складними темами багатьох розділів дисципліни викладаються на лекційних заняттях в лаконічній і стислій формі й завжди розглядаються саме ті питання дисципліни, що виносяться на контрольні заходи та до тестової залікової контрольної роботи. Для засвоєння теоретичного матеріалу лекційного курсу корисно звертатися до наступних розділів посібника [7] (див. Список основної літератури, с. 7–8) із вказівкою сторінок у змісті тематики кожної лекції (с. 4–5) та ін. джерел:

Лекція 1. Літ. [7, с. 6–39], [13, с.15–19], [14, с. 24].

Лекція 2. Літ. [7, с. 27–33; 39–45], [12, с. 14–16].

Лекція 3. Літ. [7, с. 48–56], [12, с. 16–17], [14, с. 24–27].

Лекція 4. Літ. [7, с. 56–63], [12, с.17–18].

Лекція 5. Літ. [7, с. 63–68], [14, с.14–16].

Лекція 6. Літ. [7, с. 68–75].

Лекція 7. Літ. [7, с. 75–82], [15, с. 24–28].

Лекція 8. Літ. [7, с. 98–102, 104], [6, с. 10–28].

Лекція 9. Літ. [7, с. 83–97; 104–116], [3, с. 114–136].

Лекція 10. Літ. [7, с. 146–157], [15, с. 48–49].

Лекція 11. Літ. [7, с. 158–163].

Лекція 12. Літ. [7, с. 128–137].

Лекція 13. Літ. [7, с. 137–145].

Лекція 14. Літ. [7, с. 116–128].

Лекція 15. Літ. [7, с. 137–145].

Лекція 16. Літ. [7, с. 164–179].

2.1.1 Підготовка до контрольної роботи змістового лекційного модуля №1 (КР ЗМ-Л1)

ЗМ-Л1 охоплює теми лекцій 1–9. Крім того, ЗМ-Л1 містить матеріал самостійної проробки «Методи радіаційної хімії». Короткий огляд сучасних методів радіаційної хімії (лекція 9) доповнюється самостійною роботою з обов'язковим конспектуванням матеріалу. Крім рекомендованих монографії [2] та посібника [7] при опису методів необхідно користуватися спектральними уявленнями, що студенти одержують на практичних заняттях при розгляданні спектрів певного типу.

Запитання до самоперевірки теоретичного матеріалу для підготовки до контрольної роботи ЗМ-Л1 наступні:

1. Назвіть причини радіоактивності нестабільних ізотопів.
2. Дати визначення поняттям *йонізація, йонізуюче випромінювання (ЙВ), нуклід, радіоактивність, радіонуклід, протонне число, масове число.*
3. Назвіть види йонізуючого випромінювання.
4. Що таке радикали? Охарактеризувати їх види.
5. Опишіть явище флеш-фотолізу.
6. Дайте характеристику йонам, наведіть приклади та визначення всіх їх типів.
7. Опишіть графічно основний та збуджений стани двохатомної молекули і поясніть явище флуоресценції.
8. Назвіть процеси, що відбуваються при взаємодії електронів з речовиною. Проілюструйте їх.
9. Опишіть графічно процес фосфоресценції та порівняйте його з основним станом двохатомної молекули.
10. Опишіть механізм вільнорадикальних реакцій диспропорціонування і приєднання.
11. Охарактеризуйте черенківське випромінювання.
12. Який процес називають внутрішньою конверсією? Дайте графічну інтерпретацію відповіді.
13. За яким механізмом відбуваються реакції заміщення і рекомбінації вільних радикалів?
14. Наведіть математичний вираз пробігу елементарних частинок для різних середовищ.
15. Опишіть безвипромінювальний перехід енергії (гасіння).
16. Наведіть класифікацію реакцій за участю йонів.
17. Опишіть ефект Комптона, наведіть і поясніть формулу розрахунку енергії розсіяного фотона.
18. Опишіть явище предисоціації як процес витрачання енергії збудженої молекули. Як ще називають цей процес?

19. Які реакції відносяться до йонно-молекулярних?
20. Опишіть історичні передумови виникнення науки «Радіаційна хімія».
21. Як класифікують частинки, які утворюються під дією йонізуючого випромінювання?
22. Опишіть моно- та бімолекулярні реакції, як способи витрати енергії збудженими молекулами.
23. Наведіть формулу розрахунку логарифмічного декременту середньої втрати енергії нейтрона на одне зіткнення з ядрами елементів.
24. Як відбуваються реакції вільних радикалів з переносом радикальних властивостей? Наведіть рівняння реакцій.
25. Які типи йонно-молекулярних реакцій ви знаєте?
26. Наведіть формулу розрахунку імпульсу, переданого атому при бомбардуванні електронами.
27. Опишіть фотогомоліз як процес утворення радикалів.
28. Як розрізняються основний, збуджений і надзбуджений синглетний стани?
29. Які реакції з втратою радикальних властивостей ви знаєте?
30. Охарактеризуйте фотохімію як науку про поглинання світла та наслідки цього явища. Наведіть основний закон фотохімії.
31. Які існують методи виявлення вільних радикалів у радіаційній хімії?
32. Опишіть метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
33. У чому сутність методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР) й його різновиду протонного магнітного резонансу (ПМР)?
34. На чому заснований метод ІЧ-спектроскопії?
35. Яке явище покладено в основу методу емісійної спектроскопії?
36. Що відбувається із речовиною при визначенні її молекулярної маси методом мас-спектрометрії?
37. Чим відрізняється метод електронної спектроскопії від інших спектральних методів?

2.1.2 Підготовка до контрольної роботи змістового лекційного модуля №2 (КР ЗМ-Л2)

ЗМ-Л2 охоплює лекції 10–16 та матеріал самостійної проробки за темою «Дозиметрія. Дозиметр Фріке» (рекомендується [1, с. 190–209] [10, с. 107–115], [15, с. 37–44]). Контрольна робота (КР) ЗМ-Л2 містить запитання, що наведені нижче в матеріалі для самоперевірки.

Запитання для самоперевірки теоретичного матеріалу до підготовки до ЗМ-Л2:

1. Що таке радикали? Охарактеризуйте їх види.
2. Як відбувається радіоліз вуглеводнів? Які вуглеводні виявляють особливу радіаційну стійкість?
3. Назвіть можливі продукти радіолізу води.

4. У чому сутність теорії йонних асоціацій? Як виглядає йонна асоціація за уявленнями її автора? Назвіть автора теорії.
5. Які радіаційно-хімічні процеси відбуваються у водних розведених і концентрованих розчинах електролітів?
6. Як впливає ЙВ на властивості ВМС?
7. Які види хімічних порушень у полімерах викликає радіоліз?
8. Які параметри радикальних реакцій визначають за рівнянням Смолуховського?
9. Опишіть радіаційно-хімічні процеси у водних розчинах на прикладі гліцину.
10. Які види механізму радіолізу поліетилену ви знаєте?
11. Назвіть параметри та умови радіолізу, які впливають на вихід продуктів при опромінюванні води.
12. Опишіть явище зворотної рекомбінації при радіолізі води.
13. Які реакції активованих частинок, що виникають при радіолізі води, вам відомі? Назвіть фактори, які впливають на вихід продуктів радіолізу.
14. Опишіть процес радіолізу електролітів. Який вплив рН на вихід радикальних і молекулярних продуктів у цих радіаційно-хімічних процесів?
15. Опишіть механізм дії ЙВ на сульфати – речовини у твердому агрегатному стані.
16. Як прогнозують вихід продуктів радіолізу за дифузійно-кінетичною теорією?
17. Які продукти утворюються при радіолізі водних розчинів мурашиної (метанової) кислоти?
18. Які окиснювально-відновні процеси відбуваються при опромінюванні полімерів?
19. Назвіть неорганічні солі, радіоліз яких є добре вивченим.
20. Опишіть радіаційно-хімічні процеси в газуватих вуглеводнях.
21. Які продукти є характерними для радіаційно-хімічних процесів конденсованих вуглеводнів?
22. Опишіть йонний механізм радіолізу ВМС. Хто його запропонував?
23. Які наслідки радіолізу кристалічних нітратів?
24. Назвіть основні теорії радіолізу води.
25. Опишіть вплив ЙВ на структуру полімерів.
26. Охарактеризуйте явище пострадіаційного окиснення полімерів.
27. Наведіть класифікацію структурних порушень твердого тіла.
28. Як ви розумієте такий радіаційний ефект у твердих неорганічних сполуках як «ефект клітки»?
29. Чим відрізняються такі види точкових дефектів як вакансії та каскад зсувів?
30. Як впливають просторові дефекти як наслідки радіолізу на властивості речовин у твердому стані?

31. Які радіаційно-хімічні процеси виникають при радіолізі ароматичних вуглеводнів?
32. Що таке ефект «пам'яті» полімерів?
33. Розгляньте наслідки дії радіації в органічних білкових або пептидних сполуках.
34. Як змінюються електричні властивості полімерів під дією ЙВ: електропровідність, електрична міцність, діелектрична проникність?
35. Охарактеризуйте дефекти Шоттки та дефекти за Френкелем.
36. Опишіть радіоліз ліпідів та роль стабілізаторів жирів і олій у цьому процесі.
37. Напишіть рівняння окиснювально-відновних реакцій у феросульфатній системі в дозиметрі Фріке.

2.2 Вивчення певних розділів матеріалу практичних занять

При вивченні розділів і тем, що відносяться до матеріалу контрольних робіт практичних модулів потрібно звернути увагу на засвоєння основних понять радіаційної хімії, вивчити формули, які використовують для розрахунків, вміти складати електронні формули радіоактивних елементів у загальному виді й у вигляді квантово-механічних комірок. Потрібно правильно складати рівняння ядерних реакцій, у т. ч. і шляхом розшифрування їх запису у скороченій формі. Контрольні роботи практичних модулів містять специфічні задачі, розрахунки довжин хвиль, потоків енергії, потужності доз, періоду напіврозпаду нестабільних нуклідів, величини пробігів елементарних частинок та ін. завдання радіаційно-хімічних перетворень, тому студенту необхідно доцільно розібратися у принципах підходу до розв'язання задач різної складності.

2.2.1 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №1 (КР ЗМ-П1)

Матеріал перших 4-х практичних занять виноситься на контрольну роботу змістового практичного модуля (ЗМ-П1). З метою конкретизації потрібного матеріалу у переліку тем практикуму (с. 6) вказані літературні джерела, що забезпечують підготовку до контрольного заходу.

Запитання для самоперевірки матеріалу практичних занять для **підготовки до КР ЗМ-П1:**

1. Дайте визначення та шляхи розрахунку масового та протонного числа стабільних та радіоактивних ізотопів. Хто вперше застосував термін «нуклон» і в чому сутність цього поняття?
2. Назвіть основні види радіоактивного розпаду нестабільних атомів.
3. У чому сутність понять активності та питомої активності?
4. Як розраховують період напіврозпаду і середній термін життя радіонукліда?

5. Що характеризує стала радіоактивного розпаду?
6. Наведіть формули і одиниці вимірювання енергій активації й іонізації, еквівалентної і експозиційної доз випромінювання.
7. Опишіть сутність радіаційно-хімічного виходу дії ЙВ. Які ще кількісні характеристики ЙВ ви знаєте?
8. Назвіть типи елементарних частинок.
9. Які елементарні частинки відносяться до лептонів? Назвіть серед них ті, що є складовими атомів.
10. Чим відрізняються баріони від гіперонів? За якими параметрами вони зближуються між собою, але відрізняються від лептонів?
11. Чому умова Брегга-Вульфа є основою такого сучасного методу аналізу речовини як рентгеноструктурний аналіз?
12. Перелічіть основні джерела радіації на Землі.
13. Наведіть електронну формулу й обґрунтуйте властивості радіоактивного елемента Франція. Чому його відносять до *s*-елементів? Які ще елементи є *s*-елементами? Чи є серед них нестабільні ізотопи?
14. Опишіть радіоактивні *p*-елемент Радон і *f*-елемент Прометій. Відповідь ілюструйте зображеннями їх електронних конфігурацій у квантово-механічних комірках. Який з них застосовують у бальнеології?
15. Дайте характеристики і електронні формули радіоактивного *d*-елемента Технецію та *f*-елемента Торію. У чому схожість цих двох елементів? Який з них є штучним, а який є одним з найбільш поширених радіоактивних елементів на Землі?
16. Охарактеризуйте з наданням електронних конфігурацій радіоактивні *d*-елемент Актиній та *p*-елемент Полоній. Чи є серед них рідкісні? Який з них випромінює α -частинки, а який є β -випромінювачем?
17. Дайте опис радіоактивних елементів Радію, Астату та Урану. Напишіть їх електронні формули і віднесіть до груп *s*-, *p*- і *f*-елементів. Який з них є галогеном, який – комплексоутворювачем? Який відноситься до лужно-земельних елементів?
18. Що об'єднує радіоактивні елементи Нептуній, Плутоній й Америцій. Відповідь підтвердить електронно-графічними формулами.
19. Ізотоп хімічного елемента відповідає складу ${}_{11}^{24}\text{E}$. Вкажіть назву цього елемента і розрахуйте кількість протонів і нейтронів у ядрі його атома. Чому дорівнює кількість електронів на його зовнішньому рівні та загальна кількість електронів в електронній оболонці?
20. Назвіть ізотоп хімічного елемента, якщо його електронна оболонка містить 17 електронів, а атомна маса становить 37. Скільки нейтронів у ядрі цього ізотопу?
21. Розрахуйте число протонів і нейтронів у ядрі атома з атомною масою 168,9342, якщо його електронна оболонка містить 69 електронів.
22. Викидом яких частинок супроводжується утворення Аргону в реакції *K*-захоплення атомом Калію: ${}_{19}^{40}\text{K} \xrightarrow{\text{K-захоплення}} {}_{18}^{40}\text{Ar} + ?$

23. Наведіть символ ізотопу хімічного елемента зі вказівкою заряду ядра та масового числа, якщо його ядро містить 112 нейтронів, а електронна оболонка складається з 75 електронів?
24. Який принцип лежить в основі складання ядерних реакцій? Відповідь проілюструйте такими перетвореннями: ${}^{53}_{24}\text{Cr}(D,n) {}^A_Z\text{E}$; ${}^{155}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^A_Z\text{E} + {}^0_{+1}\text{e}$, де E – позначка невідомого хімічного елемента, що утворюється.
25. Які продукти утворюються в результаті ядерної реакції, яка у скороченій формі запису має вигляд: ${}^{209}_{83}\text{Bi}({}^4_2\text{He}, 2n) {}^A_Z\text{E}$.
26. Під дією яких частинок (X) можливе перетворення Флуору на ізоотоп Неону, яке супроводжується фотонним випромінюванням: ${}^{19}_9\text{F}({}^y_Z\text{X}, {}^0_0\gamma) {}^{20}_{10}\text{Ne}$?
27. Які продукти утворюються в результаті спонтанного α -розпаду наведених ізотопів Урану: ${}^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ?$; ${}^{235}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ?$
28. Який елемент підлягає атаці α -променів, якщо утворюється ізоотоп Астату? Процес супроводжується випромінюванням нейтронів: ${}^A_Z\text{E}({}^4_2\alpha, 2n) {}^{211}_{85}\text{At}$.
29. Яка маса радіонукліду розпадеться за період часу 9 годин, якщо його первісна маса була 400 г, а період напіврозпаду складає 3 години?
30. Написати рівняння β -розпаду ізотопу ${}^{24}\text{Na}$ з періодом напіврозпаду 14,8 годин і розрахувати його залишок, якщо маса ізотопу становить 48 г, а час розпаду дорівнює 59,2 години.
31. Визначити масову частку атомів ізотопу ${}^{128}\text{I}$, які не розпалися, якщо ${}^{128}\text{I}$ зберігався протягом 5 год, а період його напіврозпаду становить 25 хв.
32. Знайти у % кількість атомів продукту розпаду радіоактивного елемента з періодом напіврозпаду 0,417 год, якщо час його зберігання складає 5 год.
33. Розрахувати у % вміст ізотопів Ga-71 і Ga-69 у природному Галії зі середньою атомною масою 69,72.
34. Яка середня атомна маса природного Магнію, якщо він складається з ізотопів ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{25}\text{Mg}$ і ${}^{26}\text{Mg}$ із вмістом 78,6, 10,1 і 11,3, відповідно?
35. Що відбувається з атомом при α -розпаді? Яке положення займає дочірнє ядро елемента, що підлягає α -розпаду, в періодичній таблиці хімічних елементів? Напишіть загальне рівняння ядерної реакції такого типу.
36. Опишіть явище K -захоплення за допомогою рівнянь ядерних реакцій а) перетворення протона та б) хімічного елемента у загальному вигляді із вказівкою розташування в періодичній системі нового ядра по відношенню до первісного. Як називається ядро, що утворюється?
37. Поясніть процес β -розпаду ядра атома загальним рівнянням із вказівкою розташування дочірнього ядра хімічного елемента в періодичній таблиці відносно материнського. Виберіть назву для дочірнього ядра з наступних різновидів: ізоотп, ізобар, ізотон.
38. Опишіть процес позитронного розпаду хімічного елемента ядерним рівнянням. Як зміниться розташування ядра, що утворюється в процесі розпаду, в періодичній системі? Назвіть утворене ядро.

2.2.2 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №2 (КР ЗМ-П2)

Теми ЗМ-П2 не обмежуються тільки лекційним оглядом та проробкою тем на практичних заняттях, оскільки на самостійну проробку з підготовкою конспекту виносяться теоретичні розділи теми «Методи радіаційної хімії», а на практичних заняттях розглядаються безпосередньо УФ-, ІЧ-, ПМР- та мас-спектри та загальні принципи їх розшифрування.

Наступні повчання будуть корисними при вивченні спектральних методів – методів тісно сполучених з процесами, що відбуваються у речовині під дією різного роду випромінювань.

На допомогу студенту

2.2.2.1 Сучасні методи радіаційної хімії

Серед сучасних методів в радіаційній хімії застосовують фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи.

Традиційно до сучасних **фізичних** методів встановлення структури належать рентгеноструктурний аналіз та спектральні методи. Під умовною назвою «фізико-хімічні методи» класифікують методи аналізу стану і будови хімічних сполук, засновані на вимірюванні фізичних властивостей речовини з використанням відповідної апаратури.

Стосовно радіаційних перетворень серед фізичних параметрів речовини вивчають поглинання випромінювання різних ділянок спектра, дифракцію електронів та рентгенівського випромінювання, комбінаційне розсіювання світла, електронний парамагнітний і ядерний магнітний резонанси, свічення (флуоресценцію і фосфоресценцію), йонізацію та ін.

Створення наукового тандему «властивість – прилад» потребує спільної назви певних методів, де відношення до фізики або хімії не конкретизується, а необхідність їх спільного застосування коректно поєднується під егідою «інструментальні методи».

2.2.2.2 Інструментальні спектральні методи

До *спектральних методів* відносяться мас-спектрометрія; абсорбційна спектроскопія, яка включає електронну, видиму й інфрачервону (ІЧ-) спектроскопію (такий поділ абсорбційної спектроскопії виник через залежність від області спектра, в діапазоні якої одержують, відповідно, УФ-спектри, спектри видимої області, а в інтервалі більших довжин хвиль – ІЧ- спектри); емісійна і фотолюмінісцентна спектроскопія; спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), люмінесцентний аналіз.

Серед інших спектральних методів найважливішими є метод **фотоелектронної** (рентгенівської) **спектроскопії**, або електронної спектроско-

пії для хімічного аналізу (аббревіатури РФЕС, ЕСХА, *англ.* ESCA) як різновид УФ- і рентгенівської спектроскопії, який відображає електронну структуру молекул, ідентифікує електрони за симетрією (формою) орбіталі і за належністю до певного атомного ядра зі встановленням величин енергій електронів різних типів (неподілених, внутрішніх, валентних), використовується для аналізу хімічного складу зразка.

Конструктором першого рентгенівського електронного спектрометра і розробником метода хімічного аналізу з використанням електронної спектроскопії був шведський фізик К. Зігбан (50-і роки ХХ ст.). Основою приладу для ЕСХА є рентгенівські трубки, в яких створюється рентгенівське випромінювання через бомбардування мішені (пластини Mg або Al) високоенергетичними електронами (до 10^4 eV). Під впливом цього електронного потоку електрони досліджуваної речовини збуджуються, одержують певну енергію і залишають молекулу. Їх уловлювання і поділ за величинами власних кінетичних енергій надає сукупність сигналів у вигляді смуг – спектр ЕСХА, який інформує про хімічні елементи, що мають внутрішні електрони, та їхнє оточення (угруповання) у зразку за величиною хімічного зсуву (до 10 eV) при утворенні зв'язку. Інтенсивність піків вказує на вміст електронів певного типу – $1s$, $2p$ та ін.

Дуже корисною і поширеною є **спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КР)**, або раманівська спектроскопія, за ім'ям одного з її авторів – індійського фізика Ч.В. Рамана, яка заснована на розсіюванні світла зі зміною його частоти та зменшенні енергії в порівнянні зі збуджуючим монохроматичним світлом ($\lambda = 400$ нм).

В результаті одержують коливальний КР-спектр, який уявляє собою спектр поглинання неполярних зв'язків зі смугами симетричних коливань для симетричних молекул (порівняти зі спектроскопією ІЧ, де поглинання йде за рахунок полярних зв'язків). Інтенсивність ліній спектра є функцією явища поляризованості молекул, а не дипольного моменту як у спектроскопії ІЧ.

Зйомка спектрів здійснюється на світлосильних спектрографах і спектрометрах, у т. ч. з використанням імпульсних лазерів та ін. пристосувань, що дозволяють підвищити швидкість зйомки та реєстрації спектра, зменшити розмір і масу зразків до 1 мкм і 10^{-4} г, відповідно.

Явище КР для кристалів відкрито у СРСР Л.І. Мандельштамом і Г.С. Ландсбергом (1928 р.) і незалежно від них індійськими дослідниками Ч.В. Раманом і К.С. Кришнаном для рідин.

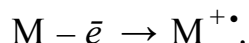
Розглянемо методи, які зараз найбільш широко застосовуються для встановлення структури органічних і неорганічних сполук, наноматеріалів. Ці методи відбивають процеси, що відбуваються у речовинах різної природи під дією фотовипромінювань, УФ-світла, дії електронного пучка.

2.2.2.3 Мас-спектрометрія

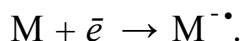
Мас-спектрометрія дозволяє встановити відносну молекулярну масу сполуки, що аналізується, її брутто-формулу й структуру. Метод ґрунтується на йонізації молекули органічної речовини під дією електронного удару або за рахунок хімічної йонізації, тобто умов, коли потоком електронів йонізується газ-реагент, який взаємодіє з речовиною з утворенням протонованих молекулярних або кластерних йонів.

Найпоширенішим способом йонізації речовини є бомбардування зразка органічної сполуки прискореними електронами за умов високого вакууму 10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст., який забезпечує високу середню довжину вільного пробігу молекули. Найбільш ефективною енергією йонізації є інтервал 50–100 еВ, що перевищує енергію розриву простих зв'язків в молекулах органічних речовин.

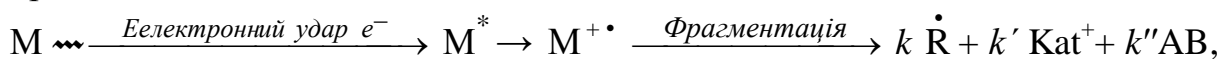
Під дією електронного удару молекула (М) збуджується, втрачає електрон (\bar{e}) і перетворюється на позитивний йон-радикал, який називають молекулярним йоном:



У випадку захоплення електрона молекулою утворюється негативний аніон-радикал:



Слід відмітити, що мас-спектрометрію позитивних йонів використовують частіше. Через велику внутрішню енергію молекулярний катіон-радикал є дуже нестійким і розпадається на окремі фрагменти, інші катіони, радикали і нейтральні молекули невеликої молекулярної маси, крім того процес супроводжується внутрішньомолекулярними перегрупуваннями. Йонізацію молекули органічної речовини й її подальшу фрагментацію представлено схемою:



де M^* – молекула у стані збудження; $M^{+\bullet}$ – молекулярний йон (катион-радикал), де k , k' , k'' – коефіцієнти; \dot{R} – фрагментарні радикали; Kat^+ – фрагментарні катіони; АВ – нейтральні молекули.

Виникнення великого числа прискорених уламкових йонів призводить до утворення мас-спектра, який уявляє собою залежність відносної інтенсивності утворених йон-радикалів від величини m/z (відношення маси фрагментарного йона до його заряду) у вигляді піків різної інтенсивності. Відносна інтенсивність піка пропорційна кількості утворених катіон-радикалів певного виду. Зазвичай молекулярний пік достатньо інтенсивний, тому його ідентифікація не викликає труднощів, і молекулярна маса речовини легко встановлюється. Більш того, молекулярні піки $M+1$, $M+2$, присутні в мас-спектрах органічних речовин, свідчать про ізотопний склад елементів, які містяться в органічних сполуках. Співвідношення інтенсив-

ностей $M/(M+1)$ або $M/(M+2)$ відповідають співвідношенню природних ізотопів певного елемента. Це ілюструє мас-спектр хлоробензену, рис. 2.1, де хлоровмісні молекулярні йони легко ідентифікуються за дублетом піків M (112) і $M+2$ (114) з відношенням їхніх інтенсивностей 3:1 (при ізотопному складі Хлору ^{35}Cl – 75,8 %, ^{37}Cl – 24,2 %, тобто саме 3:1). Фрагментація молекулярного йона йде через відщеплення спочатку атома Хлору з утворенням фенільного залишку ($m/z = 77$), а потім його руйнуванням з відщепленням C_2H_2^{+} : при цьому спостерігається фіксація піка уламку C_4H_3^{+} ($m/z = 51$).

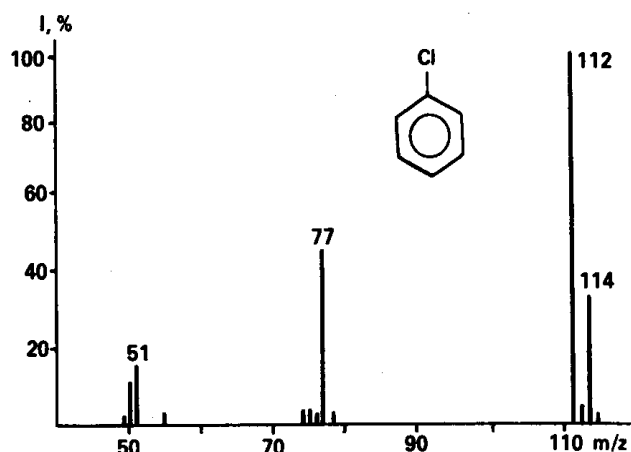


Рис. 2.1 - Мас-спектр хлоробензену за П.Б. Терент'євим, А.П. Станкявічусом

Мас-спектри одержують на мас-спектрометрах – складних приладах, в яких за допомогою електричних та магнітних полів розділяються пучки заряджених частинок з різним відношенням маси частинок до їх заряду m/z .

Мас-спектрометри мають кілька окремих блоків: джерело іонізуючих електронів, іонізуючу камеру, систему вводу речовини, камеру для йонізації газу-реагенту, вузли з'єднання з дифузійними і форвакуумним насосами, мас-аналізатор і комп'ютерну систему реєстрації.

Перший мас-спектрометр побудував у 1918 р. американський фізик канадського походження А.Д. Демпстер (1886–1950). Засновником мас-спектрометрії є англійський фізик Дж. Томсон (1856–1940), який запропонував принцип методу та дії мас-спектрометра ще в 1907 р.

2.2.2.4 Електронна спектроскопія поглинання

Електронна спектроскопія, яка включає УФ- і видиму спектроскопію, застосовується для вирішення завдань при дослідженні будови сполук: визначення структури й ідентифікація речовини, контролю її чистоти, спостереження дії УФ-випромінювання на речовини різної природи, вивчення механізму і кінетики хімічних реакцій, процесів комплексоутворення та дослідження ін. явищ.

Електронні спектри поглинання найчастіше уявляють собою залежність величини поглинання від довжини хвилі (позначка λ , одиниці вимірювання – ангстрєми, позначка Å або нанометри – нм), частоти (позначка ν , одиниця вимірювання – герці, Гц) або хвильового числа (позначка $\bar{\nu}$, оборотні сантиметри, cm^{-1}). Величина поглинання має такі оптичні пара-

метри: оптична густина, $D = \lg \frac{I_0}{I}$; відсоток пропускання: $\frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$; відсо-

ток поглинання $\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \%$; молярний показник поглинання, позначка k

(капа – назва грецької літери), одиниці вимірювання $\text{м}^2/\text{моль}$ (за ДСТУ 3651. 1-97) або його логарифмічна величина $\lg k$. До речі, у літературі минулих років останній показник позначався літерою ϵ (іпсилон), його одиниці вимірювання $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$ а його застаріла назва – коефіцієнт екстинкції або позначка в логарифмічній формі – $\lg \epsilon$.

Що відбувається з речовиною при опроміненні УФ-світлом? Оскільки УФ-світло має енергію понад сотень кілоджоулів, воно здатне збуджувати електрони.

Поглинання такої енергії одночасно призводить до змін у коливальних та обертальних станах атомів речовини. Електронний спектр як результат таких видів збудження уявляє собою цілу область абсорбції світла, яка характеризується як довжиною хвиль (частотою), так і інтенсивністю. Положення смуги поглинання визначається різницею енергій станів, між якими відбувається перехід електронів, і характеризується довжиною хвилі в максимумі смуги поглинання, тобто λ_{max} , й інтенсивністю смуги поглинання, відсотком пропускання (%) молярним показником поглинання в точці максимуму – k_{max} (застаріле ϵ_{max}) або $\lg k$ ($\lg \epsilon$).

В органічних сполуках поглинання в УФ і видимій частинах спектра пов'язане, з одного боку, зі збудженням під дією світла валентних електронів одинарних і кратних зв'язків, а саме, σ - і π -електронів в основному стані, та їх переходами на вищі розпушуючі орбіталі σ^* і π^* , а з іншого боку – з можливим переходом електронів неподілених пар гетероатомів (Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, галогенів) похідних вуглеводнів або функціональних сполук, позначка n . Послідовність енергетичних рівнів електронів в напрямі підвищення енергії зображено на рис. 2.2. Електрони внутрішніх оболонок атомів не беруть участі в утворенні зв'язків і не викликають інтересу.

З усіх можливих переходів з основного в збуджений стан, які класифікуються відносно типу валентних електронів, при світловому опроміненні відбуваються такі переходи за класифікацією американського фізика П. Каша (1911–1993):

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (оскільки σ -зв'язок найбільш міцний, перехід потребує найбільшої енергії і характеристичні смуги спостерігаються для насичених сполук у «вакуумній» області УФ при $\lambda < 200$ нм, тому не поширені для використання, перехід дозволений за симетрією);
- $n \rightarrow \sigma^*$ (теж енерговитратні переходи, що відбуваються при $\lambda < 210$ нм, характерні для амінів, етерів, спиртів, тіолів, галогенопохідних алканів, тобто для насичених сполук, в молекулах яких присутній атом з неподіленою парою електронів);

- $\pi \rightarrow \pi^*$ (характерні для ненасичених сполук – алкенів, алкінів, потребують менше енергії, відбуваються у видимій (400–800 нм) і ближній УФ-області (200–400 нм); смуги характеризуються високою інтенсивністю; перехід дозволений за симетрією);
- $n \rightarrow \pi^*$ (найменш енерговитратні переходи, відбуваються у більш довгохвильовій ділянці спектра; характерні для ізольованих, напр., кетонів, і спряжених хромофорів, тобто сполук, які містять кратний зв'язок і водночас має неподілені електрони гетероатома, напр., ненасичені нітрили; відрізняються від $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів меншою інтенсивністю, що пояснюється їхньою заборонністю за симетрією).

Переходи $\sigma \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \sigma^*$ є малоінтенсивними за коефіцієнтами молярного поглинання, заборонені за міркуваннями симетрії, тому через низьку ймовірність не розглядаються.

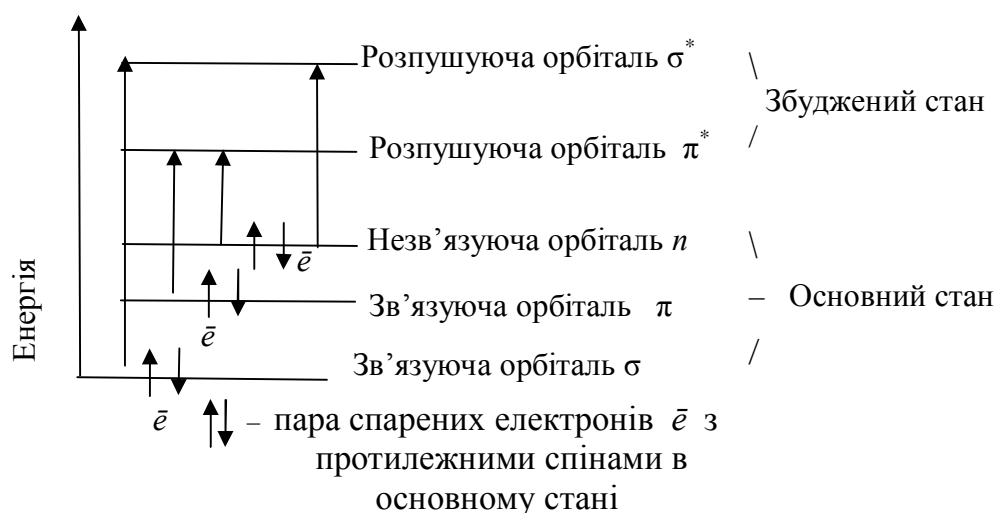



Рис. 2.2 - Схема переходів електронів зі зв'язуючих і незв'язуючих орбіталей основного стану на розпушуючі орбіталі збудженого стану

Таким чином, здатність поглинати ближній УФ або видиме світло мають молекули органічних речовин, що містять кратні зв'язки, функціональні групи з неподіленими електронами гетероатомів і π -зв'язками, ароматичні ядра, ін. спряжені угруповання. Такі групи атомів поділяють на 3 класи:

1. Ізольовані хромофорні групи, або хромофори (від гр. *chrōma* – колір, барва; + *phoros* – той, що несе) – це атомні групи, що зумовлюють появу смуг поглинання у видимій та УФ частині спектра, тобто в діапазоні 200–800 нм. Це спричиняється $n\pi^*$ - та $\pi\pi^*$ -переходами електронів груп, які містять кратні зв'язки: $>C=O$, $>C=S$, $-N=O$, $>C=C<$, $-N=N-$,  та ін.

2. Спряжені хромофорні групи з діапазоном довжин хвиль 200–380 нм і високою інтенсивністю максимуму поглинання: $>C=C-C=C<$, $>C=C-C=O$, $>C=C-C\equiv C-$, $>C=C-C\equiv N$ та ін.

3. Ауксохромні групи, або ауксохроми (від гр. *auxanō* – *рости* + *chroma* – *колір*) – це групи атомів органічних сполук, що самі не поглинають видиме або УФ-світло, але мають здатність зсувати

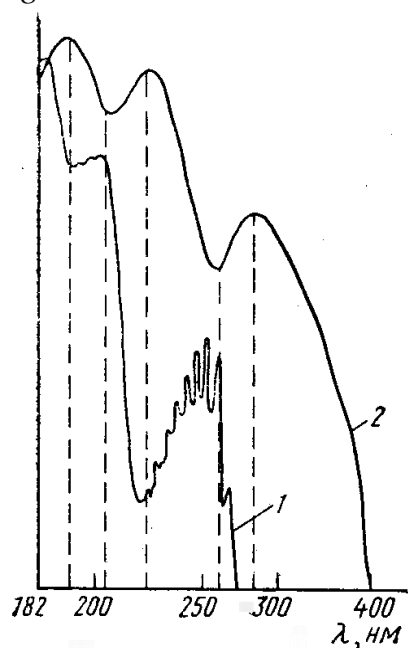


Рис. 2.3 - Електронні спектри
1 – бензен; 2 – анілін
(за О.Г. Орешенковою)

смуги поглинання молекули у довгохвильову ділянку спектра і сприяють збільшенню їх інтенсивності. Вони вступають у спряження з хромофором за рахунок своїх неподілених електронів і стають частиною нового більш протягнутого хромофора. Типові ауксохроми: аміногрупа $-\text{NH}_2$, а також галогени, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}=\text{}$, $-\text{OR}$ та ін. При спряженні ауксохрому з π -електронами подвійних зв'язків (спряженими хромофорами) в УФ спектрах спостерігається т. зв. **червоний**, або **батохромний зсув** (від гр. *bathys* – *глибина* + *chrōma* – *колір*) – це зміщення $\pi\pi^*$ -смуги поглинання у довгохвильову область. При цьому збільшується інтенсивність смуги, напр., для етаналу $\lambda_{\text{max}} = 292$ нм, $\lg \kappa = 1,01$, а для бензальдегіду $\lambda_{\text{max}} = 336$ нм, $\lg \kappa = 1,4$ (для обох однаковий розчинник – гептан). Збільшення λ_{max} пояснюється спряженням хромофора $>\text{C}=\text{O}$ із π -електронами бензенового кільця (p - π -спряження). На рис. 2.3 ілюструється батохромний зсув аніліну в порівнянні з бенzenом, також з посиленням інтенсивності смуг.

За умов наявності в молекулі, як хромофора, так і ауксохрому, який надає свою вільну пару для спряження, спостерігається т. зв. **синій**, або **гіпсохромний зсув** (від гр. *hypsos* – *висота* + *chrōma* – *колір*) максимуму смуги поглинання в короткохвильову ділянку, напр., зсув смуги до 208 нм ($\lg \kappa = 1,5$) в УФ спектрі ацетатної кислоти в порівнянні з відповідною смугою при 277 нм ($\lg \kappa = 0,7$) ацетальдегіду. Явище пояснюється спряженням вільної пари електронів гетероатому Оксигену ауксохрому (OH -групи) з хромофором карбонілу $>\text{C}=\text{O}$. При цьому інтенсивність смуги все одно збільшується, про що свідчить величина $\lg \kappa$ ацетатної кислоти.

Підвищення інтенсивності поглинання має назву **гіперхромного ефекту** (від гр. *hyper* – *над, понад*). Навпаки, зниження інтенсивності поглинання відоме як явище **гіпохромного ефекту** (від гр. *hypo* – *під, внизу*).

Для одержання електронних спектрів існують спеціальні прилади – спектрофотометри, укомплектовані джерелом видимого й ультрафіолетового світла, монохроматором (призмою з плавленого або природного кварцу, прозорого для короткохвильового випромінювання), приймачем світла, посилювачем і вимірювальною системою. Довжини хвиль поглинання й інтенсивності ауксохромних і хромофорних груп див. у Додатку А.

2.2.2.5 Емісійна спектроскопія

Емісійна спектроскопія, на відміну від електронної спектроскопії, заснованої на поглинанні світла певних довжин хвиль, ґрунтується на випромінюванні (емісії, від лат. *emissio* – випускання) речовиною електромагнітних хвиль у видимому і ближньому УФ-діапазоні спектра. Спектр емісії подібний до спектра поглинання, але він виникає у сполук, які випромінюють енергію у вигляді світла після поглинання енергії під час спектральних досліджень. Так виникає люмінесцентна або фотолюмінісцентна спектроскопія, як прояв емісійної спектроскопії.

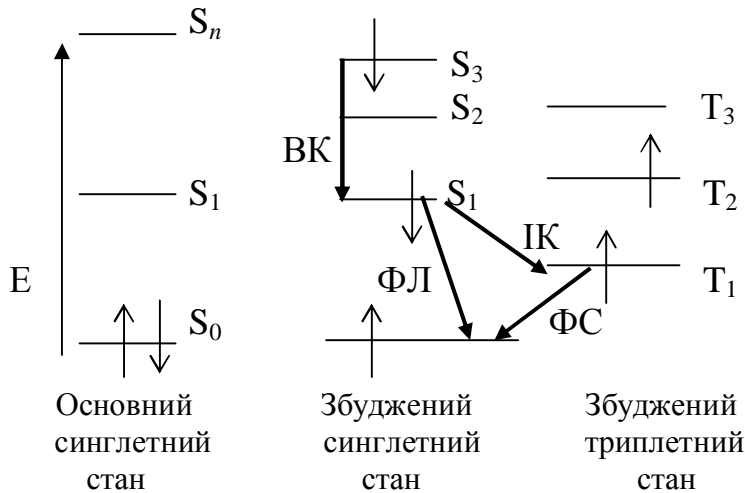


Рис. 2.4 - Орієнтація спінів електронів в мультиплетних збуджених станах і переходи електронів в основний стан (хвилясті стрілки) з випромінюванням енергії (світла):
 ФЛ – флуоресценція; ФС – фосфоресценція; без випромінювання енергії:
 ВК – внутрішня конверсія; ІК – інтеркомбінаційна конверсія (жирні стрілки)

Після опромінення зразка світлом у молекул речовини підвищуються такі види енергії як електронна, коливальна і обертальна. Збудження останніх викликають розщеплення спектра. Молекула знаходиться у збудженому стані, див. розташування електронів у синглетному основному та збудженому стані та триплетному збудженому стані, рис. 2.4.

Молекула може вернутися зі синглетного збудженого стану до основного стану шляхом випромінювання енергії з виникненням флуоресценції (свічення). Можливим є перехід в основний стан S_0 через процес інтеркомбінаційної конверсії (ІК) – попередній перехід у триплетний збуджений стан T_1 (але з меншою енергією). Наступний перехід в основний синглетний стан S_0 супроводжується фосфоресценцією – більш тривалим свіченням, ніж флуоресцентне. Однак довжина хвилі флуоресцентного та фосфоресцентного світла відрізняється від довжини хвилі поглиненого світла. Приклад: результатом поглинання УФ світла бенzenом за низькотемпературних умов є швидко зникаюча флуоресценція з $\lambda_{\max} = 290$ нм і фосфоресценція з $\lambda_{\max} = 340$ нм із часом затухання 7 с.

Перехід до стану з меншою енергією також можливий через процеси внутрішньої конверсії (ВК) та інтеркомбінаційної конверсії (ІК), рис. 2.4.

Апаратура для зйомки УФ-спектрів містить джерело випромінювання з безперервним спектром, монохроматор, кювету для зразків і кювету порівняння, приймач випромінювання і вимірвальне улаштування.

Сучасні двопроменеві спектрометри дозволяють безпосередньо записувати поглинання або пропускання світла певних ділянок спектра. УФ спектрометри містять кварцові (сапфірові) деталі, які не поглинають УФ випромінювання, на відміну від спектрофотометрів із скляною оптикою. Деякі прилади, за назвою – автоматичні двопроменеві реєструючі спектрофотометри, здійснюють розгортку довжин хвиль, одночасно вимірюють поглинання зразка та розчинника (які містяться в різних кюветах) і фіксують підсумковий потік випромінювання за допомогою електронного обладнання. Зйомка супроводжується реєстрацією спектра на комп'ютері або самописі.

2.2.2.6 Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія – вид абсорбційної спектроскопії, пов'язаної з поглинанням атомами речовини електромагнітних хвиль діапазону довжин $2,5 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^3$ нм, тобто ІЧ ділянки спектра в межах хвильових чисел 4000–400 см^{-1} . При цьому збуджуються коливальні стани атомів в молекулі, тому цей вид спектроскопії також називають *коливальною*. В порівнянні з електронним збудженням внутрішньомолекулярні коливання потребують значно менше енергії – 4194–41940 кДж/моль.

Збуджені коливання поділяють на *валентні*, які пов'язані з коливаннями атомів уздовж хімічного зв'язку (позначка ν), та *деформаційні* (позначка δ), причиною яких є зміна валентних кутів. Для частот або хвильових чисел валентних і деформаційних коливань виконується нерівність:

$$\nu(\nu) > \nu(\delta),$$

тобто валентні коливання потребують затрати більшої енергії, ніж деформаційні, тому їх частоти теж є більшими.

Валентні коливання двохатомної молекули можна уявити як коливання сферичних тіл, з'єднаних пружиною. Рух сфер може здійснюватися в одному або різних напрямках, тому й розрізняють *симетричні* (позначка ν^s , які призводять до розтягування або стискання зв'язків) і *антисиметричні* валентні коливання (позначка ν^{as} , один зв'язок в яких стягується, а інший – одночасно розтягується), див. рис. 2.5. У сучасній термінології також застосовують терміни *синфазні* й *антифазні* валентні коливання.

В свою чергу, деформаційні коливання ще більш різноманітні, наприклад, для трьохатомної молекули розрізняють *маятникові*, *ножичні*, *крутильні*, *віялові* коливання складових атомів. Збільшення атомів в молекулі збільшує число різних видів коливань. Всі види коливань впливають на всю молекулу в цілому.

Асиметричні та симетричні валентні коливання атомів та різноманітні деформаційні коливання під дією ІЧ-світла для метиленового угруповання органічних речовин представлені на рис. 2.5.

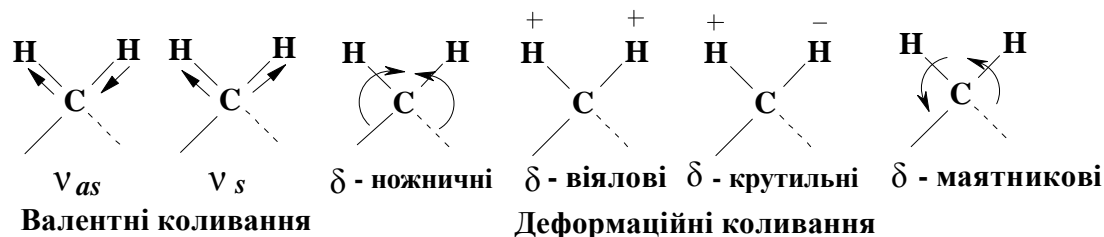


Рис. 2.5 - Види коливань атомів в молекулі зі зміною довжин зв'язків (ν_{as} та ν_s) і кутів між зв'язками (δ)

ІЧ-спектри уявляють собою каскад смуг, які відповідають валентним або деформаційним коливанням, інтенсивність яких залежить від того, чи змінюється дипольний момент за даними коливаннями. Інтенсивність поглинання в спектрах визначається молярним показником поглинання, позначка κ (грецька літера каппа), його логарифмічною величиною $\lg \kappa$ (заст. позначки ϵ і $\lg \epsilon$, відповідно) або величиною пропускання світла (T) у відсотках, останній параметр пов'язаний з інтенсивністю падаючого світла (I_0) та інтенсивністю світлового потоку, що проходить крізь речовину (I), таким рівнянням:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \% .$$

Якщо симетричні коливання не змінюють дипольного моменту, то в ІЧ-спектрі вони неактивні; слабкі зміни дипольного моменту відповідають малоінтенсивним смугам, а сильні – інтенсивним.

Таким чином, за інтенсивністю смуги, що виникають, бувають слабкі (позначка сл.), середні (сер.) і сильні (с.), крім того, смуги ІЧ-спектрів поділяються на *характеристичні (групові)* і *нехарактеристичні*.

Характеристичні – це характерні смуги поглинання зі своєю власною частотою, або вузькою областю частот, які належать певним функціональним групам ($C=O$, $C\equiv N$, $C=C$, $C=N$, $C\equiv C$, $C-O-C$) або групам, до складу яких входить Гідроген ($C-H$, $N-H$, $O-H$); вони мають достатню інтенсивність і майже не залежать від загальної будови молекули.

Нехарактеристичні – це смуги коливань різних типів (зв'язки $C-N$, $C-C$), що належать до скелету молекули. Вони розташовуються в інтервалі $400-700 \text{ см}^{-1}$, т. зв. області «відбитків пальців», і є головним доказом ідентичності сполук, оскільки кожна сполука має власний набір смуг поглинання, особливо в цій області.

Для ілюстрації метода ІЧ-спектроскопії наведено спектр 3-фенілпропенової кислоти, рис. 2.6, який виявляє валентні коливання $-OH$ карбоксильної групи в області $3000-2500 \text{ см}^{-1}$, її деформаційні коливання відбиваються смугою 935 см^{-1} . Характеристична смуга при 1690 см^{-1} відповідає валентним коливанням карбонільної групи $>C=O$; про наявність подвійного

зв'язку свідчить сильна смуга при 1620 см^{-1} , а мультисмуги різної інтенсивності при $1580, 1500, 1450\text{ см}^{-1}$ є доказом присутності бензенового ядра (скелетні коливання), деформаційні коливання якого спостерігаються на ділянці «відбитків пальців» при 765 і 708 см^{-1} . Доказом *транс*-ізомерного стану аналізованої ненасиченої кислоти є смуга деформаційних коливань при 980 см^{-1} .

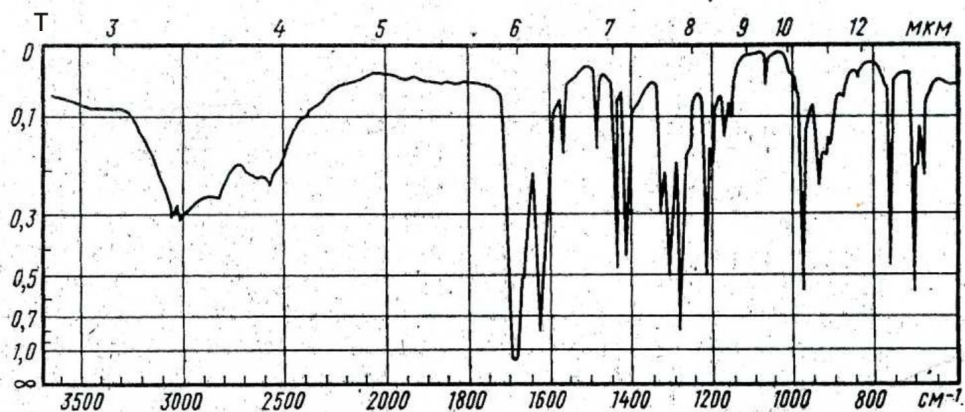


Рис. 2.6 - ІЧ-спектр 3-фенілпропенової кислоти (у таблетці KBr)

Інфрачервоні спектри широко застосовують для ідентифікації органічних, неорганічних сполук, навіть наноматеріалів. Для ІЧ-спектрів останніх є характерною модуляція (нечіткість і тремтіння спектральної кривої), що є візитною карткою речовини з нанорозмірами частинок. Особливо корисним метод ІЧ-спектроскопії вважається в сполученні з ін. фізичними методами ідентифікації неорганічних і органічних сполук.

Апаратура для одержання ІЧ-спектрів – спектрофотометри, основною частиною яких є монохроматор – призма з різних матеріалів в залежності від ділянки пропускання світла (скло, кварц, LiF, CaF₂, NaCl, KBr, CsI – послідовність в ряду відповідно зростанню довжин хвиль світла областей пропускання).

У сучасних приладах сольова оптика замінюється на дифракційну решітку, яка не пошкоджується шкідливими домішками або досліджуваними речовинами та має більшу роздільну здатність.

2.2.2.7 - Ядерний магнітний резонанс

На відміну від електронної й ІЧ-спектроскопії, які відносяться до оптичних ділянок спектра, метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) відноситься до радіохвильового діапазону з найдовшими довжинами хвиль, тобто – радіоспектроскопії. Метод ЯМР є дуже ефективним у дослідженні структури органічних сполук й ідентифікації синтетичних і природних продуктів, особливо в комплексі з УФ- й ІЧ-спектроскопією. Його використовують для доказів будови структурних і геометричних ізомерів, спостереження впливу мікрохвильового діапазону на молекули речовин, а саме, їх обертового руху при поглинанні парамагнітними ядрами, встановлен-

ня конформацій молекул, складу сумішей речовин, рішення проблем кінетики, різного роду рівноваг та багато ін.

Деякі ізотопні ядра крім позитивного заряду характеризуються моментом кількості руху, тобто спіном. Спінове квантове число пропорційне магнітному моменту, який визначає магнітне поле, що створюється через обертання зарядженого ядра. Тому ядра атомів, які мають непарну кількість протонів або нейтронів і спін $I = 1/2$, т. зв. **парамагнітні ядра**, мають магнітні властивості, що визначаються магнітним моментом ізотопів ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P . Вони відрізняються від ядер з парною кількістю протонів (парним протонним числом) і парним масовим числом, спін яких дорівнює нулеві ($m_s = 0$), і тому магнітний момент, який визначається формулою 2.1, у ізотопів ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S відсутній, і вони не дають сигналів ЯМР.

$$\mu = \gamma \cdot p = \gamma \frac{h \cdot I}{2\pi}, \quad (2.1)$$

де μ – магнітний момент ядра; γ – константа для даного типу ядер; p – спін ядра, I – спінове квантове число ядра, значення якого можуть бути 0, $1/2$, 1, $3/2$, 2 і т. д., h – стала Планка.

Ядро з магнітними властивостями відносно однорідного зовнішнього магнітного поля (позначка H_0) може займати $(2I + 1)$ орієнтацій, які визначаються магнітним квантовим числом m_I . Відомо, що діапазон значень m_I : $+I, (I - 1), \dots, 0, \dots, (-I + 1), -I$. У зовнішньому магнітному полі такі ядра зі спіном $I = 1/2$ можуть знаходитися у двох енергетичних станах: $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$, з магнітними числами $m_I = +1/2$ і $-1/2$ і відповідною орієнтацією за однорідним зовнішнім магнітним полем (паралельно H_0) або проти поля (антипаралельно позначка H_0).

Саме ця переорієнтація спіну при дії змінного магнітного поля з частотою ν , що пов'язана з переходом ядра з одного енергетичного стану до іншого з поглинанням або виділенням енергії (E) у вигляді кванта електромагнітного випромінювання, складає сутність явища ЯМР:

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0 = 2\gamma \frac{h \cdot I}{2\pi} H_0 = \gamma \frac{h \cdot H_0}{2\pi}, \quad \text{звідси: } \nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}. \quad (2.2)$$

Таким чином, для спостереження стану резонансу необхідно помістити ядро в змінне магнітне поле з напруженістю H_0 і частотою ν і змінювати напруженість магнітного поля H_0 або частоту електромагнітного поля до моменту резонансу, тобто стану, коли ядро поглине енергію високочастотного поля, і струм, який фіксується, почне збільшуватися. Зміна величини струму й є сигналом резонансу. Поглинання енергії й явищу резонансу задовольняє стан збіжності частоти змінного магнітного поля та частоти обертання ядер навколо своїх осей.

Через відсутність магнітних властивостей у ядер ^{12}C , найбільш придатними для використання в спектроскопії ЯМР органічних сполук будуть ядра атома Гідрогену, тобто протони ^1H , до того ж вони мають серед парамагнітних ядер найбільший магнітний момент ($\mu_I = 2,79267$), тому метод,

заснований на ядрах ^1H широко застосовується для ідентифікації органічних сполук і називається **протонним магнітним резонансом (ПМР)**.

Основними параметрами ЯМР і його різновиду ПМР є **хімічний зсув**, константа **спін-спінової взаємодії**, інтенсивність сигналу.

Хімічний зсув – це відстань між двома по-різному екранованими протонами. Якщо протони в молекулі мають однакове оточення, їхні умови резонансу однакові, й їхні сигнали співпадають. Різне оточення створює навколо протона різну електронну густину, що екранує його від зовнішнього магнітного поля і впливає на частоту поглинання, тому сигнали протонів з різним оточенням відрізняються.

Хімічний зсув позначається δ (іноді τ , причому $\tau = 10 - \delta$), його одиницями вимірювання є мільйонні частки, скорочено млн^{-1} , або м. ч. Область хімічних зсувів 0–10 м. ч.

Хімічний зсув визначається по відношенню до еталона – речовини, сигнал протонів якої є в сильному полі по відношенню до сигналів інших протонів досліджуваної сполуки, ПМР якої вимірюється. Такою еталонною речовиною обрано тетраметилсилан (аббревіатура ТМС), формули $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ з одиничним вузьким сигналом $\delta = 0$ м. ч. (або $\tau = 10$).

Загальноприйнято, що сильне поле – це частина спектра біля сигналу ТМС, що розташована ліворуч від нього до δ близько 5 м. ч., навпаки, слабким полем вважається частина спектра, де $\delta > 5$ м. ч. Хімічний зсув залежить від густини електронів навколо протонів: електроакцепторні замісники зменшують магнітне екранування, і сигнал протонів зсувається в слабке поле, навпаки, донори електронів сприяють екрануванню, і сигнал зміщується у сильне поле.

На величину хімічного зсуву також впливають магнітні поля кільцевих струмів, що індукуються в молекулах зі спряженими зв'язками (напр., бензену) або в ненасичених системах із ізольованими подвійними (етен) або потрійними зв'язками (етин). У випадку бензену відбувається дезекранування протонів, що пояснюється збігом напрямків зовнішнього магнітного поля і полів кільцевих π -електронів і збільшенням ефективної напруги магнітного поля поза кільцем, тому поглинання випромінювання відбувається при зниженому зовнішньому полі, саме це є причиною зміщення сигналу ароматичних протонів у слабке поле (7–8 м. ч.).

Аналогічна ситуація виникає для алкенів, сигнал протонів яких зміщується в область 4,6–5,6 м. ч.

Сигнали протонів етину, навпаки, екрануються через парамагнітні струми, які створює циркуляція електронів потрійного зв'язку, і сигнал протонів спостерігається у сильному полі 2,3–3,1 м. д.

Величини хімічних зсувів протонів деяких угруповань наведені у таблиці 2.1:

Таблиця 2.1 – Хімічні зсуви протонів у ПМР-спектрах

Група	Хім. зсув, δ, м. д.	Група	Хім. зсув, δ, м. д.
1	2	1	2
(CH ₃) ₄ Si	0	C ₆ H ₆	7,27
CH ₃ —C<≡	0,8–1,3	>C—CH ₂ —C≡	1,1–2,4
CH ₃ C≡C—	1,8–2,1	≡CH	2,3–3,1
CH ₃ —C=C<	1,6–2,1	=C—CH	2,1
R—SH	1,2–1,6	R—OH	1–5,5
CH ₃ —C=O	1,9–2,7	Ar—C(=O)H	9,0–10
CH ₃ —S	2,1–2,7	Ar—H	6,0–9,0
CH ₃ —Ar	2,0–2,6	Ar—OH	4,5
—CH ₂ —N<	2,5	C ₆ H ₅ —OH	4,5
—CH—N<	2,9	=C—C=CH ₂	5,3–5,7
CH ₃ —N<	2,1–3,1	>C—CH ₂ —NO ₂	4,3–4,6
H ₃ C—C—N<	0,9–1,1	>C—CH ₂ —N<	2,3–3,6
H ₃ C—O—	3,3–4,0	>C—CH ₂ —Ar	2,7–3,3
H ₃ C—O—C=O	3,6	>C—CH ₂ —O—	3,3–4,5
H ₃ C—C—NO ₂	1,6	>C—CH ₂ —Cl	3,3–3,7
CH ₃ —I	2,1	Ar—SH	3,0–4,0
CH ₃ —Br	2,6	CH ₃ —C≡N	2,0
CH ₃ —Cl	3,1	Ar—CH ₂ —O—	4,3–5,3
CH ₃ —F	4,3	CH ₃ —NO ₂	4,3
>C=C—H	5,1–5,3	>CH—	1,3–1,6
—CH ₂ —NO ₂	4,4	>C=CH ₂	4,6–4,8

Продовження табл. 2.1.

1	2	3	4
RNH_2 RNHR'	5,0–8,0	>C=CH-OH	4,0–5,0
$-\text{CH}_2-$ Алкани Циклоалкани $-\text{CH}_2$	1,0–1,5 0,22–2,0	>C=N-OH	8,8 – 9,8
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{Y}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{array} \text{=CH}$	2,0–6,0	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	7–9,7
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ б) в насичених вуглеводнях	а) 4,7–5,0; б) 5,6–5,8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{N}\equiv\text{C}$	2,3 2,9
$\begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}_1 \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^2 \end{array}$	6,6 6,1	$\begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{S}_1 \end{array} \begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^2 \end{array}$	7,7 7,0
$\begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}_1 \end{array} \begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^2 \end{array}$	7,4 5,7–6,3	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	8,5–9,8
$\text{>C}-\text{CH}_2-\text{S}-$	2,4–3,0	$\begin{array}{c} \text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \end{array}$	9,4–9,7
$\begin{array}{c} 4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}_1 \end{array} \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{H}^3 \\ \text{H}^4 \end{array}$	8,5 7,2 7,6	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-$ RCONH_2	5,5 5,0–8,5

Спін-спінова взаємодія – це взаємодія спінів, нееквівалентних через різне оточення протонів. При цьому виникає явище, коли спіновий стан ядер певних атомів передається системою валентних електронів іншим ядрам. Ця взаємодія проявляється у спектрах ПМР у вигляді розщеплень сигналів протонів на дублети, триплети, квадруплети, ін. мультиплети. Синглети (нерозщеплені піки) характерні тільки для еквівалентних протонів, які не межують із ін. протонами і розділені не менш, ніж трьома одинарними зв'язками. Розщеплення можливо тільки при взаємодії хімічно нееквівалентних протонів.

Число розщеплень сигналу має назву **мультиплетності** (від лат. *multum* – багато) і для протонів зі спіновим числом $I = \frac{1}{2}$, визначається формулою: $M = n + 1$, де n – кількість суміжних протонів, напр., угруповання $>\text{CH}-\text{CH}_2-$ в спектрі матиме два сигнали метинової ($>\text{CH}-$) і метиленової ($-\text{CH}_2-$) груп, причому сигнал протона $>\text{CH}-$ групи в спектрі розщеплюється на три піки – це триплет (2 протони сусідньої CH_2 -групи, тому $2+1 = 3$), а сигнал протонів $-\text{CH}_2-$ буде мати вигляд дублету (вплив тільки одного протону CH -групи: $1+1 = 2$), рис. 2.7.

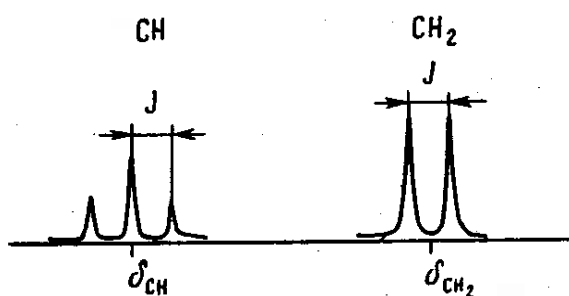


Рис. 2.7 - ПМР-спектр групи $>\text{CH}-\text{NH}_2-$ з вказівкою константи спінової взаємодії J і хімічного зсуву δ

Спін-спінова взаємодія характеризується **константою спінової взаємодії**, позначка J , одиниці її вимірювання – герці, Гц. Фізична сутність цієї величини визначається відстанню між піками мультиплету і незалежністю від зовнішнього магнітного поля, рис. 2.7, де для віцинальних (сусідніх) протонів наведеного фрагмента алкану $J \sim 7$ Гц.

Для ілюстрації метода ЯМР спектроскопії наведено ПМР-спектр діетилового естеру бутандієвої кислоти $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (з використанням еталону ТМС), рис. 2.8. Триплет у сильному полі $\delta = 1,25$ м. ч. належить протонам двох еквівалентних метилів, що складають етильний радикал $-\text{C}_2\text{H}_5 \equiv -\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$, обидва метили сполуки межують з двома протонами метиленової групи $-\text{CH}_2-$, що і спричиняє $(2 + 1 = 3)$ відповідне розщеплення резонансного сигналу до триплету. Метиленова складова етилу $-\text{C}_2\text{H}_5 \equiv -\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ відповідає квадруплету (4 піки), $\delta = 4,15$ м. ч., мультиплетність сигналу пояснюється спіновою взаємодією з протонами метилу: $(1 + 3 = 4)$. Протони двох еквівалентних метиленових груп $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ не екрановані, тому визначаються синглетом з $\delta = 2,6$ м. ч.

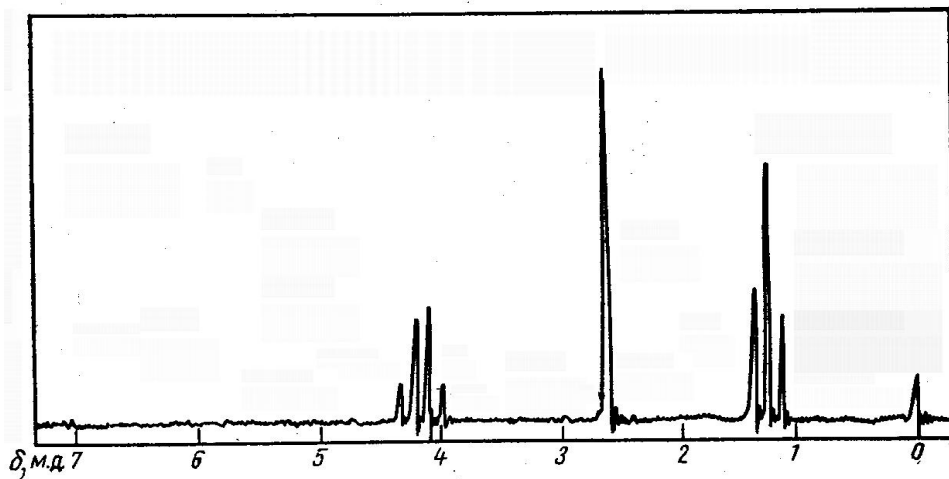


Рис. 2.8 - ПМР спектр діетилового естеру бутандієвої кислоти

Першовідкривачами метода ПМР незалежно один від одного вважають американських фізиків Ф. Блоха й Е. Персела (1946 р.).

У спектрах ПМР вимірюється відносна **інтенсивність**, пропорційна кількості протонів кожного типу фрагментів молекули. Інтенсивність сигналу зображається на ПМР-спектрі інтегральною кривою і визначається площею під нею, причому висота сходинок кривої є пропорційною цієї площі, напр., два синглети метильних протонів *трет*-бутилацетату форму-

ли $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ відрізняються за інтенсивністю, а за сходинками інтегральної кривої відносяться як 1 : 3, рис. 2.9, що відповідає співвідношенню протонів кожного типу в молекулі:

$$n_{\text{H}}(\text{CH}_3) : n_{\text{H}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 3:9 = 1:3.$$

Перші прилади для зйомки традиційних ПМР-спектрів – ПМР-спектрометри, де зразок зазнає радіочастотного опромінювання незмінної частоти за умов зміни сили магнітного поля, тобто за методом безперервного опромінювання, або CW-методом (CW від англ. *continuous waves* – дослівно метод постійних хвиль).

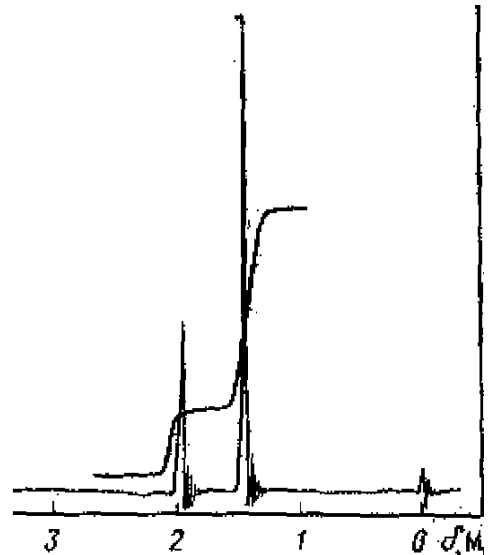


Рис. 2.9 - ПМР-спектр трет-бутилацетату

Сучасні ЯМР-спектрометри на основі потужних магнітів зі сталою величиною магнітного поля функціонують за імпульсним методом (PW), де збудження відбувається за допомогою короткочасного (мкс) імпульсу великої потужності (декілька тис. ватт). Цей різновид відомий як імпульсна спектроскопія. Спектри одержують у режимі фур'є-перебудування.

Запитання для самоперевірки матеріалу практичних занять для **підготовки до контрольної роботи ЗМ-П2:**

1. Як класифікують радіаційно-хімічні процеси збуджених молекул? Назвіть основні процеси.
2. За якими типами відбувається дисоціація збуджених молекул?
3. Навести математичний вираз швидкості втрати енергії на одиницю довжини шляху для заряджених частинок.
4. Пробіг α -частинок у повітрі ($\rho_{\text{возд.}} = 0.0013 \text{ г/см}^3$) становить 5 см. Розрахуйте пробіг тих же часток у морській воді ($\rho_{\text{води.}} = 1.02 \text{ г/см}^3$) та порівняйте з відомою величиною пробігу в повітрі. Середня молярна маса повітря дорівнює 29 г/моль.
5. Розрахувати енергію розсіяного фотона, якщо γ -квант з енергією 2,5 МеВ розсіюється без ухилу.
6. Яка буде енергія комптонівського електрона віддачі, якщо енергія γ -кванта становить 10^{-10} Дж, а енергія розсіяного фотона дорівнює $6.4 \cdot 10^{-20}$ Дж ?
7. Розрахувати енергію віддачі для атома з масою 14 Да після випромінювання γ -кванта з енергією 6 МеВ.
8. Розрахувати логарифмічний декремент швидких нейтронів і кінцеву енергію після співудару при дії швидких нейтронів на атоми Силіцію.
9. Знайти повне зменшення енергії нейтрона, якщо воно відбувається за 100 зіткнень при «термалізації» на атомах Германію.
10. У чому сутність процесу фотоефекту?

11. На основі правила Брегга-Клемана розрахувати пробіг електрона в алюмінії, якщо в повітрі він дорівнює 0,65 см. Густина (ρ) Al – 2,7 г/см³, а повітря – 0,0013 г/см³.
12. За якою формулою можна розрахувати середню втрату енергії на одне зіткнення? Знайдіть цю величину для речовин з атомною масою > 10 Да.
13. Пробіг геліона з енергією 2 МеВ у повітрі дорівнює 8 см. Знайти його пробіг у воді. Визначити пробіг у воді Тритію з тієї ж швидкістю.
14. Як радіоактивно-хімічні процеси використовують у сільському господарстві і деревообробній промисловості?
15. У чому сутність фотоядерних реакцій?
16. Які види взаємодії нейтронів з речовиною вам відомі?
17. Як відбуваються процеси захоплення нейтронів і ядерне ділення під дією нейтронного випромінювання?
18. Як класифікують нейтрони в залежності від енергії?
19. Опишіть практичне застосування радіоактивно-хімічних процесів в медицині та промисловості.
20. Що об'єднує закон Бугера-Ламберта-Бера для електромагнітного випромінювання і математичний вираз закону радіоактивного розпаду?
21. Як розрізняють пружне та непружне розсіювання нейтронів?
22. Як застосовують радіоактивно-хімічні процеси в різних галузях хімії, в т. ч. в аналітичній хімії та хімії полімерів?
23. Які фізико-хімічні методи застосовують в радіаційній хімії?
24. На чому засновано практичне застосування радіоактивно-хімічних процесів в лако-фарбувальній промисловості та будівництві.
25. У чому сутність радіоактиваційного методу аналізу?
26. Якими приладами реєструють та вимірюють ЙВ?
27. Які методи відносяться до неінструментальних методів радіаційної хімії?
28. Поясніть спектр фенацетину, рис. 2.10. До яких видів адсорбційної спектроскопії відноситься цей спектр? До якого класу належить ця сполука за специфічною квалітальною структурою?
29. Які частинки речовини збуджуються при її опроміненні УФ-світлом?
30. Дайте визначення нижчепереліченим термінам: *анігіляція*, *ортопозитроній*, *парапозитроній*.
31. На чому засноване практичне застосування радіоактивно-хімічних процесів у хутровій і шкіряній промисловості?
32. Як в енергетичній і текстильній промисловості та для визначення віку викопних тварин і речей застосовують радіоактивно-хімічні процеси?

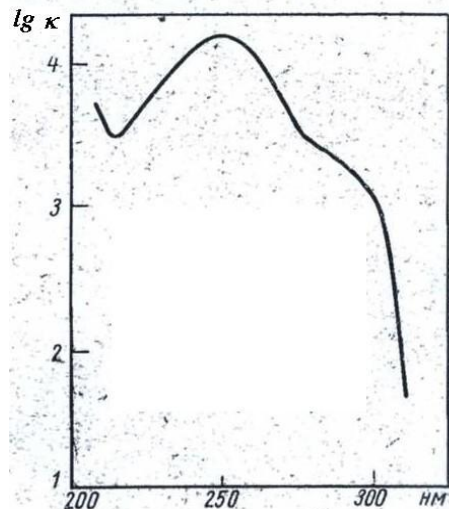


Рис. 2.10

2.2.2.8 Спектральні завдання для самостійного вирішення

1. Поясніть смуги УФ-спектра етилбензену (рис. 2.11), порівняйте його зі спектром бензену, рис. 2.3.
2. Співвіднесіть смуги ІЧ-спектрів із будовою сполук $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, використовуючи таблицю додатку А. Які спектри на рис. 2.12, 2.13 і 2.14 відповідають кожній з вищеперелічених сполук?

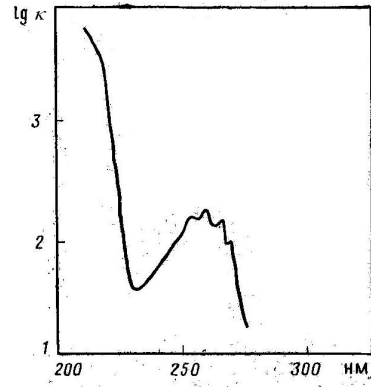


Рис. 2.11

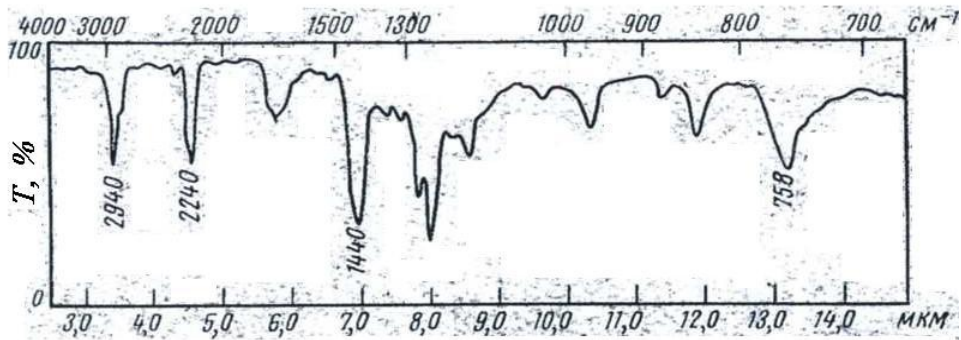


Рис. 2.12

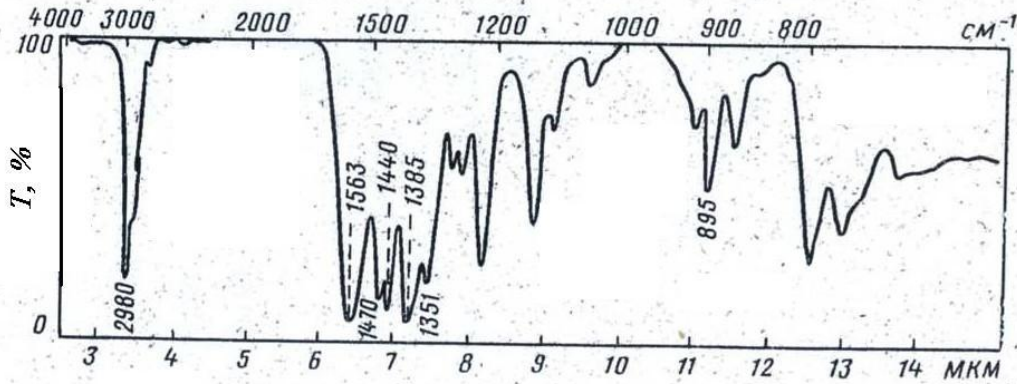


Рис. 2.13

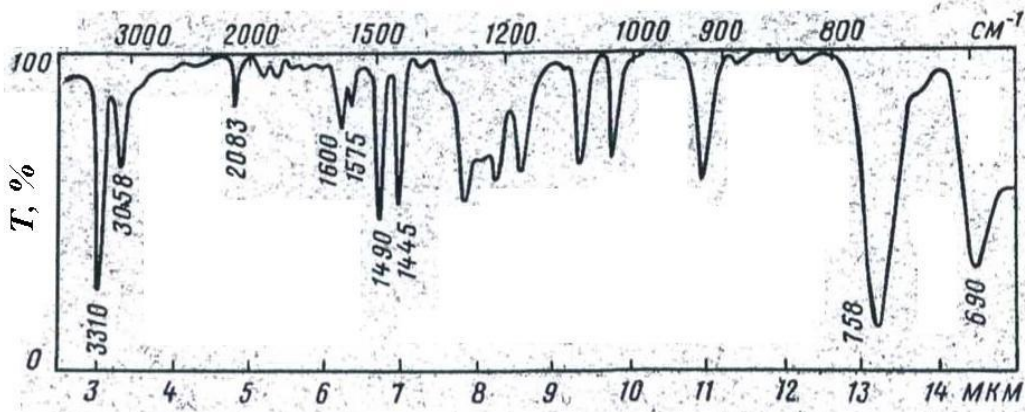


Рис. 2.14

3. Знайдіть, до якої функціональної групи входить Нітроген у сполуці з брутто-формулою $C_6H_4Cl_2N_2O_2$, якщо ІЧ-спектр сполуки має такий вигляд, див. рис. 2.15. Співвіднесіть ін. характеристичні смуги спектра до відповідних угруповань.

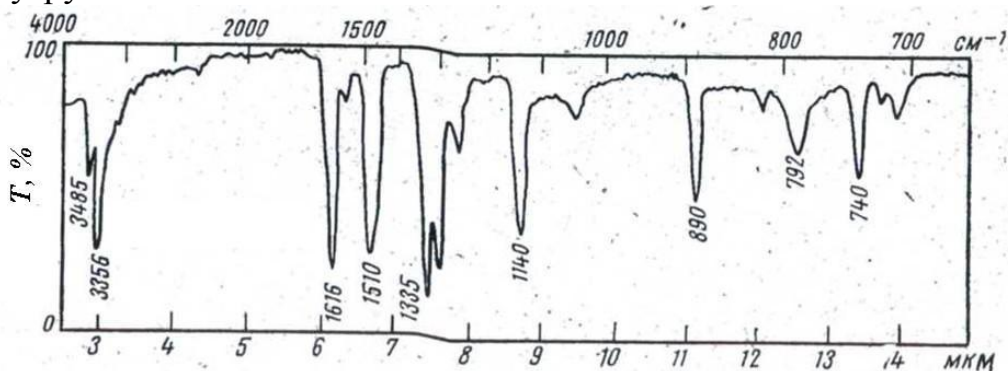


Рис. 2.15

4. До якої функціональної групи входить Оксиген у сполуці з брутто-формулою C_7H_5ClO ? ІЧ-спектр сполуки представлено на рис. 2.16. Які характеристичні частоти належать деформаційним ароматичним і скелетним коливанням бензенового кільця С–Н? Яким може бути заміщення у бензеновому ядрі?

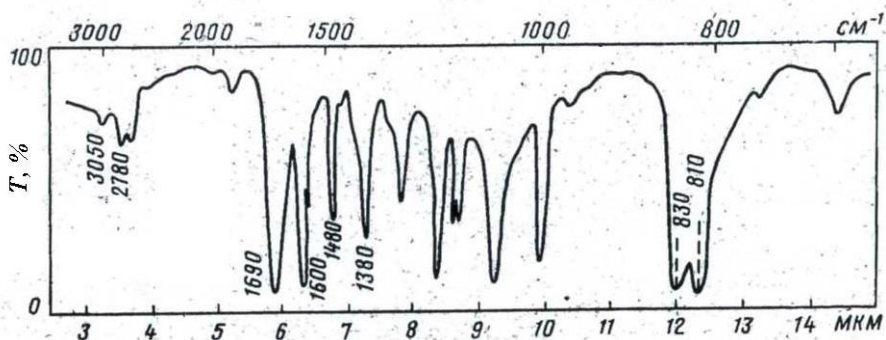


Рис. 2.16

5. Які структурні фрагменти можна визначити у молекулі сполуки C_8H_9NO за її ІЧ спектром на рис. 2.17?

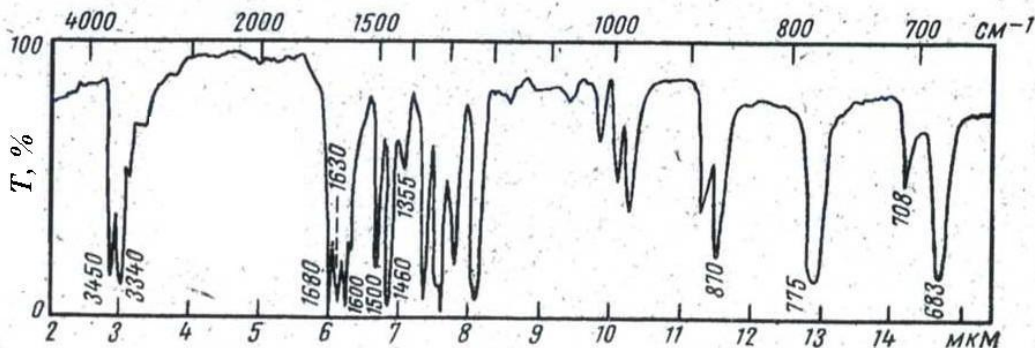


Рис. 2.17

6. До якої функціональної групи входить Оксиген у сполуці з брутто-формулою C_7H_8O і наведеним ІЧ-спектром (див. рис. 2.18)? Встановіть формулу сполуки.

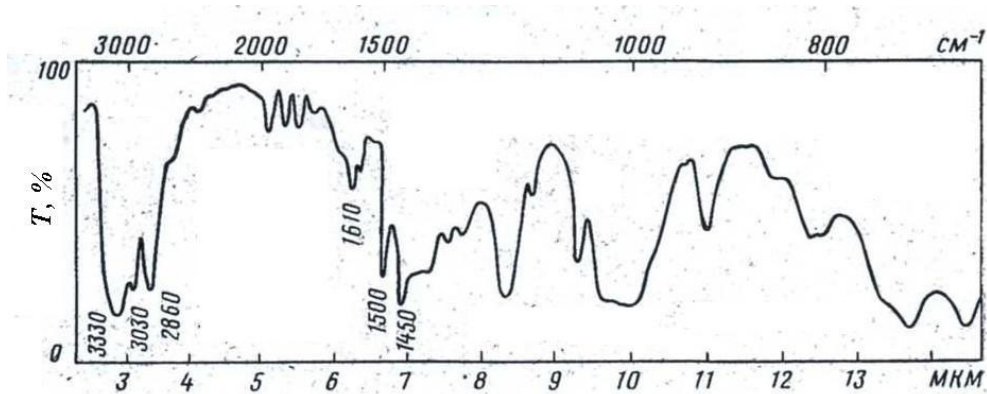


Рис. 2.18

7. Як відбувається фрагментація $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ під дією електронного удару? Для відповіді використовуйте мас-спектр сполуки, рис. 2.19. Чи можна за спектром підтвердити ізотопний склад елемента Хлору?

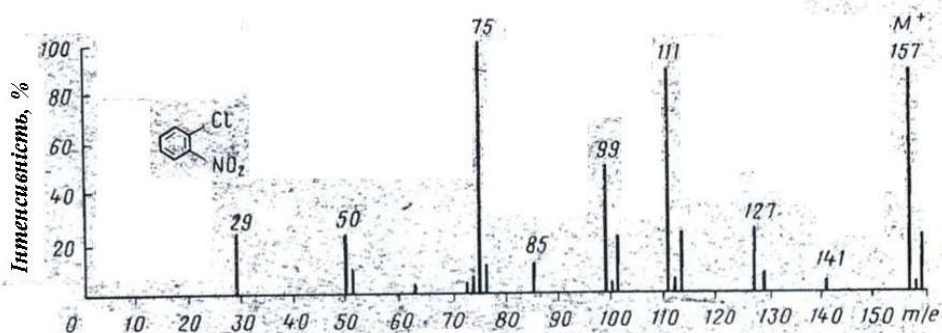


Рис. 2.19

8. За мас-спектром $\text{CN}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ – етилового естеру ціанацетатної кислоти, на рис. 2.20, поясніть походження піків після йонізації речовини електронним пучком.

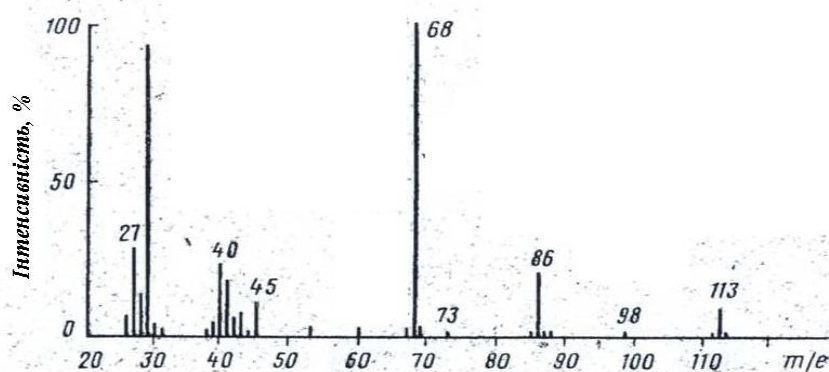


Рис. 2.20

9. Які на вашу думку можливі шляхи фрагментації бензилметилкетону: m/e 134, 119, 92, 91, 65, 51, 43?

10. Співвіднесіть піки у ПМР-спектрі, рис. 2.21, у сполуці $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ до протонів у фрагментах цієї молекули, у випадку утруднень використовуйте табл. хімічних зсувів 2.1.

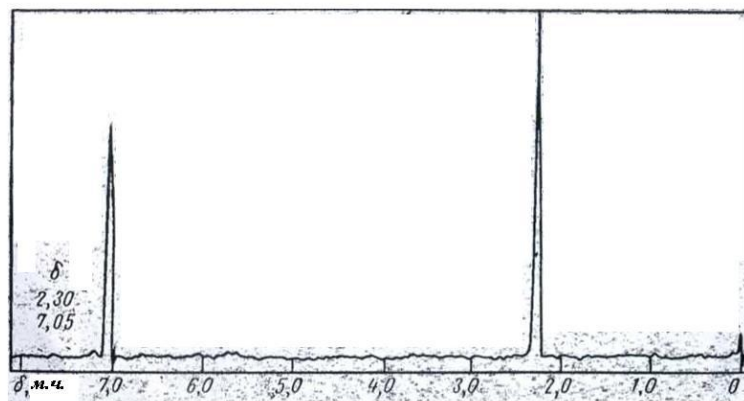


Рис. 2.21

11. Як протони в угрупованнях сполуки $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ проявляються у ПМР-спектрі (див. рис. 2.22)? Які мультиплети, триплети, дублети спектра відповідають спін-спіновій взаємодії протонів?

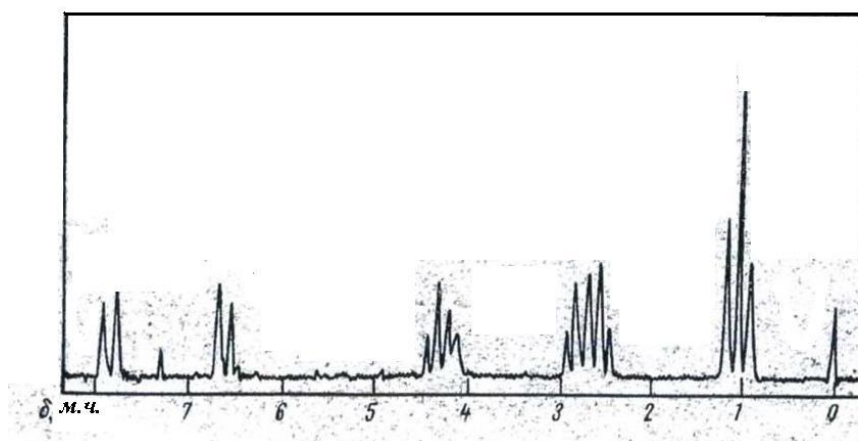


Рис. 2.22

12. «Розшифруйте» ПМР-спектр діетилового естеру бутандіової кислоти, складу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, див. рис. 2.23.

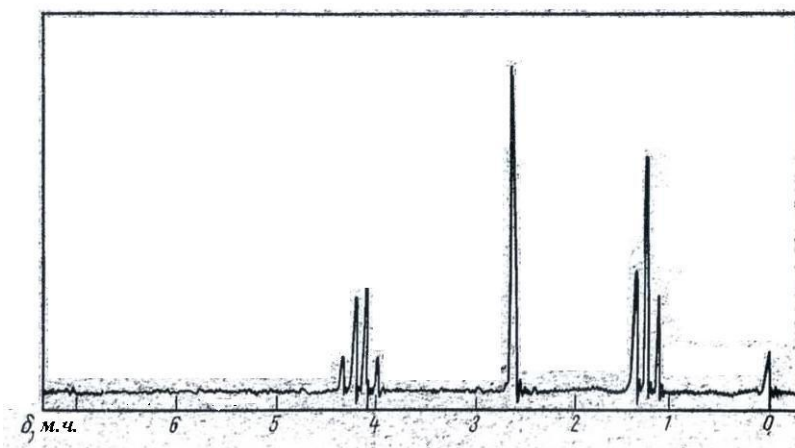


Рис. 2.23

13. Використовуючи ІЧ-спектр (рис. 2.18) та ПМР-спектр (рис. 2.24) сполуки з брутто-формулою $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, встановіть формулу речовини.

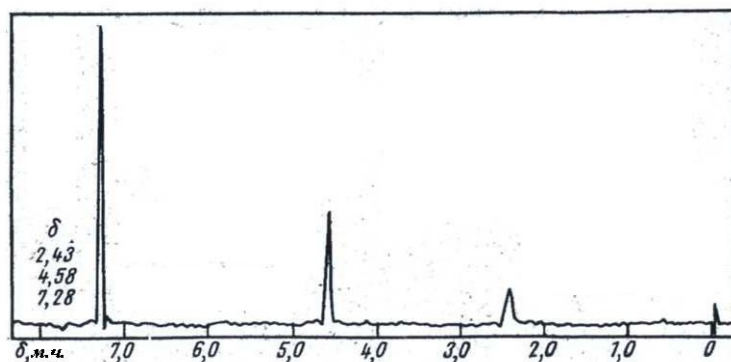


Рис. 2.24

14. За ІЧ-спектром, рис. 2.14 та ПМР-спектром, рис. 2.25 встановіть структуру сполуки з брутто-формулою $C_3H_7O_2N$.

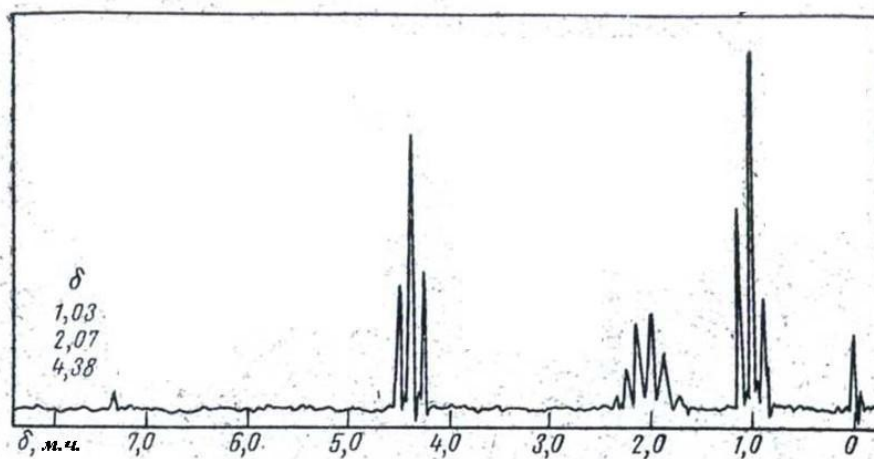


Рис. 2.25

15. Поясніть, чому метиленові групи в сполуці $CH_3CH_2CH_2NO_2$, ПМР-спектр якої зображено на рис. 2.25, відбиваються на спектрі у вигляді різних мультиплетів, а саме, триплету і квадруплету.

2.2.3 Підготовка до контрольної роботи змістового практичного модуля №3 (КР ЗМ-ПЗ)

Теми ЗМ-ПЗ не обмежуються тільки лекційним оглядом та проробкою тем розділу 7 [7]. Крім закріплення вміння розраховувати кількість дефектів у речовинах твердого агрегатного стані, на практичних заняттях обговорюються тема радіолізу полімерів та набування практичних навичок розрахунків: а) продуктів радіолізу газуватих органічних речовин – вуглеводнів з утворенням CH_3 -радикалів при розщепленні молекули під дією йонізуючого випромінювання; б) кінетичних параметрів радіолізу рідких вуглеводнів. Для підготовки вищеназваних тем розділу будуть корисними наступні повчання та рекомендації зі специфічних ефектів радіолізу високомолекулярних сполук та розрахункових завдань.

На допомогу студенту

2.2.3.1 Радіоліз полімерів

Навіть порівняльно низькі дози радіації призводять до істотних фізичних змін властивостей полімерів. Причиною таких ефектів є їх дуже висока молекулярна маса. Для ВМС при радіаційно-хімічному виході $G = 5$ після опромінювання дозою 1 Мрад кількість хімічних змін складає $3,2 \cdot 10^{18}$. Для порівняння: в речовинах з $M_r = 100$ хімічні зміни спостерігаються тільки у 0,05 % молекул, в той час, коли при $M_r = 10^6$ у кожній молекулі відбудеться 5 хімічних порушень. Якщо ці порушення являють собою розриви валентних зв'язків, то відбувається шестикратне зниження молекулярної маси полімеру.

Навпаки, у випадку утворення зшивок між молекулами M_r зростає до 6 разів, а зразок набуває сітчасту структуру.

В залежності від хімічних змін, що відбуваються у ВМС під дією ЙВ, вони класифікуються як **зшиті**, тобто полімери, в яких молярна маса після опромінювання збільшується, та **деструктивні** – це полімери, молярна маса яких після опромінення зменшується через безліч розривів кожної макромолекули.

Таблиця 2.2 – Ефект зшивки та деструкції полімерів при радіолізі

Полімери, що здатні зшиватися при радіолізі	Полімери, що здатні до деструкції при радіолізі
1	2
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ Поліетилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Поліізобутилен
$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Поліпропілен	$\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{F} \\ & \\ (-\text{C}-\text{C}-)_n \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ Полімонохлоротрифлуороетилен
$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Полівінілхлорид	$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ (-\text{C}-\text{C}-)_n \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ Політетрафлуороетилен
$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Поліакрилова кислота	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Поліметакрилова кислота

Продовження табл. 2.2.

1	2
$\left(\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}\text{—} \right)_n$ <p>Поліакриламід</p>	$\left(\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\text{—} \right)_n$ <p>Поліметакрилат</p>
$\left(\text{—}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—} \right)_n$ <p>Полістирол</p>	$\left(\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CONH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—} \right)_n$ <p>Поліметаакриламід</p>

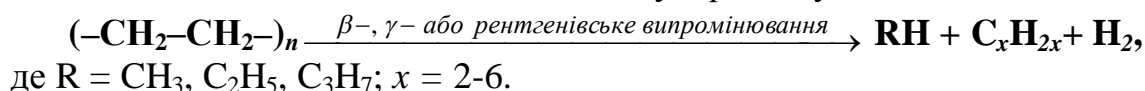
До ВМС, що зшиваються, відносяться природний каучук, поліетилен $(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_n$, поліпропілен, полівінілхлорид, поліакрилонітрил, поліакрилова кислота, поліакриламід, полістирол, тобто полімери незаміщених або монозаміщених мономерів. Винятком є полівініловий спирт – полімер неіснуючого мономера (?!).

ВМС, що розщеплюються під дією ЙВ – це поліізобутилен, полімонохлоротрифлуороетилен, політетрафлуороетилен, поліметакрилова кислота, поліметакрилат, поліметаакриламід, тобто полімери ди-, три- і тетразаміщених мономерів.

Причиною деструкції останніх є дуже велике стеричне напруження тетразаміщеного Карбону в тетраедричній конфігурації.

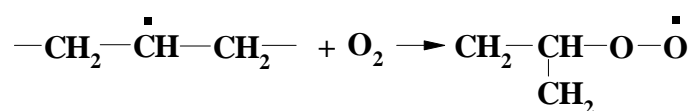
Першим дослідником змін, що відбуваються при радіолізі поліетилену, був англійський учений А. Чарлсби. Основні процеси, які відбуваються при опроміненні поліетилену, такі:

1. Утворення ненасичених зв'язків.
2. Виділення водню і низькомолекулярних вуглеводнів:



3. Утворення С–С-зв'язків між молекулами поліетилену, оскільки утворення розривів зв'язків відбувається у незначному ступені у місцях розгалуження і кінцевих зв'язків, а зшивка молекул переважає над процесами деструкції.

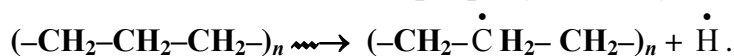
4. Окиснювальні реакції відбуваються через присутність кисню в атмосферному повітрі, який при радіолізі реагує з поліметиленовими радикалами з утворенням пероксидних радикалів:



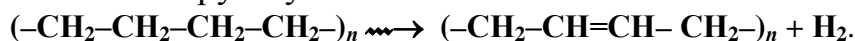
і далі: $\text{R}\overset{\bullet}{\text{O}}_2 + \text{RH} \rightarrow \overset{\bullet}{\text{R}} + \text{ROOH}$ і $\overset{\bullet}{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\overset{\bullet}{\text{O}}_2$, аж до обриву ланцюга шляхом рекомбінації: $\overset{\bullet}{\text{R}} + \overset{\bullet}{\text{R}} \rightarrow \text{R—R}$ або $\text{R}\overset{\bullet}{\text{O}}_2 + \overset{\bullet}{\text{R}} \rightarrow \text{R—O—O—R}$.

2.2.3.2 Механізм радіолізу поліетилену

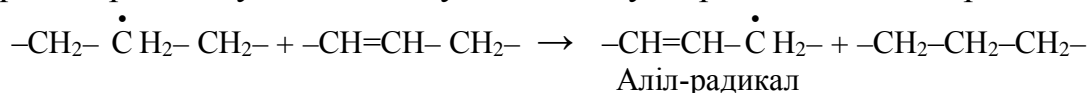
1. За даними електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР) пропонується **радикальний механізм** радіаційно-індукованих процесів, який добре вивчений на поліетилені і починається з розриву в ньому СН-зв'язків:



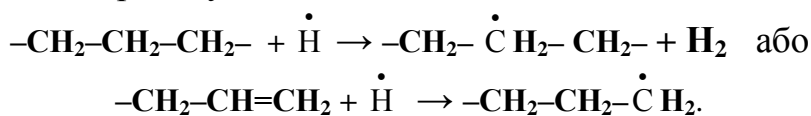
Крім того, ініціювання може починатися з первинної реакції утворення ненасиченої вініленової групи у поліетилені:



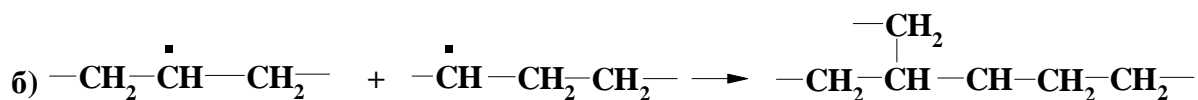
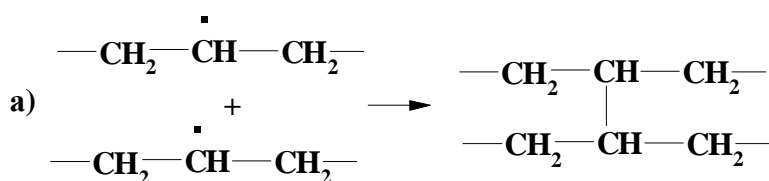
У процесі радіолізу поліетилену можливе утворення алільного радикалу:



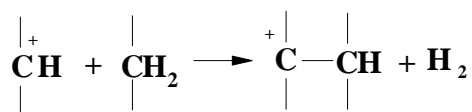
Розвиток ланцюга може продовжуватися за рахунок активного протона – радикала Гідрогену $\dot{\text{H}}$:



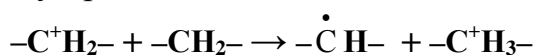
Для зшивки можливі 2 шляхи:



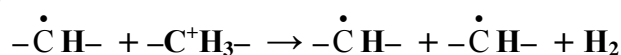
2. Автори іншого механізму радіолізу поліетилену – Я.Г. Дорфман, П. Вейсс, Ф.Л. Шапіро, пропонують **йонний механізм**, для якого зшивки відбуваються таким чином:



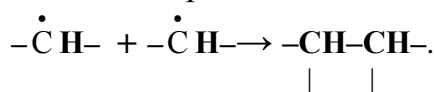
або за рахунок переносу протона:



з наступною нейтралізацією:



або зшивки внаслідок рекомбінації радикалів:



2.2.3.3 Наслідки дії йонізуючого випромінювання на агрегатний стан та фізичні властивості поліетилену

На прикладі найпоширенішого полімеру – поліетилену, що зшивається, розглянемо наслідки радіолізу ВМС. Цікаво відзначити, що дія ЙВ на поліетилен призводить до зміни його фізичних і хімічних властивостей у такому ступені, що поліетилен, який зазнав дії ЙВ, стає зовсім іншою речовиною. Це підтверджує його реєстрація за назвою – *опромінюваний поліетилен* (ОПЕ), у Патентному бюро як нового матеріалу, невідомого раніше. У ОПЕ зафіксовані наступні зміни стану і фізичних властивостей:

1. Протягом радіолізу поліетилен переходить з каучукоподібного стану до сироподібного і, нарешті, склоподібного.

2. Неопромінений зразок поліетилену має характерні для всіх пластиків механічні властивості: у залежності деформації зразка поліетилену від напруги існує область, де закон Гука є справедливим, вона змінюється діапазоном холодної течії, який у певній точці при подальшій нарузі призводить до розриву зразка.

Під дією ЙВ у ОПЕ відмічається спочатку ріст міцності до розриву і збільшення граничної деформації. Продовження опромінення призводить до того, що обидві величини сягають максимуму, а потім поступово знижуються. Таким чином, спостерігаються наступні особливості:

- зменшення можливості пластичної течії;
- покращення пружних властивостей, тобто зміна пластичності на пружність;
- для високих температур (понад 150 °С) і великих доз (150 Мрад), коли кристалічності зразка не існує, криві «напруга – деформація» зразка стають аналогічними кривим каучукоподібних матеріалів. При температурі >110 °С і дозах від 10 до 20 Мрад ОПЕ є пружним матеріалом, може розтягуватися до 270-450 % від первинної довжини, має міцність до розриву понад 7 кг/см³. При тій же температурі неопромінений зразок уявляє собою в'язку рідину, міцність якої до розриву виміряти неможливо;
- ефект пам'яті – це явище здатності тривимірної сітки зшивок ОПЕ, які утворюються при опроміненні, повертатися до рівноважного стану в процесі зміни агрегатного стану зразка.
- зміна електровластивостей: електропровідність ОПЕ є значно більшою, ніж у звичайного поліетилену. Напр., плівка ОПЕ при дозах від кількох сотень до кількох тисяч рад має тисячократне збільшення провідності.

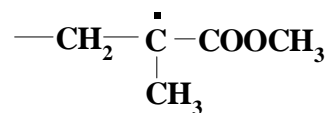
2.2.3.4 Дія радіації на деструктивні полімери

Ефект опромінення на деструктивні ВМС можна виявити на прикладі поліметилметакрилату (ПММА). Основні ефекти радіолізу – розрив головного ланцюга, звичайно навколо четвертинного атома Карбону, та розкладання бічних угруповань, характерні для більшості деструктивних полімерів. При цьому для ПММА спостерігаються такі цікаві явища:

1. Газовиділення великої кількості таких газів, як CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , відбувається при опроміненні ПММА за рахунок розкладання бічної естерної групи $-\text{COOCH}_3$. Понад 50 % всіх газів становить суміш CH_4 і H_2 .

2. Після опромінювання ПММА в продуктах радіолізу встановлено виникнення ненасичених фрагментів – спряжених подвійних зв'язків, що доведено УФ-спектрами.

3. Деструкція ланцюга з розривом С–С-зв'язків супроводжується утворенням радикала:



Саме його присутністю доводиться радикальний ме-

ханізм процесу, а найбільш уразливим місцем розриву є тетразаміщений Карбон.

4. Кінетика деструкції також має незвичайні особливості: швидкість деструкції залежить не тільки від температури, але й від присутності різноманітних добавок, які здатні зменшити кількість розривів С–С-ланцюга. До сполук такої властивості, які здатні грати роль своєрідних стабілізаторів деструкції, відносяться: бензойна кислота, нафтален, фенол, дифеніл, α -нафтиламін, α - і β -нафтоли, дифенілтіосечовина, етилсечовина, вищий парафін ейкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$. Таким чином, вивчення кінетики встановлює не звичайний каталіз (позитивний), а навпаки, негативний каталітичний процес за участю інгібіторів.

5. Зміна механічних властивостей пов'язана з деструкцією ланцюга при дозах понад 10 Мрад. Межа міцності та довжина до миті розриву опроміненого ПММА зменшуються в порівнянні з неопромінованим зразком.

6. Електростатичні властивості: при опроміненні блочного ПММА в масі полімеру накопичуються електрони, які створюють негативний просторовий заряд.

Запитання для самопідготовки **до практичних занять** та контрольної роботи **ЗМ-ПЗ** присвячені останньому розділу програми – радіаційній хімії твердого тіла, а також надбанню вмінь розрахунків за розділами кінетики радіолізу рідких і газуватих вуглеводневих систем.

1. Наведіть класифікацію порушень структури твердого тіла.

2. Які бувають точкові дефекти у речовин у твердому агрегатному стані?

3. Охарактеризуйте вплив ЙВ на високомолекулярні сполуки (ВМС) і назовіть види хімічних порушень в них.

4. Які види порушень відносяться до вакансій?

5. Напишіть рівняння реакцій радикального механізму радіолізу ВМС на прикладі поліетилену.

6. До яких видів порушень відносяться «центри забарвлення»? На які види вони поділяються? Відповідь проілюструйте відповідними схемами.

7. За якою формулою розраховують точкові дефекти Шоттки і середнє числа зсувів, які спричиняються йонізуючим випромінюванням?

8. Які зміни властивостей відбуваються у твердих кристалічних тілах при радіаційних пошкодженнях?

9. Чим відрізняються т. зв. дефекти Френкеля від дефектів Шоттки?
10. Поясніть утворення газових бульбашок у твердих тілах при радіаційному впливі.
11. Як класифікують просторові дефекти при опроміненні? Чим вони відрізняються від точкових порушень?
12. Дайте визначення та наведіть приклад такого виду порушень кристалічної структури як «радіаційна тряска».
13. Опишіть радіаційні ефекти в твердих кристалах органічних сполук.
14. Поясніть сутність терміну радіаційної хімії «стекла». Наведіть приклад речовин такої будови.
15. Проілюструйте специфічність клинів і дислокацій.
16. Як змінюються властивості металів (тепло- й електропровідність, твердість, міцність, пружність, крихкість) після опромінення? Які додаткові специфічні ефекти виникають в них?
17. Чим відрізняються структура напівпровідників від кристалічних ґраток металів? Які радіаційно-хімічні перетворення виникають при їх радіолізі?
18. Опишіть вплив на механічні та електричні властивості напівпровідників дії ЙВ.
19. Як змінюється ненасиченість ВМС при опромінюванні ВМС? Наведіть її графічну інтерпретацію на прикладі ОПЕ.
20. Назвіть структурні зміни та нові властивості опромінюваного ПММА.
21. Опишіть рівняннями хімічних реакцій зміни, що відбуваються при опромінюванні полімерів за рахунок окиснювально-відновних процесів.
22. Наведіть реакції наслідків дії ЙВ на кристалічні перхлорати.
23. Поясніть рівняннями реакцій йонний механізм радіолізу ВМС, назвіть його авторів.
24. На чому заснований радикальний механізм радіаційно індукованих процесів в полімерах? Наведіть рівняння реакцій.
25. Назвіть наслідки дії ЙВ на кристалічні нітрати. Відповідь ілюструйте рівняннями радіаційно-хімічних процесів.
26. Опишіть вплив ЙВ на агрегатний стан і фізичні властивості полімерів на прикладі поліетилену.
27. Опишіть вплив домішок, температури, тиску, «ефекту клітини» на радіаційні ефекти в твердих неорганічних сполуках.
28. Які незвичайні ефекти проявляють полімери після радіолізу?
29. У чому відміни явищ провідності і фотопровідності? Як відбувається розрахунок вільних електронів у випромінювальній твердій системі?
30. Які незвичайні явища відбуваються під дією ЙВ в опромінюваному поліетилені?
31. Які наслідки радіолізу спостерігаються у поліметилметакрилаті?
32. Розрахуйте вихід метильних радикалів при опроміненні 2,2-диметилпропану, якщо вихід радикальних продуктів 9,7, а концентрація радикалів металу й ізобутилу – 5,8 і 3,9, відповідно.

3 ОРГАНІЗАЦІЯ КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ ТА ВМІНЬ СТУДЕНТІВ

Організація контролю знань студентів будується на поточному контролі за накопичувально-модульним принципом. Контроль поточних знань здійснюється на основі «Положення про організацію контрольних заходів оцінки результатів навчання», затвердженого рішенням Вченої ради ОГМІ від 23 березня 1995 р., «Положення про організацію контролю СРС ОДЕКУ», затвердженого на засіданні Вченої ради ОГМІ 29 березня 2004 р. зі змінами та додатками від 27 квітня 2006 р., наказу ректора ОДЕКУ №50 від 5.05.2006 р., «Положення про кредитно-модульну систему навчання студентів в ОДЕКУ», затвердженого 4.11.06 р., «Положення про проведення підсумкового контролю знань студентів, затвердженого рішеннями МР університету від 30.09.10 р., Вченої Ради університету від 27.12.12 р. та розпорядження по університету №7 від 3.03.11 р. і включає:

- усне опитування та розв'язання задач на аудиторних практичних заняттях і контроль виконання домашніх розрахункових завдань;
- контроль практичних вмінь розпізнавання та розшифровки ІЧ-, УФ-, ПМР-, мас-спектрів, що є результатом опромінювання речовин світлом різних довжин хвиль, взаємодії магнітних моментів ядер із зовнішнім магнітним полем або розкладання під дією електронного удару;
- контрольні роботи з 2-х лекційних і 3-х практичних модулів, які виконуються у вигляді аудиторних або домашніх робіт за власними варіантами з окремих розділів лекційного матеріалу та теоретичної підготовки до практичних занять, а також підсумкова контрольна тестова робота наприкінці семестру для одержання заліку;
- перевірку рефератів і доповідей на студентську науково-практичну конференцію (науковий модуль);
- дві атестації (7-ий та 14-ий тижні семестру).

Запитання контрольних робіт всіх модулів відповідають запитанням для самоперевірки знань, що наведені в розділі 2 даних методичних вказівок, а також запитанням після розділів посібника [7]. Лекційні і практичні контрольні роботи виконуються за окремими розділами лекційного та практичного матеріалу.

Наприкінці семестру виставляється інтегральна оцінка за результатами поточного контролю. Підсумковий семестровий контроль передбачає двобальну шкалу **якісних оцінок** – «зараховано» і «незараховано», і **кількісну оцінку**, або бал успішності, тобто відсоток, який є відношенням інтегральної суми балів, що отримує студент на контролюючих заходах протягом семестру, до максимально можливої суми балів, що встановлена робочою програмою і дорівнює 100 балам.

Поточний і підсумковий контроль виконується протягом семестру згідно з графіком:

Графік контрольних заходів з дисципліни «Радіаційна хімія»

Номер тижня	Контрольний показник та вид занять, на яких проводиться контроль	
	Теоретична частина	Практична частина Практичні заняття
1 – 2		
3 – 4		УО, ПДЗ
5 – 6		Перевірка тем СРС
6 – 7		УО, ПДЗ
7	Ат. 1	КР ЗМ-П1
7 – 8		УО, ПДЗ
9 – 10	КР ЗМ-Л1	УО, ПДЗ
10 – 11		КР ЗМ-П2
11 – 12	Перевірка рефератів, УО, (М-НР)	УО, ПДЗ
13 – 14	Ат. 2	КР ЗМ-П3
14 – 15	КР ЗМ-Л2	УО, перевірка тем СРС
16	Залік	Підсумкова тестова залікова контрольна робота

Умовні позначки: Ат. – атестація; ЗМ – змістовий модуль; ЗМ-Л – змістовий модуль лекційний, ЗМ-П – змістовий модуль практичний; М-НР – модуль наукової роботи; КР – контрольна робота; ПДЗ – перевірка домашнього завдання; УО – усне опитування.

Контроль поточних знань за результатами контрольних заходів, що відображають якість самостійної роботи студентів, оцінюється максимальною кількістю 100 балів, в перерахунку на відсотки – 100 % і включає:

- конспектування теоретичного матеріалу за відповідними темами – 14 балів (із рахунку 1 тема – 7 балів), що самостійно вивчаються студентами;
- дві контрольні роботи зі змістових лекційних модулів (10 б. x 2 = 20 б.), таким чином теоретична частина дисципліни оцінюється 14 + 20=34 б;
- усне опитування, яке оцінюється сумою в 28 балів, із рахунку за кожну повну відповідь 1 бал + рішення домашньої задачі – 3 бали (4 x 7 = 28);
- три контрольні роботи зі змістових практичних модулів (10 б. x 3 = 30 б.) з максимальною оцінкою 10 балів за кожну контрольну роботу. Всього за практичну частину студент може максимально одержати 58 балів;
- дві атестації. При проведенні міжсесійного контролю студент вважається атестованим, якщо він має не менше 50 % від максимально можливої суми балів на час атестації;
- виконання наукового модуля із складанням реферату, який оцінюється 5 балами;

- залік наприкінці семестру у вигляді тестової підсумкової контрольної роботи, яка оцінюється 3 балами. Студент вважається допущеним до заліку за умов виконання 50 % від максимально можливих поточних оцінок за практичну і теоретичну частини, тобто одержання за цими частинами не менше 50 балів.

Позитивна оцінка «зараховано» виставляється студенту, який на кінець семестру має інтегральну оцінку, не менше 60 % за умов оцінки тестової контрольної залікової роботи ≥ 50 %. Зміст останньої дублює варіанти тестів, розроблених для ректорського контролю залишкових знань. У протилежному випадку студент одержує негативну якісну оцінку «незараховано» і повинен протягом заліково-екзаменаційної сесії ліквідувати заборгованість. Після допуску до заліку студент складає письмовий залік комісії за тестовими завданнями підсумкового контролю.

4 МОДУЛЬ НАУКОВОЇ РОБОТИ

Програма дисципліни «Радіаційна хімія» містить 1 кредит наукового модулю, який передбачає роботу з літературою з тематики радіаційно-хімічних процесів, використання інформаційних технологій у вивченні дисципліни, пошук в Інтернеті новин в цієї області, роботу з науковою періодикою і оформленням реферату. Реферати високого науково-практичного рівня викладач пропонує представляти як доповіді на науковій студентській конференції ОДЕКУ, яка відбувається щорічно на кафедрі хімії навколишнього середовища, а також на ін. конференціях різного масштабу. Студенти мають можливість публікації тез доповідей у відповідних збірниках матеріалів, статей або тез доповідей конференцій, що видаються в ОДЕКУ.

4.1 Вказівки для підготовки рефератів

Студент за власним інтересом може вибрати тему реферату, оцінити актуальність проблеми і провести пошук літератури. Здійснюючи літературний пошук студент працює в бібліотеках міста, використовує Інтернет-ресурси, матеріали сучасних наукових статей, друкованих в спеціалізованих українських і російських журналах, наприклад, «Ядерная и радиационная безопасность», «Український журнал з проблем медицини праці», «Соросовский образовательный журнал», «Журнал физической химии», «Неорганические материалы», «Успехи химии». Проблеми та досягнення радіаційних технологій висвітлює журнал «Физическая инженерия поверхности».

Реферат – це коротке осмислене і свідоме викладання інформації з відповідної виборної теми, зібраної з різних джерел. Написання реферату якісно збагачує знання студентів з тематики, що вони вибрали, помагає логічно та грамотно узагальнити у письмову вигляді зібраний матеріал. Викладач рецензує роботу студента з обов'язковими вказівками позитивних

якостей и недоліків реферату. Складання реферату повинно відповідати загальним правилам його структури, див. 4.1.2. Якщо студент вагається з вибором теми, то він може використати теми, що пропонує викладач, див. 4.1.1. Список літератури повинен містити не менше 7 джерел; рекомендується використовувати оригінальні статті, у т. ч. закордонних авторів, і сучасні дані, бажано не старше 1995 р.

4.1.1 Темы рефератів

1. Участь радіонуклідів у загальному кругообігу елементів у біосфері.
2. Ядерні та радіологічні аварії та інциденти: рівні, статус, класифікація.
3. Аварія на ЧАЕС та її наслідки для біоти і здоров'я людини.
4. Проблема будівництва саркофагу «Укриття» на ЧАЕС.
5. Радіація навколо нас: позитивні та негативні боки явища.
6. Атомні електростанції: людський фактор і природні катаклізми.
7. Поховання радіоактивних відходів: ситуація в Україні, проблеми та перспективи.
8. Природні джерела радіації: рівні, дози, поширення у навколишньому середовищі, можливість опромінювання.
9. Вплив ЙВ на нові матеріали сучасності (будівельні матеріали, пластмаси, наноматеріали): небезпечність і шляхи дезактивації.
10. Поширення радону у повітрі, воді, ґрунтах, безпека та наслідки дії.
11. Радіаційна безпека та методи її контролю.
12. Регенерація опроміненого ядерного палива.
13. Уран та його сполуки, що використовують як паливо атомних реакторів.
14. Стан і майбутнє реакторів на швидких нейтронах.
15. Вплив кристалічних дефектів і домішок на радіоліз кристалічних речовин.
16. Дія йонізуючого випромінювання на біополімери.
17. Утворення активних частинок в молекулярних системах при дії ЙВ.
18. Радіаційна стійкість деяких речовин і матеріалів.
19. Сучасні радіаційно-хімічні технології.

4.1.2 Рекомендована література для написання рефератів

1. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
2. Михайлин В.В. Синхротронное излучение в исследовании свойств веществ // Соросовский образовательный Журнал, 1996. - № 9. – С. 100-106.
3. Радиационно-плазмохимические методы в экологии. – М.: Наука, 1989. – 100 с.
4. Экология предприятий ядерной энергетики //Под ред. Барбашева , 1998. – 167 с.

5. Савенко В.С. Радиоэкология. — Мн.: Дизайн ПРО, 1997.
6. Шумаков А.В. Краткое пособие по радиационной медицине. – Луганск - 2006.
7. Василенко О.И. Радиационная экология.– М.: Медицина, 2004. – 216 с.
8. Холл Э.Дж. Радиация и жизнь. – М.: Медицина, 1989.
9. Ярмоненко С.П. Радиобиология человека и животных. – М.: Высшая школа, 1988.
10. Василенко И.Я. Радиационные поражения продуктами ядерного деления/ Здоровоохранение Белоруссии. – 1986, N12. – С. 68.
11. Биологическое действие продуктов ядерного деления. Метаболизм и острые поражения// Радиобиология – 1992, т. 32, в. 1, с. 69-78.
12. Биологическое действие продуктов ядерного деления. Отдаленные последствия поражения// Радиобиология, 1993, т.33, в.3, с. 442-452.

4.1.3 Порядок оформлення реферату

До **структури реферату** відносяться такі складові:

1. Титульний аркуш (окремий аркуш).
2. Зміст реферату за темою (окремий аркуш).
3. Перелік умовних скорочень (нова сторінка).
4. Вступ (нова сторінка).
5. Основна частина роботи, її окремі розділи, підрозділи, пункти та підпункти (нова сторінка тільки для кожного розділу)
6. Кінцева частина – «Висновки» («Закінчення», «Підсумки») містить не більше 3-х пунктів на окремому аркуші.
7. Список використаної літератури (окремий аркуш).
8. Додатки

Насамперед потрібно правильно сформулювати тему, в назві реферату повинні бути чіткі тематичні рамки проблеми, що розглядається. Назва повинна віддзеркалювати зміст.

У вступі формулюється сутність проблеми, що досліджується, діється обґрунтування вибору теми, визначається її значимість і актуальність. Необхідно вказати мету и задачі реферату. Бажано відмітити значимість теми реферату у пізнанні дисципліни «Радіаційної хімії». Вступ також може містити характеристику літератури, що використовується.

Основна частина містить певні розділи. Кожен розділ повинен розкривати запитання, що досліджує укладач реферату. Різні частини реферату повинні бути логічно зв'язані між собою. У рефераті повинні бути присутні власні думки і міркування студента – укладача реферату. Наприкінці пункту або розділу основної частини потрібно підвести короткий висновок до викладеного матеріалу. Приклади з літературних джерел повинні супроводжуватися відповідними посиланнями на них. Текстові використання матеріалу літературних джерел або Інтернет-ресурсу також повинні мати посилання на відповідну книгу, статтю або адрес сайтів бібліотек, з яких

узята інформація, а також адреси електронних джерел. Посилання згадуються за послідовною нумерацією джерел у списку літератури і записуються в квадратних дужках, напр., [3].

Прикінцева частина реферату («Закінчення» або «Висновки») містить підсумки та висновки, які будуються на основі коротких висновків розділів основної частини реферату з більш докладною і логічною завершеною.

Структурні складові реферату 1–4, 6 і 7 (див. перелік на с. 48) не нумерують, їх друкують великими літерами, назви розміщують посередині рядка, наприкінці заголовків крапку не ставлять, переносів у заголовку не роблять.

Текст основної частини поділяють на розділи, які нумерують арабськими цифрами 1, 2, 3, їх заголовки друкують прописними літерами; розділи зазвичай складаються з підрозділів, які нумерують в межах розділу 1.1, 1.2, 1.3 або 2.1, 2.2, 2.3 тощо. Підрозділи можуть мати пункти в межах підрозділу і підпункти в межах пункту, відповідно, 1.1.1, 1.1.2, 2.1.1, 2.1.2 і 1.1.1.1, 1.1.1.2, 1.1.1.3 і т. ін.

Розділи і підрозділи обов'язково мають заголовки. Пункти і підпункти мають заголовки за бажанням автора. Заголовки підрозділів, пунктів та підпунктів починаються з великої літери, продовжуються малими літерами. Між заголовком і попереднім або наступним текстом роблять інтервал – 2 рядки.

Наприкінці нумерації розділу, підрозділу, пункту і підпункту крапку не ставлять, наприклад:

1.1.2 Методи вимірювання йонізуючого випромінювання

4.1.4 Вимоги до оформлення текстового матеріалу

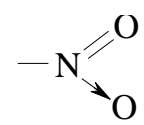
Для рукописного, машинописного тексту або друкованого на принтері при комп'ютерному наборі використовують папір формату А4 (210x297); поля: верхнє, нижнє, лівє і правє – 2 см; відступ абзацу – 1,25 см (5 літерних знаків). Сторінки нумерують арабськими цифрами без крапки; цифри сторінок ставлять внизу сторінки і посередині рядка. Нумерація починається з титульного аркуша, але номер сторінки на першому аркуші не ставлять.

Реферат скріплюють і вміщують в папку для перевірки керівником.

ДОДАТКИ

Додаток А

Поглинання різних типів хромофорів і ауксохромів в електронних спектрах

	Зв'язок або функціональна група	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} (ϵ_{\max})	Електронний перехід
1	2	3	4	5
Хромофори ізольовані	$>C=C<$	180-205	7000-12000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-C \equiv C-$	175-190	-5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-C=O$	150-185	-2000	$n \rightarrow \pi^*$
	метаналь	295-310	10-20	$n \rightarrow \pi^*$
	етаналь	182-290	19,95	$n \rightarrow \pi^*$
	пропанон-2	195-279	14,8	$n \rightarrow \pi^*$
	карбонові кислоти хлороангідриди	204 235	41 53	$n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$>C=N-$	230-260	100-250	$n \rightarrow \pi^*$	
$-N=N-$	340-380	15-400	$n \rightarrow \pi^*$	
	-200 270-285	-4000 -20	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	
Хромофори спряжені	$CH_2=CH_2$	163	-	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>C=C-C=C<$	215-245	10000-25000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>C=C-C=C-C=C<$	250-280	30000-50000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>C=C-C=O$	205-250 310-330	8000-12000 25-50	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$-C \equiv C-C=O$	-220	-5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>C=C-N=N-$	230-260 350-380	2000-6000 50-300	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$>C=C-C \equiv N$	200-220	6000-12000	$\pi \rightarrow \pi^*$

Продовження додатка А				
1	2	3	4	5
Ауксохроми	>C-OH	150 -180	- 100-300	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$	180-190	100-2000	$n \rightarrow \pi^*$
	$\geq\text{C-SH}$	220-230	-200	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{N}=\end{array}$	190-210	500-3000	$n \rightarrow \pi^*$
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	227	794	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Cl} \\ \end{array}$	150 -175	- -200	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{Br} \\ \end{array}$	-210	100-300	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{I} \\ \end{array}$	150-210 258	- 3162	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$

Додаток Б

Характеристичні частоти коливань деяких зв'язків і
угруповань в ІЧ-спектрах

Зв'язок	Хвильове число, см ⁻¹ й інтенсив- ність смуг у спектрі*	Клас органічних сполук	Тип коливань
1	2	3	4
—ОН	3620-3600 с., сер.	Спирти, феноли, карбонові кислоти	ν (вільні)
—ОН ... ОН	3550-3450 (димери) (с. й розширна смуга) 3400-3200 с. (поліасоціати)	Спирти, феноли, карбонові кислоти	ν (асоційовані)
—NH	3550-3350 с., сер. 3540-3480	Первинні і вто- ринні аміни; аміди	ν (вільні)
—NH—	3550-3100 сер., 3500-3310 сер., 3360-3320 сер.	Первинні, вторинні аміни і аміди	ν^s (асоційовані) N ν
—NH ₂	3500 с., сер.	Первинні аміни	ν^{as}
=NH	3400-3350 сер.	Вторинні аміни	ν
—NH ₂	3420-3380, с.	Аміди	ν^s
≡CH	3300-3270, сер.	Монозаміщені похідні етину	ν
=CH	3100-3000, сер., с.	Арени, алкени	ν^{as}
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	2962, с.	Алкани, цикл.	ν^{as}
—CH ₃	2960-2900, с., сер.	Алкани	ν
$\begin{array}{c} \\ -CH_2 \\ \end{array}$	2926	Алкани	ν^{as}
—O—H	1420-1330, сер.	Спирти	δ
C—N	Перв. 1340-1250 Втор. 1350-1280 Третинні 1360-1310	Аміни ароматичні	ν

Продовження додатка Б			
1	2	3	4
$-\text{O}-\text{CH}_3$	2820	Етери	v
$\text{>N}-\text{CH}_3$	2820-2730, сер.	N-метиламін	v
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	2820-2695, сер., с.	Альдегіди	v
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2250-2100, сл.	Алкіни	v
$-\text{S}-\text{H}$	2600-2550, сл.	Тіоли, тіофеноли	v
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2100, сер.	Нітрили	v
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2270-2000, с.	Ізоціанати	v
$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	1850-1630, с.	Тіоціанати	
$-\text{C}=\text{C}=\text{O}$	1705-1745, с.	Кетени	
$\text{>C}=\text{O}$	1850-1630, дуже с.	Карбонільні сполуки	v
$\text{>C}=\text{O}$	1705-1745, с.	Циклокетони	v
$-\text{NH}_2$	1650-1620, сер.	Первинні амід карбонових кислот	δ ****
$\text{>C}=\text{C}<$	1680-1600, сер.	Алкени	v
$\text{>N}-\text{H}$	1650-1580, с.	Аміни первинні і вторинні	δ
$\text{C}=\text{C}$	1610-1590, сер., сл.	Арени	v
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	1460, сер.	Алкани	σ^{as}
$\text{>C}=\text{C}-\text{R}$	1450-1300, сл.	Заміщені алкени	δ
$-\text{OH}$	1420-1330, сл.	Спирти, феноли, карбонові кислоти	δ
$-\text{C}-\text{NO}_2$	1560, с.	Нітропохідні	v
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \end{array}$	1250-1180, сер.	Естери	v
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}=\text{O} \\ \end{array}$	1250-1180, сер.	Аміни вторинні і третинні	v

Продовження додатка Б

1	2	3	4
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	1200-1125, сер.	Спирти вторинні і третинні	v
$\begin{array}{c} & & \\ -C-O-C- \\ & & \end{array}$	1150-1050, с.	Етери	v
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	1085-1050, с.	Спирти первинні	v ^{as}
$\begin{array}{c} & O \\ & // \\ > S \\ & \backslash \\ & O \end{array}$	1335-1310 с.	Сульфони	v
S=O	1070-1030 с.	Сульфоксиди	v
$\begin{array}{c} > C-H \end{array}$	995-985 с. 915-905 с.	Монозаміщені етени	δ
$\begin{array}{c} > C-H \end{array}$	900-860 сер. 810-750 сер.	1,3-Дизаміщені бензени	δ
$\begin{array}{c} > C-H \end{array}$	860-800 с.	1,4-Дизаміщені бензени	δ
$\begin{array}{c} > C-H \end{array}$	770-735 с.	1,2-Дизаміщені бензени	δ
$\begin{array}{c} =C-H \end{array}$	670 с.	Бензен	δ
$\begin{array}{c} \\ -C-Hal \\ \end{array}$	850-550 сер. 700-500 сер. 600-500 сер.	Алкілхлориди Алкілбромиди Алкілідиди	v v v
Hal = Cl, Br, I			

* – с. – сильна смуга; сер. – середня інтенсивність смуги; сл. – слабка смуга

** v^s – симетричні валентні коливання

*** v^{as} – асиметричні валентні коливання

**** δ – деформаційні коливання

Зразок оформлення титульного аркуша реферату

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Природоохоронний факультет
Кафедра хімії навколишнього середовища**

РЕФЕРАТ

на тему: _____

Виконав студент групи ЕР-44
Іваненко О.І.

Науковий керівник
доц., к. х. н. Федорова Г.В.

Оцінка: _____

Одеса – 2013

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ПО ОРГАНІЗАЦІЇ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
З ДИСЦИПЛІНИ «РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ»**

для студентів IV курсу природоохоронного факультету
денної форми навчання, напряму підготовки 6.040106
«Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване
природокористування», спеціалізації «Радіоекологія»

Укладач: канд. хім. наук., доц. Федорова Галина Володимирівна

Підписано до друку

Формат 60×84/16

Папір офсетний

Умовн. друк. арк.

Тираж

Зам. №

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса-16, вул. Львівська, 15