

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ- ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

Е.В. Гриненко, кандидат химических наук, доцент
Т.Г.Федулина, кандидат химических наук, доцент
А.В. Васильев, доктор химических наук, профессор

ХИМИЯ. ФХМА

**Физико-химические методы анализа органических соединений
(ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия,
масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса)**

Учебное пособие для бакалавров,
обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная
безопасность»

Санкт-Петербург

2018

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
Институтом химической переработки биомассы дерева
и техносферной безопасности
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета
26 ноября 2018 г.

Отв. редактор
доктор химических наук, профессор Д.А.Пономарев

Рецензенты:
**кафедра аналитической химии Санкт-Петербургской государственной
химико-фармацевтической академии**
(заведующий кафедрой доцент, кандидат химических наук)
Г.М. Алексеева
Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), институт
химии, доктор химических наук **Бокач Н.А.**

УДК 547.917/.918

Гриненко Е.В.

Химия. ФХМА. Физико-химические методы анализа органических соединений (ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса): учебное пособие для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» / Е.В. Гриненко, Т.Г. Федулина, А.В. Васильев.- СПб.: СПбГЛТУ, 2018.- 102 с.

ISBN

Представлено кафедрой химии.

Учебное пособие состоит из четырех разделов, в которых рассмотрены основы спектральных методов анализа органических соединений (электронной – ультрафиолетовой спектроскопии –УФ, инфракрасной спектроскопии – ИК, масс-спектрометрии – МС, спектроскопии ядерного магнитного резонанса – ЯМР). В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы по данной теме и задачи по идентификации органических соединений на основании спектральных данных.

Пособие предназначено для бакалавров Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности и может быть использовано при изучении дисциплины «Химия.ФХМА».

Табл.13, рис. 59, библиогр. 6 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение.....	5
1. Основы электронной (ультрафиолетовой) спектроскопии органических соединений.....	6
1.1. Контрольные вопросы.....	13
1.2. Задачи.....	14
1.3. Правила Вудворда-Физера.....	16
1.4. Задачи на правила Вудворда-Физера.....	18
2. Основы инфракрасной спектроскопии органических соединений.....	21
2.1. Контрольные вопросы.....	32
2.2. Задачи.....	33
3. Основы масс-спектрометрии органических соединений.....	38
3.1. Контрольные вопросы.....	64
3.2. Задачи.....	65
4. Основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса органических соединений.....	76
4.1. Спектроскопия протонного магнитного резонанса....	79
4.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹³ C.....	89
4.3. Контрольные вопросы.....	91
4.4. Задачи.....	92
Список литературы.....	102

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физико-химические методы анализа (ФХМА) - электронная (ультрафиолетовая - УФ) спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, масс-спектрометрия (МС) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяются для исследования как простых органических соединений, так и сложных природных веществ и позволяют получить информацию об их строении с помощью современных приборов – спектрометров, имея небольшое количество вещества (1-50 мг).

Спектроскопия – физический метод исследования, занимающийся изучением закономерностей взаимодействия электромагнитного излучения (света с определенной длиной волны) с химическим веществом, которое сопровождается процессами поглощения, излучения и рассеяния электромагнитной радиации. Этот метод позволяет получать сведения об энергетических стационарных состояниях органических молекул на основании переходов между этими состояниями.

В соответствии с постулатами квантовой механики, энергия атома или молекулы квантована, т.е. атомная или молекулярная система может существовать в определенных дискретных энергетических состояниях, переход между которыми возможен только скачкообразно. Изучая переходы между различными уровнями энергии в атоме или молекуле, можно составить энергетический спектр молекулы.

Спектр – это зависимость интенсивности излучения, поглощения или рассеяния электромагнитной радиации молекулы (атома) от частоты (длины волны) света.

$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc / \lambda$, где ΔE - разность энергий между двумя энергетическими уровнями молекулы (атома), причем $E_2 > E_1$

E – энергия (Дж);

ν – частота света (Гц);

λ – длина волны (нм);

h – постоянная Планка: 6.62×10^{-34} Дж·с);

c – скорость света в вакууме: 3×10^8 м/с);

$\bar{\nu}$ – волновое число, $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (см⁻¹).

Полная энергия молекулы может быть представлена в виде суммы электронной, колебательной и вращательной энергии:

$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$, причем $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}$,

$E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} = 1 : 1/20 : 1/100$, поэтому эти энергии располагаются в различных спектральных областях.

Спектральные методы анализа – один из важных разделов дисциплины «Химия. ФХМА» в учебном плане бакалавров ИХПБД и ТБ

по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность» всех форм обучения.

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие состоит из четырех разделов, в которых рассмотрены в максимально простой и доступной форме теоретические основы спектральных методов исследования – электронной (ультрафиолетовой - УФ) спектроскопии, инфракрасной (ИК) спектроскопии, масс-спектрометрии (МС) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Каждый раздел завершает список контрольных вопросов по данной теме и подборка задач по идентификации органических соединений на основе их спектров.

При подготовке к лабораторным занятиям студенты должны самостоятельно проработать материалы лекций и данного учебного пособия, ответить на контрольные вопросы по рассматриваемой теме занятия.

При прохождении лабораторного практикума студенты знакомятся с устройством и принципом работы приборов, подготовкой образцов, регистрацией и интерпретацией спектров. Получив задачу, студенты проводят интерпретацию спектральных данных, составляют отчет и обсуждают решение задачи на лабораторном занятии.

1. Основы Электронной (ультрафиолетовой) спектроскопии органических соединений

Электронная спектроскопия является одним из методов анализа органических веществ. С ее помощью изучают электронное и пространственное строение молекул, устанавливают положение таутомерных равновесий, определяют константы диссоциации кислот и оснований, кинетические параметры реакций, оценивают энергетику внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Ультрафиолетовым (УФ) излучением, или ультрафиолетовым светом, называют электромагнитное излучение с длинами волн 100 – 400 нм. Видимым излучением, или видимым светом, называют электромагнитное излучение с длинами волн 400 – 750 нм, которое воспринимается человеческим глазом в виде цветовых ощущений. В диапазоне 80 – 750 нм располагается большинство полос поглощения органических соединений, обусловленных переходами между энергетическими уровнями валентных электронов в их молекулах.

Электронная спектроскопия изучает электронные переходы между валентными молекулярными орбиталями.

В зависимости от строения, молекула органического соединения содержит пять типов молекулярных орбиталей: σ , σ^* , π , π^* и n . Орбитали σ и π являются связывающими, на которых, соответственно, находятся σ -электроны одинарных (C–C, C–H, C–O, C–N, C–S, C–Hlg и др.) и π -электроны кратных (C=C, C=N, C=O, C \equiv C, C \equiv N и др.) связей. Связывающим орбиталям соответствуют разрыхляющие орбитали σ^* и π^* . Молекулы, имеющие гетероатомы с неподелёнными электронными парами (O: ,N: ,S: , Hlg: и др.), содержат n -орбитали несвязывающих неподелённых пар электронов, которые не участвуют в образовании химической связи. В результате, между пятью разновидностями молекулярных орбиталей – σ , π , n , π^* и σ^* – реализуется четыре типа энергетических переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 1).

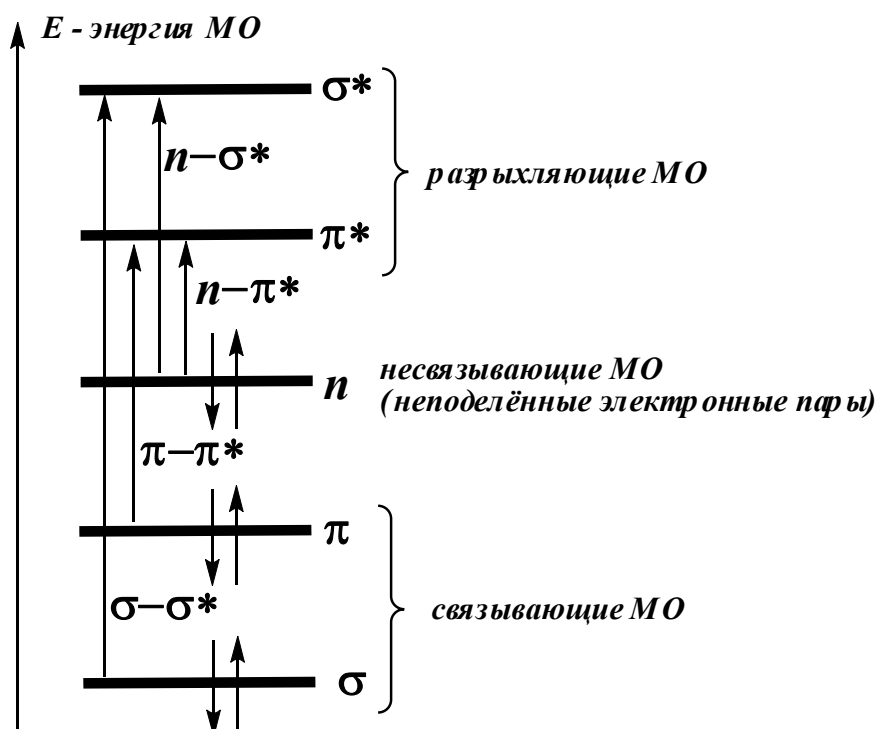


Рис. 1. Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических соединений.

Энергия перехода между молекулярными орбиталями ΔE определяется по формуле Планка:

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

где ν – частота света (электромагнитного излучения), λ – длина волны света, c – скорость света в вакууме 3×10^8 м/с, h – постоянная Планка 6.63×10^{-34} Дж \times с.

Поглощение света количественно описывается **законом Бугера-Ламберта-Бера**:

$$D = \lg I_0/I = \epsilon c l$$

D – оптическая плотность,

I_0 – интенсивность падающего света,

I – интенсивность прошедшего света,

c – молярная концентрация вещества, моль/л,

l – длина пути света, см,

ϵ – молярный коэффициент экстинкции (поглощения), л/моль \times см.

Электронные спектры представляют собой зависимость поглощения электромагнитного излучения (света) от длины волны излучения. В качестве меры поглощения используется оптическая плотность D , коэффициент экстинкции ϵ или его десятичный логарифм $\lg \epsilon$. Данные электронных спектров поглощения выражают в виде кривых поглощения в координатах: интенсивность поглощения – длина волны света (рис. 2). Спектр характеризуется: положением максимума полосы

поглощения – $\lambda_{\text{макс}}$ (длина волны при максимальном поглощении); интенсивностью поглощения – ϵ ; формой линии поглощения. Электронные спектры органических соединений регистрируют в диапазоне 200 – 750 нм.

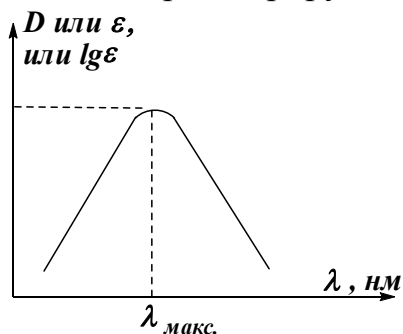


Рис. 2. Электронный (ультрафиолетовый) спектр вещества.

Хромофор – структурная группа в органическом соединении, которая обуславливает избирательное поглощение света в электронном спектре. Обычно это группы, для которых характерны переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$: C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N, N=O, N=N, NO₂.

Ауксохром – насыщенная группа в органическом соединении, присоединение которой к хромофору изменяет положение и интенсивность полосы поглощения последнего в спектре. Обычно это группы: -Alk, -NR₂, -OR, -Hгидр.

Батохромный (красный) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра (в область больших значений λ).

Гипсохромный (синий) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (в область меньших значений λ).

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

Принципиальная схема оптического спектрофотометра.

Основными узлами спектрофотометра – прибора для регистрации электронных спектров, являются: источники света – дейтериевая и галогеновая лампы, монохроматор – призма или дифракционная решетка, кювета с исследуемым веществом, кювета сравнения, фотоприемник – фотодиод, где свет преобразуется в электрический сигнал, регистратор (рис. 3):

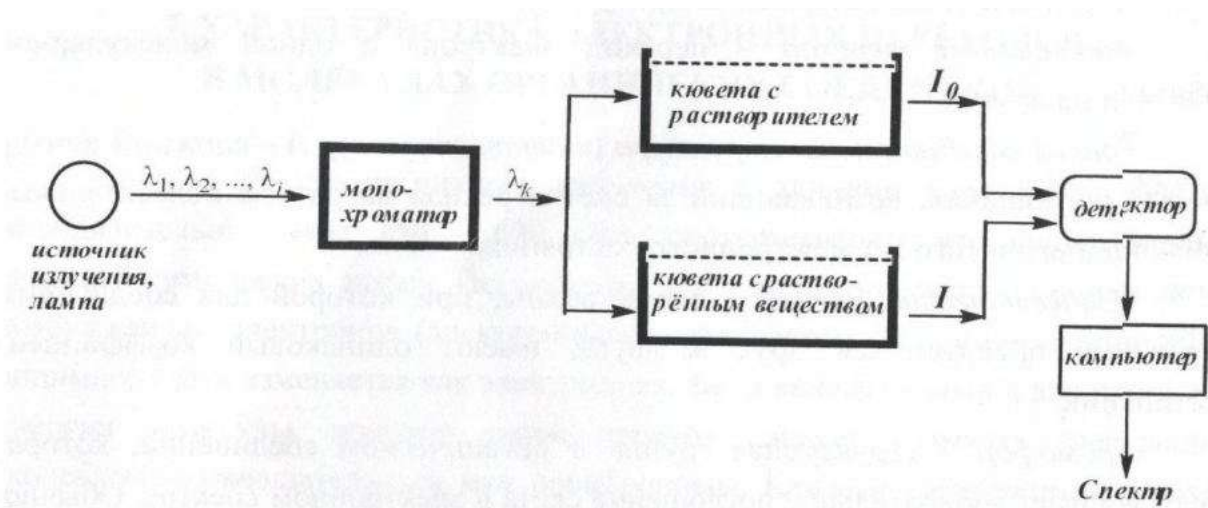


Рис.3. Принципиальная схема спектрофотометра.

Характеристики $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в различных органических соединениях

Электронные переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ имеют наибольшую энергию и характерны для всех классов органических соединений. Для всех органических соединений, за исключением циклопропана ($\lambda_{\text{макс}} = 190$ нм) и его производных, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы находятся в области вакуумного УФ. Они обладают средней интенсивностью ($\lg \epsilon = 2-3$). Вследствие технических трудностей регистрации электронных спектров в области вакуумного УФ, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы для анализа не используются и имеют наименьшую характеристичность, по сравнению с остальными видами электронных переходов.

Электронные переходы $n \rightarrow \sigma^*$ имеют меньшую энергию, чем $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы. Большинство $n \rightarrow \sigma^*$ переходов попадают в дальнюю УФ область. Длины волн максимумов полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов находятся в диапазоне 150-250 нм с интенсивностью поглощения, характеризующейся величиной ($\lg \epsilon = 2-4$). Как правило, полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов довольно широкие. Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ характерны для органических молекул, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой, например, спиртов, тиолов, галогеналканов, простых эфиров, аминов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров и др. В таблице 1 приведены примеры соединений с $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ переходами.

Таблица 1. Характеристики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ электронных переходов в различных органических соединениях.

2. Характеристики $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ электронных переходов в различных органических соединениях


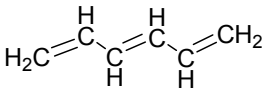
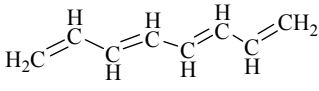
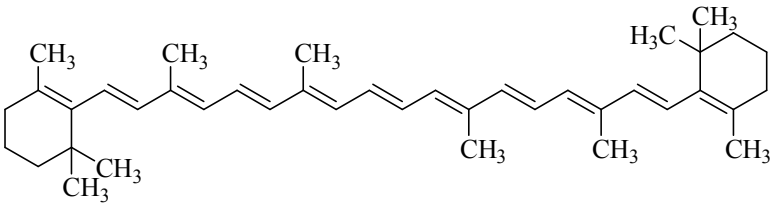
Соединение	λ_{max} , нм	ϵ , л/моль·см	Соединение	λ_{max} , нм	ϵ , л/моль·см
Алканы и циклоалканы	переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$		Тиолы и сульфиды	переход $n \rightarrow \sigma^*$	
CH ₄	122	высокая	C ₂ H ₅ -SH	193	1350
H ₃ C-CH ₃	135	высокая		225	160
\triangle	190	высокая	H ₃ C-S-CH ₃	210	1000
				229	140
Галогеналканы	переход $n \rightarrow \sigma^*$		Амины	переход $n \rightarrow \sigma^*$	
CH ₃ -F	132	--	NH ₃	152	5000
CH ₃ -Cl	173	200		199	5600
CH ₃ -Br	204	260	H ₃ C-NH ₂	173	2200
CH ₃ -I	257	400		215	600
CF ₄	105	--	H ₃ C-NH-CH ₃	190	3300
CHCl ₃	175	--		220	100
n-C ₃ H ₇ Br	208	300	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{N} \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	199	4000
CHI ₃	349	2000		227	900

Электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ можно наблюдать в спектрах всех ненасыщенных органических соединений: алкенов, алкинов, диенов, аренов, альдегидов, кетонов, фенолов, азо- и нитропроизводных и др. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ обладают высокой интенсивностью ($\lg \epsilon = 3-4$).

В несопряженных системах переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ близки по энергии с $n \rightarrow \sigma^*$ переходами, поэтому они также, в основном, регистрируются в вакуумной УФ области. Существенно большее значение для электронной спектроскопии имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в молекулах с сопряженными кратными связями, которые могут попадать даже в видимую и ближнюю инфракрасную области. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряженных системах иногда имеют тонкую колебательную структуру (неполярный растворитель или


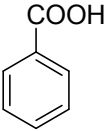
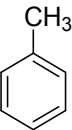
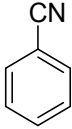
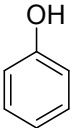
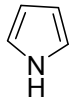
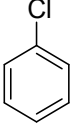
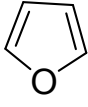
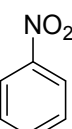
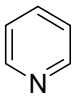
газовая фаза). Следует отметить, что в сопряженных системах полосы поглощения обладают гораздо большей интенсивностью (***K-полосы***, $lg\varepsilon > 4$), чем в несопряженных, причем коэффициент экстинкции возрастает с увеличением цепи сопряжения (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в различных классах органических соединений

Соединения	λ , нм	$lg\varepsilon$	Соединения	λ , нм	$lg\varepsilon$
Алкены	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		Алкины	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$H_2C=CH_2$	162	4.0	$HC\equiv CH$	173	3.8
$CH_3-CH=CH_2$	173	4.2	$HC\equiv C-CH_3$	187	4.0
цис- $CH_3-CH=CH-CH_3$	175	4.3	Карбонильные соединения	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
транс- $CH_3-CH=CH-CH_3$	177	4.1	$CH_2=O$	175	4.3
	182	3.9	$(CH_3)_2C=O$	190	3.0
Азосоединения	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		Нитрилы	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$CH_3-N=N-CH_3$	340	1.2	$CH_3-C\equiv N$	129	--
Полиены	переход $\pi \rightarrow \pi^*$		Нитро-соединения	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
$CH_2=CH-CH=CH_2$	218	2.3×10^4	CH_3-NO_2	210	3.7
	257	4.3×10^4	Полиины	переход $\pi \rightarrow \pi^*$	
	290	6×10^4	$HC\equiv C-C\equiv CH$	235	---
			$H_3C-(-C\equiv C-)_3-CH_3$	286	---
				453	4.3×10^5
β-каротин (11 сопряженных связей)					

К типичным хромофорам, для которых характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы, относятся ароматические системы. Для них наблюдаются три полосы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам: две высокой интенсивности и одна (самая длинноволновая – ***B-полоса***, $lg\varepsilon=2-3$) – средней. Параметры электронных спектров производных бензола и гетероароматических соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в ароматических и гетероциклических ароматических соединениях

Соединения	λ , нм	ε , л/моль·см	Соединения	λ , нм	ε , л/моль·см
 (3 полосы) 254нм-тонкая колебательная структура	184	$\sim 6 \times 10^4$		202	8.0×10^3
	204	$\sim 7.4 \times 10^3$		230	1.0×10^4
	254	~ 204		270	800
	208	7.9×10^3		224	1.3×10^4
	262	230		271	1.0×10^3
	211	6.2×10^3		210	5.1×10^3
	270	1.45×10^3		240	3.0×10^3
	210	7.5×10^3		216	5.0×10^3
	257	170		250	2.0×10^3
	269	7.8×10^3		195	7.5×10^3
	330	300		251	2.0×10^3
				270	450

Электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$ наблюдаются в спектрах соединений, в структуре которых несущий неподеленную электронную пару гетероатом соединен кратной π -связью (обычно двойной) с соседним атомом.

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ имеют наименьшую энергию из всех видов электронных переходов (см. рис.1). Они являются малоинтенсивными (***R-полосы***, $lg\varepsilon < 2$). Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов обычно находятся в области, не закрытой полосами остальных переходов ($\lambda_{\text{макс}} > 250\text{нм}$) – это самые

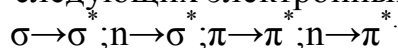
длинноволновые переходы, что позволяет их наблюдать, несмотря на малую интенсивность. Как правило, $n \rightarrow \pi^*$ полосы не имеют тонкой колебательной структуры. Ауксохромы с неподеленной электронной парой вызывают гипсохромный сдвиг полос $n \rightarrow \pi^*$ поглощения; алкильные заместители – батохромный. Распознать полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода можно по гипсохромному сдвигу при смене неполярного растворителя на полярный или по исчезновению полосы поглощения при регистрации спектра в кислой среде, в которой происходит протонирование несвязывающей электронной пары гетероатома. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ типа, наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженных системах, составляют наибольшую часть всех практически значимых переходов в электронной спектроскопии.

1.1. Контрольные вопросы по теме «Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия»

1. Что изучает электронная спектроскопия органических соединений?
2. Дайте определения понятиям «спектроскопия» и «спектр».
3. В каком диапазоне λ (нм) регистрируют электронные спектры?
4. Почему спектры в ультрафиолетовой и видимой областях называют электронными?
5. Представьте принципиальную схему устройства спектрофотометра. Какова функция монохроматора?
6. Приведите основные типы электронных переходов в молекулах органических веществ. Какие из них требуют наибольшей и наименьшей энергии?
7. Дайте определения понятиям «хромофор» и «ауксохром».
8. Дайте определение понятиям «оптическая плотность» и приведите формулировку закона Бугера-Ламберта-Бера.
9. Что такое « ϵ » [молярный коэффициент экстинкции (поглощения)]?
10. Каковы основные характеристики электронного спектра и электронного перехода?
11. Что такое гипсохромный сдвиг и гипсохромный эффект?
12. Что такое батохромный сдвиг и гиперхромный эффект?
13. Чем обусловлены изменения λ_{max} при переходе от алкенов к сопряженным диенам?
14. Чем обусловлены изменения λ_{max} при переходе от диалкилкетонов к кетонам, где карбонильная группа сопряжена с двойной связью углерод-углерод?
15. Что такое тонкая структура сигнала поглощения в электронном спектре?
16. Что такое изобестическая точка в электронном спектре?
17. Приведите характерные значения λ_{max} (нм) и ϵ в рядах:
 - а) алканов, галогеналканов,

- б) аминов,
- в) тиолов,
- г) алкенов и алкинов,
- д) сопряженных полиеновых хромофоров,
- е) монозамещенных бензолов,
- ж) полициклических ароматических углеводородов,
- и) гетероциклических ароматических соединений.

18. Приведите характеристики (интервалы λ_{max} (нм) и значения ϵ) следующих электронных переходов:



- 19. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен $n \rightarrow \sigma^*$ переход.
- 20. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен $\pi \rightarrow \pi^*$ переход.
- 21. Приведите структуры органических соединений пяти различных классов, для которых характерен $n \rightarrow \pi^*$ переход.

1.2. Задача по теме «Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия»

Задача 1

Почему алканы часто используют в качестве растворителей при регистрации электронных спектров органических соединений?

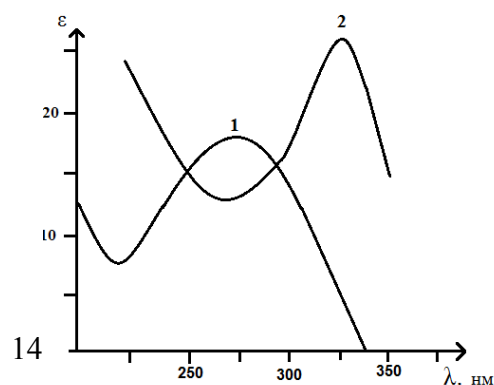
Задача 2

Объясните, почему в электронном спектре этилена $\lambda_{max}=163$ нм, а в спектре 1,3-бутадиена длинноволновая полоса приходится на $\lambda_{max}=217$ нм. Приведите схему расположения энергетических уровней π -молекулярных орбиталей этилена и 1,3-бутадиена.

Задача 3

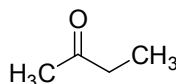
В электронных спектрах этилена, пропилена, цис-бутена-2 и транс-бутена-2 наблюдаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу при $\lambda_{max}=175$ нм; 177 нм; 163 нм и 173 нм. Какая полоса соответствует каждому алкену?

Задача 4

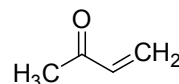


Приведены электронные спектры метилэтилкетона и метилвинилкетона. Какой спектр отвечает каждому соединению? Проведите отнесение линий поглощения.

Метилэтилкетон



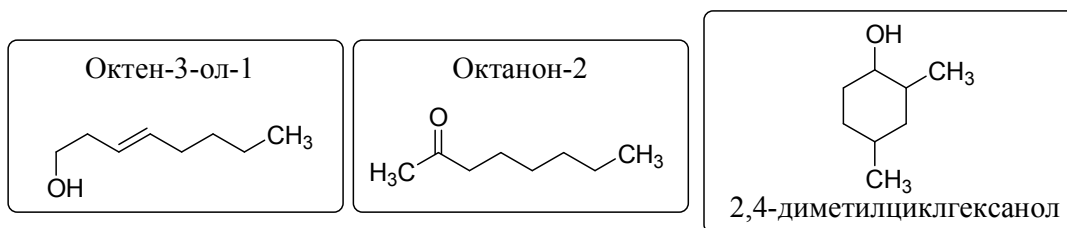
Метилвинилкетон



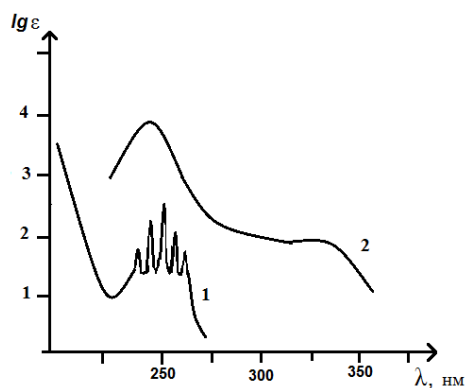
Электронные спектры веществ в гептане.

Задача 5

Определите, какому из изомеров состава $C_8H_{16}O$ (октен-3-ол-1; октанон-2; 2,4-диметил-циклогексанол) принадлежит электронный спектр с $\lambda_{max}=278$ нм ($\epsilon \sim 25$).



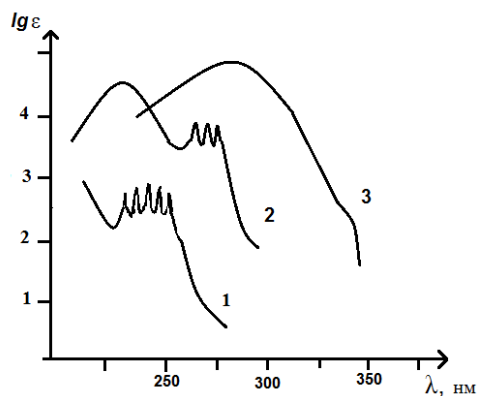
Задача 6



Приведены электронные спектры бензола (1) и нитробензола (2). В чем причина изменения спектра бензола с введением в его кольцо нитрогруппы?

Электронные спектры веществ в гептане.

Задача 7



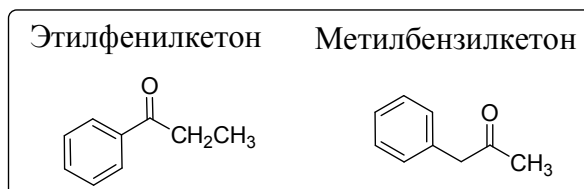
Приведены электронные спектры соединений: аллилбензола, 1-фенил-1-пропена, 1-фенил-1,3-пентадиена. Определите, какой спектр отвечает каждому соединению. Объясните появление тонкой структуры в спектрах ароматических соединений.

Электронные спектры веществ в гептане.

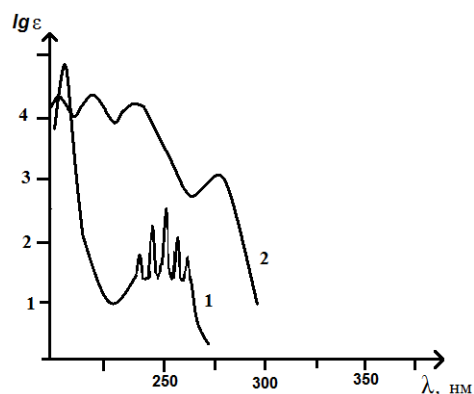


Задача 8

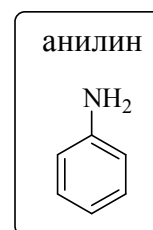
Объясните, как с помощью электронной спектроскопии можно различить изомерные соединения: этилфенилкетон и метилбензилкетон.



Задача 9



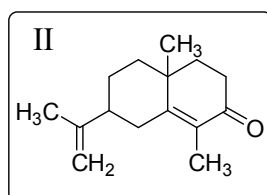
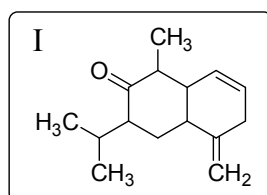
Приведены электронные спектры анилина и его соли. Проведите соотнесение спектров. Объясните причину различий электронных спектров.



Электронные спектры соединений 1 и 2.

Задача 10

Для природного соединения α -циперона были предложены две структурные формулы, сделанные на основе химических методов анализа. В электронном спектре α -циперона наблюдается две полосы: $\lambda_1 = 251$ нм и $\lambda_2 = 312$ нм. На основании этих данных выберите истинную структуру α -циперона.



1.3. Правила Вудворда-Физера

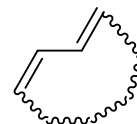
Положение максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов некоторых хромофоров можно рассчитать с помощью эмпирических правил Вудворда-Физера, представляющих собой аддитивную схему, в которой каждому структурному фрагменту приписан соответствующий инкремент λ_i (табл. 1 и 2). Расчёт максимума полосы поглощения $\lambda_{\text{макс.}}$ проводится путём прибавления инкрементов λ_i к значению λ_0 , отвечающему базовому хромофору. Примеры расчётов значений $\lambda_{\text{макс.}}$ с помощью правил Вудворда-Физера и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными приведены на рис. 4 и 5.

Таблица 4. Правила Вудворда-Физера для расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых диеновых хромофорах.

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$

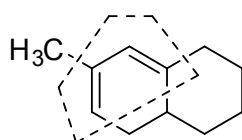


s-цис-
гомоаннулярный диен
 $\lambda_0 = 253 \text{ нм}$



s-транс-
гетероаннулярный диен
 $\lambda_0 = 214 \text{ нм}$

Заместитель в диеновой системе	Инкремент λ_i , нм
Алкильная группа или остаток цикла	5
Cl	5
Br	5
O-Алкильная группа	6
S-Алкильная группа	30
NR ₂	60
Связь C=C, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическая связь C=C	5



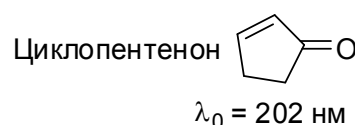
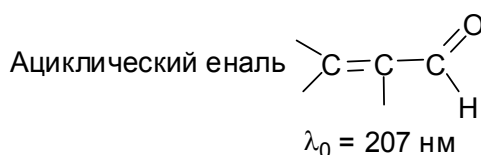
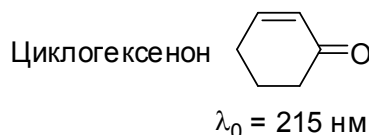
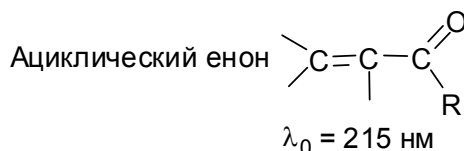
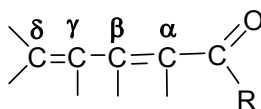
$\lambda_{\text{эксп.}} = 280 \text{ нм}$

$$\lambda_{\text{расч.}} = 253 (\lambda_0, \textit{s}\text{-цис-}) + 5 (1 \times \text{CH}_3) + \\ + 3 \times 5 (3 \times \text{ост. циклов}) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 278 \text{ нм}$$

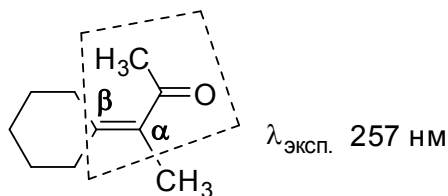
Рис. 4. Пример расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полосы поглощения диена по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 4).

Таблица 5. Правила Вудворда-Физера для расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в сопряжённых еноновых хромофорах.

$$\lambda_{\text{макс.}} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$



Заместитель в еноновой системе	Инкремент λ_i , нм			
	α	β	γ	δ
Алкильная группа или остаток цикла	10	12	18	18
Cl	15	12	—	—
Br	25	30	—	—
O-Алкильная группа	35	30	—	—
S-Алкильная группа	—	85	—	—
NR ₂	—	89	—	—
ОН	35	30	—	50
Ацетоксигруппа $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	6	6	6	6
Связь C=C (γ - δ) и последующие, увеличивающие цепь сопряжения	30			
Экзоциклическая связь C=C	5			
Фрагмент гомоаннулярного диена	39			



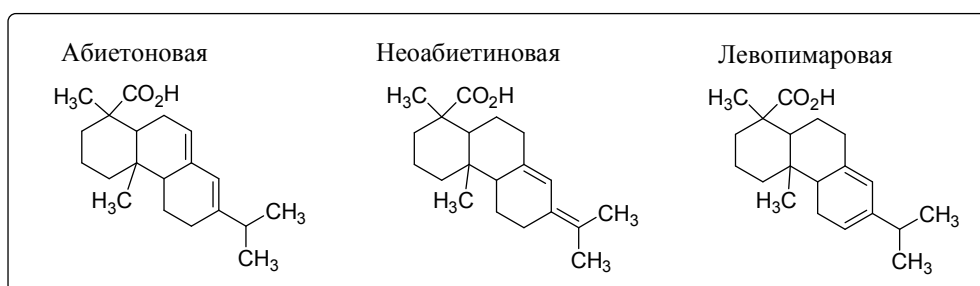
$$\lambda_{\text{расч.}} = 215 (\lambda_0, \text{ ацикл. енон}) + 10 (1 \times \text{CH}_3 \text{ в } \alpha) + 2 \times 12 (2 \times \text{ост. циклов в } \beta) + 5 (\text{экзосвязь C=C}) = 254 \text{ нм}$$

Рис. 5. Пример расчёта $\lambda_{\text{макс.}}$ полосы поглощения енона по правилам Вудворда-Физера; пунктирной линией обведён хромофорный фрагмент с присоединёнными к нему заместителями (табл. 5).

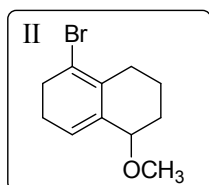
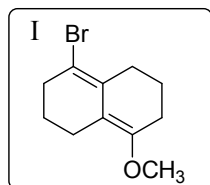
1.4. Задачи на правила Вудворда-Физера

Задача 11

Используя правила Вудворда, определите какому из изомерных соединений дитерпеновых кислот: абиетиновой, неоабиетиновой или левопимаровой принадлежит электронный спектр с $\lambda_{\max} = 250$ нм.



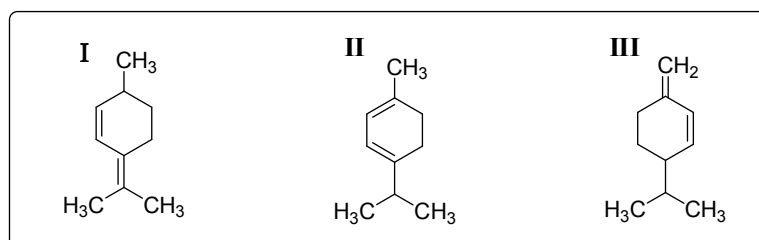
Задача 12



Одно из двух изомерных соединений имеет $\lambda_{\max} = 288$ нм. Установите его строение с помощью правила Вудворда.

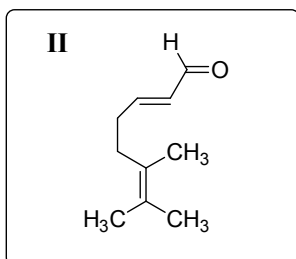
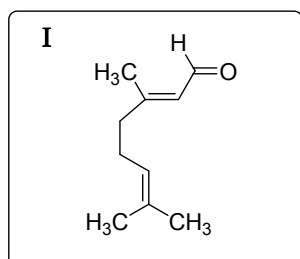
Задача 13

Получен один из моноциклических монотерпенов: α -терпинен (I) или пентадиены (II), (III). На основании электронного спектра этого соединения, имеющего $\lambda_{\max} = 265$ нм ($\epsilon = 6500$), используя правила Вудворда, определите истинную структуру полученного соединения.



Задача 14

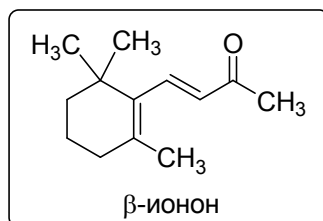
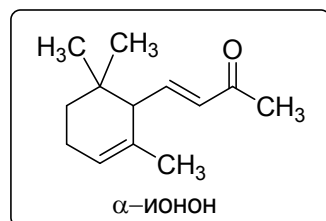
Из лимонграссового масла получают альдегид цитраль состава $C_{10}H_{16}O$, который обладает характерным лимонным запахом. В электронном спектре цитралья $\lambda_{\max} = 265$ нм



($\epsilon=14800$). Предлагаются две структурные формулы для цитраля I и II. Установите, какая структура отвечает строению цитраля, используя правила Вудворда.

Задача 15

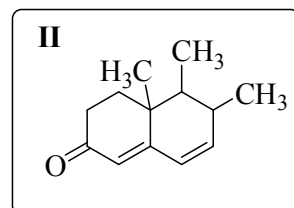
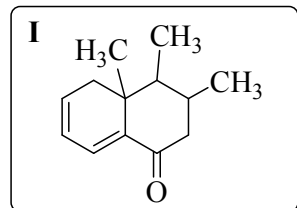
Изомерные природные соединения α - и β -иононы, которые являются природными каротиноидными пигментами, родственными витамину А, имеют электронные спектры: 1) $\lambda_{\max} = 228$ нм ($\epsilon=14000$); 2) $\lambda_{\max} = 296$ нм ($\epsilon=1500$). Какой спектр отвечает каждому соединению.



Рассчитайте полосы поглощения по правилам Вудворда.

Задача 16

Выберите из двух природных карбонильных соединений (I) и (II) то, электронный спектр которого отвечает следующим данным: $\lambda_{\max} = 283$ нм. Используйте правило Вудворда.



2. Основы Инфракрасной спектроскопии органических соединений

Инфракрасный спектр химического соединения является одной из его наиболее важных характеристик.

Инфракрасная область спектра занимает диапазон длин волн от границы видимой до микроволновой области, т.е. от 0.5 до 1000 мкм. Однако в спектроскопии под инфракрасной областью подразумевают более узкий интервал от 2.5 до 16 мкм. Более коротковолновый и длинноволновый участки спектра называют соответственно ближней и дальней инфракрасными областями.

Для характеристики инфракрасного излучения обычно используют волновые числа, – обратные длинам волн, измеряемым в обратных сантиметрах ($см^{-1}$). Так, интервал 2.5-16 мкм соответствует интервалу 4000-625 $см^{-1}$. Принципиальная схема инфракрасного спектрометра (см. рис. 3).

Движение химически связанных атомов в составе молекул напоминает непрерывное колебание системы шариков, связанных пружинами. Их движение можно рассматривать как результат наложения двух колебаний – *валентного ν* (изменение длины связи) и *деформационного δ* (изменение угла между связями). Частоты колебаний зависят не только от природы отдельных связей, таких, как C–H или C–O, но и от всей молекулы и ее окружения. Аналогично в системе шариков, связанных пружинами, на колебание одной пружины воздействует вся система в целом. В результате удара амплитуды колебаний в такой системе возрастают. Подобно этому амплитуды колебаний связей и вместе с ними колебаний электрических зарядов увеличиваются, когда на них воздействуют электромагнитные волны (инфракрасное излучение). Различие между молекулой и системой шариков заключается в том, что колебательные энергетические уровни молекулы квантованы. Поэтому молекулой поглощаются только те частоты инфракрасного излучения, энергия которых точно соответствует разности между двумя уровнями энергии связи. Амплитуда данного колебания, следовательно, возрастает не постепенно, а скачкообразно. Таким образом, при облучении образца инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектра излучения должны поглощаться молекулой, вызывая растяжение или изгиб соответствующих связей. Излучение, проходящее через вещество, ослабляется в области поглощения. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел, получают кривую, на которой видны полосы поглощения. Это и есть инфракрасный спектр.

Выше уже указывалось, что на частоты колебаний отдельных связей в молекуле влияет все ее окружение в целом. Однако некоторые связи имеют характерные свойства: кратные связи сильнее одинарных, а связи типа X–H (N–H, O–H, C–H и т.д.) имеют легкий концевой атом водорода. Первые

соответствуют весьма сильным пружинам, вторые – пружинам, связывающим особенно легкие концевые шарики. И, подобно происходящему в системе шариков на пружинах, колебания такого рода связей в молекуле испытывают лишь незначительные воздействия со стороны остальной части молекулы. Таким образом, валентные колебания этих специфических связей лежат в области частот, характерной для соответствующего типа связей; все вместе они проявляются в диапазоне $3600-1500\text{ см}^{-1}$.

В области ниже 1600 см^{-1} проявляются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей (C–C, C–N, C–O, C–Hg и др.). Силы всех одинарных связей приблизительно одного порядка, и, кроме того, они обычно соединены кумулятивно, например C–C–C–O. Это приводит к более сильному взаимодействию между связями, расширению области появления соответствующих полос поглощения и большой чувствительности положения полос даже к небольшим изменениям структуры. Низкочастотная область инфракрасного спектра ($1500-500\text{ см}^{-1}$) известна как область «отпечатков пальцев», в которой каждое соединение имеет свою специфическую спектральную картину поглощения.

Рассмотрим факторы, определяющие положение и интенсивность полос поглощения. Положение полосы определяется силой связи и массой связывающих атомов. Чем сильнее связь и чем меньше массы атомов, тем выше частота поглощения данной связи, т.е. тем больше энергии нужно затратить на колебание связи. Так, например, сила связи возрастает при переходе от одинарной к двойной и тройной связям, и соответственно возрастают частоты валентных колебаний от $1500-700$ до $1800-1600$, и до $2500-2000\text{ см}^{-1}$. Частота валентного колебания связи O–H, равна 3600 см^{-1} , но она снижается до 2630 см^{-1} для связи O–D, у которой сила связи та же самая, а масса одного из атомов больше. Частота валентного колебания C=O проявляется в области $2000-1500\text{ см}^{-1}$ и очень чувствительна к изменениям структуры молекулы и ее окружению, поэтому информация о поглощении карбонильной группы оказывается чрезвычайно полезной при исследовании органических соединений.

Колебание не обязательно сопровождается появлением инфракрасной полосы поглощения. Поглощение имеет место только тогда, когда колебание приводит к изменению распределения заряда внутри молекулы. Чем больше это изменение, тем сильнее поглощение. Соответственно полосы поглощения связей C–C в углеводородах, состоящих только из атомов углерода и водорода, являются слабыми. А полосы, относящиеся к связям, соединяющим атомы, сильно различающиеся между собой по степени электроотрицательности, например C–N, C–O, C=O, C≡N обычно довольно интенсивные. Частоты деформационных и валентных колебаний одинарных связей расположены в одной и той же области спектра, тем не

менее полосы поглощения валентных колебаний С–О и С–N могут быть обнаружены довольно легко, так как они сильнее, чем полосы валентных колебаний С–С.




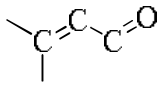
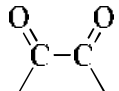
Достаточно интенсивные полосы поглощения, проявляющиеся в области, характерной для определенной структурной группы в молекуле, и пригодные для идентификации этой группы, называются **характеристическими полосами поглощения** или **характеристическими частотами** (табл. 6).

Таблица 6. Характеристичные колебательные частоты связей в молекулах органических соединений.

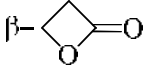
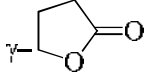
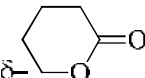
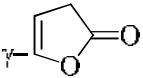
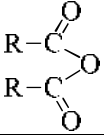
Группы и типы колебаний	Диапазон частот (см ⁻¹), интенсивность полос поглощения
Алканы	
–СН ₃ валентные симм. валентные асимм.	2885-2860 2975-2950
–СН ₂ – валентные симм. валентные асимм.	2870-2845 2940-2915
–СН валентные	2900-2880
Общий диапазон валентных С _{sp3} –Н	2975-2845 (сильн.)
–СН ₃ деформационные симм. деформационные асимм.	1395-1365 (сильн.) 1470-1430 (средн.)
–СН ₂ – деформационные	1475-1450
Общий диапазон деформационных С _{sp3} –Н	1475-1340 (средн.)
валентные С _{sp3} –С _{sp3} деформационные С _{sp3} –С _{sp3}	1250-1140 (слаб.) 810-720
Циклоалканы	

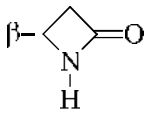
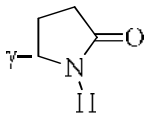
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ Циклопропан валентные $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ валентные $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$	3100-3050 3035-2995 (сильн.) 1020-1000 (средн.)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ Циклобутан валентные $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$	1000-866 (средн.)
Галогеналканы	
валентные $\text{C}-\text{F}$ $\text{C}-\text{Cl}$ $\text{C}-\text{Br}$ $\text{C}-\text{I}$	1400-1000 (оч. сильн.) 800-600 (сильн.) 600-500 (сильн.) < 500 (сильн.)
Алкены	
валентные $\text{C}=\text{C}$ $\text{RHC}=\text{CH}_2$ $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ $\text{RHC}=\text{CR}_2$ $\text{RHC}=\text{CHR}$ транс- $\text{RHC}=\text{CHR}$ цис- валентные $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ деформационные $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ плоскостные внеплоскостные	1680-1620 (перем.) 1640 1650 1670 1675 1660 3100-3010 (средн.) 1420-1410 (сильн.) 915-885 (сильн.)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \end{array}$ транс- плоскостные внеплоскостные	970-960 (сильн.) 1310-1295 (сильн.)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \end{array}$ цис-внеплоскостные	730-665 (сильн.)
Сопряженные алкены	
валентные $\text{C}=\text{C}$ валентные $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$	1645-1600 (сильн.) 3095-3010 (средн.)
Сопряженные полиены	
валентные $\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_n$	1650-1580 (сильн.)
Алкены (кумулены)	
валентные $\text{C}=\text{C}=\text{C}$	1950 (сильн.) 1060 (средн.)
Алкины	

валентные внутренние $-C\equiv C-$ терминальные $HC\equiv C-$ валентные $C_{sp}-H$ деформационные $C_{sp}-H$	2260-2190 (слаб.) 2140-2100 (перем.) 3340-3250 (сильн.) 680-610 (средн.) 1300-1200 (обертон)
Арены	
валентные $C_{аром.}-H$ область составных частот и обертонов валентные $C_{аром.}-C_{аром.}$ деформационные: плоскостные $C_{аром.}-H$ внеплоскостные $C_{аром.}-H$	3100-3010 (средн.) 2000-1660 1625-1450 (средн.) 1250-950 (средн.) 900-720 (средн.)
Гетероароматические соединения	
валентные $C_{гетар.}-H$ валентные $C_{гетар.}-C_{гетар.}$ деформационные: плоскостные $C_{гетар.}-H$ (пиррол) внеплоскостные $C_{гетар.}-H$ (фуран, тиофен)	3100-3000 (средн.) 1660-1480 (сильн.) 770-710 (средн.) 990-700 (средн.)
Кислородсодержащие соединения	
Спирты и фенолы	
валентные $O-H$ (свободная) валентные $O-H$ (связанные): димеры олигомерные ассоциаты деформационные внеплоскостные $O-H$ деформационные плоскостные $O-H$ RC_1H_2OH (первичные) R_2CHOH (вторичные) R_3COH (третичные) $ArOH$ (фенолы)	3650-3580 (сильн.) 3550-3450 (средн., широкая) 3400-3200 (средн., широкая) 750-650 (средн.) 1350-1250 (сильн.) 1350-1260 (сильн.) 1450-1310 (сильн.) 1410-1310 (сильн.)

валентные C–O RCH_2OH (первичные) R_2CHOH (вторичные) R_3COH (третичные) $ArOH$ (фенолы)	1260-1000 (сильн.) 1075-1000 (сильн.) 1125-1000 (сильн.) 1210-1100 (сильн.) 1260-1180 (сильн.)
Простые эфиры	
валентные C–O–C валентные диалкиловые C–O–C валентные алкиларилловые $Ar-O-Alk$ и виниловые эфиры $C=C-O-Alk$	1290-1030 (сильн.) 1170-1145 1270-1230
циклические простые эфиры, валентные C–O–C  оксиран  оксетан  тетрагидрофуран	1270-1230 1030 915 1070 915
Карбонильные соединения	
валентные C=O Кетоны , валентные C=O диалкилкетоны алкиларилкетоны диарилкетоны  еноны  α -дикетоны	1775-1645 (сильн.) 3400-3200 (обертон) 1725-1705 1700-1680 1670-1660 1685-1665 1730-1710

<p>α-галогенкетоны</p>	1745-1725
<p>циклические кетоны, валентные C=O</p> <p>циклобутанон</p> <p>циклопентанон</p> <p>циклогексанон</p>	1775 1750-1740 1725-1705
<p>Альдегиды, (O)C–H валентные (2 полосы)</p> <p>деформационные (O)C–H (альд.)</p> <p>валентные C=O, алканыли</p> <p>ароматические альдегиды</p> <p>енали</p>	2830-2810 (слаб.) 2750-2690 (слаб.) 975-780 (слаб.) 1740-1720 1715-1685 1705-1670
Карбоновые кислоты	
<p>валентные O–H (свободная)</p> <p>валентные O–H (связанная)</p> <p>деформационные O–H (внеплоскостные)</p> <p>валентные C=O:</p> <p>насыщенные кислоты</p> <p>α,β-непредельные кислоты</p> <p>ароматические кислоты</p> <p>α-галогензамещенные кислоты</p>	3560-3500 (средн.) 3000-2500 (сильн., широкая) 950-900 (средн.) 1740-1650 (сильн.) 1725-1700 (сильн.) 1715-1690 (сильн.) 1700-1680 (сильн.) 1740-1720 (сильн.)

соли карбоновых кислот, валентные CO_2^- асимметричные симметричные	1610-1550 1450-1400
Сложные эфиры	
валентные C–O (две полосы симм. и асимм. колебаний C–O связей группы CO_2)	1330-1050 (сильн.)
валентные C=O: эфиры алифатических кислот	1750-1735
эфиры α, β -ненасыщенных кислот	1730-1710
лактоны , валентные C=O	
 β -лактон	1840
 γ -лактон	1770
 δ -лактон	1735
 γ -непредельные γ -лактоны	1750
Галогенангидриды кислот	
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Hlg}}{\text{C}}}$, где Hlg = F, Cl, Br, I	
валентные C=O (2 полосы) фторангидриды хлор- и бромангидриды	1900-1870 (сильн.) 1815-1730
Ангидриды карбоновых кислот	
	
валентные C=O симм. асимм. валентные C–O–C	1870-1770 (сильн.) 1800-1720 (сильн.) 1040
Азотсодержащие соединения	
Амины	
R^1NH_2 (первичные), валентные NH_2	3500-3300 (2 полосы, средн.)

<p>R^1R^2NH (вторичные), валентные NH</p> <p>деформационные (первичные и вторичные) валентные C–N: алкиламины ариламины</p> <p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{X}^{\ominus}$ </p> <p>соли аминов валентные N^+-H деформационные N^+-H</p>	<p>3450-3200 (1 полоса, средн.)</p> <p>1650-1550 (средн.)</p> <p>1220-1020 (средн.) 1360-1220 (средн.)</p> <p>3000-2600 1600-1460</p>
Амиды	
<p>первичные амиды валентные NH_2</p> <p>валентные $C=O$ (полоса амид–I)</p> <p>вторичные амиды валентные N–H валентные $C=O$ (полоса амид–I)</p> <p>третичные амиды валентные $C=O$ (полоса амид–I)</p> <p>деформационные N–H (полоса амид–II) плоскостные внеплоскостные</p> <p>валентные C–N</p> <p>Лактамы – циклические амиды</p> <p style="text-align: center;"> $\beta-$  </p> <p style="text-align: center;"> $\gamma-$  </p>	<p>3500-3100 (2 полосы, сильн.)</p> <p>1690-1650 (сильн.)</p> <p>3460-3070 (1 полоса, средн.) 1685-1660 (сильн.)</p> <p>1650 (сильн.)</p> <p>1630-1510 (сильн.) 700 (сильн.)</p> <p>1400 (средн.)</p> <p>1750</p> <p>1700</p>

Аминокислоты	
$\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	
валентные NH_3^+	3130-2000 (сильн., широкая)
деформационные NH_3^+	1660-1600 (сильн.)
асимметричные	1550-1480 (сильн.)
симметричные	
валентные $\text{C}=\text{O}$	1650-1560 (сильн.)
Нитрилы (цианиды)	
валентные $\text{C}\equiv\text{N}$	
$\text{Alk}-\text{C}\equiv\text{N}$ алкилнитрилы	2260-2240 (сильн.)
$\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$ арилнитрилы	2240-2220 (сильн.)
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \quad \text{X} \end{array}$ Азометины	
валентные $\text{C}=\text{N}$	1690-1605 (сильн.)
Нитросоединения	
$\text{Alk}-\text{NO}_2$ алкилнитросоединения	
валентные NO_2 , асимм.	1570-1545 (сильн.)
симм.	1385-1360 (сильн.)
валентные $\text{C}-\text{N}$	920-830 (сильн.)
$\text{Ar}-\text{NO}_2$ арилнитросоединения	
валентные NO_2 , асимм.	1550-1510 (сильн.)
симм.	1365-1335 (сильн.)
валентные $\text{C}-\text{N}$	860-840 (сильн.)
Серосодержащие соединения	
$\text{R}-\text{SH}$ тиолы	
валентные $\text{S}-\text{H}$	2600-2540 (средн.)
валентные $\text{C}-\text{S}$	740-570 (средн.)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-\text{C} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$ сульфоксиды	

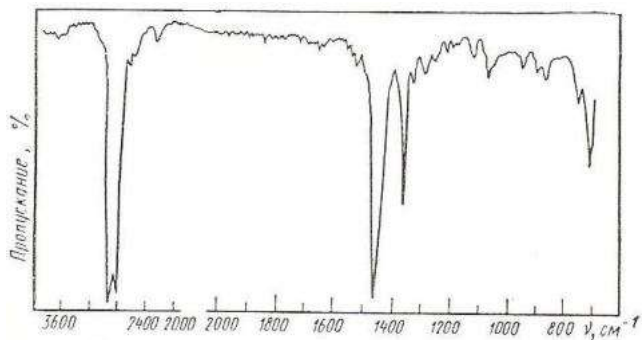
<p>валентные S=O</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1-\text{S}-\text{R}^2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>сульфоны валентные SO₂, асимм. симм.</p> <p>$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ сульфокислоты валентные SO₂, асимм. симм.</p>	<p>1220-980 (средн.)</p> <p>1350-1300 (сильн.) 1160-1140 (сильн.)</p> <p>1210-1150 (сильн.) 1060-1030 (сильн.)</p>
<p>Фосфорсодержащие соединения</p>	
<p>$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ фосфонаты валентные P=O</p> <p>валентные P-O</p>	<p>1280-1240 (сильн.)</p> <p>1050-970 (сильн.)</p>

2.1. Контрольные вопросы по теме «Инфракрасная спектроскопия органических соединений»

1. Что является физической причиной характеристичности полос в ИК-спектрах?
2. Что такое валентные и деформационные колебания?
3. В каком диапазоне волновых чисел ν (см^{-1}) регистрируют ИК-спектры?
4. Представьте принципиальную схему устройства ИК-спектрометра.
5. Где в ИК-спектрах проявляются валентные (ν) и деформационные (δ) колебания:
 - а) алкильных групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$;
 - б) гидроксильных групп $\text{O}-\text{H}$.
6. Приведите интервалы валентных и деформационных колебаний для связей: $\text{X}-\text{H}$, $\text{X}=\text{Y}$, $\text{X}\equiv\text{Y}$, $\text{X}-\text{Y}$.
7. Условия подготовки образцов и регистрации ИК-спектров.
8. Какие задачи можно решать с помощью ИК-спектроскопии.
9. Дайте определения понятиям: основная частота, нормальные колебания.
10. Колебания каких связей в молекулах органических соединений проявляются с высокой интенсивностью? Приведите примеры таких связей.
11. Инфракрасная спектроскопия алканов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
12. Инфракрасная спектроскопия алкенов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
13. Инфракрасная спектроскопия алкинов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
14. Инфракрасная спектроскопия гидроксилсодержащих соединений (спиртов и фенолов). Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
15. Инфракрасная спектроскопия алкилзамещенных ароматов. Укажите основные области валентных и деформационных колебаний $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей.
16. Инфракрасная спектроскопия галогенбензолов, нитробензолов и ариламинов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
17. Инфракрасная спектроскопия альдегидов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
18. Инфракрасная спектроскопия кетонов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
19. Инфракрасная спектроскопия карбоновых кислот и сложных эфиров. Укажите области колебаний соответствующих связей.
20. Инфракрасная спектроскопия азотсодержащих соединений (аминов, нитросоединений, нитрилов). Укажите области колебаний (валентных и деформационных) соответствующих связей.

2.2. Задачи по теме «Инфракрасная спектроскопия органических соединений»

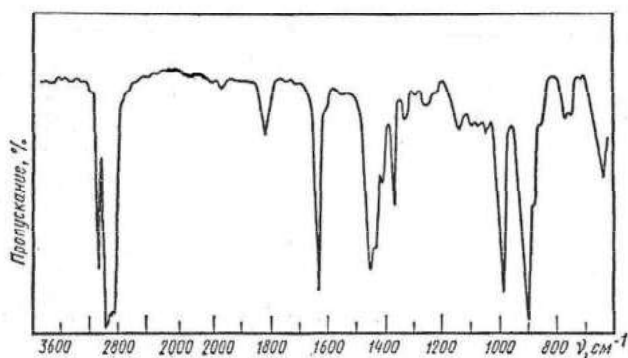
Задача 1



ИК-спектр *n*-октана (жидкая пленка)

Укажите в ИК-спектре *n*-октана характеристические полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями C–H и C–C связей.

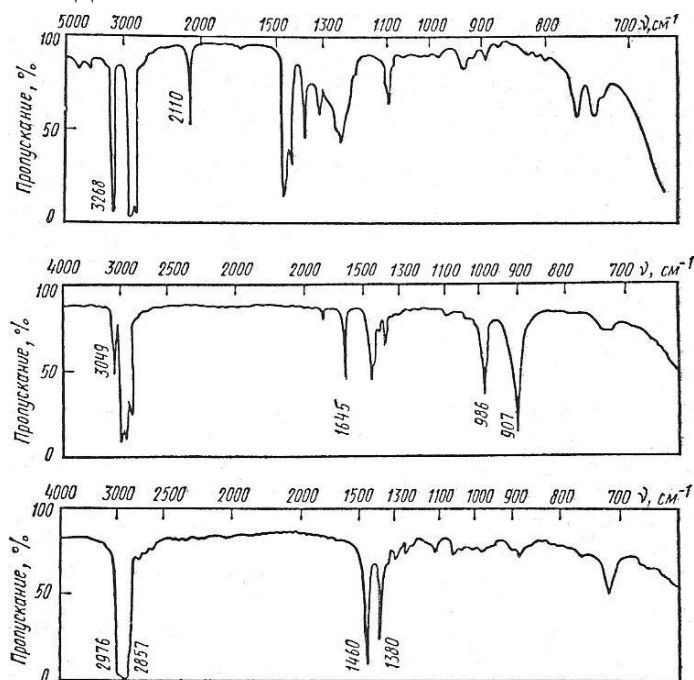
Задача 2



ИК-спектр 1-пентена (жидкая пленка)

Представлен ИК-спектр 1-пентена. Укажите характеристические полосы поглощения, вызванные валентными колебаниями связей C=C и C–H. Можно ли отличить 1-пентен от пентена-2.

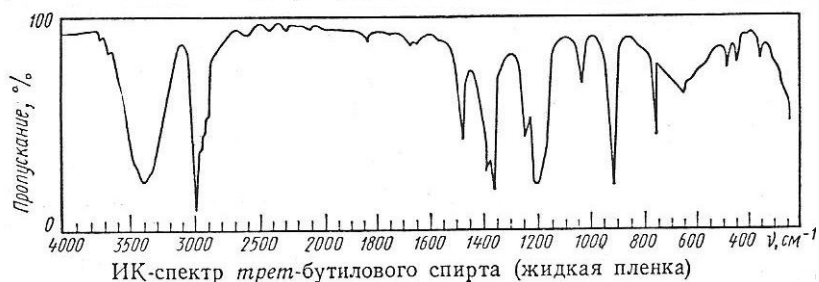
Задача 3



ИК-спектры (жидкая пленка)

Приведены ИК-спектры 1-гексина, 1-гексена и *n*-гексана. Установите какому соединению отвечает каждый спектр.

Задача 4



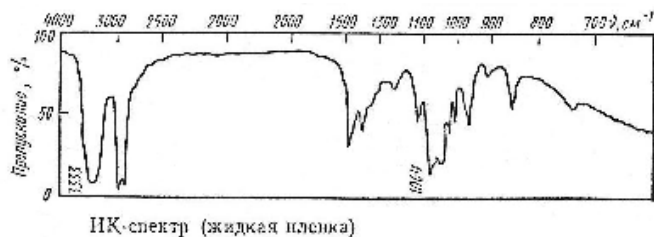
Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре *трет*-бутилового спирта.

Задача 5



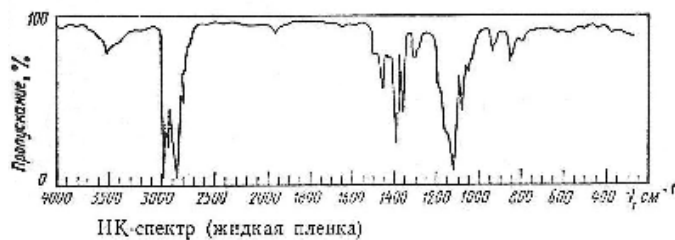
Изобразите все изомеры соединения состава $C_4H_{10}O$, ИК-спектр которого представлен.

Задача 6



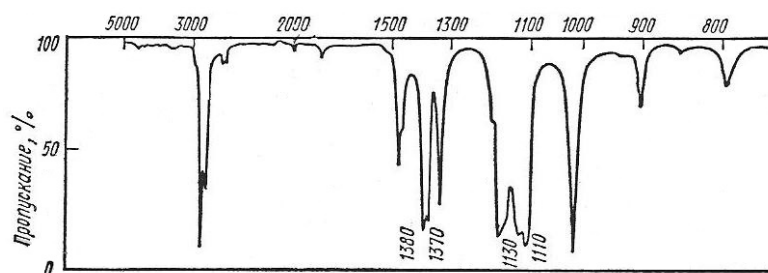
ИК-спектр (жидкая пленка)

Приведены ИК-спектры *n*-бутилового спирта и диэтилового эфира. Определите, какой спектр соответствует каждому соединению.



ИК-спектр (жидкая пленка)

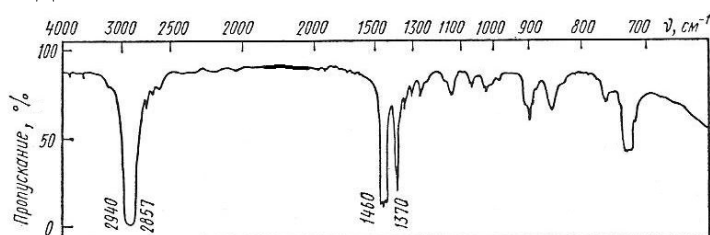
Задача 7



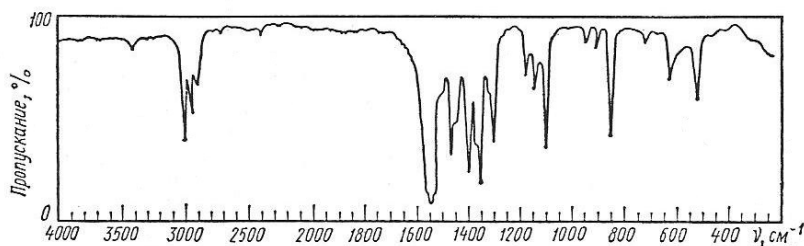
ИК-спектр соединения состава $C_6H_{14}O$ (жидкая пленка)

Установите структуру соединения $C_6H_{14}O$ по его ИК-спектру, если в кислой среде соединение разрушается до пропанола-2.

Задача 8



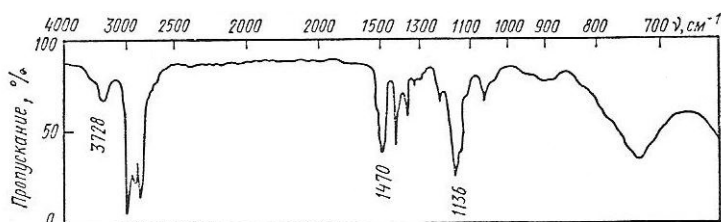
ИК-спектр пентана (жидкая пленка)



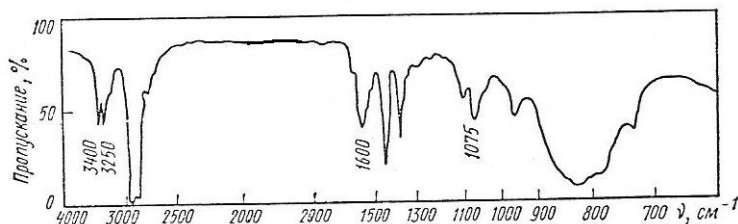
ИК-спектр 2-нитропропана (жидкая пленка)

Сопоставьте ИК-спектры пентана (верхний рисунок) и 2-нитро-пропана (нижний рисунок). По каким полосам поглощения можно установить присутствие нитро-группы в органическом соединении?

Задача 9



ИК-спектр (жидкая пленка)



ИК-спектр (жидкая пленка)

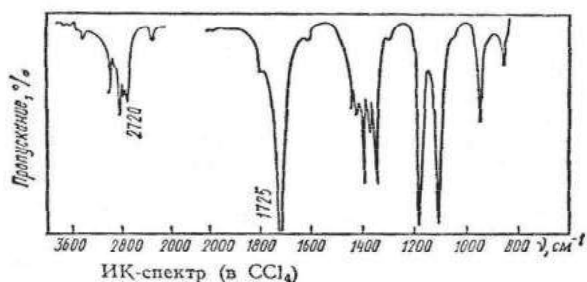
Какой из приведенных ИК-спектров соответствует диэтиламину, а какой – *n*-бутиламину.

Задача 10

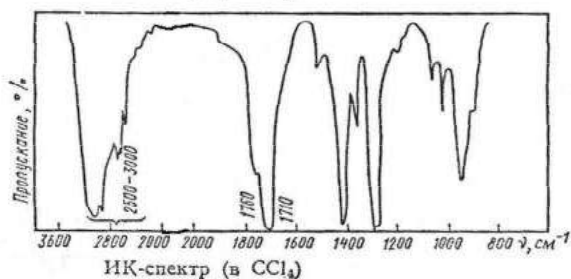
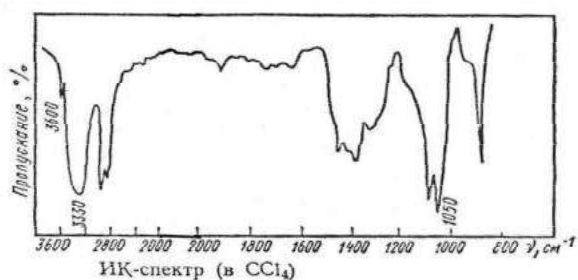


Проведите отнесение полос в ИК-спектре масляной кислоты.

Задача 11



На рисунках приведены ИК-спектры этилового спирта, уксусного альдегида и уксусной кислоты. Определите, какой спектр соответствует каждому соединению.



Задача 12



Рассмотрите ИК-спектр этилбензола. Укажите, какие полосы соответствуют колебаниям связей ароматического кольца и связей С-Н.

3. Основы Масс-спектрометрии органических соединений

В настоящее время *масс-спектрометрия*, наряду с другими спектральными методами (инфракрасной спектроскопией, электронной спектроскопией и ядерным магнитным резонансом), является неотъемлемой частью любого научного исследования в органической химии.

Благодаря своей высокой чувствительности и возможности использования в комбинации с газовой и жидкостной высокоэффективной хроматографией, этот метод широко применяется в органической, биоорганической, физической, аналитической, медицинской химии, а также в нефтехимии, геологии, фармакологии, токсикологии, охране окружающей среды, археологии, криминалистике и других областях науки и техники.

Масс-спектрометрия- метод анализа, основанный на ионизации органических молекул, разделении образующихся ионов и их регистрации.

Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение, поглощение или рассеяние энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Масс-спектрометрия измеряет их массы, вернее отношение массы частицы к ее заряду. Для этого используют законы движения заряженных частиц в магнитном и электрическом полях.

Масс-спектрометрия – совокупность трёх отдельных процессов(рис.6):

- I. Ионизация молекулы органического соединения.
- II. Разделение ионов по массам.
- III. Детектирование ионов.

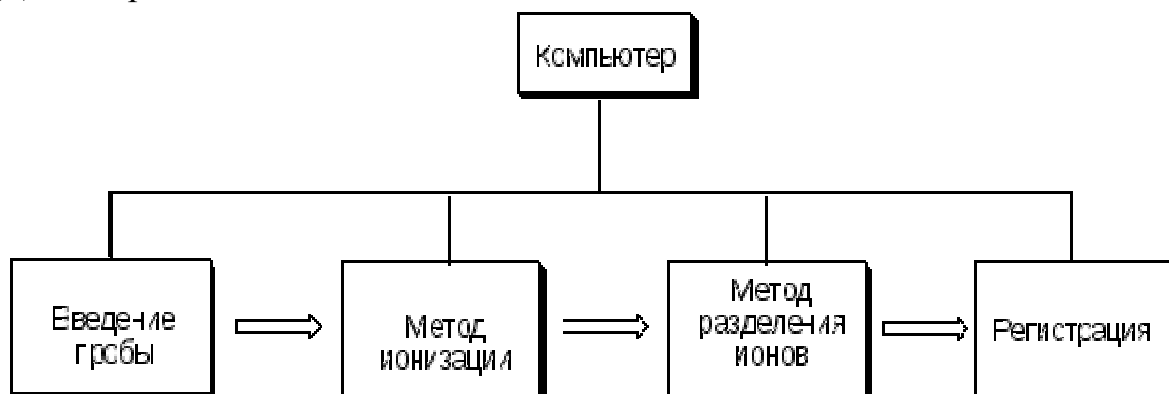


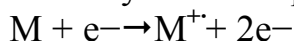
Рис.6.Блок-схемамасс-спектрометра.

Методы ионизации:

1. Ионизация электронным ударом (EI - ElectronImpact).
2. Химическая ионизация (CI – ChemicalIonization).
3. Фотоионизация (PI - Photoionization).
4. Электроспрей (ESI – ElectrosprayIonization).
5. Матричная лазерная десорбционная ионизация (MALDI - Matrix-AssistedLaserDesorption/Ionization).
6. Полевая десорбция/ионизация (FD/I – Field Desorption/Ionization).
7. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization).

Рассмотрим методы ионизации на примере **ионизации электронным ударом (ЭУ)**.

Электронный удар (ЭУ) или правильнее – электронная ионизация (ЭИ) – это ионизация паров вещества потоком быстрых электронов, разогнанных в электрическом поле. При этом электрон, пролетая рядом или через молекулу ионизируемого вещества, не захватывается ею, а передает часть своей энергии, что приводит к «возбуждению» молекулы и отрыву от нее одного или нескольких электронов с образованием положительного ион-радикала M^+ (молекулярного иона). В зависимости от энергии ионизирующих электронов, этот процесс может привести к разрыву связей в ионизируемой молекуле – к ее фрагментации.



Преимущества электронной ионизации:

1. наиболее распространенный и простой в реализации метод ионизации;
2. богатый фрагментами масс-спектр соединений, что позволяет проводить структурные исследования;
3. наличие больших баз данных масс-спектров, позволяющих быстро производить идентификацию соединений.

Недостатки:

4. не всегда можно получить молекулярный ион;
5. большая фрагментация образца, иногда трудно по фрагментации проследить направление превращения иона;
6. невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в парообразное состояние.

Методы разделения (типы масс-спектрометрических анализаторов).

1. Магнитный анализатор.
2. Электрический анализатор.
3. Квадрупольный анализатор.
4. Времяпролетный анализатор.
5. Ионная ловушка.

Рассмотрим методы разделения на примере *магнитного анализатора*.

Это - исторически первый тип анализатора. Физическая основа - изменение траектории движения заряженной частицы под действием магнитного поля (рис.7).

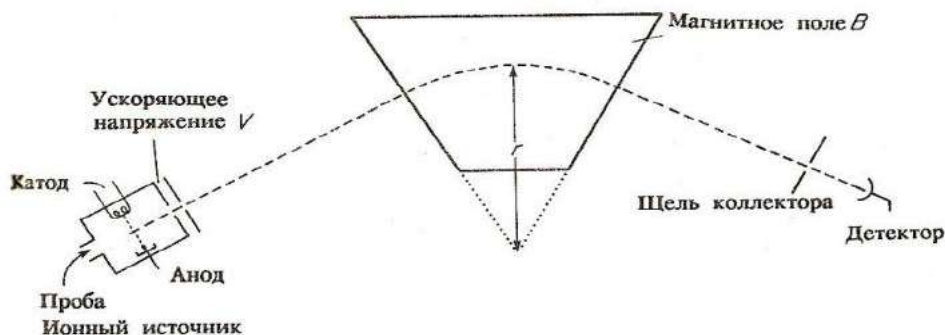


Рис.7. Схема масс-спектрометра с магнитным анализатором.

Частицы в зависимости от отношения их массы к заряду движутся в магнитном поле по радиусам разной кривизны:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

- m – масса иона;
- z – заряд иона;
- B – напряжённость магнитного поля;
- V – ускоряющее напряжение;
- r – радиус кривизны движения иона.

Масс-спектр – зависимость ионного тока в детекторе от m/zu представляет собой совокупность всех образовавшихся ионов, в зависимости от отношения их массы к заряду (m/z).

Методы детектирования ионов.

1. Электронный умножитель
2. Фотоумножитель
3. Решеточный детектор

Рассмотрим методы детектирования на примере *электронного умножителя*.

Представляет собой систему бериллиево-медных динодов, причем потенциал каждого последующего несколько выше, чем предыдущего (рис.8). Попадая на первый динод, ионы выбивают с его поверхности эквивалентное количество электронов. Эти электроны под действием приложенных к динодам увеличивающихся потенциалов ускоряются для

последующих столкновений с поверхностью на каждой ступени диодной цепи, приводя к лавинообразному возрастанию эмиссии электронов. Последний диод соединен с предусилителем, который преобразует ток в напряжение в форме, удобной для цифровой компьютерной записи. Коэффициент усиления $\sim 10^6$.

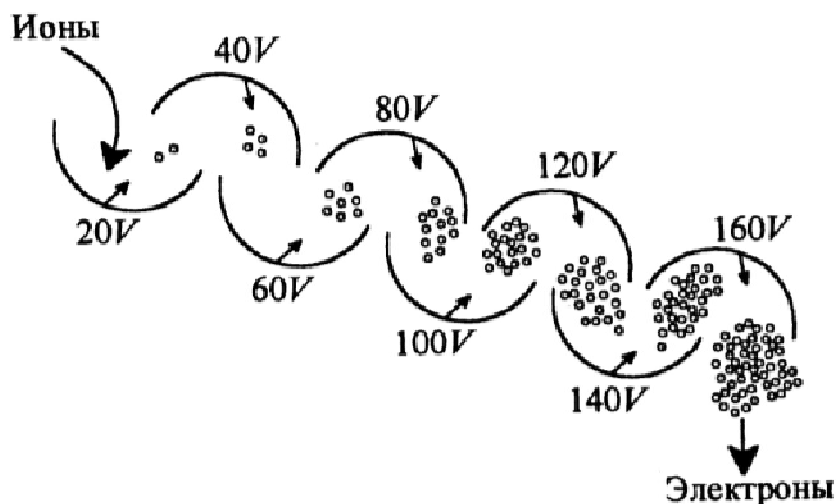


Рис.8. Схема действия электронного умножителя (ЭУ).

Состав масс-спектра

Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:

1. Молекулярный ион
2. Фрагментные ионы
3. Перегруппировочные ионы
4. Многозарядные ионы
5. Метастабильные ионы

Принято представлять масс-спектр в виде графика или таблицы. В случае графического изображения (рис.9) по оси абсцисс откладывается величина отношения массы ионов к их заряду, а по оси ординат - интенсивности ионов ($I_{отн.}, \%$), т.е. относительное количество ионов данного вида.

Для однозарядных ионов величина на оси абсцисс соответствует массе иона. Принято выразить интенсивность в процентах к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в спектре) или к интенсивности максимального иона.

Молекулярный ион

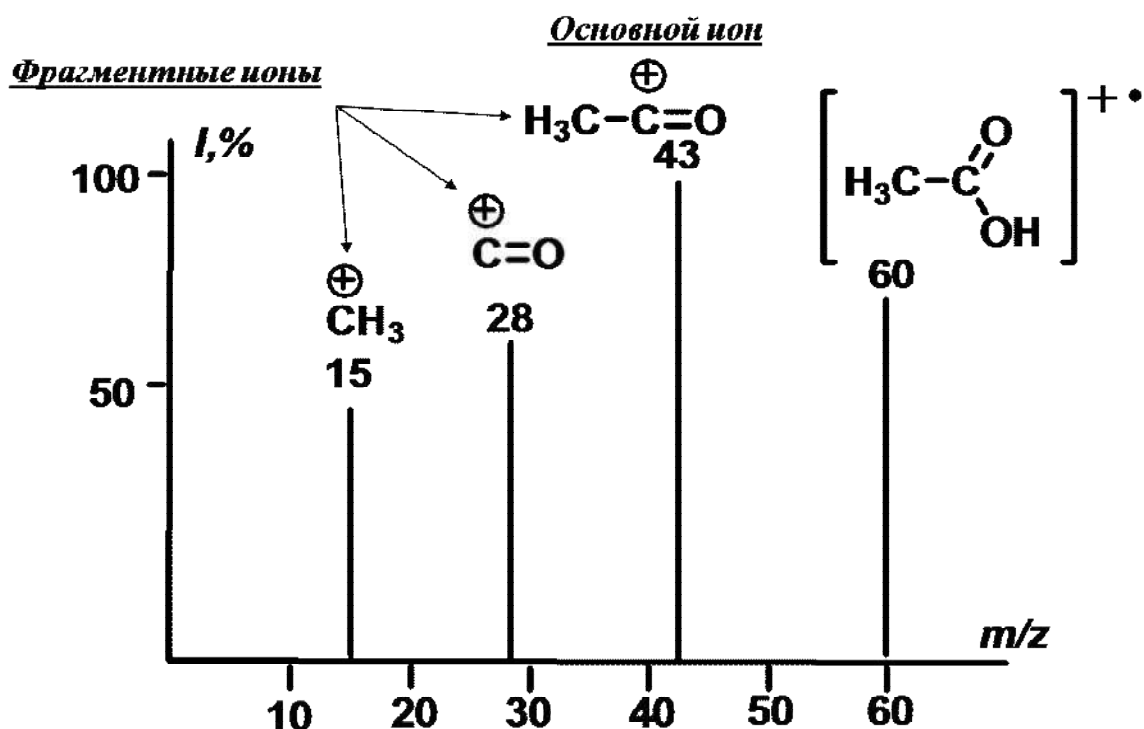


Рис.9. Масс-спектр уксусной кислоты.

Молекулярный ион M^+ первоначально образуется при электронной ионизации и ряде других методов ионизации. Это молекула с положительным зарядом (катион-радикал), полученным за счет отрыва одного электрона от нейтральной молекулы. Имеет массу, равную массе исследуемой молекулы. Молекулярный ион дает информацию о массе молекулы, в случае измерения точной массы или анализа интенсивности изотопных линий – по брутто-формуле молекулы. Молекулярный ион отвечает следующим критериям:

- обычно имеет самую большую массу (m/z) в спектре;
- является нечетноэлектронным;
- является способным образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;
- включает все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам.

Интенсивность молекулярного иона I_M^+ определяется его устойчивостью. Структурные фрагменты, способствующие стабилизации заряда- ароматические ядра, π -системы – ведут к увеличению I_M^+ .

Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу, большую, чем у молекулярного иона. Изотопные пики, как правило (исключение - бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ

образца или иона. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона: M^+ , а также ионов $(M+1)^+$ и $(M+2)^+$ и т.д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона.

Большинство масс-спектров регистрируется при 70 эВ (рис.10).

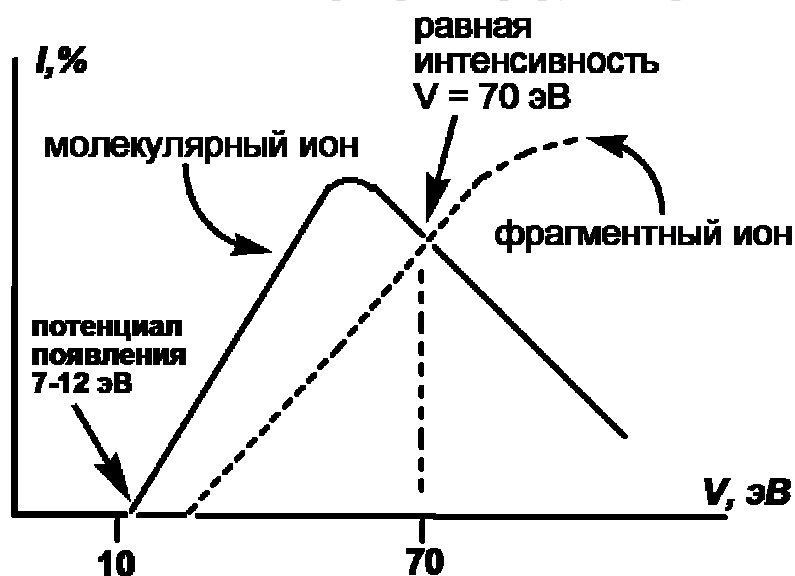


Рис.10. График зависимости интенсивности пиков ионов I от энергии ионизирующих электронов V .

Фрагментные (осколочные) ионы.

При достаточной энергии электронного пучка образующийся молекулярный ион обладает большой внутренней энергией, что приводит к его дальнейшему распаду- *фрагментации* с образованием ион-радикалов и нейтральных молекул.

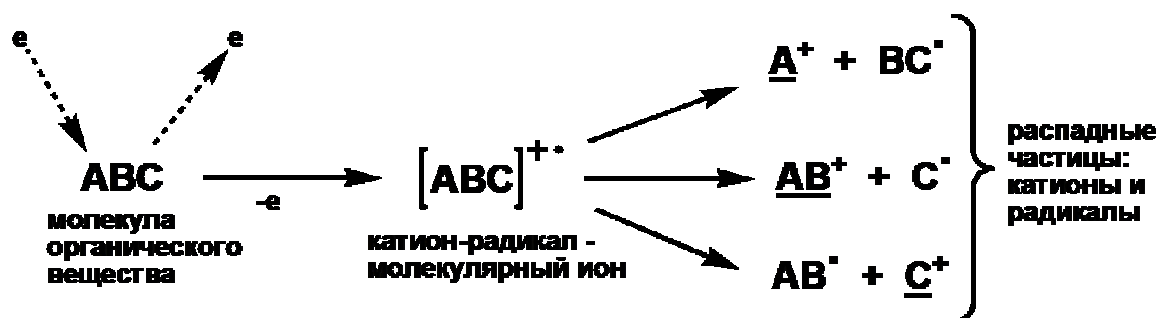


Рис.11. Схема образования ионов при электронном ударе.

Основной ион- ион, интенсивность которого в масс-спектре максимальна. В масс-спектрометрии регистрируются только заряженные частицы: катион радикалы $ABC^{\bullet+}$ катионы A^+ , AB^+ , C^+ .

Незаряженные радикальные частицы **BC**·, **C**·, **AB**· и нейтральные молекулы не регистрируются.

Таблица 7. Некоторые нейтральные фрагменты **R**·, элиминируемые молекулярными ионами:
 $M^{+·} \rightarrow K^+ + R\cdot$

Элиминируемый фрагмент R ·		Возможный источник элиминируемого фрагмента
Масса, а.е.м.	состав	
1	H·	Углеводородные остатки
2	H ₂	
15	·CH ₃	
16	·NH ₂	RCONH ₂ амиды
	O	RNO ₂ нитро-, R ₂ SO ₂ сульфоны
18	H ₂ O	спирты, альдегиды, карбоновые кислоты
26	C ₂ H ₂	ароматические соединения
28	C ₂ H ₄	перегруппировка Мак-Лафферти
29	·CHO	альдегиды
43	·CH ₃ CO	метилкетоны
45	·CO ₂ H	карбоновые кислоты
57	·C ₄ H ₉	Алканы, алкилбензолы

Таблица 8. Некоторые типичные структуры осколочных ионов **K**⁺:
 $M^{+·} \rightarrow K^+ + R\cdot$

Осколочный ион K ⁺		Возможные предшественники осколочных ионов
Масса, а.е.м.	структура	
19	[F] ⁺	алкилфториды
20	[HF] ⁺	
29	[C ₂ H ₅] ⁺	алкильные остатки
30	[CH ₂ =NH ₂] ⁺	первичные алкиламины
36/38	[HCl] ⁺	алкилхлориды
43	[C ₃ H ₇] ⁺	алканы
	[CH ₃ CO] ⁺	метилкетоны
50	[C ₄ H ₂] ⁺	арены
60	·[CH ₂ =C(OH) ₂] ⁺	карбоновые кислоты (продукт перегруппировки Мак-Лафферти)
77	[C ₆ H ₅] ⁺	арены

Основные закономерности фрагментации органических соединений в масс-спектрометрии с электронным ударом приведены на рис. 12-14.

Направления фрагментации молекул органических веществ определяются образованием наиболее стабильных катионных частиц.

а) разрыв α-β связи, соседней с гетероатомом(рис.12):

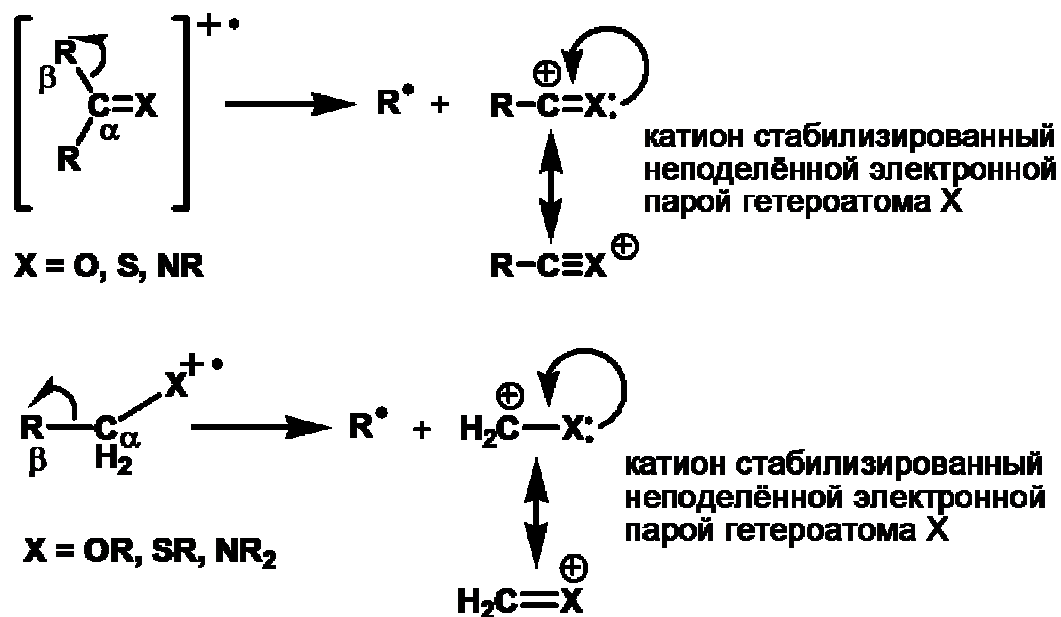


Рис.12.Схемы разрываα-β связи, соседней с гетероатомом.

б) разрыв C-C связи в аллильном (бензильном) положении (рис.13):

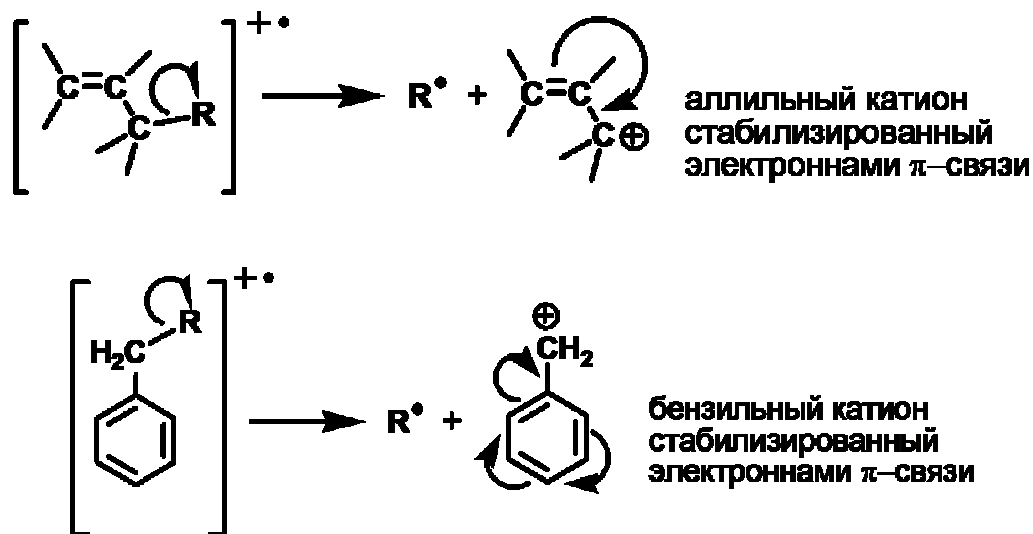


Рис.13. Схемы разрыва C-C связи в аллильном (бензильном) положении.

в) разрыв α -связи в циклических системах (рис.14):

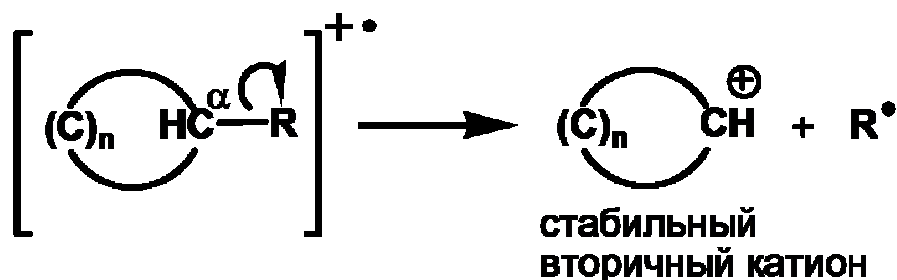
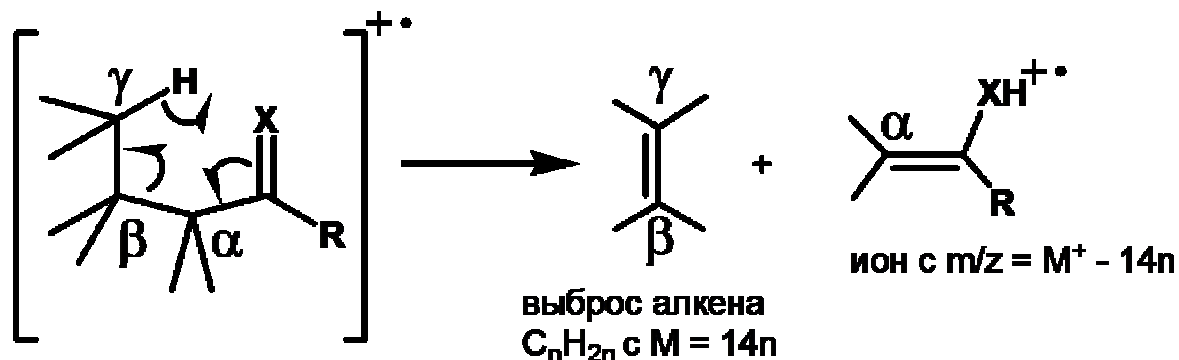


Рис.14. Схема разрыва α -связи в циклических системах.

Перегруппировочные ионы-при фрагментации молекулярного иона, кроме разрыва отдельных связей, могут протекать внутримолекулярные перегруппировки, приводящие к перегруппировочным ионам, т.е. ионам, образующимся из первоначальной молекулы путем перестройки связей в ней. Наиболее распространена перегруппировка Мак-Лафферти(рис.15):



X = O, S, NR, CR₂ и др.

Рис.15. Перегруппировка Мак-Лафферти.

Условия протекания перегруппировки Мак-Лафферти:

- 1) желательно наличие гетероатома в молекуле (необязательно);
- 2) наличие π -системы (обычно двойная связь);
- 3) водород у γ -атома (γ -положение по отношению к группе $C=X$, где X – гетероатом).

Многочарядные ионы.

Рассмотрим многочарядные ионы на примере двухзарядного иона: это ион, имеющий двойной положительный заряд за счет потери двух электронов. В масс-спектре такие ионы регистрируются как частицы с массой формально в два раза меньшей.

Метастабильные ионы- ионы с формальной массой $m^* = m_2^2/m_1$, получающиеся при распаде иона с массой m_1 на ион меньшей массы m_2 в процессе движения в магнитном поле масс-спектрометра, имеющие время жизни порядка 10^{-6} - 10^{-5} с, далее претерпевают распад на ион и нейтральную частицу. Время жизни метастабильных ионов короче, чем время пролета через масс-анализатор. В результате зарегистрированное детектором соотношение массы к заряду изменяется, что приводит к образованию слабого уширенного (размытого) пика, при этом максимум пика, как правило, соответствует нецелочисленным значениям массовых чисел. Регистрация в масс-спектре метастабильного иона в ряде случаев является полезной, т.к. позволяет доказать протекание конкретной реакции, связывающей «родительский» и «дочерний» ионы.

Изотопный состав и характеристические группы ионов.

Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, как правило, существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ образца или иона.

Существует ряд правил, позволяющих получить дополнительную информацию о строении вещества из масс-спектра.

Любой ион в масс-спектре представлен кластером пиков из-за наличия изотопов элементов (рис.16; табл.9).

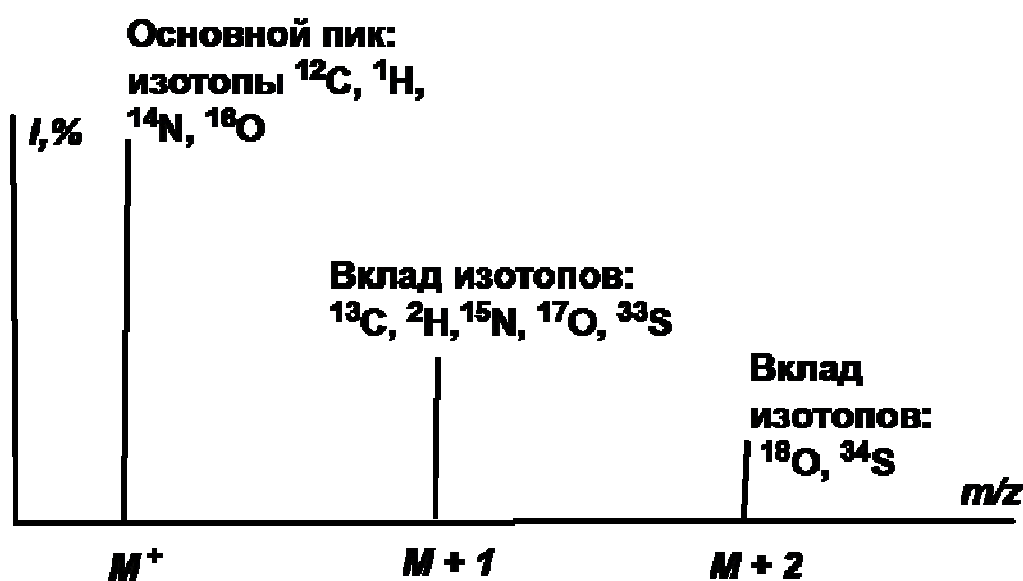


Рис.16. Кластер пиков M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ в масс-спектре.

Таблица 9. Природная распространённость изотопов основных элементов органических соединений.

Изотопы	Атомная масса	Природная распространённость
^1H	1.0078	99.98
^2H	2.0141	0.02
^{12}C	12.000	98.93
^{13}C	13.0034	1.07
^{14}N	14.0031	99.63
^{15}N	15.0001	0.37
^{16}O	15.9949	99.76
^{17}O	16.9991	0.04
^{18}O	17.992	0.20
^{35}Cl	34.9689	75.53
^{37}Cl	36.9659	24.47
^{79}Br	78.9183	50.52
^{81}Br	80.9163	49.48
^{32}S	31.9721	95.03
^{33}S	32.9715	0.75
^{34}S	33.9679	4.22

Интенсивность пика $M+1$ (I_{M+1}) относительно интенсивности пика M^+ (I_{M^+}) определяется, в основном, вкладом изотопа ^{13}C :

$$\frac{I_{M+1}}{I_{M^+}} = \frac{1.07}{98.93} \times n_c \times 100\% + \text{малые вклады изотопов H, N, O} \approx 1.08 \times n_c$$

n_c – число атомов углерода в молекуле

Приближённая формула для расчёта числа атомов углерода в молекуле:

$$n_c \approx \frac{(I_{M+1}/I_{M^+})\%}{1.1}$$

Эта формула верна для соединений, не содержащих атомов серы и большого количества атомов азота.

Изотопы галогенов.

Один атом хлора в молекуле:

$$\frac{I_{M^+}}{I_{M+2}} = \frac{\text{распространённость } ^{35}\text{Cl}}{\text{распространённость } ^{37}\text{Cl}} = \frac{75.53\%}{24.47\%} \approx \frac{3}{1}$$



Рис.17. Вид области пика молекулярного иона для соединений с одним атомом хлора.

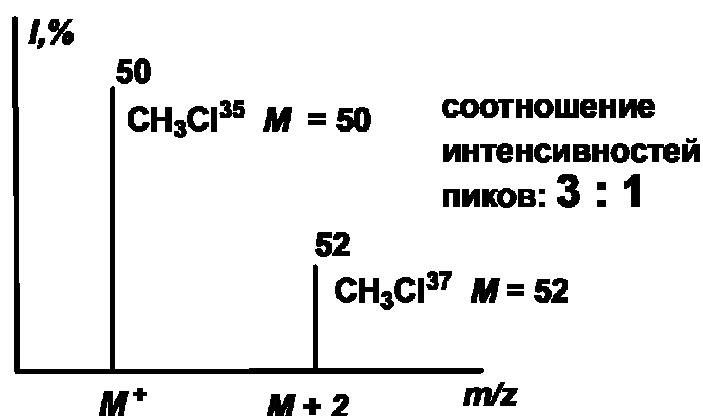


Рис.18. Масс-спектр хлорметана CH_3Cl . Область пика молекулярного иона.

Один атом брома в молекуле:

$$\frac{I_{M^+}}{I_{M+2}} = \frac{\text{распространённость } ^{79}\text{Br}}{\text{распространённость } ^{81}\text{Br}} = \frac{50.52\%}{49.48\%} \approx 1$$



Рис.19. Вид области пика молекулярного иона для соединений с одним атомом брома

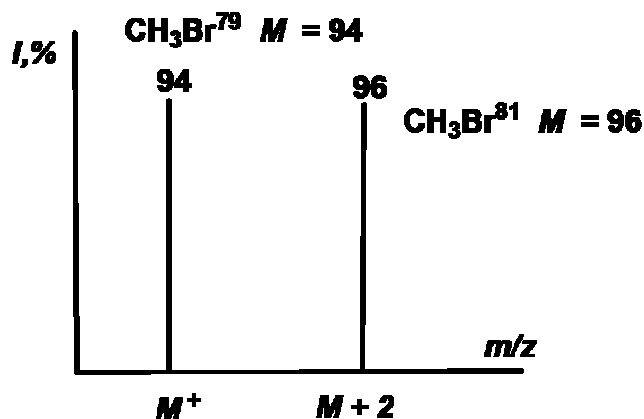


Рис.20. Масс-спектр хлорметана CH_3Br . Область пика молекулярного иона.

Несколько атомов галогена в молекуле:

Относительная интенсивность изотопных пиков определяется коэффициентами биномиального распределения:

$$(a + b)^n$$

a, b – соотношение содержания лёгкого и тяжёлого изотопов;

n – число атомов галогена в молекуле.

Два атома галогена в молекуле:

Соотношение природного содержания изотопов хлора:

$$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1,$$

$$a = 3, b = 1, n = 2:$$

$$(a + b)^n = (3 + 1)^2 = 3^2 + 2 \times 3 \times 1 + 1^2 = 9 + 6 + 1$$

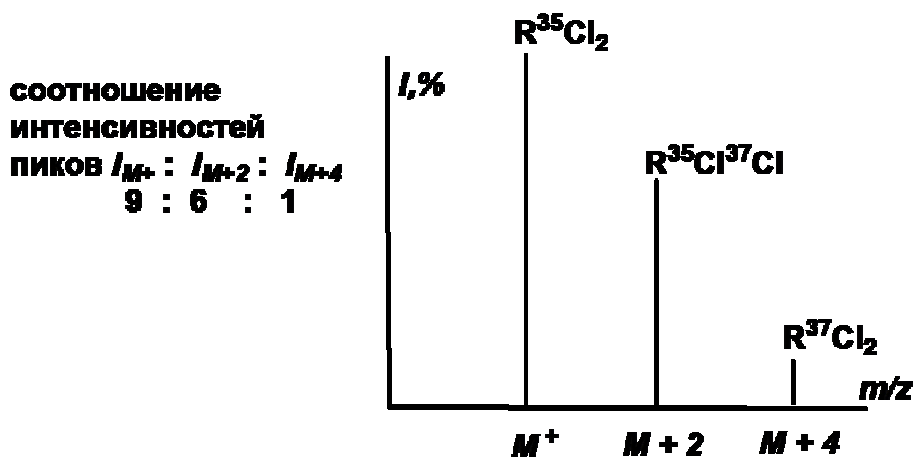


Рис.21. Вид области пика молекулярного иона для молекулы RCl_2 .

Соотношение природного содержания изотопов брома:

$$^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1,$$

$$a = 1, b = 1, n = 2:$$

$$(a+b)^n = (1+1)^2 = 1^2 + 2 \times 1 \times 1 + 1^2 = 1+2+1$$

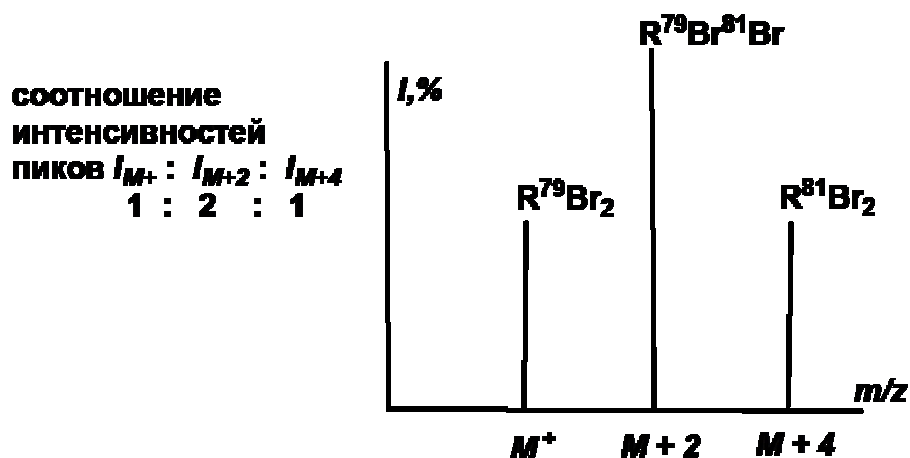


Рис.22. Вид области пика молекулярного иона для молекулы RBr_2 .

Разные галогены в молекуле:

Если в молекуле содержатся одновременно атомы хлора и брома, то соотношение интенсивностей изотопных пиков определяется с помощью произведения:

$$(a + b)^n(c+d)^m$$

a, b – соотношение изотопов хлора,

n – число атомов хлора,

c, d – соотношение изотопов брома,

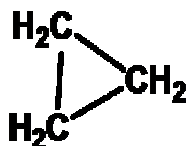
m – число атомов брома.

Азотное правило.

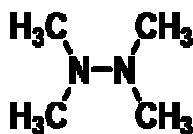
Органические соединения, состоящие из основных атомов органических элементов C, H, N, S, P, Si, F, Cl, Br, I имеют *четную молекулярную массу*, если в их структуре не содержится атомов азота или число атомов азота четное ($N = 0, 2, 4, \dots$).

Нечетной молекулярной массой обладают соединения с нечетным количеством атомов азота ($N = 1, 3, 5, \dots$) в структуре.

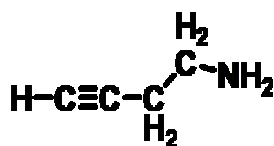
Примеры на азотноеправило даны на рис.23:



M = 42 (чётная) - нет азота



M = 88 (чётная) - два атома азота



M = 69 (нечётная) - один атом азота

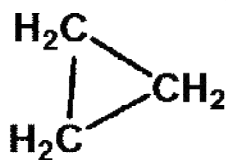
Рис.23. Примеры на азотное правило.

Правило «формальнойнепредельности» - «число колец + число двойных связей»:

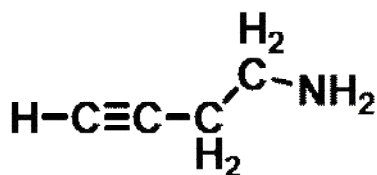
$$X = \frac{2C - H + N}{2} + 1$$

X – «число колец + число двойных связей» в молекуле.

C, H, N – число углеродных, водородных и азотных атомов в молекуле.



$$X = \frac{2 \times 3 - 6 + 0}{2} + 1 = 1 \quad \text{одно кольцо}$$



$$X = \frac{2 \times 4 - 7 + 1}{2} + 1 = 2 \quad \begin{array}{l} \text{тройная связь} \\ \text{- две } \pi\text{-связи} \end{array}$$



$$X = \frac{2 \times 6 - 6 + 0}{2} + 1 = 4 \quad \begin{array}{l} \text{одно кольцо и} \\ \text{три двойных} \\ \text{связи} \end{array}$$

Рис.24. Примеры расчета «формальнойнепредельности».

Масс-спектрометрия высокого разрешения

Масс-спектрометрия высокого разрешения – измерение точной массы иона до 4 – 6 знака после запятой.

Сравним две молекулы:

CO (монооксид углерода) и CH₂=CH₂ (этилен).

CO M = 28, точная масса M = 27.994915

CH₂=CH₂ M = 28, точная масса M = 28.03300

Эти вещества можно различить только с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

Масс-спектрометрическая характеристика различных классов органических соединений.

Алканы

Обычно дают малоинтенсивные пики M⁺.

В масс-спектрах характерно присутствие гомологичных ионов алканов с общей формулой [C_nH_{2n+1}]⁺ (m/z 29 [C₂H₅]⁺ m/z 43 [C₃H₇]⁺ и m/z 57 [C₄H₉]⁺) и алкенов [C_nH_{2n-1}]⁺ (m/z 27 [C₂H₃]⁺ m/z 41 [C₃H₅]⁺ и m/z 55 [C₄H₇]⁺) (рис.25).

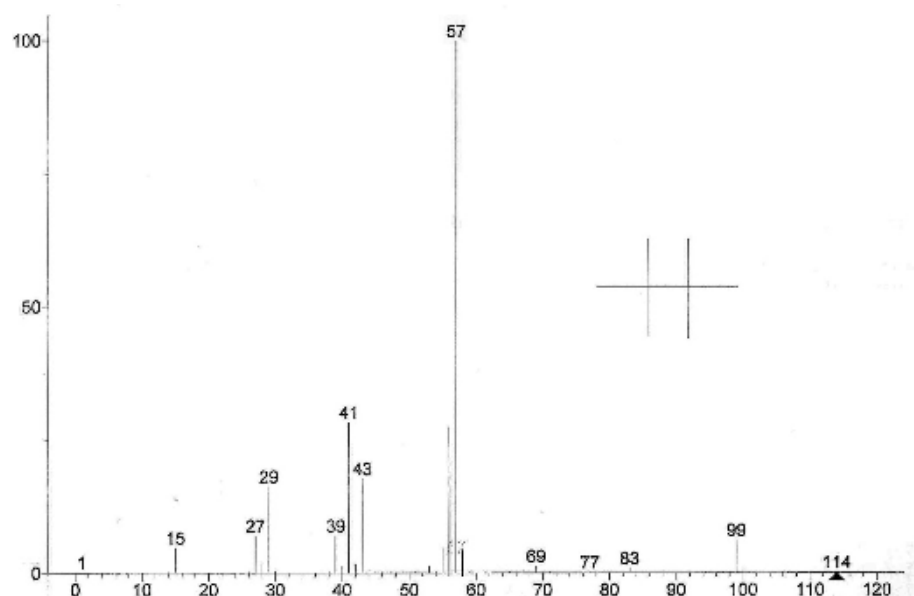


Рис.25. Масс-спектр электронного удара 2,2,3,3-тетраметилбутана.

Циклоалканы

Характерно наличие интенсивных пиков M⁺.

Обычный путь фрагментации – выброс молекулы алкена(рис.26).

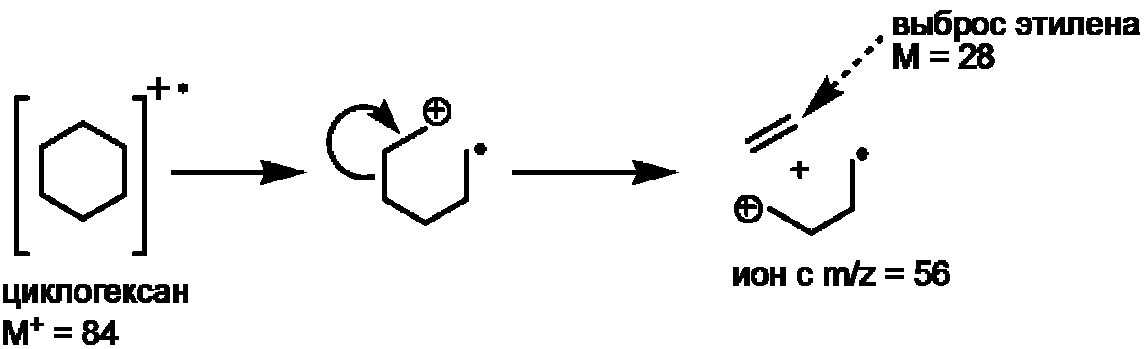


Рис.26. Путь фрагментации циклоалканов– выброс молекулы алкена.

В масс-спектрах характерно присутствие гомологичных ионов алканов с общей формулой $[C_nH_{2n+1}]^+$ (m/z 29 $[C_2H_5]^+$ m/z 43 $[C_3H_7]^+$ и m/z 57 $[C_4H_9]^+$) и алкенов $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27 $[C_2H_3]^+$ m/z 41 $[C_3H_5]^+$ и m/z 55 $[C_4H_7]^+$) (рис.27, 28).

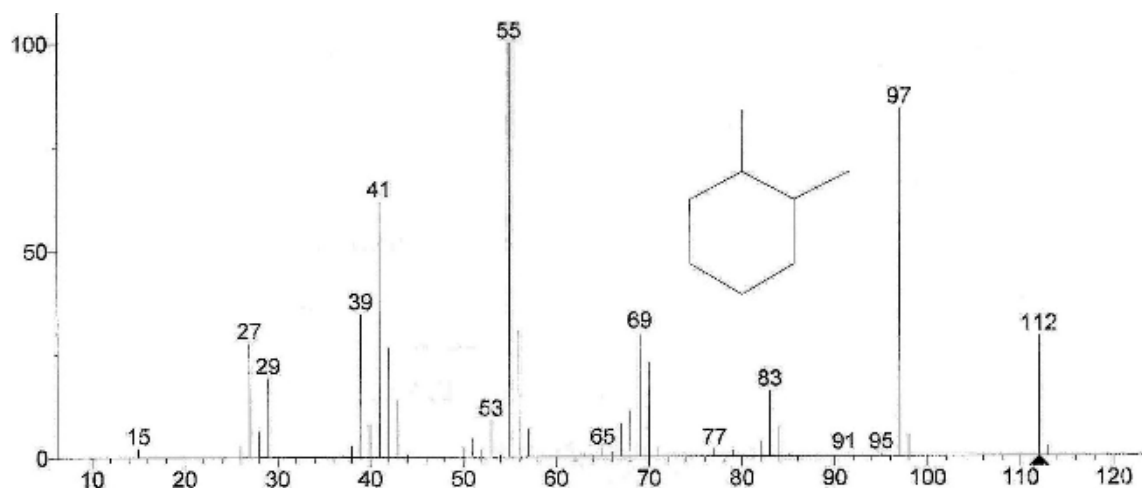


Рис.27. Масс-спектр электронного удара 1,2-диметилциклогексана.

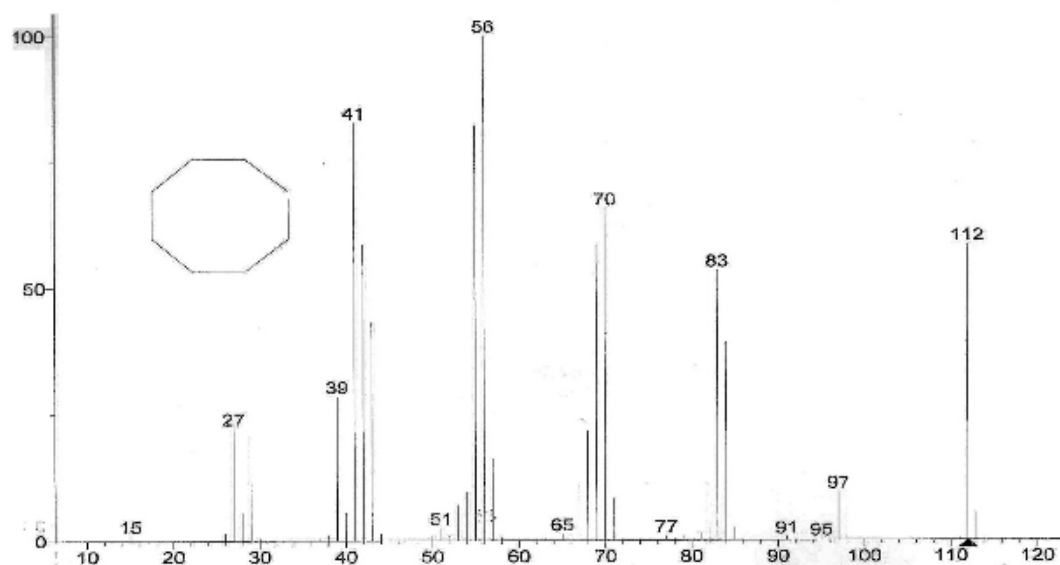


Рис.28. Масс-спектр электронного удара циклооктана.

Алкены и алкины

Пики M^+ обычно более интенсивны, чем у алканов.

В масс-спектрах характерно присутствие гомологичных ионов $[C_nH_{2n-1}]^+$ и $[C_nH_{2n-3}]^+$.

Распад молекул сопровождается перегруппировками с миграцией кратной связи.

Самые интенсивные пики m/z 27 $[C_2H_3]^+$ m/z 41 $[C_3H_5]^+$ m/z 55 $[C_4H_7]^+$ m/z 69 $[C_5H_9]^+$ (рис.29, 30, 31).

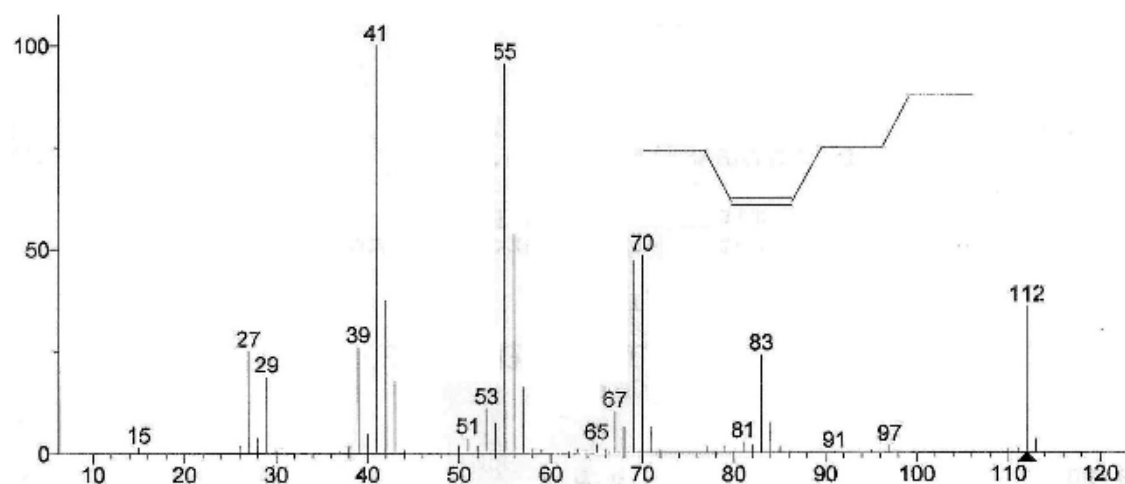


Рис.29. Масс-спектр электронного удара Z-окт-3-ена.

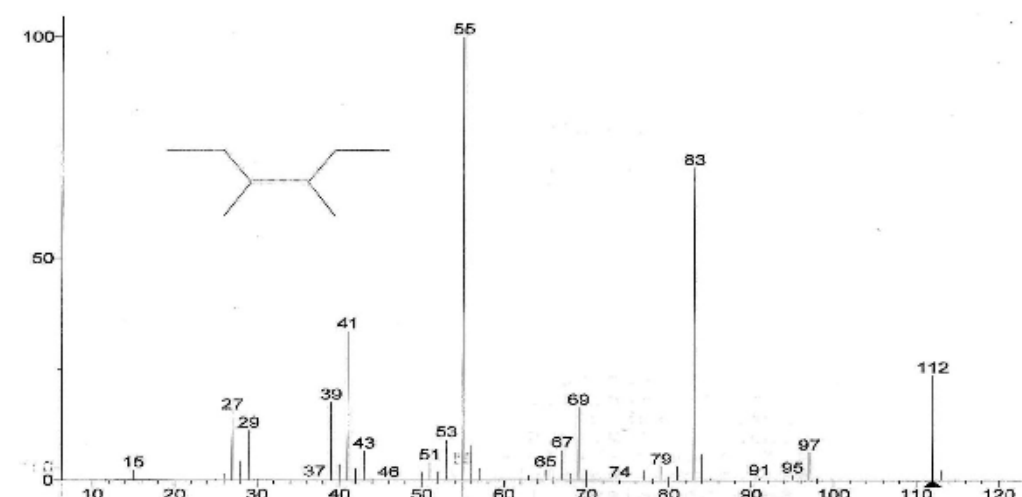


Рис.30. Масс-спектр электронного удара Z-3,4-диметилгекс-3-ена.

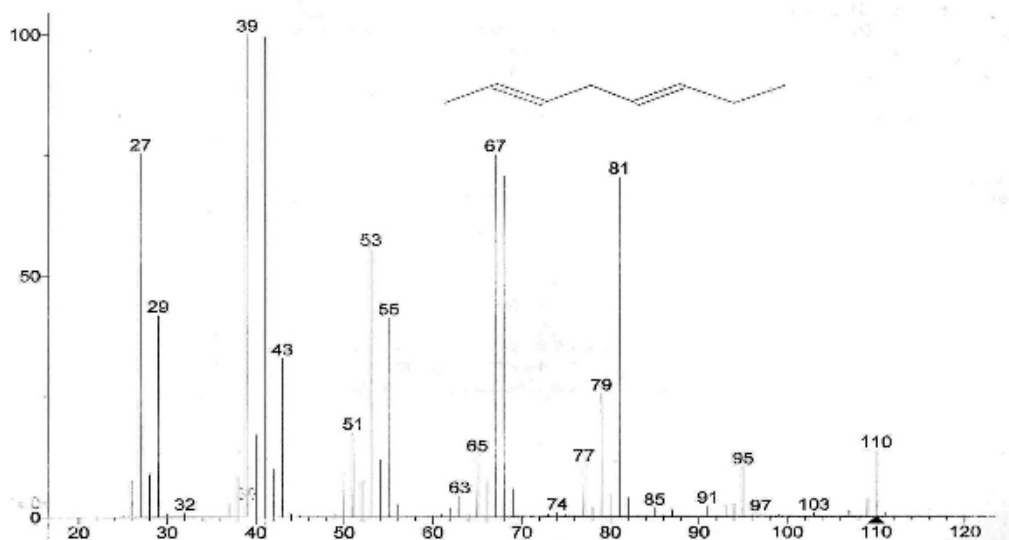


Рис.31. Масс-спектр электронного удара окта-2,5-диена.

Спирты

Молекулярные ионы M^+ образуются при потере электрона от неподелённой электронной пары атома кислорода.

Основные пути распада:

- элиминирование молекулы H_2O ;
- разрыв α - β связи и выброс молекул олефинов.

В результате возникают ионы $[M-2H]^+$, $[M-H_2O]^+$, $[M-H_2, -H_2O]^+$ и с m/z 31 $[CH_2OH]^+$, 45 $[C_2H_4OH]^+$, 59 $[C_3H_6OH]^+$, 73 $[C_4H_8OH]^+$, и т.д. (рис.32-34).

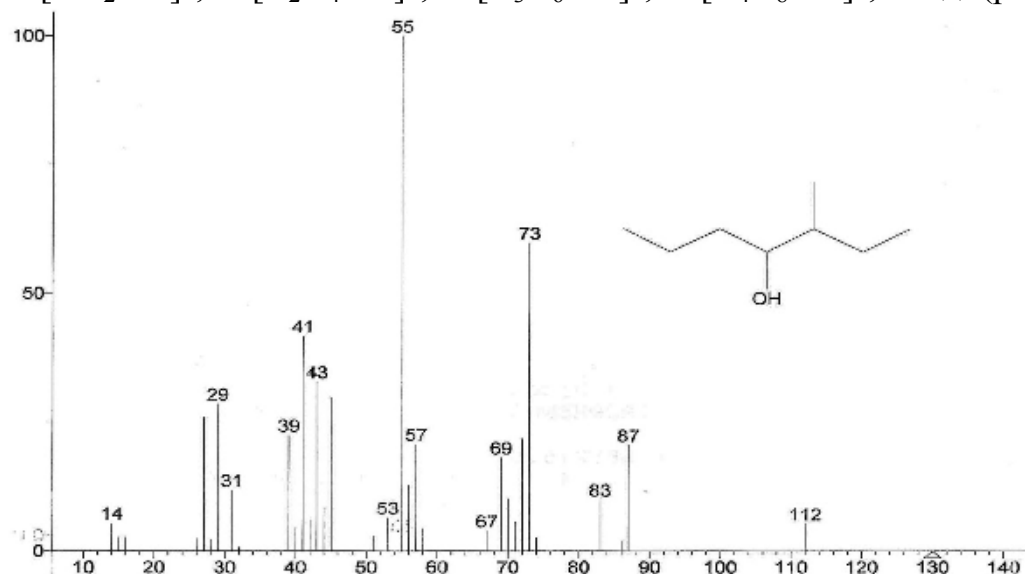


Рис.32. Масс-спектр электронного удара 3-метилгептан-4-ола.

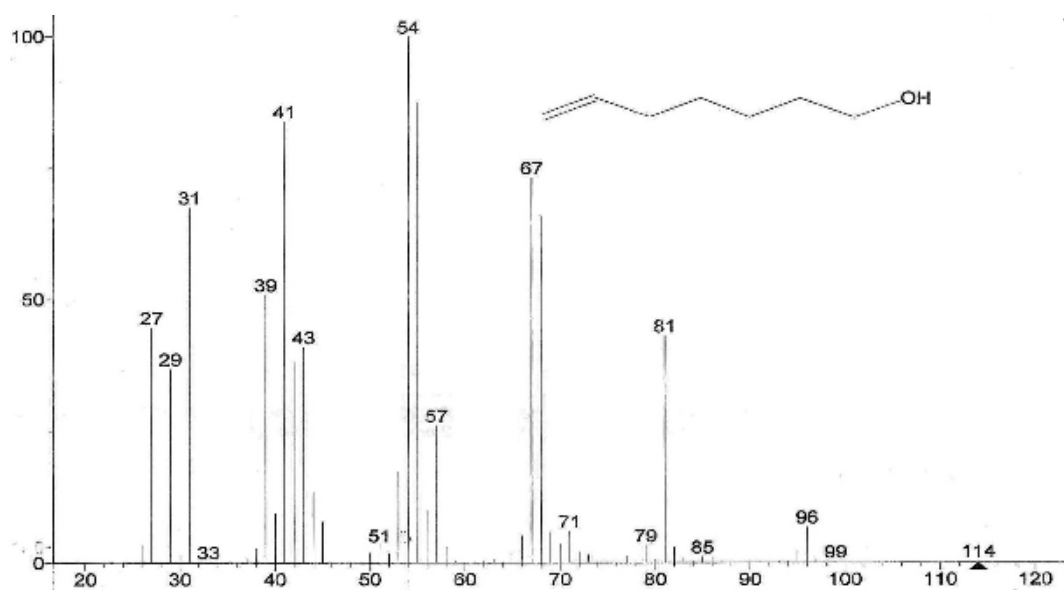


Рис.33. Масс-спектр электронного удара гепт-6-ен-1-ола.

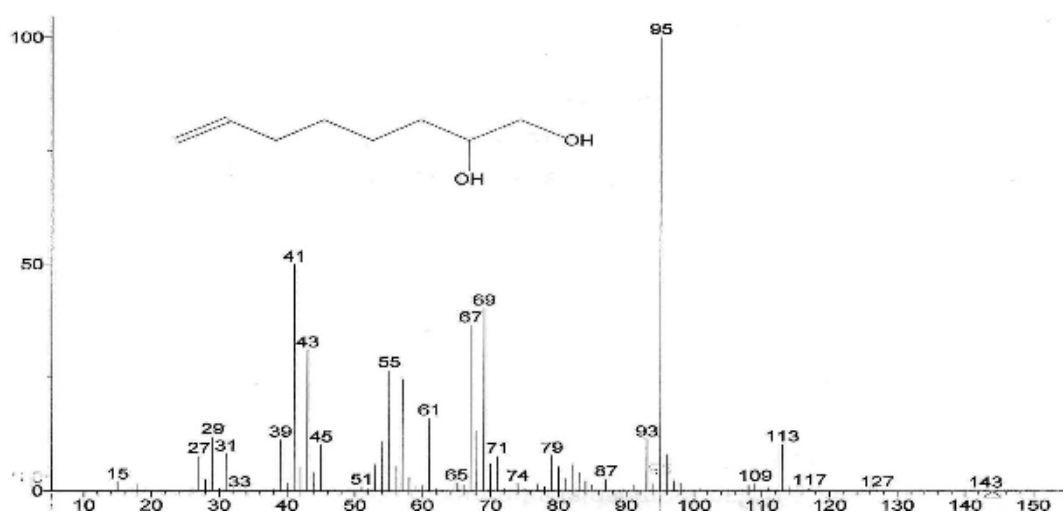


Рис.34. Масс-спектр электронного удара окт-7-ен-1,2-диола.

Простые эфиры

Характерен разрыв α - β связи (рис.35, 36):

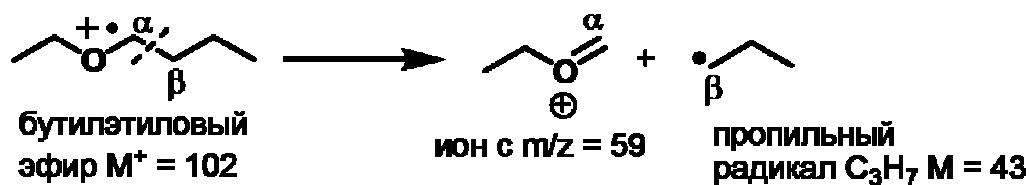


Рис.35. Схема разрыва α - β связи в эфирах.

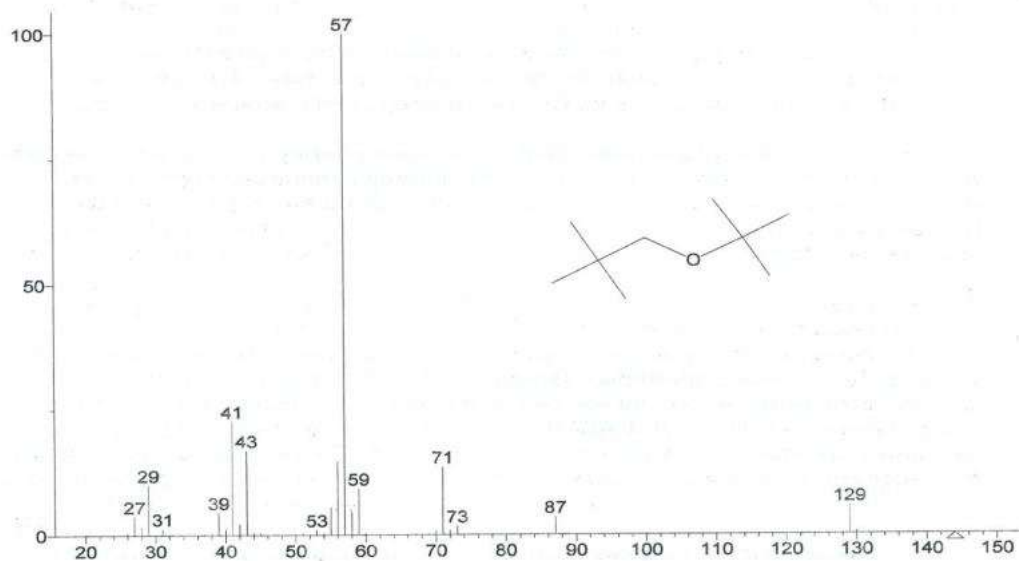


Рис.36. Масс-спектр электронного удара трет-бутилнеопентилового эфира.

Альдегиды и кетоны

Характерен разрыв α - β связи с образованием ацильных катионов (рис.37):

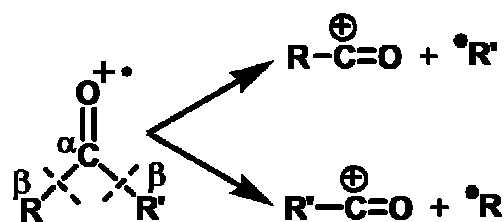


Рис.37. Схема разрыва α - β связи в альдегидах и кетонах.

Для альдегидов и кетонов характерна перегруппировка Мак-Лафферти (рис.38-40):

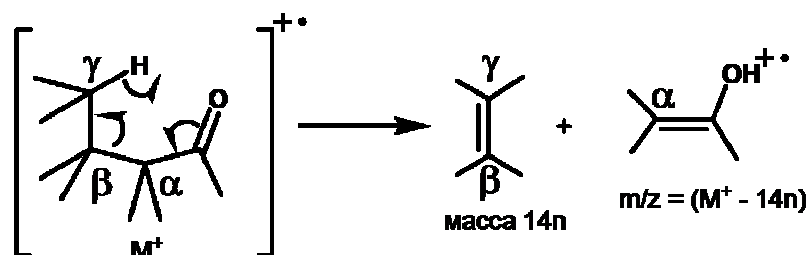


Рис.38. Схема перегруппировки Мак-Лафферти в альдегидах и кетонах.

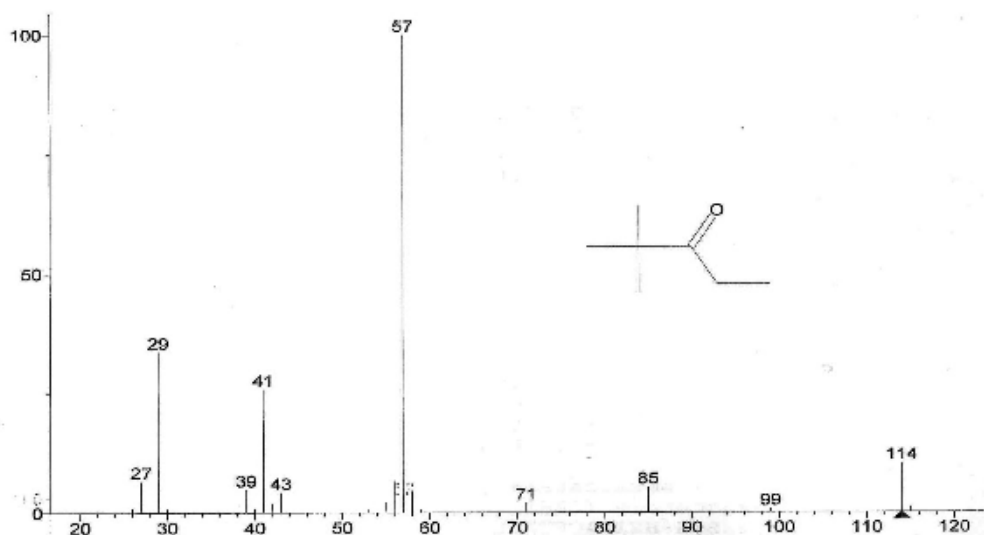


Рис.39. Масс-спектр электронного удара 2,3-диметилпентан-3-она.

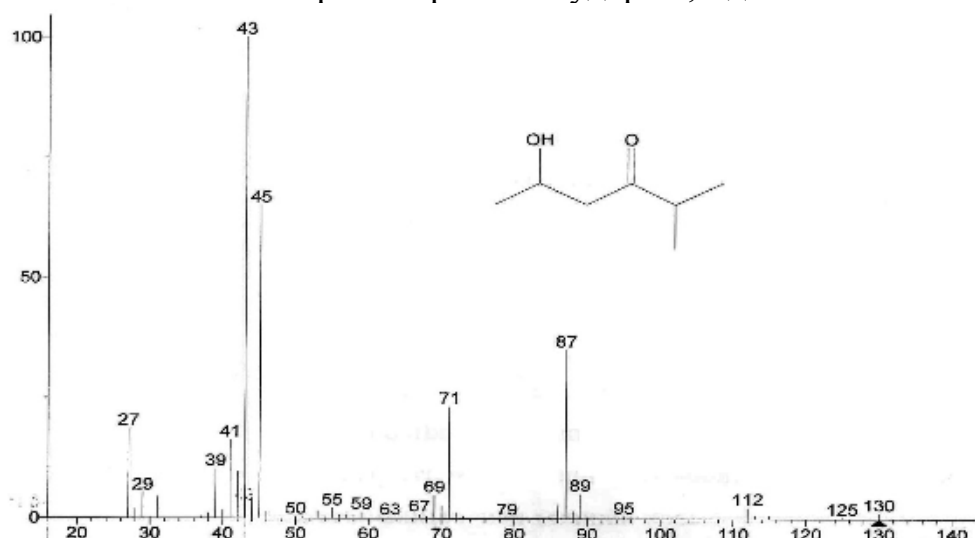


Рис.40. Масс-спектр электронного удара 5-гидрокси-2-метилгексан-3-она

Карбоновые кислоты и их производные

Основные пути распада молекулярных ионов:

путь а: X = OH, NH₂;

путь б: X = OR, NHR, NR₂, Hal (рис. 41-46).

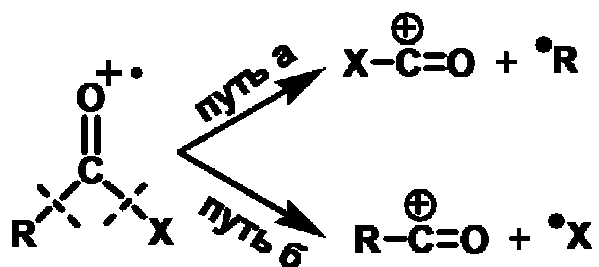


Рис.41. Основные пути распада молекулярных ионов карбоновых кислот.

Для карбоновых кислот и их производных характерна перегруппировка Мак-Лафферти (рис.42):

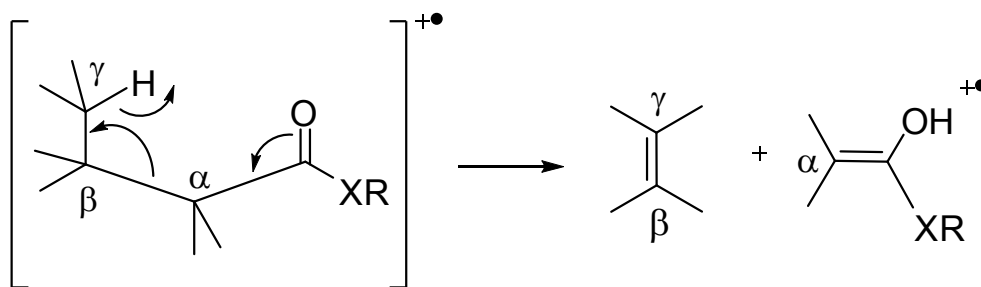


Рис.42. Схема перегруппировки Мак-Лафферти в карбоновых кислотах и их производных.

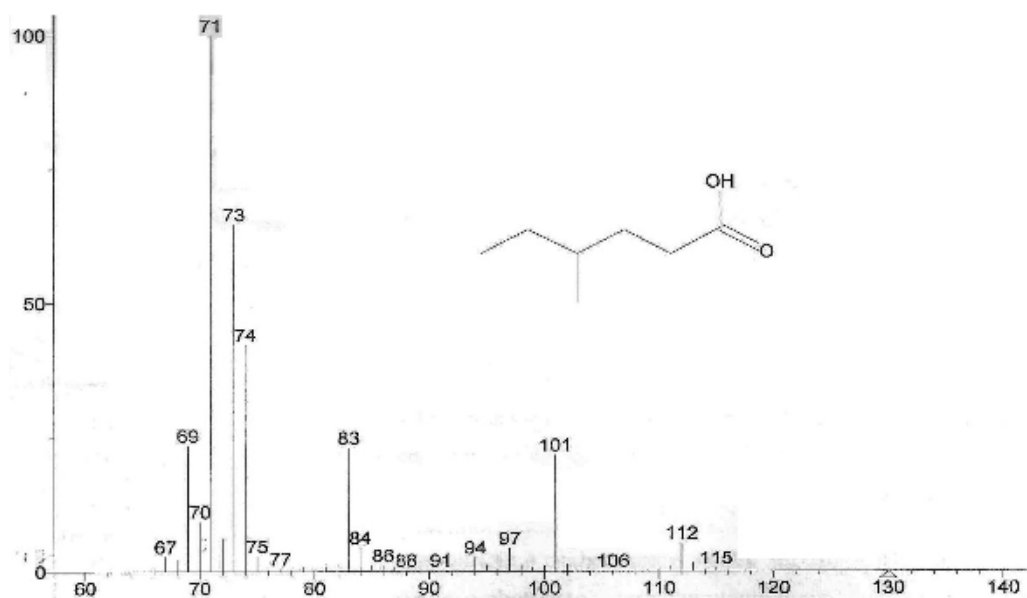


Рис.43. Масс-спектр электронного удара 4-метилгексановой кислоты: $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ с m/z 112, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ с m/z 101, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ с m/z 83 и др.

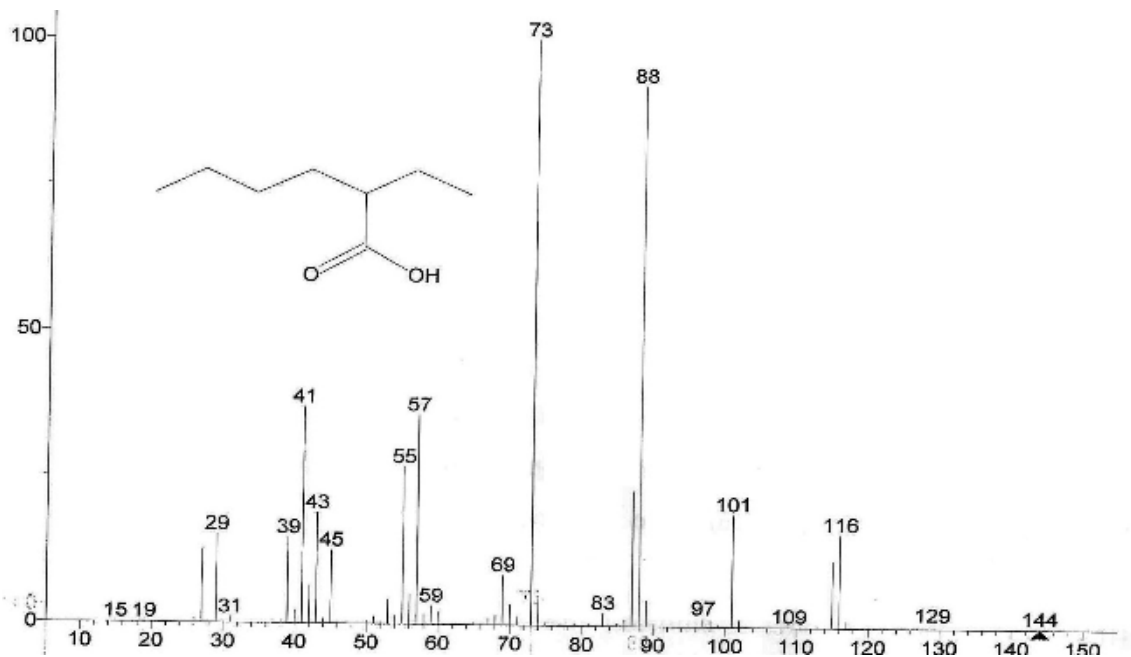


Рис.44. Масс-спектр электронного удара 2-этилгексановой кислоты:
 $[M-CH_3]^+$ с m/z 129, $[M-C_2H_4]^+$ с m/z 116, $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 115,
 $[M-C_3H_7]^+$ с m/z 101, $[M-C_4H_8]^+$ с m/z 88, $[C_2H_4COOH]^+$ с m/z 73.

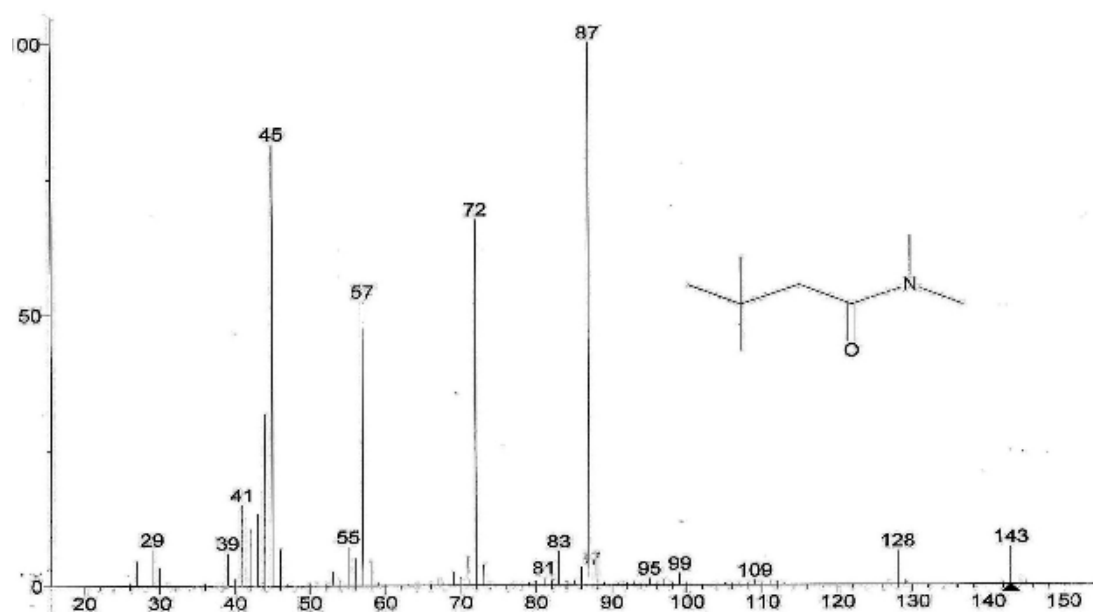


Рис.45. Масс-спектр электронного удара N,N-диметиламида-3,3-диметилбутановой кислоты:
 $[C_3H_9NCO]^+$ с m/z 87, $[C_3H_9NCO-CH_3]^+$ с m/z 72.

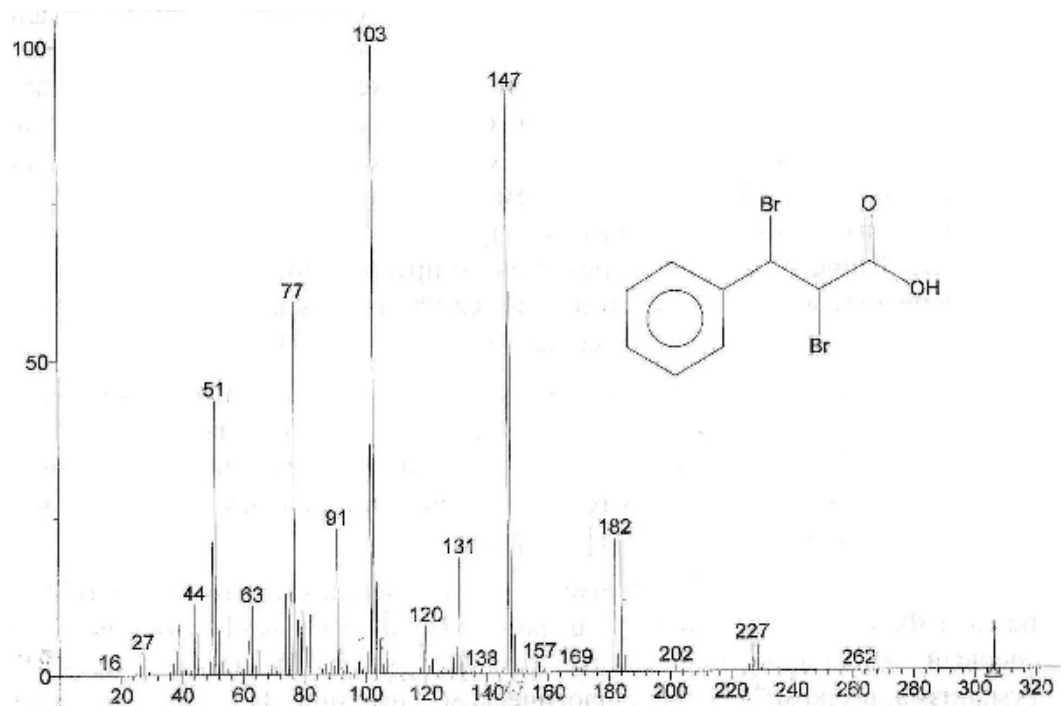


Рис.46. Масс-спектр электронного удара 2,3-дибром-3-фенилпропановой кислоты: $[M-Br]^+$ с m/z 227, $[M-Br-Br]^+$ с m/z 147.

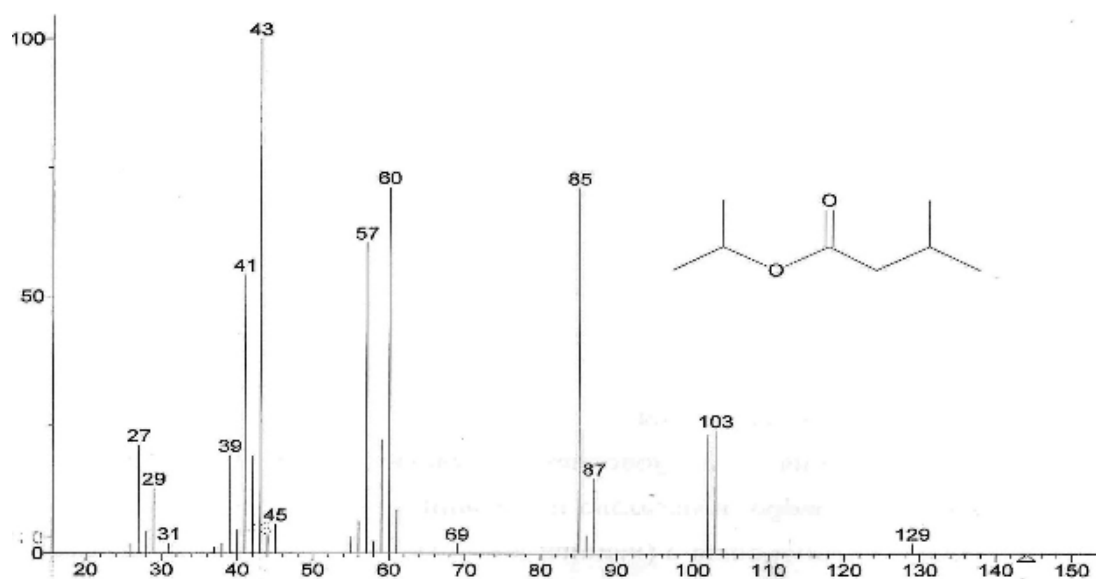


Рис.47. Масс-спектр электронного удара 1-метилэтилового эфира 3-метилбутановой кислоты: $[M-CH_3]^+$ с m/z 129, $[(OH)_2-C=CH-C_3H_7]^+$ с m/z 102, $[C_4H_9CO]^+$ с m/z 85, $[C_3H_7CO_2]^+$ с m/z 87, $[CH_2=C(OH)_2]^+$ с m/z 60.

Ароматические соединения

Характерно образование стабильных высокоинтенсивных молекулярных ионов M^+ .

В масс-спектрах производных бензола содержатся характеристичные пики с m/z 78-76, 65-63, 52-50, 39-37.

Характер масс-спектрометрического распада аренов определяется заместителями в ароматическом кольце (рис.48-49).

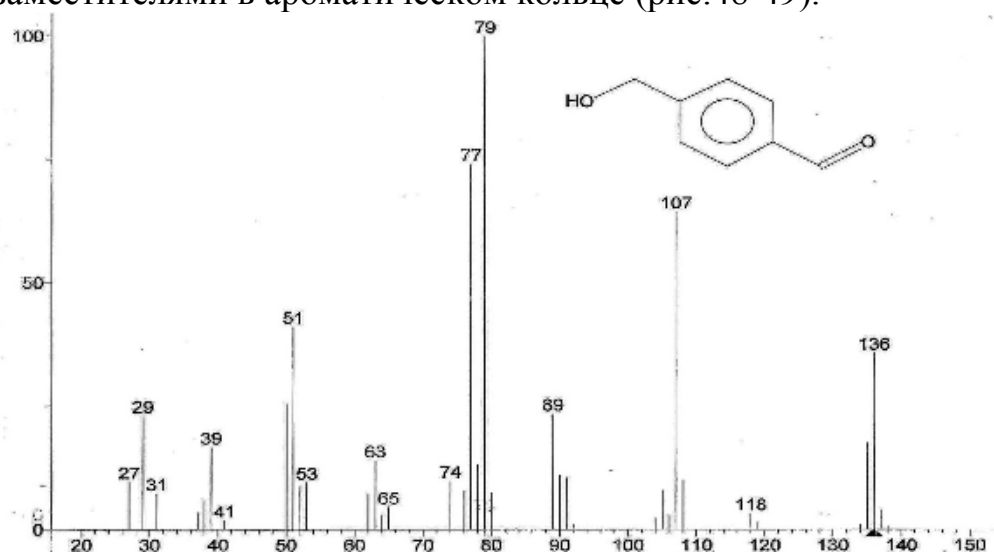


Рис.48. Масс-спектр электронного удара 4-гидроксиметилбензальдегида: $[M-H_2O]^+$ с m/z 118, $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 107.

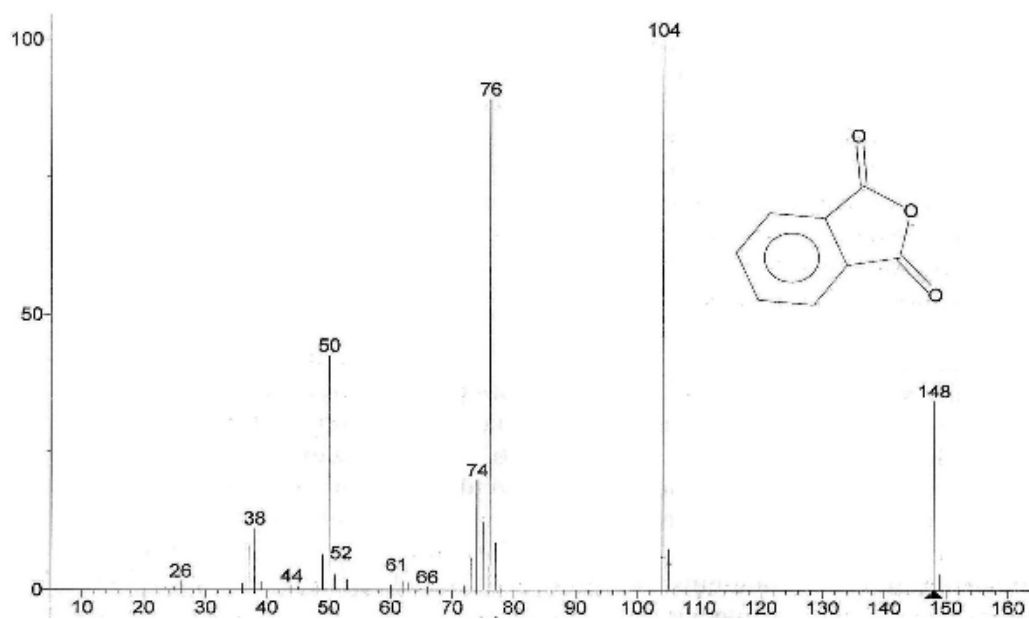


Рис.49. Масс-спектр электронного удара фталевого ангидрида: $[M-CO_2]^+$ с m/z 104.

3.1. Контрольные вопросы по теме «Масс-спектрометрия органических соединений»

1. На чем основан метод масс-спектрометрии органических соединений?
 2. Какие преимущества имеет метод масс-спектрометрии органических соединений?
 3. Приведите уравнение, описывающее движение заряженной частицы в постоянном магнитном поле.
 4. Типы ионов, возникающие при ионизации молекулы органического соединения методом электронного удара.
 5. Как зависит интенсивность молекулярного иона от энергии ионизирующих электронов?
 6. Какие методы ионизации вы знаете?
 7. Какие методы разделения ионов вы знаете?
 8. Какие методы детектирования ионов вы знаете?
 9. Представьте устройство и принцип работы масс-спектрометра.
 10. Азотное правило. Правило «формальной неопределенности».
 11. Какую информацию можно получить в результате анализа области пика молекулярного иона? Анализ области молекулярного иона для соединений, содержащих атомы углерода, серы, кислорода.
 12. Масс-спектрометрия моногалогенсодержащих соединений. Как выглядит область пика молекулярного иона в масс-спектре хлорметана?
 13. Масс-спектрометрия дигалогенсодержащих соединений. Как выглядит область пика молекулярного иона в масс-спектре дибромметана?
 14. Как выглядит область пика молекулярного иона в масс-спектре галогенопроизводных, содержащих одновременно два и более различных галогенов?
 15. Назовите общие правила фрагментации для различных классов соединений с использованием ионизации электронным ударом:
 - а) алканов;
 - б) галогеналканов.
 16. Назовите общие правила фрагментации для различных классов соединений с использованием ионизации электронным ударом:
 - а) спиртов;
 - в) тиоспиртов.
 17. Назовите общие правила фрагментации для различных классов соединений с использованием ионизации электронным ударом:
 - а) альдегидов;
 - в) кетонов.
- Приведите примеры перегруппировки Мак-Лафферти.
18. Напишите схему перегруппировки Мак-Лафферти в общем виде. Приведите примеры.
 19. Масс-спектрометрия фенолов и их простых эфиров. Какие основные пути фрагментации при ионизации этих соединений электронным ударом?

20. Приведите основные пути масс-спектрометрического распада молекул карбоновых кислот и их производных.

21. Какие структуры может иметь осколочный ион с m/z 43?

22. Напишите схему перегруппировки Мак-Лафферти для пентанона-2.

23. Приведите основные пути масс-спектрометрического распада молекулы бутанола-1.

24. Назовите общие правила направления фрагментации для органических соединений в масс-спектрометрии с электронным ударом:

а) разрыв α - β связи соседней с гетероатомом;

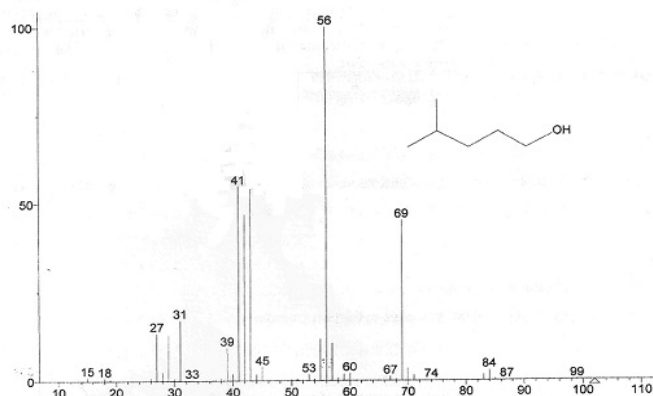
в) разрыв C-C связи в аллильном (бензильном) положении;

г) разрыв α -связи в циклических системах.

3.2. Задачи по теме «Масс-спектрометрия органических соединений»

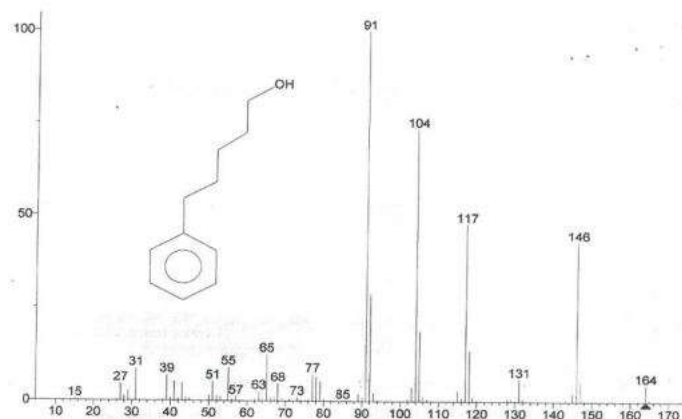
Задача 1

Предложите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре 4-метилпентанола.



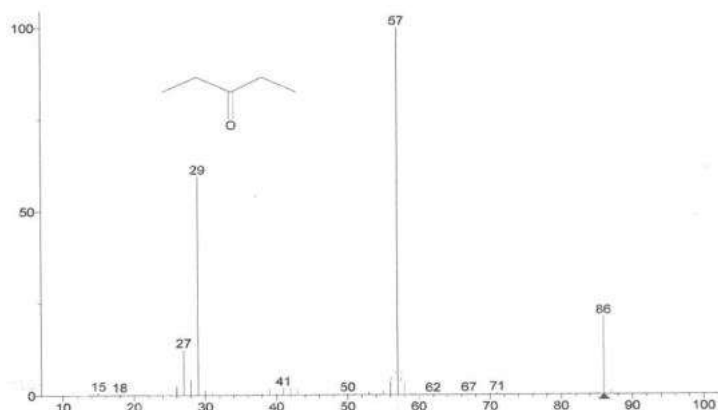
Задача 2

Предложите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре 5-фенилпентан-1-ола.



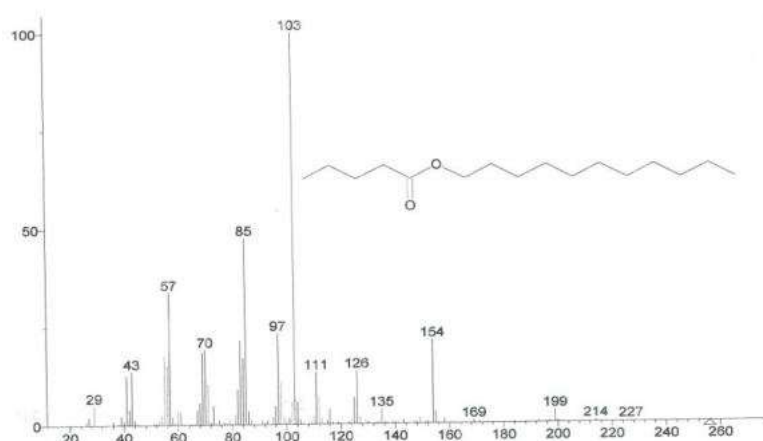
Задача 3

Предложите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре пентан-3-она.



Задача 4

Предложите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре ундецилового эфира пентановой кислоты.



Задача 5

Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона 1-хлор-2-нитробензолат/ m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 157(100), 158(6), 159(24).

Задача 6

Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона метилсалицилат/ m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 152(100), 153(9).

Задача 7

Сравните и объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона:

а) 2-иодбутана m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 184(25), 185(1), 127(24), 57(100), 41(50), 29(61);

б) 1-бромбутанат/ m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 136(20), 137(1), 138(19), 139(1), 57(100), 41(74), 29(52).

Задача 8

Сравните и объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона:

- а) 1-фторбутана m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 76(15), 56(81), 43(100), 41(92), 27(76);
 б) 1-хлорпентанам m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 106(15), 108(5), 91(4), 70(91), 55(100), 42(94), 41(90), 29(62).

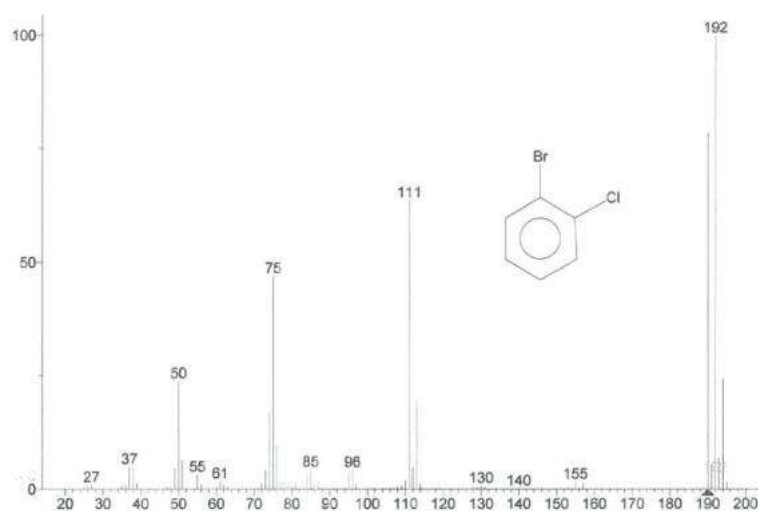
Задача 9

Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона 1,3-дихлорбензола.



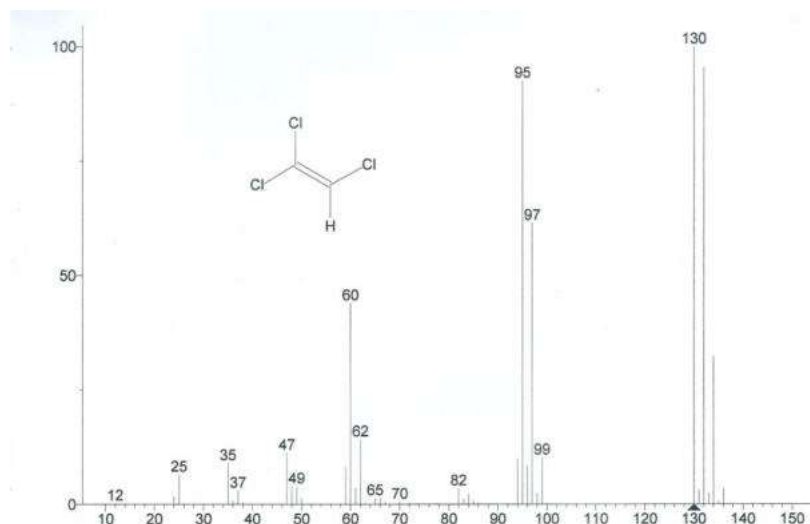
Задача 10

Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона 1-бром-2-хлорбензола.



Задача 11

Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона трихлорэтилена.

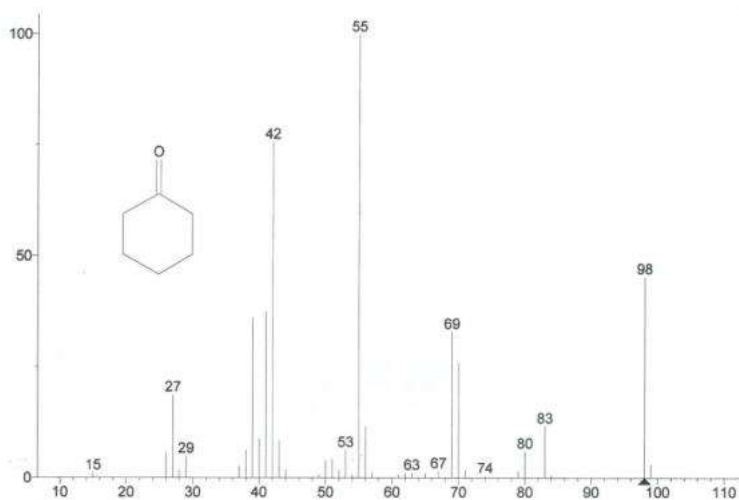


Задача 12

Объясните происхождение пиков в масс-спектре этилового эфира циануксусной кислоты: m/z 113, 86, 68, 45, 40, 29, 27.

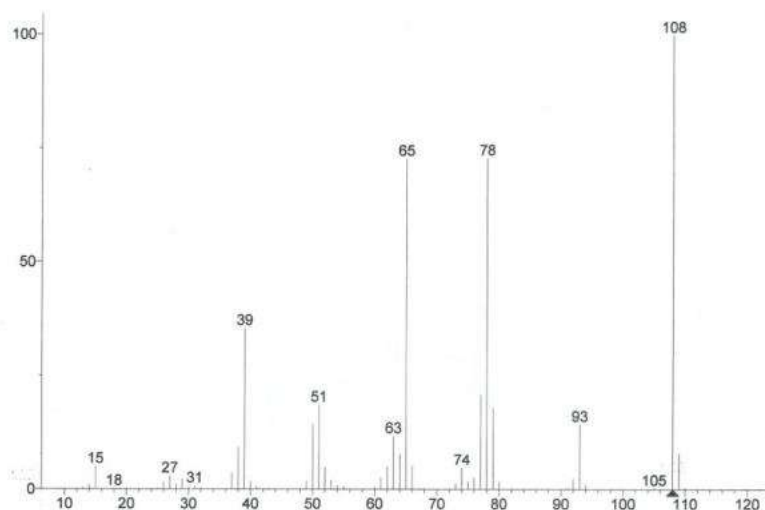
Задача 13

Объясните происхождение пиков в масс-спектре циклогексанона: m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 98(55), 83(11), 70(22), 69(20), 55(100), 42(70), 41(30).



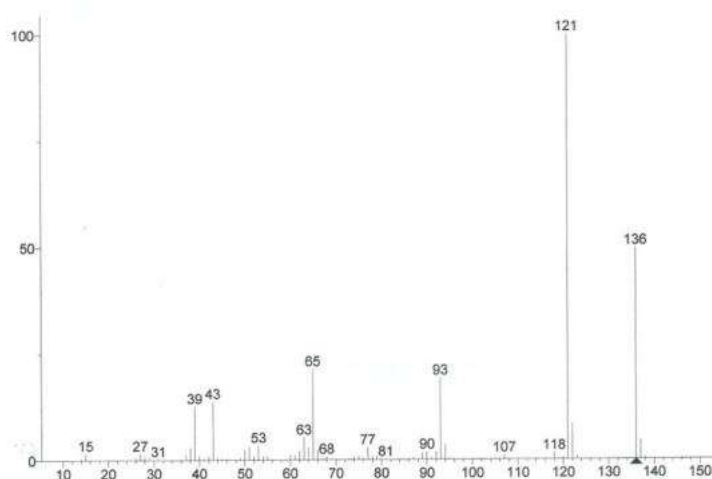
Задача 14

Установите структуру ароматического соединения, используя его масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 109(8), 108(100), 93(8), 78(82), 77(19), 65(81), 51(18).



Задача 15

Установите структуру ароматического соединения, имеющего полосы поглощения в ИК-спектре при 3500 см^{-1} - широкая, 1720 см^{-1} - сильная и масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 137(5), 136(54), 121(100), 93(29), 65(33), 43(24).

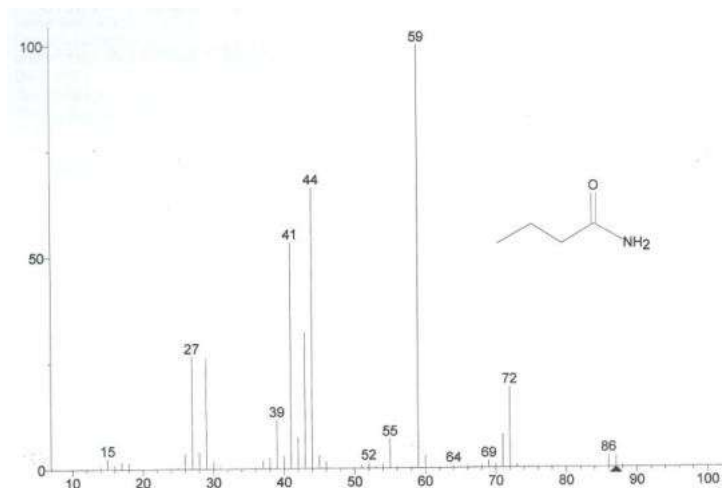


Задача 16

Определите брутто-формулу соединения по следующим данным: 110- (M^+)- 100%; 111- (M^++1)-7,8%; 112- (M^++2)-4,6%.

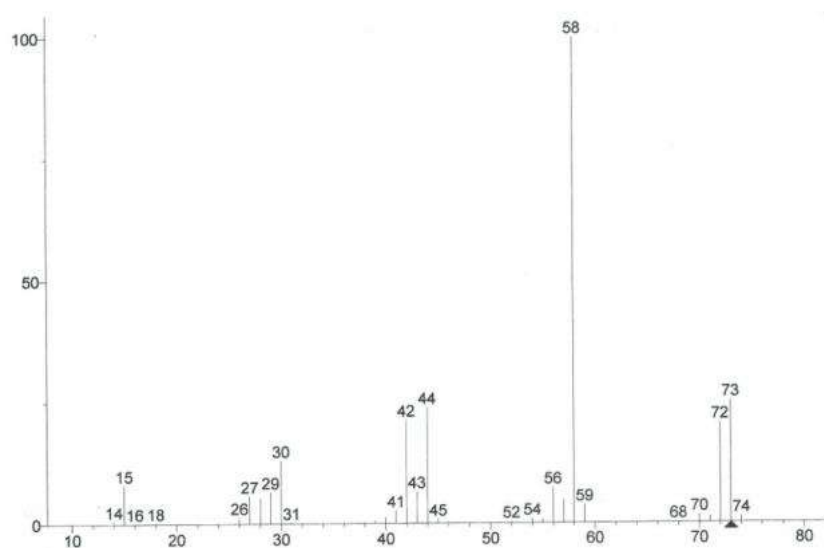
Задача 17

Объясните пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре амида н-бутановой кислоты: m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 87(4), 86(4), 72(20), 59(100), 44(75), 43(39), 41(61).



Задача 18

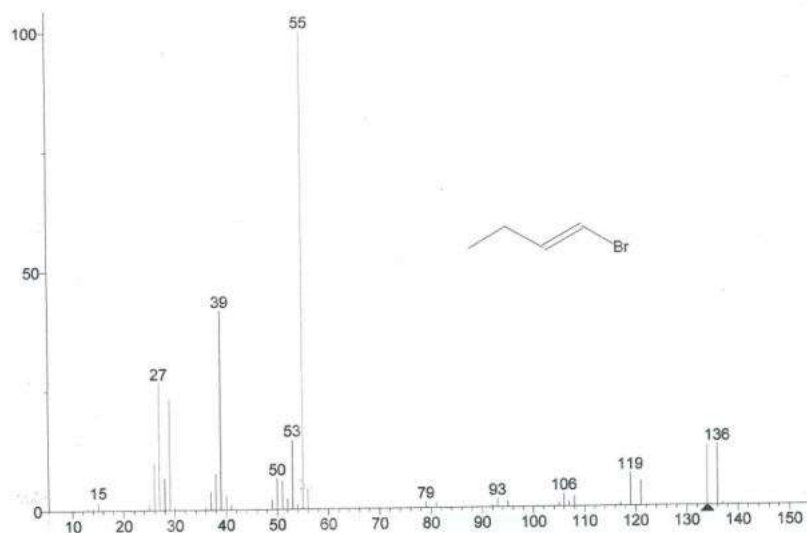
Установите структуру насыщенного соединения по его масс-спектру, если известно, что соединение не содержит активных атомов водорода: m/z ($I_{\text{отн}}, \%$): 73(33), 72(26), 58(100), 44(25), 42(21), 30(13), 29(6).



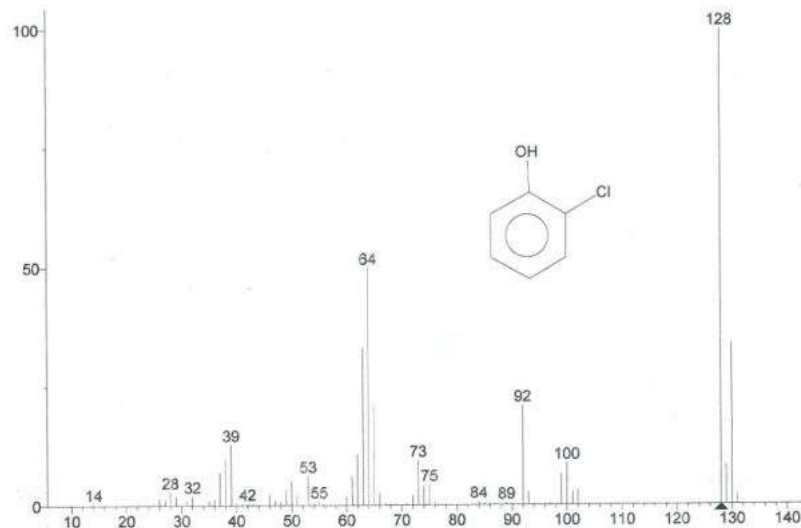
Задача 25

Рассмотрите масс-спектры соединений. Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона. Объясните пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектре следующих веществ.

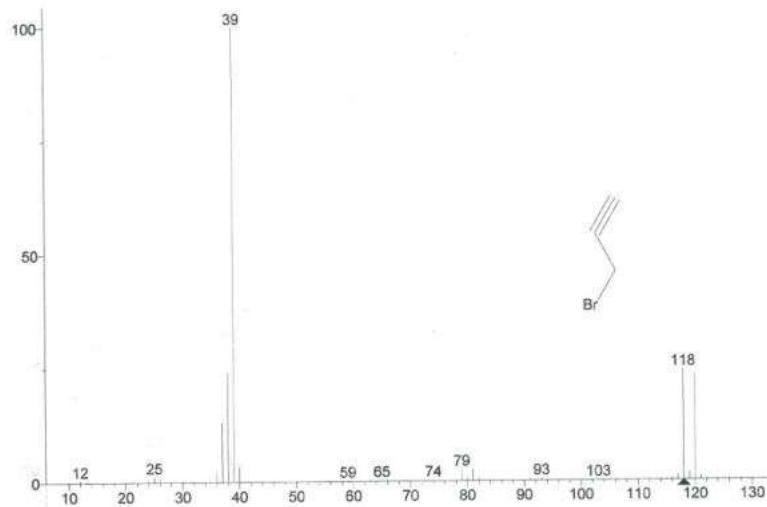
а) 1-бромбут-1-ен:



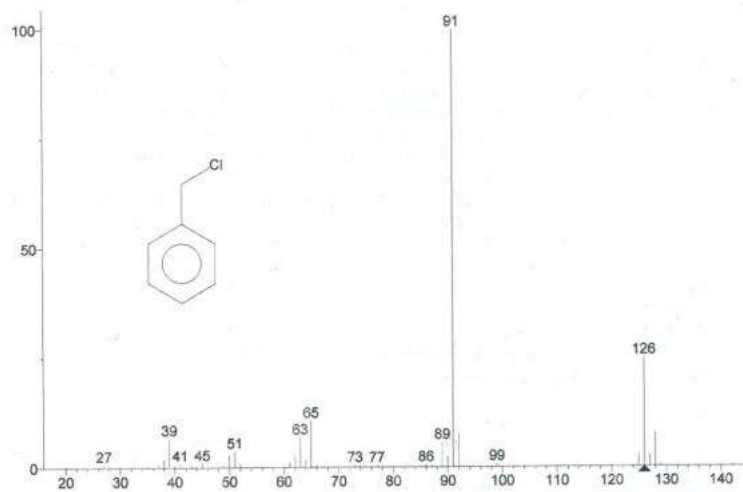
б) 2-хлорфенол:



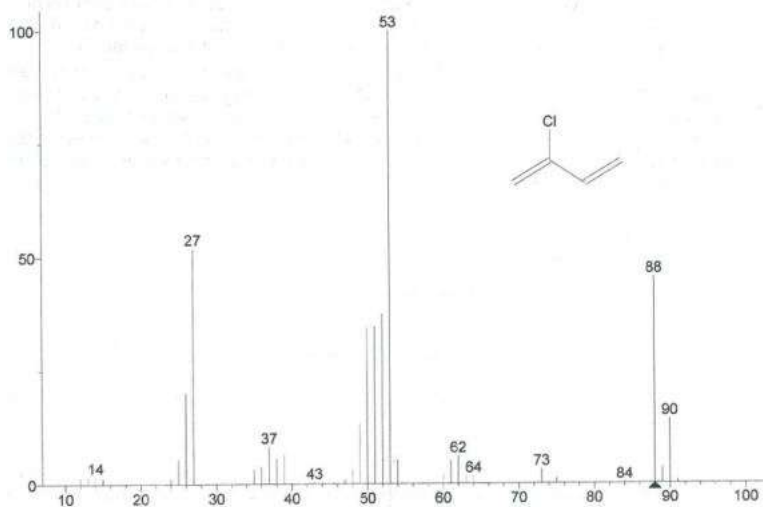
в) 3-бромпропин:



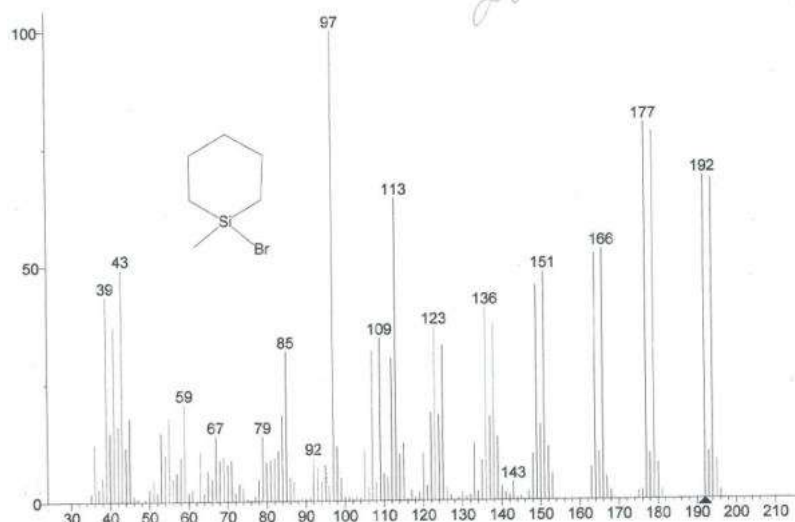
г) бензилхлорид:



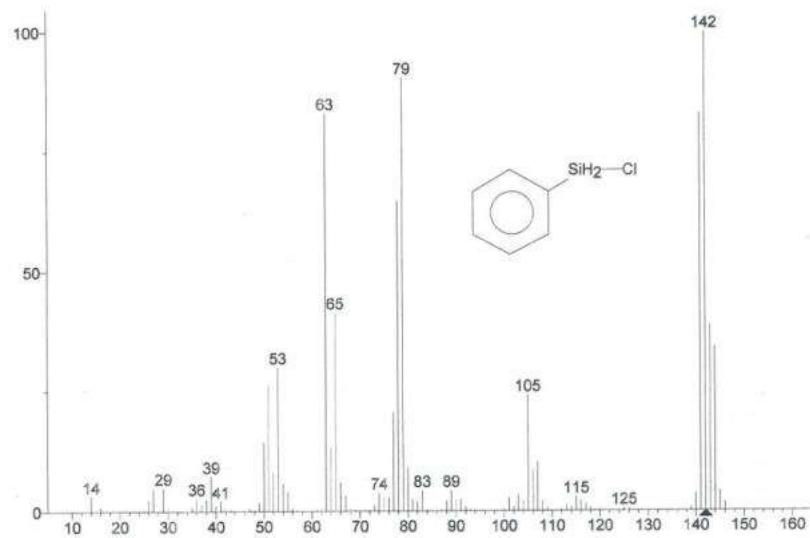
д) 2-хлорбута-1,3-диен:



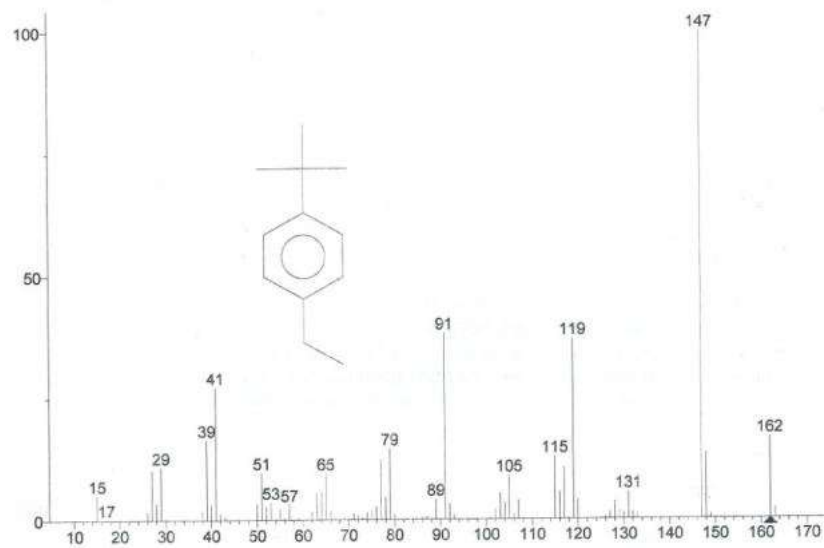
е) 1-бром-1-метил-1-силациклогексан:



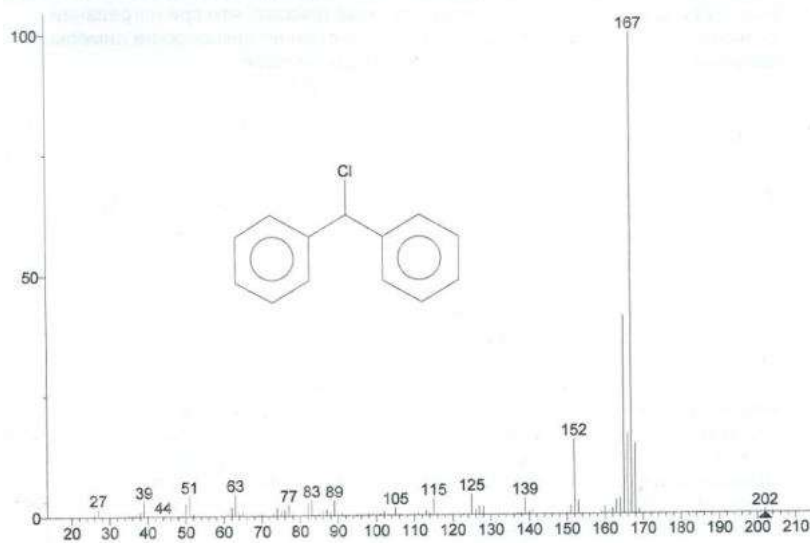
ж) хлорфенилсилан:



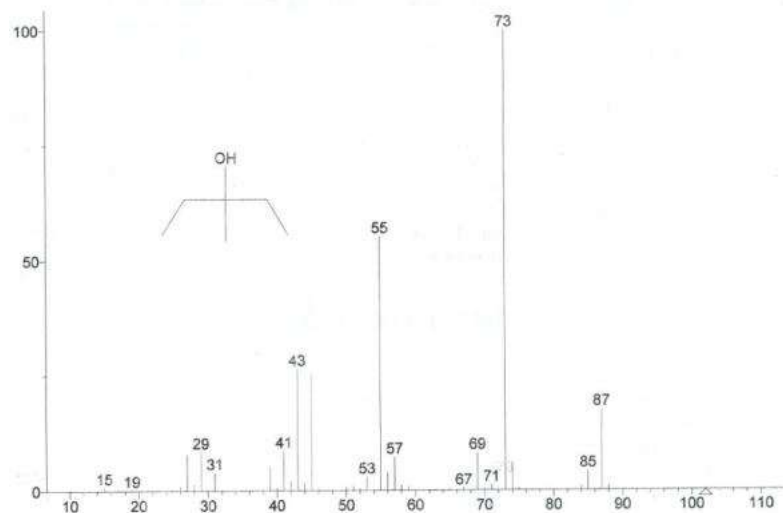
з) 1-трет-бутил-4-этилбензол:



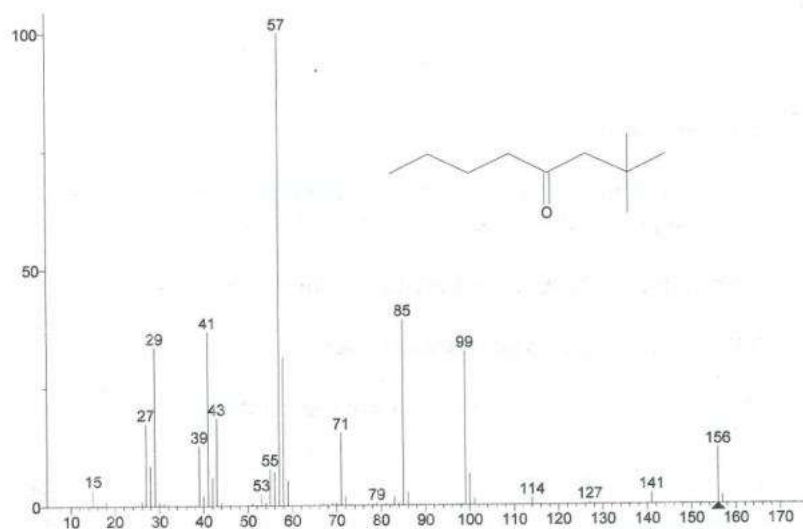
и) дифенилхлорметил:



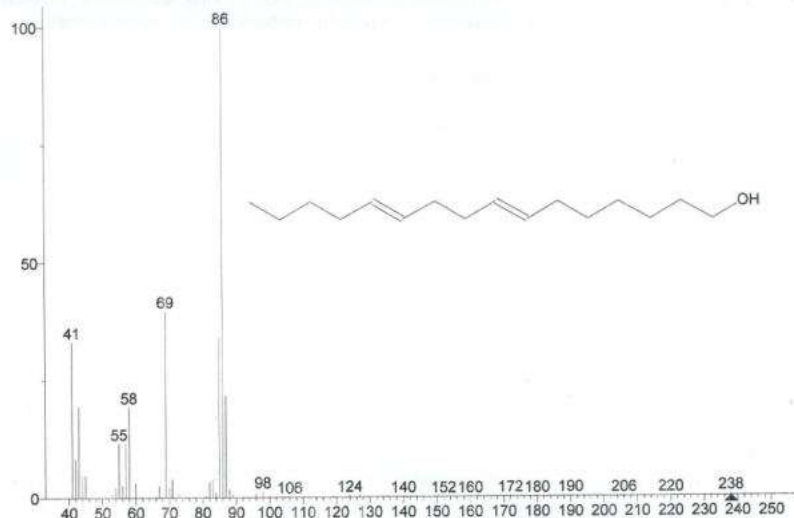
к) 3-метилпентан-3-ол:



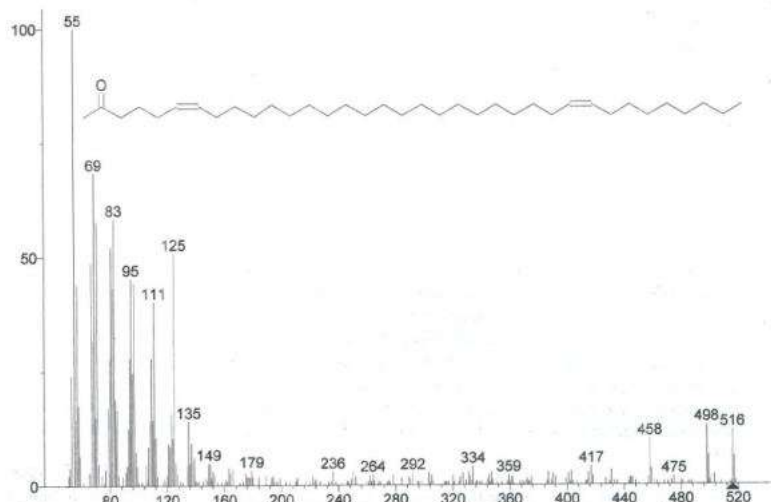
л) 2,2-диметилгексан-4-он:



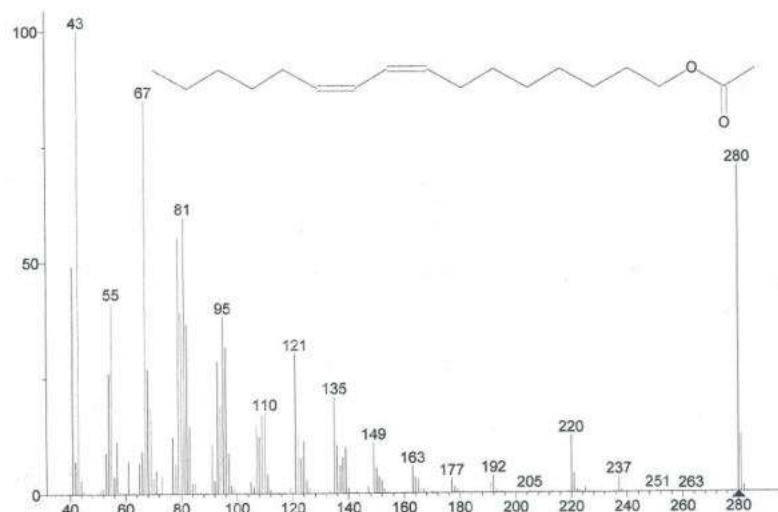
м) Z,Z-гексадека-7,11-диен-1-ол:



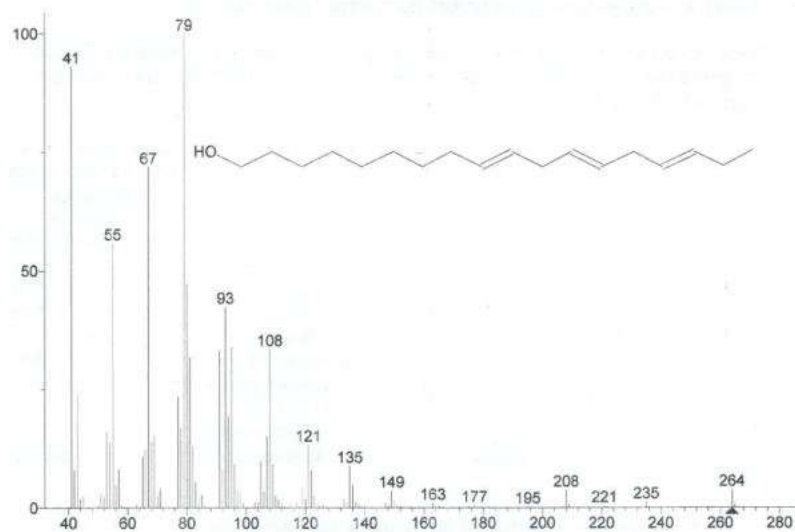
н) Z,Z-гексатриактонта-6,27-диен-2-он:



н) ацетат Z,Z-гексадека-8,10-диен-1-ола:



о) (Z,Z,Z)-октадека-9,12,15-триен-1-ол:



4. Основы спектроскопии Ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Метод спектроскопии ЯМР основан на магнитных свойствах атомных ядер.

Если представить себе ядро атома в виде вращающегося положительно заряженного шарика, то видно, что заряд вращается по кольцевой орбите, порождая микроскопический кольцевой ток, который индуцирует магнитное поле. Такое ядро представляет собой не что иное, как микроскопический магнит. Магнитный момент ядра направлен вдоль оси вращения (т.е. прецессирует относительно этой оси) и его можно уподобить крошечному стержневому магниту с характерными **спиновыми** (вращательными) и **магнитными** моментами.

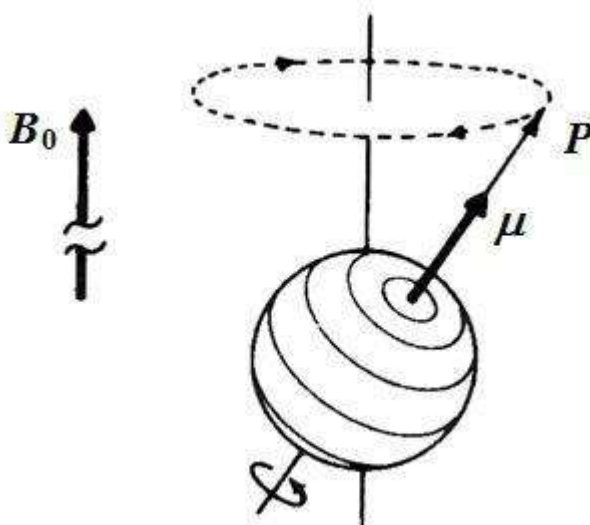


Рис. 50. Вращающийся заряд (протон) с угловым моментом P создает магнитный момент μ . В магнитном поле B_0 ось вращения заряда будет прецессировать вокруг направления поля.

Вращающееся вокруг своей оси ядро имеет собственный момент количества движения (угловой момент, или спин) P . Магнитный момент ядра μ прямо пропорционален спину: $\mu = \gamma P$, где γ - коэффициент пропорциональности, называемый **гиромагнитным отношением**. Эта величина является характерной для каждого типа ядер и составляет для ядер ^1H - $2.675 \cdot 10^{-8}$ рад/(Тл · с), для ядер ^{13}C - $0.673 \cdot 10^{-8}$ рад/(Тл · с).

Угловой и магнитный моменты являются **квантованными величинами**. Разрешенные значения проекции углового момента P_z на ось вращения определяются следующим соотношением:

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_l$$

где m_l - магнитное квантовое число; h - постоянная Планка.

Магнитное квантовое число может принимать значения, равные $I, I-1; \dots -I$, т.е. может находиться в одном из $(2I+1)$ спиновых состояний, где I - **спиновое квантовое число**. Спиновое квантовое число для различных

ядер, в зависимости от их порядкового номера (числа протонов) и массового числа (числа протонов и нейтронов) может принимать значения $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 7$.

При $I = 1/2$ возможны 2 спиновых состояния ($+1/2$ и $-1/2$), при $I = 1$ – возможны 3 спиновых состояния ($-1, 0, +1$).

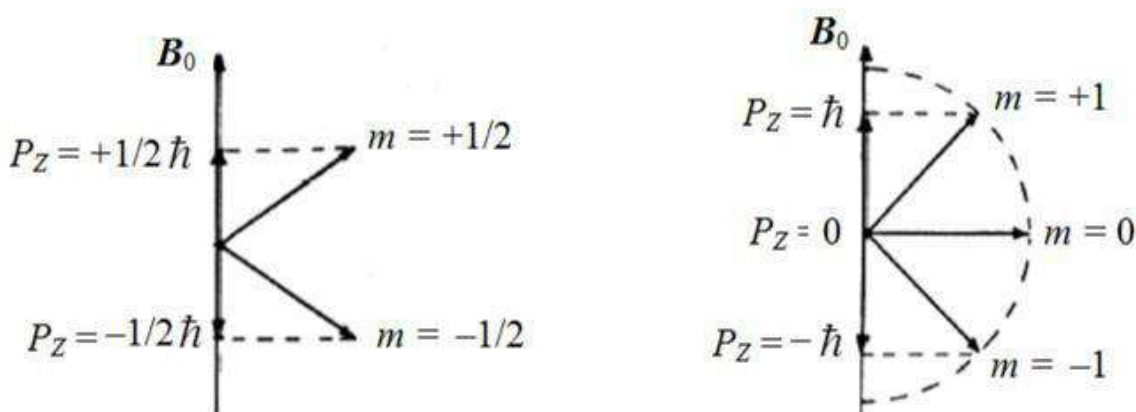


Рис. 51. Возможные ориентации углового момента количества движения \mathbf{P} в магнитном поле для ядер со спинами I , равными $1/2$ и 1 .

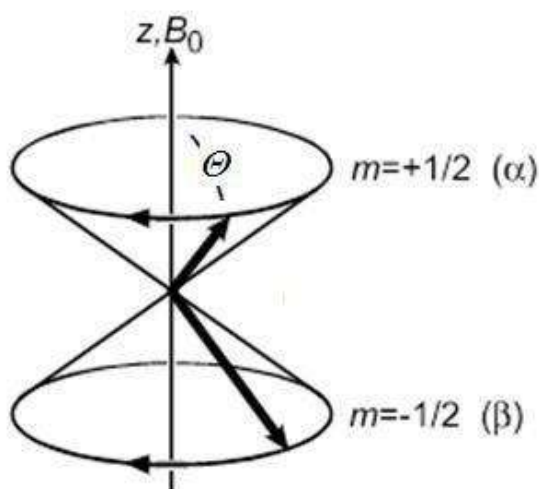


Рис. 52. Прецессия ядерных диполей с $I = 1/2$; $m = +1/2$ (α -состояние) и $m = -1/2$ (β -состояние).

Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ($\mathbf{I} \neq 0$). В первом случае I принимает полуцелые значения ($1/2, 3/2, 5/2 \dots$), во втором - целые ($1, 2, 3 \dots$). Для таких ядер, обладающих магнитными свойствами, возможно наблюдать явление ЯМР.

Из практически важных ядер, спиновое число 1/2 имеют следующие ядра: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N . Ядра ^2H и ^{14}N имеют $I = 1$; ядра ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br и ^{81}Br - 3/2. Большинство спектров ЯМР регистрируется на ядрах ^1H и ^{13}C .

Ядра со спином 1/2 во внешнем магнитном поле могут находиться в двух энергетических состояниях, соответствующих ориентации магнитного момента параллельно приложенному магнитному полю B_0 (магнитное квантовое число $m=+1/2$) и антипараллельно (магнитное квантовое число $m=-1/2$). В отсутствие внешнего магнитного поля спиновые состояния вырождены по энергии (имеют одинаковую энергию). При помещении ядра во внешнее магнитное поле B_0 энергетическое вырождение ядер снимается (ядра с направленными "по полю" и "против поля" магнитными моментами имеют различную энергию) и возникает возможность энергетического перехода с одного уровня на другой.

Этот переход и является физической основой спектроскопии ядерного магнитного резонанса, основанной на поглощении электромагнитного излучения ядрами образца, помещенного во внешнее магнитное поле.

В отличие от электронных и колебательных энергетических уровней молекулы, магнитные энергетические уровни ядра возникают только во внешнем постоянном магнитном поле и разность энергий между этими уровнями (ΔE) пропорциональна напряженности этого поля B_0 .

В общем случае, расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название *эффекта Зеемана*.

Для записи спектра ЯМР ампула с образцом исследуемого соединения помещается в магнитное поле и облучается электромагнитным излучением с частотой ν . При некоторой частоте ν_0 , соответствующей энергии $\Delta E = h\nu_0$, наблюдается поглощение энергии. Графически его представляют в виде спектра - зависимости поглощения излучения от частоты. Энергия магнитного диполя равна $\mu_Z B_0$, при $I = 1/2$ разность энергий между двумя спиновыми состояниями ядра описывается уравнением:

$$\Delta E = 2 \mu_Z B_0 = \gamma B_0 h / 2\pi = h\nu_0$$

где B_0 - магнитная индукция внешнего магнитного поля (плотность магнитного потока), выражаемая в единицах СИ для индукции - Тесла (Тл), $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ - **резонансная частота поглощения**. Это основное уравнение ЯМР.

Можно оценить величину ν_0 - для протона, находящегося в магнитном поле с индукцией 1.41 Тл, она составляет ~60 МГц (радиочастотный диапазон).

Заселенность энергетических уровней, соответствующих величинам $m_l = +1/2$ и $-1/2$, определяется распределением Больцмана:

$$N\alpha/N\beta = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\gamma h B_0 / 2\pi kT), \text{ или } \approx 1 - (\gamma h B_0 / 2\pi kT)$$

Из этого уравнения очевидно, что разница в заселенности энергетических уровней $N\alpha$ и $N\beta$, определяющая вероятность перехода и, следовательно, интенсивность сигнала в спектре, непосредственно связана с температурой - при понижении температуры чувствительность спектроскопии ЯМР растет.

При поглощении ядром кванта электромагнитного излучения оно переходит на более высокий энергетический уровень - т.е. имеет место поглощение излучения, которое регистрируется ЯМР-спектрометром. Поглощение электромагнитного излучения происходит не точно при определенной частоте, а в пределах некоторого интервала частот - т.е. реальные линии поглощения в спектрах ЯМР являются уширенными. Уширение линий связано с множеством факторов, основными из которых являются:

- однородность магнитного и радиочастотного полей (эта задача в современных спектрометрах ЯМР в основном решена). Помимо всего прочего, одним из путей ее достижения является быстрое вращение исследуемого образца;
- спонтанное излучение энергии ядром, обуславливающее т.н. естественную ширину линий (вносит пренебрежимо малый вклад);
- ширина, обусловленная *релаксацией*.

Релаксация - это переход между энергетическими состояниями, восстанавливающий обычное бoльцмановское распределение. Такой переход, как правило, не сопровождается радиочастотным излучением. Существуют различные типы и механизмы релаксации.

4.1. Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) или ^1H ЯМР

Химический сдвиг

Гиромангнитное отношение ядра - величина постоянная, и в идеальном случае при регистрации протонного спектра ЯМР мы бы наблюдали единственный сигнал. Однако в реальных молекулах помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы - проявляется **диамагнитное экранирование**. Напряженность результирующего поля $B_{\text{лок}}$:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1 - \sigma)$$

где σ - **константа экранирования**

В результате экранирования резонансный сигнал протона наблюдается в *более сильном поле (при меньшей частоте)*, по сравнению с сигналом изолированного ядра.

В зависимости от степени экранирования, каждый протон исследуемой молекулы будет поглощать электромагнитное излучение *при*

определенной частоте, которая зависит от его химического окружения (условия резонанса для протонов, находящихся в различном химическом окружении, будут отличаться). Такое изменение резонансной частоты называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто химическим сдвигом (δ). В спектре ПМР число сигналов будет определяться количеством различно экранированных протонов. Сигналы одинаково экранированных ядер совпадают. Площадь каждого сигнала пропорциональна количеству протонов, дающих данный сигнал. Интенсивность сигнала (площадь под кривой) измеряется интегратором и изображается на спектре в виде ступенек, высота которых пропорциональна площади сигнала.

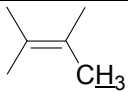
Величина экранирования σ пропорциональна внешнему полю, следовательно, ему пропорциональна и локальная напряженность поля $B_{\text{лок}}$, и резонансная частота поглощения ν_0 . Используемые в различных приборах напряженности полей (и, соответственно, рабочие частоты) различны. Поэтому вводится единая относительная шкала (δ -шкала), выражаемая в безразмерных единицах - миллионных долях - м.д., ppm, при этом значения хим. сдвига не зависят от рабочей частоты прибора. За 0 принимают сигнал протонов стандарта - тетраметилсилана (ТМС) - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты, и величина **относительного химического сдвига** определяется следующим выражением:

$$\delta = (\nu_{\text{образца}} - \nu_{\text{ТМС}}) / \nu_{\text{прибора}}$$

Химический сдвиг протонов молекулы зависит от их химического окружения, на его величину влияют следующие факторы:

1. Локальный вклад электронного облака вокруг протона $\sigma_{\text{лок}}$
2. Эффекты соседних атомов и групп. Эти группы могут изменять электронную плотность у протона ($\sigma_{\text{лок}}$) (проявление индуктивного и мезомерного эффектов заместителей).

Таблица 10. Таблица химических сдвигов протонов в ^1H ЯМР спектрах

Группа протонов	Хим. Сдвиг δ , м.д.
Насыщенные группы	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{R}'' \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (\text{алканы})$	0,8-1,6
	1,6-1,9
$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2,2-2,5

$\text{R(Ar)-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	2-2,5
N-CH_3	2,2-2,6
R(Ar)-O-CH_3	3,2-4,0
$\text{R-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}$	3,6-4,1
Ненасыщенные группы	
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2,5-3,0
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4,5-7,0
$\text{Ar}-\text{H}$	6,0-8,5
$\text{Het}-\text{H} \left(\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \text{X} \text{---} \text{H} \left. \right) \text{ X=S,O,NH}$	7,5-9,0
Функциональные группы	
$\text{R-OH} \text{ (спирты)}$	3-6
$\text{Ar-OH} \text{ (фенолы)}$	6-8
$\text{R-NH}_2 \text{ (амины)}$	2-4
$\text{R-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \text{ (амиды)}$	7-8
$\text{R-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \text{ (альдегиды)}$	9-11
$\text{R-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \text{ (карб. кислоты)}$	10-13

Эффект кольцевого тока. В ароматических соединениях существуют дополнительные межатомные (кольцевые) токи, которые текут в замкнутых сопряженных системах. Рассмотрим влияние этого эффекта на постоянную экранирования ближайших к сопряженной системе протонов. Простейшей системой такого рода является молекула бензола, в которой имеется шесть подвижных протонов. Эти электроны ведут себя подобно заряженным частицам, способным свободно перемещаться вдоль замкнутого витка. Если внешнее магнитное поле B_0 направлено перпендикулярно плоскости витка, то круговые токи генерируют дополнительное магнитное поле, направление которого противоположно внешнему полю B_0 (рис. 54):

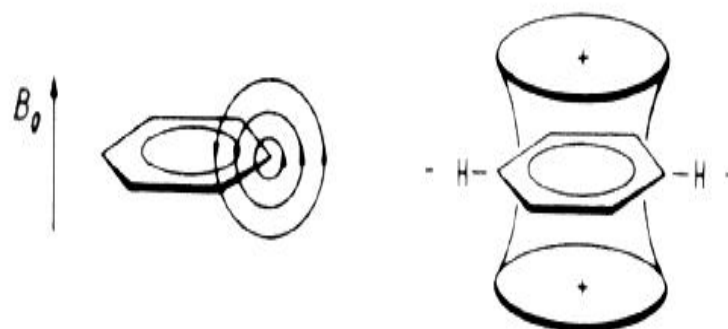


Рис.54. Схематическое представление возникновения кольцевых токов в аренах с зонами увеличения (+) и уменьшения (-) экранирования.

Вторичное магнитное поле вблизи протонов бензольного кольца складывается с внешним полем B_0 , что приводит к отрицательному вкладу в постоянную экранирования. При прочих равных условиях следует ожидать, что резонансные сигналы от протонов, лежащих в плоскости молекулы и вне кольца, будут разэкранированы, т.е. будут расположены в области более слабого поля. Наоборот, экранирование протонов над и под плоскостью кольца сильно возрастает (рис. 54).

Таблица 11. Химические сдвиги (в м.д.) протонов групп OH, SH и NH₂

Группа	Тип соединений	δ (¹ H), м.д.
-OH	Спирты	1 - 5
-OH	Фенолы	4 - 10
-OH	Енолы	10 - 17
-NH ₂	Амины	1 - 5
-NH ₂	Амиды	5 - 6.5
-NH	Полипептиды	7 - 10

-SH	Алифатические тиолы	1 – 2.5
-SH	Ароматические тиолы	3 - 4

Положение сигналов протонов групп OH, NH₂, SH может изменяться в широких пределах, что связано с их способностью к образованию водородных связей, приводящей к изменению экранирования протона.

В качестве растворителей при записи спектров ПМР в растворах применяют соединения, не имеющие протонов (CCl₄, CDCl₃, D₂O, CD₃OD, (CD₃)₂CO и др.) - дейтерированные растворители.

Спин-спиновое взаимодействие.

Сигналы протонов могут быть расщеплены на несколько линий, т.е. сигналы могут быть не синглетными, а мультиплетными (дублеты, триплеты, квартеты и т.д.). Это вызвано непрямым взаимодействием спинов неэквивалентных протонов: спиновые состояния одних ядер передаются через систему валентных электронов химической связи, соединяющей эти ядра, другим. ***Такое взаимодействие называется спин-спиновое взаимодействие (ССВ).***

Взаимодействующие между собой протоны образуют ***спиновую систему***. Принципы классификации спиновых систем достаточно просты: группы эквивалентных ядер обозначаются буквами латинского алфавита в порядке перехода из области слабых в область сильных полей (в порядке уменьшения экранирования). Для состоящей из двух неэквивалентных ядер системы обозначение AX используется, если разница в химических сдвигах между этими ядрами значительна (для низкочастотных спектрометров – несколько м.д.). Если разница в хим.сдвигах, наряду с рабочей частотой спектрометра, мала, говорят о спиновой системе АВ. Промежуточный вариант – спиновая система АМ. В случае двух взаимодействующих ядер система относится к AX-типу, если интенсивности пиков каждого из дублетов одинаковы.

Если в молекуле имеется структурный фрагмент, содержащий два протона, имеющие различное химическое окружение (спиновая система типа AX), резонансный сигнал этой спиновой системы представляет собой два дублета. Рассмотрим причины возникновения этого явления.

Рассмотрим протон А. В отсутствие внешнего поля спиновые состояния вырождены по энергии (случай а). Во внешнем магнитном поле ядра принимают одну из двух возможных, различных по энергии ориентаций (случай б). На внешнее магнитное поле вблизи ядра А влияют два различных поля, обусловленных различными спиновыми состояниями (+1/2 и -1/2) соседнего ядра Х (система энергетических уровней еще более усложняется, случай в). Переходы между спиновыми состояниями подчинены определенным правилам отбора: разрешенными являются переходы с $\Delta m_I = \pm 1$ (-1/2, +1/2 \rightarrow +1/2, +1/2 или -1/2, -1/2 \rightarrow +1/2, -1/2). Таких переходов два. Получаем следующую общую картину:

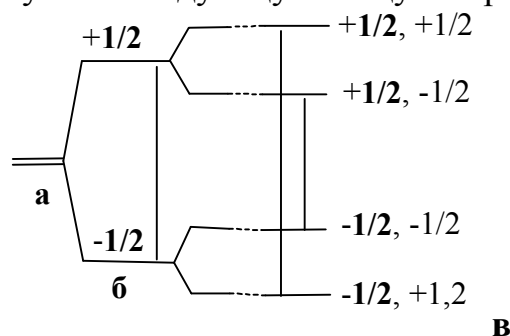


Рис. 56. Схема спин-спинового взаимодействия в системе АХ.

Этими двумя различными по энергии разрешенными переходами и обусловлено появление дублетаспектре протона А. Все сказанное выше справедливо и для протона Х.

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

Расстояние между любыми двумя соседними линиями в мультиплете называется **J- константа спин-спинового взаимодействия** (ССВ) и измеряется в единицах частоты – герцах (Гц).

Для спиновой системы АХв каждом дублете расстояние между соседними линиями одинаковы, т.е. $J_{AX} = J_{XA}$.

Общая формула мультиплетности сигнала:

$$M_A = 2N_X I_X + 1, \text{ где}$$

- M_A – мультиплетность сигнала ядер **данной группы** А,
- N_X – количество ядер Х – **в соседней группе**, связанных спин-спиновым взаимодействием с ядрами А,
- I_X – спин ядер Х

Для протонов $I_x = 1/2$, следовательно $M_A = N_x + 1$

Правило мультиплетности сигналов в ПМР спектре:

При наличии спин-спинового взаимодействия мультиплетность сигналов **данной группы протонов (A)** в спектрах ПМР определяется количеством протонов **в соседней группе (X)** плюс один.

Например, спектр ^1H ЯМР этилового спирта, содержит сигналы групп $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$: слева направо наблюдаются соответственно уширенный синглет ($\delta \sim 5.3$ м.д.), квартет ($\delta \sim 3.7$ м.д.), триплет ($\delta \sim 1.2$ м.д.) с определенным соотношением интенсивностей в каждом из мультиплетов (химические сдвиги приведены относительно ТМС, $\delta = 0$ м.д.) (рис. 57):

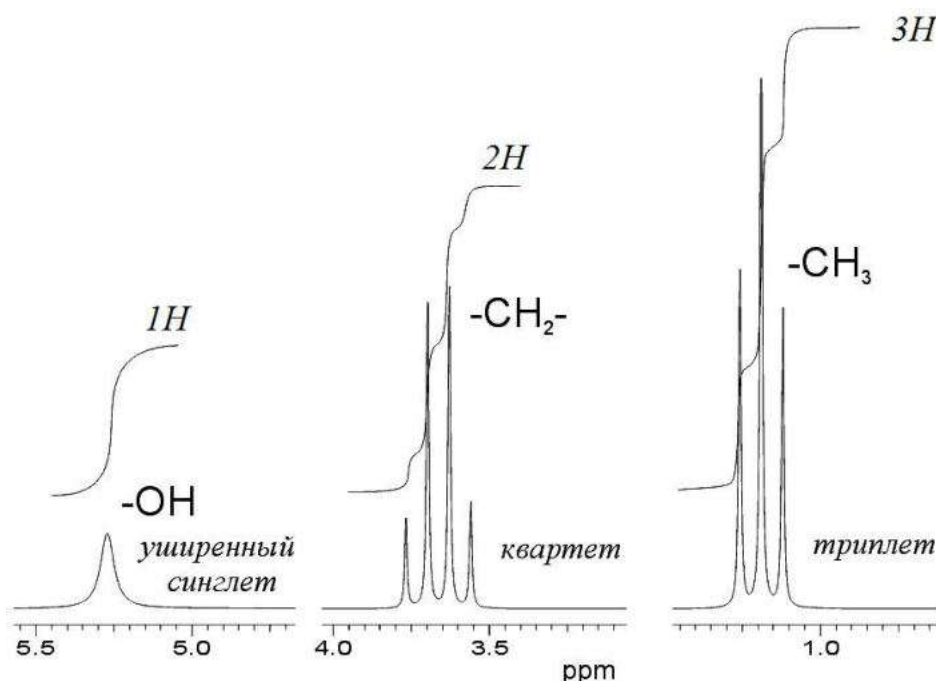
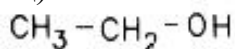


Рис.57. Спектр ЯМР ^1H (90 МГц) этилового спирта



Каждый из сигналов эквивалентных ядер расщепляется на несколько пиков (тонкая структура). Причина появления тонкой структуры - спин-спиновое взаимодействие. В этом спектре мы наблюдаем 2 сигнала – квартет и триплет с интегральными интенсивностями 2 и 3, относящиеся к $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ - группам. Спиновая система - A_2X_3 . Число протонов $-\text{CH}_3$ группы + 1 = 4 - т.е. сигнал $-\text{CH}_2-$ группы представляет собой квартет. В то же время, число протонов $-\text{CH}_2-$ группы + 1 = 3 – и сигнал группы $-\text{CH}_3$ является триплетом.

В спектре ^1H ЯМР этилового спирта, спиновая система A_2X_3 , протоны CH_3 -группы взаимодействуют с протонами $-\text{CH}_2$ -группы с образованием триплета (интенсивности линий в триплете 1:2:1), сигнал -

CH₂-группы представляет собой кватрлет (интенсивности линий в кватрете 1:3:3:1).

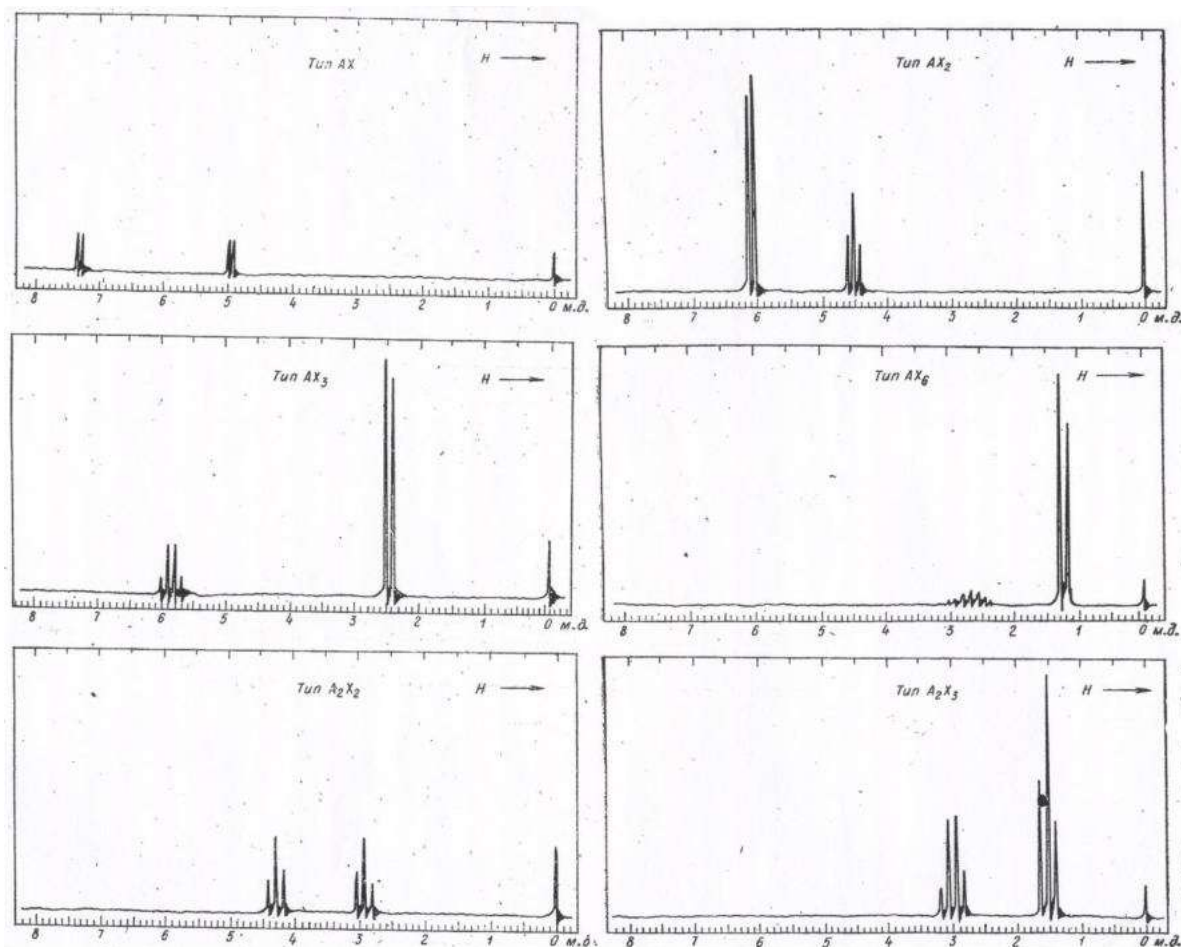
Внутри мультиплетов интенсивность сигналов определяется коэффициентами разложения бинома $(a+b)^n$ или с помощью эмпирического правила по треугольнику Паскаля (табл. 12).

Таблица 12. Относительные интенсивности линий в мультиплете

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

Основные типы спиновых систем представлены в таблице 13.

Таблица 13. Основные типы спиновых систем AX, AX₂, AX₃, AX₆, A₂X₂, A₂X₃.



Если данное ядро (группа ядер) связано спин-спиновым взаимодействием с несколькими различными группами ядер, то мультиплетность сигнала данного ядра (группы ядер) равна произведению мультиплетностей сигналов от каждой соседней группы ядер. Например, если взаимодействуют 3 неэквивалентных ядра А, МiХ (система АМХ), то мультиплетность ядра (группы ядер) М_{определяется} следующим образом:

$$M_M = M_{AM} \cdot M_{XM} = (N_A + 1) \cdot (N_X + 1), \text{ где}$$

N_A – количество соседних ядер А, N_X – количество соседних ядер Х

Химические сдвиги протонов при наличии спин-спинового расщепления определяются расстоянием от центра тяжести мультиплета до сигнала стандарта (ТМС). Сигналы химически (магнитно) эквивалентных протонов не расщепляются.

В органических соединениях спин-спиновое взаимодействие передается в насыщенных фрагментах (по системе простых σ -связей) через 3 связи; в ненасыщенных фрагментах (по системел связей) через 4, иногда через 5 связей. Взаимодействие через кратные связи передается лучше, чем через одинарные связи.

$^2J_{H-H}$ – геминальная константа ССВ(через 2 связи)

$^3J_{H-H}$ – вицинальная константа ССВ(через 3 связи)

$^4J_{H-H}$, $^5J_{H-H}$ и т.д. – константы дальнего взаимодействия

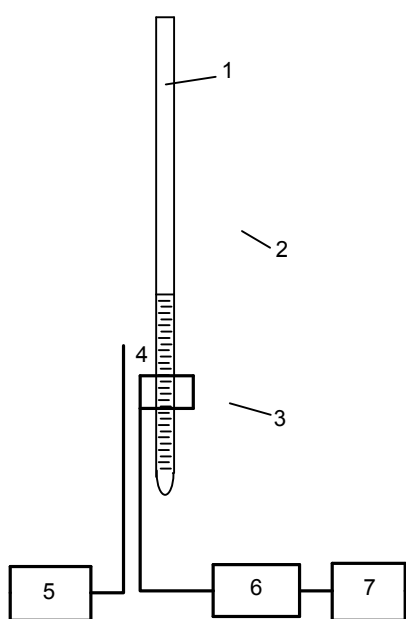
Величина J_{H-H} не зависит от напряженности приложенного магнитного поля V_0 , она определяется природой взаимодействующих ядер, числом и характером связей между ними и геометрией молекулы.

Наличие гетероатома (O, N, S) может выключать протоны из спин-спинового взаимодействия. При наличии в молекуле групп OH, NH₂спин-спинового взаимодействия не наблюдается. Вследствие быстрого химического обмена сигналы протонов этих групп проявляются в виде синглета (часто уширенного). Сигналы протонов соседней группы также не расщепляются на протонах OH иNH₂ групп. Так, в случае очень чистых образцов спирта, не содержащих кислотных и основных примесей, катализирующих обмен, удастся наблюдать обычную картину спин-спинового расщепления.

Общая схема ЯМР-спектрометра.

Для регистрации спектров ЯМР могут быть использованы 2 принципиально различных типа спектрометров: спектрометры с непрерывной разверткой радиочастоты или магнитного поля и импульсные спектрометры ЯМР с Фурье-преобразованием (их иногда называют просто Фурье-спектрометрами ЯМР)

Рассмотрим спектрометры с непрерывной разверткой радиочастоты или магнитного поля, принципиальная схема приведена на рисунке58:



1. ампула с исследуемым образцом;
2. электромагнит;
3. "свирующие" катушки;
4. приемная катушка;
5. генератор;
6. усилитель;
7. устройство вывода или обработки полученных данных.

Рис.58. Принципиальная схема ЯМР спектрометра с непрерывной разверткой радиочастоты.

Эксперимент выглядит следующим образом: исследуемый образец помещают в стеклянную ампулу,

которая вращается в магнитном поле (вращением достигается компенсация неоднородности поля). Ампулу охватывает катушка, в которую при соответствующей величине индукции магнитного поля подается переменный ток определенной частоты (например, при регистрации ^1H ЯМР спектров, величина индукции - 1.41 Тл, частота - 60 МГц, причем детектор настраивают на ту же частоту). Частоту генератора поддерживают постоянной, а магнитное поле постепенно изменяют до достижения резонанса для каждой группы сигналов – и в результате получают спектр. Можно изменять и частоту генератора при постоянном магнитном поле – с тем же результатом. Данный тип приборов можно использовать для регистрации спектров ЯМР на ядрах с высоким гиромагнитным отношением и высоким природным содержанием (^1H , ^{19}F , ^{31}P).

4.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C или $^{13}\text{СЯМР}$

Для регистрации ^{13}C ЯМР спектров необходимо учитывать, что разница гиромагнитных отношений между ядрами ^{13}C и ^1H такова, что в одинаковом внешнем магнитном поле разность между энергиями спиновых состояний ядер ^{13}C существенно меньше, чем для ^1H . В результате, интенсивность резонансного сигнала ядра ^{13}C составляет лишь 1.6% от интенсивности сигнала ^1H . Природное содержание изотопа ^{13}C составляет всего 1.1%, поэтому относительная чувствительность спектроскопии $^{13}\text{C}:^1\text{H} \sim 1 : 5700$. Поэтому на приборах прямого прохождения необходимо использовать специальные методики (увеличение напряженности магнитного поля, многократное сканирование и т. д.). Электромагнит спектрометра, позволяющего регистрировать спектры ^{13}C ЯМР, весит около 5 тонн!

Для регистрации спектров ^{13}C ЯМР используют импульсные спектрометры ЯМР с Фурье-преобразованием. Магнитное поле, в котором находится исследуемый образец, в этих приборах постоянно. Как правило, используют очень сильные поля, создаваемые сверхпроводящими магнитами. Образец подвергают не длительному непрерывному облучению, а воздействию кратковременного мощного радиочастотного прямоугольного импульса, повторяющегося через определенные промежутки времени. Продолжительность импульса очень мала (1-50 микросекунд), поэтому фактически импульс генерирует радиочастотное поле в широком диапазоне, возбуждая *одновременный* резонанс всех ядер данного типа. По завершении импульса, индуцированная намагниченность ядер быстро исчезает, вследствие релаксации, и восстанавливается обычное больцмановское распределение. Процесс этого восстановления, называемый "спадом свободной индукции" (ССИ), описывается большим числом затухающих

синусоидальных кривых во временной шкале, каждая из которых соответствует некоторой резонансной частоте. Линия ССИ представляет собой набор гармонических функций, поэтому ее можно анализировать с помощью ЭВМ на базе математической операции, называемой Фурье-преобразованием - и в результате преобразования временной шкалы в частотную получается обычная спектральная картина - зависимость поглощения излучения образцом от частоты.

В качестве стандарта применяют ТМС, $\delta=0$ м.д. Спектры ^{13}C ЯМР значительно лучше разрешены, по сравнению с протонными спектрами (δ шкала составляет 250 м.д.). Спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{13}C - ^{13}C в спектре не проявляется, вследствие малой вероятности их нахождения в одной молекуле. Спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{13}C - ^1H в спектрах проявляется и константы ССВ $J_{\text{C-H}}^{13}$ существенно больше, чем $J_{\text{H-H}}$ в спектрах ПМР.

Химические сдвиги ядер ^{13}C в спектрах ЯМР органических соединений.

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

-C≡N															
Фураны															
Пирролы															
Тиюфены															
Пиридины															

Рис.59. Диапазоны химических сдвигов в спектрах ^{13}C ЯМР некоторых группировок (если заместитель не указан, подразумевается алкильная группа).

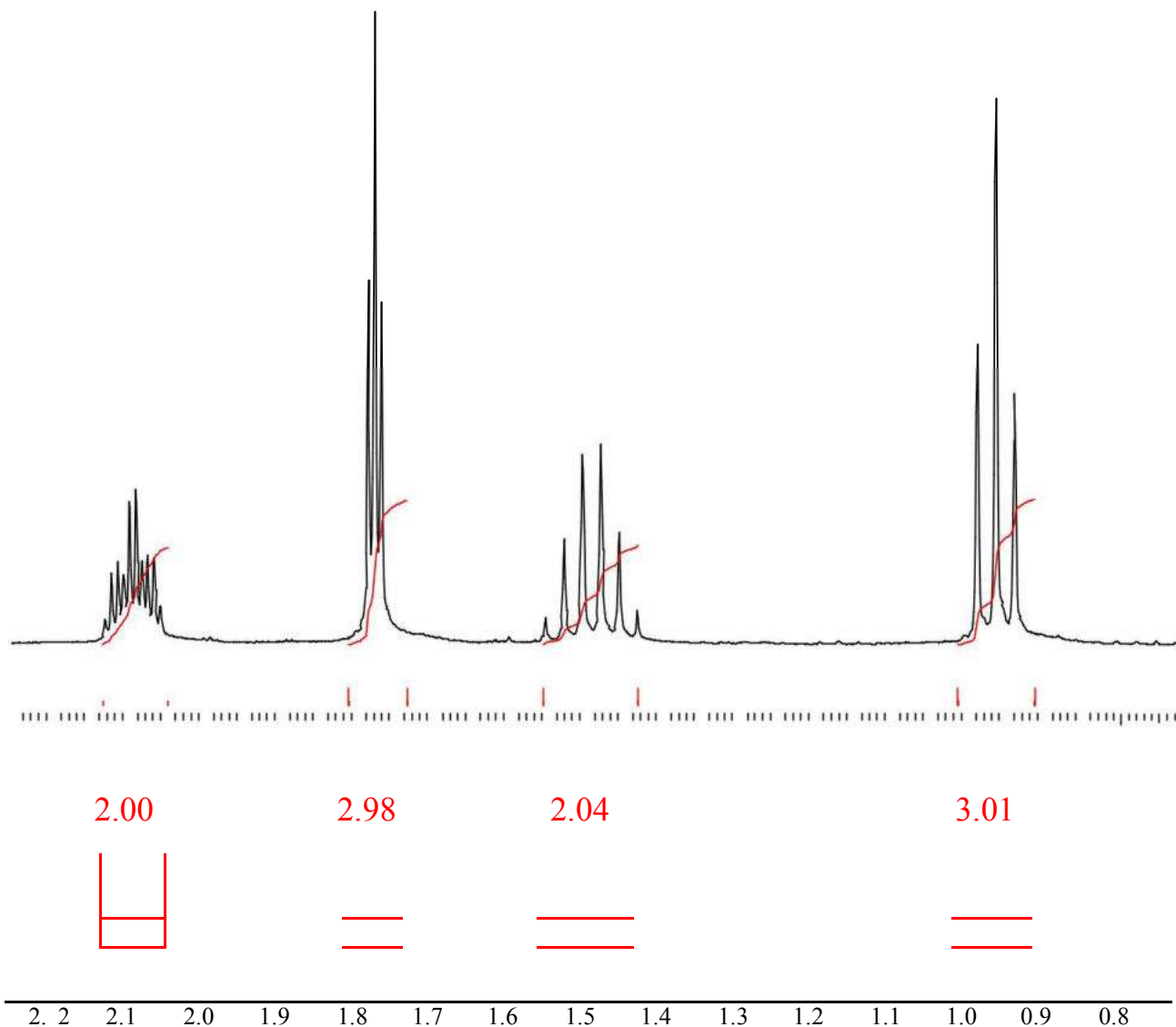
4.3. Контрольные вопросы по теме «Спектроскопия ЯМР».

1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ядра, каких химических элементов можно наблюдать методом ЯМР. Магнитно-эквивалентные ядра. Приведите основные уравнения ЯМР.
2. Блок-схема спектрометра ЯМР. Условия подготовки образцов (растворитель, концентрация вещества, внутренний стандарт).
3. Понятие о химическом сдвиге δ в спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР).
4. Шкала химических сдвигов.
5. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР). Понятие о спин-спиновом взаимодействии. Константа спин-спинового взаимодействия J . Определение относительных интенсивностей сигналов в мультиплетах с помощью треугольника Паскаля.
6. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР). Приведите примеры фрагментов молекул органических соединений, отвечающих спиновой системе:
 - а) AX ; б) AX_2 ; в) AX_3 ; г) AX_6 ; д) A_2X_2 ; е) A_2X_3 .
 Объясните мультиплетность и интенсивность сигналов.
7. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР). Эффекты экранирования и разэкранирования протонов в спектрах ПМР алканов, алкенов, алкинов.
8. Спектроскопия протонного магнитного резонанса органических соединений, содержащих активный водород (спиртов, аминов, альдегидов, карбоновых кислот). При каких значениях хим. сдвигов поглощают протоны гидроксильных групп спиртов, фенолов и карбоксильных групп.
9. Спектроскопия протонного магнитного резонанса производных бензола. Магнитная анизотропия бензольного кольца (эффект кольцевого тока). Понятие о разэкранировании ароматических протонов.
10. Изобразите спектры ЯМР ^1H п-ксилола (1,4-диметилбензола) и мезитилена (1,3,5-триметилбензола).

11. Изобразите спектр ЯМР ^1H нитропропана. Какие четыре параметра дают нам необходимую информацию для интерпретации спектра (химический сдвиг, интегральная кривая, мультиплетность сигналов, константа спин-спинового взаимодействия)?
12. Изобразите спектры ЯМР ^1H бромэтана и этанола.
13. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах углерода ^{13}C . Диапазон химических сдвигов ядер.
14. Области поглощения ядер ^{13}C углеводородов (алканов, алкенов, алкинов, спиртов, кетонов, карбоновых кислот и их производных).

4.4. Задачи по теме «Спектроскопия ЯМР»

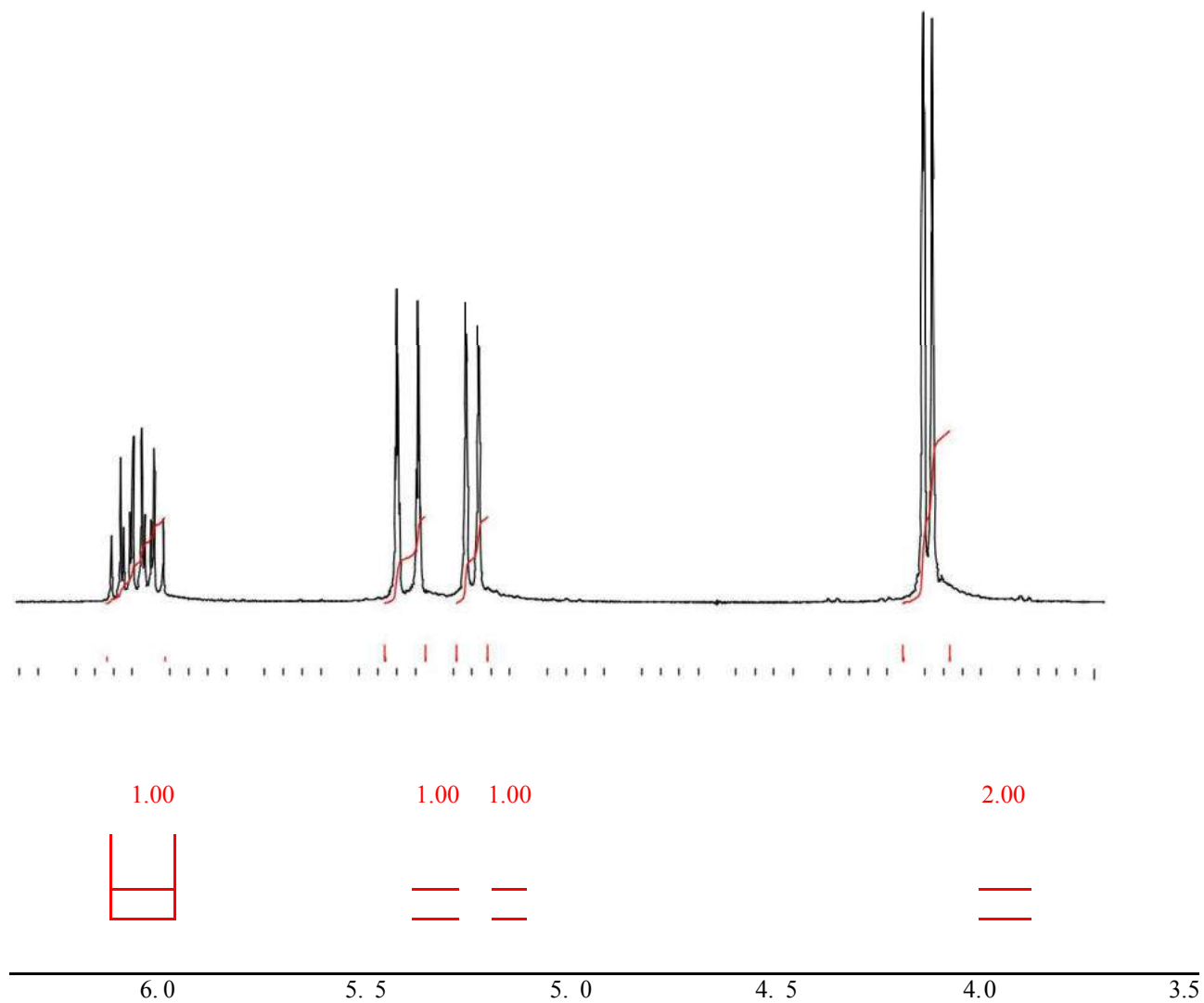
Задача 1. Соединение C_6H_{10} имеет спектры, приведенные ниже. Определите структуру этого соединения, проведите отнесение сигналов в спектрах и объясните форму сигналов в спектре ^1H ЯМР.



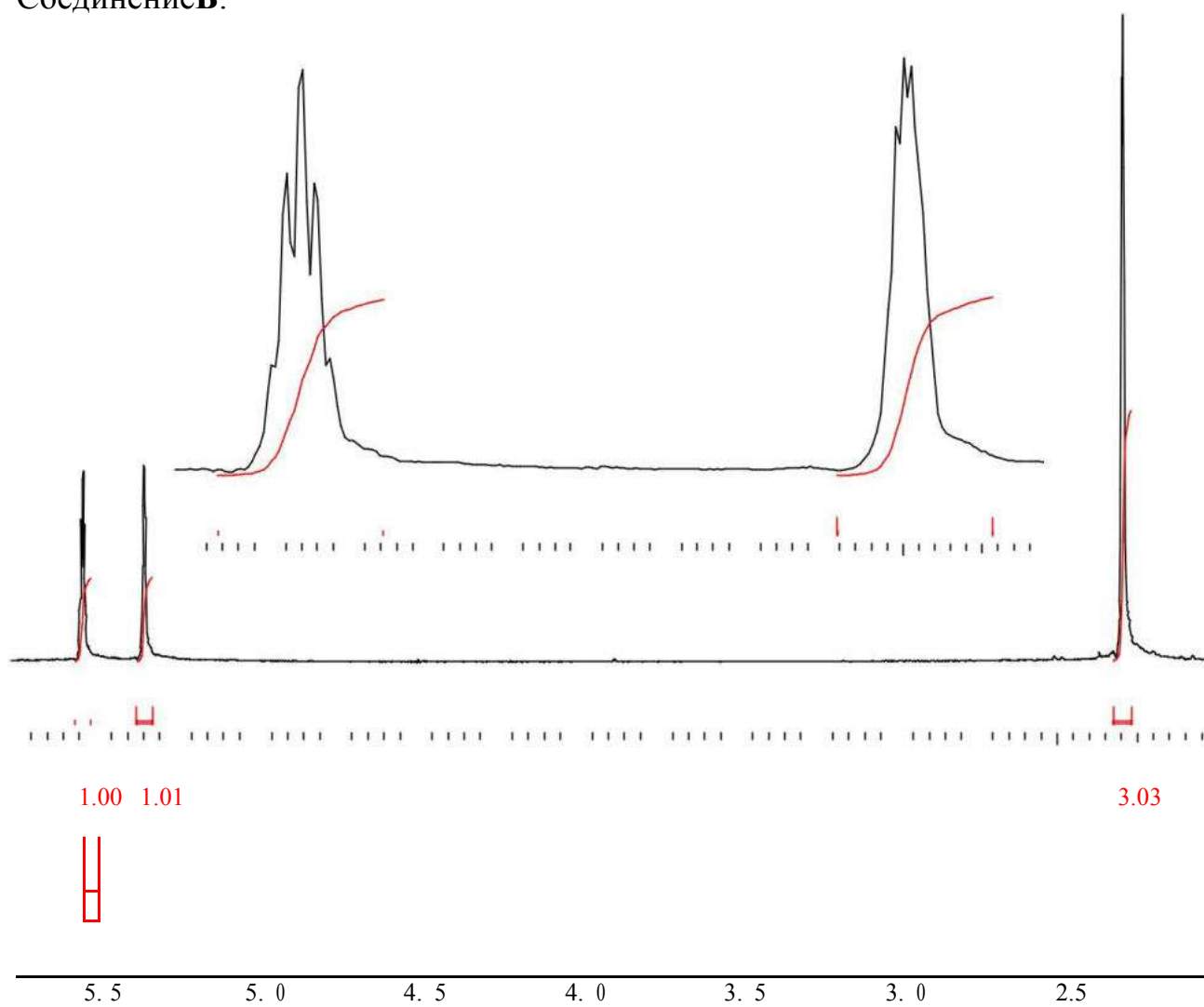
Задача 2.

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

Соединение **A**:



Соединение Б:

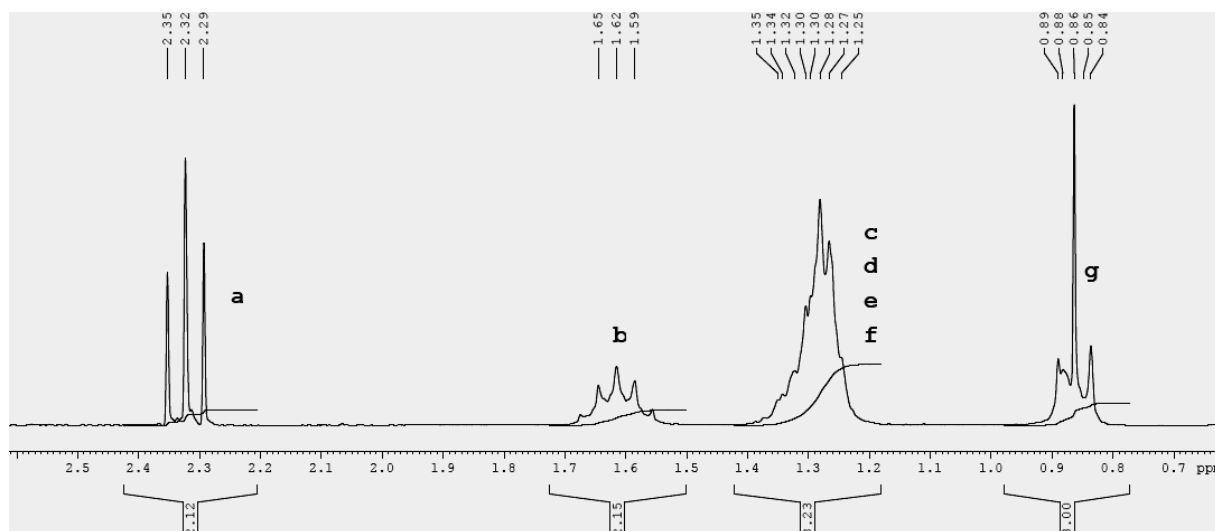


Задача 3. Объясните отнесение всех сигналов в спектре.

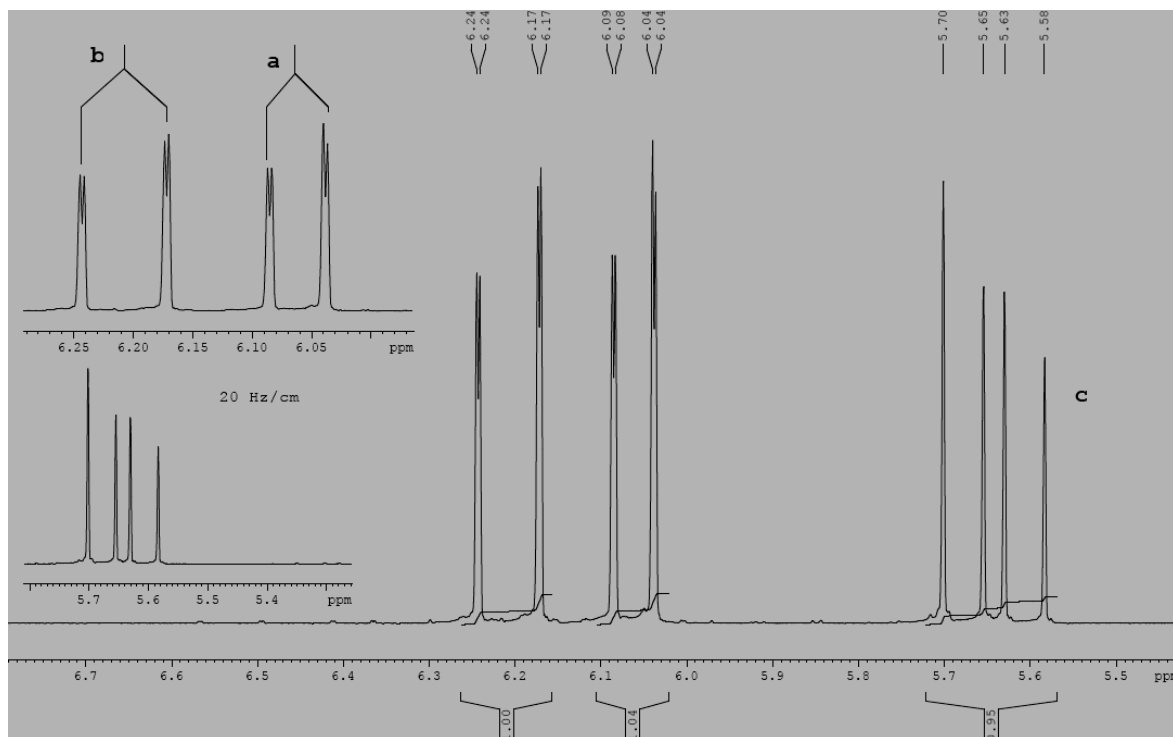
Октановая кислота.



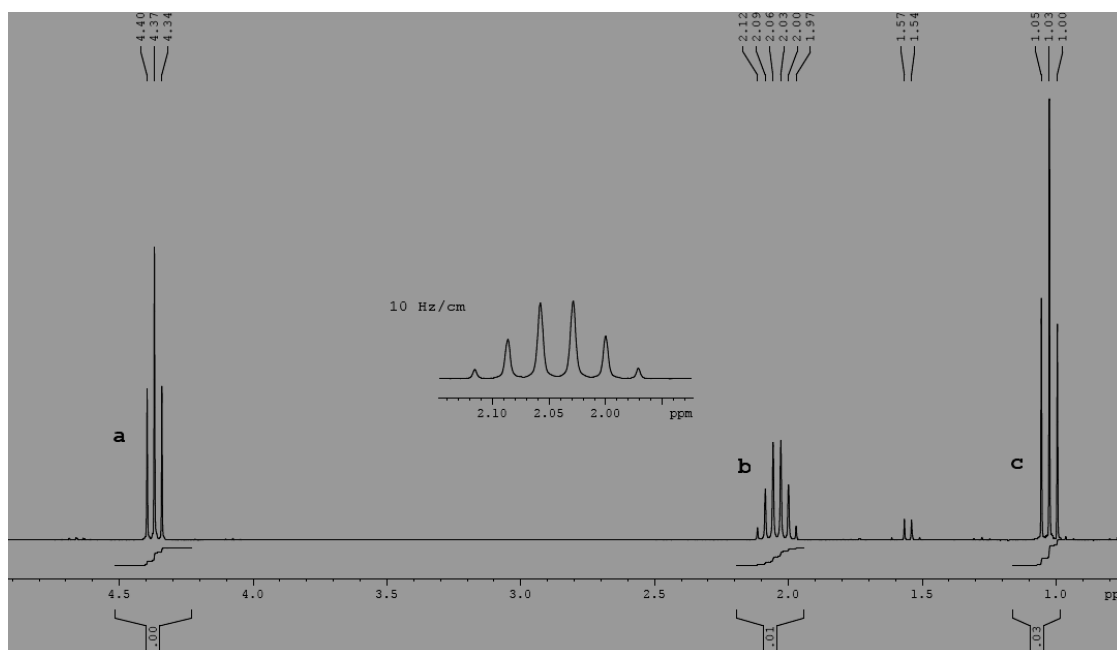
g f e d c b a



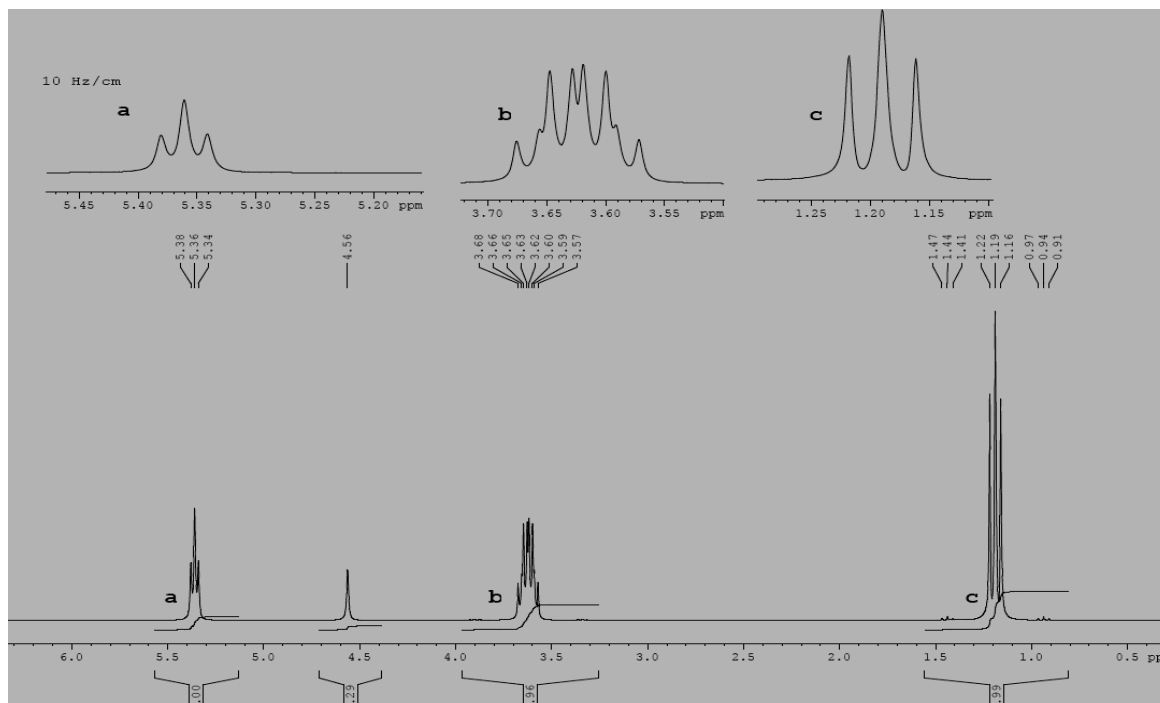
Задача 4. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Акрилонитрил.



Задача 5. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Нитропропан.

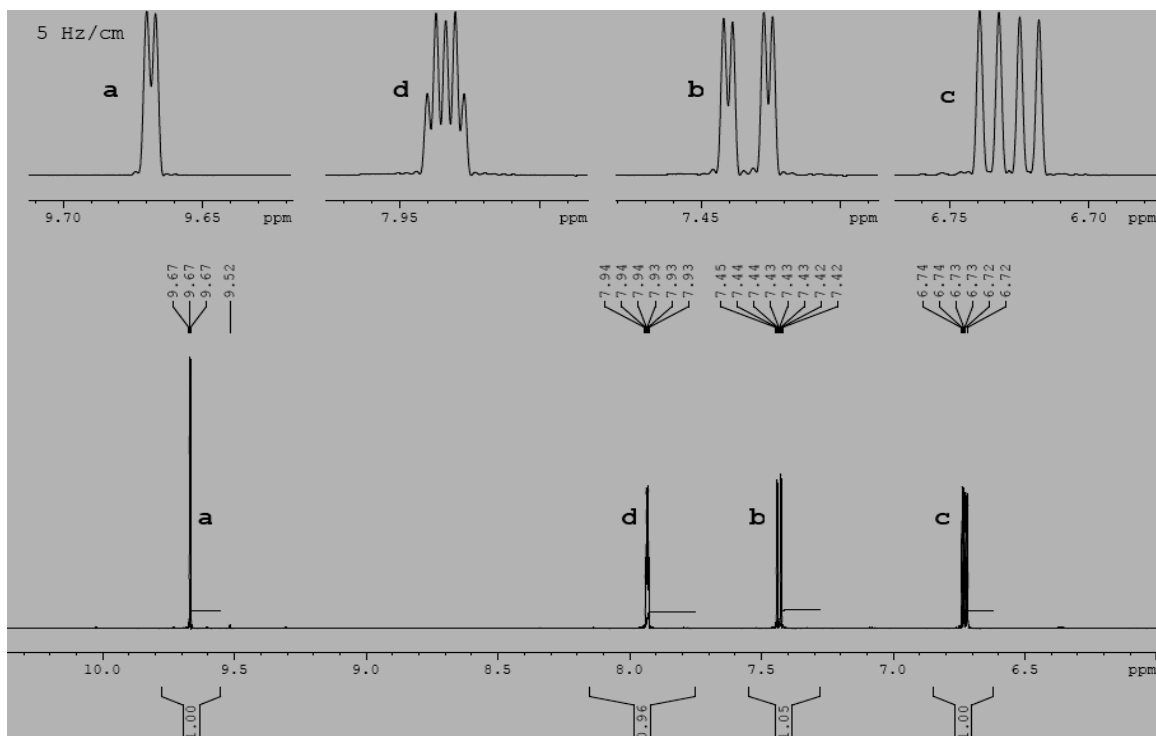


Задача 6. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Этиловый спирт.

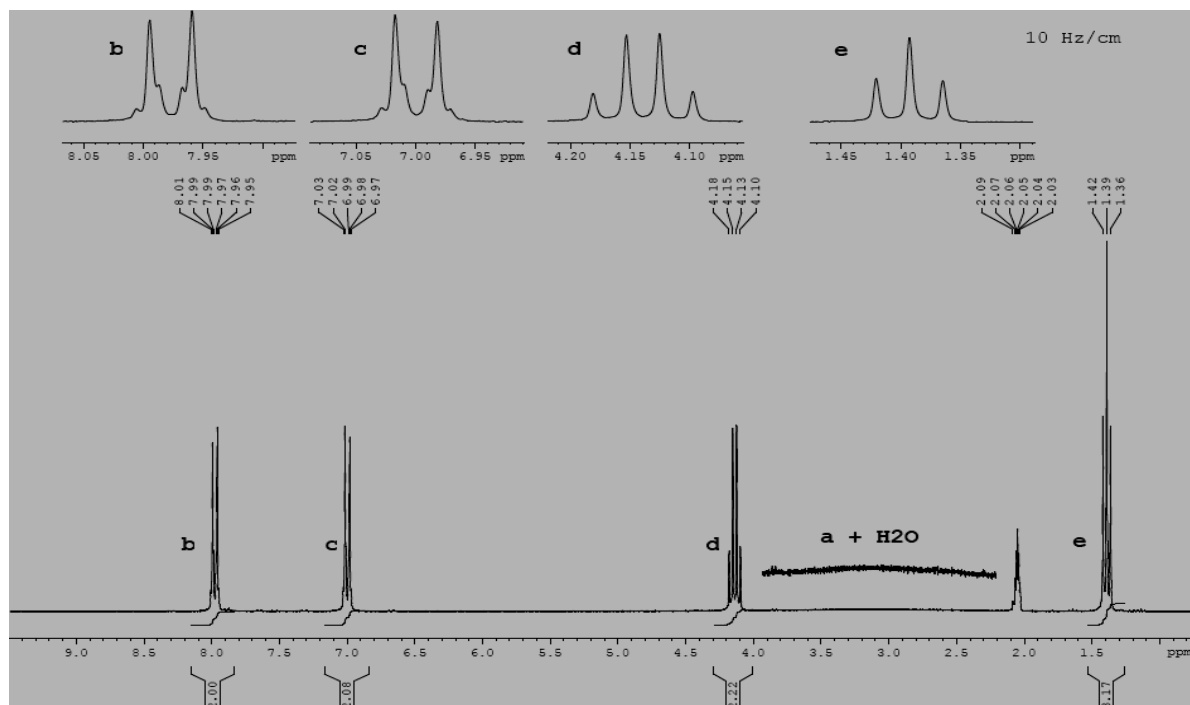


Задача 7.

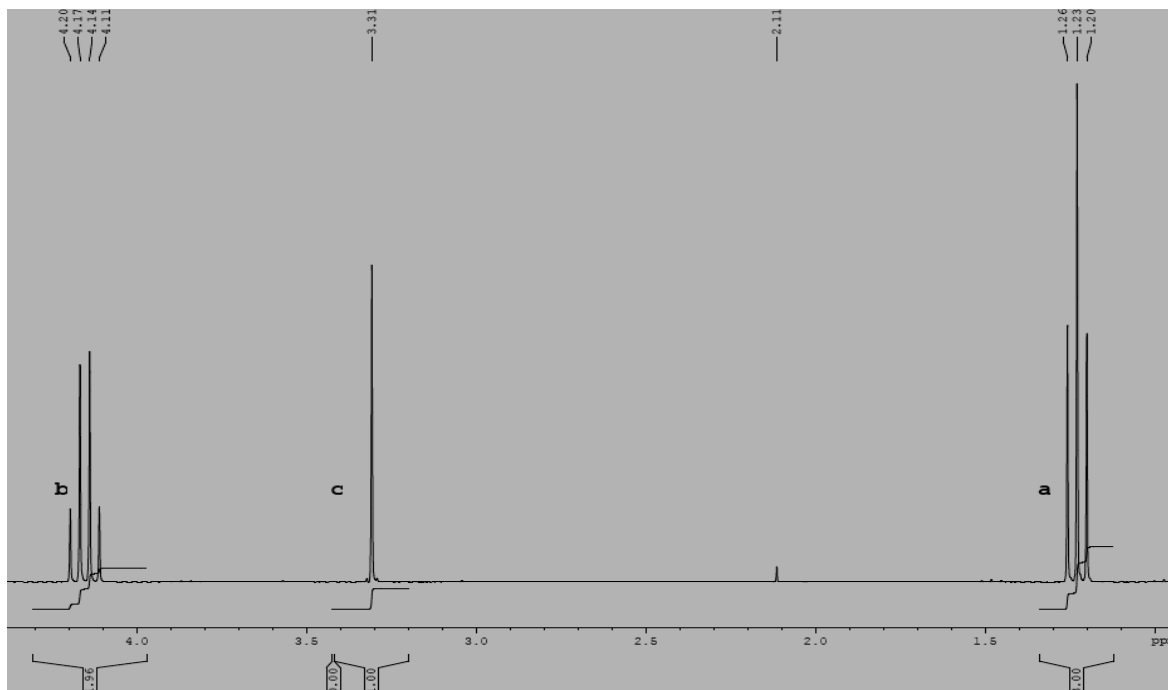
Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Фурфурол(2-формилфуран).



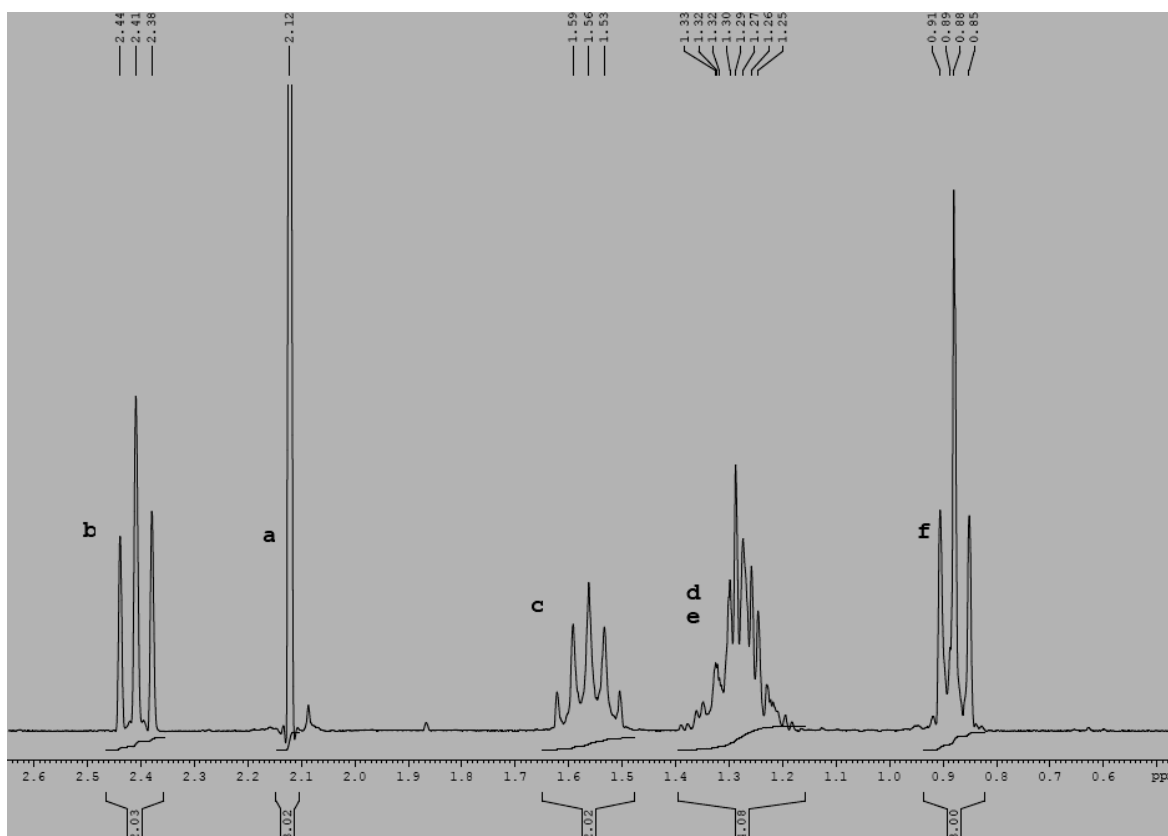
Задача 8. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. *n*-Этоксibenзойная кислота.



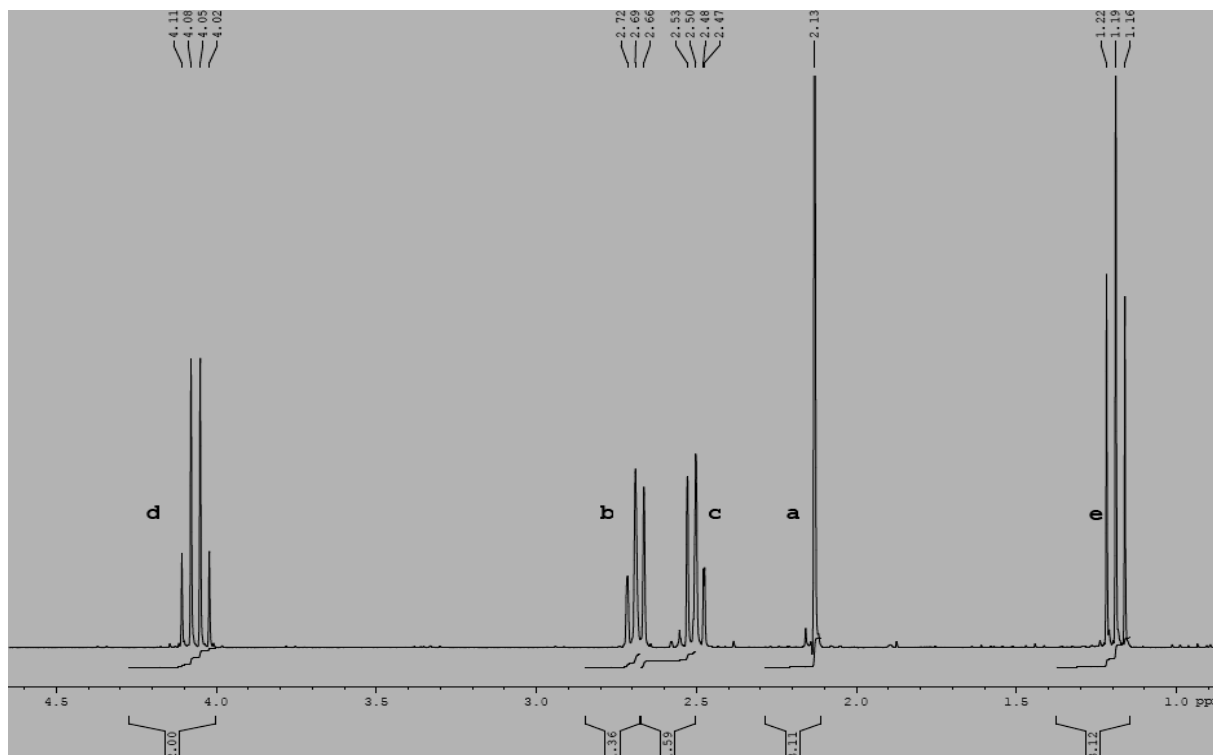
Задача 9. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Диэтилмалонат (диэтиловый эфир малоновой кислоты).



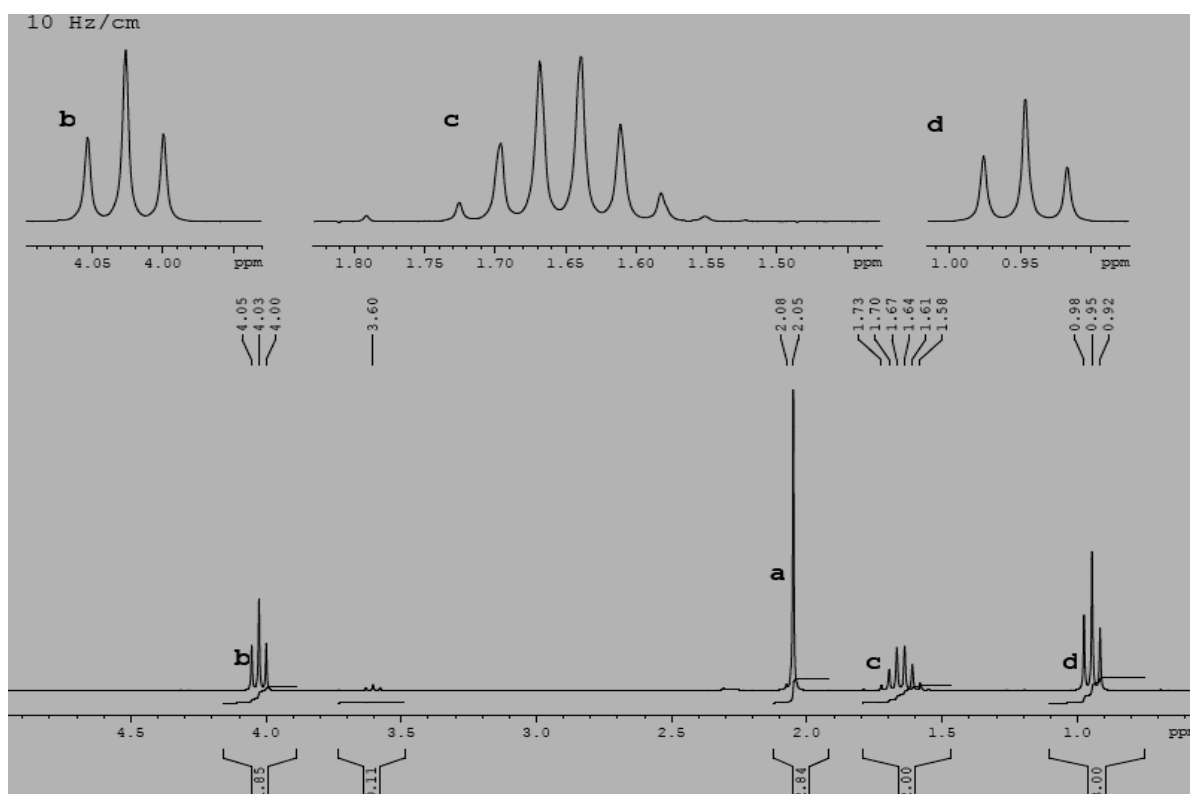
Задача 10. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Гептан-2-он.



Задача 11. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Этиловый эфир 4-оксопентановой кислоты.

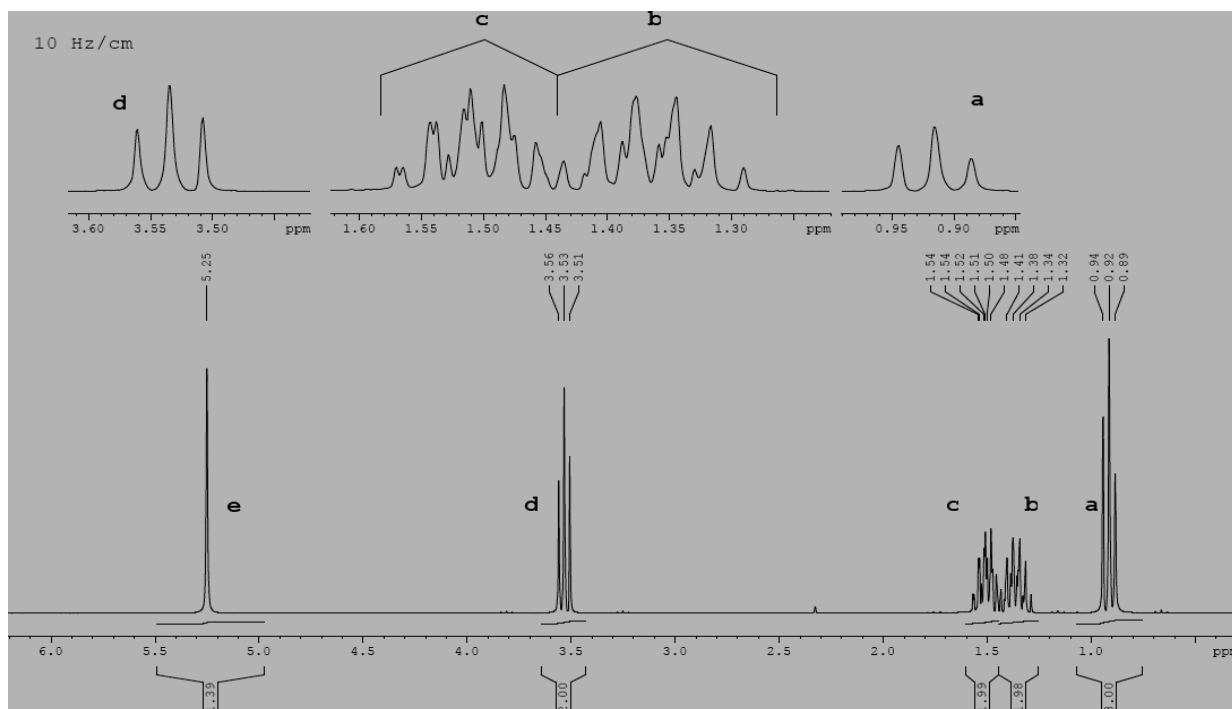


Задача 12. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Пропилацетат.

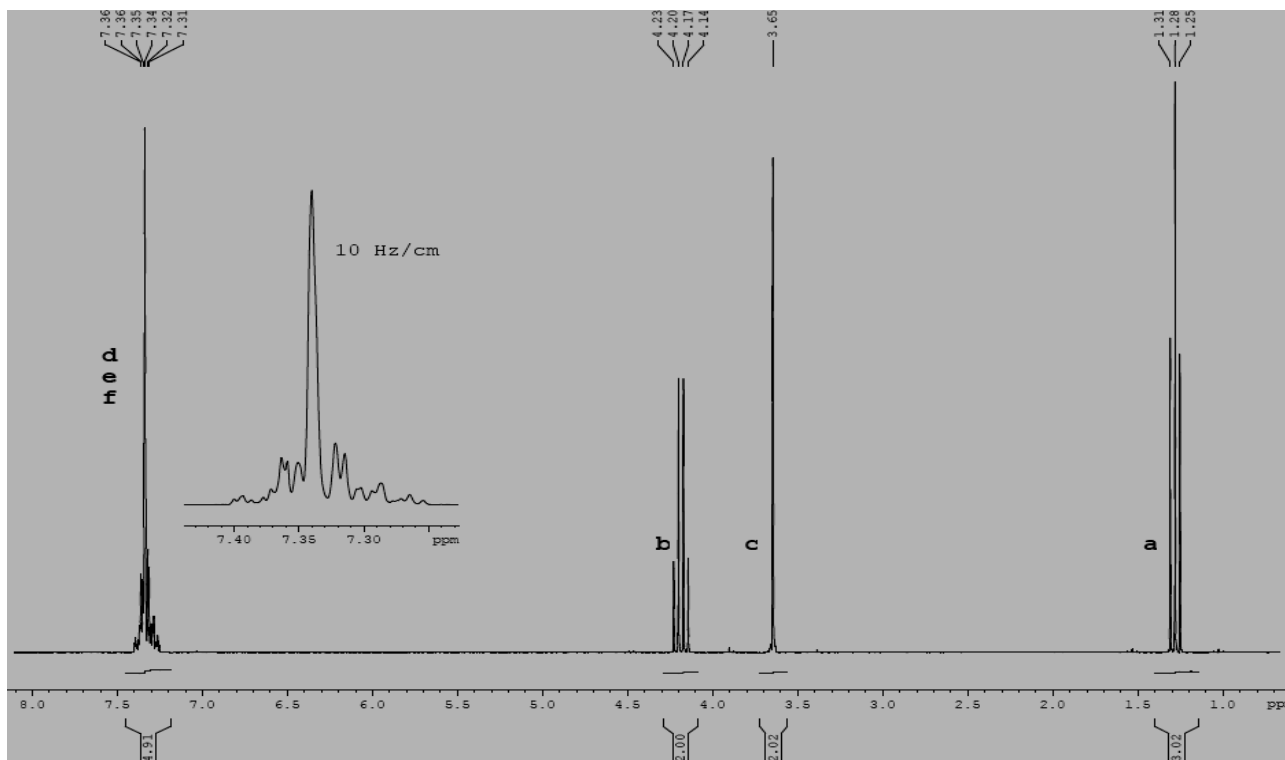


Задача 13.

Объясните отнесение всех сигналов в спектре. Бутанол-1.



Задача 14. Объясните отнесение всех сигналов в спектре. 2-Фенилэтанол (β -фенилэтиловый спирт).



Список литературы

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Учебник.- СПб.: Лань, 2011.- 848с./e.lanbook.com. «Раздел Химия»/.
2. Бакстон Ш., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии: Учебник.- М.: Мир, 2009, 311с.
3. Березин Д.Б. Органическая химия. Базовый курс: Учебное пособие.- СПб.: Лань, 2014.-240с./e.lanbook.com. «Раздел Химия».
4. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: Монография.- М.: Мир, 2006, 438с.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии:Учебник.- М.: Техносфера, 2015,704с.
6. Л.А.Казицына. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органическом анализе:Учебник.- М.: Высшая школа, 1971, 259с.