

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Сыктывкарский лесной институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный лесотехнический
университет имени С. М. Кирова»**

**Кафедра целлюлозно-бумажного производства,
лесохимии и промышленной экологии**

Э. И. Фёдорова

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Утверждено учебно-методическим советом Сыктывкарского лесного института в качестве учебного пособия по дисциплинам «Инструментальные методы анализа органических соединений», «Спектроскопическая идентификация органических соединений» для студентов направления бакалавриата 240100 «Химическая технология» и специальности 240406 «Технология химической переработки древесины» всех форм обучения

Самостоятельное учебное электронное издание

**Сыктывкар
СЛИ
2013**

УДК 54(075)
ББК 24
Ф33

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Сыктывкарского лесного института

Ответственный редактор:
В. А. Дёмин, доктор химических наук, профессор

Фёдорова, Э. И.
Ф33 Инструментальные методы анализа органических соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие : самост. учеб. электрон. изд. / Э. И. Фёдорова ; Сыкт. лесн. ин-т. – Электрон. дан. – Сыктывкар : СЛИ, 2013. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>. – Загл. с экрана.

В учебном электронном издании представлены теоретические основы спектроскопических методов исследования органических соединений: масс-спектропии, ЯМР-спектропии, УФ- и ИК-спектропии; рассмотрены устройства и принцип работы масс-спектрометра, УФ- и ИК-спектрофотометров. Основное внимание уделено правилам расшифровки масс-спектров, спектрам ядерного магнитного резонанса и применению УФ- и ИК-спектропии в идентификации органических соединений, для закрепления этой информации в каждом разделе предусмотрено тестирование

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 240100 «Химическая технология» и специальности 240406 «Технология химической переработки древесины» всех форм обучения.

УДК 54(075)
ББК 24

Темплан 2013 г. Изд. № 201.

Самостоятельное учебное электронное издание

ФЕДОРОВА Эльвира Ильинична, кандидат химических наук, профессор

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Электронный формат – pdf. Объем 4,5 уч.-изд. л.
Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СЛИ), 167982, г. Сыктывкар, ул. Ленина, 39, institut@sfi.komi.com, www.sli.komi.com

Редакционно-издательский отдел СЛИ. Заказ № 8

© Фёдорова Э. И., 2013
© СЛИ, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	5
<i>Тестирование (с конструированием ответа)</i>	8
2. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ.....	9
2.1. Физические основы метода масс-спектропии	9
2.2. Методы ионизации, разделения и регистрация ионов.....	9
2.3. Устройство и принцип работы масс-спектрометра	12
2.4. Основные правила фрагментации органических соединений	12
2.4.1. Подходы к интерпретации масс-спектров	12
2.4.2. Правила расшифровки масс-спектров.....	15
2.5. Установление строения органических соединений: метод функциональных групп, метод характеристических значений m/z	19
<i>Тестирование</i>	24
3. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	27
3.1. Спектр ядерного магнитного резонанса	27
3.2. Число сигналов. Эквивалентные и неэквивалентные протоны	29
3.3. Положения сигналов. Химические сдвиги	31
3.4. Площадь пика и определение числа протонов	32
3.5. Расщепление сигналов и спин-спиновое взаимодействие	34
3.6. Константы взаимодействия	35
<i>Тестирование (с конструированием ответа)</i>	36
4. УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ	38
4.1. Физические основы метода: электронные состояния молекул, классификация электронных переходов в молекулах	38
4.2. Принцип работы УФ-спектрофотометра	40
4.3. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул	42
4.3.1. Хромофоры и ауксохромы, сопряжение хромофоров.....	42
4.3.2. Классификация полос поглощения в электронных спектрах	44
4.4. УФ-спектроскопия как метод идентификации органических соединений	46
<i>Тестирование</i>	47
5. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ	49
5.1 Физические основы ИК-спектропии.....	49
5.2. Принципы работы ИК-спектрофотометра.....	51
5.3. ИК-спектроскопия и их роль в идентификации органических соединений	54
<i>Тестирование</i>	64
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	69

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в методах функционального анализа органических соединений произошли важные изменения, связанные с широким развитием и внедрением в эту важную область инструментальных методов. В результате методы функционального анализа стали, во-первых, более надежными, поскольку повысилась их специфичность и информативность, и, во-вторых, более экспрессными, так как существенно уменьшились продолжительность и трудоемкость их проведения.

Одной из важнейших задач данного учебного пособия является рассмотрение основных правил идентификации органических соединений, поскольку при выполнении лабораторных работ исследовательского характера, курсовых работ и дипломных проектов студент должен аргументировано доказать структуру выделенного из природных объектов соединения или синтезированного путем модификации этих объектов. При этом молекулу сложного органического соединения он должен рассматривать не как сумму практически независимых функциональных групп, а учитывать взаимное влияние функциональных групп, которое может вызвать «неожиданное» изменение свойств этих групп, а также отклонение наблюдаемых свойств от теоретически ожидаемых свойств.

Особые трудности представляет анализ проб неизвестного состава. К наиболее эффективным методам при установлении идентичности органических соединений, в том числе компонентов сложных смесей, относятся масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия, которые бурно развиваются в последнее время. Многочисленные новые применения масс-спектрометрии обусловлены развитием методов «мягкой» ионизации, прежде всего, электрораспыления, тандемной (кратной) масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии.

Расширяется практика использования спектроскопии ЯМР для решения химических проблем. Для лучшего освоения материала студентами приведено решение методом ЯМР типичных задач органической химии. Имеются задачи для самостоятельного решения, которые позволят студенту овладеть методом ЯМР даже в том случае, если он не имеет возможности пользоваться спектрометром. Наблюдение за изменениями в спектральных параметрах электронных спектров позволяет устанавливать и изменения в структуре органических соединений, что особенно важно при прогнозировании свойств органических соединений на основе электронной теории передачи взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений.

1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Видимый свет, радиоволны, мягкое инфракрасное (тепловое) и жесткое рентгеновское излучение, γ -лучи – все это электромагнитные волны. *Электромагнитная волна* – это процесс распространения электромагнитного поля в пространстве. Она представляет собой процесс последовательного, взаимосвязанного изменения векторов напряженности электрического и магнитного полей, направленных перпендикулярно лучу распространения волны, при котором изменение электрического поля вызывает изменения магнитного поля, которое, в свою очередь, вызывает изменения электрического поля.

Напряженность электрического поля (E) – отношение силы действующей на неподвижный заряд, помещенный в данную точку поля, к величине этого заряда.

Напряженность магнитного поля (H) – разность вектора магнитной индукции, являющейся силовой характеристикой действия поля на заряженные частицы, и вектора намагниченности (векторная величина, характеризующая магнитное состояние физического тела). Соответственно, квант электромагнитного потока излучения (фотон) состоит из кванта электрического потока и кванта магнитного потока и образуется благодаря взаимной связи переменных электрических и магнитных полей, как следствие проявления единого целого: электромагнитного поля. Любая электромагнитная волна характеризуется четырьмя параметрами: направлением, длиной волны (λ), амплитудой и начальной фазой (φ) (рис. 1.1). Отнесение электромагнитной волны к тому или иному виду излучения (γ -лучи, УФ-излучение, видимый свет, инфракрасное излучение, радиоволны и т. д.) определяется длиной волны λ .

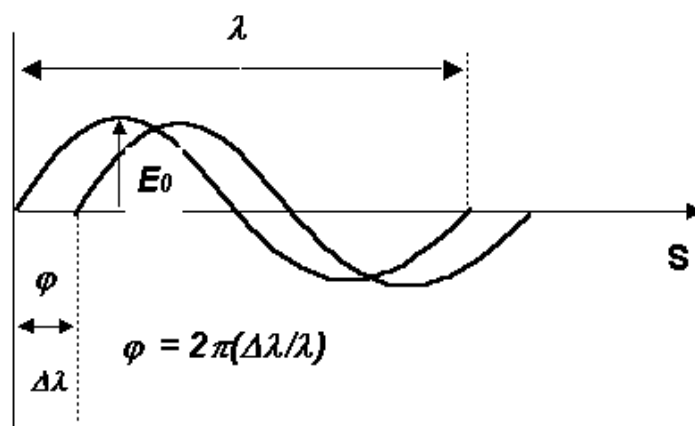


Рис. 1.1 Основные параметры электромагнитной волны

В табл. 1.1 представлен спектр электромагнитных излучений.

Методы спектроскопии можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы оптической атомной спектроскопии, которые основаны на изменении энергии валентных электронов свободных атомов. Методы второй группы основаны на возбуждении электронов внутренних оболочек под воз-

действием излучения более высокой энергии, которое находится в рентгеновской области спектра. В табл. 1.2 рассмотрены методы спектроскопии.

Таблица 1.1. Спектр электромагнитных излучений

ν , см ⁻¹	λ , см	Область	Изменения в энергетическом состоянии
10 ⁻³	10 ³	Радиоспектроскопия	Спины ядер и электронов
			Атомы в кристаллической решетке
10 ³	10 ⁻³	ИК-спектроскопия	Атомы в молекулах из-за колебаний
10 ⁵	10 ⁵	Спектроскопия в видимой области	Валентные электроны
10 ⁶	10 ⁻⁶	УФ-спектроскопия	
10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Масс-спектроскопия	Образование ионов и разрывы связей
10 ⁹	10 ⁻⁹	Рентгеноструктурный анализ	Электроны валентных оболочек
10 ¹⁰	10 ⁻¹⁰	Ядерные реакции под действием γ -излучения	Ядро

Таблица 1.2. Методы спектроскопии

Методы анализа	Диапазон спектра	Процесс	Способ	
			атомизации	возбуждения
Атомно-эмиссионный (АЭС)	Оптический	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	Высокотемпературный
Атомно-флуоресцентный (АФС)	Оптический	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	УФ – видимое излучение
Атомно-абсорбционный (ААС)	Оптический	Абсорбция фотонов	Высокотемпературный	Не требуется
Рентгено-эмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Не требуется	Поток электронов
Рентгено-флуоресцентный (РФЛА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Не требуется	Рентгеновское излучение
Атомно-абсорбционный (РАА)	Рентгеновский	Абсорбция фотонов	Не требуется	Не требуется
Рентгено-фотоэлектрический (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	Эмиссия электронов	Не требуется	Электромагнитное излучение (рентгеновское)
Оже-электронный (ОЭС)		Эмиссия электронов	Не требуется	Поток электронов

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, т. е. для ядер с ненулевым спином.

Соотношение между поглощением и частотой излучения часто служит характеристикой химических соединений.

Связи между параметрами:

- волновое число (см⁻¹):

$$\nu = 1/\lambda,$$

где ν – частота, Гц; λ – длина волны;
- энергия 1 моля фотонов:

$$E = N_a h \nu,$$

где E – энергия, кДж/моль; N_a – число Авогадро; h – постоянная Планка ($6,26 \times 10^{-34}$ Дж/моль); ν – частота, Гц.

Электромагнитное излучение поглощается веществами избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых (h) равна энергии возбуждения частицы.

Графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн называется *спектром поглощения*. Способы представления спектра различны в зависимости от величин, откладываемых по осям координат. Количество поглощенной световой энергии выражают величинами T , A , ε . Выбор той или иной величины определяется областью спектра, величиной поглощения, задачами исследования и т. п. В видимой и УФ-областях спектра обычно используют координаты $A = f(\varepsilon)$ или $\lg A = f(\varepsilon)$; в ИК-спектроскопии предпочитают представлять спектры в координатах $T = f(\nu)$.

Основные характеристики спектра. Участок спектра, на котором наблюдается интенсивное поглощение излучения, называют *полосой поглощения*. Наибольший интерес для анализа представляют следующие характеристики спектра:

- число максимумов (полос поглощения);
- положение полос поглощения по шкале длин волн;
- высота максимума (значение молярного коэффициента в максимуме поглощения);
- интенсивность полосы поглощения, ширина и форма полосы.

Ширину полосы поглощения принято характеризовать величиной δ – полушириной полосы поглощения; ее измеряют при $\varepsilon = \varepsilon_{1/2 \max}$.

Типы спектров поглощения. Молекулярная абсорбционная спектроскопия наблюдает изменения энергетического состояния молекул при поглощении излучения. Из возможных видов движения молекулы следует отметить:

- вращения частицы как целого;
- колебания ядер;
- возбуждения электронов.

Вращательные спектры наблюдают методом инфракрасной спектроскопии и их применяют главным образом для исследования строения молекул в аналитической химии. Спектры, соответствующие колебательным переходам, наблюдают также в инфракрасной области. Количество возможных колебаний зависит от числа атомов в молекуле, число наблюдаемых колебаний обусловлено симметрией молекул.

Интенсивность поглощения отражает значение молярного коэффициента в максимуме поглощения $\varepsilon - \max$. Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов около 60 кДж/моль. Дальней-

шее увеличение энергии излучения (видимое и ультрафиолетовое) приводит к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, соответствующих электронным переходам между различными энергетическими уровнями в молекуле.

Тестирование (с конструированием ответа)

1. В УФ-спектроскопии изменения в энергетическом состоянии затрагивают ...
2. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии внешнего магнитного поля ...
3. Электромагнитная волна характеризуется параметрами ...
4. Вращательные и колебательные переходы наблюдаются в ... области спектра.
5. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна ...
6. Спектром поглощения называется ...
7. При атомно-эмиссионном анализе атомизация происходит при ...
8. Разрыв связей и ионизация характерна для ... спектроскопии.
9. Формула ... определяет взаимосвязь между волновым числом и длиной волны
10. Методы второй группы основаны на возбуждении электронов ... под воздействием излучения более высокой энергии, которое находится в рентгеновской области спектра.

2. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

2.1. Физические основы метода масс-спектрологии

Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении массы заряженных частиц материи, который используется для анализа вещества.

Существенное отличие масс-спектрологии 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. Современные масс спектрометры способны фрагментировать детектируемые ионы и определять массу полученных фрагментов, вернее соотношение массы к заряду. Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле.

Таким образом, *масс-спектр* – это просто рассортировка заряженных частиц по отношениям массы к заряду. Так как большинство небольших органических молекул при ионизации приобретает только один заряд, то для упрощения говорят о разделении веществ по массе. Важным исключением из этого правила являются белки, нуклеиновые кислоты и другие полимеры, которые способны приобретать множественные заряды.

Масс-спектрология позволяет получать данные о структуре вещества.

2.2. Методы ионизации, разделения и регистрация ионов

Для получения масс-спектра надо:

- провести процесс ионизации (превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое вещество, в заряженные частицы – ионы);
- осуществить перевод ионов в газовую фазу в вакуумной части масс спектрометра, при этом глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, а при его отсутствии, ионы рассеются и рекомбинируют (превращаются обратно в незаряженные частицы);

Условно способы ионизации органических веществ можно классифицируются по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией. Некоторые способы ионизации в масс-спектрологии представлены в табл. 2.1.

При облучении молекул фотонами происходит «мягкая» ионизация молекул (рис. 2.1). Пример фотоионизации при атмосферном давлении представлен на рис. 2.2.

Очень многие органические вещества невозможно испарить без разложения, то есть перевести в газовую фазу. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Но среди таких веществ почти все, что составляет живую ткань (белки, ДНК и т. д.), – физиологически активные вещества, полимеры, т. е. все то, что сегодня представляет особый интерес. Разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Сегодня применяется

ионизация распылением в электрическом поле, воздействие импульсами лазерного излучения на матрицу с анализируемым веществом и др. Роль анализатора – разделение заряженных ионов по времени пролета в масс-спектрометре.

Таблица 2.1. Некоторые способы ионизации в масс-спектрометрии

Название	Источник ионизации	Процесс
1. Ионизация электронным ударом	Электроны (электроны с энергией в диапазоне 50–100 эВ)	$M + e = M^{+•} + 2e$
2. Фотоионизация	Фотоны (ультрафиолетовое излучение с длинами волн в интервале 80–120 нм составляет 7–15 эВ)	$M + h\nu = M^{+} + e$
3. Химическая ионизация	Столкновение газа-реактанта с исследуемой молекулой (может протекать реакция с образованием новой заряженной частицы)	$CH_4 + e = CH_3^{+} + 2e + H^{\bullet}$
4. Электрическое поле	Под действием сильного неоднородного поля происходит туннельный переход электрона от молекулы к аноду, а образующийся ион-радикал выталкивается этим полем	$M = M^{+} + e$

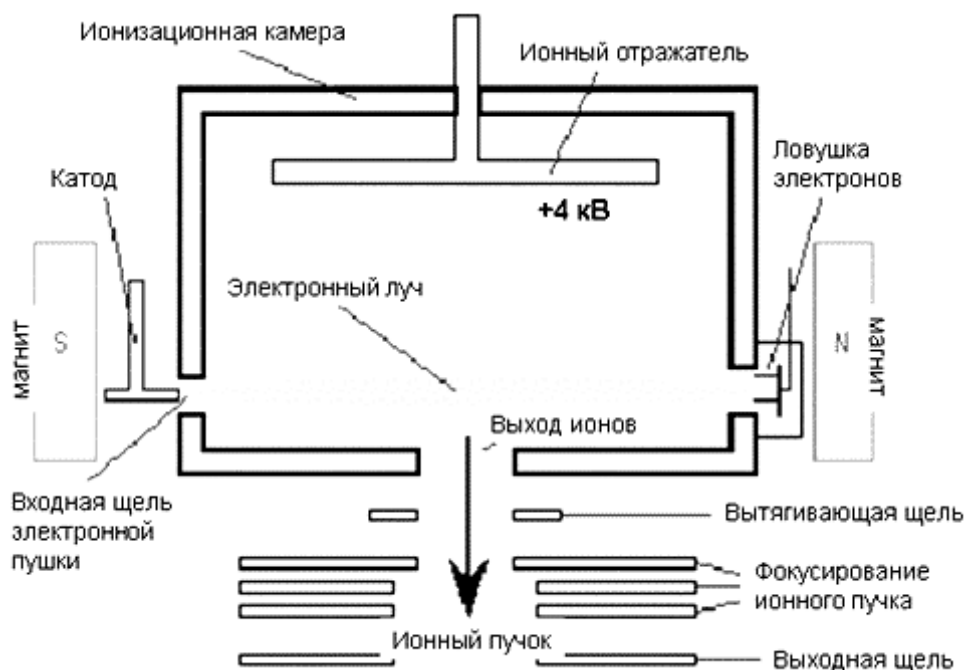


Рис. 2.1. Схема ионизации электронным ударом

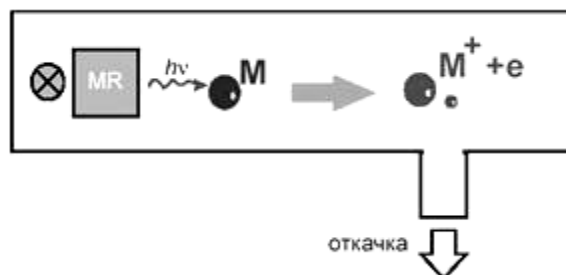


Рис. 2.2. Фотоионизация

Исторически первым масс-анализатором был магнит. Согласно физическим законам, траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц. Существуют различные геометрии магнитных масс-анализаторов, в которых измеряется либо радиус кривизны, либо магнитное поле. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионизации.

Несмотря на значительные преимущества современных перед остальными (высокое разрешение, высокая точность измерений и большой рабочий диапазон масс), они обладают двумя основными «недостатками» – эти приборы большие как по размерам, так и по стоимости.

Магнитный масс-анализатор – это устройство для пространственного и временного разделения ионов с различными значениями отношения массы к заряду, использующий для разделения магнитное поле.

В масс-анализаторах (рис. 2.3) частицы, разгоняясь электрическим полем и приобретая достаточную кинетическую энергию, попадают в бесполевое пространство. При входе частицы имеют одинаковую кинетическую энергию, но в зависимости от массы ионы будут двигаться с разными скоростями. Соответственно, детектор на выходе будет фиксировать время пролета каждой частицы, ведь оно у всех будет разным. Исходя из этого, можно сосчитать массу частиц. Преимуществом таких анализаторов является возможность измерять массы достаточно больших молекул.

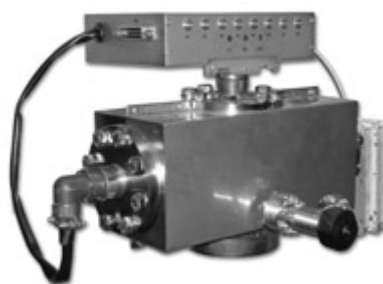


Рис. 2.3. Время-полетный анализатор

В анализаторе, представленном на рис. 2.4, ионы образуются в ионном источнике и очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» в виде «ионного пакета» через сетку в анализатор, представляющий собой эквипотенциальное пространство. В процессе дрейфа к коллектору исходный пакет «раслаивается» на несколько пакетов, каждый из которых состоит из ионов с одинаковыми m/e (отношение массы к электрону). Пакет ионов с массами m_1 и m_2 (черные и белые кружки) движется в дрейфовом пространстве анализатора так, что тяжелые ионы (m_1) отстают.

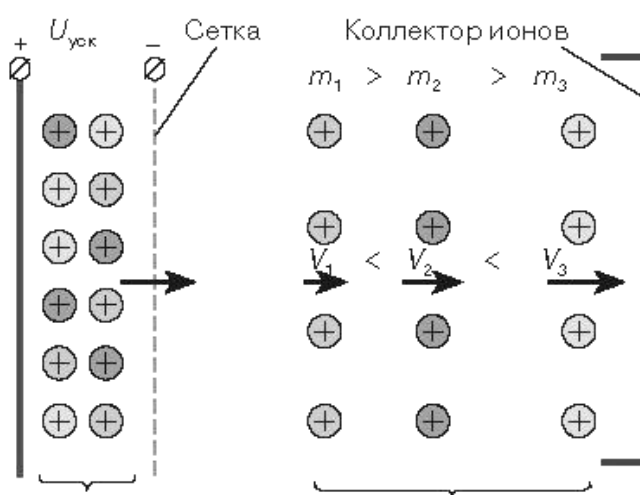


Рис. 2.4. Движение частиц в анализаторе

Роль *детектора* – фиксирование сигнал ионов.

2.3. Устройство и принцип работы масс-спектрометра

Масс-спектрометры представляют собой вакуумные приборы, определяющие массы атомов (молекул). Аппараты используют физические законы движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях для получения масс-спектра. На рис. 2.5 представлена схема масс-спектрометра.



Рис. 2.5. Схема масс-спектрометра

Масс-спектрометр включает:

1. Устройство для подготовки исследуемого вещества.
2. Ионный источник, где это вещество частично ионизуется и происходит формирование ионного пучка.
3. Масс-анализатор, в котором происходит разделение ионов по массам.
4. Приемник ионов, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется.

В регистрирующее устройство, помимо информации о количестве ионов (ионный ток), из анализатора поступает также информация о массе ионов.

Масс-спектрометр соединяют с ЭВМ.

2.4. Основные правила фрагментации органических соединений

2.4.1. Подходы к интерпретации масс-спектров

Масс-спектр в графической форме обычно представляют в координатах: по оси абсцисс – величина отношения m/e ; по оси ординат – относительная интенсивность соответствующего ионного тока, которую получают в результате процедуры нормализации исходного спектра.

Нормализация может проводиться тремя способами:

- интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от интенсивности максимального по высоте пика (наиболее распространенный способ);
- интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от интенсивности пика первичного молекулярного иона (молекулярного пика). Этот способ неприменим для тех веществ, у которых такие пики отсутствуют или малы;
- интенсивности всех линий спектра выражают в процентах от величины суммарного ионного тока.

В современных приборах обработка и нормализация масс-спектров производятся автоматически с помощью ЭВМ.

Фрагментация молекулярного иона может идти в разных направлениях, обусловленных строением молекулы и методом ионизации. Процесс ионизации не является простым удалением электрона у одной из связей (точнее молекулярной орбитали). С ростом энергии ионизирующих агентов вначале рвутся самые слабые связи, а при больших энергиях возрастают вероятности разрыва более прочных связей, и появляются всевозможные осколочные ионы.

Ионизация и распад молекулы на ряд фрагментов (осколков) представлен на рис. 2.6 на примере изопентана. Наиболее интенсивный пик $C_4H_9^+$ называется основным, и его интенсивность принимают за 100%. Интенсивность остальных пиков выражается относительно этого пика.

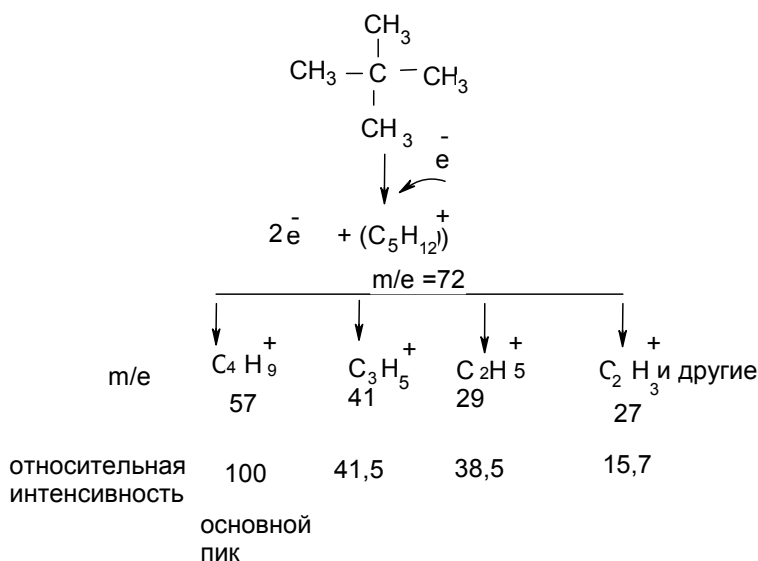


Рис. 2.6. Относительная интенсивность для пиков изопентана

Данные масс-спектрального анализа выражают в виде графика или таблицы, в которых указаны относительные интенсивности сигналов для различных величин m/e и такая таблица называется *масс-спектром*.

Способ образования молекулярного иона (родоначального иона) M^+ показан в табл. 2.1 (ионизация электронным ударом), однако часто это не основной пик и его интенсивность мала, например, в масс-спектрах *n*-октана и 2,2,4-триметилпентана. Связи С–С легко разрываются по месту разветвления, осколочные ионы более стабильны (вторичный и третичный). А основные пики с

высокой интенсивностью для н-октана и 2,2,4-триметилпентана соответствует отношению m/e 43 и 57 соответственно.

Пример соединения, показывающего в масс-спектре молекулярный ион. Наиболее интенсивный пик m/e для бензола соответствующий молекулярному иону рассмотрен (рис. 2.7), который принимается за 100 % $C_6H_6^+$.

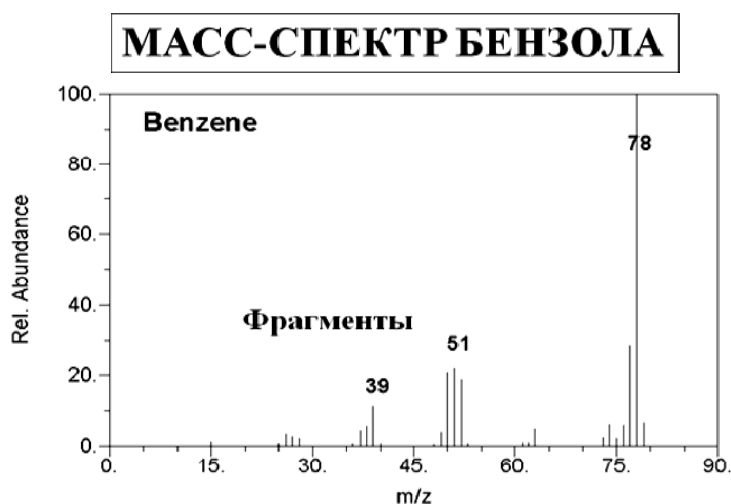
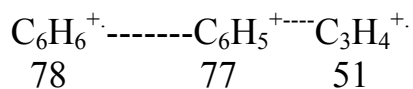


Рис. 2.7. Масс-спектр бензола

Информация о молекулярном ионе:

- дает представление о массе молекулы, в случае измерения точной массы или анализа интенсивности изотопных линий – о брутто-формуле молекулы;
- имеет самую большую массу (m/z) в спектре;
- должен быть нечетноэлектронным (M^{+});
- быть способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;
- включать все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам.

Количественной характеристикой осколочных ионов является их потенциал появления (ПП), т. е. минимальная энергия ионизирующего агента, которой достаточно для образования соответствующего осколочного иона. ПП, измеряемый в электрон-вольтах, превышает потенциал ионизации на величину энергии диссоциации разрываемой связи. Наличие осколочных ионов, наряду с молекулярными и другими ионами, делает масс-спектр характеристичным для данного вещества. Виды осколочных ионов, их относительные интенсивности приводятся в специальных каталогах или атласах масс-спектров, которые используются для идентификации анализируемых веществ. Поэтому для предсказания масс-спектров неизученных веществ используют качественные полуэм-

пирические представления о направлениях фрагментации, основанные на принципах сохранения структуры молекулы при ее ионизации и минимума структурных изменений в результате простого разрыва связей при фрагментации. Это означает, что фрагментация может сопровождаться разрывом одних и образованием других связей. Особенно часто наблюдаются перегруппировки с миграцией атома водорода. Классическим примером перегруппировочного иона является ион тропилия, образующийся в процессе (рис. 2.8).

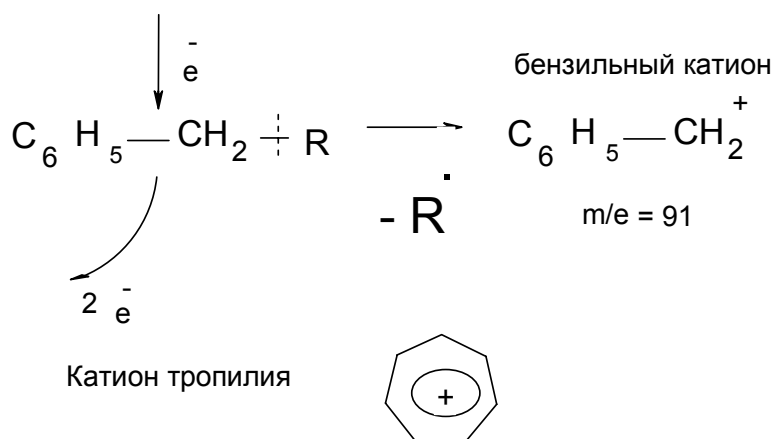


Рис. 2.8. Катион тропилия

Как следует из рис. 2.8, масс-спектр алкилбензолов имеют характерный пик $m/e = 91$. Но это не бензильный карбониевый катион, а еще более устойчивый катион тропилия C_7H_7^+ .

2.4.2. Правила расшифровки масс-спектров

Расшифровку масс-спектров начинают с установления пика первичного молекулярного иона, который находится в области наибольших массовых чисел (тяжелее его могут быть только изотопные ионы и продукты ион-молекулярных реакций). Нередко, однако, из-за малого времени жизни молекулярный ион в спектре отсутствует, и наблюдаемый ион с максимальной массой может оказаться осколочным. Так, у многих органических соединений очень интенсивны пики ионов, соответствующие отрыву от молекулярного иона от одного до четырех атомов водорода. В таких сомнительных случаях имеет смысл запись масс-спектра при пониженных энергиях ионизирующих электронов, когда относительная интенсивность пика молекулярного иона повышается, а пиков осколочных ионов – резко уменьшается. Можно использовать также более мягкие методы химической и полевой ионизации. Эти методы часто обеспечивают появление интенсивных молекулярных пиков, когда в условиях электронного удара получают неопределенные результаты (рис. 2.7).

Имеет смысл особо подчеркнуть ту особенность масс-спектрометрии, что вид спектра определяется не только структурой анализируемого соединения, но и применяемым способом ионизации. Следует отметить, что чем «мягче» при-

меняемый способ ионизации, тем устойчивее образующийся первичный молекулярный ион (тем больше его интенсивность в спектре) и тем меньше образуется из него осколочных ионов.

Если при более «мягкой» ионизации соотношение интенсивностей пиков самых тяжелых ионов не меняется, их следует считать изотопными разновидностями молекулярного иона. Масс-спектр одного и того же соединения при различных способах ионизации (табл. 2.1) будет иметь различный вид. Например, первичный молекулярный ион имеет $m/e = 247$, а наименьшая интенсивность его наблюдается при ионизации электронным ударом, в сравнении с фотоионизацией и химической ионизацией.

Если соединение дает малоинтенсивный пик молекулярного иона, то иногда молекулярную массу его находят косвенно, записывая, например, масс-спектры не кислот, а их эфиров. Полезно также исследовать разности масс между пиками самых тяжелых ионов.

Ионизации с электронным ударом. Электроны колеблются внутри ионизационной камеры, пока не столкнутся с частицами анализируемого вещества. При удалении одного электрона из молекулы образуется молекулярный (первичный молекулярный) ион $M^{+\bullet}$, где точка означает, что этот ион является катион – радикалом. Молекулярный ион устойчив, если перераспределение энергии не приводит к диссоциации по какой-либо связи. В противном случае происходит распад (фрагментация) иона. Их масса равна массе ионизируемой молекулы, за вычетом массы одного электрона.

Повышают устойчивость иона $M^{+\bullet}$ группы C_6H_5- , CH_3O- , $(CH_3)_2N-$ группы и т. п. Снижают его стабильность такие группы и атомы, как NO_2 , $O-N=O$, ONO_2 , Cl , Br , I . Увеличение температуры образца перед ионизацией (например, для алифатических углеводородов) заметно снижает интенсивность пика молекулярного иона, но для ароматических соединений этот эффект мал. Снижение энергии ионизирующих агентов приводит к уменьшению диссоциации молекулярных ионов, и их доля в общем ионном токе сильно возрастает. Фрагментация молекулярного иона может идти в разных направлениях, обусловленных строением молекулы и методом ионизации. Причиной низкой интенсивности пика $M^{+\bullet}$ является тот факт, что в природе большинства элементов в виде нескольких изотопов и обычно преимущественно преобладает наиболее легкий из них. Более тяжелые изотопы встречаются в меньшем количестве. Изотопный состав некоторых элементов представлен в табл. 2.2.

Молекулярную массу вычисляют как сумму средних атомных весов элементов с учетом присутствия всех тяжелых изотопов. Однако при определении молекулярно массы по данным масс-спектра пик $M^{+\bullet}$ отвечает молекулам, содержащим только наиболее распространенные изотопы каждого элемента.

В масс-спектрах часто присутствует серия пиков фрагментных ионов, различающихся на гомологическую разность (CH_2) , т. е. 14 а. е. м. Гомологические серии ионов характерны для каждого класса органических веществ, а потому они несут важную информацию о структуре исследуемого вещества (табл. 2.3).

Таблица 2.2. Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)			Тип элемента
H	¹ H (99,99)	² H (99,99)		A
C	¹² C (98,9)	¹³ C (1,1)		A+1
N	¹⁴ C (99/64)	¹⁵ N (0,36)		A+1
O	¹⁶ O (99/8)		¹⁸ O (0,04)	A+2
F	¹⁹ F (100)			A
Si	²⁸ Si (92/18)	²⁹ Si (4,71)	³⁰ Si (3,12)	A+2
P	³¹ P (100)			A
S	³² S (95,0)	³³ S (0,76)	³⁴ S (4,2)	A+2
Cl	³⁵ Cl (75,8)		³⁷ Cl (24,2)	A+2

Таблица 2.3. Гомологические серии ионов некоторых классов органических соединений

Класс соединений	Формула	m/z
Алканы	C _n H _{2n} + 1	15, 29, 43, 57, 71, 85...
Алкены, нафтены	C _n H _{2n} - 1	27, 41, 55, 69, 83...
Алкины, диены	C _n H _{2n} - 3	25, 39, 53, 67, 81...
Спирты, простые эфиры	C _n H _{2n} + 1O	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	C _n H _{2n} - 1O	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	C _n H _{2n} - 1O ₂	45, 59, 73, 87? 101...
Амины	C _n H _{2n} + 2N	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Нитрилы	C _n H _{2n} - 2 N	40, 54, 68, 82, 96...
Алкилбензолы		38, 39, 50 - 52, 63 - 65, 75 - 78, 105, 119...

Отнесение интенсивностей пиков M, M+1 и M+2 зависит от элементного состава, от числа атомов данного элемента в молекуле и от естественного содержания более тяжелого изотопа этого элемента. Так, для углеводородов наиболее существенный вклад в изотопные пики дает изотоп ¹³C. Для метана интенсивность пика M+1 составит 1,1 % пика молекулярного иона, для углеводорода с четырнадцатью углеродными атомами вероятность включения изотопа ¹³C увеличивается, поэтому интенсивность M⁺¹ = 14 · 1,1 = 15,4 % молекулярного пика.

Для определения числа атомов углерода в молекуле по масс-спектру необходимо разделить интенсивность пика M+1 в процентах от M на 1,1. Например, в спектре наблюдается молекулярный ион, интенсивность пика M – 66,5 %, интенсивность M+1 составляет 2,29 %. Находим интенсивность пика M+1 по отношению к M в процентах:

$$\begin{aligned}
 &66,5 - 100 \% \\
 &2,29 - x \% \\
 &x = 3,44 \%
 \end{aligned}$$

Находим максимальное число атомов углерода: 3,44 : 1,11 = 3.

Необходимо учитывать, что в случае присутствия в молекуле нескольких атомов (A+2)-элементов в спектре могут появиться интенсивные пики M+4 и M+6 и т. д.

Существует простое правило: «Если интенсивность пика M+2 составляет менее 3 % от интенсивности пика M, соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния». Хлор, бром, сера и кремний легко детектируются благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала, зависящей от природной распространенности изотопов соответствующих элементов, т. е. можно сразу сказать, какое количество атомов указанных галогенов находится в соединении (например, 1, 2, 3, 4 атомов хлора показывает число сигналов равных 2, 3, 4, 5 соответственно).

Возможно предположение о числе атомов кислорода в частице: если интенсивность пика иона (M+2)⁺ в спектре образца с небольшим числом атомов углерода в молекуле больше 0,5 % от интенсивности M⁺, можно предположить, что в состав соединения входит 1 или более атомов кислорода. Другими словами – каждый атом кислорода в частице повышает интенсивность сигнала (M+2)⁺ иона на 0,2 % от интенсивности сигнала M⁺.

Идентификация молекулярного иона в спектрах с ионизацией электронным ударом зачастую бывает проблематичной: пик может оказаться мало интенсивным или вовсе отсутствовать. Для установления является молекулярным или фрагментным, следует снять спектр с химической ионизацией для получения спектра с интенсивным молекулярным ионом, при незначительной фрагментации. В противном случае придется прибегнуть к некоторым эмпирическим правилам. Например, азотное правило: «Молекула с четной молекулярной массой либо не должна содержать азот, либо число атомов азота должно быть четным». К примеру, для 2-гидрокси пиридина молекулярная масса 95,04, а для 2-аминопиридина – 94,05.

Обычно молекулярный ион легко теряет: радикалы Alk·, H·, Hal·, OH· и молекулы CO, CO₂, H₂O, C₂H₄, Hal. Если в масс-спектре самый тяжелый ион 120, следующий за ним – 112, то ион 120 не является молекулярным, это фрагментный ион.

Интенсивность молекулярного иона определяется его стабильностью. Например, ароматические соединения более стабильны, чем сопряженные алкены. А разветвленные углеводороды менее стабильны чем углеводороды неразветвленные. Так, на рис. 2.9 показано, что разрыв C–C связи идет по месту разветвления.

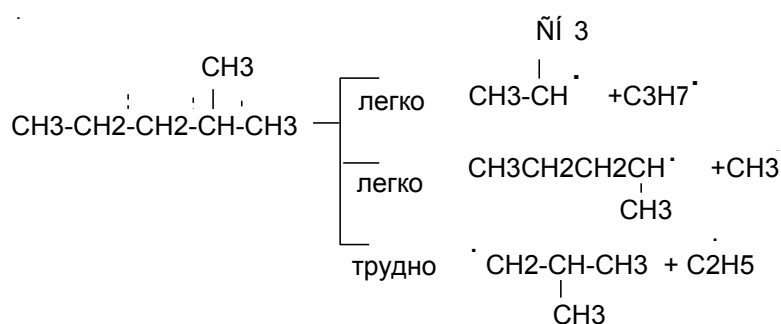


Рис. 2.9. Образование осколочных ионов

При этом надо отметить, что осколочные ионы более стабильны.

Способность образовывать молекулярный ион уменьшается в ряду: кетоны, амины, сложные эфиры, простые эфиры, карбоновые кислоты, альдегиды, амиды, галогенпроизводные. Пик молекулярного иона часто не обнаруживается

для: алифатических спиртов, нитрилов, нитратов, нитросоединений, нитритов, сильноразветвленных соединений.

Для фрагментных ионов:

1) Нечетноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота; четноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.

2) Интенсивность пика $M+1$ и $M+2$ для органических соединений прямо пропорциональна содержанию атомов углерода в молекуле анализируемого вещества.

2.5. Установление строения органических соединений: метод функциональных групп, метод характеристических значений m/z

Масс-спектрометрия, особенно в сочетании с другими физическими методами исследования, позволяет решать практически любые задачи в химических исследованиях. Наиболее эффективным применением масс-спектрометрии в химическом анализе смесей явилась разработка метода, объединяющего два мощнейших аналитических инструмента: хроматографию и масс-спектрометрию, что привело к созданию хромато-масс-спектрометрического метода. В этом методе образец (исследуемая газовая смесь) смешивается с газом-носителем (обычно гелий) на входе в хроматограф. Смесь проходит через длинную капиллярную хроматографическую колонку. Скорость диффузии компонентов смеси сильно зависит от химической природы каждого из них, вследствие чего происходит разделение смеси. Образующиеся на выходе хроматографа порции разделенных компонентов смеси поступают последовательно один за другим в масс-спектрометр.

Возможность точного определения молекулярной массы и элементного состава исследуемых веществ методом масс-спектрометрии делает его незаменимым в области синтеза различных соединений. Фактически для этого необходимо только выявить пик молекулярного иона и точно измерить у него отношение массы к заряду, как описано выше. Если молекулы не обладают достаточной летучестью либо стойкостью к электронной бомбардировке, используют другие, более мягкие способы ионизации. Более сложную проблему представляет собой идентификация веществ при анализе ряда продуктов биологического происхождения, где, как правило, необходимо использование дополнительной информации, полученной с помощью других физических методов. Уникальные возможности идентификации веществ и высокая чувствительность масс-спектрометра делают его незаменимым при анализе особо чистых веществ и материалов, обеспечивают решение ряда экологических проблем. Рекордная чувствительность была достигнута в экспериментах, доказавших образование трансуранового элемента курчатовия, когда для анализа хватило примерно 100 атомов одного из его изотопов.

Масс-спектрометрия – единственный универсальный метод определения изотопного состава, пригодный для всех изотопов, как радиоактивных, так и стабильных.

Определение элементного состава по масс-спектру низкого разрешения. Разрешающая способность определяет точность, с которой может быть определена молекулярная масса иона. Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, как правило (исключение – бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ образца или иона. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона: M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т. д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков представлен в табл. 2.4, 2.5.

Таблица 2.4. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов.
Интенсивность основного пика (M) принята 100 %

Число атомов углерода в частице	(M+1)	(M+2)	(M+3)	(M+4)
1	1,1	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01
16	17,6	1,45	0,07	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01

Таблица 2.5. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (M+1) и (M+2)

Элемент	Вклад в (M+1), %	Вклад в (M+2), %
N	0,37	—
O	0,04	0,2
F	—	—
Si	0,51	3,4
P	—	—
S	0,8	4,4
Cl	—	32,5
Br	—	98,0

Пример 1. Установите брутто формулу исходя из данных масс-спектра органического соединения, если известно, что интенсивности сигналов с m/e 137 и 138 равны 76 % и 6,2 % соответственно (рис. 2.10).

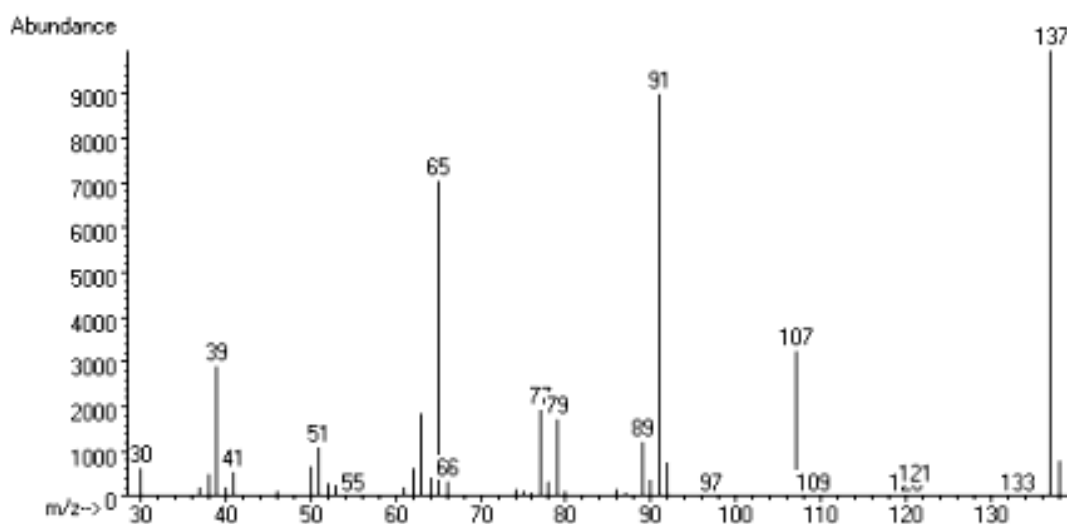


Рис. 2.10. Спектр соединения I для установления брутто формулы

Решение.

1. Молекулярным ионом (учитывая % содержание) с m/e является пик 137, а изотопный ион пик 138.

2. Нечетная масса указывает на нечетное число атомов азота

3. Отношение интенсивностей $M+1/M^+ = (6,2/76) \times 100 = 8,16\%$, затем делим полученный результат на 1,1 (учитывая вклад изотопного иона $M+1$ на каждый атом углерода (табл. 2.4) равно 7,42

4. В соответствии с табл. 2.4 можно предположить 7 атомов углерода

5. Согласно 40, 54, 68, 82, 96... вклад атома азота в интенсивность изотопного иона $(M+1)^+$ составляет 0,37, поэтому можно рассмотреть вариант: $7 \times 12 + 1 \times 14 = 98$.

6. Так как молекулярная масса равна 137, то «недосдача»: $137 - 98 = 39$, это много для 7 атомов углерода, то следует предположить ароматическую структуру данного соединения, содержащую атом азота.

7. Можно предположить наличие двух атомов кислорода, тогда формуле $C_7H_7NO_2$ будет соответствовать молекулярная масса 137.

Пример 2. На рис. 2.11 представлен нормализованный масс-спектр соединения II. Молекулярному иону соответствуют два пика m/e 156 и 158 (разность масс равна двум) почти одинаковой интенсивности, что свидетельствует о наличии в молекуле одного атома брома (естественное содержание изотопов ^{79}Br и ^{81}Br почти одинаково). Отнимая 79 и 81 массовую единицу, соответственно, от 156 и 158, получаем в каждом случае 77. В спектре соединения II наблюдается интенсивный пик m/e 77, который часто является характеристическим для ароматических систем (рис. 2.7). Этот факт, а также общий вид масс-спектра (в котором, кроме основного, имеется лишь несколько пиков осколочных ионов) указывают, что соединение II является ароматическим бромидом.

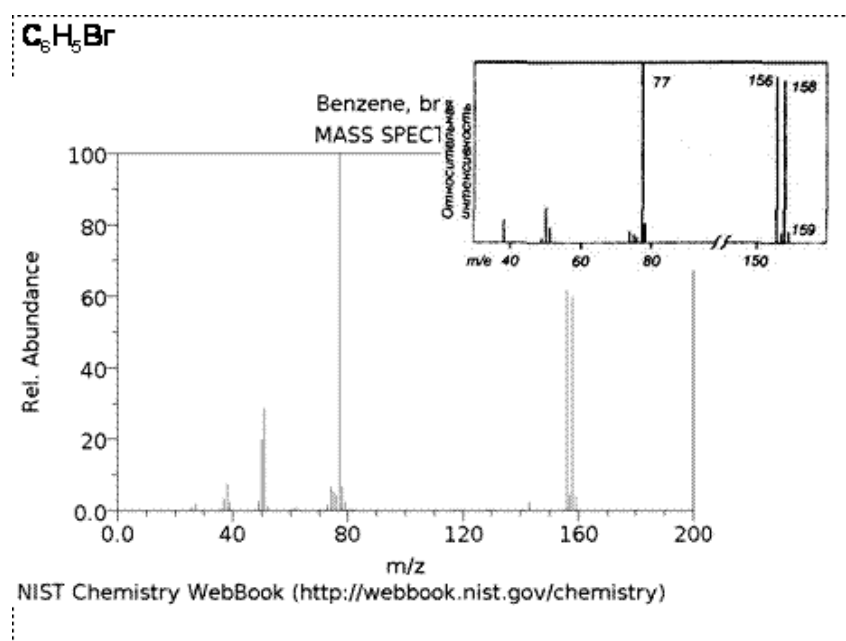


Рис. 2.11. Нормализованный масс-спектр соединения II

Пример 3. Потери атомов водорода в диапазоне от 4 до 12 маловероятны для органических соединений, может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов: 130, 129, 126, 120, 113, 100...?

Решение.

1. Для молекулярного иона $m/e = 126$, потеря атомов водорода равна 4.
2. Количество атомов водорода в соответствии с рассматриваемым рядом ионов составляет: 1, 4, 10, 17, 30 (130-100)

Ответ: ион с массой 130 быть молекулярным.

Пример 4. Установите класс соединения, масс-спектр которого представлен на рис. 2.12.

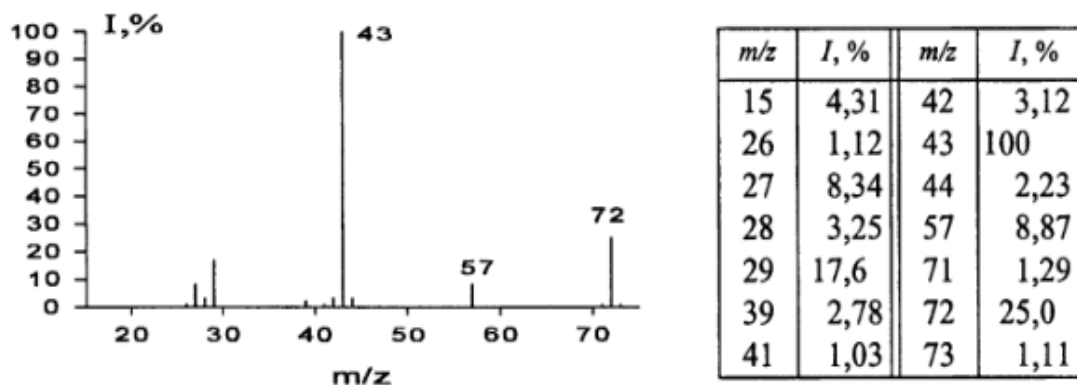


Рис. 2.12. Масс-спектр для идентификации (отнесение к классу органических соединений)

Решение.

1. Установите по критериям отнесения к молекулярным ионам пик с $m/e = 72$.

2. Вычислите максимальное количество атомов углерода аналогично примеру $[(1,11 \cdot 100/25) : 1,11]$, отсюда следует $C = 4$.

3. Максимальную интенсивность показывает основной пик $m/e = 43$, что может соответствовать составу C_2H_3O и образование этого фрагмента происходит при элиминировании от исходной молекулы этильного радикала C_2H_5 с $m/e = 29$.

Следовательно, формула исходного соединения – C_4H_8O , что соответствует бутанону.

Пример 5. Идентифицируйте изомерные 4-пропилфенол и фенилпропиловый эфир по масс-спектру (рис. 2.13).

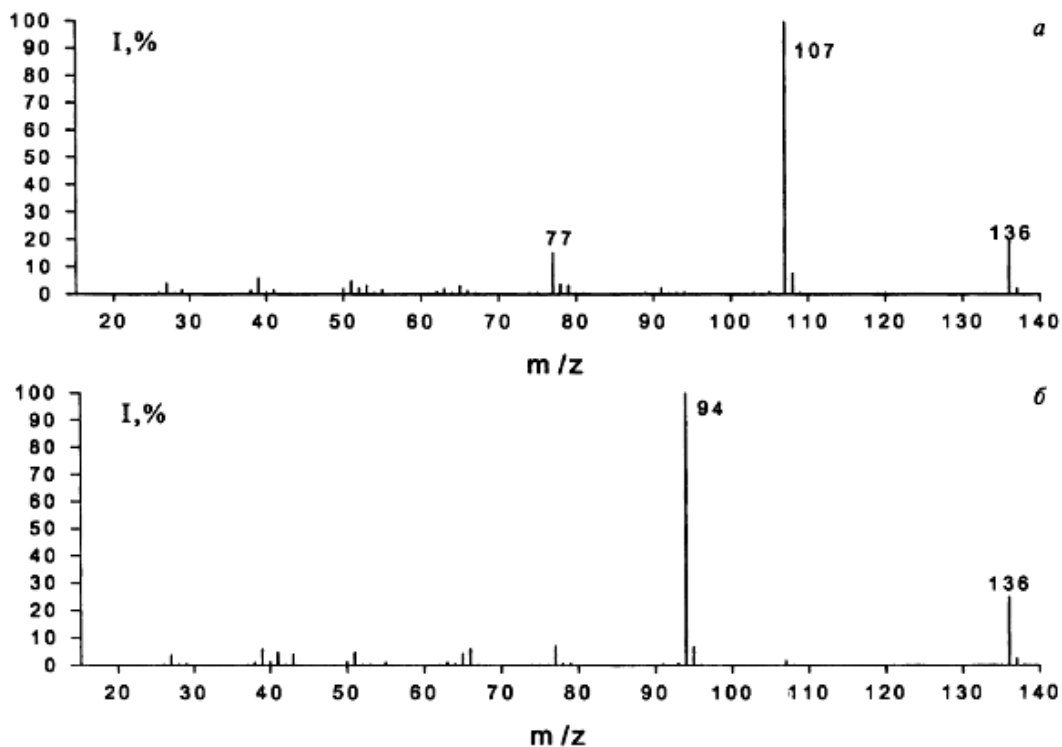


Рис. 2.13. Идентификация изомеров по масс-спектру

Решение.

1. Молекулярному иону соответствует отношение $m/e = 136$, пик основного иона при отношении $m/e = 94$ может соответствовать парагидроксифенильному фрагменту 4-пропилфенолу.

2. Основной пик при отношении $m/e = 107$ может соответствовать фрагменту $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$.

Спектр, содержащий этот пик, соответствует фенилпропильному эфиру.

В общем, примеры использования масс-спектральных методов в химических исследованиях многочисленны. Сегодня они находят все более широкое распространение для решения многих материаловедческих, биохимических, геохимических, экологических проблем, проблем получения высокого вакуума в крупных технологических вакуумных системах и т. д. Масс-спектрометры в последнее время все шире используют в различных производственных линиях для контроля и регулирования технологических процессов и не только в установках для разделения изотопов, но и в ряде химических, биохимических, фармацевтических и др. производств.

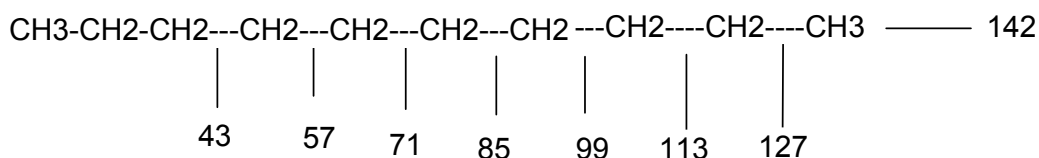
Тестирование

1. Молекула вещества пробы в газовой фазе подвергается бомбардировке электронами с высокой энергией (обычно 70 эВ) и выбрасывает электрон, образуя ..., называемый молекулярным ионом:



2. Процесс распада молекулярного иона на частицы меньшей массы (фрагменты) называется ...

3. Структурный анализ методом масс-спектрометрии заключается в идентификации осколочных ионов и ретроспективном (воспроизвести исходное состояние молекулы) восстановлении структуры исходной молекулы. Углеводород декан в масс-спектре показывает серию пиков фрагментных ионов, различающихся на гомологическую разность (CH_2), т. е. 14 а. е. м. Пик 142 имеет малую интенсивность, а наиболее интенсивными из них являются с отношением m/e равным 43, 57 соответствующие осколочным ионам ...



4. Условия, которым удовлетворяет молекулярный ион ... (см. по заданию 3).

Варианты ответа:

1. Имеет самую большую молекулярную массу в спектре.
2. Быть нечетноэлектронным (определение ненасыщенности R).
3. Образует важнейшие ионы с большой массой за счет выброса нейтральных частиц.
4. Включает все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

5. Метанол образует молекулярный ион по схеме: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{e} \rightarrow |\text{CH}_3\text{OH}|^{+\bullet} (m/e 32) + \dots$, а дальнейшая фрагментация может привести к образованию метильного катиона ($m/e 15$) и радикала ...

6. Схема магнитного масс-спектрометра включает следующие устройства ... (можно использовать для ответа рис. Т-1).

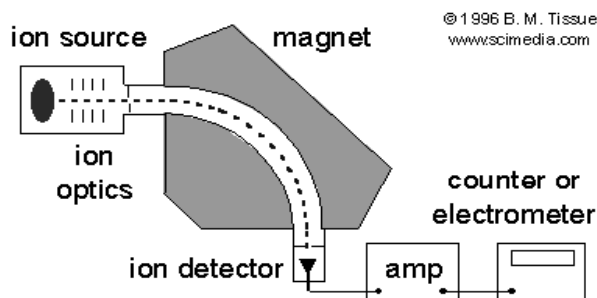


Рисунок Т-1

7. Молекулярный пик этилпропионата ... (рис. Т-2) зависит от энергии ионизации и имеет большую интенсивность при ее значении ...эВ.

8. Интенсивность молекулярного иона определяется ...

9. В масс-спектре четыреххлористого углерода (рис. Т-3) отсутствует ... ион, отношение m/e которого равно ...

Варианты ответа:

1. 120; 2. 130; 3. 154; 4. 118.

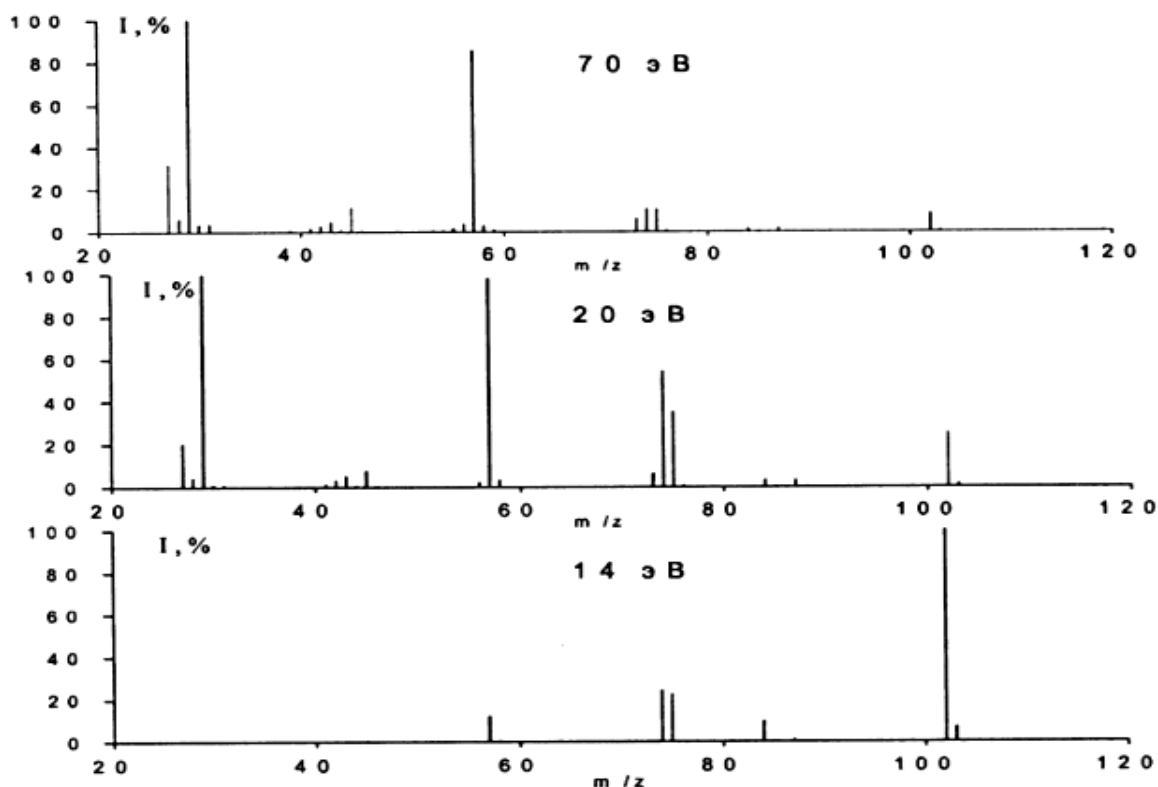


Рисунок Т-2

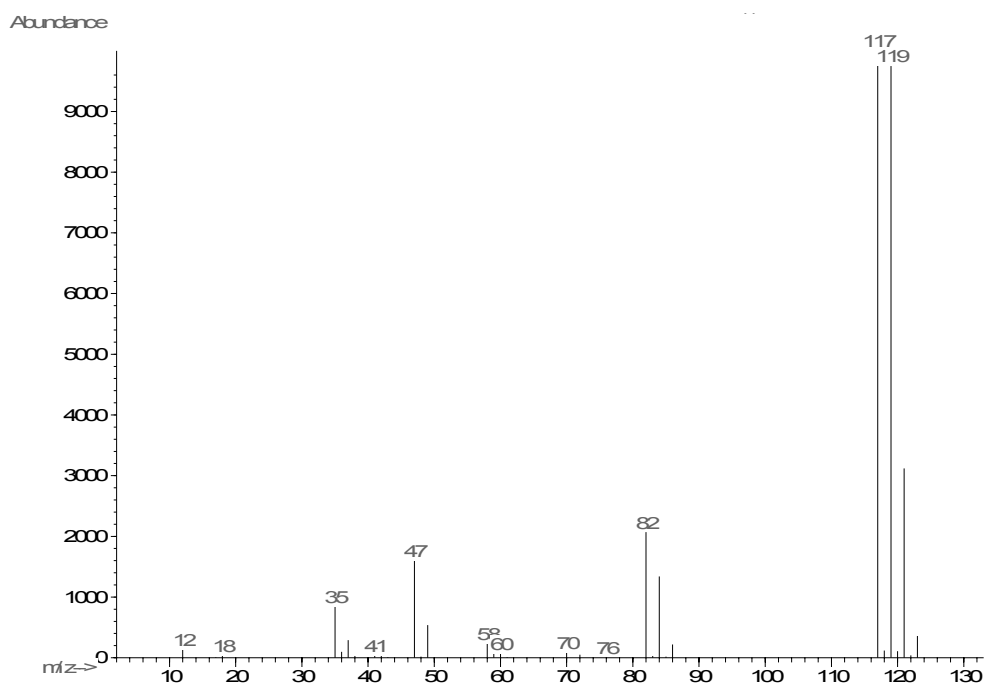


Рисунок Т-3

10. При ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ, прочность химических связей при этом порядка 10–20 эВ), молекулярный ион может претерпевать разрушение через разрыв связей ... В различных направлениях, обусловленных исходным строением молекулы.

3. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

В связи с усовершенствованием спектральных методов, продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких и высоких частот (радиоволны, табл. 1.2), появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно: при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии.

3.1. Спектр ядерного магнитного резонанса

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

Наличие спина у заряженных частиц, связанного с циркуляцией атомного заряда вокруг оси ядра (которое действует как крошечный магнит) создает магнитный момент вдоль оси спина. Если поместить протон во внешнее магнитное поле, то для магнитного момента возможны две ориентации: в направлении магнитного поля и против поля (более устойчива первая). Поведение магнитного момента ядра μ со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле B_0 показано на рис. 3.1. Как всякий магнитный диполь, в соответствии с общими законами электродинамики, μ начнет прецессировать вокруг направления магнитного поля B_0 , составляя с ним некоторый угол θ .

Для перехода в менее устойчивое расположение надо затратить энергию, количество которой зависит от напряженности внешнего поля. Чем сильнее поле, тем больше тенденция сохранить ориентацию по полю и тем более высокая частота излучения ($h\nu$) для осуществления поворота. Для протона и всех других ядер со спином $1/2$ возникает 2 подуровня (рис. 3.2).

На практике удобно сохранять постоянной частоту излучения и изменять напряженность магнитного поля. При определенной напряженности магнитного поля энергия, необходимая для поворота протона, соответствует энергии излучения, происходит поглощение и наблюдается сигнал. Такой спектр называется спектр протонного резонанса (ПМР), а в общем случае – спектр ядерного магнитного резонанса.

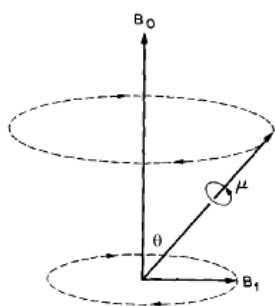


Рис. 3.1. Прецессия вектора μ в магнитном поле

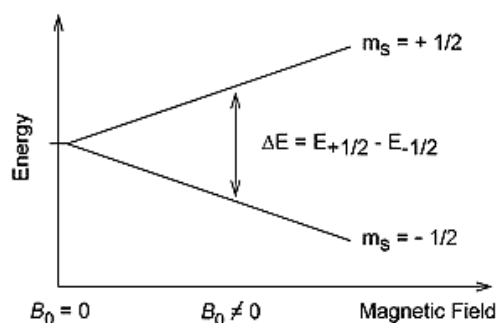


Рис. 3.2. Расщепление энергетических уровней ядра B_0 с $I = 1/2$ в магнитном поле

Однако надо учитывать, что частота, при которой поглощает протон, зависит от магнитного поля, которое он «чувствует» и эта напряженность эффективного магнитного поля не совсем такая, как напряженность приложенного магнитного поля. Напряженность эффективного поля для каждого протона зависит от его окружения (электронной плотности около него). И напряженность приложенного поля для создания такого же эффективного поля, при которой происходит поглощение, будет отличаться; именно эту напряженность приложенного поля измеряют и относительно нее откладывают поглощение.

Способы регистрации ЯМР.

Метод «непрерывной развертки». Существуют две возможности провести эксперимент по наблюдению ЯМР. На рис. 3.3 показана блок-схема спектрометра ЯМР, работающего в режиме «непрерывной развертки». Главная часть прибора – магнит, создающий высокооднородное постоянное поле B_0 . В его зазоре находится радиочастотная катушка, внутри которой расположена ампула с образцом. Катушка соединена с генератором радиочастотного поля B_1 и приемником, основу которого составляет радиочастотный мост, выделяющий сигнал поглощения. После усиления этот сигнал регистрируется самописцем.

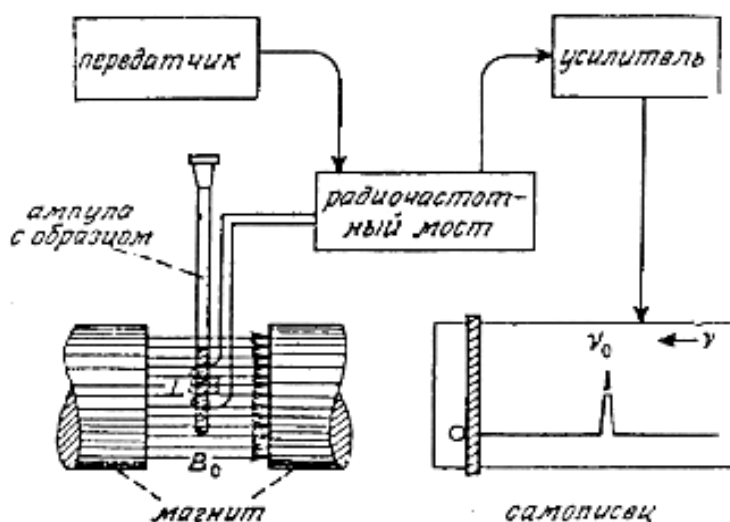


Рис. 3.3. Блок-схема простейшего спектрометра ЯМР для наблюдения спектров

При включении генератора его частота медленно изменяется в ту или иную сторону по линейному закону. Такой эксперимент называют экспериментом «с частотной разверткой». В тот момент, когда достигается равенство $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, т. е. выполняется условие резонанса, самописец фиксирует сигнал поглощения. При дальнейшем изменении частоты в том же направлении условие резонанса нарушается, и самописец снова регистрирует нулевую линию. Таким образом, спектр ЯМР представляет собой график в координатах «интенсивность сигнала поглощения – частота радиочастотного поля B_1 ».

Таким образом, поглощение резонансного кванта высокочастотной энергии (путем изменения частоты поля B_1) вызывает переход атома с одного энергетического уровня на другой уровень. При резонансе переориентация магнитных моментов вызывает появления наведенного напряжения на катушке, которое регистрируется в виде сигнала на детекторе. Сигналы от разных ядер соединений сдвинуты относительно сигнала стандартного соединения (тетраметилсилана). Сигналы от разных ядер соединений сдвинуты относительно сигнала стандартного соединения (тетраметилсилана, ТМС), поскольку точкой отчета для измерения сдвигов служит сигнал не «голового» протона, а протоны реального соединения, обычно ТМС. Вследствие низкой электроотрицательности кремния экранирование протонов в силане больше, чем в других органических соединениях, в результате большинство сигналов ЯМР появляется с другой стороны от ТМС: в более слабом поле. Существует две шкалы: τ -шкала (положение сигнала ТМС принято за 10 м. д. (от 0–10), причем небольшие значения τ – представляют поглощение в слабом поле, а большие значения сигнала τ – поглощение в сильном поле.). В δ -шкале положение сигнала ТМС принято за 0,0 м. д. – 10. Причем небольшие значения этой величины представляют небольшой сдвиг в слабое поле, а большие значения δ – большой сдвиг в слабое поле. Две шкалы связаны соотношением $\tau = 10 - \delta$.

3.2. Число сигналов. Эквивалентные и неэквивалентные протоны

Спектроскопия ЯМР ^1H позволяет наблюдать окружение протонов, а ЯМР ^{13}C – для определения различных типов углерода в молекуле. Число сигналов соответствует числу различных типов окружения. Число сигналов в ЯМР ^1H свидетельствует:

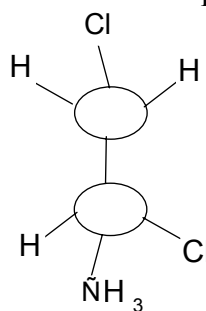
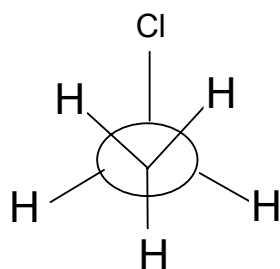
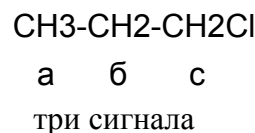
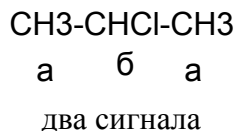
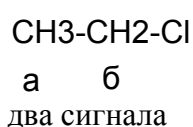
- о типах протонов (алифатические или ароматические; первичные, вторичные, третичные);
- о видах экранирования протона, экранированный протон требует большей напряженности, чтобы создать эффективное поле, в котором происходит поглощение.

Экранирование – поглощение в более сильном поле, *дезэкранирование* – в более слабом поле.

Протоны, находящиеся в одинаковом окружении, поглощают при одной и той же напряженности приложенного поля. Протоны одинакового окружения

поглощают при одной и той же напряженности поля (эквивалентны), а протоны, окружение которых различно поглощают при неодинаковой напряженности приложенного поля (неэквивалентны).

Пример 1. Число сигналов в соединениях:



Конформации этилхлорида и 1,2-дихлорпропана показывает различное окружение протонов.

Пример 2. По структурным формулам соединений, указанных ниже можно объяснить данное в ответе число сигналов в ЯМР-спектре:

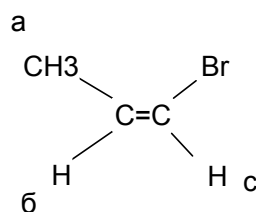
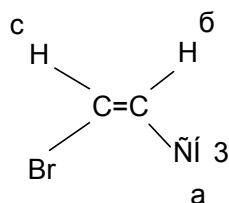
1. Изобутилен.
2. 2-бром-пропен.
3. Винилхлорид.
4. Метилциклопропан.

Ответ: 3,3,3,4.

Пример 3. По конфигурации 1,2-дихлорпропана можно установить число сигналов.

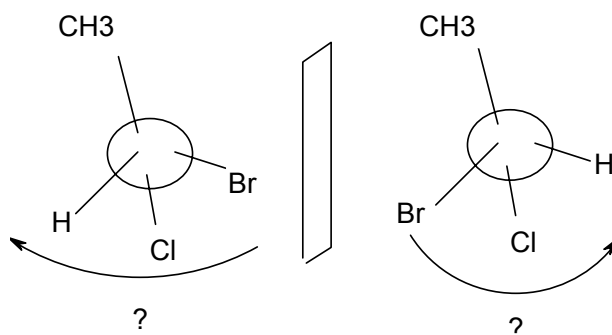
Ответ: 4.

Пример 4. Будут ли эквивалентны протоны в магнитном отношении у геометрических изомеров показывают приведенные ниже формулы (протоны находятся по разные стороны от двойной связи, цис, транс-изомеры).



Ответ: в магнитном отношении протоны не эквивалентны, в спектр 3 сигнала.

Пример 5. Будут ли эквивалентны протоны у оптически активных изомеров (энантиомерах) показывают S, R конфигурации:



Ответ: окружение этих двух протонов является зеркальными изображениями друг друга, в магнитном отношении эти протоны эквивалентны, в спектр ЯМР один сигнал для пары энантиомеров.

3.3. Положения сигналов. Химические сдвиги

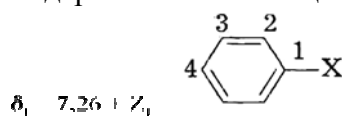
Положение сигнала помогает определить, какого типа протоны: ароматические, алифатические, первичные, вторичные, третичные бензильные, винильные, ацетиленовые, соседние с галогеном или другими атомами. Эти протоны находятся в различном электронном окружении, которое и определяет, в какой области спектра поглощает протон. Когда молекулу помещают в магнитное поле, электроны вынуждены вращаться, создавая вторичные магнитные поля (индуцированные магнитные поля). Вращение электронов, особенно π -электронов, около соседних ядер создает поле, которое может как ослаблять приложенное к протону внешнее поле (для ацетиленовых протонов, которые экранированы), так и усиливать в зависимости от положения протона (для ароматических протонов, которые дезэкранированы). Экранирование сдвигает поглощение в сторону сильного поля, а дезэкранирование – в сторону слабого поля. Такие сдвиги пиков в ЯМР называют *химическими сдвигами*. Для протона с одинаковым окружением (эквивалентных протонов) химические сдвиги одинаковы. Химические сдвиги протонов в шкале δ и τ показаны в табл. 3.1, а влияние заместителей на химические сдвиге представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.1. Химические сдвиги протонов в шкале δ и τ

Тип протона	Шкала δ , м. д.	Шкала τ , м. д.
1	2	3
• Ароматический Ar–H	6–8,5	1,5–4
• Бензильный Ar–C–H	2,2–3	7–7,8
• Алифатический первичный	0,9	9,1
• ->- вторичный	1,3	8,7
• ->- третичный	1,5	8,5

1	2	3
• Бромиды HC–Br	2,5–4,0	6–7,5
• Сложные эфиры RCOO–CH	3,7–4,1	5,9–6,3
• Сложные эфиры HC–COOR	2–2,5	7,8–7
• Гидроксильный	1,5–5	4,5–9
• Альдегиды	9–10	0–1
• Фенольный	4–12	–2 до –6
• Карбоксильный	10,5–12	–2 до –0,5
• Спирты	3,4–4	6–6,6

Таблица 3.2. Влияние заместителей на хим. сдвиги ядер ^1H в монозамещенных бензолах



Заместитель X	Z_2	Z_3	Z_4
–H	0,00	0,00	0,00
–CH ₃	–0,20	–0,12	–0,21
–CH ₂ CH ₃	–0,14	–0,05	–0,18
–CH(CH ₃) ₂	–0,13	–0,08	–0,18
–C(CH ₃) ₃	0,03	–0,08	–0,20
–CF ₃	0,19	–0,07	0,00
–CCl ₃	0,55	–0,07	–0,09
–CH ₂ OH	–0,07	–0,07	–0,07
–CH=CH ₂	0,04	–0,05	–0,12
–CH=CH–фенил (<i>транс</i>)	0,16	0,00	–0,15
–C≡CH	0,16	–0,03	–0,02
–C≡C–фенил	0,20	–0,04	–0,07
–фенил	0,22	0,06	–0,04
–2-пиридил	0,73	0,09	0,02
–F	–0,29	–0,02	–0,23
–Cl	0,01	–0,06	–0,12
–Br	0,17	–0,11	–0,06
–I	0,38	–0,23	–0,01

3.4. Площадь пика и определение числа протонов

Пример 6. Установить число сигналов в спектре ЯМР для следующих соединений: мезитилен (1,3,5-триметилбензол), п-ксилол, толуол. Идентифицировать их спектры (шкала δ).

Решение.

1. В каждом спектре имеется два сигнала: один от протонов боковой цепи, другой от протонов кольца (протоны орто, мета, пара положений кольца имеют одинаковые химические сдвиги и эквивалентны).

2. В каждом спектре поглощение протонов кольца проявляется в слабом поле и почти при одинаковой напряженности поля (δ 7,17; 7,05; 6,78) сигнала а (рис. 3.4).

3. В каждом соединении протоны боковой цепи достаточно близки к кольцу и испытывают дезэкранирующий эффект π -электронов. Поэтому они поглощают в слабом поле, чем обычные алкильные протоны (табл. 3.1): 2,32; 2,304 2,25. Существенное отличие этих соединений в их структуре – различие в числе ароматических протонов и протонов боковой цепи. И отношение площадей пиков протонов боковой цепи и ароматических протонов составляет: для толуола 3:5, для п-ксилола 6:4 и 9:3 для мезитилена.

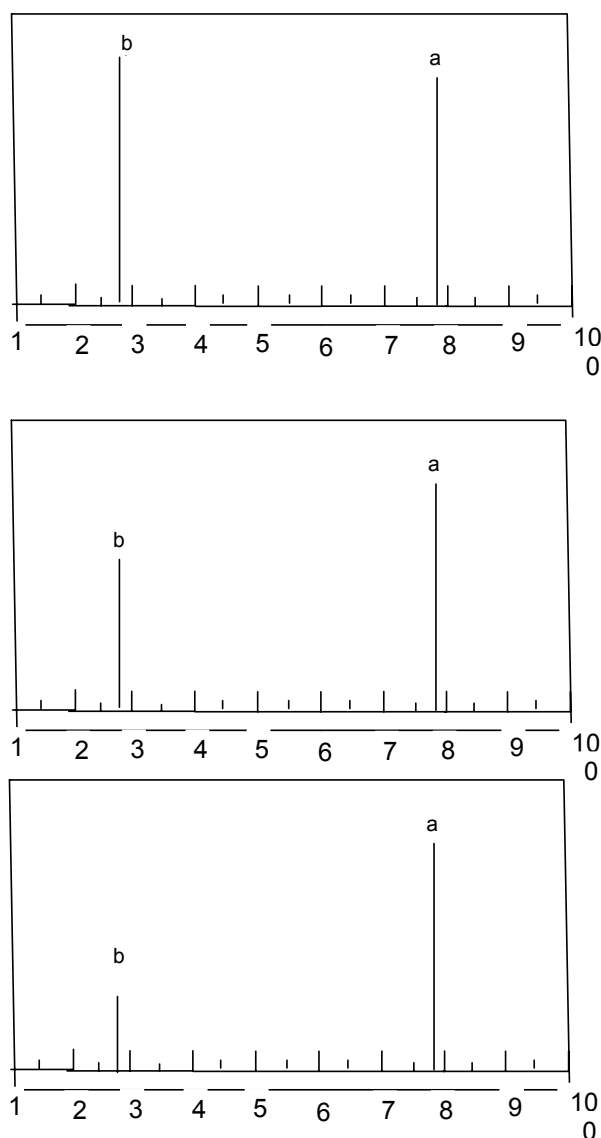


Рис. 3.4. ЯМР-спектры ароматических соединений

Площадь под сигналом в ЯМР-спектре прямо пропорциональна числу протонов, вызывающих сигнал.

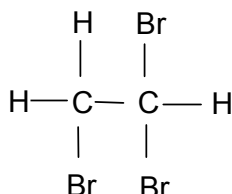
Ответ: 1. Толуол.

2. п-Ксилол.

3. Мезитилен.

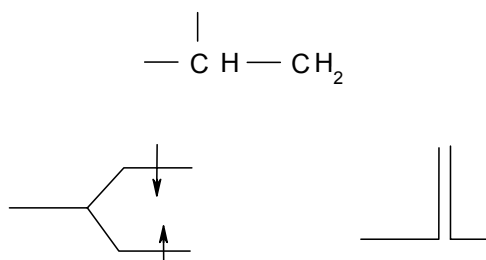
3.5. Расщепление сигналов и спин-спиновое взаимодействие

В ЯМР-спектре имеются сигналы для каждого типа протонов в молекуле, однако вместо двух пиков в спектрах появляются пять и более пиков *Мультиплетность*. Расщепление сигналов происходит вследствие спин-спинового взаимодействия. Сигнал, ожидаемый от каждой группы эквивалентных протонов, появляется не в виде одного пика, а от группы пиков. Расщепление отражает окружение поглощающих протонов: не электронами, а другими соседними протонами. Например, в соединении 1,1,2-трибромэтане присутствуют у двух соседних атомов углерода пара вторичных протонов и третичный протон:

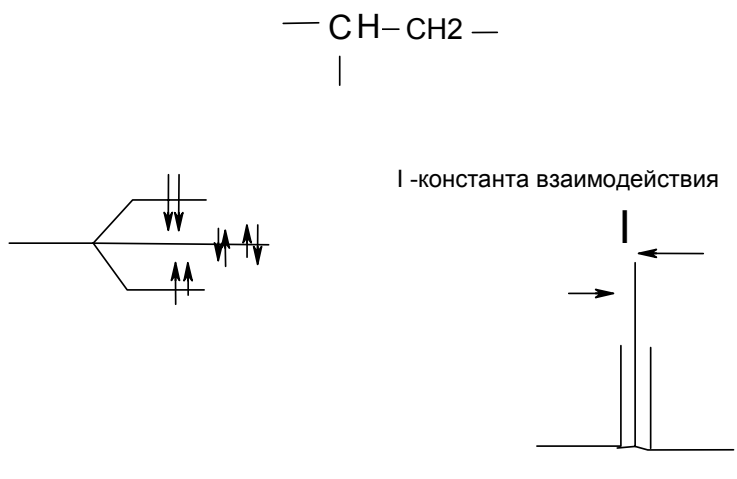


Группы эквивалентных протонов будут расщеплять сигнал (мультиплетность) на $n + 1$ пиков, вследствие спин-спинового взаимодействия. Третичный протон влияет на соседние вторичные протоны, сигнал расщепляется и сигнал вторичного протона «чувствует» поле третичного протона.

Сигнал расщепляется на два пика: дублет с пиками равной интенсивности (1:1):



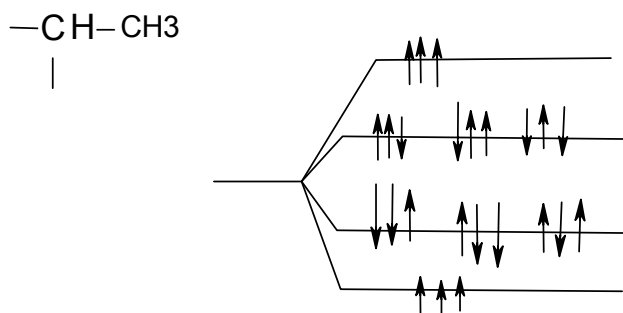
На третичный протон влияет поле вторичного протона. Существуют четыре комбинации ориентации спинов для этих двух протонов, две из них эквивалентны, поэтому сигнал расщепляется на триплет (интенсивность 1:2:1):



Расстояние между пиками (константа взаимодействия) J в дублете такое же как и в триплете, поскольку спин-спиновое взаимодействие отражает взаимное влияние вторичных протонов на третичный идентичное влиянию третичного протона на вторичные.

Сигнал в ЯМР-спектр расщепляется в дублет одним соседним протоном и в триплет двумя (эквивалентными) соседними протонами.

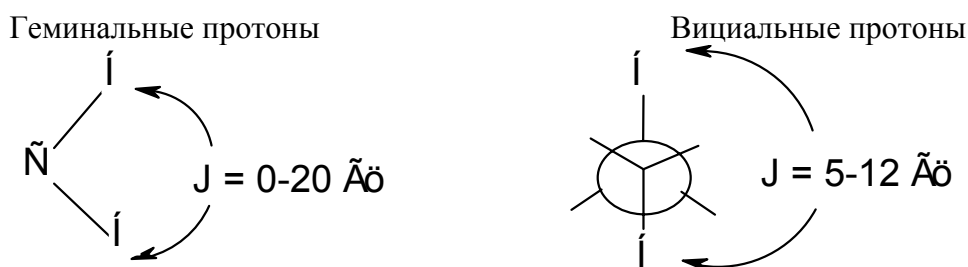
Ниже показано спин-спиновое взаимодействие для протонов группы соседней с CH_3 группой. Три эквивалентных протона расщепляют сигнал на 4 пика (квартет) с отношением интенсивностей 1:3:3:1:



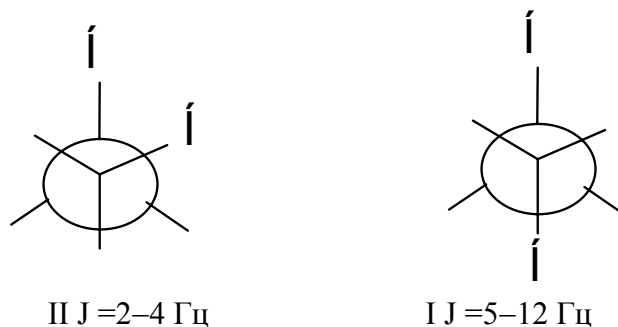
Группа n эквивалентных протонов будет расщеплять сигнал в ЯМР-спектре на $(n - 1)$ пик. Площадь пика отражает число поглощенных протонов, а мультиплетность расщепления отражает число соседних протонов.

3.6. Константы взаимодействия

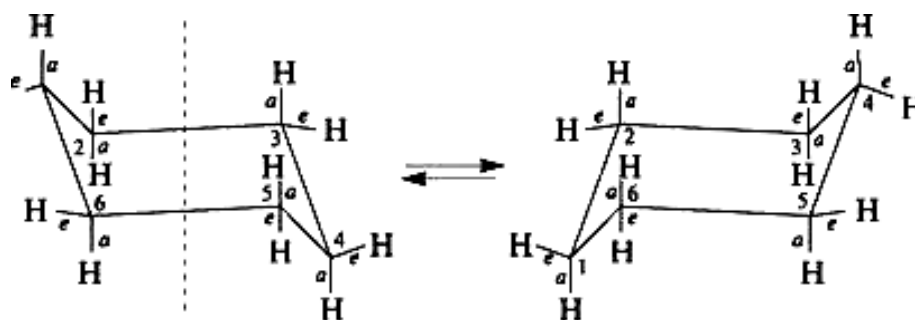
Константа спин-спинового взаимодействия не является результатом влияния индуцированных магнитных полей. Величина константы взаимодействия, измеренная в герцах, постоянна независимо от приложенного магнитного поля (т. е. не зависит от использованной частоты). Величина константы спин-спинового взаимодействия сильно зависит от структурных взаимоотношений между взаимодействующими протонами:



Значения констант спин-спинового взаимодействия могут дать информацию о молекулярной структуре. Величина константы между протонами двух соседних атомов углерода зависит от величины угла между протонами. Для взаимодействия между антипротонами (конформация I) константа в 2–3 раза больше, чем между протонами, находящимися в скошенной конформации II:



Чтобы определить, какой сигнал соответствует той или иной конформации, изучают модельные соединения, которые существуют в определенной предпочтительной конформации. Например, при изучении 4-трет.-бутилзамещенных циклогексанов было найдено, что экваториальный протон поглощает в более слабом поле, чем аксиальный, т. е. экваториальный протон менее экранирован, чем аксиальный:

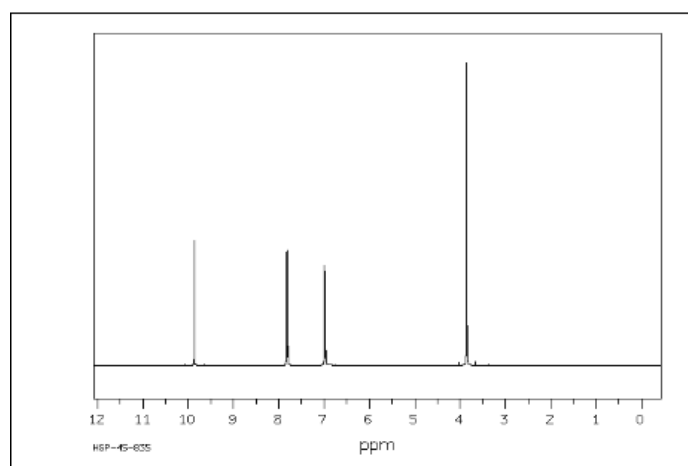


В обычном ЯМР-спектре химический сдвиг определенного протона представляет собой среднее различных сдвигов для этого протона в различных конформациях. Следовательно, наблюдаемые значения находятся между значениями для двух конформеров и ближе к значению для преобладающего конформера.

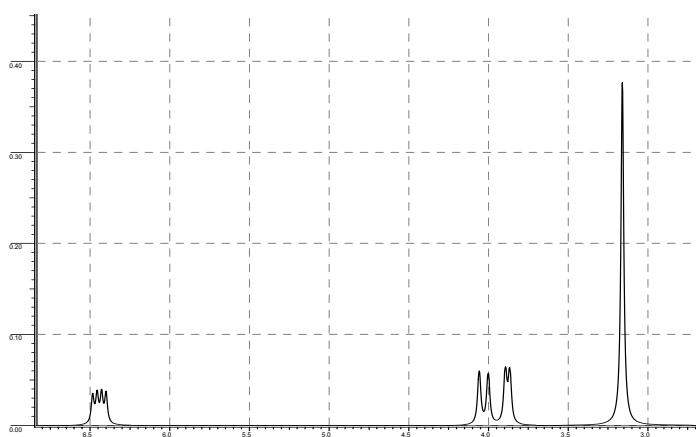
Тестирование (с конструированием ответа)

1. В ЯМР-спектре двух изомеров формулы $C_2H_4Cl_2$ сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов, укажите число сигналов для каждого изомера).
2. В ЯМР-спектре четырех изомеров формулы $C_3H_6Br_2$ сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов, укажите число сигналов для каждого изомера).
3. В ЯМР-спектре этилбензола и п-ксилола число сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов)
4. В ЯМР-спектре CH_3-CH_2OH и CH_3OCH_3 число сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов)
5. Аналогичное заданию № 4 для метилциклопропана.
6. Три изомерных диметилциклопропана дают соответственно два, три и четыре сигнала в спектр ЯМР. Пространственные формулы изомеров, дающих эти сигналы ...
7. В ЯМР спектре циклогексана сигналов ...
8. На основе табл. 3.2. объяснить различия в химических сдвигах ароматических протонов бензола и толуола ...

9. Химический сдвиг сигнала альдегидной группы анисового альдегида (п-метоксибензальдегида) ...



10. ЯМР-спектр соединения, расшифровка сигналов ...



4. УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Инструментальные методы, такие как электронная и инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрия применяются для определения структуры вещества.

4.1. Физические основы метода: электронные состояния молекул, классификация электронных переходов в молекулах

Электронная спектроскопия изучает переходы между энергетическими уровнями молекул, энергетическая разность между этими уровнями соответствует излучению в видимой и УФ-областях спектра электромагнитных излучений. Интервал длин волн 200–900 нм. При поглощении молекулой соответствующего количества энергии электрон с заполненной орбитали может переходить на свободную или частично заполненную орбиталь. Так как энергии орбиталей квантованы, каждому переходу соответствует определенное количество энергии (ΔE). На рис. 4.1 показана схема расположения энергетических уровней и типы электронных переходов в органических молекулах.

При поглощении энергии в ультрафиолетовой области электромагнитного спектра электроны связывающих σ - или π -орбиталей, а также несвязывающих орбиталей (n -электроны) могут перейти на различные разрыхляющие орбитали. Таковы переходы $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$, где первая буква означает основное состояние, а вторая – возбужденное. Для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требуется больше энергии, чем для указанных выше, и такой переход можно наблюдать лишь в коротковолновой области вакуумного ультрафиолета.

Электронные спектры состоят из широких полос и показывают зависимость длины волны (λ , нм) поглощенного света от оптической плотности или коэффициента молярной экстинкции (ϵ , л/ моль \cdot см). Полосы поглощения в электронных спектрах имеют характеристические интенсивности, значения которых зависят от молярных коэффициентов экстинкции (ϵ), определяемых по закону Ламберта – Бера:

$$\epsilon_{\max} = A_{\max} / (c \cdot l),$$

где ϵ_{\max} – коэффициент поглощения; A_{\max} – оптическая плотность; c – концентрация моль/л; l – толщина кюветы, см.

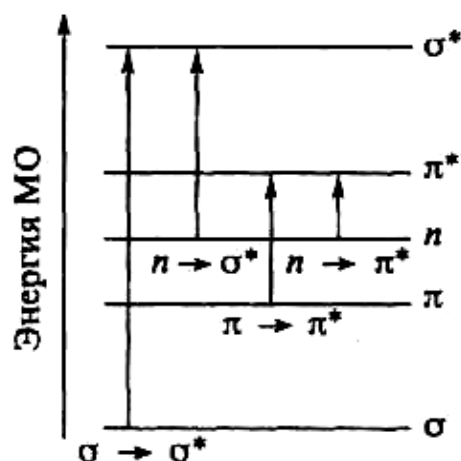


Рис. 4.1. Схема расположения энергетических уровней и типы электронных переходов в органических молекулах

Молярный коэффициент поглощения (ϵ) – это оптическая плотность одно-молярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.

Оптическая плотность:

$$A = -\lg I/I_0 = \epsilon \cdot c \cdot l,$$

где интенсивности прошедшего излучения (I), а I_0 интенсивность падающего излучения. Для снижения величины ошибки при определении оптической плотности A концентрация раствора и толщина слоя его подбираются такими, чтобы оптическая плотность в исследуемой спектральной области находилось в пределах от 0,2 до 0,7.

В зависимости от способности вещества к поглощению это обычно достигается при использовании концентраций от 0,01 до 0,00001 % (кюветы с толщиной слоя 10 мм). При выборе растворителей надо учитывать область их поглощения (табл. 4.1).

Электронные спектры поглощения наблюдаются в результате поглощения ультрафиолетового и видимого излучения и по типу поглощаемого излучения электронную спек-

Таблица 4.1. Области поглощения растворителей, наиболее часто используемых в УФ-спектроскопии

Растворитель	Область поглощения, нм
Ацетонитрил	190
Вода	191
Циклогексан	195
Гексан	195
Метанол	201
Этанол	204
Диэтиловый эфир	215
Хлористый метилен	220
Хлороформ	237
Четыреххлористый углерод	257

троскопию часто называют спектроскопией в ультрафиолетовой и видимой области. Из всего спектра электромагнитного излучения глаз человека способен воспринимать лишь его небольшую «видимую» часть с длинами волн от 400 до 800 нм. Излучение с длиной волны 200–400 нм называют «ближней ультрафиолетовой областью». Для изучения области спектра до 200 нм необходимо использовать вакуумные устройства («дальняя ультрафиолетовая область»). В табл. 4.2. показана длина волны поглощенного света и наблюдаемый цвет.

Таблица 4.2. Длина волны поглощенного света и наблюдаемый цвет

Длина волны поглощенного света λ , нм Наблюдаемый цвет	Поглощаемый цвет
400–535. Зеленовато-желтый	Фиолетовый
435–480. Желтый	Синий
480–490. Оранжевый	Зеленовато-синий
490–500. Красный	Сине-зеленый
500–560. Пурпурный	Зеленый
560–580. Фиолетовый	Желто-зеленый
580–595. Синий	Желтый
595–605. Зеленовато-синий	Оранжевый
605–730. Сине-зеленый	Красный
730–760. Зеленый	Пурпурный

4.2. Принцип работы УФ-спектрофотометра

Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют непосредственно записывать поглощение. Спектры поглощения строятся таким образом, что на ординате откладывается поглощение (A) (или ε ., или $\lg \varepsilon$.), а на абсциссе – длина волны (λ).

Для точного количественного анализа вначале нужно подтвердить справедливость основного закона светопоглощения для исследуемого случая. С этой целью измеряют поглощение (A) при нескольких концентрациях (c) при определенной длине волны и фиксированной толщине кюветы. Если закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется в исследованном интервале концентраций, то должна получиться прямая линия, выходящая из начала координат. Отклонения от данного закона обозначаются как положительные или как отрицательные. Иногда закон выполняется при одной длине волны (λ_1) и не выполняется при другой длине волны (λ_2).

На рис. 4.2 показано устройство спектрофотометра, работающего в УФ- и видимой области.

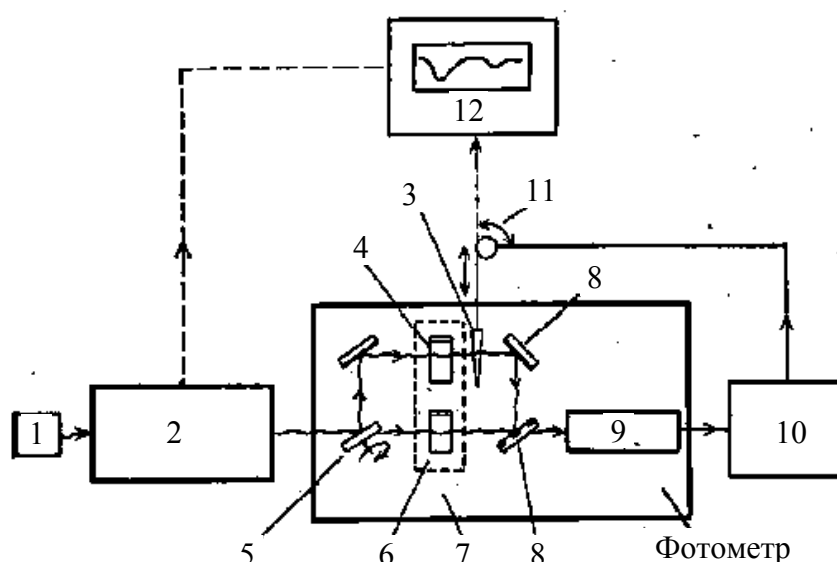


Рис. 4.2. Схема автоматического двухлучевого спектрофотометра с оптической системой нуля:

- 1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – аттенюатор; 4 – кювета сравнения; 5 – прерыватель; 6 – зона образца; 7 – кювета с образцом; 8 – зеркало; 9 – детектор; 10 – усилитель; 11 – сервомотор; 12 – самописец

Источником излучения является вольфрамовая лампа накаливания для длин волн более 375 нм и разрядная дейтериевая лампа для меньших длин волн.

Первоначальный пучок света после прохождения через монохроматор (дифракционная решетка или кварцевая призма) делится с помощью вращающегося зеркального сектора на два одинаковых пучка. Он попеременно пропускает пучок в один канал (открытый сектор) и отражает его во второй (зеркальный сектор). Для измерения поглощения образца должны быть сопоставлены

интенсивности пучков, прошедших через образец и сравнительную кювету. Два пучка после прерывателя попеременно подаются на детектор (фотоумножитель) и усиливаются. Если интенсивности одинаковы, то выходной сигнал после усилителя отсутствует. При любом различии в интенсивностях появляется выходной сигнал, имеющий частоту прерывателя. Этот сигнал затем усиливается и приводит в действие аттенюатор (устройство для плавного, ступенчатого или фиксированного понижения электрического напряжения, силы тока, мощности электрических или электромагнитных колебаний), который вводится в сравнительный луч или выводится из него. Аттенюатор представляет собой тонкую плоскую гребенку, расстояние между зубцами которой линейно увеличивается с расстоянием.

Доля открытого пространства в гребенке определяет степень пропускания луча, которую можно линейно изменять в очень узких пределах. В зависимости от фазы сигнала разбаланса движение аттенюатора регулируется таким образом, чтобы увеличить или ослабить интенсивность сравнительного луча, пока она не сравняется с интенсивностью луча, прошедшего через образец. Когда интенсивности пучков сравняются и никакого сигнала не будет, движение аттенюатора прекращается. Положение аттенюатора является характеристикой относительного поглощения образца: передача его положения на цифровое устройство дает показание поглощения.

Спектрофотометр СФ-2000 – однолучевой спектрофотометр, в котором УФ- и видимый каналы работают совершенно отдельно, что исключает их взаимное влияние. Все элементы, влияющие на фокусировку, выделение спектрального интервала и детектирование индивидуально оптимизированы для каждого из каналов. По своим параметрам спектрофотометр СФ-2000 не уступает лучшим зарубежным образцам приборов аналогичного класса. Технические характеристики: спектральный диапазон 200–1000 нм, диапазон измерения – коэффициентов пропускания, % 1–125, оптической плотности – 0,1–0,2. Фотометрическая точность при измерении оптической плотности 0,01 при оптической плотности 1.

В спектрофотометре используются оптические элементы с кварцевым покрытием для получения отличных характеристик пропускания с минимальным светорассеянием. Оптический луч сфокусирован таким образом, что в кюветном отделении свет проходит только через нижнюю часть кюветы, и для измерения достаточно наливать пробу на высоту 1 см, т. е. для стандартной кюветы К10 достаточно всего 1 мл пробы. В качестве источников УФ-излучения используются качественные дейтериевые лампы Hamamatsu (Япония), а в канале видимого света – галогеновые лампы Philips, которые предельно просто меняются. Спектральная ширина щели 1 нм означает, что фиксируется практически любой спектр без искажений, связанных с «размытием» оптической плотности в узких спектральных полосах. Измерение некоторых участков спектра на приборах с большей спектральной шириной щели может привести к искажению значений.

Спектрофотометр СФ-2000 можно использовать:

– для анализа индивидуальных веществ и многокомпонентных систем;

- контроля содержания неорганических соединений в воде;
- контроля воздуха рабочей зоны;
- контроля содержания химических веществ в почве;
- контроля пищевых продуктов.

4.3. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул

Функциональная группа, ответственная за поглощение с характеристическими величинами ϵ и λ , называется *хромофором*. Если молекула содержит два хромофора, разделенных более чем одной простой связью, спектр соединения представляет собой сумму спектральных характеристик индивидуальных хромофоров. Если два хромофора разделены только одной простой связью (сопряженные системы) спектральные характеристики изменяются. В указанных в таблице классах органических соединений содержатся хромофорные группы, типы перехода в которых показаны в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Типы электронных переходов и максимумы поглощения в хромофорах основных классов органических соединений

Классы органических соединений	Тип перехода	λ_{\max}	$\log(\epsilon)$
Нитрилы	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
Алкины	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
Алкены	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
Спирты	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
простые эфиры	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
Кетоны	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
Альдегиды	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
Амины	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
Кислоты	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Сложные эфиры	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Амиды	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
Тиоспирты	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
Нитросоединения	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
Азосоединения	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

4.3.1. Хромофоры и ауксохромы, сопряжение хромофоров

Хромофоры должны содержать хотя бы одну кратную связь ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, $N=N$, $N=O$, $C=S$, $S=O$ и т. д.).

π , π^* -переход может осуществляться даже в простом алкене, но поглощение при этом происходит в дальней УФ-области. Сопряжение двойных связей

понижает энергию перехода, и поглощение смещается в сторону больших длин волн. Если в сопряжении находится достаточное число двойных связей, то поглощение может сдвигаться в видимую область спектра, и соединение будет окрашенным. Например, β – каротин (желтый пигмент, найденный в моркови и зеленых листьях (предшественник витамина А) содержит 11 двойных сопряженных углерод – углеродных связей. Его цвет обусловлен поглощением в фиолетовой области видимого спектра (λ_{\max} 451 нм).

Влияние сопряженной системы на максимум поглощения очевиден при рассмотрении данного ряда соединений, λ_{\max} : этилен – 180 нм, гексадиен-1,5 – 185 нм, бутадиен-1,3 – 217 нм, а гексатриен-1,3,5 – 253 нм. Положение полос поглощения хромофоров и их интенсивность могут значительно изменяться в зависимости от природы групп атомов, присоединенных к молекуле, содержащей хромофор, и не имеющей собственного поглощения. Такие группы называются *ауксохромами*. Типичными ауксохромами являются группы: –ОН, –ОСН₃, –NH₂, –N(CH₃)₂; к ним можно отнести и атомы галогенов.

Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, были введены следующие специальные термины:

- гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;
- батохромный сдвиг (красный сдвиг) – для смещения полос поглощения в область длинных волн;
- гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения;
- гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

Под влиянием ауксохрома происходит сдвиг полос поглощения в сторону больших (батохромный сдвиг) или меньших длин волн (гипсохромный эффект). Смещение полос поглощения и увеличение их интенсивности наблюдается также при взаимодействии хромофоров между собой. Так, сопряжение этиленовых связей вызывает батохромное смещение поглощения. Взаимодействие с ауксохромами и эффект сопряжения приводят к тому, что поглощение большинства хромофоров наблюдается в ближней УФ и видимой областях спектра, удобных для спектрального анализа.

Смещение λ_{\max} (при изменении строения молекулы соединения) в сторону длинных волн, сопровождающееся изменением окраски от желтой к красной и далее к синей и зеленой, называется углублением цвета, или батохромным эффектом; смещение λ_{\max} в сторону коротких волн – повышением цвета, или гипсохромным эффектом (табл. 4.2). Из основного соотношения квантовой теории ($E = hc/\lambda$ [E – энергия кванта излучения, h – Планка постоянная ($6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг/с), c – скорость света ($3 \cdot 10^{17}$ нм/с)]) следует, что энергию возбуждения молекул окрашенных веществ можно оценить в 35–70 ккал/моль. В ряде случаев сильное влияние на УФ-спектр оказывает растворитель, в котором находится исследуемое вещество. Так, легко можно выявить фенолы и анилины, наблюдая изменения в спектре при замене инертного растворителя на кислотный (для анилинов) или щелочной (для фенолов) растворитель.

4.3.2. Классификация полос поглощения в электронных спектрах

Ниже приведена классификация полос поглощения бензола и его замещенных (табл. 4.4). Спектры некоторых замещенных бензола рассмотрены на рис. 4.3–4.12.

Таблица 4.4. Классификация полос поглощения бензола и его замещенных

Заместитель	<i>E</i>	<i>K</i>	<i>B</i>	<i>R</i>
	$\epsilon (>30000)$	$\epsilon (\sim 10000)$	$\epsilon (\sim 300)$	$\epsilon (\sim 50)$
	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	$\lambda_{\max}, \text{нм}$
Электронодонорные заместители (<i>n</i> - π -сопряжение)				
H	184	204	254	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	
-OR		217	269	
-NH ₂		230	280	
Электроноакцепторные заместители (+ <i>M</i> -эффект, - <i>I</i> -эффект, <i>n</i> - π -сопряжение)				
-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	
Электроноакцепторные заместители (π - π -сопряжение)				
-C=CH ₂		248	282	
-C ₆ H ₅		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
-CO ₂ H		226	272	
-CN		224	271	
-NO ₂		252	280	330

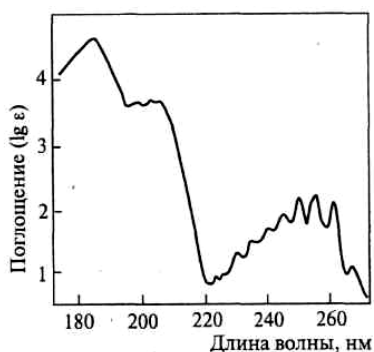


Рис. 4.3. УФ-спектр бензола

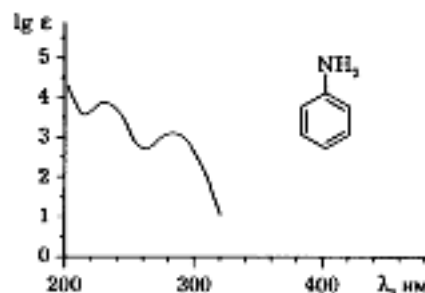


Рис. 4.4. УФ-спектр анилина

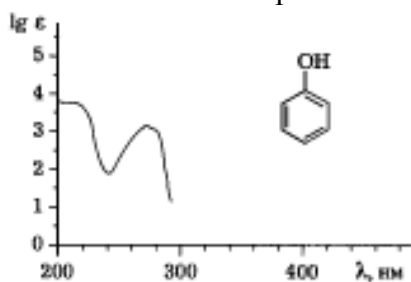


Рис. 4.5. УФ-спектр фенола

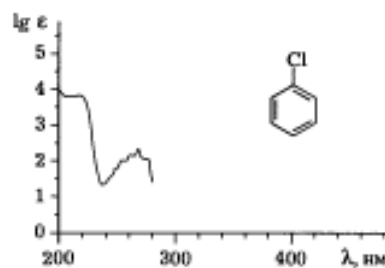


Рис. 4.6. УФ-спектр хлорбензола

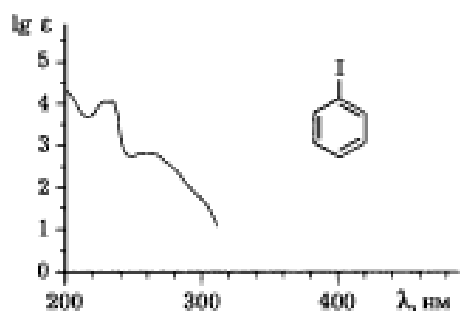


Рис. 4.7. УФ-спектр йодбензола

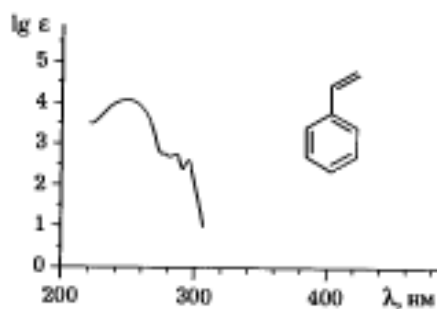


Рис. 4.8. УФ-спектр стирола

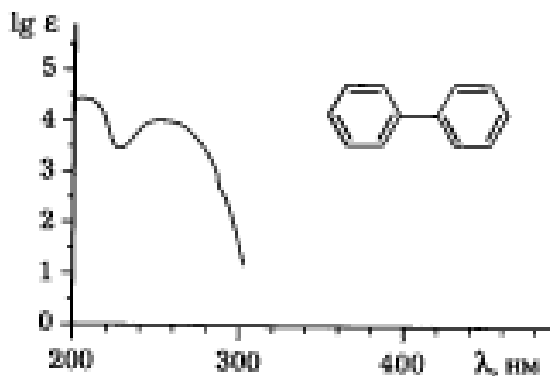


Рис. 4.9. УФ-спектр дифенила

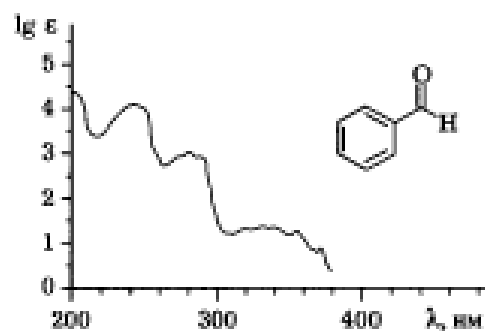


Рис. 4.10. УФ-спектр бензальдегида

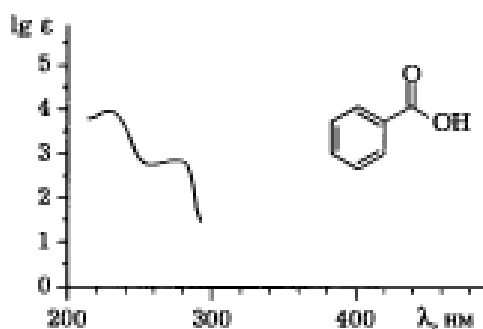


Рис. 4.11. УФ-спектр бензойной кислоты

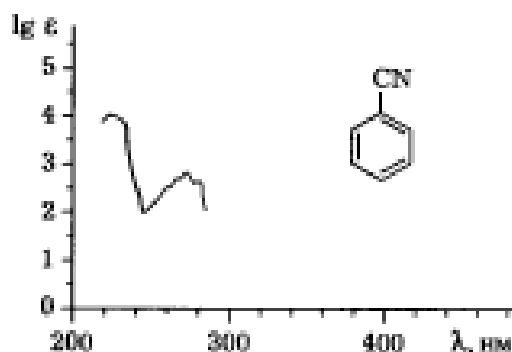


Рис. 4.12. УФ-спектр бензонитрила

R-полосу связывают с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в изолированном хромофоре типа карбонильной группы. R-полосы отличаются слабой интенсивностью ($\epsilon < 100$). Для этих полос характерен гипсохромный сдвиг при замене неполярного растворителя на полярный. Введение $n \rightarrow \pi^*$ -хромофора в сопряженное положение к системе $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофора приводит к батохромному сдвигу R-полосы (рис. 4.12 ($\lambda_{\max} = 328$ нм)). Наоборот, присоединение к $n \rightarrow \pi^*$ -хромофору типичного аукохрома (ОН или NH_2) вызывает гипсохромный сдвиг полосы. Иногда R-полосы обладают тонкой структурой.

B-полосу часто называют «бензольной» полосой, связывают с одним из запрещенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в ароматическом кольце. Полоса характеризуется средней интенсивностью (ϵ около 100–1000); как правило, не испытывает сдвига при замене растворителя, обычно обладает тонкой структурой. В алкилбензолах положение B-полосы приходится на область вблизи 260 нм. Введение в

бензольное кольцо хромофорной или ауксохромной группы приводит к батохромному сдвигу *B*-полосы и увеличению ее интенсивности (см. рис. 4.6–4.7) и незначительно для галогензамещенных, вследствие – *I*-эффекта галогена. При этом тонкая структура полосы может исчезать.

E (*E*₁ и *E*₂)-полосы также характерны для ароматических систем. Для самого бензола символами *E*₁ и *E*₂ обозначают полосы при 180 и 200 нм соответственно. *E*₁-полоса, соответствующая разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу бензольного хромофора, попадает в область ближнего ультрафиолета лишь в полиядерных ароматических системах. Эта полоса отличается повышенной интенсивностью. *E*₂-полоса всегда наблюдается в спектрах замещенных ароматических систем в области 200–230 нм. По интенсивности она, как правило, уступает более длинноволновой *K*-полосе, но в некоторых замещенных бензолах отношение интенсивностей *E*- и *K*-полос может обращаться.

B- и *E*-полосы всегда присутствуют в спектрах ароматических соединений. Появление в спектре замещенного бензола наряду с этими полосами *K*-полосы свидетельствует о наличии сопряженного хромофора, включающего бензольное кольцо.

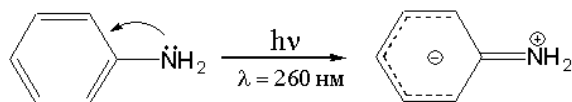
4.4. УФ-спектроскопия как метод идентификации органических соединений

В табл. 4.4 приведены экспериментальные данные и электронные спектры для бензола и некоторых его монозамещенных.

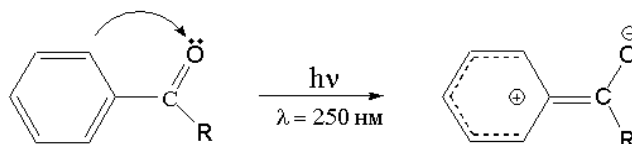
УФ-спектр бензола имеет три полосы (локальное возбуждение бензольного кольца), обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами: λ_{\max} 184 нм (ϵ_{\max} 60000); λ_{\max} 204 нм (ϵ_{\max} 7400); λ_{\max} 255 нм (ϵ_{\max} 230).

Все наблюдаемые в бензоле полосы обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами. Конденсация ароматических колец (бензол \rightarrow нафталин \rightarrow антрацен \rightarrow и т. д.) приводит к батохромному сдвигу полос поглощения.

Как следует из приведенных выше примеров, влияния заместителей на положение полосы поглощения ароматическим кольцом определяются характером заместителя. Так, заместители, которые обладают только индуктивным эффектом (например, –CH₃) практически не изменяют вид спектра. Заместители, которые вступают в сопряжение с π -системой ароматического кольца, оказывают заметное влияние. К таким заместителям относятся группы –OH, –OR, –NH₂, –C=C–, >C=O, –NO₂ и др. Наличие таких заместителей в молекуле приводит к переходам с переносом заряда, т. е. в УФ-спектре наблюдается полоса переноса заряда (электрона). К ним относится любой переход электрона с орбитали, которая локализована в одной части молекулы, на орбиталь, локализованную в другой ее части. Различают переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и переходы в комплексах с переносом заряда (КПЗ). Для примера можно рассмотреть перенос электрона с гетероатома группы –NH₂ в анилине на ароматическое ядро:



В случае заместителей типа $-C=C-$, $>C=O$, $-NO_2$, направление переноса электрона противоположное: с кольца на заместитель



Полоса переноса электрона (заряда) обусловлена:

- переносом заряда из донора в акцептор,
- из кольца в акцептор
- и из донора в кольцо,

Например, направление электронных смещений в *p*-нитроанилине совпадает (перенос заряда от донора к акцептору и из кольца в акцептор), поэтому в спектре полоса переноса заряда одна (рис. 4.13 слева), в отличие от *m*-нитроанилина (аналогично орто-форма), справа *p*-нитроанилин (рис. 4.13 справа) направление смещения электрона от донора к акцептору не совпадает с направлением электрона из кольца к акцептору.

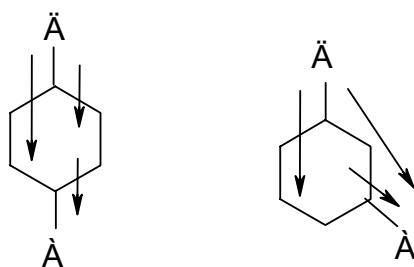


Рис. 4.13. Моделирование электронных смещений на примере изомеров нитроанилина (А – нитрогруппа, Д – аминогруппа)

Тестирование

1. По мере увеличения числа сопряженных двойных связей поглощение все более сдвигается в сторону длинных волн. Соединения А, Б, В имеют формулу C_5H_8 и при гидрировании они превращаются в *n*-пентан. В их УФ-спектрах имеются следующие максимумы: А – 176 нм, Б – 211 нм, В – 217 нм.

Вероятная формула соединения В ...?

Варианты ответов:

1. Пентан.
2. 2-метилбутадиен-1,3.
3. Пентен-1.
4. Пентен-2.

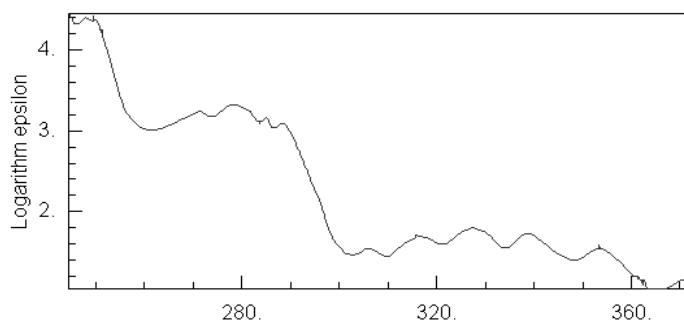
2. Полоса переноса заряда для изомеров *o*, *m*, *p*-диметиламинобензальдегида находится в области 327, 262, 262 нм. Мезоформула для изомера с полосой переноса заряда в 327 нм имеет вид ...

3. В спектр метиламина полосы поглощения с максимально равными 173 нм и 213 нм, которые соответствуют переходам ...

4. ... эффект обуславливает смещение полосы $n \rightarrow \sigma^*$ триэтиламина батохромно (217 нм) по сравнению с метиламином.

5. Наиболее характерным поглощением для бензола является полоса в области ... нм с ярко выраженной колебательной структурой.

6. Классификация полос поглощения в молекуле ацетона ...

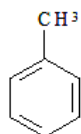


7. На основе таблицы для дизамещенных бензола рассмотрите отнесение полос к электронным переходам на двух любых примерах

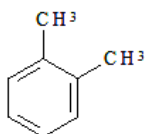
X	Y	Положение заместителей	макс, нм (lg)		
OH	OH	1,2	214 (3,80),	276 (3,36)	
OH	OH	1,3	216 (3,83),	274 (3,30)	
OH	OH	1,4	225(3,78),	295 (3,49)	
OH	NO ²	1,2	230 (3,59),	278 (3,81),	351 (3,48)
OH	NO ²	1,3	274 (3,78),	333 (3,29)	
OMeCHO		1,2	254 (4,00),	322 (3,66)	
OMeCHO		1,3	252 (3,92),	314 (3,45)	
NH ²	NO ²	1,2	229 (4,20),	275 (3,70),	405 (3,70)
NH ²	NO ²	1,3	235 (4,20),	373 (3,18)	
COOH	COOH	1,2	230 (3,96),	280 (3,02)	
COOH	COOH	1,3	230 (4,08),	282 (2,98)	

8. Проведите классификацию полос поглощения на примере о-нитрофенола.

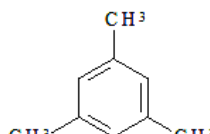
9. Расположите макс. поглощения для соединений в соответствии с их строением (279, 263,261,266 нм):



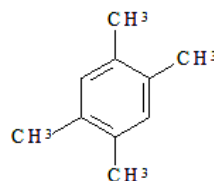
толуол



о-ксилол

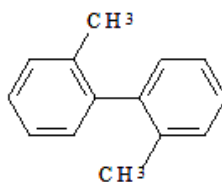


мезитилен



дулол

10. Причиной аналогии спектра рассматриваемого ниже соединения с монозамещенными производными бензола является пространственные затруднения, обусловленные ...



макс = 255 нм

(lg = 2,21)

5. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Из всех свойств органических соединений ИК-спектр дает наибольшую информацию о структуре соединения. Как и масс-спектр, инфракрасный спектр характерен для данного органического соединения и используется для установления идентичности двух соединений, определения строения новых соединений. Исследуя колебательные спектры, можно установить пространственное строение молекул, охарактеризовать природу связи (полярность, поляризуемость, кратность).

5.1 Физические основы ИК-спектроскопии

Молекула постоянно колеблется: ее связи растягиваются (и сокращаются) и, кроме того, изгибаются относительно друг друга. Изменения колебаний молекул вызывает поглощение в инфракрасной области, лежащей за пределами красной области видимого спектра. Для указания положения поглощения в инфракрасной области используют длину волны или чаще частоту, которую выражают не в герцах, а в волновых числах (см^{-1}). Волновое число и энергия связаны между собой следующими соотношениями: $1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ кал/моль} = 1,986 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/молекула} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/моль}$.

Волновое число – это число волн, укладывающихся в 1 см (это величина обратная длине волны в сантиметрах).

Молекула в основном и возбужденном состояниях обладает некоторым набором дискретных энергетических уровней, которые квантованы. Наибольшая разность энергий между основным и возбужденным уровнем имеет место для электронных состояний. На них накладываются колебательные уровни, которые обусловлены различными типами колебаний в молекуле (растягивание-сжатие связей, изменение углов между ними). Имеются и еще более близко расположенные уровни, называемые вращательными. Все эти энергетические состояния молекулы можно представить схемой энергетических уровней (рис. 5.1).

Низкие по энергии переходы между колебательными уровнями в пределах одного электронного уровня происходят в результате поглощения излучения в инфракрасной области и исследуются методами инфракрасной спектроскопии.

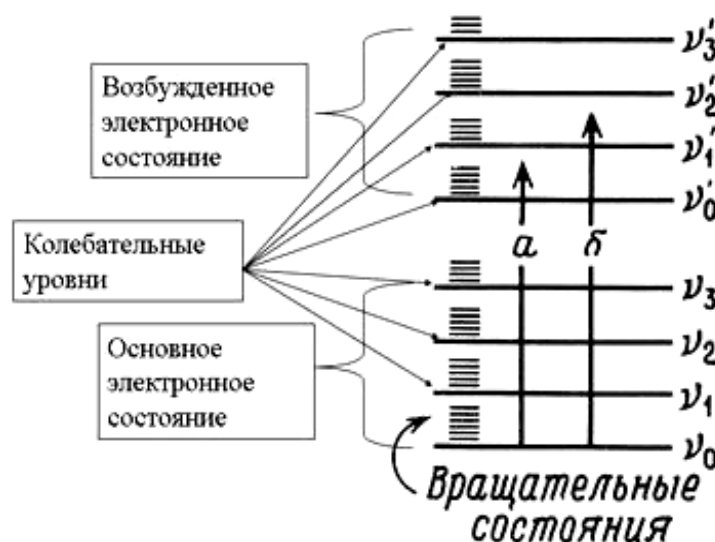


Рис. 5.1. Схема энергетических уровней молекулы по электронным, колебательным и вращательным состояниям

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения. Потенциальную энергию такой молекулы приближенно можно представить в виде суммы потенциальных энергий связей и валентных углов и в гармоническом приближении описать набором силовых постоянных, характеризующих жесткость связей, валентных углов и учитывающих их взаимодействие. Сложное колебательное движение многоатомной молекулы можно представить в виде так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой. Нормальные колебания принято подразделять на валентные, характеризующиеся движением атомов по осям связей, и деформационные при которых изменяются валентные углы, в то время как длины связей практически не меняются. Частоты валентных колебаний значительно выше (более чем на порядок) частот деформационных колебаний. Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер.

Виды колебательных движений ядер. Колебательные движения ядер, приводящие к изменению длины связи, называются валентными колебаниями.

Колебательные движения ядер, приводящие к изменению углов между связями, называются деформационными колебаниями (рис. 5.2).

Инфракрасной области электромагнитного спектра соответствует интервал волновых чисел от 100 до 10000 см^{-1} . Обычный лабораторный ИК спектрофотометр работает в интервале 200–4000 см^{-1} .

ИК-спектры органических молекул включают области (условно):

- область колебаний молекулярного скелета, в частности С–С связи;

- область колебаний функциональных групп (определенная группа атомов в ИК спектре имеет характеристическую частоту поглощения, т. е. определенная группа поглощает свет определенной частоты, и эта частота не изменяется в каком бы соединении не находилась эта группа).

Ниже 1500 см^{-1} находятся полосы индивидуальных для молекул колебаний – область «отпечатков пальцев».

Для структурного анализа инфракрасные спектры обычно снимаются в интервале частот между 4000 и 700 см^{-1} (длины волн от 2,5 до 15 мкм). Обычно



Рис. 5.2. Виды колебаний в ИК-спектре

при записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волнового числа ν (в см^{-1}), на оси ординат – величина пропускания T (в %).

Энергия деформационных колебаний значительно меньше, чем энергия валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Установлено, что частота валентных колебаний связана с прочностью соответствующих связей. Тройные связи (поглощение при $2300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) прочнее двойных (поглощение при $1900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (связи C–C, C–N, C–O поглощают при $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Коэффициент мольной экстинкции в ИК-спектроскопии принимает значение от 0 до 200. Его величина пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого данным колебанием. Наиболее интенсивными в ИК-спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям (рис. 5.3).

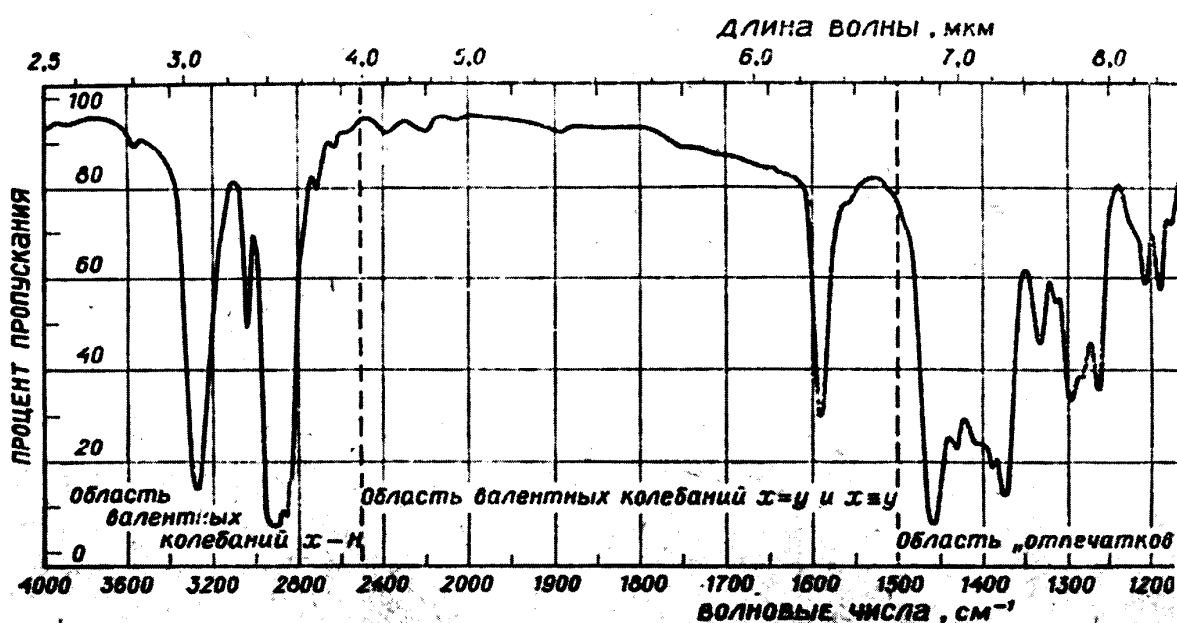


Рис. 5.3. ИК-спектр органического вещества с указанием области валентных колебаний и области «отпечатков пальцев»

5.2. Принципы работы ИК-спектрофотометра

Инфракрасные спектры обычно (но не всегда) записываются в виде зависимости процентного пропускания от волнового числа (в см^{-1}). Современный двухлучевой спектрофотометр обычно регистрирует поглощенное инфракрасное излучение в виде процента интенсивности непоглощенного света при данной длине волны. Поглощение или оптическая плотность связано с пропусканием уравнением:

$$A = -\lg I/I_0.$$

Пропускание (T) = 100 %, при $A = 0$ и равно отношению I/I_0 .

Принципиальная схема любого спектрального прибора (рис. 5.4) состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II, и приемно-регистрирующей III. В осветительную часть входят источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную щель прибора 4. В кювете 3 устанавливается исследуемый и эталонный образец. Спектральная часть (монохроматор) содержит входной объектив 5 и диспергирующую систему 6, выходной объектив 7. В фокальной плоскости 8 устанавливается регистрирующее устройство 9.

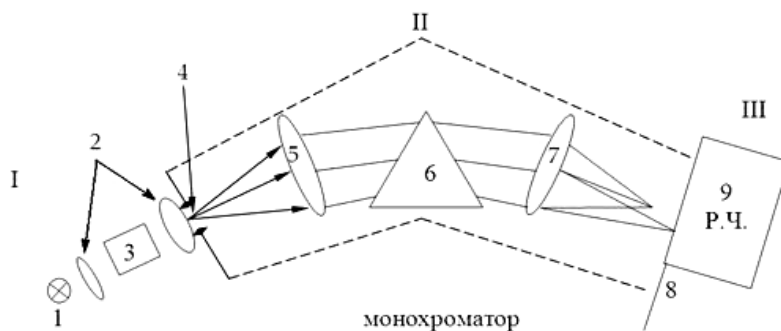


Рис. 5.4. Принципиальная схема спектрального прибора

Источники излучения. В видимой и близкой ИК-областях применяются газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью, в коротковолновой и средней областях – штифт Нерста, силиковый стержень (глобар). Изготавливается он из карбида кремния, диаметр его равен 4–6 мм; рабочее напряжение 35–50 В, сила тока 3–5 А, мощность излучения 150 – 250 Вт, температура 1200 °С.

Монохроматор – оптический прибор, позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Основным элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки. Фокусирующими элементами служат зеркала, т. к. невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

Приемники излучения подразделяются на тепловые и фотоэлектрические. В ИК-областях спектра в качестве приемника применяются фотоэлементы, фотосопротивления, болометры. Принцип действия болометра заключается в изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, попадающее на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока с последующей записью спектральной кривой.

Регистрация спектров поглощения. Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах $k = f(\lambda)$ или $k = f(\nu)$. Спектрофотометры по способу записи разделяются на однолучевые и двухлучевые. Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически зарегистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых, жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне частот. Так, например, спектрофотометр ИКС-29 работает в интервале частот 4200–400 см⁻¹.

Градуировка обычно производится по эталонным спектрам (нормалям), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны (например, полистирол). Спектрофотометры – оптические приборы, позволяющие измерить отношение интенсивности двух световых потоков в зависимости от длины волны. Для повышения качества регистрации спектра поглощения исследуемым веществом желательно устранить сигнал фона – поглощения атмосферными газами, окнами кюветы, где находится образец, и т. д. С этой целью в спектрофотометре используется двухлучевая схема, позволяющая компенсировать фоновый сигнал (рис. 5.5).

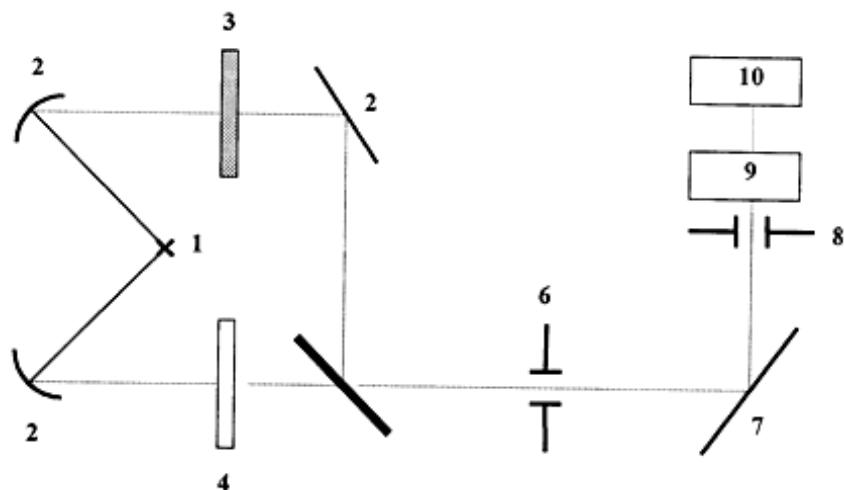


Рис. 5.5. Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра

ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка системой зеркал 2. Рабочий пучок проходит через кювету с образцом 3, а пучок сравнения – через компенсатор фона 4. С помощью дискондулятора 5 пучки попеременно направляются на входную щель монохроматора 6 и через нее – на дифракционную решетку 7, которая разлагает излучение в спектр и направляет его на выходную щель 8. Монохроматическое изображение щели попадает на приемник – висмутовый болометр 9. В отсутствии исследуемого образца интенсивности рабочего пучка и пучка сравнения одинаковы, в приемнике сигналы от этих пучков вычитаются; на выходе сигнал отсутствует. При поглощении рабочего пучка исследуемым веществом на приемник попадают лучи различной интенсивности, в результате чего в приемнике возникает переменный сигнал. После усиления и преобразования сигнала приводится в движение перо самописца 10.

При медленном повороте решетки щель 8 последовательно вырезает узкие участки спектра, и на ленте самописца вычерчивается кривая зависимости пропускания от длины волны.

Подготовка образцов для снятия ИК-спектров. Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных веществ используют специальные газовые кюветы.

Подготовку образцов к снятию инфракрасных спектров проводят по следующим методикам.

1. Для твердых веществ.

а) Пасты: тщательно смешивают 10–20 мг твердого вещества с 1–2 каплями иммерсионной жидкости (вазелиновое масло, полифторуглерод, гексахлорбутадиен и др.), приготовленную пасту сдавливают между двумя пластинками из NaCl (или KBr) и помещают в спектрофотометр для измерения. Во второй канал прибора помещают слой иммерсионной жидкости между пластинками NaCl (или KBr).

б) Диски с KBr: навеску твердого вещества (1–3 мг) тщательно смешивают в вибрмельнице или в ступке со спектроскопически чистым бромидом калия (150–200 мг) и смесь прессуют при давлении 7,5–10 т/см² в течение 2–5 мин под вакуумом 2–3 мм рт. ст. Спектр полученного образца снимают относительно воздуха или относительно диска, приготовленного из чистого KBr, помещенного во второй канал прибора.

2. Для жидких веществ. Тонкую пленку жидкости зажимают между пластинками из NaCl (или KBr) или используют кюветы с малой толщиной слоя (0,01–0,05 мм). Во второй канал прибора помещают чистую пластинку NaCl (или KBr) удвоенной толщины или соответствующие пустые кюветы.

3. Растворы. Раствор исследуемого образца (жидкого или твердого) в подходящем органическом растворителе (обычно используемые концентрации приблизительно 0,5–1,5 %) вводят в кювету с толщиной слоя 0,1–1 мм. Спектр раствора снимают относительно чистого растворителя.

В качестве растворителей наиболее часто применяют четыреххлористый углерод и хлороформ. Необходимо помнить, что и вазелиновое масло, и растворители не полностью прозрачны по всей области спектра. Например, вазелиновое масло сильно поглощает при 3000–2800 см⁻¹, 1460 и 1380 см⁻¹. Безусловно, важное значение для качественного проведения анализа методом ИК-спектроскопии является правильный подбор концентрации исследуемого вещества. Экспериментаторы используются следующим правилом.

Для проведения структурного анализа оптимальной следует считать такую толщину слоя (или концентрацию), при которой самые интенсивные полосы имеют в максимумах поглощение 80–95 %.

Обычно это полосы валентных колебаний C–H в области 2800–3000 см⁻¹, карбонильной группы (1700–1750 см⁻¹) и некоторые другие характеристические полосы, зарегистрированные в справочниках как очень сильные («о. с.»). Однако в некоторых случаях, например, при поиске слабых полос, приходится повторять съемку отдельных участков спектра на повышенной толщине слоев.

5.3. ИК-спектроскопия и их роль в идентификации органических соединений

Применение инфракрасных спектров для исследования строения веществ основано, главным образом, на использовании *характеристических полос* поглощения (полосы, связанные с колебаниями функциональных групп или свя-

зей в молекулах). Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{N}$ и др.

Идентификация исследуемого вещества может быть проведена путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества с аналогичным спектром его стандартного образца или с его стандартным спектром. В первом случае ИК-спектры снимают последовательно на одном и том же приборе в одинаковых условиях (агрегатное состояние образца, концентрация вещества, скорость регистрации и т. п.). Во втором случае следует строго руководствоваться условиями, приведенными для стандартного спектра (концентрация вещества, степень пропускания для основных полос и т. п.).

Обычно используют ИК-спектры, снятые с таблетками бромида калия или с пастами (суспензиями) в вазелиновом масле. Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500 см^{-1} (от $2,5$ до 7 мкм). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа.

Длинноволновая часть инфракрасного спектра ($\nu < 1500\text{ см}^{-1}$) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. Это обстоятельство делает длинноволновую часть ИК-спектра исключительно важной для структурного анализа органических препаратов. Для низкочастотного интервала $1350\text{--}400\text{ см}^{-1}$ характерен специфический набор полос, который называют областью «отпечатков пальцев». Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует об идентичности вещества.

Идентификации алкильных фрагментов. Для групп CH_3 , CH_2 наблюдаются в спектре полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связи $\text{C}\text{--}\text{H}$.

Валентные колебания связи $\text{C}\text{--}\text{H}$ алкильных фрагментов обнаруживаются в области $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$. Необходимо помнить следующее правило: валентные колебания связей $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--}\text{H}$, как правило, наблюдаются ниже 3000 см^{-1} , в то время как валентные колебания связей $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}_{\text{sp}}\text{--}\text{H}$ лежат выше 3000 см^{-1} .

Валентные колебания метильных групп (CH_3) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 см^{-1} . Первая – результат антисимметричного (as) валентного колебания, в котором две связи $\text{C}\text{--}\text{H}$ метильной группы растягиваются, в то время как третья сжимается ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$). Вторая полоса обусловлена симметричными (s) валентными колебаниями ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$), когда все три связи $\text{C}\text{--}\text{H}$ растягиваются или сжимаются в фазе. Наличие нескольких метильных групп приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос.

Валентные колебания метиленовых групп (CH_2) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2962 и 2853 см^{-1}), обусловленных антисимметричными ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$) и симметричными ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$) валентными колебаниями.

Деформационные колебания связи $\text{C}\text{--}\text{H}$ алкильных фрагментов. В метильной группе могут проявляться два деформационных колебания: симметричное

деформационное колебание ($\delta_s \text{CH}_3$), проявляющееся около 1375 см^{-1} , и антисимметричное деформационное колебание ($\delta_{as} \text{CH}_3$) – в области 1450 см^{-1} (рис. 5.6).

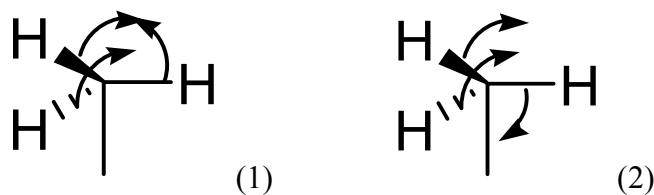


Рис. 5.6. Симметричное деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное деформационное колебание в метильной группе (2)

Поглощение при 1375 см^{-1} является важным критерием подтверждения строения. Оно отсутствует в спектрах соединений, не содержащих метильной группы.

В метиленовой группе наблюдается четыре типа деформационных колебаний (ножничные, веерные, маятниковые, крутильные). При этом наиболее информативным является поглощение в области 1465 см^{-1} , обусловленное ножничным деформационным колебанием ($\delta_s \text{CH}_2$) (рис. 5.7, табл. 5.1).

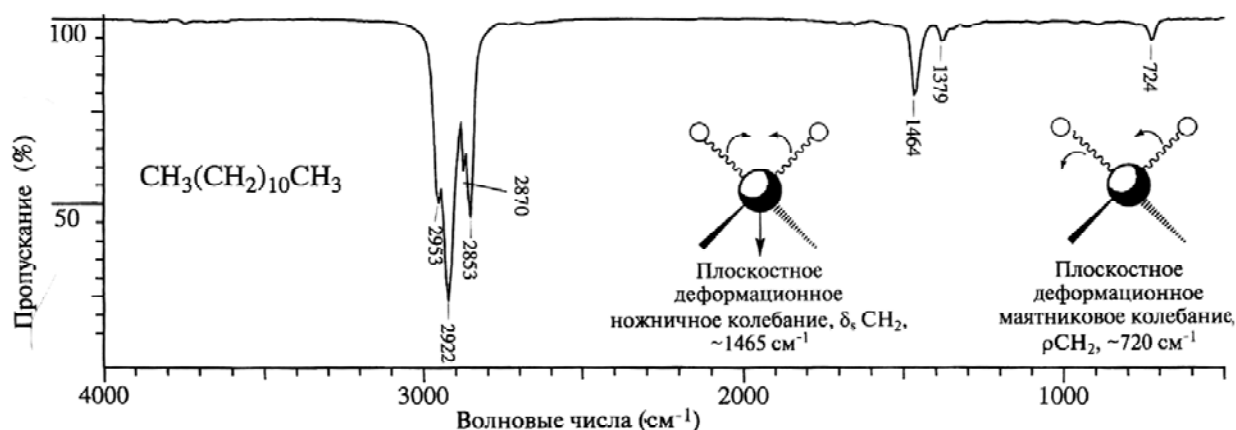


Рис. 5.7. ИК-спектр додекана

Таблица 5.1. Сводная таблица валентных (ν) и деформационных колебаний (δ) С–Н и С–С связей различного типа углеводородов

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
1	2	3
С–Н метильной группы	ν_{as} 2962 и ν_s 2872	δ_s 1375 и δ_{as} 1450
Метиленовых групп CH_2	ν_{as} 2962 и ν_s 2853	Из 4-х наиболее интенсивно δ_s 1465
=С–Н	3010–3095	С–Н 1000–650
=СНR	3040–3010	
= CH_2	3095–3075	
С=С	1650	
R–C \equiv C– (отсутствует у ацетилена и монозамещенных)	2260–2100	
–C \equiv C–H	3333–3267	700–610

1	2	3
С–Н бензола	3100 и 3000	Внеплоскостные 900–675 и плоскостные 1300–1000 Обертоны деформационных колебаний 2000–1650
Скелетные колебания цикла (бензол)	1600–1585 и 1500–1400	

Идентификация связей С=C: все обычные алкены поглощают в области $1650 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.8, 5.9). Частота валентных колебаний =С–Н наблюдается при $3010\text{--}3095 \text{ см}^{-1}$, причем значение $\nu_{\text{C-H}}$ определяется степенью замещения при двойной связи (табл. 5.1).

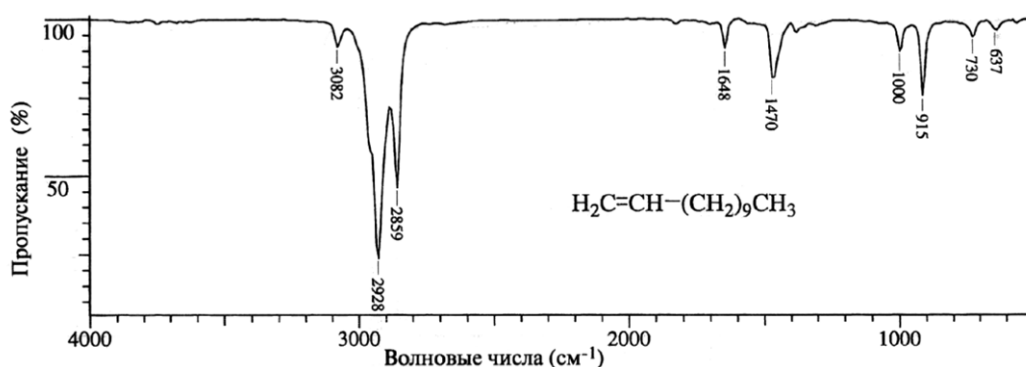


Рис. 5.8. ИК-спектр додецена-1

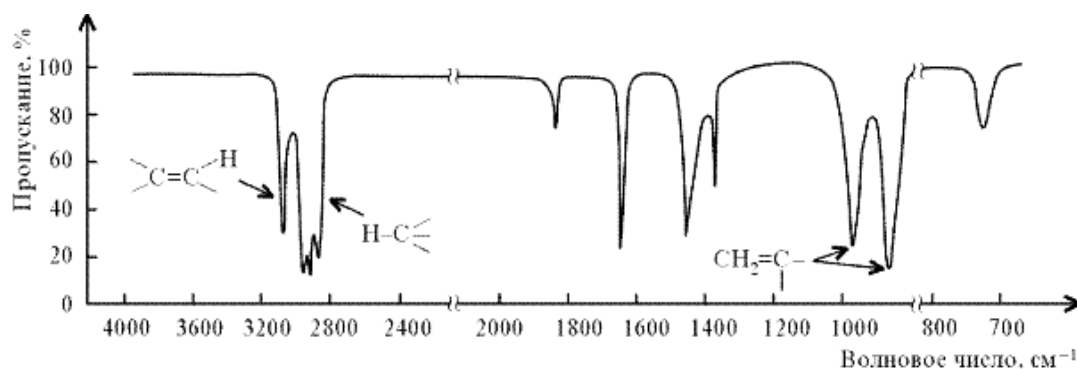


Рис. 5.9. ИК-спектр гексена-1

Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания С–Н в области $1000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$.

Для ацетиленовой группы характерны валентные колебания связей двух типов: $\text{C}\equiv\text{C}$ и C-H . Для ацетилена и его монопроизводных характерно также полоса поглощения деформационных колебаний С–Н. На рис. 5.10 приведен ИК-спектр гептина-1.

Валентные колебания связи $\text{C}\equiv\text{C}$ наблюдаются в виде слабой полосы поглощения в области $2260\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ не проявляются.

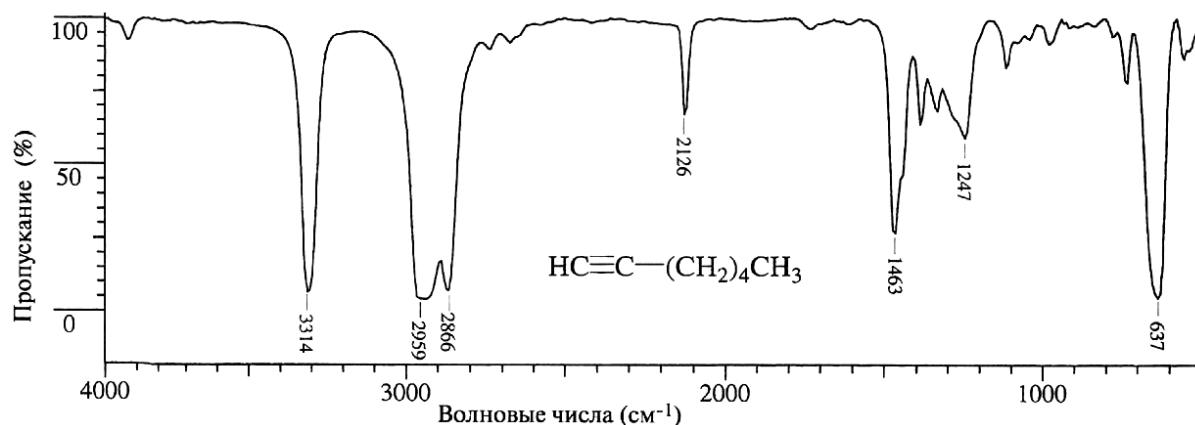


Рис. 5.10. ИК-спектр гептина-1

Валентные колебания связей С–Н в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области $3333\text{--}3267\text{ см}^{-1}$ в виде интенсивной полосы поглощения.

Деформационные колебания связей С–Н терминальных алкинов (связь на конце цепи) и их монозамещенных дают сильную широкую полосу поглощения в области $700\text{--}610\text{ см}^{-1}$.

Ароматические соединения. Для бензольного фрагмента) характерно четыре типа колебаний связей (рис. 5.11).

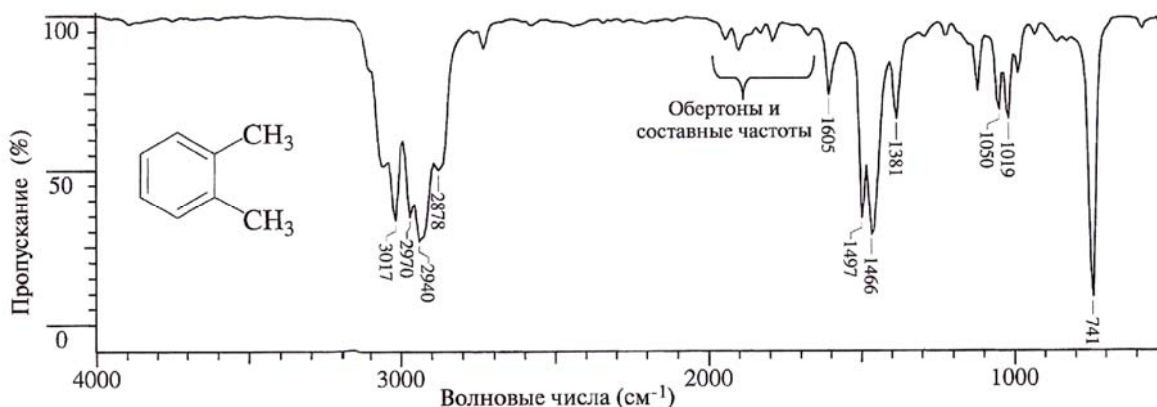


Рис. 5.11. ИК-спектр о-ксилола

Валентные колебания С–Н наблюдаются между 3100 и 3000 см^{-1} . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос.

Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области $900\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Обертоны (это переходы на уровни V_2 , V_3 , например, переход $V_0 \rightarrow V_2$, называемый первым обертоном) деформационных колебаний С–Н проявляются в области $2000\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ в виде малоинтенсивных полос поглощения (легче наблюдаются при концентрации образца в 10 раз выше обычной).

Вид этих полос характеризует тип замещения в ароматическом кольце. Скелетные колебания, включая колебания С–С-цикла, поглощают в областях 1600–1585 и 1500–1400 см⁻¹. Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце.

Гидроксильная группа. Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей С–О и О–Н. Валентные колебания О–Н проявляются в широком интервале частот (3600–2500 см⁻¹), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения. В сводной таблице валентных и деформационных колебаний О–Н и С–О связей производных углеводородов представлена информация, которая позволит идентифицировать ИК-спектры производных ароматических углеводородов (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний О–Н и С–О связей производных ароматических углеводородов

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
–ОН _{ассоц.} , фенол	3244	Плоскостные 1378 Внеплоскостные 650
С–Н _{аромат.} , фенол	3052	Обертонны 2000–1667 см ⁻¹ Внеплоскостные 815, 753 см
С–С _{аромат.} , фенол	1601, 1501, 1478	Внеплоскостные 669
С–О _{фенол}	1231	
О–Н _{ассоц.} в бензиловом спирте	3329	1209
С–Н _{аромат.} в бензиловом спирте	3100–3000	
СН ₂ в бензиловом спирте	2940–2860 СН ₂ (углерод в состоянии sp ² -гибридизации)	
С–С кольца в бензиловом спирте	1501, 1455 см ⁻¹ , 1471	
ОН _{св.} , гексанол-2	3600 (в ССl ₄)	
ОН _{ассоц.} , гексанол-2	3300 _{шир}	
С–О, спирт	1200–1000	1450–1250; 750–650
С–О _{перв}	1075–1000	
С–О _{втор}	1125–1000	
С–О _{трет}	1210–1100	

Карбонильная группа. Валентные колебания связи С=О альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области 1870–1540 см⁻¹. Положение полосы валентных колебаний группы С=О определяется многими факторами: физическим состоянием, электронным влиянием и влиянием масс соседних заместителей, сопряжением, наличием водородных связей и т. д.

Валентные и деформационные колебания карбонильных групп представлены в табл. 5.3.

В кетонах с открытой цепью частота поглощения, вызванного колебаниями карбонильной группы наблюдается в интервале 1725–1705 см⁻¹.

Таблица 5.3. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний карбонильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C–H метильной группы, ацетон	$\nu_{\text{as}} 2995 \text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{s}} 2918 \text{ см}^{-1}$	$\delta_{\text{as}} 1422 \text{ см}^{-1}$ $\delta_{\text{s}} 1360 \text{ см}^{-1}$
C=O, ацетон	1715	
C–CO–C, ацетон	1213	
C–H в RCHO		975–780
C–H алифатические альдегиды	2830–2810, сл; 2720–2690, сл	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в альдегидах алифатических	1740–1720	
C=O, в альдегидах ароматических, α, β -ненасыщенные	1710–1685	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в кетонах алифатических	1725–1705	
C=O, в кетонах	1710–1685	
C=O, в RCOAr	Около 1690	

В альдегидах поглощение, вызванное валентным колебанием карбонильной группы, наблюдается в области несколько более высоких частот, чем в соответствующих метилкетонах (рис. 5.12, 5.13).

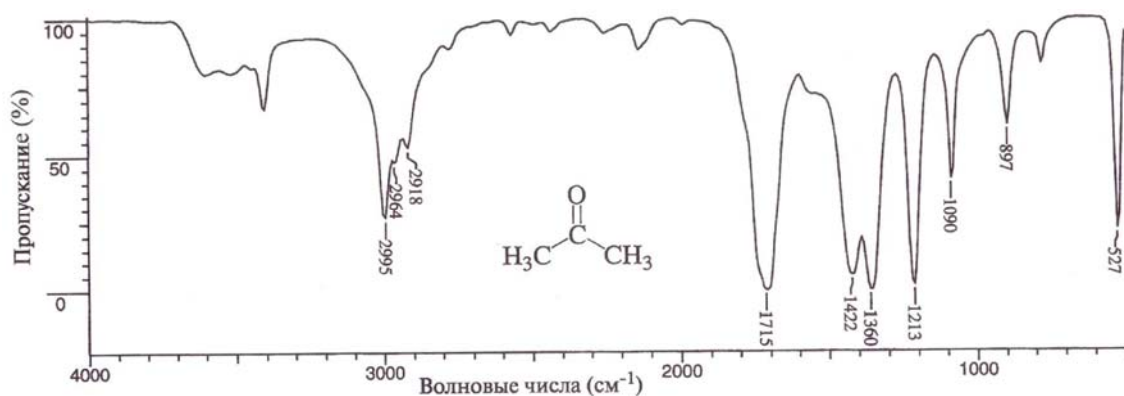


Рис. 5.12. ИК-спектр ацетона

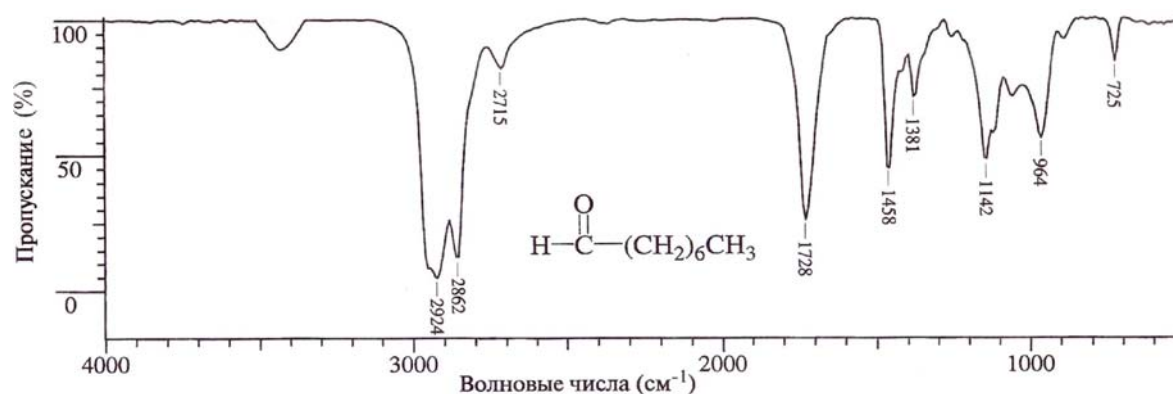


Рис. 5.13. ИК-спектр октаноля

Карбоксильная группа. Карбоксильная группа обнаруживается в ИК-спектре по валентным и деформационным колебаниям связи O–H, валентным колебаниям связи C=O и деформационным колебаниям связи C–O. Карбоновые кислоты вследствие образования водородных связей преимущественно существуют в виде димеров. По этой причине валентные колебания свободной гидроксильной группы (около 3520 см^{-1}) наблюдаются только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе. Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты приведен на рис. 5.14.

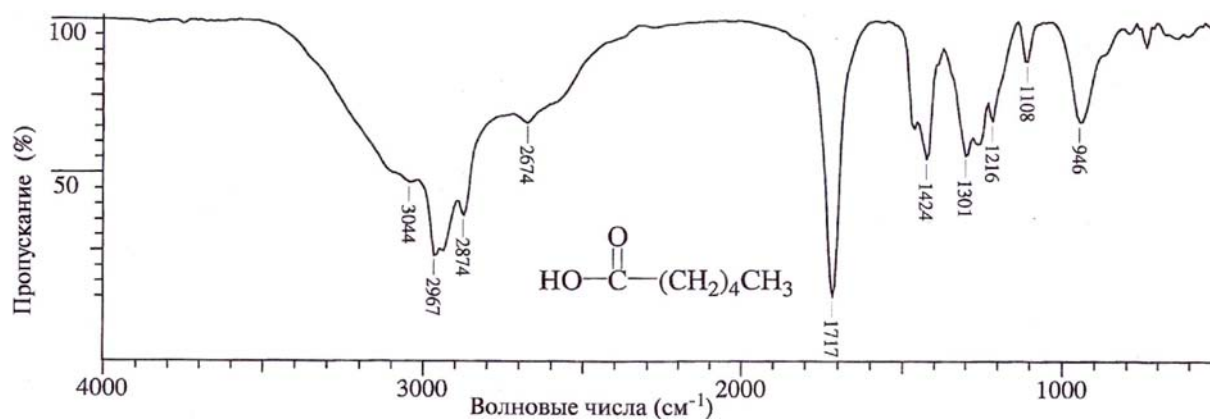


Рис. 5.14. ИК-спектр гексановой кислоты

Полосы валентных колебаний C=O карбоксильной группы более интенсивны, чем полосы валентных колебаний карбонила кетонов. Электроноакцепторные группы в α -положении приводит к увеличению частоты поглощения C=O (на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$). В сводной таблице представлены валентные и деформационные колебания группировок карбоксильных групп (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний группировок карбоксильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C=O, алифатических насыщенных кислот, мономеры	1760	
C=O _{ассоц} , алифатических насыщенных кислот	1720–1706	
C=O, алифатических ненасыщенных кислот	1710–1680	
C–O		1320–1210 интенсивные
C–OH		1440–1396 умеренно интенсивные
O–H димеров	3300–2500 с центром около 3000	Внеплоскостные, 920

Карбоксилат-анион. Карбоксилат-ион дает две полосы: сильную полосу антисимметричных валентных колебаний в области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и более слабую полосу симметричных валентных колебаний около 1400 см^{-1} . Полоса

валентных колебаний O–H отсутствует. Сводная табл. 5.5 показывает валентные и деформационные колебания производных карбоновых кислот.

Таблица 5.5. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах производных карбоновых кислот

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
C–H ароматические	3075, 3052	
	1771	
C–C кольца	1601	
CH ₃		δ _{as} 1493 δ _s 1378
C(=O)–O ацетатной группы:	1200	
C=O алифатические сложные эфиры (за исключением формиатов)	1750–1735	
C=O формиаты, α,β-ненасыщенные сложные эфиры и бензоаты	1730-1715	
C=O в галогенангидридной группе: Cl, Br, F	1815–1785; 1812; 1869	
C–H в бензойном ангидриде; C=O; C–CO–O–CO–C	3067, 3013; 1779, 1717; 1046	
C=O в акриламиде	1679	1617
NH в акриламиде	3352 антисимметричные 3198 симметричные	700–600 внеплоскостные
C–N в акриламиде	1432	
N=O в нитросоединениях		

Сложноэфирная группа. В ИК- спектрах сложных эфиров наблюдаются две сильные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям C=O и C–O (рис. 5.15).

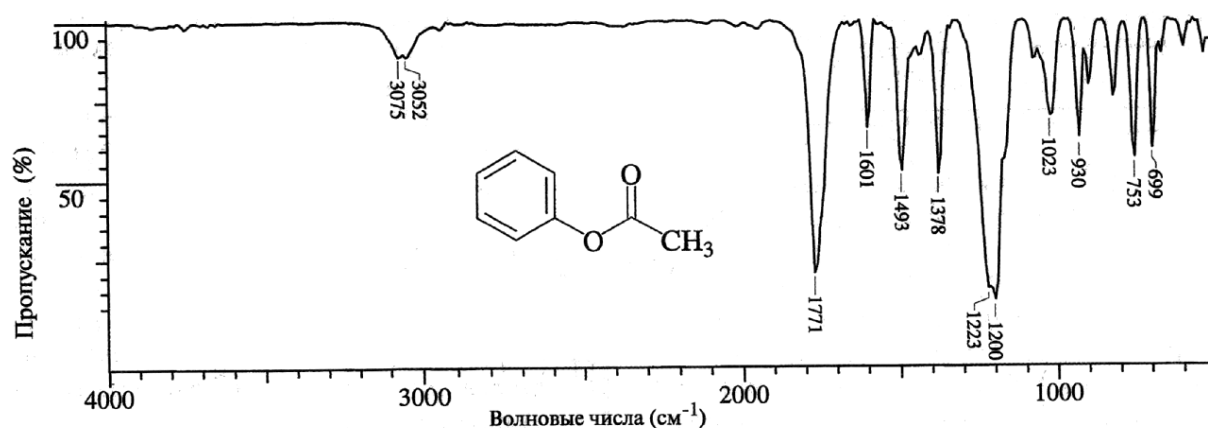


Рис. 5.15. ИК-спектр фенилацетата

Частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы выше из-за сопряжения фенильной группы с атомом кислорода фенольного фрагмента, тогда как сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбо-

нильной группой понижает частоту валентных колебаний C=O. Электроноакцепторные группировки приводят к увеличению частоты поглощения валентного колебания C=O: винилацетат – 1776 см⁻¹, фенилацетат – 1771 см⁻¹; этиловый эфир трихлоруксусной кислоты – 1770 см⁻¹. «Валентные колебания связи C–O» в сложных эфирах фактически состоят из двух взаимодействующих антисимметричных колебаний: C–C(=O)–O и O–C–C, причем первое намного важнее. Эти полосы наблюдаются в области 1300–1000 см⁻¹ («эфирная полоса»).

Отличие в спектрах сложноэфирной группировки от карбоксильной и карбонильной группы кетонов рассмотрены в табл. 5.6.

Таблица 5.6. ИК-спектры сложноэфирной группировки, карбоксильной группы и карбонильной группы кетонов

Критерии	Сложные эфиры	Кетоны	Карбоновые кислоты
По интенсивности полосы ν C–O	Больше, чем ν C=O в кетонах	Интенсивность полосы ν C=O меньше	ν C=O с
Полосы валентных и деформационных колебаний связи O–H	–	–	Присутствует

Аминогруппа. Аминогруппа характеризуется специфическими полосами поглощения, обусловленными валентными и деформационными колебаниями (табл. 5.7) и валентными колебаниями C–N (табл. 5.8).

Таблица 5.7. Валентные и деформационные колебания NH-групп в ИК-спектрах алифатических и ароматических аминов

<i>Валентные колебания NH, см⁻¹</i>			
Первичные амины R–NH ₂	3500–3300	Слабые	Две полосы ν_{as} , ν_s
Вторичные амины R ₂ N–H	3500–3300	Слабые	Полос ν_{N-H}
Ассоциированная группа N–H	3400–3100	Средние	
<i>Деформационные колебания, см⁻¹</i>			
Первичные амины R–NH ₂	1650–1560 900–650	Средние	Плоские деформационные колебания Неплоские деформационные колебания, широкая полоса
Вторичные амины R ₂ N–H	1650–1550	Слабые	Положение полосы зависит от степени ассоциации
<i>Другие колебания</i>			
Алифатические амины	1220–1020	Слабые, средние	
Ароматические амины:			
первичные	1340–1250	Сильные	
вторичные	1350–1280		
третичные	1360–1310		

Таблица 5.8. Валентные и деформационные колебания в ИК-спектрах азотсодержащих органических соединений

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
N–H	3368 антисим, 3291 сим, («плечо» около 320)	1601
C–H	2928, 2859	δs CH ₂ (ножничное): 1470
C–N	1069	
C≡N в α-метилбензилцианиде	2260–2240, электроноакцепторные заместители понижают частоту поглощения до 2240–2222	
C–H в α-метилбензилцианиде	3067, 3030; у алифатических 2990, 2944	761 внеплоскостные
–N=N– в азосоединениях	1429	
NO ₂ в нитросоединениях	1661–1499 антисимметричные 1389–1259 сим.	

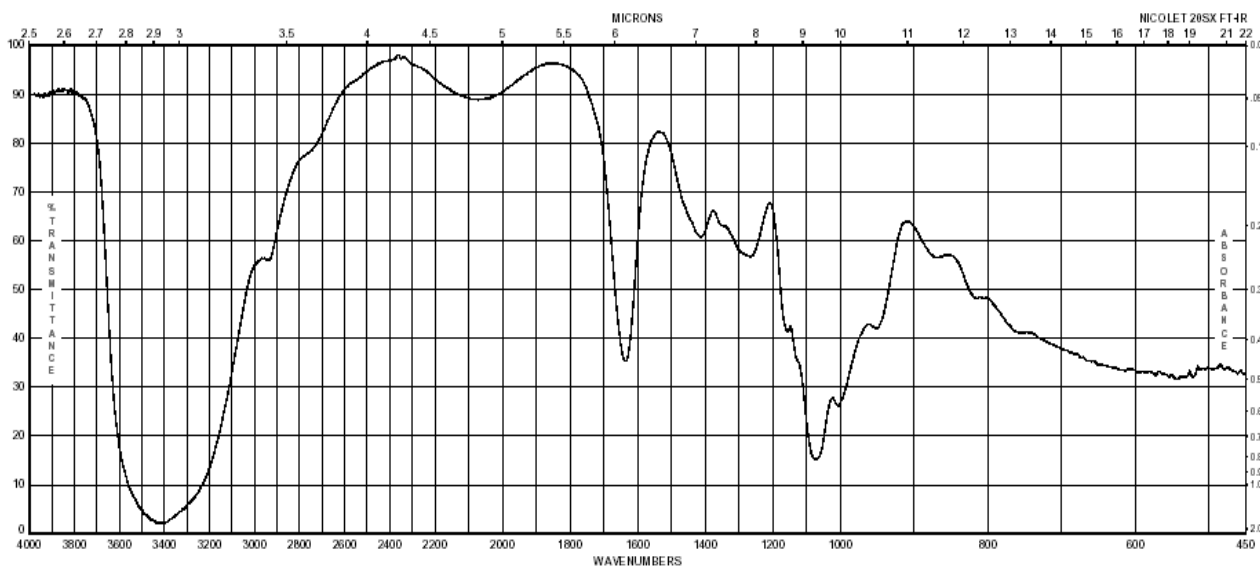
Серусодержащие органические соединения. Тиольная группа характеризуется полосой поглощения валентных колебаний связи S–H в области 2600–2550 см⁻¹. Несмотря на низкую интенсивность, полоса S–H достаточно легко идентифицируется, поскольку в эту область полосы поглощения других групп почти не попадают. Полосы поглощения валентных колебаний, относящихся к связи C–S, наблюдаются в области 700–600 см⁻¹. Эти полосы из-за низкой интенсивности и изменяющегося положения малопригодны для структурного анализа. Валентные колебания алифатических C–H: 2936 см⁻¹; умеренно слабая полоса валентного колебания S–H: 2558 см⁻¹; валентное колебание C–S: 730 см⁻¹. В сульфоксидах полоса поглощения валентных колебаний связи S=O интенсивна и наблюдается в области 1070–1030 см⁻¹, образование водородных связей приводит к смещению полосы поглощения в сторону низких частот а частота колебания S=O увеличивается при введении электроноакцепторного заместителя в молекулу сульфоксида.

Сульфонилхлориды поглощают в области 1410–1380 см⁻¹ ($\nu_{as\ S=O}$) и 1204–1177 см⁻¹ ($\nu_{s\ S=O}$).

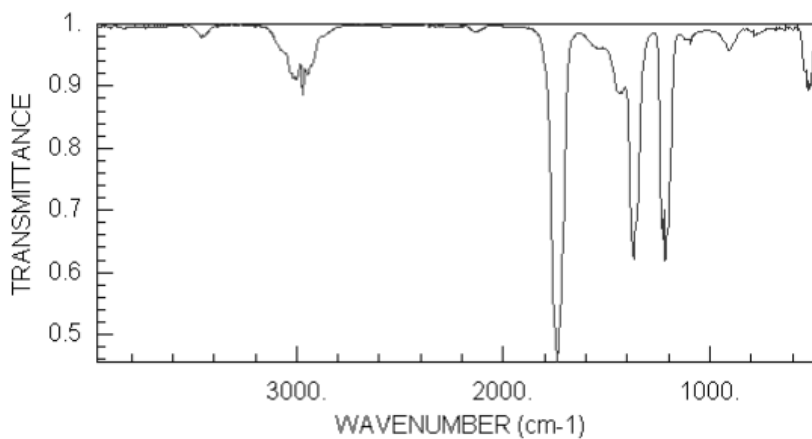
Сульфонамиды поглощают в интервале 1370–1335 см⁻¹ ($\nu_{as\ S=O}$) и 1170–1155 см⁻¹ ($\nu_{s\ S=O}$). Сульфокислоты поглощают при 1350–1342 см⁻¹ ($\nu_{as\ S=O}$) и 1165–1150 см⁻¹ ($\nu_{s\ S=O}$).

Тестирование

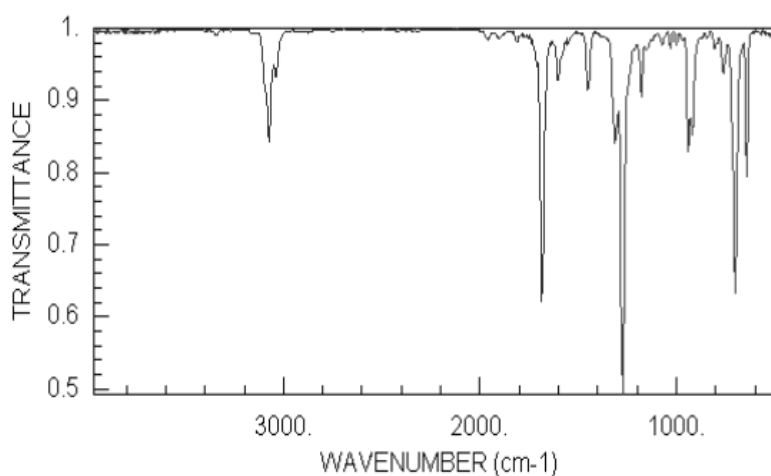
1. ИК-спектр гексена-1 или гексана показывает широкую полосу при 3400 и пики при 1640 и 1080 см⁻¹ (дать обоснование правильному ответу).



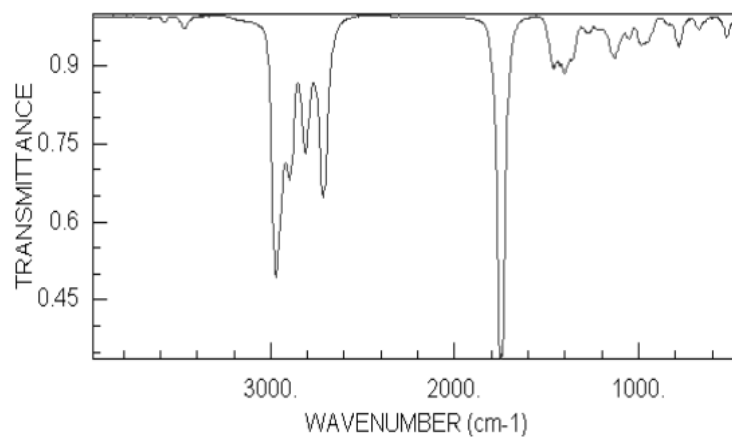
2. ИК-спектр принадлежит соединению, формула которого C_3H_6O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



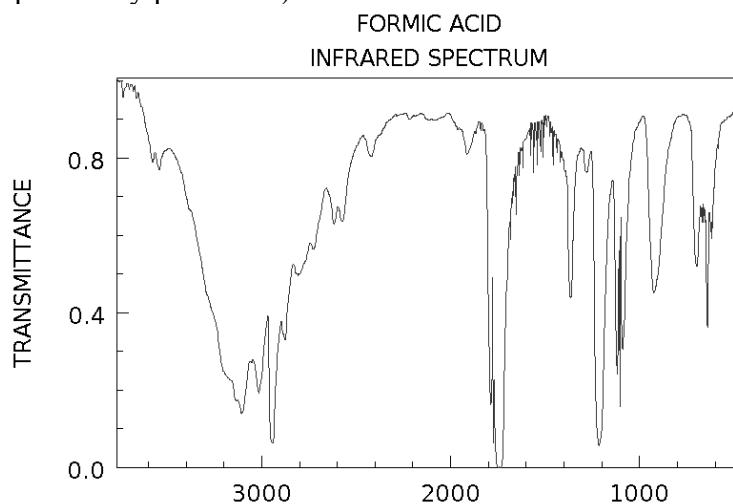
3. ИК-спектр принадлежит чисто ароматическому кетону, его структурная формула ... (дать обоснование).



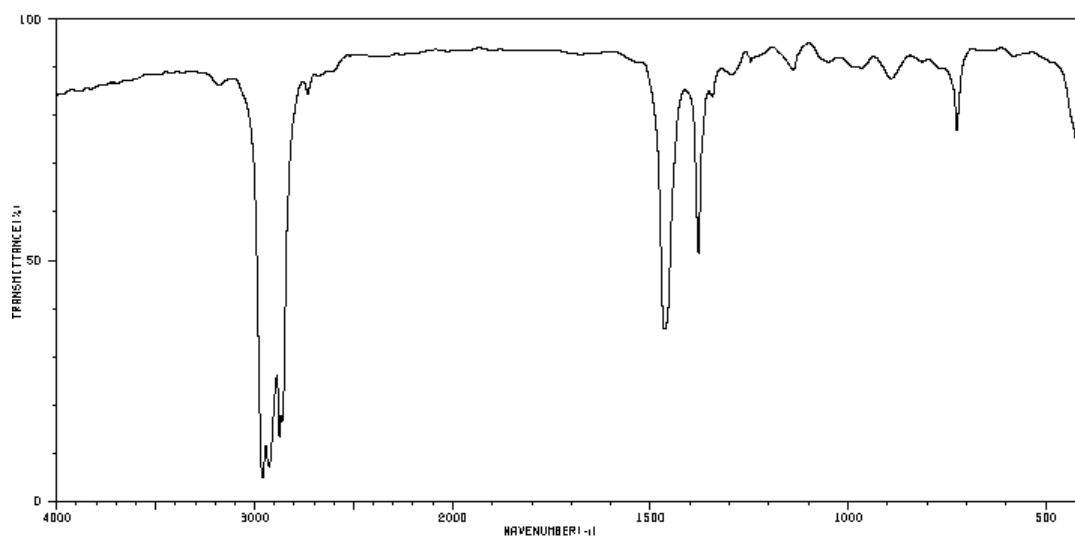
4. ИК-спектр принадлежит соединению формулой C_4H_8O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



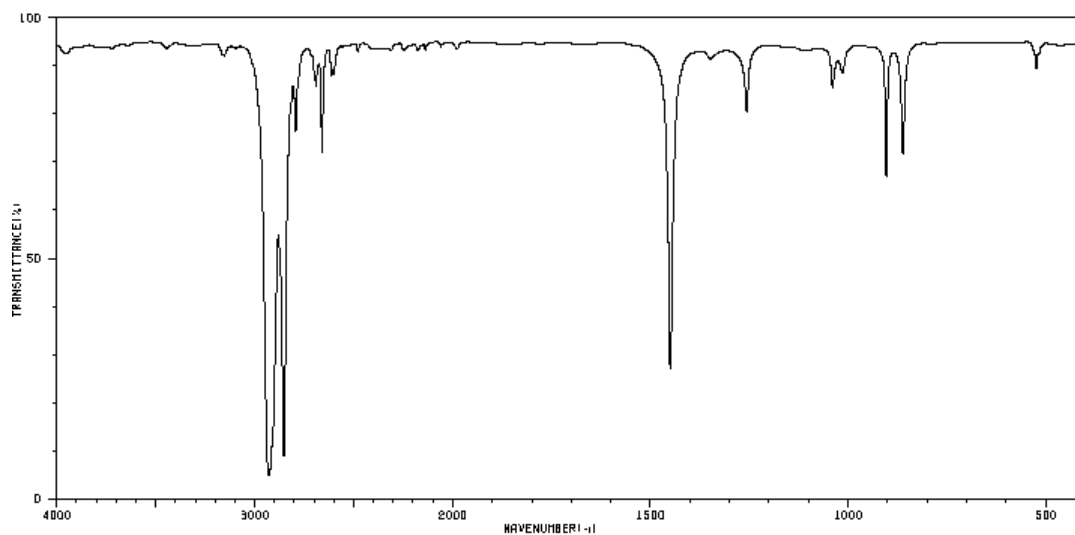
5. ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH_2O_2 , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



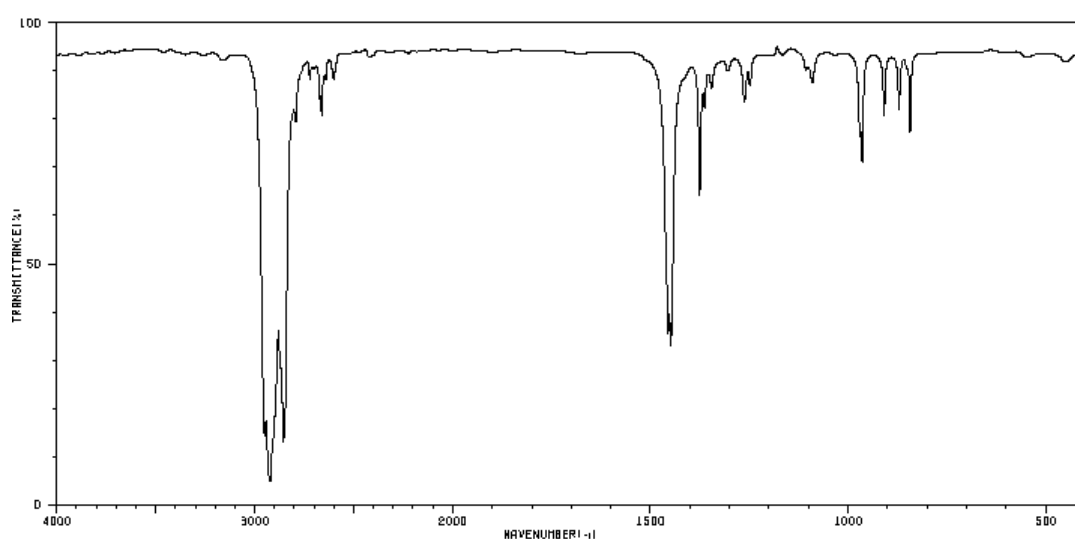
6. Валентных колебаний связи C–H в области ... cm^{-1} присутствует в спектрах гексана и метилциклогексана, но отсутствует в спектре циклогексана (дать объяснение).



ИК-спектр н-гексана

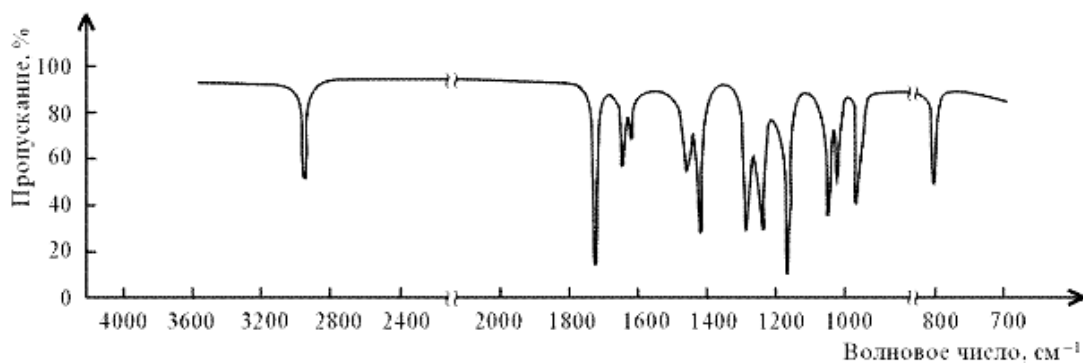


ИК-спектр циклогексана



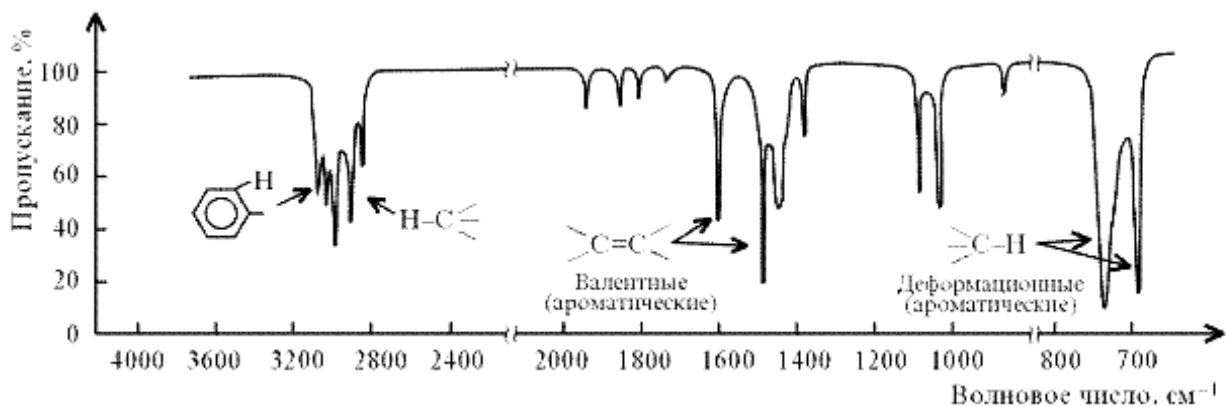
ИК-спектр метилциклогексана

7. Выскажите предположение о структуре соединения $C_5H_8O_2$ по ИК-спектру.

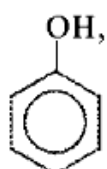


8. Первичный ароматический амин можно отличить от алифатического амина по положению полосы ...

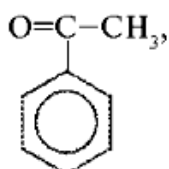
9. ИК-спектр принадлежит ... (табл. 5.1).



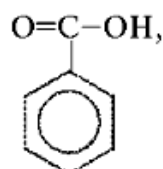
10. Какому из приведенных ниже соединений принадлежит ИК-спектр ... (табл. 5.2–5.5)?



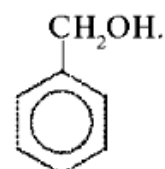
фенол



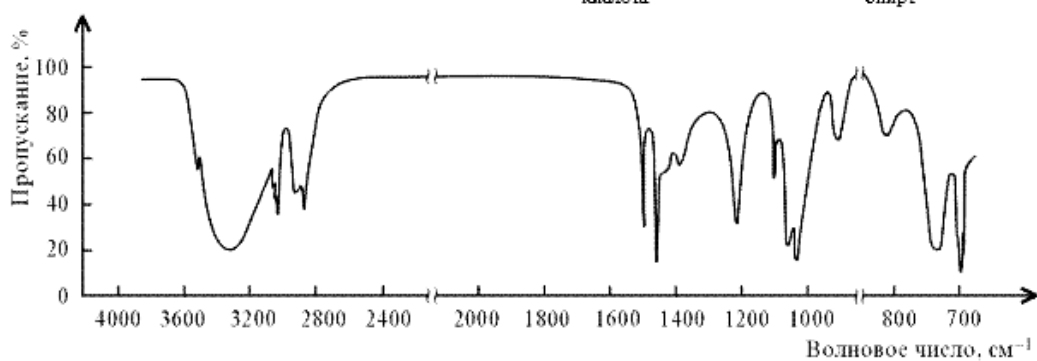
ацетофенон



бензойная
кислота



бензиловый
спирт



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Блюмих, Б.* Основы ЯМР [Текст] / Б. Блюмих. – Москва : Техносфера, 2007. – 160 с.
2. *Заикин, В. Г.* Основы масс-спектрометрии органических соединений [Текст] / В. Г. Заикин, А. В. Варламов, А. И. Микая, Н. С. Простаков. – Москва : МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.
3. *Моррисон, Р.* Органическая химия [Текст] / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Москва : Мир, 1974. – 1118 с.
4. *Пентин, Ю. А.* Физические методы исследования в химии [Текст] / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – Москва : Мир, АСТ, 2003. – 683 с.
5. *Сорокин, В. И.* Масс-спектрометрия [Текст] : задачник к спецкурсу «Спектральная идентификация органических соединений» / В. И. Сорокин, В. А. Озерянский. – Ростов-на-Дону : УПЛ ЮФУ, 2007. – 39 с.
6. Физические методы установления строения органических соединений [Текст] : учеб.-метод. комплекс / И. В. Ельцов, А. А. Нефедов. – Новосибирск, 2012. – 192 с.
7. *Шендрик, А. Н.* Инструментальные методы исследования в биохимии [Электронный ресурс] / А. Н. Шендрик. – Режим доступа: [chem.donnu.edu.ua>student/methodic/phys_methods](http://chem.donnu.edu.ua/student/methodic/phys_methods). – Загл. с экрана.
8. *Шишелова, Т. И.* Практикум по спектроскопии. Вода в минералах [Текст] : учеб. пособие / Т. И. Шишелова, Т. В. Созинова, А. Н. Коновалова. – Москва : Академия Естествознания, 2010. – 75 с.