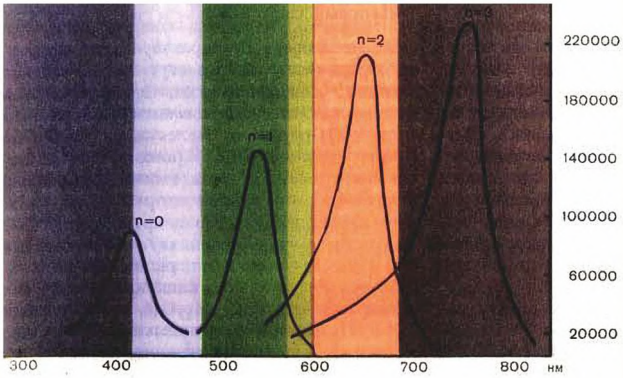
А.А. Мамутова
Ю.А. Литвиненко

# МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие




Алматы 2014

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

А.А. Мамутова, Ю.А. Литвиненко

# МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Учебное пособие*
*для студентов специальностей*
*«Химическая технология органических веществ»*
*и «Химия»*

Алматы
«Қазақ университеті»
2014

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
М 22

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

***Рецензенты:***
*доктор химических наук, профессор* ***А.М. Шалдыбаева***
*(КазНУ им. аль-Фараби)*
*доктор химических наук, профессор* ***К.Б. Ержанов***
*(АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»)*
*доктор технических наук, профессор* ***А.Т. Колушпаева***
*(Международная академия бизнеса)*

**Мамутова А.А., Литвиненко Ю.А.**
М 22 Методы идентификации органических соединений: учебное пособие для студентов специальностей: «Химическая технология органических веществ» и «Химия». – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 158 с.
ISBN 978-601-04-0309-3

В пособии приведены сведения о принципах и теоретических основах работы на спектральных приборах, рекомендации при снятии спектров и проведения хроматографического анализа, задачи на установление структур органических соединений.

Предназначено для студентов 3-4 курсов специальностей *«05072100 – Химическая технология органических веществ», «05060600 – Химия»* факультета химии и химической технологии бакалавриата и магистратуры.

**УДК 547(075.8)**
**ББК 24.2я73**

ISBN 978-601-04-0309-3

© Мамутова А.А., Литвиненко Ю.А., 2014
© КазНУ им. аль-Фараби, 2014

# СОДЕРЖАНИЕ

**Сокращение и обозначения** ..... 5

**Введение** ..... 6

**1. Характеристика чистых веществ** ..... 8
1.1. Чистота неизвестных веществ. Физические константы индивидуальных веществ ..... 8
1.1.1 Температура плавления ..... 8
1.1.2 Определение молекулярной массы ..... 9
1.1.3 Масс-спектральный анализ ..... 9
1.1.4 Хроматография как метод оценки чистоты вещества и идентификации ..... 19

**2. Методы анализа и контроля при производстве и определении качества веществ и материалов** ..... 27
2.1. Доказательство строения вещества химическими методами ..... 28
2.1.1 Определение гидроксильной группы ..... 32
2.1.2 Определение карбонильной группы ..... 35
2.2. Физико-химические методы установления структуры вещества ..... 37
2.2.1 Строение и физические свойства молекул ..... 37
2.2.2 Электронная абсорбционная УФ-спектроскопия ..... 39
2.2.3 ИК – спектроскопия ..... 50
2.2.3.1 ИК – спектроскопия углеводородов ..... 53
2.2.4 Спектроскопия ЯМР ..... 77

**3. Методические указания к лабораторным работам** ..... 94
3.1. Лабораторная работа №1. Определение константы скорости инверсии тростникового сахара ..... 94
3.2. Лабораторная работа №2. Ультрафиолетовая спектроскопия ..... 101
3.2.1 Лабораторная работа №3. Градуировка прибора по пропусканию с помощью нейтральных светофильтров ..... 113
3.2.2 Лабораторная работа №4. Проверка шкалы оптической плотности с помощью стандартного раствора ..... 113

3.2.3 Лабораторная работа №5. Определение основных характеристик электронных полос поглощения ..... 114
3.2.4 Лабораторная работа №6. Определение типа перехода электронных полос поглощения ..... 114
3.2.5 Лабораторная работа №7. Влияние эффекта сопряжения на электронные спектры поглощения ..... 115
3.2.6 Лабораторная работа №8. Влияние среды на электронные спектры поглощения фенолов и анилинов ..... 115
3.3. Лабораторная работа №9. Расчет молекулярной рефракции органических соединений ..... 116

**4 Лабораторная работа №10. Инфракрасная спектроскопия** ..... 124
4.1. Лабораторная работа №11. Градуировка прибора по волновым числам при помощи спектров эталонов ..... 139
4.2. Лабораторная работа №12. Снятие ИК-спектров твердых веществ и их растворов ..... 140
4.3. Лабораторная работа №13. Определение типа замещения в бензольном кольце ..... 141
4.4. Лабораторная работа №14. Структурно-групповой анализ органических соединений ..... 141

Комплексные задачи и упражнения ..... 143

Литература ..... 157

# СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ЖХ – жидкостной хроматограф
ИК-спектр – инфракрасный спектр
МО – молекулярная орбиталь
МС – масс-спектрометрия
ОВМ − органические вещества и материалы
ПМР-спектр – протонно-магнитный спектр
ТСХ – тонкослойная хроматография
Т пл. – температура плавления
УФ-спектр – ультрафиолетовый спектр
ЯМР-спектр – спектр ядерно-магнитного резонанса
$R_f$ − фактор замедления (при хроматографировании)
λ – длина волны
$n_D^{20}$ – показатель преломления вещества
ν – волновое число
$d_4^{20}$ − плотность вещества
ρ – плотность вещества
$MR_{экс.}$ − молекулярная рефракция экспериментальная
MRadd. – молекулярная рефракция аддитивная

# ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности производится от 6000 до 10000 различных видов веществ. Однако различных выпускных товарных форм производимой продукции значительно больше.

Оперативность, сокращение продолжительности анализа, массовость определений − настолько острые проблемы, что решение их возможно только путем использования последних достижений науки. Следует отметить, что круг объектов анализа в химической промышленности имеет тенденцию постоянно расширяться. Это связано как с усложнением самих производств, так и с повышающими требованиями к качеству продукции и ужесточением контроля загрязнений окружающей среды. И как следствие, значительно расширился арсенал методов анализа, используемых в практике современных заводских химических лабораторий.

Проблема в том, что органические вещества и материалы (ОВМ и М) представляют собой смесь веществ различной природы. При анализе ОВМ и М необходимо установить вначале эти компоненты, а затем определить их количественное содержание и соответствие ГОСТу.

При этом надо хорошо знать реакционную способность этих веществ, входящих в состав конкретных материалов и их физико-химические константы. И на основании знаний и практических навыков в выполнении точных анализов ОВМ и М уметь квалифицированно стандартизовать и вести контроль производства органических материалов.

При идентификации органических веществ и продукции органического синтеза или природных соединений необходимо определить основные параметры, составляющие и определяющие качество данного образца исследования без детального определения других вспомогательных или сопутствующих компонентов

К примеру, при контроле сырой нефти проводят определение:

− плотности $\rho$=0,780-1,000 кг/л при $t^0$ – $15^0$ С,

− солей,

− воды,

− механических примесей,

– вязкости,
– температуры потери текучести,
– содержания примесей металлов,
– сернистых соединений,
– металлорганических соединений,
– содержания углеводородов и т.д.

В то же время понятно, что содержание углеводородов представляет собой их смесь различных фракций и классов соединений. Поэтому для проведения уровня, и точности анализа важна целевая установка определения.

Методы идентификация индивидуальных органических соединений, безусловно, отличаются от анализа смеси. Вместе с тем они взаимосвязаны и основаны на общей теоретической платформе, обусловлены физико-химическими свойствами изучаемого образца органического вещества и определенными константами, характеризующими их чистоту.

**Вопросы:**

1. Как Вы считаете, по каким свойствам и параметрам можно идентифицировать вещество?

2. На основании, каких свойств составляют ГОСТы и сертификаты нефтепродуктов?

3. Найти ГОСТы и ИСО по товарам и материалам, продукции органического синтеза и ХПС.

# 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

## 1.1. Чистота неизвестных веществ. Физические константы индивидуальных веществ

### 1.1.1 Температура плавления

Если вещество плавится в интервале температур, превышающим $2^0$С, оно является нечистым и его необходимо перекристаллизовать. Однако исключение может быть в связи с тем, что вещество вблизи температуры плавления претерпевает разложение или другие химические изменения. Одной из причин получения заниженных значений в широких интервалах температур плавления является применение недостаточно чистых капилляров. Что связано с наличием на стенках щелочи, катализирующей процессы альдольной конденсации альдегидов и кетонов, мутаротацию сахаров и их производных. Так, к примеру, при определении температуры плавления в неочищенных трубках α – Ð – глюкоза размягчается при 133 $^0$С и плавится при 142-146$^0$С. В очищенных от следов щелочи капиллярах, размягчение глюкозы происходит при 142$^0$С, а плавление при 146-147$^0$С. Лучший вариант для точного анализа − использовать для этой цели капиллярные трубки из стекла пирекс. Применяемые термометры обязательно нужно прокаблировать по наблюдаемым температурам плавления чистых веществ, например, как указано в таблице 1.

На основании полученных данных строят калибровочную кривую (по оси Х − испр. Т., по У − наблюдаемая). Такая калибровочная кривая включает погрешности градуировки термометра и поправку на выступающий столбик ртути. Поправку δ вычисляют по формуле:

$\delta = + N(t_1 - t_2)\ 1.54 \cdot 10^3$, где N – число градусов, соответствующее длине выступающего столбика ртути.

*Температуру кипения определяют перегонкой*. Диапазон температуры кипения чистого вещества не должен превышать 5$^0$С.

*Данные о показателе преломления и его плотности* подтверждают чистоту вещества.

*Таблица 1*

**Температуры плавления органических веществ для построения калибровочной кривой**

| Т.пл (испр.)$^0$ С | Вещество | Т.пл (испр.) $^0$ С | Вещество |
|---|---|---|---|
| 0 | лед | 187 | Гиппуровая кислота |
| 53 | п-дихлорбензол | 200 | Изатин |
| 90 | М-динитробензол | 216 | Антрацен |
| 114 | ацетанилид | 238 | Карбанилид |
| 121 | бензойная кислота | 257 | Оксанилид |
| 132 | мочевина | 281 | Антрахинон |
| 157 | салициловая кислота | 332 | N,N – диацетилбензидин |

### 1.1.2 Определение молекулярной массы

По величине молекулярной массы вещества делают заключения о молекулярной формуле вещества.

Классическим способом получения определения молекулярной массы считается метод Раста. Однако этот метод не дает точных результатов для большого числа органических соединений.

Метод осмометрии является простым, однако следует опасаться получения ошибочных слишком высоких значений молекулярной массы вследствие склонности веществ к образованию молекулярных агрегатов.

Молекулярные массы или величины, находящиеся в кратных отношениях можно определять на основе эквивалентов нейтрализации или чисел омыления.

### 1.1.3 Масс-спектральный анализ

Для органических соединений удобно получать молекулярные массы с помощью метода масс-спектрометрии. Масс-спектроскопия, масс-спектрометрия, масс-спектральный анализ, метод исследования вещества путём определения масс ионов этого вещества (чаще отношений масс ионов к их зарядам) и их количеств. Масс-спектрометр – это вакуумный_прибор, использующий физические

законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра. В МС используется разделение в вакууме ионов разных масс под воздействием электрических и магнитных полей. Поэтому исследуемое вещество, прежде всего, подвергается ионизации. Первые методы ионизации были разработаны для газовой фазы. К сожалению, очень многие органические вещества невозможно испарить, то есть перевести в газовую фазу, без разложения. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Но среди таких веществ почти все, что составляют живую ткань (белки, ДНК и т. д.), физиологически активные вещества, полимеры, то есть все то, что сегодня представляет особый интерес. И в последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Сегодня используются, в основном, два из них – ионизация при атмосферном давлении и её подвиды – электроспрей, химическая ионизация при атмосферном давлении и фотоионизация при атмосферном давлении, а также ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы.

Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия непосредственно детектирует сами частицы вещества. Высокая абсолютная чувствительность метода МС позволяет использовать его для анализа очень небольшого количества вещества ($10^{-12}$ *г*). Масс-спектральный анализ элементного состава вещества особенно точен, когда это вещество испаряется в виде исходных нераспавшихся молекул и заметная доля этих молекул не распадается в ионном источнике масс-спектрометра. Тогда, применяя масс-спектрометры с высокой разрешающей способностью, можно, например, однозначно определить число атомов С, Н, О и других в молекуле органического вещества по массе молекулярного иона. Для анализа элементного состава труднолетучих веществ применяют ионизацию методом вакуумной искры. При этом достигается высокая чувствительность ($10^{-5}$-$10^{-7}$ %) и универсальность при умеренной точности в определении содержания компонент (от нескольких % до десятых долей %).

Качественный молекулярный масс-спектральный анализ смесей основан на том, что масс-спектры молекул разного строения различны, а количественный на том, что ионные токи от компонент смеси пропорциональны содержаниям этих компонент. В основе МС лежит химическая реакция между молекулами и электронами. Пробу бомбардируют потоком электронов, обладающих, чаще всего кинетической энергией 70эВ (6755 кДж·моль$^{-1}$), что приводит к ионизации молекулы (масс-спектрометрия электронного удара). В результате образуется положительно заряженный *молекулярный ион* $M^{+\cdot}$, который далее распадается с образованием различных ионизованных, радикальных или нейтральных осколков (фрагментов):

$$M + e^- \rightarrow M^{+\cdot} + 2e^-$$

$$M^{+\cdot} \rightarrow \text{Фрагменты.}$$

Молекулярный ион и образовавшиеся из него фрагменты в приборе различаются на пучки, содержащие ионы с одинаковым массовым числом, и регистрируются в виде пиков. Массовое число (МЧ) равно массе, деленной на величину элементарного заряда данного рода ионов:

$$\text{МЧ} = m/e.$$

Из масс-спектра может быть получена следующая информация:

– относительная молекулярная масса моноизотопного соединения;

– сведения о брутто-формуле;

– исходные данные для определения структуры.

Пик молекулярного иона $M^{+\cdot}$ в большинстве случаев представляет собой последний интенсивный пик в масс-спектре. Однако его всегда сопровождает менее интенсивный пик $(M + 1)^{+\cdot}$. В случае жидких и твёрдых веществ их либо предварительно испаряют, а затем ионизируют, либо же применяют поверхностную ионизацию, при которой образовавшиеся ионы вылетают в вакуум.

Условно способы ионизации органических веществ можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией.

*Газовая фаза:* электронная ионизация, химическая ионизация, электронный захват, ионизация в электрическом поле.

*Жидкая фаза*: термоспрей, ионизация при атмосферном давлении, электроспрей, химическая ионизация при атмосферном давлении, фотоионизация при атмосферном давлении.

*Твердая фаза:* прямая лазерная десорбция – масс-спектрометрия (LDMS), матрично-активированная лазерная десорбция / ионизация, масс-спектрометрия вторичных ионов, бомбардировка быстрыми атомами, десорбция в электрическом поле, плазменная десорбция.

Чаще исследуются положительные ионы, так как существующие методы ионизации позволяют получать их более простыми путями и в больших количествах, чем отрицательные. Однако в ряде случаев исследуют и отрицательные ионы.

Точность количественного молекулярного анализа в лучшем случае достигает точности изотопного анализа, однако часто количественный молекулярный анализ затруднён из-за совпадения по массе различных ионов, образующихся при обычной и диссоциативной ионизации разных веществ. Для преодоления этой трудности в масс-спектрометрах используют «мягкие» способы ионизации, дающие мало осколочных ионов либо же комбинируют МС с другими методами анализа, особенно часто с газовой хроматографией. Молекулярный структурный масс-спектральный анализ основан на том, что при ионизации вещества некоторая доля молекул превращается в ионы, не разрушаясь, а некоторая доля при этом распадается на осколки – фрагменты (диссоциативная ионизация, фрагментация). Измерение масс и относительного содержания молекулярных и осколочных ионов (молекулярного масс-спектра) даёт информацию не только о молекулярной массе, но и о структуре молекулы.

Совокупность значений масс и их относительных содержаний называется масс-спектром. Первые масс-спектры были получены в Великобритании Дж. Дж. Томсоном (1910), а затем Ф. Астоном (1919), в 1982 – первый масс-спектр целого белка (инсулин) с помощью бомбардировки быстрыми атомами (FAB), в 1999 – Александр Макаров изобретает электростатическую ионную ловушку. Теория молекулярного структурного масс-спектрального анализа при наиболее часто применяемом способе ионизации электронным ударом (электроны с энергией, в несколько раз превосходящей энергию ионизации) основана на представлении об

образовании при таком ударе возбуждённого молекулярного иона, распадающегося затем с разрывом более слабых связей в молекуле. Состояние теории не даёт пока возможности количественно предсказать масс-спектр молекулы и необходимые для количественного анализа коэффициент чувствительности прибора к разным веществам. Поэтому для определения неизвестной структуры молекулы по её масс-спектру и для качественного анализа используют корреляционные данные по масс-спектрам веществ разных классов, а для грубой оценки коэффициента чувствительности – практически линейную связь между суммарной вероятностью ионизации и молекулярной массой для не слишком тяжёлых молекул одного гомологического ряда. Поэтому при молекулярном масс-спектральном анализе, когда это только возможно, всегда проводят градуировку прибора по известным веществам или смесям известного состава (при определении изотопного состава, вследствие относительно малой разницы в вероятностях ионизации или диссоциации сравниваемых частиц, анализ иногда возможен без градуировки по смесям известного состава). Масс-спектр, как и любой спектр, в узком смысле – это зависимость интенсивности ионного тока (количества) от отношения массы к заряду (качества).

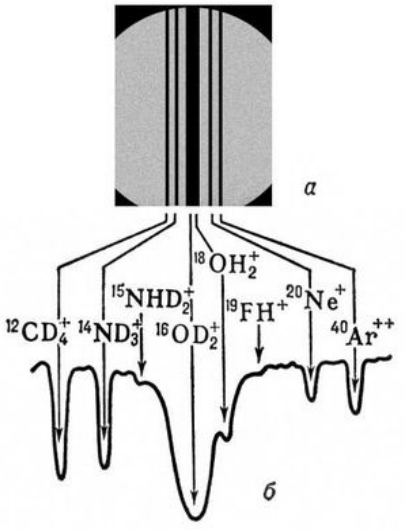



**Рисунок 1** - Масс-спектрограмма (а), полученная на масс-спектрографе с двойной фокусировкой, фотометрическая кривая этой спектрограммы (б) в области массового числа 20

В виду квантования массы и заряда типичный масс-спектр является дискретным. Обычно (в рутинных анализах) так оно и есть, но не всегда. Природа анализируемого вещества, особенности метода ионизации и вторичные процессы в масс-спектрометре могут оставлять свой след в масс-спектре. Так ионы с одинаковыми

отношениями массы к заряду могут оказаться в разных частях спектра и даже сделать часть его непрерывным. Поэтому масс-спектр в широком смысле – это нечто большее, несущее специфическую информацию о структуре соединения. Ионы бывают однозарядные и многозарядные, причем как органические, так и неорганические. Большинство небольших молекул при ионизации приобретает только один положительный или отрицательный заряд. Атомы способны приобретать более одного положительного заряда и только один отрицательный. Белки, нуклеиновые кислоты и другие полимеры способны приобретать множественные положительные и отрицательные заряды. Атомы химических элементов имеют специфическую массу.

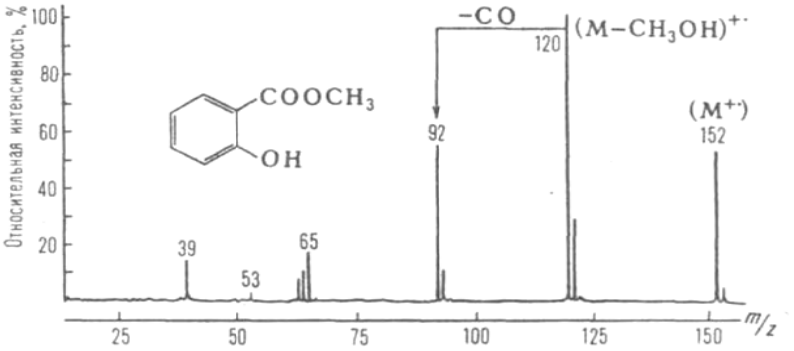



**Рисунок** – 1 Масс-спектр метилицилата

Таким образом, точное определение массы анализируемой молекулы, позволяет определить её элементный состав. Масс-спектрометрия также позволяет получить важную информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

В органических веществах молекулы представляют собой определенные структуры, образованные атомами. Природа и человек создали поистине неисчислимое многообразие органических соединений. Современные масс-спектрометры способны фрагментировать детектируемые ионы и определять массу полученных фрагментов. Таким образом, можно получать данные о структуре вещества.

**Масс-анализаторы.** Полученные при ионизации ионы с помощью электрического поля переносятся в масс-анализатор. Там начинается второй этап масс-спектрометрического анализа – сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или m/z). Существуют следующие типы масс-анализаторов:

**непрерывные масс-анализаторы:**

– масс-анализатор со скрещенными магнитным и электростатическим полями;

– квадрупольный масс-анализатор;

– магнитный масс-анализатор.

**импульсные масс-анализаторы:**

– время пролетный масс-анализатор;

– ионная ловушка;

– квадрупольная линейная ловушка;

– ионно-циклотронная ловушка;

– масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием.

Орбитрэп или орбитрап (*англ.* Orbitrap, орбитальная ионная ловушка) – специальная ионная ловушка, использующая принципиально новую концепцию масс-анализа, реализованную только в 2000-х годах.

Разница между непрерывными и пульсовыми масс-анализаторами заключается в том, что в первые ионы поступают непрерывным потоком, а во вторые – порциями, через определенные интервалы времени.

Масс-спектрометр может иметь два масс-анализатора. Такой масс-спектрометр называют **тандемным**. Тандемные масс спектрометры применяются, как правило, вместе с 'мягкими' методами ионизации, при которых не происходит фрагментации ионов анализируемых молекул (молекулярных ионов). Таким образом, первый масс-анализатор анализирует молекулярные ионы. Покидая первый масс-анализатор, молекулярные ионы фрагментируются под действием соударений с молекулами инертного газа или излучения лазера, после чего их фрагменты анализируются во втором масс-анализаторе. Наиболее распространенными конфи-

гурациями тандемных масс спектрометров являются квадруполь-квадрупольная и квадруполь-времяпролетная.

**Детекторы.** Итак, последним элементом описываемого нами упрощенного масс-спектрометра, является детектор заряженных частиц. Первые масс-спектрометры использовали в качестве детектора фотопластинку. Сейчас используются динодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый динод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д. Другой вариант – фотоумножители, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Кроме того, используются микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея). Заинтересованный читатель может обратиться к подробностям детектирования ионов в специальной литературе, мы же не будем останавливаться на этом более подробно.

**Хромато-масс-спектрометрия.** Задача аналитики состоит в том, чтобы определить сколько компонентов составляет органическое вещество, узнать какие это компоненты (идентифицировать их) и узнать сколько каждого соединения содержится в смеси. Для этого идеальным является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией. Газовая хроматография как нельзя лучше подходит для сочетания с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами ("Хромасс").

Многие органические соединения невозможно разделить на компоненты с помощью газовой хроматографии, но можно с помощью жидкостной хроматографии. Для сочетания жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией сегодня используют источники ионизации в электроспрее и химической ионизации при атмосферном давлении, а комбинацию жидкостных хроматографов

с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС или LC/MS по-английски. Самые мощные системы для органического анализа, востребованные современной протеомикой, строятся на основе сверхпроводящего магнита и работают по принципу ионно-циклотронного резонанса. Они также носят название FT/MS, поскольку в них используется Фурье преобразование сигнала.

**Характеристики масс-спектрометров и масс-спектрометрических детекторов.**

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются чувствительность, Динамический диапазон, разрешение, скорость сканирования.

Важнейшая характеристика при анализе органических соединений – это чувствительность. Для того чтобы достигнуть как можно большей чувствительности при улучшении отношения сигнала к шуму прибегают к детектированию по отдельным выбранным ионам. Выигрыш в чувствительности и селективности при этом колоссальный, но при использовании приборов низкого разрешения приходится приносить в жертву другой важный параметр – достоверность. Ведь если Вы записывали только один пик из всего характеристического масс-спектра, Вам понадобится ещё много поработать, чтобы доказать, что этот пик соответствует именно тому компоненту, который Вас интересует. Как же разрешить эту проблему? Использовать высокое разрешение на приборах с двойной фокусировкой, где можно добиться высокого уровня достоверности не жертвуя чувствительностью. Или использовать тандемную масс-спектрометрию, когда каждый пик, соответствующий одиночному иону можно подтвердить масс-спектром дочерних ионов. Итак, абсолютным рекордсменом по чувствительности является органический хромато-масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой.

По характеристике сочетания чувствительности с достоверностью определения компонентов следом за приборами высокого разрешения идут ионные ловушки. Классические квадрупольные приборы нового поколения имеют улучшенные характеристики благодаря ряду инноваций, примененных в них, например, использованию искривленного квадрупольного префильтра, предотвра-

щающего попадание нейтральных частиц на детектор и, следовательно, снижению шума.

*Применение масс-спектрометрии*

Разработка новых лекарственных средств для спасения человека от ранее неизлечимых болезней и контроль производства лекарств, генная инженерия и биохимия, протеомика. Без масс-спектрометрии немыслим контроль над незаконным распространением наркотических и психотропных средств, криминалистический и клинический анализ токсичных препаратов, анализ взрывчатых веществ. Выяснение источника происхождения очень важно для решения целого ряда вопросов: например, определение происхождения взрывчатых веществ помогает найти террористов, наркотиков – бороться с их распространением и перекрывать пути их трафика. Экономическая безопасность страны более надежна, если таможенные службы могут не только подтверждать анализами в сомнительных случаях страну происхождения товара, но и его соответствие заявленному виду и качеству. А анализ нефти и нефтепродуктов нужен не только для оптимизации процессов переработки нефти или геологам для поиска новых нефтяных полей, но и для того, чтобы определить виновных в разливах нефтяных пятен в океане или на земле. В эпоху «химизации сельского хозяйства» весьма важным стал вопрос о присутствии следовых количеств применяемых химических средств (например, пестицидов) в пищевых продуктах. В мизерных количествах эти вещества могут нанести непоправимый вред здоровью человека.

Целый ряд техногенных (то есть не существующих в природе, а появившихся в результате индустриальной деятельности человека) веществ являются супертоксикантами (имеющими отравляющее, канцерогенное или вредное для здоровья человека действие в предельно низких концентрациях). Примером является хорошо известный диоксин. Также, масс-спектрометрия применяется для определения наличия допинга в крови спортсменов. Трудно представить область человеческой деятельности, где не нашлось бы места масс-спектрометрии. Ограничимся просто перечислением: аналитическая химия, биохимия, клиническая химия, общая химия и органическая химия, фармацевтика, косметика, парфюмерия, пищевая промышленность, химический синтез, нефтехимия

и нефтепереработка, контроль окружающей среды, производство полимеров и пластиков, медицина и токсикология, криминалистика, допинговый контроль, контроль наркотических средств, контроль алкогольных напитков, геохимия, геология, гидрология, петрография, минералогия, геохронология, археология, ядерная промышленность и энергетика, полупроводниковая промышленность.

### 1.1.4 Хроматография как метод оценки чистоты вещества и идентификации

Согласно классическому определению, хроматографическим процессом называется процесс разделения, осуществляемый путем распределения смеси веществ между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Те вещества, которые концентрируются преимущественно в неподвижной фазе, остаются в колонке дольше, чем те, которые концентрируются в большей степени в подвижной фазе. Таким образом, индивидуальные вещества будут элюироваться из колонки в порядке увеличения их коэффициентов распределения. Фактически вещества распределяются между двумя фазами поразному, поскольку силы взаимодействия между молекулами разделяемых веществ и молекулами этих фаз различны для каждого индивидуального соединения.

**Методы хроматографического разделения.** Существуют три основных метода хроматографического разделения: вытеснительный анализ, фронтальный анализ и проявительный анализ. Следует заметить, что вытеснительный анализ можно рассматривать как особый случай проявительного анализа. Наибольшее распространение получила проявительная хроматография. Проявительный метод позволяет добиться полного разделения смеси; из хроматографической колонки при этом выходят дискретные полосы индивидуальных компонентов смеси, что позволяет выполнить точное количественное определение.

**Фронтальный анализ** отличается от проявительного двумя характерными признаками. Во-первых, при фронтальном анализе пробу в процессе проявления непрерывно подают в колонку либо в чистом виде, либо в виде раствора в подвижной фазе, тогда как при проявительном разделении пробу подают в колонку в виде

дискретной дозы и затем проводят проявление. Во-вторых, при проявительном методе в надлежащих условиях можно разделить все компоненты смеси, тогда как при фронтальном анализе удается выделить в относительно чистом виде лишь часть первого компонента, а каждый последующий компонент оказывается смешанным с теми, которые элюировались раньше.

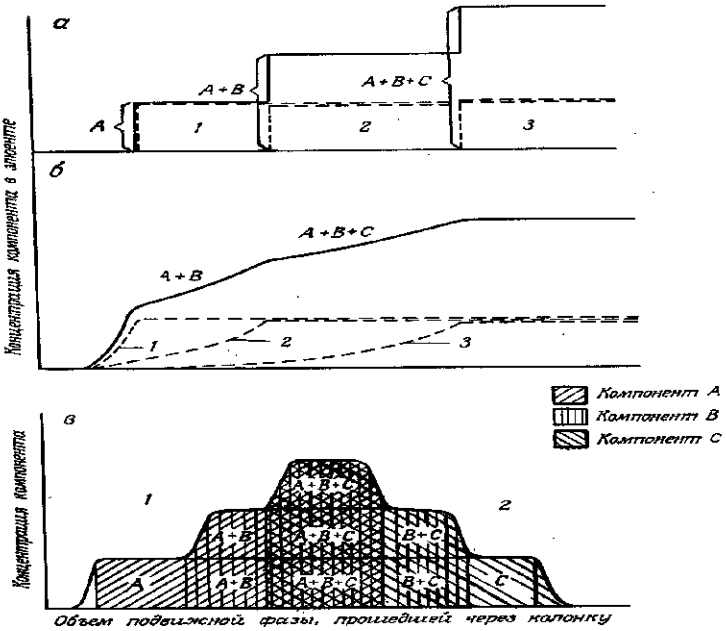



**Рисунок 2** – Концентрационные профили при фронтальном анализе трехкомпонентной смеси: а – идеальная система (1 – кривая элюирования компонента А; 2 – кривая элюирования компонента В; 3 – кривая элюирования компонента С); б – неидеальная система (1 – диффузионный фронт компонента А; 2 – диффузионный фронт компонента В; 3 – диффузионный фронт компонента С); в – фронтальный анализ с последующим проявительным элюированием (1 – фронтальное вытеснение; 2 – элюирование)

**Фронтальный анализ** применялся на ранних стадиях развития хроматографии, когда еще не были достаточно разработаны методы детектирования. В настоящее время он используется редко и практически не применяется для количественного определения.

**Проявительную хроматографию** можно представить в виде ряда процессов экстракции поглощения, происходящих непрерывно во время перемещения полосы компонента по хроматографической колонке. Скорости поглощения и экстракции будут зависеть от соотношения сил взаимодействия между молекулами компонента и неподвижной фазы, с одной стороны, и между молекулами компонента и подвижной фазы – с другой.

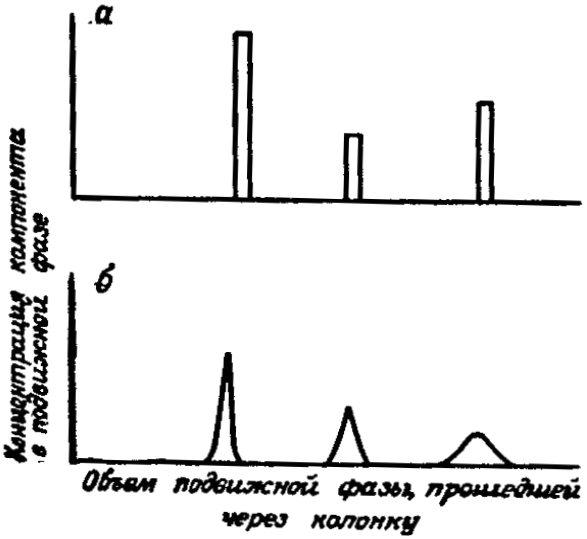



**Рисунок 3** – Проявительный анализ трехкомпонентной смеси:
а) идеальная система; б) неидеальная система

Проявительная хроматография в настоящее время является наиболее эффективным хроматографическим методом разделения и практически единственным методом количественного хроматографического анализа.

**Вытеснительный анализ.** Вытеснительный анализ основан на конкуренции между разделяемыми соединениями за активные центры адсорбента. Практически этот метод пригоден только для разделения очень сильно сорбирующих веществ. При вытеснительном анализе все компоненты пробы удерживаются неподвижной фазой так прочно, что их нельзя элюировать с помощью чистой

подвижной фазы. Их можно вытеснить только с помощью веществ, которые удерживаются на поверхности еще большими силами. Однако при этом имеет место конкуренция между индивидуальными компонентами. В момент ввода пробы в колонку все свободные активные центры адсорбента будут немедленно заняты наиболее сильно удерживающим компонентом. В процессе движения полосы по колонке последующие адсорбционные центры будут заняты вторым по прочности удерживания компонентом. Таким образом, в конце концов, все компоненты пробы распределяются по колонке в порядке их адсорбционного сродства к насадке. Для проявления хроматограммы вводят в поток подвижной фазы новое вещество, называемое вытеснителем. Это вещество должно иметь большое сродство к адсорбенту, чем любой из компонентов анализируемой пробы. Придя в соприкосновение с адсорбционными центрами, занятыми наиболее прочно адсорбирующимся компонентом пробы, вытеснитель выделяет этот компонент в подвижную фазу. Тот, в свою очередь, вытесняет из неподвижной фазы менее прочно адсорбирующийся компонент и т.д. В результате вытеснитель вызывает постепенное перемещение адсорбированных компонентов по колонке, причем каждый более прочный адсорбирующийся компонент вытесняет последующий, сорбирующийся менее прочно. В конце концов, все компоненты пробы элюируются из колонки в том же порядке, в котором они сорбировались.

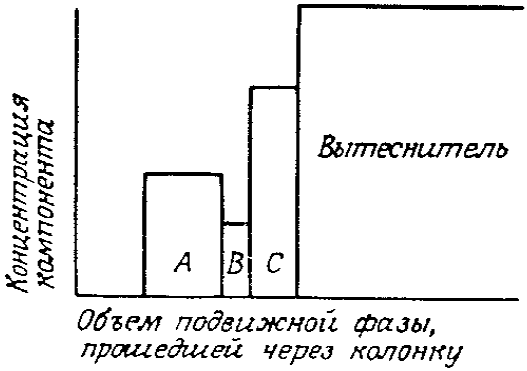



**Рисунок 4** – Вытеснительный анализ трехкомпонентной смеси

Вытеснительный анализ как метод разделения имеет весьма ограниченное применение и крайне редко используется в количественном анализе. Это объясняется тем, что, во-первых, применяемый детектор должен иметь разную чувствительность к каждому из компонентов анализируемой смеси, и, во-вторых, в результате описанного процесса не получается дискретных локальных полос индивидуальных соединений.

**Основные хроматографические системы**

**Газовый хроматограф.** Типичная блок-схема газового хроматографа включает блок регулировки расхода газов, обеспечивающий подачу газа носителя в колонку: гелия, азота, а также других газов, необходимых для детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора. Другой важной частью хроматографа является система ввода пробы, представляющая собой устройство с самоуплотняющейся резиновой мембраной или кран-дозатор. Колонка обычно устанавливается в термостате, снабженном еще и устройством для программирования температуры, позволяющим равномерно повышать температуру с различными скоростями при максимальной температуре порядка 350°С. Прибор должен быть снабжен также соответствующим электрометрическим усилителем, обеспечивающим получение на выходе электрического сигнала пропорционального концентрации определяемого компонента в газе-носителе, выходящем из колонки.

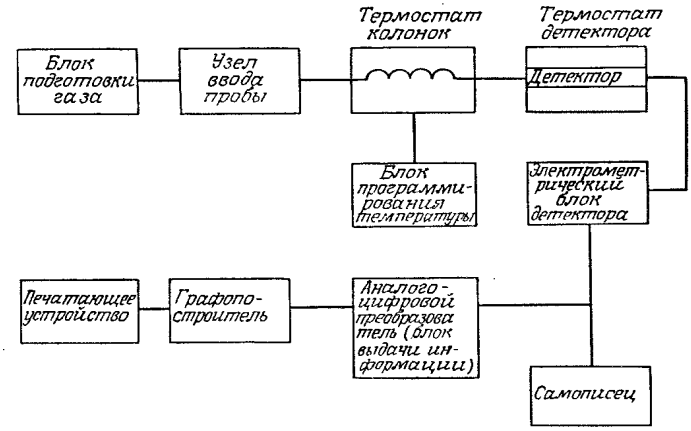



**Рисунок 5** – Блок-схема газового хроматографа

**Жидкостной хроматограф.** В блок-схему жидкостного хроматографа входит система подачи подвижной фазы, снабженная приспособлением для программирования скорости подачи, по меньшей мере, двух растворителей, хотя иногда бывает нужно подавать три или даже четыре. Применяемый насос должен обеспечивать подачу растворителя со скоростями от 10 мкл/мин для колонок малого диаметра и до 5 мл/мин для широких колонок. При этом насос должен развивать давление до 420 ат. Резервуар с растворителем, программное устройство и насос обычно объединяются в одном блоке. Насос подает подвижную фазу через кран-дозатор с дозируемым объемом 0,1-100 мкл и даже больше. Иногда в случае необходимости прибор снабжается также автоматической системой ввода пробы. Узел ввода пробы присоединяется к колонке, которую обычно термостатируют посредством жидкого носителя с большой теплоемкостью. Выход колонки соединен с детектором, снабженным электронным усилителем, обеспечивающим получение на выходе электрического сигнала пропорционального концентрации определяемого компонента в жидкости-носителе, выходящем из колонки.

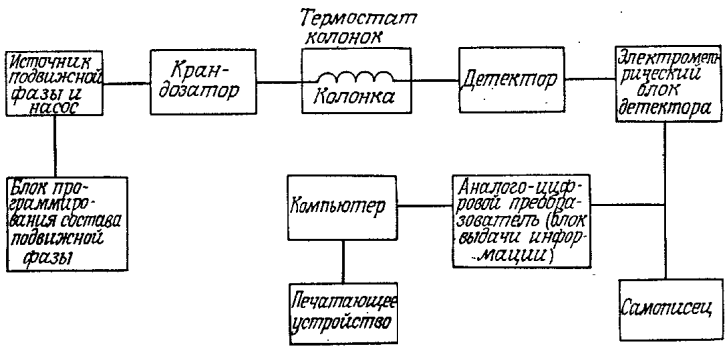



**Рисунок 6** – Блок-схема жидкостного хроматографа

**Тонкослойная хроматография.** Тонкослойная хроматография (ТСХ) технически реализуется чрезвычайно просто. Для этого достаточно иметь тонкослойную хроматографическую пластинку и кювету с подвижной фазой, помещенные в соответствующий контейнер. Преимуществами тонкослойной хроматографии являются ее простота, дешевизна оборудования и удобство в работе.

Хроматография позволяет проводить разделение и очистку веществ. Однако если хроматография осуществляется при строго определенных параметрах, то по данную смесь и в каком количестве. Метод идентификации в этом случае зависит от вида хроматографии. Для распознавания веществ обычно используют тонкослойную или бумажную хроматографию, где критерием является величина $R_f$, а также газовую или газо-жидкостную, где отдельные вещества определяют по их времени удерживания. Трудность такого анализа заключается именно в создании определенных условий, поскольку и $R_f$, и время удерживания зависят от адсорбента, природы жидкой фазы, скорости газа-носителя, а также от способа нанесения жидкой фазы на твердый носитель. Именно поэтому для того чтобы идентификация определенного соединения по хроматограмме была достоверной, необходимо предварительно определить все условия хроматографирования и при анализе их точно воспроизводить.

Системы растворителей, применяемые для хроматографического анализа представлены в таблице.

*Таблица 2*

**Системы растворителей, применяемые для хроматографического анализа**

| Система растворителей | Метод хроматографии |
|---|---|
| бензол-метанол (9:1) | **Бумажная хроматография** |
| толуол-н-бутанол-уксусная кислота (1:1:1) | |
| н-бутанол-метиловый спирт-вода (5:5:1) или (5:2:2) | |
| бензол ацетон (8:2) | |
| н-бутанол-уксусная кислота-вода (40:12,5:29), (4:1:5), (6:1:8), (3:3:1) | |
| изопропиловый спирт-аммиак-вода (8:1:1) | |
| бензол-уксусная кислота-вода (6:7:3) | |
| бензол-пропионовая кислота-вода (2:2:1 верхний слой) | |
| бутанол-уксусная кислота-вода (8:2:2) | |
| 2,6 и 15% уксусная кислота | |
| муравьиная кислота-соляная кислота-вода (5:3:2) | |
| н-бутанол-соляная кислота-вода (7:2:5) | |

*Продолжение таблицы*

| | |
|---|---|
| этилацетат-метанол-вода (100:17:13) | **Тонкослойная хроматография** |
| бензол-метанол (9:1) | |
| толуол-этилформиат-муравьиная кислота (5:4:1) | |
| бензол-ацетон (8:2), (1:5), (1:4), (1:3) | |
| толуол-этилацетат-муравьиная кислота (50:40:10) | |
| гексан-этилацетат (9:1) | |
| этилацетат-уксусная кислота-вода (2:1:1) | |
| бензол-диоксан-уксусная кислота (90:25:4) | |
| бензол-метанол-уксусная кислота (90:16:8) | |
| ацетон-вода-пиридин (20:4:1) | |
| бензол-метанол-пиридин (16:2:1) | |
| бензол-этанол (1:1) | |
| толуол | **Колоночная хроматография** |
| этиловый эфир муравьиной кислоты и муравьиная кислота (5:1) | |
| смесь бензола и четыреххлористого углерода (1:1) | |
| смесь этилового спирта и бензола (92:8) | |
| н-бутанол-уксусная кислота-вода (40:12,5:29) | |
| бензол-этилацетат 6:1 | |
| бензол-гексан 3:1 | |
| хлороформ-метанол 50:0,8 или 99,5:0,5 | |
| бензол-хлороформ 5:2 или 1:1 | |
| ацетон-эфир 1:1 | |
| ацетонитрил-вода (4:1) | **Высокоэффективная жидкостная хроматография** |
| хлороформ-метанол (9:1) | |
| метанол-уксусная кислота-вода от (10:2:88) до (90:2:8) | |
| 0,1% трифторуксусная кислота-ацетонитрил с увеличением содержания последнего в смеси от 10 до 100% | |
| 0,01 М метафосфорная кислота-0,01 М дигидрофосфат калия-ацетонитрил (42,5:42,5:15), | |
| н-гексан-метиловый спирт-тетрагидрофуран-муравьиная кислота (60:45:15:1) | |

# 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

***Классические методы химического анализа*** («мокрые методы») занимают меньшую ролевую долю в общем объеме аналитических методик. В большинстве производств органических продуктов численность персонала занятого химическими анализами обычно превышает численность прибористов.

Элементный анализ является одним из первых количественных аналитических методов и еще широко используется и непрерывно совершенствуется: применяются автоматические печи, новые методы определения элементов. Причины жизнеспособности химических методов анализа – это возможность широкого выбора реакций, придающих химическому анализу достаточную гибкость. Поскольку для органических соединений разных классов характерны специфические реакции. Для анализа следов веществ также предпочтительны химические методы.

Сочетание физико-химических методов позволяет аналитикам решать разнообразные задачи.

***Инструментальные методы*** анализа требуют тщательной предварительной работы: составление калибровочных кривых или числовых методов окончательного определения состава. А сам анализ после предварительной работы осуществляется значительно быстрее. Для калибрования нужны чистые образцы исследуемых веществ.

*Для выделения и очистки образцов применяют следующие методы:*

– декантация,
– центрифугирование,
− фильтрация,
− перекристаллизация,
− перегонка,

– экстракция,

– хроматография – дифференцированный и миграционный метод для разделения и принудительного перемещения.

Если аналитическая лаборатория имеет дело со сравнительно небольшими сериями аналитических проб, предпочтительнее использовать «мокрые методы». При необходимости выполнения большого числа проб оправдано калибрование прибора. Стоимость оборудования для химического анализа невысока.

**Вопросы:**

1. Виды хроматографии.
2. Хроматографическая идентификация органических веществ.
3. Адсорбционная, вытеснительная хроматография.

## 2.1. Доказательство строения вещества химическими методами

Общим принципом традиционных химических методов является применение характерных для групп реакций, подлежащих определению. Реакция должна быть не только возможно более специфичной, но и достаточно быстрой и в ней должен участвовать реагент или продукт реакции легко поддающийся определению. Наибольшее применение находят реакции, в которых потребляются или образуются следующие реагенты или продукты: кислоты, основания, окислители, восстановители, газы, вода, ионы металлов, малорастворимые или окрашенные соединения, комплексы.

Наиболее применяемые реакции для химического анализа:

– окисления-восстановления,

– замещения,

– комплексообразования,

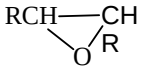
– кислотно-основные переходы.

*А. Реакции с применением кислоты*. Могут включать титрование применяемой кислоты или веществ основного характера.

$$1.\quad \left.\begin{matrix} ROH \\ RNH_2 \end{matrix}\right\} + (CH_3CO)_2 \longrightarrow \left\{\begin{matrix} CH_3COOR + CH_3COOH \\ CH_3NHCOCH_3 + CH_3COOH \end{matrix}\right.$$

2. $2RCHO + 2\,Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2R\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{C}HOH + Na_2SO_4$

$$\left.\begin{array}{l} RCH(OR^1)_2 \\ ROCH{=}CH_2 \end{array}\right\} + H_2O \xrightarrow{H^+} \begin{array}{l} RCHO + 2R^1OH \\ CH_3CHO + ROH \end{array}$$

3. 

$+ HCl \longrightarrow RCH(OH)CHCl(OH$

*Б. Реакции с образованием кислоты.*

1) $RCONH + 3.5\text{-}(NO_2)_2Ar\,COCl \longrightarrow R{-}C{\equiv}N + 3.5\text{-}(NO_2)_2Ar\,COOH + HCl$

2) $RR^1CO$

$$\left.\begin{array}{l} RCH(OR^1)_2 + H_2O \\ ROCH{=}CH_2 + H_2O \end{array}\right\} + NH_2OH.HCl \longrightarrow R^*C{=}NOH + HCl$$

3) $R{-}C{\equiv}CH + 2AgNO_3 \longrightarrow R{-}C{\equiv}CAg.AgNO_3 + HNO_3$

*В. Реакции с потреблением основания.*

1) $RCONH_2$

$$\left.\begin{array}{l} R{-}C{\equiv}N + H_2O \\ RCCOR^1 \end{array}\right\} +NaOH \longrightarrow RCOONa$$

2) $$\left.\begin{array}{l} RN{=}C{=}O \\ RN{=}C{=}S \end{array}\right\} + R^1NH_2 \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} RNHC(O)NHR^1 \\ RNHC(S)NHR^1 \end{array}\right.$$

*Г. Реакции с образованием основания.*

1) $RCONH_2 + NAOH \longrightarrow RCCONa + NH_3^*$

2) $RCOOX \xrightarrow{(O.\ t)} X_2CO_3$

(X = Na, K, Ca, Ba)

*Д. Реакции с потреблением окислителя.*

1) $RSR^1 + Br_2 + H_2O \longrightarrow RR^1S{\rightarrow}O + 2HBr$

2) $RSSR^1 + 5\,Br_2 + 4H_2O \longrightarrow 2\,RSO_2Br + 8\,HBr$

3) $2\,RSH + I_2 \longrightarrow RSSR + HI$

4) $RCH(OH)CH(OH)\,R^1 + HIO_4 \longrightarrow RCO + R^1CHO + HIO_4 + H_2O$

*Е. Реакции с образованием окислителя.*

При этом чаще всего определяют йод, выделяемый из иодидов.

*Ж. Реакции с потреблением восстановителя:*

1) при восстановлении – $NO_2$, – NHNH – , – N=N – групп, солей диазония определение проводят действием $TiCl_3$,

2) в реакциях с пероксидами определяют $As_2O_3$.

3. *Легко измеряемые вещества*, такие, как вода, ионы серебра, нитрит натрия применяют как аналитические при определении различных функциональных групп.

*И. Реакции с выделением газа.* Для таких реакций чаще всего измеряют выделяющийся азот или метан.

*К. Реакции с потреблением газа.* Водород применяется для определения алкенов, нитросоединений, альдегидов.

Элементный анализ проводят разложением органических веществ до элементов, использованием реакций окисления и восстановления.

Затем проводят качественное и количественное определение галогенов, серы, азота, кислорода, металлов и функциональных групп.

Функциональный анализ органических соединений проводят с помощью характерных реакций для получения производных этих групп:

*Таблица 3*

**Производные основных классов соединений, применяемые для анализа органических соединений**

| **Соединение (в алфавитном порядке)** | **Производное** |
|---|---|
| Альдегиды | Продукты окисления<br>Семикарбазоны<br>*п-Нитрофенилгидразоны, 2,4-динитрофенилгидразоны*<br>*Оксимы*<br>*Продукты восстановления диарилкетонов боргидридом натрия* |

| | |
|---|---|
| Амиды | 9-Ациламидоксаетены<br>Гидролиз |
| Аминокислоты | *n*– Толуолсульфонаты<br>N– *2,4*-Динитрофенильные производные |
| Амины ($ArNR_2$)<br>Амины (первичные, вторичные)<br>Амины (третичные)<br>Анилины<br>Анилины (нитропроизводные) | Продукты реакции Хинсберга<br>Амиды, сульфонамиды,<br>Фенилтиоуретаны<br>Четвертичные аммониевые соли, пикраты, хлоплатинаты<br>Производные аминов, анилиды<br><br>Продукты гидролиза |
| Ароматические соединения (ArR) | Продукты нитрования<br>Ароилбензойные кислоты<br>Продукты ацилирования по Фриделю-Крафтсу<br>Хлорсульфонаты<br>Сульфонамиды<br>Пикраты |
| Галогенпроизводные | Продукты реакции Гриньяра, ртутьорганические соединения<br>Арилуретаны<br>Нитрилы<br>α-Нафтиловые эфиры<br>Пикраты S-алкилтиурониевые соли |
| Карбоновые кислоты | Амиды<br>Анилины, *n*-толуидиды и *n*-броманилиды<br>Фенациловые и замещенные фенациловые эфиры<br>Фенилгидразиды<br>(можно идентифицировать по эквивалентам нейтрализации) |
| Кетоны | См. альдегиды |
| Нитрилы | Продукты восстановления натрием в спирте<br>Продукты окисления до альдегидов<br>Гидрохлориды имидоилтиоуксусной кислоты |
| Нитросоединения<br><br>Нитросоединения (многоатомные) | Продукты восстановления до аминов<br>Продукты конденсации с бензальдегидом<br>Продукты селективного восстановления до нитроаминов |
| Олефины | Продукты окислительного гидроборирования |
| Простые эфиры (фенольные) | Пикраты |
| Сложные эфиры | Омыление и кислотный гидролиз<br>N-Бензиламиды<br>Гидразиды кислот |

| | |
|---|---|
| Сложные эфиры (ароматические) | 3,5-Динитробензоаты<br>Продукты бромирования<br>Хлорсульфонаты<br>Сульфонамиды |
| Спирты<br><br><br><br>Спирты (вторичные)<br>Спирты (третичные)<br>Спирты (1,2-диолы) | Арилуретаны<br>Ацетаты<br>3,5-Динитробензоаты, бензоаты и *n* – нитробензоаты,<br>3-нитрофталаты<br>Продукты окисления<br>Алкилиодиды<br>Продукты окисления |
| Сульфонамиды | Продукты гидролиза<br>N-Ксантилсульфонамиды |
| Сульфоновые кислоты | Сульфонаты бензилтиурония<br>Сульфохлориды и сульфонамиды<br>*n*– толуидинсульфонаты |
| Фенолы | Арилоксиуксусные кислоты<br>Продукты бромирования<br>Фенилуретаны<br>Продукты азосочетания |

Без предварительного химического анализа и конкретного анализа продукции органической химии невозможна работа заводских лабораторий. Аналитический метод сохраняет свои преимущества, совершенствуются как методы определения, так и аппаратура, уменьшаются габариты и средства измерения, используются микроколичества и новые индикаторы.

**Вопросы:**

1. Приведите примеры реакции определения, образующейся кислоты.
2. Напишите реакции восстановления, применяемые в анализе органических соединений.
3. Применение воды в качестве аналитического реагента.
4. Согласно таблице 3 напишите аналитические реакции, соответствующие определению нитросоединений.

### 2.1.1 Определение гидроксильной группы

Поведение гидроксильной группы определяется природой органического остатка, с которым она связана. При алифатическом остатке (ROH) она сообщает соединению свойства спиртов. Со-

единение, содержащее гидроксильную группу при атоме углерода, связанном двойной связью RCH = C(OH)R, относится к енолам. Если гидроксилы находятся при соседних атомах углерода RC(OH)-C(OH)R, соединение относится к гликолям. Гидроксильные группы в ароматических циклах обусловливают свойства, характерные для фенолов.

Таким образом, гидроксильная группа может оказываться в различных положениях, каждое из которых обусловливает характерные свойства данного соединения.

Наиболее общим методом определения гидроксильной группы является *метод, основанный на этерификации.* Этот метод пригоден для анализа гидроксильных соединений всех типов. Единственным исключением оказываются третичные спирты $R_3COH$, которые этерифицируются с трудом, так же, как и тризамещенные фенолы и другие соединения с пространственно экранированной гидроксильной группой. Для анализа таких соединений рекомендуется метод инфракрасной спектроскопии. Можно пользоваться также методами определения активного водорода.

Для гидроксильных групп при двух соседних атомах углерода (гликоли) характерна реакция окисления йодной кислотой в соответствующие альдегиды. Эту реакцию можно использовать для количественного определения.

Енольные и фенольные соединения обладают достаточно кислотным характером, так что в некоторых неводных средах их можно титровать непосредственно, как кислоты. Прочие гидроксилсодержащие соединения не обладают достаточным для прямого титрования кислотным характером. Однако некоторые заместители, например нитрогруппа, могут усиливать кислотность гидроксила, так что отдельные алифатические спирты (например, динитропропанол) оказывается возможным титровать прямо, как кислоты.

Фенолы можно вводить в реакцию азосочетания с солями диазония, а также бромировать (замещение бромом нескольких атомов водорода). Такие реакции могут служить для количественного определения гидроксильных соединений этого типа.

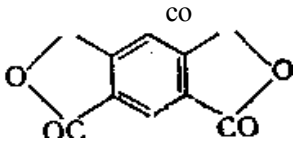
*Методы, основанные на этерификации.* Эта реакция является общей для гидроксильных групп, она протекает быстро и довольно

проста, реагент можно измерить легко и точно определить. Для проведения этерификации не рекомендуется пользоваться органической кислотой, так как реакция обратима и из-за равновесия проходит не до конца:

$$RCOOH+R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O.$$

Реакция не протекает количественно, если не удалять образующуюся воду или не предотвращать ее образования. В качестве реагента для этерификации применяют хлор или ангидриды карбоновых кислот, при этом удается избежать образования воды.

Наиболее применимыми реактивами для этерификации являются ангидриды карбоновых кислот. Пользуются и хлорангидридами так они более реакционноспособны, чем ангидриды, но менее удобны в обращении. Для определения гидроксильной группы используют уксусный и фталевый ангидриды, пиромеллитовый диангидрид (ПМДА):




Наиболее употребительными являются уксусный и фталевый ангидриды; ПМДА, по-видимому, объединяет все их достоинства.

Ранее чаще всего применяли уксусный ангидрид, который действует быстрее, чем фталевый ангидрид. Для этерификации очень многих спиртов уксусный ангидрид стерически более доступен при введении ацетильной группы в молекулу, чем фталевый ангидрид.

Например, уксусный ангидрид легко реагирует с диодами-1,2, тогда как фталевый ангидрид количественно реагирует лишь с трудом или не реагирует вообще. Даже если обе гидроксильные группы достаточно удалены друг от друга, как, например, в бутин-2-диоле-1,4 фталевый ангидрид реагирует так медленно, для обеспечения полноты реакции в заданный промежуток необходим 10-кратный его избыток. Между тем для реакции диола с уксус-

ным ангидридом за тот же промежуток требуется лишь 3 моль уксусного ангидрида на одну гидроксильную группу. Уксусный ангидрид количественно реагирует также с фенолами.

Химический функциональный анализ далеко не всегда позволяет однозначно установить структуру органических соединений. Некоторые группы дают сходные реакции. Иногда вещества в условиях определения оказываются неустойчивыми. Функциональный анализ не позволяет судить о составе смесей, числе тех или иных групп и о макроструктуре вещества (пространственном строении, структуре кристаллов или жидкости, межмолекулярных взаимодействиях и т. п.).

Вследствие этого существенную роль в исследовании строения и свойств соединений играют физико-химические, или инструментальные методы анализа: спектральные, электрохимические, хроматографические, радиометрические и др.

Для установления структуры вещества чаще всего используют методы, основанные на взаимодействии вещества или смеси веществ, их растворов с различного вида излучениями. К ним относятся ультрафиолетовая, видимая, инфракрасная спектроскопия, метод люминесценции, оптический и рентгеновский спектральный анализ, рефрактометрия, поляриметрия, метод ядерного магнитного резонанса. На взаимодействии с магнитным полем основан метод электронного парамагнитного резонанса, а последовательно с электрическим и магнитным – масс-спектрометрия.

### 2.1.2 Определение карбонильной группы

Альдегиды и кетоны – высокореакционные соединения, отличительные реакции зависят от скорости их взаимодействия. Перед тем как проводить качественные реакции необходимо их выделить из реакционной смеси. Для этого их выделяют взаимодействием с бисульфитом натрия, гидроксиламином, семикарбазидом, гидразином. Для определения альдегидов можно применять реакцию Анжели-Римини Дёбнера.

На следующей таблице приведены реакции, применяемые для идентификации карбонилсодержащих соединений.

*Таблица 4*

## Основные реакции определения альдегидов и кетонов

| Реагенты | Альдегиды | Кетоны | Взаимодействующая группа | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| Фуксинсернистая кислота | + | - | CHO | Некоторые ароматические оксиальдегиды не взаимодействуют. |
| Бензосульфо гидроксамовая кислота (реакция Анжели-Римини) | + | - | CHO | Некоторые ароматические альдегиды не взаимодействуют. |
| Диазобензол сульфокислота | + | - | CHO, [CO] | Кетоны и кетокислоты не дают окраски. |
| 1,4-Диоксинафталин | + | - | CHO | - |
| Натрий нитропруссид | + | + | CHO; CO | - |
| Салициловый альдегид | - | + | $CH_2$-CO-$CH_2$ | Многие кетокислоты не дают реакции. |
| Реакция образования Индиго | - | + | $CH_2$-CO- | Циклогексанон, диэтил, этилфенилкетон не дают реакции. Ацетальдегид, некоторые дикетоны и кетокислоты дают реакцию. |
| Образование бромнитрозосоединений | - | + | -C-CO-C- | Ацетофенон, камфора не дают реакции. Эфиры кетокислот показывают их наличие. |
| Реактив Фелинга | + | - | CHO | В большинстве случаях ароматические альдегиды не дают реакции. Кетоспирты показывают их наличие. |
| Реактив Толленса | + | - | CHO | Некоторые ароматические амины, многоатомные фенолы, аминофенолы дают реакцию. |
| Реактив Федера | + | - | CHO | - |

*Продолжение таблицы*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Натрий бисульфит | - | | СНО, [СО] | Метилкетоны, циклические кетоны, α-дикетоны дают реакцию. |
| Резорцин | + | - | СНО | Кетоны взаимодействуют в присутствии кислот. |
| Реакция Дёбнера | + | - | СНО | - |
| Гидроксиламин | + | + | СНО,СО | - |
| Фенилгидразин | + | + | СНО,СО | - |
| 2,4-Динитрофенил гидразин | + | + | СНО,СО | - |
| Семикарбазид | + | + | СНО,СО | - |
| Диметилдигидро резорцин | + | - | СНО | Реакцию с кетонами проводят при 100°С. |
| 5-(α-Фенилэтил)-Семиоксам гидразид | + | + | СНО,СО | Для разделения оптически активных альдегидов и кетонов. |

**Вопросы:**

1. Напишите качественные реакции для определения спиртов.
2. Какие реакции применяют для количественного определения гидроксильной группы.
3. Распишите реакции карбонильных групп, приведенных в таблице 4.

## 2.2. Физико-химические методы установления структуры вещества

### 2.2.1 Строение и физические свойства молекул

Создатель теории строения А.М. Бутлеров писал: «Фактическая связь между химизмом, теплотой, светом и другими проявлениями деятельности материи очевидна». В 1862 году в статье «О химическом строении веществ» А.М. Бутлеров пишет: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составляющих частей, количеством их и химическим строением. «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством, принадлежащей ему химической силой (сродства), я называю химическим строением

распределение этой силы, вследствие которого химические атомы. Непосредственно, влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу… Химическое строение означает порядок взаимодействия атомов в молекуле, частным выражением этого строения, являются пространственное строение молекулы, её электрические и оптические свойства».

В XX веке физика проникла в свойства микрообъектов – атомы и электроны стали главным предметом физического исследования. Нам сейчас известны многочисленные и разнообразные физические явления, в которых находят свое выражение в свойствах веществ в их структуре, строении молекул.

Физически молекула характеризуется геометрическими, механическими, электромагнитными и оптическими свойствами. Рентгенография, электронография, спектроскопия выясняют равновесное геометрическое расположение атомов.

Свойства молекул, которые могут быть названы механическими – это частоты и формы колебаний атомов в молекуле относительно друг друга, угловые скорости вращения молекул, как целого, так и составных частей (внутреннее вращение), а также под действием электрических сил и имеющих геометрическую природу. Механические свойства проявляются в спектрах молекул. С геометрическими и механическими свойствами связаны термодинамические свойства молекул: энтропия, свободная энергия, теплоемкость.

Электромагнитные свойства молекул выражаются в их поведении в электрическом и магнитном поле и характеризуются величинами дипольных, электрического и магнитного моментов молекулы, её электрической поляризуемости и диамагнитной восприимчивости.

Оптические свойства не отделимы от электромагнитных качеств. Ценную информацию о строении молекул дает изучение преломления и рассеяния света веществом, изучение оптической активности. К этой же области молекулярной оптики относятся интенсивности и поляризация колебательных ИК– и КР-спектров.

Молекулярно-оптические свойства определяются строением электронной оболочки молекулы и ярко проявляются в электронном спектре.

Квантовая механика объясняет все известные физические свойства молекул, их спектров, поляризуемости, магнитной восприимчивости и применяется для точной интерпретации структуры молекулы. Наибольший интерес в этом отношении представляют различные процессы взаимодействия вещества со светом, различными электромагнитными волнами в широком интервале частот, начиная с коротких радиоволн и кончая рентгеновскими лучами.

**Вопросы:**

1. Какие изменения происходят в структуре молекулы при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением?
2. Какие виды электромагнитного излучения Вы знаете? Характеристика электромагнитного излучения.
3. Взаимодействия различных типов электромагнитного излучения с органическими молекулами.
4. Какие спектральные методы применяются для определения структуры молекулы?
5. Дайте определение молекулярной формулы, структурной формулы соединения.
6. Спектральные, оптические характеристики.

### 2.2.2 Электронная абсорбционная УФ-спектроскопия

Электронные спектры поглощения, как и другие методы решения самых разнообразных задач при исследовании строения и свойств органических соединений и их количественного анализа: определение структуры и идентификации, контроль чистоты продуктов, изучения кинетики и механизма химических реакций, количественное определение состава одно– многокомпонентных сиситем, точное измерение констант диссоциации кислот и оснований, исследование процессов комплексообразования, особенно донорно-акцепторного характера.

Спектры определяются, главным образом, разностями энергий отдельных дискретных состояний, в которых находится молекула. Причиной избирательного поглощения световых лучей определенной длины, или тоже фотонов определенной энергии является квантованность внутренней энергии молекул. Поскольку каждому виду молекул свойственны строго определенные значения (уровни) свободной энергии, переход совершается скачкообразно. Вследствие этого молекула способна поглотить из светового

потока только такие фотоны, энергия которых соответствует разности характерных для неё уровней энергии. Все остальные фотоны меньшей и большей энергии не будут поглощаться данным веществом.

Электромагнитное излучение имеет определенную энергию, величина которой зависит от частоты колебания: $E=h\nu$; а следовательно, и от волны, так как $\lambda\nu=c$, $\nu=c/\lambda$, c – скорость света = $2{,}997902\cdot10^{10}$см/сек.

Если $E = h\nu$, $c = \nu\lambda$, $\nu = c/\lambda$, то связь между длиной волны избирательно поглощаемого света и энергии возбуждения для одной молекулы выразится уравнением: ن $E = hc/\lambda$, а для моля вещества, ن $E = hcN/\lambda$.

Единица измерения длины волны. $A^o$ = 1/ 10000000000 стандартного метра. $A^o = 10^{-8}$см. Миллимикрон 1ммк = $10^{-7}$см = $10A^o$. Соотношение между частотой колебаний в секунду и длиной волны излучения. Частота – это число колебаний в секунду.

При взаимодействии вещества с излучением энергия распределяется по всем видам движения, которые имеются в веществе, – возбуждение электронов, изменение амплитуды продольных и поперечных колебаний каждой связи, изменение скорости и направления вращения отдельных частиц вещества и т.д. Каждый вид движения поглощает определенный квант энергии, который может быть зарегистрирован.

Каждый тип изменений энергетических уровней молекулы происходит в определенной области частот колебаний. При исследовании строения молекул приходится иметь дело со спектрами, соответствующими разным областям длин волн. Вращательные движения молекулы требуют наименьших энергий возбуждения – 0,4 кДж/моль, поэтому наблюдаются в далекой ИК-области – 100-25 мк. По мере увеличения энергии возбуждения (42 кДж/моль) в молекуле возникают колебательные спектры (25,0– – 0,75 мк) – ближняя ИК – область. Наибольшей энергии требуют электронные переходы, которые выражаются в виде полос, приходящихся на видимую и УФ-области (0,75-0,2мк).

В органической химии для исследования строения молекул чаще всего используют следующие области, различающиеся энергией квантов:

а) наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов. Эта энергия соответствует излучению в УФ-области (электронная спектроскопия);

б) меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекул, связанных с изменением длин волн, связей и углов между атомами. Такие изменения вызывают поглощение в ИК-области (колебательная спектроскопия);

в) еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами радиочастотного излучения (спектроскопия ядерно-магнитного резонанса).

Способность поглощать электромагнитное излучение является общим свойством всех молекул. Область поглощения называется *полосой*. Совокупность полос поглощения данной молекулы называется *спектром поглощения*, который является характерным для нее и точно не воспроизводится никакими другими молекулами, даже очень сходного строения. В то же время отдельные полосы, отвечающие поглощению отдельных связей или атомных группировок, могут повторяться в спектрах различных молекул, что и позволяет их обнаруживать.

Человеческий глаз имеет очень небольшую чувствительность и различает только часть электромагнитного спектра, так называемую видимую область, длины волн которой лежат между 400 и 750 нм (1 нанометр=$10^{-9}$ м). В сторону более коротких волн (примерно до 50 нм) распространяется ультрафиолетовая область, а в сторону более длинных – инфракрасная область. Их природа одинакова: энергия излучения превращается в энергию возбуждения электрона, достигающую максимального значения при ионизации. Поэтому спектры в этих областях поглощения часто объединяют названием «электронные спектры поглощения».

Возбуждение прочно связанных (т.е. удерживаемых притяжением атомного ядра) электронов внутренних электронных слоев атомов требует очень больших энергий $4\cdot10^3$ – $4\cdot10^6$ кДж/моль – рентгеновских лучей – эти электроны не участвуют в поглощении. Более подвижные (слабее удерживаемые валентные электроны наружного электронного слоя) переходят в возбужденное состояние значительно легче – 110 – 150 Дж/моль. В $CH_4$ – метане энергия $\sigma - \sigma^*$ составляет 1000 кДж/моль и соответствует 120 нм, в $CH_3$

$_{-}CH_3$, σ – связь С – С энергия 890 кДЖ/моль, длина волны – 150 нм относятся к дальней УФ-области, не оказывающей воздействия на наш зрительный аппарат.

Ультрафиолетовая часть подразделяется из практических соображений на ближнюю ультрафиолетовую область (190…400 нм) и дальнюю (ниже 190 нм). Это связано с тем, что излучение с длиной волны меньше 190 нм поглощается составными частями атмосферы, поэтому измерения необходимо производить в вакууме. УФ-излучение имеет большие частоты и большую энергию, чем ИК. В результате в УФ-области наблюдаются широкие полосы поглощения, а ИК-спектры дают много острых пиков.

В видимой и УФ-области Δ Е = 30-300 ккал/моль и на это значение энергии может накладываться энергия колебательных и вращательных переходов в газовой фазе. Вращательные, а зачастую и колебательные переходы в жидкой фазе не всегда могут наблюдаться из-за усиливающегося межмолекулярного взаимодействия (с веществами и растворителями). Поэтому электронный спектр представляет собой плавную кривую поглощения, обусловленную совместными электронно-колебательными переходами.

Переход электрона на более высокий энергетический уровень может происходить между различными колебательными и вращательными подуровнями как нижнего, так и верхнего электронных состояний. Согласно теории МО переход из основного электронного состояния в возбужденное соответствует переходу валентного электрона без изменения спина с занятой связывающей или несвязывающей МО на вакантную антисвязывающую орбиталь.

В УФ-области поглощают все органические молекулы. Длины волн менее 190 нм (дальняя, вакуумная область УФ) малопригодна для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха: кислород и азот.

В обычных органических молекулах присутствуют электроны σ-, π-связей, а также электроны неподеленных пар гетероатомов или n-электроны.

При этом трем типам МО –σ, π, n – соответствуют четыре типа переходов: $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$, $n - \pi^*$. Наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода $\sigma - \sigma^*$, т.е. необходимы кванты света минимальной длины. Энергия переходов $\pi - \pi^*$, n – σ

меньше, следовательно длина волны света, возбуждающего такой переход, соответственно больше.

Практическое значение имеют переходы $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора. Исключение составляют переходы $\pi - \pi^*$ изолированных двойных связей: C=C, C=N, а также тройных связей; $C \equiv C$, $C \equiv N$ ($\lambda$ макс – 270 нм).

При использовании монохроматического луча поглощение подчиняется простому уравнению первого порядка:

$$\ln I_0/I = \kappa n,$$

где $I_0$ – интенсивность падающего света; I – интенсивность прошедшего света; n – число молей поглощающего вещества на световом пути.

Для растворов величина n пропорциональна молярной концентрации и толщине поглощающего слоя. Обычно используют десятичные логарифмы, и тогда уравнение принимает вид:

$$\lg I_0/ I = \acute{\varepsilon} cl.$$

Величина, находящаяся в левой части уравнения, называется *поглощением* раствора или его *оптической плотностью* и обозначается обычно буквой D (от *англ.* density – плотность) или A (от *англ.* absorbance – поглощение). Коэффициент пропорциональности $\acute{\varepsilon}$ называется *молярным коэффициентом поглощения*. Последнее уравнение известно под названием закона Бугера-Ламберта-Бера. Этот закон точно выполняется, если наблюдаемое поглощение является поглощением монохроматического света и обусловлено частицами одного типа. Отклонения от закона наблюдаются, например, при кислотно-основном равновесии и таутомерии, в системах, имеющих ясно выраженную тенденцию к ассоциации молекул растворенного вещества между собой или с молекулами растворителя и т.д. Взаимодействие растворенного вещества с растворителем широко распространено и его следы можно наблюдать в каждом спектре.

Величина $\acute{\varepsilon}$ зависит от длины волны поглощаемого излучения. Если построить зависимость $\acute{\varepsilon}$ или пропорциональной ей величины

D от λ, то получится спектр поглощения вещества или раствора. Этот спектр имеет один или несколько максимумов поглощения, обусловленных определенной структурой вещества.

Характер УФ-спектров определяется тремя основными структурными элементами – одинарной связью, кратной связью и неподеленной парой электронов. Соединения, содержащие только одинарные связи, поглощают в области длин волн менее 170 нм, простые соединения со свободными электронными парами – ниже 260 нм.

Поглощение кратных связей, неподеленных пар и различных их комбинаций определяет все электронные спектры органических соединений в ближней УФ-области. Наличие кратных, особенно сопряженных, является указанием на целесообразность применения УФ-спектроскопии. УФ-спектр возникает вследствие электронного возбуждения молекулы, содержащей кратные связи, имеющие достаточно устойчивые возбужденные состояния, переход в которые вызывает поглощение.

Поглощение в видимой и УФ-области является следствием возбуждения электронов, образующих связи между атомами. Прочность этих связей, а, следовательно, и характеристическая энергия перехода определяются природой ядер атомов. Таким образом. длина волны, при которой происходит поглощение, является свойством группы атомов, которую называют хромофором. Атомную группировку, включающую хотя бы одну кратную связь, которая придает способность к избирательному поглощению в ближнем УФ– или видимой области называют хромофором. Хромофоры различают на изолированные и сопряженные.

*Таблица 5*

**Поглощение изолированных хромофоров в УФ-области спектра**

| Хромофорная группа | Система | Пример | λ, нм | Раствор итель | ε мах |
|---|---|---|---|---|---|
| Этиленовая<br>Ацетиленовая<br>Карбонильная | RCH=CHR<br>RC≡CR<br>RRC=O<br>RCH=O | **C**$H_2$=$CH_2$<br>CH≡CH<br>Ацетон<br>$CH_3CHO$ | 165,<br>193<br>173<br>188,<br>279 | Газ<br>Газ<br>Н.гекса н<br>Гептан | 15000-<br>10000<br>6000<br>900, |

*Продолжение таблицы*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Карбоксильная | RCOOH | $CH_3COOH$ | 290 | Вода | 15 |
| Амидная | $RCONH_2$ | $CH_3CONH_2$ | 204 | Вода | 16 |
| Азометиновая | RRC=NOH | Ацетоксим | 208 | Вода | 60 |
| Нитрильная | -C≡N | Ацетонитрил | 190 | Вода | - |
| Азо | -N=N- | Азометан | 160 | Диоксан | 5000 |
| Нитрозо | -N=O | Нитрозобутан | 347 | Эфир | - |
| Нитратная | $-ONO_2$ | Этилнитрат | 306, | Диоксан | 4.5 |
| Нитро | $-NO_2$ | Нитрметан | 665 | Этанол | |
| Нитритная | ONO | Амилнитрит | 270 | Петро- | |
| Сульфоксидная | RRS=O | Циклогексилмет | 271 | лейный | |
| | | ил-сульфоксид | 218, | Эфир | |
| Сульфоновая | O=S(RR)=O | диметилсульфон | 346 | Этанол | |
| | | | 210 | Этанол | |
| | | | 180 | | |

Структурные изменения, влияющие на хромофоры, влияют и на их длину поглощения. В этом состоит сущность использования спектров поглощения для получения информации о структуре молекул.

Зависимость между поглощением света и структурой молекулы носит эмпирический характер. Поэтому для установления структуры с помощью электронных спектров надо знать спектральные характеристики различных хромофоров. В видимой области поглощают хромофоры, содержащие кратные связи и способные к таутомерии, например $NO_2$, – NO, – COOH, – CHO, – N=N – и др.

Поглощение называется характеристическим, если оно вызывается определенной группой атомов, причем характер поглощения относительно мало изменяется с изменением остальной части молекулы.

С ростом числа сопряженных двойных связей энергия необходимая для возбуждения электронов будет уменьшаться и поглощение УФ-света будет наблюдаться при больших длинах волн.

УФ-спектр позволяет обнаружить в исследуемом соединении диеновую систему и сделать выводы о её конфигурации и степени замещенности, однако эти выводы являются скорее предположениями, чем доказательствами. При последовательном удлинении цепи сопряжения $\lambda$ мах смещается на 50, 40, 30,25, и далее на

20 нм, для каждой связи. При большем числе сопряженных двойных связей максимум поглощения попадает в видимую область и вещество становится окрашенным, как например, каротин, или ликопин.

В ароматических системах переход электрона в возбужденное состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи. При переходе к производным бензола наблюдаются как правило батохромные сдвиги полос К и В. В спектрах замещенных бензола, содержащих хромофорные и сильные ауксохромные заместители, появляется дополнительно сильная К-полоса.

Присоединение бензольного ядра к сопряженному хромофору приводит к сильному батохромному сдвигу (на 40-70 нм) К-полосы, сопровождающему гиперхромным эффектом.

Таким образом, основными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряженные С=С – связи, С=О, системы С=С-С=О, ароматическое ядро. В зависимости от непосредственного окружения и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ-спектре различных соединений может несколько изменяться.

Сдвиг максимума поглощения в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом, а в сторону более коротких волн – гипсохромным.

Атомную группировку, не содержащую кратных связей, которая не имеет максимума поглощения в ближней УФ-области, но включение которой в систему хромофора приводит к увеличению длины волны $\pi - \pi^*$ – перехода и увеличению интенсивности поглощения называют ауксохромом. К ним относятся группы – ОН, – $NH_2$, – SH, их различные алкильные производные, т.е. группы, содержащие гетероатомы со свободной электронной парой.

Наличие в аллильном положении к двойной связи полярных групп (ОН, $OCOCH_3$) повышает интенсивность поглощения, существенно не влияя на положения максимума. В то же время непосредственное замещение двойной связи полярными группировками вызывает значительный батохромный эффект максимума, перемещая в область ближнего УФ.

*Таблица 6*

**Поглощение простых насыщенных соединений, содержащих гетероатом**

| Соединение | λ, нм (lg ε), $\sigma - \sigma^*$ | λ, нм (lg ε) $n - \sigma^*$ |
|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 150 | 183 |
| $(CH_3)_2O$ | 150 | 184 (3,0) |
| $C_2H_5SH$ | 192 (3.9) | 225 (2.2) |
| $(CH_3)_2S$ | 210 (2.0) | 229 (2.2) |
| R-S-S-R | 200 | 250 (2.5) |
| $CH_3NH_2$ | 173 | 213 (2.3) |
| $(C_2H_5)_3N$ | 199 | 227 (2.90) |
| $CH_3Cl$ | 150 | 173 (2.30) |
| $CH_3Br$ | - | 204 (230) |
| $CH_3I$ | 150-210 | 258 (350) |

λ $CH_3Cl$ -173нм, $CH_3I$ – 260 нм, $CH_2I_2$ – 290 нм, $CHI_3$ – 349 нм.

Регистрация спектров проводится с помощью фотоэлектрических спектрофотометров. Одни из них позволяют устанавливать оптическую плотность в отдельных точках УФ и видимой областей. Для получения полного спектра необходимо определить оптическую плотность при различных значениях λ. Приборы позволяют автоматически получать развертку спектра. В настоящее время выпускаются также спектрофотометры, дающие полную развертку электронных спектров. Во всех названных приборах происходит сравнение поглощения раствора с поглощением растворителя, что позволяет исключить последнее из спектра.

Электронные спектры поглощения записываются в виде зависимости величины поглощения от длины волны ($A^0$ – ангстрем, нм – нанометры, или частоты – $см^{-1}$). Величина поглощения выражается:

− процентом поглощения − $[I_0 - I]/I_0 \cdot 100\%$,

− оптической плотностью − $D - \lg I_0/I$,

− коэффициентом молярного поглощения или его логарифмом lg ε.

Вид спектра поглощения зависит от выбора координат. Если спектр записан в % пропускания или поглощения, оптической

плотности, то вид кривой зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя. При использовании в качестве параметра интенсивности lg ε или D концентрация и толщина слоя не влияют на форму кривой.

При отнесении полос поглощения в УФ-спектре с $n$-$\pi^*$-переходами необходимо учитывать не только интенсивность и положение максимума, но и влияние растворителя. Если при $\pi$-$\pi^*$-переходах замена неполярных растворителей полярными вызывает, как правило батохромный сдвиг (положительная сольватохромия), то аналогичная замена растворителя при $n$-$\pi^*$-переходах вызывает гипсохромный сдвиг (отрицательная сольватохромия). Это явление позволяет экспериментально различать $\pi$-$\pi^*$ и $\pi$ -$\pi^*$-переходы. В ряде случаев замена растворителя оказывает сильное влияние на УФ-спектр, что является верным признаком распознавания таутомерных систем, внутримолекулярной водородной связи.

*Таблица 7*

**Пределы пропускания растворителей в УФ-области**

| **Растворитель** | **Нижний предел пропускания, нм** | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| Ацетон | 326 | 1,3591 |
| Ацетонитрил | 178, 210 | 1,3437 |
| Бензол | 276 | 1,5011 |
| Бромоформ | 360 | 1,5957 |
| Бутанол | 205 | 1,3993 |
| α-Бромнафталин | - | 1,6582 |
| Вода | 210 | 1,333 |
| *н* – Гексан | 210 | 1,3750 |
| *н* – Гексан | 210 | 1,3876 |
| Декалин | 210 | |
| Цис– | 215 | 1,4804 |
| Транс– | 215 | 1,4697 |
| Диоксан | 213 | 1,4223 |
| Дихлорэтан | 235 | 1,4443 |
| Дихлорметан | 235 | 1,4237 |
| Диметилформамид | 270 | 1,4294 |
| Изооктан | 210 | 1,3916 |
| Метанол | 215 | 1,3286 |
| Нитрометан | 380 | 1,3820 |
| Нитробензол | 380 | 1,5526 |

*Продолжение таблицы*

| | | |
|---|---|---|
| *н* – Октан | 210 | 1,3957 |
| 1-Пропанол | 210 | 1,3854 |
| 2-Пропанол | 210 | 1,3776 |
| Пиридин | 305 | 1,5102 |
| Триэтиламин | 250 | 1,4010 |
| Уксусная кислота | 248 | 1,3715 |
| Хлороформ | 245 | 1,4456 |
| Циклогексан | 210 | 1,4263 |
| Четыреххлористый углерод | 265 | 1,4603 |
| Этанол | 210 | 1,3613 |
| Этиловый эфир | 210 | 1,3528 |
| Этилацетат | 251 | 1,3728 |

Особое значение имеют растворители, которые можно применять в далекой УФ– области. Все эти растворители необходимо освобождать от растворенного кислорода, который дает характеристические области 177 200 нм.

При интерпретации спектров для целей структурного анализа выделяют три вида полос:

1. Очень интенсивные полосы с $\varepsilon > 10^3$ соответствует $\pi - \pi^*$-переходам, типичных для коньюгированных систем, обозначаемые как К – полосы или Е – полосы.

2. Слабые полосы $n - \pi^*$ – переходов с $\varepsilon > 10^2$, характерных для непредельных гетероатомных функциональных групп и радикалов, – так называемые R – полосы.

3. Полосы средней интенсивности ($\varepsilon$ от $10^2$ до $10^3$), соответствующие запрещенным $\pi - \pi^*$ – переходам в ароматических структурах бензольного типа (В – полосы).

Электронная спектроскопия используется в распознавании структурных изомеров, имеющих один и тот же сопряженный хромофор, например, между изомерами дизамещенного бензола.

**Вопросы:**

1. После 3-х последовательных разведений получен раствор, содержащий $3{,}061 \cdot 10^{-4}$ г циклопентадиена в 9,3721 г гексана (плотность гексана 0,6603); оптическая плотность раствора в кювете длиной пути 1см при $\lambda$макс 240 нм составляет 1,1. Вычислите мольный коэффициент погашения.

2. Дайте определение хромофор, ауксохрома. Приведите конкретные примеры.

3. Какова область УФ-спектроскопии?

4. Какие факторы влияют на поглощение света частицами в растворе?

5. Почему законы светопоглощения действуют не при любых концентрациях поглощающего вещества?

6. Что лежит в основе возникновения спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях?

### 2.2.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия связана с колебательно-вращательным движением свободных или взаимодействующих молекул, а также отдельных связей в сложных молекулах. Она охватывает длинноволновую область спектра, которая начинается сразу же за красным концом видимой части спектра и распространяется далеко в микроволновую область, где ее граница находится около $\lambda$=2,5 м и частоты порядка 100 – 4000см$^{-1}$ и соответствующая энергия порядка 0,3– 12 ккал/моль.

Число возможных типов колебаний большой асимметричной молекулы настолько велико, что полная математическая обработка зависимости формы колебаний от молекулярной структуры в настоящее время невозможна. Поэтому практически исследуют спектры поглощения чистых соединений известного строения, а затем полученные данные по частотам и интенсивностям поглощения используют при изучении новых веществ. Такое приближение допустимо благодаря тому, что в ассиметричных молекулах, содержащих 12…15 атомов, некоторые колебания более или менее локализованы в небольших участках молекулы. В первую очередь, это относится к колебаниям функциональных групп, находящихся в различных частях молекулы. Например, валентные колебания гидрокси– и карбонильной групп чрезвычайно мало зависят от размера и формы остальной части молекулы, а так как колебания этих групп вызывают поглощение в той области спектра, где не поглощают другие группы, то легко определить, содержит это соединение указанные фрагменты или нет. Для получения более полной информации необходимо изучать отклонения в частоте и интенсивности поглощения группы, вызываемые ее окружением. По числу и положению пиков на спектрограмме можно судить о природе вещества, а по интенсивности полос – о его количестве.

ИК-спектры характеристичны для того состояния вещества, в котором они изучаются и другими методами. Этим они выгодно

отличаются от УФ-спектров, при образовании которых молекулы переходят в возбужденное, часто более активное состояние.

При снятии спектров в ИК-области работать с водными растворами практически невозможно вследствие сильного поглощения самой воды в очень широкой области. Поэтому для съемки используют либо раствор в специально подобранном растворителе, не поглощающем в предполагаемой области поглощения исследуемого вещества, либо суспензию вещества в вазелиновом масле, если нет необходимости проверять область поглощения метильных и метиленовых групп, либо наконец, пленку самого вещества. Часто используют таблетки, спрессованные из смеси исследуемого вещества с бромидом калия или другим галогенидом щелочного металла. Растворители или вазелиновое масло должны быть тщательно высушены.

Запись ИК-спектра производят на специальных регистрирующих спектрофотометрах серии ИКС или на аналогичных приборах. Для съемок используются призмы из следующих материалов: фторид лития (в области 2000…1300 $см^{-1}$), фторид калия (1300…3800 $см^{-1}$), хлорид натрия (650…1300$см^{-1}$), бромид калия (400…650 $см^{-1}$), бромид цезия (250…650 $см^{-1}$). Для более далеких областей спектра применяются приборы, в которых призмы заменены отражательными дифракционными решетками.

Спектры твердых образцов или чистых жидкостей нередко сильно искажены из-за межмолекулярных водородных связей, поэтому на основании только таких спектров бывает трудно установить присутствие в молекуле карбонильной и гидроксигрупп. В разбавленных растворах частота поглощения определенной группы меняется при переходе от одного соединения к другому значительно меньше, чем при измерении твердых образцов. Это связано с влиянием окружающей среды. Потому, если возможно, различные соединения, содержащие определенную группу, лучше исследовать в каком-нибудь одном растворителе.

В практической спектрофотометрии (как ИК, так и УФ) спектры строят в различных координатах. На оси абсцисс откладывают длину волны ($\lambda$, нм) или волновое число ($\nu$, $см^{-1}$), а на оси ординат – оптическую плотность D, молярный коэффициент экстинкции ($\acute{\varepsilon}$) или его логарифм. Поэтому в методиках синтезов для характеристики получаемых веществ были использованы все эти величины.

*Характеристические частоты групп.* Многочисленными исследованиями доказано, что молекулы различной структуры, имеющие одни и те же функциональные группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты называют характеристическими или групповыми, к примеру, CH, $CH_2$, $CH_3$, O – H, N – H, $NH_2$, C = C, C =O и другие.

Наличие групповых частот, связано с колебаниями валентных связей, в которых изменяются длины связей, и величинами углов между связями.

В двухатомной молекуле частота колебаний ν зависит от двух параметров: массы атомов и силового коэффициента, связанного с упругостью связи, Согласно закону Гука:

$\upsilon = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$, где К – силовой коэффициент, μ – приведенная масса, равная $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

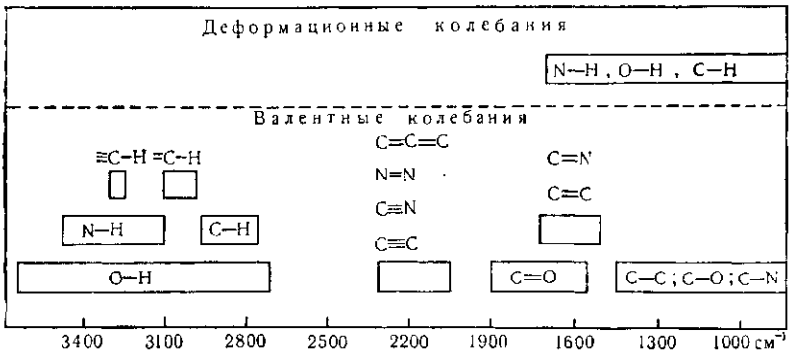



**Рисунок 7** – Области поглощения некоторых структурных элементов

Как видно из рисунка группы, содержащие легкие атомы (H) с меньшей массой, (C –H. N-H, O-H – 2800 – 3400 $см^{-1}$ расположены в высокочастотной области, а валентные колебания C-O, C-C, C-N связи имеют спектры поглощения от 800 до 2200 $см^{-1}$.

*ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ –С–Н.* Смещение может быть весьма значительным; например, метилдейтерид и моногалогенпроизводные метана метана, (исключая метилфторид) погло-

щают вблизи 2970 и 3060 см$^{-1}$, причем разности частот соответствующих полос составляют 87 и 86 см$^{-1}$. Когда метильная группа присоединена к азоту, полоса 2872 см$^{-1}$ смещается обычно в сторону больших частот. Тогда как присоединение к кислороду вызывает смещение полосы до 2960 см$^{-1}$, кроме того, в интервале 2832 – 2815 см$^{-1}$появляется новая полоса, характеристическая для метоксильной группы. Если метильная группа находится по соседству с карбонильной, как в ацетатах, то происходит также некоторое смещение всех полос.

Переход от парообразного состояния к раствору сопровождается уменьшением частоты примерно на 7 см$^{-1}$, а при переходе от раствора к чистой жидкости частота уменьшается на 7 см$^{-1}$.

### 2.2.3.1 ИК-спектроскопия углеводородов

Во всех предельных углеводородах содержатся связи С-Н и С-С. Молекула нормального парафина $C_nH_{2n+2}$ имеет 3(3n +2) – 6=9n нормальных колебаний. Приближенно можно разбить эти колебания следующим образом:

$\nu_{CC}$ ……..n – 1 валентное колебание С – С.

$\nu_{CH}$ ……..2n + 1 валентных колебаний С – Н.

$\delta_{HCH}$ ……..n + 4 деформационных колебаний Н – С – Н (6 колебаний в двух группах $CH_3$, и n – 2 колебания в группах $CH_2$).

$\delta_{HCC}$ ……3n – 2 деформационных колебаний С – С – Н (4 колебания в двух группах $CH_3$, и 3n – 6 колебания в группах $CH_2$).

$\delta_{CCC}$ ……..n – 2 деформационных колебаний С – С – С.

Итого 8n + 1 колебание. Остальные n – 1 колебание – крутильные колебания $\chi$, возникающие вследствие заторможенного внутреннего вращения вокруг n – 1 связей С – С.

Примерные области частот этих колебаний (см$^{-1}$):

$\nu_{CC}$ ……800 – 1200

$\nu_{CH}$ ……..2800 – 3000

$\delta_{HCH}$……..1340 – 1460

$\delta_{CCC}$……..150 – 520

$\chi$…….200 – 300

Области колебаний $\nu_{CC}$ и $\delta_{CCC}$ перекрываются.

Интенсивность полос зависит от числа метиленовых и метильных групп в молекуле углеводорода.

Метиновая группа С – Н имеет относительно слабую полосу поглощения $\nu_{CH}$ около 2890, которая перекрывается интенсивными полосами поглощения $CH_2$ и $CH_3$.

Для метиленовых групп характерны четыре типа деформационных колебаний: ножничные (scissoring) – 1467 $см^{-1}$, веерные (wagging) – 1300 $см^{-1}$, крутильные (tvisting) – $см^{-1}$ , маятниковые (rocking) – 790 – 720 $см^{-1}$.

Полоса 1467 $см^{-1}$ метиленовой и 1460 $см^{-1}$ метильной группы накладывается и в спектрах разветвленных углеводородов трудно различима. В нормальных углеводородах при 1460 $см^{-1}$ проявляется в виде плеча на полосе 1467 $см^{-1}$.

Метильная группа имеет как симметричные, так и ассиметрические деформационные колебания. Полоса 1460 $см^{-1}$ отвечает ($\delta_{as}$) ассиметрическим деформационным колебаниям, полоса 1380 $см^{-1}$ соответствует симметричным ($\delta_s$), расщепление этой полосы в дуплет может служить признаком гемм-диметильной группы.

*ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ С – Н* $см^{-1}$

$CH_3$ …….2962 и 2872 ± (10)

$CH_2$ …….2926 и 2853 ± (10)

CH(третичный)…...2890 ±10

*ДЕФОРМАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ* $см^{-1}$

С – $CH_3$ (антисиметрические) …….1450±(20ср)

$CH_2$ ……..1465±(20)

С – $CH_3$ (симетрические)……..1380 – 1370 (с)

$C(CH_3)_2$ ……1385 – 1380 (ср) и 1370-1365(с равными интенсивностями)

$C(CH_3)_3$…….1395 – 1385 (ср), 1365

-СН – ……около 1340 $см^{-1}$

*КОЛЕБАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СКЕЛЕТА* $см^{-1}$

$C(CH_3)_3$ – С – R ……1250 ± (5 с.), 1250 – 1200

$(CH_3)_2$ – С – ……..1170 ±(5 с.), 1170 – 1140

– ( $CH_2)_4$ – ……750 720 (с)

– ( $CH_2)_4$ O -, или другая функциональная группа ……742– 734 (с)

Полосы поглощения, отвечающие колебаниям скелета относительно мало интенсивны.

*ЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ*

Циклопропан …….1020– 925 и 1055 – 1000 (ср)

Циклобутан ……..920 -866 или 1000 – 960 (ср)

Циклопентан ……нет характеристических колебаний

Циклогексан ……1005– 925 и 1055 – 1000 (ср)

Частота колебаний растет с увеличением напряженности колец. Замыкание метиленовой цепи в ненапряженной цепи приводит к небольшому смещению ножничного колебания $CH_2$ – группы от 1462 до 1452 $см^{-1}$.

Инфракрасные спектры циклоалканов сходны со спектрами алканов, отличие заключается в том, что в отсутствии алкильных заместителей в спектре не имеются характеристических частот деформационных колебаний метильных групп 1380 с.

При замещении водорода в концевой метильной группе углеводородов с образованием связи С – Х , колебание будет характеристичным, если собственная частота С – Х лежит вне интервала частот С – С. Этот интервал простирается от 800 – 1200 $см^{-1}$.

*Таблица 8*

**Частоты С –Х простых молекул**

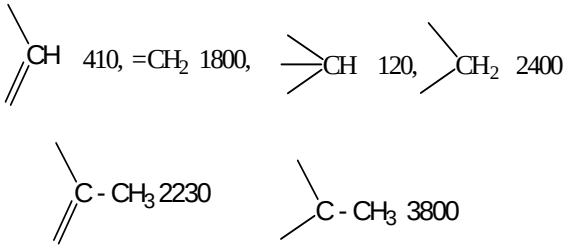
| **X** | **ν C – X ($см^{-1}$)** | **X** | **ν C – X ($см^{-1}$)** |
|---|---|---|---|
| Cl | 712 | H | 2914 |
| Br | 594 | D | 2200 |
| I | 522 | OH | 1032 |
| SH | 704 | $NH_2$ | 1037 |
| =CH | 1620 | F | 1049 |
| =O | 1710 | | |

Частоты C-Cl, C– Br, C-I, C-SH, C=C, C=O, C-H характеристичны в замещенных предельных углеводородах, так как лежат вне интервала 800-1200 $см^{-1}$. Напротив, частоты С – О, С – N, С – F, попадающие в этот интервал, нехарактеристичны.

*ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ.* А. Роуз в 1938 году, изучая обертоны колебаний С – Н, заметил, что интенсивность поглощения различных структурных групп молекулы в

значительной степени остается постоянной. Используя в качестве меры интенсивности площадь полос поглощения, было найдено, что для парафинов с длинной цепью интенсивность полосы $CH_2$ при каждом увеличении длины цепи на одну группу увеличивается на постоянную величину. Если по соседству с группой $CH_3$ находится двойная связь, то соотношение интенсивностей метильных групп также зависит от их количества. Для бутена-1, *цис*– и *транс*–бутенов-2 и триметилэтилена получены соотношения числа метильных групп равное 1:1,76:1,89:3,50, что приближенно соответствует их количеству.

Подобное же постоянство интенсивностей суммарного интегрального поглощения по всем полосам было найдено для групп =CH и $=CH_2$:




Интенсивность поглощения групп $CH_2$ и $CH_3$ уменьшается, в случае их расположения при двойной связи, интенсивность поглощения CH-групп сравнительно мала. Заметное уменьшение интегральной интенсивности поглощения проявляется у метильной и метиленовой групп, связанных с атомом кислорода или карбонильной группы.

*ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ C=C – СВЯЗИ.* О наличии и типе двойной связи в неизвестном соединении можно судить с достаточной степенью определенности, несмотря на то, что на положение полосы влияют заместители при этой связи. На интенсивность оказывает влияние симметрия группировки, сопряжение и заместители. Большинство соединений обнаруживают C=C связь в области 1660 и 1640 $см^{-1}$.

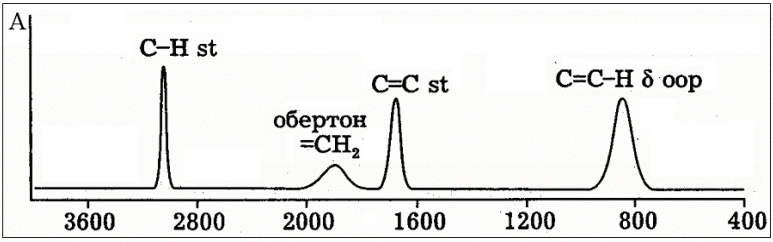



**Рисунок 8** – Основные полосы поглощения в ИК-спектрах алкенов

*Таблица 9*

**Валентные колебания алкенов**

| Структура алкена | ν, $см^{-1}$ | Пример | ν, $см^{-1}$ | ε |
|---|---|---|---|---|
| $RCH{=}CH_2$ | 1648—1638 | Гексен-1 | 1642 | 42 |
| | | Пентадецен-1 | 1642 | 40 |
| | | 3,3-Диметилбутен-1 | 1645 | 46 |
| $R_1R_2C{=}CH_2$ | 1658—1648 | 2-Метилпентен-1 | 1653 | 33 |
| $R_1CH{=}CHR_2$-цис | 1662—1652 | *цис*-Пентен-2 | 1658 | 10 |
| $R_1CH{=}CHR_2$-транс | 1678—1668 | *транс*-Пентен-2 | 1670 | 2 |
| $R_1R_2C{=}CHR_3$ и $R_1R_2C{=}CR_3R_4$ | 1675—1665 | | | |

Как видно, из таблицы увеличение числа заместителей повышает частоту ν C =C. Для транс-изомера частота как правило выше, а интенсивности меньше, чем для цис-изомера.

Положение полосы поглощения двойной связи в циклоалкенах зависит от того, является ли она эндо или экзоциклической. Для эндоциклической частота ν C =C несколько возрастает по мере увеличения угла в цикле, для экзоциклической связи ν C =C возрастает с увеличением напряженности цикла.

Частота и интенсивность поглощения, обусловленного этиленовыми связями C – H весьма чувствительна к окружению ненасыщенного центра. Возможно, что наиболее характерным является пик вблизи 3070 $см^{-1}$, соответствующий винилиденовой группе. Поглощение при 970 – 965$см^{-1}$ характерно для транс – изомера.

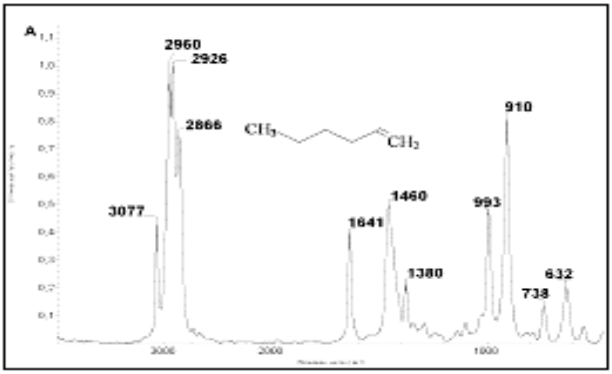



**Рисунок 9 –** ИК – спектр линейного алкена

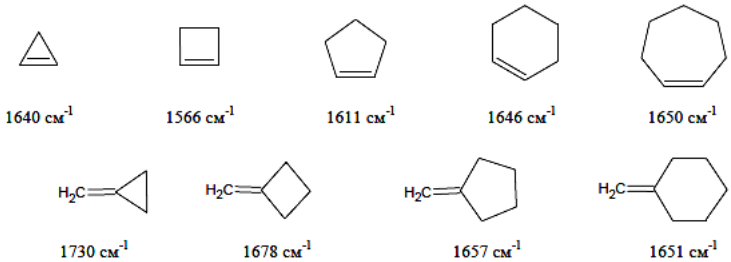



**Рисунок 10** – Частоты поглощения эндо– и экзоциклических двойных связей

*Углеводороды с сопряженными связями.* Сопряжение двух связей С=С приводит к появлению двух полос поглощения в области 1650 – 1600 см$^{-1}$, при этом повышается интенсивность полос поглощения, соответствующего несопряженного соединения. У полиенов в этой облати появляется несколько полос, с увеличеним числа сопряженных связей полосы поглощения в сторону меньших частот, и могут быть выражены в виде широкой полосы.

Сопряжение двойной связи с ароматическим циклом вызывает меньшее смещение, и интесивность также сильно увеличивается наряду с увеличением интенсивности полос поглощения скелетных колебаний ароматического кольца в области 1600 – 1500 см$^{-1}$.

В колебаниях кумуллированных связей участвуют все три атома углерода аллновой группы, и дают две полосы поглощения: интенсивную (1950 см$^{-1}$( $\nu_{as}$) и слабую в области 1050 см$^{-1}$( $\nu_s$).

*Таблица 10*

## Характеристические полосы ненасыщенных функциональных групп

| | | | |
|---|---|---|---|
| C=C=C<br>C=C=$CH_2$<br>(аллены) | 1970-1950 (5,08-5,13)<br>1060 (9,43)<br>850 (11,76) | $\nu_{as}$ ср.<br>ср.<br>$\delta_{C-H}$ ср. | Дублет 1930-1970 при концевом положении и при присоединении электроотрицательных групп.<br>Веерные колебания =$CH_2$, для концевых групп. |
| C=C=O (кетены) | 2150 (4,65)<br>1120 (8,93) | ν (с.)<br>(с.) | |
| O=C=O, $CO_2$ | 2349,3 (4,256) | $\nu_{as}$ (оч.с.) | Атмосферный углекислый газ, используется для градуировки. |
| C=C=N<br>(кетенимины) | ~2000 (~5,00) | ν (с.) | |
| N=C=N<br>(карбодиимиды) | 2155-2130 (4,64-4,70)<br>2145 (4,66), 2115 (4,73) | ν (оч.с.)<br>ν (оч.с.) | Алифатические.<br>Ароматические. |
| N=C=O<br>(изоцианаты) | 2275-2260 (4,39-4,42)<br>1390-1350 (7,19-7,41) | $\delta_{as}$ (с.)<br>$\nu_s$ (сл.) | Положение не зависит от сопряжения.<br>Не имеет практического применения. |
| N=C=S<br>(изотиоцианаты) | 2140-1990 (4,67-5,26)<br>2130-2140 (4,70-4,90) | ν(с.)<br>ν (с.) | Алифатические.<br>Ароматические. Другие полосы: 1090 $см^{-1}$ (с.), 930 $см^{-1}$ (с.) |
| $-N_3$<br>(азиды) | 2160-2120 (4,63-4,72)<br>1350-1180 (7,41-8,48) | $\nu_{as}$ (с.)<br>$\nu_s$ (ср.) | |

*АЛКИНЫ*

C≡C – деформационные колебания …… 650$см^{-1}$, 1250 $см^{-1}$

валентные колебания:

≡ CH …….3300 $см^{-1}$

C ≡ C, монозамещенные ……..2140 – 2100 $см^{-1}$

C ≡ C , дизамещенные ……..2260 – 2160 $см^{-1}$

Для концевой ацетиленовой группы наблюдается узкая полоса поглощения валентных колебаний С-Н в области 3300$см^{-1}$.

*АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

Структуры ароматического типа лучше всего обнаруживаются по наличию полос:

С – Н валентные колебания ……..3000 $см^{-1}$

С=С 1600 – 1500 $см^{-1}$ – плоскостные колебания скелета, проявляются в виде трех полос.

С-Н – внеплоскостные деформационные колебания……ниже 900 $см^{-1}$

деформационные колебания……ниже 900 $см^{-1:}$

– один незамещенный атом водорода …900 -600 $см^{-1}$,

– два незамещенных атома водорода…860-800 $см^{-1}$,

– три незамещенных атома водорода…810-750 $см^{-1,}$

– четыре незамещенных атома водорода…770-735 $см^{-1}$,

– пять соседних незамещенных атома водорода 770– 730 и 710–690 $см^{-1}$.

Тип замещения можно определить по поглощению в области 2000 – 1600 $см^{-1}$. Эти полосы мало интенсивны и могут быть зафиксированы при концентрации в 10 раз выше обычной.

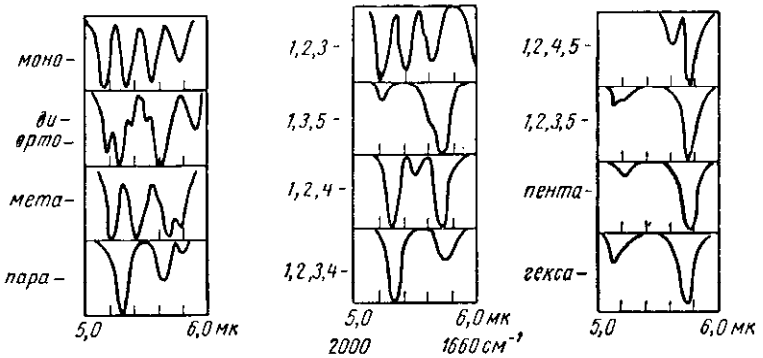



**Рисунок 11** – Поглощение замещенных бензолов в области 2000 – 1600 см$^{-1}$

Соединения ароматического ряда дают большое число очень резких характеристических полос, поэтому их можно идентифицировать методом инфракрасной спектроскопии вполне надежно.

*ГИДРОКИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

О-Н – валентные колебания 3000 -3600см$^{-1}$

С-О-Н – скелетные и деформационные колебания 1400 – 1000 см$^{-1}$

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеют узкую полосу поглощения в области 3670 – 3580 см$^{-1}$ (рис. 3).

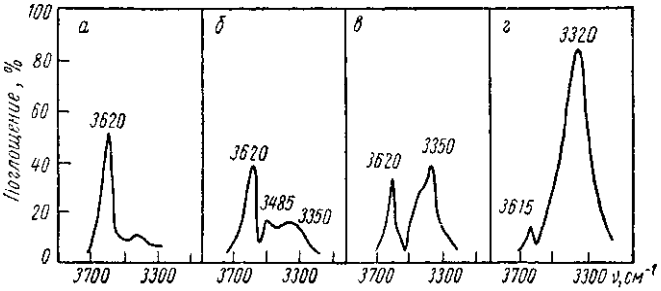



**Рисунок 12** – ИК-спектры гидроксилсодержащего соединения

Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах спиртов в инертных растворителях. Идентификация полос свободной ОН – группы не вызывает затруднений.

Образование водородных связей между молекулами спирта приводит к образованию димеров и полиассоциатов. Для димеров характерно возникновение резкой полосы поглощения в области 3550 – 3450 $см^{-1}$, в спектре полиассоциатов наблюдается широкая полоса в области 3400 – 3200 $см^{-1}$. Характерным признаком межмолекулярной водородной связи является изменение характера спектра в области 3600 – 3200 $см^{-1}$, при изменении концентрации гидроксилсодержащего соединения в инертном растворителе: при малых концентрациях вещества в спектре появляется узкая полоса поглощения, отвечающая ОН– группе. Участие ОН-группы во внутримолекулярной водородной связи приводит к появлению узкой полосы поглощения в области 3590 – 3420 $см^{-1}$.

Водородная связь хелатного типа проявляется в виде очень широкой размытой полосы поглощения в области 3200 – 2500 $см^{-1}$.

Растворы в $CC1_4$ с концентрацией приблизительно 0,005 М обычно не содержат межмолекулярных связей и поэтому рекомендуются для определения ОН-связей.

Вторичные экваториальные ОН-группы в большинстве соединений, содержащих циклогексановые кольца поглощают очень близко к 3629 $см^{-1}$. В общем, частота валентных колебаний аксиальной группы несколько выше, чем у соответствующей экваториальной.

*ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ*

Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением (ε 300 – 2000) в области 1900 – 1580 $см^{-1}$. На положение и интенсивность полос поглощения влияет структура молекулы (геометрия, масса атомов, связанных с карбонильной группой, индукционные и мезомерные эффекты, стерические факторы).

*Таблица 11*

**Валентные колебания кетонной карбонильной группы**

| Кетонная карбонильная группа | Частота, $см^{-1}$ |
|---|---|
| Насыщенные кетоны с открытой цепью<br>$-CH_2 – CO – CH_2-$ | 1725 – 1705 |

*Продолжение таблицы*

| | |
|---|---|
| α,β– ненасыщенные кетоны<br>– CH =CH – C= O | 1685 – 1665 |
| α,β– α',β'– ненасыщенные кетоны<br>– CH =CH – CO– CH=CH – | 1670-1663 |
| Арилкетоны $C_6H_5$ – CO– | 1700 – 1680 |
| Диарилкетоны $C_6H_5$ – CO– $C_6H_5$ | 1670 – 1660 |
| α – Галогензамещенные кетоны – CBr – CO – | 1745– 1725 |
| α, α' – Дигалогензамещенные кетоны<br>– CBr – CO – CBr | 1765 -1745 |
| α– Дикетоны – CO – CO – | 1730– 1710 |
| β– Дикетоны (енольные)<br>– CO –$CH_2$ – CO – | 1640 1540 |
| γ– Дикетоны – CO – $CH_2$ – $CH_2$ – CO –<br>– CO – $CH_2$ – O – CO- | 1725 -1705<br>1745 – 1725 |
| Кетоны с шести– и семичленным кольцом | 1725 -1705 |
| Кетоны с пятичленным кольцом | 1750 – 1740 |
| Кетоны с четырехчленным кольцом | Вблизи 1775 |
| Хиноны:<br>две группы CO в одном кольце | 1690 – 1660 |
| две группы CO в двух кольцах две группы CO в одном кольце | 1655 1635 |

В ненапряженных циклах частота поглощения карбонильной группы сохраняет значение, характерное для соответствующих насыщенных соединений с открытой цепью.

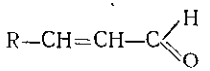
$\nu_{CO} = 1720 - 1700\ см^{-1}$

$\nu_{CO} = 1750 - 1740\ см^{-1}$

$\nu_{CO} \approx 1775\ см^{-1}$

Введение в карбонильное соединение галоида к α – углеродному атому повышает частоту колебаний карбонильной группы.

Сопряжение карбонильной группы с кратными связями снижает частоту валентных колебаний карбонильной группы на 20-30 $см^{-1}$. Под влиянием карбонильной группы положение и интенсивность полос поглощения C=C изменяется: частоты снижаются (1640-1600 $см^{-1}$), интенсивность растет и становится сравнимой с интенсивностью поглощения C=O связи. Более высокая частота приписывается C=O, а более низкая C=C связи.



$\nu_{CO} = 1705 - 1680\ см^{-1}$ $\nu_{CO} = 1685 - 1665\ см^{-1}$ $\nu_{CO} = 1730 - 1717\ см^{-1}$

Если кратная связь не сопряжена с карбонильной группой, то взаимное влияние отсутствует, однако нужно иметь в виду, что интенсивная карбонильная полоса, может маскировать более слабую полосу двойной связи.

Для отдельных классов карбонильных соединений частоты поглощения C=O находятся в узком интервале, вследствие этого можно делать заключение о типе соединения. В насыщенных кетонах с открытой цепью частота поглощения наблюдается в интервале 1705 – 1725 с.

*Таблица 12*

**Частоты колебаний C = O в алифатических кетонах**

| **Молекула** | **ν C = O (см$^{-1}$)** |
|---|---|
| $H_3CCOCH_3$ | 1708 |
| $H_3CCOC_2H_5$ | 1712 |
| $H_3CCOC_3H_7$ | 1710 |
| $H_5C_2OC_2H_5$ | 1711 |
| $H_3CCOC_4H_9$ | 1709 |
| $[(H_3C)_2CH\ H_2C]_2CO$ | 1706 |
| $H_3CCOC_9H_{19}$ | 1710 |

В алифатических альдегидах поглощение карбонильной группы находится в интервале 1740 – 1720 см$^{-1}$.

Карбонильная группа меняет частоты колебаний соседних алкильных групп. Так частота деформационных колебаний метильной группы в кетонах смещена до 1350 – 1355 см$^{-1}$, в метиловых эфирах карбоновых кислот она находится при 1440 – 1435 см$^{-1}$, деформационные колебания метиленовой группы – $CH_2$ – CO -, так же смещаются до 1440 – 1400 см$^{-1}$.

*В карбоновых кислотах* частота колебаний карбонильной группы в парообразном или в разбавленных растворах неполярных растворителей повышается до 1790 1770 см$^{-1}$. А в жидких карбоновых кислотах наблюдаемое поглощение в области 1720 –

1700 см$^{-1}$, в твердом состоянии, когда ассоциация еще сильнее, полоса поглощения карбонильной группы смещена на 30 см$^{-1}$ в сторону длинных волн. Кислоты могут быть могут идентифицированы по значительно большей интенсивности полосы карбонильной группы (ε = 1500 вместо ε = 300 – 600 – кетонов).

Для эфиров карбоновых кислот введение двойной связи существенно увеличивает частоту колебаний карбонильной группы, и для фениловых и виниловых эфиров кислот до 1770 – 1745 см$^{-1}$.

Также для кислот характерно поглощение и в других областях спектра, вызванное валентными колебаниями гидроксильной группы. В мономерах оно проявляется при 3550см$^{-1}$, в димерах наблюдается группа перекрывающихся полос в области 3000 – 2500см$^{-1}$. В карбоновых кислотах проявляется еще и интенсивное поглощение в области 1400 – 1200 см$^{-1}$, вызванное деформационными колебаниями гидроксильной группы и валентными колебаниями связи -С-О-. Как и для кислот в спектрах эфиров в области 1300 – 1050 см$^{-1}$ появляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием С –О – С эфирной связи. Идентифицируется эта полоса по высокой интенсивности и, как правило эта «эфирная полоса» сильнее карбонильной, она более широкая и иногда расщепляется.

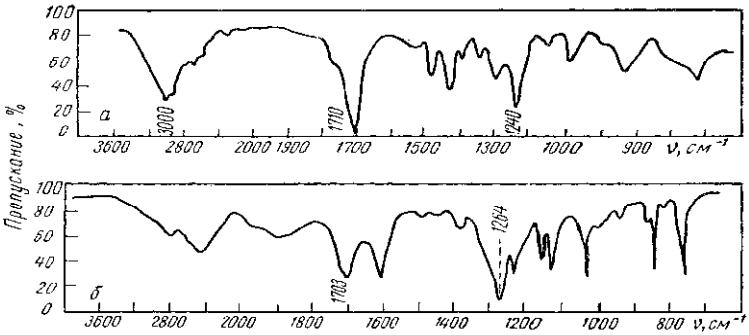
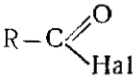
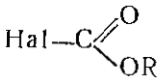



**Рисунок 13** – ИК – спектры: а) пропионовая кислота (1% -ный раствор в $CC1_4$);
б) 2-метилпиридин-5-карбоновая кислота в пластинке KBr

*Галоидангидриды кислот* имеют очень высокие значения частот колебаний карбонильной группы (1815 – 1770 см$^{-1}$), для хлоркарбонатов – 1790– 1770 см$^{-1}$:



$\nu_{CO} = 1815 - 1770\ см^{-1}$



$\nu_{CO} = 1790 - 1770\ см^{-1}$

*Анионы карбоновых кислот* характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения при 1680 –1610 и 1400 -1300 см$^{-1}$, отвечающих антисимметричному и симметричному колебаниям групп.

*АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

*Амины:*

N-H – валентные колебания…….3500 – 3300 см$^{-1}$

деформационные колебания……1650 – 1500 см$^{-1}$ и 960 -650 см$^{-1}$

$NH_2$ – первичные амины……900 – 650 см$^{-1}$ – широкая полоса

C – N в скелетных колебаниях молекулы…….1360 – 1000 см$^{-1}$

Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения. Более высокочастотная полоса (~3500 см$^{-1}$) соответствует антисимметричным, вторая полоса ~ 3400 см$^{-1}$ соответствует симметричным валентным колебаниям $NH_2$-группы. Взаимное расположение этих полос может быть определено с точностью до 5 см$^{-1}$ по эмпирическому уравнению:

$$v_{sNH_2} = 345{,}53 + 0{,}875 v_{asNH_2}$$

При образовании меж– и внутримолекулярных водородных связей соответствующие валентные колебания N – H смещаются в низкочастотную область.

Алифатические амины имеют полосу средней интенсивности в интервале 1230 – 1020 см$^{-1}$, третичных аминов наблюдаются две полосы. Соответствующая полоса C-N в скелетных колебаниях молекулы ароматических аминов расположена в области 1360 – 1250 см$^{-1}$.

*Таблица 13*

## Характеристические колебания аминов

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Валентные колебания NH.** | | | |
| Первичные амины $R\text{-}NH_2$ | 3500-3300 (2,86-3,03) | сл. | Две полосы $\nu_{as}$ $\nu_s$ |
| Вторичные амины $R_2N\text{-}H$ | 3500-3300 (2,86-3,03) | сл. | Одна полоса $\nu_{N\text{-}H}$ |
| Имины C=NH | 3400-3200 (2,94-3,13) | пер. | Одна полоса, имеется $\nu_{C=N}$ при 1690-1640 $см^{-1}$ |
| Ассоциированная группа NH | 3400-3100 (2,94-3,23) | ср. | |
| **Деформационные колебания NH** | | | |
| Первичные амины $\text{-}NH_2$ | 1650-1580 (6,06-6,33)<br>900-650 (11,2-15,4) | ср. с.<br>ср. | Плоские деформационные колебания.<br>Неплоские деформац. колебания широкая полоса. |
| Вторичные амины $R_2NH$ | 1650-1550 (6,06-6,45) | сл. | Ассоциированные амины. Положение полосы зависит от степени ассоциации. |
| **Другие колебания.** | | | |
| Алифатич.амины | 1220-1020 (8,2-9,8) | сл.,ср. | |
| Ароматич. амины:<br>первичные<br>вторичные<br>третичные | <br>1340-1250 (7,46-8,00)<br>1350-1280 (7,41-7,81)<br>1360-1310 (7,35-7,63) | <br>с.<br>с.<br>с. | |
| **Соли аминов.** | | | |
| $NH_4^+$ | 3300-3030 (3,03-3,30)<br>1430-1390 (7,00-7,20) | с.<br>с. | $\nu_{N\text{-}H}$, шир.,<br>$\delta_{N\text{-}H}$, шир., |
| $RNH_3^+$ | ~3000 (3,33)<br>~2500 (4,00)<br>~2000 (5,00)<br>1600-1575 (6,25-6,35)<br>1500 (6,67) | $\delta_{N\text{-}H}$, шир., с.<br>$\delta_{N\text{-}H}$, ср.<br>$\delta_{N\text{-}H}$, ср.<br>$\delta_{N\text{-}H}$<br>$\delta_{N\text{-}H}$ | Несколько полос |
| $R_2NH_2^+$ | 2700-2250 (3,70-4,44) | с. | $\nu_{N\text{-}H}$. Иногда проявляется в виде группы полос. |
| $R_3NH^+$ | 2700-2250 (3,70-4,44) | с | $\nu_{N\text{-}H}$. Иногда проявляется в виде группы полос. |
| $R_4N^+$ | - | - | Не имеет характеристических полос |
| $R_2C=NH^+$- | 2500-2300 (4,00-4,34)<br>2200-1800 (4,55-5,56) | <br>ср | Широкая полоса, иногда проявляется в виде группы полос. |

*Соли аминов:* Солеобразование вызывает сильное изменение полос поглощения аминогруппы:

– $N\ H_3^+$ валентные колебания ……~3000 $см^{-1}$ широкая полоса

деформационные колебания ……1600 -1575 и 1300 $см^{-1}$

– $RNH_2^+$ валентные колебания …….2700 – 2250 $см^{-1}$

деформационные колебания…….1600 1575 $см^{-1}$

*Азометиновая группа* – C= N …….1690 – 1615 $см^{-1}$

Интенсивность поглощения сильно меняется в зависимости от характера присоединенной группы.

*Таблица 14*

## Характеристические колебания аминов

| C=N | | | |
|---|---|---|---|
| C=N в открытой цепи | 1690-1635 (5,92-6,12) | пер. | Оксазолины –N=C-O-, оксимы C=N-O-, оксазины, азометины C=N и др. |
| C=N α,β–непредельные | 1665-1630 (6,01-6,14) | пер. | |
| C=N в цикле | 1660-1480 (6,02-6,76) | пер. | |

*Нитрильная группа* – C≡ N ……2260 – 2215 см$^{-1}$

Сопряжение с двойной связью и ароматическим кольцом снижает частоту поглощения валентных колебаний C≡ N на 20-30 см$^{-1}$

*Диазогруппы* – $CN_2$ ……2300 – 2000 см$^{-1}$

Положение этой полосы зависит от структуры диазосоединения.

*Таблица 15*

## Характеристические колебания аминов

| C≡N (нитрилы) | | | |
|---|---|---|---|
| Предельные нитрилы C≡N | 2260-2240 (4,43-4,46) | $\nu_{CN}$ сл., ср. | |
| α,β–непредельные нитрилы C≡N | 2235-2215 (4,47-4,52) | $\nu_{CN}$ с. | Узкая одиночная полоса. |
| Арилнитрилы | 2240-2220 (4,46-4,51) | $\nu_{CN}$ ср., с. | |
| Изонитрилы | 2185-2120 (4,58-4,72) | $\nu_{NC}$ с. | $:C^{-}\equiv N^{+}$- |
| **Структуры типа X=C=Y** | | | |
| Карбодиимиды | 2155-2130 (4,64-4,70) | с. | N=C=N |
| Изоцианаты | 2275-2240 (4,40-4,46) | с. | N=C=O |
| -N=N- | | | |
| -N=N- | 1600-1400 (6,25-7,15) | $\nu_{NN}$ пер. | Азосоединения |
| Ar-N=N-Ar | 1440-1410 (6,94-7,09)<br>1510 (6.62) | $\nu_{NN}$, транс-<br>$\nu_{NN}$, цис- | В симметричных транс-азосоединениях не наблюдается из-за запрета по симметрии. |
| N≡N | | | |
| Азиды $-N_3$ | 2160-2120 (4,63-4,72)<br>1350-1180 (7,41-8,48) | с.<br>сл. | |
| Соли диазония $-N_2^{+}$ | 2300-2230 (4,35-4,49) | с. | |

*Нитрогруппа* – $NO_2$ валентные колебания ……1650 -1550 и 1390 – 1250см$^{-1}$

Сопряжение нитрогруппы с двойной связью приводит к уменьшению обеих частот поглощения. В спектрах щелочных солей нитросоединений не наблюдается поглощение в области 1500 – 1300 см$^{-1}$.

*Нитрозо – N = O группа* – валентные колебания ……1680 – 1430 см$^{-1}$

*Таблица 16*

**Частота и интегральная интенсивность полосы валентных колебаний – $CN_2$–солей диазония в растворе метанола**

| Катион диазония | $\nu_{CN_2}$, *см*–1 | $A_{CN_2} \cdot 10^{-4}$, *М*–1.*см*–2.*л* |
|---|---|---|
| *n*-$O_2NC_6H_4N_2^+$ | 2309 | 0,71 |
| $C_6H_5N_2^+$ | 2290 | 1,27 |
| *n*-$CH_3OC_6H_4N_2^+$ | 2251 | 3,85 |
| *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4N_2^+$ | 2160 | 13,5 |

О – нитрозосоединения (нитриты) имеют две полосы поглощения в интервалах 1681 – 1653 и 1625 – 1613 см$^{-1}$, которые относят транс– и цис-формам нитрита.

С – нитрозосоединения показывают полосу поглощения в интервале 1500 – 1430 см$^{-1}$.

## *ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

*C – F* ……..1400 – 1000 см$^{-1}$
*C – CI* ……750 -700 см$^{-1}$
*C – Br*……600 – 500 см$^{-1}$
*C – I*……..600 – 500 см$^{-1}$

У ди– и полигалогенпроизводных число возможных изомеров возрастает, соответственно этому в спектре имеется сложная картина поглощения, и наблюдаются полосы в соответствующих областях ИК-спектра (таблица 17):

*Таблица 17*

## Характеристические частоты поглощения галогенсодержащих соединений

| Соединения | ν, $см^{-1}$ | λ, *мк* | Интенсивность $\varepsilon^a$ | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| а) Колебания С—Х | | | | |
| С—F монофторзамещенные | 1110—1000 | 9,01—10,00 | с. | |
| С—F дифторзамещенные | 1250—1050 | 8,00—9,50 | оч. с. | Две полосы |
| С—F полизамещенные | 1400—1100 | 7,14—9,10 | оч. с. | Много полос |
| $CF_3$—$CF_2$— | 1365—1325 | 7,33—7,55 | с. | |
| С—Cl, монохлорзамещенные | 750—700 | 13,33—14,30 | с. | |
| | ~650 | ~15,40 | с. | Только для растворов |
| С—Cl, экваториальная | 780—750 | 12,80—13,33 | с. | |
| С—Cl, аксиальная | 730—580 | 13,70—17,25 | с. | |
| С—Cl, полизамещенные | 800—700 | 12,50—14,30 | оч. с. | |
| С—Br | ~650 | ~15,40 | с. | |
| | ~560 | ~17,85 | с. | Только для растворов |
| С—Br, экваториальная | 750—700 | 13,33—14,29 | с. | |
| С—Br, аксиальная | 690—550 | 14,50—18,20 | с. | |
| С—I | 600—500 | 16,67—20,00 | с. | |
| б) Другие колебания | | | | |
| $CF_3$—Ar | 1330—1310 | 7,52—7,62 | с. | |
| | 1185—1170 | 8,44—8,55 | с. | |
| | 1150—1130 | 8,70—8,85 | с. | |
| $CF_3$—$CF_2$ | 745—730 | 13,42—13,70 | с. | |

*ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ*

S – H ……2600 – 2550 $см^{-1}$

S = O ……1060 – 1040 $см^{-1}$

$SO_2$……1160 – 1120 и 1350 – 1300 $см^{-1}$

Меркаптаны и тиофенолы имеют характеристические полосы поглощения связи S – H, мало изменяются при изменении концентрации раствора.

Частота υ SO повышается в случае галогентионилов и ковалентных сульфитов. Сульфоны имеют характерное поглощение,

очень интенсивны, образуя группу сильных полос с близкими частотами.

В сульфохлоридах, сульфонатах и сульфатах происходит повышение частоты поглощения валентных колебаний групп $SO_2$.

*Таблица 18*

**Характеристические частоты поглощения серосодержащих соединений**

| Соединение | ν, *см*$^{-1}$ | λ, *мк* | Интенсивность, ε[a] | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| а) Колебания с участием связи C—S | | | | |
| | 705—570 | 14,18—17,54 | сл. | |
| б) Валентные колебания C=S | | | | |
| >C=S | 1200—1050 | 8,33—9,52 | с. | |
| Тиоуреаты | | | | |
| —N—CS—N | 1430—1130 | 6,99—8,85 | с. | |
| Тиоамиды | 1550—1460 | 6,45—6,85 | с. | |
| NH—CS | 1300—1100 | 7,69—9,09 | с. | |
| $(RS)_2C=S$ | 1060—1050 | 9,43—9,52 | с. | |
| $(RO)_2C=S$ | 1235—1210 | 8,10—8,26 | с. | |
| —C=C—C=S | 1155—1140 | 8,66—8,77 | с. | |
| $Ar_2C=S$ | 1230—1215 | 8,13—8,23 | с. | |
| в) Валентные колебания S—H | | | | |
| | 2590—2550 | 3,86—3,92 | сл. | |
| г) Валентные колебания S=O | | | | |
| Предельные или непредельные сульфоокиси | 1070—1030 | 9,35—9,71 | с. (300) | Для твердых образцов на 10—20 *см*$^{-1}$ ниже |
| Сульфиновые кислоты $R—SO_2H$ | ~1090 | ~9,17 | с. | |
| Эфиры сульфиновых кислот $R—SO_2R$ | 1140—1125 | 8,77—8,89 | с. | |
| Сульфиты $(RO)_2SO$ | 1220—1170 | 8,20—8,55 | с. | |
| Сульфоны предельные и непредельные | 1350—1300 | 7,41—7,69 | оч. с. | |
| $R_2SO_2$ | 1160—1120 | 8,62—8,93 | (250—600) оч. с. (500—900) | $\nu_{asSO_2}$, $\nu_{sSO_2}$ — Для твердых образцов на 10—25 *см*$^{-1}$ ниже, часто расщепляются |
| Сульфонаты | 1420—1330 | 7,04—7,52 | с. | $\nu_{asSO_2}$ |
| $R—O—SO_2—R$ | 1200—1145 | 8,33—8,73 | с. | $\nu_{sSO_2}$ |
| Сульфаты $(RO)_2SO_2$ | 1440—1350 | 6,94—7,41 | с. | $\nu_{asSO_2}$ |
| | 1230—1150 | 8,13—8,70 | с. | $\nu_{sSO_2}$ |
| Сульфокислоты | 1260—1150 | 7,94—8,70 | с. | $\nu_{asSO_2}$ — В солях поглощение такое же |
| $RSO_3H$ | 1080—1010 | 9,26—9,90 | с. | $\nu_{sSO_2}$ |
| | 700—600 | 14,29—16,67 | с. | |
| Сульфохлориды | 1375—1340 | 7,27—7,46 | с. | $\nu_{asSO_2}$ |
| $RSO_2Cl$ | 1190—1160 | 8,40—8,62 | с. | $\nu_{sSO_2}$ |

*Таблица 19*

**Характеристические частоты поглощения серосодержащих соединений**

| Отнесение | Диапазон | Примечания |
|---|---|---|
| S-H st | 2560-2510 | Слабая, узкая полоса в тритиокарбонатах. |
| | 2600-2500 | Слабая, узкая полоса в ксантатах. |
| C=S st | 1100-1020 | Очень сильная полоса в тритиокабонатах. |
| | 1070-1000 | Сильная полоса в ксантатах. |
| | 1250-1180 | Сильная полоса в тиокарбонатах. |
| | 1400-1100 | Сильная полоса в тиомочевинах. |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Сульфамиды | 1370—1300 | 7,30—7,69 | с. | $\nu_{as}SO_2$ |
| $RSO_2N<$ | 1180—1140 | 8,48—8,77 | с. | $\nu_{s}SO_2$ |

Инфракрасные спектры большинства органических соединений строго индивидуальны, особенно в области 1350 – 750 см$^{-1}$, которую называют «областью фингерпринта» («отпечатка пальцев»). Поскольку обычно в лабораториях органической химии имеются собственные или опубликованные в литературе каталоги стандартных образцов, то, как правило, идентификация обычных веществ не представляет затруднений.

К сожалению, инфракрасные спектры любых соединений (за исключением самых простых) чрезвычайно сложны, что обычно не позволяет отнести более 10 % полос спектра.

Чаще всего наиболее важны диапазоны спектра от 4000 до 2500 см$^{-1}$ и от 2000 до 1500 см$^{-1}$. В первом из этих диапазонов располагаются полосы поглощения, вызванные валентными колебаниями связи X–H, а во втором – полосы, обусловленные колебаниями кратных связей, например, C = C или C =O.

В качестве полезного репера (опорного знака) для первоначальной ориентировки следует использовать, имеющуюся в спектрах подавляющегося большинства органических веществ на участке 2800 – 3000 см$^{-1}$ группу интенсивных полос валентных C–H алкильных радикалов. Сопоставление этих полос позволяет установить наличие $CH_3$ и $CH_2$ – групп. Отсутствие полос на указанном участке сравнительно редкий случай, свидетельствую-

щий об отсутствии в молекуле водорода, связанного с углеродом в состоянии $sp^3$ – гибридизации.

В диапазоне фингерпринта расположены полосы, отвечающие различным деформационным колебаниям. В этом диапазоне имеются не только полосы поглощения, характерные для изучаемого соединения, но и полосы типичные для некоторых группировок. Так картина распределения полос поглощения в диапазоне 1000 – 750 $см^{-1}$ помогает выяснить положение заместителей у двойной связи или в ароматическом кольце.

*РЕШЕНИЕ КОНКРЕТНЫХ ЗАДАЧ.* Изучение любого конкретного спектра рекомендуется осуществлять систематически. Выполнение указанных ниже правил позволит избежать многих из наиболее типичных ошибок.

**Вопросы:**

1. Обратите внимание на способ подготовки образца и отметьте полосы поглощения, обусловленные растворителями и другими примесями

2. Начинайте изучение спектра с диапазона валентных колебаний X–H, проверьте правильность отнесений, анализируя другие диапазоны спектра, где следует ожидать присутствия полос, обусловленных соответствующими деформационными колебаниями.

3. Для обнаружения полярных групп с кратными связями исследуйте диапазон 1900 – 1500 $см^{-1}$; обратите внимание на то, что для некоторых колебаний из этих групп характерны и деформационные колебания, проявляющиеся в виде полос поглощения в соответствующем диапазоне спектра.

4. Найдите в спектре слабые полосы, характерные, например, для алкинов и нитрилов, или полосы комбинационных колебаний ароматических соединений. При необходимости зарегистрируйте спектр еще раз при более высокой концентрации изучаемого вещества.

5. Соединение с брутто-формулой $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ имеет спектр, приведенный на рисунке 14 (в пластинке KBr). Определите в какую функциональную группу входят атомы кислорода и азота?

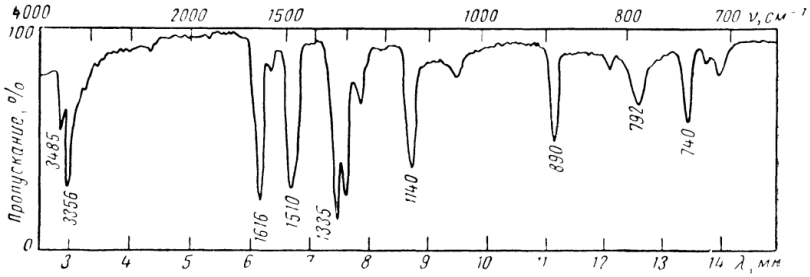



**Рисунок 14**

6. Какие кислород– и азотсодержащие группы входят в соединение $C_3H_7O_2N$ (рисунок 15, жидкая пленка)?

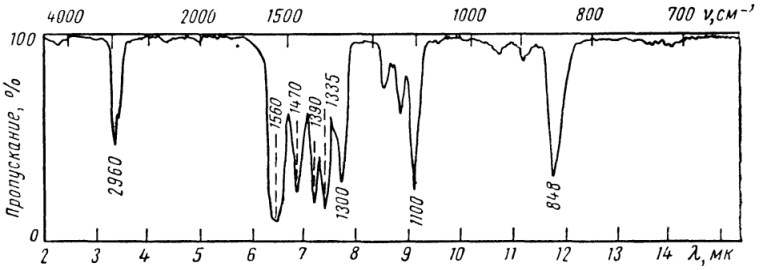



**Рисунок 15**

7. Спектр соединения $C_7H_{13}ON$ представлен на рисунке 16 (в пластинке KBr). Какие структурные элементы можно определить по спектру?

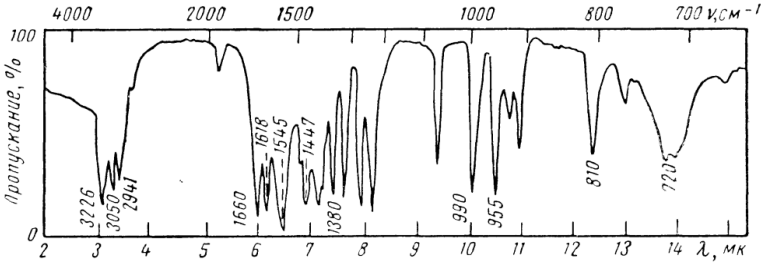



**Рисунок 16**

8. В какие функциональные группы входят атомы кислорода в соединении с брутто-формулой $C_8H_{16}O_2$ (рисунок 17, жидкая пленка)?

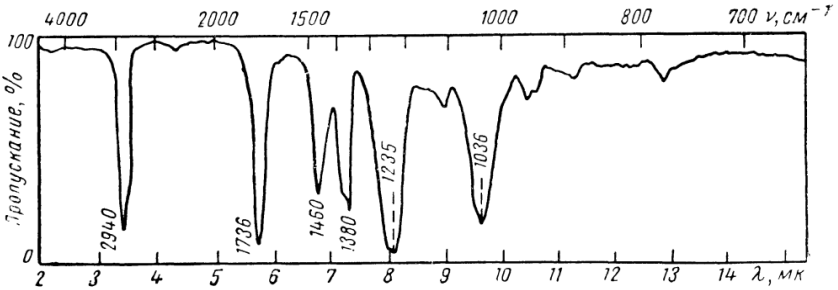



**Рисунок 17**

9. В какие функциональные группы входят атомы азота в соединении с брутто-формулой $C_6H_9N_3$ , спектр которого приведен на рисунке (рисунок 18, жидкая пленка)?

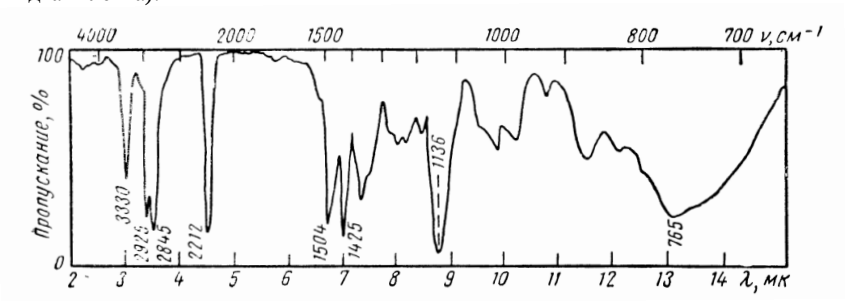



**Рисунок 18**

10. Какие структурные элементы можно определить в соединении $C_8H_9ON$, спектр которого приведен на рисунке 19 (в пластинке KBr)?

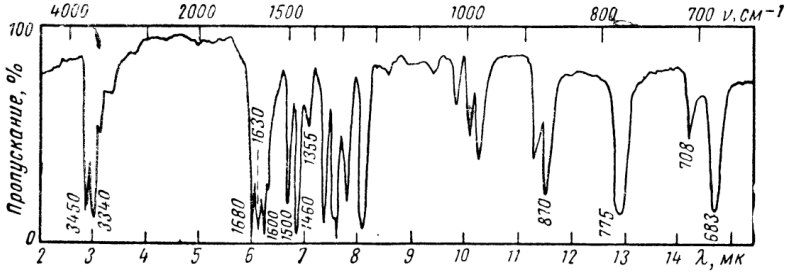



**Рисунок 19**

11. Проверьте сопоставление полос поглощения в ИК-спектре, приведенном на рисунке 20 (в пластинке KBr) со структурой соединения $(C_6H_5CH_2)SO$.

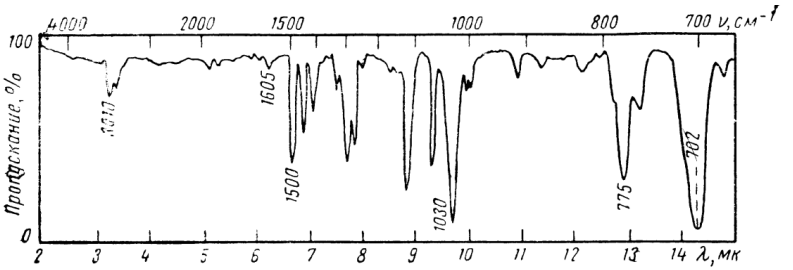



**Рисунок 20**

12. По ИК-спектру (рисунок 21, жидкая пленка) и брутто-формуле $C_9H_{18}O_2N$ определите структурные элементы соединения.

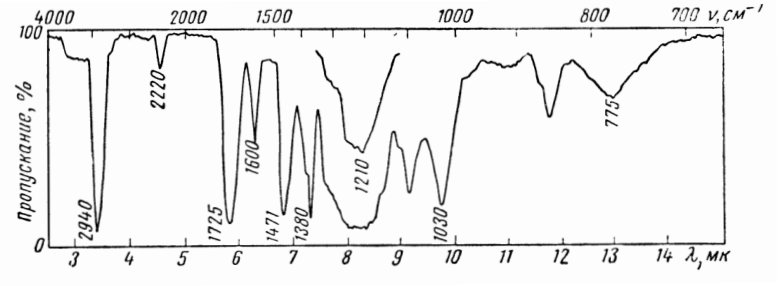



**Рисунок 21**

13. В какие функциональные группы входят атомы серы в соединении $C_2H_6S_2$ (рисунок 22, жидкая пленка)?

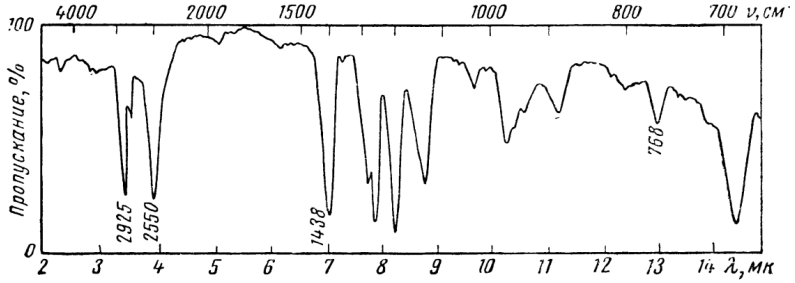
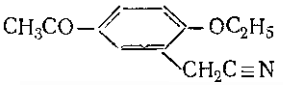



**Рисунок 22**

14. Сопоставьте основные полосы поглощения в ИК-спектре, приведенном на рисунке 23 с соответствующими колебаниями групп соединения.



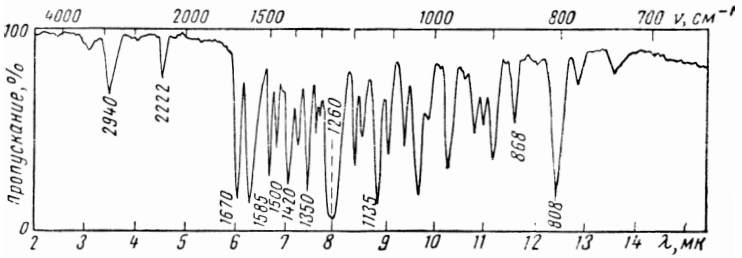




**Рисунок 23**

15. Выскажите предположение о структуре соединения по приведенному ИК-спектру и брутто-формуле $C_5H_8O_2$ (рисунок 24, жидкая пленка).

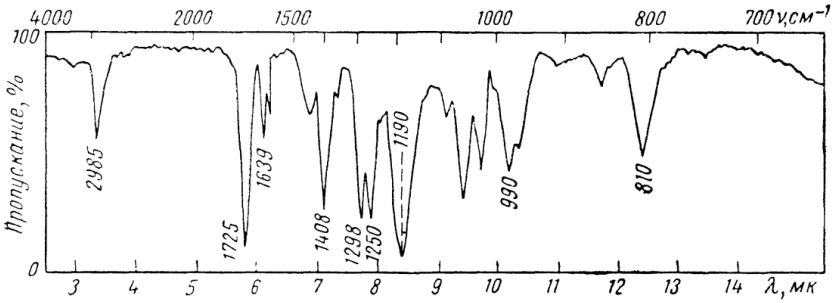



**Рисунок 24**

16. Какова формула вещества $CH_3COOC_2H_5$ или $C_2H_5COOH$, если в ИК-спектре наряду с другими полосами имеется широкая полоса в области 3250 – 2600 $см^{-1}$ и полосы при 1725 и 900 $см^{-1}$?

17. Какой продукт образовался при окислении диметилсульфида $(CH_3)_2S$: сульфоксид $(CH_3)_2SO$ или сульфон $(CH_3)_2SO_2$, если в ИК-спектре найдены полосы 1320 и 1150 $см^{-1}$ и отсутствует полоса поглощения при 1070-1030 $см^{-1}$?

18. Какую структуру имеет соединение $CH_3CH(OH)NO_2$ или $CH_3CH_2ONO_2$, если в ИК-спектре найдены частоты 3600, 1550, 1370 $см^{-1}$?

19. В ИК-спектре вещества найдены широкая полоса в области 3000 $см^{-1}$ и полосы при 2970, 2930, 2895, 2870, 1705 $см^{-1}$. Какому соединению отвечает спектр: $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$ или $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$?

20. В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы поглощения при 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 и 3400 (широкая) $см^{-1}$. В растворе четыреххлористого углерода появляется узкая полоса при 3600 $см^{-1}$. Какому из веществ принадлежит спектр: $CH_3CH{=}CHCH_2OH$ или $CH_3COCH_2CH_3$?

21. Какое из двух веществ: $CH_3COCH_2CH_2CH{=}CH_2$ или $CH_3CO$ $CH{=}CHCH_2CH_3$ будет иметь в спектре полосы поглощения при 1715, 1640, 995 и 915 $см^{-1}$.

22. Из о-нитротолуола, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения 2960, 2830, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 и 750 $см^{-1}$, были получены соединения А и В. ИК-спектр соединения А по сравнению со спектром исходного соединения не имеет полос при 1520, 1303,850 и 750 $см^{-1}$, но содержит новые полосы при 3420, 3340, 1644 $см^{-1}$ и широкую полосы при 680 $см^{-1}$. В ИК-спектре соединения В исчезли полосы при 2960, 2870, 1465, 1380 $см^{-1}$ и появилась широкая полоса в области 2700-2600 $см^{-1}$ и интенсивная полоса при 1680 $см^{-1}$. Какое строение имеют соединения А и В? Какими реакциями они были получены из *о*-нитротолуола?

23. Объясните, почему полоса поглощения ОН-группы *о*-нитрофенола в ИК-спектре, снятом в таблетке с KCl или в $CHCl_3$, имеет одну и ту же частоту – 3200 $см^{-1}$, а у *п*-нитрофенола соответственно 3325 и 3530 $см^{-1}$.

### 2.2.4 Спектроскопия ЯМР

Химические реакции в растворе протекают, как правило, с образованием нескольких продуктов, установление состава строения которых требует выделения вещества, доказательства их индивидуальности, проведения химического анализа и физико-химических методов ИК-, УФ-, масс-спектрометрия и др. Это достаточно длинный путь, сопряженный с потерей вещества. Метод ядерно-магнитного резонанса позволяет однозначно определить структуру вещества в малом количестве.

Технология ЯМР применяется для определения структуры молекул путем анализа определенной резонансной частоты ядер атомов. Она превосходно проявляет себя в анализе органических соединений и макромолекул. Ее применение распространяется далеко за областью фармацевтики, биологии, питания и химии, проникая в новые области, такие, как органические электролюминисцентные приборы, тонкопленочные батареи и исследования альтернативных источников энергии. ЯМР-спектроскопия дополнит газовую и жидкостную хроматографию и масс-спектроскопию, которые обычно применяются в производстве лекарств и продуктов питания в соответствии с требованиями к контролю качества и количественных анализов.

Сигналы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые были получены Ф. Блохом в Стэнфордском университете на протонах воды (1945 г.) и Пурселом на протонах парафина ЯМР веществ, находящихся в растворе.

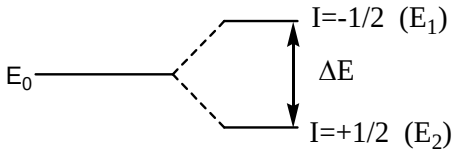
Спектрометр ЯМР состоит в основном из магнита, радиочастотного генератора и сответствующего детектора. Если образец вещества, содержащего атомы, ядра которых обладают определенными магнитными свойствами, находится между полюсами магнита и на него действует радиочастотное поле генератора, то при определенной частоте генератора и напряженности магнитного поля имеет место резонансное поглощение радиочастотной энергии. При этом детектор обнаруживает радиочастотные сигналы.

Суть наблюдавшегося ими явления заключается в следующем. Каждое ядро несет положительный заряд, кратный заряду протона. Кроме того, ядра многих изотопов имеют собственный момент количества движения, называемый спином (I) и характеризуемый

спиновым квантовым числом $m_s$. Оно может принимать значения 0, 1/2, 1, 3/2, 2 и т. д. Вращение заряженного ядра создает магнитное поле, направленное по оси вращения. Таким образом, ядро действует как крошечный магнит с магнитным моментом μ.

Ядра с четными числами протонов не имеют спина (I=0) и не имеют магнитного момента, а потому не дают сигналов ЯМР. Другие ядра имеют спин, отличный от нуля (I≠0), а значит, обладают магнитным моментом. Такие ядра во внешнем магнитном поле $H_0$ могут занимать любую из (2I+l) ориентаций, определяемых магнитным квантовым числом $m_l$, которое подчиняется правилу квантования. Каждой ориентации ядра в магнитном поле $H_0$ соответствует определенное значение (уровень) энергии. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитный момент ядра не проявляется.

Так, для ядер $_1H$ (протон) спин равен ±½. Состояния протонов различаются только при взаимодействии с внешним полем в соответствии с возможностью этих ядер находиться в двух энергетических состояниях с I=+½ (ориентация спинов части ядер по полю) и I=-½ (ориентация против поля). В результате появляются два энергетических уровня $E_1$ и $E_2$ для каждого состояния:




Разница в энергиях между уровнями (ΔE) от напряженности внешнего магнитного поля ($H_0$) и от магнитного момента ядра. Чем выше напряженность магнитного поля прибора (ЯМР спектрометра), тем больше разница в энергиях между уровнями и тем сильнее сигнал, который получается и регистрируется. Этот сигнал появляется в результате переориентации спина ядра, равнозначной переходу с одного уровня на другой, вследствие чего поглощается или выделяется энергия в виде кванта электромагнитного излучения hν

$$\Delta E = h\nu$$

С частотой ν, пропорциональной $H_0$. Другими словами, определенной напряженности постоянного внешнего магнитного поля должна соответствовать определенная величина энергии радиочастотного диапазона переменного магнитного поля, которая и производит переориентацию спина протона.

В этих переходах заключается основной смысл явления ядерного магнитного резонанса, для наблюдения которого необходимо ядро, обладающее магнитным моментом, поместить во внешнее поле и воздействовать на это ядро переменным электромагнитным полем с частотой ν, удовлетворяющей условию резонанса.

При обычной температуре заселенность основного уровня с I=+½ несколько выше, чем уровня с I=-½. Однако эта разность невелика – всего $10^{-5}$ от общего числа магнитных ядер в образце. Связано это с тем, что энергия теплового движения значительно выше, чем разность уровней ΔE. При поглощении энергии переменного магнитного поля радиочастотного диапазона с частотой ν происходит выравнивание заселенностей обоих уровней за счет перехода избыточной части ядер с низшего уровня на высший. В методе ЯМР регистрируется энергия излучения при возвращении ядер в исходное состояние.

Основными параметрами ЯМР-спектроскопии, позволяющей исследовать структуру органических соединений, являются химический сдвиг δ и константа спин-спинового взаимодействия J. Для ядер с одинаковым магнитным моментом, например, для атомов водорода, при постоянном значении напряженности поля должна быть одна и та же резонансная частота. Однако электронная оболочка, экранирующая ядро от внешнего магнитного поля ($H_0$), сильно его меняет, создавая вторичное магнитное поле $H'$, направленное против $H_0$.

Появление резонансных линий протонов в различных частях спектра ЯМР связано с их различным электронным окружением. Изменение резонансной линии поглощения в зависимости от степени электронного экранирования называют химическим сдвигом δ. Обычно его измеряют в миллионных долях (м. д.) резонансной частоты:

$$\delta=\Delta\nu/\nu_0\ 10^6,$$

где $\Delta\nu$ – расстояние от наблюдаемой линии до эталонной линии спектра, измеренное в герцах.

Абсолютный химический сдвиг экспериментально определить невозможно, поэтому химический сдвиг измеряется по отношению к сигналу эталонного вещества.

Эту разность резонансных частот поглощения можно измерить очень точно. Обычно применяются относительные шкалы химических сдвигов, где в качестве эталонной линии используется сигнал тетраметилсилана (ТМС), находящийся в более сильном поле, чем большинство сигналов других образцов. Наиболее широко распространена шкала $\delta$, в которой химический сдвиг сигнала ТМС принят равным нулю и химические сдвиги увеличиваются в сторону слабого поля. В шкале $\tau$ сигнал тетраметилсилана принят за 10:

$\tau = 10 - \delta$ и увеличивается в сторону сильного поля.

Помимо ТМС, в качестве эталонных веществ, применяется циклогексан, бензол, хлороформ, гексаметилендисилоксан. Удобство последнего в том, что сигнал близок к сигналу ТМС ( $\delta$ 0,05 м.д), причем он менее летуч и более доступен.

Циклогексан дает интенсивный сигнал, причем это соединение – одно из наиболее инертных, но, к сожалению, его сигнал лежит в наиболее густонаселенной области поглощения метильных и метиленовых групп. Циклогексан удобен для исследования ароматических соединений.

В качестве внутреннего эталона для водных ($D_2O$) сред предложены 2,2-диметил-2-2-силанпропанол, 4,4– диметил-4-силанпентан-1-сульфонат и бромистый тераметиламмоний.

В молекулах на величину экранирования ядер оказывает влияние не только электронная плотность у данного атома, но и локальные поля, обусловленные движением электронов у соседних атомов, и поля, создаваемые межатомными токами. Поэтому к ним не применимы простые рассуждения, которые проводились для атома. Напряженность вторичного поля ($H'$) вблизи некоторого ядра в молекуле также пропорциональна напряженности внешного поля магнита $H_0$. Поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах – миллионных долях поля или резонансной частоты – м.д. (*ppm – parts per millions)*

$$\text{Хим. сдвиг.} = \frac{\text{H}_{\text{обр}} - \text{H}_{\text{эт}}}{\text{H}_0} \cdot 10^6, \text{Хим. сдвиг.} = \frac{\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{эт}}}{\nu_0} \cdot 10^6.$$

Однако направление и величина вторичного поля зависит от строения молекулы и ее ориентации относительно $H_0$.

Ядра одной молекулы, равноценные, с химической точки зрения, и дающие сигналы ЯМР с одинаковым химическим сдвигом называются химически эквивалентными. Химически эквивалентны шесть протонов бензола, этана; в пиридине имеются 3 группы химически эквивалентных протонов: по два α-протона, два – β-протона и один – γ-протон. В тех случаях, когда молекула состоит из одной группы химически эквивалентных протонов, её спектр представляет собой одиночный пик.

Таким образом, электронное экранирование не одинаково вдоль различных направлений в молекуле, т. е. анизотропно. Оно может приводить либо к экранированию, либо к дезэкранированию ядер, поэтому такие межатомные токи называются *парамагнитными* или *диамагнитными*. Диамагнитные токи уменьшают локальное поле, сдвигая сигналы протонов в область слабых полей, парамагнитные, наоборот, увеличивают его, сдвигая сигналы в область сильных полей. Так, сдвиг сигнала протонов ацетилена на 2,96 м. д. в более сильное поле по сравнению с сигналом этилена (δ=5,84 м.д.) объясняется экранирующим влиянием парамагнитных токов тройной связи. В ароматических молекулах под действием поля возникают диамагнитные кольцевые токи, которые создают в направлении, перпендикулярном плоскости кольца, ослабляющее магнитное поле. В местах расположения ароматических протонов это поле усиливает основное, оказывая значительное дезэкранирующее влияние. Эффект кольцевых токов объясняет смещение сигнала протонов бензола (δ=7,27 м.д.) на 1,43 м.д. в более слабое поле по сравнению с сигналом протонов этилена.

На магнитное экранирование протона влияет множество факторов, в связи, с чем зависимость между положением ядра в молекуле и соответственно химического сдвига носит эмпирический характер. Основным из таких факторов является электронная плотность вокруг данного протона. Чем выше эта плотность, тем больше её влияние на внешнее поле и, следовательно, тем более в

сильном поле проявится резонансный сигнал. Влияние этого фактора соответствует тому, что протон обладающий более кислыми свойствами (с меньшей электронной плотностью) резонирует в более сильном поле.

На электронную плотность вблизи ядра существенно влияет индукционный эффект заместителя и присутствие соседних непредельных групп, так как в последнем случае благодаря эффекту сопряжения электроны связи С – Н смещаются на соседнюю С – С связь.

Зная величину химического сдвига протонов, можно оценить характер распределения электронной плотности в молекуле, а также влияние заместителей.

*Таблица 20*

**Химические сдвиги – $CH_3$, – $CH_2$– и >CH – –$CH_3$, – $CH_2$–, >–CH-групп, м.д.**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $-CH_2-CH_3$ | 0,9 | $-CH_2-CH_2-$ | 1,3 | $-C-CH-$ | 1,5 |
| $=CH-CH_3$ | 1,7 | $=CH-CH_2-$ | 1,9 | $=C-CH-$ | 2,1 |
| $C_6H_5-CH_3$ | 2,3 | $C_6H_5-CH_2-$ | 2,6 | $C_6H_5-CH-$ | 2,9 |
| $O=C-CH_3$ | 2,1 | $O=C-CH_2-$ | 2,4 | $O=C-CH-$ | 2,5 |
| $-O-CH_3$ | 3,3 | $-O-CH_2-$ | 3,5 | $-O-CH-$ | 3,7 |
| $-COO-CH_3$ | 3,7 | $-COO-CH_2-$ | 4,2 | $-COO-CH-$ | 4,3 |
| $CH_3-COOH$ | 2,3 | $-CH_2-COOH$ | 2,2 | $C-CH-COOH$ | 2,4 |
| $CH_3-COOR$ | 2,3 | $-CH_2-COOR$ | 2,2 | $C-CH-COOR$ | 2,4 |
| $Cl-CH_3$ | 3,1 | $Cl-CH_2-$ | 3,5 | $Cl-CH-$ | 4,1 |
| $Br-CH_3$ | 2,7 | $Br-CH_2-$ | 3,4 | $Br-CH-$ | 4,2 |
| $I-CH_3$ | 2,2 | $I-CH_2-$ | 3,2 | $I-CH-$ | 4,2 |
| $-S-CH_3$ | 3,1 | $-S-CH_2-$ | 3,3 | $-S-CH-$ | 3,5 |
| $>N-CH_3$ | 2,2 | $-CH_2-N<$ | 2,5 | $>N-CH-$ | 2,9 |

Относительно легко различаются атомы водорода, находящиеся в α-положении

– к двойной связи – δ 1,7-2,1 м.д. ,

– ароматическому ядру или C=O – δ 2,1-2,6 м.д.,

– атомы водорода при углеродном атоме, содержащем в качестве заместителя атом галогена, кислорода, серы – δ 3, 3-4, 2 м.д.

C (O)– H -δ 8,5– 11,0 м.д.

*Таблица 21*

**Химические сдвиги функциональных групп (м.д.)**

| Группа | Химический сдвиг (м.д.) | Группа | Химический сдвиг (м.д.) |
|---|---|---|---|
| $R\text{-}CH_3$ | 0,9 | $R\text{-}CH_2\text{-}J$ | 3.0-3.4 |
| $C_6H_{12}$ | 1.42 | $R\text{-}CH_2\text{-}Br$ | 3.4-3.6 |
| $R\text{-}CH_2\text{-}R$ | 1,3-1,5 | $R\text{-}O\text{–}CH_3$ | 3,3-3,7 |
| $CH_3\text{–}CH_2Cl$ | 1.7 | $R\text{-}CH_2\text{-}OH$ | 3,4-4,0 |
| $R_2C{=}C(CH_3)R$ | 1,7-2,0 | $R\text{-}CH_2\text{-}Cl$ | 3,4-3,8 |
| $R_2C{=}CH(CH_3)$ | 2,0 | $R\text{-}COO\text{-}CH_3$ | 3,7 |
| $R_3CH$ | 1,5-2,5 | $R\text{-}CH_2\text{-}OR$ | 3,5-3,9 |
| $R\text{-}CO\text{-}CH_3$ | 2,1 | $R_2CHO\text{-}R$ | 3,7-4,1 |
| $R\text{-}CH_2\text{-}COOH$ | 2,3 | $R\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}R$ | 3,6-4,5 |
| $R\text{-}CH_2\text{-}COOR$ | 2,0-3,0 | $R\text{-}CH_2\text{-}NO_2$ | 4,2-4,5 |
| $R_2C{=}CR(CH_2R)$ | 1,9-2,4 | $C_6H_5\text{–}CH_2Cl$ | 4,5 |
| $CH_3\text{-}J$ | 2,2 | $R\text{-}NH_2$ | 1.05-5,0 |
| $C_6H_5\text{–}CH_3$ | 2,2-2,4 | $R_2C{=}CH_2$ | 4,6-5,5 |
| $R\text{-}C{\equiv}CH$ | 2,3-3,0 | $R\text{-}CHCl_2$ | 5,6-5,9 |
| $R\text{-}CH_2\text{-}COR$ | 2,0-2,8 | Циклопентадиен | 6,42 |
| $CH_3\text{-}Cl$ | 3,1 | $C_6H_5\text{-}H$ | 6.5-8,5 |
| $\text{-}S\text{-}CH_3$ | 3,1 | $C_6H_5\text{-}OH$ | 4,0-12,0 |
| $\text{-}S\text{-}CH_2R$ | 3,3 | $R\text{-}C(O)H$ | 8,5-11,0 |
| $R_2C{=}CR(CH_2R)$ | 2,9-3,5 | $R\text{-}COOH$ | 10,0-13,0 |

Протоны незамещенного бензола имеют резонансный сигнал при δ 7,3 м.д. Если заместитель сильный акцептор электронов ($NO_2$. COOH), то сигналы от протонного ядра смещаются в область слабого поля на 0-1 м.д. Если заместитель имееет неподеленную пару электронов (OH), то сдвиг сигнала происходит в область сильного поля на 0,4 – 1,0 м.д. Заместители, обладающие поло-

жительным индукционным эффектом, меньше влияют на положение резонансного сигнала. Химический сдвиг от протона ароматического ядра несколько изменяется так же в зависимости от расположения этого протона относительно заместителя: наиболее сильно влияют заместители в *о*-положении, *п*-, меньше, еще меньше в *м*-положениях.

Для ОН-групп в спиртах и $NH_2$ – в аминах (амидах) положение сигнала протона в ПМР нехарактерно, поскольку оно зависит от участия в водородной связи. Однако определить его легко, так как его положение зависит от концентрации и температуры, причем при разбавлении сигнал смещается в область сильного поля. Кроме того, такой сигнал исчезает при растворении в $D_2O$ за счет водородного обмена.

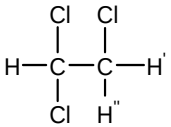
Положение сигнала от протона группы – СООН в карбоновых кислотах (δ 10-13м.д) более постоянно и меньше изменяется даже при сильном разведении достаточно характерно.

Таким образом, по величине химического сдвига может быть определено положение протона в органической молекуле. Однако сигналы от протонов, незначительно отличающиеся по химическому сдвигу могут перекрываться полностью или частично.

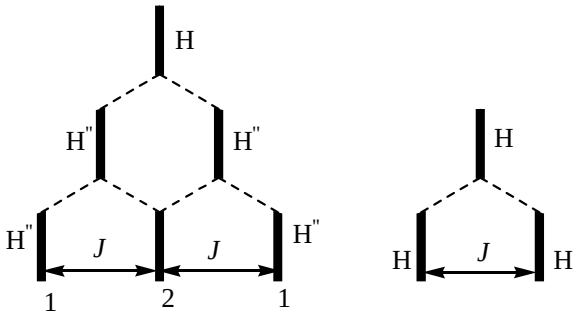
Так незначительно различающиеся по положению $CH_2$ –групп в ациклических цепях или циклических системах часто сливаются в один широкий сложный сигнал.

Эта информация становится более обширной, если молекула содержит неэквивалентные ядра, благодаря тому, что в спектрах таких молекул проявляется другая важная особенность ЯМР – спин-спиновая связь между ядрами.

Кроме химического сдвига, ценную информацию о структуре органических соединений можно получить, изучая спин-спиновое взаимодействие ядер. Это явление в спектроскопии ЯМР обусловлено магнитным взаимодействием химически неэквивалентных ядер, которое осуществляется через электронные облака атомных связей и приводит к дополнительному расщеплению сигналов в спектре. Однако это взаимодействие быстро исчезает с увеличением расстояния. Это взаимодействие лучше разобрать на примере 1,1,2-трихлорэтана:




Спектр высокого разрешения этого вещества состоит из триплета и дублета:




Сигнал протона в группе $CHCl_2$, взаимодействующего с двумя электроотрицательными атомами хлора, должен находиться в более слабом поле по сравнению с сигналами двух протонов группы $CHCl_2$.

Протон H, более собственным магнитным полем, оказывает влияние на протоны H' и H'' через валентные электроны. Поскольку ядро H имеет две разрешенные ориентации во внешнем поле (по полю, когда I=±½, и против поля, когда I=-½), то в месте расположения ядер H' и H'' могут возникнуть два дополнительных поля – усиливающее и ослабляющее. Поэтому вместо одного сигнала, соответствующего H, появляются два сигнала – *дублет*. Расстояние между этими сигналами характеризует энергию спин-спинового взаимодействия (J), выражаемую в герцах. Сигнал H'' также расщепляется в дублет, причем оба дублета точно совмещаются друг с другом.

Ядра H' и H'' независимо друг от друга также могут ориентироваться по полю и против него, влияя на протон H. Если спины ядер H' и H'' антипараллельны полю $H_0$ то индуцированные ими поля складываются. Если они параллельны, то дополнительные

поля также складываются, но имеют другое направление. Третье состояние возникает, когда спины ядер H' и H" антипараллельны друг другу и их суммарное поле равно нулю. Для протонов H' и H" одинаково вероятны все указанные ориентации, поэтому сигнал протона H расщепляется в триплет с интенсивностью линий 1:2:1.

Расстояния между соседними линиями в триплете и дублете одинаковы и равны константе спин-спинового взаимодействия J протонов соседних групп. Интервальные интенсивности дублета и триплета пропорциональны числу протонов, обусловливающих эти сигналы, т. е. относятся как 2:1. Число линий в мультиплете (M), образующемся в результате спин-спинового взаимодействия, рассчитывается по формуле: E=2NI+1, где I – спиновое квантовое число; N – число соседних магнитно-эквивалентных ядер. Если (как у протона) I=½, то M=N+1.

Химический сдвиг протона при наличии спин-спинового взаимодействия определяется расстоянием от центра мультиплета до сигнала эталона. Значение константы спин-спинового взаимодействия не зависит от напряженности внешнего магнитного поля $H_0$. Оно определяется только природой взаимодействующих ядер, числом и характером связей между ними, а также геометрией молекулы.

В качестве примера спектр ацетальдегида, состоит из простой системы четырех взаимодействующих протонов. Три магнитно-эквивалентных протона метильной группы ацетальдегида расщепляют резонансный сигнал альдегидного протона на квартет, в то время как сигнал метильной группы представляет собой дублет вследствие взаимодействия с одним протоном.

Серьезной проблемой в получении спектров ЯМР твердых веществ является выбор растворителя. По своим свойствам – инертности, магнитноизотропности, отсутствию протонного поглощения очень хорошей средой для получения спектров ЯМР является тетрахлорид углерода. Однако число соединений, достаточно хорошо растворимых в нем, очень ограничено. В ряде случаев хорошие результаты получаются в хлороформе и сероуглероде. Из первого предварительно необходимо удалять следы этанола обработкой оксидом алюминия. Иногда используют и другие растворители, например бензол, пиридин, ацетон, метиленхлорид, но в этих

случаях необходимо вводить поправки на взаимодействие между компонентами раствора.

Наиболее часто применяются полностью дейтерированные растворители – хлороформ, ацетон, диметилсульфоксид, так как дейтерий не дает сигнала в спектрах ЯМР. При использовании таких растворителей в спектре обычно появляются только слабые полосы, обусловленные оставшимися в растворителе молекулами, содержащими протий.

Для того чтобы спектры можно было сравнивать друг с другом, все они должны быть получены при строго одинаковых условиях. Легче всего этого можно достичь, помещая в прибор исследуемое соединение вместе со стандартным. Последнее может быть составной частью раствора («внутренний» стандарт) или находиться вне его («внешний» стандарт). Внутренний стандарт должен давать легко различимый сигнал, желательно в виде узкой одиночной линии, быть магнитноизотропным и взаимодействовать с другими компонентами и легко отделяться от исследуемого соединения.

В настоящее время лучшим эталоном для большинства протонных спектров считается отвечающий указанным требованиям тетраметилсилан (ТМС), химический сдвиг которого принимается равным 0 м. д. Часто применяют и гексаметилдисилоксан, химический сдвиг равен 0,5 м. д. Обычно эти вещества добавляют к раствору в очень небольшой концентрации (0,5…1,0%) до начала записи спектра.

Внешний эталон можно применять, помещая в ампулу с образцом маленький капилляр, содержащий стандартное вещество. В качестве последнего обычно используют чистый бензол, который дает одну узкую линию.

Ценную информацию можно получить, определяя относительные интенсивности отдельных сигналов спектра. Если сигналы различных ядер разделены достаточно большим расстоянием, измерение интенсивности позволяет определить непосредственное число ядер, участвующих в образовании каждого сигнала. Иногда для определения интенсивности достаточно измерить высоту сигнала, но в большинстве случаев должна быть найдена его общая площадь. В современных спектрометрах ЯМР – это измерение производится с помощью интеграторов, включенных в его схему.

*МЕТОДИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ ЯМР* включает следующие моменты:

1. Устанавливаются границы спектра, отмечаются сигналы примесей.

2. По интегральной кривой спектра определяется относительное содержание ядер, соответствующих каждой спектральной группе и одиночной линии.

3. Отмечаются узкие одиночные линии и, если возможно проводится их идентификация. И для более уверенного отнесения одиночных линий определяется константа спин – спинового взаимодействия этих ядер.

4. Выделяются простые мультиплеты первого порядка по характерным для них признакам: а) симметричное расположение пиков относительного центра каждого мультиплета; б) распределение интенсивностей линий в мультиплете (дублет, триплет, квартет и т.д.); в) равное расстояние между линиями. В мультиплетах все расстояния между линиями равны константе спин-спинового взаимодействия и соответствующими соотношениями интенсивностей. Определяется тип спектра

($AX$, $A_2X$, $A_4X$, $A_2X_2$, $A_2MX$) и т.д. Определяются константы спин-спинового взаимодействия исследуемых ядер. По типу спектра определяется его строение.

5. Отмечаются мультиплеты высшего порядка. Стараются найти хотя бы приблизительное сходство этих мультиплетов с какими-либо простыми мультиплетами. Используют специальную литературу о спектрах высшего порядка. Если окажется необходимым, повторяется съемка спектра с использованием другого растворителя. Это иногда может привести к некоторому изменению химических сдвигов и разделению перекрывающихся линий. Записывается спектр при более высокой частоте. Определяется тип спектра. При интерпретации любых мультиплетов должен быть подбор типа спектра, соответствующего наблюдаемому расщеплению.

6. Если имеются обменные сигналы, то спектр записывается возможно при более низкой температуре, чтобы затормозить обмен. В некоторых случаях замедление обмена можно достичь и химическими приемами: сменой растворителя, введением химических добавок.

**Вопросы:**

1. Сопоставьте спектр ПМР (рисунок 25) со структурой соединения $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$.

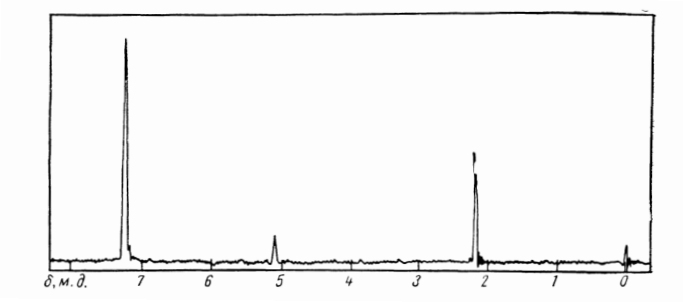



**Рисунок 25**

2. Сопоставьте спектр ПМР (рисунок 26) со структурой соединения.

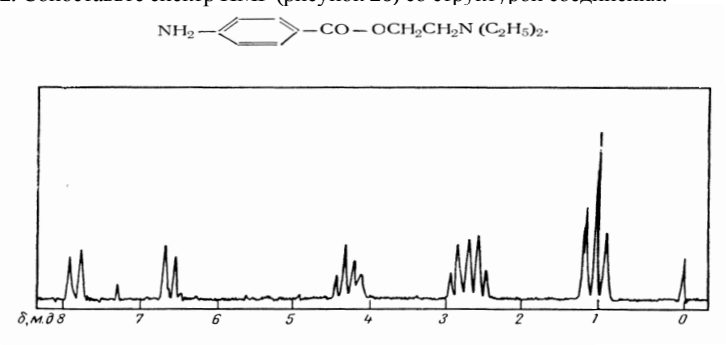



**Рисунок 26**

3. Объясните спектр ПМР диэтилового эфира янтарной кислоты, приведенный на рисунке 27.

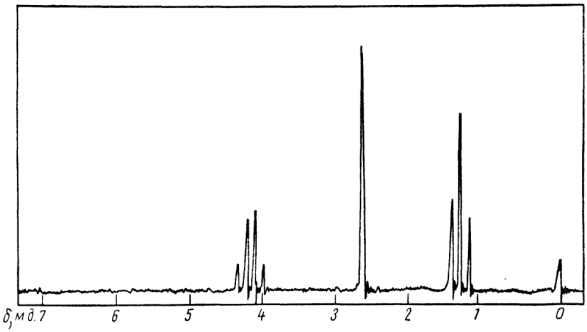



**Рисунок 27**

4. На рисунке 28 приведен ПМР-спектр бензилацетата. Сделайте отнесение сигналов.

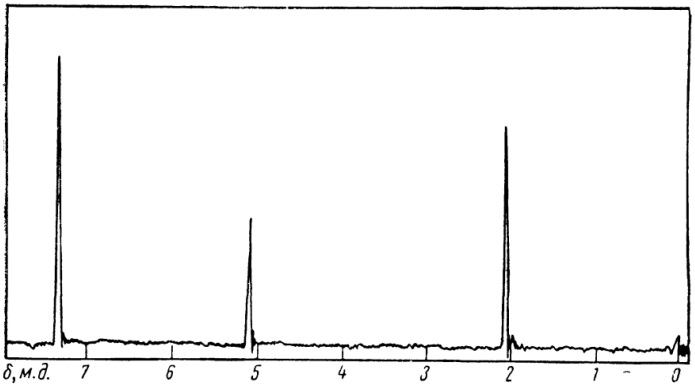



**Рисунок 28**

5. Сопоставьте спектр ПМР (рисунок 29) со структурой соединения $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$.

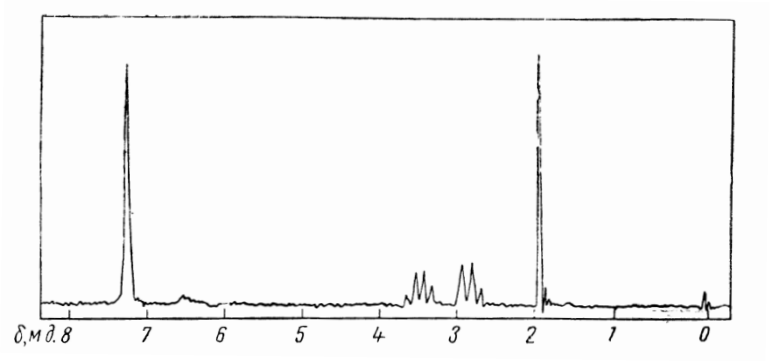
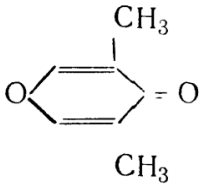



**Рисунок 29**

6. Сделайте отнесение сигналов в спектре ПМР соединения.



7. К какому из изомеров хлорпентана принадлежит спектр, изображенный на рисунке 30.

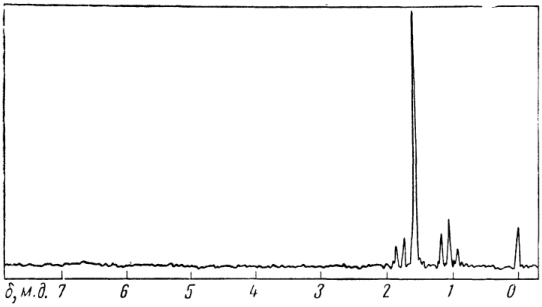



**Рисунок 30**

8. На рисунке 31 приведен спектр одного из изомеров кислоты $C_3H_6BrCOOH$. Какой это изомер?

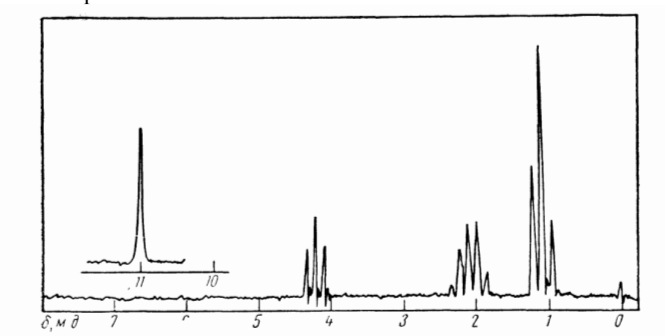



**Рисунок 31**

9. К какому из изомеров бромистого бутила принадлежит спектр ПМР, приведенный на рисунке 32?

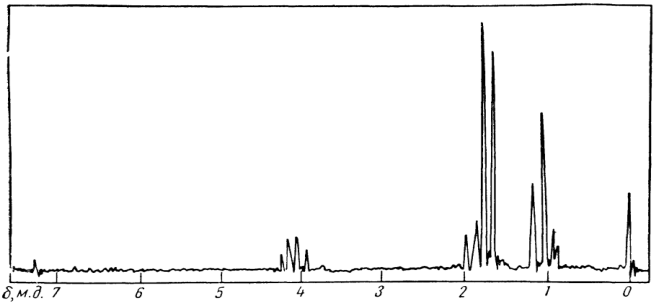



**Рисунок 32**

10. К какому из изомеров дихлорпропана принадлежит спектр ПМР, приведенный на рисунке 33?

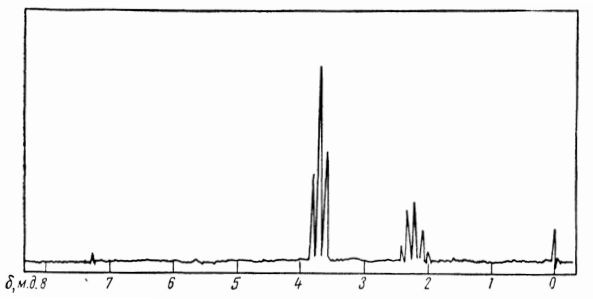



**Рисунок 33**

11. Определите структуру соединения $C_3H_5ON$ по спектру ПМР, приведенному на рисунке 34.

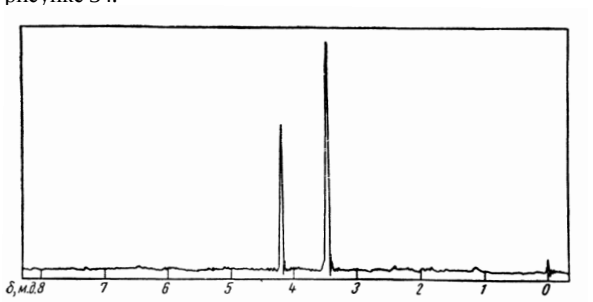



**Рисунок 34**

12. Определите строение соединения $C_7H_{12}O_4$, спектр которого приведен на рисунке 35.

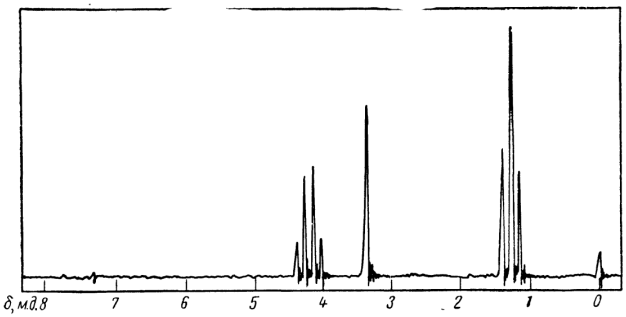



**Рисунок 35**

13. Определите строение соединения $C_4H_8O_3$, спектр которого приведен на рисунке 36.

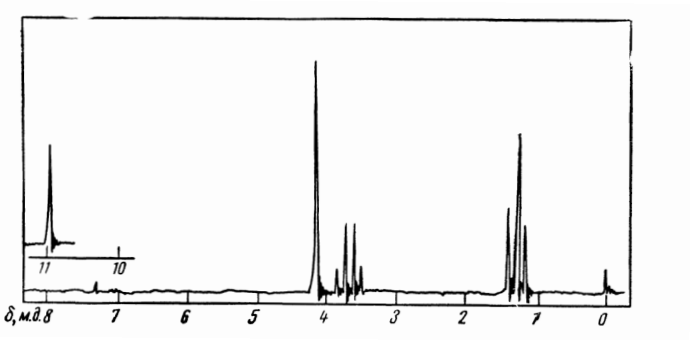



**Рисунок 36**

14. По приведенному на рисунке 37 спектру ПМР определите строение соединения $C_7H_8O_2N_2$.

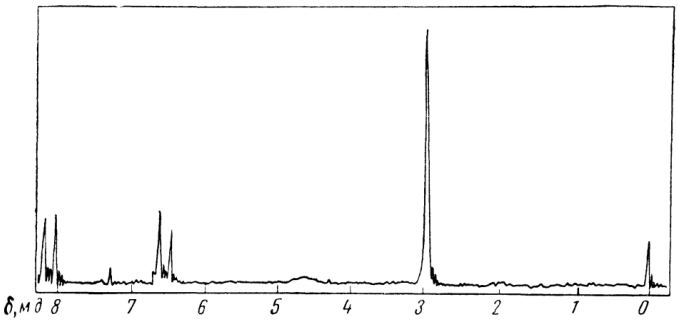



**Рисунок 37**

15. Могут ли спектры ядерного магнитного резонанса служить критерием не только для установления структуры вещества, но и для определения его относительной реакционной способности?

16. Нарисуйте спектры ПМР следующих соединений: а) п-нитротолуола; п-нитроизопропилбензола; в) фенилнитрометана.

17. Предскажите положение и характер резонансных сигналов протонов в спектре ПМР следующих соединений: а) анизола; б) фенетола; в) *о*-гидроксиацетофенона; г) *п*-гидроксиацетофенона.

# 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

## 3.1. Лабораторная работа №1

**Определение константы скорости инверсии тростникового сахара**

1. Устройство и работа поляриметра

1.1.1 Принцип действия

В поляриметре применен принцип уравнивания яркостей разделенного на части поля зрения. Разделение поля зрения на части осуществлено введением в оптическую систему поляриметра хроматической фазовой пластинки. Яркости полей сравнения уравнивают вблизи полного затемнения поля зрения. Плоскости поляризации поляризатора и анализатора при равенстве минимальных яркостей полей сравнения составляют угол 86,5°.

Свет от источника (светодиода), пройдя через конденсор и поляризатор, одной частью пучка проходит через хроматическую фазовую пластинку, защитное стекло, кювету и анализатор, а другой частью пучка только через защитное стекло, кювету и анализатор (рисунок 38).

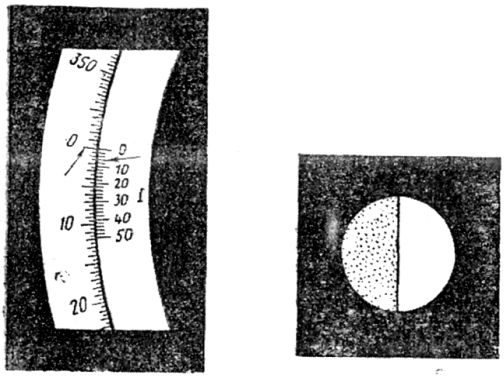



**Рисунок 38** - Положение лимба и поле зрения после ввода кюветы, кюветы наполненной раствором, и вторичной установки окуляра на резкость изображения линии раздела полей сравнения

Уравнивание яркостей полей сравнения производят путем вращения анализатора.

Если между анализатором и поляризатором ввести кювету с оптически активным раствором, то равенство яркостей полей сравнения нарушается. Оно может быть восстановлено поворотом анализатора на угол, равный углу поворота плоскости поляризации раствором (рисунок 39).

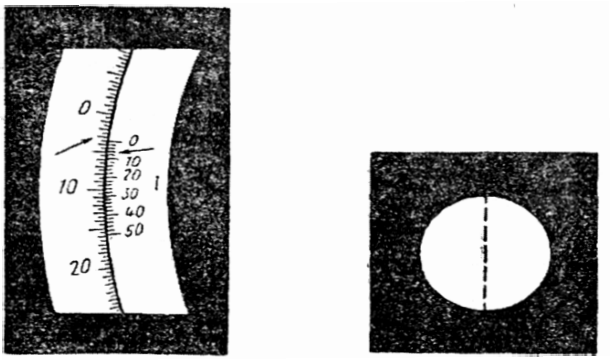



**Рисунок 39** - Положение лимба и поле зрения при установке анализатора на равную яркость полей сравнения в чувствительном положении при введенной кювете, наполненной дистиллированной водой (нулевое положение)

Следовательно, разностью двух отсчетов, соответствующих равенству яркостей полей сравнения с оптически активным раствором и без него, определяется угол вращения плоскости поляризации данным раствором.

По углу вращения плоскости поляризации возможно определение концентрации оптически активных веществ. Для большинства оптически активных веществ удельное вращение мало зависит от концентрации и угол вращения пропорционален концентрации:

$$\alpha = [\alpha]LC, \qquad (1)$$

где α – угол вращения плоскости поляризации в градусах;

[α] – удельное вращение измеряемого оптически активного вещества для длины волны 589 нм и при температуре плюс 20 °С;

L – длина кюветы в дм; С – концентрация в г/см\.

Зная угол вращения плоскости поляризации в градусах, можно определить концентрацию вещества в г/см[1]:

$$C = \alpha / [\alpha]L \qquad (2)$$

При измерении на поляриметре угла вращения плоскости поляризации правовращающими оптически активными растворами отсчеты по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от О до 35°.

При измерении угла вращения плоскости поляризации левовращающими оптически активными растворами отсчеты по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от 360 до 325°, величина угла вращения определяется: отсчет по шкале первого отсчетного устройства и лимбу минус 360°.

При необходимости можно проводить измерения углов вращения плоскости поляризации более ±35°. Погрешность измерения в данном случае может быть определена экспериментально, путем определения по результату измерения удельного вращения [α] вещества и сравнения его со справочными данными

$$[\alpha] = \alpha /CL \qquad (3)$$

1.1.2 Конструкция поляриметра

Общий вид поляриметра приведен на рисунке 40.

Конструктивно поляриметр (рисунок 41) состоит из следующих основных составных частей: корпуса 1, головки анализатора с линейным поляризатором 2, основания в сборе 6.

Поляриметр включают тумблером 8. Кюветное отделение закрывают крышкой 9.

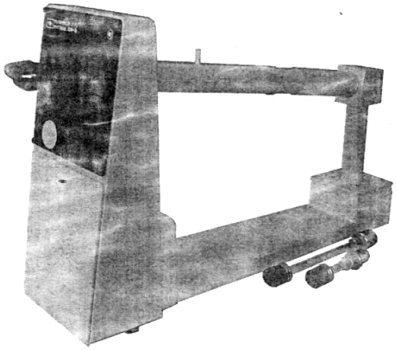


**Рисунок 40** – Общий вид поляриметра

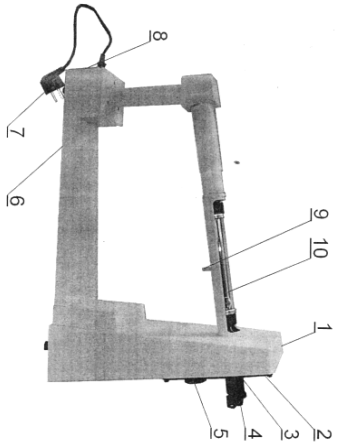



**Рисунок 41** – Общий вид поляриметра в разрезе

1.1.2.1 Головка анализатора с поляризатором является измерительной частью поляриметра и состоит из следующих сборочных единиц: поляризационного устройства, головки анализатора, наблюдательной трубки 3, наглазника 4.

Головка анализатора и поляризационное устройство закреплены на концах корпуса кюветного отделения. На лимбе поляриметра нанесена 360-градусная шкала с ценой деления 0,5°. Вращение лимба осуществляется ручкой 5.

На корпусе 1 закреплены нониусы отсчетных устройств, расположенные диаметрально. Каждый нониус имеет 25 делений. Величина отсчета по нониусу 0,02°.

1.2 Подготовка поляриметра к использованию.

1.2.1 Поляриметр включить в сеть переменного тока. Вращением втулки установить окуляр так, чтобы видеть резкое изображение линии раздела полей сравнения.

1.2.2 Вращением анализатора можно уравнять яркости полей сравнения при больших и меньших яркостях, но измерения проводить только при чувствительном положении анализатора, которое характеризуется тем, что:

– поля сравнения уравнены при меньших яркостях;

– незначительное вращение анализатора вызывает резкое нарушение равенства яркостей полей сравнения.

1.2.3 Перед началом измерений кювету необходимо тщательно прочистить.

С этой целью через трубку кюветы протолкнуть пробку из фильтровальной бумаги, пропитанной спиртом. Покровные стекла протереть салфеткой, смоченной в спирте. Перед наполнением кюветы раствором на один конец трубки положить покровное стекло и резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой.

Наполнять кюветы раствором до тех пор, пока на верхнем конце кюветы не появится выпуклый мениск. Этот мениск сдвинуть в сторону при помощи покровного стекла. Затем на покровное стекло положить резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой. Гайку 12 (см. рисунок 42) затянуть так, чтобы не было натяжений в покровных стеклах и кювета не подтекала.

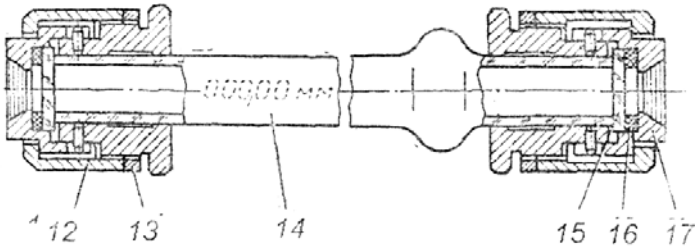



**Рисунок 42** – Кювета

После наполнения кюветы исследуемым раствором покровные стекла с наружной стороны должны быть тщательно протерты мягкой салфеткой. В кювете не должно оставаться воздушных пузырьков. Если они имеются, то их необходимо наклонами завести в утолщенную часть кюветы, чтобы они не мешали наблюдению.

1.3 Порядок работы

1.3.1 Определение угла вращения плоскости поляризации оптически активными растворами

Определение нулевого отсчета производят с кюветой, наполненной дистиллированной водой. Вращением втулки наблюдательной трубки установить окуляр по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения. После этого, вращая ручку 5 (см. рисунок 4), повернуть анализатор и добиться равенства яркостей полей сравнения в чувствительном положении. При этом в поле зрения не должно наблюдаться окрашивания частей поля зрения и не должно быть заметно резкого выделения стороны хроматической фазовой пластинки. Если в поле зрения наблюдается окрашивание, то необходимо немного отжать покровные стекла

кюветы. Установку на равномерную яркость полей сравнения повторить пять раз со снятием отсчетов по шкале лимба и отсчетного устройства и вычислением среднего арифметического значения. Полученное значение является нулевым отсчетом.

Оптически активные растворы, которые подлежат исследованию, должны быть прозрачными, не иметь взвешенных частиц. Для определения угла вращения плоскости поляризации кювету 10 с исследуемым раствором поместить в кюветное отделение поляриметра и закрыть крышкой 9. Затем установить втулкой окуляр наблюдательной трубки по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения.

Плавным и медленным поворотом анализатора при помощи ручки 5 установить равенство яркостей полей сравнения (рисунок 43) и снять отсчет следующим образом: определить, на сколько градусов повернута шкала лимба по отношению к шкале первого отсчетного устройства, затем по штрихам первого и второго отсчетных устройств, совпадающим со штрихами шкалы лимба, отсчитать доли градуса.

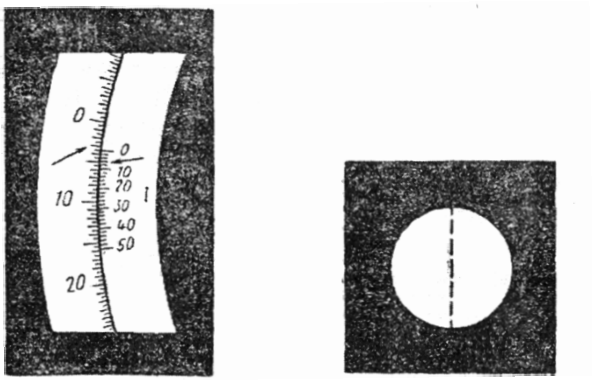



**Рисунок 43** – Положение лимба и поле зрения при установке анализатора на равную яркость полей сравнения и полей сравнения в чувствительном положении с кюветой, наполненной раствором

Величина отсчета по нониусу 0,02°.

Оцифровка отсчетного устройства: «10» соответствует 0,10°; «20» соответствует 0,20° и т. д.

К числу градусов, взятых по шкале лимба первого отсчетного устройства, прибавить средний арифметический отсчет по шкале первого и второго отсчетного устройства. Таких наводок сделать пять и взять среднее арифметическое из них. Из полученного среднего арифметического отсчета вычесть нулевой отсчет.

***Пример 1.*** При определении нулевого положения с кюветой, наполненной дистиллированной водой, был получен результат 0,06° (рисунок 2), а после ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором, получен отсчет 3,56° (рисунок 6). Разность в отсчетах между конечной и начальной установками равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора:

$$3{,}56° – 0{,}06° = 3{,}50°$$

***Пример 2.*** После ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором с левым вращением, был получен результат 357,14°. В этом случае нулевой отсчет следует принять равным 360,06°. Разность между конечным и нулевым отсчетом равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора:

$$357{,}14°-360{,}06° = -2{,}92°.$$

*Примечание.* Если температура окружающей среды отличается от (20 ± 3)°С, то для обеспечения измерения с погрешностью ±0,04° необходимо учитывать зависимость угла вращения плоскости поляризации от температуры. Эта зависимость различна для различных веществ и может быть определена опытным путем.

**Задачи:**

1. Приготовить раствор глюкозы 1-3% и определите угол вращения плоскости поляризованного света.
2. Приготовить раствор углевода концентрацией от 1 % до 10% и определить угол вращения в зависимости от времени стояния, то есть проследить явление мутаротации.
3. Приготовить растворы углеводов с разбавлением, определить их угол вращения плоскости поляризованного света и построить графическую зависимость угла вращения плоскости поляризованного света от разбавления.
4. Приготовить раствор углевода и определить его угол вращения в зависимости от времени стояния, построить графическую зависимость угла вращения от времени.

## 3.2. Лабораторная работа №2

**Ультрафиолетовая спектроскопия**

Спектрофотометр SS 1103 предназначен в видимой области спектра (330-1000 нм)

Порядок работы

1. Включите прибор нажатием кнопки (IO) находящийся на задней панели прибора. Дайте разогреться прибору 15 минут.

2. Установите желаемую длину волны, поворачивая ручку **WAVELENGTH**.

3. Выберите режим либо **T** – определение коэффициента пропускания, либо **A** – определение оптической плотности, либо **C** – определение концентрации нажатием кнопки выбора **MODE.**

4. Для аналитического метода выберите кюветы с необходимой длиной. Кюветы должны быть одинаковыми для холостой пробы, градировочных растворов и проб.

5. Заполните одну из кювет водой или другим нулевым раствором. Раствор в кювете должен быть не ниже отметки 20 мм.

6. Установите в одну из ячеек кюветодержателя заглушку (черную кювету с пропусканием 0).

7. Закройте крышку кюветного отделения. Установите 0% T, нажав кнопку 0Abs/100%T.

8. Откройте кюветное отделение и удалите кювету-заглушку.

9. Поместите кювету с раствором в кюветодержатель, затем считайте данные по пропусканию и оптической плотности.

10. Откройте кюветное отделение и удалите кювету.

11. Повторите шаги 9-10 для других образцов.

12. Выберите режим работы нажатием кнопки **MODE**.

13. Постройте кривую, отмечая по оси y значения коэффициента пропускания и оптической плотности, а по оси x – значение концентрации.

14. Определите концентрацию каждого образца, сопоставив его значения по оси y и x.

**Режим измерения концентрации**

Этот метод можно использовать только в том случае, если известно, что отношение между оптической плотностью и концентрацией линейно. Концентрация стандартного раствора, используемая для калибровки прибора, должна быть выше, чем в самой концентрированной пробе.

1. Используя кнопку **MODE**, выберите метод определения оптической плотности (A).

2. Вставьте в одну из ячеек кюветодержателя кювету, содержащую холостой раствор.

3. Установите 0.000 A с помощью кнопки (OA100%T).

4. Удалите кювету с холостым раствором из кюветодержателя.

5. Используя кнопку **MODE**, выберите метод **C** (режим определения концентраций).

6. Вставьте кювету, содержащую стандартный раствор известной концентрации, в отделение для проб, настройте цифровой дисплей на концентрацию этого стандарта, используя стрелки INC или DEC. Нажмите кнопку ENT (Ввод).

7. Определите концентрацию неизвестной пробы, вставив кювету с пробой в свободную ячейку кюветодержателя и сняв показания концентрации с дисплея.

Для снятия значения коэффициента, используемого для перерасчета оптической плотности в концентрацию, необходимо после измерения всех проб с помощью клавиши **MODE** вывести режим «Коэффициент (**F**)» и считать показания коэффициента на дисплее.

Спектрофотометр SS 2107 – компактный и легкий в управлении прибор. Он идеален для определения коэффициента пропускания, оптической плотности и значения концентрации в спектральном диапазоне 340-1000 нм. Прибор широко применяется в таких областях, как медицина, клинические исследования, биохимия, нефтехимия, защита окружающей среды.

*Принцип работы*

1. **Прогрев.** После включения питания необходимо время для достижения температурного равновесия для ламп и электроники. Только через 30 минут нагревания прибор сможет работать в нормальном состоянии. Установите 0 или 100% Т, если необходимо начать операцию сразу после включения.

2. **Установка 0%Т.** Цель: Коррекция обеих границ диапазона измерений (после операции требуется новая установка 100%Т) – после 30-минутного прогрева; при изменении длины волны; после продолжительной работы прибора; для более точных измерений. Порядок установки: откройте крышку кюветодержателя (заслонка автоматически закроется) или поместите непрозрачный материал на пути светового потока в отделении для образцов. Нажмите кнопку 0%, ноль автоматически настроится.

3. **Установка 100% Т.** Коррекция обеих границ диапазона измерений (после операции требуется новая установка 0%Т) – после 30-минутного прогрева; при изменении длины волны; после продолжительной работы прибора; для более точных измерений. (Обычно установка 100% Т производится до установки 0% для того, чтобы прибор автоматически достигал нужного уровня). Порядок установки: поместите холостой раствор на пути светового потока в отделение для образцов. Закройте крышку кюветодержателя (заслонка автоматически откроется). Нажмите кнопку 100% Т, после чего, 100%Т автоматически настроится. *Примечание:* при установке 100%Т параметры автоматической системы изменяются и влияют на 0%. После установки 100% Т необходимо вновь проверить установку 0%.

4. **Установка длины волны.** Нужную длину волны можно установить с помощью ручки установки. Значение длины волны показано на дисплее слева от ручки. *Примечание:* фильтры устанавливаются микроконтроллером, на дисплее может возникнуть

надпись ---------, что показывает, что при повороте ручки идет смена фильтров.

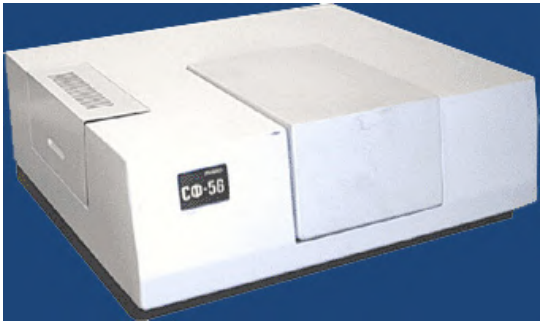
5. **Размещение образцов на пути светового потока.**

6. **Установка фильтра.** Спектрофотометр оснащен фильтром для подавления рассеянного света и обеспечения фотометрической точности в спектральном диапазоне 340-380 нм. Он находится в левой части кюветного отделения и оснащен ручкой для его установки в световой пучок. Для более точных измерений в диапазоне 340-380 нм толкните ручку вперед. При обычном применении фильтр не используется; ручка должна находиться в положении 400-1000 нм. *Примечание:* если измерения происходят в диапазоне 380-1100 нм, а ручка фильтра находится в положении 340-380 нм, могут возникнуть проблемы в работе прибора (шум, невозможность установить 100%).

7. **Выбор режима работы.** TRANS (пропускание) – для измерения коэффициента пропускания прозрачных материалов. ABS (оптическая плотность) – для количественного анализа методом стандартной кривой или методом измерения абсолютного поглощения. Кинетические измерения обычно проводятся в этом режиме. FACT (коэффициент/фактор) – установка значения коэффициента для пересчета оптической плотности в концентрацию. CONC (концентрация) – для ввода коэффициента и определения концентрации неизвестных проб в режиме прямых измерений.

Однолучевой спектрофотометр **СФ-56** предназначен для анализа и идентификации различных веществ в химии, нефтехимии, фармакологии, экологии, пищевой промышленности, медицине, биологии и т.д. Управление спектрофотометром и обработка результатов осуществляется при помощи компьютера типа IBM PC. Прибор отличается большим динамическим диапазоном измерения, высокой точностью и сходимостью результатов, прост и удобен в эксплуатации. Прибор построен по классической схеме сканирования, позволяет проводить однократное и многократное сканирование заданных участков спектра. Прибор отличается большим динамическим диапазоном измерения, высокой точностью и сходимостью результатов, прост и удобен в эксплуатации.

Автоматизированное кюветное отделение позволяет устанавливать одновременно до 5-ти исследуемых образцов длиной от 10 до 50 мм.




*Принцип работы*

1. Произвести включение спектрофотометра, установить клавишу блока питания в положение ВКЛЮЧЕНО, при этом загорается зеленый светодиод.

2. Включить компьютер. Дождаться загрузки операционной системы.

3. Запустить на выполнение программу СФ-56. Существует возможность организовать запуск программы с использованием ярлыков на рабочем столе Windows/.

4. После загрузки программы выбрать команду Прибор/Подключиться. Программа проверяет наличие связи с прибором, запускает процедуру инициализации и коррекции.

5. Убедиться, что процедуры инициализации и коррекции завершены без сообщения об ошибках. Убедиться, что лампа, необходимая для планируемых измерений включена. Это можно проверить визуально или по сообщению программы в окне Режим работы/Тест. В этом же окне можно выбором значения «включена» включить нужную лампу.

6. Перед использованием следует прогреть спектрофотометр в течение 30-ти минут.

В управляющей программе предусмотрены различные режимы работы:

- сканирование;
- поточечное определение оптической плотности/пропускания;
- получение кинетических кривых;
- определение концентраций.

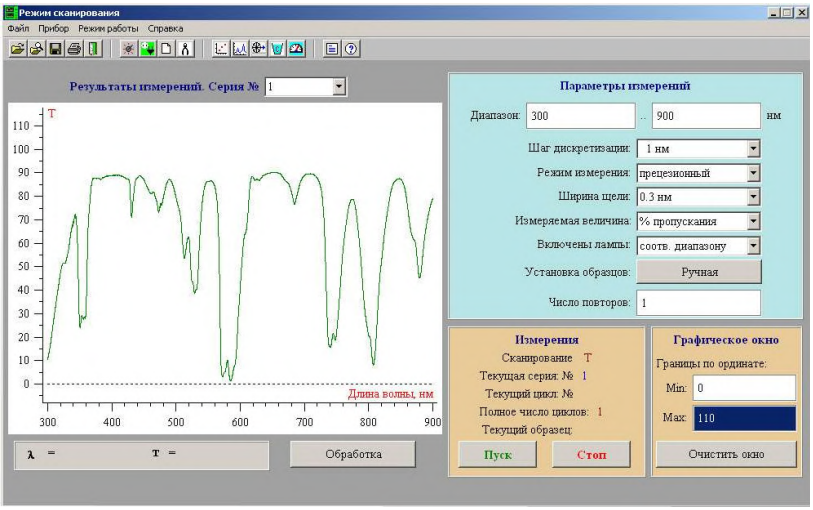
В любом режиме измерительная процедура на спектрофотометре СФ-56 может быть гибко настроена под запросы пользователя. К примеру, можно управлять включением источников излучения (отключая их для экономии), выбирать ширину щели, шаг дискретизации, тип автоматического подбора экспозиции, работать при ручном и автоматическом типе перемещения кювет.

**Сканирование в выделенном диапазоне**

На рисунке ниже представлен вид экрана программы СФ-56 в режиме сканирования. При нажатии кнопки «Обработка» откроется новое окно, предоставляющее пользователю возможность производить различные математические операции с полученным спектром, а также автоматически или вручную производить поиск характерных точек и соответствующих им длин волн. Режим сканирования позволяет производить регистрацию спектров в выбранном диапазоне длин волн (от 190 до 1100 нм) для произвольного количества образцов в ручном режиме и до пяти в автоматическом, выполнять обработку результатов с сохранением данных.

Последовательность действий при работе в режиме Сканирования следующая:

1. Включить спектрофотометр и компьютер как выше указано



2. Установить параметры измерения:

2.1. Спектральный диапазон – минимальное и максимальное значение интервала сканирования (от 190 до 1100 нм).

2.2. Шаг дискретизации – 1 нм.

2,3. Режим измерения – в прецизионном режиме устанавливается время измерения – 0,03 сек. на точку, а в обзорном – 0,12 сек на точку.

2.4. Ширина щели – 1 нм.

2.5. Измеряемая величина – % пропускания, оптическая плотность, или интенсивность.

2.6. Включение лампы – режим «обе постоянно».

2.7. Установка образцов – кнопка, вызывающая окно выбора способа установки образцов. В каретке имеется одна позиция для эталона и пять для одновременной установки до пяти образцов. В окне выбора способа установки образцов следует установить флажки напротив пунктов, соответствующих позициям в каретке.

2.7.1. Ручная. При установке флажка, соответствующего ручной установке образцов, все остальные флажки автоматически убираются. В этом случае каретка устанавливается в нулевое положение, а смену образцов осуществляет пользователь по командам программы.

2.7.2. Автоматическая. Образцы для измерения указываются с помощью установки флажков в соответствующих строках. Необязательно указывать образцы последовательно, можно задействовать любые из них, эталонная проба всегда устанавливается в нулевую позицию.

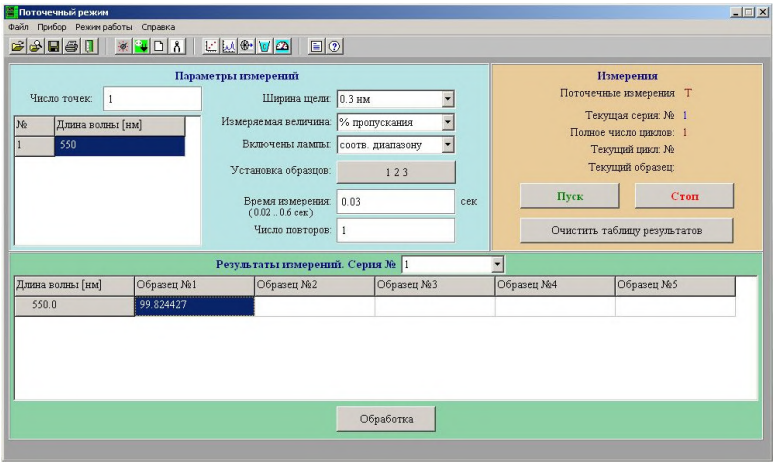
2.8. Число повторов – пункт ввода числа повторных измерений спектра для усреднения. Для старта нажать кнопку СТАРТ.

**Поточечный режим**

Этот режим предназначен для получения значений оптической плотности или пропускания одного или нескольких образцов на конкретной длине волны. Данные сводятся в таблицу измерений, также доступно окно математической обработки.

Последовательность действий при работе в режиме Поточечный режим следующая:

1. Включить спектрофотометр и компьютер как выше указано.




2. Установить параметры измерения:

2.1. Спектральная ширина щели.

2.2. Измеряемая величина.

2,3. Тип включения ламп: режим «обе постоянно».

2.4. Установка образцов – кнопка, вызывающая окно выбора способа установки образцов. В каретке имеется одна позиция для эталона и пять для одновременной установки до пяти образцов. В окне выбора способа установки образцов следует установить флажки напротив пунктов, соответствующих позициям в каретке.

2.4.1. Ручная. При установке флажка, соответствующего ручной установке образцов, все остальные флажки автоматически убираются. В этом случае каретка устанавливается в нулевое положение, а смену образцов осуществляет пользователь по командам программы.

2.4.2. Автоматическая. Образцы для измерения указываются с помощью установки флажков в соответствующих строках. Необязательно указывать образцы последовательно, можно задействовать любые из них, эталонная проба всегда устанавливается в нулевую позицию.

2.4.3. Время измерения. Используйте заводскую настройку.

2.4.4. Число повторов. Позволяет указать желаемое число повторных измерений для усреднения.

2.5. Число точек. Указывается количество точек (длин волн),

для которых необходимо получить значение измеряемой величины (например, значение оптической плотности). Следует заметить, что если количество точек (длин волн) превышает 10, или шаг между точками постоянный (1,5, 10 нм), то удобнее пользоваться режимом сканирования.

3. В таблицу длин волн необходимо внести значения длин волн, для которых необходимо получить значение измеряемой величины. Количество строк в данной таблице определяется параметром Число точек.

4. Для старта измерения нажать кнопку СТАРТ. В ручном режиме установки образцов прибор последовательно выводит на экран сообщения о необходимости установки образцов, в автоматическом режиме все измерения выполняются без привлечения действий со стороны оператора. Результаты измерения (усредненные, в случае если выбрано количество повторов, отличное от 1) отображаются в таблице Результаты измерений. Измерения можно прервать в любой момент нажатием кнопки СТОП. Для очистки Таблицы результатов следует использовать кнопку. Очистить таблицу результатов.

5. Обработка результатов.

6. Результаты измерений могут быть сохранены на жестком диске компьютера.

**Режим кинетики**

В этом режиме можно настроить временные параметры измерения оптических свойств образца и выполнить математическую обработку полученной кинетической кривой.

Режим кинетика позволяет исследовать процесс изменения интенсивности излучения во времени на заданной длине волны.

Настраиваемые параметры:

- Длина волны.
- Время записи – промежуток времени в секундах, в течение которого будет фиксироваться процесс.
- Начальная пауза – пауза в секундах, выдерживаемая после измерения стандартного образца перед началом измерений исследуемых образцов.
- Время измерения – ввод времени сигнала в каждой точке. При измерениях одного образца оно соответствует интервалу времени между отсчетами отдельных значений интенсивности, по

которым строится кривая. При измерениях нескольких образцов время для каждой точки графики зависит также от времени переезда каретки от одного образца к другому.

- Ширина щели.
- Измеряемая величина – «% пропускания, оптическая плотность или интенсивность».
- Включены лампы – режим «обе постоянно».
- Установка образцов – кнопка, вызывающая окно выбора способа установки образцов. В каретке имеется одна позиция для эталона и пять для одновременной установки до пяти образцов. В окне выбора способа установки образцов следует установить флажки напротив пунктов, соответствующих позициям в каретке. При установке флажка, соответствующего ручной установке образцов, все остальные флажки автоматически убираются. В этом случае каретка устанавливается в нулевое положение, а смену образцов осуществляет пользователь по командам программы.
- Число повторов. Позволяет указать желаемое число повторных измерений для усреднения.

**Режим измерения концентраций**

Программное обеспечение СФ-56 имеет автоматизированную функцию создания методик, основанных на методе градуировочного графика (допускается степень полинома более 1, удаление неудачных измерений, запись повторных измерений-серий). Методики могут быть сохранены на жесткий диск компьютера и вызваны в любой момент для выполнения измерений концентраций вещества по этому методу.

Измерения в этом режиме проводятся в два этапа: измерение стандартных образцов и собственно измерение концентраций.

Настраиваемые параметры при построении градировочной зависимости:

- **Число стандартных образцов** – пункт ввода количества стандартных образцов. При вводе числа стандартных образцов автоматически меняется число строк в ниже расположенной таблице стандартных концентраций.
- **Таблица стандартных концентраций** – таблица, которую необходимо заполнить значениями концентрациями, которые для стандартных образцов должны быть известны.

- **Длина волны** – пункт ввода длины волны, на которой проводятся измерения.
- **Ширина щели** – выпадающий список, в котором можно выбрать ширину щели монохроматора.
- **Включение лампы** – режим «обе постоянно».
- **Установка образцов** – кнопка, вызывающая окно выбора способа установки образцов. В каретке имеется одна позиция для эталона и пять для одновременной установки до пяти образцов. В окне выбора способа установки образцов следует установить флажки напротив пунктов, соответствующих позициям в каретке.
- **Время измерения –** пункт ввода времени измерения сигнала.
- **Число повторов –** пункт ввода числа повторных измерений для усреднения.

Справка от панели «Параметры измерений» расположена панель «Измерение стандартных образцов». На ней расположено следующее:

- Кнопка **«Измерения станд. образцов»** – запускается процесс измерений.
- Кнопка «**Остановить измерения**» – прерывает процесс измерений.
- Калибровочный график. По окончании измерений строится калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации. График показывается в белом графическом окне справа. На нем выводятся измеренные точки и аппроксимирующая их кривая.
- Пункт ввода «**Степень полинома**» – задает степень аппроксимирующего полинома.
- Кнопка «Удаление точек» – вызывает окно с таблицей абсцисс и ординат измеренных точек, в котором можно удалить «выпавшие» точки.
- Кнопка «Измерения концентраций» – вызывает переход в окно для измерения концентраций.

Под панелью Параметры измерений расположены две панели: Измерения и Графическое окно.

На панели Графическое окно имеются два числовых поля ввода – минимальное и максимальное значения, определяющие

масштаб выводимых на экран графиков по ординате. Масштаб по абсциссе берется в соответствии с заданным временем записи (от нуля до заданного времени записи).

На панели Измерения выводится текущая информация об измерениях: измеряемая величина, номер текущей серии, номер текущего цикла, полное число циклов (повторов). Под строками с этой информацией есть две кнопки: Пуск – запускает измерения, Стоп – перерывает измерения.

Под графическим окном во время измерений выводятся текущие значения времени и измеряемой величины. Справа от панели с этими данными расположена кнопка Обработка. Ее нажатие вызывает переход в окно обработки, где полученную зависимость можно численно обработать.

**Подготовка образцов**

**Электронные спектры. УФ-спектроскопия.** Условия получения и способы изображения электронных спектров. В современных регистрирующих приборах световой поток делится на два одинаковых пучка, один из которых проходит через исследуемый раствор, другой через растворитель. Сравнение интенсивностей световых потоков, прошедших через кюветы, проводится автоматически. Регистрирующие автоматические спектрофотометры дают УФ-спектр вещества в виде графика зависимости интенсивности поглощения (А), выраженной в единицах оптической плотности, или мольного коэффициента поглощения ($\xi$ ) от длины волны $\xi$ = Ð / (cl).

Насыщенные соединения, содержащие атомы с неподеленными парами электронов, имеют более низкие потенциалы ионизации и поглощают в более длинноволновой области, чем насыщенные углеводороды

$\delta \rightarrow \delta^*$ при 160нм
$n \rightarrow \delta^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ при 160– 270 нм (в верхней границе
$n \rightarrow \pi^*$ 220 нм и выше.

Для записи УФ-спектров могут быть использованы жидкие, газообразные и твердые образцы. При работе с твердыми образцами возникают трудности из-за сильного рассеяния УФ-излучения. Чаще всего снимаются спектры растворов в кюветах с толщиной поглощения слоя от 0,5 до 10 см. Наиболее удобными

являются прямоугольные кюветы с толщиной слоя 1 см. Для приготовления раствора образец взвешивается на аналитических весах и растворяется в мерной колбе. Для записи УФ-спектров применяются растворы с концентрацией $10^{-3}$ – $10^{-5}$ моль/литр. Перед работой необходимо тщательно промыть кюветы растворителем и проверить пустую кювету на поглощение. В УФ-области пригодны многие растворители. Наиболее распространенными являются вода, этанол, циклогексан. Все органические растворители перед употреблением должны быть очищены по имеющимся методикам.

### 3.2.1 Лабораторная работа № 3

**Градуировка прибора по пропусканию с помощью нейтральных светофильтров**

Градировка спектрофотометра заключается в измерении пропускания нейтральных светофильтров и установлении соответствия между показаниями шкалы и паспортными данными.

*Порядок работы:*

1. На каждой, указанной в паспорте светофильтров, длине волны несколько раз (не менее 5 раз) измерить процент пропускания каждого светофильтра (Т %) относительно воздуха и результат занести в таблицу.

2. Вычислить среднее значение ($T_{ср}$) измеренных величин пропускания в процентах и сравнить их с паспортными данными ($T_{табл}$).

3. Вычислить $\Delta T = T_{ср} - T_{табл}$, которое не должно превышать 1-2%, в противном случае необходима дополнительная настройка прибора.

При работе со светофильтрами необходимо следить за чистотой их оптических поверхностей, к которым недопустимо прикосновения пальцами.

### 3.2.2 Лабораторная работа № 4

**Проверка шкалы оптической плотности с помощью стандартного раствора**

*Порядок работы*:

1. Приготовить стандартный раствор хромата калия (растворить 0,04 г соли в 0,05 н растворе КОН в мерной колбе на 1 л).

2. Снять спектр хромата калия в интервале длин волн 215-500 нм в кювете с толщиной слоя 1 см.

3. Сравнить измеренную оптическую плотность раствора с табличными данными. При правильной работе прибора кривые должны совпадать в пределах 1-2%

| **λ, нм** | **$K_2CrO_4$** | **λ, нм** | **$K_2CrO_4$** | **λ, нм** | **$K_2CrO_4$** | **λ, нм** | **$K_2CrO_4$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 215 | 1.4311 | 260 | 0.6340 | 305 | 0.080 | 380 | 0.928 |
| 220 | 0.4560 | 265 | 0.6960 | 310 | 0.045 | 390 | 0.684 |
| 225 | 0.2220 | 270 | 0.7440 | 315 | 0.043 | 400 | 0.387 |
| 230 | 0.1670 | 275 | 0.7620 | 320 | 0.062 | 410 | 0.197 |
| 235 | 0.2070 | 280 | 0.7230 | 330 | 0.147 | 420 | 0.126 |
| 240 | 0.2930 | 285 | 0.5950 | 340 | 0.314 | 430 | 0.084 |
| 245 | 0.3890 | 290 | 0.4290 | 350 | 0.552 | 440 | 0.053 |
| 250 | 0.4960 | 295 | 0.2780 | 360 | 0.829 | 450 | 0.032 |
| 255 | 0.5710 | 300 | 0.1510 | 370 | 0.991 | 460 | 0.017 |

### 3.2.3 Лабораторная работа № 5

**Определение основных характеристик электронных полос поглощения**

*Порядок работы:*

1. Измерить электронный спектр раствора какого-либо известного соединения: коричная кислота, дибензальацетон, салициловая кислота ($c=10^{-4}$ моль/литр, l=1 см).

2. Представить измеренный спектр в координатах зависимости D от λ, E – λ и E – υ.

3. Определить $\upsilon_{макс.}$, $E_{макс.}$ в максимумах полос поглощения.

4. Определить полуширину полос поглощения $\Delta\upsilon_{1/2}=\upsilon_1 - \upsilon_2$, где $\upsilon_1$, $\upsilon_2$ – волновые числа, соответствующие точкам кривой поглощения с коэффициентом экстинкции $E_{макс.1/2}$.

### 3.2.4 Лабораторная работа № 6

**Определение типа перехода электронных полос поглощения**

Электронные спектры поглощения сложных органических молекул, измеренные в ближней ультрафиолетовой и видимой областях, обусловлены $n\rightarrow\pi^*$ и $\pi\rightarrow\pi^*$ переходами; $n\rightarrow\pi^*$ переходам соответствуют менее и более длинноволновые полосы поглощения. Важным критерием при отнесении электронных полос поглощения к $n\rightarrow\pi^*$ и $\pi\rightarrow\pi^*$ переходам является смещение полос поглощения под влиянием растворителей различной полярности: с увеличением полярности среды полосы, обусловленные $n\rightarrow\pi^*$

переходами, смещаются в коротковолновую область – гипсохромное смещение, а полосы, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, смещаются в длинноволновую область – батохромное смещение.

*Порядок работы:*

1. Измерить электронные спектры растворов окиси мезитила в н. гексане, $c=10^{-2}$ и $10^{-4}$ моль/литр, l=1 см.

2. Измерить электронные спектры растворов окиси мезитила в этаноле, $c=10^{-2}$ и $10^{-4}$ моль/литр, l=1 см.

3. Оценить смещение максимумов полос поглощения под влиянием растворителей различной плотности, и на основании этой оценки произвести отнесение полос к $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам.

### 3.2.5 Лабораторная работа № 7

**Влияние эффекта сопряжения на электронные спектры поглощения**

Сопряжение хромофорных групп друг с другом, а также с ауксохромными группами всегда приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и увеличению интенсивности. Этот эффект широко используется в структурных исследованиях, особенно когда необходимо сделать выбор между двумя структурами, отличающимися друг от друга характером сопряжения, взаимным расположением отдельных структурных фрагментов.

*Порядок работы:*

1. Измерить спектры поглощения двух неизвестных веществ любой известной пары соединений (фенол-бензиловый спирт, анилин-бензиламин, ацетон-окись мезитила, бензол-нафталин и др.) в растворе н-гексана, $c=10^{-3} – 10^{-4}$ моль/литр, l=1 см.

2. На основании характера поглощения, наличия батохромных сдвигов полос поглощения сделать отнесение спектров к конкретным соединениям.

### 3.2.6 Лабораторная работа № 8

**Влияние среды на электронные спектры поглощения фенолов и анилинов**

Электронные спектры большого числа соединений зависят от природы растворителя, pH-среды. Использование в качестве растворителей спиртовых и водных растворов кислот и щелочей оказывается полезным для структурных отнесений. В ряду окси– и

аминопроизводных углеводородов легко отличить фенолы и анилины, наблюдая изменения в спектре при замене инертного растворителя на кислотный (для аминопроизводных) и щелочной (для оксипроизводных). При такой замене анилины показывают гипсохромное смещение, а фенолы – батохромное смещение полосы поглощения.

*Порядок работы:*

1. Приготовить растворы анилина в этаноле, в этаноле, подкисленном соляной кислотой; растворы фенола в этаноле, в этаноле, подщелоченном едкой щелочью, $c=10^{-4}$ моль/литр, l=1 см.

2. Снять УФ-спектры перечисленных растворов.

3. Составить таблицу $\lambda_{макс.}$ для каждой полосы в каждом растворителе, определить тип смещения и тип перехода.

**Задачи:**

1. Записать УФ-спектры коричной кислоты, бензальдегида, салициловой кислоты в этиловом спирте.
2. Записать УФ-спектры фенантрена в этиловом спирте.
3. Записать УФ-спектр кверцетина в этиловом спирте и с диагностическими добавками: с 1% хлористым алюминием, с 1% хлористым алюминием плюс кислота хлористоводородной, с этилатом натрия, с борной кислотой.

## 3.3. Лабораторная работа №9

### Расчет молекулярной рефракции органических соединений

Рефрактометрия является одним из первых физических методов, который нашел широкое применение для определения структуры органических соединений. Рефрактометрический структурный анализ применяется практически только для жидких веществ, так как затраты времени, необходимые для исследования твердых веществ (в растворах или кристаллах), и снижение точности измерений делают использование рефрактометрии в этих случаях менее целесообразным.

Молекулярная рефракция (MR) является мерой поляризуемости молекулы под влиянием переменного электромагнитного излучения и определяется по формуле Лорентц-Лоренца:

$$MR=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{d}, \quad (1)$$

где n – показатель лучепреломления вещества, d – плотность, M – молекулярная масса.

Выражение $УR=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{d}$ (2) называется удельной рефракцией, следовательно, MR= УR×M.

Величина MR обладает свойством аддитивности, так, что ее можно вычислить суммированием ряда постоянных слагаемых R, прописываемых содержащимся в молекуле атомам, группам атомов, связям или некоторым особенностям структуры (кратным связям, кольцам) и называемых соответственно атомными, групповыми или связевыми рефракциями и структурными инкрементами.

$$MRadd=\sum R_i$$

Так молекулярная рефракция нафтеновых углеводородов (насыщенных карбоциклов) $C_nH_{2n}$ может быть вычислена как сумма атомных рефракций углерода $R_c$ и водорода $R_H$:$MR_{CnH2n}= nR_c+2nR_H$ или как сумма связевых рефракций $R_{C-C}R_{C-H}$ : $nR_{C-C}+2nR_{C-H}$.

Органические молекулы, содержащие легко поляризуемые π-связи, имеют заметно большую молекулярную рефракцию. В системе атомных рефракций повышенный вклад кратных связей учитывается добавлением постоянного слагаемого – инкремента двойной или тройной связей, обозначаемых символами /= или /тройная. Эти символы включаются в брутто-формулы непредельных соединений. Например, для алкена: $MR_{CnH2n/=}= nR_c+2nR_H$ +/=.

У соединений с несколькими кратными связями, находящимися в сопряжении, молекулярная рефракция $MR_{экс.}$ Оказывается значительно большей, чем вычисленная по правилам аддитивности MRadd с учетом инкрементов кратных связей. Расхождения между экспериментальной и аддитивной величинами называется **экзальтацией** молекулярной рефракции EM: EM= $MR_{экс.}$– MRadd.

Главной причиной экзальтации является $\pi\rightarrow\pi^*$ – сопряжение кратных связей, и величина экзальтации быстро возрастает с увеличением длины сопряженной системы. Однако частное или полное включение сопряженной системы в цикл приводит к сниже-

нию экзальтации, так что углеводороды ряда бензола и большинства их производных не обнаруживают экзальтации при расчете аддитивных значений по формуле Кекуле. Правилу аддитивности подчиняются также ароматические соединения с несколькими изолированными бензольными кольцами, но соединения с конденсированными кольцами (нафталины, антрацены и т.п.) и сопряженными кольцами обнаруживают экзальтацию.

Для структурного анализа имеет значение тот факт, что величина экзальтации существенно зависит от разветвленности скелета в месте расположения сопряженной системы: появление боковых цепей у центральных углеродных атомов сопряженных связей влечет за собой снижение экзальтации, так что наблюдается следующая зависимость:

R›c=c-c=c › R›c=c-c=c › R›c=c-c=c‹.

В пределах гомологического ряда с данной сопряженной системы экзальтации возрастают пропорционально молекулярному весу, так что для характеристики сопряженных систем предлагалось использовать экзальтации, приведенные к молекулярному весу – так называемые удельные экзальтации: E∑=EM/M-100.

p-π – сопряжение неподеленных электронных пар с π-электронами соседних кратных связей проявляется в разных структурах весьма различно и обычно учитывается введением особых (повышенных) значений атомных или связевых рефракций гетероатомов в таких структурах. Таким образом, по величине MR можно определить не только число и природу содержащихся в молекуле кратных связей, но и их относительное расположение.

**Методика проведения анализа**

1. **Определение $MR_{экс.}$** Для определения $MR_{экс.}$ как видно из формулы Лорентц-Лоренца, необходимо измерить показатель преломления вещества, молекулярную массу соединения и плотность. Приступая к измерениям, следует, прежде всего, обеспечить необходимую точность исходных данных. Экспериментальные величины показателя преломления и плотности должны иметь точность до нескольких единиц четвертого знака, легко достижимую на обычных лабораторных рефрактометрах и при работе с

пикнометрами объемами более 1-2 мл, с их термостатированием до ±0,1$^0$С. Обе величины (n и d) должны быть измерены при одинаковой температуре, обычно при 20$^0$С. Чаще всего показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени, которая положена в основу расчета шкал рефрактометров типа Аббе (Д – линия, 589 нм). Показатель преломления зависит от температуры, и с ростом температуры на 1$^0$С он падает на 4-5 единиц в четвертом знаке после запятой. Кроме того, он сильно меняется в зависимости от длины волны света. Это явление называется дисперсией. Символ $n_d^{20}$ показывает, что показатель преломления был определен для линии Д при 20$^0$С. Другими часто используемыми спектральными линиями являются красная и голубая линии спектра водорода, обозначаемые соответственно С и Р.

Удельный вес исследуемого вещества находят с помощью пикнометра определенного объема, как отношение весов равных объемов вещества и воды (дистиллированной) при одинаковой температуре

$$d_t^t = \frac{M_1 \text{ вещества при } t°\text{C}}{M_2 \text{ воды при } t°\text{C}} \qquad (3)$$

В расчетную формулу (1) необходимо вводить величину плотности $d_4^t$, неудельного веса $d_t^t$. Для пересчета пользуются следующей формулой $d_4^t = d_t^t \text{-} d_{4\ \text{воды}}^t$. Если $d_4^{20}$ воды равно 0,9982, то

$$d_4^{20} = \frac{M_{1\ \text{вещества при } 20°\text{C}}}{M_{2\ \text{воды при } 20°\text{C}}} \times 0{,}9982 \qquad (4).$$

Хорошая точность достигается при работе с пикнометрами объемом больше 1-2 мл.

При вычислении по формуле Лорентц-Лоренца (1) нужно употреблять только точное значение молекулярной массы (М) согласно установленной или предполагаемой брутто-формуле, а не результат приближенного экспериментального определения, так как погрешности большинства обычных физико-химических методов определения молекулярного веса достигают нескольких процентов и сопоставимы с величиной самих структурных влияний на молекулярную рефракцию.

2. **Определение MRadd**. Для определения MRadd согласно уравнению (2) пользуются таблицами аддитивности констант R. Наиболее употребительными из них являются таблицы атомных рефракций Эйзенлора и Фогеля, а также связевых рефракций Фогеля (таблица 20).

*Таблица 22*

**Атомные и групповые рефракции и дисперсии (Эйзенлор)**

| Атомы, атомные группы и особенности структур | Символ | $R_c$ | $R_Д$ | $R_P$ | Атомные дисперсии P-C |
|---|---|---|---|---|---|
| Группа $CH_2$ | $CH_2$ | 4,598 | 4,618 | 4,668 | 0,071 |
| Углерод | C | 2,413 | 2,418 | 2,438 | 0,025 |
| Водород | H | 1,092 | 1,100 | 1,115 | 0,023 |
| Кислород: в OH<br>В эфирах<br>В C=O | O<br>O<br>O | 1,522<br>1,639<br>2,198 | 1,525<br>1,643<br>2,211 | 1,531<br>1,649<br>2,247 | 0,006<br>0,012<br>0,057 |
| Хлор | Cl | 5,933 | 5,967 | 6,043 | 0,107 |
| Бром | Br | 8,803 | 8,865 | 8,999 | 0,211 |
| Йод | I | 13,757 | 13,900 | 14,224 | 0,482 |
| Двойная связь C═C | ═ | 1,686 | 1,733 | 1,824 | 0,139 |
| Тройная связь C≡C | ≡ | 2,328 | 2,398 | 2,506 | 0,139 |
| Азот: в первичных аминах<br>во вторичных аминах<br>в третичных аминах<br>в имидах<br>в нитрилах | $H_2NR$<br>$HNR_2$<br>$NR_3$<br>N=C<br>N≡C | 2,309<br>2,476<br>2,808<br>3,740<br>3,102 | 2,322<br>2,502<br>2,840<br>3,776<br>3,118 | 2,368<br>2,561<br>2,9403<br>,3,877<br>3,155 | 0,059<br>0,086<br>0,133<br>0,139<br>0,052 |

*Таблица 23*

**Атомные и групповые рефракции по Фогелю**

| Атомы и атомные группы | $R_c$ | $R_Д$ | $R_P$ |
|---|---|---|---|
| $CH_2$ | 4,624 | 4,647 | 4,695 |
| $CH_3$ | - | 5,653 | - |
| H в $CH_2$ | 1,026 | 1,028 | 1,043 |
| C в $CH_2$ | 2,572 | 2,591 | 2,601 |
| O в эфирах | 1,753 | 1,764 | 1,786 |
| O в ацеталях | 1,603 | 1,607 | 1,618 |
| CO в кетонах | 4,579 | 4,601 | 4,654 |

*Продолжение таблицы*

| | | | |
|---|---|---|---|
| CHO в альдегидах | 5,150 | 5,160 | 5,280 |
| COO в сложных эфирах | 6,179 | 6,200 | 6,261 |
| OH в спиртах | 2,536 | 2,546 | 2,570 |
| COOH в карбоновых кислотах | 7,191 | 7,226 | 7,308 |
| $NH_2$ в первичных алифатических аминах | 4,414 | 4,438 | 4,507 |
| NH в первичных алифатических аминах | 3,572 | 3,610 | 3,667 |
| NH во вторичных алифатических аминах | 4,548 | 4,678 | 5,000 |
| N в третичных алифатических аминах | 2,698 | 2,744 | 2,820 |
| N в третичных ароматических аминах | 4,085 | 4,243 | 4,675 |
| N=O (нитрозо) | 5,130 | 5,200 | 5,397 |
| O-NO (нитрит) | 7,187 | 7,237 | 7,377 |
| $NO_2$ (нитро) | 6,662 | 6,713 | 6,823 |
| N-NO (нитрозамино) | 7,748 | 7,850 | 8,100 |
| N-$NH_2$ в диалкилгидразинах | 7,285 | 7,350 | 7,483 |
| =N-N в алифатических кетазинах | 8,065 | 8,205 | 8,530 |
| -N=N в диалкилазодиформиатах | 5,890 | 5,950 | - |
| =N-OH в альдоксимах | 6,400 | 6,450 | 6,546 |
| =N-O в кетоксимах | 6,316 | 6,390 | 6,522 |
| =N-O в эфирах кетоксимов | 5,710 | 5,792 | 5,921 |
| Cl | 5,821 | 5,844 | 5,918 |
| Br | 8,681 | 8,741 | 8,892 |
| I | 13,825 | 13,954 | 14,310 |
| F | 0,81 | 0,81 | 0,79 |
| Двойная связь C=C | 1,545 | 1,575 | 1,672 |
| Тройная связь C≡C концевая | 1,959 | 1,977 | 2,061 |
| Тройная связь C≡C неконцевая | - | 2,35 | - |
| C≡N в нитрилах | 5,431 | 5,459 | 5,513 |
| Трехчленное углеродное кольцо | 0,592 | 0,614 | 0,656 |
| Четырехчленное углеродное кольцо | 0,304 | 0,317 | 0,332 |

*Таблица 24*

## Рефракции связей по Фогелю

| **Связь** | $R_c$ | $R_Д$ | $R_P$ |
|---|---|---|---|
| C-H | 1,669 | 1,676 | 1,693 |
| C-C | 1,286 | 1,296 | 1,301 |
| C=C | 4,12 | 4,17 | 4,28 |
| C≡C концевая | 5,80 | 5,82 | 6,00 |
| C≡C неконцевая | - | 6,24 | - |
| C-C в циклопропановом кольце | 1,48 | 1,49 | 1,52 |
| C-C в циклобутановом кольце | 1,36 | 1,37 | 1,38 |

*Продолжение таблицы*

| | | | |
|---|---|---|---|
| C-C в циклопентановом кольце | 1,25 | 1,26 | 1,26 |
| C-C в циклогексановом кольце | 1,26 | 1,27 | 1,28 |
| C-C в бензольном кольце | 2,660 | 2,688 | 2,760 |
| C=O | 3,03 | 3,32 | 3,36 |
| C=O в метилкетонах | 3,46 | 3,49 | 3,53 |
| C-O в эфирах | 1,53 | 1,54 | 1,55 |
| C-O в ацеталях | 1,45 | 1,46 | 1,47 |
| O-H в спиртах | 1,65 | 1,66 | 1,67 |
| O-H в кислотах | 1,80 | 1,80 | 1,69 |
| C-F | 1,45 | 1,44 | 1,44 |
| C-Cl | 6,48 | 6,51 | 6,58 |
| C-Br | 9,32 | 9,39 | 9,54 |
| C-I | 14,47 | 14,67 | 14,96 |
| C-S | 4,57 | 4,61 | 4,70 |
| C=S | 11,70 | 11,91 | 12,52 |
| C-N | 1,55 | 1,57 | 1,59 |
| C=N | 3,69 | 3,76 | 3,82 |
| C ≡ N | 4,80 | 4,82 | 4,87 |
| S-H | 4,77 | 4,80 | 4,87 |
| S-S | 8,02 | 8,11 | 8,28 |
| S-O | 4,88 | 4,94 | 5,03 |
| S→O | -0,17 | -0,20 | -0,27 |
| N-H | 1,76 | 1,76 | 1,79 |
| N-O | 1,93 | 1,95 | 1,99 |
| N→O | 1,78 | 1,78 | 1,80 |
| N=O | 3,96 | 4,00 | 4,07 |
| N-N | 1,95 | 1,99 | 2,02 |
| N=N | 4,09 | 4,12 | - |

Расхождения между результатами подсчетов по этим таблицам, которые могут доходить до десятых долей миллилитров на моль, лежат в пределах точности самой классической аддитивной схемы.

Выбрав ту или иную систему расчетных констант, необходимо все слагаемые R брать из одной и той же таблицы рефракций; зависимость часть слагаемых из одной таблицы, а часть из другой – нельзя. Табличные данные, разумеется, должны относится к той же самой длине волны света, для которой произведены измерения. Другими часто используемыми спектральными линиями являются красная и голубая линии спектра водорода, обозначенные соответственно C и F (или α и β).

3. **Анализ $MR_{экс.}$ и MRadd**. Совпадение $MR_{экс.}$ и MRadd с точностью до нескольких десятых долей миллилитра в моле подтверж-

дает вероятность предполагаемой брутто-формулы и структуры. Расхождения до 0,3-0,4 относят за счет ошибок приближенного характера самих аддитивных констант, возможных ошибок измерений и влияния примесей. Если при расчете предполагалось наличие двух или более кратных связей, то совпадение MRadd с экспериментальной величиной свидетельствует о том, что кратные связи изолированы друг от друга, кумулированы или образуют простейшие ароматические структуры (бензольное кольцо, некоторые гетероциклы).

Расхождения $MR_{экс.}$ и MRadd более чем на 0,3-0,4 мл/моль указывают на неправильность сделанных при подсчете MRadd предположений о строении и составе вещества или свидетельствуют об особенностях структуры, вызывающих экзальтацию MR. Превышение $MR_{экс.}$ над MRadd, вычисленной для структур с двумя и более кратными связями, может быть экзальтацией молекулярной рефракции, вызванной сопряжением. Сопоставление величины экзальтации с литературными табличными данными для хорошо изученных сопряженных систем может дать дополнительную информацию о характере сопряженной системы и разветвленности скелета в месте ее расположения.

**Задачи:**

1. Углеводород $C_{10}H_6$ имеет $n^{18}$ 1,4635, $d_4^{18}$ 0,8594. Какое заключение о его строении можно сделать на основании этих данных?

2. Два изомерных углеводорода $C_{10}H_6$ имеют $n_d^{20}$ 1,4010 и $n_d^{22}$ 1,4451; $d_4^{20}$ 0,6880 и $d_4^{22}$ 0,8081 соответственно. Какое строение имеют эти углеводороды?

3. Соединение $C_3H_6O$ имеет $d_4^{20}$ 0,8066 и $n_\beta^{20}$ 1,3682. Какова его структурная формула?

4. Какие можно сделать выводы о строении вещества $C_3H_6O_2$, если оно имеет $n_d^{20}$ 1,3598 и $d_4^{20}$ 0,9168?

5. Соединение $C_4H_4O$ имеет $d_4^{22}$ ,9086 и $n_c^{20}$ 1,4070. Сделайте вывод о его строении.

6. Два изомера состава $C_6H_{10}O$ имеют $n_d^{15}$ 1,4212, $n_d^{16}$ 1,4458 и $d_4^{15}$0,8470 и $d_4^{16}$ 0,8581. Сделайте выводы о строении этих веществ.

7. Вещество $C_6H_{11}OBr$ имеет $n_d^{16}$1,5417, $d_4^{16}$1,5063. Какие выводы можно сделать о его строении?

# 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

**Инфракрасная спектроскопия**

ИК-Фурье-спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК– спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом. Спектры веществ, полученные на ИК-Фурье спектрометрах, не отличаются от спектров, полученных на диспергирующих ИК-спектрометрах, и характеризуют только данное вещество. Термин "ИК-Фурье спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. После получения результирующей интерферограммы исследуемого вещества, его ИК-спектр рассчитывается вычислительной машиной с использованием математического преобразования Фурье. ИК-Фурье спектрометры отличаются от диспергирующих приборов, в которых набор ИК частот получают с помощью диспергирующих устройств (призмы или дифракционной решетки) прежде всего более простой и надежной конструкцией прибора, возможностью выполнять исследования, требующие проведения быстрого сканирования – съемка спектров веществ в процессе газохроматографического разделения, проведение измерений в потоке или кинетических измерений.

Лабораторные инфракрасные Фурье-спектрометры серии ФСМ предназначены для качественного и количественного анализа твердых, жидких и газообразных проб и контроля качества продукции по ИК-спектрам в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, осуществления экологического контроля, криминалистической и других видов экспертиз.

ИК-Фурье спектрометры позволяют проводить криминалистические исследования материалов, веществ и изделий на новом качественном уровне при следующих условиях:

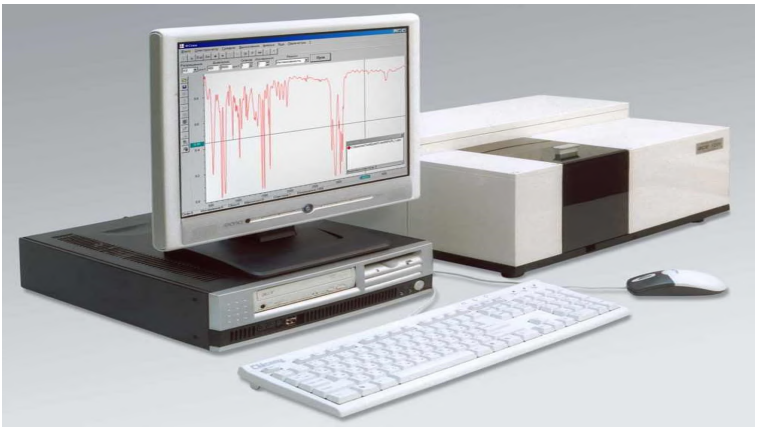
– количество вещества, достаточное для исследования – 10 г;

– время получения одного спектра – до 1,5 сек;

– возможность снижения уровня шумов в спектре в n раз при числе сканирований n;

– возможность регистрации спектров с разрешением 0,5-64 см;

– наличие автоматизированной математической обработки спектров (выравнивание базовой линии, сглаживание спектра, арифметические операции со спектром, вычитание спектров, вычисление производной, определение площади полосы поглощения и др.);



– сохранение спектров на жестком диске компьютера с последующим автоматизированным поиском по библиотекам ИК-спектров;

– возможность сочетания ИК-Фурье спектрометра с другим физико-химическим оборудованием (микроскопом, газовым хроматографом и др.).

Наиболее эффективное использование оборудования для ИК-Фурье спектроскопии возможно только при соответствующей подготовке пробы, предназначенной для анализа. При работе на ИК-Фурье спектрометрах можно использовать как традиционные способы пробоподготовки для ИК-спектроскопии, так и некоторые новые приемы, которые обусловлены, прежде всего, меньшим количеством вещества, достаточным для анализа и возможностью использования дополнительных устройств (приставок).

Способы пробоподготовки, которые реально могут быть использованы в экспертной практике, их особенности и ограничения приведены ниже.

***1. Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки.***

Он заключается в тщательном перемешивании в агатовой ступке тонкоизмельченного образца с порошком KBr и последующем прессовании смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Для получения качественных спектров степень диспергирования вещества должна достигать размера частиц 2-7 мкм (сопоставимо с длиной волны ИК-излучения). Иногда для облегчения растирания добавляют несколько капель перегнанного растворителя (четыреххлористого углерода или гексана), который испаряется при последующем растирании. Наилучшие результаты получаются при вакуумировании пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки.

Для таблеток можно использовать бромид калия для спектроскопии или квалификации не ниже химически чистого, но предварительно высушенный от воды. Сушку бромида калия следует проводить при t ~= $600^0$C в течение не менее 6 ч и хранить его в эксикаторе с осушителем. Проводить такую тщательную подготовку необходимо, так как в противном случае, получаемый спектр, будет иметь широкие полосы адсорбированной воды в областях 3450 и 1630 см.

С таблеток диаметром 3,5,7 мм и более можно регистрировать спектр без дополнительных устройств. Таблетки диаметром 1 и 2 мм необходимо исследовать с использованием микрофокусировочного устройства (входит в комплект к спектрометрам PARAGON 1000RC). Если пресс-форма не позволяет получать таблетки диаметром 1-3 мм, то можно использовать специально изготовленный, например, из картона, круглый вкладыш с вырезанным в центре отверстием соответствующего диаметра. Таблетки диаметром 1-3 мм используют при исследовании микроколичеств (до 10 г) вещества.

**Способ прессования таблеток имеет следующие преимущества:**

– отсутствие мешающих полос матрицы (KBr);

– удобство хранения образцов;

– возможность исследования жидких, вязких, мазеподобных и твердых летучих и нелетучих веществ.

В виде таблеток с бромидом калия можно исследовать лакокрасочные материалы и покрытия, термореактивные (твердые) клеи и полимеры, горюче-смазочные материалы, таблетки и порошки неизвестного состава. Кроме того, этим способом можно проводить исследование поверхностей лаков и красок, пластиков, металлов или стекол. Порошок KBr используется для абразивного истирания поверхности, при этом удаляется слой образца толщиной 50-100 ангстрем. Затем из этого порошка прессуют таблетку и регистрируют спектр вещества. Если требуется, то обработку можно проводить повторно, проводить послойное исследование, например, многослойных пленочных материалов.

Метод прессования с KBr имеет ряд существенных недостатков.

Спектры твердых веществ, обладающих полиморфизмом, будут различаться в зависимости от степени размола и величины давления.

В некоторых случаях, особенно для неорганических солей, солянокислых аминов и других оснований, может происходить частичный или полный ионный обмен, который приводит к значительным изменениям в спектрах, что делает спектральные исследования ошибочными.

Метод прессования таблеток с KBr целесообразно рекомендовать для образцов, которые нерастворимы в обычных растворителях, аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру и не содержат ионов, способных к обмену.

**2. Суспензионный метод** представляет собой растирание образца до мелкодисперсного состояния (размер частиц 2-7 мкм) и приготовление суспензии в иммерсионной жидкости с близким к образцу показателем преломления. При этом в качестве матрицы обычно используют вазелиновое масло, фторированные или хлорированные масла. Полученная полупрозрачная паста наносится с помощью шпателя на окно из оптического материала в виде тонкой равномерной пленки. Выбор оптического материала можно сделать на основе приведенных ниже данных:

| Оптический материал | Область пропускания, см |
|---|---|
| KBr | 40 000 – 340 |
| NaCl | 40 000 – 590 |
| CaF2 | 50 000 – 1140 |
| BaF2 | 50 000 – 840 |
| ZnSe | 20 000 – 454 |
| KRS-5 | 20 000 – 250 |
| Полиэтилен | 625 – 30 |

Наиболее часто в экспертной практике в качестве иммерсионной жидкости используется вазелиновое масло. Однако спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725 см. Эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, компенсировать их можно либо с помощью кюветы сравнения, либо путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. На практике перфторуглеводородное масло используют при исследовании веществ в области 4000-1500 см (не поглощает фторированное масло), а вазелиновое масло – для исследования в области 1500-400 см (мало поглощает вазелиновое масло).

**Недостатки суспензионного метода:**

– необходимость для исследования значительного количества вещества (10-20 мг);

– наличие в спектре полос поглощения иммерсионной жидкости;

– если нагревание или давление в ходе механического размалывания влияет на кристаллическую структуру образца (что бывает часто), то вид спектра зависит от времени истирания.

На практике спектры одного и того же вещества, полученные методом таблетки с KBr и суспензионным методом, могут отличаться друг от друга (разрешенность полос в таблетке с KBr, как правило, значительно выше, чем в суспензии). Поэтому в библиотеках ИК-спектров основной способ пробоподготовки – метод получения таблеток, что важно учитывать при проведении идентификации неизвестного вещества по библиотекам ИК-спектров (способ пробоподготовки сравниваемых веществ должен быть одинаковым).

Если принять во внимание указанные выше недостатки суспензионного метода, то можно считать вполне оправданным преиму-

щественное использование в экспертной практике метода получения таблеток с KBr.

**3. Получение пленок.** При таком способе пробоподготовки необходимо на окошке из оптического материала сформировать тонкую (около 5 мкм) прозрачную пленку диаметром 3-5 мм. Желательно, чтобы в пределах светового луча спектрометра толщина образца была одинаковой. Спектры, получаемые таким путем, не очень воспроизводимы, поэтому иногда приходится проводить повторные исследования.

Получение тонких пленок на окошке из оптического материала можно проводить путем отлива из расплава (для полимерных материалов) и отлива из раствора с последующим высушиванием растворителя в термостате или с помощью инфракрасной лампы. При этом необходимо подбирать летучие растворители (эфир, четыреххлористый углерод, хлороформ, этилацетат, спирты), которые испаряются при невысоких температурах, не вызывая термического разложения образца.

Получение пленок можно использовать для исследования термопластичных полимеров; растворимых в органических растворителях клеев; сильнодействующих и наркотических соединений, представляющих собой вязкие, мазеподобные вещества.

При исследовании органических соединений метод может быть успешно использован в том случае, если после испарения растворителя на поверхности окошка не образуются кристаллы вещества. При образовании кристаллов, получаемый спектр практически не воспроизводим, и его невозможно интерпретировать с использованием библиотек ИК– спектров. Способ отлива пленки из раствора можно использовать для регистрации спектров амфетаминов, кокаина основания и других веществ, основания которых представляют собой маслянистые жидкости и образуют на окошке из оптического материала тонкую равномерную пленку.

Исследование прозрачных пленок полимеров можно проводить в нативном виде после закрепления образца в соответствующем держателе, который входит в комплект к ИК-Фурье спектрометрам. При этом важно добиться соответствующей толщины пленки, так как для толстых пленок будет получаться "зашкаленный" спектр. Уменьшить толщину пленки можно разными способами: для термопластичных полимеров – распрессовывание не-

большого фрагмента пленки (1-3 кв. мм) в нагретой пресс-форме; для пленок на основе сложных эфиров (полиэтилентерефталат, полиимиды) – гидролиз в 4N растворе щелочи с нагреванием до 50-60$^0$С, при котором происходит растворение поверхности пленки и соответствующее уменьшение ее толщины.

Регистрируя спектр пробы в виде тонкой пленки, необходимо помнить об указанных ограничениях метода и использовать его в зависимости от природы образца и решаемых задач.

**4. Метод нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).** Широко применяется для непрозрачных, многослойных, сильно поглощающих объектов и является неразрушающим методом исследования. Использование МНПВО основано на том, что на границе раздела фаз образца и оптического материала (кристалла из галогенидов таллия или селенида цинка) возникает "затухающая волна" ИК-излучения, проникающая на некоторую глубину в оптически менее плотную среду (образец), при этом регистрируется спектр пропускания ультратонких верхних слоев образца. Меняя угол падения ИК-излучения, можно последовательно получать спектры более глубоко лежащих слоев при исследовании многослойных пленочных материалов. Исследовать методом МНПВО можно порошки, жидкости, прозрачные и непрозрачные пленки (размер пленки не менее 0,5 кв. см) с использованием приставки МНПВО, которая может быть приобретена дополнительно к ИК-Фурье спектрометру и установлена в кюветное отделение прибора. Спектр пробы, полученный методом МНПВО, совпадает со спектром пропускания вещества, полученным обычными способами пробоподготовки (например, в таблетке с бромидом калия), по наличию, форме и относительной интенсивности полос поглощения. Поэтому по МНПВО спектрам идентификацию вещества можно проводить обычным способом по библиотекам ИК-спектров веществ в конденсированном состоянии.

**5. Исследование веществ в жидком и газообразном состоянии.** Анализ веществ проводится соответственно в жидкостных и газовых кюветах, имеющих два окошка из оптического материала, которые помещаются на пути луча спектрометра и между которыми находится исследуемое вещество. Жидкостные кюветы входят в комплект ИК-Фурье спектрометра и представляют собой разборные кюветы с переменной толщиной поглощающего слоя. В

таких кюветах можно исследовать летучие и нелетучие жидкости, а также растворы веществ. Данный способ пробоподготовки отличается высокой воспроизводимостью спектров. В случае исследования растворов твердых веществ устраняются явления полиморфизма, которые могут оказывать серьезное влияние на спектр. При использовании кюветы с известной толщиной поглощающего слоя можно выполнять полуколичественный и количественный анализ. При проведении количественных исследований необходимо стандартизовать условия анализа и выбрать такую полосу поглощения в спектре пробы, для которой выполнялась бы линейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества. Одной из методик, использующих анализ веществ в жидкостных кюветах, является методика определения октанового числа бензинов по калибровке, построенной на образцах бензинов с известным октановым числом (программное обеспечение QUANT+ фирмы Perkin-Elmer). Исследование растворов веществ связано прежде всего с выбором подходящего растворителя, который должен быть химически инертен по отношению к пробе и не поглощать в исследуемой области спектра, а также не содержать влаги (особенно, если используются растворимые в воде оптические материалы – KBr или NaCl). При проведении идентификации веществ поглощение растворителя можно компенсировать либо с помощью кюветы сравнения, либо при вычитании из спектра раствора спектра растворителя, что позволяет выполнить программное обеспечение любого ИК-Фурье спектрометра. При анализе вещества в парообразном состоянии в газовой кювете необходимо помнить, что получаемый ИК-спектр будет резко отличаться от спектра данного вещества в конденсированном состоянии. Такое отличие обусловлено, прежде всего, тем, что в газообразном состоянии у молекулы возрастает число степеней свободы и уровней колебательной энергии, поэтому спектры веществ в газообразном или парообразном состоянии отличаются наличием большого количества очень узких полос поглощения. Идентификацию веществ в парообразном состоянии проводят по соответствующим библиотекам ИК-спектров. Исследование веществ в газовых кюветах используют в экологии при анализе загрязнений атмосферы (промышленность выпускает оптические кюветы с длиной оптического пути до 120 м). В экспертной практике газовые кюветы длиной 5-10 см

используют при анализе легколетучих органических растворителей и сильнодействующих веществ (например, хлорацетофенона, капсаицина и др.). Описанные выше способы подготовки проб применимы для объектов, не требующих предварительного разделения на составляющие компоненты. В противном случае применяются различные специальные приемы.

**6. Исследование образца с предварительным, разделением компонентов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).** Исследование смеси веществ методом ИК– спектроскопии затруднено, так как в получаемом суммарном ИК-спектре невозможно идентифицировать каждое вещество (исключение составляют объекты, групповой состав которых хорошо изучен, или если имеются библиотеки ИК-спектров объектов сложного состава – лакокрасочных материалов, клеев, сополимеров и др.). Для исследования смеси веществ можно использовать препаративную ТСХ, нанося пробу на старт хроматографической пластины (без УФ-индикатора) в виде полосы с последующим

хроматографированием в подходящей системе растворителей, которая не содержит труднолетучих компонентов. Из пластины после ее высушивания вырезаются полосы, содержащие отдельные хроматографические зоны, с которых смываются метанолом полученные отдельные компоненты смеси. Далее после высушивания от метанола идентификацию веществ можно проводить методом ИК-Фурье спектроскопии, подготовив пробу в виде таблетки с KBr или тонкой пленки на окошке из оптического материала. Таковы основные принципы предварительного разделения образца методом ТСХ. Метод не сложен, но требует тщательной, аккуратной работы и отличается хорошими результатами при исследовании неизвестных веществ и сложных смесей на наличие наркотических и сильнодействующих веществ.

**7. Применение твердофазной экстракции.** В основе метода твердофазной экстракции лежит принцип колоночной хроматографии, который основан на специфическом взаимодействии распределенных в матрице компонентов с твердой фазой. Матрица представляет собой газообразную или жидкую среду, в которой растворяется исследуемый объект, а твердая фаза – специальный сорбент, заключенный между двумя пористыми фильтрами, на-

ходящимися на входе и выходе патрона, выполненного из инертного материала. В качестве сорбента применяются силикагель и продукты его модификации. Для модификации используются вещества, содержащие различные функциональные (нитрильные, диольные, амино-, карбокси– и сульфогруппы), а также алифатические ($C_1$ – $C_{18}$) и ароматические (фенильные) группы. Процесс твердофазной экстракции заключается в сорбции исследуемого вещества и примесей, содержащихся в матрице, на сорбенте. Разделение при этом происходит за счет различного сродства компонентов разделяемого раствора к сорбенту и элюирующему растворителю, а также благодаря возможности использования ступенчатого элюирования. Сорбированные компоненты смывают растворителями, отличными по полярности от матрицы. В зависимости от применяемого вида сорбента механизм разделения на патроне для твердофазной экстракции различен.

Процесс очистки состоит из четырех последовательных стадий:

1) кондиционирование патрона, т.е. предварительная очистка патрона от возможных загрязнений промывкой каким-либо полярным растворителем (метанолом, этилацетатом и др.) с последующим приведением патрона в рабочее состояние путем промывки матрицей;

2) пропускание через патрон раствора исследуемого объекта в матрице с целью разделения, выделения и (или) концентрирования целевых компонентов;

3) промывка патрона матрицей с целью повышения эффективности разделения;

4) элюирование сорбированных компонентов.

В общем случае, разделение компонентов раствора исследуемого объекта в матрице может происходить тремя различными путями:

1. Примеси и все мешающие компоненты удерживаются на патроне, а определяемые проходят через него.

2. Мешающие компоненты проходят через патрон, а определяемый сорбируется на патроне, после чего смывается более полярным растворителем.

3. Определяемые и мешающие компоненты сорбируются на патроне, после чего могут фракционироваться за счет применения

ступенчатого элюирования (изменение pH, ионной силы элюирующего растворителя). Методом твердофазной экстракции успешно разделяются смеси сахаров и наркотических веществ, красителей, концентрируются вещества из больших объемов растворителя.

**8. Анализ по продуктам пиролиза.** По продуктам пиролиза проводят идентификацию полимерных соединений, нерастворимых клеев, каучуков и резин, для которых невозможно получить ИК-спектры другими способами пробоподготовки. Получаемые при пиролизе жидкие продукты разложения, можно нанести на окошко из оптического материала или спрессовать таблетку с KBr. Метод пиролиза является практически единственным методом в экспертной практике для исследования полимерной основы саженаполненных резин и проводится после экстракции частиц резины органическими растворителями (хлороформом, этанолом) для удаления из резины пластификаторов и мягчителей. Технически пиролиз может быть выполнен в достаточно простом варианте. Микрочастицы резины или другого полимерного материала (около 10 мг) следует поместить в середину стеклянного капилляра длиной 10 см. Затем нагреть участок капилляра, где находятся частицы пробы, в течение 10-15 сек до появления капель жидкого пиролизата на конце капилляра. После этого следует отломить конец капилляра с каплями пиролизата и смыть продукты пиролиза хлороформом в агатовую ступку или на окошко из оптического материала. При этом получаются вполне удовлетворительные ИК-спектры продуктов пиролиза. Как было установлено, в большинстве случаев спектры пиролизатов полимеров похожи на спектры исходных мономеров тем, что в них проявляются полосы поглощения групп, отсутствующих в полимере (например, изоцианатная группа в полиуретане). Кроме того, регистрируемые ИК-спектры вполне воспроизводимы (исключение составляют некоторые хлорированные каучуки, при пиролизе которых образуется большое количество газообразных продуктов). В редких случаях, если при пиролизе образуется большое количество летучих соединений, то пиролиз можно проводить в запаянном капилляре с последующим исследованием продуктов пиролиза в газовой кювете (при этом следует увеличить анализируемое количество вещества).

Приведенные выше способы пробоподготовки не исчерпывают

полностью всех возможных вариантов подготовки пробы для исследования методом ИК-Фурье спектроскопии. Например, существует возможность получать ИК-спектры диффузного и зеркального отражения с использованием соответствующих приставок, которые разработаны и продаются фирмами-производителями спектрального оборудования. Однако эти дополнительные устройства используются только в отдельных случаях. Возможности таких приставок подробно описаны в специальной литературе.

Рассмотренные здесь способы подготовки пробы могут широко использоваться в экспертной практике при анализе большого круга объектов.

Универсального способа пробоподготовки не существует, каждый из приемов имеет свои достоинства и недостатки, которые необходимо хорошо знать при подготовке пробы к анализу.

Правильный выбор пробоподготовки не только повышает результативность химического анализа, но и часто является определяющим при проведении экспертных исследований и зависит, главным образом, от цели анализа и природы образца.

**Пресс-форма для изготовления таблеток пф 13**

Пресс-форма предназначена для изготовления образцов (таблеток) для оптических спектральных измерений с использованием пресса с усилием до 10 Тс в условиях вакуумной откачки.

Пресс-форма включает: корпус со штуцером и двумя уплотнительными кольцами, основание, цилиндр, верхняя и нижняя наковальни, шток с уплотнительным кольцом, вспомогательное кольцо.

*Подготовка к работе.* Перед использованием все детали непосредственно соприкасающиеся с веществом образца (цилиндр и наковальни) должны быть тщательно промыты органическим растворителем и протерты. Основание пресс-формы вставляют в корпус, уложив в его пазы уплотнительные кольца.

***Внимание!*** Протирочные материалы не должны содержать абразивных частиц, так как иначе могут быть повреждены полированные поверхности наковален и внутренняя поверхность цилиндра. Качество этих поверхностей непосредственно влияет на качество получаемых таблеток. Нельзя также допускать падения наковален и штока, что может привести к их деформации и невозможности дальнейшего использования.

*Загрузка пресс-формы.* Для изготовления таблеток необходимо предварительно подготовить и измельчить смесь исследуемого вещества и порошка KBr. Пресс-форму загружают в положении, показанном на рисунке. Для этого:

– в отверстие цилиндра вставляют шток с надетым на него уплотнительным кольцом;

– цилиндр со вставленным штоком укладывают на вспомогательное кольцо верхней поверхностью вниз;

– в отверстие цилиндра опускают верхнюю наковальню полированной стороной вверх;

– подготовленную навеску смеси исследуемого вещества и KBr засыпают в отверстие цилиндра, слегка постукивая его по стенке, чтобы порошок возможно более ровным слоем лег на поверхность наковальни;

– в отверстие цилиндра опускают нижнюю наковальню полированной стороной вниз;

– закрывают цилиндр корпусом с основанием и переворачивают собранную пресс– форму.

**Прессование таблеток.** Загруженную и собранную пресс-форму помещают в гидравлический пресс, слегка поджимая шток сверху настроечным винтом. При применении откачки штуцер пресс-формы присоединяют к вакуумному шлангу и проводят откачку в течение 5-10 мин для удаления воздуха из образца. Не прекращая откачки к пресс-форме, прикладывают необходимое для прессования таблетки усилие и выдерживают его в течение 2 мин. Для таблетки диаметром 13 мм необходимое усилие составляет 8 Тс. При прессовании без использования откачки таблетки после снятия нагрузки могут быстро мутнеть.

После этого снимают нагрузку, отсоединяют пресс-форму от вакуумного шланга и вынимают ее из пресса. Для экстрагирования изготовленной таблетки используют пресс и вспомогательное кольцо. Прикладывая небольшое усилие, добиваются того, чтобы обе наковальни и таблетка вышли из отверстия цилиндра.

Приготовление смесей с порошком KBr. При изготовлении образцов методом прессования таблеток в качестве вещества матрицы используется чистый KBr, не имеющий посторонних полос поглощения, предварительно размельченный и осушенный.

Для обеспечения лучшего качества таблеток материал должен быть, как можно тоньше и однороднее размельчен. Для измельчения можно использовать ступку с пестиком из агата (яшмы). При более высоких требованиях к качеству размельчения и производительности используют вибромельницу.

С помощью аналитических весов отвешивают 1-2 мг исследуемого вещества, к которому добавляют порошок KBr, доводя общий вес навески до приблизительно 300 мг. При таком размере навески в пресс-форме диаметром 13 мм получается таблетка толщиной около 1 мм. Приготовленную навеску загружают в ступку или контейнер вибромельницы и размельчают в течение 1–2 мин. В процессе измельчения происходит перемешивание исследуемого вещества с порошком KBr. Количество исследуемого вещества может быть увеличено или уменьшено в зависимости от интенсивности полученного спектра.

Необходимо учитывать, что порошок KBr гигроскопичен и легко поглощает влагу из воздуха. Поэтому, его следует хранить в эксикаторе и периодически осушать при температуре $110^0$С для поддержания возможно более низкого уровня влаги. В процессе пробоподготовки необходимо тщательно следить, чтобы не произошло загрязнения навески посторонними примесями. Для контроля возможного загрязнения и избыточного содержания влаги рекомендуется для каждой серии образцов проводить измерение контрольной холостой таблетки KBr.

**Обслуживание.** После каждого использования все детали пресс-формы необходимо тщательно протирать для удаления следов KBr, которые приводят к ускоренной коррозии металлических частей.

Пресс-форму также не следует хранить в условиях с повышенной влажностью.

**Подготовка фурье-спектрометра к работе**

Перед включением спектрометр должен быть подключен соответствующими кабелями к разъему LPT порта ПК и сети переменного однофазного тока 220 В, 50 Гц. Включение электрического питания осуществляется сетевым выключателем, расположенным на правой стенке фурье-спектрометра. При наличии электрического питания загорается световая индикация сетевого выключателя. Для устойчивой работы фурье-спектрометра требуется про-

греть его во включенном состоянии не менее 30 мин. Включение ПК может осуществляться независимо от спектрометра. После включения ПК и запуска управляющей программы ***FSpec***, управление фурье-спектрометром полностью осуществляется с клавиатуры компьютера.

Оперативный контроль работоспособности фурье-спектрометра осуществляется в программе ***FSpec*** с помощью команды **Спектрометр/Тесты/Контроль юстировки**. В результате выполнения этой программы на экран монитора с периодом 1-2 с. выводится центральная часть интерферограммы, включая главный максимум. В правом верхнем углу графика индицируется значение главного максимума интерферограммы – 2.6308. Прибор можно считать готовым к работе, если амплитуда главного максимума составляет не менее 80% от максимальной, которая при настройке прибора в пределах 2.0 – 3.0.

**Проведение измерений.** Измерение спектров осуществляется с помощью программы ***FSpec***. Прежде, чем начать измерение, необходимо выбрать режим и значения основных параметров. Имеются три режима измерений: **пропускание, интенсивность** и **интерферограмма**. Режим и значения основных параметров (спектральное разрешение, спектральный диапазон, число сканов) устанавливаются в панели **Измерения**. После загрузки программы устанавливаются значения параметров, сохраненные в предыдущем сеансе в файле ***FSpec.ini***, который размещается в каталоге ***C:\Windows***.

При измерении спектра пропускания рассчитывается отношение спектров интенсивности излучения прошедшего через образец к спектру интенсивности излучения падающего на образец, так называемый спектр сравнения. Таким образом, можно получать собственно спектры пропускания, когда спектр сравнения снимают при отсутствии образца в канале, или спектр сравнения снимают, установив в канале образец сравнения, например, пустую кювету или кювету с растворителем.

Процесс получения спектра пропускания состоит из 2-х этапов. Измерение начинается нажатием кнопки **Пуск**. Если в панели **Параметры эксперимента** установлен флажок Запрашивать образец, то перед началом сканирования будет выведен запрос «Установите образец сравнения». После этого необходимо освобо-

дить канал от образцов или установить образец сравнения и нажать кнопку **OK**. Далее программа выводит запрос «Установите измеряемый образец». Необходимо установить измеряемый образец и нажать кнопку **OK**. После завершения сканирования для заполнения выводится окно паспорта в краткой или длинной форме.

Получение спектров интенсивности и интерферограмм, в отличие от спектров пропускания, выполняются за один этап.

Исследуемые образцы размещаются в кюветном отделении.

Фокус пучка ИК-излучения расположен примерно в 55 мм от стенки камеры объектива на высоте 100 мм от дна кюветного отделения. На дне кюветного отделения имеются специальные опоры и винт для фиксированной установки подставки для кювет или других приставок и приспособлений, предназначенных для измерения спектров.

Используя соответствующие держатели можно измерять спектры пропускания твердых образцов, имеющих форму плоскопараллельных пластин. Для исследования жидких образцов используются разборные и неразборные кюветы с толщиной в пределах от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Для исследования газовых сред используются газовые кюветы с оптическим путем от долей сантиметра до нескольких десятков метров. Для практической реализации оптического пути более 10 см обычно применяются так называемые многоходовые кюветы, в которых световой пучок, многократно отражаясь системой зеркал, остается в пределах сравнительно небольшого объема кюветы.

## 4.1. Лабораторная работа №11

### Градуировка прибора по волновым числам при помощи спектров эталонов

Для градуировки спектрофотометра по волновым числам удобно использовать спектры поглощения веществ, волновые числа полос которых известны. Обычно для градуировки используется пленка полистирола, который имеет характеристичные полосы поглощения в интервале 3100-2800 см$^{-1}$, 2000-700 см$^{-1}$. Для градуировки в области 700-400 см$^{-1}$ используется 1,2,4 – трихлорбензол в слое 0,1 мм.

*Порядок работы:*

1. Записать спектр пленки полистирола.
2. Записать спектр пленки 1,2,4 – трихлорбензола.
3. Отметить положение максимумов полос в спектрах образцов.
4. Сравнить спектры эталонов и образцов.
5. Определить Δ ν для отмеченных полос поглощения.

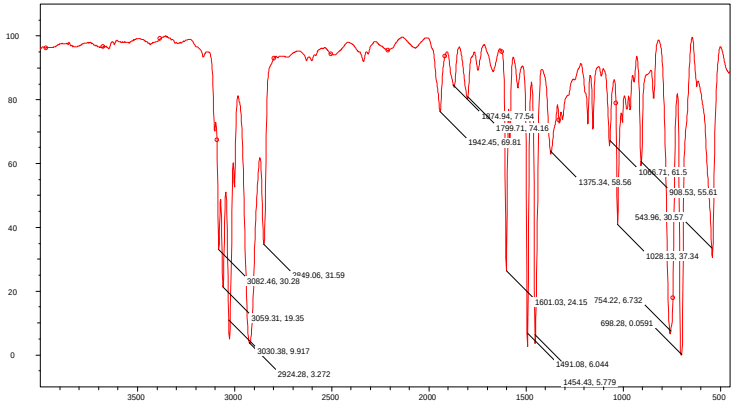



**Рисунок 44** – Спектр полистирола

## 4.2. Лабораторная работа №12

**Снятие ИК-спектров твердых веществ и их растворов**

Порядок работы:

1. Поместить каплю исследуемой жидкости (бутиловый спирт, салициловый альдегид, ледяная уксусная кислота) между двумя кварцевыми пластинками разборной кюветы и закрепить ее в рабочем канале прибора.
2. Записать спектры исследуемых жидкостей в широком интервале волновых чисел.
3. На основании табличных данных дать интерпретацию наиболее интенсивным полосам поглощения.
4. Приготовить таблетку фенола в KBr, тщательно растерев вещества в агатовой ступке.
5. Поместить полученную таблетку в таблеткодержатель.
6. Записать спектр и дать интерпретацию полос поглощения.

7. Приготовить растворы веществ (бутиловый спирт, фенол, салициловый альдегид, уксусная кислота) в четыреххлористом углероде, $c=10^{-3}$ моль/л.

8. Заполнить кюветы: одну – соответствующим раствором, другую – чистым растворителем, l=4,01 мм.

9. Записать спектры растворов веществ и дать интерпретацию полос поглощения.

## 4.3. Лабораторная работа №13

**Определение типа замещения в бензольном кольце**

ИК-спектры бензола и его производных содержат большое число полос, обусловленных колебаниями различных типов связей С-С и С-Н. В области 2000 – 1600 $см^{-1}$ проявляется от двух до шести полос, являющихся обертонами и составными частотами неплоскостных деформационных колебаний СН-групп бензольного кольца. Количество и положение этих полос определяется числом и расположением заместителей в кольце. Характер поглощения в области деформационных колебаний СН-групп ниже 900 $см^{-1}$ также зависит от структуры ароматического соединения. В работе нужно измерить ИК-спектры бензола и его производных (толуол, хлорбензол, ксилолы изомерные, трихлорбензол) в интервале 3300 – 400 $см^{-1}$ и определить тип замещения.

Порядок работы:

1. Записать ИК-спектры исследуемого вещества (какой-либо один неизвестный образец).

2. Пользуясь табличными данными определить тип замещения бензольного кольца по характеру поглощения в области 2000 – 1600, 900 $см^{-1}$.

## 4.4. Лабораторная работа №14

**Структурно-групповой анализ органических соединений**

Характеристичность колебаний отдельных атомов и групп атомов, входящих в состав молекулы, позволяет использовать ИК-спектры для целей структурного анализа. В общем случае структурный анализ сводится к выявлению в спектре характеристических частот, к изучению отклонений от характеристичности час-

тот, обусловленных влиянием соседних групп. В работе нужно измерить ИК-спектр одного из неизвестных веществ (фенилацетилен, ацетонитрил, бензальдегид, салициловый альдегид, коричная кислота, уксусная кислота, этилацетат, гидорохинон, аллиловый спирт, нитробензол, п-нитроанилин, п-хлоранилин, м-аминофенол, резорцин, пирокатехин).

*Порядок работы:*

1. Подобрать условия снятия ИК-спектра для выданного неизвестного соединения.

2. Записать ИК-спектр вещества в интервале 3600 – 400 $см^{-1}$.

3. Пользуясь таблицами определить: а) область валентных колебаний связей C=C, $C{\equiv}C$, $=C$-H, $\equiv C$-H, $C{\equiv}N$, C=O, O-H, N-H, $NO_2$, C-Hal, б) область деформационных колебаний связей C-H, $=C$-H, C-O, N-H.

4. На основании анализа ИК-спектра определить строение неизвестного соединения.

## КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Характеристика чистого вещества Шрайнер 30.

2. Основы хроматографического анализа. Виды хроматографии.

3. Соединение имеет формулу $C_{15}H_{14}O$; в его ИК-спектре обнаружена интенсивная полоса при 1701 $см^{-1}$ и в УФ-спектре поглощение, характерное для бензольного кольца. Спектр ПМР приведен на рисунке 45. Определите структуру соединения.

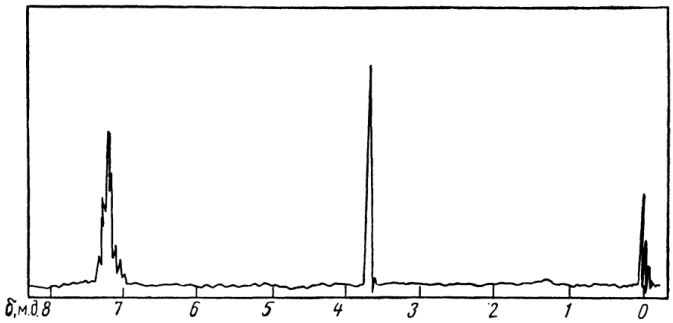



**Рисунок 45**

4. Определите строение органического соединения $C_4H_6BrN$, если оно имеет ИК– и ПМР-спектры, приведенные на рисунках 46 (жидкая пленка) и 47, и известно, что в УФ-области не наблюдается максимумов поглощения.

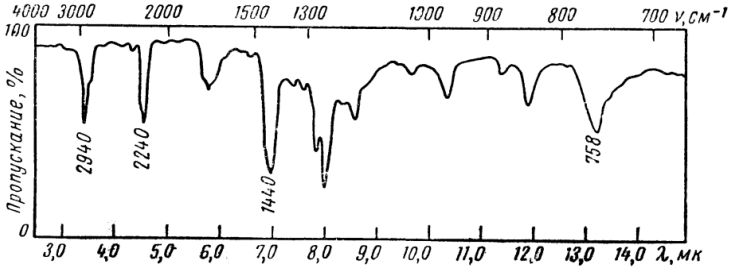



**Рисунок 46**

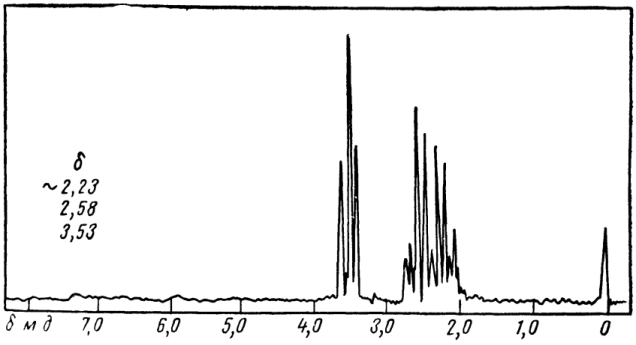



**Рисунок 47**

5. Соединение $C_3H_7O_2N$ имеет в растворе петролейного эфира низкоинтенсивную полосу поглощения в УФ-области с $\lambda_{макс}$=280 нм. Его ИК– и ПМР-спектры приведены на рисунке 48 (жидкая пленка) и рисунке 49. Установите структурную формулу этого соединения.

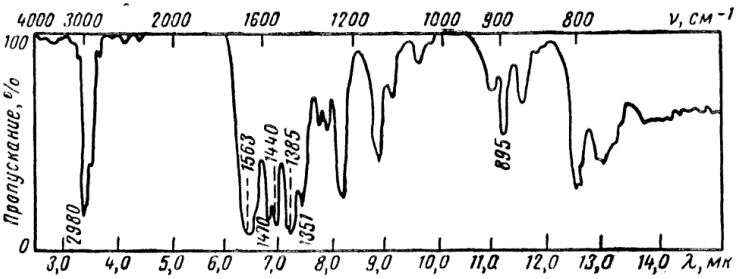



**Рисунок 48**

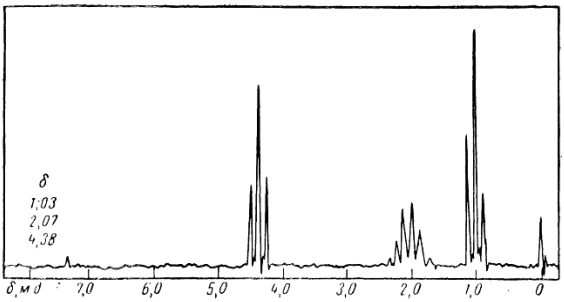



**Рисунок 49**

6. Соединение $C_4H_7ON$ не имеет максимумов поглощения в УФ-области. Его ИК– и ПМР-спектры представлены на рисунке 50 (жидкая пленка) и 51. Определите строение этого соединения.

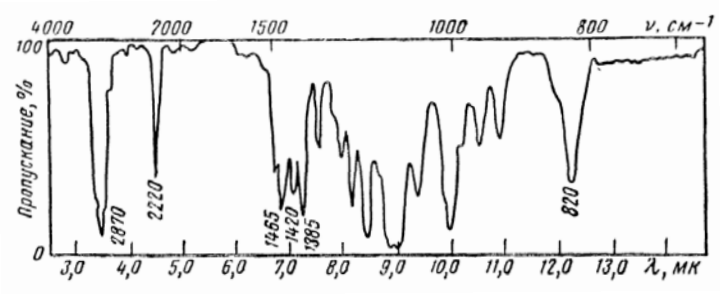



**Рисунок 50**

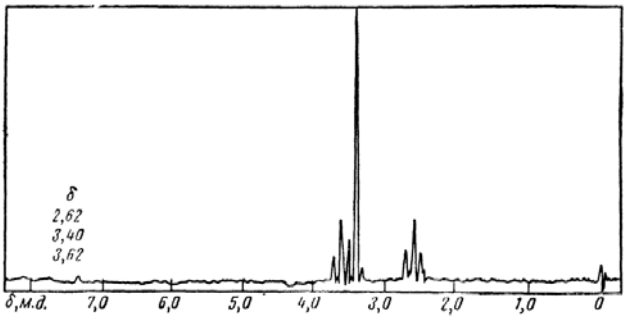



**Рисунок 51**

6. Определите структурную формулу соединения $C_8H_6$, спектры которого приведены на рисунках 52 (в растворе циклогексана), 53 (жидкая пленка) и 54.

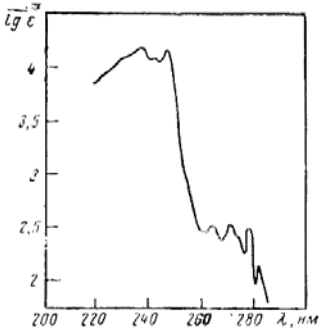



**Рисунок 52**

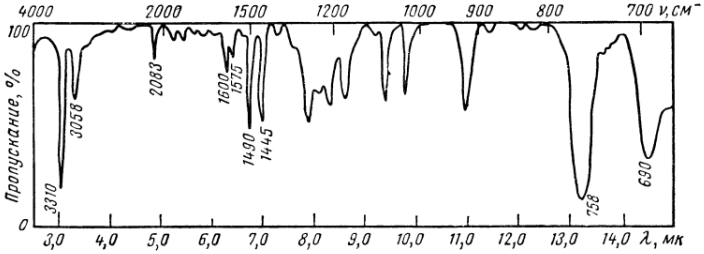



**Рисунок 53**

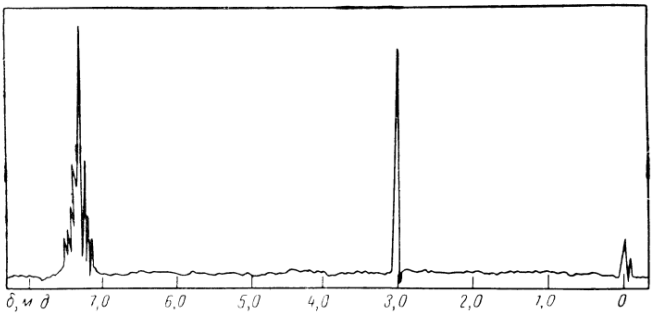



**Рисунок 54**

8. УФ-, ИК– и ПМР-спектры соединения $C_8H_{10}$ приведены на рисунках 55 (в растворе циклогексана), 56 (жидкая пленка) 57. Определите строение соединения.

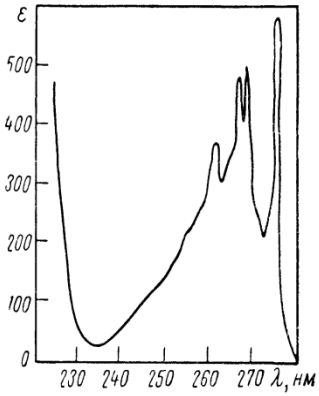



**Рисунок 55**

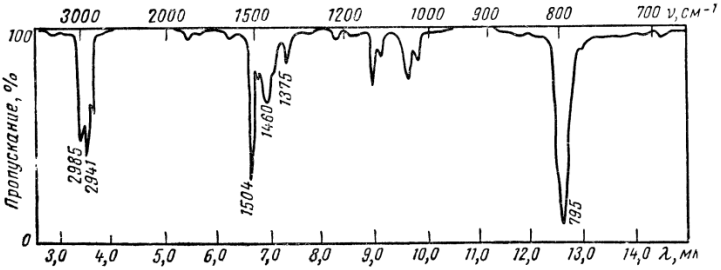



**Рисунок 56**

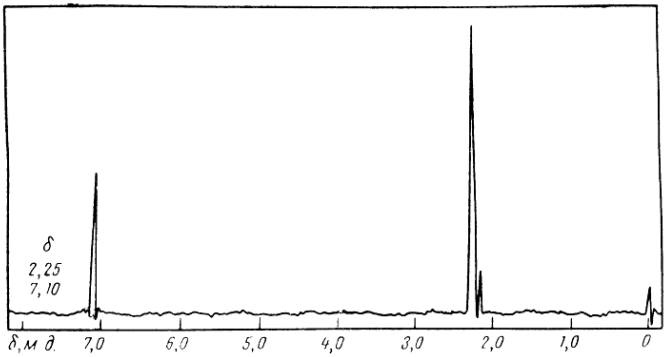



**Рисунок 57**

9. Соединение $C_4H_{12}O_6$ не поглощает в УФ-области выше 210 нм. Его ИК– и ПМР-спектры приведены на рисунках 58 и 59. Определите структуру этого соединения.

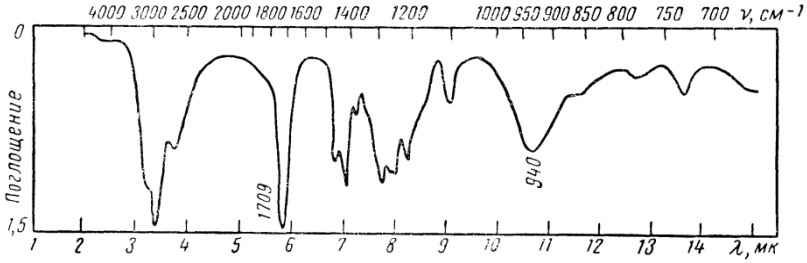



**Рисунок 58**

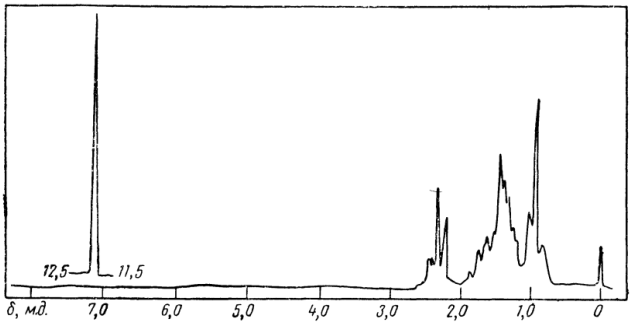



**Рисунок 59**

10. Соединение $C_4H_{13}O_6N$ прозрачно в УФ-области выше 210 нм. Его ИК– и ПМР-спектры приведены на рисунках 60 и 61. Определите структуру этого соединения.

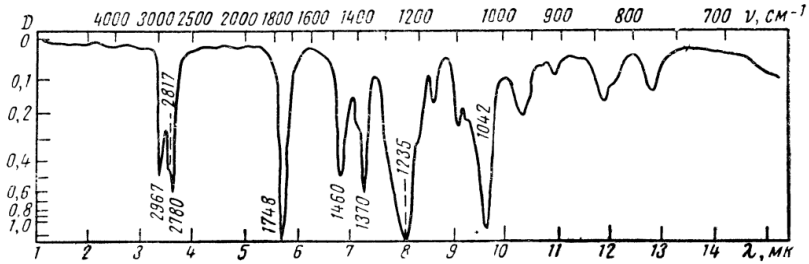



**Рисунок 60**

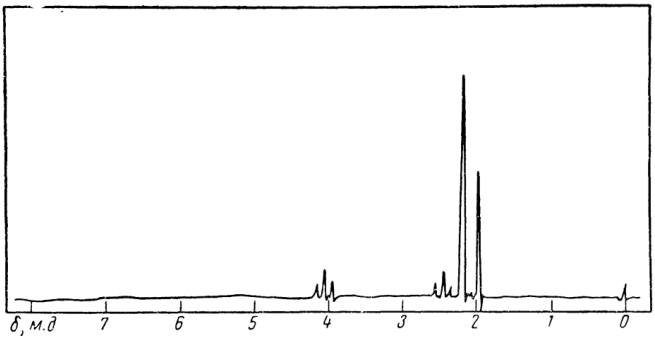



**Рисунок 61**

11. Определите строение соединения $C_5H_8O$, если известно, что оно прозрачно в ближнем ультрафиолете, а его ИК– и ПМР-спектры представлены на рисунках 62 и 63.

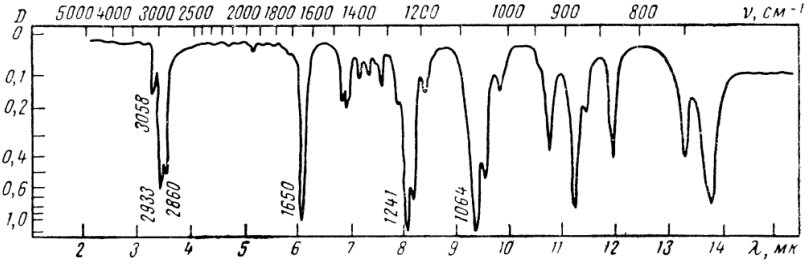



**Рисунок 62**

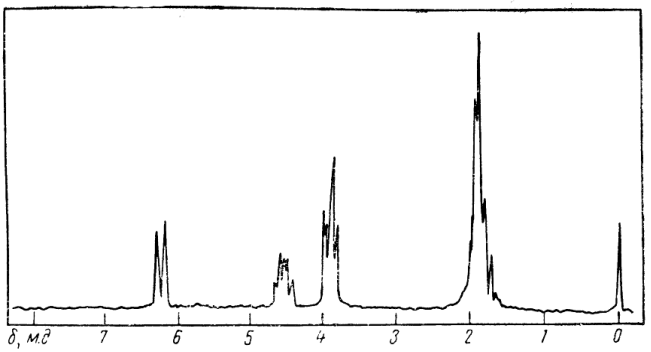



**Рисунок 63**

12. На рисунках 64, 65 (жидкая пленка) и 66 приведены УФ-, ИК- и ПМР-спектры соединения $C_8H_7OCl$. Определите его строение.

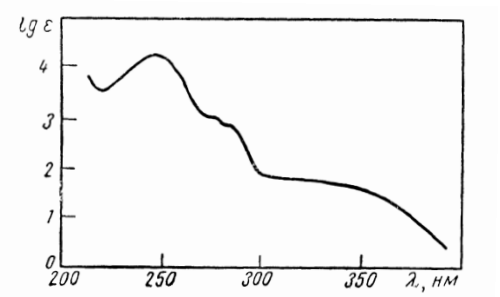



**Рисунок 64**

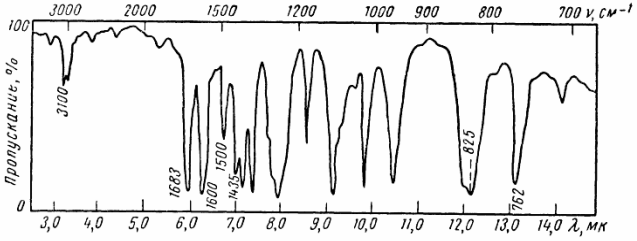



**Рисунок 65**

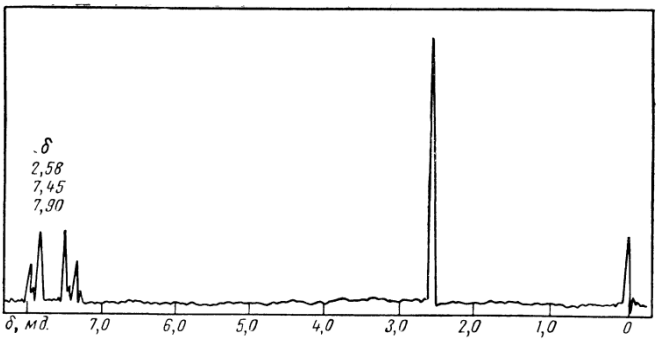



**Рисунок 66**

13. В УФ-спектре соединения $C_7H_5OCl$ имеют три полосы поглощения ($\lambda_{макс.}$=210 нм и $\lambda_{макс.}$=260 нм, $\lambda_{(плечо)}$=292 нм). Его ИК– и ПМР-спектры представлены на рисунках 67 и 68. Определите строение соединения.

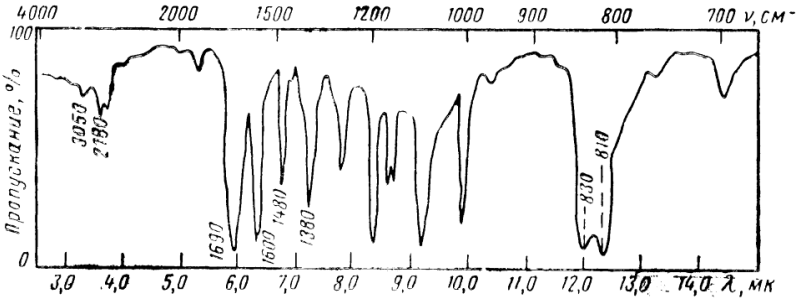



**Рисунок 67**

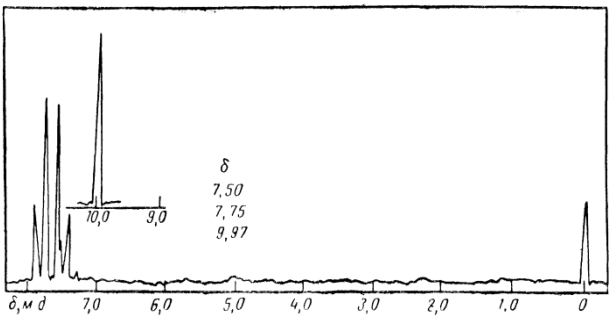



**Рисунок 68**

14 УФ-, ИК– и ПМР– спектры соединения $C_5H_{10}O_2$ даны на рисунках 69, 70 и 71. Определите его структуру.

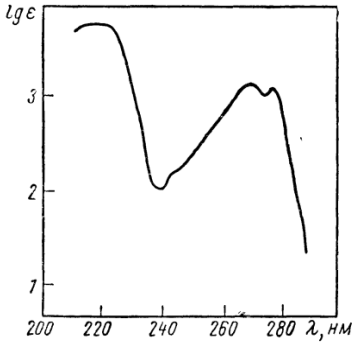



**Рисунок 69**

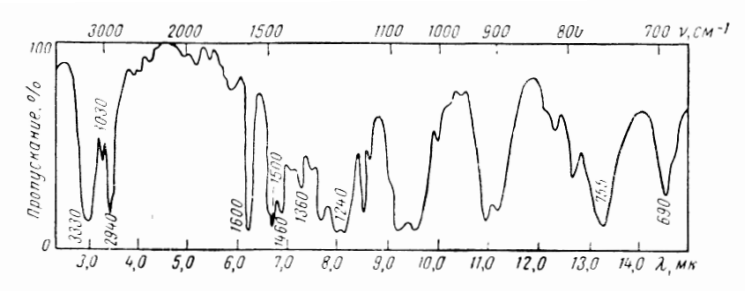



**Рисунок 70**

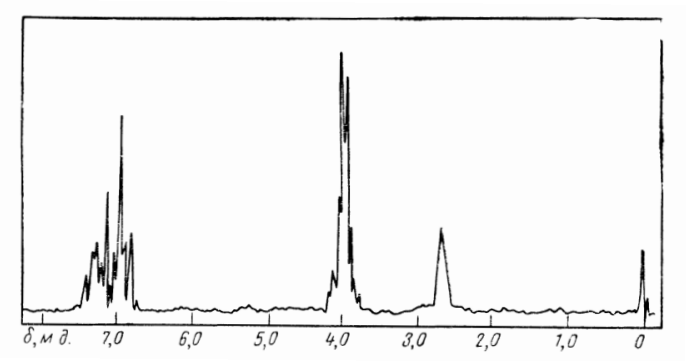
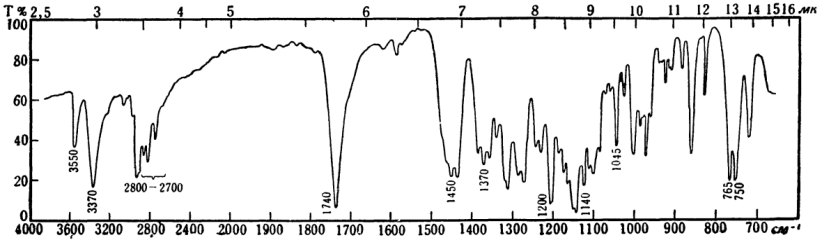



**Рисунок 71**

15. Проведите сопоставление полос поглощения со структурой соединения иохимбина в KBr.



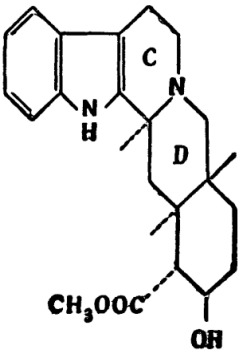




**Рисунок 72**

16. Определите структуру соединения $C_8H_8O$.

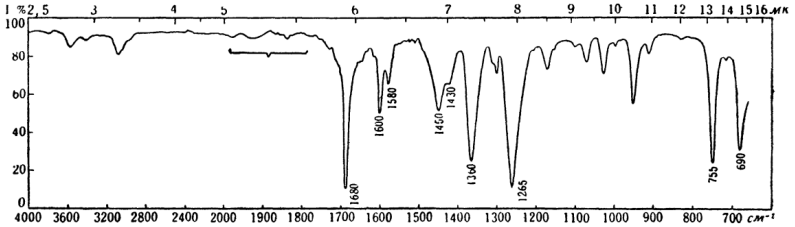



**Рисунок 73**

17. Определите структуру соединения $C_8H_6O_3$, т. пл. 37$^0$С.

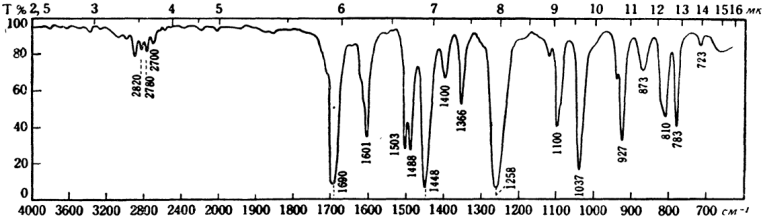



**Рисунок 74**

18. Определите структуру соединения $C_5H_8O_2$.

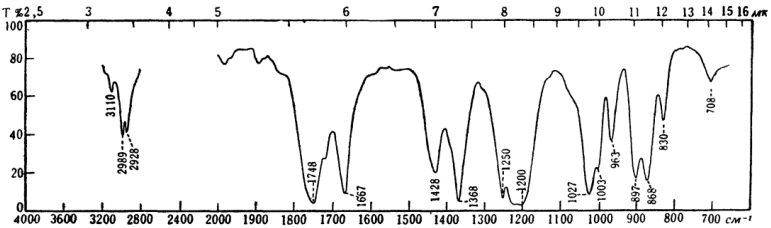



**Рисунок 75 (жидкая пленка)**

19. Летучая жидкость $C_5H_8O_2$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: пики (в $CCl_4$) при 8,1 (3Н), 7,95 (3Н) и 5,4 (2Н) м.д. Никаких других сигналов.

ИК: $\nu_{макс.}$ (пленка) 3100 оч. сл., 3000-2900 сл., 1760 оч. сл., 1675 с., 1430 ср., 1375 с., 1200 оч. сл., 1025 с., 970 сл., 900 ср. и 875 ср. см$^{-1}$.

УФ: только конец поглощения (в циклогексане).

Установите структуру данного соединения.

20. Вещество состава $C_{11}H_{12}O$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: одиночный пик при 9,13 м.д. (6Н), область общего поглощения 8,8-8,1 м.д. (~ 13Н) и неразрешенный широкий сигнал при 7 м.д. (1Н). Никаких других сигналов.

ИК: (разбавленный раствор $CCl_4$) одиночный пик при 3643 $см^{-1}$, никаких других пиков выше 3000 $см^{1}$ и никакого заметного поглощения между 1800 и 1600 $см^{-1}$.

УФ: поглощения нет.

Установите структуру данного соединения.

21. Высоко симметричный углеводород $C_8H_8$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: сигналы (мультиплеты) при 7,7 (2Н) и 6,7 (6Н) м.д. Никаких других пиков.

ИК: важные сильные полосы при 3040, 2960, 1580 и 700 $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в этаноле) 208 и 239 ммк.

Углерод присоединяет 3 моля водорода при каталитическом восстановлении ($PtO_2$) и образует бензол и ацетилен при нагревании до $250^0$С.

22. Кетон (мол. вес. 134), содержащий необычно высокий процент (3%) енольной формы в жидком состоянии, имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: сигналы (синглеты) при 8,1, 6,6 и ~3 м.д. с соотношением интенсивностей 3:2:5. Никаких других пиков.

ИК: важные сильные полосы при ~3000 с., 2890 ср.с., 1720 с., 1600 с., 1500 с., 740 с. и 700 с. $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в этаноле) 260 и 285 ммк.

23. Соединение (мол. вес. 130) имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: синглет при 6,9 м.д. и мультиплет при ~2,5 м.д. с соотношением интенсивностей 1:5.

ИК: $\nu_{макс.}$ (твердое состояние) при 3195, 2067, 1640, 1595, 1583, 740 и 720 $см^{-1}$ (все сильные); $\nu_{макс.}$ (в гексане) 3306 с. $см^{-1}$, 2097 с. и 1668 с. $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в гексане) 213 и 260 ммк.

Объясните различия между данными ИК-спектров для твердого и жидкого состояния.

24. Жидкое вещество $C_7H_{16}O_3$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: триплет при 8,85 м.д. (9Н; при 40МГц разделение пиков составляет ~0,2 м.д.), квартет при 6,5 м.д. (6Н; разделение пиков составляет ~0,2 м.д.) и синглет при 5,0 м.д.(1Н). Никаких других сигналов.

ИК: $\nu_{макс.}$ (жидкость) при 2980 с., 2900 ср., 1500 ср., 1450 ср., и 1100 оч. с. шир. $см^{-1}$.

УФ: никакого поглощения.

25. Твердое вещество $C_8H_4N_2$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: одиночный пик при 2,15 м.д.

ИК: $\nu_{макс.}$ (таблетка) при ~ 3100 сл., 2240 с., 1600 сл., 1570 сл., 1495 ср., 1450 сл., 1300 сл., 1220 сл., 960 сл. И 770 с. $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в этаноле) 283 и 292 ммк.

26. Слезоточивая жидкость $C_4H_4Cl_2$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: одиночная, очень острая линия при 5,8 м.д. (в $CCl_4$).

ИК: $\nu_{макс.}$ (пленка) при ~ 2960 сл., 1430 ср., 1265 оч. с., 1165 и 710 оч. с. $см^{-1}$. Все пики очень острые.

УФ: только конец поглощения.

27. Кристаллический углеводород $C_{14}H_{12}$ имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: в $CDCl_3$ два синглета, один при 6,6 м.д. (8Н) и другой при 2,8 м.д. (4Н).

ИК: $\nu_{макс.}$ (таблетка) при 3050 сл., 2940 с., 2850 ср., 1850 сл., 1580 сл., 1500 сл., 1570 сл., 1430 ср., 1450 сл., 1210 сл., 1220 сл., 845 оч. сл. и 790 ср. $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в этаноле) 231, 295 ммк с некоторой тонкой структурой и 329 мкм.

28. Хлорсодержащая жидкость с молекулярным весом около 260 имеет следующие спектральные характеристики:

ЯМР: никаких протонных сигналов.

ИК: простой спектр, $\nu_{макс.}$ (жидкость) при 1610 сл., 1570 ср., 1170 ср., 980 с., 945 ср., 860 оч. с., 800 с. и 660 с. $см^{-1}$.

УФ: $\lambda_{макс.}$ (в циклогексане) 222 и 255 ммк.

29. Жидкость А при каталитическом гидрировании присоединяет 3 моля водорода, образуя низкоплавкое твердое вещество В с молекулярным весом 168. Характер поглощения веществ А и В следующий:

*Соединение А.*

ЯМР: два широких сигнала при 8,0 и 5,0 м.д. (соотношение интенсивностей 2:1).

ИК: $\nu_{макс.}$ (жидкость) при 3030 сл., 2920 с., 2850 с., 1450 с., 1200 сл., 1020 ср., 980 с. и 950 с. $см^{-1}$.

УФ: только конец поглощения.

*Соединение В.*

ЯМР: острый синглет при 8,7 м.д.

ИК: $\nu_{макс.}$ (в $CCl_4$) при 2940 с., 2870 ср., 1470 с., 1450 ср. см$^{-}$1 и (в $CS_2$) при 720 ср. см$^{-1}$.

УФ: поглощения нет.

30. Углеводород $C_{10}H_{14}$ при окислении перманганатом калия образует терефталевую кислоту. Данные спектра ПМР этого углеводорода (δ, м.д.): 1,2 (дублет); 2,3 (синглет); 2,8 (септет); 7,2 (синглет); соотношение интегральных интенсивностей 6:3:1:4. Определите его строение.

31. В спектре ПМР соединения $C_{21}H_{10}O$ обнаружены три сигнала (δ, м.д.): 1,15 (триплет); 4,05 (квадруплет); 7,15 (синглет) с соотношением интенсивностей 3:2:15. Какова структура вещества?

32. Какие основные изменения произойдут в ИК-спектре циклопентанона после его обработки этиленгликолем в кислой среде?

33. УФ-спектры бутанона-2 и бутен-3-она-2 в интервале 220-350 нм имеют один максимум: при 270 нм – спектр А и при 315 нм – спектр Б. Какому веществу принадлежит каждый спектр?

34. Какие спектральные методы (ИК, УФ или ПМР) целесообразно использовать, чтобы различить следующие пары соединений: а) хлорбензол и *п*-бромтолуол; б) *п*-хлортолуол и бензилхлорид?

35. Какой спектральный метод (ИК или УФ) наиболее приемлем для различения следующих пар соединений: а) п-этилфенол и фенетол; б) *п*-метокситолуол и метилбензиловый эфир; в) *п*-этилфенол и β-фенилэтанол?

36. В какой области лежат полосы поглощения: а) карбоксильной группы; б) ароматической системы бензола; в) карбонильной группы альдегидов и кетонов в УФ– и ИК-спектрах?

37. Чем отличаются ИК-спектры ди– и триметиламина?

38. Функциональный анализ. Определение ОВМ и М.

## ЛИТЕРАТУРА

***Основная литература:***

1. Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Беланова Н.А. Физико-химические методы анализа органических соединений. – Воронеж, 2008. – 94 с.

2. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983. – 703 с.

3. Сиггиа С., Хана Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – С. 671.

4. Худяков В.З., Беляев А.В. Экспертное исследование полимерных пленок и липких лент на полимерной основе методом ИК-спектроскопии. – М., ЭКЦ МВД России, 1993.

5. Худяков В.З., Галяшин В.Н. Экспертное исследование синтетических клеящих материалов. Ч. I и II. – М., ЭКЦ МВД России, 1991.

6. Кэц Э. Количественный анализ хроматографическими методами. – М., 1990. – 320 с.

7. Кромптон Т. Анализ пластиков. – М., 1988.

8. Светосильные спектральные приборы //под ред. Тарасова К.И. – М., Наука. – 1988.

9. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л., 1986.

10. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. – М.,1985. – 232 с.

11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М., 1982.

***Дополнительная литература:***

1. Дехант И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М., 1976.

2. Р. Дж. Белл Введение в фурье-спектроскопию. – М., Мир, 1975.

3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК– и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

4. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М., 1967. – 279 с.

5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М., 1965. – 216 с.

Учебное издание

Мамутова Алуа Асабаевна
Литвиненко Юлия Алексеевна

# МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие для студентов специальностей
«Химическая технология органических веществ» и «Химия»

Редактор *З.Усенова*
Компьютерная верстка *Т.Е. Сапарова*
Дизайн обложки: *Р.Е. Скаков*

**ИБ № 7072**

Подписано в печать 31.01.14. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 9,875 п.л. Тираж 150 экз. Заказ № 137.
Издательство «Қазақ университеті» Казахского национального
университета им. аль-Фараби. 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.
Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».