

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

**Москаленко О.В., Циганков С.А.,
Янченко В.О., Суховєєв О.В.**

**Сучасні методи аналізу
сполук і матеріалів
(спектральні методи аналізу)**

Навчальний посібник

Ніжин – 2017

УДК
ББК

Рекомендовано до друку Вченою радою Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя
Протокол № __ від __. __.2017 р.

Рецензенти:

д.фарм.н, професор кафедри хімії Національного університету "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка Демченко А.М.
д.х.н, професор кафедри хімії Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя Суховєєв В.В.

Москаленко О.В., Циганков С.А., Янченко В.О., Суховєєв О.В.

Сучасні методи аналізу сполук і матеріалів (спектральні методи аналізу).
– Ніжин: Видавництво НДУ імені Миколи Гоголя, 2017. – 250 с.

У навчальному посібнику розглянуто основні методи ідентифікації речовини. Наведено принципіві схеми роботи спектрографів. Крім основних теоретичних положень у посібнику наведено великий обсяг тренувальних вправ, щодо тлумачення спектрів. Для поглиблення знань наведено контрольні та завдання для самостійної роботи.

Навчальний посібник призначений для студентів вищих навчальних закладів зі спеціальності "Хімія", а також може бути корисним для вчителів хімії шкіл, ліцеїв та гімназій з поглибленим вивченням хімічних дисциплін.

ББК

© Видавництво НДУ ім. М.Гоголя, 2017

© Москаленко О.В., Циганков С.А.,

Янченко В.О., Суховєєв О.В.

Вступ	5
РОЗДІЛ I. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ	
1.1. Історія відкриття методу	7
1.1. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії	8
1.2. Інструментальне обладнання.....	12
1.2.1. Диспергуючі спектрометри	13
1.2.2. Монохроматори	14
1.2.3. Недиспергуючі прилади.....	17
1.3. Підготовка зразку до аналізу	19
1.4. Ідентифікація органічних сполук.....	22
1.5. Сфера застосування	34
РОЗДІЛ II. ЯМР ¹H- ТА ¹³C-СПЕКТРОСКОПІЯ	
2.1. Історія відкриття методу	35
2.2. Теоретичні основи ЯМР-спектроскопії.....	35
2.3. Інструментальне обладнання.....	42
2.4. Сфери застосування.....	44
2.5. Ідентифікація органічних сполук.....	44
2.6. Визначення ступеня чистоти лікарських препаратів	63
2.7. Ідентифікація різних класів органічних сполук	64
2.8. Зразки спектрів ЯМР ¹³ C	70
2.9. Використання ЯМР ¹³ C в органічному синтезі.....	86
2.10. Аналіз <i>цис</i> - і <i>транс</i> -ізомерів в суміші	87
РОЗДІЛ III. ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС	
3.1. Історія відкриття методу	89
3.2. Квантовомеханічна інтерпретація ЕПР	89
3.3. Класична інтерпретація ЕПР	92
3.4. Інструментальне обладнання.....	94
3.5. Основні характеристики спектрів ЕПР	96
3.5.1. <i>g</i> -Фактор	96
3.5.2. Тонка структура спектрів ЕПР	96
3.5.3. Надтонка структура спектрів ЕПР	97
3.5.4. Ширина спектральної лінії	98
3.6. Сучасні напрями ЕПР-спектроскопії.....	100
РОЗДІЛ IV. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ	
4.1. Історія відкриття методу	105
4.2. Сутність методу	106
4.3. Інструментальне обладнання.....	107
4.4. Рентгеноструктурний аналіз.....	111
4.5. Сфера застосування	112
РОЗДІЛ V. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
5.1. Історія відкриття методу	114

5.2. Сутність методу	115
5.3. Апаратне обладнання	117
5.4. Спектрофотометр в ІЧ-області	117
5.5. Сфери застосування.....	119
РОЗДІЛ VI. ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ	121
ДОДАТКИ	
Таблиця 1. Характерні смуги поглинання для різних класів органічних сполук.....	233
Таблиця 2. Дані ¹ H ЯМР-спектроскопії.....	241
Таблиця 3. Дані ¹³ C ЯМР-спектроскопії.....	344
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	247

ВСТУП

Спектральні методи знайшли широке застосування в різних галузях науки і техніки, наприклад в синтезі та ідентифікації нових речовин в органічному синтезі, токсикології, криміналістиці, медицині. За їх допомогою визначають структуру речовини, наявність функціональних груп і замісників, якісний і кількісний склад речовин. Визначення складу суміші і концентрацій кожного з її компонентів можливо завдяки відмінностей у взаємодії світла з різними речовинами органічної і неорганічної природи. Під час проведення хімічних реакцій, контроль утворених продуктів можливий завдяки наявності смуг поглинання в різних діапазонах частот, а іноді і флуоресценції, у органічних і неорганічних сполуках. Таке різноманіття підходів пов'язане з високою чутливістю спектральних методів. Використання спектральних методів дозволяють встановлювати структуру речовин у концентрації кілька сотих відсотків.

ІЧ-спектроскопія — розділ оптичної спектроскопії, який базується на отриманні та дослідженні спектрів поглинання в ІЧ-ділянці спектра ($\Delta\lambda$: 1/2,5 мкм – ближня, $\Delta\lambda$: 2,5/50 мкм – середня і $\Delta\lambda$: 50/300 мкм – дальня ІЧ-ділянка спектра). Поглинання ІЧ-ділянки зумовлене енергетичними переходами у квантовій коливальній системі атомів у молекулі (в основному, середня ІЧ-ділянка), а також квантовими переходами в оберտальній енергетичній системі молекули (дальня ІЧ-ділянка). ІЧ-спектр – сукупність смуг поглинання, їх положення та інтенсивність – характерний для даної речовини і дозволяє визначити молекулярну структуру речовин та їх хімічний склад.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС-спектроскопія або Раман-ефект) базується на розсіюванні світла молекулами, яке супроводжується зміною частоти розсіяного світла за рахунок того, що енергія первинного світлового кванта може перевести молекулу на інші коливальні та оберտальні рівні енергії порівняно з початковим. При цьому частоти нових ліній у спектрі розсіювання є комбінаціями частоти світла, що падає на речовину, і частот коливальних та оберտальних переходів у молекулі (так звані стоксові та антистоксові лінії). Вимірюючи частоти цих ліній та знаючи частоту первинного випромінювання, можна визначити частоти власних (нормальних) коливань молекули, характерних для кожної речовини. Спектри КРС та ІЧ не дублюють, а доповнюють один одного, оскільки визначаються різними правилами добору і при сумісному використанні цих методів може бути одержана максимальна інформація про коливальні та оберտальні спектри досліджуваної речовини.

ЯМР – комбінований метод дослідження структури речовини, що базується на взаємодії спінової ядерної системи з електромагнітними хвилями радіочастотного НВЧ-діапазону (λ -метри, дециметри) у сильному постійному ма-

гнітному полі. Метод полягає у вибіркового (резонансного) поглинанні енергії хвиль речовиною, зумовленому переорієнтацією магнітних моментів ядер. Найбільше поширення, зокрема, в органічній хімії, набув метод ЯМР на ядрах атома водню – протонах (ПМР–ПМР). Спектр ЯМР – сукупність сигналів переходів між енергетичними рівнями у спіновій ядерній системі – специфічний для кожної речовини і може служити для її ідентифікації як один із кращих сучасних Ф.м.а.

Рентгеноструктурний та рентгеноспектральний аналіз – сукупність методів дослідження структури і складу речовини, що базується на дифракції рентгенівських променів на її атомній структурі та їх випромінюванні або поглинанні внутрішньою електронною системою атомів. На відміну від оптичних, рентгенівські спектри атомів різноманітних хімічних сполук (як простих, так і дуже складних) не змінюються, тому що внутрішні електронні енергетичні рівні атомів не деформуються і зберігають свою індивідуальність, що дозволяє застосовувати рентгенівські методи для аналізу елементного складу речовини.

Даний посібник містить основні спектральні методи якісного і кількісного хімічного аналізу. Викладено історичний аспект, сфери застосування, інструментальне забезпечення та сутність методів при їх використанні в аналітичній, біоорганічній хімії, а також для ідентифікації нових органічних сполук і визначення їх концентрації в суміші.

Посібник розрахований на студентів, що мають базові уявлення з фізичної та аналітичної, з органічної та неорганічної хімії, а також з фізики та математики.

В посібнику наведено перелік використаних бібліографічних джерел та перелік рекомендованої інформації для самоопрацювання.

РОЗДІЛ I. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ

1.1. Історія відкриття методу

Інфрачервоне випромінювання відкрив у 1800 році астроном Вільям Гершель. За допомогою призми, він спостерігав підвищення температури в області, що розташована за червоною межею спектру видимого світла. У 1882–1900 роках Вільям Ебней і Едвард Фестінг записали інфрачервоні спектри 52 сполук у ділянці до 1,2 мкм та порівняли одержані смуги поглинання з функціональними групами молекул.

У 1903 році американський фізик Вільям Кобленц працюючи з призмою з натрій хлориду, отримав досить повні та правильні ІЧ-спектри для багатьох хімічних сполук.

Відсутність необхідного обладнання робила перші експерименти з реєстрації ІЧ-спектрів трудомісткими, оскільки змушувало дослідників збирати власні прилади, шліфувати та полірувати призми, вкривати сріблом дзеркала, градувати прилади за показниками заломлення кам'яної солі. Побудовані власними силами прилади були чутливі до вібрацій, тому дослідження виконували вночі, щоб уникнути додаткових негативних впливів. Час реєстрації спектру однієї речовини складав у середньому від 3 до 4 годин. Перші роботи з даної проблематики показали, що ІЧ-спектри різних органічних та неорганічних сполук мають індивідуальні риси.

Метод ІЧ-спектроскопії набував поширення серед дослідників. Але у той же час природа поглинання ІЧ випромінювання не була достатньо вивчена. У першій чверті ХХ ст. була створена теорія, яка пояснювала поглинання інфрачервоного випромінювання внаслідок коливань молекул досліджуваної речовини і встановлено, що характер цього поглинання пов'язаний зі зміною дипольного моменту, правилами відбору, симетрією молекул тощо.

У 1940 році інженерами Dow Chemical і American Cyanamid створено промислові однопроменеві прилади для вивчення органічних сполук (вуглеводнів). Комерційні спектрометри почали випускати Cyanamid у співпраці з Perkin-Elmer у 1946 році. Доступність приладів на ринку призвела до створення таблиць кореляції смуг поглинання зі структурою поглинальних функціональних груп.

Подальшого розвитку інфрачервона спектроскопія отримала після Другої світової війни: було підсилено сигнал спектрометрів, що, в свою чергу, зменшило час проведення експерименту в 2–4 рази; було вдосконалено техніку виготовлення термоелектричних приймачів з малим часом відгуку, що дозво-

ляло уникнути зсуву показів у часі. Останнє призвело до створення двохпроменевих приладів, у яких шкала калібрувалася у відсотках пропускання по відношенню до шкали довжин хвиль або хвильових чисел.

Подальші роботи у створенні більш точних та сучасних спектрометрів були пов'язані з одержанням якісних кристалів галогенідів лужних металів, які були необхідні для створення оптичних елементів приладів. Наприклад, синтетично одержаний калій бромід, на відміну від натрій хлориду (кам'яної солі), який використовувався раніше, дозволив реєструвати ІЧ-спектри до 400 см^{-1} , в той час як попередня межа становила 650 см^{-1} .

Поява ІЧ-інтерферометрів, розробка швидких методів конвертування інтерферограм у спектри (перетворення Фур'є) та зменшення часу сканування дозволила створити нові спектрометри, які дозволяли одночасно збирати інформацію про поглинання усіх довжин хвиль. Крім того, перевагою приладів нового типу була в їх продуктивності:

- дисперсійні прилади мали вхід і вихід, які обмежували кількість світла, яке проходило крізь них, продуктивність інтерферометра визначалася товщиною пучка світла від джерела;
- ІЧ-інтерферометри дозволили отримувати спектри в дальній ІЧ-області, спостерігати ґраткові коливання кристалів, а також, дозволяли більш точно інтепретувати спектри органічних сполук;
- дозволяли цифрову обробку спектрів, а саме вилучення смуг поглинання розчинників, визначення ступеню чистоти й характеру домішок.

У 80-ті роки ХХ ст. було створені комбіновані методи спектроскопії, які об'єднували в собі газову хроматографію та ІЧ-спектроскопію; мініатюаризація спектрометрів призведе до створення компактних моделей; з'явилась можливість ступінчастого сканування тощо.

1.1. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія (коливальна спектроскопія, середня інфрачервона спектроскопія, ІЧ-спектроскопія) – різновид молекулярної оптичної спектроскопії з довжиною хвиль від 0,5 до 1000 мкм, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см^{-1}) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см^{-1}). Основні області ІЧ-спектроскопії:

1. $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань простих зв'язків: O–H, N–H, C–H, S–H.

- 2500–1500 cm^{-1} . Область валентних коливань кратних зв'язків: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$.
- 1500–500 cm^{-1} . Область валентних коливань простих зв'язків: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ і деформаційних коливань простих зв'язків: $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$. Інтенсивність ліній поглинання в цьому діапазоні індивідуальні для кожної конкретної органічної сполуки.

Інфрачервоні спектри утворюються при поглинанні ІЧ променів з частотами, що співпадають з власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. Коливальні рухи та хімічні зв'язки в молекулах взаємопов'язані. Подібно до електронів у молекулах, коливальна енергія молекул має квантову природу, тому поглинаюча енергія змінюється не непереривно, а стрибком. Таким чином, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули.

У випадку багатоатомних молекул коливання досить складні та описуються як комбінація коливань різних фрагментів молекули. В основному це трьохатомні фрагменти молекули, наприклад, метиленова група $-\text{CH}_2-$.

Виділяють наступні типи коливань трьохатомного фрагменту молекули:

- валентні (синфазні або симетричні та антифазні або асиметричні),
- деформаційні (ножичні, маятникові, віялові та обертальні) коливання.

Для молекул, що містять лише три атома, наприклад, молекули води, маятникові, віялові та обертальні типи коливань не існують, оскільки вони відповідають простому обертанню молекул відносно трьох взаємноперпендикулярних осей (для цих вібрацій відстань між трьома атомами фрагмента не змінюється).

Валентні коливання (ν) – коливання атомів уздовж зв'язку з частотою ν , яка визначається масою атомів та енергією зв'язку. Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, поділяються на: синфазні (ν_s) і антифазні (ν_{as}) (рис. 1.1).

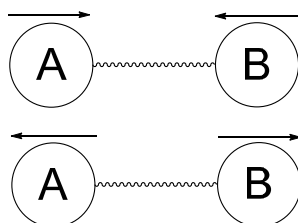


Рис. 1.1. Механічні моделі двоатомної молекули (рис. 1 а, б).

Синфазні (ν_s) коливання – коливання які зумовлені одночасним скороченням та розтягуванням зв'язків. Антифазні (ν_{as}) коливання (рис. 1 б) – характеризуються чергуванням скорочення та розтягування зв'язків.

Деформаційні коливання – відбуваються поза лінією між'ядерного зв'язку та поділяються на ножичні, маятникові, крутильні та віялові (рис. 1.2). Деформаційні коливання (δ) пов'язані зі зміною валентних кутів. Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. Збільшення маси зменшує частоту.

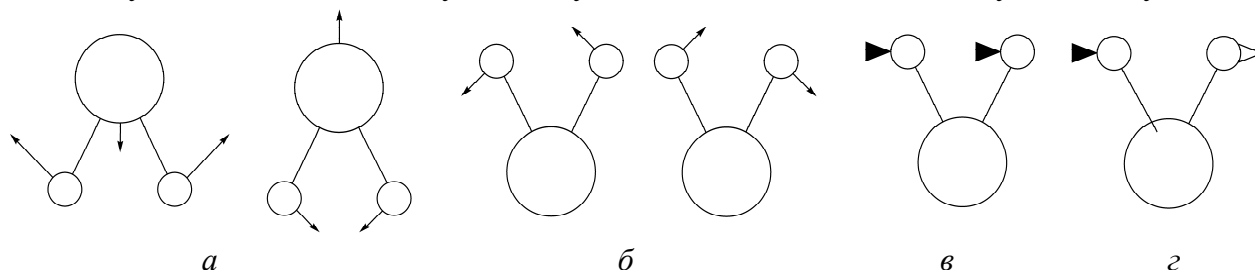


Рис. 1.2. Геометричні моделі деформаційних коливань: а – ножичні; б – маятникові; в – крутильні; г – віялові; чорні трикутники – до спостерігача, прямовисно до цієї площини; прозорі – від спостерігача, прямовисно до цієї площини.

У результаті ІЧ-спектр молекули являє собою низку піків або смуг поглинання, які описують відповідні коливальні енергетичні переходи (див. рис. 1.3).

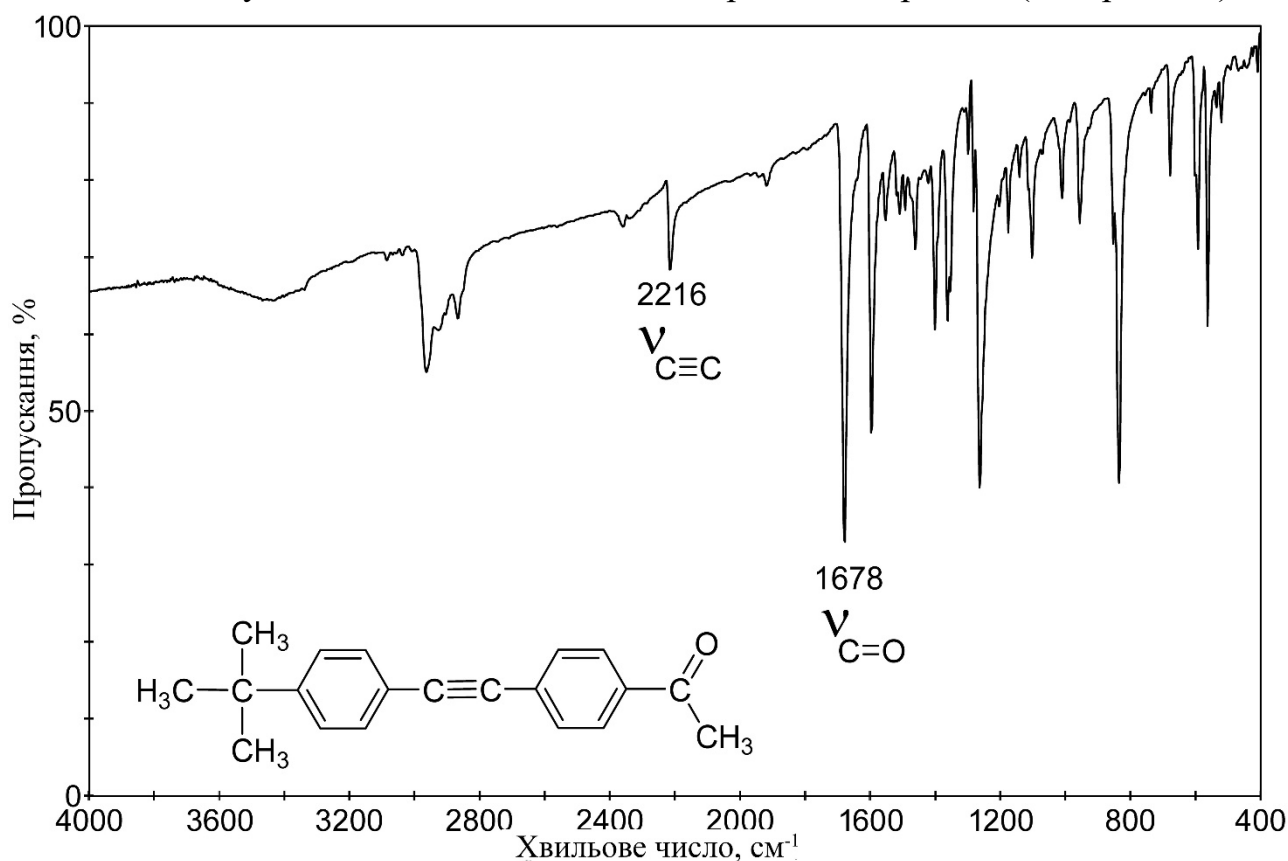


Рис. 1.3. Приклади ІЧ-спектру

Висновки, щодо складу та будови речовини за її ІЧ-спектром базуються на характеристичних коливаннях. Коливання атомів та груп атомів у реальній молекулі ковалентно зв'язані між собою взаємним впливом, тому спектри сполук являють собою набори різних коливань, кожне з яких проявляє в певному інтервалі частот. Відповідні таким коливанням смуги поглинання називаються

характеристичними смугами, а частоти їх максимумів – характеристичними частотами. Наявність характеристичних смуг в ІЧ-спектрі зумовлено індивідуальними особливостями структури молекул досліджуваної речовини.

Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваної речовини зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання та їх співставлення до відповідних структурних елементів з врахуванням значень частот максимумів поглинання, форми та інтенсивності смуг. Інтенсивність смуг зображають, як поглинання (J) або пропускання (R) світла у відсотках (%). Смуги поглинання порівнюють між собою і групують на сильні, середні та слабкі.

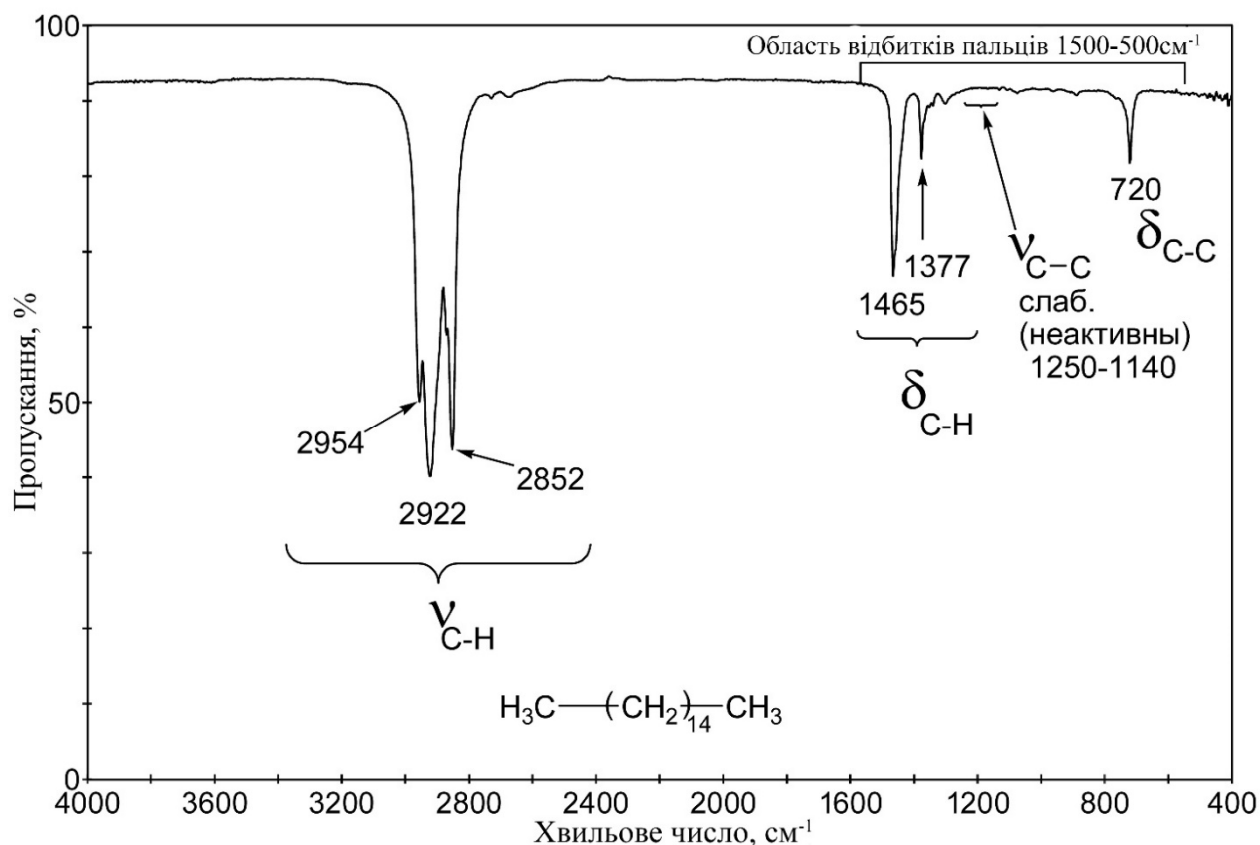


Рис. 1.4. Інфрачервоний спектр органічної речовини.

ІЧ-спектри будь-якої речовини складаються із смуг двох типів – характеристичні і нехарактеристичні:

– характеристичним – такі, яким відповідають валентні коливання певних груп атомів, зв'язків і не залежать від вливу всієї молекули (кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання). Серед них можна відмітити С–Н, О–Н, N–Н, С=О, С=C, С≡N тощо;

– нехарактеристичні – такі, яким відповідають смуги валентних та деформаційних коливань, які не відносяться до конкретних груп атомів або зв'язків, наприклад смуги коливання зв'язків С–С, С–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю частину ІЧ-спектра називають "областю відбитків пальців" (рис. 1.4).

"Область відбитків пальців" в ІЧ-спектрах використовують для підтвердження характеристичних смуг та для визначення груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте опис частот у даній ділянці спектру може бути ускладнений можливістю накладання нехарактеристичних смуг, які зменшують точність ідентифікації і вимагає залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини.

Основні характеристичні смуги поглинання знаходяться в короткохвильовій (високочастотній) частині спектру частот та довжин хвиль основних коливань молекул ν від 4000 до 1430 cm^{-1}) та від 2,5 до 7 μm (довжин хвиль) (рис. 1.5).

Для успішного аналізу за ІЧ-спектрами необхідно мати високоякісні спектрограми, які точно передають положення і контур смуг поглинання та не містять викривлення, які спричинені неправильним вибором умов реєстрації спектру та ненадійним станом спектрометрів.

Отже, ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу, вимагає застосування у комплексі з іншими методами.

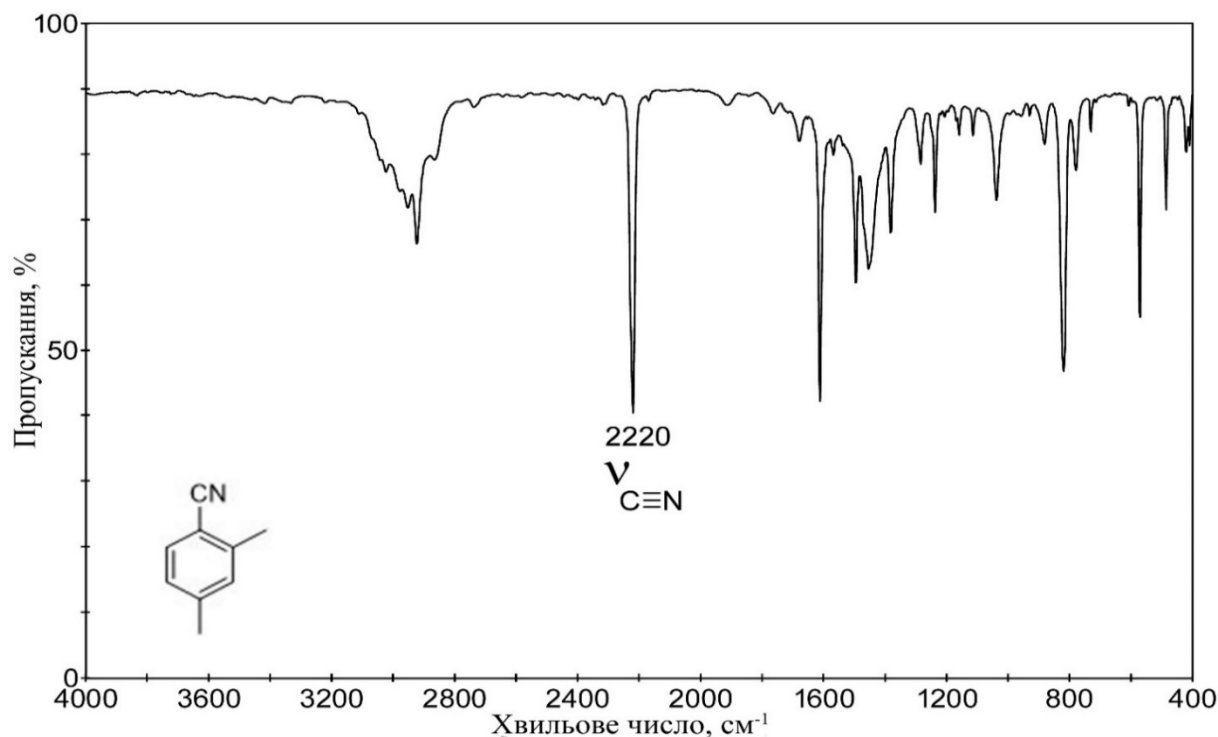


Рис. 1.5. Основні характеристичні смуги поглинання, cm^{-1}

1.2. Інструментальне обладнання

ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області (400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}). За принципом одержання спектра, пристрої для ІЧ-спектроскопії, можна поділити на дві основні групи: диспергуючі та недиспергуючі.

1.2.1. Диспергуючі спектрометри

Як диспергуючий пристрій використовують призми із матеріалу, дисперсія якого відповідає певному ІЧ-діапазону і дифракційні ґратки. Зазвичай для середнього ІЧ-діапазону ($400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$) застосовують призми з монокристалів KBr, NaCl і LiF. Останнім часом призми знаходять незначне застосування і практично витіснені дифракційними ґратками. Принципова схема двопробеневого скануючого ІЧ-спектрометра наведена на (рис.1.6).

Скануючі диспергуючі ІЧ-спектрометри за схемою освітлення бувають однопроменевими і двопробневими. При однопроменевій схемі досліджуваний спектр поглинання реєструється на співпадаючій з довжиною хвилі кривій інтенсивності разом з фоновим поглинанням. Зазвичай використовується двопробнева схема, яка дозволяє вирівнювати фон, тобто лінію повного пропускання і компенсувати поглинання атмосферних парів H_2O і CO_2 .

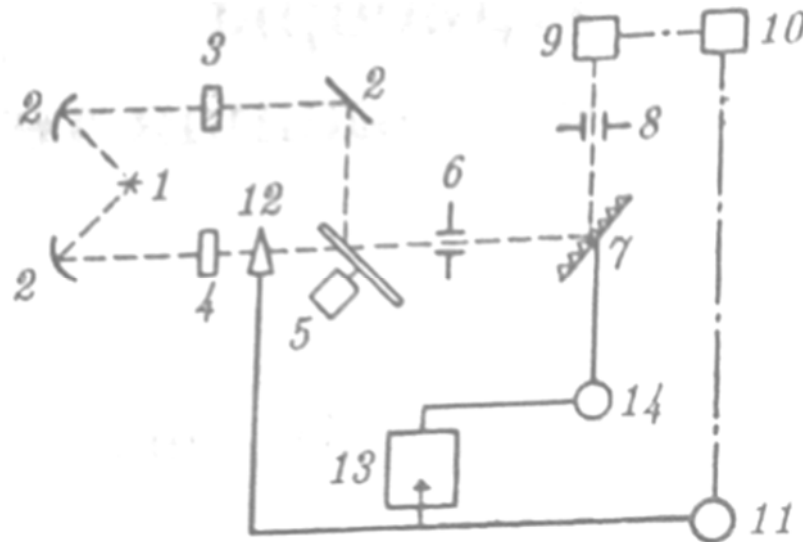


Рис. 1.6. Блок-схема двопробеневого скануючого ІЧ-спектрометра: 1 – джерело ІЧ-випромінювання; 2 – система дзеркал; 3 – робочий пучок і зразок; 4 – пучок порівняння і компенсатор фону; 5 – переривник-модулятор; 6 – вхідна щілина монохроматора; 7 – диспергуючий елемент (дифракційна решітка або призма з дзеркалом Літрова); 9 – приймач; 10 – підсилювач; 11 – двигун відпрацювання; 12 – фотометричний клин; 13 – самописець; 14 – двигун розгортки.

Реєстрація спектра здійснюється наступним чином: ІЧ-випромінювання від джерела 1 розділяється на два пучки. Робочий пучок проходить крізь зразок, а пучок порівняння – крізь компенсатор (кювета з розчинником). За допомогою переривника 5 пучки по черзі направляються на вхідну щілину 6 монохроматора і через неї на диспергуючий елемент 7. При повільному його повороті, що здійснюється двигуном розгортки 14, через вихідну щілину 8 монохроматора на приймач 9 послідовно проходять вирізаються щілиною вузькі по

інтервалу довжин хвиль, в ідеалі монохроматичні, промені. Якщо випромінювання даної довжини хвилі в робочому пучку та пучку порівняння має різну інтенсивність, наприклад, ослаблене в робочому пучку поглинанням зразка, то на приймачі виникає змінний електричний сигнал. Після посилення і перетворення, цей сигнал надходить на двигун відпрацювання 11, який надає руху фотометричну клину 12 (діафрагмі) до зрівнювання потоків випромінювання (метод оптичного нуля). Рух фотометричного клина пов'язаний з рухом пера самописця 13 по ординаті, а поворот диспергуючого елемента – протяжністю паперової стрічки або рухом пера по абсцисі. Таким чином, в залежності від градування в процесі сканування може здійснюватися реєстрація спектральної кривої залежності пропускання (поглинання) у відсотках або оптичної щільності зразка від хвильового числа (або довжини хвилі).

1.2.2. Монохроматори

Важливою частиною скануючих спектрометрів є монохроматор. Як диспергуючий пристрій в ньому є призма з прозорих в ІЧ-області матеріалів (табл. 1) з відповідною дисперсією або дифракцією ґратки. Оскільки дисперсія матеріалів є найбільшою у довгохвильовій межі, то прозорість та швидко падає зі зменшенням довжини хвилі, в середній ІЧ-області використовують змінні призми, що виготовлені з монокристалів LiF, NaCl, KBr, а для області 200–400 см^{-1} – з CsI.

Таблиця 1

Оптичні властивості матеріалів, які можливо застосовувати в техніці ІЧ-спектроскопічних досліджень

№ п/п	Матеріал призми	Ділянки пропускання за довжиною хвилі λ , мкм	Показник заломлення	Додаткові відомості
1	Скло	0,35–2,0	1,5–1,9	–
2	SO ₂ (кварц)	0,2–4,0+ \geq 59	1,43	–
3	LiF	0,2–7,0+ \geq 200	1,39	–
4	Al ₂ O ₃ (сапфір)	0,2–6,0	1,77	твердий, некрихкий
5	MgF ₂ (іртран-1)	2,0–8,0	1,30	полікристалічний
6	Zn ₂ S (іртран-2)	1–14	2,24	нерозчинний у більшості розчинників

7	CaF ₂ (іртран-3)	0,2–11	1,34	полікристалічний, некрихкий
8	Zn ₂ Se (іртран-4)	1–21	2,5	–
9	CaF ₂ (флюорит)	0,2–10	1,4	–
10	NaCl (кам'яна сіль)	0,2–16	1,52	гігроскопічний
11	AgCl	0,4–20	2,00	дуже м'який
12	KCl (сильвін)	0,3–21	1,49	гігроскопічний
13	KBr	0,2–27	1,53	гігроскопічний
14	CsBr	0,3–40	1,66	гігроскопічний, м'який
15	CsI	0,3–50	1,74	гігроскопічний, м'який
16	TlBr+TlI=42:58 (KRS-5)	1–40	2,38	токсичний, м'який
17	TlBr+TlCl=40:60 (KRS-6)	0,4–25	2,2	–
18	Ge (германій)	2–20	4,0	–
19	Si (силіцій)	2–6+40–300	3,5	довгохвильова межа визначається ступенем чистоти матеріалу
20	–(CH ₂ –CH ₂) _n поліетилен	20–200	1,52	дуже м'який, смуга поглинання 720 см ⁻¹
21	C (алмаз, тип II)	0,7–1000		надміцний, існують смуги поглинання

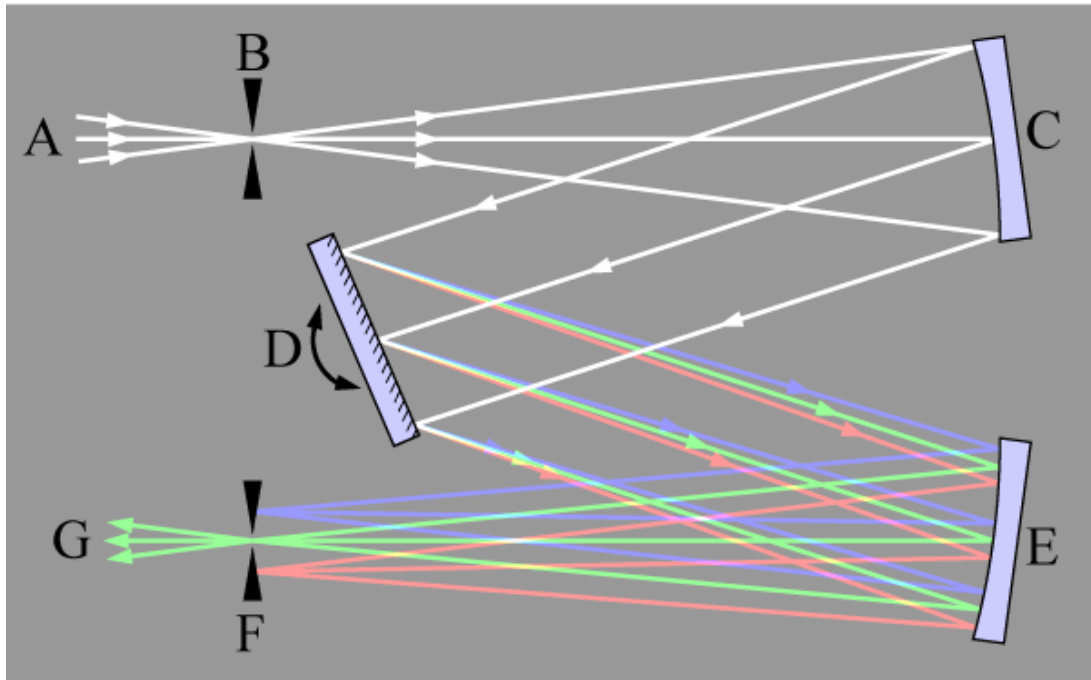


Рис. 1.7. Схема та принцип дії монохроматора

Випромінювання від джерела А проходить через вхідну щілину В, яка знаходиться у фокусі коліматорного об'єктиву С, формує паралельний пучок світла на дифракційну ґратку D. Внаслідок дифракції, ґратка відбиває промені з різними довжинами хвиль під різними кутами. Промені фокусуються в різних точках фокальної площини камерного об'єктиву Е. Вихідна щілина F, яка розташована в цій площині, пропускає вузьку ділянку спектра з довжиною хвилі G. Для настройки монохроматора на іншу довжину хвилі слід повернути дифракційну ґратку і буде виходити вже хвиля з іншого довжиною хвилі (рис. 1.7).

Діапазон частот, що попадають на щілину F, визначається шириною вхідної щілини В і диспергуючою здатністю (дисперсією) ґратки; ділянка спектра диспергуючого пучка, сфокусована дзеркалом Е на щілину F, визначається кутом повороту дифракційної ґратки D; обертання дифракційної ґратки D приводить до розгортки (скануванню) спектру перед вихідною щілиною F, що знаходиться перед приймачем. У процесі сканування спектру в пучок випромінювання, що знаходиться перед вихідною щілиною F, автоматично вводяться фільтри, щоби виключити небажане випромінювання, яке обумовлене іншими порядками спектру від дифракційної ґратки, що кратні виміряній довжині хвилі.

Максимальний результат отримується тільки в обмеженій ділянці спектру, яка зв'язана з найбільшою концентрацією випромінювання дифракційної ґратки.

Чим вузча щілина, тим вищий результат. Але з пониженням частоти енергія джерела випромінювання падає. Більшість сучасних приладів мають програмну установку, яка регулює ширину щілин, щоб енергія пучка порівняння, що виходить із монохроматора, залишились приблизно сталою під час вимірювання довжини хвиль.

1.2.3. Недиспергуючі прилади

В основі дії Фур'є-спектрометрів лежить явище інтерференції електромагнітного випромінювання. Для виготовлення цих приладів використовують інтерферометри декількох типів. Найбільшого поширення набув інтерферометр Майкельсона. В цьому приладі потік інфрачервоного випромінювання від джерела перетворюється в паралельний пучок і потім розділяється на два промені за допомогою розділювача світла (Рис. 1.8). Один промінь потрапляє на рухоме дзеркало, другий – на нерухоме. Відбиті від дзеркал промені повертаються тим же оптичним шляхом на розділювач світла. Ці промені інтерферують завдяки різниці ходу та різниці фаз, що створюється рухомих дзеркалом. В результаті інтерференції виходить складна інтерференційна картина, яка є накладенням інтерферограми, якій відповідають певна різниця ходу і довжина хвилі випромінювання. Об'єднаний світловий потік проходить через зразок і потрапляє на приймач випромінювання. Посилений сигнал надходить на вхід комп'ютера, який здійснює Фур'є-перетворення інтерферограми і одержується спектр поглинання досліджуваного зразка.

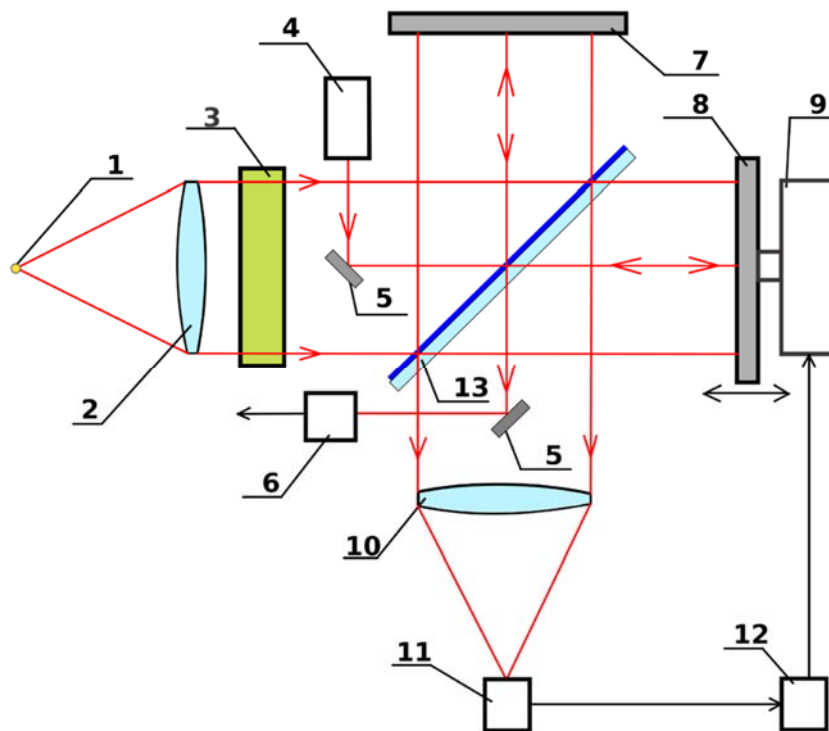


Рис. 1.8. Схема оптичного Фур'є-спектрометра (інтерферометр Майкельсона, в якому одне із дзеркал є рухомих, що дозволяє варіювати різницю ходу променів. Зміщення дзеркала відбувається за допомогою механічного привоу, який контролюється ПК:) 1 – Джерело білого світла чи досліджуване джерело; 2 – Лінза коліматора; 3 – Кювета з досліджуваною речовиною; 4 – Опорний лазер; 5 – Допоміжне дзеркало опорного пучка від лазера; 6 – Фотоприймач опорного пучка; 7 – Нерухоме дзеркало; 8 – Рухоме дзеркало; 9 – Механічний привід рухомого дзеркала; 10 – Об'єктив фотоприймача; 11 – Фотоприймач; 12 – Управляючий та обробляючий інтерферограму комп'ютер; 13 – Світлорозділювальна пластинка.

Фур'є-перетворення є складною обчислювальною процедурою, однак інтенсивний розвиток обчислювальної техніки призвело до створення невеликих за розмірами швидкодіючих комп'ютерів, вбудованих в спектрометр, які дозволяють за короткий час отримати спектр і провести його обробку.

У Фур'є-спектроскопії використовуються в основному три типи інтерферометрів: Фабрі-Перо, Майкельсона і ламелярний інтерферометр.

На (рис. 8) представлена принципова оптична схема Фур'є-спектрометра, побудованого за принципом Майкельсона. Потік інфрачервоного випромінювання від джерела 1, модульований переривачем 2, ділиться світлоділником 4 на два пучка. Один з них спрямовується на дзеркало 3, яке пов'язане мікрометричною передачею з двигуном і може поступально переміщатися з певною довжиною пробігу і повертатися у вихідне положення. Відбитий від цього дзеркала пучок інтерферує, маючи задану дзеркалом 3 різницю ходу, з пучком, відбитим від закріпленого дзеркала 5. Далі випромінювання фокусується лінзами 6 на приймачі 8, проходячи через досліджуваний зразок, поміщений в кюветне відділення 7. При русі дзеркала 3 і інтерференції пучків з змінюючою різницею ходу відбувається сканування в певному спектральному діапазоні.

Реєстрована інтерферограма представляє залежність сигналу від різниці ходу пучків і є функцією енергії джерела, видозміненої поглинанням зразка. Фур'є-перетворення отриманої інтерферограми проводиться за заданою програмою ПК, що входить в комплект сучасних Фур'є-спектрометрів, дає результативний спектр поглинання досліджуваного зразка. Спектральний інтервал, який доступний для вивчення, визначається розділювачем світла. З метою охопити всю ІЧ-область, необхідно кілька змінних розділювачів світла, які виконані у вигляді металевих сіток, плівок або діелектричних покриттів на підкладках.

Фур'є-спектроскопія має ряд істотних переваг. Дві головних переваги перед звичайними спектрометрами полягають в наступному:

- вигащ в енергії за рахунок того, що при скануванні в кожен момент часу на приймач потрапляє випромінювання всього досліджуваного спектрального діапазону довжин хвиль, а не вузька його ділянка, який визначається в монохроматорі звичайного приладу диспергуючою системою і щілинами.

- можливість підвищення роздільної сили інтерферометра без зменшення потоку променевої енергії. Роздільна здатність Фур'є - спектрометра пропорційна максимальній різниці ходу пучків і, щоб підвищити, наприклад, удвічі розділюючу здатність спектру, потрібно просто подвоїти довжину переміщення дзеркала, а відповідно, і час реєстрації.

Таким чином Фур'є-спектроскопія забезпечує більш високу чутливість та точність вимірювання та можливість дослідження широкої спектральної області.

1.3. Підготовка зразку до аналізу

ІЧ-спектрометри дозволяють реєструвати спектри газів, рідких та твердих речовин. Для одержання ІЧ-спектрів необхідно від 1 до 10 мг досліджуваної речовини. Реєстрацію ІЧ-спектрів проводять у кюветі, які виготовлені з калій броміду KBr або натрій хлориду NaCl – матеріалів, які не поглинають ІЧ-випромінення в досліджуваному діапазоні. ІЧ-спектри реєструють як залежність пропускання ІЧ-випромінення (%) від хвильового числа $\nu = 1/\lambda$ (cm^{-1}). Тому максимуми піків поглинання, ІЧ-випромінення напрямлені до низу.

Інфрачервоні спектри для структурного аналізу переважно знімають в інтервалі частот між $\nu = 4000\text{--}667$ cm^{-1} (діапазоні довжин хвиль $\lambda = 2,5\text{--}15$ мкм), але довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu = 400$ cm^{-1} ($\lambda = 25$ мкм) на приладах, укомплектованих призмиами із калій броміду, і, навіть, до $\nu = 200$ cm^{-1} ($\lambda = 50$ мкм) на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій броміду або дифракційними ґратками.

ІЧ-спектри органічних сполук реєструють у вигляді розчинів речовин у хлороформі CHCl_3 , тетрахлорметані CCl_4 , сірковуглеці CS_2 , рідин – у вигляді тонкої плівки на поверхні скла із NaCl або KBr, у вигляді твердих прозорих пігулок, одержаних пресуванням тонко подрібненої суміші досліджуваної речовини з калій бромідом або у вигляді суспензії в вазеліновій або мінеральній оливах.

Існує багато різноманітних методик підготовки зразків для знімання ІЧ-спектрів, тому під час дослідження потрібно вибрати одну із них, яка найкраще підходить для розв'язання відповідного завдання. Для рідких зразків можна вибрати наступні методики: 1) розчин; 2) нерозбавлена рідина в тонкій кюветі, якщо речовина нерозчинна; 3) рідина, стиснута між сольовими пластинками ("рідка плівка", "роздавлена крапля"). Для порошоків і твердих зразків використовують наступні методики: 1) розчин; 2) суспензія у вазеліновій оливі; 3) таблетки з KBr.

Дослідження у розчинах. У більшості випадків надають перевагу зразкам у вигляді розчинів. Оскільки всі загальноприйняті розчинники поглинають в ІЧ-ділянці спектру, доцільно використати тонкі шари і вибрати ті розчинники, які мають вікна прозорості в ділянці спектру, що цікавого але не завжди легко знайти такий прозорий розчинник, в якому зразок був би достатньо розчинений для отримання потрібної концентрації. Іноді аналіз сумішей може бути значно спрощений, якщо використати переваги селективної екстракції ІЧ-розчинником.

Розчинник повинен бути хімічно інертним до зразка. Наприклад, первинні та вторинні аміни реагують з CS_2 з утворенням тіокарбаматів, тому для них найкращим способом є приготування рідких плівок; аліфатичні аміни також піддаються повільній фотохімічній взаємодії з CCl_4 з утворенням гідрохлори-

дів амінів. Речовини, чутливі до вологи, можуть реагувати з водою, яка залишається у будь-якому розчиннику, особливо під час великого розведення.

Для роботи у ділянці частот $\nu = 625-4000 \text{ см}^{-1}$ загальноприйняте використання CCl_4 або C_2Cl_4 при $1330-4000 \text{ см}^{-1}$ і CS_2 за $\nu=625-1333 \text{ см}^{-1}$. Не існує розчинників, які б повністю не впливали на розчинену речовину, але вказані неполярні розчинники дають мінімальний ефект внаслідок їх відносно однорідного діелектричного поля.

Як пару малотоксичних розчинників (але з високим фоновим поглинанням) можна використовувати C_2Cl_4 у ділянці спектру $\nu=1000-4000 \text{ см}^{-1}$ та *n*-гептан у ділянці $\nu=250-1000 \text{ см}^{-1}$.

Іншими розчинниками, що застосовуються в більш обмежених спектральних ділянках, HCCl_3 , діоксан і дифенілформамід. Розчинна дія таких речовин обумовлена їх полярною природою, що приводить до сильного ІЧ-поглинання і до взаємодії з розчиненою речовиною. Дейтеровані розчинники мають вікна прозорості, що відрізняються від їх протонованих аналогів, і відносно дешеві в тих малих кількостях, які необхідні для ІЧ-спектроскопії.

Для довгохвильової ділянки вибір доступних розчинників ширший. В інтервалі частот $\nu=263-625 \text{ см}^{-1}$ можна використовувати CCl_4 , дихлорметан або гексан. Багато інших розчинників виявляють на ІЧ-спектрі тільки одну-дві смуги і їх можна застосувати в обмежених спектральних ділянках.

Для мінімізації інтерферентних смуг, які виникають як фон, розчинники та матеріали віконцець повинні мати близькі значення показників заломлення.

У деяких випадках, як розчинник, можна використовувати H_2O або D_2O . Використовуючи дуже тонкі кювети (приблизно $0,02 \text{ мм}$) із KRS-5 , BaF_2 , AgCl і регулюючи щілини спектрометра так, щоб скомпенсувати втрату енергії, можна отримувати повністю задовільні спектри водних розчинів у ділянці спектру $\nu=833-1538 \text{ см}^{-1}$. З D_2O можна працювати в іншій спектральній ділянці, але якщо цей розчинник використовується зі зразками, що мають рухливий протон, то буде спостерігатися обмін.

Вологість зразків впливає не тільки на їх розчинність, але може призводити до помутніння вікон кювети. Вологий зразок можна висушити перед розчиненням, додаючи 2,2-диметоксипропан, який реагує з водою в кислому середовищі з утворенням метанолу і ацетону. Як реагент, так і леткі продукти можуть бути видалені нагріванням.

Розчини найчастіше готують, зважуючи кількість зразка в мірній колбі, а потім додають розчинник до мітки. Більшість органічних речовин дають якісні спектри за концентрацією $1 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ у кюветі товщиною $0,1 \text{ мм}$ в інтервалі $\nu = 625-4000 \text{ см}^{-1}$. Такі сильно поглинаючі речовини, як флуор і силіційорганічні сполуки, розводять до $0,2 \text{ г}/10 \text{ см}^3$ для одержання спектру в ділянці

$\nu = 625-1333 \text{ см}^{-1}$. Вищі концентрації і товщини кювети придатні у разі необхідності отримати ІЧ-спектри в ділянці нижче $\nu=600 \text{ см}^{-1}$, за винятком дуже сильно поглинаючих зразків.

Реакційноздатні або леткі речовини можна зважувати в колбі з притертим корком, наполовину заповненій розчинником. Аналогічно можна приготувати зразки навіть таких речовин, які киплять за кімнатної температури, за умови їх охолодження нижче температури кипіння.

Товщина зразка. На вибір товщини кювети може впливати наявна кількість зразка або його розчинність. Дуже тонкі кювети ($< 0,05 \text{ мм}$) не тільки важко виготовляти, але й заповнювати і спорожнювати, в той час як кювети товщиною $0,2 \text{ мм}$ можуть приводити до дуже великого поглинання розчинника (зручним компромісом виявляється кювети товщиною $0,1 \text{ мм}$). Однак, перед тим як приготувати зразок з великою товщиною поглинаючого шару, необхідно перевірити наскільки задовільне пропускання розчинника в зацікавленій ділянці спектру.

З часом кювети стають мутними або покриваються шаром адсорбуючих забруднень. Про стан вікон не завжди можна судити за їх зовнішнім виглядом. Через це доцільно контролювати кювети, записуючи скомпенсований спектр чистого розчинника.

Дослідження у плівках. Одним із простих методів приготування зразків є метод рідких плівок. Він застосовується до нелетких, нерадіаційноздатних зразків і корисний у випадку нерозчинних рідин або для отримання кількісних зразкових спектрів. Метод полягає в тому, що крапля зразка стискується між двома сольовими пластинками або поміщається на плоску скляну поверхню, а потім «витирається» сольовою пластинкою, при цьому бажано, щоб у межах розсічення світлового променя спектрометра товщина зразка була однаковою. Спектри, одержані таким променем, не точні, щоб отримати задовільний результат, потрібно провести експериментальний пошук.

Під час дослідження смол, лаків та інших подібних матеріалів, розчинних у летких розчинниках, плівки можна отримати випаровуванням розчинника. Тонкий шар розчину смоли, нанесеного на вікно, швидко висушується під тепловою лампою, і отримані таким чином спектри є вільні від негативного впливу розчинника.

Зразки для зняття ІЧ-спектрів водних емульсій часто одержують, висушуванням декількох крапель емульсії на вікні з AgCl .

Розчини полімерів можна поміщати на скло, гладку поверхню пластику або ртуті, а після випаровування розчинника реєструвати спектри вільних плівок. У спектрах пропускання таких плівок часто спостерігається інтерференційна картина, яка ускладнює спектр.

Дослідження в суспензіях. Складності приготування зразків твердих речовин, які нерозчинні у звичайних розчинниках для ІЧ-спектроскопії, найчастіше виникають під час їх розтирання до дрібнодисперсних порошків, які утворюють суспензії у вазеліновій оливі або KBr. В обох випадках мета полягає у здійсненні однорідного розподілу частинок у промені і в покращенні пропускання світла частинками в середовищі, яке має близький показник заломлення зі зразком.

Вазелінова олива широко використовується для приготування суспензій, але її недоліком є сильне поглинання у ділянці спектру валентних і деформаційних коливань Н–С-зв'язків. Цей недолік можна усунути шляхом використання хлорованих олив у ділянці спектру $\nu=1333-4000 \text{ см}^{-1}$.

Важливим також є і розмір розтертих частинок – їх розмір повинен бути меншим від довжини хвилі ІЧ-випромінювання. Для цього невелику кількість речовини (чим менше, тим краще, звичайно не більше 10-20 мг) розтирають спочатку обережно в агатовій ступці, а потім перетирають у високодисперсний порошок. Далі порошок збирають на дні ступки в щільну масу, додають краплю вазелінової оливи, після чого продовжують розтирання до отримання однорідної маси, а після цього напівпрозора паста переноситься на сольове вікно за допомогою пластмасового шпателя і розтискується іншим вікном.

Джерелом випромінювання використовують – штиф Нернста із оксидів цирконія, церія, торія, ітербія або «глобар» із карбїду кремнія, нагріті до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ дають ІЧ-випромінювання в діапазоні $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$.

1.4. Ідентифікація органічних сполук

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук у розчині чи суспензії необхідно враховувати та віднімати пікі поглинання розчинника або суспендуючого середовища. Якщо ІЧ-спектри були отримані в розчинах CHCl_3 і CCl_4 , то необхідно врахувати той факт, що в зонах власного поглинання цих розчинників результати спекстроскопії можуть бути неоднозначні. Наприклад, хлороформ CHCl_3 має інтенсивне поглинання в діапазонах: $3100-3000$, $1250-1200$, $800-650 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 9 а,б); тетрахлорметан CCl_4 – $1560-1540$, $800-700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9 в, г). У цих межах поглинання розчинник може маскувати пікі поглинання досліджуваних речовин. Пікі поглинання калій бромідом починаються нижче 450 см^{-1} і тому він не маскує пікі поглинання органічних сполук (рис. 9 д).

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук слід враховувати наявність домішок у зразках, оскільки їх лінії поглинання можуть маскувати досліджувані речовини. Наприклад, вода має смуги поглинання біля 3450 см^{-1} , а коли-

вання карбон (IV) оксиду (домішка з атмосфери) – $2360\text{--}2325\text{ см}^{-1}$. Іноді зразки забруднені силіконовими мастилами з полосами поглинання 1625 см^{-1} і $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, або фталатами – 1725 см^{-1} . Крім того, необхідно врахувати, що кювети для ІЧ-спектроскопії, які виготовлені з КВг і NaCl, чутливі до дії вологи і, з часом, виходять з ладу (рис. 1.9).

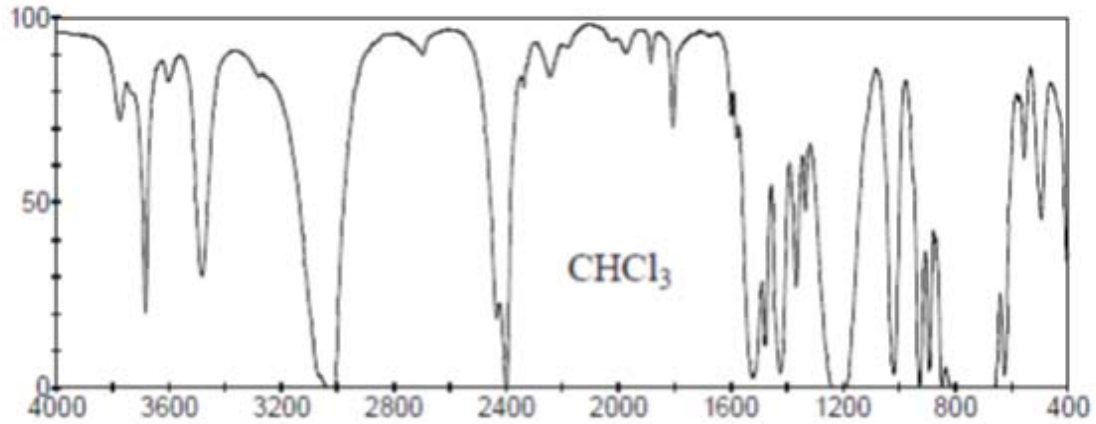
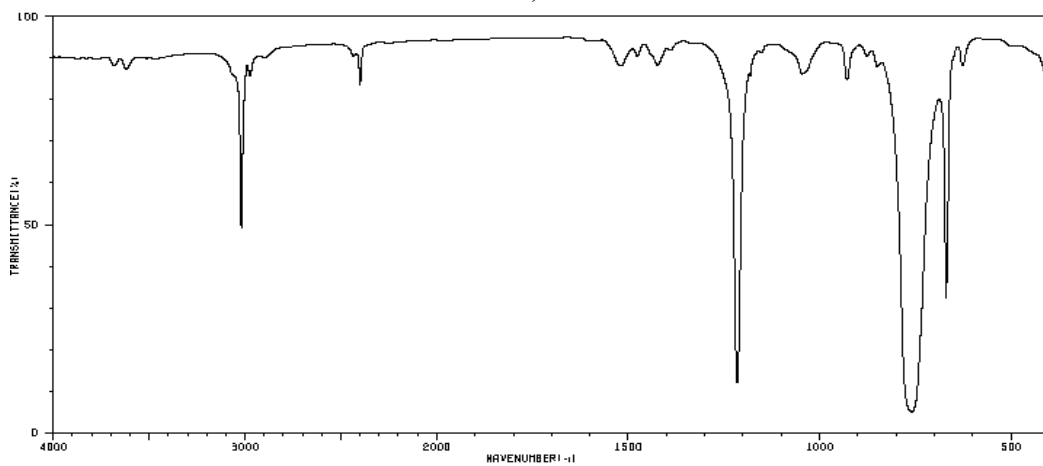
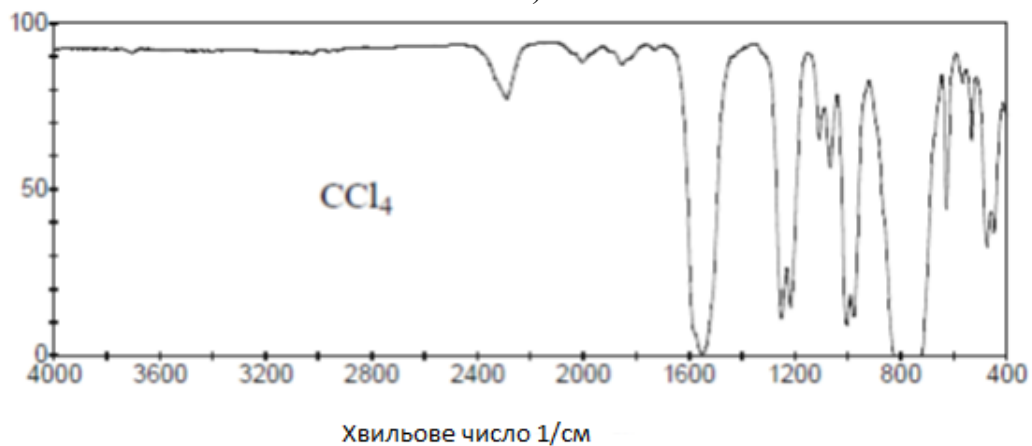


Рис. 8. Хвильове число. 1 см

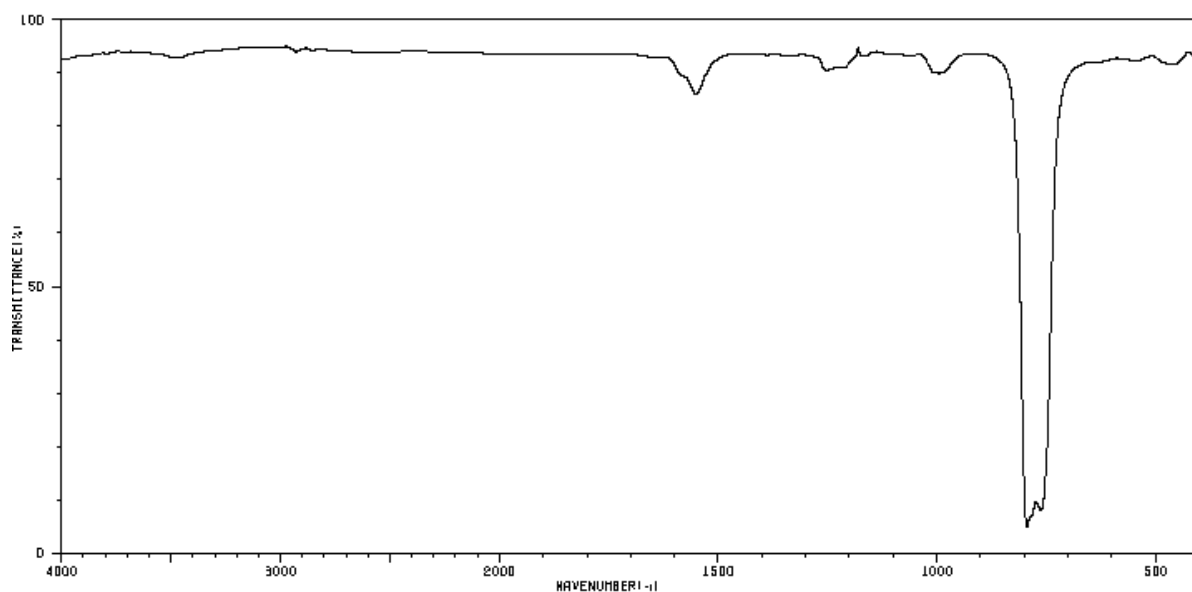
а)



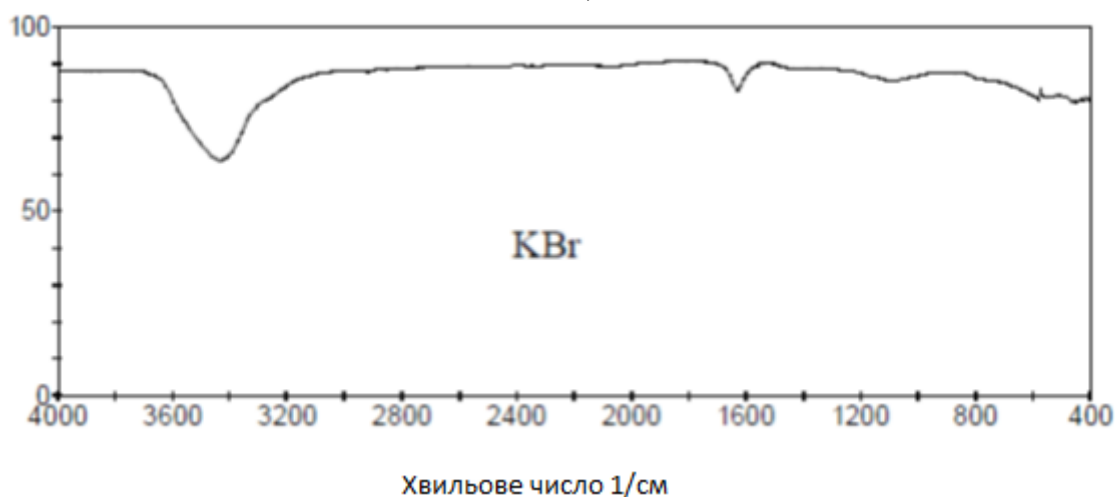
б)



в)



г)



д)

Рис. 1.9. ІЧ-спектри CHCl_3 (а, б), CCl_4 (в, г), які зареєстровані в кюветі товщиною 1 мм, та ІЧ-спектр таблетки КВг (д). Спектри а, в - зняті відносно повітря, а б, г – спектри за ідеальних умов.

На ІЧ-спектри сильно впливають міжмолекулярні зв'язки та наявність сольватної оболонки. Кожна функціональна група характеризується наявністю смуг в інфрачервоній області, завдяки яким можна встановити структурну формулу органічної сполуки.

Наприклад, в ІЧ-спектрах алкенів проявляються смуги поглинання, обумовлені коливаннями зв'язків C-H і C=C . Положення смуг, відповідають даним коливань, визначається ступенем заміщення. При наявності групи $=\text{CH}_2$, C-H частота дорівнює $3060 - 3095 \text{ cm}^{-1}$, при наявності радикала $=\text{CH-R}$ $3010 - 3040 \text{ cm}^{-1}$, а при наявності C=C – від 1640 до 1680 cm^{-1} .

У симетрично дво-заміщених алкенів коливання C=C в ІЧ-діапазоні не проявляється. Заміщення Гідрогену на Флуор викликає зміщення смуги поглинання у бік більших частот. Хлор, Бром і Йод обумовлюють протилежний

ефект. Смути позаплощинних деформаційних коливань $1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ є характеристичними і інтенсивними.

В ІЧ-спектрі алкінів наявність потрійного зв'язку ідентифікується за появою смуги поглинання від 3200 до 3300 cm^{-1} і від 2100 до 2300 cm^{-1} . У ацетилені і його симетричних гомологах коливання потрійного зв'язку не виявляються. Інтенсивність смуги потрійного зв'язку найбільша при її кінцевому розташуванні і слабка у дизаміщених алкінах (Рис. 1.10, 1.11).

В ІЧ-спектрах ароматичних сполук спостерігаються смуги поглинання в чотирьох спектральних областях. Валентні коливання С–Н зв'язків проявляються у вигляді двох трьох смуг середньої інтенсивності в області від 3100 до 3000 cm^{-1} . Коливанням С–С зв'язків ароматичного кільця відповідають чотири смуги поглинання $1600, 1580, 1500, 1450 \text{ cm}^{-1}$. Характеристична смуга на 1580 cm^{-1} проявляється в спектрах похідних бензену, що мають замісник, пов'язаний з ароматичним кільцем. Позаплощинні деформаційні коливання зумовлюють появу смуг поглинання в діапазоні від 900 до 670 cm^{-1} . Це найбільш інтенсивні смуги поглинання. За кількістю і положенням смуг в цій області можна визначити тип заміщення бензольного кільця (Рис. 1.12).

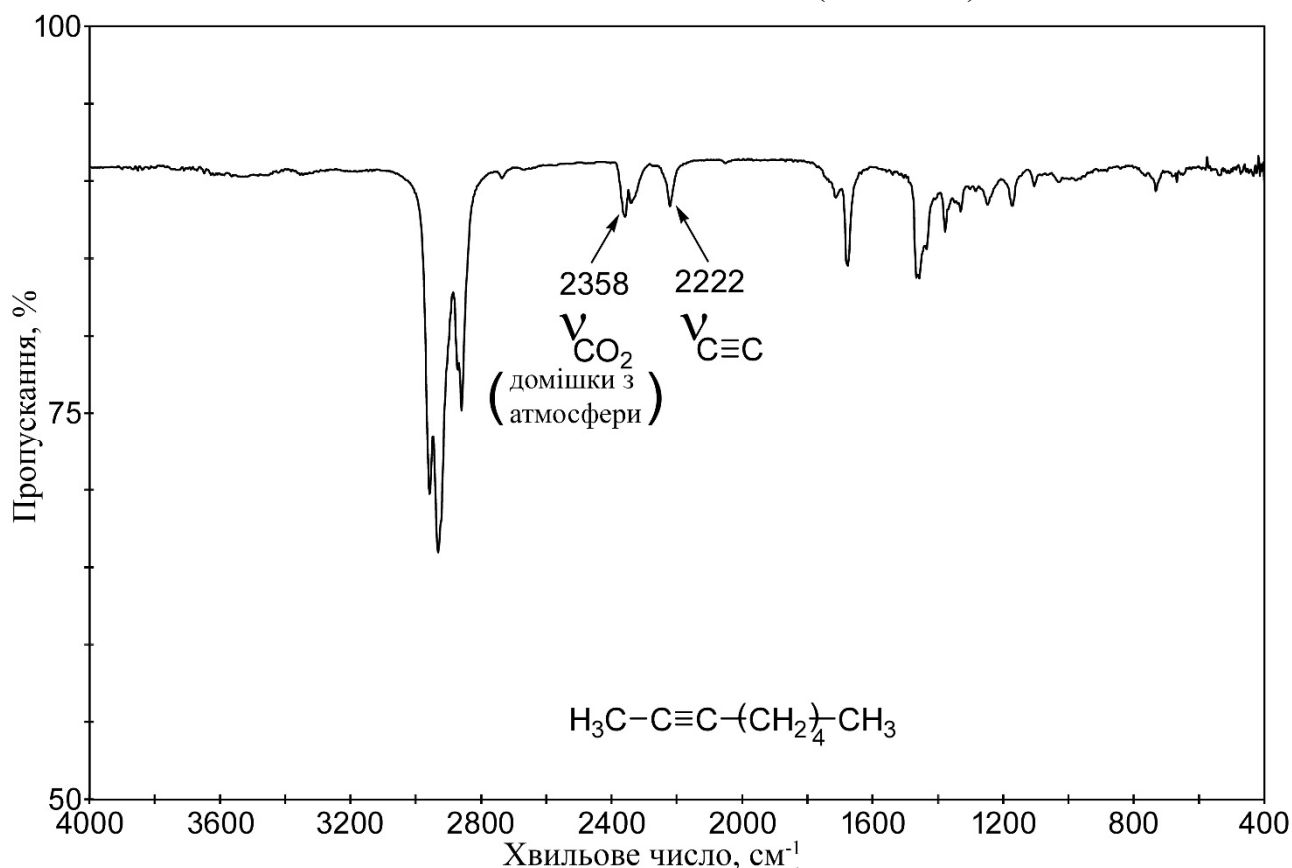


Рис. 1.10. ІЧ-спектри потрійного зв'язку в дизаміщених алкінах

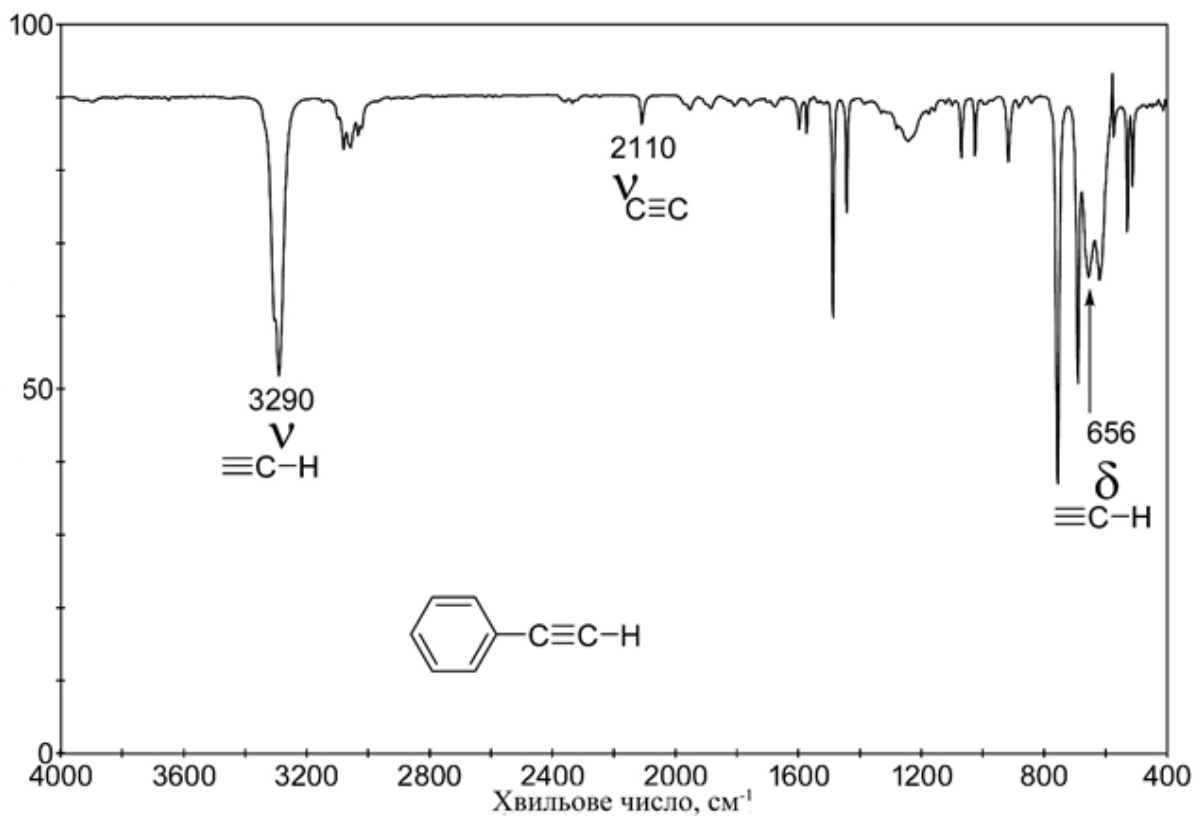


Рис. 1.11. ІЧ-спектри потрійного зв'язку при кінцевому розташуванні

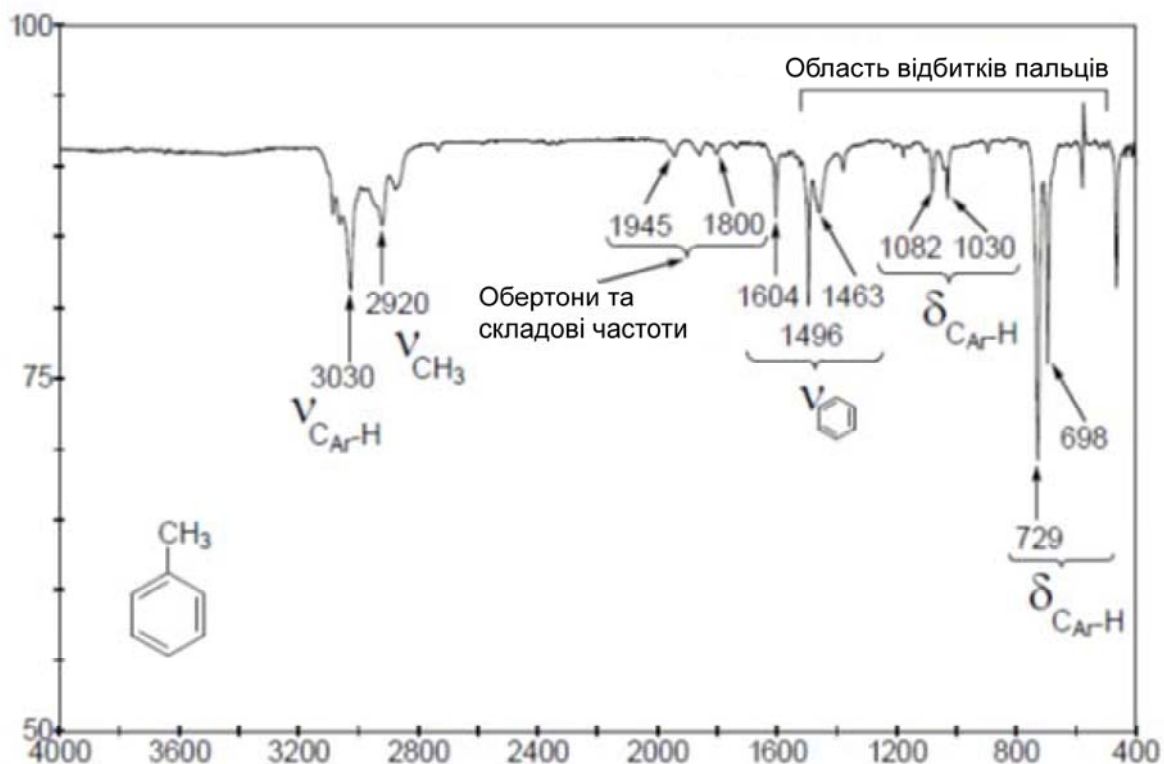


Рис. 1.12. ІЧ-спектри ароматичних сполук

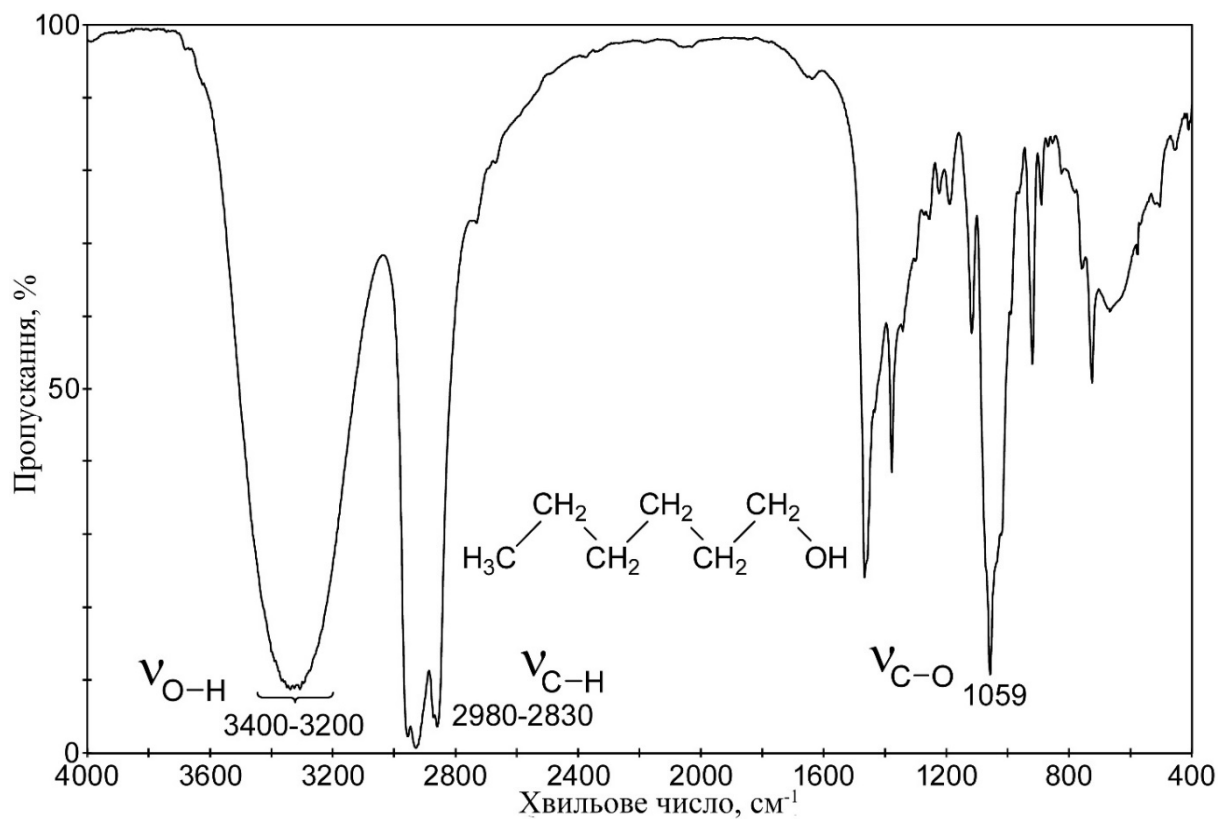


Рис. 1.13. ІЧ-спектр аліфатичного спирту

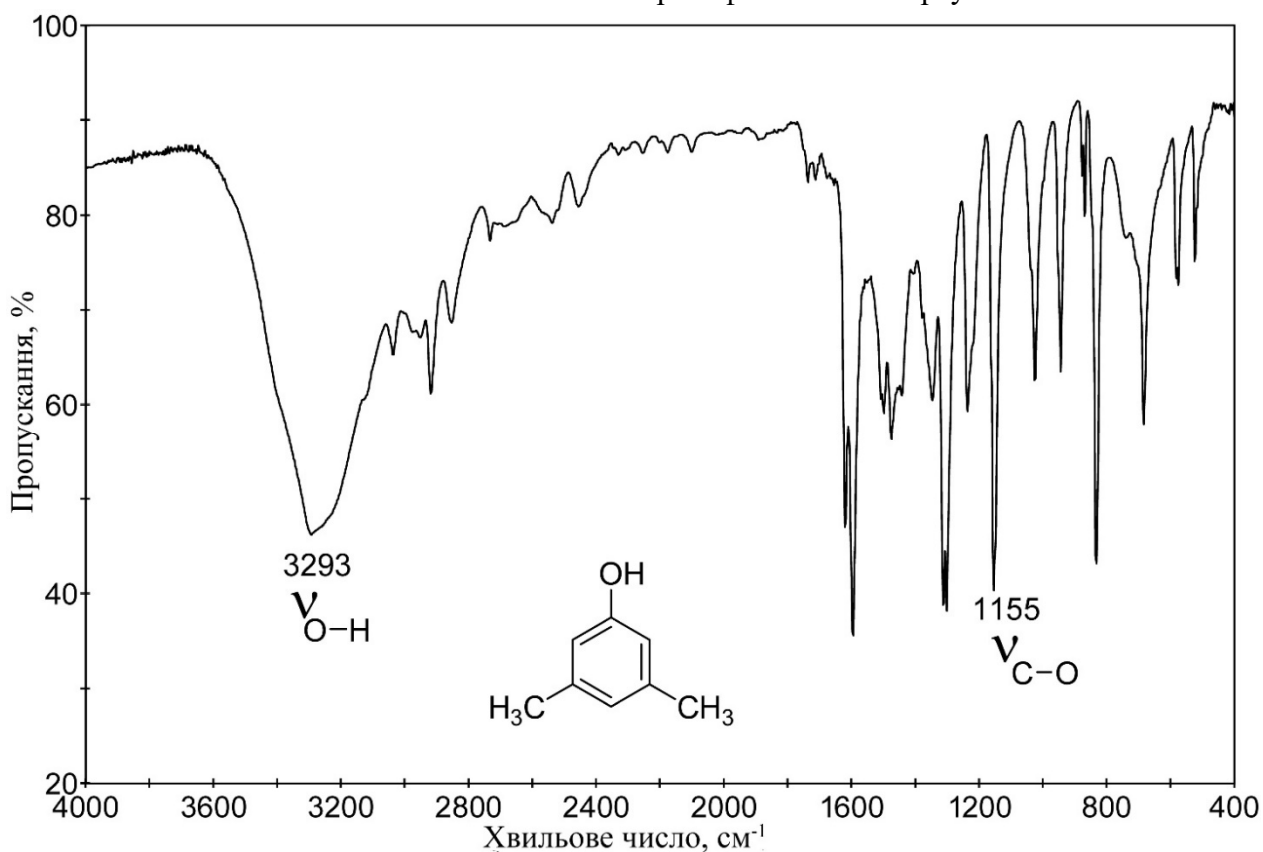


Рис. 1.14. ІЧ-спектри фенолу

Характерними смугами спиртів і фенолів є смуги валентних і деформаційних коливань зв'язків О–Н і валентні коливання зв'язків С–О. Смуга валентних коливань гідроксогруп спиртів і фенолів проявляється в одній і тій же

області спектра. Положення і форма цієї смуги залежать від ступеня асоціації, зумовленої наявністю водневого зв'язку. Вільна (неасоційована) гідроксогрупа спостерігається в газовій фазі і в розведених розчинах в неполярних розчинниках у вигляді інтенсивної вузької смуги в області від 3650 до 3580 см^{-1} (Рис.1.13).

Під час вимірювання концентрованих розчинів, розплавів, суспензій в вазеліновій олії або таблеток з КВг валентні коливання ОН-групи проявляються у вигляді широкої смуги змінної інтенсивності при більш низьких частотах (від 3200 до 3550 см^{-1}). Це зумовлено утворенням міжмолекулярного зв'язку між ОН-групами.

Положення сильних смуг валентних коливань зв'язку С–О спиртів і фенолів, які спостерігаються в області від 1050 до 1200 см^{-1} , по-різному. Це дозволяє відрізнити первинні, вторинні і третинні спирти один від одного і від фенолів. Смуги площинних деформаційних коливань О–Н, що знаходяться в діапазоні від 1420 до 1260 см^{-1} , Часто маскуються смугами інших груп і для ідентифікації спиртів і фенолів мають дещо менше значення (Рис. 1.14).

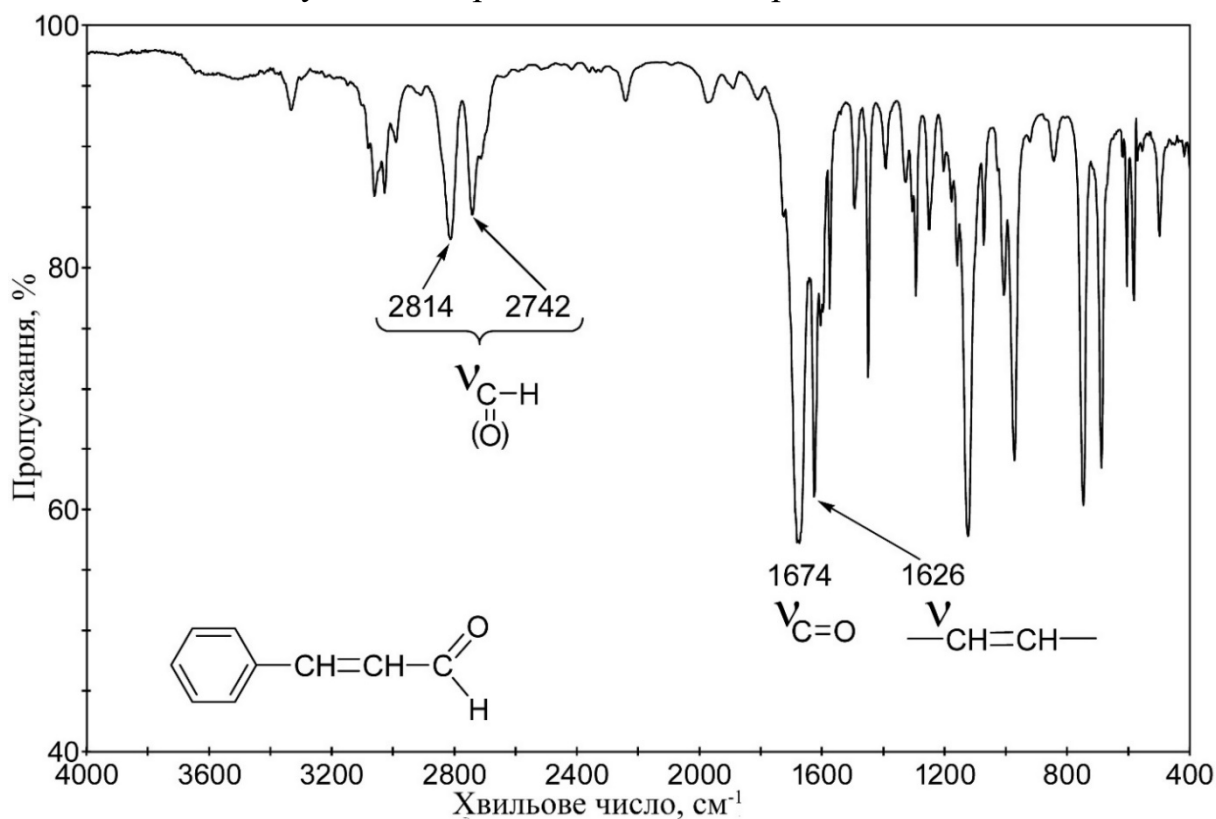
Для етерів характерними є смуги, обумовлені валентними коливаннями зв'язків системи С–О–С. Діалкінові і циклічні етери мають в ІЧ-діапазоні інтенсивну і широку смугу асиметричних валентних коливань (від 1150 до 1085 см^{-1}). Смуга симетричних валентних коливань слабка і не має істотного значення для встановлення структури.

В ІЧ-спектрі альдегідів і кетонів є сильна смуга валентних коливань групи С=О. У аліфатичних альдегідів максимум смуги поглинання знаходиться в області 1725 см^{-1} , у кетонів 1715 см^{-1} . Якщо карбонільна група пов'язана зі зв'язком С=С або ароматичної системою, максимум смуги поглинання зміщується в низькочастотну область: у ароматичних альдегідів– від 1715 до 1695 см^{-1} , у алкіларилкетонів – 1690 см^{-1} у діарілкетонів– 1665 см^{-1} . Дві смуги слабкої інтенсивності в області від 2720 до 2690 см^{-1} і від 2830 до 2810 см^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язку С–Н альдегідів (Рис. 1.15).

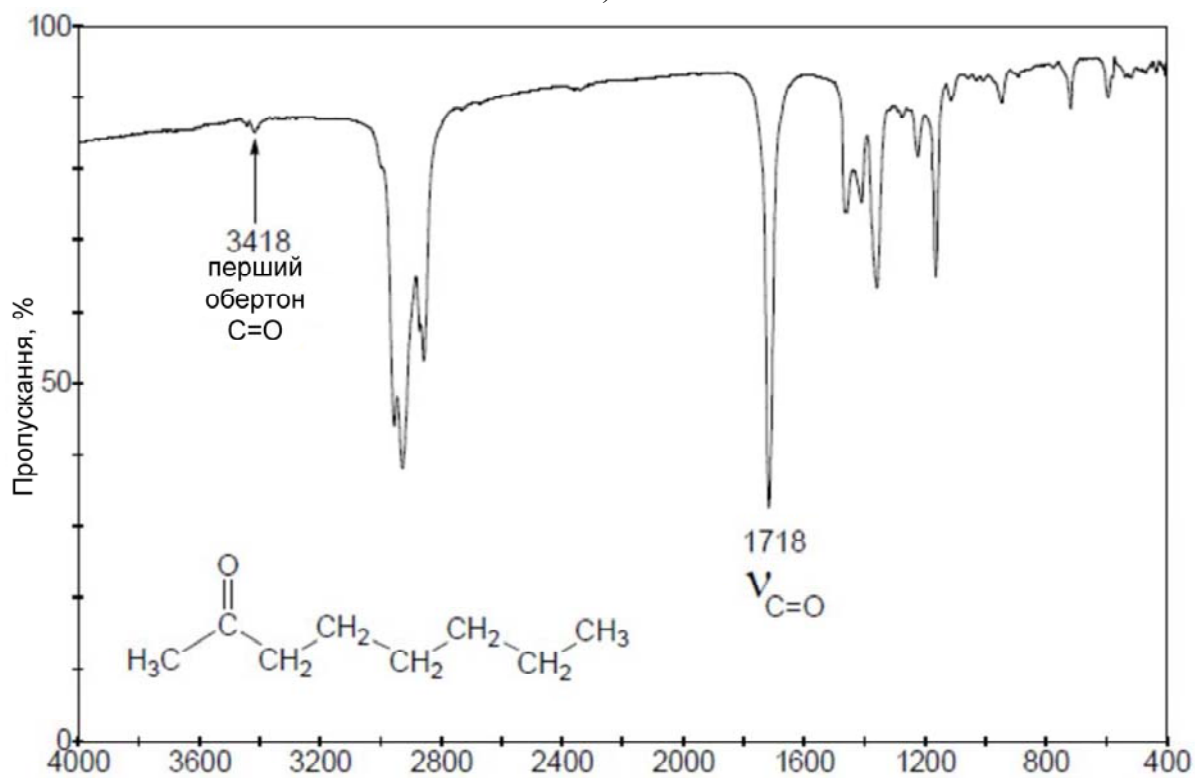
Для карбонових кислот і їх функціональних похідних проявляється інтенсивні смуги поглинання в області від 1900 до 1600 см^{-1} , що обумовлені валентними коливаннями зв'язку С=О. На наявність смуг і їх інтенсивність впливає атомна вага атомів, пов'язаних з карбоксильною групою. Великий вплив на частоту коливань зв'язку С=О надають внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки, координація молекул, електростатичні взаємодії (Рис. 1.16).

Як у твердому, так і в рідкому стані кислоти існують у вигляді димерів. Поглинання в цій області належить коливаннями, що пов'язані з утвореними водневими зв'язками між карбонільними групами. У парах або розведених розчинах в неполярних розчинниках можна спостерігати поглинання не пов'язаної

карбонільної групи при більш високих частотах. У парах ацетатної кислоти частота спостерігається в області 1790 см^{-1} . Для кислот і окремих типів функціональних похідних смуги поглинання в вузькому інтервалі частот і, отже, за положенням даних смуг можна зробити висновок про тип похідного.



а)



б)

Рис. 1.15. ІЧ-спектри альдегіду (а) та кетону (б)

Кислоти можна ідентифікувати за поглинанням в інших областях спектра. Для них характерна широка смуга поглинання в інтервалі від 3300 до 2500 cm^{-1} , викликана валентними коливаннями ОН групи, що бере участь в утворенні водневого зв'язку. У мономерах смуга поглинання не зв'язаної гідроксильної групи значно вужче і становить від 3650 до 3500 cm^{-1} .

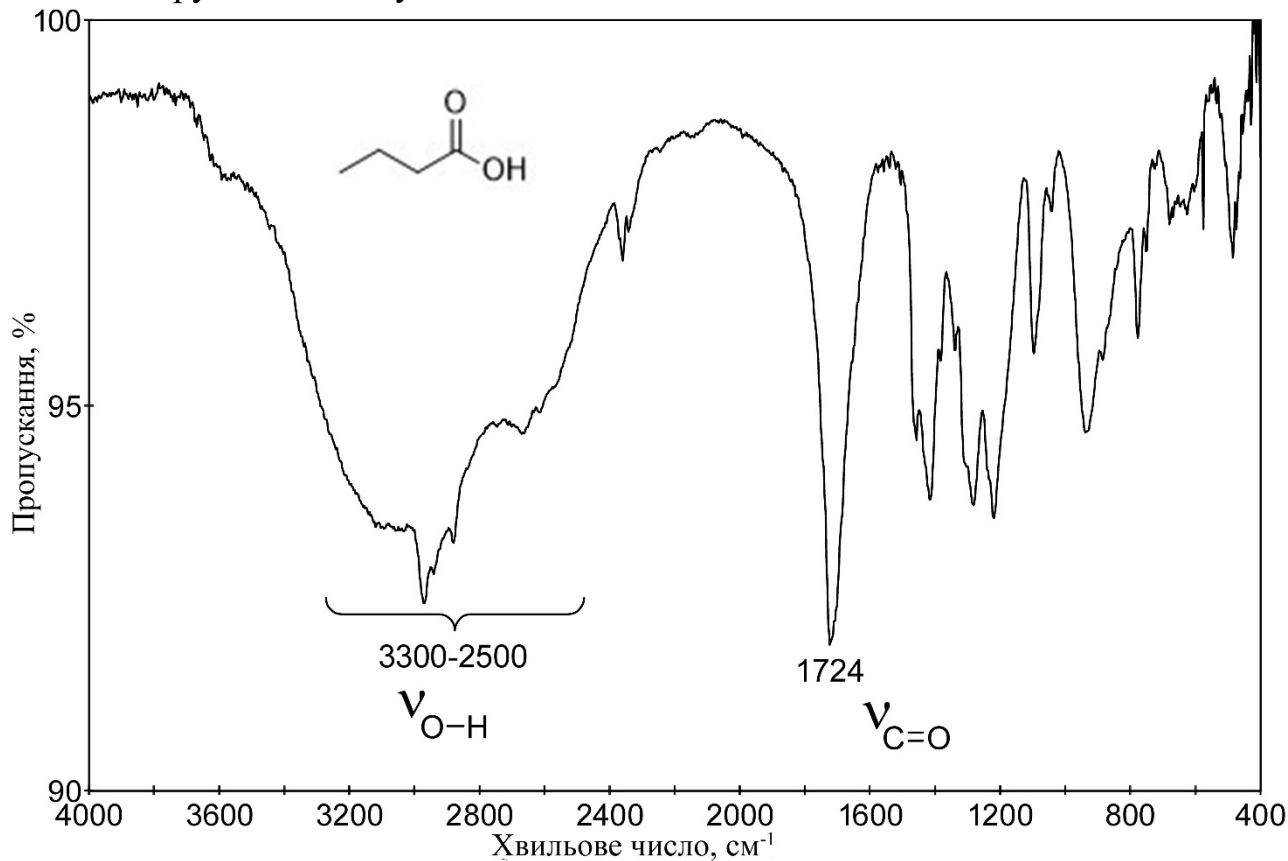


Рис. 1.16. ІЧ-спектр карбонових кислот

В ІЧ-спектрах естерів є характерна інтенсивна широка смуга в області від 1300 до 1050 cm^{-1} , що обумовлена коливаннями угруповання С–О–С (рис. 1.17 а, б).

Солі карбонових кислот та ангідриди характеризуються двома інтенсивними смугами поглинання в області валентних коливань групи С=О. Вони обумовлені асиметричними і симетричними коливаннями двох рівноцінних зв'язків. У карбоксилат-йоні дві С–О зв'язку проявляються в діапазоні від 1650 до 1550 cm^{-1} (асиметричні) і від 1450 до 1400 cm^{-1} (симетричні).

У ангідриду смуга асиметричних коливань також більш інтенсивна і знаходиться в діапазоні від 1870 до 1800 cm^{-1} . З меншою інтенсивністю смуга симетричних коливань в діапазоні 1775 до 1740 cm^{-1} . Смуги відстоять одна від одної на 60 cm^{-1} .

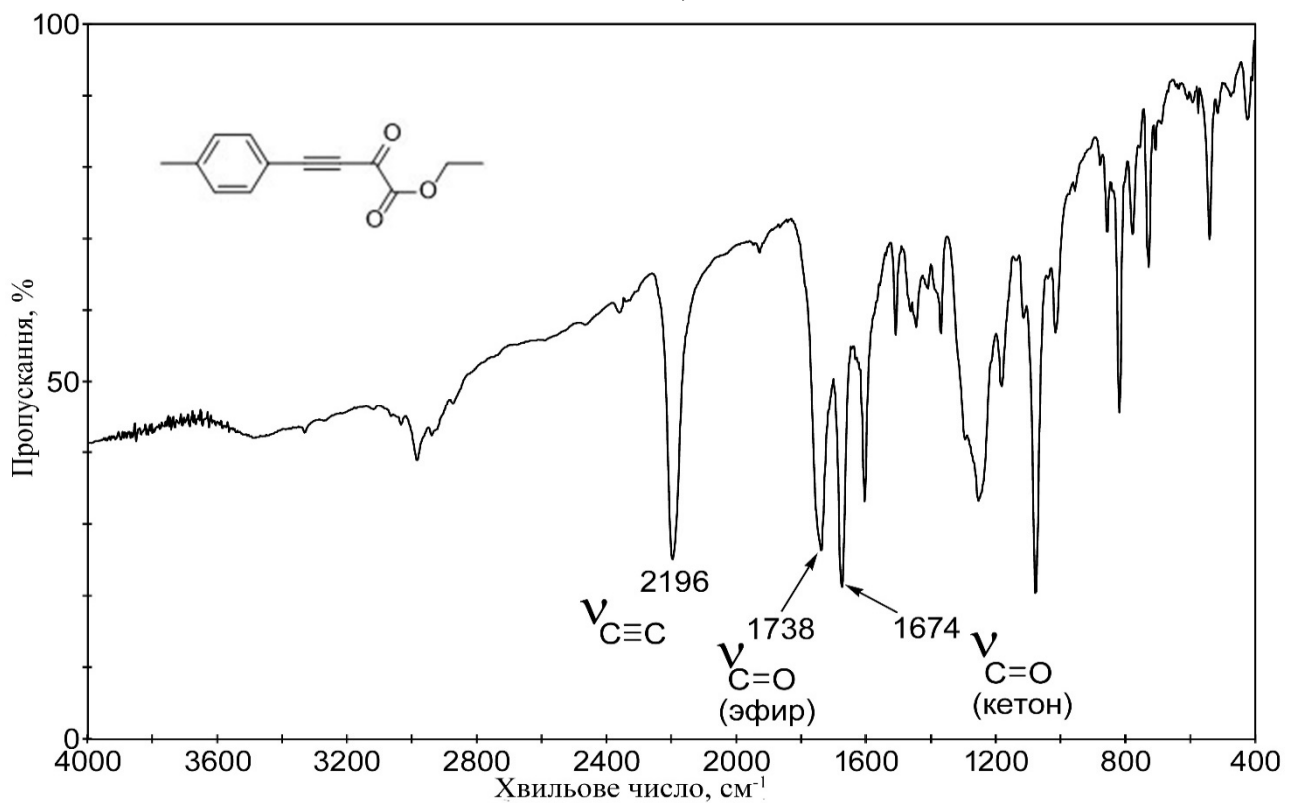
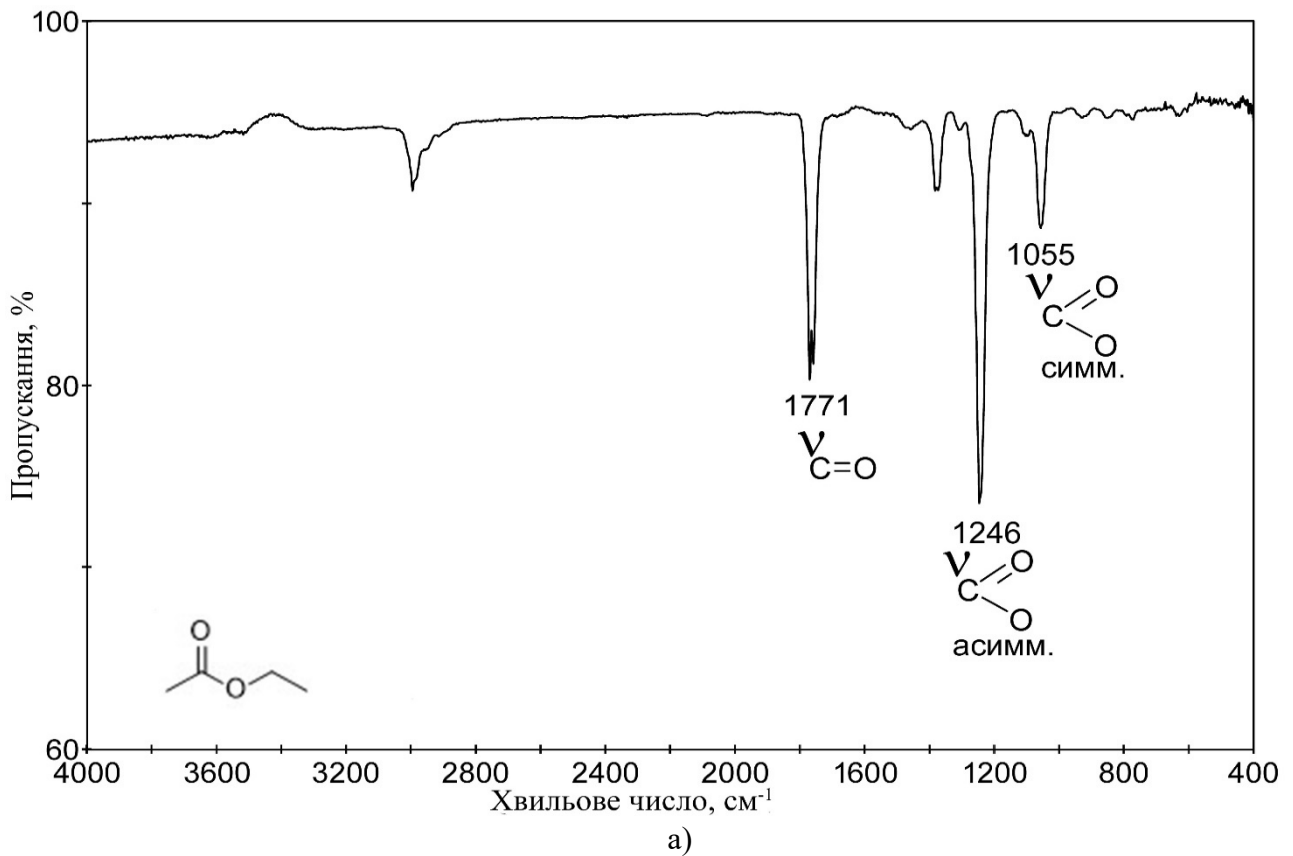


Рис. 1.17. а, б. ІЧ-спектри естерів

В спектрах амінів в розбавлених розчинах спостерігаються дві вузькі лінії на 3500 і 3400 см^{-1} . Вторинні аміни мають одну смугу поглинання, що відповідає зв'язку N–H. Для аліфатичних амінів в інертних розчинниках вона спостерігається в області від 3350 до 3310 см^{-1} , в спектрах змішаних амінів смуга

поглинання розташована в області 3450 см^{-1} . Якщо аміногрупа бере участь в утворенні міжмолекулярного водневого зв'язку, то смуги поглинання N–H зміщуються в низькочастотну область. Однак ці зміщення не настільки значні, як для гідроксогруп. Асоційовані первинні аміни дають смуги поглинання від 3420 до 3300 см^{-1} і від 3330 до 3250 см^{-1} , вторинні – на від 3300 до 3150 см^{-1} . При неповній асоціації можна спостерігати одночасно смуги вільної і асоційованої аміногруп (Рис. 1.18).

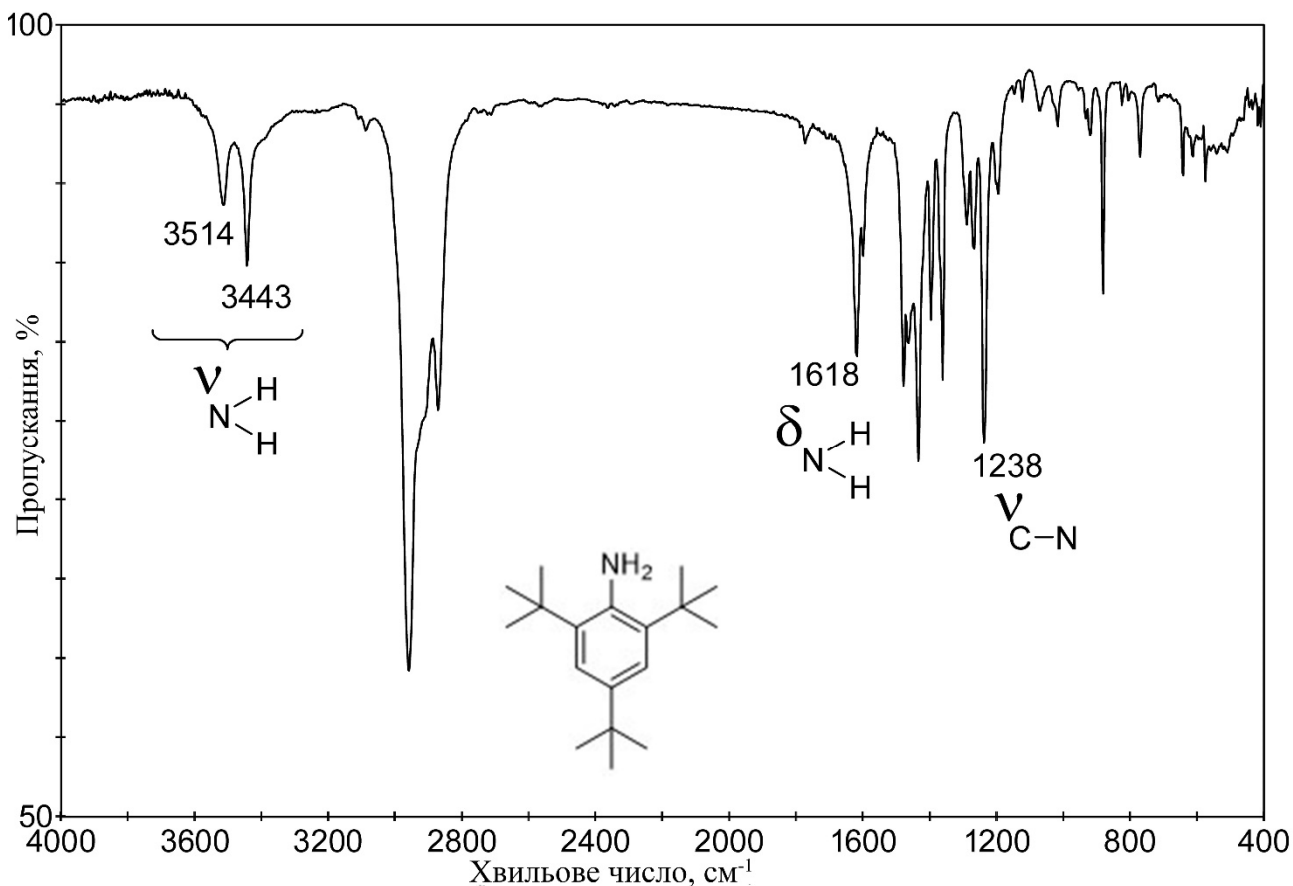


Рис. 1.18. ІЧ-спектр ароматичних амінів

Деформаційні коливання аміногруп знаходяться в області від 1650 до 1500 і від 950 до 650 см^{-1} . Первинні аміни мають смуги поглинання плоских деформаційних коливань середньої інтенсивності від 1650 до 1580 см^{-1} , вторинні – від 1600 до 1500 см^{-1} слабкої інтенсивності. При утворенні водневих зв'язків частота коливань підвищується.

Аміни мають смуги поглинання коливання зв'язку C–N. У аліфатичних амінах ці смуги знаходяться від 1250 до 1020 см^{-1} середньої інтенсивності, в ароматичних амінах – інтенсивне поглинання в інтервалі від 1340 до 1260 см^{-1} .

Нітросполуки характеризуються двома інтенсивними смугами поглинання асиметричних і симетричних валентних коливань NO_2 -груп. Для аліфатичних нітросполук ці смуги поглинання знаходяться від 1565 до 1545 і від 1385 до 1360 см^{-1} . При сполученні частоти коливань NO_2 - груп знижуються, для ароматичних нітросполук вони спостерігаються в інтервалі від 1550 до 1510 і від 1360 до

1300 cm^{-1} . Ароматичні нітросполуки характеризуються інтенсивною смугою валентних коливань C–N в інтервалі від 870 до 840 cm^{-1} (Рис. 1.20).

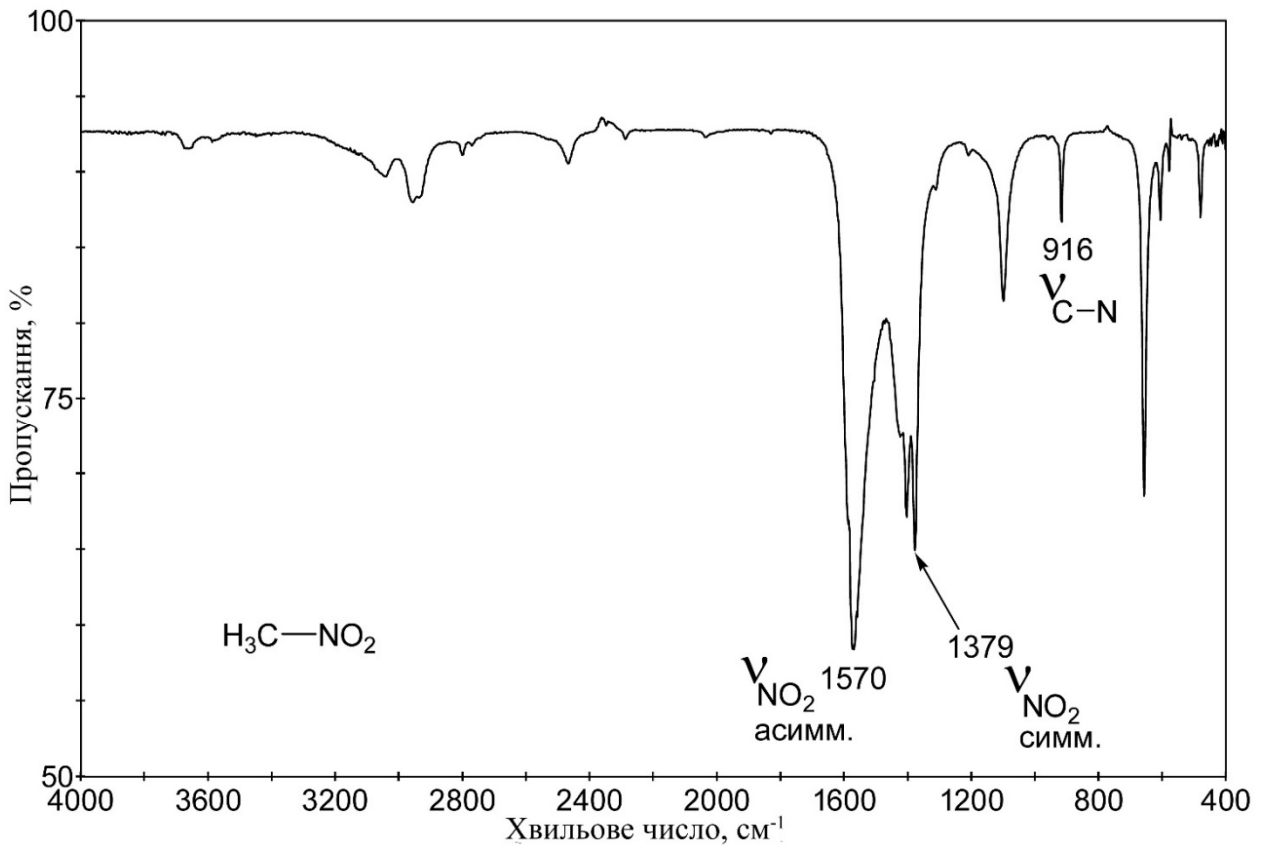


Рис. 1.19. ІЧ-спектри Нітрогену

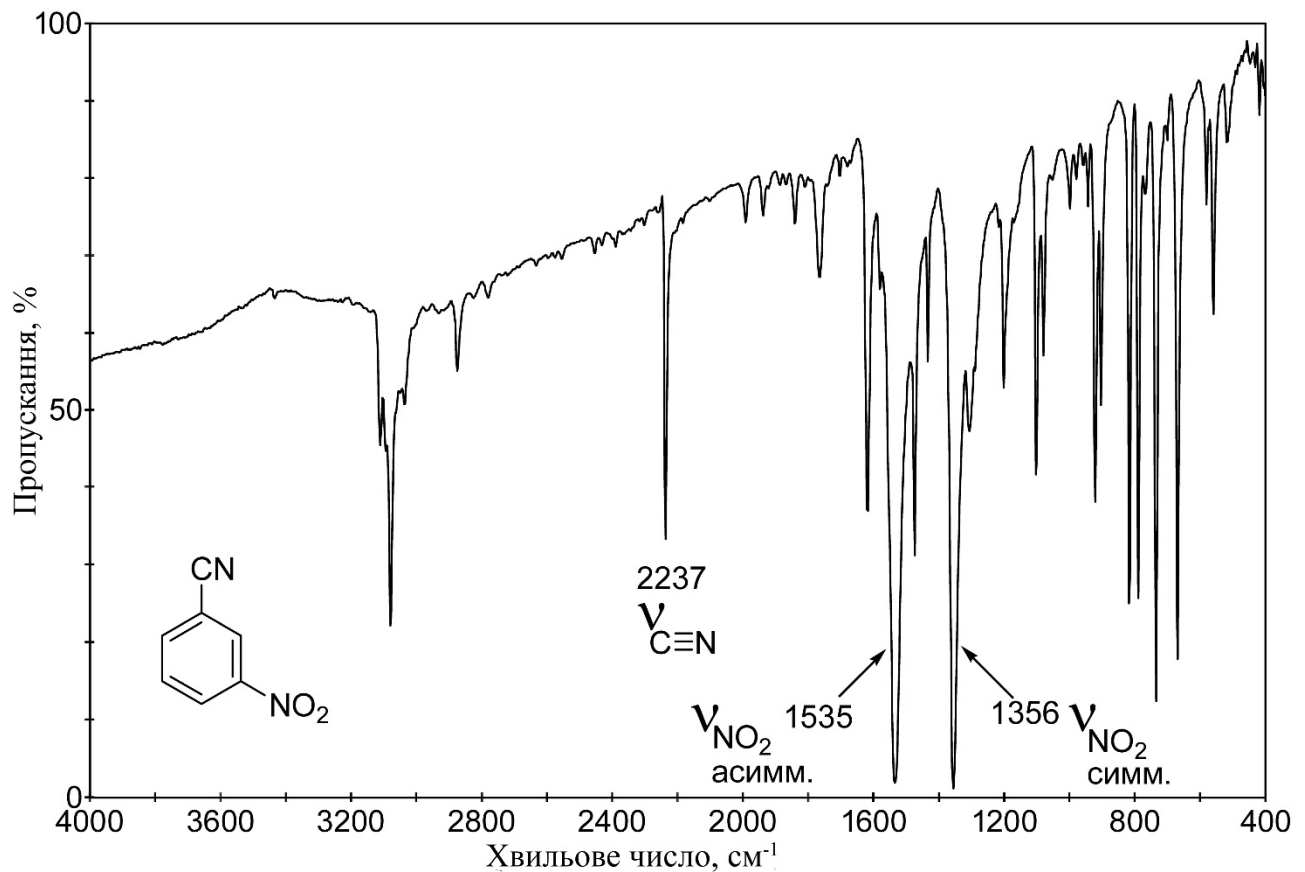


Рис. 1.20. ІЧ-спектр ароматичного нітропохідного

1.5. Сфера застосування

ІЧ спектроскопія знайшла застосування у різних галузях науки та техніки. В аналітичній хімії ІЧ-спектроскопія є зручним методом визначення якості речовин, наприклад смол, продуктів органічного синтезу компонентів в сумішах. В органічній хімії ІЧ-спектроскопія є використовується найчастіше завдяки її універсальності, можливості прямого та незалежного визначення низки важливих функціональних груп і структурних фрагментів у невеликих кількостях досліджуваної речовини, у будь якому її агрегатному стані та без будь яких суттєвих обмежень фізико-хімічних властивостей. методом ідентифікації органічних сполук. У фізиці ІЧ-спектроскопія є методом дослідження енергетичних рівнів у напівпровідниках, а також для визначення міжатомних відстаней у молекулах. У біології спектроскопія є методом вивчення транспортування біологічно-активних речовин до жирової клітини. Цей метод є додатковою інформацією під час розшифрування структури кристалів.

Сфери використання ІЧ – спектроскопії:

- якісний аналіз. Визначення функціональних груп сполук: C=O, OH, NH₂, тощо.
- кількісний аналіз сумішей речовин.
- дослідження міжмолекулярних взаємодій: водневих зв'язків, донорно-акцепторної взаємодії.
- вивчення кінетики хімічних реакцій.
- характеристика інтермедіатів хімічних реакцій.

РОЗДІЛ II. ЯМР ^1H - ТА ^{13}C -СПЕКТРОСКОПІЯ

2.1. Історія відкриття методу

ЯМР – спектроскопія була відкрита 1945 році, американцем Феліксом Блохом з Стенфорда і незалежно від нього Едвардом Парселлем і Робертом Паундом з Гарварду, які вперше спостерігали сигнал ЯМР на протонах. На той час було достатньо відомостей про природу ядерного магнетизму. Сам ефект ЯМР був теоретично передбачений значно раніше і було зроблено кілька спроб його експериментального спостереження.

Зокрема, американський фізик Ісидор Рабі (лауреат Нобелівської премії 1944 року за дослідження магнітних властивостей ядер в атомних і молекулярних пучках) в кінці 30-х років також спостерігав ЯМР, але вважав це апаратним артефактом.

Існує багато різних ядер, які можна спостерігати методом ЯМР-спектроскопії: ^1H (протон), ^{13}C (карбон 13), ^{15}N (нітроген 15), ^{19}F (флуор 19) тощо. Найчастіше використовують ^1H - і ^{13}C -спектроскопію.

2.2. Теоретичні основи ЯМР-спектроскопії

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – резонансне поглинання або випромінювання електромагнітної енергії речовиною, що містить ядра з ненульовим спіном в зовнішньому магнітному полі, на частоті ν (званої частотою ЯМР), зумовлене переорієнтацією магнітних моментів ядер.

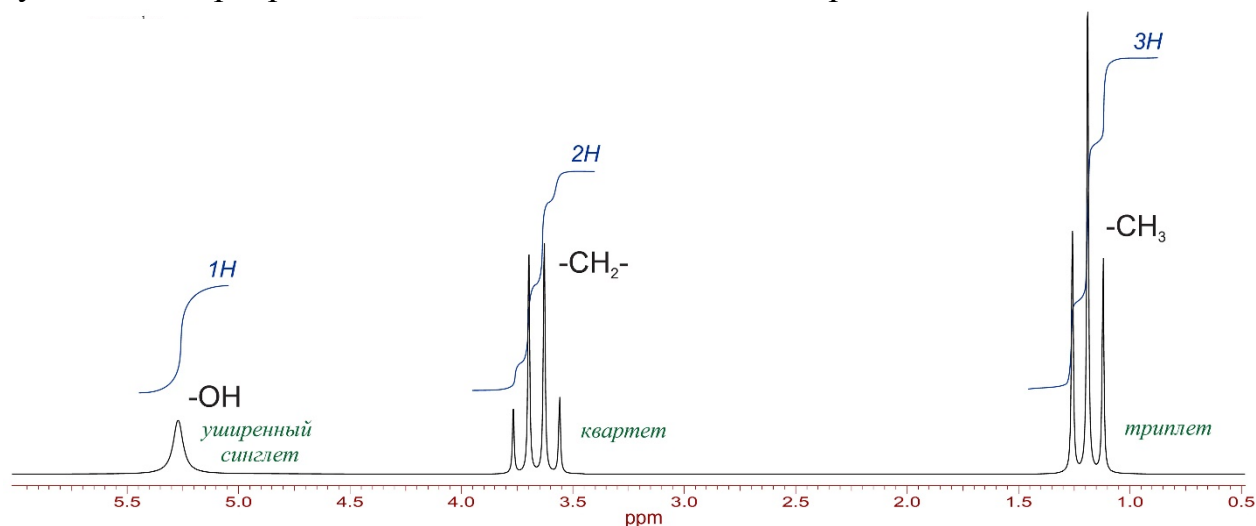


Рис. 2.1. Спектр ЯМР ^1H етилового спирту

Одні і ті ж ядра атомів в різних середовищах в молекулі показують різні сигнали ЯМР. Відмінність такого сигналу ЯМР від сигналу стандартного речо-

випин дозволяє визначити так званий хімічний зсув, який обумовлений хімічною будовою досліджуваного речовини. Методами ЯМР можливо визначити хімічну будову речовин, конформації молекул, ефекти взаємного впливу, внутрішньо-молекулярні перетворення.

Отже, якщо уявити собі ядро атома у вигляді позитивно зарядженої кульки, що обертається, то ми побачимо, що заряд обертається по кільцевій орбіті, породжуючи мікроскопічний кільцевий струм. Оскільки кільцевий струм індукує магнітне поле, таке ядро являє собою не що інше, як мікроскопічний магніт. Магнітний момент ядра спрямований уздовж осі – і його можна уподібнити крихітному стержневому магніту з характерними спіновими (обертними) і магнітними моментами.

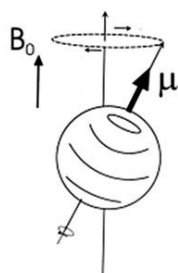


Рис. 2.2. Схема виникнення магнітних властивостей ядра

Ядро, обертаючись навколо своєї осі, має власний момент кількості руху (кутовий момент, або спін) \mathbf{P} . Магнітний момент ядра $\boldsymbol{\mu}$ прямо пропорційний спіну: $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P}$. γ – коефіцієнт пропорційності, який називається гіромагнітним відношенням. Ця величина є характерною для кожного типу ядер.

Кутовий і магнітний моменти є квантовими. Дозволені значення проекції кутового моменту P_z на вісь обертання визначаються наступним співвідношенням:

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_1,$$

де m_1 – магнітне квантове число, h – стала Планка.

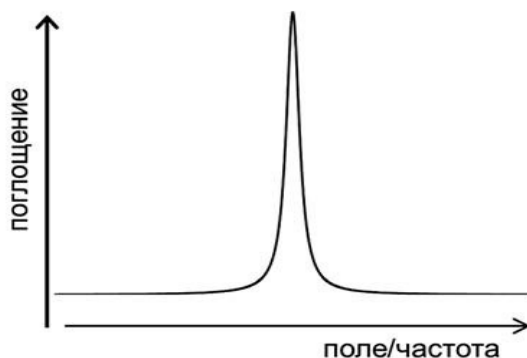


Рис. 2.3. Схема найпростішого спектру магнітного резонансу

Частота прецесії визначається як властивостями ядра, так і силою магнітного поля: чим сильніше поле, тим вище частота. Потім, якщо крім постійного зовнішнього магнітного поля на ядро буде впливати змінне магнітне поле, то ядро починає взаємодіяти з цим полем – воно ніби сильніше розгойдує ядро, амплітуда прецесії збільшується, і ядро поглинає енергію змінного поля. Однак це буде відбуватися тільки за умови резонансу, тобто збігу частоти прецесії і

частоти зовнішнього змінного поля. Експериментально це явище проявляється в залежності поглинання змінного поля від його частоти. У момент резонансу поглинання різко зростає.

У будь-якому експерименті використовується зразок речовини – твердого, рідкого, газоподібного, – який містить велику кількість не ізольованих, а взаємодіючих атомів або молекул, що змінює поведінку ядерних спінів в магнітному полі. При вивченні ЯМР зазвичай обирається речовина, в якій магнітними моментами володіють тільки ядра, а магнітні моменти електронів, що входять в атом, компенсовані і, отже, величина внутрішньоатомного магнітного поля дуже мала. У цьому випадку магнітні властивості речовини визначаються магнітними моментами атомних ядер.

Речовина, що складається з ізольованих магнітних моментів, не дає сумарної намагніченості в постійному магнітному полі.

Якщо в речовині є деяка взаємодія між ядерними спінами і навколишнім середовищем, то відбувається обмін енергією між цими системами. Згідно фундаментальному закону статистичної фізики – закону Больцмана ймовірність стану з цією енергією тим більше, чим менше енергія, тобто число часток в одиниці об'єму в стані з енергією W дорівнює:

$$N_w = \text{Const } e^{\frac{w}{kT}}$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

При однаковому резонансі сигнали однаково екранованих (або дезекранованих) ядер збігаються, і такі ядра називають магнітноквівалентними. Таким ядрам буде відповідати один і той самий сигнал у спектрі.

Відстань між резонансними сигналами різних протонів називається **хімічним зсувом**, що є кількісною характеристикою екранування ядер. Існує також поняття – **абсолютний хімічний зсув**, тобто зміщення сигналу по відношенню до сигналу неекранованого протону. Абсолютний хімічний зсув експериментально визначити неможливо. Тому його визначається по відношенню до сигналу еталонної речовини. Як еталон використовують сполуки, що містять протон, або групу еквівалентних протонів. Як міжнародний стандарт для вимірювання хімічних зсувів протонів обрано тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (ТМС). Для нього характерна наявність 12 структурноеквівалентних сильно екранованих протонів, які утворюють вузький сигнал в сильному полі спектру. ТМС є інертною, легкою рідиною, що здатна змішуватися з усіма органічними розчинниками.

Крім величини хімічного зміщення, важливе значення для визначення будови органічних сполук має форма сигналу. Так розрізняють прості синглетні сигнали, що являють собою вузькі полоси з одним максимумом. Вони, як правило, відповідають магнітним ядрам поблизу яких немає інших магнітних ядер.

Табл 2.1 Деякі магнітно-активні ядра

Ядро	Природний вміст	Чутливість		Спін	Діапазон хімічних зсувів, м.д.	Стандарт	Ларморова частота (МГц) при $B_0 = 7,05$ Тл
		відносна	абсолютна				
^1H	99,98	1	1	$\frac{1}{2}$	18..-1	SiMe ₄ (TMS)	300.0
^2D	0.015	$9.65 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$	1	18..-1	SiMe ₄ -d12	46.05
^{11}B	80.42	0.17	0.13	$\frac{3}{2}$	100..-120	BF ₃ · Et ₂ O	96.25
^{13}C	1.108	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	240..-10	SiMe ₄ (TMS)	75.43
^{14}N	99.63	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	1	1200..-500	MeNO ₂	21.67
^{15}N	0.37	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$3.85 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{2}$	1200..-500	MeNO ₂	30.40
^{17}O	0.037	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$\frac{5}{2}$	1400..100	H ₂ O	40.67
^{19}F	100.0	0.83	0.83	$\frac{1}{2}$	100..-300	CFCl ₃	282.23
^{29}Si	4.70	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$3.96 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	100..-400	SiMe ₄ (TMS)	59.60
^{31}P	100.0	$6.63 \cdot 10^{-2}$	$6.63 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{2}$	230..-200	H ₃ PO ₄	121.44

Чутливість ($\sim \gamma^3$): абсолютна = відносна · природний вміст
квадрупольні ядра – швидка релаксація, широкі лінії

стандарти:

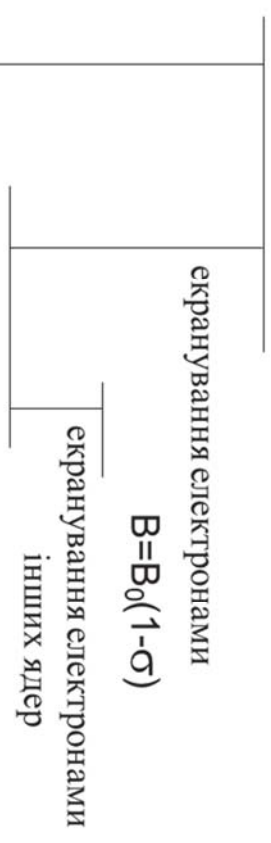
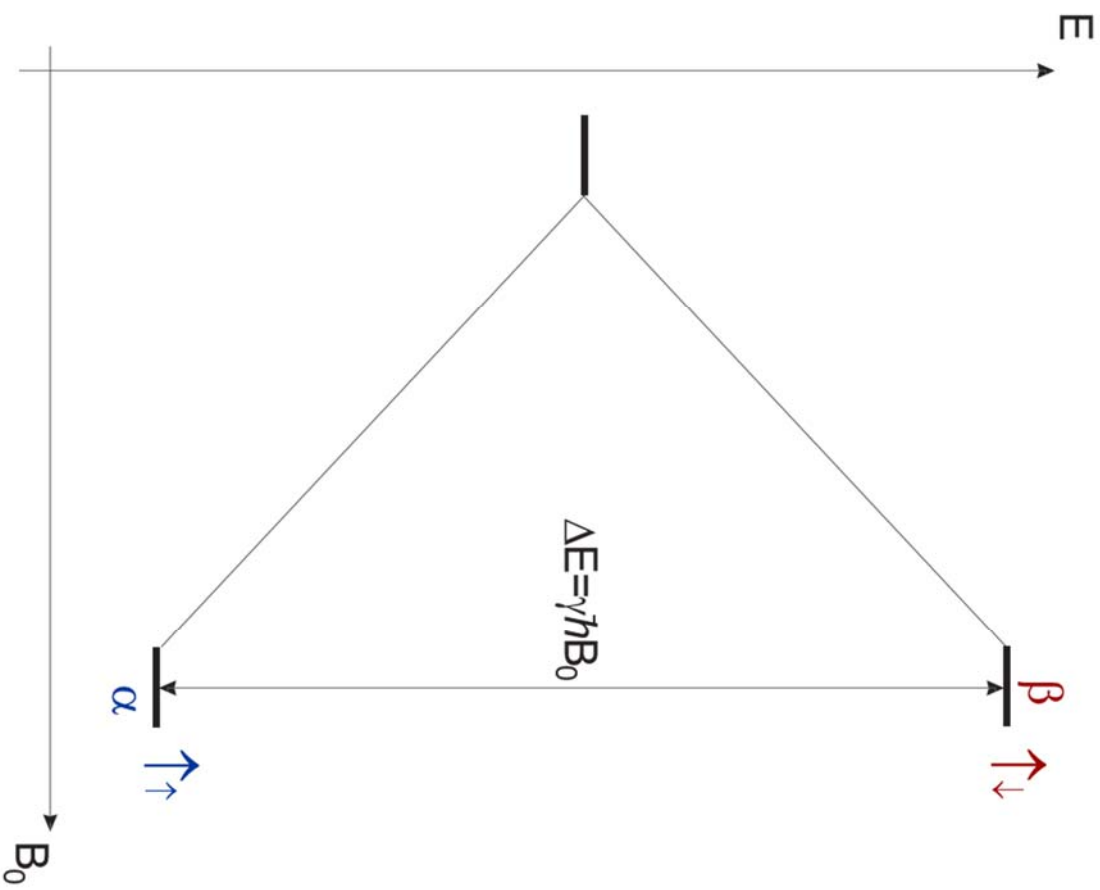
DSS Me₃Si-(CH₂)₃-SO₃H:

зовнішні, внутрішні, SR

водорозчинний, $\delta_{\text{H}} = 0$, $\delta_{\text{C}} = 1,6$.

спінові стани ядра

з гіромагнітним відношенням γ :



$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

парамагнітний внесок у константу екранування залежить від хімічного оточення

магнітне поле, в якому перебуває ядро, залежить від структури сполуки

ХІМІЧНИЙ ЗСУВ

ступінь послаблення поля
(=зменшення резонансної частоти)
відносно будь-якого стандарту

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{станд}}}{\nu_0}$$

Одиниці вимірювання м.д. (=ppm)

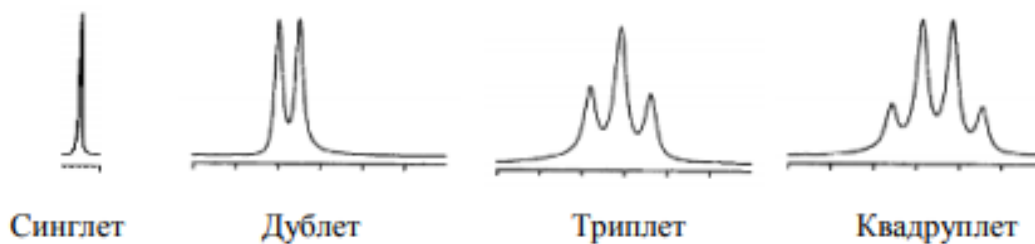


Рис.2.4. Різновиди сигналів у спектрі ЯМР

Якщо магнітні ядра знаходяться на близькій відстані один від одного, то виникає спін – спінова взаємодія, яка призводить до розщеплення сигналу. Вона виникає внаслідок взаємодії спінів протонів за рахунок електронів зв'язку. Відповідно по принципу Паулі, електрони, що зв'язують два ядра є спареними, а спіни їх є антипаралельними. Зазвичай спін – спінова взаємодія більше ніж через три зв'язки, поширюється досить слабо. Взаємодія через два зв'язки – **гемінальна**, через три – **віцинальна**.

У простих мультиплетах число ліній визначається числом взаємодій із сусідніми протонами, що мають однакові константи спін – спінової взаємодії. Один протон викликає розщеплення сигналу в дублет, а два протони, з однаковою спін – спіновою взаємодією призводять до триплету. Відповідно мультиплетність можна розрахувати за формулою:

$$l = n + 1$$

де n – число сусідніх протонів, що мають однакові константи.

Інформація про спінову мультиплетність дозволяє визначати кількість атомів Гідрогену, що зв'язані з атомом Карбону, що знаходяться поруч. Число піків у мультиплеті завжди на один більше, відносно числа атомів Гідрогену, біля атому Карбону, що знаходиться поряд.

Таблиця 2.2.

Залежність мультиплетності від числа атомів Гідрогену на сусідніх атомах Карбону.

Назва мультиплету	Число піків	Число атомів Гідрогену біля атомів Карбону
Синглет	1	0
Дублет	2	1
Триплет	3	2
Квадруплет	4	3
Мультиплет	n+1	n

Спектр ЯМР ^{13}C реєструється в результаті багаторазового проходження в певній області радіочастотного поля та накопичення сигналів ЯМР в пам'яті записуючого пристрою. Під час запису спектра невідомої за структурою сполуки яка містить сигнали в області більш 200 м.д., наприклад алленів, область зняття спектру ЯМР ^{13}C повинна бути розширена. Реєстрація на магнітних стрічках дає можливість розрізняти близько розташовані сигнали в спектрі. Для кращого поділу ліній спектра слід збільшити інтервали між радіочастотними імпульсами, що опромінюють зразок.

При реєстрації спектрів ЯМР ^{13}C з повним пригніченням спін-спінової взаємодії з протонами всі сигнали є синглетними, за умови відсутності в молекулі інших активних ядер (наприклад, ^{31}P , ^{19}F).

Сигнали ЯМР ^{13}C розподілені в більш широкому діапазоні хімічних зсувів, ніж діапазон для ядер ^1H . Інтервал хімічних зсувів Карбону становить близько 220 м.д. в сторону слабкого поля від еталонного сигналу. Це приблизно в 20 разів більше діапазону хімічних зсувів протонів. В наслідок малої ширини сигналів в спектрі ЯМР ^{13}C , практично кожній лінії в спектрі відповідає одна група хімічно-еквівалентних атомів Карбону.

Як еталон, в спектроскопії ЯМР ^{13}C , обраний тетраметилсилан (ТМС), зміщення якого прийнято за 0 м.д. (останній правий сигнал спектру). Зміщення в слабке поле щодо ТМС вважається позитивним (шкала δC).

Для одного дейтерованного розчинника сигнали ЯМР ^1H і ^{13}C мають різну мультиплетність, що позначається на роздільній здатності.

Перераховані положення не знижують цінності спектрів ЯМР ^{13}C . Насправді спектри ЯМР ^1H і ЯМР ^{13}C є взаємно доповнюваними.

Хімічний зсув атому Карбону обумовлено його власною електронною оболонкою. Збільшення хімічного зсуву атома Карбону спостерігається при переході від sp^3 -стану атома Карбону до інших. Внаслідок чого на ньому виникає позитивний заряд, наприклад, в результаті індуктивного або мезомерного ефекту сусідніх груп.

Розміщення сигналів в шкалі хімічних зсувів вимірюється в мільйонних долях (м.д.) або parts per millions (ppm) від частоти радіовипромінювання. Більшість сигналів розташовані в області від 0 до 10 мільйонних долях. Права частина спектра називається областю сильного поля, або сильнопольною областю, а ліва – слабопольною.

Для інтерпретації спектра і отримання з нього структурної інформації мають значення наступні спектральні параметри:

а) Хімічне зміщення ЯМР (δ , м.д.), яке визначається відносно центру сигналу(мультиплета);

б) Відносна інтегральна інтенсивність;

в) Мультиплетність (форма) сигналу, що пов'язана з числом взаємодіючих ядер і їх спінами;

г) Константи спін-спінової взаємодії ядер (J, Гц);

д) Співвідношення інтенсивностей складових (ліній) мультиплету.

Відповідно, кожен з параметрів дає можливість проаналізувати структуру речовини, а саме:

- хімічне зміщення характеризує тип протонівмісної групи,
- відносна інтегральна активність – число атомів Гідрогену даного типу,
- мультиплетність сигналу – число атомів Гідрогену інших типів, що знаходяться поруч.

Основним фактором, що визначає значення хімічного зміщення Карбону, є

гібридизація атому Карбону. Атоми, що знаходяться в sp^3 -гібридизації, резонують в сильному полі, а sp^2 -гібридизації – в слабкому полі, sp -гібридизовані атоми кумуленових сполук дають зміщення в ще більш слабкому полі. Хімічні зсуви атомів Карбону і протонів при потрійному зв'язку мають проміжні значення між показниками, що характерні для етинових та алканових атомів Карбону.

2.3. Інструментальне обладнання

Починаючи з 1953 р, коли з'явився перший спектрометр ЯМР, використовували спектрометри з постійними магнітами і електромагнітами з величиною поля 1,41; 1,87; 2,20 і 2,35 Тл, що відповідає частотам 60, 80, 90 і 100 МГц відповідно для спостереження протонів. Необхідність підвищення роздільної здатності і чутливості, привела до широкого використання в даний час приладів з робочою частотою 300 до 600 МГц. Всі спектрометри з робочою частотою вище 100 МГц мають в своїй основі надпровідні магніти (соленоїди) і працюють в імпульсному режимі. Іншими основними вимогами, крім сильного поля і високої стабільності відношення поле / частота, є однорідність поля і комп'ютерний інтерфейс.

Зразок часто є розчином досліджуваної речовини в дейтерованому розчиннику в скляній ампулі зовнішнім діаметром 5 мм. Його поміщають в датчик, який містить передавальну і приймальну котушки і турбіну для обертання ампули навколо її вертикальної осі для усереднення неоднорідності поля.

Спектрометр ЯМР стаціонарного типу (рисунок 2.5) складається з керуючої консолі, магніту і двох ортогональних дротяних котушок, які служать антенами для високочастотного випромінювання, зазвичай використовують електромагніти або постійні магніти. Котушка передавача з'єднана з високочастотним передавачем, приймальна котушка є високочастотним підсилювачем і з'єднана з електронним детектором. У пристрої спектрометра з надпровідним магнітом (рисунок 2.6) ампула в електромагнітах обертається під прямим кутом до осі z, яка розташована горизонтально, а ампула в надпровідних магнітах розташовується в осерді соленоїда і обертається навколо осі z, яка розташована вертикально. Приймальна й передавальна котушки пов'язані між собою через ядра зразка. Протонний спектр, що отримується шляхом сканування в безперервному або імпульсному режимі в постійному магнітному полі, складається з серії сигналів, площі яких пропорційні числу протонів. Підрахунок кількості протонів за допомогою інтегрування корисний для визначення молярної формули, виявлення прихованих сигналів, контролю чистоти зразка і проведення кількісного аналізу.

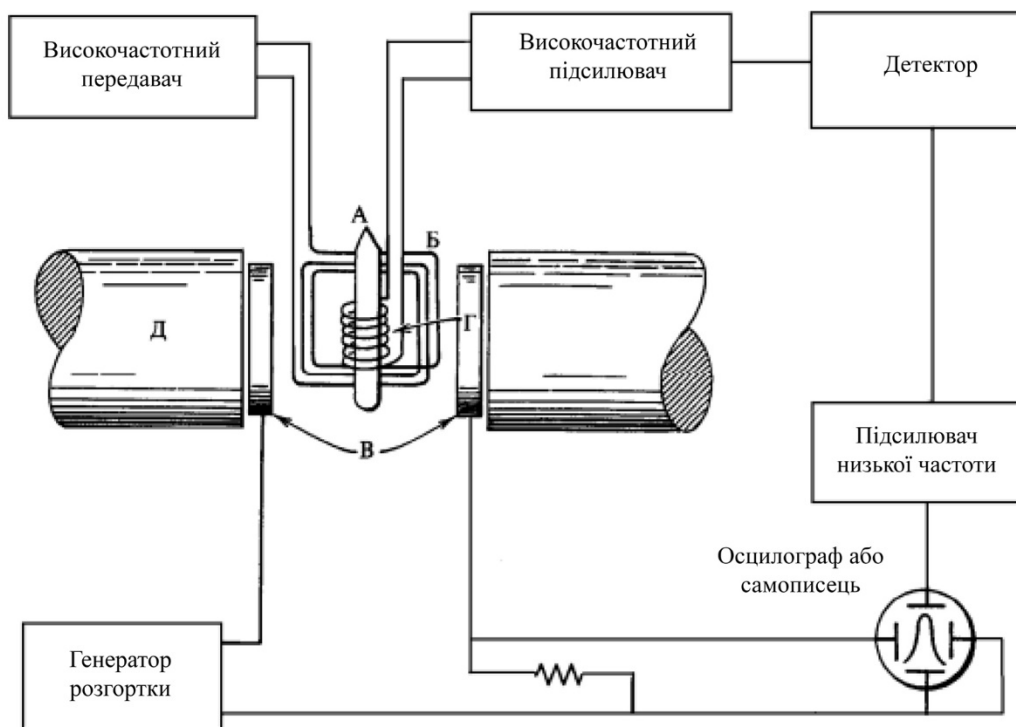


Рис.2.5. Принципова схема спектрометра ЯМР безперервного типу. Ампула перпендикулярна осі z магніту: А – ампула, Б – котушка передавача, В – котушки розгортки, Г – котушка приймача, Д – магніт.

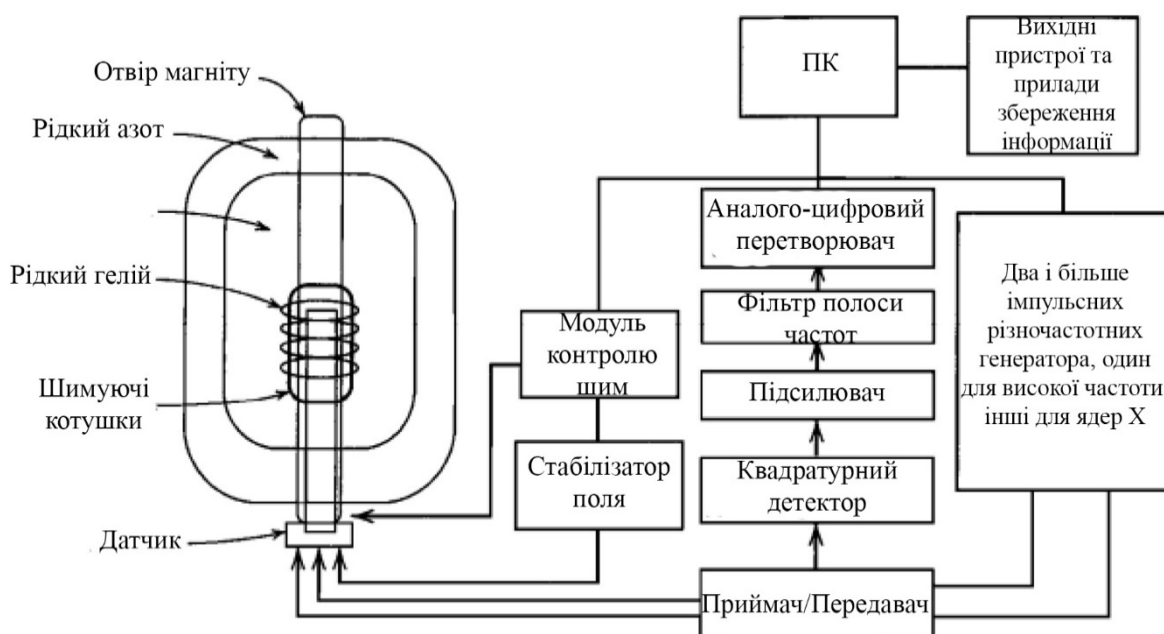


Рис.2.6. Принципова схема спектрометра ЯМР з перетворенням Фур'є і надпровідниммагнітом.

Таким чином, «ідеальний» розчинник повинен бути апротонним, інертним, низькокиплящим і недорогим, наприклад, дейтерохлороформ (CDCl_3). Маленький вузький протонний сигнал від домішкового хлороформу (CHCl_3) заважає в дуже рідкісних випадках. Для дуже розбавлених зразків доступний CDCl_3 100% -ної ізотопної чистоти. В спектрах ПМР можуть виникати сліди звичайних лабораторних розчинників. Джерелами забруднення зразка також

можуть служити домішки водопровідної води, сталевих волокон, частинки від металевих шпательів і наповнювачів колонок, мастила і пластифікатори (зокрема, фталати). Розчинники для ЯМР слід зберігати в ексікаторах. Оскільки хімічні зміщення вимірюються по відношенню до еталону, то одночасно зі спектром речовини повинен бути отриманий і спектр зразка. Речовини, що використовуються як еталон, не повинні взаємодіяти з зразком.

2.4. Сфери застосування

На сьогодні ЯМР-спектроскопія – важливий метод вивчення в хімії та біології. Одним з напрямків ЯМР-спектроскопії – структурне дослідження органічних сполук:

- дозволяє визначати просторову структуру молекули;
- дає можливість вивчати рухливість молекул;
- розрізняти окремі компоненти сумішей по їх рухливості;
- є важливим методом для встановлення правильності синтезованого препарату.

Крім того, явище ЯМР знайшло застосування в медицині – магнітно-резонансна томографія (МРТ), яка є методом візуалізації для клінічної діагностики. Один з основних напрямків застосування МРТ – діагностика онкологічних захворювань, виявлення пухлин.

2.5. Ідентифікація органічних сполук

Протони **алканів**, як найбільш екрановані, резонують в сильному полі в області від 0,8 до 1,8 м.д. У більшості випадків інтенсивні сигнали метильних груп алканових ланцюгів з δ близько 1 м.д.

Близькість хімічних зсувів сигналів протонів груп CH_3 (0,8 до 1,0 м.д.), CH_2 (від 1,1 до 1,6 м.д.) і CH (від 1,4 до 1,8 м.д.), а також спін-спінове розщеплення цих сигналів призводить до появи складних важко розшифровуються мультиплетів.

Спектри **циклоалканів** гранично прості і представляють собою один вузький синглет, який свідчить про еквівалентність протонів груп CH_2 . Протони резонують в області від 1,4 до 1,9 м.д. При наявності в кільці алкільних заміників протони кільця стають нееквівалентними, що призводить до значного ускладнення спектра.

У **алкенів** вінільні протони резонують в більш слабкому полі в порівнянні з протонами алкільних груп. Хімічні зсуви протонів в спектрах ЯМР зазвичай потрапляють в область від 4,5 до 6,5 м.д.

У алкіну протони при потрійній зв'язку проявляються у вигляді сигналів в порівняно сильному полі (від 2,3 до 2,9 м.д.). У сільнопольній (правій) частині спектра з $\delta < 2$ м.д.

Ароматичні сполуки характеризуються незвичайним значенням хімічних зсувів протонів, пов'язаних з атомами Карбону ароматичного кільця (від 6,5 до 8,5 м.д.). Ці сигнали знаходяться в більш слабкому полі порівняно з сигналами протонів, пов'язаних з атомом в sp^2 -гібридизованому стані алкенів, диєнів і циклоалкенів (від 4 до 6 м.д.). У бензені все атоми Гідрогену еквівалентні і проявляються у вигляді вузького синглету.

Атомом галогену, визначається дезекрануванням протонів внаслідок зменшення електронної густини навколо ядра протона. Збільшення негативного індуктивного ефекту галогену від йоду до фтору в ряду сполук CH_3J , CH_3Br , CH_3Cl , CH_3F призводить до послідовного зсуву сигналу протонів метильної групи в слабке поле – 2,1; 2,6; 3,1 і 4,3 м.д. відповідно.

Резонансний сигнал протонів **ОН-групи спиртів**, в результаті утворення водневих зв'язків і відсутність спін-спінової взаємодії через швидкий хімічний обмін, спостерігається у вигляді розширеного синглету в інтервалі від 0,5 до 4,5 м.д.

В спектрах ЯМР **альдегідів** найбільш характеристичним є сигнал протону альдегідної групи в інтервалі від 9,4 до 10,4 м.д.

Карбонові кислоти в неполярних розчинниках існують у вигляді стабільних, зв'язаних водневим зв'язком димерів, навіть при високому розведенні. Карбоксильний протон дає сигнал в характеристичній області від 10 до 13 м.д., і його положення слабо залежить від концентрації.

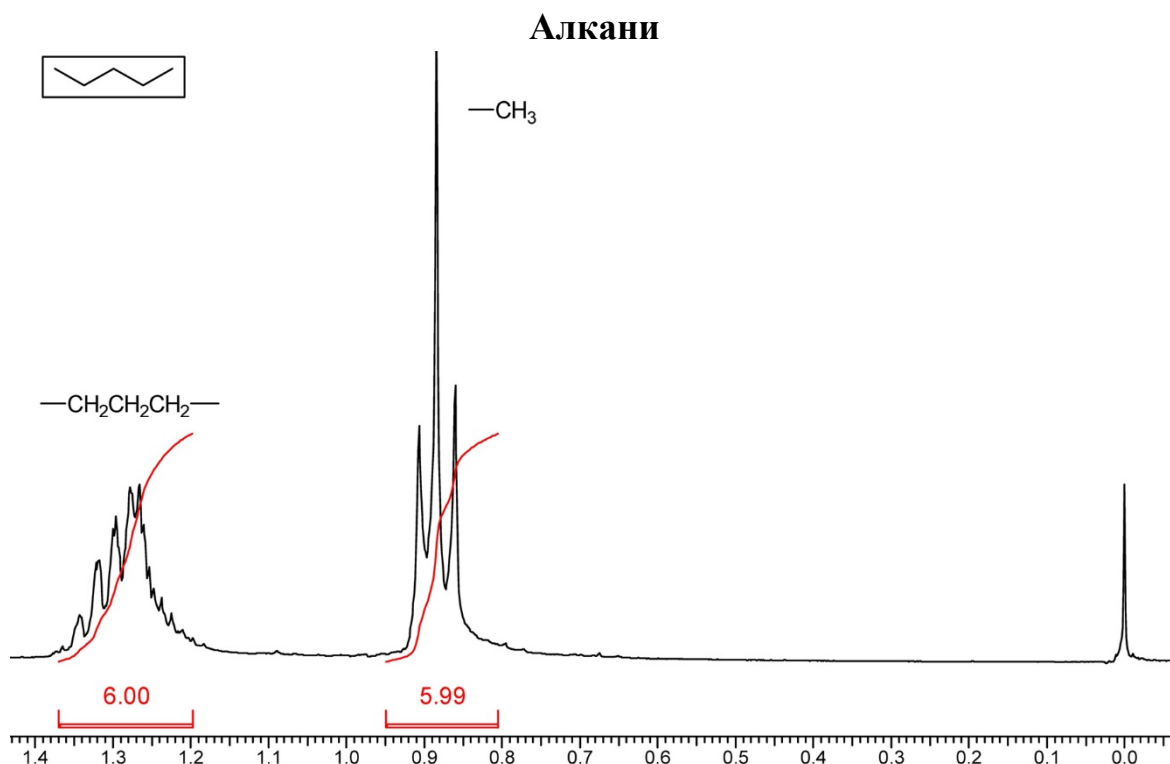


Рис.2.8. Спектр ЯМР ^1H пентану

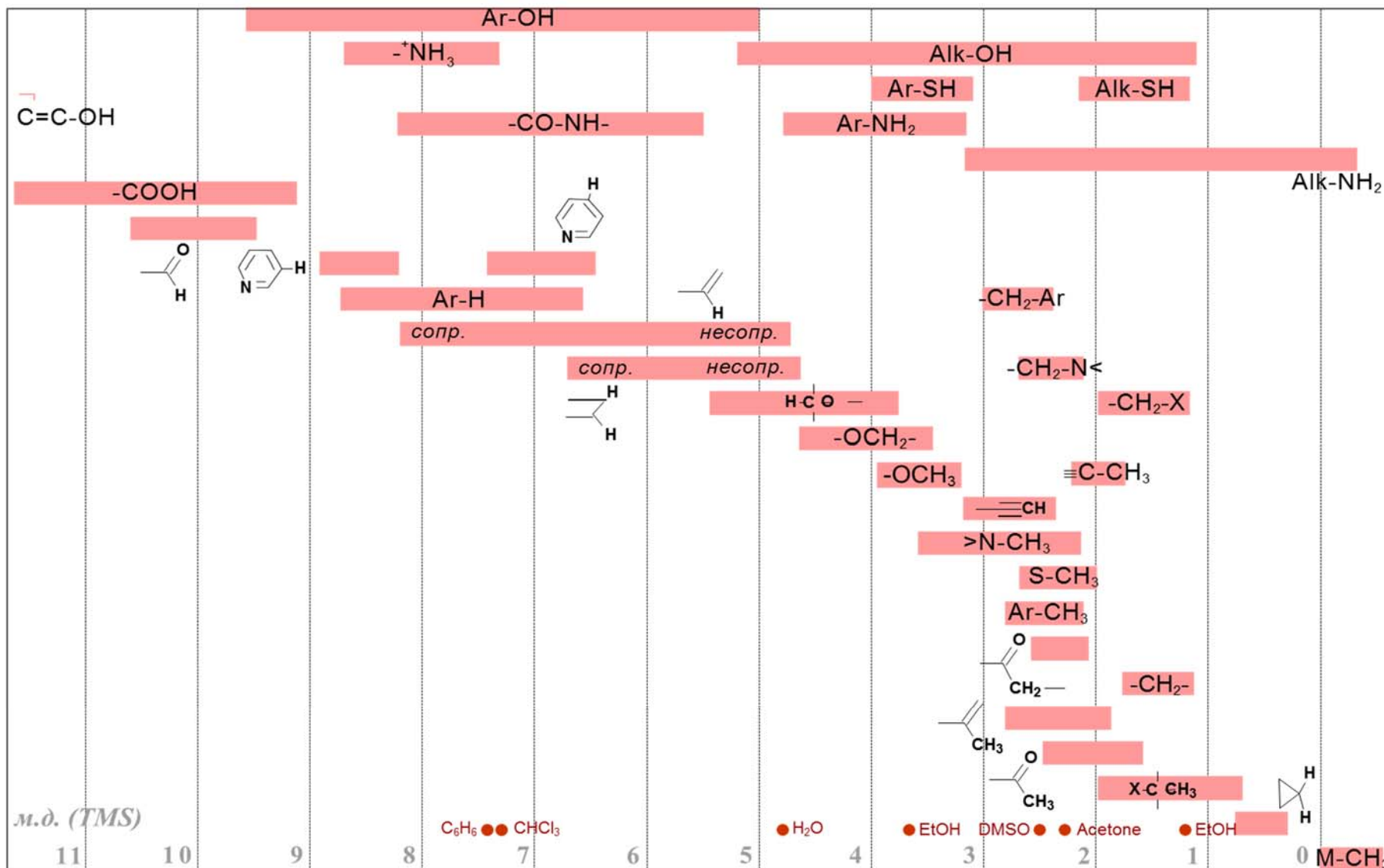


Рис.2.7. Хімічні зсуви ^1H для різних характеристичних груп

Таблиця 2.3.

Розчинники, які застосовуються в ЯМР

Розчинник	$t_{пл.}, C^{\circ}$	$t_{кип.}, C^{\circ}$	Хімічний зсув, м.д.		примечания
			1H (залишкові)	^{13}C	
Диметилсульфоксид- <i>d6</i>	18.5	189.0	2.50	39.5	вязкий, дуже гігроскопічний
Ацетон- <i>d6</i>	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	"гарний" сигнал 2D
Хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	слабкий сигнал 2D
Вода- <i>d2</i>	0	100.0	4.63	---	Містить рухливий протон, гігроскопічна
Метанол- <i>d4</i>	-97.7	64.7	3.31	49.0	Містить рухливий протон
Етанол- <i>d6</i>	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	Містить рухливий протон
Бензен- <i>d6</i>	5.5	80.1	7.16	128.0	вязкий, змінює хімічні зсуви
Етанова кислота- <i>d4</i>	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	
Толуен- <i>d8</i>	-94.9	110.6	7.09; 7.00; 6.98; 2.09	137.5; 128.9; 128.0; 125.2; 20.4	змінює хімічні зсуви
Піридин- <i>d5</i>	-109	66	8.74, 7.58, 7.22	150.3, 135.9, 123.9	змінює хімічні зсуви
метиленхлорид- <i>d2</i>	-97.0	40.0	5.32	53.8	
Ацетонітрил- <i>d3</i>	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	
Тетрагідрофуран- <i>d4</i>	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	
Циклогексан- <i>d12</i>	6.6	80.7	1.38	26.4	
Диметилформамід- <i>d7</i>	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	Вязкий

У спектрі спостерігаються 2 групи сигналів – мультиплет з центром 1.28 м.д. (6H) і триплет з центром 0.88 м.д. (6H). Останній сигнал належить двом метильним групам ($\text{C}(\text{C}(\text{C})\text{H}_2)\text{CH}_3$). Сигнал при 1.28 м.д. може належати $-\text{CH}_2-$ і/або $>\text{CH}-$ фрагментам.

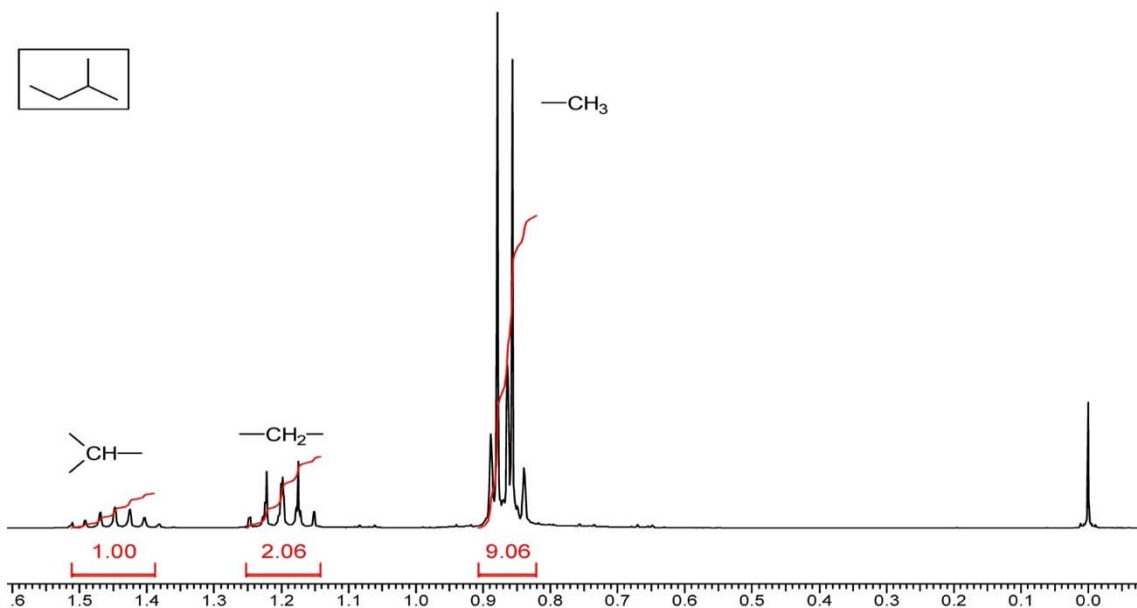


Рис.2.9. Спектр ЯМР ^1H 2-метилбутану

Спектр містить мультиплет з центром 1.48 м.д. (1H), який відповідає фрагменту $>\text{CH}-$; мультиплет в області 1.2 м.д. (2H), що відповідає $-\text{CH}_2-$ групі; накладені один на одного дублет і триплет в області сигналів метильних груп, яким відповідають фрагменти CH_2CH_3 і $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Алкени

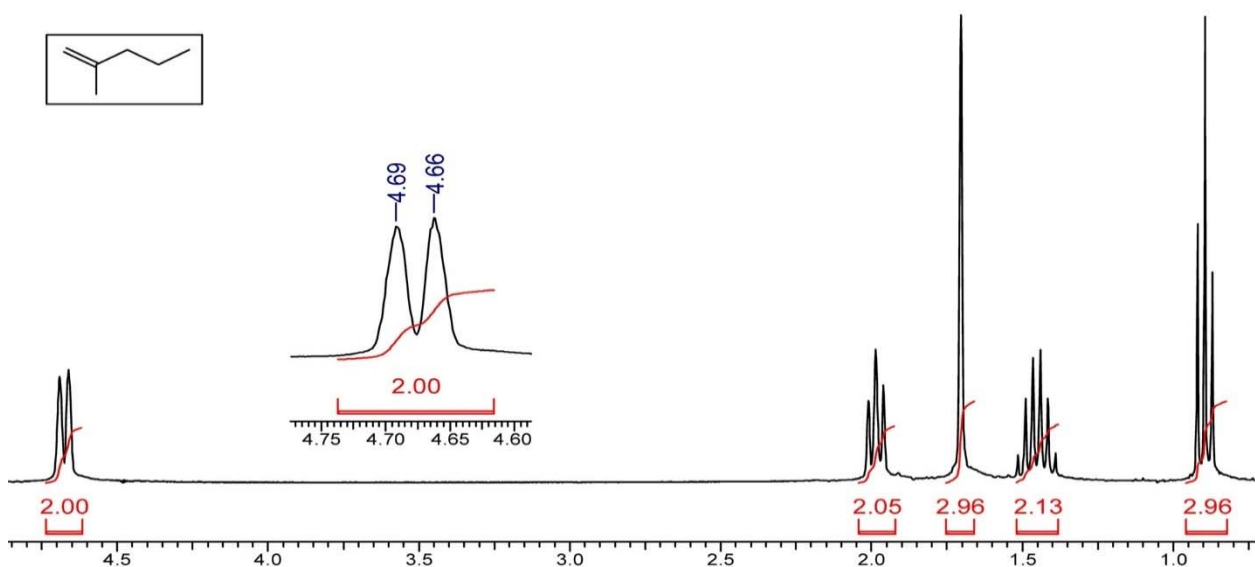
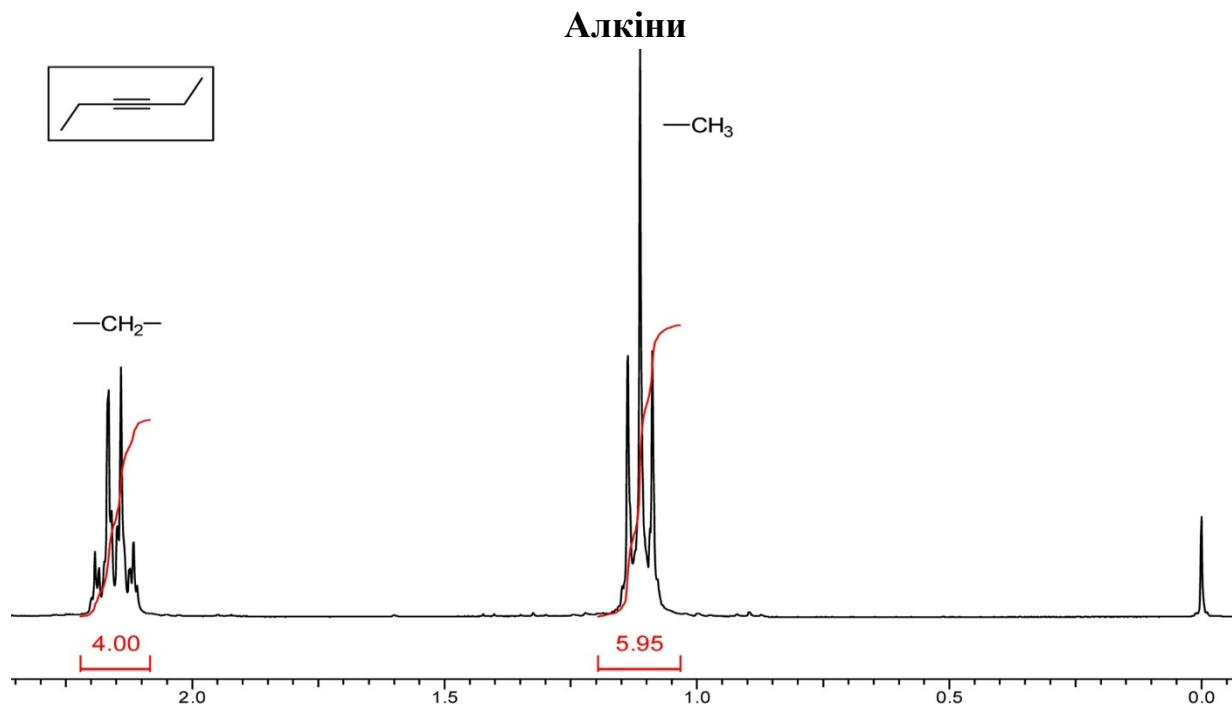


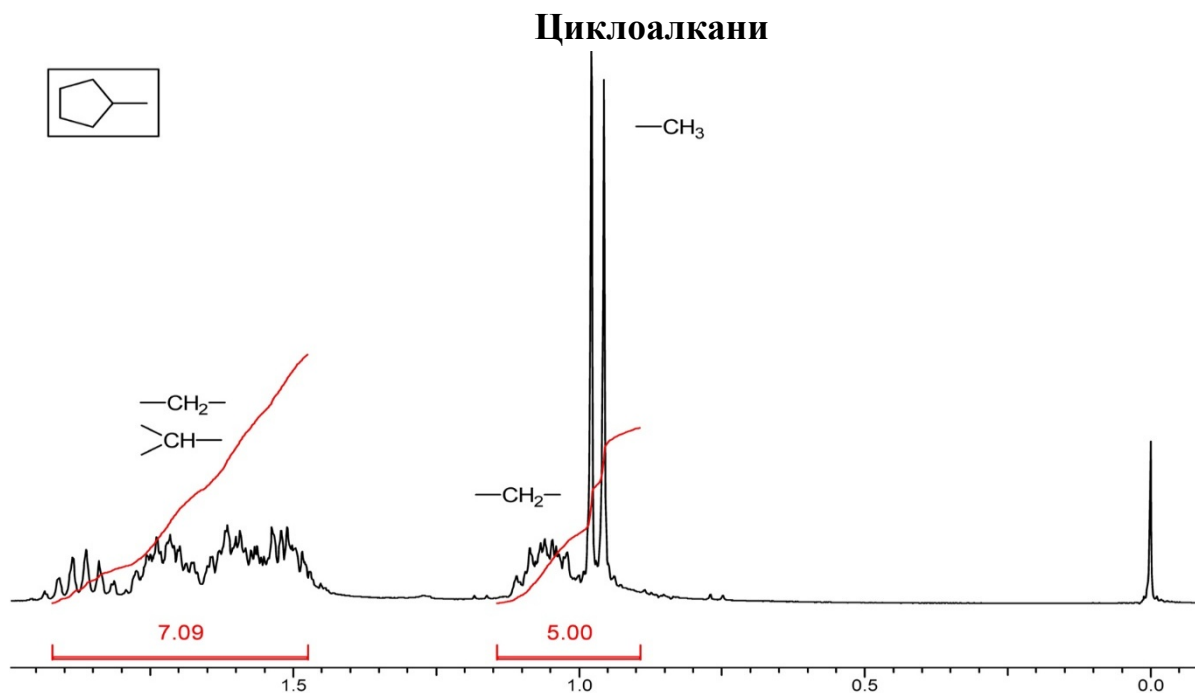
Рис.2.10. Спектр ЯМР ^1H 2-метилпент-1-ену

У спектрах алкенів спостерігаються сигнали при 4.69 м.д. і 4.66 м.д. (2H), які характерні для термінальних протонів подвійного зв'язку, $=\text{CH}_2$. Крім того, молекула містить метильну групу, яка зв'язана з подвійним зв'язком – синглет при 1.7 м.д. (3H). Інші сигнали належать н-пропільній групі: триплет в області

алільних протонів, при 1.95 м.д. (2H), мультиплет при 1.45 м.д. (2H) і триплет при 0.9 м.д. (3H).



У спектрі ^1H ЯМР спостерігається квадруплет при 2.15 м.д. (4H) і триплет при 1.11 м.д. (6H), що відповідає етильній групі. Інші сигнали – відсутні.



Спектр містить дублет (3H) в області сигналів метильних груп. Всі сигнали розміщені < 2 м.д. – молекула не має подвійного зв'язку, тобто вона містить цикл.

Циклоалкени

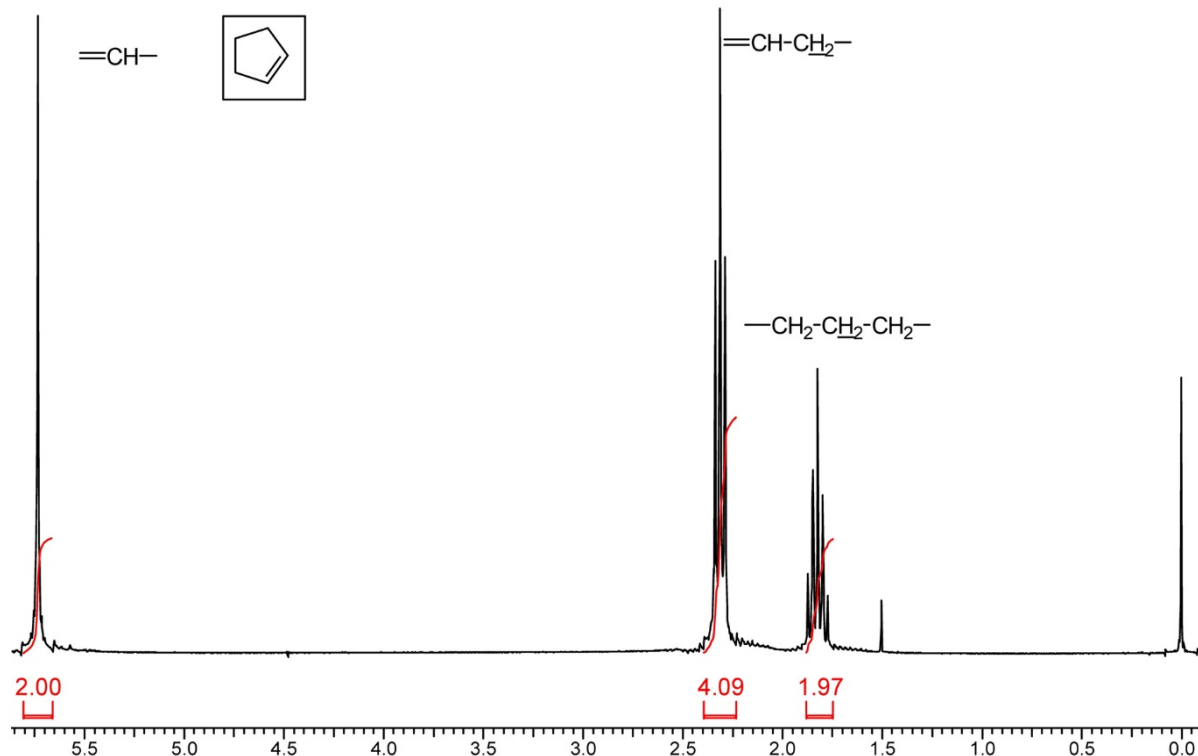


Рис.2.13. Спектр ЯМР ^1H циклопентену

У спектрі спостерігається сигнлет (2H) в області вільних протонів – молекула має 2 еквівалентних вільних атома H. Крім того, спостерігаються триплет при 2.6 м.д. (4H, алільна область) і квінтет при 1.7 м.д. (2H).

Галогеналкани

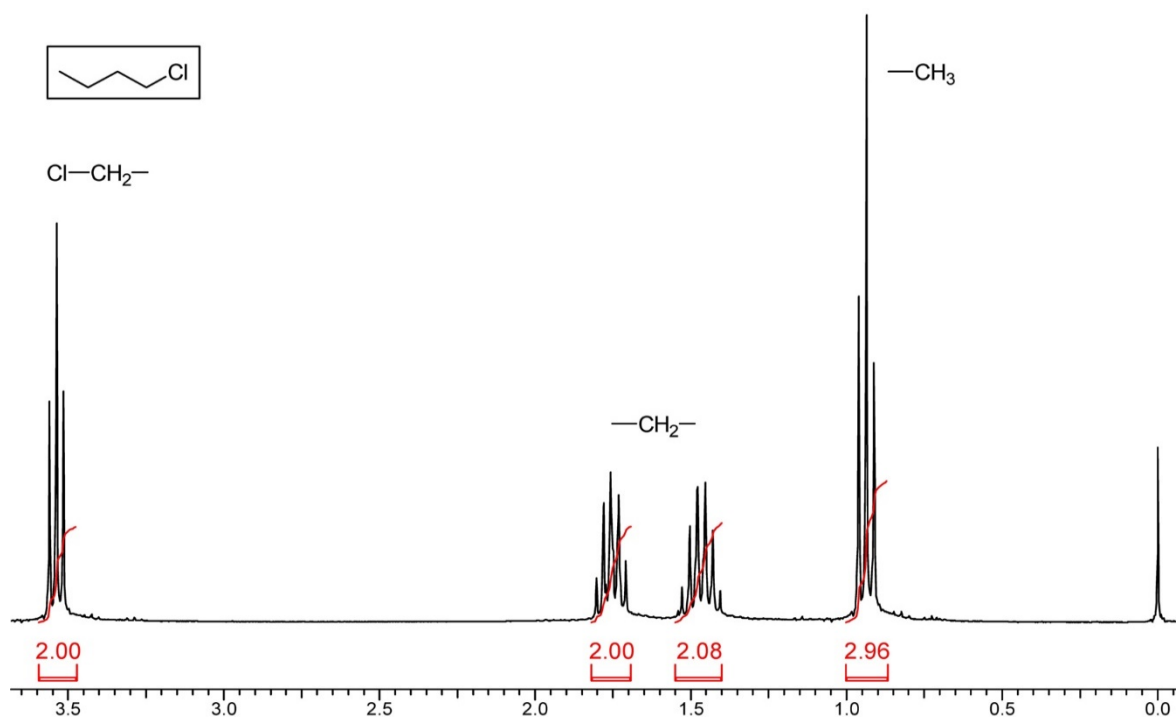


Рис.2.14. Спектр ЯМР ^1H 1-хлоробутану

У спектрі спостерігаються сигнали при 3.55 м.д. (триплет, 2Н), 1.75 (мультиплет, 2Н), 1.45 (мультиплет, 2Н) і 0.92 (триплет, 3Н) – сигнали, які відповідають *n*-бутильній групі. У слабкому полі спостерігається сигнал СН₂-групи, яка зв'язана з атомом Сl.

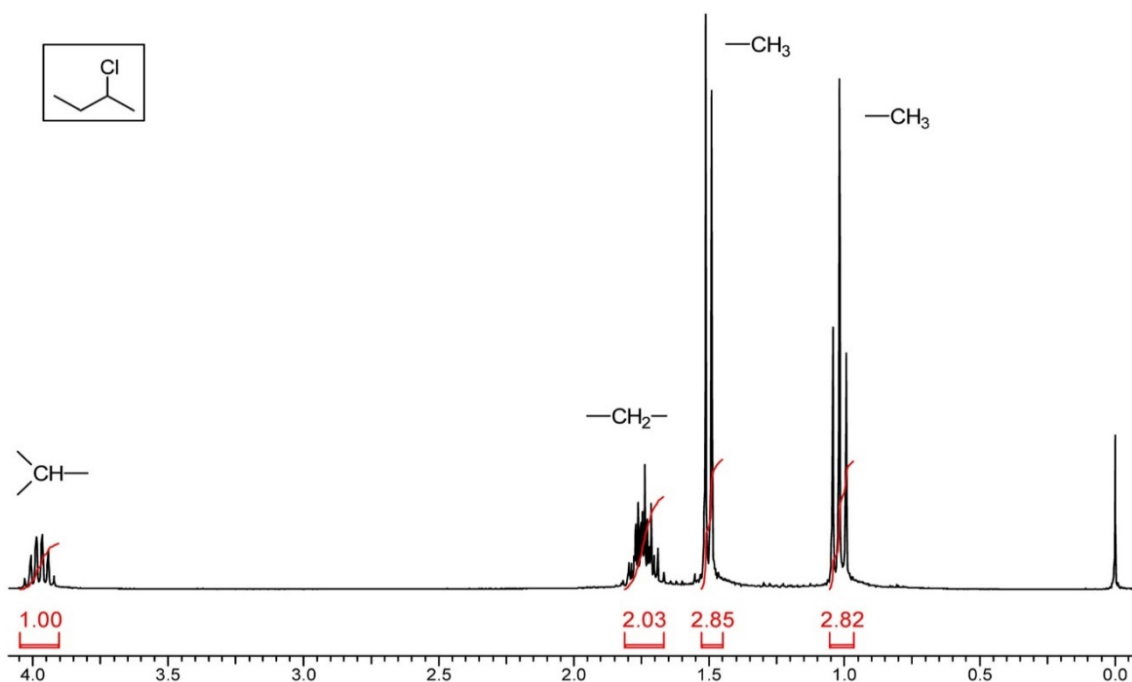


Рис.2.15. Спектр ЯМР ¹Н 2-хлоробутану

У спектрі спостерігаються сигнали при 3.95 м.д. (мультиплет, 2Н), 1.73 (мультиплет, 2Н), 1.49 (дублет, 2Н) і 1.00 (триплет, 3Н). Це свідчить про те, що поряд з однією метильною групою розміщена група >СН–, з іншою – СН₂.

Спирти

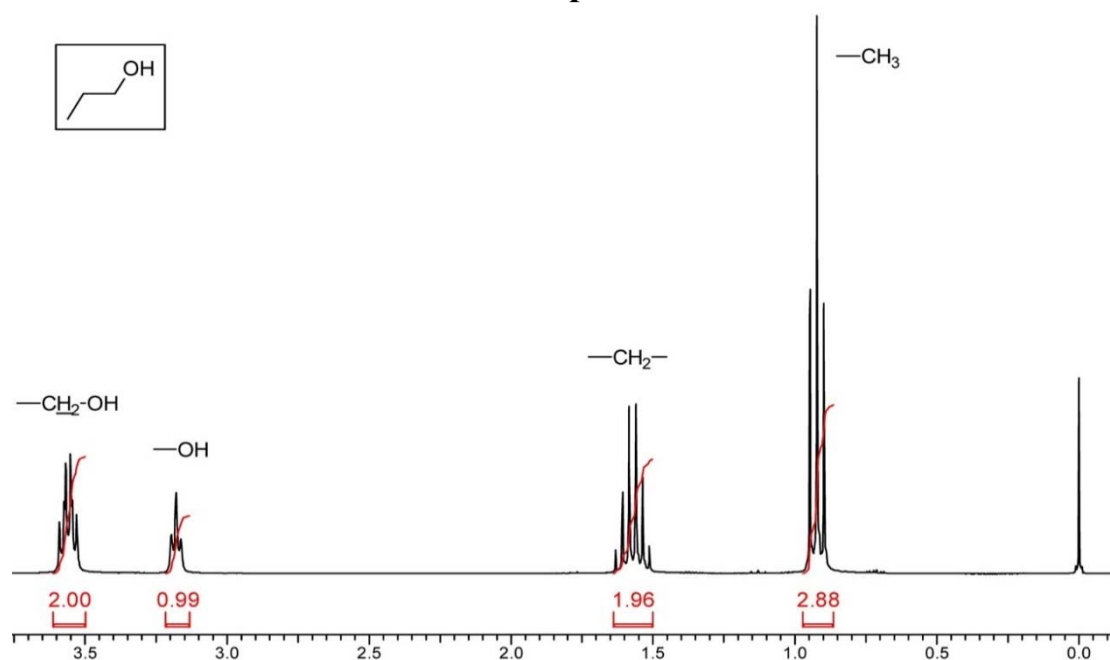


Рис.2.16. Спектр ЯМР ¹Н пропан-1-олу

Спектр містить наступні сигнали: при 3.55 м.д. (м., 2Н) - очевидно, сигнал СН₂-групи, яка зв'язана з атомом О; 3.4 м.д. (т., 1Н) - сигнал -ОН- групи; 1.55 м.д.

(м., 2H) - CH₂-група і 0.90 м.д. (т., 3H) - метильна група поряд з CH₂.

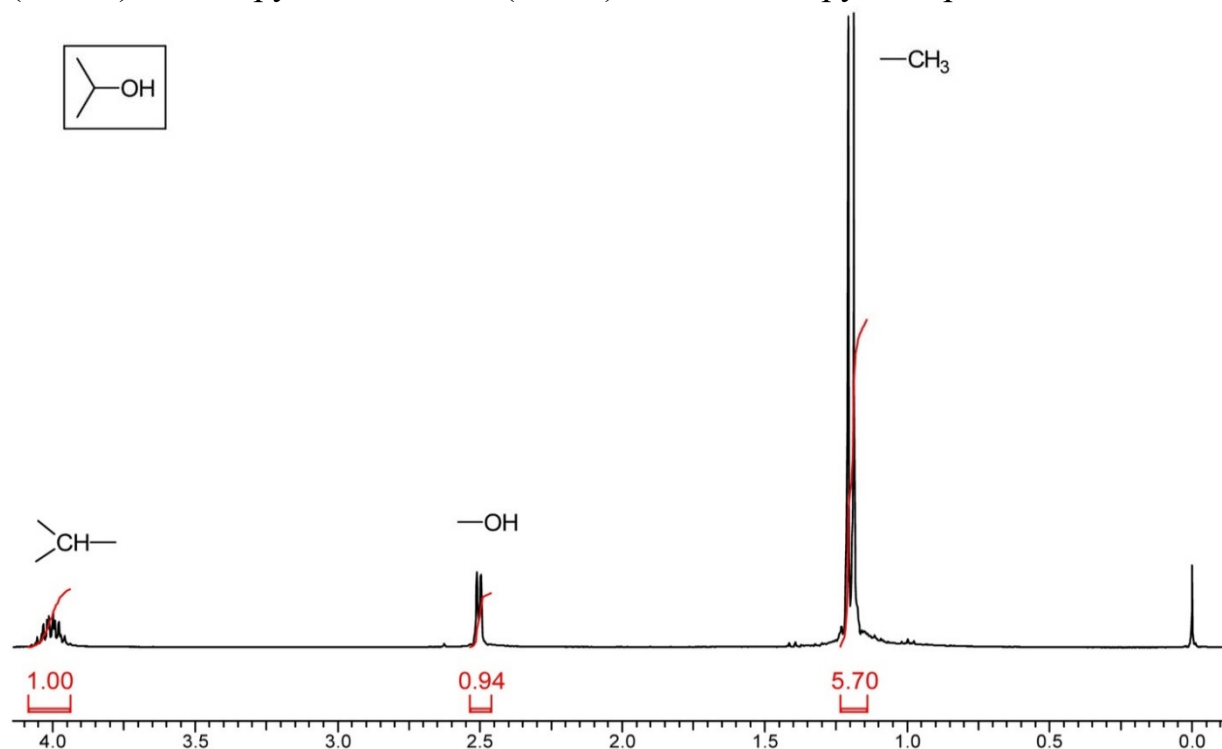


Рис.2.17. Спектр ЯМР ¹H пропан-2-олу

Спектр ізопропанолу дещо простіший: сигнал ОН-групи (д.) розміщений при 2.5 м.д. При 4 м.д. спостерігається сигнал групи >СН- (м.), а при 1.3 м.д. – сигнал двох еквівалентних пропільних груп (д., 6H).

Етери

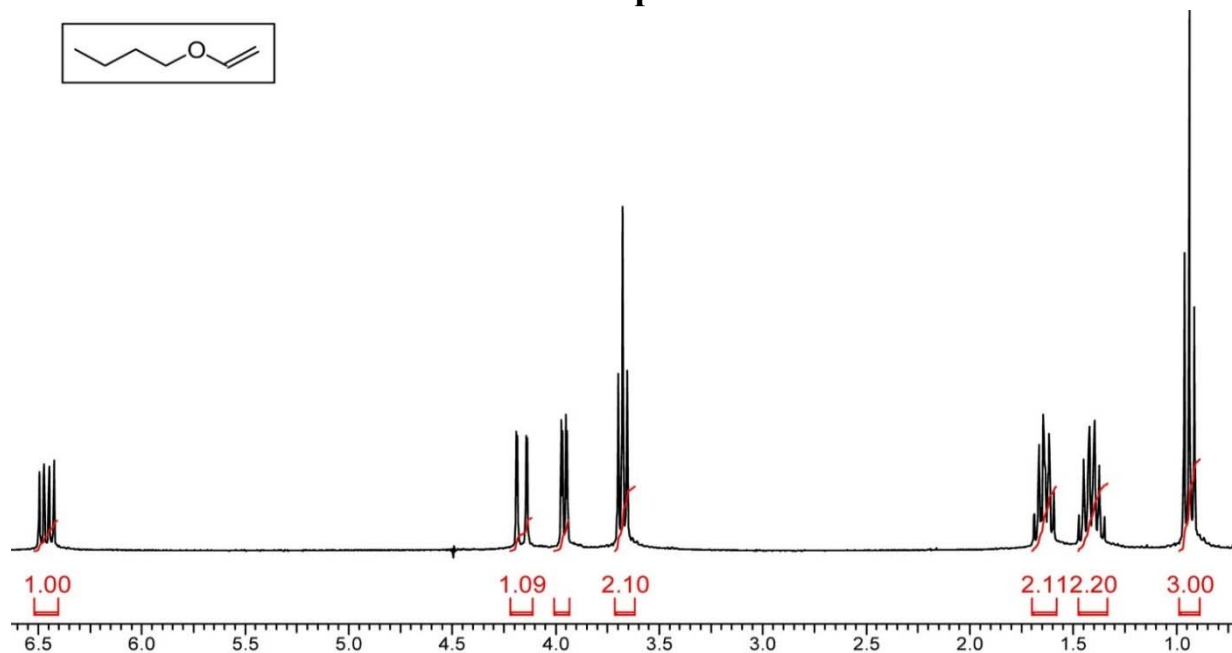


Рис.2.18. Спектр ЯМР ¹H вінілбутилового етеру

На спектрі етеру спостерігаються характерні сигнали АХУ-системи вінільної групи, а також зв'язані між собою сигнали трьох CH₂ і CH₃- груп. Сигнал – ОН-груп відсутній.

Аміни

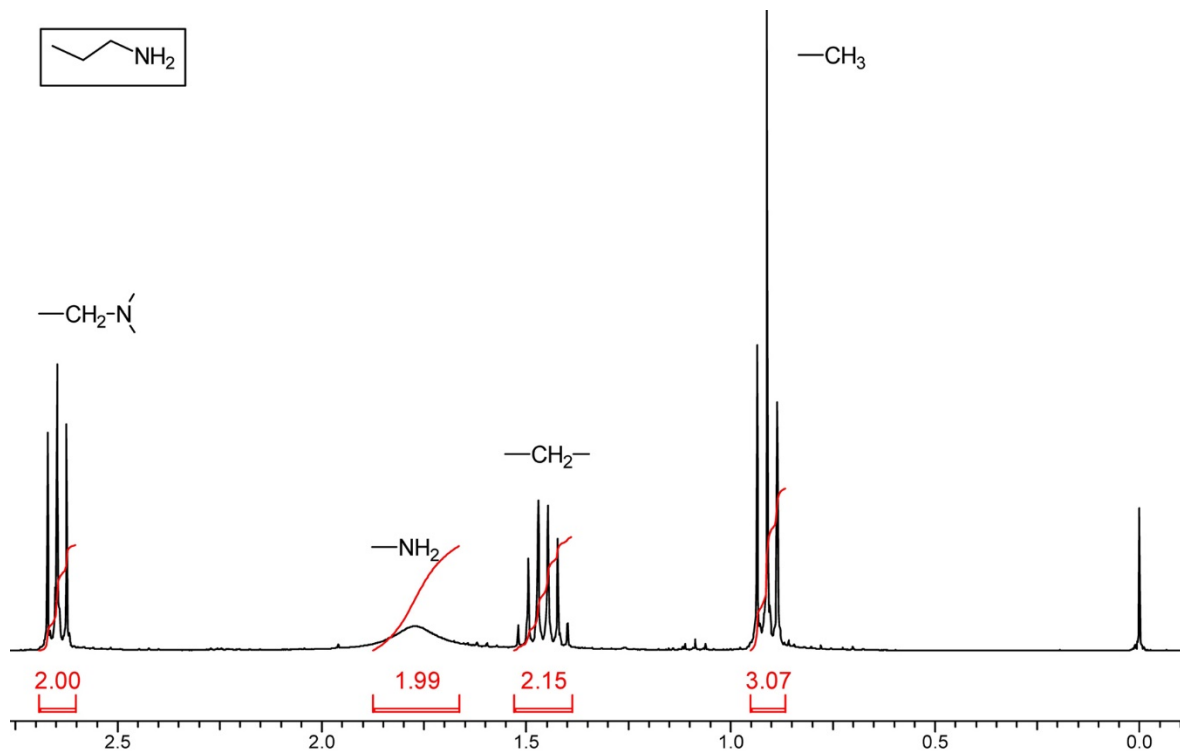


Рис.2.19. Спектр ЯМР ^1H пропан-1-аміну

Спектр містить сигнали, які характерні для пропільної групи (триплет, 2H; мультиплет, 2H і триплет, 3H). Крім них, в області 1.8 - 1.2 м.д. спостерігається широкий сигнал (2H), який може належати лише аміногрупі.

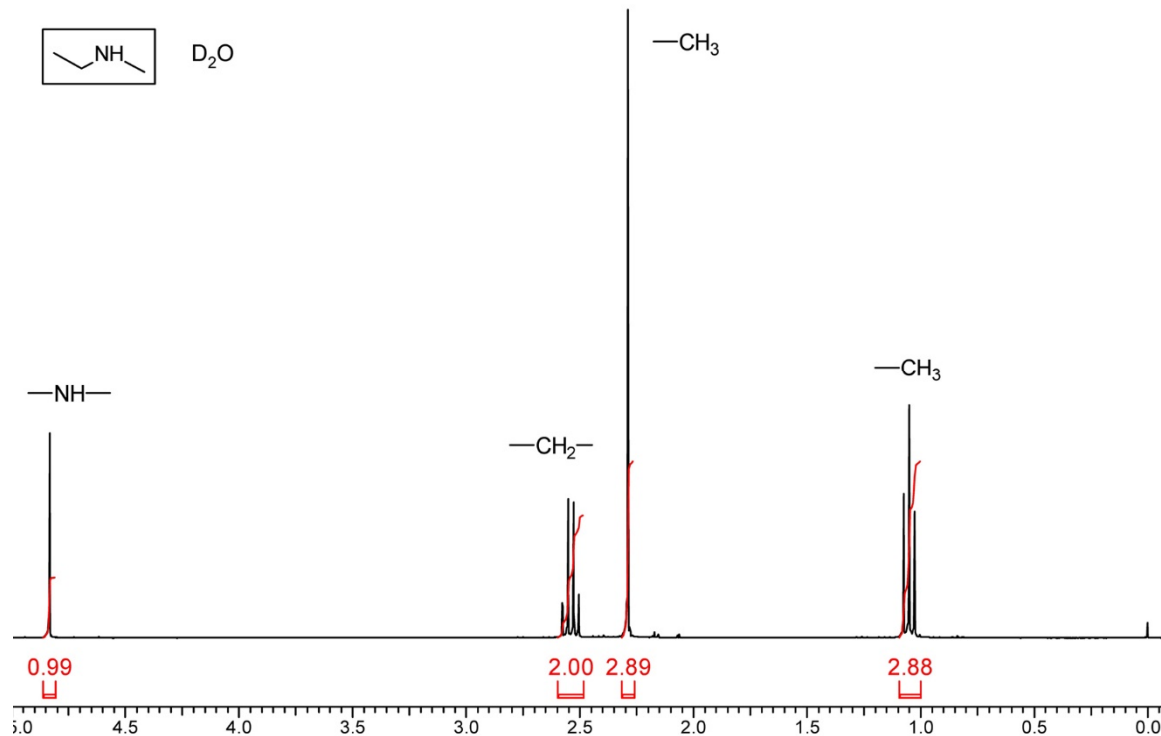


Рис.2.20. Спектр ЯМР ^1H N-метилетан-1-аміну

У спектрі при 4.8 м.д. присутній інтенсивний сигнал НОД. Його наявність свідчить, що в молекула містить один рухливий атом Н – тобто являє собою вторинний амін. У сильнопольовій частині спектру присутні сигнали етильної групи (квадруплет, 2H і триплет, 3H) та ізольованої метильної групи.

Альдегіди та кетони

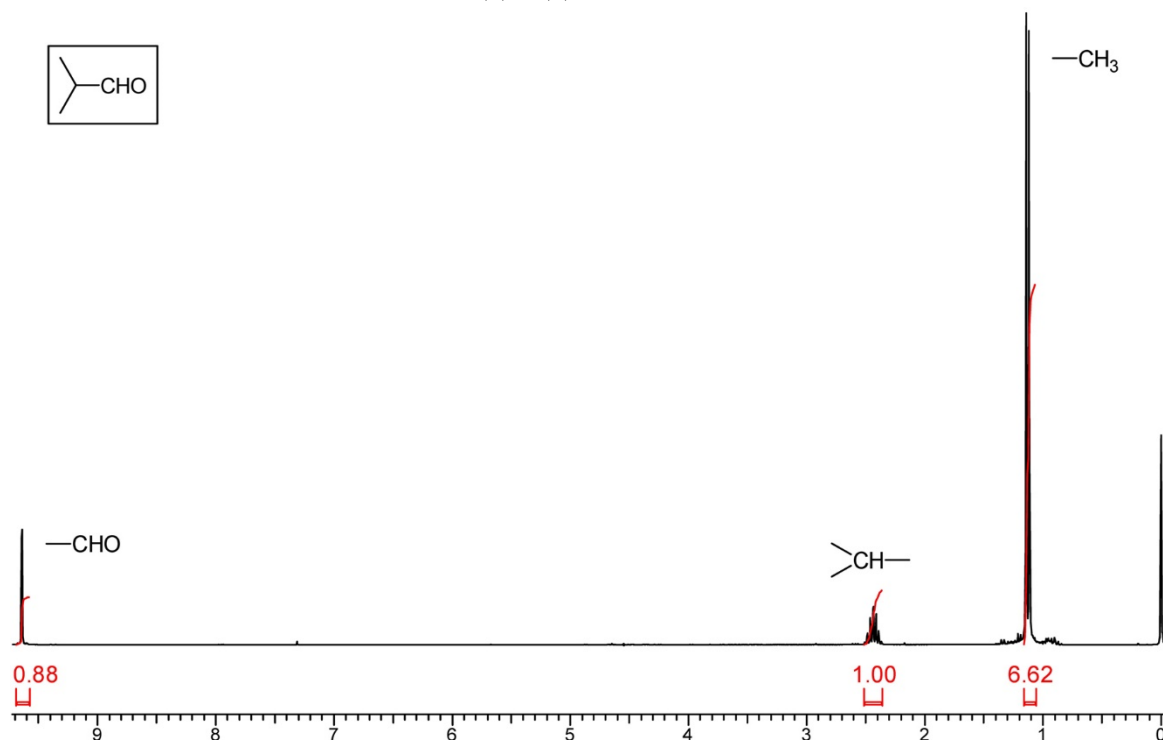


Рис.2.21. Спектр ЯМР ^1H ізобутаналю

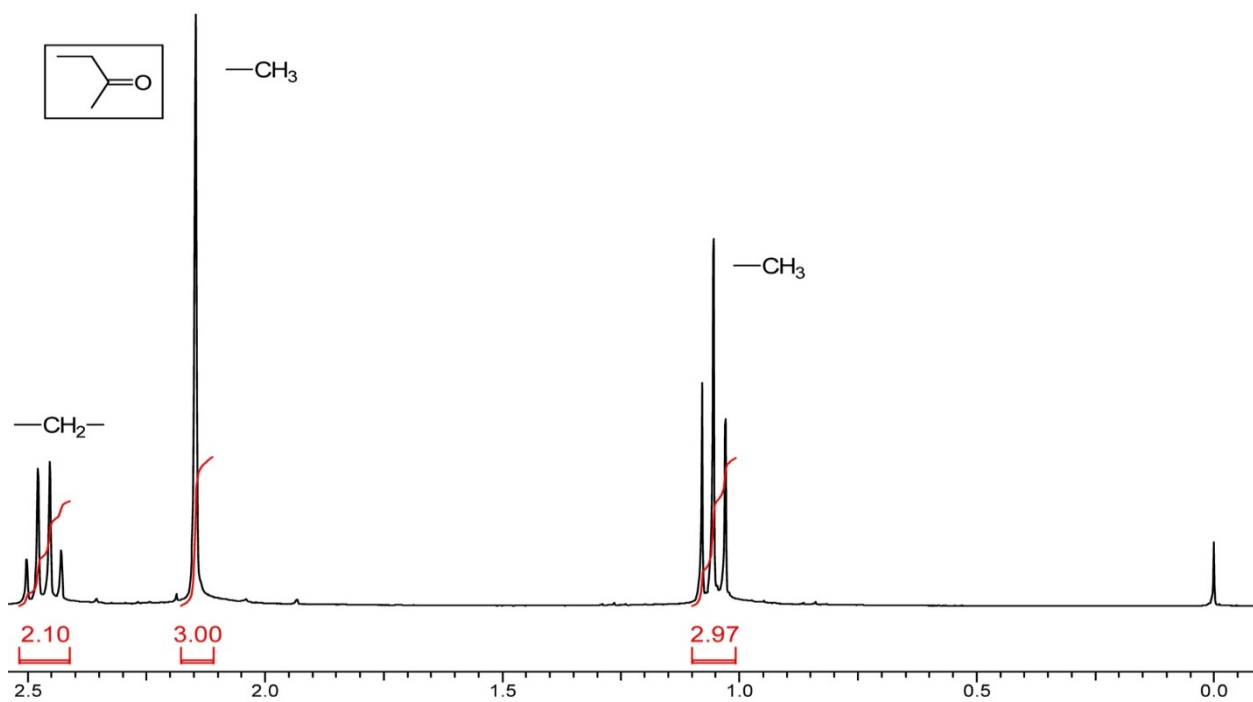


Рис.2.22. Спектр ЯМР ^1H бутан-2-ону

Спектри альдегідів мають характерний сигнал – власного протону $-\text{CHO}$ – в області слабких полей (як правило, при 9.5–10 м.д.). Зазвичай це сигнал – синглет (виключення – спряжені ненасичені альдегіди). Сигнали протонів у α -положенні відносно карбонільної групи розміщені при 2.1–2.4 м.д.

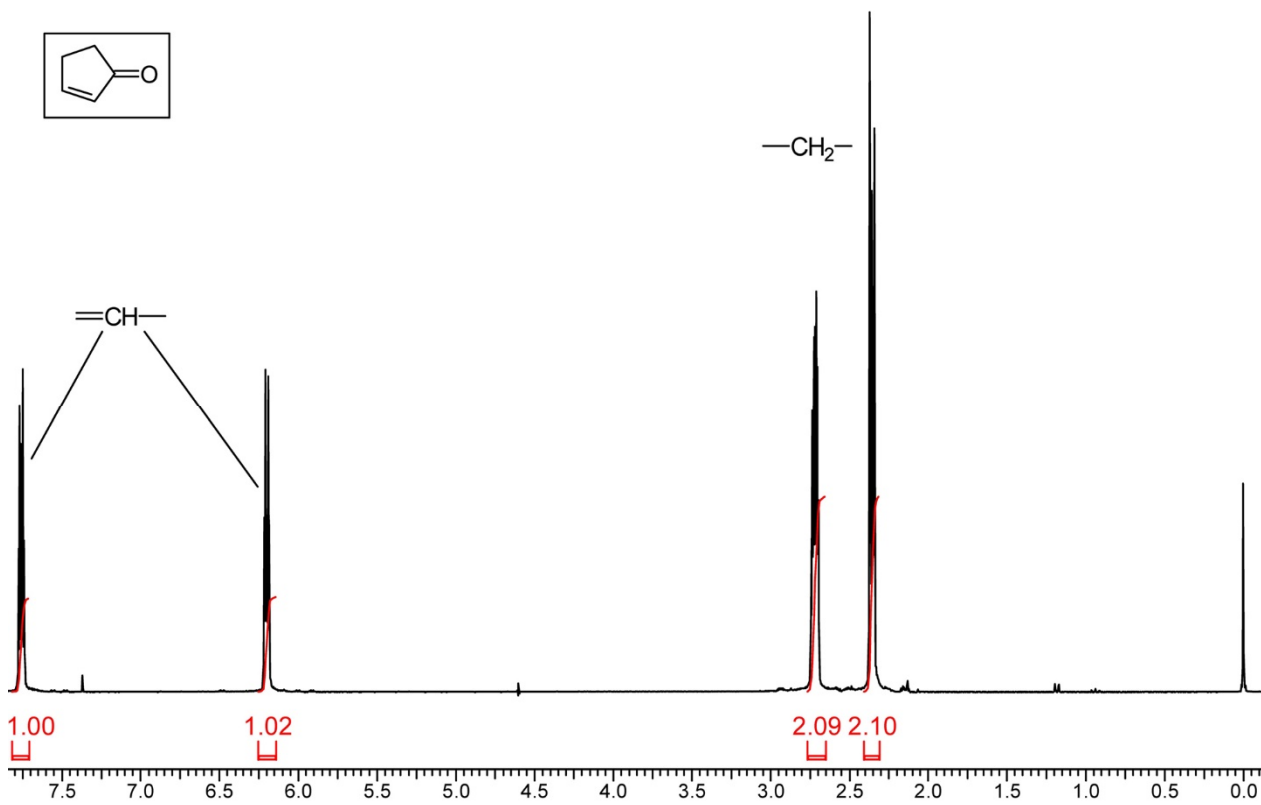


Рис.2.23. Спектр ЯМР ^1H циклопент-1-ен-3-ону

У спектрі присутні 2 сигнали у вінільній області (АХ-система) і 2 мультиплета (по 2Н) при ~ 2.5 м.д.

Карбонові кислоти та їх похідні

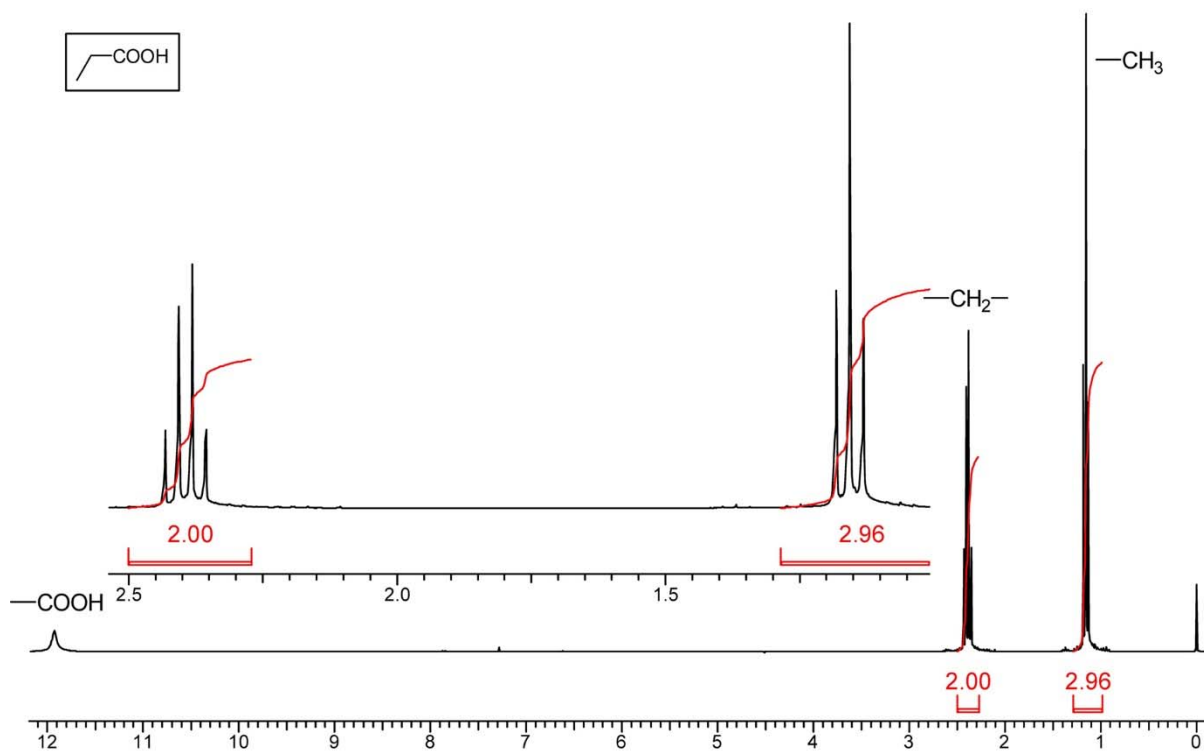


Рис.2.24. Спектр ЯМР ^1H пропанової кислоти

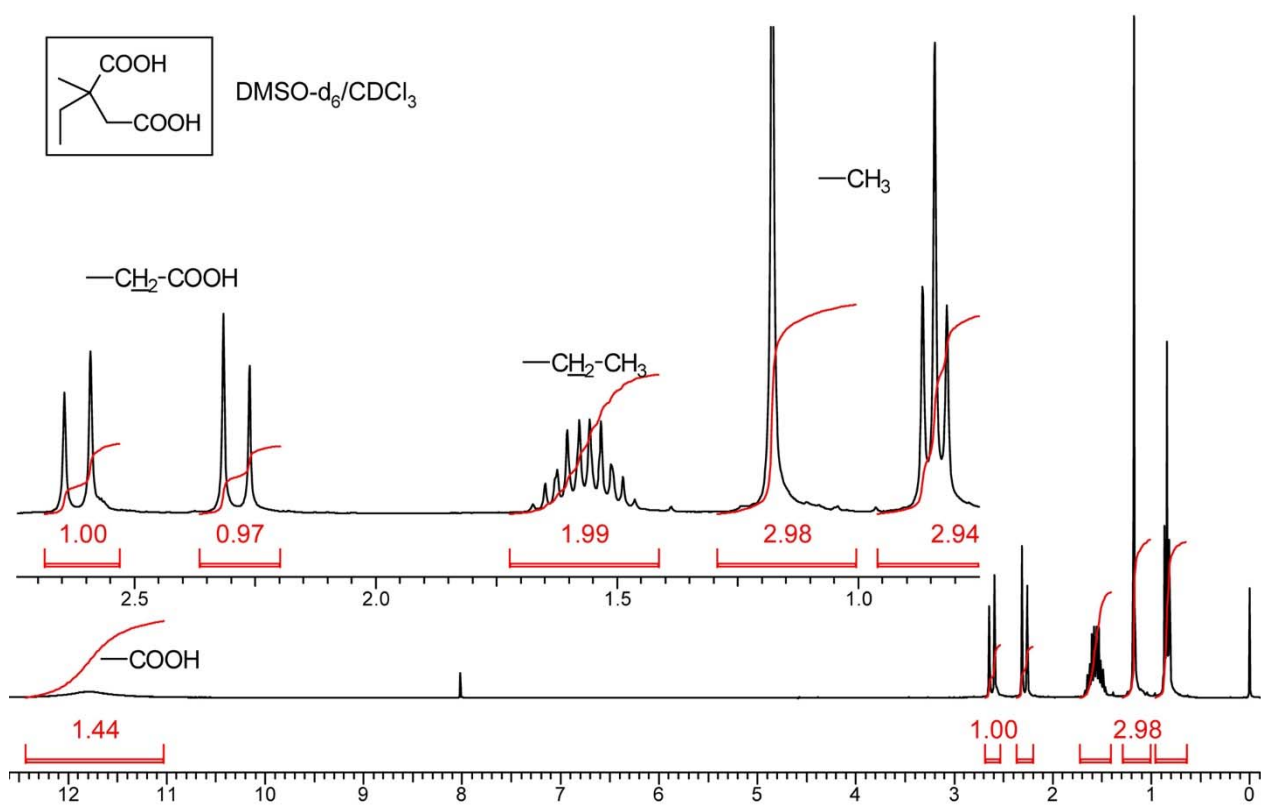


Рис.2.25. Спектр ЯМР ¹H 2-етил-2-метилбурштинової кислоти

У спектрах карбонових кислот є сигнал –COOH, розміщений при δ 11-13. Для більшості випадків цей сигнал є сильно розширеним.

Естери

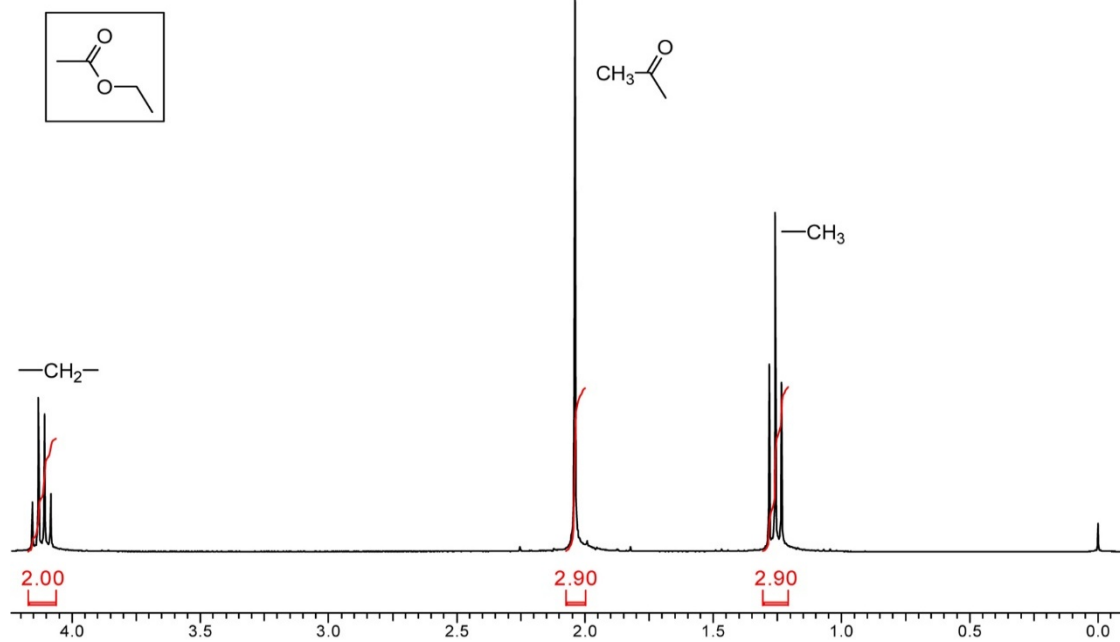


Рис.2.26. Спектр ЯМР ¹H етилацетату

У спектрах естерів характерними є сигнали α-протонів алкоксигрупи (δ 3.5–4.5 м.д.). α-Протони залишку карбонової кислоти – в області 2–2.5 м.д.

Аміди

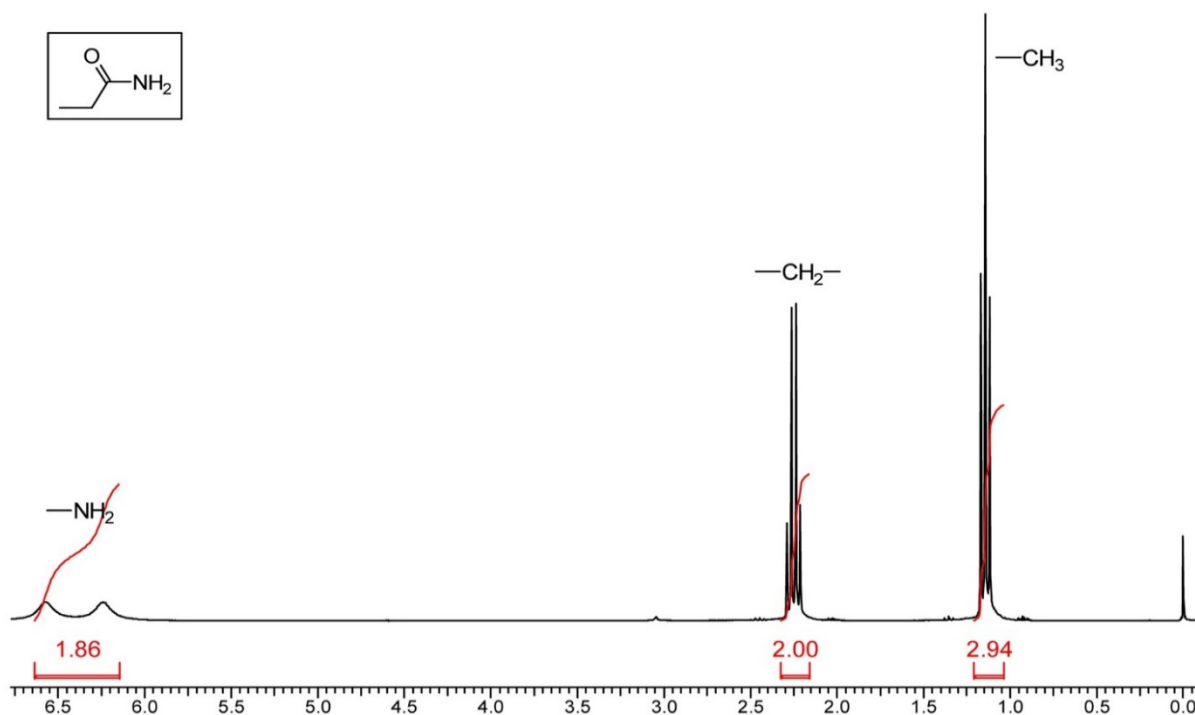


Рис.2.27. Спектр ЯМР ^1H аміду пропанової кислоти

Для амідів характерними є два уширених сигнали протонів групи $-\text{NH}_2$ (за рахунок загальмованого обертання). В N -алкіл- і N,N -діалкіламінах, у багатьох випадках, спостерігається загальмоване обертання. Сигнали протонів у α -положенні до карбонільної групи розміщені приблизно у тій області, що і у карбонових кислотах та естерах.

Нітрили

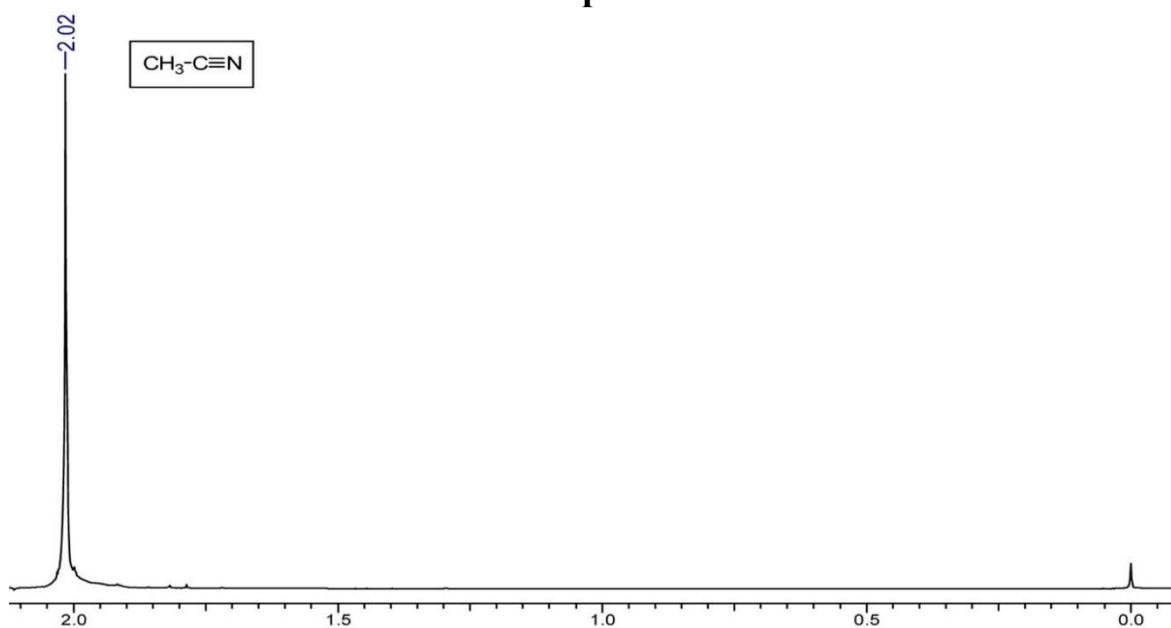


Рис.2.28. Спектр ЯМР ^1H ацетонітрилу

У спектрах нітрילів сигнали протонів у α -положенні до нітрильної групи розміщені в області δ 2–3 м.д. (залежно від типу атома C - δ (первинний) < δ (вторинний) < δ (третинний)).

Ароматичні сполуки

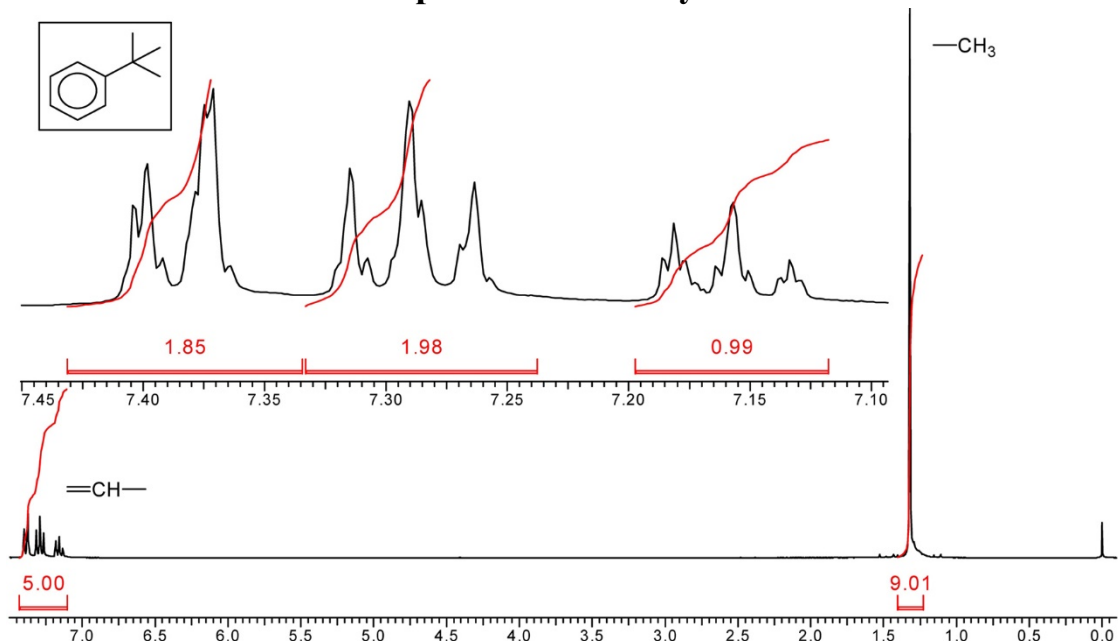


Рис.2.29. Спектр ЯМР ¹H *трет*-бутилбензену

Область слабких полів містить три групи сигналів: 7.39 м.д. (2 основні лінії, 2H), 7.29 (3 лінії, 2H) і 7.16 (3 лінії, 1H). Положення ліній та їх інтегральна інтенсивність дозволяє інтерпретувати їх як сигнал групи C₆H₅: перший сигнал (2H) належить двом *орто*-протонам. Другий сигнал (2H) відповідає двом *мета*-H. Сигнал при 7.16 м.д. відповідає *пара*-H. Синглет при 1.3 м.д. (9H) може відповідати лише *трет*-бутильній групі.

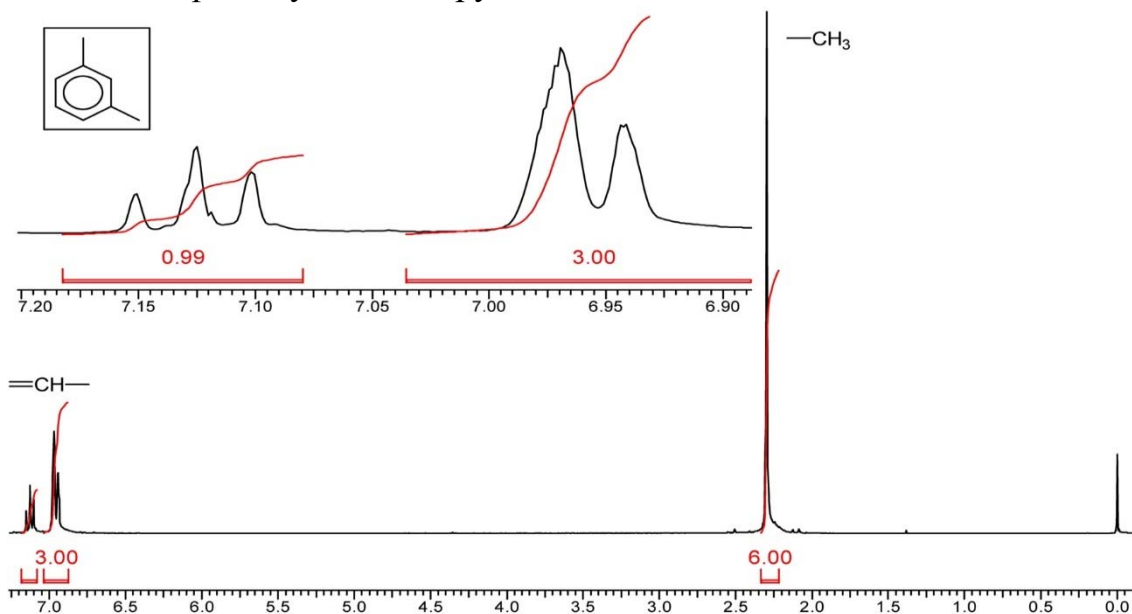


Рис.2.30. Спектр ЯМР ¹H *м*-ксилену

В області сигналів ароматики спостерігається триплет (1H) і сигнал з двох ліній (3H). Таким чином, ми маємо *мета*-дизаміщений бензен з однаковими замісниками, який складається з трьох ліній 5-H (ССВ с 4-H і 6-H). В області 7.0-6.9 м.д. – сигнали останньої пари протонів, а також синглет - сигнал 2-H, який накладається на ліву компоненту дублету. Замісники 2 метила ($\delta = 2.25$ м.д.).

Феноли

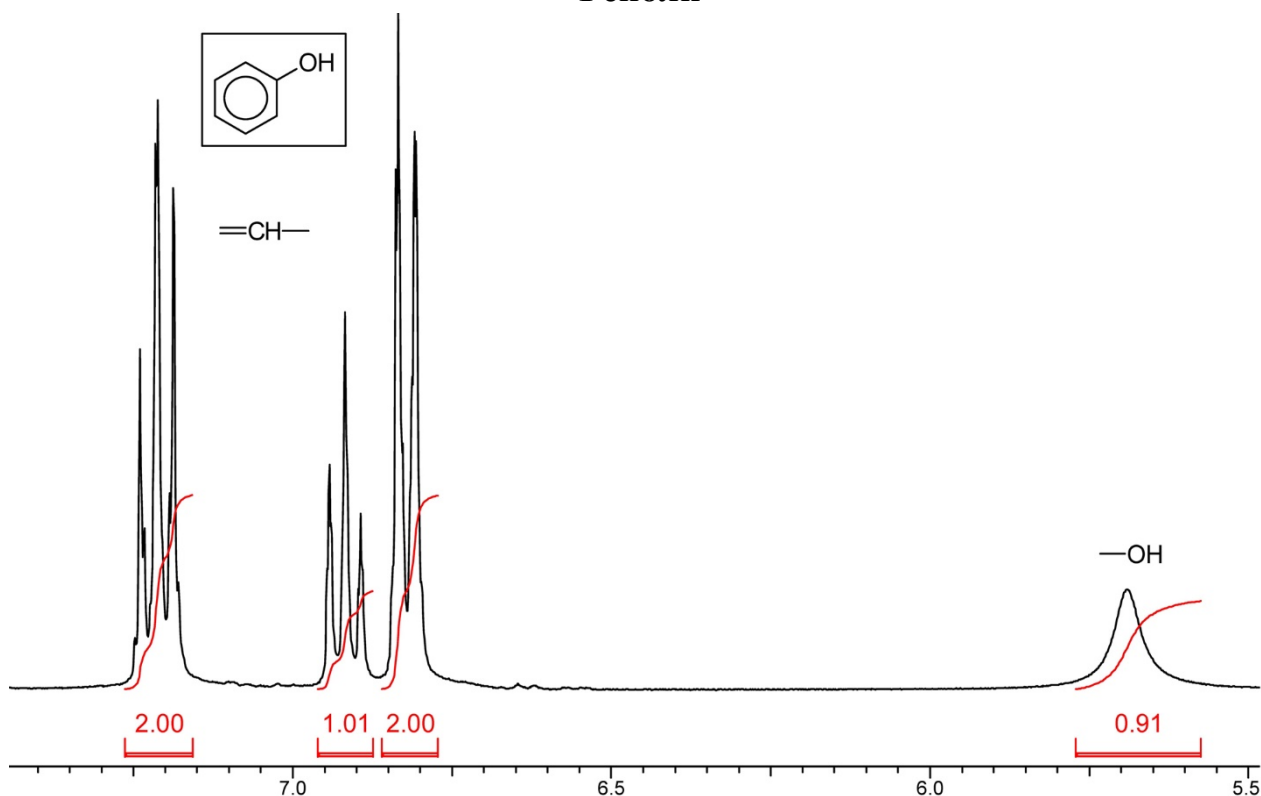


Рис.2.31. Спектр ЯМР ¹H фенолу

У спектрах фенолів сигнали -ОН розміщені в більш слабкому полі, ніж у спиртах. Величина хімічного зсуву -ОН залежить від природи розчинника: якщо у CDCl₃ сигнал при 5.5–6 м.д., у ДМСО-d₆ – зсувається в слабке поле.

Ароматичні аміни

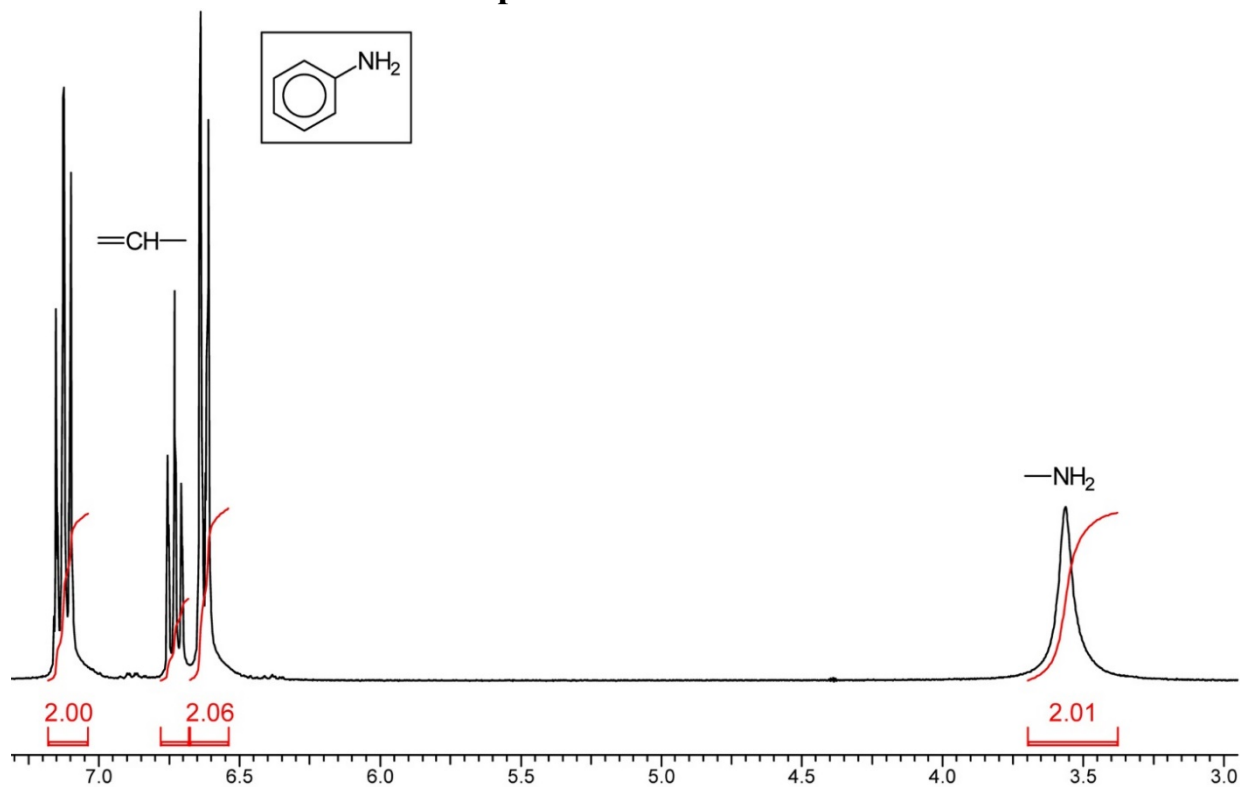


Рис.2.32. Спектр ЯМР ¹H аніліну

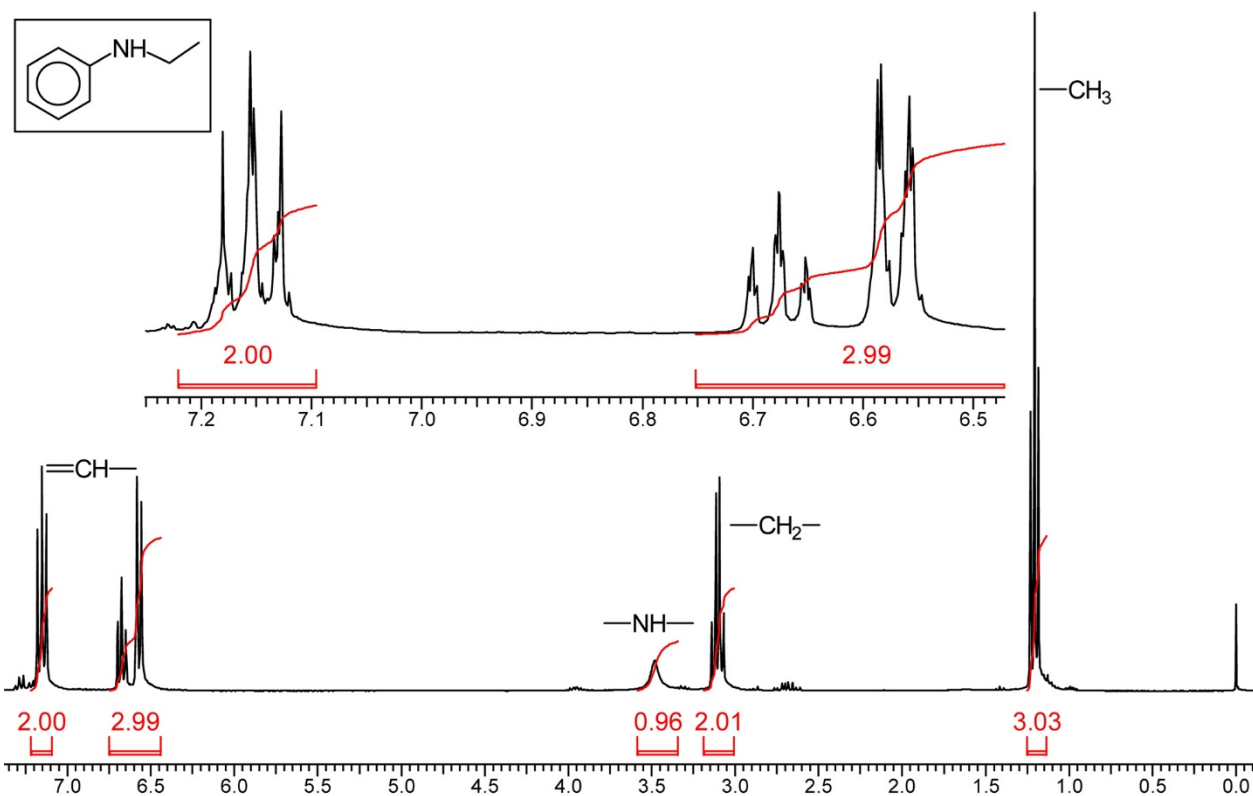


Рис.2.33. Спектр ЯМР ^1H N-етиланіліну

У спектрах ароматичних амінів сигнали $-\text{NH}_2$ групи розміщені в області 3-4 м.д. Інших характерних сигналів не знайдено.

Ароматичні альдегіди

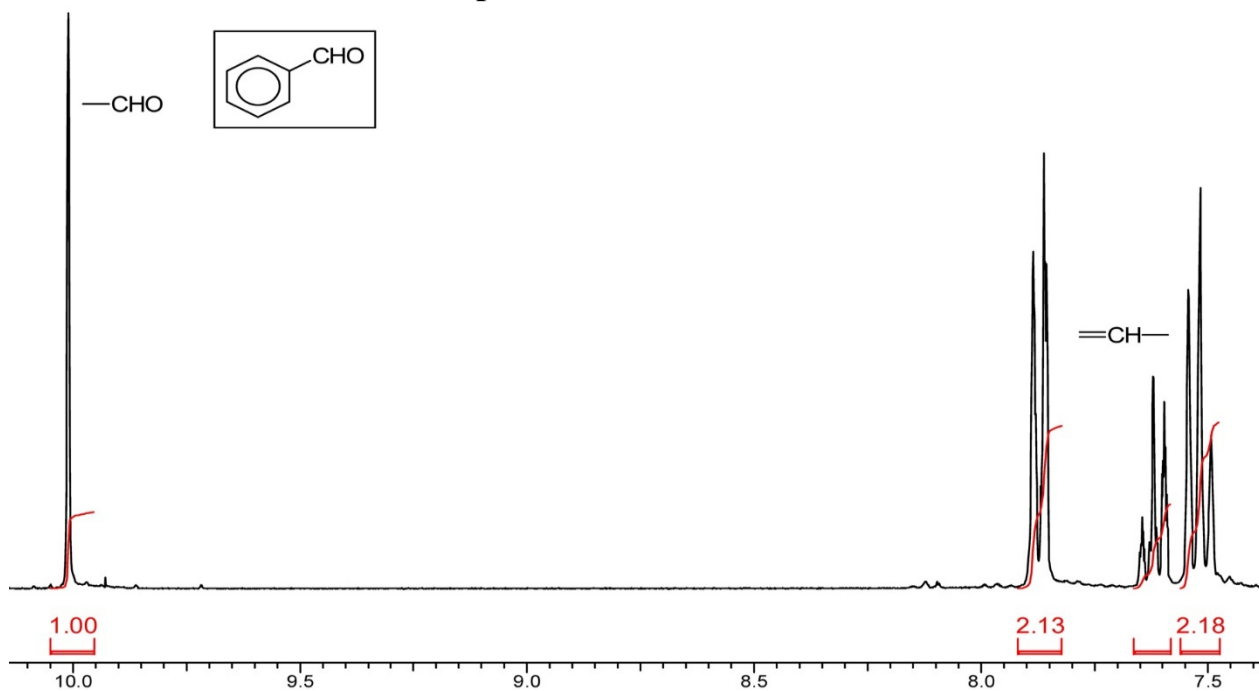


Рис.2.34. Спектр ЯМР ^1H бензальдегіду

Сигнал $-\text{CHO}$ ароматичних альдегідів розміщено при 9.7–10.5 м.д.

Ароматичні кислоти

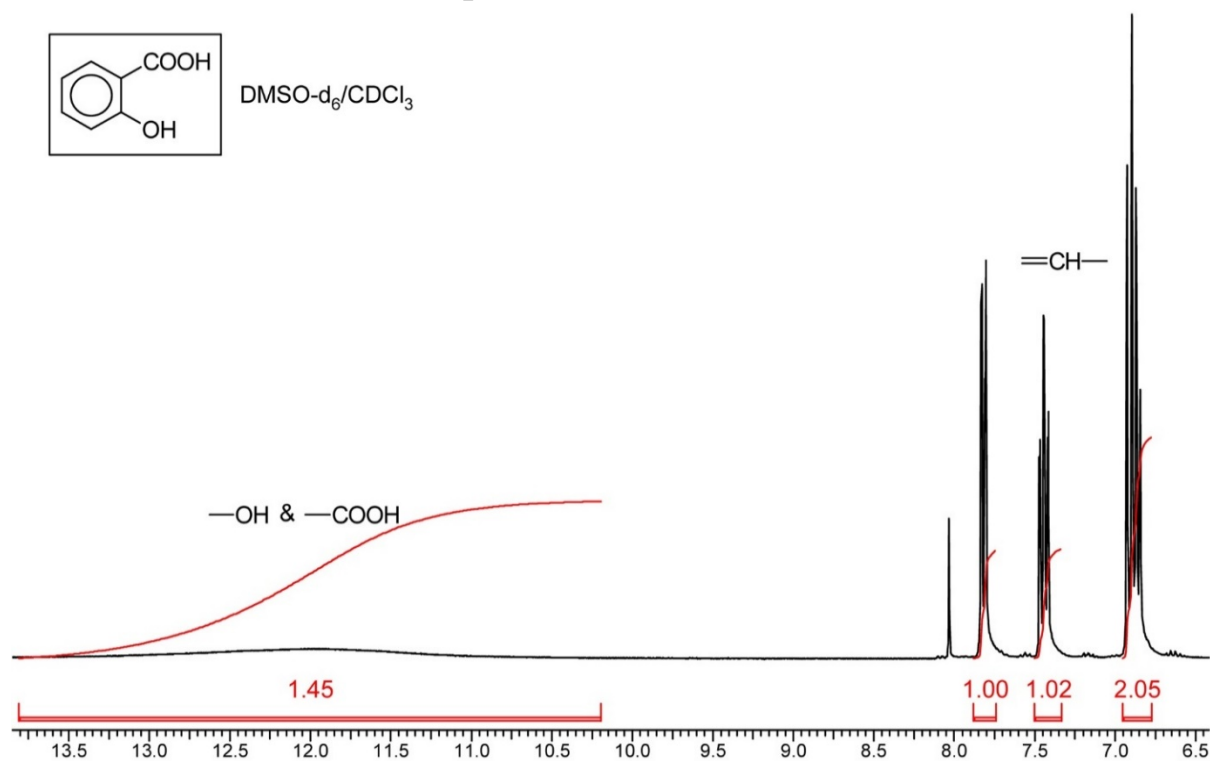


Рис.2.35. Спектр ЯМР ¹H саліцилової кислоти

Сигнал –COOH ароматичних кислот спостерігають при ~12 м.д. Якщо кислота містить –OH або –NH₂ (NH) групу, в спектрі спостерігається спільний для цих груп сильно розширений сигнал.

Гетероциклічні сполуки

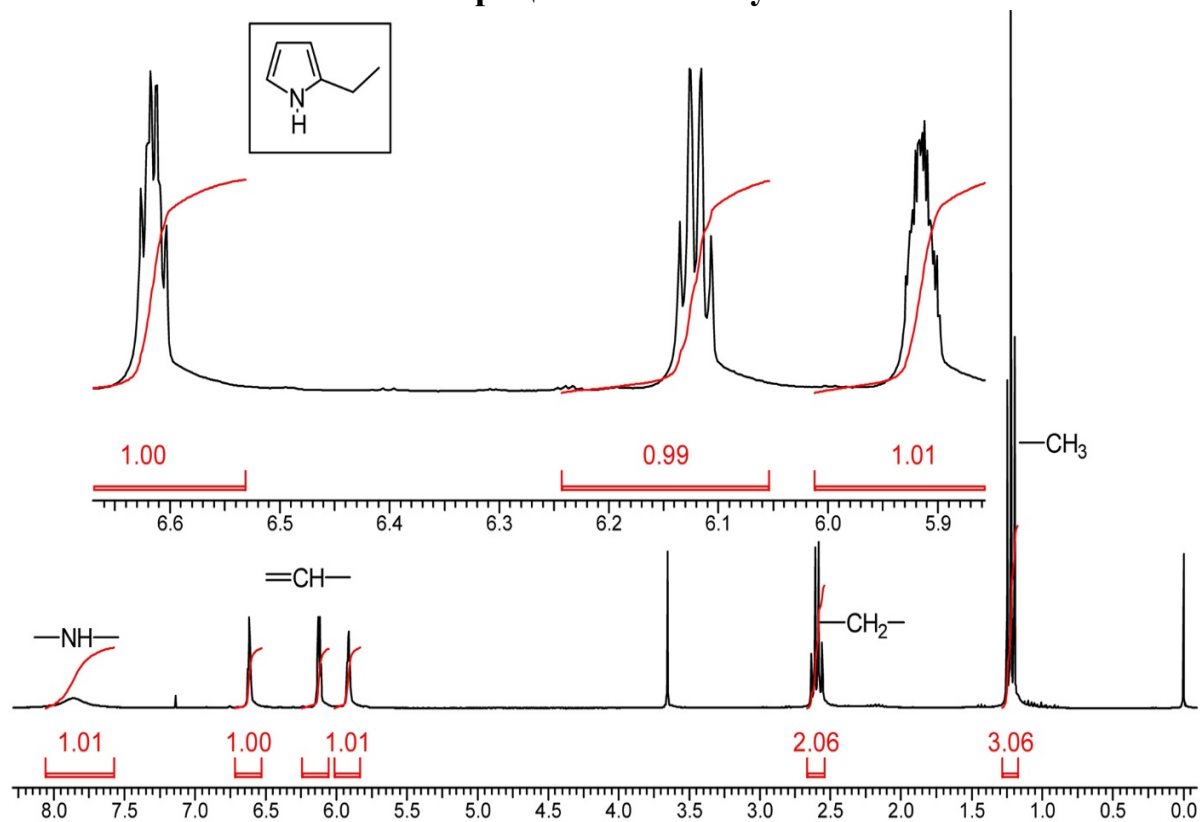


Рис.2.36. Спектр ЯМР ¹H 2-етилпіролу

Сигнали ароматичних протонів піролу розміщені в сильному полі, ніж сигнали аренів.

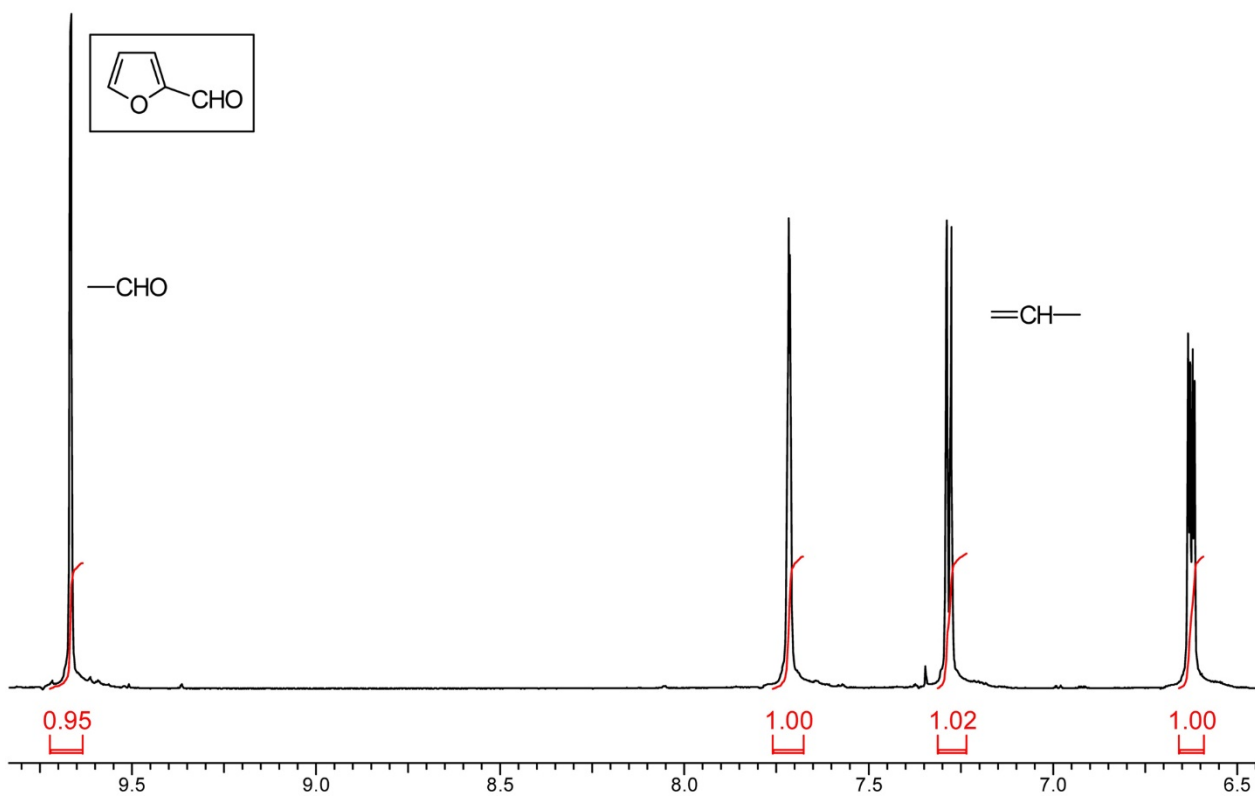


Рис.2.37. Спектр ЯМР ^1H фурфуролу

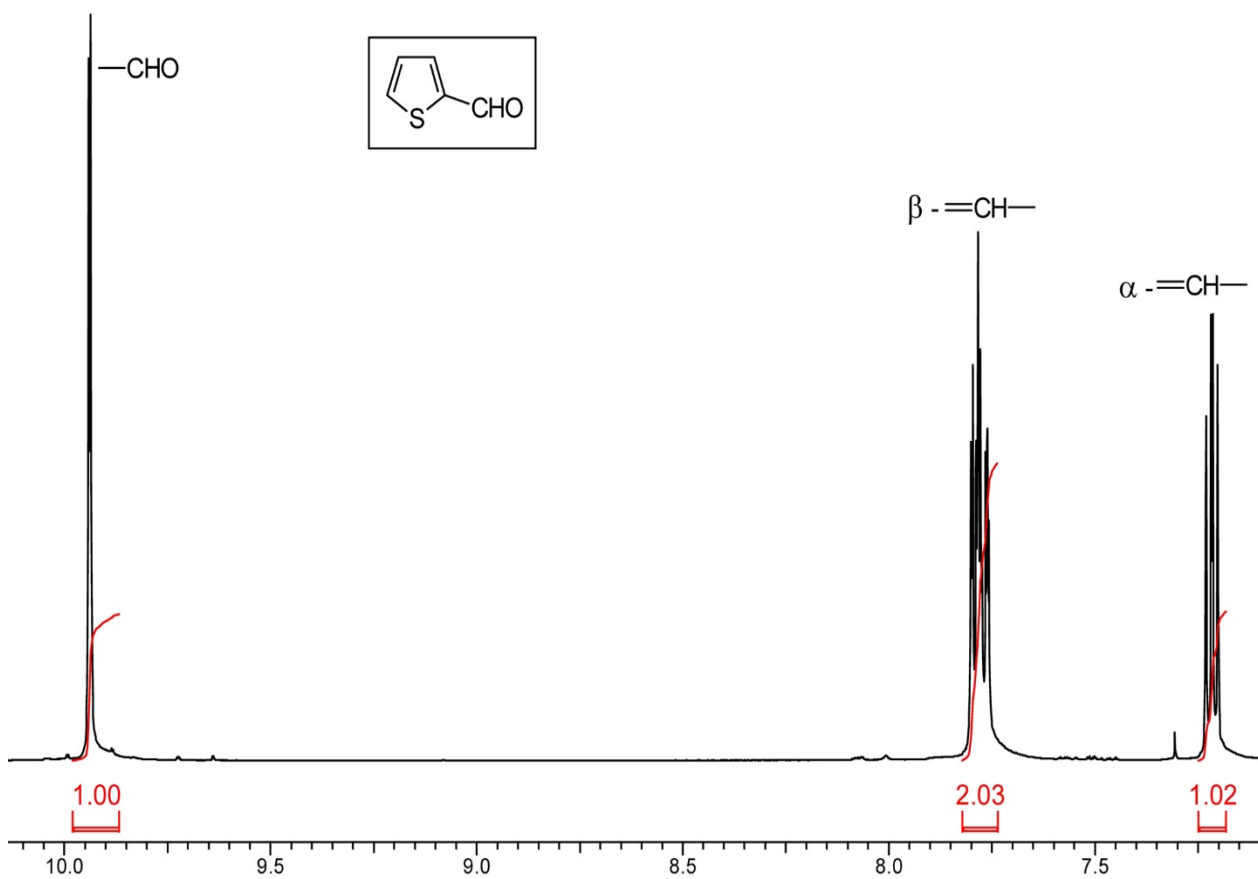


Рис.2.38. Спектр ЯМР ^1H 2-формілтіоцену

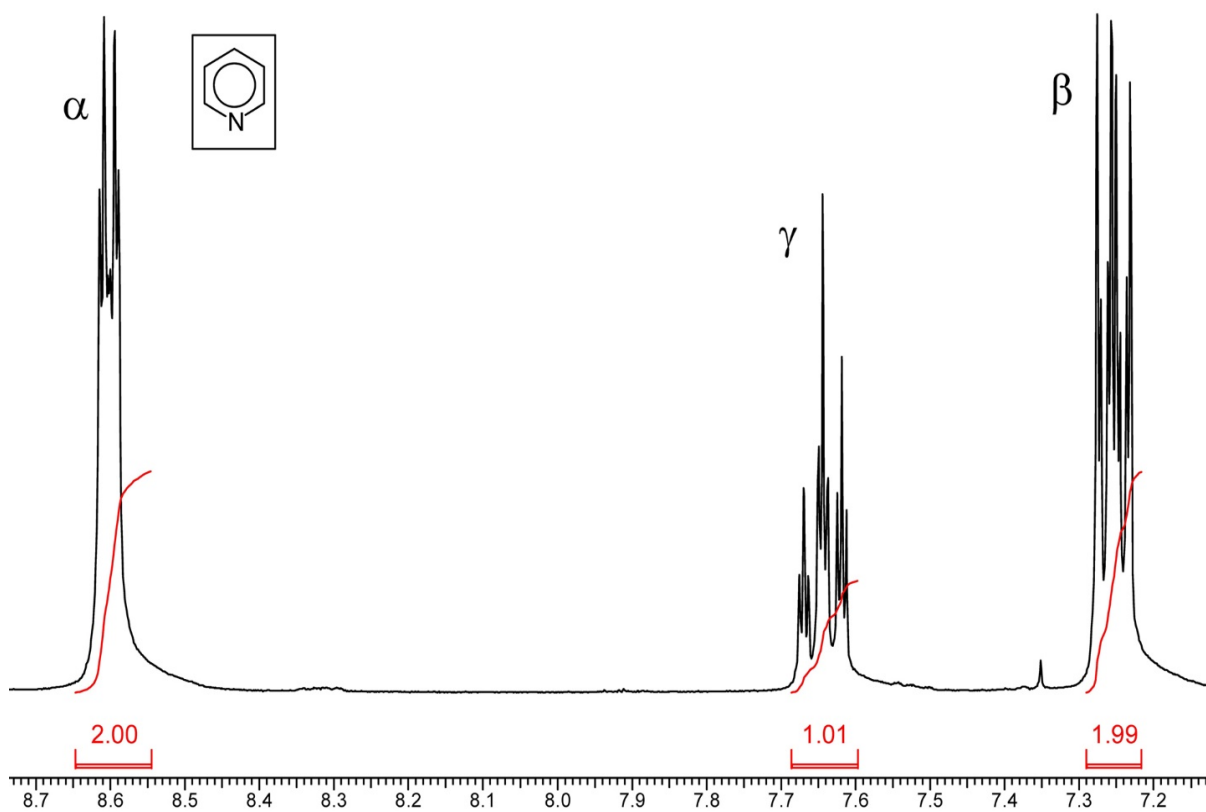


Рис.2.39. Спектр ЯМР ^1H піридину

2.6. Визначення ступеня чистоти лікарських препаратів

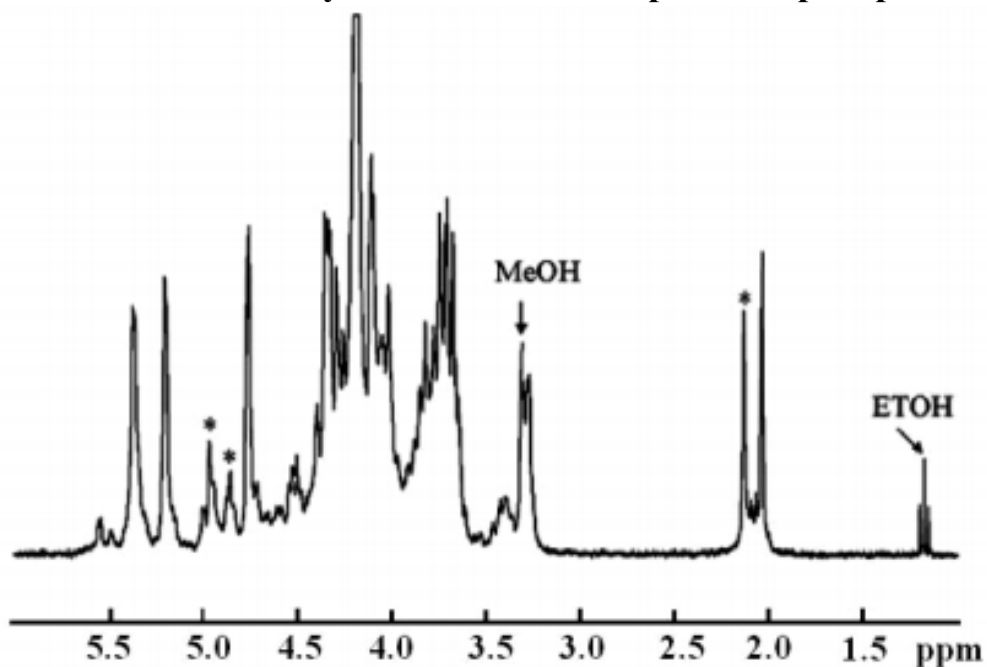


Рис.2.40. Спектр ЯМР ^1H забрудненого гепарину

У кожному фармацевтичному препараті присутні домішки, однак їх концентрації не повинні перевищувати допустимі значення. Так, при виробництві гепарину забрудненість хондроїтин сульфатом не повинна перевищувати 4%. Таким чином, в отриманих спектрах інтенсивності сигналів хондроїтин сульфату та інших

можливих домішок в результаті синтезу гепарину (дерматан сульфату, етилового і метилового спиртів) не повинні перевищувати 4% від інтенсивностей сигналів основної речовини. Як видно з малюнка, їх значення перевищує допустимий.

Використання ЯМР ^{13}C – спектроскопії дозволяє визначати порядок розташування хімічних зсувів, що характерні для різних класів сполук.

2.7. Ідентифікація різних класів органічних сполук

Спектр ЯМР ^{13}C реєструється багаторазовим проходженням певної області радіочастотного поля і накопичення сигналів ЯМР у пам'яті записуючого пристрою. Для скорочення часу запису спектра при збереженні високої чутливості сканований інтервал хімічних зсувів зазвичай не перевищує 200 м.д. Якщо спектр невідомої за структурою сполуки, що містить сигнали в області понад 200 м.д. – реєстрацію спектрів ЯМР ^{13}C розширюють.

Хімічні зміщення ^{13}C в основному залежать від типу гібридизації атома Карбону, від електронегативності замісників, а також діамагнітної анізотропії. На вид спектрів суттєвий вплив мають розчинники.

Як розчинники використовують речовини, які мають невелику кількість СН зв'язків у молекулі. Серед таких розчинників слід відмітити: дейтеровані розчинники (таб. 9). При цьому використовуються речовини, що містять в молекулі один або кілька хімічно еквівалентних атомів дейтерію (CDCl_3 , дейтероацетон тощо).

Таблиця 2.4

Хімічні зсуви ^{13}C розчинників, які використовують у ЯМР ^{13}C спектроскопії

Сполука	δ_{C} , м.д.	Сполука	δ_{C} , м.д.
Тетрагідрофуран- d_8	25,2; 67,4(C-O)	1,4-Діоксан- d_8	66,5
Ацетонітрил- d_3	1,3(CH_3); 118,2(CN)	Нітрометан- d_3	60,5
Етанова кислота- d_4	20,2(CH_3); 178,4(CO_2H)	Дихлорметан- d_2	53,1
Ацетон- d_6	29,8(CH_3); 206,5(CO)	Хлороформ- d	77,0
Диметилсульфоксид- d_6	39,7	Бензен- d_6	128,0
Диметилформамід- d_7	30,1; 35,2; 167,7(CO)	Піридин- d_5	123,5(C-3,5); 135,5(C-4); 149,2(C-2,6)
Метанол- d_4	49,0	Етанол- d_6	15,8(C-2); 55,4(C-1)

Незаміщені алкани характеризуються сигналами в області від 0 до 60 м.д. Метан – при - 2,5 м.д. У середині цієї області теоретично можна передбачити хімічні зсуви для окремих атомів ^{13}C у нерозгалужених або розгалужених вуглеводнях з урахуванням замісників:

$$\delta = -2.5 + \sum nA,$$

де δ – передбачуваний хімічний зсув для атому Карбону;

A – адитивний параметр;

n – число атомів Карбону для кожного типу заміщення,

-2,5 – хімічний зсув ЯМР ^{13}C для метану.

У табл. 10 наведені значення адитивного параметру (A) для розрахунку хімічних зсувів у вуглеводнях і поправок, які пов'язані з розгалудженням ланцюга.

Таблиця 2.5

Параметри для розрахунку хімічних зсувів ^{13}C
нерозгалуджених і розгалуджених вуглеводнів.

Атоми ^{13}C	Адитивний параметр (A), м.д.
α -ефект ¹	9,1
β - ефект	9,4
γ - ефект	-2,5
δ - ефект	0,3
ε - ефект	0,1
$1^\circ(3^\circ)^2$	-1,1
$1^\circ(4^\circ)$	-3,4
$2^\circ(3^\circ)$	-2,5
$2^\circ(4^\circ)$	-7,2
$3^\circ(2^\circ)$	-3,7
$3^\circ(3^\circ)$	-9,5
$4^\circ(1^\circ)$	-1,5
$4^\circ(2^\circ)$	-8,4

¹Кожен з ефектів визначається кількістю хімічних зв'язків між розглянутим атом Карбону та іншим атомом Карбону. Їх послідовність позначається буквами грецького алфавіту в порядку зростання.

²Позначення $1^\circ(3^\circ)$ вказує на сусідство первинного атома Карбону з третинним; $1^\circ(4^\circ)$ – на сусідство первинного атома Карбону з четвертинним.

Результати розрахунку корелюють з експериментальними даними. Різниця величин зсувів у межах від 1 до 2 м.д. вважається допустимою.

Слід відмітити, що в алканах атоми Карбону, які розташовані в α -положенні до ізопропільної або *трет*-бутильної групи, найбільш деекрановані. З тієї ж причини атоми Карбону, які відчувають стеричний вплив об'ємних груп, дають резонанс в більш слабкому полі, ніж стерично неутруднені атоми Карбону.

Хімічні зсуви ^{13}C для деяких нерозгалужених і розгалужених алканів
(в м.д. відносно ТМС)

Сполука	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Метан	-2,5	-	-	-	-
Етан	5,7	-	-	-	-
Пропан	15,8	16,3	-	-	-
Бутан	13,4	25,2	-	-	-
Пентан	13,9	22,8	34,7	-	-
Гексан	14,1	23,1	32,2	-	-
Гептан	14,1	23,2	32,6	29,7	-
Октан	14,2	23,2	32,6	29,9	-
Нонан	14,2	23,3	32,6	30,0	30,3
Декан	14,2	23,2	32,6	31,1	30,5
Ізобутан	24,5	25,4	-	-	-
Ізопентан	22,2	31,1	32,0	11,7	-
Ізогексан	22,7	28,0	42,0	20,9	14,3
Неопентан	31,7	28,1	-	-	-
2,2-Диметилпентан	29,1	30,6	36,9	8,9	-
3-Метилпентан	11,5	29,5	36,9	18,8 (3- CH_3)	-
2,3-Диметилбутан	19,5	34,3	-	-	-
2,2,3-Триметилбутан	27,4	33,1	38,3	16,1	-
2,3-Диметипентан	7,0	25,3	36,3	14,6 (3- CH_3)	-

Алкени (sp^2 -гібридизація атомів Карбону) дають сигнали в діапазоні 110 до 150 м.д., якщо замісниками є алкіли. Подвійні зв'язки слабо впливають на значення хімічних зсувів sp^3 -гібридизованих атомів Карбону в молекулі.

Як правило, кінцеві $=\text{CH}_2$ -групи дають сигнали в більш сильних полях у порівнянні з внутрішніми $=\text{CH}$ -групами, а сигнали фрагментів (*Z*) $-\text{CH}=\text{CH}-$ знаходяться в більш сильних полях у порівнянні з їх (*E*) -аналогами.

Центральний атом Карбону ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) в алкілзаміщених аленах характеризується сигналом в області від 200 до 215 м.д., в той час як кінцеві атоми Карбону в групі $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ - у діапазоні від 75 до 97 м.д. У наступній області спектра (з δ_{C} від 60 до 115 м.д.) спостерігаються сигнали ацетиленових і sp^2 -гібридизованих аленових атомів Карбону, а також $=\text{CH}_2$ -груп етиленових вуглеводнів і $=\text{CH}$ -груп циклопропенів.

sp^3 -Гібридизовані атоми Карбону алкінів, що мають замісники лише алкіли, дають сигнали в області від 65 до 90 м.д. Хімічні зсуви sp^3 -гібридизованих атомів Карбону, безпосередньо зв'язаних з фрагментом $\text{C}\equiv\text{C}$, зміщені на 5-15 м.д. в бік сильного поля щодо зсувів відповідних алканів. Кінцева група $\equiv\text{CH}$ дає сигнал, який сильно зміщений вправо в порівнянні з внутрішньою групою $\equiv\text{CR}$. Алкінові

атоми Карбону, до яких приєднані полярні групи, дають сигнал в діапазоні від 20 до 95 м.д.

Моноядерні ацени мають хімічний зсув ~ 120 м.д. (розчинник CDCl_3). Замісник зміщує сигнал безпосередньо пов'язаного з ним ароматичного атома Карбону приблизно на ± 35 м.д., залежно від електронегативності замісника.

Конденсовані поліядерні ацени характеризуються хімічними зсувами ^{13}C від 125 до 135 м.д.

Ароматичні атоми Карбону із замісниками можна відрізнити від ароматичних атомів Карбону без замісників за зміною інтенсивності сигналу: інтенсивність сигналів четвертинних атомів карбону зменшується в порівнянні з іншими атомами Карбону.

Наявність одного атома флуору в CH_3F призводить до значного зсуву сигналу вліво у порівнянні з сигналом CH_4 , що пояснюється електронегативністю атому Флуору. Заміщення атомом Хлору (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) призводить до аналогічного ефекту. Однак для Брому та Йоду виникає "ефект важкого атома". Наприклад, у міру збільшення числа атомів Брому сигнал ^{13}C спочатку зміщується вліво, тобто в слабкі поля, але потім вправо. Так, для CH_4 хімічний зсув дорівнює 2,5 м.д., для CH_3Br – 10,0 м.д., для CH_2Br_2 – 21,4 м.д., для CHBr_3 – 12,1 м.д. Для атома Карбону в CH_3I спостерігається сильний зсув сигналу вправо у порівнянні з сигналом CH_4 .

Хімічні зсуви ^{13}C галогенвмісних сполук залежать від природи розчинника. Наприклад, при розчиненні йодостану в циклогексані сигнал С-1 йодостану має зсув $-6,6$ м.д., а в ДМФА цей же сигнал спостерігається при $-0,4$ м.д.

У спиртах спостерігається зсув сигналу в порівнянні з відповідними алканами у слабке поле від 35 до 52 м.д. для атому С- α (по відношенню до ОН-групи), від 5 до 12 м.д. для С- β і в сильні поля від 0 до 6 м.д. для С- γ :

Алкокси замісник викликає більший зсув у слабкі поля сигналу атома С-1 (приблизно на 11 м.д.) у порівнянні з гідрокизамісником. Цей ефект пов'язаний із атомом і С-1, який є β -атомом Карбону по відношенню до атому С-1. Атом Оксигену приймають за " α -С" по відношенню до атому Карбону С-1.

γ -Ефект (зміщення сигналу вправо) для атома С-2 можна пояснити тими ж причинами. І навпаки, етоксигрупа впливає на OSN_3 групу.

Атом Карбону ацеталей, який зв'язаний з двома атомами Оксигену, дає сигнал ^{13}C в області від 88 до 112 м.д. Сигнал епоксиду – при 40,6 м.д.

Алкільні атоми Карбону в алкіларілових естерах дають зсуви, подібні зсувам діалкілових етерів. Особливо увагу заслуговують хімічні зсуви СН-груп фенільного радикала в інтервалі від 113 до 137 м.д. Число ліній в похідних бензену може бути не чотири, а три, причому дві з них будуть добре видні на спектрі, а третя (С1-атом) в 4-6 разів менш інтенсивна.

Хімічні зсуви ^{13}C

- на відміну від протонних хімічних зсувів характеристичні;
- піддаються розрахунку за адитивними схемами.

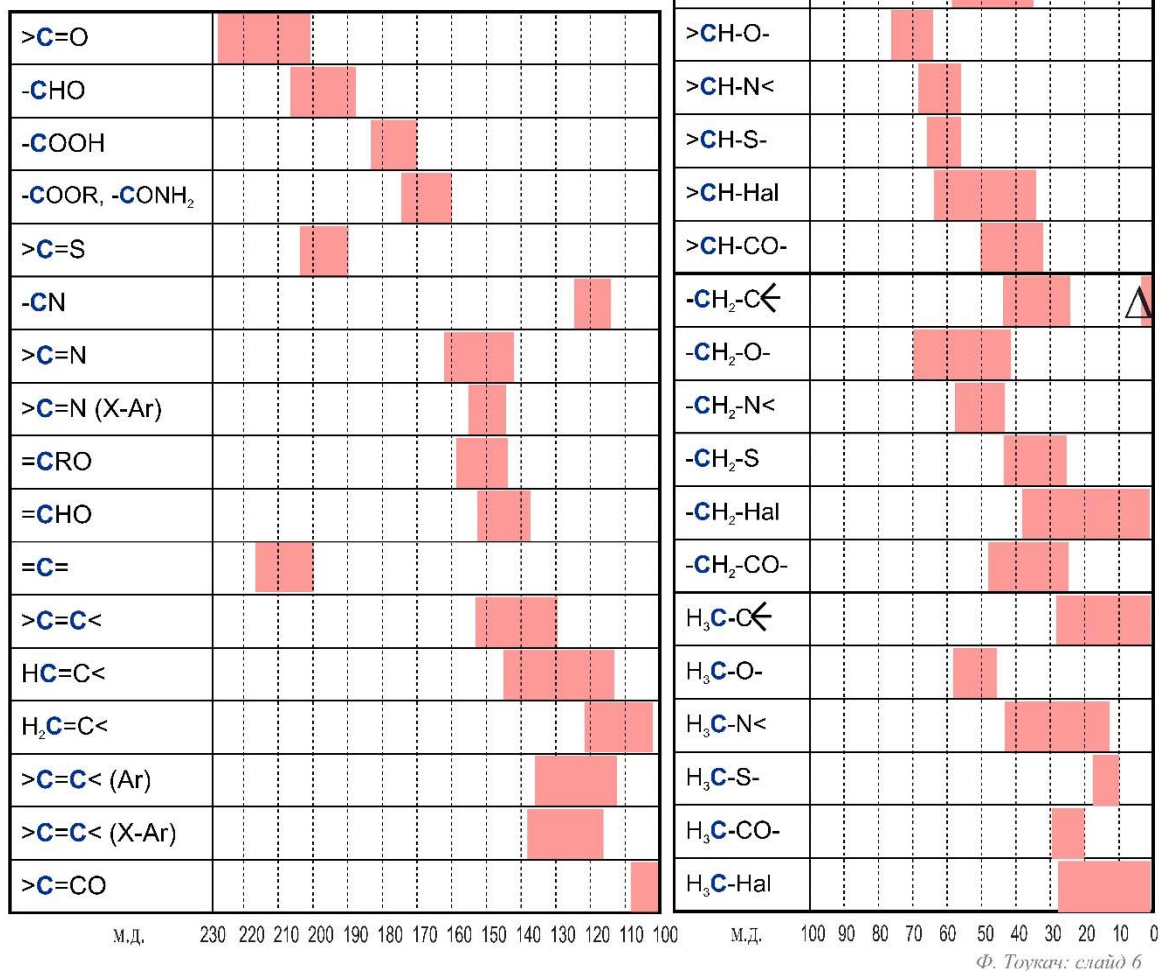


Рис.2.41. Хімічні зсуви ^{13}C

Сигнал альдегідної та кетонної груп у слабому полі спектра спостерігається більше 190 м.д., а також центрального атома в аленах ($=C=$). Інтенсивність сигналу Карбону в альдегідах в 2-3 рази більша, ніж у кетонах або аленах. Заміна CH_3 -групи в ацетоні або ацетальдегід на фенільну групу викликає зміщення сигналу групи $C=O$ вправо (в ацетофеноні $C=O$ -група дає сигнал при 195,7 м.д., а в бензальдегіді - 190,7 м.д.). Аналогічне зміщення піку вправо спостерігається і для α , β -незаміщених сполук: акролеїн дає сигнал при 192,1 м.д., а пропіоновий альдегід - при 201,5 м.д.

Заміна CH_2 -групи в алканах на $C=O$ -групу викликає зміщення сигналу α -атому Карбону вліво (приблизно від 10 до 14 м.д.), а β -атому Карбону - вправо (для ациклічних сполук приблизно на кілька м. д.). У спектрі ЯМР ^{13}C , без придушення спин-спінової взаємодії з протонами, сигналом формальдегіду є дублет.

Групи $C=O$ карбонових кислот та їх похідних дають сигнали в області від 150 до 185 м.д. На карбонові кислоти сильно впливає розведення і природа розчинника; поява аніону в розчині сильно зміщує сигнал вліво. В цілому, вплив замісників і делокалізація електронів аналогічні таким для кетонів. Нітрили дають сигнали в області від 115 до 125 м.д. В амідах алкільні замісники біля атому Нітрогену викликають незначне (всього на кілька м.д.) зміщення сигналу вправо групи $C=O$. В області спектру з δ_C від 160 до 190 м.д. знаходяться сигнали $C=N$ -групи азотистих похідних кетонів, $C=O$ -груп карбонових кислот та їх похідних: естерів, лактонів, амідів, імідів, галогенангідридів. Ці сигнали мають відносно низьку інтенсивність.

Кінцева аміногрупа, зв'язана з алкільним ланцюгом, збільшує зсув атому $C-\alpha$ приблизно на 30 м.д., атому $C-\beta$ - на 11 м.д. і атому $C-\gamma$ - зменшує на 4,0 м.д. у порівнянні з аналогічними сигналами алканів. N-алкілування призводить до збільшення зсуву сигналу атому Карбону $C-\alpha$ в слабкі поля.

У табл. 12 наведені інтервали хімічних зсувів атомів Карбону вуглеводнів та їх функціональних похідних.

Таблиця 2.7

Інтервали хімічних зсувів атомів Карбону ^{13}C

Класи органічних сполук	Група	Хімічний зсув, δ_C , м.д.
Алкани	$-CH_3$	від 6 до 30
	$-CH_2-$	від 15 до 55
	$-CH-$ 	
	$-C-$ 	
Алкени	$=CH_2$	від 100 до 115
	$=CH-$	від 123 до 153
	$=C-$ 	
Алкілбензени	$=CH-$	від 120 до 130

	$\begin{array}{c} =\text{C}- \\ \end{array}$	від 135 до 150
Аллени	$=\text{CH}_2$	від 72 до 80
	$\begin{array}{c} =\text{CH}- \\ =\text{C}- \\ \end{array}$	від 84 до 114
	$\begin{array}{c} =\text{C}- \\ \end{array}$	
	$=\text{C}=\text{C}$	від 200 до 214
Алкіни	$\equiv\text{CH}$	від 66 до 81
	$\equiv\text{C}-$	від 80 до 90
Альдегіди та кетони	$\begin{array}{c} -\text{HC}=\text{O} \\ -\text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	від 191 до 220
	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	
Карбонові кислоти, їх естери, аміди, іміди, галогенангідриди, ангідриди, лактони	$-\text{XC}=\text{O}$	від 150 до 185
Нітриди карбонових кислот	$-\text{C}\equiv\text{N}$	від 114 до 125
Ізонітрили	$-\text{N}=\text{C}$	від 156 до 158

2.8. Зразки спектрів ЯМР ^{13}C Алкани

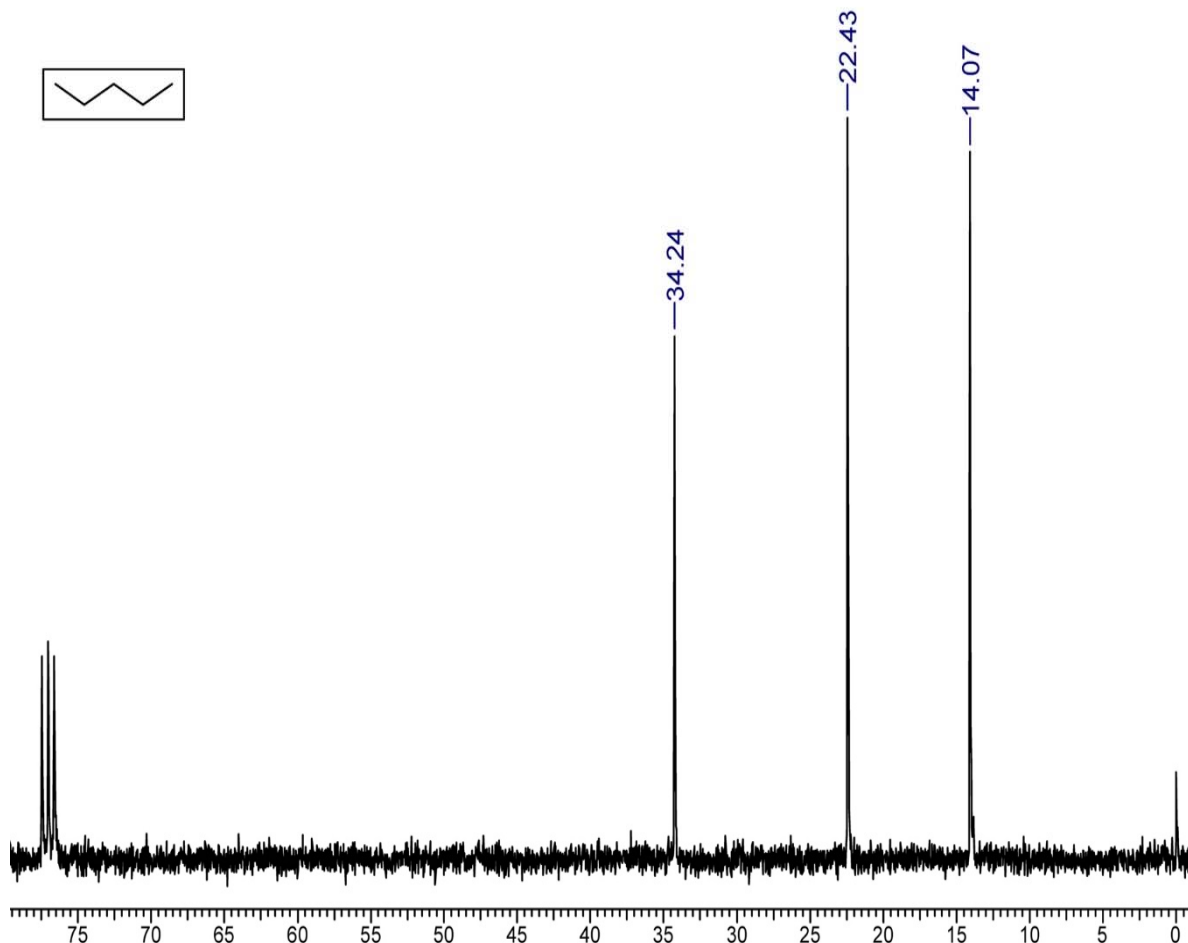


Рис.2.42. Спектр ЯМР ^{13}C пентану

У спектрі спостерігаються сигнали трьох різних атомів С при 34.2, 22.4 і 14.1 м.д., тобто в області насичених атомів С.

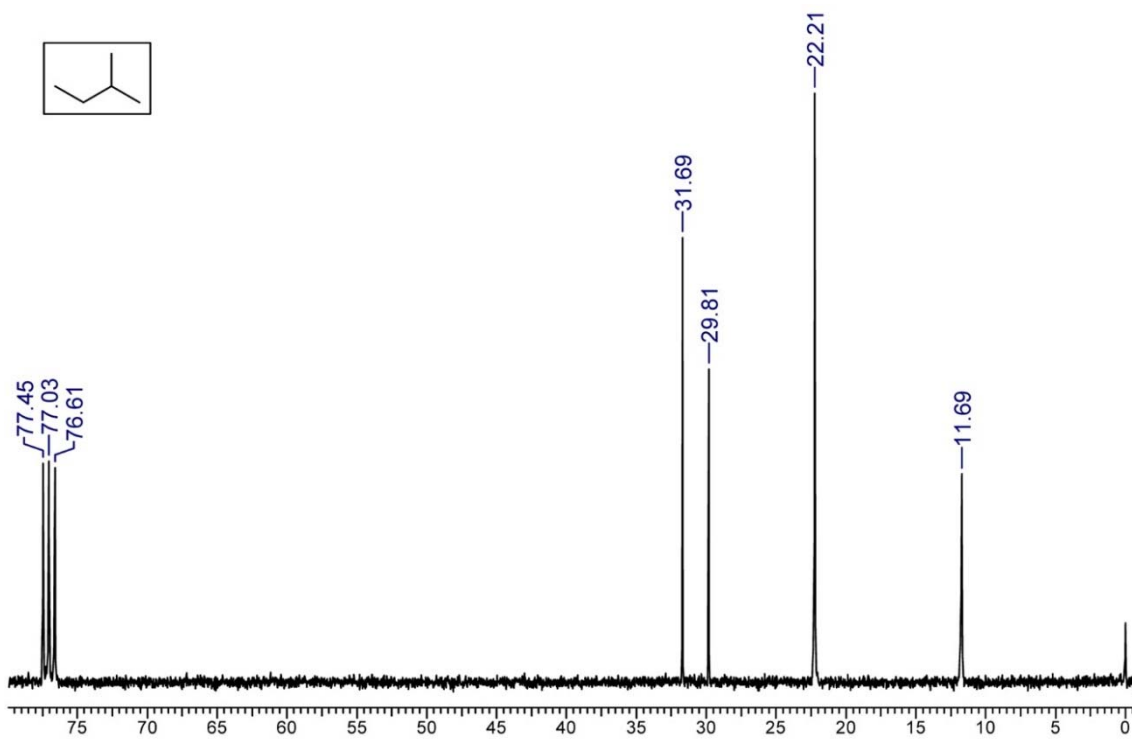


Рис.2.43. Спектр ЯМР ^{13}C 2-метилбутану

У спектрі спостерігаються 4 сигнали (31,69, 29,81, 22,21 та 11,69 м.д.) в області насичених атомів С.

Алкени

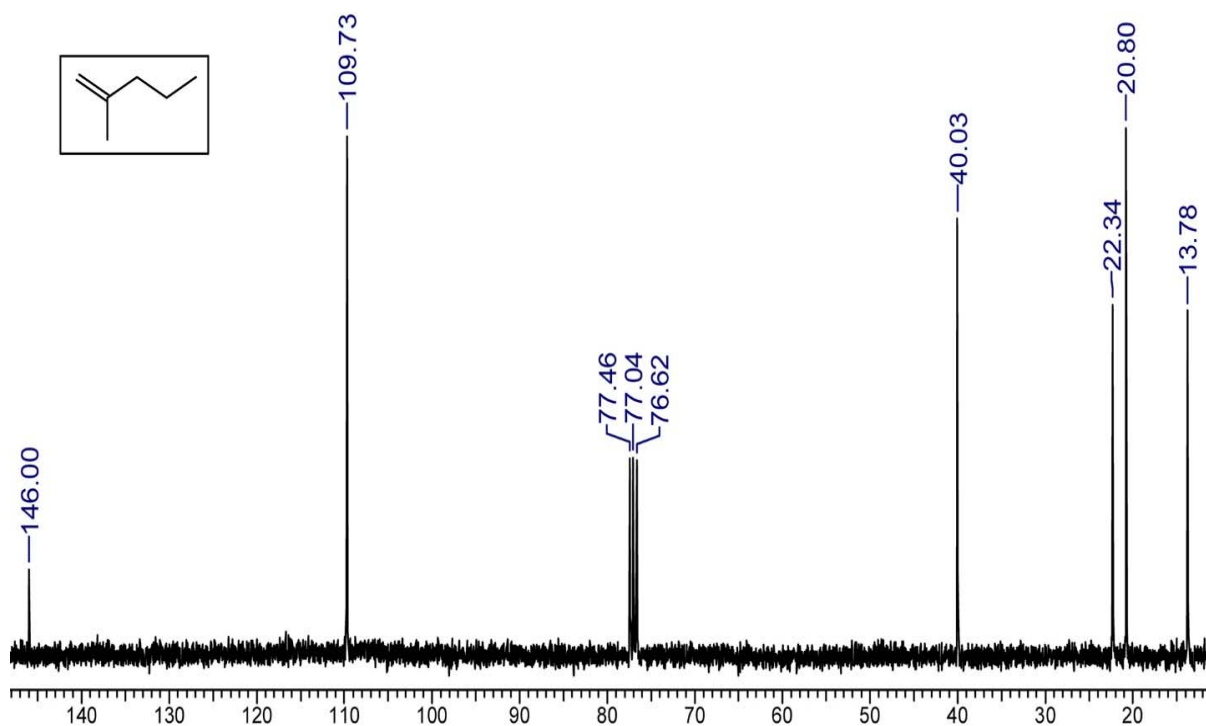


Рис.2.44. Спектр ЯМР ^{13}C 2-метилпент-1-ену

У спектрі реєструються сигнали при 146 ($=\text{C}<$) і 109.7 ($=\text{CH}_2$), а також при 40, 22.3, 20.8 і 13.8 (насичені С).

Алкіни

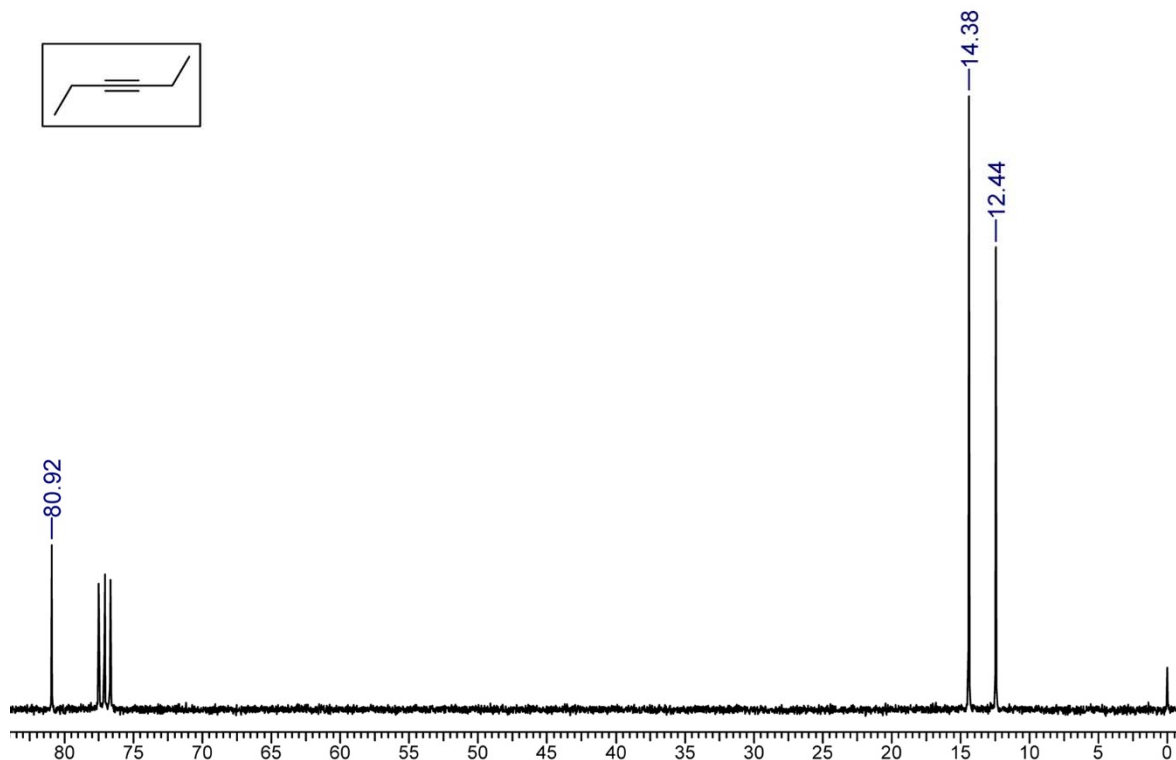


Рис.2.45. Спектр ЯМР ^{13}C гекс-3-іну

На спектрі видно, що молекула симетрична – наявно лише 3 сигнали: при 80.9 м.д. ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 14.4 і 12.4 м.д (насичені атоми Н).

Циклоалкани

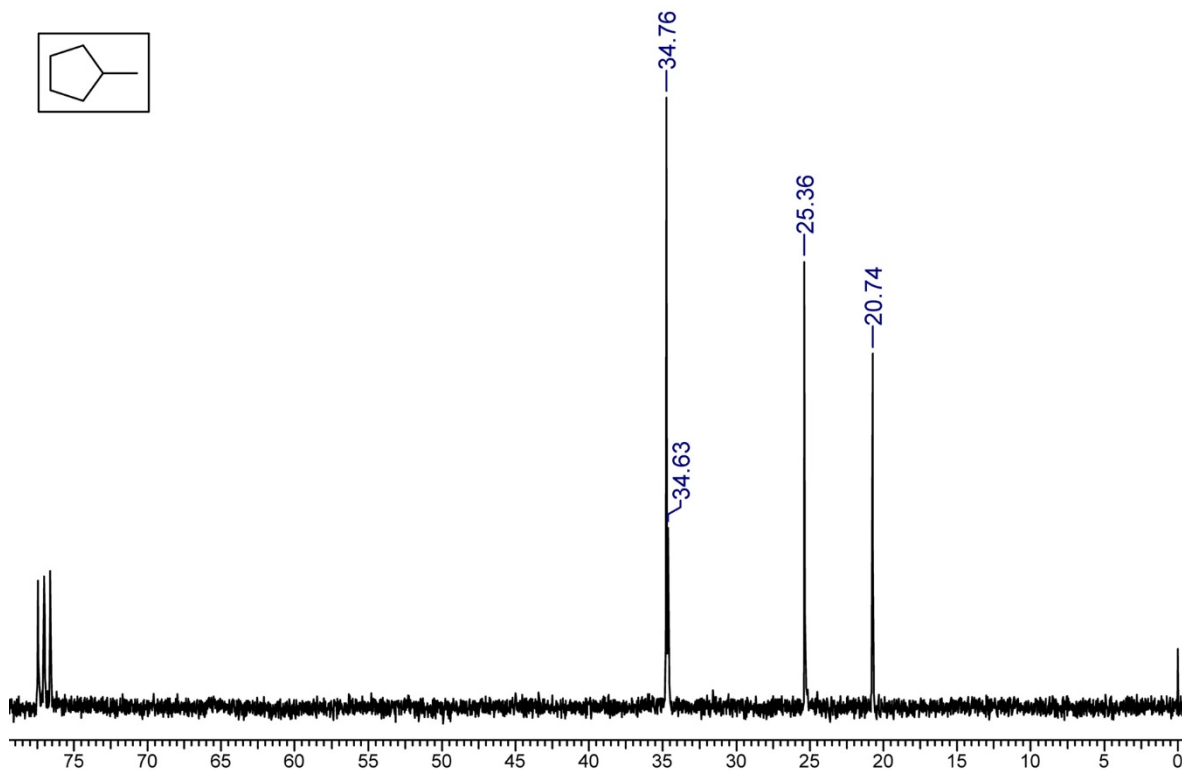


Рис.2.46. Спектр ЯМР ^{13}C 1-метилциклопентану

Наявність циклу свідчать 4 сигнали в алкільній області 34,63, 34,76, 25,36 і 20,74 м.д.

Циклоалкени

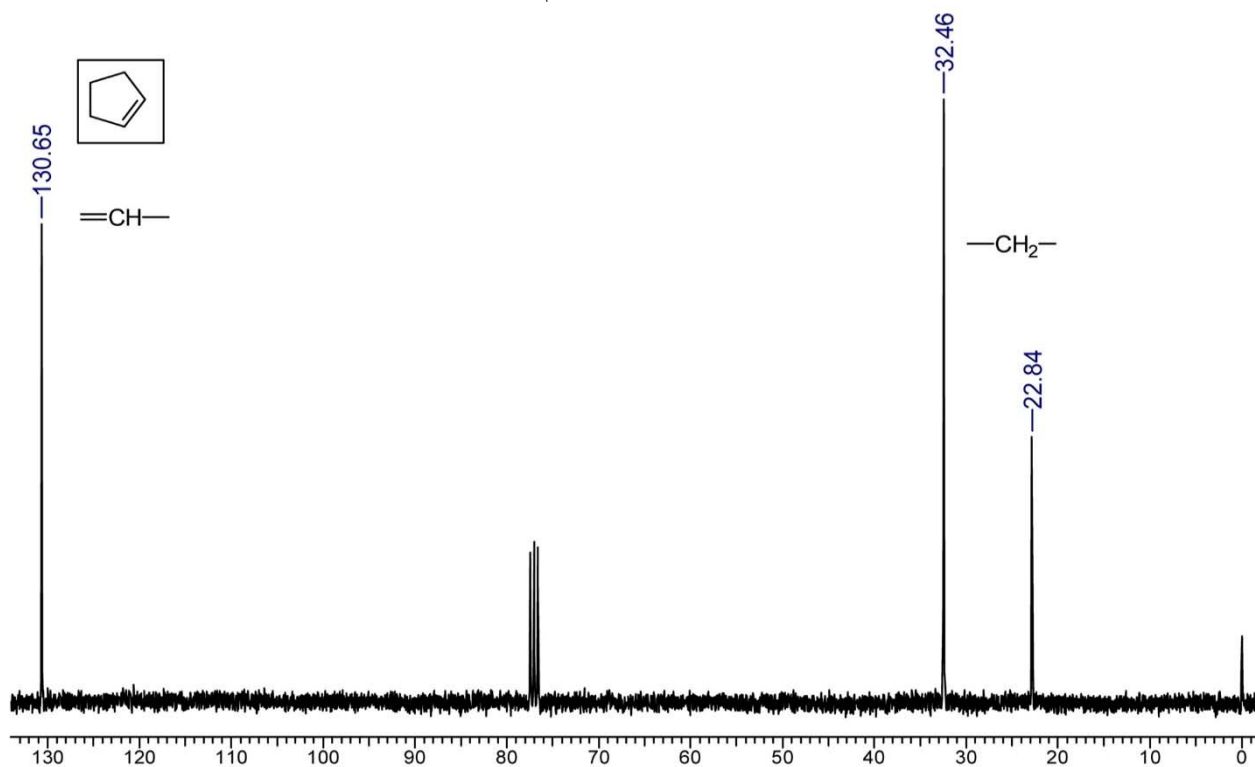


Рис.2.47. Спектр ЯМР ¹³C циклопентену

У спектрі присутні три сигнали (130,65, 32,46 і 22,84 м.д.), що підтверджують існування циклоалкєну.

Галогеналкани

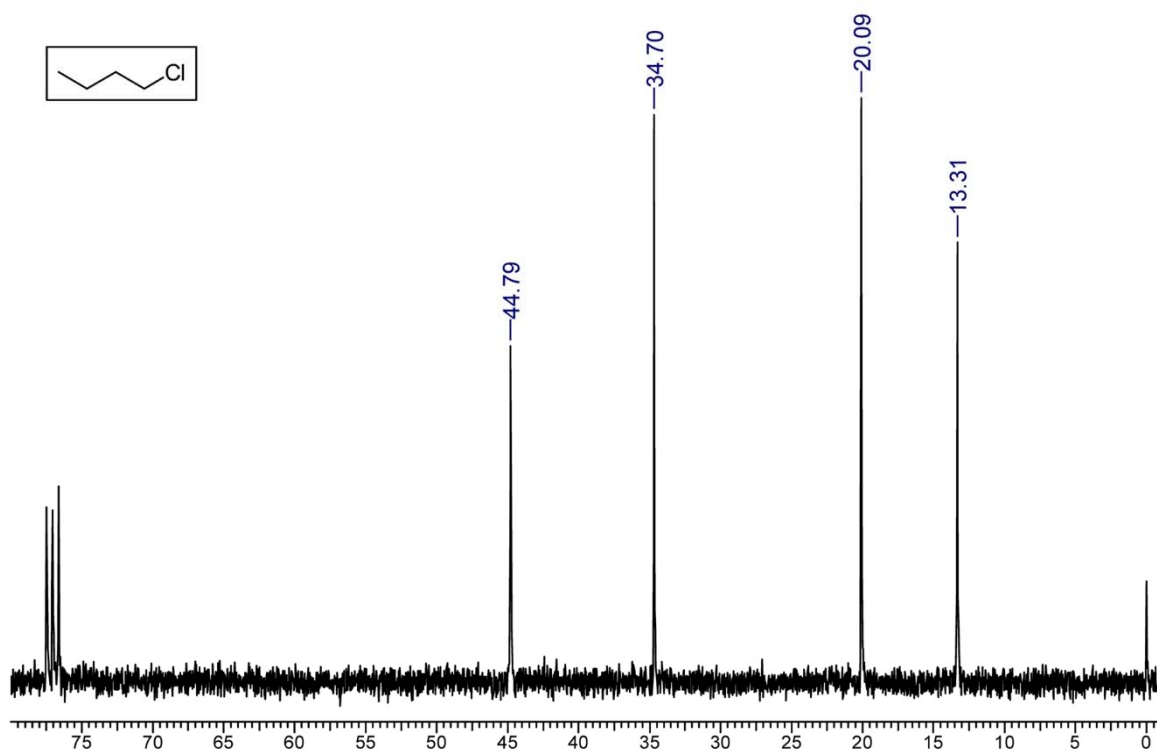


Рис.2.48. Спектр ЯМР ¹³C 1-хлоробутану

У спектре наявні сигнали при 44,79, 34,70, 20,09 і 13,31 м.д., що підтверджують будову галогеналкану.

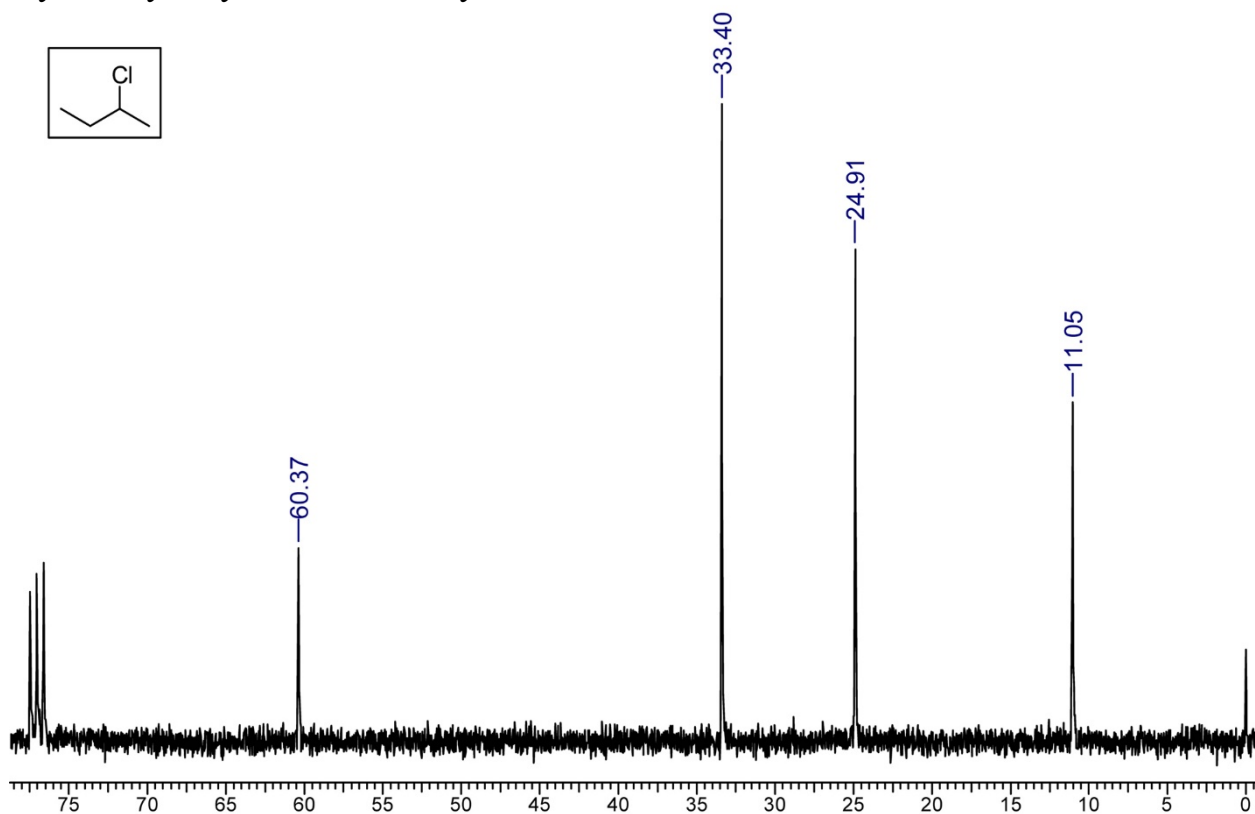


Рис.2.49. Спектр ЯМР ^{13}C 2-хлоробутану

У спектрі знайдено чотири сигнали при 60,37, 33,40, 24,91 і 11,05 м.д. що свідчить про існування вторинного галогеналкану.

Спирти

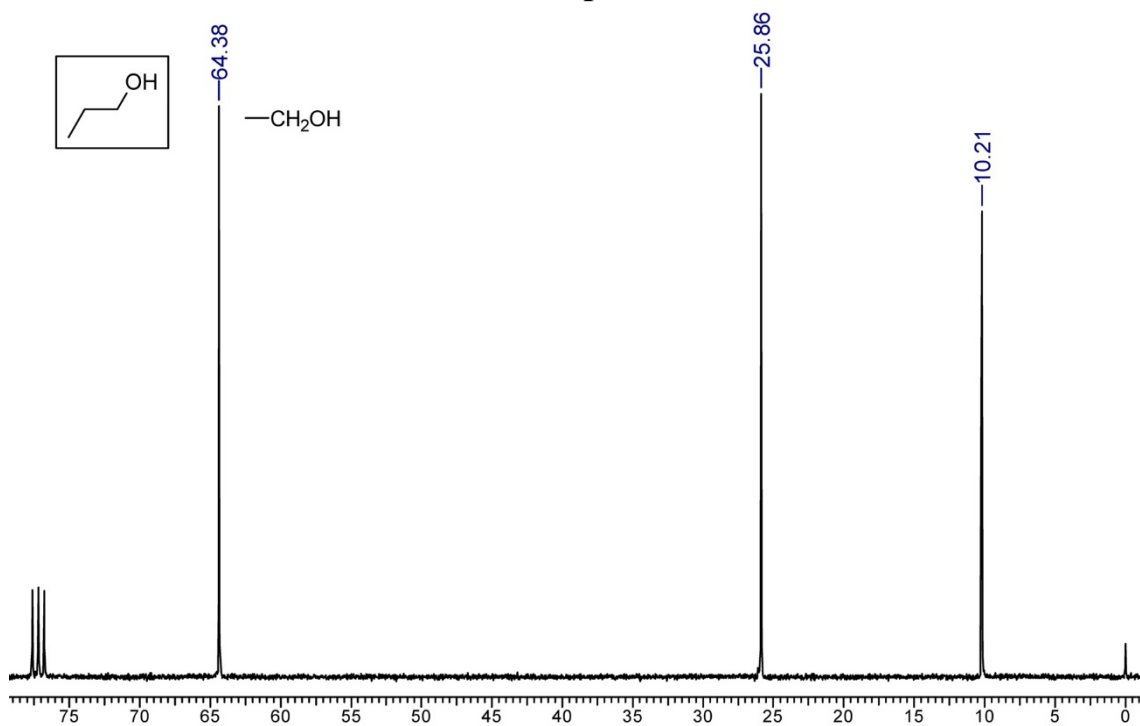


Рис.2.50. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-1-олу

У наведеному спектрі присутні 3 сигнали 64,36, 25,86 і 10,21 м.д.

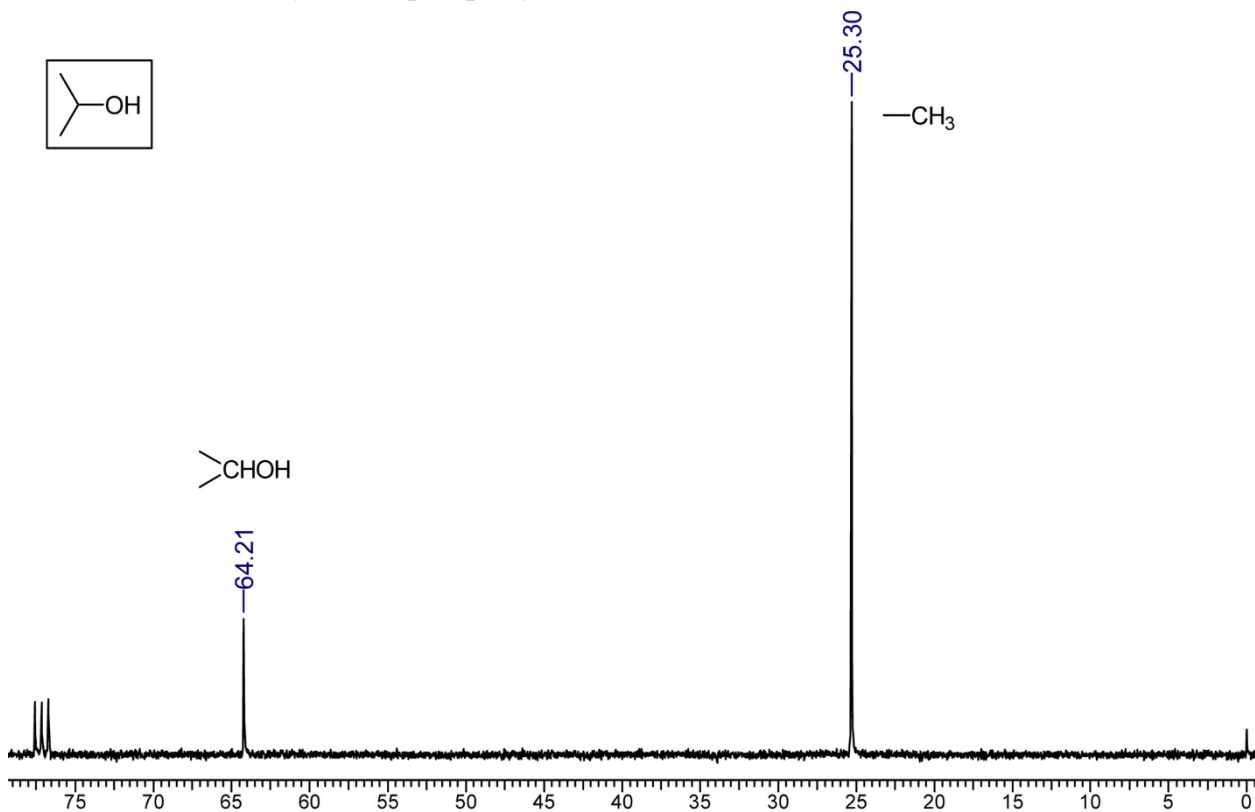


Рис.2.51. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-2-олу

У спектрі спостерігається лише 2 сигнали при 64,21 і 25,30 м.д.

Етери

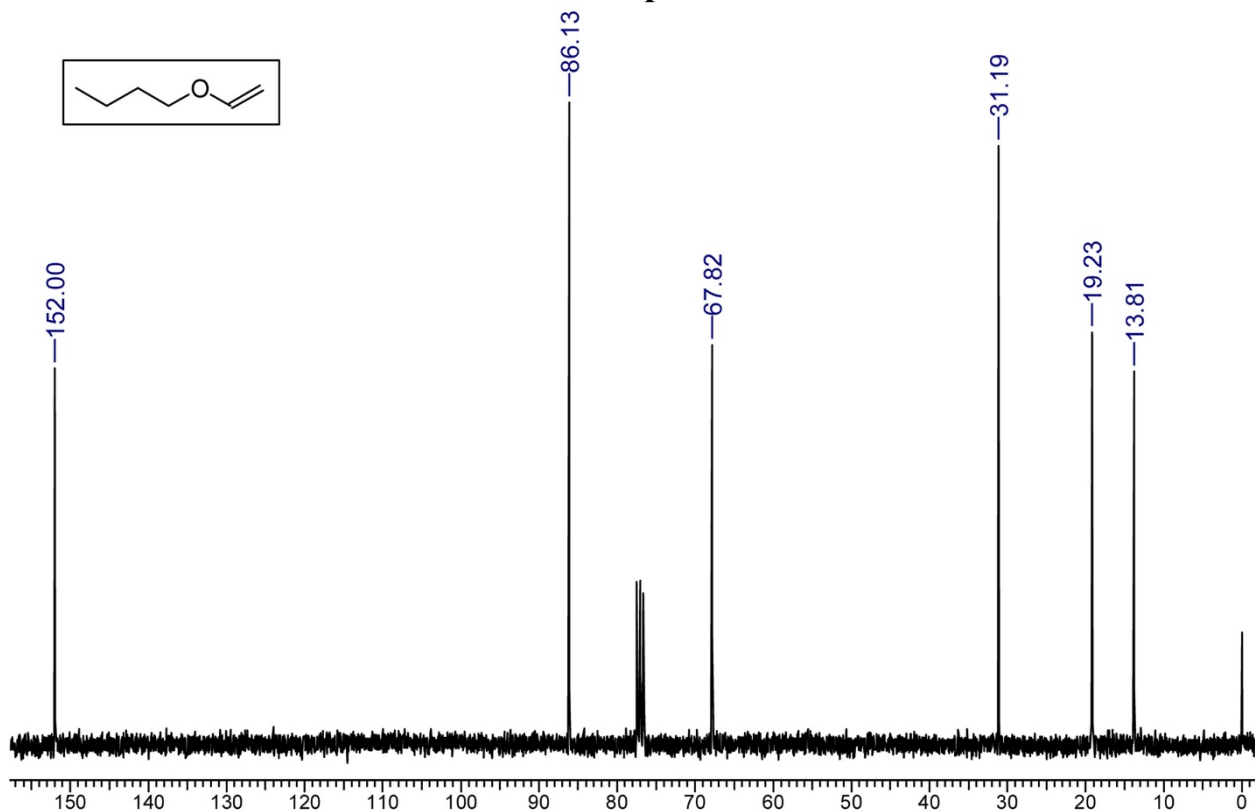


Рис.2.52. Спектр ЯМР ^{13}C вінілбутилового етеру

На спектрі видно сигнали, що відповідають формулі естеру.

Аміни

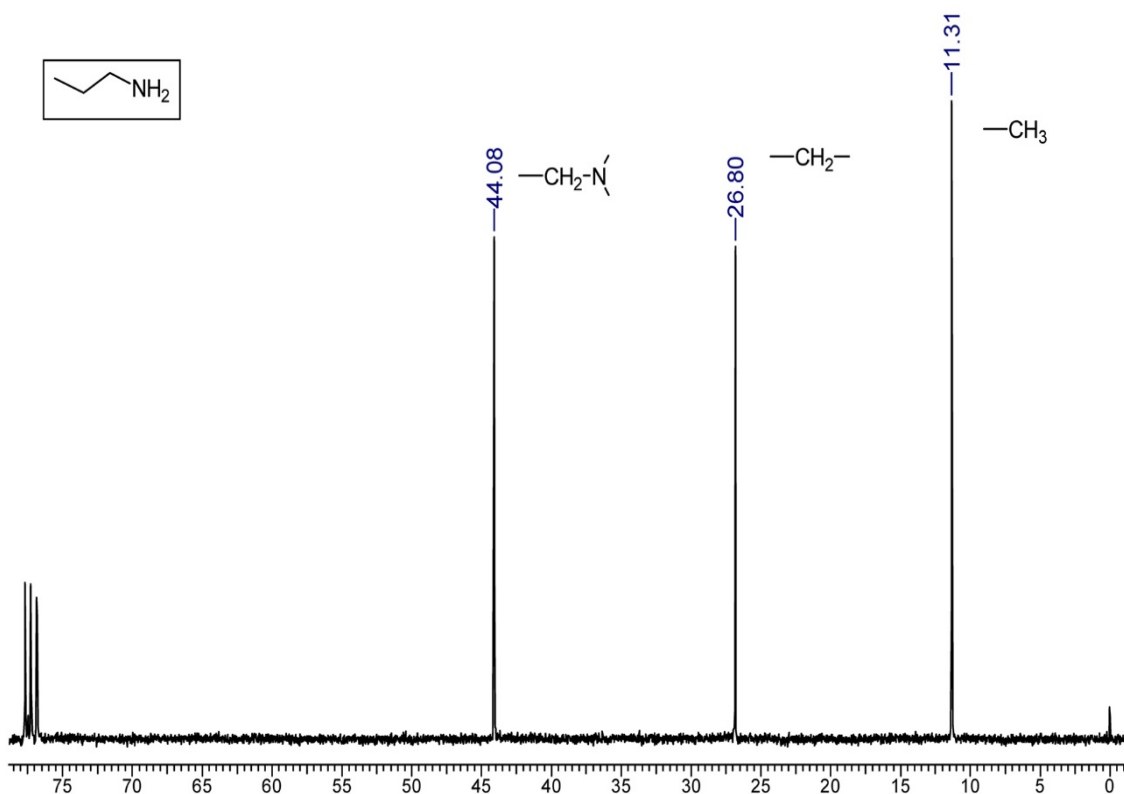


Рис.2.53. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-1-аміну

У спектрі присутні три сигнали, які відповідають $-\text{CH}_2-\text{N}$ -групі – 44,06, $-\text{CH}_2-$ групі – 26,80 та CH_3 -групі – 11,31 м.д.

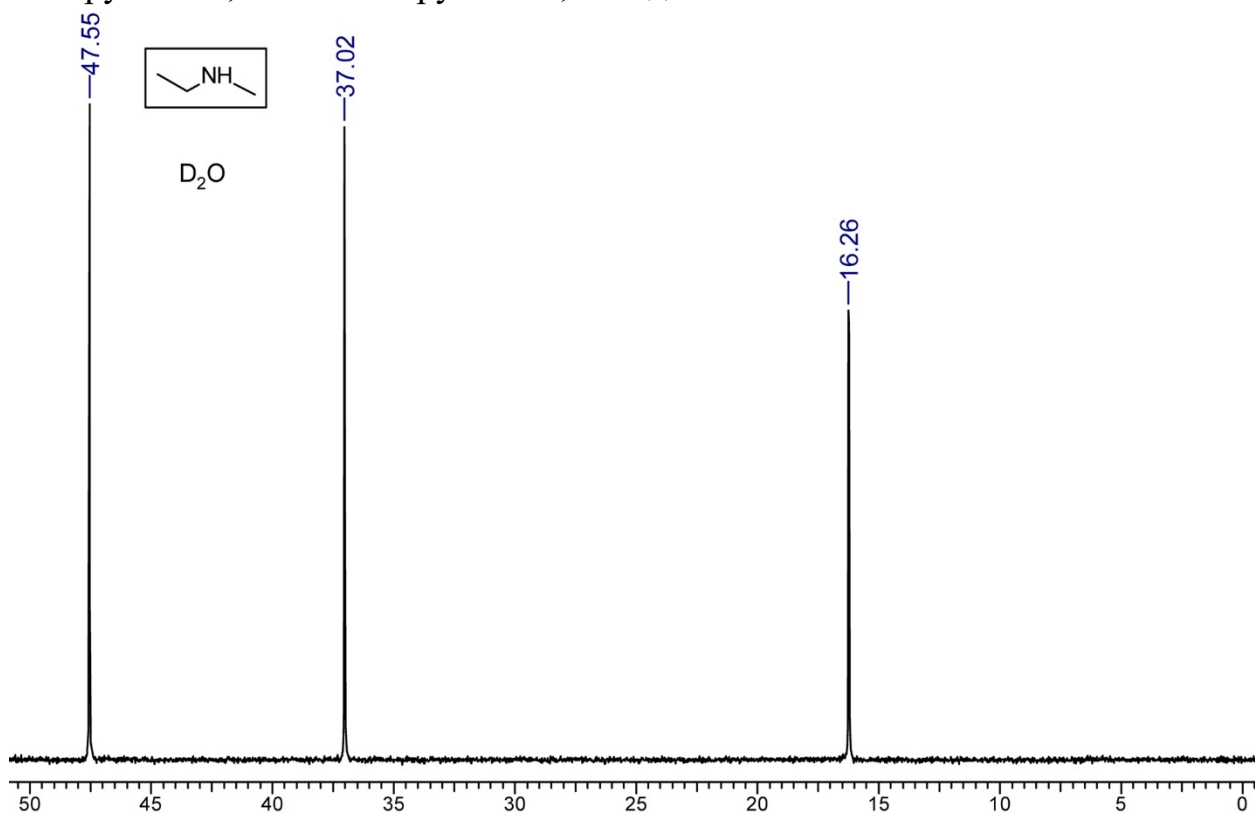


Рис.2.54. Спектр ЯМР ^{13}C N-метилетан-1-аміну

У спектрі присутні три сигнали – 47,55, 37,02 та 16,26 м.д.

Альдегіди та кетони

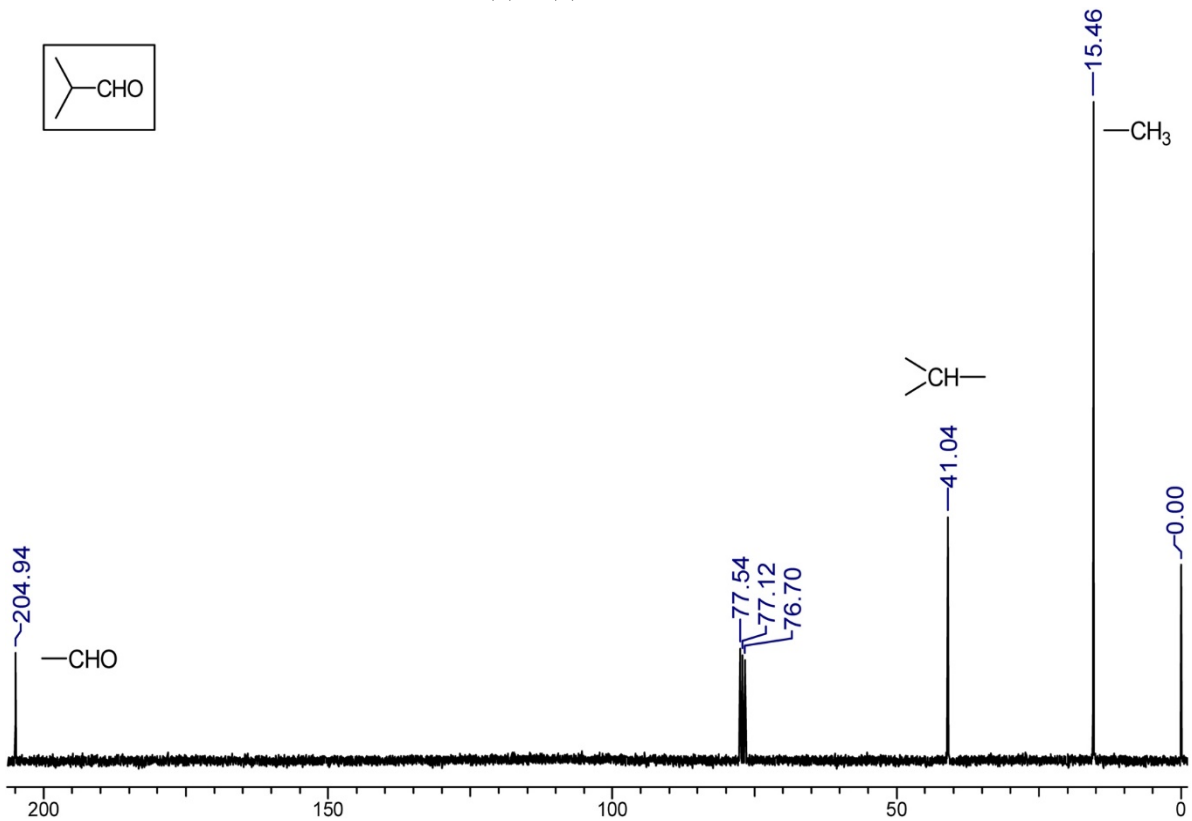


Рис.2.55. Спектр ЯМР ^{13}C ізобутаналю

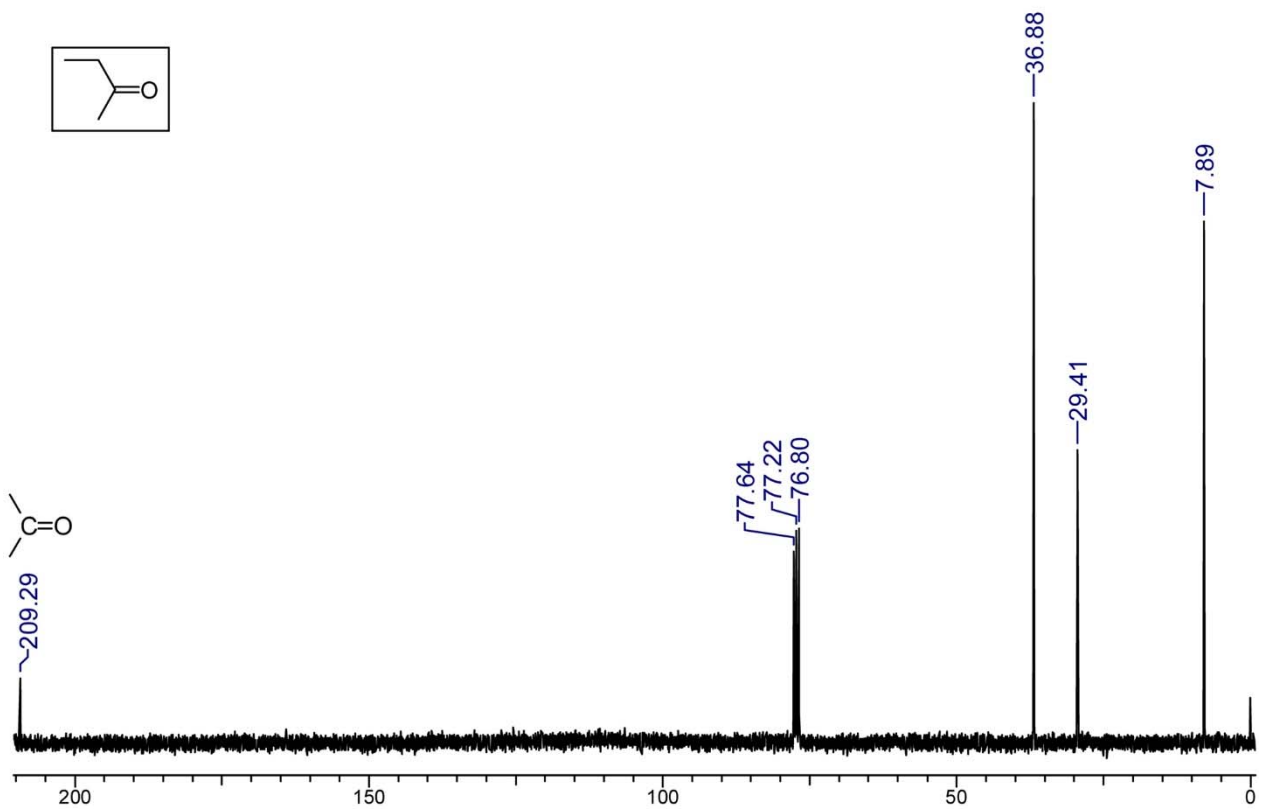


Рис.2.56. Спектр ЯМР ^{13}C бутан-2-ону

У спектрах характерними є інтенсивні сигнали $-\text{CHO}$ (альдегіди) і малоінтенсивні сигнали $>\text{C}=\text{O}$ (кетони) при 190-220 м.д.

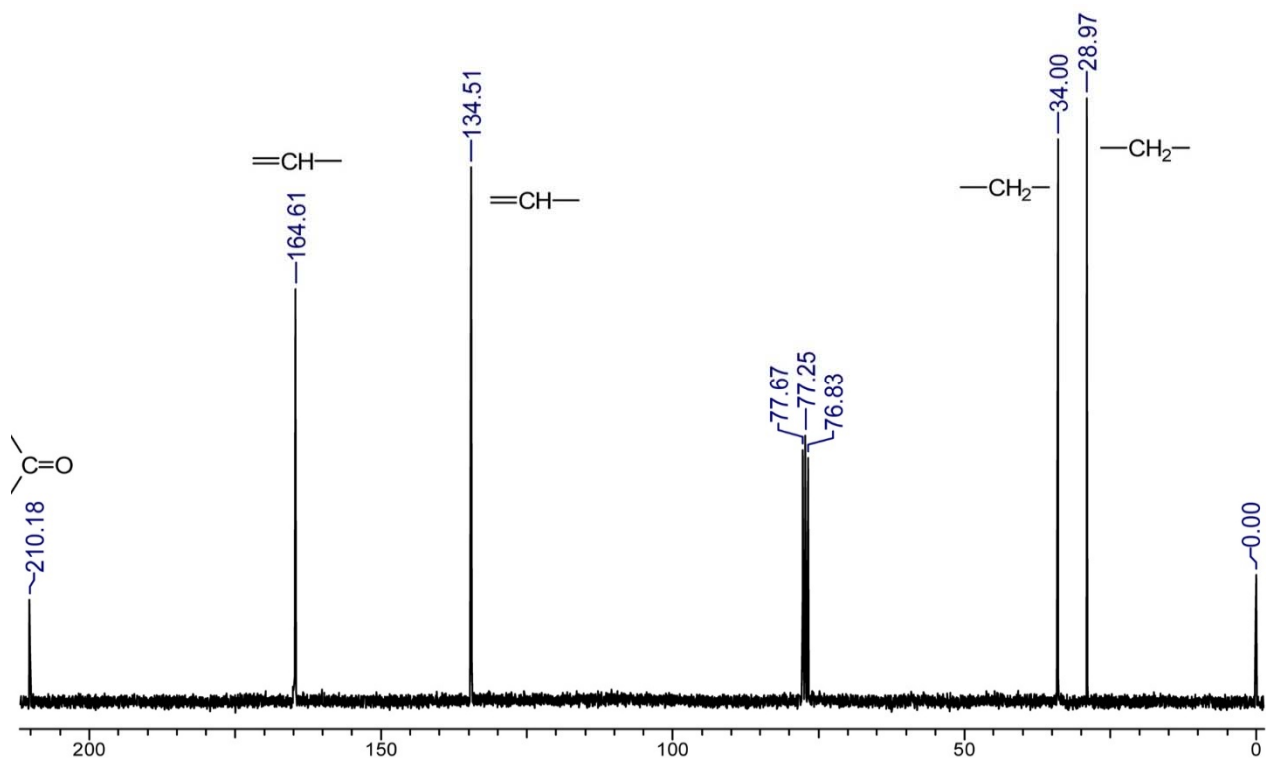


Рис.2.57. Спектр ЯМР ^{13}C циклопент-1-ен-3-ону

У спектрі ^{13}C ЯМР присутній сигнал кетогрупи (210,18 м.д.) і відповідні сигналам ^1H ЯМР спектру піки в області вінільних (164,61 і 134,51 м.д.) і насичених С (34,0 і 29,97 м.д.).

Карбонові кислоти та їх похідні

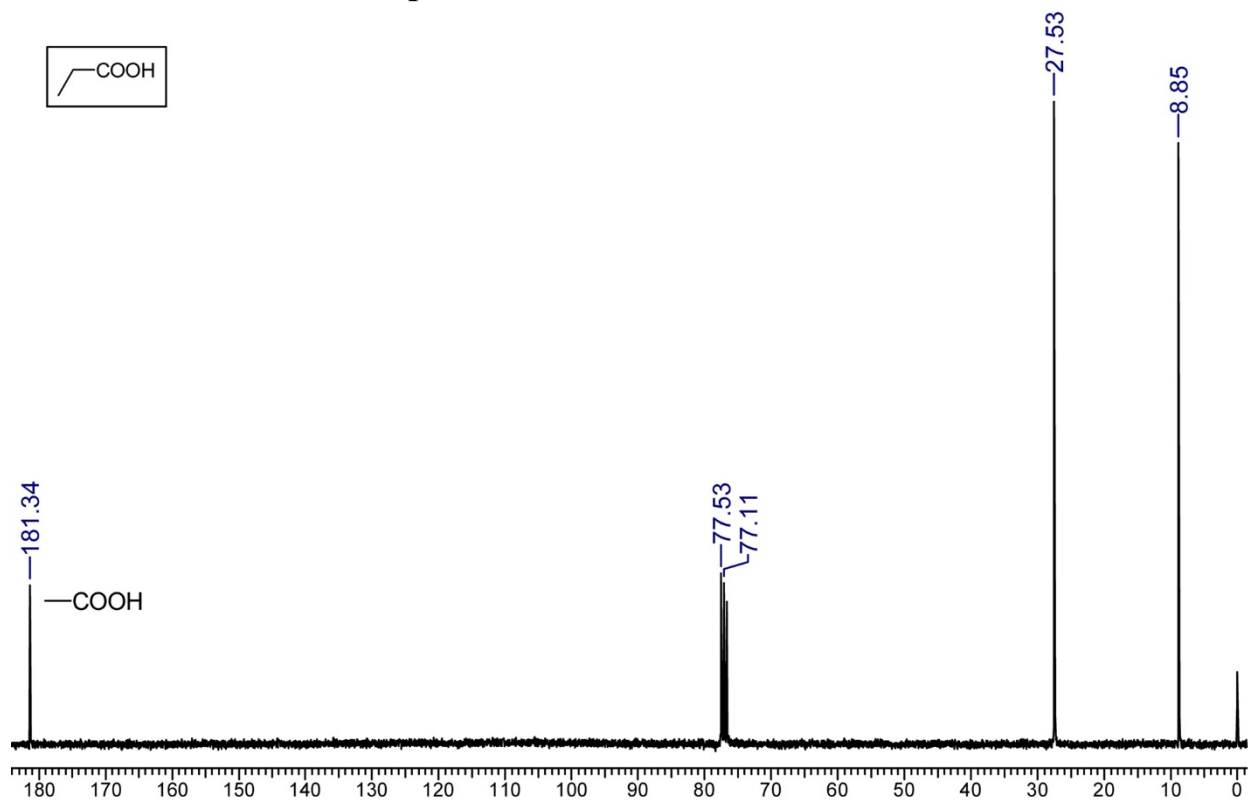


Рис.2.58. Спектр ЯМР ^{13}C пропанової кислоти

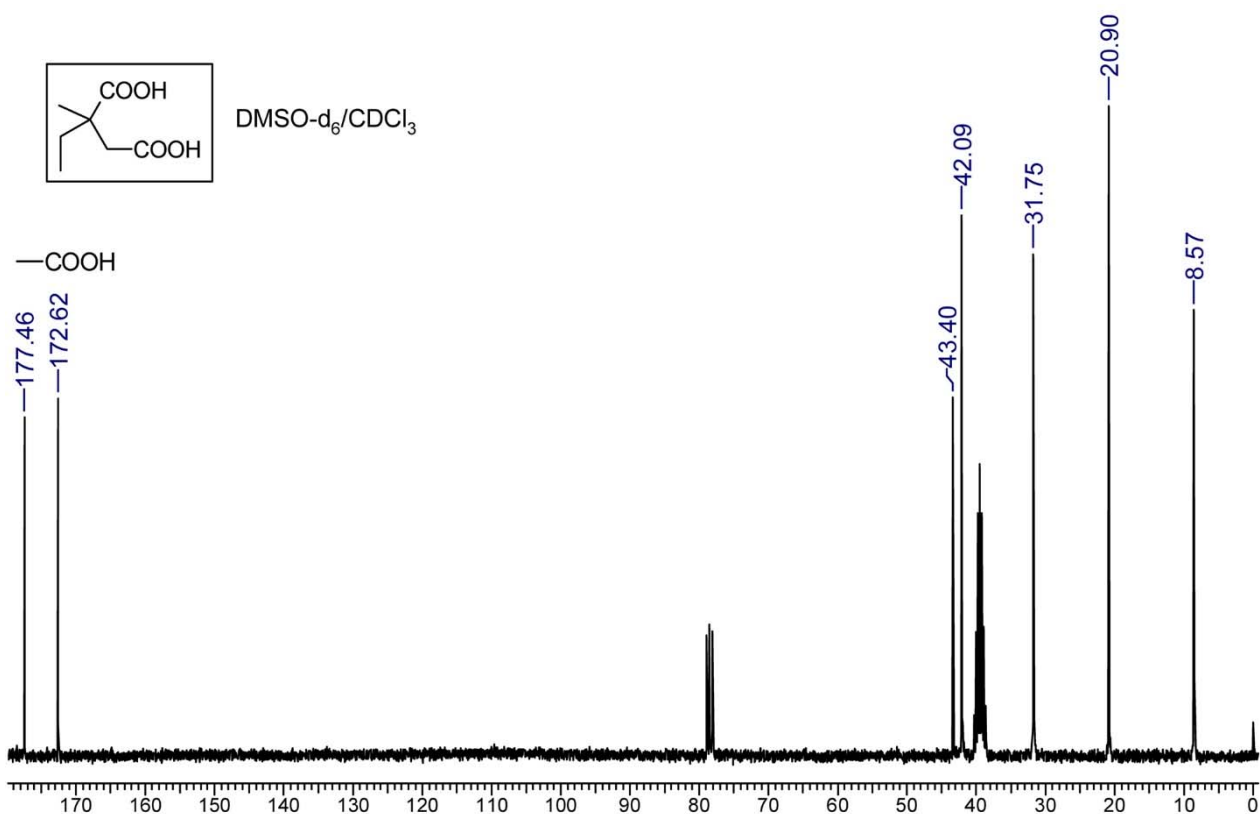


Рис.2.59. Спектр ЯМР ^{13}C 2-етил-2-метилбуштинової кислоти

У спектрах сигнал $-\text{COOH}$ розміщений при 170-190 м.д., тобто дещо правіше, ніж сигнали карбонільної групи альдегідів та кетонів.

Естери

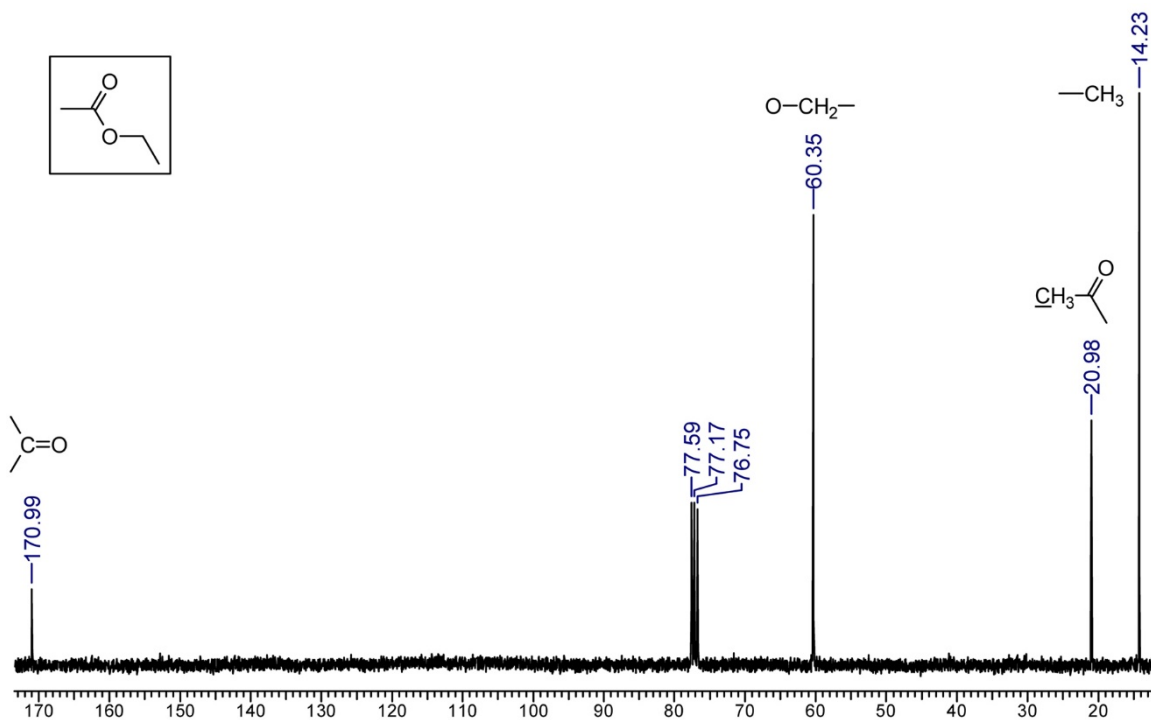


Рис.2.60. Спектр ЯМР ^{13}C етилацетату

Сигнал групи $>\text{C}=\text{O}$ у спектрах знаходиться в більш сильному полі, ніж у відповідних карбонових кислот (160 - 175 м.д.).

Аміди

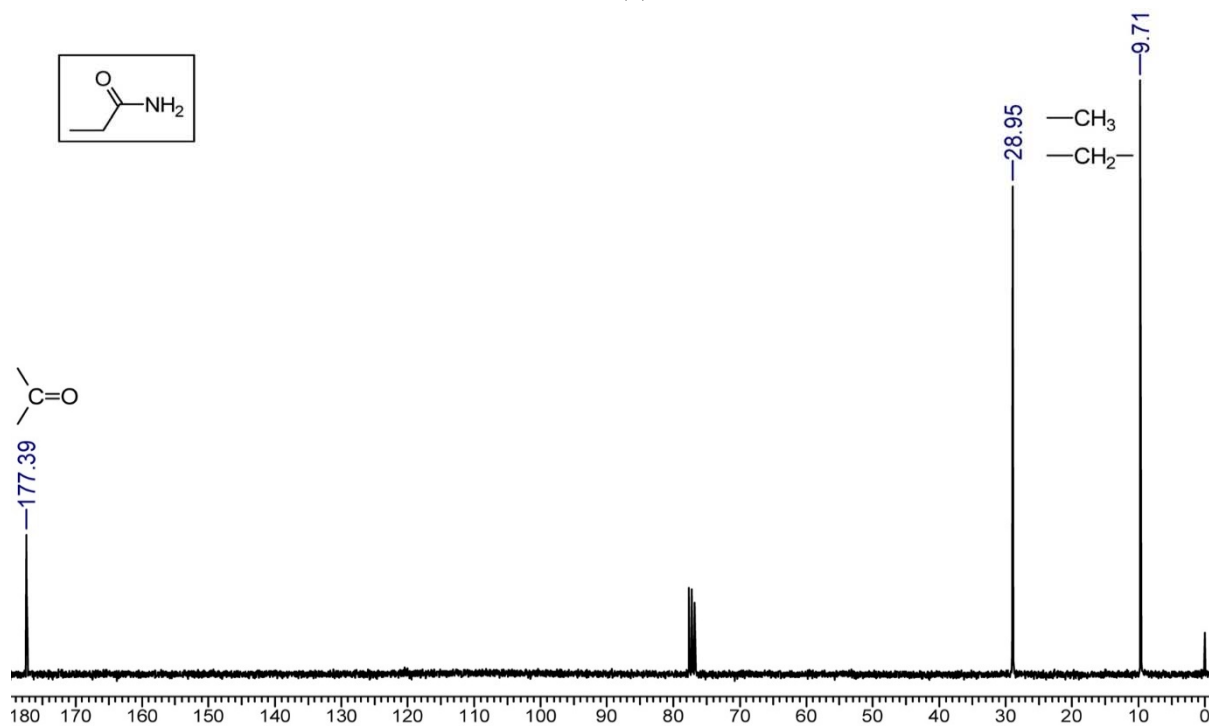


Рис.2.61. Спектр ЯМР ¹³C аміду пропанової кислоти

У спектрах діапазон δ для групи >C=O – 160 - 180 м.д.

Нітрили

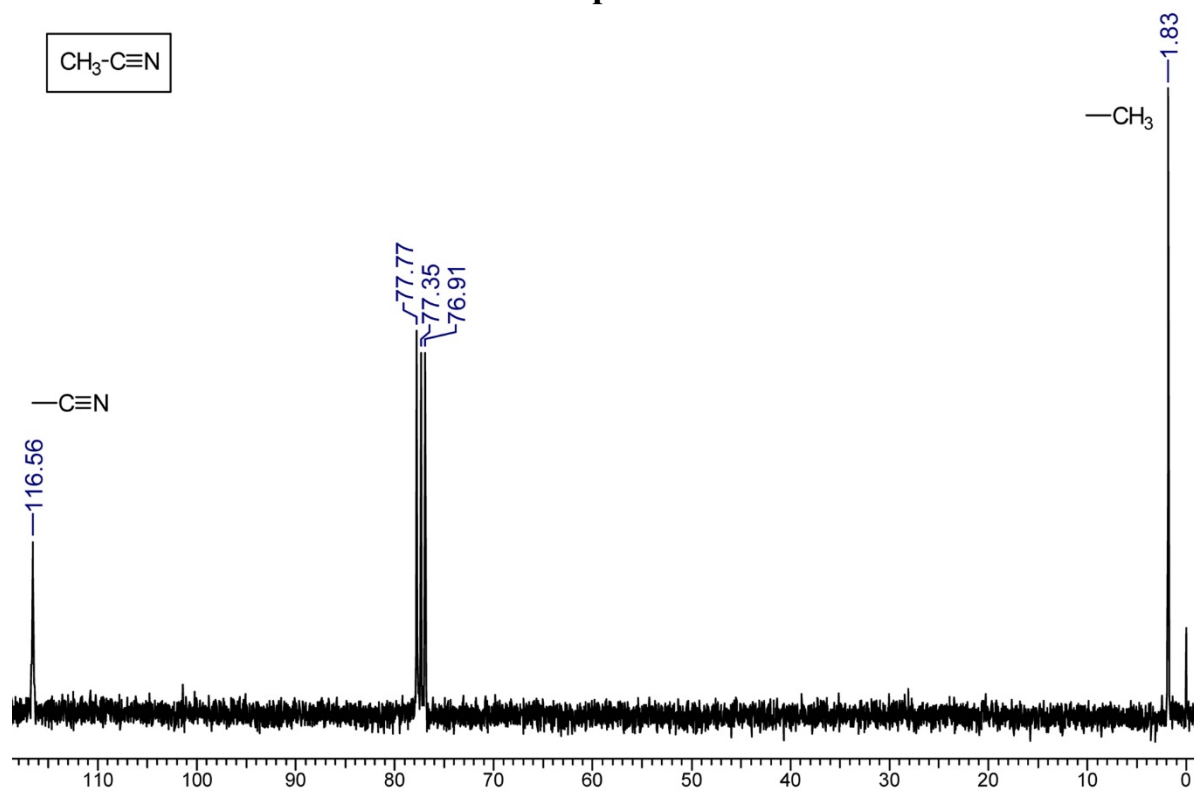


Рис.2.62. Спектр ЯМР ¹³C ацетонітрилу

Величина δ метильної групи у спектрі свідчить про те, що вона знаходиться в сильному полі, що обумовлено екранування сусіднього трикратного зв'язку.

Ароматичні сполуки

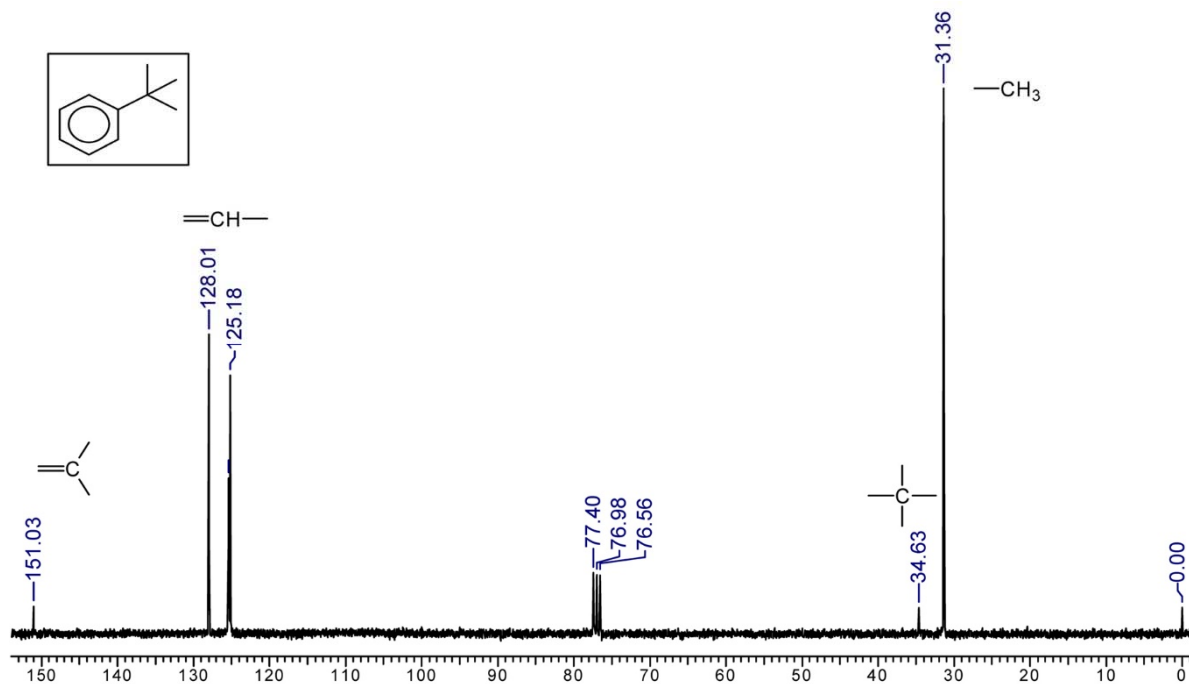


Рис.2.63. Спектр ЯМР ^{13}C *tert*-бутилбензену

У спектрі видно малоінтенсивний сигнал при 161.0 м.д. (>CH=) і 3 сигнали -CH= при 128.0, 125.4 (погано видно) і 125.2. Сигнал при 34.6 відповідає атому >C<, а при 31.4 – -CH₃.

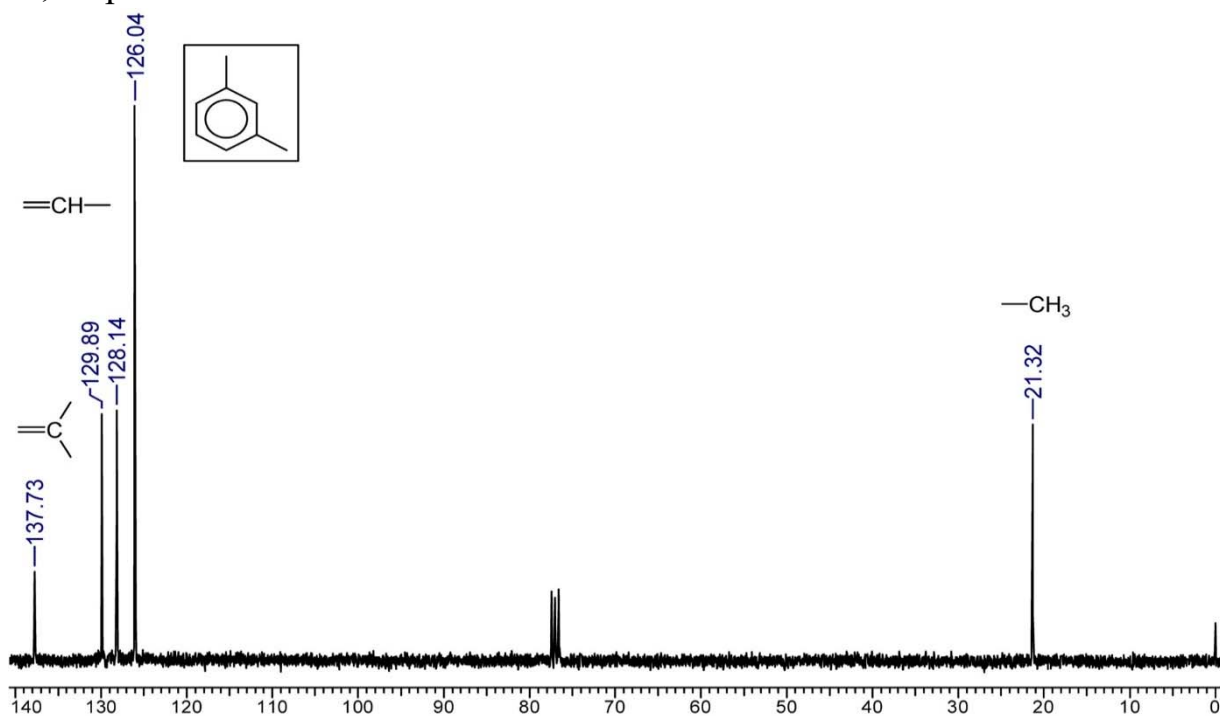


Рис.2.64. Спектр ЯМР ^{13}C *m*-ксилену

Будова *meta*-ксилолу підтверджується спектром – 1 сигнал при 137.7 м.д. (>CH=) і 3 сигнали -CH= при 129.9, 128.1 і 126.0, а також сигнал -CH₃ при 12.3 м.д.

Феноли

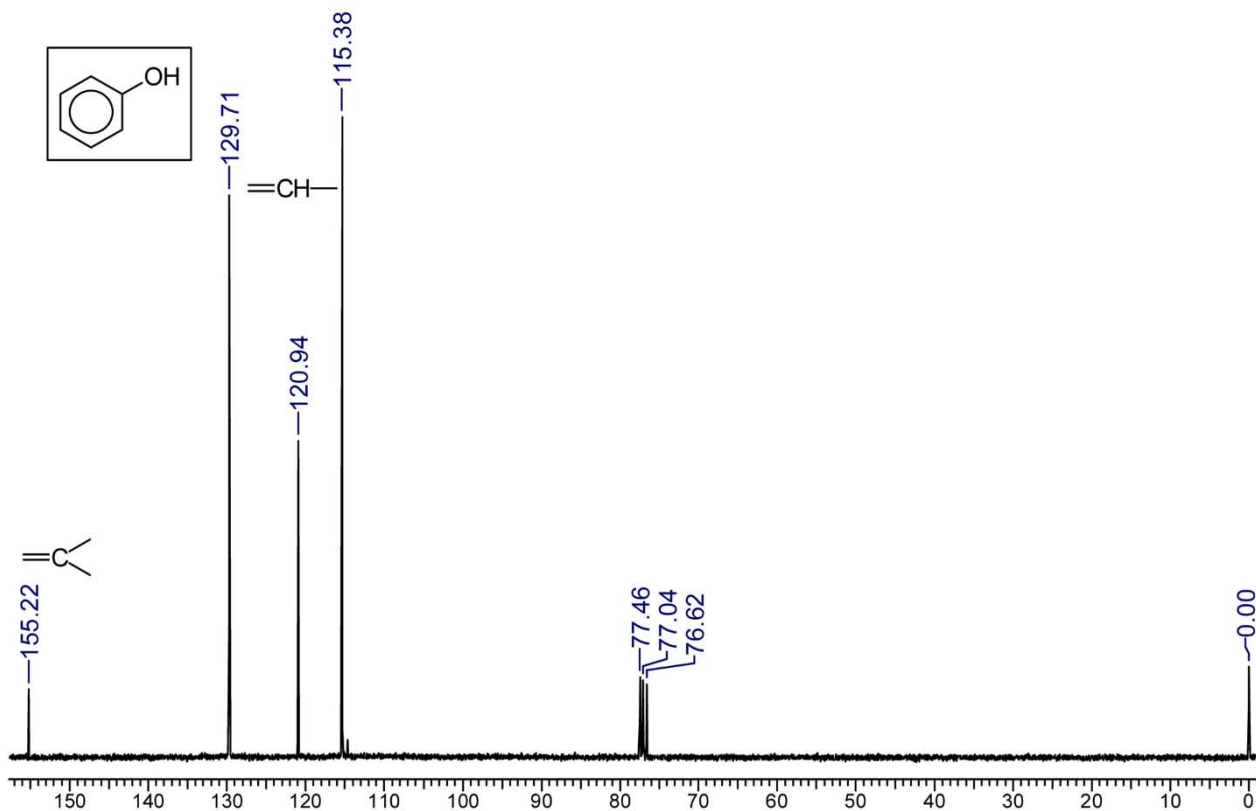


Рис.2.65. Спектр ЯМР ¹³С фенолу

В спектрах фенолів присутні сигнали =C< групи при 155,22 м.д та =CH– групи при 116,38 м.д.

Ароматичні аміни

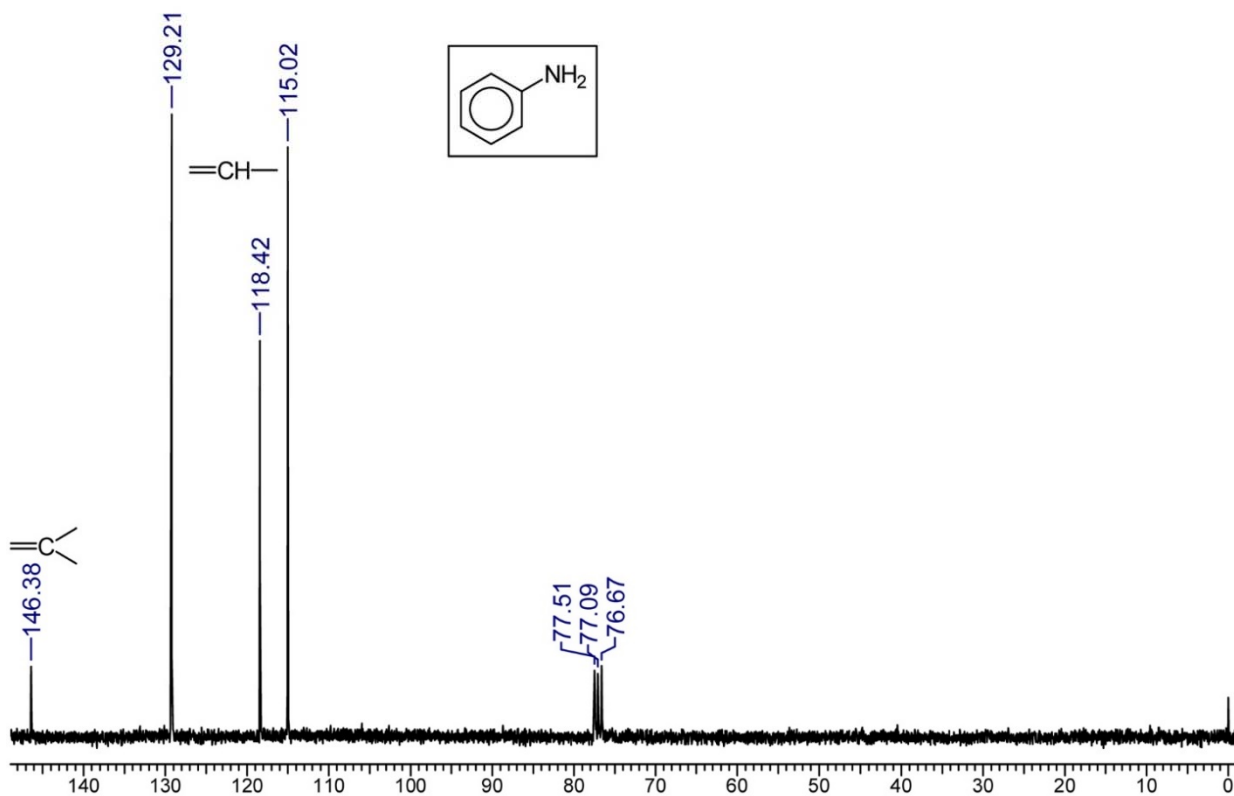


Рис.2.66. Спектр ЯМР ¹³С аніліну

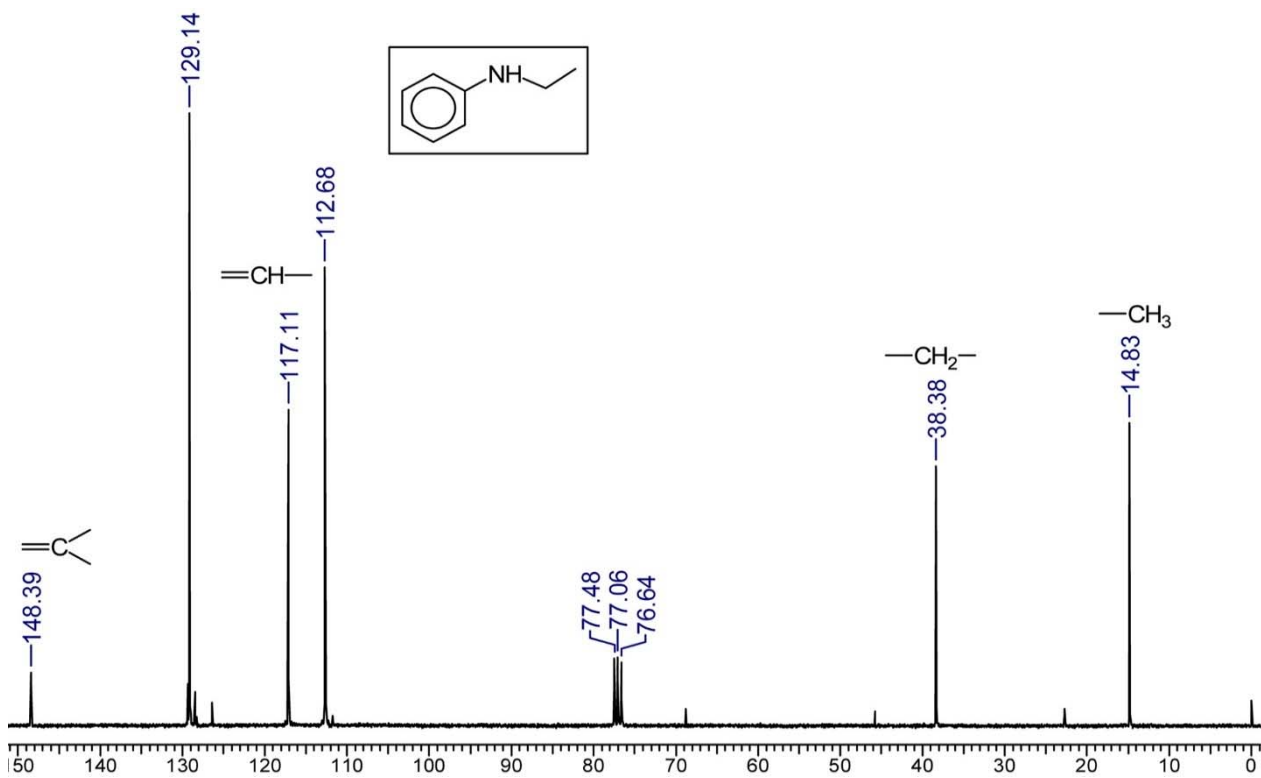


Рис.2.67. Спектр ЯМР ¹³C N-етиланіліну

В спектрах ароматичних амінів присутні сигнали =C< групи при 146,33 м.д та =CH– групи при 115,02 м.д.

Ароматичні альдегіди

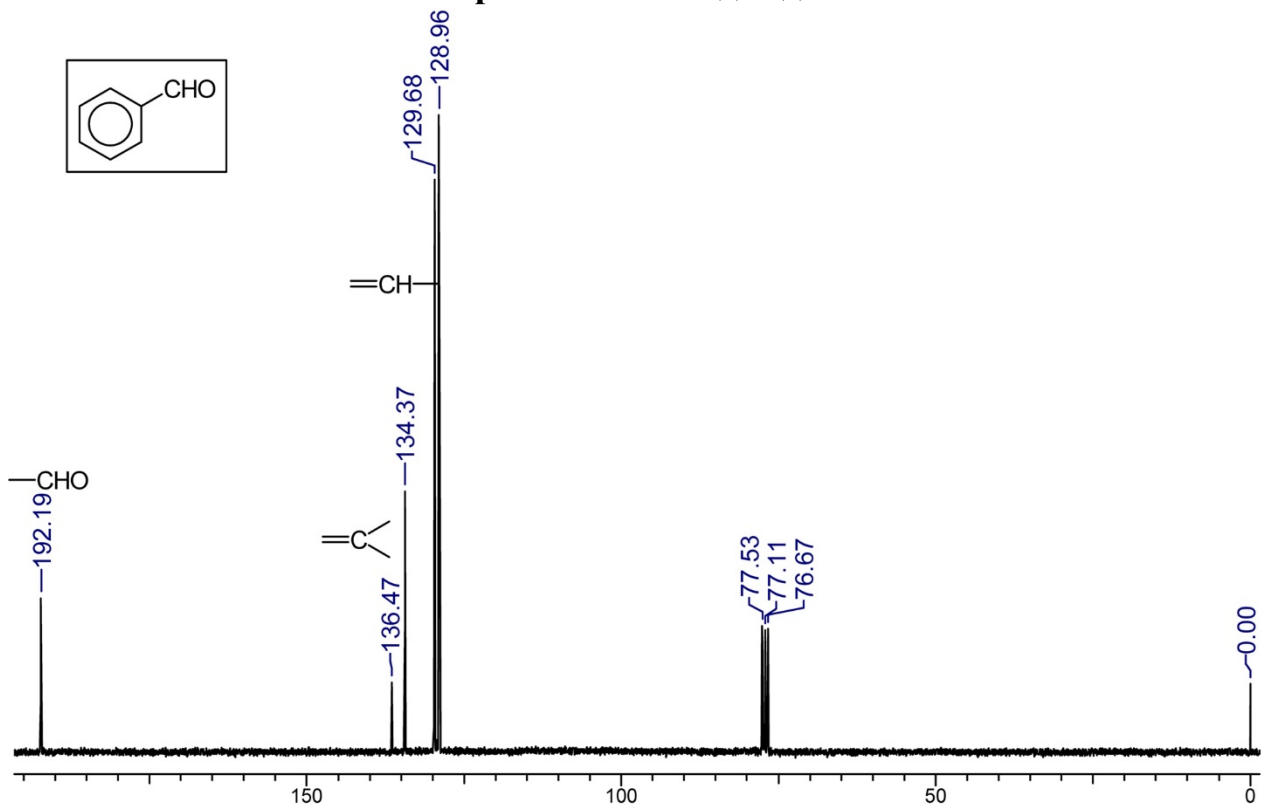


Рис.2.68. Спектр ЯМР ¹³C бензальдегіду

Сигнал >C=O кетонів у спектрах присутні в інтервалі 190 - 220 м.д.

Ароматичні кислоти

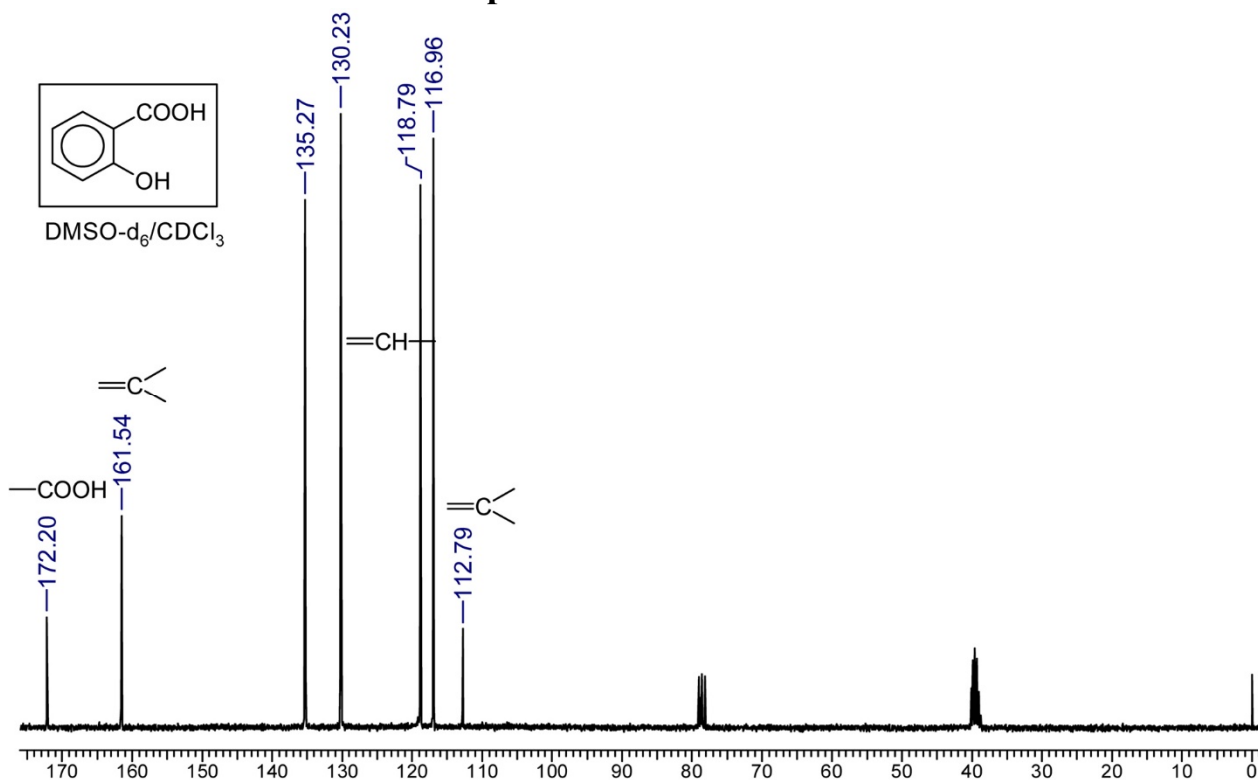


Рис.2.69. Спектр ЯМР ¹³С саліцилової кислоти

Уширений сигнал –COOH ароматичних кислот присутній при ~170 м.д.

Гетероциклічні сполуки

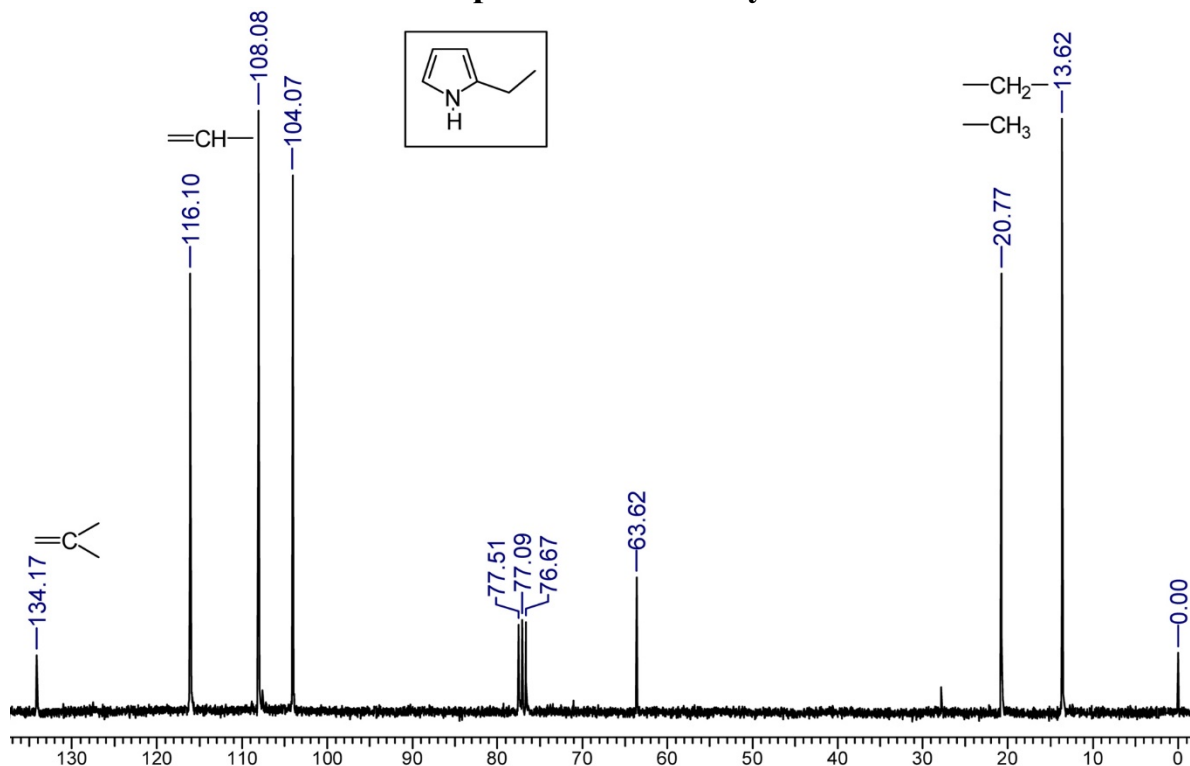


Рис.2.70. Спектр ЯМР ¹³С 2-етилпіролу

Сигнали ароматичних протонів піролу знаходяться в межах: для =CH< групи при 134,17 м.д., =CH– групи при 106,06 м.д.

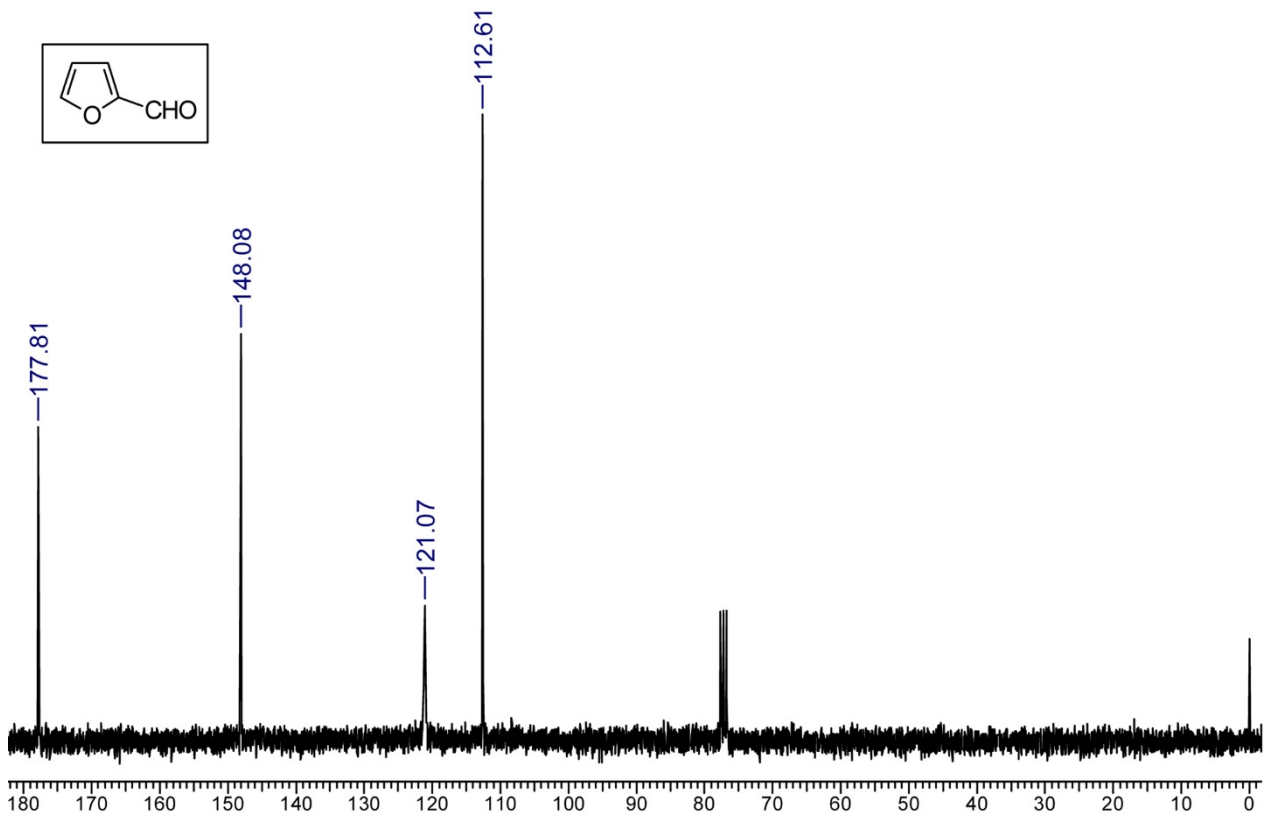


Рис.2.71. Спектр ЯМР ^{13}C фурфуролу

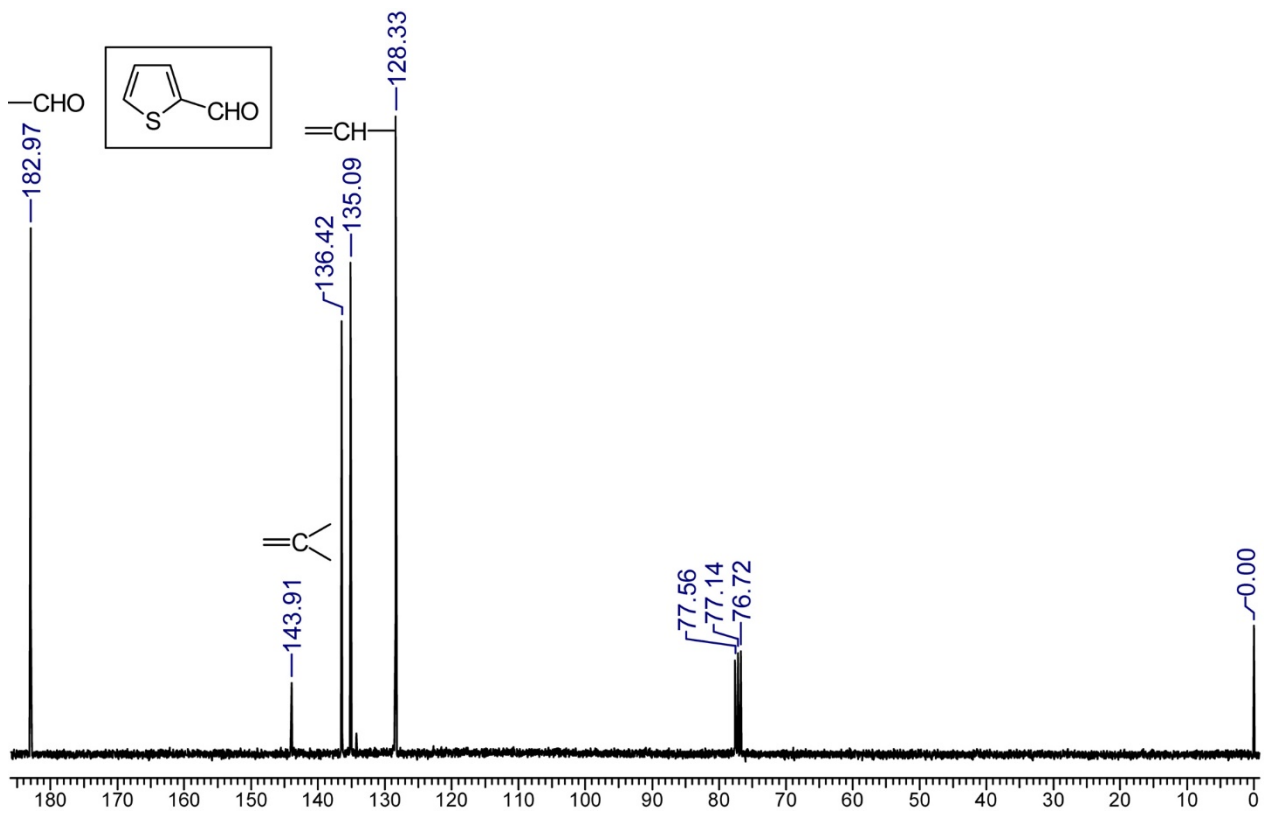


Рис.2.72. Спектр ЯМР ^{13}C 2-формілтіофену

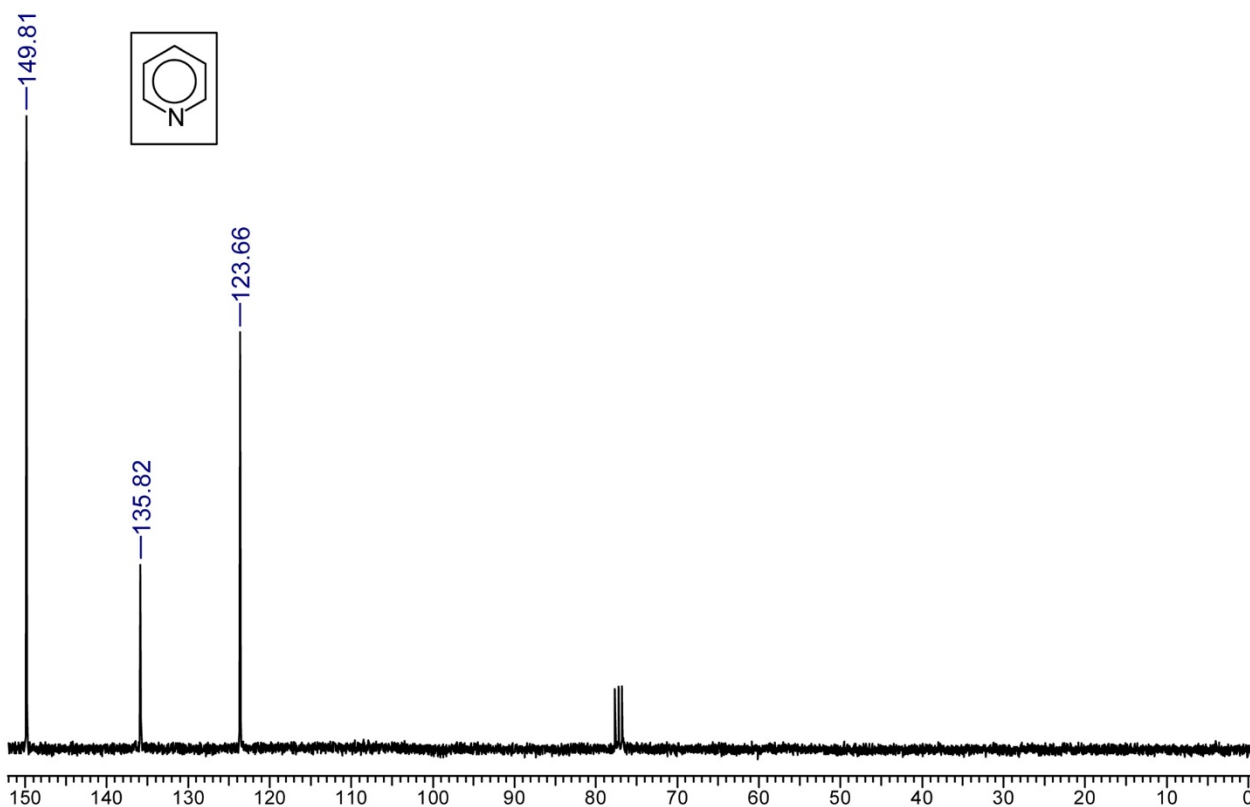
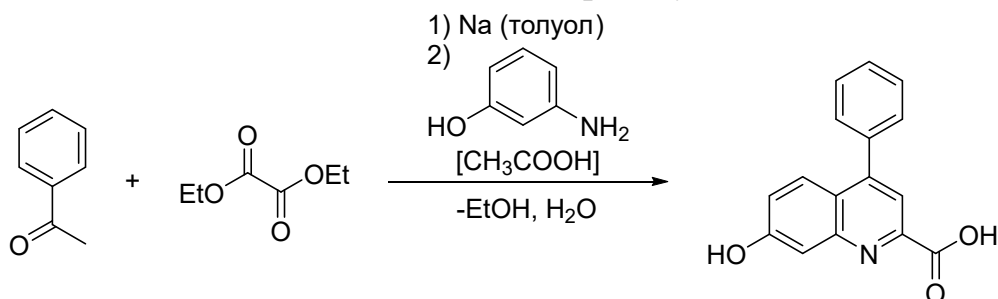


Рис.2.73. Спектр ЯМР ^{13}C піридину

2.9. Використання ЯМР ^{13}C в органічному синтезі

Органічний синтез пов'язаний з проведенням хімічних реакцій, в результаті яких утворюються нові речовини. Причому структура синтезованих речовин залежить від співвідношення реагентів. Наприклад, неописана у науковій літературі речовина, 7-гідрокси-4-фенілхінолін-2-карбонова кислота, яка одержана внаслідок трикомпонентної конденсації еквімолярних кількостей ацетофенону, діетілоксалата в присутності натрію з подальшим нагріванням реакційної суміші в середовищі оцтової кислоти і дією *m*-амінофенолу.



За допомогою ЯМР ^{13}C -спектроскопії встановлено, що у спектрі 4,7-дизаміщених хінолінкарбонової кислоти записаному в ДМСО- d_6 з робочою частотою приладу – 125,76 МГц (рис. 2.74) спостерігаються сигнали атомів Карбону, розташованих в пара-положенні відносно електронодонорності фенольного гідроксилу за рахунок його екрануючого впливу, виявлені в більш сильних полях –

110,84 і 116,03 м.д. Два найбільш інтенсивних сигнали при 127,15 і 128,94 відповідають орто- і мета- атомам вуглецю фенільного замісника.

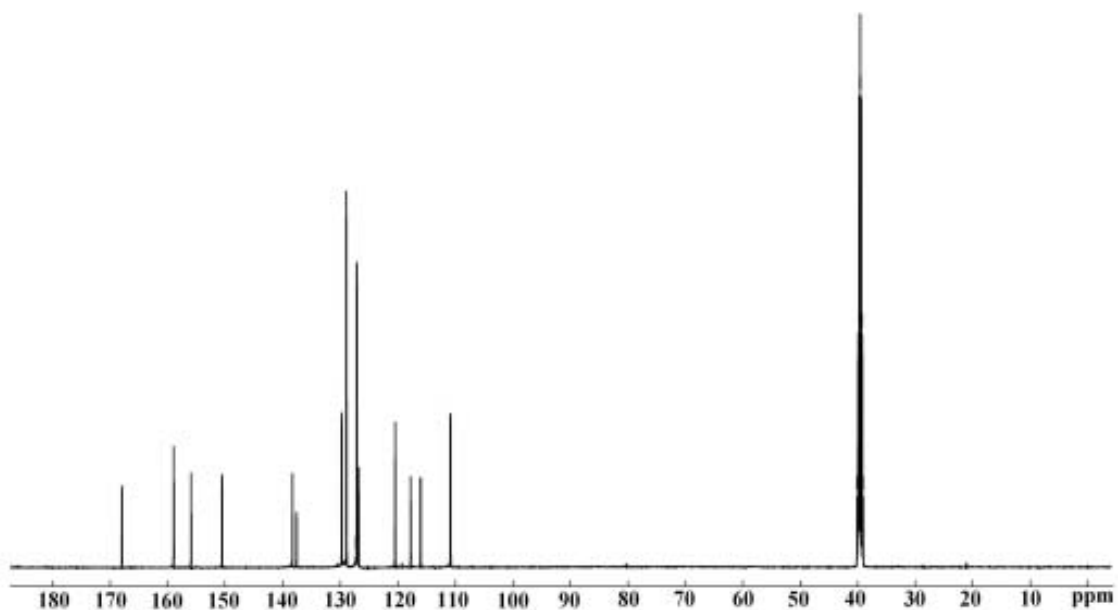


Рис. 2.74. Спектр ЯМР ^{13}C 7-гідрокси-4-фенілхінолін-2-карбонової кислоти

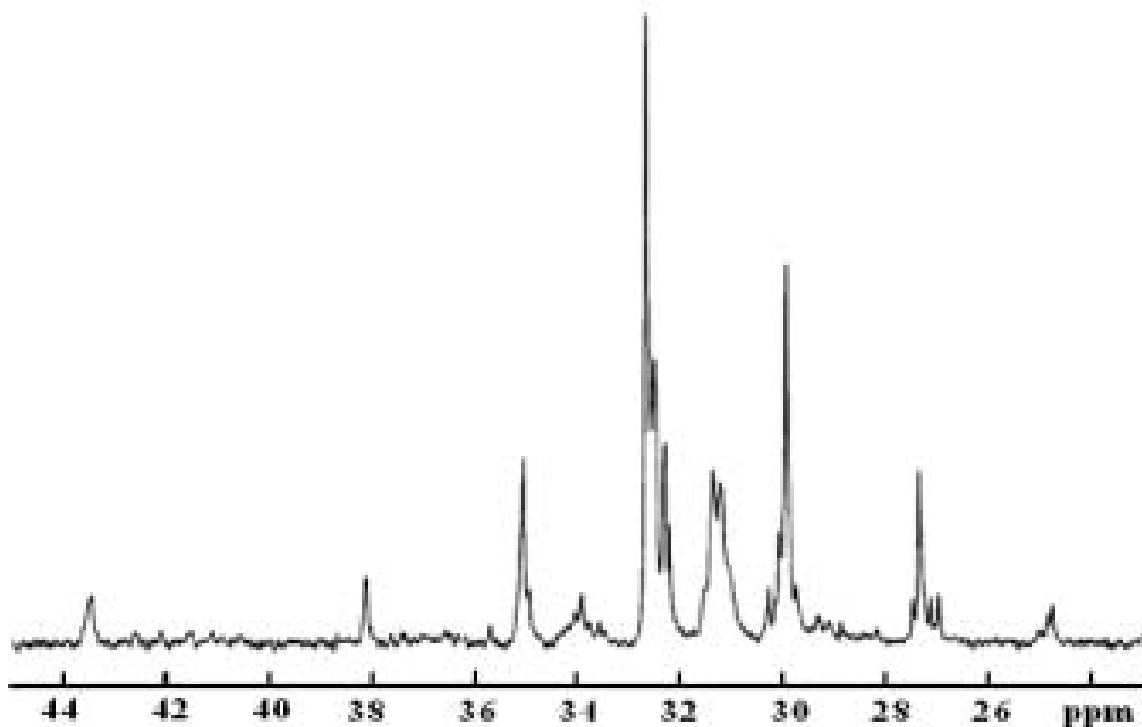


Рис. 2.75 Фрагмент спектру ЯМР ^{13}C для бутадієн-нітрильного каучуку

2.10. Аналіз цис- і транс-ізомерів в суміші

ЯМР ^{13}C -спектроскопія знайшла застосування в ідентифікації просторових ізомерів. Наприклад, бутадієн-нітрильний каучук – синтетичний полімер, до

складу якого входить акрилонітрильний каучук, а також *цис*- і *транс*-1,4-бутадієнові каучуки. Їх кількісний склад впливає на фізико-хімічні і властивості міцності гумо-технічних виробів. На рис. 2.75 зображений ЯМР ^{13}C - спектр каучуку. Слід зазначити, що сигнали CH_2 -груп *цис*-ізомери знаходяться в області 24 до 28 ppm, а сигнали $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ акрилонітрильного каучуку – в області від 30,5 до 31,8 ppm. Кількісний вміст *цис*-ізомеру пропонується оцінити виходячи зі співвідношення інтенсивностей їхніх піків.

У харчовій промисловості спектроскопія ЯМР ^{13}C знайшла своє застосування в аналізі складу продуктів і при вивченні процесів з термічною обробкою, що призводять до зміни їх хімічного складу.

РОЗДІЛ ІІІ. ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

3.1. Історія відкриття методу

Явище ЕПР було відкрито в 1944 році Євгеном Костянтиновичем Завойським, який виявив, що парамагнітний зразок (наприклад, деякі солі йонів групи феруму), який знаходиться в постійному магнітному полі, може поглинати енергію електромагнітного поля, яке подається на нього. Дане поглинання мало вибіркового (резонансного) характеру, оскільки спостерігається лише при певному співвідношенні між напруженістю постійного магнітного поля і частотою змінного електромагнітного поля. Тому відкрите явище отримало назву електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Ним було виявлено, що якщо на парамагнітний зразок, який поміщений в постійне магнітне поле, подіяти слабким змінним електромагнітним полем, то при певному співвідношенні між напруженістю H_0 постійного магнітного поля і частотою ν змінного поля спостерігається поглинання енергії електромагнітного поля.

ЕПР є єдиним способом прямої реєстрації парамагнітних частинок. Спектроскопія ЕПР знайшла своє застосування в безлічі наукових і технічних областей, починаючи з контролю якості та закінчуючи передовими молекулярними дослідженнями в таких різних сферах, як матеріалознавство, структурна біологія і квантова фізика.

3.2. Квантовомеханічна інтерпретація ЕПР

Для з'ясування фізичної картини явища ЕПР розглянемо яким чином постійне магнітне поле H_0 і змінне магнітне поле $H_1(t)$ впливають на енергетичні рівні ізолюваного парамагнітного атома (або йона). Як ми вже відзначали, магнітні властивості атома характеризуються значенням квантового числа J – результуючого магнітного моменту. У більшості хімічних і біологічних систем, досліджуваних методом ЕПР, орбітальні магнітні моменти парамагнітних центрів, як правило, або дорівнюють нулю, або практично не мають внеску в реєстровані сигнали ЕПР. Тому заради простоти будемо вважати, що парамагнітні властивості зразка визначаються сумарним спіном атома S .

При відсутності зовнішнього магнітного поля енергія вільного атома не залежить від орієнтації спіна. При включенні зовнішнього магнітного поля H_0 відбувається розщеплення рівня енергії на $2S + 1$ підрівнів, що відповідають різним проекціям сумарного спіна S в напрямку вектора H_0 :

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0,$$

де магнітне спінове квантове число m_S , яке може набувати значень $m_S = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$. В найпростішому випадку парамагнітного центру з одним неспареним електроном спін $S = 1/2$.

Цьому значенню спіна відповідають два зєсманівських рівня енергії з $m_S = +1/2$ і $-1/2$, розділені інтервалом $\Delta E = g\beta H_0$ (рис. 3.1).

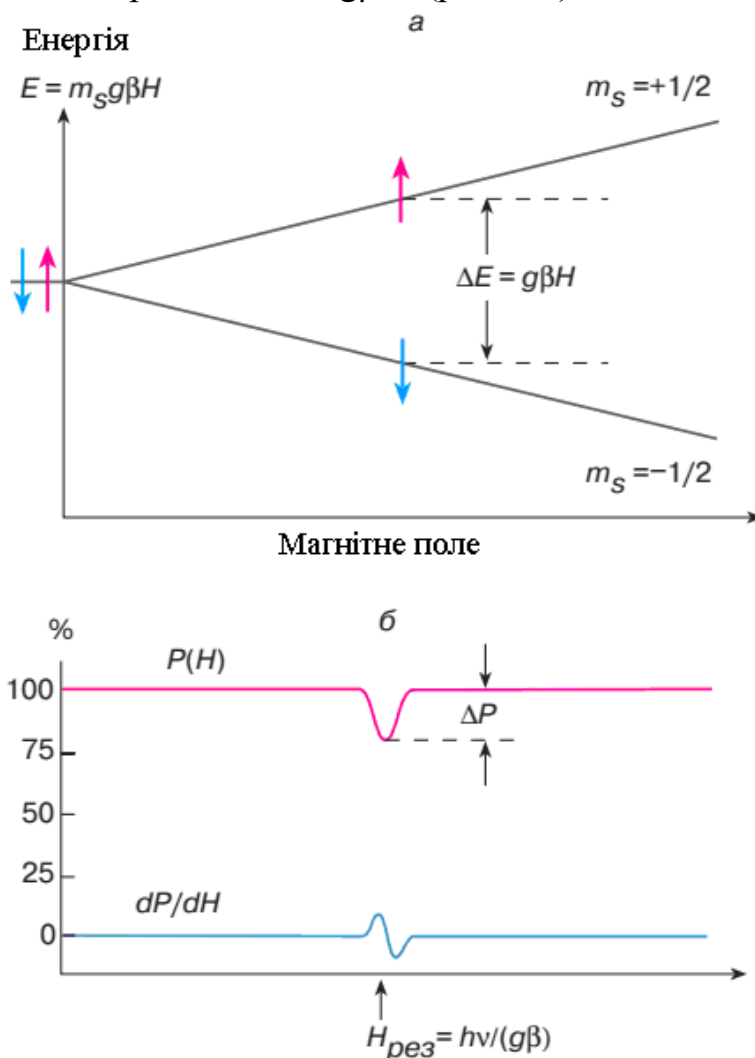


Рис. 3.1. а – розщеплення енергетичного рівня електрона в залежності від магнітного поля H_0 ; б – залежність потужності P мікрохвильового випромінювання, що пройшло через парамагнітний зразок, від напруженості зовнішнього магнітного поля. Величина ΔP – резонансне поглинання мікрохвильового випромінювання (сигнал ЕПР). Блакитна крива – перша похідна сигналу ЕПР.

Якщо енергія квантів електромагнітного випромінювання з частотою ν , що діє на систему спінів в зовнішньому магнітному полі, дорівнює різниці енергій між сусідніми рівнями, тобто $h\nu = \beta H_0$, то таке випромінювання буде викликати переходи між енергетичними рівнями. В цьому випадку змінне електромагнітне поле, що має магнітну компоненту $H_1(t)$, перпендикулярну до статичного поля H_0 , з однаковою ймовірністю може індукувати переходи як знизу вгору, так і зверху вниз. Такі індуковані переходи супроводжуються зміною орієнтації спінів. Згідно квантовомеханічним правилам відбору, можливі лише такі переходи, при яких значення магнітного квантового числа змінюється на величину $\Delta m_S = \pm 1$.

Такі переходи називаються дозволеними. Перехід з нижнього рівня на верхній супроводжується поглинанням кванта електромагнітного випромінювання. Перехід з верхнього рівня на нижній призводить до випромінювання кванта з енергією $\Delta E = g\beta H_0$.

У стані термодинамічної рівноваги заселеності нижнього (N_1) і верхнього (N_2) рівнів розрізняються. Згідно з розподілом Больцмана,

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

де N_1 і N_2 – кількість спінів, що мають значення магнітного квантового числа $m_s = -1/2$ і $+1/2$, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Оскільки нижні енергетичні рівні населені більше верхніх рівнів ($N_2 / N_1 < 1$), електромагнітне випромінювання буде частіше індукувати переходи від низу до верху (поглинання енергії), ніж переходи зверху вниз (випромінювання енергії). Тому в цілому буде спостерігатися поглинання енергії електромагнітного поля парамагнітним зразком. Така суть явища ЕПР. Різниця енергій сусідніх зєсманівських рівнів мала ($\Delta E \ll kT$), тому частота випромінювання відповідає мікрохвильовому або радіочастотному діапазону ($\lambda \approx 3$ см при $H_0 \approx 3300$ Е).

До сих пір ми розглядали ідеалізований випадок – систему ізольованих парамагнітних атомів, які не взаємодіють один з одним і з навколишнім середовищем. Така ідеалізація є надзвичайно сильним спрощенням, в рамках якого можна повністю пояснити резонансне поглинання електромагнітного випромінювання. Дійсно, у міру поглинання енергії електромагнітного поля зразком відмінність в заселеності енергетичних рівнів буде зникати. Це означає, що число індукованих переходів від низу до верху (поглинання енергії) стане зменшуватися, а число переходів зверху вниз (випромінювання) – зростати. Після того, як заселеності верхнього і нижнього рівнів зрівняються ($N_1 = N_2$), число поглинутих квантів стане рівним числу випромінених квантів. Тому в цілому поглинання енергії електромагнітного випромінювання не повинно спостерігатися. Однак, насправді, це не так.

Для того, щоб зрозуміти, чому в умовах резонансу парамагнітна система поглинає енергію електромагнітного поля, необхідно врахувати явище магнітної релаксації. Суть цього явища полягає в тому, що парамагнітні частинки можуть обмінюватися енергією один з одним і взаємодіяти з оточуючими їх атомами і молекулами. Так, наприклад, в кристалах спіни можуть передавати свою енергію кристалічній решітці, в рідинах – молекулам розчинника. В усіх випадках, незалежно від агрегатного стану речовини, за аналогією з кристалами прийнято говорити, що спіни взаємодіють з ґраткою. У широкому сенсі слова термін "ґратка" відноситься до усіх теплових ступенів свободи системи, яким спіни можуть швидко віддавати поглинуту ними енергію. Завдяки швидкій безвипромінювальній

релаксації спінів в системі встигає відновлюватися практично рівноважне співвідношення заповнення зеєманівських підрівнів, при якому заповнення нижнього рівня вище заповнення верхнього рівня, $N_2 / N_1 = \exp(-\Delta E \ll kT) < 1$. Тому число індукованих переходів від низу до верху, що відповідають поглинанню енергії, буде завжди перевищувати число індукованих переходів зверху до низу, тобто резонансне поглинання енергії електромагнітного випромінювання буде превалювати над випромінюванням.

3.3. Класична інтерпретація ЕПР

Припустимо, що парамагнітні властивості зразка визначаються магнітними моментами μ_i часток, що входять до нього, наприклад магнітних моментів неспарених електронів парамагнітних атомів або молекул. При відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти окремих парамагнітних часток орієнтовані хаотично, тому сумарний магнітний момент зразка дорівнює нулю. У зовнішньому магнітному полі H_0 зразок намагнічується, тобто виникає сумарний магнітний момент M , який не дорівнює нулю і орієнтований у напрямку поля.

Поведінку магнітного моменту M в зовнішньому магнітному полі H_0 можна порівняти з рухом магнітної дзиги, що має механічний момент кількості руху J . Магнітний момент дзиги пропорційний його механічному моменту: $M = \gamma J$ (в разі електрона вектори M і J орієнтовані в протилежні сторони, тобто $\gamma < 0$). У магнітному полі H_0 на дзигу діє обертальний момент, який визначається векторним добутком $[M(t) \times H_0]$. Рівняння руху магнітного моменту M в постійному магнітному полі H_0 має вигляд:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma [M(t) \times H_0]$$

де γ – відношення магнітного моменту до механічного. З цього рівняння випливає, що магнітний момент M буде прецесувати (здійснювати кругові обертання) навколо вектора H_0 з круговою частотою $\omega_L = -\gamma H_0$. Це явище називається ларморівською прецесією.

Припустимо тепер, що поміщений в постійне магнітне поле H_0 зразок опромінюється порівняно слабким змінним електромагнітним полем, у якого вектор магнітного поля $H_1(t)$ перпендикулярний постійному магнітному полю H_0 ($H_1 \perp H_0$ і $|H_1| \ll |H_0|$). Припустимо також, що змінне поле $H_1(t)$ поляризоване по колу, тобто вектор $H_1(t)$ обертається в площині xu з круговою частотою $\omega_1 = 2\pi \nu_1$. Це означає, що тепер на магнітний момент M буде діяти додатковий обертальний момент $[M(t) \times H_1]$, що створюється змінним магнітним полем. Якщо частота електромагнітного випромінювання ω_1 сильно відрізняється від частоти ларморівської прецесії ω_L , то змінне поле $H_1(t)$ не надаватиме істотного впливу на прецесію вектора M . У цьому випадку різниця фаз між векторами $M(t)$ і $H_1(t)$

непостійна, тому середнє за часом значення додаткового обертового моменту $[M(t) \times H_1(t)]$ дорівнюватиме нулю. Однак у міру наближення частоти змінного електромагнітного поля ω_1 до частоти ларморовської прецесії ω_L вплив змінного поля $H_1(t)$ на рух вектора M буде ставати помітніше. При збігу частот ω_1 і ω_L вектори $M(t)$ і $H_1(t)$ будуть обертатися синхронно. Це означає, що в умовах резонансу ($\omega_1 = \omega_L$) абсолютна величина додаткового обертового моменту $[M(t) \times H_1(t)]$ буде постійна і завжди відмінна від нуля. Тому навіть слабе змінне поле $H_1(t)$ може істотно впливати на прецесію вектора намагніченості $M(t)$. Під дією змінного поля $H_1(t)$ кут прецесії θ стане періодично змінюватися: вектор намагніченості $M(t)$ буде то наближатися до площини x, y , то віддалятися від неї.

Як ми зазначали вище, енергія магнітного моменту M в зовнішньому магнітному полі залежить від його орієнтації, $E = - (M \times H) = - |M| \times |H| \cos\theta$. Відхилення вектора намагніченості $M(t)$ від осі z (збільшення кута прецесії θ) відповідає збільшенню енергії парамагнетика, яке відбувається за рахунок поглинання енергії змінного магнітного поля $H_1(t)$. Наближення вектора $M(t)$ до осі z (зменшення кута θ) супроводжується зниженням енергії магнітного моменту M , яка буде виділятися в формі електромагнітного випромінювання з резонансною частотою $\omega_1 = \omega_L$. Таким чином, якщо відволіктися від процесів магнітної релаксації, то виявляється, що протягом напівперіоду, коли вектор $M(t)$ наближається у напрямку до вектору зовнішнього магнітного поля H_0 , енергія змінного магнітного поля випромінюватиметься зразком, а під час наступного напівперіоду – поглинатися. Тому, здавалося б, в цілому парамагнітний зразок не повинен поглинати енергію електромагнітного випромінювання. Однак спіни можуть безвипромінювально (у вигляді тепла) віддавати поглинуту ними енергію решітці, в результаті чого резонансне поглинання енергії буде переважати над випромінюванням. Так можна пояснити явище ЕПР в рамках класичної (неквантової) фізики.

Зауважимо, що умовою резонансного поглинання енергії електромагнітного випромінювання є не тільки рівність частот ω_1 і ω_L , але і збіг напрямку кругової поляризації змінного поля $H_1(t)$ з напрямком прецесії вектора намагніченості $M(t)$ в полі H_0 . На практиці користуються лінійно поляризованим електромагнітним випромінюванням, яке завжди можна представити у вигляді суперпозиції двох випромінювань однакової частоти, поляризованих по колу, але що обертаються в різні сторони. Спектрметри ЕПР влаштовані так, що зі зразком взаємодіє тільки правильно поляризована компонента.

Відкриттю ЕПР передували кілька робіт видатних фізиків. Ще в 1922 році А. Ейнштейн і П. Еренфест казали про можливість переходів між магнітними енергетичними підрівнями атомів під дією випромінювання. Виходячи з цього, Я. Г. Дорфман в 1923 році передбачив резонансне поглинання електромагнітного випромінювання парамагнетиками. Голландський фізик К.Й. Гортер намагався безпосередньо зареєструвати резонансне поглинання енергії парамагнетиками калориметричним методом, заснованим на вимірі теплового ефекту. Однак цей

метод виявився недостатньо чутливим. Вперше зареєструвати сигнали ЕПР вдалося Є.К. Завойському, який скористався для цього радіотехнічним методом і розробив відповідну високочутливу апаратуру. Першу теоретичну інтерпретацію явища ЕПР як індукованого резонансного переходу між сусідніми зеєманівськими рівнями дав Я.І. Френкель.

3.4. Інструментальне обладнання

Є.К. Завойський проводив свої перші вимірювання радіохвиль електромагнітного випромінювання ($\lambda \approx 25$ м), якому відповідає резонансне значення магнітного поля $H_{рез} = h\nu / (g\beta) \approx 4 E$. Потім він використовував мікрохвильове випромінювання і спостерігав резонансне поглинання енергії в полях близько 1000 E. надалі діапазон випромінювань, що використовуються для реєстрації ЕПР, істотно розширився. В даний час в спектрометрах ЕПР найчастіше використовують джерела електромагнітного випромінювання в інтервалі довжин хвиль $\lambda \approx 2$ мм – 10 см, що відповідає діапазону надвисоких частот (НВЧ).

Експериментально підібрати умови парамагнітного резонансу можна двома способами. Помістивши зразок в постійне магнітне поле H_0 , можна потім поступово змінювати частоту електромагнітного випромінювання. Після досягнення резонансної частоти зразок почне поглинати енергію. Саме так були влаштовані найперші спектрометри ЕПР. Однак змінювати частоту мікрохвильового випромінювання в широкому діапазоні вельми непросто. Тому в подальшому стали використовувати інший, технічно набагато більш простий і зручний спосіб, коли при постійному значенні частоти ν змінного поля повільно змінюють магнітне поле, домагаючись тим самим виконання умови резонансу $h\nu = g\beta H_{рез}$.

Схема найпростішої установки для реєстрації ЕПР представлена на рис. 3.2.

Спектрометри ЕПР включають в себе в якості обов'язкових елементів такі пристрої:

1. Генератор електромагнітного випромінювання (зазвичай для цієї мети використовують пристрої, які називаються Клістроли). В сучасних спектрометрах ЕПР найчастіше використовується випромінювання трисантиметрового діапазону НВЧ ($\lambda \approx 3$ см), яке відповідає частоті $\nu = 10^{10}$ Гц.

2. Хвилеводи – порожнисті металеві труби, що мають у перетині прямокутну форму. Хвилеводи призначені для передачі електромагнітного НВЧ-випромінювання від генератора до зразка і від зразка до детектора потужності НВЧ.

3. Об'ємні резонатори, всередині яких концентрується енергія електромагнітного випромінювання. У центральній частині резонатора поміщається досліджуваний зразок.

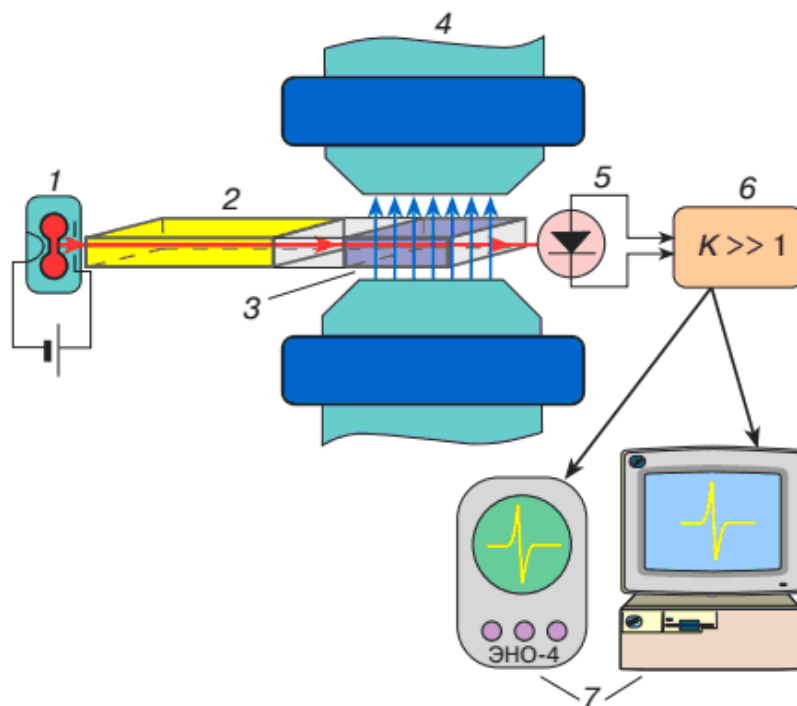


Рис. 3.2. – схема спектрометра ЕПР: 1 – генератор мікрохвильового випромінювання, 2 – хви-
 левод, 3 – резонатор, 4 – магніт, 5 – детектор мікрохвильового випромінювання, 6 – підсило-
 вач сигналу ЕПР, 7 – реєструючі пристрої (ЕОМ або осцилограф)

4. Електромагніт, в проміжку якого знаходиться резонатор. Змінюючи струм, що проходить крізь обмотку електромагніту, можна регулювати напруженість магнітного поля в зазорі електромагніту. Для створення сильних магнітних полів ($H \approx 50$ кЕ), які необхідні для створення умов резонансу при використанні короткохвильового випромінювання СВЧ ($\lambda \approx 2$ мм), в даний час використовують магніти із надпровідним соленоїдом.

5. Детектор електромагнітного випромінювання.

6. Електронний підсилювач сигналу, що видається детектором.

7. Реєструючий пристрій (осцилограф, самописець або ЕОМ), на яке подається сигнал ЕПР.

У спектрометрах прохідного типу, які конструктивно найбільш прості, безпосередньо реєструють потужність P випромінювання СВЧ, що потрапляє на детектор після проходження випромінювання через резонатор із зразком. При цьому вимірюють залежність потужності випромінювання, що пройшло, від напруженості поля H_0 , тобто залежність $P = P(H_0)$. Якщо діапазон змін магнітного поля H_0 включає в себе резонансне значення $H_{рез}$, то при досягненні величини поля $H_0 = H_{рез}$ потужність випромінювання, що потрапляє на детектор, буде зменшуватися. Зменшення струму детектора, що називається сигналом ЕПР, є свідченням того, що досліджувана система містить парамагнітні частинки.

Для підвищення чутливості спектрометрів застосовують більш складні схеми реєстрації сигналів ЕПР. Зокрема, у всіх сучасних спектрометрах ЕПР використовується принцип високочастотної модуляції поля H_0 , коли на поле, що змінюється лінійно H_0 , накладається слабке модуляційне поле H_m , змінюється за

синусоїдальним законом. В результаті на виході спектрометра з'являється сигнал ЕПР, що представляє собою першу похідну поглинання НВЧ від поля H_0 , тобто $\delta P / \delta H_0$. Використання цього та інших конструктивних прийомів дозволяє істотно підвищити чутливість і роздільну здатність спектрометрів ЕПР.

3.5. Основні характеристики спектрів ЕПР

Розглянемо коротко деякі характеристики сигналів ЕПР, які можуть давати важливу інформацію про природу і електронну структуру парамагнітних частинок.

3.5.1. g -Фактор

Положення лінії в спектрі ЕПР характеризується величиною g -фактора. Резонансне значення магнітного поля обернено пропорційно g -фактору, $H_{рез} = hv/(g\beta)$. Вимірювання величини g -фактора дає важливу інформацію про джерело сигналу ЕПР. Як було сказано вище, для вільного електрона $g = 2$. З урахуванням поправки, обумовленої впливом флуктуацій електрон-позитронного вакууму, ця величина складає $g = 2,0023$. У дуже багатьох важливих випадках (органічні вільні радикали, парамагнітні дефекти кристалічних решіток та ін.) Величини g -факторів відрізняються від чисто спінового значення не більше ніж в другому знаку після коми. Однак це не завжди так. Парамагнітні частки, досліджувані методом ЕПР, як правило, не є вільними атомами. Вплив анізотропних електричних полів, що оточують атоми, розщеплення зеєманівських рівнів в нульовому зовнішньому магнітному полі (див. нижче) і інші ефекти часто призводять до суттєвих відхилень g -фактора від чисто спінового значення і до його анізотропії (залежності g -фактора від орієнтації зразка в зовнішньому магнітному полі). Значні відхилення g -факторів від чисто спінового значення $g = 2,0023$, як ми вже відзначали вище, спостерігаються при наявності досить сильної спін-орбітальної взаємодії.

3.5.2. Тонка структура спектрів ЕПР

Якщо спіновий і орбітальний моменти в атомі відмінні від нуля, то за рахунок взаємодії спінового і орбітального моментів (спін-орбітальна взаємодія) енергетичні рівні можуть додатково розщепитися. В результаті цього вид спектра ЕПР ускладниться і замість однієї спектральної лінії в спектрі ЕПР з'являться кілька ліній. У цьому випадку говорять про те, що спектр ЕПР має тонку структуру. При наявності сильної спін-орбітальної взаємодії розщеплення зеєманівських рівнів може спостерігатися навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля.

Ми проілюструємо появу тонкої структури на прикладі спектра ЕПР хромових квасців. Йон Cr^{3+} має сумарний спин $3/2$ (три неспарених електрона), отже, можливі чотири значення магнітного квантового числа: $m_S = 3/2, 1/2, -1/2$ і $-3/2$. У хромових квасцях сильний спин-орбітальний зв'язок і електрична анізотропія кристалічної решітки призводять до того, що розщеплення енергетичного рівня відбувається в нульовому полі, при цьому енергетичний рівень розщеплюється на два рівня, що відповідають значенням $m_S = \pm 3/2$ і $\pm 1/2$ (рис. 3.3).

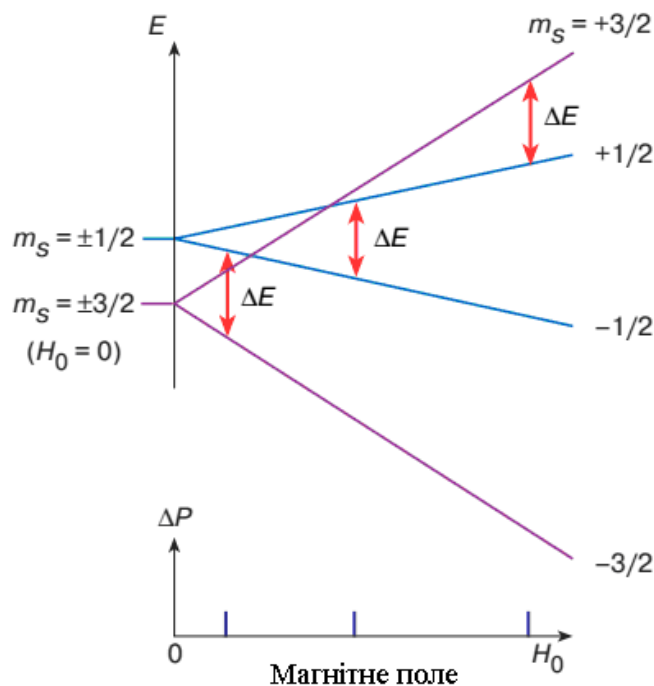


Рис. 3.3 Схема енергетичних рівнів йонів Cr^{3+} , що ілюструє виникнення тонкої структури спектра ЕПР

У магнітному полі кожен з цих рівнів розщеплюється на два підрівні. З огляду на правило відбору для переходів між електронними зееманівськими рівнями ($\Delta m_S = \pm 1$), отримаємо схему електронних переходів, показану на рис. 3. З цієї схеми видно, що умова резонансу ($\Delta E = g\beta H$) буде виконуватися при трьох різних значеннях магнітного поля, завдяки чому в спектрі ЕПР з'являться три резонансні лінії, тобто виникне тонка структура спектра ЕПР.

3.5.3. Надтонка структура спектрів ЕПР

Якщо крім неспарених електронів досліджуваний парамагнітний зразок містить атомні ядра, що володіють власними магнітними моментами (^1H , ^2D , ^{14}N , ^{13}C і т.д.), то за рахунок взаємодії електронних та ядерних магнітних моментів виникає надтонка структура (НТС) спектра. Розглянемо виникнення НТС на прикладі взаємодії неспареного електрона з парамагнітним ядром Нітрогену. Така взаємодія спостерігається в молекулі NO , а також в нітросильних радикалах, які

широко використовуються для дослідження різних біологічних систем. Якщо неспарений електрон локалізований поблизу ядра азоту, то до зовнішнього магнітного поля H_0 , що діє на електрон, додається магнітне поле, створюване магнітним моментом m_N ядра атому Нітрогену. Ядро Нітрогену має спіні $I = 1$, тому можливі три проекції магнітного моменту m_N : у напрямку, перпендикулярно і проти зовнішнього магнітного поля H_0 . Цим орієнтаціям ядерного спіна відповідають значення магнітного квантового числа $I_Z = +1, 0, -1$. Тому за рахунок взаємодії неспарених електронів з ядром Нітрогену кожен із зееманівських рівнів енергії неспареного електрона розщепиться на три підрівня. Індуковані мікрохвильовим випромінюванням переходи між енергетичними рівнями повинні задовольняти квантовомеханічним правилам відбору: $\Delta S_Z = \pm 1$ (орієнтація спіна електрона змінюється) і $\Delta I_Z = 0$ (орієнтація ядерного спіна зберігається). Таким чином, в результаті надтонкої взаємодії в спектрі ЕПР нітроксильного радикала з'являться три лінії, що відповідають трьом можливим орієнтаціям магнітного моменту ядра атому Нітрогену ($I_Z = -1, 0, +1$).

3.5.4. Ширина спектральної лінії

Сигнали ЕПР характеризуються певною шириною спектральної лінії. Пов'язано це з тим, що зееманівські рівні енергії, між якими відбуваються резонансні переходи, не є нескінченно вузькими лініями. Якщо внаслідок взаємодії неспарених електронів з іншими парамагнітними частинками і ґраткою ці рівні виявляються розмитими, то умови резонансу можуть реалізуватися не при одному значенні поля H_0 , а в деякому інтервалі полів. Чим сильніше спін-спінова та спін-ґраткова взаємодії, тим ширше спектральна лінія. В теорії магнітного резонансу прийнято характеризувати взаємодію спінів з ґратками так званим часом спін-ґраткової релаксації T_1 , а взаємодія між спінами – часом спін-спінової релаксації T_2 . Ширина одиночної лінії ЕПР обернено пропорційна цим параметрам:

$$\Delta H \sim T_1^{-1}, T_2^{-1}$$

Час релаксації T_1 і T_2 залежить від природи парамагнітних центрів, їх оточення і молекулярної рухливості, температури.

Дослідження форми спектра ЕПР в залежності від різних фізико-хімічних факторів є важливим джерелом інформації про природу і властивості парамагнітних центрів. На рис. 3.4, *a* показаний типовий спектр ЕПР одного зі стабільних нітроксильних вільних радикалів, які часто використовуються в хімічних і біофізичних дослідженнях. Форма спектрів ЕПР таких радикалів чутлива до змін їх оточення і рухливості, тому вони часто використовуються в якості молекулярних зондів, за допомогою яких вивчають мікрорухливість і структурні зміни в різних системах: в розчинах, полімерах, біологічних мембранах і макромолекулярних

комплексах. Так, наприклад, з температурних залежностей інтенсивності і ширини спектрів ЕПР спінових зондів можна отримати важливу інформацію про фазові переходи в системі, яка містить парамагнітні центри. На *рис. 4, б* показана температурна залежність одного з параметрів спектра ЕПР (ΔH_{max} – відстань між крайніми компонентами НТС) для нітроксильного радикалу, розчиненого в багатошаровій плівці рідкокристалічного типу, сформованої з молекул дістеарофосфатидилхоліну.

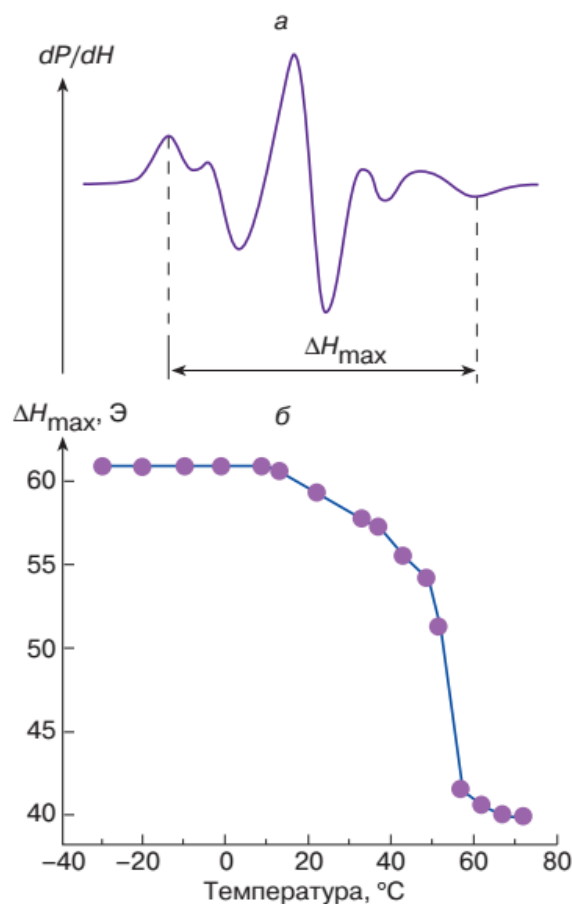


Рис. 3.4. а – спектр ЕПР нітроксильного радикалу, розчиненого в багатошаровій плівці з молекул дістеарофосфатидилхоліна. Форма спектра ЕПР визначається молекулярною рухливістю і орієнтацією нітроксильного радикалу; б – залежність параметра спектра ЕПР ΔH_{max} від температури. Різде зменшення параметра ΔH_{max} при температурі $53^{\circ}C$ обумовлено збільшенням молекулярної рухливості радикалу в результаті фазового переходу молекул дістеарофосфатидилхоліну з гелеподібного ("твердого") стану в рідкокристалічний ("рідкий").

Подібні структури складають основу біологічних мембран. Видно, що температурна залежність параметра ΔH_{max} має характерний злам, за яким можна судити про те, що при температурі $53^{\circ}C$ в системі відбувається фазовий перехід, що супроводжується збільшенням рухливості молекул нітроксильного радикала (рис. 3.5). Перераховані вище характеристики спектрів ЕПР – g -фактор, тонка і надтонка структура спектрів ЕПР, ширини окремих компонент спектра – є унікальними для парамагнітного зразка, за яким можна ідентифікувати джерело сигналу ЕПР і визначити його фізико-хімічні властивості. Так, наприклад, спостерігаючи за сигналами ЕПР біологічних об'єктів, можна безпосередньо стежити

за ходом внутрішньоклітинних процесів в листі рослин, тканинах і клітинах тварин, в бактеріях.

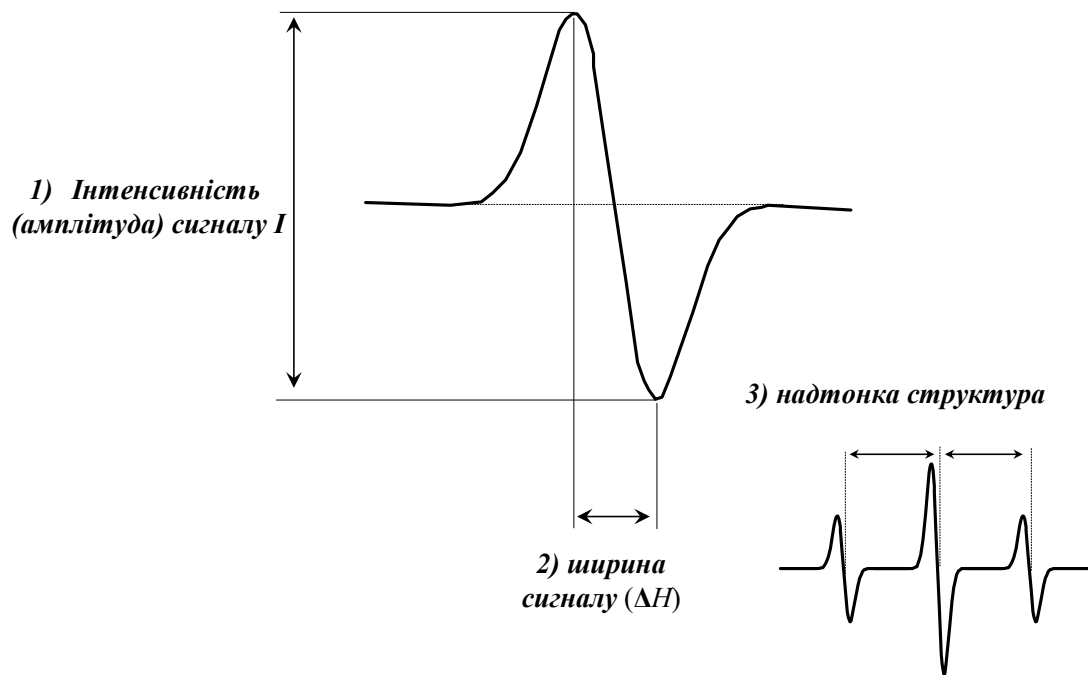


Рис. 3.5. Основні параметри ЕПР-спектру.

3.6. Сучасні напрями ЕПР-спектроскопії.

ЕПР-спектроскопія є одним з найпоширеніших та інформативних інструментів сучасних досліджень. Цей метод дозволяє одержати значний обсяг інформації як кількісного, так і якісного характеру.

Стабільні нітроксильні радикали виконують роль **спінових міток** та **зондів** в біологічних та фізико-хімічних дослідженнях. Даний метод дозволяє прослідкувати які конформаційні перетворення відбуваються з біополімером (в біологічних системах), дає змогу певним чином охарактеризувати оточення комплексу, що утворюється, отримати інформацію про можливі місця інтеграції зонду, рухливість мембран, а також властивості фазових переходів

Метод спінового зонду дозволяє з аналізу форми лінії спектра ЕПР зонда отримувати інформацію про обертальні рухливості молекул. Така інформація істотна при дослідженні кінетичних закономірностей протікання хімічних процесів в конденсованій фазі. Спінові зонди широко використовуються в біофізичних дослідженнях, наприклад при дослідженні структури біологічних мембран. В якості спінових зондів використовують стабільні радикали (найчастіше нітроксильні), які вводять у досліджувану систему. Якщо в такому радикалі спостерігається НТС тільки від ядра атому Нітрогену, спектр являє собою триплет із співвідношенням інтенсивностей 1: 1: 1.

При дослідженні біологічних мембран методом спінових зондів можна оцінити їх мікрров'язкість (щільність) за константою часу кореляції обертальної дифузії τ , яка розраховується на основі одержаних спектрів за формулою:

$$\tau_{eff} = 6,5 * 10^{-10} \Delta H_0 \left(\left(\frac{I_0}{I_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{I_0}{I_1} \right)^{\frac{1}{2}} - 2 \right),$$

де I_0 , I_{-1} , I_1 – інтенсивності відповідно центральної, високопольної та низькопольної ліній, ΔH_0 – ширина центральної лінії (рис. 3.6).

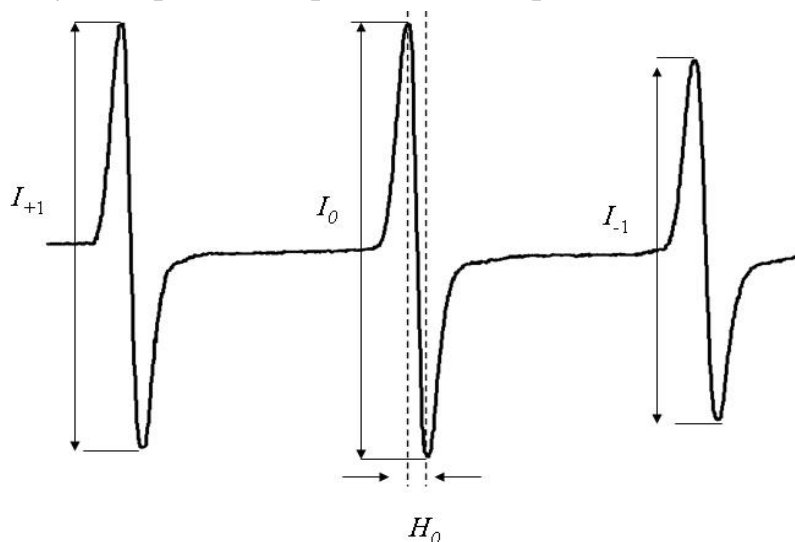


Рис. 3.6 Типовий ЕПР спектр нітросильного радикалу.

Дана константа характеризує рухливість спінового зонду в ліпідних шарах мембрани і буде залежати від її мікрров'язкості. Чим більша щільність мембрани – тим повільніше буде обертатися спіновий зонд. Це буде відобразитися на формі одержаного спектру і, відповідно, на значенні одержаної константи.

Для прикладу, розглянемо спектри двох нітросильних радикалів: водорозчинний ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил) та ліпофільний нітросильний радикал на основі адамантану.

Загальний вигляд спектрів ЕПР досліджуваних сполук у системі вода-етанол наведений на рис. 3.7. Спектр має вигляд, характерний для більшості нітросильних радикалів і складається з трьох ліній.



Рис. 3.7. Спектр ЕПР досліджуваних нітросильних радикалів (ТЕМРО та адамантільний радикал) у розчині $H_2O:EtOH$ (10%) при $T=298K$.

При введенні досліджуваних радикалів у систему, яка містить ліпосоми приготувані з фосфатидилхоліну, форма спектра радикалу на основі адамантану змінюється в порівнянні з буферним середовищем. Це пов'язано з тим, що радикал здатний інкорпоруватись в ліпідний шар і відповідно його швидкість обертання змінюється. Лише спектр ТЕМРО не змінюється, адже даний радикал не має ліпофільних властивостей і залишається у водній фазі.

Ступінь інтеграції досліджуваних нітроксильних радикалів в ліпідний шар ліпосом оцінювали за залишковим сигналом після додавання розчину $K_3Fe(CN)_6$ який відновлює радикали і ЕПР-сигнал зникає. Спектри ТЕМРО та радикала на основі адамантану в розчині ліпосом наведені на рис. 3.8 та 3.9.



Рис. 3.8. Спектр ЕПР ТЕМРО у розчині ліпосом при $T=298K$ та $pH=7,4$.

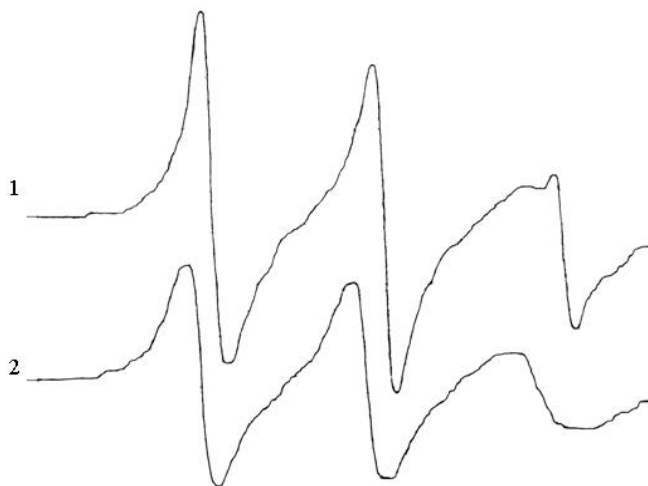


Рис. 3.9. Спектр ЕПР адамантильного радикалу у розчині ліпосом при $T=298K$ та $pH=7,4$: 1– без додавання $K_3Fe(CN)_6$; 2– після додавання $K_3Fe(CN)_6$ 1M.

Як видно з наведених рисунків, форма спектру адамантильного радикала в присутності ліпосом змінилась, лінії стали ширшими. Це вказує на уповільнення руху радикального фрагменту через зміну в'язкості оточення зонду.

Метод спінових зондів також можна використовувати для кінетичних досліджень процесів окиснення, або оцінки ефективності речовин з антиокиснювальними властивостями. В цьому випадку перебіг досліджуваних процесів оціню-

ється за зміною інтенсивності сигналу спінового зонду з часом. Так, при взаємодії з вільними радикалами які утворюються в процесі окиснення органічних речовин, або взаємодії з антиоксидантами, спіновий зонд окиснюється до відповідного оксиду чи відновлюється до гідроксиламіну, втрачаючи свої парамагнітні властивості і сигнал зникає.

Кінетика взаємодії нітроксильного радикалу TEMPOL з аскорбіновою кислотою, яка є антиоксидантом і відновлює спіновий зонд до гідроксиламіну, наведена на рис. 3.10. На основі графіка падіння інтенсивності сигналу ЕПР в часі розраховується швидкість реакції даних речовин. Подібні кінетичні дані є важливими при дослідженні окисно-відновних процесів, які відбуваються в живих системах.

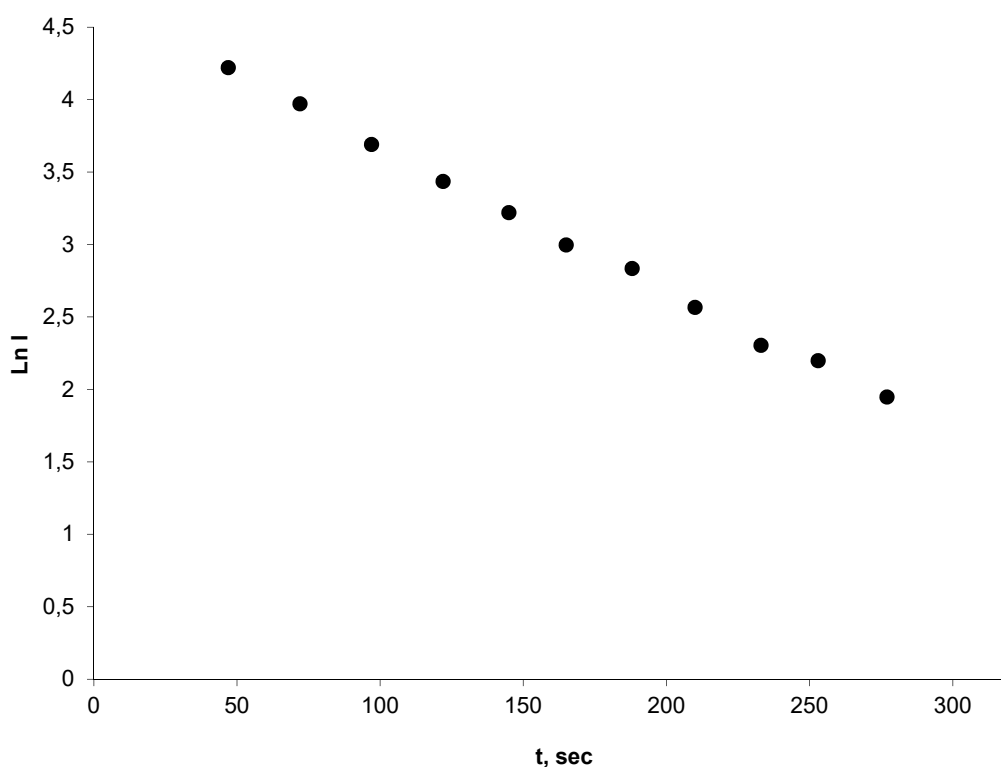


Рис. 3.10. Швидкість взаємодії нітроксильного радикалу (TEMPOL) з аскорбатом в трис-НСІ буфері рН= 7.4. [TEMPOL]= $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Метод спінової мітки полягає в тому, що до непарамагнітної молекули прикріплюється ковалентним, гідрофобним або будь-яким іншим зв'язком стабільний радикал так, щоб вільна валентність виявилася незачепленою. Особливо широко для цього використовуються нітроксильні радикали різної будови. Залежно від природи зв'язку мітки з вихідною молекулою, геометрії оточення і інших причин парамагнітна група може бути жорстко закріплена (НТС буде анізотропною), рух цієї групи може бути загальмованим або вільним. Характер руху чітко проявляється в формі спектра і служить важливим джерелом інформації про вихідну молекулу. До різних фрагментів однієї молекули можуть бути прикріплені

відразу дві мітки. Це дає можливість визначити відстань між фрагментами, їх взаємну орієнтацію і її зміни в різних умовах.

Окрім методу спінових зондів в медико-біологічних дослідженнях також застосовують **метод спінових пасток** для дослідження вільно радикальних перетворень, що відбуваються в живих клітинах, тканинах та організмі в цілому

Метод спінових пасток. В основі методу лежить реакція спеціально введеної в досліджувану систему непарамагнітної молекули (пастки) з короткоживучим радикалом, в результаті якої утворюється стабільний радикал, що має характерний спектр ЕПР. Використання спінових пасток дозволяє ідентифікувати короткоживучі радикальні продукти, також в ряді випадків отримувати кінетичну інформацію про константи швидкостей радикальних стадій досліджуваної реакції. В якості спінових пасток найбільш широко використовують нітрони (1, 2) і нітрозосполуки (3). В результаті реакції утворюються стабільні парамагнітні аддукти, які можна зареєструвати методом ЕПР (рис. 3.11):

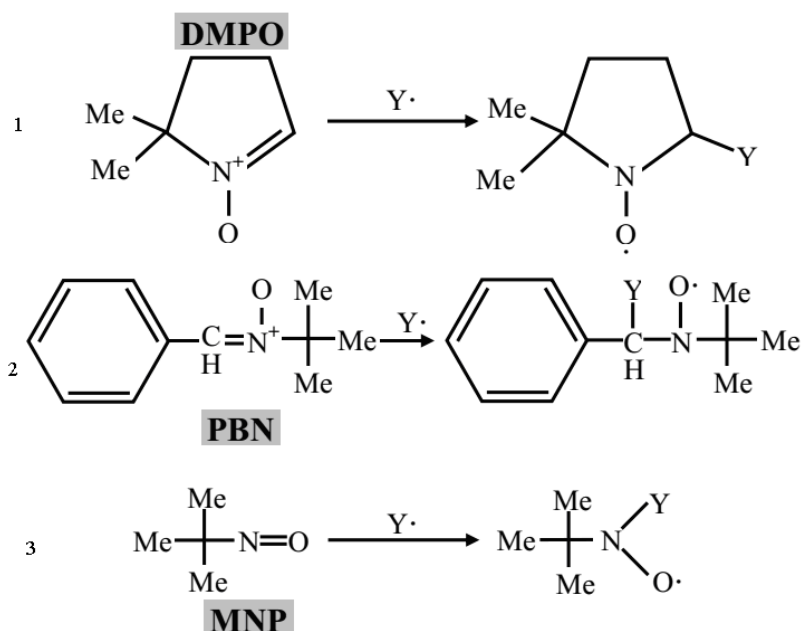


Рис. 3.11. Схема утворення аддуктів деяких спінових пасток: 1- 5,5-диметил-1-піролін-N-оксиду (DMPO), 2- *N*-*tert*-бутил- α -фенілнітрону (PBN), 3- 2-нітро-2-метилпропан (MNP)

ЕПР-томографія активно застосовується в багатьох наукових напрямках, де потрібно одночасно висока ЕПР-чутливість і максимально висока роздільна здатність. Наприклад, в матеріалознавстві таким чином спостерігають розподіл ендогенних вільних радикалів в полімерах і інших матеріалах після їх обробки або опромінення. У біомедичних дослідженнях ЕПР-томографія використовується в дерматології, кардіології та клітинній біології.

РОЗДІЛ IV. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

4.1. Історія відкриття методу

Дифракція рентгенівських променів на кристалах була відкрита в 1912 р. німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідріхом і П. Кніппінгом. Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на вміщеній за кристалом фотоплівці дифракційну картину, яка складалася з великого числа закономірно розташованих плям. Кожна пляма - слід дифракційного променя, розсіяного кристалом. Рентгенограма, отримана таким методом, носить назву лауєграмми (рис. 4.1)

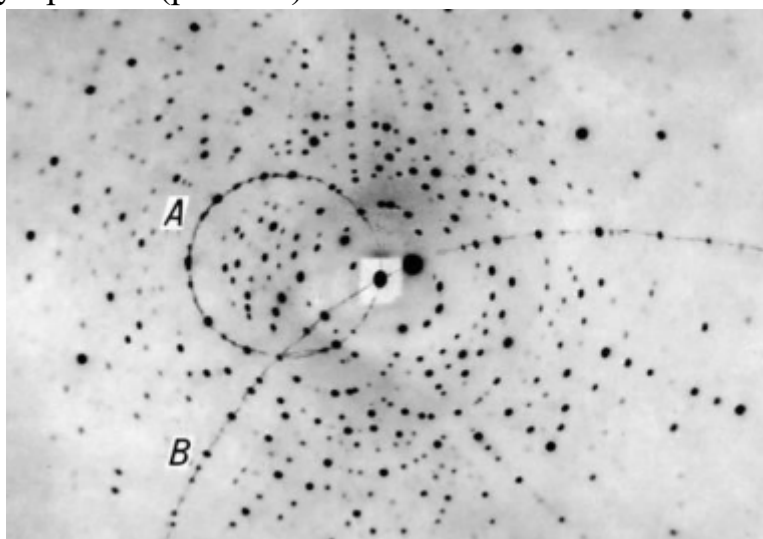


Рис. 4.1. Лауєграми довольного встановленого монокристала берилу
(Тонкими лініями показані зональні криві)

Розроблена Лауе теорія дифракції рентгенівських променів на кристалах дозволила зв'язати довжину хвилі λ випромінювання, параметри елементарної комірки кристала a , b , з кути падаючого (α_0 , β_0 , γ_0) і дифракційного (α , β , γ) променів співвідношеннями:

$$\begin{aligned} a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \quad (1) \\ c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned}$$

де h , k , l - цілі числа (міллеровські індекси). Для виникнення дифракційного променя необхідне виконання наведених умов Лауе (1), які вимагають, щоб в паралельних променях різниця ходу між променями, розсіяними атомами, що відповідають сусіднім вузлам решітки, були рівні цілому числу довжин хвиль.

У 1913р. У. Л. Брегг і одночасно з ним Г. В. Вульф запропонували більш наочне трактування виникнення дифракційних променів в кристалі. Вони показали, що будь-який з дифракційних променів можна розглядати як відображення падаючого променя від однієї з систем кристалографічних площин (дифракційне відображення). У тому ж році У. Г. і В. Л. Брегги вперше досліджували атомні структури простих кристалів з допомогою рентгенівських дифракційних методів.

У 1916р. П. Дебай і німецький фізик П. Шеррер запропонували використувати дифракцію рентгенівських променів для дослідження структури полікристалічних матеріалів.

У 1938р. французький кристалограф А. Гинье розробив метод рентгенівського малоуглового розсіювання для дослідження форми і розмірів неоднорідностей в сполуці.

4.2. Сутність методу

Рентгеноспектральний аналіз — сукупність методів визначення елементного складу речовини, заснованих на дослідженні спектрів випромінювання або поглинання рентгенівських променів електронною системою атомів. Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка — двоелектродний вакуумний прилад, в якому електрони, які вилетіли з катода, прискорені сильним електричним полем, потрапляють на металевий анод. Різке гальмування цих електронів речовиною анода приводить до виникнення так званого гальмованого рентгенівського випромінювання з неперервним спектром. При підвищенні напруги на трубці на фоні суцільного спектра з'являються різкі піки випромінювання незагальмованої природи, які не відповідають межах класичної теорії електромагнітного поля. Такий лінійчастий рентгенівський спектр виникає при передаванні енергії прискорених електронів внутрішнім, близьким до ядра, електронам атома речовини анода. При цьому внутрішні електрони потрапляють в область вільних станів, а їх місце займають електрони зовнішніх енергетичних рівнів, при цьому випромінюють кванти електромагнітної енергії певної частоти або довжини хвилі (первинне рентгенівське випромінювання). Частоти такого випромінювання характерні для атомів кожного елемента, тому такий спектр називається характеристичним. Це випромінювання виникає завжди за наявності вільних станів на внутрішніх енергетичних рівнях атома незалежно від причини їх утворення.

У рентгенівської спектроскопії для отримання спектру використовується явище дифракції променів на кристалах або, в області 15-150 Å, на дифракційних штрихових ґратках, що виникають при малих (1-12°) кутах ковзання. Основою рентгенівської спектроскопії високої роздільної здатності є закон Вульфа-Брега, який пов'язує довжину хвилі рентгенівських променів l , відбитих від кристала в напрямку q , з міжплоскостною відстанню кристала d .

$$nl = 2d \sin q$$

Кут q називається кутом ковзання. Число n характеризує так званий порядок відображення, в якому при заданих l і d може спостерігатися дифракційний максимум.

Частота коливання рентгенівських променів ($n = c/l$), випущених будь-яким елементом, лінійно пов'язана з його атомним номером:

$$\sqrt{n/R} = A(Z-s)$$

де n - частота випромінювання, Z - атомний номер елемента, R - постійна Рідберга, рівна $109737,303 \text{ см}^{-1}$, s - середня константа екранування, в невеликих межах, що залежить від Z , A - постійна для даної лінії величина.

Рентгеноспектральний аналіз заснований на використанні залежності частоти випромінювання ліній характеристичного спектра елемента від їх атомного номера і зв'язку між інтенсивністю цих ліній і числом атомів, які беруть участь у випромінюванні.

Рентгенівське збудження атомів речовини може виникати в результаті бомбардування зразка електронами високих енергій або при його опроміненні рентгенівськими променями. Перший процес називається прямим збудженням, останній - вторинним або флуоресцентним. В обох випадках енергія електрона або кванта первинної рентгенівської радіації, що бомбардує атом, що випромінює повинна бути більше енергії, необхідної для виривання електрона з певної внутрішньої оболонки атома. Електронне бомбардування досліджуваної речовини призводить до появи не тільки характеристичного спектра елемента, але і, як правило, досить інтенсивного безперервного випромінювання. Флуоресцентне випромінювання містить тільки лінійчатий спектр.

В ході первинного збудження спектру відбувається інтенсивне розігрівання досліджуваної речовини, відсутнє при вторинному збудженні. Первинний метод збудження променів припускає розміщення досліджуваної речовини всередину відкачаної до високого вакууму рентгенівської трубки, в той час як для отримання спектрів флуоресценції досліджувані зразки можуть розташовуватися на шляху пучка первинних рентгенівських променів поза вакууму і легко змінюють один одного. Тому прилади, що використовують спектри, флуоресценції (незважаючи на те, що інтенсивність вторинного випромінювання в тисячі разів менше інтенсивності променів, отриманих первинним методом), останнім часом майже повністю витіснили з практики установки, в яких здійснюється порушення рентгенівських променів за допомогою потоку швидких електронів.

4.3. Інструментальне обладнання

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр (рис. 4.2) складається з трьох основних вузлів: рентгенівської трубки, випромінювання якої збуджує спектр флуоресценції досліджуваного зразка, кристала - аналізатора для розкладання променів в спектр і детектора для вимірювання інтенсивності спектральних ліній.

Поряд зі спектрометрами з плоским кристалом широкого поширення набули фокусуючі рентгенівські спектрометри, що працюють «на відображення»

(методи Капіці - Йоганна і Йогансона) і на «проходження» (методи Коуша і Дю-Монд). Вони можуть бути одно- і багатоканальними. Багатоканальні, так звані рентгенівські квантометри, аутрометри і інші, дозволяють одночасно визначати велику кількість елементів і автоматизувати процес аналізу. Зазвичай вони забезпечуються спеціальними рентгенівськими трубками і пристроями, що забезпечують високий ступінь стабілізації інтенсивності рентгенівських променів. Область довжин хвиль, в якій може використовуватися спектрометр, визначається міжплоскосною відстанню кристала - аналізатора (d). Відповідно до рівняння (1) кристал не може «відбивати» промені, довжина хвиль, яких перевершує $2d$.

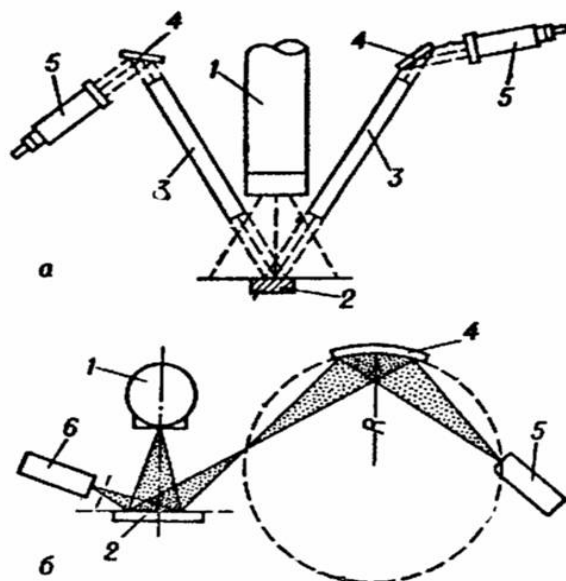


Рис 4.2. Схема рентгенівського багатоканального флуоресцентного спектрометра з плоским (а) зігнутим (б) кристалами: 1 - рентгенівська трубка; 2 - аналізований зразок; 3 - діафрагма Соллера; 4 - плоский і вигнутий (радіус - $2R$) кристал - аналізатори; 5 - детектор випромінювання; 6 - так званий монітор, додаткове реєструючий пристрій, що дозволяє здійснювати вимірювання відносної інтенсивності спектральних ліній при відсутності стабілізації інтенсивності джерела рентгенівського випромінювання; R - радіус так званої окружності зображення.

Число кристалів, які використовуються в рентгеноспектральному аналізі, досить велике. Найбільш часто застосовують кварц, слюду, гіпс і LiF .

Як детектори рентгенівського випромінювання, в залежності від області спектра, з успіхом використовують лічильник Гейгера, пропорційні, кристалічні і сцинтиляційні лічильники квантів.

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери і рентгенівські дифрактометри. Розсіяне рентгенівське випромінювання в них фіксується на фотоплівці або вимірюється детекторами ядерних випромінювань. Залежно від стану досліджуваного зразка і його властивостей, а також від характеру і обсягу інформації, яку необхідно отримати, застосовують різні методи рентгеноструктурного аналізу. Монокристали, що відбираються для дослідження атомної структури, повинні мати розміри $\sim 0,1$ мм і по можливості володіти досконалою структурою.

Рентгенівська камера - прилад для вивчення або контролю атомної структури зразка шляхом реєстрації на фотоплівці картини, що виникає при дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку. Рентгенівські камери застосовують в рентгенівському структурному аналізі. Призначення рентгенівської камери - забезпечити виконання умов дифракції рентгенівських променів (умова Брега-Вульфа) і отримання рентгенограм.

Умова Брега - Вульфа, умова, що визначає положення інтерференційних максимумів рентгенівських променів, розсіяних кристалом без зміни довжини хвилі. Було встановлено в 1913 незалежно один від одного англійським ученим У. Л. Брегом і російським ученим Г. В. Вульфом незабаром після відкриття німецьким вченим М. Лауе і його співробітниками дифракції рентгенівських променів. Відповідно до теорії Брега - Вульфа, максимуми виникають при відображенні рентгенівських променів від системи паралельних кристалографічних площин, коли промені, відбиті різними площинами цієї системи, мають різницю ходу, що дорівнює цілому числу довжин хвиль. Умова Брега-Вульфа можна записати в наступному вигляді:

$$2d\sin\vartheta = m\lambda,$$

де d - міжплоскосна відстань, ϑ - кут ковзання, тобто кут між відбиваючою площиною і падаючим променем, λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання і m - так званій, порядок відображення, позитивне ціле число. Схематично процес відображено на рис. 4.3)

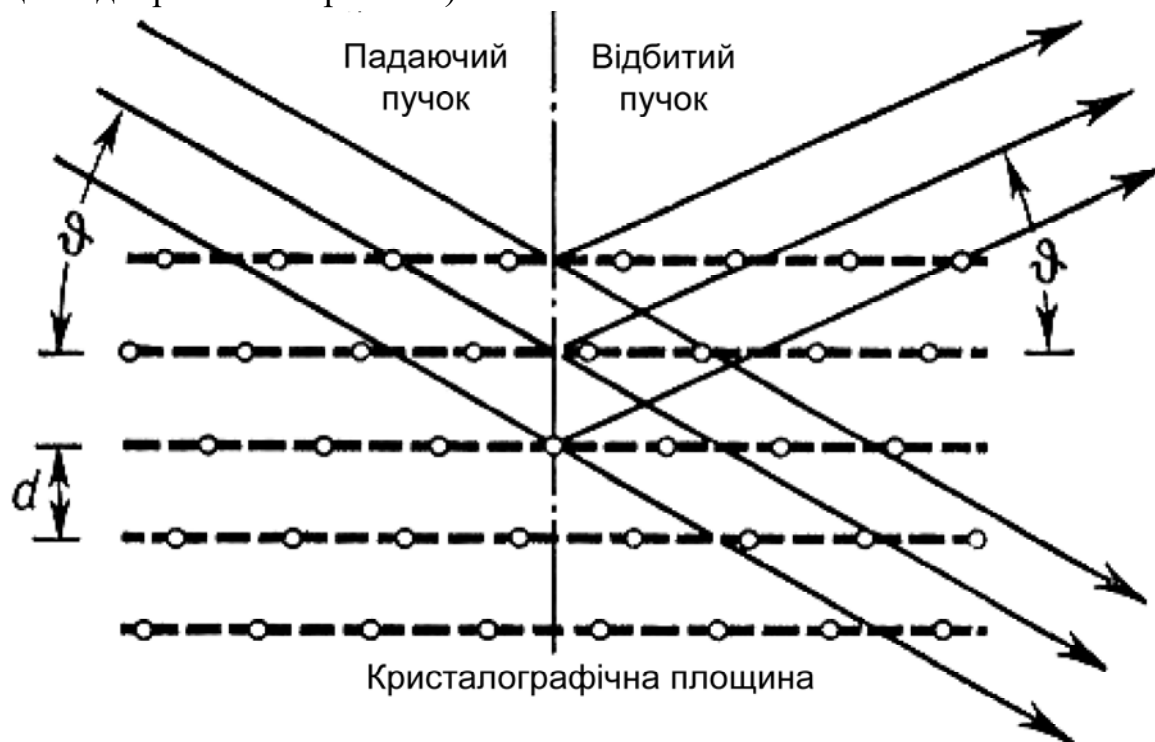


Рис. 4.3. Схеми роботи рентгенівської камери.

Джерелом випромінювання для рентгенівської камери служить рентгенівська трубка. Рентгенівські камери можуть бути конструктивно різними в залежності від спеціалізації камери (рентгенівські камери для дослідження монокристалів, полікристалів, для отримання малокутових рентгенограм, для рентгенівської топографії та ін.). Всі типи рентгенівські камери містять коліматор, вузол установки зразка, касету з фотоплівкою, механізм руху зразка (а іноді і касети). Коліматор формує робочий пучок первинного випромінювання і являє собою систему щілин (отворів), які разом з фокусом рентгенівської трубки визначають напрямок і розбіжність пучка (т. н. геометрію методу). Замість коліматора на вході камери може встановлюватися кристал-монохроматор (плоский або вигнутий). Монохроматор вибирає в первинному пучку рентгенівське випромінювання певних довжин хвиль; аналогічний ефект може бути досягнутий установкою в камері селективно поглинаючих фільтрів.

Рентгенівський дефрактометр - прилад для вимірювання інтенсивності і напрямку рентгенівського випромінювання, дифрагованого на кристалічному об'єкті. Рентгенівський дефрактометр застосовується для вирішення різних завдань рентгенівського структурного аналізу. Він дозволяє вимірювати інтенсивності дифрагованого в заданому напрямку випромінювання з точністю до 10-х часток відсотка і кути дифракції з точністю до 10-х часткою хвилини. За допомогою рентгенівського дефрактометра можна виробляти фазовий аналіз полікристалічних об'єктів і дослідження текстур, орієнтування монокристалічних блоків, отримувати повний набір інтенсивностей відображень від монокристала, досліджувати структуру багатьох речовин при різних зовнішніх умовах і т.д. Рентгенівський дефрактометр складається з джерела рентгенівського випромінювання, рентгенівського гониометра, в який поміщають досліджуваний зразок, детектора випромінювання і електронного вимірювально-реєструючого пристрою. Детектором в рентгенівському дефрактометрі служить не фотоплівка, як в рентгенівській камері, а лічильники квантів (сцинтиляційні, пропорційні, напівпровідникові лічильники або Гейгера - Мюллера лічильники). Дифракційну картину зразка в рентгенівському дефрактометрі отримують послідовно: лічильник переміщається в процесі вимірювання і реєструє чи потрапила в нього енергія випромінювання за певний інтервал часу. За порівняно з рентгенівськими камерами рентгенівський дефрактометр володіють більш високою точністю, чутливістю, більшою експресністю. Процес отримання інформації в рентгенівському дефрактометрі може бути повністю автоматизований, оскільки в ньому відсутня необхідність прояву фотоплівки, причому в автоматичному рентгенівському дефрактометрі приладом керують ЕОМ, отримані дані надходять на обробку в ЕОМ. Універсальні прилади можна використовувати для різних рентгеноструктурних досліджень, замінюючи приставки до гониометричного пристрою. У великих лабораторіях застосовуються спеціалізовані дефрактометри, призначені для вирішення якої-небудь однієї задачі рентгеноструктурного аналізу.

Детектори ядерних випромінювань, прилади для реєстрації альфа- і бета-частинок, рентгенівського і гамма-випромінювання, нейтронів, протонів і т.п. Служать для визначення складу випромінювання і вимірювання його інтенсивності, вимірювання спектру енергій частинок, вивчення процесів взаємодії швидких частинок з атомними ядрами і процесів розпаду нестабільних частинок. Для останньої найбільш складної групи завдань особливо корисні детектори ядерних випромінювань, що дозволяють запам'ятовувати траєкторії окремих частинок - Вільсона камера і її різновид дифузійна камера, бульбашкова камера, іскрова камера, ядерні фотографічні емульсії. Дія всіх детекторів ядерних випромінювань заснована на іонізації або збудженні зарядженими частинками атомів речовини, що заповнює робочий об'єм детектора ядерних випромінювань.

4.4. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенівський структурний аналіз - це методи дослідження структури речовини по розподілу в просторі та інтенсивностям розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. (Рентгенівські промені - електромагнітне іонізуюче випромінювання, що займає спектральну область між гамма і ультрафіолетовим випромінюванням в межах довжин хвиль від 10^{-12} до 10^{-5} см).

Рентгеноструктурний аналіз поряд з нейтронографією і електронографією є дифракційним структурним методом. В його основі лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів.

Дифракція рентгенівських променів - розсіювання рентгенівських променів кристалами (або молекулами рідин і газів), при якому з початкового пучка променів виникають вторинні відхилені пучки тієї ж довжини хвилі, що з'явилися в результаті взаємодії первинних рентгенівських променів з електронами речовини; напрямки і інтенсивність вторинних пучків залежать від будови об'єкта.

Дифракційна картина залежить від довжини хвилі використовуваних рентгенівських променів і будови об'єкта. Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі ≈ 1 А, яка наближена до розмірів атомів. Методами рентгеноструктурного аналізу вивчають метали, сплави, мінерали, неорганічні і органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків, нуклеїнових кислот і т.д. Найбільш успішно цей метод застосовують для встановлення атомної структури кристалічних тіл. Це обумовлено тим, що кристали мають чітку періодичністю будови і являють собою природну дифракційну ґратку для рентгенівських променів.

4.5. Сфера застосування

Рентгеноспектральний аналіз може бути використаний для кількісного визначення елементів від ^{12}Mg до ^{92}U в матеріалах складного хімічного складу - в металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилу і різних продуктах хімічних технологій. Найбільш широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії та геології для визначення макро- (1-100%) і мікрокомпонентів ($10^{-1} - 10^{-3} \%$).

Іноді для підвищення чутливості рентгеноспектрального аналізу його комбінують з хімічними і радіометричних методами. Гранична чутливість рентгеноспектрального аналізу залежить від атомного номера обумовленого елемента і середнього атомного номера обумовленого зразка. Оптимальні умови реалізуються при визначенні елементів середнього атомного номера в зразку, що містить легкі елементи. Точність рентгеноспектрального аналізу зазвичай 2-5 відсотка, вага зразка - кілька грамів. Тривалість аналізу від декількох хвилин до 1 - 2 годин. Найбільші труднощі виникають при аналізі елементів з малим атомним номером і роботі в м'якій області спектра.

На результати аналізу впливають загальний склад проби (поглинання), ефекти селективного збудження і поглинання випромінювання елементами - супутниками, а також фазовий склад і зернистість зразків.

Рентгеноспектральний аналіз добре зарекомендував себе при визначенні Pb і Vg в нафті і бензинах, сірки в бензині, домішок в мастилах і продуктах зношування в машинах, при аналізі каталізаторів, при здійсненні експресних силікатних аналізів тощо.

Для збудження м'якого випромінювання та його використання в аналізі успішно застосовується бомбардування зразків α -частинками (наприклад від поліонієвого джерела).

Важливою сферою застосування рентгеноспектрального аналізу є визначення товщини захисних покриттів без порушення поверхні виробів.

У тих випадках, коли не потрібно високої роздільної здатності в розділенні характеристичного випромінювання від зразка і аналізовані елементи відрізняються по атомному номеру більш ніж на два, з успіхом може бути застосований безкристальний метод рентгеноспектрального аналізу. У ньому використовується пряма пропорційність між енергією кванта і амплітудою імпульсу, який створюється їм у пропорційному або сцинтиляційних лічильниках. Це дозволяє виділити і дослідити імпульси, відповідні спектральній лінії елемента за допомогою амплітудного аналізатора.

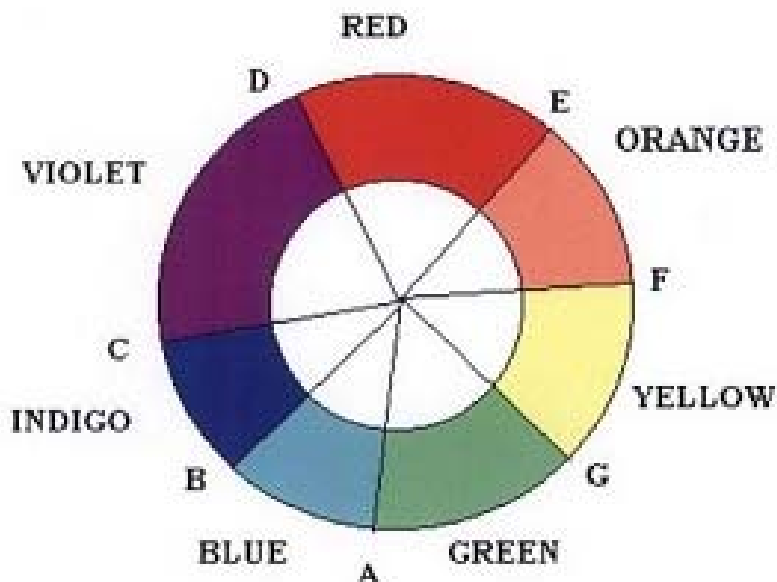
Важливим методом рентгеноспектрального аналізу є аналіз мікрооб'ємів речовини.

Самостійним розділом рентгеноспектрального аналізу є дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання і емісії атомів в хімічних сполуках і сплавах. Детальне вивчення цього явища відкриває шляхи для експериментального дослідження характеру міжатомної взаємодії в хімічних сполуках, металах і сплавах і вивчення енергетичної структури електронного спектра в них, визначення ефективних зарядів, зосереджених на різних атомах в молекулах, і вирішення інших питань хімії і фізики конденсованих середовищ.

РОЗДІЛ V. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

5.1. Історія відкриття методу

Перші пояснення спектру видимого світла було описано Ісааком Ньютоном у книзі "Оптика" та Йоганном Гете в роботі "Теорія Кольорів". Хоча, до їх повідомлень Роджер Бэкон спостерігав оптичний спектр в склянці з водою.



І. Ньютон, який перший розклав світло через призму, використав термін "спектр" (*лат.* spectrum – бачення, поява) у 1671 році, описуючи свої оптичні досліди. Ним було зафіксовано той факт, що коли промінь світла падає на поверхню скляної призми під кутом до неї, частина світла відбивається, а інша – проходить крізь скло, утворюючи різноколірні смуги. І. Ньютон припустив, що світло складається з потоку різнокольорових часток (корпускул), і що вони мають різну швидкість руху в прозорому середовищі. Тому, червоне світло рухалося швидше ніж фіолетове, оскільки червоний промінь, проходячи крізь призму, мав невеликий кут відхилення, на відміну від фіолетового – кут якого мав леке значення.

Ньютон розділив світло на сім кольорів: червоний, помаранчевий, жовтий, зеленій, блакитний, індиго і фіолетовий. Число сім вибрано з переконання, що існує зв'язок між кольорами, музичними нотами, об'єктами Сонячної системи і днями тижня. Людське око відносно слабо сприймає частоти кольору індиго, тому деякі люди не можуть відрізнити його від блакитного або фіолетового кольору. Тому досить часто пропонувалося вважати індиго не самостійним кольором, а лише відтінком фіолетового або блакитного (у країнах Західної Європи, США та Канади його включено до спектру, в Україні – індиго відповідає синьому кольору).

Згідно уявлень Гете, на відміну від Ньютона, спектр виникає при накладенні різних складових частин світла. Спостерігаючи за широкими променями світла, він виявив, що при проходженні через призму на краях променя проявляються червоно-жовті і блакитні лінії, між якими світло залишається білим, а спектр з'являється, якщо наблизити ці краї досить близько один до одного.

Довжини хвиль, що відповідають різним кольорам видимого випромінювання були уперше представлені 12 листопада 1801 року у Бекерівській лекції Томасом Юнгом. Дані величини отримані шляхом перерахунку довжини хвиль кілець Ньютона, які були ним одержані пропусканням через лінзу, що лежить на рівній поверхні, світла потрібного кольору, який було одержано розкладанням видимого світла призмою. Повторюючи експеримент для кожного з кольорів Юнг оформив отримані довжини хвиль у вигляді таблиці, які виразив у французьких дюймах (1 дюйм = 27,07 мм). Значення цих величини непогано корелюють сучасним даним (у нм), які прийнято для різних кольорів.

Колір	Діапазон довжин хвиль, нм	Діапазон частот, ТГц	Діапазон енергій фотонів, еВ
Фіолетовий	380–440	790–680	2,82–3,26
Синій	440–485	680–620	2,56–2,82
Блакитний	485–500	620–600	2,48–2,56
Зелений	500–565	600–530	2,19–2,48
Жовтий	565–590	530–510	2,10–2,19
Помаранчевий	590–625	510–480	1,98–2,10
Червоний	625–740	480–400	1,68–1,98

У 1821 році Йозеф Фраунгофер започаткував вимір довжин хвиль спектральних ліній, отримавши їх від видимого випромінювання Сонця за допомогою дифракційних ґраток, вимірявши кути дифракції теодолітом і перевіривши в довжини хвиль. Як і Юнг, він виразив їх у французьких дюймах, які згодом були переведені в нанометри. Їх величини відрізняються від сучасних на одиниці. Таким чином, ще на початку ХІХ століття стало можливим вимірювати довжини хвиль видимого випромінювання з точністю до декількох нанометрів.

5.2. Сутність методу

Метод дослідження і аналізу речовин ґрунтований на вимірі спектрів поглинання в оптичній області електромагнітного випромінювання.

Іноді під спектрофотометрією розуміють розділ фізики, що об'єднує спектроскопію (як науку о спектрах електромагнітного випромінювання) фотометрію і спектрометрію [як теорію і практику виміру інтенсивності і довжини хвилі (чи частоти) електромагнітного випромінювання]; на практиці спектрофотометрію

часто ототожнюють з оптичною спектроскопією. По типах тих, що вивчаються систем спектрофотометрію зазвичай ділять на молекулярну і атомну.

Спектрофотометричні методи у порівнянні з фотоколориметричними дозволяють вирішувати більш широке коло завдань:

- Проводити кількісне визначення речовин в широкому інтервалі довжин хвиль (185-1100 нм);
- Здійснювати кількісний аналіз багатокомпонентних систем (одночасне визначення кількох речовин);
- Визначати склад і константи стійкості світопоглинаючих комплексних сполук;
- Визначати фотометричні характеристики світопоглинаючих сполук.

Застосування спектрофотометрії в УФ і видимій областях спектра засноване на поглинанні електромагнітного випромінювання сполуками, що містять хромофорні (наприклад, C=C, C=C, C=O) і аукохромні (OCH₃, OH, NH₂ тощо) групи. Поглинання випромінювання в цих областях пов'язане з збудженням електронів s-, p- і n-орбіталей основного стану та переходами молекул в збуджені стани: $s \rightarrow s^*$, $n \rightarrow s^*$, $p \rightarrow p^*$ і $n \rightarrow p^*$ (переходи перераховані в порядку зменшення енергії, необхідної для їх здійснення).

Природа спектрів пояснюється поглинанням світла що пов'язане зі збудженням електронної оболонки точніше, з переходом електронів валентних оболонок атомів в молекулі між молекулярними рівнями чи з переходом електрона з вищою зайнятою молекулярною орбіталь (ВЗМО) на нижчу вакантну молекулярну орбіталь (НВМО). Енергія таких переходів складає 1.77-6.2 еВ, що відповідає довжинам хвиль 700-200 нм.

Оскільки поглинання в УФ і видимій області спектру обумовлено переходами між електронними станами молекули, то спектри в УФ і видимою областях часто називають електронними спектрами поглинання (ЕСП). При поглинанні енергії в цій області спектру відбувається одночасно і зміна в коливальних станах. Тому ЕСП складаються з широких смуг, на яких іноді видна коливальна структура, що належить коливальним переходам у збуджене електронному стані.

Таким чином, спектр поглинання об'єкту залежить від його молекулярного складу, що дає широкі можливості для якісного і кількісного визначення різних речовин.

Закон Бугера-Ламберта-Бера - основний закон, що описує поглинання світла середовищем. Він зв'язує між собою інтенсивності I_1 світла, що пройшло шар середовища завтовшки l , і початкового світлового потоку I_0 .

$$I_1 = I_0 e^{-k\lambda l}$$

де показник поглинання речовини. Для розчинів поглинаючих речовин в непоглинаючих розчинниках показник поглинання може бути записаний як

$$k\lambda = X\lambda \cdot C$$

де коефіцієнт, що характеризує взаємодію молекули поглинаючої речовини зі світлом довжини хвилі λ , C - концентрація розчиненої речовини.

5.3. Спектрофотометр в ІЧ-області

Поглинання інфрачервоного випромінювання пов'язане зі збільшенням коливальної і обертальної енергій ковалентного зв'язку, якщо воно призводить до зміни дипольного моменту молекули. Це означає, що майже всі молекули з ковалентними зв'язками в тій чи іншій мірі здатні до поглинання в ІЧ-області.

Інфрачервоні спектри багатоатомних ковалентних сполук зазвичай дуже складні: вони складаються з безлічі вузьких смуг поглинання і сильно відрізняються від звичайних УФ і видимих спектрів. Відмінності впливають з природи взаємодії поглинаючих молекул і їх оточення. Ця взаємодія (в конденсованих фазах) впливає на електронні переходи в хромофорі, тому лінії поглинання розширюються і прагнуть злитися в широкі смуги поглинання. В ІЧ-спектрі, навпаки, частота і коефіцієнт поглинання, відповідні окремої зв'язку, зазвичай мало змінюються зі зміною оточення (в тому числі зі зміною інших частин молекули). Лінії теж розширюються, але не настільки, щоб злитися в смугу.

Зазвичай по осі ординат при побудові ІЧ-спектрі в відкладають пропускання в процентах, а не оптичну щільність. При такому способі побудови смуги поглинання виглядають як западини на кривій, а не як максимуми на УФ-спектрах.

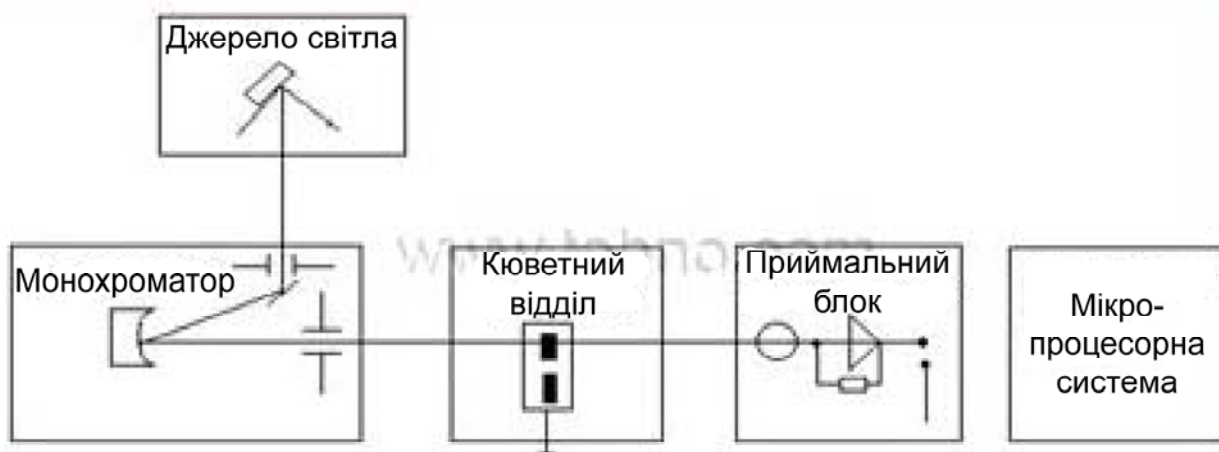
Застосування ІЧ-спектроскопії в аналізі лікарських засобів ІЧ-спектроскопія використовується:

- при встановленні структуриних БАР одержуваних шляхом хімічного синтезу або виділяються з природних об'єктів (Тварина або рослинну сировину, продукти життєдіяльності мікроорганізмів); вивченні будови метаболітів;
- при випробуванні на справжність лікарських речовин; визначенні доброякісності лікарських сполук;
- кількісному аналізі;
- контролі технологічного процесу в промисловому виробництві фармпрепаратів (повнота протікання).

5.4. Апаратне обладнання

1. Колориметри і фотоколориметри

Фотоколориметри - прилади, призначені для визначення кількості пофарбованого речовини шляхом вимірювання величин поглинання і пропускання у видимій частині електромагнітного спектру.



2. Спектрофотометри

Основна відмінність спектрофотометра від фотоколориметр полягає в можливості пропустити через досліджуваний зразок світловий потік будь-якої необхідної довжини хвилі, проводити фотометричні вимірювання, скануючи (переглядаючи) весь діапазон довжин хвиль не тільки видимого (VIS) світла - від 380 до 750 нм, але і ближнього ультрафіолету (UV) - від 200 до 380 нм.

Остання обставина не виключає доцільності випуску недорогих спектрофотометрів, що не мають джерела ультрафіолетового випромінювання і працюють тільки у видимій частині оптичного діапазону хвиль.

Метою згаданого і дуже важливого режиму роботи спектрофотометрів - режиму сканування - є побудова спектральної кривої поглинання (абсорбції) і знаходження на ній піків, а також дослідження процесів інтерференції і пошук помилкових піків, що призводять до помилкових результатів при спектрофотометричних дослідженнях.

Основні вузли спектрофотометра

1. Джерело світла. Спектрофотометр UV / VIS (ультрафіолет + видиме світло) має два джерела світла: джерело для видимої ділянки спектра і джерело ультрафіолету - від 200 до 390 нм.

Джерелом видимого світла служить вольфрамова, як правило, галогенні лампи, що дає постійний потік світла в діапазоні 380 - 950 нм, будучи стабільним і довговічним джерелом світлової енергії із середнім терміном служби більше 500 ч.

Як джерело УФ використовуються водневі або дейтерієві лампи. Ультрафіолетові лампи, що містять дейтерій, мають високу інтенсивність випромінюваного потоку і безперервний спектр в діапазоні від 200 до 360 нм.

2. Кювети. Як відомо досліджуваний зразок поміщається в спеціальні приставки. Для кожного виду зразків вони різні. Для твердих - це спеціальні застискачі, а при спектральних вимірах рідких зразків використовуються спеціальні контейнери з кварцового скла, так звані кювети.

У більшості спектрофотометрів застосовуються стандартні кювети, які призначені для такого розміщення, яке передбачає горизонтальну траєкторію променя світла. Основним недоліком подібних кювет є те, що тільки невелика частина зразка (близько 10%) висвітлюється вимірює світлом. У разі великої цінності зразка або доступності його в невеликому обсязі, можна використовувати мікрокювет або ультрамікрокювети з об'ємом 50 або навіть 2,5 мкл. Кювети дуже маленьких обсягів виявляють капілярні властивості, і виникають проблеми з утворенням пухирців повітря, що вимагає дегазації. Нарешті, з таких кювет складно витягти назад зразок.

3. Диспергуючий елемент. У спектрофотометрах як диспергуючого елемента найчастіше використовують призми і дифракційні решітки.

Дифракційна решітка технологічно більш складний виріб, ніж призма. Більшість вживаних в даний час решіток виготовлені способом випалювання і голографічного копіювання і являють собою пластини з великим числом паралельних штрихів - до кількох сотень на міліметр.

Основною перевагою використання призми в спектрофотометре є її низька вартість.

Перевага дифракційних решіток полягає в тому, що вони забезпечують лінійну дисперсію світла на всьому діапазоні видимого і УФ спектрів. Негативним моментом застосування дифракційних решіток є їх висока вартість в порівнянні з призмами і світлофільтрами.

Однією з найважливіших характеристик монохроматоров є смуга пропускання, що виражається в одиницях довжин хвиль - нанометрах.

Якщо інтерференційні фільтри дають ширину пропускання в діапазоні 6-20 нм, то призми і дифракційні решітки дають більш вузьку смугу - менше 5 нм, а отже, і більшу "чистоту" (монохромність) світла, що падає на кювету з зразком. Смуга пропускання є однією з найважливіших характеристик спектрофотометра. Зменшення смуги пропускання тягне за собою підвищення роздільної здатності спектрофотометра - значущої характеристики якості спектрофотометрических приладів.

5.5. Сфери застосування

Спектро-фотометричні титрування. Фотометричні і спектрофотометричні вимірювання можна використовувати для фіксування кінцевої точки титрування.

Кінцева точка прямого фотометричного титрування з'являється в результаті змін концентрації реагенту і продукту реакції або одночасно; очевидно, щонайменше одне з цих речовин має поглинати світло при обраної довжині хвилі. Непрямий метод заснований на залежності оптичної щільності індикатора від обсягу титранту.

Крива фотометричного титрування являє собою графік залежності виправленої оптичної щільності від обсягу титранту. Якщо умови обрані правильно, крива складається з двох прямолінійних ділянок з різним нахилом: один з них відповідає початку титрування, інший - продовження за точкою еквівалентності. Поблизу точки еквівалентності часто спостерігається помітний перегин. Кінцевою точкою вважають точку перетину прямолінійних відрізків після екстраполяції.

Фотометричне титрування часто забезпечує більш точні результати, ніж прямий фотометричний аналіз, так як для визначення кінцевої точки об'єднуються дані декількох вимірювань. Крім того, при фотометричному титруванні присутністю інших поглинаючих речовин можна знехтувати, оскільки вимірюється тільки зміна оптичної щільності.

Задачі та вправи

Задача 1.

Сполука А має складу C_6H_{14} має нижче наведений спектр (Рис. 1.). Визначте структуру сполуки. Відповідь обґрунтуйте.

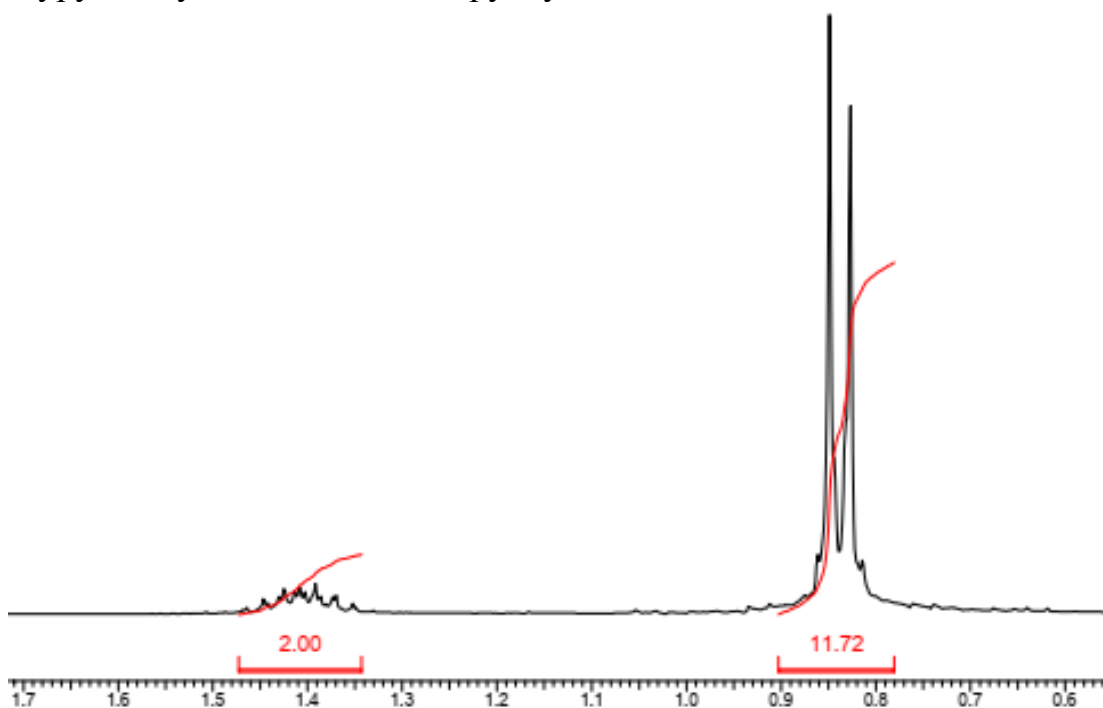


Рис. 1. Спектр 1H ЯМР сполуки А складу C_6H_{14} .

Чим відрізняється структура ізомеру Б, наведеного на рис. 2.

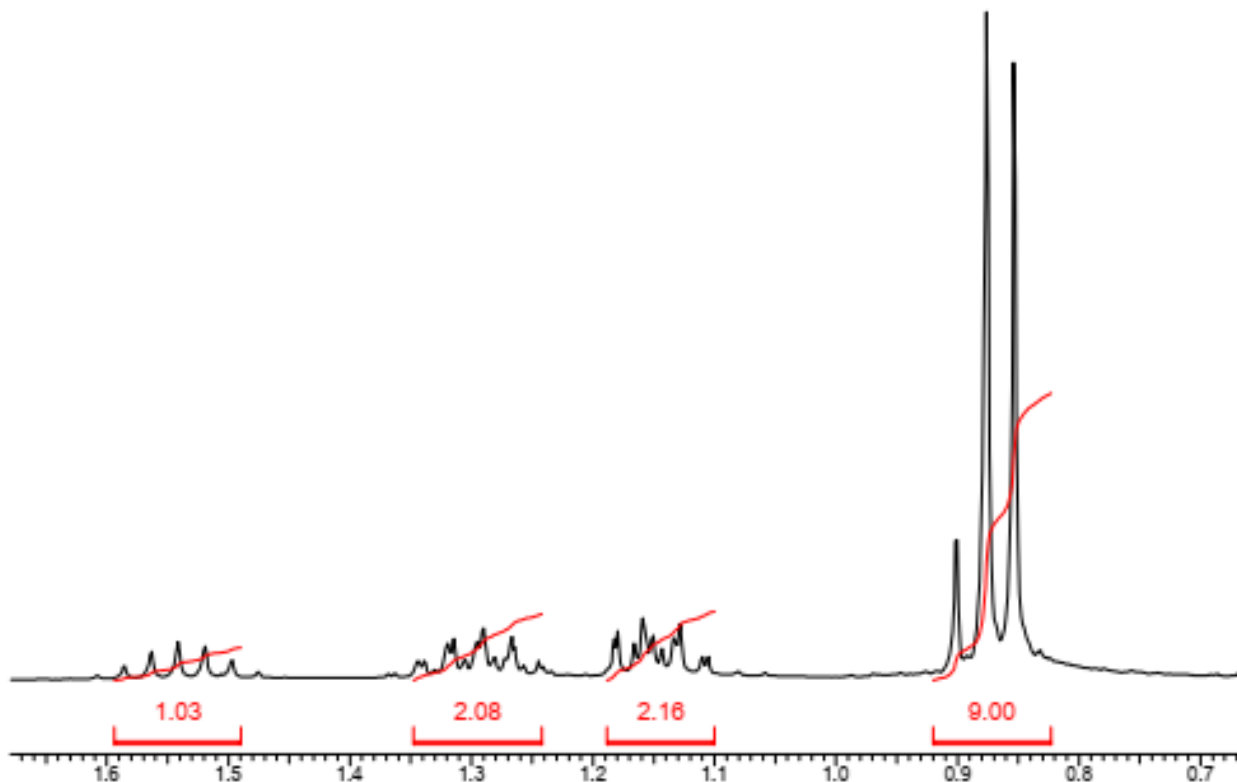


Рис. 2. Спектр 1H ЯМР сполуки Б складу C_6H_{14} .

Задача 2.

В результаті кислотної димерізації ізобутену було отримано алкен, гідрування якого приводить до утворення вуглеводню складу C_8H_{18} , спектр якого представлено на рис.3. Інтерпретуйте наведений спектр.

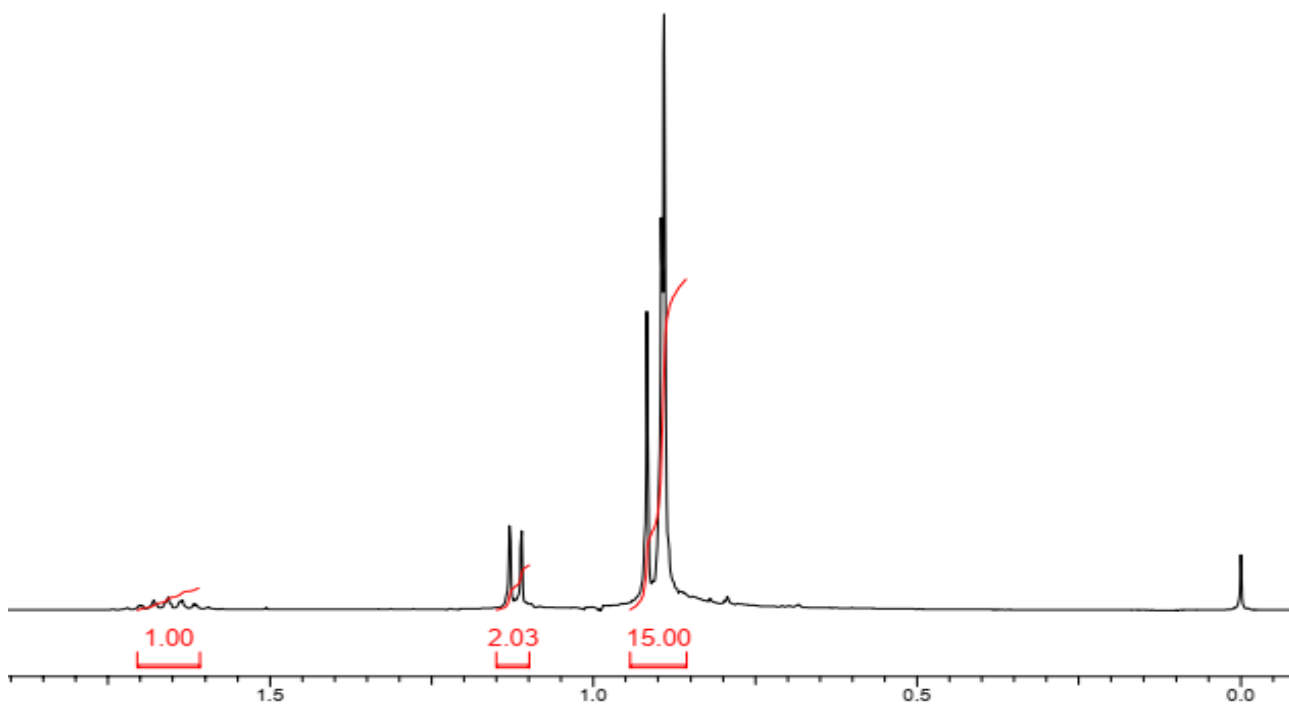


Рис. 3. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{18} .

Задача 3.

Сполука C_6H_{10} має спектр, представлений на рис. 4. Визначте структуру невідомої сполуки та поясніть форму сигналів в спектрі 1H ЯМР. Відповідь обґрунтуйте.

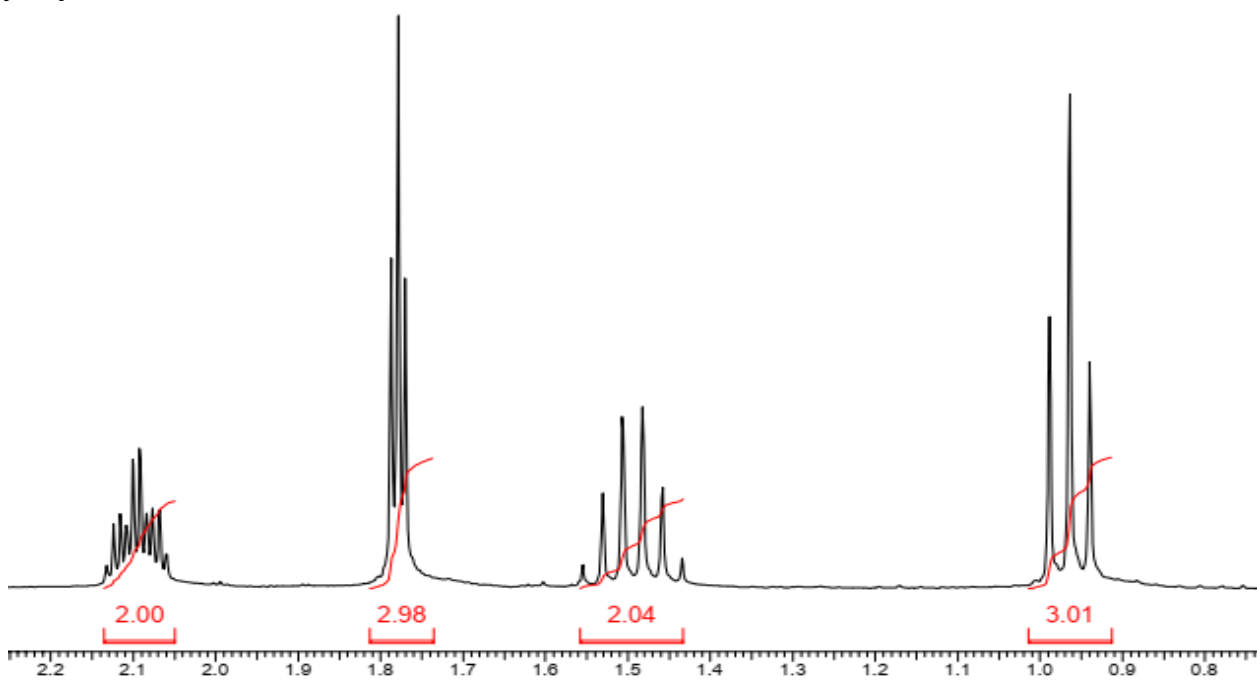


Рис. 4. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_6H_{10} .

Задача 4.

Три ізомери А, Б та В складу C_8H_{10} мають спектри 1H ЯМР, представлені на рис. 5-7. Інтерпретуйте наведені спектри та визначте ізомери, враховуючи, що ізомер В реагує з бромною водою. Відповідь обґрунтуйте.

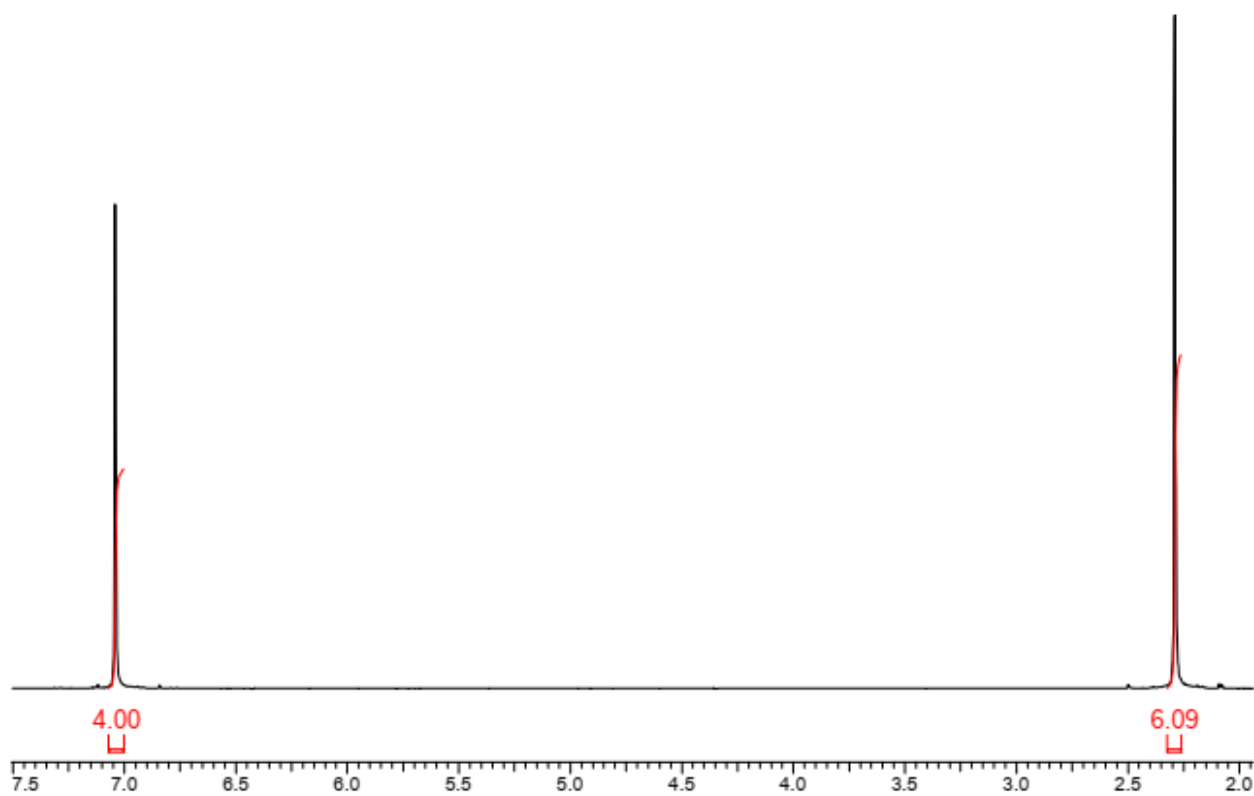


Рис. 5. Спектр 1H ЯМР ізомеру А.



Рис. 6. Спектр 1H ЯМР ізомеру Б.

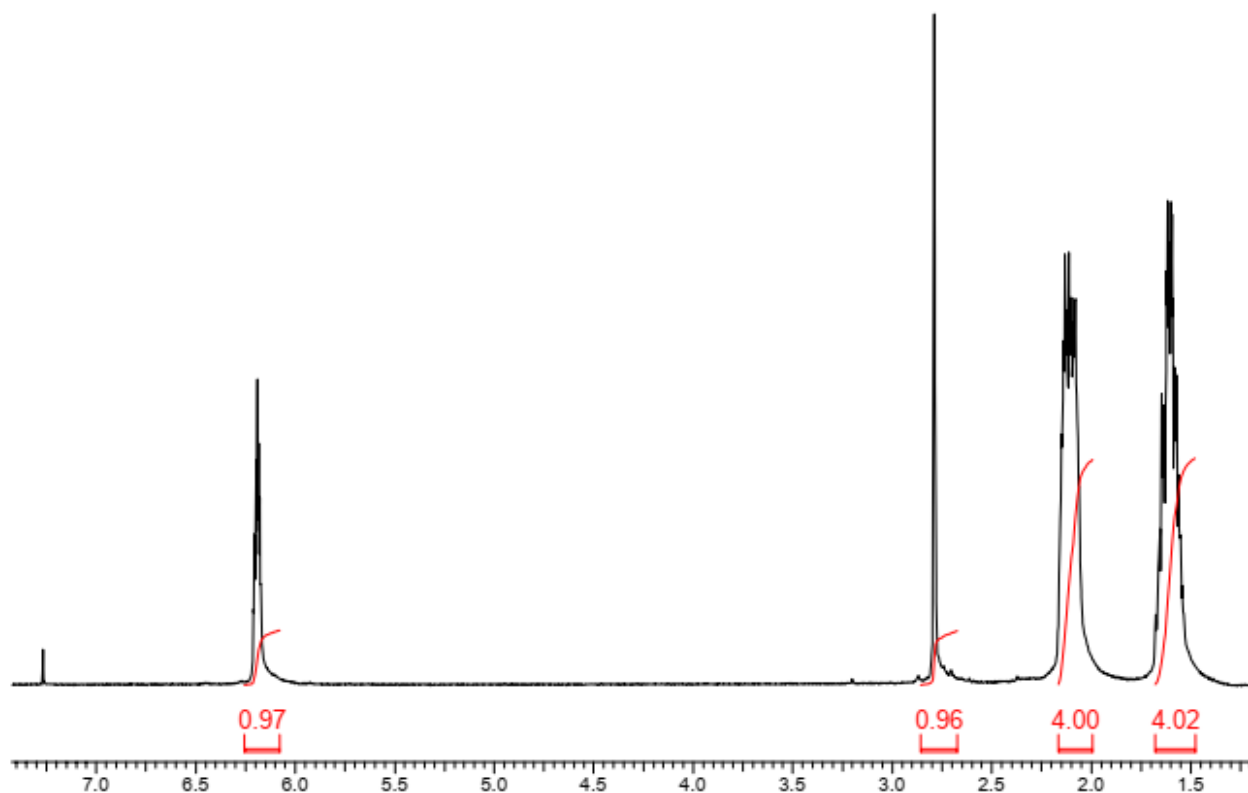


Рис. 7. Спектр ^1H ЯМР ізомеру В.

Задача 5.

Яка ймовірна будова ізомерних диметилнафталенів (А та Б), спектри ^1H ЯМР яких наведено на рис. 8 та 9. Відповідь обґрунтуйте.

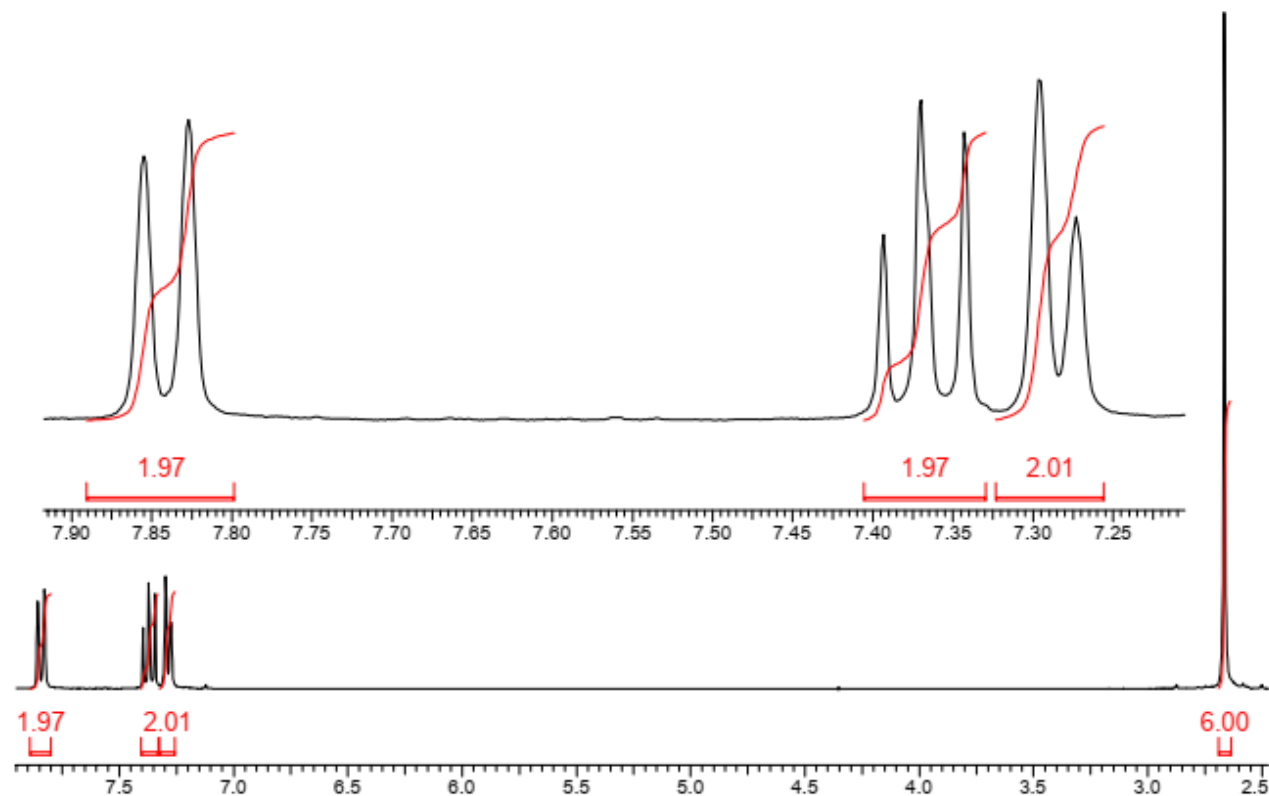


Рис. 8. Спектр ^1H ЯМР ізомеру диметилнафталену А.

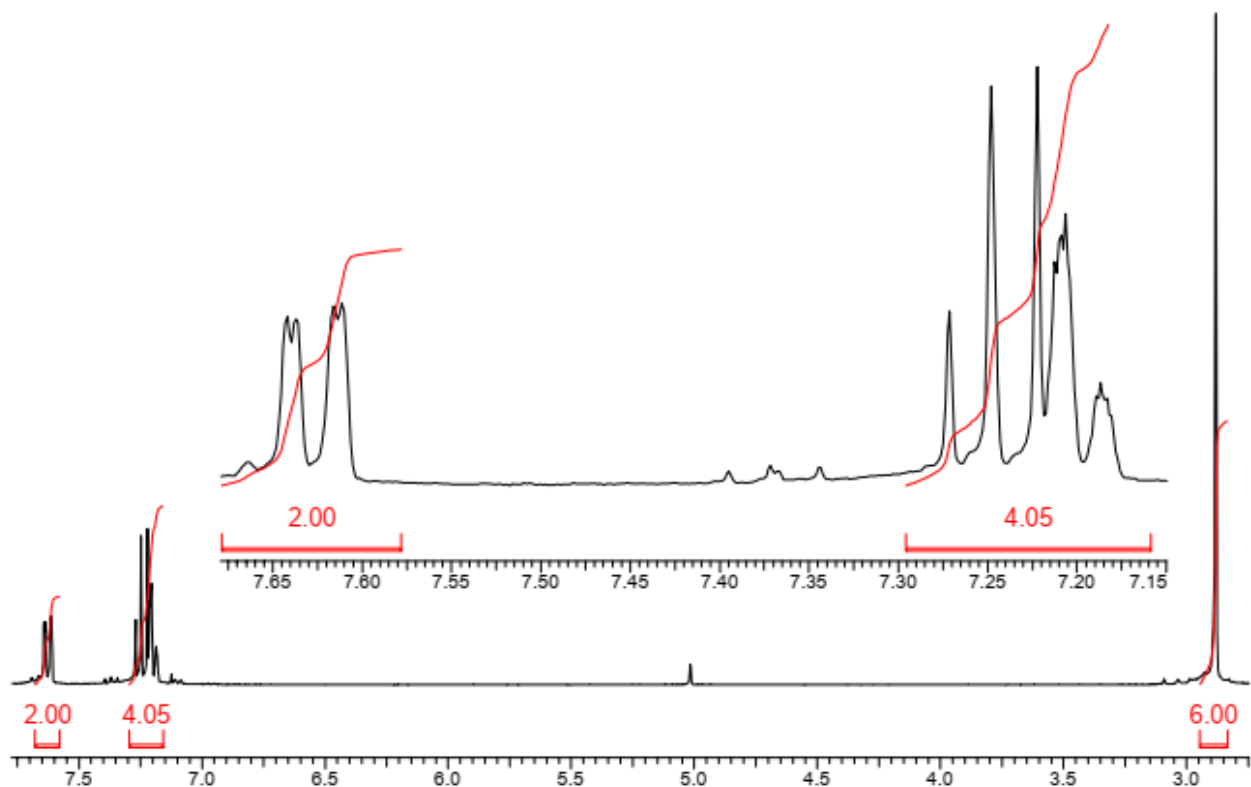


Рис. 9. Спектр ^1H ЯМР ізомеру диметилнафталену Б.

Задача 6.

Сполуки А та Б складу C_6H_{10} мають спектри, представлені на рис. 10 та 11. Визначте структуру невідомих сполук та поясніть форму сигналів в спектрі ^1H ЯМР. Відповідь обґрунтуйте.

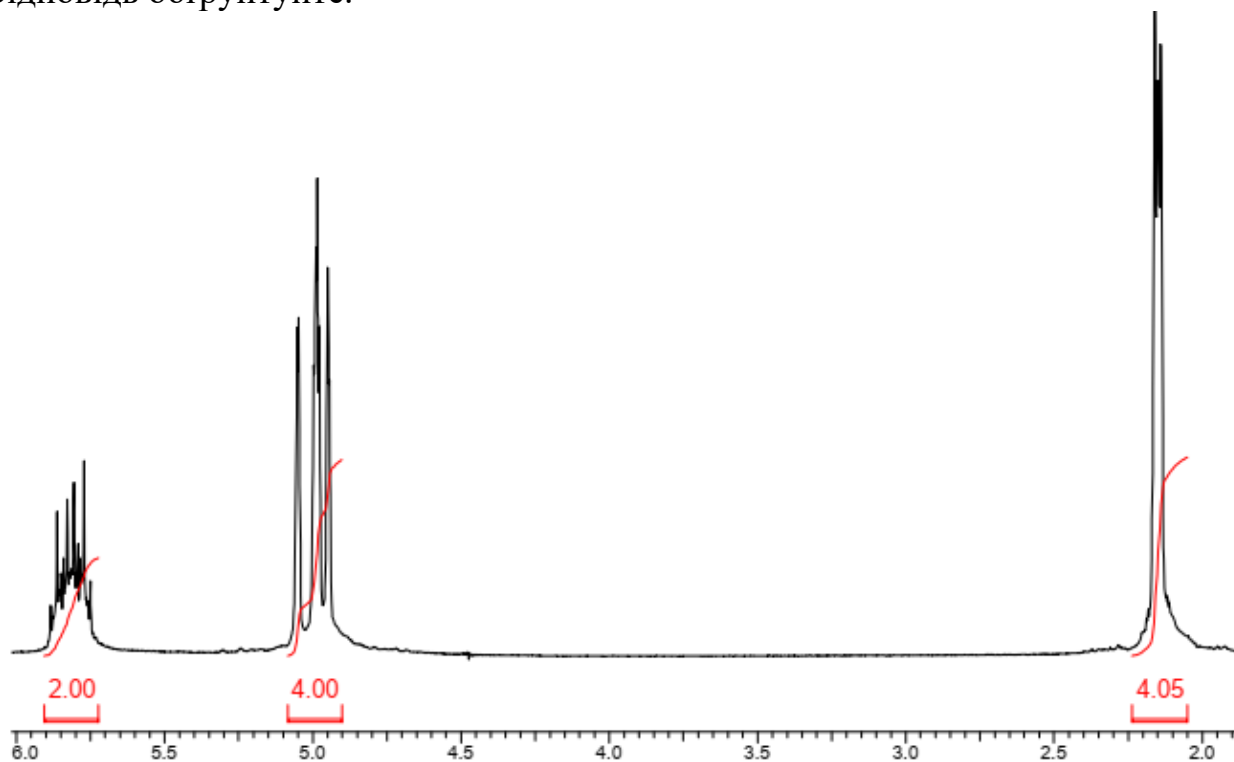


Рис. 10. Спектр ^1H ЯМР ізомеру А.

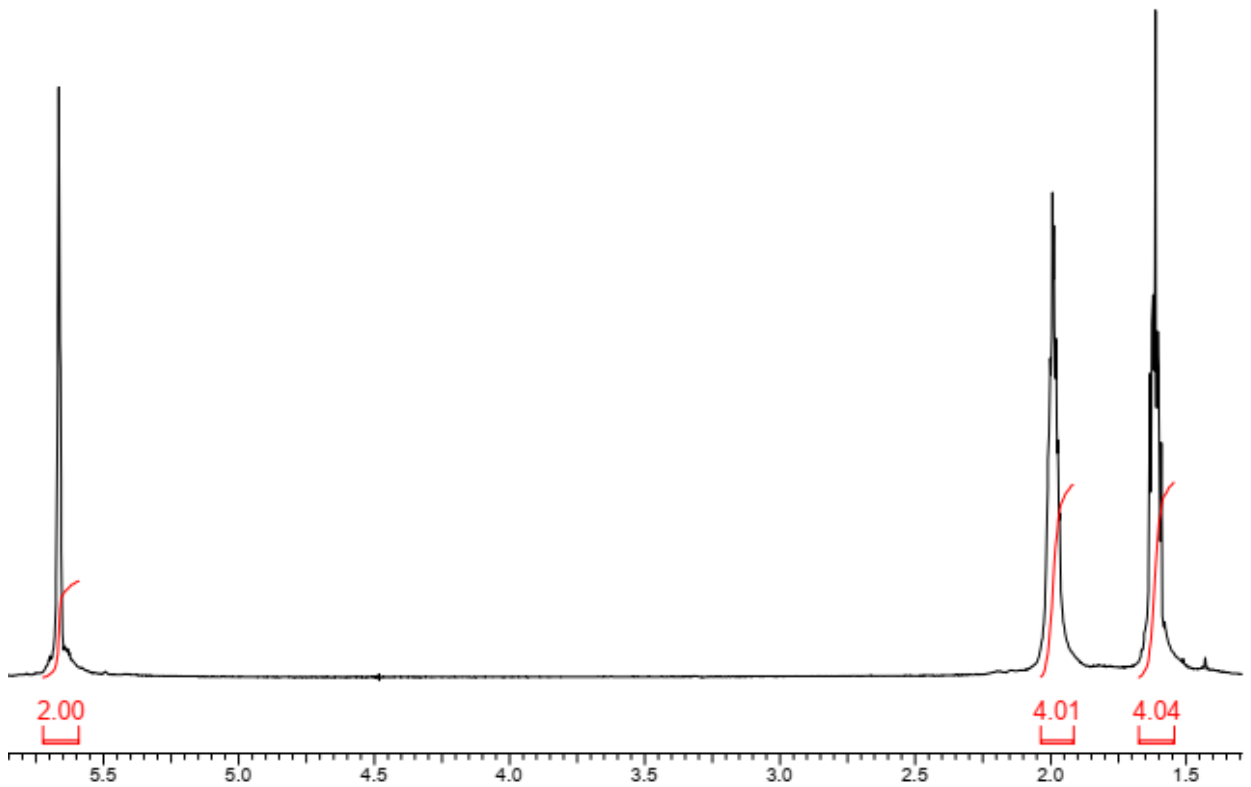


Рис. 11. Спектр ^1H ЯМР ізомеру Б.

Задача 7.

Вуглеводень А, приєднуючи одну молекулу HBr , утворює сполуку Б, яка в спиртовому розчині лузі перетворюється на сполуку В. Визначте сполуки А-В, якщо їх спектри ^1H ЯМР представлені на рис. 12-14. Інтерпретуйте наведені спектри.

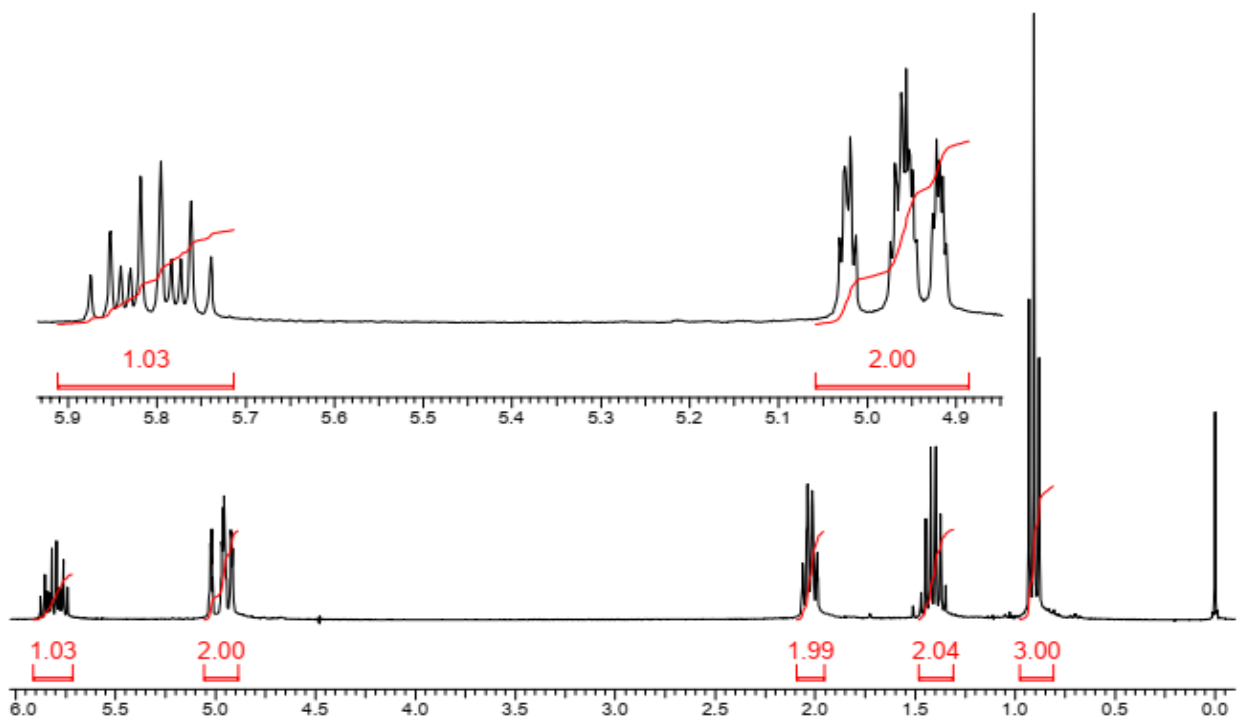


Рис. 12. Спектр ^1H ЯМР сполуки А.

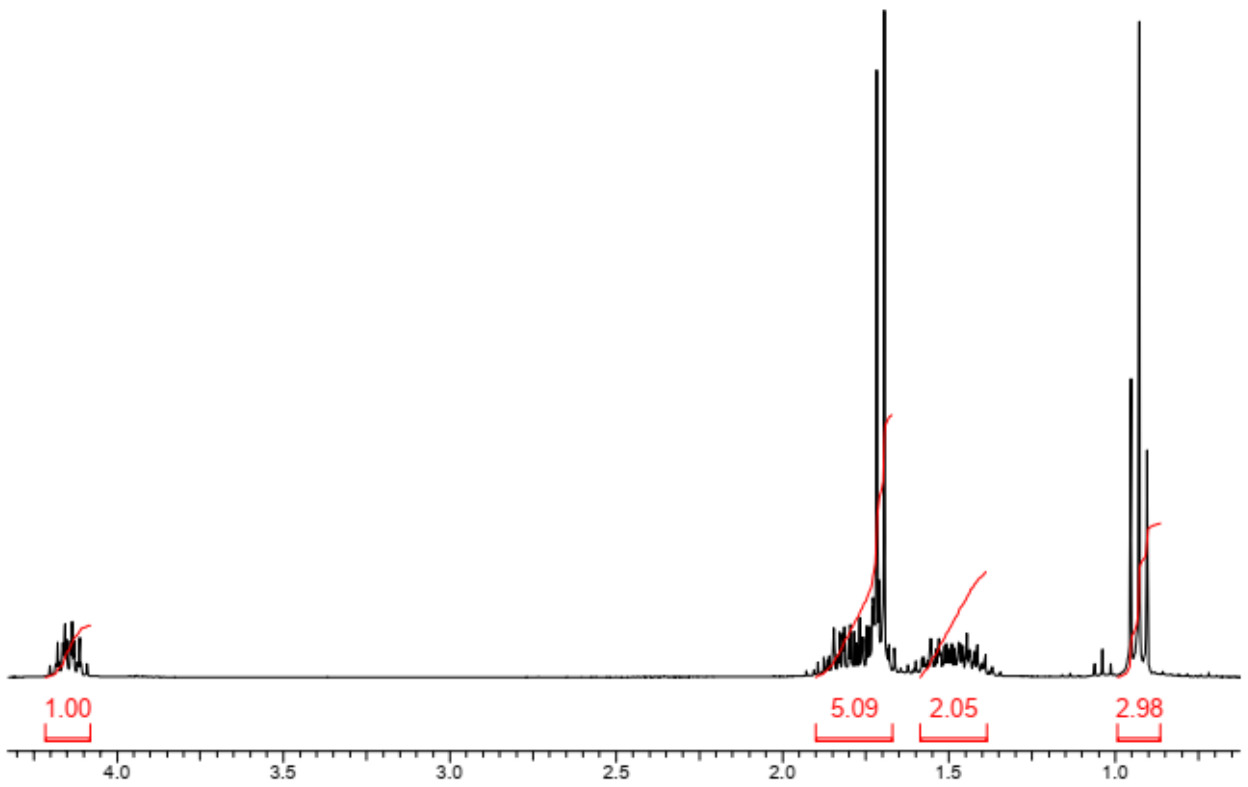


Рис. 13. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

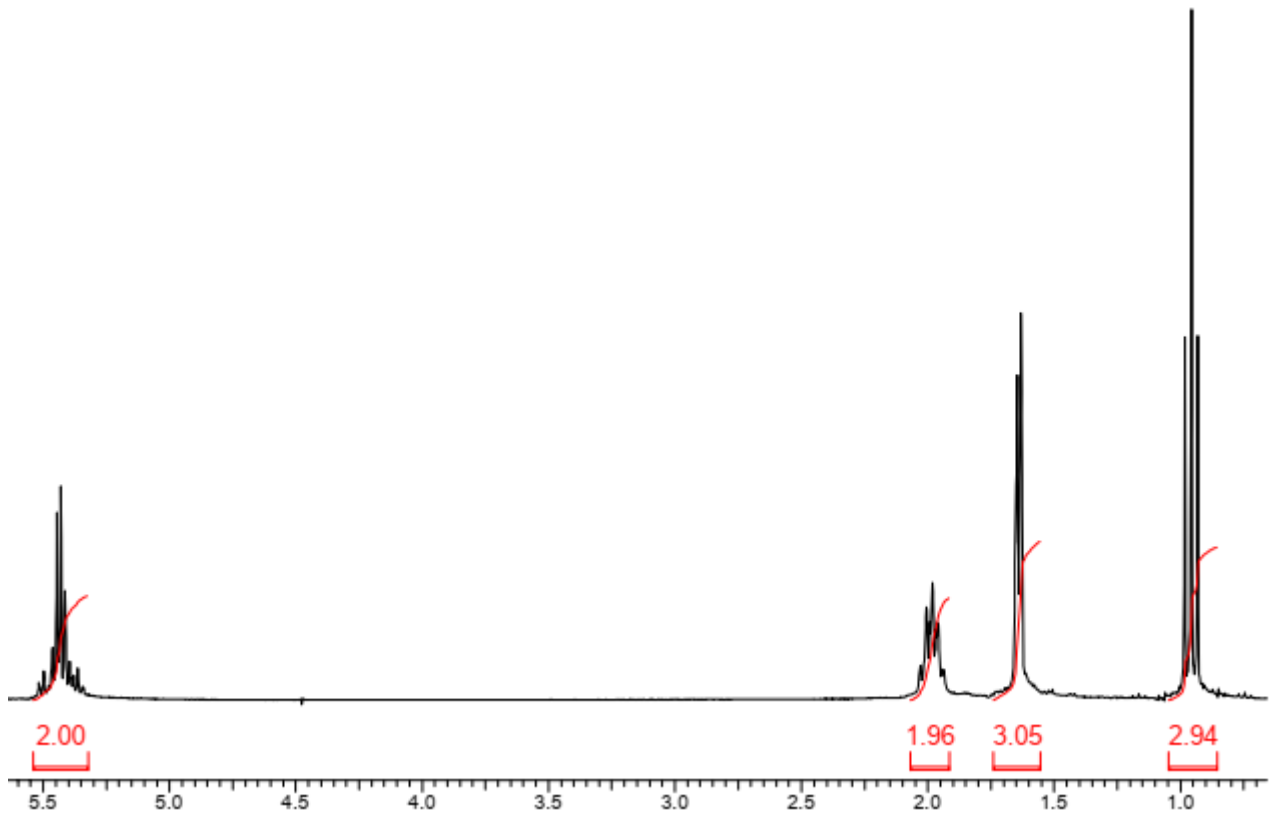


Рис. 14. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

Задача 8.

Визначте будову ізомерних сполук А та Б складу C_3H_5Br , враховуючи спектри 1H ЯМР, представлені на рис. 15 та 16. Відповідь обґрунтуйте.

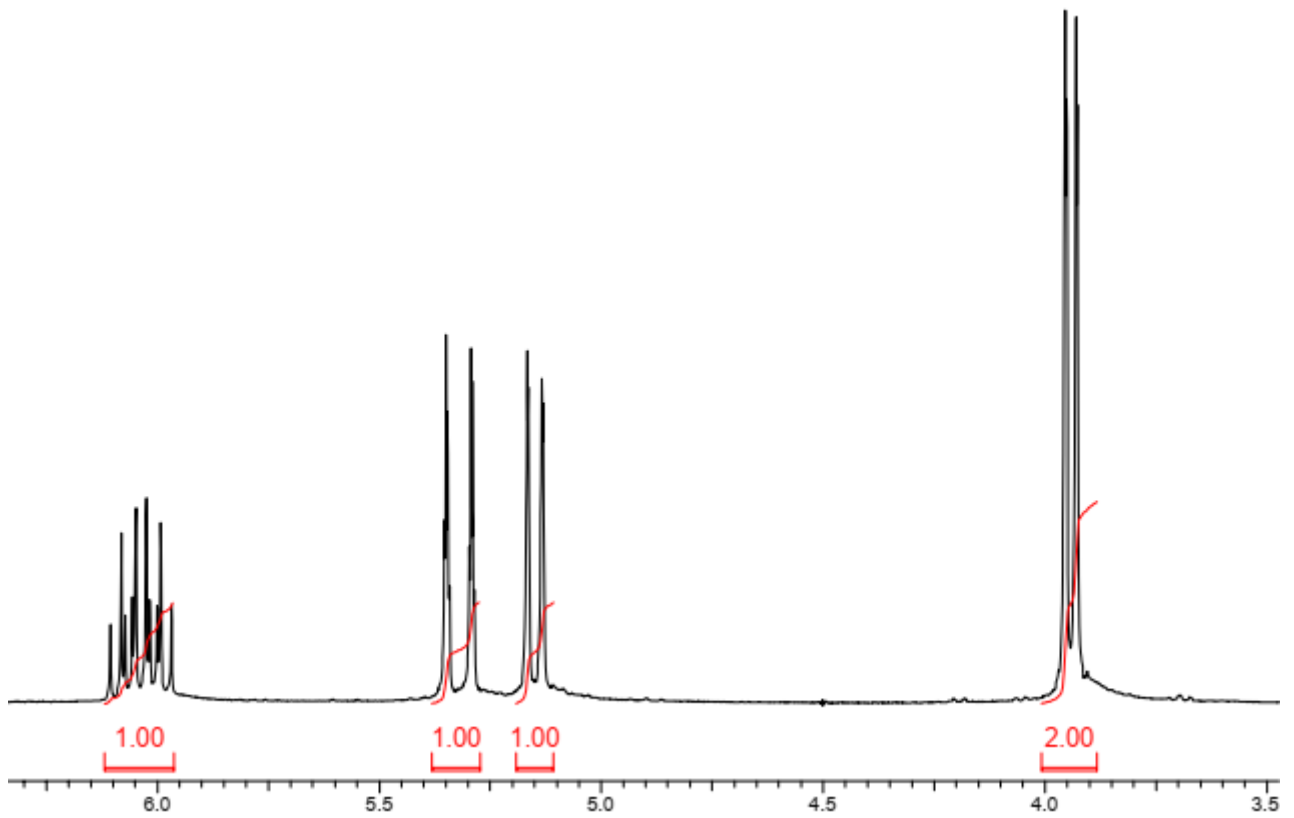


Рис. 15. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

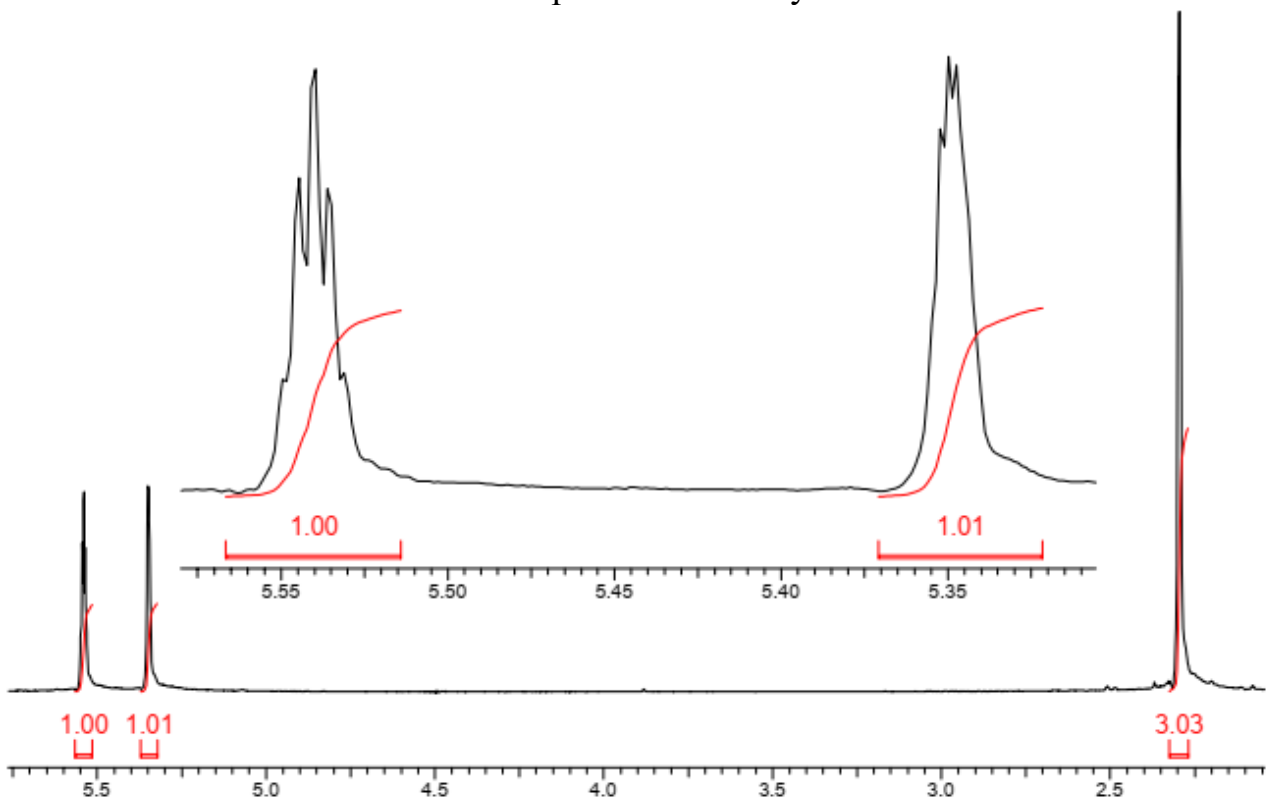


Рис. 16. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

Задача 9.

При приєднанні до двох ізомерних вуглеводнів (А та Б) складу C_5H_{10} молекули HBr було отримано продукт В складу $C_5H_{11}Br$. Визначте будову наведених сполук враховуючи спектри 1H ЯМР сполук А та В, представлених на рис. 17 та 18. Відповідь обґрунтуйте.

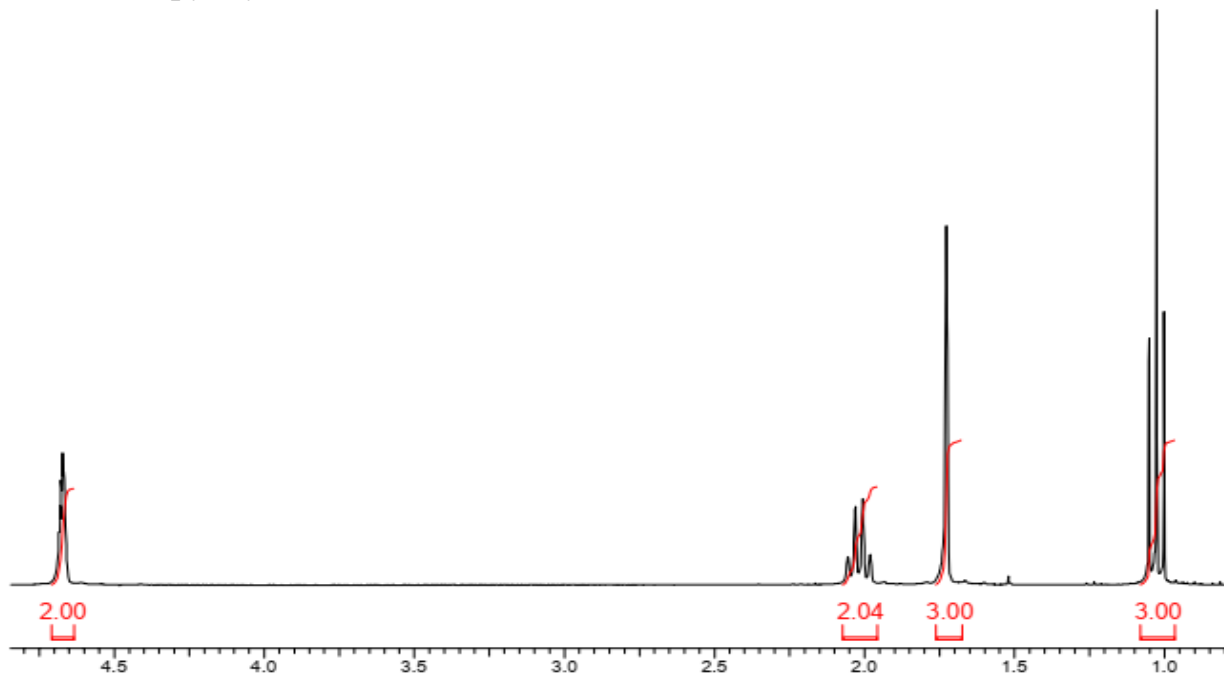


Рис. 17. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

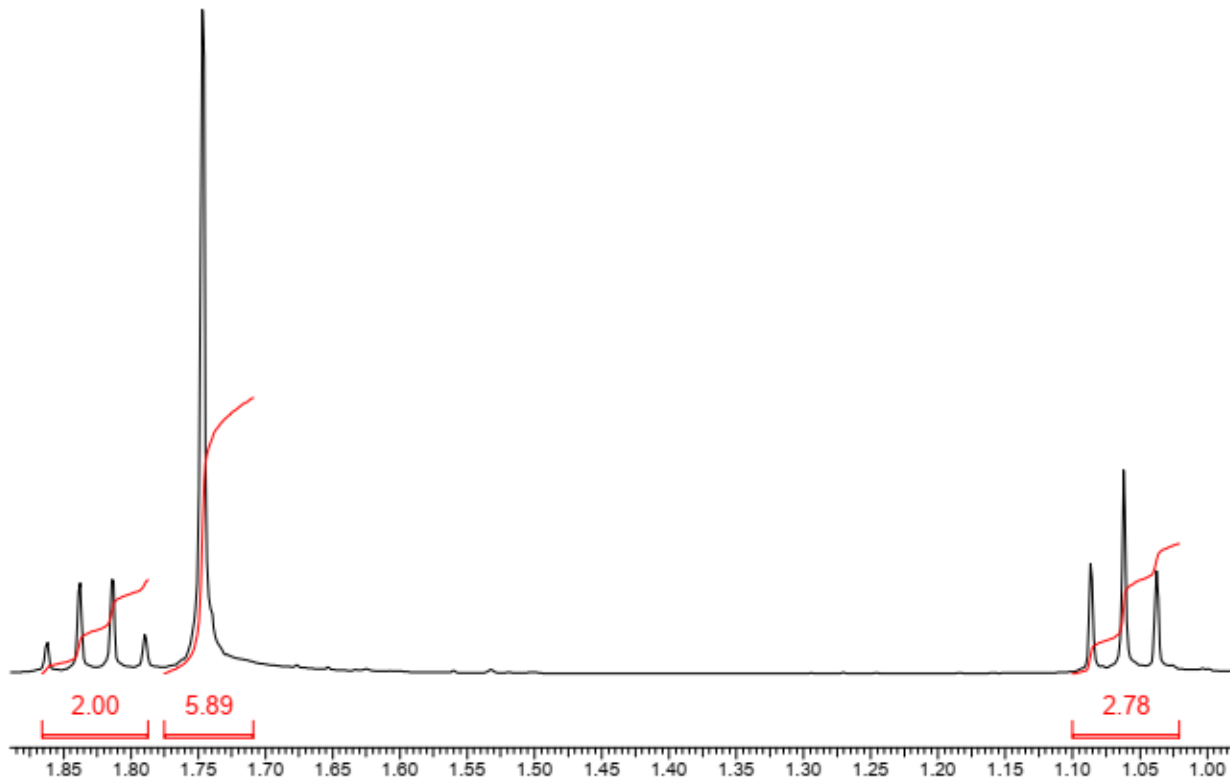


Рис. 18. Спектр 1H ЯМР сполуки В.

Задача 10.

При приєднанні до сполуки А складу C_4H_8 молекули бром утворюється сполука Б, яка має спектр 1H ЯМР, представлений на рис. 19. Визначте будову сполук А та Б. Чи була сполука А індивідуальною речовиною? Інтерпретуйте наведений спектр.

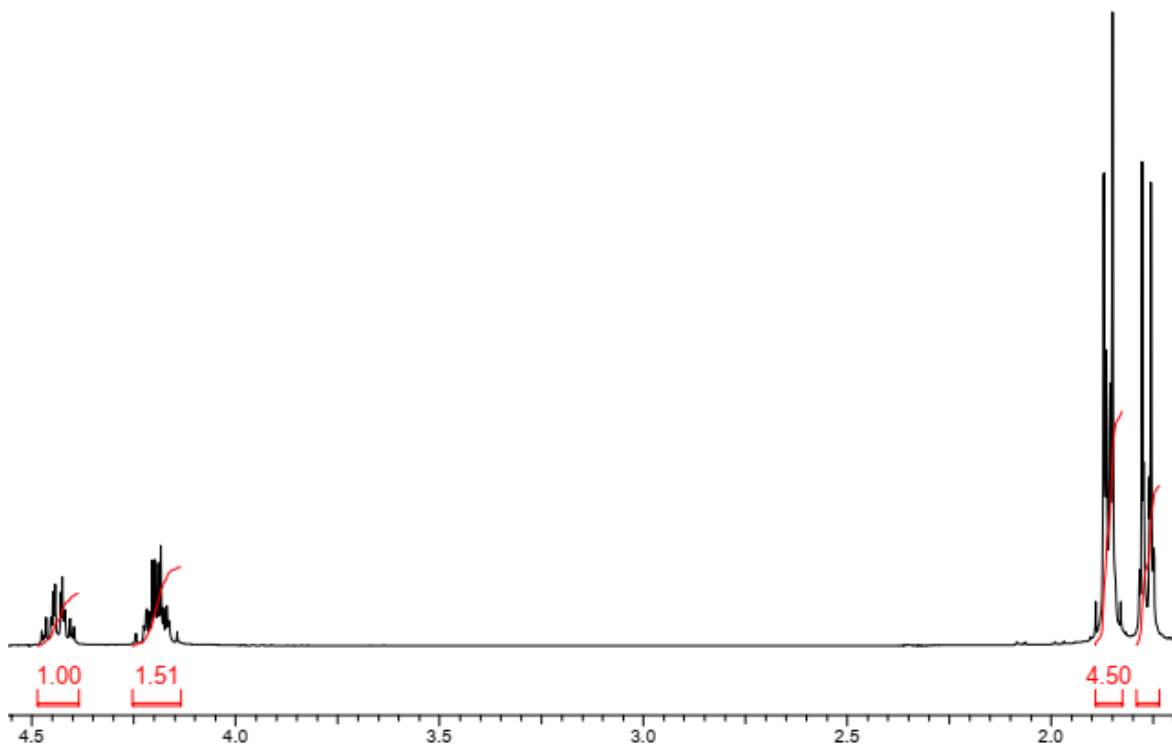


Рис. 19. Спектр 1H ЯМР дибромпохідного Б.

Задача 11.

При окисненні насиченого спирту А було отримано карбонільне похідне Б, спектр 1H ЯМР якого представлений на рис. 20. Визначте будову сполук А та Б. Інтерпретуйте наведений спектр.

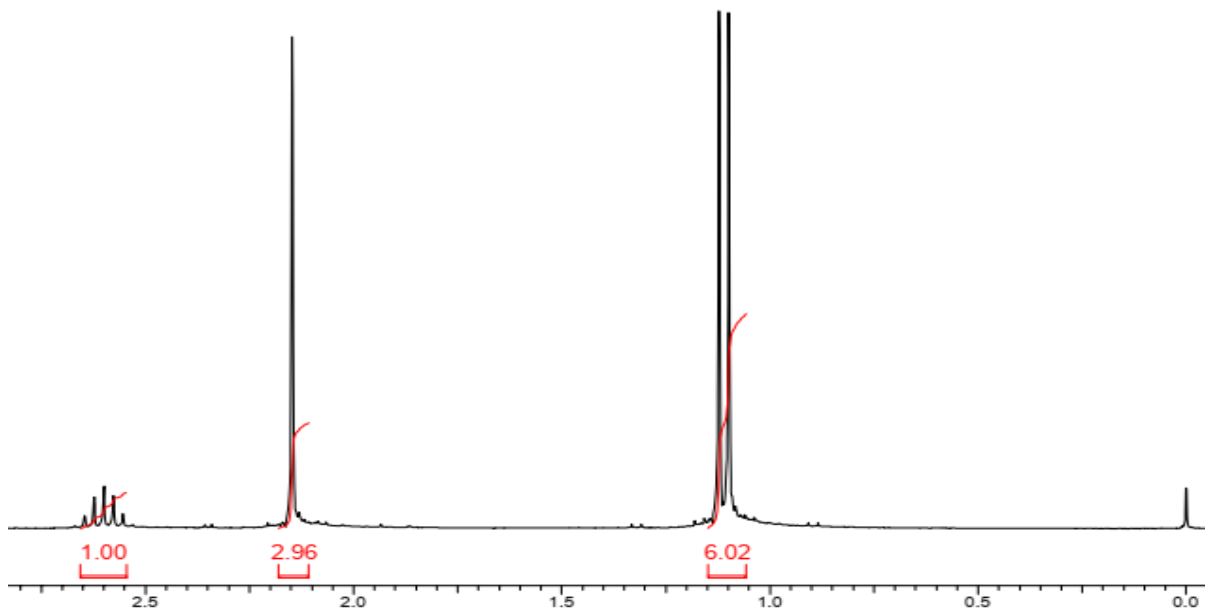


Рис. 20. Спектр 1H ЯМР карбонільної сполуки Б.

Задача 12.

Сполука складу $C_5H_{13}N$ має спектр, наведений на рис. 21. Визначте структуру сполуки. Інтерпретуйте наведений спектр.

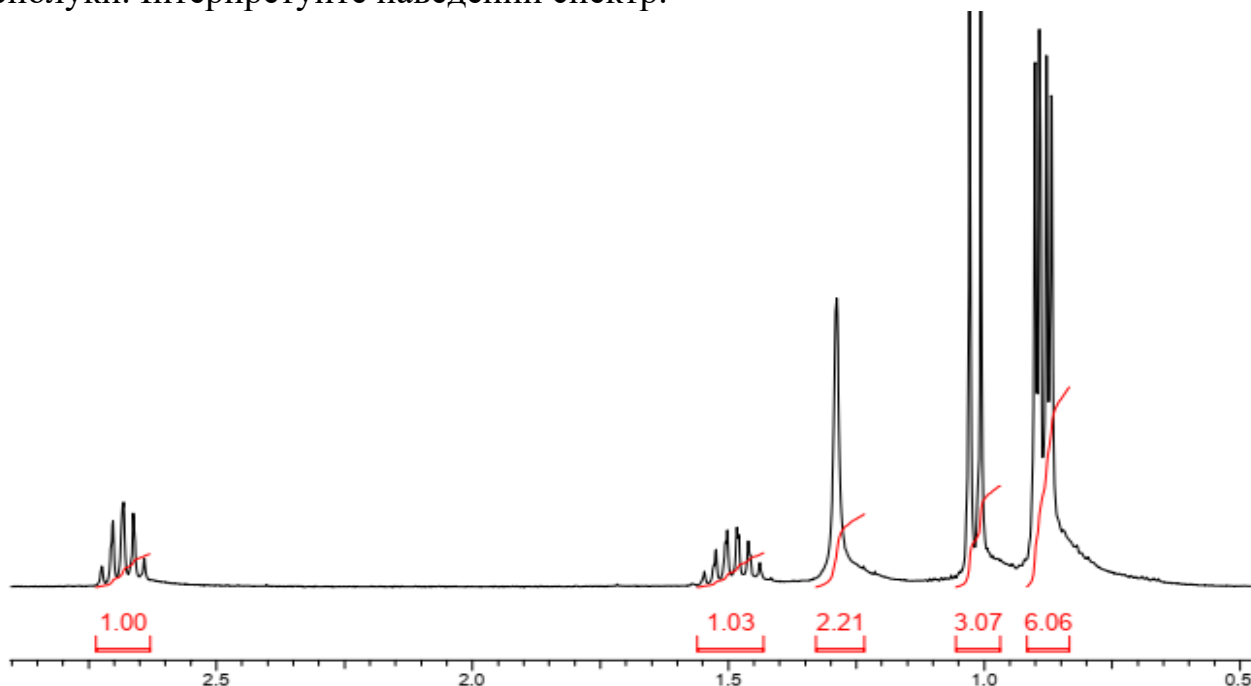


Рис. 21. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_5H_{13}N$.

Задача 13.

Визначте будову алкену А, якщо відомо, що при приєднанні води було отримано спирт Б, дегідратація якого призводить до сполуки В. Спектри 1H ЯМР сполук А-В представлено на рис. 22-24. Відповідь обґрунтуйте.

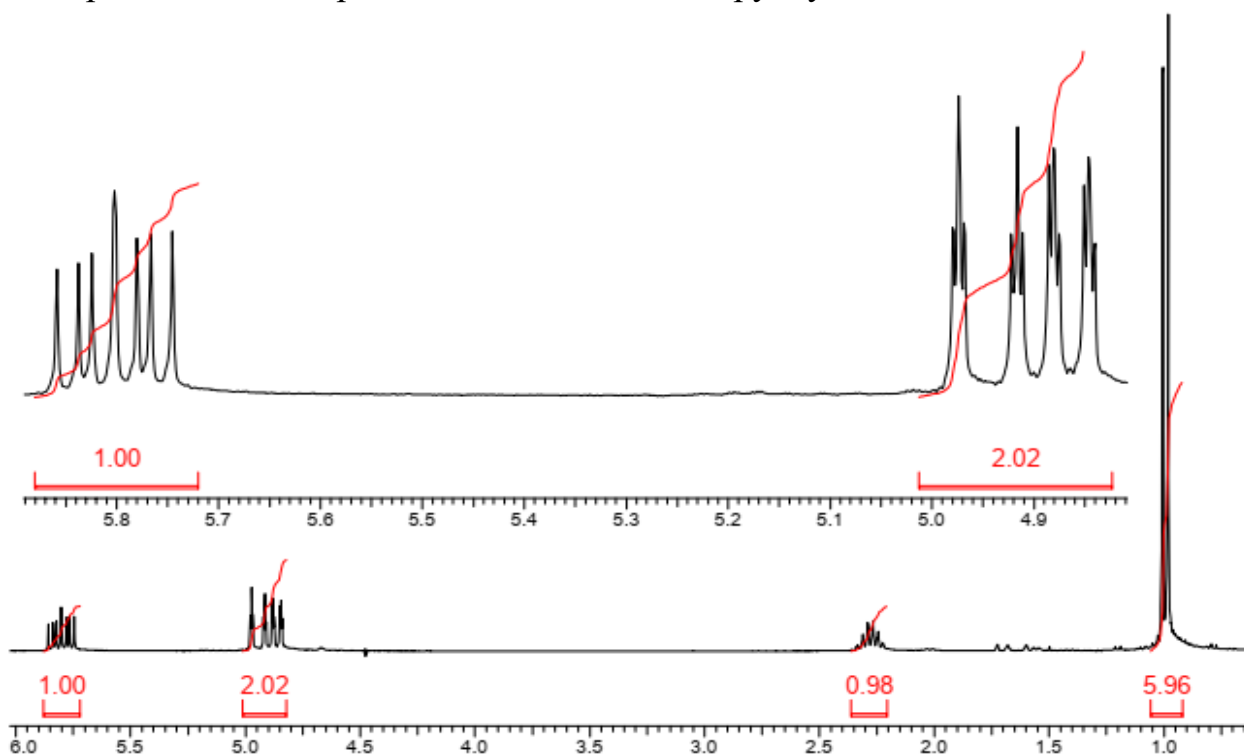


Рис. 22. Спектр 1H ЯМР алкену А.

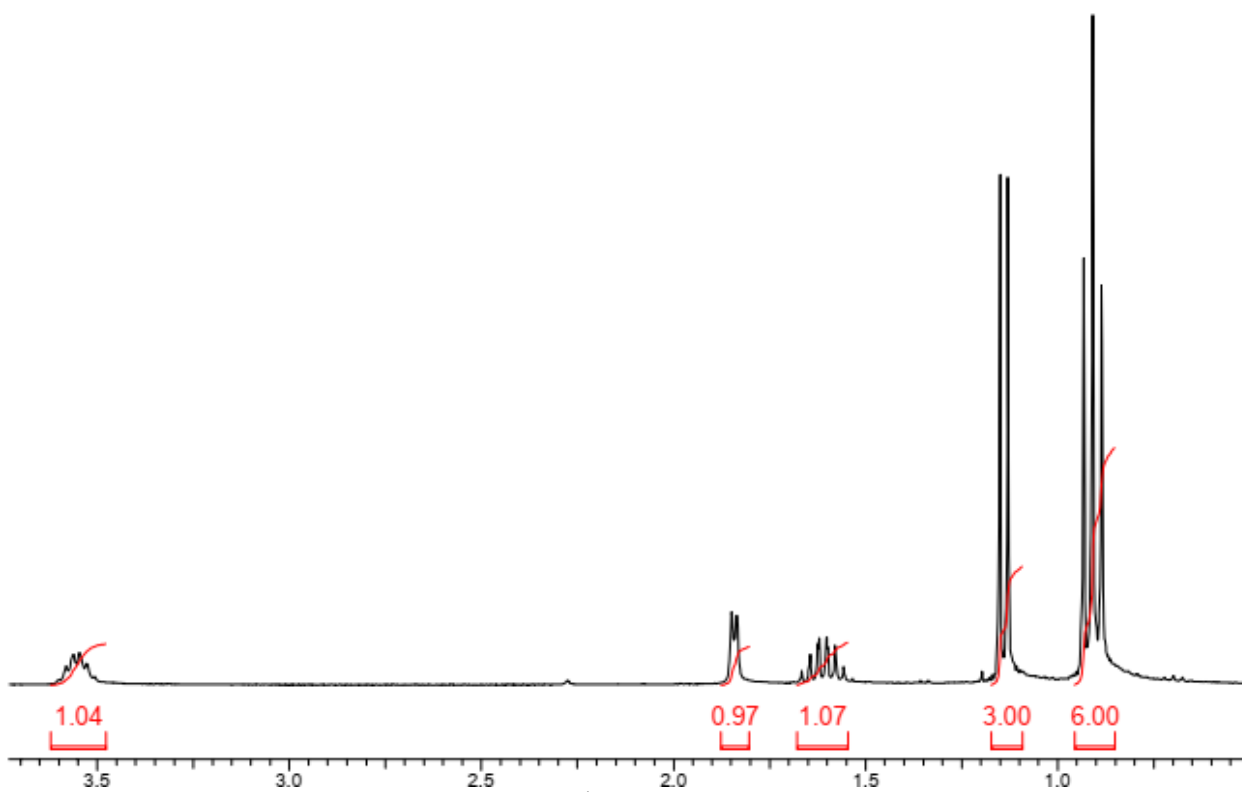


Рис. 23. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

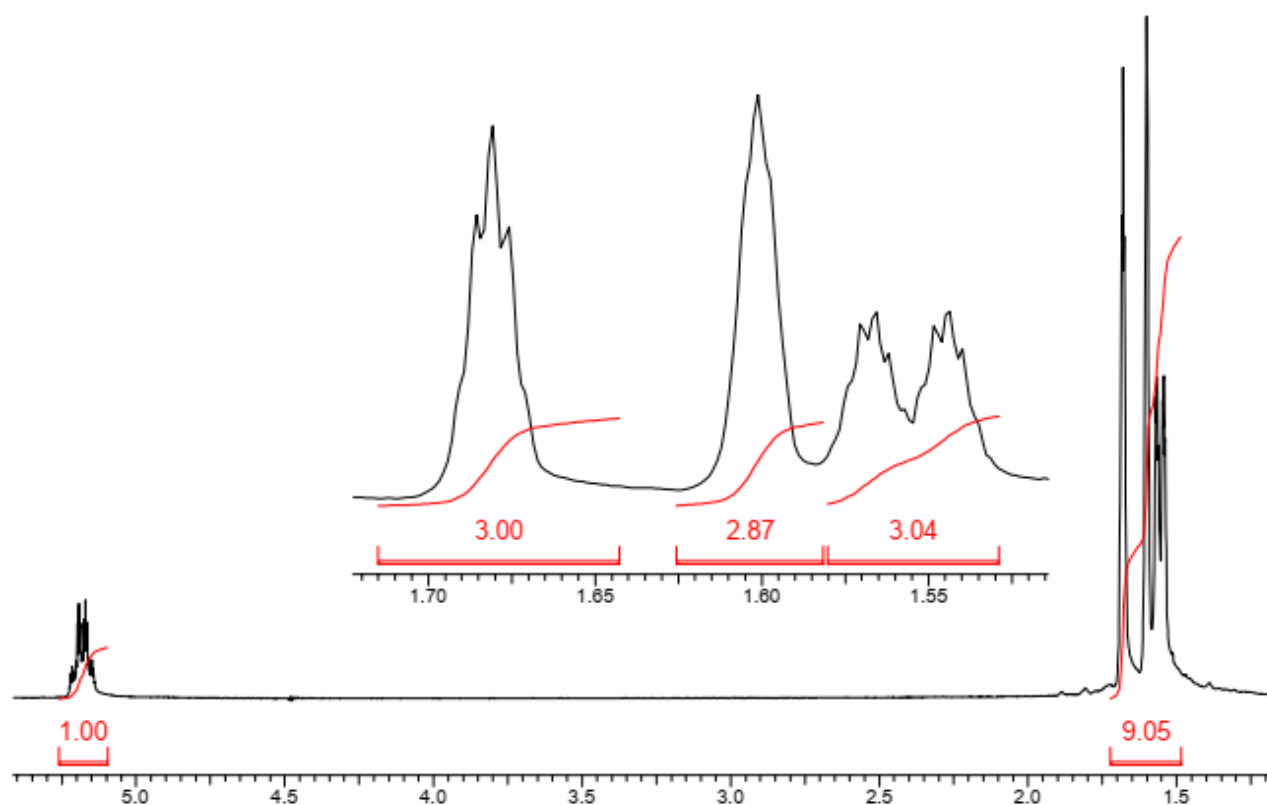


Рис. 24. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

Задача 14.

Визначте структуру трьох ізомерних сполук А, Б та В складу C_4H_8O , спектри 1H ЯМР яких наведено на рис. 25-27. Інтерпретуйте наведені спектри.

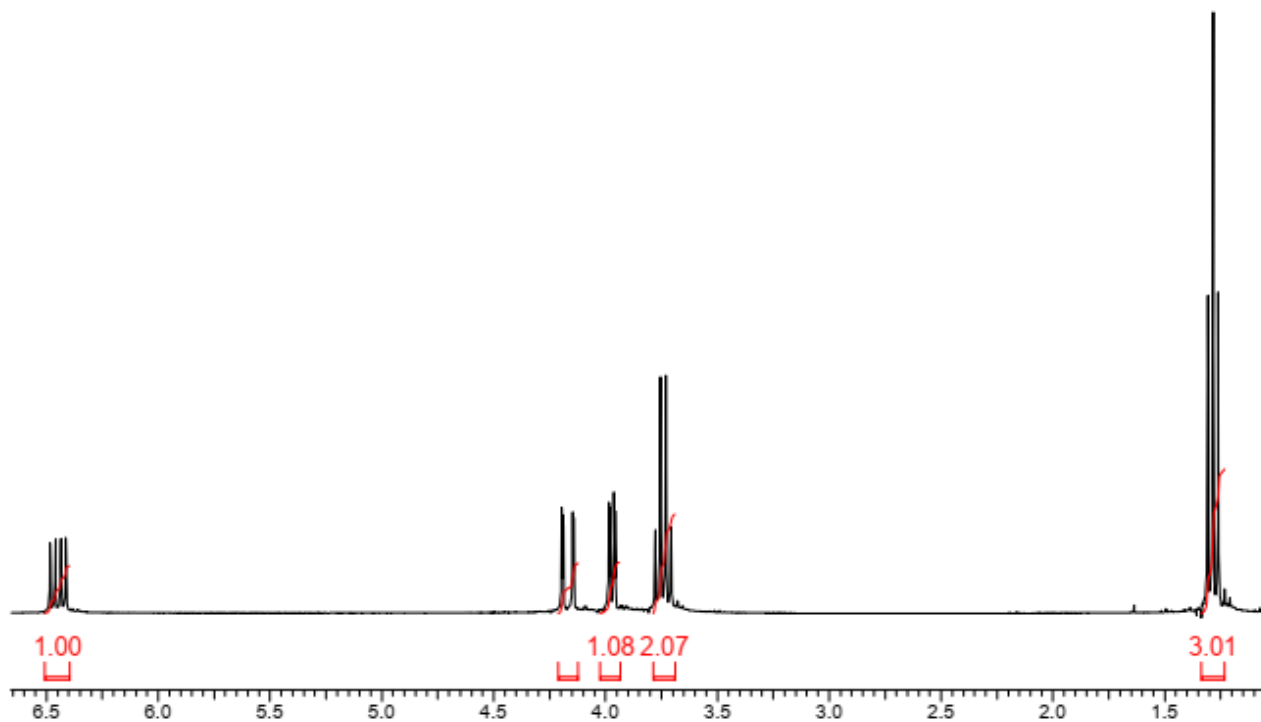


Рис. 25. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

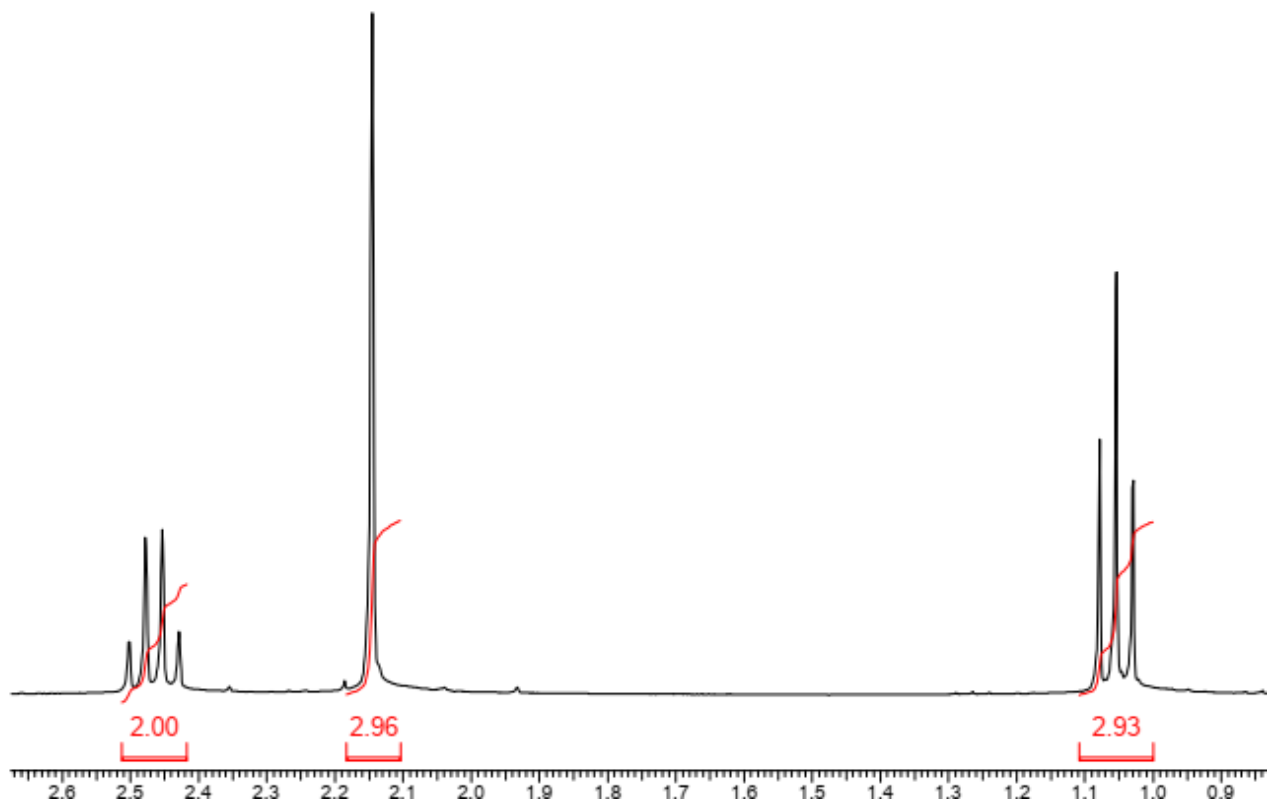


Рис. 26. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

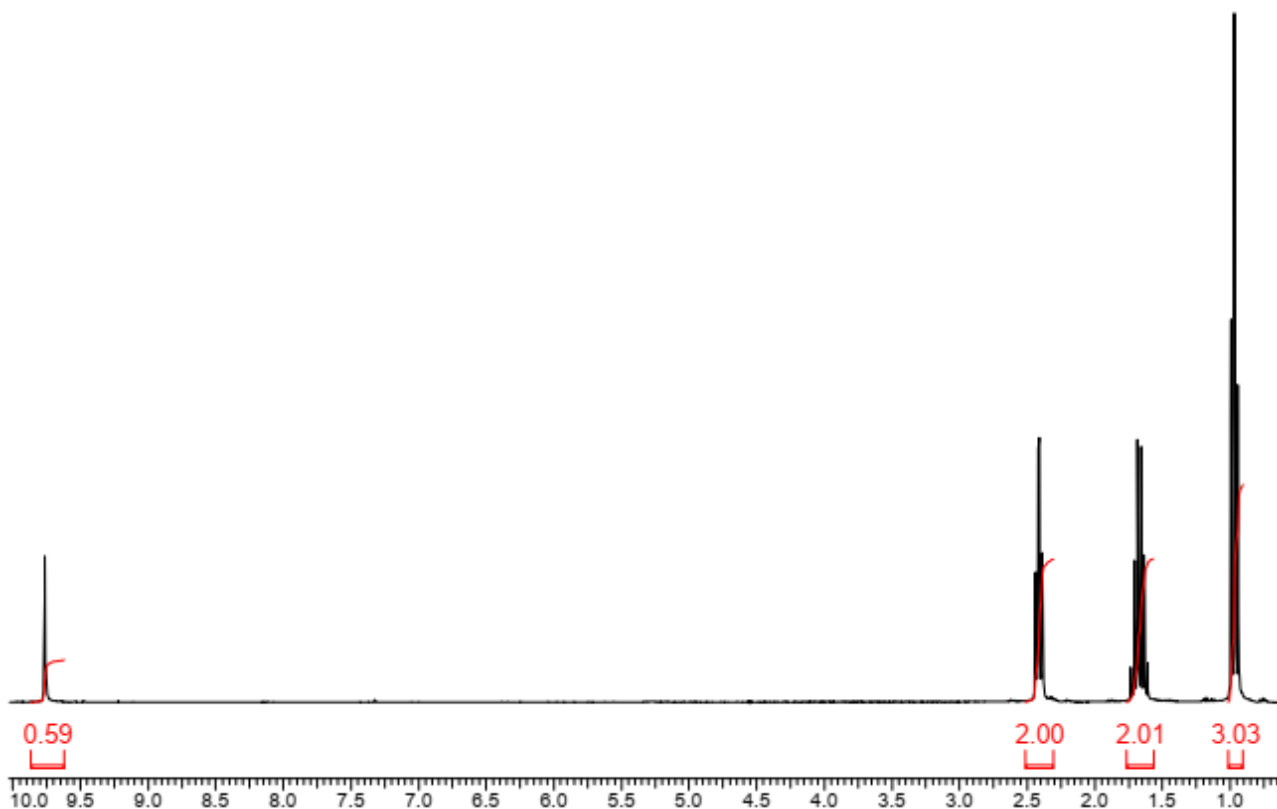


Рис. 27. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

Задача 15.

Сполука складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ має спектр ^1H ЯМР наведений на рис. 28. Визначте структуру сполуки. Інтерпретуйте наведений спектр. Відповідь обґрунтуйте.

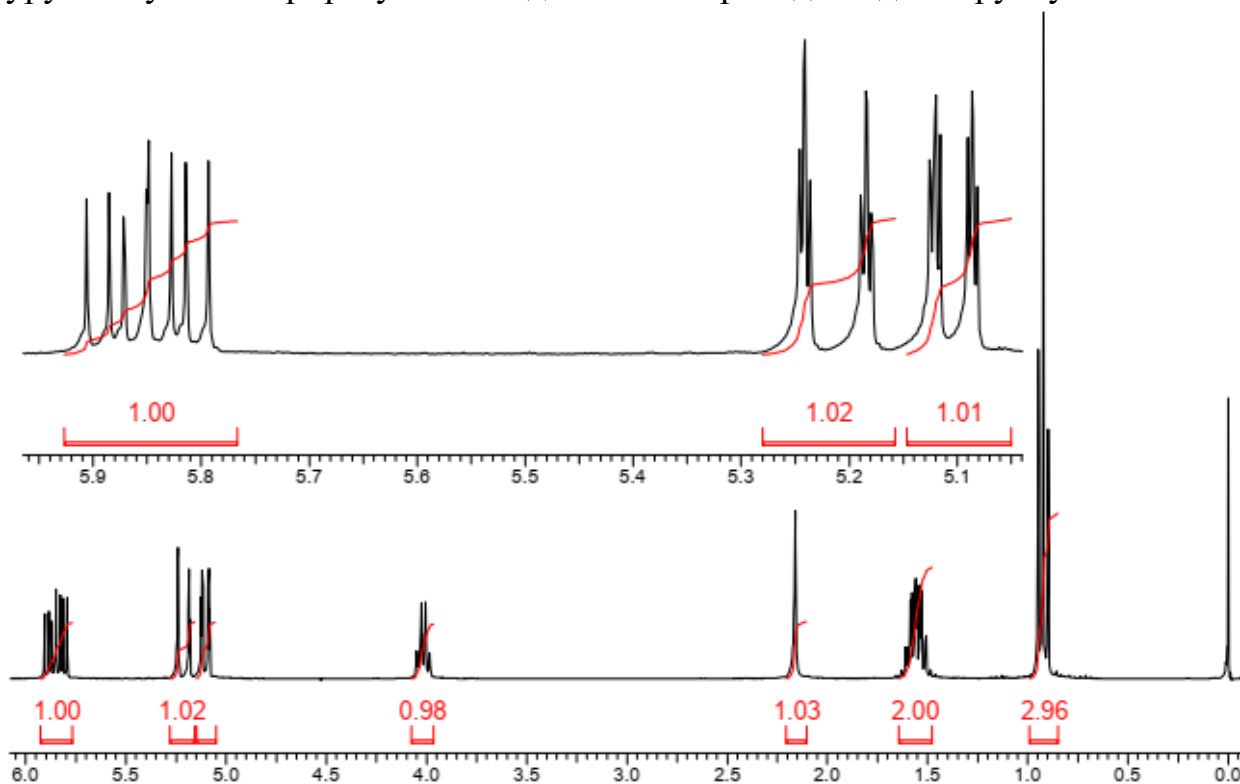


Рис. 28. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

Задача 16.

Сполука А складу $C_7H_{12}O_4$ в присутності основ взаємодіє з йодометаном, утворюючи сполуку Б, а з надлишком сполуку В. Визначте структуру сполук А-В враховуючи спектри 1H ЯМР наведені на рис. 29 та 30. Відповідь обґрунтуйте.

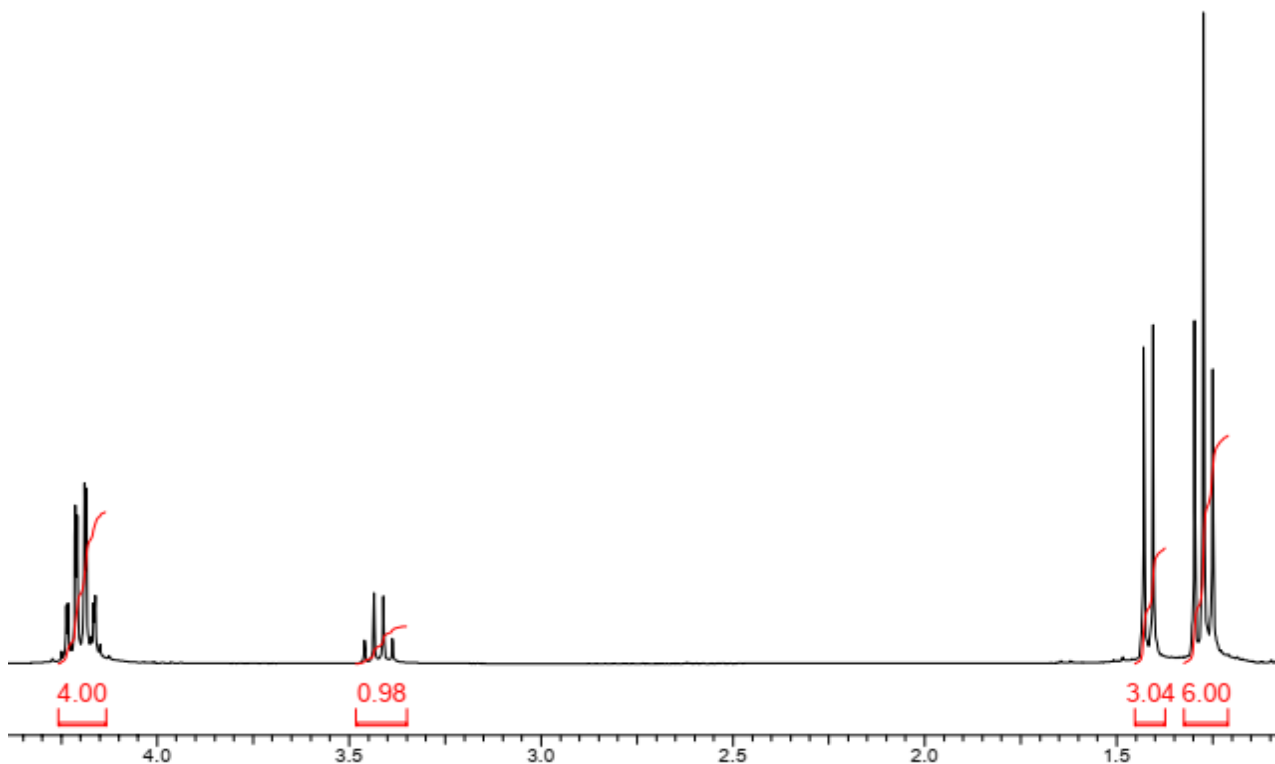


Рис. 29. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

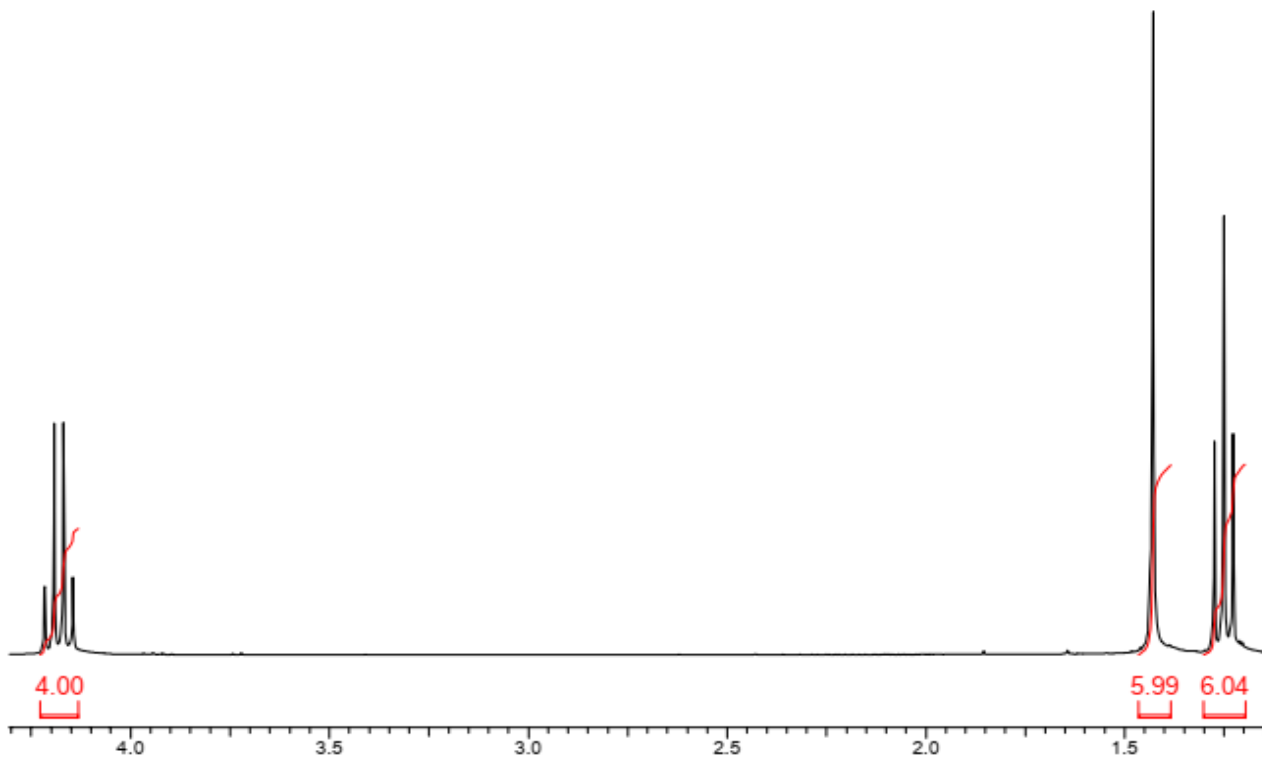


Рис. 30. Спектр 1H ЯМР сполуки В.

Задача 17.

Сполуки А-З складу $C_4H_8O_2$ мають спектри 1H ЯМР наведені на рис. 31-39. Визначте структуру сполук. Інтерпретуйте наведені спектри. Відповідь обґрунтуйте.

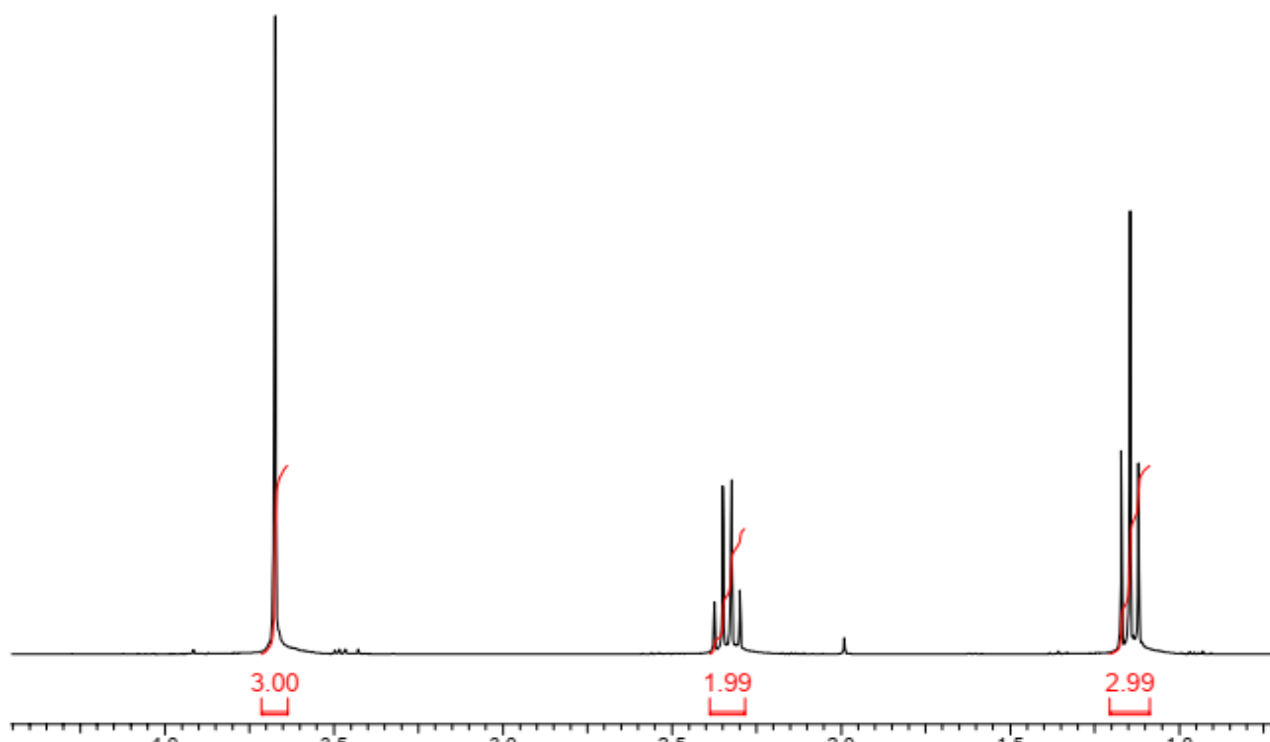


Рис. 31. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

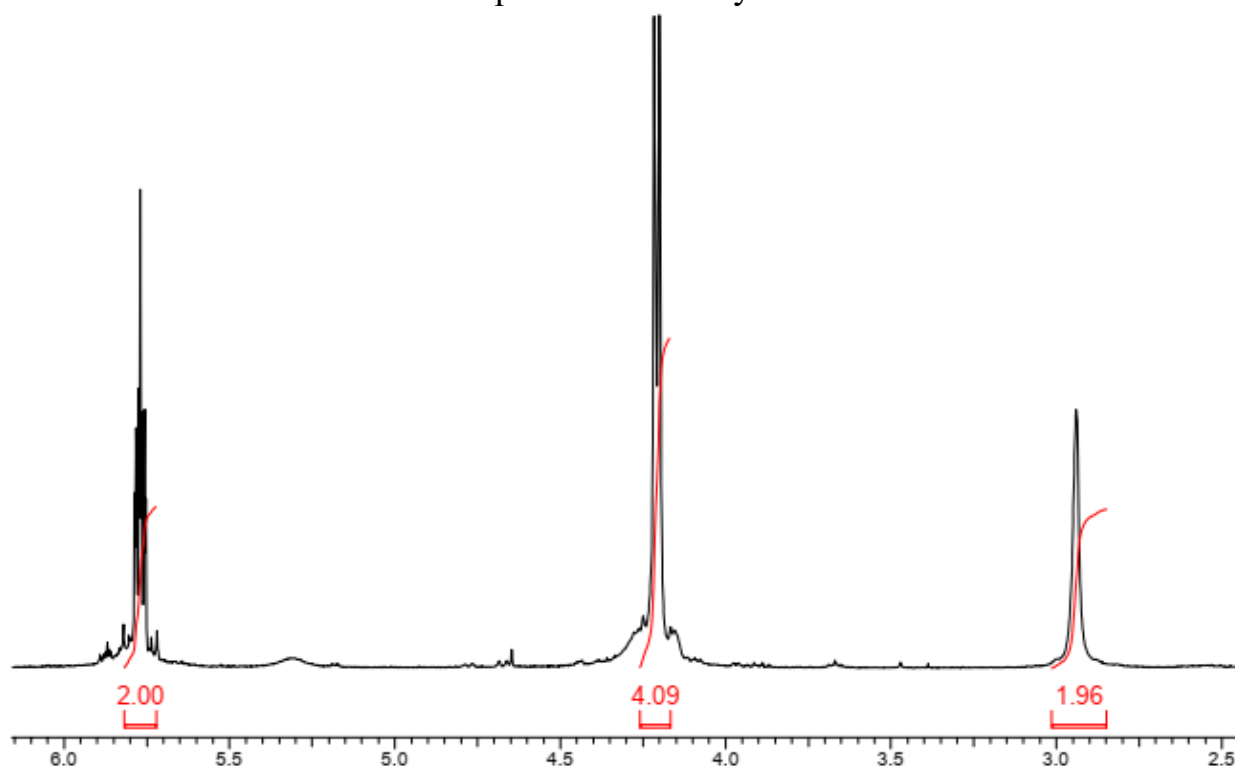


Рис. 32. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

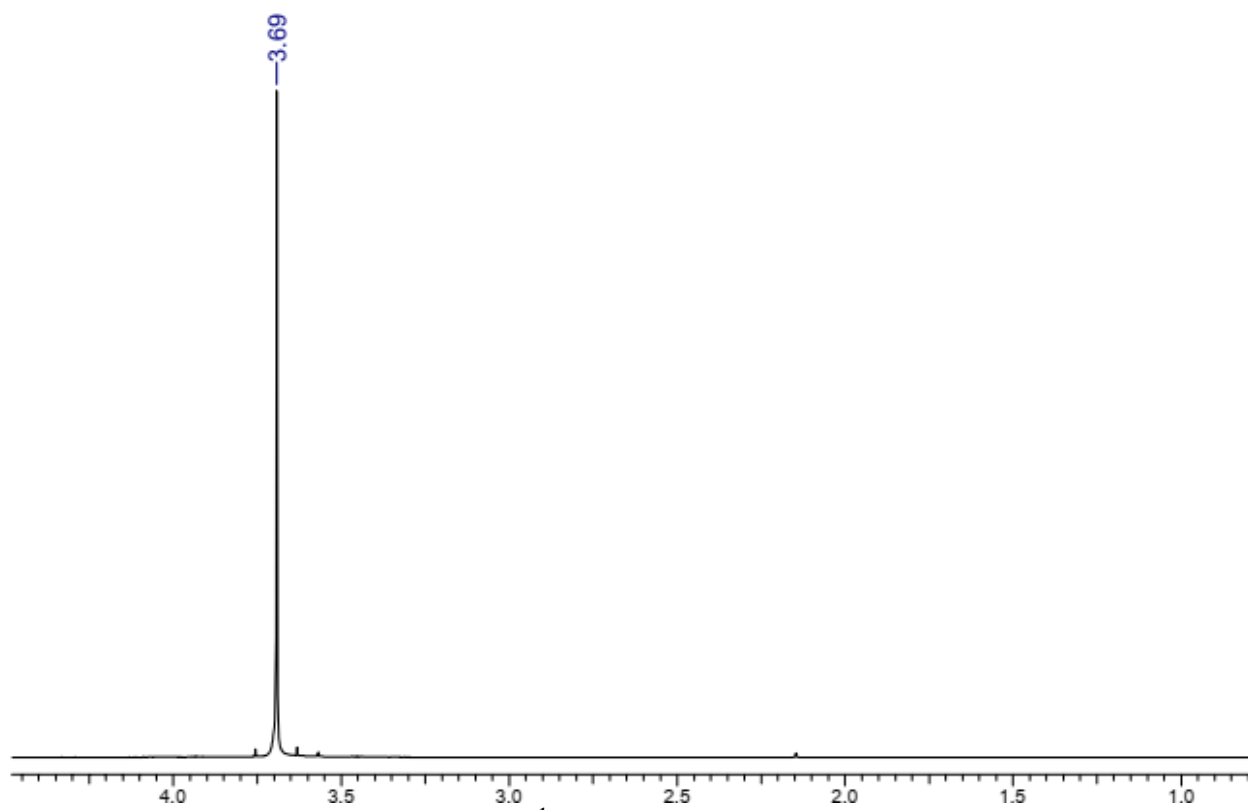


Рис. 33. Спектр ¹H ЯМР сполуки В.

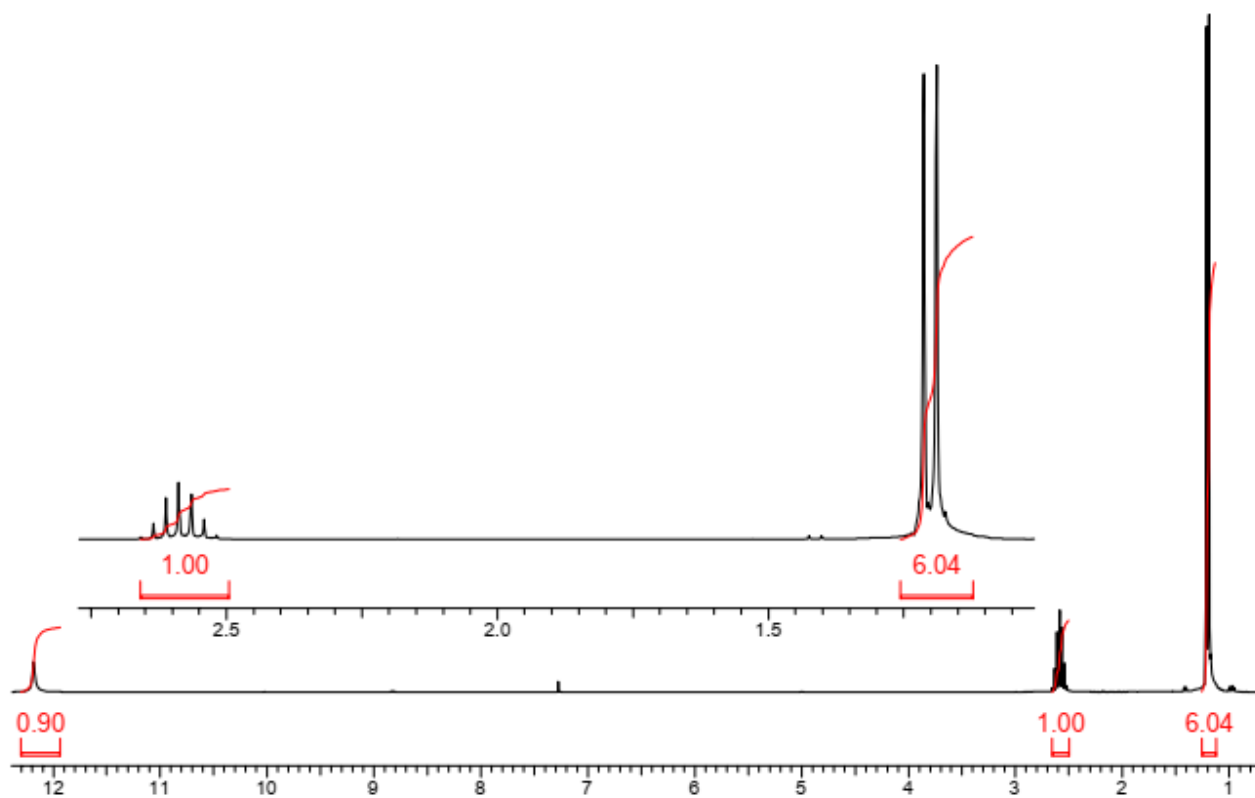


Рис. 34. Спектр ¹H ЯМР сполуки Г.

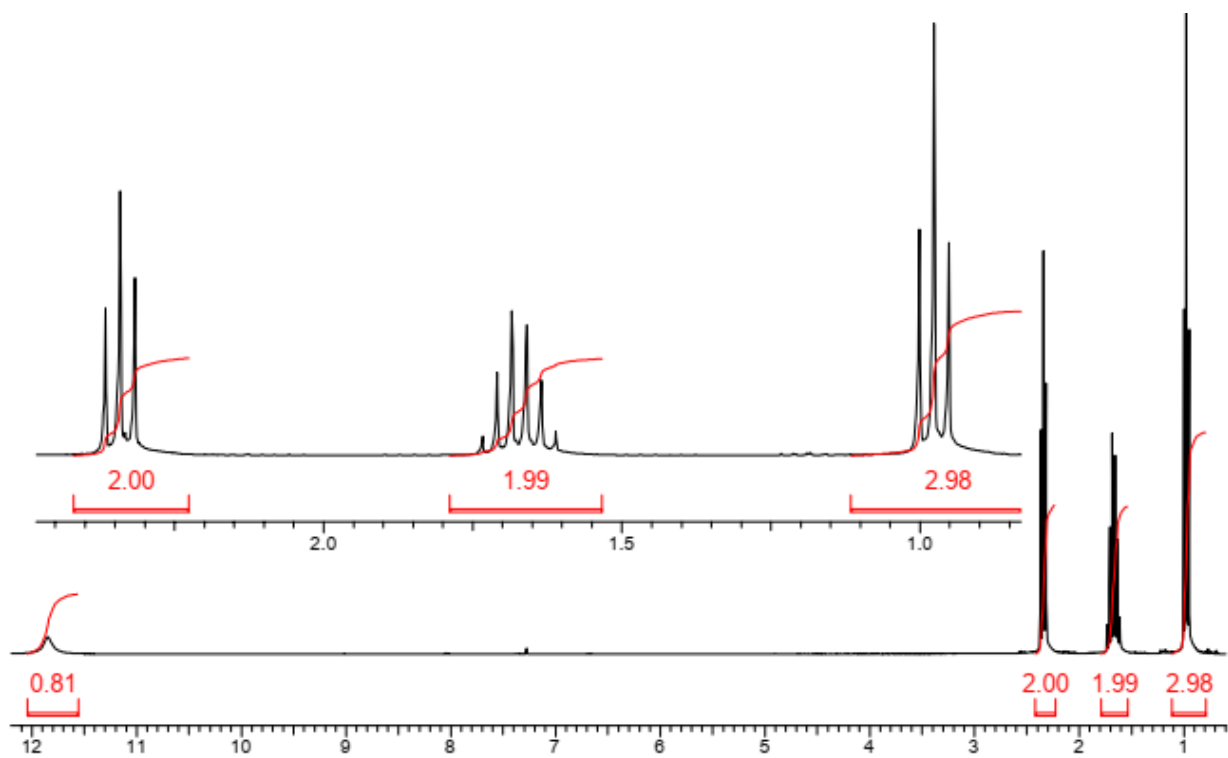


Рис. 35. Спектр ^1H ЯМР сполуки Д.

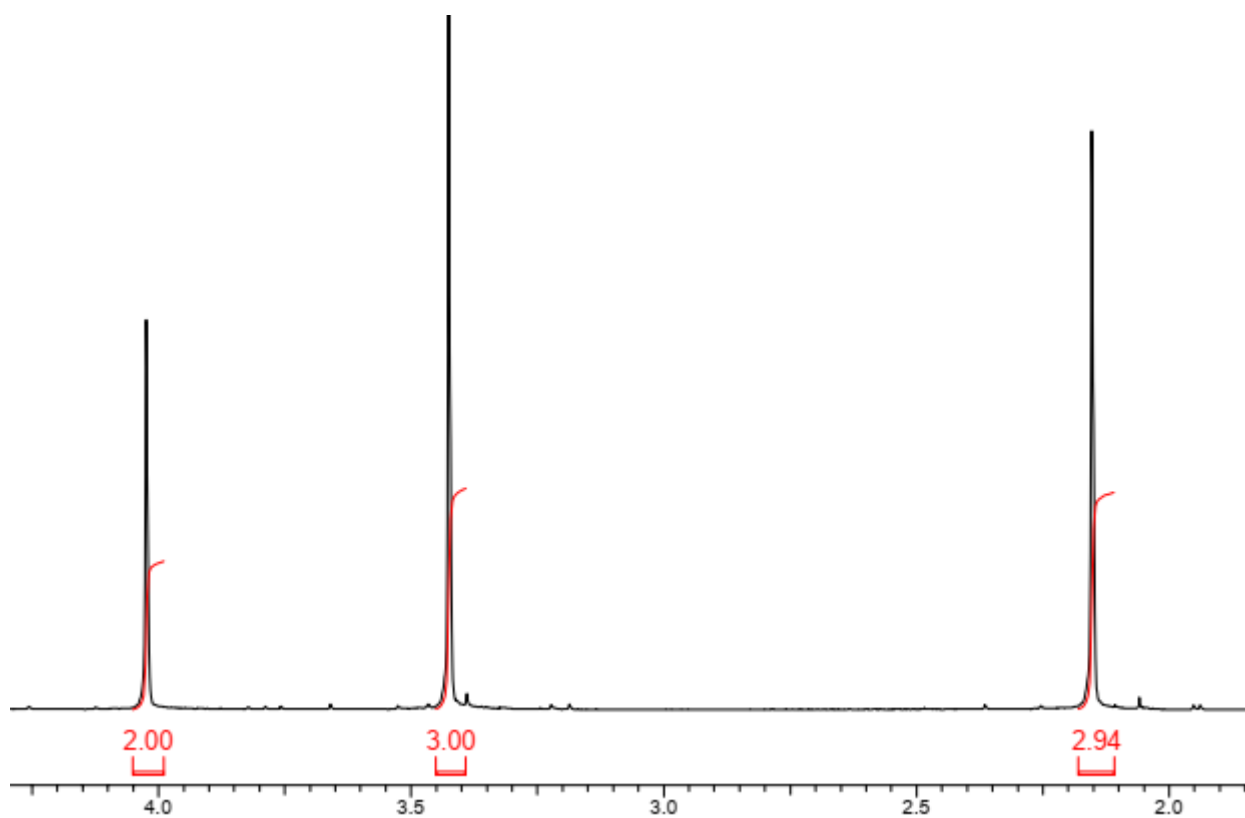


Рис. 36. Спектр ^1H ЯМР сполуки Е.

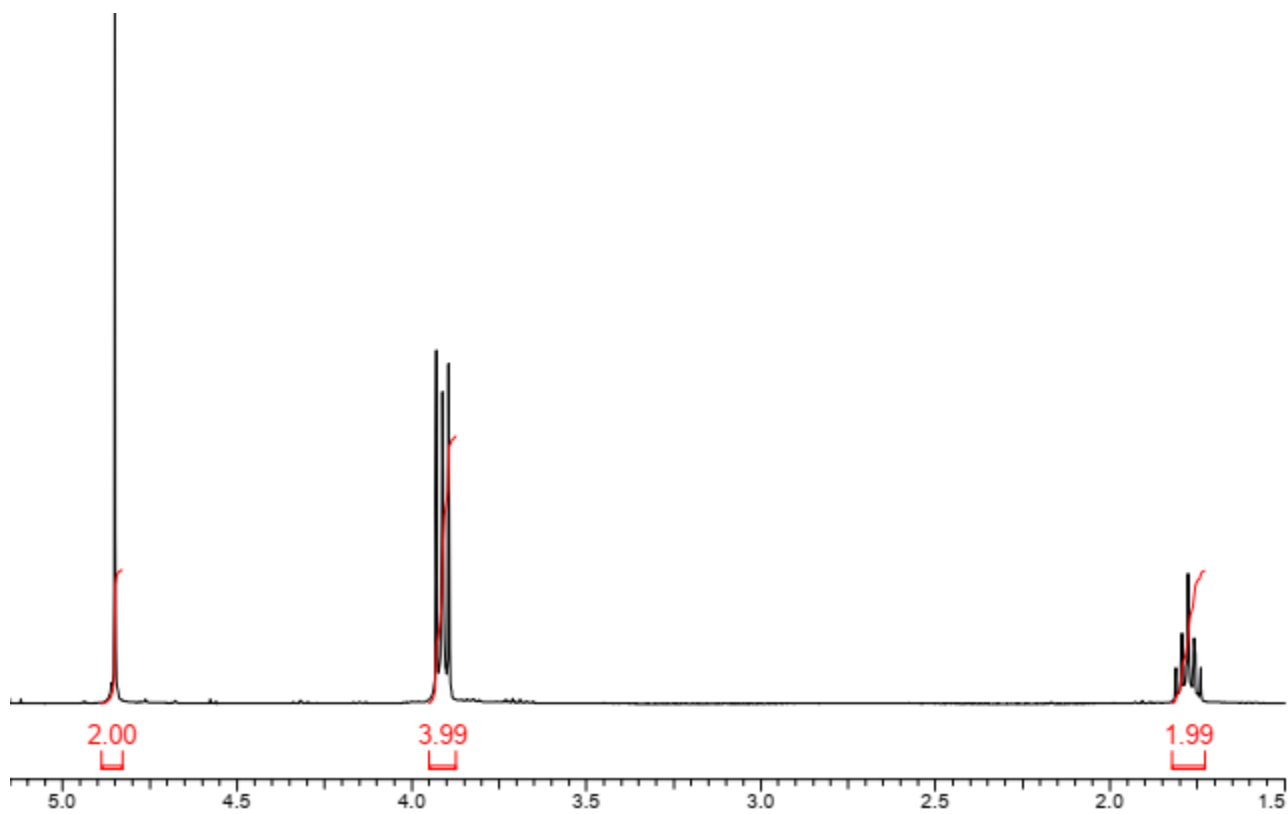


Рис. 37. Спектр ^1H ЯМР сполуки Є.

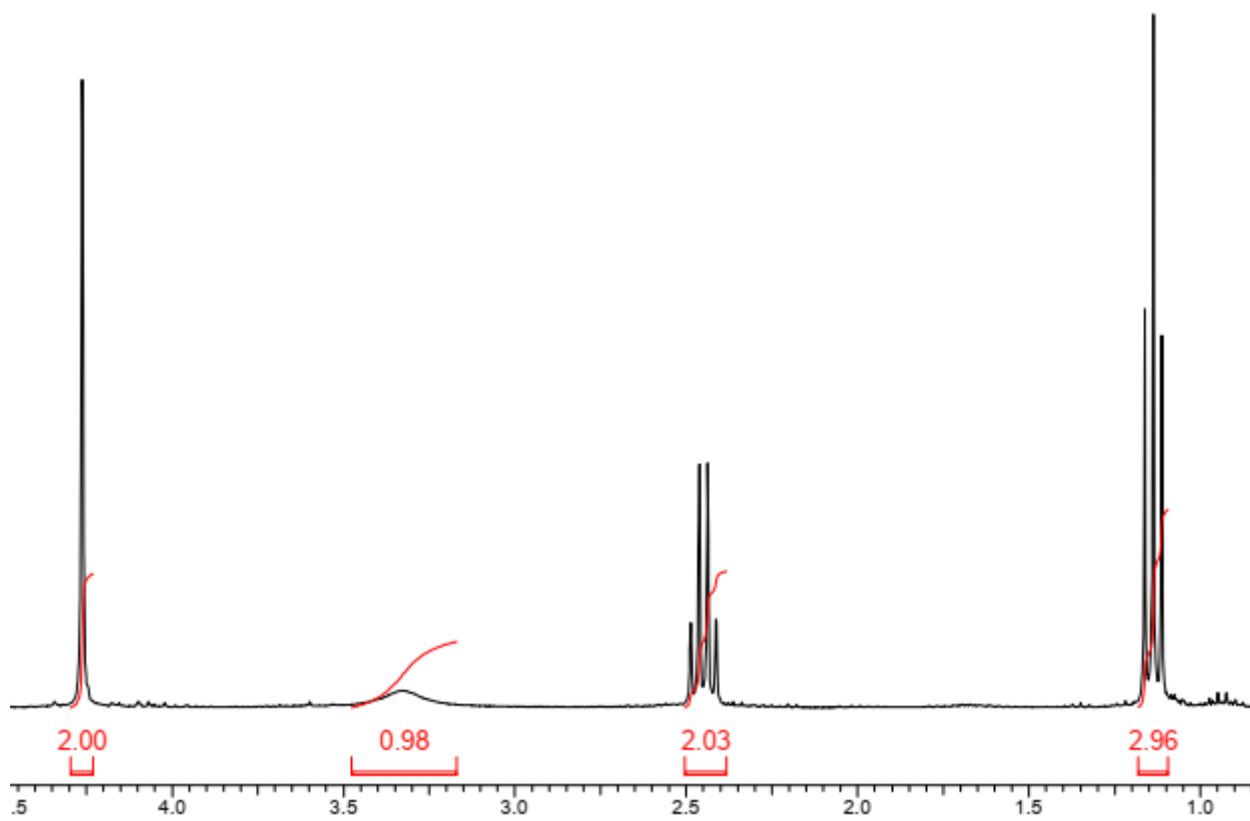


Рис. 38. Спектр ^1H ЯМР сполуки Ж.

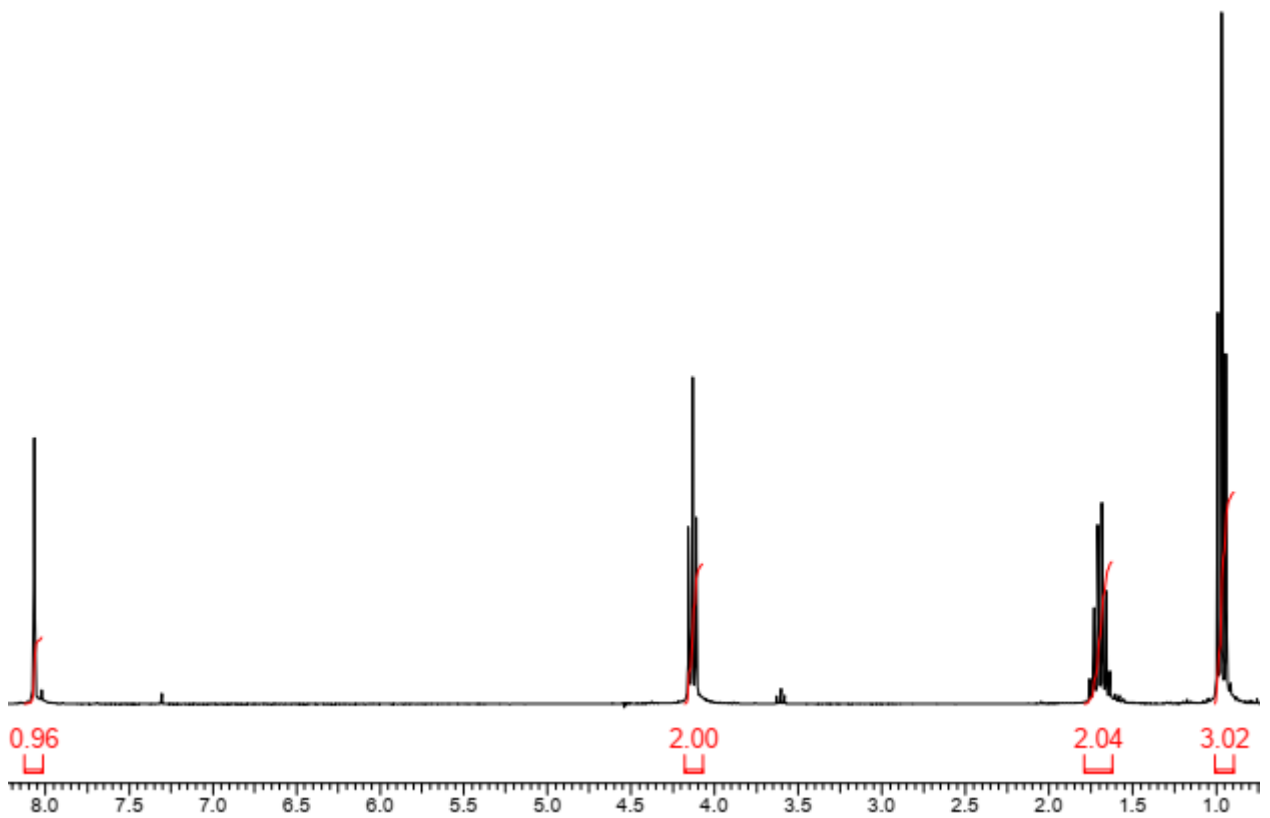


Рис. 39. Спектр ^1H ЯМР сполуки 3.

Задача 18.

При кондексації бут-2-ону та етаналю було отримано сполуку складу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, спектр ^1H ЯМР якої наведено на рис. 40. Визначте структуру сполуки. Інтерпретуйте наведений спектр.

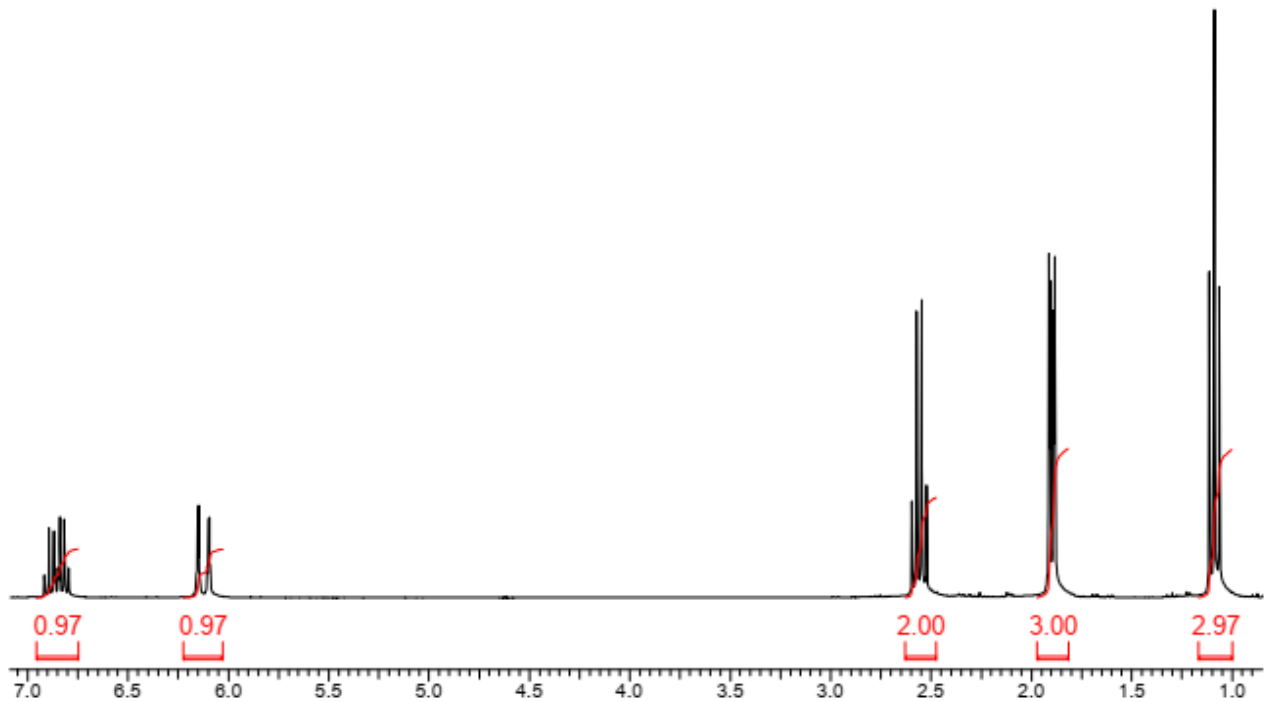


Рис. 40. Спектр ^1H ЯМР продукту кондексації бут-2-ону та етаналю.

Задача 19.

При монобромованні антрацену та фенантрени отримано сполуки А та Б, спектри ^1H ЯМР яких наведено на рис. 41 - 42. Визначте структуру сполук. Відповідь обґрунтуйте.

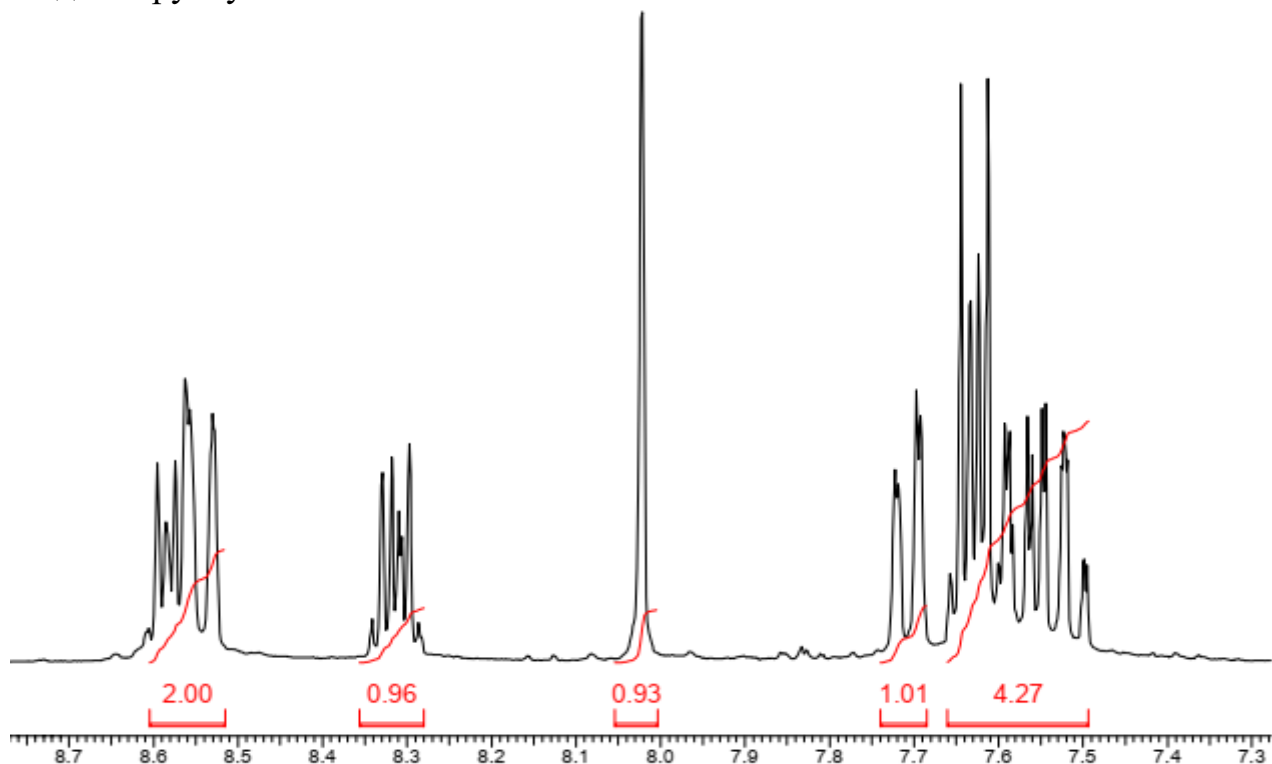


Рис. 41. Спектр ^1H ЯМР сполуки А.

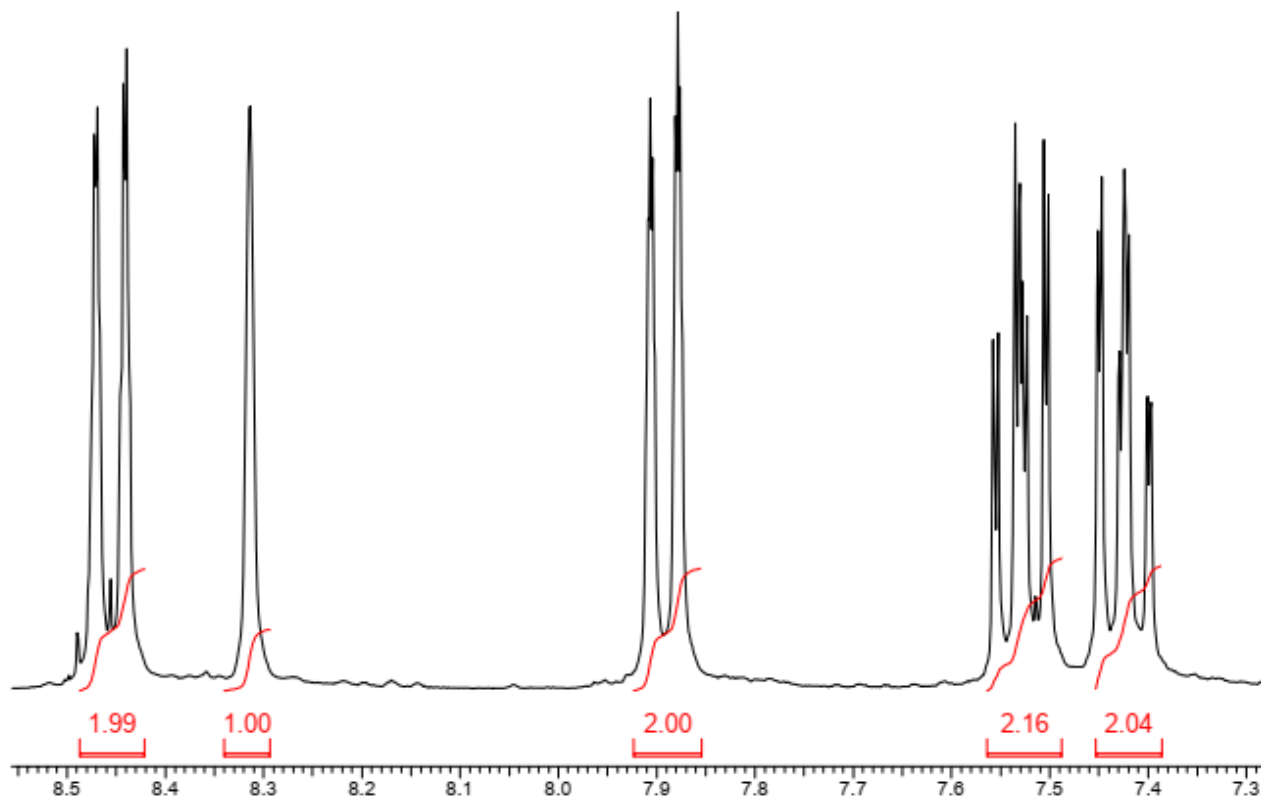


Рис. 42. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

Задача 20.

Два вуглеводні А та Б мають склад $C_{14}H_{10}$. Визначте їх будову враховуючи дані спектрів 1H ЯМР, наведених на рис. 43 та 44. Відповідь обґрунтуйте.

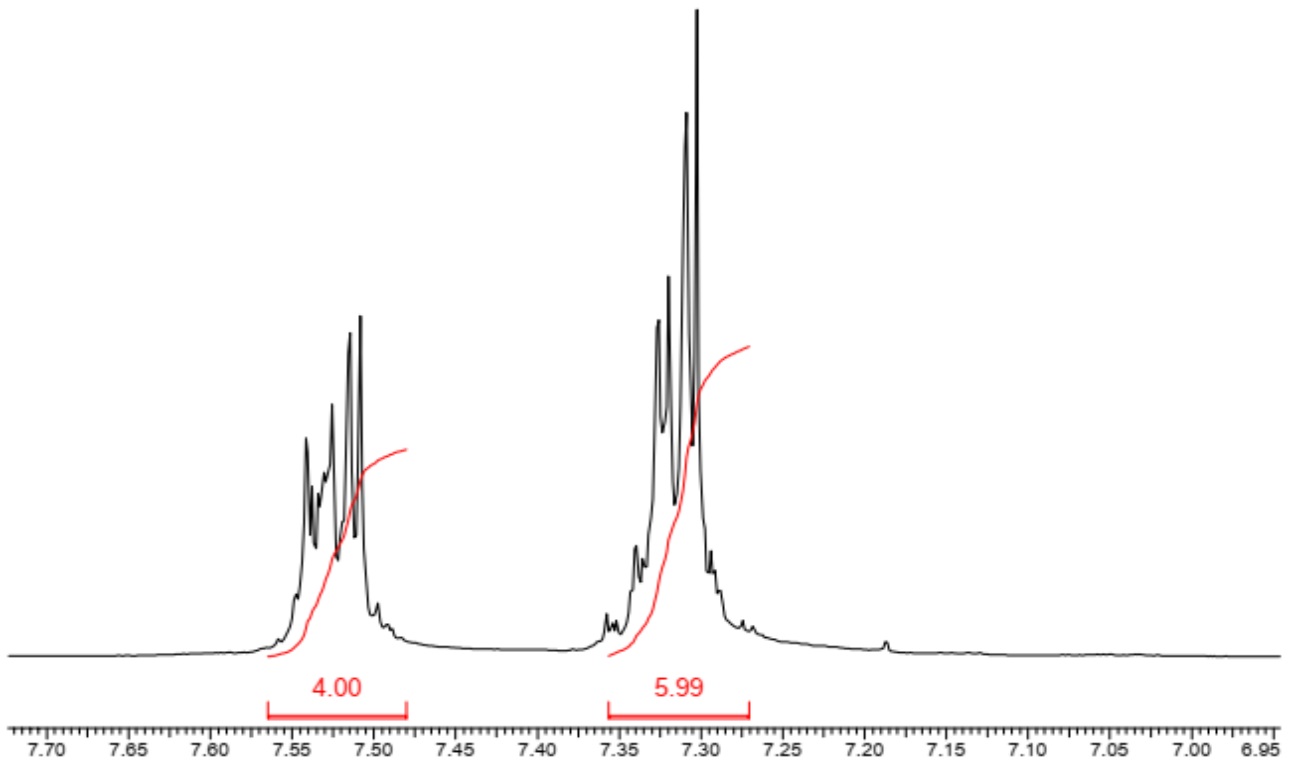


Рис. 43. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

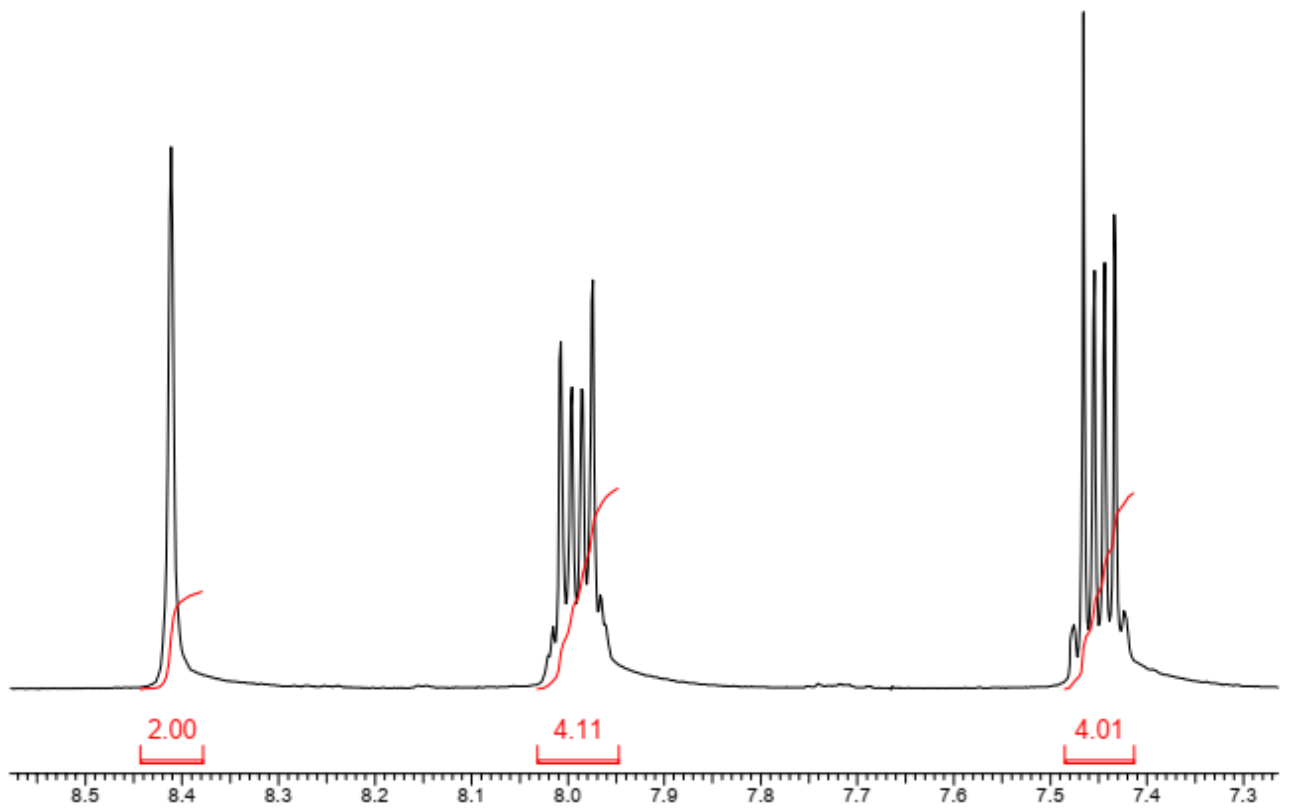


Рис. 44. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

Задача 21.

Два ізомери А та Б мають склад C_8H_9NO . Визначте їх будову враховуючи дані спектрів 1H ЯМР, наведених на рис. 45 та 46. Інтерпретуйте наведені спектри.

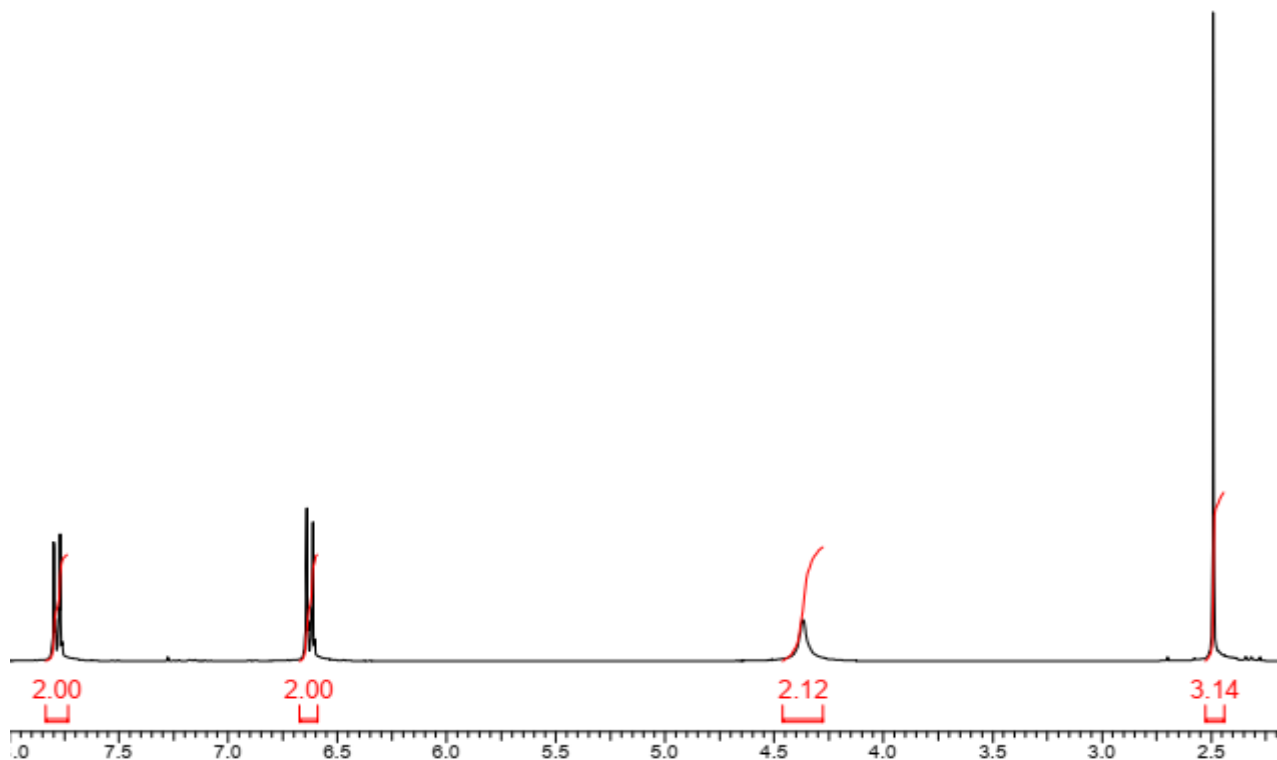


Рис. 45. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

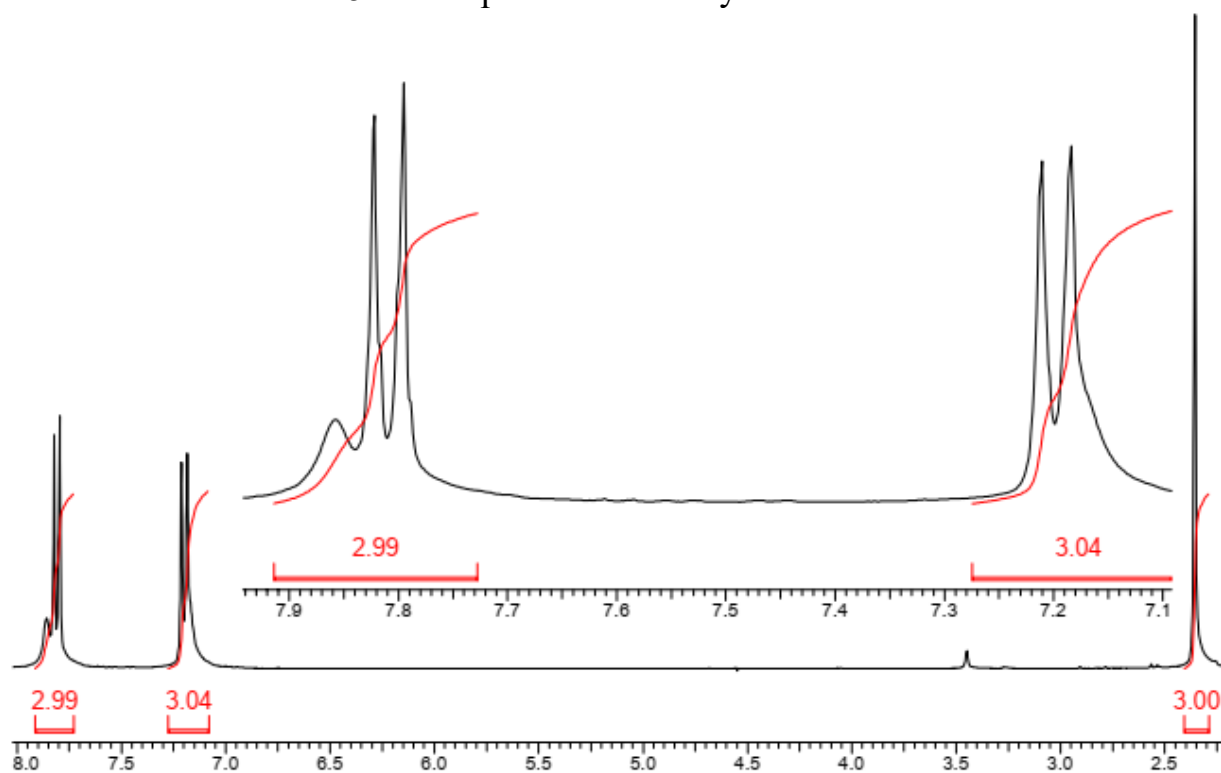


Рис. 46. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

Задача 22.

Два ізомери А та Б мають склад $C_5H_8O_2$. Визначте їх будову враховуючи дані спектрів 1H ЯМР, наведених на рис. 47 та 48. Відповідь обґрунтуйте.

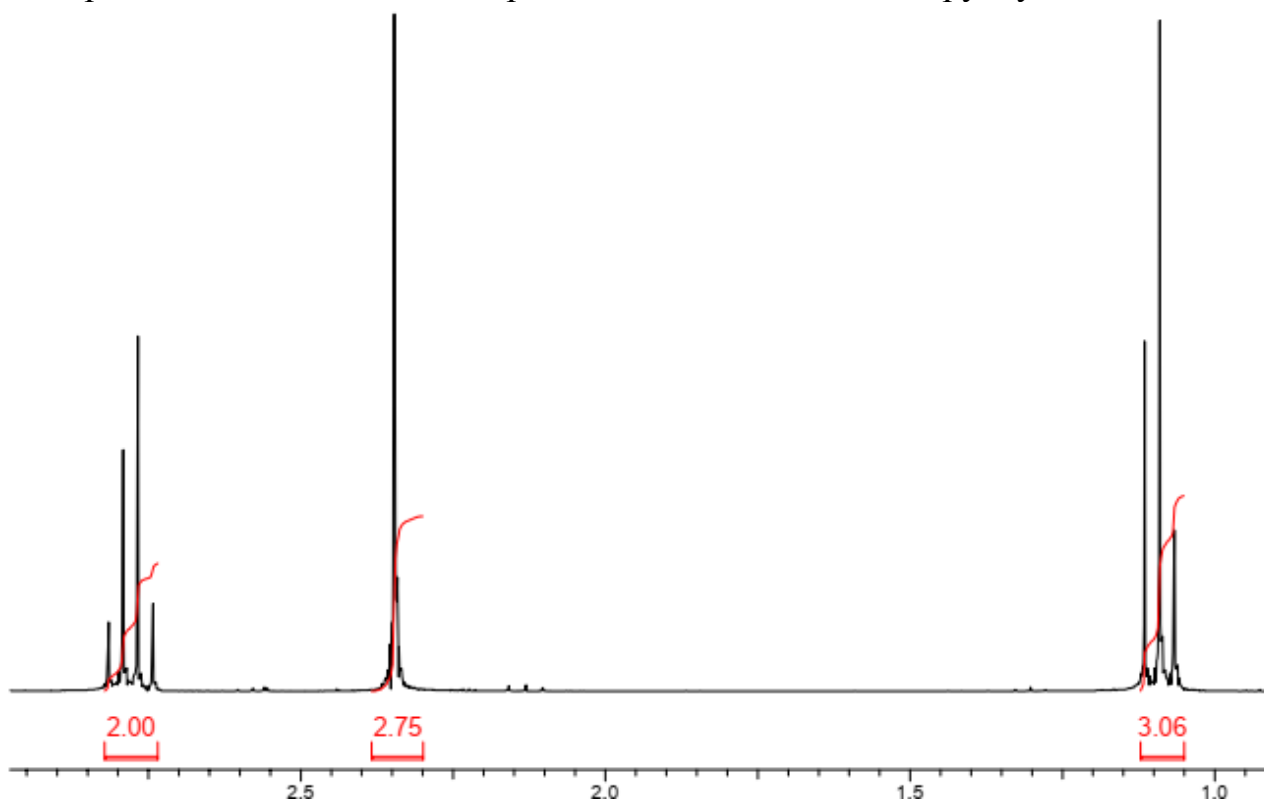


Рис. 47. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

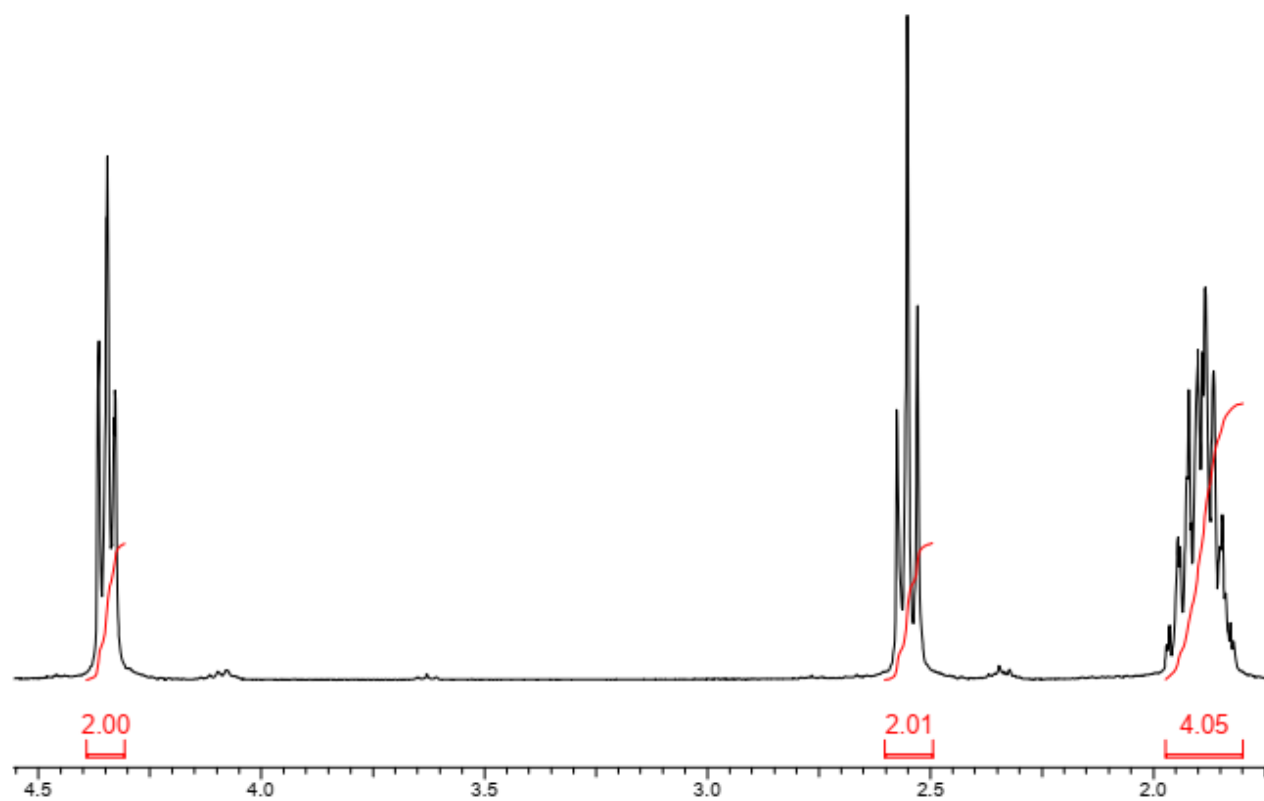


Рис. 48. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

Задача 23.

Кислотне дегідрування сполуки А складу $C_6H_{11}O$ призвело до утворення суміші двох вуглеводнів Б та В складу C_6H_{12} (сполука Б є основним продуктом). Проаналізуйте спектри 1H ЯМР сполук А-В (рис. 49 -51) та визначте їх будову. Інтерпретуйте наведені спектри.

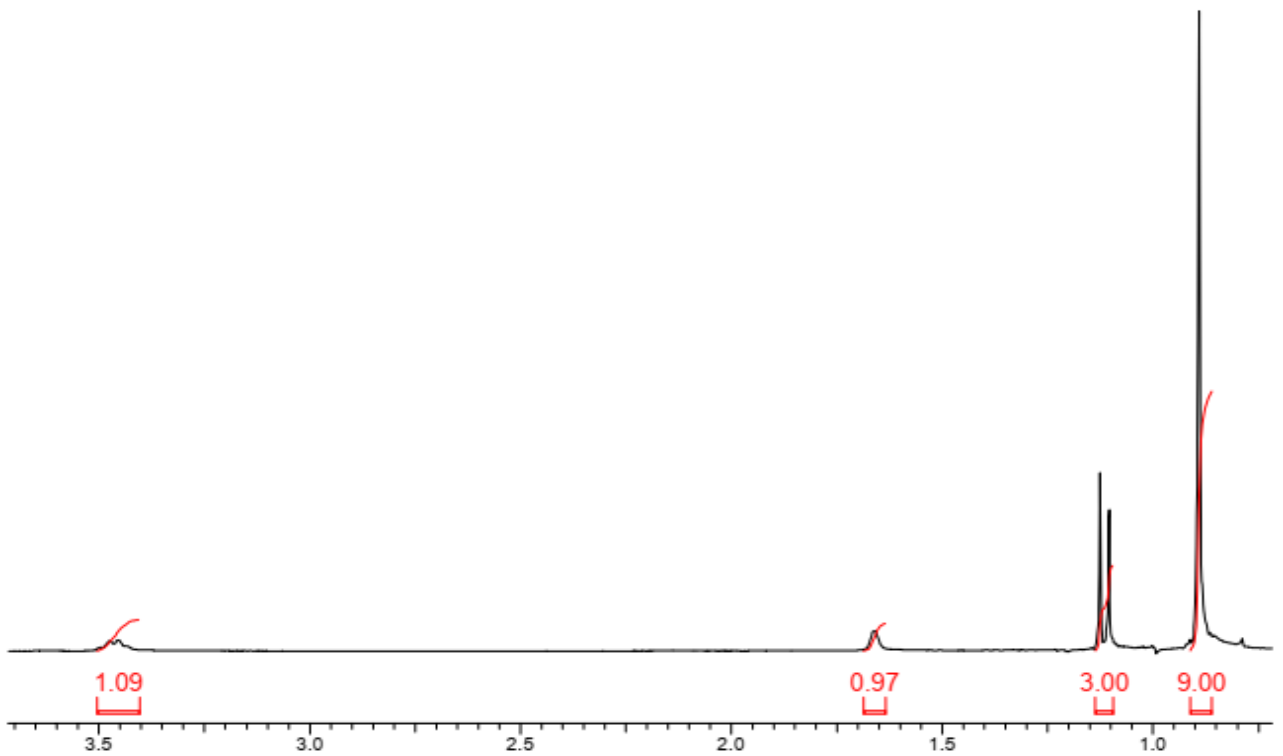


Рис. 49. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

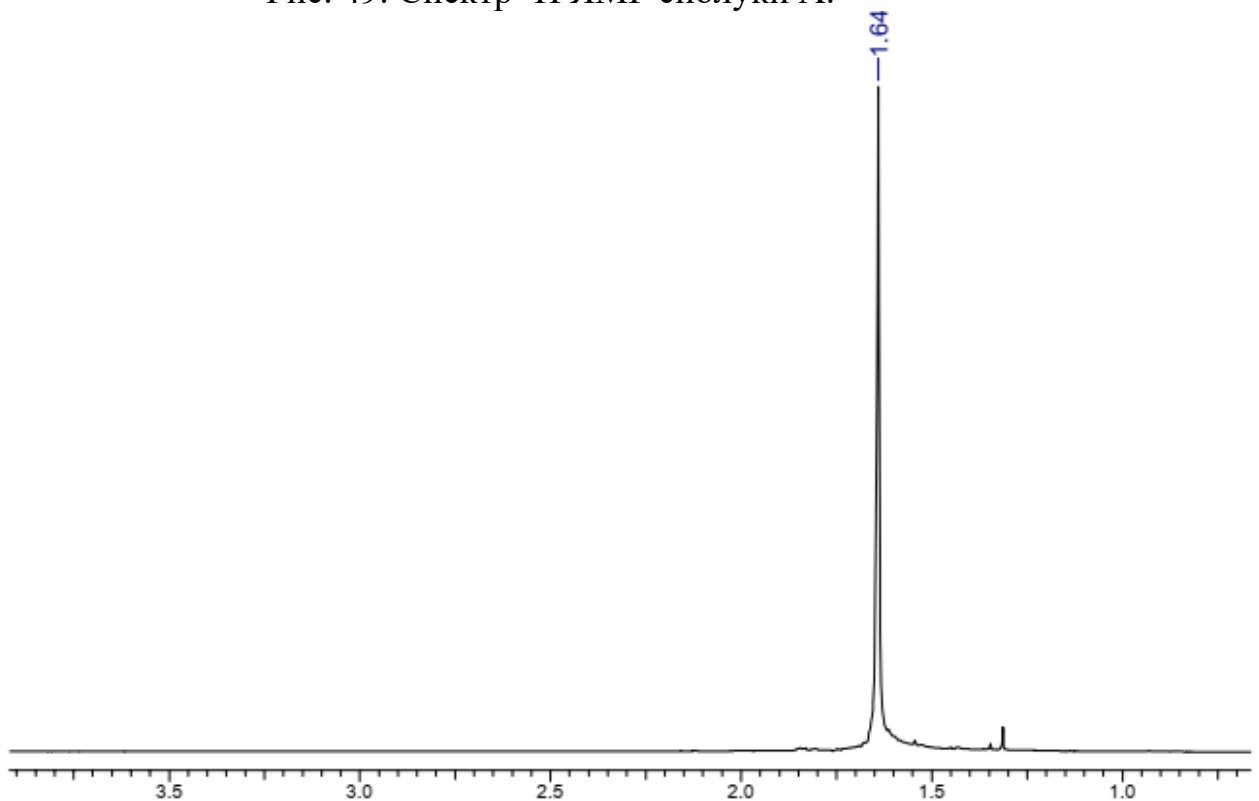


Рис. 50. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

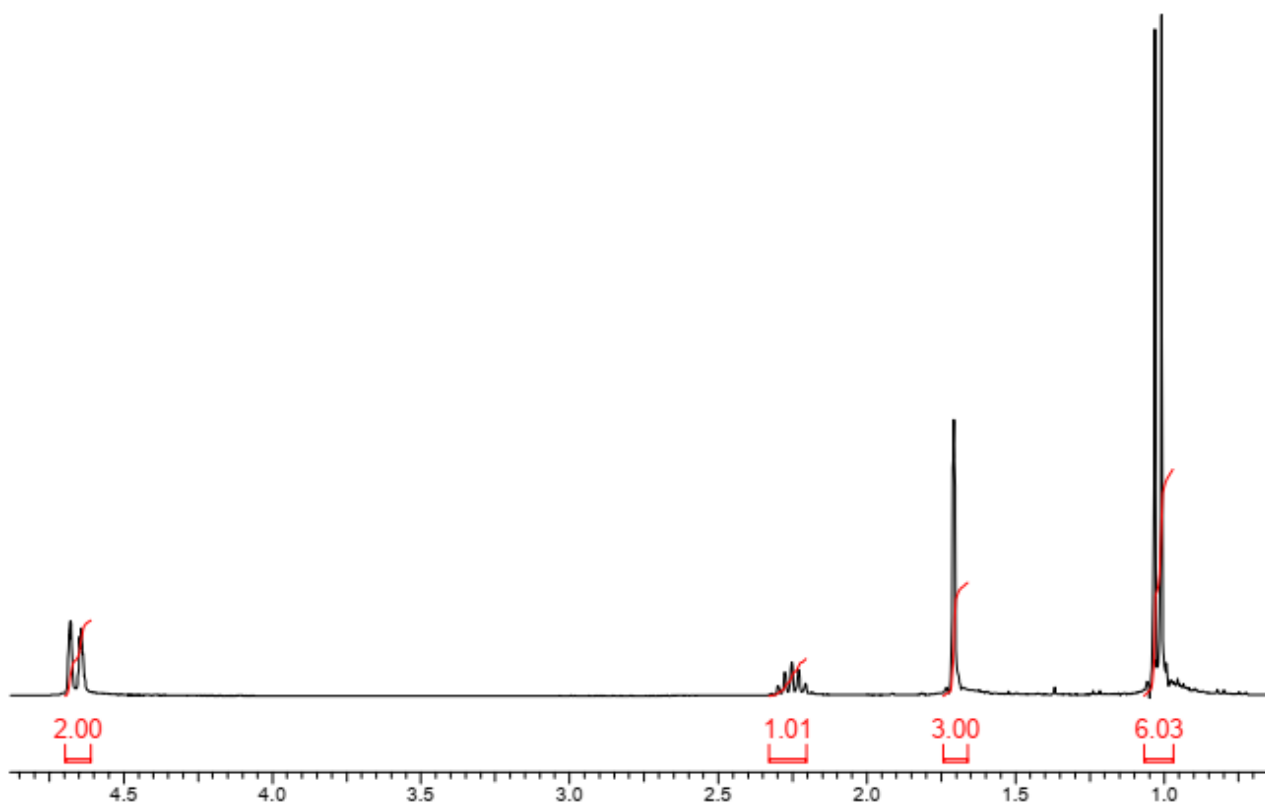


Рис. 51. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

Задача 24.

Ароматична сполука складу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ має спектр ^1H ЯМР, наведений на рис. 52. Визначте його будову. Інтерпретуйте наведений спектр. Відповідь обґрунтуйте.

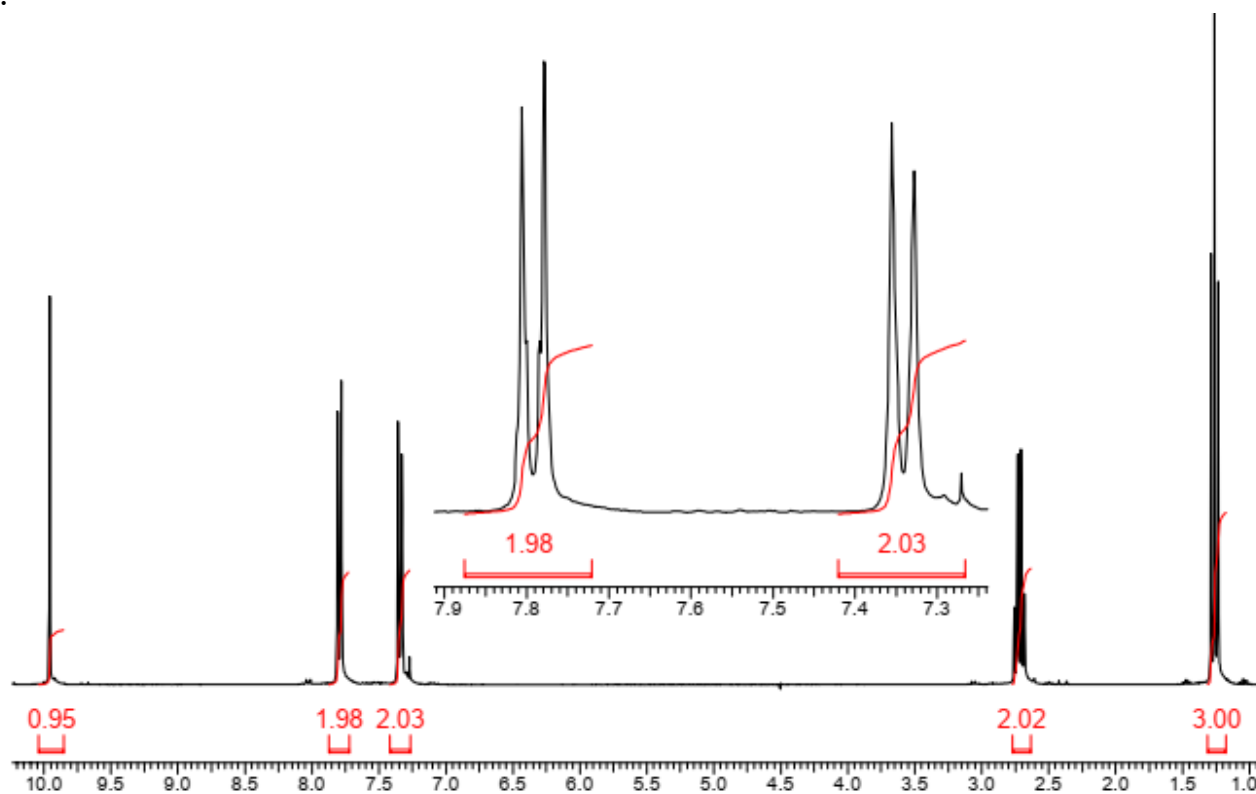


Рис. 52. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.

Задача 25.

При відновленні карбонільної сполуки складу $C_5H_{10}O$ отримали спирт А, спектр 1H ЯМР якого наведений на рис. 53. Визначте його будову, враховуючи що карбонільна сполука дає галоформну пробу. Відповідь обґрунтуйте.

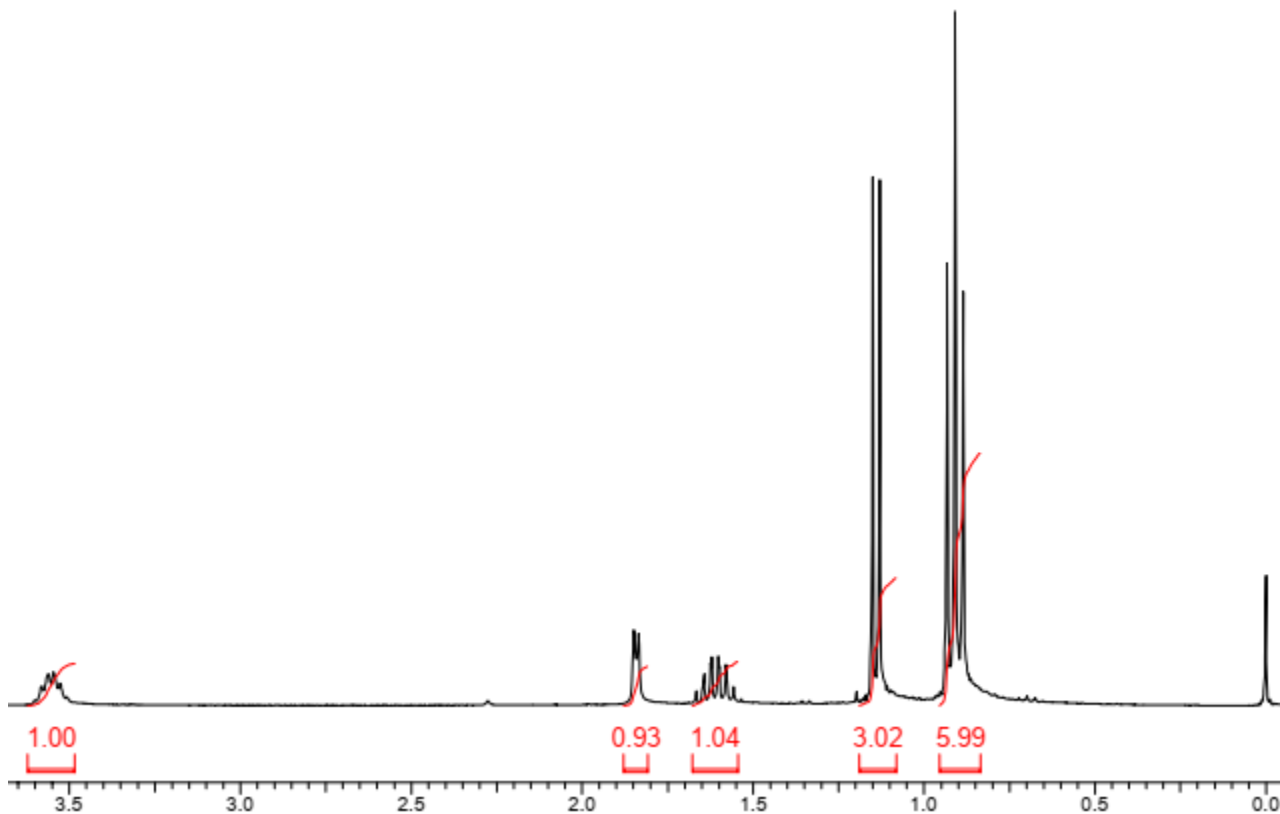


Рис. 53. Спектр 1H ЯМР спирту А.

Задача 26.

Ізомерні спирти А-В складу $C_5H_{10}O$ мають спектри 1H ЯМР, наведені на рис. 54-56. Визначте їх будову. Інтерпретуйте наведені спектри.

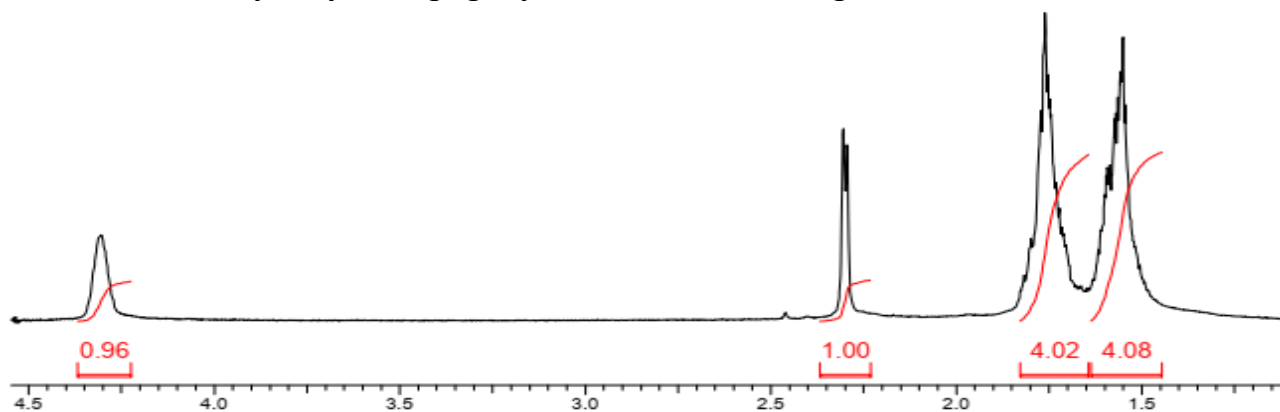


Рис. 54. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

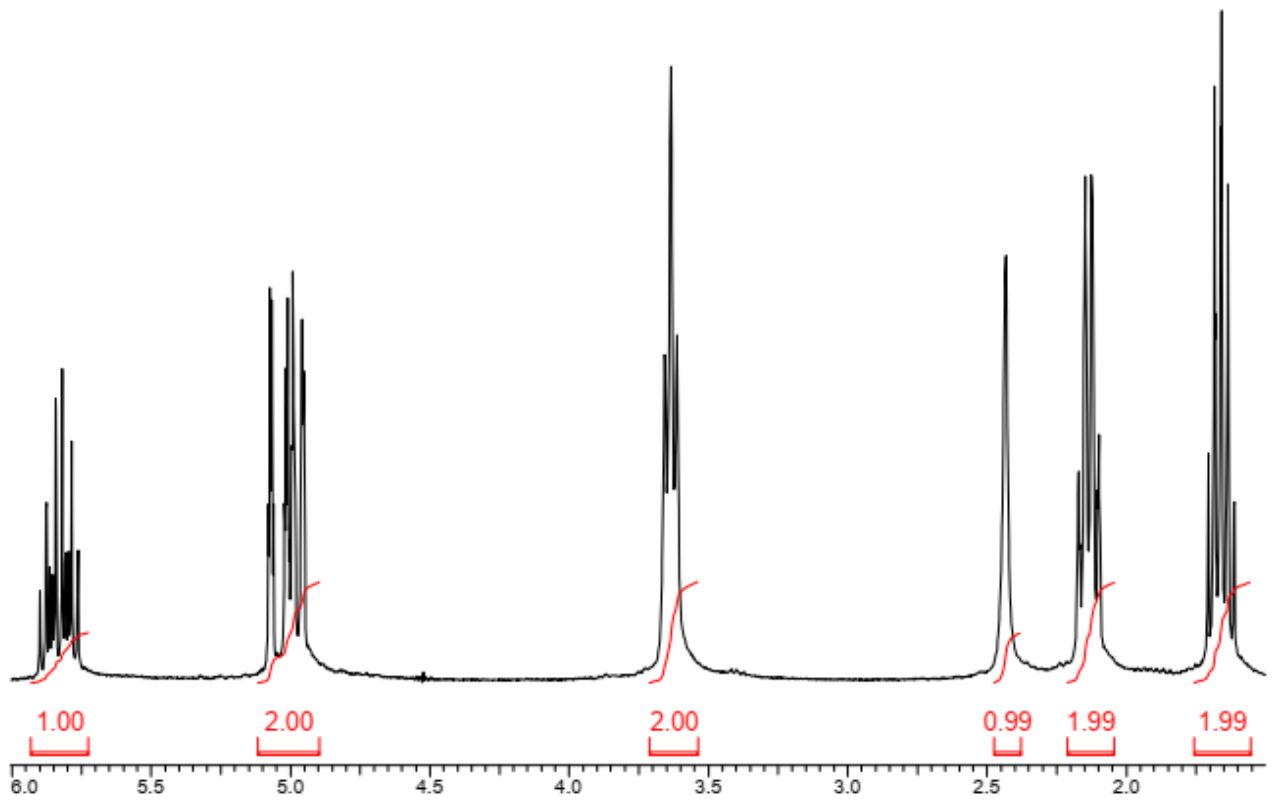


Рис. 55. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

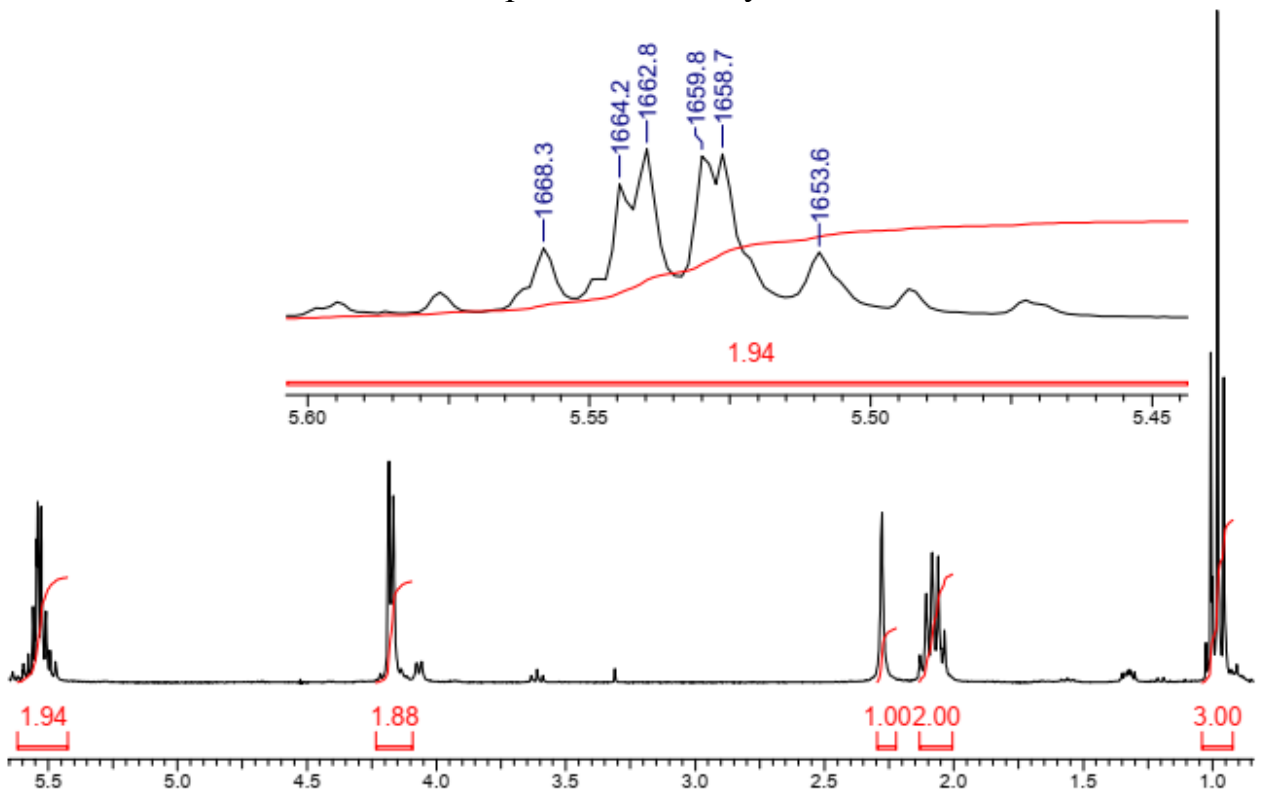


Рис. 56. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

Задача 26.

При альдольно-кетоновій самоконденсації ацетону в залежності від умов можна отримати різні продукти. В присутності основ утворюється сполука А ($C_6H_{12}O_2$). В присутності кислот утворюється суміш сполук Б ($C_6H_{10}O$) та В ($C_9H_{14}O$). Інтерпретуйте наведені спектри сполук, представлених на рис. 57. Відповідь обґрунтуйте.

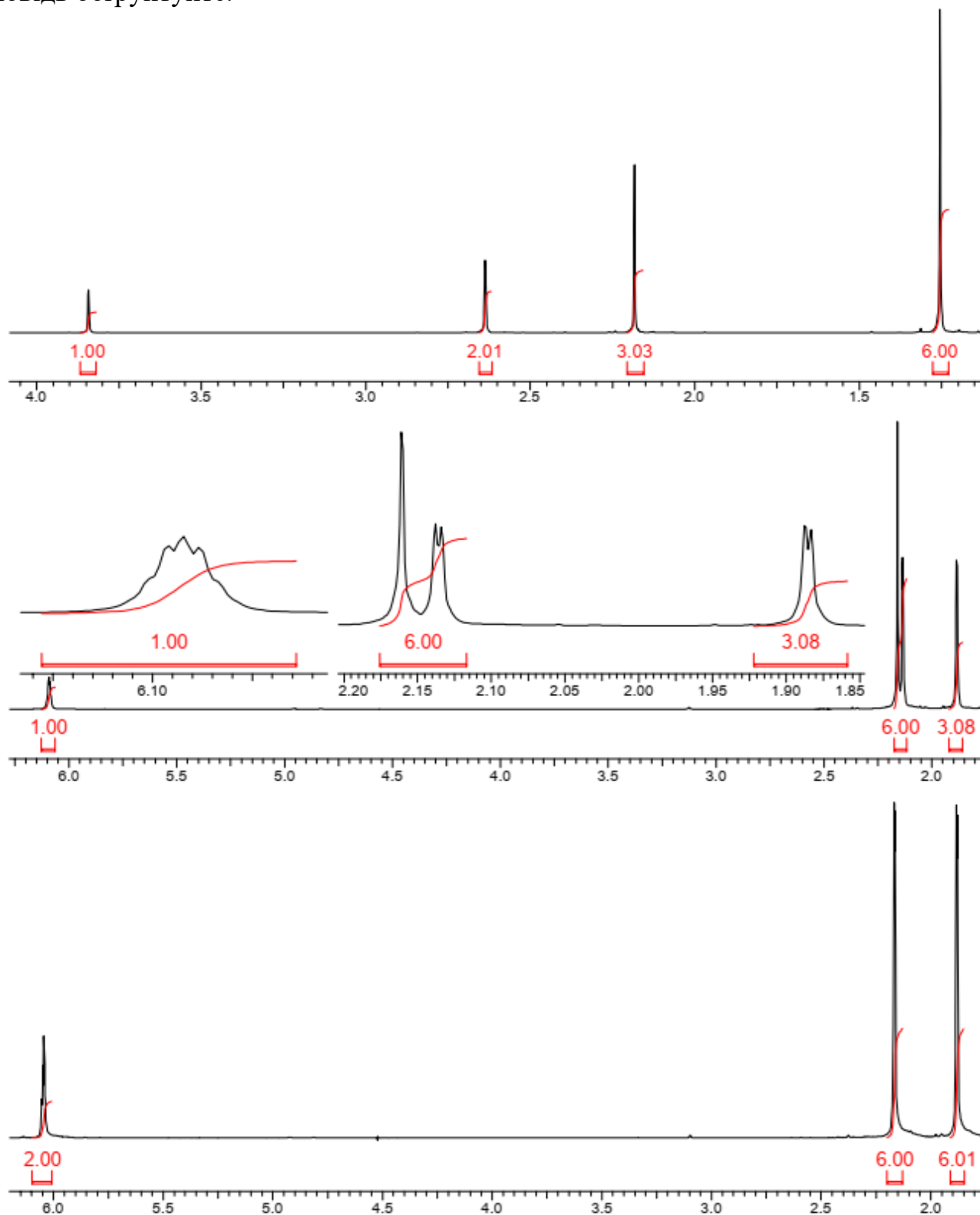


Рис. 57. Спектри 1H ЯМР сполук А-В.

Задача 27.

Послідовна обробка пропанової кислоти бромом в присутності фосфору та етанолом приводить до утворення сполуки складу $C_5H_9O_2Br$, спектр 1H ЯМР якої наведено на рис. 58. Визначте структуру сполуки та інтерпретуйте наведений спектр. Відповідь обґрунтуйте.

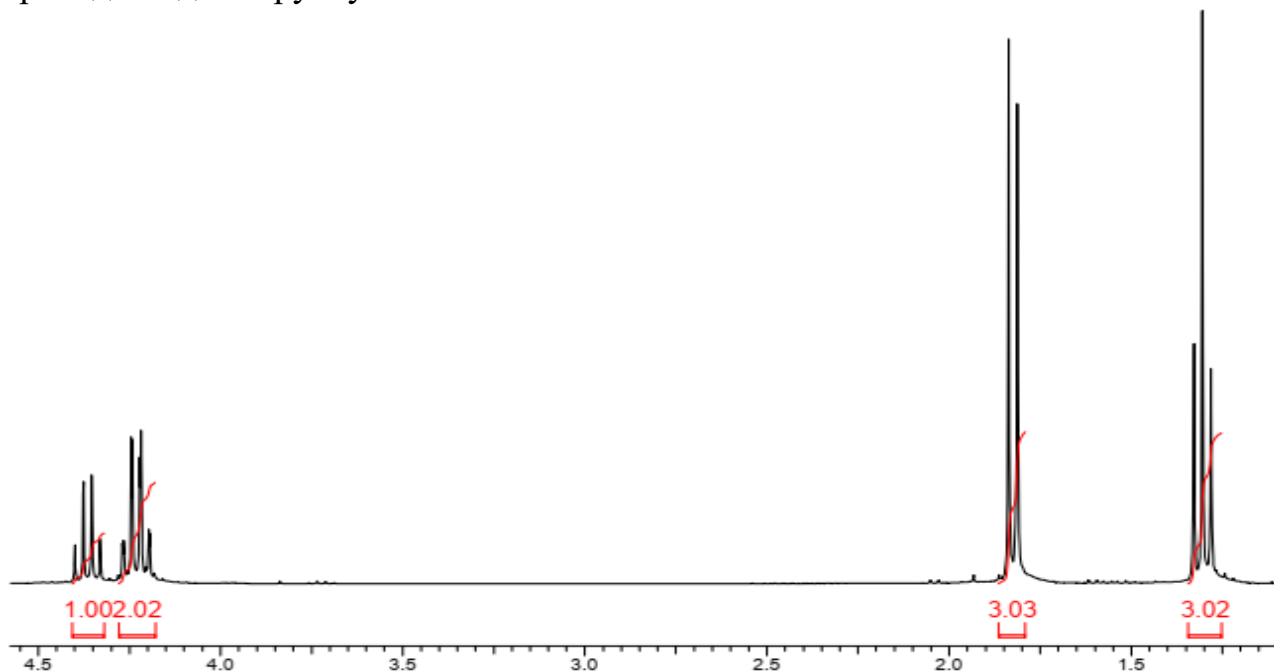


Рис. 58. Спектр 1H ЯМР сполуки $C_5H_9O_2Br$.

Задача 28.

Три ізомери А, Б та В мають склад $C_3H_3ClO_2$. Визначте їх будову враховуючи дані спектрів 1H ЯМР (рис. 59-61). Опишіть наведені спектри. Відповідь обґрунтуйте.

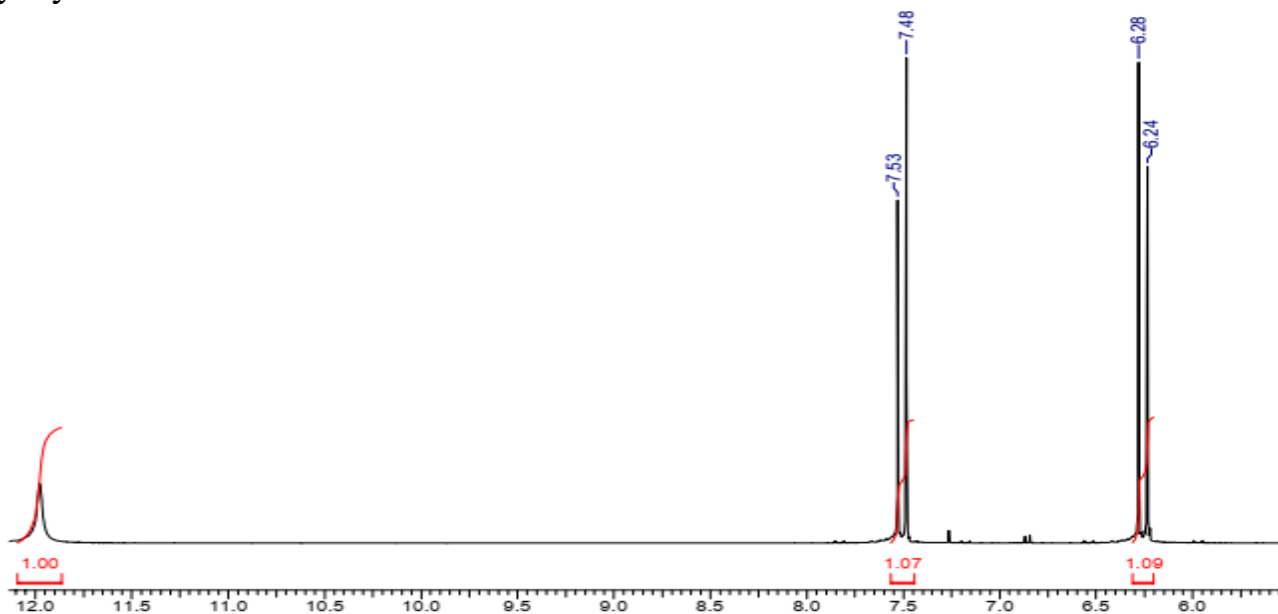


Рис. 59. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

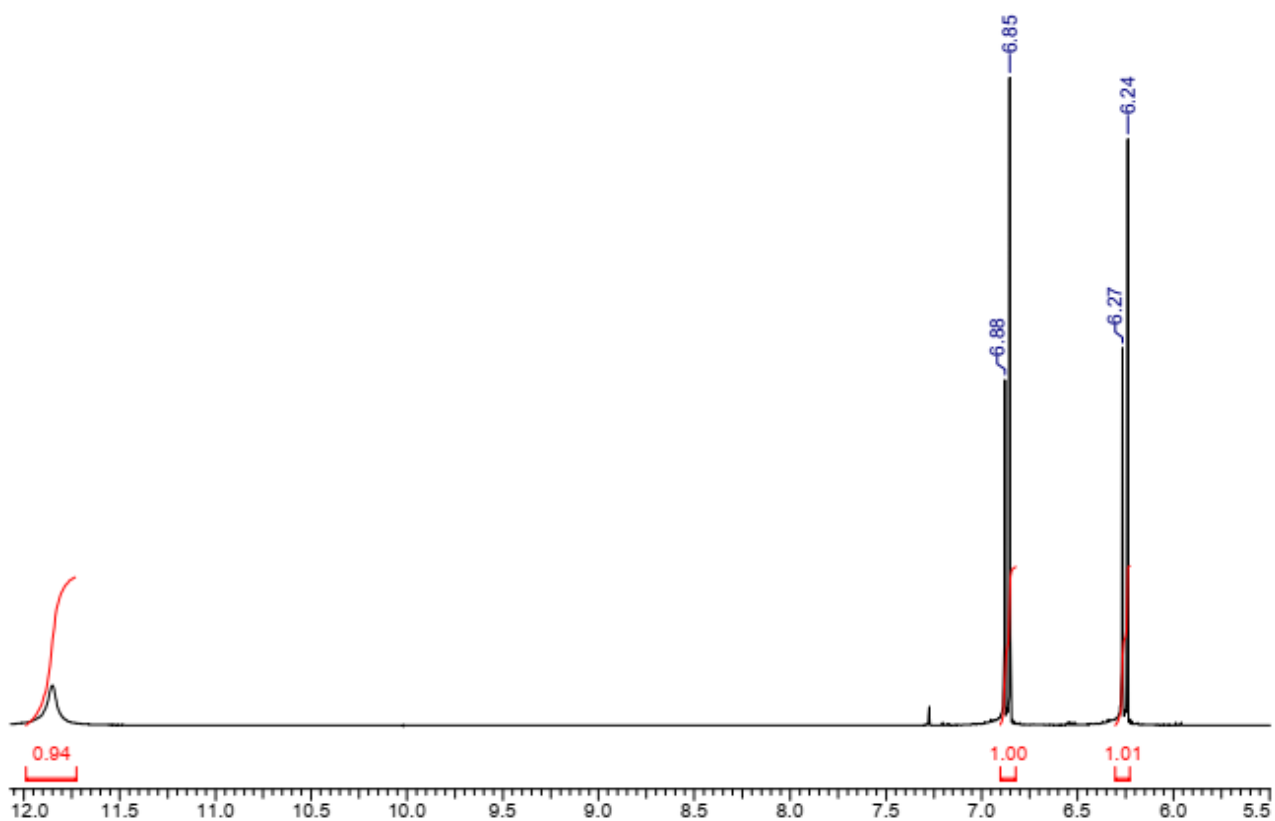


Рис. 60. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

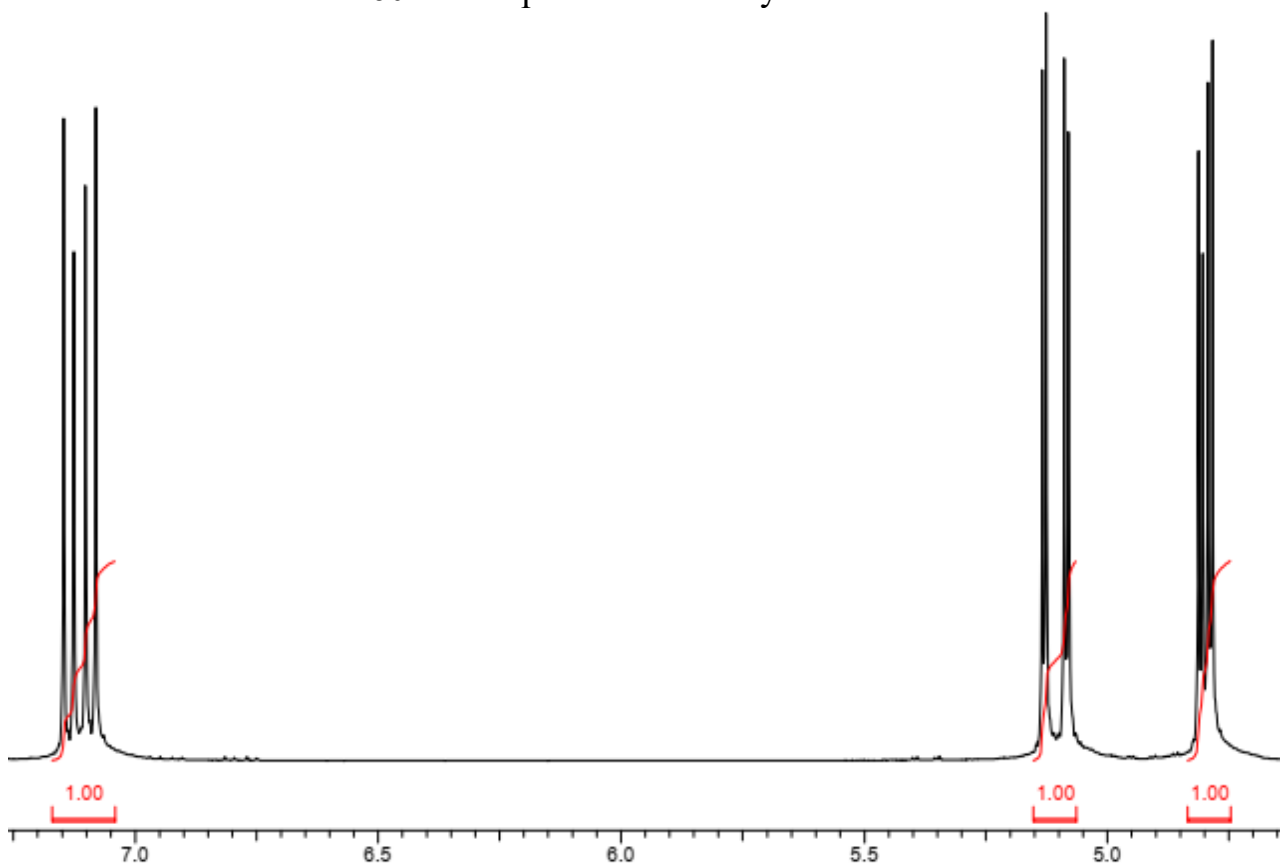


Рис. 61. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

Задача 29.

Сполука має склад $C_2H_3F_3O$. Визначте її будову враховуючи дані спектру 1H ЯМР (мал. 62). Відповідь обґрунтуйте.

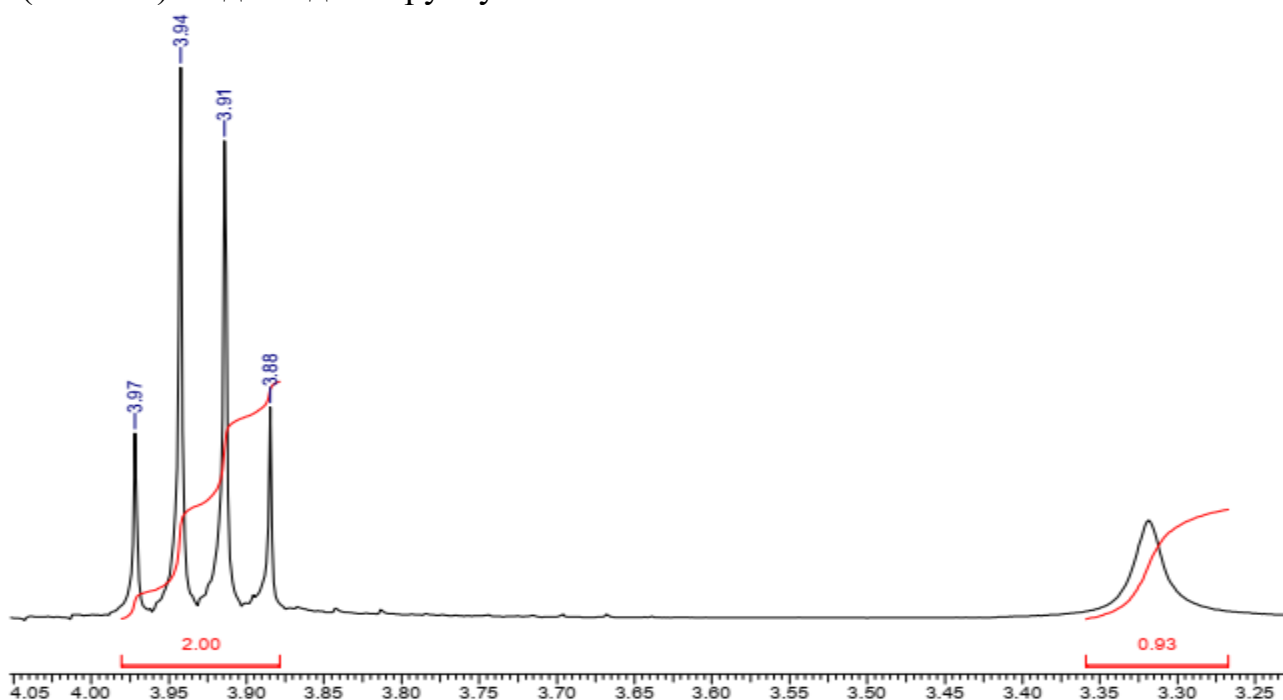


Рис. 62. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_2H_3F_3O$.

Задача 30.

На рис. 63 представлено спектр 1H ЯМР 3-метилпентан-2,4-діону. Вкажіть яким сигналам відповідають які групи. Відповідь обґрунтуйте.

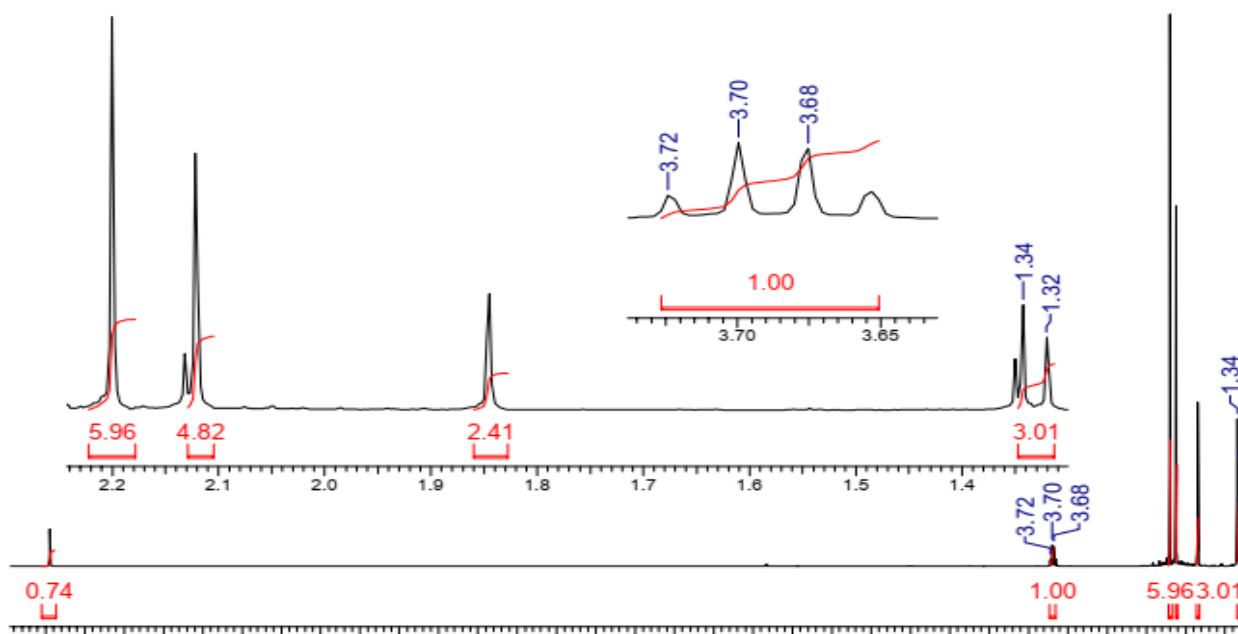


Рис. 63. Спектр 1H ЯМР 3-метилпентан-2,4-діону.

Задача 31.

На рис. 64 б та в представлено ІЧ-спектри ізомерних нафтолів. Ідентифікуйте сполуку на рис. 64 а. Відповідь обґрунтуйте.

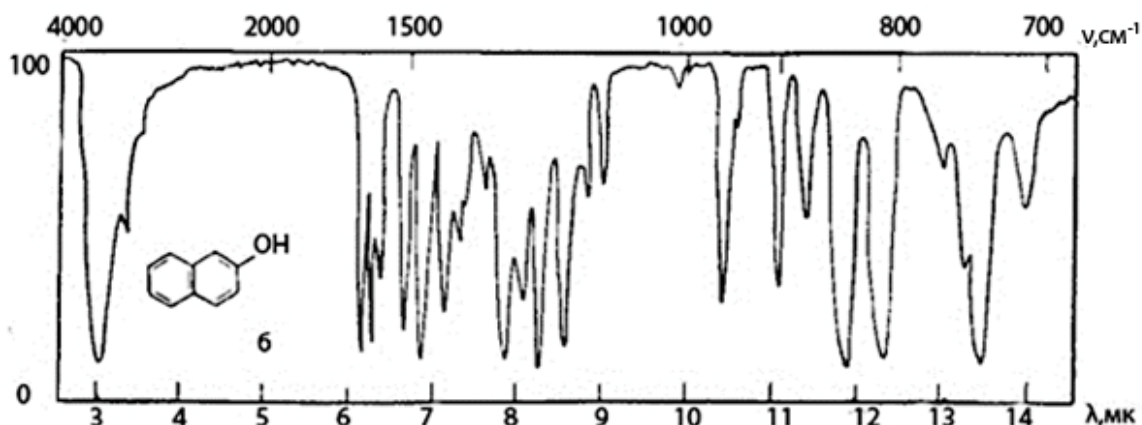
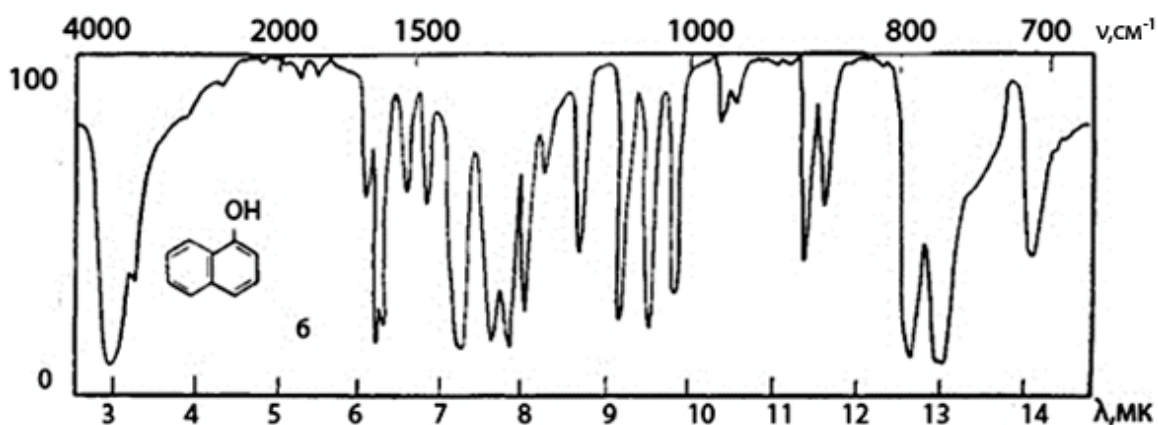
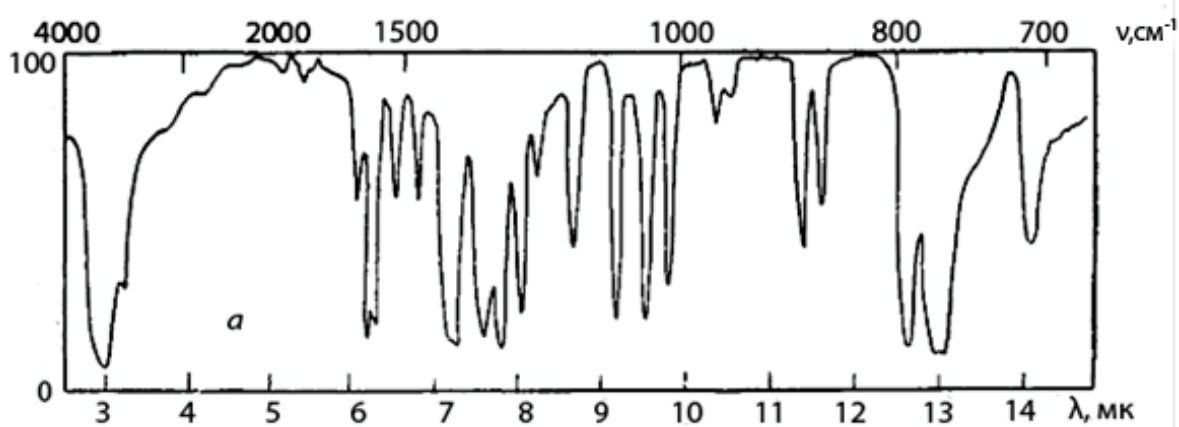


Рис. 64. ІЧ-спектри ізомерних нафтолів.

Задача 32.

Визначте речовину, яка має спектр (рис. 65 а), що виділено із суміші галогенвуглеводнів, спектри яких, наведено на рис. 65 б, в, г. Відповідь обґрунтуйте.

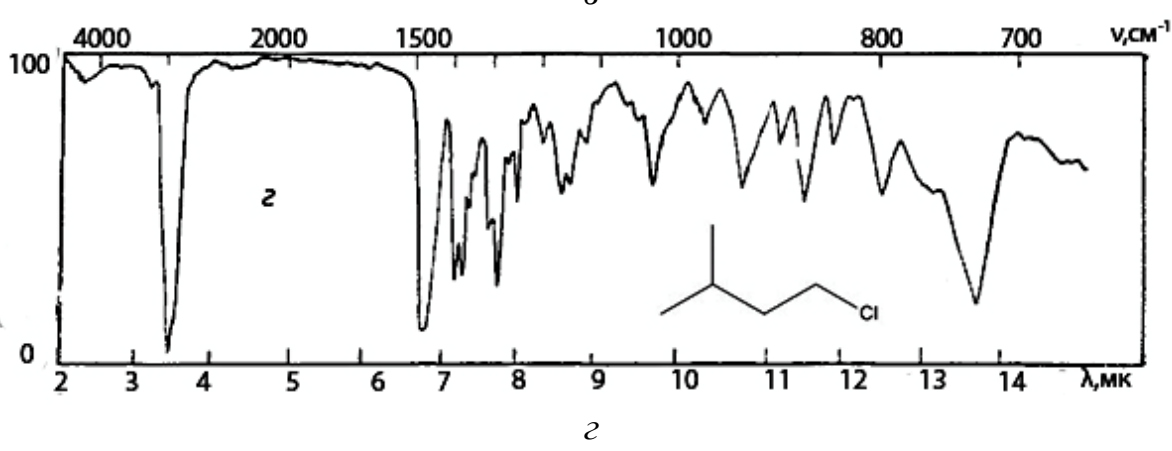
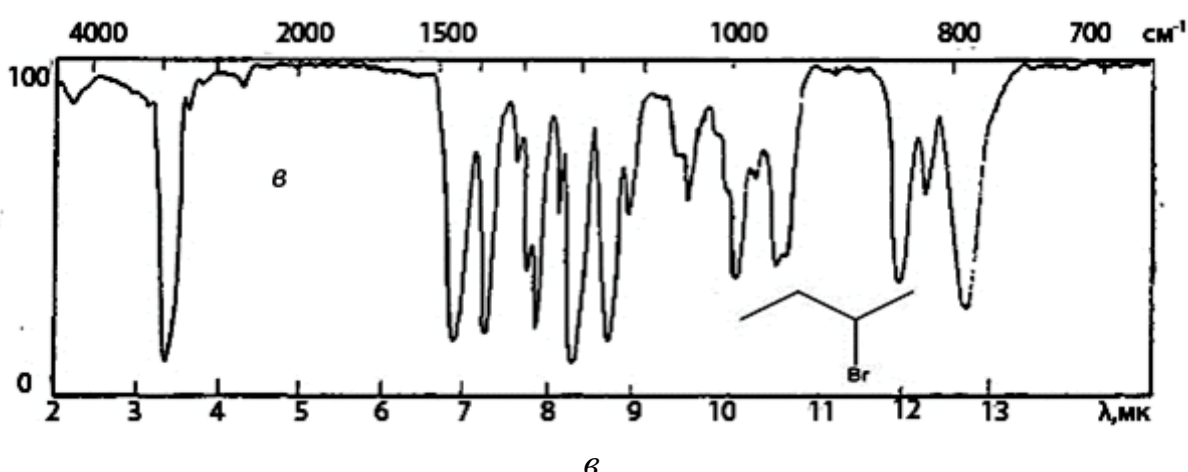
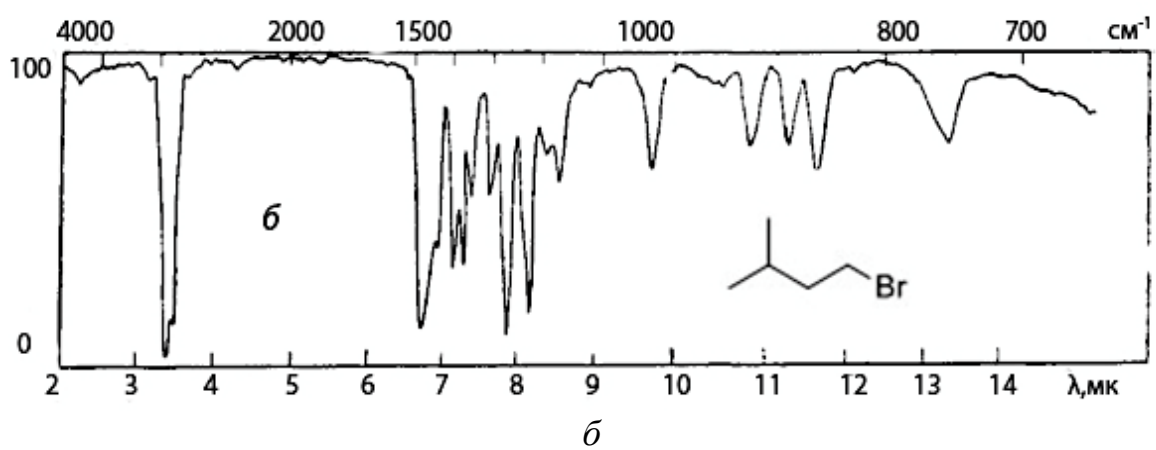
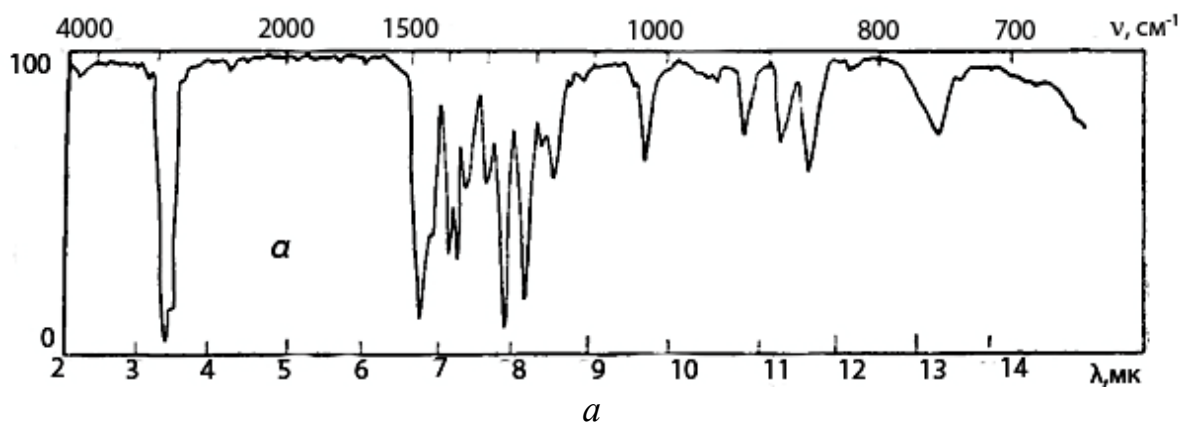
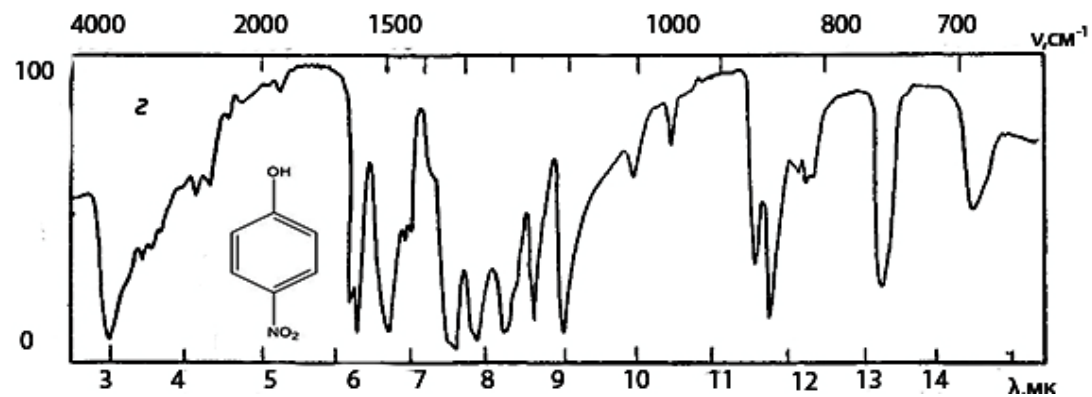
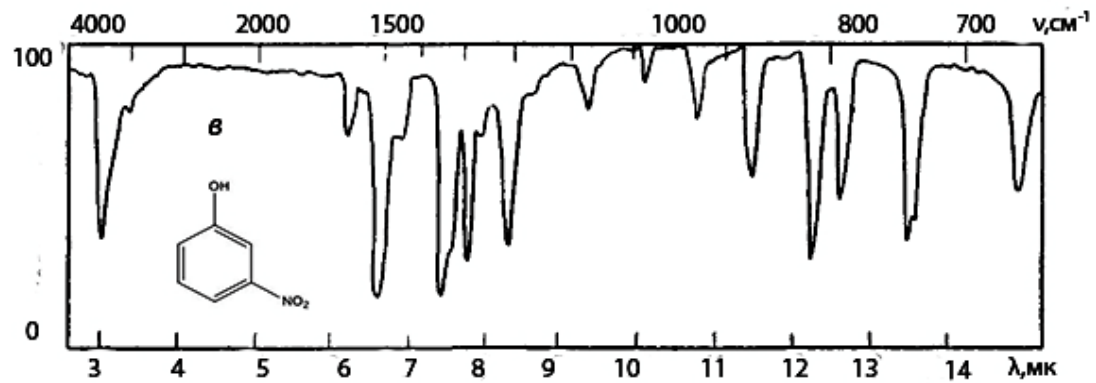
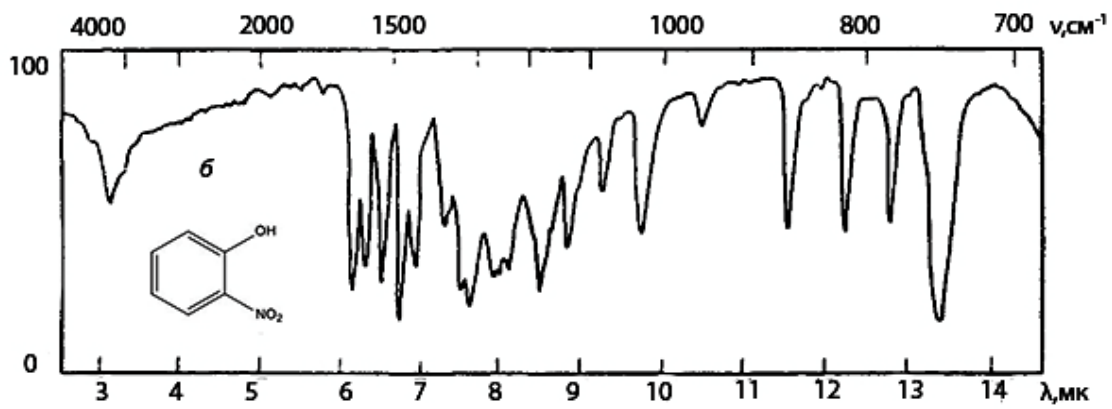
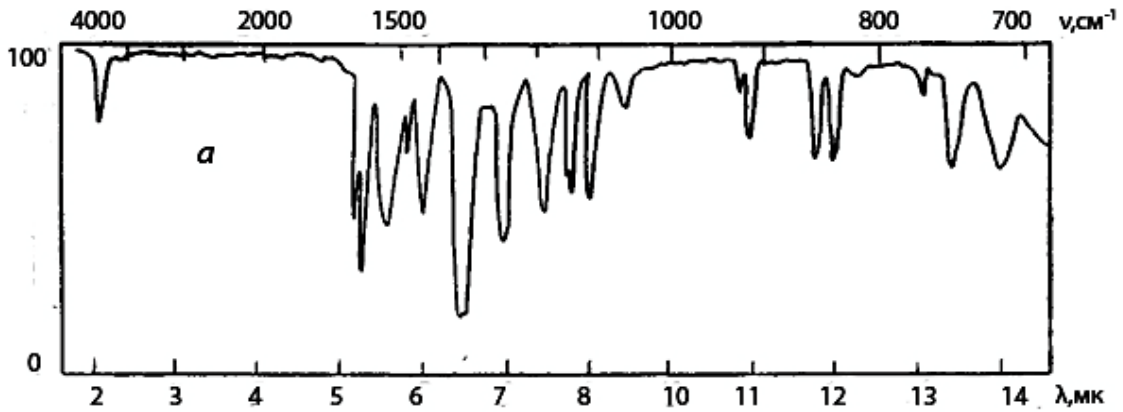


Рис. 65. ІЧ-спектри галогенвуглеводнів.

Задача 33.

На рис. 66 б-д представлено ІЧ-спектри нітрофенолів. Ідентифікуйте сполуку на рис. 66 а. Відповідь обґрунтуйте.



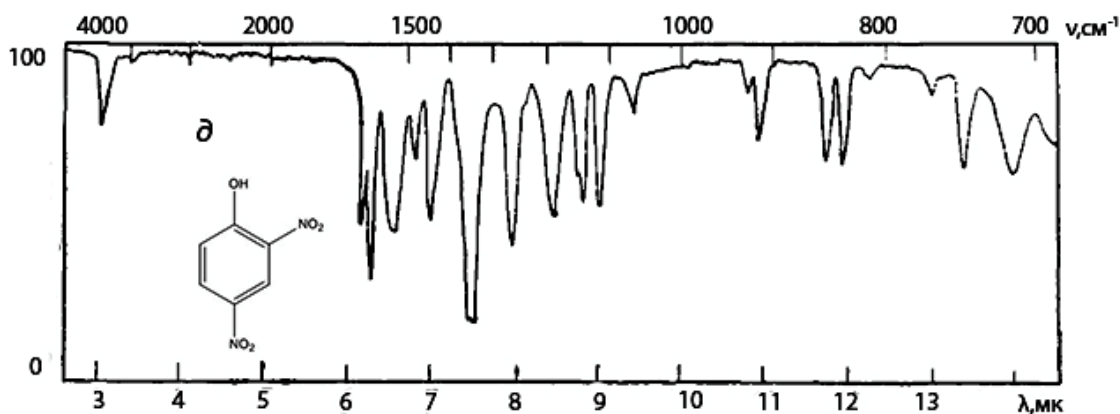


Рис. 66. ІЧ-спектри ізомерних нітрофенолів.

Задача 34.

Невідома сполука має брутто-формулу $C_6H_{11}O_2S$. Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген та Сульфур, якщо ІЧ-спектр сполуки представлено на рис. 67. Відповідь обґрунтуйте.

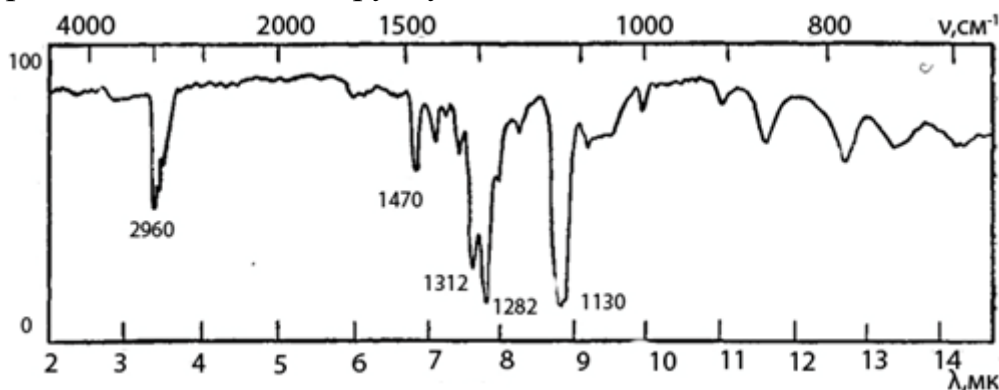


Рис. 67. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_{11}O_2S$.

Задача 35.

Сполука брутто-формули $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ має спектр, наведений на рис. 68 (в пластинці KBr). Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген та Нітроген? Відповідь обґрунтуйте.

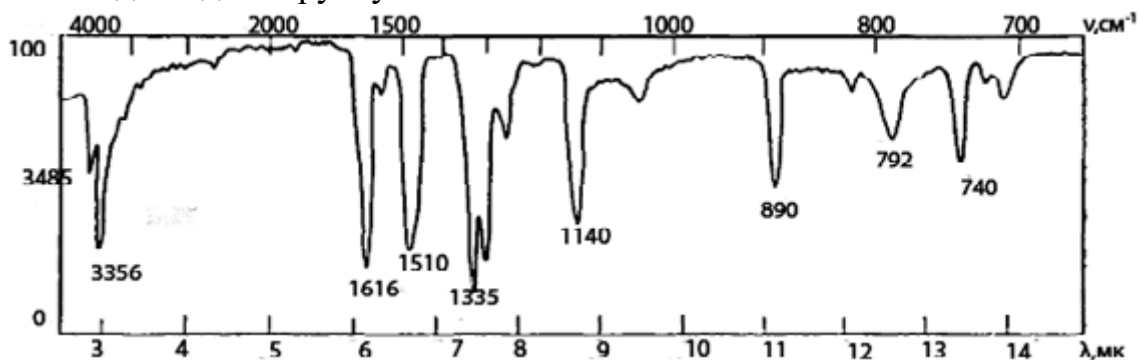


Рис. 68. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_4Cl_2N_2O_2$.

Задача 36.

Сполука брутто-формули $C_3H_7O_2N$ має спектр, наведений на рис. 69. Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген та Нітроген? Відповідь обґрунтуйте.

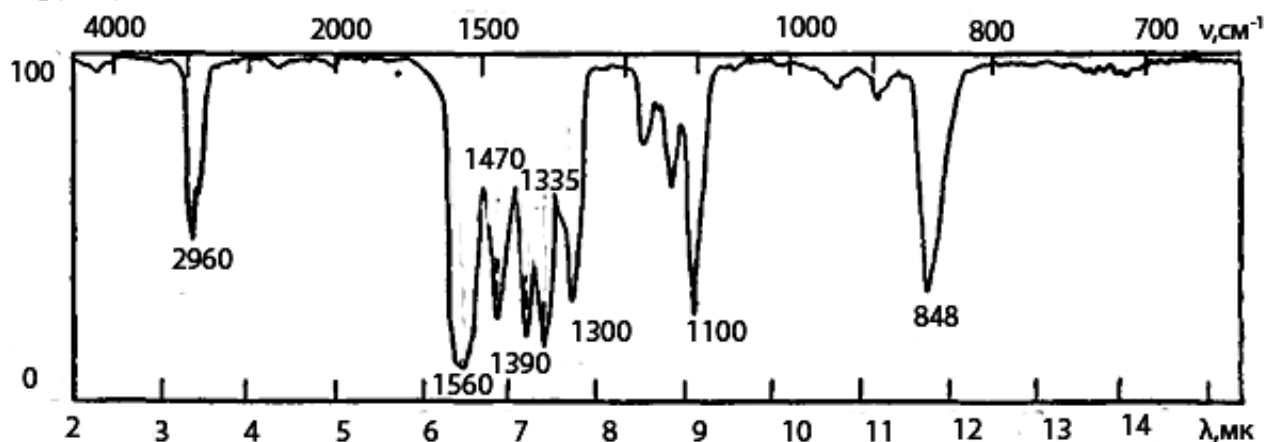


Рис. 69. ІЧ-спектр сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

Задача 37.

Сполука брутто-формули $C_7H_{13}ON$ має спектр, наведений на рис. 70. Визначте, які функціональних групи містить сполука? Відповідь обґрунтуйте.

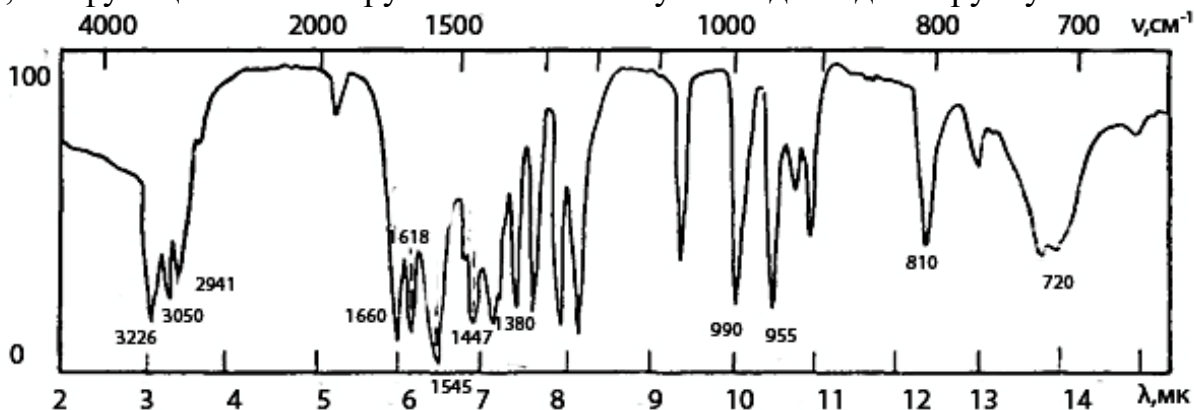


Рис. 70. ІЧ-спектр сполуки складу $C_7H_{13}ON$.

Задача 38.

Сполука брутто-формули $C_8H_{16}O_2$ має спектр, наведений на рис. 71. Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген? Відповідь обґрунтуйте.

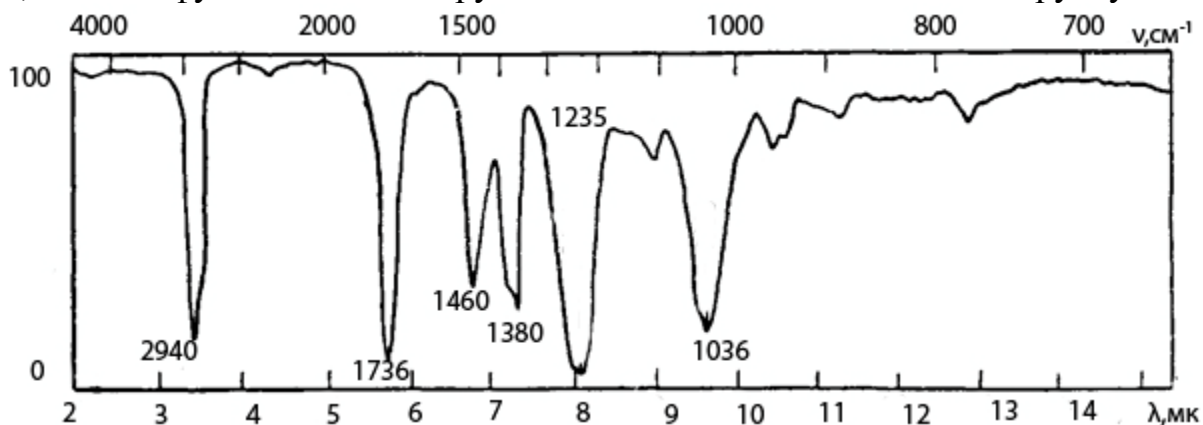


Рис. 71. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_{16}O_2$.

Задача 39.

Сполука брутто-формули $C_6H_9N_8$ має спектр, наведений на рис. 72. Визначте, до яких функціональних груп входить Нітроген? Відповідь обґрунтуйте.

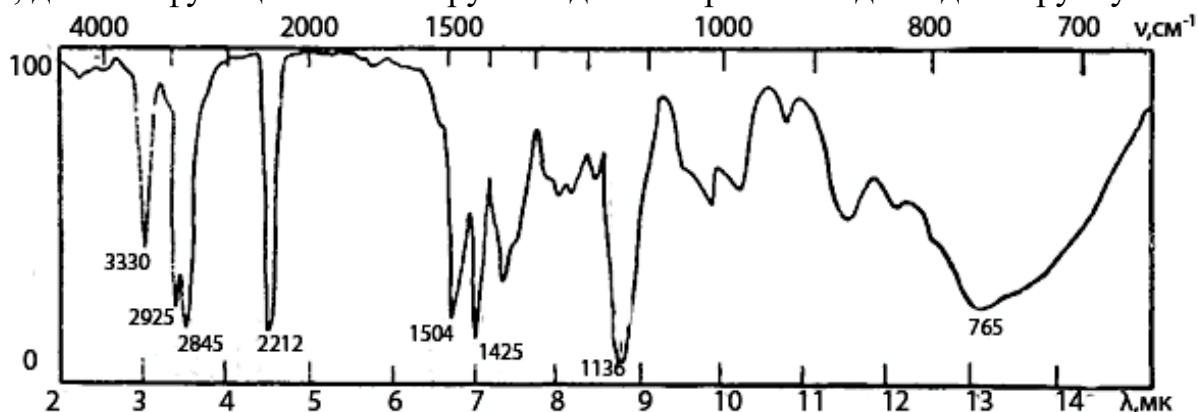


Рис. 72. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_9N_8$.

Задача 40.

Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген та Нітроген в сполуці брутто-формули C_8H_9ON , яка має спектр, наведений на рис. 73.

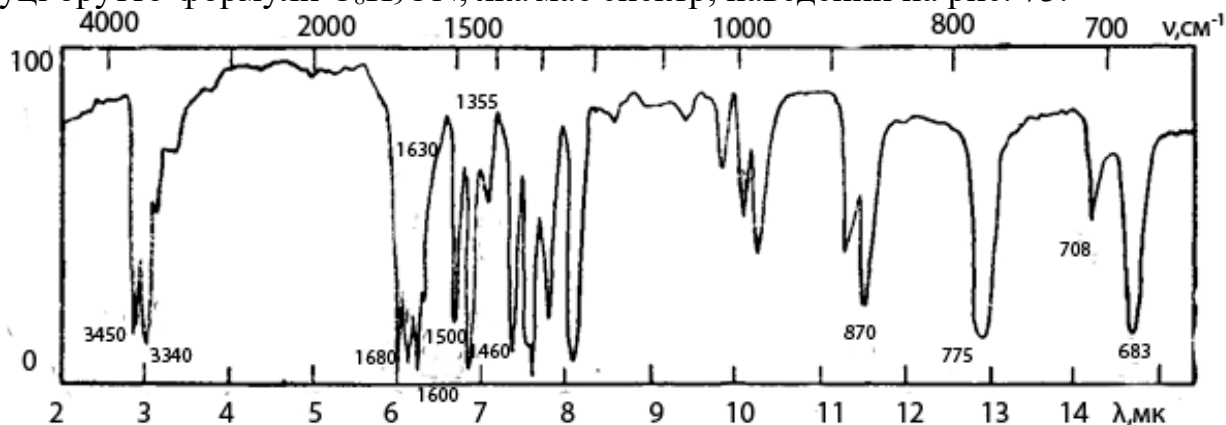


Рис. 73. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_9ON .

Задача 41.

Охарактеризуйте смуги поглинання на ІЧ-спектрі (рис. 74) сполуки формули $(C_6H_5CH_2)_2SO$.

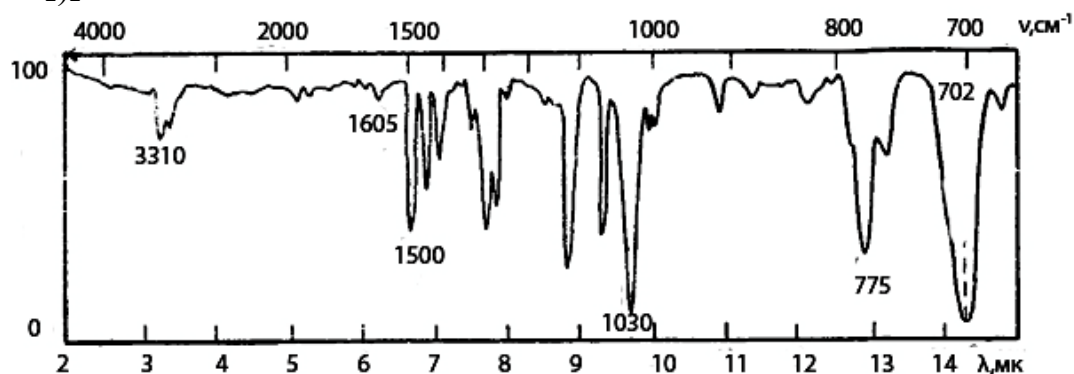


Рис. 74. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $(C_6H_5CH_2)_2SO$.

Задача 42.

Сполука брутто-формули $C_9H_{13}O_2N$ має спектр, наведений на рис. 75. Визначте, до яких функціональних груп входить Нітроген та Оксиген? Відповідь обґрунтуйте.

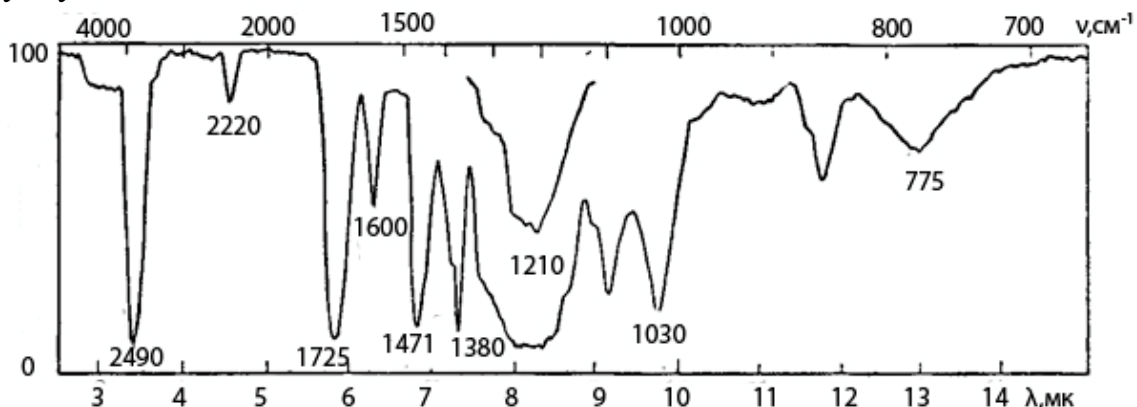


Рис. 75. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_{13}O_2N$.

Задача 43.

Сполука брутто-формули $C_2H_6S_2$ має спектр, наведений на рис. 76. Визначте, до яких функціональних груп входить Сульфур? Відповідь обґрунтуйте.

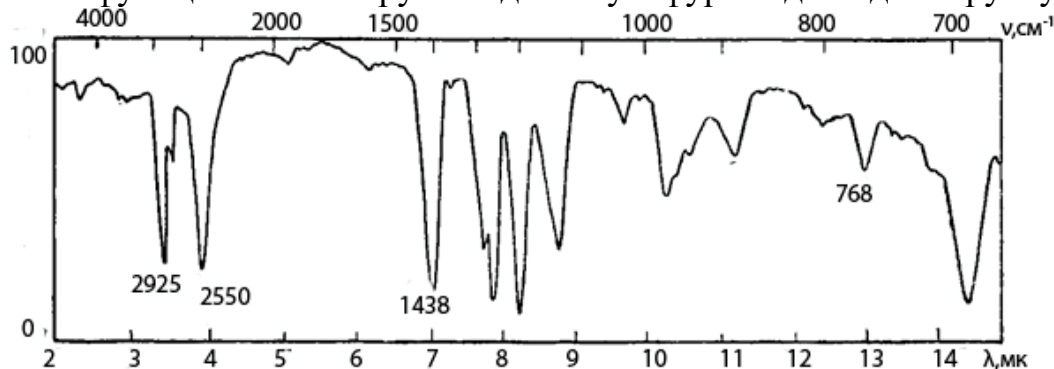


Рис. 76. ІЧ-спектр сполуки складу $C_2H_6S_2$.

Задача 44.

Охарактеризуйте смуги поглинання на ІЧ-спектрі (рис.77) сполуки формули:

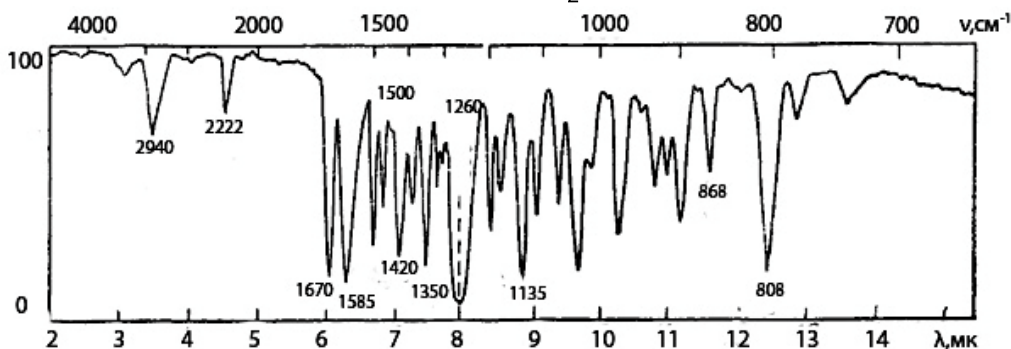
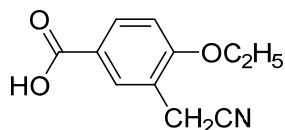


Рис. 77. ІЧ-спектр нітрилу 5-ацетил-2-етоксибенілоцтової кислоти.

Задача 45.

Сполука брутто-формули C_7H_7ClO має спектр, наведений на рис. 78. Визначте, які структурні компоненти входять до складу сполуки? Відповідь обґрунтуйте.

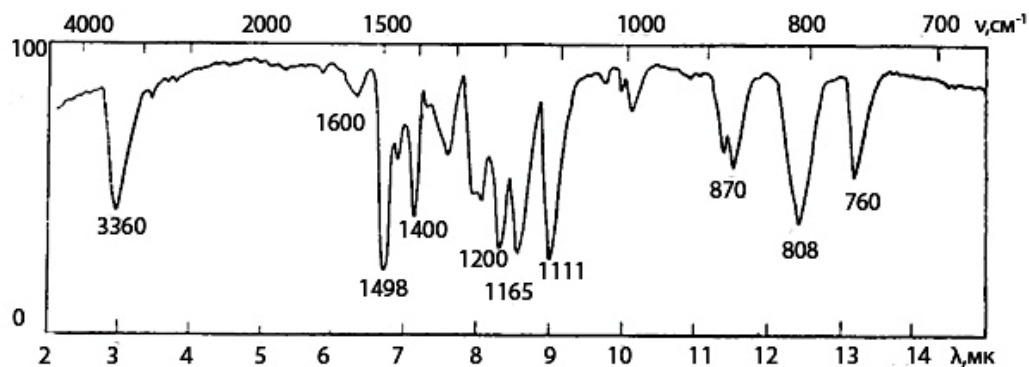


Рис. 78. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_7ClO .

Задача 46.

Сполука брутто-формули $C_4H_{10}O$ має спектр, наведений на рис. 79. Запропонуйте можливу структуру сполуки.

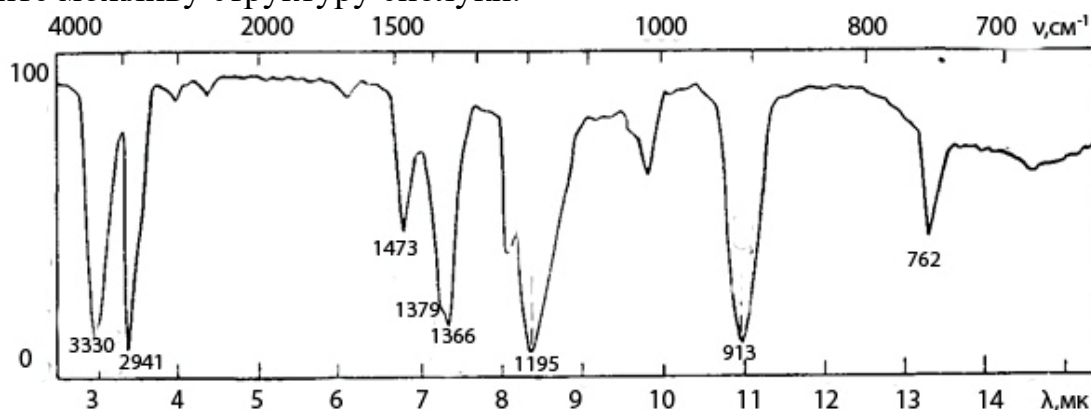


Рис. 79. ІЧ-спектр сполуки, складу $C_4H_{10}O$.

Задача 47.

Сполука брутто-формули $C_{12}H_{10}ClO_2NS$ має спектр, наведений на рис. 80. Визначте, до яких функціональних груп входить Оксиген, Нітроген та Сульфур? Відповідь обґрунтуйте.

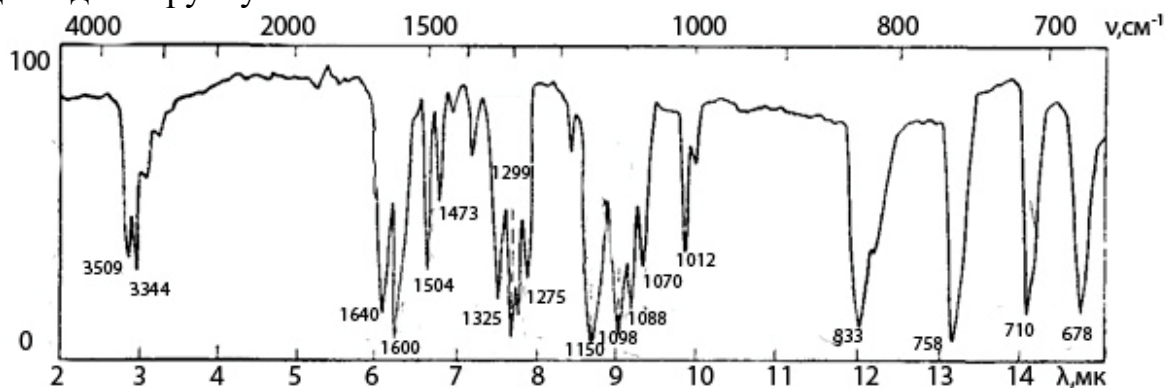


Рис. 80. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{12}H_{10}ClO_2NS$.

Задача 48.

Сполука брутто-формули $C_8H_8O_2$ має спектр, наведений на рис. 81. Запропонуйте можливу структуру сполуки.

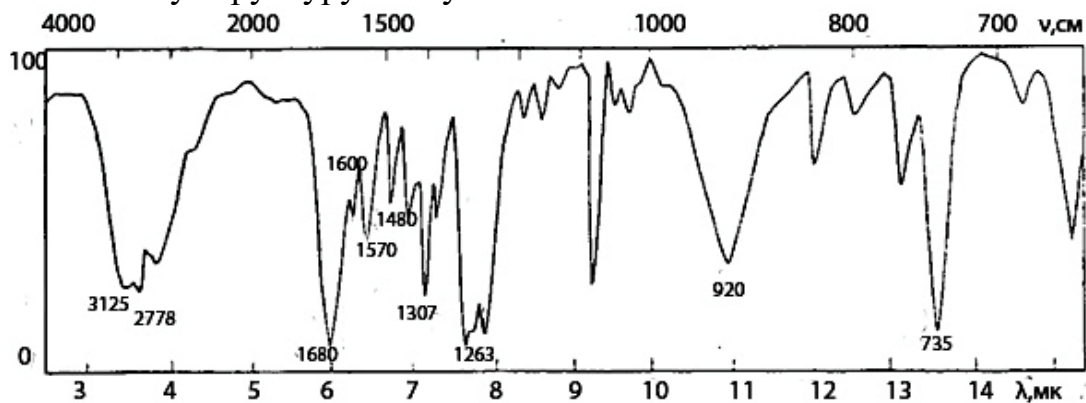


Рис. 81. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_8O_2$.

Задача 49.

Охарактеризуйте смуги поглинання на ІЧ-спектрі (рис.82) сполуки формули $ClCH_2CH_2CN$.

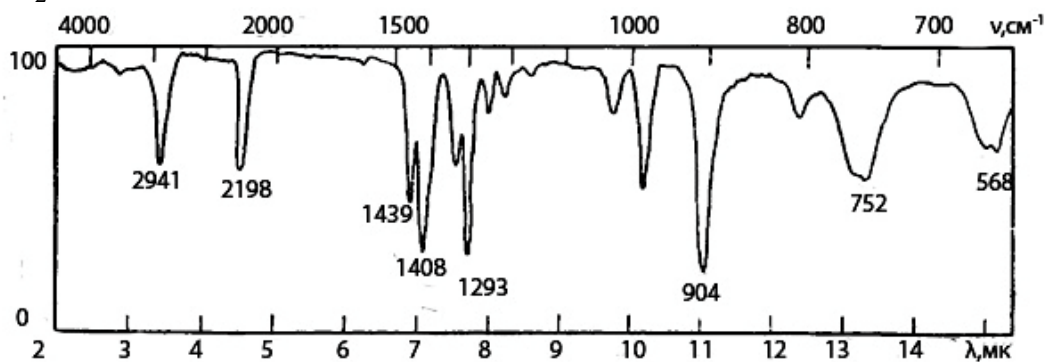


Рис. 82. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $ClCH_2CH_2CN$.

Задача 50.

Охарактеризуйте смуги поглинання на ІЧ-спектрі (рис.83) сполуки формули:

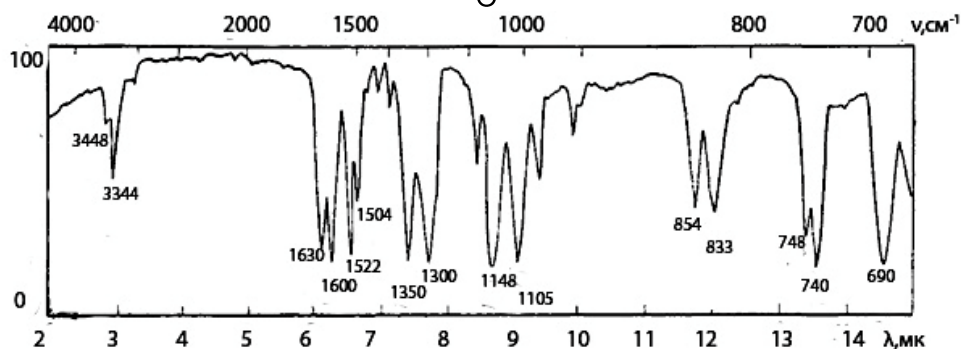
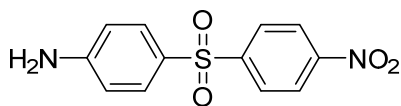


Рис. 83. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{12}H_{10}N_2O_4S$.

Задача 51.

Сполука брутто-формули $C_8H_6O_2N_2$ має спектр, наведений на рис. 84. Визначте, які структурні компоненти входять до складу сполуки? Відповідь обґрунтуйте.

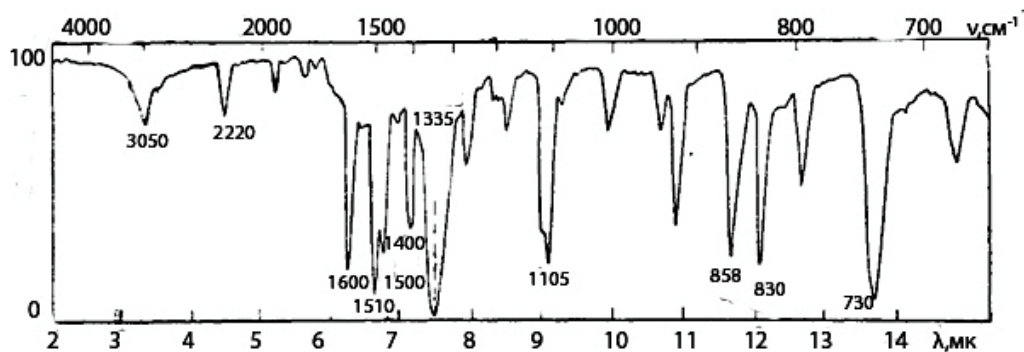


Рис. 84. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_6O_2N_2$.

Задача 52.

Сполука брутто-формули $C_5H_8O_2$ має спектр, наведений на рис. 85. Запропонуйте можливу структуру сполуки.

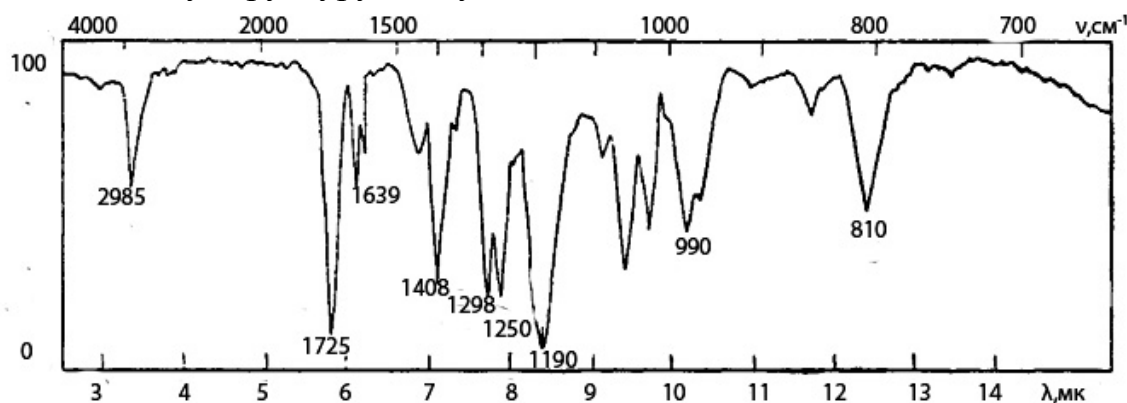


Рис. 85. ІЧ-спектр сполуки складу $C_5H_8O_2$.

Задача 53.

Охарактеризуйте спектр стеаринової кислоти $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, (рис. 86), знятий для твердої фази. Як зміниться спектр при розчиненні її в CCl_4 ?

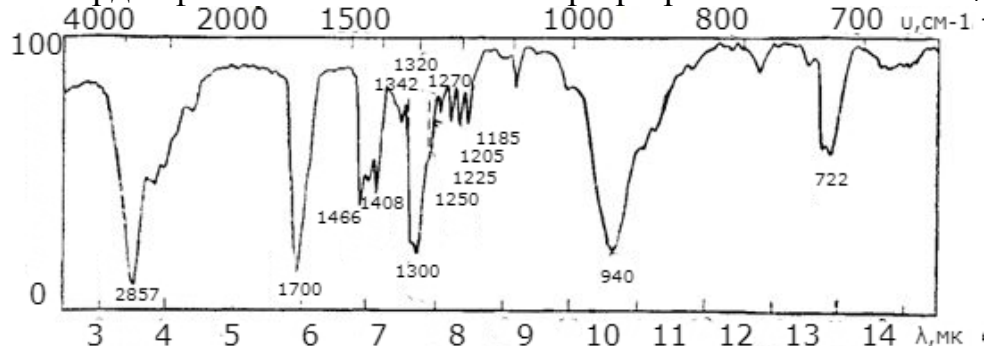


Рис. 86. ІЧ-спектр стеаринової кислоти в твердій фазі.

Задача 54.

До якого класу належить сполука C_7H_5OCl , спектр якої наведено на рис. 87 (рідинна плівка).

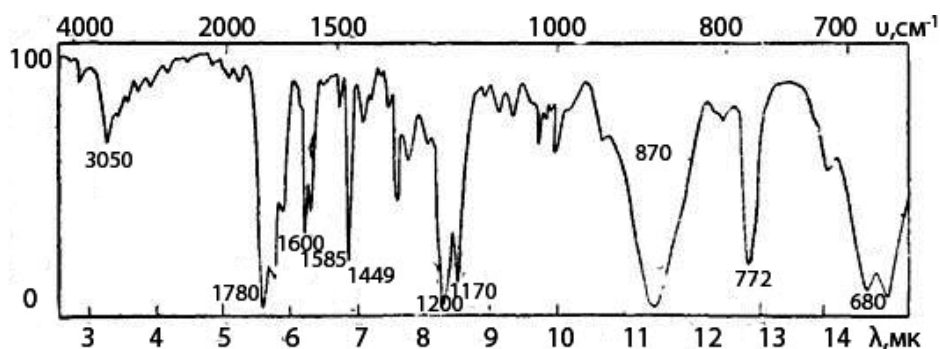


Рис. 87. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_5OCl .

Задача 55.

Сполука брутто-формули $C_9H_{11}O_2N$ має спектр, наведений на рис. 88 (рідинна плівка). Визначте, які структурні компоненти входять до складу сполуки? Відповідь обґрунтуйте.

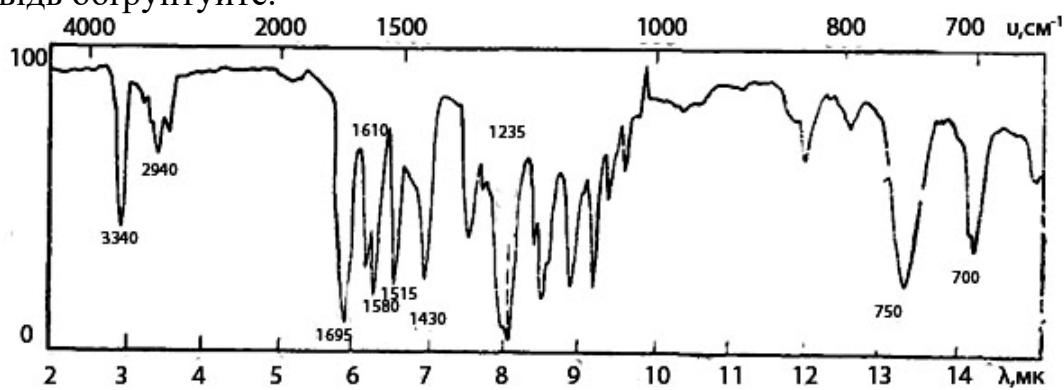


Рис. 88. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_{11}O_2N$.

Задача 56.

Охарактеризуйте смуги поглинання на ІЧ-спектрі (рис.89) сполуки формули $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$.

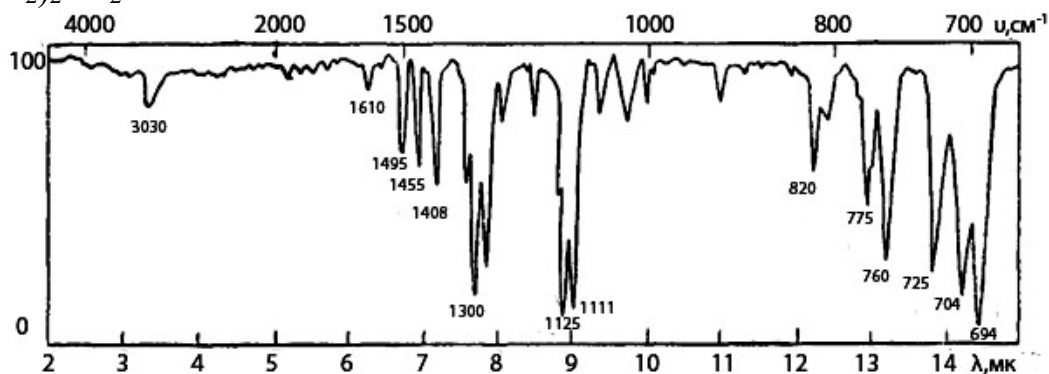


Рис. 89. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$.

Задача 57.

Сполука брутто-формули $C_9H_8O_2$ має спектр, наведений на рис. 90 (в розчині $CHCl_3$ та CS_2). Визначте, які структурні компоненти входять до складу сполуки? Відповідь обґрунтуйте.

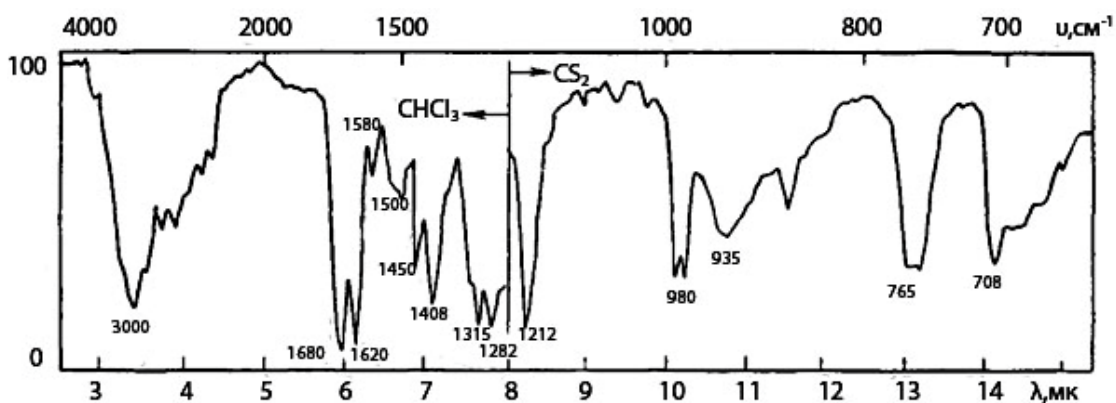
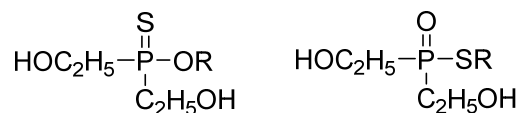


Рис. 90. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_8O_2$.

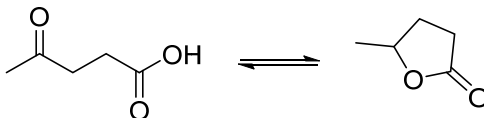
Задача 58.

Якій формулі відповідає сполука, якщо в її ІЧ-спектрі присутня частота 1280 см^{-1} і відсутнє поглинання в області $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$:



Задача 59.

В якій формі (розімкненій чи лактонній) існує левулінова кислота, якщо в її ІЧ-спектрі присутні смуги $3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1705, 900\text{ см}^{-1}$?



Задача 60.

Яка формула сполуки: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ чи $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, якщо в її ІЧ-спектрі разом з іншими смугами присутня широка смуга в області $3250\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ і смуги при 1725 и 900 см^{-1} ?

Задача 61.

Яка формула сполуки: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ чи $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{O}$ якщо в її ІЧ-спектрі присутні частоти $2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613\text{ см}^{-1}$ та дублет 1383 і 1370 см^{-1} ?

Задача 62.

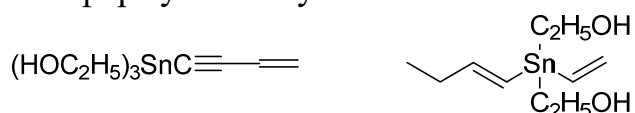
Який продукт утворюється при окисненні диметилсульфіду $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: сульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ або сульфон $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, якщо в його ІЧ-спектрі присутні смуги 1320 і 1150 см^{-1} і відсутні в області $1070\text{--}1030\text{ см}^{-1}$?

Задача 63.

Яка формула сполуки: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NO}_2$ чи $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, якщо в її ІЧ-спектрі присутні частоти $3600, 1550, 1370\text{ см}^{-1}$?

Задача 64.

Яка формула сполуки:



якщо в її ІЧ-спектрі присутні частоти 2136 и 1591 cm^{-1} ?

Задача 65.

В ІЧ-спектрі розчину сполуки знайдено частоти 3450, 3370, 1630 cm^{-1} . Яка формула сполуки: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ или CH_3CONH_2 ?

Задача 66.

В ІЧ-спектрі розчину сполуки знайдено широку смугу в області 3000 cm^{-1} та смуги при 2970, 2930, 2895, 2870, 2850, 1705 cm^{-1} . Яка формула сполуки: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ чи $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$?

Задача 67.

В ІЧ-спектрі сполуки знайдено частоти 3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 cm^{-1} . Яка формула сполуки:



чи $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$?

Задача 68.

В ІЧ-спектрі розчину сполуки знайдено частоти 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 та 3400 (широка) cm^{-1} . Розчині тетрахлорометану з'являється вузька смуга при 3600 cm^{-1} . Яка формула сполуки: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ чи $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$?

Задача 69.

Яка з сполук: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ чи $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ буде мати в ІЧ-спектрі частоти при 1715, 1640, 995 та 915 cm^{-1} ?

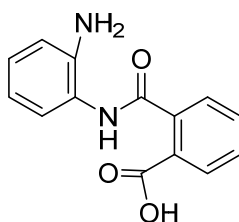
Задача 70.

В ІЧ-спектрі о-нітротолуену знайдено частоти 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 та 750 cm^{-1} . Після проведення деякої реакції в спектрі зникають смуги 1520, 1330, 850, 750 cm^{-1} та з'являються при 3420, 3340, 1644 cm^{-1} і широка смуга при 680 cm^{-1} . Яку реакцію було проведено?

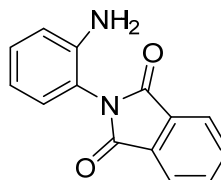
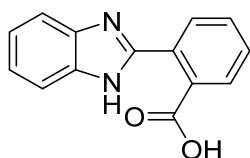
В результаті іншої реакції в спектрі зникають смуги при 2960, 2870, 1465, 1380 cm^{-1} та з'являється широка смуга в області 2700–2600 cm^{-1} та інтенсивна полоса при 1680 cm^{-1} . Яку реакцію було проведено цього разу?

Задача 71

При циклізації аміду



можливо утворення двох продуктів реакції:



На рис. 91 наведено спектр сполуки. Визначте продукт реакції.

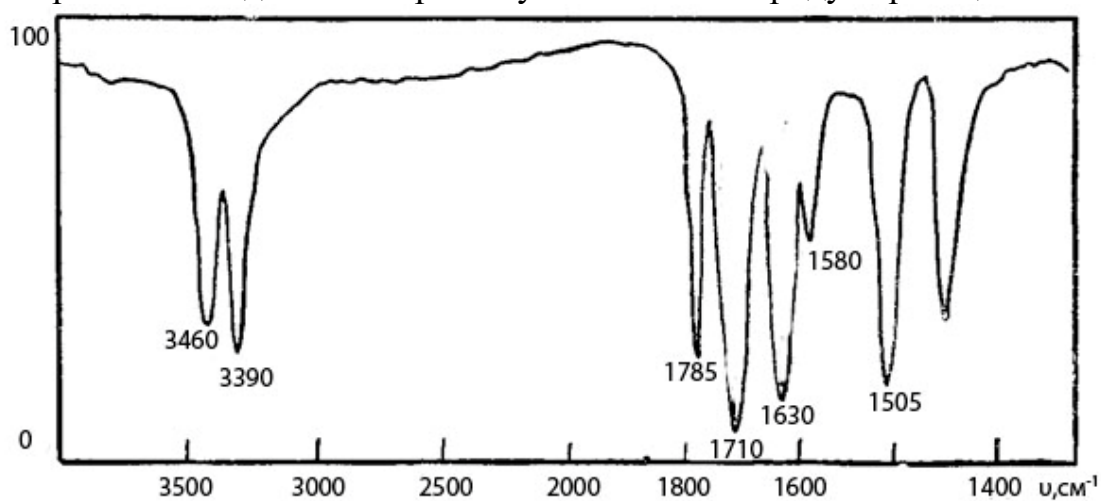
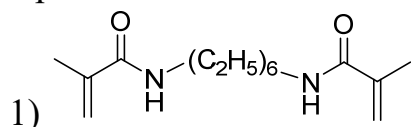


Рис. 91. ІЧ-спектр продукту циклізації.

Задача 72.

При взаємодії гексаметилендіаміну з метакриловою кислотою одержано:



Якому з продуктів відповідає ІЧ-спектр (рис. 92).

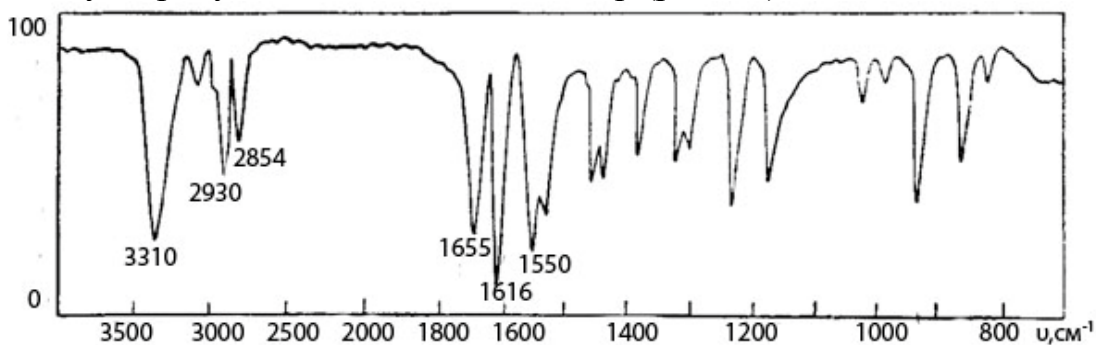
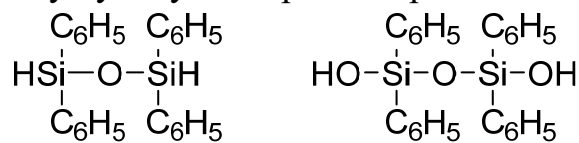


Рис. 92. ІЧ-спектр продукту взаємодії гексаметилендіаміну з метакриловою кислотою.

Задача 73.

Яку будову має кремнійорганічна сполука:



якщо її ІЧ-спектр наведено на рис. 93?

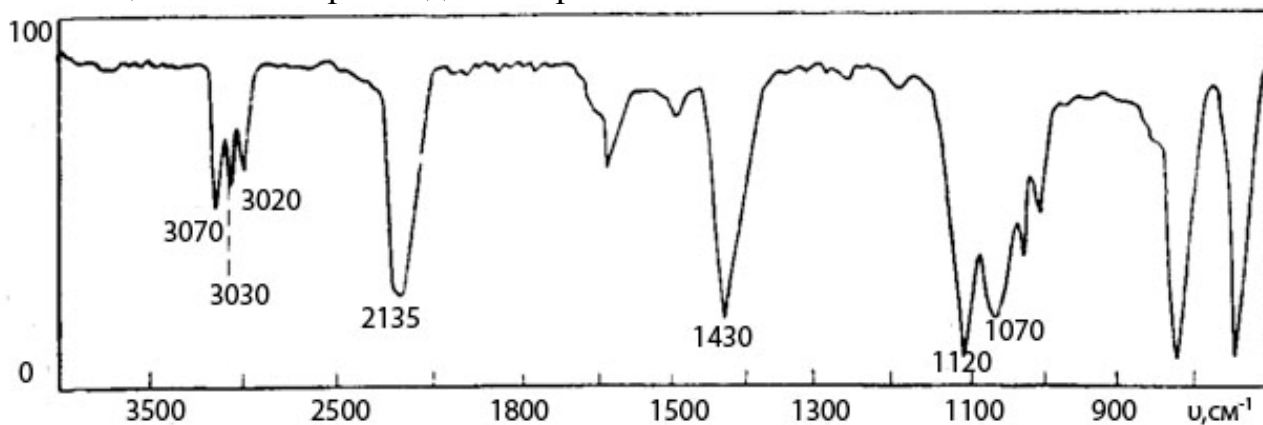


Рис. 93. ІЧ-спектр кремнійорганічної сполуки.

Задача 74.

Який з наведених ІЧ-спектрів (рис. 94) належить ди-*трет*-бутилфероцену з замісниками в різних кільцях? Одному кільці?

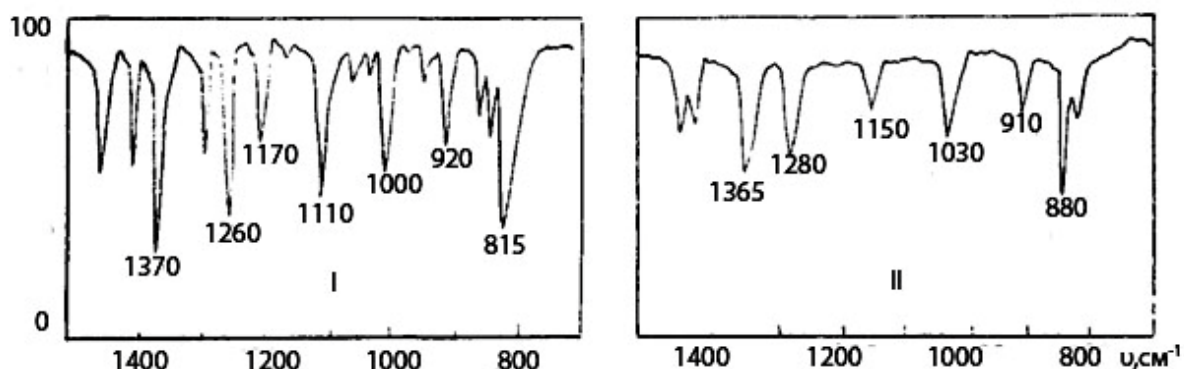
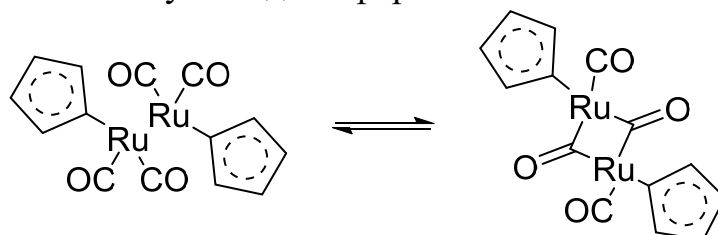


Рис. 94. ІЧ-спектри ізомерів ди-*трет*-бутилфероцену.

Задача 75.

В розчині димер циклопентадієнілрутенийдикарбонілу $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ існує у вигляді рівноважної суміші двох форм:



В твердій фазі сполука існує тільки в одній формі (рис. 95). Визначте яка це форма?

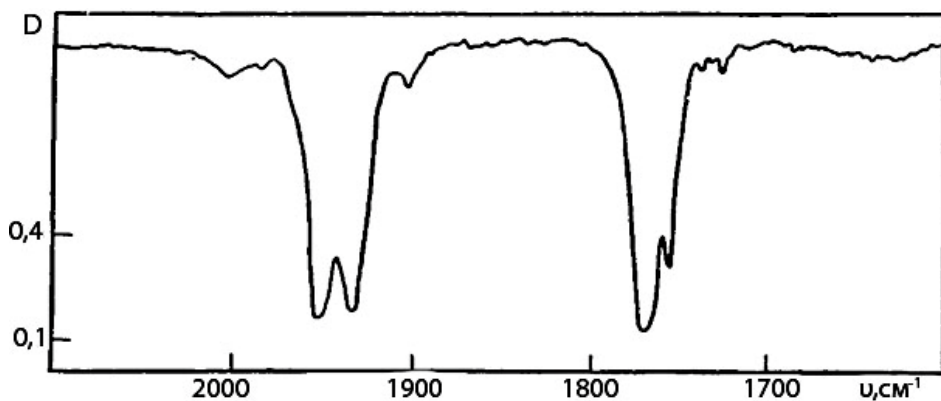


Рис. 95. ІЧ-спектр димеру циклопентадієнілрутенійдикарбонілу.

Задача 76.

Охарактеризуйте спектр ^1H ЯМР (рис. 96) сполуки $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_3$.

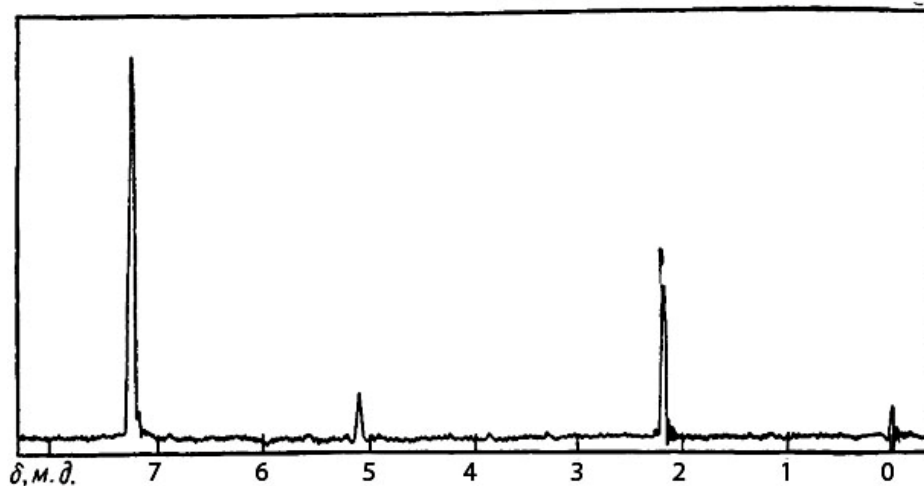


Рис. 96. Спектр ^1H ЯМР сполуки $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_3$.

Задача 77.

Чи відповідає спектр ^1H ЯМР наведеній структурі (рис. 97):

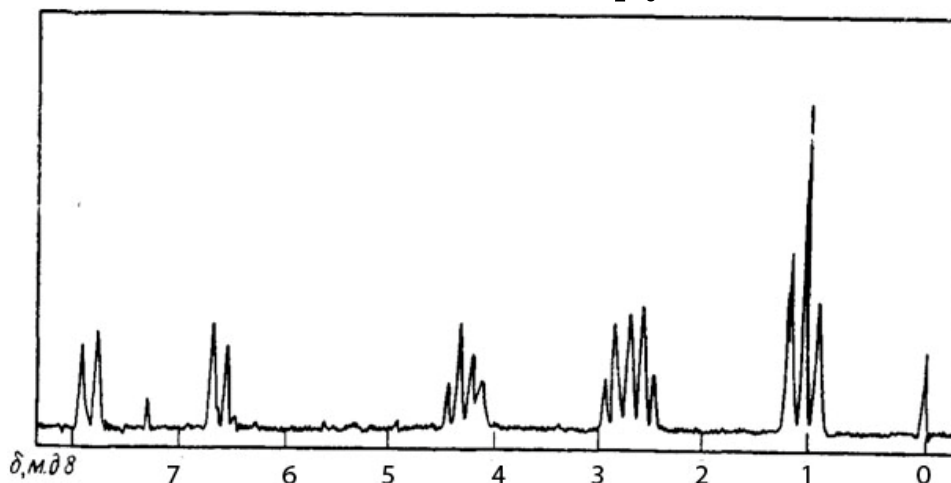
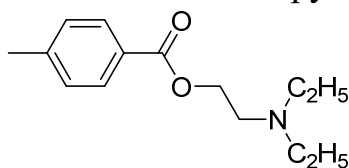


Рис. 97. Спектр ^1H ЯМР 2-(N,N-диетиламіно)етил 4-метилбензоату.

Задача 78.

Охарактеризуйте спектр ПМР диетилового естера бурштинової кислоти (рис. 98).

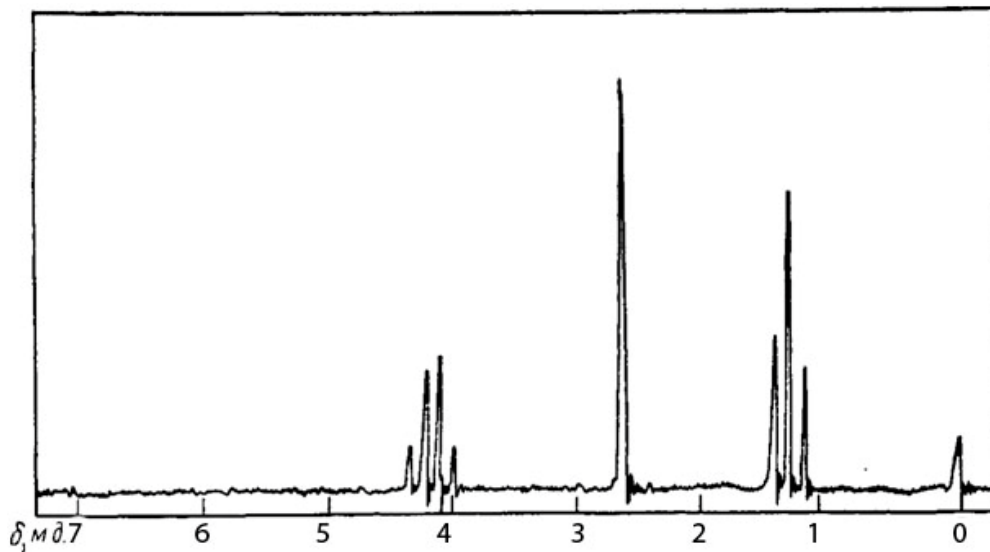


Рис. 98. Спектр ^1H ЯМР диетилового естера бурштинової кислоти.

Задача 79.

Чи відповідає спектр ^1H ЯМР структурі бензил ацетату(рис. 99):

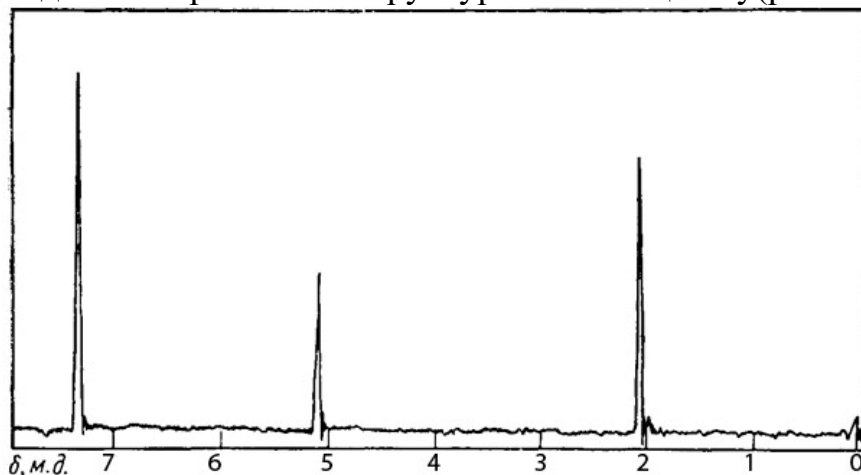


Рис. 99. Спектр ^1H ЯМР бензилацетату.

Задача 80.

Чи відповідає спектр ^1H ЯМР (рис. 100) сполуці $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$?

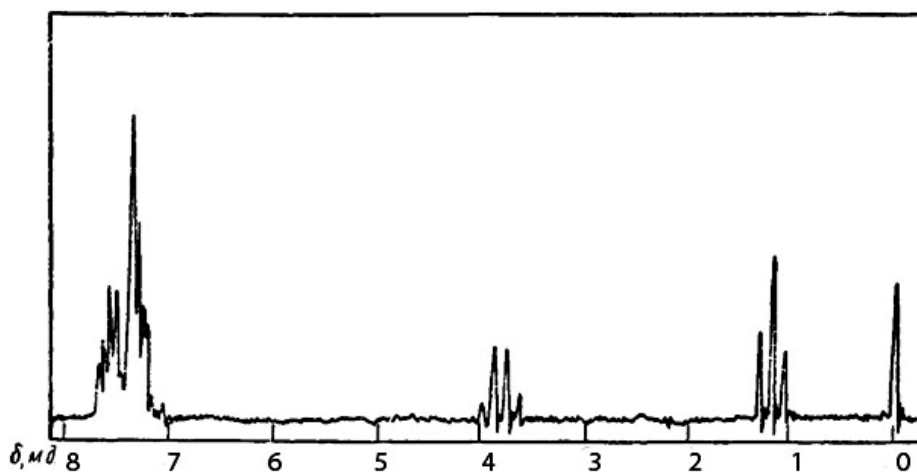


Рис. 100. Спектр ^1H ЯМР $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$.

Задача 81.

Чи відповідає наведений спектр ^1H ЯМР (рис. 101) наведеній структурі:

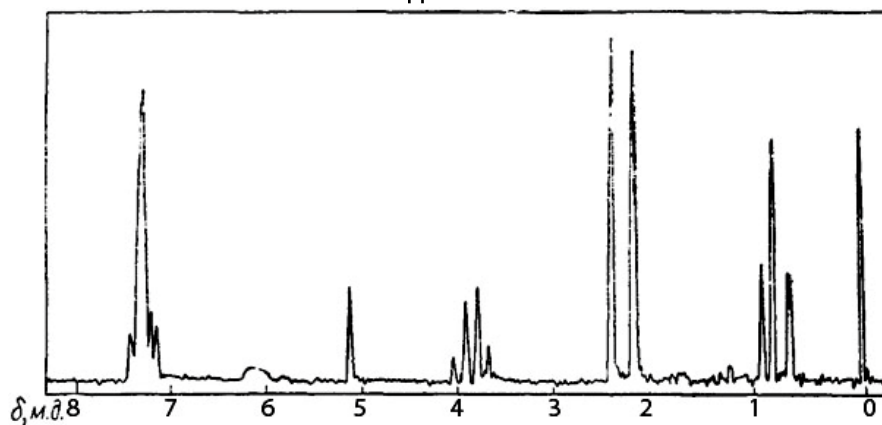
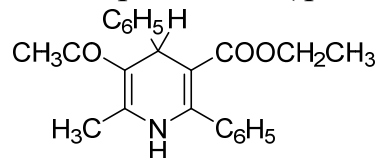


Рис. 101. Спектр ^1H ЯМР похідного 1,4-дигідропіридину.

Задача 82.

Чи відповідає наведений спектр ^1H ЯМР (рис. 102) наведеній структурі $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$?

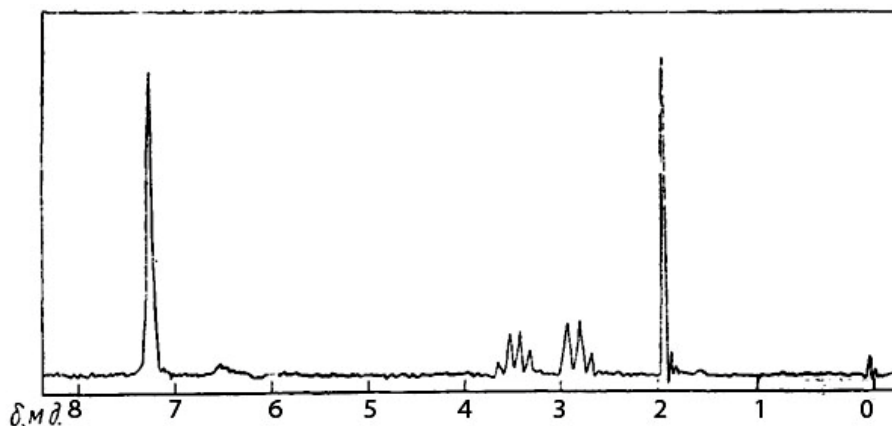


Рис. 102. Спектр ^1H ЯМР $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$.

Задача 83.

Чи відповідає наведений спектр ^1H ЯМР (рис. 103) наведеній структурі:

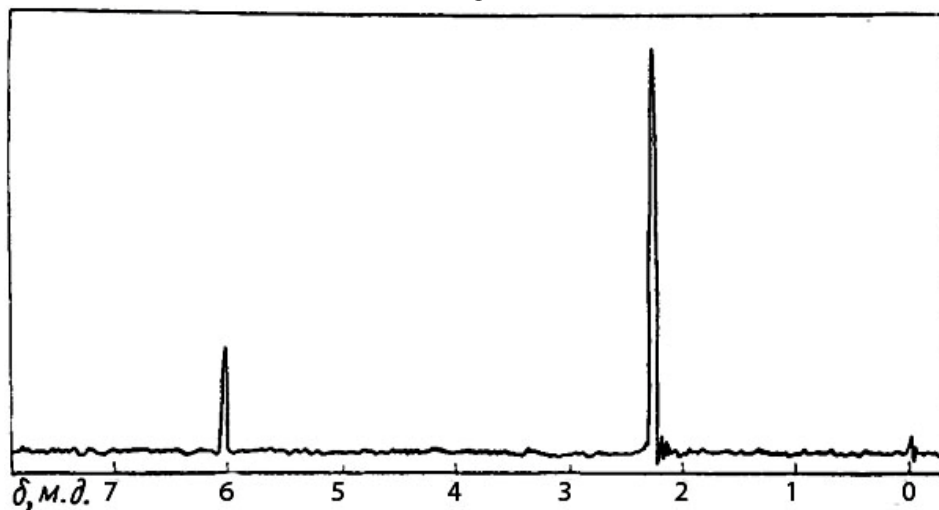
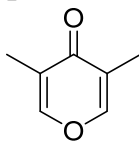


Рис. 103. Спектр ^1H ЯМР 2,5-диметил-1,4-дигідропіран-4-ону.

Задача 84.

Якому ізомеру хлоропентану відповідає спектр ^1H ЯМР (рис.104)?

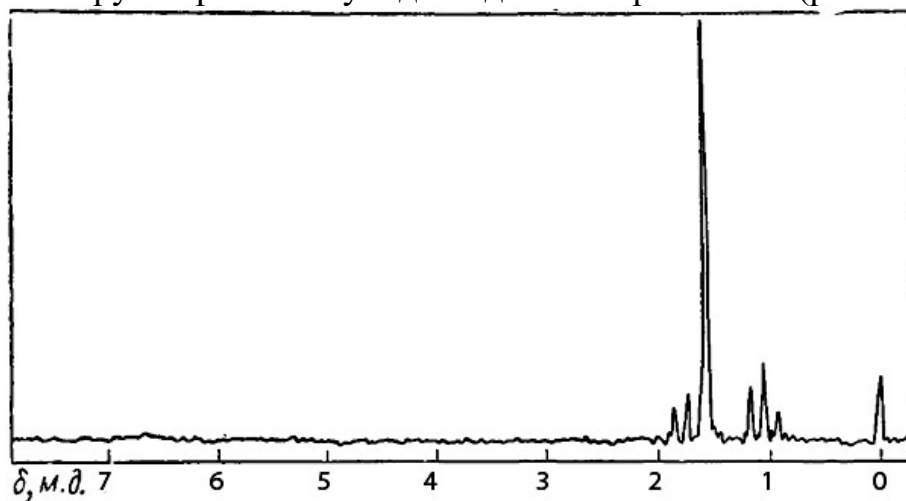


Рис. 104. Спектр ^1H ЯМР ізомеру хлоропентану.

Задача 85.

Якому ізомеру відповідає спектр ^1H ЯМР (рис.105) кислоти $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCOOH}$?

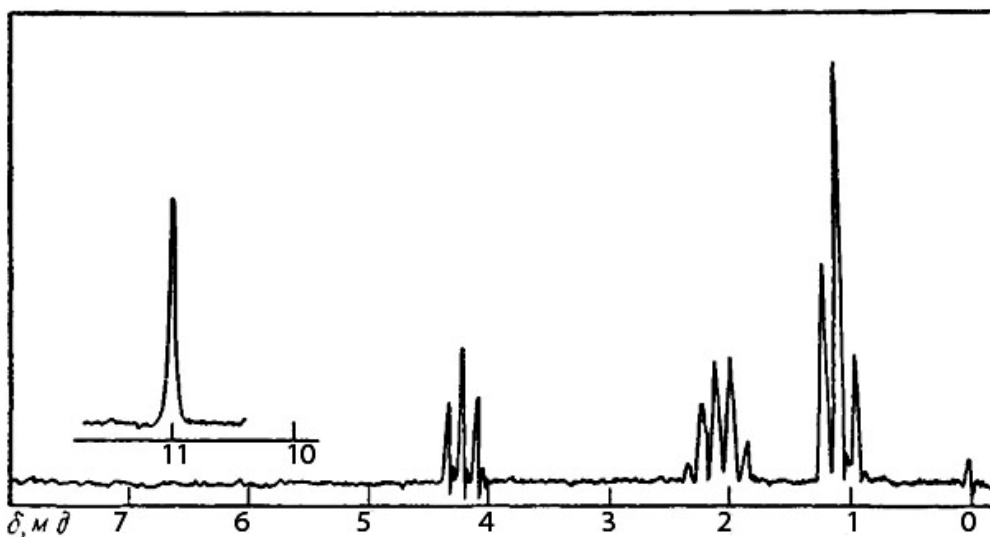


Рис. 105. Спектр ^1H ЯМР кислоти $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCOOH}$.

Задача 86.

Якому ізомеру бромобутану відповідає спектр ^1H ЯМР (рис.106)?

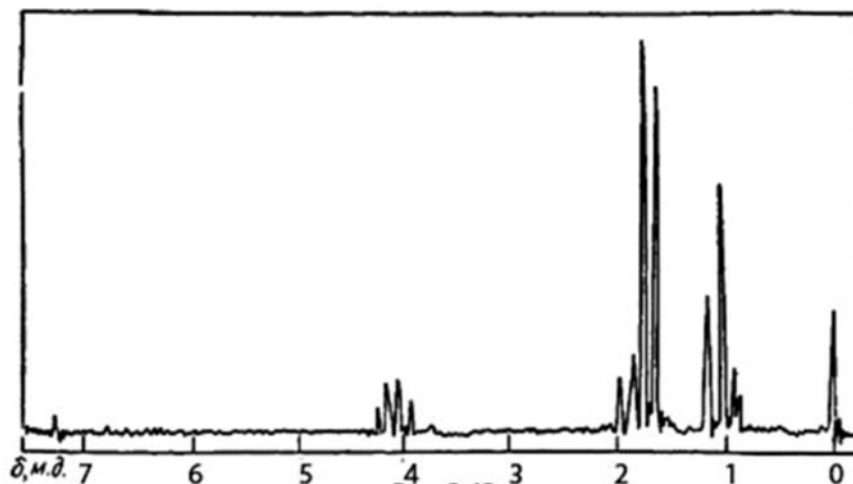


Рис. 106. Спектр ^1H ЯМР ізомеру бромобутану.

Задача 87.

Якому ізомеру дихлоропропану відповідає спектр ^1H ЯМР (рис.107)?

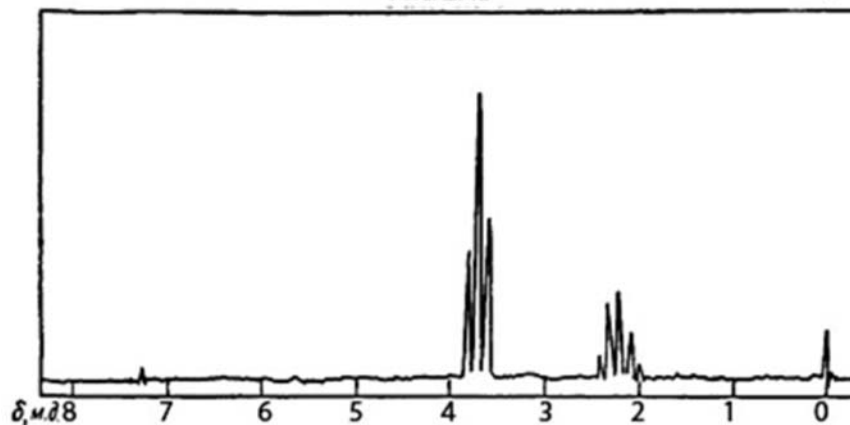


Рис. 107. Спектр ^1H ЯМР ізомеру дихлоропропану.

Задача 88.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 108) визначте структуру сполуки $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$.

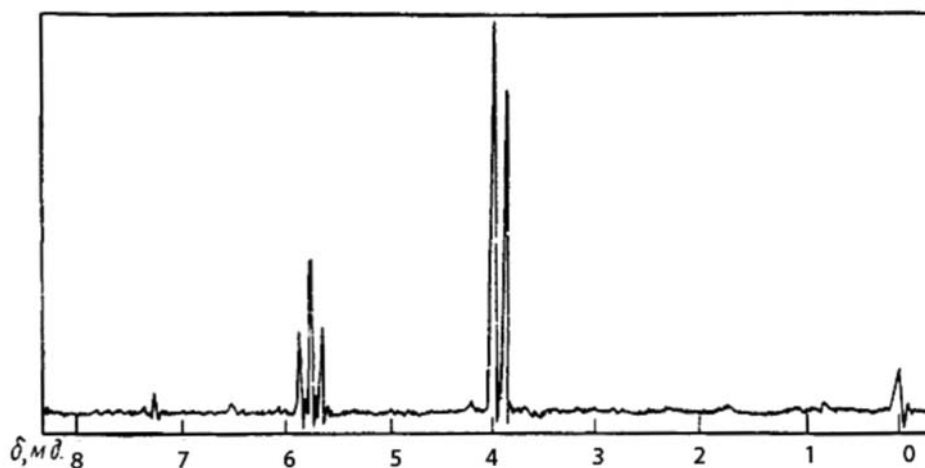


Рис. 108. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$.

Задача 89.

Визначте структуру сполуки $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. спектр якої наведено на рис.109.

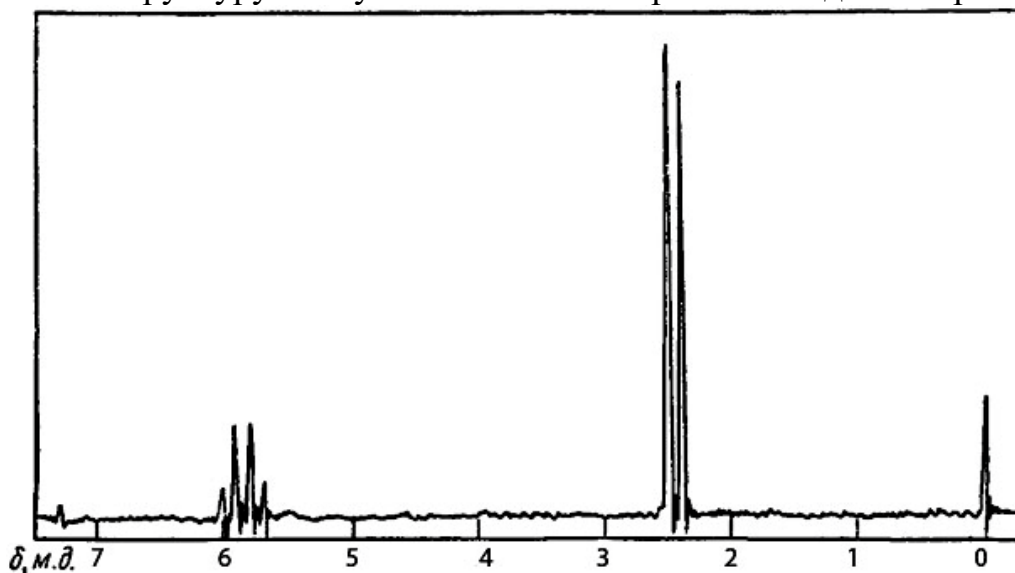


Рис. 109. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

Задача 90.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 110) визначте структуру сполуки $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$.

Задача 91.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 111) визначте структуру сполуки $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$.

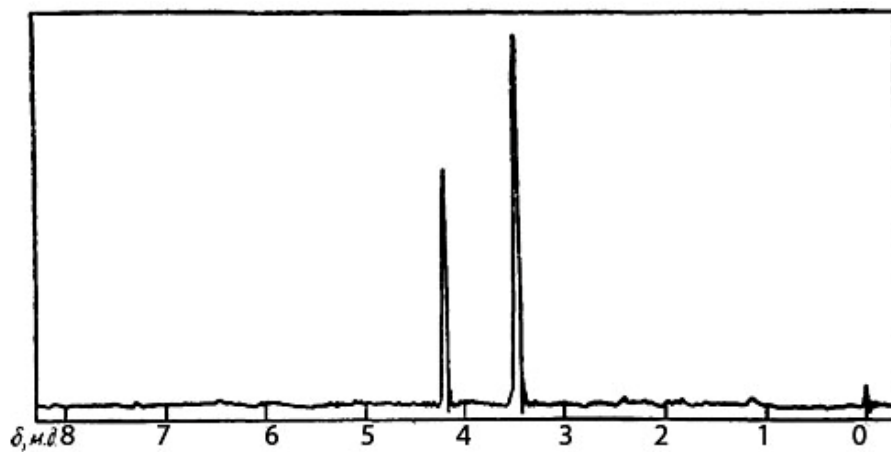


Рис. 110. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$.

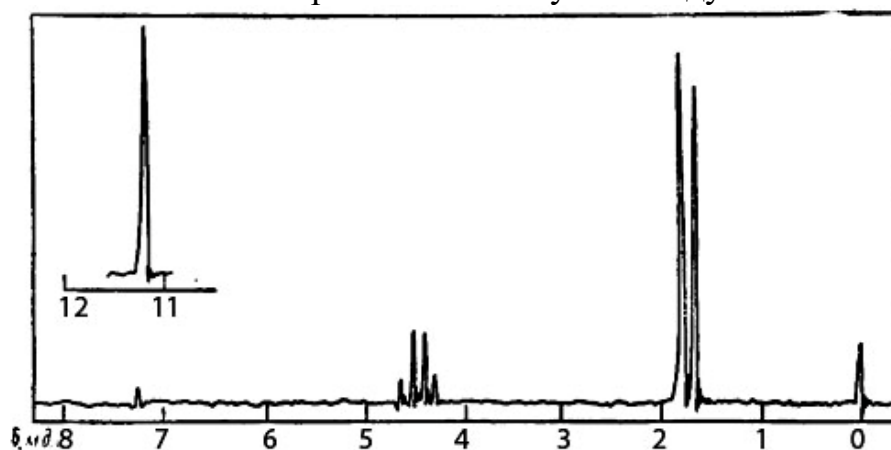


Рис. 111. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$.

Задача 92.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 112) визначте структуру сполуки $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$.

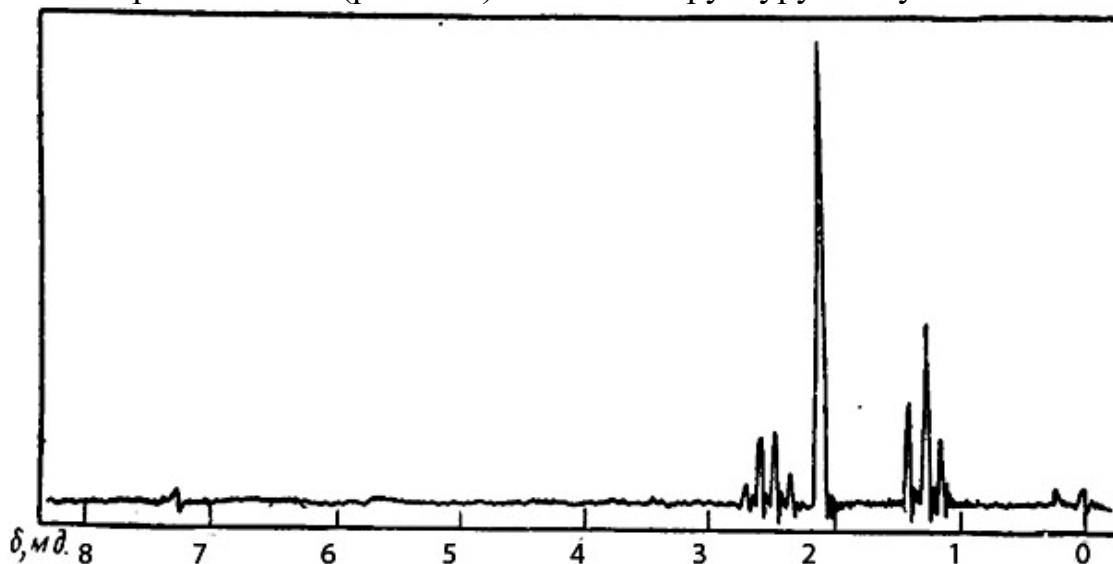


Рис. 112. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$.

Задача 93.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 113) визначте структуру сполуки $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$.

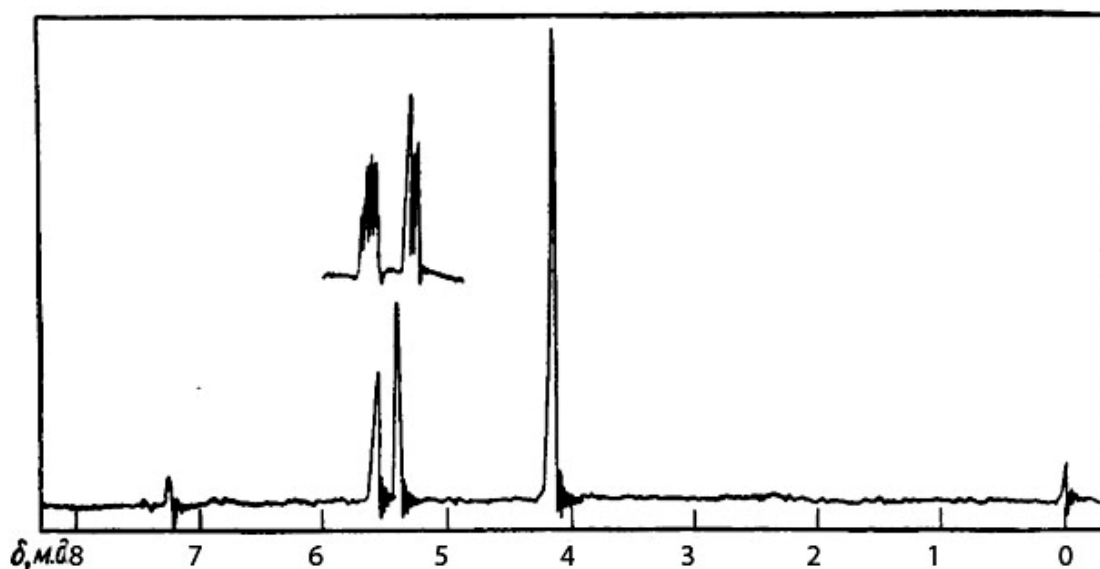


Рис. 113. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Задача 94.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 114) визначте структуру сполуки $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Задача 95.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 115) визначте структуру сполуки $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.

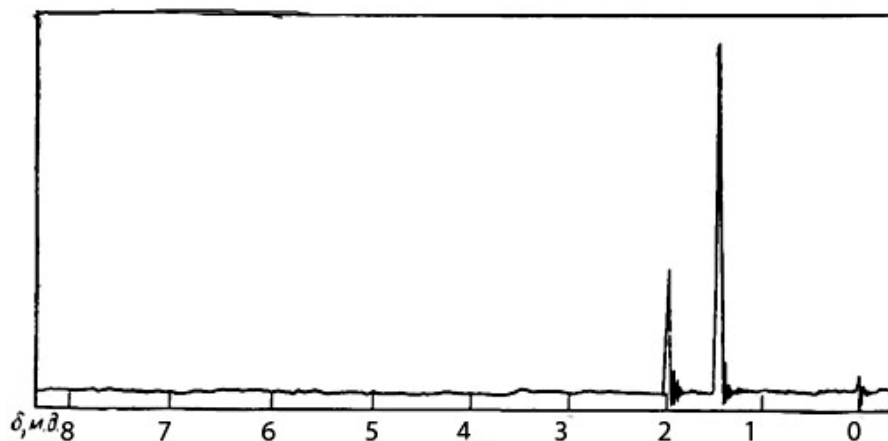


Рис. 114. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

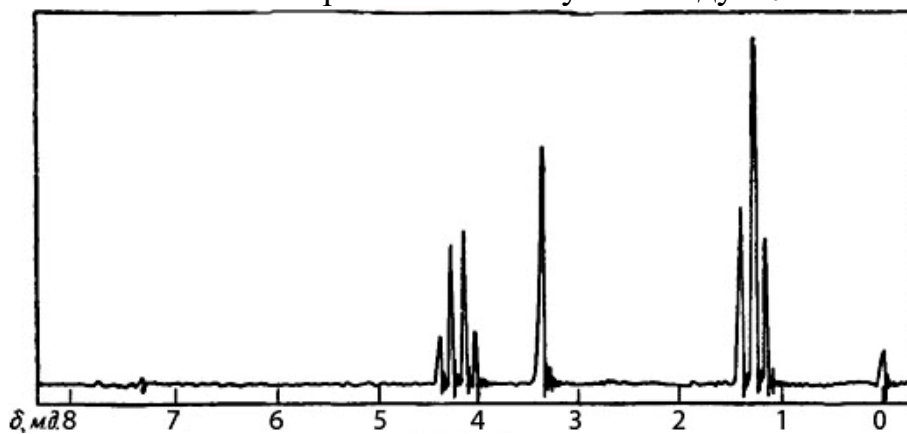


Рис. 115. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.

Задача 96.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 116) визначте структуру сполуки $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

Задача 97.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 117) визначте структуру сполуки $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

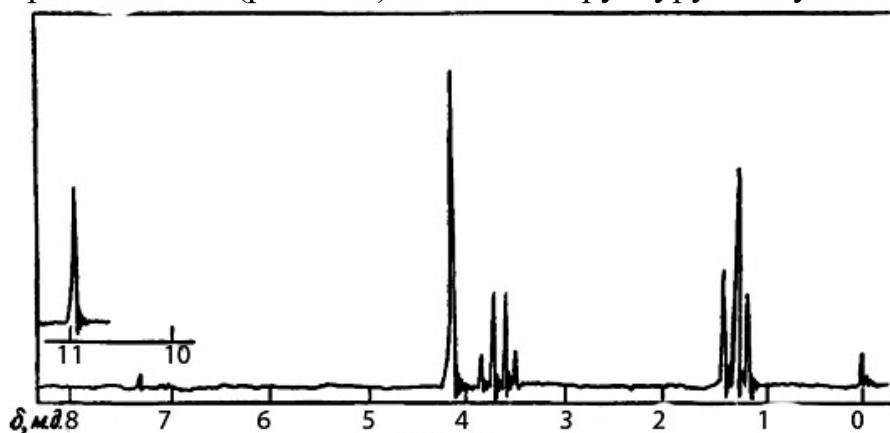


Рис. 116. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

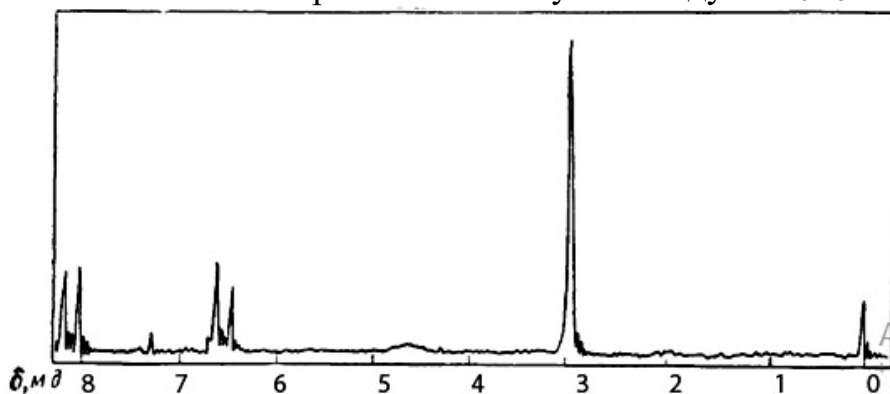


Рис. 117. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

Задача 98.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 118) визначте структуру сполуки $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$.

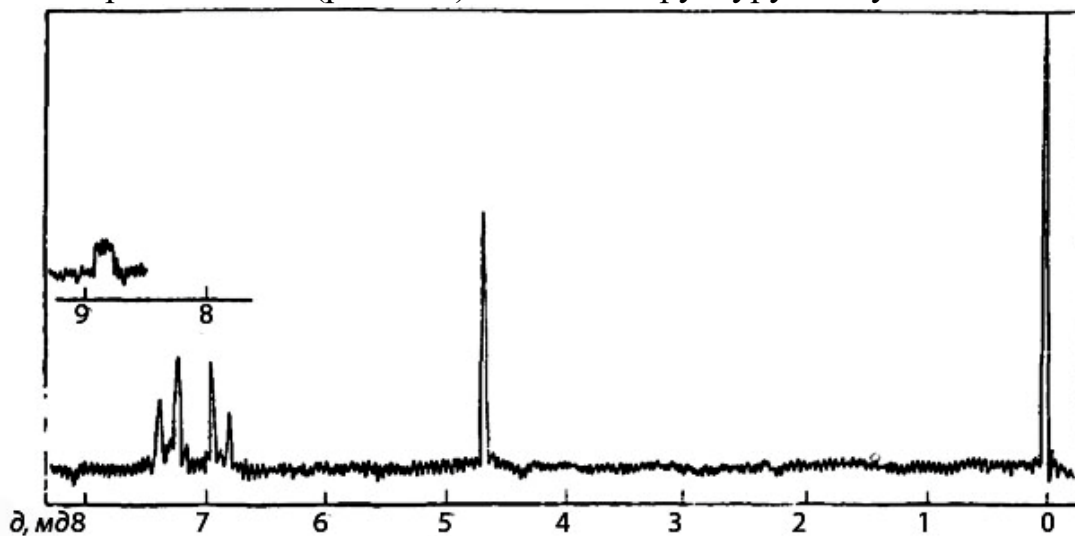


Рис. 118. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$.

Задача 99.

Чи відповідає наведений спектр ^1H ЯМР (рис. 119) наведеній структурі:

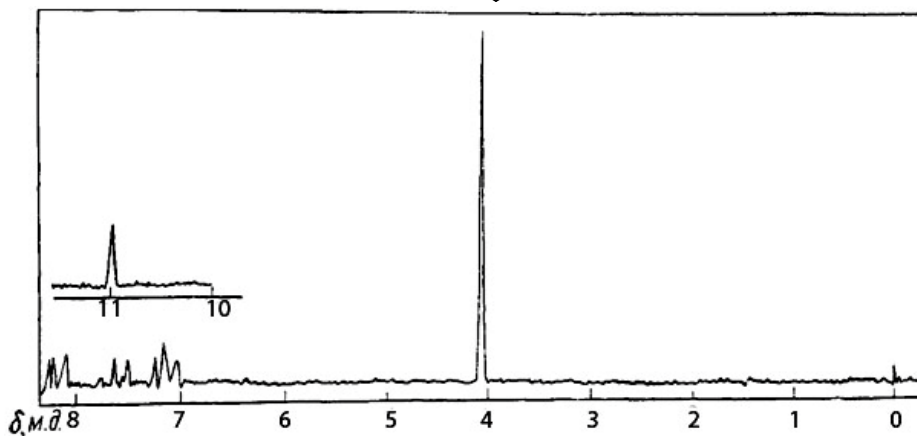
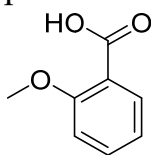


Рис. 119. Спектр ^1H ЯМР 2-метоксибензойної кислоти.

Задача 100.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 120) визначте структуру сполуки $\text{C}_8\text{H}_9\text{FO}$.

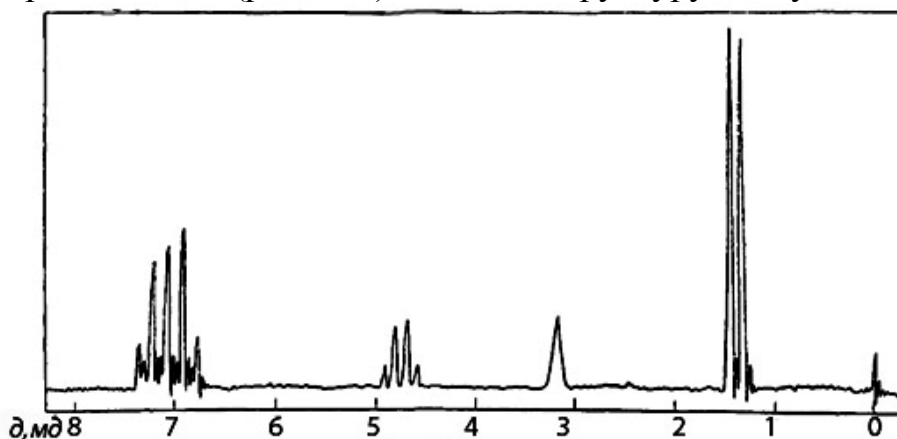


Рис. 120. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_9\text{FO}$.

Задача 101.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 121) визначте структуру сполуки $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

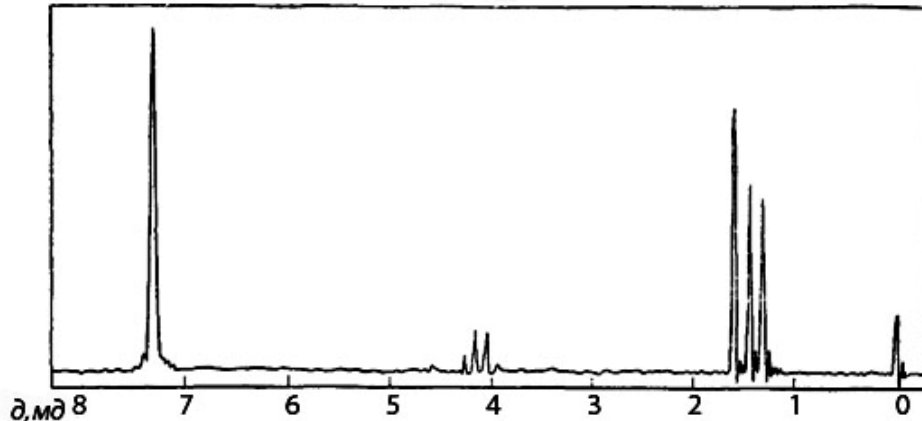


Рис. 121. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

Задача 102.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 122) визначте структуру сполуки $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$.

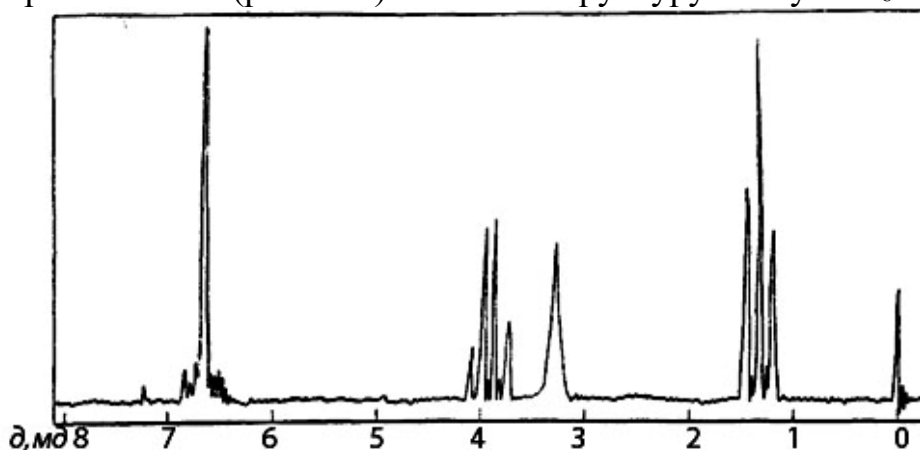


Рис. 122. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$.

Задача 103.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 123) визначте структуру сполуки $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$.

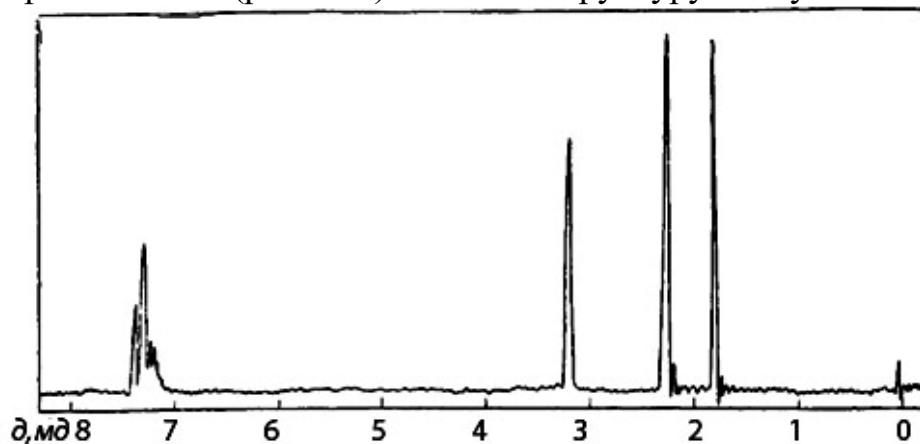


Рис. 123. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$.

Задача 104.

За спектром ^1H ЯМР (рис. 124) визначте структуру сполуки $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$.

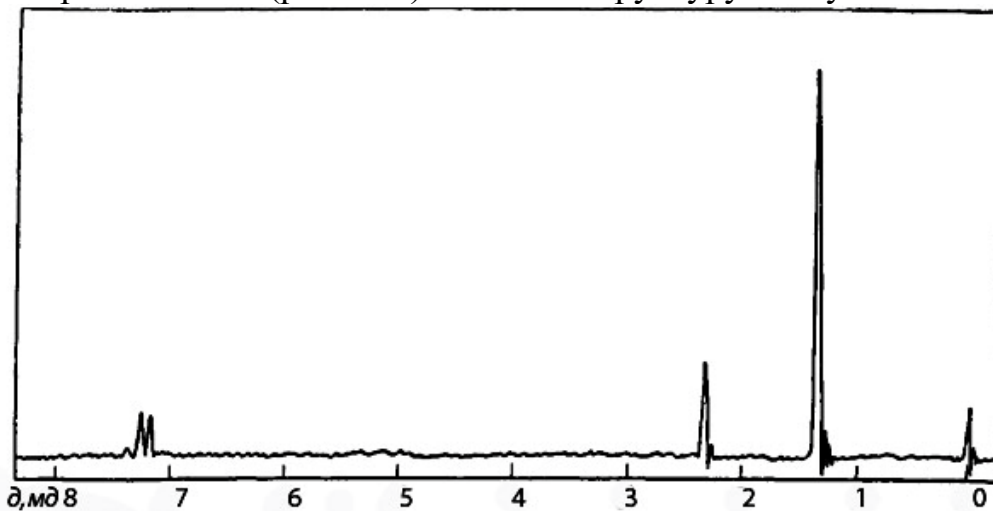
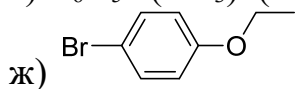
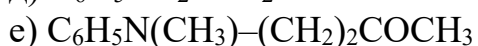
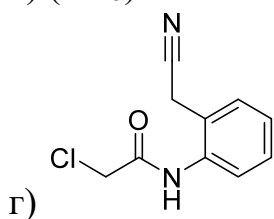
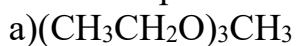


Рис. 124. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$.

Задача 105.

Які спектри ^1H ЯМР можуть відповідати наступним сполукам:



Задача 106.

Чи відповідають ІЧ- та ^1H ЯМР-спектри структурі $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$?

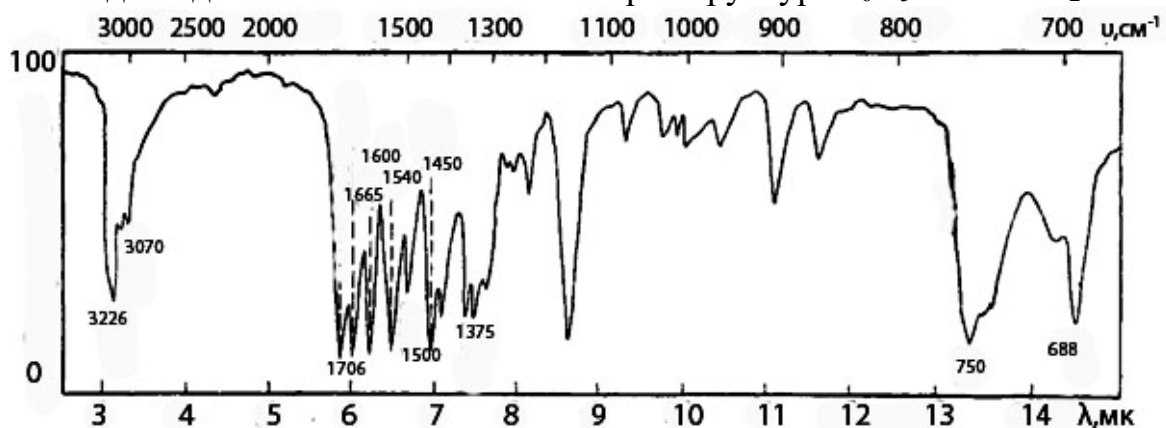


Рис. 125. ІЧ-спектр сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$.

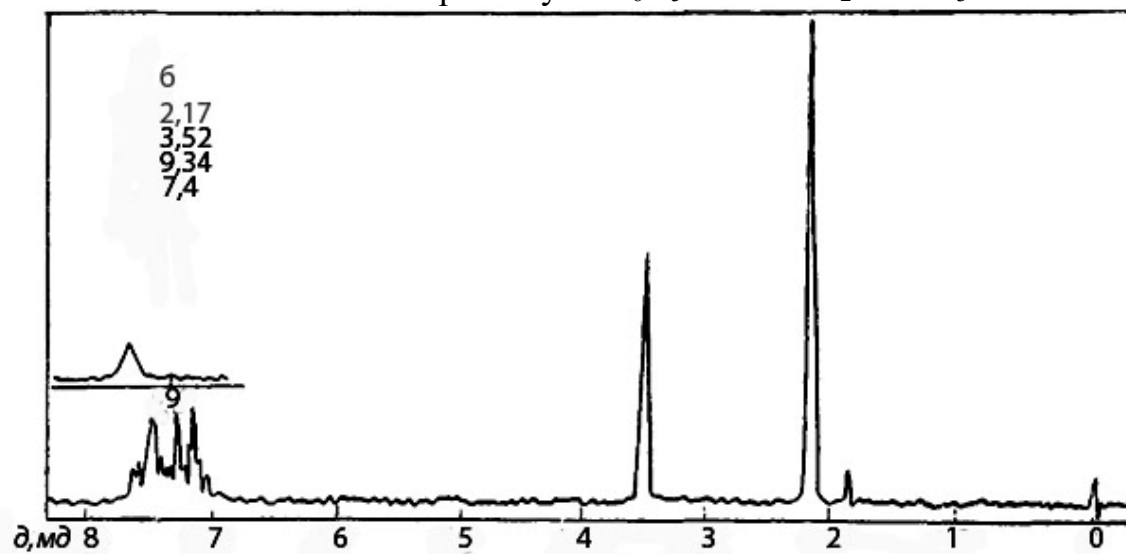


Рис. 126. Спектр ^1H ЯМР сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$.

Задача 107.

Чи відповідають ІЧ- та ^1H ЯМР-спектри структурі $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$?

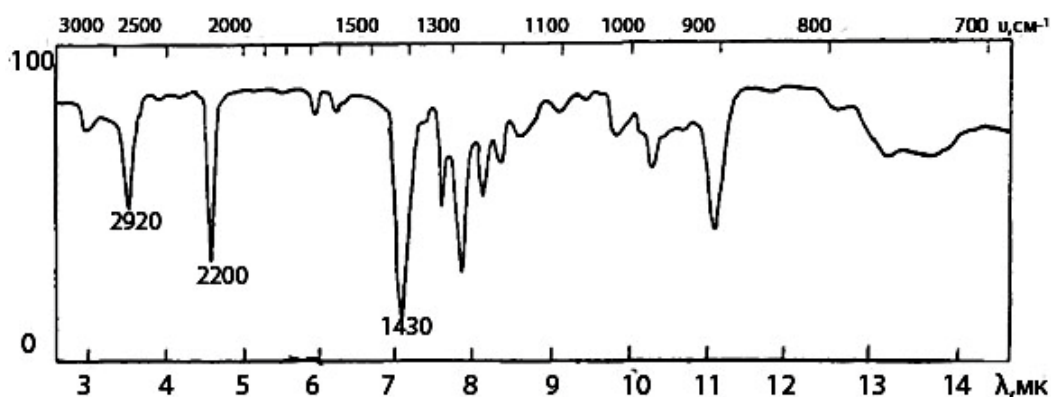


Рис. 127. ІЧ-спектр сполуки $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$.

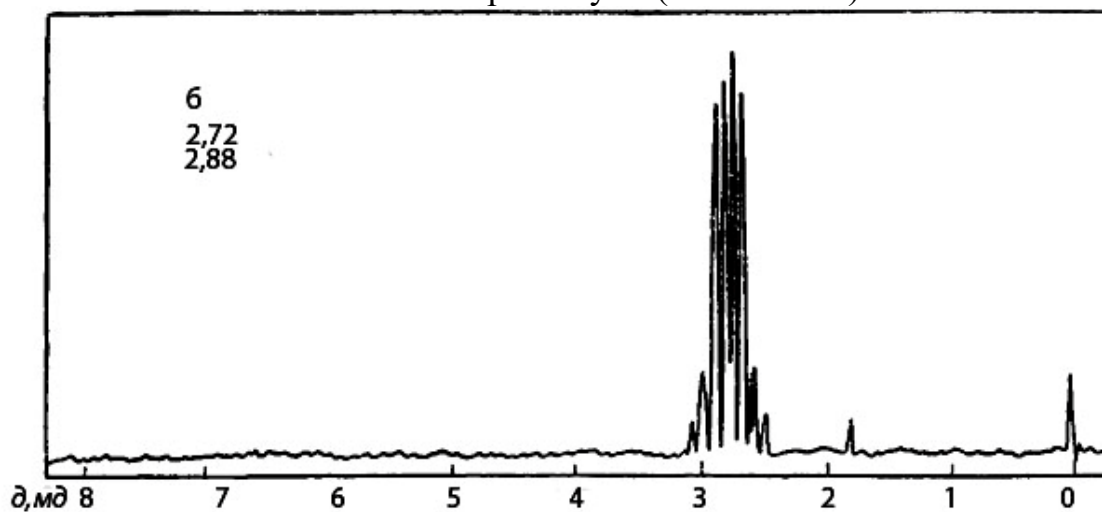


Рис. 128. Спектр ^1H ЯМР сполуки $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$.

Задача 108.

Визначте структуру сполуки $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$, якщо у ІЧ-спектрі її присутні смуги 1740 та 2240 cm^{-1} , а спектр ^1H ЯМР неведено на рис. 129.

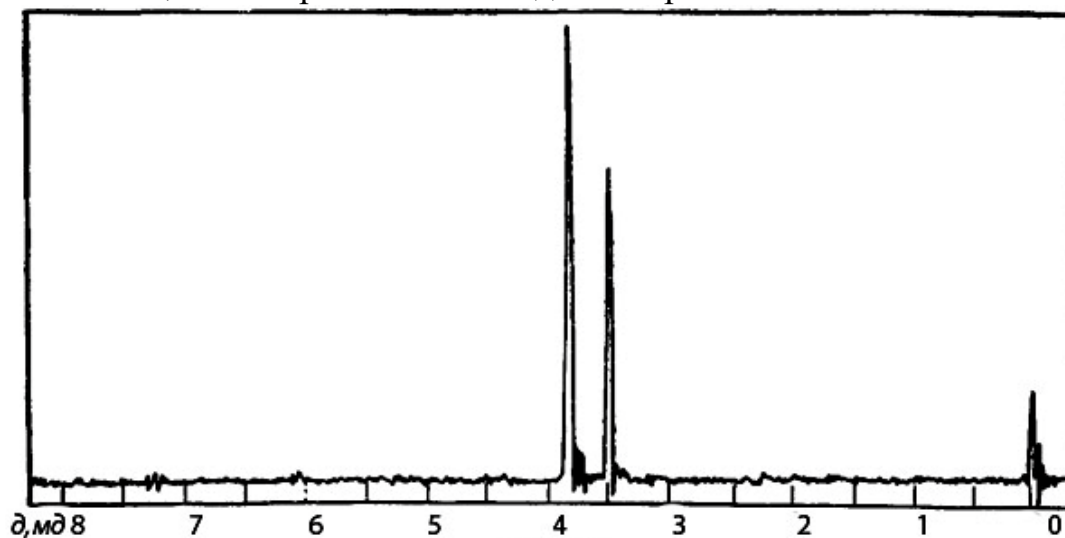


Рис. 129. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$.

Задача 109.

Визначте структуру сполуки $C_4H_7BrO_2$, якщо у ІЧ-спектрі її присутня широка смуга при $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ та інтенсивний пік при 1720 см^{-1} , а спектр 1H ЯМР неведено на рис. 130.

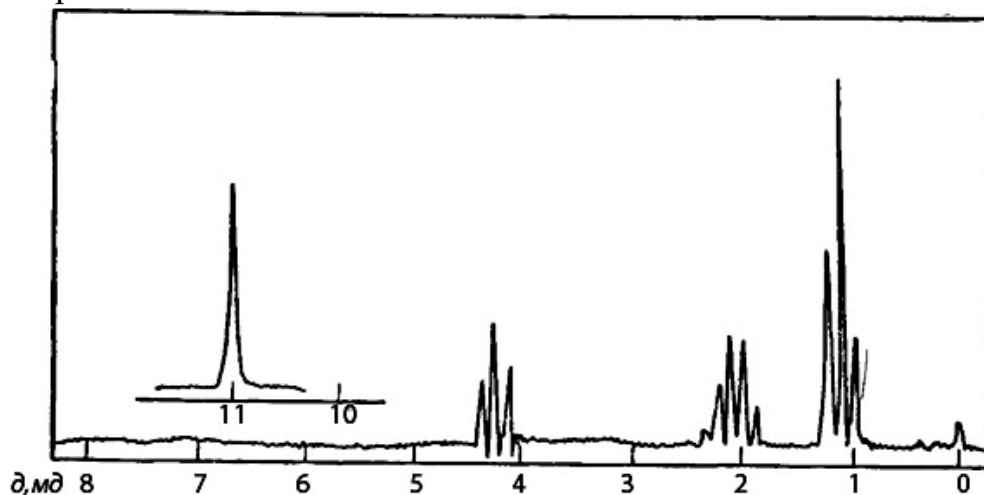


Рис. 130. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_4H_7BrO_2$.

Задача 110.

Визначте структуру сполуки $C_6H_{13}NO_2$, якщо у ІЧ-спектрі її присутня смуга при 1735 см^{-1} , а спектр 1H ЯМР неведено на рис. 131.

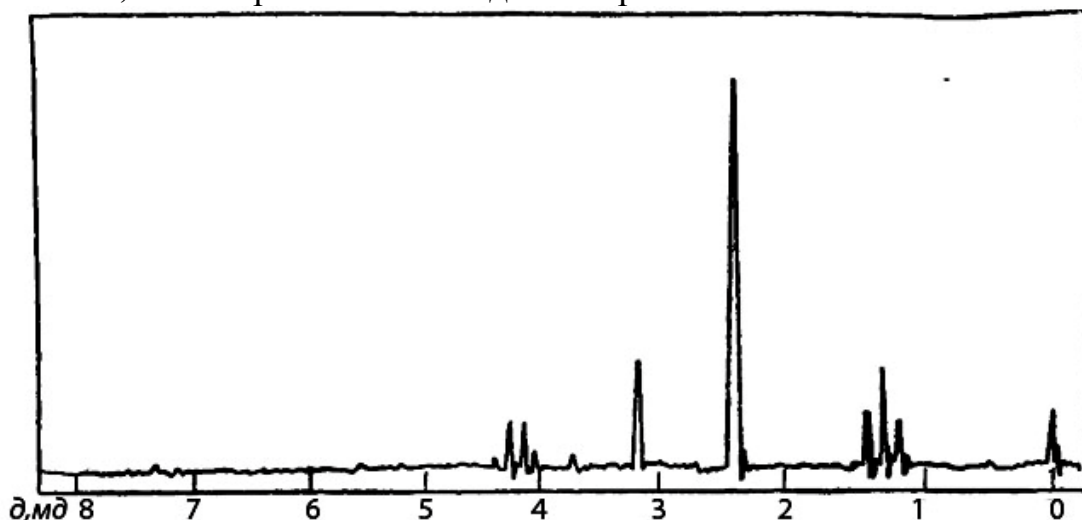
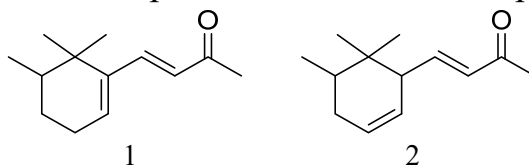


Рис. 131. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_6H_{13}NO_2$.

Задача 111.

Яка з кривих, наведених на рис. 132, відповідає α -ірону (1) та β -ірону (2)?



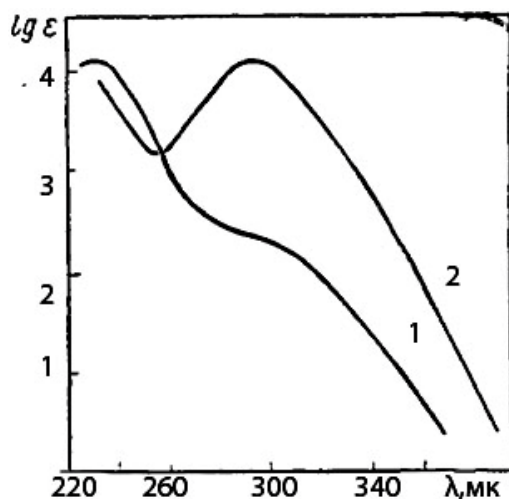


Рис. 132. УФ-спектр α -ірону (1) та β -ірону (2).

Задача 112.

На рис. 133 наведено спектри β -нафтолу и 2-нафтілкарбінолу. Якій сполуці відповідає кожна крива?

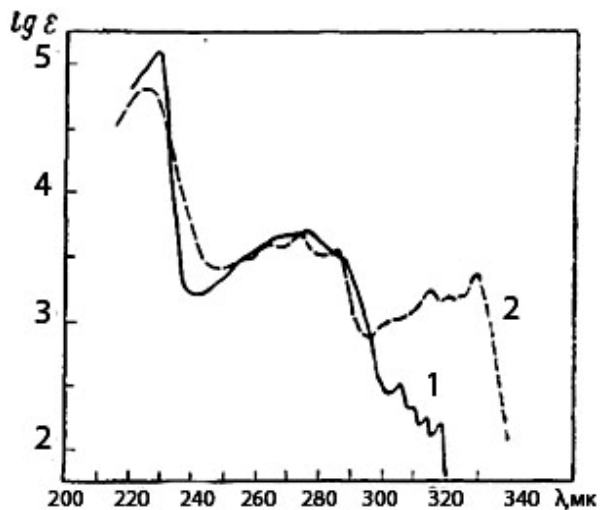
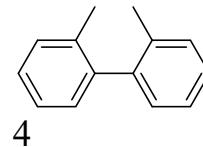
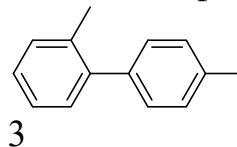
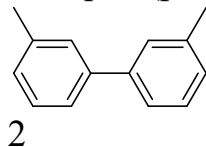
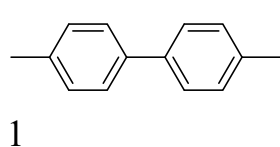


Рис. 133. УФ-спектри β -нафтолу и 2-нафтілкарбінолу.

Задача 113.

Поясніть відмінність в спектрах (рис. 134) диметилдифенілів:



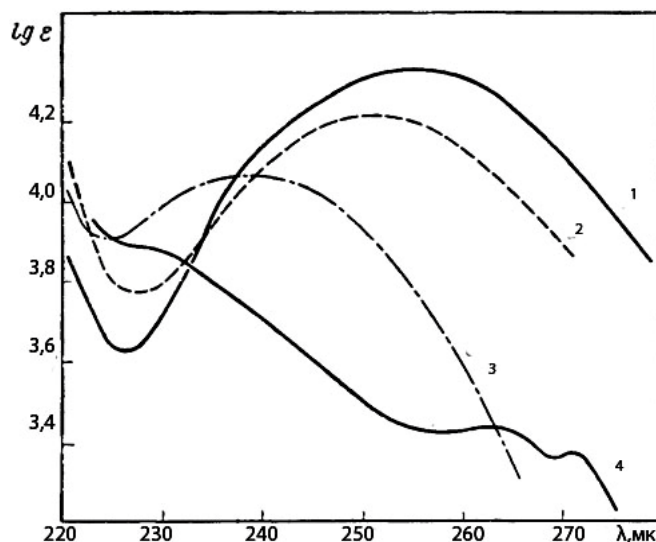


Рис. 134. УФ-спектри ізомерних диметилдифенілів.

Задача 114.

Яка з кривих, наведених на рис. 132, відповідає 2,2'-дихлородифенілу та 1,4'-дихлородифенілу?

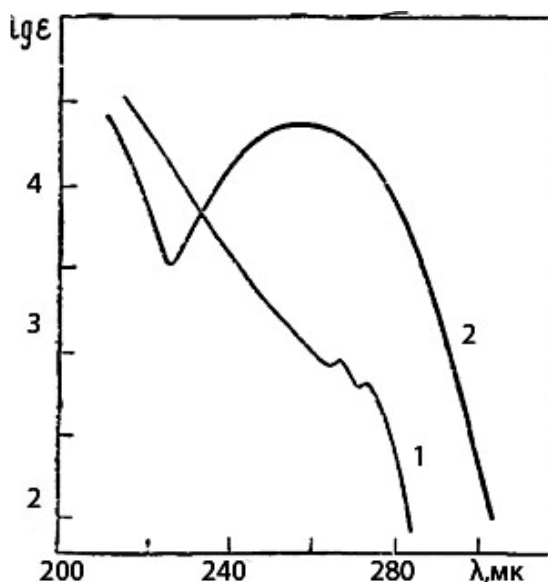


Рис. 135. УФ-спектри ізомерних 2,2'-дихлородифенілу та 1,4'-дихлородифенілу.

Задача 115.

На рис. 136 наведено спектри поглинання фенолу в розчині гексану, спирту та лугу. Визначте, якому розчину відповідає яка крива.

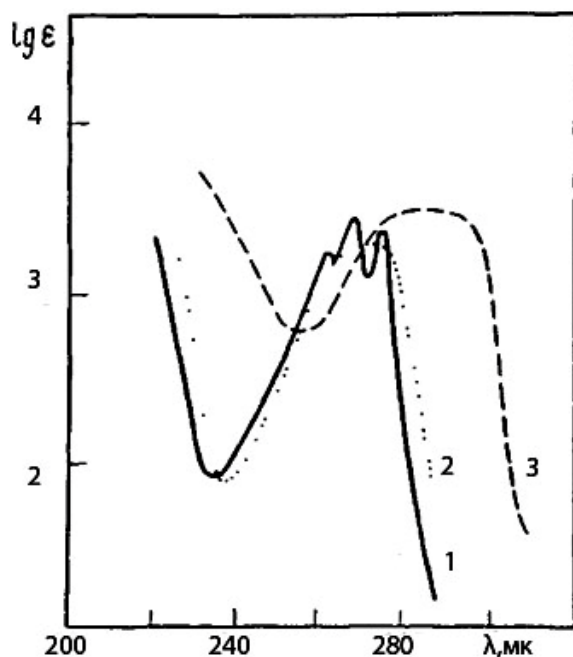


Рис. 136. УФ-спектри фенолу в розчині гексану, спирту та лугу.

Задача 116.

На рис. 137 наведено спектри поглинання ацетону в розчині гексану, етанолу та воді. Визначте, якому розчину відповідає яка крива.

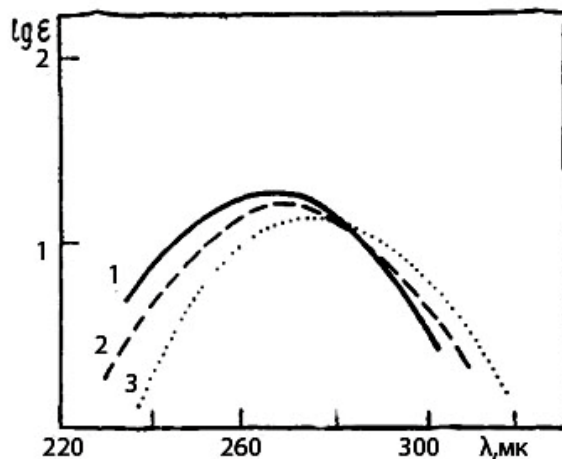


Рис. 137. УФ-спектри ацетону в розчині гексану, етанолу та воді.

Задача 117.

Спектр піразину змінюється в залежності від полярності розчинника (рис. 138). Визначте, який спектр відповідає водному розчину, а який розчину в циклогексані?

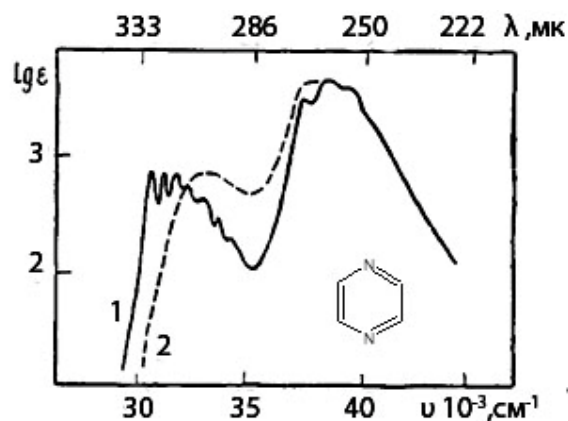


Рис. 138. УФ-спектри піразинув розчині циклогексану та воді.

Задача 118.

На рис. 139 наведено спектри поглинання окису мезитилу в розчині гексану, етанолу та воді. Визначте, якому розчину відповідає яка крива.

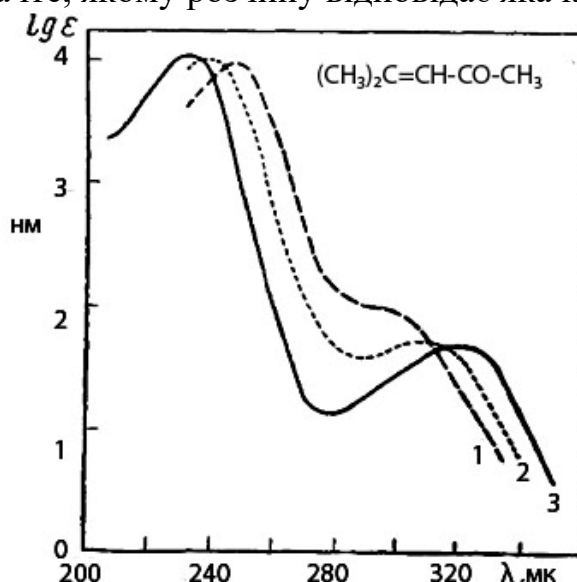


Рис. 139. УФ-спектри окису мезитилу в розчині гексану, етанолу та воді.

Задача 119.

На рис. 140 наведено спектри поглинання α -нафтіламіну в розчині етанолу та в кислому водно-спиртовому розчині. Визначте, якому розчину відповідає яка крива.

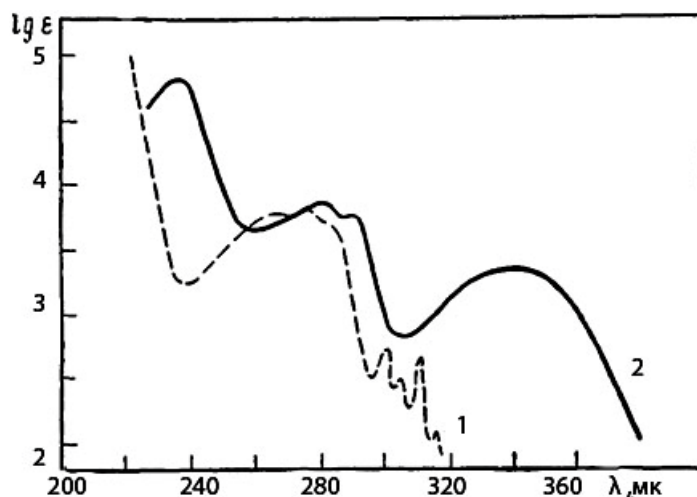


Рис. 140. УФ-спектри α-нафтіламіну в розчині етанолу та в кислому водно-спиртовому розчині.

Задача 120.

На рис. 141 наведено спектри поглинання о-амінофенолу в розчині етанолу а також кислому та лужному розчині. Визначте, якому розчину відповідає яка крива.

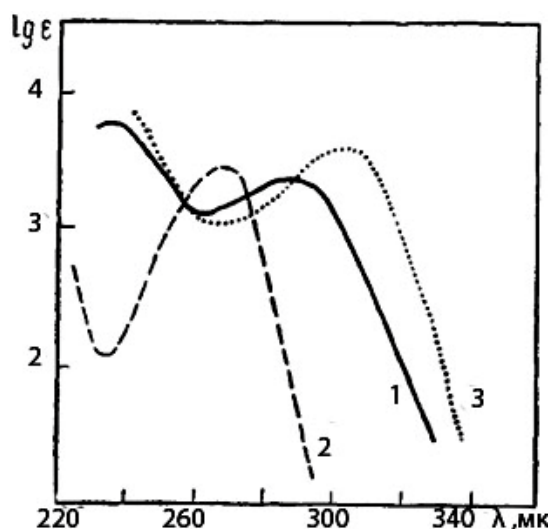


Рис. 141. УФ-спектри о-амінофенолу в розчині етанолу, кислому та лужному водному розчині.

Задача 121.

2-Аміноантрацен в спиртовому розчині має спектр 1, наведений на рис. 142. В якому розчині слід зняти спектр 2-аміноантрацену, щоб отримати криву 2?

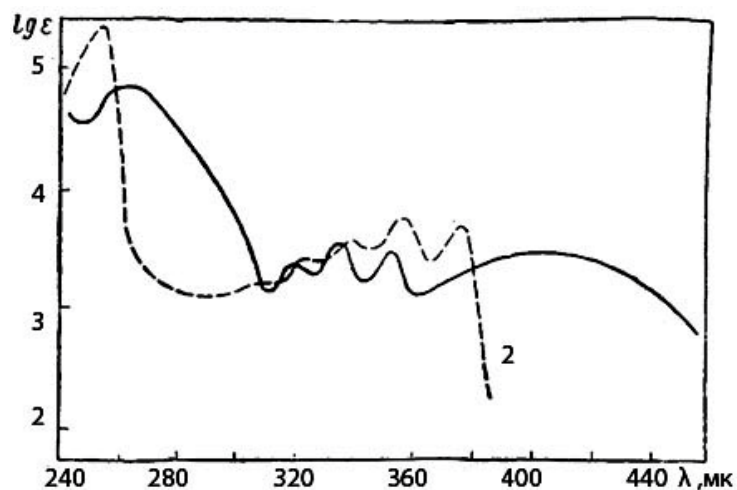


Рис. 142. УФ-спектри 2-аміноантрацену.

Задача 122.

Проаналізуйте наведені на рис. 143-145 УФ-, ІЧ- та ПМР-спектри вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

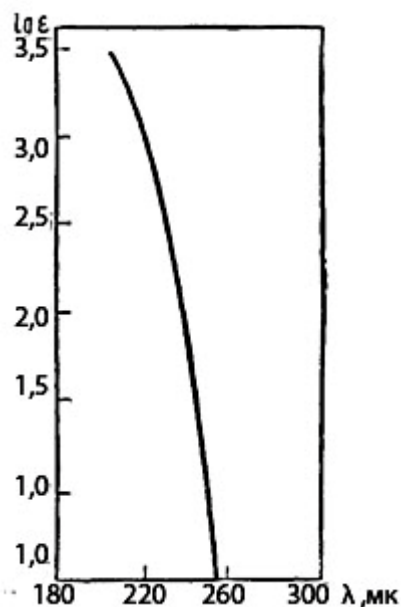


Рис. 143. УФ-спектр вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

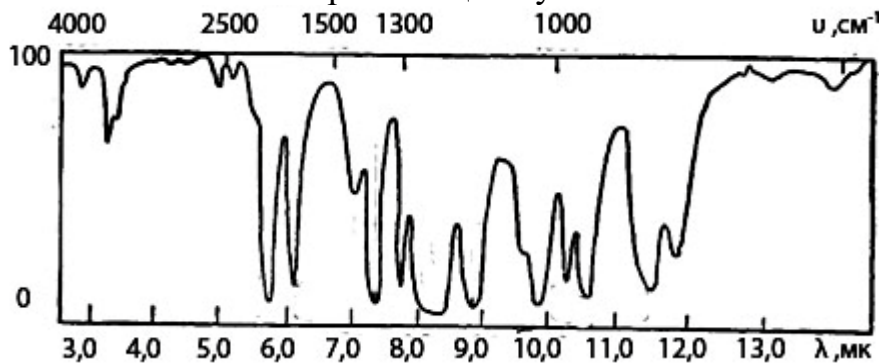


Рис. 144. ІЧ-спектр вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

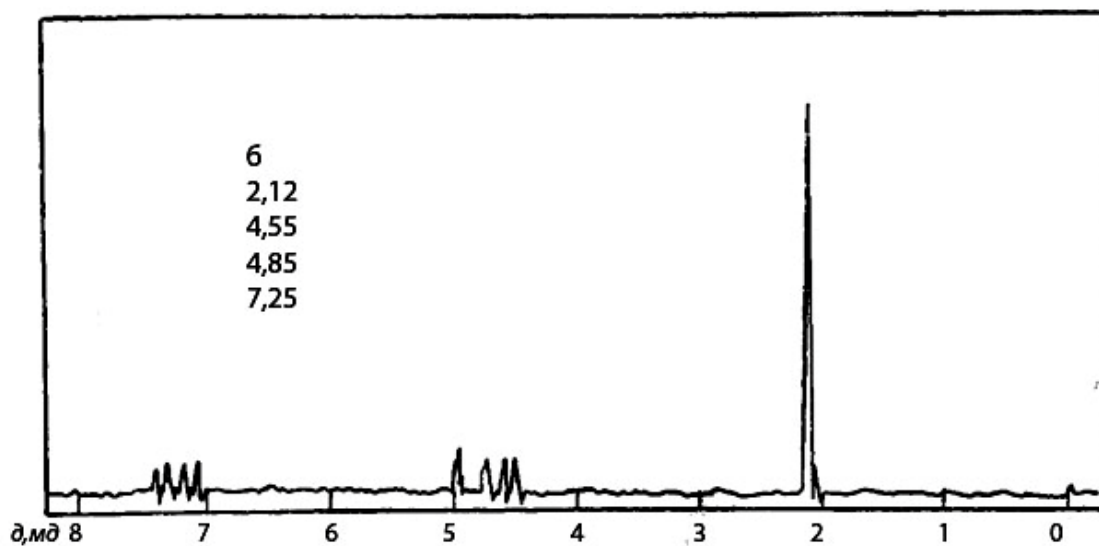


Рис. 145. Спектр ^1H ЯМР вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

Задача 123.

Проаналізуйте наведені на рис. 146-148 УФ-, ІЧ- та ПМР-спектри N,N-диметилацетаміду.

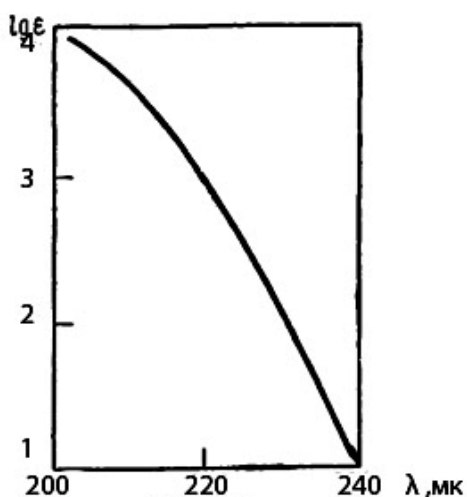


Рис. 146. УФ-спектр N,N-диметилацетаміду.

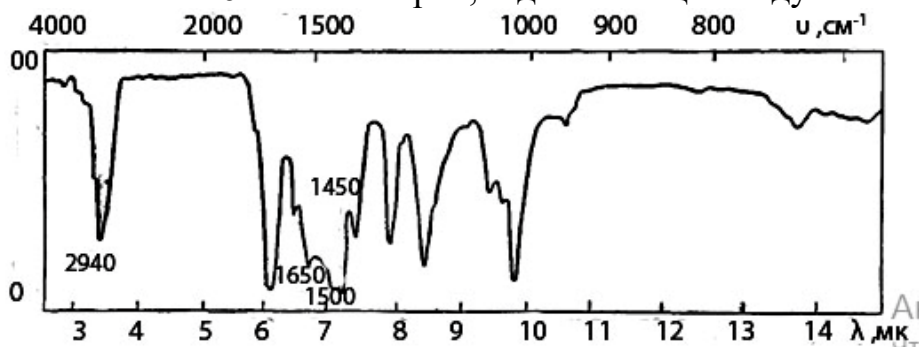


Рис. 147. ІЧ-спектр N,N-диметилацетаміду.

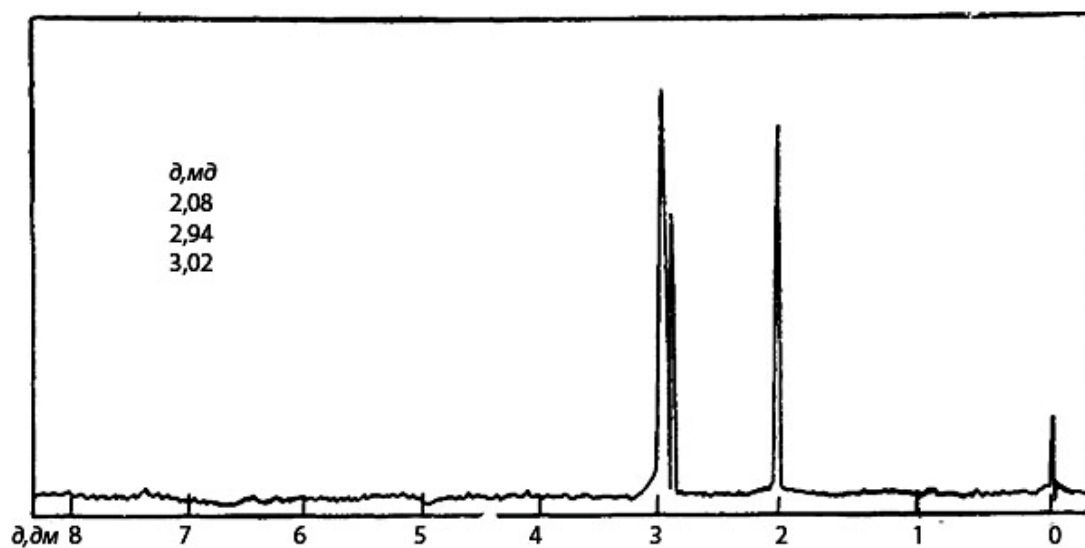


Рис. 148. Спектр ^1H ЯМР N,N-диметилацетаміду.

Задача 124.

Проаналізуйте наведені на рис. 149-151 УФ-, ІЧ- та ПМР-спектри фенацетину $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$.

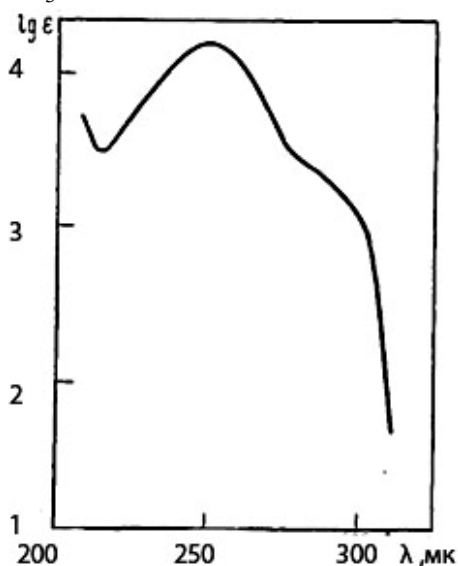


Рис. 149. УФ-спектр фенацетину.

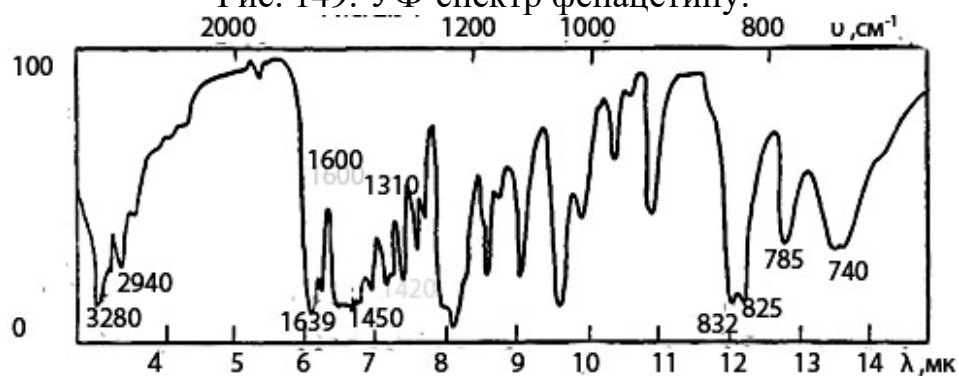


Рис. 150. ІЧ-спектр фенацетину.

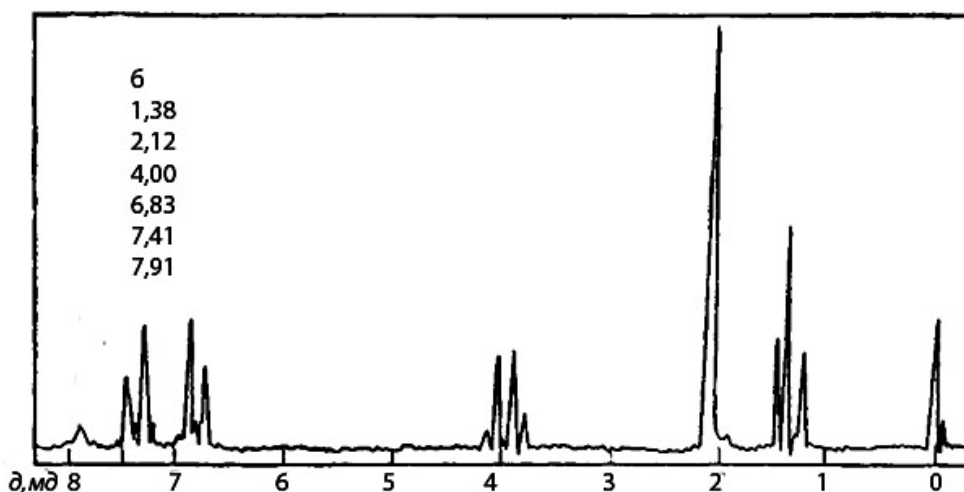


Рис. 151. Спектр ^1H ЯМР фенацетину.

Задача 125.

Сполука формули $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ має в ІЧ-спектрі інтенсивну смугу 1710 cm^{-1} та в УФ-спектрі поглинання, характерне для бензольного кільця. Спектр ПМР наведено на рис. 152. Визначте структуру сполуки.

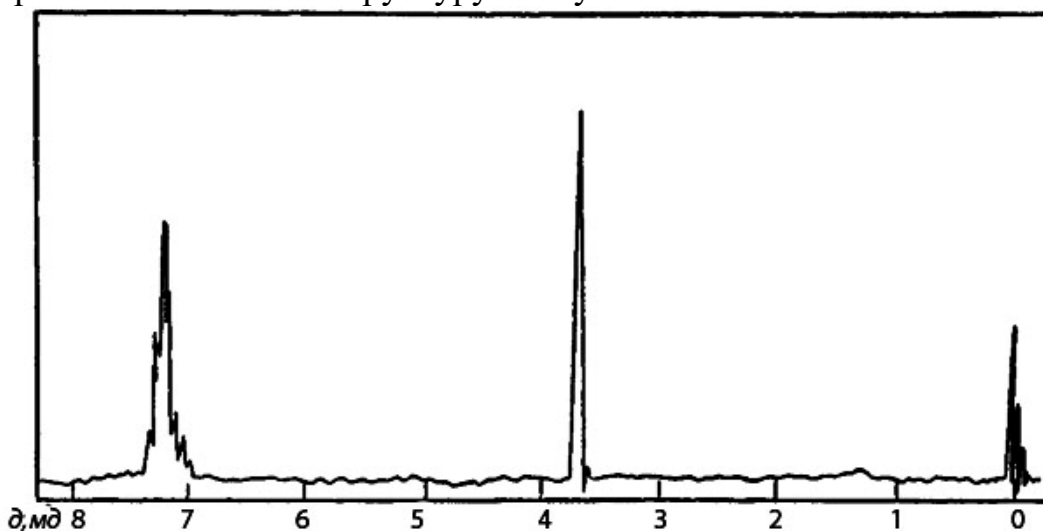


Рис. 152. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$.

Задача 126.

Розчин діізоамілдисульфідру $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$ в етанолі має в УФ-області смугу поглинання з $\lambda_{\text{макс}} = 248\text{ nm}$ і $\lg \epsilon = 2,55$. ІЧ- та ПМР-спектри сполук наведено на рис. 153 та 154. Поясніть наведені дані.

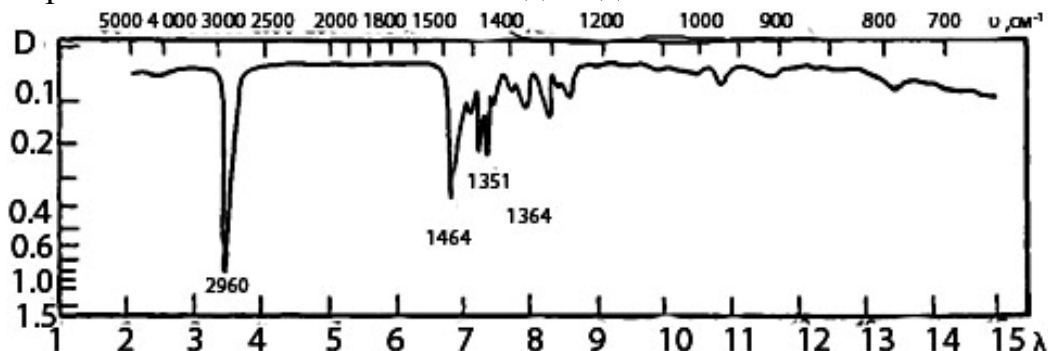


Рис. 153. ІЧ-спектр діізоамілдисульфідру.

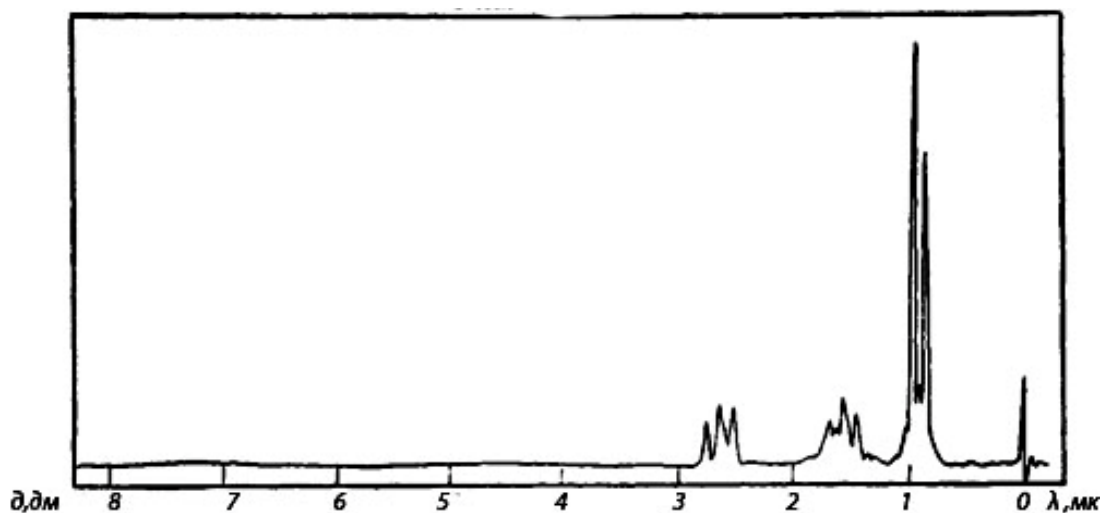


Рис. 154. Спектр ^1H ЯМР дізоамілдисульфїду.

Задача 127.

ІЧ- та ПМР-спектр сполуки $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ наведено на на рис. 155 та 156. В УФ-спектрі її розчину в етанолі спостерігається лише перегиб при 232 нм з інтенсивністю $\epsilon = 136$. Поясніть наведені дані.

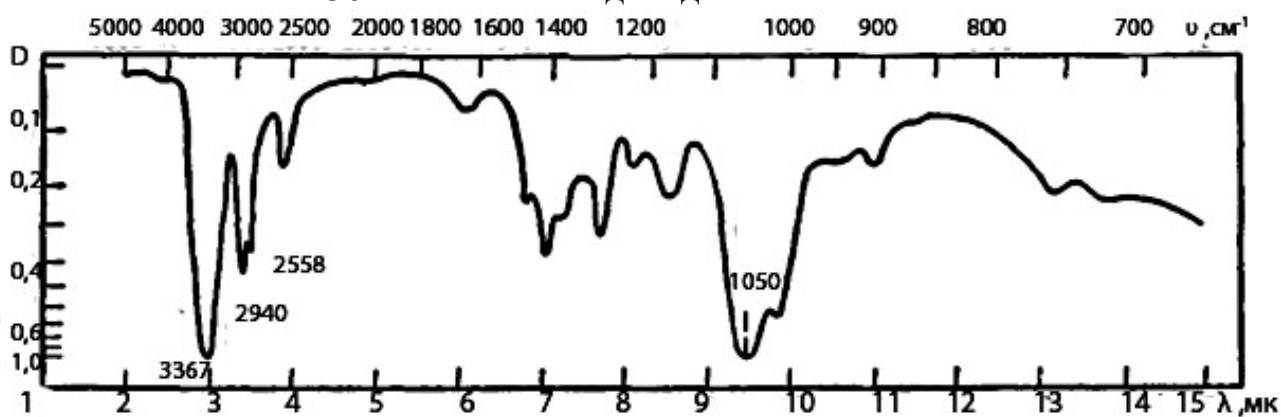


Рис. 155. ІЧ-спектр 2-меркаптоетанолу $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

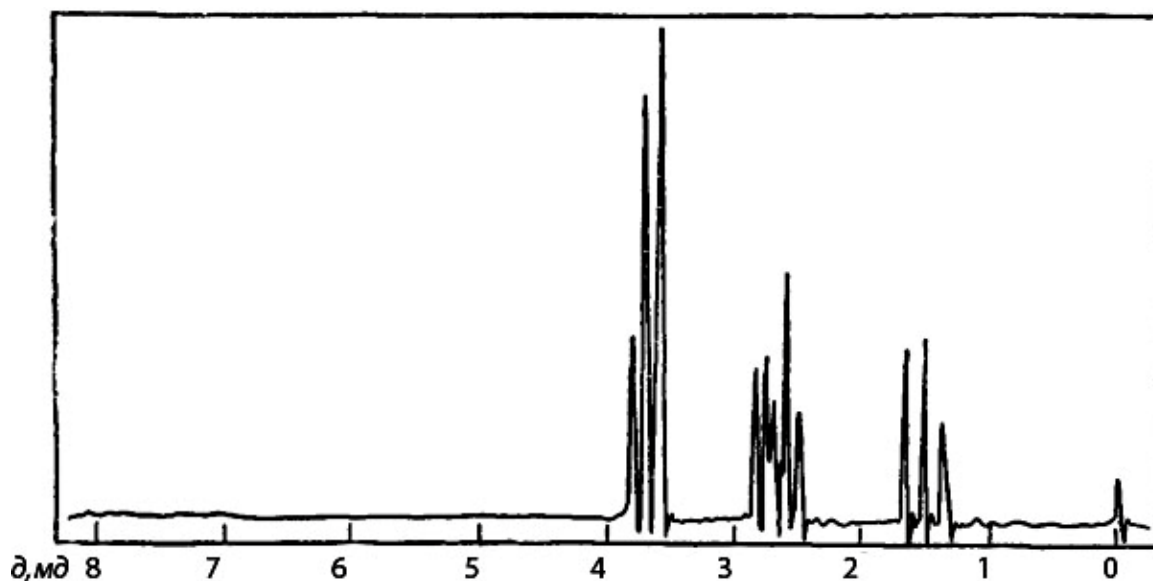


Рис. 156. Спектр ^1H ЯМР 2-меркаптоетанолу $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

Задача 128.

Проаналізуйте УФ-, ІЧ- та ПМР-спектри левулінової кислоти. ІЧ- та ПМР-спектри наведені на рис. 157-158. В УФ-спектрі (етанол) присутня смуга поглинання низької інтенсивності при 262 нм ($\lg \epsilon = 1,5$).

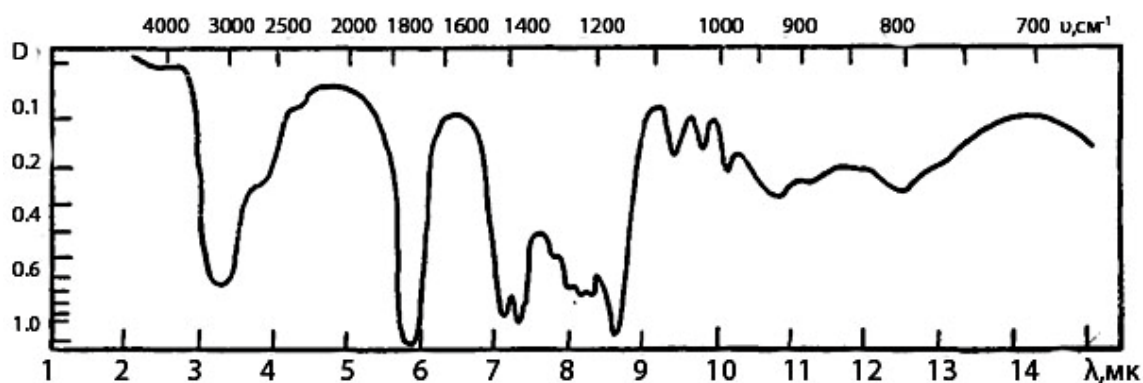


Рис. 157. ІЧ-спектр левулінової кислоти.

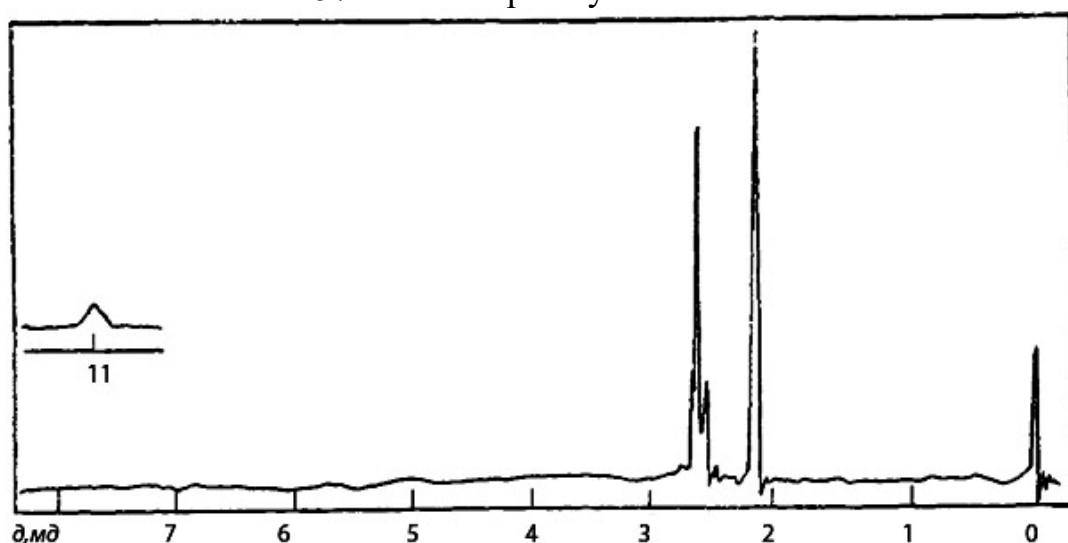


Рис. 158. Спектр ^1H ЯМР левулінової кислоти.

Задача 129.

В УФ-спектрі гептанового альдегіду $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ спостерігається поглинання малої інтенсивності при 292 нм в розчині циклогексану ($\epsilon = 23$). ІЧ та ПМР-спектри його наведено на рис. 159 та 160. Поясніть наведені дані.

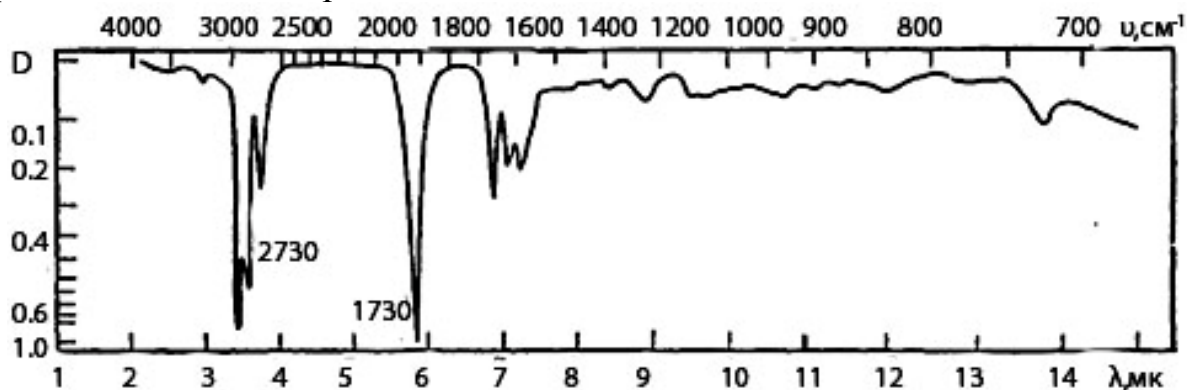


Рис. 159. ІЧ-спектр гептанового альдегіду.

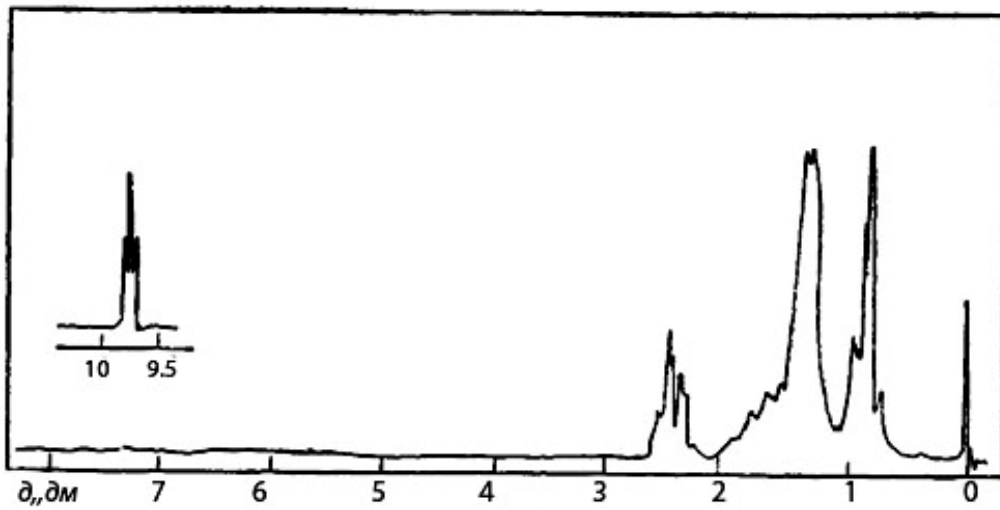


Рис. 160. Спектр ^1H ЯМР гептанового альдегіду.

Задача 130.

Проаналізуйте ІЧ- та ПМР-спектри γ -валеролактону (рис. 161 та 162). Пояс-
ніть наведені дані.

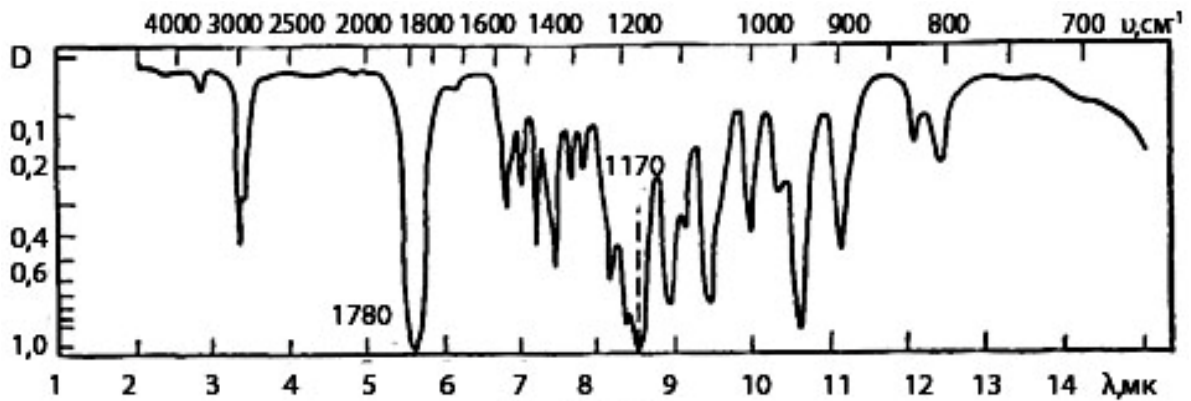


Рис. 161. ІЧ-спектр γ -валеролактону.

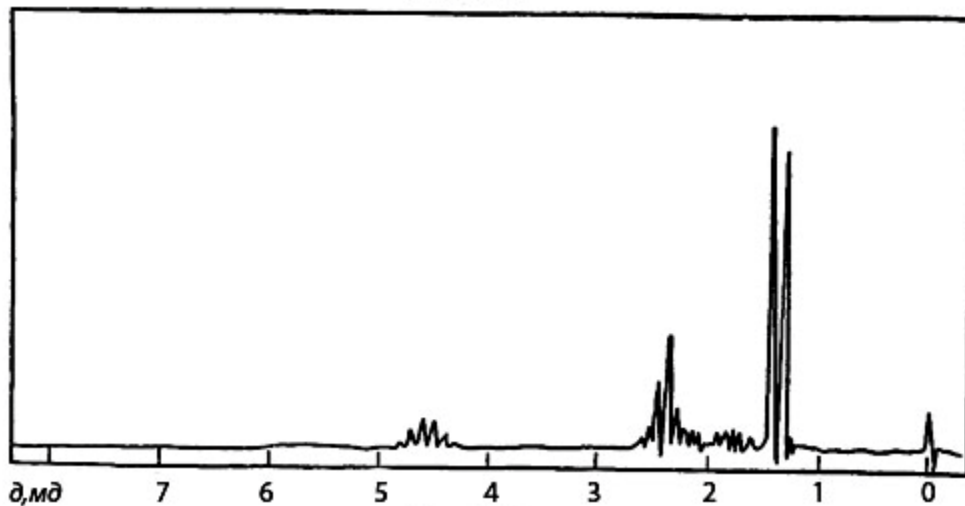


Рис. 162. Спектр ^1H ЯМР γ -валеролактону.

Задача 131.

ПМР- та ІЧ-спектри 1,2,3-трихлоропропану представлені на рис. 163 та
П.164. Поясніть наведені дані.

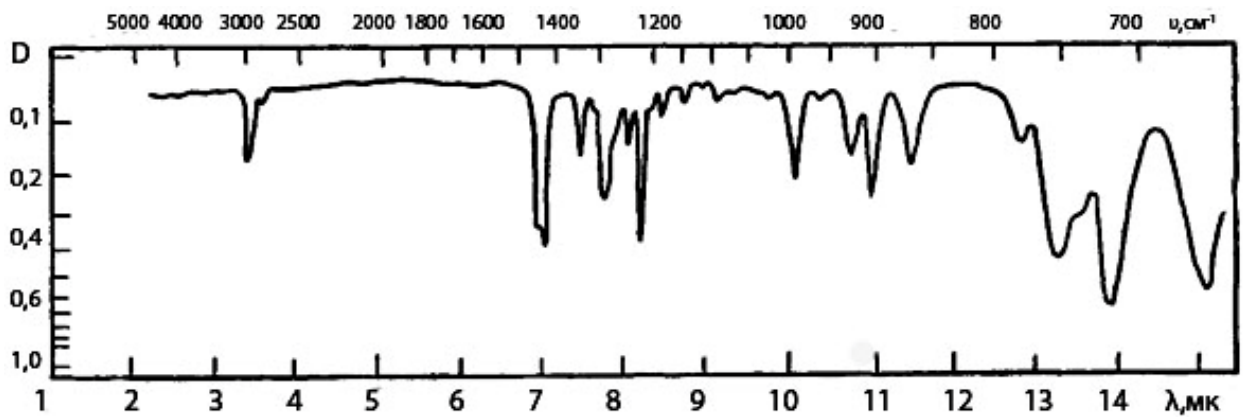


Рис. 161. ІЧ-спектр 1,2,3-трихлоропропану.

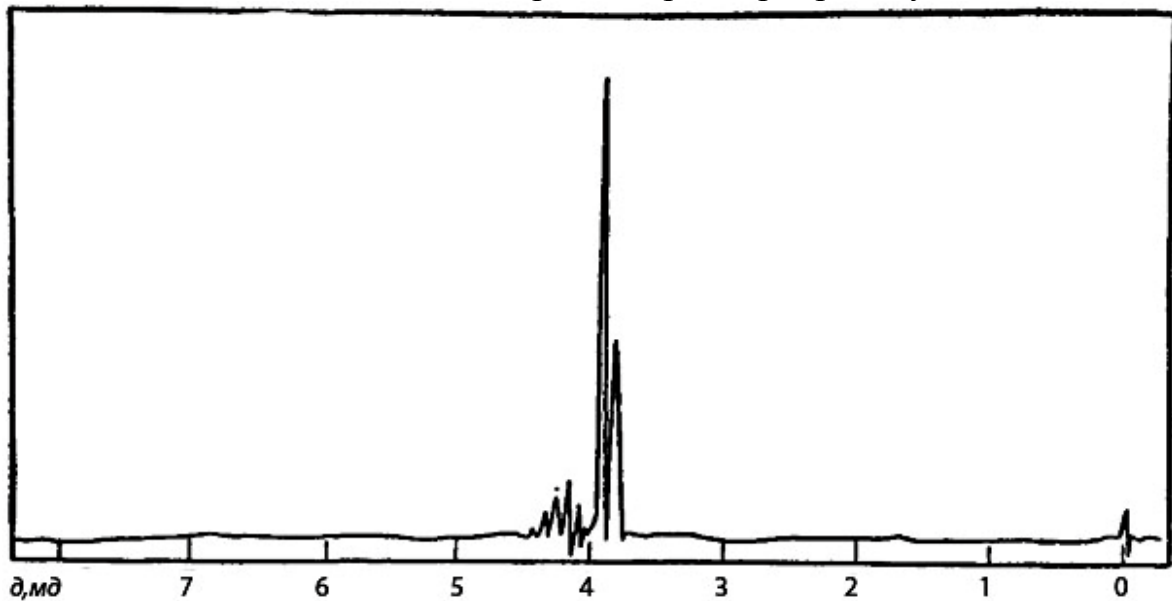


Рис. 162. Спектр ^1H ЯМР 1,2,3-трихлоропропану.

Задача 132.

4-Хлороіндол має ІЧ- та ПМР-спектри, представлені на рис. 163 та 164. Максимуми смуг поглинання в УФ-спектрі знаходяться при 218 нм ($\lg \epsilon = 4,61$), 272 нм ($\lg \epsilon = 3,88$), 278 нм ($\lg \epsilon = 3,89$) і 288 нм ($\lg \epsilon = 3,77$). Поясніть наведені дані.

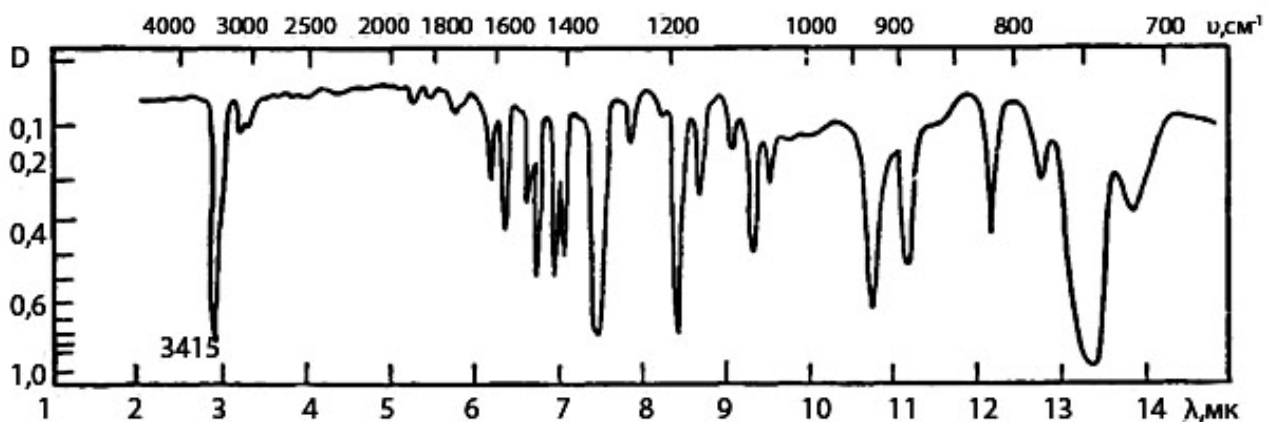


Рис. 163. ІЧ-спектр 4-хлороіндолу.

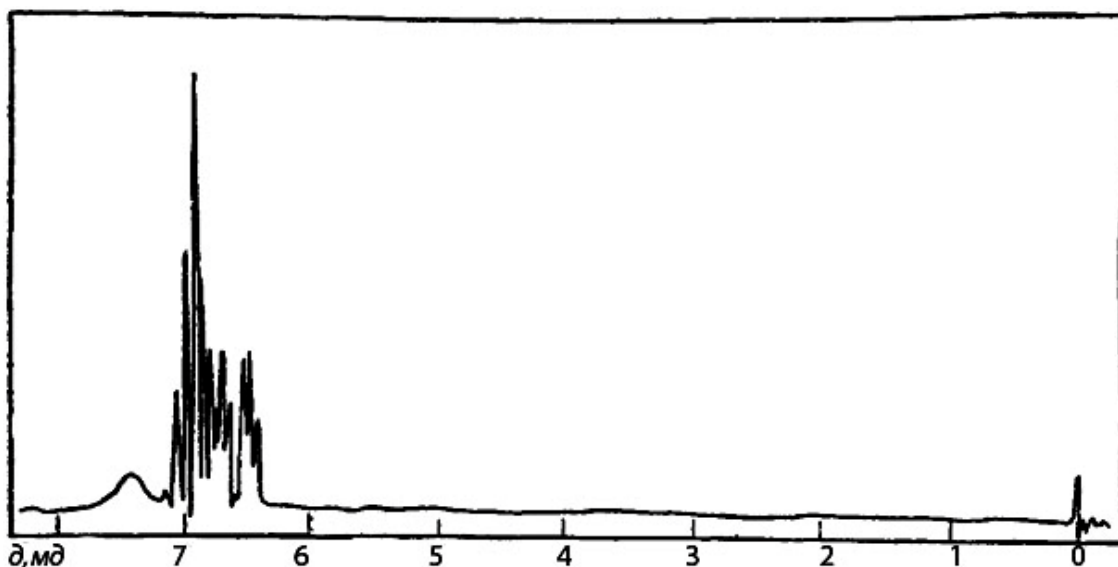


Рис. 164. Спектр ^1H ЯМР 4-хлороіндолу.

Задача 133.

На рис. 165 і 166 наведено ІЧ- та ПМР-спектри ϵ -капролактаму ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$) $_2$. В УФ-спектрі сполуки наявне поглинання в області 210–240 нм (етанол) без характерних максимумів. Поясніть наведені дані.

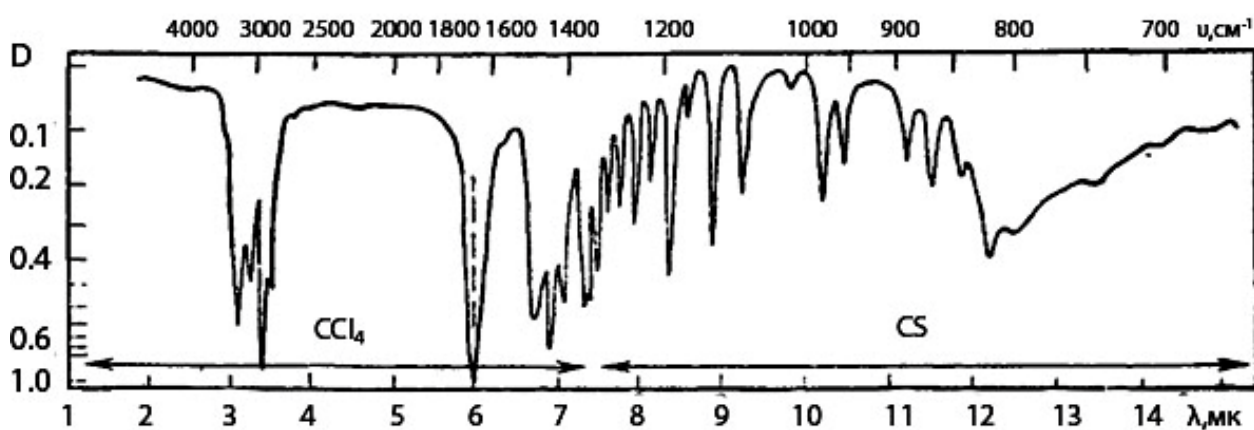


Рис. 165. ІЧ-спектр ϵ -капролактаму.

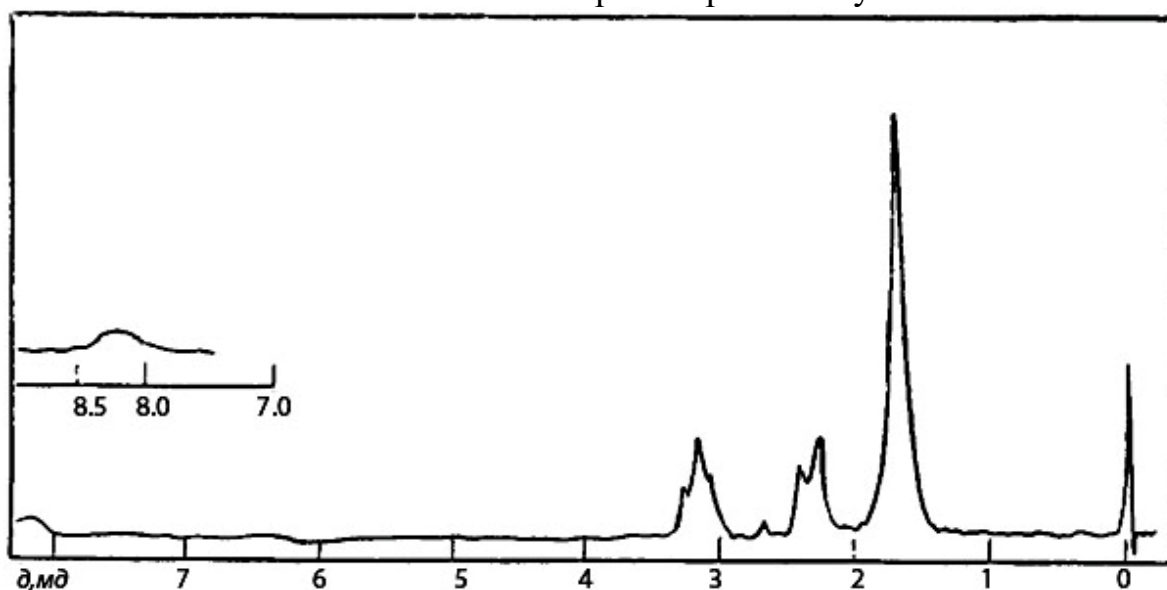


Рис. 166. Спектр ^1H ЯМР ϵ -капролактаму.

Задача 134.

Визначте структуру сполуки C_4H_8O за спектрами, наведеними на рис. 167 (в розчині ізookтану), 168 і 169.

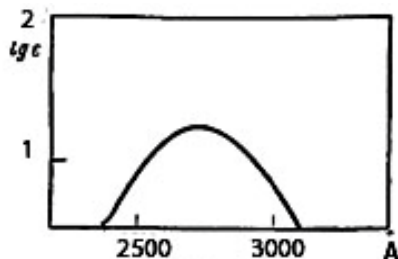


Рис. 167. УФ-спектр сполуки складу C_4H_8O .

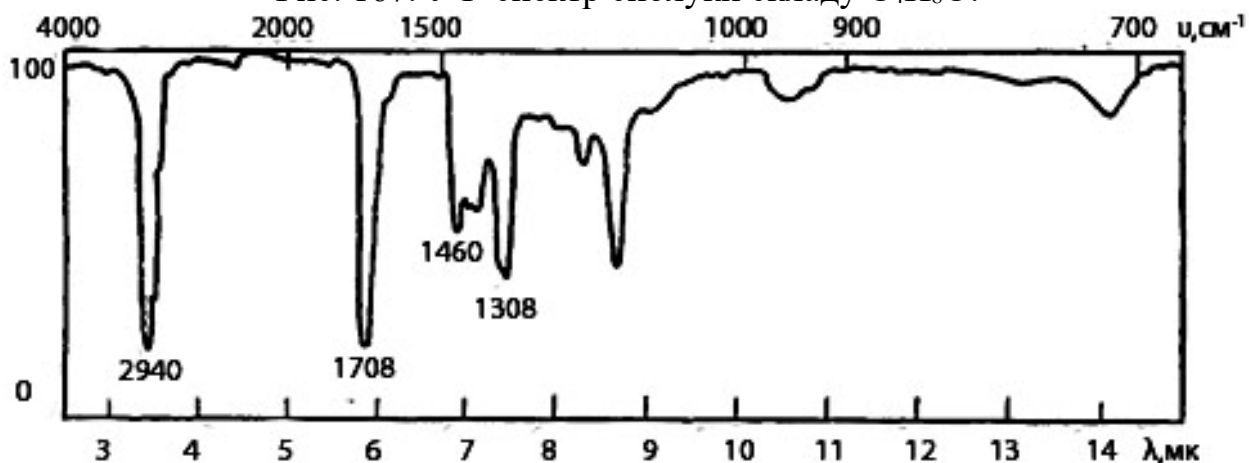


Рис. 168. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_8O .

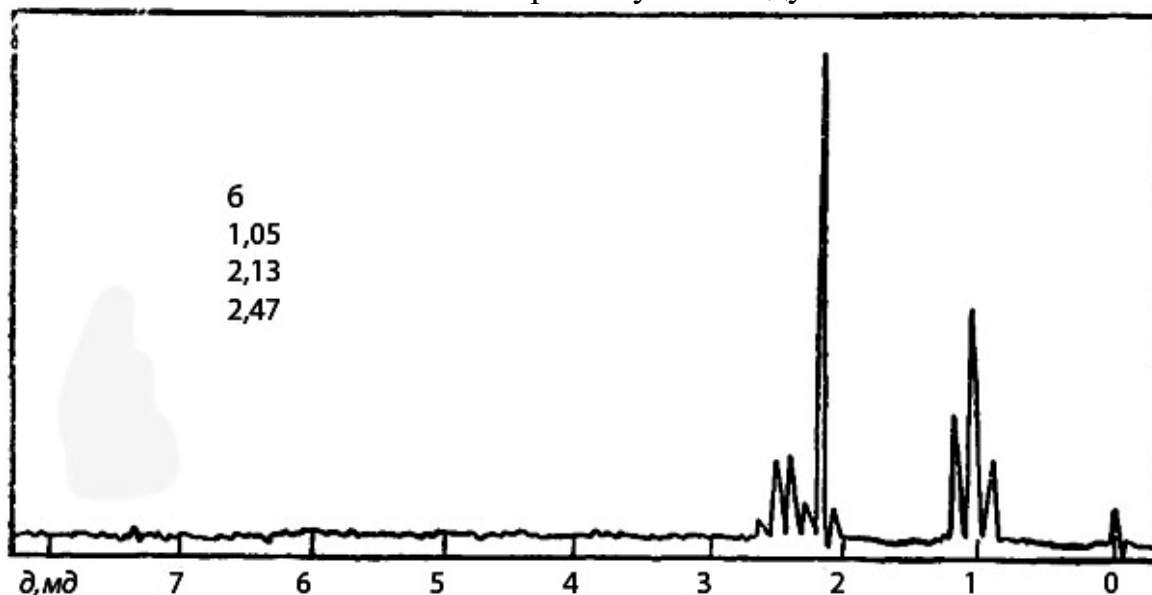


Рис. 169. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_4H_8O .

Задача 135.

Визначте будову органічної сполуки C_4H_6BrN , ІЧ та ПМР-спектри якої наведені на рис. 170 (рідинна плівка) та 171, а також відомо, що в УФ-області не спостерігається максимумів поглинання.

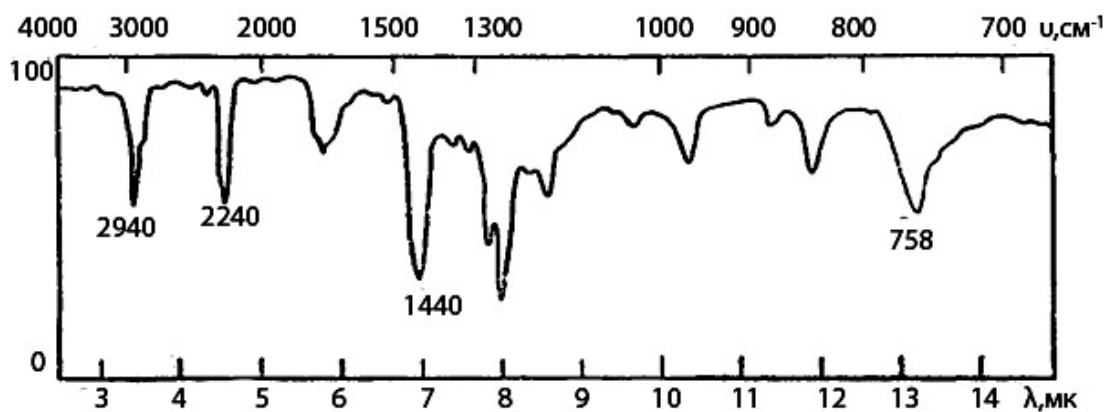


Рис. 170. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrN}$.

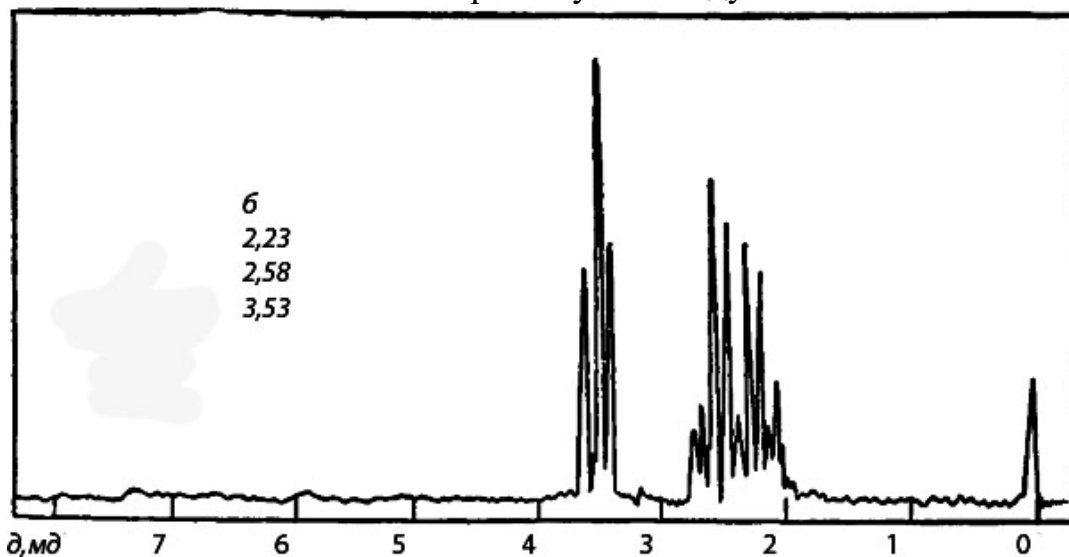


Рис. 171. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrN}$.

Задача 136.

Сполука $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ не має поглинання в УФ-області. Використовуючи ІЧ- та ПМР-спектри (рис. 172, рідинна плівка, 173) визначте будову сполуки.

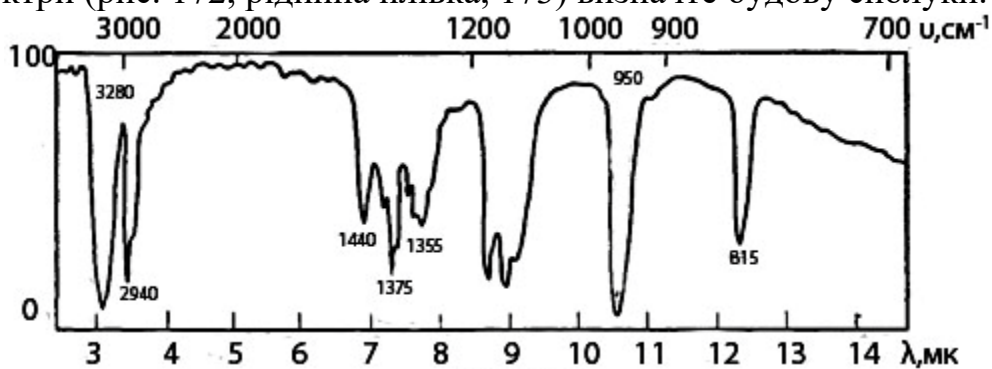


Рис. 172. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

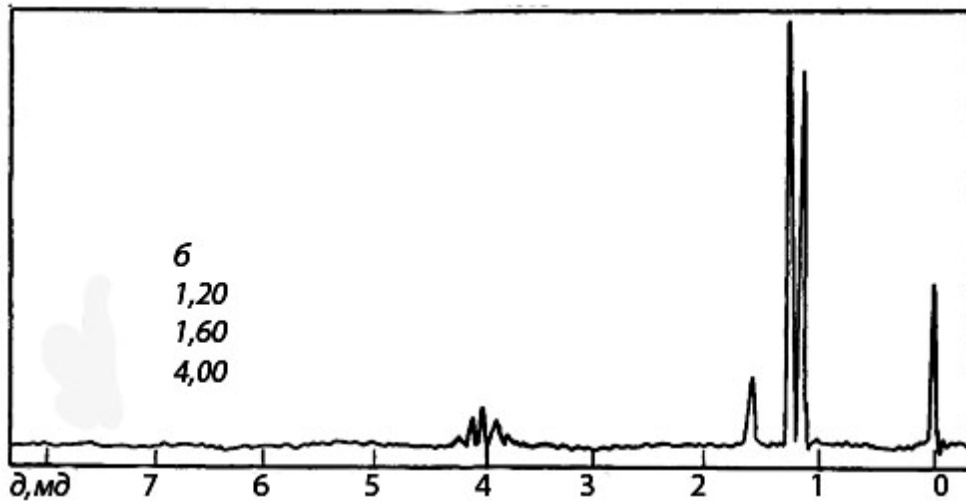


Рис. 173. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Задача 137.

Сполука $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ не має поглинання в УФ-області. Використовуючи ІЧ- та ПМР-спектри (рис. 174, рідинна плівка, 175) визначте будову сполуки.

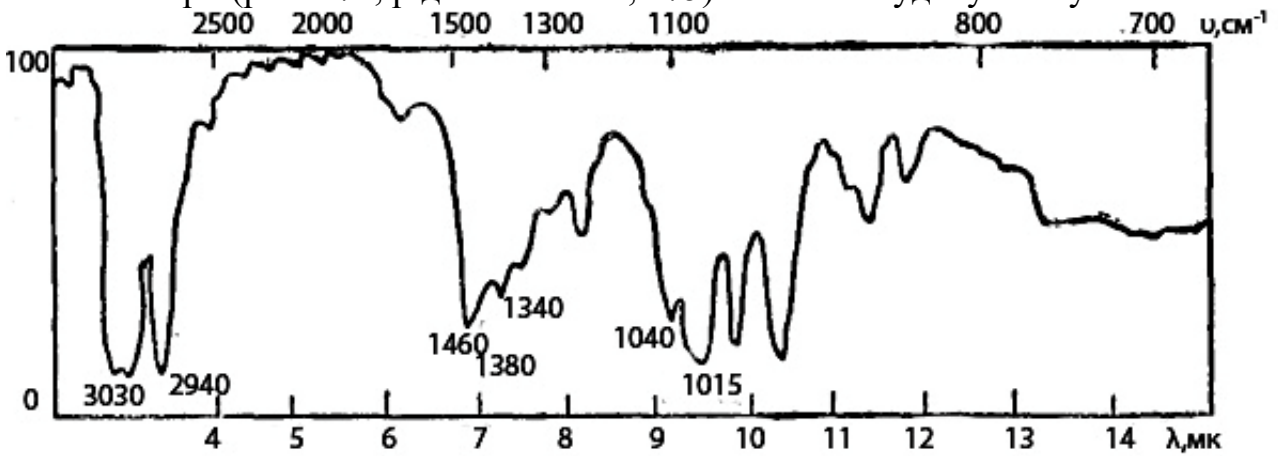


Рис. 174. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

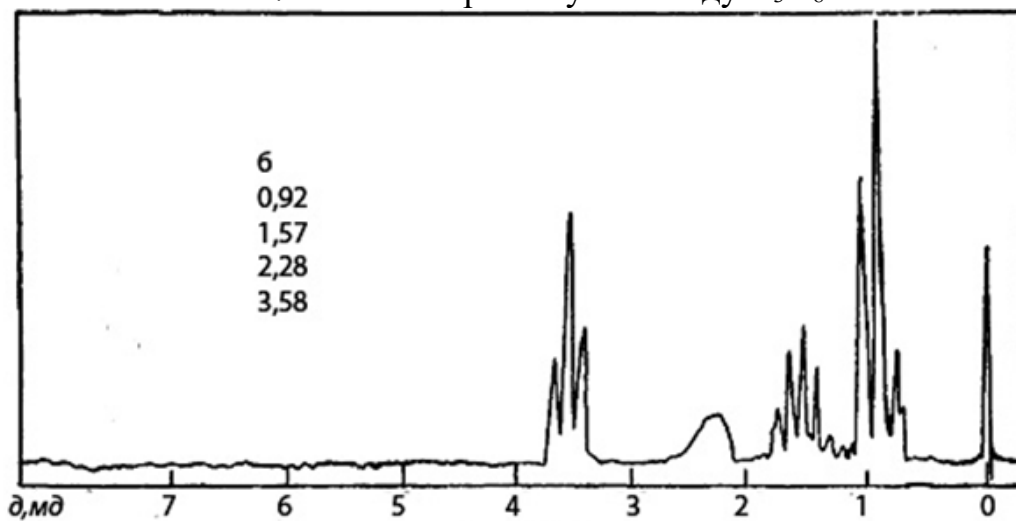


Рис. 175. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Задача 138.

Сполука $C_3H_7O_2N$ має в розчині петролейного ефіру смугу поглинання низької інтенсивності в УФ-області з $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм ($I_g \epsilon = 1,34$). Її ІЧ- та ПМР-спектри наведені на рис. 176 (рідинна плівка) та 177. Визначте структурну формулу сполуки.

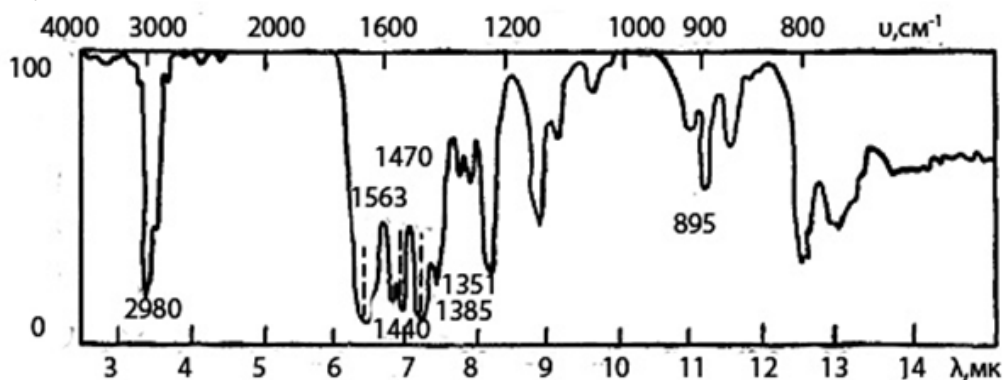


Рис. 176. ІЧ-спектр сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

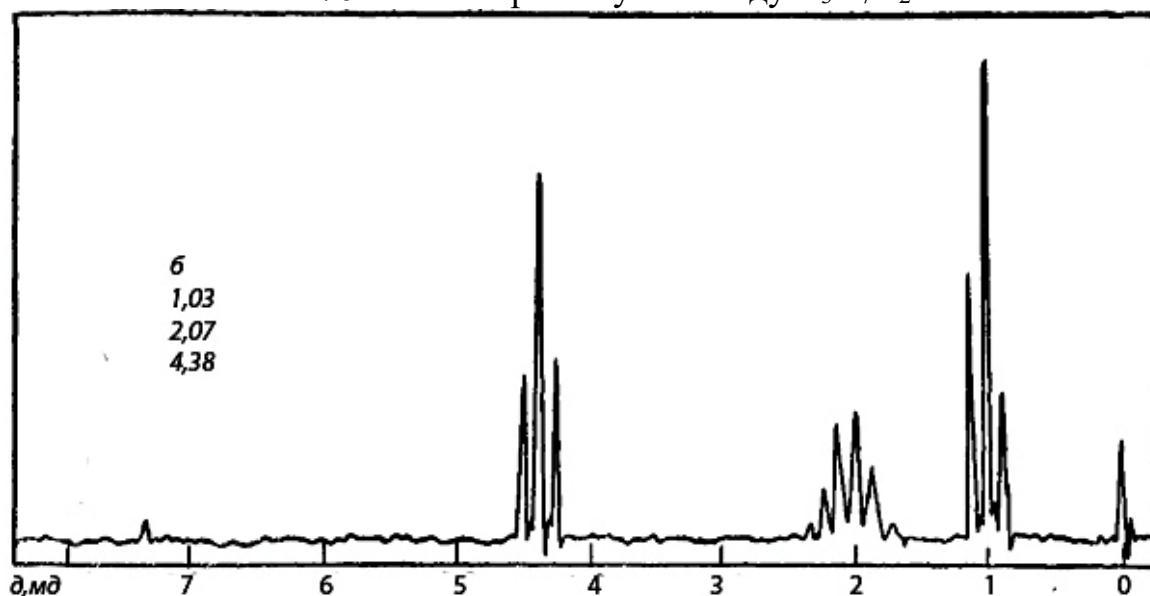


Рис. 177. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

Задача 139.

На рис. 178, 179 (рідинна плівка) и 180 наведено УФ-, ІЧ- та ПМР-спектри сполуки C_4H_7N . Визначте її структуру

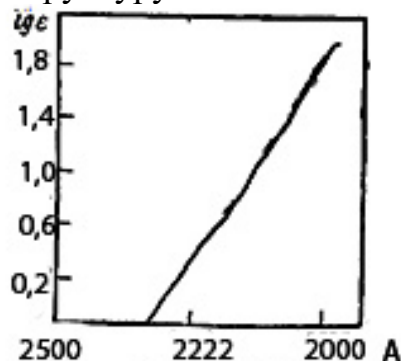


Рис. 178. УФ-спектр сполуки складу C_4H_7N .

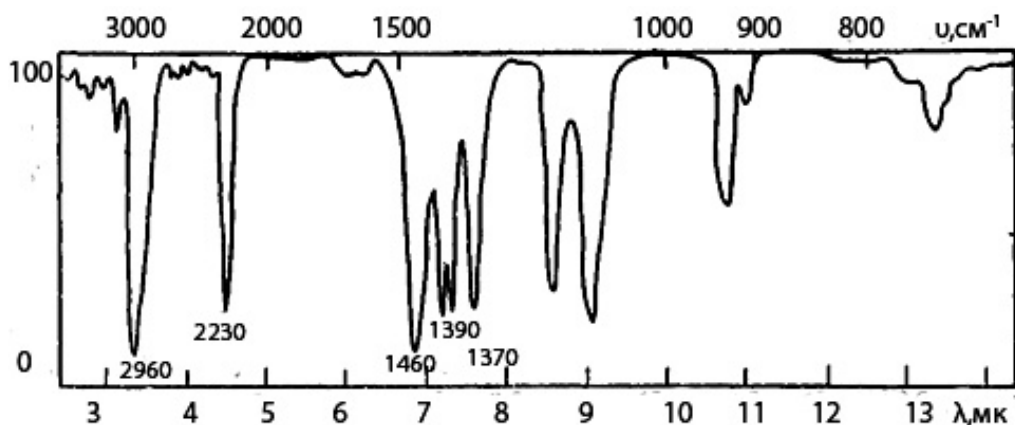


Рис. 179. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_7N .

Задача 140.

Сполука C_4H_7ON не має максимумів поглинання в УФ-області. Її ІЧ- та ПМР-спектри наведено на рис. 181 (рідинна плівка) і 182. Визначте її структуру.

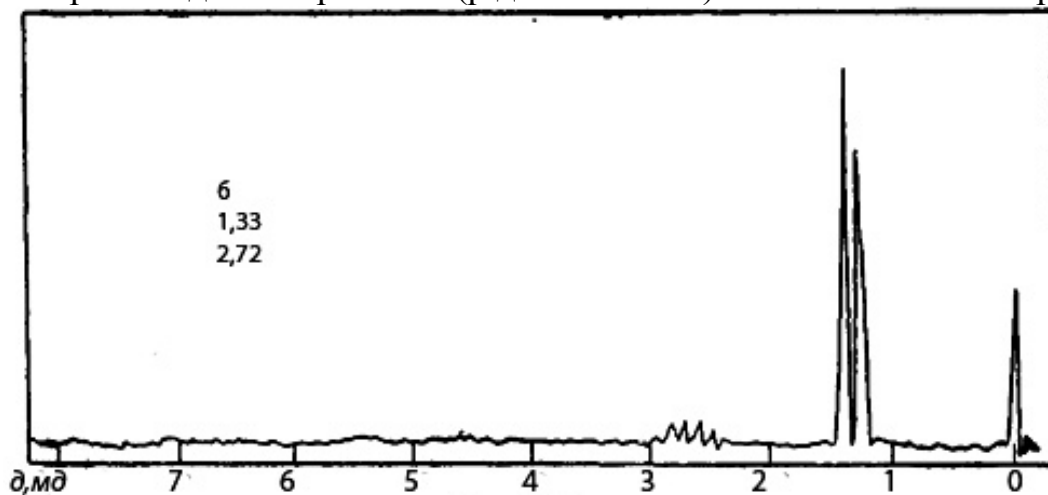


Рис. 180. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_4H_7N .

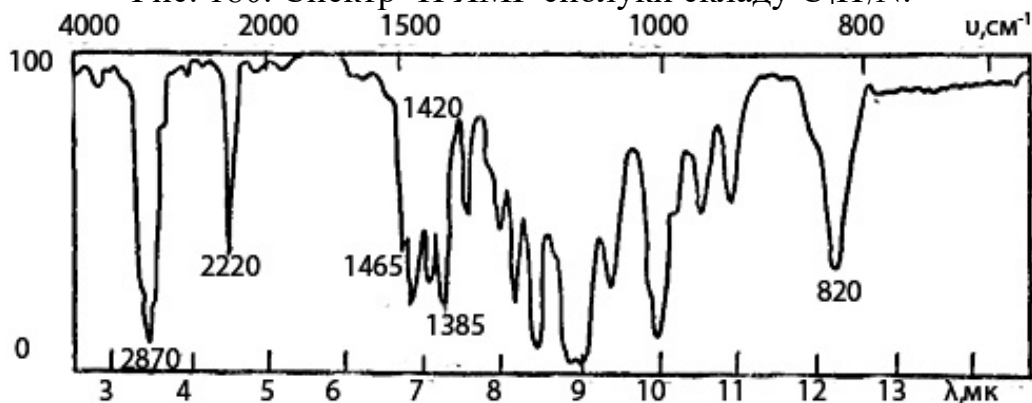
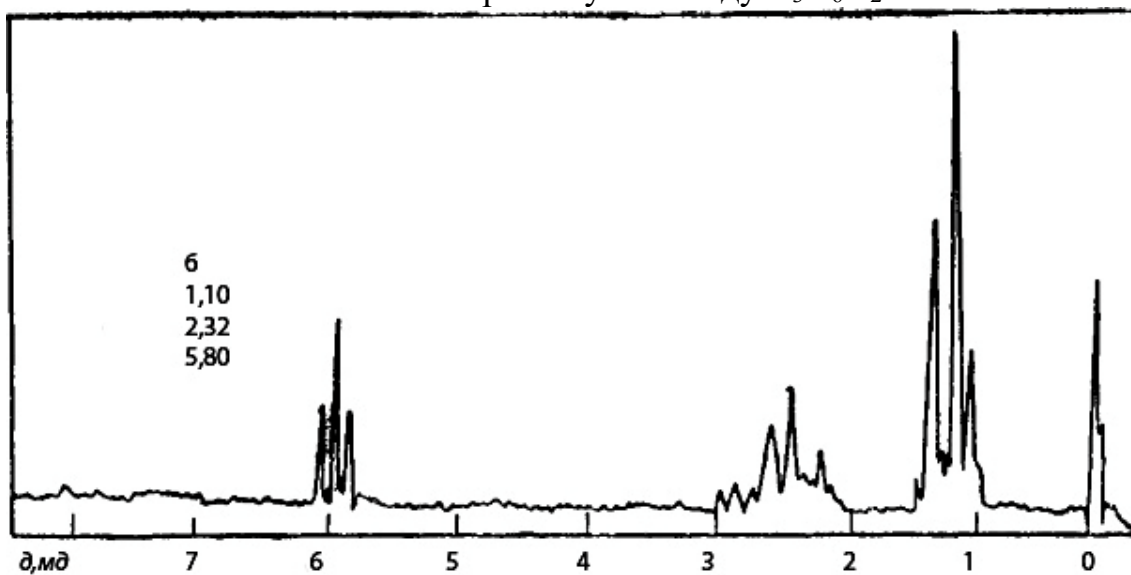
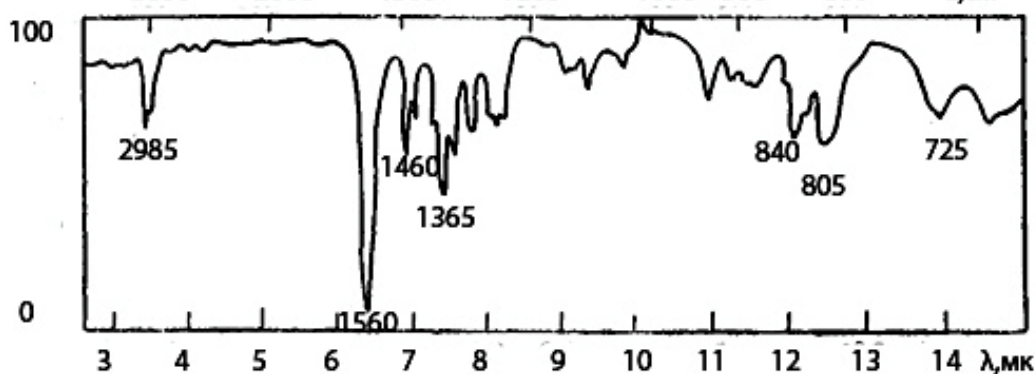
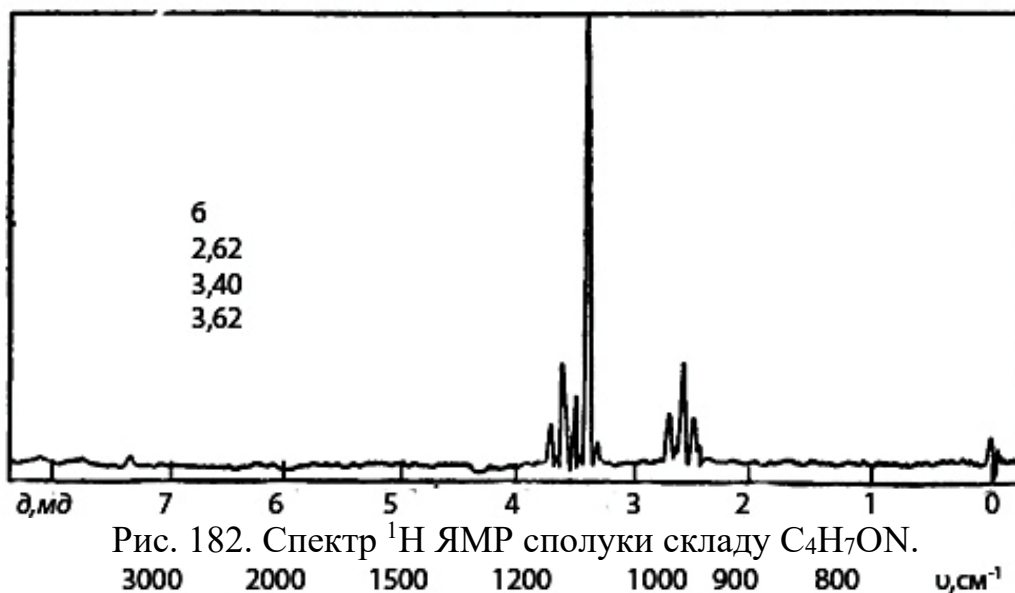


Рис. 181. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_7ON .

Задача 141.

ІЧ- та ПМР-спектри сполуки $C_3H_6O_2NCl$ наведено на рис. 183 (рідинна плівка) і 184. В УФ-області сполука має поглинання з $\lambda_{max} = 280$ нм ($I_{\epsilon} = 1,48$). Визначте її структуру.



Задача 142.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_6 , спектри якої наведено на рис. 185-187.

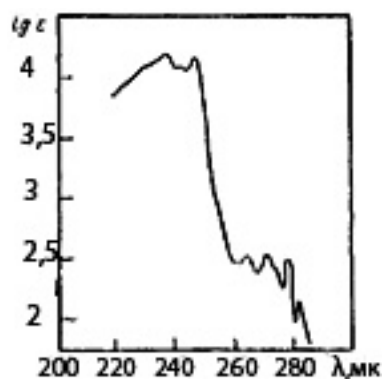


Рис. 185. УФ-спектр сполуки складу C_8H_6 .

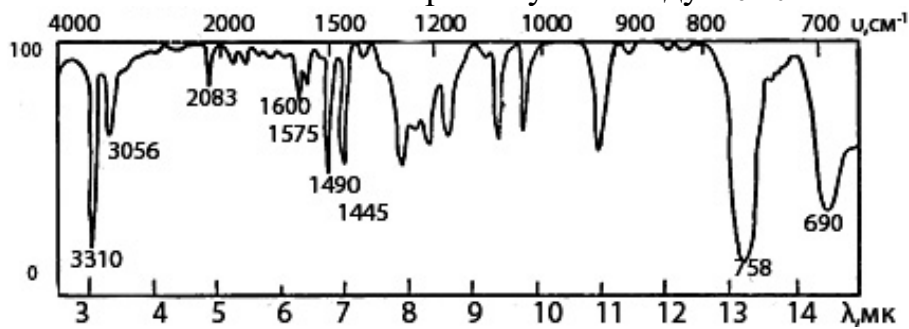


Рис. 186. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_6 .



Рис. 187. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_6 .

Задача 143.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_{10} , спектри якої наведено на рис. 188-190.

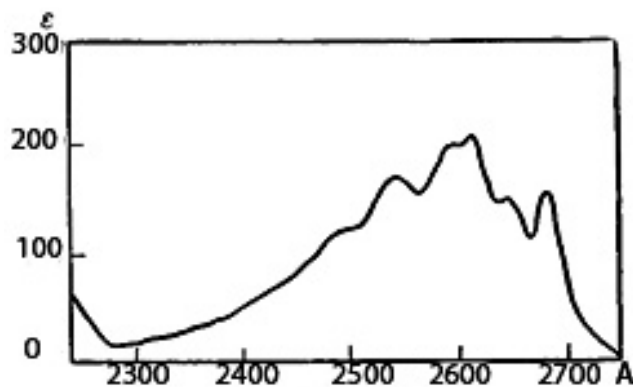


Рис. 188. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

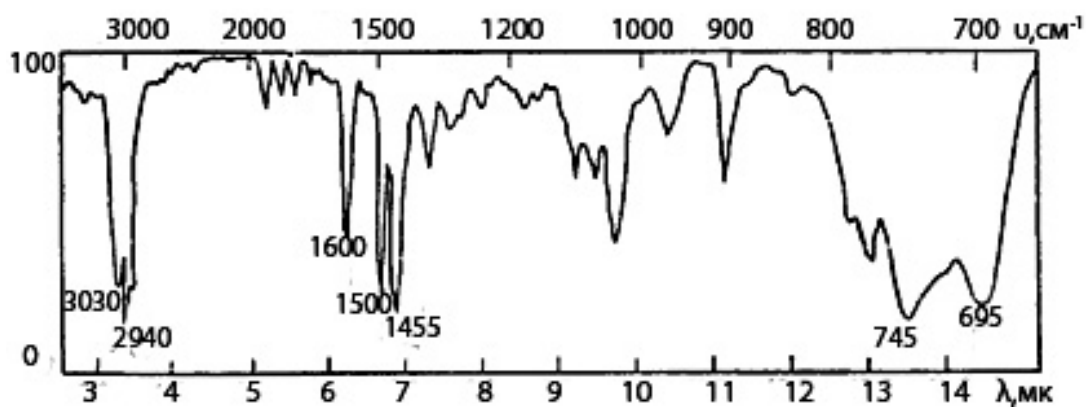


Рис. 189. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

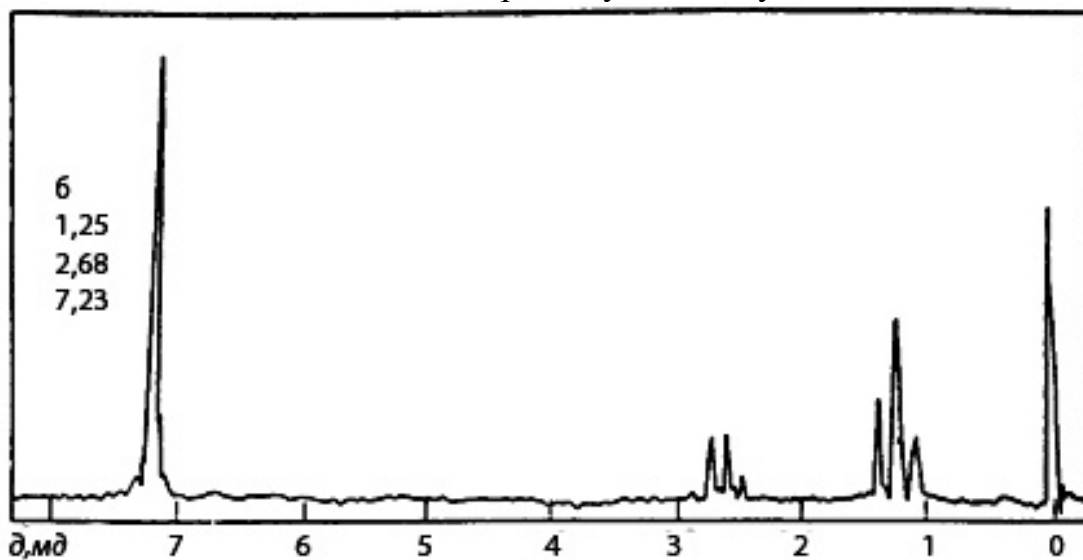


Рис. 190. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 144.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_{10} , спектри якої наведено на рис. 191-193.

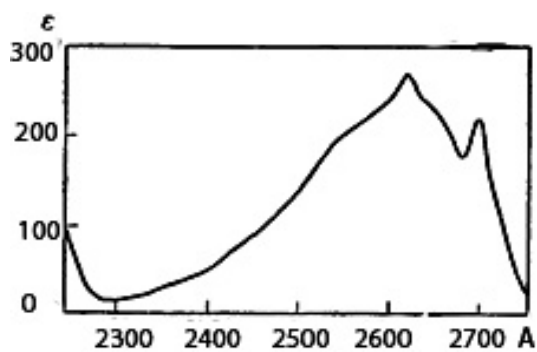


Рис. 191. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

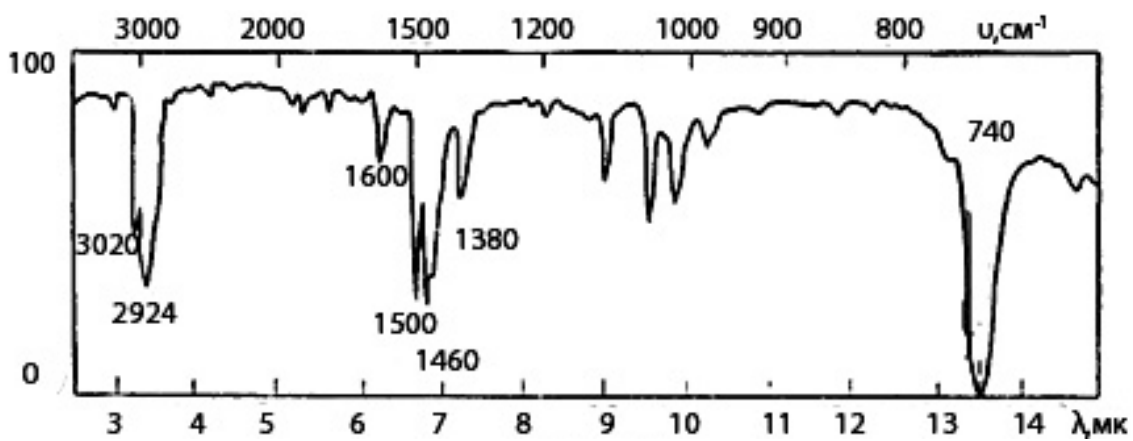


Рис. 192. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

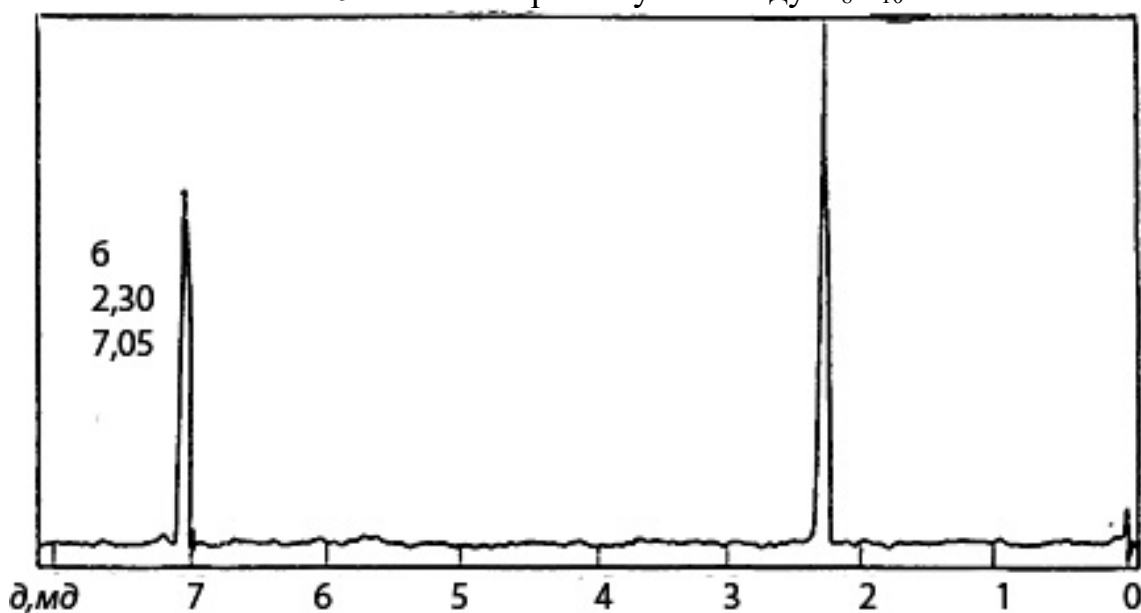


Рис. 193. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 145.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_{10} , спектри якої наведено на рис. 194-196.

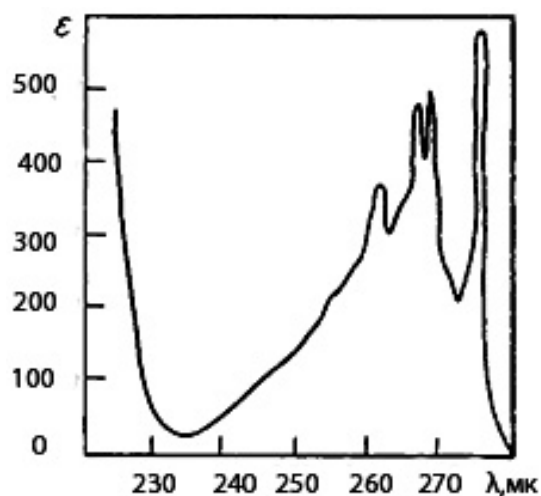


Рис. 194. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

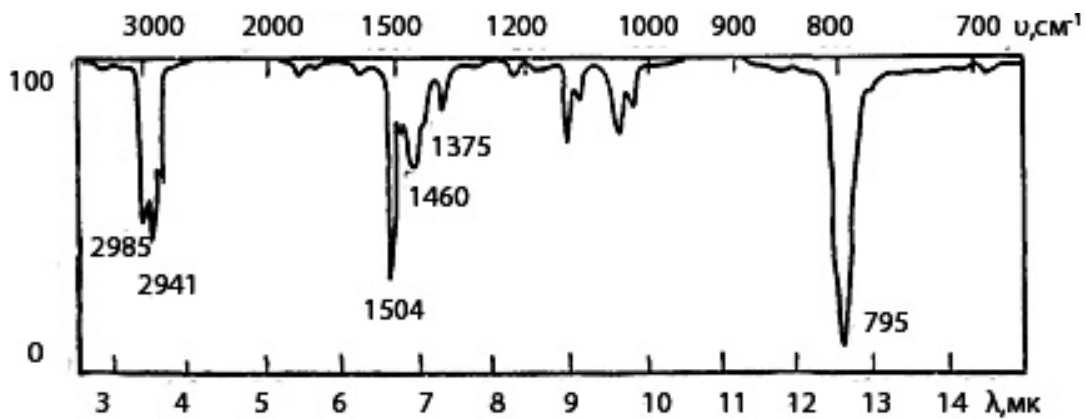


Рис. 195. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

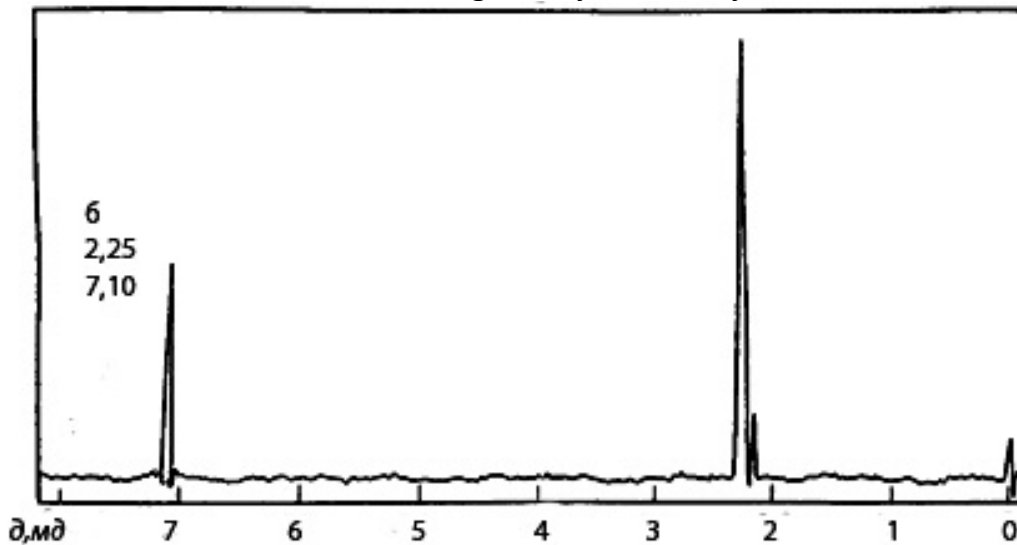


Рис. 196. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 146.

Визначте структурну формулу сполуки C_9H_{12} , спектри якої наведено на рис. 197-199.

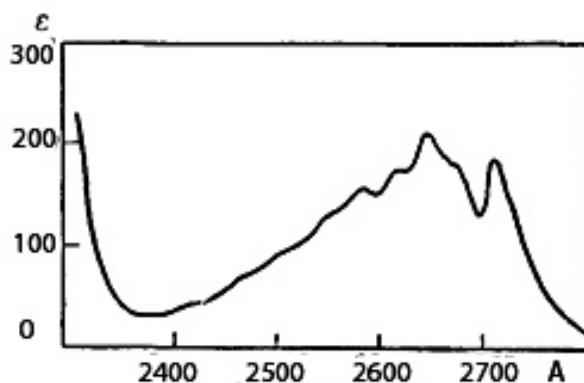


Рис. 197. УФ-спектр сполуки складу C_9H_{12} .

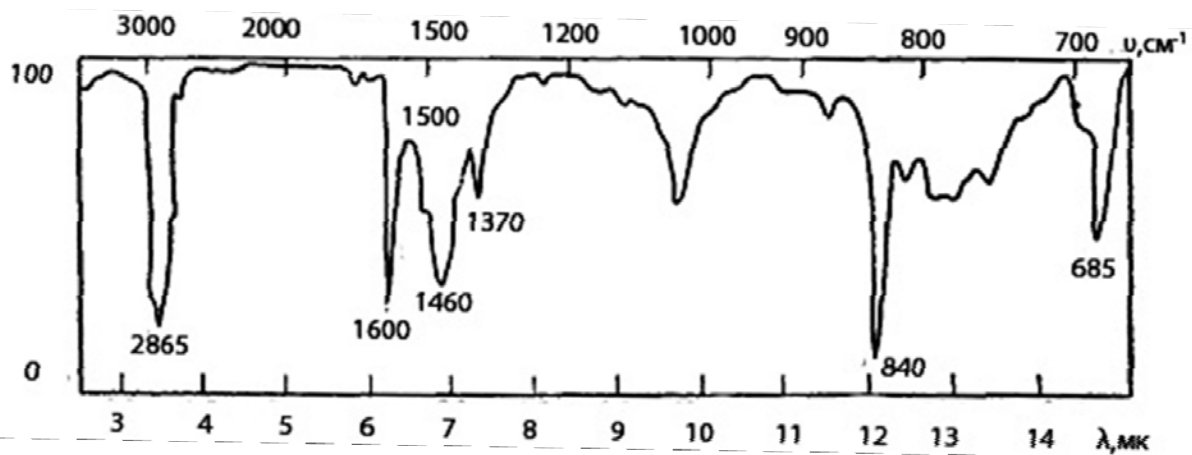


Рис. 198. ІЧ-спектр сполуки складу C_9H_{12} .

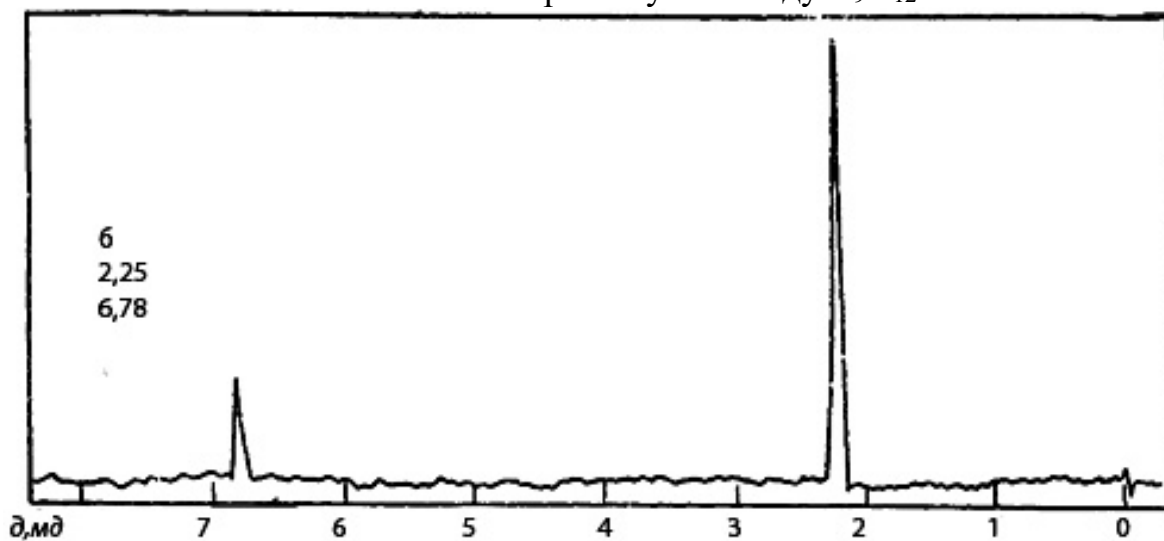


Рис. 199. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_9H_{12} .

Задача 147.

Визначте структурну формулу сполуки $C_{11}H_{16}$, спектри якої наведено на рис. 200-202.

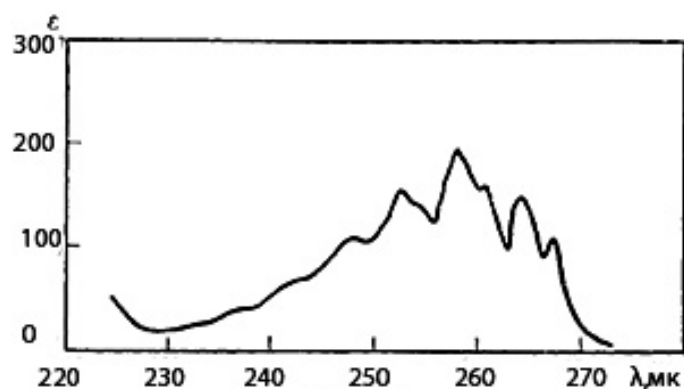


Рис. 200. УФ-спектр сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

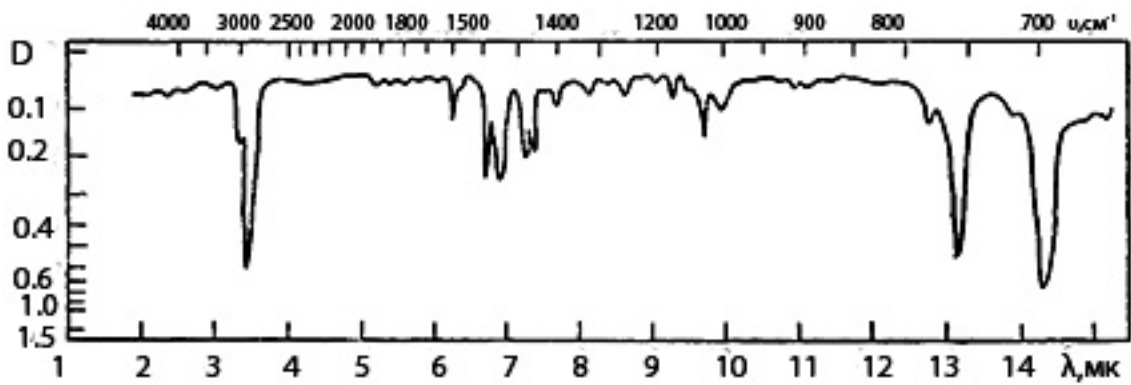


Рис. 201. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

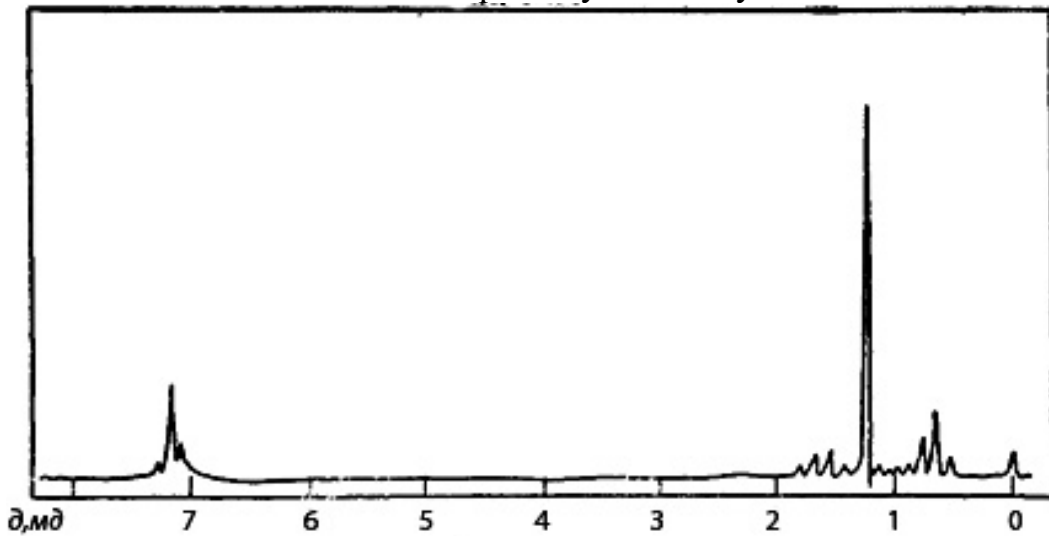


Рис. 202. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

Задача 148.

Визначте структурну формулу сполуки $C_{10}H_{14}$, спектри якої наведено на рис. 203-205.

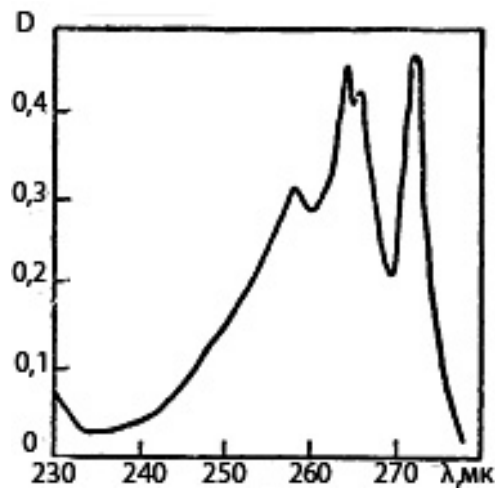


Рис. 203. УФ-спектр сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

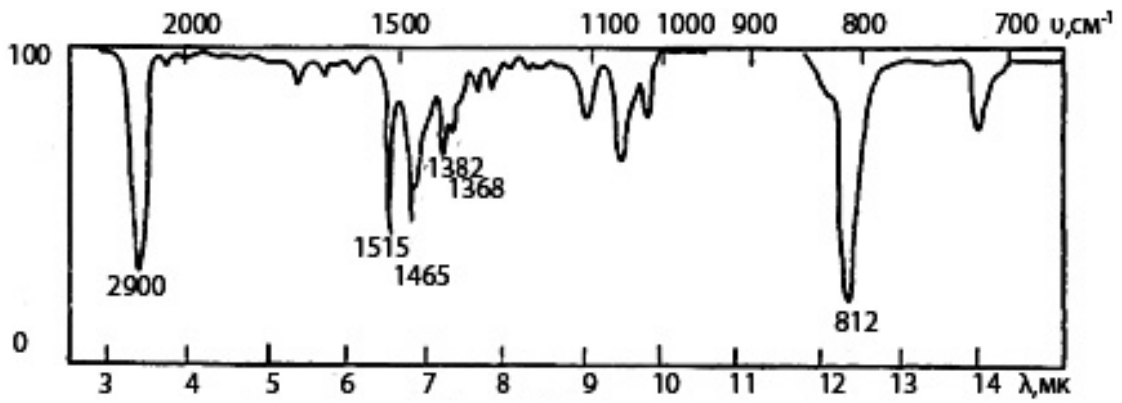


Рис. 204. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

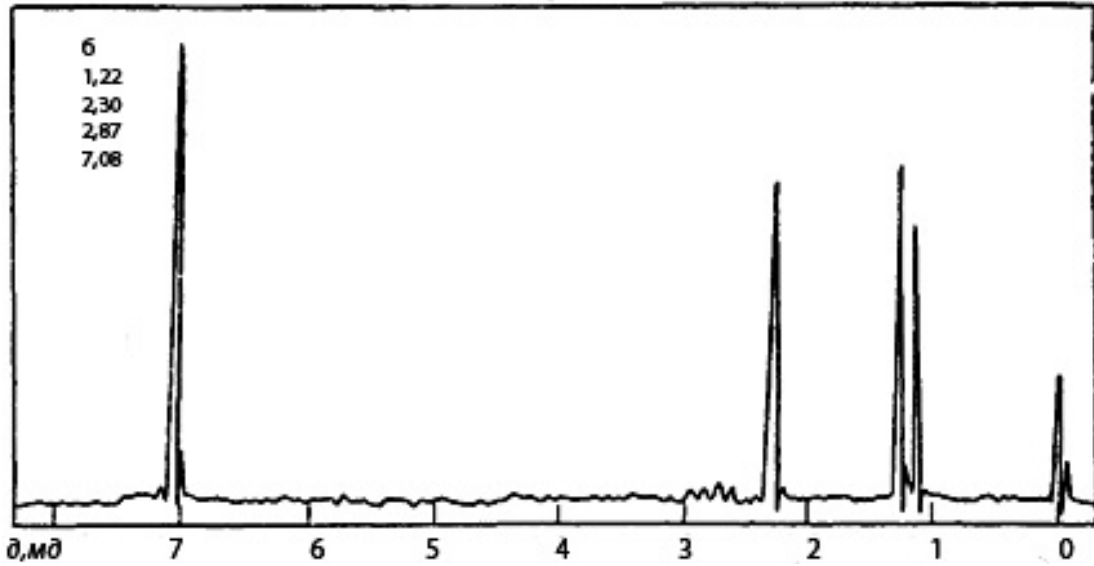


Рис. 205. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

Задача 149.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_8S , спектри якої наведено на рис. 206-208.

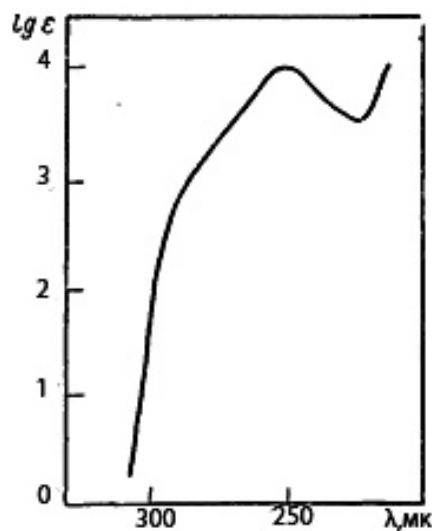


Рис. 206. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

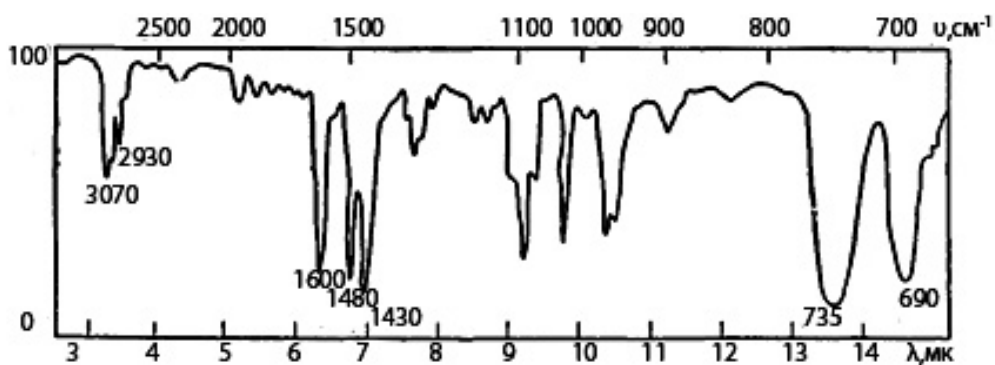


Рис. 207. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

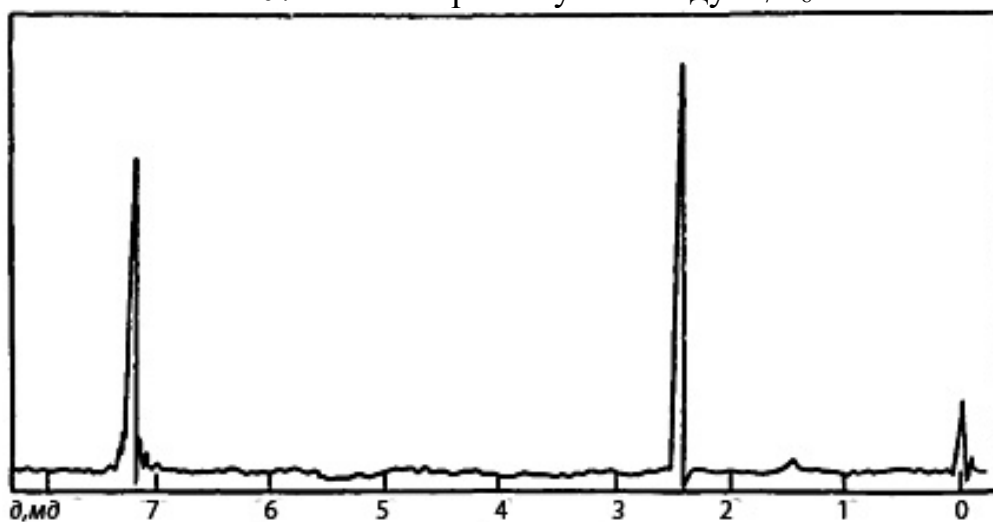


Рис. 208. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8S .

Задача 150.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_8S , спектри якої наведено на рис. 209-211.

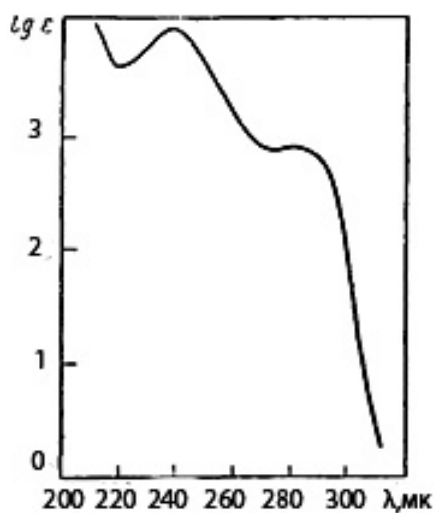


Рис. 209. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

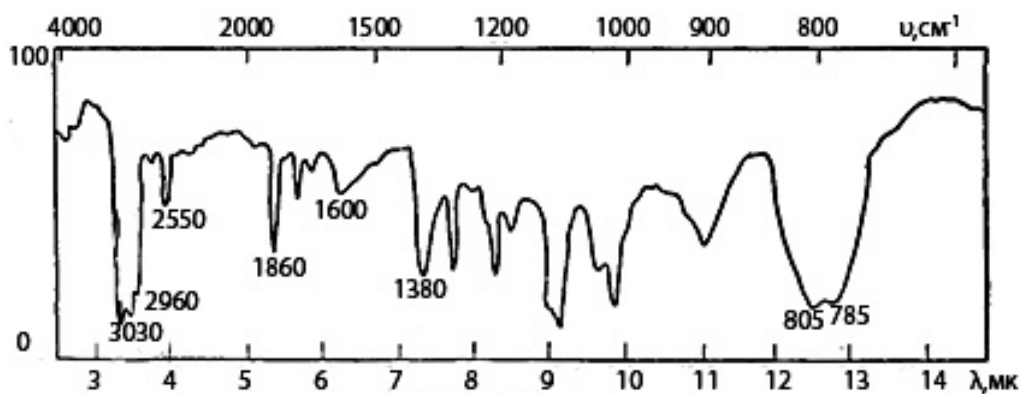


Рис. 210. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

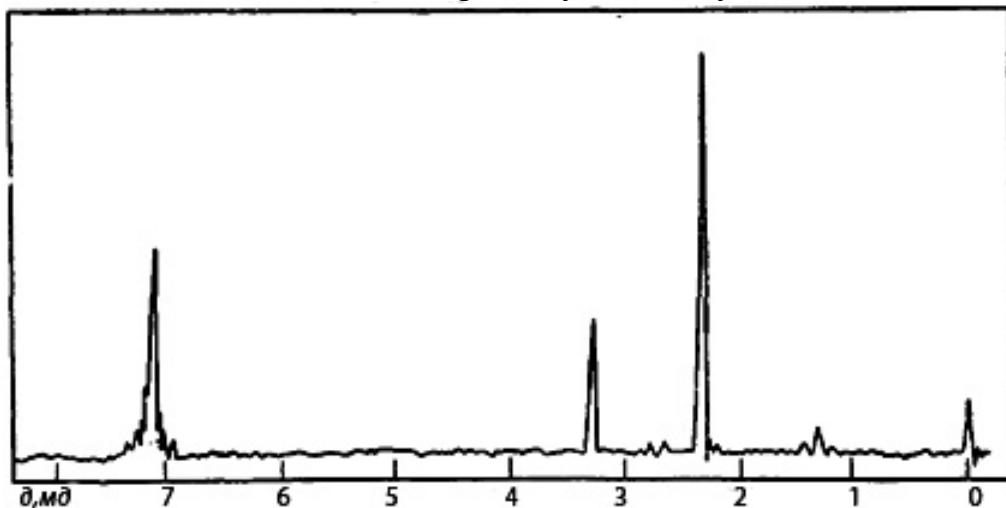


Рис. 211. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8S .

Задача 151.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_8O , спектри якої наведено на рис. 212-214.

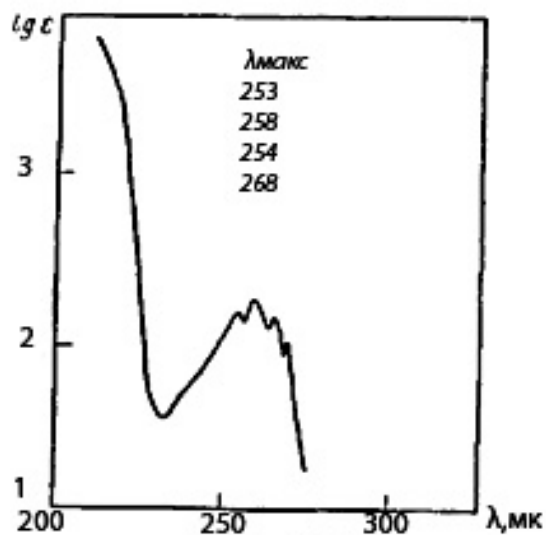


Рис. 212. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

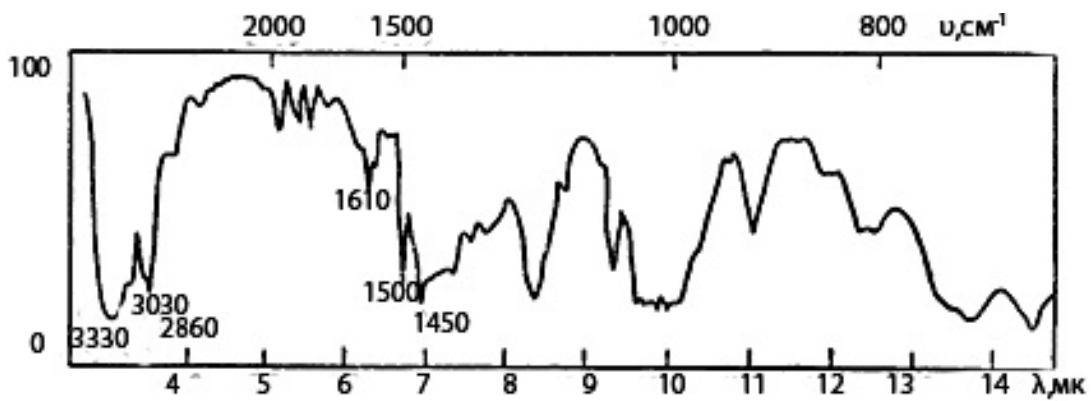


Рис. 213. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

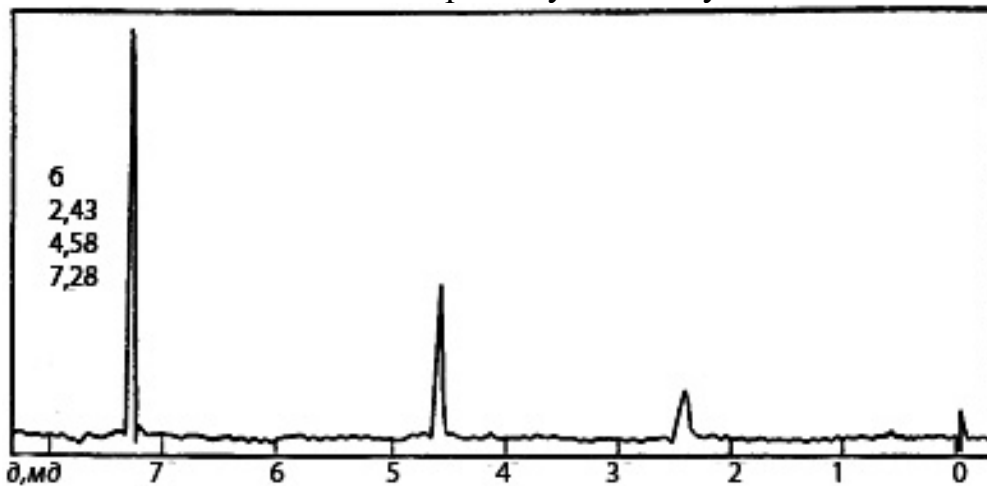


Рис. 214. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8O .

Задача 152.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_8O , спектри якої наведено на рис. 215-217.

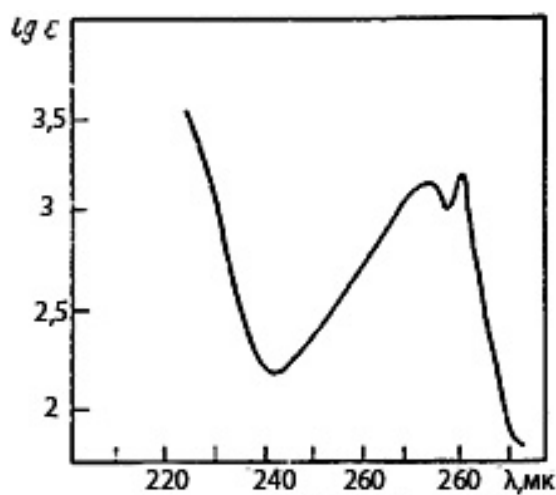


Рис. 215. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

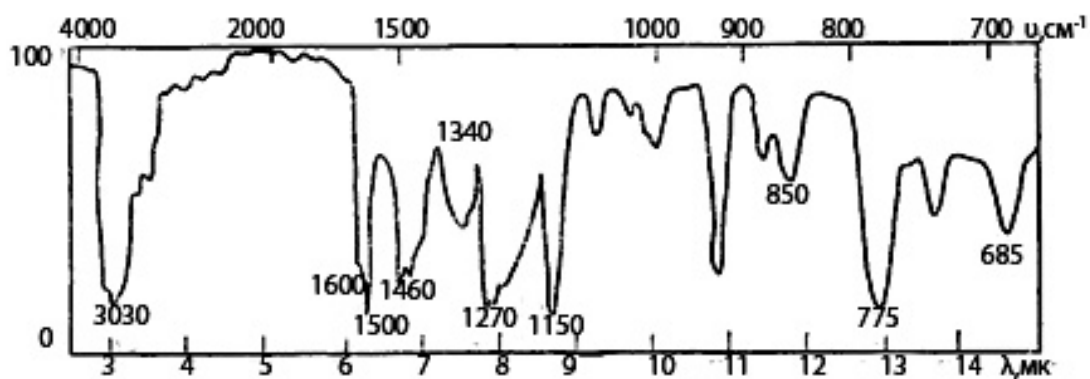


Рис. 216. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

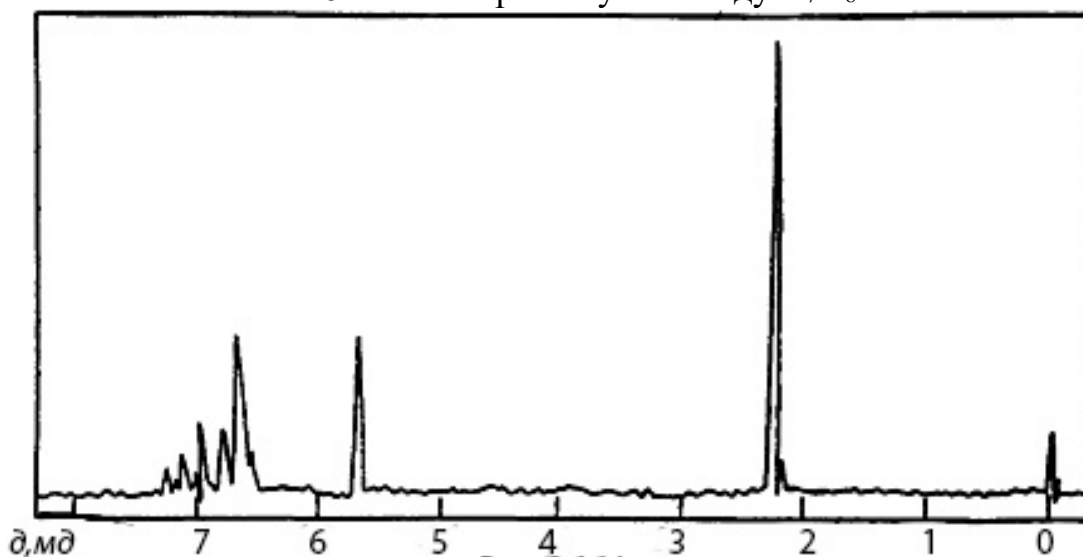


Рис. 217. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8O .

Задача 153.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_8O , спектри якої наведено на рис. 218-220.

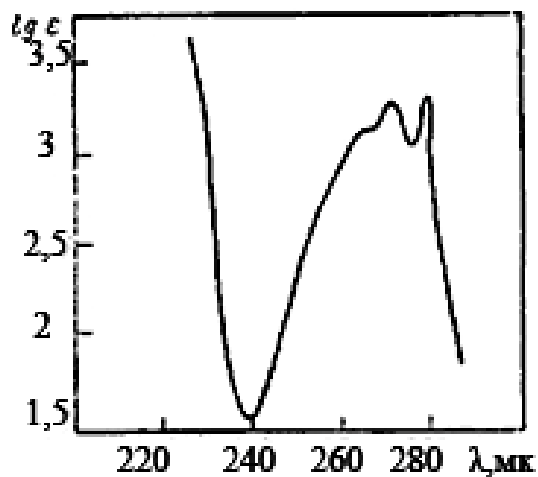


Рис. 218. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

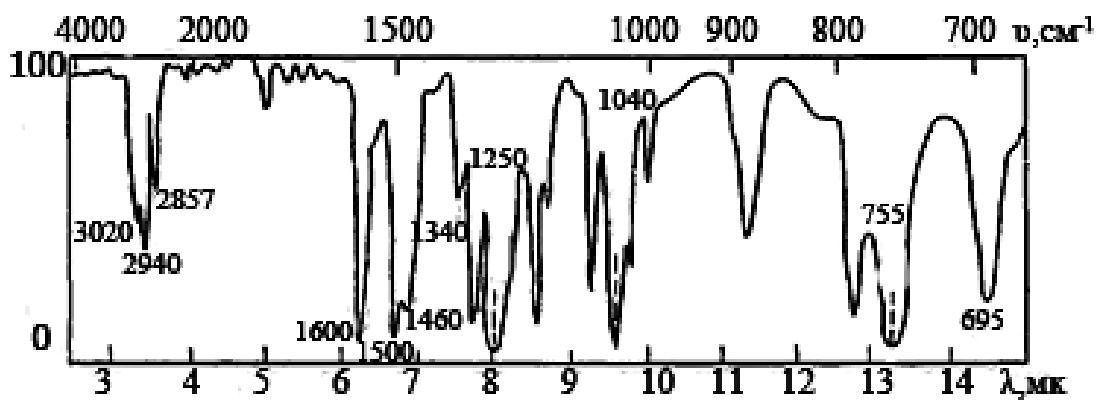


Рис. 219. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

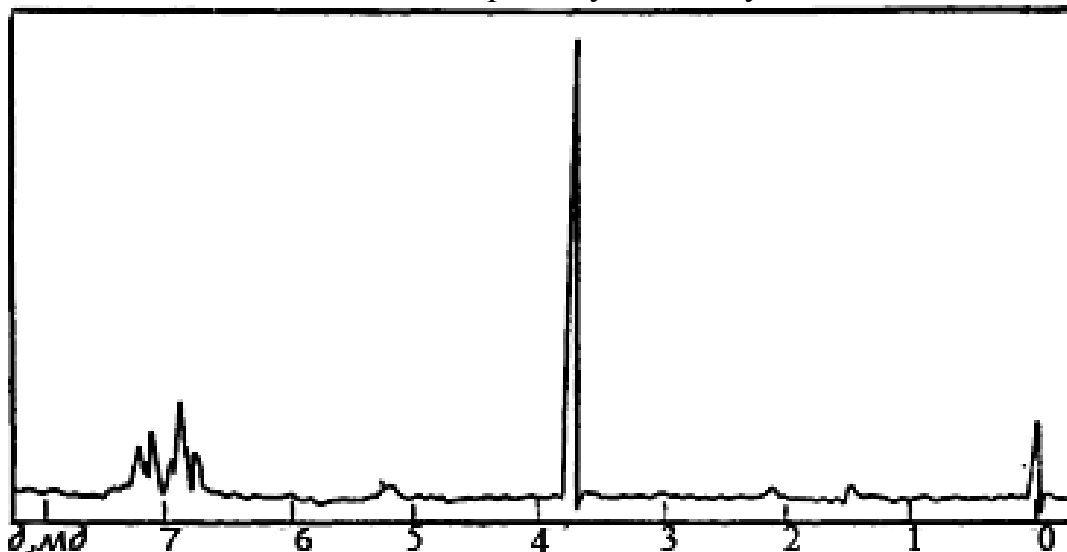


Рис. 220. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8O .

Задача 154.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_9ON , спектри якої наведено на рис. 221-223.

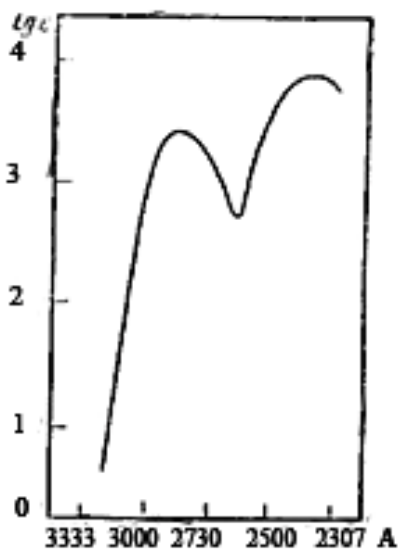


Рис. 221. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9ON .

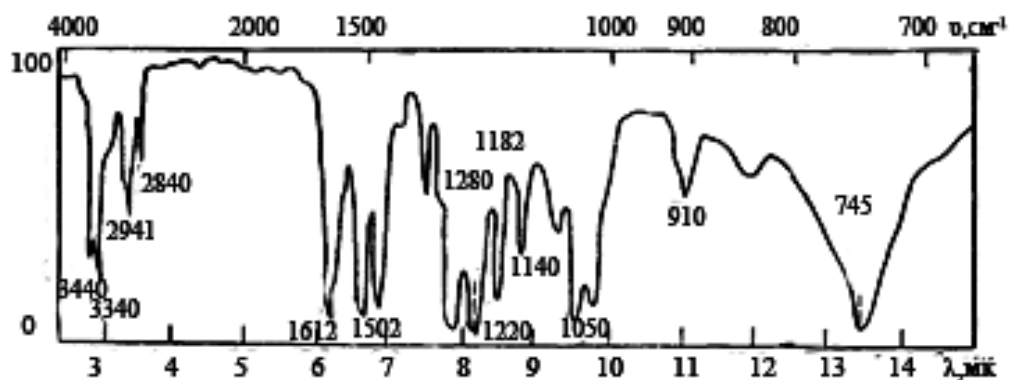


Рис. 222. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_9ON .

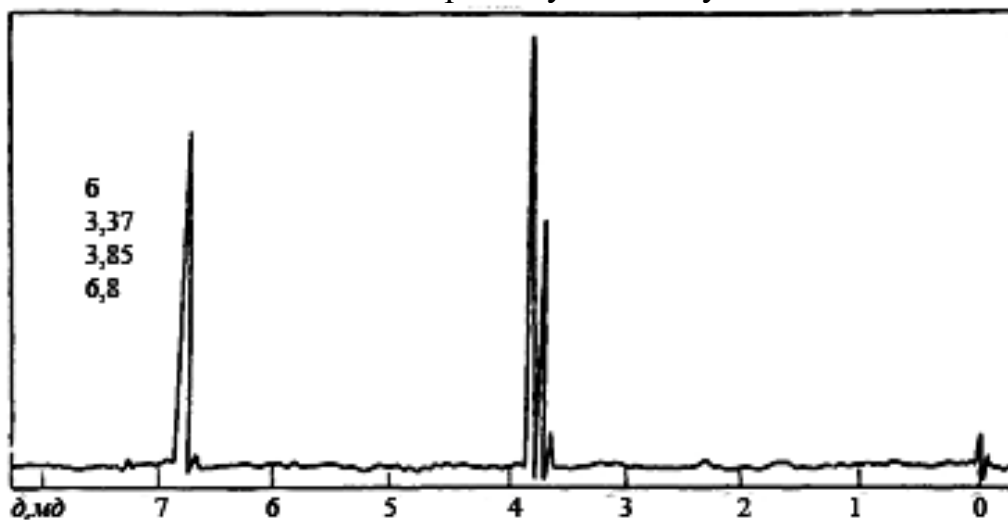


Рис. 223. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_9ON .

Задача 155.

Визначте структурну формулу сполуки $C_8H_{10}O_2$, спектри якої наведено на рис. 224-226.

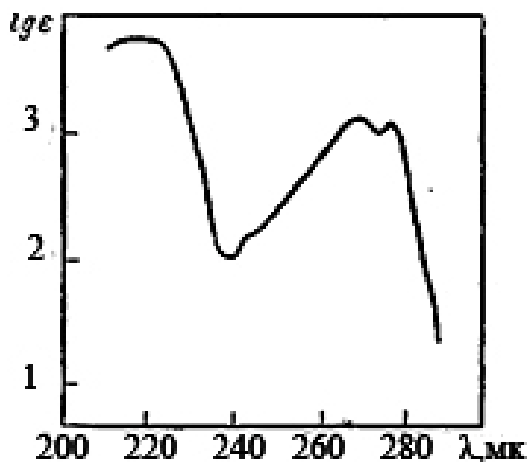


Рис. 224. УФ-спектр сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

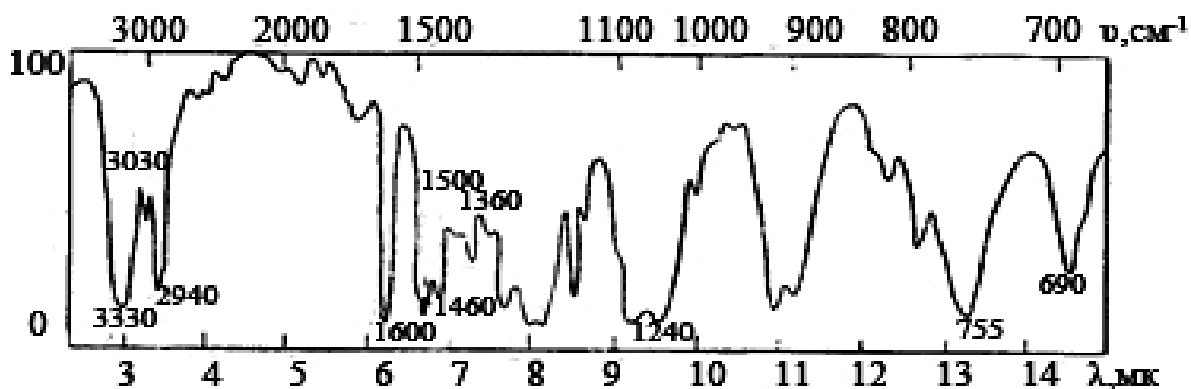


Рис. 225. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

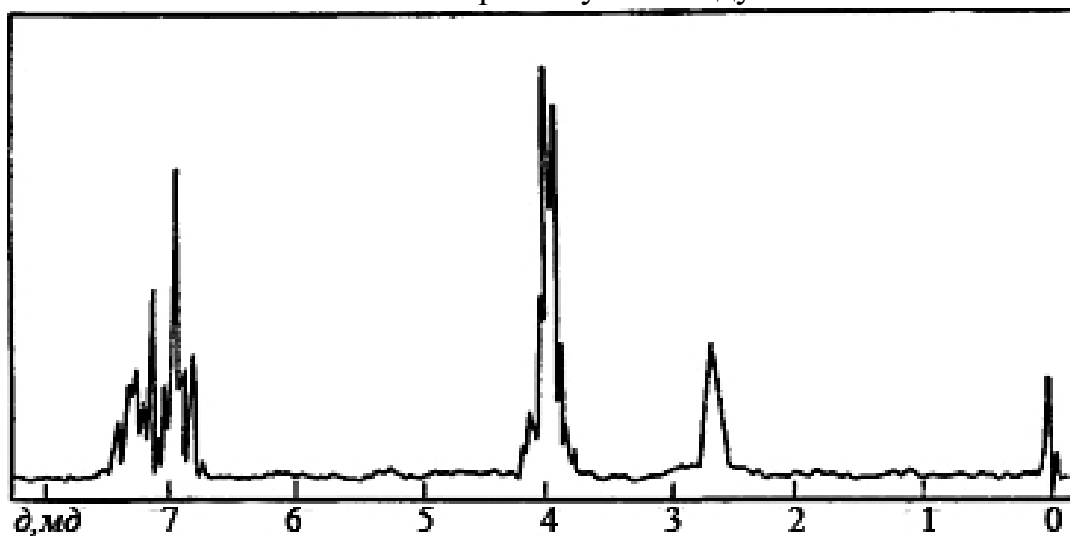


Рис. 226. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

Задача 156.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_9OCl , спектри якої наведено на рис. 227-229.

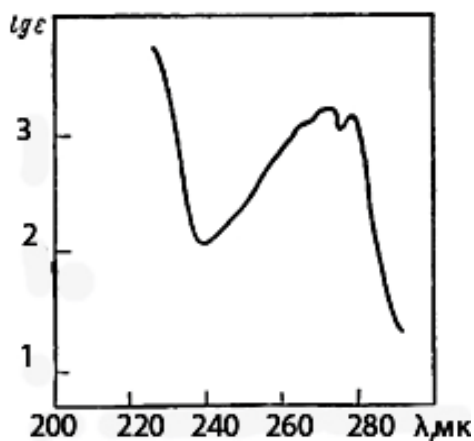


Рис. 227. УФ-спектр сполуки складу C_8H_9OCl .

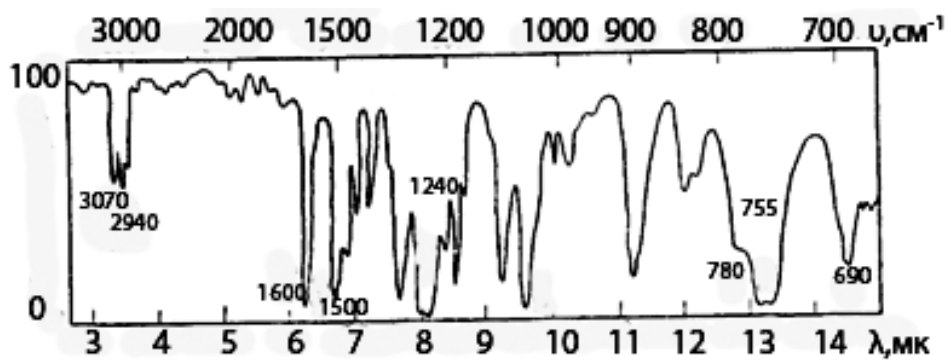


Рис. 228. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_9OCl .

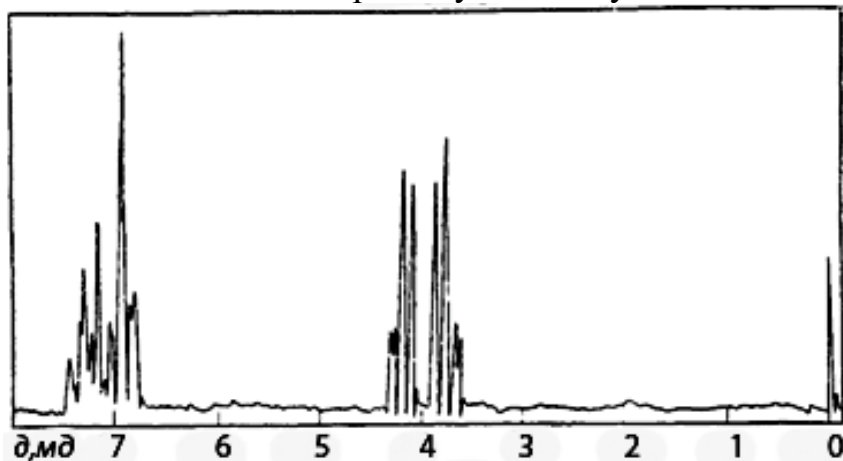


Рис. 229. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_9OCl .

Задача 157.

Визначте структурну формулу сполуки C_7H_6O , спектри якої наведено на рис. 230-232.

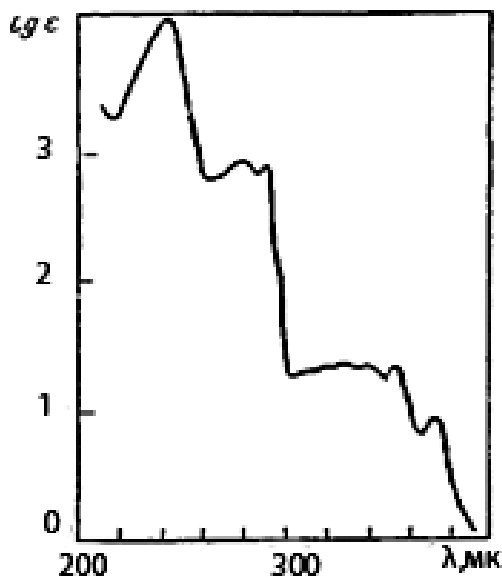


Рис. 230. УФ-спектр сполуки складу C_7H_6O .

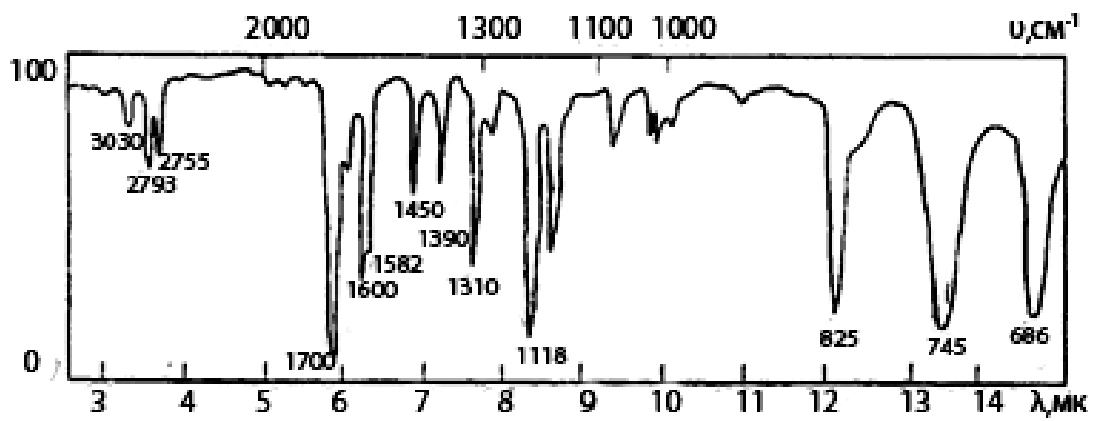


Рис. 231. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_6O .

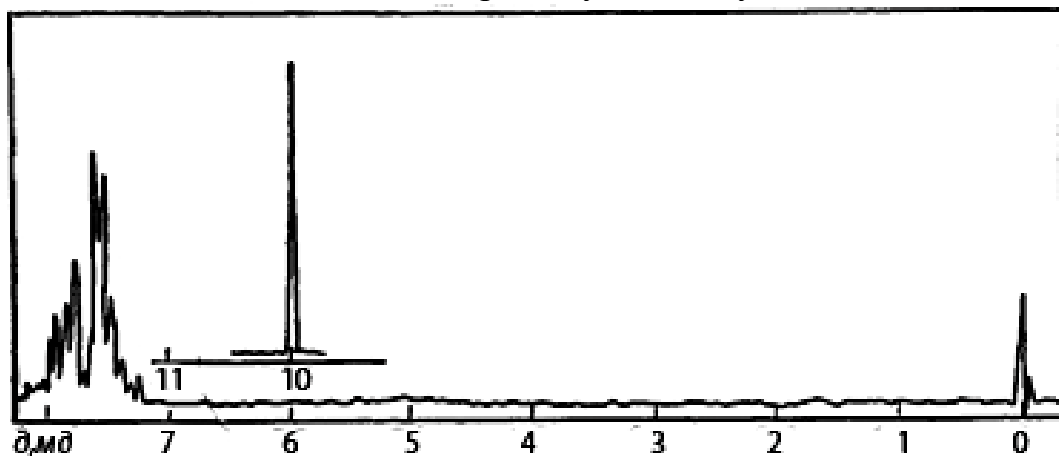


Рис. 232. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_6O .

Задача 158.

Визначте структурну формулу сполуки $C_7H_5O_3N$ спектри якої наведено на рис. 233-235.

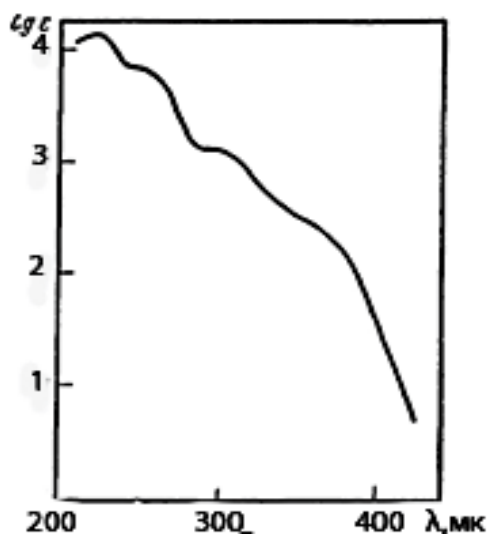


Рис. 233. УФ-спектр сполуки складу $C_7H_5O_3N$.



Рис. 234. ІЧ-спектр сполуки складу $C_7H_5O_3N$.

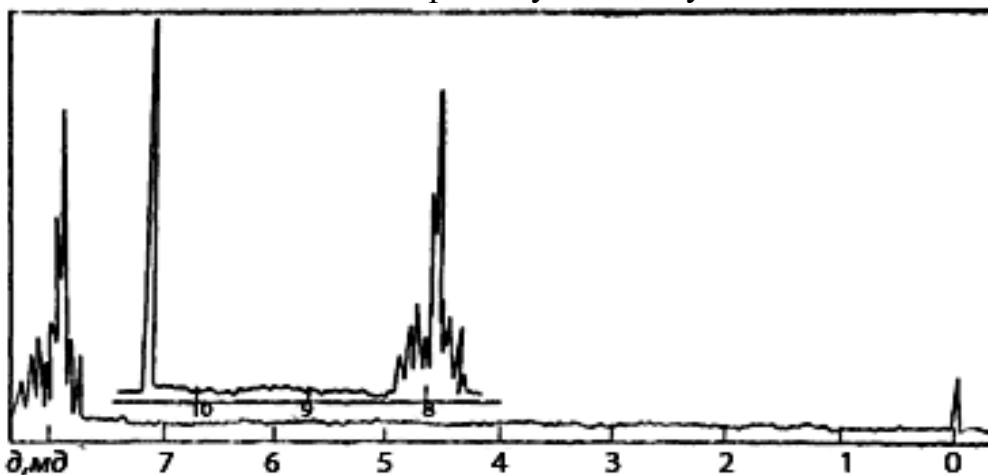


Рис. 235. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_7H_5O_3N$.

Задача 159.

В УФ-спектрі сполука C_7H_5OCl має три смуги поглинання (з $\lambda_{\text{макс}} = 210$ нм і $I_{\text{ге}} = 4,15$, $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм і $I_{\text{ге}} = 4,24$, $\lambda_{\text{плече}} = 292$ нм і $I_{\text{ге}} = 3,28$). Його ІЧ- та ПМР-спектри наведено на рис. 236 та 237. Визначте структуру сполуки.

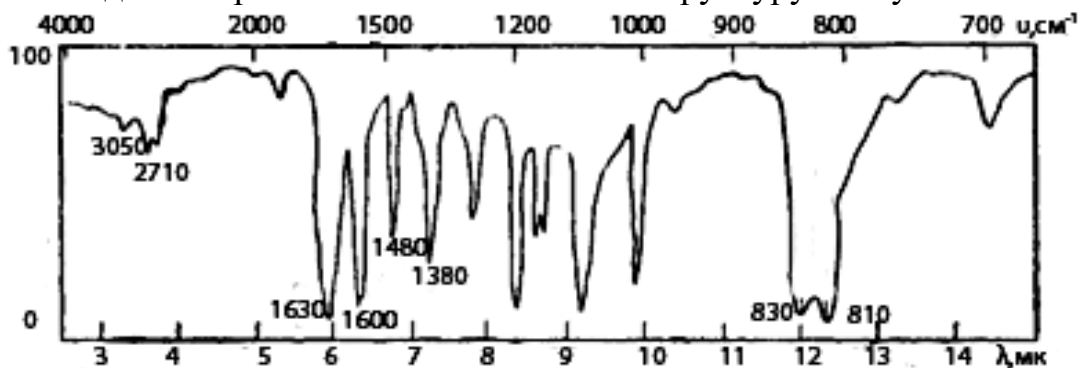


Рис. 236. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_5OCl .

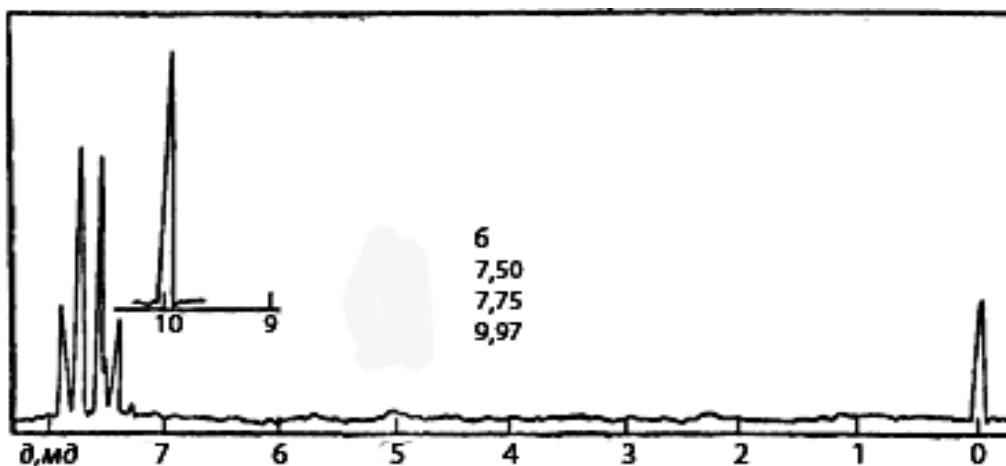


Рис. 237. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$.



Рис. 238. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

Задача 160.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 238-240.

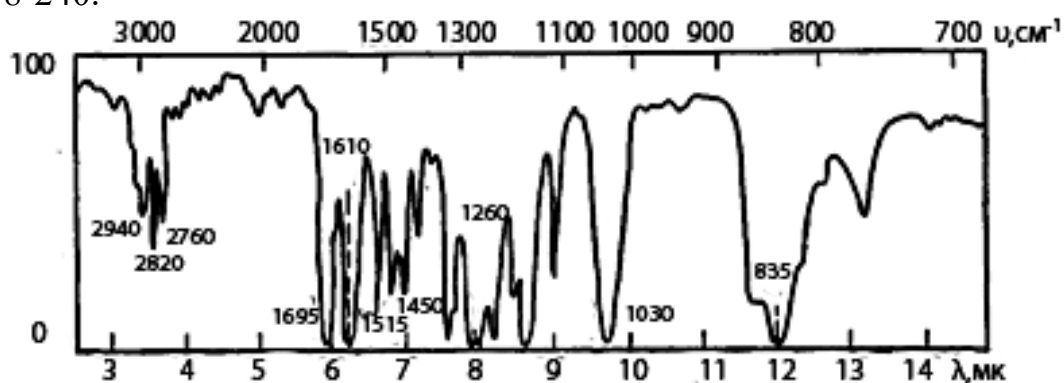


Рис. 239. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

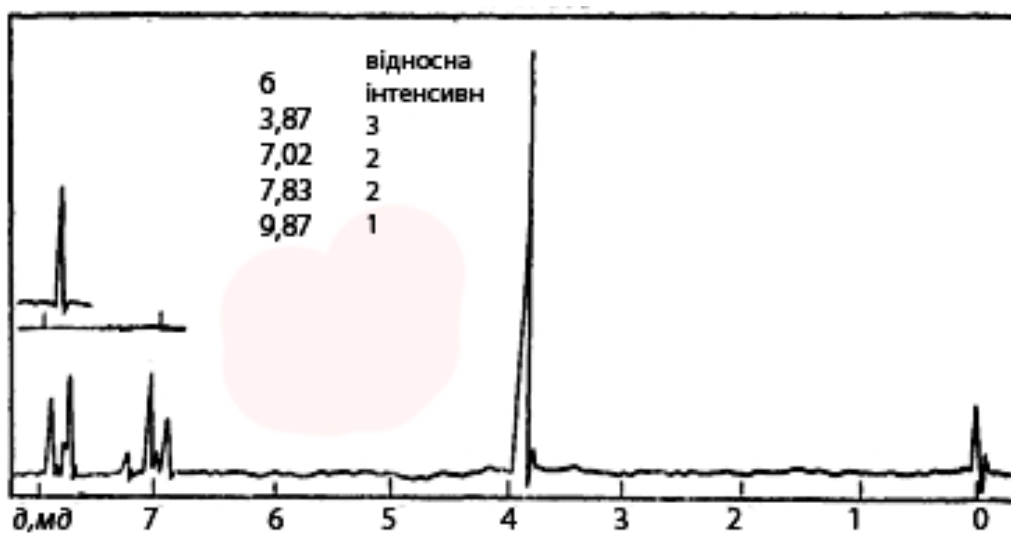


Рис. 240. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

Задача 161.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, спектри якої наведено на рис. 241-243.

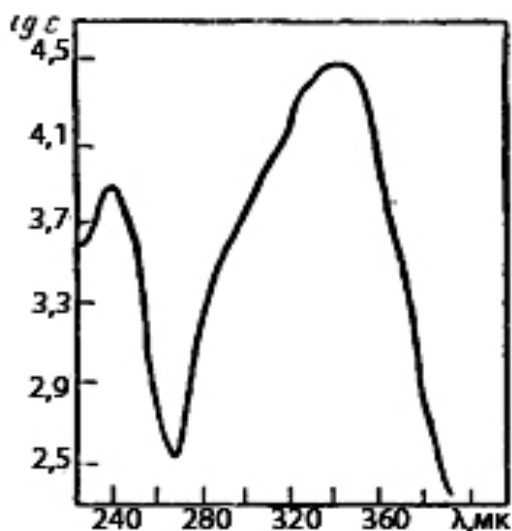


Рис. 241. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

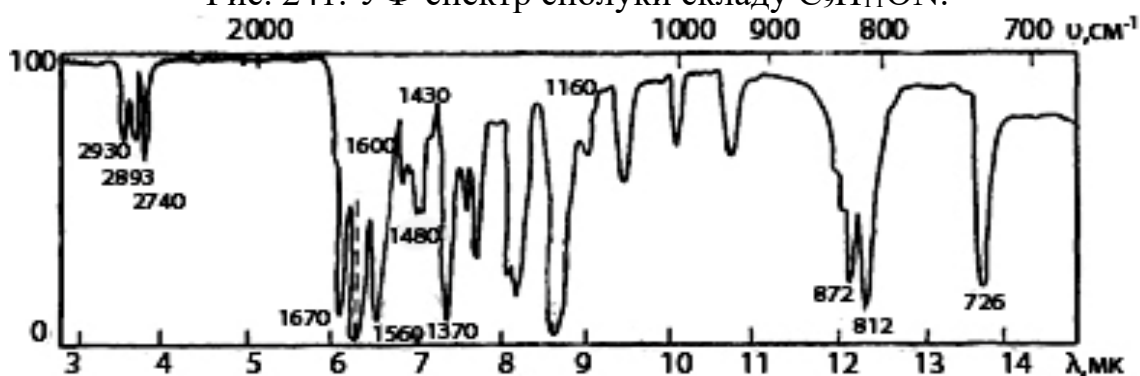


Рис. 242. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

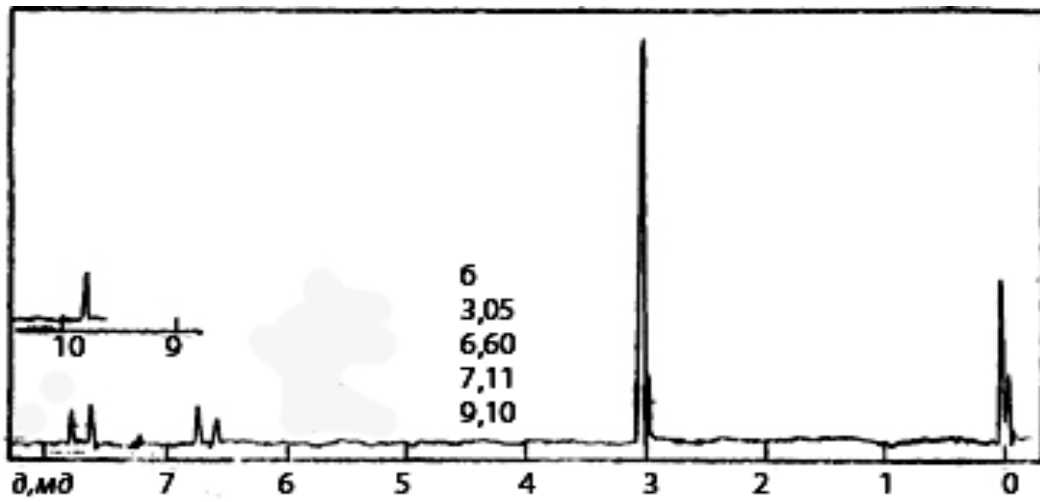


Рис. 243. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

Задача 162.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, спектри якої наведено на рис. 244-246.

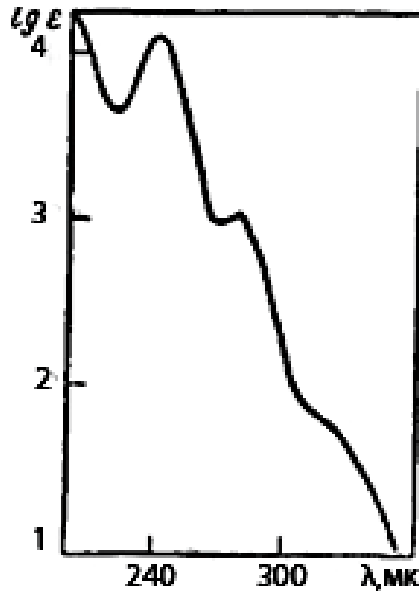


Рис. 241. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

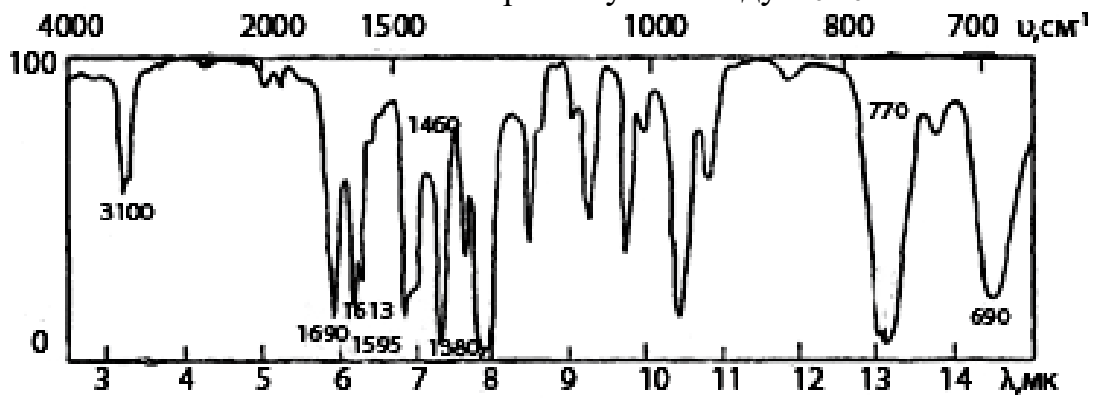


Рис. 242. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

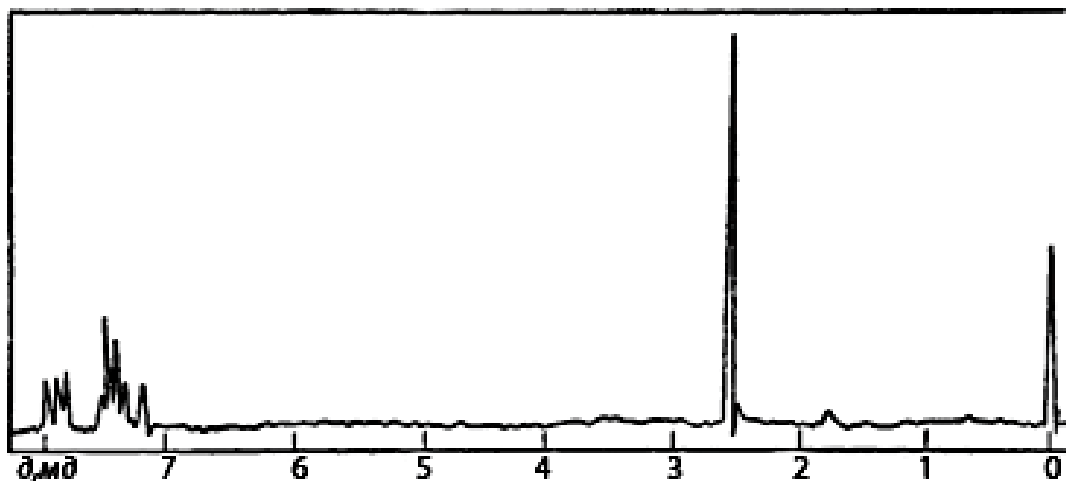


Рис. 243. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

Задача 163.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$, спектри якої наведено на рис. 244-246.

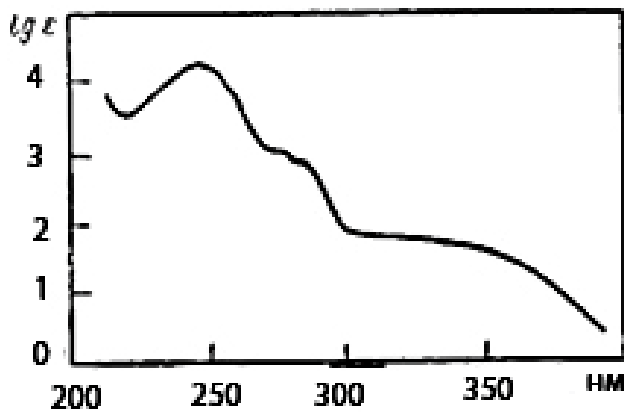


Рис. 244. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

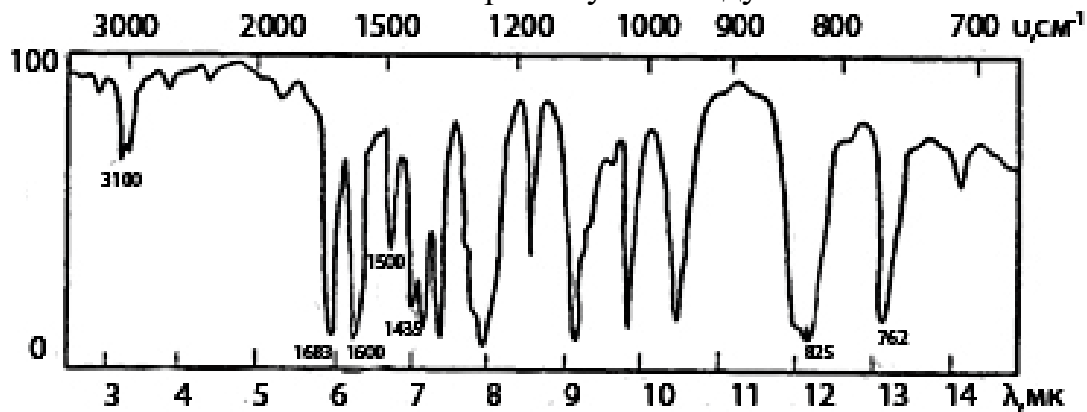


Рис. 245. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

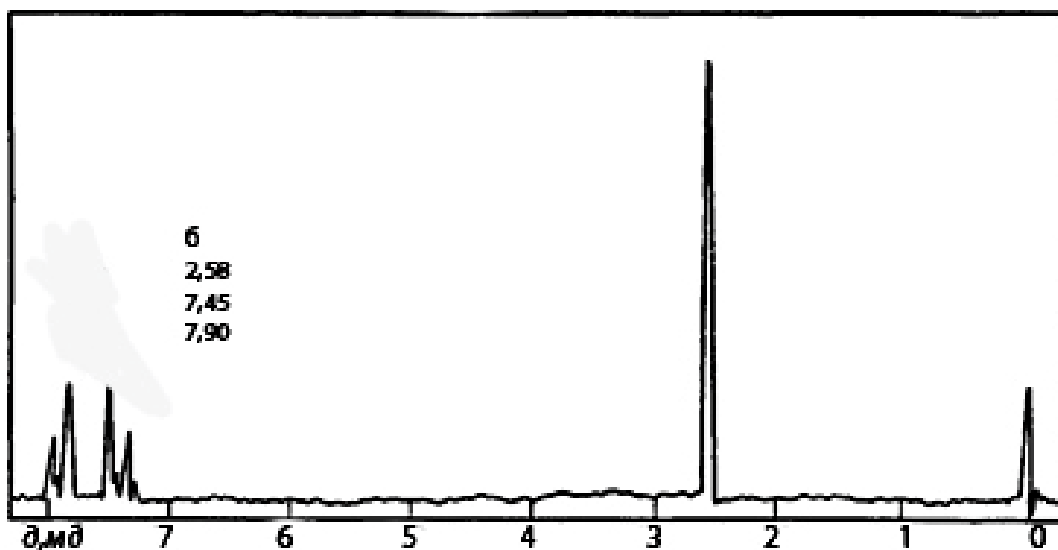


Рис. 246. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

Задача 164.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 247-249.

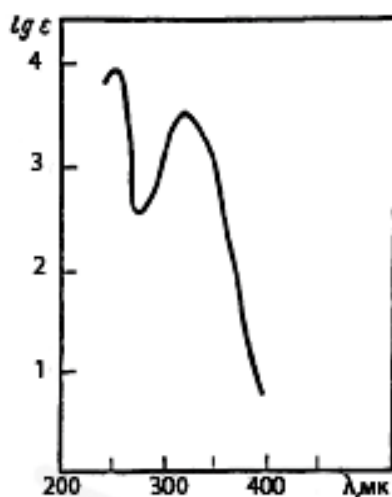


Рис. 247. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

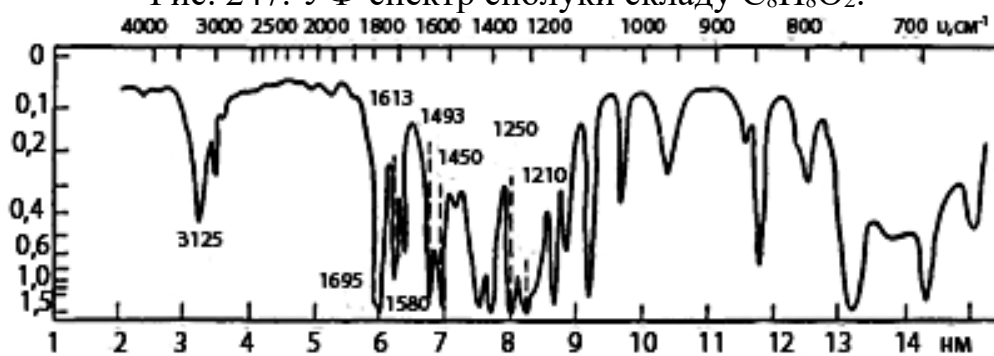


Рис. 248. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

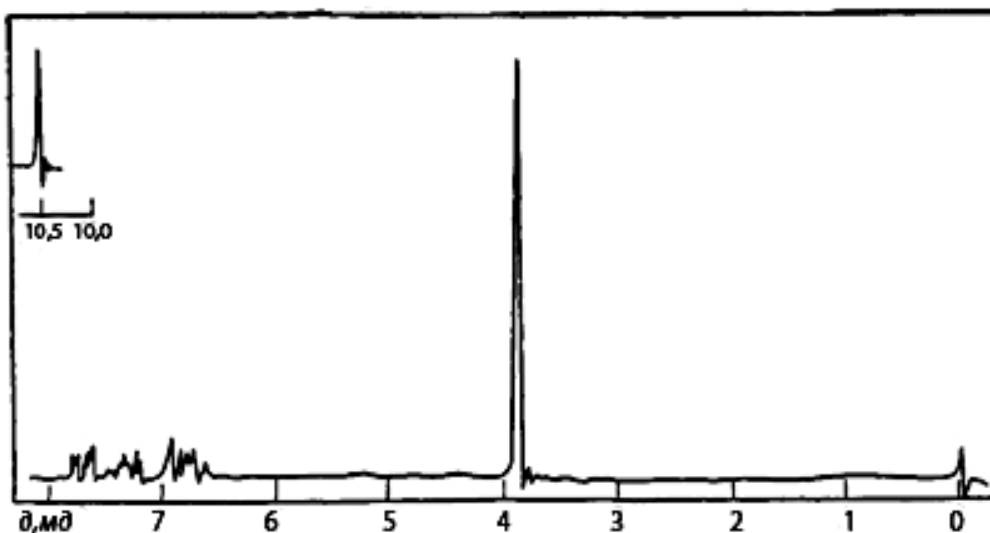


Рис. 249. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

Задача 165.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 250-252.

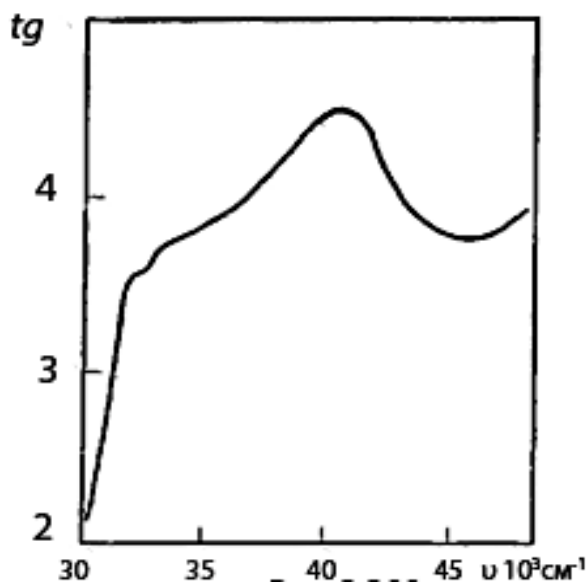


Рис. 250. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

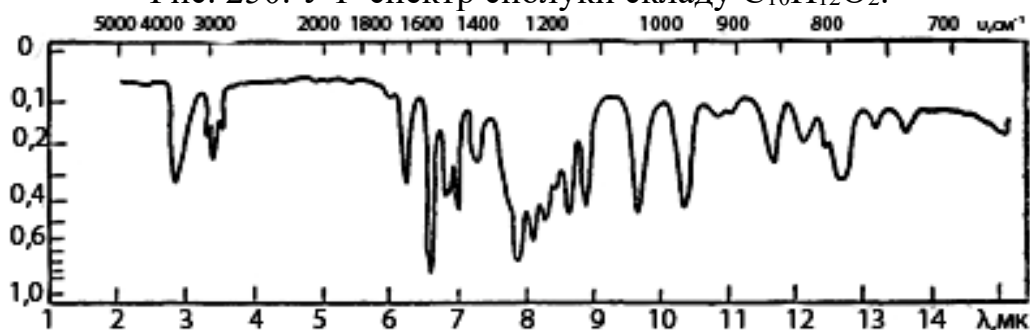


Рис. 251. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

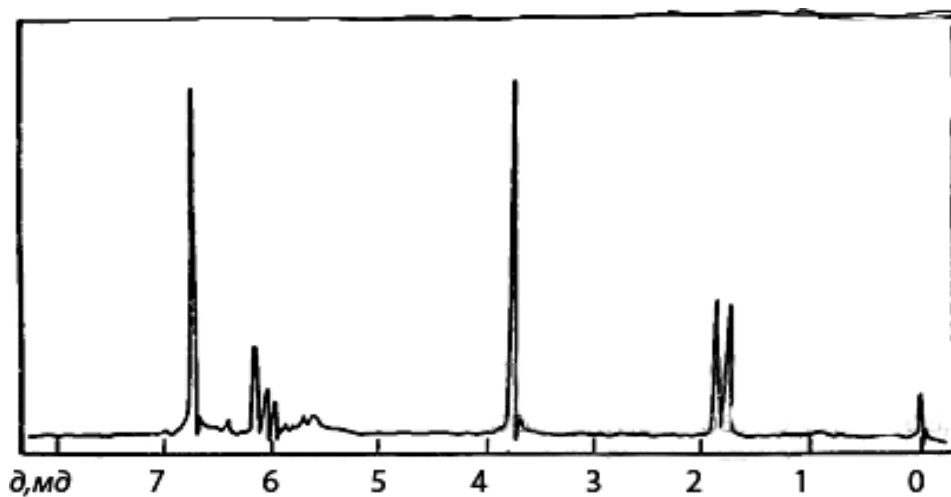


Рис. 252. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Задача 166.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, спектри якої наведено на рис. 253 та 254, якщо відомо що сполука поглинає в УФ-області вище 200 нм.

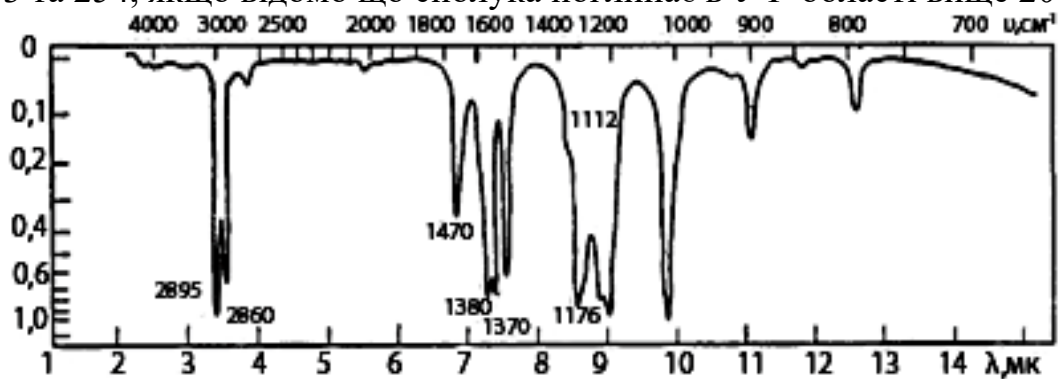


Рис. 253. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

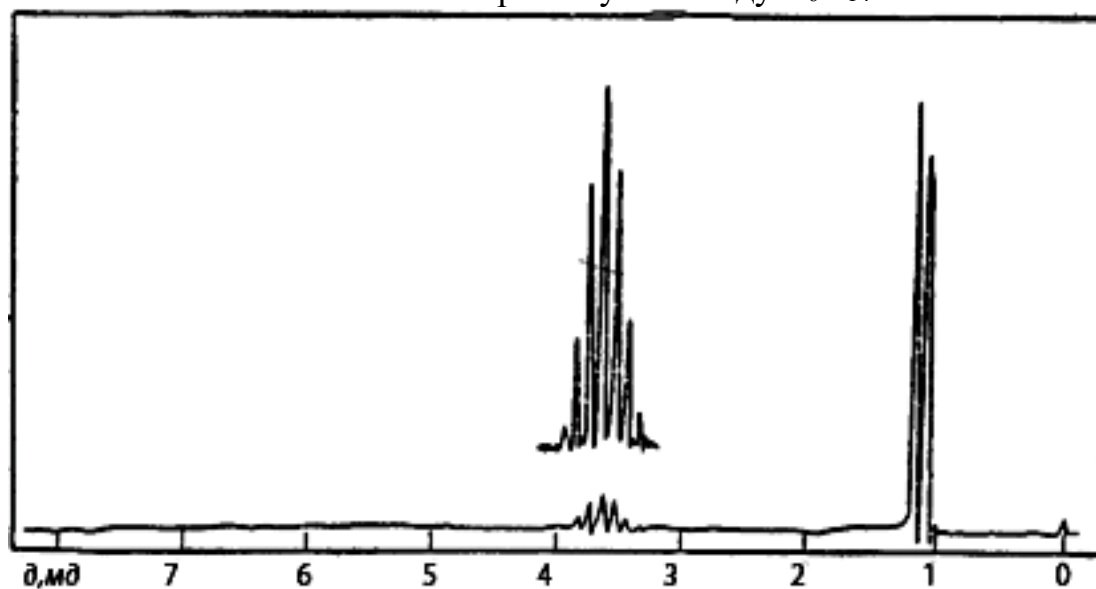


Рис. 254. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

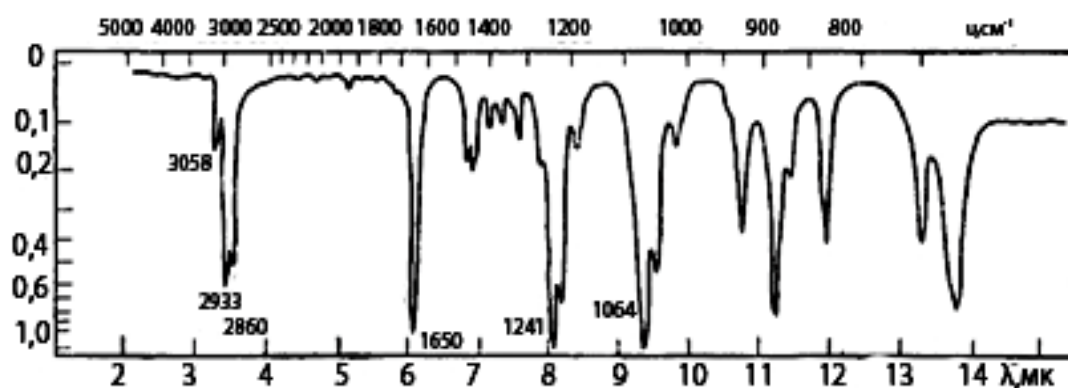


Рис. 255. ІЧ-спектр сполуки складу C_5H_8O .

Задача 167.

Визначте структурну формулу сполуки C_5H_8O , спектри якої наведено на рис. 255 та 256.

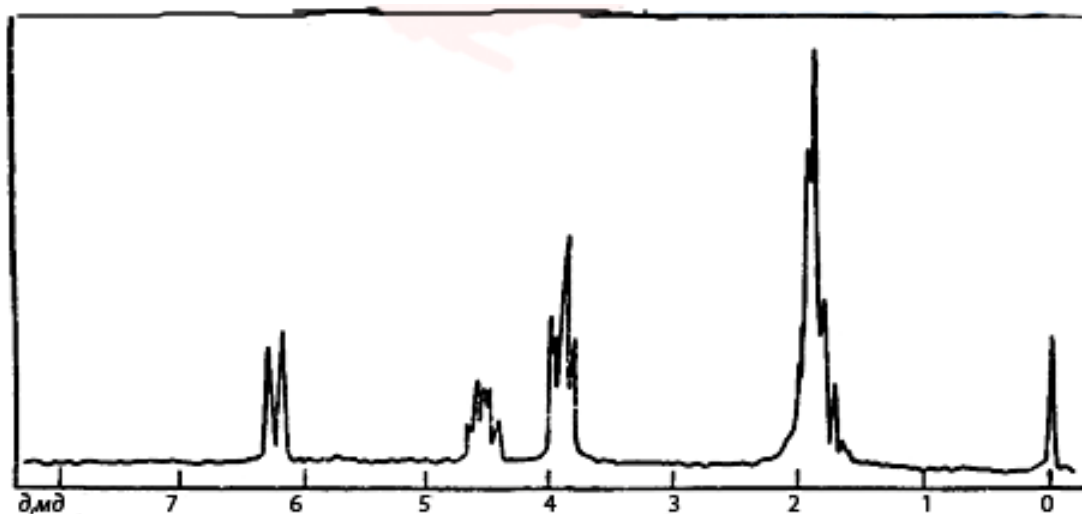


Рис. 256. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_5H_8O .

Задача 168.

Визначте структурну формулу сполуки $C_6H_{13}O_2N$, спектри якої наведено на рис. 257 та 258.

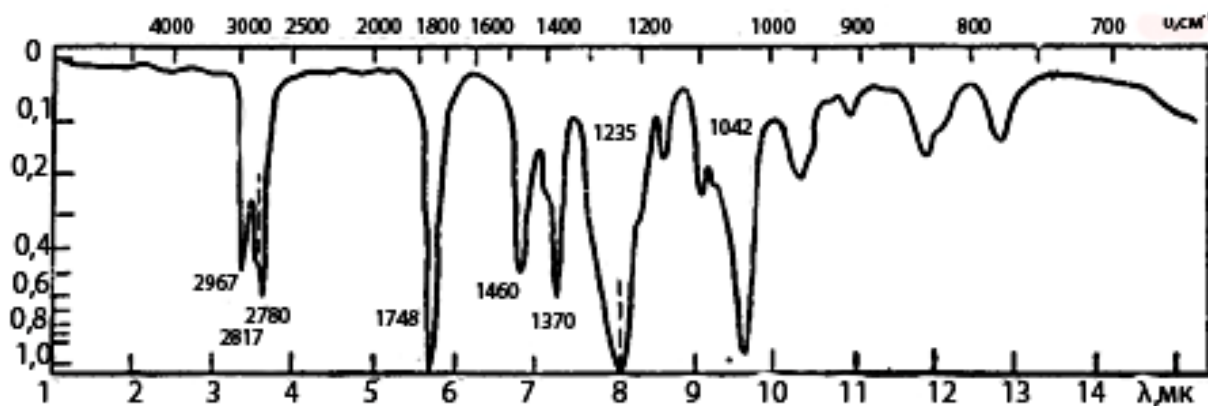


Рис. 257. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_{13}O_2N$.

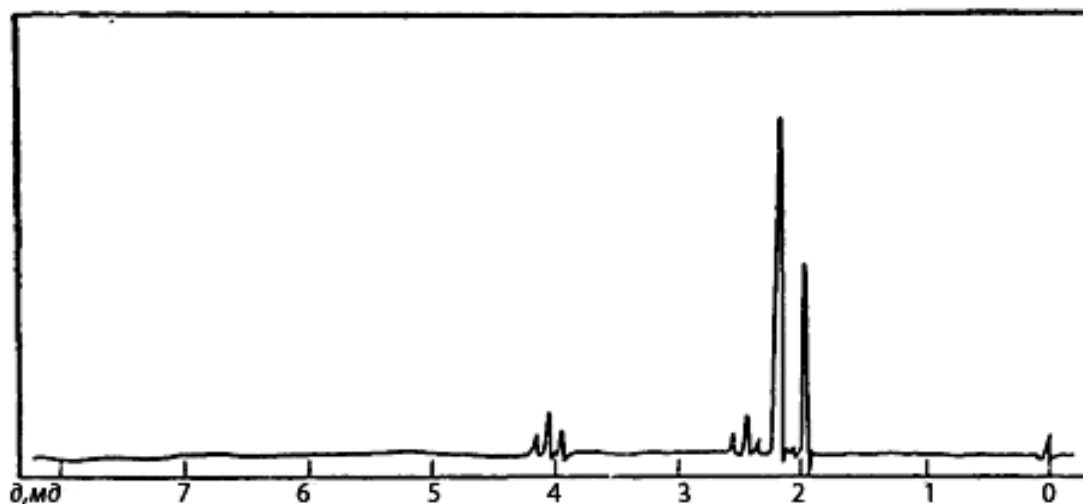


Рис. 258. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Задача 169.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 259 та 260.

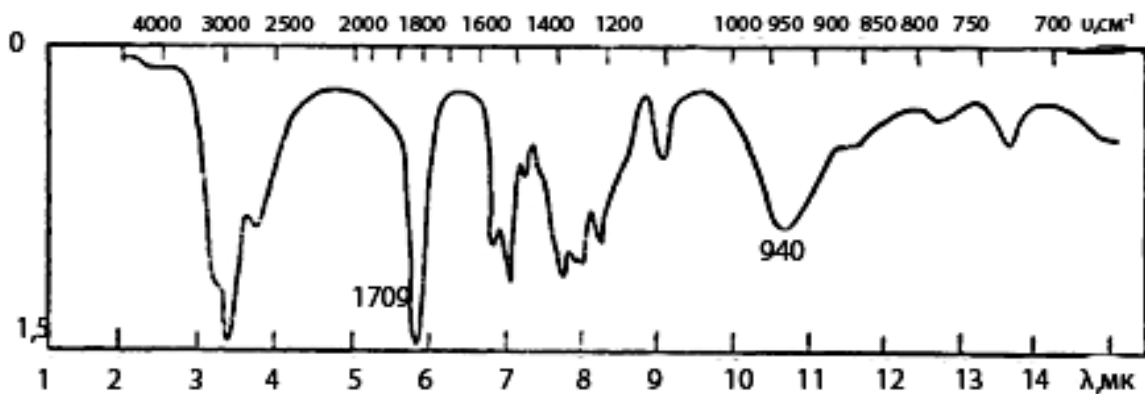


Рис. 259. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

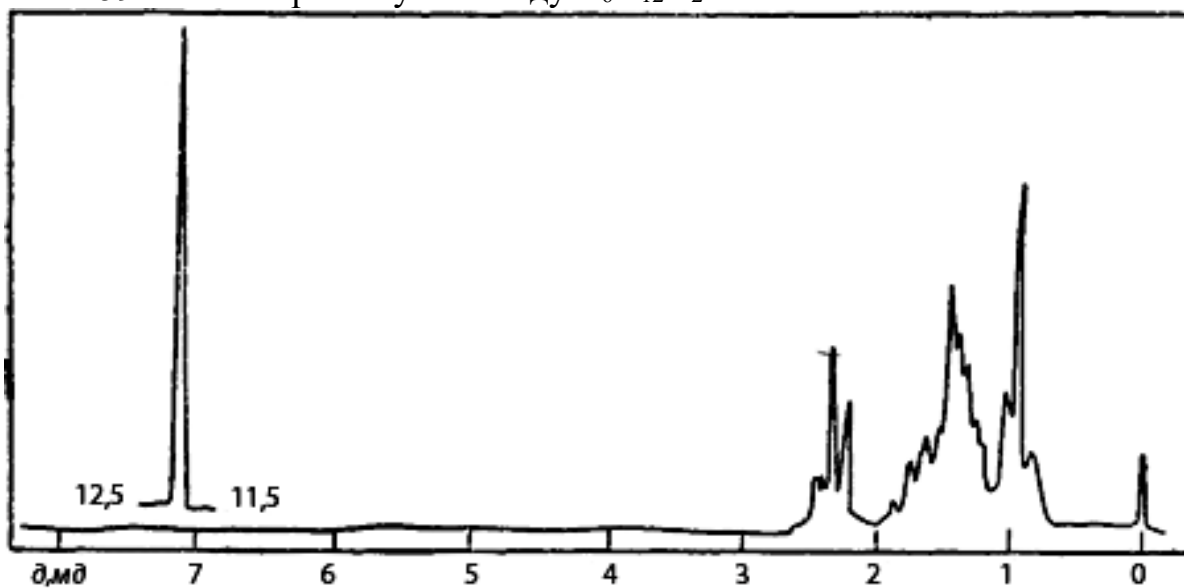


Рис. 260. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Задача 170.

Визначте структуру сполуки C_7H_9N , УФ-спектр якої наведено на рис. 261, а в ІЧ-спектрі якої присутні смуги при 3480 та 3390 cm^{-1} .

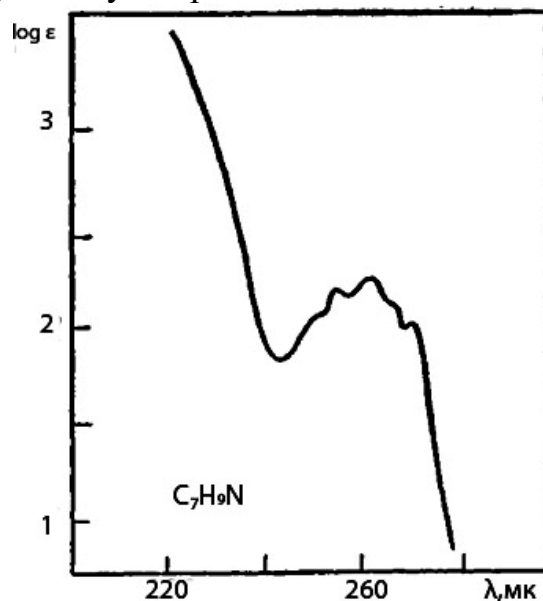


Рис. 261. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9N .

Задача 171.

Визначте структуру сполуки C_7H_9N , УФ-спектр якої наведено на рис. 262, а в ІЧ-спектрі якої присутні смуги в області $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$.

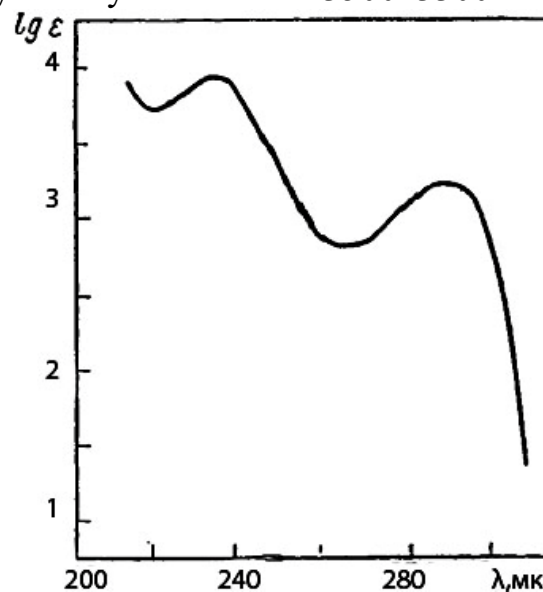


Рис. 262. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9N .

Задача 172.

До якого класу відноситься сполуки з загальною брутто-формулою C_4H_8O , якщо перша має смугу при 1710 cm^{-1} та в УФ поглинає при 280 nm ($\lg \epsilon = 11,3$), а інша – смугу при 1732 cm^{-1} і поглинання при 292 nm ($\lg \epsilon = -1,4$).

Задача 173.

Дві сполуки мають склад $C_{14}H_{14}O$. В ІЧ-спектрах обох відсутнє поглинання в області $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ і мають смуги при $3000, 1600$ і 1500 см^{-1} характерні для ароматичного кільця. УФ-спектри описаних сполук наведено на рис. 263. Визначте можливу будову сполук. Які додаткові спектральні характеристики можуть підтвердити можливі структури?

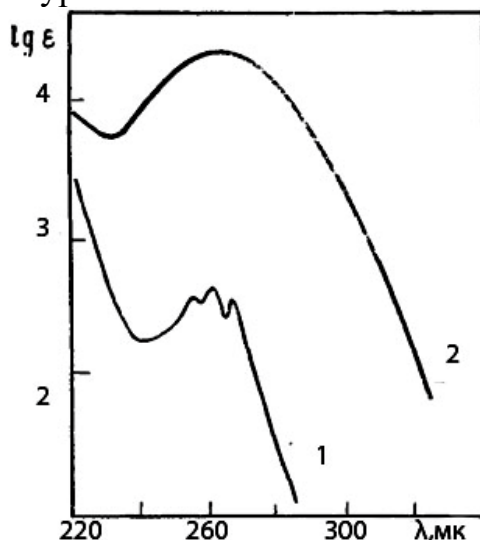


Рис. 263. УФ-спектр сполук складу $C_{14}H_{14}O$.

Задача 174.

Дві сполуки мають склад $C_7H_{12}O$. В ІЧ-спектрі першої сполуки спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 1718 см^{-1} та смуга середньої інтенсивності при 1630 см^{-1} . В її УФ-спектрі наявна одна смуга поглинання низької інтенсивності при 280 нм з $lg \epsilon = 1,2$. Для другої сполуки в ІЧ-спектрі спостерігаються дві інтенсивні смуги поглинання при 1600 і 1670 см^{-1} . В її УФ-спектрі наявні дві смуги поглинання – інтенсивна з $lg \epsilon = 4,1$ і $\lambda_{\text{макс}} = 220\text{ нм}$ і смуга низької інтенсивності при 300 нм з $lg \epsilon = 1,5$. Яка відмінність в будові може викликати таку відмінність в спектральних даних.

Задача 175.

Сполука з брутто-формулою C_9H_{10} , яка має в ІЧ-діапазоні смугу поглинання середньої інтенсивності при 1650 см^{-1} та УФ-спектр, представлений на рис. 264 (1), під дією УФ-опромінення ізомеризувалась. При цьому в ІЧ-діапазоні зникла смуга при 1650 см^{-1} і з'явилося інтенсивне поглинання при 1625 см^{-1} . УФ-спектр також суттєво змінився: смуга поглинання змістилася батохромно, а її інтенсивність збільшилася (рис. 264(2)). Визначте будову вихідної сполуки та продукту її ізомеризації.

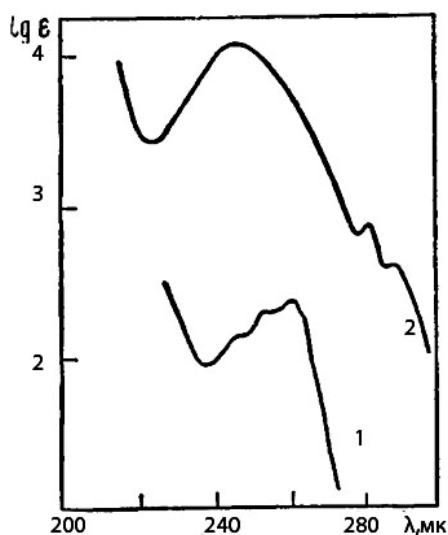


Рис. 264. УФ-спектр сполук складу C_9H_{10} .

Задача 176.

Спектри двох сполук, що мають брутто-формулу C_7H_8O , відрізняються поглинанням в області $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$: перша не поглинає в цій області, друга має поглинання, характер якого змінюється зі зміною концентрації речовини в розчині CCl_4 . УФ-спектри цих речовин представлені на рис. 265. Визначте структуру сполук і вкажіть, який характер ІЧ-спектра цих речовин в області валентних коливань СН.

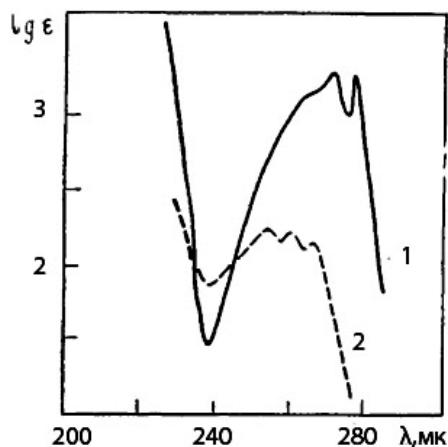


Рис. 265. УФ-спектр сполук складу C_7H_8O .

Задача 177.

Дві сполуки, що мають брутто-формулу $C_9H_{10}O_2$, мають різні спектральними характеристиками. Перша має в ІЧ-діапазоні смугу при 1720 см^{-1} ; УФ-спектр її зображений на рис. 266 (1). У іншій в ІЧ-діапазоні проявляється інтенсивна смуга поглинання при 1680 см^{-1} а УФ-спектр її зображений на рис. 266 (2). В ІЧ-спектрах обох сполук є широка смуга поглинання в області $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. Визначте будову сполук.

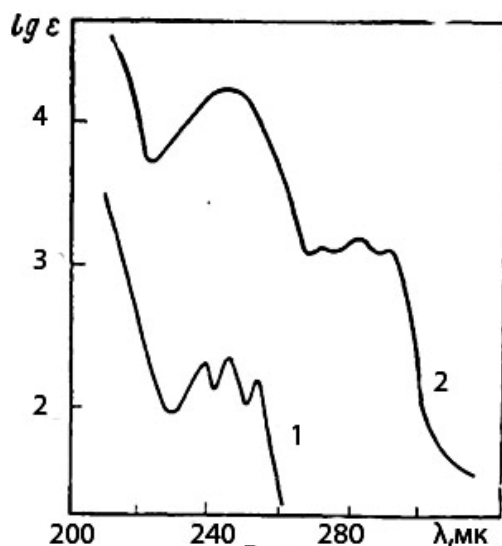


Рис. 266. УФ-спектр сполук складу $C_9H_{10}O_2$.

Задача 178.

Визначте будову двох сполук, якщо відомо, що вони мають брутто-формулу $C_8H_8O_2$ і УФ-спектри, зображені на рис. 267. В ІЧ-спектрі першої сполуки є смуга при 1718 см^{-1} і широка смуга в області 3000 см^{-1} . В ІЧ-спектрі другої сполуки є смуга 1720 см^{-1} . Поглинання в області 3000 см^{-1} відсутнє.

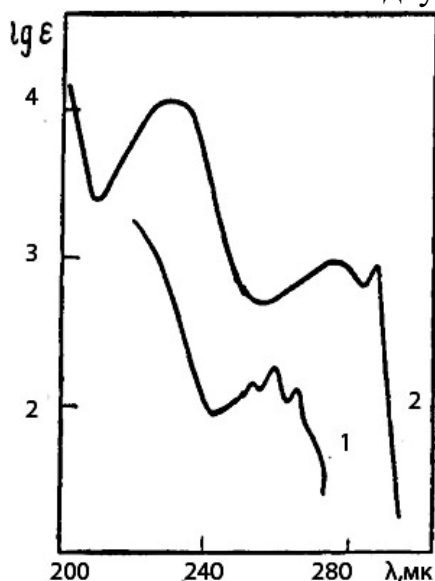


Рис. 267. УФ-спектр сполук складу $C_8H_8O_2$.

Задача 179.

На рис. 268 наведено спектри пропенілбензену $C_6H_5CH=CHCH_3$, алілбензену $C_6H_5CH_2CH=CH_2$ і 1-фенілпента-1,3-дієну $C_6H_5CH=CH-CH=CH-CH_3$. Якій сполуці належить кожна смуга в УФ-спектрі?

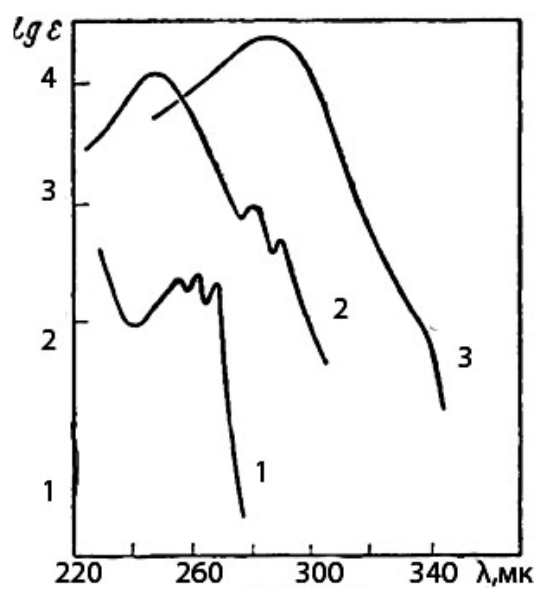


Рис. 268. УФ-спектр пропенілбензену, алілбензену і 1-фенілпента-1,3-дієну.

ДОДАТКИ

Таблиця 1.

Характерні смуги поглинання для різних класів органічних сполук

Клас сполук	Група	Діапазон поглинання, см^{-1}	Інтенсивність	Коментарії
Алкани і алкільні фрагменти	C–H вал.	3000–2840	змінна	За межами звичайного діапазону виявляються валентні коливання C–H для метилових етерів (2850–2815), інших етерів (2880–2830), оксиран і азиридин (3050–3000), амінів (2820–2780), циклопропану і циклогексану (3100–3050, 3035–2995).
	CH ₃ деф.	1470–1430 1395–1365 1250–800	середня середня змінна	Смуги поглинання в області 1250–800 практичного значення не мають.
	CH ₂ деф.	1475–1450 770–720	середня середня	
	C–D вал.	2200–2080		
Алкени	=CH ₂ вал.	3095–3075	середня	Часто кілька смуг.
	=CH вал.	3040–3010	середня	Часто кілька смуг.
	=CH деф.	1420–1290 (плоск.) 1005–675 (вне-плоск.)	–	Позаплощинні коливання практичного значення не мають.
	C=C вал.	1690–1635	змінна	Для <i>транс</i> -дизаміщених алкенів – 1690–1665 слабкої інтенсивності, для <i>цис</i> -ізомерів – 1665–1635. Для три- і тетразаміщених алкенів знаходиться в області 1690–1650 і часто відсутня. Частота знижується при сполученні з іншим C=C-зв'язком (1650, 1600), потрійним зв'язком (1600),

				нітрильною групою (1620), карбонільною групою (1630), бензеновим кільцем (1630).
Алкіни	$\equiv\text{C}-\text{H}$ вал.	3340–3250	сильна	У тій же області знаходяться смуги валентних коливань $\text{O}-\text{H}$ і $\text{N}-\text{H}$.
	$\text{C}\equiv\text{C}$ вал.	2260–2100	слабка	Для термінальних алкінів коливання потрійного зв'язку проявляються в низькочастотному кінці даного діапазону. У симетричних структурах смуга часто відсутня.
	$\equiv\text{C}-\text{H}$ деф.	700–600	сильна	При 1370–1220 проявляється широкий і слабкий обертон цього коливання.
Аліциклічні сполуки	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3090–2860	сильна	
	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ деф.	1470–1430	слабка	
	$\text{C}=\text{C}$ деф.	1780–1610	змінна	
Ароматичні віглеводні	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3080–3030		Часто спостерігається набір смуг. У цю ж область потрапляють валентні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$ в алкенів.
	$\text{C}-\text{C}$	1625–1575, 1525–1475	середня	Часто по дві смуги.
	комбинаційна	2000–1650	дуже слабка	За характером поглинання в даній області встановлюють тип заміщення ароматичного кільця.
	$\text{C}-\text{H}$ деф.		змінна сильна	Позаплощинні смуги поглинання використовуються для визначення типу заміщення в ароматичних сполуках.
Флуорорганічні сполуки	$\text{C}-\text{F}$ вал.	1400–1000	сильна	Часто спостерігається більше однієї смуги за рахунок наявності поворотних ізомерів.
	$\text{S}-\text{F}$ вал.	815–755	сильна	
	$\text{P}-\text{F}$ вал.	1110–760		
	$\text{Si}-\text{F}$ вал.	980–820		
	$\text{B}-\text{F}$ вал.	1500–800		

Хлорорганічні сполуки	C–Cl вал.	1100–1020, 830–<600	сильна	
	C–Cl деф.	400–280	середня	
	P–Cl вал.	<600		
	Si–Cl вал.	<625		
	B–Cl вал.	1100–650		
Броморганічні сполуки	C–Br вал.	1080–1000, 700–500	сильна	
	C–Br деф.	350–250	середня	
Йодорганічні сполуки	C–I вал.	650–450	сильна	Дві або більше смуг.
	C–I деф.	300–50	середня	
Спирти і феноли	O–H вал.	3650–3200	змінна	Смути поглинання гідроксильних груп, зв'язаних водневими зв'язками, мають збільшену ширину і зміщені в більш низькочастотну область (3550–3450) в порівнянні з вільними (3650–3590).
	O–H деф. плоск.	1450–1200	середня	Практична значимість відсутня.
	C–O вал.	1260–970	сильна	Первинні спирти: 1075–1000, вторинні спирти: 1125–1000, третинні спирти: 1210–1100, феноли: 1275–1150.
	O–H деф.вне-плоск.	<700	середня	Практична значимість відсутня.
Етери і ацеталі	C–O–C вал. асим.	1310–1000	сильна	Іноді смуга розщеплюється на 3, 4 або 5 компонентів.
	C–O–C вал. сим.	1055–870	сильна	Іноді кілька смуг.
Пероксиди	O–O–H вал.	3450–3200	змінна	
	C–O–O вал.	1200–1000	сильна	

	O–O вал.	1000–800	середня або слабка	Віднесення ненадійно.
Аміни	NH ₂ вал.	3500–3300	змінна	Первинні аміни дають в цій області дві вузькі смуги. При утворенні водневого зв'язку частота коливань зменшується, а смуги розширюються. Іноді вільна і пов'язана водневими зв'язками форми спостерігаються одночасно.
	NH вал.	3450–3300	змінна	Вторинні аміни дають лише одну смугу. При утворенні водневого зв'язку частота коливань зменшується, а смуги розширюються. Іноді вільна і зв'язана водневими зв'язками форми спостерігаються одночасно.
	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺ вал.	3000–2000	середня	Широка, високо структуровані смуга.
	NH ₂ деф.	1650–1590, 850–700	середня або слабка	
	NH деф.	1650–1550, 850–700	слабка	
	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺ деф.	1600–1460	середня	Часто спостерігається більше однієї смуги. Для аліфатичних амінів смуга слабка.
	C–N вал.	1400–1000	середня	Практичне значення відсутнє.
Нітро- і нітрозосполуки	NO ₂ вал. асим.	1660–1490	дуже сильна	
	NO ₂ вал. сим.	1390–1260	сильна	
	N=O вал.	1680–1450 (мономери), 1420–1250 (димери)	дуже сильна	

	C–N вал.	≈850 (алиф. нитрозосоединения), ≈1100 (аром.нитрозосоединения)		
Іміни і оксими	C=N вал.	1690–1520	обычно сильна	
	O–H вал.	3600–2700	сильна	
	O–H деф.	1475–1315		Практичне значення відсутнє.
Азосполуки	N=N вал.	1500–1400	дуже слабка	Відсутня в високосиметричних сполуках.
Нітрили та ізонітрили	C≡N вал.	2260–2240	середня або сильна	
Діазосполуки	N ⁺ ≡N вал.	2310–2130	середня	Частота залежить від аніону.
	C=N ⁺ =N вал.	2050–2010	дуже сильна	
Ціанати та ізоціанати	OC≡N вал.	2260–2130	середня або сильна	
	C–O вал.	1200–1080	сильна	
	N=C=O вал. асим.	2280–2230	сильна	
	N=C=O вал. сим.	1450–1380	слабка	
Тіоціанати та тіоізоціанати	SC≡N вал.	2170–2130	середня	
	C–S вал.	750–550		Часто дві смуги.
	N=C=S вал. асим.	2200–2050	дуже сильна	Зазвичай дві смуги, резонанс Фермі
	N=C=S вал. сим.	950–650		
Тіоли та сульфіді	S–H вал.	2600–2540	слабка	
	S–H деф.	915–800	слабка	Практичне значення відсутнє.

	C–S вал.	710–570	слабка	Практичне значення відсутнє.
	S–S вал.	≈500	слабка	Практичне значення відсутнє.
Сульфоксиди і сульфони	S=O вал.	1225–980	сильна	Іноді кілька смуг.
	SO ₂ вал.	1420–1000	дуже сильна	
	S–O вал.	870–690	змінна	
Альдегіди	C–H комб.	2900–2800, 2780–2680	слабка	Резонанс Фермі.
	C=O вал.	1765–1645	сильна	Аліфатичні альдегіди утворюють смугу при 1740–1720 см ⁻¹ . За наявності спряження частота коливання знижується: ароматичні альдегіди (1710–1685), α, β-ненасичені альдегіди (1695–1660). Для α-галогенальдегідів ця частота вища (1765–1730).
Кетони	C=O вал.	1775–1650	сильна	Аліфатичні кетони утворюють смугу при 1715 см ⁻¹ . Спряження зміщує смугу в бік більш низьких частот (ароматичні кетони: 1690, α, β-ненасичені кетони: 1675). α-дикетони поглинають при 1720 см ⁻¹ , β-дикетони – при 1720 і 1650 см ⁻¹ (кетон- і енольна форма відповідно).
Карбонові кислоти	COO–H вал.	3550–2500	змінна	У сильно розведених розчинах проявляється вузька смуга при 3550–3500 см ⁻¹ . При утворенні водневих зв'язків частота знижується, а смуга розширюється.
	C=O вал.	1800–1650	сильна	Вільні групи поглинають при 1800–1740 см ⁻¹ , за наявності водневих зв'язків частота знижується до 1740–1650 см ⁻¹ . α, β-Ненасичені карбонові кислоти: 1715–1690 см ⁻¹ , ароматичні карбонові кислоти: 1700–1680 см ⁻¹ .

Естери	C=O вал.	1790–1650	сильна	Аліфатичні складні ефіри поглинають при 1750–1735 см ⁻¹ , при спряженні ця частота знижується (α, β-ненасичені естери: 1730–1710, ароматичні естери: 1730–1715). α-Галогенопохідні поглинають при 1790–1740 см ⁻¹ .
	C–O вал.	1330–1050	сильна	Дві смуги: смуга асиметричного коливання з більш високою частотою і смуга симетричного коливання з меншою частотою.
Аміди	N–H вал.	3500–3100	середня	У первинних амідів дві смуги.
	C=O вал. (амид I)	1740–1630	сильна	
	N–H деф. и N–C=O вал. (амид II)	1630–1510	сильна	Смуга відсутня в лактамах.
Ангідриди карбонових кислот	C=O вал.	1870–1770, 1800–1720	сильна	Смуги симетричного і асиметричного коливань відповідно.
	C–O–C вал.	1300–900	сильна	Кілька смуг.
Галогенангідриди карбонових кислот	C=O вал.	1820–1750 вал.	сильна	Характерна для хлорангідридів. Для бромангідридів або йодангідридів при більш низькій частоті.
		1900–1870 вал.	сильна	Флуорангідриди.
	C–Hal вал.	1200–500		Флуорангідриди – 1200–800, хлорангідриди – 750–500, бромангідриди – 700–500, йодангідриди – 600–500.
Кремнійорганічні сполуки	Si–H вал.	2250–2090	середня	
	Si–H деф.	1010–700	сильна	Зазвичай дві широкі смуги.
	Si–O вал.	1100–1000, 900– <600		
	Si–C вал.	850–650		

	Si–N вал.	1250–830		
	Si–F вал.	980–820		
	Si–Cl вал.	<625		
Фосфорорганічні сполуки	P–H вал.	2440–2275	слабка або середня	
	PO–H вал.	2700–2650	слабка	Дуже широка смуга.
	РОН комб.	2300–2250	слабка	Дуже широка смуга.
	P–O вал.	1260–855		
	P=O вал.	1300–960	сильна	
	P=N вал.	1500–1170		
	P–C вал.	800–700	различная	Практичне застосування відсутнє.
Борорганічні сполуки	P–H деф.	1090–910	сильна	
	B–H вал.	2640–2200	сильна	
	B–O вал.	1380–1310	дуже сильна	
	B–ОН вал.	3300–3200		Дуже широка смуга.
	B–N вал.	1550–1330	дуже сильна	
	B–C вал.	1240–620	сильна	Для дуже несиметричних молекул дві смуги.
	B–F вал.	1500–800		
B–Cl вал.	1100–650			

Таблиця 2.

Дані ^1H ЯМР

	протон	mult	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O
Індивідуальний пік розчинника			7.26	2.05	2.50	7.16	1.94	3.31	4.79
H_2O		s	1.56	2.84 ^a	3.33 ^a	0.40	2.13	4.87	-
ацетон	CH_3	s	2.17	2.09	2.09	1.55	2.08	2.15	2.22
ацетонітрил	CH_3	s	2.10	2.05	2.07	1.55	1.96	2.03	2.06
Бензен	CH	s	7.36	7.36	7.37	7.15	7.37	7.33	-
<i>трет</i> -бутанол	CH_3	s	1.28	1.18	1.11	1.05	1.16	1.40	1.24
	OH^c	s			4.19	1.55	2.18		
<i>трет</i> -бутил метиловий етер	CCH_3	s	1.19	1.13	1.11	1.07	1.14	1.15	1.21
	OCH_3	s	3.22	3.13	3.08	3.04	3.13	3.20	3.22
<i>n</i> -гексан	CH_3	t	0.88	0.88	0.86	0.89	0.89	0.90	
	CH_2	m	1.26	1.28	1.25	1.24	1.28	1.29	
ГМФТА ^g	CH_3	d, 9.5	2.65	2.59	2.53	2.40	2.57	2.64	2.61
2,6-диметил-6-трет-бутил фенол	ArH	s	6.98	6.96	6.87	7.05	6.97	6.92	-
	OH^c	s	5.01	-	6.65	4.79	5.20	-	-
	ArCH_3	s	2.27	2.22	2.18	2.24	2.22	2.21	-
	$\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$	s	1.43	1.41	1.36	1.38	1.39	1.40	-
1,2-дихлоретан	CH_2	s	3.73	3.87	3.90	2.90	3.81	3.78	-
дихлорметан	CH_2	s	5.30	5.63	5.76	4.27	5.44	5.49	-
діетиловий етер	CH_3	t, 7	1.21	1.11	1.09	1.11	1.12	1.18	1.17
	CH_2	q, 7	3.48	3.41	3.38	3.26	3.42	3.49	3.56
Діглім	CH_2	m	3.65	3.56	3.51	3.46	3.53	3.61	3.67
	CH_2	m	3.57	3.47	3.38	3.34	3.45	3.58	3.61
	OCH_3	s	3.39	3.28	3.24	3.11	3.29	3.35	3.37

1,2-диметоксіетан	CH ₃	s	3.40	3.28	3.24	3.12	3.28	3.35	3.37
	CH ₂	s	3.55	3.46	3.43	3.33	3.45	3.52	3.60
диметилацетамід	CH ₃ CO	s	2.09	1.97	1.96	1.60	1.97	2.07	2.08
	NCH ₃	s	3.02	3.00	2.94	2.57	2.96	3.31	3.06
	NCH ₃	s	2.94	2.83	2.78	2.05	2.83	2.92	2.90
ДМФА	CH	s	8.02	7.96	7.95	7.63	7.92	7.97	7.92
	CH ₃	s	2.96	2.94	2.89	2.36	2.89	2.99	3.01
ДМСО	CH ₃	s	2.62	2.52	2.54	1.68	2.50	2.65	2.71
Діоксан	CH ₂	s	3.71	3.59	3.57	3.35	3.60	3.66	3.75
Метанол	CH ₃	s ^h	3.49	3.31	3.16	3.07	3.28	3.34	3.34
	OH	s ^{c,h}	1.09	3.12	4.01		2.16		
нітрометан	CH ₃	s	4.33	4.43	4.42	2.94	4.31	4.34	4.40
<i>n</i> -пентан	CH ₃	t, 7	0.88	0.88	0.86	0.87	0.89	0.90	
	CH ₂	m	1.27	1.27	1.27	1.23	1.29	1.29	
2-пропанол	CH ₃	d, 6	1.22	1.10	1.04	0.95	1.09	1.50	1.17
	CH	sep, 6	4.04	3.90	3.78	3.67	3.87	3.92	4.02
піридин	CH(2)	m	8.62	8.58	8.58	8.53	8.57	8.53	8.52
	CH(3)	m	7.29	7.35	7.39	6.66	7.33	7.44	7.45
	CH(4)	m	7.68	7.76	7.79	6.98	7.73	7.85	7.87
змазка ^f	CH ₃	m	0.86	0.87		0.92	0.86	0.88	
	CH ₂	br s	1.26	1.29		1.36	1.27	1.29	
силіконова змазка	CH ₃	s	0.07	0.13		0.29	0.08	0.10	
ТГФ	CH ₂	m	1.85	1.79	1.76	1.40	1.80	1.87	1.88
	CH ₂ O	m	3.76	3.63	3.60	3.57	3.64	3.71	3.74
Толуен	CH ₃	s	2.36	2.32	2.30	2.11	2.33	2.32	
	CH(o/p)	m	7.17	7.1-7.2	7.18	7.02	7.1-7.3	7.16	
	CH(m)	m	7.25	7.1-7.2	7.25	7.13	7.1-7.3	7.16	
триетиламін	CH ₃	t,7	1.03	0.96	0.93	0.96	0.96	1.05	0.99

	CH ₂	q, 7	2.53	2.45	2.43	2.40	2.45	2.58	2.57
Оцтова кислота	CH ₃	s	2.10	1.96	1.91	1.55	1.96	1.99	2.08
Хлороформ	CH	s	7.26	8.02	8.32	6.15	7.58	7.90	-
Циклогексан	CH ₂	s	1.43	1.43	1.40	1.40	1.44	1.45	-
Етанол	CH ₃	t, 7	1.25	1.12	1.06	0.96	1.12	1.19	1.17
	CH ₂	q, 7 ^d	3.72	3.57	3.44	3.34	3.54	3.60	3.65
	ОН	s ^{c,d}	1.32	3.39	4.63	-	2.47	-	-
Етилацетат	CH ₃ CO	s	2.05	1.97	1.99	1.65	1.97	2.01	2.07
	CH ₂ CH ₃	q, 7	4.12	4.05	4.03	3.89	4.06	4.09	4.14
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.26	1.20	1.17	0.92	1.20	1.24	1.24
Етилметилкетон	CH ₃ CO	s	2.14	2.07	2.07	1.58	2.06	2.12	2.19
	CH ₂ CH ₃	q, 7	2.46	2.45	2.43	1.81	2.43	2.50	3.18
	CH ₂ CH ₃	t, 7	1.06	0.96	0.91	0.85	0.96	1.01	1.26
Етиленгліколь	CH	s ^e	3.76	3.28	3.34	3.41	3.51	3.59	3.65
	протон	mult	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O

а У тих розчинниках в яких швидкість міжмолекулярного обміну досить низька, можна спостерігати пік HDO. Сигнал спостерігається при 2.81 і 3.30 ppm в ацетоні і ДМСО, відповідно. В останньому розчиннику, сигнал спостерігається у вигляді 1: 1: 1 триплету, з 2JH, D = 1 Hz.

б. ВНТ

с Сигнали обмінних (кислих) протонів не завжди видно в спектрі.

d У деяких випадках (див. а), можна спостерігати константи взаємодії між протонами CH₂ і ОН (J = 5 Hz).

е У CD₃CN, сигнал протона ОН може бути видно у вигляді мультиплету при δ 2.69, також спостерігаються додаткові константи взаємодії в сигналі протонів метиленової групи.

f. Лінійні, високомолекулярні, аліфатичні вуглеводні. Розчинність в ДМСО занадто мала щоб дати хоч якісь помітні піки.

g Гексаметилфосфортриамід. h В деяких випадках (див. а, d), можна спостерігати константи взаємодії між протонами CH₃ і ОН (J = 5.5 Hz).

і Полі(диметілсілоксан). Розчинність в ДМСО занадто мала щоб дати хоч якісь помітні піки.

Таблиця 3.

Дані ^{13}C ЯМР

	атом	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O
Індивідуальний пік розчинника		77.16 ± 0.06	29.84 ± 0.01 206.26 ± 0.13	39.52 ± 0.06 118.26 ± 0.02	128.06 ± 0.02	1.32 ± 0.02	49.00 ± 0.01	-
Ацетон	CH_3	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
	CO	207.07	205.87	206.31	204.43	207.43	209.67	215.94
Ацетонітрил	CH_3	30.92	30.60	30.56	30.14	30.91	30.67	30.89
	CN	116.43	117.60	117.91	116.02	118.26	118.06	119.68
Бензен	CH	128.37	129.15	128.30	128.62	129.32	129.34	
<i>трет</i> -Бутанол	C	69.15	68.13	66.88	68.19	68.74	69.40	70.36
	CH_3	31.25	30.72	30.38	30.47	30.68	30.91	
<i>трет</i> -Бутилметиловий етер	C	72.87	72.81	72.04	72.40	73.17	74.32	75.62
	OCH_3	49.45	49.35	48.70	49.19	49.52	49.66	49.37
	CCH_3	26.99	27.24	26.79	27.09	27.28	27.22	26.60
<i>n</i> -Гексан	CH_3	14.14	14.34	13.88	14.32	14.43	14.45	
	$\text{CH}_2(2)$	22.70	23.28	22.05	23.04	23.40	23.68	
	$\text{CH}_2(3)$	31.64	32.30	30.95	31.96	32.36	32.73	
ГМФТА	CH_3	36.87	37.04	36.42	36.88	37.10	37.00	36.46
2,6-Диметил-6- <i>трет</i> -бутил фенол	$\text{C}(1)$	151.55	152.51	151.47	152.05	152.42	152.85	-
	$\text{C}(2)$	135.87	138.19	139.12	136.08	138.13	139.09	-
	$\text{CH}(3)$	125.55	129.05	127.97	128.52	129.61	129.49	-
	$\text{C}(4)$	128.27	126.03	124.85	125.83	126.38	126.11	-
	ArCH_3	21.20	21.31	20.97	21.40	21.23	21.38	-
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	30.33	31.61	31.25	31.34	31.50	31.15	-
	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	34.25	35.00	34.33	34.35	35.05	35.36	-
1,2-Дихлоретан	CH_2	43.50	45.25	45.02	43.59	45.54	45.11	-
Дихлорметан	CH_2	53.52	54.95	54.84	53.46	55.32	54.78	-

діетиловий етер	CH ₃	15.20	15.78	15.12	15.46	15.63	15.46	14.77
	CH ₂	65.91	66.12	62.05	65.94	66.32	66.88	66.42
Діглім	CH ₂	70.51	71.03	69.54	70.87	70.99	71.33	70.05
	CH ₂	71.90	72.63	71.25	72.35	72.63	72.92	71.63
	OCH ₃	59.01	58.77	57.98	58.66	58.90	59.06	58.67
1,2-Диметоксіетан	CH ₃	59.08	58.45	58.01	58.68	58.89	59.06	58.67
	CH ₂	71.84	72.47	17.07	72.21	72.47	72.72	71.49
Диметилацетамід	CH ₃ CO	21.53	21.51	21.29	21.16	21.76	21.32	21.09
	NCH ₃	35.28	34.89	37.38	34.67	35.17	35.50	35.03
	NCH ₃	38.13	37.92	34.42	37.03	38.26	38.43	38.76
	CO	171.07	170.61	169.54	169.95	171.31	173.32	174.57
ДМФА	CH	162.62	162.79	162.29	162.13	163.31	164.73	165.53
	CH ₃	36.50	36.15	35.73	35.25	36.57	36.89	37.54
	CH ₃	31.45	31.03	30.73	30.72	31.32	31.61	32.03
ДМСО	CH ₃	40.76	41.23	40.45	40.03	41.31	40.45	39.39
Діоксан	CH ₂	67.14	67.60	66.36	67.16	67.72	68.11	67.19
Метанол	CH ₃	50.41	49.77	48.59	49.97	49.90	49.86	49.50c
Нітрометан	CH ₃	62.50	63.21	63.28	61.16	63.66	63.08	63.22
<i>n</i> -Пентан	CH ₃	14.08	14.29	13.28	14.25	14.37	14.39	
	CH ₂ (2)	22.38	22.98	21.70	22.72	23.08	23.38	
	CH ₂ (3)	34.16	34.83	33.48	34.45	34.89	35.30	
2-Пропанол	CH ₃	25.14	25.67	25.43	25.18	25.55	25.27	24.38
	CH	64.50	63.85	64.92	64.23	64.30	64.71	64.88
Піридин	CH(2)	149.90	150.67	149.58	150.27	150.76	150.07	149.18
	CH(3)	123.75	124.57	123.84	123.58	127.76	125.53	125.12
	CH(4)	135.96	136.56	136.05	135.28	136.89	138.35	138.27
Змазка	CH ₂	29.76	30.73	29.20	30.21	30.86	31.29	
Силіконова змазка	CH ₃	1.04	1.40	-	1.38	-	2.10	
ТГФ	CH ₂	25.62	26.15	25.14	25.72	26.27	26.48	25.67
	CH ₂ O	67.97	68.07	67.03	67.80	68.33	68.83	68.68
Толуен	CH ₃	21.46	21.46	20.99	21.10	21.50	21.50	

	$C_{\text{инсо}}$	137.89	138.48	137.35	137.91	138.90	138.85	
	$C_{\text{орто}}$	129.07	129.76	128.88	129.33	129.94	129.91	
	$C_{\text{мета}}$	128.26	129.03	128.18	128.56	129.23	129.20	
	$C_{\text{пара}}$	125.33	126.12	125.29	125.68	126.28	126.29	
Триетиламін	CH_3	11.61	12.49	11.74	12.35	12.38	11.09	9.07
	CH_2	46.25	47.07	45.74	46.77	47.10	46.96	47.19
Оцтова кислота	CH_3	20.81	20.51	20.95	20.37	20.73	20.56	21.03
	CO	175.99	172.31	171.93	175.82	173.21	175.11	177.21
Хлороформ	CH	77.36	79.19	79.16	77.79	79.17	79.44	-
Циклогексан	CH_2	26.94	27.51	26.33	27.23	27.63	27.96	-
Етанол	CH_3	18.41	18.89	18.51	18.72	18.80	18.40	17.47
	CH_2	58.28	57.72	56.07	57.86	57.96	58.26	58.05
Етилацетат	CH_3CO	21.04	20.83	20.68	20.56	21.16	20.88	21.15
	CH_2CH_3	60.49	60.56	59.74	60.21	60.98	61.50	62.32
	CH_2CH_3	14.19	14.50	14.40	14.19	14.54	14.49	13.92
	CO	171.36	170.96	170.31	170.44	171.68	172.89	175.26
Етилметилкетон	CH_2CH_3	7.86	8.03	7.61	7.91	8.14	8.09	7.87
	CH_2CH_3	36.89	36.75	35.83	36.36	37.09	37.34	37.27
	CH_3CO	29.49	29.30	29.26	28.56	29.60	29.39	29.49
	CO	209.56	208.30	208.72	206.55	209.88	212.16	218.43
Етиленгліколь	CH	63.79	64.26	62.76	64.34	64.22	64.30	63.17
	атом	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O

а Див. позначки до табл.2.

б $^2J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$.

Список використаних джерел

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебно-практическое пособие / Н.Н. Роева, В.С. Кузько, Г.Р. Касьяненко, В.К. Кирничная. – Москва: МГУТУ, 2004. – 100 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии, том 3, Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – Москва: Химия, 1970. – 472 с.
3. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. Ю.А. Пентина. – Москва: ИЛ, 1961.
4. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
5. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009. – 134 с.
6. Литвин Б.Л., Романюк А.Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин: Методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарп. національний ун-т ім. В.Стефаника, 2003. – 118 с.
7. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – Москва: Высшая школа, 1981. – 386 с.
8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
9. Molecular vibration. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration. – Назва з екрану (08.04.2017).
10. Молекулярные колебания. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%B1%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%8F. – Назва з екрану (08.04.2017).
11. Фізичні методи дослідження речовин: техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд). [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://chemscience.ru.if.ua/documents/Vudavnuctvo/Visnuk/N14/W-14-9.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
12. Инфракрасная спектроскопия. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BD%D1%84%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%8F. – Назва з екрану (08.04.2017).
13. Infrared spectroscopy. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy. – Назва з екрану (08.04.2017).
14. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии: Учебник. – Москва: Мир; АСТ, 2003. – 684 с.

15. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, Н.А. Донской. – Москва: Мир, 1977. – 580 с.
16. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
17. Инфракрасная спектроскопия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_InfraRedSpektr.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://chemscience.pu.if.ua/documents/Vudavnuctvo/Visnuk/N14/W-14-9.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
19. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.nanometer.ru/2009/11/29/12595231471231/PROP_FILE_files_1/IR1.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
20. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме. / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
21. Ядерный магнитный резонанс. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://kpfu.ru/docs/F1097368136/NMR.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
22. Кириллова Е.А., Маряхина В.С. Методы спектрального анализа. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://cdn.sciencepeople.com/materials/12805/Кириллова%20Маряхина%20Учебное%20пособие.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
23. ЯМР-спектроскопия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://ru.wikipedia.org/wiki/ЯМР-спектроскопия#.D0.91.D0.B0.D0.B7.D0.BE.D0.B2.D0.B0.D1.8F_.D0.AF.D0.9C.D0.A0_.D1.82.D0.B5.D1.85.D0.BD.D0.B8.D0.BA.D0.B0. – Назва з екрану (08.04.2017).
24. Ядерный магнитный резонанс. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : nano.msu.ru/files/systems/4_2010/practical/27_full.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
25. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : chem.msu.ru/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
26. Новый простой метод получения 7-гидрокси-4-фенилхинолин-2-карбоновой кислоты / В.О. Козьминых, Е.А. Кириллова, И.Н. Ноздрин, О.Н. Дворская, Е.Н. Козьминых // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 3. – С. 451–453.].
27. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл: пер с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.]
28. Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0>

- %A2%D0%B0%D0%B1%D0%BB%D0%B8%D1%86%D0%B0_%D1%85%D0%B0%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D1%85_%D1%87%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%82_%D0%B2_%D0%B8%D0%BD%D1%84%D1%80%D0%B0%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D0%B8. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 29.Высокомощная градиентная магнитная система для X-диапазона. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.bruker.com/ru/products/mr/ep/ep-resonators-accessories/ep-accessories/ep-imaging/overview.html>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 30.Melnyk, A. K., Sukhovcev, O. V., Kononets, L. A., Khilchevsky, O. M., Shulga, S. M., Kukhar, V. P., & Vovk, A. I. An EPR spin probe study of liposomes from sunflower and soybean phospholipids. *J. Liposome Res.* 2016, 26, 80–86]
- 31.Суховеєв О.В., Вовк А.І, Хоменко А.О., Хільчевський О.М. Кінетика взаємодії нітроксильних радикалів на основі адамантану з аскорбатом в ліпосомальних структурах\\ II Заочна Міжнародна конференція «ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В СУЧАСНІЙ ХІМІЇ», Ніжин – 10 квітня 2015року]
- 32.Добро пожаловать в мир Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.bruker.com/ru/products/mr/ep.html>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 33.Л.А. Блюменфельд, А.Н. Тихонов "Соросовский образовательный журнал" № 9, 1997 г.]
- 34.Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
- 35.Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- 36.Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
- 37.Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
- 38.Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.km.ru/referats/9E10E65C0C754B038BD30623C668DCEE>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 39.Рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1077/rentgenospektralnij-analiz>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 40.Рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B>

- [3%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D0%B9%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7.](#) – Назва з екрану (08.04.2017).
41. Рентгеноструктурный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.ibmс.msk.ru/content/Education/w-o_pass/ММoB/11.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
42. Спектрофотометрия в видимой и УФ-областях. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://web.nioch.nsc.ru/nsру/physmethods/additions/L4a-UV.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
43. Лекция № 12 оптические методы анализа. молекулярно-абсорбционный спектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://studentus.net/book/135-konspekt-lekcij-po-analiticheskoy-ximii-kolichestvennyj-analiz/14-lekciya-12-opticheskie-metody-analiza-molekulyarno-absorbciionnyj-spektralnyj-analiz.html>. – Назва з екрану (08.04.2017).
44. Спектрофотометрия.. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.skrpgene.ru/left/spektrofotometriya/>. – Назва з екрану (08.04.2017).
45. Спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://sites.google.com/site/spektrofotometria2014/vidimaa-oblast-spektra/istoria>. – Назва з екрану (08.04.2017).
46. Спектрофотометрические методы в анализе биологически активных веществ растительного и синтетического происхождения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.pmedpharm.ru/content/files/%D0%9C%D0%A0%20%D0%BF%D0%BE%20%D0%B4%D0%B8%D1%81%D1%86%D0%B8%D0%BF%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D0%B5%20%D0%A1%D0%A4.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
47. Типы, устройство, принцип работы спектрофотометров, фотометров, фотокolorиметров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.tehno.com/product.phtml?uid=B00120045035CB>. – Назва з екрану (08.04.2017).
48. Таблица Данные 13С ЯМР [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.khimia.ru/c13.htm>. – Назва з екрану (08.04.2017).
49. Таблица 1. Данные 1Н ЯМР. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.khimia.ru/pt..> – Назва з екрану (08.04.2017).

Навчальне видання

Москаленко Олег Вадимович
Циганков Сергій Андрійович
Янченко Віктор Олексійович
Суховаєв Олександр Володимирович

СУЧАСНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ СПОЛУК І МАТЕРІАЛІВ (СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ)

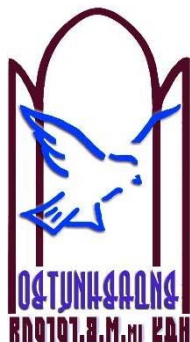
Навчальний посібник

Відповідальний за випуск – Москаленко В.В.
Технічний редактор – Лисенко М.М.
Коректор – Конівненко А.М.
Літературний редактор – Лісовець О.М.

Підписано до друку 28.11.2017 р.
Папір офсетний.
Гарнітура Computer Modern.
Тираж 130 прим.
Замовлення № 55

Формат 60x84/16.

Ум. друк. 10 арк.



Видавництво
Ніжинського державного університету
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Кропив'янського, 2, к. 217.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єкта видавничої справи ДК №2137 від 29.03.05 р.

8(04631) 2-22-37
E-mail: vidavn@ukr.net