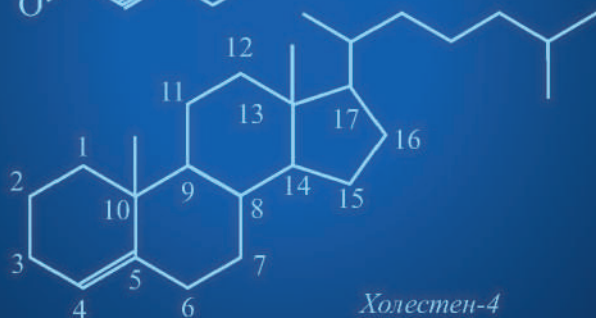
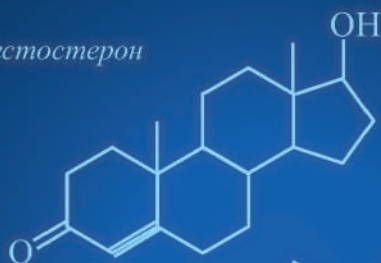


М. А. Дюсебаева

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ ТОНКОГО И ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Тестостерон



Холестен-4

Алматы 2015

М."А. Дюсебаева

МЕТОДЫ АНАЛИЗА
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ
ТОНКОГО И ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2 я 73

Д 97

*Рекомендовано к изданию
Ученым советом факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **К.Б. Ержанов**

доктор химических наук, профессор **В.К. Ю**

кандидат химических наук, доцент **А.К. Нурлибаев**

Дюсебаева М.А.

Д 97 Методы анализа контроля качества продукции тонкого и основного органического синтеза: учебное пособие / М.А. Дюсебаева. – Алматы: Казак университеті, 2015. – 128 с.
ISBN 978-601-04-0991-0

В данном учебном пособии рассматриваются методы анализа органических соединений – хроматографические и спектральные (УФ- и ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР и масс-спектрометрия). Представлены методики решения спектральных задач и предложены примеры их использования для установления строения органических соединений. Также приведен табличный материал для расшифровки спектров указанными методами.

Учебное пособие является руководством для самостоятельной работы студентов химических специальностей высших учебных заведений, а также оно может быть использовано для исследований при определении строения органических соединений спектральными методами.

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2 я 73

*Книга посвящена светлой памяти
научного руководителя,
доктора химических наук, профессора
Шолпан Серикбаевны Ахмедовой.*

ВВЕДЕНИЕ

Химия – это область научных знаний и практической деятельности, которая развивается благодаря синтезу новых соединений и созданию материалов на их основе. Для исследователя важным является установление строения органических молекул или их ассоциатов.

Определение полной структуры молекулы, включая геометрическую и электронную, является сложной задачей, и для изучения структуры соединений используются химические и физические методы исследования. На современном этапе развития химии использование комплекса различных методов анализа является необходимым. Роль физических методов исследования непрерывно возрастает, так как они дают новую информацию о строении соединений и их свойствах. Среди физических методов при исследовании органических веществ наибольшее значение получили спектральные методы.

Хроматографические и спектральные методы используют в большинстве научно-исследовательских лабораторий контроля качества производства. Хроматография преобладает над другими методами разделения, не заменяя их. Однако проведение любого хроматографического анализа часто сопряжено с другими физико-химическими методами анализа.

В данном пособии даются сведения, необходимые для применения хроматографических и спектральных

методов при исследовании структуры органических соединений. Наряду с теоретическими основами методов предлагаются примеры решения задач по УФ- и ИК-спектрам, спектрам ЯМР и данным масс-спектрометрии.

Необходимо отметить, что для проведения спектрального анализа органических соединений, главным требованием является чистота и индивидуальность изучаемого соединения. Предварительно индивидуальность соединения определяется хроматографически и установлением физических констант.

1

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В 2003 г. исполнилось 100 лет с момента открытия одного из наиболее плодотворных методов исследования состава сложных многокомпонентных смесей веществ – *хроматографии*. Это открытие принадлежит русскому ботанику М.С. Цвету, который не ограничился простым наблюдением явлений адсорбции растительных пигментов на порошкообразных адсорбентах. Он понял, что в этих простых опытах перед ним приоткрылась завеса неизвестности, за которой – поистине необозримые возможности изучения состава и свойств самых разнообразных веществ.

Впервые термины «хроматографический метод» и «хроматограмма» появляются в двух статьях М.С. Цвета в 1906 г. Что же касается термина «хроматография», то мы находим его в публикациях того же года [1].

«Хроматография (от греч. хроматос – цвет) – физический метод разделения, в котором разделяемые компоненты распределены между двумя фазами, одна из которых неподвижна (неподвижная фаза), в то время как другая (подвижная фаза) движется в определенном направлении» (терминология ИЮПАК, 1993 г. [2, 3]).

Однако хроматография является не только «физическим методом разделения». *Хроматографию можно определить как науку о методах разделения, а также качественного и количественного определения ком-*

понентов жидких и газообразных смесей, основанных на их различной сорбции (адсорбции, распределении и др.) в динамических условиях. Динамические условия в простейшем случае создаются при движении анализируемой смеси компонентов (подвижная фаза) через слой сорбента (неподвижная фаза). *Неподвижной фазой* (НФ) в хроматографии могут быть твердые и жидкие сорбенты. *Подвижной фазой* (ПФ) – газ или жидкость, проходящие через хроматографическую колонку.

Классификация хроматографических методов

1. По агрегатному состоянию фаз.

Газовая хроматография – подвижная фаза (ПФ) является газом; *газо-твёрдофазная* (неподвижная фаза (НФ) – твёрдое вещество), *газожидкостная хроматография* (неподвижная фаза – жидкость).

Жидкостная хроматография – подвижная фаза – жидкость; *жидкость – твёрдофазная хроматография* (неподвижная фаза – твёрдый сорбент), *жидкость – жидкостная хроматография* (неподвижная фаза – жидкость).

2. По форме неподвижной фазы. Колоночная хроматография (КХ).

Планарная хроматография – неподвижная фаза нанесена на плоскость (бумажный хром, БХ), *хроматография в тонких слоях* (ТСХ).

3. По механизму сорбции.

Адсорбционная хроматография – поглощение твёрдым сорбентом за счёт сил межмолекулярного взаимодействия.

Распределительная – различная растворимость в подвижной и неподвижной фазах.

Ионообменная – различия в электростатическом взаимодействии ионов с ионогенными группами сорбентов.

Осадочная – различие в растворимости разделяемых веществ.

Лигандообменная – различие в способности образовывать координационные соединения с определяемым компонентом.

Эксклюзионная – разделение, основанное на различии в размерах и формах молекул.

4. По способам проведения хроматографического процесса. Фронтальная, вытеснительная, элюентная.

Колоночная хроматография

Теоретические основы газовой хроматографии

Газовая хроматография (ГХ) – метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. В зависимости от состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на *газоадсорбционную*, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и *газожидкостную*, когда неподвижной фазой является жидкость, а точнее, пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента.

Газохроматографическими методами могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям: летучесть, термостабильность, инертность.

Газовая хроматография – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его преимущества: экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. ГХ относится к инструментальным методам анализа, так как для определения состава газовой фазы необходима не только хроматографическая система, но и достаточно сложная система термостатирования, детектирования.

Блок-схема хроматографа приведена на рис. 1.1.

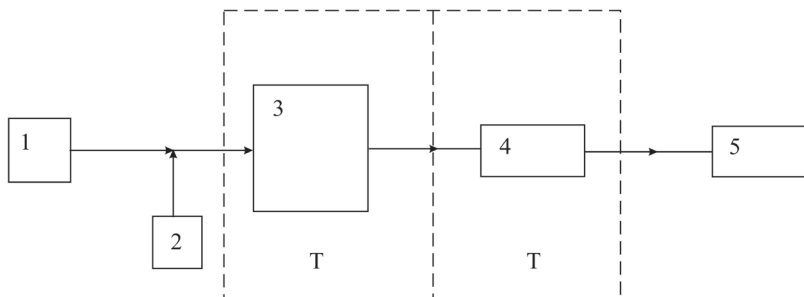


Рис. 1.1. Т – термостатируемые зоны

1. Система подачи газа-носителя (подвижная фаза). Чаще всего это газовый баллон с инертным газом – гелием, аргоном, азотом.

2. *Дозатор-система ввода пробы.* Представляет собой термостатированный испаритель, в который микрошприцем, шприцем или другим калиброванным устройством вводится заданный точный объем исследуемой смеси. Жидкие вещества, испаряясь, переходят в газообразную фазу, захватываются потоком газа-носителя и поступают в колонку (3).

3. *Хроматографическая колонка* – стеклянная или металлическая трубка диаметром от 2 до 4 мм и длиной от 0,5 до 10 м, заполненная сорбентом (насадочная колонка). Наряду с насадочными, используются микронасадочные (диаметр 0,8 – 1,5 мм) и капиллярные (диаметр 0,1 – 0,8 мм) колонки длиной до 100 м. В колонке происходит разделение компонентов смеси. Поскольку на сорбируемость веществ очень сильно влияет температура, колонки термостатируют.

4. *Детектор* – устройство, предназначенное для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются на регистрирующее устройство. Наиболее часто применяют детектор по теплопроводности (катарометр) и пламенно-ионизационный (ДИП), термо-ионизационный (ТИД), детектор электронного захвата (ЭЗД). Для регистрации стабильных, воспроизводимых результатов детектор термостатируют.

5. *Регистратор* – прибор, фиксирующий или записывающий электрический сигнал, поступивший с детектора. Чаще всего в качестве регистратора применяют самописец или интегратор, в современных модификациях приборов – ЭВМ.

Методом ГХ проводят качественный и количественный анализ, более подробно рассмотренный в работах № 1–6.

Теоретические основы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – колоночная или планарная жидкостная хроматография, в которой применяют сорбенты с размером частиц 3–10 мкм, в результате чего резко возрастает эффективность хроматографического разделения.

По полярности контактирующих фаз жидкостную хроматографию (как колоночную, так и планарную) условно разделяют на *нормально-фазовую* (НФХ) и *обращенно-фазовую хроматографию* (ОФХ).

Нормально-фазовая хроматография – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза более полярна, чем подвижная. К такому варианту хроматографии относится *жидкостно-адсорбционная хроматография* с силикагелем и оксидом алюминия в качестве НФ. Также к НФХ можно отнести распределительный вариант ВЭЖХ, в котором разделение смеси на компоненты осуществляется за счет различия их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися фазами – растворителем (подвижной фазой) и фазой на сорбенте (неподвижной фазой).

Обращенно-фазовая хроматография – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза менее полярна, чем подвижная. Это вариант распределительной хроматографии, в котором используют сорбенты с привитыми неполярными (как правило, длинными алкильными или алкил-силильными) группами и полярный растворитель (например, водно-метанольные, водно-ацетонитрильные смеси).

В ВЭЖХ порядка 70 % всех аналитических разделений проводят методом обращенно-фазовой хроматографии. Работа в режиме ОФХ характеризуется использованием неполярного сорбента и полярного элюента. Сорбентами являются силикагели с привитыми алкилсилильными группами различной длины (от C₂ до C₂₂) с прямой алкильной группой или с фенильными и дифенильными группами. Подвижные фазы (ацетонитрил, вода, спирты и их смеси), используемые в ОФХ, позволяют проводить детектирование в широком УФ-диапазоне, легко растворяют практически все важнейшие соединения, входящие в состав биологических объектов, лекарственных веществ и т. д.

Широкое применение находит ОФ ВЭЖХ при определении чистоты лекарственных препаратов, этому и посвящена работа № 7.

Параметры удерживания и основные характеристики разделения веществ в колоночной газовой и жидкостной хроматографии

Хроматограмма (рис. 1.2) – кривая, отображающая зависимость концентрации вещества в потоке ПФ на выходе из колонки, от времени с момента начала процесса (выходная кривая). Чаще пользуются элюентным (проявительным) методом. Выходная кривая представляется в форме пика (для одного вещества). Экспериментально измеряемыми в газовой и жидкостной хроматографии являются параметры, представленные на рис. 1.2.

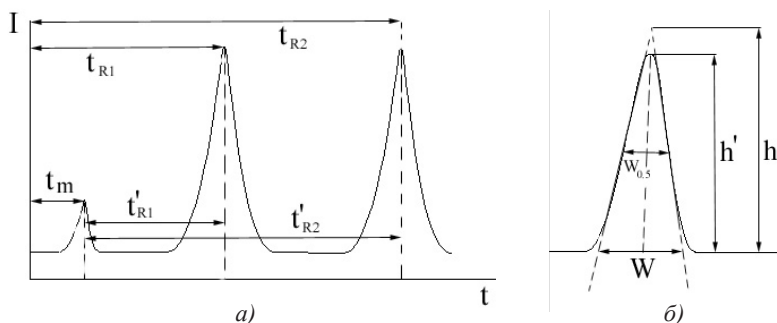


Рис. 1.2. Параметры удерживания веществ (а) и параметры хроматографического пика (б) в колоночной хроматографии

t_m – время прохождения несорбируемого компонента («мертвое» время).

t_R – полное время удерживания компонентов – это время от момента ввода пробы до момента появления на выходе из колонки максимальной концентрации зоны соответствующего вещества.

$$t'_{Ri} = t_{Ri} - t_m$$

– исправленное (приведенное) время удерживания.

Ширина пика (W) – длина сегмента, образованного нулевой линией и двумя касательными в точках перегиба пика – между двумя точками пересечения касательных в точке перегиба с нулевой линией. Высотой пика считают либо величину h либо h' .

Удерживаемый объем V_R пропорционален времени удерживания t_R :

$$V_R = t_R U,$$

где U – объемная скорость ПФ.

Исправленный (приведенный) объем V'_R удерживания

$$V'_R = V_R - V_m,$$

где V_m – объем подвижной фазы, необходимой для элюирования неудерживаемого вещества, или мертвый объем.

Фактор удерживания (или *коэффициент емкости*) k_i представляет со-бой отношение количеств компонента i в неподвижной ($m_{i,s}$) и подвижной ($m_{i,m}$) фазах, который связан с характеристиками удерживания

$$k_i = t_R' / t_m$$

$$\text{или } k_i = \frac{t_R - t_m}{t}$$

Отсюда

$$t_{Ri} = (1 + k_i) t_m.$$

Это основное уравнение, характеризующее удерживание в хроматографии. Как видно из уравнений (1, 2), фактор удерживания можно определить из данных хроматограммы.

В практике газовой и жидкостной хроматографии удерживание двух соединений, последовательно регистрируемых на хроматограмме, характеризуют фактором разделения (α):

$$\alpha = \frac{V_{R(2)}}{V_{R(1)}} = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{\Gamma_{R(2)}}{\Gamma_{R(1)}} = \frac{k'_{R(2)}}{k'_{R(1)}}$$

Фактор разделения α иногда называют *селективностью*. Численное значение α всегда больше единицы. Однако α не описывает действительного разделения двух хроматографических пиков. Существуют два параметра – это расстояние между пиками и их ширина. Они определяют, полностью ли разре-

ны (разделены) два хроматографических пика. Расстояние между пиками можно выразить как разность времен удерживания (Δt_R), а ширину пика у его основания W определяют как расстояние между касательными к направляющим пиков (рис. 1.2 б). Разрешение (R_S) двух пиков определяется как

$$R_S = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{(W_1 + W_2)} = \frac{\Delta t_R}{(W_{0.5(1)} + W_{0.5(2)})},$$

где $W_{0,5}$ – ширина пика на половине высоты; R_S – безразмерная величина;

Δt_R и W должны быть выражены в одних и тех же единицах.

Разрешение равно единице, если расстояние между двумя пиками равно средней ширине пика. При $R_S > 1$ пики должны быть разрешены. Однако полное разрешение может и не достигаться, если велика ширина пика у основания, т. е. велики размывающие эффекты. Степень размывания пика определяет эффективность колонки.

Эффективность в хроматографии – это способность системы «предотвращать» (ограничивать) размывание зон разделяемых веществ. Эффективность выражается числом теоретических тарелок N или высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). *Теоретическая тарелка (Т.Т.)* – это участок слоя сорбента, на котором распределение вещества между двумя фазами завершается установлением равновесия. Число теоретических тарелок можно рассчитать по формуле:

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_{0,5}} \right)^2,$$

где t_R – полное время удерживания или эквивалентное этой величине полное расстояние удерживания вещества – отрезок временной оси хроматограммы, соответствующий времени удерживания.

W и $W_{0,5}$ – ширина пика у основания и на половине его высоты соответственно (рис. 1.2 б).

ВЭТТ – это высота слоя сорбента (колонки), необходимая для установления равновесия:

$$H=L/N,$$

где L – длина слоя сорбента.

Чем больше N и меньше H , тем выше эффективность колонки. ВЭТТ зависит от скорости потока подвижной фазы (U). Эту зависимость можно представить в виде кривой в координатах $H-U$, что позволяет определить минимальную ВЭТТ для данной хроматографической системы при некотором оптимальном значении скорости потока.

Плоскостная хроматография

Стадии хроматографического процесса, материалы и реагенты, применяемые в плоскостной хроматографии (ПХ)

К плоскостным относятся *бумажная* (БХ), в которой в качестве сорбента используется специальная бумага, и *тонкослойная хроматография* (ТСХ), в которой процессы разделения смеси веществ осуществляются в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку, или в пленках пористого полимерного материала, а также *электрохроматография*.

Метод ТСХ составляет основу *скрининговых тестов* в химических, промышленных, клинических, фармацевтических, биохимических и биологических лабораториях.

Метод предложен в 1938 г. учеными Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбером. Однако широкие возможности метода открыты позднее благодаря работам Ю. Кирхнера и Э. Штала.

Анализ методом ТСХ включает следующие стадии:

- отбор и подготовка к анализу пробы;
- предварительная обработка пластины;
- подготовка хроматографической камеры;
- нанесение образца;
- хроматографическое разделение веществ;
- удаление элюента с пластины;
- детектирование компонентов;
- идентификация веществ и полуколичественный анализ.

Неподвижными фазами, применяемыми в ТСХ, служат те же материалы, что и в ВЭЖХ для разделений, основанных на адсорбции, распределении (нормально- или обращенно-фазовом), ионном обмене или эксклюзии. Сорбент (силикагель, оксид алюминия, целлюлоза, полиамиды, кизельгур) в виде мелко размолотых частиц размером 20 мкм наносится тонким слоем (200–300 мкм) на стеклянную, металлическую или полимерную пластину. В этом случае при развитии хроматограммы и ее длине 12 см достигается около 200 разделений.

Одной из важных задач, которые стоят перед исследователем, является правильный выбор *подвижной фазы (ПФ)*. В *нормально-фазовой* хроматографии, как и в колоночном исполнении, с увеличением полярности растворителя элюирующая способность растет. Растворители при этом в меньшей степени сорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ между ПФ и НФ высокие. В *обращенно-фазовом* варианте с увеличением полярности растворителя элюирующая сила снижается.

Подвижная фаза, поднимаясь по слою сорбента за счет действия капиллярных сил, взаимодействует с газовой фазой. Поэтому предварительно, до начала процесса хроматографирования, проводят *насыщение камеры* и слоя сорбента растворителем, находящимся в паровой фазе, т. е. достигается состояние равновесия подвижной фазы с газовой фазой. В обычной камере состояние насыщения достигается примерно через 5–10 мин для растворителя с температурой кипения ниже 100°C. Для насыщения камеры высококипящим растворителем требуется несколько часов. Предварительное насыщение слоя сорбента любым чистым растворителем увеличивает скорость перемещения фронта растворителя по слою и уменьшает значения *хроматографической подвижности* R_f анализируемых веществ. Предварительному насыщению подвергаются как нормальные, так и обращенные фазы. При разделении веществ на нормальных (полярных) фазах для насыщения слоя сорбента предпочтительно использовать полярные составляющие многокомпонентных элюентов, а на ОФ – неполярные.

По способам хроматографирования различают *линейную*, *круговую* и *антикруговую* ТСХ. Наиболее широко используется *линейный* вариант хроматографирования. В этом случае пробы на-

носят на стартовую линию параллельно одной из сторон бумаги или пластины (см. работы № 8–10). Последние помещают вертикально в хроматографическую камеру, на дно которой налит элюент, и проводят *восходящую* планарную хроматографию (рис. 1.3 а). Линейное развитие хроматограмм можно осуществлять и горизонтально с подачей элюента с одной или с двух сторон (рис. 1.3 б). Можно также использовать *нисходящую* вертикальную ТСХ и БХ.

В *круговой* ПХ пробы наносят на некотором расстоянии от центра пластины по окружности, а элюент подают в центр (рис. 1.3 в).

В *антикруговой* ПХ пробы наносят по окружности по периферии пластины и элюент подают в направлении к центру пластины (рис. 1.3 г).

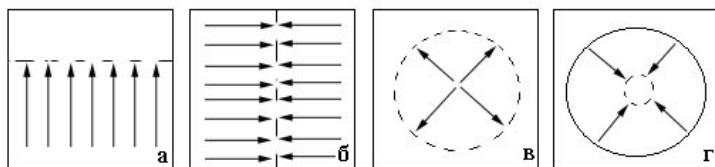


Рис. 1.3. Варианты хроматографирования в ПХ: а – линейное вертикальное; б – линейное горизонтальное; в – круговое; г – антикруговое.

При нанесении проб на пластину для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдать ряд требований. Первоначально проводят разметку пластины, отмечая линию старта. Существенным является постоянство расстояния линии нанесения проб от края или центра пластины (обычно 1–2 см) и линии погружения пластины в элюент (около 0,5 см) в случае линейного варианта хроматографирования. Ширина стартовой зоны на пластине должна быть по возможности минимальной, для ТСХ – 2–3 мм, для ВЭТСХ – 1 мм.

Для нанесения проб используют стеклянные или платиново-иридиевые капилляры, микропипетки, шприцы, а также специальные дозирующие устройства. В ТСХ объемы проб составляют 0,5–3,0 мкл, для ВЭТСХ ~ 200 нл. Для сохранения активности слоя адсорбента рекомендуется во время нанесения проб покрывать адсорбент выше линии нанесения стеклнной пластиной и наносить пробу по возможности быстро.

При проведении идентификации наиболее просто эта процедура выполняется при наличии собственной окраски у разделяемых веществ. Идентификация неокрашенных соединений может проводиться с применением специфических химических реагентов или инструментальных методов.

Идентификация по регистрации поглощения веществ в УФ-области или их собственной флуоресценции основана на введении в слой сорбента флуоресцирующих индикаторов (люминофоров), которые при облучении УФ-светом возбуждаются при такой длине волны, при которой детектируемые вещества поглощают. Они хорошо видны в виде темных зон на зеленоватом светящемся фоне сорбента.

При детектировании *с помощью химических реагентов* используют универсальные реагенты (серная кислота, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, фосфорно-молибденовая кислота (ФМК)) и специфические – на индивидуальные соединения отдельных классов. Так, нингидрин используется для визуализации аминогрупп, хлорид железа (III) – для фенолов, комплексообразующие реагенты – для визуализации ионов металлов. Для опрыскивания пластин применяют пульверизаторы. При этом точность количественных определений зависит от качества детектирования. После визуализации разделенных веществ проводят обработку хроматограмм.

Основные характеристики разделения веществ в плоскостной хроматографии

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *относительной скоростью перемещения (хроматографическая подвижностью) R_f* , которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению:

$$R_f = \frac{l}{L}$$

где l – расстояние от стартовой линии до центра зоны; L – расстояние, пройденное за это же время растворителем.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f . Хроматографическая подвижность является чувст-

вительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. Эта трудность преодолевается путем проведения опыта в строго фиксированных стандартных условиях, которые регламентируют размер пластин, толщину слоя сорбента, объем пробы, длину пути фронта растворителя и другие факторы. При соблюдении стандартных условий получаются воспроизводимые значения R_f , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта.

Самым надежным является метод свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будет одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основания для отождествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение R_f интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента.

По смыслу определения R_f как свойство, характерное для данной системы, не должно зависеть от концентрации и других факторов. Опыт показывает, однако, что воспроизводимость и постоянство значений R_f не всегда достаточны, особенно при анализе неорганических ионов. На R_f влияет качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество растворителя и другие факторы, не всегда поддающиеся достаточному контролю. На практике часто пользуются относительной величиной – относительной подвижностью $R_{f, \text{отн}}$:

$$R_{f, \text{отн}} = \frac{R_{f, x}}{R_{f, \text{ст}}}$$

где $R_{f, x}$ и $R_{f, \text{ст}}$ – подвижность определяемого и стандартного веществ соответственно.

Стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях.

Как и в других вариантах хроматографии эффективность разделения в ТСХ определяется числом теоретических тарелок (N) и

высотой, эквивалентной теоретической тарелке ВЭТТ (H), которые могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$N = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2 = 16 \left(\frac{LR_f}{w} \right)^2$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{w^2}{16 R_f L}$$

где w – ширина зоны в направлении движения элюента. Величина H характеризует размытие хроматографической зоны, N – эффективность хроматографической пластины.

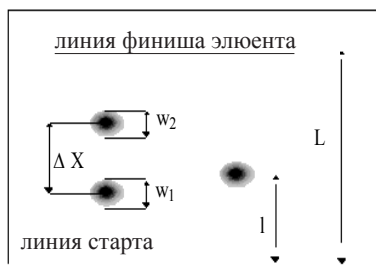


Рис. 1.4. Параметры удерживания веществ в ТСХ

Разрешение R_S (разрешающая способность) двух хроматографических зон определяется расстоянием между их центрами (ΔX), отнесённым к среднеарифметическому их ширины (w_1) и (w_2) (рис. 1.4):

$$R_S = \frac{2 \Delta X}{w_1 + w_2}$$

Коэффициент разделения в тонком слое K_f связан с числом теоретических тарелок и подвижностями R_f уравнением:

$$K_f = \frac{R_{f, x1} - R_{f, x2}}{\sqrt{R_{f, x1}} - \sqrt{R_{f, x2}}}$$

где $R_{f, x1}$, $R_{f, x2}$ – подвижности соседних компонентов смеси.

Теоретический анализ показывает, что при небольших значениях R_f , x_1 и уменьшении длительности анализа размывание зоны вещества на сорбенте бывает минимальным, следовательно, концентрация вещества будет максимальна и чувствительность анализа увеличится. Уменьшение диаметра зерна в тонком слое приводит к увеличению продолжительности анализа и усиливает диффузное размывание.

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны или непосредственно на пластинке, или после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Применяют также прямое спектрофотометрирование пластинок с помощью фотоденситометров. Для количественных расчетов также предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна.

Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путем, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральные методы связаны с воздействием на вещество электромагнитного излучения. Важнейшим из них являются электронная (ультрафиолетовая, УФ), колебательная (инфракрасная, ИК) спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии (абсорбционная спектроскопия). При этом молекула переходит из одного энергетического состояния в другое.

Электромагнитный спектр

Излучение	Длина волны, см	Процессы, происходящие при поглощении или излучении	Спектральные методы
Мягкое рентгеновское	10^{-8} - 10^{-6}	Переходы внутренних электронов в атомах	Рентгено-спектроскопия
Ультрафиолетовое и видимое	10^{-6} - 10^{-4}	Переходы валентных электронов	Электронная спектроскопия
Инфракрасное	10^{-4} - 10^{-2}	Колебательные переходы молекул	Инфракрасная спектроскопия
Микроволновое	10^{-1} -10	Вращательные переходы молекул	Спектроскопия γ -резонанса
Короткие радиоволны	> 100	Спиновые переходы ядер и электронов	Спектроскопия ЯМР, ЭПР

В общем случае для получения спектра поглощения образец вещества помещают между источником и приемником электромагнитного излучения. Приемник измеряет интенсивность прошедшего через образец излучения в сравнении с первоначальной интенсивностью при данной длине волны.

В последние десятилетия химический анализ дополнен физическим методом разрушения молекулы на осколки. Это масс-спектральный анализ, основанный на бомбардировке сложных молекул мощным потоком электронов и на делении молекул на осколки.

Определив по масс-спектру образующиеся осколки-фрагменты, можно в сочетании с другими физическими методами воссоздать структуру исходной молекулы.

В настоящее время перспективным методом идентификации и структурного анализа смесей стала хромато-масс-спектрометрия, явившаяся результатом объединения в одном приборе хроматографа и масс-спектрометра.

2

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Природа и способы изображения электронных спектров. При поглощении молекулой вещества электромагнитного излучения, соответствующего ультрафиолетовой (180 – 400 нм) и видимой (400 – 800 нм) областям спектра, происходит переход валентных электронов с занятых орбиталей основного электронного состояния на вакантные орбитали возбужденного состояния. Поэтому спектры поглощения в этих областях называют *электронными*, а состояние молекулы называют *возбужденным*.

Энергия электронного перехода ΔE связана с частотой электромагнитного излучения ν и длиной волны λ соотношением:

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света.

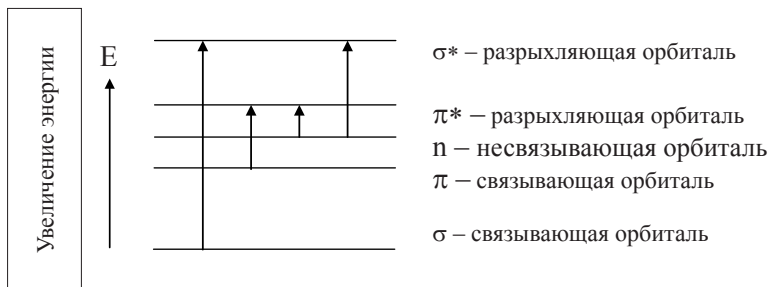
В органических молекулах присутствуют электроны одинарных и кратных связей (σ - и π -электроны) и электроны неподеленных пар гетероатомов (n -электроны). Электроны при взаимодействии с квантом света, поглощая энергию, могут переходить с высшей заполненной орбитали на низшую вакантную орбиталь. Электроны достаточно прочно удерживаются ядром, поэтому для их возбуждения требуются большие энергии и, следовательно, электромагнитное излучение, имеющее малые длины волн (120 – 800 нм).

В зависимости от строения органической молекулы могут происходить электронные переходы нескольких типов, которые требуют различной энергии и будут наблюдаться при различных частотах.

Возможны четыре типа электронных переходов со связывающих и несвязывающих орбиталей основного состояния на разрыхляющие орбитали возбужденного состояния: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, и $n \rightarrow \pi^*$.

Для этих переходов характерны разные значения ΔE (рис. 1.1). Наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т.е. для возбуждения электронов наиболее прочной σ -связи необходимы кванты света минимальной длины (до 190 нм). Присутствие в насыщенных соединениях атомов с неподеленными электронами вызывает появление переходов $n \rightarrow \sigma^*$, лежащих в более длинноволновой области, чем $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ наблюдаются в соединениях, у которых гетероатом связан кратной связью с другим атомом, например, $C=N$. В простых несопряженных системах эти переходы являются наиболее длинноволновыми.

При сопряжении высшая связывающая π -орбита может иметь большую энергию, чем несвязывающая n -орбита, и тогда наиболее длинноволновой полосой будет полоса перехода $\pi \rightarrow \pi^*$:



Алканы и циклоалканы, содержащие только σ -связи, не поглощают свет в ближней УФ и видимой областях спектра, и поэтому их используют в качестве растворителей при съемке спектров других соединений. Наиболее информативны полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ - переходами, особенно в сопряженных системах. Эти полосы поглощения используют для

идентификации и установления структуры соединений, количественного анализа, контроля за ходом реакций.

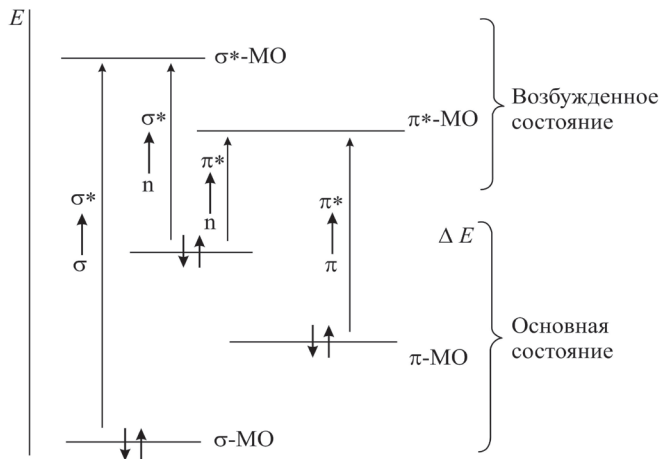


Рис. 2.1. Типы электронных переходов при поглощении света

Практическое значение имеют переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора. (Исключение – $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы изолированных $C=C$, $C=N$, $C \equiv C$ и $C \equiv N$).

Электронный спектр записывается в виде графика зависимости интенсивности поглощения (оптической плотности A) от длины волны λ , выражаемой в нм, или волнового числа ν ($\nu = 1/\lambda$), выражаемого в см^{-1} . Для монохроматического излучения величина A вычисляется по формуле:

$$A = \lg I_0/I,$$

где I_0 – интенсивность падающего, I – интенсивность прошедшего через вещество излучения.

По закону Бугера-Ламберта-Бера зависимость между величинами оптической плотности и молярной концентрацией поглощающего вещества в растворе выражается в следующем виде:

$$A = \varepsilon c l,$$

где c – концентрация, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент погашения (молярная экстинкция).

Молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.

В фармацевтическом анализе для характеристики интенсивности поглощения часто используют удельный показатель поглощения ($E_{1\text{см}}^{1\%}$), который представляет собой оптическую плотность 1%-го раствора вещества при той же толщине слоя. Переход от удельного показателя поглощения к молярному осуществляется по формуле:

$$\varepsilon = E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot M/10,$$

где M – молярная масса.

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются **длиной волны** ($\lambda_{\text{макс}}$) и **интенсивностью поглощения** ($\varepsilon_{\text{макс}}$). Длина волны полосы поглощения, отвечающая данному электронному переходу, соответствует энергии этого перехода. Интенсивность полос поглощения определяется вероятностью перехода. Однако не все переходы, формально кажущиеся возможными, осуществляются в действительности. Существуют правила отбора, определяющие разрешенные и запрещенные переходы. Эти правила учитывают в основном симметрию молекулы, а также электронную симметрию основного и возбужденного состояний; запрещены переходы, при которых происходит изменение спина электрона (синглет-триплетные переходы). Интенсивность поглощения, соответствующего разрешенным переходам, обычно высока, тогда как для запрещенных переходов – низкая.

Важное значение в электронной спектроскопии имеет эффект сопряжения ненасыщенных группировок – **хромофорных групп** друг с другом, а также с **ауксохромными группами** (NH_2 , NR_2 , OH , OR , SH , SR), который приводит к смещению полос поглощения в длинноволновую область и увеличению их интенсивности. На основании этого эффекта можно различать соединения с сопряженными и изолированными кратными связями. Сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть **ба-**

тохромным сдвигом, а сдвиг в сторону более коротких волн – *гипсохромным*.

Основными хромофорами, дающими максимумы поглощения в области 200-800 нм, являются системы сопряженных двойных связей: C=C, C=O, C=N, N=N, C=S, C≡C, C≡N, ароматические ядра и др.

УФ-спектр органического вещества характеристичен, так как поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т.е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и в самых сложных молекулах. В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ спектрах различных соединений может несколько изменяться.

Характеристикой электронных спектров поглощения в УФ и видимой областях (далее называемых просто УФ-спектрами), не зависящей от концентрации и длины кюветы, является график в координатах ε (или $\lg \varepsilon$) и λ (или ν). При описании веществ часто приводят только значения длины волны и интенсивности в максимуме полосы поглощения (λ_{\max} , ε).

Связь УФ-спектров со строением органических соединений

Положение полос поглощения в УФ спектре зависит от строения молекулы. Структурные группы (кратные связи, ароматические фрагменты), обуславливающие избирательное поглощение УФ света, называются *хромофорами* (изолированными или сопряженными). Группировки, не содержащие кратные связи, но вступающие в σ -, π -сопряжение с хромофорами, называются *ауксохромами*. К ним относятся -OH, -NH₂, -SH и другие группы, в состав которых входит гетероатом с неподеленной парой электронов.

Поглощение изолированных хромофоров обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$ и (или) $n \rightarrow \pi^*$ электронными переходами. Ненасыщенные соединения с изолированными кратными связями имеют полосы поглощения, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ – переходу, в области 170 – 200 нм (соединения 1-3; табл. 2.1).

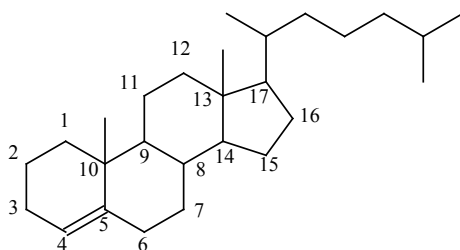
Таблица 2.1.

**Полосы поглощения в УФ-спектрах
некоторых органических соединений**

№	Соединение	λ_{max} , нм (ϵ)	Растворитель
1	2	3	4
1	Этилен (газ)	165 (15 000*); 193 (10 000)	-
2	Ацетилен (газ)	173 (6000)	-
3	Ацетон	188 (900); 279 (15)	Гексан
4	Ацетальдегид	290 (16)	Гептан
5	Этилацетат	204 (60)	Вода
6	Бутадиен-1,3	217 (21 000)	Гексан
7	Гексагриен-1,3,5	268 (30 000)	Изооктан
8	Бензол	183 (50 000); 204 (8000); 230-260 ряд полос (200)	Циклогексан
9	Нафталин	220 (100 000); 275 (10 000); 297-310 (650)	Этанол
10	Пиррол	208 (15 000); 350 (300)	Гексан
11	Пиридин	251 (2800); 270 (450)	Гексан
12	Толуол	206 (7000); 261 (225)	Вода
13	Хлорбензол	210 (7400); 263 (190)	Вода
14	Фенол	210 (6200); 270 (1450)	Вода
15	Анилин	230 (8600); 280 (1430)	Вода
16	нитробензол	252 (9500); 280 (1000)	Гептан
17	Бензойная кислота	230 (10 000); 270 (800)	Вода
18	Бензальдегид	242 (14 000); 280 (1400); 328 (55)	Гексан
19	Стирол	248 (14 000); 282 (760)	Гексан

* В скобках приведены значения молярного коэффициента поглощения.

Так, в УФ-спектре холестена-4, содержащего изолированную двойную связь, максимум полосы поглощения проявляется при 193 нм (ϵ 10 000):



Холестен-4

Полосы поглощения альдегидов и кетонов в области 270 – 290 нм (ϵ 15-30) соответствуют $n \rightarrow \pi^*$ - переходу неподеленной пары электронов атома кислорода с несвязывающей на разрыхляющую орбиталь (соединения 3, 4; табл. 1.1). низкая интенсивность этих полос обусловлена тем, что переход является запрощенным по симметрии из-за расположения n - и π^* - МО в разных плоскостях. В кислотах и их функциональных производных полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ - переходу, находятся в более коротковолновой области (соединение 5; табл. 2.1).

Метод электронной спектроскопии чувствителен к наличию в молекуле сопряженных фрагментов. Изменения, происходящие в УФ-спектрах сопряженных систем, представлены с помощью диаграммы уровней энергии (рис. 2.2).

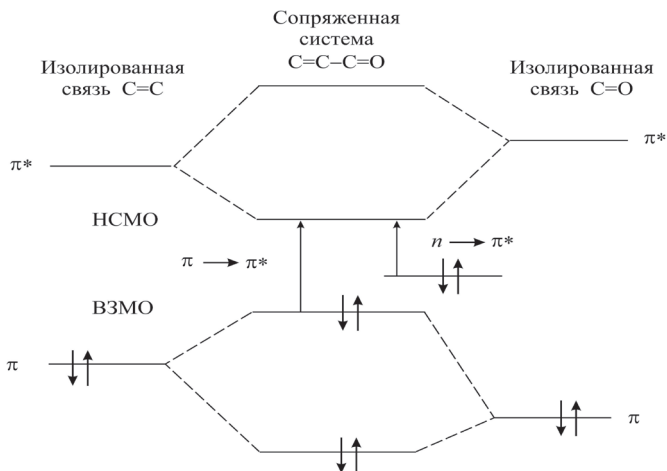
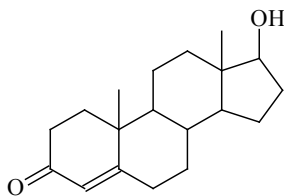


Рис. 2.2. Изменение уровней энергии при наличии сопряженных систем

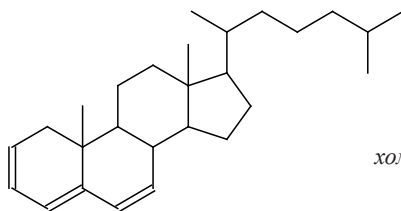
В результате сопряжения образуется новая система энергетических уровней. Энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) повышается, а энергетический уровень низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) понижается. Для $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в изолированной π -связи. Поэтому максимум полосы поглощения сопряженной системы находится в более длинноволновой области и имеет большую интенсивность (соединения 6, 7; табл. 2.1).

Например, в УФ-спектре тестостерона, в отличие от холестерина-4, максимум полосы поглощения проявляется при 240 нм ($\epsilon 12\ 000$):

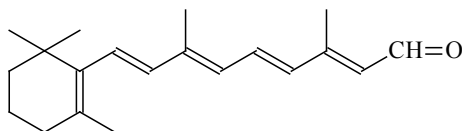


Тестостерон

Дальнейшее увеличение длины сопряженной цепи вызывает смещение максимумов полос поглощения в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг), сопровождающееся увеличением интенсивности полос поглощения. Например, максимум полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода холестератриена-2, 4, 6 проявляется при 307 нм ($\epsilon 15200$), а ретиналя – уже при 380 нм ($\epsilon 43500$):



холестатриен-2,4,6



ретиная

Соединения, содержащие бензольные кольца и гетероциклы, имеют в УФ- спектрах интенсивные полосы поглощения (соединения 8-11; табл. 1.1). Для бензола характерны три полосы поглощения – 180, 204 нм и в области 230 – 260 нм с выраженной колебательной структурой (так называемая «бензольная полоса»). Введение алкильных групп или галогенов в бензольное кольцо приводит к незначительным изменениям по сравнению со спектром бензола (соединения 12, 13; табл. 1.1). Если ароматическое кольцо сопряжено с электронодонорными или электроноакцепторными заместителями, а также кратными связями, то наблюдается значительное bathochromное смещение полос поглощения с увеличением их интенсивности (соединения 14-19; табл. 1.1). Кроме того, возможно появление полос поглощения, обусловленных электронным переходом с вкладом *внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ)*. В этих случаях происходит уменьшение электронной плотности в одном фрагменте молекулы с соответствующим увеличением ее – в другом. Например, в УФ-спектре нитробензола (соединение 16; табл. 1.1) полоса поглощения, соответствующая ВПЗ с кольца на нитрогруппу, проявляется при 252 нм (ϵ 9500).

Полосы поглощения соединений, содержащих в бензольном кольце одновременно электронодонорные и электроноакцепторные заместители, имеют сложное происхождение. С помощью квантово-химических расчетов в спектрах идентифицированы полосы поглощения, обусловленные переходами с вкладом ВПЗ от донора к кольцу, от кольца к акцептору и от донора к акцептору.

Эти типы полос поглощения содержатся, например, в УФ-спектрах трех изомеров нитроанилина (рис. 2.3). Наиболее длинноволновые полосы поглощения в спектрах *орто*- (380 нм) и *мета*- (339 нм) изомеров обусловлены ВПЗ от донора к акцептору, полоса 280 нм – от кольца к акцептору, а поглощение в области 246 нм вызвано локальным $\pi \rightarrow \pi^*$ - возбуждением бензольного кольца со значительным вкладом переноса заряда от донора к кольцу.

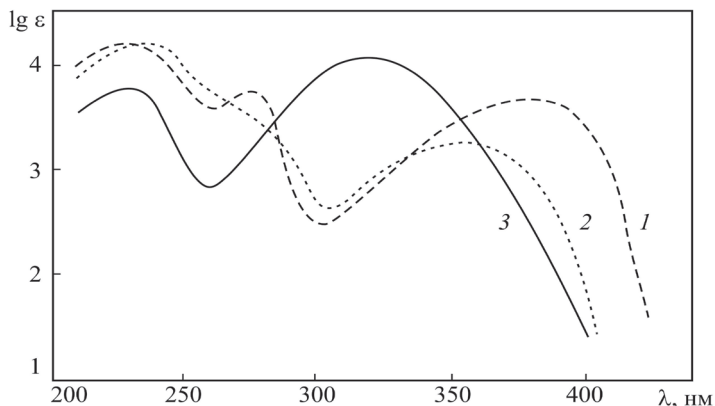


Рис. 2.3. УФ-спектры изомеров нитроанилина в гептане:
1-о-нитроанилин; 2- м-нитроанилин; 3- п-нитроанилин

В УФ-спектрах *пара*-изомеров, как правило, содержится меньше полос поглощения, так как направление переноса заряда от донора к кольцу и от кольца к акцептору совпадает с общим направлением переноса заряда от донора к акцептору. В спектре п-нитроанилина полоса поглощения, соответствующая ВПЗ от донора к акцептору, проявляется при 320 нм, полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода бензольного кольца — при 240 нм. Такие же закономерности характерны и для гетероциклических ароматических соединений, содержащих электронодонорные и (или) электроноакцепторные заместители.

Применение метода УФ-спектроскопии

В органической химии этот метод применяется для решения разнообразных задач.

Идентификация органических соединений осуществляется путем сравнения спектра исследуемого соединения со спектрами других соединений известной структуры. Насыщенные углеводороды и их производные — спирты, тиолы, простые эфиры, амины не поглощают в ближней УФ- и видимой областях спектра. По УФ-спектрам можно отличить соединения, содержащие сопря-

женные хромофоры и ауксохромы, от соединений с изолированными хромофорами и ауксохромами. Без привлечения других методов электронная спектроскопия редко применяется для целей идентификации.

Изучение пространственного строения π -диастереомеров является важной прикладной задачей УФ-спектроскопии. С помощью электронной спектроскопии можно различить *цис*- и *транс*-изомеры. Как правило, *транс*-изомеры имеют более длинноволновые полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с большей интенсивностью по сравнению с *цис*-изомерами.

В сопряженных системах, содержащих объемные заместители, может происходить нарушение сопряжения, сопровождающееся выходом из плоскости сопряженных фрагментов молекулы. При нарушении компланарности молекулы спектры сопряженных систем становятся похожими на спектры изолированных хромофоров.

Изучение кинетики и контроль за ходом реакции часто осуществляется в процессе синтеза органических соединений. В этих случаях спектры записывают для выбранных аналитических длин волн исходного соединения и (или) продукта реакции. Регистрируется изменение оптической плотности от начала до конца реакции как функция времени.

Количественный анализ содержания действующих компонентов в составе лекарственной формы является одной из основных задач в процессе контроля качества лекарственных препаратов. Эта задача заключается в определении концентрации анализируемого вещества на основе закона Бугера – Ламберта – Бера по измеренной оптической плотности раствора при определенной аналитической длине волны, для которой известен молярный коэффициент погашения. Расчет концентрации вещества производят по формуле:

$$c = A / (\epsilon l),$$

где c – концентрация, моль/л; A – оптическая плотность; l – длина кюветы, см.

Количественный анализ двухкомпонентной смеси проводят путем измерения оптической плотности при двух длинах волн, выбранных таким образом, чтобы спектры компонентов четко различались.

Спектрофотометрический анализ используется для оценки примесей в лекарственных веществах, определения лекарствен-

ных веществ и их метаболитов в биологических жидкостях при исследовании фармакокинетики и метаболизма.

Исследование равновесий в растворе используется при изучении таутомерных превращений, кислотно-основных взаимодействий и т. п. Однако, метод применим лишь в тех случаях, когда изомеризация затрагивает хромофорную группу: мигрирует двойная связь с образованием сопряженного фрагмента, нарушается ароматичность и т. п. Например, в растворах смеси таутомеров можно определить содержание какого-либо из них, если максимумы поглощения двух форм находятся при различных длинах волн и известен спектр поглощения для одного из таутомеров.

Исследование кислотно-основных взаимодействий и определение pK_a основано на том, что спектры ионов отличны от спектров нейтральных молекул.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 2.1. Постройте в координатах $\varepsilon - \lambda$ записанный на УФ-спектрофотометре в координатах $A - \lambda$ спектр антиаритмического лекарственного средства этацизина (рис. 2.4).

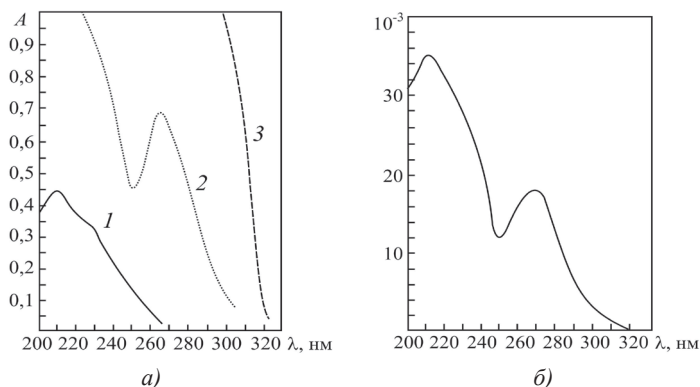


Рис. 2.4. УФ-спектры этацизина в ацетонитриле в координатах

$A - \lambda$ (а) и $\varepsilon \cdot 10^{-3} - \lambda$ (б): 1 - $c = 1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,01$ см;

2 - $c = 3,69 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,01$ см; 3 - $c = 3,69 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,1$ см

Решение. УФ-спектры органических соединений обычно регистрируют в растворах, концентрация которых в зависимости от

интенсивности поглощения УФ-излучения веществом находится в интервале $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л. Диапазон измеряемой оптической плотности у большинства приборов составляет 0 – 2 единицы оптической плотности. УФ-спектр записывается для различных концентраций в кюветах с одинаковой или разной толщиной слоя (рис. 1.4 а).

Для построения спектра в координатах $\varepsilon - \lambda$, вычисляют значения молярного коэффициента погашения ε по формуле $\varepsilon = A/(c l)$ при определенных длинах волн. В зависимости от характера полос поглощения (широкие или узкие) вычисления производят с «шагом»* по оси абсцисс – 2, 5 или 10 нм, а в области максимумов и минимумов полос поглощения – 1 нм. Например, для $\lambda = 270$ нм и соответствующей оптической плотности $A = 0,68$ (рис. 1.4 а) значение молярной экстинкции будет равно $\varepsilon = 0,68/0,00369 - 0,01 = 18\,430$. Вычисленные значения ε для соответствующих длин волн λ наносят на график. Кривая, соединяющая полученные точки, и является УФ-спектром в координатах $\varepsilon - \lambda$ (рис. 1.4 б). Для более компактного графического представления УФ-спектров часто пользуются рисунком в координатах $\lg \varepsilon - \lambda$.

Задача 2.2. Структурные изомеры – бензиламин и м-толуидин – имеют различные УФ-спектры. Соотнесите кривые 1 и 2 в УФ-спектрах, приведенных на рис. 2.5, со структурами бензиламина и м-толуидина. Сопоставьте спектры этих соединений со спектром анилина (кривая 3), снятого в растворе хлороводородной кислоты.

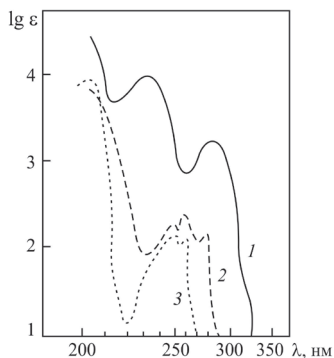
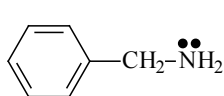
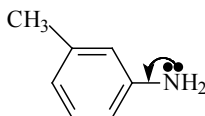


Рис. 2.5. УФ-спектры бензиламина, м-толуидина и хлорида анилина

Решение. Основным хромофором в молекулах бензиламина и м-толуидина является бензольное кольцо:



Бензиламин



m-толуидин

В бензиламине аминогруппа и бензольное кольцо разделены метиленовым звеном и не сопряжены друг с другом. В *m*-толуидине неподеленная пара электронов атома азота вступает в *p*-, π -сопряжение с бензольным кольцом.

В УФ-спектре бензола в ближней УФ-области имеются две полосы поглощения –204 (8000) и 256 нм (ϵ 8000) и 256 нм (ϵ 200) с колебательной структурой (соединение 8; табл. 1.1). Заместители в бензольном кольце, не вступающие с ним в сопряжение, вызывают незначительное bathochromное смещение этих полос поглощения. На этом основании можно полагать, что кривая 2 принадлежит бензиламину. Кривая 1 соответствует УФ-спектру *m*-толуидина. Сопряжение аминогруппы с бензольным кольцом в молекуле *m*-толуидина приводит к bathochromному смещению полос поглощения с увеличением их интенсивности, при этом колебательная структура «бензольной» полосы исчезает.

УФ-спектр анилина в кислой среде (см. рис. 2.5, кривая 3) практически совпадает со спектром бензиламина, но резко отличается от спектра *m*-толуидина. Кривая 3 отражает нарушение сопряжения аминогруппы с бензольным кольцом вследствие превращения анилина в кислой среде в ион анилина $C_6H_5NH_3^+$, в котором неподеленная пара электронов атома азота выходит из сопряжения и предоставляется для связи с протоном кислоты.

Задача 2.3. *Какие из кривых, представленных на рис. 2.6, соответствуют УФ-спектрам *p*-нитрофенола в изооктане, этаноле и спиртовом растворе щелочи? Чем объясняются различия в положении и интенсивности полос поглощения при изменении растворителя и pH среды?*

Решение. В спектрах большинства органических соединений, снятых в неполярном и полярном растворителях, наблюдаются изменения в положении полос поглощения и их интенсивности. Смещение полос поглощения может происходить в результате взаимодействия с растворителем, комплексообразования, иони-

зации, а также изменения положения равновесия таутомерных форм в растворе.

Как правило, с увеличением полярности растворителя полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода претерпевают bathochromное смещение. Наиболее существенно это влияние проявляется для переходов с вкладом ВПЗ. Полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, наоборот, смещаются в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). В кислых средах полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает вследствие протонирования неподеленной пары электронов гетероатома.

Хромофорная система в молекуле *n*-нитрофенола включает бензольное кольцо, сопряженное с нитрогруппой и гидроксильной группой. Наличие одновременно донорного (ОН-группа) и акцепторного (NO₂-группа) заместителей приводит к появлению полос поглощения с вкладом ВПЗ. Для *para*-дизамещенного соединения направление переноса электронной плотности от донора к кольцу и от кольца к акцептору совпадает с общим направлением переноса от донора к акцептору и проявляется в виде одной интенсивной полосы ВПЗ. В неполярном изооктане полоса ВПЗ находится при 286 нм, ϵ 11 700 (рис. 2.6, кривая 1). В более полярном этаноле происходит bathochromное смещение почти на 30 нм с увеличением интенсивности — λ_{\max} 314 нм, ϵ 13 000 (рис. 2.6, кривая 2).

Эти спектральные изменения происходят вследствие сольватации *n*-нитрофенола, участвующего в межмолекулярных взаимодействиях с этанолом:

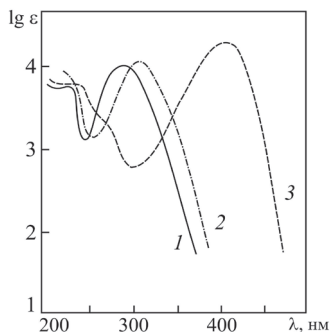
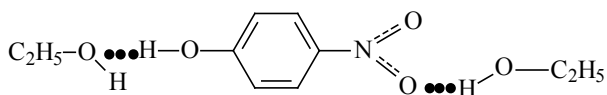
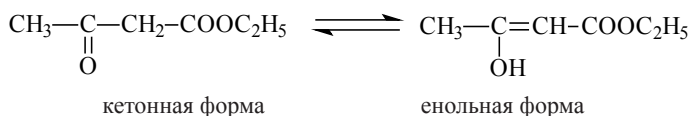


Рис. 2.6. УФ-спектры *n*-нитрофенола в различных растворителях

Диссоциация гидроксильной группы п-нитрофенола в спиртовом растворе щелочи является причиной существенного bathochromic смещения полосы ВПЗ и увеличения ее интенсивности – λ_{\max} 435 нм, ϵ 18 500 (рис. 1.6, кривая 3), так как в молекуле появляется более сильный электронодонор – отрицательно заряженный атом кислорода. С этим связано увеличение вклада ВПЗ от электронодонора через кольцо к электроноакцепторной нитрогруппе.

Задача 2.4. Экспериментально установите соотношение енольной и кетонной форм в таутомерном равновесии ацетоуксусного эфира в растворе этанола.

Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты) существует в растворах в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм:



В УФ-спектре ацетоуксусного эфира проявляются полосы поглощения, обусловленные $n \rightarrow \pi$ -переходом в карбонильной группе кетонной формы и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в сопряженной системе енольной формы. Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в кетонной форме малоинтенсивны (в гексане λ_{\max} 275 нм, ϵ 100), поэтому используют полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в енольной форме, проявляющиеся в области 340 – 255 нм.

В растворах равновесие смещается в том или ином направлении в зависимости от используемого растворителя. Когда равновесие полностью смещено в сторону енольной формы, молярный коэффициент погашения ϵ_{\max} ацетоуксусного эфира составляет 16 000.

Навеску ацетоуксусного эфира около 40 мг (точное значение) растворите в 2 мл этанола. Полученный раствор разбавьте в 50 раз (к 0,1 мл исходного раствора добавьте 4,9 мл этанола). Рассчитайте молярную концентрацию ацетоуксусного эфира в полученном этанольном растворе (должна быть около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Определите на УФ-спектрофотометре оптические плотности полученного раствора в кювете длиной 1 см в интервале длин волн 240 – 252 нм (в кювете сравнения – этанол). Если работа производится на нерегистрирующих спектрофотометрах СФ-4

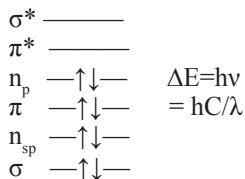
или СФ-16, то записывают значения оптических плотностей с «шагом» 1 нм. Для максимума полосы поглощения вычислите молярный коэффициент погашения по формуле $\varepsilon = A/(cl)$. Зная, что значение молярного коэффициента погашения енольной формы равно 16000, рассчитайте массовую долю (%) енольной формы в равновесной смеси ацетоуксусного эфира в этаноле из соотношения экспериментально полученного значения этанольного раствора ацетоуксусного эфира и значения ε_{\max} енольной формы.

Задача 2.5. К какому типу переходов относятся полосы поглощения фотона: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ при $\lambda_{\max} = 380$ и 260 нм, если известно, что $D_{380} = 0,80$ ($l = 1$ см, $C = 0,01$ моль/л) и $D_{260} = 0,24$ ($l = 0,01$ см, $C = 0,001$ моль/л)?

Решение. Для того, чтобы отнести полосы поглощения к соответствующим переходам, нужно знать интенсивность полос, для чего воспользуемся законом Ламберта – Бугера – Бера. Составляем таблицу:

λ_{\max} , нм	ε	Запрет	Переход
380	80	есть	$n_p \rightarrow \pi^*$
260	24 000	нет	$\pi \rightarrow \pi^*$

В молекуле кетона имеются следующие орбитали:



Наиболее длинноволновым должен быть $n_p \rightarrow \pi^*$ -переход ($\lambda_{\max} = 380$), он запрещен по локальной симметрии. Длина волны этого перехода больше, чем в сопряженном кетоне (280 нм), так как сопряжение приводит к красному (батохромному) сдвигу.

Менее длинноволновым может быть $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n_n \rightarrow \sigma^*$ -переход. Последний обычно наблюдается при 185 нм, причем энергии n_p и σ^* орбиталей при сопряжении не меняются, следовательно, для него красный сдвиг не реализуется. У нас же разрешенный переход наблюдается при 260 нм (красный сдвиг по сравнению с 165 нм для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в несопряженной системе), вследствие чего его следует приписать $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу.

Таблицы по УФ-спектроскопии

Таблица 2.2.

Полосы $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов в ауксохромных группах

Группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
C-OH	~180	100-300	C-N	190-210	500-3000
C-O-C	180-190	1000-2000	C-Cl	~175	~200
C-SH	220-230	~200	C-Br	210	100-300
C-S-C	220-240	1000-8000	C-I	260	400-600

Таблица 2.3.

Полосы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов
в изолированных хромофорах

Хромофор	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Хромофор	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
C=C	180-250	7000-12000	C=N	230-260**	100-250
C=C-O	185-215	~10000	C=S	490-510**	~10
C=C-N (S)	225-240	~10000	N=N	340-380**	15-400
C \equiv C	175-190	~5000	N=O	660-690**	~20
C=O	185, $n \rightarrow \sigma^*$	~2000	O-N=O	350-380** _{TC}	50-100
	270-300**	~20	N-N=O	330-360**	~100
O=C-O (N)	200-220**	30-150	O \leftarrow N=O	~200	~4000
				270-285**	~20

** полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, TC – тонкая структура полосы

Таблица 2.4.

Полосы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов
в сопряженных хромофорах.

Хромофор	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Хромофор	λ_{max} , нм	ϵ_{max}
1	2	3	4	5	6
C=C-C=C	215-245	10000-25000	-(C=C) ₁₁	>500	170000
C=C-C=C └─(C) _n ─┐	230-275	4000-10000	C=C-C \equiv C	210-230	~10000
-(C=C) ₃ -	250-280	30000-50000	C \equiv C-C \equiv C	235 _{TC}	~300

1	2	3	4	5	6
$-(C\equiv C)_3-$	$\sim 205_{\text{нм}}$	120000	$C=C-C=N$	210-230	5000-20000
	$\sim 285_{\text{нм}}$	~ 300	$C=N-N=C$	210-230	5000-20000
$C=C-C=O$ H (R)	205-250	8000-12000	$N=C-C=N$	210-230	5000-20000
	310-330**	25-50	$C=C-N=N$	230-260	2000-6000
$(C=)_2-C=O$ H (R)	250-280	15000-25000	$C=C-N=O$ ↓ O ⁻	220-260	4000-10000
$C\equiv C-C=O$ H (R)	320-340**	30-80	$C=C-C=O$ O (N)	310-330**	50-200
	~ 220	~ 5000		200-225	10000-15000
** полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов			$C=C-C\equiv N$	200-220	6000-12000

Таблица 2.5.

**Поглощение карбонильных
и тиокарбонильных соединений ($n \rightarrow \pi^*$ -переход)**

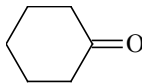
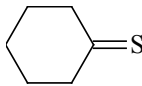
Соединение	λ_{max} , нм	ϵ_{max}	Растворитель
H-CO-H	295	10	Пары вещества
CH ₃ -CO-H	290	17	Гептан
CH ₃ -CO-CH ₃	279	15	Гексан
CH ₃ -CO-OH	204	41	Спирт
CH ₃ -CO-Cl	235	53	Гексан
CH ₃ -CO-O-CO-CH ₃	217	56	-
CH ₃ -CO-OC ₂ H ₅	204	60	Вода
CH ₃ -CS-OC ₂ H ₅	377	-	-
CH ₃ -CS-SC ₂ H ₅	460	18	-
CH ₃ -CO-NH ₂	205	160	Метанол
CH ₃ -CS-NH ₂	358	18	-
	290	18	-
	495	-	-

Таблица 2.6.

Поглощение некоторых производных бензола

Соединение	Поглощение λ , нм (ϵ_{max})				
	β	P	A	ВПЗ	$n \rightarrow \pi^*$
1	2	3	4	5	6
Бензол	184 (60000)	204 (7900)	256 (200)	-	-
Толуол	189 (55000)	205 (7800)	262 (255)	-	-
П-ксилол	193 (54000)	212 (8000)	275 (490)	-	-
Хлорбензол	190 (5500)	216 (8300)	265 (270)	-	-
Фенол	-	210 (6000)	270 (2200)	-	-
Диметил-анилин	176 (36600)	200 (22000)	296 (2300)	250 (137000)	-
Бензойная кислота	-	-	275 (1050)	230 (14000)	-
Бензальдегид	-	200 (28500)	280 (1400)	242 (14000)	328 (88)
Ацетофенон	-	210 (3600)	278 (890)	238 (13000)	320 (46)
нитробензол	-	200 (13500)	300 (400)	251 (91000)	340 (100)
П-хлор-ацетофенон	-	-	274 (960)	249 (17000)	318 (67)
П-нитродиметиланилин	-	-	278 (2000)	370 (16200)	-
Дифенил	-	201 (46500)	Закрыта	247 (17000)	-
Стирол	-	215 (5000)	282 (740)	248 (15000)	-






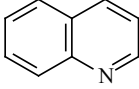
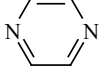
Таблица 2.7.

Поглощение полициклических ароматических углеводов

Соединение	Число колец	β - λ , нм (ϵ_{max})	P- λ , нм (ϵ_{max})	α - λ , нм (ϵ_{max})
Бензол	1	180 (55000)	203 (7400)	254 (205)
Нафталин	2	220 (100000)	275 (10000)	310 (650)
Антрацен	3	251 (200000)	355,375 (7500)	-
Фенантрен	3	251 (90000)	292 (20000)	330 (350)
Нафтацен	4	274 (350000)	471 (12500)	-
Тетрафен	4	290 (130000)	329 (8000)	385 (1100)
Пентацен	5	303 (160000)	582 (6000)	428 (700)
Пентафен	5	314 (100000)	345, 356 (28000)	424 (950)

Таблица 2.8.

Поглощение ароматических гетероциклов

Гетероциклы	Соединение	λ_{\max} , нм	(ϵ_{\max})
1	2	3	4
	Фуран Фурфурол Тиофен	207 (9100) 278 (15000) 231 (7100)	220 _{пл} (2500)
	2-Фенилтиофен 3-Фенилтиофен	282 (14000) 227 (18000)	259 (13000)
	Пиррол 2-Ацетилпиррол	208 (7700) 251 (4100)	290 (16400)
	Пиразол	210 (5000)	250 (60)
	Пиридин	176 (70000) 251 (2000)	198 (6000) 270 (450)
	Хинолин	275 (4500)	311 (6300)
	Пиразин (1,4)	165, 194 (6100), 328, (1040)	260 (6000)

3

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является распространенным спектральным методом. В этом виде спектроскопии установлены четкие эмпирические закономерности, связывающие структуру вещества с параметрами спектра, что дает возможность с помощью ИК-спектроскопии решать различные задачи в области идентификации и установления строения соединений, анализа смесей, кинетического контроля за ходом реакции, изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Типы колебаний атомов в молекуле. ИК-спектр возникает при поглощении веществом электромагнитного излучения с длиной волны от 2,5 до 25 мкм ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$). Поглощенная энергия преобразуется главным образом в энергию колебания атомов, и молекула переходит из исходного нулевого колебательного состояния в возбужденное.

Молекула, находящаяся на нулевом колебательном уровне, не является жесткой покоящейся структурой, составляющие ее атомы постоянно колеблются. Эти колебания связанных атомов упрощенно подразделяют на два основных типа. *Валентные колебания* ν обусловлены ритмичными движениями атомов вдоль оси связи, расстояние между которыми увеличивается или уменьшается, но сами атомы остаются на оси валентной связи, т.е. валентные колебания связаны с изменением длины связей.

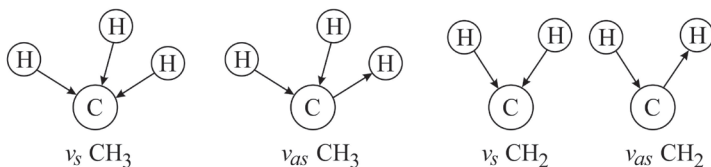


Рис. 3.1. *Формы валентных колебаний связей C-H в метильной и метиленовой группах*

Деформационные колебания δ связаны с изменением углов между связями. Деформации угла могут происходить в одной или разных плоскостях, поэтому деформационные колебания бывают плоскостными и внеплоскостными.

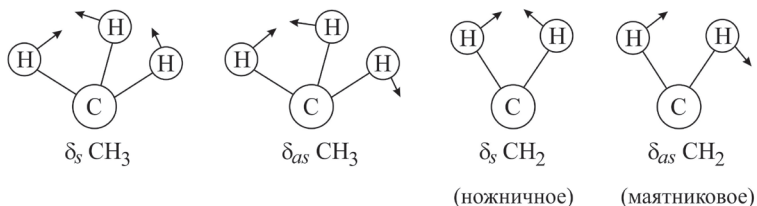


Рис. 3.2. *Формы деформационных колебаний связей CH в метильной и метиленовой группах*

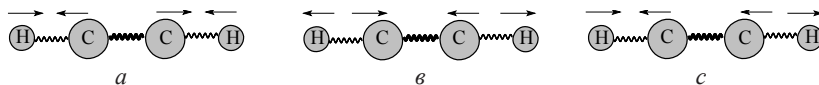
Валентные колебания могут быть двух типов – *симметричные* ν_s и *антисимметричные* ν_{as} . При симметричном валентном колебании (ν_s) все C-H-связи сжимаются и растягиваются одновременно, т. е. колебания происходят в фазе. При асимметричном колебании (ν_{as}) одна C-H-связь, как в CH_2 -группе, или две C-H-связи, как в CH_3 -группе, сжимаются, в то время как другая C-H-связь растягивается, т. е. колебания происходят вне фазы. Частота антисимметричных колебаний всегда выше, чем симметричных.

Аналогичные формы имеют и деформационные колебания связей. Обычно деформационные колебания метиленовой группы носят собственные названия – *ножничные*, *маятниковые* и др.

Колебания атомов в молекуле происходят с определенными квантованными частотами. Молекула поглощает инфракрасное излучение с такими частотами, с какими колеблются отдельные связи в молекуле. В результате анализа всех частот прошедшего через вещество излучения появляется информация о частотах

валентных и деформационных колебаний связей, имеющих в молекуле.

Приближенной механической моделью валентных колебаний может служить система из шаров, связанных жесткой пружиной, где шары изображают атомы, а пружина – химическую связь, например, молекула ацетилена:



При растяжении или сжатии пружины (связи) молекулы начинают колебаться вокруг положения равновесия, т.е. будет осуществляться гармоническое колебание, описываемое уравнением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_r}}$$

где ν – частота колебаний, F – силовая постоянная, характеризующая прочность связи, m_r – приведенная масса молекул.

Таким образом, частоты валентных колебаний определяются массой атомов и прочностью (энергией) связи: чем масса больше, тем меньше частота, например: $\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-H} \approx 3000 \text{ см}^{-1}$; чем прочнее связь, тем выше частота колебаний, например:

$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C-O} \approx 1100 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C-N} \approx 1050 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{C=N} \approx 1650 \text{ см}^{-1}$
$\nu_{C\equiv C} \approx 2200 \text{ см}^{-1}$		$\nu_{C\equiv N} \approx 2250 \text{ см}^{-1}$

ИК-спектр представляет собой график зависимости относительной интенсивности прошедшего через вещество излучения в процентах (*процент пропускания*) от длины волны в микрометрах (мкм) или волнового числа $1/\lambda$ в обратных сантиметрах (см^{-1}). Волновое число обычно (но не совсем верно) называют *частотой*.

Хотя поглощение энергии квантовано, ИК-спектр состоит не из узких линий, а из полос (рис. 3.3). Это происходит потому, что каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменением вращательной энергии, и к колебательному переходу прибавляются вращательные переходы, значительно уширяющие сигнал.

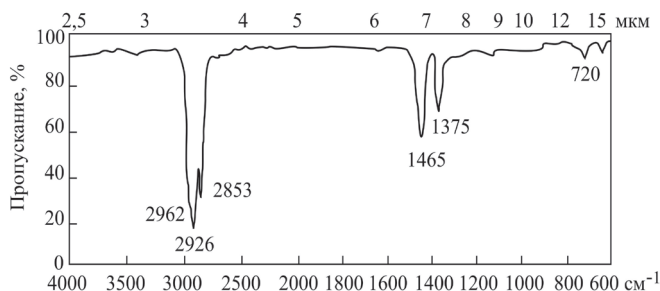


Рис. 3.3. ИК-спектр вазелинового масла

Количество возможных колебаний в молекуле и число полос в ИК-спектре поддается некоторому прогнозированию. В нелинейной молекуле, состоящей из n атомов, возможны $(3n - 6)$ нормальных колебаний, способных поглощать инфракрасное излучение, а в линейной — $(3n - 5)$. Однако из этих колебаний в ИК-спектре проявляются в виде полос только те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента связи. Чем более полярна связь, тем интенсивнее полоса ее валентного колебания. Поэтому в симметрично построенных молекулах валентные колебания связей, например $C=C$ в этилене, $C\equiv C$ в ацетилене, не наблюдаются в ИК-спектре (запрещены по симметрии). В таких случаях для установления наличия кратных связей используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия).

Кроме полос, соответствующих нормальным колебаниям, могут наблюдаться дополнительные полосы с частотами, кратными величинам основных частот, называемые *обертонами*. Они, как правило, значительно менее интенсивны. В ИК-спектре могут проявляться также полосы, являющиеся результатом различных комбинаций сумм и разностей основных полос (составные полосы).

Характеристические частоты. ИК-спектр является характеристикой всей молекулы. Однако экспериментально установлено, что некоторые группы атомов поглощают инфракрасное излучение в узком интервале частот почти независимо от строения остальной части молекулы, и эти частоты поглощения мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Такие частоты (или полосы) и соответствующие им группы атомов называются *характеристическими*. С помощью характеристических

частот определяют наличие в молекуле различных групп атомов и связей, и, тем самым, проводят функционально-групповой анализ.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре дают все колебания связей, в которых принимает участие атом водорода (группы CH , CH_2 , CH_3 , OH , NH_2 , SH и др.), а также группы, содержащие кратные связи ($\text{C}=\text{O}$, SO_2 , NO_2 , $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ и др.).

В результате обобщения эмпирического материала составлены таблицы с диапазонами частот и длин волн характеристических полос и соответствующих им структурных фрагментов (табл. 3.1, 3.2). Интенсивность полос в ИК-спектре, в отличие от электронной спектроскопии, оценивается качественно (сильная, средняя, слабая, переменная) из-за трудности определения толщины поглощающего слоя. Таблицы характеристических частот используются для решения задач, связанных с интерпретацией ИК-спектров.

ИК-спектры большинства органических соединений дают богатый набор полос поглощения, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп.

ИК-спектроскопия широко применяется для решения следующих задач: идентификация органических соединений и структурный анализ.

Интерпретация ИК-спектров

Строгих правил для интерпретации ИК-спектров не существует. Для удобства весь интервал частот спектра делят на четыре области и анализируют каждую из них с помощью таблиц характеристических частот.

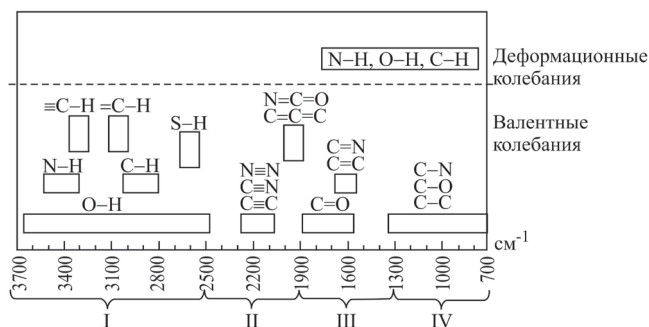


Рис. 3.4. Области поглощения некоторых структурных фрагментов молекул

Область I ($3700 - 2500 \text{ см}^{-1}$) – это «водородная область». Здесь в виде полос проявляются валентные колебания связей, соединяющих атом водорода с атомами кислорода, углерода или серы. С этой высокочастотной области обычно начинают интерпретацию спектра, так как в ней содержится меньше полос и легче сделать правильное отнесение.

Область II ($2500 - 1900 \text{ см}^{-1}$) – это область «тройных связей». Здесь наблюдаются полосы поглощения таких групп, как $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, а также кумулированных двойных связей, например $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ в алленах, $\text{N}=\text{O}=\text{O}$ в изоцианатах.

Область III ($1900 - 1300 \text{ см}^{-1}$) – это область «двойных связей». Здесь проявляются полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца, NO_2 и других групп.

Область IV (ниже 1300 см^{-1}) – это область «отпечатков пальцев». Она содержит полосы, многие из которых не поддаются расшифровке, так как обусловлены колебаниями углеродного скелета всей молекулы. Поглощение в этой области является индивидуальной характеристикой каждого соединения, поэтому этот участок ИК-спектра носит название области «отпечатков пальцев».

При установлении идентичности соединений особое внимание обращается на тождество полос и их относительную интенсивность в этой области. Здесь же, наряду с валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$, находятся и другие деформационные колебания, например связи $\text{C}-\text{H}$ ароматического кольца ($900 - 700 \text{ см}^{-1}$). Деформационные колебания любого структурного фрагмента всегда наблюдаются при более низких частотах, чем соответствующие валентные колебания, так как для деформации угла между связями требуется меньше энергии, чем для ее растяжения.

Совпадение частоты сравниваемой полосы с табличным интервалом частот говорит о возможном (но не обязательном) нахождении в молекуле определенного структурного фрагмента. Если же в определенном интервале частот не содержится полос поглощения, то можно сделать однозначный вывод об отсутствии в молекуле групп атомов, дающих полосы поглощения в этой области.

При анализе ИК-спектров обязательно учитываются условия их съемки. В отличие от электронной спектроскопии для ИК-спектроскопии не существует растворителей, прозрачных во всей ИК области. В результате ИК-спектры растворов являются суммарными спектрами, содержащими как полосы растворенного ве-

щества, так и растворителя. Поэтому при отнесении полос спектр растворителя вычитается.

Аналогично для ИК-спектров органических соединений, измеренных в виде суспензии в вазелиновом масле, следует исключить полосы поглощения, принадлежащие вазелиновому маслу – 2900 – 2800, 1460, 1380 см^{-1} (см. рис.). И только съемка спектра в таблетках бромида калия, который не поглощает инфракрасное излучение, или в виде жидких и твердых пленок дает возможность получить полный спектр соединения, свободный от влияния среды.

Условия снятия ИК-спектров также влияют на характеристики полос поглощения соединений, содержащих функциональные группы, способные к образованию *водородных связей* (ОН, NH_2 , ООН и др.). Полосы валентных колебаний этих ассоциированных групп в ИК-спектрах, снятых в концентрированных растворах, в вазелиновом масле, в таблетках КВг и в пленках, обычно смещены в низкочастотную область, и значительно уширены по сравнению с острыми пиками неассоциированных групп, которые проявляются при спектроскопировании в разбавленных растворах и в парах. Отдельные полосы могут перекрываться, а также смещаться за пределы указанных табличных частот, не только под влиянием растворителей, но и за счет электронных эффектов соседних групп.

Определение структуры соединений по ИК-спектру без привлечения других данных возможно в случае относительно простых соединений или при наличии эталонных ИК-спектров. Обычно же с помощью ИК-спектроскопии устанавливается наличие отдельных элементов структуры.

Идентификация соединений

Для идентификации с применением ИК-спектроскопии на первом этапе освоения этого метода методом наблюдения были обнаружены две важные закономерности:

1. Конкретное вещество, полученное различными способами и в различное время при одинаковых условиях имеет один и тот же спектр.

2. Кроме того, до сих пор не встречалось двух веществ различного строения, которые имели бы одинаковый ИК-спектр (хотя

бы области отпечатков пальцев), т.е. нет двух веществ с совершенно одинаковым ИК-спектром.

На этом основан наиболее надежный метод идентификации органических соединений.

Определение структуры соединений

Установить структуру органического соединения методом ИК-спектроскопии, за редким исключением, невозможно по той причине, что этот метод информирует о функциональных группах, но практически не дает сведений о скелете молекулы, особенно если последний алифатический.

Метод ИК-спектроскопии в отличие от ЯМР-спектроскопии не дает информации о связях между отдельными частями молекулы. Поэтому практически не удастся воссоздать структуру полностью, чаще всего удастся установить лишь функциональные группы.

При расшифровке ИК-спектра анализ следует начинать в области **валентных колебаний** функциональных групп (т.е. с больших волновых чисел). Открыв группу в области функциональных частот, подтвердить ее существование наличием соответствующих **деформационных колебаний**.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 3.1. *Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре ацетофенона $C_6H_5COCH_3$ (рис. 3.5.) к колебаниям соответствующих функциональных групп и структурных фрагментов.*

Решение. Задача состоит в обнаружении в ИК-спектре характеристических полос, обусловленных колебаниями отдельных связей групп атомов в молекуле ацетофенона. Пользуясь табл. 3.1-3.2, в молекуле ацетофенона выделяют связи, которые дают в ИК-спектре характеристические полосы, а именно: $C_{ar}-H$, C_{sp}^3-H , $C_{ar}-C_{ar}$, $C=O$, и находят диапазоны частот колебаний.

Связь	Частоты колебаний, см ⁻¹	
	Валентных	Деформационных
1	2	3
C _{ар} -H	3100-3000	~750, ~700
C _{sp} ³ -H	296-2853	1470-1430 (δ _{ас}) 1380-1360 (δ _с)
1	2	3
C _{ар} -C _{ар}	~1600, ~1580 ~1500, ~1450	-
C=O	1700-1680	-

Далее сравнивают положение теоретически предположенных полос с ИК-спектром ацетофенона (рис. 3.5), начиная с высокочастотной области (3700 – 2500 см⁻¹). Можно полагать, что полоса 3030 см⁻¹ вызвана валентными колебаниями C_{ар}-H, так как это подтверждается наличием двух полос деформационных колебаний этой же связи (775 и 690 см⁻¹), характерных для монозамещенных производных бензола, и четырех обертонов в области 2000 – 1670 см⁻¹. Интенсивность и число полос, характерных для валентных колебаний кратных связей ароматического кольца, зависят от природы заместителей. В приведенном ИК-спектре колебания связи C_{ар}-C_{ар} представлены в области «двойных связей» тремя полосами: 1600, 1580 и 1450 см⁻¹. Следовательно, в ИК-спектре содержатся все полосы, характерные для монозамещенного бензольного кольца.

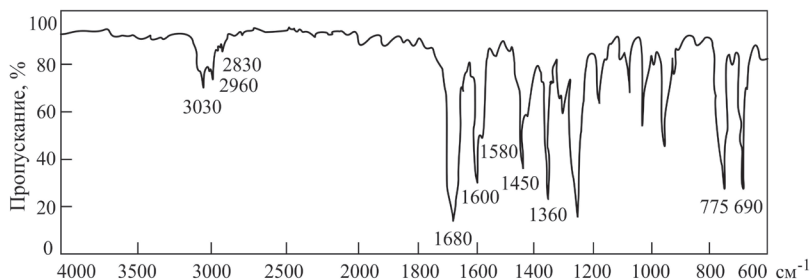


Рис. 3.5. ИК-спектр ацетофенона (жидкая пленка)

Полосы 2960 и 2830 см^{-1} можно считать результатом асимметричных валентных колебаний связей $\text{C}_{\text{сп}}^3\text{-H}$ в метильной группе. Соответствующие им деформационные колебания проявляются в виде двух полос при 1430 и 1360 см^{-1} .

Интенсивная и потому легко узнаваемая полоса 1680 см^{-1} является полосой валентных колебаний группы C=O (карбонильная полоса). Она характеристична по положению и чувствительна к взаимному влиянию атомов. В данном случае за счет π, π -сопряжения карбонильной группы и бензольного кольца увеличивается длина связи C=O , и поэтому уменьшается частота ее валентных колебаний по сравнению с алифатическими кетонами.

Задача 3.2. *Из смеси, полученной в результате щелочного гидролиза спермацета, выделено низкоплавкое вещество состава $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$. Выскажите предположение о структуре соединения по его ИК-спектру (рис. 3.6).*

Решение. Полоса 3450 см^{-1} в высокочастотной области спектра может быть обусловлена валентными колебаниями связей N-H или O-H . В составе соединения отсутствует атом азота, поэтому данную полосу можно отнести к валентным колебаниям OH -группы, связанной водородной связью. Наличие в молекуле гидрок-сильной группы подтверждается тем, что в области 1200 – 1000 см^{-1} наблюдается широкая полоса валентного колебания связи C-O при 1050 см^{-1} . По данным таблиц 3.1-3.2 эта полоса характерна для колебаний связи C-O в первичных спиртах.

Сложная полоса 2960 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями связей C-H в алкановом фрагменте молекулы. Если это так, то в ИК-спектре должны также проявляться полосы деформационных колебаний этих связей. Две наблюдаемые полосы 1460 и 1380 см^{-1} типичны для спектров алканов и обусловлены асимметричными и симметричными деформационными колебаниями связей C-H в группах CH_3 и CH_2 . Полоса слабой интенсивности 720 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям метиленовой группы.

Таким образом, можно считать, что представленный на рис. 3.6 ИК-спектр принадлежит первичному алифатическому спирту.

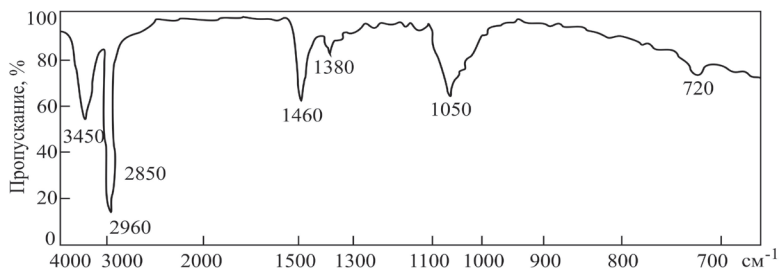


Рис. 3.6. ИК-спектр соединения $C_6H_{34}O$ (жидкая пленка)

Задача 3.3. Соединение с *брутто-формулой* $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ имеет спектр (KBr), который содержит следующие полосы: 3485, 3356, 1616, 1510 с, 1335 с, 1140, 890, 792 ш, 740 $см^{-1}$. Определить функциональные группы.

Решение. Вначале проводим отнесение полос:

Функции	ν_{asNH_2}	ν_{sNH_2}	δ_{NH_2} , плоские	ν_{asNO_2}	ν_{sNO_2}	$\delta_{CH(Ar)}$, δ_{NO_2}	δ_{NH_2} , неп- плоские	$\delta_{CH(Ar)}$, δ_{NO_2}
ν , $см^{-1}$	3485	3356	1616	1510	1335	890	792	740

Необходимо обратить внимание на состояние вещества: спектр снят в таблетках KBr, т.е. в твердом состоянии. Следовательно, если есть группы, способные к образованию водородной связи, то они эту связь образуют. Наблюдаются две полосы (3485 и 3356 $см^{-1}$, табл. 2.1-2.2.) в области колебаний NH- и OH-групп, причем полосы узкие. На основании этого можно утверждать, что колебаний OH-группы нет, а две полосы принадлежат к антисимметричным и симметричным колебаниям группы NH_2 , причем частоты сдвинуты в меньшую сторону за счет образования водородной связи. Из таблиц также находим, что группа NH_2 (первичная) должна иметь также деформационные колебания в области 1650 – 1590 (1616) $см^{-1}$ и 900 – 650 (792) $см^{-1}$, что наблюдается в спектре.

Теперь остается определить, в какие группы входит 1 атом азота и 2 атома кислорода. В спектре наблюдается 2 полосы (наиболее интенсивны) при 1510 и 1335 $см^{-1}$; они принадлежат группе NO_2 , связанной с ароматическим кольцом (асимметричные – 1550 –

1500 см^{-1} , симметричные – 1365 – 1335 см^{-1}). Положение же заместителей в кольце определить нельзя вследствие того, что δ_{CH} кольца и δ_{NO_2} перекрываются.

Задача 3.4. В спектре соединения с формулой $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ (KBr) наблюдаются следующие полосы: 3226, 3050, 2941, 1660, 1618, 1545, 1447, 1380, 990, 955, 810, 720 см^{-1} . Определите структуру соединения.

Решение. Отнесение полос:

Функции	N-H, Вторичный амид.	$=\text{CH}_2$ (ν_{as}), винил	CH_3 или CH_2	$\text{C}=\text{O}$, амид I	$\text{C}=\text{C}$	N-H (δ), амид II	CH_3 (ν_{as})	CH_3 (ν_{s})	$=\text{CH}_2$ (δ), винил	Амид (δ)
ν , см^{-1}	3226	3050	2941	1660	1618	1545	1447	1380	990	720

Полоса валентных колебаний при 3226 см^{-1} узкая и поэтому не может принадлежать OH-группе, но может относиться к вторичной аминогруппе N-H (одна полоса). Однако по частоте она необычно низкая (больше 3300 см^{-1} для вторичных аминов). Поэтому искать ее следует в разделе для амидов. Определяем, что она принадлежит вторичному амиду, связанному водородной связью (3320 – 3140 см^{-1}). Деформационные колебания 1545 см^{-1} (1570 – 1515 см^{-1}) и 720 см^{-1} (770 – 620 см^{-1}) свидетельствуют о вторичной природе амида.

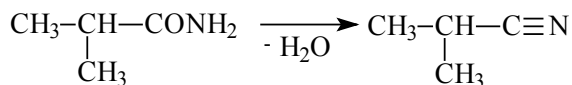
Колебания $\text{C}=\text{O}$ приписываем полосе 1660 см^{-1} (1680 – 1630 см^{-1}). Брутто-формула соединения показывает, что кроме $\text{C}=\text{O}$ должна быть еще одна двойная (т.е. $\text{C}=\text{C}$) связь, что подтверждается полосой 1618 см^{-1} , а также наличием группировки $=\text{CH}_2$ (3050 см^{-1} - ν_{as} , 990 см^{-1} - δ).

Полосы 1447 и 1380 см^{-1} соответствуют группе CH_3 . В результате анализа соединению можно приписать формулы:



Можно предположить и другие структуры. Данный пример показывает, что при помощи ИК спектроскопии можно определить функциональные группы, скелет молекулы обычно установить нельзя.

Задача 3.5. *Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за протеканием реакции каталитической дегидратации амида 2-метилпропановой (изомасляной) кислоты в ее нитрил:*



Решение. С помощью метода ИК-спектроскопии можно осуществить контроль за ходом реакции путем отбора проб или непрерывного наблюдения. Для этого следует выбрать характеристические полосы поглощения, являющиеся индивидуальными для исходного и конечного соединений, и фиксировать их изменение. За протеканием реакции, приведенной в условии задачи, можно следить по постепенному исчезновению двух полос поглощения аминогруппы – 3350 и 3170 см⁻¹ (асимметричные и симметричные валентные колебания NH-связи амида) и полосы карбонильной группы 1640 см⁻¹ (валентные колебания C=O-связи), а также по возрастанию полосы поглощения цианогруппы в нитриле – 2260 см⁻¹ (валентные колебания C≡N).

Таблицы по ИК-спектроскопии

Таблица 3.1.

Валентные колебания основных функциональных групп

Функция	Волновое число, см ⁻¹	Функция	Волновое число, см ⁻¹
1	2	3	4
-O-H*	3600-2800	-C≡N	2300-2000
-N-H	3500-3300	-C≡C-	2300-2000
≡C-H	3300±10	C=C=C	1970-1950 *** 1060, сл.
=C-H	3100-3010		
-C-H	3000-2800	N=C=O	2275-2240
В том числе:		C=O	1900-1580
CH ₃ **	2975-2950	C=C	1680-1500
	2885-2860	C=N	

1	2	3	4
CH₂	2940-2915 2870-2845	Ароматические C=C	1660±25 1580±10 1500±25 1450±10
CH	2900-2875		
CH в O=CH альдегида	2900-2820 2775-2700		
-S-H	2600-2550	N=O	1680-1430
C-O	1250-1000, с.	NO₂	1650-1500 1390-1250
N-O в N-оксиде: алифатические ароматические	970-950 1300-1200	SO₂	1350-1300 1160-1120
		S=O	1060-1040

* В карбоновых кислотах колебания O-H, валентные:
мономер (3525±25 ср.), димер (3300-2500, ш, расщепляется на несколько полос). Деформационные колебания для любой формы: 955-890, ш.

** В CH₃-O оба колебания снижены на 50 см⁻¹, в CH₃-N ν_s – 2820 – 2760 см⁻¹

*** Расщепляется при концевом положении

Сокращения: с.- сильная, ср.- средняя, сл.- слабая, пер.- переменная, ш.- широкая, у.- узкая, об.- обертон, х.- характерная.

Таблица 3.2.

Поглощение функциональными группами

Группа, тип колебания	См ⁻¹	Группа, тип колебания	См ⁻¹
1	2	3	4
А. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ХРОМОФОРЫ			
1. Валентные колебания C-H (ν)			
а) Алкены			
RCH=CH ₂	ν _{CH} 3040-3010, ср. ν _{as CH₂} 3095-3010, ср. ν _{s CH₂} 2975, ср.	R ₂ C=CH ₂	3095-3075, ср.
		RCH=CHR	3040-3010, ср.
		R ₂ C=CHR	3040-3010, ср.
б) Ароматические углеводороды	3050±30	в) Фуран, тиюфен	3170-3060

1	2	3	4
2. Деформационные колебания (δ)			
а) Алканы			
CH	1340, сл.	C(CH ₃) ₂	1175-1165, с.
CH ₂	1485-1445, ср.		1170-1140, с. 840-790, с.
CH ₃	1470-1430, ср. 1380-1370, с.	C(CH ₃) ₃	1395-1385, ср. 1365, с.
C(CH ₃) ₂	1385-1380, с. 1370-1365, с.		1235-1245, с. 1250-1200, с.
б) Алкены			
RCH=CH ₂	1800-1850, об, сл. 1420-1410, с. 995-985, с. 915-905, с.	R ₂ C=CH ₂	1420-1410,с. 895-885, с.
		RCH=CHR, цис.	~690, с.
		RCH=CHR, транс.	1310-1295, ср. 970-960, с.
R ₂ C=CHR	840-790, с.		
в) Алкины	~630, с.		
г) Ароматические соединения			
Бензол: соседние атомы водорода		Фуран	1030-1015 885-870, с,х. 800-740, ш.
Пять	750±20, с. 700±10, с.		
Четыре	750±20, с.	Тиофен	~1040 750-690, с.
Три	780±30, ср. 700±20, пер.		
Два	830±30, пер.	Пиридин	~1200, с. 1100-1000, с. 900-670 710
один	880±20, пер.		
3. Валентные колебания кратных связей C-C			
а) Алкены			
Несопряженные	1680-1620, пер.	R ₂ C=CHR	~1669,р.
RCH=CH ₂	~1645, ср.	C=C-C=O	1660-1580, с.
Дизамещенные цис.	~1658, ср.	Диены	~1650, сл. ~1600, сл.
Дизамещенные транс.	~1675, ср.		

1	2	3	4
Дизамещенные гем.	~1653, ср.	C=C-Ar	~1625, с.
б) Алкины			
RC≡CH	2140-2100, ср.	Составные частоты	1660-1640
RC≡CR	2260-2190, пер., сл.		
в) Гетероциклы			
Фуран	~1565 ~1500	Пиридины, хинолины	1650-1580, ср.
Тиофен	~1520		1580-1550, сл.
Пирролы	~1565, пер. 1500, пер	Пиримидины	1510-1480, ср. 1580-1520, ср.
Б. КАРБОНИЛЬНЫЙ ХРОМОФОР			
1. Кетоны			
а. Насыщенные ациклические	1725-1705, с.	г) Арильные	1700-1680, с.
		д) Диарильные	1670-1660, с.
б. Насыщенные циклические		е) α-Дикетоны	1730-1710,с.
n≥6	1725-1705, с.	ж. β-Дикетоны (енол)	1640-1540, с.
n=5	1750-1740, с.		
в. α, β- Ненасы- щенные, ацикли- ческие	1685-1665, с.	з. 1,4-Хиноны	1690-1660, с.
		и. Кетены	~2150, с.
2. Альдегиды			
а. Насыщенные	1740-1720, с.	в. Ароматические	1715-1695, с.
б. α, β-Ненасы- щенные	1705-1680, с.		
3. Сложные эфиры			
а. Насыщенные, ациклические	1750-1735, с.	α, β- Ненасыщенные	
		δ-лактоны	1730-1717, с.
б. Насыщенные циклические		γ- лактоны	1760-1740, с.
δ-лактоны	1750-1735, с.	β, γ- Ненасыщенные	
γ- лактоны	1780-1760, с.	γ- лактоны	~1880, с.
β- лактоны	~1820, с.	г. α-Кетоэфиры	1755-1740, с.
в. Ненасыщенные		д. β-Кетоэфиры (енол)	~1650, с.
виниловые эфиры	1800-1770, с.		
α, β- Ненасы-щен- ные и арильные	1730-1717, с.	е. Карбонаты	1780-1740, с

1	2	3	4
4. Карбоновые кислоты			
а. Насыщенные	1725-1700, с.	в. Ароматические	1700-1680, с.
б. α , β -Ненасыщенные	1715-1690, с.	г. $R-CO_2^-$	1610-1550, с. 1400-1300, с.
1	1850-1800, с. 1790-1740, с.	в. 5-членные, насыщенные циклы	1870-1820, с. 1800-1750, с.
б. α , β - Ненасыщ ацикл., аромат.	1830-1780, с. 1770-1720, с.	г. 5-членные, α , β - ненасыщен.	1850-1800, с. 1830-1780, с.
6. Галогенангидриды			
а. $R-COF$	~1850, с.	в. $R-COBr$	~1810, с.
б. $R-COCl$	~1795, с.		
В. СМЕШАННЫЕ ХРОМОФОРНЫЕ ГРУППЫ			
I. Амиды			
1. Валентные N-H колебания			
а) Первичные, свободные	3500, ср. 3400, ср.	б) Вторичные свободные	3430, ср.
Связан. водо-родной связью	3350, ср. 3180, ср.	связанные	3320-3140, ср.
2. Валентные C=O колебания			
а) Первичные амиды		в) Третичные амиды	
твердые, конц. растворы	~1650, с.	Любое состояние	1670-1630, с.
		г) лактамы, разб. раствор	
Раз. растворы	~1690, с.	δ	1680, с.
б) Втор. амиды (амиды I)		γ	1700, с.
твердые, конц. растворы	1680-1630, с.	β	1730, с.
Раз. растворы	1700-1670, с.		
1. Деформационные N-H колебания			
а) Первичные амиды		б) Вторичные амиды	
Разбав. растворы	1620-1590, с.	колебание амиды II	
Твердые	1650-1620, с.	Разбав. растворы	1550-1510, с.
Любое состояние	1420-1400, с.	Твердые	1570-1515, ср.
		колебание амиды III	
		Любое состояние	1305-1200, ср.
		Другие колебания	770-620, ср. 630-530, с.

1		3	4
II. Спирты, фенолы			
1. Валентные O-H колебания			
а) Мономер	3650-3590, у. пер.	г) Внутримолекулярная H-связь	
б) Димер	3550-3450, пер.	Один мостик	3570-3450, у. пер.
в) Полимер	3400-3200, с.ш.	Хелаты	3200-2500, у. с.
2. Деформационные C-H колебания			
а) Спирты		б) Фенолы	1410-1310, с.ш.
Первичные	1350-1260, с. ш.		
Вторичные	1350-1260, с.ш.		
Третичные	1410-1310, с.ш.		
III. Амиды			
1. Валентные N-H колебания			
а) Свободные группы		Втор. NH	3500-3310, ср.
Первич.-NH ₂	3500, ср.	б) Имины	3400-3300, ср.
	3400, ср.	в) Соли аминов	3130-3030, ср.
2. Деформационные плоские N-H колебания			
а) Первичные	1650-1590, с.	в) Соли аминов	1600-1575,с. ~1500
б) Вторичные	1650-1500, сл.		
3. Деформационные неплоские N-H колебания			
Первичные	900-650, с.ш.		
4. Колебания C- N			
а) Ароматические		б) Алифатич.	1212-1020 ~1410
Первичные	1340-1250, с.		
Вторичные	1350-1280, с.		
Третичные	1360-1310, с.		
IV. НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ			
1. Валентные колебания			
а) нитрилы R-C≡N		е) Колебания C-NO ₂ (нитросоединения)	
Насыщенные	2260-2240, ср.	Насыщенные	1570-1550, с. 1380-1370, с.
Непр. и арильные	2240-2215, ср.		
б) Группы C= NX в иминах (X=H) и оксимах (X=OH)		Ароматические	1550-1510, с. 1365-1335, с.
Насыщенные	1690-1640, пер.		
1	2	3	4

1	2	3	4
в) Группа –N=N- в азо- соединениях	1630-1575, пер.		
		ж) Колебания – N=O	
		нитрозосоединен.	1600-1500, с.
г) Диимины (-N=C=N)	2155-2130, с.	нитриты (RO-N=O)	1680-1650, с. 1625-1610, с.
д) Азиды (-N ₃)	2160-2120, с. 1340-1180, сл.		
2. Деформационные колебания			
а) Колебания C- NO ₂		б) нитриты (RO-N=O)	850-750, с. 690-565, с.
Насыщенные	920-830, с.		
Арильные	860-840, с. ~750, с.		
V. ГАЛОИД ПРОИЗВОДНЫЕ			
1. Валентные колебания			
Продолжение таблицы 3.2			
1	2	3	4
C-F	1400-1000, с.	C-Br	600-500, с.
C-Cl	800-600, с.	C-I	~500, с.
VI. Соединения содержащие серу			
1. Валентные колебания			
а) Группы C-S	1200-1050, с.		
б) Группы S=O			
Сульфоксиды R- SO- R	1070-1030, с.	Сульфонамиды R ₂ SO ₂ , NH ₂	1350-1300, с. 1180-1140, с.
Сульфоны R ₂ , SO ₂	1350-1300, с. 1160-1140, с.	Сульфоновые кислоты R- SO ₂ -OH	1210-1150,с. 1060-1030,с.
Сульфохлориды R ₂ , SO ₂ Cl	1370-1340, с. 1185-1165, с.		
2. Деформационные колебания			
Сульфоновые кис- лоты R- SO ₂ -OH	~650, с.		

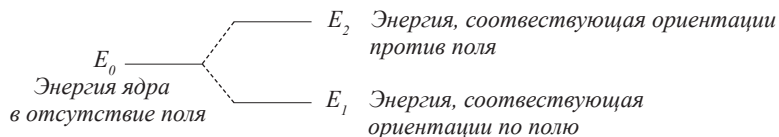
4

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, обусловленное переориентацией магнитных моментов атомных ядер. Кроме массового числа M и заряда Z , ядра атомов имеют еще одну важную характеристику – магнитный момент μ . Не имеют магнитных моментов ($\mu = 0$) только такие ядра, у которых M и Z – четные. В их состав входит четное число протонов и нейтронов (12 C, 16 O, 28 Si, 32 S и др.). Эти ядра нельзя исследовать методом ЯМР. Все другие ядра (118 стабильных изотопов 104 известных химических элементов Периодической системы) имеют магнитные моменты, и для них можно наблюдать ЯМР. Эти магнитные ядра различаются по величине магнитных моментов и по значению ядерного спина I . Простейшее ядро, обладающее магнитным моментом – это протон, ядро атома водорода ^1H .

При помещении вещества в сильное магнитное поле H_0 такие ядра ориентируются вдоль силовых линий поля с небольшим преобладанием ориентации по направлению поля. Если перпендикулярно силовым линиям поля H_0 подействовать относительно слабым переменным магнитным полем радиочастотной области (40-500 МГц), то при определенной частоте ν наблюдается явление резонанса, выражающееся в переориентации спинов ядер. Поглощение энергии поля регистрируется в виде резонансного пика.

Ядра со спином $\frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) во внешнем магнитном поле могут находиться в двух энергетических состояниях ($2 \cdot \frac{1}{2} + 1$), соответствующих ориентации магнитного момента μ параллельно приложенному полю H_0 (по полю, магнитное квантовое число $m = +\frac{1}{2}$) и антипараллельно H_0 (против поля, магнитное квантовое число $m = -\frac{1}{2}$):



Расстояние между этими энергетическими уровнями зависит от величины магнитного момента ядра и напряженности приложенного магнитного поля:

$$\Delta E = 2\mu \cdot H_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

где γ – гиромагнитное соотношение, характеризующий данный вид ядер.

Согласно соотношению Бора, $\Delta E = h\nu$, следовательно,

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

Это соотношение является основным уравнением ядерного магнитного резонанса. Таким образом, для наблюдения ядерного магнитного резонанса необходимо поместить образец в сильное однородное магнитное поле H_0 и подействовать на него излучением с частотой ν , удовлетворяющей этому уравнению. При этих условиях будут происходить переходы с одного ядерного магнитного уровня на другой.

В органической химии наиболее широко применяется ядерный магнитный резонанс на протонах – **протонный магнитный резонанс (ПМР)**.

4.1. ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Основные характеристики спектра ПМР

Химический сдвиг. В зависимости от строения молекулы органического соединения содержащиеся в ней атомы водорода могут несколько отличаться по магнитному окружению их ядер вследствие экранирования валентными электронами соседних атомов при действии внешнего магнитного поля. Этот эффект, называемый *эффектом экранирования*, различен в зависимости от положения протона в молекуле, и поэтому резонансный сигнал протона каждого типа наблюдается при различных напряженностях магнитного поля (в противном случае все протоны резонировали бы при одной частоте). Разность между резонансными частотами определенного сигнала и сигнала какого-либо стандартного вещества называется *химическим сдвигом*.

В спектроскопии ПМР стандартом, как правило, служит *тетраметилсилан (ТМС)* $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, положение сигнала протонов которого принимается за нулевую точку отсчета. ТМС используется потому, что это одна из наиболее сильно экранированных молекул, а все ее протоны эквивалентны. Поэтому эта молекула должна проявиться в спектре как единственный пик, который может потом быть использован для задания точки отсчета в спектре. Сигналы ПМР исследуемого вещества в спектре проявляются слева от сигнала ТМС.

На шкале химических сдвигов, или δ -шкале, место положения сигнала ТМС принимают за 0 м. д. и обозначают его в правой части шкалы. Относительно большим значениям величины δ соответствует область *слабого магнитного поля*, и наоборот, малым значениям этой величины — *область сильного магнитного поля*. Каждый тип протонов дает сигналы в определенном интервале шкалы, что позволяет проводить идентификацию органических соединений.

Магнитное экранирование протона зависит от многих факторов, поэтому трудно установить строгую зависимость между положением протона в молекуле и его химическим сдвигом. Тем не менее, эмпирически эту взаимосвязь оценить можно. За основной фактор в этом случае принимается *электронная плотность* вокруг рассматриваемого протона: чем она выше, тем более экра-

нирован протон электронами и тем в более сильном поле появится резонансный сигнал.

И наоборот, чем больше электронная плотность смещена от протона, например под действием электроноакцепторных атомов и групп, т. е. чем больше протон *дезэкранирован*, тем в более слабом поле появится сигнал. Так, протоны метильных групп ацетона под влиянием расположенной рядом карбонильной группы имеют химический сдвиг 2,1 м. д., протоны дихлорметана и хлороформа, благодаря электроотрицательности атомов хлора, дают резонансные сигналы в еще более слабом поле (соответственно 5,3 и 7,3 м. д.) и т. д.

На рис. 4.1 приведены химические сдвиги протонов, входящих в различные фрагменты молекул.

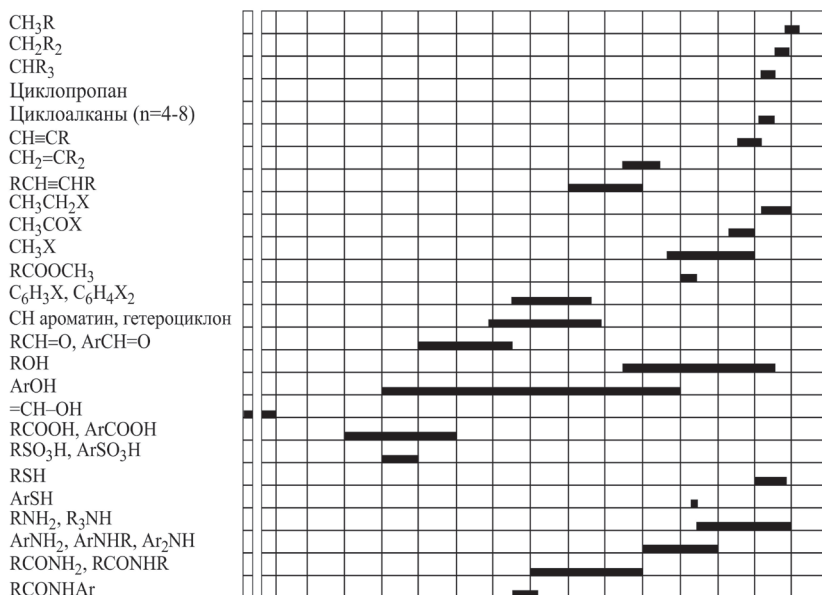


Рис. 4.1. Диапазоны химических сдвигов протонов в спектрах ПМР

Протоны **алканов** резонируют в наиболее сильном поле (0,8 – 1,8 м. д.). Деэкринирование протонов группы CH₃, непосредственно связанной с электроноакцепторными заместителями (атомами галогенов, N- и O-содержащими группами), проявляется хи-

мическими сдвигами в более слабом поле (2,0 – 4,3 м. д.). Однако эти же электроноакцепторные группировки, удаленные от группы CH_3 еще на одну σ -связь, вызывают меньшее дезэкранирование (химические сдвиги в области 1,0 – 1,8 м. д.). Сильно дезэкранированы протоны, находящиеся *при атомах углерода с двойными связями* $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, а также протоны ароматических циклов.

Резонанс *ароматических протонов* имеет свои особенности. В этом случае внешнее магнитное поле H_0 индуцирует в π -электронной системе, например в молекуле бензола, кольцевой ток. Этот ток, в свою очередь, возбуждает вблизи протонов магнитное поле, усиливающее прилагаемое поле снаружи кольца, происходит дезэкранирование протонов, и поэтому для достижения резонанса необходимо более слабое поле H_0 , в результате чего протоны дают резонансный сигнал в области более слабого поля (7,3 м. д.).

Сильное дезэкранирование вследствие полярности связи О-Н наблюдается для протонов *карбоновых и сульфоновых кислот*, что характеризуется химическими сдвигами в области 10-13 м. д. Однако это не означает, что в очень слабом поле резонируют только протоны кислотных групп. Так, в *альдегидах*, проявляющих очень слабые кислотные свойства, высокие значения химического сдвига протона группы $\text{CH}=\text{O}$ (8,5—11 м. д.) объясняются дезэкранированием.

Особую группу образуют сигналы протонов, связанных с гетероатомами (O, N, S), т. е. *протонов гидроксильных групп спиртов и фенолов, меркаптогруппы тиолов, а также групп NH_3 и NH аминов и амидов*. Их положение в спектрах ПМР нехарактеристично (весьма широки диапазоны химических сдвигов), что в значительной степени связано с их способностью образовывать водородные связи. Однако эти протоны можно легко идентифицировать по исчезновению их сигнала при съемке спектра в растворе (или с добавлением) тяжелой воды D_2O . В этом случае происходит обмен водорода на дейтерий, как, например, у спиртов:



Таким образом, величина химического сдвига может служить ориентировочной основой для установления структуры отдельных фрагментов молекулы. Особенно ценной является информация об алкильных фрагментах в молекуле, строение которых

другими методами (например, ИК и УФ спектроскопии) определить затруднительно. Метод ПМР дает обширную информацию о структуре неизвестного вещества.

Таблица 4.1.

**Химические сдвиги протонов
при насыщенном атоме углерода***

Группа X	$\text{CH}_3\text{-X}$	$\text{R-CH}_2\text{-X}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-X} \\ \\ \text{H(R)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\ \\ \text{R-CH}_2\text{-C-X} \\ \\ \text{H(R)} \end{array}$
1	2	3	4	5
-H	0,2	0,9	0,9	1,3
-Ar	2,3	2,6	1,2	1,6
-CH=CR ₂	1,7	2,0	1,5	1,0
-C≡CR	1,7	2,1	1,1	1,5
-C≡N	2,0	2,3	1,3	1,6
-CH=O	2,2	2,4	1,1	1,6
-COR	2,1	2,4	1,0	1,5
-COAr	2,5	2,9	1,2	1,6
-COOR	2,1	2,2	1,1	1,7
-I	2,2	3,2	1,8	1,8
-Br	2,7	3,4	1,8	1,9
-Cl	3,0	3,4	1,5	1,8
-F	4,3	4,4	1,4	1,8
-OR	3,4	3,4	1,2	-
-Oar	3,8	3,9	1,3	1,5
-OCOR	3,6	4,1	1,2	1,6
-OCOAr	3,8	4,2	1,5	1,7
-NR ₂	2,3	2,6	1,0	1,4
1	2	3	4	5
-NR ₂	2,8	3,3	1,1	1,5
-NO ₂	4,3	4,4	1,6	2,0
-SR	2,1	2,5	1,2	1,6
-SO ₂ R	2,8	2,9	1,3	1,7

Площадь пика сигнала (очерченная самописцем) – интенсивность сигнала – показывает относительное содержание протонов

каждого вида в молекуле. Это позволяет определить как общее число протонов в молекуле, так и в отдельных структурных фрагментах.

Современные спектрометры ЯМР снабжены интегрирующим устройством, записывающим интенсивность сигналов в виде ступенчатой линии, как показано на рис. 4.2. В данном спектре уксусной кислоты наблюдается два сигнала – один (2,07 м.д.) принадлежит протонам группы CH_3 , другой (11,5 м. д.) – сильно дезэкранированному протону карбоксильной группы. Высота подъема интегральной кривой соответствует площади каждого пика и показывает, что соотношение резонирующих протонов равно 3 : 1 (хотя это не указывает на число протонов).

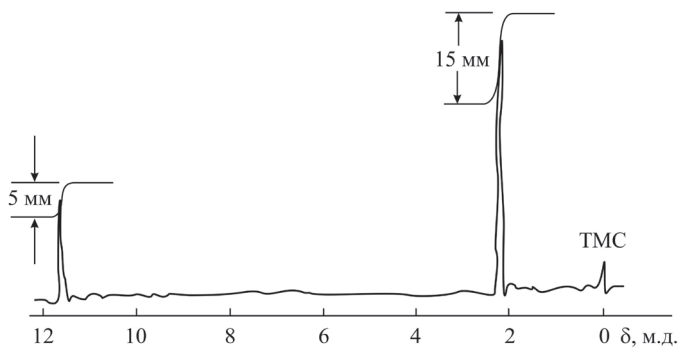


Рис. 4.2. Спектр ПМР уксусной кислоты с приведением интегральной интенсивности сигналов

Спин-спиновое взаимодействие. Картина спектра ПМР усложняется, если у соседних атомов углерода находятся неэквивалентные атомы водорода, хотя именно такое усложнение делает спектр более информативным для решения многих структурных задач.

Расщепление сигнала на несколько пиков свидетельствует о взаимодействии рассматриваемого протона с другими неэквивалентными протонами (с разным окружением) или некоторыми другими ядрами с нечетными массовыми числами (^{19}F , ^{31}P и др.).

В спектре фрагмента молекулы CH_a-CH_b с двумя неэквивалентными атомами водорода H_a и H_b , химические сдвиги которых

заметно отличаются, на протон H_a влияет магнитное поле, наведенное H_b за счет циркуляции его электронов. Это наведенное поле может быть направлено либо вдоль приложенного поля, либо против него. В результате этого протон H_a оказывается в двух различных полях, одно из которых несколько больше H_a , а другое — меньше H_a . Следствием этого является расщепление сигнала протона H_a на две линии, или дублет. Аналогичное расщепление наблюдается и для протона H_b .

Следовательно, спектр будет содержать не одиночные пики (синглеты) протонов H_a и H_b , а два дублета сигналов (рис. 3.3):

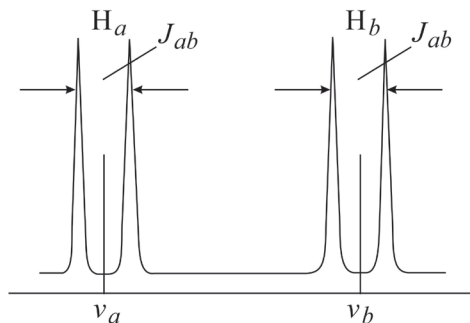


Рис. 3.3. Спин-спиновое взаимодействие протонов H_a и H_b системы AX

Влияние на магнитное экранирование протона другого неэквивалентного протона через валентные электроны называется **спин-спиновым взаимодействием** (или спин-спиновое расщепление). При удалении протонов друг от друга более чем на три связи этот эффект резко уменьшается.

Число пиков, на которые расщепляется сигнал от эквивалентных протонов, называют **мультиплетностью**.

Расстояние между линиями в расщепленном сигнале называется **константой спин-спинового взаимодействия (КССВ)**, которая обозначается буквой J с подстрочными индексами расщепляемых протонов (например, J_{ab}) и измеряется в герцах, а не в миллионных долях. Величина константы J , в отличие от химического сдвига, не зависит от напряженности приложенного поля H_0 , а определяется структурой молекулы.

Это обстоятельство очень важно, поскольку позволяет различать два отдельных синглета от сигнала в виде дублета. Для этого необходимо записать спектры при различных радиочастотах. Если интервал в герцах между пиками пропорционально изменится, значит, эти пики принадлежат разным синглетам, т. е. двум разным протонам, а не дублету одного протона.

В простых случаях пользуются правилом: мультиплетность сигнала от эквивалентных протонов равна $n + 1$, где n – число протонов, находящихся при соседних атомах углерода. Такие протоны вида $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, разделенные тремя связями, называют *вицинальными протонами*. По мультиплетности сигнала можно судить о числе протонов, вицинальных по отношению к протонам, ответственным за конкретный сигнал.

В простейшей спин-спиновой системе $> \text{CH}-\text{CH} <$ рядом с протоном H^1 находится протон H^2 , имеющий равновероятно спин $-1/2$ или $+1/2$. Следовательно половина протонов H^1 будет иметь одно магнитное экранирование, а вторая половина – другое. Соответственно резонанс для одной половины протонов H^1 , находящейся под воздействием H^2 со спином $-1/2$, пройдет при иной частоте поля, нежели резонанс у другой половины, на которую воздействует протон H^2 со спином $+1/2$. Следовательно сигнал от протона H^1 расщепится на два компонента равной интенсивности, т.е. превратится в *дублет*. Аналогично, расщепление в дублет будет наблюдаться для H^2 , рядом с которым равновероятно могут находиться протон H^1 .

В системе $> \text{CH}-\text{CH}_2-$ каждый из эквивалентных протонов H^2 метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) находится в соседнем положении с протоном H^1 , который равновероятно имеет спин $-1/2$ или $+1/2$. По аналогии с вышеописанной системой сигнал от протонов метиленовой группы будет представлять собой дублет. Поскольку протоны H^2 также равновероятно имеют спин $-1/2$ или $+1/2$, для протона H^1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов H^2 :

$$\begin{array}{ccc} -1/2; -1/2 & -1/2; +1/2 & +1/2; +1/2 \\ & +1/2; -1/2 & \end{array}$$

Комбинации $-1/2; +1/2$ и $+1/2; -1/2$ эквивалентны по образуемому магнитному полю. Следовательно, сигнал от протона H^1

расщепится на три компонента с соотношением интенсивностей: 1 : 2 : 1, т.е. будет иметь форму *триплета*.

В системе $> \text{CH}-\text{CH}_3$ по аналогии, сигнал от трех протонов метильной группы ($-\text{CH}_3$) будет представлять собой дублет. Для протона H^1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов H^2 :

$$\begin{array}{cccc} -1/2; -1/2; -1/2 & -1/2; -1/2; +1/2 & -1/2; +1/2; +1/2 & +1/2; +1/2; +1/2 \\ & -1/2; +1/2; -1/2 & +1/2; -1/2; +1/2 & \\ & +1/2; -1/2; -1/2 & -1/2; -1/2; +1/2 & \end{array}$$

Следовательно, сигнал протона H^1 расщепится на четыре компонента с соотношением интенсивностей: 1 : 3 : 3 : 1, т.е. будет представлять собой *квадруплет*.

В системе $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ каждый из протонов H^2 метильной группы ($-\text{CH}_3$) имеет у соседнего атома углерода два протона H^1 метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$), которые могут иметь комбинацию спинов, описанную выше:

$$\begin{array}{ccc} -1/2; -1/2 & -1/2; +1/2 & +1/2; +1/2 \\ & +1/2; -1/2 & \end{array}$$

Протоны H^1 имеют три соседних протона H^2 метильной группы ($-\text{CH}_3$), составляющие комбинацию спинов:

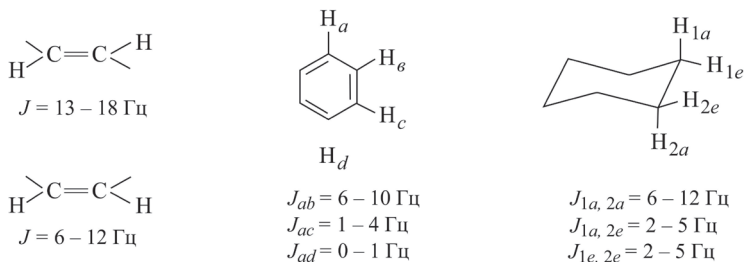
$$\begin{array}{cccc} -1/2; -1/2; -1/2 & -1/2; -1/2; +1/2 & -1/2; +1/2; +1/2 & +1/2; +1/2; +1/2 \\ & -1/2; +1/2; -1/2 & +1/2; -1/2; +1/2 & \\ & +1/2; -1/2; -1/2 & -1/2; -1/2; +1/2 & \end{array}$$

Следовательно, сигнал от метильной группы ($-\text{CH}_3$) в данной системе будет представлять собой *триплет*, а сигнал от метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) – *квадруплет*. Такой набор сигналов является весьма характерным для соединений, содержащих *этильную группу*.

Таким образом, мультиплетность (множественность) сигнала протона несет информацию о том, сколько протонов находится с ним по соседству (а не о том, сколько протонов этот сигнал образуют). Для симметричных мультиплетных сигналов химические сдвиги даются по центру мультиплетов.

Следовательно, спин-спиновое взаимодействие дает дополнительную информацию о строении исследуемого вещества. Причем для каждого типа спин-спиновой системы величина *константы спин-спинового взаимодействия* J примерно постоянна и не зависит от напряженности внешнего поля, поскольку определяется свойствами самих ядер.

Константа спин-спинового взаимодействия. Наряду с химическим сдвигом и мультиплетностью сигнала информацию о строении молекулы дают также константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Значения этих констант варьируют в широких пределах (до 20 Гц) и зависят от магнитных свойств взаимодействующих протонов и их расположения в пространстве. Так, КССВ заметно различаются для протонов при двойной связи *цис*- и *транс*-изомеров алкенов, для *орто*-, *мета*- и *пара*-расположенных протонов в ароматическом ядре, а также для протонов, занимающих экваториальное или аксиальное положение в циклоалканах и родственных им соединениях:



Таким образом, с помощью спектроскопии ПМР **можно установить** пять основных аналитических критериев для определения строения органического соединения:

- число типов неэквивалентных протонов (по общему числу сигналов);
- число протонов каждого типа (по интенсивности сигнала);
- ориентировочное положение протона в составе той или иной группы атомов (по химическому сдвигу);
- число протонов у соседних атомов углерода (по характеру расщепления сигнала);
- особенности пространственного расположения протонов и, следовательно, всей молекулы (по константе спин-спинового расщепления).

Во многих случаях, особенно когда имеются дополнительные сведения, например об элементном составе, или данные других спектральных методов, по спектру ПМР можно полностью установить структуру соединения.

Пример 4.1. 1,1,2-Трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – *метиленовые* (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и *метиновый* (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $\delta(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м. д., как показано на рис. 4.4. Сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три пика (триплет). Воспользуемся правилом: мультиплетность сигнала равна $n + 1$, где n – число вицинальных протонов.

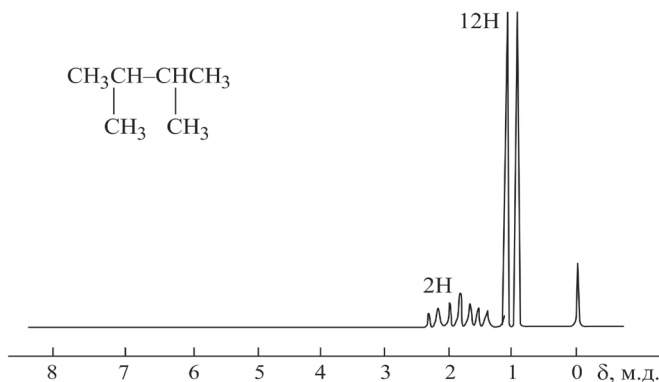


Рис. 4.4. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквивалентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга.

Пример 4.2. Вещество 2,3-диметилбутан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ состоит из двух изопропильных групп. Сигналы эквивалентных протонов четырех CH_3 -групп расщепляются протонами метиновых групп в дублет. В свою очередь сигнал метинового протона расщепляется шестью вицинальными протонами метильных групп в гептет (рис. 4.5).

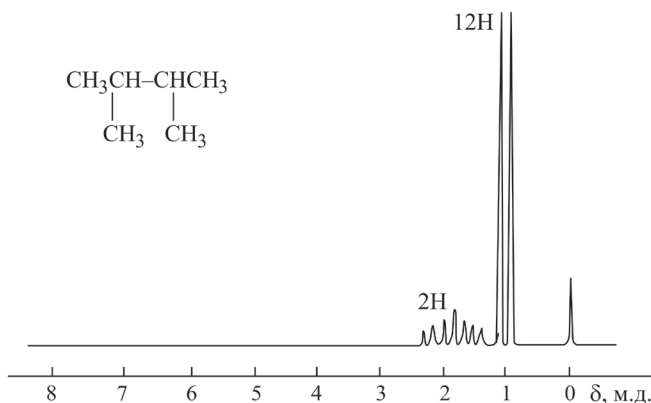


Рис. 4.5. Спектр ПМР 2,3-диметилбутана

Определение структуры по спектрам протонного магнитного резонанса (ПМР)

Решение задачи по установлению структуры вещества осуществляется в два этапа:

- На первом этапе мысленно разлагаем молекулу органического вещества на отдельные структурные элементы, так как каждому сигналу в спектре ПМР соответствует определенная группа. По параметрам сигналов определяется характер группы и ее взаимосвязь с соседними группами. Спектроскопия ПМР как раз и отличается от других спектральных методов тем, что позволяет устанавливать взаимосвязь между отдельными группами.
- На втором этапе по установленным группам мысленно воссоздается структура молекулы, как единого целого. После этого проводится эмпирическая проверка соответствия мысленно созданной структуры молекулы ее реальным свойствам.

Весь ход определения структуры органического соединения можно разбить на семь стадий:

Стадия 1. Определение числа групп сигналов (мультиплетов) по спектру ПМР. Число групп сигналов равно числу неэквивалентных групп протонов в молекуле. Если спектр состоит из

4) если соотношение интенсивностей не соответствует треугольнику Паскаля, то это либо спектр второго порядка, либо наложение двух мультиплетов.

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \eta=0 & & & & & 1 \\
 & \eta=1 & & & & & 1 & 1 \\
 & \eta=2 & & & & & 1 & 2 & 1 \\
 & \eta=3 & & & & & 1 & 3 & 3 & 1 \\
 & \eta=4 & & & & & 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \\
 \eta=5 & & & & & 1 & 5 & 10 & 10 & 5 & 1 \\
 \eta=6 & & & 1 & 6 & 15 & 20 & 15 & 6 & 1
 \end{array}$$

Рис. 4.6. Треугольник Паскаля для спиновой системы AX_n

Стадия 4. Определение числа сигналов в мультиплете и соотношения их интенсивностей для того, чтобы определить соседние группы, с которыми резонирующие протоны вступают в спин-спинового взаимодействия.

Стадия 5. Проведение функционального анализа. На этой стадии заканчивается первый этап расшифровки.

Стадия 6. Построение структурной формулы.

Стадия 7. Проверка соответствия установленной формулы реальному спектру. С этой целью для установленной формулы по аддитивным схемам вычисляем значения химических сдвигов $\delta_{\text{выч}}$. Если вычисленные значения в пределах ошибки эксперимента совпадают с экспериментальными, то найденная формула правильная. Если же не совпадают, то формула неверна и ее надо перестроить. То есть, из нескольких возможных формул выбираем правильную.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 4.1.1. Установить строение вещества, имеющего формулу C_9H_{12} , спектр ПМР которого представлен на рис. 3.7.

Решение: По молекулярной формуле видно, что вещество содержит либо две тройные связи, либо кольцо и три двойные связи. Последнее сочетание может быть только в случае бензольного кольца. В таблицах химических сдвигов наличие бензольного кольца подтверждается химическим сдвигом 7,2 м.д.

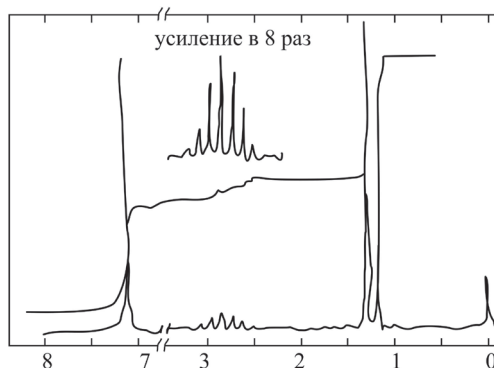


Рис. 4.7. ПМР спектр вещества C_9H_{12} , 20 %-ный раствор в CCl_4

Расшифровку спектра ПМР проводим по стадиям, в ходе чего составляем таблицу:

<i>Стадии</i>							
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>		<i>4, соседи</i>		<i>5</i>	<i>7</i>
Номер	δ	I, мм	n^p_H	$n^c_H + I$	n^c_H	Функции	$\delta_{\text{выч}}$
1	1,25	17	5,7 \approx 6	2	CH	(CH ₃) ₂	1,22
2	2,8	3	1	7	(CH ₃) ₂	CH	2,88
3	7,2	14	4,7 \approx 5	1	-	C ₆ H ₅	

На **3 стадии** для определения в молекуле числа резонирующих протонов n^p_H в отдельных группах интегральные интенсивности (I) делим на наименьшее значение. Полученные величины не всегда целочисленны, т.к. определены с некоторой ошибкой, поэтому полученные цифры округляем до целых величин. Найденные значения суммируем и находим, что сумма всех атомов водорода в молекуле равна 12, т.е. столько, сколько имеется в молекулярной формуле.

На **4 стадии** определяем, что первый сигнал – дублет. Это означает, что рядом с резонирующей группой находится соседняя группа CH (других химических элементов формула не содержит), что вытекает из треугольника Паскаля.

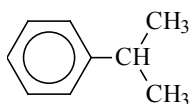
Следующий мультиплет содержит 7 сигналов – рядом с резонирующей группой в соседней группе содержится 6 эквивалентных протонов. Это могут быть только две группы CH₃, связанные с одним атомом углерода – C(CH₃)₂, но не C₆H₅ – здесь на один атом водорода меньше.

Других мультиплетов в спектре нет, только синглет. Таким образом, взаимодействуют только две группы протонов (дают сигналы № 1 и № 2), объединяя которые, получаем группировку – CH(CH₃)₂.

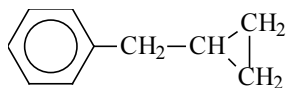
Проведение **5 стадии**:

- первый сигнал принадлежит шести эквивалентным протонам, которые могут находиться в двух группах CH₃, связанных с одним атомом углерода или трех группах CH₂ (-C(CH₂)₃);
- второй сигнал – группе CH;
- третий – однозамещенному бензольному кольцу (δ соответствует формуле C₆H₅R, табл. 3.6.)

На **6 стадии** объединяем все три группы вместе, получая следующие структуры:



А



Б

В формуле Б одна группа CH_2 отличается от двух других и не может дать один и тот же сигнал. Следовательно, в качестве возможной необходимо рассматривать только формулу А.

7 Стадия. По аддитивной схеме (табл. 3.1) рассчитываем $\delta_{\text{выч}}$ для протонов в предлагаемой формуле А:

$$\delta_{\text{выч}}(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,35 = 1,22; \quad \delta_{\text{выч}}(\text{CH}) = 1,55 + 1,33 = 2,88.$$

Как видно, расчетные значения в пределах ошибки эксперимента совпадают с экспериментальными. На этом основании можно сделать вывод, что предложенная формула А и есть реальная структурная формула вещества.

Задача 4.1.2. Соединение содержит С, Н и О: 57,3 % С, 8,7 % Н, остальное – кислород. Определить структуру вещества по спектру (рис. 3.8).

Решение: Определяем содержание кислорода: $100 - (57,3 + 8,7) = 34,0 \%$.

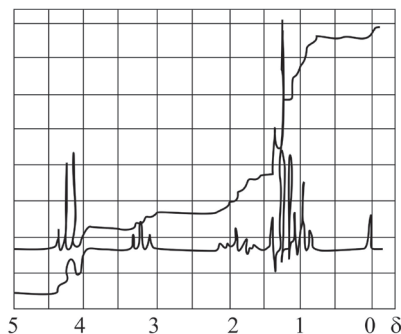


Рис. 4.8. ПМР-спектр вещества задачи 1.2, 20%-ный раствор в CCl_4

Простейшую формулу можно установить по соотношению количества элементов: $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = (57,3/12) : (8,7/1) : (34/16) = 4,775 : 8,7 : 2,125 = 2,25 : 4,09 : 1$.

Если 0,09 по отношению к 4,09 составляет $\approx 2\%$, то 0,25 по отношению к 2,25 составляет уже $\approx 10\%$, т.е. ими пренебречь нельзя. Поэтому, чтобы приведенное соотношение было отношением целых чисел, умножаем все числа на 4, т.е. $n_C : n_H : n_O = 9 : 16,36 : 4$. Следовательно, простейшая формула вещества – $C_9H_{16}O_4$.

Далее решаем структурную задачу, расшифровывая спектр ПМР:

Стадии								
1	2	3		4, соседи		5	7	
№	δ	I, мм	n_H^p	$n_H^c + I$	Сосед.	Функции	$\delta_{\text{выч}}(1)$	$\delta_{\text{выч}}(2)$
1	0,95	7	2,8	3	CH_2	CH_3	0,87	0,87
2	1,25	16	6,4	3	CH_2	$(CH_3)_2$	1,25	1,05
3	1,9	5	2	5	4 H	CH_2	1,82	2,06
4	3,2	2,5	1	3	CH_2	CH	3,65	8,43
5	4,2	10,5	4,2	4	CH_3	$(CH_2)_2$	4,18	2,25

1 и 2 стадии. Четко выделяются три мультиплета (квартет, триплет и квинтет – по мере снижения δ),

далее идет секстет, но интенсивность не соответствует треугольнику Паскаля. Следовательно, последняя группа полос не является секстетом, очевидно, это два триплета (в каждом триплете интегральная интенсивность $\approx 1:2:1$, т.е. соответствует треугольнику Паскаля).

3 стадия. Интегральные интенсивности делим на 2,5, полученные числа округляем до целых. Сумма равна 16, что соответствует найденной формуле.

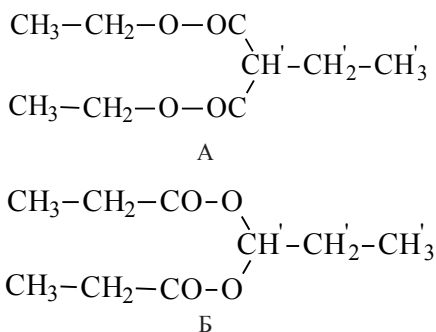
4 стадия – в спектре имеются три триплета, квартет и квинтет. Соответственно соседние группы: CH_2 , CH_2 , CH_2 , CH_3 и 4 H.

5 стадия. Сигнал № 1 по интенсивности соответствует группе CH_3 . Соседней с нею является группа CH_2 , следовательно, в молекуле имеется группировка CH_3-CH_2 -. Сигнал № 2 по интенсивности и δ соответствует двум группам CH_3 , соседними с ними являются группы CH_2 , следовательно, в молекуле имеется еще две группировки CH_3-CH_2 -. Причем сигнал группы CH_2 - в них – это сигнал № 5 (4 протона и рядом с ними группа CH_3). Не вызывает сомнения, что рядом с группой CH_2 - в них нет больше групп, содержащих магнитные ядра, т.е. имеется две группировки CH_3-CH_2-X -, где X – группа без атомов водорода.

Что же касается первой группировки $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, то она не закончена, т.к. сигнал № 3 (по интенсивности два протона), принадлежащий группе CH_2 , соседней с группой CH_3 (других одиночных групп в молекуле нет), имеет 5 полос, что соответствует четырем соседним протонам. Следовательно, ее соседом является не только группа CH_3 , но и CH , сигнал которой – это сигнал № 4 (по интенсивности один протон, и рядом с этой группой находится CH_2 -группа). Таким образом, сигналы № 1, 3 и 4 указывают на наличие группировки $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$.

Итак, в молекуле имеются группировки: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$. Использовано 7 C, 16 H, осталось два атома углерода и четыре атома кислорода. Исходя из этого, а также из того, что должны быть две группировки X, можно предположить наличие двух групп – $\text{X} = \text{-O-CO-}$. Если же предположить, что группы X неодинаковы, например, ангидридная группа -CO-O-CO- , то две группы $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ в молекуле окажутся неэквивалентными, что противоречит спектру. Следовательно, групп -CO-O-CO- и -O- здесь нет.

6 Стадия. Комбинируем найденные группировки в структуры:



7 Стадия. Расчет $\delta_{\text{выч}}$ для обеих формул:

А	Б
$\delta(\text{CH}_3') = 0,87$	$\delta(\text{CH}_3') = 0,87$
$\delta(\text{CH}_2') = 1,20 + 2 \cdot 0,31 = 1,82$	$\delta(\text{CH}_2') = 1,20 + 2 \cdot 0,43 = 2,06$
$\delta(\text{CH}') = 1,55 + 2 \cdot 1,05 = 3,65$	$\delta(\text{CH}') = 1,55 + 2 \cdot 3,44 = 8,43$
$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,38 = 1,25$	$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,18 = 1,05$
$\delta(\text{CH}_2) = 1,20 + 2,98 = 4,18$	$\delta(\text{CH}_2) = 1,20 + 1,05 = 2,25$

Таким образом, формула А соответствует наблюдаемым значениям химических сдвигов δ , а формула Б не соответствует.

Задача 4.1.3. Идентифицируйте следующие спирты по их спектрам:

а) соединение А — $C_{14}H_{14}O$ (рис. 3.9) и б) соединение Б — $C_9H_{11}BrO$ (рис. 3.10).

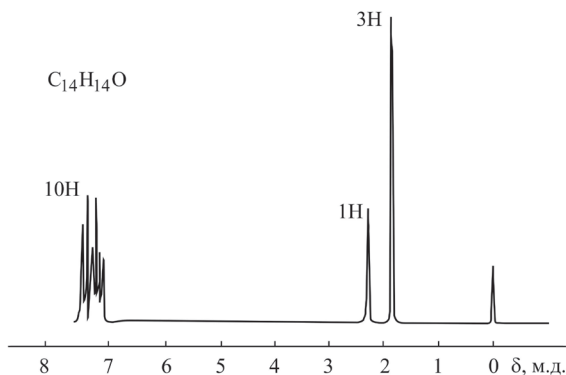
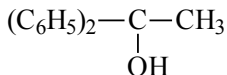


Рис. 4.9. Спектр ПМР соединения А ($C_{14}H_{14}O$)

Решение:

а) ключ к решению дает сигнал с химическим сдвигом ароматических протонов $\delta = 7,2-7,4$ м. д. интенсивностью, отвечающей 10 Н. За этот сигнал в спектре ответственны две фенильные группы C_6H_5 , содержащиеся в одной молекуле вещества А. Синглет при $\delta = 2,27$ м. д. обусловлен протоном гидроксильной группы, причем другими заместителями при спиртовом углероде служат группы C_6H_5 (две) и CH_3 (сигнал с центром при $\delta = 1,89$ м. д., синглет, 3 Н). Искомое вещество А — 1,1-дифенилэтанол-1:



б) вещество Б содержит дизамещенное бензольное кольцо, о чем свидетельствует сигнал $\delta = 6,90-7,45$ м. д. (квартет, 4 Н).

Химические сдвиги $\delta = 0,82$ м. д. (триплет, 3 Н) и $\delta = 1,60$ м. д. (квартет, 2 Н), интенсивность этих сигналов определяют этильную группу CH_3CH_2 . Сигнал при $\delta = 2,75$ м. д. (синглет, 1 Н) соот-

ветствует гидроксильному протону OH; сигнал при $\delta = 4,40$ м. д. (триплет, 1 H) принадлежит метиновому протону, соседствующему с метиленовой группой (CHCH_2). Причем появление сигнала в слабом поле свидетельствует о связи CH с гидроксильной группой.

Остается определить положение атома брома в бензольном кольце. Известно, что сигнал в виде симметричного квартета (4 H) характерен для *p*-замещенного бензольного кольца.

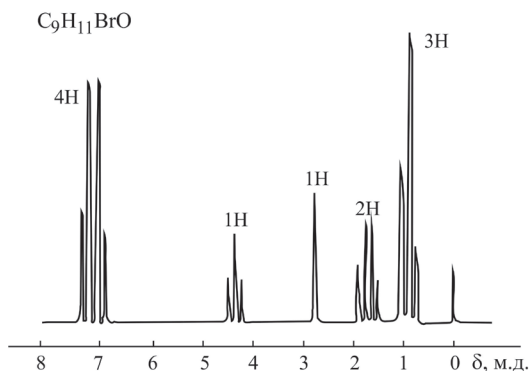
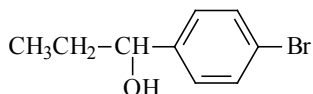


Рис. 4.10. Спектр ПМР соединения Б ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$)

В результате получена структурная формула 1-(4'-бромфенил)пропанола-1:



Задача 4.1.4. Ответьте на следующие вопросы, касающиеся спектров ПМР изомерных эфиров с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$:

- какой из эфиров содержит только синглеты в спектре ПМР?
- Среди других сигналов заданный эфир имеет систему взаимодействия дублет-гептет. Назовите эфир.
- Наряду с другими сигналами в спектре ПМР этого эфира имеется два сигнала в относительно слабом поле, причем один – синглет, другой – дублет. Какое строение у этого эфира?
- Особенностью спектра являются два сигнала в относительно слабом поле: один – триплет, другой – квартет. Назовите эфир.

Решение:

1) Трет-бутилметилвый эфир $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$.

2) Изопропилэтиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$, т. к. систему взаимодействия дублет-гептет содержит изолированная изопропильная группа.

3) В относительно слабом поле проявляются протоны при эфирных атомах углерода. По условию один сигнал – синглет, это CH_3O . Для вещества молекулярной формулы $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ дублет в спектре принадлежит группе OCH_2CH . Вещество – изобутилметилвый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$.

4) Подобно примеру в) указана особенность сигналов от протонов при атомах углерода, непосредственно связанных с эфирным кислородом. Сигналы в виде триплета и квартета дают протоны, соседствующие с CH_2 - и CH_3 -группами соответственно.

Вещество – н-пропилэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Задача 4.1.5. Спектр ПМР соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$ показан на рис. 4.11. Это соединение при нагревании с HBr образует два продукта реакции: бензилбромид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ и дибромпропан $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$. Определите исходное соединение.

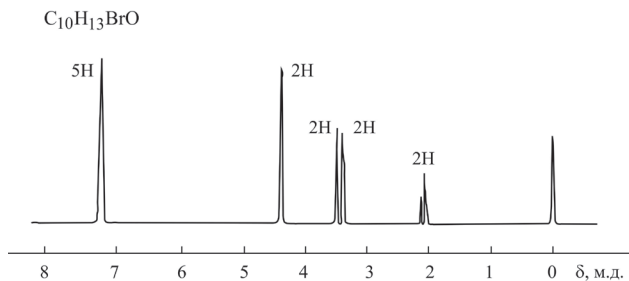
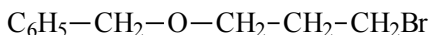


Рис. 4.11. Спектр ПМР соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$

(Цифрами при пиках слева направо указана интегральная интенсивность сигналов, равная 5:2:2:2:2. Сигналы при $\delta = 3,6$ м. д. и $\delta = 0$ м. д. представляют два триплета.)

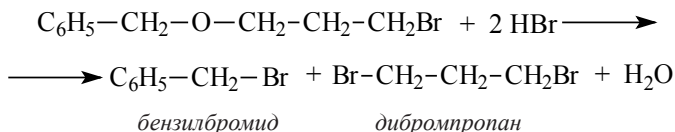
Решение:

Анализ условия задачи: в соединении четыре группы CH_2 с неэквивалентными протонами, которые проявляются в разных областях спектра ПМР, что приводит к структурной формуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ – бензил-3-бромпропиловый эфир. Предлагаемое отнесение сигналов эфира:



δ, м.д. 7,32 4,5 3,6 2,1 3,5

Реакция эфира с HBr:



Задача 4.1.6. Соединение $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ содержит карбонильную группу. Его спектр ПМР состоит из трех синглетов в соотношении 9:3:2 (по площади пиков) при δ соответственно равных 1,0, 2,1 и 2,3 м. д. Определите соединение.

Решение:

Искомое соединение является кетоном (альдегид дал бы сигнал δ = 10 м. д. от протонов CHO). К карбонильной группе присоединены: метил $-\text{CH}_3$, δ = 2,1 м. д. и метилен $-\text{CH}_2$, δ = 2,3 м. д. Остальные девять протонов приходятся на трет-бутильную группу $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$. Протоны каждого вида изолированы (не имеют соседних C-H-протонов) и проявляются синглетами.

Таким образом, это – метилнеопентилкетон (4,4-диметилпентанон-2):



Задача 4.1.7. Спектры ПМР кислот муравьиной HOOCCH_2 , maleиновой cis-HOOCCH=CHCOOH и maleиновой $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ интересны тем, что в каж- дом содержатся два синглета равной интенсивности. Обозначим спектры этих соединений следующим образом:

спектр А: δ=3,2 и δ=12,1 м. д.;

спектр Б: δ=6,3 и δ=12,4 м. д.;

спектр В: δ=8,0 и δ=11,4 м. д.

Определите, какой спектр соответствует каждой кислоте.

Решение:

В области химических сдвигов δ = 11–12,5 м. д. проявляются протоны карбоксильной группы $-\text{COOH}$. Характерными для каж-

дого вещества в отдельности будут значения $\delta = 3,2 - 8,0$ м. д., т. е. в более сильном поле. В малоновой и малеиновой кислотах внутренние атомы углерода, находящиеся между карбоксильными группами, являются алифатическими (связаны только с атомами С и Н).

Напротив, в муравьиной кислоте единственный в молекуле углерод – карбоксильный (или карбонильный), поэтому связанный с ним протон Н-СООН проявляется в слабом поле, $\delta = 8$ м. д.

Наличие двойной связи в углеродной цепи малеиновой кислоты обуславливает сдвиг при $\delta = 6,3$ м. д. от протонов $-\text{CH}=\text{CH}-$ по сравнению с $\delta = 3,2$ м. д. для $-\text{CH}_2-$ малоновой кислоты.

Итак, спектр А принадлежит малоновой, спектр Б – малеиновой, спектр В – муравьиной кислотам.

Задача 4.1.8. Соединения А и Б – карбоновые кислоты. Напишите структурную формулу каждого соединения по данным спектров ПМР:

а) соединение А ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$) (рис. 4.12); б) соединение Б ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$) (рис. 4.13).

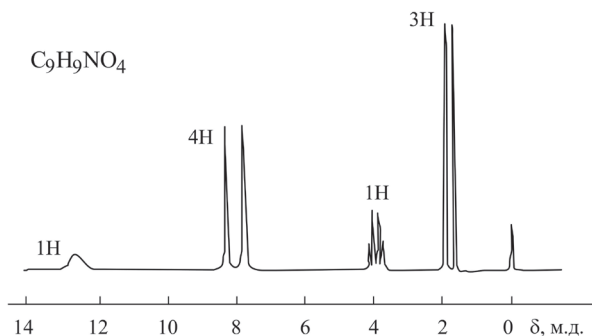


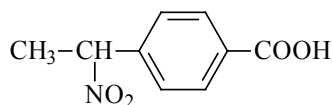
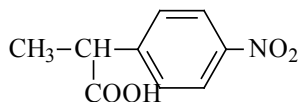
Рис. 4.13. Спектр ПМР соединения Б ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$)

Решение:

а) Вещество А – δ -хлорпропионовая кислота $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Соседствующие метиленовые группы образуют триплетные сигналы равной интенсивности в разных областях спектра. На этом примере видно, как с помощью спектров ПМР можно оценить электроноакцепторные свойства заместителей: $\delta (\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,77$ м. д., $\delta (\text{CH}_2\text{COOH}) = 2,85$ м. д., т. е. хлор более сильный акцептор электронов, чем карбоксильная группа.

б) Вещество Б содержит карбоксильную группу (резонанс карбоксильного протона при $\delta = 12$ м. д.), *para*-замещенное ароматическое бензольное кольцо (четырёхлинейчатый спектр при $\delta = 7,5 - 8,2$ м. д.), нитрогруппу и два связанных алкильных углерода CH_3CH (по интегральной интенсивности и характеру расщепления дублет-квартет).

Возможные структурные формулы:



2-(*n*-нитрофенил)пропионовая кислота 4-(1-нитроэтил)бензойная кислота

Изучение равновесных систем

Задача 4.1.9. В спектре ацетилацетона (без растворителя) все полосы представляют собой синглеты. Данные спектра приведены в таблице:

Номер сигнала	1	2	3	4	5
δ , м.д.	1,97	2,14	3,57	5,50	14,92 широкий
I , мм	27	6	2	4	4
Отнесение	CH_3 (ен)	CH_3 (к)	CH_2 (к)	$=\text{C}-\text{H}$	ОН
$\delta_{\text{выч}}$	1,95	2,10	3,63	4,84	14,5 – 16,5

Есть проблемная ситуация, когда формуле $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ спектр ПМР не соответствует, т.к. здесь только две группы неэквивалентных протонов, тогда как в спектре 5 синглетов. Возникают два вопроса:

1. Имеются ли в спектре линии, соответствующие формуле?
2. Откуда взялись три лишних линии?

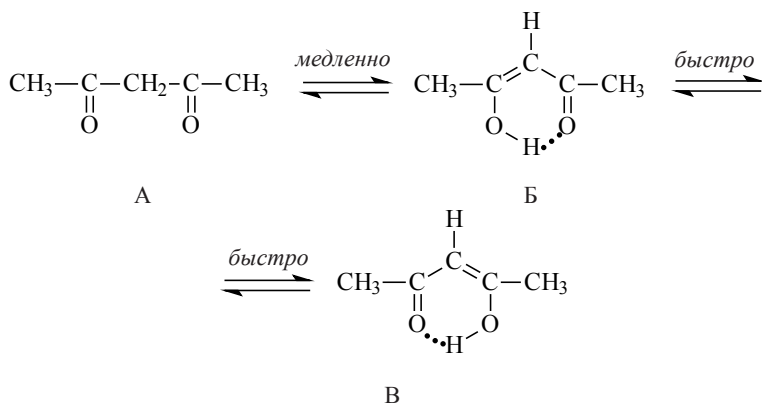
Ответ на первый вопрос дает расчет по аддитивной схеме:

$$\begin{aligned}\delta(\text{CH}_3) &= 0,87 + 1,23 = 2,10 \text{ (табл. 3.1),} \\ \delta(\text{CH}_2) &= 0,23 + 2 \cdot 1,70 = 3,63 \text{ (табл. 3.2).}\end{aligned}$$

Таким образом, сигналы № 2 и № 3 с соотношением интенсивностей 3:1 как раз соответствуют формуле дикетона. Исходя

из этого, можно сделать вывод, что рассматриваемое вещество не индивидуально, а состоит, по меньшей мере, из двух веществ, причем второе вещество в смеси преобладает.

Из органической химии известно, что β -дикетон легко превращается в енол (таутомерное равновесие):



Взаимопревращение кетона и енола медленное, вследствие чего в спектре наблюдаются полосы для обеих форм.

При сравнении структуры енола с оставшимися тремя полосами (синглетами) возникает новая проблемная ситуация: согласно формулам Б и В должно быть четыре группы неэквивалентных протонов, причем между протонами группы CH_3 и протоном группы CH в цепочке $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$ должно быть слабое спин-спиновое взаимодействие, однако в спектре этого нет. Несоответствие объясняется тем, что протон быстро обменивается между кислородами, вследствие чего сигналы обеих групп CH_3 усредняются и сливаются в одну линию (т.е. формы Б и В неотличимы и быстро превращаются друг в друга). Проводим отнесение полос:

$$\begin{aligned}
 \delta_{\text{CH}_3} &= 0,87 + 1,08 = 1,95 \text{ (табл.3.1 для } \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{O}) \\
 \delta_{\text{=C-H}} &= 5,29 + 1,10 - 0,26 - 1,28 = 4,84 \text{ (табл.3.5)}
 \end{aligned}$$

4.2. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Определение структуры органического соединения по спектрам ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C)

Начинают расшифровку спектра с полным подавлением спин-спинового взаимодействия в несколько стадий.

Стадия 1. Определение количества полос (всегда синглеты). Количество полос в спектре с полным спин-спиновым взаимодействием столько же, сколько неэквивалентных углеводов в молекуле. К сожалению, пропорциональность между интенсивностью (которая в данном случае определяется высотой пика) и количеством эквивалентных углеродов выполняется не всегда. Интенсивность линий от углеродных атомов в группах CH , CH_2 и CH_3 только приблизительно одинакова, поскольку слегка увеличивается в ряду: $\text{CH} < \text{CH}_2 < \text{CH}_3$. В ряду $=\text{CH}_2 > =\text{CH} > =\text{C}$ эти изменения значительнее (1 : 0,6 : 0,25). Атомы углерода, не связанные с атомами водорода (в группах R_4C , $\text{R}_2\text{C}=\text{X}$ и $\text{RC}\equiv\text{X}$, где X – гетероатом), дают сигналы в 2 раза менее интенсивные, чем в CH_3 . Это соотношение интенсивности полезно использовать при расшифровке.

Стадия 2. Определение химических сдвигов δ_{C} . Полосы очень узкие, поэтому величины δ_{C} определяются с высокой точностью. Найденные значения химических сдвигов δ_{C} анализируют с целью отнесения полос к соответствующим структурам, группам, функциям (табл. 2.1).

Полезно сопоставлять проводимый анализ с другими данными (элементный анализ, история получения вещества, данные других спектральных методов). Установленные группы и функции объединяются в структурную формулу молекулы.

Стадия 3. Проверка правильности предлагаемой структуры. После отнесения сигналов по химическому сдвигу и установления структуры полезно по аддитивным схемам рассчитать δ_{C} и сравнить с экспериментальными величинами.

Если в распоряжении исследователя нет спектров с частичным подавлением или без подавления спин-спинового взаимодействия, то на этом расшифровку следует считать законченной.

При наличии таких спектров следующей стадией расшифровки является работа со спектром с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия.

Стадия 4. Определение мультиплетности сигналов. Это дает возможность найти число связанных с углеродом протонов. При этом число сигналов в мультиплете определяется теми же правилами (треугольник Паскаля), что и при расшифровке спектра ПМР.

Стадия 5. Если в распоряжении исследователя есть спектр без подавления спин-спинового взаимодействия, то, прежде всего, линии его спектра соотносят с сигналами в спектре с полным подавлением, т.е. выделяют линии, образующие мультиплет. При этом руководствуются тем, что центры мультиплетов совпадают с положением линий в спектре с полным подавлением спин-спинового взаимодействия. После этого определяют константы спин-спинового взаимодействия (ближние – для водородов, связанных с данным углеродом, дальние – для водородов, находящихся через две или три связи) и используют их для уточнения структуры.

Таким образом, проведя анализ, получают набор фрагментов, из которых может быть собрана структура молекулы. Правильность сборки проверяется по аддитивным схемам.

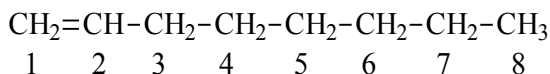
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

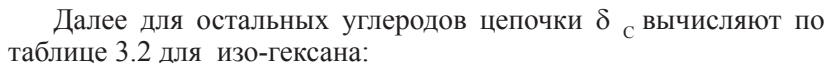
Задача 4.2.1. Расшифровать структуру углеводорода по спектру ЯМР ^{13}C с полным подавлением спин-спинового взаимодействия.

В спектре ЯМР ^{13}C имеется 8 линий, две из них очень близки. Химические сдвиги этих линий δ_{C} : 14,1; 22,7; 29,0; 29,1; 31,9; 34,0; 114,1; 139,0. По интенсивности все линии сравнимы, кроме последней.

Судя по интенсивности, всех типов атомов имеется по одному, причем, конечная группа – $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (по значению δ_{C} табл. 3.2). Остальные 6 углеродов принадлежат насыщеннй цепочке. Вопрос только в том, разветвлена эта цепочка или нет.

Таким образом, возможны две структуры:





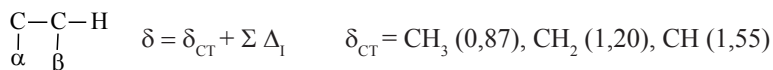
$$\begin{aligned}\delta_3 &= \delta_{C_3} + A_\alpha = (15,34 + 9,56 - 2,69 + 0,25) + 16 = 38,65 \\ \delta_4 &= \delta_{C_4} + A_\beta = (15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69) + 8 = 40,15\end{aligned}$$

Дальнейшие расчеты можно не продолжать, так как уже вычисленные значения δ_C плохо соответствуют реальным, следовательно, структура Б не отражает истинное строение исследуемого вещества.

Таблицы по спектроскопии ПМР

Таблица 4.1.

Влияние заместителей на химический сдвиг протонов



Заместитель	Сдвиг	CH ₃	CH ₂	CH
1	2	3	4	5
-O-CO-R, -O-CO-OR, -OAr	Δ	2,88 ±	2,98 ±	3,44 ±
-OH	Δ	2,50 0,33 ±	2,30 ±	2,20 ±
-Cl	Δ	2,43 0,63 ±	2,30 ±	2,55 ±
-Br	Δ	1,8 0,83 ±	2,18 ±	2,68 ±
-I	Δ	1,28 1,23 ±	1,95 ±	2,75 ±
-OR (R – насыщ.)	Δ	2,43 ±	2,35 ±	2,00 0
Арил (Ar)	Δ	1,40 ±	1,45 ±	1,33 -
-NO ₂	Δ	3,43 0,73	3,20 0,90	3,15 0,95
-NR ₂	Δ	1,30 ±	1,33 ±	1,33 -
-NH ₂	Δ	2,60	2,55	2,65
-CO-R (R–алкил, арил, OH, OR, H, CO, N)	Δ	1,23 ±	1,05 ±	1,05 -

1	2	3	4	5
-C=C-	Δ	0,78 -	0,75 0,10	1,20 -
-C=C-CR=X (X = C, O)	Δ	1,08 \pm	1,2	-
-C\equivN	Δ	1,10 0,38	1,25 0,45	1,35 0,45
-SR	Δ	1,23 0,33	1,35 0,40	1,45 0,35

* – только для сложных эфиров.

Таблица 4.2.

Химические сдвиги дизамещенной метиленовой группы X-CH₂-Y

$$\delta = 0,23 + \Delta_x + \Delta_y$$

X, Y	Δ_x, Δ_y	X, Y	Δ_x, Δ_y	X, Y	Δ_x, Δ_y
-Br	2,33	-OR	2,36	-CHF₂	1,21
-Cl	2,53	-O-CO-R	3,13	-CF₃	1,14
-I	1,82	-O-SO₂-R	3,13	-C\equivN	1,70
-NR₂	1,57	-SR	1,64	-CO-R	1,70
-NHCOR	2,27	-CH₃	0,47	-CO-OR	1,55
-N₃	1,97	-C=C	1,32	-CO-NR₂	1,59
-OH	2,56	-C\equiv C	1,44	-CO-O-PO₃	1,84
-Ar	1,85	-NO₂	4,00	-OAr	3,25

Таблица 4.3.

Химические сдвиги протонов групп CH₃ и CH₂

R	CH ₃ -R	-CH ₂ -R	R	CH ₃ -R	R	CH ₃ -R
-CH₂SO₂R	1,6	2,2	-F	4,3	-SO₂-OR	3,9
-N⁺R₃	3,3	3,4	-SOR	2,5	-S-C\equivN	2,6
-SO₂R	3,1	2,9	-SOCl	3,6		

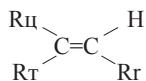
Таблица 4.4.

Химические сдвиги протонов функциональных групп

<i>Протон</i>	<i>Класс соединений</i>	δ
C\equivC-H	Алкины	2,3-2,9
CO-H	Альдегиды насыщенные, ненасыщенные и ароматические	9,4-9,8
SH	Меркаптаны	1,1-1,7
	Тиофенолы	2,7-3,7
NH₂	Алkil- и диалкиламины	0,6-3,0
NHR	Ариламины	3,0-5,0
	Амиды	5,0-8,5
	Уретаны	4,5-7,5
OH	Карбоновые кислоты	10,0-13,2
	Сульфокислоты	10,0-12,0
	Фенолы	4,0-7,5
	Фенолы с внутримолекулярной водородной связью	5,5-12,5
OH	Спирты	0,5-4,0
	Енол : циклический α	6,0-7,0
	β	14,5-16,6
	Енол β	9,5-10,5
	Вода	4,5-5,0
	Вода в ацетоне	2,6-2,9
	Оксимы $-C=N-OH$	9,0-12,0

Таблица 4.5.

Химические сдвиги олефиновых протонов



$$\delta = 5,28 + \sum Z_i$$

<i>R</i>	<i>Z_{gem}</i>	<i>Z_{цис}</i>	<i>Z_{транс}</i>	<i>R</i>	<i>Z_{gem}</i>	<i>Z_{цис}</i>	<i>Z_{транс}</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
-H	0	0	0	-COOH	1,00	1,35	0,74
-Alk	0,44	-0,26	-0,29	-COOR	0,84	1,15	0,56
-Alk цикл.	0,71	-0,33	-0,30	-CO-NR₂	1,37	0,93	0,35
-CH₂O	0,67	-0,02	-0,07	-OR(алиф)	1,18	-1,06	-1,28

1	2	3	4	5	6	7	8
-CH₂S	0,53	-0,15	-0,15	-O-COR	2,09	-0,40	-0,67
-CH₂Cl, -CH₂Br	0,72	0,12	0,07	-Ar	1,35	0,37	-0,10
-CH₂N<	0,66	-0,05	-0,23	-Cl	1,00	0,190	0,03
-C≡C	0,50	0,35	0,10	-Br	1,04	0,40	0,55
-C≡N	0,23	0,78	0,58	-NR₂	0,69	-1,19	-1,31
-C=C	0,98	-0,04	-0,21	-SR	1,00	-0,24	-0,04
-C=N	1,10	1,13	0,81	-SO₂-	1,58	1,15	0,95

Таблица 4.6.

Химические сдвиги ароматических протонов:

производные бензола C₆H₅Z, C₆H₄Z₂, C₆H₃Z₃





Z	δ	Z	δ	Z	δ	Z	δ
R, Hal (галоген)	7,1-7,3	Hal₂	7,2-7,4	OR, (OR)₂	6,7-6,8	C=C, C≡C	7,1-7,5
NH₂	6,5	R₂, R₃	6,6-7,1	NO₂	7,7	CO-R	7,5

другие соединения (положение протона указано в кольце указано в скобках):

Соединение	δ	Соединение	δ
Нафталин	7,7 (1); 7,4 (2)	Пиррол	6,6 (2); 6,1 (3)
Фуран	7,2 (2); 7,0 (3)	Тиофен	7,4 (2); 5,7-6,3 (3)
Пиридин	8,5 (2); 7,2 (3); 7,6 (4)		

Таблица 4.7.

Константы спин-спинового взаимодействия протонов в ПМР

Система	I, гц	Система	I, гц
1	2	3	4
	12,0-15,0		О 6,0-9,0 М 1,0-3,0 Π ~
	2,0-9,0		α

1	2	3	4
	~		α
	0,5-3,0		α
	7,0-12,0		α
	13,0-18,0		

Таблицы по спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C

Таблица 4.8.

Химические сдвиги ^{13}C (δ_c , м.д.):

в углеводородах и их производных и фрагментах, удаленных от функциональной группы более чем на три связи от данного углеродного атома

Соединения	группы	δ
1	2	3
Алканы	CH_3-	6-30
	$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}<$, $>\text{C}<$	15-55
Циклоалканы	$\text{N}=3$, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}-$, $>\text{C}<$	8-18
	$\text{n}>3$, $>\text{CH}_2$	25-30
Олефины	$=\text{CH}_2$	100-115
	$=\text{CH}-$, $=\text{C}<$	123-153
Циклопропены	CH , C	90-132
Ароматические соединения	$=\text{CH}-$	120-130
	$=\text{C}<$	135-150
Аллены	$=\text{C}=$	200-214
	$=\text{CH}_2$	72-80
	$=\text{CH}-$, $=\text{C}<$	84-114
Ацетилены	$\equiv\text{CH}$	66-81
	$\equiv\text{C}-$	80-90

в функциональных группах:

<i>Соединения</i>	<i>группы</i>	δ
Альдегиды, кетоны	HC=O, C=O	191-220
Оксимы, гидразоны	-HC=N-	152
	>C=N-	160
Карбоновые кислоты и их эфиры	-COOH, -COO-	160-185
Амиды	-CO-N<	
Имиды	-O-C=N-	
Галогенангидриды	-CO-Hal	
Ангидриды	-CO-O-CO-	
Лактоны	>C=O	
Эфиры угольной кислоты	-O-CO-O-	152-157
нитрилы кислот	-C\equivN	114-125
Изонитрилы	-N=C	156-158

Таблица 4.9.

Данные для расчета $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ в алканах по формуле:

$$\delta_{\text{CK}} = A_{\text{OK}} + \Sigma A_i^*$$

C_k	A_o	(CH_k)			A_γ	A_δ
		>CH2	>CH-	>C<		
-CH3	6,80	9,56	17,83	25,48	-2,99	0,49
-CH2-	15,34	9,75	16,70	21,43	-2,69	0,25
-CH<	23,46	6,60	11,14	14,70	-2,07	0
>	27,77	2,26	3,96	7,35	0,86	0

* В фрагментах $C_k-C_\alpha-C_\beta-C_\gamma-C_\delta$ принято, что $A_\alpha(CH_3)$ и A равны 0. Число атомов H при γ - и δ -углеродах не влияет на значения A_γ и A_δ .

Таблица 4.10.

Расчет $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ в производных алканов и непредельных соединениях по формуле: $\delta_{\text{CK}} = A_{\text{OK}} + \Sigma A_i + \Sigma \Delta A_k$

А. Производные алканов $R_i-C_\alpha-C_\beta-C_\gamma(R_i-C_\alpha-(C_\beta-C_\gamma)_2)^*$

R_i	A_α	A_β	A_γ	R_i	A_α	A_β	A_γ
1	2	3	4	5	6	7	8
-CH₃	9 (3)	10 (8)	-2	-NR₂	42	6	-3
-CH=CH₂	20 (16)	7 (8)	-3	-⁺NR₃X⁻	52 (47)	0	-5

1	2	3	4	5	6	7	8
-CH=C=CH₂	14	5	-5	-NHCOCH₃	26 (22)	7	-5
-C≡CH	4	4	-3	-NO₂	63 (57)	4 (4)	
-C₆H₅	23 (17)	9 (7)	-2	-OH**	48 (41)	10 (8)	-5
-CF₃	(8)	(-9)	0	-OCOCH₃	51 (45)	6 (5)	-3
-HC=O	30 (24)	1 (1)	-2	-SH**	11 (11)	11 (11)	-3
-COCH₃	30 (24)	1 (1)	-2	-F	68 (63)	9 (6)	-4
-CO₂H(R)	20 (16)	3 (2)	-2	-Cl	31 (32)	11 (10)	-4
-COCl	33 (28)	(2)		-Br	20 (25)	11 (10)	-3
-C≡N	4(1)	3 (3)	-3	-I	-6 (4)	11 (12)	-1
-NH₂	29 (23)	11 (10)	-5				

* Добавляется к δ_c для углеродов в алканах ($R_i = H$)

** $\Delta A_\alpha = +9$, $\Delta A_\beta = -3$

A_o	A_α	A_α	A	A_β	A_γ	A_γ
123,3	10,6	- 7,9	7,2	- 1,8	- 1,5	1,5
ΔA_k						
<i>Цис-связь</i>		<i>α, α-замещение</i>			<i>β, β-замещение</i>	
-1,1		-4,8			2,4	

Таблица 4.11.

Расчет δ_c^{13C} для замещенных бензольных колец:

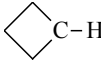
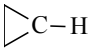
$$\delta_c = 128,5 + \sum A_i$$

<i>Заместитель</i>	A_α	A_o	A_m	A_n
1	2	3	4	5
CH₃	9,3	0,8	0	-2,9
C₂H₅	15,6	-0,4	0	-2,6
CH (CH₃)₂	20,2	-2,2	0,1	-2,4
C(CH₃)₃	22,4	-3,1	-0,1	-2,9
CH=CH₂	9,2	-2,2	0	-0,7
C₆H₅	13,1	-1,1	0,4	-1,1
C≡CH	-6,2	3,7	-0,4	-0,2

1	2	3	4	5
CH₂OH	12,4	-1,4	0	-1,2
CF₃	-9,0	-2,7	0,3	3,2
C≡N	-15,6	3,6	0,7	4,1
NH₂	18,2	-13,4	0,8	-10,1
N(CH₃)₂	22,8	-15,7	0,9	-11,8
OH	26,6	-12,8	1,4	-7,3
OCH₃	21,4	-14,4	1,0	-7,7
OC₆H₅	28,3	-10,1	0,8	-5,9
OCOCH₃	22,7	-6,5	0,7	-2,8
CHO	8,5	1,3	0,6	5,6
COR	9,2	0,9	-0,1	3,9
CO₂H(CH₃)	2,1	1,3	0	4,8
NHCOCH₃	10,3	-9,0	0,1	-5,2
NO₂	20,0	-4,8	0,9	5,8
SH	2,2	0,2	0,5	-3,3
SCH₃	10,0	-1,9	0,2	-3,6
F	34,8	-12,9	1,6	-4,4
Cl	6,2	0,4	1,3	-1,9
Br	-5,6	3,4	1,7	-1,6
I	-33,0	9,4	2,3	-1,0

Таблица 4.12.

Спин-спиновое взаимодействие ¹³C-H в ЯМР ¹³C

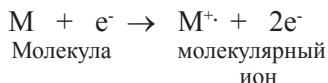
Система	I, гц	Доля s-орбитали	CHXYZ I _{C-H} = ΣI _i	
			X, Y, Z	I _i
≡C-H	250	50 % в sp-гибрид.	H, R кроме C≡CR	41
=C-H	158	33,3 % в sp ² -гибрид.	-CO-R	45
≥C-H	125	25 % в sp ³ -гибрид.	-C≡CR, NR ₂ , CH _n Hal _m	48
 C-H	138		-OR	58
 C-H	163		-Hal, NO ₂	66

5

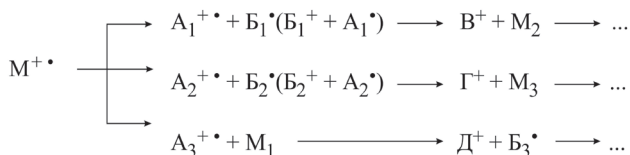
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов.

Наиболее распространенным способом ионизации органических молекул в современных масс-спектрометрах является бомбардировка паров исследуемого вещества электронами, или электронный удар. При этом электрон передает часть своей энергии молекуле, происходит возбуждение ее и потеря молекулой одного (иногда и большего числа) электрона, что приводит к образованию **молекулярного иона**. Он является ионом-радикалом или нечетно-электронным ионом, т.к. содержит нечетное число электронов. Причем образовавшийся молекулярный ион имеет ту же структуру, что и исходный ион.



При действии пучка электронов с более высокой энергией (50-70 эВ) образующийся молекулярный ион обладает избытком энергии, что приводит к его распаду (фрагментации) с образованием осколочных ионов, ион-радикалов, радикалов, нейтральных частиц:



где A_1^{+} , A_2^{+} (B_1^{+} , B_2^{+}) – первичные осколочные ионы; A_3^{+} – осколочный катион-радикал; V^{+} , Д^{+} – вторичные осколочные ионы; A_1^{\bullet} , A_2^{\bullet} , B_1^{\bullet} , B_2^{\bullet} – радикалы; Г^{+} – перегруппировочный ион; M_1 , M_2 , M_3 – нейтральные молекулы.

При достаточно большой энергии ионизирующих электронов в процессе ионизации молекула получает дополнительное количество энергии, вследствие чего молекулярный ион является возбужденным. При этом часть электронов переходит на разрыхляющие уровни, что приводит к диссоциации соответствующих связей. Если быстрый распад невозможен, то время жизни таких ионов значительно увеличивается. В таком случае возможно протекание в ионе процессов конформационных перегруппировок.

Таким образом, возбуждение передается по цепи молекулы, причем, если какая-то из связей этой цепи ослаблена (вследствие поляризации, сопряжения и т.д.), энергия возбуждения может оказаться достаточной для ее диссоциации. По цепи молекулы как бы «пробегает ток», под влиянием которого начинают разрываться прежде всего ослабленные связи. Вероятность распада той или иной связи (т.е. вероятность образования осколочного иона) определяется не только прочностью (энергией образования) и величиной энергии возбуждения, но и возможностью стабилизации образующихся ионов и радикалов за счет индукционных или мезомерных взаимодействий в них.

В масс-спектре регистрируются только ионы. Разделение ионов основано на различии в траекториях их движения в магнитном и (или) электростатическом полях. Положительно заряженные ионы разделяются в зависимости от отношения массы к заряду (m/g), детектируются и регистрируются. Масс-спектры представляют в виде графика или таблицы. При графическом изображении на оси абсцисс приводят значения m/g , совпадающие с массой иона, так как в основном ионы однозарядны; на оси ординат – относительную интенсивность. Интенсивность максимального пика принимают за 100%, интенсивность остальных пиков выра-

жают в процентах по отношению к максимальному (существуют и другие способы представления интенсивности пиков).

В качестве единицы размерности массы в масс-спектрометрии используются термины: углеродные единицы (у.е.), атомные единицы массы (а.е.м.), дальтоны (Да).

Масс-спектрометрия является наиболее чувствительным методом количественного анализа органических соединений. Чувствительность метода – минимальное количество, поддающееся обнаружению, – до 10^{-14} г.

Информативность повышается при сочетании масс-спектрометрии с другими методами исследования. В настоящее время для идентификации и структурного исследования лекарственных веществ и их метаболитов применяют хромато-масс-спектрометры, представляющие собой комбинацию хроматографа и масс-спектрометра.

Основные характеристики масс-спектра

Молекулярный ион. При образовании молекулярного иона электрон может быть выбит из любой связи, однако в итоге при этом происходит быстрое перераспределение электронной плотности по всей цепи, и в конечном счете заряд локализуется обычно в местах, где имеются свободные π -, p - или d -электроны. Роль таких ловушек часто играют гетероатомы (S, O, N), содержащие их группы (C=O, C=N, C=S и т.д.), кратные связи или системы кратных связей (например, ароматического ядра).

Интенсивность пика молекулярного иона зависит от его устойчивости, т.е. способности не диссоциировать за время пролета от ионизационной камеры до коллектора ($\sim 10^{-6}$ с).

В свою очередь **устойчивость молекулярного иона** зависит от степени делокализации положительного заряда в нем по возможно большему числу связей без их диссоциации.

Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре. Масса самого тяжелого иона в спектре равна молекулярной массе анализируемого соединения.

Метод масс-спектрометрии широко применяется в органической химии для решения разнообразных задач.

Определение молекулярной массы. В этом случае в спектре идентифицируют пик молекулярного иона, так как масса молекулярного иона соответствует молекулярной массе анализируемого вещества.

При высоких энергиях ионизирующего пучка электронов вследствие фрагментации интенсивность пика молекулярного иона обычно невелика. Интенсивный пик проявляется только в тех случаях, когда молекулярный ион стабилизирован за счет сопряжения или электронных эффектов заместителей. Так, интенсивный пик молекулярного иона наблюдается в спектрах ароматических соединений. В спектрах алканов, спиртов, кислот, аминов интенсивность пика этого иона мала или он даже отсутствует.

Если по масс-спектру невозможно определить пик молекулярного иона, то получают производные вещества (учитывают, что молекулярная масса при этом соответственно увеличивается). Часто такой прием служит и для повышения летучести вещества. Соединения, содержащие аминогруппы, ацетилируют; спирты и кислоты переводят в сложные эфиры. Кроме того, соединения, содержащие OH- , $\text{NH}_2\text{-}$ или SH- группы, переводят в триметилсилильные (ТМС) производные. Пик молекулярного иона ТМС-производного проявляется не всегда четко, но пик $[\text{M} - 15]^+$, возникающий при разрыве одной из связей $\text{CH}_3\text{-Si}$, как правило, виден хорошо.

Для обнаружения в масс-спектре молекулярного иона можно руководствоваться следующими рекомендациями:

- 1) пик молекулярного иона должен обладать наибольшим массовым числом среди ионов спектра, за исключением изотопных пиков;
- 2) возникновение ионов в области масс, близких к молекулярному иону, должно получить удовлетворительное объяснение за счет потери простейших нейтральных частиц и радикалов (CO , C_2H_4 , H_2O , NH_3 , HCN , H^\cdot , CH_3^\cdot , Hal);
- 3) пик молекулярного иона определен неверно, если потеря от 4 до 14 и от 21 до 25 атомных единиц массы приводит к возникновению интенсивных пиков ионов.

Определение молекулярной формулы. Моноизотопные ионы. Большинство элементов в природе состоит из смеси изотопов. Поскольку химические свойства изотопов абсолютно оди-

наковы, относительное содержание изотопов данного элемента в любом из его соединений будет тем же, что и в самом элементе. Известно, например, что природный углерод состоит из 98,9 % из ^{12}C и на 1,08% из ^{13}C . Следовательно, метан должен помимо молекул $^{12}\text{CH}_4$ содержать молекулы $^{13}\text{CH}_4$, причем их соотношение должно соответствовать природной распространенности изотопов углерода. При этом интенсивность пиков ионов $(M+1)^+$ должна расти с увеличением количества атомов углерода в молекуле.

С помощью сопоставительного анализа спектра в области масс M^+ , $M+1$ и $M+2$ можно установить молекулярную формулу. Изотопный состав ряда распространенных элементов представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Содержание в природе изотопов основных элементов

Элемент	M	%	$M+1$	%	Элемент	M	%	$M+1$	%	$M+2$	%
Водород	^1H	100	^2H	0,02	Кислород	^{16}O	100	^{17}O	0,04	^{18}O	0,20
Углерод	^{12}C	100	^{13}C	1,08	Сера	^{32}S	100	^{33}S	0,79	^{34}S	4,44
Азот	^{14}N	100	^{15}N	0,37	Хлор	^{35}Cl	100	-	-	^{35}Cl	32,5
Фтор	^{19}F	100	-	-	Бром	^{79}Br	100	-	-	^{81}Br	98,0
Иод	^{127}I	100	-	-							

Соотношение интенсивностей пиков M^+ , $(M+1)^+$ и $(M+2)^+$ зависит от изотопного состава элемента и от числа атомов данного элемента в молекуле. Так, в масс-спектре метана пик M^+ с массой 16 должен сопровождаться пиком $(M+1)^+$ с массой 17 и интенсивностью 1,1% от интенсивности пика M^+ за счет наличия в нем молекул $^{13}\text{CH}_4$.

Наличие в молекулярном ионе атомов азота приводит к увеличению интенсивности пика иона $(M+1)^+$ на 0,37 % по отношению к I_M . В то же время кислород, входя в состав молекулы, увеличивает на 0,2 % интенсивность пика иона $(M+2)^+$. Включение в состав иона атома серы дает резкий рост пиков ионов $(M+1)^+$ на 0,79 % и особенно иона $(M+2)^+$ – на 4,44 %. Присутствие в молекуле атомов брома характеризуется дублетом пиков ионов, различающихся по массе на две единицы и имеющих почти равную интенсивность.

По масс-спектру хлорэтана (рис. 5.1.) легко установить наличие атома хлора на основании пиков M^+ и $(M+2)^+$ с соотношением интенсивностей 3:1 (100:32,5; %).

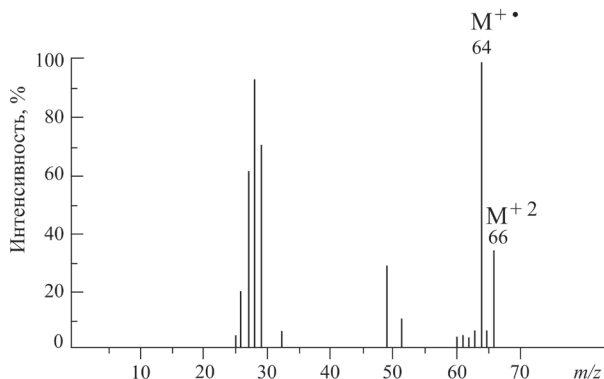


Рис. 5.1. Масс-спектр хлорэтана

Наличие в масс-спектре пиков изотопных ионов позволяет рассчитать примерное содержание в ней каждого из элементов, т.е. определить ориентировочную брутто-формулу на основании анализа относительных интенсивностей пиков молекулярного и изотопных $(M+1)^+$, $(M+2)^+$, а также других ионов.

Таблица 5.2.

**Интенсивности пиков изотопных ионов
за счет изотопов углерода и водорода
(интенсивность пика молекулярного иона принята за 100%)**

Число атомов углерода	Интенсивность*		Число атомов углерода	Интенсивность*	
	$M + 1$	$M + 2$		$M + 1$	$M + 2$
1	1,1	0,00	7	7,7	,25
2	2,2	0,01	8	8,8	0,34
3	3,3	0,04	9	9,9	0,44
4	4,4	0,07	10	11,0	0,54
5	5,5	0,12	11	12,1	0,67
6	6,6	0,18	12	13,2	0,80

* От интенсивности молекулярного иона.

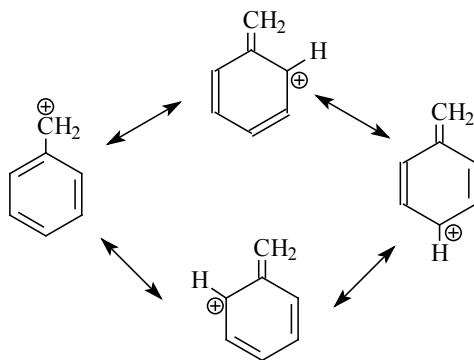
В масс-спектре бромэтана аналогичный дублет пиков M^+ и $(M+2)^+$ наблюдается при значениях m/z 108 и 110 с соотношением интенсивностей 1:1.

Если в молекуле содержится несколько атомов (n) хлора, брома или серы, то появляется ряд пиков $(n + 1)$, отстоящих друг от друга на две единицы массы. Интенсивность изотопных пиков в таком ряду можно приблизительно рассчитать по формуле $(a + b)^n$, где a и b – соотношение распространенности изотопов соответствующего элемента в природе ($^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3 : 1$; $^{79}\text{Br}:^{81}\text{Br} = 1 : 1$; $^{32}\text{S}:^{34}\text{S} = 25 : 1$), n – число таких атомов в ионе. Например, для дихлорометана соотношение пиков M^+ , $(M+2)^+$ и $(M+4)^+$ составляет $(3 + 1)^2$, т. е. $9 : 6 : 1$.

При молекулярной массе свыше 250 использование изотопов для определения молекулярной формулы становится неэффективным. При установлении молекулярной формулы полезно пользоваться «азотным правилом», согласно которому молекула с четной молекулярной массой либо не содержит атом азота, либо содержит четное число атомов азота. Если молекула содержит нечетное число атомов азота, то молекулярная масса будет выражаться нечетным числом.

Осколочные ионы. Осколочные ионы образуются в результате разрыва в молекулярном ионе какой-либо простой связи при наличии у него избыточной энергии сверх энергии ионизации. В области энергий ионизации большинства органических соединений в масс-спектре, как правило, отсутствуют пики осколочных ионов. Повышение энергии ионизирующих электронов приводит к появлению пиков ионов с меньшим, чем M , массовым числом. Образование осколочных ионов зависит, с одной стороны, от прочности связей, а с другой – от резонансной устойчивости возникающих при этом ионов (радикалов), т.е. от возможности делокализовать положительный заряд (электрон) по как можно большему числу связей. Таким образом, задача предсказания масс-спектра сводится к рассмотрению устойчивости катионов (радикалов), которые могут образоваться при разрыве той или иной связи, на основании общих представлений теоретической органической химии.

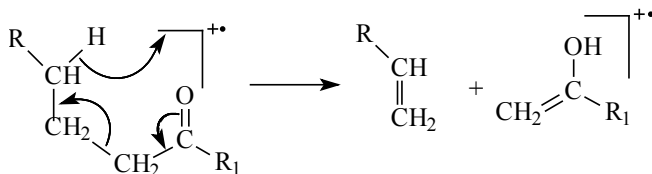
Например, известно, что бензилкатион – один из наиболее устойчивых ионов вследствие возможной делокализации заряда по всему фрагменту:



Можно ожидать, что именно пик иона с $m/z = 91$ будет наиболее интенсивным в спектре. Действительно, в масс-спектре пик такого иона максимален.

Перегруппировочные ионы. *Перегруппировочными* называют такие осколочные ионы, при образовании которых разрыв одной или нескольких связей сопровождается одновременным переносом (перегруппировкой) некоторых атомов, чаще всего атома водорода.

Одним из наиболее распространенных процессов перегруппировки является перегруппировка Мак – Лафферти, заключающаяся в переносе водорода преимущественно от γ -углеродного атома на функциональную группу. Например, в ряду алифатических кетонов водород переходит к атому кислорода карбонильной группы с одновременной потерей молекулярным ионом молекулы олефина:



Легкость протекания такого процесса объясняется, по-видимому, тем, что при этом происходит одновременное перераспределение электронов по шестицентровому механизму, требующее затраты минимума энергии, поскольку три связи рвутся гомолитически и три новые возникают.

В связи с низкой «энергетичностью» процессов перегруппировки они протекают легко даже при незначительном избытке энергии в молекулярном ионе. Прочем, процессы перегруппировки, протекающие в газовой фазе в масс-спектрометре, часто аналогичны тем, которые хорошо известны в жидкой фазе для нейтральных или протонированных молекул (перегруппировка Бекмана, Фишера, перегруппировка азинов).

Перегруппировочные ионы, подобно осколочным, часто характеристичны для каждой группы соединений и поэтому имеют важное значение при расшифровке масс-спектров органических соединений.

Идентификация органических соединений

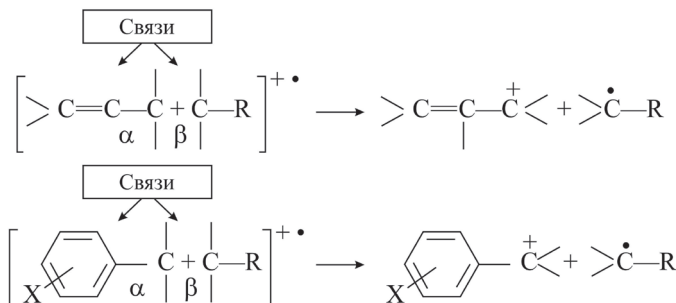
Интерпретация масс-спектра заключается в отнесении основных пиков к определенным фрагментам молекулы и определении на этом основании структуры вещества. Фрагментация происходит за счет гомолитического и гетеролитического разрыва связей и включает перегруппировки, приводящие к образованию новых связей, которые отсутствуют в исходной молекуле. Вероятность фрагментации зависит от энергии соответствующей связи и возможности стабилизации осколочного иона.

Приступая к интерпретации пиков в масс-спектре, полезно провести прогнозирование вероятных путей фрагментации молекулы на базе ряда следующих *общих закономерностей*.

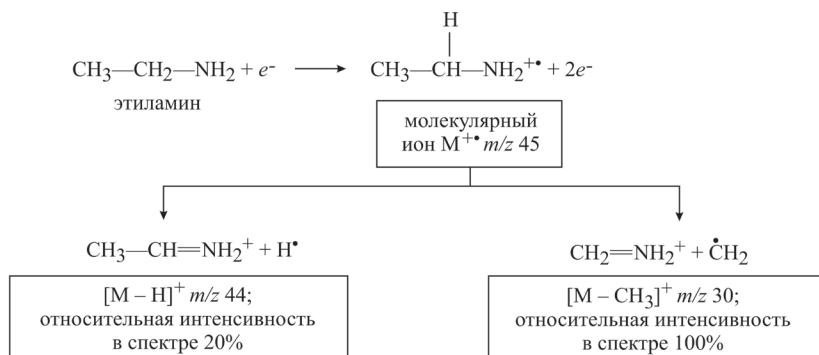
1. В насыщенных углеводородных цепях разрыв связи происходит преимущественно у наиболее замещенных атомов углерода, т.е. в соответствии со стабильностью образующихся катионов; третичные > вторичные > первичные. Если структура углеводорода такова, что отщепиться может несколько алкильных радикалов, то максимальным будет пик, обусловленный выбросом относительно наибольшего радикала. Например, для отщепляющихся метильного, этильного и пропильного радикалов интенсивность пиков будет убывать в следующем порядке: $[M - C_3H_7]^+ > [M - C_2H_5]^+ > [M - CH_3]^+$

2. В ненасыщенных соединениях происходит разрыв связи, находящейся в β -положении к кратной связи, бензольному коль-

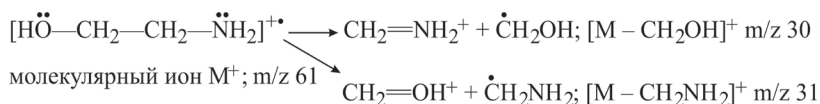
цу или ароматическому гетероциклу, способствующим стабилизации образующегося катиона:



3. Для соединений, содержащих гетероатом, наиболее вероятным процессом фрагментации является разрыв углерод-углеродной связи у атома углерода, связанного с гетероатомом, с образованием ониевого иона. Например, фрагментация молекулярного иона этиламина, возникающего при потере одного из электронов не поделенной пары атома азота, протекает преимущественно с отщеплением метильного радикала:

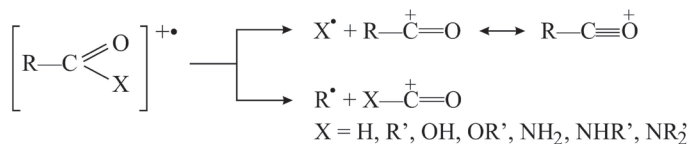


4. Относительная интенсивность фрагментных ионов обусловлена стабильностью образующихся катионов, которая определяется эффективностью делокализации положительного заряда в результирующих осколках. Так, фрагментация молекулярного иона 2-аминоэтанола приводит к образованию «аммониевого» и «оксониевого» катионов;

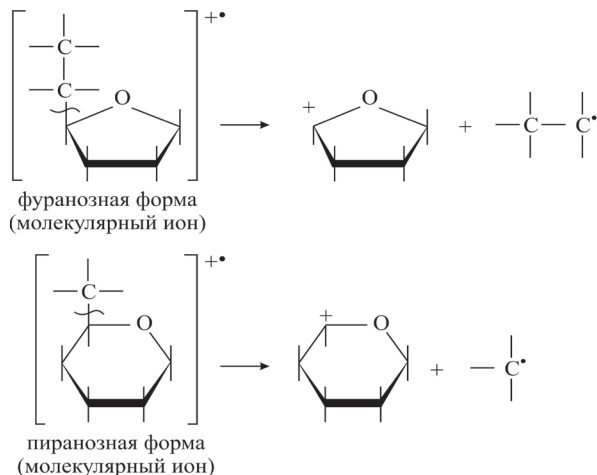


Катион $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ более стабилен, чем катион $\text{CH}_3=\text{OH}^+$, потому что азот менее электроотрицателен, чем кислород. В масс-спектре 2-аминоэтанола пик с t/g 30 в 10 раз интенсивнее пика с m/z 31. Стабильность «ониевых» ионов соответствующих гетероатомов изменяется в ряду $\text{O} < \text{S} < \text{N}$.

5. Соединения, содержащие карбонильную группу (альдегиды, кетоны, кис-лоты, сложные эфиры, амиды), претерпевают расщепление с образованием относительно устойчивых ацильных ионов:



6. Для циклических насыщенных соединений характерно отщепление боковой цепи вследствие разрыва α -связи. Это можно использовать, например, для определения по масс-спектру размера оксидного цикла в моносахаридах, так как для фуранозных и пиранозных форм моносахаридов получают разные пики фрагментных ионов при отщеплении боковой цепи:



В масс-спектрах многих соединений содержатся также ионы, происхождение которых нельзя объяснить только разрывом связей в молекулярном ионе. Причиной их появления служит внутримолекулярная перегруппировка в процессе фрагментации молекулярного иона. Перегруппировочные ионы усложняют масс-спектр. Для их идентификации можно руководствоваться следующими правилами:

- В результате перегруппировок выделяются небольшие термодинамически стабильные нейтральные молекулы – H_2O , CO , NH_3 , HCN , H_2S , CH_3CH_2 и т. п.; перегруппировки, как правило, протекают через шестичленное переходное состояние и зачастую сопровождаются миграцией атомов водорода (перегруппировка Мак – Лафферти).
- Для осуществления перегруппировки молекула должна иметь соответствующим образом расположенные гетероатом, кратную связь, отщепляемый атом водорода. Перегруппировки обычно встречаются у спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов, амидов, алкилбензолов, гетероциклических соединений, виниловых эфиров алкенов.
- При анализе масс-спектра важно обращать внимание на серии фрагментных ионов, отстоящих друг от друга на 14 единиц массы. Эти серии помогают установить класс соединения. Серии фрагментных ионов некоторых классов органических соединений представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3.

Серии фрагментных ионов

Класс соединений	Ионы	Значение m/z
Алканы	$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85
Алкены, циклоалканы	$[\text{C}_n\text{H}_{2n}]^+$	27, 41, 55, 69, 83, 97
Ароматические соединения	$[\text{C}_n\text{H}_{<n-1}]^+$	38, 39, 50-52, 63-65, 75-78
Спирты, простые эфиры	$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}]^+$	31, 45, 59, 73, 87
Тиолы, сульфиды	$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}]^+$	33, 47, 61, 75, 89
Амины	$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}]^+$	30, 44, 58, 72, 86
Альдегиды, кетоны		29, 43, 57, 71, 85
Кислоты, сложные эфиры	$[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2]^+$	45, 59, 73, 87

Определение молекулярной формулы вещества по интенсивностям изотопных пиков в спектрах низкого разрешения

Для определения молекулярной формулы вещества по интенсивностям изотопных пиков в спектрах низкого разрешения необходимо помнить азотное правило:

1. Если массовое число молекулы четное, то она содержит четное количество атомов азота, причем 0 – тоже четное число. Следовательно, молекула с четным массовым числом либо не содержит атомы азота, либо содержит четное количество атомов азота.
2. Если массовое число нечетно, то молекула содержит нечетное число атомов азота.

При расшифровке спектра, прежде всего, обращают внимание на пик $M+2$, по которому можно определить наличие атомов S, Cl и Br.

Рассмотрим несколько **типовых задач**, в которых необходимо определить молекулярную формулу органического соединения при условии, что даны соотношения интенсивностей изотопных пиков.

Задача 5.1. *Даны соотношения изотопных пиков: 126 (M) – 100%; 127 (M+1) – 7,2%; 128 (M+2) – 0,81%. Определите молекулярную формулу соединения.*

Решение. Пик $M+2$ показывает, что соединение не имеет атомов S (4,4%), Cl (32%) и Br (98%) (цифры взяты из табл. 4.1). Содержание остальных элементов (C, H, N и O) определяем по табл. 5.2.

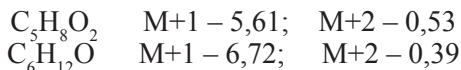
Отбрасываем все формулы с нечетным количеством атомов азота и выписываем формулы, для которых интенсивности изотопов пиков близки к экспериментальным значениям:

Формула	$M+1$	$M+2$	соответствие
$C_5H_{10}N_4$	7,09	0,22	-
$C_6H_6O_3$	6,70	0,79	+
$C_6H_{10}N_2O$	7,45	0,44	-
$C_7H_{10}O_2$	7,80	0,66	-

Выбрасываем плохо подходящие и оставляем только ту, для которой значения пиков $M+1$ и $M+2$ ближайšie к наблюдаемым значениям: $C_6H_6O_3$.

Задача 5.2. Даны соотношения изотопных пиков: 100 (M) – 100%; 101 (M+1) – 6,63%; 102 (M+2) – 0,8%. Определите молекулярную формулу соединения.

Решение. По пику M+2 видно, что нет атомов S, Cl и Br. Наилучшим образом подходят две формулы:



Первая формула лучше подходит по пику M+2, вторая – по пику M+1, обе формулы необходимо учитывать. Следовательно, в данном случае решение неоднозначно.

Задача 5.3. Даны соотношения изотопных пиков: 151 (M) – 100%; 152 (M+1) – 10,4%; 153 (M+2) – 32,1%, 154 (M+3) – 2,9%. Определите молекулярную формулу соединения.

Решение. Массовое число нечетное – есть нечетное число атомов азота. Также имеется атом хлора, что видно по пику M+2. ^{35}Cl (A) входит в пик M, ^{37}Cl (A+2) входит в пик M+2. Узнаем, каково содержание других элементов в пике M+2: $32,1 - 32,5 = -0,4$. Отрицательное значение не имеет смысла и оно связано с ошибкой определения интенсивности пика M+2, поэтому пик M+2 в таких ситуациях далее использовать не следует. Остается только пик M+1. При массе 151 на остальные элементы, кроме хлора, приходится: $151 - 35 = 116$. По таблице 4.1 для массы 116 и интенсивности пика M+1 находим наиболее подходящую формулу – $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$. С учетом наличия атома хлора – $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}$.

Задача 5.4. Какой из изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ – бутаналь или бутанон – имеет масс-спектр, приведенный на рис. 4.2?

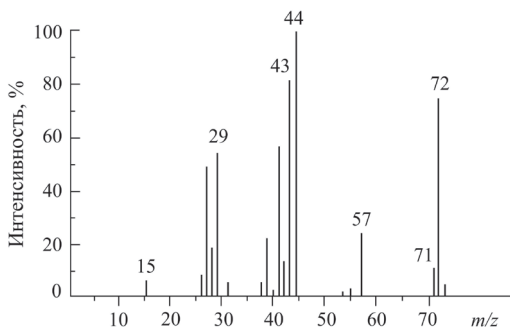
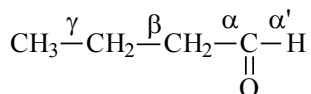


Рис. 5.2. Масс-спектр соединения брутто-формулы $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Решение. В масс-спектре соединения C_4H_8O проявляется серия ионов с массами 29, 43, 57, 71, характерная для альдегидов и кетонов (см. табл. 4.4). Для отнесения данного спектра к альдегиду или кетону нужно представить вероятные пути фрагментации бутанала и бутанона.

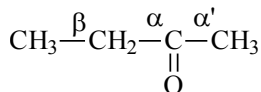
Фрагментация бутанала:



$M^+ \cdot m/z \ 72$

- | | |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| а) разрыв α -связи | б) разрыв β -связи |
| $[M-C_3H_7]^+ \ m/z \ 29$ и $C_3H_7\cdot$; | $[M-C_2H_5]^+ \ m/z \ 43$ и $C_2H_5\cdot$; |
| $[M-CHO]^+ \ m/z \ 43$ и $CHO\cdot$; | $[M-CH_2CHO]^+ \ m/z \ 29$ и $CH_2CHO\cdot$; |
| в) разрыв α' -связи | г) разрыв γ -связи |
| $[M-H]^+ \ m/z \ 71$ и $H\cdot$; | $[M-CH_3]^+ \ m/z \ 57$ и $CH_3\cdot$; |
| | $[M-CH_2CH_2CHO]^+ \ m/z \ 15$ и $CH_2CH_2CHO\cdot$ |

Фрагментация бутанона:



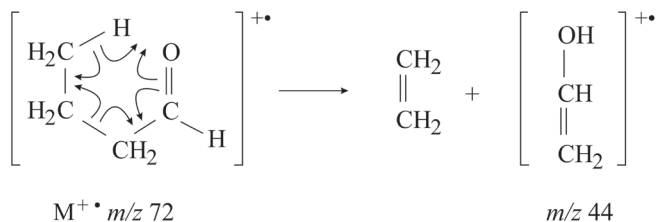
$M^+ \cdot m/z \ 72$

- | | |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| а) разрыв α -связи | б) разрыв β -связи |
| $[M-C_2H_5]^+ \ m/z \ 43$ и $C_2H_5\cdot$; | $[M-CH_3]^+ \ m/z \ 57$ и $CH_3\cdot$; |
| $[M-CH_3CO]^+ \ m/z \ 29$ и $CH_3CO\cdot$; | |
| | $[M-CH_2COCH_3]^+ \ m/z \ 15$ и $CH_2COCH_3\cdot$; |
| в) разрыв α' -связи | |
| $[M-CH_3]^+ \ m/z \ 57$ и $CH_3\cdot$ | |

Пути фрагментации бутанала и бутанона довольно близки. Отличие состоит в том, что ион $[M - H]^+$ с $m/z \ 71$ проявляется только при фрагментации бутанала. Наличие такого пика в масс-спектре, приведенном на рис. 4.2, свидетельствует о том, что этот спектр принадлежит бутаналу. В спектре присутствуют

также пики, обусловленные отщеплением алкильных радикалов $[M-CH_3]^+$ m/z 57; $[M-C_2H_5]^+$ m/z 43 и $[M-C_3H_7]^+$ m/z 29.

Происхождение наиболее интенсивного пика с m/z 44 не связано с разрывом какой-либо из связей в молекуле бутанала. В альдегидах, содержащих четыре и более атомов углерода, может происходить перегруппировка Мак – Лафферти, осуществляемая через шестичленное переходное состояние с миграцией 5-водородного атома и расщеплением связи углерод-углерод. Для бутанала она приведет к появлению иона с т/г 44 (стрелка указывает перенос одного электрона):



Для кетонов перегруппировка Мак – Лафферти возможна только в том случае, когда одна из алкильных цепей содержит три или более атомов углерода. Таким образом, в результате полной расшифровки пиков можно заключить, что данный масс-спектр соответствует структуре бутанала.

Таблицы по масс-спектропии

Таблица 5.4.

Массы и изотопные соотношения интенсивностей
для различных комбинаций C, H, N и O

Массы, формулы	M+1	M+2	Массы, формулы	M+1	M+2	Массы, формулы	M+1	M+2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
41			46			55		
CHN ₂	1.86		NO ₂	0.46	0.40	C ₂ HNO	2.60	0.22
C ₂ HO	2.22	0.21	N ₂ H ₂ O	0.83	0.20	C ₃ H ₃ N ₂	2.97	0.03
C ₂ H ₃ N	2.59	0.02	CH ₂ O ₂	1.19	0.40	C ₃ H ₃ O	3.33	0.24
C ₃ H ₅	3.32	0.04	CH ₄ NO	1.57	0.21	C ₃ H ₅ N	3.70	0.05
			CH ₆ N ₂	1.94	0.01	C ₄ H ₇	4.43	0.08
			C ₂ H ₆ O	2.30	0.22			
			C ₂ H ₈ N	2.66	0.02			
72			73			84		
CH ₂ N ₃ O	2.20	0.22	CHN ₂ O ₂	1.94	0.41	C ₂ H ₇ N ₃ O	3.38	0.24
CH ₄ N ₄	2.67	0.03	CH ₃ N ₃ O	2.31	0.22	C ₂ H ₄ N ₄	3.75	0.06
C ₂ H ₂ NO ₂	2.65	0.42	CH ₅ N ₄	2.69	0.03	C ₃ H ₂ NO ₂	3.73	0.05
C ₂ H ₄ N ₂ O	3.03	0.23	C ₂ HO ₃	2.30	0.62	C ₃ H ₄ N ₂ O	4.11	0.22
C ₂ H ₆ N ₃	3.40	0.44	C ₂ H ₃ NO ₂	2.67	0.42	C ₃ H ₆ N ₃	4.48	0.81
C ₃ H ₄ O ₂	3.38	0.44	C ₂ H ₅ N ₂ O	3.04	0.23	C ₄ H ₄ O ₂	4.47	0.48
C ₃ H ₆ NO	3.76	0.25	C ₂ H ₇ N ₃	3.042	0.04	C ₄ H ₆ NO	4.84	0.29
C ₃ H ₆ N ₂	4.12	0.07	C ₃ H ₅ O ₂	3.40	0.44	C ₄ H ₈ N ₂	5.21	0.11
C ₄ H ₈ O	4.49	0.28	C ₃ H ₇ NO	3.77	0.25	C ₅ H ₈ O	5.57	0.33
C ₄ H ₁₀ N	4.86	0.09	C ₃ H ₉ N ₂	4.15	0.07	C ₅ H ₁₀ N	5.95	0.15
C ₅ H ₁₂	5.60	0.13	C ₄ H ₉ O	4.51	0.28	C ₆ H ₁₂	6.68	0.19
			C ₄ H ₁₁ N	4.88	0.10			
86			94			98		
CH ₂ N ₄ O	2.68	0.23	CH ₄ NO ₄	1.68	0.81	C ₂ H ₂ N ₄ O	3.76	0.26
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3.03	0.43	CH ₆ N ₂ O ₃	20.6	0.62	C ₃ H ₂ N ₂ O ₂	4.12	0.47
C ₂ H ₄ N ₃ O	3.41	0.24	C ₂ H ₆ O ₄	2.41	0.82	C ₃ H ₄ N ₃ O	4.49	0.28
C ₂ H ₆ N ₄	3.78	0.06	C ₃ H ₂ N ₄	4.80	0.09	C ₃ H ₆ N ₄	4.86	0.10
C ₃ H ₂ O ₃	3.39	0.64	C ₄ H ₂ N ₂ O	5.16	0.31	C ₄ H ₂ O ₃	4.47	0.58
C ₃ H ₄ NO ₂	3.77	0.45	C ₄ H ₄ N ₃	5.53	0.13	C ₄ H ₄ NO ₂	4.85	0.49
C ₃ H ₆ N ₂ O	4.14	0.27	C ₅ H ₂ O ₂	5.51	0.52	C ₄ H ₆ N ₂ O	5.22	0.31
C ₃ H ₈ N ₃	4.51	0.08	C ₅ H ₄ NO	5.89	0.34	C ₄ H ₈ N ₃	5.60	0.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_4H_6O_2$	4.50	0.48	$C_5H_6N_2$	6.26	0.17	$C_5H_6O_2$	5.58	0.53
C_4H_8NO	4.87	0.30	C_6H_6O	6.62	0.38	C_5H_8NO	5.95	0.35
$C_4H_{10}N_2$	5.25	0.11	C_6H_8N	6.99	0.21	$C_5H_{10}N_2$	6.33	0.17
$C_5H_{10}O$	5.60	0.33	C_7H_{10}	7.72	0.26	$C_6H_{10}O$	6.68	0.39
$C_5H_{12}N$	5.98	0.15				$C_6H_{12}N$	7.06	0.21
C_6H_{14}	6.71	0.19				C_7H_{14}	7.79	0.26
C_7H_2	7.60	0.25						
100			102			108		
$C_2H_2N_3O_2$	3.42	0.41	$C_3H_2O_4$	3.43	0.84	$C_3H_8O_4$	3.53	0.85
C_2H_4NO	3.79	0.22	$C_3H_4NO_3$	3.81	0.66	$C_4H_2N_3O$	5.54	0.33
$C_3H_2NO_3$	3.77	0.63	$C_3H_6N_2O_2$	4.18	0.47	$C_4H_4N_4$	5.91	0.15
$C_3H_4N_2O_2$	4.15	0.47	$C_3H_8N_3O$	4.55	0.28	$C_5H_2NO_2$	5.90	0.54
$C_3H_6N_3O$	4.52	0.28	$C_3H_{10}N_4$	4.93	0.10	$C_5H_4N_2O$	6.27	0.37
$C_3H_8N_4$	4.90	0.10	$C_4H_6O_3$	4.54	0.68	$C_5H_6N_3$	6.64	0.19
$C_4H_4O_3$	4.50	0.68	$C_4H_8NO_2$	4.91	0.50	$C_6H_4O_2$	6.63	0.59
$C_4H_6NO_2$	4.88	0.50	$C_4H_{10}N_2O$	5.28	0.32	C_6H_6NO	7.00	0.41
$C_4H_8N_2O$	5.25	0.31	$C_4H_{12}N_3$	5.66	0.13	$C_6H_8N_2$	7.38	0.24
$C_4H_{10}N_3$	5.63	0.13	$C_5H_{10}O_2$	5.64	0.53	C_7H_6O	7.73	0.46
$C_5H_8O_2$	5.61	0.53	$C_5H_{12}NO$	6.02	0.35	C_8H_{12}	8.84	0.34
$C_5H_{10}NO$	5.98	0.35	$C_5H_{14}N_2$	6.39	0.17			
$C_5H_{12}N_2$	6.36	0.17	$C_6H_{14}O$	6.75	0.39			
$C_6H_{12}O$	6.72	0.39	C_8H_6	8.74	0.34			
$C_6H_{14}N$	7.09	0.22						
C_7H_2N	7.98	0.28						
C_7H_{16}	7.82	0.26						
112			113			114		
$C_4H_8N_4$	5.98	0.15	$C_4H_7N_3O$	5.62	0.33	$C_4H_6N_2O_2$	5.26	0.51
$C_5H_4O_3$	5.58	0.73	$C_4H_9N_4$	5.99	0.15	$C_4H_{10}N_4$	6.01	0.15
$C_5H_6NO_2$	5.96	0.55	$C_5H_5O_3$	5.60	0.73	$C_5H_6O_3$	5.62	0.73
$C_5H_8N_2O$	6.33	0.37	$C_5H_7NO_2$	5.98	0.53	$C_5H_8NO_2$	5.99	0.55
$C_5H_{10}N_3$	6.71	0.19	$C_5H_9N_2O$	6.35	0.37	$C_5H_{10}N_2O$	6.37	0.37
$C_6H_8O_2$	6.69	0.59	$C_5H_{11}N_3$	6.72	0.19	$C_6H_{10}O_2$	6.72	0.59
$C_6H_{10}NO$	7.06	0.41	$C_6H_{11}NO$	7.08	0.42	$C_6H_{14}N_2$	7.47	0.24
$C_6H_{12}N_2$	7.44	0.24	$C_6H_{13}N_2$	7.46	0.24	$C_7H_{14}O$	7.83	0.47
$C_7H_{12}O$	7.80	0.46	$C_7H_{13}O$	7.81	0.46	C_8H_{18}	8.89	0.35
C_8H_{16}	8.90	0.35	$C_7H_{15}N$	8.19	0.29			
			C_8H_{17}	8.92	0.35			

1	2	3	4	5	6	7	8	9
116			119			120		
$C_4H_4O_4$	4.54	0.88	$C_4H_7O_4$	4.59	0.88	$C_3H_{10}N_3O_2$	4.62	0.49
$C_4H_8N_2O_2$	5.29	0.52	$C_4H_9NO_3$	4.97	0.70	$C_3H_{12}N_4O$	5.00	0.31
$C_4H_{12}N_4$	6.04	0.16	$C_4H_{11}N_2O_2$	5.34	0.52	$C_4H_8O_4$	4.61	0.88
$C_5H_8O_3$	5.65	0.73	$C_4H_{13}N_3O$	5.71	0.34	$C_4H_{10}NO_3$	4.98	0.70
$C_5H_{12}N_2O$	6.40	0.37	C_5HN_3O	6.60	0.39	$C_4H_{12}N_2O_2$	5.36	0.52
$C_6H_{12}O_2$	6.75	0.59	$C_5H_3N_4$	6.98	0.21	$C_5H_2N_2O$	6.62	0.39
$C_6H_{14}NO$	7.15	0.42	$C_5H_{11}O_3$	5.70	0.73	$C_5H_4N_4$	5.99	0.21
$C_6H_{16}N_2$	7.50	0.24	$C_5H_{13}NO_2$	6.07	0.56	$C_5H_{12}O_3$	5.71	0.74
$C_7H_{16}O$	7.86	0.47	C_6HNO_2	6.96	0.91	$C_6H_2NO_2$	6.98	0.61
C_8H_6N	9.22	0.37	$C_6H_3N_2O$	7.33	0.43	$C_6H_4N_2O$	7.35	0.43
			$C_6H_5N_3$	7.71	0.26	$C_6H_6N_3$	7.72	0.26
			$C_7H_3O_2$	7.96	0.66	$C_7H_4O_2$	7.71	0.66
			C_7H_5NO	8.07	0.48	C_7H_6NO	8.08	0.49
			$C_7H_7N_2$	8.44	0.31	$C_7H_8N_2$	8.46	0.32
			C_8H_7O	8.80	0.54	C_8H_8O	9.81	0.54
			C_8H_9N	9.17	0.37	C_9H_{12}	9.92	0.44
122			126			131		
$C_4H_2N_4O$	5.92	0.35	$C_6H_4NO_3$	5.97	0.75	$C_4H_{11}N_4O$	6.06	0.36
$C_4H_{10}O_4$	4.64	0.89	$C_5H_6N_2O_2$	6.34	0.57	$C_5H_7O_4$	5.67	0.93
$C_5H_2N_2O_2$	6.28	0.57	$C_5H_8N_3O$	6.72	0.35	$C_5H_9NO_3$	6.05	0.75
$C_5H_4N_3O$	6.65	0.39	$C_5H_{10}N_4$	7.09	0.22	$C_5H_{11}N_2O_2$	6.42	0.58
$C_5H_6N_4$	7.03	0.21	$C_6H_6O_3$	6.70	0.79	$C_5H_{13}N_3O$	6.80	0.40
$C_6H_2O_3$	6.63	0.79	$C_6H_8NO_2$	7.07	0.62	$C_5H_{15}N_4$	7.17	0.22
$C_6H_4NO_2$	7.01	0.61	$C_6H_{10}N_2O$	7.45	0.44	C_6HN_3O	7.68	0.46
$C_6H_6N_2O$	7.38	0.44	$C_6H_{12}N_3$	7.82	0.27	$C_6H_3N_4$	8.06	0.29
$C_6H_8N_3$	7.76	0.36	$C_7H_{10}O_2$	7.80	0.66	$C_6H_{11}O_3$	6.78	0.80
$C_7H_6O_2$	7.74	0.66	$C_7H_{12}NO$	8.68	0.49	$C_6H_{13}NO_2$	7.15	0.62
C_7H_8NO	8.12	0.49	$C_7H_{14}N_2$	8.55	0.32	$C_6H_{15}N_2O$	7.53	0.45
$C_7H_{10}N_2$	8.49	0.32	$C_8H_2N_2$	9.44	0.40	$C_6H_{17}N_3$	7.90	0.27
$C_8H_{10}O$	8.84	0.54	$C_8H_{14}O$	8.91	0.55	C_7HNO_2	8.04	0.68
$C_8H_{12}N$	9.32	0.38	$C_8H_{16}N$	9.28	0.38	$C_7H_3N_2O$	8.41	0.51
C_9H_{14}	9.95	0.44	C_9H_2O	9.80	0.63	$C_7H_5N_3$	8.79	0.34
			C_9H_4N	10.17	0.46	$C_7H_{15}O_2$	7.88	0.67
			C_9H_{18}	10.01	0.45	$C_7H_{17}NO$	8.26	0.50
						$C_8H_3O_2$	8.77	0.74
						C_8H_5NO	9.15	0.57

1	2	3	4	5	6	7	8	9
						$C_8H_7N_2$	9.52	0.41
						C_9H_7O	9.88	0.64
						C_9H_9N	10.25	0.47
134			136			137		
$C_5H_2N_4O$	7.00	0.41	$C_5H_4N_4O$	7.04	0.42	$C_6H_3NO_3$	7.03	0.81
$C_5H_{10}O_4$	5.72	0.94	$C_5H_{12}O_4$	5.75	0.94	$C_6H_5N_2O_2$	7.41	0.64
$C_5H_{12}NO_3$	6.09	0.76	$C_6H_2NO_3$	7.01	0.81	$C_6H_7N_3O$	7.78	0.47
$C_5H_{14}N_2O_2$	6.47	0.58	$C_6H_4N_2O_2$	7.39	0.64	$C_6H_9N_4$	8.15	0.29
$C_6H_2N_2O_2$	7.36	0.64	$C_6H_6N_3O$	7.76	0.46	$C_7H_5O_3$	7.76	0.86
$C_6H_4N_3O$	7.73	0.46	$C_6H_8N_4$	8.14	0.29	$C_7H_7NO_2$	8.14	0.69
$C_6H_8N_4$	8.11	0.29	$C_7H_4O_2$	7.75	0.86	$C_7H_9N_2O$	8.51	0.52
$C_6H_{14}O_3$	6.83	0.80	$C_7H_6NO_2$	8.12	0.69	$C_7H_{11}N_3$	8.89	0.35
$C_7H_2O_3$	7.71	0.86	$C_7H_8N_2O$	8.49	0.52	$C_8H_9O_2$	8.87	0.75
$C_7H_4NO_2$	8.09	0.69	$C_8H_8O_2$	8.85	0.75	$C_8H_{11}NO$	9.24	0.58
$C_7H_6N_2O$	8.46	0.52	C_8H_9NO	9.23	0.58	$C_8H_{13}N_2$	9.62	0.41
$C_7H_9N_3$	8.84	0.35	$C_8H_{12}N_2$	9.60	0.41	$C_9H_{13}O$	9.97	0.65
$C_8H_6O_2$	8.82	0.74	$C_8H_{12}O$	9.96	0.64	$C_9H_{15}N$	10.35	0.48
C_8H_8NO	9.19	0.58	$C_9H_{14}N$	10.33	0.48	$C_{10}HO$	10.86	0.73
$C_8H_{10}N_2$	9.57	0.41	$C_{10}H_2N$	11.22	0.57	$C_{10}H_3N$	11.24	0.57
$C_9H_{10}O$	9.93	0.64	$C_{10}H_{16}$	11.06	0.55	$C_{10}H_{17}$	11.08	0.56
$C_9H_{12}N$	10.30	0.48						
$C_{10}H_{14}$	11.03	0.55						
138			140			142		
$C_6H_6N_2O_2$	7.42	0.54	$C_6H_4O_4$	6.70	0.99	$C_6H_6O_4$	6.74	0.99
$C_6H_8N_3O$	7.80	0.47	$C_6H_6NO_3$	7.08	0.82	$C_6H_8NO_3$	7.11	0.82
$C_6H_{10}N_4$	8.17	0.30	$C_6H_8N_2O_2$	7.45	0.64	$C_6H_{10}N_2O_2$	7.49	0.64
$C_7H_6O_3$	7.78	0.86	$C_6H_{10}N_3O$	7.83	0.47	$C_6H_{12}N_3O$	7.14	0.82
$C_7H_8NO_2$	8.15	0.69	$C_6H_{12}N_4$	8.20	0.30	$C_6H_{14}N_4$	8.23	0.30
$C_7H_{10}N_2O$	8.53	0.52	$C_7H_8O_2$	7.81	0.87	$C_7H_2N_4$	9.12	0.37
$C_7H_{12}N_3$	8.90	0.35	$C_7H_{10}NO_2$	8.18	0.69	$C_7H_{10}O_3$	7.84	0.87
$C_8H_{10}O_2$	8.88	0.75	$C_7H_{12}N_2O$	8.56	0.52	$C_7H_{12}NO_2$	8.22	0.70
$C_8H_{12}NO$	9.26	0.58	$C_7H_{14}N_3$	8.93	0.36	$C_7H_{14}N_2O$	8.59	0.53
$C_8H_{14}N_2$	9.63	0.42	$C_8H_{12}O_2$	8.92	0.75	$C_7H_{16}N_3$	8.97	0.36
$C_9H_{14}O$	9.99	0.65	$C_8H_{14}NO$	9.29	0.58	$C_8H_2N_2O$	9.48	0.60
$C_9H_{16}N$	10.36	0.48	$C_8H_{16}N_2$	9.66	0.42	$C_8H_4N_3$	9.85	0.44
$C_{10}H_4N$	11.25	0.57	$C_9H_4N_2$	10.55	0.50	$C_8H_{14}O_2$	8.95	0.75
$C_{10}H_{18}$	11.09	0.56	$C_9H_{16}O$	10.02	0.65	$C_8H_{16}NO$	9.32	0.59
			$C_9H_{18}N$	10.40	0.49	$C_8H_{18}N_2$	9.70	0.42

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			$C_{10}H_4O$	10.91	0.74	$C_9H_2O_2$	9.84	0.83
			$C_{10}H_6N$	11.28	0.58	C_9H_4NO	10.21	0.67
			$C_{10}H_{20}$	11.13	0.56	$C_9H_6N_2$	10.58	0.51
						$C_9H_{18}O$	10.05	0.65
						$C_9H_{20}N$	10.43	0.49
						$C_{10}H_6O$	10.94	0.74
						$C_{10}H_8N$	11.32	0.58
						$C_{10}H_{22}$	11.16	0.56
148			150			152		
$C_5H_{16}N_4O$	7.22	0.34	$C_5H_{14}N_2O_3$	6.51	0.78	$C_7H_6NO_3$	8.16	0.89
$C_6H_2N_3O_2$	7.74	0.66	$C_6H_2N_2O_3$	7.40	0.84	$C_7H_8N_2O_2$	8.53	0.72
$C_6H_4N_4O$	8.11	0.49	$C_6H_4N_3O_2$	7.77	0.67	$C_7H_{10}N_3O$	8.91	0.55
$C_6H_{12}O_4$	6.83	1.00	$C_6H_6N_4O$	8.15	0.49	$C_7H_{12}N_4$	9.28	0.39
$C_6H_{14}NO_3$	7.21	0.83	$C_6H_{14}O_4$	6.86	1.00	$C_8H_8O_3$	8.89	0.95
$C_6H_{16}N_2O_2$	7.58	0.65	$C_7H_2O_4$	7.75	1.06	$C_8H_{10}NO_2$	9.27	0.78
$C_7H_2NO_3$	8.10	0.89	$C_7H_4NO_3$	8.13	0.89	$C_8H_{12}N_2O$	9.64	0.62
$C_7H_4N_2O_2$	8.47	0.72	$C_7H_6N_2O_2$	8.50	0.72	$C_8H_{14}N_3$	10.01	0.45
$C_7H_6N_3O$	8.84	0.55	$C_7H_8N_3O$	8.88	0.55	$C_9H_2N_3$	10.90	0.54
$C_7H_8N_4$	9.22	0.38	$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38	$C_9H_{12}O_2$	10.00	0.85
$C_7H_{16}O_3$	7.94	0.88	$C_8H_6O_3$	8.86	0.95	$C_9H_{14}NO$	10.37	0.68
$C_8H_4O_3$	8.83	0.94	$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78	$C_9H_{16}N_2$	10.74	0.52
$C_8H_6NO_2$	9.20	0.48	$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61	$C_{10}H_2NO$	11.26	0.78
$C_8H_8N_2O$	9.58	0.61	$C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45	$C_{10}H_4N_2$	11.63	0.62
$C_8H_{10}N_3$	9.95	0.45	$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84	$C_{10}H_{16}O$	11.10	0.76
$C_9H_8O_2$	9.93	0.84	$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68	$C_{10}H_{17}N_2$	11.48	0.60
$C_9H_{10}NO$	10.31	0.68	$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52	$C_{11}H_4O$	11.99	0.46
$C_9H_{12}N_2$	10.68	0.52	$C_{10}H_2N_2$	11.60	0.61	$C_{11}H_6N$	12.36	0.70
$C_{10}H_{12}O$	11.04	0.75	$C_{10}H_{14}O$	11.07	0.75	$C_{11}H_{20}$	12.21	0.68
$C_{10}H_{14}N$	11.41	0.59	$C_{10}H_{16}N$	11.04	0.60			
$C_{11}H_2N$	12.30	0.69	$C_{11}H_2O$	11.96	0.85			
$C_{11}H_{16}$	12.11	0.67	$C_{11}H_4N$	12.33	0.70			
			$C_{11}H_{18}$	12.18	0.68			
164			170			182		
$C_6H_4N_2O_2$	8.15	0.70	$C_7H_{10}N_2O_3$	8.60	0.93	$C_{11}H_2O_3$	12.04	1.26
$C_6H_{14}NO_4$	7.25	1.03	$C_7H_{12}N_3O_2$	8.98	0.76	$C_{11}H_6N_2O$	12.79	0.95
$C_6H_{16}N_2O_3$	7.62	0.86	$C_7H_{14}N_4O$	9.35	0.59	$C_{11}H_8N_3$	13.16	0.80
$C_7H_2NO_4$	8.13	1.09	$C_8H_2N_4O$	10.24	0.68	$C_{11}H_{18}O_2$	12.25	1.09

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_7H_4N_2O_3$	8.51	0.92	$C_8H_{10}O_4$	8.96	1.16	$C_{11}H_{20}NO$	12.63	0.93
$C_7H_6N_3O_2$	8.88	0.75	$C_8H_{12}NO_3$	9.34	0.99	$C_{11}H_{22}N_2$	13.00	0.78
C_7H_8NO	9.25	0.70	$C_8H_{14}N_2O_2$	9.71	0.82	$C_{12}H_6O_2$	13.14	1.19
$C_7H_{16}O_4$	7.98	1.08	$C_8H_{16}N_3O$	10.08	0.66	$C_{12}H_8NO$	13.52	1.04
$C_9H_4O_4$	8.87	1.15	$C_8H_{18}N_4$	10.48	0.50	$C_{12}H_{10}N_2$	13.89	0.89
$C_8H_6NO_3$	9.24	0.98	$C_9H_2N_2O_2$	10.60	0.91	$C_{12}H_{22}O$	13.36	1.02
$C_8H_8N_2O_2$	9.61	0.81	$C_9H_4N_3O$	10.97	0.75	$C_{12}H_{24}N$	13.73	0.87
$C_8H_{10}N_3O$	9.99	0.65	$C_9H_6N_4$	11.35	0.59	$C_{13}H_{10}O$	14.25	1.14
$C_9H_{12}N_4$	10.36	0.49	$C_9H_{14}O_3$	10.07	1.06	$C_{13}H_{12}N$	14.62	0.99
$C_9H_8O_3$	9.97	1.05	$C_{10}H_2O_3$	10.96	1.14	$C_{13}H_{26}$	14.46	0.97
$C_9H_{10}NO_2$	10.35	0.88	$C_{10}H_6N_2O$	11.70	0.83	$C_{14}H_{14}$	15.35	1.10
$C_9H_{12}N_2O$	10.72	0.72	$C_{10}H_8N_3$	12.08	0.67			
$C_9H_{14}N_3$	11.09	0.56	$C_{10}H_{18}O_2$	11.17	0.97			
$C_{10}H_2N_3$	11.98	0.66	$C_{10}H_{20}NO$	11.55	0.61			
$C_{10}H_{12}O_2$	11.08	0.96	$C_{10}H_{22}N_2$	11.92	0.65			
$C_{10}H_{14}NO$	11.45	0.80	$C_{11}H_6O_2$	12.06	1.06			
$C_{10}H_{16}N_2$	11.83	0.64	$C_{11}H_8NO$	12.44	0.91			
$C_{11}H_2NO$	12.34	0.90	$C_{11}H_{10}N_2$	12.81	0.75			
$C_{11}H_4N_2$	12.71	0.74	$C_{11}H_{22}O$	12.28	0.39			
$C_{11}H_{16}O$	12.18	0.88	$C_{12}H_{10}O$	13.17	1.00			
$C_{11}H_{18}N$	12.56	0.72	$C_{12}H_{12}N$	13.57	0.85			
$C_{12}H_4O$	13.07	0.98	$C_{12}H_{26}$	13.38	0.83			
$C_{12}H_6N$	13.45	0.86						
$C_{12}H_{20}$	13.29	0.81						
196			198			212		
$C_8H_8N_2O_4$	9.69	1.22	$C_8H_{10}N_2O_4$	9.72	1.23	$C_9H_{12}N_2O_4$	10.48	1.34
$C_8H_{10}N_3O_3$	10.07	1.07	$C_8H_{14}N_4O$	10.47	0.90	$C_9H_{16}N_4O_2$	11.59	1.02
$C_8H_{12}N_4O_2$	10.44	0.90	$C_9H_2N_4O_2$	11.36	0.99	$C_{10}H_4N_4O_2$	12.47	1.12
$C_9H_{10}NO_4$	10.42	1.29	$C_9H_{14}N_2O_3$	10.83	1.13	$C_{10}H_{14}NO_4$	11.57	1.41
$C_9H_{12}N_2O_3$	10.80	1.13	$C_9H_{18}N_4O$	11.58	0.82	$C_{10}H_{16}N_2O_3$	11.94	1.20
$C_9H_{14}N_3O_2$	11.17	0.97	$C_{10}H_2N_2O_3$	11.72	1.23	$C_{10}H_{20}N_4O$	12.69	0.94
$C_9H_{16}N_4O$	11.55	0.81	$C_{10}H_4N_3O_2$	12.09	1.07	$C_{11}H_2NO_4$	12.46	1.51
$C_{10}H_4N_4O$	12.44	0.91	$C_{10}H_6N_4O$	12.47	0.92	$C_{11}H_4N_2O_3$	12.83	1.36
$C_{10}H_{12}O_4$	11.15	1.37	$C_{10}H_{14}O_4$	11.19	1.37	$C_{11}H_6N_3O_2$	13.21	1.21
$C_{10}H_{14}NO_3$	11.56	1.21	$C_{10}H_{18}N_2O_2$	11.94	1.05	$C_{11}H_8N_4O$	13.58	1.06
$C_{10}H_{16}N_2O_2$	11.90	1.05	$C_{10}H_{22}N_4$	12.68	0.74	$C_{11}H_{16}O_4$	12.30	1.49

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{10}H_{18}N_3O$	12.28	0.89	$C_{11}H_2O_4$	12.08	1.47	$C_{11}H_{20}N_2O_2$	13.05	1.19
$C_{10}H_{20}N_4$	12.65	0.74	$C_{11}H_6O_2N_2$	12.82	1.16	$C_{11}H_{24}N_4$	13.80	0.88
$C_{11}H_4N_2O_2$	12.79	1.15	$C_{11}H_{10}N_4$	13.57	0.85	$C_{12}H_4O_4$	13.19	1.60
$C_{11}H_6N_3O$	13.17	1.00	$C_{11}H_{18}O_3$	12.29	1.29	$C_{12}H_6NO_3$	13.56	1.45
$C_{11}H_8N_4$	13.54	0.85	$C_{11}H_{22}N_2O$	13.04	0.99	$C_{12}H_8N_2O_2$	13.94	1.30
$C_{11}H_{16}O_3$	12.26	1.39	$C_{12}H_6O_3$	13.18	1.40	$C_{12}H_{10}N_3O$	14.31	1.15
$C_{11}H_{18}NO_2$	12.63	1.13	$C_{12}H_{10}N_2O$	13.93	1.10	$C_{12}H_{12}N_4$	14.69	1.01
$C_{11}H_{20}N_2O$	13.07	0.98	$C_{12}H_{22}O_2$	13.40	1.30	$C_{12}H_{20}O_3$	13.41	1.43
$C_{11}H_{22}N_3$	13.83	0.83	$C_{12}H_{24}NO$	13.77	1.08	$C_{12}H_{22}NO_2$	13.78	1.28
$C_{12}H_4O_3$	13.15	1.40	$C_{12}H_{26}N_2$	14.15	0.93	$C_{12}H_{24}N_2O$	14.15	1.13
$C_{12}H_6NO_2$	13.52	1.24	$C_{13}H_{10}O_2$	14.29	1.35	$C_{12}H_{26}N_3$	14.53	0.98
$C_{12}H_8N_2O$	13.90	1.09	$C_{13}H_{14}N_2$	15.04	1.05	$C_{13}H_8O_3$	14.29	1.55
$C_{12}H_{20}O_2$	12.37	1.22	$C_{13}H_{26}O$	14.50	1.18	$C_{13}H_{10}NO_2$	14.67	1.40
$C_{12}H_{24}N_2$	14.11	0.92	$C_{13}H_{28}N$	14.88	1.03	$C_{13}H_{12}N_2O$	15.04	1.25
$C_{13}H_8O_2$	14.25	1.34	$C_{14}H_2N_2$	15.92	1.18	$C_{13}H_{14}N_3$	15.42	1.11
$C_{13}H_{12}N_2$	15.00	1.05	$C_{14}H_{14}O$	15.39	1.30	$C_{13}H_{24}O_2$	14.51	1.38
$C_{14}H_{12}O$	15.36	1.30	$C_{14}H_{16}N$	15.77	1.16	$C_{13}H_{26}NO$	14.88	1.23
$C_{14}H_{14}N$	15.73	1.16	$C_{14}H_{30}$	15.61	1.14	$C_{13}H_{28}N_2$	15.23	1.09
$C_{14}H_{28}$	15.51	1.13				$C_{14}H_2N_3$	16.31	1.25
						$C_{14}H_{12}O_2$	15.40	1.50
						$C_{14}H_{14}NO$	15.77	1.36
						$C_{14}H_{16}N_2$	16.15	1.22
						$C_{14}H_{28}O$	15.62	1.34
						$C_{14}H_{30}N$	15.99	1.20
						$C_{15}H_2NO$	16.66	1.50
						$C_{15}H_4N_2$	17.04	1.36
						$C_{15}H_{16}O$	16.50	1.47
						$C_{15}H_{18}N$	16.88	1.34
						$C_{15}H_{32}$	16.72	1.31
						$C_{16}H_4O$	17.39	1.62
						$C_{16}H_{20}$	17.61	1.46

6

РЕШЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗАДАЧ

Для определения структуры органических соединений используют все рассмотренные спектральные методы. Однако каждый из этих методов имеет определенные ограничения, и все они, применяемые по отдельности, в большинстве случаев не позволяют однозначно установить строение исследуемых соединений. Совместное применение методов неизмеримо расширяет их возможности, так как полученные каждым спектральным методом сведения уточняют и дополняют друг друга.

Комбинация ЯМР-, ИК-, УФ- и масс-спектров позволяет решать структурно-аналитические задачи, устанавливать строение сложных органических соединений, их изомеров при минимальных затратах вещества.

Обычно, приступая к исследованию строения органического вещества, располагают «первичной информацией». Для синтезированных соединений о многом говорит путь его синтеза. Необозримый круг возможных структур резко ограничивается данными элементного анализа или масс-спектро스코пии высокого разрешения. Если известна брутто-формула, то можно определить класс органических соединений («показатель ненасыщенности»), а также набор гетероатомов, составляющих определенные функциональные группы.

Для каждого органического соединения последовательность логических рассуждений может быть различной. В простейших случаях может быть рекомендована следующая цепочка действий:

1. Извлечь из предварительных данных всю возможную информацию (исходные реагенты, механизм реакции, возможные побочные продукты реакции, возможность образования изомеров и т.д.);

2. Из данных масс-спектра определить молекулярную массу вещества, рассматривая основные направления фрагментации в масс-спектре, определить основные структурные элементы молекулы; при отсутствии данных масс-спектра высокого разрешения его брутто-формула может быть найдена из данных элементного анализа;

3. По данным УФ-спектра определить наличие в молекуле системы сопряженных двойных связей, карбонильной группы, ароматического ядра и других хромофорных групп;

4. По данным ИК-спектра подтвердить выводы, полученные в пункте 3 (хромофоры), и по характеристическим частотам колебаний определить присутствующие в веществе функциональные группы;

5. Подтвердить по данным спектров ПМР наличие в веществе обнаруженных функциональных групп и попытаться определить расположение атомов водорода в молекуле;

6. Сформулировать предположение о структуре вещества, причем их может быть несколько;

7. Повторно рассматривая ЯМР-, ИК- и масс-спектры, проверить соответствие предполагаемой структуры данными спектральной информации.

Задача 6.1. Установить строение вещества, для которого даны данные УФ-, ИК-, масс-, а также спектры ПМР.

Масс-спектральные данные:

Относительные интенсивности		Изотопное содержание	
		m/e	%
M (100)	I = 4,2	100 (M)	100
M+1 (101)	I = 0,28	101 (M+1)	6,63
M+2 (102)	I = 0,034	102 (M+2)	0,8

Молекулярная формула неизвестна, поэтому надо начинать анализ с масс-спектра: по табл. 4.1. в соответствии с изотопным содержанием пиков $M+1$ и $M+2$ выбираем две наиболее подходящие формулы:

Формула	$(M+1)\%$	$(M+2)\%$
$C_5H_8O_2$	5,61	0,53
$C_6H_{12}O$	6,72	0,39

ни одну формулу отбросить нельзя. Кроме того, в спектре кроме пика молекулярного иона ($M=100$) имеется пик с массой 85, образованный за счет выброса радикала массой 15 ($100-85$), которым может быть только группа CH_3 . Последняя, очевидно благодаря особенностям структуры молекулы, может от нее отделяться.

УФ-спектр: вещество прозрачно выше 200 нм.

Выше 200 нм спектр не содержит полос, т.е. молекула не содержит бензольного кольца, кетонной (альдегидной) групп цепи сопряжения.

Анализ ИК-спектра:

Функция	CH_3 или CH_2	$C=O$ (γ -лактон)	CH_2	CH_3 (ν_{as})	CH_3 (ν_s)	C-O
$\nu, \text{см}^{-1}$	3950	1780	1470	1430	1380	1170

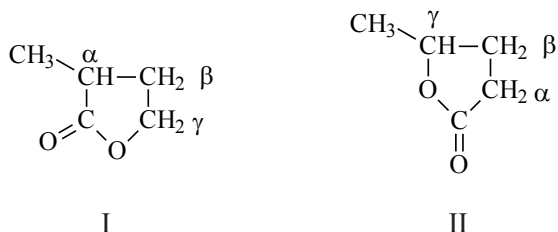
ИК-спектр также показывает отсутствие бензольного кольца и двойных связей. Самой выраженной информацией является обнаружение колебания $C=O$ в лактон-циклическом сложном эфире, но размер цикла из ИК-спектра установить нельзя.

Анализ ПМР-спектра:

Номер сигнала	δ	I	n^p_n	$n^c_n + 1$	Cосед	Функция	$\delta_{\text{выя}}$
1	1,3	18	3	2	CH	CH_3	1,25
2	1,8	24	4	?	?		1,94
3	2,4						2,25
4	4,6	6	1	6	5H	CH	4,99

В ПМР спектре имеется дублет и секстет, кроме того, имеется два участка спектра II порядка – принадлежат двум мультиплетам (предположительно). Из соотношения интенсивностей устанавливаем, что минимальное количество атомов водорода в молекуле – 8, т.е. из двух формул вытекающих из масс-спектра, правильна $C_5H_8O_2$. По интенсивности дублет принадлежит группе CH_3 , рядом с ней группа CH . Группе CH принадлежит секстет, рядом с нею, кроме группы CH_3 должна быть еще и группа CH_2 (суммарно 5 соседних атомов водорода).

Исходя из приведенного анализа, можно сравнительно просто провести установление структуры вещества, причем возможны две формулы, правильность которых проверяем расчетом:



Для формулы I:

$$\begin{aligned}
 \delta CH_3 &= 0,87 + 0,18 = 1,05 \quad (\delta=1,3) \\
 \delta CH &= 1,55 + 1,05 = 2,60 \quad (\delta=4,6)
 \end{aligned}$$

Для формулы II:

$$\begin{aligned}
 \delta CH_3 &= 0,87 + 0,38 = 1,25 \\
 \delta CH &= 1,55 + 3,44 = 4,99 \\
 \delta^\alpha CH_2 &= 1,20 + 1,05 = 2,25 \\
 \delta^\alpha CH_2 &= 1,20 + 0,43 + 0,31 = 2,94
 \end{aligned}$$

На основании проведенных расчетов видно, что формула II соответствует спектральным данным, а формула I – нет. Следовательно, вещество имеет строение II.

ЛИТЕРАТУРА

1. Органикум: в 2-х т.: пер. с немецкого. – 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – 504 с.
2. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.
3. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических веществ. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 438 с.
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
5. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
6. Шабаров Ю.С. Органическая химия. – М.: Химия, 2002. – 848 с.
7. Бушнева Н.А. Метод. руководство к лекцион. курсу: Физико-химические методы исследования органических соединений. – Алма-Ата: КазГУ, 1983. – 44 с.
8. 100 лет хроматографии / отв. ред. Б.А. Руденко. – М.: Наука, 2003. – 738 с.
9. Рудаков О.Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков [и др.]. – Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.
10. Столяров Б.В. Практическая газовая и жидкостная хроматография: учеб. пособие / Б.В. Столяров [и др.] – СПб.: Изд-во СПб. университета, 2002. – 616 с.
11. Сакодынский К.И. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский [и др.] – М.: Химия, 1993. – 462 с.
12. Гольберт К.А. Введение в газовую хроматографию /

- К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
13. Гишон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: пер. с англ. / Ж. Гишон, К. Гийемен; под ред. О.Г. Ларионова. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
 14. Стыскин Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	5
Классификация хроматографических методов	6
Колоночная хроматография	7
Плоскостная хроматография	13
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	19
2. УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	21
Применение метода УФ-спектроскопии	30
Таблицы по УФ-спектроскопии	38
3. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ	42
Интерпретация ИК-спектров	46
Таблицы по ИК-спектроскопии	54
4. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	61
4.1. Протонный магнитный резонанс	63
Определение структуры по спектрам протонного магнитного резонанса (ПМР)	73
4.2. Ядерный магнитный резонанс на ^{13}C	87
Определение структуры органического соединения по спектрам ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C)	87
Таблицы по спектроскопии ПМР	90
Таблицы по спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C	94
5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	98
Определение молекулярной формулы вещества по интенсивностям изотопных пиков в спектрах низкого разрешения	110
Таблицы по масс-спектроскопии	114
6. РЕШЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЗАДАЧ	121
ЛИТЕРАТУРА	125

Учебное издание

Дюсебаева Мольдыр Акимжановна

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ
ТОНКОГО И ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка
и дизайн обложки Г. Калиевой

В оформлении обложки использованы фотографии с сайтов
www.gippokratlechit.com

ИБ № 7948

Подписано в печать 29.01.2015. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 8. Тираж 150 экз. Заказ № 23.

Издательский дом «Қазақ университеті» Казахского национального
университета им. аль-Фараби. 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».