



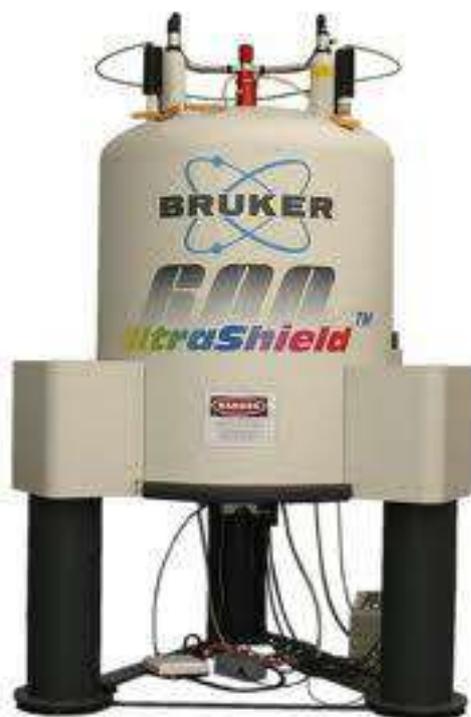
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ И.И.МЕЧНИКОВА

Кафедра органической химии

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания для  
студентов IV курса дневного и заочного отделений  
химического факультета  
направления 6.040101 – Химия  
образовательно-квалификационный уровень - бакалавр



Одесса – 2013

УДК 547 (075.8)  
ББК 24.2я73  
К 629

Печатается по решению  
Ученого совета химического факультета  
ОНУ имени И. И. Мечникова  
Протокол № 1 от 20 сентября 2013 р.

**Рецензенты:**

**В.В. Ведута** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ОНУ имени И.И. Мечникова

**Ю.Н. Анисимов** – кандидат химических наук, профессор кафедры общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова

К 629      **Колянковский А.А., Федько Н.Ф. Физико-химические методы исследования органических веществ:** Методические указания для студентов IV курса дневного и заочного отделений химического факультета – Одесса: Одесск. нац. ун-т имени И.И.Мечникова, 2013. – 80 с.

УДК 547 (075.8)  
ББК 24.2я73

© Колянковский А.А., Федько Н.Ф. 2013  
© Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Принципы классификации спектральных методов исследования органических соединений	4
2. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	6
2.1 Основы теории электронной спектроскопии	6
2.2 Связь электронных спектров со строением органических соединений	7
2.3 УФ-поглощение карбонильных соединений	9
2.4 УФ - поглощение ароматических углеводородов	11
2.5. Структурный анализ по электронным спектрам	12
2.6. Условия снятия электронных спектров	14
2.7. Обработка электронных спектров	15
3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	16
3.1. Основы теории инфракрасной спектроскопии	16
3.2. Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний молекул органических соединений	19
3.3. Применение ИК спектроскопии для исследования структуры и стереохимии молекул органических соединений и для оценки различного рода внутри- и межмолекулярных взаимодействий	22
3.4. Выбор оптимальных условий снятия ИК спектров	26
4. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	27
4.1. Основы теории ЯМР спектроскопии	27
4.2. Общие рекомендации по расшифровке спектров ПМР при структурном анализе органических соединений	35
5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	38
5.1 Ввод образца	40
5.2 Методы ионизации образца	40
5.3 Разделение и регистрация ионов	46
5.4 Основные правила к интерпретации масс-спектров	50
5.5 Основы интерпретации масс-спектров	52
ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ	59
ЛИТЕРАТУРА	81

## ВВЕДЕНИЕ

Среди факторов, определяющих современный уровень профессиональной подготовленности химика-органика, немаловажное значение имеет знание современных физико-химических методов изучения строения органических соединений. Умение активно использовать эти методы позволяет существенно ускорить проведение исследования.

В таком традиционном для органической химии направлении, как органический синтез, появляется возможность ставить необычайно тонкие и сложные исследования, примером чего является современная биоорганическая химия. Кроме того, в результате внедрения новейших физических и физико-химических методов органическая химия расширяется, смыкаясь на границах с такими дисциплинами, как физическая химия, химическая кинетика, квантовая химия и др.

Спектральные методы, рассматриваемые в настоящих методических указаниях, чаще всего используются химиками-органиками для идентификации органических соединений, изучения их стереохимических особенностей. Данному вопросу посвящено большое количество монографий и учебных пособий. Однако в большинстве из них слишком обширно рассмотрена теория этих методов и недостаточное внимание уделяется рассмотрению конкретных задач, позволяющих закрепить полученные теоретические знания.

В настоящих методических указаниях кратко рассмотрена теория УФ, ИК, ЯМР спектроскопии и масс спектрометрии. Задачи по комплексному применению вышеперечисленных методов, завершающие данные методические указания, важны как одна из форм активных методов обучения. Они связаны с необходимостью делать выводы, исходя из анализа как стандартных, так и критических конкретных ситуаций.

### **1. ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Разнообразные спектральные методы исследования занимают одно из центральных мест в арсенале средств не только для качественной идентификации органических соединений, но и для определения их стереохимических особенностей, изучения различного рода внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, изучения кинетики и механизмов реакций.

По физическому принципу спектроскопию делят на эмиссионную и абсорбционную. Эмиссионная спектроскопия изучает излучательную способность вещества при сжигании его в каком-либо источнике излучения, например, электрической дуге, искре и т.д. Испускание излучения сжигаемым веществом связано с первоначальным энергетическим состоянием атомов в молекуле и переходом их электронов в возбуждённое состояние. Время нахождения в возбуждённом (метастабильном) состоянии редко бывает продолжительным. При переходе из метастабильного в устойчивое состояние вещество выделяет энергию в виде собственно излучения, которое регистрируется в виде излучения различных длин волн и интенсивности. Этот вид спектроскопии в органической химии находит ограниченное применение ввиду термической неустойчивости исследуемых соединений.

Абсорбционная спектроскопия исследует поглощательную способность молекул веществ. Каждый из внешних или внутренних электронов, а также ядро каждого атома в молекуле характеризуется определённой энергией и, соответственно, поглощательной способностью в определённой области спектра электромагнитного излучения. Частоты поглощаемого излучения и энергетические состояния электронов и ядер в молекуле взаимосвязаны.

В зависимости от энергии излучения (длины волны  $\lambda$  или частоты  $\nu$ ) мы можем воздействовать на различные составляющие атомов и молекул. В зависимости от энергии излучения различают шесть типов абсорбционной спектроскопии. Излучение с высокой энергией, такое как  $\gamma$ -лучи, приводит к изменению энергетического состояния ядер атомов, а с наиболее низкой энергией - радиоволновое излучение - к изменению спинов ядер и электронов. Тип абсорбционной спектроскопии, таким образом, связан с энергией применяемого излучения.

Энергия, необходимая для перехода электронов, атомов или молекул из состояния с низшей энергией в состояние с высшей энергией, непосредственно связана с частотой поглощаемого электромагнитного излучения, ответственного за этот переход:  $E=h\nu$ , где  $h$  - универсальная постоянная Планка,  $6.624 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\nu$  - частота падающего света,  $\nu=c/\lambda$ ;  $c$  - скорость света,  $2.998 \cdot 10^{10}$  см/с.

Согласно постулату Бора, молекулы могут находиться в определенных стационарных состояниях, их энергии образуют дискретный ряд значений  $E_1, E_2, \dots, E_x$ .

Поглощая энергию, молекула переходит в одно из дискретных состояний с более высокой энергией, отличающейся на  $\Delta E$ , равное энергии кванта  $h\nu$ ,

$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$ , где  $\Delta E = 120000 \frac{1}{\lambda}$ ,  $\Delta E$  – измеряется в килоджоулях,  $\lambda$  – в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ).

## 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 2.1 Основы теории электронной спектроскопии

Основными элементами молекулы, обуславливающими характер электронного спектра органического вещества, являются электроны одинарных или кратных связей, неподеленные электронные пары или их комбинации. Группы, вызывающие поглощение в ультрафиолетовой (УФ) или видимой области электромагнитного излучения, называются хромофорами. Область поглощения хромофоров называется полосой, а совокупность всех полос поглощения данной молекулы называют спектром. Он является характерным для данной молекулы и в точности не воспроизводится никакой другой даже весьма близкого строения или изомерной молекулой.

Основными характеристиками электронной полосы поглощения являются ее положение и интенсивность. Положение максимума полосы соответствует длине волны такого излучения, энергия которого равна энергии, необходимой для электронного перехода. Интенсивность поглощения зависит главным образом от вероятности взаимодействия излучения с электронной системой и полярности возбужденного состояния.

Вероятность перехода пропорциональна квадрату момента перехода. Чем больше момент перехода, тем интенсивнее поглощение. Молярное поглощение (молярная экстинкция или молярный коэффициент поглощения)  $\epsilon > 10^4$  считается интенсивным. Переходы с малой вероятностью называют "запрещенными".

Для измерений в УФ - спектроскопии применяют монохроматический источник света с длиной волны от 100 до 1000 нм, причем область до 200 нм называют дальним ультрафиолетом или областью вакуумного ультрафиолета. Область вакуумного ультрафиолета редко используют ввиду поглощения в ней кислорода и азота воздуха.

Поглощение излучения подчиняется уравнению первого порядка

$$\ln \frac{I \cdot \lambda}{I_0 \cdot \lambda} = R \cdot n,$$

Где  $I\lambda^\circ$ ,  $I\lambda$  - интенсивность соответственно падающего и прошедшего излучения;  $R$  - зависит только от  $\lambda$ ;  $n$  - число молей вещества на пути излучения, пропорциональное концентрации  $C$  и толщине слоя раствора  $\ell$ .

В форме десятичного логарифма уравнение имеет вид

$$\lg \frac{I\lambda^\circ}{I\lambda} = \varepsilon C \ell,$$

где  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения.

Левую часть уравнения обозначают  $D$  - оптическая плотность, иногда -  $A$  (absorbance). При  $C=1$  моль/л,  $\ell=1$  см  $\varepsilon$  имеет размерность л/моль·см,  $D$  - величина безразмерная. Приведенное уравнение называют уравнением Бугера-Ламберта-Бера. Точность закона проверяют графически в координатах  $D$  от  $C$  (моль / л).

Возможны отклонения от прямолинейной зависимости в случае, если:

1) вещество поглощает в виде различных форм (таутомеров); 2) молекулы имеют склонность к ассоциации (водородные связи) или диссоциации; 3) имеется тепловое равновесие между основным состоянием и достаточно низко расположенным энергетическим уровнем возбуждения.

## 2.2 Связь электронных спектров со строением органических соединений

Соотношение между поглощением излучения и структурой органической молекулы носит эмпирический характер. Поэтому для расшифровки структуры с помощью электронных спектров необходимо досконально знать спектральные характеристики и свойства различных хромофоров.

Поглощение органических молекул в ультрафиолетовой и видимой областях света, обусловленное переходом электронов со связывающих или несвязывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие орбитали, может быть представлено схематически в виде следующих энергетических переходов: разрыхляющая орбиталь  $\sigma^*$ , разрыхляющая орбиталь  $\pi^*$ , несвязывающая орбиталь  $n$ , связывающая орбиталь  $\pi$ , связывающая орбиталь  $\sigma$ .

Переход  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  требует большой энергии возбуждения (коротковолнового излучения), и поэтому полоса поглощения, соответствующая этому переходу, лежит в области дальнего ультрафиолета (<170 нм). Возбуждение  $\pi$ -электронов и обусловленный  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход находится в более

длинноволновой области спектра, чем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ( $>170$  нм).

Электроны  $\pi$ -уровня способны давать  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  переходы.

Переход  $n \rightarrow \pi^*$  (R-полоса) отличается от переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  (K-полоса),  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  по значительно меньшей интенсивности. Таким образом, соединения, не имеющие кратных связей и гетероатомов с неподеланной электронной парой, поглощают в области дальнего ультрафиолета (до 200 нм). Например, алканы, для которых возможен только переход типа  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , поглощают в области вакуумного ультрафиолета: метан - 125 нм, этан - 135 нм. Полоса, обусловленная  $n \rightarrow \pi^*$  переходом, наблюдается у соединений, имеющих гетероатом со свободной электронной парой, связанный с рядом стоящим атомом кратной связью. При отсутствии сопряжения область поглощения этих переходов находится в наиболее длинноволновой области. При наличии сопряжения связывающая  $\pi$ -орбиталь может поглощать в области более длинноволновой, чем несвязывающая  $n$ -орбиталь. Алканы, имеющие в качестве заместителя гетероатом с неподеланной электронной парой, имеют поглощение, обусловленное переходом  $n \rightarrow \sigma^*$ . Например, для  $\text{CH}_3\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}} = 173$  нм, для  $\text{CH}_3\text{Br}$   $\lambda_{\text{max}} = 208$  нм; для  $\text{CH}_3\text{I}$   $\lambda_{\text{max}} = 259$  нм.

В ряду соединений  $\text{RI}$ ,  $\text{RBr}$ ,  $\text{RCl}$  ( $\text{RX}$ ) электроотрицательность возрастает слева направо, увеличивается прочность связи  $\text{C-X}$  и  $\lambda_{\text{max}}$  смещается в более коротковолновую область. У алкенов и алкинов, имеющих кратные связи, кроме  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходов наблюдается также более длинноволновая полоса поглощения в области 165...200 нм, обусловленная  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами. Например, для этилена  $\lambda_{\text{max}} = 165$  нм. При введении алкильных заместителей в молекулу этилена наблюдается смещение полосы поглощения, соответствующей этому переходу, в область больших длин волн - батохромное (красное) смещение. Сопряжение кратных связей также вызывает смещение этой полосы поглощения в длинноволновую область со значительным увеличением интенсивности поглощения и колебательной структурой на основной полосе. Такая картина связана с возбуждением как электронов отдельных кратных связей, так и электронов сопряженной системы в целом. Расстояние между максимумами колебательной структуры может составлять 15...20 нм. Максимум поглощения, соответствующий K-полосе ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переход в сопряженных системах) в алкилзамещенных диенах и полиенах можно рассчитать по эмпирическому правилу Вудворда:

- 1) каждый алкильный заместитель или остаток цикла, присоединенный к диеновому хромофору, сдвигает на 5 нм в сторону больших длин волн;
- 2) каждая двойная связь в экзоциклическом положении вызывает

дальнейший сдвиг на 5 нм, причем если связь экзоциклична по отношению к двум кольцам, то она обладает двойным действием (+10 нм). Расчеты Вудворда основывались на наличии в спектре S-транс-1,3-бутадиена полосы с максимумом 217 нм, S-цис-1,3-бутадиена полосы с максимумом 253 нм. Часто под правилом Вудворда понимают аналогичным образом сформулированные другими авторами (Физер и др.) закономерности по соответствию структуры соединения его поглощению в ряду иных классов соединений.

В табл. 1 приведены значения инкрементов некоторых заместителей в диеновом хромофоре, полученных эмпирическим путем и применяемых для расчета  $\lambda_{\max}$  К-полосы сопряженных диенов и полиенов.

Таблица 1

**Инкременты некоторых заместителей, применяемые для расчета  $\lambda_{\max}$  К-полосы сопряженных диенов и полиенов**

№ п/п	Заместитель при родоначальном хромофоре, особенность структуры	Инкремент заместителя, нм
1	Br	7
2	Cl	5
3	OCOCH <sub>3</sub>	0
4	OAlk	6
5	SAlk	30
6	N(Alk) <sub>2</sub>	60
7	Alk или остаток цикла	5
8	концевое цис - Alk-замещение	5
9	C=C - связь, удлиненная цепь сопряжения	30
10	экзоциклическое положение C=C - связи	5

**2.3 УФ-поглощение карбонильных соединений**

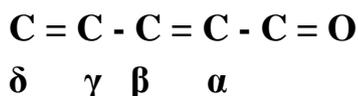
Наиболее характерными для данного класса соединений являются переходы  $n \rightarrow \pi^*$  (R-полоса), характеризующиеся малыми величинами молярной экстинкции (< 100).

С увеличением полярности растворителя наблюдается сдвиг этой полосы в коротковолновую (синюю) область. Такое смещение называют

гипсохромным сдвигом. Он связан с понижением энергии основного состояния и понижением энергии возбуждения. R-Полоса, как правило, является наиболее длинноволновой полосой в УФ-спектре карбонильных соединений. Так, например, формальдегид имеет три полосы поглощения: 295 нм - R-полоса ( $n \rightarrow \pi^*$ ), 185 нм ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) и 155 нм ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Наиболее интенсивна полоса при  $\lambda_{\max} = 155$  нм. Интенсивность R-полосы очень низка ( $\epsilon > 20$ ) из-за локальной симметрии. При переходе от формальдегида к уксусному альдегиду и ацетону, т.е. при введении алкильных заместителей наблюдается гипсохромный сдвиг R-полосы (в ацетальдегиде  $\lambda_{\max} = 290$  нм, в ацетоне - 275 нм). Алкильный заместитель повышает энергию возбужденного  $\pi^*$ -уровня, не изменяя энергию n-электронов. При переходе к карбоксильным соединениям (эфирам, амидам и т.д.) также наблюдается сильный гипсохромный сдвиг полосы (в кислотах - до 204 нм).

Таблица 2

Данные для расчета  $\lambda_{\max}$  сопряженных ненасыщенных карбонильных соединений



№ п/п	Заместитель, структуры особенность	Инкремент, нм			
		Положение заместителя			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
1	Alk	10	12	18	18
2	OCOCN <sub>3</sub> , OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	6	6	6
3	OH	35	30	-	50
4	OAlk	35	30	17	31
5	Br	25	30	-	-
6	Cl	15	12	-	-
7	SAlk	-	85	-	-
8	N(Alk) <sub>2</sub>	-	95	-	-
9	C=C - связь, удлиняющая цепь сопряжения	-	30	-	
10	Экзоциклическое положение C - связи	-	5	-	-
11	Фрагмент S-цис-диена	-	38	-	-

Введение кратной связи, сопряженной с карбонильной группой, приводит к появлению наряду с R-полосой K-полосы, характеризующейся высокой интенсивностью ( $\epsilon > 10000$ ). Обе полосы при этом смещены

батохромно по сравнению с соответствующими изолированными хромофорами. С увеличением полярности растворителя К-полоса претерпевает красный сдвиг, а  $n \rightarrow \pi^*$  (R-полоса) - синий сдвиг, вследствие этого в соответствующем полярном растворителе малоинтенсивная длинноволновая полоса может наблюдаться в виде плеча на основной полосе.

Максимум поглощения  $\alpha$ - , $\beta$  - ненасыщенных карбонильных соединений можно рассчитать с учетом инкрементов заместителей. Они приведены в табл. 2.

Берут  $\lambda_0$  в зависимости от родоначального  $\alpha$ -,  $\beta$  - ненасыщенного соединения: для ациклических соединений и циклогексенона  $\lambda_0 = 215$  нм; для циклопентенона  $\lambda_0 = 202$  нм; для  $\alpha$ -,  $\beta$  -непредельного альдегида  $\lambda_0 = 207$  нм.

## 2.4 УФ - поглощение ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды имеют более сложный вид поглощения в УФ области. Например, бензол имеет три полосы поглощения и спектральные характеристики ( $\lambda_{\max}$  и  $\epsilon$ ) соответственно равны 184 нм (60000); 204 нм (70000) и 254 нм (250).

Для ароматических углеводородов наиболее характерной является полоса поглощения бензольного кольца в области 230...260 нм. Она запрещена по симметрии ( $E_{255} \sim 200$ ), малоинтенсивна и в незамещенных ароматических соединениях имеет ярко выраженную колебательную структуру на основной полосе. Введение заместителей, обладающих положительным индуктивным эффектом, приводит к небольшому батохромному сдвигу. Заместители с неподеленной электронной парой – OR, OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> и т.д. - приводят к более значительному батохромному смещению всех трех полос поглощения бензола. Характер изменений при этом зависит от положения заместителей. *Орто*- и *мета*-изомеры имеют сходные УФ-спектры. Спектр *пара*-изомера резко отличается от них и имеет одну интенсивную полосу поглощения. При наличии многих заместителей различного характера изменения спектра ароматического соединения не поддаются обобщениям и точной интерпретации. Существует связь между спектрами бензольных, нафталиновых, антраценовых и в общем случае полициклических ароматических углеводородов и их гетероаналогов - пиридина, хинолина и акридина.

## 2.5. Структурный анализ по электронным спектрам

При решении структурных задач с помощью УФ-спектроскопии, как правило, химик располагает той или иной дополнительной информацией.

Если в дополнение к УФ-спектру имеется только брутто-формула, однозначное приписывание структуры возможно только для простейших соединений. Для более сложных молекул можно высказать лишь предположение наиболее предпочтительных структур.

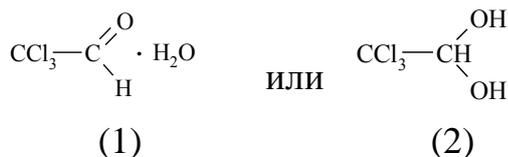
Если в дополнение к этим сведениям имеются сведения о происхождении, синтезе или превращениях соединения, то выводы о его строении по УФ-спектрам, дополненные структурной интерпретацией химических данных, могут быть достаточно конкретными, а порой однозначными.

Если объем и значение дополнительной информации велики и необходимо лишь сделать выбор из небольшого числа (часто двух-трех) альтернативных структур, то на основании данных УФ-спектров зачастую можно сделать однозначные выводы о строении веществ.

При отсутствии дополнительной информации обычно возможны лишь самые общие замечания о содержании хромофорных группировок и их природе.

Как видно из приводимых далее примеров, УФ-спектроскопия дает весьма важные сведения о структуре молекул органических соединений. Однако полученная информация не всегда является однозначной. Для более конкретного решения этого вопроса необходимо комплексное применение различных физико-химических методов.

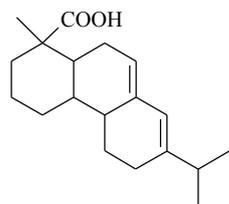
Пример 1. Может быть предложен для иллюстрации возможности однозначного вывода о структуре простейшего вещества по его формуле и данным УФ - спектра. Взаимодействием хлораля с водой получен хлоральгидрат, для которого могут быть предложены формулы:



УФ спектр хлораля в гексане имеет одну полосу поглощения около 290 нм ( $\epsilon = 33$ ). Такая полоса является типичной для карбонильной группы.

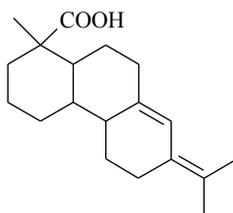
Однако спектр хлорала в воде не имеет полосы при 290 нм, характеристическое поглощение в нем обнаруживается лишь в далекой УФ-области. Это указывает на то, что карбонильная группа исчезла. Следовательно, можно однозначно утверждать, что хлоральгидрат представляет собой структуру (2).

Пример 2. Убедительно показывает, что применение эмпирического правила Вудворда позволяет в ряде случаев сделать правильный выбор среди альтернативных структур, имеющих один и тот же сопряжённый хромофор, но различающихся степенью замещения и природой заместителя. Например, три изомерные дитерпеновые кислоты - абиетиновая (3), неоабиетиновая (4) и левопимаровая (5), имеющие один и тот же 1,3-бутадиеновый хромофор, существенно различаются по значению  $\lambda_{\max}$  и эти различия довольно точно предсказываются правилами Вудворта:



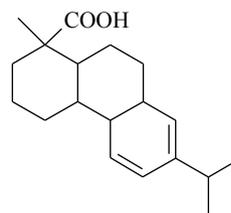
(3)

$\lambda_{\max}$ , нм: 241



(4)

250



(5)

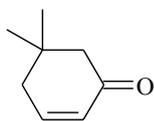
272

$\lambda_{\max}^{\text{ввч}}$  239: (214+5·5)

254: (214+5·5+2·5+5)

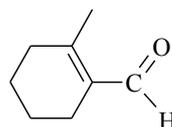
278: (253+4·5+5)

Легко также, например, применяя правила Вудворда, идентифицировать такие изомерные соединения, как изофорон (6) и 1-ацетил-2-метил-1-циклогексен (7):



(6)

$\lambda_{\max}$ , нм: 235



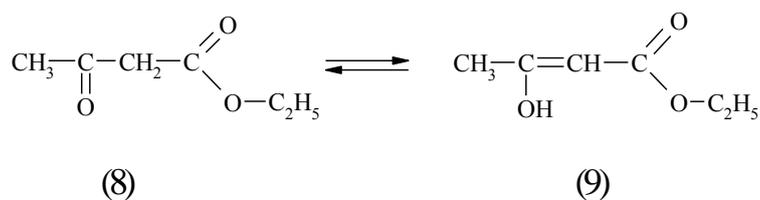
(7)

247

$\lambda_{\max}^{\text{ввч}}$ , нм: 239: (215+2·12)

249: (215+2·12+10)

Пример 3. Может быть предложен, для иллюстрации возможности использования УФ-спектроскопии для изучения keto-енольной таутомерии, так как при этом (как видно из схемы) изомеризации подвергается хромофорная карбонильная группировка:



Спектральные характеристики таутомеров (8 к 9) отличаются, так как (8) содержит изолированную карбэтоксильную группу, поглощающую около 204 нм, и кетонную карбонильную группу  $\lambda_{\text{max}} = 275$  нм ( $\epsilon = 100$ ), а таутомер (9) имеет  $\alpha, \beta$ -ненасыщенную сложноэфирную группировку, содержащую в качестве заместителя гидроксил, поглощение которой (К-полоса) обычно наблюдается около 245 нм ( $\epsilon = 18000$ ). Легко определить количественное содержание таутомеров в смеси, зная значения молярных коэффициентов поглощения чистого енола ( $\epsilon_e$  при  $\lambda_{\text{max}} = 245$  нм) и исследуемой равновесной смеси таутомеров ( $\epsilon_{\text{оксо}}$  при той же длине) по формуле:  $[\text{енол}] = \frac{\epsilon_{\text{оксо}}}{\epsilon_e} \cdot 100\%$ .

## 2.6. Условия снятия электронных спектров

Для получения спектров хорошего качества необходима тщательная подготовка растворов и заполнений кювет, постоянство температуры при снятии спектров, чистота растворителя и т.д. Однако некоторые ошибки связаны с непосредственной работой на приборе. Например, работа при большой ширине щели -  $S$ . Для получения более точных результатов необходимо, чтобы щель была значительно меньше полуширины полосы  $\Delta v$

$$\frac{1}{2} : S \leq 0,2 \Delta v \frac{1}{2}$$

Следующей особенностью является скорость сканирования ( $V$ ). При больших значениях  $V$

$$(V = \frac{d\lambda}{dt} \quad \text{или} \quad V = \frac{d\nu}{dt})$$

возможно изменение интенсивности, ширины, формы, а также положения полосы в шкале длин волн. Это связано с инерционностью механизмов привода. Во избежание этого время записи должно быть на порядок больше постоянной времени прибора  $\tau$  (мера инерционности приёмно-регистрирующего устройства).

Наилучшие результаты получают в случае оптической плотности, равной 0.5-0.8. Это достигается подбором концентрации вещества и толщины слоя (0.1...10 см). При сильном поглощении вещества лучше готовить

растворы из большей навески, методом последовательных разбавлений. Необходимо избегать очень малых навесок. В качестве растворителей, прозрачных в ближнем ультрафиолете, наиболее часто используют воду, 2,2,4-триметилпентан, гексан, гептан, циклогексан, метанол и этанол. Они поглощают до 205 нм, причем вода поглощает до 180 нм, гептан, гексан - до 200 нм.

## 2.7. Обработка электронных спектров

При переводе длин волн (в нм) в волновые числа необходимо учитывать погрешность прибора. Перевод и расчет погрешности осуществляется по формулам:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}; \quad \Delta\nu = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2},$$

где  $\Delta\lambda = 1$  нм.

Например, для 3,5-гексадиен-2-она:

$$\lambda = 278 \text{ нм}; \quad \nu = \frac{1 \cdot 10^7}{278} = 32378; \quad \Delta\nu = \frac{1 \cdot 10^7}{278 \cdot 278} = 116 \text{ см}^{-1}.$$

Волновое число, выведенное из значения длины волны, следует округлять с учетом погрешности определения:  $\nu = 32378 \pm 116 \text{ см}^{-1}$

Характерной величиной для спектра, кроме его интенсивности, является полуширина полосы  $\Delta\nu^{1/2}$ , представляющая собой расстояние в шкале длин волн или волновых чисел между точками кривой, где оптическая плотность равна половине максимальной. Обычно  $\Delta\nu^{1/2}$  составляет несколько тысяч  $\text{см}^{-1}$ . У отдельных электронно-колебательных полос она может быть порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ . Расчет молярной экстинкции ведут до третьей значащей цифры в связи с погрешностью прибора  $\pm 1\%$ , т.е. относительная погрешность приблизительно 2%.

Так как величины  $\epsilon$  в электронных спектрах органических соединений меняются в очень широком интервале значений (от 0 до  $10^5$ ), то для изображения абсорбционной кривой в широком спектральном диапазоне приходится на оси ординат переходить в логарифмическую шкалу  $\lg \epsilon = f(\lambda)$ .

### 3. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

#### 3.1. Основы теории инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее часто применяемых методов исследования структуры органических соединений. Широкое использование ИК спектроскопии обусловлено его универсальностью, возможностью прямого и независимого определения функциональных групп и структурных фрагментов без ограничений на агрегатное состояние вещества.

Изменения энергетического состояния молекулы могут осуществляться не только за счет электронных переходов (УФ спектроскопия), но также за счет колебательных и, в общем случае, колебательно-вращательных переходов (ИК спектроскопия). Следовательно, ИК спектроскопия, как один из видов абсорбционной спектроскопии, подчиняется общим закономерностям, описанным в предыдущем разделе.

Для структурного анализа ИК спектры обычно снимаются в области  $4000...700\text{см}^{-1}$  (средняя ИК область), длинноволновый участок которой может быть в случае необходимости легко продлен до  $30\text{ см}^{-1}$ . В области  $600...30\text{ см}^{-1}$  (дальняя ИК область) проявляются колебания с малой энергией, она информативна при исследовании металлоорганических соединений, конформационных исследований (деформационных колебаний циклов). Ближняя ИК область ( $14000...4000\text{ см}^{-1}$ ) применяется для качественного и количественного анализа на водородсодержащие функциональные группы. В ней проявляются множество обертонов из средней ИК области.

Общая теория ИК спектроскопии основана на теории упругих колебаний.

Колебания двухатомных молекул. Если представить себе атомы в молекуле соединенными упругой связью, то растяжение или сжатие ее будет моделировать колебания атомов. Для такого гармонического осциллятора возвращающая сила  $F$  пропорциональна величине смещения атомов из положения равновесия ( $\Delta r$ ) и направлена в сторону, противоположную смещению:

$$F = - K \Delta r,$$

где  $K$  - силовая постоянная связи, мера жесткости или упругости связи.

Частота такого колебания связана с силовой постоянной связи и приведенной массой атомов  $\mu$  соотношением

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $m_1$  и  $m_2$  - массы атомов, участвующих в колебании.

Эти положения известны из законов классической механики и в качестве примеров их подтверждения можно привести сравнения силовых постоянных одинарной, двойной и тройной связей, которые относятся приблизительно как 1:2:3, а частоты этих связей имеют следующие значения:

$$C \equiv N - 1050 \text{ см}^{-1}, C = N - 1650 \text{ см}^{-1}, C \equiv N - 2250 \text{ см}^{-1}.$$

Для связей атомов, отличающихся по массе, частоты пропорциональны значениям приведенных масс  $\mu$ . Например: C-H – 2900  $\text{см}^{-1}$ ,

$$C-C - 1100 \text{ см}^{-1}, C-O - 1000 \text{ см}^{-1}, C-Cl - 725 \text{ см}^{-1}, C-Br - 525 \text{ см}^{-1}.$$

Исходя из предположения, что двухатомная молекула уподобляется гармоническому осциллятору, величину полной энергии ее колебаний можно описать уравнением

$$E_v^{кол} = (I + 1/2) h\nu_0,$$

где  $I$  - колебательное, квантовое число равно 0, 1, 2, ... ;  $\nu_0$  - частота колебания.

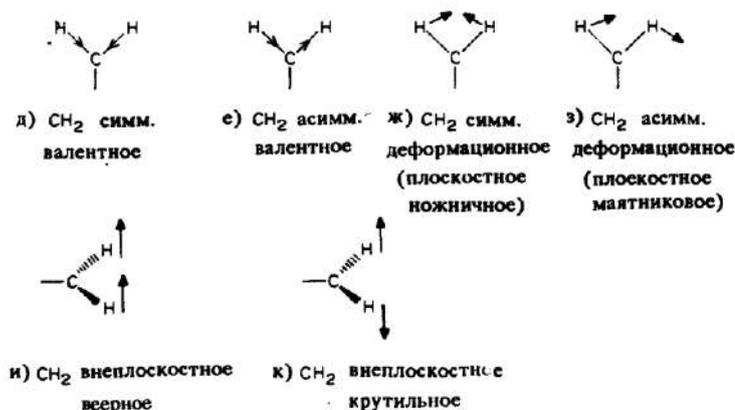
Энергия поглощенного кванта излучения равна разности энергетических уровней исходного и возбужденного состояний  $h\nu = E_{+1} - E$  и, таким образом, частота поглощенного излучения равна основной колебательной частоте связи  $\nu_0$ .

Для такого осциллятора возможны переходы из основного состояния  $0$  на различные колебательные уровни, соответствующие различным значениям  $I$  (1, 2, 3, ...). Наиболее вероятны переходы из основного уровня ( $I = 0$ ) в возбужденное ( $I = 1$ ) состояние. Однако возможны и другие ангармонические переходы (с  $I = 0$  на  $I = 2, 3, \dots$ ). Полосы поглощения, обусловленные такими переходами, называются обертонами и имеют частоту  $2\nu, 3\nu$  и т.д. Интенсивность их поглощения невелика. Колебания, подобные колебаниям двухатомных молекул, называют валентными, их обозначают  $\nu$ . В получаемых на практике ИК спектрах вместо узких полос поглощения валентных колебаний мы часто наблюдаем довольно широкие полосы от нескольких  $\text{см}^{-1}$  до десятков  $\text{см}^{-1}$ . Уширение полос обусловлено наложением двух видов колебаний: колебательных и вращательных. При поглощении электромагнитной энергии молекула переходит на следующий колебательный уровень, имеющий вращательные подуровни со значениями  $I = \pm 1$ . Вследствие этого мы получаем широкую полосу поглощения,

обусловленную колебательно-вращательными переходами молекулы. Особенно наглядно проявляется это в газовой и паровой фазах. В конденсированных средах вращательная структура колебательных переходов практически не проявляется.

Колебание многоатомных молекул. В общем случае для нелинейной молекулы из  $N$ -атомов число типов основных колебаний  $3N - 6$  и для линейной молекулы  $3N - 5$ . Колебания отдельных атомов в молекуле связаны друг с другом. Поглощенная энергия быстро перераспределяется по другим связям. Однако сложные колебания можно разложить на ограниченное число простых, так называемых нормальных колебаний. Их число совпадает с числом возможных колебаний молекулы.

Строгое отнесение полос поглощения к определенным колебаниям групп в сложной молекуле расчетным путем - задача довольно сложная и поэтому, исследование ИК-спектров сложной органической молекулы носит эмпирический характер. Данные по поглощению различных функциональных групп приводятся в таблицах. Следует отметить, что основными являются только такие колебания, при которых происходят изменения электрического дипольного момента т.е.  $d\mu/dq$ , где  $q$  - колебательная координата, не равная 0. Все колебания в молекуле можно разделить на два типа: валентные  $\nu$ , связанные изменением длины связи, и деформационные  $\delta$ , связанные с изменением валентных углов. Деформационные колебания требуют меньших энергий и соответствующие им полосы поглощения наблюдаются при более низких частотах. Различают симметричные  $\nu_s$  и асимметричные  $\nu_{as}$  валентные и симметричные  $\delta_s$  и асимметричные  $\delta_{as}$  деформационные колебания. Кроме этого, деформационные колебания делятся на плоскостные – ножничные и маятниковые, внеплоскостные – веерные и крутильные, которые можно представить схематически на примере метиленовой группы:



### 3.2. Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний молекул органических соединений

Современная теория колебаний, исходя из заданной структуры молекулы и силовых постоянных связей, позволяет приближенно рассчитать ее ИК спектр. Обратная задача в общем виде не решается.

Поэтому при решении задачи о структуре и составе молекулы необходимо учитывать различного рода эмпирические закономерности, в первую очередь явление характеристичности нормальных колебаний. Соответствующие таким нормальным колебаниям полосы поглощения атомов или групп атомов, мало зависящие от окружения их другими атомами или группами атомов, называются характеристическими. Присутствие в ИК спектре характеристических полос обусловлено определенными особенностями структуры и состава молекул. Анализ ИК спектра сводится к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к определенным структурным элементам с учетом численных значений  $\nu_{\max}$ , формы полосы и интенсивности.

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области основных колебаний молекулы 25...7 мкм ( $4000...1500 \text{ см}^{-1}$ ). Область ниже  $1500 \text{ см}^{-1}$ , где проявляются другие колебания, например, скелетные C – C колебания, сложна, индивидуальна для сложной молекулы и ее называют областью "отпечатков пальцев". Эту область наиболее часто используют для идентификации органических веществ, мало отличающихся по строению (например, изомеров).

Причина наличия в молекуле характеристических полос поглощения - слабые механические (колебательные) взаимодействия данной группы атомов с основным скелетом органической молекулы. Это реализуется для группировок, собственные частоты колебаний которых существенно отличаются от частот колебаний парафиновых цепей, так как приведенные массы атомов, участвующих в этих колебаниях, отличаются от остальных, например,  $\mu_{\text{C-H}} < 1$ . Вследствие малого значения величины  $\mu_{\text{C-H}}$  - полоса валентных колебаний находится в высокочастотной области ИК спектра ( $\approx 3000 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК спектре различимы валентные колебания C–H связей метильных, метиленовых и метиновых групп алканов, проявляющиеся в области  $2800...3000 \text{ см}^{-1}$ . Например, для метильных и метиленовых групп наблюдают по две полосы поглощения  $2962$  и  $2871 \text{ см}^{-1}$  и  $2926$  и  $2853 \text{ см}^{-1}$ ,

соответственно. Первые полосы ответственны за асимметричные, а вторые - за симметричные валентные колебания. Поглощение групп C – H связи носит аддитивный характер. Чем больше метильных или метиленовых групп, тем выше интенсивность полосы поглощения. Положение полос метиленовых групп может отклоняться до  $10 \text{ см}^{-1}$  в низко- или высокочастотную область.

Метиленовые группы, входящие в цикл, поглощают в области  $3100...2990 \text{ см}^{-1}$ , с увеличением напряженности цикла полоса смещается в высокочастотную область. Полоса метиновой группы у алканов, как правило, перекрывается полосами поглощения метильных и метиленовых групп. Характеристические полосы валентных колебаний C–H связей ароматических соединений наблюдаются между  $3100$  и  $3000 \text{ см}^{-1}$ . В этой же области встречаются полосы поглощения C–H связей олефиновых углеводородов, т.е. это область C–H связей  $sp^2$  гибридизованного атома углерода. Для  $sp$  – гибридизованного атома углерода полосы поглощения C–H связи наблюдаются в области около  $3300 \text{ см}^{-1}$ . Например, для монозамещенных ацетиленов область  $3333...3267 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса характеризуется высокой интенсивностью и по форме она более узкая, чем у ассоциированных гидроксильных и аминогрупп (поглощающих в этой же области). Валентные колебания неассоциированной O–H - связи проявляются в виде узкой полосы в области  $3590...3650 \text{ см}^{-1}$ . Образование ассоциатов за счет водородной связи приводит к появлению второй характерной широкой полосы, положение которой зависит от прочности водородной связи. У особо прочных ассоциатов (хелатных структур и карбоновых кислот) частота  $\nu_{OH}$  может снизиться до  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Для валентных колебаний N–H связи характерна область  $3300...3500 \text{ см}^{-1}$ , при образовании ассоциатов область этих колебаний расширяется до  $3100 \text{ см}$ .

Другая группа характеристических полос поглощения связана со значительным отличием в характере связей. К таким связям можно отнести  $C = C$ ,  $C \equiv C$  кратные связи, и в общем случае,  $C = X$  и  $C \equiv Y$ , где X и Y могут быть O, N и другие гетероатомы. Поглощение этих групп обнаруживает выраженную зависимость от наличия эффекта сопряжения, приводящего к смещению поглощения в низкочастотную область спектра. Интенсивность поглощения этих связей в ИК спектре зависит от их полярности. Полярные группировки атомов  $> C = O$ ,  $N = O$  характеризуются высокой интенсивностью полос валентных колебаний. По этому признаку они легко обнаруживаются в ИК спектре. Связи  $> C = C <$  и  $C \equiv C$ ,  $C = N$  и  $C \equiv N$  имеют средние или слабые поглощения, а в симметричных химических структурах

колебания связей  $C = C$ ,  $C \equiv C$ ,  $C = N$  вообще неактивны. Двойные связи обнаруживаются в области  $2000 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ , например  $\nu_{C-C}$   $1640 \dots 1670 \text{ см}^{-1}$ . Сопряжение кратной связи ведет к снижению частоты на  $30 \dots 40 \text{ см}^{-1}$  и повышению интенсивности полосы поглощения. Для связей  $C = C$  в ароматических углеводородах характерен набор полос при  $1500$ ,  $1580$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Аллены ( $-C=C=C-$ ) имеют полосу в области  $1950 \text{ см}^{-1}$ , обусловленную асимметричными колебаниями системы кумулированных связей.

Идентификация соединений, содержащих карбонильную  $> C = O$  группу в системе  $RCOX$  не вызывает затруднений, так как полоса  $\nu_{C=O}$  очень интенсивна и находится в области  $1900 \dots 1650 \text{ см}^{-1}$ , где редко поглощают другие группы. Введение электронодонорных заместителей приводит к уменьшению частоты колебаний, а электроноакцепторных - к ее увеличению. Интенсивности полос поглощения карбонильной группы закономерно меняются и максимальными будут у амидов карбоновых кислот. Это связано с локализацией заряда на кислороде карбонила. Отсюда можно сделать вывод, что по данным ИК спектров можно получить сведения не только о наличии определенных групп атомов, но и о характере их связей.

Для нитросоединений  $R - NO_2$  характерны две интенсивные полосы поглощения, обусловленные  $\nu_{as}$  в области  $1650 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_s$   $1390 \dots 1250 \text{ см}^{-1}$ . Нитрогруппа оказывает существенное влияние на поглощение соседних атомов и групп атомов. По полосе  $1349 \text{ см}^{-1}$  группы  $CH_2$  можно идентифицировать первичные нитросоединения. Для других аналогов карбонильной группы ( $C = N$  и  $N = O$  в азометинах и нитросоединениях) характерным является поглощение в области  $1690 \dots 1630$  и  $1630 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Группа нитрозаминов в связи с наличием  $p - \pi$  сопряжения имеет еще более низкую частоту валентных колебаний  $1430 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ .

Тройные связи  $C \equiv C$  и  $C \equiv N$  ацетиленовых и нитрильных соединений имеют максимальные значения силовых постоянных и соответственно характеристические полосы поглощения в области  $2100 \dots 2260 \text{ см}^{-1}$ . Для концевой ацетиленовой связи характерны более низкие значения  $2100 \dots 2140 \text{ см}^{-1}$ .

У галогенпроизводных углеводородов поглощение связи  $C-Hal$  наблюдается в широком интервале частот. Валентные колебания  $C-F$  проявляются в области "отпечатков пальцев" при  $1400 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$  и ее обнаруживают только по высокой интенсивности. Для валентных колебаний связи  $C-Cl$  характерна область  $750 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ . У жидких хлорпроизводных, кроме полосы  $750 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ , имеется вторая полоса  $690 \dots 650 \text{ см}^{-1}$ ,

обусловленная присутствием поворотных изомеров. Связь С–Br имеет постоянную область поглощения  $650\text{--}600\text{ см}^{-1}$  для транс-конформации и еще одну полосу для скошенной конформации в области  $560\text{ см}^{-1}$ . Для циклических бромпроизводных характерна область  $750\text{--}700\text{ см}^{-1}$  для экваториальной и  $690\text{--}650\text{ см}^{-1}$  для аксиальной связи С - Br .

Для органических соединений серы специфической является связь С–S и S–Н. Первая из них обнаруживается в области  $700\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , но из-за сильно изменяющегося положения в зависимости от строения молекулы, а также низкой интенсивности она мало пригодна для целей структурного анализа. Вторая связь (S – Н) меркаптанов находится в области  $2600\text{--}2550\text{ см}^{-1}$ , в эту область практически не попадают полосы поглощения других групп. Однако полоса малоинтенсивна и может маскироваться сильным поглощением ассоциированных гидроксильных связей карбоновых кислот. Поглощения тиокарбонильных соединений не характеристичны и попадают в область "отпечатков пальцев".

Фосфорорганические соединения имеют характерные поглощения в области  $2440\text{--}2350\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями Р–Н связей. Полосы  $\nu_{\text{P-H}}$  узкие, характеризуются средней интенсивностью. Связь фосфор-углерод обнаруживается в интервале  $1450\text{--}1435\text{ см}^{-1}$  и  $1005\text{--}995\text{ см}^{-1}$ , связь Р = О -в интервале  $1350\text{--}1175\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса смещается на  $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$ , если в молекуле имеются доноры протонов. У группы –РООН водородная связь сильнее, чем у –СООН группы, и поэтому обнаруживается широкая размытая полоса при  $2700\text{--}2560\text{ см}^{-1}$ .

### **3.3. Применение ИК спектроскопии для исследования структуры и стереохимии молекул органических соединений и для оценки различного рода внутри- и межмолекулярных взаимодействий**

Структурный анализ. Надежная идентификация соединения путем непосредственного сравнения его спектра со спектром известного вещества возможна только в том случае, когда спектр этого вещества известен заранее. Лишь оптические изомеры в растворе дают идентичные ИК спектры. Соединения, даже незначительно отличающиеся по своей структуре, будут иметь неодинаковые ИК спектры.

Для идентификации с помощью ИК спектроскопии неизвестных веществ стандартных подходов нет. Можно лишь предложить несколько приближенных вариантов, имеющих некоторые шансы на успех. Необходимо

подчеркнуть, что не все неизвестные вещества можно идентифицировать этим методом. Во многих случаях все, чего можно достигнуть - это только ориентировочно идентифицировать основные функциональные группы. Знание всех реагентов, условий протекания реакции и обработки полученных веществ, предварительный анализ простейших физико-химических констант значительно упрощает процесс идентификации методом ИК спектроскопии. Перед снятием спектра необходимо быть уверенным в том, что образец достаточно чист.

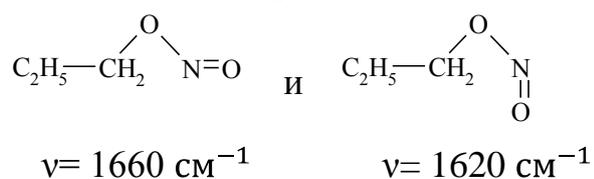
После записи спектра приступают к его анализу. Если о присутствии в исследуемом веществе каких-либо функциональных групп определенных сведений нет, интерпретацию ИК спектра необходимо начинать с его коротковолновой части, где находится большинство характеристических полос поглощения функциональных групп. В качестве весьма полезного репера для первоначальной ориентировки следует использовать имеющуюся в спектрах подавляющего числа органических соединений группу интенсивных полос  $\nu_{C-H}$  алкильных радикалов в области  $2800...3000\text{ см}^{-1}$ . Наибольшую информацию о наличии функциональных групп с двойной связью дает область  $1430...1950\text{ см}^{-1}$  - область валентных колебаний двойной связи. В области "отпечатков пальцев" (ниже  $1500\text{ см}^{-1}$ ) проявляется характерное поглощение отдельных типов молекул (ароматических, карбо- и гетероциклических и др.) и ряд групповых частот поглощения ( $\nu_{C-O-C}$  в простых и сложных эфирах  $\nu\ 1200\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{C-O}$  и  $\delta_{O-H}$  в спиртах -  $1000-1260\text{ см}^{-1}$  и т.д.). Именно в этой области обнаруживаются спектральные различия родственных соединений.

После "разнесения" полос поглощения по предполагаемым атомным группам и химическим связям приступают к изучению картотеки спектров эталонных веществ, строение которых доказано однозначно. Если спектр, идентичный полученному, в ней отсутствует, приступают к критическому рассмотрению спектров родственных соединений и постулированию некоторой приемлемой структуры, основанной на анализе спектров подобных соединений. В тех случаях, когда прямая идентификация не удается, необходим последовательный анализ спектра по корреляционным таблицам.

#### Применение ИК спектроскопии для изучения стереохимии молекул.

В большинстве случаев детальное изучение ИК спектров молекул органических соединений позволяет извлечь определенную информацию о тонкой структуре органического вещества. Так, например, в спектре пропиленнитрита четко проявляются две полосы поглощения  $\nu_{N=O}$  при  $1620$  и

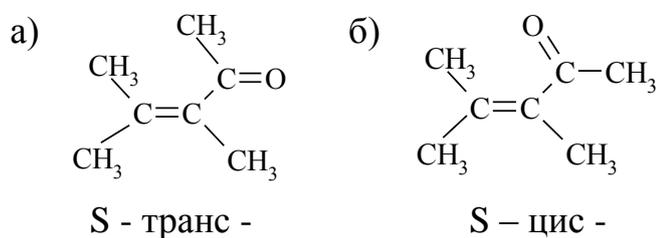
1660  $\text{cm}^{-1}$ . Появление этих полос может быть объяснено существованием молекул пропилнитрата в виде двух приведенных далее конформаций:



Подтверждением правильности такого предположения является то, что при понижении температуры вследствие увеличения доли неустойчивой конформации при комнатной температуре соответственно увеличивается интенсивность одной из приведенных выше полос.

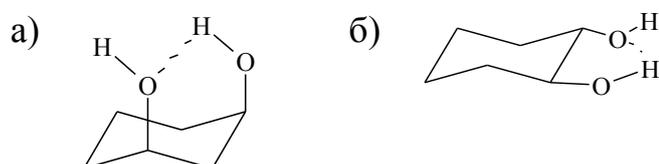
Такую же закономерность можно обнаружить у  $\alpha$ ,  $\beta$  – ненасыщенных кетонов, склонных к образованию *S* - цис- и *S* - транс-конформеров.

Для кетона:

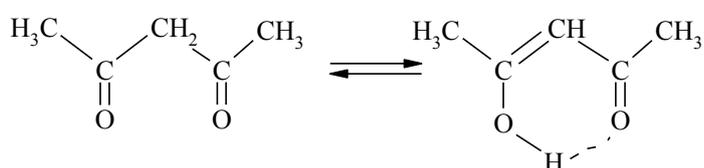


Для структуры а) у подобных кетонов интенсивность полосы поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) всегда почти вдвое выше, чем у полосы поглощения  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  структуры б) ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ );  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  у *S* – транс - всегда на  $10...30 \text{ cm}^{-1}$  ниже, чем *S* – цис -конформера. Если нет других стерических затруднений, например, объемных заместителей у двойной связи и заместителя у карбонила, то по этим спектральным данным можно сделать вывод о *S* – транс - или – *S* - цис-конформации.

Примером использования ИК спектроскопии для определения положения заместителей в замещенных циклоалканах может быть анализ ИК спектра 1,3-циклогександиола. На основании того, что положение и характер широкой интенсивной полосы поглощения при  $3450 \text{ cm}^{-1}$  практически не меняется при разбавлении (растворитель  $\text{CCl}_4$ ) можно сделать вывод о наличии внутримолекулярной водородной связи. Образование последней возможно у цис-1,3-циклогександиола с диаксиальным (а), либо *транс* -1,2-циклогександиола с диэкваториальным (б) расположением заместителей.



В ИК спектре ацетилацетона имеется интенсивная полоса поглощения при  $\nu = 1680 \text{ см}^{-1}$  с плечом при  $1730 \text{ см}^{-1}$ . Появление низкочастотной полосы ( $\nu = 1680 \text{ см}^{-1}$ ) связывают с наличием карбонильной группы, участвующей в образовании водородной связи (енольная форма). Высокочастотная полоса ( $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ ) характерна для карбонильной группы кето-формы. Значительно меньшая ее интенсивность по сравнению с первой полосой позволяет считать, что ацетилацетон находится преимущественно в енольной форме. Наличие енольной формы также подтверждается имеющимися в спектре полосами  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640 \text{ см}$  и  $\nu_{\text{OH}} = 3400\text{...}3200 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, ИК спектр однозначно указывает на наличие в растворе ацетилацетона таутомерного равновесия



Спектры ацетоуксусного эфира и ряда других  $\beta$ -дикарбонильных соединений будут подобны ИК спектру ацетилацетона и, следовательно, также укажут на наличие таутомерного равновесия.

Изучение характера и силы водородной связи. По данным ИК спектров легко определить тип водородной связи (внутри- или межмолекулярной) и оценить ее силу.

Образование водородной связи приводит к уменьшению частоты  $\nu_{\text{OH}}$ , уширению и увеличению интенсивности соответствующей полосы поглощения. Величина, характеризующая смещение частот  $\Delta\nu = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{ассоц}}$  может быть использована в качестве критерия оценки прочности водородной связи. Вместо узкой интенсивной полосы  $\nu_{\text{OH}} 3600 \text{ см}^{-1}$  (свободной О–Н группы) в ИК спектрах спиртов и других гидроксилсодержащих соединений, снятых в тонкой пленке, появляется широкая интенсивная полоса  $\nu_{\text{ассоц}}$  в области  $3400\text{...}3200 \text{ см}^{-1}$ . Чем более сильную водородную связь образует соединение, тем дальше  $\nu_{\text{OH}}$  в его ИК спектре смещена в низкочастотную область. Так, у карбоновых кислот  $\nu_{\text{ассоц}}$  О–Н группы может сместиться до  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Такие изменения характера ИК спектров при наличии внутри- или межмолекулярной связи могут быть объяснены удлинением при образовании ассоциатов ОН или NH-связи и уменьшением их упругости.

Деформационные колебания этих групп слабее реагируют на образование водородной связи, частота их несколько смещена в более высокочастотную область (до  $1400\text{ см}^{-1}$ ).

Для изучения характера и силы водородной связи ИК спектр снимают при нескольких концентрациях в неполярном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ). Для соединений с межмолекулярной водородной связью уменьшение концентрации приводит к сужению и смещению полосы валентных колебаний ОН и NH групп в высокочастотную область с увеличением ее интенсивности. Для соединений с внутримолекулярной водородной связью изменений в ИК спектре не наблюдается даже при сильном разбавлении.

С повышением температуры  $\nu_{\text{ассоц.ОН}}$  смежается в высокочастотную область спектра.

### **3.4. Выбор оптимальных условий снятия ИК спектров**

Надежность и правильность заключений на основе спектрограммы в значительной степени зависит от ее качества. К числу факторов, определяющих качество спектрограммы, относятся толщина слоя поглощающего образца (или его концентрация, если вещество исследуется в виде растворов, суспензий в вазелиновом масле или прессованных таблеток с KBr), чистота образца, скорость развертки спектра и т.д. Образец, ИК спектр которого снимается, должен быть достаточно чистым. Примеси значительно усложняют спектрограмму, обычно при наличии примесей наблюдается уширение ряда полос поглощения. При получении обзорной спектрограммы для целей структурного анализа оптимальной следует считать такую толщину слоя (или концентрацию), при которой самые интенсивные полосы имеют в максимумах поглощение 80...95%.

## 4. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЯМР)

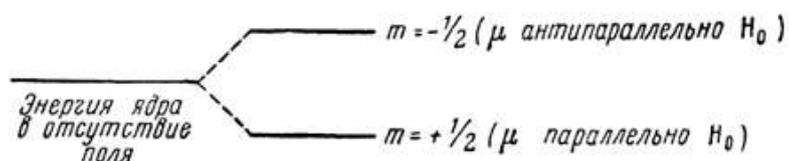
### 4.1. Основы теории ЯМР спектроскопии

Спектроскопия ЯМР, использование которой в органической химии начиналось в 50-е годы, открыла возможность получения информации о структуре молекул органических соединений, в частности о пространственном расположении атомов и групп атомов в молекуле, получить которую другими методами невозможно. В настоящее время ЯМР спектроскопия занимает ведущее место в арсенале физических методов, применяемых для определения структуры молекул органических соединений любой сложности. Так же как ИК- и УФ спектроскопия, этот метод относится к абсорбционным методам.

В основе метода ЯМР лежит резонансное поглощение электромагнитных волн в диапазоне радиочастот, обусловленное квантовыми переходами ядер между энергетическими состояниями с разными ориентациями спина ядра. Для понимания этого метода воспользуемся следующей воображаемой моделью. Представим ядро в виде шарика, в котором более или менее равномерно распределен положительный заряд. Если предположить, что этот шарик вращается, то его заряд будет двигаться по круговой орбите вокруг оси вращения, приводя к возникновению кругового электрического тока, а следовательно, и индуцированного магнитного поля. Ядра, вращающиеся вокруг своей оси, имеют собственный магнитный момент количества движения, который называют также спином ядра. Магнетизм ядра количественно выражается магнитным моментом. Магнитный момент  $\mu$  и спин  $p$  ядра пропорциональны. Константа их пропорциональности называется гиромагнитным отношением  $\gamma$ :  $\mu = \gamma \vec{p}$ . Не все атомные ядра имеют магнитный момент. Так, ядра с четным количеством протонов и нейтронов имеют спиновое число  $I$ , равное 0, а следовательно, собственным магнитным моментом не обладают ( $I$  связано с  $P$  соотношением  $P = \sqrt{I(I + 1)}\hbar/2\pi$ ). К таким ядрам относятся ядра  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , т.е. ядра с четным числом протонов и нейтронов. Ядра с нечетными числами протонов и нейтронов обладают целочисленным спином  $I=0, 1, 2, \dots$ . Ядра с числами протонов и нейтронов разной четности обладают полуцелыми спинами, равными  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Так, для  $^1_1\text{H}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{19}_9\text{F}$ ,  $^{31}_{15}\text{P}$  спин  $I = 1/2$ , для  $^{11}_5\text{B}$  и  $^{35}_{17}\text{Cl}$  величина  $I = 3/2$  и т.д. Ядра со спином  $I \geq 1$  называют квадрупольными,

так как они наряду с магнитным моментом обладают электрическим квадрупольным моментом, что приводит к взаимодействию таких ядер с электрическими полями.

Метод ЯМР применим для органических веществ, в состав молекул которых входят ядра с  $I = 1/2$ . Для таких ядер во внешнем магнитном поле возможны две ориентации (количество ориентаций связано с магнитным квантовым числом  $m$ , которое может принимать  $2I + 1$  значение). Для ядра со спином  $I = 1/2$  магнитное квантовое число может принимать значения  $m_1 = +1/2$  и  $m_2 = -1/2$ . Энергетические уровни такого ядра во внешнем магнитном поле могут быть отражены схемой:



Так как энергия любого спинового состояния может быть рассчитана по формуле  $E = m \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$ , то разность энергий ( $\Delta E$ ) между приведенными ранее спиновыми состояниями будет равна

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

Так как переход с одного уровня на другой равнозначен переориентации спина ядра, то  $\Delta E = h\nu$ . Следовательно, частота такого перехода ( $\nu$ ) будет равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0,$$

где  $H_0$  - напряженность постоянного магнитного поля;  $\nu$ - необходимая для перехода частота переданного магнитного поля.

Следовательно, для наблюдения эффекта ядерного магнитного резонанса необходимо поместить исследуемое вещество в сильное однородное магнитное поле напряженностью  $H_0$  и воздействовать излучением с частотой переменного магнитного поля  $\nu$  (до 900 МГц). При резонансной частоте будут осуществляться переходы с высшего на низший энергетический уровень и наоборот. Переходы будут равновероятны, однако заселенность нижнего энергетического уровня несколько выше. Эта разница в заселенности составляет  $10^{-5}$  от общего числа ядер. Разность в заселенности обеспечивает непрерывность поглощения и, следовательно, сам метод ядерного магнитного резонанса. Постоянное различие в заселенности уровней поддерживается за счет различного рода релаксационных процессов.

Если мы воздействуем на молекулу постоянным магнитным полем с напряженностью  $H_0$ , то резонансная частота  $\nu$  будет меняться в зависимости от магнитного момента ядра  $\mu$ , т.е. характера ядра.

Метод ядерного магнитного резонанса, исследующий магнитный резонанс протонов в молекулах различных соединений, получил название протонного магнитного резонанса (ПМР).

Важнейшие параметры ЯМР - спектра - химический сдвиг  $\delta$  и константы спин-спинового взаимодействия  $I$ .

Химический сдвиг. Из приведенного ранее уравнения следует, что резонансная частота поглощения любого ядра ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) в молекулах органических соединений при заданной напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$  будет зависеть только от характера ядра, т.е. от величины  $\gamma$ , являющейся ядерной константой. Однако на практике резонансные сигналы ядер одного и того же вида, участвующих в образовании неодинаковых структурных фрагментов молекулы, наблюдаются при различных частотах. Именно это и позволяет использовать метод ЯМР для исследования структуры молекул. Такие различия в значениях резонансных частот поглощения ядер связаны с их различным электронным окружением. Электроны под действием приложенного магнитного поля индуцируют собственное магнитное поле  $H_{\text{эл}}$ , уменьшающее напряженность приложенного поля. Напряженность этого поля  $H_{\text{эл}}$ , пропорциональна напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ , т.е.  $H_{\text{эл}} = \sigma H_0$ , где коэффициент пропорциональности  $\sigma$  - константа экранирования. Вследствие этого на любое ядро будет, действовать не поле напряженностью  $H_0$ , а эффективное магнитное поле напряженностью  $H_{\text{эф}} = H_0 - H_{\text{эл}}$ . Следовательно, условия резонанса можно записать как  $\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 (1 - \sigma)$ , где  $\sigma$  - константа экранирования, величина безразмерная принимающая положительные значения (для протонов имеет порядок  $10^{-5} - 10^{-7}$ ).

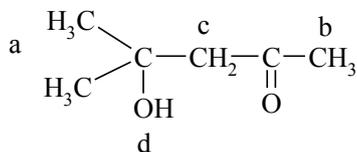
Так как индуцируемое электронами магнитное поле очень мало по сравнению с приложенным внешним магнитным полем, абсолютные значения резонансных частот поглощения ядер, связанные с их различным экранированием, определять трудно. В практической спектроскопии ЯМР поэтому используются разности констант экранирования эталонного вещества  $\sigma_{\text{эт}}$  и образца:  $\sigma_{\text{обр}}: \sigma = \sigma_{\text{эт}} - \sigma_{\text{обр}}$ . В качестве эталона применяют соединения, имеющие группу равноценных протонов либо один протон (циклогексан, бензол, диоксан, вода, хлороформ, гексаметилдисилоксан и т.д.). В международной практике за эталон принят тетраметилсилан (ТМС),

который дает интенсивный сигнал протонов в более сильном поле, чем другие протоны органических соединений. Расстояние между резонансным сигналом протона исследуемого соединения и сигналом протона эталона называют химическим сдвигом. Естественно, что расстояние между этими сигналами зависит от напряженности  $H_0$  и частоты  $\nu_0$  внешнего магнитного поля. Например, при измерении (в единицах частоты) химического сдвига протонов  $CH_3$ -группы ацетона относительно ТМС на рабочих частотах в 25, 60 и 100 МГц получают значения 52.5; 126 и 210 Гц, соответственно. Чтобы получить данные, независимые от условий съёмки, для химических сдвигов введена шкала  $\delta$ . Для перевода в эту шкалу значений химических сдвигов, выраженных в Гц, полученное значение величины в Гц делят на рабочую частоту, при которой снимался спектр, и приводят полученную безразмерную величину:

$$\delta = \frac{\nu_{обр} - \nu_{эт}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

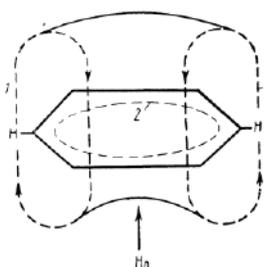
Химический сдвиг в шкале  $\delta$  выражается в миллионных долях (м.д.) приложенного поля и не зависит от рабочей частоты. Так, если химические сдвиги протонов метильной группы ацетона, выраженные в Гц, перевести в шкалу химических сдвигов  $\delta$ , то независимо от рабочей частоты получим значение  $\delta = 2,1$  м.д. Существует также шкала химических сдвигов  $\tau$ , в которой сигнал протонов ТМС принимается равным 10 (в шкале  $\delta$  он равен 0). Следовательно, величины  $\tau$  и  $\delta$  легко пересчитать из соотношения  $\tau = 10 - \delta$  м.д.

Протоны или другие ядра, имеющие равные химические сдвиги, называют магнитноэквивалентными. Интенсивность сигналов магнитноэквивалентных протонов в спектре ПМР будет пропорциональна их количеству. Так, например, в ПМР - спектре диацетонового спирта



имеется четыре резонансных сигнала протонов а, b, с и d с химическим сдвигом  $\delta$  соответственно равным 1.3; 2.15; 2.58 и 4.0 м.д. и отношением интенсивностей 6:3:2:1. На примере значений  $\delta$  диацетонового спирта видно, что резонансный сигнал протонов зависит от электронных эффектов соседних группировок. Электроноакцепторные группировки при этом, снижая электронную плотность, смещают резонансный сигнал соответствующих протонов в более слабые поля.

Зачастую на химический сдвиг протонов существенное влияние оказывают молекулярные магнитные поля за счет удаленных связей. Под влиянием внешнего магнитного поля в системе электронов индуцируются токи, которые в свою очередь генерируют магнитное поле. Такие магнитные поля могут воздействовать и на те протоны, которые не связаны непосредственно с данными циркулирующими электронами. Особенно легко индуцируют такие магнитные поля подвижные электроны  $\pi$ -связей. Если кольцевой ток отдельной  $\pi$ -связи представить себе довольно трудно, то для такой циклической системы как бензол это сделать легко:

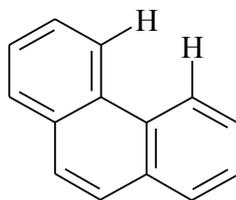


Циркулирующие электроны  $\pi$ -связей (2) генерируют магнитное поле (1), которое не просто направлено противоположно внешнему магнитному полю  $H^0$ , а является анизотропным. Внутри кольца направление этого поля всегда противоположно внешнему полю, однако за пределами кольца имеются замкнутые силовые линии, которые в зависимости от пространственного расположения могут быть направлены как по внешнему полю, так и противоположно. Ароматические протоны большей частью находятся в таком положении, когда поля направлены одинаково, в результате чего их резонансный сигнал наблюдается в аномально низких полях (7...9 м.д.). В молекуле же ацетилена протоны попадают в область, где направление магнитного поля, создаваемого циркулирующими электронами, противоположно направлению внешнего поля  $H^0$ , т.е. в зону экранирования. Вследствие этого сигнал этих протонов будет находиться в области сильных полей ( $\delta = 2...3$  м.д.).

В общем случае можно сказать, что влияние молекулярного магнитного поля на химический сдвиг протона зависит от расстояния и (вследствие анизотропии этого магнитного поля) от ориентации исследуемого протона относительно системы связей, которая индуцирует магнитное поле. Большинство связей в молекулах органических соединений могут индуцировать магнитные поля, оказывающие влияние на химические сдвиги удаленных протонов. Так, вследствие попадания в область экранирования индуцированного магнитного поля, создаваемого простой (C–C) связью,

протоны алкильных групп поглощают в высоких полях. Анизотропным влиянием простой связи С-С также, например, объясняется различие в химических сдвигах аксиальных и экваториальных протонов в циклогексане ( $\delta_{\text{ЭКВ}} - \delta_{\text{АКС}} \approx 0,5$  м.д.).

Зачастую на химический сдвиг тех или иных протонов также существенное влияние могут оказывать магнитные поля, создаваемые электронами атомов, находящихся через значительное количество химических связей. Так, если протоны пространственно расположены так близко (расстояние между ними 2,1 Å), что их электронные оболочки вступают в обменное (вандерваальсово) взаимодействие, происходит смещение резонансных сигналов этих протонов в более слабое поле. Так, например, в фенантрене расстояние Н-Н равно 1,80 Å.



За счет этого эффекта сигнал сближенных протонов по сравнению с остальными протонами будет смещен на 0,64 м.д. в сторону более слабых полей.

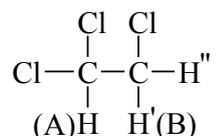
На химические сдвиги протонов определенное влияние будут оказывать внешние воздействия. Так, температура и концентрация по-разному влияют на положение резонансного сигнала протонов различных группировок: не влияют на химические сдвиги протонов С-Н связей и оказывают сильное влияние на химические сдвиги протонов, связанных с гетероатомом. Химические сдвиги протонов, связанных с гетероатомом, зависят главным образом от степени ассоциации, которая в свою очередь определяется концентрацией, температурой и характером растворителя. При условиях, способствующих увеличению ассоциации, их резонансный сигнал смещается в слабое поле. Следует помнить, что точно сравнивать можно только химические сдвиги, определенные в одном и том же растворителе (желательно неполярном), при одинаковой температуре. Для точного определения значений химических сдвигов необходима экстраполяция до бесконечного разбавления.

Количественную оценку влияния соседних заместителей на химический сдвиг тех или иных протонов можно провести по правилу аддитивности эффективных вкладов экранирования (правило Шулери):

$$\delta = \delta_0 + \sum \sigma_i ,$$

где  $\delta$  - химический сдвиг данной группы протонов без заместителей;  $\sigma_i$  - константа экранирования соответствующего заместителя.

Спин-спиновое взаимодействие ядер. В спектрах высокого разрешения помимо изменения положения сигналов протонов за счет различного диамагнитного экранирования их электронами, обнаруживается часто дополнительное расщепление сигнала магнитно эквивалентных протонов, вызванное непрямым спин-спиновым взаимодействием ядер. Рассмотрим эти явления на примере простейшей системы, где они могут проявляться – 1,1,2-трихлорэтана:



В спектре "нулевого" порядка этого соединения, т.е. когда неодинаковое положение сигналов протонов будет связано только с их различным экранированием электронами, сигнал протона H, интенсивностью 1H за счет двух соседних электроноакцепторных заместителей (хлор) должен находиться в более слабом поле по сравнению с сигналами протонов H' и H'', имеющих одинаковое электронное окружение, а следовательно, и химический сдвиг, и один соседний электроноакцепторный заместитель (интенсивность их сигнала 2H).

Теперь учтем взаимодействие ядер водорода в виде возмущения первого порядка. Протон H, являясь слабым магнитом, создает собственное магнитное поле. Во внешнем магнитном поле  $H_0$  и ядро H имеет две разрешенные ориентации: параллельную и антипараллельную. За счет этого в месте расположения ядра H' (а следовательно, и ядра H'' возникают два дополнительных поля, одно из которых будет усиливать, второе - ослаблять поле  $H_0$ . Поскольку равновероятны обе ориентации протона H, то сигнал протонов H' и H'' будет выражаться в виде дублета с отношением интенсивности линий в нем 1:1 (суммарная интенсивность линий дублета равна 2H). Расстояние между этими линиями в спектре, выраженное в герцах, называется константой спин-спинового взаимодействия  $J_{AB}$  (между H и H').

Так как ядра H' и H'' могут ориентироваться независимо друг от друга во внешнем магнитном поле  $H_0$ , они будут индуцировать три различных магнитных поля: 1) если спины H' и H'' антипараллельны ( $\downarrow\downarrow$ ), то индуцированные ими поля складываются; 2) если имеют параллельную ориентацию ( $\uparrow\uparrow$ ), то тоже складываются, но имеют другое направление; 3)

если ориентированы противоположно друг другу ( $\downarrow\uparrow$ ), то дополнительные поля взаимно уничтожаются. Вероятность того, что результирующее дополнительное поле будет равным нулю, вдвое больше, чем вероятность параллельной ориентации спинов. Вследствие влияния этих дополнительных магнитных полей сигнал протона H в спектре будет расщеплен в триплет, причем интенсивность средней линии в нем будет в 2 раза больше интенсивностей крайних, т.е. соотношение линий в триплете 1:2:1 при суммарной их интенсивности 1H.

В фрагменте  $>CH_{(C)} - CH_{3(D)}$  спины трех протонов (D) образуют восемь комбинаций, из которых некоторые эквивалентны. В этом случае сигнал соседних протонов C расщепляется, давая квадруплет с соотношением интенсивностей линий в нем 1:3:3:1 и суммарной их интенсивностью 1H. Сигнал же протонов D в спектре будет выражен в виде дублета с соотношением интенсивностей линий 1:1 и суммарной их интенсивностью 3H.

В общем случае, когда имеется n протонов, взаимодействующих с одним или несколькими неэквивалентными протонами, то сигнал последних будет расщеплен на n+1 компонент. Распределение интенсивностей линий в мультиплетном сигнале определяется коэффициентами разложения бинома степени n :  $(a + b)^n$  (треугольник Паскаля) 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1, 1:4:6:4:1, 1:5:10:10:5:1, 1:6:15:20:15:6:1 и т.д. Когда протон взаимодействует с несколькими группами протонов, число сигналов равно произведению мультиплетностей каждой  $(n + 1)(m + 1)$ . При  $n > 5$  крайние сигналы очень слабые и при обычных условиях неразличимы.

При наличии спин-спинового взаимодействия химический сдвиг определяется от сигнала эталона до центра мультиплета.

Константа спин-спинового взаимодействия не зависит от  $H_0$ , а только от природы взаимодействующих протонов и геометрии молекулы  $H_{(A)} - C - C - H_{(B)}$ ;  $I_{AB}$  зависит от диэдрального угла. Величина  $I_{AB}$  максимальна при углах  $0^\circ$  и  $180^\circ$  и минимальна при  $90^\circ$ . Константа  $I_{AB}$  для геминальных неэквивалентных протонов  $H_{(A)} - C - H_{(B)}$  зависит также от угла между направлениями их связей. Для этиленовых протонов угол близок к  $120^\circ$  и  $I_{AB} = 3$  Гц. Для протонов, разделенных четырьмя и более связями, существенную роль играет характер связей. Например, в фрагменте  $H_{(A)} - C - C - C - H_{(B)}$   $I_{AB} = 0,2$  Гц; для  $H-C - C \equiv C-H$   $I_{AB} = 2...3$  Гц. Вследствие быстрого обмена расщепление сигнала у -ОН и -NH групп не наблюдается.

Приведенные выше закономерности для протонов  $H_A$  и  $H_B$  соблюда-

ются в том случае, когда спектр достаточно точно можно анализировать с помощью расчета по первому порядку. На практике это означает, что должно соблюдаться условие

$$\frac{\nu_A - \nu_B}{J_{AB}} \geq 6$$

Такие спектры называют спектрами первого порядка. Уменьшение разности  $\nu_A - \nu_B$  приводит к усилению интенсивностей внутренних линий сигналов протонов А и В. При значительных отличиях резонансных частот поглощения взаимодействующие протоны обозначают удаленными друг от друга буквами алфавита, например АХ, при малых  $\Delta\nu$  буквами АВ, АС и т.д. Эквивалентные протоны обозначают одной буквой А. Например, три эквивалентных протона  $A_3$  взаимодействуют с двумя эквивалентными протонами  $X_2$ , тогда символ системы будет  $A_3 X_2$ .

Рассмотренные выше закономерности соблюдаются лишь в спектрах первого порядка. Если  $\Delta\nu_{AB} < 6J_{AB}$ , возникают гораздо труднее идентифицируемые спектры второго порядка.

Применение современных высокочастотных приборов (100 МГц и более) в ряде случаев позволяет спектры ПМР второго порядка свести к спектрам первого порядка и, следовательно, значительно облегчить их интерпретацию.

#### **4.2. Общие рекомендации по расшифровке спектров ПМР при структурном анализе органических соединений**

Приступая к интерпретации спектра ПМР органического соединения, следует прежде всего определить число присутствующих в его молекуле магнитноэквивалентных групп протонов и количество магнитно эквивалентных протонов в каждой из этих групп. Это достигается путем выявления в спектре отдельных сигналов (синглетных и более сложных), определения их интегральной интенсивности и сопоставлением полученных данных с брутто-формулой и другой имеющейся информацией об исследуемом веществе. Опознание мультиплетов в спектре первого порядка особых затруднений не вызывает. Следует однако помнить, что при высокой мультиплетности из-за малой интенсивности краевых линий мультиплета и слияния их с шумами нулевой линии фактическое число линий в тонкой структуре может быть меньше рассчитанного по теории.

Следующим важным этапом интерпретации спектра ПМР является определение в молекуле положения ядер, дающих обнаруженные в спектре

сигналы на основании их химических сдвигов, мультиплетности линий в спектре и значений констант спин-спинового взаимодействия. Прежде чем сопоставлять величину химического сдвига каждого из сигналов с табличными данными, следует учесть некоторые общие закономерности расположения сигналов в спектре ПМР:

1) в области высокого поля ( $\delta < 2$  м.д.) располагаются сигналы протонов алкильных и циклоалкильных группировок, не связанных с электроноакцепторными заместителями. При введении таких заместителей сигналы этих протонов будут существенно смещаться в область более низких полей (до 5 м.д.). Спин-спиновую связь геминальных протонов для таких соединений обычно не наблюдают. Свободное вращение вокруг простых связей в них приводит к усреднению константы спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов (6...8 Гц);

2) в области  $>2,0$  м.д. наблюдаются сигналы олефиновых и ацетиленовых протонов. Введение в олефиновые системы заместителей, обладающих положительным мезомерным эффектом, приводит к смещению сигналов  $\alpha$ -олефиновых протонов в более слабое поле, чем  $\beta$ -протонов. Дезэкранирующий эффект анизотропных заместителей сильнее сказывается на химическом сдвиге *цис*-протонов (по отношению к этой группе), чем *транс*-протонов. Обычно константы спин-спинового взаимодействия *цис*-протонов меньше, чем *транс*- и больше, чем геминальных протонов:

$$J_{\text{цис}} = 8...13 \text{ Гц}, J_{\text{транс}} = 14...18 \text{ Гц}, J_{\text{гем}} = 0...2 \text{ Гц};$$

3) за счет анизотропного влияния электронов  $\pi$ -связей ароматического кольца сигналы его протонов будут наблюдаться в области низких полей (6...9 м.д.), с увеличением ароматического характера кольца сигнал смещается в более слабые поля. Сигналы протонов (особенно  $\alpha$ ) конденсированных колец, как правило, также смещены в более слабые поля. Введение электроотрицательных заместителей приводит к смещению сигнала  $\alpha$ -протонов в более слабые поля. Электронодонорные заместители лишь слабо влияют на химические сдвиги протонов кольца. Разбавление неполярными растворителями приводит к смещению сигнала ароматических протонов в более слабые поля;

4) в слабopольной части спектра наблюдаются сигналы сильно разэкранированных альдегидных протонов ( $\delta = 9...10$  м.д.). Эти сигналы могут примыкать к области ароматических протонов гетероциклического ряда;

5) особую группу составляют сигналы протонов, связанных с азотом, кислородом или серой, участвующих в процессах межмолекулярного обмена, образовании водородных связей и по этим причинам не имеющих строго фиксированных значений химических сдвигов. Положение этих сигналов существенно изменяется в зависимости от природы растворителя, концентрации и природы самого соединения. Обычно сигналы протонов -ОН, -NH и -SH групп располагаются в области сильных полей ( $\delta < 5$  м.д.). Если эти группы связаны с  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода (амиды, фенолы, енолы, карбоновые кислоты), сигналы их протонов смещаются в область слабых полей. Аналогично низкие значения химических сдвигов (до 10...16 м.д.) имеют енольные и карбоксильные протоны (дезэкранированные за счет анизотропного влияния этих групп).

После отнесения сигналов на основании химических сдвигов по ранее сформулированным закономерностям определяют число неэквивалентных геминальных и вицинальных протонов, находящихся в спин-спиновом взаимодействии с каждой из выявленных групп протонов. Численные значения констант спин-спинового взаимодействия используют для определения взаимного пространственного расположения протонов, т.е. для установления конфигурации и конформации исследуемой молекулы. Интерпретация ЯМР-спектра может считаться завершённой после сопоставления полученных данных о строении молекулы с данными других физико - химических методов.

## 5. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

В наше время масс-спектрометрический метод анализа стал неотъемлемой частью экспериментальной работы исследователя, работающего в области естественных наук. Он активно используется в химии, биологии, медицине, экологии, контроле технологических процессов, криминалистике и т.д. Говоря о достоинствах масс-спектрометрии, следует прежде всего отметить чувствительность, экспрессность, информативность и надёжность метода. Для получения достоверного масс-спектра индивидуального соединения даже на рутинном масс-спектрометре достаточно  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  г вещества, а использование современного оборудования и современных методов ионизации позволяет увеличить чувствительность метода ещё на несколько порядков.

Для получения обычного спектра электронного удара индивидуального соединения необходимо затратить 1-2 мин, а время анализа сложной смеси органических соединений в режиме хроматомасс-спектрометрии определяется исключительно хроматографическим временем удерживания компонентов. При этом следует учесть, что в памяти компьютера, являющегося неотъемлемой частью современного масс-спектрометра, остаётся информация о временах удерживания, площадях пиков, а также масс-спектры всех компонентов смеси, т.е. вводя в прибор 1 мкл сложнейшей смеси органических соединений, на «выходе» можно получить информацию о её качественном и количественном составе. Надёжность масс-спектрометрического метода очень высока, поскольку масс-спектр является реальной характеристикой конкретного вещества, отражающей его структурные особенности.

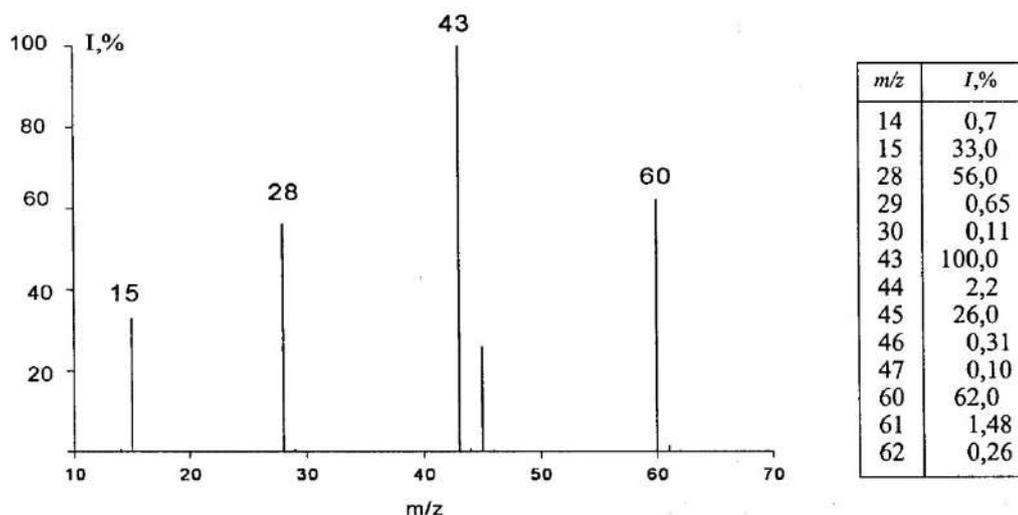
Новые методы ионизации, появившиеся к концу XX века, позволили успешно работать со сложнейшими биоорганическими молекулами, такими как белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Сегодня масс-спектрометрическим методом можно проанализировать соединение практически любой сложности. Признанием важности масс-спектрометрии для развития современной науки стало присуждение в 2002 году Нобелевской премии создателям методов электроспрея и МАЛДИ Джону Фенну и Коичи Танаке.

Хроматомасс-спектрометрия стала сегодня основным методом качественного и количественного определения органических загрязнений в объектах окружающей среды. Изучение метаболизма лекарственных средств

и пестицидов в окружающей среде и живых организмах также ведётся с активным использованием масс-спектрометрии. Метод незаменим в криминалистических исследованиях.

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов. Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре. Масса самого тяжелого иона в спектре равна массе анализируемого соединения. Принято представлять масс-спектр в виде графика или таблицы (рис.1).

В случае графического изображения по оси абсцисс откладывается величина отношения массы иона к его заряду, а по оси ординат – их интенсивности, т.е. относительное количество ионов данного вида. Принято выражать интенсивность в процентах к интенсивности максимального иона. В качестве единицы размерности массы в масс-спектрометрии используются термины: углеродные единицы (у.е.), атомные единицы массы (а.е.м.), дальтона (Да).



**Рис.1.** Масс-спектр соединения с брутто-формулой  $C_2H_4O_2$  в графическом и табличном виде

Для получения масс-спектра прежде всего необходимо ввести образец в источник ионов, затем перевести его молекулы в заряженную форму (положительные или отрицательные ионы), разделить эти ионы по массам и зарегистрировать их массы и количество. В современных приборах управление всеми операциями, а также обработку результатов осуществляет компьютер, являющийся неотъемлемой частью масс-спектрометра. На выходе можно получить спектр в любом виде, провести вычитания или

усреднение спектров, провести сравнение с библиотекой масс-спектров. Принципиальная блок-схема масс-спектрометра представлена на рис.2.



**Рис.2** Блок-схема масс-спектрометра

## 5.1 ВВОД ОБРАЗЦА

Одной из первых систем ввода, практически не используемой в настоящее время, служил баллон напуска. Анализируемое вещество находилось в газообразном состоянии (давление около  $10^{-2}$  мм рт.ст.) в баллоне. Этот резервуар соединялся с источником ионов отверстием очень небольшого диаметра, через которое осуществлялось молекулярное натекание образца в масс-спектрометр.

Более совершенным и общепринятым в настоящее время является прямой ввод вещества в область ионизации. Твёрдый образец помещается в специальную микрокапсулу (стекло, кварц, керамика, металл), которая вводится непосредственно в ионный источник, т.е. испарение осуществляется прямо в источнике ионов в условиях глубокого вакуума. При необходимости образец может быть нагрет с помощью программируемой печки до температуры 400-500 °С, а в некоторых случаях и выше 1000 °С. Полное испарение введенного вещества позволяет измерить количество соединения, т.е. прямой ввод позволяет наряду с качественным проводить и количественный анализ веществ.

## 5.2 МЕТОДЫ ИОНИЗАЦИИ ОБРАЗЦА

### 5.2.1. Электронный удар, ЭУ (Electron Impact, EI)

Поскольку масс-спектрометрия имеет дело с положительными или отрицательными ионами, после ввода вещества в прибор необходимо провести ионизацию молекул. На сегодняшний день существует несколько десятков методов ионизации.

Исторически первым методом ионизации органических соединений, остающимся на сегодняшний день наиболее распространённым, является электронный удар.

Название метода – электронный удар – несколько не соответствует действительности. Реального удара электронов по молекуле не происходит. Электрон, пролетая вблизи молекулы, возбуждает ее электронную оболочку. Собственные электроны молекулы перемещаются на более высокие орбитали и могут покинуть молекулу. В связи с этим в последнее время термин «электронный удар» (особенно в англоязычной литературе) заменяется на «электронную ионизацию».

Пучок электронов генерируется катодом (проволока или пластина из рения или вольфрама) и ускоряется потенциалом 12-70 В по направлению к аноду. Вещество в газовой фазе (давление  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мм рт. ст.) взаимодействует с электронами и ионизируется. Формально можно представить процесс ионизации уравнением:



В результате образуется молекулярный ион, являющийся катион-радикалом.

Для того, чтобы молекула образца потеряла свой электрон, необходима энергия ионизирующих частиц выше какого-то определенного критического значения. Эта энергия характеристична для каждого индивидуального соединения и называется энергией ионизации (ЭИ). Величина ЭИ для большинства органических соединений лежит в диапазоне 6-12 эВ.

В процессе ионизации молекулярный ион получает избыточную внутреннюю энергию, которая распределяется по всем связям, причём превышение энергии какой-либо связи ведёт к ее разрыву с отщеплением нейтрального фрагмента и образованием осколочного иона. Минимальная энергия ионизирующих электронов, при которой в масс-спектре помимо молекулярного иона будет регистрироваться осколочный ион, называется энергией появления (ЭП) данного иона. Чем выше энергия ионизирующих частиц, тем большее число распада  $M^+$  реализуется, причём, если избыточная энергия осколочного иона остаётся высокой, могут идти вторичные процессы его распада. Оптимальные условия получения масс-спектра достигаются при энергиях электронов 50-70 эВ.

Наряду с однозарядными могут образовываться двух и более зарядные ионы. Их количество существенно меньше, чем однозарядных, и зависит прежде всего от структуры молекул образца. Например, повышенным

выходом многозарядных ионов характеризуются полициклические ароматические углеводороды.

Кроме электронного удара для проведения масс-спектрометрических экспериментов применяются десятки других методов ионизации, некоторые из которых кратко рассмотрены ниже.

### **5.2.2 Ионизация фотонами (Photoionization)**

Устранить разброс ионизирующих частиц по энергиям позволяет метод фотоионизации. Получить монохроматический пучок фотонов значительно проще, чем пучок электронов.

Инертные газы являются основными источниками фотонов для масс-спектральных исследований. Газоразрядная трубка располагается вне источника ионов, куда фотоны проникают через окошко из фторида лития. Энергии фотонов, излучаемых инертными газами в условиях тлеющего разряда, лежат в диапазоне 10-40 эВ, что позволяет ионизировать любые органические соединения. Другим достоинством ионизации фотонами является полная передача энергии при взаимодействии излучения с молекулой вещества.

### **5.2.3 Химическая ионизация (Chemical ionization, CI)**

В 1966г. Мансон и Филд описали новую технику получения масс-спектра – химическую ионизацию. Это «мягкий» метод ионизации. Избыточная энергия молекулярных ионов в этом случае не превышает 5эВ. Как следствие, фрагментация оказывается весьма незначительной. Иногда спектр представляет собой только пик молекулярного иона. Таким образом, основным достоинством метода заключается в его способности предоставлять информацию о молекулярной массе анализируемых соединений в тех случаях, когда ЭУ не в состоянии этого сделать.

Процесс ионизации осуществляется в основном в результате ионно-молекулярных реакций. Главным отличием химической ионизации от электронного удара является существенно более высокое давление в источнике ионов (до 1мм.рт.ст.). Это давление создается за счет газореагента. Таким газом может служить практически любое летучее вещество: гелий, вода, метан, аммиак, сероуглерод, бензол, этилендиамин, изобутан и т.д.

Само анализируемое соединение вносится, как и в случае ЭУ, в микроколичествах с парциальным давлением на уровне  $10^{-5}$  мм.рт.ст. Необходимые для ионизации образца ионы газа-реagenta образуются при взаимодействии его молекул с разогнанными электронами с энергиями 200-500эВ, аналогично тому, как это происходит под ЭУ. Однако, если в условиях ЭУ образующиеся ионы не претерпевают столкновений с молекулами образца в связи с высоким вакуумом в источнике, в случае ХИ такие столкновения неизбежны. В результате в источнике создается плазма с преобладанием каких-либо ионов, которые называются ионами-реagentaми.

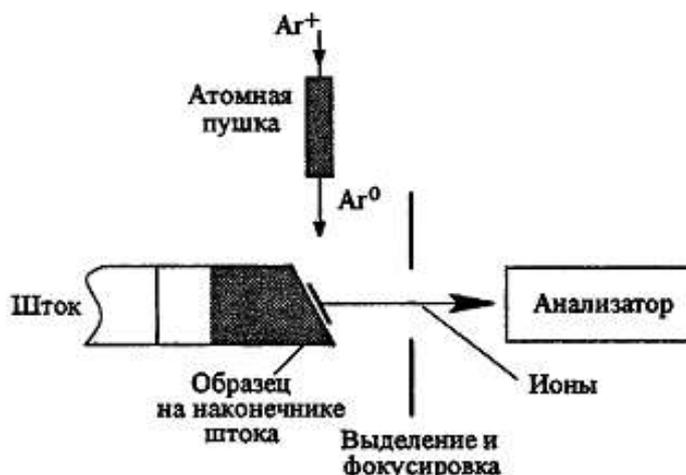
Очень эффективными ионами-реagentaми оказались также ионы щелочных металлов.

Реакции между ионами-реagentaми и молекулами образца можно разделить на четыре типа: протонирование, перезарядка, электрофильное присоединение, отрыв аниона.

Химическая ионизация обычно используется для получения интенсивных пиков молекулярных ионов. Недостатком метода является, как и в случае электронного удара, необходимость перевода образца в газовую фазу, что не позволяет анализировать малолетучие и термолабильные соединения.

#### 5.2.4 Бомбардировка быстрыми атомами (Fast atom bombardment, FAB)

Метод ионизации, позволивший в начале 80-х годов XX века вывести масс-спектрометрию на новый качественный уровень, также использует принцип бомбардировки образца энергетическими частицами. Принципиальная схема ионизации бомбардировкой быстрыми атомами представлена на рисунке.



Пучок ускоренных атомов (обычно инертные газы) направляется на раствор вещества, нанесенный на металлическую подложку, расположенную на конце ока прямого ввода. Взаимодействуя с веществом, атомы создают интенсивный локальный разогрев, в результате чего молекулы поверхностных слоев отрываются в виде плотного газа, содержащего положительные и отрицательные ионы, а также нейтральные частицы, которые также могут ионизироваться непосредственно над поверхностью образца.

Для получения пучка атомов используется «атомная пушка». Сначала получают ионы инертного газа, которые далее ускоряются потенциалом 6-8кВ. Разогнанные ионы взаимодействуют с атомами газа путем переноса заряда. Этот процесс протекает без заметного изменения кинетической энергии. Не прореагировавшие ионы отклоняются специальной линзой, а образовавшиеся в результате перезарядки ускоренные атомы с энергией 6-8кэВ направляются под углом 60-70° С на поверхность образца.

Используют растворенный образец. Диффузия в жидкой матрице протекает достаточно быстро для того, чтобы обеспечить постоянную концентрацию молекул образца на поверхности. В этом случае пучки ионов образца достаточной интенсивности могут генерироваться в течение длительного времени (20 и более минут). В качестве растворителя (матрицы) может использоваться широкий круг нелетучих соединений. Наиболее распространен глицерин.

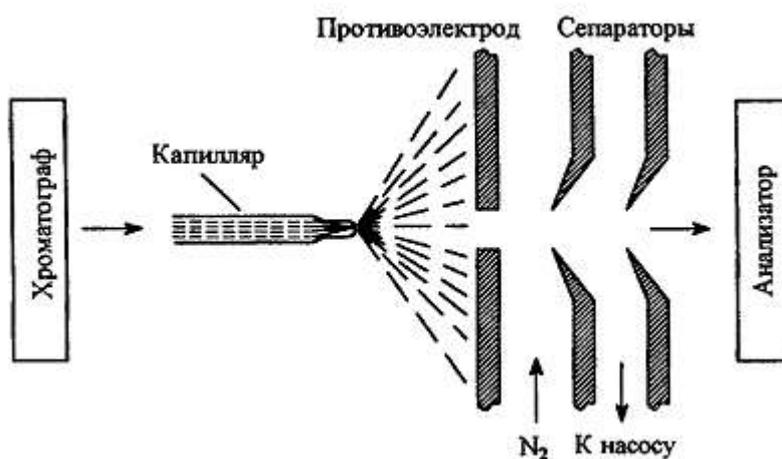
Бомбардировка образца быстрыми атомами обеспечивает передачу молекулам энергии в широком диапазоне. В результате наряду с пиками молекулярных ионов в спектре наблюдаются интенсивные пики осколочных ионов, что позволяет изучать фрагментацию анализируемых молекул.

### **5.2.5 Электрораспыление, электроспрей (Electrospray ionization, ESI)**

Электроспрей произвел революцию в масс-спектрометрии, выведя ее в 90-годах прошлого века на новый уровень. Метод позволил говорить не только об органической масс-спектрометрии, но и о биоорганической, и даже биологической масс-спектрометрии.

Впервые электрораспыление для ввода жидкой пробы в масс-спектрометр было предложено Джоном, за это изобретение в 2002г. Фенну присуждена Нобелевская премия.

Принцип метода электроспрея заключается в следующем: поток из жидкостного хроматографа направляется в иглу диаметром 0.1 мм, на которую подается высокое напряжение порядка 6кВ. На выходе из иглы в источнике ионов образуется аэрозоль из заряженных капель с высоким поверхностным зарядом. Эти капли движутся к противоэлектроду. В этом же направлении уменьшается и давление, хотя в целом в этой части ионного источника (до противоэлектрода) давление поддерживается на уровне атмосферного. По мере движения к входному отверстию первого сепаратора капли уменьшаются в размере за счет испарения растворителя. Достигая критического размера, при котором силы поверхностного натяжения далее не могут противостоять силам кулоновского отталкивания (предел Релея), капля «взрывается» с образованием более мелких капелек. Этот процесс повторяется. В итоге возникают микрокапли, содержащие всего одну заряженную частицу, которая может оказаться в газовой фазе после испарения остаточных молекул растворителя.



В результате в газовой фазе оказываются несольватированные молекулы анализируемого вещества, которые проходят через сепаратор и оказываются в анализаторе.

Чувствительность метода электрораспыления пока остается непревзойденной. Качественный масс-спектр можно получить при вводе в прибор менее одного аттомоля ( $10^{-18}$  М) вещества.

### 5.2.6 Матричная лазерная десорбционная ионизация (Matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI)

Настоящий прорыв к анализу сложнейших биоорганических молекул произошел с появлением матричной лазерной десорбционной ионизации. Впервые метод описан во второй половине 80-х годов XX века. Одному из

первооткрывателей метода Коичи Танаке в 2002г. Присуждена Нобелевская премия в области химии.

Метод заключается в облучении короткими лазерными импульсами образца, представляющего собой твердый раствор анализируемого соединения в органической матрице. Матрица выбирается таким образом, чтобы ее молекулы активно поглощали фотоны, эмиттируемые УФ- или ИК-лазером. Над поверхностью образца создается плотная высокотемпературная плазма, в которой наряду с молекулами и ионами матрицы оказываются и молекулы анализируемого соединения. Ионизация последних путем поглощения энергии фотонов или в результате ионно-молекулярных реакций приводит к образованию положительных и отрицательных ионов, которые вытягиваются высоким потенциалом из области ионизации и направляются в анализатор. Метод характеризуется интенсивными пиками молекулярных ионов разного типа и низкой фрагментацией. В результате наиболее термолабильные, труднолетучие, высокомолекулярные соединения стали доступны масс-спектрометрическому анализу.

### 5.3. РАЗДЕЛЕНИЕ И РЕГИСТРАЦИЯ ИОНОВ

После того как проведена ионизация образца, необходимо разделить ионы, образовавшиеся в источнике в результате самых разнообразных процессов. Для этой цели используется несколько типов анализаторов, которые можно разделить на непрерывные и импульсные.

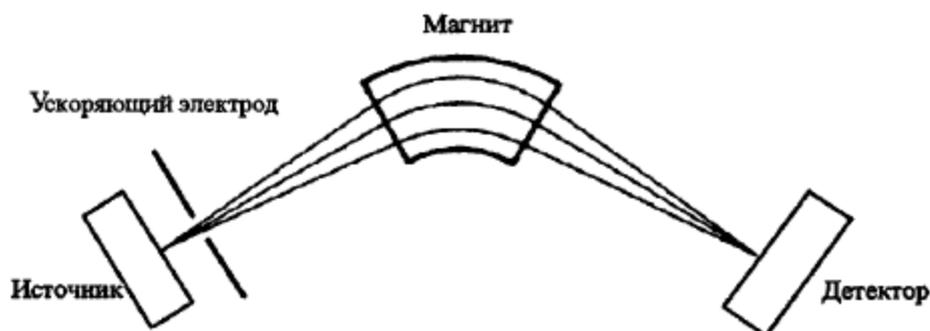
Разница между непрерывными и импульсными масс-анализаторами заключается в том, что в первых ионы поступают непрерывным потоком, а во вторых - порциями, через определённые интервалы времени.

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

### 5.3.1 Непрерывные масс-анализаторы

#### 1) магнитный секторный масс-анализатор (*sector instrument*);

Хронологически первый анализатор масс, использующий для разделения ионов магнитное поле. Принципиальная схема его устройства представлена на рисунке.



Согласно физическим законам (сила Лоренца) траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц:

$$\frac{mv^2}{r} = zvB$$

Существуют различные геометрии магнитных масс-анализаторов, в которых измеряется либо радиус кривизны, либо магнитное поле. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионизации. Несмотря на значительные преимущества современных перед остальными (высокое разрешение, высокая точность измерений и большой рабочий диапазон масс), они обладают двумя основными недостатками - эти приборы большие как по размерам, так и по стоимости.

#### 2) квадрупольный масс-анализатор (*quadrupole mass analyzer*)

Квадрупольный масс-анализатор служит для разделения ионов по их соотношению массы к заряду ( $m/z$ ), которое определяется траекториями движения ионов, задаваемыми переменным электрическим полем.

Квадруполь представляет собой четыре параллельно и симметрично расположенных монополя (электроды круглого сечения). К электродам попарно в противоположной полярности подаётся определённая комбинация постоянного и высокочастотного напряжения. Под действием небольшого ускоряющего напряжения (10-20 В) ионы влетают параллельно осям стержней электродов. Под действием осциллирующего поля, задаваемым

электродами, они начинают колебаться. При этом амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения. Ионы, чьи амплитуды достигают высоких значений, нейтрализуются при столкновении с электродами. Фиксированную амплитуду приобретают только те ионы, чьи значения  $m/z$  будут отвечать определенному соотношению постоянного и высокочастотного напряжения, что позволяет им свободно перемещаться в квадруполье и быть в конечном итоге детектируемыми.

### 3.2 Импульсные масс-анализаторы

#### 1) *времяпролётный масс-анализатор (Time-of-flight, TOF)*

Во время-пролётном масс-анализаторе ионы вылетают из источника и попадают во время пролётную трубу, где отсутствует электрическое поле (бесполевой промежуток). Пролетев некоторое расстояние  $d$ , ионы регистрируются детектором ионов с плоской или почти плоской регистрирующей поверхностью. В 1950-1970 годах, в качестве детектора ионов использовался вторичный электронный умножитель «жалюзного типа», позже применялся комбинированный детектор, использующий две или иногда три последовательно расположенных микроканальных пластины (МКП).

Время-пролётный масс-анализатор является импульсным масс-анализатором, то есть ионы поступают из источника ионов во время-пролётную часть не непрерывно, а порциями через определенные интервалы времени. Такие масс-анализаторы совместимы с матричной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-TOF), так как в данном методе ионизации ионы также образуются не непрерывно, а при каждом импульсе лазера.

#### 2) *Ионная ловушка (ion trap)*

В основе метода лежит принцип ионного циклотронного резонанса. Ионы удерживаются магнитным полем в так называемой ловушке Пеннинга (устройство, использующее однородное статическое магнитное поле и пространственно неоднородное электрическое поле для хранения заряженных частиц), двигаясь по кругу под действием силы Лоренца. На первом шаге ионы вводят в ловушку и запирают постоянным электрическим полем, создавая электростатическую яму для них. Затем ионы возбуждают. При действии электростатическим полем с заданной радиочастотой (или импульсом, содержащим множество разных частот), ионы начинают

поглощать энергию и постепенно увеличивать радиус вращения до тех пор, пока не столкнутся со стенкой ловушки (если там располагается детектор, т.е. детектируется ток от погибших на стенках ионов, то такой прибор называется Омегатрон). Если детектируется наведенный ионами заряд на пластинах, установленных вдоль ловушки, то прибор уже называется масс-спектрометром ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье.

### *3) Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (Fourier transform ion cyclotron resonance)*

В данном анализаторе ионы удерживаются в ловушке Пеннинга (магнитное поле с электрически удерживающими электродами), где ионы возбуждаются и увеличивают радиус своего движения под действием осциллирующего электрического поля, перпендикулярного магнитному. Возбуждение приводит также к тому, что ионы движутся в виде «пакетов» в одной фазе. Сигнал детектируется как отображение тока на паре электродов, вызванного близостью такого «пакета» при циклотронном движении. В отличие от других методов, здесь не требуется соударения ионов с детектором - достаточно просто двигаться мимо него. Сигнал представляет собой сумму синусов их волн. Наведенный ионами заряд оцифровывается и записывается, как сигнал, далее делается преобразование Фурье данного сигнала, для выявления его частотных составляющих. Частоты жестко связаны с отношением массы иона ( $m$ ) к его заряду ( $z$ ), так что соотношение  $m/z$  легко определяется.

### **5.3.3 Детекторы**

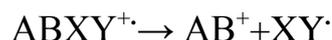
Последним элементом масс-спектрометра, является детектор заряженных частиц. Первые масс-спектрометры использовали в качестве детектора фотопластинку. Сейчас используются диодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д. Другой вариант - фотоумножители, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Кроме того, используются микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея).

## 5.4. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА К ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

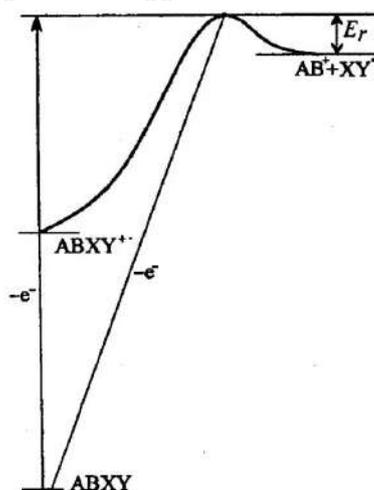
Накопление достаточного эмпирического материала по направлениям фрагментации органических соединений позволило выявить определенные закономерности и создать качественные теории масс-спектрометрического распада. Наиболее признанными являются концепция локализации заряда и неспаренного электрона, а также оценка стабильности ионов и нейтральных частиц. В обоих случаях используется принцип минимальных структурных изменений на каждой стадии распада, а структура молекулярного иона принимается идентичной структуре исходной молекулы. Обе теории позволяют сделать лишь качественные выводы, и использование их в комплексе помогает успешно интерпретировать спектры разнообразных органических соединений.

### 5.4.1. Стабильность ионов и нейтральных частиц

Рассмотрим реакцию распада молекулярного иона  $ABXY^+$ :



Используя постулат Хэммонда, можно предположить, что для эндотермической фрагментации переходное состояние будет значительно ближе к продуктам реакции, чем к исходной частице (см. рисунок). Следовательно, стабильность этих продуктов в значительной мере определяет эффективность процесса фрагментации.



Энергетическая диаграмма образования иона  $AB^+$  из молекулы  $ABXY$

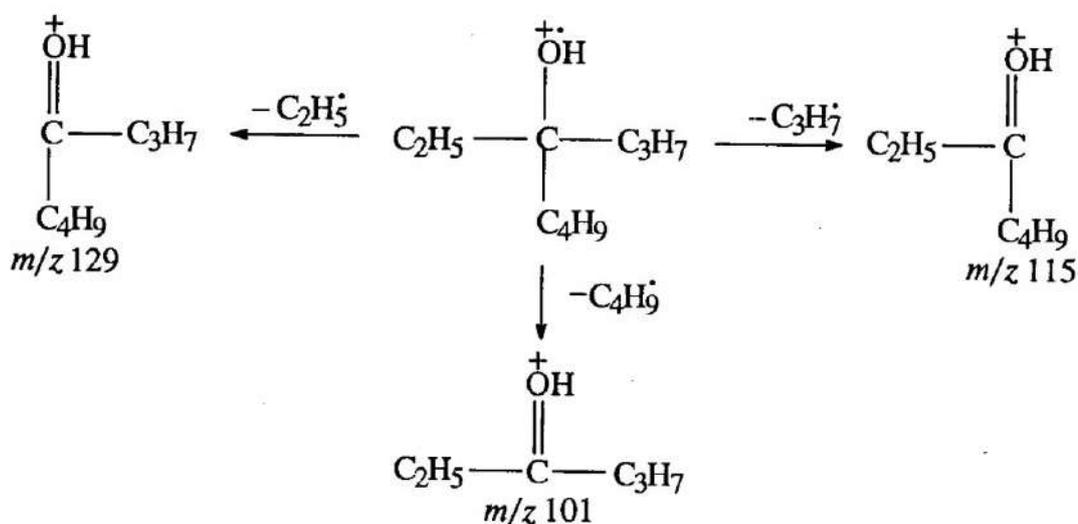
При оценке стабильности используют обычные критерии, известные из курса органической химии, например, третичный алкильный катион стабильнее вторичного, а вторичный – первичного; бензильный и аллильный

катионы устойчивы благодаря резонансной стабилизации; напротив, фенильный и винильный катионы малоустойчивы.

Распад может осуществляться по определённому направлению благодаря делокализации электрона в нейтральном продукте реакции ( $X\dot{Y}$ ), однако стабилизация заряда более существенна, чем стабилизация неспаренного электрона. Если *трет*- $C_4H_9^+$  стабильнее *н*- $C_4H_9^+$  на 1.5 эВ, то *трет*- $C_4H_9\dot{}$  стабильнее *н*- $C_4H_9\dot{}$  всего на 0.4 эВ.

Зачастую ионы распадаются с выбросом небольших нейтральных молекул: водород, метан, вода, монооксид и диоксид углерода, монооксид азота, хлористый водород и т.д. Большая отрицательная величина теплоты образования этих молекул создаёт преимущества для реализации соответствующего направления распада. Альтернативные процессы, сопровождающиеся выбросами менее стабильных частиц, проигрывают конкуренцию, что может приводить к отсутствию соответствующих пиков в спектре.

Важным исключением, когда интенсивность пика ионов падает с увеличением их термодинамической стабильности, является предпочтительное отщепление большего алкильного радикала. Этот эффект называется **правилом выброса максимального алкильного радикала**. Например, фрагментация молекулярного иона 4-этилоктанола-4 (см. схему) начинается в альтернативного отщепления трёх алкильных радикалов (этильного, пропильного или бутильного). При энергии ионизирующих электронов 13 эВ, что позволяет минимизировать вторичные процессы распада, интенсивности пиков фрагментных первичных ионов с массами 129, 115 и 101 составляют 78, 85 и 100 % соответственно.



## 5.4.2 Правило Стивенсона

Разрыв простой связи в нечетноэлектронном радикале может привести к двум парам ионов и радикалов:



Вопрос о том, какой фрагмент будет заряженным, впервые рассмотрен Стивенсоном в 1951 г. Современная трактовка правила следующая: *фрагмент с большей энергией ионизации имеет большую склонность к удержанию неспаренного электрона. Следовательно, вероятность образования иона с меньшей энергией ионизации будет больше.*

Поскольку такой ион, как правило, и более стабилен, его пик в спектре будет интенсивнее, чем пик альтернативного иона.

Правило Стивенсона выполняется и для распада с перегруппировкой. В этом случае в результате реакции образуется нейтральная молекула и катион-радикал, т.е. за заряд доминируют две молекулы. Катион-радикалом становится та молекула, энергия ионизации которой ниже:



Правило Стивенсона описывает реакции с термодинамическим контролем. Если реакция определяется кинетическим контролем, правило неприменимо.

## 5.5 ОСНОВЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

С чего начинать процесс расшифровки масс-спектра? Во-первых, желательно иметь исчерпывающую информацию об истории появления данного образца. Здесь важны многие данные (метод синтеза и выделения, природа исходных реагентов и растворителей, наличие примесей и т. д.). Во-вторых, имеет смысл прежде всего свериться с компьютерными библиотеками спектров. В идеале задача может быть решена уже на этой стадии. В любом случае полученная при сравнении нового спектра со спектрами известных соединений информация может помочь отнести образец к конкретному классу соединений, сделать выводы о наличии каких-либо функциональных групп.

Если библиотека спектров не предоставляет однозначного ответа, следует обратить внимание на общий вид спектра: отметить параметры съемки, обратить внимание на наиболее интенсивные пики, на характерные группы пиков.

Начинать основную работу со спектром следует с установления пика молекулярного иона.

### 5.5.1 Молекулярный ион

Информация, которую можно извлечь, анализируя область молекулярного иона, поистине огромна. Масса  $M^+$ - это молекулярная масса анализируемого соединения. Соотношение изотопных пиков позволяет установить примерный элементный состав, а измерение точной массы спомощью масс-спектрометрии высокого разрешения – точный элементный состав соединения.

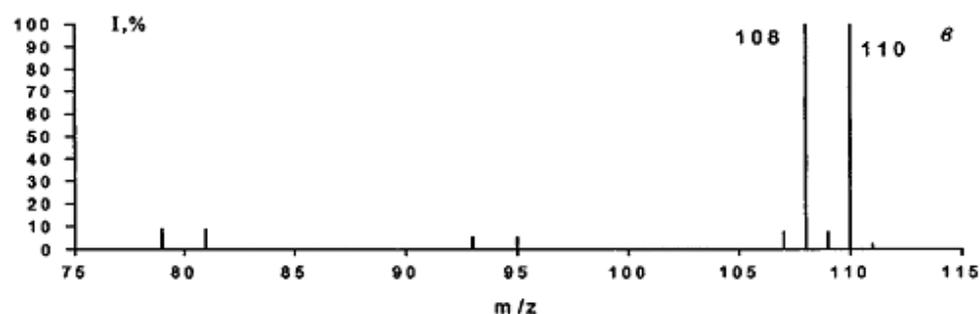
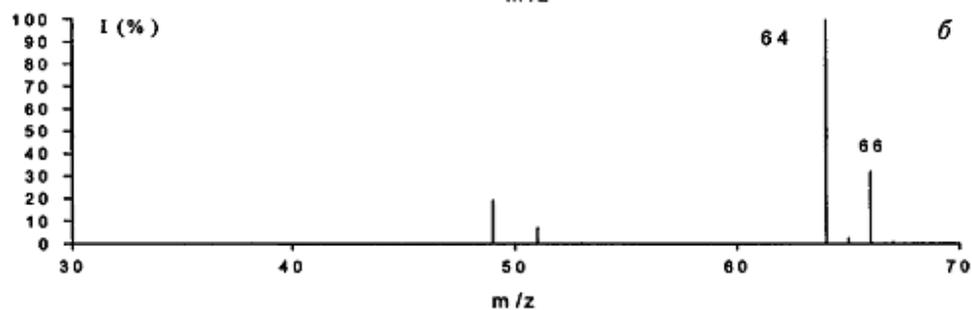
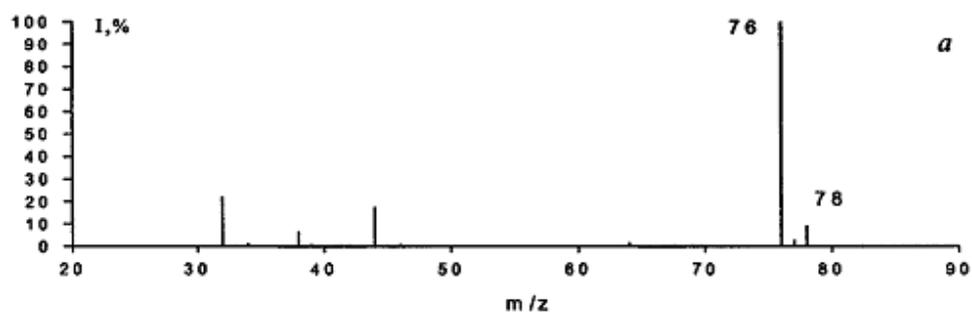
Относительная интенсивность пика  $M^+$  позволяет сделать определенные предположения о его структуре, принадлежности анализируемого соединения к тому или иному классу. Например, для углеводов относительная интенсивность  $M^+$  в полном ионном токе увеличивается по мере увеличения степени ненасыщенности соединения.

К сожалению, многие соединения под ЭУ не дают пика молекулярного иона; он не стабилен. Поэтому необходимо научиться правильно определять пик  $M^+$  в спектре. Он должен удовлетворять четырем необходимым, но не достаточным условиям, для того, чтобы считать пик молекулярным:

- 1) иметь самую большую массу в спектре ;
- 2) быть нечетноэлектронным;
- 3) быть способным образовать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;
- 4) включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

### 5.5.2 Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков

Благодаря тому, что большинство химических элементов имеет несколько стабильных изотопов, элементный состав ионов можно с определенной степенью надежности установить по обычным (низкого разрешения) спектрам. Проявление присутствия изотопов можно наглядно продемонстрировать спектрами сероуглерода (а), этилхлорида (б) и этилбромиды (в).



Ионы с массами 76 (а), 64 (б) и 108 (в) являются молекулярными, а более тяжелые ионы обусловлены более тяжелыми природными изотопами атомов серы ( $^{34}\text{S}$ ), хлора ( $^{37}\text{Cl}$ ) и брома ( $^{81}\text{Br}$ ) соответственно.

В таблице 3 представлены данные по природной распространённости некоторых элементов.

Определение элементного состава соединения следует начинать с пика  $M+2$ . Необходимо учитывать, что в случае присутствия в молекуле нескольких атомов  $(A+2)$ -элементов в спектре могут появиться интенсивные пики  $M+4$ ,  $M+6$  и т. д. Существует простое правило для проверки наличия в составе основных  $(A+2)$ -элементов. Если интенсивность пика  $M+2$  составляет менее 3% от интенсивности молекулярного пика, соединение не содержит атомов хлора, брома, серы и кремния. Правило применимо и для осколочных ионов.

Хлор, бром, сера и кремний легко детектируются масс-спектрометрически благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала. На рисунках б и в представлены спектры соединений с одним атомом хлора и брома соответственно. Приблизительно можно считать, что в случае хлора отношение интенсивностей пиков  $A$  и  $A+$

2 составляет 3:1, а в случае брома - 1:1. Наличие двух и более атомов (A+2)-элемента в составе иона вновь дает уникальное соотношение изотопных пиков в мультиплете, благодаря которому природа и количество (A+2)-элементов может быть легко установлены.

Табл.3

Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно $\sum$ изотопов)	Интенсивность, % (относительно наиболее распространенного изотопа)	Тип элемента
Водород	$^1\text{H}$	A	99,985	100,00	A*
	$^2\text{D}$	A+1	0,015	0,02	
Углерод	$^{12}\text{C}$	A	98,89	100,00	A+1
	$^{13}\text{C}$	A+1	1,11	1,12	
Азот	$^{14}\text{N}$	A	99,64	100,00	A+1
	$^{15}\text{N}$	A+1	0,36	0,37	
Кислород	$^{16}\text{O}$	A	99,76	100,00	A+2
	$^{17}\text{O}$	A+1	0,04	0,04	
	$^{18}\text{O}$	A+2	0,20	0,20	
Фтор	$^{19}\text{F}$	A	100,00	100,00	A
Кремний	$^{28}\text{Si}$	A	92,18	100,00	A+2
	$^{29}\text{Si}$	A+1	4,71	5,11	
	$^{30}\text{Si}$	A+2	3,12	3,38	
Фосфор	$^{31}\text{P}$	A	100,00	100,00	A
Сера	$^{32}\text{S}$	A	95,02	100,00	A+2*
	$^{33}\text{S}$	A+1	0,75	0,79	
	$^{34}\text{S}$	A+2	4,21	4,44	
	$^{36}\text{S}$	A+4	0,11	0,11	
Хлор	$^{35}\text{Cl}$	A	75,40	100,00	A+2
	$^{37}\text{Cl}$	A+2	24,60	32,63	
Бром	$^{79}\text{Br}$	A	50,57	100,00	A+2
	$^{81}\text{Br}$	A+2	49,43	97,75	
Иод	$^{127}\text{I}$	A	100,00	100,00	A

После того как удалось установить присутствие в анализируемом образце (A+2)-элементов, необходимо перейти к определению (A+1)-элементов. Для этого следует рассмотреть интенсивность пика M+1. (A+1)-элементы - углерод, водород и азот, причем на практике водород можно исключить, так как природное содержание дейтерия очень мало и начинает проявляться только в спектрах соединений с очень высоким содержанием этого элемента.

Углерод является важнейшим элементом органических соединений. В зависимости от источника анализируемого образца содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  может колебаться в диапазоне 1,08-1,12% от  $^{12}\text{C}$ . Хотя существуют

специальные масс-спектрометрические подходы для определения точного содержания  $^{13}\text{C}$  в образце и, как следствие, определения происхождения данного образца, при интерпретации масс-спектров обычно используется величина отношения  $^{13}\text{C}$  к  $^{12}\text{C}$  1,1%.

### 5.5.2.1 Азотное правило

Для большинства элементов, входящих в состав органических соединений, имеется случайное, но очень удобное для масс-спектрометристов, соответствие между валентностью и массой наиболее распространенного изотопа: либо оба числа четные, либо - нечетные. Важнейшим исключением является азот. Так появилось азотное правило: если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, молекулярная масса тоже нечетная. Правило применимо не только к молекуле и молекулярному иону, но и к фрагментным ионам. В этом случае оно формулируется следующим образом: нечетноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит четное число атомов азота; четноэлектронный ион имеет четную массу, если содержит нечетное число атомов азота.

### 5.5.3 Фрагментные ионы

Когда получена исчерпывающая информация о молекулярном ионе, следует перейти к рассмотрению фрагментных ионов. Все важнейшие фрагментные ионы можно разделить на три вида.

1) Наиболее тяжелые ионы, образующиеся из молекулярного иона в результате выброса простейших частиц, т. е. без существенной перестройки структуры исходной молекулы.

2) Ионы, характеризующиеся наиболее интенсивными пиками в спектре.

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

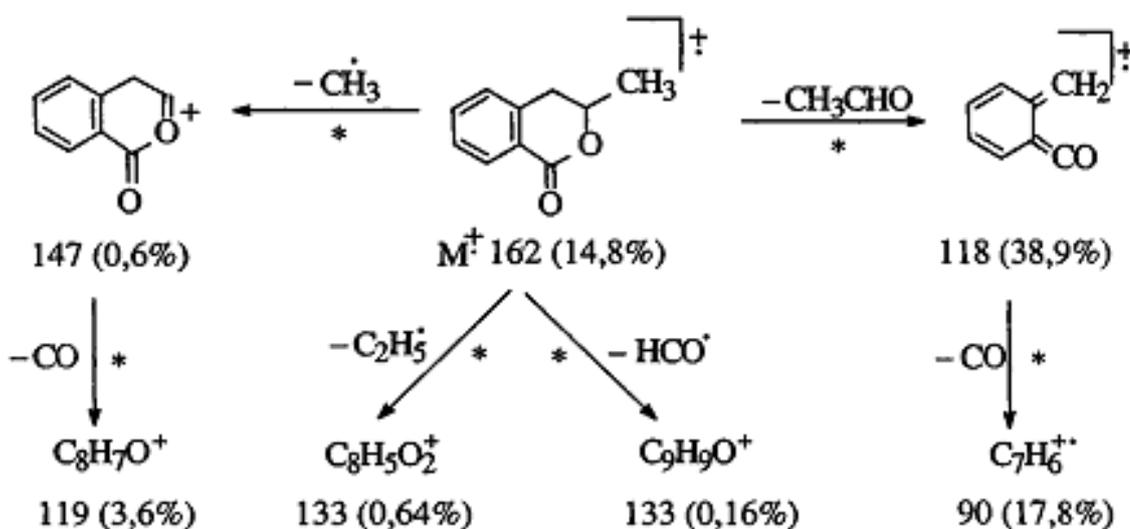
Необходимо учитывать, что интенсивности пиков фрагментных ионов первого и третьего типа могут быть незначительными.

Самые простые, но важные заключения можно сделать на основании выбросов нейтральных фрагментов из  $\text{M}^+$ . В результате этих процессов возникают ионы с большой массой:  $[\text{M}-1]^+$ ,  $[\text{M}-15]^+$ ,  $[\text{M}-18]^+$ ,  $[\text{M}-20]^+$  и т. д.

Например, интенсивный сигнал иона  $[M-H]^+$  означает не только наличие лабильного атома водорода, но и отсутствие других лабильных групп в этом положении.

### 5.5.4 Схема фрагментации

Заканчивается процедура работы со спектрами составлением схемы фрагментации. Эта схема должна отражать основные характеристические направления распада молекулярного иона, а также состав фрагментных ионов, по возможности их структуру, взаимосвязь этих ионов друг с другом, интенсивности их пиков. Пример такой схемы:



Невозможно разместить на схеме все ионы, пики которых наблюдаются в спектре. Многие из них не несут никакой принципиальной химической информации, а в многообразии представленных реакций можно потерять действительно важные характеристики данного соединения.

Поэтому необходимо включать в схему важные для характеристики фрагменты. Очень важно не забыть ионы, пики которых наиболее интенсивны в спектре, важную информацию могут нести первичные осколочные и перегруппировочные ионы, пики которых имеют низкую интенсивность.

В качестве обобщения материала, изложенного в данной главе, можно привести последовательность действий для интерпретации масс-спектра, предложенную Мак-Лафферти:

1) Изучить всю имеющуюся информацию о веществе (спектральную, химическую, историю появления данного образца). Отметить все параметры съемки масс-спектра. Проверить значения  $m/z$ .

2) Используя изотопные пики, вывести элементный состав всех фрагментов, для которых это возможно; подсчитать их степень ненасыщенности.

3) Провести тест на молекулярный ион (максимальное значение  $m/z$ , нечетноэлектронность, выбросы нейтральных частиц).

4) Отметить все важнейшие нечетно электронные ионы, обусловленные перегруппировочными процессами.

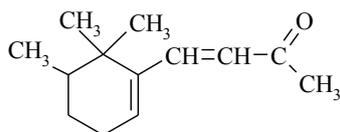
5) Изучить общий вид спектра (стабильность молекулярного иона, лабильность связей ит. д.).

6) Приписать возможные структуры сериями ионов с низкой массой, важнейшим первичным нейтральным фрагментам, а также вторичным (по спектрам метастабильных ионов и активации соударением), важнейшим характеристическим ионам.

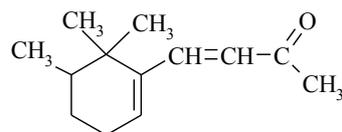
7) Постулировать структуру молекулы (тест по реальному спектру идентифицированного вещества, по спектрам близким структур, по спектру, предсказаному теоретически).

## Задачи и упражнения

1. На рис.1 приведены спектры пропенилбензола  $C_6H_5CH=CHCH_3$ , аллилбензола  $C_6H_5CH_2CH=CH_2$  и 1-фенилпентадиена-1,3  $C_6H_5CH=CH-CH=CH-CH_3$ . Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения?
2. Какая из кривых, приведённых на рис.2 принадлежит  $\alpha$ -иону (I) и  $\beta$ -иону (II)?



(I)



(II)

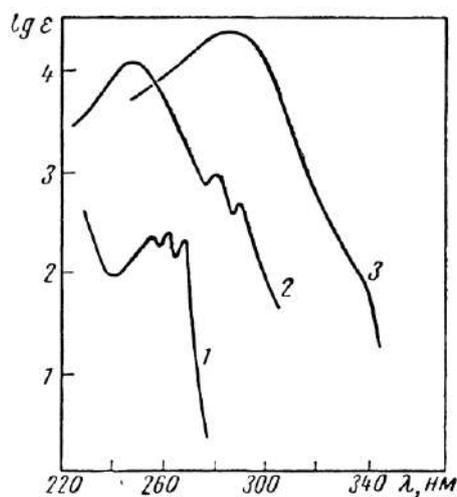


Рис. 1

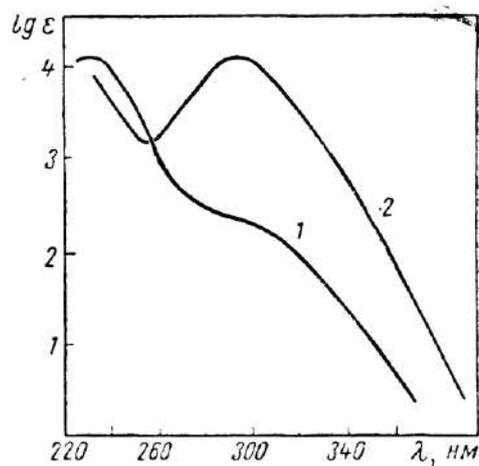


Рис.2

3. На рис. 3 приведены спектры  $\beta$ -нафтола и 2-нафтилкарбинола. Какому соединению принадлежит каждая кривая?

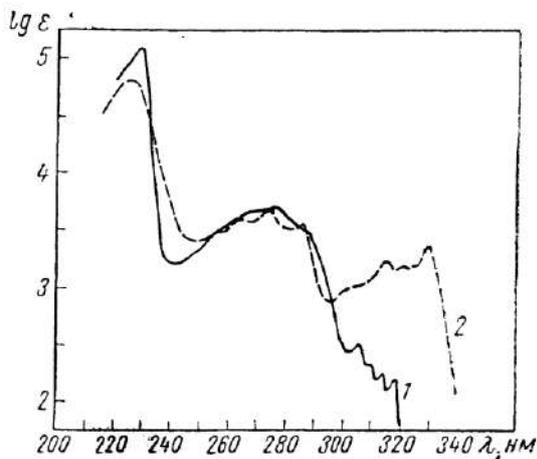


Рис.3

4. Объясните различия в приведённых на рис. 4 спектрах следующих диметилфенилов:

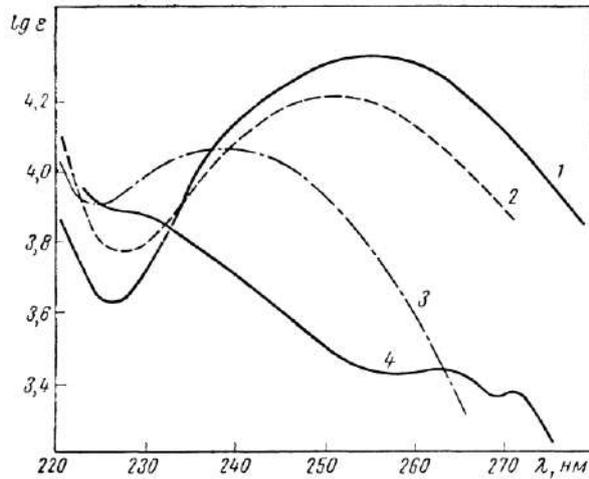
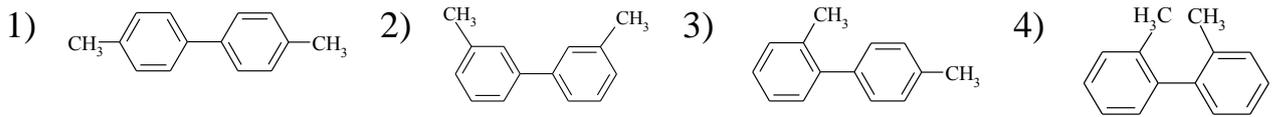


Рис.4

5. На рис. 5 приведены спектры 2,2'-дихлорфенила и 4,4'-дихлорфенила. Какому соединению соответствует каждая кривая?

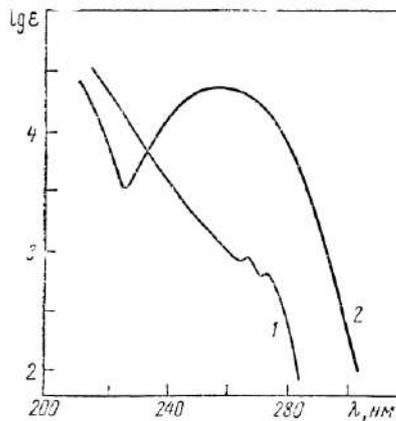


Рис.5

6. Какие кислород и азотсодержащие группы входят в соединение  $C_3H_7O_2N$  (рис.6, жидкая плёнка)

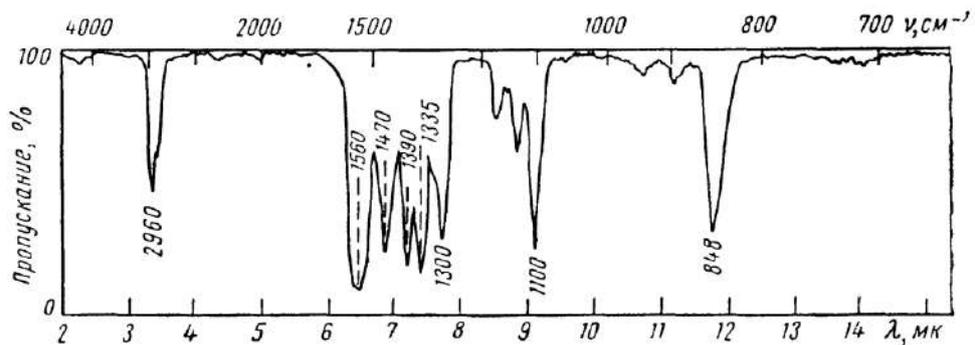


Рис.6

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

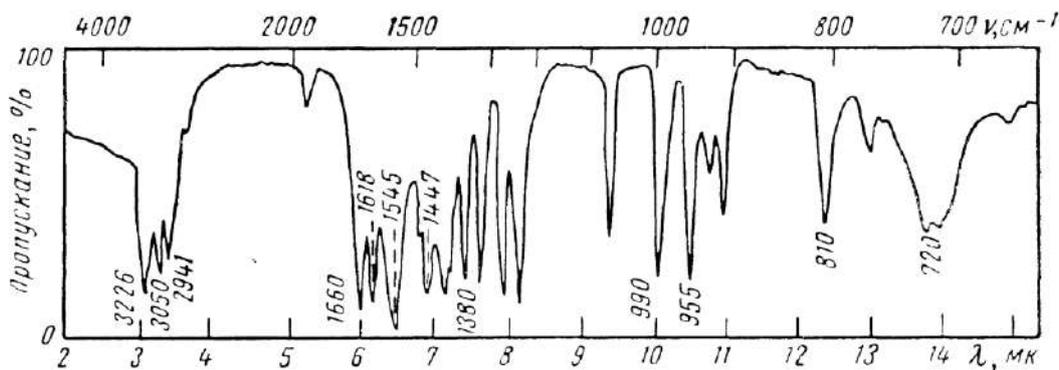


Рис.7

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

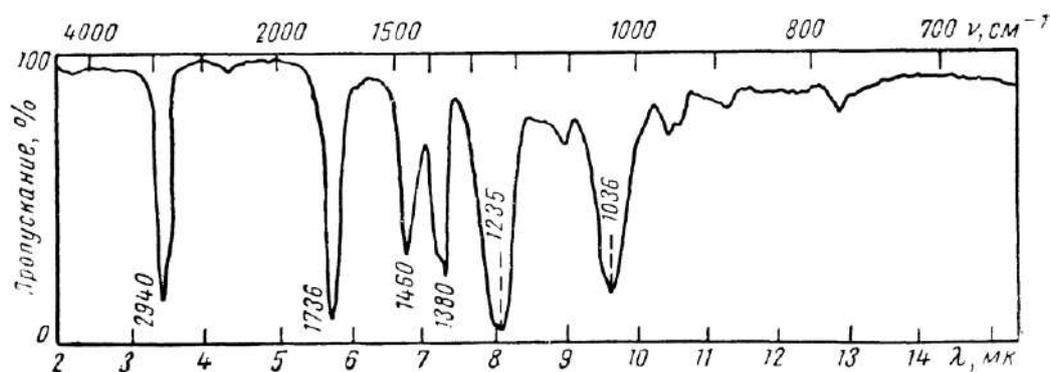


Рис.8

9. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения  $C_8H_8O_2$  (рис.9)?

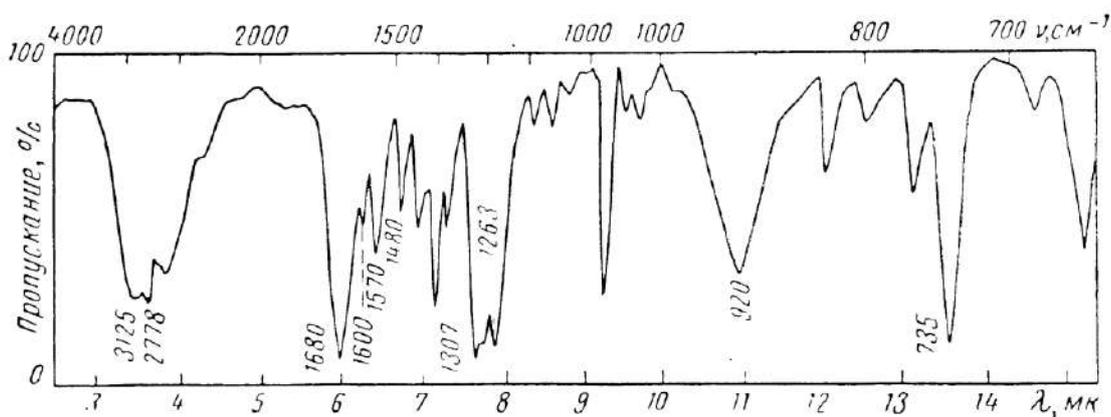


Рис.9

10. Сопоставьте полосы поглощения ИК спектра (рис. 10) со структурой соединения  $ClCH_2CH_2CN$ .

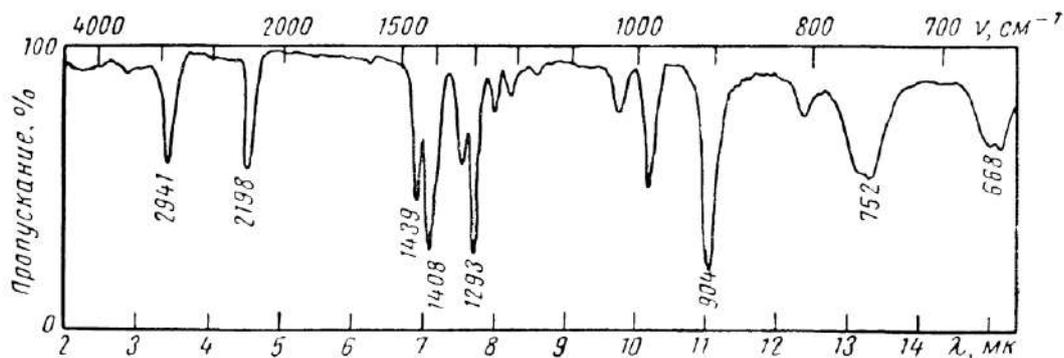


Рис.10

11. Сопоставьте полосы поглощения ИК спектра (рис. 11) со структурой соединения

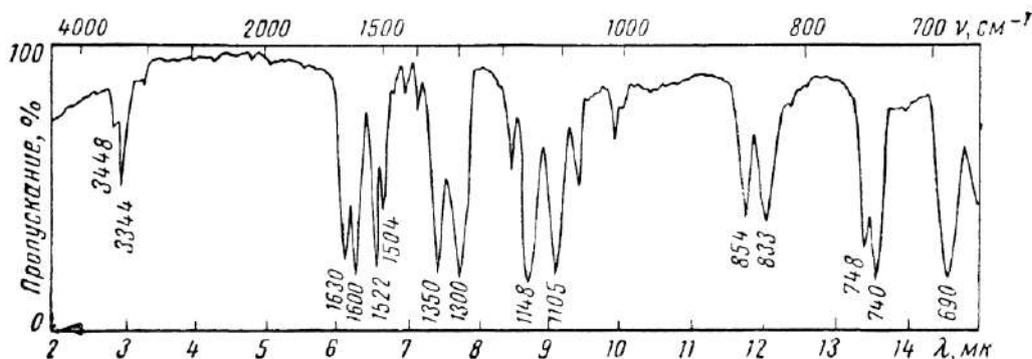
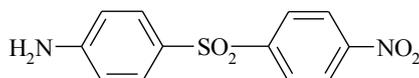


Рис.11

12. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (рис.12, в таблетке KBr)?

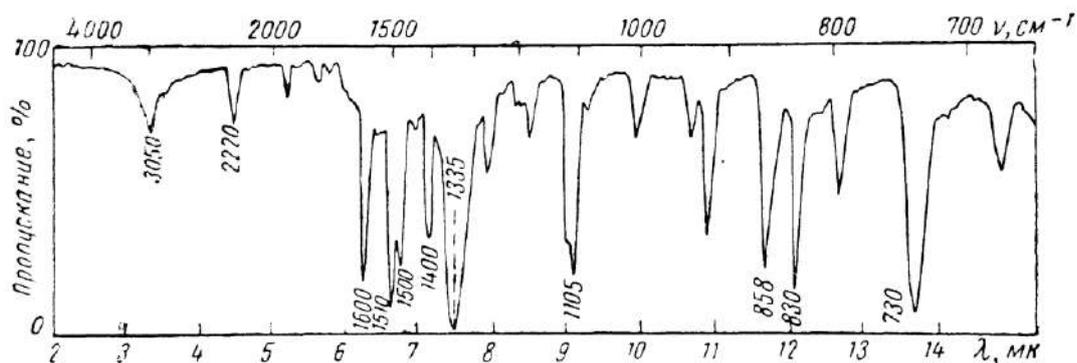


Рис.12

13. Выскажите предположение о структуре соединения по приведённому ИК-спектру и брутто-формуле C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (рис.13, жидкая плёнка)

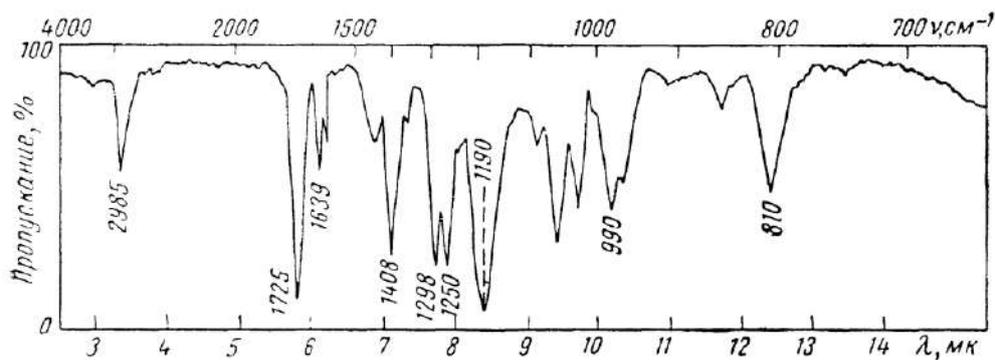


Рис.13

14. Объясните спектр стеариновой кислоты  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  (рис.14, снятый для твёрдого соединения). Какие изменения будут наблюдаться в спектре жидкой кислоты или ее раствора в  $\text{CCl}_4$ ?

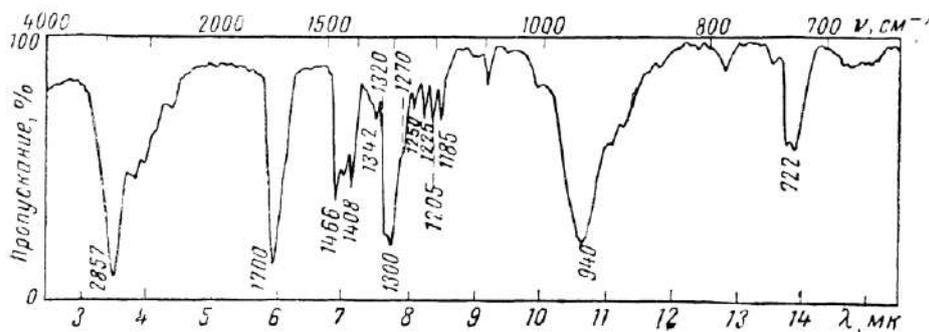


Рис. 14

15. К какому типу соединений относится вещество  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ , спектр которого показан на рис. 15 (снят в жидкой плёнке)?

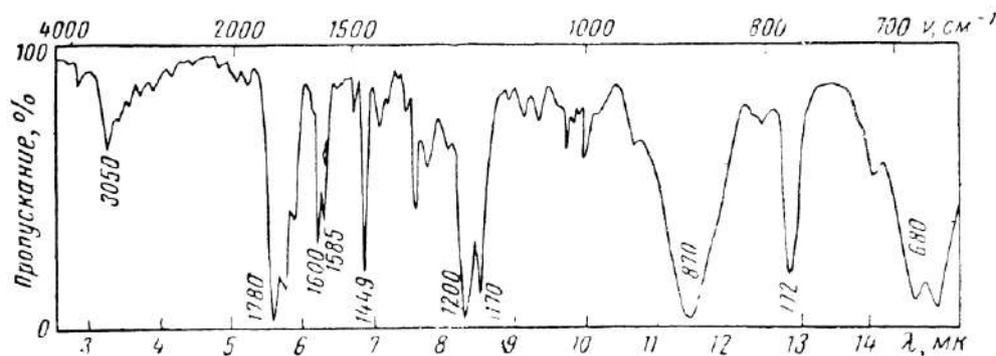


Рис.15

16. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (рис. 16, жидкая плёнка)

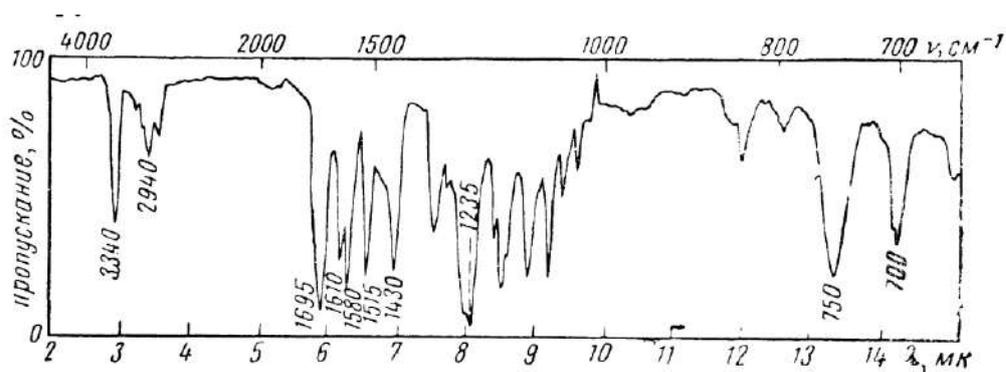


Рис.16

17. Сопоставьте основные полосы поглощения ИК-спектра (рис. 17, в таблетке KBr) со структурой соединения  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ .

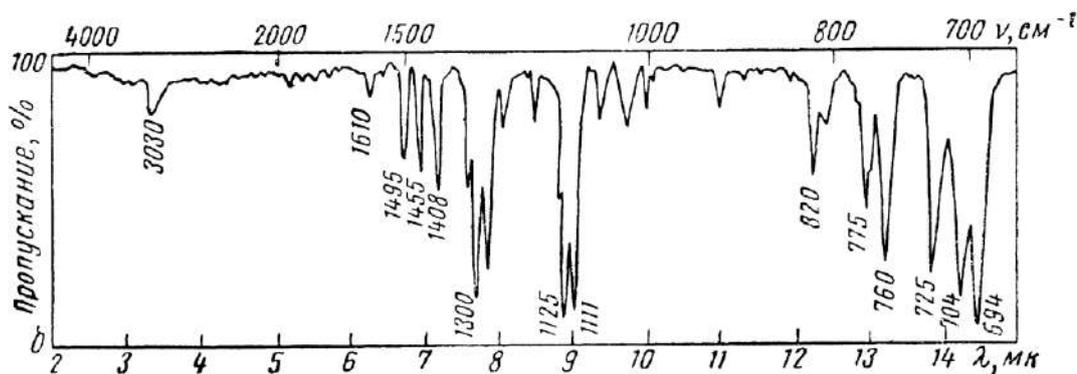


Рис.17

18. Напишите структурную формулу соединения  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ , спектр которого приведён на рис. 18.

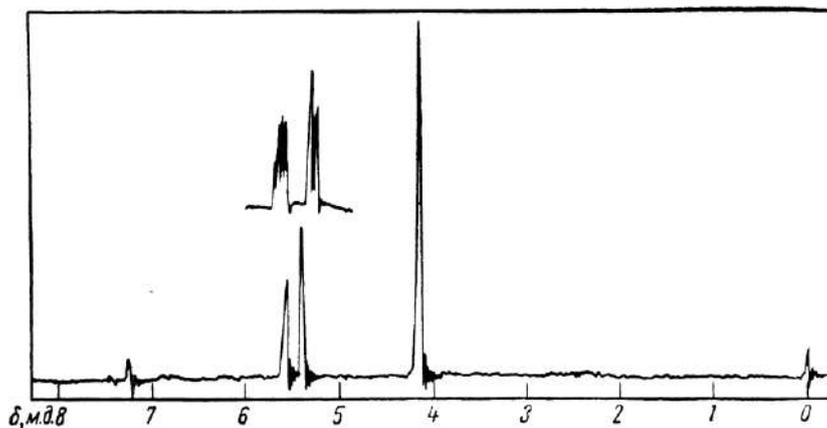


Рис.18

19. Спектр соединения  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  приведён на рис. 19. Определите строение этого соединения.

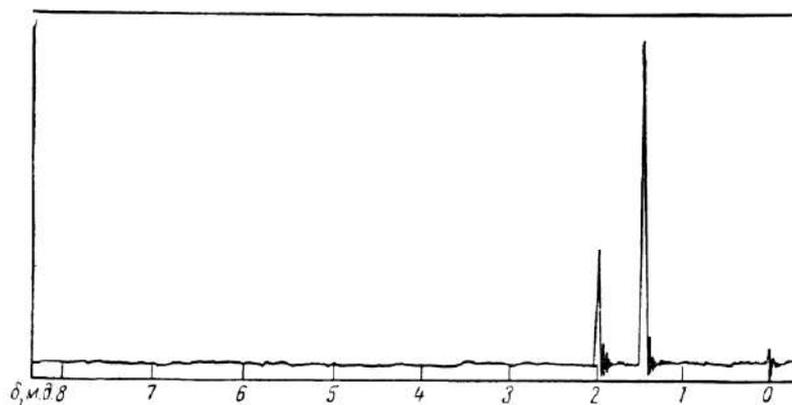


Рис.19

20. Как построено соединение  $C_7H_{12}O_4$ , спектр которого приведён на рис. 20?

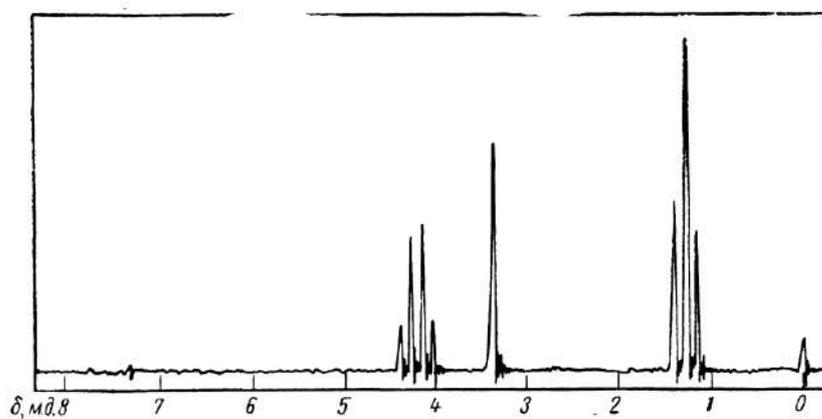


Рис.20

21. Определите строение соединения  $C_4H_8O_3$ , спектр которого приведён на рис. 21?

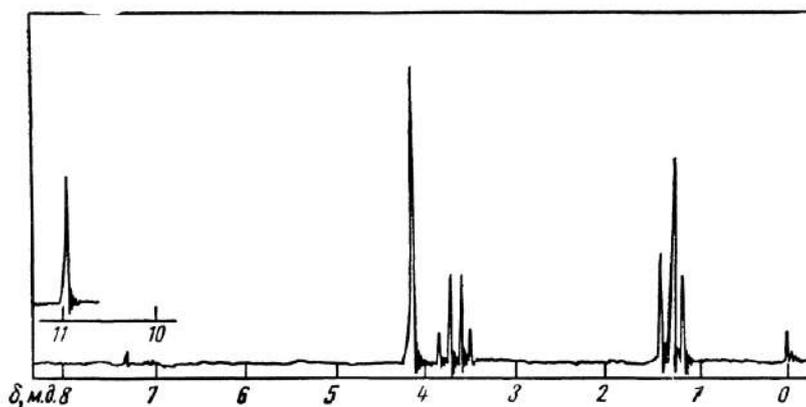


Рис.21

22. По приведённому на рис. 22 спектру ПМР определите строение соединения  $C_7H_8N_2O_2$ .

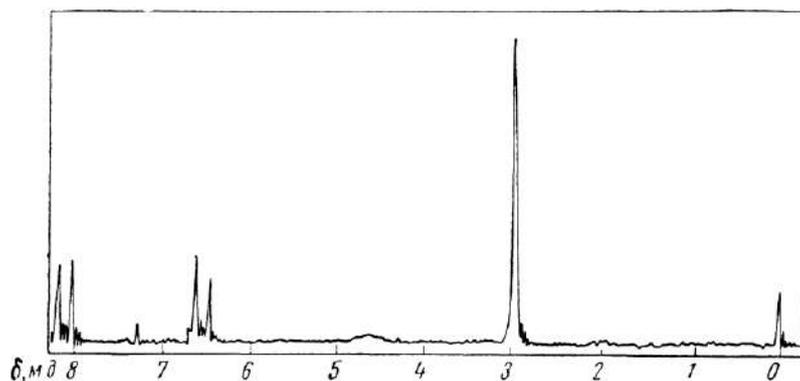


Рис.22

23. На рис. 23 приведен ПМР спектр соединения  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$ . Определите его строение.

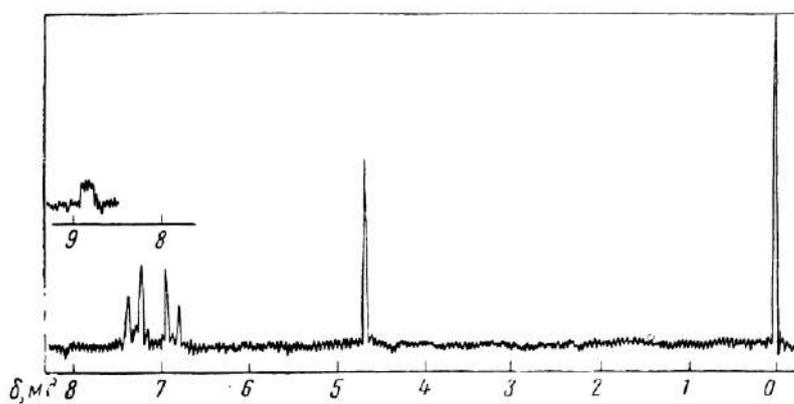


Рис.23

24. Сопоставьте спектр ПМР, приведённый на рис. 24, со строением соединения

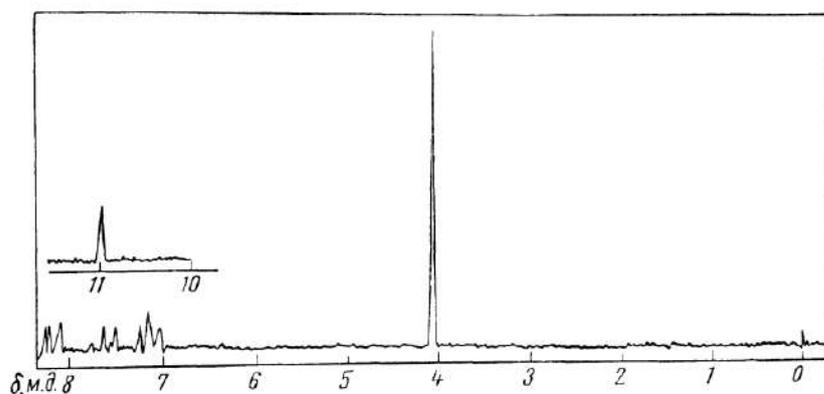
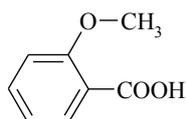


Рис.24

25. Выскажите предположение о структуре соединения  $\text{C}_8\text{H}_9\text{FO}$  по его спектру ПМР (рис. 25).

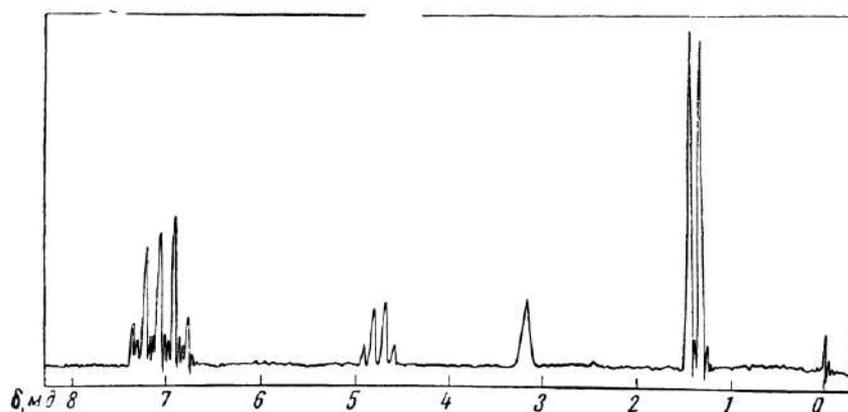


Рис.25

26. Определите структуру соединения  $C_8H_{11}N$  по приведенному на рис. 26 спектру ПМР.

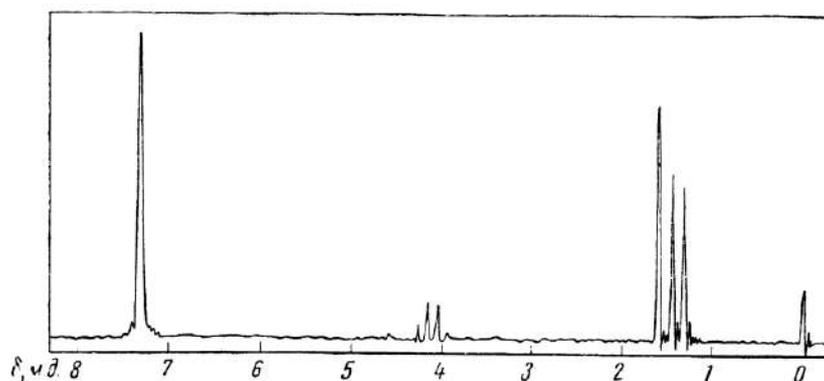


Рис.26

27. Напишите структурную формулу соединения  $C_8H_{11}NO$ , спектр которого приведен на рис.27.

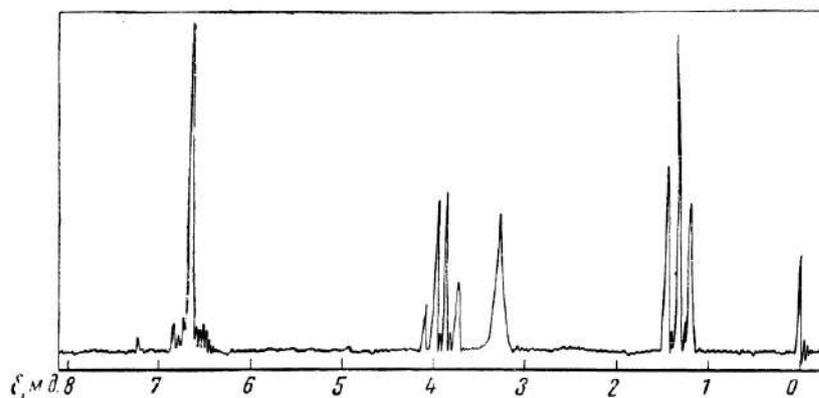


Рис.27

28. Какому из изомеров хлорпентана принадлежит спектр, изображённый на рис. 28?

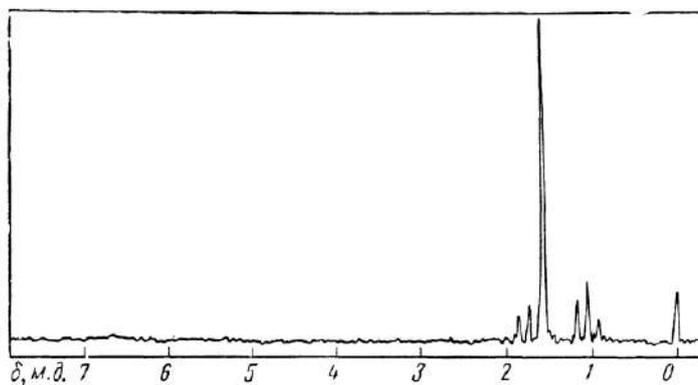


Рис.28

29. На рис. 29 приведен спектр одного из изомеров кислоты  $C_3H_6BrCOOH$ . Какой это изомер?

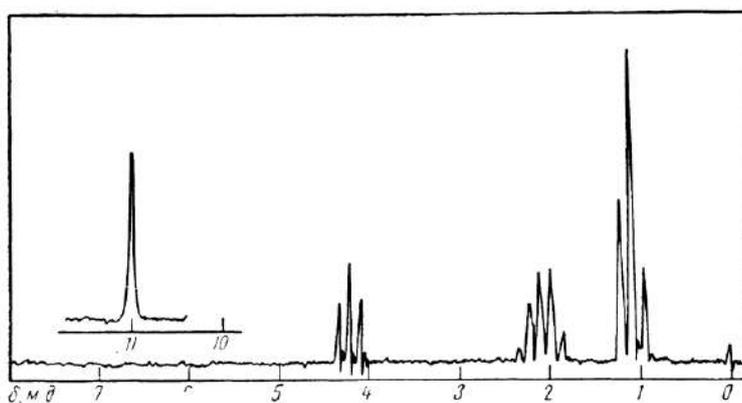


Рис.29

30. Какому из изомеров бромистого бутила принадлежит спектр, изображённый на рис. 30?

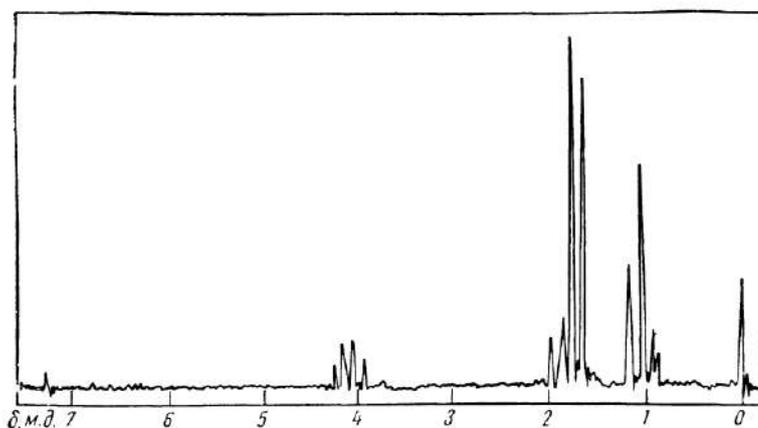


Рис.30

31. Какому из изомеров дихлопропана принадлежит спектр, изображённый на рис. 31?

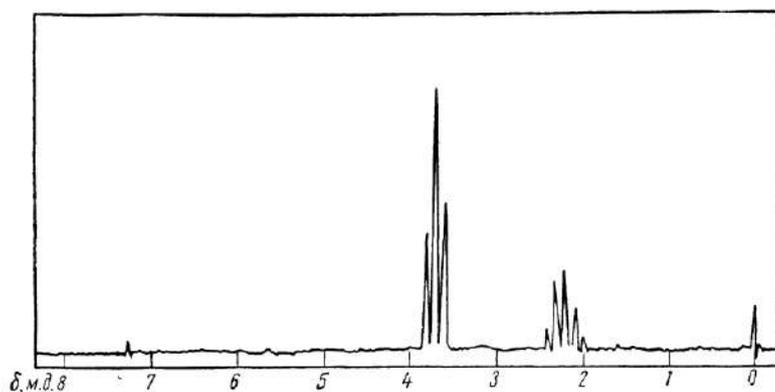


Рис.31

32. Проведите сопоставление ИК и ПМР спектров (рис. 32 и 33) со структурой соединения  $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$ .

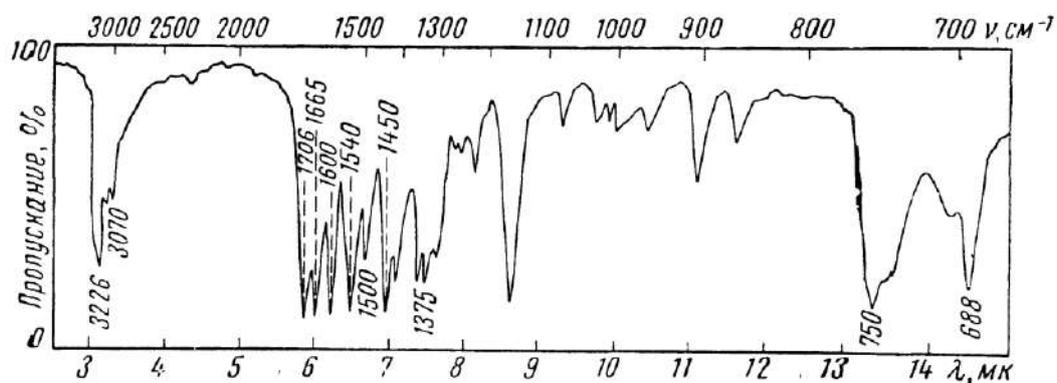


Рис.32

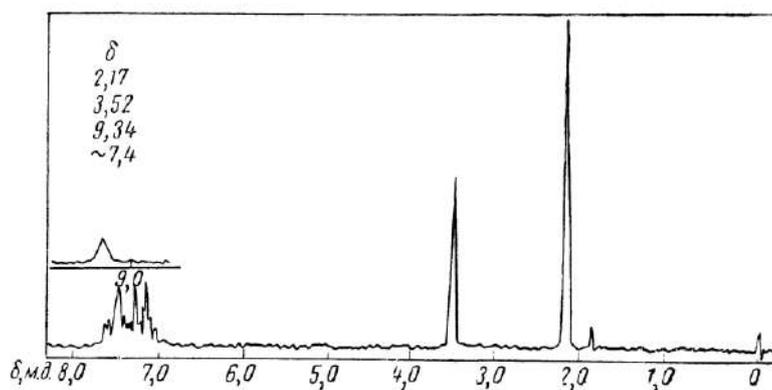


Рис.33

33. В УФ спектре гептанового альдегида  $C_6H_{13}CHO$  наблюдается поглощение малой интенсивности при 292 нм в растворе циклогексана. ИК и ПМР спектры его даны на рис. 34, 35. Сопоставьте спектральные свойства соединения с его структурой.

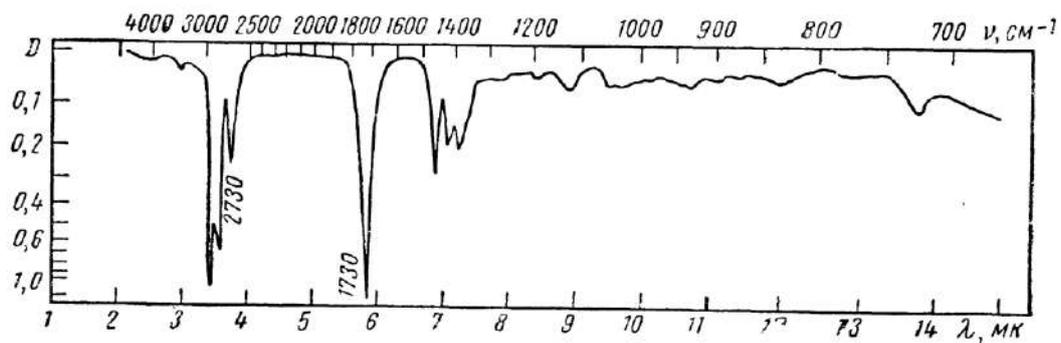


Рис.34

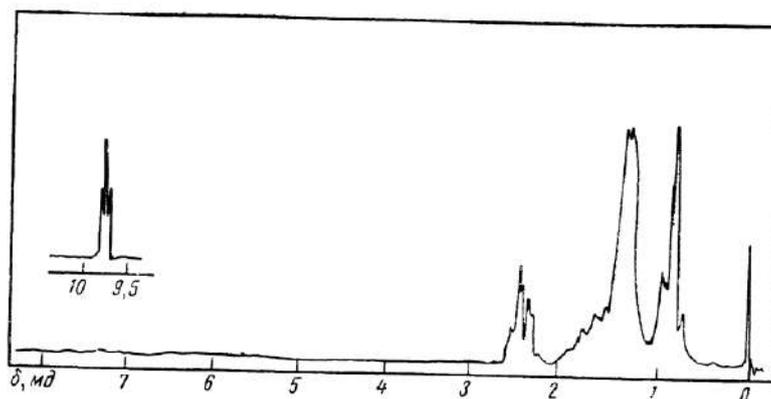


Рис.35

34. Проведите сопоставление ИК и ПМР спектров  $\gamma$ -валеролактона (рис. 36, 37) с его строением.

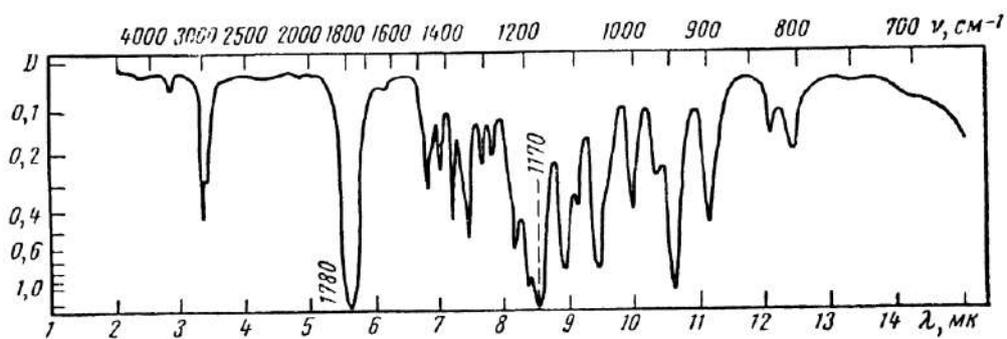


Рис.36

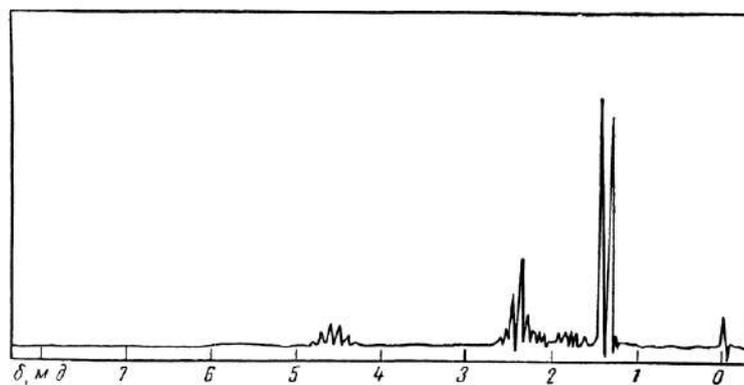


Рис.37

35. Определите строение соединения  $C_5H_8O$ , если известно, что оно прозрачно в ближнем ультрафиолете, а его ИК и ПМР спектры представлены на рис. 38, 39.

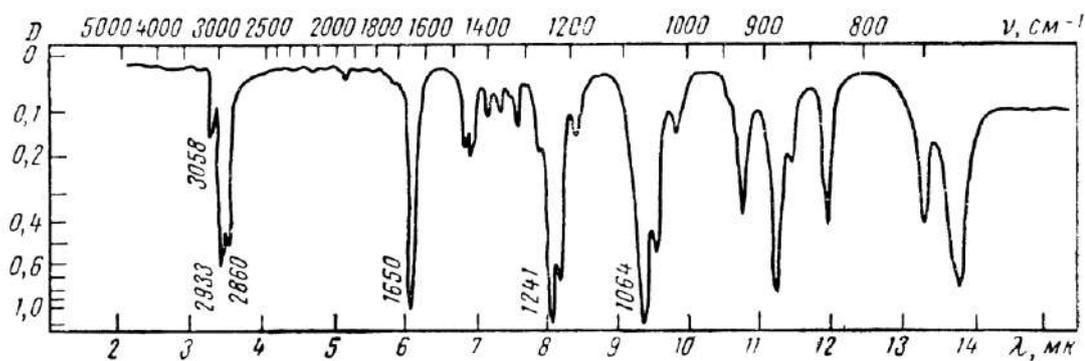


Рис.38

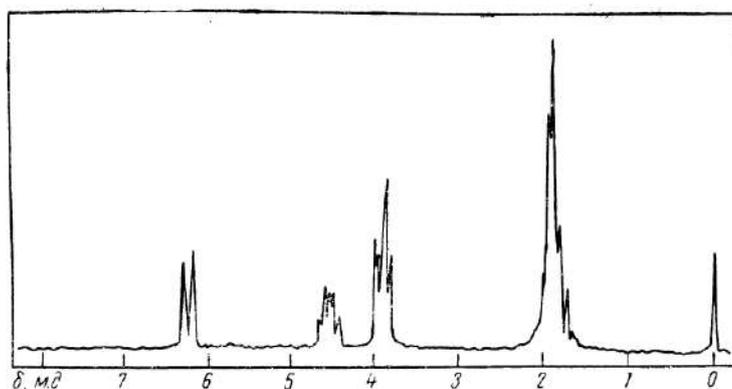


Рис.39

36. Определите строение соединения  $C_6H_{14}O$ , если известно, что оно поглощает в УФ области выше 200 нм, а его ИК и ПМР спектры представлены на рис. 40, 41.

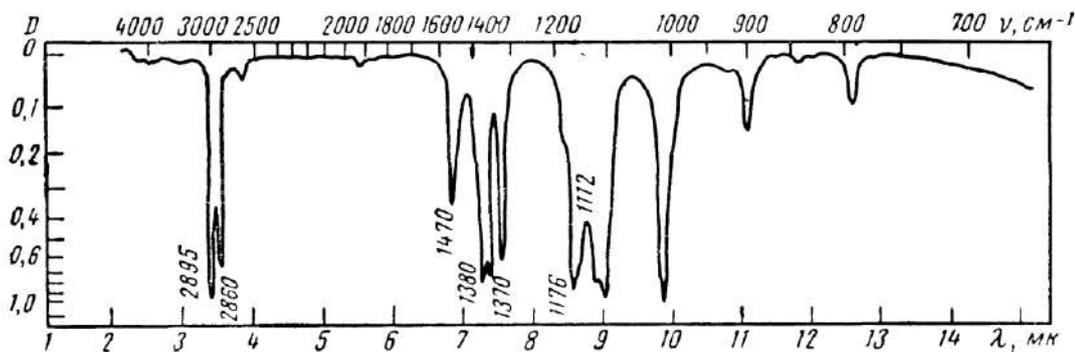


Рис.40

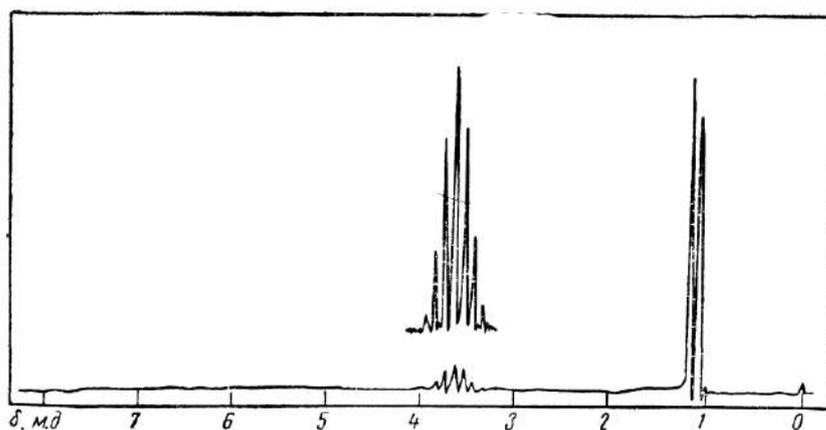


Рис.41

37.Соединение  $C_4H_7ON$  не имеет максимумов поглощения в УФ-области. Его ИК и ПМР спектры представлены на рис. 42 (жидкая пленка), 43. Определите строение этого соединения.

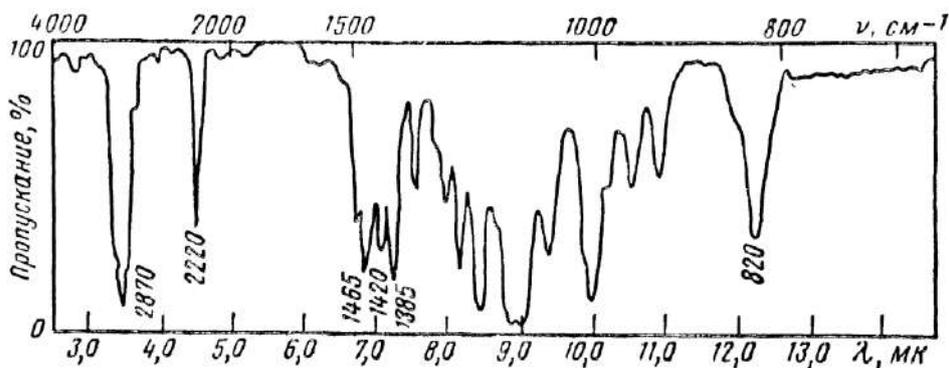


Рис.42

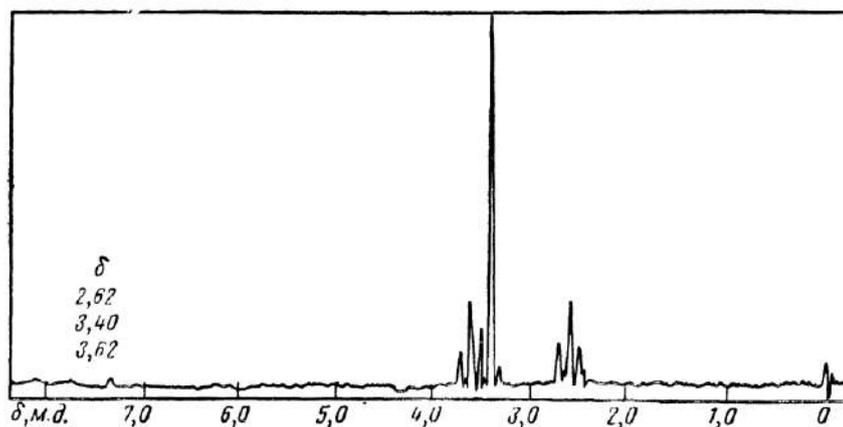


Рис.43

38.Объясните приведенные на рис. 44-46 УФ, ИК, ПМР спектры N,N-диметилацетамида.

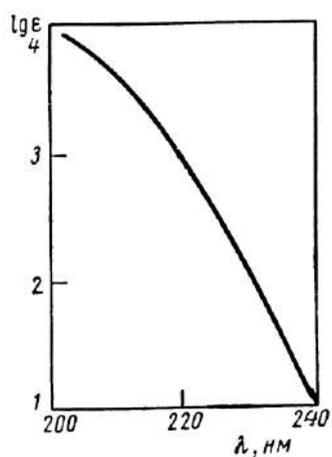


Рис.44

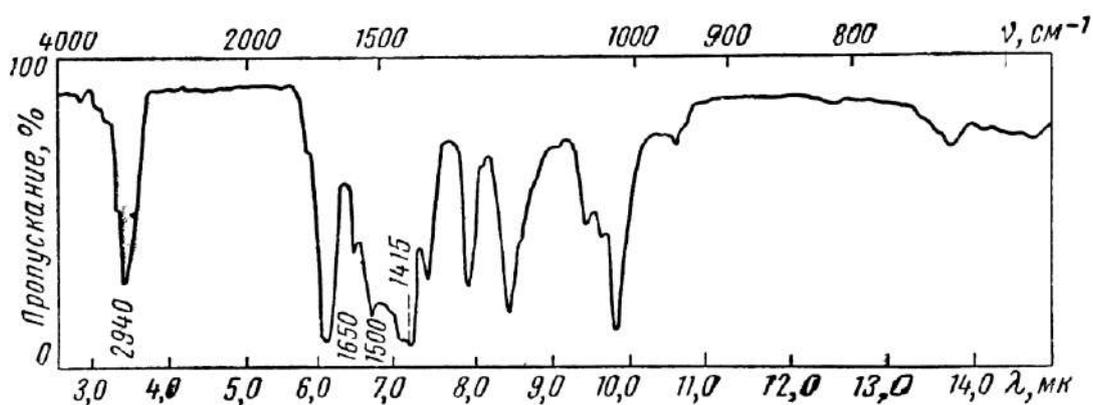


Рис.45

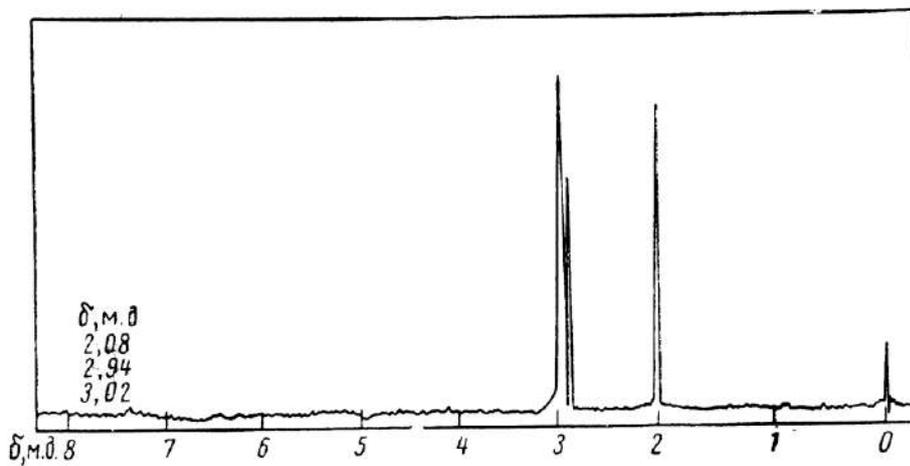


Рис.46

39. На рис. 47-49 приведены УФ, ИК и ПМР спектры соединения  $C_4H_7N$ .  
 Определите его структуру.

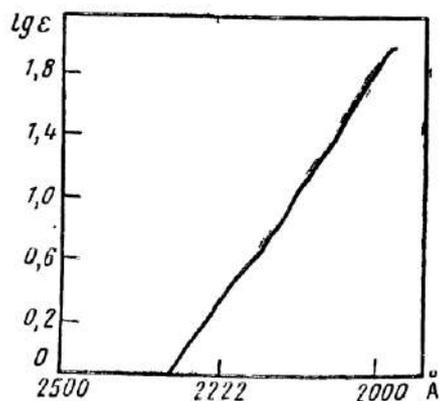


Рис.47

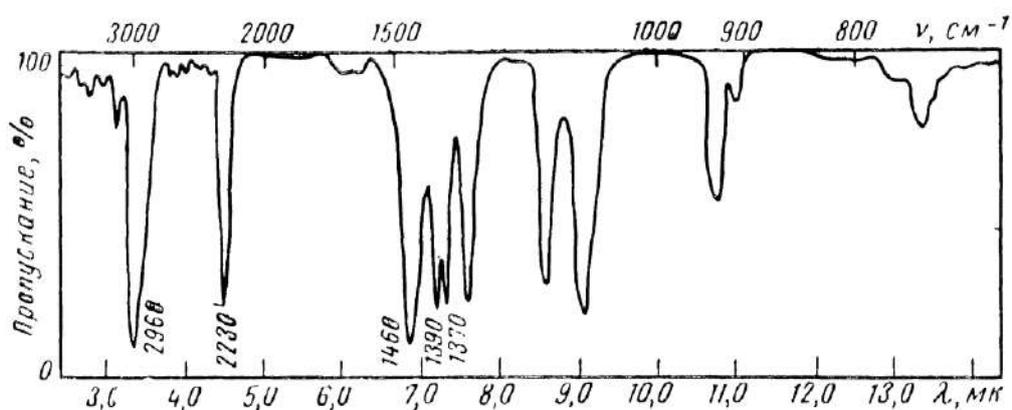


Рис.48

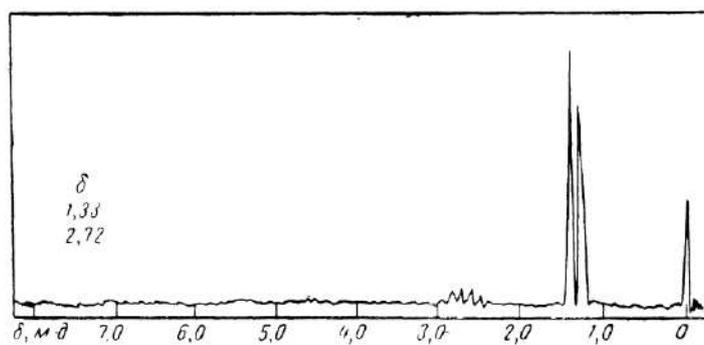


Рис.49

40. Предложите структуру соединения, масс-спектр которого приведён на рис. 50.

41. Что можно сказать об элементном составе вещества (масс-спектр см. рис. 51), если относительные интенсивности пиков ионов  $m/e$  78, 77 и 76 равны соответственно 8.8, 2.7 и 100 %.

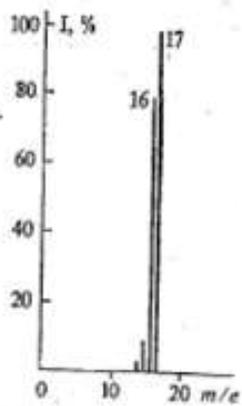


Рис. 50

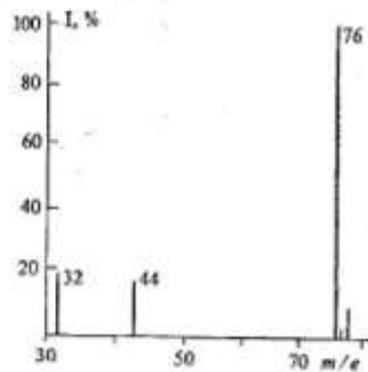


Рис. 51

42. Предложите структуру и объясните происхождение основных фрагментных ионов вещества, масс-спектр которого приведён на рис.52.

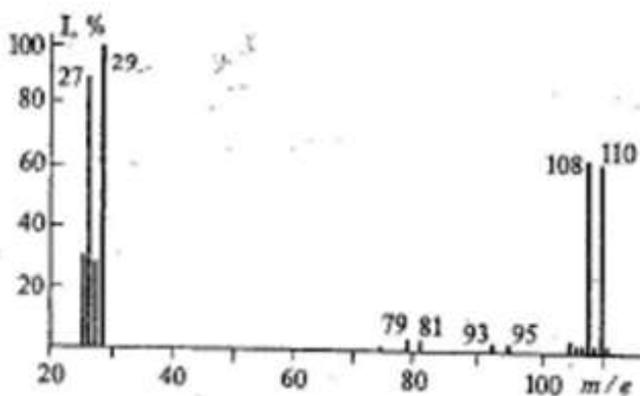


Рис. 52

43. На рис. 53 приведены масс-спектры соединений, имеющих одинаковую молекулярную массу. Различны ли их элементные составы? Предложите их структуру и объясните происхождение основных ионов.

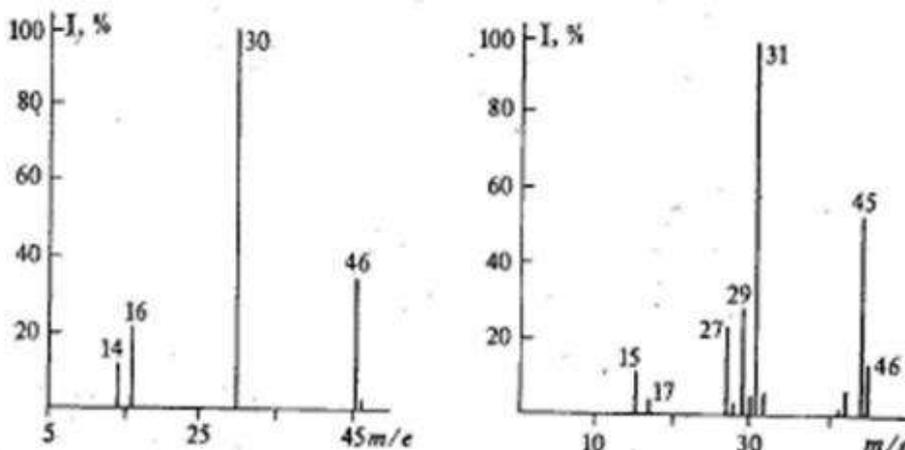


Рис. 53

44. В масс-спектре соединения (рис. 54) интенсивности пиков ионов  $m/e$  62, 63 и 64 равны соответственно 56.0, 1.28 и 0.24 %. Что можно сказать об элементном составе этого вещества? Какая его структурная формула, если известно, что в его спектре ПМР имеется всего один сигнал с  $\delta=3.27$  м.д.?

45. Назовите причину появления двух пиков молекулярного иона в масс-спектре соединения, приведённом на рис. 55. Какова его структурная формула?

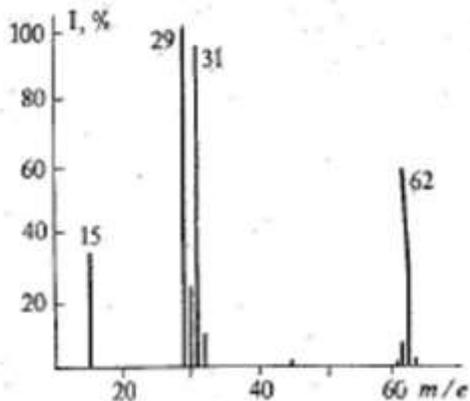


Рис. 54

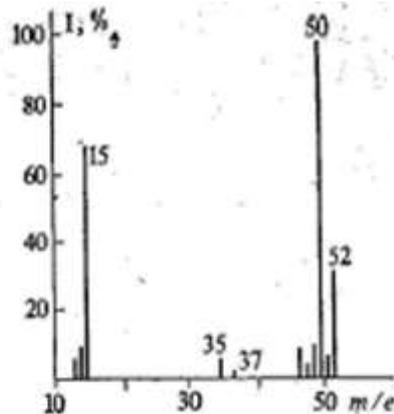


Рис. 55

46. Предложите схему распада соединения, масс-спектр которого изображен на рис. 56. Его брутто-формула  $C_2H_4O_2$ .

47. Из каких элементов состоит вещество, масс-спектр которого изображен на рис. 57?

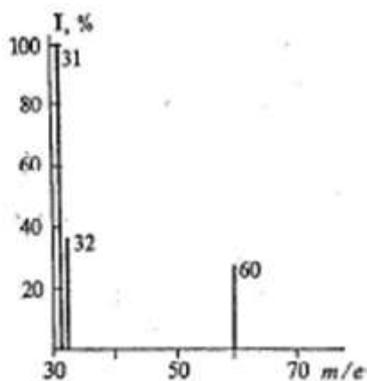


Рис. 56

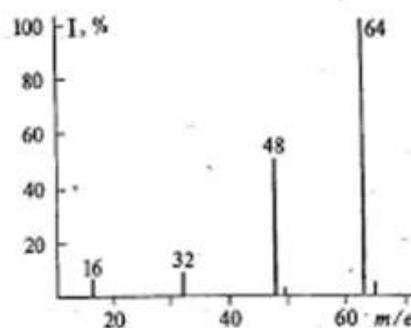


Рис. 57

48. Масс-спектр какого соединения приведён на рис. 58? Предложите схему образования ионов  $m/e$  43, 56 и 61.

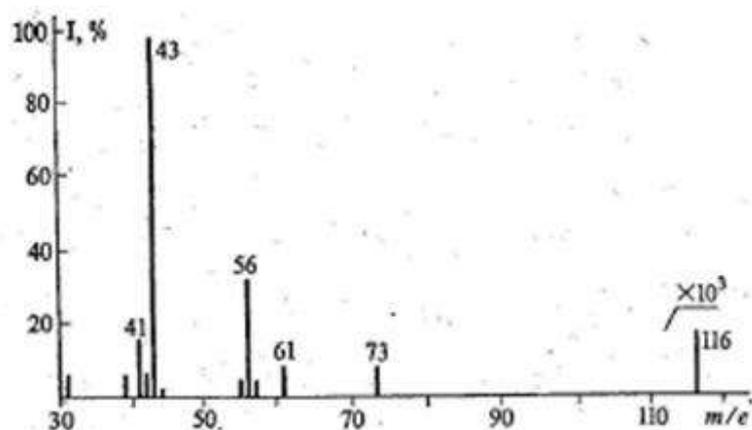


Рис. 58

49. На рис. 59 приведены масс-спектры веществ с равной молекулярной массой. Определите их строение на основании масс фрагментов, образующихся при масс-спектральном распаде каждого из соединений.

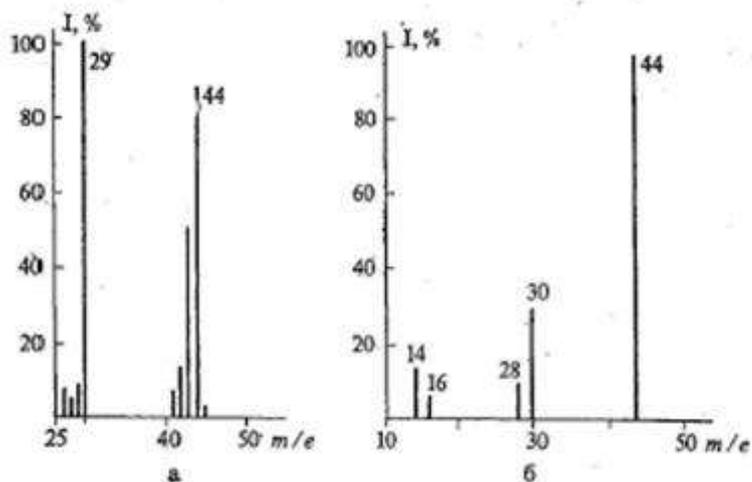


Рис. 59

50. Какова структура соединения, масс-спектр которого приведён на рис. 60, если известно, что оно прозрачно в УФ-области, а в ИК-спектре (плёнка) в области  $1600-4000 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания с частотами  $3620$ ,  $2935$  и  $2860 \text{ см}^{-1}$ ?

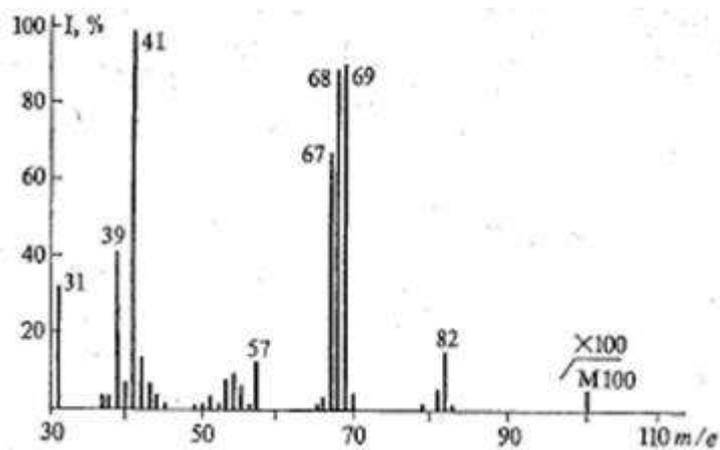


Рис. 60

51. Предложите структуру двух изомерных соединений, масс-спектры которых приведены на рис. 61.

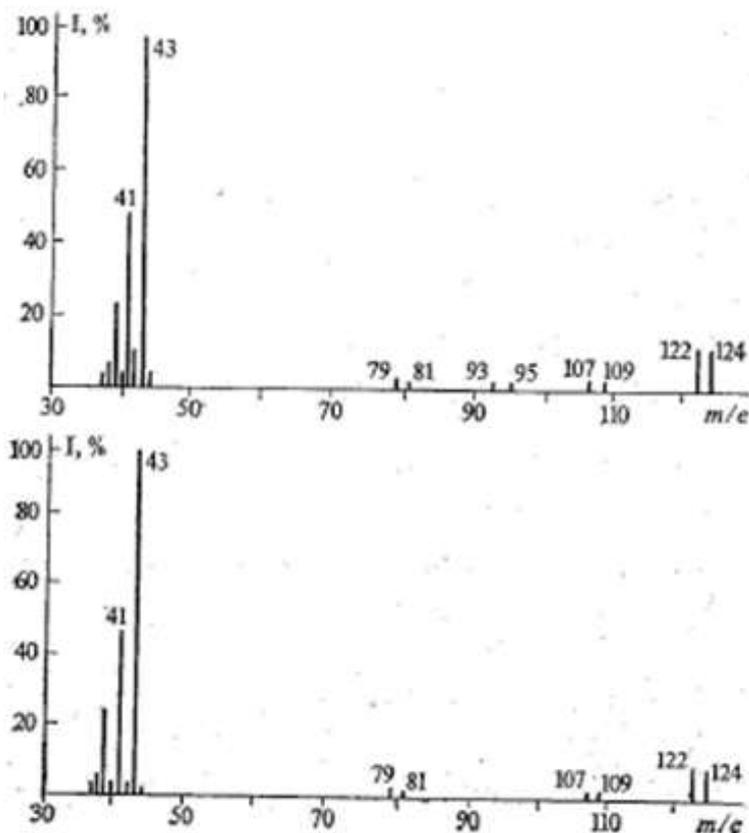


Рис. 61

52. На рис. 62 приведён масс-спектр вещества, в УФ-спектре которого (этанол) наблюдается одна широкая полоса поглощения при 262 нм ( $\lg \epsilon = 3.35$ ). В ПМР-спектре этого соединения (хлороформ) в области сильных полей имеются сигналы с 2.51 м.д. (с.), 2.3 (тр.) и 1.1 м.д. (тр.). Интенсивности пиков ионов  $m/e$  121, 122 и 123 равны соответственно 50.0, 4.6 и 0.4%.

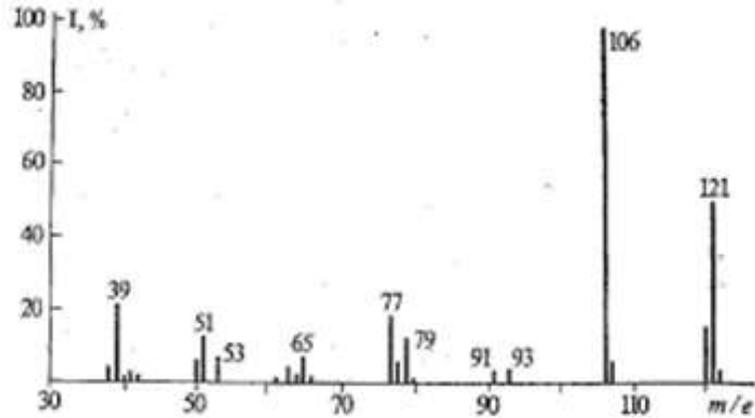


Рис. 62

53. На рис. 63 приведены масс-спектры двух изомерных сложных эфиров. Что можно сказать об их строении?

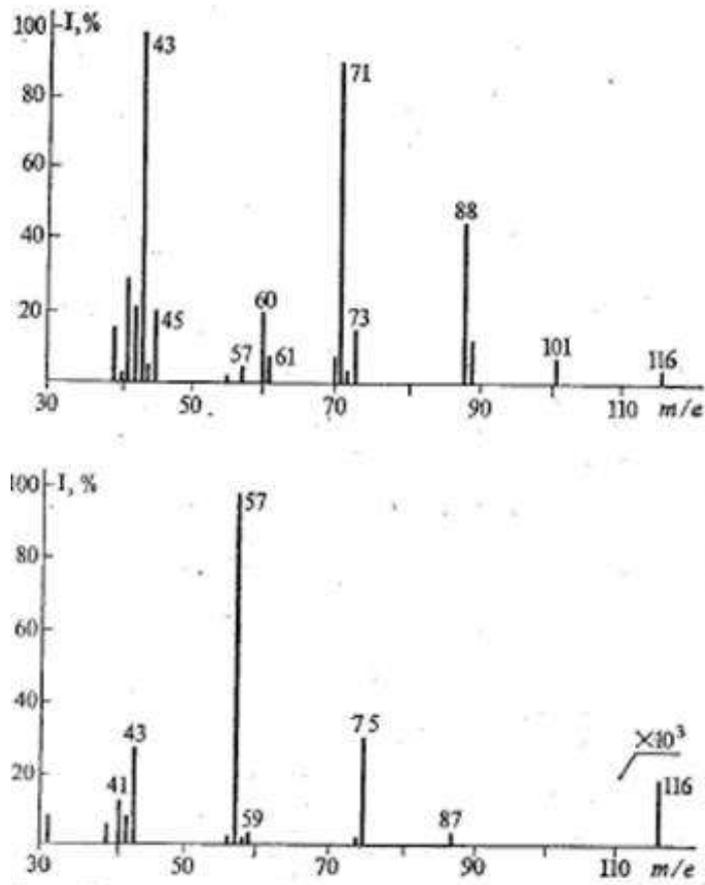


Рис. 63

54. При хромато-масс-спектральном анализе сточных вод вещество одного из пиков хроматограмм дало масс-спектр, приведенный на рис. 64. Что можно сказать о структуре этого соединения, обладающего, как оказалось, канцерогенными свойствами?

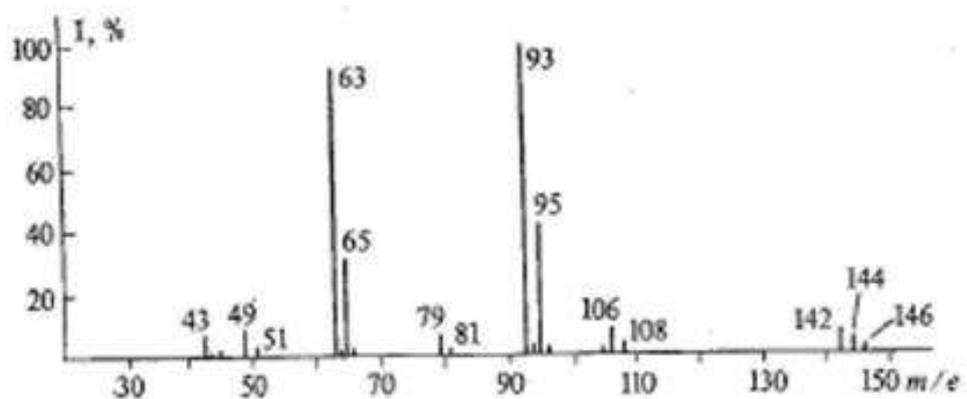


Рис. 64

55. Предложите структуру соединения, масс-спектр которого приведён на рис. 65. С чем связана низкая интенсивность его молекулярного иона? Какие фрагменты в этом масс-спектре являются характеристическими?

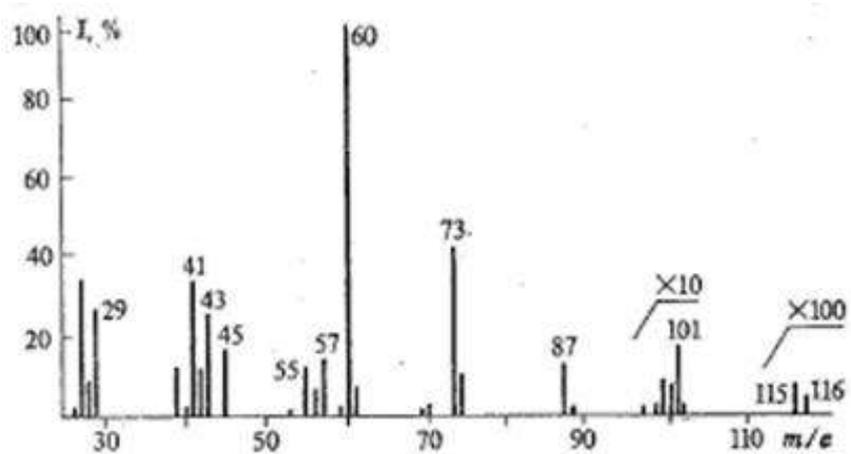


Рис. 65

## Литература

1. Казицина Л.А. Применение ИК, УФ, ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская – М.: Высш. шк., 1974. – 264 с.
2. Браун Д. Спектроскопия органических веществ/ Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнсбери – М.: Мир, 1992. – 300 с.
3. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебетер, Д. Кимл – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
4. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер – М.: Мир, 2006. – 428 с.
5. Воловенко Ю.М. Ядерный магнитный резонанс/ Ю.М. Воловенко, О.В. Туров – К.: Ірпінь: ВТФ “Перун”, 2007. – 480 с.
6. Воловенко Ю.М. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. Учебник для химических специальностей вузов / Ю.М. Воловенко, В.Г. Карцев, И.В. Комаров, А.В. Туров, В. П. Хиля – М.: ICSPF, 2011 – 704 с.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т.Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
8. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии / П. Терентьев – М.: Высш. шк., 1979. – 224 с.