

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

**Учебно-методическое пособие по спектральным методам анализа
для студентов магистратуры**

Иваново 2016

УДК 543(07.08)

Авторы: Г.Г.Горболетова, Н.В.Чернявская, М.И. Базанов, А.И.Лыткин

Учебно-методическое пособие по спектральным методам анализа для студентов магистратуры / сост.: Г.Г. Горболетова [и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016.- 149 с.

Учебно-методическое пособие содержит материал, необходимый для изучения дисциплины «Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии» и предназначено для выполнения расчетно-графических работ по теме «Спектральные методы анализа». Пособие включает в себя такие разделы, как масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Каждый из разделов предваряет краткое теоретическое введение, где приводятся физико-химические явления и процессы каждого метода, экспериментальные аспекты методов, их аппаратное оформление. Учебно-методическое пособие сопровождается многочисленными примерами идентификации различных соединений, где наряду с изображением спектров приводятся пошаговые описания их интерпретаций. В конце каждого раздела приводятся задания для выполнения расчетно-графических работ (до 25 заданий) и необходимые таблицы справочных данных.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кандидат химических наук Д.Ф. Пырзу
(Ивановский государственный университет)

кандидат химических наук В.Э. Литвиненко
(Костромской государственный университет)

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный
химико-технологический
университет», 2016

Оглавление

Масс-спектрометрия	4
Масс-спектры с ионизацией электронным ударом	5
Определение элементного состава по масс-спектрам низкого разрешения	7
Фрагментация основных классов органических соединений	10
Расшифровка масс-спектров органических соединений	13
Задания для выполнения расчетно-графической работы по масс-спектрологии	16
ИК-спектрология	44
Расшифровка ИК-спектра	46
Примеры определения структуры вещества по ИК-спектру	48
Задания для выполнения расчетно-графической работы по ИК-спектрологии	57
Спектрология ядерного магнитного резонанса	76
Экспериментальные аспекты спектрологии ЯМР	76
Примеры идентификации различных классов соединений с использованием спектрологии ЯМР	78
Задания для выполнения расчетно-графической работы по ЯМР - спектрологии	100
Список литературы	148

МАСС – СПЕКТРОМЕТРИЯ

Основы метода: Метод основан на переводе частиц исследуемого вещества в состояние ионизированного газа с последующим их разделением и детектированием.

Стадии эксперимента:

1. Предподготовка пробы.
2. Подготовка, ввод и ионизация пробы.
3. Ускорение ионов.
4. Разделение ионов.
5. Детектирование ионов.
6. Обработка сигналов.

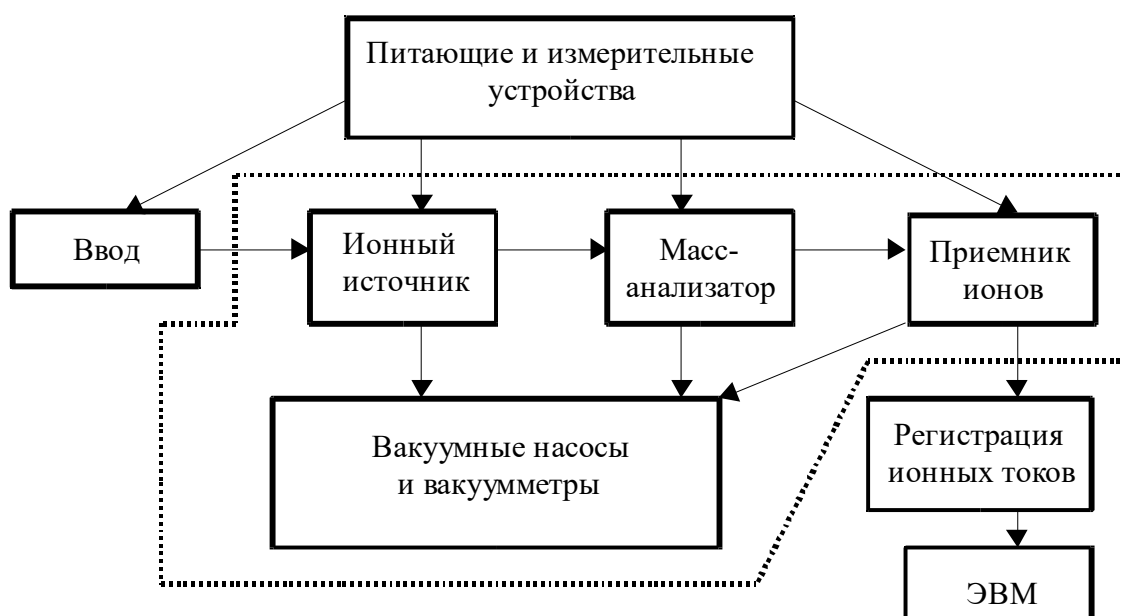


Рис.1. Блок-схема масс-спектрометра (пунктиром обведена вакуумированная часть прибора)

В источнике ионов создаются ионы из атомов (молекул) исследуемого вещества и формируется ионный пучок, который поступает в камеру масс-анализатора, где разделяется на составляющие, различающиеся по величине отношения массы к заряду. На выходе из масс-анализатора ионы попадают в приемник и улавливаются коллектором. Все процессы в масс-анализаторе, источнике и приемнике ионов протекают, как правило, в условиях высокого вакуума.

Все масс-спектрометры подразделяются на два класса: приборы низкого (единичного) и высокого разрешения (R). Спектрометры низкого разрешения – приборы, на которых можно разделить целые массы до m/z

3000 ($R = 3000/(3000-2999) = 3000$). На таком приборе соединения $C_{16}H_{26}O_2$ и $C_{15}H_{24}NO_2$ неразличимы, поскольку прибор будет фиксировать и в первом и во втором случае массу 250.

Приборы высокого разрешения ($R = 20000$) смогут различить соединения $C_{16}H_{26}O_2$ (250.1933) и $C_{15}H_{24}NO_2$ (250.1807), в этом случае $R = 250.1933/(250.1933 - 250.1807) = 19857$.

В последнее время происходило быстрое развитие и совершенствование масс-спектрометров. Они подразделяются по типам в зависимости от способа ионизации и метода разделения ионов. В общем, способ ионизации не зависит от метода разделения ионов и наоборот, хотя имеются исключения.

В данном пособии будут рассмотрены масс-спектры, полученные ионизацией электронным ударом.

МАСС-СПЕКТРЫ С ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Электронный удар (ЭУ, electron impact, EI) – наиболее распространенный метод ионизации в масс-спектрометрии. Преимуществом этого метода является возможность использования поисковых систем и баз данных (метод ЭУ был исторически первым методом ионизации, основные базы экспериментальных данных получены на приборах с ЭУ).

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

Как правило, для органических молекул энергия ионизации составляет 9-12 эВ, поэтому бомбардировка электронами с энергией 50 эВ и выше сообщает избыточную внутреннюю энергию возникающему молекулярному иону. Эта энергия частично рассеивается за счет разрыва ковалентных связей. В результате такого разрыва происходит распад молекулярного иона на частицы меньшей массы (фрагменты). Такой процесс называется фрагментацией.

Процессы фрагментации предсказуемы, и именно они обуславливают широкие возможности масс-спектрометрии для структурного анализа. По сути, структурный анализ методом масс-спектрометрии заключается в идентификации осколочных ионов и ретроспективном восстановлении структуры исходной молекулы, исходя из направлений фрагментации молекулярного иона. Каждый из образовавшихся фрагментов далее сам может распадаться на еще более мелкие фрагменты (вторичная фрагментация). Если некоторые из молекулярных ионов имеют достаточно большое время жизни, то они достигают детектора и регистрируются в виде пика молекулярного иона. Высота наиболее интенсивного в спектре пика принимается за 100%, а интенсивности других пиков, включая пик молекулярного иона, выражаются в процентах от максимального пика.

Таким образом, масс-спектр – это представление относительных концентраций положительно заряженных осколков (включая молекулярный ион) в зависимости от их масс.

На рис.2 представлена зависимость интенсивности пика молекулярного иона от величины энергии ионизации. Чем меньше энергия ионизации, тем выше пик молекулярного иона.

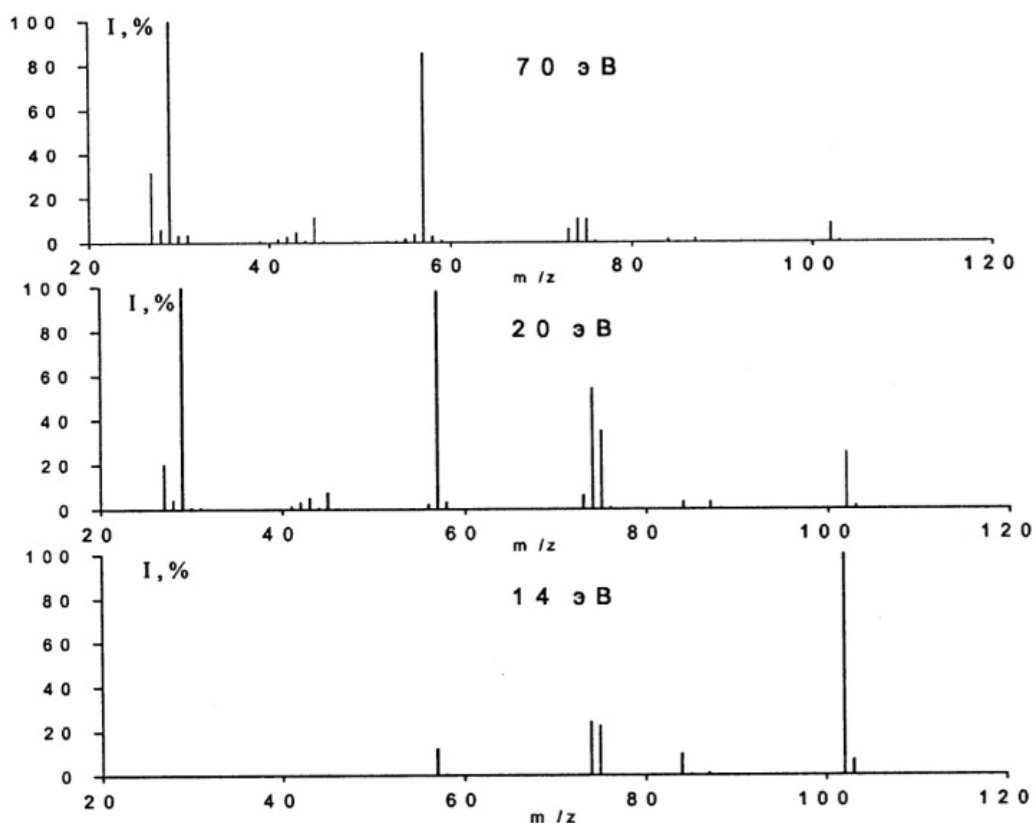


Рис.2. Масс-спектр электронного удара этилпропионата $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (молекулярная масса 102) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ

Молекулярный ион имеет массу, равную массе исследуемой молекулы (за вычетом массы одного электрона, что важно в масс-спектрометрии высокого разрешения). При этом из молекулы, как правило, находящейся в основном (невозбужденном) электронном состоянии, возникает ион, находящийся в возбужденном электронном состоянии:



Молекулярный ион обязан:

- 1) иметь самую большую массу (m/z) в спектре;
- 2) быть нечетноэлектронным (определение ненасыщенности R - число кратных связей и циклов в ионе);

3) быть способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;

4) включать все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам;

Степень ненасыщенности (число кратных связей и циклов в ионе) можно рассчитать несколькими способами. Рассмотрим метод, основанный на замене гетероатомов углеводородными фрагментами. Суть метода сводится к следующему:

- все одновалентные элементы (за исключением водорода) заменяются группами CH_3 , двухвалентные – CH_2 , трехвалентные – CH , четырехвалентные (за исключением самого углерода) – C ;
- полученная формула сравнивается с формулой алкана с таким же содержанием атомов углерода;
- разность между числом атомов водорода в алкане ($2n + 2$) и в образце, деленная на «2», дает величину R .

Пример: вычислим степень ненасыщенности иона состава $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{ClBr}$.



Брутто формула соответствующего алкана $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (додекан).

$$R = (26 - 22)/2 = 2$$

Вывод: ненасыщенность = 2, нечетно-электронный, может быть молекулярным ионом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПО МАСС-СПЕКТРУ НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

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.

Существует ряд правил, позволяющих извлечь много информации даже из масс-спектра низкого разрешения.

1. Хлор, бром, сера и кремний легко идентифицируются 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.

Таблица 1

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	5.1	3.4
P	-	-
S	0.8	4.4
Cl	-	32.5
Br	-	98.0

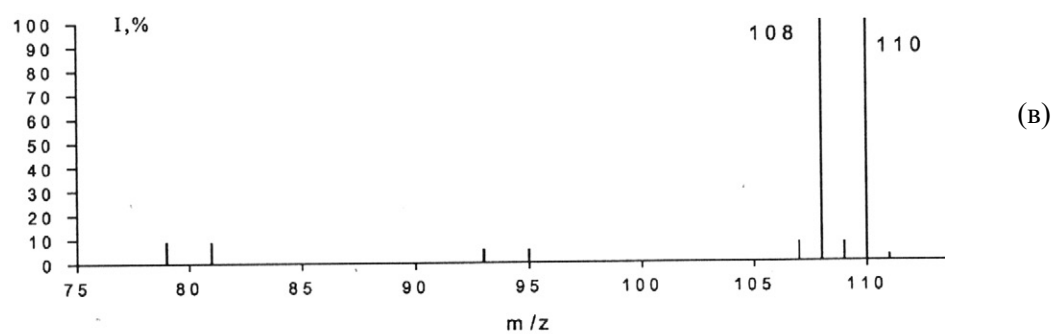
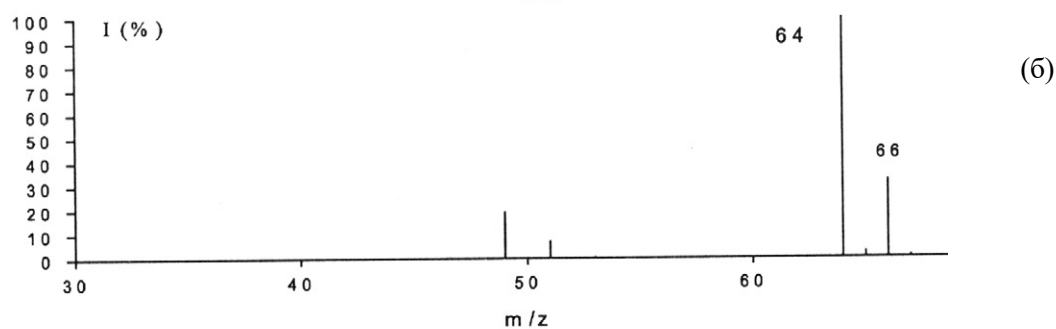
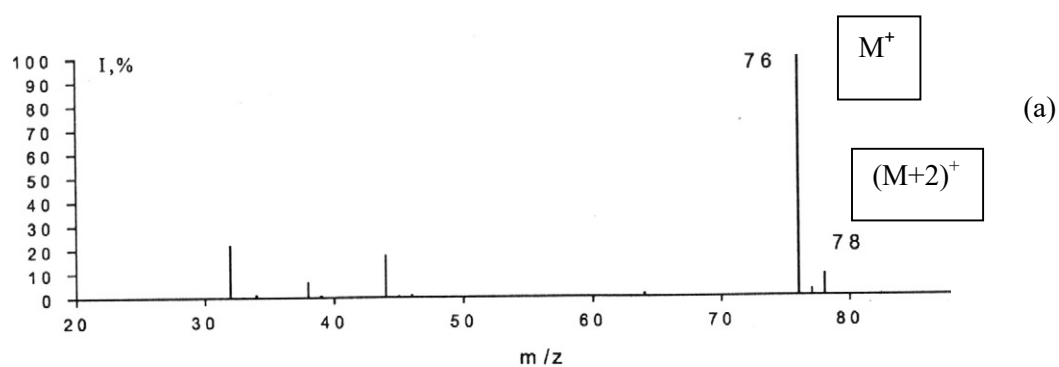


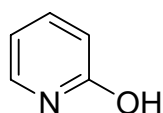
Рис. 3. Масс-спектры сероуглерода (а), этилхлорида (б), этилбромиды (в)

2. Если интенсивность пика $(M+2)^+$ составляет менее 3% от интенсивности пика M^+ , исследуемое соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния (правило применимо и для рассмотрения состава осколочных ионов).

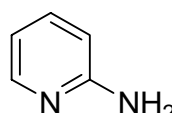
3. Азотное правило:

Для молекулы и молекулярного иона:

Молекула с четной молекулярной массой либо не должна содержать азот, либо число атомов азота должно быть четным.



2-гидроксипиридин,
м.м. 95.04



2-аминопиридин,
м.м. 94.05

Для фрагментных ионов:

Нечетно-электронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота; четно-электронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.

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

Таблица 2

Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов.

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

Для метана интенсивность пика $(M+1)^+$ составит 1,1% пика молекулярного иона, для углеводорода с четырнадцатью углеродными атомами вероятность включения изотопа ^{13}C увеличивается, поэтому интенсивность $(M+1)^+ = 14 \cdot 1,1 = 15,4\%$ 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 $(M+1)^+ 2,29\%$. Находим интенсивность пика $(M+1)^+$ по отношению к M^+ в процентах:

$$66,5 - 100\%$$

$$2,29 - x\%$$

$$x = 3,44 \%$$

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

5. Несмотря на относительно малую распространенность природного изотопа ^{18}O (примерно 0,2%) от основного ^{16}O , возможно делать определенные предположения 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^+ .

ФРАГМЕНТАЦИЯ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Общая строгая теория распада молекулярного иона отсутствует, т.к. для описания фрагментации требуется знание электронных состояний ионов разных типов и вероятностей перехода между этими состояниями.

Вместе с тем накопленный массив экспериментальных данных позволил сформировать качественные полуэмпирические представления о направлениях фрагментации, которые используют принципы сохранения структуры молекулы при ее ионизации (принцип Франка-Кондона) и минимума структурных изменений в результате разрыва связей при фрагментации.

В органической масс-спектрометрии следует уделять пристальное внимание следующим фрагментным ионам:

1. Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из M^+ в результате выброса простейших частиц, т.е. без существенной перестройки в структуре исходной молекулы.

2. Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре.

3. Характерные серии ионов, различающиеся на гомологическую разность, т.е. на 14 а.е.м.

4. Ионы с характерными изотопными пиками.

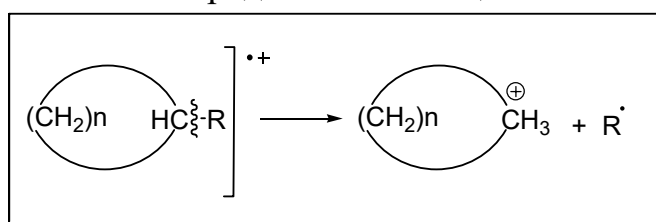
В последнее время наибольшие усилия в масс-спектрометрии направлены именно на изучение фрагментаций молекулярных ионов.

Общие правила для предсказания наиболее интенсивных пиков в масс-спектре, полученном с использованием электронного удара:

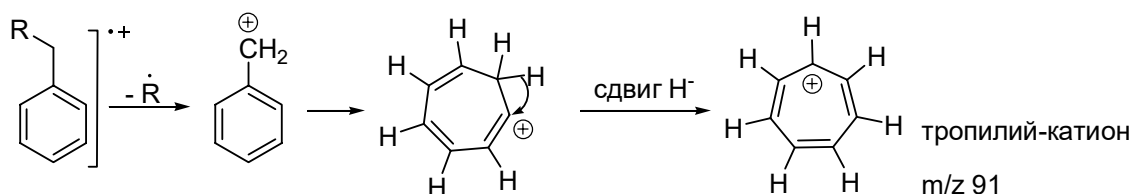
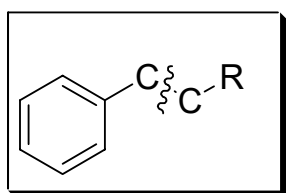
1. Относительная интенсивность пика молекулярного иона максимальна для неразветвленных соединений и уменьшается по мере увеличения разветвленности.

2. Разрыв связей происходит преимущественно по алкилзамещенным атомам углерода.

3. Насыщенные циклы способны терять боковые цепи при α -связи. Положительный заряд остается на циклическом фрагменте.



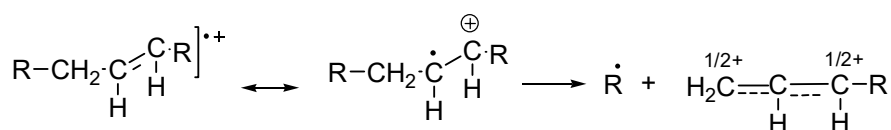
4. Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по β -связи относительно цикла. В результате получается бензильный ион, или ион тропилия.



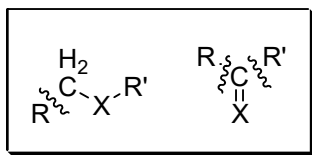
5. С увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду относительная интенсивность пика молекулярного иона обычно уменьшается. Исключение – сложные эфиры жирных кислот.

6. Двойные связи, циклические структуры и, особенно ароматические (гетероароматические) циклы, стабилизируют молекулярный ион.

7. Двойные связи способствуют аллильному распаду с образованием аллильного карбокатиона.



8. Следующие за гетероатомом связи С-С часто разрываются, оставляя заряд на содержащем гетероатом фрагменте.



9. Распад часто сопровождается элиминированием небольших устойчивых нейтральных молекул (CO, CH₂CH₂, H₂O, NH₃ и др.).

10. Необходимо знать некоторые специфические ионы, характеризующиеся интенсивными пиками:

m/z 77 – фенил C₆H₅

m/z 91 – тропиий C₇H₇ (бензил)

m/z 30 – аминогруппа CH₂NH₂

m/z 105 – бензоил PhC=O

10. Если спектр характеризуется большим числом фрагментов, пики которых имеют все большую интенсивность при движении вниз по шкале масс, скорее всего это алифатическое соединение.

11. Редкие интенсивные пики характерны для ароматических структур.

В масс-спектрах часто присутствует серия пиков фрагментных ионов, различающихся на гомологическую разность (CH₂), 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.

Таблица 3

Гомологические серии ионов некоторых классов органических соединений

Класс соединения	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+1} O ⁺	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	C _n H _{2n-1} O ⁺	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	C _n H _{2n-1} O ₂ ⁺	45, 59, 73, 87, 101...
Амины	C _n H _{2n+2} N ⁺	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, 91, 105, 119...
Алкилхлориды	C _n H _{2n} Cl ⁺	35, 49, 63, 77, 91, 105... (по ³⁵ Cl)
Алкилфториды	C _n H _{2n} F ⁺	19, 33, 47, 61, 75...
Алкилбромиды	C _n H _{2n} Br ⁺	79, 93, 107, 121... (по ⁷⁹ Br)
Алкилиодиды	C _n H _{2n} I ⁺	127, 141, 155, 169...

Следует отметить, что в настоящий момент схемы фрагментации не корректно строить лишь на основании масс-спектра низкого разрешения, как это было в начале развития метода масс-спектрометрии. Во-первых, одному и тому же целому массовому числу может соответствовать несколько комбинаций атомов, порой встречающихся в одной молекуле. Во-вторых, возможна существенная перестройка фрагментных ионов, в результате чего сложно объяснить дальнейшие процессы фрагментации.

Для корректного построения схемы фрагментации в настоящее время используется масс-спектрометрия высокого разрешения для определения брутто-формулы фрагментных ионов, а также «тандемная» (MS-MS) масс-спектрометрия, которая позволяет проследить фрагментацию уже фрагментных ионов. Технически (если позволяет имеющееся экспериментальное оборудование) такое исследование выполняется так: исследователь выбирает интересующий его ион и проследит только его превращения, при необходимости «накачивая» его энергией. Такой метод дает информацию о структуре изучаемого иона.

Важнейшим инструментом для быстрой расшифровки результатов масс-спектрометрического анализа являются библиотеки масс-спектральных данных.

РАСШИФРОВКА МАСС-СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. В начале выполнения масс-спектрометрического анализа необходимо провести идентификацию всех пиков масс-спектра. Наименьшими по массе ионами в масс-спектре любого вещества являются ионы H^+ и H_2^+ с массовыми числами 1 и 2. Далее через некоторый промежуток следуют ионы с массовыми числами 12 (C^+), 13 (CH^+), 14 (CH_2^+ , N^+), 15 (CH_3^+) и 16 (O^+ , CH_4^+), 17 (OH^+) и 18 (H_2O^+). Данные ионы располагаются с небольшими интервалами и являются равноудаленными друг от друга. Наиболее интенсивными ионами из этой группы будут ионы с массовыми числами 15 (CH_3^+) и 16 (O^+). Затем, на некотором расстоянии от предыдущей группы следует новая группа ионов с массовыми числами 25-32 (C_2H^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, N_2^+ , $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_6^+$, O_2^+).

2. Составить таблицу, в первой колонке которой записать значения всех определенных массовых чисел. Зная массовые числа молекулярного и осколочных ионов записать во вторую колонку таблицы молекулярные формулы всех зарегистрированных ионов. Для этого, исходя из структурной формулы исследуемого соединения предположить, разрыв каких связей приведет к появлению иона искомой массы.

3. В третью колонку таблицы записать относительные интенсивности всех зарегистрированных ионов.

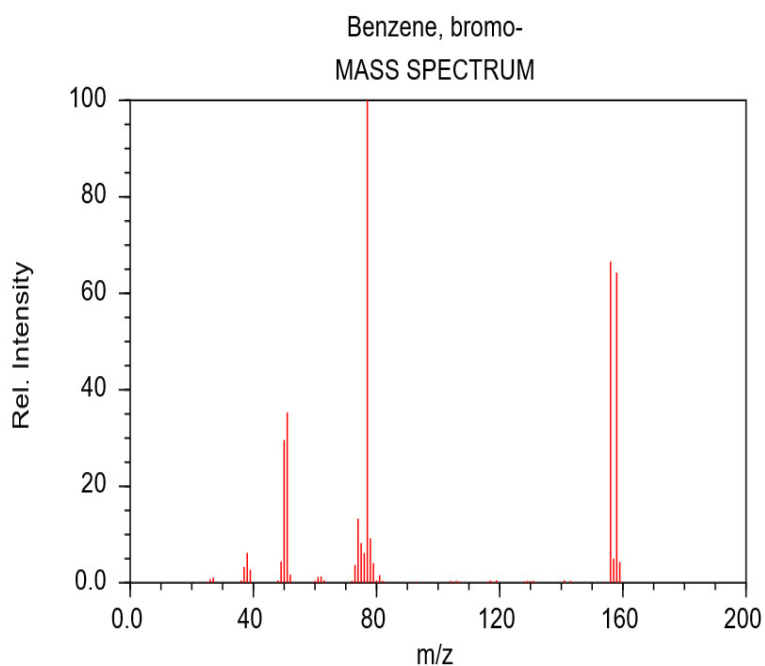
4. Установить пик первичного молекулярного иона, который находится в области наибольших массовых чисел (тяжелее его могут быть только изотопные ионы и продукты ион-молекулярных реакций).

5. С помощью анализа интенсивностей группы линий молекулярного иона M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ сделать заключение об элементном составе исследуемого соединения.

7. Сравнивая масс-спектр исследуемой молекулы с масс-спектром предполагаемого вещества из базы данных, сделать вывод о структуре исследуемого соединения.

Пример 1. Установить структуру исследуемого соединения, масс-спектр которого представлен на рис. 4.

m/z	26	27	37	38	39	49	50	51	52
I,%	1.0	2.1	3.3	7.4	2.6	2.8	19.9	28.7	1.4
m/z	73	74	75	76	77	78	79	156	157
I,%	1.9	6.8	5.3	4.3	100	6.8	2.2	61.9	4.4
m/z	158	159							
I,%	59.9	3.9							



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Рис. 4. Масс-спектр исследуемого соединения

Молекулярному иону соответствуют два пика m/z 156 и 158 (разность масс равна двум) почти одинаковой интенсивности, что свидетельствует о

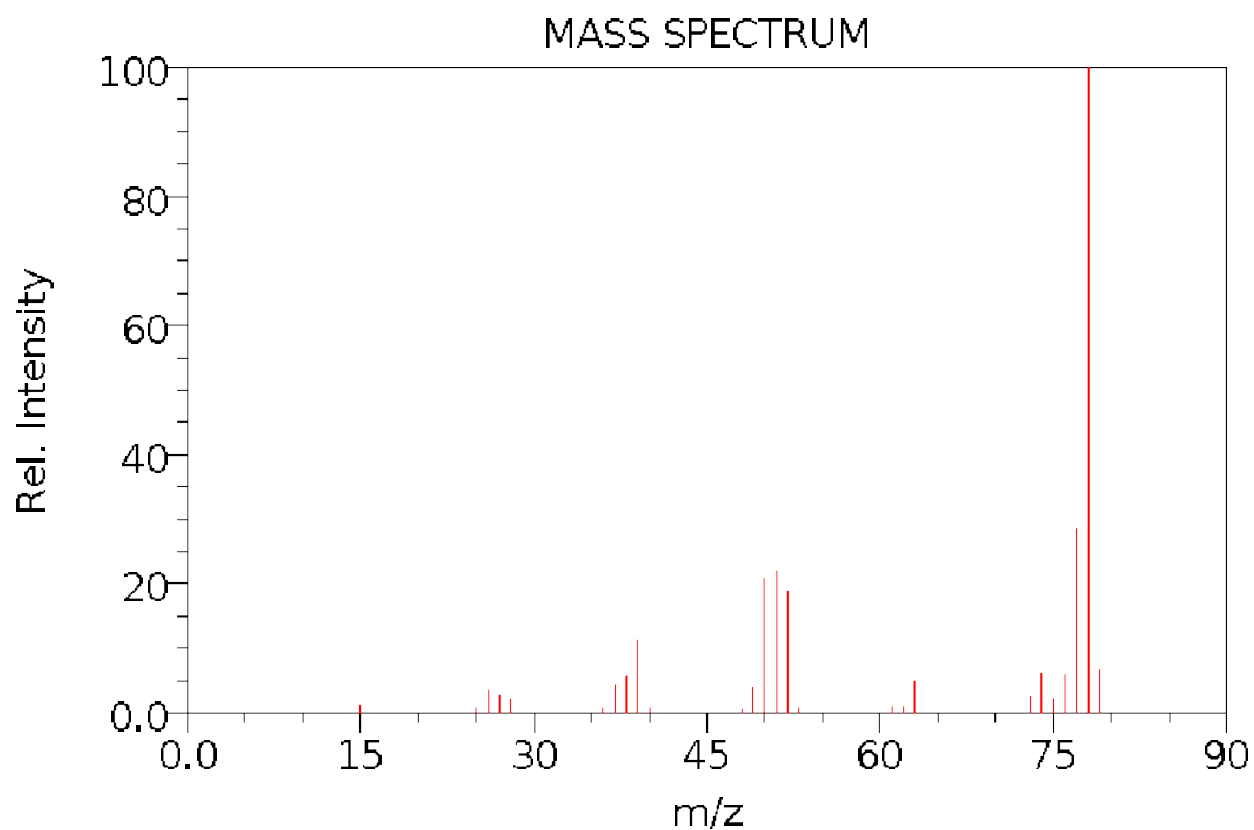
наличии в молекуле одного атома брома (естественное содержание изотопов ^{79}Br и ^{81}Br почти одинаково). Отнимая 79 и 81 массовую единицу, соответственно, от 156 и 158, получаем в каждом случае 77. В спектре соединения наблюдается интенсивный пик m/z 77, который часто является характеристическим для ароматических систем. Этот факт, а также общий вид масс-спектра (в котором, кроме основного, имеется лишь несколько пиков осколочных ионов) указывают, что соединение является ароматическим бромидом. Соотношение интенсивностей пиков m/z 159 и 158 равно 3,9 : 59,9. Иными словами, относительная интенсивность изотопного пика ^{13}C с m/z 159 составляет 6,5% от пика с m/z 158. Поскольку вклад каждого углеродного атома в этот изотопный пик ^{13}C равен 1,1%, то простое деление (6,5 : 1,1 \sim 6) показывает, что соединение содержит в молекуле шесть атомов углерода. Судя по составу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, величина формальной ненасыщенности R (числа эквивалентов двойной связи) равна 4, и, следовательно, соединение может быть бромбензолом.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

Задача №1

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	25	26	27	28	36	37	38	39
I, %	1.22	0.70	3.45	2.62	2.10	0.66	4.29	5.61	11.19
m/z	40	48	49	50	51	52	53	61	62
I, %	0.70	0.47	3.92	20.82	22.11	18.84	0.77	1.02	1.10
m/z	63	73	74	75	76	77	78	79	
I, %	4.97	2.46	6.22	2.25	5.89	28.37	99.99	6.53	

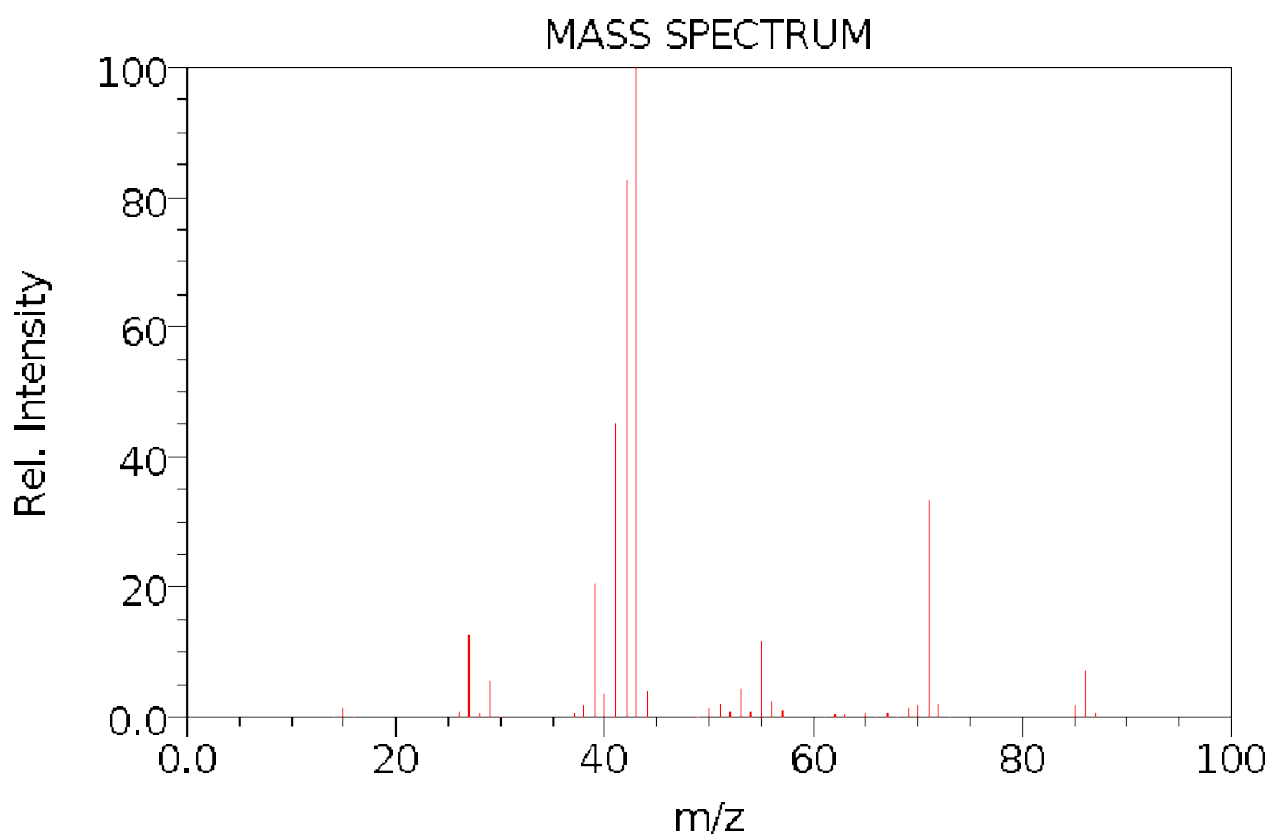


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №2

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	16	26	27	28	29	30	37
I, %	0.10	1.30	0.10	0.80	12.60	0.40	5.50	0.10	0.50
m/z	38	39	40	41	42	43	44	49	50
I, %	1.70	20.40	3.40	45.10	82.59	99.99	3.90	0.10	1.20
m/z	51	52	53	54	55	56	57	61	62
I, %	2.00	0.70	4.10	0.80	11.60	2.10	0.90	0.10	0.20
m/z	63	65	66	67	68	69	70	71	72
I, %	0.30	0.40	0.10	0.60	0.10	1.20	1.70	33.40	2.00
m/z	73	85	86	87					
I, %	0.10	1.70	7.00	0.50					

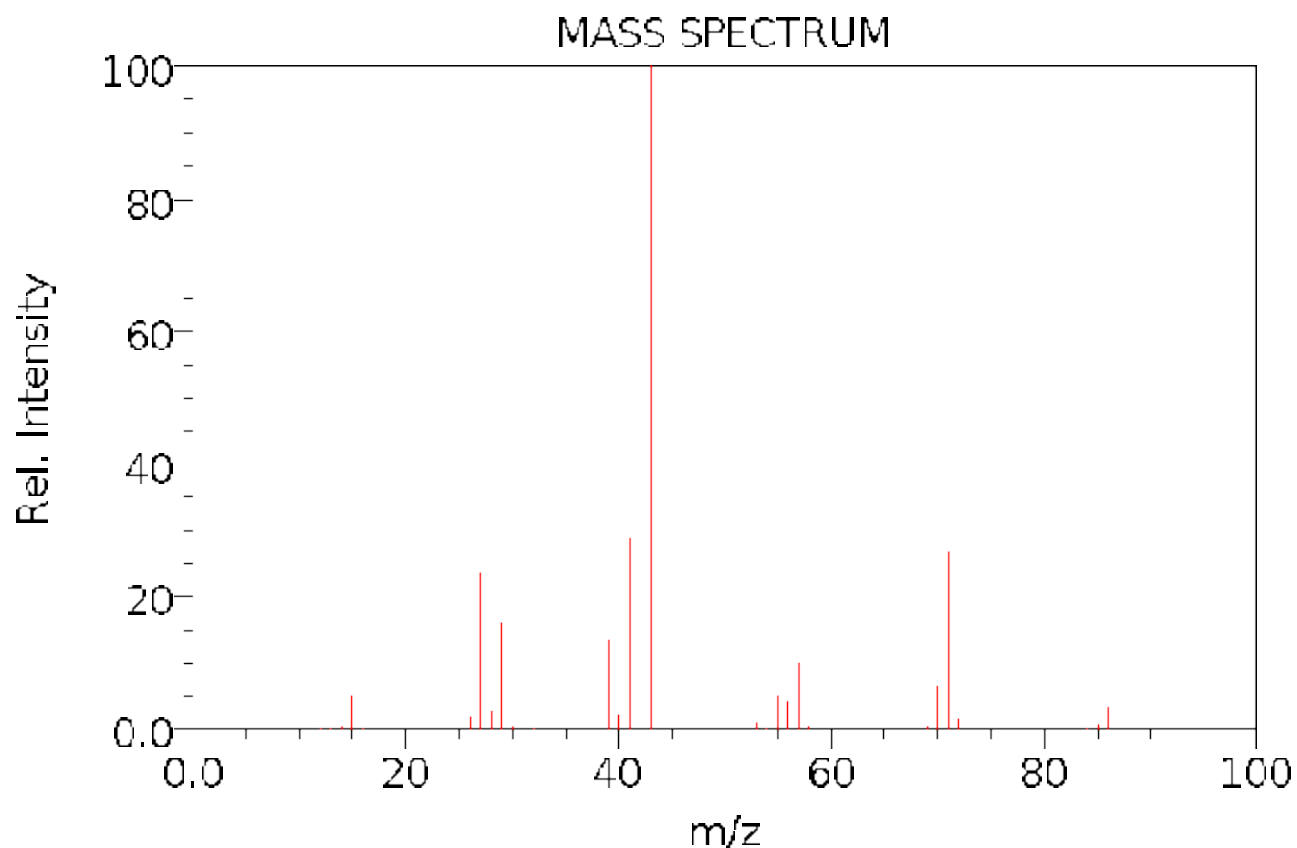


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №3

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	2	12	13	14	15	16	26	27	28
I, %	0.10	0.10	0.10	0.50	4.80	0.20	1.60	23.42	2.70
m/z	29	30	32	39	40	41	42	43	44
I, %	16.01	0.40	0.10	13.41	2.30	29.03	54.05	99.99	3.20
m/z	53	54	55	56	57	58	69	70	71
I, %	1.10	0.30	5.00	4.20	10.11	0.40	0.50	6.41	26.72
m/z	72	84	85	86	87				
I, %	1.40	0.10	0.70	3.30	0.20				

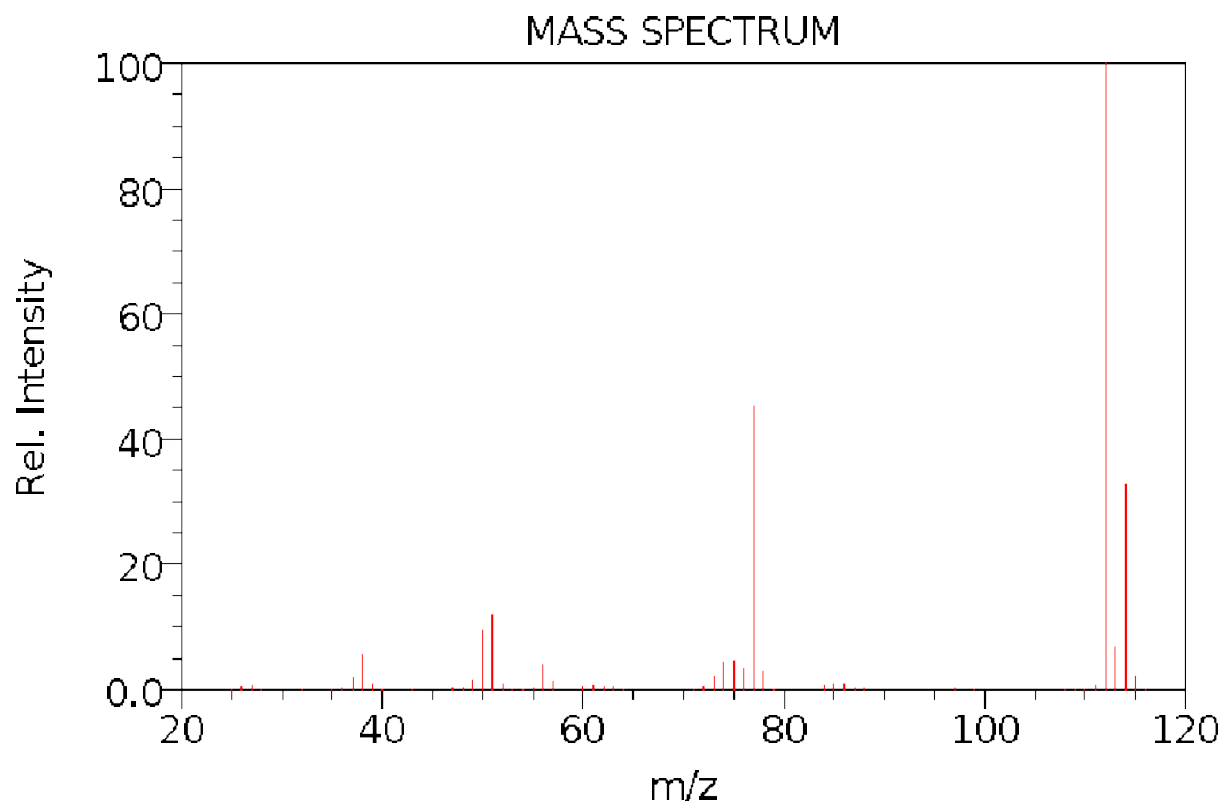


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №4

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	25	26	27	28	32	35	36	37	38
I, %	0.10	0.40	0.80	0.10	0.10	0.10	0.30	2.00	5.71
m/z	39	40	43	47	48	49	50	51	52
I, %	1.10	0.10	0.10	0.20	0.20	1.50	9.61	12.01	1.00
m/z	53	54	55	56	57	60	61	62	63
I, %	0.10	0.10	0.30	3.90	1.30	0.50	0.70	0.60	0.50
m/z	64	71	72	73	74	75	76	77	78
I, %	0.10	0.10	0.40	2.10	4.30	4.60	3.40	4.53	3.00
m/z	79	84	85	86	87	88	97	99	108
I, %	0.10	0.70	0.90	0.90	0.30	0.20	0.30	0.10	0.10
m/z	109	110	111	112	113	114	115	116	
I, %	0.10	0.10	0.80	99.99	6.91	32.93	2.10	0.10	

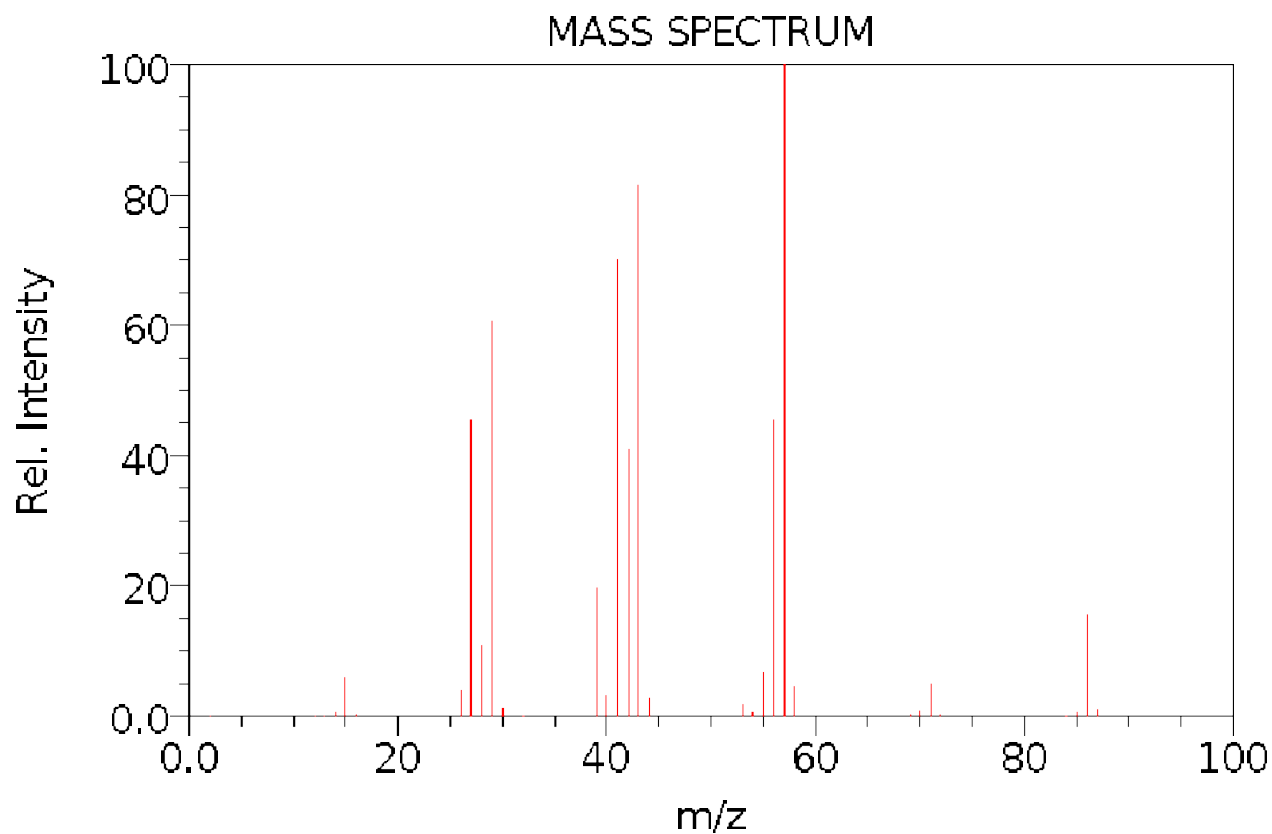


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №5

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	2	12	13	14	15	16	26	27	28
I, %	0.10	0.10	0.10	0.60	5.81	0.20	3.90	45.44	10.71
m/z	29	30	32	39	40	41	42	43	44
I, %	60.65	1.30	0.10	19.72	3.20	70.16	40.94	81.27	2.70
m/z	53	54	55	56	57	58	69	70	71
I, %	1.70	0.60	6.61	45.34	99.99	4.44	0.30	0.70	5.00
m/z	72	84	85	86	87				
I, %	0.30	0.10	0.40	15.51	1.00				

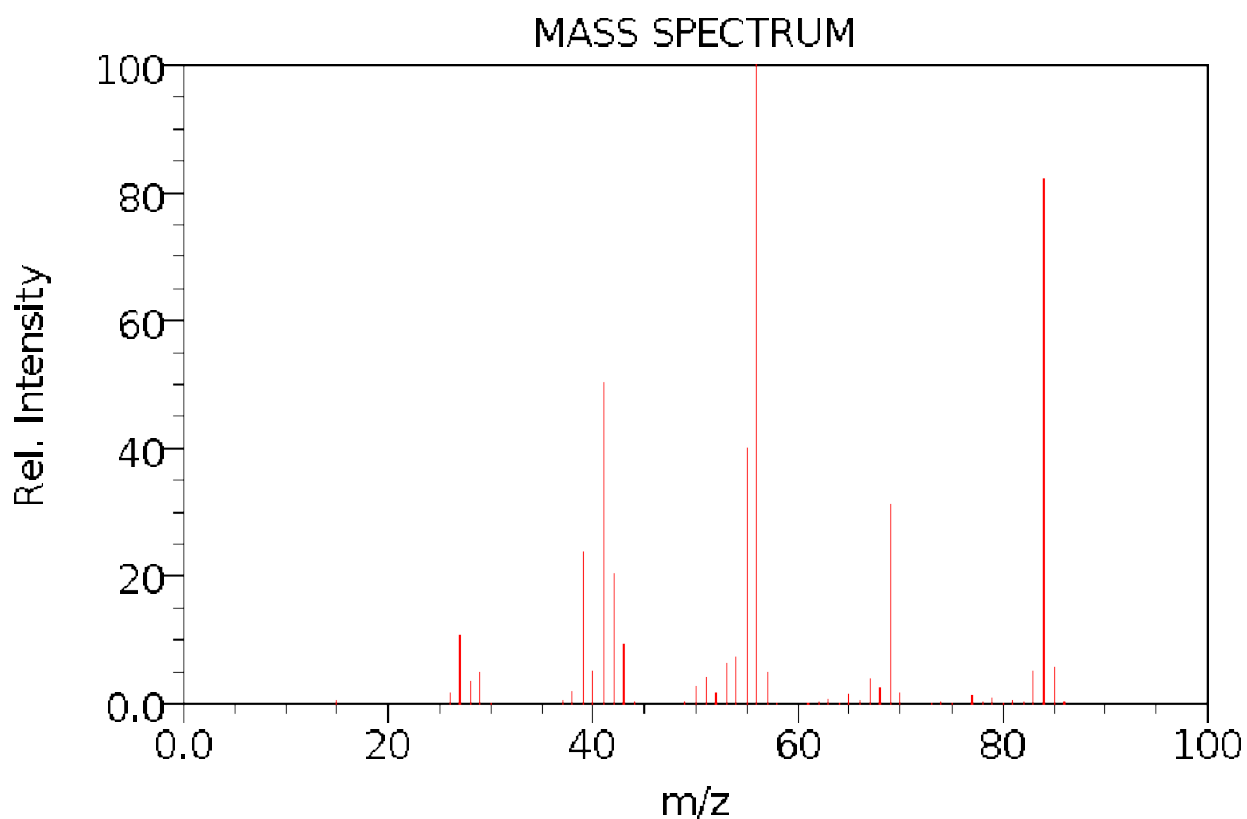


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №6

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	26	27	28	29	30	37	38	39
I, %	0.60	1.70	10.90	3.50	4.90	0.10	0.60	1.90	23.80
m/z	40	41	42	43	44	49	50	51	52
I, %	5.10	50.29	20.30	9.30	0.30	0.30	2.80	4.10	1.60
m/z	53	54	55	56	57	58	61	62	63
I, %	6.40	7.30	39.90	99.99	4.80	0.10	0.10	0.30	0.70
m/z	64	65	66	67	68	69	70	73	74
I, %	0.10	1.40	0.50	4.00	2.50	31.10	1.80	0.10	0.30
m/z	75	77	78	79	80	81	82	83	84
I, %	0.10	1.20	0.20	0.90	0.10	0.50	0.20	5.10	82.09
m/z	85	86							
I, %	5.70	0.20							

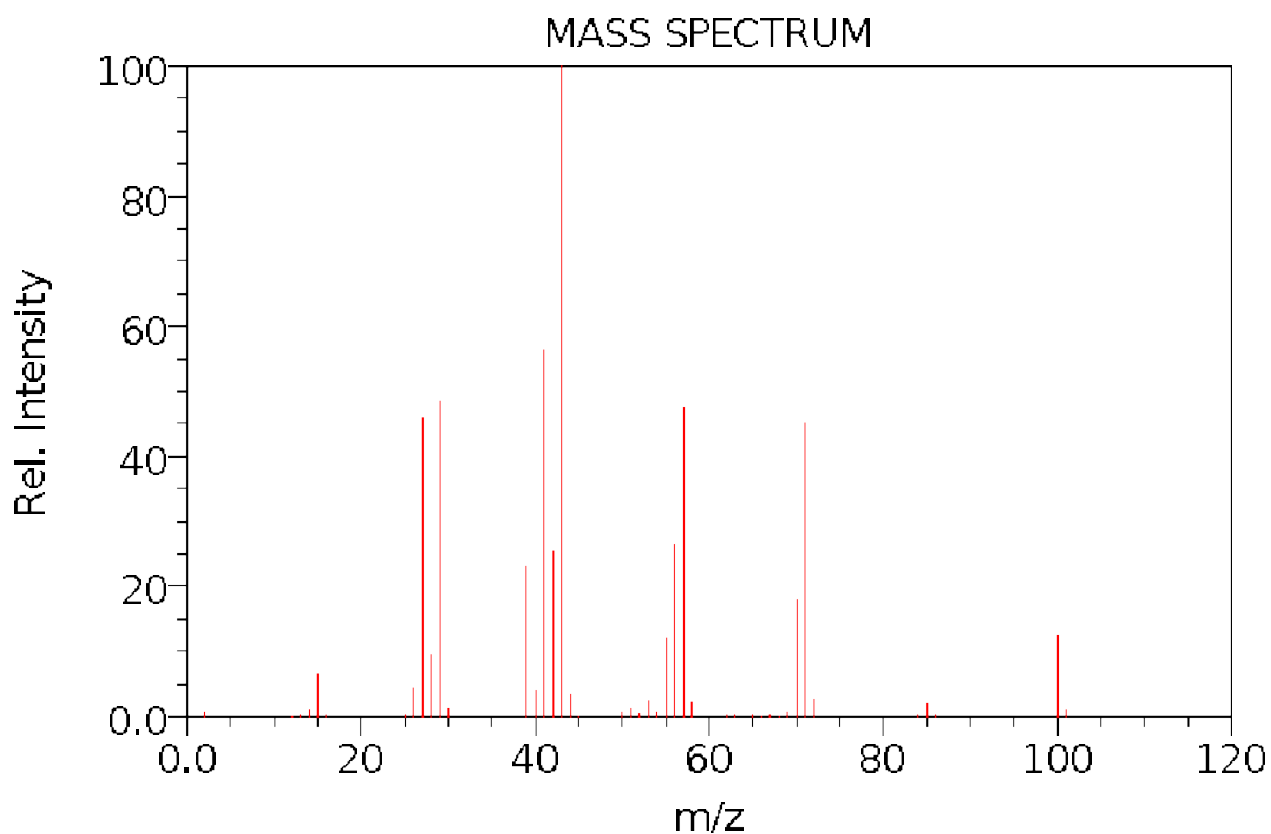


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №7

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	2	12	13	14	15	16	25	26	27
I, %	0.69	0.05	0.18	0.90	6.70	0.20	0.15	4.38	45.87
m/z	28	29	30	39	40	41	42	43	44
I, %	9.57	48.54	1.15	22.92	3.47	0.07	0.71	99.99	3.47
m/z	45	50	51	52	53	54	55	56	57
I, %	0.07	0.71	1.25	0.48	2.38	0.83	11.92	26.51	47.45
m/z	58	62	63	65	66	67	68	69	70
I, %	2.17	0.13	0.23	0.27	0.10	0.36	0.07	0.78	17.85
m/z	71	72	84	85	86	100	101		
I, %	45.16	2.58	0.20	2.04	0.16	12.61	0.96		

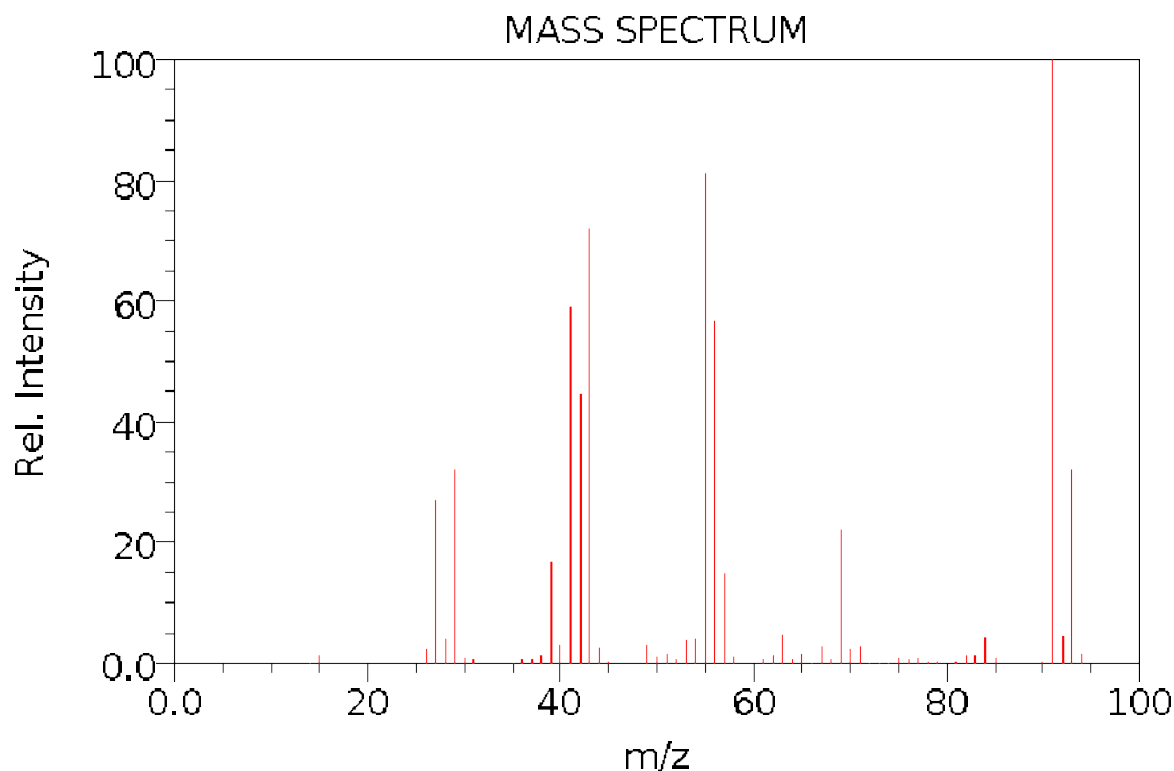


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №8

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	26	27	28	29	30	31	35
I, %	0.10	1.29	2.19	26.99	3.99	31.99	0.70	0.40	0.10
m/z	36	37	38	39	40	41	42	43	44
I, %	0.50	0.40	1.19	16.69	2.89	58.99	44.69	71.99	2.49
m/z	45	49	50	51	52	53	54	55	56
I, %	0.20	2.99	0.90	1.39	0.50	3.69	3.89	81.09	56.49
m/z	57	58	61	62	63	64	65	66	67
I, %	14.69	0.90	0.40	1.19	4.69	0.40	1.49	0.10	2.69
m/z	68	69	70	71	72	73	74	75	76
I, %	0.50	22.09	2.09	2.79	0.10	0.10	0.10	0.70	0.40
m/z	77	78	79	81	82	83	84	85	90
I, %	0.80	0.20	0.20	0.30	1.19	1.29	4.19	0.70	0.30
m/z	91	92	93	94					
I, %	99.99	4.49	31.99	1.39					

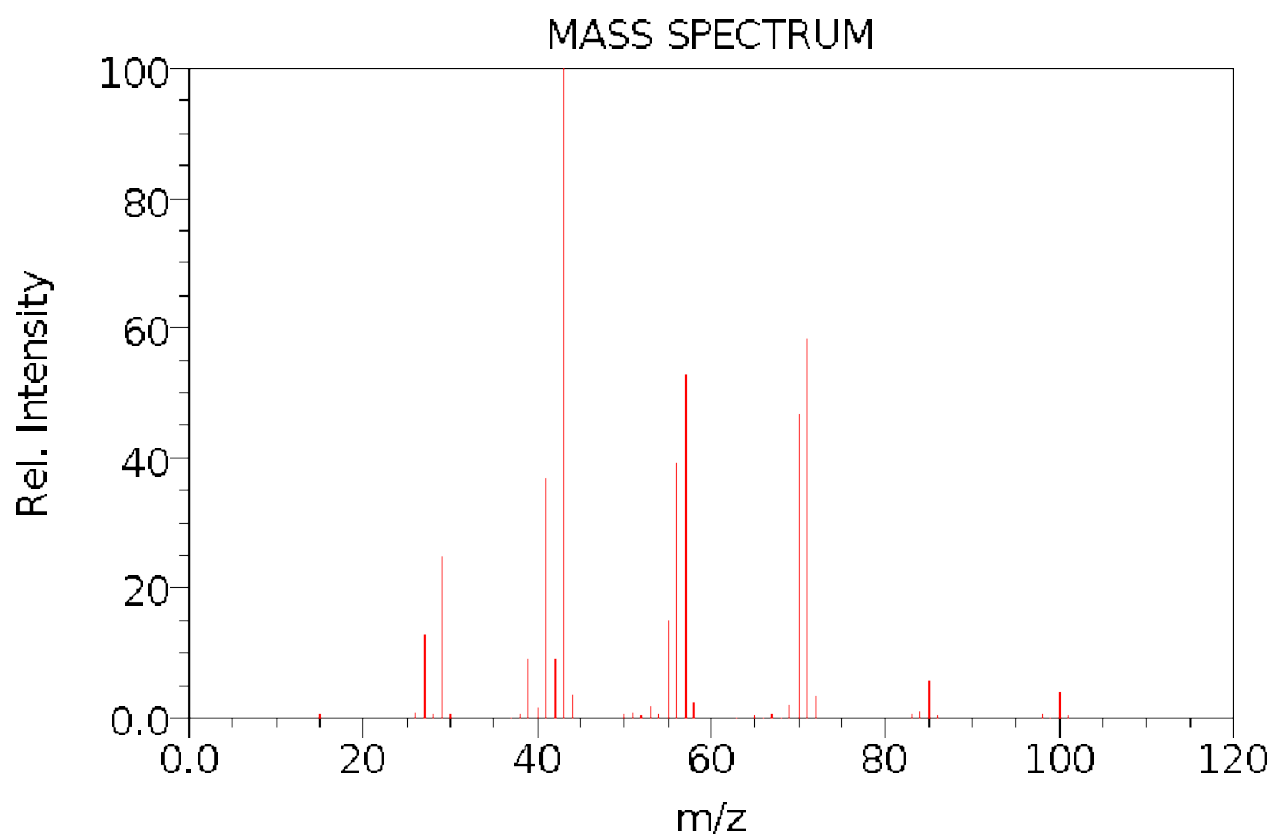


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №9

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	26	27	28	29	30	37	38	39
I, %	0.60	0.70	12.79	0.40	24.69	0.60	0.10	0.60	9.09
m/z	40	41	42	43	44	50	51	52	53
I, %	1.49	36.69	9.19	99.99	3.49	0.40	0.70	0.20	1.79
m/z	54	55	56	57	58	63	65	66	67
I, %	0.60	14.99	39.29	52.79	2.29	0.10	0.20	0.10	0.40
m/z	68	69	70	71	72	83	84	85	86
I, %	0.10	1.99	46.49	58.29	3.09	0.60	1.09	5.69	0.30
m/z	98	99	100	101					
I, %	0.60	0.10	3.99	0.30					

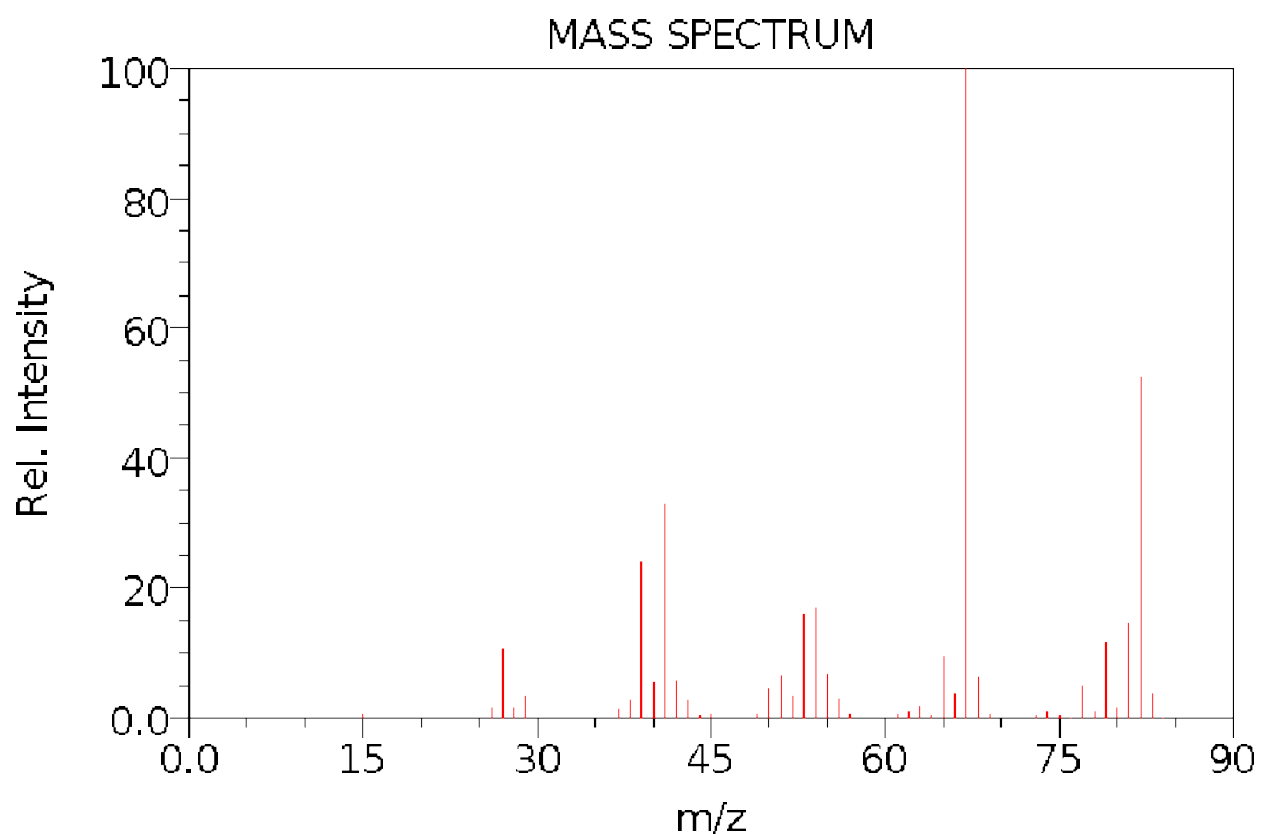


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №10

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	26	27	28	29	37	38	39	40
I, %	0.50	1.39	10.49	1.59	3.19	1.19	2.79	24.09	5.29
m/z	41	42	43	44	45	49	50	51	52
I, %	32.89	5.59	2.69	0.20	0.40	0.60	4.39	6.49	3.29
m/z	53	54	55	56	57	61	62	63	64
I, %	15.99	16.79	6.59	2.89	0.40	0.40	0.90	1.79	0.30
m/z	65	66	67	68	69	73	74	75	76
I, %	9.39	3.59	99.99	6.09	0.50	0.30	0.99	0.30	0.10
m/z	77	78	79	80	81	82	83	84	
I, %	4.89	0.99	11.59	1.59	14.49	52.49	3.69	0.10	

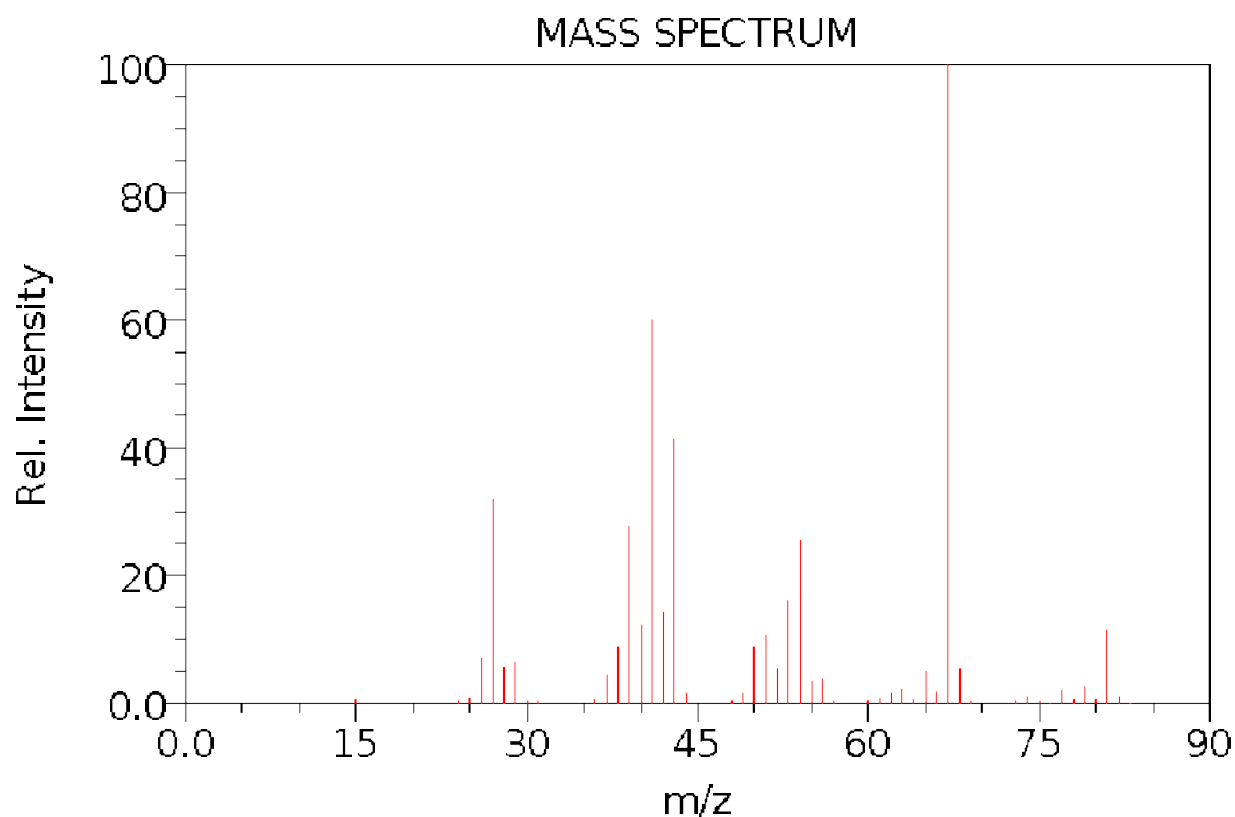


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №11

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	24	25	26	27	28	29	30	31
I, %	0.41	0.20	0.81	6.90	31.82	5.58	6.39	0.17	0.26
m/z	36	37	38	39	40	41	42	43	44
I, %	0.37	4.53	8.84	27.61	12.36	60.06	14.26	41.52	1.56
m/z	48	49	50	51	52	53	54	55	56
I, %	0.16	1.51	8.86	10.61	5.31	16.02	25.61	3.40	3.69
m/z	57	60	61	62	63	64	65	66	67
I, %	0.31	0.15	0.78	1.36	2.26	0.39	4.82	1.79	99.99
m/z	68	69	73	74	75	76	77	78	79
I, %	5.47	0.25	0.33	0.90	0.31	0.12	2.07	0.48	2.42
m/z	80	81	82	83					
I, %	0.37	11.31	0.91	0.09					

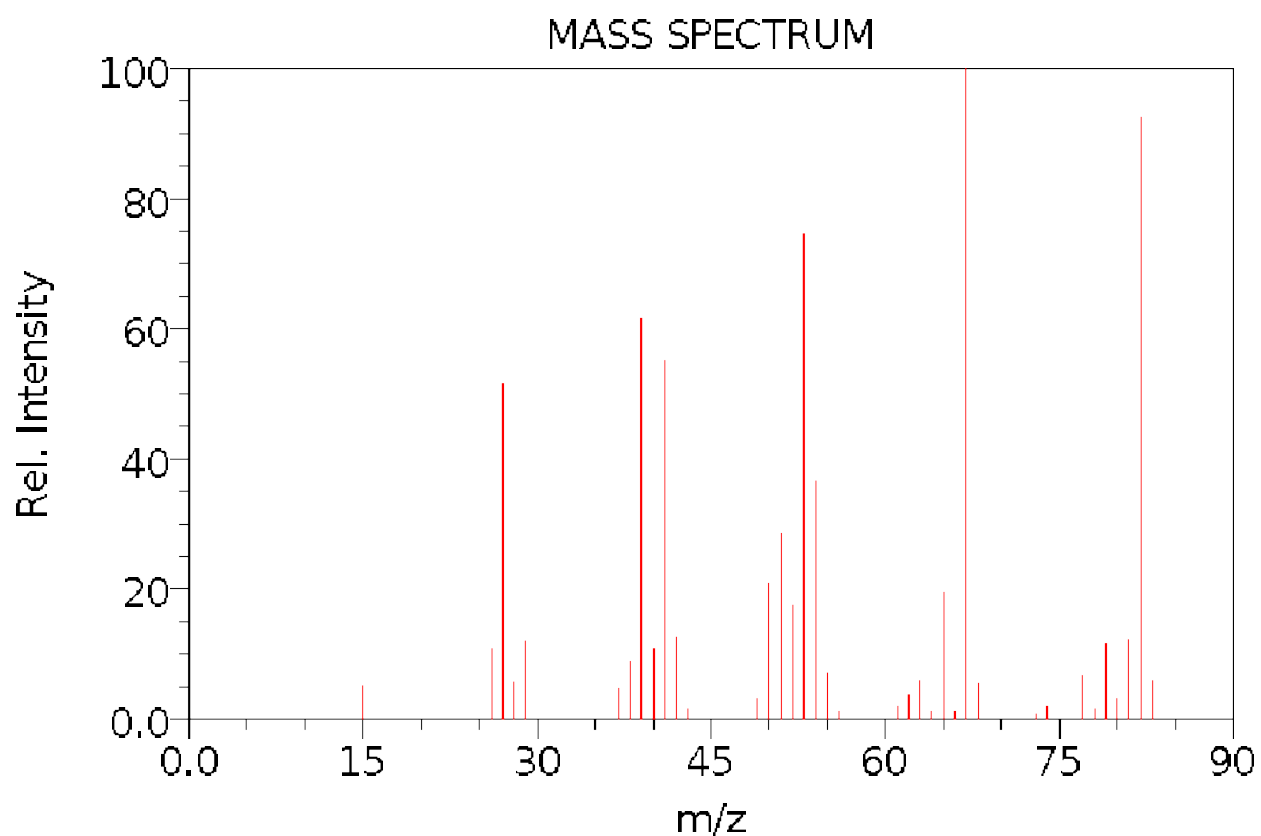


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №12

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	26	27	28	29	37	38	39	40
I, %	5.16	10.75	51.49	5.63	12.12	4.59	8.86	61.57	10.75
m/z	41	42	43	49	50	51	52	53	54
I, %	55.10	12.56	1.51	3.19	20.92	28.51	17.30	74.61	36.49
m/z	55	56	61	62	63	64	65	66	67
I, %	7.05	1.26	2.00	3.71	5.82	1.26	19.44	1.26	99.99
m/z	68	73	74	77	78	79	80	81	82
I, %	5.39	0.79	1.87	6.51	1.49	11.57	3.10	12.28	92.44
m/z	83								
I, %	5.84								

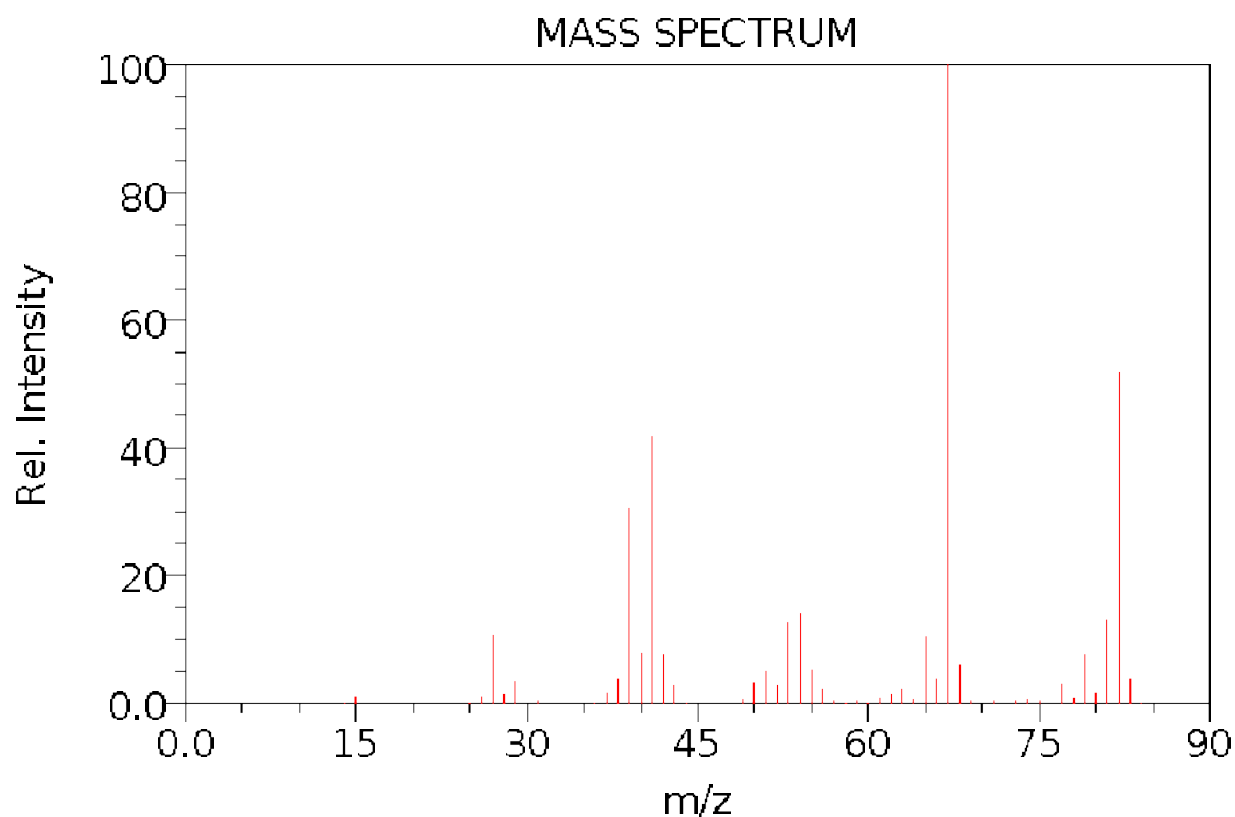


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №13

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	25	26	27	28	29	31	36
I, %	0.10	0.99	0.10	1.09	10.59	1.19	3.49	0.20	0.10
m/z	37	38	39	40	41	42	43	44	49
I, %	1.59	3.59	30.39	7.89	41.69	7.69	2.59	0.10	0.50
m/z	50	51	52	53	54	55	56	57	58
I, %	3.09	4.99	2.59	12.59	13.99	5.09	2.29	0.20	0.10
m/z	59	60	61	62	63	64	65	66	67
I, %	0.20	0.10	0.80	1.19	2.19	0.40	10.19	3.59	99.99
m/z	68	69	71	73	74	75	77	78	79
I, %	5.79	0.30	0.20	0.20	0.60	0.20	2.99	0.70	7.59
m/z	80	81	82	83	84				
I, %	1.39	12.89	51.69	3.59	0.10				

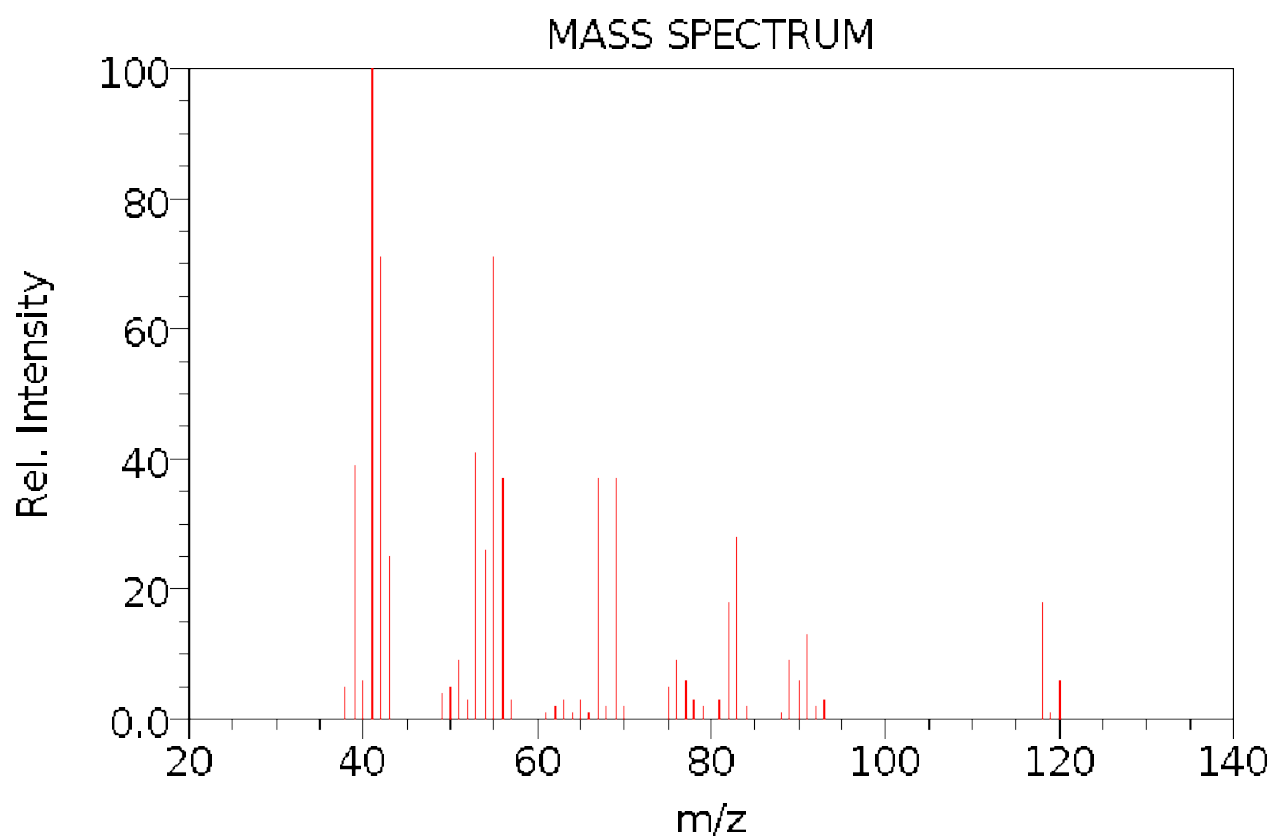


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №14

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	38	39	40	41	42	43	49	50	51
I, %	5.00	39.00	6.00	99.99	71.00	25.00	4.00	5.00	9.00
m/z	52	53	54	55	56	57	61	62	63
I, %	3.00	41.00	26.00	71.00	37.00	3.00	1.00	2.00	3.00
m/z	64	65	66	67	68	69	70	75	76
I, %	1.00	3.00	1.00	37.00	2.00	37.00	2.00	5.00	9.00
m/z	77	78	79	81	82	83	84	88	89
I, %	6.00	3.00	2.00	3.00	18.00	28.00	2.00	1.00	9.00
m/z	90	91	92	93	118	119	120		
I, %	6.00	13.00	2.00	3.00	18.00	1.00	6.00		

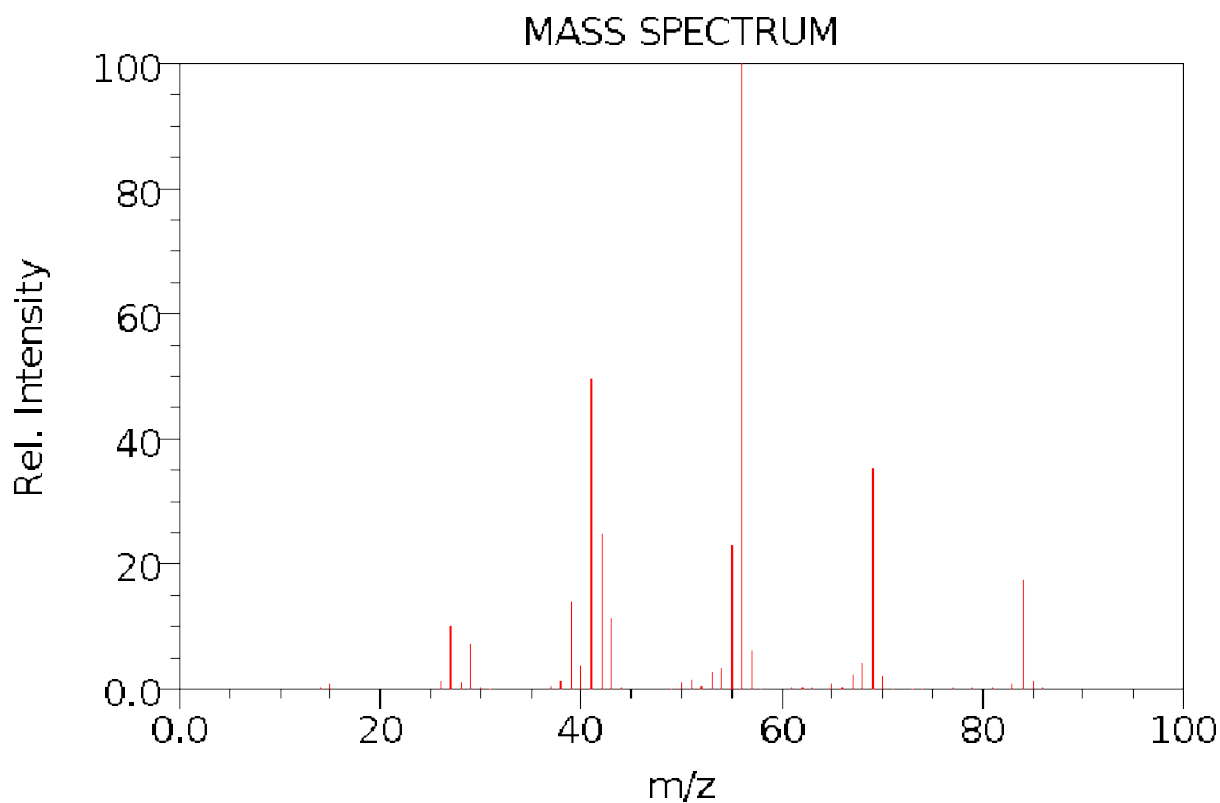


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №15

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	26	27	28	29	30	31	37
I, %	0.20	0.70	1.19	9.99	0.99	7.19	0.20	0.10	0.40
m/z	38	39	40	41	42	43	44	49	50
I, %	1.19	13.99	3.59	49.49	24.69	11.19	0.30	0.10	1.09
m/z	51	52	53	54	55	56	57	58	61
I, %	1.49	0.60	2.79	3.19	23.09	99.99	6.09	0.10	0.20
m/z	62	63	65	66	67	68	69	70	71
I, %	0.20	0.30	0.70	0.30	2.29	4.09	35.39	1.89	0.10
m/z	73	74	77	79	81	83	84	85	86
I, %	0.10	0.10	0.30	0.30	0.30	0.80	17.49	1.19	0.20

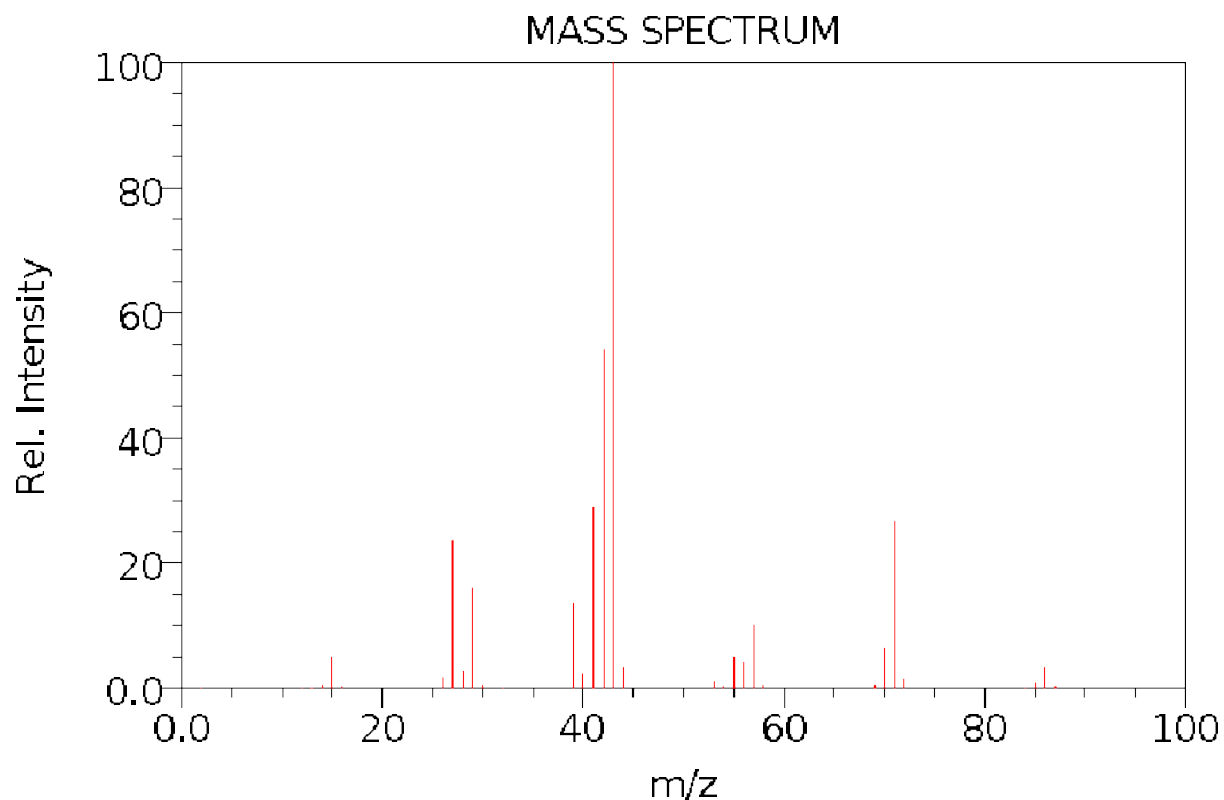


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №16

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	2	12	13	14	15	16	26	27	28
I, %	0.10	0.10	0.10	0.50	0.48	0.20	1.60	23.42	2.70
m/z	29	30	32	39	40	41	42	43	44
I, %	16.01	0.40	0.10	13.41	2.30	29.03	54.05	99.99	3.20
m/z	53	54	55	56	57	58	69	70	71
I, %	1.10	0.30	5.00	4.20	10.11	0.40	0.50	6.41	26.72
m/z	72	84	85	86	87				
I, %	1.40	0.10	0.70	3.30	0.20				

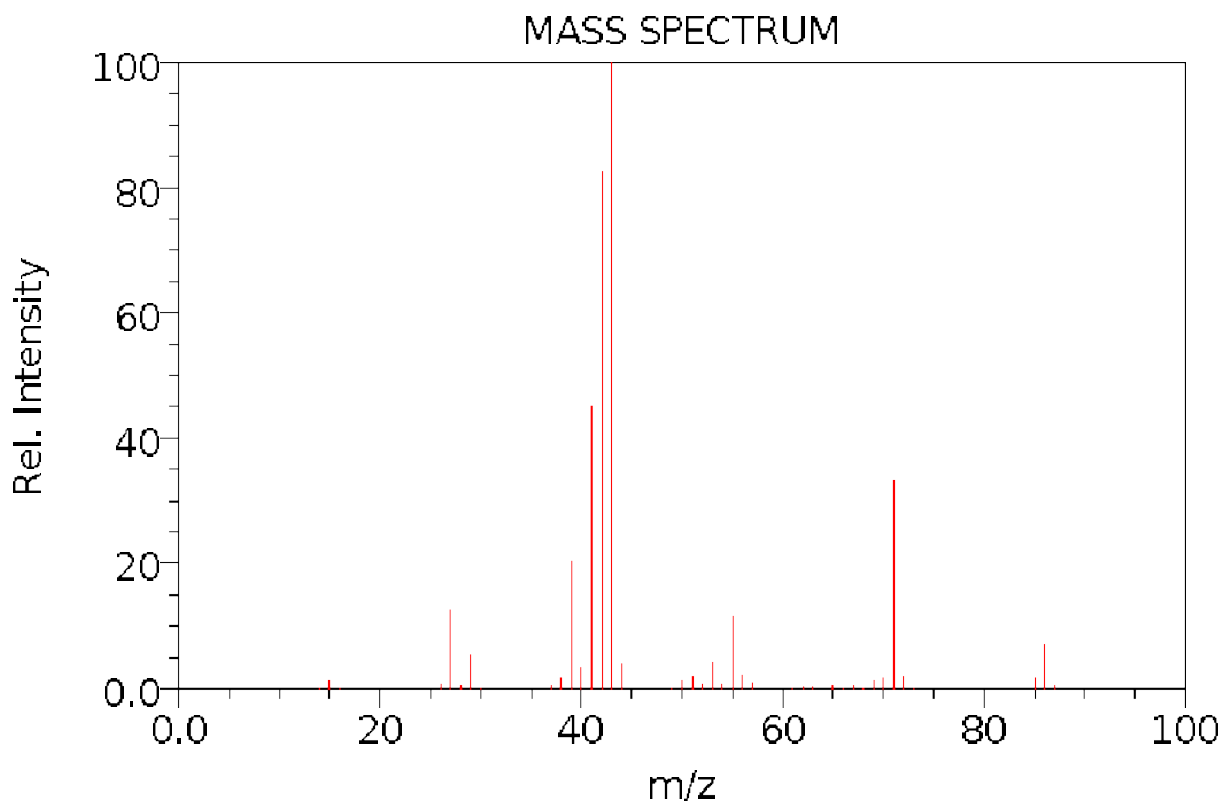


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №17

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	16	26	27	28	29	30	37
I, %	0.10	1.30	0.10	0.80	12.60	0.40	5.50	0.10	0.50
m/z	38	39	40	41	42	43	44	49	50
I, %	1.70	20.40	3.40	45.10	82.59	99.99	3.90	0.10	1.20
m/z	51	52	53	54	55	56	57	61	62
I, %	2.00	0.70	4.10	0.80	11.60	2.10	0.90	0.10	0.20
m/z	63	65	66	67	68	69	70	71	72
I, %	0.30	0.40	0.10	0.60	0.10	1.20	1.70	33.40	2.00
m/z	73	85	86	87					
I, %	0.10	1.70	7.00	0.50					

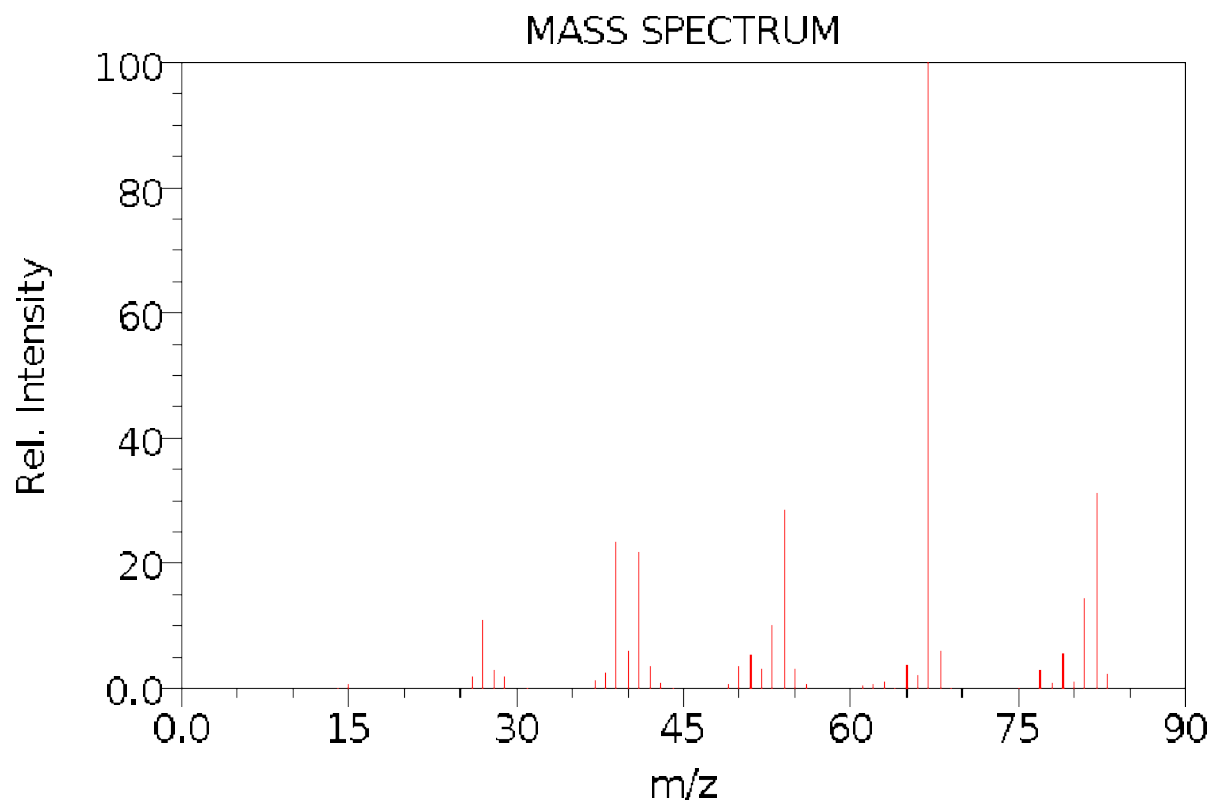


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №18

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	26	27	28	29	31	37	38
I, %	0.10	0.60	1.79	10.89	2.59	1.79	0.10	1.19	2.39
m/z	39	40	41	42	43	44	49	50	51
I, %	23.29	5.99	21.59	3.49	0.80	0.10	0.60	3.49	5.19
m/z	52	53	54	55	56	61	62	63	64
I, %	2.89	9.99	28.39	2.89	0.50	0.30	0.50	0.90	0.10
m/z	65	66	67	68	69	75	77	78	79
I, %	3.59	1.89	99.99	5.79	0.10	0.10	2.59	0.70	5.39
m/z	80	81	82	83					
I, %	0.90	14.29	31.09	2.19					

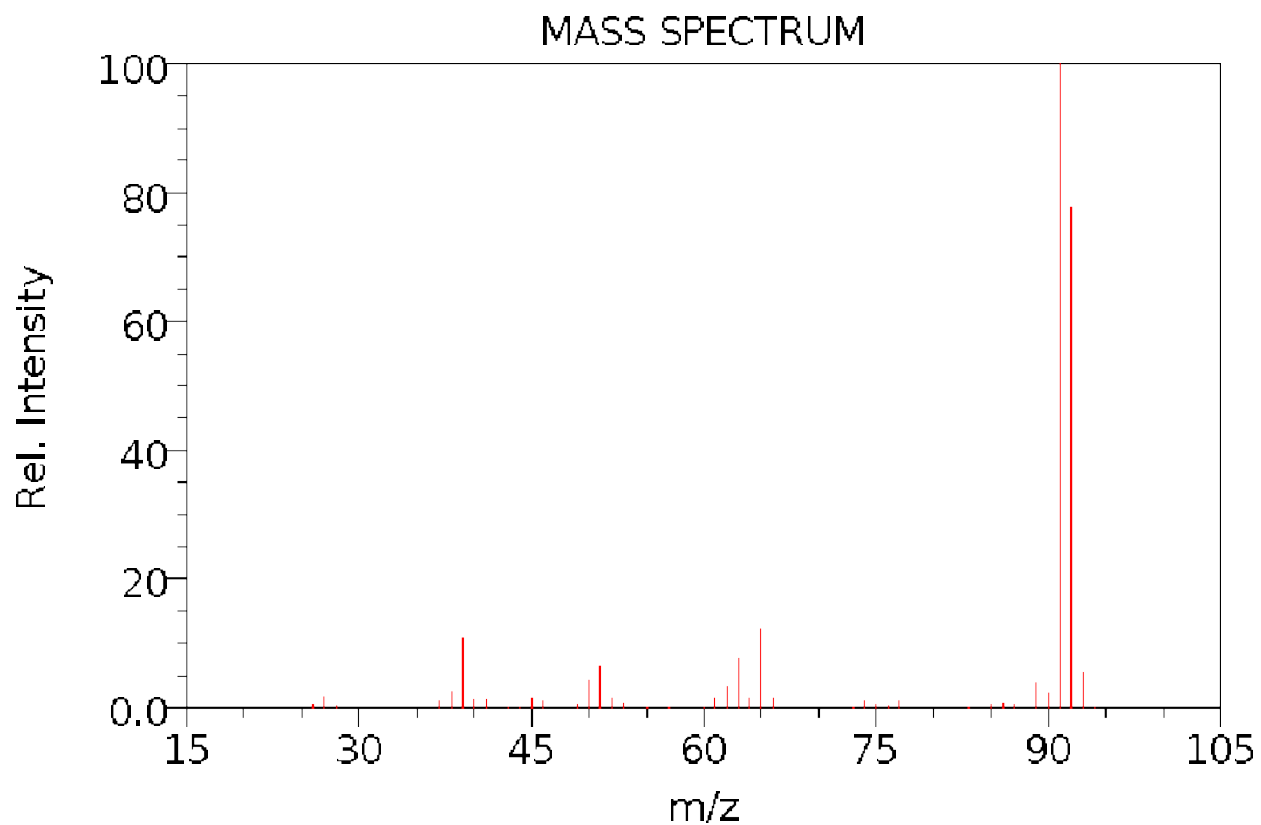


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №19

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	26	27	28	37	38	39	40	41	43
I, %	0.50	1.79	0.20	1.09	2.49	10.79	1.19	1.19	0.10
m/z	44	45	46	49	50	51	52	53	55
I, %	0.10	1.49	0.99	0.60	4.19	6.49	1.59	0.70	0.10
m/z	57	60	61	62	63	64	65	66	73
I, %	0.10	0.10	1.49	3.29	7.49	1.59	12.19	1.49	0.10
m/z	74	75	76	77	83	85	86	87	89
I, %	0.90	0.60	0.30	0.99	0.10	0.40	0.80	0.40	3.99
m/z	90	91	92	93	94				
I, %	1.19	99.99	77.69	5.49	0.10				

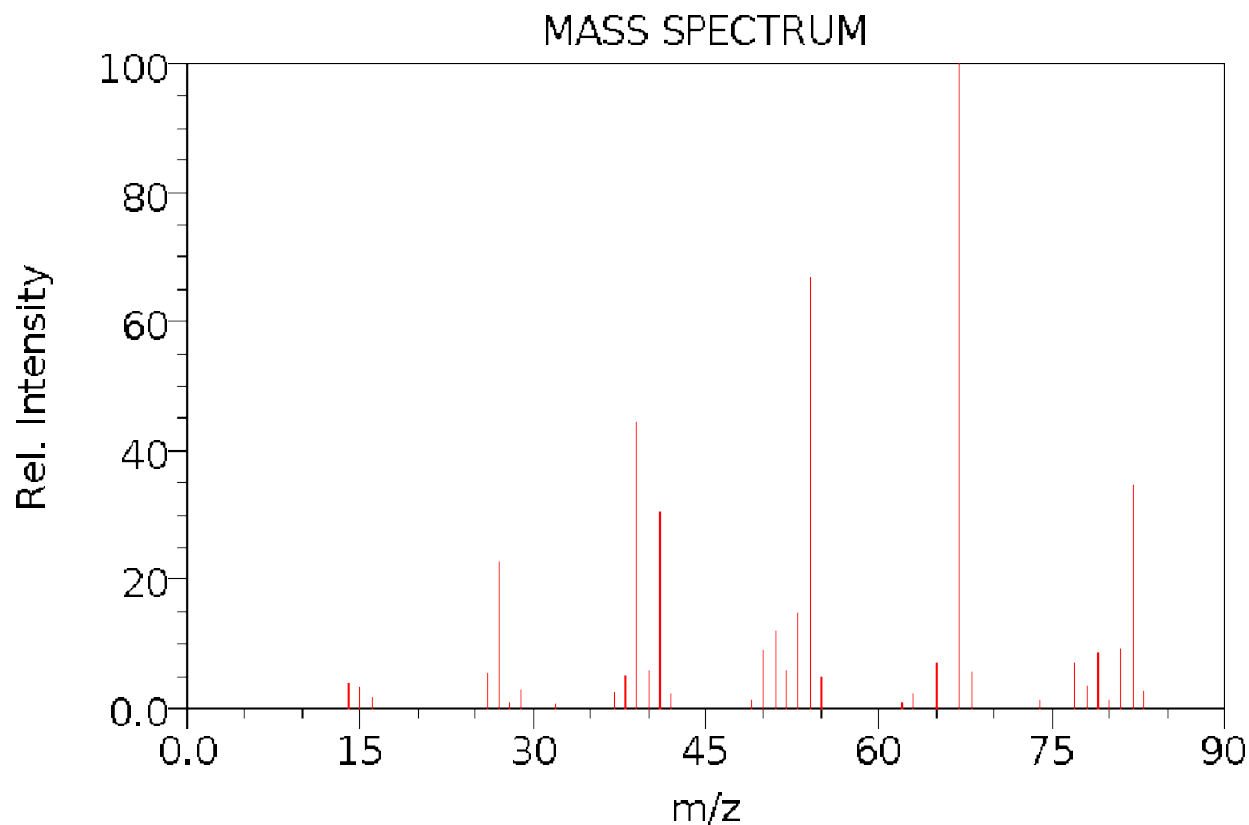


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №20

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	16	26	27	28	29	32	37
I, %	3.89	3.24	1.81	5.33	22.70	0.88	2.90	0.85	2.38
m/z	38	39	40	41	42	49	50	51	52
I, %	5.25	44.36	5.86	30.51	2.18	1.32	9.04	11.90	5.94
m/z	53	54	55	62	63	65	67	68	74
I, %	14.63	66.79	4.78	0.88	2.23	7.00	99.99	5.73	1.34
m/z	77	78	79	80	81	82	83		
I, %	7.08	3.50	8.68	1.30	9.36	34.66	2.60		

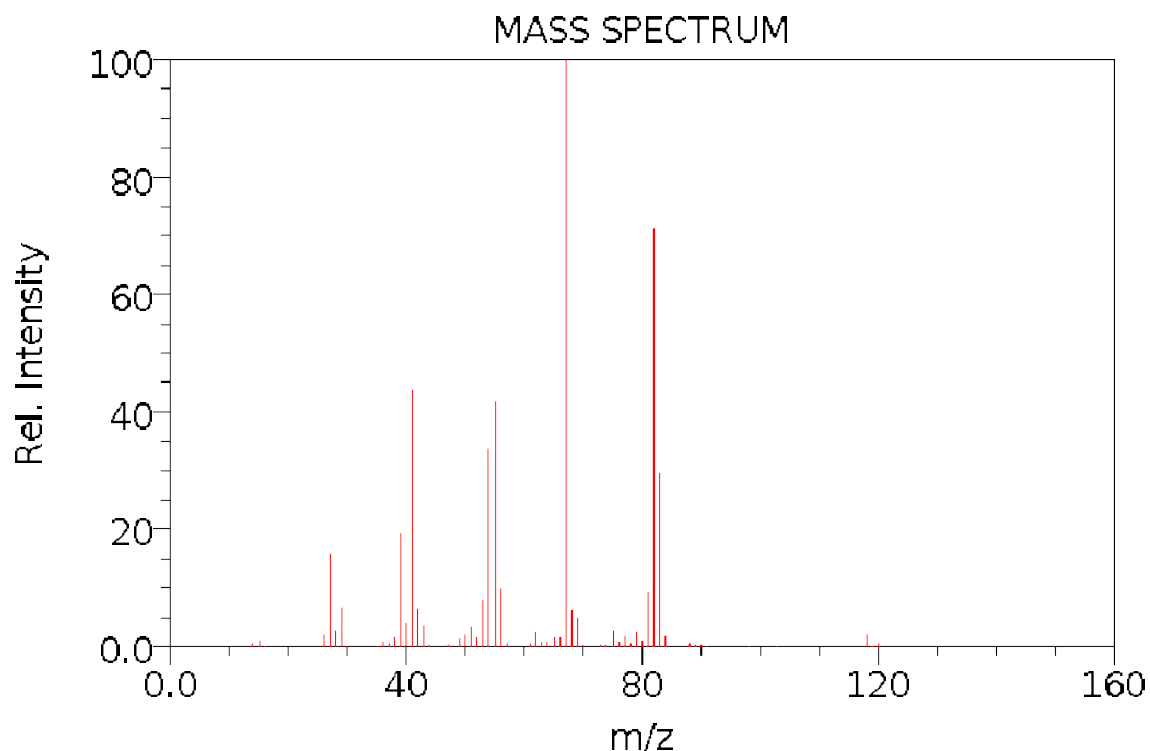


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №21

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	16	26	27	28	29	30	35
I, %	0.60	1.09	0.10	1.99	15.69	2.59	6.59	0.10	0.10
m/z	36	37	38	39	40	41	42	43	44
I, %	0.80	0.50	1.59	19.09	3.99	43.69	6.29	3.49	0.20
m/z	47	49	50	51	52	53	54	55	56
I, %	0.20	1.29	1.89	3.29	1.49	7.79	33.49	41.59	9.79
m/z	57	61	62	63	64	65	66	67	68
I, %	0.60	0.50	2.49	0.70	0.70	1.39	1.49	99.99	6.09
m/z	69	70	73	74	75	76	77	78	79
I, %	4.99	0.30	0.30	0.20	2.59	0.70	1.69	0.50	2.49
m/z	80	81	82	83	84	88	89	90	91
I, %	0.90	9.09	71.09	29.29	1.69	0.60	0.30	0.30	0.10
m/z	98	103	118	119	120				
I, %	0.10	0.10	1.99	0.10	0.60				

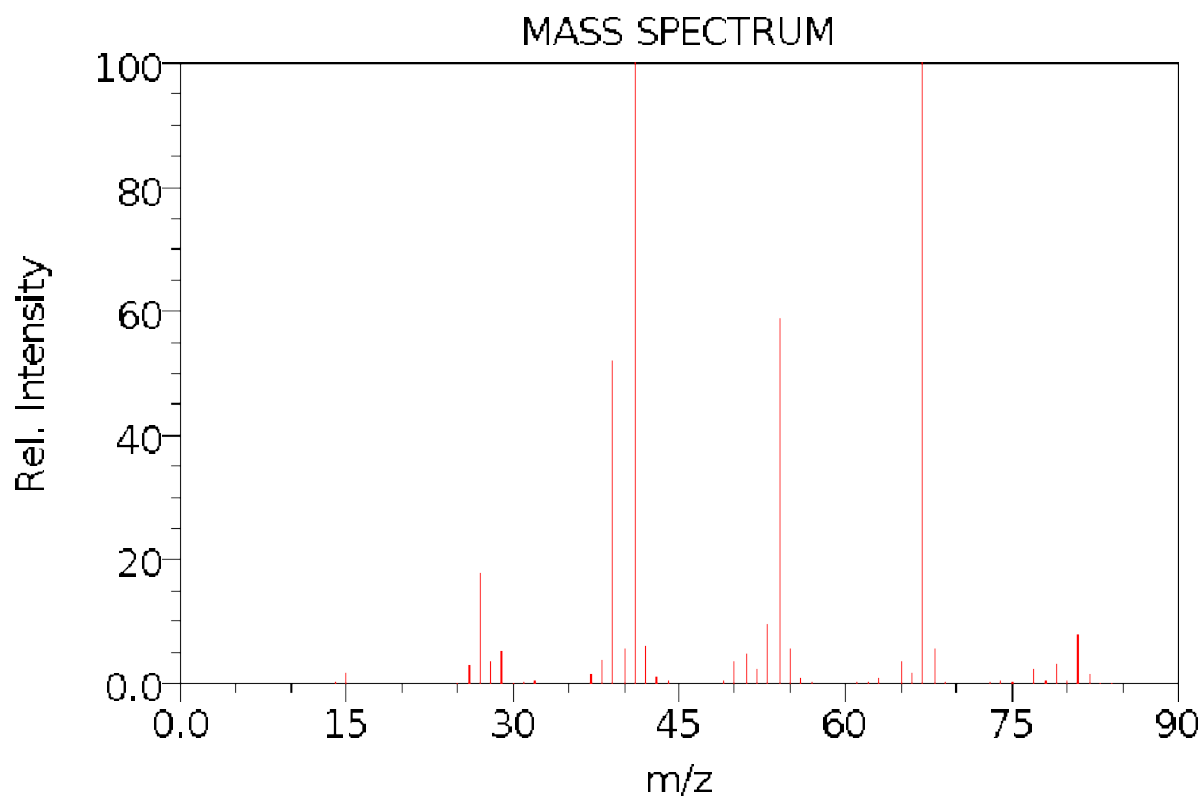


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №22

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	25	26	27	28	29	30	31
I, %	0.20	1.69	0.10	2.89	17.69	3.39	5.09	0.10	0.20
m/z	32	37	38	39	40	41	42	43	44
I, %	0.40	1.49	3.79	51.99	5.59	99.89	5.79	0.90	0.40
m/z	49	50	51	52	53	54	55	56	57
I, %	0.40	3.39	4.59	2.29	9.49	58.79	5.69	0.80	0.30
m/z	61	62	63	65	66	67	68	69	73
I, %	0.20	0.30	0.70	3.39	1.69	99.99	5.59	0.30	0.20
m/z	74	75	77	78	79	80	81	82	83
I, %	0.40	0.20	2.09	0.40	3.19	0.50	7.89	1.49	0.10
m/z	84								
I, %	0.10								

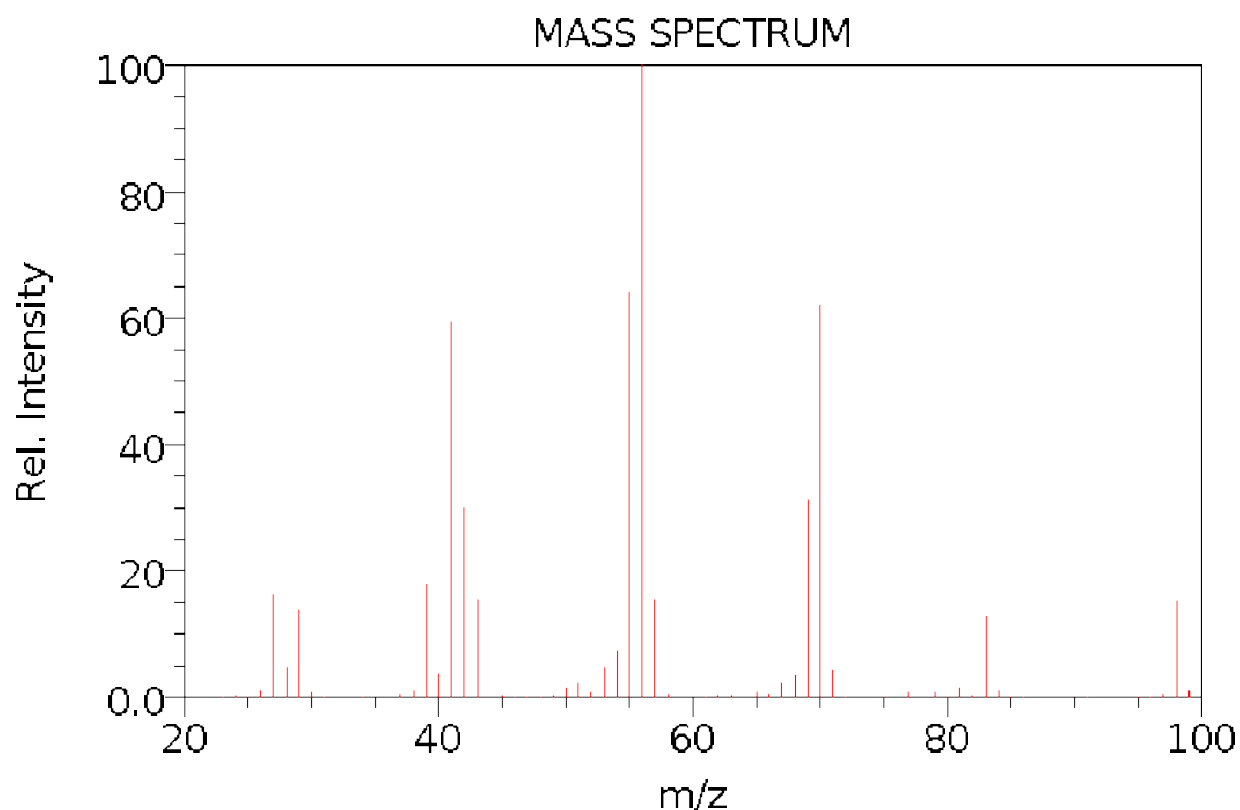


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №23

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	23	24	25	26	27	28	29	30	31
I, %	0.05	0.13	0.09	1.06	16.24	4.58	13.70	0.65	0.08
m/z	34	37	38	39	40	41	42	43	45
I, %	0.06	0.41	0.91	17.84	3.58	59.31	29.95	15.37	0.25
m/z	46	47	48	49	50	51	52	53	54
I, %	0.08	0.06	0.10	0.16	1.50	2.14	0.78	4.73	7.34
m/z	55	56	57	58	61	62	63	65	66
I, %	63.92	99.99	15.44	0.43	0.05	0.17	0.33	0.71	0.48
m/z	67	68	69	70	71	72	75	77	79
I, %	2.13	3.48	31.17	61.97	4.21	0.07	0.04	0.62	0.68
m/z	80	81	82	83	84	85	86	91	95
I, %	0.11	1.35	0.35	12.81	0.89	0.03	0.06	0.08	0.09
m/z	96	97	98	99					
I, %	0.07	0.59	15.17	0.99					

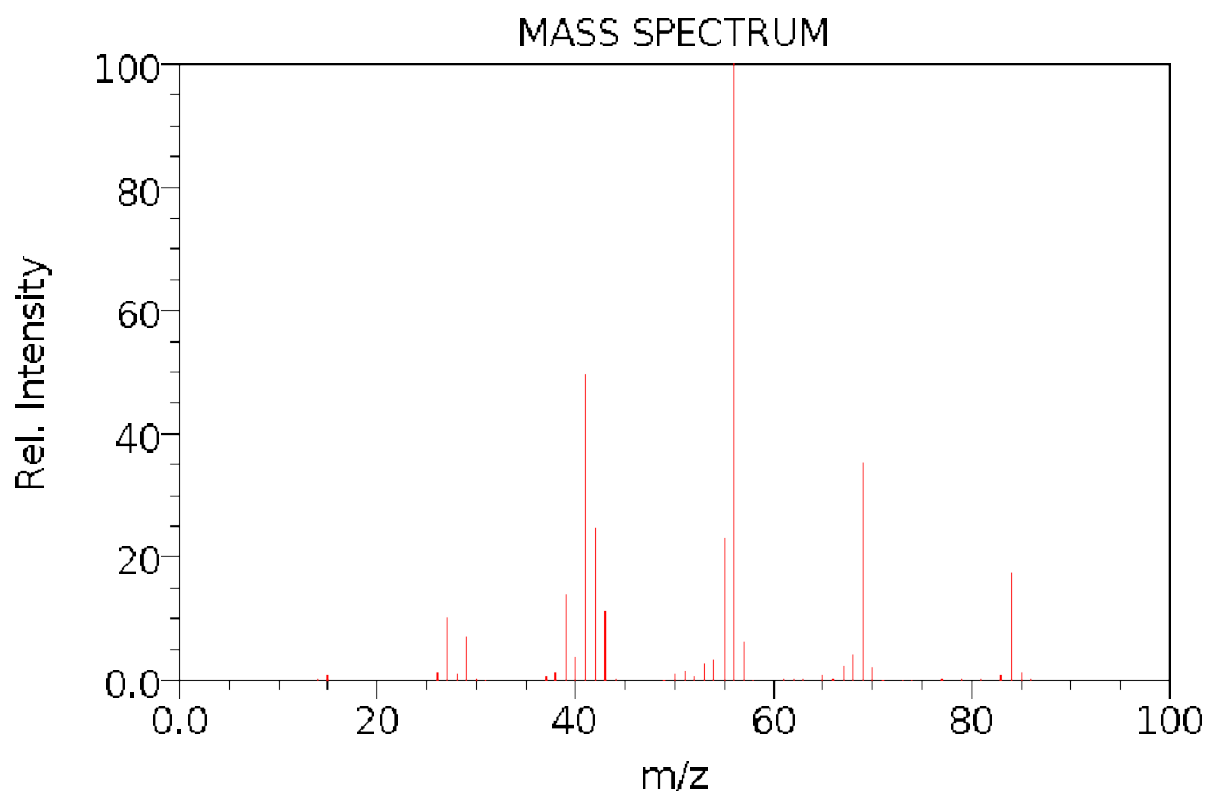


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №24

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	14	15	26	27	28	29	30	31	37
I, %	0.20	0.70	1.19	9.99	0.99	7.19	0.20	0.10	0.40
m/z	38	39	40	41	42	43	44	49	50
I, %	1.19	13.99	3.59	49.49	24.69	11.19	0.30	0.10	1.09
m/z	51	52	53	54	55	56	57	58	61
I, %	1.49	0.60	2.79	3.19	23.09	99.99	6.09	0.10	0.20
m/z	62	63	65	66	67	68	69	70	71
I, %	0.20	0.30	0.70	0.30	2.29	4.09	35.39	1.89	0.10
m/z	73	74	77	79	81	83	84	85	86
I, %	0.10	0.10	0.30	0.30	0.30	0.80	17.49	1.19	0.20

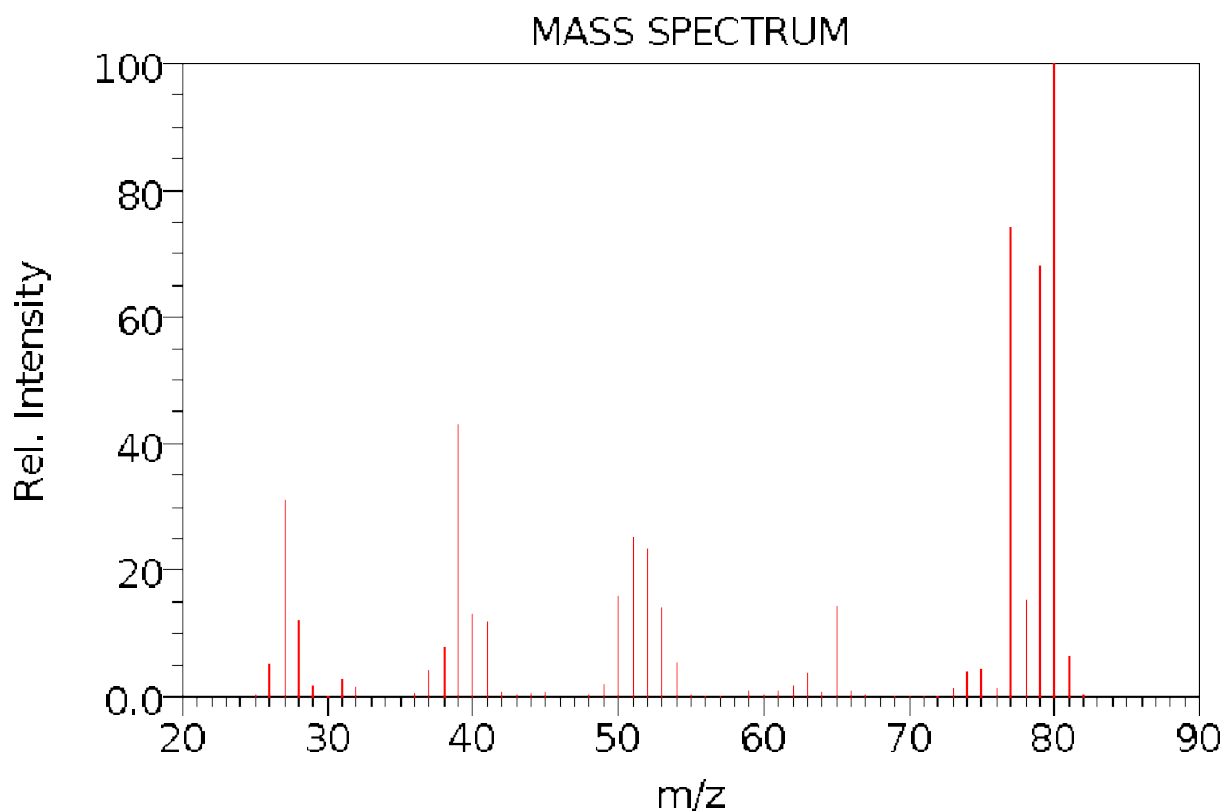


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №25

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	25	26	27	28	29	30	31	32	36
I, %	0.35	5.25	31.05	12.05	1.68	0.07	2.72	1.42	0.37
m/z	37	38	39	40	41	42	43	44	45
I, %	4.07	7.86	42.98	12.94	11.88	0.63	0.36	0.57	0.81
m/z	48	49	50	51	52	53	54	55	56
I, %	0.26	2.05	15.91	25.15	23.35	13.90	5.30	0.35	0.10
m/z	57	59	60	61	62	63	64	65	66
I, %	0.11	0.91	0.21	0.94	1.66	3.72	0.70	14.29	1.10
m/z	67	69	70	71	72	73	74	75	76
I, %	0.17	0.04	0.02	0.02	0.11	1.28	3.95	4.49	1.20
m/z	77	78	79	80	81	82			
I, %	73.93	15.25	68.17	99.99	6.33	0.23			

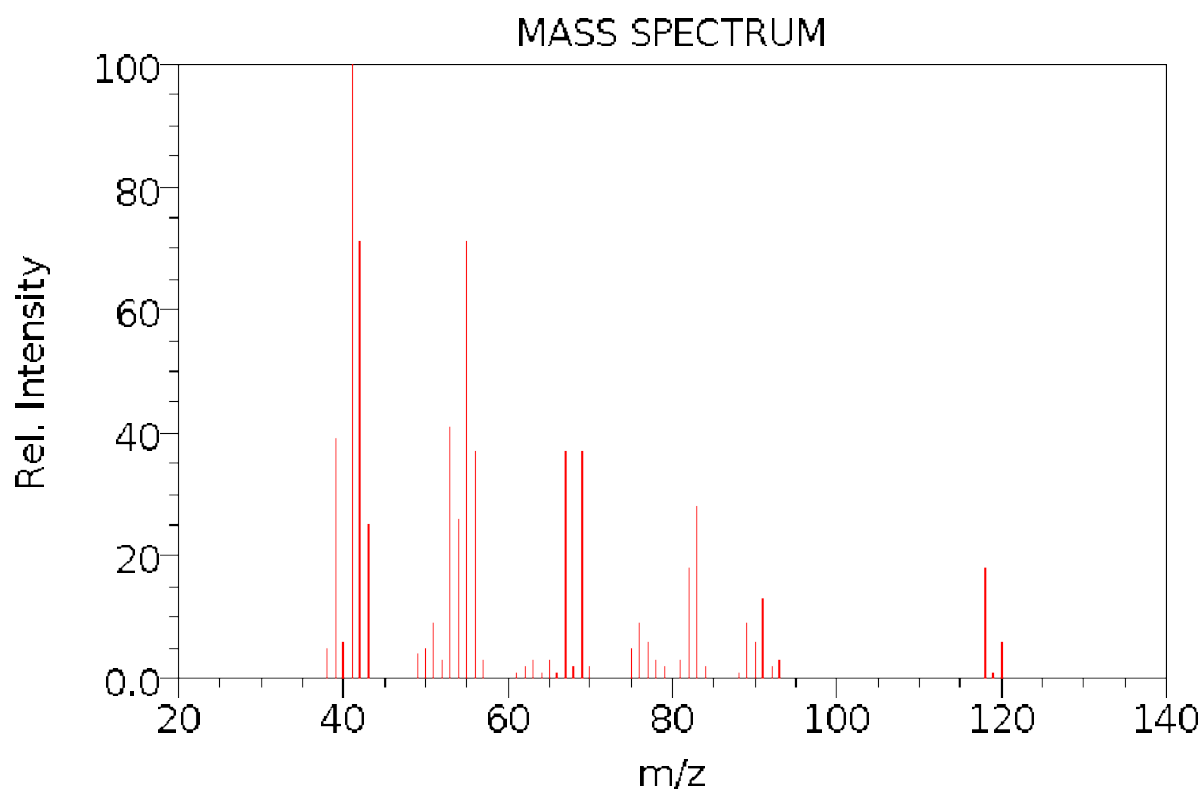


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №26

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	38	39	40	41	42	43	49	50	51
I, %	5.00	39.00	6.00	99.99	71.00	25.00	4.00	5.00	9.00
m/z	52	53	54	55	56	57	61	62	63
I, %	3.00	41.00	26.00	71.00	37.00	3.00	1.00	2.00	3.00
m/z	64	65	66	67	68	69	70	75	76
I, %	1.00	3.00	1.00	37.00	2.00	37.00	2.00	5.00	9.00
m/z	77	78	79	81	82	83	84	88	89
I, %	6.00	3.00	2.00	3.00	18.00	28.00	2.00	1.00	9.00
m/z	90	91	92	93	118	119	120		
I, %	6.00	13.00	2.00	3.00	18.00	1.00	6.00		

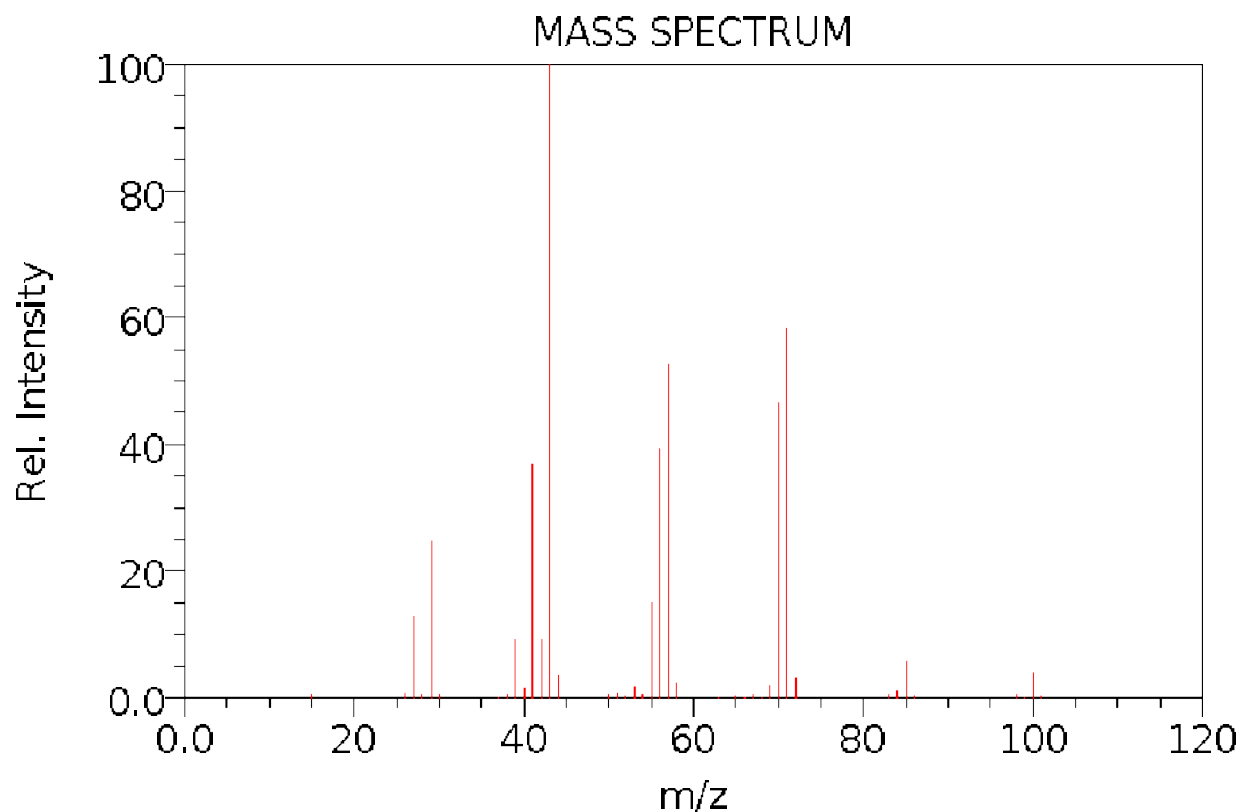


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №27

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	26	27	28	29	30	37	38	39
I, %	0.60	0.70	12.79	0.40	24.69	0.60	0.10	0.60	9.09
m/z	40	41	42	43	44	50	51	52	53
I, %	1.49	36.69	9.19	99.99	3.49	0.40	0.70	0.20	1.79
m/z	54	55	56	57	58	63	65	66	67
I, %	0.60	14.99	39.29	52.79	2.29	0.10	0.20	0.10	0.40
m/z	68	69	70	71	72	83	84	85	86
I, %	0.10	1.99	46.49	58.29	3.09	0.60	1.09	5.69	0.30
m/z	98	99	100	101					
I, %	0.60	0.10	3.99	0.30					

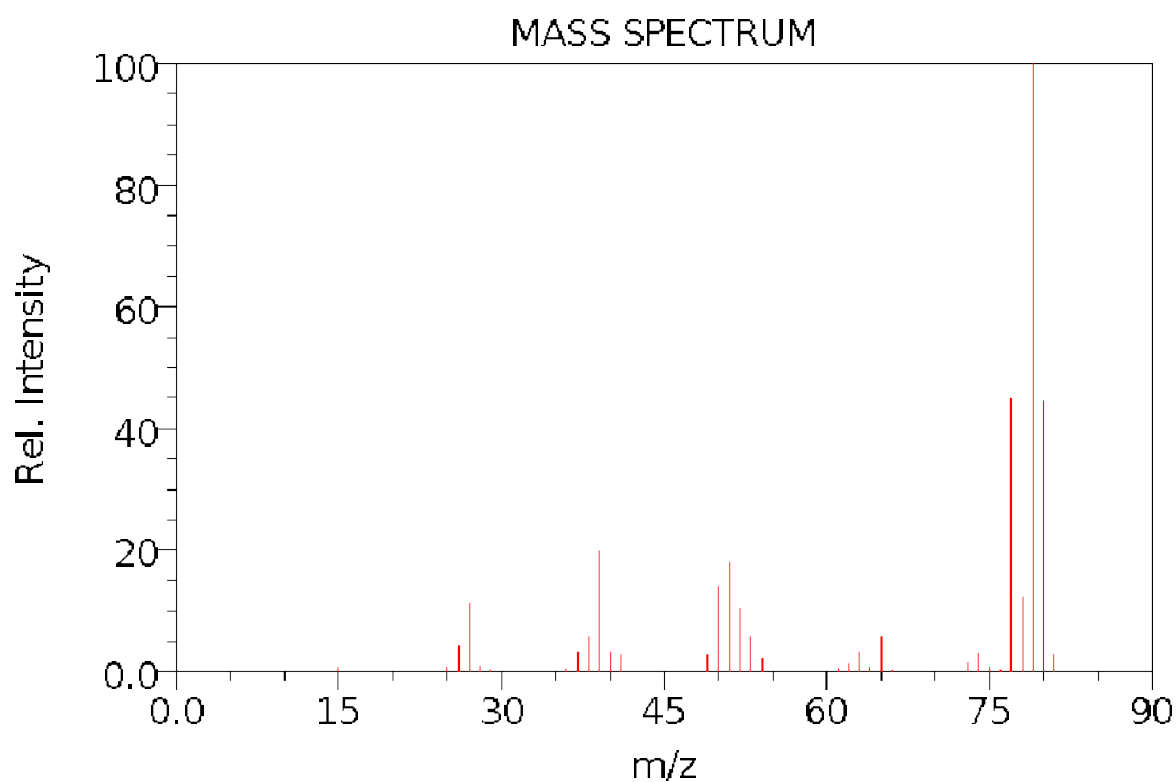


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Задача №28

Установите структуру исследуемого соединения.

m/z	15	25	26	27	28	29	36	37	38
I, %	0.82	0.67	4.05	11.21	1.09	0.31	0.39	3.14	5.63
m/z	39	40	41	49	50	51	52	53	54
I, %	19.95	3.25	2.64	2.70	13.98	17.85	10.23	5.57	2.17
m/z	61	62	63	64	65	66	73	74	75
I, %	0.55	1.22	3.22	0.64	5.52	0.26	1.44	2.85	0.72
m/z	76	77	78	79	80	81			
I, %	0.26	44.84	12.21	99.99	44.72	2.65			

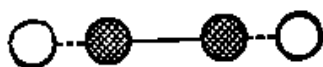


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

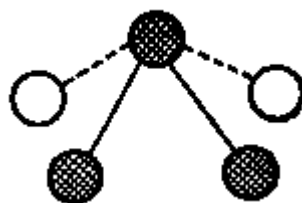
ИК - СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-область спектра охватывает диапазон от 4000 до 625 см^{-1} . Соседние области называются ближней ИК-областью (от 12500 до 4000 см^{-1}) и дальней ИК-областью (от 625 до 50 см^{-1}). Поглощение ИК-излучения молекулой вещества вызывает изменения длин связей и углов между связями. То есть, в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определенная связь или искажаться определенный угол между связями.

Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между атомами, и не сопровождающиеся отклонениями атомов от межъядерной оси, называются **валентными** (ν).



Колебания, при которых атомы смещаются с межъядерной оси, то есть сопровождающиеся изменением углов между связями, называются **деформационными** (δ).



Оба вида колебаний разделяются на асимметричные и симметричные. Деформационные колебания подразделяют на ножничные, веерные, крутильные, маятниковые, плоскостные и внеплоскостные.

Важной характеристикой полосы поглощения, кроме положения, является также ее интенсивность. Поглощение ИК-излучения наблюдается только тогда, когда колебание приводит к изменению распределения заряда внутри молекул; чем больше это изменение, тем сильнее поглощение, т.е. тем выше интенсивность полосы поглощения. Следовательно, чем более полярна данная группа или связь, тем больше интенсивность соответствующей полосы поглощения, и наоборот - интенсивность неполярной связи равна нулю, т.е. данное колебание в ИК-области неактивно. Следует, отметить, что сказанное здесь не значит, что интенсивность полосы поглощения не зависит от других факторов: от концентрации данного вещества, инструментальных причин (ширина выходной щели прибора) и др.

В настоящее время еще не найдено универсальной постоянной для выражения интенсивности ИК-поглощения. В качественных определениях она обозначается: о.с. - очень сильная, с - сильная, ср. - средняя, сл. - слабая и др.

Каждому типу связей и каждому виду колебаний соответствует определенная энергия. Значит, каждому колебанию соответствует

определенная частота излучения ν . Поэтому, зная, в какой области, при какой частоте происходит поглощение излучения данным веществом, можно сделать вывод о строении вещества. Часто частоту заменяют пропорциональной ей величиной, обратной длиной волны. Единицей измерения в этом случае служит обратный сантиметр, см^{-1} .

В основе получения ИК-спектра лежит облучение исследуемого образца ИК-светом с постепенно изменяющейся частотой с помощью прибора - ИК-спектрофотометра.

ИК-излучение является тепловым; его источником обычно служит керамический стержень (SiC- карборунд), раскаляемый проходящим электрическим током. С помощью системы зеркал световой поток разделяется на два одинаковых луча, один из которых пропускается через кювету с веществом, другой - через кювету сравнения. Прошедшее через кюветы излучение поступает в монохроматор, состоящий из вращающейся призмы, зеркала и щели, позволяющий выделять излучение со строго определенной частотой и плавно изменять эту частоту. Учитывая, что в ИК-области большинство веществ непрозрачно, призмы изготавливаются из монокристаллов солей. В приборах высокого класса применяют три призмы: из LiF ($2000-3800 \text{ см}^{-1}$), NaCl ($700-2000 \text{ см}^{-1}$) и KBr ($400-700 \text{ см}^{-1}$). Каждая из призм в другом интервале волновых чисел дает значительно меньшее разрежение.

Интенсивности двух световых потоков (основного и луча сравнения), прошедших через монохроматор, автоматически вычитаются одна из другой. Электрический импульс, образующийся при попадании результирующего светового потока на детектор типа термопары, усиливается и регистрируется самопишущим потенциометром. Запись представляет собой ИК-спектр в виде зависимости поглощения или пропускания (в %) от частоты (в см^{-1}) или длины волны (в мкм)

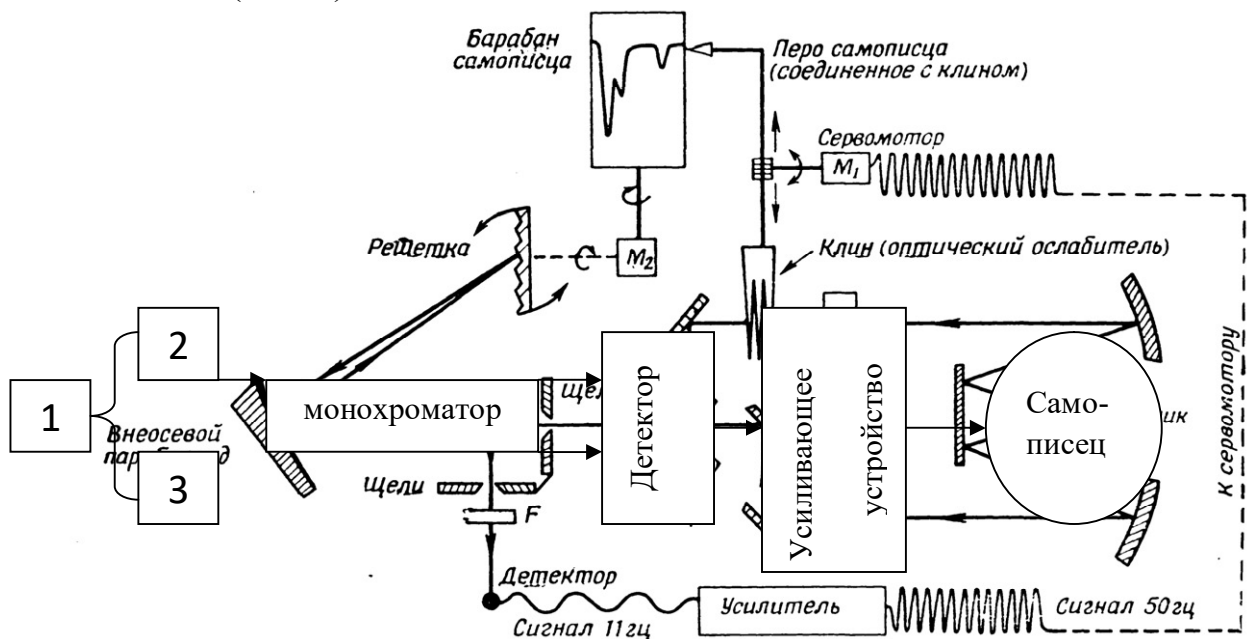


Рис.5. Принципиальная схема ИК-спектрометра

Расшифровка ИК-спектра

При изучении спектров поглощения в ИК-области в зависимости от свойств и структуры исследуемого соединения получают одну или ряд полос поглощения, максимумы которых характеризуются определенной частотой ν (см^{-1}) или длиной волны λ ($\mu\text{к}$). Задача расшифровки полученного спектра заключается в отнесении наблюдаемых частот к колебаниям отдельных атомов по определенной связи или группе атомов. Для этого целесообразно пользоваться табличными данными характеристических полос поглощения. Эти данные преимущественно касаются органических соединений, которые изучены более полно, чем неорганические.

Строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует. Последовательность приемов во многом зависит от объема дополнительной информации, которой обладает исследователь, и от характера решаемой задачи (задача установления строения индивидуального соединения, определение состава смеси веществ, относящихся к узкому классу соединений и др.).

Приведем один из возможных вариантов подхода к расшифровке спектра органического соединения неизвестного состава, имеющего полосы поглощения в области $3600\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

Большинство полос поглощения в ИК-спектрах органических соединений, как правило, не поддаются расшифровке по табличным данным характеристических частот. Это в первую очередь касается области ниже 1400 см^{-1} , особенно богатой пиками и перегибами, которую часто называют областью «отпечатка пальцев» или «фингерпринта». В этой области различные соединения, для которых характерны сходные полосы поглощения в интервале $3600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$, имеют почти всегда различные частоты колебания. Также трудно поддаются точному учету различные обертоновые и составные частоты, которые могут проявиться в различных местах.

При расшифровке спектра в первую очередь следует обратить внимание на хорошо разрешенные пики, поглощение которых больше 10 %, в областях $3600\text{-}3100$, $3100\text{-}2850$, $2850\text{-}1850$ и $1850\text{-}1400\text{ см}^{-1}$. Пики меньшей интенсивности целесообразно рассматривать позже, при установлении частот колебания связей S-H, C=C и фенильной группы.

Может быть предложена следующая последовательность рассмотрения спектра:

1. Наличие полос в области $3600\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о присутствии NH или OH, или обеих групп в молекуле. Здесь, а также и для других спектральных областей важное значение имеет следующее правило: если в определенном спектральном диапазоне никаких полос поглощения нет, то в молекуле этих групп не существует. Обратное

значение этого правила недействительно, и если в какой-нибудь спектральной области присутствует характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные сведения в других спектральных областях.

2. Частоты колебания в области $3100-2850\text{ см}^{-1}$ целесообразно рассматривать совместно с полосами поглощения в области $1650-1400\text{ см}^{-1}$, а также $1000-900\text{ см}^{-1}$. Наличие пиков в этих областях свидетельствует о присутствии углеводородных связей в молекуле, при этом совместное изучение всех трех областей позволяет выяснить также наличие, расположение и состояние связи $\text{C}=\text{C}$ в ней.

3. Полосы в области $2850-1850\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям S-H , $\text{C}=\text{C}$ связи, карбоновой кислоте, гидрохинону или аминокислоте. Окончательное подтверждение той или иной связи может быть получено при рассмотрении других областей спектра.

4. В области $1850-1400\text{ см}^{-1}$ могут присутствовать частоты колебания связи $\text{C}=\text{C}$, деформационного колебания CH , карбонильных, карбоксилатных, ангидридных, нитро-, нитрозонитритных групп, бензольного кольца и др. При отнесении частот необходимо учитывать условия регистрации спектра: физическое состояние пробы, наличие и химическую природу растворителей (полярные или неполярные растворители), концентрацию проб, температуру и др. Все эти факторы в некоторых случаях могут привести к смещению частот колебания по сравнению с приведенными в таблицах характеристических частот из-за влияния внешних (ассоциация, сольватация) и внутренних факторов (электрические, стерические и другие эффекты). Наблюдаемые отклонения составляют обычно $\pm 10-20\text{ см}^{-1}$, однако иногда достигают 50 см^{-1} и больше.

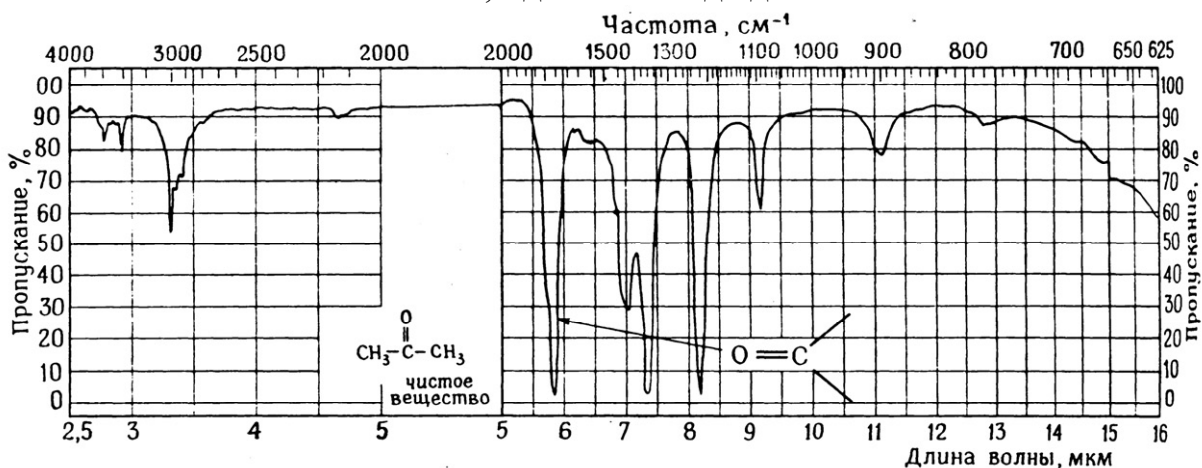


Рис.6. ИК-спектр ацетона

Литературные сведения по ИК-спектрам поглощения органических веществ более полны и систематизированы, чем неорганических соединений. Изучение последних долгое время сильно отставало из-за отсутствия подходящей методики исследования твердых тел. Ее

разработка дала толчок к изучению ИК-спектров поглощения неорганических соединений, и в настоящее время уже накоплено большое количество данных. Изучение твердых при обычных условиях неорганических веществ только одним ИК-спектроскопическим методом представляет собой очень трудную задачу. Для успешного решения качественных и количественных задач полезным и эффективным является комплексное применение методов ИК-спектроскопии, эмиссионного спектрального анализа и рентгенографического исследования.

ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА ПО ИК-СПЕКТРУ

Для выполнения работы предлагаются *спектры пропускания* для индивидуальных соединений, для которых указывается брутто (валовая) формула, агрегатное состояние и толщина поглощающего слоя.

В приведенных ниже примерах рассмотрено использование как таблиц, так и диаграммы характеристических частот. Оба способа равноправны, в ряде случаев они могут дополнять друг друга.

Диаграмма Колтупа состоит из двух частей. Первая часть показывает положение характеристических частот поглощения в зависимости от частоты (ν) и от типа соединения, включая органические (от алканов до нитрилов и прочих групп) и неорганические соли и их производные. Вторая часть носит названия *отнесения* и показывает, при каких частотах наблюдаются валентные, деформационные и маятниковые колебания различных групп атомов (О-Н, N-H, C-H, C=O и другие).

В каждом случае положение характеристических частот показано горизонтальной жирной чертой с указанием интенсивности (с – сильная, ср – средняя, сл – слабая).

Начать анализ и расшифровку ИК-спектров целесообразно по диаграмме Колтупа с определения **отнесений** по второй ее части, что позволяет: 1) грубо установить, в каких областях спектра поглощения следует находить характеристические частоты для тех сочетаний атомов, из которых должно состоять анализируемое соединение (это устанавливается по заданной брутто-формуле); 2) установить природу колебаний этих атомов.

Далее переходят к работе с таблицами характеристических частот (или первой частью диаграммы Колтупа), на основании которых производят отождествление полос поглощения в исследуемом ИК-спектре и характеристических частот в таблицах.

Следует иметь в виду, что для одного и того же соединения характеристические полосы могут быть найдены в разных частях диаграммы. Так, например, для соединения $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ характеристические полосы будут находиться в группе алканов ($-\text{CH}_2-$), алкенов ($-\text{C}=\text{C}-$) и карбоновых кислот ($-\text{COOH}$).

Характеристические частоты наблюдаются, как правило, в спектрах всех молекул, в которых имеются данные группы атомов. В то же время одна и та же группа атомов может иметь несколько характеристических частот.

Таблица 4

Характеристические частоты функциональных групп в ИК-области

Группы	Диапазон волновых чисел, см ⁻¹	Тип колебания
1. Углеводороды		
<i>Алканы</i>		
CH ₃ -	2975-2950	Валент. С-Н
	2885-2860	Валент.
	1470-1435	Деформ.
	1385-1370	Деформ.
C(CH ₃) ₂ -	1385-1370	Деформ. CH ₃
	1175-1165	Скелетн.
	1170-1070	Скелетн.
	840-790	Деформ. С-Н
C(CH ₃) ₃ -	1395-1385	Дублет
	1365	
	1255-1245	Скелетн.
	1250-1200	Скелетн.
-CH ₂ -	2940-2915	Скелетн.
	2870-2845	Валент.
	1480-1440	Деформ.
	720	

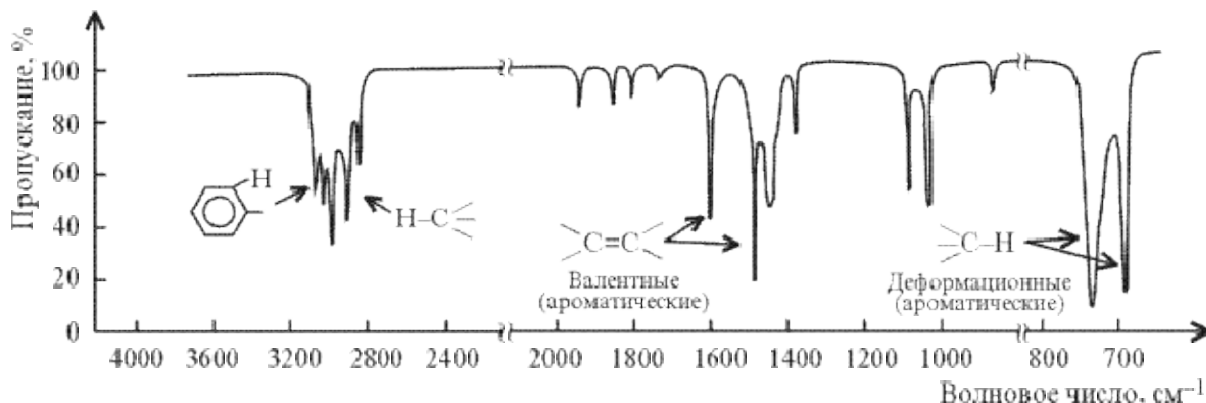
-CH ₂ - (в цикле) -(CH ₂) _n -	3080-3040	Валент.
	1020-1000	Скелетн.
	750-720	Деформ.
	1350-1180	Деформ.
-(CH ₂) ₄ O	742-734	Деформ.
<i>Алкены</i>		
RCH=CH ₂	3095-3010	Валент. С-Н
	2975	Валент. С-Н
	1850-1800	Обертон. 920
	1440	Деформ.
	1300-1290	Деформ.
	995-985	Деформ.
	920-905	Деформ.
RR'C=CHR''	3040-3010	Валент.
	850-790	Деформ.
RHC=CHR -цис	675-730	
RHC=CHR -транс	965	
-C=C- несопряж.	1680-1620	
-C=C- сопряж. с фенилом	1615	
-C=C- сопряж. с C=O	1600-1580	
<i>Алкины</i>		
RC≡CH	3310-3300	Валент. С-Н
	2140-2100	Валент. C≡C
	700-600	Деформ. С-Н
<i>Ароматика</i>		
-C=C-	1600	Валент.
	1625-1575	
	1500	
	1520-1480	
	1580	
	1450	
С-Н	3080-3030	Валент.
монозамещ.	1175-1125	Деформ.
	700	Деформ.
	770-730	Деформ.
1,2 – (орто)	770-735	Деформ.
1,3 – (мета)	810-750	Деформ.
1,4 – (пара)	860-800	Деформ.
один атом Н	900-860	Деформ.
2. Спирты и фенолы		
Свободные группы ОН	3670-3580	Валент. О-Н

	3650-3630	Валент.О-Н
Связанные межмолекул. Н-связью	3550-3450	Валент.О-Н
	3400-3200	Валент.О-Н
	3200-2500	Валент.О-Н
Связанные внутримолекул. Н-связью	3500-3420	Валент.О-Н
Н-ОН оксимов	3650-3500	
Перв. спирты	1350-1260	Деформ. О-Н
	1075-1000	Валент. С-О
Втор. спирты	1350-1260	Валент. С-О
	1125-1030	
Трет. спирты	1410-1310	Валент. С-О
	1110-1100	
Фенолы	1230-1140	Валент.
	1410-1310	
3. Простые эфиры		
С-О-С	1150-1060	Валент. С-О
	920-800	
	1300-1100	
4. Карбонильные группы		
<i>Альдегиды, кетоны</i>		
С=О	1725-1700	Валент.
	1670-1660 (непредельные кетоны)	Валент.
СНО	1740-1700	Валент. С=О
	1440-1325	Деформ. С-Н
ArСНО	1715-1690	Валент. С=О
	1415-1350	
	1320-1260	
	1230-1160	
<i>Карбоновые кислоты</i>		
-СО-ОН	1720	Валент. С=О
	3430-3440	Обертон
ОН свободная	3550-3500	Валент. О-Н
ОН связанная (димер)	3300-2500	Валент. О-Н
	995-890	Деформ. О-Н
<i>Сложные эфиры</i>		
Алифатические	1750-1735	Валент. С=О
Непредельные и ароматические	1730-1715	Валент. С=О

Формиаты	1200-1180	Валент. С=О
Ацетаты	1250-1230	Валент. С-О
Эфиры ароматических кислот	1300-1250	Валент. С-О
	1150-1100	
5. Азотосодержащие группы		
<i>Амиды кислот</i>		
Первичная свободная	3540-3480	Валент. NH
	3420-3380	
Связанная	3360-3320	Валент. NH
	3220-3180	
Вторичная свободная группа	3440-3420	Валент. NH
Связанная	3100-3070	Валент. NH
Первичная группа	1650	
	1690	
Вторичная группа	1680-1630	«Амид-I»
	1700-1665	
Третичная группа	1670-1630	
-CO-NH-CO	1790-1720	
	1710-1670	
	1650-1620	
	1620-1590	«Амид-II»
	1570-1515	
	1550-1510	
<i>Амины</i>		
Первичные	3500	Валент. N-H
	1650-1580	Деформ. N-H
	900-650	Валент. N-H
Вторичные	3300	
	1580-1490	Деформ. N-H
Алифатические	1220-1020	Валент. С-N
Первичные аром.	1340-1250	Валент. С-N
Вторичные аром.	1350-1280	Валент. С-N
Третичные аром.	1360-1310	Валент. С-N
$-NH_3^+$	3350-3150	Валент. N-H
Оксимы	1690-1635	Валент. С=N
Нитрилы	2300-2200	Валент. С≡N
	2260-2240	Валент. С≡N
=C=	2155-2130	
=C=O	2275-2240	

Нитросоединения алифатические	1565-1545	Валент. C-NO ₂
	1385-1360	Валент. C-NO ₂
	920-830	
Непредельные	1530-1510	Валент. C-NO ₂
	1360-1335	Валент. C-NO ₂
Ароматические	1550-1510	Валент. C-NO ₂
	1365-1335	Валент. C-NO ₂
	860-840	Валент. C-NO ₂
	750	Деформ.
6. Группы, содержащие серу		
S-H	2590-2550	Валент.
C-S	1200-1050	Валент.
Сульфоксиды S=O	1070-1030	Валент.
Сульфоны S=O	1350-1300	
Сульфокислоты S=O	1160-1140	Валент.
	1260-1150	
	1080-1010	
	700-600	
7. Прочие группы		
C-Cl	750-700	
C-Br	650	
	560	
	690-550	
P-H	2440-2350	
P-C ₆ H ₅	1450-1435	
P-CH ₃	1320-1280	
P=O свободная	1350-1175	
P=O при водородной связи	1250-1150	
P-O-Ar	1240-1180	
P-O-Al	1050-990	
P-O-CH ₃	1190-1170	
P-OH	2700-2560	
P-S	840-600	
P-Cl	580-440	
As-O	700-650	
As-O кислотная	1000-950	
As-O (окиси)	695-865	
As-C	640-580	
	565	
As-S	503-488	

Пример 1. Определить структуру вещества, имеющего валовую формулу C_7H_8 . Анализ выполнить по следующим полосам поглощения: 3044, 2924, 1946, 1861, 1815, 1738, 1615, 1508, 1492, 1469, 1390, 1190, 1095, 1038, 900, 738, 700 cm^{-1} (жидкость, $d=0,013$ мм).



Решение.

Соединение с брутто-формулой C_7H_8 в нормальном состоянии является жидкостью. Для снятия его спектра использована кювета с толщиной поглощения слоя 0,013 мм. По отнесениям диаграммы Колтупа определяем области колебаний атомов C-H, C-C, C=C, полученные данные заносим в табл.5.

Таблица 5

Полосы поглощения в исследуемом спектре	Отнесения по диаграмме Колтупа, cm^{-1}
3044 и 2924	3300-2700 валентные колебания C-H
1615	1700-1580 валентные колебания C=C
1492, 1469, 1390	1480-1300 деформационные колебания C-H
1190, 1095, 1038, 900	1200-800 валентные колебания C-C
738, 700	900-600 маятниковые колебания C-H

Сопоставим наблюдаемые в исследуемом ИК-спектре полосы поглощения с характеристическими частотами диаграммы Колтупа.

Группы C-C, C=C и C-H входят в состав алканов и алкенов, поэтому рассмотрим соответствующие разделы в таблице характеристических частот и занесем полученные данные в табл.6, указывая относительную интенсивность полос поглощения в рассматриваемом ИК-спектре.

Слабые полосы 1946, 1861, 1815, 1738 и 900 cm^{-1} не являются характеристическими.

По данным табл. 5 и 6 получаем, что анализируемое соединение с формулой C_7H_8 является ароматическим монозамещенным соединением

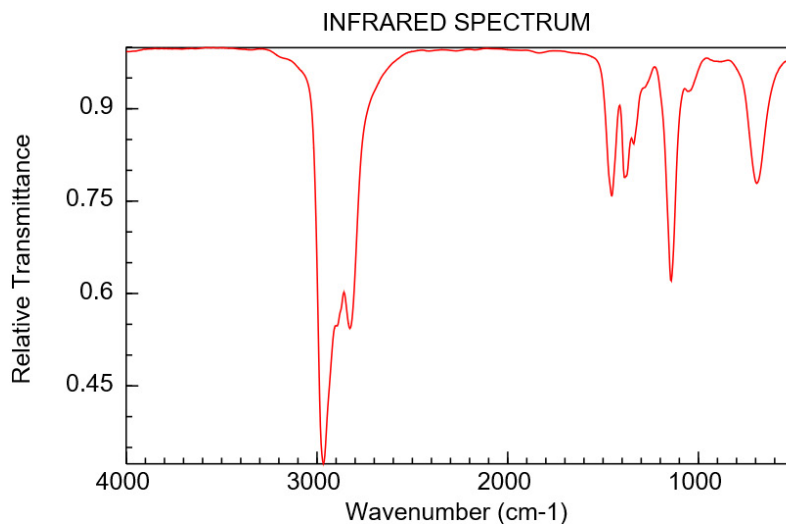
бензола, заместителем является группа CH_3 -, следовательно, это толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, являющийся в нормальном состоянии жидкостью.

Этот вывод подтверждается полным совпадением положения полос поглощения в ИК- спектре с характеристическими, а также совпадением их относительных интенсивностей.

Таблица 6

В рассматриваемом ИК-спектре		По таблице характеристических частот функциональных групп в ИК-области		
Полоса, см^{-1}	Относительная интенсивность	Тип соединения	Полоса, см^{-1}	Тип колебания
3044	Средняя	Аромат. монозам. бензола	3080-3030	Валент. С-Н
2924	Сильная	Алканы CH_3 -С	2930-2850	Валент. С-Н
1615	Сильная	Аромат. монозам. бензола	1625-1575	Валент. -С=С-
1492	Сильная	Аромат. монозам. бензола	1520-1480	Валент. -С=С-
1469	Сильная	Алканы CH_3 -С	1470-1435	Деформ. CH_3 -
1390	Средняя	Алканы CH_3 -С	1385-1370	Деформ. CH_3 -
1190	Слабая	Ароматич. монозамещ. соединения бензола	1175-1125	Деформ. С-Н
1095	Сильная	Алканы	1060-1040	Валент. -С-С- (для идентификации не применяются)
1038	Сильная			
738	Сильная	Ароматич. монозамещ. соединения бензола	770-730	Деформ. С-Н
700	Сильная		700	Деформ. С-Н

Пример 2. Определить структуру вещества, брутто-формула которого $C_4H_{11}N$. Анализ выполнить по следующим полосам поглощения: 3246, 2933, 2845, 2800, 1450, 1378, 1322, 1283, 1261, 1178, 1133, 1050, 922, 878, 728 cm^{-1} (жидкость, раздавленная капля).



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Решение.

Соединение с брутто-формулой $C_4H_{11}N$ в нормальном состоянии является жидкостью. При снятии его ИК-спектра использована раздавленная капля. Для расшифровки ИК-спектра указанного соединения будут использованы диаграмма Колтупа и таблицы характеристических частот.

Сначала определим главные области поглощения и сравним их с отнесением по диаграмме Колтупа.

Таблица 7

Области поглощения, наблюдаемые в исследуемом спектре, cm^{-1}	Отнесения на диаграмме, cm^{-1}
3300-3100 одна полоса	3700-3000 валентные колебания N-H
3000-2600 две полосы	3300-2700 валентные колебания C-H
1500-1250 пять полос	1480-1300 деформационные колебания C-H
1200-1100 две полосы	1300-900 валентные колебания C-N
1100-1000 одна полоса	1200-800 валентные колебания C-C
950-850 две полосы	900-700 маятниковые колебания N-H
800-650 одна полоса	900-600 маятниковые колебания C-N

Поскольку в исследуемом спектре отсутствуют полосы поглощения $1650-1500\text{ см}^{-1}$, характерные для ароматических соединений, можно предположить, что соединение с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ является алифатическим амином.

Как следует из таблицы характеристических частот, поглощение в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$ вызвано валентными колебаниями связей N-H. У третичных аминов соответствующих полос поглощения нет. Первичные амины имеют две полосы поглощения: более высокочастотная полоса ($\approx 3500\text{ см}^{-1}$) соответствует ассиметричным валентным колебаниям, вторая полоса ($\approx 3400\text{ см}^{-1}$) – симметричным валентным колебаниям группы NH_2 . Вторичные амины имеют в этой области лишь одну полосу валентных колебаний NH.

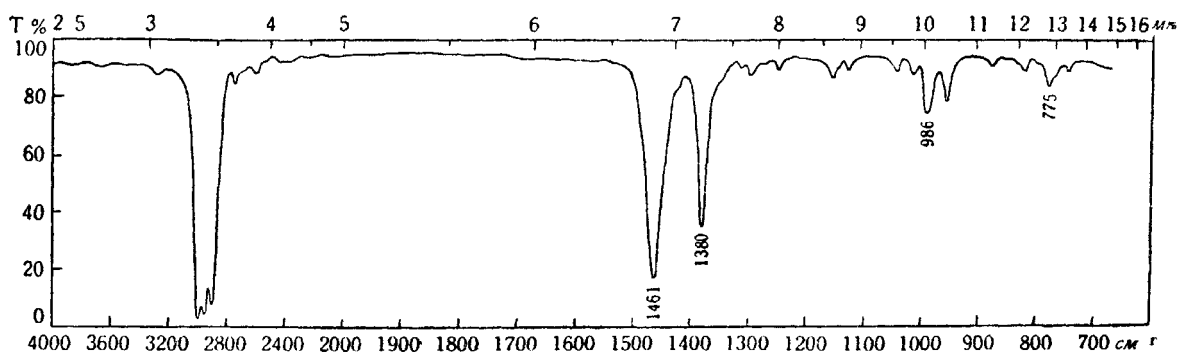
Следовательно, рассматриваемое соединение является вторичным амином (RNH), поскольку в спектре имеем одну полосу поглощения 3256 см^{-1} , кроме того, поглощение в области $1220-1020\text{ см}^{-1}$ вызвано валентными колебаниями C-N алифатических аминов.

Для выяснения углеводородного радикала, входящего в состав вторичного амина, целесообразно использовать диаграмму Колтупа. Поскольку полосы поглощения этильной группы находятся в областях $3000-2900\text{ см}^{-1}$, $1420-1470\text{ см}^{-1}$, $1350-1400\text{ см}^{-1}$, $1100-1000\text{ см}^{-1}$, $900-850\text{ см}^{-1}$ и $800-750\text{ см}^{-1}$, то есть совпадают с максимумами поглощения соединения с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, делаем вывод, что на рисунке представлен спектр диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО ИК -СПЕКТРОСКОПИИ

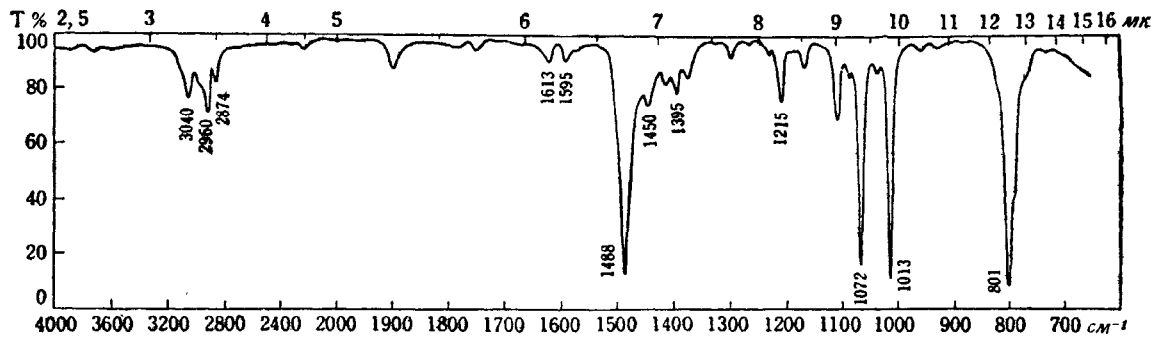
Задача №1

Установите структуру соединения, брутто-формула которого C_6H_{14} (жидкость, $d=0,01\text{ мм}$).



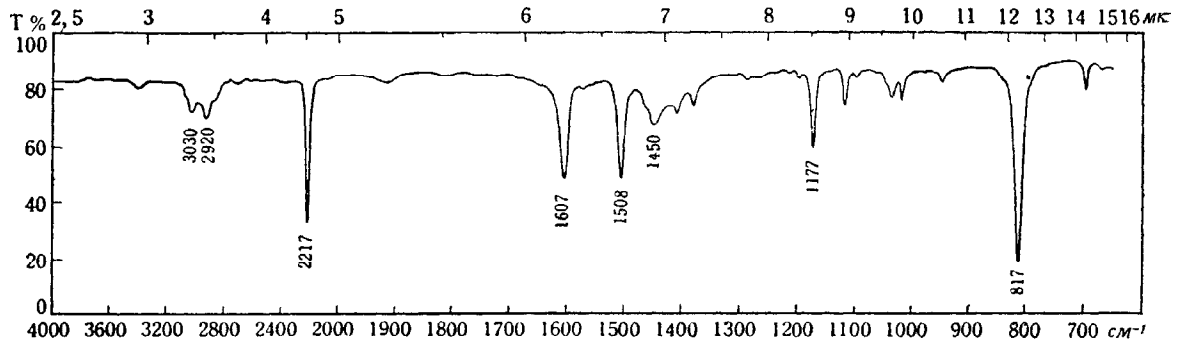
Задача №2

Определите структуру соединения C_7H_7Br (температура плавления $28,5^{\circ}$, жидкая пленка).



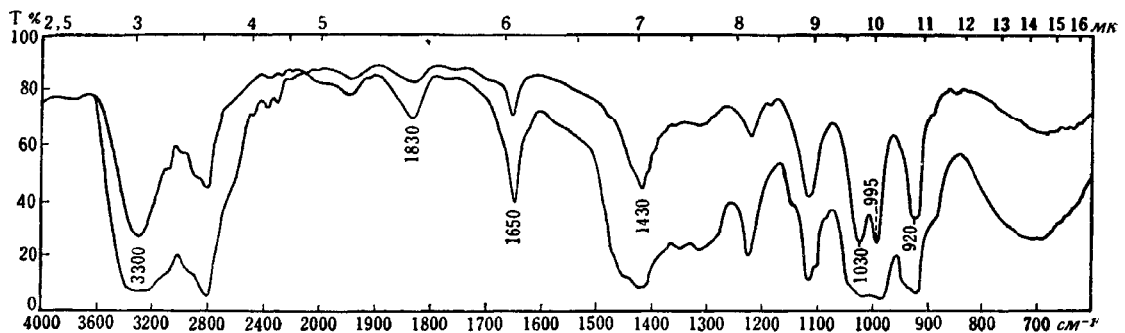
Задача №3

Определить структуру соединения C_8H_7N (температура плавления $29,5^{\circ}$, жидкая пленка).



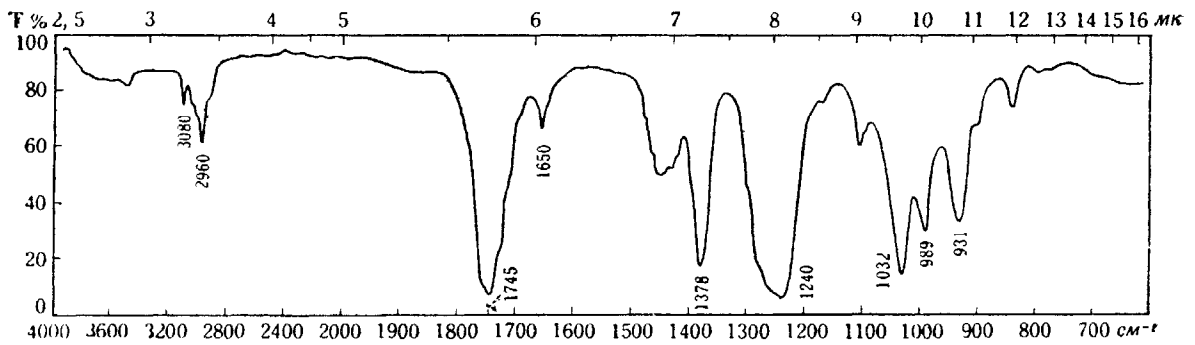
Задача №4

Соединение с брутто-формулой C_3H_6O имеет спектр, приведенный на рисунке. Определите, какие функциональные группы входят в это соединение? (Жидкость, раздавленная капля, $d = 0,011$ мм).



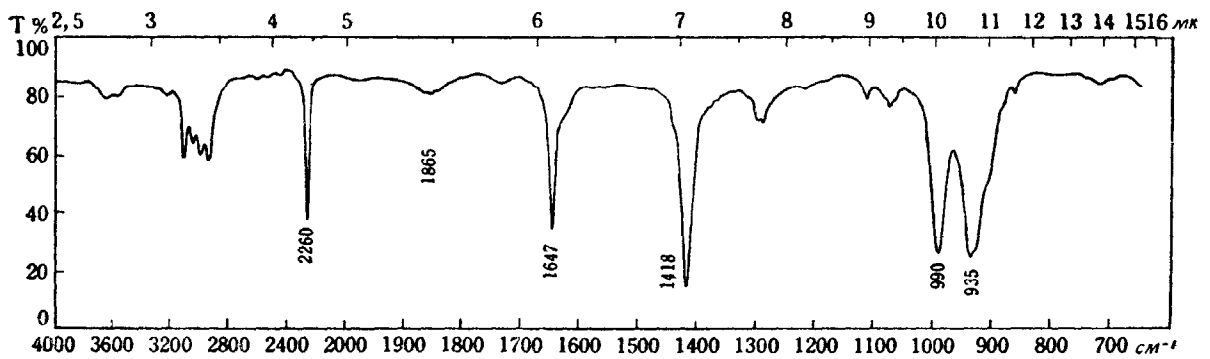
Задача №5

Соединение с брутто-формулой $C_5H_8O_2$ имеет спектр, приведенный на рисунке. Определите, какие функциональные группы входят в это соединение? (Жидкость, раздавленная капля, $d = 0,011$ мм).



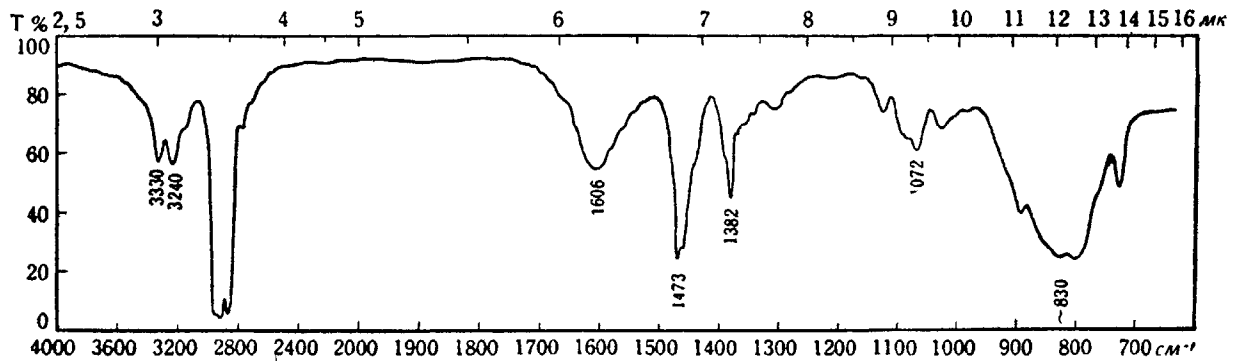
Задача №6

Определите структуру соединения C_4H_5N (жидкость, раздавленная капля, $d = 0,01$ мм).



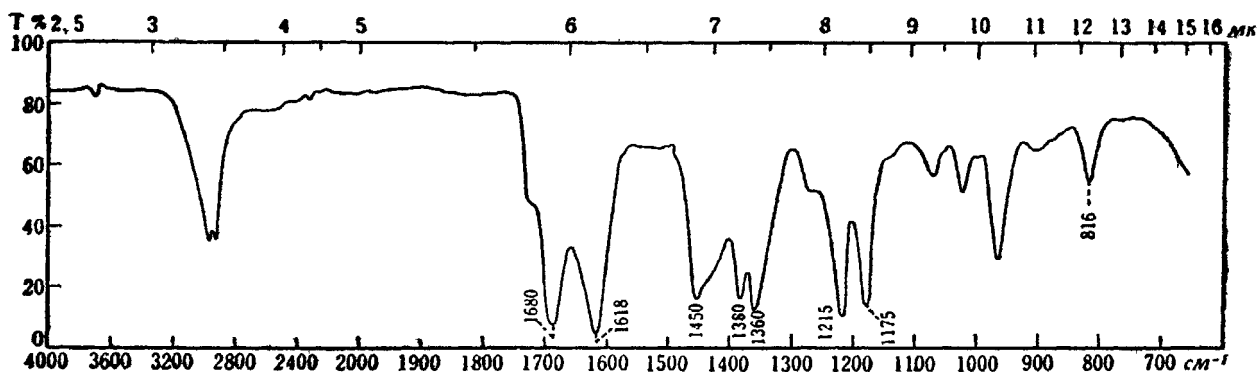
Задача №7

Определите структуру соединения $C_6H_{15}N$ (жидкость, раздавленная капля, $d = 0,01$ мм).



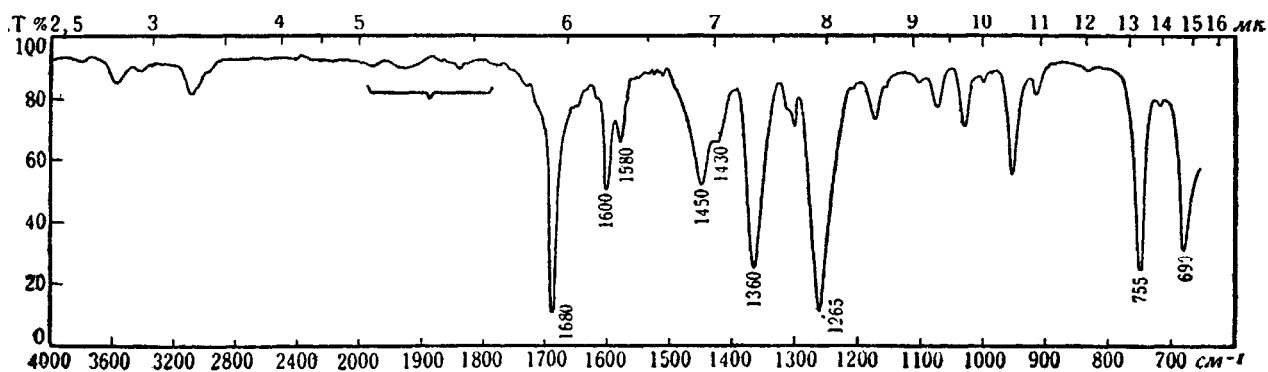
Задача №8

Соединение с брутто-формулой $C_6H_{10}O$ имеет спектр, приведенный на рисунке. Определите, какие функциональные группы входят в это соединение? (Жидкость, раздавленная капля, $d = 0,011$ мм).



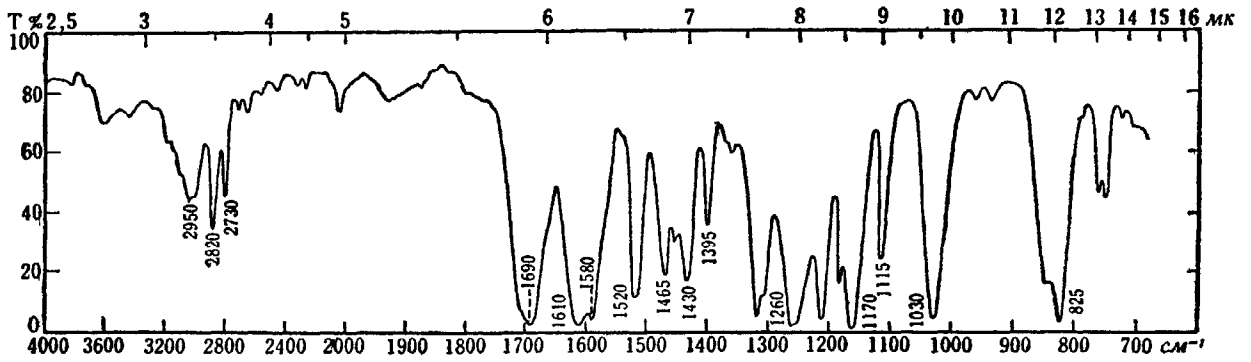
Задача №9

Определите структуру соединения C_8H_8O (жидкость, раздавленная капля, $d = 0,01$ мм).



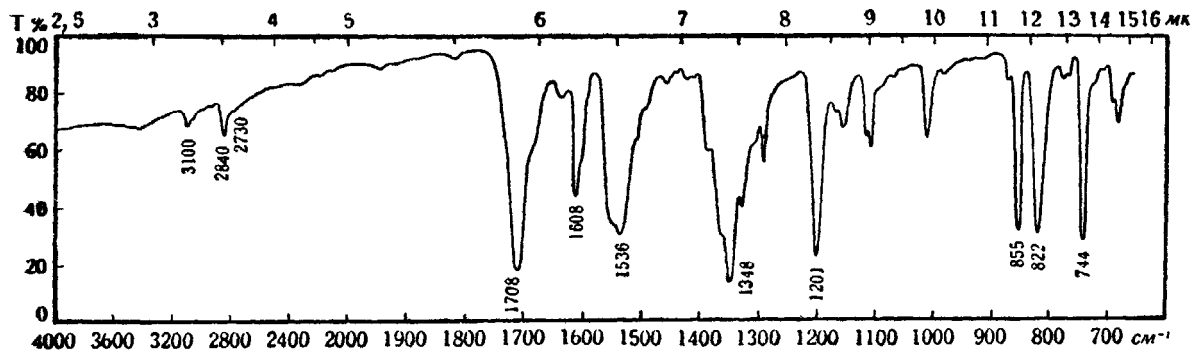
Задача №10

Определите структуру соединения $C_8H_8O_2$ (жидкость, раздавленная капля, $d = 0,01$ мм).



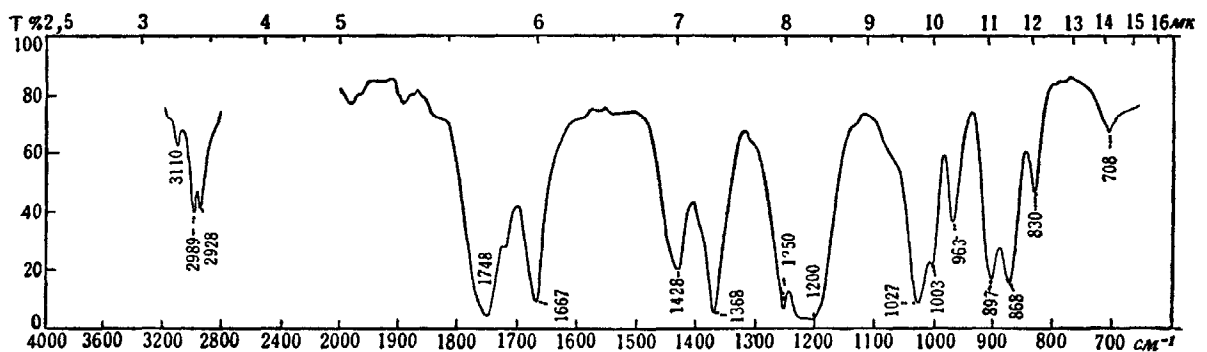
Задача №11

Определить структуру соединения $C_7H_5NO_3$ (температура плавления 106° , 1,0 мг/ 300 мг KBr).



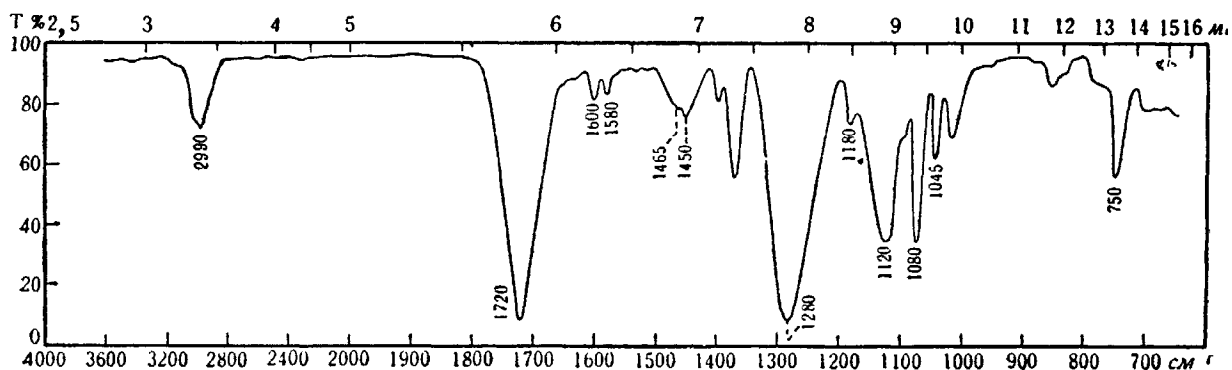
Задача №12

Соединение с брутто-формулой $C_5H_8O_2$ имеет спектр, приведенный на рисунке. Определите, какие функциональные группы входят в это соединение? (Жидкость, раздавленная капля, $d = 0,011$ мм).



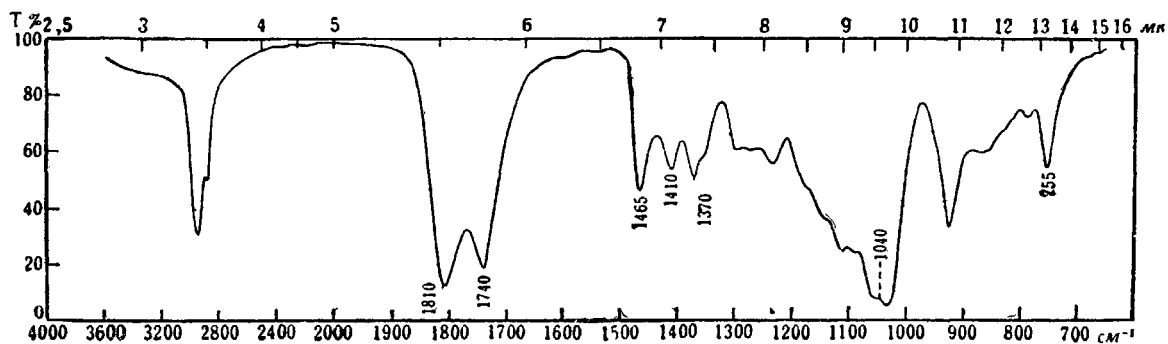
Задача №13

Соединение с брутто-формулой $C_{12}H_{14}O_4$ имеет спектр, приведенный на рисунке. Определите, какие функциональные группы входят в это соединение? (Жидкость, раздавленная капля, $d = 0,01$ мм).



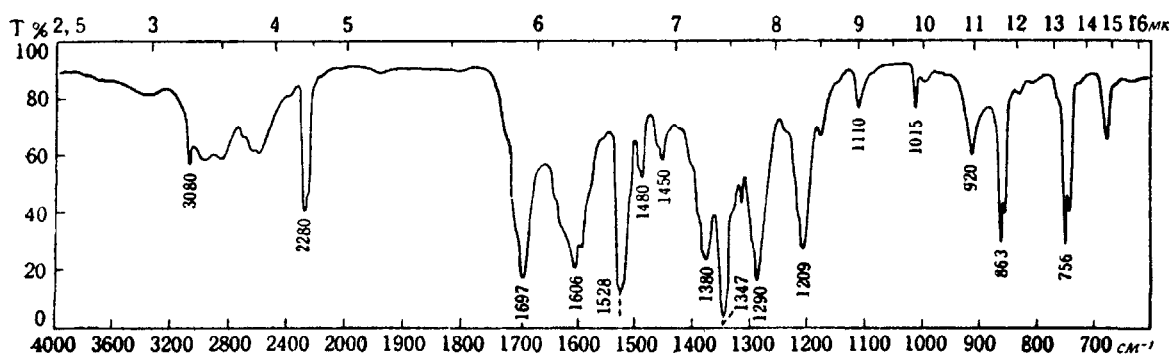
Задача №14

Определить структуру соединения $C_8H_{14}O_3$ (жидкая пленка, $d = 0,01$ мм).



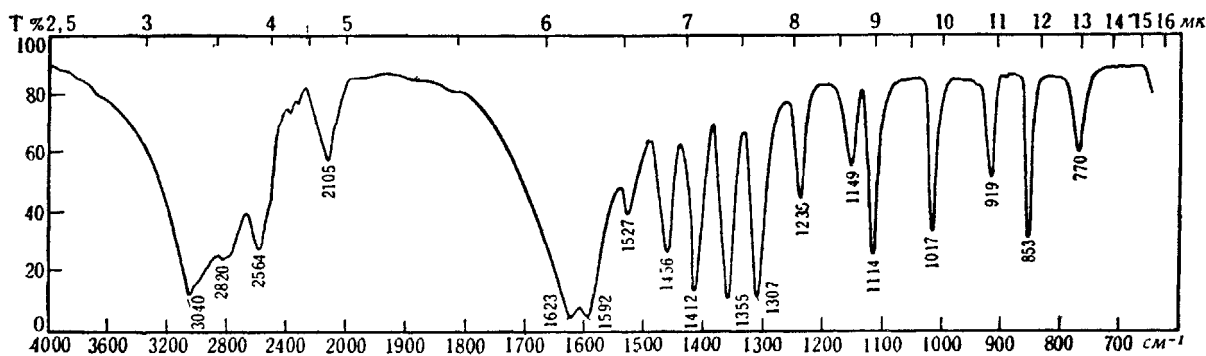
Задача №15

Определить структуру соединения $C_9H_5NO_4$ (температура плавления $183-184^{\circ}C$ с разложением, $1,5$ мг/ 600 мг KBr).



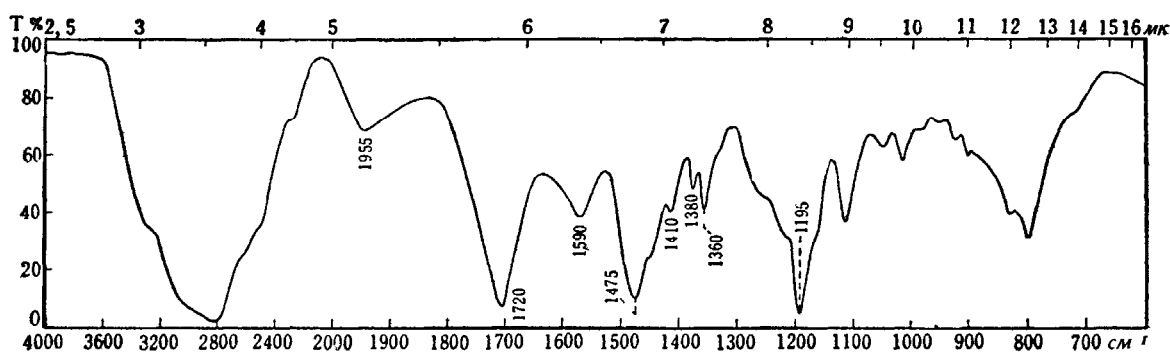
Задача №16

Какую структуру имеет соединение $C_3H_7O_2N$ (таблетки с KBr)?



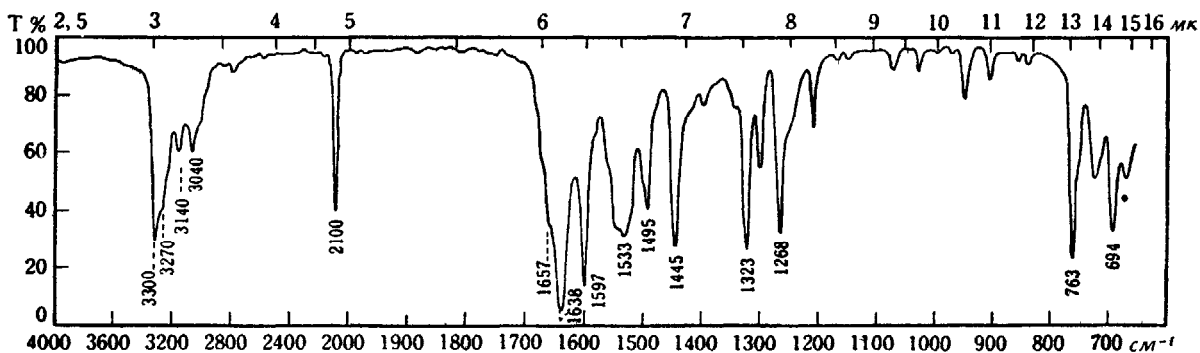
Задача №17

Определите структуру соединения $C_6H_{13}O_2N \cdot HCl$ (таблетки с KBr).



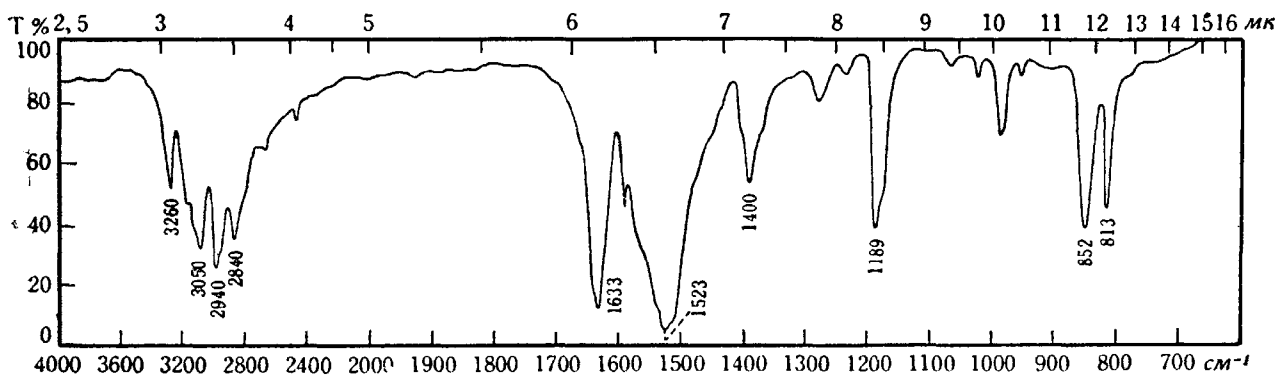
Задача №18

Определить структуру соединения C_9H_7NO (температура плавления $85-86^{\circ}$, 1,3 мг/ 600 мг KBr).



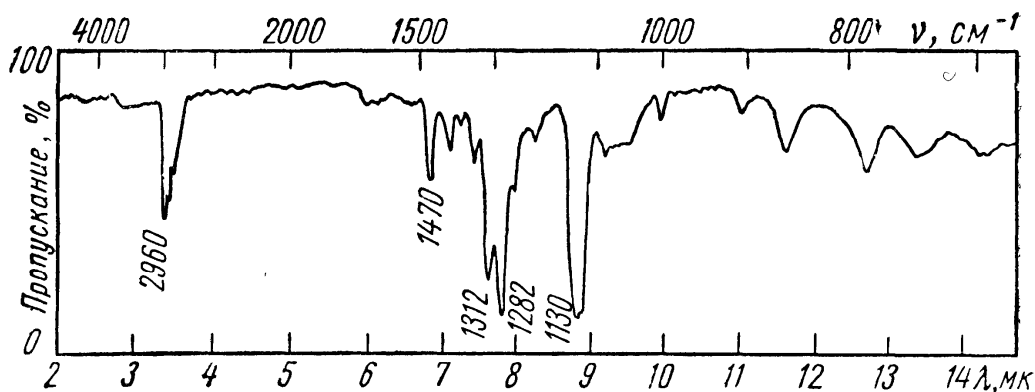
Задача №19

Определить структуру соединения C_5H_5NO (температура плавления $66-67^{\circ}$, 0,8 мг/ 600 мг KBr).



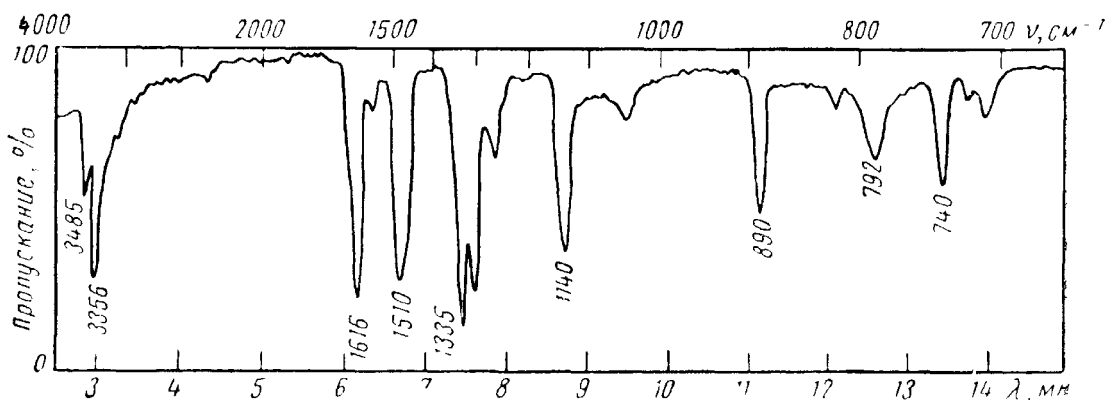
Задача №20

Определите по ИК-спектру в какие функциональные группы входят кислород и сера в соединении с брутто-формулой $C_6H_{14}O_2S$ (жидкая пленка).



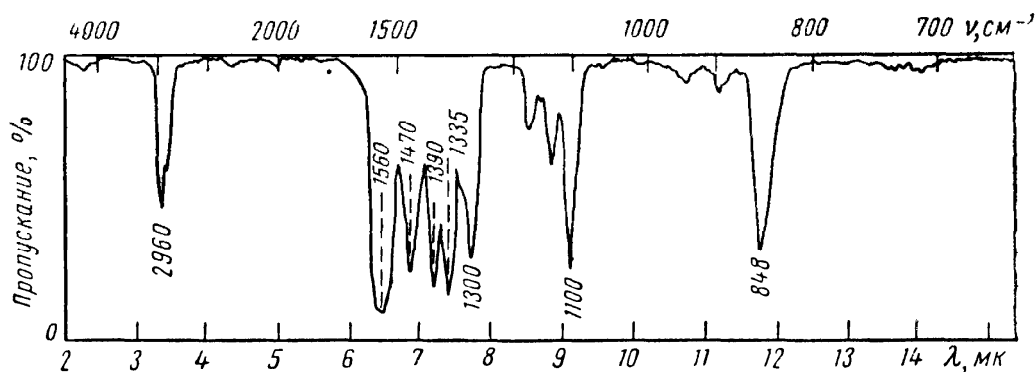
Задача №21

Соединение с брутто-формулой $C_4H_4Cl_2N_2O_2$ имеет спектр, приведенный на рис. (в пластинке с KBr). Определите, в какую функциональную группу входят атомы кислорода и азота.



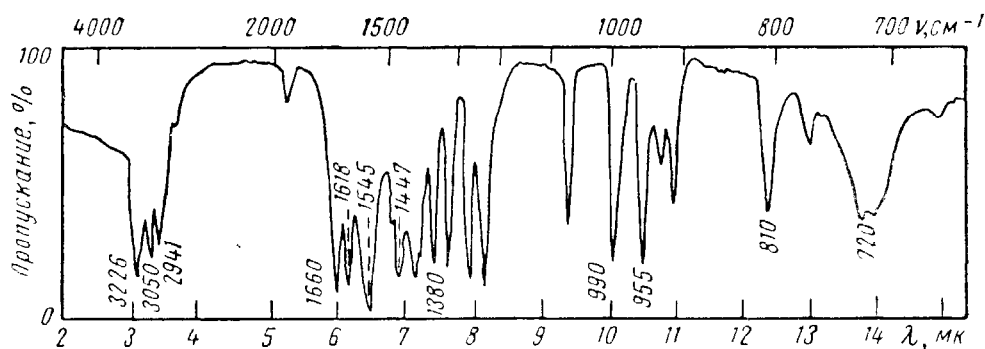
Задача №22

Какие кислород- и азотосодержащие группы входят в соединении $C_3H_7O_2N$ (жидкая пленка), ИК-спектр которого представлен на рисунке?



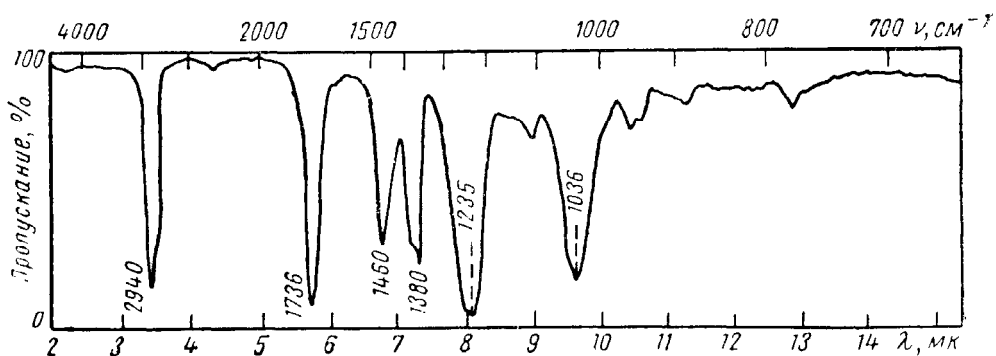
Задача №23

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



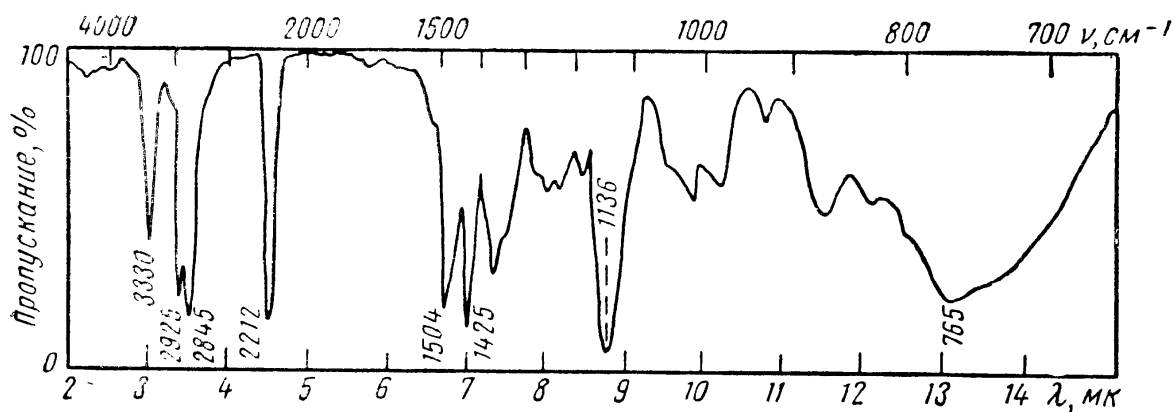
Задача №24

В какие функциональные группы входят атомы кислорода в соединении с брутто-формулой $C_8H_{16}O_2$ (жидкая пленка), ИК-спектр которого изображен на рисунке?



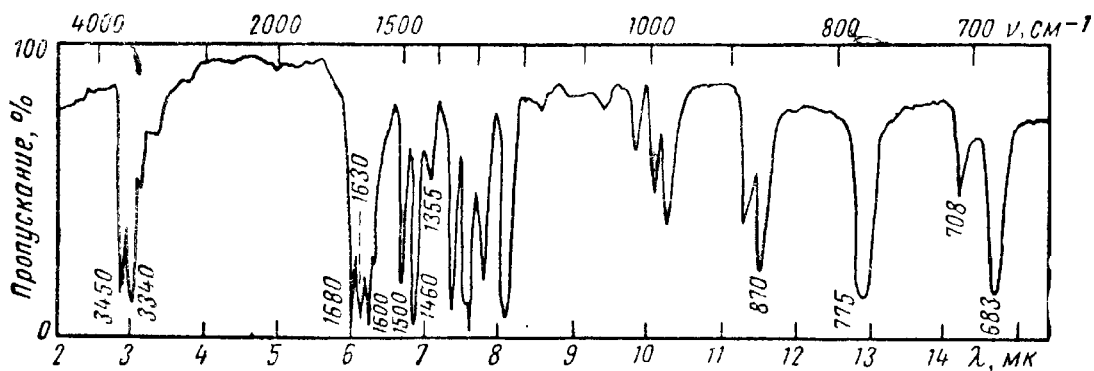
Задача №25

В какие функциональные группы входят атомы азота в соединении $C_6H_9N_3$, ИК-спектр которого приведен на рисунке (жидкая пленка)?



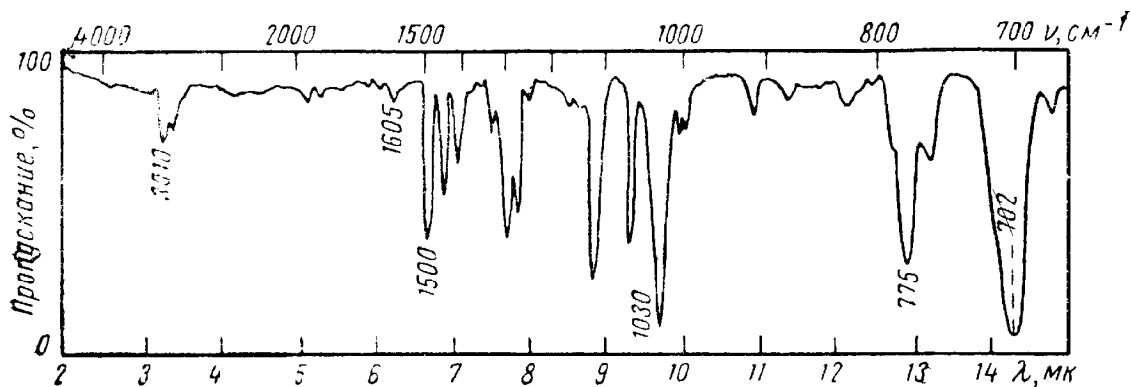
Задача №26

Какие структурные элементы можно определить в соединении C_8H_9ON , ИК-спектр которого приведен на рисунке (в пластинке KBr)?



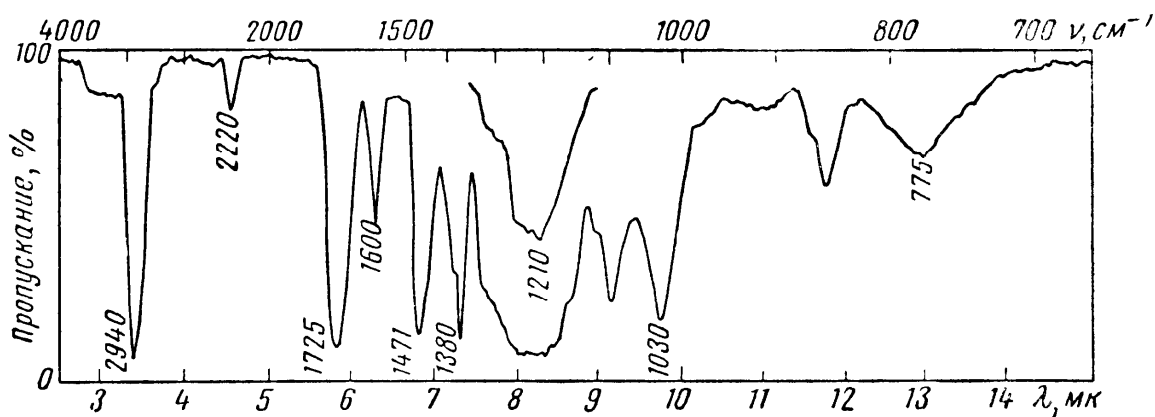
Задача №27

Проведите сопоставление полос поглощения в ИК-спектре, приведенном на рис. (в пластинке с KBr), со структурой соединения $(C_6H_5CH_2)_2SO$.



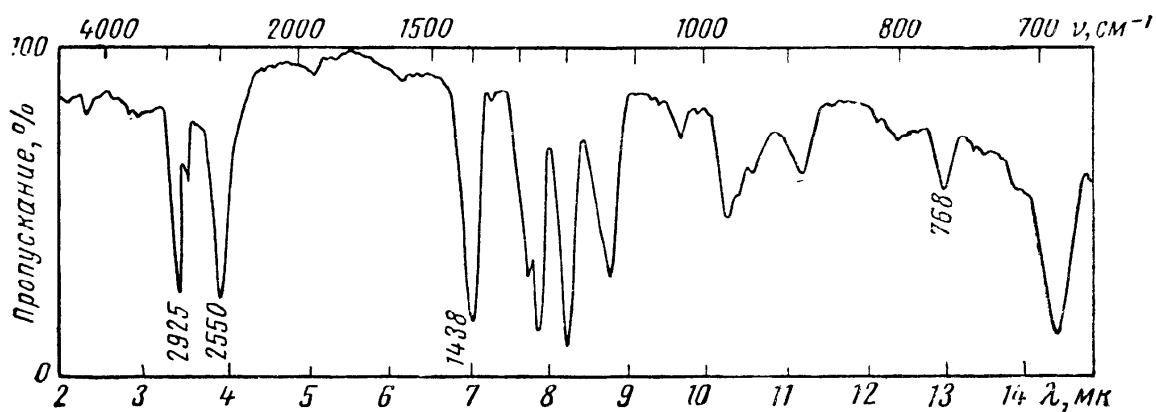
Задача №28

По ИК-спектру (жидкая пленка) и брутто-формуле $C_9H_{13}O_2N$ определите структурные элементы соединений.



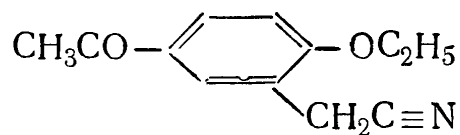
Задача №29

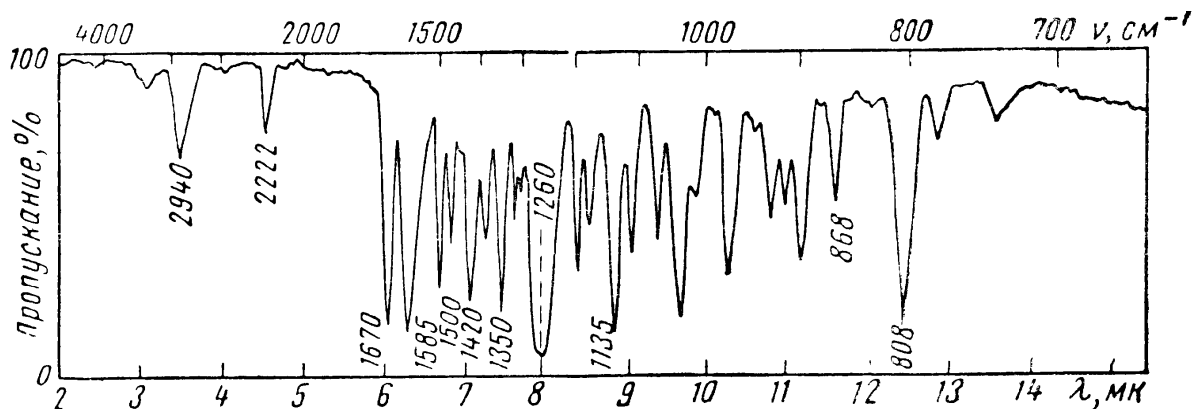
В какие функциональные группы входят атомы серы в соединении $C_2H_6S_2$ (жидкая пленка), ИК-спектр которого изображен на рисунке?



Задача №30

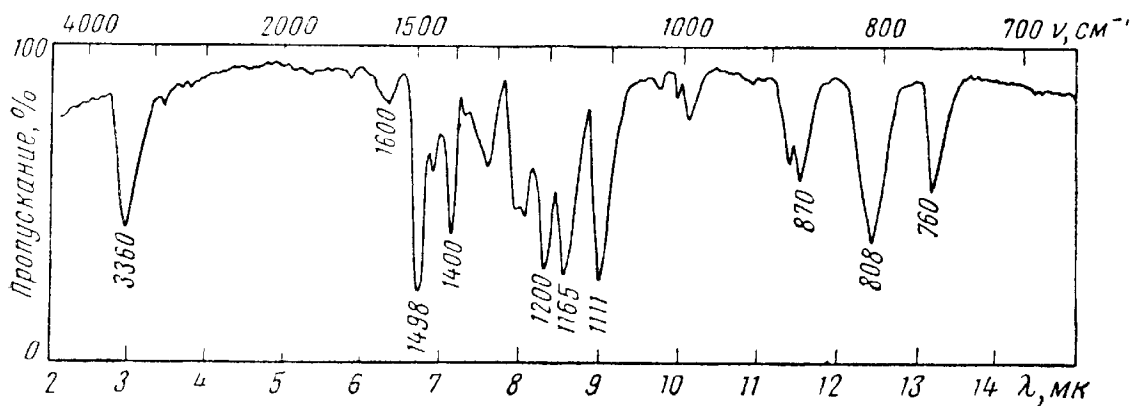
Сопоставьте основные полосы поглощения в ИК-спектре, приведенном на рисунке, с соответствующими колебаниями групп соединения





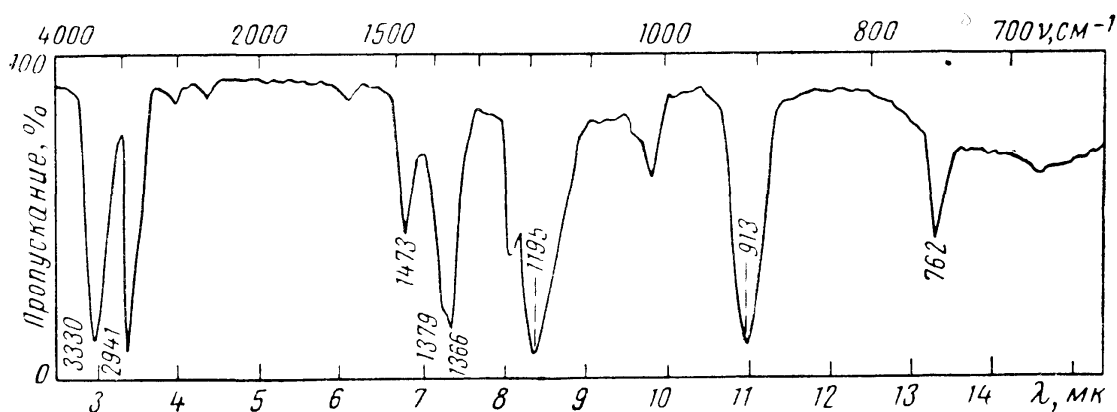
Задача №31

Какие структурные элементы соединения можно определить по ИК-спектру (рис., в пластинке KBr) и брутто-формуле C_7H_7ClO ?



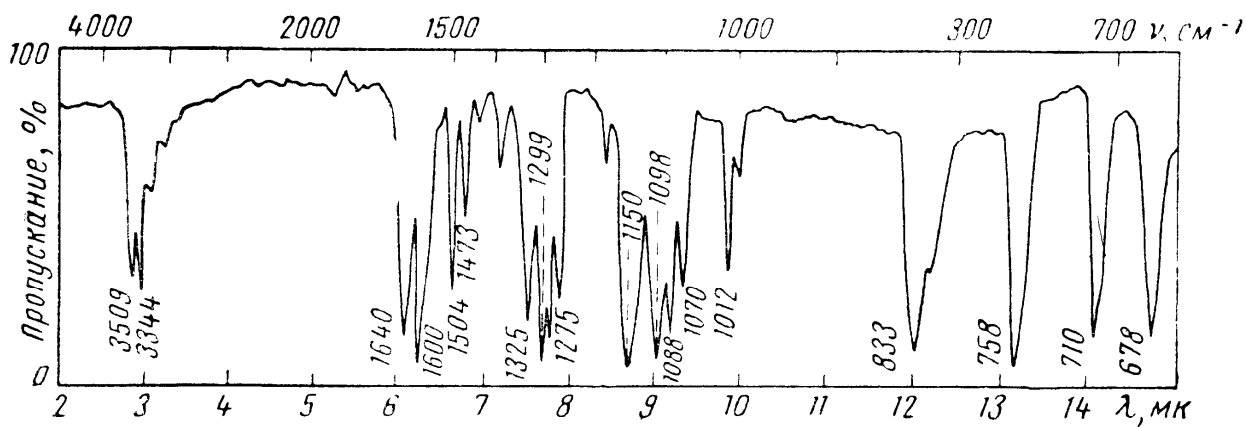
Задача №32

По ИК-спектру (рис., жидкая пленка) и брутто-формуле $C_4H_{10}O$ выскажите предположение о структуре соединения.



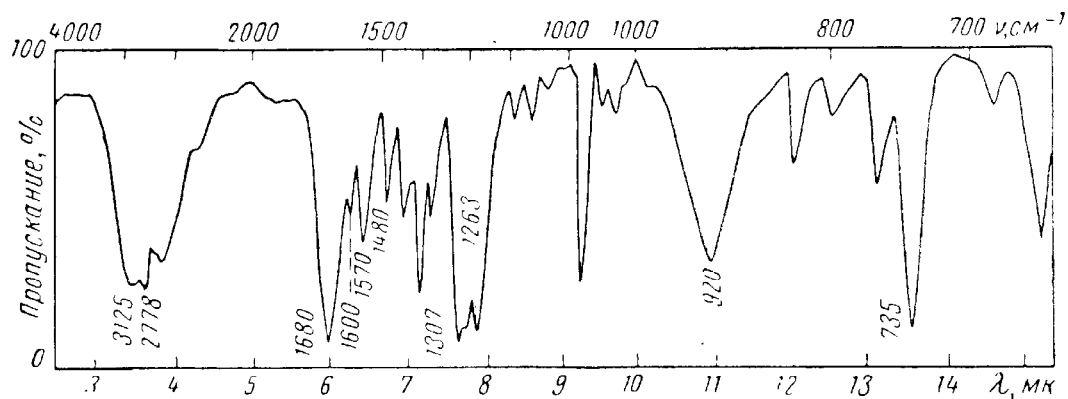
Задача №33

Какие кислород-, азот- и серосодержащие группы имеются в соединении $C_{12}H_{10}ClO_2NS$ (рис., жидкая пленка)?



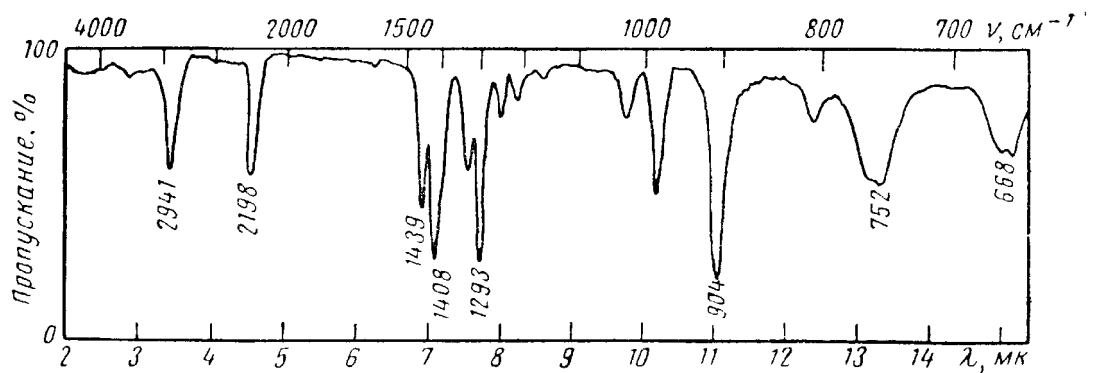
Задача №34

Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_8H_8O_2$?



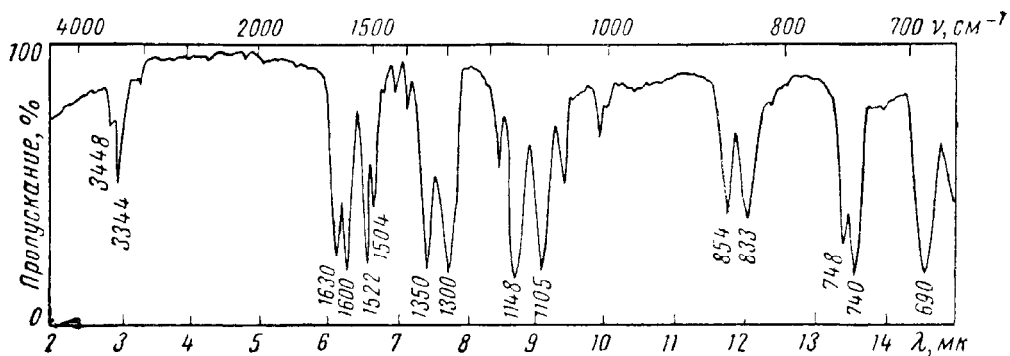
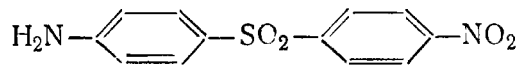
Задача №35

Сопоставьте полосы поглощения ИК-спектра со структурой соединения $ClCH_2CH_2CN$.



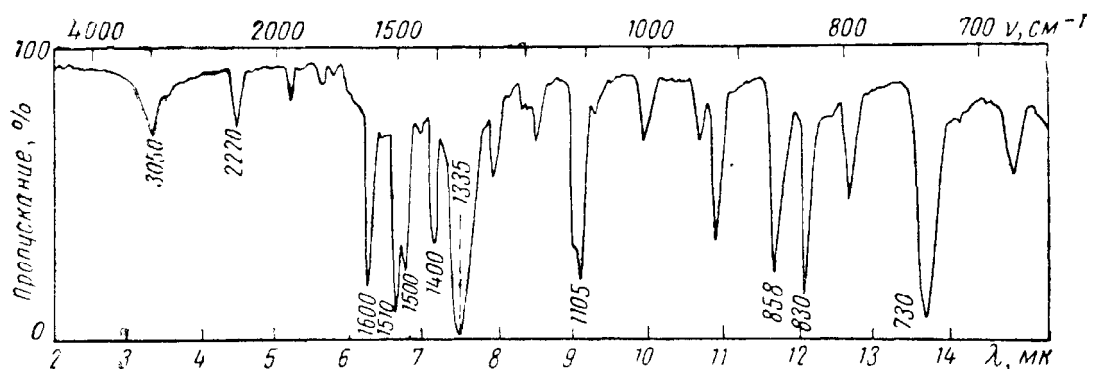
Задача №36

Сопоставьте полосы поглощения на рис. ИК-спектра (в пластинке KBr) со структурой соединения



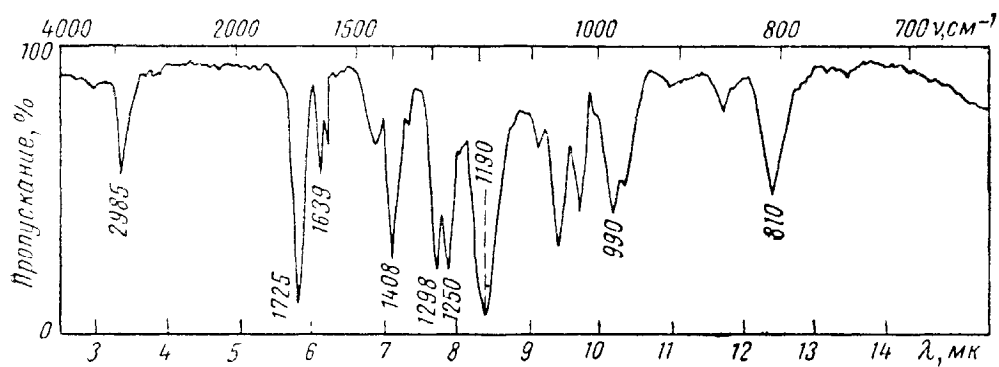
Задача №37

Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения C₈H₆O₂N₂ (рис., в пластинке KBr)?



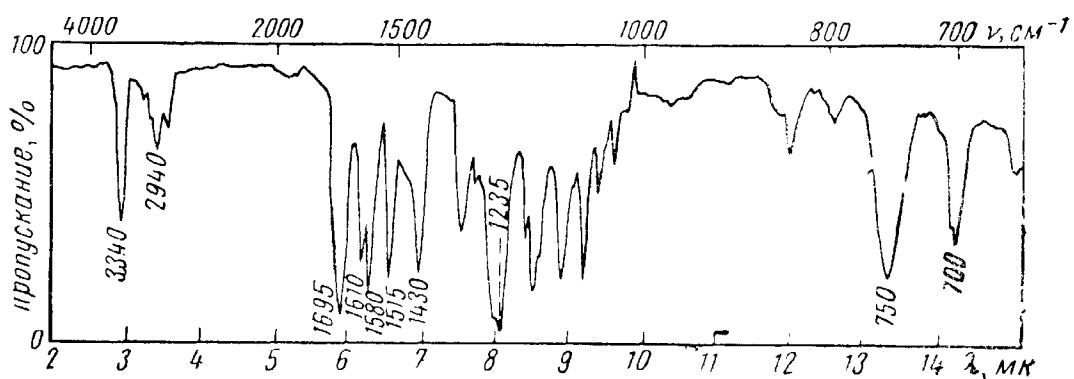
Задача №38

Выскажите предположение о структуре соединения по приведенному ИК-спектру и брутто-формуле C₅H₈O₂ (рис., жидкая пленка).



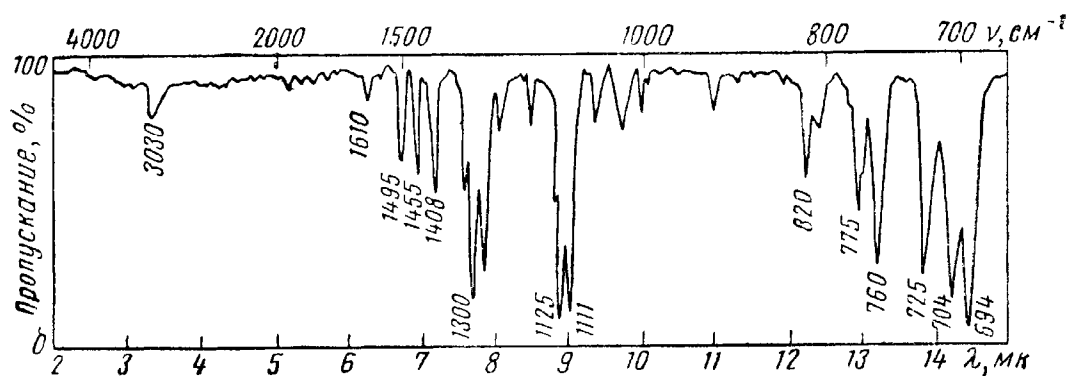
Задача №39

Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_9H_{11}O_2N$ (рис., жидкая пленка)?



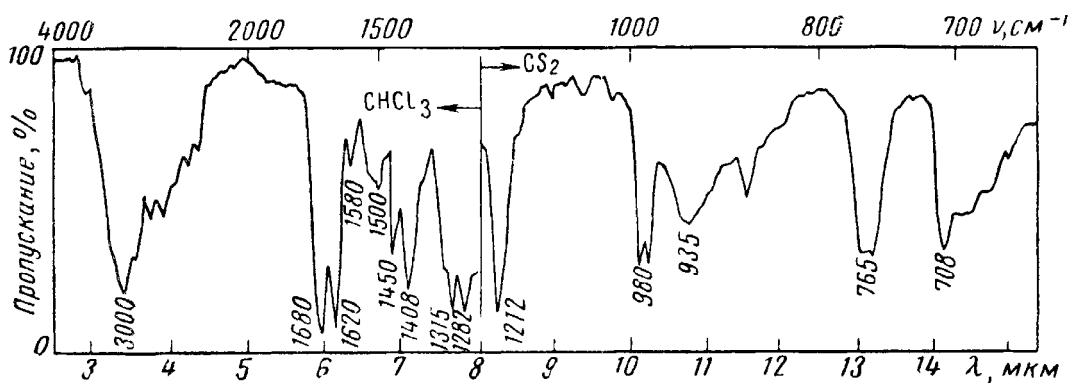
Задача №40

Сопоставьте основные полосы поглощения ИК-спектра (рис., в пластинке KBr) со структурой соединения $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$.



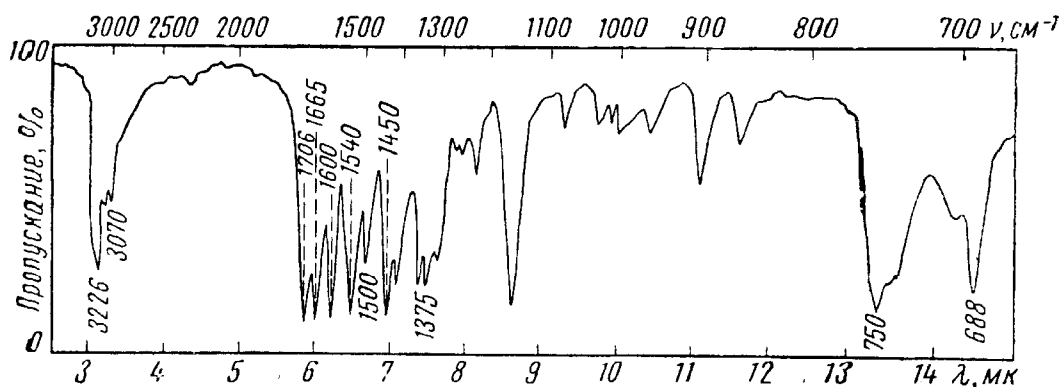
Задача №41

Определите структурные элементы соединения $C_9H_8O_2$ (рис., в растворе $CHCl_3$ и CS_2).



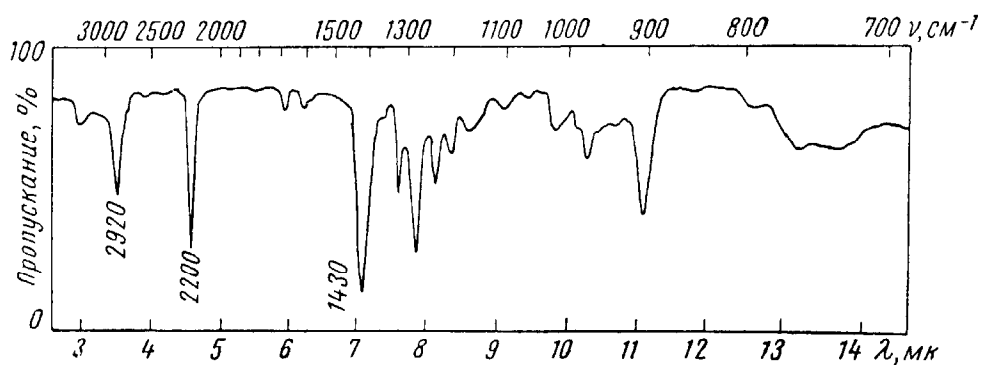
Задача №42

Проведите сопоставление ИК-спектра со структурой соединения $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$.



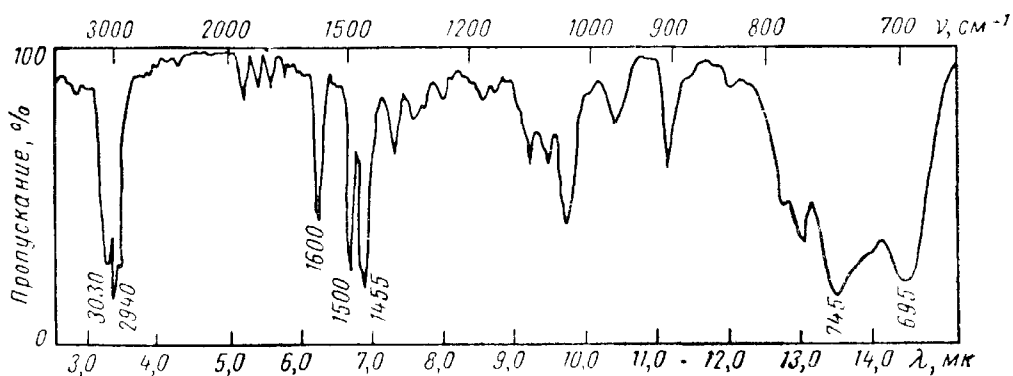
Задача №43

Проведите сопоставление ИК-спектра со структурой соединения $(CNCH_2CH_2)_2S$.



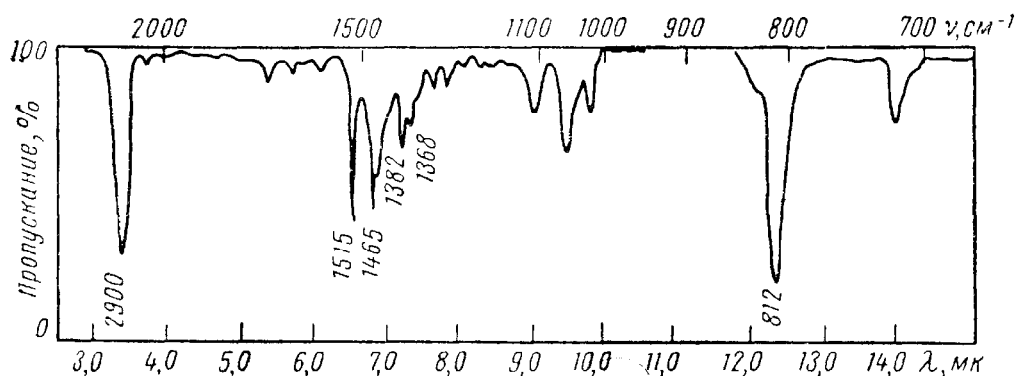
Задача №44

На рис. представлен ИК-спектр соединения C_8H_{10} (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



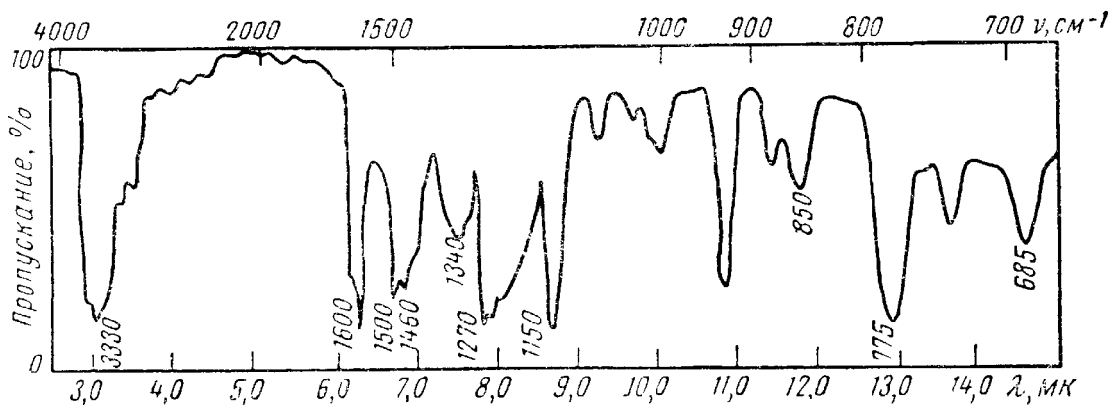
Задача №45

На рис. представлен ИК-спектр соединения $C_{10}H_{14}$ (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



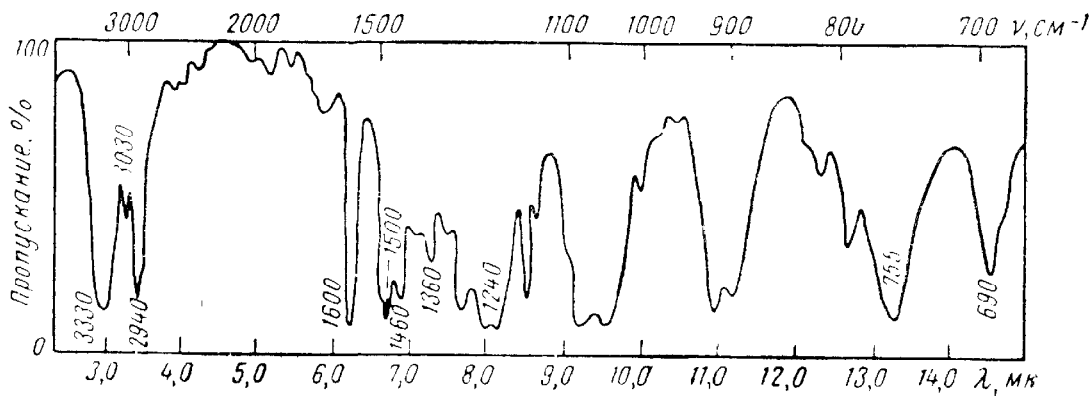
Задача №46

На рис. представлен ИК-спектр соединения C_7H_8O (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



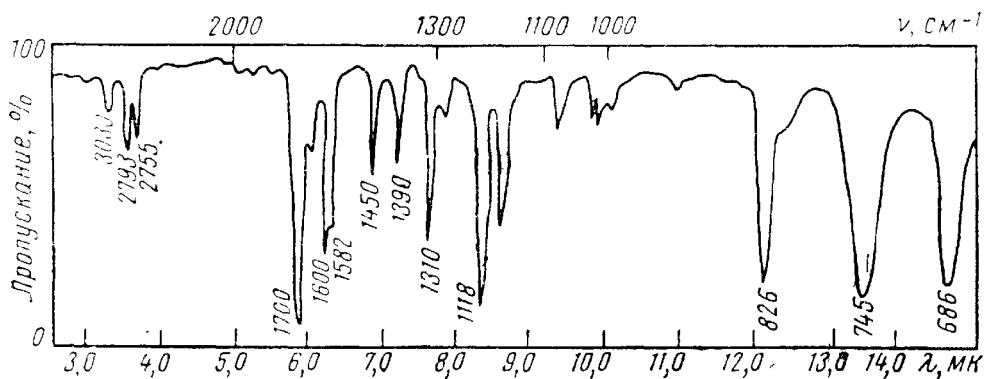
Задача №47

На рис. представлен ИК-спектр соединения $C_8H_{10}O_2$ (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



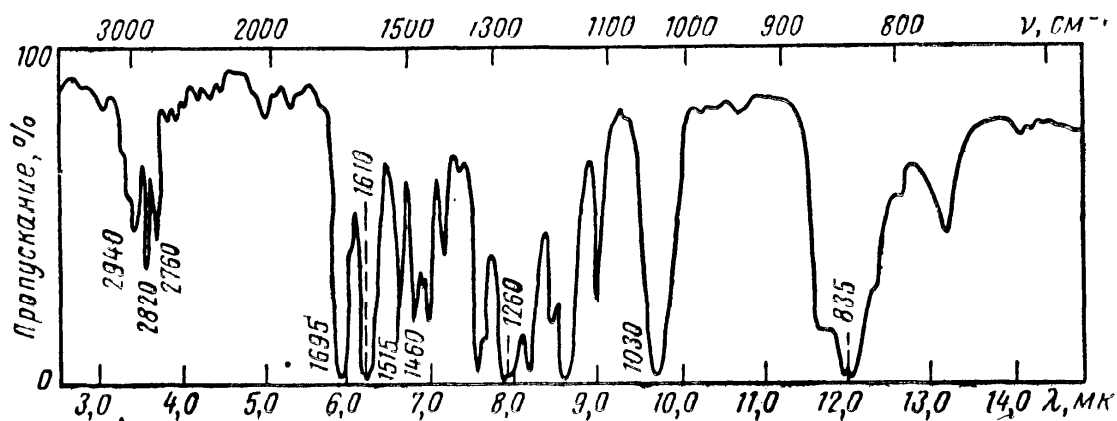
Задача №48

На рис. представлен ИК-спектр соединения C_7H_6O (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



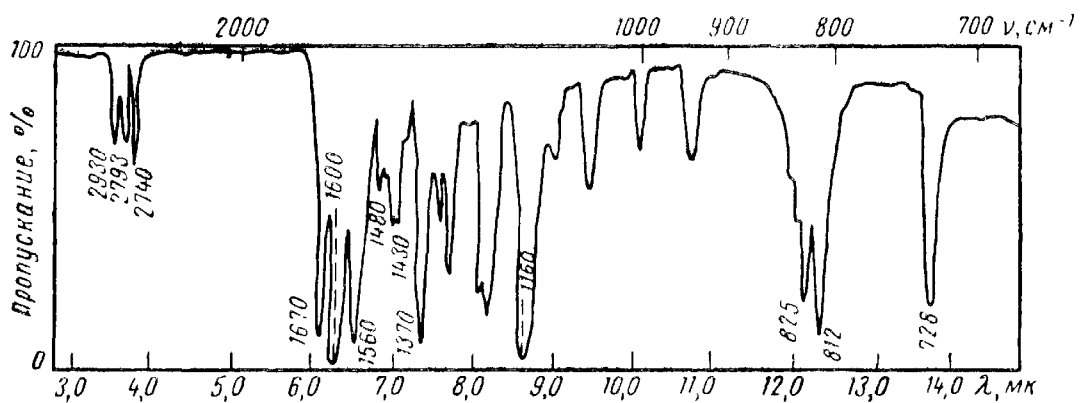
Задача №49

На рис. представлен ИК-спектр соединения $C_8H_8O_2$ (жидкая пленка).
 Определите структурные элементы соединения.



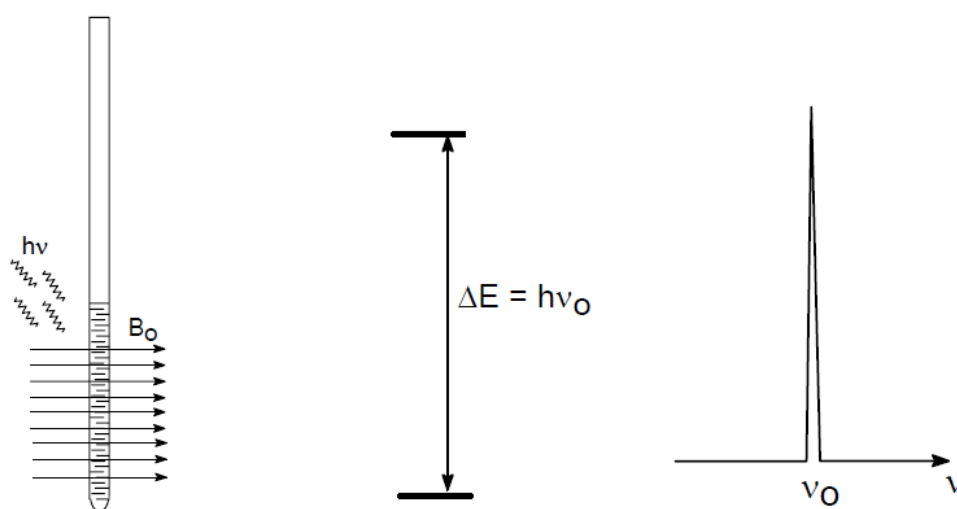
Задача №50

На рис. представлен ИК-спектр соединения $C_9H_{11}ON$ (в пластинке KBr).
 Определите структурные элементы соединения.



СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Физические основы ЯМР определяются магнитными свойствами атомных ядер. Если систему ядер, обладающих магнитными моментами, поместить во внешнее магнитное поле, то на них будет действовать сила, которая ориентирует их магнитные оси в направлении этого поля. В определенных условиях, характерных для данного ядра, магнитные моменты ядра будут резонансно поглощать энергию переменного магнитного поля, частота изменения которого лежит в радиодиапазоне ($\lambda > 1\text{ м}$). Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию, или так называемый резонансный сигнал.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Фактически объектом исследования органического соединения методом спектроскопии ЯМР является ампула с образцом - раствором вещества в дейтерированном растворителе. Ампулы представляют собой тонкостенные трубки из тугоплавкого стекла с очень точно выдержанными по всей длине диаметром (обычно - 5 мм) и толщиной стенок.

Приготовление образца для регистрации спектров ЯМР, как правило, является несложной процедурой. Существует ряд достаточно очевидных обязательных правил:

- ампула должна быть чистой. Не допускается наличие как химических, так и механических примесей как на внутренних, так и на наружных стенках ампулы;

- при приготовлении образца необходимо следить за тем, чтобы в ампулу был помещен истинный раствор исследуемого вещества (во многих случаях для получения спектров высокого разрешения используется тщательное фильтрование или центрифугирование образцов). Очевидным следствием является следующее правило: исследуемое вещество в ампуле не растворяют;

- в зависимости от того, какие задачи ставятся при регистрации спектра, при приготовлении образца оценивается необходимая концентрация исследуемого соединения. Так, для регистрации спектров ^1H ЯМР вещества с небольшой молекулярной массой (до 500) вполне достаточно 10 мг вещества (общий объем образца - 650-750 мкл). Большие навески приводят к тому, что увеличивается вязкость раствора, приводящая к уширению спектральных линий. При регистрации спектров ^{13}C ЯМР вязкость раствора не столь критична, и рекомендуется брать большие навески (50-100 мг);

- дейтерированный растворитель выбирается исходя из следующих критериев:

- ◇ растворимости в нем исследуемого соединения (например, с очевидностью не стоит регистрировать спектр четвертичной соли аммония в циклогексане- d_{12});

- ◇ желательно, чтобы сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя не перекрывались с сигналами исследуемого соединения;

- ◇ стоимости растворителя (например, тетрагидрофуран- d_8 - растворитель с прекрасной растворяющей способностью, весьма удобный, скажем, для регистрации спектров ароматических соединений. Однако он на 2 порядка дороже CDCl_3 - и в большинстве случаев используют последний);

- ◇ возможности сопоставления спектра исследуемого соединения со спектрами из электронных библиотек (так, в библиотеке ALDRICH основным растворителем является CDCl_3 , затем идут $\text{DMCO}-d_6$ и тяжелая вода);

- для определения химических сдвигов в образец необходимо добавлять стандарт. Как и в случае с D-растворителями, сигнал стандарта не должен перекрываться с сигналами исследуемого вещества. Традиционно стандартом является тетраметилсилан, сигнал которого (0 м.д.) не перекрывается с сигналами большинства органических соединений (кроме некоторых элементоорганических и производных циклопропана). Однако в качестве стандартов можно использовать и другие вещества, сигналы которых в спектре ЯМР являются синглетами - например, CH_2Cl_2 (5.32 м.д.) и диоксан (3.69 м.д.). В D_2O и метаноле- d_4 в качестве стандарта удобно применять $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{COONa}$, имеющий хим. сдвиг $\delta = 0.00$;

Выбор растворителя и стандарта определяется не только необходимостью отсутствия наложения их сигналов на сигналы исследуемого соединения. Необходимо учитывать, что растворитель может взаимодействовать как с веществом, так и со стандартом. Достаточно характерные примеры:

- при регистрации ^1H ЯМР спектров стероидов вместо CDCl_3 часто используют бензол- d_6 , т.к. сигналы в нем лучше разрешены (особенно в алифатической области);

- при регистрации спектров в бензоле- d_6 в качестве стандарта использовать CHCl_3 нельзя, т.к. хлороформ образует с бензолом ассоциаты, в которых протон CHCl_3 специфически экранирован (разница хим. сдвигов в бензоле и циклогексане составляет 0.84 м.д.);

- для регистрации спектров спиртов и аминов удобно использовать DMSO-d_6 , т.к. в нем замедляются процессы обмена протонами, что приводит к сужению спектральных линий.

В заключение необходимо отметить, что в различных растворителях химические сдвиги сигналов для одного и того же соединения могут различаться. Кроме того, могут различаться и величины констант спин-спинового взаимодействия.

ПРИМЕРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

При идентификации соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР учитываются следующие параметры:

- химические сдвиги сигналов (см. таблицу химических сдвигов);
- интегральная интенсивность сигналов каждого типа;
- проявление спин-спинового взаимодействия - в идеальном случае, допускающее интерпретацию в приближении спектров первого порядка;

^{13}C ЯМР спектры содержат информацию о числе и типах различных углеродных атомов в молекуле, причем во многих случаях удается идентифицировать четвертичные атомы углерода.

Примечание: ЕСЛИ В ПРИВОДИМОМ СПЕКТРЕ НЕ УКАЗАН РАСТВОРИТЕЛЬ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА, ПОДРАЗУМЕВАЕТСЯ CDCl_3 .

Кстати, поэтому:

при анализе спектра ^{13}C ЯМР вещества не следует учитывать три близкорасположенных сигнала, центральный из которых имеет хим. сдвиг 77 м.д. Это - сигнал растворителя, CDCl_3 .

Химический сдвиг

В реальных молекулах помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы - проявляется т.н. **диамагнитное экранирование**. В результате экранирования резонансный сигнал протона наблюдается в **более сильном поле (при меньшей частоте)** по сравнению с сигналом изолированного ядра. В зависимости от степени экранирования каждый протон исследуемой молекулы будет поглощать электромагнитное излучение **при определенной частоте, которая зависит от его химического окружения**. Такое изменение резонансной частоты часто называют *химическим сдвигом резонансной частоты* или просто **химическим сдвигом**.

Используемые в различных приборах напряженности полей (соответственно, рабочие частоты) различны. Поэтому:

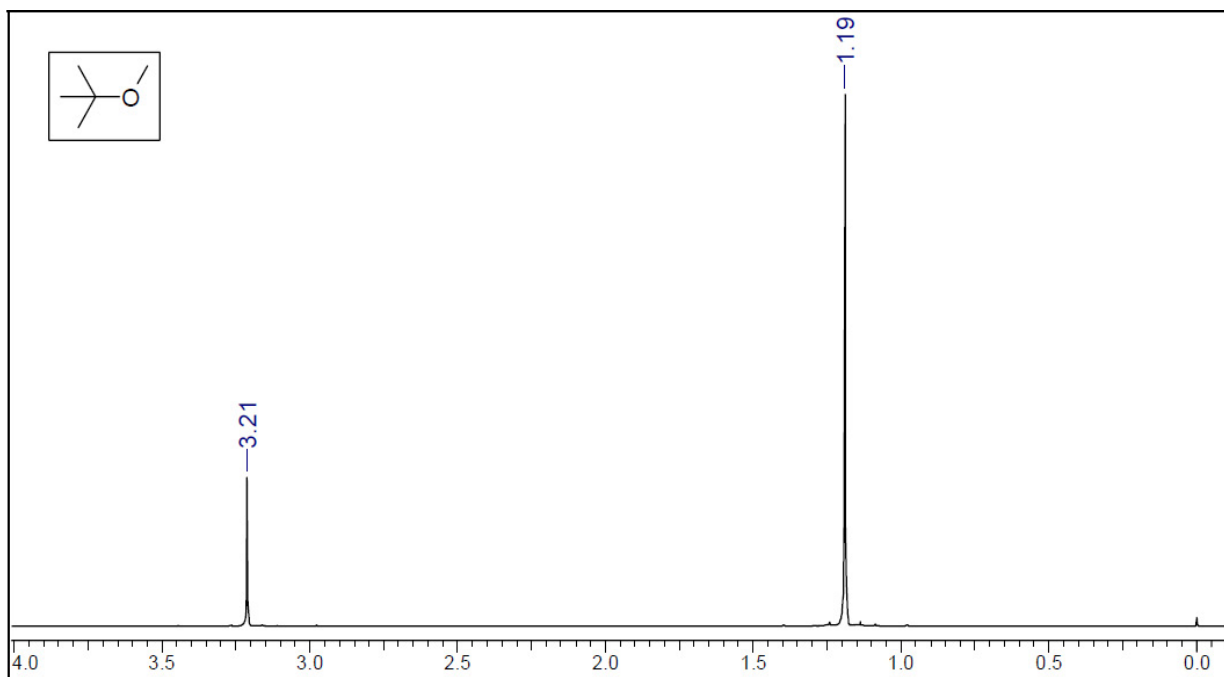
Вводится единая **относительная шкала (δ -шкала)**, выражаемая в миллионных долях - м.д., ppm. За 0 принимают сигнал протонов $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (тетраметилсилан - ТМС). Шкала растет в направлении ослабления поля или увеличения частоты. Величина **относительного химического сдвига δ** определяется следующим выражением: $\delta = (\nu_{\text{в-во}} - \nu_{\text{эталон}}) / \nu_{\text{прибора}}$.

Допустим, при рабочей частоте прибора 400 МГц разница в частотах поглощения между протонами ТМС и исследуемого соединения составляет 800 Гц. Тогда величина химического сдвига этих протонов равна $800/400000000 \times 1000000$, т.е. **2 м.д.**

Очень важным практическим моментом использования ^1H ЯМР – спектроскопии является то, что **интенсивность каждого сигнала (площадь соответствующего пика) пропорциональна числу протонов каждого типа (их называют эквивалентными)**, что во многих случаях позволяет использовать спектроскопию ^1H ЯМР наряду с другими методами для **установления молекулярных формул соединений**.

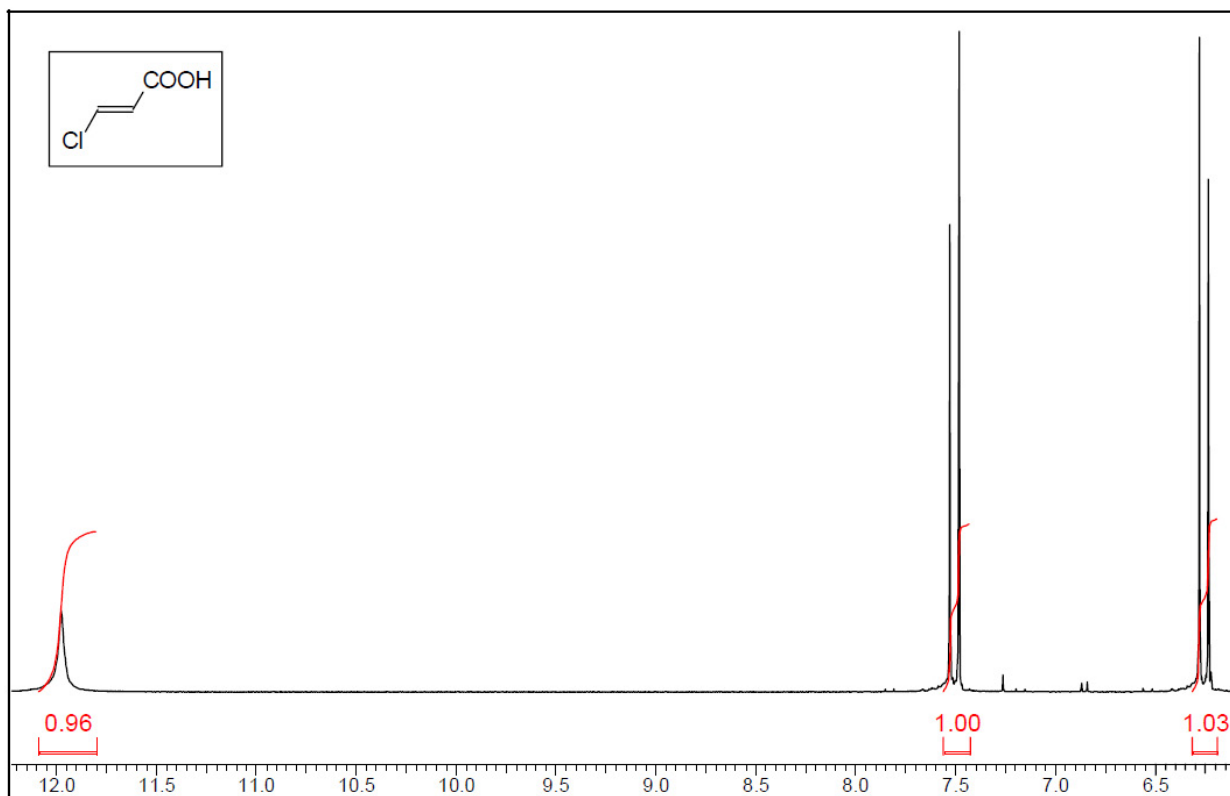
С использованием процедуры **интегрирования** мы получаем следующий спектр метил-*трет*-бутилового эфира.

Сигнал при 3.21 м.д. с интегралом 3 соответствует протонам метильной группы $-\text{OCH}_3$, а сигнал при 1.19 м.д. с интегралом 9 - протонам *трет*-бутильной группы.



Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов

Ниже изображен ^1H ЯМР спектр хлорпропеновой кислоты $\text{ClCH}=\text{CHCOOH}$

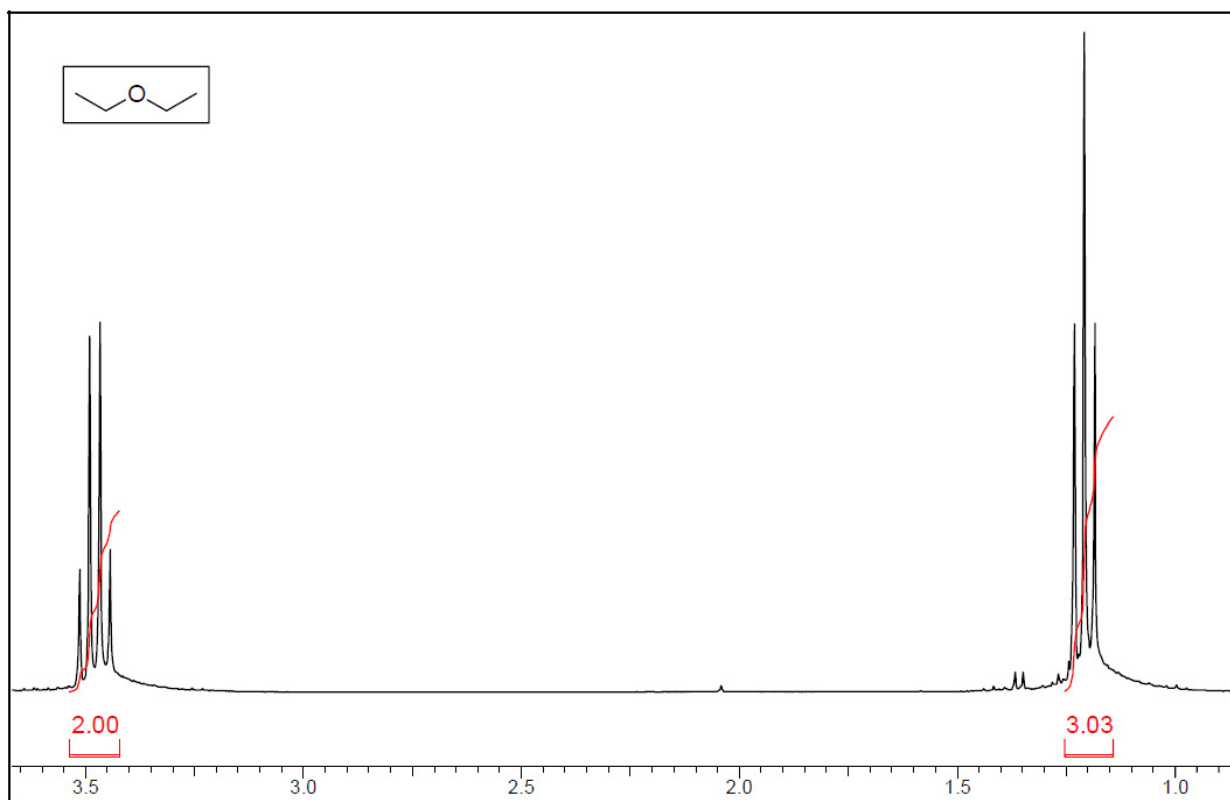


Уширенный сигнал при 12 м.д. соответствует протону -COOH-группы. Сигналы двух оставшихся -CH= - протонов удвоены (принято говорить: имеют форму **дублетов**) - в этом случае имеет место т.н. **спин-спиновое взаимодействие**. Следует отметить, что это взаимодействие между двумя протонами фактически передается через 3 химические связи: Н-С, С=С и С-Н.

Появление мультиплетности сигналов в ЯМР-спектре можно объяснить следующим образом: она является результатом *непрямого взаимодействия находящихся рядом протонов, передающегося находящимися между ними электронами*. Поскольку каждый из этих протонов может иметь 2 возможные спиновые ориентации, соседний способен поглощать электромагнитное излучение двух возможных энергий, и в рассматриваемом случае возникают 2 дублета, характерных для спиновой системы АХ.

В общем случае для различных спиновых систем в спектроскопии ^1H ЯМР действует следующее простое правило (правило n+1): *мультиплетность сигнала равна числу эквивалентных протонов, взаимодействующих с протонами этого типа плюс единица*. Если это правило выполняется, то говорят о *взаимодействии первого порядка*.

Ниже приведен иллюстрирующий это правило ^1H ЯМР спектр диэтилового эфира.



В этом спектре мы наблюдаем 2 сигнала - квадруплет и триплет с интегральными интенсивностями 4 и 6, относящиеся к $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ - группам. Спиновая система - A_2X_3 . Число протонов $-\text{CH}_3$ группы + 1 = 4, т.е. сигнал $-\text{CH}_2-$ группы представляет собой **квадруплет**. В то же время, число протонов $-\text{CH}_2-$ группы + 1 = 3, и сигнал группы $-\text{CH}_3$ является триплетом.

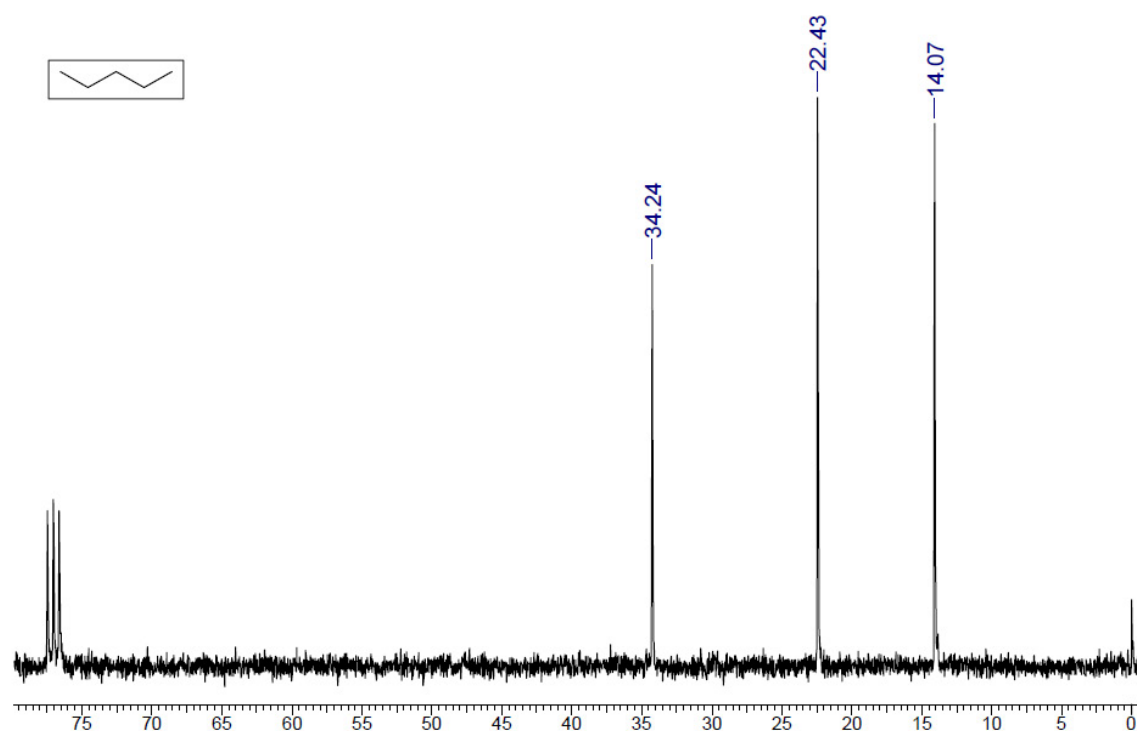
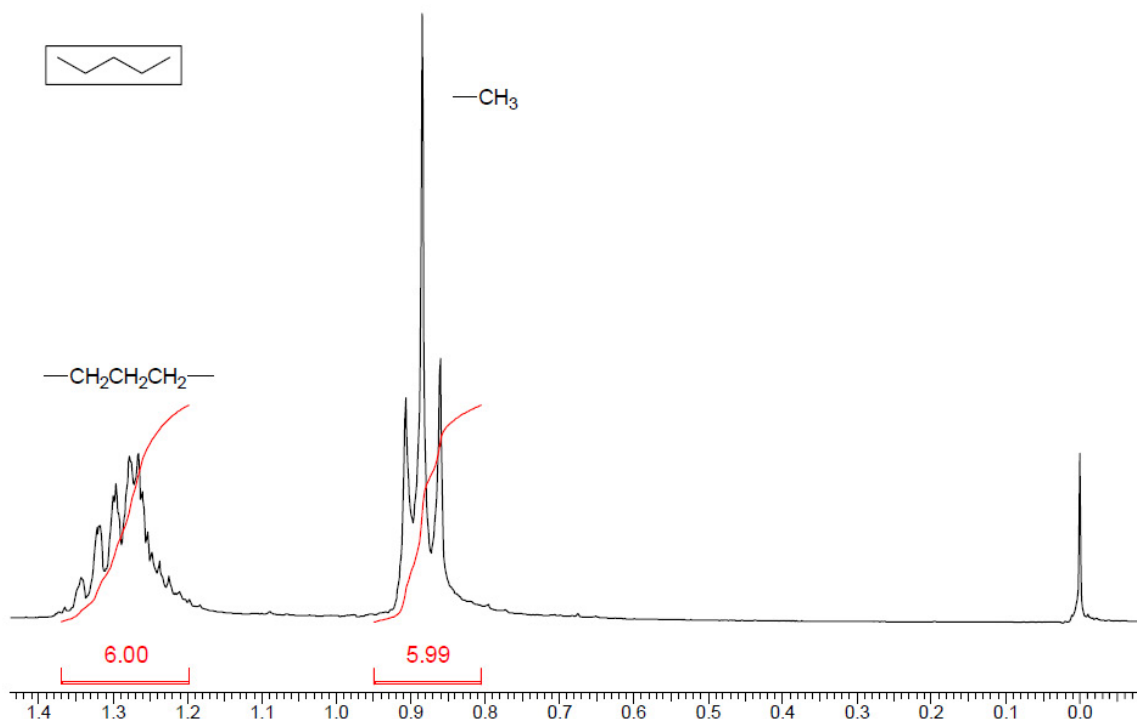
Протоны CH_3 -группы взаимодействуют с протонами $-\text{CH}_2$ -группы с образованием триплета (интенсивности компонент 1:2:1), и наоборот: сигнал $-\text{CH}_2$ -группы представляет собой квадруплет (интенсивности компонент 1:3:3:1, по числу эквивалентных состояний - CH_3 - компоненты).

Для определения относительных интенсивностей линий в любом мультиплете удобно использовать **треугольник Паскаля**:

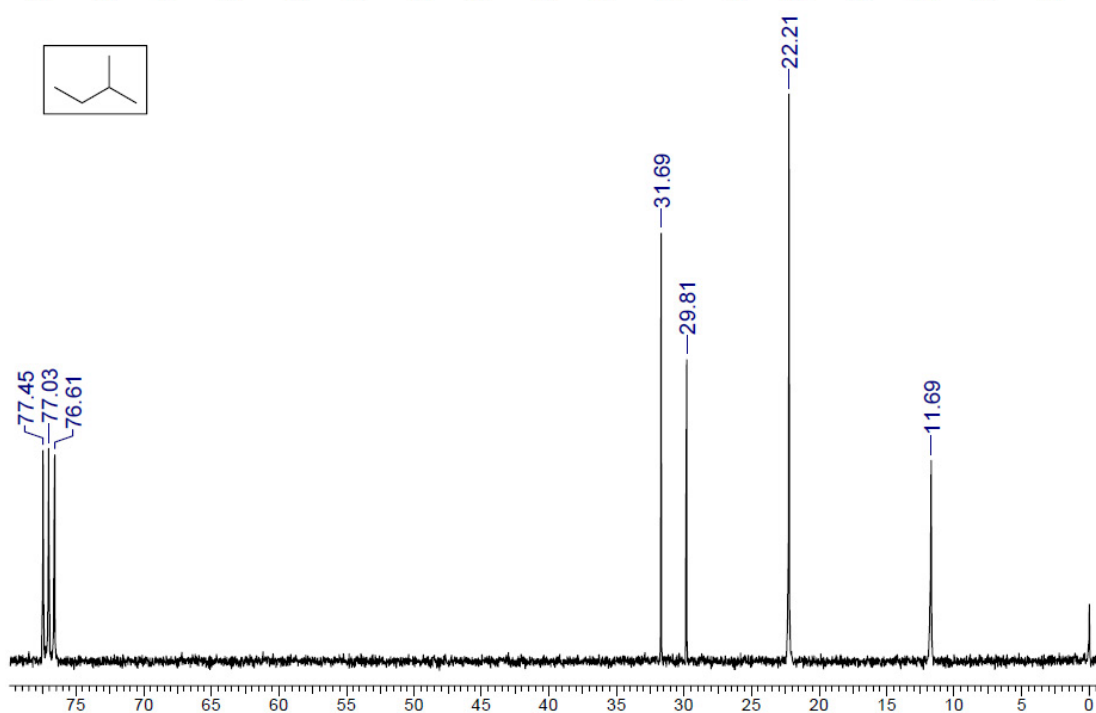
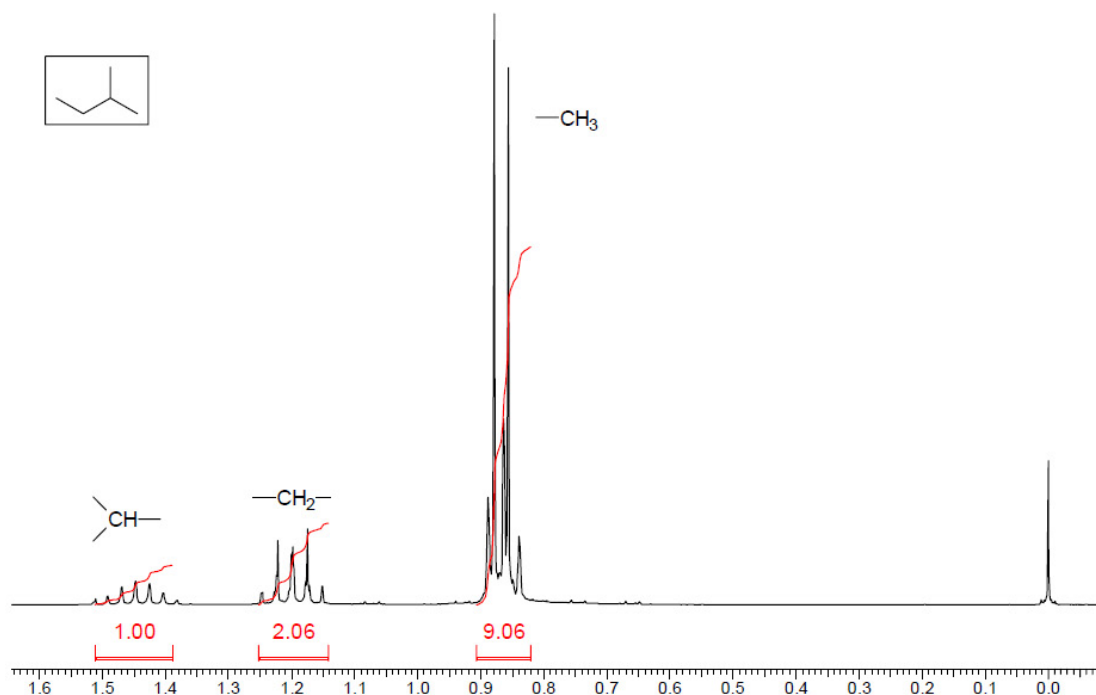
Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квадруплет (квартет), q
4	1 4 6 4 1	квинтиплет (квинтет), p
5	1 5 10 10 5 1	секстиплет (секстет)
6	1 6 15 20 15 6 1	септиплет (септет)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	октиплет (октет)

Ниже приведен ряд характерных спектров соединений различных классов с их краткой интерпретацией.

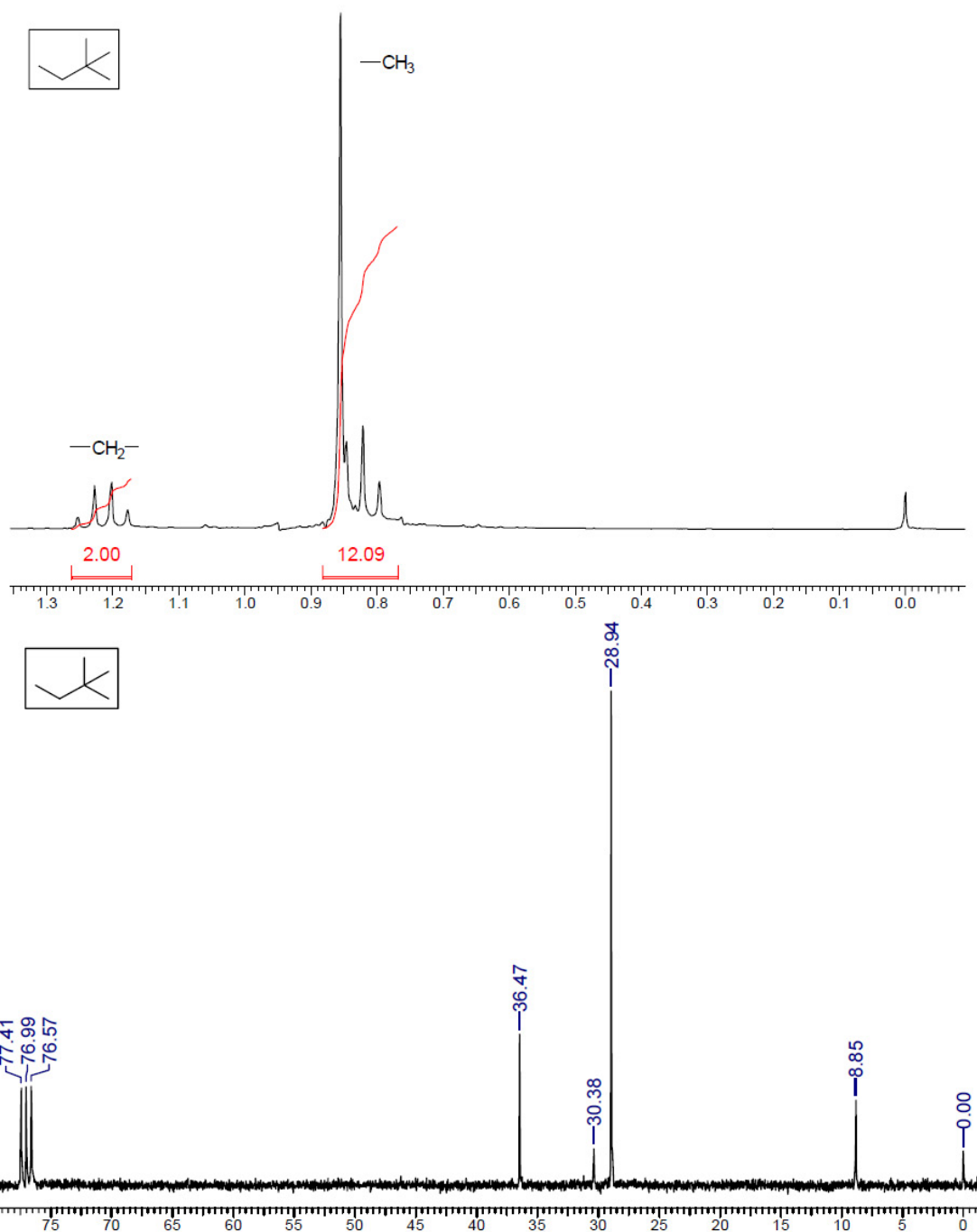
Пример 1. Соединение C_5H_{12} . В спектре 1H ЯМР наблюдаются 2 группы сигналов – мультиплет с центром 1.28 м.д. (6H) и триплет с центром 0.88 м.д. (6H). Последний сигнал принадлежит 2 метильным группам (CH_2CH_3). Сигнал при 1.28 м.д. может принадлежать $-CH_2-$ или $>CH-$ фрагментам. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы трех различных атомов C. Из трех возможных изомерных пентанов данному набору сигналов удовлетворяет только **н-пентан**.



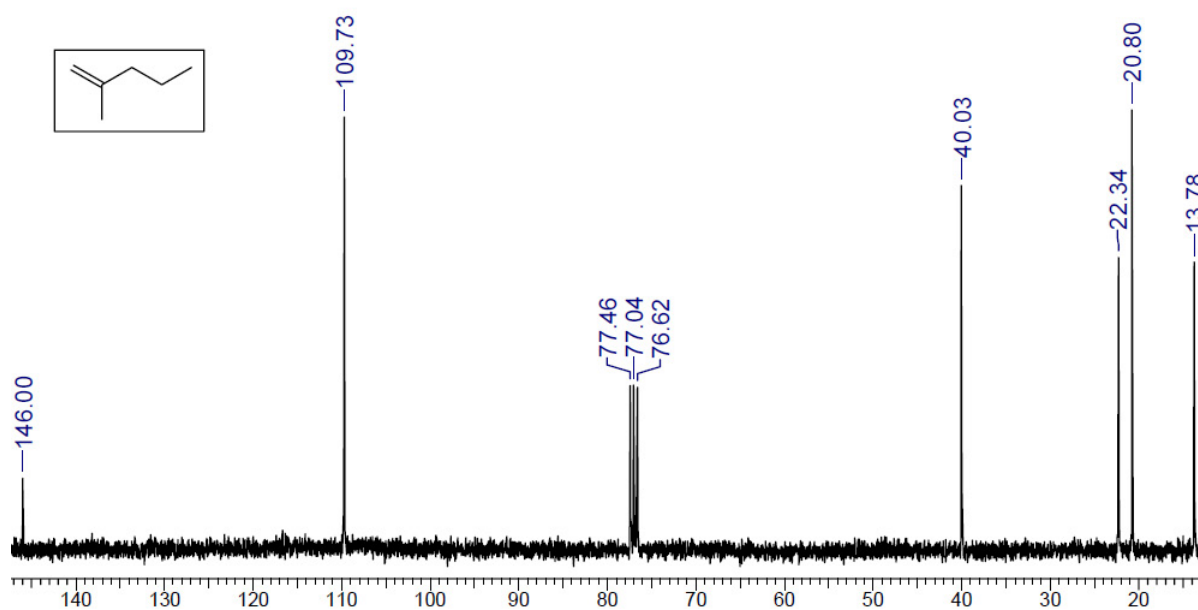
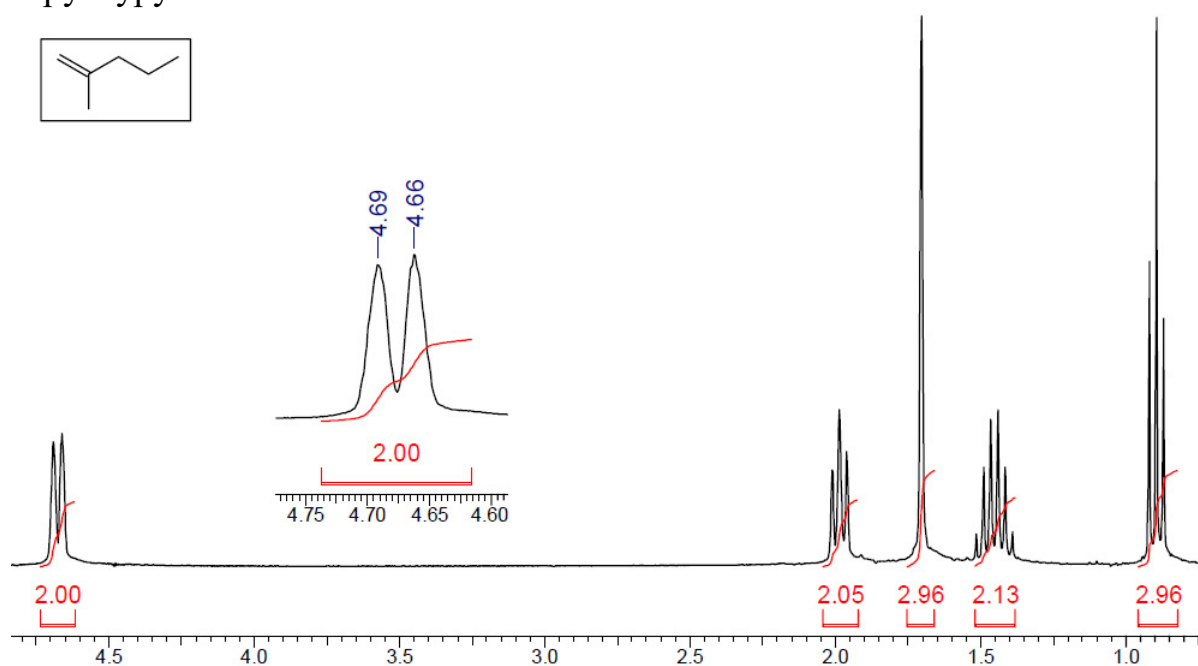
Пример 2. В случае разветвленных алканов спектральная картина в большинстве случаев усложняется. Характерный пример – изомерный н-пентану **2-метилбутан**. В его ^1H ЯМР спектре наблюдаются мультиплет с центром 1.45 м.д. (1H), с очевидностью соответствующий фрагменту $>\text{CH}$ -, мультиплет в области 1.2 м.д. (2H), соответствующий $-\text{CH}_2-$ группе, и наложившиеся дублет и триплет в области сигналов метильных групп, соответствующие фрагментам CH_2CH_3 и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются 4 сигнала в области насыщенных атомов C.



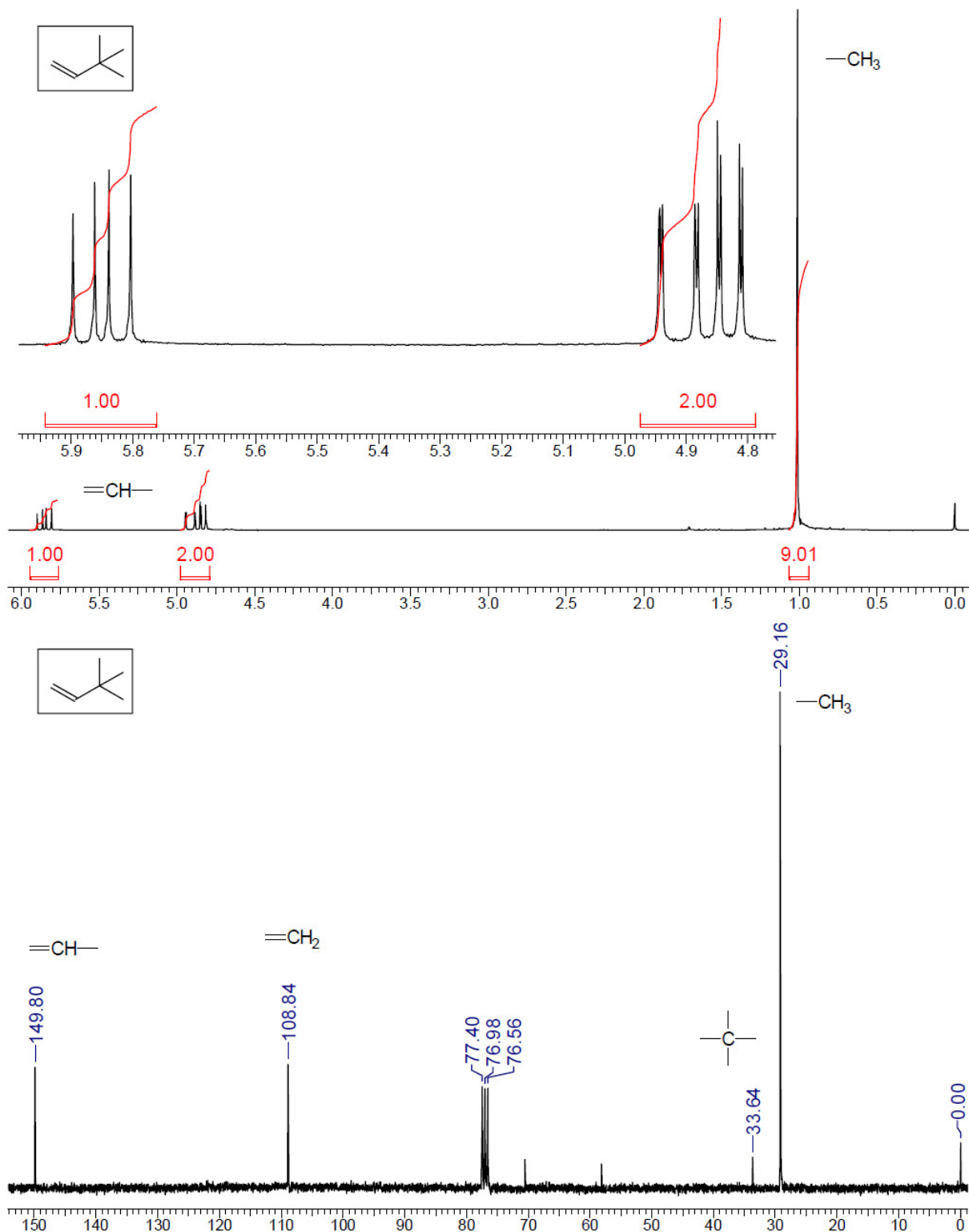
Пример 3. В ^1H ЯМР спектре **2,2-диметилбутана** наблюдается квадруплет при 1.22 м.д. (2H), с очевидностью принадлежащий фрагменту CH_2CH_3 . В области сигналов метильных групп наблюдаются интенсивный синглет и наложившийся на него левым плечом триплет. Суммарный интеграл этих сигналов – 12, т.е. перед нами сигнал групп $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. При анализе ^{13}C ЯМР спектра следует вспомнить о том, что сигналы четвертичных атомов углерода имеют низкие интенсивности. Тогда сигналы при 36.5, 28.9 и 8.9 м.д. являются сигналами метильных групп и фрагмента $-\text{CH}_2-$. Малоинтенсивный сигнал при 30.4 м.д. – сигнал четвертичного атома $>\text{C}<$.



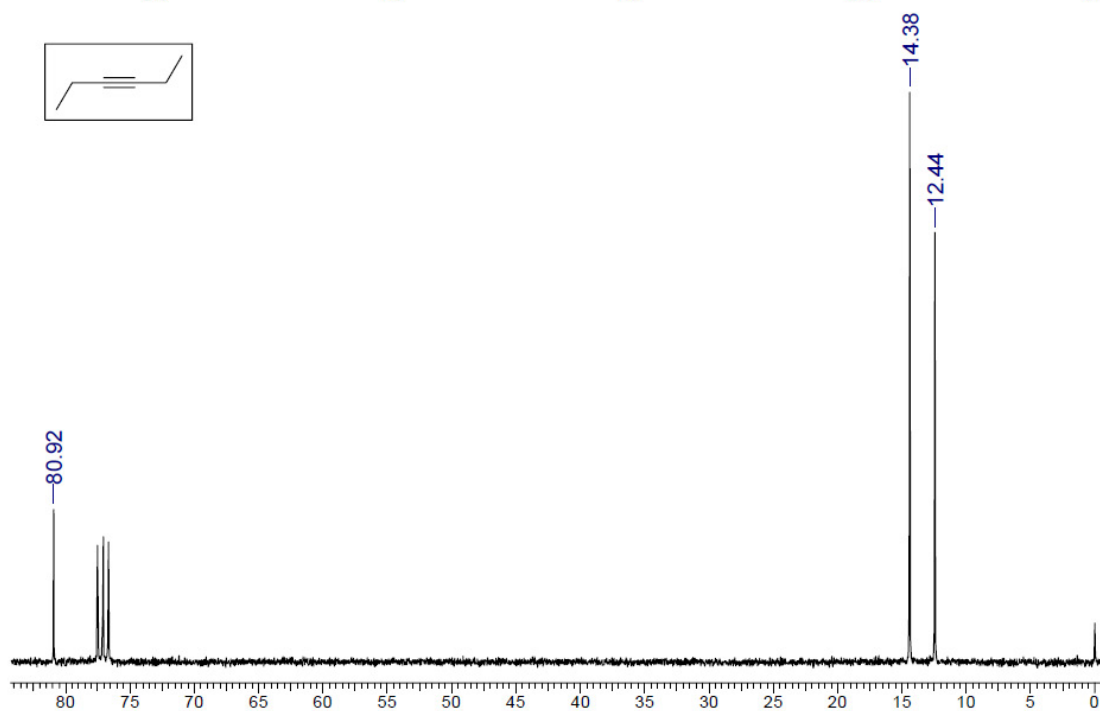
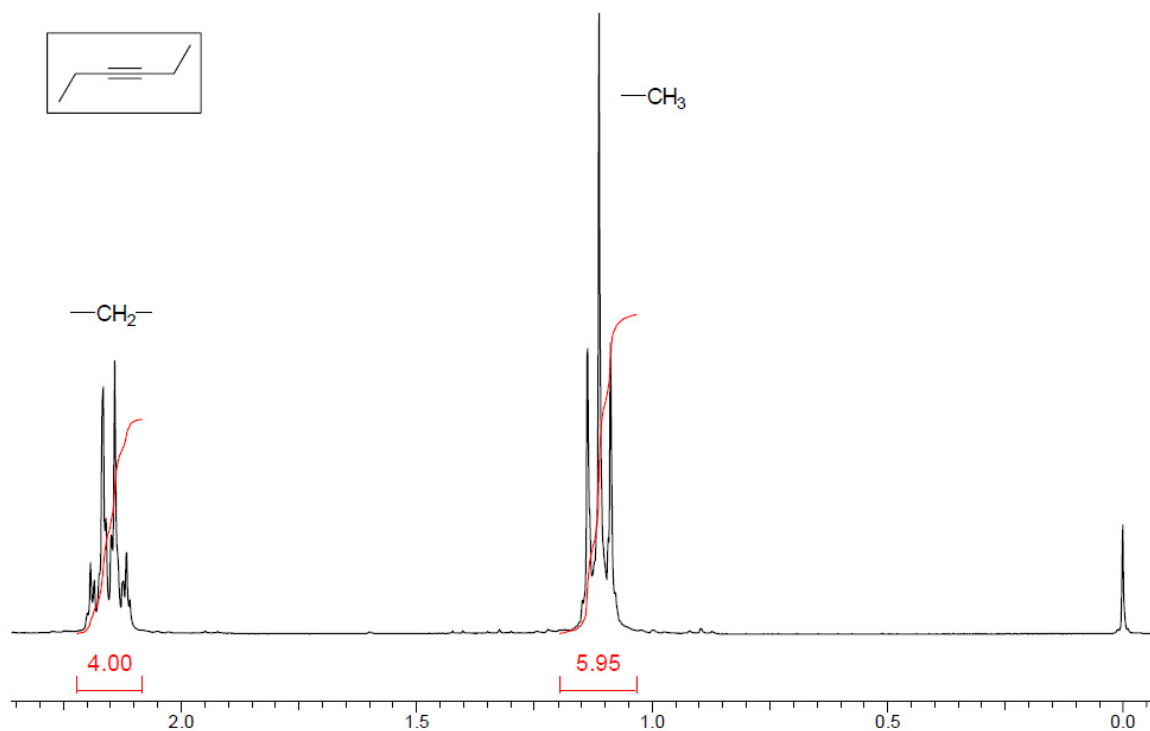
Пример 4. В спектре ^1H ЯМР соединения C_6H_{12} (степень ненасыщенности = 1, т.е. молекула содержит двойную связь или цикл) в области слабых полей наблюдаются уширенные сигналы при 4.69 м.д. и 4.66 м.д. (2H). Такая картина характерна для терминальных протонов двойной связи $=\text{CH}_2$. Остается определить структуру насыщенного остатка, содержащего 4 атома С. Видно, что молекула содержит 1 метильную группу, связанную с двойной связью – синглет при 1.7 м.д. (3H). Остальные сигналы принадлежат n-пропильной группе: триплет в области аллильных протонов при 1.95 м.д. (2H), мультиплет при 1.45 м.д. (2H) и триплет при 0.9 м.д. (3H). В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаем сигналы при 146 ($=\text{C}<$) и 109.7 ($=\text{CH}_2$), а также при 40, 22.3, 20.8 и 13.8 (насыщенные С), что подтверждает установленную структуру – **2-метилпентен-1**.



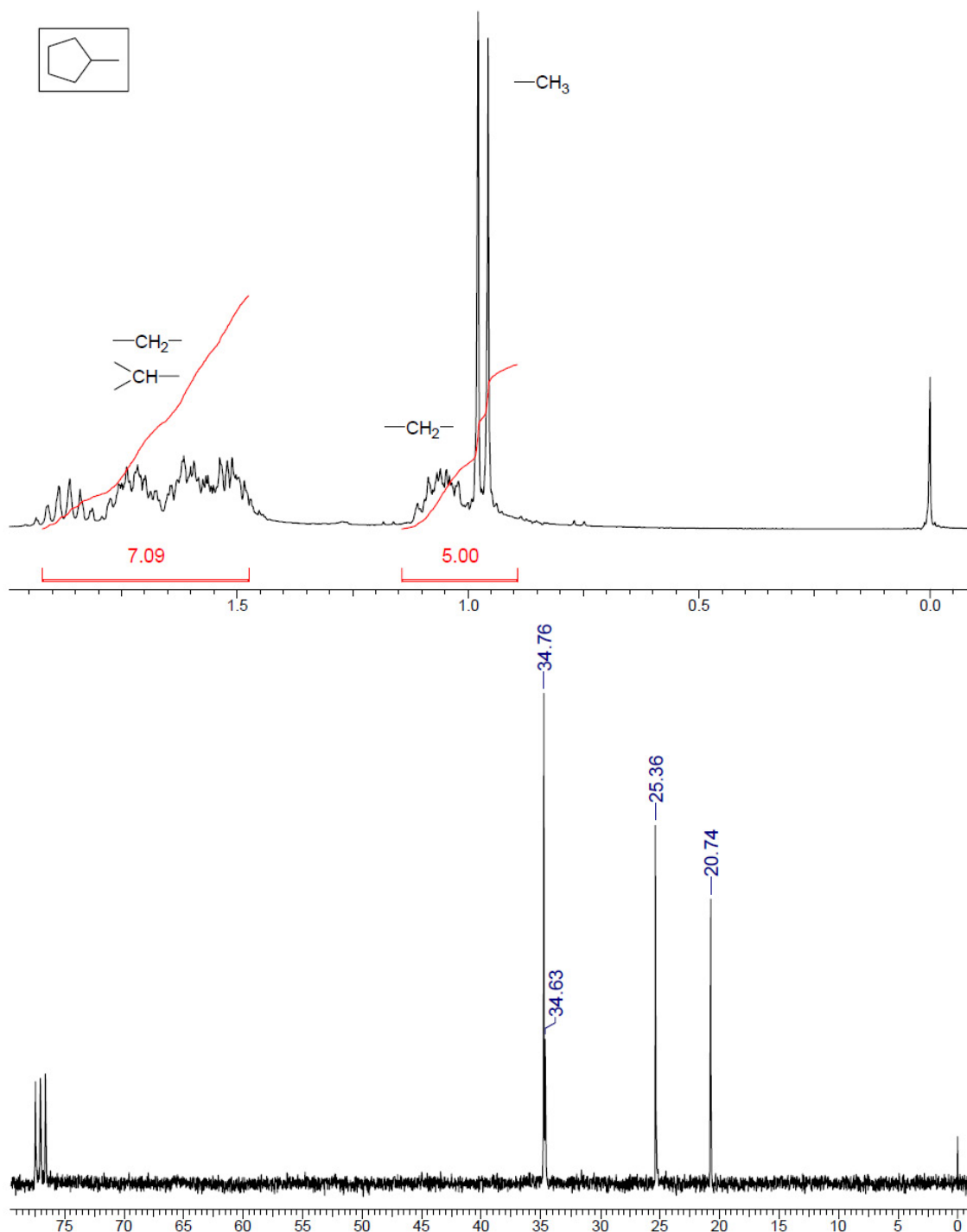
Пример 5. Соединение C_6H_{12} . Степень ненасыщенности = 1. В спектре 1H ЯМР наблюдается “классическая” АМХ – система винильной группы и синглет (9H) при 1 м.д. Это позволяет установить структуру соединения – $H_2C=CH-C(CH_3)_3$. Спектр ^{13}C ЯМР ее подтверждает: содержит сигналы при 149.8 и 108.8 м.д. ($>C=$), 33.6 (сигнал четвертичного атома С очень малой интенсивности) и 29.2 ($-CH_3$).



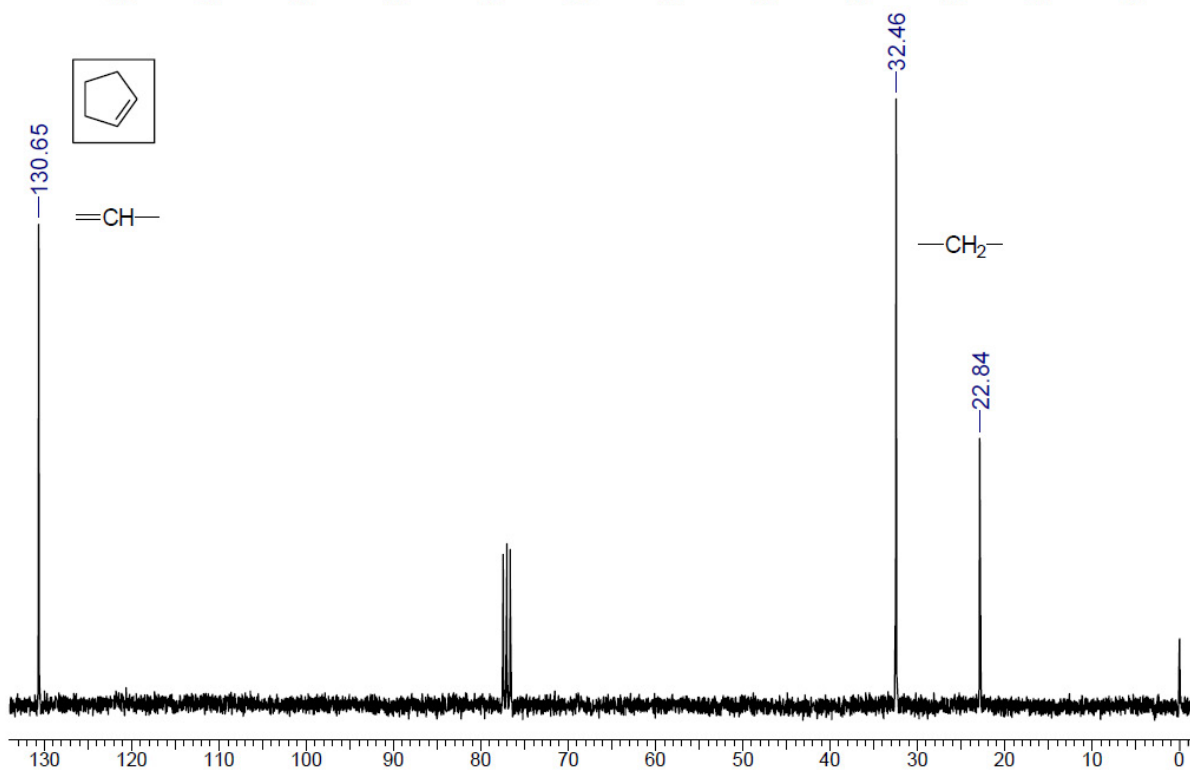
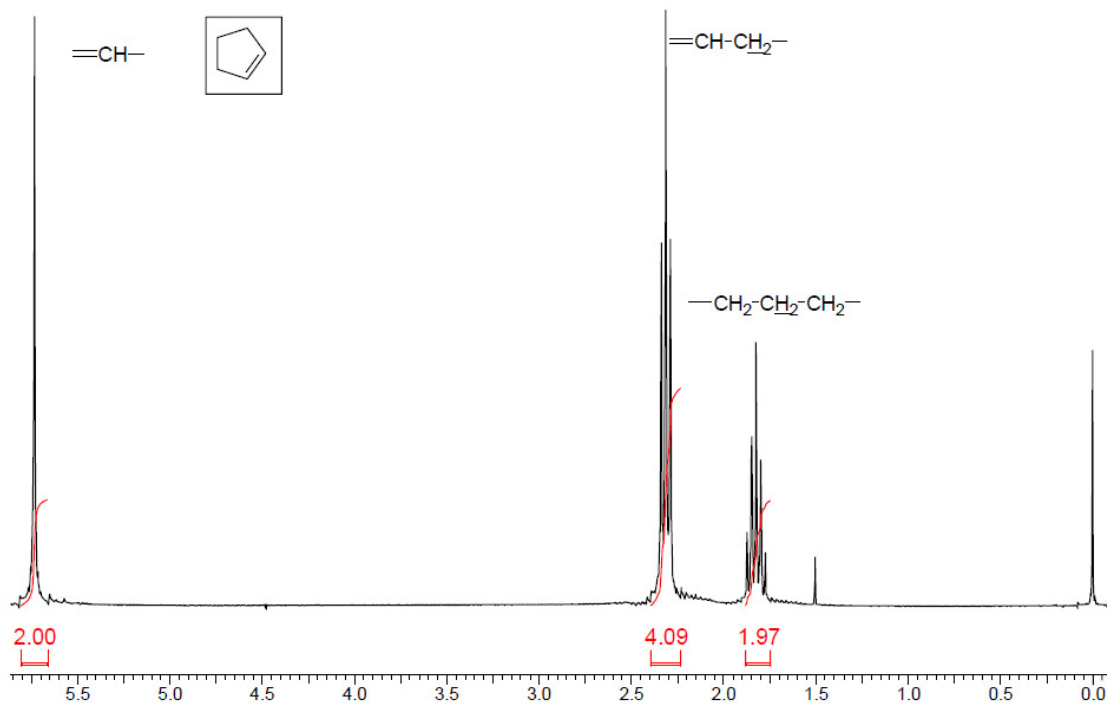
Пример 6. Соединение C_6H_{10} . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре 1H ЯМР наблюдаются квадруплет при 2.15 м.д. (4H) и триплет при 1.11 м.д. (6H), соответствующий этильной группе. Других сигналов нет – и это позволяет сделать заключение о том, что исследуемое соединение - алкин с внутримолекулярной тройной связью. Спектр ^{13}C ЯМР свидетельствует о том, что данная молекула симметрична – всего лишь 3 сигнала: при 80.9 м.д. ($-C\equiv C-$), 14.4 и 12.4 м.д. (насыщенные атомы C). Итак, это - **гексин-3**.



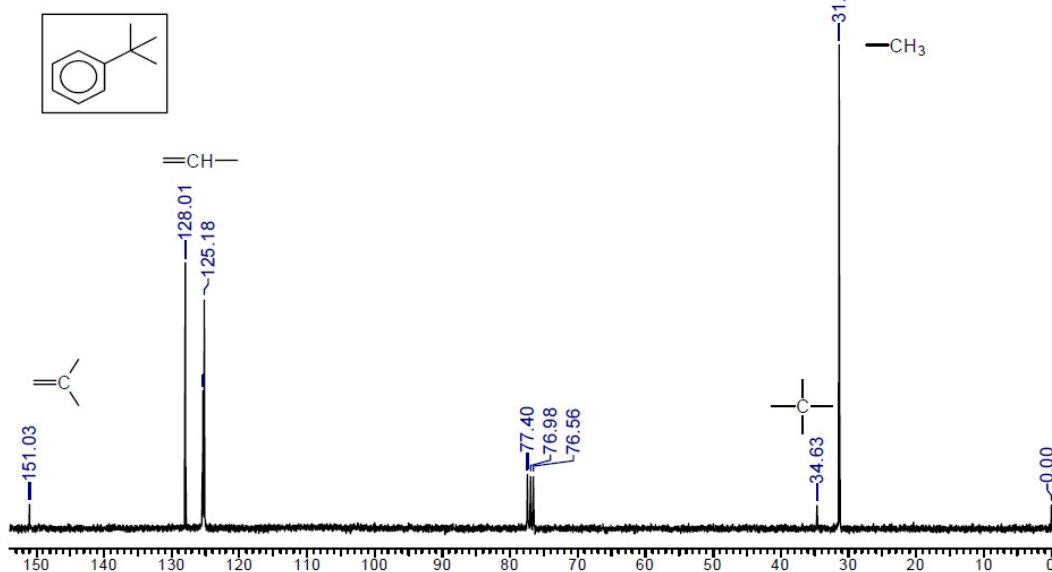
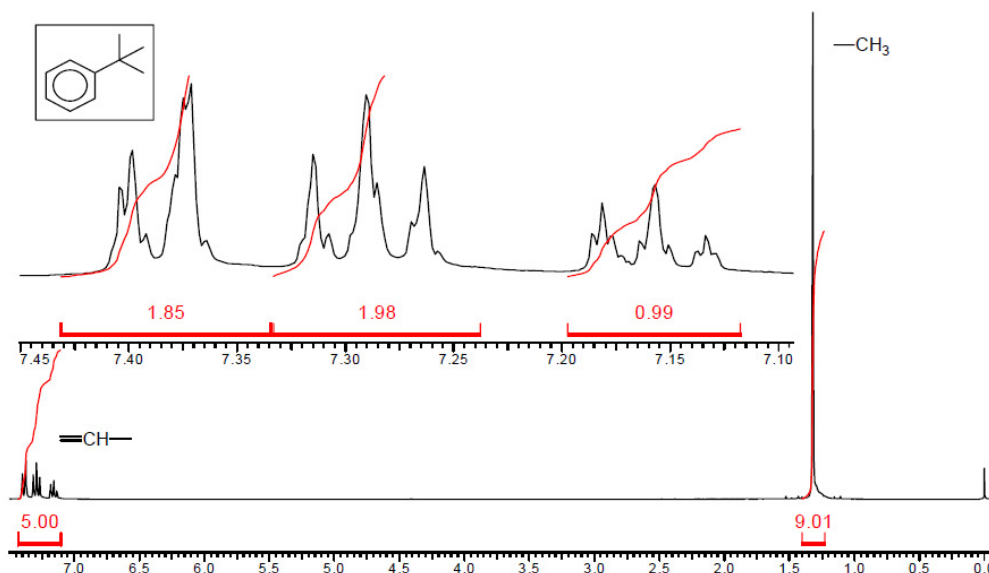
Пример 7. Соединение C_6H_{12} . Степень ненасыщенности = 1 ($C=C$ или цикл). В спектре 1H ЯМР обращает на себя внимание дублет (3H) в области сигналов метильных групп и в остальном – отсутствие легко интерпретируемых сигналов (сильносвязанная спиновая система). Однако все сигналы расположены < 2 м.д. – т.е. двойной связи в молекуле нет, т.е. молекула содержит цикл. Это – средний цикл (сигналы протонов циклопропана расположены в сильном поле). Ответ – **метилциклопентан**, что подтверждается и спектром ^{13}C ЯМР (4 сигнала в алкильной области).



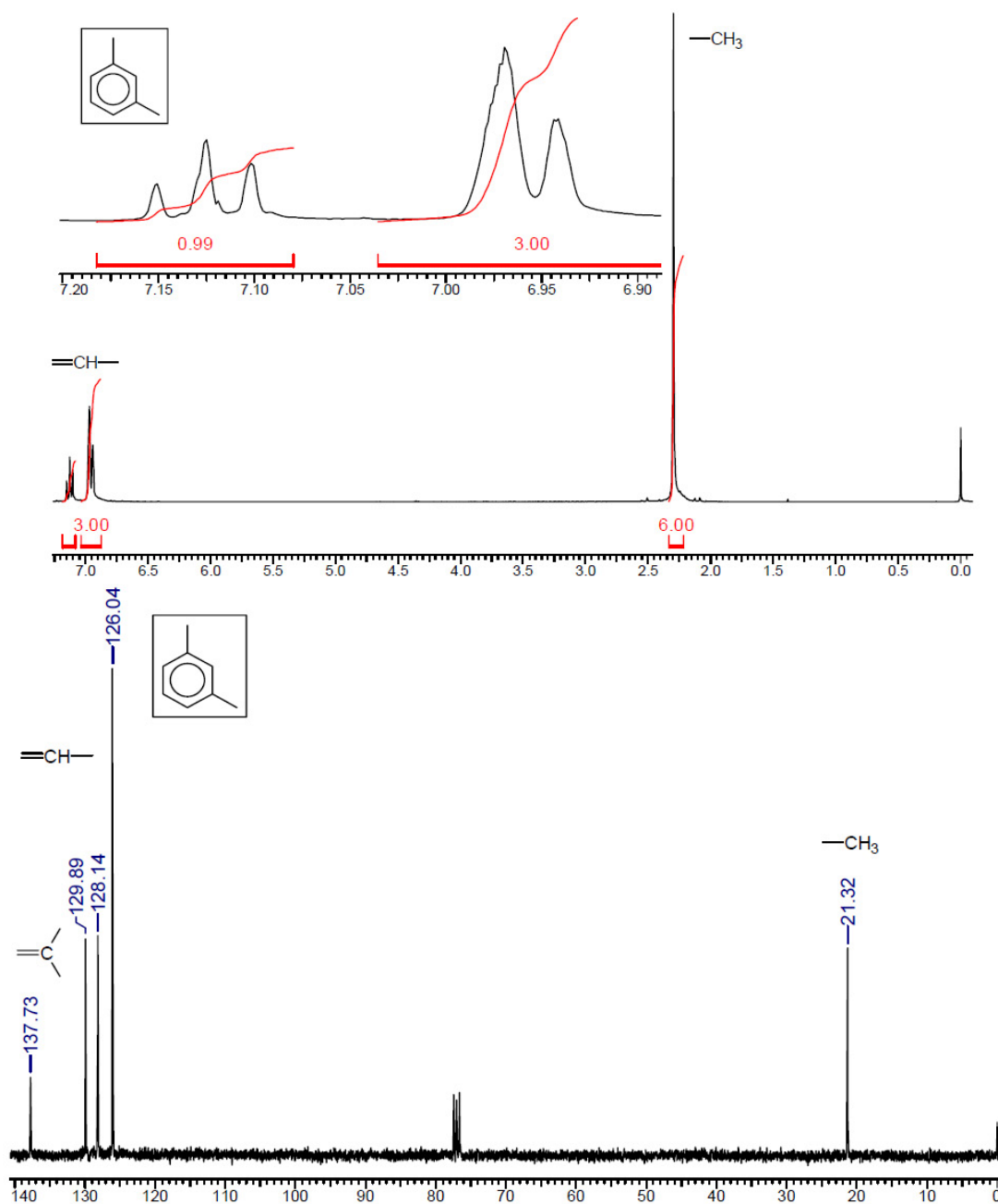
Пример 8. Соединение C_5H_8 . Степень ненасыщенности = 2 (2 $C=C$ или 1 $C=C$ цикла или 1 $C\equiv C$). В спектре 1H ЯМР наблюдается острый синглет (2H) в области винильных протонов – т.е. молекула имеет 2 эквивалентных винильных атома Н. Кроме того, наблюдается триплет при 2.6 м.д. (4H, аллильная область) и квинтет при 1.7 м.д. (2H) – система A_4M_2 – $CH_2CH_2CH_2$. Единственный возможный ответ – **циклопентен**. Спектр ^{13}C ЯМР вполне с этим согласуется (3 сигнала).



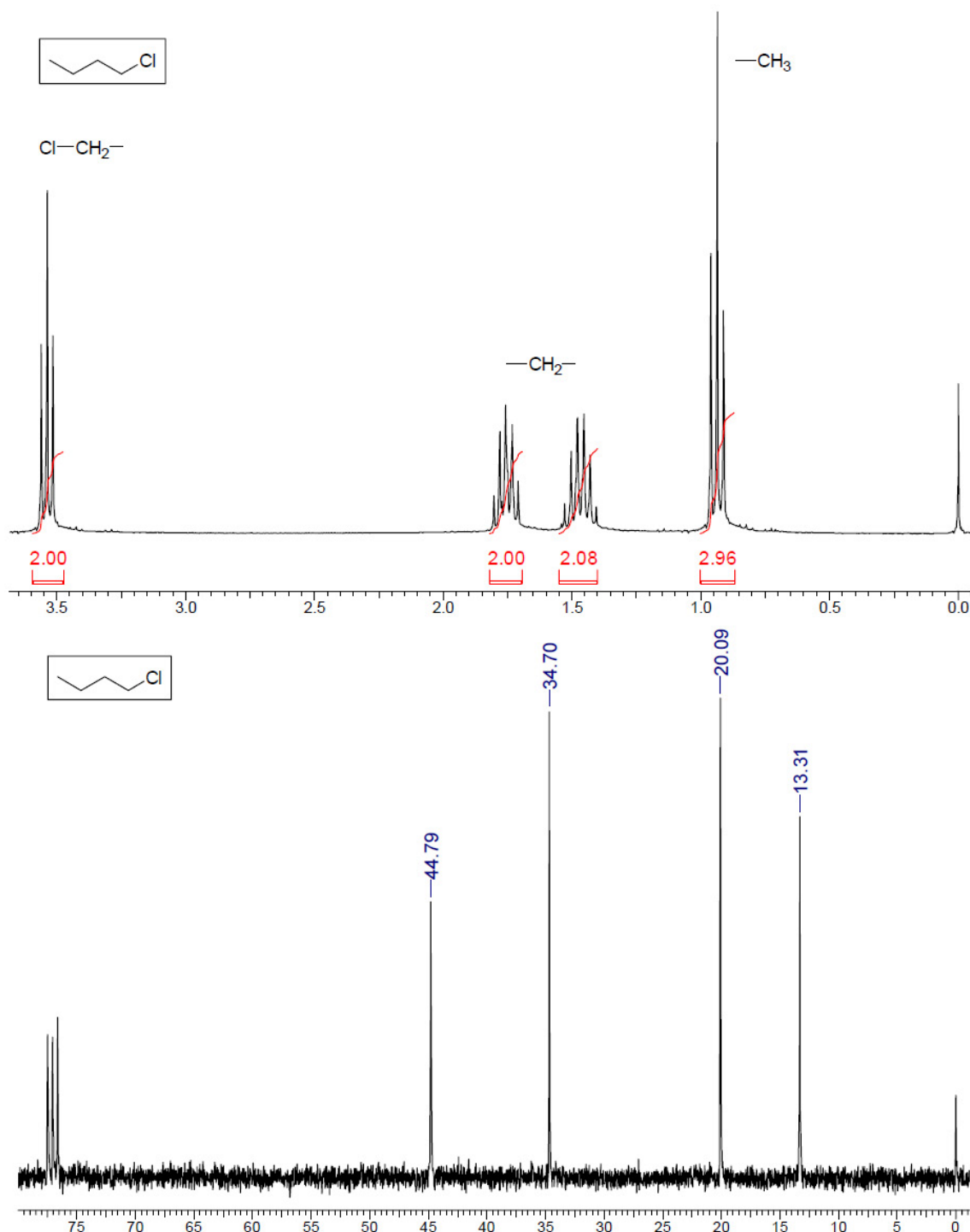
Пример 9. Рассмотрим спектр соединения $C_{10}H_{14}$. В области слабых полей наблюдаются три группы сигналов (указаны центры): 7.39 м.д. (2 основные линии, 2H), 7.29 (3 линии, 2H) и 7.16 (3 линии, 1H). Положение линий и их интегральная интенсивность позволяют интерпретировать их как сигнал группы C_6H_5 и сделать отнесение для каждой группы: первый сигнал (2H) принадлежит двум *орто*-протонам (т.к. с большой константой проявляется только ССВ с одним протоном). Вторым сигналом (2H) соответствует двум *мета*-H. Наконец, сигнал 7.16 м.д. соответствует *пара*-H (ССВ с двумя *орто*-H). Синглет при 1.3 м.д. (9H) может соответствовать только *трет*-бутильной группе. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдается малоинтенсивный сигнал при 161.0 м.д. ($>CH=$) и три сигнала $-CH=$ при 128.0, 125.4 (плохо виден) и 125.2. Сигнал при 34.6 соответствует атому $>C<$, а при 31.4 - CH_3 . Все это вполне согласуется с заключением о том, что перед нами спектр *трет*-бутилбензола.



Пример 10. Соединение C_8H_{10} . В спектре 1H ЯМР в области сигналов ароматики наблюдаются триплет (1H) и сигнал из двух линий (3H), левая из которых вдвое интенсивнее правой. Это можно интерпретировать следующим образом: перед нами - мета-дизамещенный бензол с одинаковыми заместителями, и состоящий из 3 линий сигнал принадлежит 5-Н (ССВ с 4-Н и 6-Н). В области 7.0 – 6.9 м.д. расположены сигналы последней пары протонов, а также уширенный синглет – сигнал 2-Н, наложившийся на левую компоненту дублета. Заместители – 2 метила ($\delta = 2.25$ м.д.). Т.е. соединение – *мета*-ксилол, что подтверждает спектр ^{13}C ЯМР (1 сигнал при 137.7 м.д. ($>CH=$) и 3 сигнала $-CH=$ при 129.9, 128.1 и 126.0, а также сигнал CH_3 при 12.3 м.д.

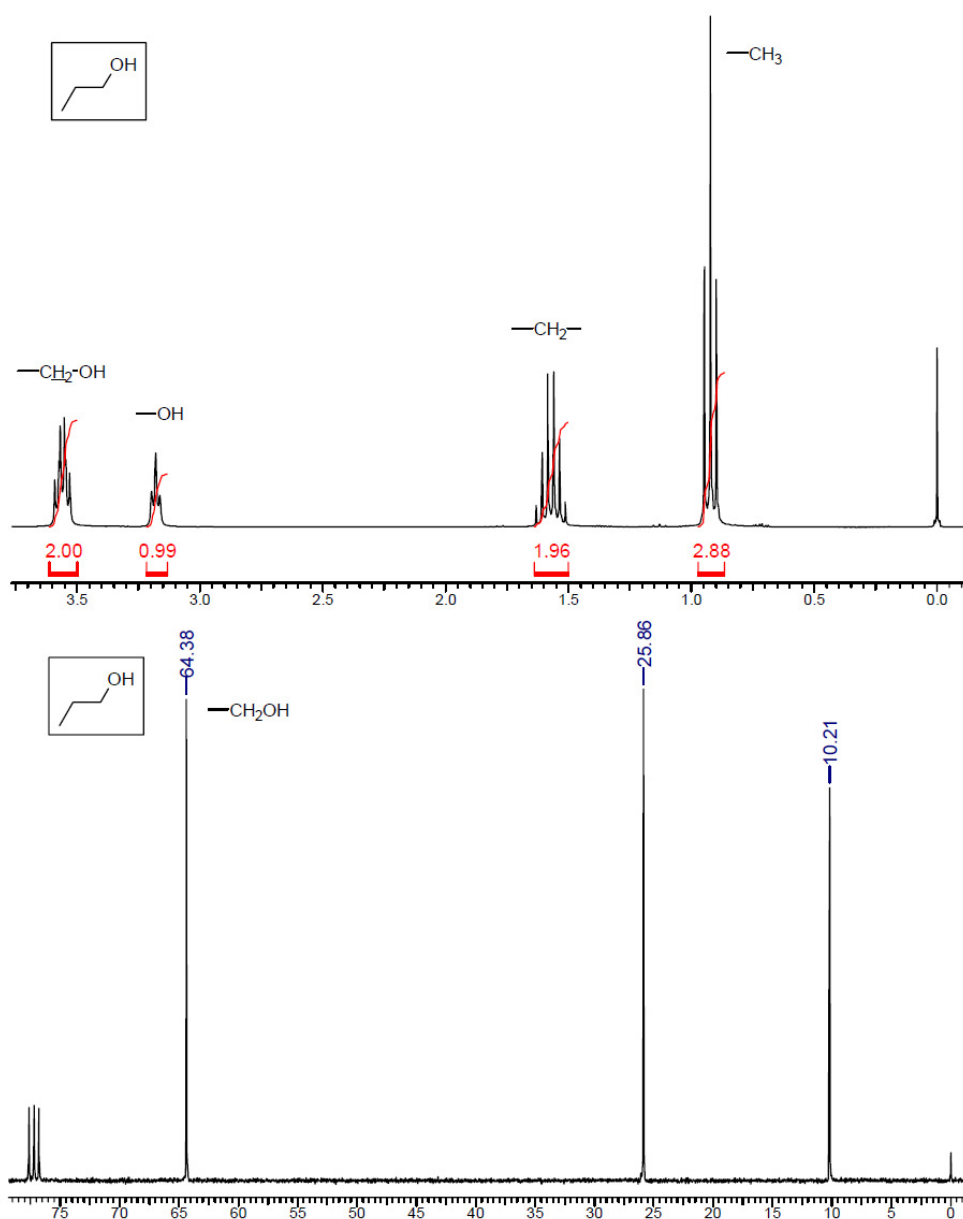


Пример 11. Соединение C_4H_9Cl . В спектре 1H ЯМР наблюдаются сигналы при 3.55 м.д. (триплет, 2H) 1.75 (мультиплет, 2H), 1.45 (мультиплет, 2H) и 0.92 (триплет, 3H). Это сигналы н-бутильной группы, т.е. соединение **1-хлорбутан**, и в слабом поле – сигнал CH_2 – группы, связанной с атомом Cl. Вывод о структуре подтверждает и спектр ^{13}C ЯМР (4 сигнала).

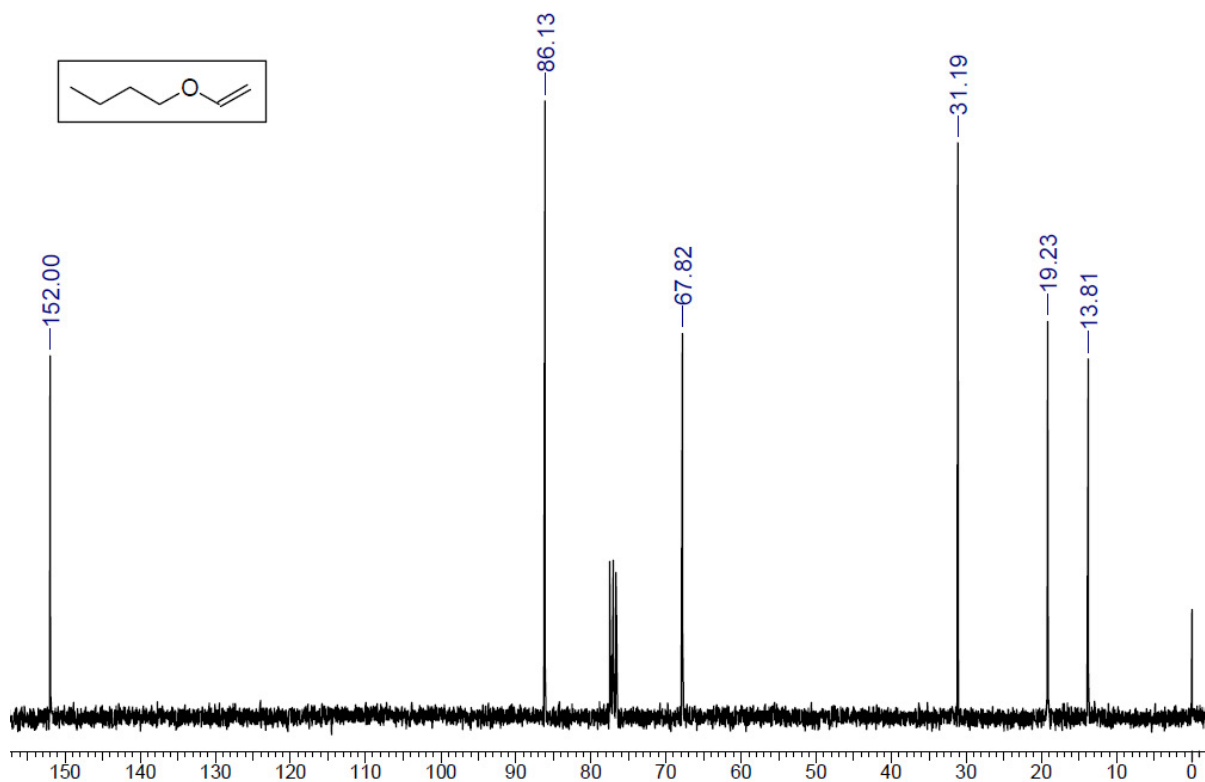
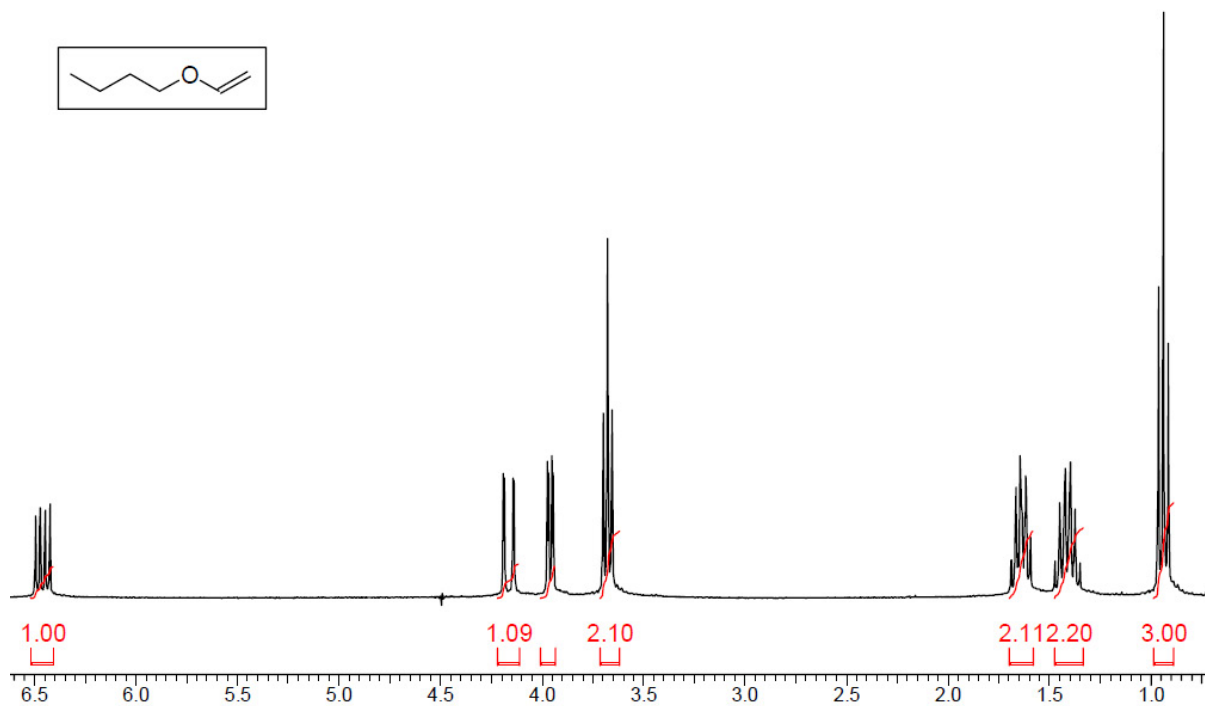


При анализе спектров ^1H ЯМР спиртов и простых эфиров необходимо обратить внимание на область δ 3 - 4 м.д. В ней расположены сигналы протонов, связанных с атомом углерода, соединенным с кислородным атомом. Кроме того, не стоит игнорировать и сигнал собственно $-\text{OH}$ -группы спиртов, наблюдаемый в области δ 2.5 – 3.5 м.д. (в CDCl_3). В спектрах ^{13}C ЯМР сигналы $\text{C}-\text{O}$ - расположены в области 50 – 70 м.д.

Пример 12. В приведенном ниже ^1H ЯМР спектре $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ наблюдаются следующие сигналы: при 3.55 м.д. (мультиплет, 2H) – очевидно, сигнал CH_2 – группы, связанной с атомом O; 3.4 м.д. (триплет, 1H) – сигнал $-\text{OH}$ - группы, т.е. перед нами спирт; 1.55 м.д. (мультиплет, 2H) - CH_2 – группа и 0.90 м.д. (триплет, 3H) – метильная группа рядом с CH_2 . Т. е. спектр соответствует **пропанолу-1**. В спектре ^{13}C ЯМР 3 сигнала.

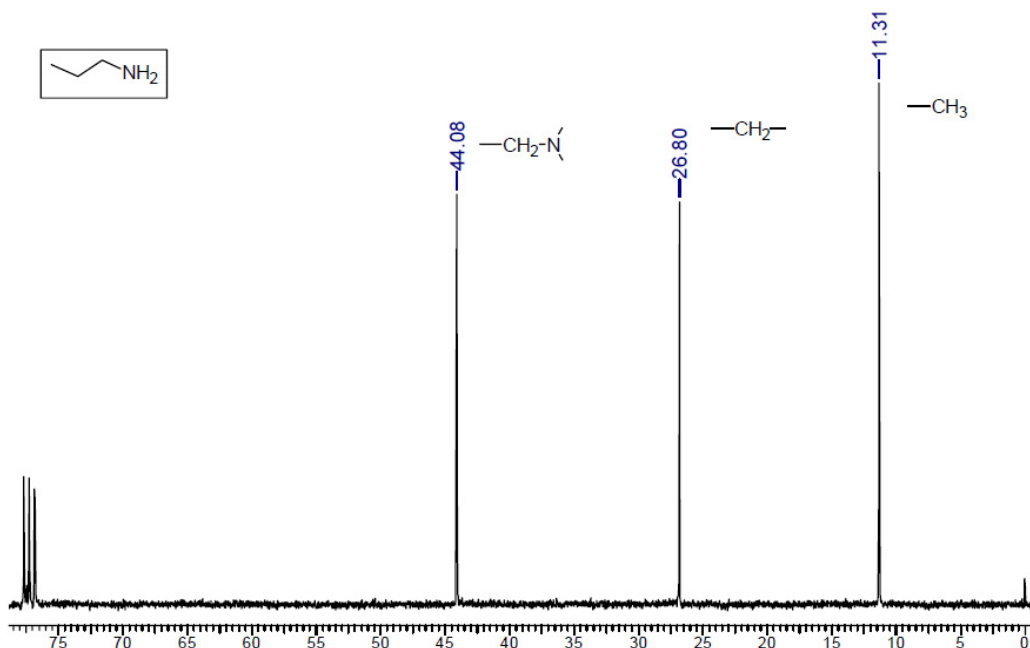
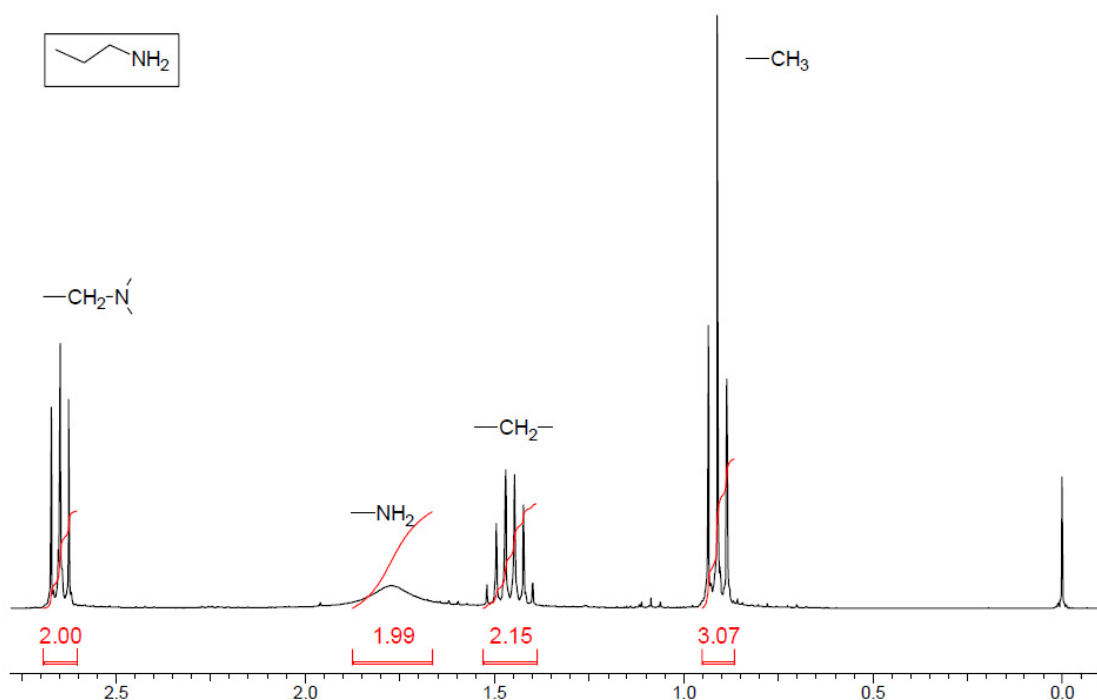


Пример 13. В спектре ^1H ЯМР соединения $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ мы наблюдаем характерные сигналы АХУ – системы винильной группы, а также с очевидностью связанные между собой сигналы CH_2 и CH_3 – групп. Сигнала OH – группы нет. Перед нами спектр **бутилвинилового эфира**. ^{13}C ЯМР спектр вполне соответствует этой формуле.

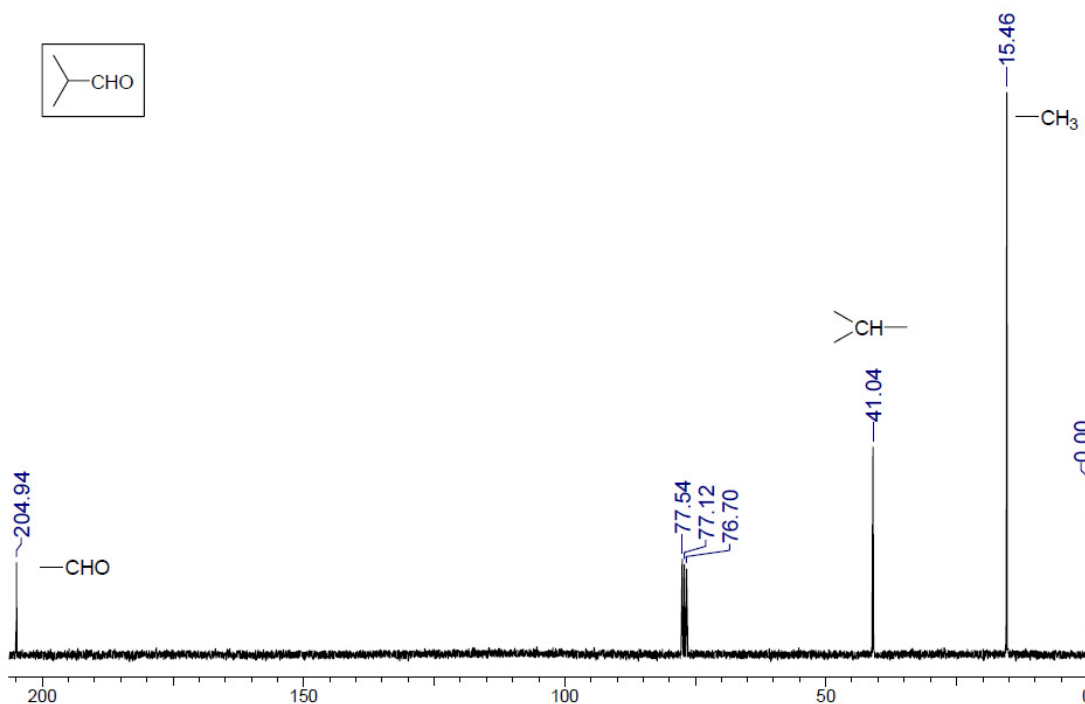
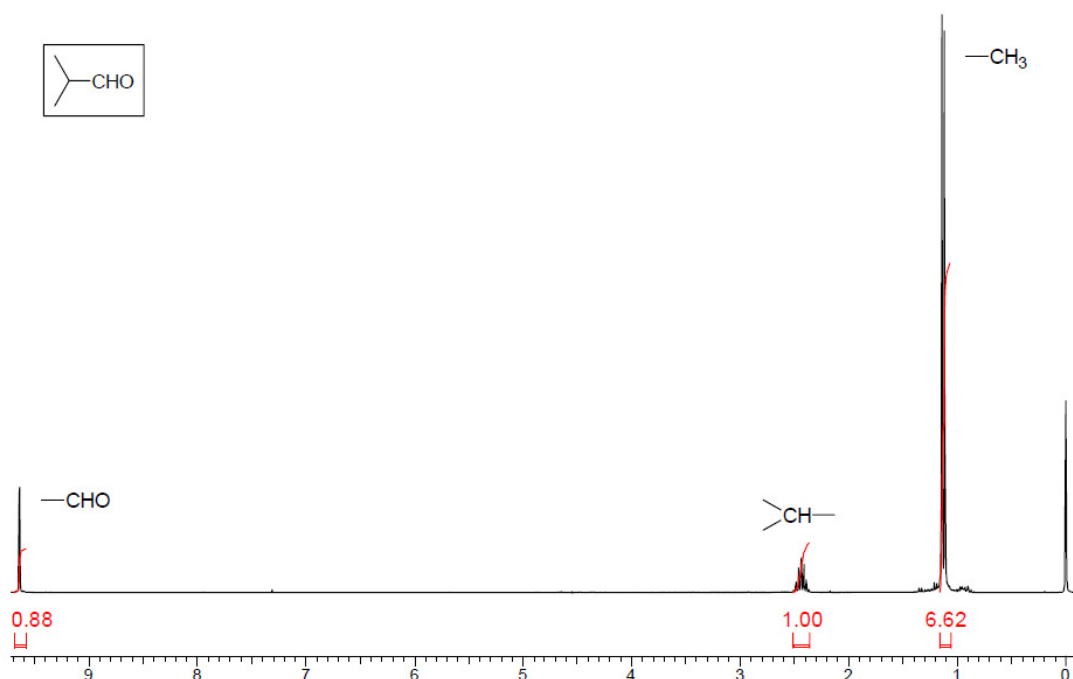


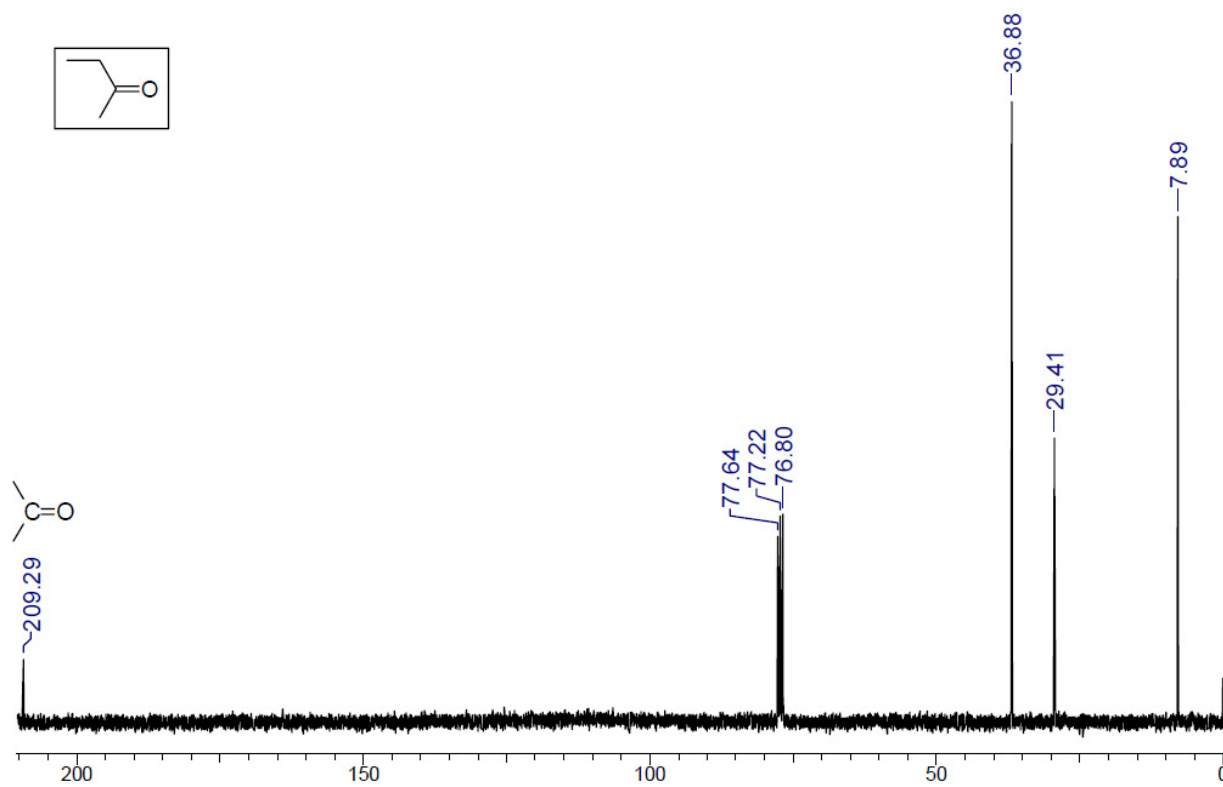
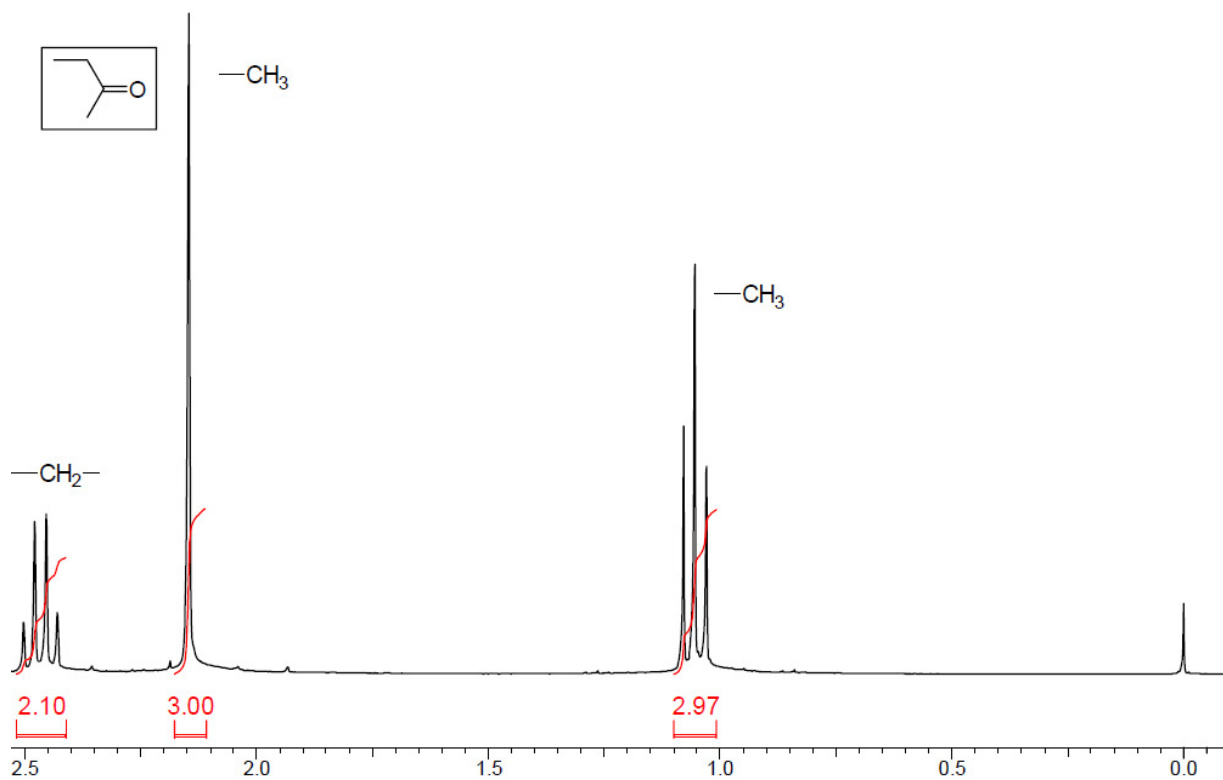
Сигналы протонов аминогруппы в спектрах ^1H ЯМР наблюдаются в очень широком интервале δ . Сигналы протонов CH-N расположены при δ 2.5 – 3.5 м.д. В спектрах ^{13}C ЯМР сигналы C-N наблюдаются в широком интервале 35 – 55 м.д.

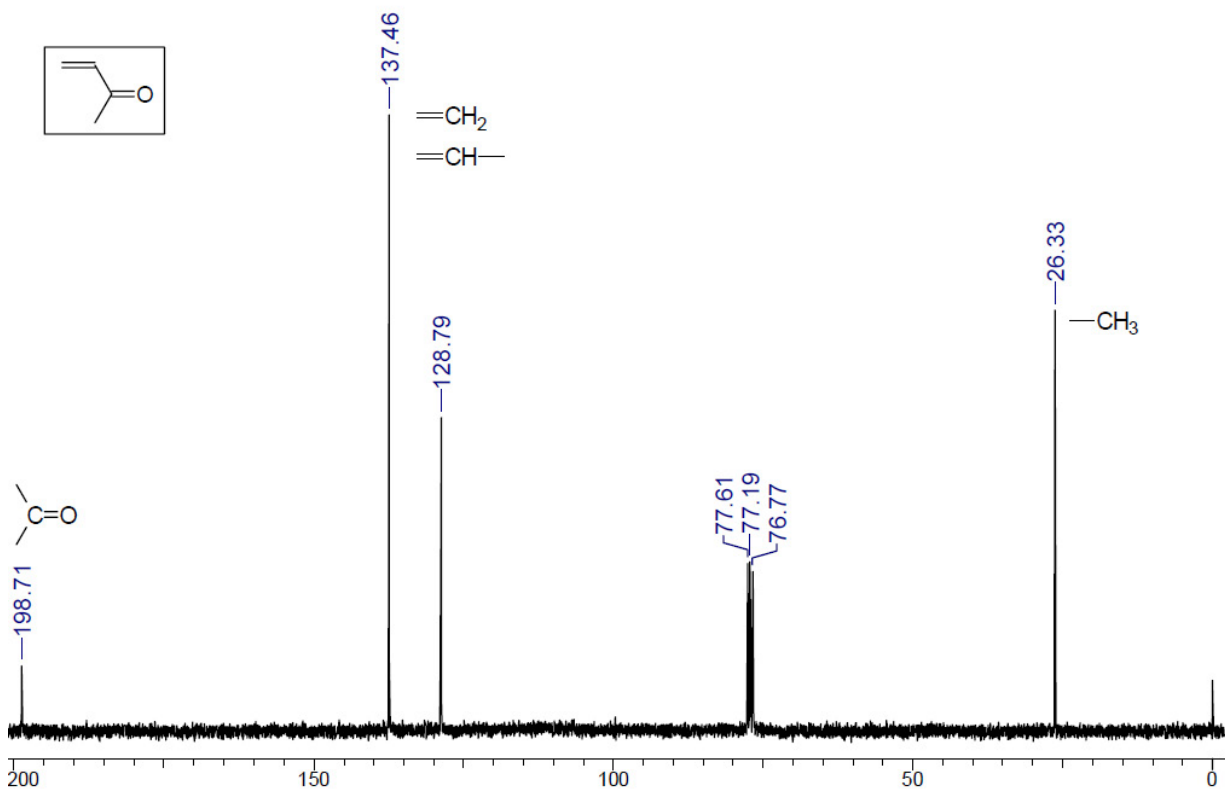
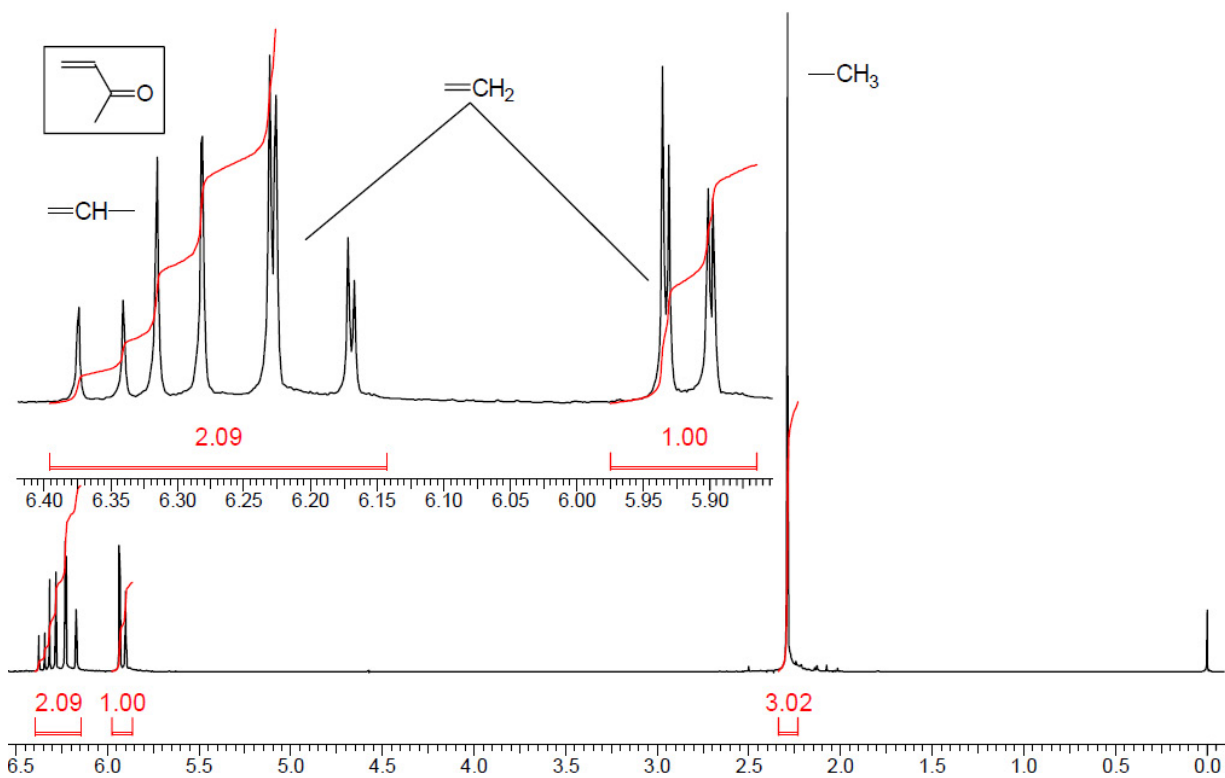
Пример 14. В приведенном ниже ^1H ЯМР спектре $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ видны сигналы, характерные для пропильной группы (триплет, 2H; мультиплет, 2H и триплет, 3H). Кроме них, в области 1.8 – 1.2 м.д. наблюдается широкий сигнал (2H), который может принадлежать только аминогруппе (уширение объясняется протеканием обменных процессов). В спектре ^{13}C ЯМР 3 сигнала.



В спектрах ^1H ЯМР альдегидов имеется весьма характерный сигнал – собственно протона $-\text{CHO}$, расположенный в области слабых полей (как правило, при 9.5 – 10 м.д.). Обычно этот сигнал представляет собой синглет (исключения – сопряженные ненасыщенные альдегиды). В ^1H ЯМР спектрах альдегидов и кетонов сигналы протонов в α - положении к карбонильной группе обычно расположены при 2.1 – 2.4 м.д. В спектрах ^{13}C ЯМР характерными являются, безусловно, интенсивные сигналы $-\text{CHO}$ (альдегиды) и малоинтенсивные сигналы $>\text{C}=\text{O}$ (кетоны) при 190 – 220 м.д. Ниже приведены спектры некоторых алифатических карбонильных соединений.



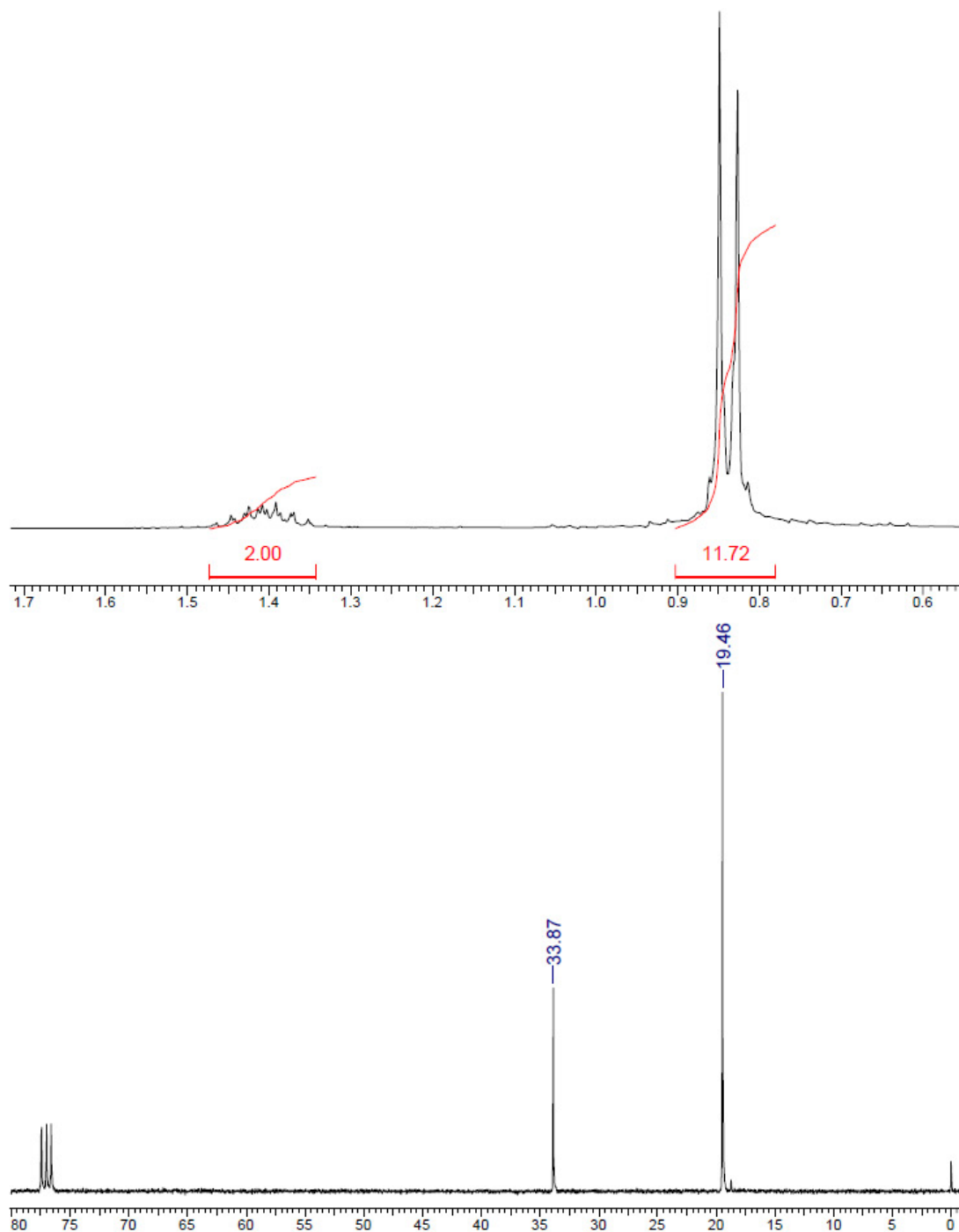




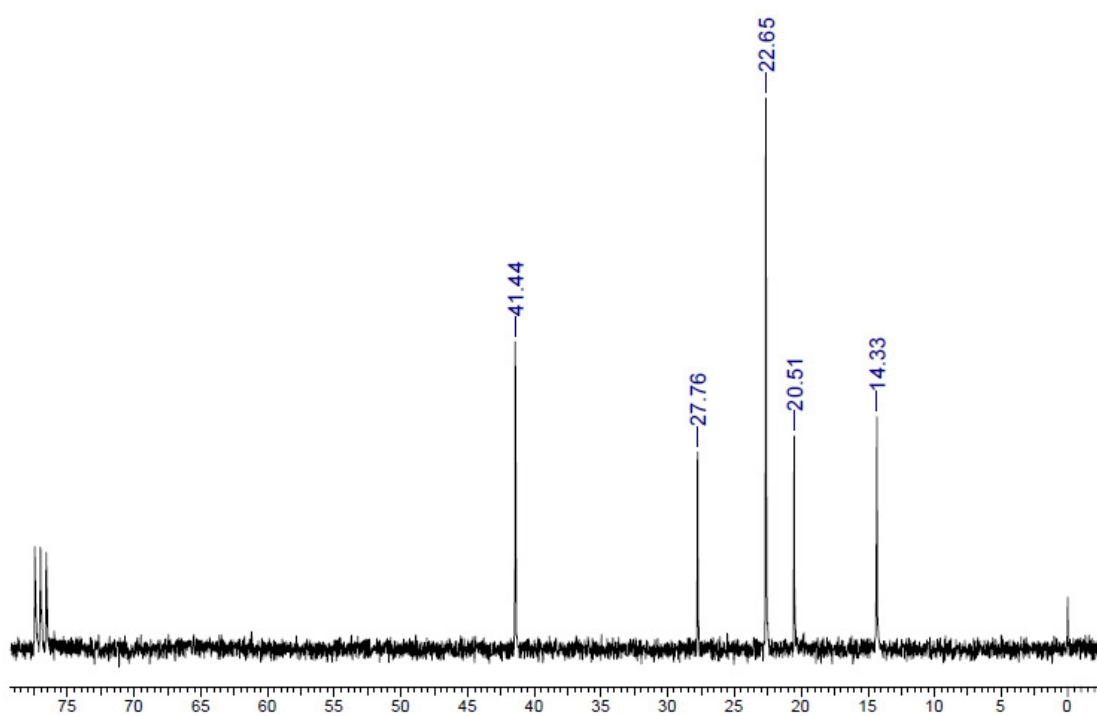
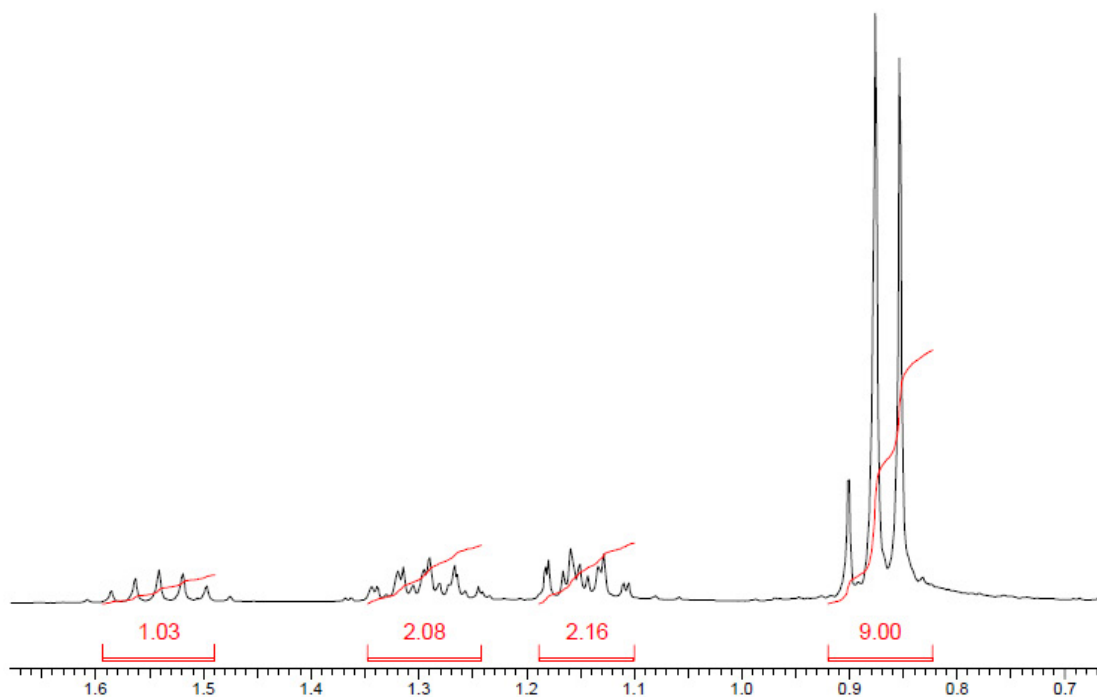
ЗАДАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО ЯМР - СПЕКТРОСКОПИИ

Задача 1

Соединение C_6H_{14} имеет спектры, приведенные ниже. Установите его структуру.



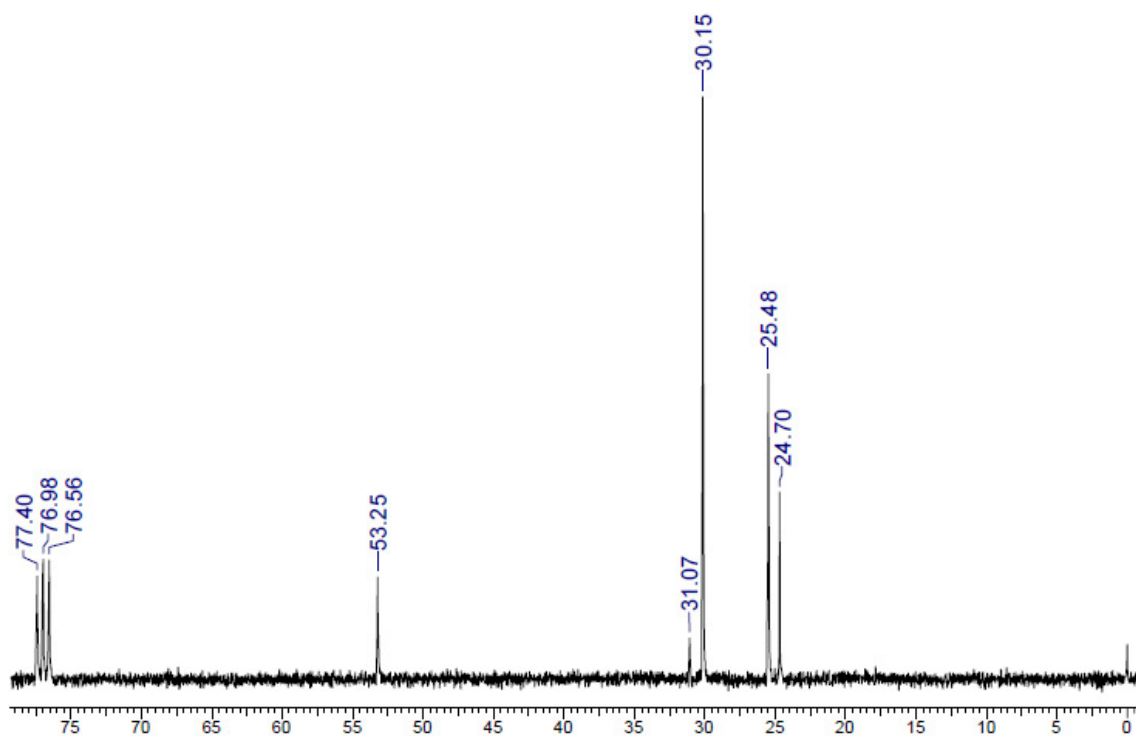
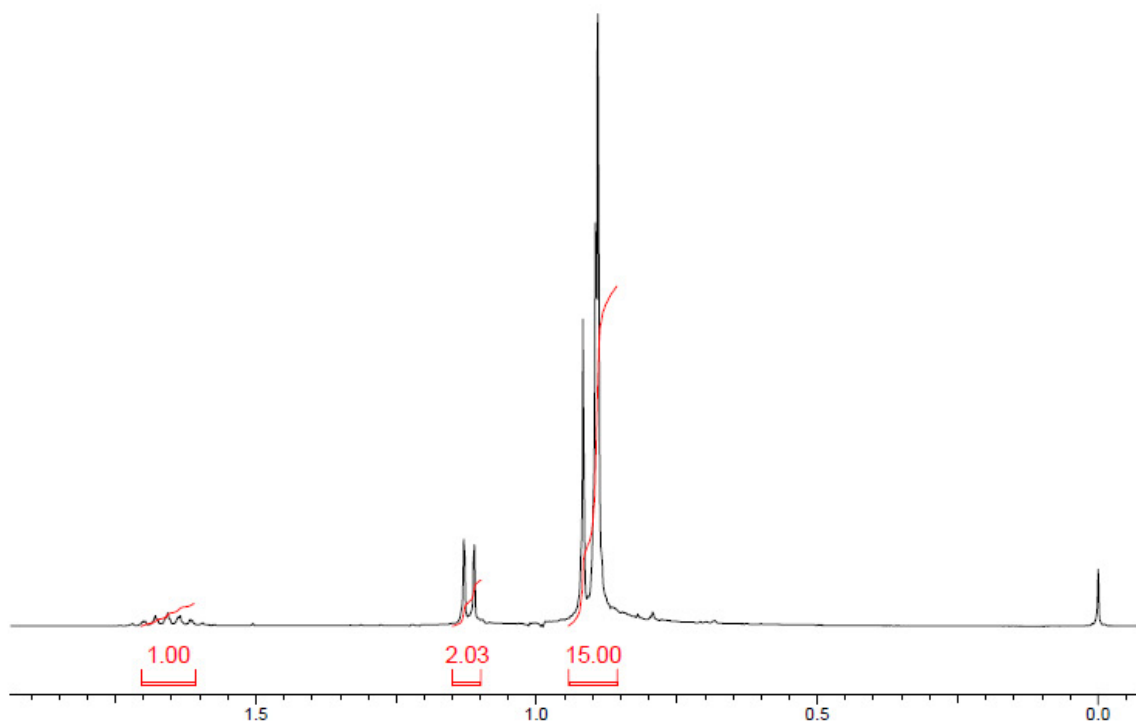
Ниже приведены спектры изомерного углеводорода. Какова его структура?



Задача 2

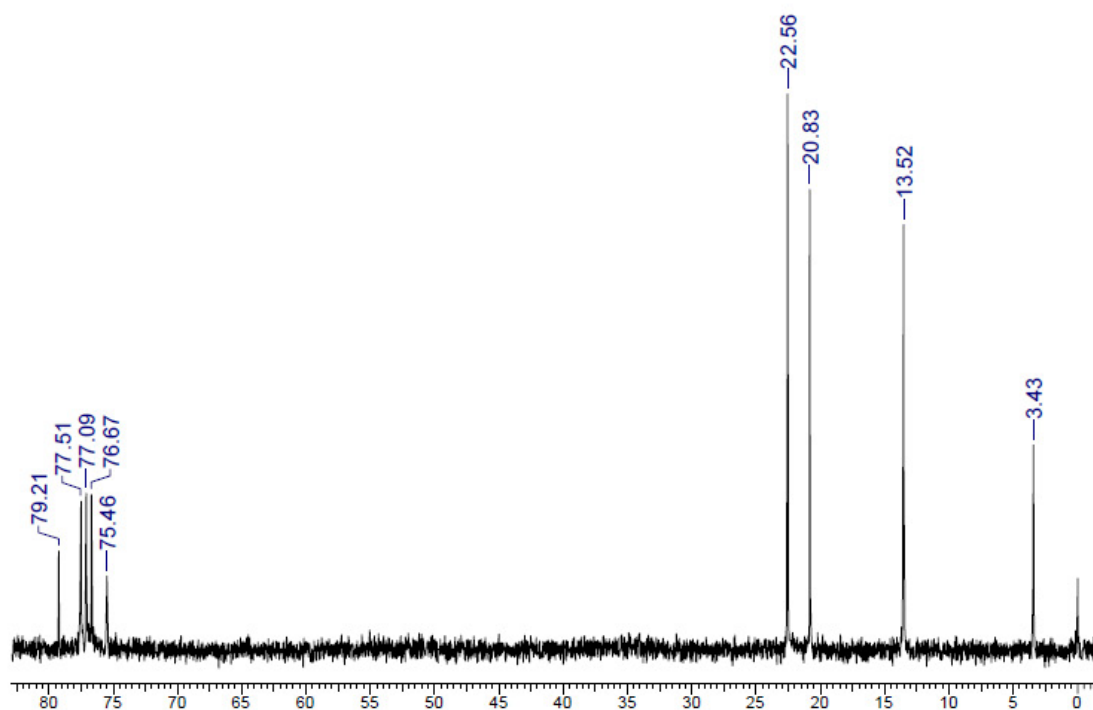
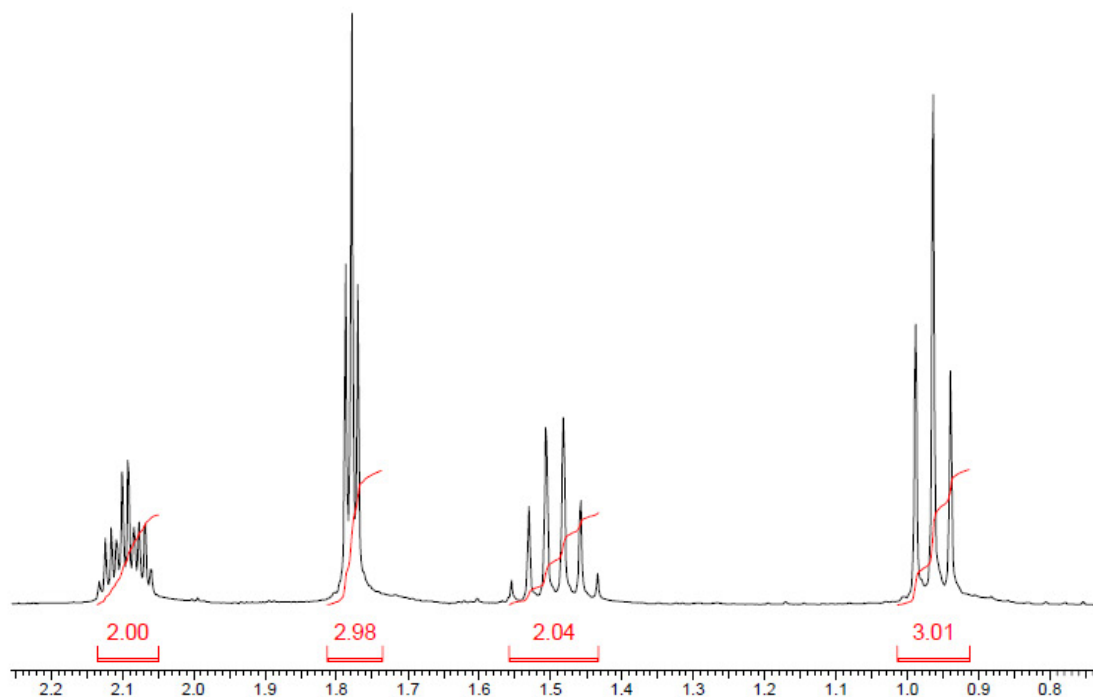
Кисотно катализируемая имеризация изобутилена с последующим гидрированием приводит к углеводороду состава C_8H_{18} , спектры которого приведены ниже.

Интерпретируйте эти спектры.



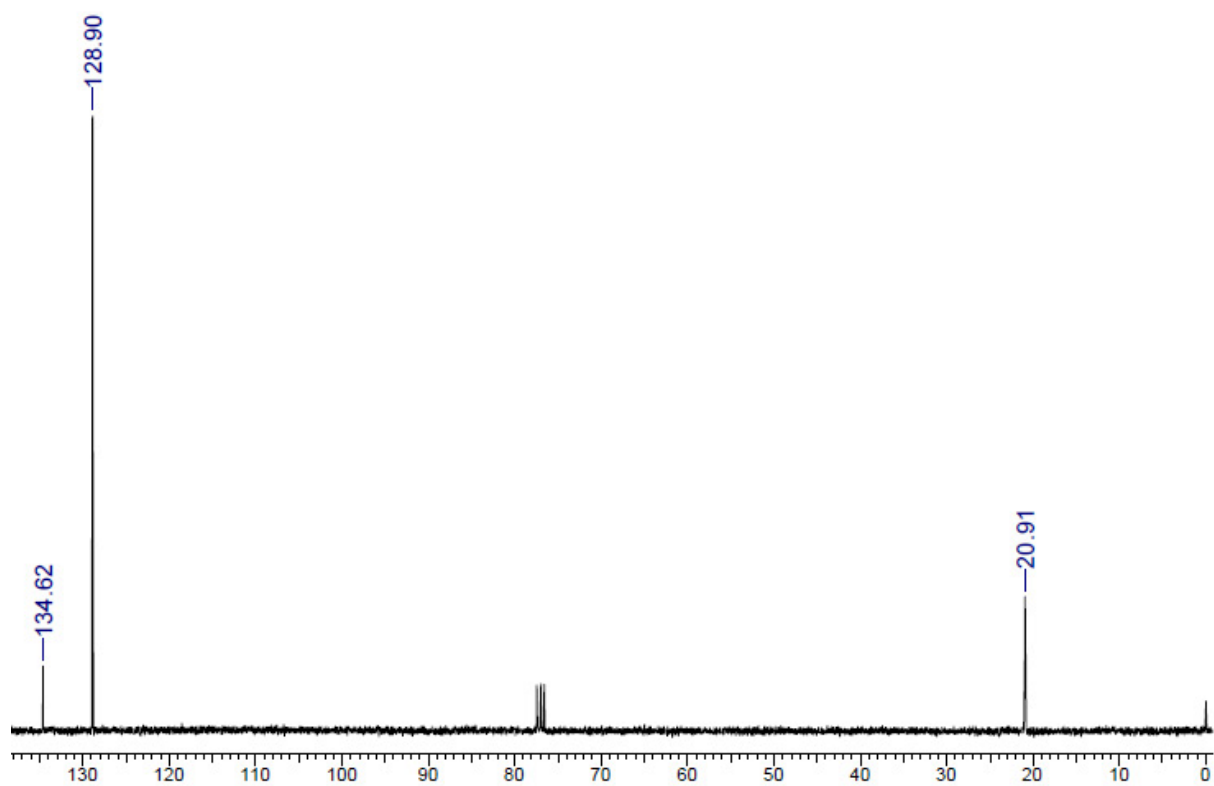
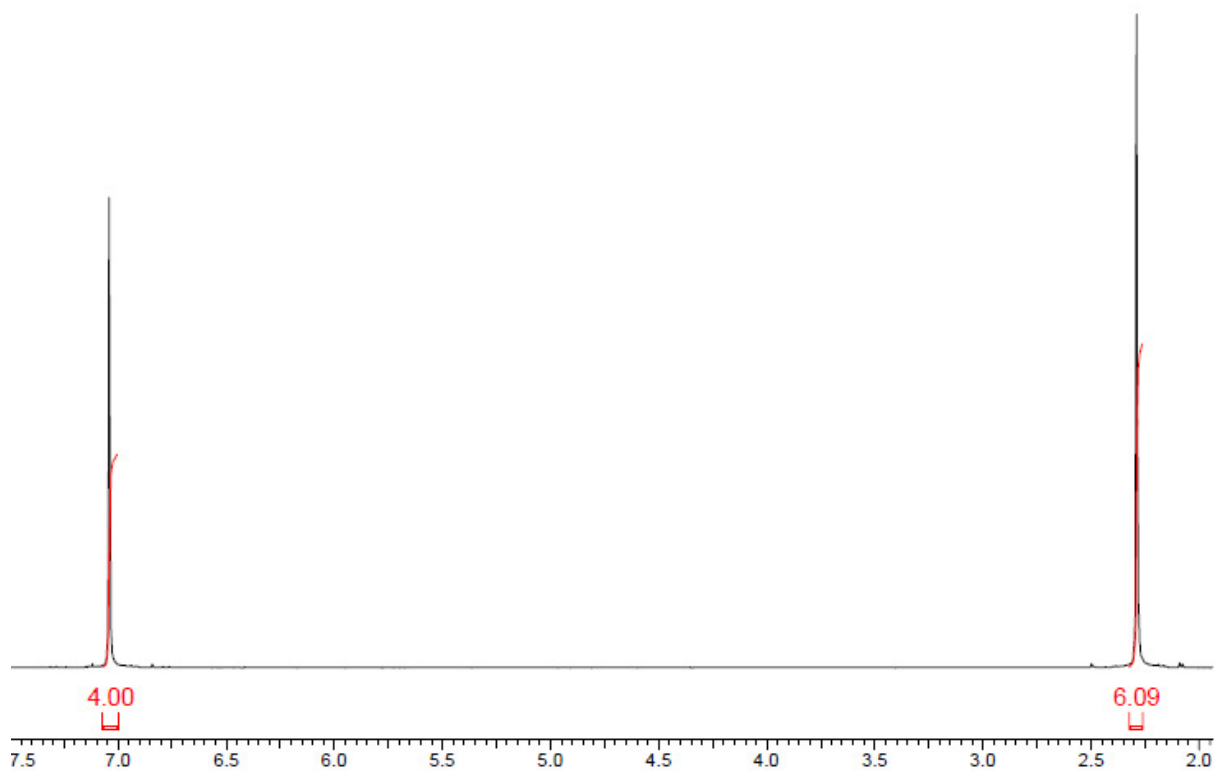
Задача 3

Соединение C_6H_{10} имеет спектры, приведенные ниже. Определите структуру этого соединения, проведите отнесение сигналов в спектрах и объясните форму сигналов в спектре 1H ЯМР.

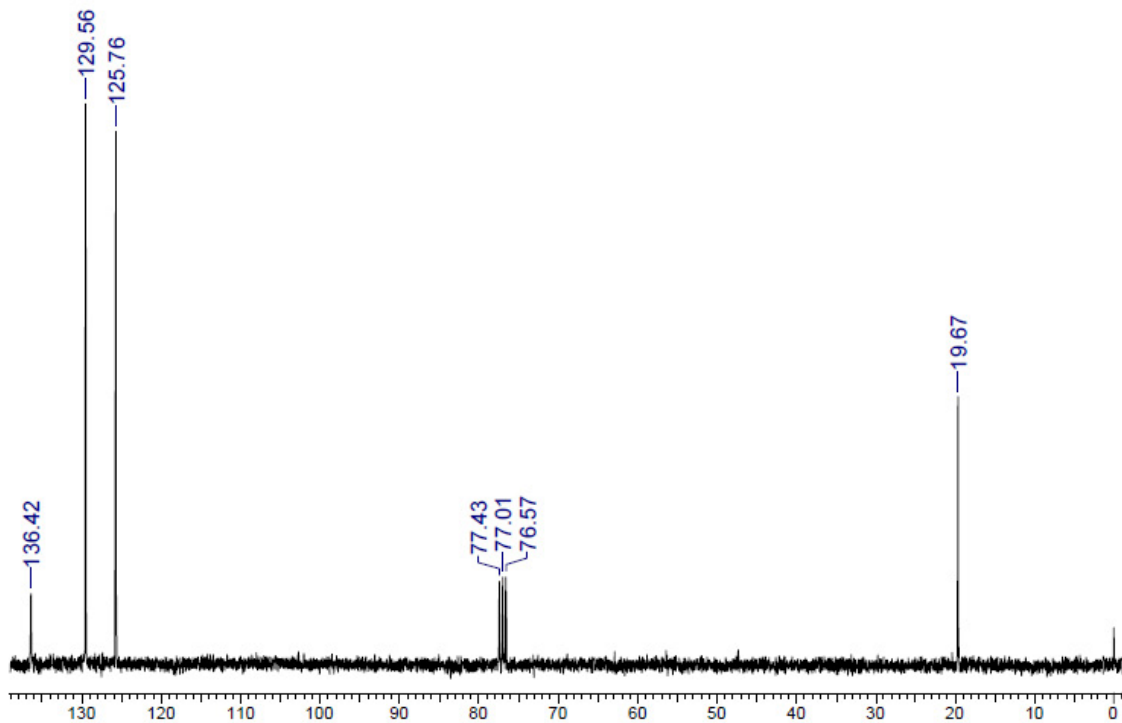
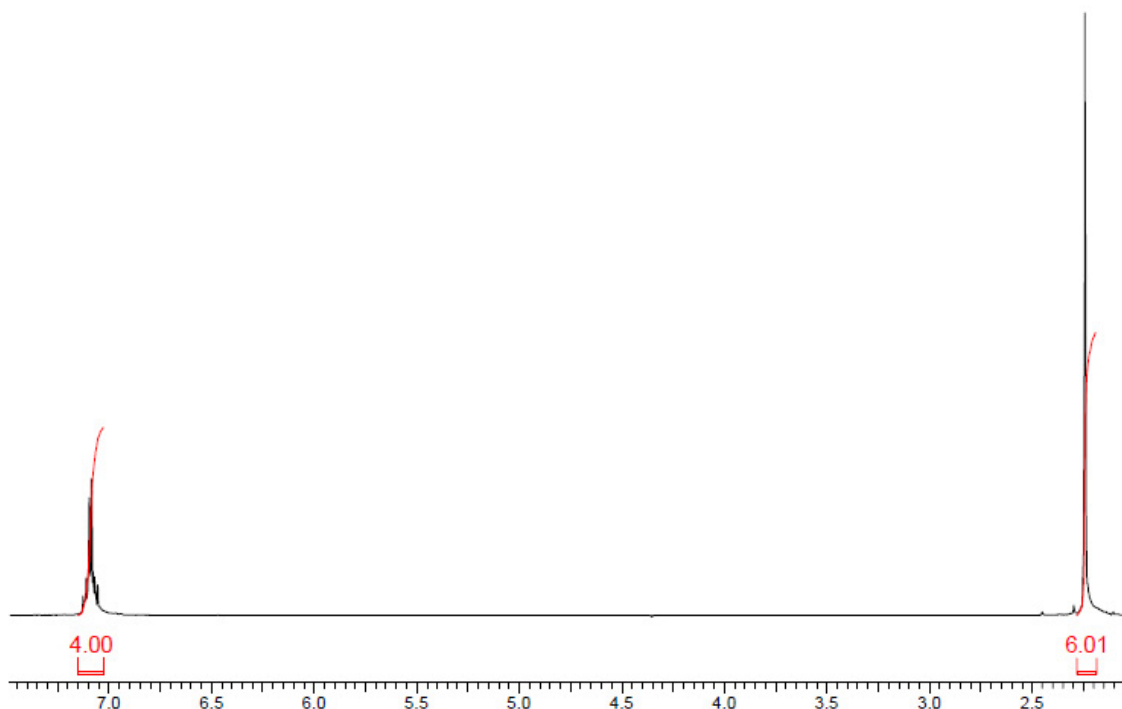


Задача 4

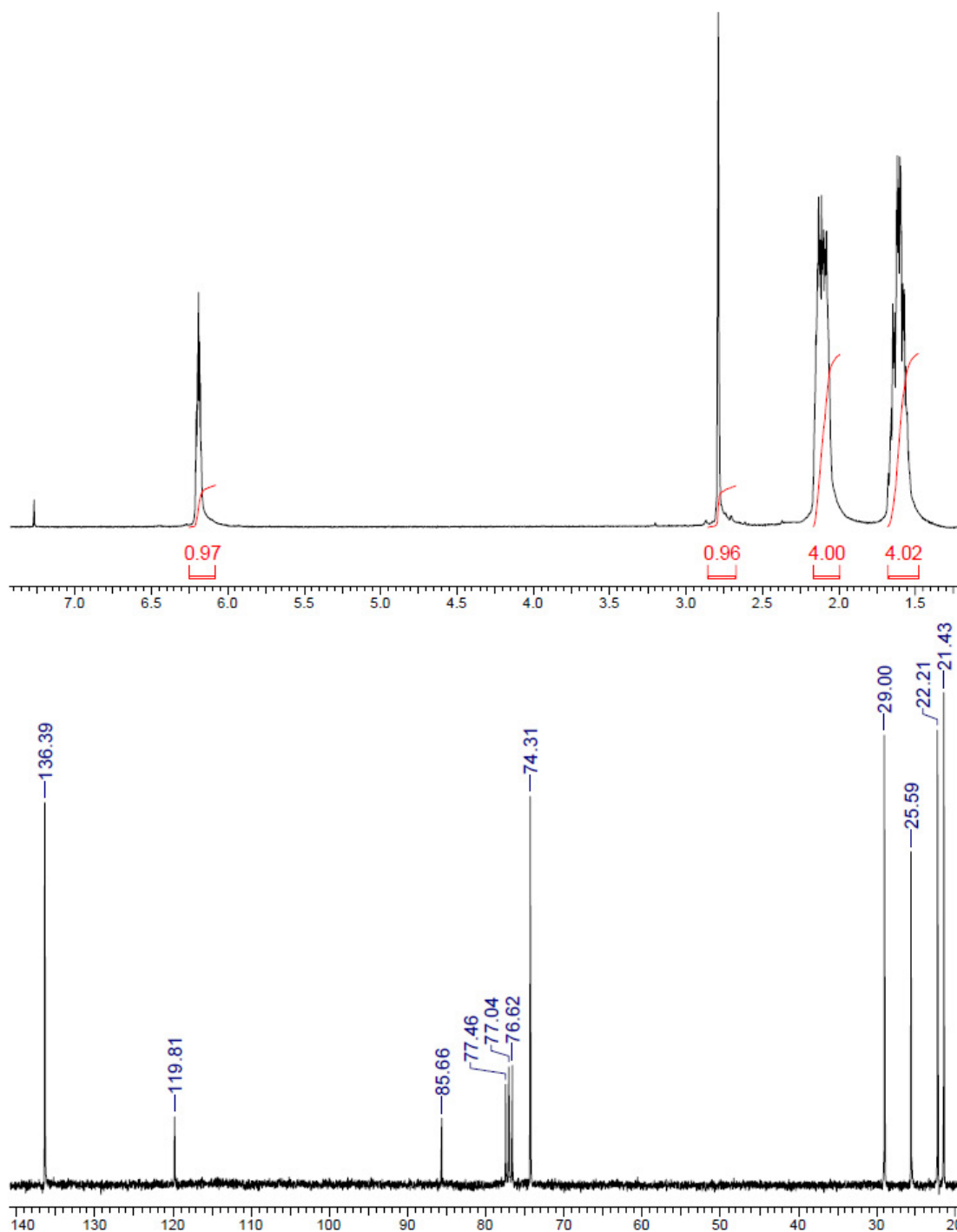
Соединение **A** состава C_8H_{10} имеет спектры ЯМР, изображенные ниже.



Изомерное ему соединение **Б** имеет близкие физические свойства, не реагирует с бромной водой. Его спектр:



Изомер **B**, легко взаимодействующий с бромной водой, имеет более сложные спектры.

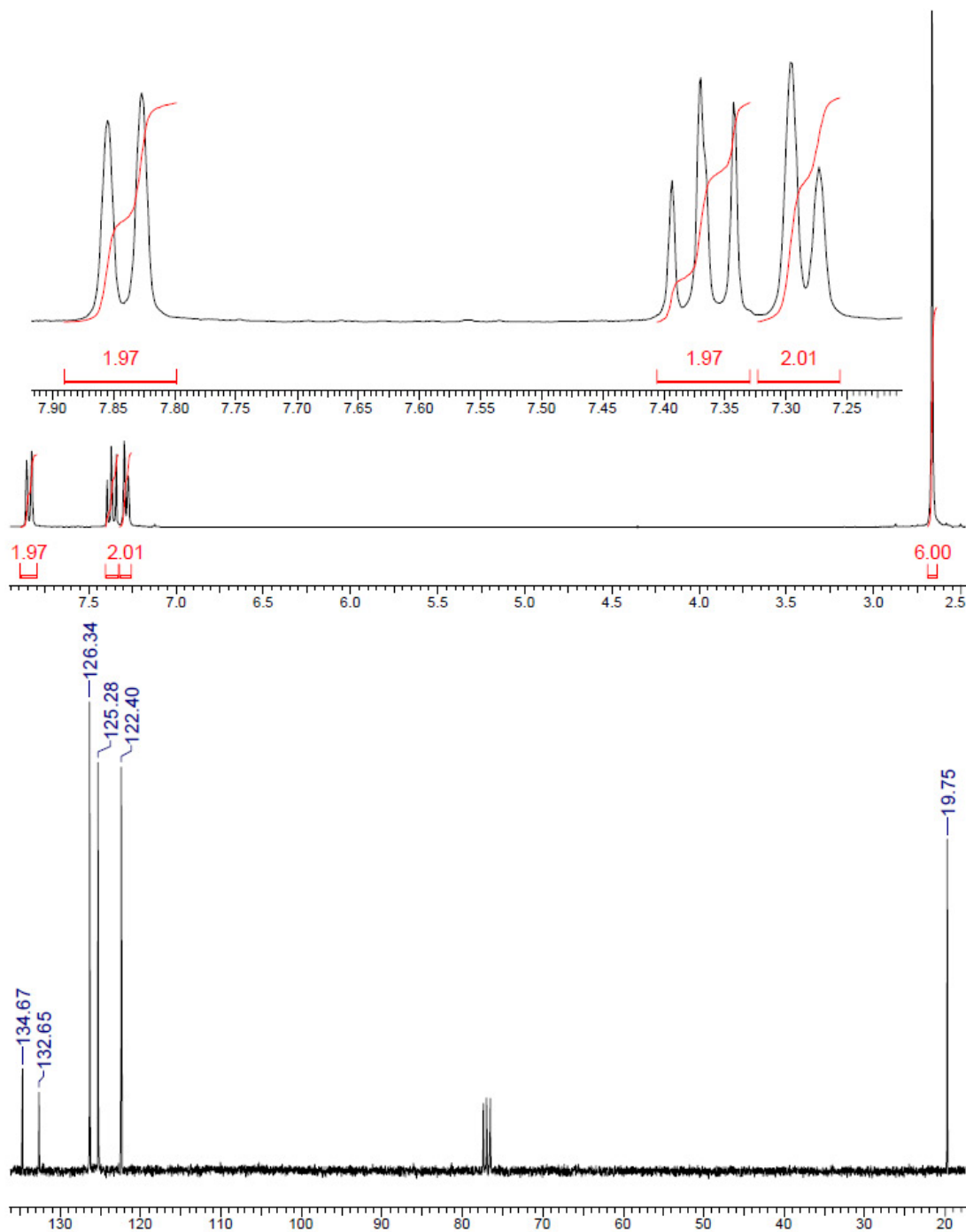


Установите структурные формулы соединений **A-B**.

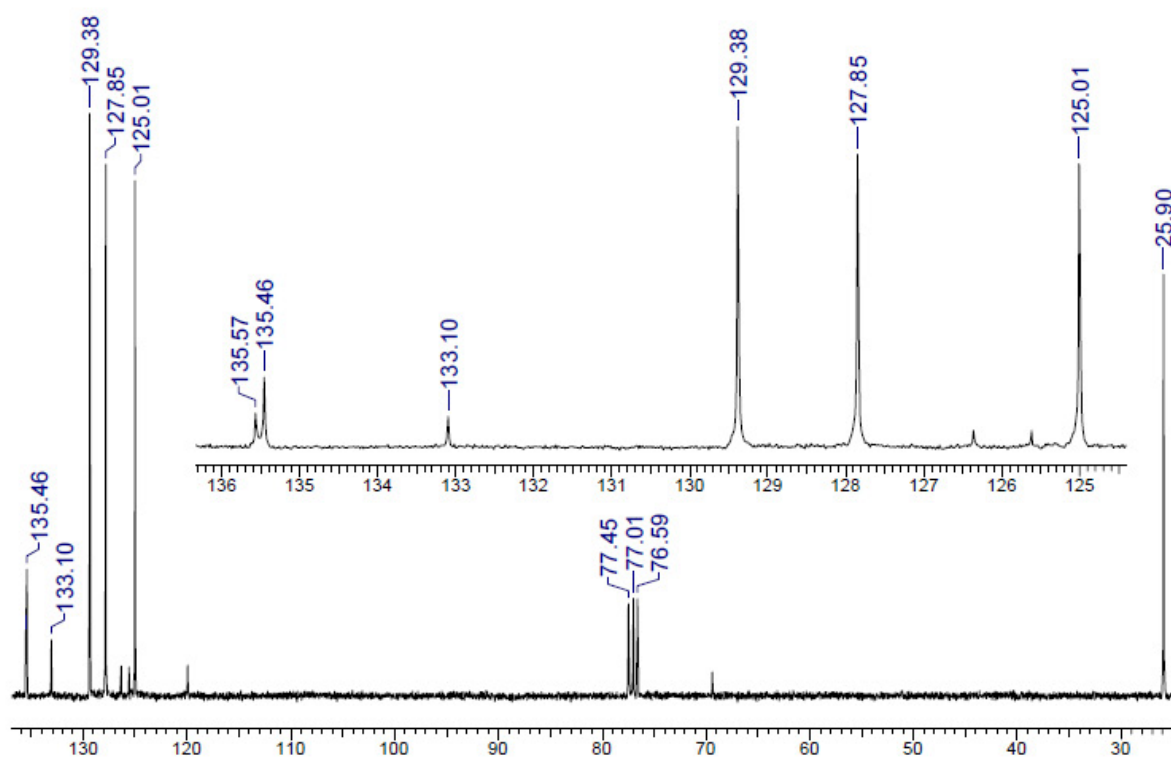
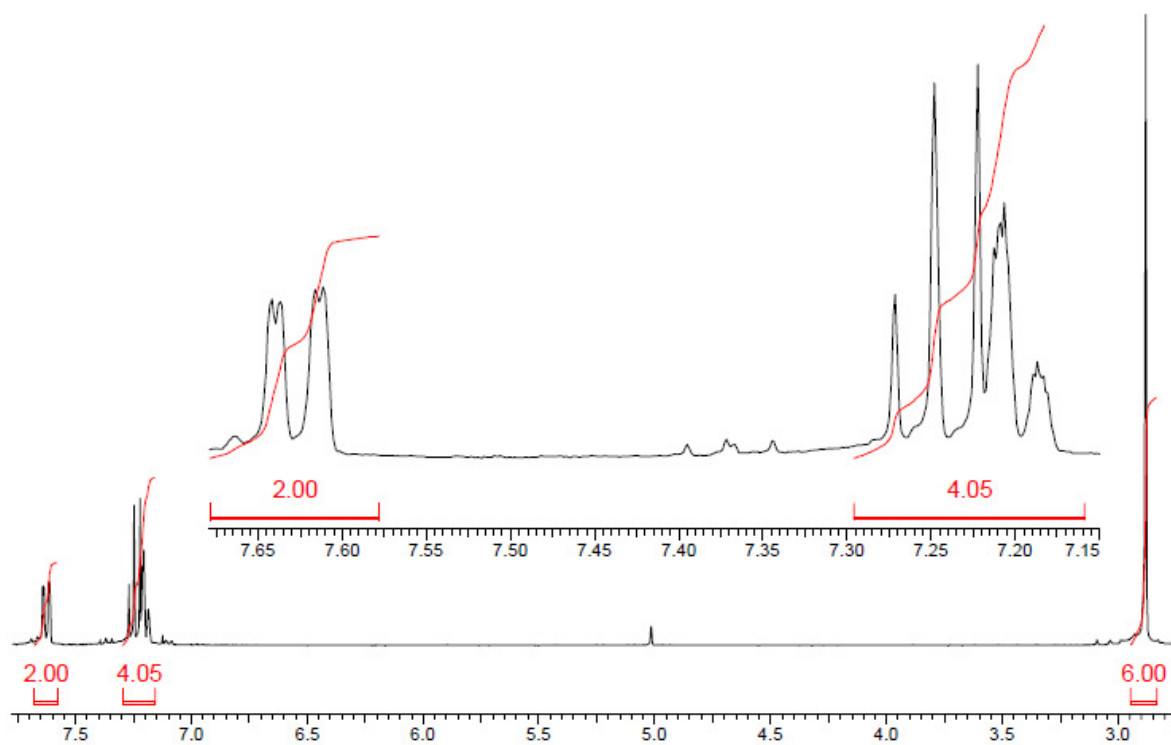
Задача 5

Изомерные диметилнафталины **A** и **B** имеют спектры, приведенные ниже. Каково их наиболее вероятное строение?

Соединение **A**:



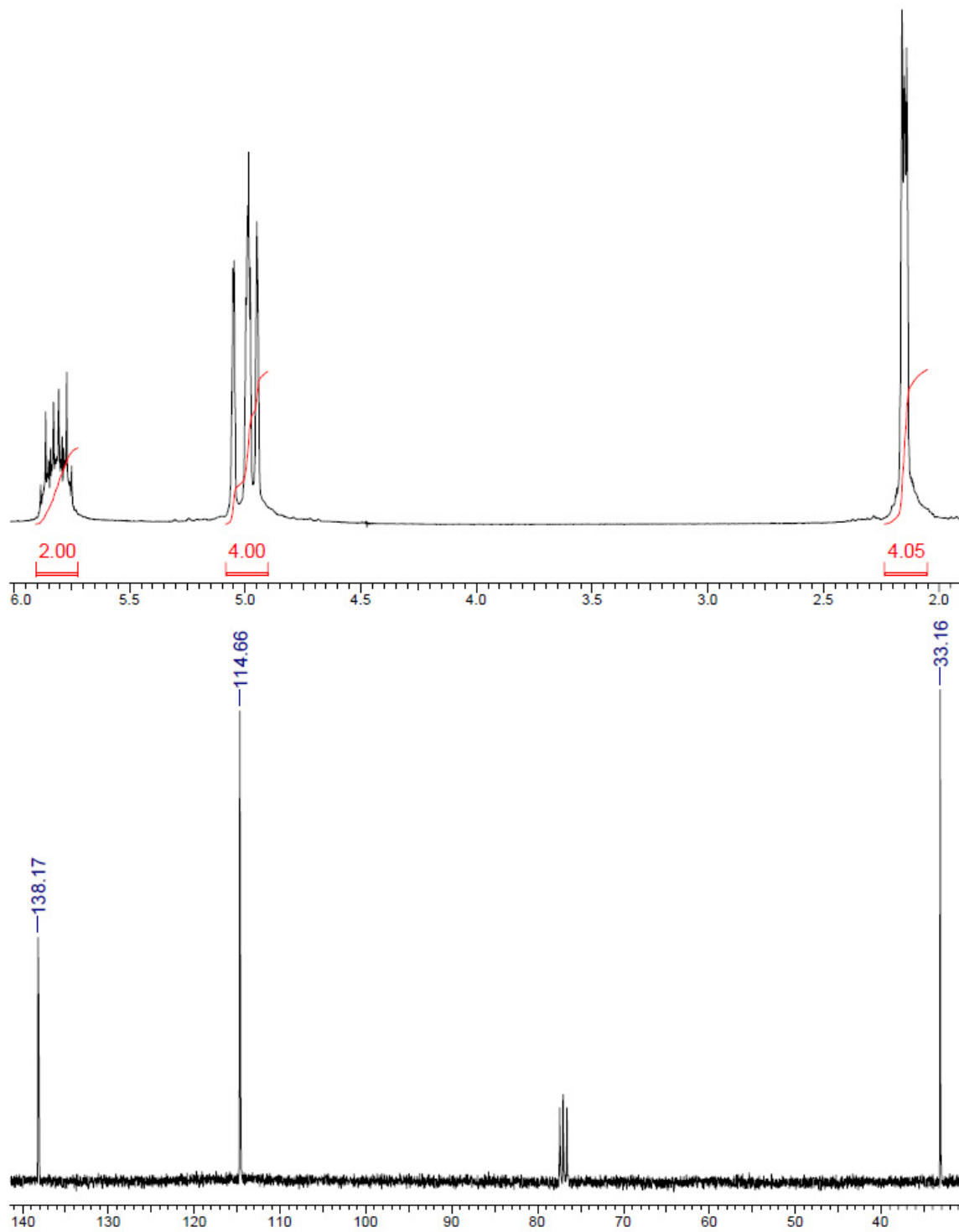
Соединение Б:



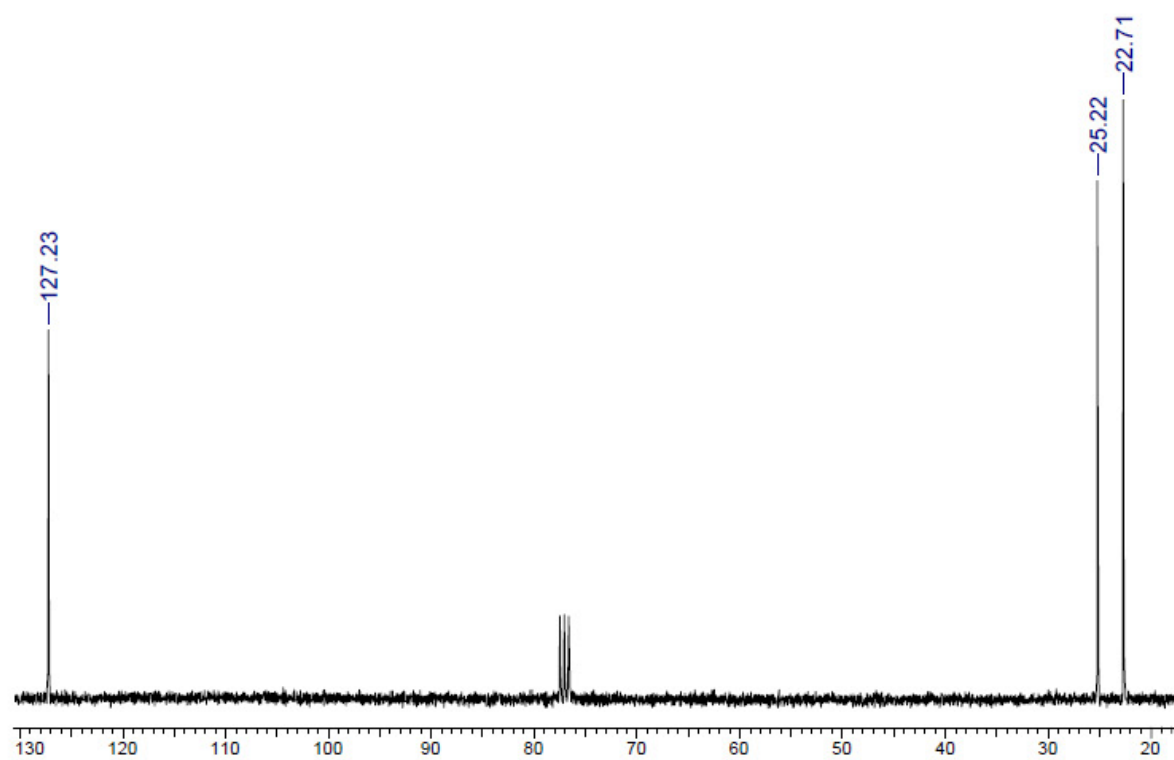
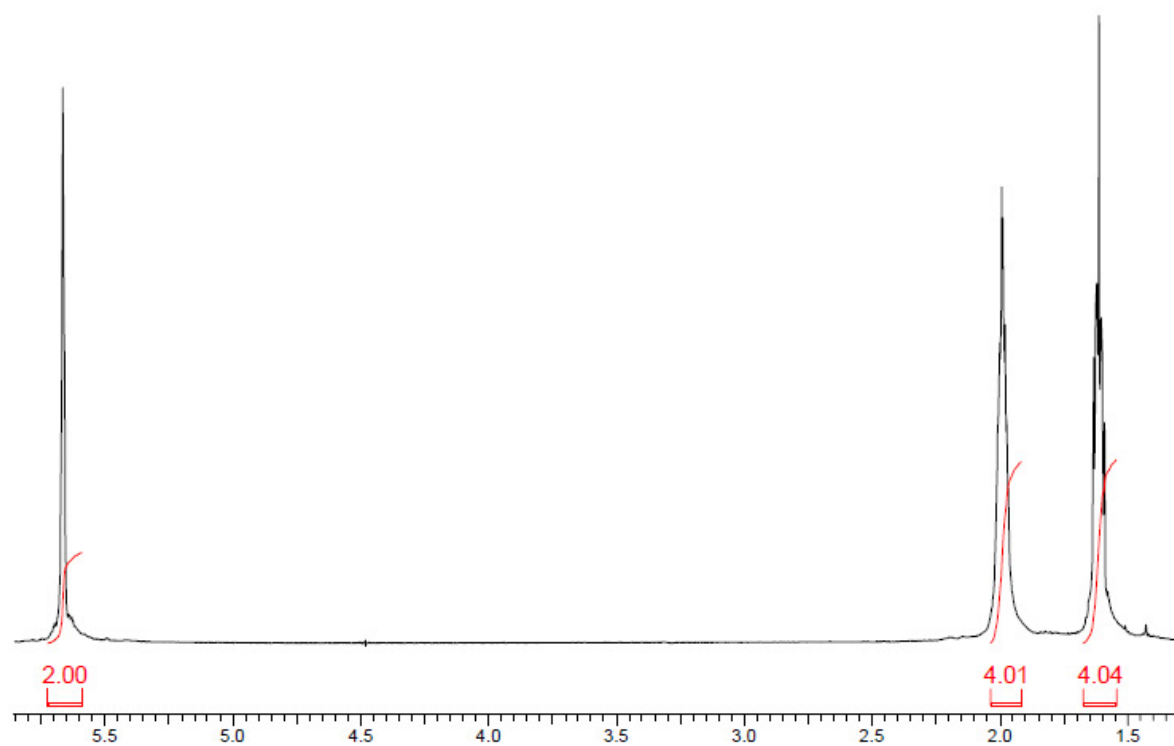
Задача 6

Соединения **A** и **B** представляют собой углеводороды C_6H_{10} . Установите их структуру, проанализировав приведенные ниже спектры.

Соединение **A**:



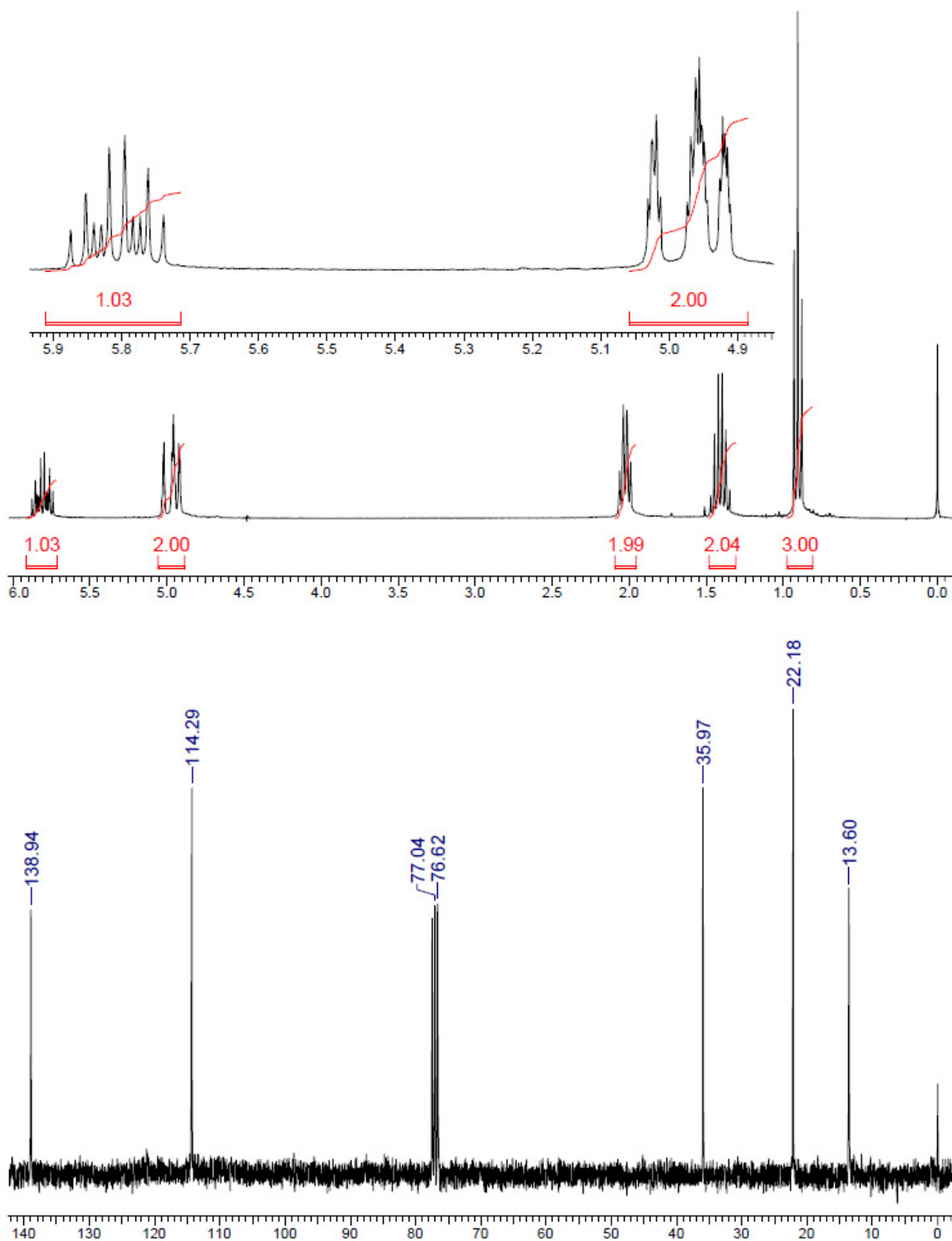
Соединение Б:



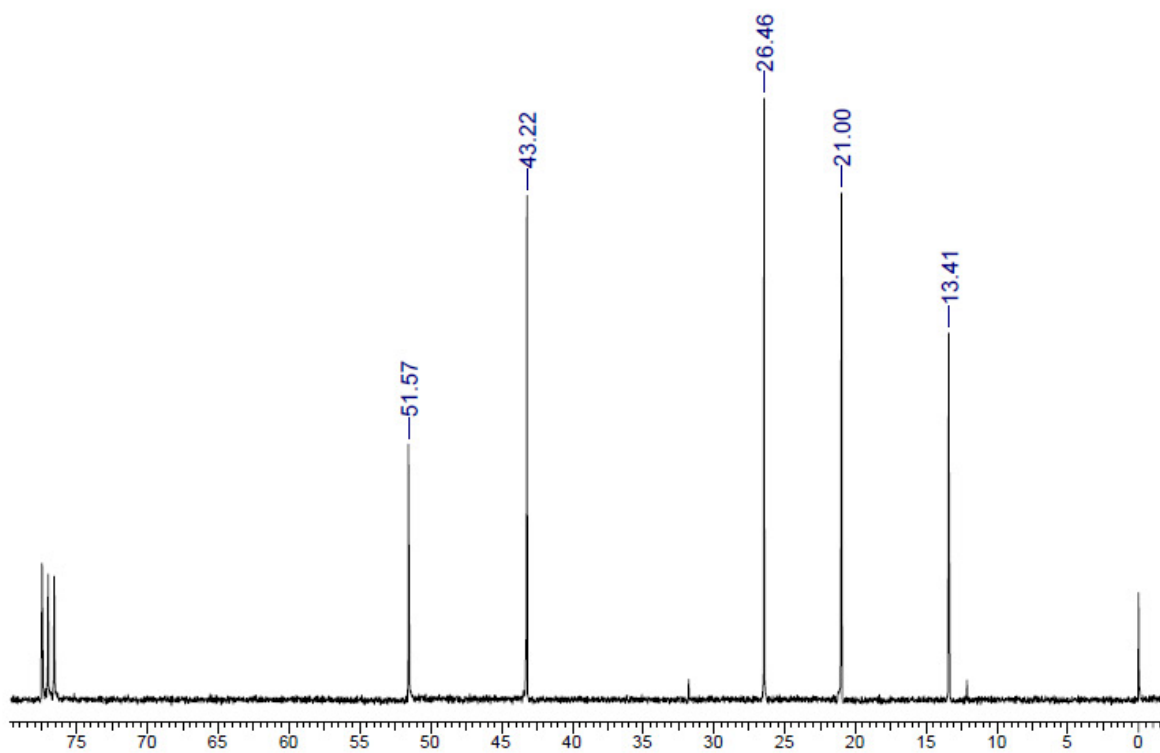
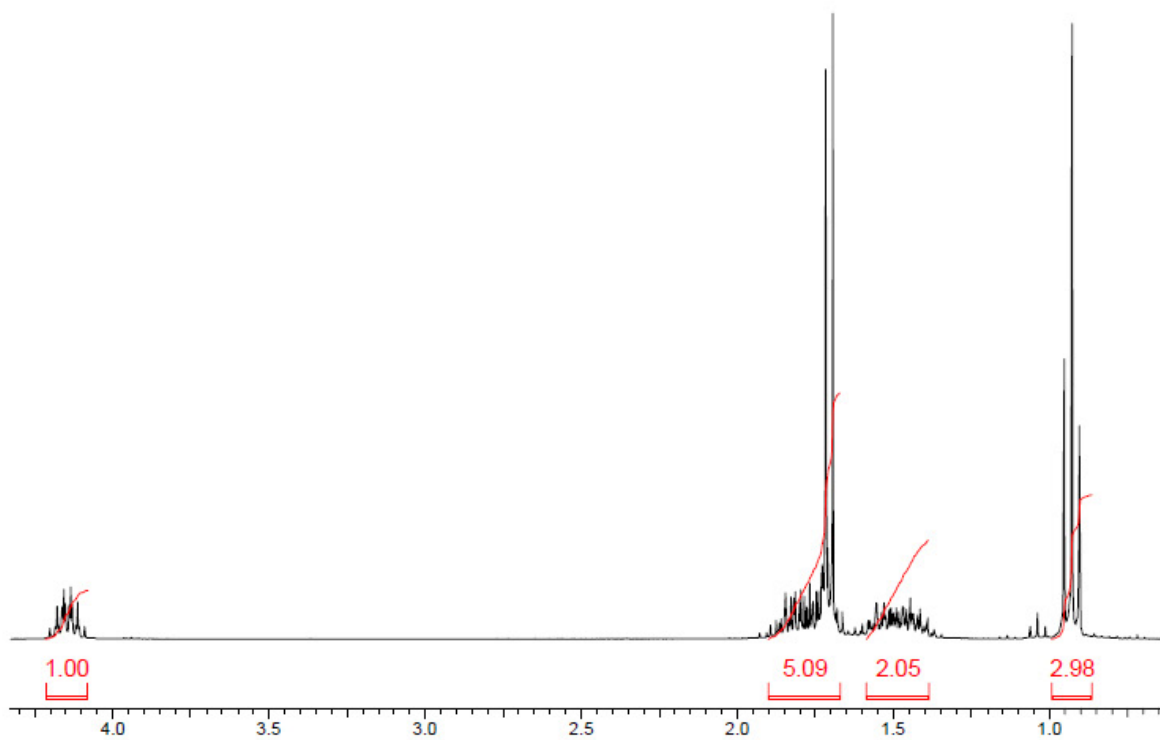
Задача 7

Углеводород **A**, спектры которого приведены ниже, присоединяет одну молекулу HBr с образованием **B**.

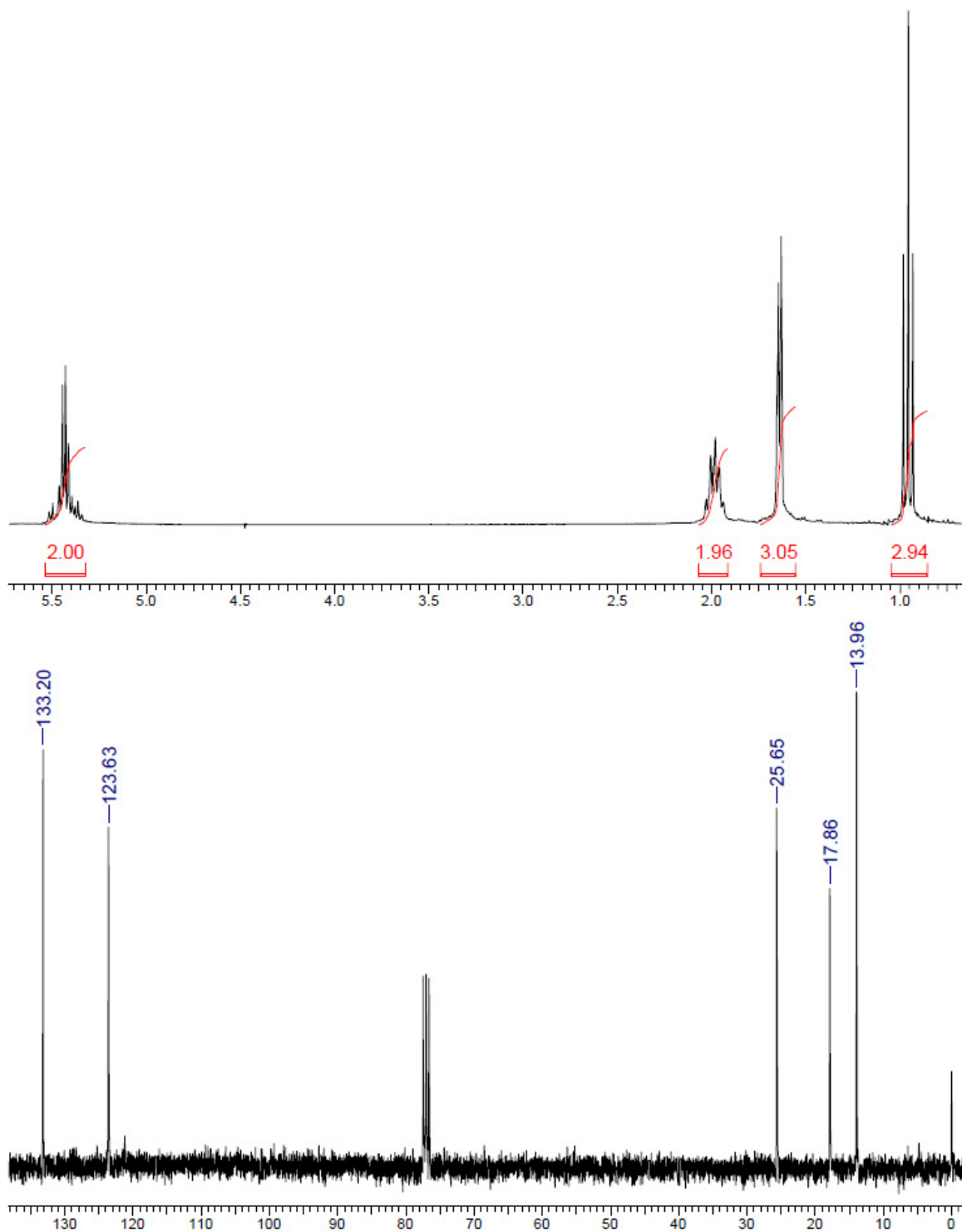
Соединение **A**:



Соединение Б:



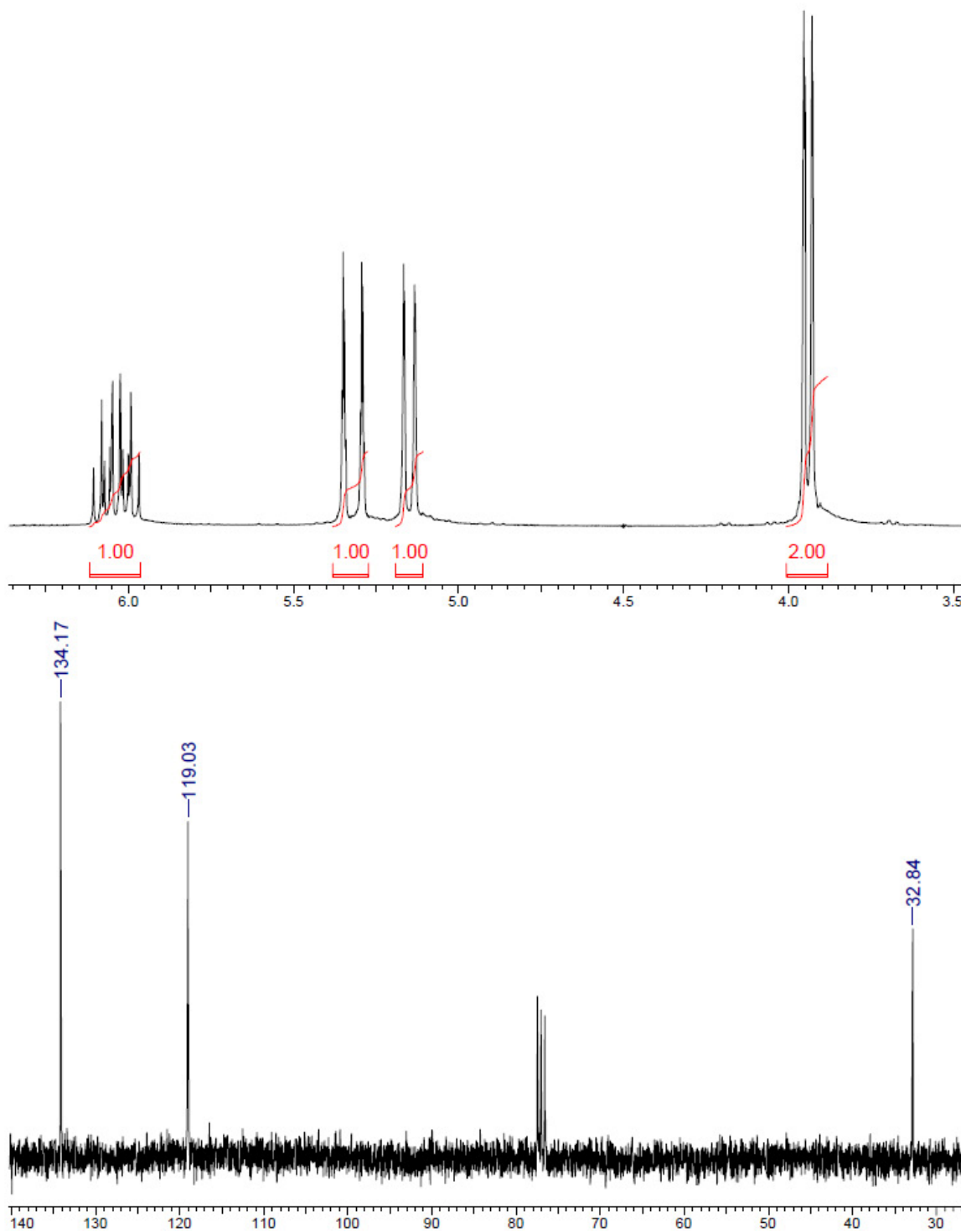
В присутствии водно-спиртовой щелочи **Б** отщепляет HBr с образованием соединения **В**:



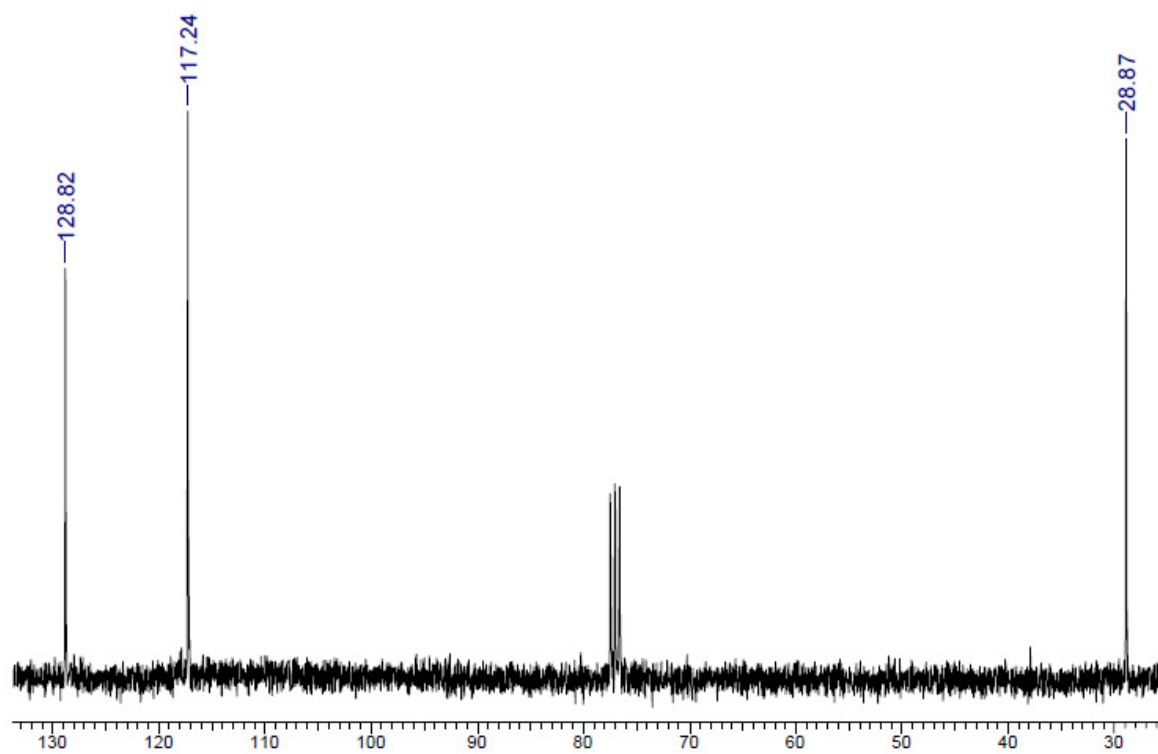
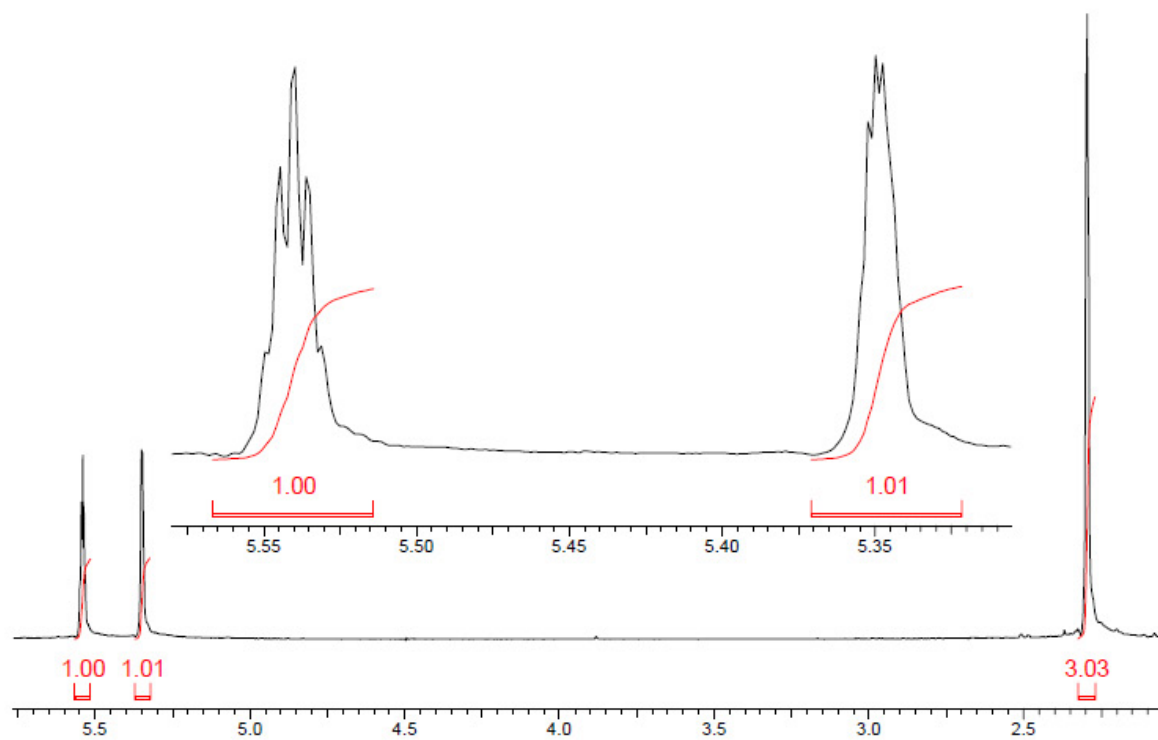
Задача 8

Ниже приведены спектры соединений **A** и **Б**, имеющих молекулярную формулу C_3H_5Br . Установите их строение. Проведите отнесение всех сигналов в спектре **A**.

Соединение **A**:

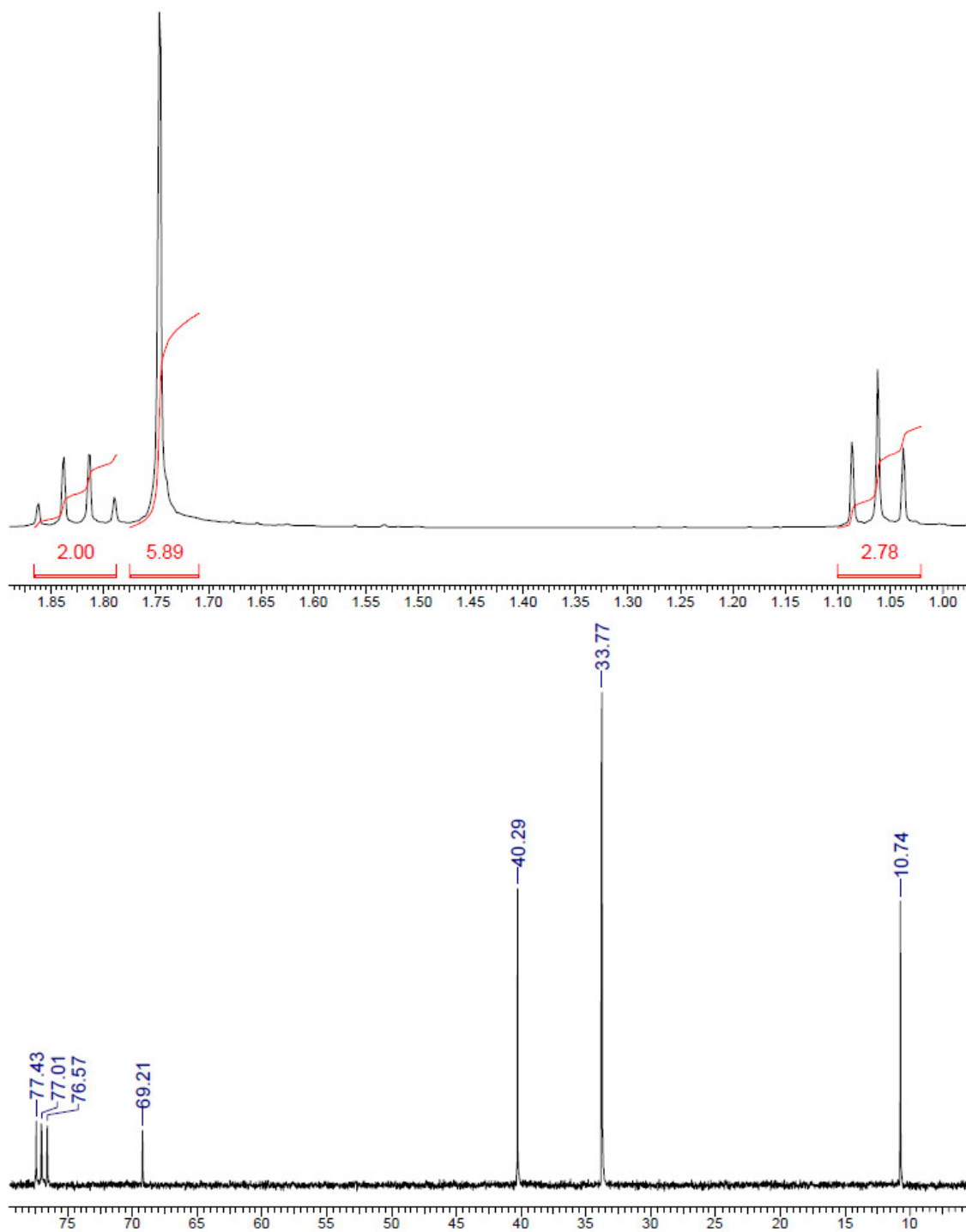


Соединение Б:

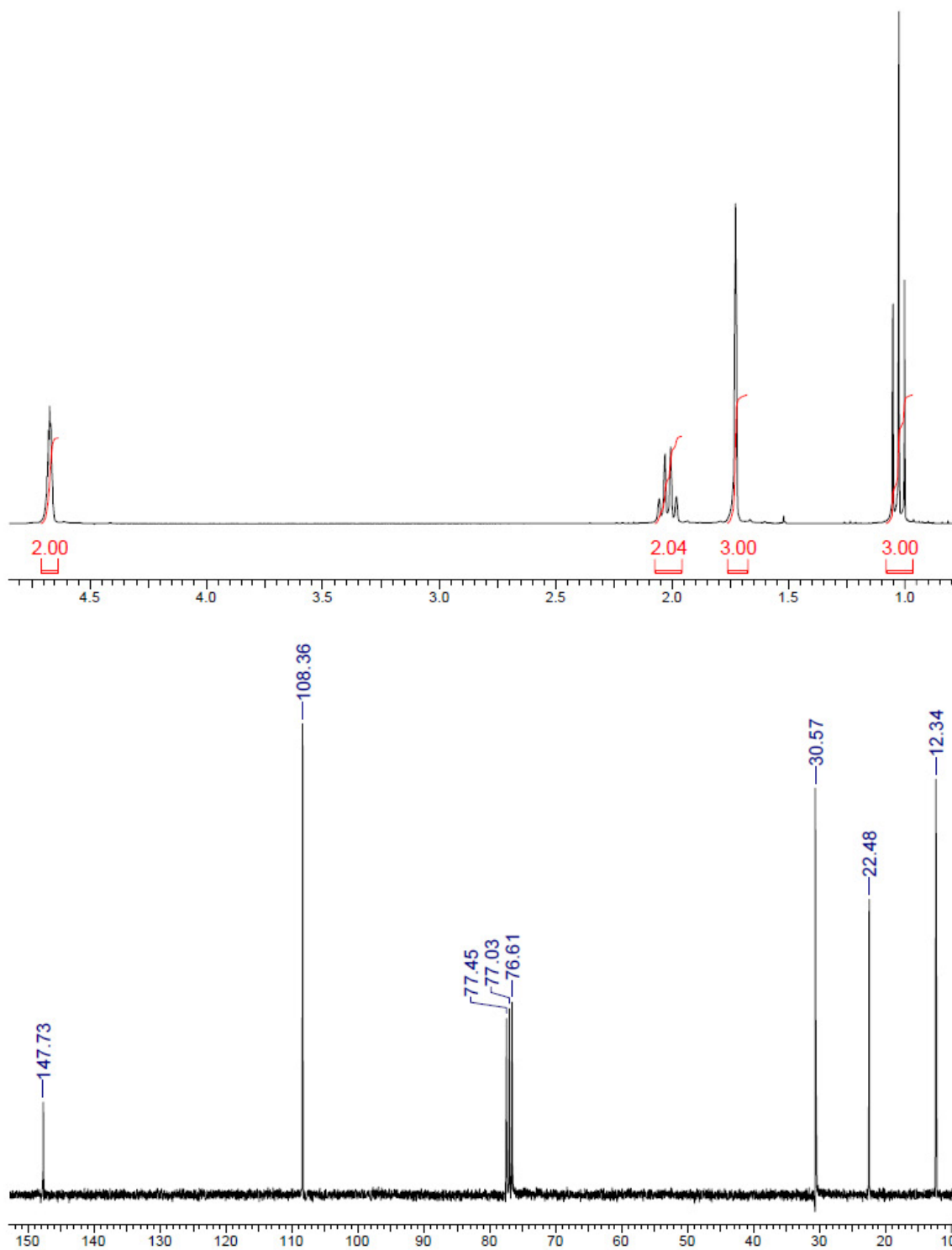


Задача 9

Ниже приведены спектры соединения $C_5H_{11}Br$



Это соединение является основным продуктом при присоединении HBr к двум различным углеводородам C_5H_{10} . Спектры одного из них приведены ниже.

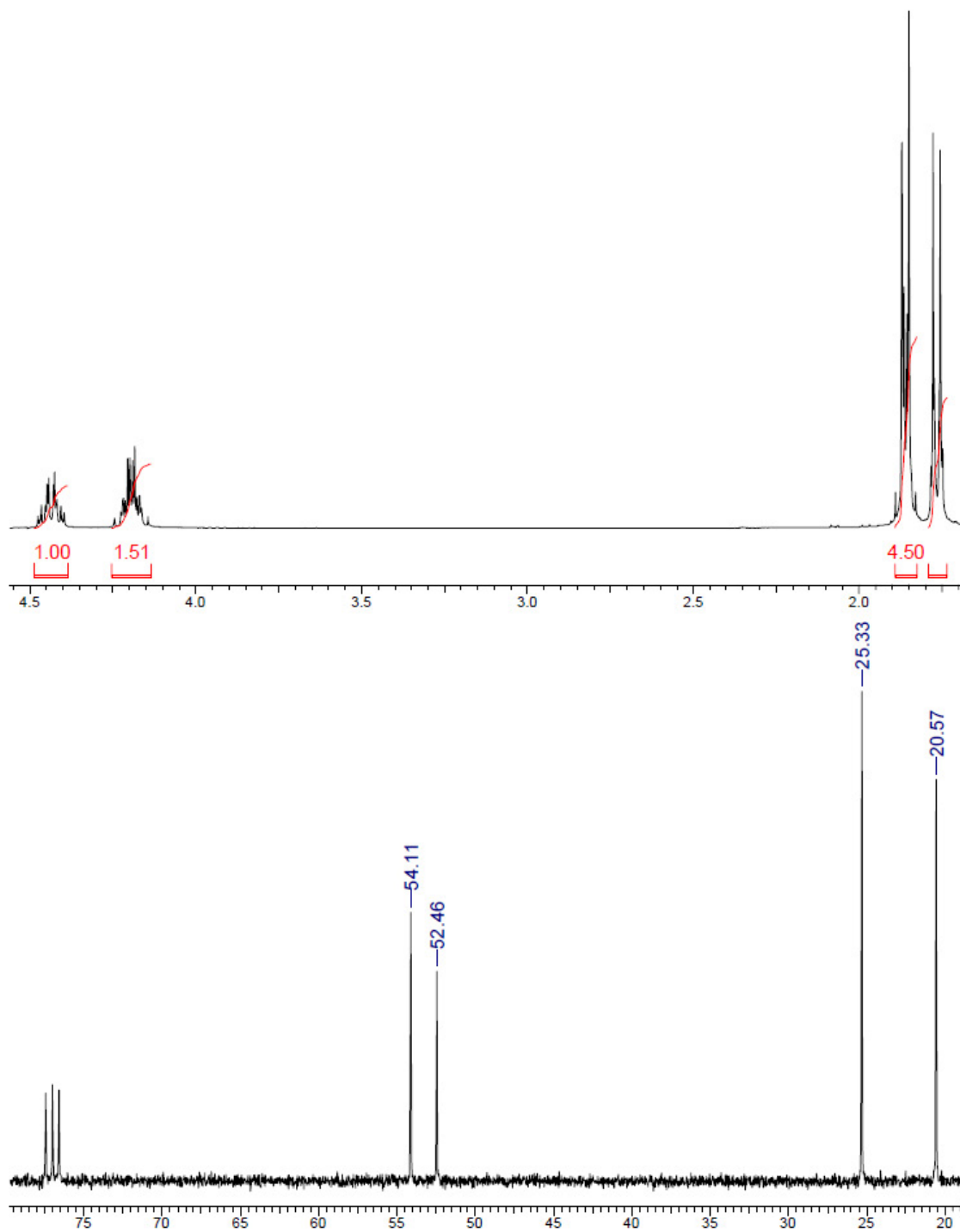


Установите строение этого углеводорода и продукта его гидробромирования.

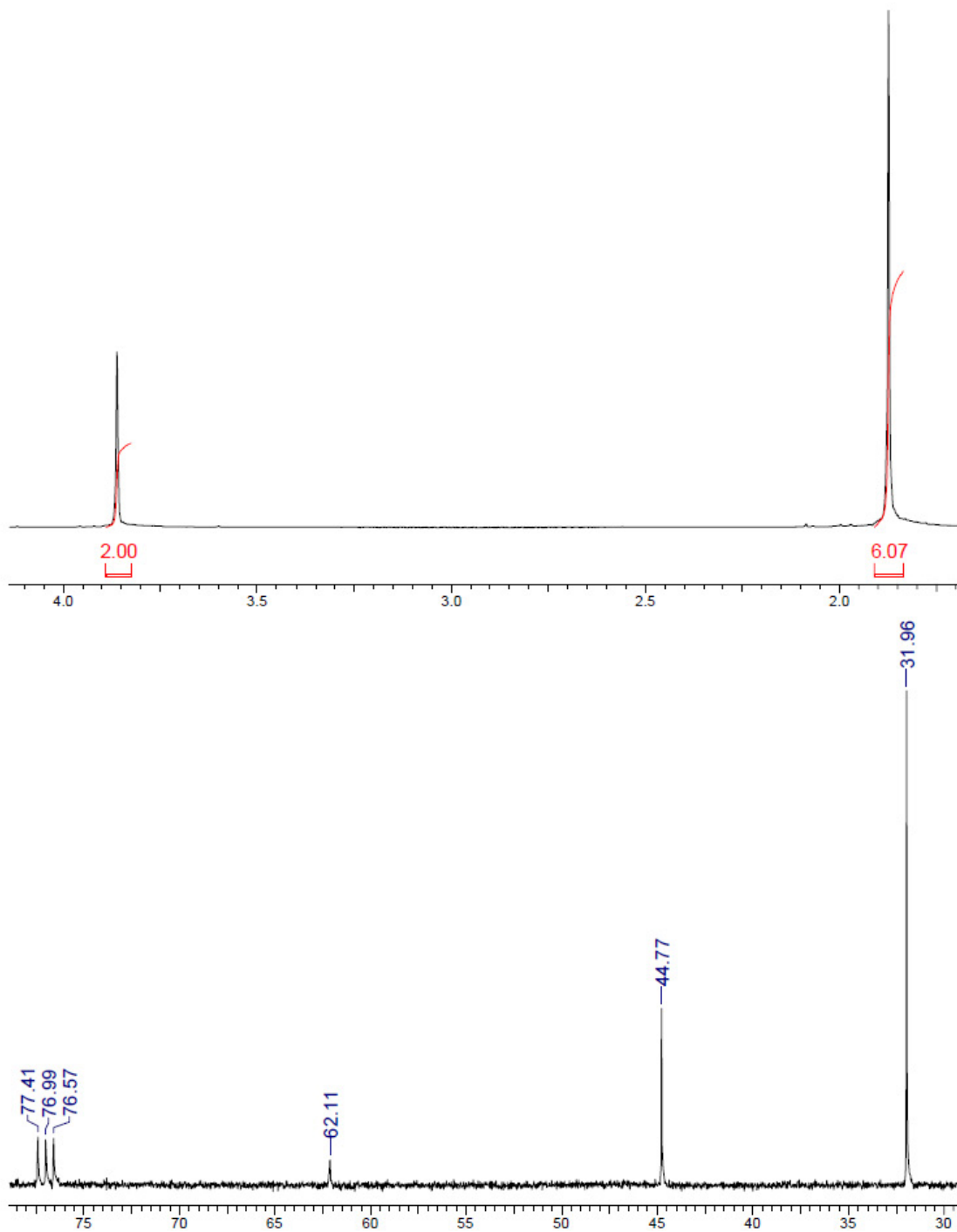
Задача 10

Имеющие различные структурные формулы углеводороды **A** и **Б** состава C_4H_8 присоединяют по одной молекуле брома с образованием соединений **B** и **Г**, спектры которых приведены ниже.

Соединение **B**:



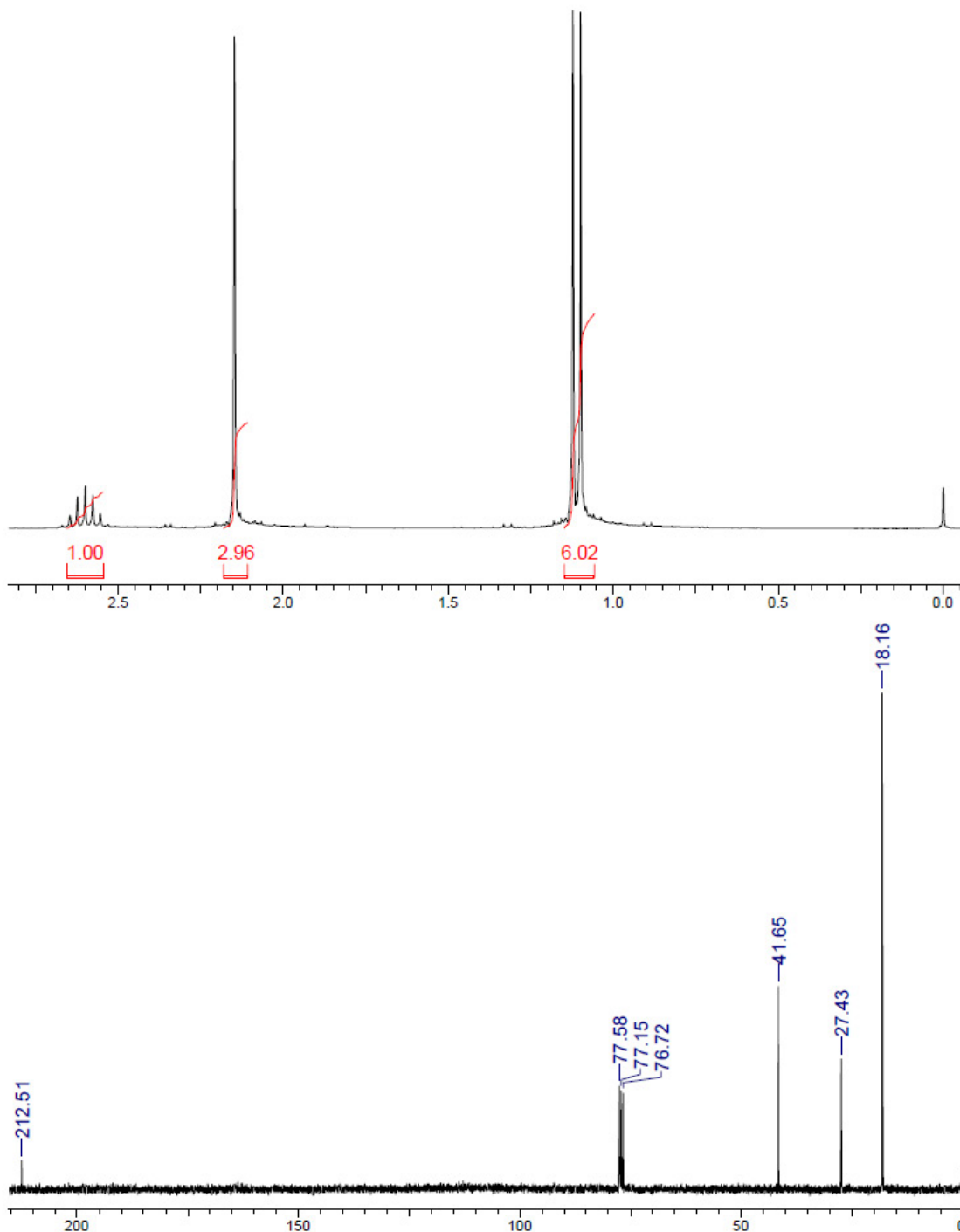
Соединение Г:



Установите строение всех соединений, интерпретируйте спектры дибромпроизводных. Являются ли **A** и **B** индивидуальными соединениями?

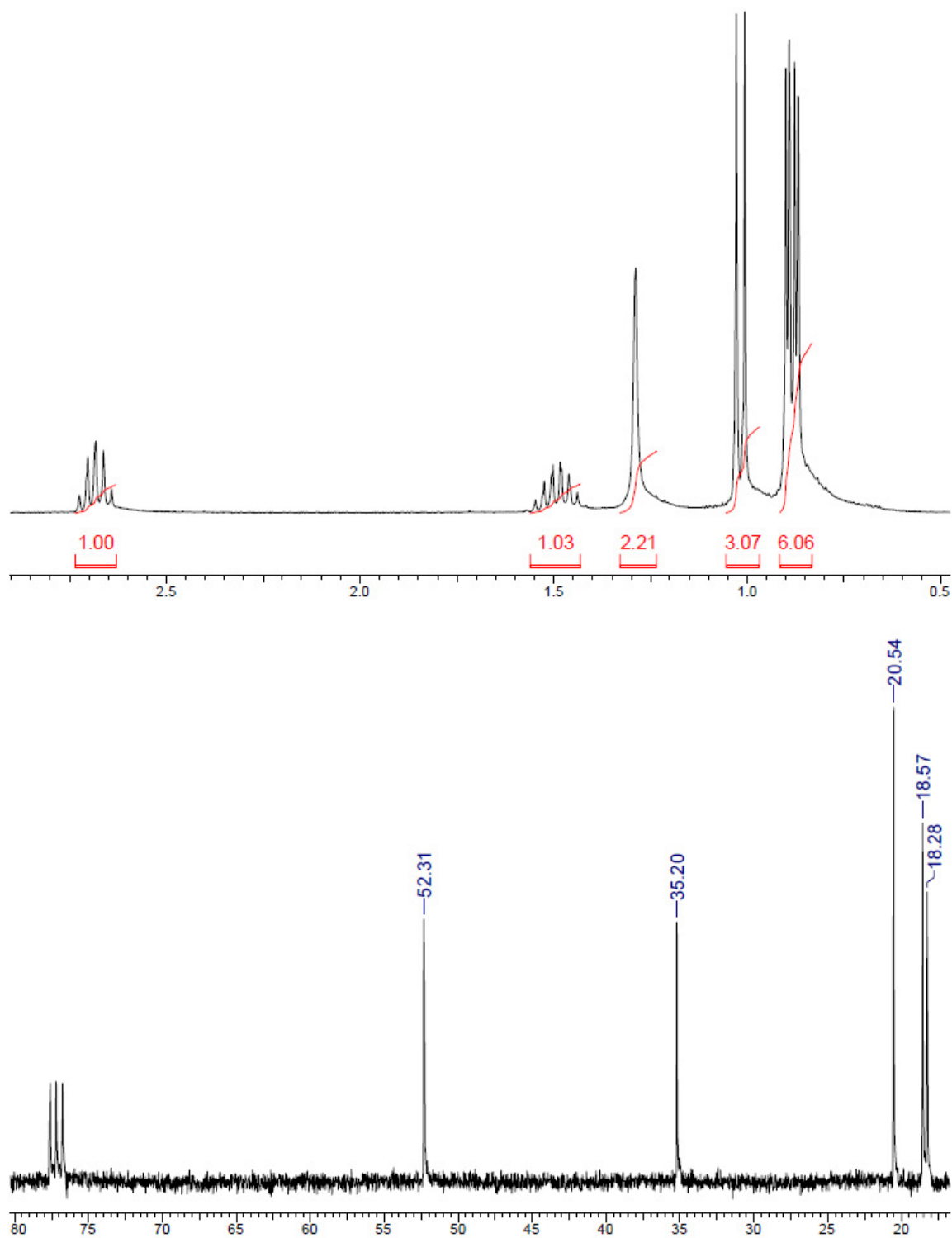
Задача 11

Продуктом окисления насыщенного спирта является карбонильное соединение, спектры которого приведены ниже. Интерпретируйте их, установите структуру исходного спирта и продукта его окисления. Можно ли с использованием спектроскопии ЯМР различить изомеры этого карбонильного соединения?



Задача 12

Соединение **A** состава $C_5H_{15}N$ имеет спектры, приведенные ниже

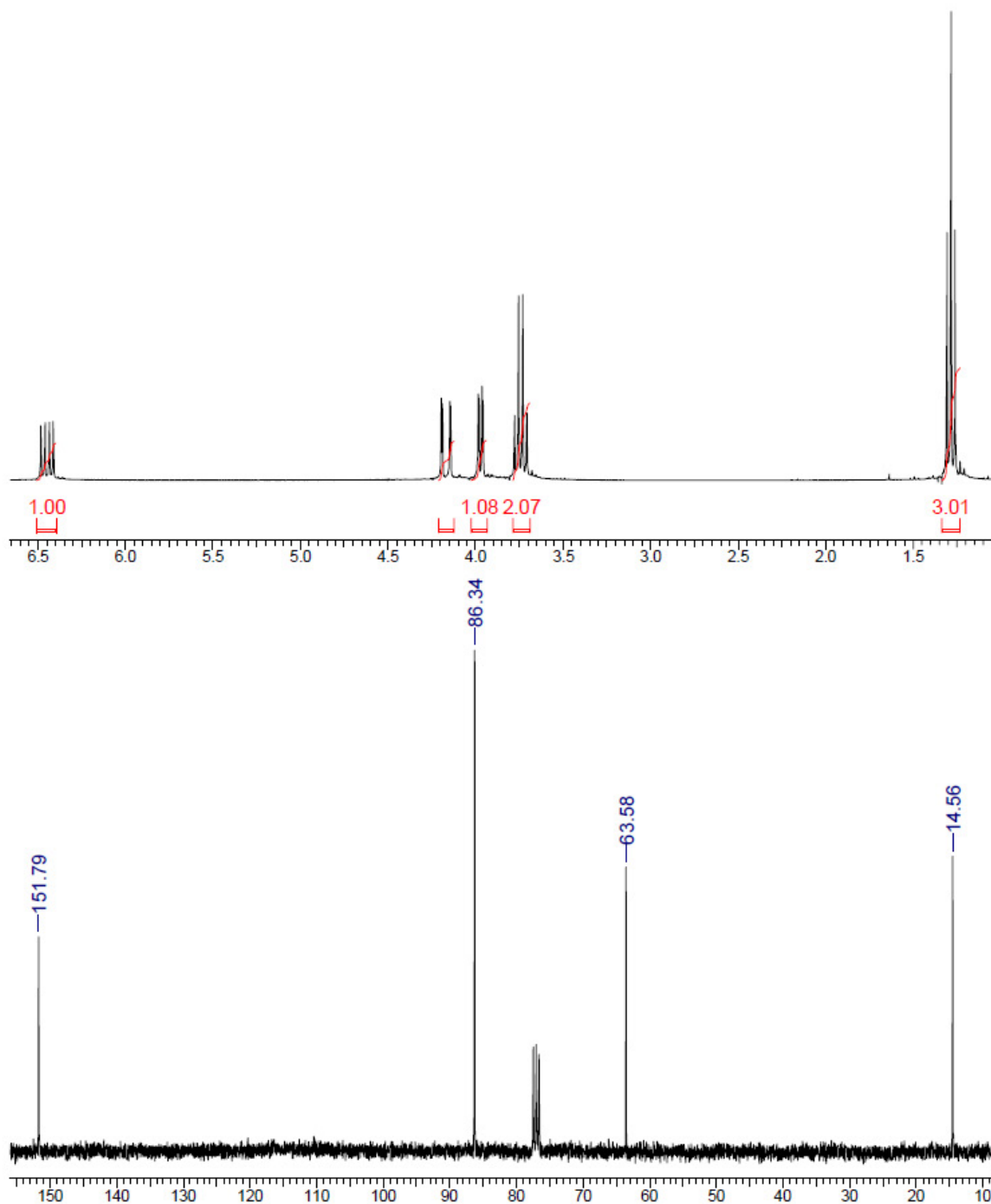


Установите структуру этого соединения и интерпретируйте спектры.

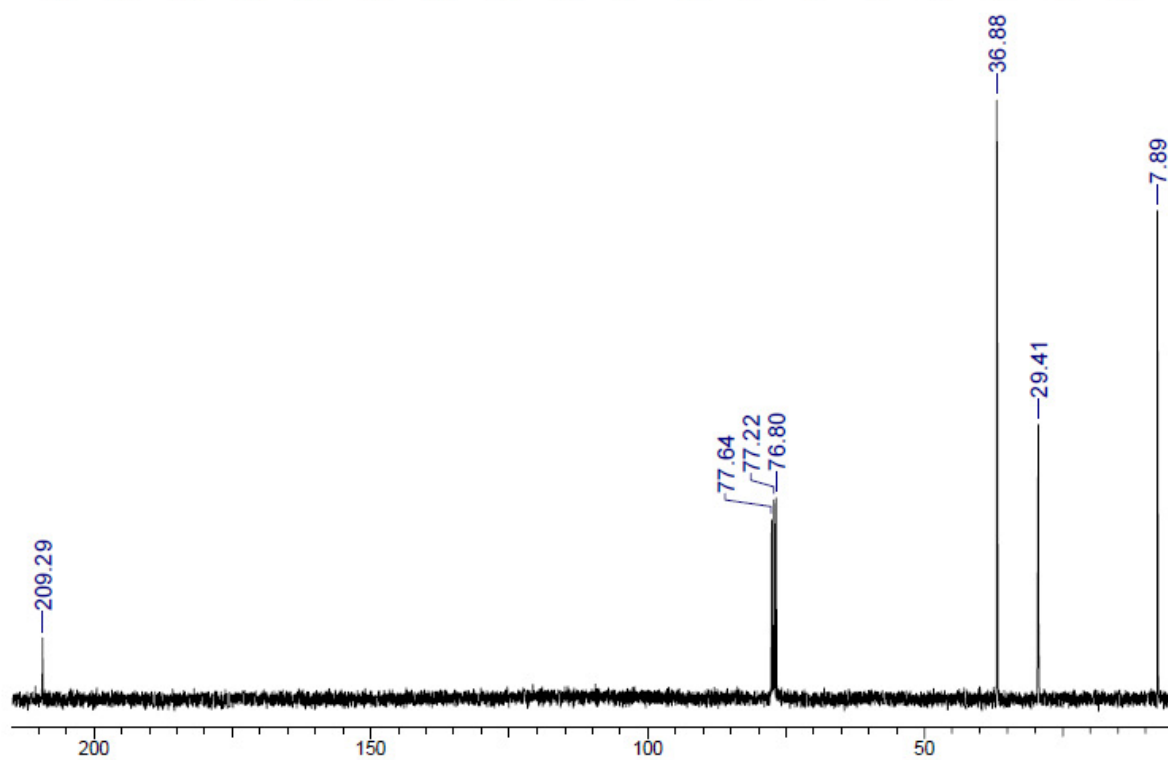
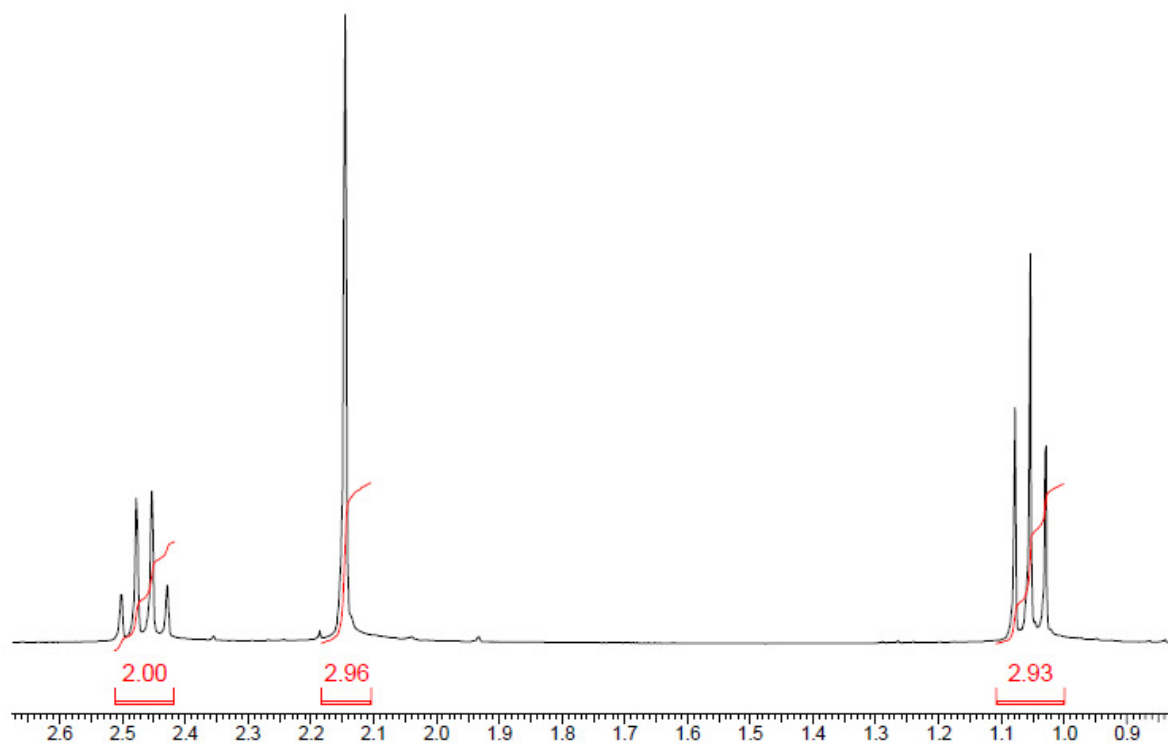
Задача 13

Ниже приведены спектры трех изомерных соединений **A**, **Б** и **В**, имеющих молекулярную формулу C_4H_8O . Вам предлагается определить их строение.

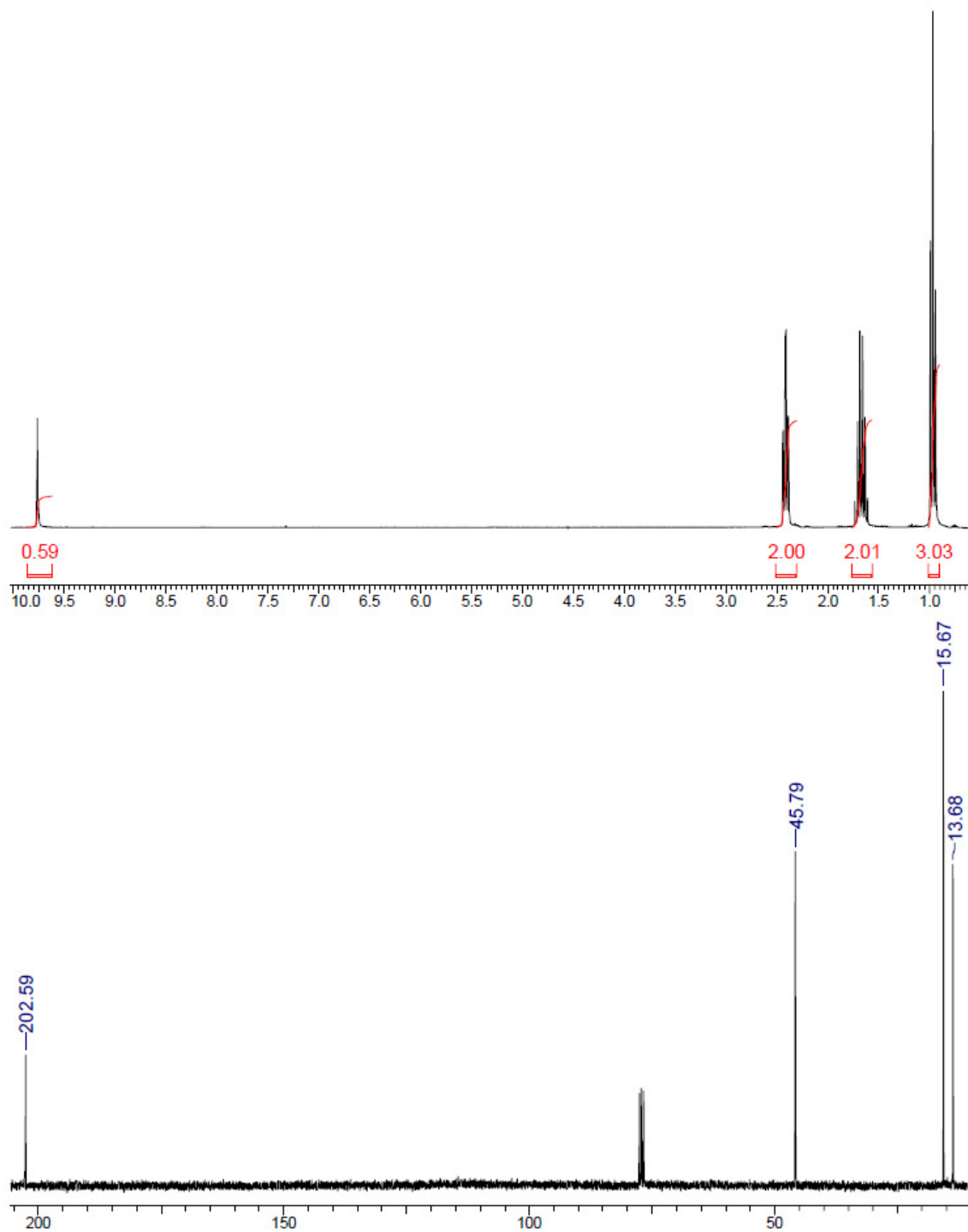
Соединение **A**:



Соединение Б:

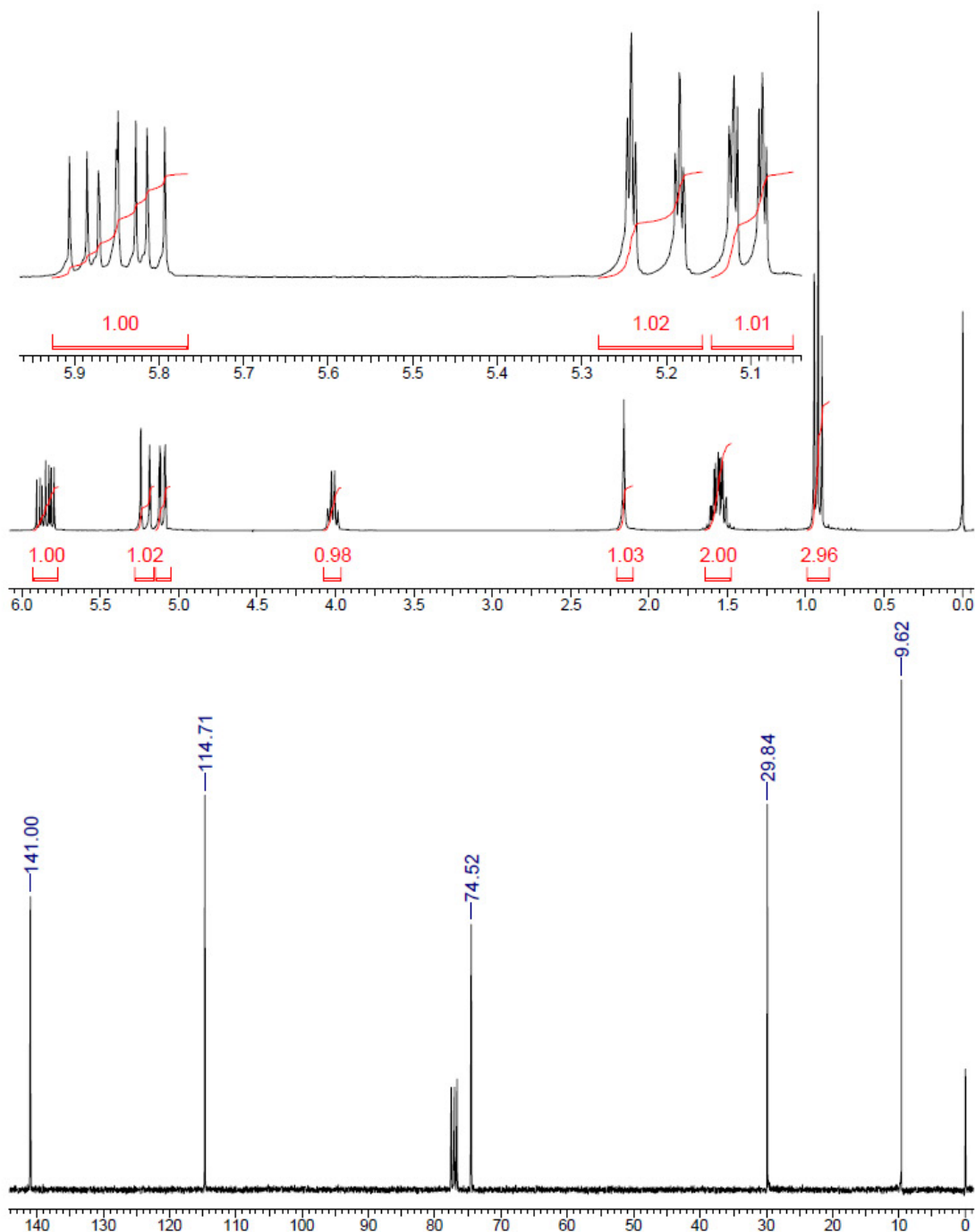


Соединение В:



Задача 14

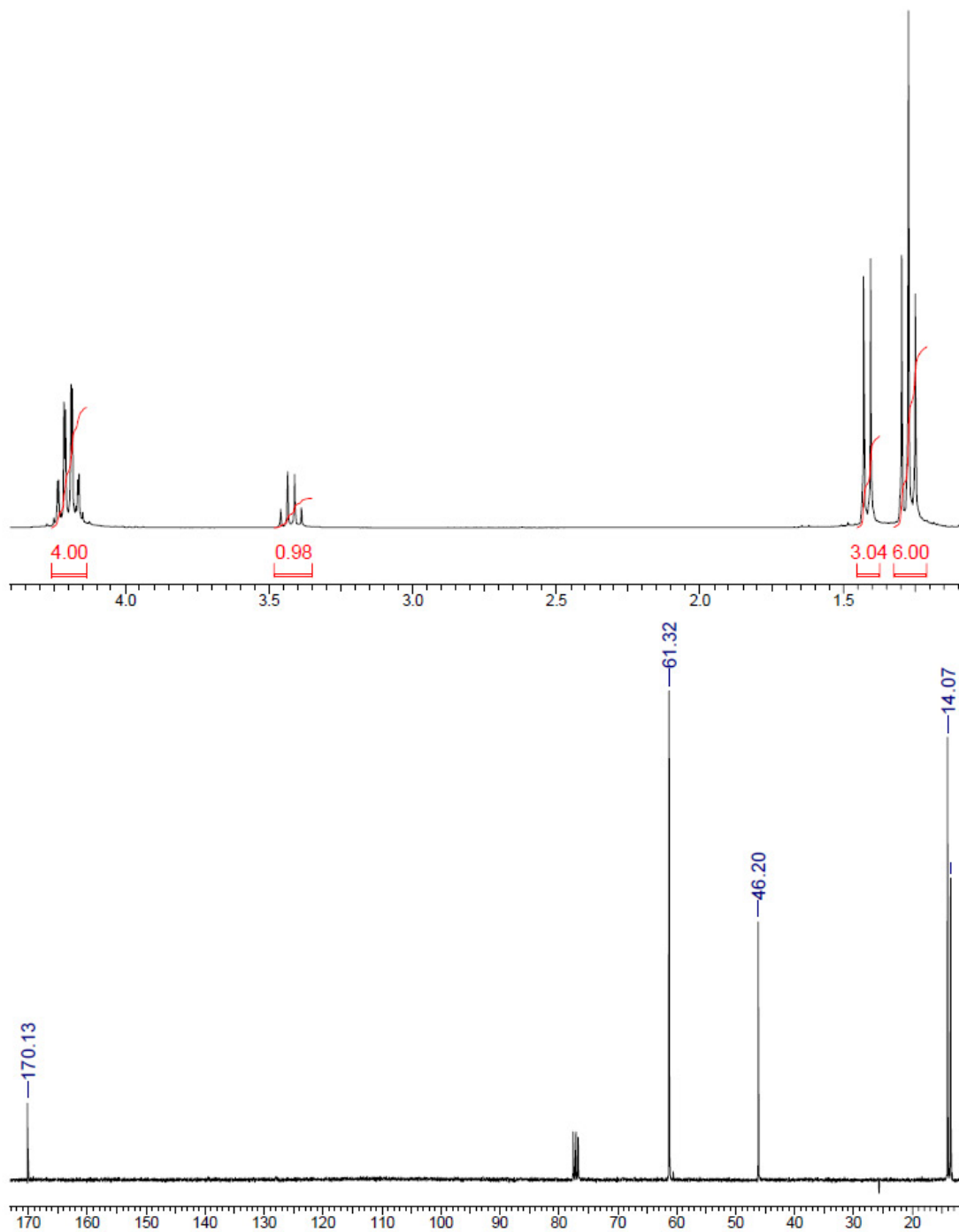
Этилмагнийбромид при взаимодействии с карбонильным соединением после гидролиза образовал соединение $C_5H_{10}O$, спектры ЯМР которого приведены ниже. Приведите формулы карбонильного соединения и продукта реакции, интерпретируйте спектры.



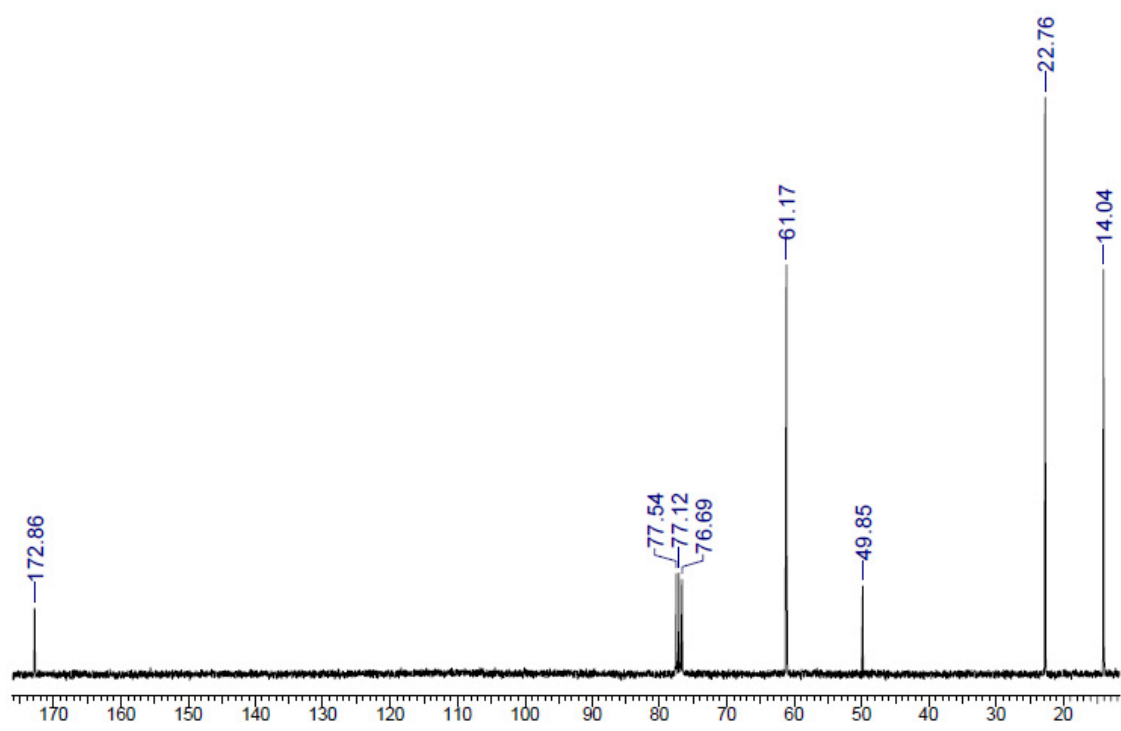
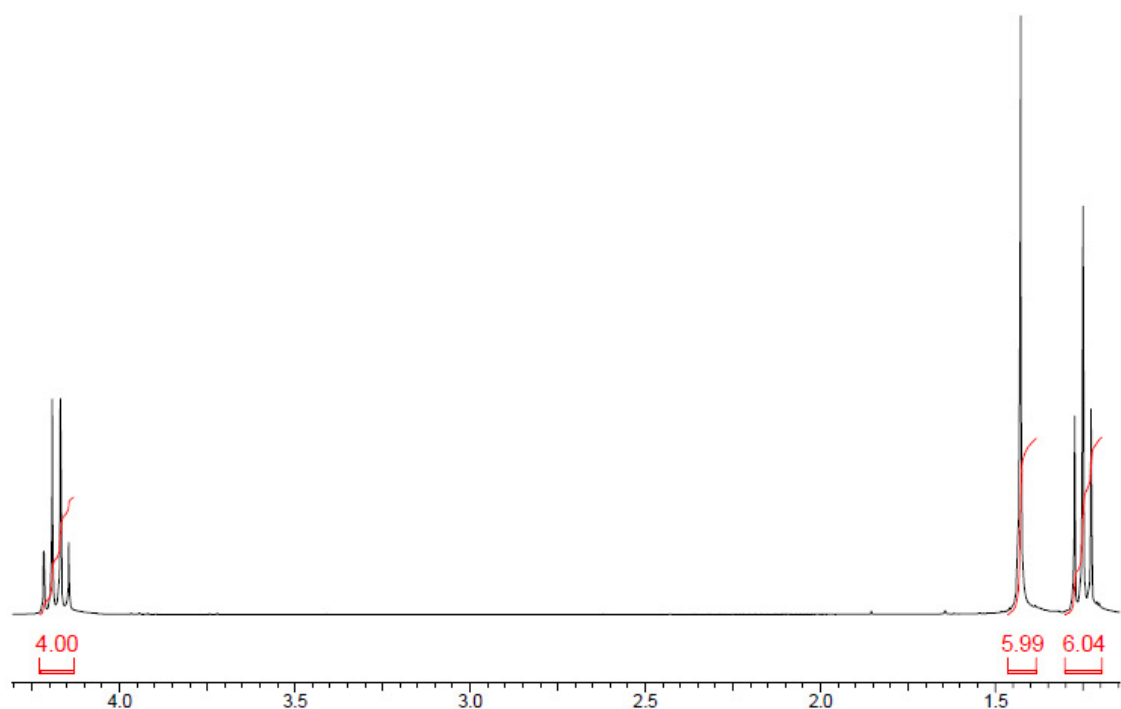
Задача 15

Соединение $C_7H_{12}O_4$ взаимодействует в присутствии основания с CH_3I , образуя соединение **A**. С избытком CH_3I образуется соединение **B**. Каковы структуры этих соединений?

Соединение **A**:



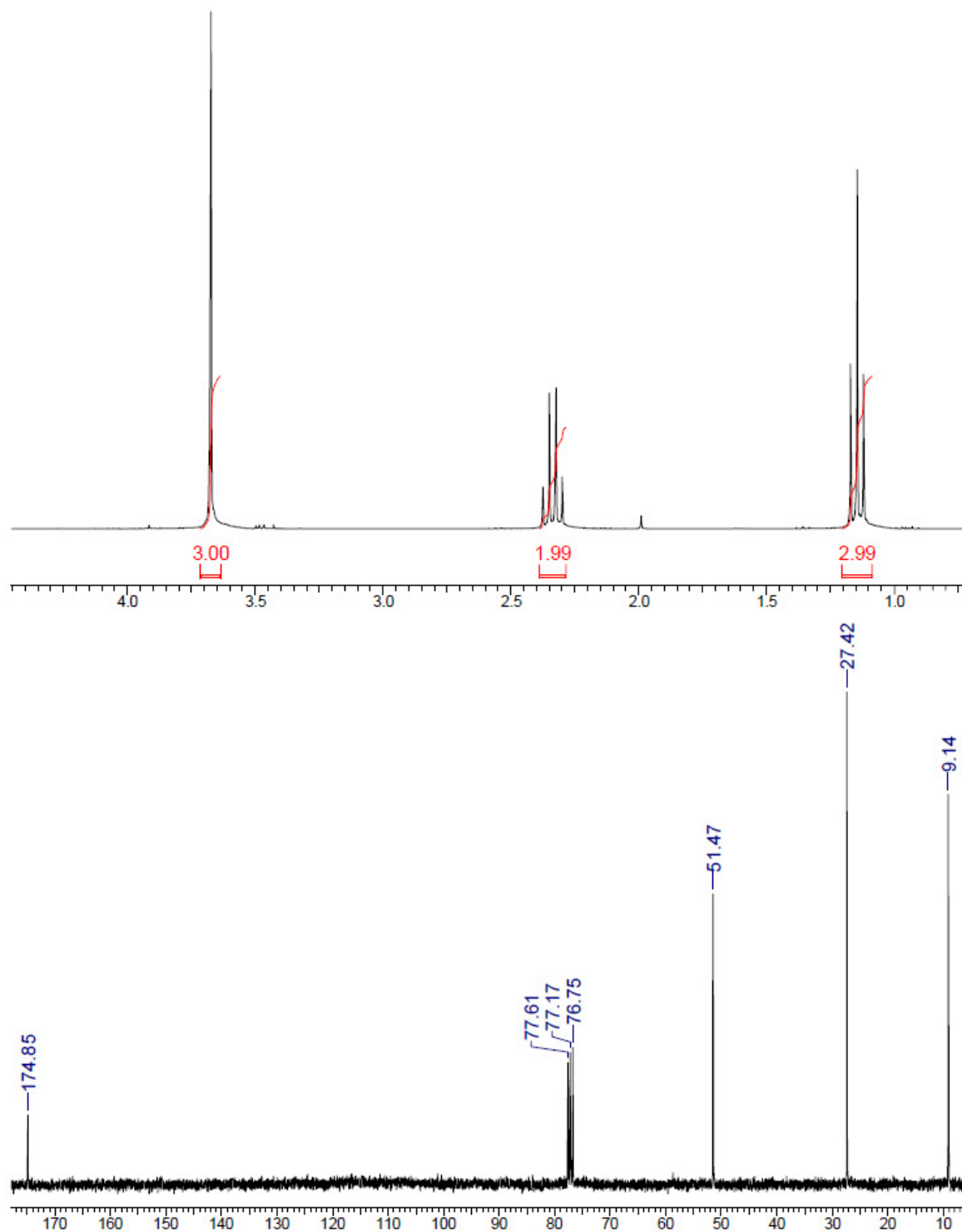
Соединение Б:



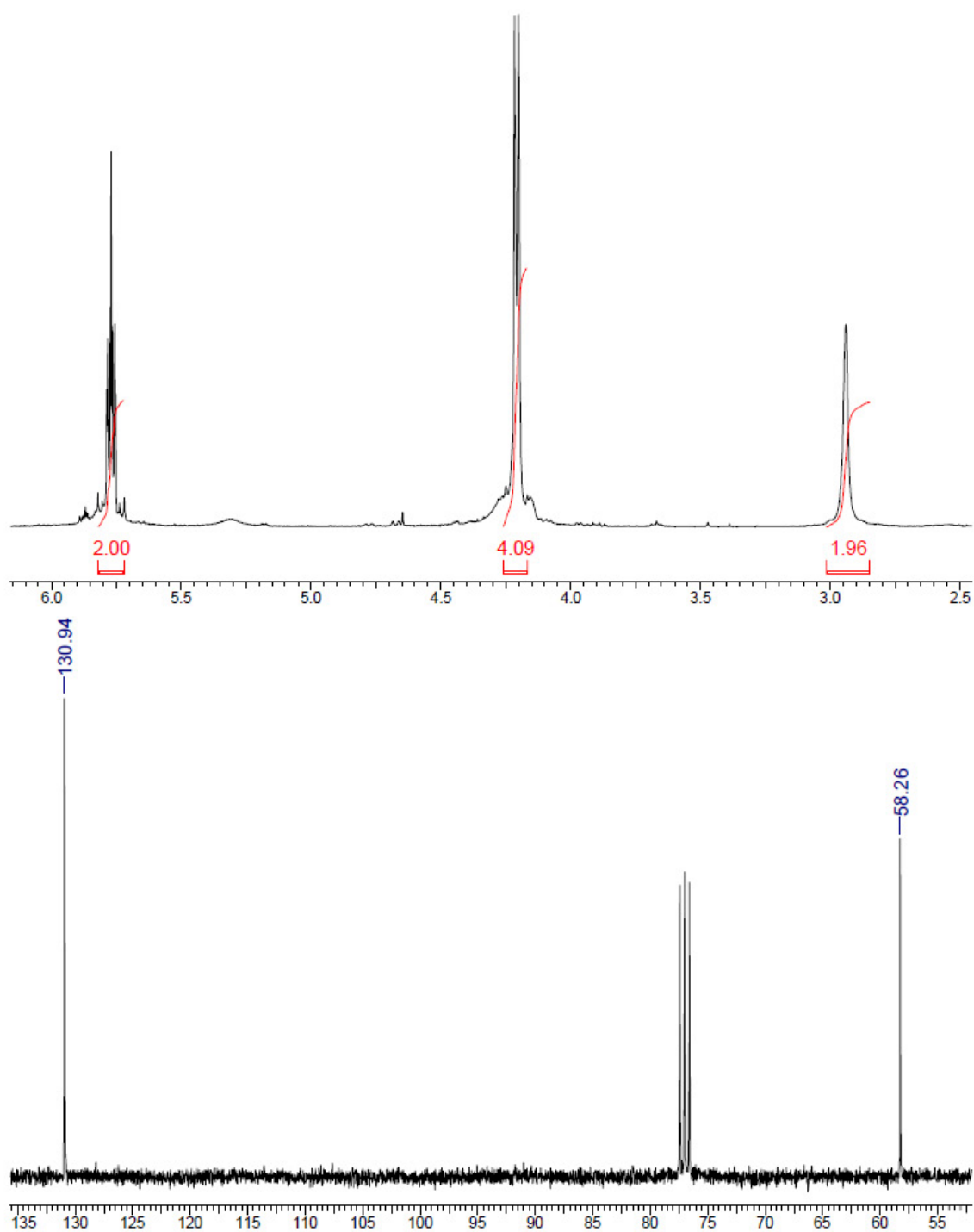
Задача 16

Установите структурные формулы и проведите сравнительный анализ спектров соединений $C_4H_8O_2$.

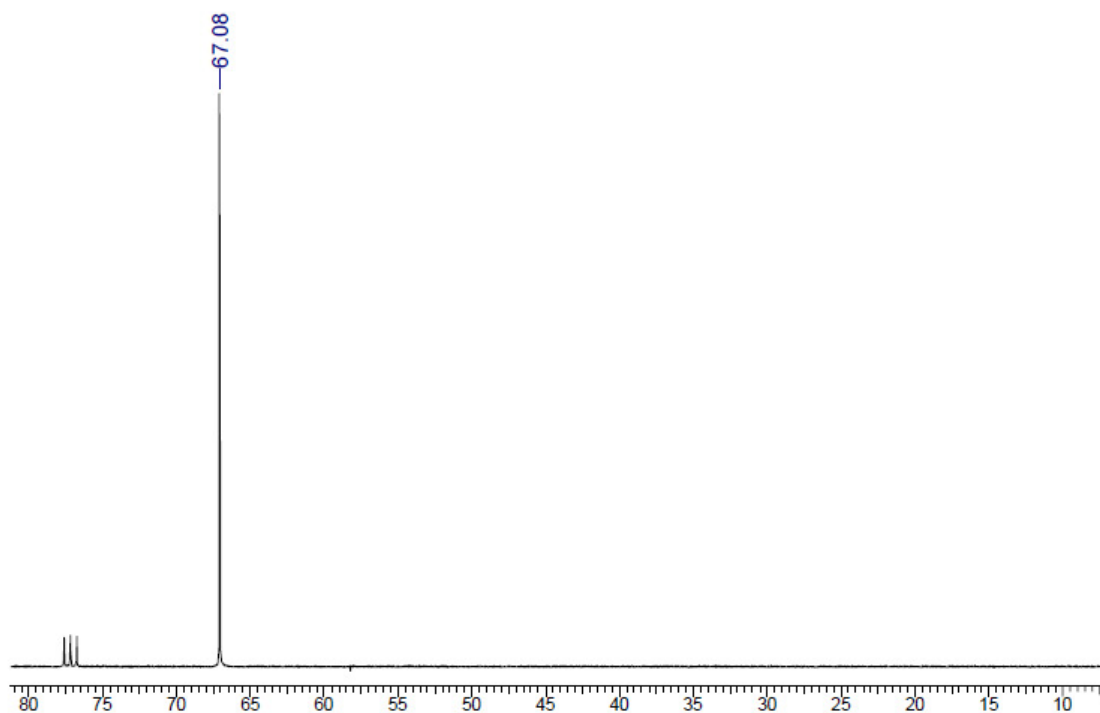
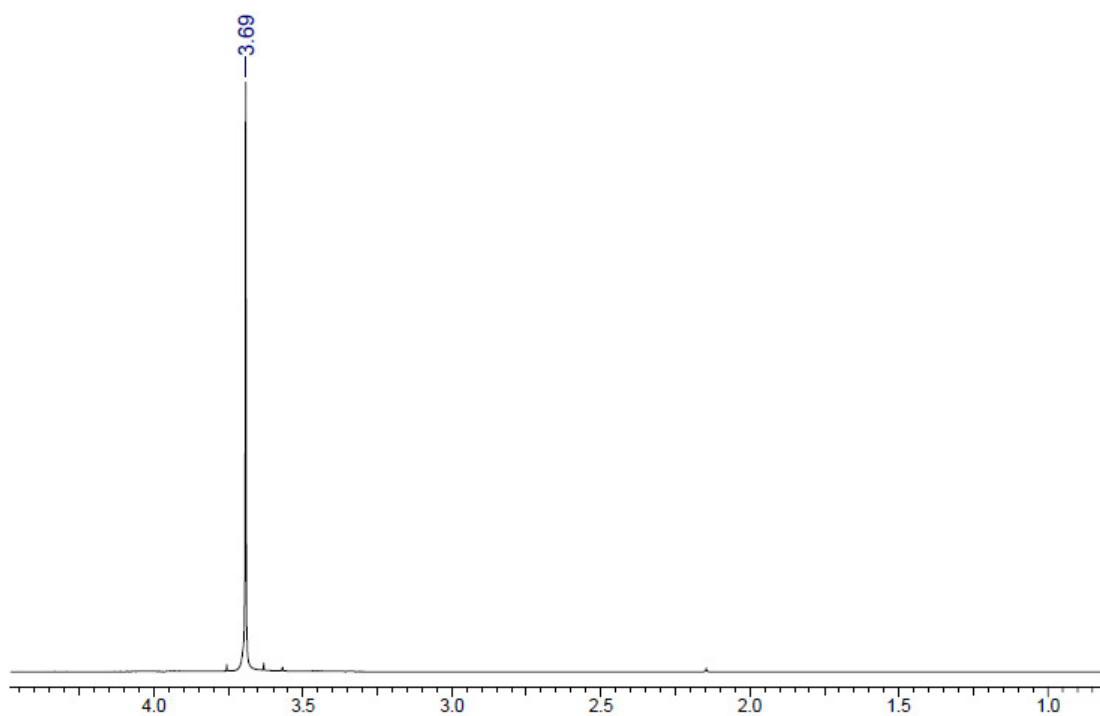
Соединение А:



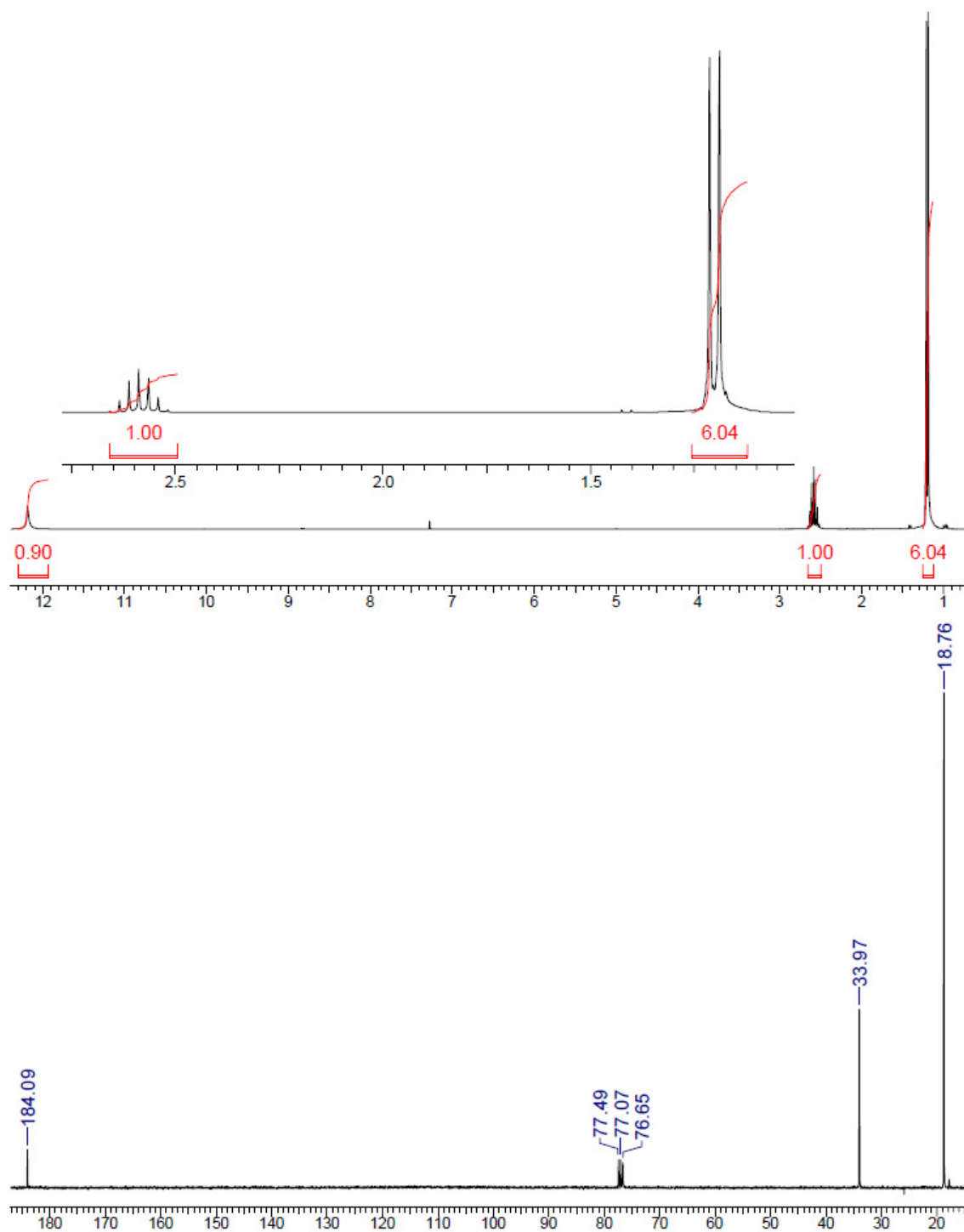
Соединение Б:



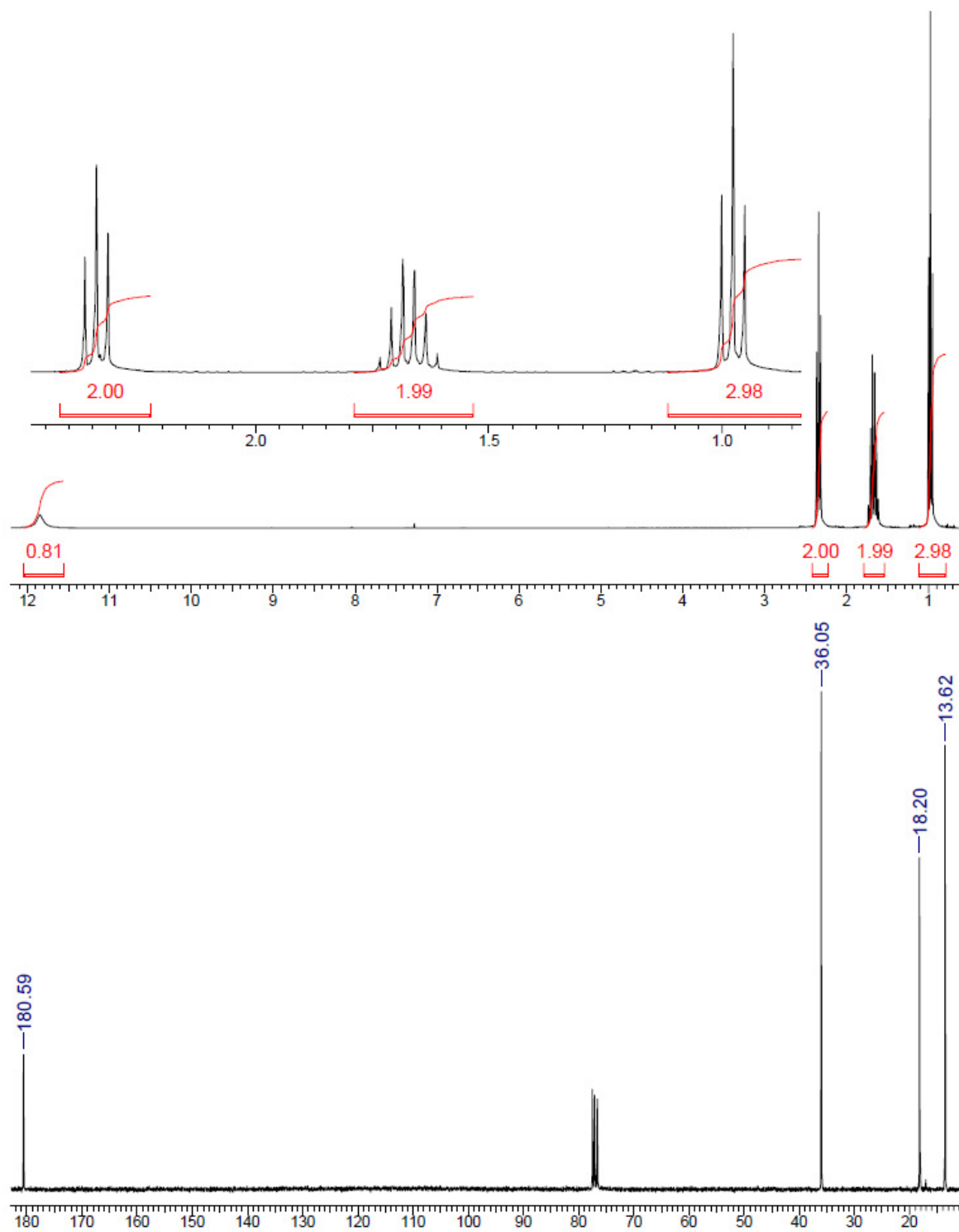
Соединение В:



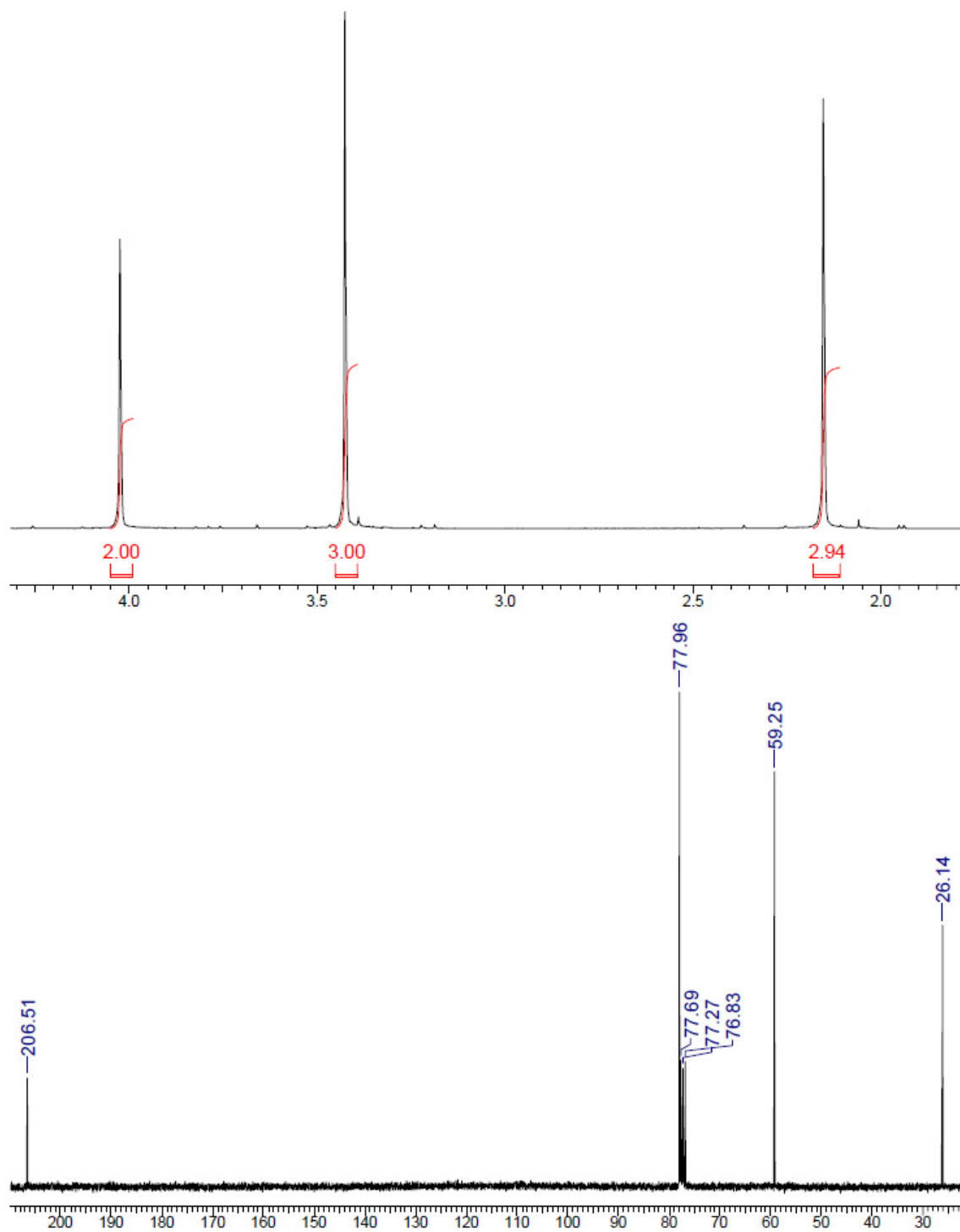
Соединение Г:



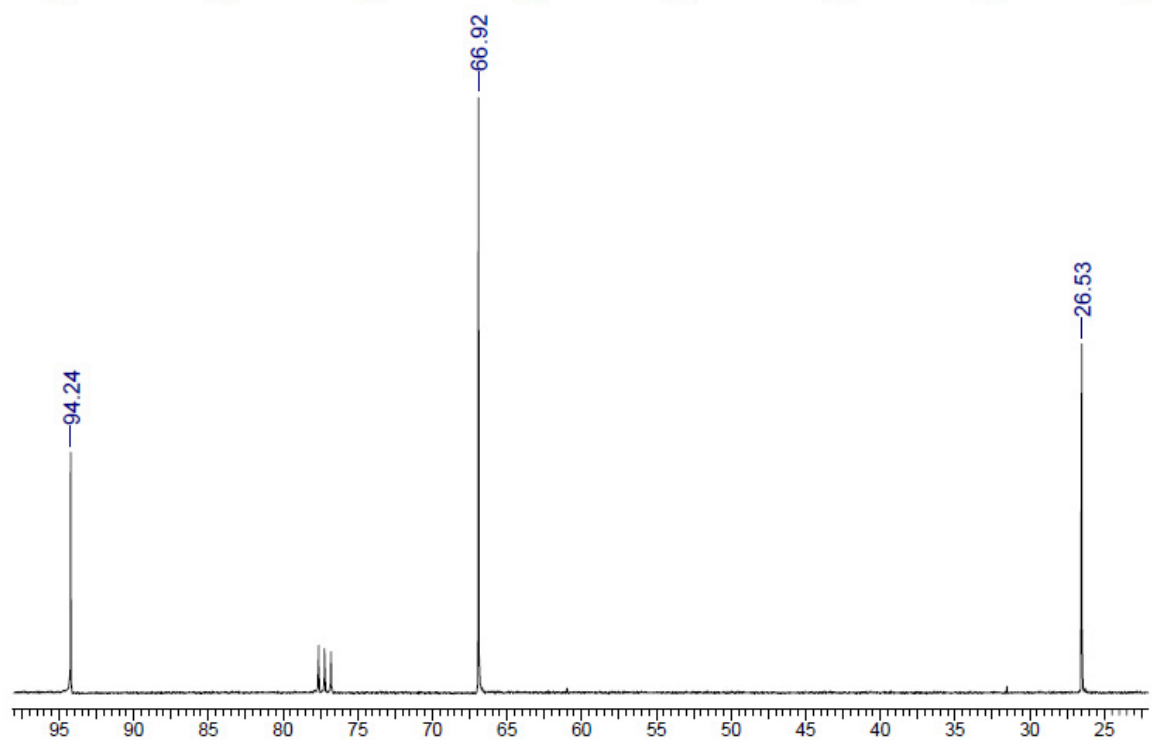
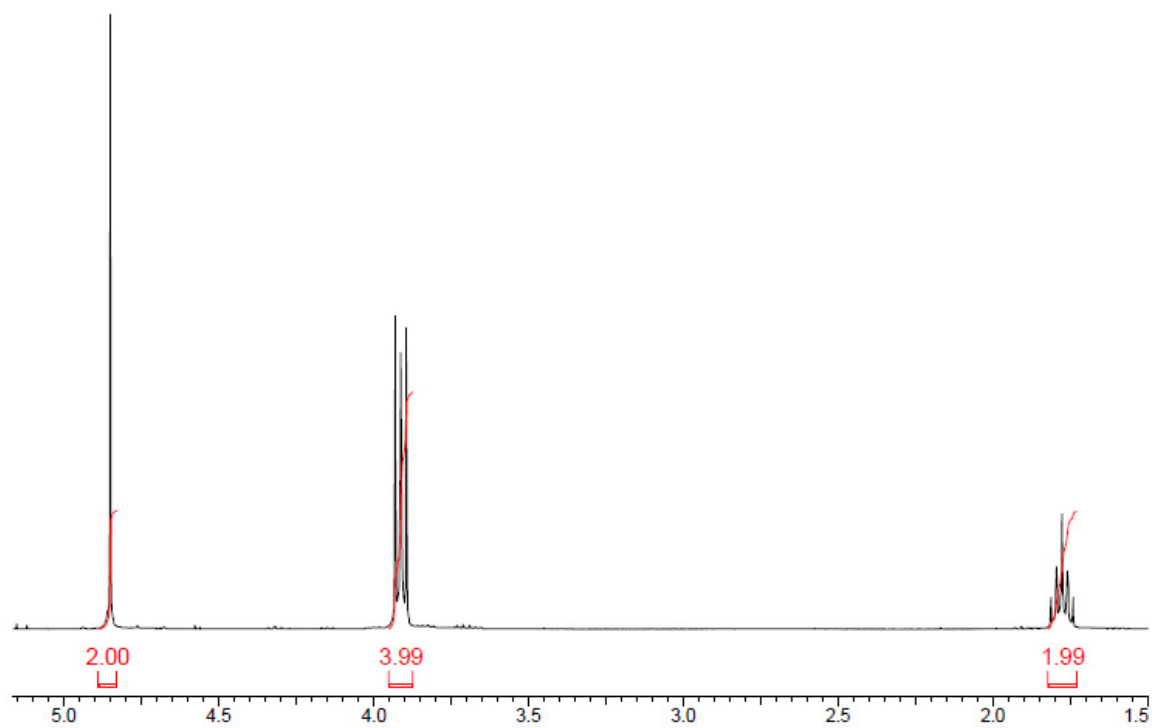
Соединение Д:



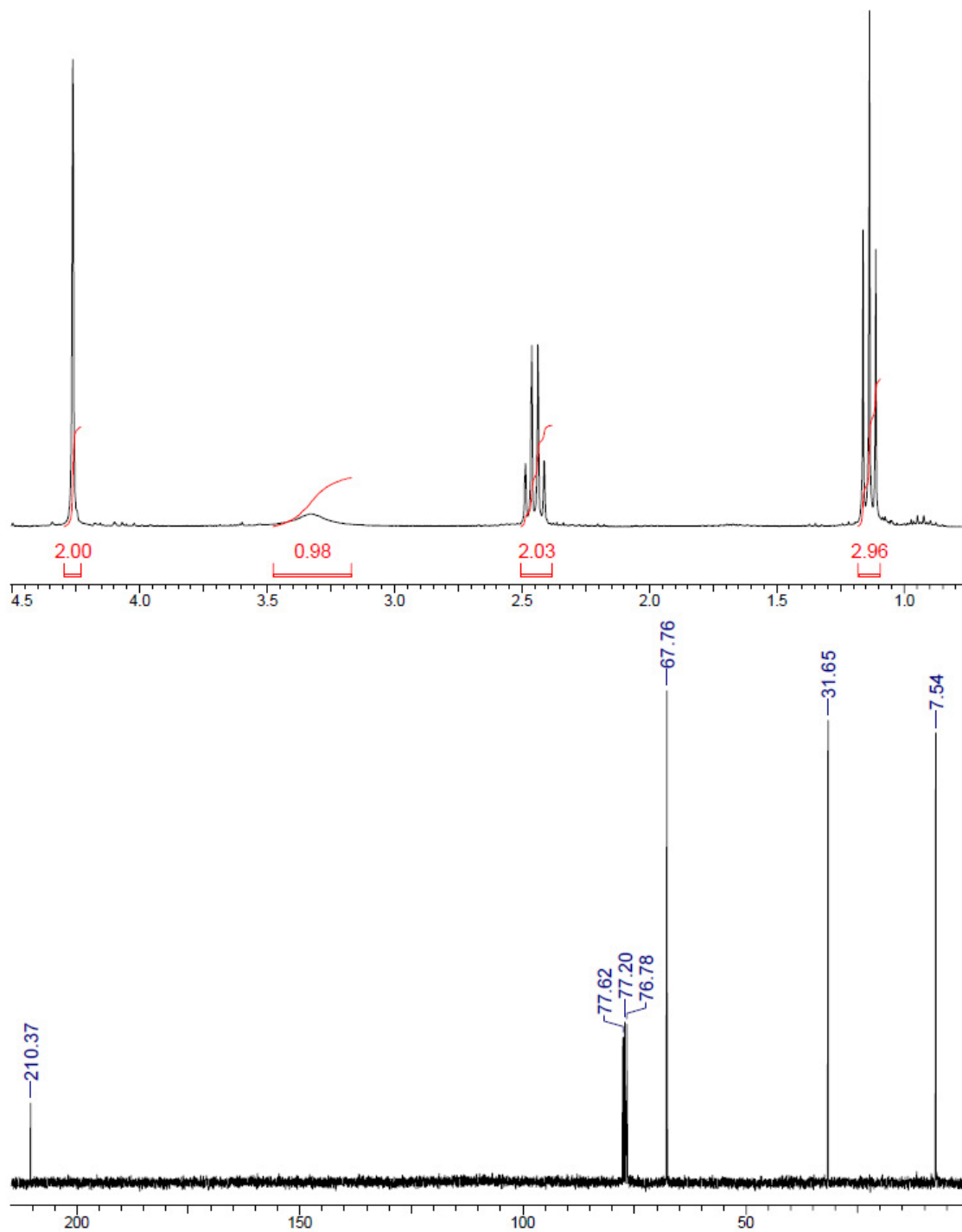
Соединение E:



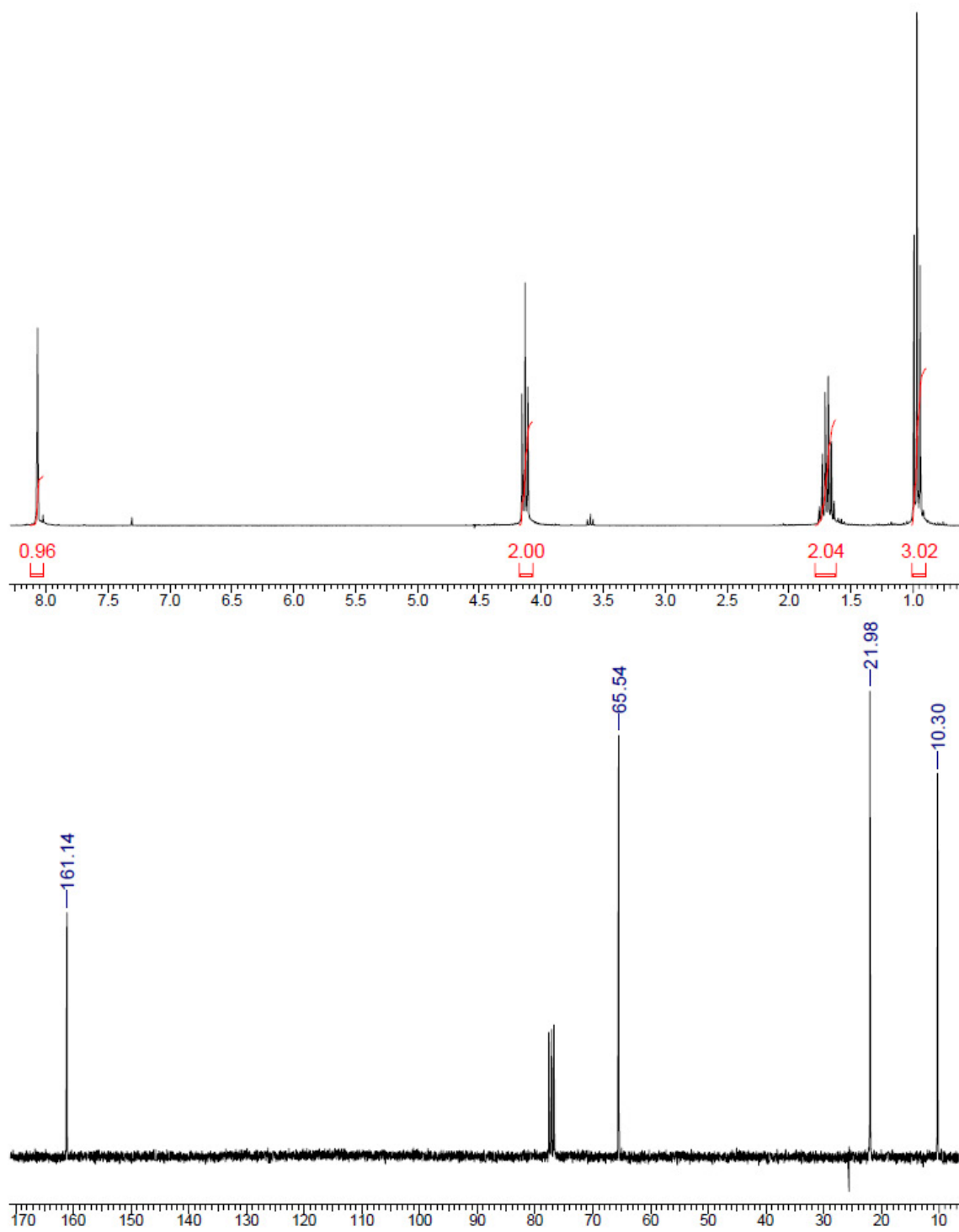
Соединение Ж:



Соединение 3:



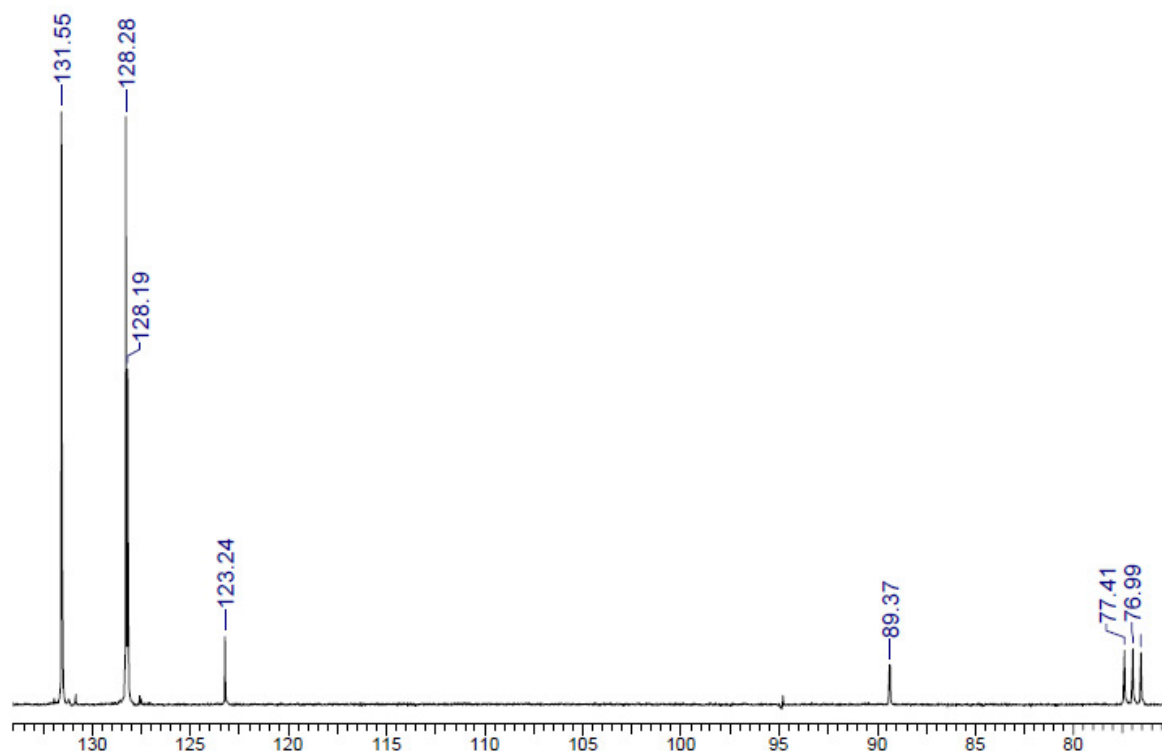
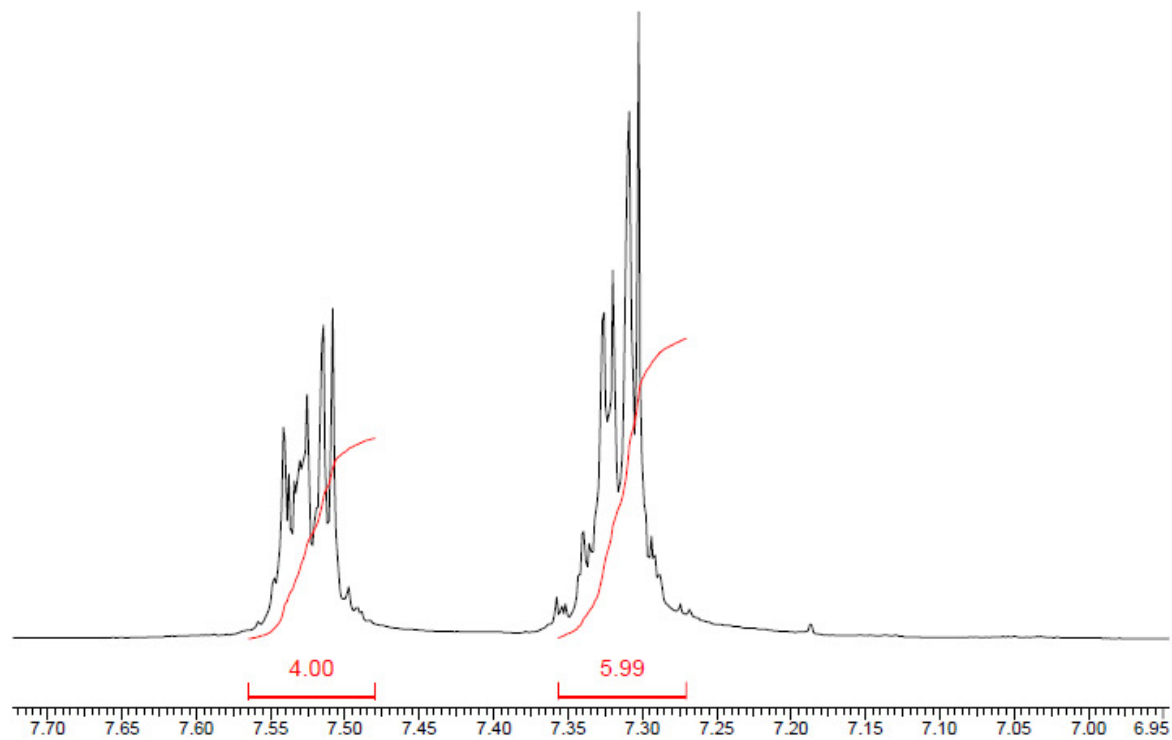
Соединение II:



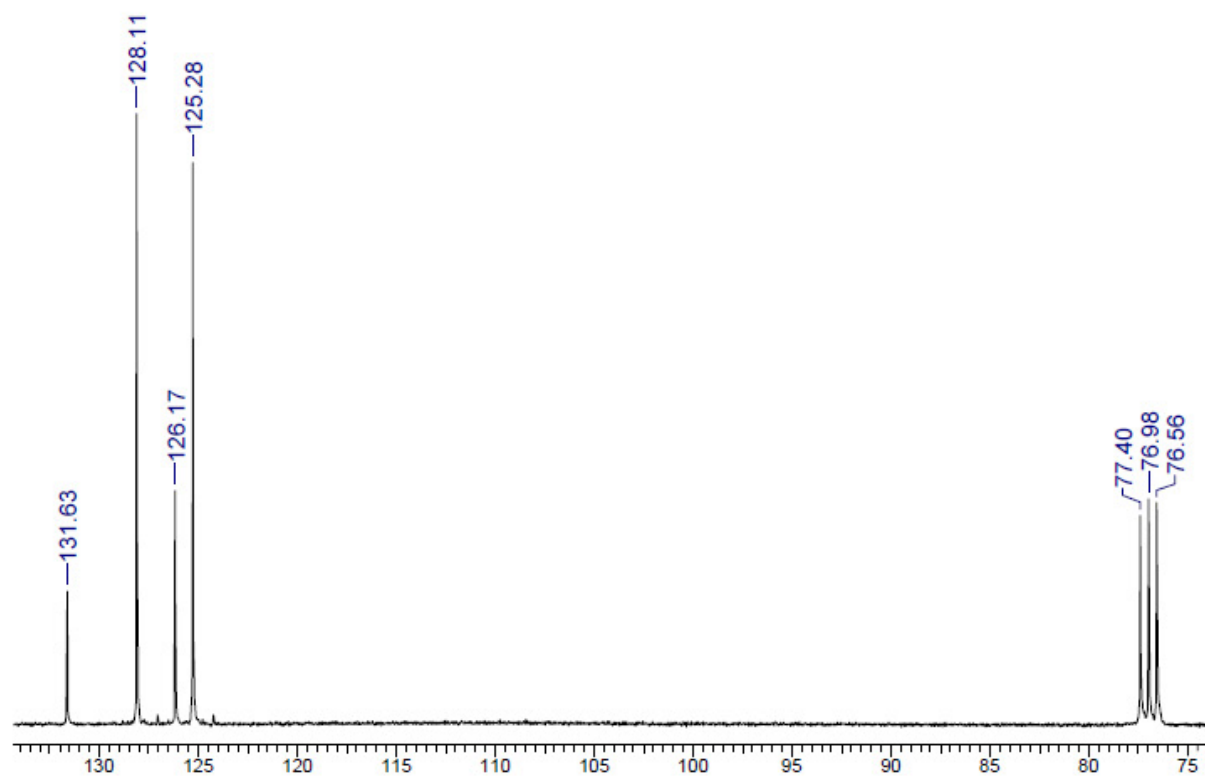
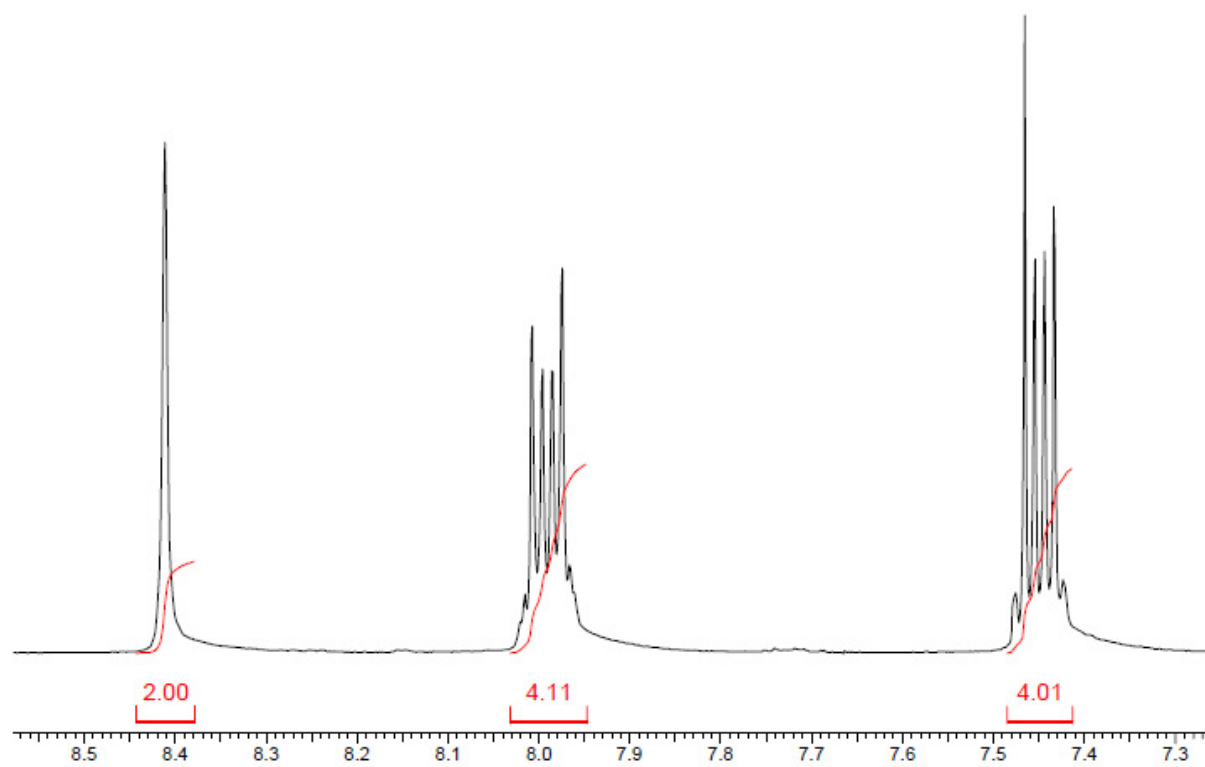
Задача 17-

Ниже приведены спектры двух углеводородов А и Б состава $C_{14}H_{10}$.
Установите их структуру.

Соединение А:



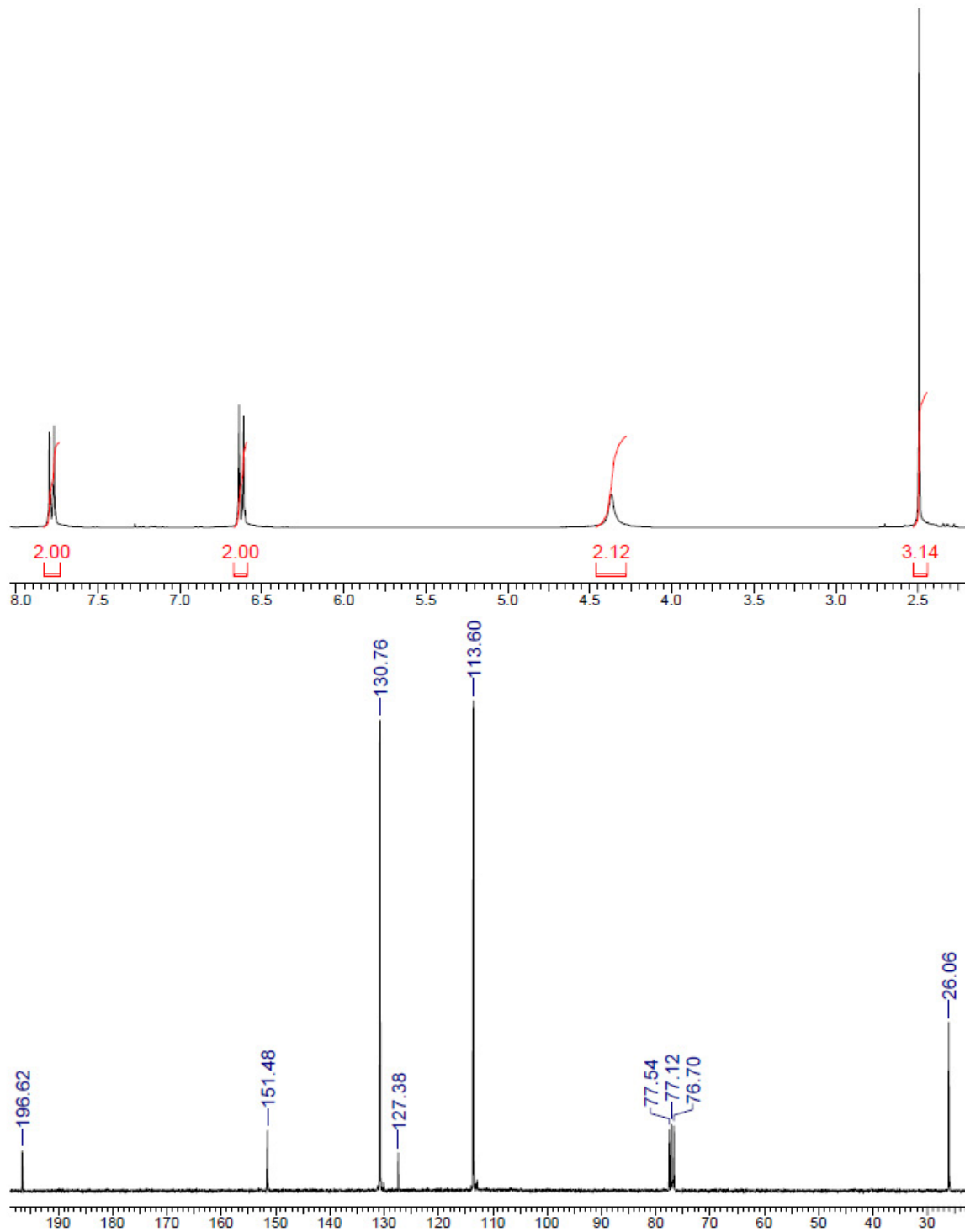
Соединение Б:



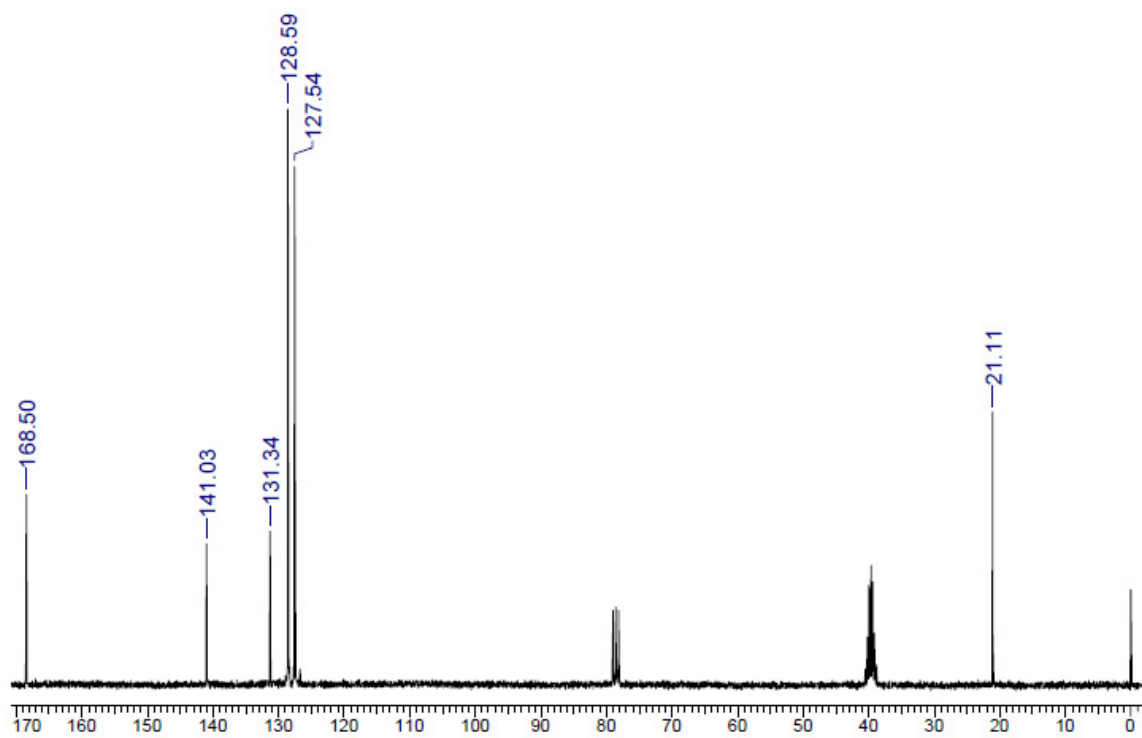
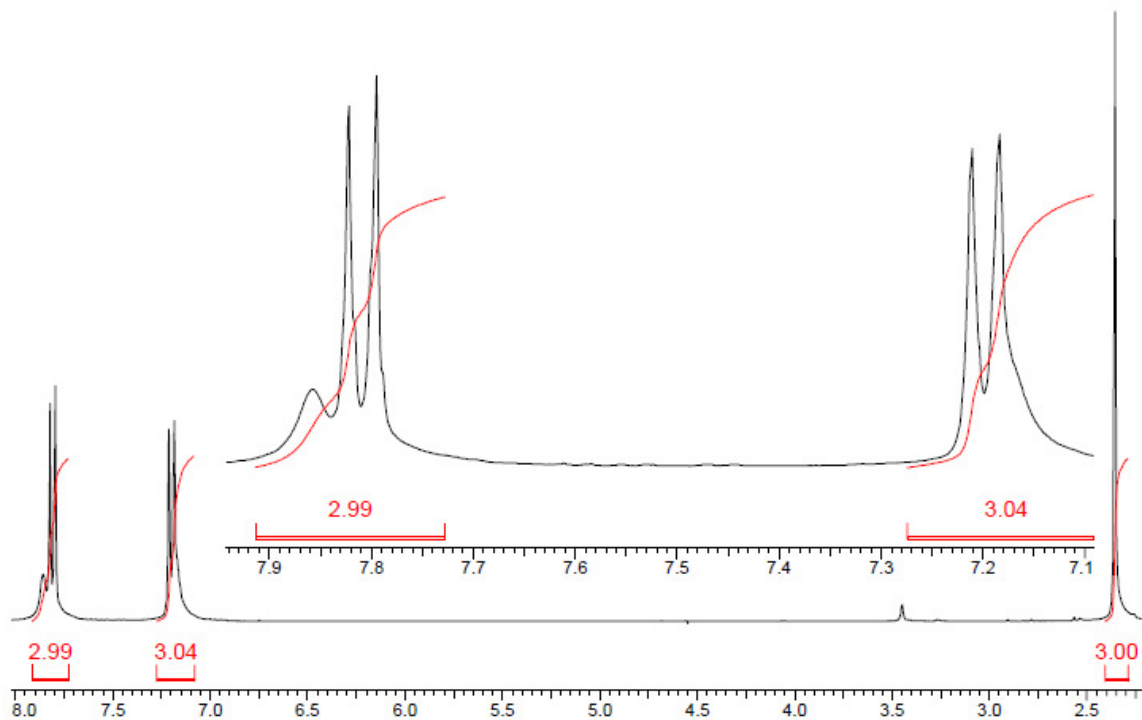
Задача 18

Изомерные соединения **A** и **B** состава C_8H_9NO имеют приведенные ниже спектры. Какова их структура?

Соединение **A**:

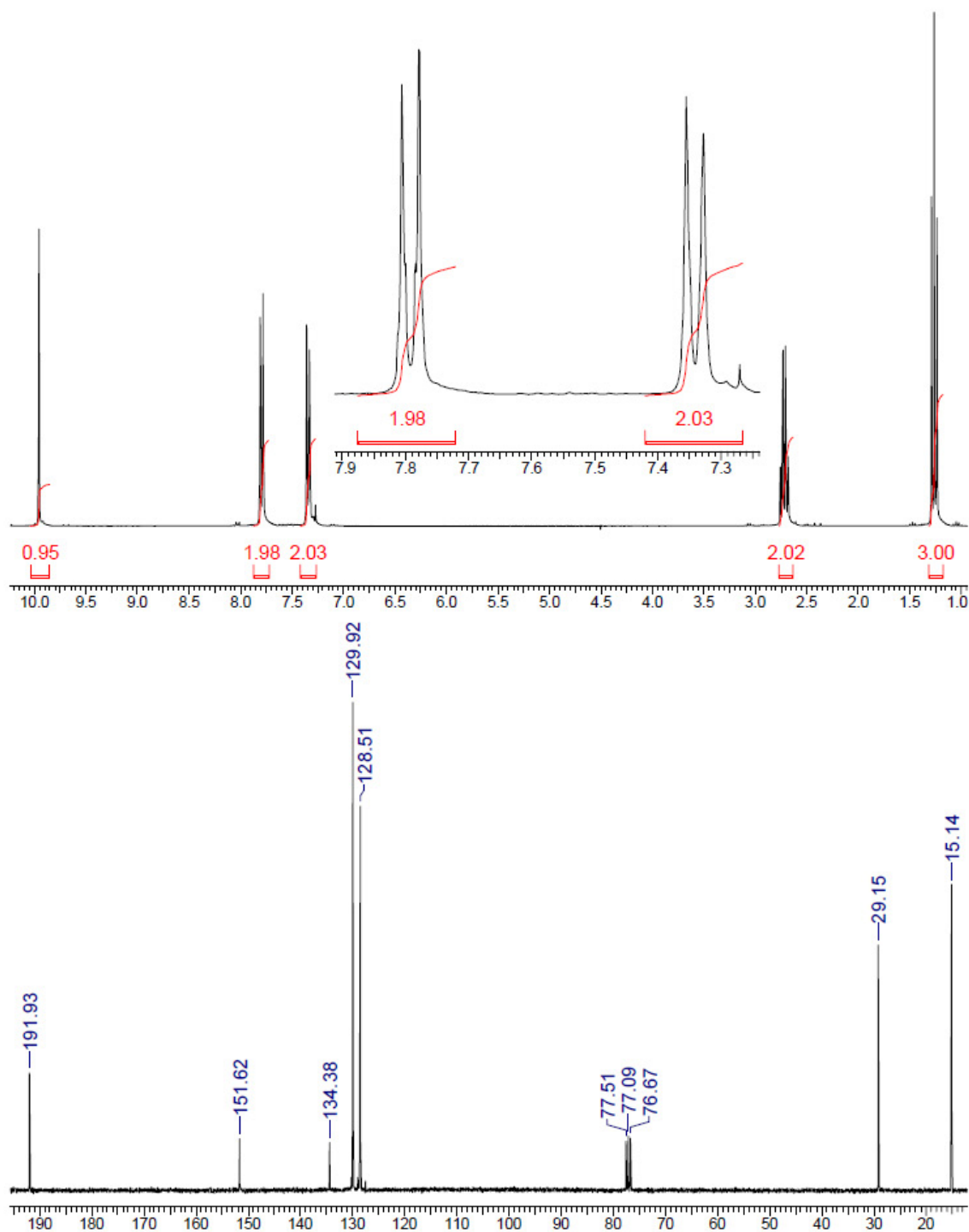


Соединение Б:



Задача 19

Ароматическое соединение имеет молекулярную формулу $C_9H_{10}O$ и следующие спектры:

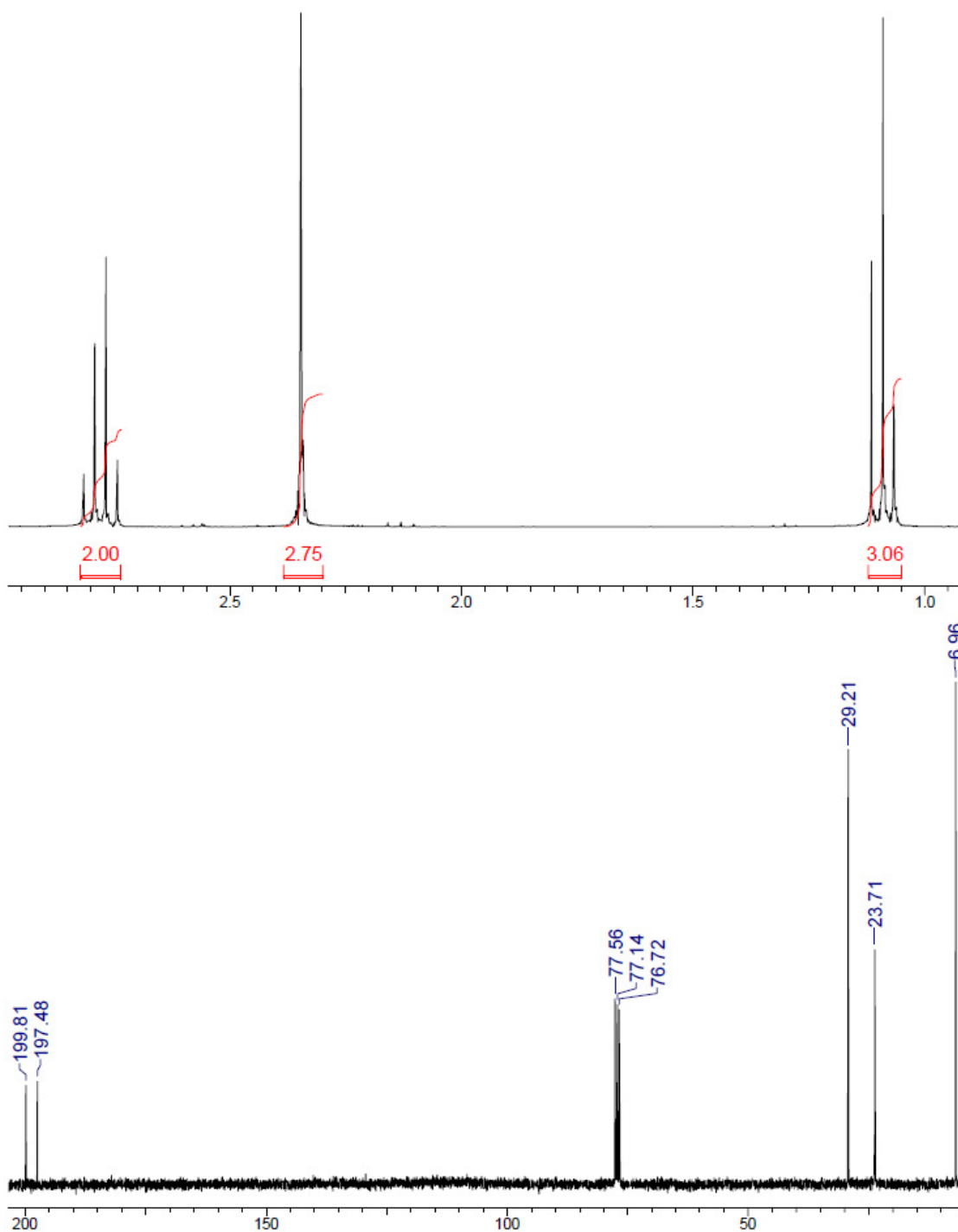


Установите его структуру.

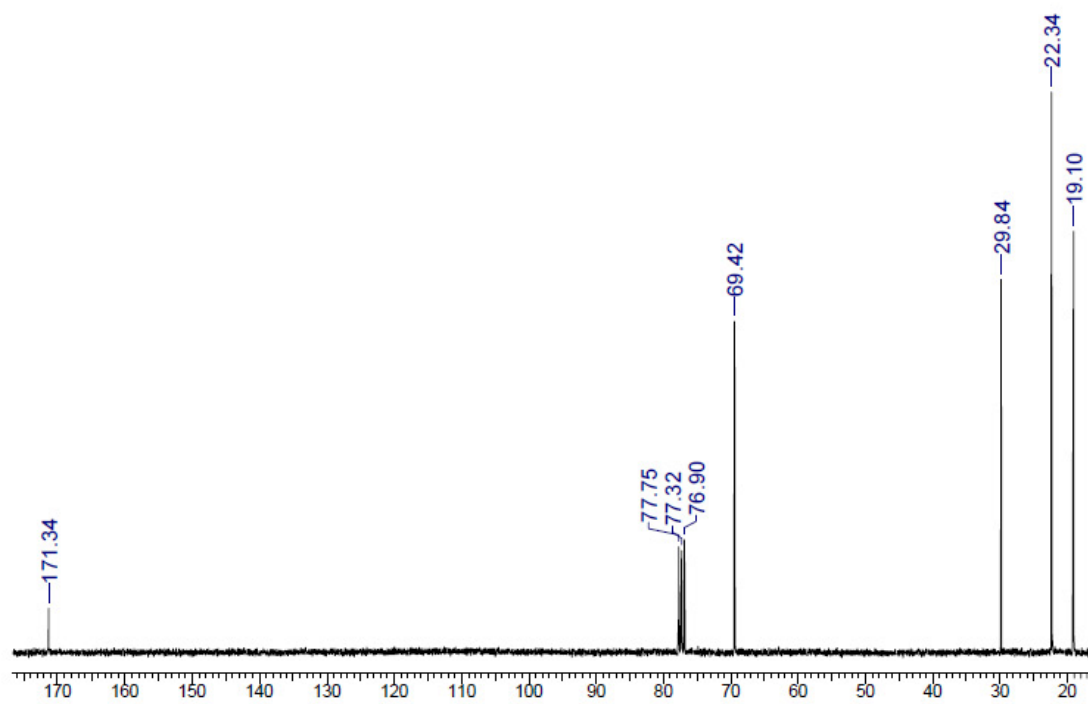
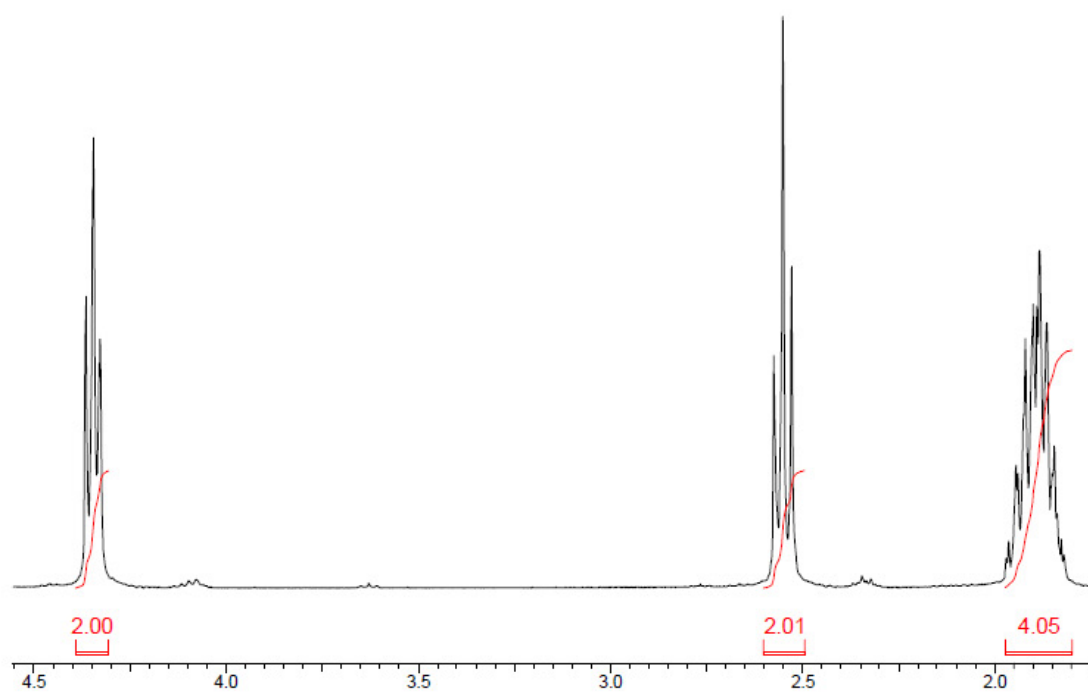
Задача 20

Ниже приведены спектры соединений $C_5H_8O_2$. Установите их строение.

Соединение А. Легко окисляется с образованием $C_3H_4O_2$ и $C_3H_6O_2$.

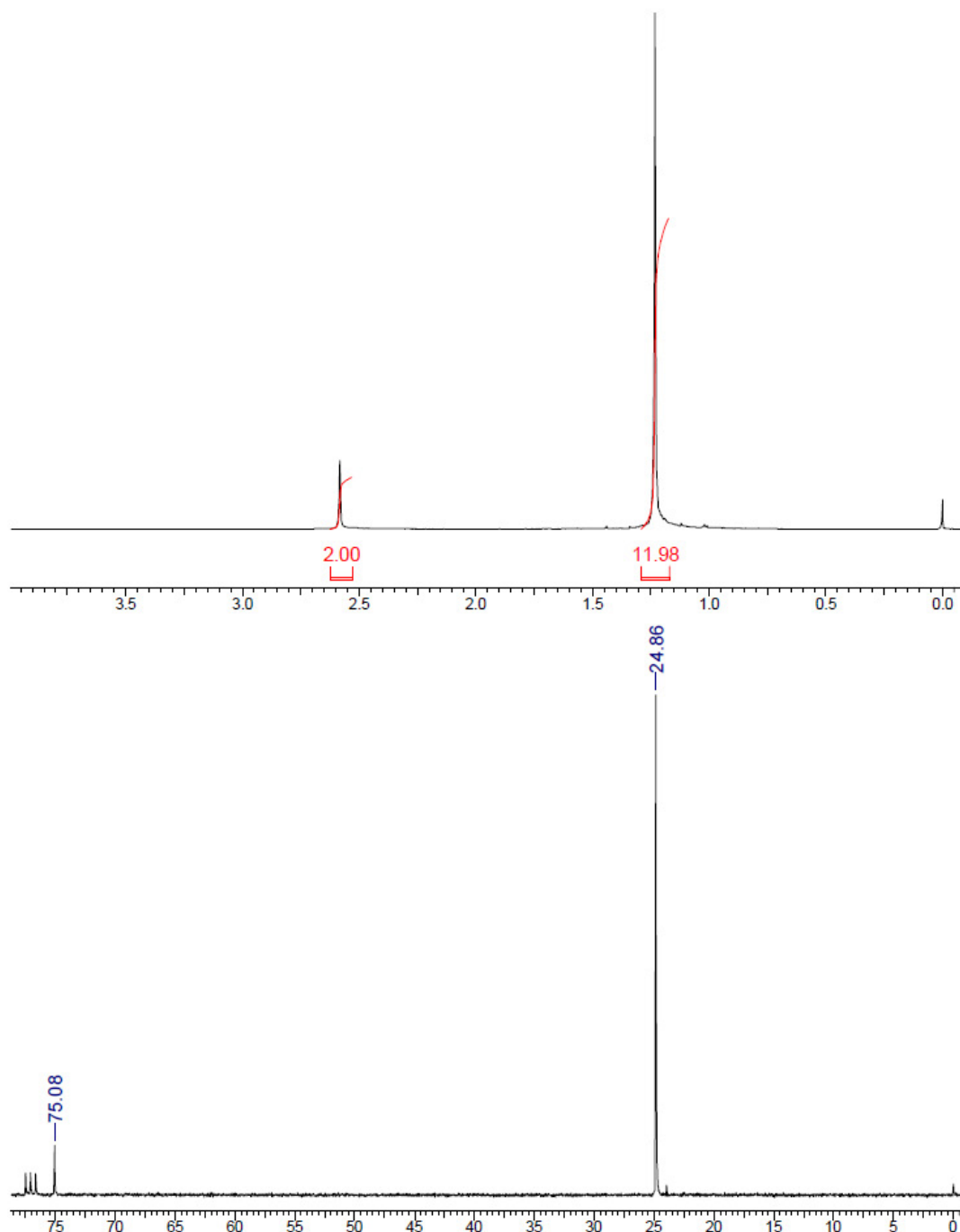


Соединение Б:

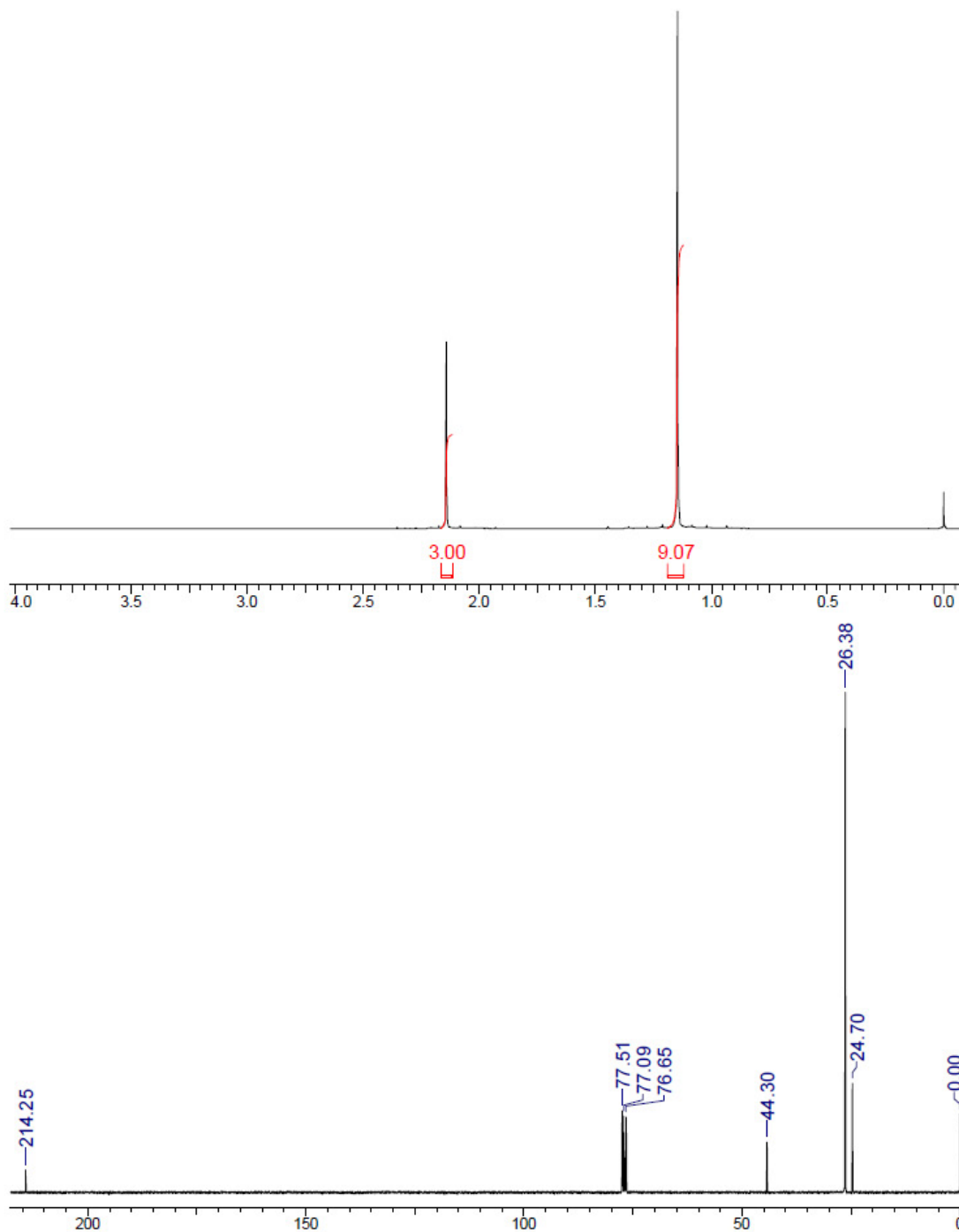


Задача 21

Продуктом восстановления ацетона магнием является соединение, ЯМР спектры которого приведены ниже.



Под действием кислот оно превращается в другое соединение, имеющее следующие спектры ЯМР:



Установите структуры этих соединений, интерпретируйте спектры.

Таблица 8. Характерные величины химических сдвигов протонов различных групп.


Тип протона	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
>C-CH_3												■
$\text{>C-CH}_2\text{<}$												■
>C=CH-						■	■	■	■			
				■	■	■	■					
$\text{>C}\equiv\text{CH}$										■		
>C=CH_2											■	
$\text{>C=CH}_2\text{<}$											■	
$\text{>C(=O)-CH}_2\text{<}$										■	■	
$\text{-O-CH}_2\text{<}$									■	■		
$\text{>N-CH}_2\text{<}$									■	■	■	
$\text{>C(=O)-CH}_2\text{<}$										■	■	
-C(=O)-H		■	■	■								
-C(=O)-OH	■	■	■									
C-OH					Ф Е Н О Л Ы				С П И Р Т Ы			
$\text{-NH}_2\text{-}$						А М И Д Ы				А М И Н Ы		

Таблица 9. Диапазоны химических сдвигов в спектрах ^{13}C ЯМР некоторых группировок (если заместитель не указан, подразумевается алкильная группа).

Тип атома С	180	160	140	120	100	80	60	40	20
-CH ₃ , -CH ₂ -, -CH<									
-CH= (алкены)									
-CH= (ароматика)									
-CH≡									
=C-C (аллильный)									
=C-C (бензильный)									
=C=									
Hal-C									
>N-C (амины)									
-O-C (спирты)									
-O-C (эфиры)									
-S-C (тиолы)									
-SO-C (оксиды)									
-SO ₂ -C (сульфоны)									
-C(=O)-C									
-CHO (альдегиды)									
>C=O (кетоны)									
-COOH									
-COOR									
-COONR ₂									
-C≡N									
Фураны									
Пирролы									
Тиофены									
Пиридины									

Список литературы

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учебник. В 2 т. Т.2. /В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2003. - 384 с.
2. Драго, Р. Физические методы в химии. В 2 т. /Р. Драго - М.: Мир, 1981. - 422 и 456 с.
3. Пентин, Ю.А., Физические методы исследования в химии /Ю.А.Пентин, Л.В.Вилков. - М.: Мир, 2003. - 683 с.
4. Физические методы исследования неорганических веществ /под. ред. А.Б. Никольского - М.: Академия, 2006. - 448 с.
5. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия. В 3 т. /А.Уэллс. - М.: Мир, 1987-1988. - 408, 694 и 562 с.
6. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2 т. /Э. Ливер. - М.: Мир, 1987. -492 и 444 с.
7. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ /Д. Браун, Ф. Флорид, М. Сейнсбери. - М.: Мир, 1992.
8. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований /Э. Дероум. - М.: Мир, 1992.
9. Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР /Х. Гюнтер. - М.: Мир, 1984.
10. Нифантьев, И.Э. Практический курс спектроскопии ЯМР /И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко. – М.: МГУ, 2006.
11. Винтер, Ж. Магнитный резонанс в металлах /Ж. Винтер. - М.: Мир, 1976. -288 с.
12. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений /С.Вульфсон, В.Г.Заикин, А.И. Микая. - М.: Химия, 1986. - 312 с.
13. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии /Л.А.Казицына, Н.В. Куплетская. – М: Изд-во Моск. ун-та, 1979. - 240 с.
14. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений /Накамото К. - М.: Мир, 1991. - 657 с.
15. Интерпретация сложных спектров ЭПР /Г.М.Жидомиров [и др.]. - М.: Наука, 1975. - 216 с.

Учебное издание

Горболетова Галина Геннадьевна,
Чернявская Наталья Вячеславовна,
Базанов Михаил Иванович,
Лыткин Александр Иванович

**Учебно-методическое пособие по спектральным методам анализа
для студентов магистратуры**

Редактор В.Л. Родичева

ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7